

박막 리튬이온전도체를 이용한 전위차 CO₂ 가스센서

노효섭 · 최광표** · 송호근* · 박진성†

Potentiometric CO₂ gas sensor based on the thin film electrolyte of Li⁺ ion conductor

Whyo-Sub Noh, Gwang-Pyo Choi**, Ho-Geun Song*, and Jin-Seong Park†

Abstract

Li⁺-ion conducting (Li₃PO₄) thin films with thickness of 0.3 μm, 0.65 μm, 1.2 μm were deposited on Al₂O₃ substrate at room temperature by thermal evaporation. They were sintered at 700 °C and 800 °C for 2 hours, respectively. Reference electrode and sensing electrode were printed on Au-electrode by silk printing method. The EMF and the ΔEMF/dec were increased with increasing the electrolyte thickness and sintering temperature. The sample sintered at 800 °C was shown a good response and recovery characteristics more than those sintered at 700 °C. The Nernst's slope of 75 mV per decade was obtained at operating temperature of 500 °C.

Key Words : thin film, Li₃PO₄, potentiometric gas sensor

1. 서 론

급속한 산업발전과 도시화로 대기오염이 현대 사회의 심각한 환경문제로 대두됨에 따라, 대기를 오염시키는 산업체와 자동차 등에서 배출되는 NO_x, SO_x, HC, CO₂, 분진 등의 유해가스성분을 지속적으로 감지하고 제어하는 대기환경 관리 대책이 요구되고 있다. CO₂ 농도 증가가 지구 온난화 현상의 원인이라는 것은 널리 알려진 사실이다. 최근 CO₂ 배출량의 제어 및 규제를 위한 다양한 방식의 CO₂ 감지장치가 활발히 연구되고 있다. CO₂ 감지용 고체전해질 센서는 전도 이온종과 피검가스종이 동종인 typeI, 서로 다른 typeII, 그리고 베이스가 되는 고체전해질과 탄산염보조상과 조합한 typeIII로 Weppner등에 의하여 분류되었다^[1]. 1970년대 K₂CO₃를 이용한 typeII 형태의 센서가^[2] 보고된 이후 β-Al₂O₃, NASICON 등의 Na⁺ 이온 전도체를 이용한 센서가^[3-10] 활발히 연구되고 있으며, 특히 NASICON은 3차원의 빈 공간을 통해 Na⁺ 이온의 확

산/이동이 가능하여 많은 연구가 진행 중이다. 최근 들어 졸-겔 법으로 나노 사이즈의 NASICON 분말을 합성하여 이온전도도 향상을 위한 연구도 보고 되고 있다^[11-14].

지금까지 대부분의 고체전해질 센서는 벌크로 제조하여 양쪽 면에 감지물질과 기준전극을 접합하는 형태(stack type)로 연구되었다. 사파이어 기판 위에 Na⁺ 전도체로써 β-알루미나를 박막으로 코팅하는 방법과, RF magnetron sputter를 이용한 NASICON 박막에 관한 연구도 보고된 바 있으며^[15-17], 기준전극의 포텐셜을 일정하게 함으로써 장기신뢰성 향상에 관한 연구가 활발히 진행 중이다^[18]. 그러나 Li⁺이온 전도체 박막의 전해질을 이용한 CO₂ sensor에 대한 연구는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 리튬이온전도체(Li₃PO₄)를 고진공에서 알루미늄 기판 위에 박막화하고, Li₂TiO₃+TiO₂ 계의 기준전극을 사용함으로써 기준전극의 sealing 이 필요 없는 planar type으로 한쪽 면에 감지물질과 기준전극을 후막기법으로 인쇄하는 방법을 사용하였다. 이렇게 제조한 박막의 두께와 열처리 조건에 따른 고체전해질의 박막 특성을 연구하였고, 관련된 CO₂ 가스 감지 특성도 실험하였다.

