

Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃계의 고체 전해질 및 LiMn₂O₄의 기준전극을 사용한 CO₂ 가스센서

김동현 · 윤지영 · 박희찬 · 김광호
부산대학교 무기재료공학과
(2000년 6월 21일 접수)

Solid-State CO₂ Sensor using Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃ Solid Electrolyte and LiMn₂O₄ as Reference Electrode

Dong Hyun Kim, Ji Young Yoon, Hee Chan Park and Kwang Ho Kim
Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University Pusan 609-735, Korea
(Received June 21, 2000)

초 록

Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃계의 고체전해질과 LiMn₂O₄을 기준전극으로서 사용한 CO₂ 가스센서를 제조하였고 감지특성을 연구하였다. 본 연구에서 제작된 CO₂ 센서는 350°C 이상의 동작온도에서, 100-10000 ppm 범위에서 이론적인 Nernst slope에 근접하는 기전력을 보이는 우수한 CO₂ 감도특성을 나타내었다. 350°C 이하의 온도에서 센서기전력변화(ΔEMF/decade)는 이론적인 기전력변화와 편차를 보였는데, 이는 온도감소에 따라 감지전극에서 CO₂ 감지의 계면화학반응이 저하되기 때문으로 판단된다. 센서의 기전력은 고농도의 산소(>0.1 atm)하에서 산소분압변화에 무관하였고, 저농도 범위의 산소(<0.1 atm) 하에서 센서는 산소분압 의존성을 다소 나타내었다. 또한, 이러한 산소 분압 의존성은 온도 증가에 따라 현저히 감소하는 경향을 나타내었다. CO₂ 센서는 수분에 의하여 기전력, 응답속도 및 회복속도에 영향을 받았으나 여타의 센서에 비해서는 수분저항성이 우수하였다.

ABSTRACT

A solid-state electrochemical cell for sensing CO₂ gas was fabricated using a solid electrolyte of Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃ mixture and a reference electrode of LiMn₂O₄. The e.m.f. (electromotive force) of sensor showed a good accordance with theoretical Nernst slope (n=2) for CO₂ gas concentration range of 100-10000 ppm above 350°C. The e.m.f. of sensor was constant regardless of oxygen partial pressure at the high temperature above 0.1 atm. It was, however, a little depended on oxygen partial pressure as the pressure decreased below 0.1 atm. The oxygen-dependency of our sensor gradually disappeared as the operating temperature increased. The sensing behavior of our CO₂ sensor was affected by the presence of water vapor, but its effect was small comparing with other sensors.

Key words : CO₂, Li₂CO₃, LiMn₂O₄, Solid-electrolyte, Gas-sensor

1. 서 론

산업혁명 이후 화석연료의 사용에 비례하여 대기중의 CO₂ 가스의 농도는 점차 증가하는 추세에 있다. CO₂ 농도 증가는 지구 온난화 현상을 야기 시킨다는 것은 이미 널리 알려진 사실이다. 최근 CO₂ 배출량의 제어 및 규제를 위한 다양한 방식의 CO₂ 감지장치가 활발히 연구되고 있다.¹⁻²⁹⁾ 이중 감도(sensitivity), 선택성(selectivity) 및 안정성(stability)이 우수한 고체전해질식 가스센서는 1980년대 후반에 Weppner 등에 의해 개발되었는데 감지전극(sensing electrode), 고체 전해질(solid-electrolyte) 및 기준전극(reference electrode)으로 구성된 전기화학적 전지(electrochemical cell)의

구조를 가진다. 현재까지 감지전극, 고체전해질 및 기준전극 등의 센서 소자를 위한 재료특성개발^{3,4)}과 센서의 소형화 및 디자인⁵⁻⁸⁾에 관련한 부분으로 연구가 지속적으로 전개되어 왔다. 고체전해질식 센서에서 CO₂ 가스에 대한 감지전극으로서 Li₂CO₃, Na₂CO₃, CaCO₃ 및 BaCO₃ 등의 탄산염 화합물의 보조상(auxiliary phase)이 주로 사용되었다.^{9,10,20)} 고체전해질은 감지전극과 기준전극사이의 원활한 이온의 이동을 허용하는 구조의 물질이어야 한다. 그러나, CO₂ 가스의 이온상인 CO₃²⁻는 다원자 이온으로 이온반경이 크기 때문에 직접 전해질사이를 통과하기는 어렵다. 따라서, 이온반경이 작은 알칼리 이온(Li⁺, Na⁺)과 산소이온(O²⁻)등이 이온전도 역할을 하는 β-알루미나,¹¹⁾ 나시콘(NASICON),^{12,13)} 리튬이

온전도체,^{14,17,18)} 및 안정화 지르코니아^{15,16)}가 전해질로 주로 선택되어 왔다. 한편, 기준전극(reference electrode)은 장기안정성의 증진을 위해 열역학적 평형상태로 계를 유지시키는데 중점을 두었다. 사용 물질로는 리튬 코발트계,¹⁷⁾ 리튬 망간계¹⁸⁾ 및 나트륨 주석계¹⁹⁾등이 있었다.

