

CaO를 첨가한 Na고체전해질 센서의 CO₂가스 감도향상에 관한 연구

곽종식*, 서무교*, 최순돈**, 이덕동*

A study on improving sensitivity to CO₂ gases of Na solid electrolyte sensors adding CaO

Jong-Sig Kwak*, Moo-Gyo Seo*, Soon-Don Choi**, Duk-Dong Lee*

요 약

CO₂ 가스 감도를 높임과 동시에 감지거동을 안정화시키기 위하여 여러 함량의 CaO가 함유된 NASICON 전해질을 낮은 온도에서 소결하여 NASICON 센서를 제작하였다. 제조된 소자는 비교적 낮은 동작온도인 250℃정도에서도 양호한 감도와 안정된 출력특성을 나타내었다.

Abstract

NASICON sensors that the NASICON electrolytes with various CaO amounts were sintered at low temperature(900℃), were fabricated to improve CO₂ sensitivity and stability in sensing behaviors. The manufactured device was shown good sensing characteristics and stability of output electromotive force at 250℃, comparatively low operating temperature.

1. 서 론

최근 환경문제에 대한 관심이 날로 높아짐에 따라 환경측정 및 제어에 대한 연구가 매우 활발히 전개되고 있다. 환경문제의 주원인인 환경오염 중 대기오염은 특히 확산속도가 빨라 다수인에게 미치는 유해가 큰 것으로 알려져 이를 측정 및 제어할 신뢰성 있는 센서 및 시스템 개발이 주요과제로 대두되고 있다. 대기오염원중 CO₂는 CH₄ 및 NO_x와 더불어 지구온난화의 주원인이 되는 것으로 연소설비, 화학공정, 자동차 운행 및 기타 생산활동 등 그 배출원이 매우 다양하고 배출량이 증가하고 있어 이를 측정 및 제어할 필요성이 높아지고 있다. CO₂는 화학적으로 매우

안정한 무색무취의 기체로서 그 검출이 용이하지가 않다. 지금까지 CO₂ 측정을 위해서는 비분산 적외선법 및 광유량측정법등이 주로 이용되고 있으나 최근에는 고체전해질식 소자를 이용하는 CO₂센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[3-8] 적외선법은 4.3μm의 파장에서 강한 흡수작용을 이용한 것으로 안정성과 선택성 등에서 뛰어나 항공우주용과 온실용 등에 실용화되어 널리 이용되고 있으나 고가이고 부피가 커서 사용에 있어 제한이 따른다. 광 음향측정법은 적외선에 흡수된 CO₂가스의 진동에너지에서 형성되는 음파의 신호를 측정하는 방법으로 이 또한 사용에는 제약을 많이 갖고 있다. 반도체를 이용한 고체 전해질식은 전도도의 변화나 용량의 변화로서 기전력의 변화를 측정하는 방법이다. 고체전해질을 이용한 CO₂의 측정은 부피가 적고, 간편한 반면에 안정성과 선택성에 문제점이 대두되어 있어 아직 실용화에는 어려움이 있다. 지난 몇 년간 많이 연구되어지고 있는 고체전해질식 NASICON 센서는 습식법과 sol-gel 법으로 제조된 원료를 사용하여 감도향상에 상당한 발전을 이루었다. 반면, 센서 감응 특성에서의 초기

* 경북대학교 센서공학과, 전기·전자공학부 (Dept. of Sensors Engineering, Electronics, Kyungpook National University)

** 영남대학교 재료금속공학과 (Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam University)

<접수일자 : 2001년 11월 16일>

값 불안정, drift 및 선택성에서 많은 문제점을 보이고 있다. 본 연구에서는 습식혼합법을 이용하여 얻은 NASICON에 CaO를 첨가하여 제작된 센서의 초기안정성과 drift 및 감도향상에 관한 연구를 수행하였다. 이러한 효과의 비교를 극대화하기 위하여 낮은 온도에서 감도를 측정하여 NASICON센서와 NASICON에 CaO를 첨가한 CaO-NASICON센서를 비교하였다.

2. 이 론

NASICON은 1976년에 Hong^[1]과 Good-enough^[2]등에 의해 처음으로 알려졌다. NASICON은 이온에 의한 도전성을 갖는 고체 전해질로서 2차전지, 가스센서 등에 모물질로 이용되고 있다. NASICON은 (Si,P)O₄의 tetrahedra와 ZrO₂의 octahedra구조로서 공유결합하여 견고한 skeleton구조를 하고 있다.^[1, 2, 4]

NASICON의 화학양론식은 Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂로 이루어지며 일반적으로 X=2일 때 이온 전도도가 가장 뛰어난 것으로 알려져 있으며 그림 1의 상태도에서 보는바와 같이 Na₃Zr₂Si₂PO₁₂(X=2)의 조성에서는 약간의 ZrO₂상이 공존하고 있음을 알 수 있다.

