

# CO<sub>2</sub>용 Pt전극/NASICON 고체 전해질/Carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 계) 전극의 가스 센서 제작 및 특성

최진삼 · 배재철 · 방영일\* · 이덕동\* · 허중수†

경북대학교 금속공학과

\*경북대학교 전자공학과

## Fabrication and Sensing Properties of Pt-electrode/NASICON Solid Electrolyte/ Carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> system) Electrode for CO<sub>2</sub> gas sensor

J. S. Choi, J. C. Bae, Y. I. Bang\*, and D. D. Lee\*, J. S. Huh†

Dept. of Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University

\*Dept. of Electronic and Electrical Eng., Kyungpook National University

(2002년 2월 20일 받음, 2002년 3월 29일 최종수정본 받음)

**Abstract** The NASICON solid electrolyte films, Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> (1.5 < x < 2.3), was prepared from ceramic slurry by modified doctor-blade process. The NASICON solid electrolyte and fabricated sensors, Pt-electrode/NASICON/Carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> system) electrode, were investigated to measure phase, microstructure and e.m.f variation for sensing CO<sub>2</sub> concentration. The uniform grain size of 2-4 μm and major phase of sodium zirconium silicon phosphate phase, Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> was identified with X-ray diffraction patterns and scanning electron microscopy, respectively. The Nernst's slope of 84 mV/decade for CO<sub>2</sub> concentration from 500 to 8000 ppm was obtained at operating temperature of 400 °C.

**Key words** : NASICON, Doctor-blade, CO<sub>2</sub> sensor

### 1. 서 론

Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> (0 < x < 3.0) 의 조성영역을 가지는 NASICON (Na Super Ionic Conductor) 은 10<sup>-1</sup> - 10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup> 정도의 이온 전도 특성을 가지는 물질로서 양극과 음극을 분리 시키는 격막재료, 타이머, 표시 (display) 장치 그리고 센서 등과 같은 전기 전자소자로 적용 가능성이 높은 물질로 알려져 있다. 그러나 이 물질의 상업적 응용에서 나타난 문제점은 단일 NASICON 상의 합성에 장시간이 소요될 뿐만 아니라 Na 이온의 휘발에 따른 국부적인 조성의 변화로 인한 불균일한 NASICON 상의 분포는 전기화학적 물성 등을 저해하는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 sol-gel 법, NASIglass 등과 같은 제조법을 시도하였으나, 고가의 출발물질, 과도한 gelling time 과 고형시 균열 발생 등의 까다로운 제조방법과 물성재현이 난해한 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 따라서 이러한 기존의 문제점을 해결할 수 있는 새로운 제조법이 상업적으로 매력을 가진다. 이런 관점에서 본 연구에서는 doctor-blade 방법을 응용한 NASICON 고체 전해질 제조법을 도입하였다.

NASICON 조성에 용매와 결합제 등을 첨가하여 습식 밀링한 슬러리로 부터 제조한 고체 전해질 후막을 열처리하여 상과 미세구조 등과 같은 고체 전해질의 고유물성 등을

관찰하였다. 나아가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 위에 NASICON 고체 전해질 후막을 Pt 전극/NASICON 고체 전해질/Carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> system) 전극 형태의 CO<sub>2</sub> 용 가스 센서를 제조하여 센서의 기전력 (e.m.f.), CO<sub>2</sub> 가스 감지 등의 전기화학적 특성을 관찰하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 후막제조

NASICON 합성에 사용된 조성의 범위, 출발물질 및 센서의 제조과정은 다음과 같다. Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> (0 < x < 3.0) 처럼 비화학양론적인 조성을 가지는 NASICON 에서 x = 2.0 인 Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> 를 기본조성으로 선정하여 출발물질의 양을 조절함에 따라 x 성분비를 0.1 씩 변화시켰다. Na 공급원으로는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Shinyo pure chem.), Zr 은 ZrO<sub>2</sub> (Junsei), Si 는 SiO<sub>2</sub> (Junsei), P 는 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Sigma) 를 사용하였다. 칭량한 시료를 유발에서 잘 혼합한 후 자재도 가니에 담아 650 °C 에서 5 hr 동안 하소하였다. 하소된 물질에 Table. 1 의 용액 등을 첨가하여 ZrO<sub>2</sub> 볼로 24 hr 동안 습식 밀링하였다. 밀링된 용액을 폴리에틸렌 필름 위에 부어 점도에 의해서 두께가 30 μm 정도의 그린 박막 (green film) 이 형성되도록 방치한 후 자연 건조하였다. 열처리 온도에 따른 소결밀도, 결정상 등은 NASICON 후막을 전기

