

## 전류검출형 NO<sub>2</sub>가스 센서의 제작과 특성평가

### Fabrication and Characteristics of Amperometric NO<sub>2</sub> Gas Sensors

김귀열<sup>1,a</sup>  
(Gwi Yeol, Kim<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

The nitrogen oxides, NO and NO<sub>2</sub>, abbreviated usually as NO<sub>x</sub>, emitted from combustion facilities such as power plants and automobiles are the typical air-pollutants causing acid rain and photochemical smog. In order to solve the NO<sub>x</sub>-related pollution problems effectively, we need efficient techniques to monitor NO<sub>x</sub> in the combustion exhausts and in environments. Development of solid-state electrochemical devices for detecting NO<sub>x</sub> is demonstrated based on various combination of solid electrolytes and auxiliary sensing materials. The object of this research is to develop various sensor performance for solid state amperometric sensor, and to test gas sensor performance manufactured. So we try to present a guidance for developing amperometric gas sensor. We concentrated on development of manufacturing process and performance test. Amperometric Nitrogen dioxide sensor was fabricated using NASICON and an NaNO<sub>2</sub> layer deposited on the counter electrode. The current response was almost linear with Nitrogen dioxide concentration in the range 1-350 ppb at 150 °C.

**Key Words** : Gas sensor, Solid electrolytes, NO<sub>2</sub> sensor, Amperometric type

#### 1. 서론

우리는 최근 300년간 그동안 경험하지 못한 혁신적인 발전을 수행하여 왔으며, 우리의 생활은 다양한 기술의 발달로 인해 확실히 풍족하게 되었다. 생활이 풍족하게 되는 만큼, 그와 더불어 자연환경 파괴도 서서히 표면화되고, 또한 인간의 생활을 위협하게 되었다[1,2].

우리가 자연환경파괴에 관심과 대책을 강조하기 시작한 것은 최근의 일이며, 지구환경 문제 중에서도 지구온난화의 문제가 가장 중요하다[1,2].

우리는 대기환경이나 작업환경을 쾌적하고, 양호하게 보전·관리하기 위해서는 환경오염의 원인으로 되는 유독가스나 악취성분의 농도를 정확하

게 파악할 필요가 있다[2,3].

가스센서는 혼합기체 중으로 부터 검출종류로 되는 가스를 선택적으로 검지하고, 기전력이나 저항치 혹은 흡광도등 형태의 신호로서 검출량을 출력하는 장치이다. 이 센서는 표시기록장치, 경보장치나 제어장치에 연동하는 형태로서 여러 종류의 기기와 조합시켜 실용화되고 있다. 가스센서는 검출방식에 따라 크게 나누어 물리센서와 화학센서가 있다[4,5].

물리센서는 피검가스 분자의 분자량이나 분자진동등의 물리적 성질을 취하는 방식이며, 정밀도는 높지만 크기가 크고, 고가의 장치이다. 반면 화학센서는 기체성분의 센서재료로의 흡착 또는 센서재료와의 반응이며, 화학적인 상호작용을 이용하고, 센서소자가 소형이면서 저렴하지만 물리센서에 비하여 선택성, 감도, 안정성 등의 점에서 열등하다[4].

이러한 화학센서의 결점을 개선하기 위하여 가스 선택성, 감도 및 다양한 재료의 탐색 등 활발한 연구가 진행되고 있다. 고체전해질을 사용한 가스센

1. 울산대학교 전기전자정보시스템공학부

(울산시 남구 무거2동 산29)

a. Corresponding Author : gwiyeol@ulsan.ac.kr

접수일자 : 2007. 8. 11

1차 심사 : 2007. 8. 17

심사완료 : 2007. 8. 23

서는 기전력검출방법과 전류검출방법으로 나누어진다[6-8].

고체전해질은 1921년에 C.Tubandt들이 AgI가 온도149 °C에서 β부터 α로 전이하면, 그 용융액과 거의 같은 정도의 큰 Ag+전도성을 표시하는 것을 발견하였다[3,4,9].