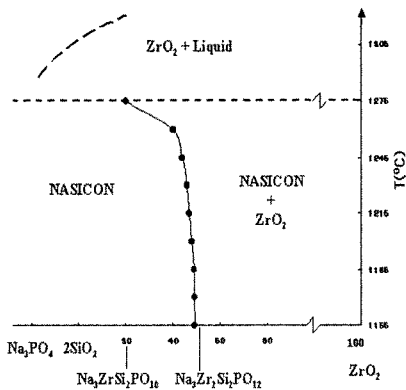
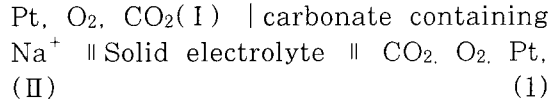
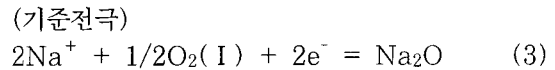
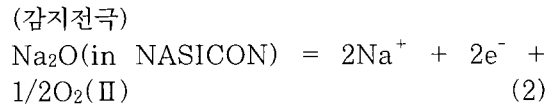


그림 1. NASICON의 상태도.
Fig. 1. Phase diagram of NASICON.

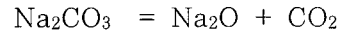
NASICON 전해질을 이용하여 CO₂를 감지하기 위한 센서를 제작하기 위해서는 이온전도성을 가진 탄산물의 부전극을 필요로 한다. 이를 위한 알칼리 금속탄산염으로는 탄산염 혼합물 (Li₂CO₃ : K₂CO₃ : Na₂CO₃)을 사용하였다.



CO₂ 가스감지소자의 구조는 한 개의 화학전지로 표현되는데, 전체구조 중 좌측의 Pt 전극은 기준전극, 우측의 Pt 전극은 감지전극의 역할을 한다. 위의 식 (1)에서 기준전극 반응과 감지전극 반응은 다음과 같다.



따라서 CO₂에 대한 전체반응은 다음과 같다.



Nernst식에 의한 전기화학적 전위차는 다음과 같이 주어진다.

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

여기서 R은 이상기체상수(8.3144 [J · mol⁻¹K⁻¹]), T는 절대온도, F는 패러데이 상수(96.48 [C · mol⁻¹]), P는 기체분압을 나타내며 n은 반응에 참여하는 전자의 수이다.

3. 실 험

습식화학법으로 ZrO₂, SiO₂, Na₃PO₄를 몰분율 2 : 2 : 1의 조성(Na₃Zr₂Si₂PO₁₂)으로 합성하고, 분산매로 isopropyl alcohol을 사용하여 48시간 동안 ball milling 하였다. 이와 같이 하여 얻은 NASICON분말은 100℃에서 48시간 동안 건조하고, 건조된 NASICON 분말에 CaO를 무게비에 따라 1wt%, 3wt%, 5wt% 혼합하여 다시 48시간동안 ball milling 하여 약 400℃에서 하소하였다. 하소된 분말을 0.2mg 취하고 성형 가압기로 약 5 ton/cm²으로 가압하여 두께 1 mm와 지름이 10 mm인 pellet 형태의 시편을 만들었다. 이 시편을 5℃/min로 승온하여 900℃의 온도에서 48시간동안 소결하였다. 소결된 시편을 위, 아래로 Pt paste를 사용하여 screen printing하고 Pt wire를 부착하

여 700°C 1hr 동안 열처리하였다. 그리고, 알루미늄 기판에 Pt paste로 screen printing하여 열판으로 사용하였다. 이렇게 제작된 소자와 기판을 세라믹 본드로 접착하여 열처리하였다. 그림 2의 구조는 완성된 CO₂ 감지 소자이다.

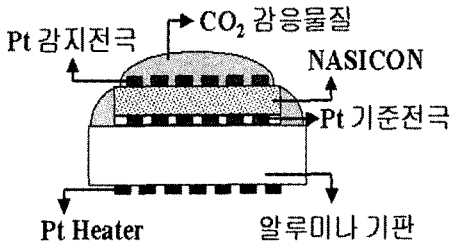


그림 2. CO₂ 감지 소자의 구조.
Fig. 2. The structure of CO₂ sensing device.

