

논문 98-7-2-05

## 알카리 금속 탄산염과 결합제의 혼합물을 감지물질로 하는 고체 전해질 가스센서의 CO<sub>2</sub> 감응 특성

채유석\*, 송갑득\*\*, 강봉휘\*\*, 서무교\*\*, 이덕동\*\*

CO<sub>2</sub> sensing characteristics of solid electrolyte gas sensor with the sensing  
membrane prepared by the mixture of alkali metal carbonate and binder

Yu-Sug Chai\*, Kap-Duk Song\*\*, Bong-hwi Kang\*\*, Moo-Gyo Seo\*\*, Duk-Dong Lee\*\*

### 요 약

리튬 이온 전도체를 이용하여 히터가 내장된 단순한 형태의 고체 전해질 이산화탄소 감지소자를 제작하였다. 소자의 기준전극과 감지전극은 Au를 사용하였다. type (I)과 type (II)의 두가지 형태의 소자로 구분하여 제조하였다. type (I) 소자는 알카리 금속 탄산염을 420 ~ 500 °C에서 용착하여 제조하였다. Type (II) 소자의 감지막은 알카리 금속 탄산염을 결합제와 혼합한 후 감지전극에 도포하여 제조하였다. 제조된 이산화탄소 감지소자를 동작온도 420 °C에서 이산화탄소 농도 950 ppm에서 9,950 ppm의 영역에 걸쳐 응답특성을 조사하였다. type (I) 소자와 type (II) 소자는 이산화탄소 농도변화에 대하여 각각 62 mV/decade와 65 mV/decade의 감도를 보였다. Type (II) 소자의 기전력값의 변화는 동작온도 420 °C에서 Nernst 식의 이론적인 값에 거의 일치하였고, 15 ~ 20초 이내의 빠른 응답시간을 가지면서 매우 안정한 응답특성을 보였다. 또한 type (II) 소자는 60일 동안 우수한 장기 안정도와 재현성을 보였다.

### Abstract

The simple solid electrolyte carbon dioxide sensor with heaters were fabricated by using Li ionic conductor. Two Au electrodes were used for the reference and sensing electrode respectively. Two types of gas sensors, type (I) and type (II), were fabricated. Type (I) sensor was fabricated by the method of melting and crystallizing alkali metal carbonate at the temperature of 420 ~ 500 °C. The sensing membrane of type (II) sensor was formed by the printing method on sensing electrode after metal carbonate was mixed with binder. The response characteristics of sensors fabricated for the carbon dioxide were investigated for a range of CO<sub>2</sub> concentration from 950 ppm to 9,950 ppm at operating temperature 420 °C. Type (I) sensor and type (II) sensor showed the sensitivity of 62 mV/decade and 65 mV/decade respectively. The emf/decade of type (II) sensor tested at 420 °C almost followed the theoretical value of Nernst's equation and showed stable response characteristics with the fast response time of 15 ~ 20 sec. Also type (II) sensor showed excellent stability and reproduction properties for 60 days.

\* 경북대학교 산업대학원 산업공학과(Graduate School of Industry Department of Industry Engineering Kyungpook National University)

\*\* 경북대학교 전자공학과 (Dept. of Electronics Kyungpook National University)  
<접수일자 : 1998년 2월 9일>

### 1. 서 론

본격적인 산업사회의 도래에 따른 석탄, 석유 및 가스의 화석연료의 사용량이 증가함에 따라 최근 대기

오염이 심각한 문제로 대두되고 있다. 그 중 이산화탄소는 그 발생원이 다양하여 대기로 방출되는 양이 증가하고 있으며, 이는 특히 지구 온난화 현상의 주요한 원인이 되고 있다. 따라서 이산화탄소를 감지하여 제어 및 조절할 수 있는 감지소자의 개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다.

