

## Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 계를 이용한 CO<sub>2</sub> 가스 센서

박진성 · 김시욱 · 이은구 · 김재열 · 이현규 · Sheikh A. Akbar\*

조선대학교

\*오하이오주립대 CISM

### CO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> System

Jin-Seong Park, Si-Wouk Kim, Eun-Gu Lee, Jae-Yeoul Kim, Hyun-Gyu Lee and Sheikh A. Akbar\*

Chosun University, 375 Seosuk Dong-gu, Kwangju 501-759

\*CISM, The Ohio State University, Columbus, OH 43210

(1999년 5월 6일 받음, 1999년 7월 29일 최종수정본 받음)

**초 록** 이산화탄소 기체센서를 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 계에서 온도와 CO<sub>2</sub> 농도의 함수로서 연구했다. Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>는 ZrO<sub>2</sub>와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 열처리 해서 합성했다. 시편은 직경 10mm, 두께 1mm의 벌크형과 알루미나 기판 위에 후막형으로 각각 제조했다. Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>는 450°C에서 650°C의 온도 범위에서 0.1%에서부터 100%까지 이산화탄소 농도 변화를 감지한다. 이산화탄소 감도는 측정온도와 연관성이 있다. Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>는 450°C에서 650°C의 온도 범위에서 CO<sub>2</sub>와 반응해서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>로 분해된다. 650°C 이상에서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 Li<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>로 재 분해된다. Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 센서의 재현성은 좋지 않았고, 동작온도는 550°C 정도가 적당하였다.

**Abstract** A carbon dioxide gas sensor was studied as a function of temperature and CO<sub>2</sub> concentration in the Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> system. Lithium zirconate(Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) was synthesized by the heat-treatment of zirconia(ZrO<sub>2</sub>) and Lithium carbonate(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). The specimens were prepared both as bulk disks, 10mm in diameter and 1.0mm thickness, and thick films on an alumina substrate. Lithium zirconate readily responded to CO<sub>2</sub> concentration from 0.1% to 100% in the range of 450°C to 650°C. The sensitivity to CO<sub>2</sub> was dependent on the measuring temperature. Lithium zirconate(Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) decomposes into Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> after the reaction with CO<sub>2</sub> in the range of 450°C to 650°C. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> changes into Li<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> above 650°C. The material showed difficulty with reversibility and recovery. The optimum temperature for the highest sensitivity is around 550°C.

## 1. 서 론

19세기의 산업 근대화와 함께 인류의 에너지원은 현재까지 석탄, 석유, 그리고 천연가스를 근간으로하는 화석 연료가 주종을 이루고 있다. 일부 국가, 일부 분야에서 핵연료나 태양에너지를 이용한 에너지원도 사용되고 있지만 화석 연료가 주 연료로 사용되고 있다. 그리고 공업화 진전, 자동차 산업의 급격한 발전, 그리고 생활수준 향상으로 각종 화석 연료의 사용량은 지속적으로 증가하고 있다.

이들 화석 에너지를 연료로 사용하는 발전 및 자동차 배기 가스에는 CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 등의 환경 유해 가스가 포함되어 있다. 이제까지의 연구 개발은 이들 연소 및 유해 가스성분에 대한 발생 억제와 감지에 관련된 연구개발 및 실용화가 주종을 이루었다.<sup>1~3)</sup> 즉 자동차용 3원 배기가스 촉매 등을 이용한 불완전 연소 방지, 저 유황성분의 자동차 연료를 이용해서 산성비와 이에 따른 토양의 산성화 억제, 정밀 감지 센서개발 등이 주요 관심사였다. 그러나 화석 연료의 주 성분은 탄소(carbon)와 수소(hydrogen) 성분으로서 연소과정에 있어서 산소와 결합해서 필연적으로 이산화탄소 가스와 수증기가 배출되고 있다. 수증기는 물로 순환되므로 문제될 것이 없다. CO<sub>2</sub>도 자체로서는 인체와 개

