

Na₂CO₃-CaCO₃ 보조상을 사용한 후막형 CO₂ 센서의 특성연구

심한별 · 최정운 · 강주현 · 유광수[†]

Characteristics of thick film CO₂ sensors attached with Na₂CO₃-CaCO₃ auxiliary phases

H. B. Shim, J. W. Choi, J. H. Kang, and K. S. Yoo[†]

Abstract

Potentiometric CO₂ sensors were fabricated using a NASICON (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂, 1.8 < x < 2.4) thick film and auxiliary layers. The powder of a precursor of NASICON with high purity was synthesized by a sol-gel method. By using the NASICON paste, an electrolyte was prepared on the alumina substrate by screen printing and then sintered at 1000°C for 4 h. A series of Na₂CO₃-CaCO₃ auxiliary phases were deposited on the Pt sensing electrode. The electromotive force (emf) values were linearly dependent on the logarithm of CO₂ concentration in the range between 1,000 and 10,000 ppm. The device attached with Na₂CO₃-CaCO₃ (1:2 in mol.%) showed good sensing properties in the low temperatures.

Key Words : CO₂, Sensor, EMF, Auxiliary phase

1. 서 론

다양한 분야에서 CO₂를 감지하고 모니터링 하는 것에 대한 관심이 증가하고 있다^[1,2]. 이는 환경오염으로 인한 CO₂ 농도의 증가 때문인데, 이러한 공기 중의 CO₂ 농도의 증가는 산소 결핍증을 일으켜 생명체에 피해를 미칠 뿐 아니라, 온실효과에 의해 대기의 온도를 증가시켜서 지구 전체적인 문제로 대두되고 있다. 따라서 국지적인 CO₂ 농도의 연속적인 측정으로 그 발생원의 통제와 대처방안을 강구함으로써 대기 및 작업환경의 보호와 개선책을 마련하는 일이 시급한 실정이다^[3].

CO₂ 농도 측정에 사용되는 고체전해질 소재로는 안정화 지르코니아, β-alumina, NASICON, 리튬이온전도체등이 있다. 그 중에서 NASICON은 상대적으로 낮은 온도영역(200~300 °C)에서의 높은 이온전도도와 고체전해질 물질로서의 높은 화학적 안정성으로 인해 주목을 받고 있다^[4,5]. NASICON은 (Si, P)O₄의 tetrahedra와 ZrO₂의 octahedra구조로서 공유결합하여 견고한

skeleton구조를 하고 있다^[6].

CO₂ 가스를 전기화학 방식에 의해 감지하는 기전력 센서의 형태는 소결된 고체전해질 기판을 두고 윗면과 아랫면에 전극을 형성하여 기준전극 물질, 감지전극 물질을 만들어 기준전극, 감지전극으로 각각 삼아 두 전극 사이에서 발생하는 EMF를 측정하여 CO₂ 가스의 분압을 측정하는 bulk형이 있고, 이에 반해 각각의 센서 구성물질을 유기 binder와 혼합하여 점성을 갖는 paste로 만들어, 알루미늄 등의 기판위에 원하는 센서 소자 구조가 나오도록 스크린 프린팅 방식에 의하여 만들어지는 후막형이 있다^[7]. 후막형 센서로 소자를 제조한다면 한번에 많은 수의 센서 소자가 나올 수 있고 소자 크기 또한 소형으로 설계할 수 있어, 소자 내에 히터를 내장시킨다면 센서구동을 위한 가열로가 따로 필요 없기 때문에 좀 더 실용적인 센서로 제작할 수가 있으며, 우수한 감도, 빠른 반응특성도 보이고 있다. 이 두 가지 형태 이외에도 센서 소자를 박막형태로 제작한 경우도 있으나 두 가지 타입에 비하여 월등한 센서 특성이 보고 되지는 않았다. 또한 박막형으로 센서를 제작할 시에는 일부 센서 구성물질, 이를테면 Pt, Au 등의 전극 형성시만 부분적으로 박막으로 제조할지라도 sputtering 등의 증착 공정이 들어가게 되어 고가의 진공장치를 필요로 하게 된다.