† E-mail: jshuh@knu.ac.kr

Table 1. Binder and solutions used for NASICON slurry

Component	Weight
NASICON batch	100 g
Fish Oil	1 cc
Triton X-100	1 cc
Polyvinlyl butyral 300	10 g
Bibutyl-phthalate	3 cc
Toluene	25 cc
Iso-propanol	50 cc

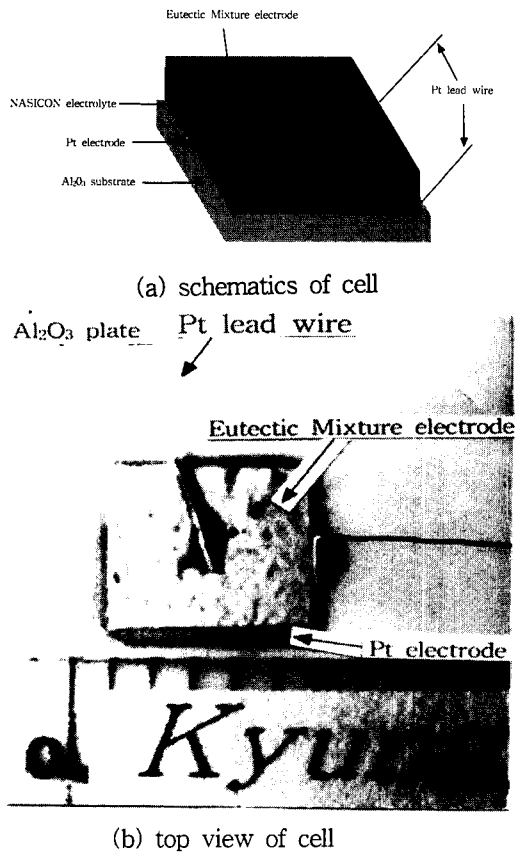


Fig. 1. Sample shape after sintered at 1150°C for 3 hr 30 min in air

로에 넣어 1100, 1150, 1200°C 에서 3hr 30 min 동안 대기하에서 소결하여 아르키메르법, XRD (Cu-target, Philips) 등으로 각각 관찰하였다.

2.2 cell의 제작과 분석

센서 지지대로 사용된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판 위에 Pt-paste (Tanaka rare metal co.)를 실크 프린터로 6×6 mm로 인쇄한 후 850°C에서 기준 전극과 리드선을 고착시켰다. 고착된 Pt 전극 위에 그린 NASICON후막을 적층하여 1150, 1200, 1250°C 에서 3 hr 30min동안 co-fire하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판/Pt전극/NASICON을 제조하였다. 이후 Eutectic carbonate (47.0 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 25.6 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 27.4 CaCO<sub>3</sub> wt%) 전극을 NASICON 전해질 위에 도포하여 360°C 부근에서 30 min 동안 열처리하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판/Pt 전극/NASICON/Eutectic carbonate전극으로 구성되는 CO<sub>2</sub>용 센서를 최종 제조하였다. 이때 획득된 센서 소자의 외형은

Fig. 1과 같다. 센서의 e.m.f.는 온도가 제어되는 전기로에서 MFC (mass flow controller)를 사용하여 500~8,000 ppm 가스 농도에서 셀을 노출하여 관찰하였다. 미세구조와 입자의 성분 원소 분석은 셀을 가로 절단한 후 카본 코팅하여 SEM (Jeol), EPMA (electron probe micro analysis, EPMA 1600) 등으로 각각 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 고상소결 온도에 따른 x=2.0 NASICON조성