별환경에는 무해하지만 그 배출량이 급속도로 증가하면서 현재 전 세계적으로 지구 온난화와 이에 따른 각종 자연 재해의 한 원인으로 대두되고 있다.<sup>4)</sup> 따라서 UN을 비롯한 전 지구적인 문제로 각국의 이산화탄소 배출 억제가 21세기 초미의 문제로 대두되고 있다. 또한 생활쓰레기 매립지에서 발생하는 가스의 주성분은 메탄(CH<sub>4</sub>)과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)가 주성분으로 이의 적절한 연소효율을 맞추기 위해 지속적인 이산화탄소 함유량 측정이 필요하다. 또한 쾌적한 사무환경 유지를 위한 이산화탄소 농도 측정에도 유용될 수 있을 것이다. 즉 적절하고 지속적인 이산화탄소 농도 측정 기술은 화석에너지를 사용하는 발전소, 자동차, 보일러, 생활쓰레기 매립지 등에서 배출되는 이산화탄소를 측정 제어할 수 있는 범 지구적인 환경 친화적인 기술이 될 것이다.

본 연구는 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>계를 ZrO<sub>2</sub>와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 열처리해서 합성해서 제조한 시편의 이산화탄소 감지 특성과 이에 관련된 상분해, 전기적 특성 변화를 온도와 일산화탄소 농도 변화에 따라 연구한 것이다.

## 2. 실험 방법

이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 농도를 측정하기 위한 시편제조 방법

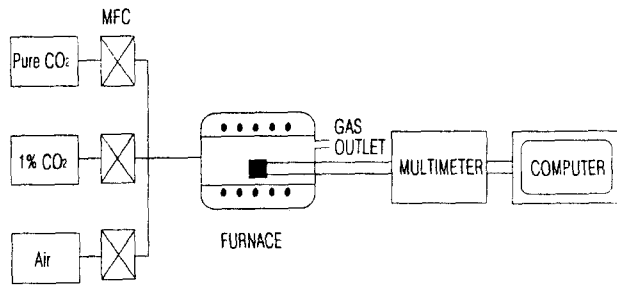


Fig. 1. Block diagram of a typical gas sensor assembly for electrical measurement.

은 다음과 같다. 시약은 yttria가 첨가된  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  분말을 사용했다. 열팽창을 특성을 개선하기 위해 약 8%의 yttria가 첨가된  $\text{ZrO}_2$ 를 사용했다.

이들을  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 몰비율 1:0.9의 mol 비로 정량해서 불 밀링을 실시했다. 액체로는 에탄올을 사용했고, 불재질은 zirconia를 사용해서 12시간 동안 불 밀링을 실시했다. 건조, 조립화시킨 후  $1200^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 하소를 실시해서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의  $\text{CO}_2$  성분 제거와  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  상을 형성시켰다. 하소 후 320mesh 체로 조립화시켰다. 금형 모듈드를 사용해서 직경 10mm, 두께 1mm의 디스크 형의 시편을 만들었다. 성형시편은  $1300^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 공기중에서 소결하여 벌크 시편을 제조했다. 전극은 Au paste를 시편 표면에 바르면서 백금선을 연결해서  $120^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 건조시킨 후  $800^\circ\text{C}$ 에서 10분간 열처리해서 전극을 형성시켰다.

후막 시편은 spray coating 법을 이용해서 제조했다. 알루미나 기판에 Au paste를 인쇄해서 전극을 형성시킨 기판에 Pt wire를 연결시켜 전극을 형성시켰다. 후막(thick film)은 하소 분말을 1-heptanol 시약과 혼합해서 paste를 형성시킨 후 기판에 분사시킨 후 건조시켜 제조했다.

전기 저항값은 Fig. 1과 같이 HP34401 멀티미터와 컴퓨터를 연결하여 시간에 따른 변화를 자동으로 측정했다. 측정시의  $\text{CO}_2$  농도는  $\text{CO}_2$ 와 공기의 혼합비율을 MFC (Mass flow controller)를 사용해서 0.1%에서 100%까지 변화시키며 조절했다. 다른 기체의 간섭 여부를 측정하기 위해  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  등의 기체에 대한 반응성 정도를 관찰했다.  $\text{CO}_2$  감도의 기준값으로 공기중에서 측정된 값을 사용했으나, 실험결과와 비교를 위해서 저항 혹은 비저항값 자체로 표시하는 방법도 사용했다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 벌크 시편의 온도에 따른 비저항 변화를 도기한 것이다. 시편은  $1300^\circ\text{C}$ 에서 6시간 공기중에서 소결한 것이다. 온도 증가에 따라 비저항은 전체적으로 감소하는 경향을 나타낸다. Air-Air 측정결과를 소결한 시편을 공기중에서  $800^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 유지시킨 후  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 일정하게 냉각시키고, 공기분위에서  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시키며 비저항 변화를 측정하는 것이다. 온도 증가에 따라 비저항이 연속적으로 감소하는 것을 알 수 있다. Air- $\text{CO}_2$ 는 소결