서울시립대학교 신소재공학과(Dept. of Materials Science and Engineering, University of Seoul)

[†]Corresponding author: ksyoo@uos.ac.kr

(Received : January 23, 2006, Accepted : February 7, 2006)

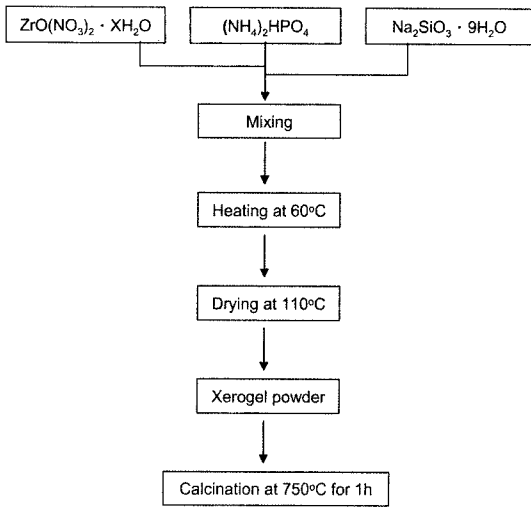


그림 1. 솔-젤 방법을 이용한 NASICON 분말의 제조 공정도
Fig. 1. Preparation process for the powder of NASICON by the sol-gel method.

따라서, 본 연구에서는 CO₂ 센서를 제조하는데 전해질 물질로는 NASICON을 사용하였으며, 센서구조는 후막형으로 뒷면에 히터를 부착하기로 하였다. 보조상으로 새로운 조성인 Na₂CO₃-CaCO₃를 사용하여 CO₂ 감지특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

NASICON powder를 얻는 방법은 주로 1200°C 이상의 온도에서 고상반응법을 통해서 얻는다. 그런데 이 고상반응법을 통해 powder를 제조할 시 높은 온도에서의 반응으로 인해 Na₂O, P₂O₅ 그리고 ZrO₂와 같은 이차상이 발견된다고 보고 되고 있다. 이는 센서를 제조할 때 감도에 문제를 야기 시킬 수 있는 요인이다^[8,9]. 따라서 낮은 온도에서 powder를 제조할 수 있어 이차상의 형성을 제어할 수 있는 sol-gel 방법을 이용하여 powder를 제조하기로 하였다. Powder를 제조하는 방법은 그림 1과 같다.

ZrO(NO₃)₂ · XH₂O, NH₄H₂PO₄ 그리고 Na₂SiO₃ · 9H₂O (2:1:2 in mol.%)을 혼합하고^[10], gel을 만들기 위해 60 °C에서 3시간 동안 가열하였다. 다시 110 °C에서 12 시간 동안 가열하여 미세하고 건조한 형태의 xerogel powder를 얻을 수 있었다. 그 후 파우더를 750 °C에서 1시간 동안 하소한 다음, 뭉쳐진 powder를 분쇄하였다. 위와 같은 방법을 통해 얻어진 powder를 유기 binder와 혼합하여 스크린 프린팅 하기에 적당한 점도를 갖

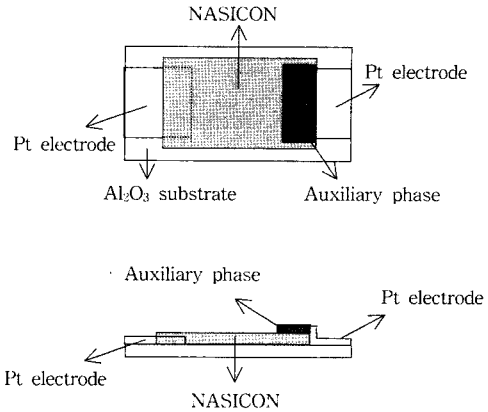


그림 2. NASICON 후막을 이용하여 제작한 CO₂ 센서 모식도

Fig. 2. Schematic structure of the planar type CO₂ sensor based on NASICON thick films.

도록 paste로 제조하였다.