본 연구에서는 감지전극 및 고체전해질의 역할을 동시에 수행할 수 있도록 Li_2CO_3 계를 사용하고, 기준전극으로 LiMn_2O_4 를 사용하여 고체전해질식 CO_2 가스센서를 제조하였고 그 특성을 연구하였다. 본 연구에서 사용한 Li_2CO_3 계는 감지전극의 역할로서 수분에 대한 저항성이 우수하기 때문에 습도변화에 대하여 안정적인 감도를 얻을 수 있다는 장점이 있으며²⁰⁾ 고체전해질의 역할로서는 NASICON 보다 조성이 간단하며, 열처리온도가 낮아 제조에 편리한 장점이 있다. 그러나, 순수한 Li_2CO_3 는 일반적인 센서 작동온도 범위인 $250\sim 600^\circ\text{C}$ 영역에서 이온전도가 낮은 단점이 있으므로^{18,21,22)} Li_3PO_4 를 Li_2CO_3 에 도핑하여 리튬이온의 전도도를 향상시키고자 하였으며, 또한 Li_2CO_3 - Li_3PO_4 계의 결정학적 이방성에 기인한 기계적 강도의 저하를 해결하기 위하여 Al_2O_3 를 첨가하였다.^{21,22)} 한편, 기준전극으로 안정성을 높이기 위하여 리튬 2차 전지의 양극재료로서 주로 사용되는 LiMn_2O_4 를 기준전극으로 도입하였다.¹⁸⁾ 본 연구에서는 CO_2 센서의 동작온도를 좌우하는 지배인자를 규명하려고 시도하였고, 센서의 CO_2 감지특성뿐만 아니라 산소분압 및 수분의존성을 밝히는데 초점을 맞추었다.

2. 실험방법

2.1. CO_2 센서 제조

Li_2CO_3 의 이온전도성을 향상을 시키기 위하여 Li_2CO_3 (Aldrich Chemical, 99.997%)에 0~6 mol%의 Li_3PO_4 (Aldrich Chemical, 99.9%)를 dopant로 첨가하였다. 이후 기계적 강도의 증진을 목적으로 혼합분말과 Al_2O_3 (Aldrich, 99.8%)를 75 : 25의 무게비(wt%)로 혼합하였다. 얻어진 분말을 24시간 동안 습식 ball-milling으로 혼합 및 분쇄하였다. 공기 중에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 750°C 까지 열처리하여 혼합분말을 용융시킨 후 원형 금속 주형에 부어 성형하였다. 응고된 용융체를 절단 및 폴리싱하여 ~1 mm의 두께의 전해질을 제조하였다. 고체전해질의 전기전도도 측정에는 HEWLET PACKARD사의 4192A모델이 사용되었다. 전기전도도 측정을 위하여 시편의 양쪽면을 연마한 후 고온용 Ag paste를 스크린 프린팅하고 450°C 에서 1시간 동안 열처리하였다. 측정시 온도는 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 상온에서 500°C 까지 변화되었다.

기준전극 물질인 LiMn_2O_4 를 제조하기 위하여 Li_2CO_3 (Aldrich Chemical, 99.997%)와 MnCO_3 (Aldrich Chemical, 99.9%)를 1 : 4의 몰비로 혼합하고 공기 중에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 480°C 가열한 후 12시간 동안 유지하였다. 이

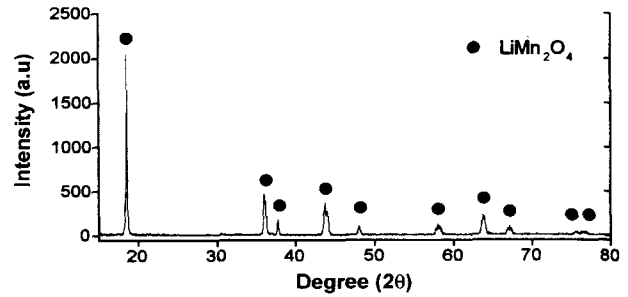


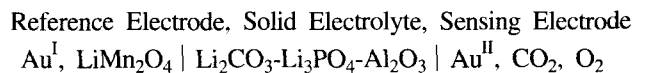
Fig. 1. XRD pattern of the powder synthesized for reference electrode.