1934년에는 Strock 이 X선 결정학의 입장에서 그 메카니즘을 명확히 했다. 또 격자결함 혹은 격자간 이온이라고 하는 재료중의 결합구조의 개념은, 1923년에는 Joffe에 의하여 제안되고 있다[2,4].

이것은 Frenkel, shottky, 그래서 고체전해질로서 현재 더욱 유명한 YSZ(이트리아 안정화 지르코니아)의 산소이온도전성은 Wagner들에 의하여 보고되어, 열역학적인 입장에서 이온전도이론이 1940년에 완성되었다. 더욱 1961년에 수용액과 같은 정도의 이온도전성을 갖는 Ag<sub>3</sub>SI이 발견되었다. 1966년-1967년에 걸쳐 Bradly 혹은 Owens에 의하여, 더욱 높은 이온도전성을 표시하는 RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>가 합성되었다[10-12].

또 1967년에는 β-alumina와 1976년에는 Goodenough 들이 Na+초이온 도전체로서 유명한 NASICON을 개발하였다.

일반적으로 축합산염은 PO<sub>4</sub> SiO<sub>4</sub>사면체를 시작으로, 여러종류 원자의 다면체에 의하여 결정내에 다양한 크기의 간격을 갖는 결정구조를 취한다. 그 망목구조중에서 이온을 포함하여, 그 이온이 비국재화(delocalized)하는 상황이 얻어지면 높은 이온도전성재료가 얻어진다.

이와 같은 관점으로부터, 1976년에 Goodenough 들이 축합산소산 이온을 만드는 골격구조의 상세한 검토로부터 인산염계화합물에 주목하고, Na+ 이온 초전도체인 NASICON(Na+ super ionic conductor)의 합성에 성공했다. NASICON의 조성은 일반적으로 Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> (0<x<3)로 표시되어, NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 와 Na<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 의 고용체, (1-x/3)NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · (x/3)Na<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>로 된다[3,4,13].

이 NASICON의 도전율은 x=2부근에서 가장 높은 이온전도성을 얻는다. 이 NASICON의 이온 도전기구는 터널(tunnel) 구조형기구이며, 3차원 망목구조중에 존재하는 도전경로에 의하여 높은 도전성을 표시한다. 그 구조는 고온에서는 능면체정(rhombohedral)이며, ZrO<sub>6</sub>의 팔면체와 PO<sub>4</sub> 나 SiO<sub>4</sub>의 사면체가 정점을 공유하는 것에 의하여 구성된 골격과 그사이의 2종류 격자간 위치(Na1, Na2)를 갖는다[13].

저온에서는 변형된 단사정계(monoclinic)로 상전이하고, Na<sub>2</sub> site가 2종류으로 분류된다(3Na<sub>2h</sub> → Na<sub>2m</sub> + 2Na<sub>3m</sub>). 조성이 x=0,3 에서는 Na1 site은

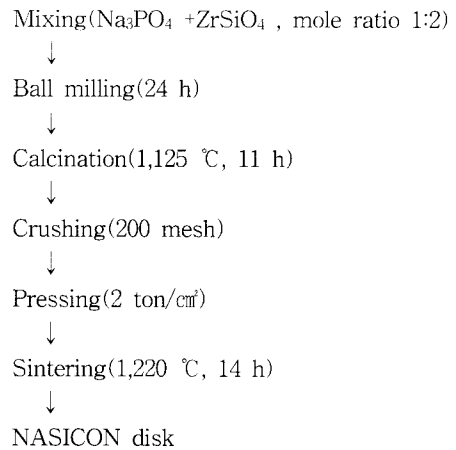


그림 1. 나시콘의 합성 순서도.

Fig. 1. Preparation procedure of NASICON.

거의 완전히 점유되고 있으며, x의 증가에 따라서 점유율이 높게 된다. 능면체 구조(고온)에서는 Na<sub>1</sub> → Na<sub>2</sub> 이 확산의 경로이며, 단사정계는 Na<sub>1</sub> → Na<sub>2</sub> 로 추정되고 있다.

NASICON은 높은 sodium ion 도전성을 지니고 있으므로 고체전해질 센서로의 응용예가 다수 보고되고 있다[13,16].

