

고체 전해질을 사용한 CO₂가스센서의 응답기구

김귀열¹, 박용필², 이성일³, 이원재⁴, 홍진웅⁵
한국기술교육대학교¹, 동신대학교², 충주대학교³, 경원전문대학⁴, 광운대학교⁵

Characteristics of Solid Electrolyte CO₂ Gas Sensors

G.Y.Kim¹, Y.P.Park², S.I.Lee³, W.J.Lee⁴, J.W.Hong⁵
Korea Uni. of Technology and Education¹, DongSin Uni.², Chungju National Uni.³, Kwangwoon Uin.⁵

Abstract

In recent years, environments of our globe has been getting worse as a result of rapid growth of socioeconomic activities. The global environmental issues of acid rain, green house effect and ozone depletion are caused by various chemical pollutants, emitted from industries, automobiles and home.

Most of these pollutants are produced by combustion processes. CO₂ as a chief criminal of the greenhouse effect is a main combustion product of fossil fuels.

Development of solid-state electrochemical devices for detecting CO₂ is demonstrated based on various combination of solid electrolytes and auxiliary sensing materials.

The object of this research is to develop various sensor performance for solid electrolyte gas sensor, and to test gas sensor performance manufactured. So we try to present a guidance for developing potential type gas sensor. We concentrated on development of manufacturing process and performance test.

Key Words : gas sensor, CO₂ sensor, potential type

1. 서론

인류는 최근 300년간 괄목한 발전을 수행하였다. 다양한 기술이 발달하고, 인류의 생활은 확실히 풍족하게 되었다. 인류의 생활이 풍족하게 되는 한편, 그와 더불어 자연환경과피도 서서히 표면화하고, 또한 인간의 생활을 위협하게 되었다.

인류가 자연환경과피에 대책을 강조하기 시작한 것은 최근의 일이다. 지구환경문제중에서도 가장 강조되는 것은 지구온난화의 문제이다. 전세국은 주로 온실효과의 이산화탄소 배출삭감에 대하여 많은 관심을 갖고 있다.

대기환경이나 작업환경을 쾌적하고, 양호하게 보전, 관리하기 위해서는 환경오염의 원인으로 되는 유독가스나 악취성분의 농도를 정확하게 파악할 필요가 있다.

그 때문에 저렴하고 소형인 가스센서의 역할이

최근 높아지고 있으며, 종래의 한계를 뛰어 넘는 고성능 소자의 개발이 바람직하다.

가스센서는 혼합기체중으로 부터 검출종류로 되는 가스를 선택적으로 검지하고, 기전력이나 저항치 혹은 흡광도등의 형태의 신호로서 검출량을 출력하는 장치이다. 이 센서는 표시기록장치, 경보장치나 제어장치에 연동하는 형태로서 여러종류의 기기와 조합시켜 실용화되고 있다. 가스센서는 검출방식에 따라 크게 나누어 화학센서와 물리센서가 있다.

물리센서는 피검가스 분자의 분자량이나 분자진동등의 물리적 성질을 취하는 방식이며, 정도는 높지만 규모가 크고, 고가의 장치이다. 반면 화학센서는 기체성분의 센서재료로의 흡착 또는 센서재료와의 반응이며, 화학적인 상호작용을 이용하고, 센서소자가 대단히 소형이며, 저렴하지만 물리센서에 비하여 선택성, 감도, 안정성등의 점에서 열등하다.

이러한 화학센서의 결점을 개선하기 위하여 가스 선택성, 감도 및 다양한 재료의 탐색등 활발한 연구가 진행되고 있다. 고체 전해질을 사용한 가스센서는 기전력검출식과 전류검출식으로 나누어진다.

NASICON은 높은 sodium ion 도전성을 지니고 있으므로 고체 전해질 센서로의 응용예가 다수 보고되고 있다. NASICON의 합성법에 대하여는 Goodenough들의 보고이래 다양한 방법으로 진행되고 있다. 본 연구에서는 고상반응법에 의하여 가장 이온도전율이 높다고 보고되고 있는 NASICON($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)의 합성을 하였다.

지금까지 고체 전해질을 사용한 소형의 CO_2 센서에 대한 보고가 있지만, 보다 검출정도를 높일 수 있는 센서기술에 대한 보고는 적다.

따라서 본 보고에서는 고체 전해질로서 NASICON을 사용한 CO_2 센서를 제작하고, 그 특성을 분석하고자 한다.

2. 실험

NASICON의 제조공정은 합성원료로서 Na_3PO_4 와 ZrSiO_4 를 사용하였다. Na_3PO_4 와 ZrSiO_4 을 몰비 1:2로서 혼합한 후, 용매로서 에탄올을 사용하여 지르코니아볼로서 24시간 혼합분쇄를 하였다. 건조후, 혼합분말을 $1,125^\circ\text{C}$ 에서 11시간 가소한 후, 가소후의 분말을 200mesh이하로 분쇄하였다. 이분말을 disk성형기로서 성형하여 실험용 시편으로 제작하였다.

그리고 센서소자의 제작은 그림1와 같이 NASICON disk에 금페이스트를 사용하여 검지극, 대극 및 참조극을 연결하여 건조기에서 건조한 후, 센서소자로서 사용하였다.