후 다시 800°C 까지 가열하여 12시간 동안 유지하였다. 이렇게 얻어진 분말을 성형하고 950°C 에서 1시간 동안 소결하였다. Fig. 1에 본 실험에서 합성한 기준전극 물질의 XRD 분석결과를 나타내었고, 순수한 LiMn_2O_4 상만으로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

Li_2CO_3 - Li_3PO_4 - Al_2O_3 계 소결체를 LiMn_2O_4 기준전극 위에서 가열하여 용착시키는 방법으로 접합하였다. 이후 접합체의 상·하단부에 Au Paste를 수 μm 의 두께로 스크린 프린팅하고 500°C 에서 열처리하여 금속 전극부를 만들었고 Pt-wire를 연결하였다. Fig. 2에 제조된 센서의 모형을 나타내었다.

2.2. CO_2 감지기구

본 연구에서 제조된 전기화학센서는 Li_2CO_3 - Li_3PO_4 - Al_2O_3 계 고체전해질 및 LiMn_2O_4 기준전극으로 구성된 다음과 같은 cell 구조를 가진다.



CO_2 감지시 기준전극에서 LiMn_2O_4 는 비화학양론상인 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 로 변환되면서 리튬이온을 방출하고,¹⁸⁾ 감지전극에서 고체전해질을 통과한 리튬이온과 CO_2 가 반응하여 탄산염(Li_2CO_3)이 생성되는 반응을 예상할 수 있다.^{21,22)} 이에 기초한 각 전극에서의 전기화학반응은 아래와 같은 식으로 표현되어질 수 있다.

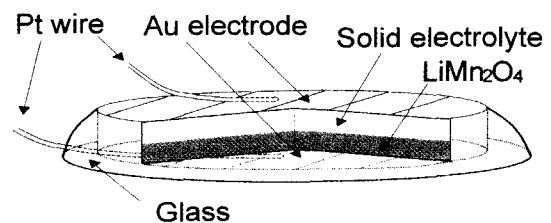
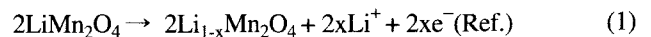
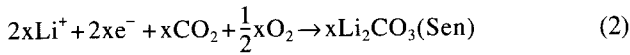
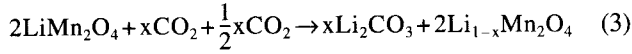


Fig. 2. Schematic diagram of electrochemical CO_2 sensor.



위 식들로부터 전체 전지반응식 및 기전력은 다음과 같이 표기되어질 수 있다.



$$E = E_0 + \frac{RT}{n_1F} \ln P_{CO_2(S,E)} + \frac{RT}{n_2F} \ln P_{O_2(S,E)} \quad (4)$$

여기서, E₀(표준기전력)는 상수, F는 Faraday 상수, R은 기체상수, T는 절대온도, n₁은 CO₂ 분자 당 반응에 관여하는 전자 수(n₁=2), n₂은 O₂ 분자 당 반응에 관여하는 전자 수(n₂=4), P_{CO₂(S,E)} 및 P_{O₂(S,E)}는 각각 감지전극에서의 CO₂와 O₂의 분압이다.

2.3. CO₂ 센서 특성 조사

제작된 센서의 감도조사를 위하여 23.8 L 용적의 고진공용 글로브박스를 챔버로 사용하였다. 챔버내에 소형 튜브를 설치하여 센서를 원하는 온도에 유지하였다. 센서의 CO₂ 감도 측정의 준비과정으로서 챔버를 진공(<1 torr)으로 만든 후 고순도의 Air 가스(99.995%)를 유입시켜 분위기를 치환하였다. 이후 감지 가스인 CO₂ 가스(99.99%)는 유량계를 통하여 챔버내로 분사되었다. 센서의 감도측정은 100~10000 ppm의 농도 및 300~450°C의 동작온도 범위에서 시행되었다. 센서의 산소분압 의존성을 조사하기 위하여 챔버 내를 N₂+CO₂ (200 ppm)로 치환한 후 O₂ 가스분압을 0~0.4 atm까지 변화시켰다. 센서의 감도는 식(4)에 나타난 CO₂ 농도변화에 따른 전극 사이의 기전력 변화로 정의하였다. 센서의 기전력 측정에는 KETHLEY사의 182 Sensitive Digital Voltmeter를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 본 연구에서 사용된 Li계 화합물의 온도변화에 따른 전기전도도 특성 변화를 나타내었다. Li₂CO₃의 전기전도도는 온도가 증가함에 따라 증가하였는데 400°C의 근처에서 전기전도도 기울기의 변화를 보였다. 이는 Li₂CO₃의 상변화에 의한 것으로 여겨지나 명확히 규명되지는 않았다.^{18,22,23)} Li₂CO₃에 Li₃PO₄를 도핑함에 따라 이러한 현상은 제거되었으며 4 mol%까지 Li₃PO₄의 첨가량이 증가할수록 시편의 전기전도도는 향상되었다. 이는 Li₃PO₄가 Li₂CO₃에 도핑됨에 따라 이동 가능한 알칼리 이온의 밀도를 증가시키기 때문이다. 그러나, 본 연구에서 4 mol% 보다 많은 Li₃PO₄ 첨가에서는 온도에 따른 전기전도도 변화가 불규칙하게 나타남이 밝혀졌다. 한편, 기계적 강도의 증진을 위하여 첨가된 Al₂O₃도 약간의 전기전도도 증가를 나타내었는데 LiI-Al₂O₃계의 경우에서처럼 이온 전도체(Li₂CO₃)와