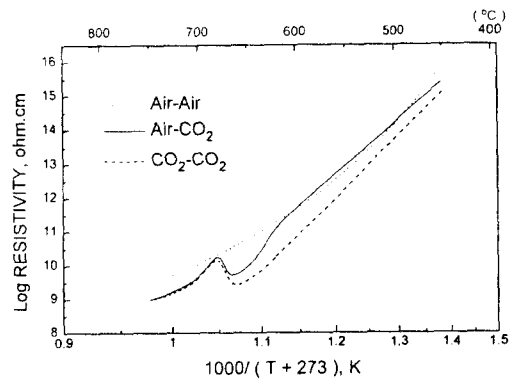


Fig. 2. Resistivity variation as functions of reciprocal temperature and atmosphere.

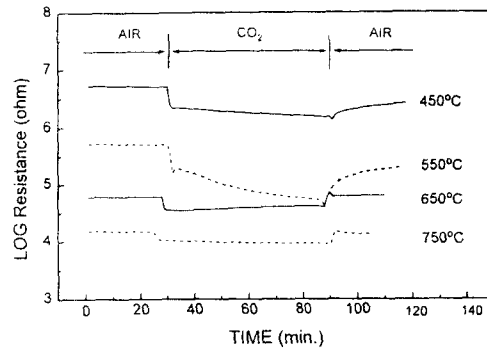


Fig. 3. Resistivity variation as functions of time and atmosphere for the specimens of disk type, 10mm diameter and 1mm of thickness.

시편을 공기분위에서  $800^\circ\text{C}$ , 1시간 열처리 후  $\text{CO}_2$  분위기에서 승온시키며 비저항을 측정하는 것이다. 온도 증가에 따라 약  $620^\circ\text{C}$ 까지는 선형적으로 감소하다가 이후 감소속도가 커지고  $660^\circ\text{C}$ 부터는 다시 비저항이 증가하다가  $680^\circ\text{C}$ 에서 다시 감소하는 변화를 보여주고 있다.  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}_2$ 는  $800^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리하는 동안과 측정 중의 분위기를 모두  $\text{CO}_2$  분위기로 유지한 경우로  $660^\circ\text{C}$  이하의 온도까지는 Air-Air 경우와 같이 온도 증가에 따른 비저항 값의 변화가 선형적으로 감소하다가  $660^\circ\text{C}$  -  $680^\circ\text{C}$  범위에서는 증가하다가  $680^\circ\text{C}$  이상에서는 다시 감소하는 Air- $\text{CO}_2$  경우와 유사한 경향을 보여주고 있다.

Air-Air 경우는 소결시 형성된  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  상이 어닐링(annealing) 및 측정시의 분위기가 모두 공기분위기를 유지한 것으로  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  상에 변화가 없다. 따라서 온도 증가에 따른 비저항의 변화는 일반적인 세라믹스의 온도 증가에 따른 비저항 감소와 유사한 경향을 보여주고 있다. Air- $\text{CO}_2$  경우는 측정시만  $\text{CO}_2$  분위기를 유지한 것으로 온도 증가에 따라 전형적인 세라믹스와 같이 비저항이 감소하다가 약  $600^\circ\text{C}$  이상에서부터 비저항이 급격하게 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  상이 이 온도에서  $\text{CO}_2$  기체와 반응해서  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  상을 형성하고, 이들 상의 전기적 특성 차이에 기인한 결과이다. 이후  $660^\circ\text{C}$  부근에서 다시 비저항이 증가하는 데 이는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 다시  $\text{Li}_2\text{O}$ 와

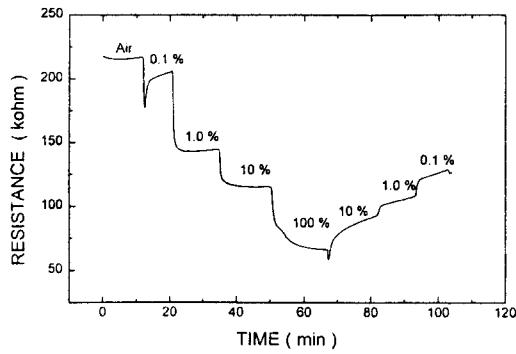


Fig. 4. Resistivity variation as functions of time and CO<sub>2</sub> concentration for the specimen made by thick film process.