지금까지 고체전해질을 사용한 소형의 NO<sub>x</sub>센서에 대한 보고가 있지만, 보다 검출정도를 높일 수 있는 전류검출형 센서에 대한 보고는 적은 편이다[13-16].

따라서 본 보고에서는 고상반응법으로 제조한 고체전해질인 NASICON을 사용하여, 고감도이며 높은 정도를 갖는 전류검출형 센서를 제작하고, 그 특성을 분석하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 나시콘(NASICON)의 합성

본 연구에서는 고상반응법에 의하여 가장 이온도전율이 높다고 보고되고 있는 NASICON(Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>)을 합성하였다.

그림 1에서 보는 바와같이 NASICON의 제조공정은 합성원료로서 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 ZrSiO<sub>4</sub>를 사용하였다. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 ZrSiO<sub>4</sub>를 몰비1:2로서 혼합한 후, 용매로서 에탄올을 사용하여 지르코니아볼로서 24시간 혼합분쇄를 하였다. 건조 후, 혼합분말을 온도 1,125 °C에서 11시간동안 하소(calcination)를 하였으며, 하소한 후의 분말은 유발에서 200 mesh이하의 크기로 분쇄하였다. 이 분말은 디스크(disk)성형기에서 압력 2 ton/cm<sup>2</sup> 으로 일축 가압 성형하였다.

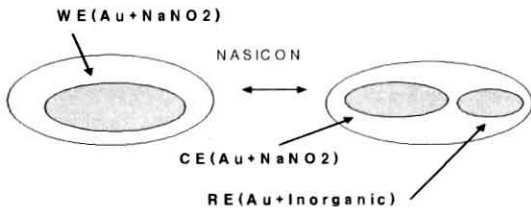


그림 2. 센서소자의 모식도.  
Fig. 2. Solid electrolyte sensor configuration.

이 전구체 디스크는  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 의 분말밴드를 사용하여 온도 1,220 °C에서 14시간동안 본 소성(sintering)을 통해 실험용 시편으로 제작하였다.

### 2.2 나시콘의 XRD 와 도전율

합성한 나시콘의 디스크 표면을 충분히 연마한 후 X선회절계(RINT2100, 이학전기)를 사용하여 CuK $\alpha$ 선으로서 정성분석을 하였다.

그리고 나시콘의 도전율 분석을 위해서 나시콘의 표면을 사포로서 연마한 다음, 양면에 금페이스트(paste)를 도포하여 건조한 후, 온도 700 °C에서 시간 30분 동안 소성함으로써 전극을 형성하였다. 도전율 측정용소자의 나시콘 디스크의 직경은 9 mm, 두께는 0.894 mm, 전극의 직경은 5 mm로 하였다. 측정은 Solartron 1260(Impedance/Gain Phase Analyzer) 와 Solatron 1287(Electrochemical Interface)를 사용하여, 주파수범위 1 Mhz ~ 100 Hz, 진폭전압 50 mV의 조건에서 합성공기분위기에서 온도 100 ~ 300 °C 의 범위에서 측정하였다.

### 2.3 센서특성 평가

그리고 센서소자의 제작은 그림 2와 같이 NASICON 디스크에 금 페이스트(paste)를 사용하여 검지전극, 대전극 및 참조전극을 연결하여 건조기(oven)에서 건조한 후, 온도 700 °C에서 시간 30분 동안 소성(sintering)하여 센서소자로서 사용하였다.

센서특성의 측정은 그림 3에서 보는 바와 같이 센서소자를 소자 홀더(holder)에 연결하여, 전기로 중의 석영유리관중에 장착하였다. 가스의 유량제어는 유량계를 사용하였고, 검지전극의 전위는 potentiostat (Hokuto Denko, HA-301) 를 사용하여 참조전극에 대하여 일정하게 제어하고, 이 상태에서 검지전극과 대전극과의 사이에 흐르는 전류값을 전류계(electrometer, TR8652) 로 측정하여 센서신호로 사용했다. 그리고 가스센서의 감도는 검지가스중과 공기중에서 전류값의 차로써 표시했다.