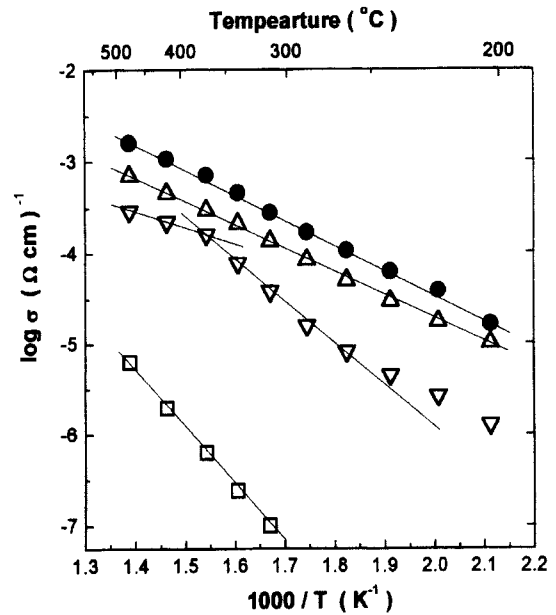


Fig. 3. Temperature-dependence of electrical conductivity: □, Li₃PO₄ only; ▽, Li₂CO₃ only; △, Li₂CO₃ + Li₃PO₄ (2mol%); ●, Li₂CO₃ + Li₃PO₄ (4mol%).

절연체(Al₂O₃)계면 사이에서의 공간전하효과(space charge effect)에 의한 결함(V_{Li}, Li⁺)생성이 원인인 것으로 생각되어진다.²⁴⁾ 이후 센서 고체전해질의 Li₂CO₃에 대한 Li₃PO₄ 첨가량은 4 mol%로 고정되었다.

Fig. 4에 Li₂CO₃-Li₃PO₄(4 mol%)-Al₂O₃계 CO₂ 센서 감지체의 동작온도를 조사하기 위하여 CO₂ 가스 농도가 10배 증가할 때의 셀 기전력 변화, 즉 ΔEMF/decade를 각 온도에 따라 나타내었다. 350°C 이상에서는 이론적인 Nernst slope(n=2일 경우)에 따라 직선적인 변화를 보이지만 그 이

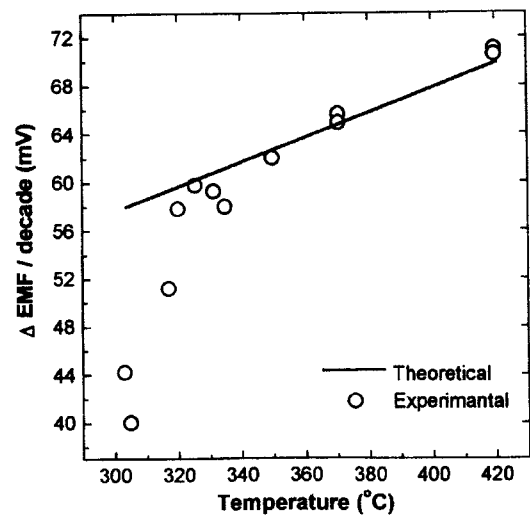


Fig. 4. Dependence of Δ EMF/decade on temperature in air gas.