CO<sub>2</sub>로 분해되면서 비저항이 증가하는 것으로 추정되고, 680°C 이상에서는 일반 세라믹스 처럼 다시 저항이 감소한다. CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 경우는 CO<sub>2</sub> 어닐링 과정에서 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>상이 ZrO<sub>2</sub>와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 상으로 분해되었기 때문에 660°C까지는 급격한 저항 감소 영역이 없고, 이후 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 분해되면서 Air-CO<sub>2</sub>와 유사한 경향을 나타낸다.

Fig. 3는 디스크 모양(직경 10mm, 두께 1mm)의 시편을 450°C부터 750°C까지의 온도범위에서 일정온도를 유지시킨 후 분위기를 공기-이산화탄소-공기의 순으로 변화시키며 저항 변화를 측정된 것이다. Air에서 CO<sub>2</sub> 분위기로 변화시켰을 때 각각의 저항 변화는 450°C에서 변화폭이 가장 크고 온도 증가로 감소하는 것을 알 수 있고, CO<sub>2</sub> 분위기에서의 평형 도달 시간은 고온에서는 짧지만 550°C 이하에서는 매우 오랜 시간이 걸린다. CO<sub>2</sub>에서 다시 Air로 분위기를 변화시켰을 때, 처음 Air 저항과 같은 값이 되기에 필요한 시간은 온도 증가로 증가해서 650°C와 750°C에서는 단시간에 초기 air 값에 근접한 저항값으로 회복되나 저온에서는 회복속도가 매우 느림을 알 수 있다. 즉 벌크 형의 시편에서는 저온에서는 CO<sub>2</sub>에 대한 반응폭은 크지만 회복속도는 늦다.

Fig. 4는 감지 속도를 향상시키기 위한 후막형 시편의 CO<sub>2</sub> 농도에 따른 저항 변화를 550°C에서 측정된 것이다. 초기상태는 Air만을 흘려주었고 여기에 CO<sub>2</sub> 농도를 증가시키면서 비저항 변화를 관찰한 것으로 각각의 CO<sub>2</sub> 농도에서 평형 도달 시간은 10분 이내로 Fig. 3의 벌크 시편과 비교해서 평형 도달 시간이 후막시편에서 현저하게 향상되었다. 그러나 CO<sub>2</sub> 농도를 다시 감소시키는 경우의 원래값 회복 속도는 매우 느리다. 이것은 소결로 형성된 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>가 CO<sub>2</sub>와 반응해서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>로 분해되고, CO<sub>2</sub> 농도를 감소시키면 원래의 상인 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 상으로 회복되어야 하나 이것이 가능하기 위해서는 1000°C 이상의 고온에서만 가능하다. 따라서 550°C는 저온으로 CO<sub>2</sub> 농도가 감소해도 원래상인 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 상이 형성되는 것이 아니라 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에서 CO<sub>2</sub>만 분리되므로서 Li<sub>2</sub>O와 ZrO<sub>2</sub> 상만이 공존하므로서 비저항 값이 CO<sub>2</sub> 농도 변화로 원래 값으로 회복되지 않는 것으로 추정된다.

이들에 대한 화학반응식은 각각 반응식 (1), (2), 그리고

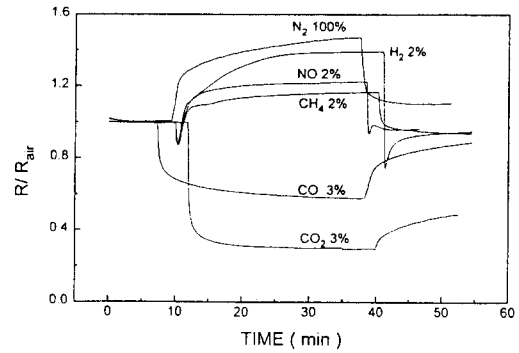
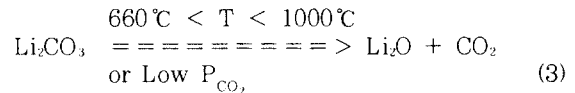
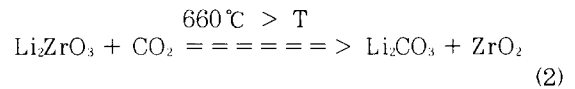
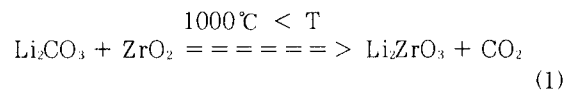