*조선대학교 신소재공학과(Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University)

**전남신소재기술산업화지원센터(JAMIC)

†Corresponding author: jsepark@mail.chosun.ac.kr

(Received : December 8, 2005, Accepted : May 25, 2005)

2. 실험 방법

Thermal evaporator를 이용하여 리튬이온전도체 (Li₃PO₄)를 Al₂O₃ 기판 위에 300 nm, 650 nm, 1.2 μm 두께로 각각 형성 시켰다. 박막 제조시의 진공도는 10⁻⁶ Torr 이하였다. 제조한 박막증착된 시편은 공기 중에서 2시간 동안 700 °C, 800 °C에서 각각 열처리 하였다. 전극재료는 Au를 사용하였고, Au paste를 실크스크린 프린팅 방법으로 제조하였다. 기준 전극 물질로는 Li₂TiO₃+TiO₂ (7.5 wt%)를 유기바인더(ethyl cellulose + α-terpineol + n-butyl carbitol)와 혼합하여 페이스트를 제조하였고, 스크린 프린터를 이용하여 약 10 μm두께로 인쇄하여 이온전도체 위에 형성시켰다. 감지물질로는 Li₂CO₃(99.9 + α)를 역시 실크스크린 프린팅 방법을 사용한 후막 법으로 이온전도체 위에 형성 시켰다. 박막의 결정성 분석을 위하여 XRD 분석을 수행하였고, 표면 관찰을 위해서 주사전자현미경(SEM)을 이용하였다. 기전력 측정은 MFC(mass flow controller)로 기체 유량을 조절하여 CO₂ 가스 농도(1 % CO₂-air valanced)를 250-5000 ppm으로 조절하였고 이에 따른 기전력 변화는 임피던스를 10 GΩ로하여 Multimeter (HP-34401A)로 측정 하였다.

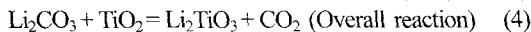
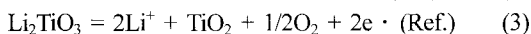
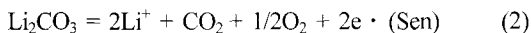
3.결과 및 고찰

본 실험에서 제조된 전기화학센서는 Li₃PO₄ 박막의 전해질 및 Li₂TiO₃ 기준전극, Li₂CO₃감지전극으로 구성된 다음과 같은 셀 구조를 가진다.



$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Li}^{II}}{a_{Li}^I} \right) \quad (1)$$

여기서, E는 기전력, F는 Faraday 상수, R은 기체상수, T는 절대온도, a_{Li}는 각각의 계면에서 Li⁺ ion의 활동도 이다. 식(1)은 감지전극과 기준전극의 서로 다른 계면에서의 활동도(a_{Li}) 비를 통하여 EMF 값을 구할 수 있음을 보여주고 있다.



식 (2), (3)은 감지전극과 기준전극에서 일어나는 반응식이며, 식(4)는 전체반응식을 보여주고 있다. 일정 농도의 가스를 기준전극으로 사용하는 경우^[2], 측정기

체로부터 기준전극을 sealing 하는 것이 어려운 작업 일 뿐만 아니라 감지 전극 쪽에서 산소분압 의존성을 갖기 때문에 최근 들어 이러한 문제점을 해결하고자 기준전극의 sealing이 필요 없는 다양한 조성의 고상 기준전극에 관한 연구들이 수행되어 지고 있다. 위의 식 (2)와 (3)에서 보면 각각의 전극에 1/2O₂ 항이 있어서 양쪽전극에서 산소분압의존성이 상쇄되어 기준전극의 sealing 없이도 산소분압 의존성을 갖지 않으며, 감지전극에서만 CO₂ 농도에 의존함을 알 수가 있다.

$$E = \frac{\Delta G^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2} \quad (5)$$

여기서, ΔG° = ΔG°_{f, Li₂TiO₃} - ΔG°_{f, Li₂CO₃} - ΔG°_{f, CO₂} + ΔG°_{f, Li₂CO₃}이며, ΔG°는 주어진 성분의 표준생성자유 에너지이다. 위의 식 (5)를 이용하여 평형상태의 셀의 기전력 값을 구 할 수 있다.