센서특성의 측정은 센서소자를 소자홀대에 취부하여, 전기로중의 석영유리관중에 장착하였다. 가스의 유량제어는 유량계를 사용하였고, 측정온도는 전기로내에 삽입한 열전대와 PID콘트롤러에 의하여 제어했다. 센서의 응답특성은 센서소자의 양단에 생긴 전위차(기전력)를 측정하였다.

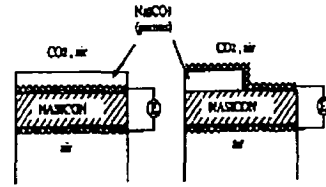


그림 1. 센서소자

Fig. 1. Solid electrolyte sensor configuration.

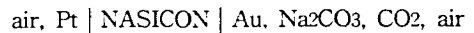
3. 결과 및 고찰

센서의 구조는 NASICON과 탄산염의 계면에 금막을 넣고, 실제적으로는 그림1과 같다. 이 소자에서는 금막은 탄산염표면과 NASICON표면의 양측에 접촉하고 있으며, 탄산염/금, NASICON/금인 2가지의 계면을 가진다고 생각된다.

그림2는 기전력의 CO_2 농도의존성을 나타낸다. 기전력은 온도의 상승과 더불어 서서히 증가하고 있다.

고온에서는 반응전자수 2의 응답을 나타내지만, 300°C 이하의 온도에서는 전위의 변화가 없으며, 이 온도부근에서 특성이 나쁘다. 이 저온에서 반응특성 열화에 대하여는 반응속도적인 문제가 원인인 것으로 생각된다.

그림3은 기전력의 온도의존성을 나타낸다. 이 소자의 구조는 다음과 같이 나타낸다.



이 소자는 기전력의 온도의존성중에서 극대치가 존재한다. 즉, 공기중의 기전력은 250°C 에서 350°C 부근까지는 온도의 상승에 수반하여 증가하지만, 350°C 이상에서는 역으로 감소하고 있다. CO_2 을 포함한 공기중에서는 CO_2 농도의 증가에 수반한 극대를 표시하는 온도가 약간 높아지고 있지만, 경향은 대체로 공기중과 같다.

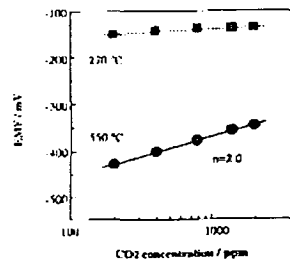


그림 2. 기전력의 CO_2 가스 농도의존성

Fig. 2. Dependence of potential response on CO_2 gas concentration.

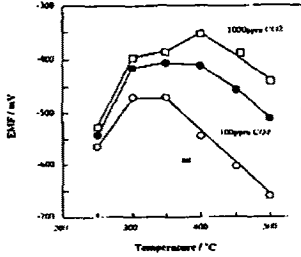


그림 3. 기전력의 온도의존성

Fig. 3. Temperature response of potential.

4. 결 론

CO₂에 대한 응답계면으로서, NASICON/Au 계면과 탄산염/Au계면을 고찰하여, 그 응답특성을 조사하였다. 그 결과 저온에서는 NASICON/Au계면이 전위응답에 관여하고 있는 것을 알았다.

더욱, NASICON/Au계면이 지배적으로 되는 원인으로, Na₂CO₃ 보조상의 강한 반응성 때문에 계면 부근의 NASICON구조가 파괴되기 때문이다.

따라서 센서응답특성과 계면구조사이에는 밀접한 관계가 있으므로 센서의 고성능화를 위해서는 계면에 대한 상세한 연구가 필요하다.

참고 문헌

- [1] 김귀열, "전류검출형 가스센서의 기술", 전기전자재료, pp.9-15, 14, 7, 2001.7
- [2] 신훈규, 권영수, "QCA를 이용한 유기박막의 전기적해석과 유기가스 반응특성", 전기전자재료, pp.1-8, 14, 7, 2001.7
- [3] 장경욱, "가스센서에 의한 냄새와 맛 검출기술", 전기전자재료, pp.9-15, 14, 7, 2001.7
- [4] G.Lu, N.Miura and N.Yamazoe, "High-Temperature NO or NO₂ Sensor Using Stabilized Zirconia and Tungsten Oxide Electrode", Ionics 4, pp.16-24, 1998
- [5] 김귀열, "고체전해질형 이산화탄소 가스센서 기술", 한국전기전자재료학회지, pp.18-21, 12, 1998
- [6] K.Kaneyasu et al, "A Carbon Dioxide Gas Sensor Based on Solid Electrolyte for Air Quality Control", T.IEE Japan, 118, 2, 1998
- [7] Y.Yang and C.C.Liu, "Development of a NASICON-based amperometric carbon

dioxide sensor", Sensors and Actuators B 62, pp.30-34, 2000

- [8] K.R.Sridhar and J.A.Blanchard, "Electronic conduction in low oxygen partial pressure measurements using an amperometric zirconia oxygen sensor", Sensors and Actuators B 59, pp.60-67, 1999