

스크린 인쇄법을 이용한 NASICON 후막 SO₂ 가스 센서의 제조 및 특성

배재철 · 이상태 · 전희권 · 방영일* · 이덕동* · 허중수[†]

경북대학교 재료금속공학과
*경북대학교 전자공학과

Fabrication and Sensing Properties of NASICON Thick Film SO₂ Gas Sensor Using Screen-print Method

J. C. Bae, S. T. Lee, H. K. Jun, Y. I. Bang*, D. D. Lee* and J. S. Huh[†]

Dept. of Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University
*Dept. of Electronic and Electrical Eng., Kyungpook National University

(2003년 1월 6일 받음, 2003년 2월 14일 최종수정본 받음)

Abstract The thick film type sensor having Pt/Na Super Ionic CONductor(NASICON) solid electrolyte/Pt/Na₂SO₄/Pt catalyst system for SO₂ gas was fabricated by screen-print method. The phase of Na Super Ionic Conductor solid electrolyte sintered at different temperature of 1050, 1150, 1250°C and for different time of 1.5, 2.5, 3.5 hr were investigated by XRD. The Electromotive Force variation of the sensor with SO₂ concentrations and operating temperatures were investigated. The major phase of Na Super Ionic Conductor film sintered at 1150°C for 3.5 hr was sodium zirconium silicon phosphate (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂). The Nernst's slope of Na Super Ionic Conductor sensor for SO₂ gas with the variation of concentration from 10 to 100 ppm was 167.14 mV/decade at the operating temperature of 500°C. The increase of oxygen partial pressure was not affected to the variation of Nernst's slope.

Key words NASICON, screen-print, SO₂ gas sensor

1. 서 론

최근 산업화의 발전과 자동차의 증가로 인한 SO₂의 발생이 급증하고 있으며 이는 도시 스모그 현상과 산성비의 주범이 되고 있다. 환경부에서는 2000년 SO₂ 기준치를 0.015 ppm 이하로, 24시간 평균치는 0.04 ppm 이하로, 1시간 평균치는 0.12 ppm 이하로 각각 강화하는 대책을 세우고 있다. 그러나 SO₂ 가스 농도의 측정에 사용된 기존의 물리적, 화학적 방법들은 장비자체가 고가일뿐더러, 휴대가 어려우며 일부의 물리적 분석법을 제외하고는 연속적인 SO₂의 측정이 불가능하다는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 알칼리 금속황산염, β -alumina, Stabilized Zirconia, NASICON 등을 이용한 방법이 연구되고 있다.¹⁻⁴⁾ 이들 중 Na_{1-x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ (0 ≤ x ≤ 3)의 조성범위를 가지는 NASICON (Na Super Ionic Conductor)은 나트륨 이온의 3차원적인 이동으로 인하여 10⁻¹ - 10⁻⁵ S/cm 정도의 높은 이온 전도 특성을 가져 고체전지, 이온교환기 등에 이용되고 있으며, 최근에는 전기화학 센서로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁻⁸⁾ 기존에 가스센서 소자로 제안된 형태는 벌크 세라믹 형태로, 이는 셀 자체의 저항이 박막이나 후막에 비

하여 상대적으로 높고, 단일 NASICON의 합성에 장시간이 소요된다. 이러한 장시간 소결과정으로 인하여 나트륨과 인의 휘발에 따른 국부적인 조성의 변화로 free Zirconia 또는 Zircon과 같은 이차상의 생성되어, 전기화학적 물성이 저해되는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 벌크 세라믹의 낮은 이온전도도를 극복하기 위하여 sol-gel process,^{10,11)} sputtering,¹²⁾ pulsed laser deposition¹³⁾을 이용한 NASICON 박막의 제조가 수행되었으나 기공이 많고, 나트륨과 인의 휘발에 따른 조성제어가 문제시되고 있다. 본 연구에서는 벌크가 가지는 상대적으로 높은 저항과 높은 소결온도로 인한 나트륨과 인의 휘발에 따른 조성제어의 문제점 및 박막이 가지는 높은 기공율과 조성제어의 문제점 등을 극복하고자 스크린 인쇄법으로 NASICON을 후막으로 제조하였다. 스크린 인쇄된 NASICON 후막의 최적 열처리 조건을 찾기 위하여 열처리 온도와 시간에 따른 상의 변화를 조사하였으며, Pt /NASICON/Pt/Na₂SO₄/Pt catalyst 구조의 SO₂ 감지센서를 제조하여 SO₂가스 감지특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. NASICON 고체전해질 제조