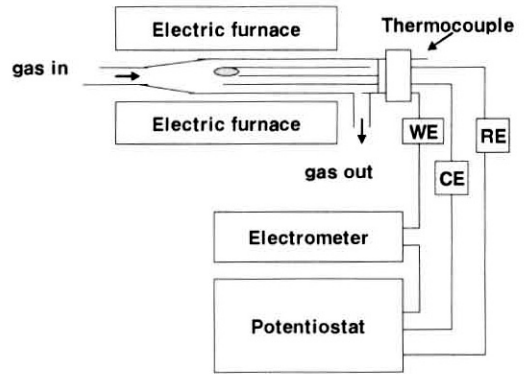


그림 3. 실험장치의 개략도.  
Fig. 3. A sketch of the experimental apparatus.

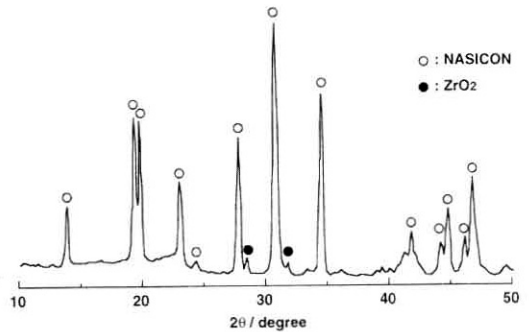


그림 4. 나시콘의 XRD.  
Fig. 4. XRD patterns of NASICON.

## 3. 결과 및 고찰

그림 4는 합성한 나시콘의 XRD 패턴을 나타내었다.  $\text{ZrO}_2$ 에 귀속된 불순물상인 피크가 보였지만,  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 에 귀속된 피크를 확인하였다. 이로부터 합성한 나시콘이 단상에 가까운  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 인 것을 알 수 있다.

각 온도에 있어서 복소 임피던스 플롯을 그림 5에 나타내었다. 고주파측의 원호는 분리가 불완전하지만, 저주파측에서는 Warburg 임피던스에 의한 직선이 보였다.

나시콘의 도전율은 그림 6에서 보는 바와 같이 온도 300 °C에서  $4.42 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 이며, 도전율의 활성화에너지는 아레니우스 플롯으로부터 0.31 eV 였다.

이와 같이 고상반응법에 의해 합성한 나시콘은 센서재료로서 충분한 도전율을 가졌다. 표 1은 나시콘의 도전율을 나타낸다.

표 1. 나시콘의 도전율.

Table 1. Conductivity of NASICON.

온도(°C)	도전율(S/cm)
100	$1.28 \times 10^{-3}$
150	$4.49 \times 10^{-3}$
200	$6.60 \times 10^{-3}$
250	$1.87 \times 10^{-2}$
300	$4.42 \times 10^{-2}$

고체전해질은 전기전도에 관여하는 이온종류, 결정구조 혹은 이온전도기구에 따라 구분되며, 도전율( $\sigma$ )와 온도(T)의 관계는 일반적으로

$$\sigma = \sigma_0/T \exp(-Ea/RT)$$

에 따라 주어지지만, 예를 들면 KCl등의 쇼트키(Schottky) 결합형 전도기구를 갖는(공격자점만의 결합) 것은 AgCl이나  $\beta$ (저온상)-AgI등의 프렌켈(Frenkel) 결합형의 것(공격자점과 격자간원자의 대비 결합)에 비하여 활성화 에너지(Ea)가 크지만 도전율은 작다. 이상의 2가지 대하여 도전율이 크고, Ea가 작은 것이  $\beta$ -alumina, NASICON 와  $\alpha$ -AgI 등이 있으며, 이와 같은 특성을 표시하는 물질을 일반적으로 fast ionic conductor라고 부르고 있다.

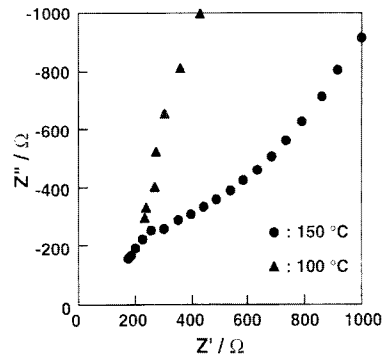
이들의 결정 중에서는 도전종류인 카치온이 실제로 점유하고 있는 위치보다는 많은 등가 site 가 존재하기 때문에, 이것을 매개로서 이온이 이동하는 것으로 된다.