소자 구조설계 및 제작에 대한 과정은 다음과 같다. 우선 50.8 × 50.8 × 0.4 mm³(가로 × 세로 × 두께)의 면적을 갖는 알루미늄 기판을 준비하고, 단위소자의 전체 크기를 5 × 10 × 0.4 mm³를 갖도록 하여 50개의 소자가 나오도록 단위 소자의 크기를 정했다. 위 단위 소자 내에서의 고체전해질과 기준전극, 감지전극의 위치 및 배열은 그림 2와 같다.

우선 기준전극을 Pt paste를 이용하여 스크린프린팅하고 건조 한 후, NASICON paste를 그 위에 스크린프린팅하였다. 그 후 감지전극을 스크린프린팅하였다. 한편 소자의 뒷면에는 센서의 작동온도를 조절해주기 위해 히터를 Pt paste를 저장체로써 design하고 스크린프린팅하였다. 히터의 경우 충분한 저항을 갖게 하도록 serpent형태 패턴으로 설계하였다. 위와 같이 인쇄된 센서 소자의 적정한 소결온도를 알아보기 위해 900 °C, 1000 °C, 1100 °C에서 4시간 동안 각각 열처리하였다. 그 후 보조상인 Na₂CO₃-CaCO₃의 물비를 변화시켜 주면서 감지전극 위에 도포하였다. 전압인가에 따른 센서의 표면온도를 알기 위해 K-type thermocouple을 세라믹본드로 부착하였다.

3. 결과 및 고찰

앞에서 언급하였듯이, 이차상의 형성 없이 NASICON을 결정화하는 것은 중요한 문제이다. 그림 3은 소결온도에 따른 NASICON 후막의 XRD패턴을 보여 주고 있다.

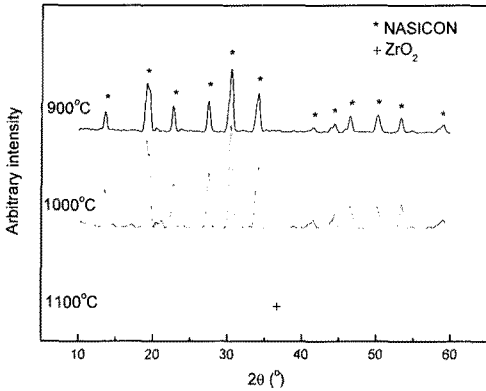


그림 3. NASICON 후막의 소결온도에 따른 X-선 회절도
Fig. 3. XRD patterns of NASICON thick film sintered at various temperatures.

그림 3의 XRD 패턴을 보면, 전 온도영역에서 NASICON이 결정화 되었다는 것을 확인 할 수 있다. 온도가 상승함에 따라 NASICON의 결정상이 더욱더 뚜렷해지는 것을 확인 할 수 있는데, 1100 °C에서 처음으로 ZrO₂의 이차상의 존재를 확인 할 수 있다. 이러한 이차상은 낮은 온도영역에서 NASICON의 이온전도도를 저하시키는 요인이 된다.

그림 4에서는 소결온도에 따른 미세구조를 보여주고 있다. 900 °C에서 소결된 후막은 기공이 많이 존재하는 것을 볼 수 있다. 더욱 우수한 감지능력을 보이기 위해서는 구조가 치밀해야 하는데, 소결온도가 상승함에 따라 구조가 치밀해지는 것을 FE-SEM 이미지를 통해 확인할 수 있었다.

이상의 실험을 통하여, 1000 °C에서 4시간 동안 소결한 것을 NASICON 후막의 적정 소결조건으로 파악하고, 이후 실험을 진행하였다.

보조상인 Na₂CO₃-CaCO₃의 몰비에 따른 EMF 특성

을 살펴보았다. 그림 5에 CO₂ 농도에 따른 센서의 EMF 변화가 나타나 있다.