NASICON 전해질의 제조에 사용된 원료분말은 Na₂CO₃

[†]E-Mail : jshuh@knu.ac.kr

(Shinyo pure chem.), ZrO_2 (Junsei), SiO_2 (Junsei), $NH_4H_2PO_4$ (Sigma)이다. 조성에 맞게 칭량한 시료를 유발에서 혼합한 후 $600^\circ C$ 에서 5 hr동안 하소하였다. 하소된 분말을 에탄올과 혼합한 다음, 지르코니아 볼을 이용하여 24 hr동안 습식 밀링하였다. 밀링된 슬러리를 $80^\circ C$ 에서 충분히 건조시킨 후 유발에서 분쇄하였다. 분쇄된 분말에 파우더간의 결합력을 향상하기 위하여 바인더(ethyl cellulose)와, 스크린 프린팅시 점도를 조절하고 프린팅 후 표면 평탄도를 향상시키기 위하여 유기용매(butyl ether, α -terpineol)를 첨가하여 유발에서 충분히 혼합하여 페이스트를 제조하였다. NASICON 페이스트를 스크린 인쇄한 후, 잔류수분, 유기용매를 제거하기 위하여 $120^\circ C$ 에서 10 min, $130^\circ C$ 에서 24 hr, $350^\circ C$ 에서 10 min동안 열처리하였으며, $1150^\circ C$ 에서 3.5 hr동안 열처리하여 NASICON 고체전해질을 제조하였다.

스크린 인쇄된 NASICON 후막의 소결온도와 소결시간에 따른 결정상을 분석하기 위하여 전기로에서 1050, 1150, $1250^\circ C$ 에서 1.5, 2.5, 3.5 hr 동안 대기하에서 소결하여 X-선 회절법으로 관찰하였다.

2.2. 센서의 제작과 분석

Al_2O_3 기판 위에 Pt-paste (Tanaka rare metal Co.)를 스크린 인쇄 후 $850^\circ C$ 에서 열처리하여 하부전극을 형성하였다. 고착된 Pt 전극위에 NASICON 후막을 스크린 인쇄하였고 $1150^\circ C$ 에서 3.5 hr 동안 소결하여 Al_2O_3 기판/Pt전극/NASICON 전해질 층을 제조한 다음, Pt를 스크린 인쇄하여 $850^\circ C$ 에서 열처리하여 상부전극을 형성하였다. 상부전극과 하부전극은 IDT(inter digitated) 구조로 제조하였다. 감지물질로서 Na_2SO_4 (aldrich)를 적당량 도포한 후 $900^\circ C$ 에서 용착하였다. 최종적으로 이온증착기를 이용하여 30 \AA 정도 두께의 다공성 Pt 층을 적층한 후, $600^\circ C$ 에서 1 hr 동안 열처리하여 Al_2O_3 기판/Pt/NASICON/Pt/ Na_2SO_4 /Pt catalyst 층으로 구성된 센서를 제조하였다. 제조한 센서의 계략도는 Fig. 1과 같다.

SO_2 가스 농도에 따른 센서의 기전력의 변화를 측정하기 위하여 온도가 제어되는 관상로에서 MFC(mass flow controller)를 사용하여 SO_2 가스 농도를 조절하였다.