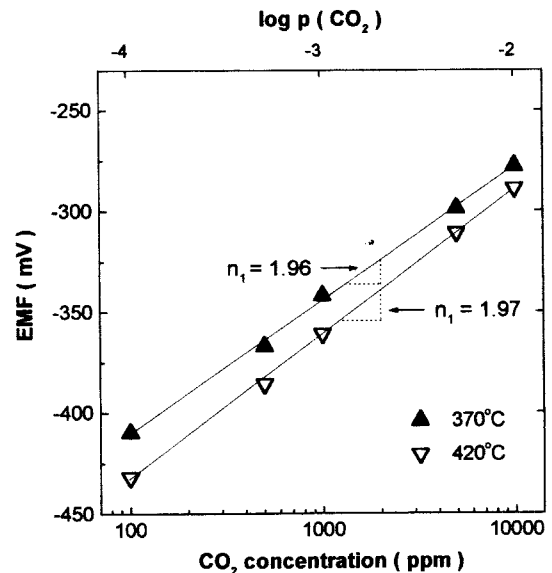
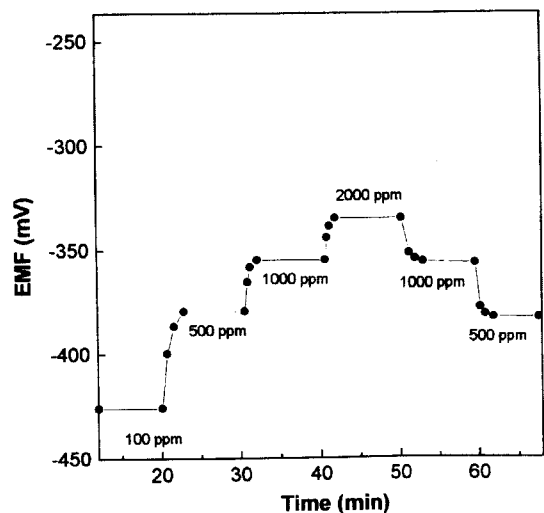
Table 1. Temperatures of Electrochemical CO₂ Sensors Using Li₂CO₃ Sensing Electrode with Different Electrolytes

Solid Electrolyte	Conductivity, $\sigma(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$			Operating Temperature(°C)	Ref.
	200	300	400		
NASICON	8.5×10^{-2}	1.5×10^{-1}	4×10^{-1}	350~600	9 10
Li ₂ CO ₃ + Li ₃ PO ₄ + Al ₂ O ₃	2×10^{-5}	2.5×10^{-4}	1×10^{-3}	350~600	17 21 22
Li ₂ CO ₃ + MgO	1.3×10^{-6}	3.2×10^{-5}	3.1×10^{-4}	350~405	18

하의 온도에서는 기전력변화가 작아져서 이론치와의 편차가 점차 커졌다. 350°C 이하의 낮은 온도에서 CO₂ 가스유입에 따른 센서의 $\Delta\text{EMF}/\text{decade}$ 가 이론적인 값 보다 작아지는 원인으로서는 감지 전극표면에서의 계면 화학 반응의 속도가 느리기 때문이거나, 고체 전해질부에서의 전기전도도가 충분하지 않은 것으로 볼 수 있다. Table 1에 감지전극으로 Li₂CO₃를 공통으로 사용하고 몇가지 고체전해질을 연결한 CO₂ 센서의 전기전도도 및 동작 온도들을 나타내었다. Table 1에서 고체전해질로서의 NASICON은 Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃계와 비교하여 10²배 이상의 우수한 전기전도도를 보인다. 그럼에도 불구하고 고체전해질의 전기전도도의 크기에 상관없이 센서의 최저 동작온도가 350°C로 일치하는 것은 센서의 기전력이 감지전극 표면에서의 계면화학 반응의 속도에 지배받는다 고 볼 수 있다. 본 실험에서 사용된 Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃계 센서의 350°C 이하 동작온도에서 CO₂ 감도가 저하되는 현상은 전해질의 낮은 전기전도도 때문이라기 보다는 감지전극 표면에서의 계면 화학 반응의 저하가 원인이 된다고 생각된다. 본 실험에서 사용된 Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃계 센서의 CO₂ 감지에 적합한 동작온도는 350°C 이상임을 알 수 있었다.

Fig. 5에 Li₂CO₃-Li₃PO₄(4 mol%)-Al₂O₃계 CO₂ 센서의 공기중에서 CO₂ 농도변화에 따른 기전력변화를 나타내었다. 감도 측정에 사용된 CO₂ 가스의 농도는 100~10000 ppm 범위에서 변화되었고, 센서의 동작온도는 370 및 420°C이었다. 센서의 기전력은 동작온도가 높은 경우 증가하였다. 또한, 각 온도에서 CO₂ 가스농도증가에 따라 기전력은 비례적으로 감소하였다. CO₂ 농도에 따른 센서의 기전력 크기는 이론적인 Nernst slope에 거의 일치하였다.

Fig. 6에 Li₂CO₃-Li₃PO₄(4 mol%)-Al₂O₃ 센서의 연속적인 CO₂ 가스 농도변화에 따른 기전력변화를 나타내었다. 측정시 센서의 동작온도는 420°C이었고, CO₂ 가스농도는 100, 500, 1000 및 2000 ppm로 변화되었다. 이 결과 연속적인 CO₂ 가스의 농도변화에도 우수한 응답특성을 보임을 알 수 있었고, CO₂ 가스의 감지시 센서의 90% 반응시간은 90~110초 사이였다. Sadaoka등²⁵⁾은 CO₂ 가스의 유속의 증가에 따라 센서응답속도가 감소한다고 보고하였다. 본 실험에서 40 cc/min의 낮은 유속으로 CO₂ 가스가 유입됨을 고려한다

**Fig. 5.** Dependence of e.m.f on CO₂ concentration at different temperatures in air gas.**Fig. 6.** Response transients of sensor to variations of CO₂ concentration.