그림 1은 알루미늄 기판위에 증착된 Li₃PO₄ 박막의 결정성 및 상변화 분석을 위한 XRD 분석결과를 보여 주고 있다. 700 °C와 800 °C로 열처리 한 경우 모두 열처리 전 시편에서는 (201) 피크가 미약하게 나타나고, 이후 0.65 μm까지 두께가 증가하더라도 새로운 피크가 나타나지 않았다. 그러나 1.2 μm의 두께로 증착된 경우에는 새로운 (110), (220)의 피크가 나타났다. 즉, Li₃PO₄는 0.65 μm 이하의 두께에서는 알루미늄 기판의 영향으로 (201) 방향성을 갖는 결정성장이 나타나지만, 1.2 μm 이상의 두께로 증착 되면 새로운 (110)과 (220)방향 피크가 관찰되어 다결정체 박막을 이루고 있음을 알 수 있다.

그림 2는 공기 중에서 각각 700 °C와 800 °C로 2시간 동안 열처리 한 Li₃PO₄ 박막의 표면미세구조를 나타내고 있다. 두 경우 모두 박막의 두께가 증가함에 따라 결정립 성장이 일어났으며, 1.2 μm의 두께로 증착된 시편을 800 °C로 열처리한 경우에는 구형에 가까운 형태로 결정립 성장을 하였고, 700 °C로 열처리한 시편은 이러한 구형의 결정립으로 성장하기 이전 단계를 보여주고 있다. 0.65 μm 이하의 두께로 증착된 시편들의 표면은 알루미늄 기판 형상과 비슷한 표면구조를 나타내었고, 이는 그림 1의 XRD 분석 결과와 일치한다. 또한 동일한 두께로 증착된 시편에서 700 °C로 열처리한 시편보다 800 °C로 열처리한 시편의 결정립 크기가 더 크다는 것을 확인할 수 있지만 큰 차이를 보이지는 않았다. 이러한 결과로부터 Li₃PO₄의 결정립 성장은 열처리 온도보다 증착된 박막의 두께에 더 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

증착 박막의 두께가 1.2 μm, 열처리온도가 800 °C인

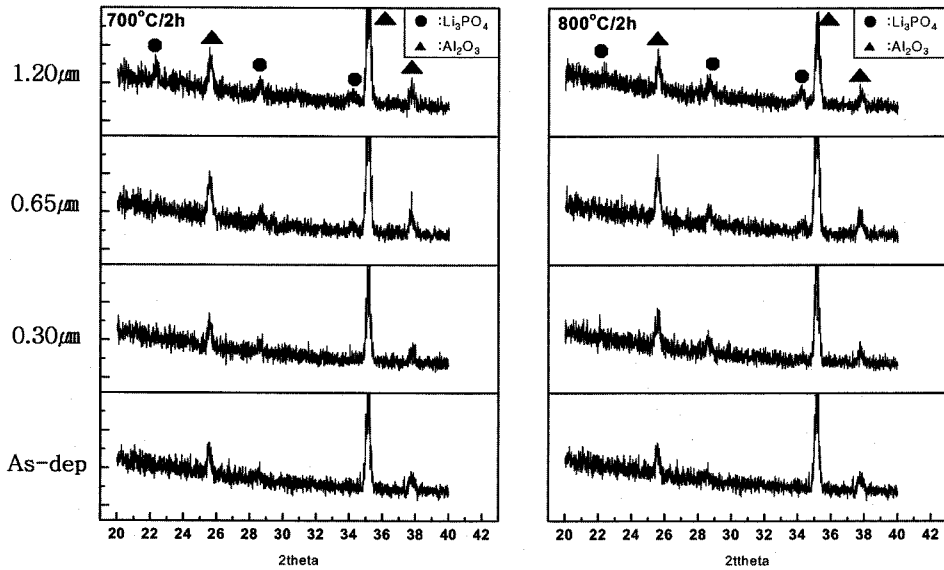


그림 1. 박막의 두께와 소결 온도에 따른 XRD spectrum의 변화
 Fig. 1. X-ray patterns of Li_3PO_4 thin film as a function of thickness and sintering temperature.