모든 온도영역에서 CO₂ 농도의 로그값에 기전력값이 선형적인 모습을 보인다는 것을 확인 할 수 있다. 470 °C에서는 모든 센서에서 이론값인 74 mV/decade에 유사한 기전력 변화를 보여주고 있다. 하지만 온도가 낮아짐에 따라 기전력 변화가 이론값에서 벗어나는 모습을 확인할 수 있는데, 400 °C에서 Na₂CO₃-CaCO₃의 몰비가 1:2를 가질 때 이론값에 가장 유사한 50.2 mV/decade를 보여주는 것을 알 수 있다. 보조상에서 CaCO₃의 양이 증가함에 따라 낮은 온도 영역에서 더 우수한 감지능력을 보여주는 것을 확인 할 수 있다. 그러나 더 이상의 CaCO₃를 첨가하였을 경우에는 감지능력이 저하되었다. T. Kida의 보고에 따르면^[11], 보조상으로 Li₂CO₃-CaCO₃의 몰비를 변형시켜주면서 실험을 진행하였는데, 최적의 조건에서 전해질(NASICON)과 보조상(carbonate) 사이에 이종 접합(hetero-junction)이 형성된 것을 XRD분석을 통하여 확인하였다. 이렇게 형성된 상은 CaZrO₃로서, 저자는 이 상이 저온에서 센서의 감지능력을 향상시키는 요인이 될 것이라 추측하였다. 본 실험에서도 계면에서 새로운 상이 형성되어 저온영역에서 센서의 감지능력을 향상시킨 것으로 보고 있다. 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

그림 6은 NASICON 후막의 단면도를 보여주고 있는데, 그 두께가 대략 30 μm인 것을 확인할 수 있다.

그림 7은 Na₂CO₃-CaCO₃(1:2)를 보조상으로 사용한 센서의 420 °C에서의 반응시간이다. 대략 12초의 응답 시간을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 NASICON 후막을 사용하여 CO₂ 센서를 제조하였다. NASICON 후막의 성질은 소결온도

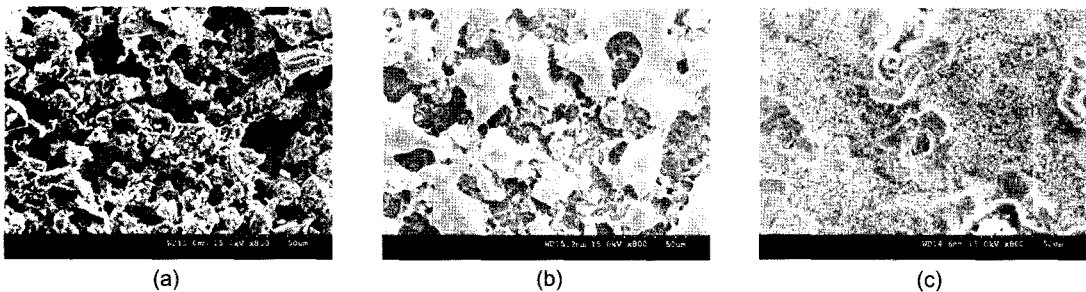


그림 4. NASICON 후막의 소결온도에 따른 미세구조; (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C
Fig. 4. FE-SEM images of NASICON thick film sintered at various temperatures; (a) 900 °C, (b) 1000 °C, and (c) 1100 °C