면 센서는 고체전해질식 가스센서로서 우수한 응답속도를 나타낸다고 할 수 있다.

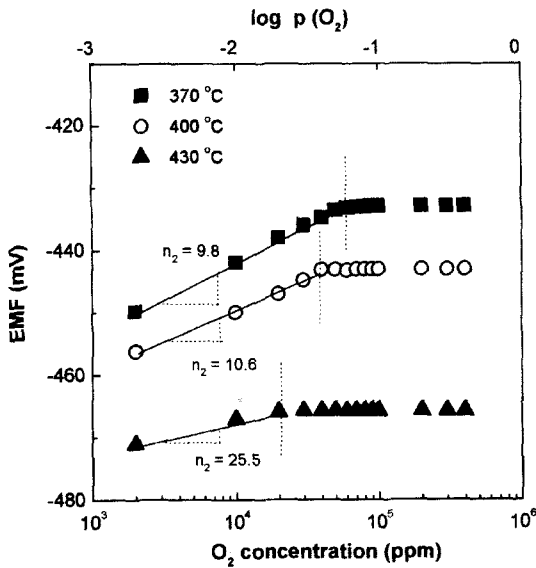


Fig. 7. Dependence of e.m.f on oxygen partial pressure concentration (CO₂ : 200 ppm) at various temperatures in N₂ gas.

Fig. 7에서 Li₂CO₃-Li₃PO₄(4 mol%)-Al₂O₃ 센서의 산소 분압 변화에 따른 기전력의 변화를 나타내었다. 센서 기전력의 산소분압 의존성을 보기 위하여 CO₂ 가스농도를 200 ppm으로 고정하였고, 센서 동작온도를 370, 400 및 430°C로 각각 유지한 상태에서 산소분압 변화에 따른 기전력변화를 관찰하였다. 고농도의 산소(>0.1 atm) 분위기에서 센서의 기전력은 산소분압의 변화에 무관하였고, 저농도의 산소(< 0.1 atm) 분위기에서 센서는 산소분압의 증가에 따라 기전력의 감소를 나타내었다. 대기중의 산소분압이 0.21 atm으로 고농도영역에 속함을 감안한다면 센서는 공기 중에서 산소분압 변화에 따른 의존성이 없음을 알 수 있다. 실험 결과로부터 얻어진 산소 기체 분자 당 반응에 관여하는 전자 수(n₂)는 370, 400 및 430°C에서 각각 9.8, 10.6 및 25.5이었다. 식 (4)에서 이론적인 Nernst slope에 해당하는 n₂ 값은 4인데 비하여 n₂ 값이 크다는 것은 Nernst slope를 감소시키는 것이며 이는 산소분압에 대한 센서의 반응성이 감소하는 것을 의미한다. Fig. 7에서 센서의 동작 온도 증가에 따라 n₂ 값이 증가하므로 고온일수록 산소분압 변화에 따른 센서의 반응성은 감소한다는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 CO₂ 센서가 산소분압의존성이 거의 없는 이유는 감지전극에서 CO₂ 가스가 산소가 배제된 상태로 다음과 같은 화학반응을 수행하기 때문이라고 알려져 있다.^{26,27)}

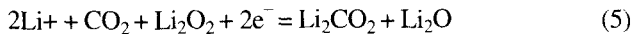


Fig. 8에 Li₂CO₃-Li₃PO₄(4 mol%)-Al₂O₃ 센서의 CO₂ 감지반응시 수분 영향성을 나타내었다. 감도 측정에 사용

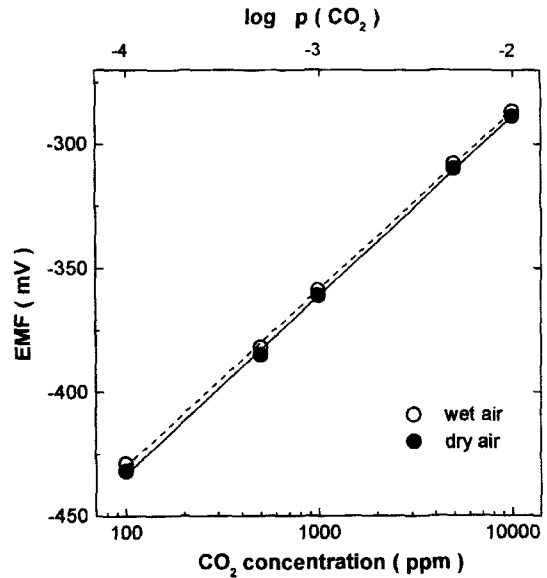


Fig. 8. Sensor responses to CO₂ gas at 420°C in dry and wet (50% R.H.) air.