4. 결과 및 고찰

4-1. 물질의 특성

그림 3은 NASICON의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 순수 NASICON상은 JCPDS(35-412)에서 Na₃Zr₂Si₂PO₁₂로서 존재하고 있으나 합성온도 900°C에서는 ZrO₂상과 SiO₂, Na₃PO₄상이 각각 존재하고 있다는 것을 알 수 있었다. 그러나 자료로 실지는 않았지만 온도가 높아질수록 각각 존재하던 상이 NASICON상과 ZrO₂상으로 이원화 되는 것을 알 수 있었으며 온도가 높아질수록 ZrO₂상이 성장하여 peak가 증가함을 알 수 있었다.

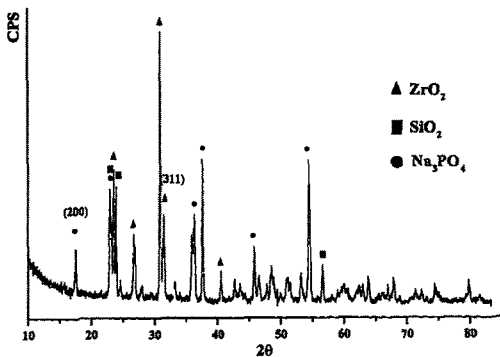


그림 3. 900°C에서 열처리한 NASICON의 XRD 패턴.
Fig. 3. XRD pattern NASICON(Heat-treated : 900°C).

이는 그림 1의 상태에서 보는 바와 같이 고온으로 갈수록 ZrO₂를 포함한 2상 영역이 커지기 때문이다. 즉 NASICON내에 ZrO₂상이 존재하는 원인은 분말합성과정에서 미처 반응을 하지 못한 원료분말의 ZrO₂, 혹은 완전히 반응한 후 NASICON에서 안정한 ZrO₂상으로 분해되었을 가능성이 크다.

그림 4는 순수 NASICON에 CaO를 각각 1~5wt% 첨가하여 900°C, 48hr 소결한 시편의 SEM 사진을 나타낸 것이다. (a)의 pure NASICON과 비교하여 CaO를 첨가함으로써 기공이 줄어들고 밀도가 높아짐을 알 수 있었다. 특히 CaO함량이 증가할수록 CaO가 NASICON의 결정성장을 억제하여 더욱 치밀한 조직을 나타내었다.

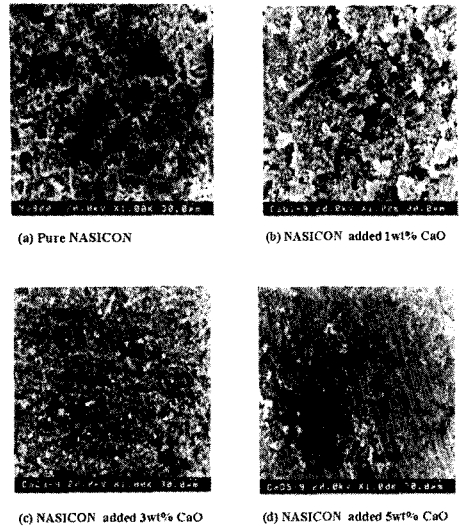


그림 4. 각 시편들의 SEM 사진.
Fig. 4. SEM micrographs of each specimen.

4-2. 초기값 및 드리프트에 대한 특성

그림5, 6은 순수 NASICON과 5wt% CaO를 첨가한 NASICON에 대한 초기값을 나타낸 것이다.

초기값의 측정은 동작온도에 대한 CO₂의 함량을 측정한 후 CO₂를 배출하고 난 5분 뒤 측정된 값으로 순수NASICON은 측정 후 환원되는 시간이 오래 걸렸을 뿐 아니라 드리프트도 크게 일어나는 것을 알 수 있었다. 이에 반하여 CaO를 첨

가한 경우는 300℃이상에서 양호한 것으로 나타났으며 드리프트의 영향이 적은 것을 확인할 수 있었다.

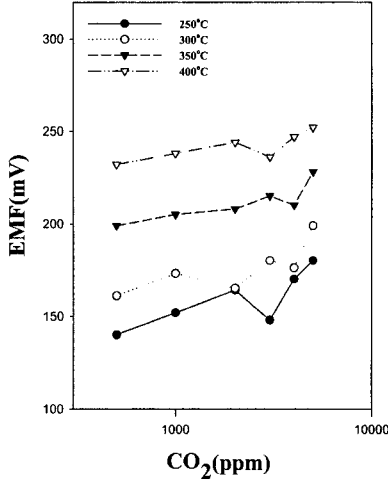


그림 5. 순수 NASICON의 초기값.
Fig. 5. Initial value of pure NASICON.