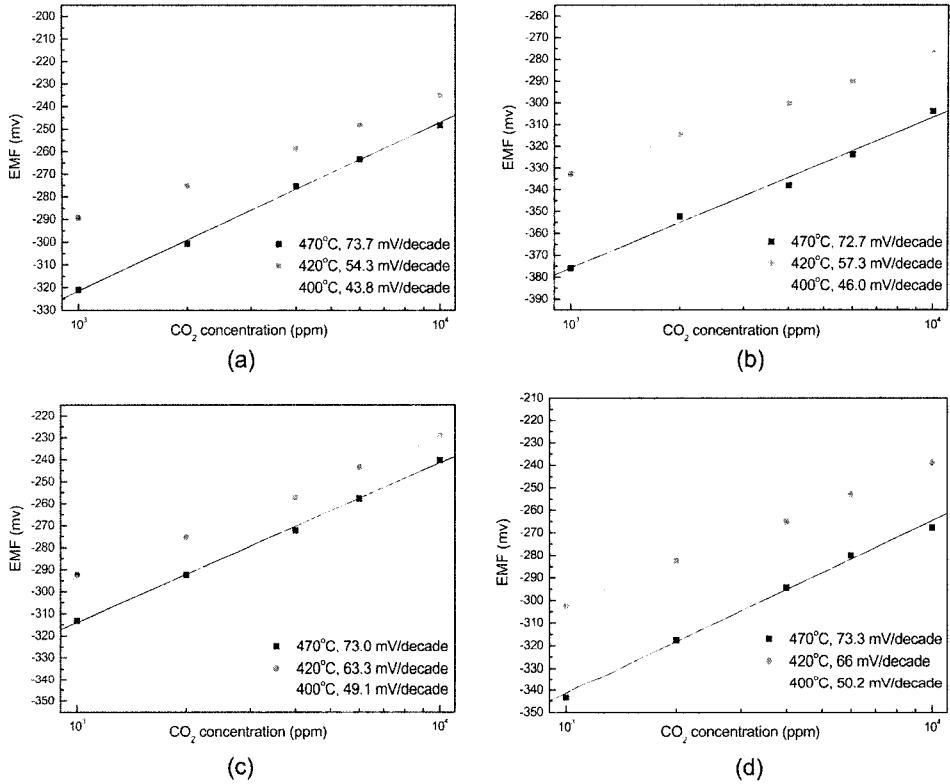


그림 5. 각 온도에서 NASICON 후막센서의 CO₂ 농도에 따른 기전력 변화; (a) Na₂CO₃-CaCO₃=1:0, (b) Na₂CO₃-CaCO₃=1:0.5, (c) Na₂CO₃-CaCO₃=1:1.5, (d) Na₂CO₃-CaCO₃=1:2

Fig. 5. The emf of the device using the NASICON thick film at various temperatures; (a) Na₂CO₃-CaCO₃= 1:0, (b) Na₂CO₃-CaCO₃=1:0.5, (c) Na₂CO₃-CaCO₃ =1:1.5, and (d) Na₂CO₃-CaCO₃=1:2.

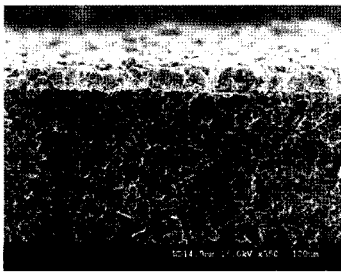


그림 6. NASICON 후막 단면의 미세사진
Fig. 6. A FE-SEM image of cross-section of NASICON thick films.

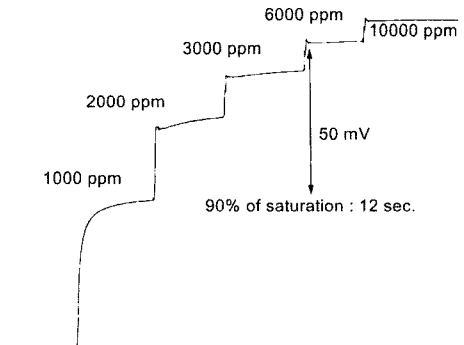


그림 7. 420 °C에서 측정된 CO₂ 가스에 대한 응답속도
Fig. 7. Response time measured at 420 °C to CO₂ gas.

에 따라 달라지는데, 실험 결과 1000 °C에서 결정화와 치밀화가 가장 우수하였다. 또한 Na₂CO₃-CaCO₃ 보조상을 1:2의 몰비로 도포한 센서가 낮은 온도영역에서도 가장 우수한 CO₂ 감지특성을 나타내었다. 응답시간은 420 °C에서 12초였다.