된 CO₂ 가스의 농도는 100~10000 ppm 범위에서 변화되었고, 센서의 동작온도는 420°C이었다. 센서는 dry air 및 50% R.H. 분위기에서 CO₂ 감지반응시 3 mV 이하의 기전력 편차를 나타내었다. 이는 Na₂CO₃계^{25,28,29)} 및 Li₂CO₃-Li₂O계^{4,14)} 등의 감지전극을 사용한 센서 보다 낮은 습도 의존성이다. 50% R.H. 분위기에서 기전력 편차 외에 센서의 응답속도 및 회복속도도 증가하였다. 습도증가에 따른 센서 감지특성 변화는 감지전극 표면에서의 수분(H₂O) 분해에 의한 수산화 리튬(LiOH)의 생성이 원인인 것으로 추측된다.

4. 결 론

Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃계 고체전해질과 기준전극으로서 LiMn₂O₄을 사용한 농도차 전지센서의 CO₂ 감지특성에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 고체전해질식 센서는 350°C 이상의 온도에서 n=2일 경우의 이론적인 Nernst slope에 근접한 기전력변화를 보이는 우수한 CO₂ 감도특성을 나타내었다. 350°C 이하의 온도에서 센서 기전력은 이론적인 기전력변화와 편차를 보였는데, 이는 온도감소에 따라 감지전극에서 CO₂ 감지를 위한 계면화학반응이 저하되는 것이 주된 원인이다.

2. 200 ppm의 CO₂ 가스 존재 시에 고농도(>0.1 atm)의 산소분위기에서 센서의 기전력은 산소분압변화에 무관하였고, 저농도(<0.1 atm)의 산소분위기에서 센서는 산소분압의 의존성을 다소 나타내었다. 센서의 이러한 산소분압 의존성은 온도 증가에 따라 현저히 감소하는 경향을 나타내었다.