대기 중에 포함된 이산화탄소의 농도를 측정하는 방법으로는 전도도<sup>[1]</sup> 나 유전율<sup>[2]</sup> 또는 용량의 변화<sup>[3,4]</sup>를 이용하는 반도체 식과 비분산 적외선법의 광학적 방법 및 고체전해질을 사용하여 기전력의 변화를 측정하는 방법<sup>[5-9]</sup>이 있다. 비분산 적외선법은 선택성, 정량성 및 재현성이 우수하여 상용화되어 있으나 장치가 복잡하고 고가이다. 이에 비해 고체전해질 방식은 간단하고 저비용으로 이산화탄소를 신속히 감지할 수 있어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 고체전해질 중의 하나인 리튬 이온 전도체를 사용하여 히터가 장착된 이산화탄소 감지소자를 제작하였다. 감지소자의 기준전극 및 감지전극은 Au로 형성하였다. 이산화탄소 감지소자를 제작하는 주된 공정중의 하나인 알카리 금속 탄산염의 부착방법을 아래 표 1에 나타내었다. 알카리 금속 탄산염을 고온에서 용착하는 방법인 type (I)과 결합제와 혼합하여 도포하는 방법인 type (II)의 두가지 방법으로 하여 감지소자를 제조하였다. 감지전극물질인 알카리 금속 탄산염은 탄산염혼합물 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 47.6 wt.% : 25.4 wt.% : 27 wt.%)<sup>[8]</sup>을 동일하게 사용하였다.

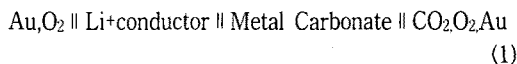
제작된 두가지 타입의 소자를 이산화탄소 950 ppm에서 9,950 ppm 사이의 농도에 대한 응답과 장기안정도 및 재현성을 조사하였다.

표 1. 알카리 금속 탄산염의 부착 방법에 따른 분류  
Table 1. Classification by the adhesion method of metal carbonate.

	Adhering method
Type (I)	Melting and crystallizing metal alkali carbonate at the high temperature
Type (II)	Adhering the mixture of binder and alkali metal carbonate

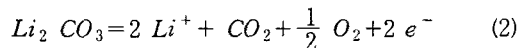
## 2. 이 론

고체전해질은 전지와 같은 전기화학적인 소자에 대하여 사용된다. 제작된 이산화탄소 가스 감지소자의 구조도 한 개의 화학전지로 표현할 수 있다. 다음은 감지소자의 전체구조를 나타낸다.

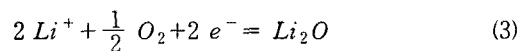


모물질을 중심으로 좌측은 기준전극 영역이고, 우측은 감지전극 영역이다. 위의 식(1)에서 기준전극 반응과 감지전극 반응은 다음과 같다.

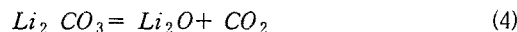
(감지전극) :



(기준전극) :



따라서 전체 반응은 다음과 같다.



Nernst식에 의해 전기화학적 전위차는 다음과 같이 주어지며,

$$E = \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln(P_{\text{CO}_2}) \quad (5)$$

여기서 R은 이상기체상수(8.3144 [J · mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]), T는 절대온도, F는 페레데이상수(96,484 [C · mol<sup>-1</sup>]), P는 기체 분압을 나타내며 n은 반응에 참여하는 전자의 수이다.

표 2. 온도 변화에 대한 이론적인 기전력의 변화  
Table 2. The variation of theoretical electromotive force for the temperature variation.

Temperature (°C)	ΔE (mV/decade)
250	52
300	56.9
350	61.8
420	67
450	71.7
500	76.7

### 3. 실험 및 측정

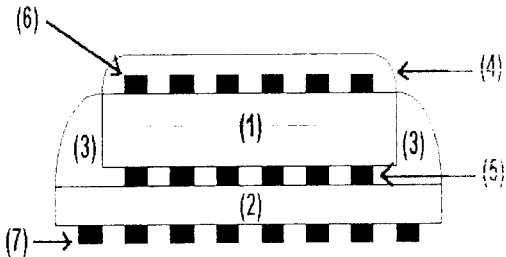
#### 3-1. 원료물질의 합성과 소자제작

이산화탄소 감지소자의 모물질로 사용되는 리튬 이온 전도체의 제작에 관하여 이미 보고한 바 있다<sup>[10]</sup>. Sol-gel<sup>[11]</sup> 법으로 제작한 원료분말을 100℃에서 24시간 건조시킨 후 미세한 분말로 분쇄하여 410℃에서 1시간 동안 하소하였다.

그림 1은 이산화탄소 감지소자의 구조이다.