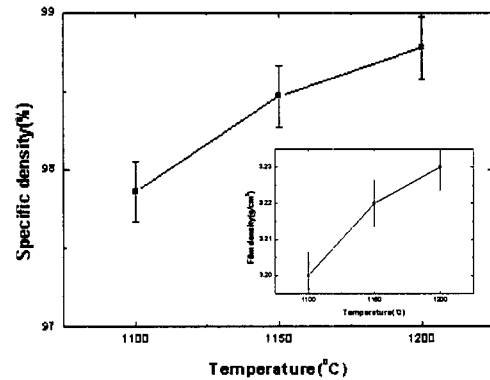


Fig. 2. Specific and bulk density of sintered samples with various temperature

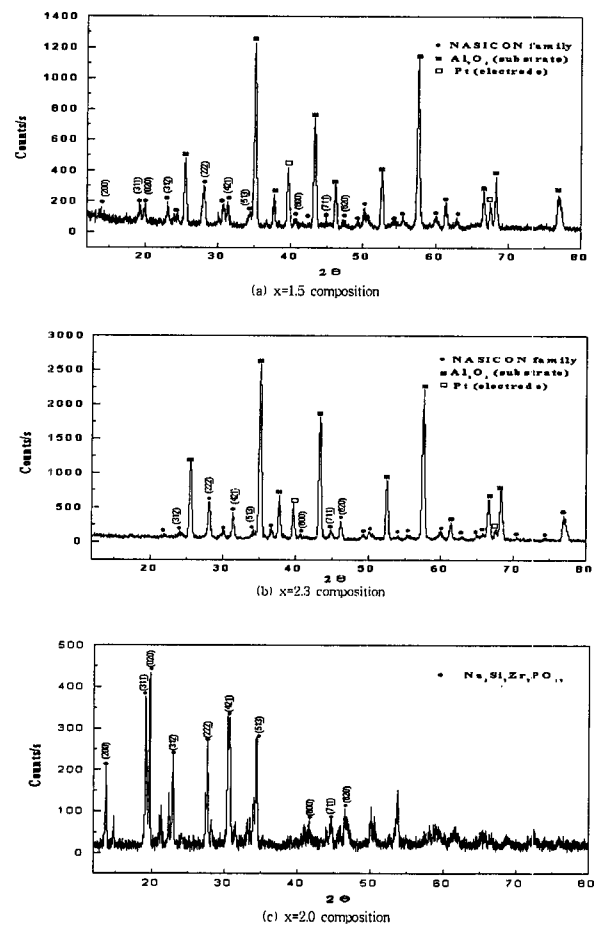
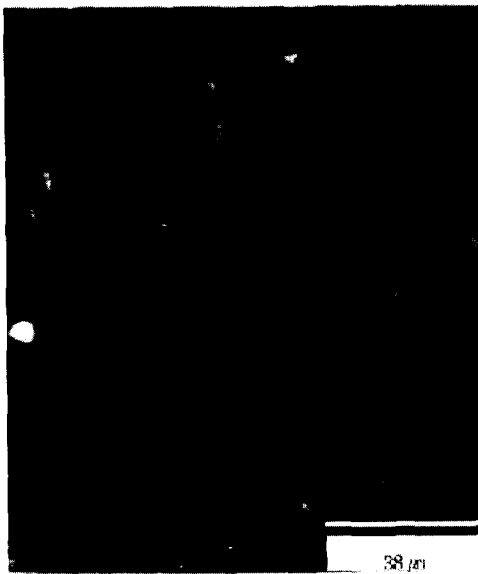
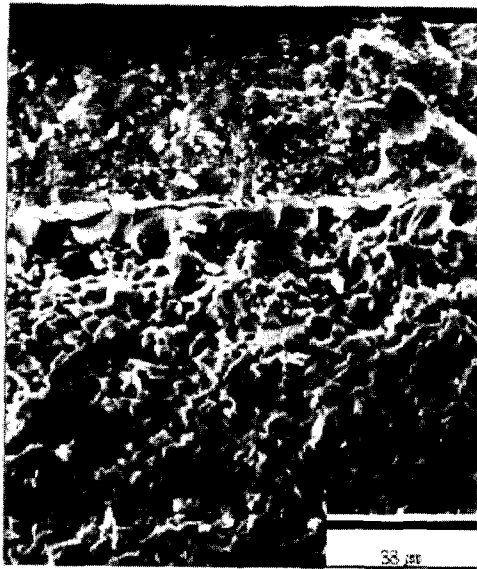