초이온 도전체는 높은 이온도전성과 저활성화 에너지를 갖는 물질이다. 이온이 이동할 때, 전도의 활성화에너지 Ea( $\sigma$ )는 카치온과 아나온의 정전 상호작용에 의한 항  $\Delta Eb$ 와 이온의 이동에 수반하는 탄성변형 에너지항  $\Delta Es$ 에 의하여

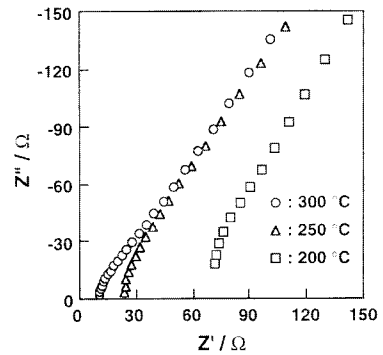
$$Ea = \Delta Eb + \Delta Es$$

로 표시된다.

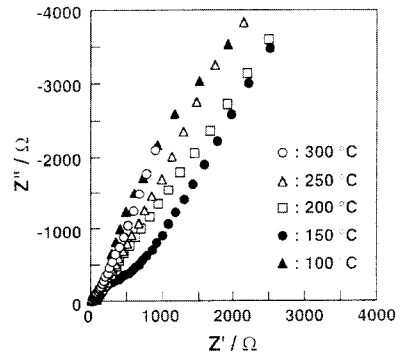
$\Delta Es$ 는 이온이 이동하기 위해서 그 이온이 통과 가능한 간격이 필요하며, 충분히 큰 간격이 되면, 경로를 얻기 위한 격자를 뚫은 간격을 만들 필요가 있으며, 그것을 위한 에너지이다. 따라서 이식은 캐리어인 카치온이 어느 장소에서 이동하기 위해서 아나온과의 상호작용에서 우위에 있고, 캐리어자신을 위한 경로로 되는 간격을 만들 필요가 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 5. 나시콘의 임피던스.

Fig. 5. Impedance of NASICON.

따라서 캐리어인 카치온을 위한 간격이 결정중에 존재하면 활성화 에너지를 저하시킬 수가 있다. 따라서 이와 같은 터널이 존재하는 구조를 갖는 고체전해질(초이온도전체)는 이것에 속한다.

이온전도 경로가 평탄한 전위형상을 갖고 이동 카치온이 많은 점유 가능한 site에 불규칙적으로 분포하고 있는 것이 중요하다고 생각된다.

이 형태의 예는 NASICON 이나 LISICON,  $\beta$ -alumina등이 있다.

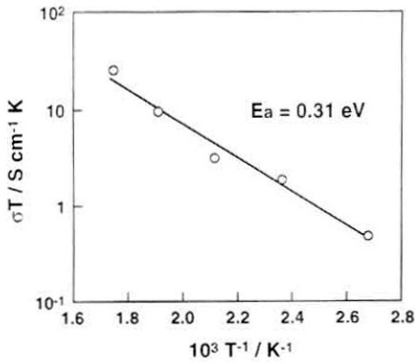


그림 6. 나시콘의 도전율.  
Fig. 6. Conductivity of NASICON.

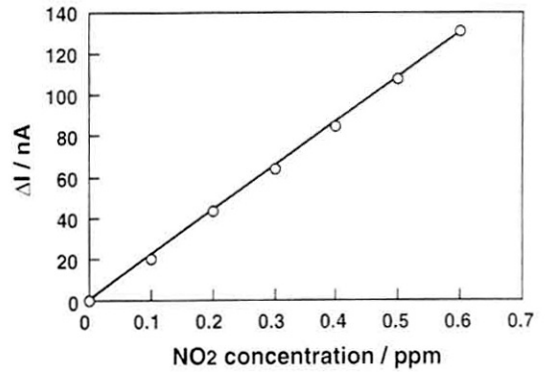


그림 8. 센서감도의 NO₂ 가스 농도의존성.  
Fig. 8. Dependence of response current on NO₂ gas concentration.