그림 2는 type (I) 소자의 사진을 보여준다. type (I) 소자는 하소된 분말 70 mg을 직량하여 3 tons/cm<sup>3</sup> 압력으로 가압하여 지름 7 mm, 두께 1mm의 원판형 시편이다. 제조된 시편을 1050℃에서 50시간 열처리하였다. 열처리후, 전면의 기준전극과 후면의 감지전극은 Au paste를 스크린 프린팅하여 형성하였다. 끝으로 알카리 금속 탄산염을 고온에서 용착하는 방법으로 부착하였다.

그림 3은 type (II) 소자의 사진을 보여준다. 알카리 금속 탄산염을 고온에서 용착하는 방식<sup>[7,12]</sup>은 양을 인위적으로 조절하기 어려워 소자의 구조를 크게 하였다. 그러나 결합체와 혼합하여 도포하는 방법은 소자의 크기를 훨씬 작게 할수 있다. 따라서 type (I) 소자와는 달리 하소된 분말 35 mg을 직량하여 1 tons/cm<sup>3</sup>의 압력으로 가압하여 지름 5 mm, 두께 0.85 mm 원판형 시편을 제작하였다. type (II) 소자는 type (I) 소자의 구조와 동일한 구조이지만 크기가 작아져 전력소모가 작고, 제작의 재현성이 뛰어나다.



- (1) : Li + conductor    (2) : Heater
- (3) : sumi - ceramic    (4) : Alkali Metal Carbonate
- (5) : Au electrode    (6) : Au electrode
- (7) : Pt electrode

그림 1. CO<sub>2</sub> 감지소자의 구조  
Fig. 1. The structure of CO<sub>2</sub> sensor.

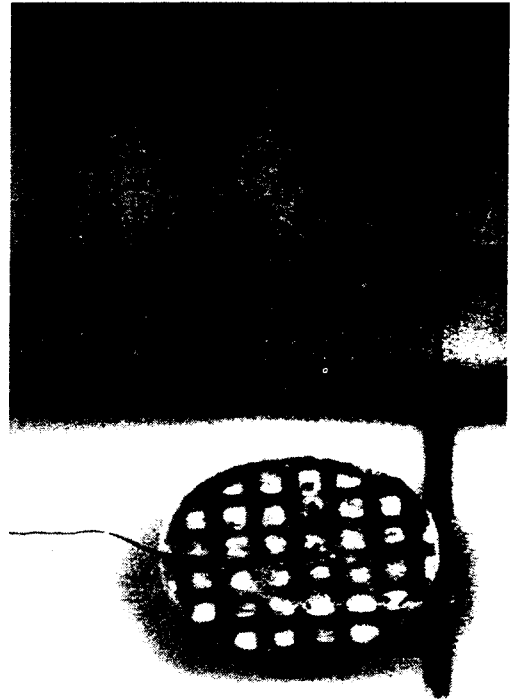


그림 2. type (I) 소자의 사진  
Fig. 2. Photograph of type (I) sensor.

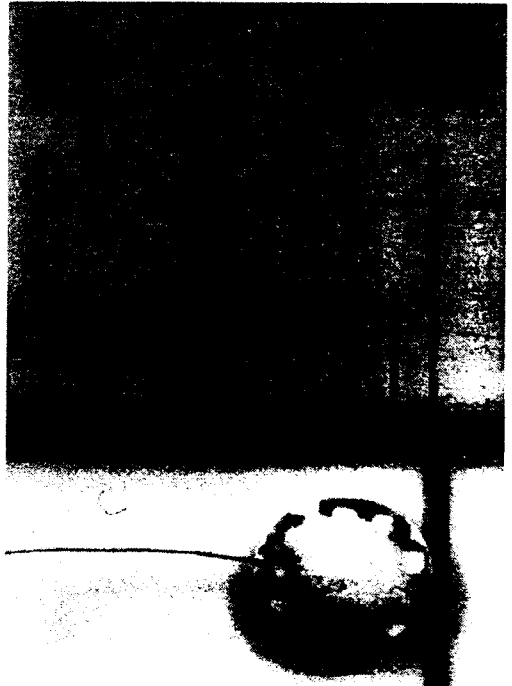


그림 3. type (II) 소자의 사진  
Fig. 3. Photograph of type (II) sensor.

3-2 가스 감지 특성 측정

그림 4는 감지소자의 동작 특성을 측정하기 위한 장치도를 나타내었다. 밀폐된 측정 박스 내에 측정하고자 하는 가스를 주입하였고, 감지소자의 기전력 변화를 전압계와 x-t 기록계로 관찰하였다. 센서는 큰 내부저항을 가지므로 임피던스 완충기를 사용하였다.