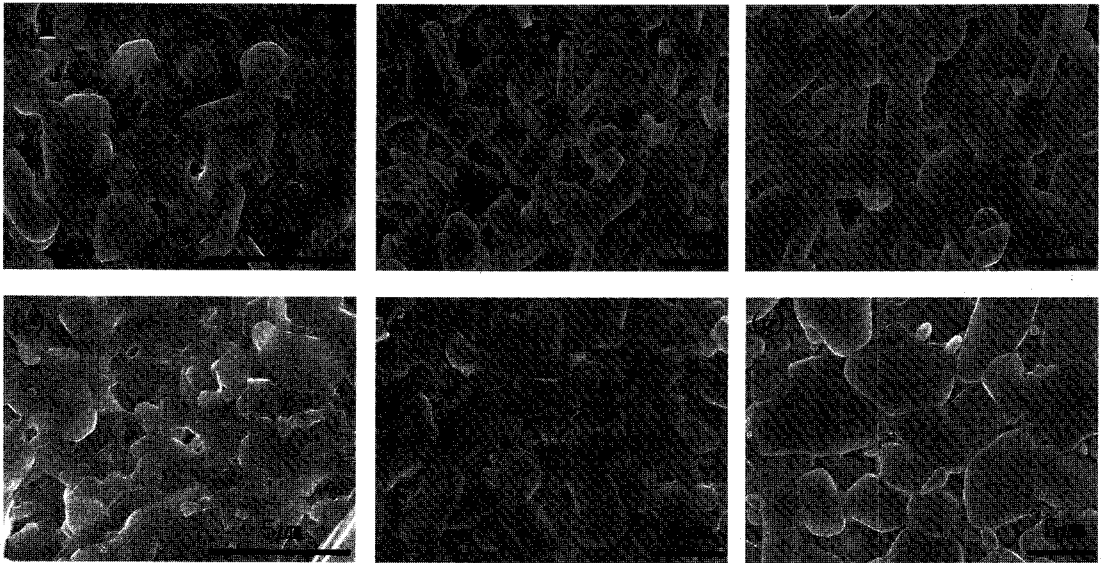


그림 2. 700 °C, 800 °C에서 2시간 소결 된 Li_3PO_4 전해질 박막의 두께별 SEM사진: (a) 0.3 μm (b) 0.65 μm (c) 1.2 μm
 700 °C 소결, (d) 0.3 μm (e) 0.65 μm (f) 1.2 μm 800 °C 소결
 Fig. 2. SEM micrographs of Li_3PO_4 thin films sintered at 700 °C, 800 °C for 2 h in air: (a) 0.3 μm (b) 0.65 μm (c) 1.2 μm thickness sintered at 700 °C, (d) 0.3 μm (e) 0.65 μm (f) 1.2 μm thickness at 800 °C.

시편에 대하여 작동온도 변화에 따른 CO_2 감지 특성을 그림 3에 나타내었다. CO_2 농도 250 ppm에서 EMF 값은 전해질 박막의 두께 증가에 따라 증가하였다. 하지만 CO_2 가스에 대한 $\Delta\text{EMF}/\text{dec}(\text{CO}_2 \text{ 가스 농도가 10배 증가할 때 셀 기전력 변화})$ 가 450 °C까지

작동온도가 증가함에 따라 급격히 증가 하지만 그 이상의 온도에서는 변화가 미비하고 480 °C 이후엔 일정 하여짐을 알 수가 있다. 하지만 저온부와 고온부에선 이론 값 보다 낮아짐을 볼 수 있다. 특히 저온부에서 이론값 보다 많이 낮은 이유는 Kinetic 부족에 의해서

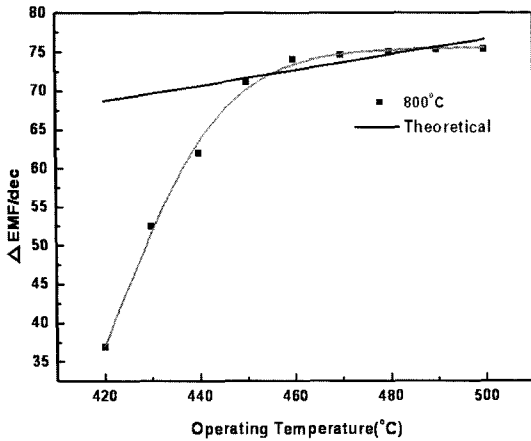


그림 3. 작동온도 변화에 따른 ΔEMF/dec 의존성
Fig. 3. The dependence of ΔEMF as a function of operating temperature.