감사의 글

본 연구는 기초전력연구원의 지원(과제번호 : R-2003-B-108)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] J. Ramirez-Salgado and P. Fabry, "Study of CO₂ electrodes in open devices of potentiometric sensors", *Solid State Ionics*, vol. 158, pp. 297-308, 2003.
- [2] N. Yamazoe and N. Miura, "Environmental gas sensing", *Sensors and Actuators B*, vol. 20, pp. 95-102, 1994.
- [3] 서무교, 송갑득, 광종식, 이덕동, "Sol-gel법에 의한 Li 이온-고체 전해질의 CO₂ 가스 감지 특성", *센서학회지*, 제4권, 제3호, pp. 22-29, 1995.
- [4] H. Kohler and H. Schulz, "Single crystal investigations on NASICON Na_{1+z}Zr_{2-y}Si_xP_{3-x}O₁₂; 0≤y≤3/4, 0≤z≤0 comparison of the compounds x=1.24 and x=3", *Solid State Ionics*, vol. 9-10, pp. 795-798, 1983.
- [5] 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*, vol. 24-25, pp. 260-265, 1995.
- [6] 광종식, 서무교, 최순돈, 이덕동, "CaO를 첨가한 Na 고체전해질 센서의 CO₂가스 감도향상에 관한 연구", *센서학회지*, 제11권, 제4호, pp. 218-223, 2002.
- [7] T. Kida, Y. Miyachi, K. Shimanoe and N. Yamazoe, "NASICON thick film-based CO₂ sensor prepared by a sol-gel method", *Sensors and Actuators B*, vol. 80, pp. 28-32, 2001.
- [8] E. Traversa, H. Aono, Y. Sadaoka and L. Montanaro, "Electrical properties of sol-gel processed NASICON having new compositions", *Sensors and Actuators B*, vol. 65, pp. 204-208, 2000.
- [9] F. Qui, Q. Zhu, X. Yang, Y. Quan and L. Sun, "Investigations of CO₂ sensor based on NASICON synthesized by a new sol-gel process", *Sensors and Actuators B*, vol. 93, pp. 237-242, 2003.
- [10] Y. Shimizu, Y. Azuma and S. Michishita, "Sol-gel synthesis of NASICON discs from aqueous solution", *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 8, pp. 1457-1460, 1997.
- [11] T. Kida, H. Kawate, K. Shimanoe, 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.



심한별 (沈 汗 別)

- 1980년 7월 22일생
- 2003년 2월 서울시립대학교 재료공학과(공학사)
- 2004년 9월~현재 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정
- 연구분야 : 가스센서, 압전세라믹스
- e-mail : hanbyellove@hotmail.com



최정운 (催 正 雲)

- 1979년 11월 23일생
- 2005년 2월 위덕대학교 반도체공학과(공학사)
- 2005년 3월~현재 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정
- 연구분야 : 고체산화물연료전지, 압전세라믹스
- e-mail : aimike61@lycos.co.kr

강주현 (姜 周 鉉)

- 1979년 2월 16일생
- 2004년 2월 서울시립대학교 재료공학과(공학사)
- 2006년 2월 서울시립대학교 신소재공학과(공학석사)
- 2005년 12월~현재 S&S tech 사원 근무
- 연구분야 : 고체산화물연료전지, 가스센서

유광수 (劉 光 洙)

- 1957년 1월 15일생
- 1981년 2월 한양대학교 무기재료공학과(공학사)
- 1981년 2월 서울대학교 무기재료공학과(공학석사)
- 1983년 2월 에리조나주립대학교 재료공학과(공학박사)
- 1995년 3월~현재 서울시립대학교 신소재공학과 교수
- 2004년 1월~현재 한국센서학회 편집위원장
- 2005년 3월~현재 서울시립대학교 부설 산업기술연구소 소장
- 2006년 1월~현재 한국세라믹학회 감사
- e-mail : ksyoo@uos.ac.kr

극복하고자 최근 경제적으로 유리한 저가의 물유리 (NaSiO₃)를 이용한 상압건조방법이 보고된 바 있다^[5]. 이때 중요하게 생각되어야 할 부분이 에어로젤과 대기 중의 수분과의 흡착이 일어나 에어로젤의 물성을 현저히 저하시키는데, 그 이유는 에어로젤 표면의 OH기와 대기 중의 수분과의 수소결합 때문이다. 따라서 에어로젤 표면의 OH기를 알킬기(alkyl)나 아릴기(aryl)로 바꿔줌으로서 에어로젤을 친수성에서 소수성으로 바꿔주어야 에어로젤로서 좋은 물성을 가질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 물유리를 원료로 하여 다양한 표면개질과 상압건조방법을 이용한 실리카 에어로젤 벌크의 물성을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실리카 졸/젤 제조

에어로젤 제조를 위한 실험방법은 Fig. 1과 같다.