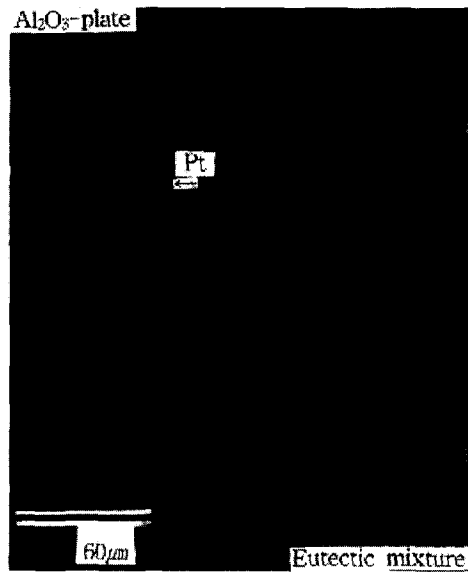
Fig. 3. XRD patterns of NASICON sintered at 1150°C for 3 hr 30 min in air



(a) NASICON grains



(b) cross section of cell(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate/  
Pt electrode/ NASICON)



(C) cross section of cell(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate/  
Pt electrode/NASICON/Eutectic carbonate)

Fig. 4. Microstructure of NASICON solid electrolyte sintered at 1150°C for 3 hr 30 min in air. (a) cross section of cell, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate/ Pt electrode/NASICON, (b) NASICON grain, and (c) cross section of cell, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate/Pt electrode/NASICON/Eutectic carbonate

의 밀도를 나타낸 것으로서 3.20-3.23 g/cm<sup>3</sup>사이의 값으로 나타나 소결 온도에 따른 밀도차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 일반적으로 NASICON 이론밀도(3.27 g/cm<sup>3</sup>) 95% 이상에 근접할 경우 고체전해질로서의 적용이 가능하다고 알려져 있다.<sup>3)</sup> 현 연구에서는 열처리 온도에 관계없이 소결 밀도는 97% 이상으로 나타나 전해질의 적용이 가능함을 의미할 뿐만 아니라 1150°C 에서 50 hr 이상 열처리하여 획득한 연구의 결과<sup>3)</sup>와 상응하는 값을 가지는 것으로 나타났다.

조성비의 함수로 1150°C에서 3 hr 30 min 동안 소결한 시편의 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 출발물질의 조성, x가 2.0에 근접할수록 소결 후 Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub>인 NASICON이 주상으로 나타났으나, 기타의 NASICON 조성에서는 sodium zirconium silicon phosphate, Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>

Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub>인 NASICON family상의 분포가 관찰되었다. 일반적으로 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZrSiO<sub>4</sub> 혹은 free-ZrO<sub>2</sub>상은 Na 이온의 저항체로 작용하기 때문에, 이 상들의 역제는 고유전기물성의 평가에서 매우 중요한 의미를 가진다고 볼 수 있다.<sup>4-6)</sup> 한편 XRD pattern에서 관측된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt 등의 피크는 셀의 기판과 기준전극에 사용된 물질들이다.

Sol-gel법으로 NASICON을 합성한 연구의 미세구조에서 평균입자 사이즈는 300-400μm 정도이며 입자들 사이에는 유리질의 2차상이 존재하는 미세조직을 보고하였다.<sup>7)</sup> 이에 반해서 doctor-blade법을 수식한 현 연구에서 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판/Pt전극/NASICON 셀 적층의 미세구조인 Fig. 4(a), (b)와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판/Pt 전극/NASICON/Eutectic carbonate 셀 적층의 미세구조를 나타낸 Fig. 4(c)에서는 2-3 μm의 균일한 입자분포와 치밀한 소결 상태를 보이는