양쪽의 전극에서 평형상태에 도달하지 못하기 때문이
란 보고가 되었으며^[19], 고온부(>500 °C)에선 전해질에

서 전자의 전도가 주요하게 일어나기 때문이란 연구가
보고 된 적 있다^[20]. 작동온도 500 °C에서 전해질 박막
의 두께, 열처리 온도에 따른 ΔEMF/dec의 변화 값을
그림 4에 나타내었다. 700 °C 열처리 시편의 경우, 증
착 두께가 증가함에 따라 EMF 및 ΔEMF/dec값이 증
가하고 있다. 0.3 μm 두께의 시편은 작동온도에서
EMF, ΔEMF/dec값이 현저히 낮고 0.65 μm와 1.2 μm
두께의 경우 유사한 값을 보여주었다. 800 °C 열처리
시편의 경우 700 °C 열처리 시편과 유사한 거동을 보여
주었으나, 700 °C 열처리 시편에 비하여 EMF, ΔEMF/
dec 값이 우수하였다. 열처리 온도 및 작동온도에 따른
ΔEMF 값은 Table 1에 정리하였다. 이는 그림 2에서
보여주는 바와 같이 열처리 온도가 낮고, 두께가 얇은
막의 경우 기관의 영향을 받아 충분한 입자 성장과 치
밀화를 이루지 못한 반면에 두께가 증가할수록 기관의
영향 없이 입자성장과 치밀화를 이룸으로써, Li₃PO₄의
화학양론에 접근해 가기 때문이라 판단된다.

그림 5는 작동온도 500 °C에서 700 °C, 800 °C 열
처리한 시편의 CO₂ 가스에 대한 반응성 및 회복 특성

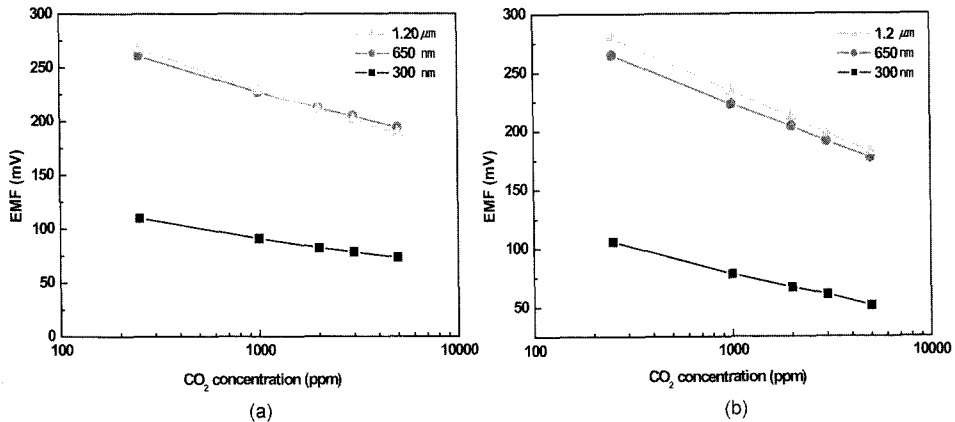


그림 4. Li₃PO₄ 전해질 박막의 작동온도 500 °C에서 이산화탄소 분압에 따른 EMF 의존성: (a) 700 °C, (b) 800 °C 소성.
Fig. 4. The dependence of EMF as a function of logPco₂ and thickness at operating temperature of 500 °C Li₃PO₄ thin
films were sintered at 700 °C, 800 °C, respectively. (a) 700 °C, (b) 800 °C.

표 1. 소결 온도와 작동온도 변화에 따른 ΔEMF/dec값(CO₂ 농도 250~5000 ppm)

Table 1. The ΔEMF/dec values as a function of the thickness at different operating temperatures.