3. CO₂ 센서는 수분에 의하여 기전력, 응답속도 및 회복 속도에 영향을 받았으나 여타의 센서에 비해서는 수분저항성이 우수하였다. 수분에 의한 영향성은 감지전극의 표면에 수산화 리튬의 생성이 원인인 것으로 추측된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소과제 연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park and K. H. Kim, "CO₂-sensing Characteristics of SnO₂ Thick Film by Coating Lanthanum Oxide," *Sensors and Actuators B*, **62**(1), 61-66 (2000).
2. Z. B. Zhou, Q. H. Wu and C. C. Liu, "Microfabricated Thin-film Microelectrode for Amperometric Determination of CO₂ in the Gas Phase," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 101-108 (1994).
3. Y. Sadaoka, S. Nakayama, Y. Sakai and M. Wake, "Preparation of K₂O-Sm₂O₃-nSiO₂-based Solid-state Electrolyte and its Application to Electrochemical CO₂ Gas Sensor," *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 282-286 (1995).
4. N. Imanaka, Y. Hirota and G.-Y. Adachi, "A Tip-type Carbon Dioxide Gas-sensor Probe based on Lithium and Oxide Ionic Conductors," *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 380-382 (1995).
5. E. Steudel, P. Birke and W. weppner, "Miniaturized Solid Electrochemical CO₂ Sensors," *Electrochimica Acta*, **42** (Nos 20-22), 3147-3153 (1997).
6. V. Leonhard, D. Fischer, H. Erdmann, M. Ilgenstein and H. Kppen, "Comparison of Thin- and Thick-film CO₂ Sensor," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 530-531 (1993).
7. Th. Lang, M. Caron, R. Izquierdo, D. Ivanov and J. F. A. Yelon, "Material Characterization of Sputtered Sodium-ion Conductivity Ceramics for a Prototype CO₂ Micro-sensor," *Sensors and Actuators B*, **31**, 9-12 (1996).
8. S. Bredikhin, J. Liu and W. Wepner, "Solid Ionic Conductor/Semiconductor Junctions for Chemical Sensors," *Appl. Phys.*, **A57**, 37-43 (1993).
9. H. Kawate, K. Shimanoe, N. Miura and N. Yamazoe, "Interfacial Structure of CO₂ Sensing Devices Using Li₂CO₃-BaCO₃/NASICON Junction," *Chemical Sensors*, **13** (Supplement B), 97-100 (1997).
10. K. Shimanoe, H. Kawate, N. Miura and N. Yamazoe, "Interfacial Structure of CO₂ Sensing Devices Using Li₂CO₃-CaCO₃/NASICON Junction," *Chemical Sensors*, **14** (Supplement A), 93-86 (1997).
11. H. Nafe, "The Feasibility of a Potentiometric CO₂ Sensor Based on Na-beta-alumina in the Light of Electronic Conductivity of the electrolyte," *Sensors and Actuators B*, **21**, 79-82 (1994).
12. Y. Sadaoka, Y. Sakai and T. Manabe, "CO₂-sensing Characteristics of Solid-state Electrochemical Sensor Based on Sodium Ionic Conductors," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 532-535 (1993).
13. F. Qui, 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*, **45**, 233-238 (1997).
14. N. Imanaka, T. Murata, T. Kawasato and G.-Y. Adachi, "CO₂ Detection with Lithium Solid Electrolyte Sensors," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 476-479 (1993).
15. N. Miura, Y. Yan, M. Sato, S. Yao, S. Nonaka, Y. Shimizu and N. Yamazoe, "Solid-state Potentiometric CO₂ Sensors Using Anion Conductor and Metal Carbonate," *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 260-265 (1995).
16. N. Miura, Y. Yan, S. Nonaka and N. Yamazoe, "Sensing Properties and Mechanism of a Planar Carbon Dioxide Sensor Using Magnesia-stabilized Zirconia and Lithium Carbonate Auxiliary Phase," *J. Mat. Chem.*, **5**(9), 1391-1394 (1995).
17. Y. C. Zhang, H. Tagawa and S. Asakura, "Solid-state CO₂ Sensor with Li₂CO₃-Li₃PO₄-LiAlO₂ Electrolyte and LiCoO₂-Co₃O₄ as Solid Reference Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(12), 4345-4350 (1997).
18. F. Salam, P. Birke and W. Weppner, "Solid-State CO₂ Sensor with Li₂CO₃-MgO and LiMn₂O₄ as Solid Reference Electrode," *Electrochemical and Solid-state Letters*, **2**(4), 201-204 (1999).
19. J. Maier, M. Holzinger and W. Sitte, "Fast Potentiometric CO₂ Sensors with Open Reference Electrodes," *Solid State Ionics*, **74**, 5-9 (1994).
20. S. Yao, S. Hosohara, Y. Shimizu, N. Miura, H. Futata and N. Yamazoe, "Solid-electrolyte CO₂ Sensor Using NASICON and Li-based Binary Carbonate Electrolyte," *Chemistry Letter*, 2069-2072 (1991).
21. H. Narita, Z. Y. Can, J. Mizusaki and H. Tagawa, "Solid State CO₂ Sensor Using an Electrolyte in the System Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃," *Solid State Ionics*, **79**, 349-353 (1995).
22. Y. C. Zhang, H. Tagawa, S. Asakura, J. Mizusaki and H. Narita, "Solid-state Electrochemical CO₂ Sensor by Coupling Lithium Ion Conductor (Li₂CO₃-Li₃PO₄-Al₂O₃) with Oxide Ion-electron Mixed Conductor (La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃)," *Solid State Ionics*, **100**, 275-281 (1997).
23. S. R. Rao and C. S. Sunandana, "Quenched Lithium Carbonate," *J. Phys. Chem. Solids*, **57**(3), 315-318 (1996).
24. T. Kudo, "Survey of Type of Solid Electrolytes in *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*," Ed. by P. J. Gelling and H. J. M. Bouwmeester, CRC Press, 208, 1997.
25. H. Aono, H. Supriyatno and Y. Sadaoka, "Influence of Humidity on a Potentiometric CO₂ Gas Sensor Using a Combined Electrolyte of Sodium Ion Conducting Glass and Stabilized Zirconia," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(9), 2981-2984 (1998).
26. S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, "Solid Electrolyte Carbon Dioxide Sensor Using Sodium-Ion Conductor and Li₂CO₃-BaCO₃ Electrolyte," *Jpn. J. App. Phys.*, **31**(pt. 2, No. 2B), L 197-L 199 (1992).

27. S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe, "Solid Electrolyte Carbon Dioxide Sensor Using Sodium-Ion Conductor and Lithium Carbonate-based Auxiliary Phase," *App. Phys.*, **A57**, 25-29 (1993).
28. Y. Sadaoka, Y. Sakai, M. Matsumoto and T. Manabe, "Solid-state Electrochemical CO₂ Gas Sensors Based on Sodium Ionic Conductors," *J. Mat. Sci.*, **28**, 5783-5792 (1993).
29. N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu and N. Yamazoe, "High-performance Solid-electrolyte Carbon Dioxide Sensor with a Binary Carbonate Electrode," *Sensors and Actuators B*, **9**, 165-170 (1992).