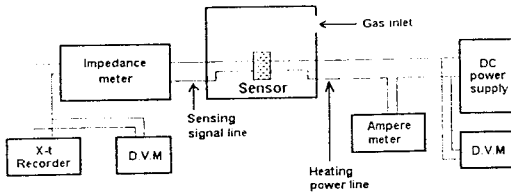


그림 4. CO<sub>2</sub> 감지소자의 측정장치  
Fig. 4. The measurement equipment of CO<sub>2</sub> sensor.

4. 결과 및 고찰

그림 5는 기존의 방식으로 제작된 type (I) 소자의 특성에서 동작온도가 증가함에 따라 기전력의 변화도 증가함을 알 수 있다. 동작온도 420 °C에서 기전력의 변화는 62 mV/decade로 Nernst 식의 이론적인 값과는 상당히 벗어나 있다.

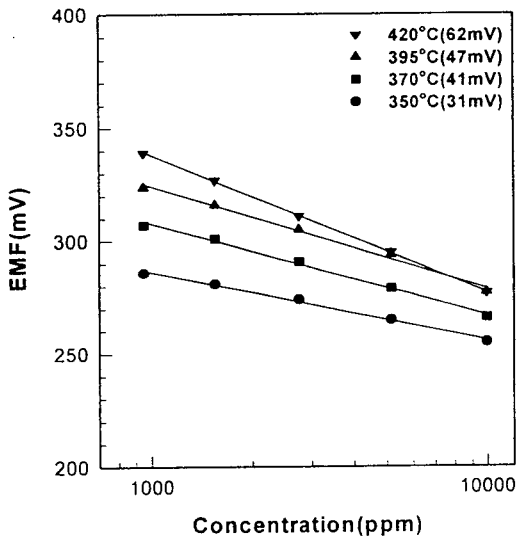


그림 5. type (I) 소자의 이산화탄소 농도에 대한 기전력의 변화  
Fig. 5. The emf variation of type (I) sensor for CO<sub>2</sub> concentration.

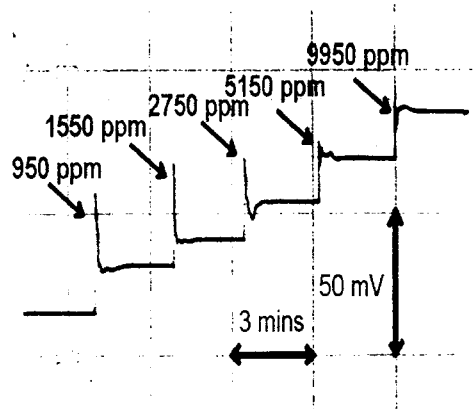


그림 6. type (I) 소자의 시간응답특성  
Fig. 6. Time response characteristics of type (I) sensor.

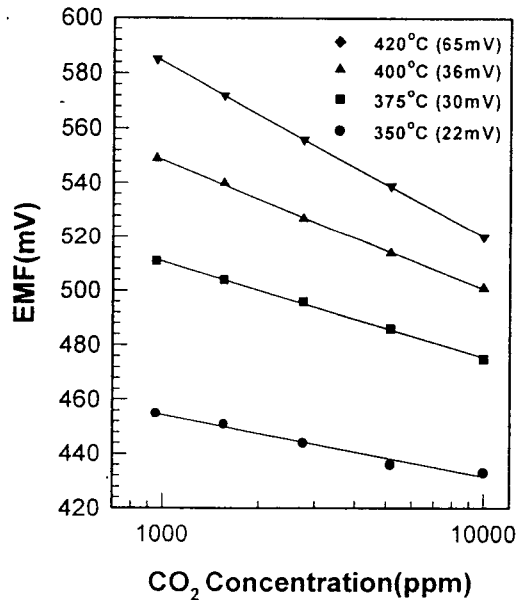


그림 7. type (II) 소자의 이산화탄소 농도에 대한 기전력의 변화  
Fig. 7. The emf variation of type (II) sensor for CO<sub>2</sub> concentration.

그림 6은 type (I) 소자의 이산화탄소 농도 변화에 빠른 시간적 응답이다. 그림에서 보는 바와 같이 농도 변화때 마다 불안정한 응답특성을 보이는 것은 알카리 금속 탄산염을 용착하는 과정에서 Au 전극이 손상을 받기 때문으로 보인다.