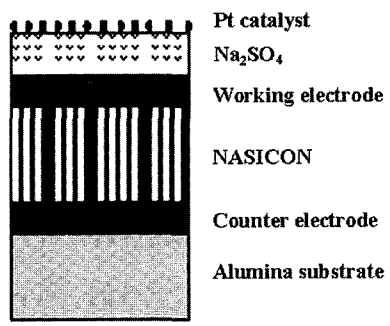
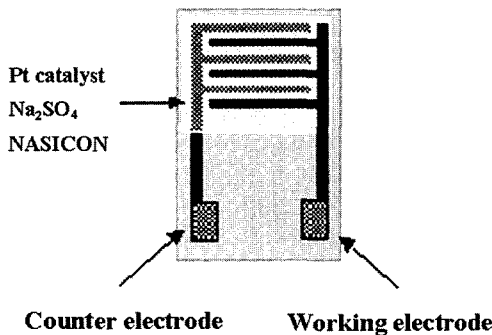


Fig. 1. The schematic diagram of sensor for SO_2 gas

3. 결과 및 고찰

3.1. NASICON 후막의 물성분석

Fig. 2는 $x = 2.0$ 조성 NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) 후막의 소결온도에 따른 상의 변화를 X-선 회절법으로 조사한 것이다. 소결 시간은 3.5 hr으로 일정하게 하였다. Fig. 2(a)에서는 ZrO_2 의 피크가 매우 강하게 나타나고 있으며, NASICON 피크는 매우 약하게 나타나고 있다. 이

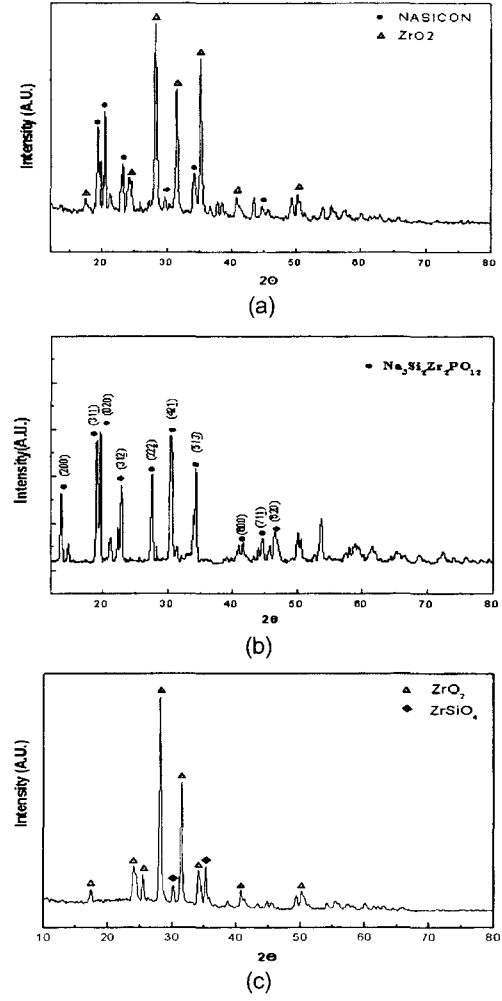


Fig. 2. XRD patterns with different sintering temperature

되지 않았기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 2(b)에서는 ZrO₂ 피크가 사라지고 NASICON 피크만이 관찰되었다. 이는 1150°C에서 소결과정을 거치는 동안 잔류 ZrO₂가 기지에 충분히 고용되어 NASICON 형성이 용이하게 일어난 것으로 생각된다. Fig. 2(c)에서는 NASICON 피크가 완전히 사라지고, ZrO₂, ZrSiO₄ 피크를 볼 수 있다. ZrO₂, ZrSiO₄는 NASICON에서 나트륨과 인의 휘발에 따라 발생하는 이차상들이다. 이러한 피크들이 강하게 나타난 것으로 미루어 보아 고온 소결로 인하여 나트륨과 인의 휘발이 일어났음을 짐작할 수 있다.

Fig. 3는 소결 온도 1150°C에서 소결 시간에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 소결 시간이 1.5 hr에서 2.5, 3.5 hr으로 증가함에 따라서 ZrO₂ 상이 서서히 소멸되었고, 3.5 hr에서는 NASICON 상의 피크만 관찰할 수 있다. 따라서 1150°C에서 3.5 hr 소결조건에서 ZrO₂상이 완전히 소멸되고 NASICON 상의 형성이 완료되는 것으로 판단된다.