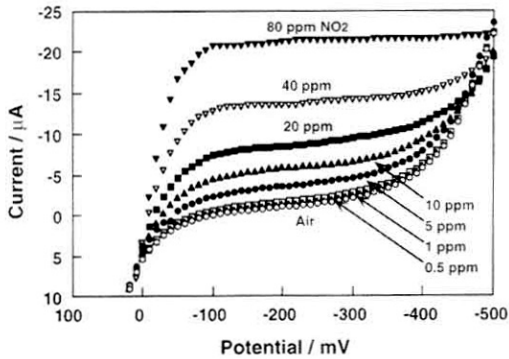


그림 7. NO₂ 농도에 대한 센서의 분극특성.  
Fig. 7. Polarization of sensor on NO₂ concentration.

그림 7은 검지극과 대극에 NaNO₂ 보조상을 부착한 센서소자를 작동 온도 200 °C에서 건조 공기 중 및 NO₂가스농도 0.5 ~ 80 ppm 분위기 중에서 분극특성을 나타내었다.

검지극 전위가 거의 -100 ~ -300 mV의 범위에서 전류값이 포화하였다. 이 포화전류의 값은 NO₂가스 농도가 높은 만큼 큰 값을 나타내었다. 더욱 -300 mV 이하로 되면 다시 전류가 증가하기 시작하였다.

이 결과로부터 검지극전위가 -100 ~ -300 mV의 범위에서 한계전류가 나타나서 이 범위에서는 검지극에서 전기화학반응이 NO₂의 확산율속(rate determining step)으로 된다고 생각된다.

검지극 전위가 -300 mV 이하에서 다시 전류가 증가하기 시작하는 것은 나시콘의 전해에 의한 전류가 흐른다고 생각된다.

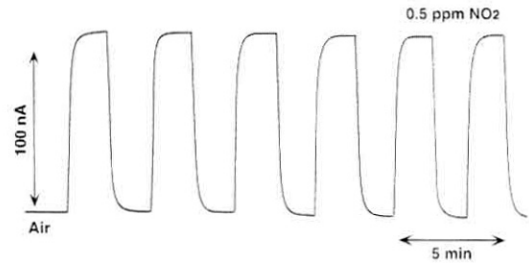


그림 9. 0.5 ppm NO₂가스에 대한 감도반응.  
Fig. 9. Response transition to 0.5 ppm NO₂.

그림 8은 분극특성의 결과로부터 작동 온도 200 °C에서 검지극 전위를 -200 mV로 하고 센서감도의 NO₂ 농도의존성을 농도 0.1 ~ 0.6 ppm 농도범위에서 측정된 결과를 나타내었다. 그림에 표시한 것처럼 감도와 NO₂ 농도 사이에 양호한 직선관계가 보였다.

따라서 낮은 농도에서 높은 감도를 나타내었으며, 이것은 분자구조를 보다 간단히 평판형으로 함으로써 전극면적을 보다 넓게 할 수 있다고 생각된다.

그림 9는 작동 온도 200 °C, 검지극 전위 -200 mV에서 이 센서의 0.5 ppm NO₂가스에 대하여 연속 반복응답곡선을 나타내었다. 감도는 응답, 회복과 더불어 빠르게 반복 응답시켜도 일정하였다.