그림 7은 type (II) 소자의 이산화탄소 농도에 따른 감도 특성이다. 동작온도의 증가에 의해 기전력의 변화가 선형적으로 증가한다. 동작온도 420 °C에서 기전력의 변화는 65 mV/decade 정도로 Nernst식의 이론값과 거의 일치하였다.

그림 8은 type (II) 소자의 시간 응답특성이다. 이산화탄소 농도 변화에 따른 응답특성이 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

알카리 금속 탄산염을 고온에서 용착하는 방법으로 제조한 type (I) 소자는 이산화탄소 농도변화에 대하여 응답특성이 불안정하고, 동작온도에서 출력값도 이론치와 상당한 차이가 있으며 소자의 크기와 소모전력 면에서도 좋지 않다. 그러나 알카리 금속 탄산염을 결합체와 혼합하여 도포한 type (II) 소자는 이산화탄소 농도 변화에 따른 응답특성이 안정하였다. 동작온도에서 출력값이 Nernst 식의 이론치와 거의 일치하였고, 응답시간은 15 ~ 20초 이내이며, 동작온도에서 소모전력도 type (I)에 비해 42 % 정도 감소하였다. 우수한 특성을 보인 type (II) 소자에 대해 장기적인 재현성과 안정도를 조사하였다.

그림 9는 type (II) 소자의 장기적인 재현성을 보인 것이다. 60일 동안의 측정 결과인데, 처음 24시간 이후의 초기값 변화의 폭은 약 20 mV 미만이다. 이 값은 이산화탄소 농도 변화의 약 500 ppm에 해당하는 것으로 장기적인 안전도면에서 뛰어났다. 또한 동작온도 420 °C에서 이산화탄소 농도 변화에 따라 매일 측정한

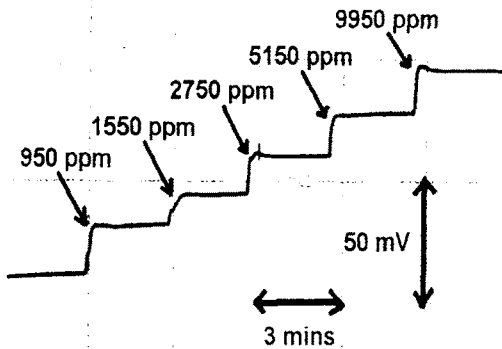


그림 8. type (II) 소자의 시간응답특성  
Fig. 8. Time response characteristics of type (II) sensor.

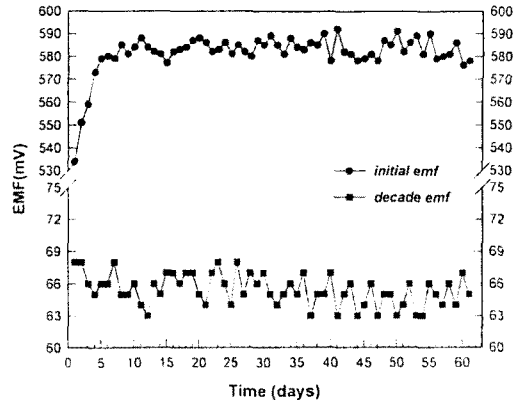


그림 9. Type (II) 소자의 장기안정도  
Fig. 9. Long term stability of type (II) sensor.

기전력 변화는 63 ~ 68 mV/decade이다. Nernst 식의 이론적인 값이 67 mV/decade로, 측정된 기전력값과 이론적인 값과의 차이는 최대 4 mV로 감도특성도 장기적으로 안정되어 있다.

### 5. 결 론

Sol-gel법으로 합성한 리튬 이온 전도체로 이산화탄소 감지소자를 제작하여 가스에 대한 감응특성을 측정하였다. 제작된 소자를 Au paste로 기준전극과 감지전극을 형성하였으며 그리고 Pt paste를 사용하여 제작한 히터를 장착하였다. 알카리 금속 탄산염을 고온에서 용착한 소자와 결합체와 혼합하여 도포한 소자의 감도변화와 시간응답특성을 조사한 결과 결합체와 혼합하여 도포한 소자가 소모전력이 작고, 이산화탄소 농도 변화에 대한 기전력값의 변화도 Nernst식에 거의 일치하며, 그리고 15 ~ 20초의 빠른 응답시간과 더불어 안정한 응답특성을 보였다. 소자의 60일 동안의 장기적 안정도와 재현성도 상당히 뛰어났다. 알카리 금속 탄산염과 결합체를 혼합하여 부착한 고체 전해질 이산화탄소 감지소자는 제조상의 재현성, 감도, 장기안정성 등의 구비조건을 갖춘 우수한 소자로 생각된다.