소결온도		700 °C			800 °C		
		작동온도 400 °C	450 °C	500 °C	400 °C	450 °C	500 °C
막 두께	300 nm	-1.67	-10.9	-28.4	-2.79	-11.5	-41.69
	650 nm	-6.33	-18.54	-51.34	-9.39	-36.43	-67.7
	1.2 μm	-25.6	-56.69	-61	-36.88	-71.18	-75.07

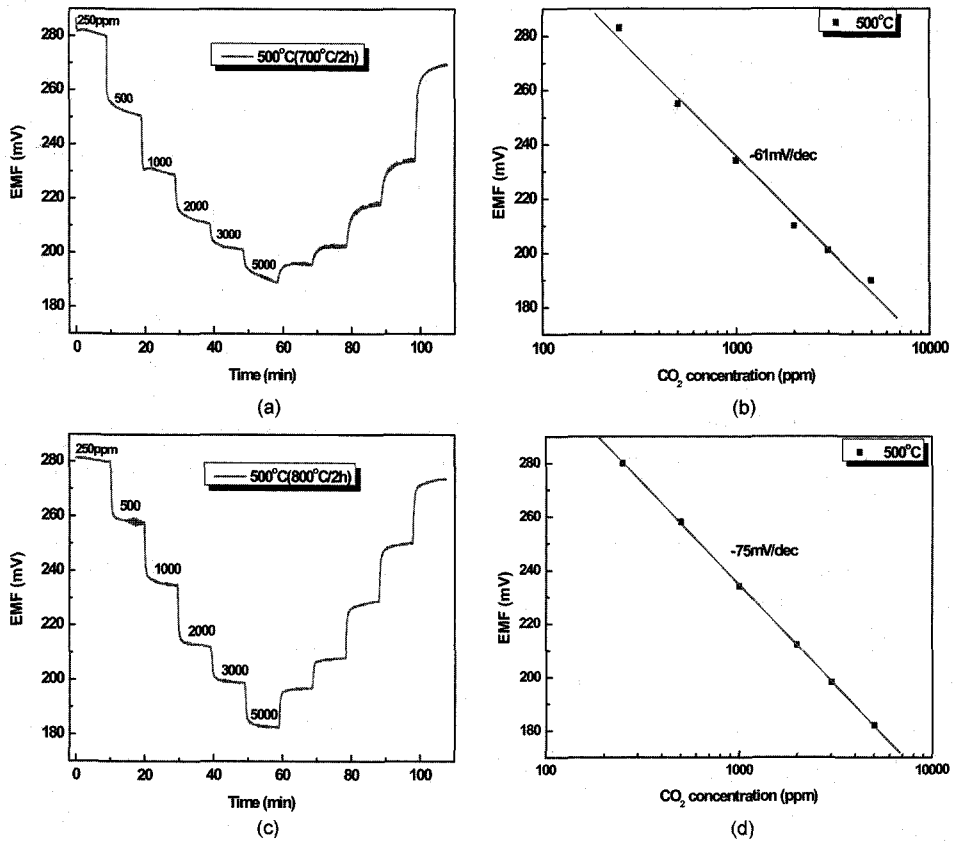


그림 5. 작동 온도 500 °C에서 1.2 μm 두께 시편의 이산화탄소 분압에서 시간에 따른 기전력 측정: (a), (b) 700 °C 소결, (c), (d) 800 °C 소결

Fig. 5. The EMF measurement of the sample with thickness of 1.2 μm as a function of CO₂ concentration and time at operating temperature of 500 °C: (a), (b) sintered at 700 °C, (c), (d) sintered at 800 °C.

을 보여주고 있다. CO₂ 가스 250 ppm에서 700 °C, 800 °C 열처리된 시편의 EMF는 각각 283 mV, 285 mV로 유사하였으나, ΔEMF/dec는 각각 -61 mV, -75 mV로 800 °C에서 열처리된 시편이 더 우수 하였다. 반응 속도 및 회복 속도 역시 800 °C 열처리된 시편이 우수 하였다. 특히 700 °C에서 열처리된 시편의 경우엔 비가역적 회복특성이 두드러지게 나타났다. 이는 E° 값의 변화, 전해질 박막의 특성변화로 설명 되어질 수 있다.