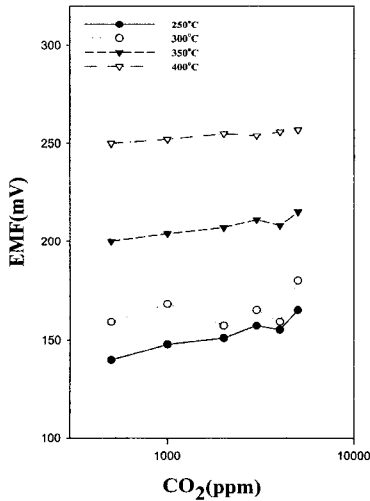


그림 6. CaO(5 wt.%)가 첨가된 NASICON의 초기값.
Fig. 6. Initial value of CaO(5 wt.%) -added NASICON.

4-3. CaO첨가에 따른 감응특성

소자의 감응특성을 위한 동작온도는 250~400℃ 범위에서 각각 조사하였다. 순수 NASICON의 감응특성은 동작온도가 낮을수록 감응특성이 떨어졌으며, 동작온도가 높아질수록 좀더 좋은 감응특성을 보였지만 전체적인 감응특성은 좋지 않았다. 그 이유는 낮은 온도에서 소결하였기 때문

에 잔존하고 있던 ZrO₂상의 영향으로 생각된다.

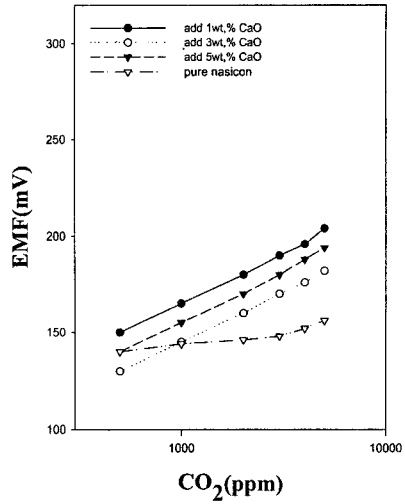


그림 7. 동작온도 250℃에서의 감응특성.
Fig. 7. Sensing characteristics of operation temperature 250°C.

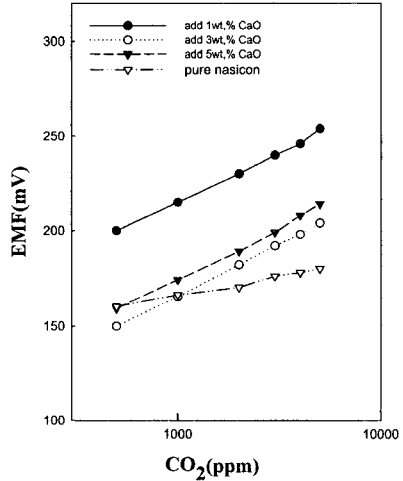


그림 8. 동작온도 300℃에서의 감응특성.
Fig. 8. Sensing characteristics of operation temperature 300°C.

그림 7~10에서 나타난 것과 같이 순수 NASICON보다 CaO를 첨가시킨 소자들이 더 좋은 감응특성을 나타냄을 알 수 있었다. 그리고 CaO가 첨가된 경우는 감도의 기울기 곡선으로 볼 때 감도에는 CaO의 함량이 그다지 영향을 미치지 않는 것으로 보였으나 동작온도가 증가할수록 CO₂ 감응특성이 더 안정됨을 알 수 있었다.

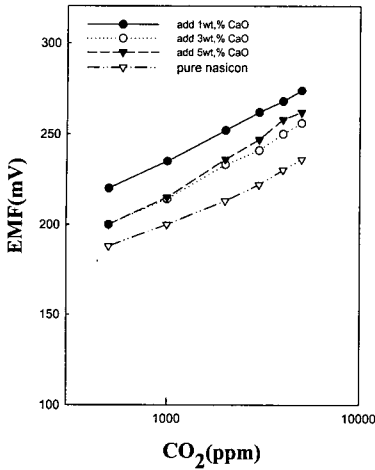


그림 9. 동작온도 350°C에서의 감응특성.
Fig. 9. Sensing characteristics of operation temperature 350°C.

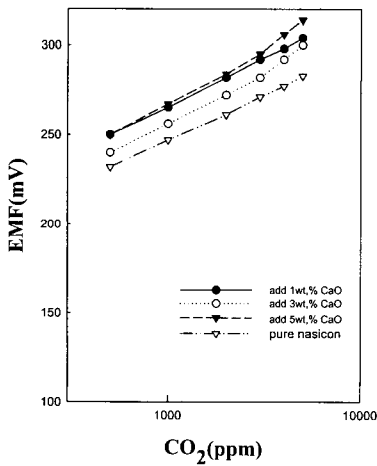


그림 10. 동작온도 400°C에서의 감응특성.
Fig. 10. Sensing characteristics of operation temperature 400°C.