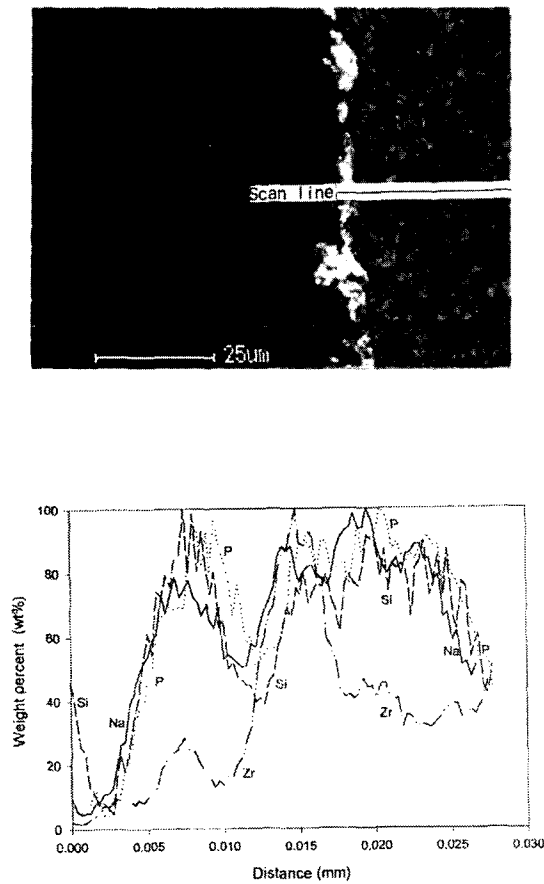


Fig. 5. EPMA line profile of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate/Pt electrode/NASICON (Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) solid electrode

것으로 나타났다. 이는 현 연구에서 적용한 제조방법이 균 일한 상과 미세구조 등의 유도가 용이하여, 전해질 내에서 이온의 이동을 더 용이하게 하게할 것으로 생각된다.

x=2.0 조성 NASICON의 미세구조에 대한 각 원소 성분 분포를 EPMA로 분석한 Fig. 5에서 보이듯 Na, Si, Zr, P-rich 상으로 나타남을 확인할 수 있었다.

Fig. 6(a), (b)는 x=2.0조성의 소결 온도에 따른 작동 온도 (1/T) 대 e.m.f.특성을 관찰한 것이다. 1150, 1200°C 소결 시편은 상호 유사한 값을 가지고 1/T에 비례하는 경향의 값을 나타내었다. 1250°C 시편의 경우, 저온시편들보다 상대적으로 40 mV정도의 높은 e.m.f.를 가지나 1/T = 2.25 (444K) 온도부근에서는 상호 유사한 값을 가지는 것으로 나타났다 (Fig. 6(a)). 한편 온도의 함수로 x 조성의 변화에 따른 e.m.f.경향을 추적한 Fig. 6(b)에서는 1/T에 관계없이 x=2.0조성에서 1/T 대 e.m.f.의 값이 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 일반적으로 x=2.0에서 가장 우수한 이온전도 물성의 보고와 NASICON 조성에 따른 전기 전도도 등의 특성과 잘 일치하는 경향을 보였다.<sup>1,2,4-8)</sup>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판/Pt전극/NASICON/Eutectic carbonate 전극의 CO<sub>2</sub> 농도범위가 500-8,000 ppm에서의 가스 감지 특성은 Fig. 7과 같다. 저온에서는 e.m.f.값의 차이는 상호

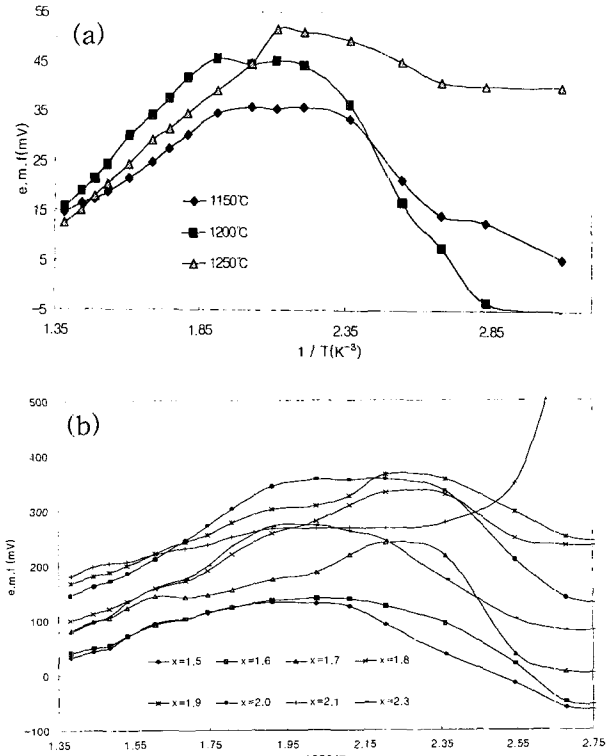


Fig. 6. Plot of electro motive variation as functions of sintering temperature and compositions. (a) sintering temperature and (b) compositions