먼저, 전해질과 양쪽 전극의 계면에서 새로운 상이 형성되거나, 감지전극에서 대기중의 수분과 반응하여 LiOH가 생성된다면, 전계 기전력의 차이는 E°값의 변화로 설명이 가능하다. 그러나 XRD 분석결과 새로운 상의 형성을 찾을 수 없었기 때문에 적절치 못하다. 그러므로 그림 2에서처럼 열처리 온도와 막의 두께에 따른 전해질박막의 결정성과 구조의 변화에 기인된다고 판단된다.

4. 결 론

진공박막 설비를 이용하여 Li₃PO₄ 박막의 두께를 달리하여 증착하였고 각각 700 °C, 800 °C로 2시간 동안 열처리 하였다.

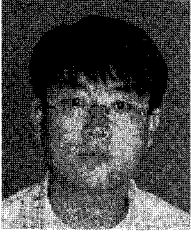
박막의 두께 증가에 따라 EMF와 ΔEMF/dec가 증가 하였으며, 0.65 μm 이상의 두께에선 큰 차이는 보이지 않았다. 열처리 온도 증가에 따라서 EMF와 ΔEMF/dec 값이 증가하였으며, 작동 온도 500 °C, 전해질 두께 1.2 μm, 800 °C에서 2시간 열처리된 시편의 경우 CO₂ 농도 250~5000 ppm에서 Nernst slop에 근접하는 우수한 특성을 보여주었으며, ΔEMF/dec는 75 mV였다. 열처리 온도가 높을수록, 전해질의 두께가 650 nm 이상에서 반응 및 회복이 우수한 특성을 보여주었다.

감사의 글

위 논문은 한국 학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었으며(KRF-2002-05-D00008), 이에 감사 드립니다.