따라서 이상의 실험을 통해 NO₂가스농도를 ppb 단위까지 측정이 가능하다는 것을 생각하고, 제작한 센서소자를 350 ppb NO₂가스농도까지 작동 온도 150 °C, 검지극 전위 -150 mV에서 작동시켰을 때,

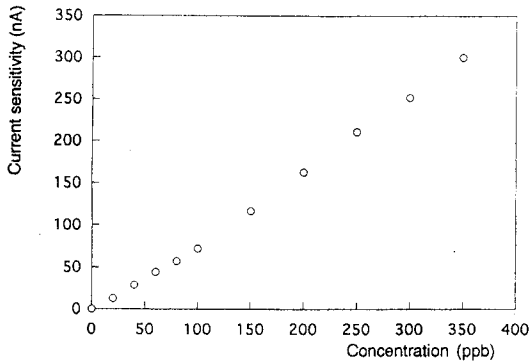


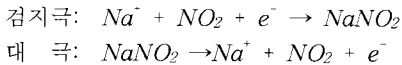
그림 10. 센서감도의 NO<sub>2</sub> 가스 농도의존성.  
Fig. 10. Dependence of response current on NO<sub>2</sub> gas concentration.

응답전류의 감도는 NO<sub>2</sub>가스 농도의존성을 그림 10에 나타내었다.

한계전류가 얻어진 전위에 검지극을 설정하여 전류응답을 측정하면 전류와 NO<sub>2</sub>농도와 사이에는 그림 10에 표시한 것처럼 양호한 직선성이 0-350 ppb의 범위에서 관찰하였다. 또한 낮은 농도에서 높은 센서감도를 표시하였다.

보조상을 사용한 전류검출방식에서는 보조상 재료의 선택이 대단히 중요하며, NaNO<sub>2</sub>소자에 대한 분극곡선에서는 한계전류영역이 관찰되기 때문에, 검지극상에 도포한 NaNO<sub>2</sub>층이 일종의 가스확산층으로서 기능하고 있다고 생각된다.

본 소자는 검지극 및 대극에서 아래와 같은 전기 화학적반응의 진행에 수반하여 Na<sup>+</sup>가 NASICON 내부를 이동하고, 그것에 대응한 전류가 응답신호로서 얻어진다고 생각된다.



또 NO<sub>2</sub>가스의 검지극으로 확산이 율속의 경우에는 전류응답은 농도에 비례하는 것으로 된다. 이와 같이 가스농도에 직접 비례하는 응답이 얻어지는 전류검출방식은 가스농도의 대수에 비례하는 기전력 검출방식보다도 검출감도나 정확한 측정이 가능하기 때문에 장기 안정성의 문제만 해결하면 우수한 방법으로 평가된다.

그림 11은 제작한 센서를 작동 온도 150 °C, 검지극 전위 -150 mV에서 500시간까지 연속 작동시켰을 때, 응답전류의 감도는 모든 NO<sub>2</sub>가스 농도

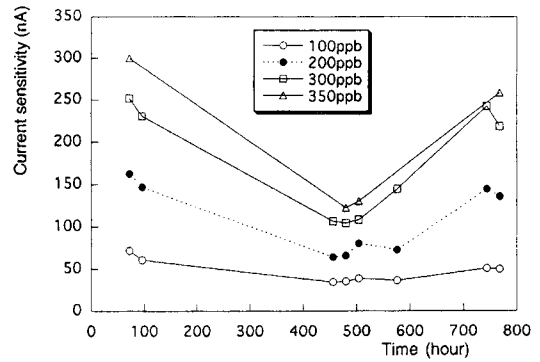


그림 11. 센서감도의 안정성.  
Fig. 11. Stability of response current on NO<sub>2</sub> concentration and time.

즉 100 ppb, 200 ppb, 300 ppb 및 350 ppb에서 시간의 경과와 더불어 감도가 서서히 저하하여 가는 것을 알았다. 그러나 500시간에서 더욱 이처럼 센서감도의 저하를 방지하기 위하여 검지극 전위를 350 mV로 전환하면 즉 정기적으로 센서에 역바이어스를 인가하여, 센서의 감도는 다시 회복되어 증가하는 것을 알 수 있다.

이와 같이 센서감도저하의 원인으로 되고 있다고 생각되는 검지극의 생성물(NaNO<sub>2</sub> 혹은 NaNO<sub>3</sub>)을 분해 처리함으로써 그림 11과 같이 저하된 센서감도를 향상시킬 수 가 있었다.

그러므로 본 방법은 현재 가장 큰 문제인 가스 센서의 장기안정성에 크게 기여하는 새로운 방법이다.