Fig. 5. Interference effect for the specimen made by thick film process.

(3)으로 표현될 수 있을 것이다.



반응식(1)은 하소 혹은 소결 등의 고온 열처리로 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>상이 형성되는 것을 의미하고, 반응식(2)는 본 실험의 측정온도 범위에서 CO<sub>2</sub> 유입으로 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>상이 분해되어 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 상과 ZrO<sub>2</sub> 상이 형성되며 CO<sub>2</sub>에 대한 감도를 나타내는 것이다. 그리고 반응식(3)은 Fig. 2의 고온부나 Fig. 4의 비가역 특성을 설명해주는 반응식이 될 수 있다.

Fig. 5는 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 상의 다른 기체에 따른 간섭효과를 550°C에서 측정해서 공기중에서의 저항값에 대한 비로서 나타낸 것이다. 100% 질소(N<sub>2</sub>), 3% 수소(H<sub>2</sub>), 2%의 일산화질소(NO), 2%의 메탄(CH<sub>4</sub>), 그리고 3%의 일산화탄소(CO)의 측정값을 3%의 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 측정값과 비교한 것이다. 이산화탄소와 일산화탄소의 저항값은 공기중의 기준값에 비해서 작은 값을 보이나, 다른 기체들은 기준값에 비해서 큰 값을 보이고 있다. 따라서 일산화탄소를 제외하고는 다른 기체들에 대해서 저항값이 증가하는 경향을 보여서 간섭효과가 있다고 하더라도 이들 가스로부터 이산화탄소를 쉽게 검출할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

Yttria가 첨가된 ZrO<sub>2</sub>와 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 분말을 사용해 제조한 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 상의 이산화탄소 감지 특성은 다음과 같다.

온도 증가에 따른 비저항은 전체적으로 감소하나 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 혹은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 상의 생성 혹은 분해에 따라 비저항 값이 변화한다. Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 상은 CO<sub>2</sub>가 존재하면 약 660°C 이하에서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 상과 ZrO<sub>2</sub>상으로 분해되고, 660°C 이상에서는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 다시 Li<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>로 분해되어 비저항 변화가 나타난다.

다. 벌크시편의  $\text{CO}_2$  농도 변화에 따른 감지 특성은 매우 느리다.

550°C에서 후막형 시편에 대한  $\text{CO}_2$  농도에 따른 저항의 평형도달시간은 10분 이내로 벌크 시편에 비해 응답속도가 현저하게 향상 되었다. 그렇지만  $\text{CO}_2$  농도 변화에 따른 재현성은 열등하다. 이것은 소결로 형성된  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 가  $\text{CO}_2$ 와 반응해서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{ZrO}_2$ 로 분해되지만,  $\text{CO}_2$  농도 감소로 초기 상인  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  상으로 회복되지 않는 비가역 특성에 기인한 것이다. 다른 기체에 대한 간섭효과는  $\text{CO}_2$ 에 따른 변화값보다 작다.

#### 감사의 글

이 논문은 LG 연암문화재단의 1998년도 교수해외연구

과건 프로그램 지원으로 연구된 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Nakamura, H.Zhuang, A.Kishimoto, O.Okada, H.Yanagida, J. Electrochem. Soc., V.145 (2), pp.632-638, 1998.
2. Y.C. Zhang, H.Tagawa, S. Asakawa, J. Electrochem. Soc., V.144 (12), pp.4345-50, 1997.
3. H. Nafe, J.Electrochem. Soc., J.Electrochem. Soc., V. 144 (3), pp.915-922, 1997.
4. K. Nakagawa, T. Ohashi, J. Electrochem. Soc. V. 145 (4), pp.1344-46, 1998.