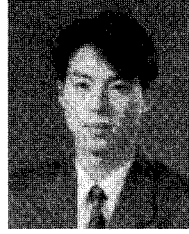
참고 문헌

- [1] W. Weppner, "Solid state electrochemical gas sensors", *Proc. 2nd Meet. Chem. Sensor*, Bordeaux, France, 7-10, pp. 59-68, 1986.
- [2] M. Gauthier and A. Chamberland, "Solid-state detectors for the potentiometric determination of gaseous oxides", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, pp. 1579-1583, 1977.
- [3] E. Steudel, P. Birke, and W. Weppner, "Miniaturized solid state electrochemical CO₂ sensors", *Electrochimica Acta*, vol. 42, pp. 3147-3153, 1997.
- [4] F. Qiu, L. Sun, X. Li, M. Hirata, H. Suo, and B. Xu, "Static characteristic of planar-type CO₂ sensor based on NASICON and with an inner-heater", *Sensors and Actuators B*, vol. 45, pp. 233-238, 1997.
- [5] F. Salam, S. Bredikhin, P. Birke, and W. Weppner, "Effect of the thickness of the gas-sensitive layer on the response of solid state electrochemical CO₂ sensors", *Solid State Ionics*, vol. 100, pp. 319-325, 1998.
- [6] K. Kaneyasu, K. Otsuka, Y. Setoguchi, S. Sonoda, T. Bakahara, I. Aso, and N. Nakagaiehi, "A carbon dioxide gas sensor based on solid electrolyte for air quality control", *Sensors and Actuators B*, vol. 66, pp. 56-58, 2000.
- [7] Y. Shimizu and N. Yamashita, "Solid electrolyte CO₂ sensor using NASICON and perovskite-type oxide electrode", *Sensors and Actuators B*, vol. 64, pp. 102-106, 2000.
- [8] H. Näge and F. Aldinger, "CO₂ sensor based on a solid state oxygen concentration cell", *Sensors and Actuators B*, vol. 69, pp. 46-50, 2000.
- [9] T. Kida, H. Kawate, K. Shimano, N. Miura, and N. Yamazoe, "Interfacial structure of NASICON-based sensor attached with Li₂CO₃-CaCO₃ auxiliary phase for detection of CO₂", *Solid State Ionics*, vol. 136-137, pp. 647-653, 2000.
- [10] T. Kida, K. Shimano, N. Miura, and N. Yamazoe, "Stability of NASICON-based CO₂ sensor under humid conditions at low temperature", *Sensors and Actuators B*, vol. 75, pp. 179-187, 2001.
- [11] S. Zhang, B. Quan, Z. Zhao, B. Zhao, Y. He, and W. Chen, "Preparation and characterization of NASICON with a new sol-gel process", *Materials Letter*, vol. 58, pp. 226-229, 2003.
- [12] E. Traversa, H. Aono, Y. Sadaoka, and L. Montanare, "Electrical properties of sol-gel preprocessed NASICON having new compositions", *Sensors and Actuators B*, vol. 65, pp. 204-208, 2000.
- [13] F. Qiu, Q. Zhu, X. Yang, Y. Quan, and B. Xu, "Preparation of planar CO₂ sensor based on solid-electrolyte NASICON synthesized by sol-gel process", *Materials Chemistry Physics*, vol. 83, pp. 193-198, 2004.
- [14] M.G. Seo, K.D. Song, J.S. Kwak, and D.D. Lee, "CO₂ gas sensing characteristics of lithium ionic solid electrolyte prepared by sol-gel method" *J. Kor. Sens. Soc.*, vol. 4, pp. 22-29, 1995.
- [15] W.F. Chu, D. Fischer, H. Erdmann, M. Ilgenstein, H. Köppen, and V. Leonhard, "Thin and thick film electrochemical CO₂ sensors", *Solid State Ionics*, vol. 53-56, pp. 80-84, 1992.
- [16] Y.I. Bang, K.D. Song, B.S. Joo, J.S. Huh, S.D. Choi, and D.D. Lee, "Thin film micro carbon dioxide sensor using MEMs process", *Sensors and Actuators B*, vol. 102, pp. 20-26, 2004.
- [17] S.D. Choi, "Thermodynamic analysis of solid electrolyte CO₂ sensor in continuous and discontinuous flow system", *J. Kor. Sens. Soc.*, vol. 7, pp. 319-326, 1998.
- [18] P. Pasierb, S. Komornicki, S. Kozinski, R. Gajerski, and M. Rekas, "Long-term stability of potentiometric CO₂ sensors based on Nasicon as a solid electrolyte", *Sensors and Actuators B*, vol. 101, pp. 47-56, 2004.
- [19] C. Lee, S.A. Akbar, and C.O. Park, "Potentiometric CO₂ gas sensor with lithium phosphorous oxynitride electrolyte", *Sensors and Actuators B*, vol. 80, pp. 234-242, 2001.
- [20] C.O. Park, C. Lee, S.A. Akbar, and J. Hwang, "The origin of oxygen dependence in a potentiometric CO₂ sensor with Li-ion conducting electrolyte", *Sensors and Actuators B*, vol. 88, pp. 53-59, 2003.



노 효 섭

- 1974년 7월 26일생
- 2002년 2월 조선대학교 재료공학과 졸업(석사)
- 2002년~현재 조선대학교 재료공학과 박사과정 재학중
- 주관심 분야 : Electrochemical gas sensor, 반도체형 가스센서



최 광 표

- 1994년 연세대학교 졸업(공학사)
- 1996년 한국과학기술원 졸업(공학석사)
- 2000년 한국과학기술원 졸업(공학박사)
- 2003 ~ 현재 전남신소재기술산업화지원센터 연구원



송 호 근

- 1987년 2월 인하대학교 화학공학과 졸업
- 1987년 3월-2001 LG이노텍 근무
- 2001년 (주)오감테크놀러지 입사
- 2002년 2월 부산대학교 무기재료공학과 졸업(공학석사)
- 2002년 ~ 현재 (주)오감테크놀러지 대표이사



박 진 성

- 1985년 2월 연세대학교 세라믹공학과 졸업
- 1987년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사)
- 1990년 2월 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학박사)
- 1991년 1월 ~ 1993년 3월 삼성전자반도체 연구소
- 1993년 3월 조선대학교 재료공학과 교수
- 주관심 분야 : 박막형 가스센서, 전자세라믹, 반도체 재료

참여기관

- 조선대학교 신소재공학과센터재료실험실(Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University)
- (주)오감테크놀러지(Ogamtechnology)
- 전남신소재기술산업화지원센터(JAMIC)