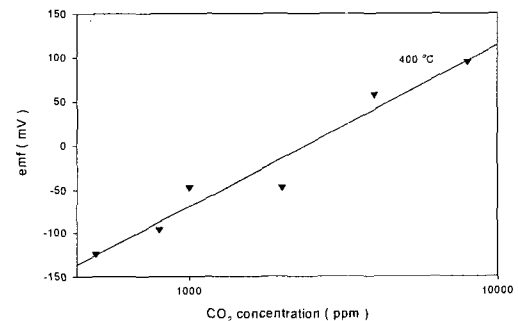


Fig. 7. Plot of electro motive force variation as a functions of logarithmic CO<sub>2</sub> concentration at various temperature

유사하나 온도가 증가할수록 e.m.f.변화의 폭이 뚜렷한 선형곡선을 나타내고 있다. Sol-gel방법으로 제조한 Pt전극/NASICON/Eutectic carbonate 전극으로 구성되는 CO<sub>2</sub> 용 센서의 경우 420°C에서 65 mV/decade (9), Au/NASICON/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 구성된 NO<sub>x</sub> 센서의 경우 84 mV/decade로 나타나<sup>10)</sup>, 현 연구의 84 mV/decade와 유사한 것으로 나타나 기존의 제조방법 보다 유사하거나 혹은 우수함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Doctor-blade제조법을 수식한 세라믹 슬러리로부터 제조한 NASICON 고체 전해질 후막을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판 위에 Pt전극 등을 co-fire하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판/Pt전극/NASICON/Eutectic carbonate전극으로 구성되는 CO<sub>2</sub>용 가스 센서를

상, 미세구조, e.m.f. 그리고 CO<sub>2</sub> 가스감지 특성 등을 관찰하였다. 97% 이상의 소결밀도를 나타내 소결온도에 따른 차이는 미미하였다. XRD의 관측에서는 sodium zirconium silicon phosphate, Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub>인 NASICON family상과 2-4 $\mu$ m의 치밀하고 균일한 미세구조가 SEM 관측에서 각각 나타났다. X=2.0부근에서 작동온도 대 e.m.f.가 가장 높은 값을 보였고, 400°C에서 500-8,000 ppm CO<sub>2</sub>농도에서 관측된 e.m.f.는 84 mV/decade값을 나타내었다. 고체전해질 제조방법에 따른 mV/decade의 차이는 상대적으로 우수하거나 유사한 값을 가지는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. J.P. Boilet and J. P. Salanie, Mat. Res. Bull., **14**, 1469 (1979).
2. J.P. Boilet and P. Colomban. Solid State Ionics. **18**, 1469 (1986).
3. S.D. Choi, and K.B. Lee, J. Kor. sensors Soc., **5**(4), 25 (1996).
4. J.S. Choi, Y.G. Seo and E.T. Kang, J. Kor. Cerm. Soc., **32**(11), 1296(1996).
5. J.S. Choi, Y.G. Seo and E.T. Kang, J. Kor. Cerm. Soc., **33**(60), 646(1996).
6. H.Y-P. Hong, Mat. Res. Bull., **11**, 173(1976).
7. S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **73**, 651(1985).
8. M.G. Seo, B.H. Kang, Y.U. Choi, J.D. Song, and D.D. Lee, Sensor and Actuators **B(65)**, 346(2000).
9. U. von Alpen, M.F Bell W. Wichelhaus, Mat. Res. Bull., **14**, 1317(1979).
10. S. Yao, Y Shimizu, N. Niura, and N. Yamazoe, Chemistry Letters, 587(1992).