5. 결 론

습식혼합법으로 제조된 NASICON은 초기 값이 매우 불안정하고 CO₂와 감응할 때 측정값은 drift가 심하여 측정오차로 자주 발생한다. 이를 개선하기 위하여 CaO를 첨가하여 초기값을 안정화시키고 CO₂ 감응시 측정값이 안정화되지 않는 drift를 개선하는데 상당한 진척을 보였으며, CO₂ 감응특성도 향상되었다. 특히, CaO 5wt%를 첨가한 소자는 동작온도 400°C에서 안

정된 초기값과 5,000ppm CO₂에서 우수한 감도를 보여 주었다. 전반적으로 CaO를 첨가한 CO₂ 가스 소자는 감도뿐만 아니라 비교적 낮은 동작온도인 250°C에서도 안정된 값을 보여주었으나, 낮은 동작온도보다 높은 동작온도에서 월등히 뛰어난 안정성과 감도를 보였다. 그러나 CO₂는 안정된 기체이기 때문에 보다 낮은 동작온도에서 안정성 및 감도 향상을 위한 연구가 더 이루어져야 한다.

참 고 문 헌

- [1] H.Y.P Hong, "Crystal struture and crystal chemistry in the system Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂", *Mat. Rcs. Bull.*, 11, 173, 1976.
- [2] J. B. Goodenough, H. P. F. Millon-Brodaz and M. Kleitz, "Fast Na⁺ ion transport in skeleton structure", *Sensors and actuators*, 15, 33, 1988.
- [3] Duk-Dong- Lee, Soon-Don Choi, Kwang-Woo Lee, " Carbon dioxide sensor using NASICON prepared by the sol-gel method", *sensors and actuators B* 24-25, 607, 1995.
- [4] J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong, and J. A. Kafalas, " Fast Na⁺-ion Transport in skeleton structures", *Mat. Res. Bull.* Vol. 11. pp. 203, 1976.
- [5] Th. Lang, M. Caron, R. Iznierdo, D. Ivanov, J. F. Currie, A. Yelon, "Material Charaterization of sputtered sodium-ion conductive ceramics for a prototype CO₂ micro-sensor", *sensors and actuators B*31. 9, 1996.
- [6] Norio Miura, Yongtie Yan, Masaki Sato, Sheng Yao, Sejiro Nonaka, Youichi Shimizu, Noboru Yamazoe.

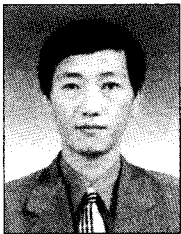
"Solid-state potentiometric CO₂ sensors using anion conductor and metal carbonate ", sensors and actuators B24-25. 260, 1995.

- [7] Andrea Haeusler, Jong-UweMeyer, "A novel thick film conductive type CO₂ sensor", sensors and actuators

B34. 388, 1996.

- [8] Thomas Lang, Hans-Dieter Wiemhofer, Wolfgang Gopel, "Carbonate based CO₂ sensors with high performance", sensors and actuators B34. 383, 1996.

著 者 紹 介



곽 중 식

1961년 5월 7일생
 1989년 경일대학교 공과대학
 전자공학과 졸업(학사)
 1994년 경북대학교 산업대학
 원 졸업(석사)
 1998년 경북대학교 센서공학

과 박사과정(수료)

주관심 분야 : 가스센서, 반도체 및 전자재료

서 무 교

1961년 4월 26일생
 1984년 경북대학교 공과대학 전자공학과 졸업
 (학사)
 1986년 경북대학교 공과대학 전자공학과 대학
 원 졸업(석사)
 1993년 경북대학교 공과대학 전자공학과 박사
 과정(수료)

1993년 ~ 현재 대구과학대학 인터넷정보계열 부교수

주관심 분야 : 가스센서, 반도체 및 전자재료

최 순 돈

1974년 서울대 금속과(학사)
 1976년 서울대 금속과(석사)
 1985년 Univ. of Michigan 금속과(박사)
 1976년 ~ 현재 영남대 금속과 교수
 주관심 분야 : 가스센서, 열역학

이 덕 동

연세대학교 전자공학과 박사학위
 미국 Stanford 대 및 Cornell대 전기전자공학
 과의 교환교수
 현재 경북대학교 전자전기공학부 교수 재직
 전자기술연구소장 및 한국센서학회 부회장
 경북대학교 공과 대학 학장