#### 4. 결론

고상반응법으로 합성한 Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> 전해질은 온도 300 °C의 공기중에서 도전율이 센서재료로 충분한 4.42×10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>였으며, 활성화 에너지는 0.3 eV를 얻었다.

합성한 나시콘을 이용한 평판 전류 검출형 NO<sub>2</sub> 가스센서소자는 양호한 검지특성을 나타내었다.

한편 전류 검출형 가스센서소자는 그 특성을 조사한 결과, 낮은 농도에서도 높은 센서감도를 확인하였으며, NO<sub>2</sub> 가스농도가 0 ppb에서 350 ppb의 범위에 걸쳐서 직선성을 관찰하였다.

센서감도는 시간의 경과에 따라 저하하지만, 센서소자에 역바이어스 전압을 인가함으로써 향상됨을 확인하였다. 따라서 본 실험방법을 통해 센서의

장기안정성에 크게 기여하는 새로운 방법을 제시하였다.

### 참고 문헌

- [1] Jon S. Wilson, "Sensor Technology Handbook", ELSEVIER, p. 181, 2005.
- [2] N. Yamazoe, "Toward innovations of gas sensor technology", Sensors and Actuators B, Vol. 108, p. 2, 2005.
- [3] S. Zhuiykov and N. Miura, "Development of zirconia-based potentiometric NO sensors for automotive and energy industries in the early 21st century", Sensors and Actuators B, Vol. 121, p. 639, 2007.
- [4] 김귀열, "고체전해질형 이산화탄소가스 센서 기술", 전기전자재료, 11권, 12호, p. 18, 1998.
- [5] 신훈규, 권영수, "QCA를 이용한 유기박막의 전기적 해석과 유기가스 반응특성", 전기전자재료, 14권, 7호, p. 1, 2001.
- [6] 장경욱, "가스센서에 의한 냄새와 맛 검출기술", 전기전자재료, 14권, 7호, p. 9, 2001.
- [7] 윤의중, 박형식, 이석태, 박노경, "수소가스 감지용 가연성 가스센서 제작을 위한 요소기술 개발", 전기전자재료학회논문지, 20권, 3호, p. 228, 2007.
- [8] M. J. Tierney, H.-O. L. Kim, M. Madou, and T. Otagawa, "Microelectrochemical sensor for nitrogen oxides", Sensor and Actuators B, 1-3, Vol. 13, p. 408, 1993.
- [9] H. Dietz, "Gas diffusion controlled solid electrolyte oxygen sensors", Solid State Ionics, 6, Vol. 153 p. 175, 1982.
- [10] G. Lu, N. Miura, and N. Yamazoe, "High-temperature hydrogen sensor based on stabilized zirconia and a metal oxide electrode", Sensors and Actuators B, 35-36, Vol. 56, p. 130, 1996.
- [11] G. Lu, N. Miura, and N. Yamazoe, "High-temperature NO or NO<sub>2</sub> sensor using stabilized zirconia and tungsten oxide electrode", Ionics 4, p. 16, 1998.
- [12] K. Kaneyasu, K. Otsuka, Y. Setoguchi, T. Nakahara, S. Sonoda, and I. Aso, "A Carbon dioxide gas sensor based on solid electrolyte for air quality control", T.IEE Japan, Vol. 118, p. 2, 1998.
- [13] Y. Yang and C. C. Liu, "Development of a NASICON based amperometric carbon dioxide sensor", Sensors and Actuators B, Vol. 62, p. 30, 2000.
- [14] W. J. Buttner, G. J. Maclay, and J. R. Stetter, "An integrated amperometric microsensor", Sensors and Actuators B, Vol. 1, p. 303, 1990.
- [15] K. R. Sridhar and J. A. Blanchard, "Electronic conduction in low oxygen partial pressure measurements using an amperometric zirconia oxygen sensor", Sensors and Actuators B, Vol. 59, p. 60, 1999.
- [16] Y. Sadaoka, "NASICON based CO<sub>2</sub> gas sensor with an auxiliary electrode composed of LiCO<sub>3</sub> metal oxide mixtures", Sensors and Actuators B, Vol. 121, p. 194, 2007.