### 참 고 문 헌

[1] Andrea Haeusler and Jorg-Uwe Meyer, "A novel CO<sub>2</sub> sensor based on changes in conductivity

- of metal oxides", *Transducers '95*, pp. 866 ~869, 1995.
- [2] J. Lin, M. Heurich, V. Schlichting and E. Obermeier, "Characterization and optimization of a CO<sub>2</sub> sensitive organically-modified silicate with respect to its use as a gas sensor", *Sensors and Actuators*, vol. 13~14, pp. 528~529, 1993.
- [3] Tatsumi Ishihara, Kazuhiro Kometani, Yukako Mizuhara and Yusaka Takita, "A new type of CO<sub>2</sub> gas sensor based on capacitance changes", *Sensors and Actuators*, vol. 5, pp. 97~102, 1991.
- [4] Tatsumi Ishihara, Kazuhiro Kometani, Yukako Mizuhara and Yusaka Takita, "Application of a mixed oxide capacitor to the selective carbon dioxide sensor", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 1, pp. 173~176, 1991.
- [5] Sheng Yao, Youichi Shimizu, Norio Miura, and Noboru Yamazoe, "Solid electrolyte CO<sub>2</sub> sensor using carbonate electrode", *Chem. Lett.*, pp. 2033~2036, 1990.
- [6] N. Imanaka, T. Kawasato and G. Adachi, "Water vapor influence on carbon dioxide detection of the sensor based on lithium conducting solid electrolyte", *Chem. Lett.*, pp. 1743~1746, 1991.
- [7] Sheng Yao, Youichi Shimizu, Norio Miura, and Noboru Yamazoe, "Solid electrolyte CO<sub>2</sub> sensor using carbonate electrode", *Chem. Lett.*, pp. 2033~2036, 1990.
- [8] Nobuhito Imanaka, Toshihide Murata, Takeshi Kawasato and Gin-ya Adachi, "CO<sub>2</sub> detection with lithium solid electrolyte sensors", *Sensors and Actuators*, vol. 13~14, pp. 476~479, 1993.
- [9] Yoshihiko Sadaoka, Yoshiro Sakai and Taisuke Manabe, "Detection of CO<sub>2</sub> using a solid-state electrochemical sensor based on sodium ionic conductors", *Sensors and Actuators*, vol. 15~16, pp. 166~170, 1993.
- [10] 서무교, 송갑득, 광종식, 이덕동, "Sol-gel법에 의한 Li 이온-고체전해질의 CO<sub>2</sub> 가스 감지 특성", *센서학회지*, vol. 4, no. 3, pp. 22 ~ 29, 1995.
- [11] H. P. Y. Hong, Mater, "Crystal structures and crystal chemistry in the system Na<sub>1-x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub>", *Res. Bull.*, vol. 11, no. 173, 1976.
- [12] Nobuhito Imanaka, Toshihide Murata, Takeshi Kawasato, and Gin-ya Adachi, "The Operating Temperature Lowering for CO<sub>2</sub> Gas Sensor with a Lithium Conducting Solid Electrolyte", *Chem Lett.*, pp. 103 ~ 106, 1992.

---

## 著 者 紹 介

---



### 채 유 석

1970년 11월 4일생. 부경대학교 재료공학과 졸업  
현재 경북대학교 산업대학원 산업공학과 전자재료전공 재학중.

### 송 갑 득

『센서학회지 제4권 제3호』 논문 95-4-3-04, p. 29 참조  
현재 경북대학교 대학원 전자공학과 재학중

### 강 봉 휘

『센서학회지 제6권 제3호』 논문 97-6-3-10, p. 244 참조  
현재 경북대학교 대학원 전자공학과 재학중

### 서 무 교

『센서학회지 제4권 제3호』 논문 95-4-3-04, p. 29 참조  
현재 경북대학교 대학원 전자공학과 재학중.

### 이 덕 동

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-14, p. 123 참조  
현재 경북대학교 전자공학과 교수