물유리(Na₂O:SiO₂ 몰비 = 1:3.3)와 D.I water를 SiO₂ 농도가 8 wt%가 되도록 산술적 계산하여 1시간동안 Stirrer를 이용하여 혼합한 뒤 물유리 희석용액을 제조하였다^[5]. 이를 이온교환수지(Amberlite, styrene divinyl benzene copolymer)가 담긴 이온교환수지컬럼(지름 4 cm, 높이 60 cm)에 40 ml/min의 속도로 통과시켜 Na⁺

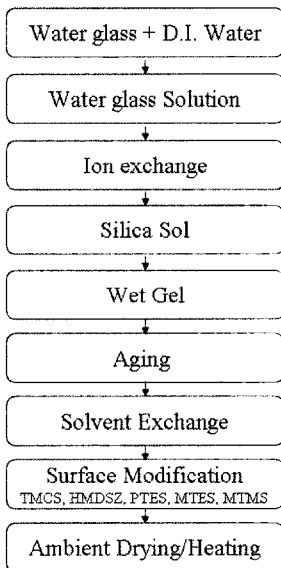


그림 1. 물유리로부터 제조된 실리카 에어로젤의 제조공정도

Fig. 1. Overall flow chart for the monolith SiO₂ aerogel preparation from water glass.

이온을 제거하였다. 이때에 얻은 Silica sol의 pH는 2.4 이었다. SiO₂의 농도는 D.I water의 양을 냉장 보관하던 Silica sol에 첨가하여 5 wt%로 맞추었다. Silica sol에 NH₄OH(1M)를 교반과 동시에 서서히 첨가하여 pH가 3.5가 되도록 하였다. 이는 염기성 분위기 하에서는 수화 속도가 응축 속도보다 상당히 느리기 때문에 상대적으로 치밀한 콜로이드 입자가 성장하여 견고한 3차원 망목구조를 형성하기 때문이다^[6]. 그 다음 Silica sol 5 g을 취하여 실린더 타입의 폴리프로필렌 몰드에 넣어 완전히 밀봉시켜 50 °C의 오븐에 넣어 1시간 gelling후 몰드에 gel이 충분히 잠길 정도로 D.I water를 채워 넣어 50 °C에서 1일간 숙성시켜 Silica bulk gel의 망막구조를 강화시켰다.

2.2. 용매치환 및 표면개질

Silica gel을 xylene으로 채워진 용기에 담은 후 50 °C에서 하루 동안 4번 용매를 바꿔주면서 용매치환을 실시한 후 Table 1과 같이 5개의 용기에 xylene과 각 개질제를 혼합하여 밀봉한 후 50 °C에서 하루 동안 표면개질을 시켰다. 용매를 xylene으로 사용한 이유는 개질제와 반응하지 않을 뿐만 아니라 적정량의 xylene 용액은 혼합 용매 내 개질제의 농도를 낮추어 젤과의 반응속도를 감소시키며 건조시의 급격한 증발에 의한 균열발생을 억제 할 수 있기 때문이다. 표면개질 실시 후 용기 안에 개질반응으로 인한 반응물이 생기는데, 실리카 젤에 묻어있는 이 반응물을 제거하기 위하여 다시 xylene을 이용하여 하루 동안 4번 용매를 갈아주어 젤을 세척하였다.

2.3. 건조 및 열처리

용매치환 및 표면개질이 완료된 wet gel을 건조 용기에 넣고 용매 증발에 있어서 xylene분위기가 유지되도록 하기 위하여 투명비닐로 밀봉하여 50 °C에서 1일간 100 °C에서 1일간 단계적으로 건조하였다. 이때 젤의 수축이 일어나며 어느 순간 다시 스프링백(Spring

표 1. 표면개질제와 사용된 용매의 첨가량
Table 1. Surface modifiers and the amount of solvent

Surface Modifier	Xylene
TMCS(trimethylchlorosilane)	
HMDSZ(hexamethyldisilazane)	
PTES(phenyltrimethoxysilane)	Vol 6 % to xylene
MTES(methyltrimethoxysilane)	Vol 1000 % to Wet gel
MTMS(methyltrimethoxysilane)	