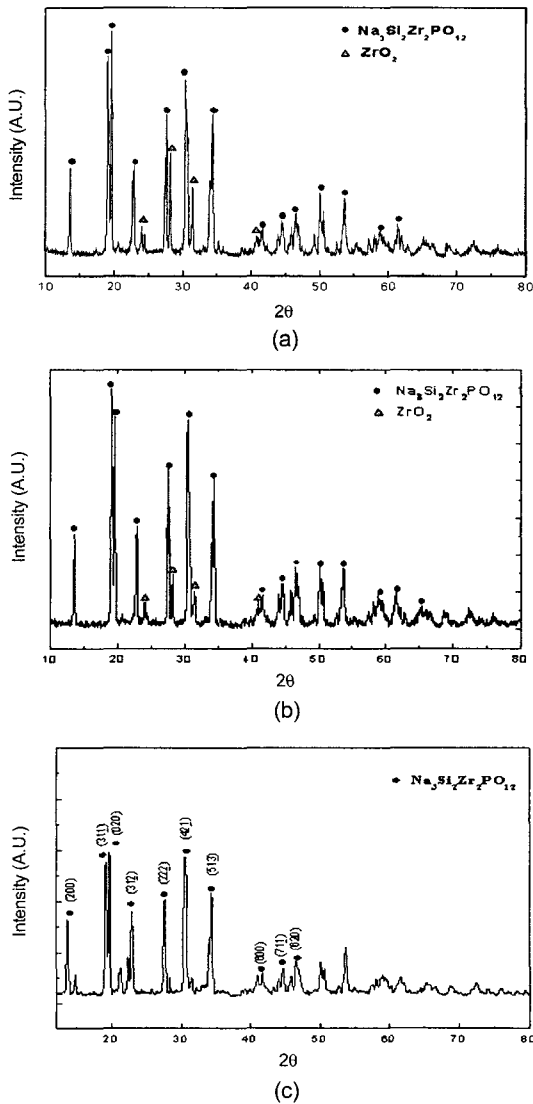


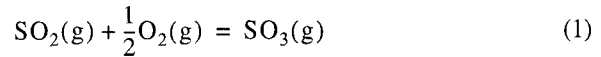
Fig. 3. The XRD patterns with different sintering time at 1150°C.

3.2. SO₂ 가스에 대한 감지특성

Fig. 4는 동작온도에 관한 SO₂ 가스 감지 특성을 나타낸 것이다.

동작온도가 증가하고, SO₂ 가스 농도가 높아질수록 EMF 값이 선형적으로 증가하였으며, 동작온도 400°C일 경우에는 EMF 값이 다른 동작온도에 비하여 상당히 낮게 나타났다. Takahashi¹⁴⁾ 등이 의하면 477°C 이상에서 SO₃가 활발히 생성된다고 보고되고 있다. 400°C의 동작온도에서 EMF 값이 상대적으로 낮게 나타난 것은 SO₃의 형성을 위한 활성화에너지가 충분하지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 동작온도가 500°C일 경우 SO₂ 가스농도 변화에 따라 Nernst' slope가 가장 크게 나타났는데 반해, 550°C와 600°C에서 측정된 경우 500°C의 경우에 비해 Nernst' slope가 완만한 것을 알 수 있는데, 이는 온도가 증가함에 따라 SO₃의 열역학적 평형분압이 점차 감소하게 되는데 기인한 것으로 생각된다. 온도에 따른 평형분압은 다음과 같이 구하였다.¹⁵⁾

몰의 SO₂(g)와 몰의 O₂(g)가 반응하여 몰의 SO₃를 형성하는 과정의 반응식과 자유에너지, 평형상태에서의 각 기체들의 분압은 다음과 같다.



$$(1-x) \quad \frac{1}{2}(1-x) \quad x \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = -94.600 + 89.37T \quad (\text{Joules})$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (3)$$

$$(1 + -PK_p^2) + (3PK_p^2 - 3)x^2 - 3PK_p^2 + PK_p^2 = 0 \quad (4)$$

(ΔG^0 : 평형자유에너지, R: 기체상수, T: 절대온도, K_p : 평형상수)

(2)식에서 각 동작온도에서의 평형자유에너지를 구하고 이를 (3)식에 대입하여, 평형상수를 구한 다음 (4)식에서 x를 구하면 각 동작온도에서 반응에 참여하는 각각의 기

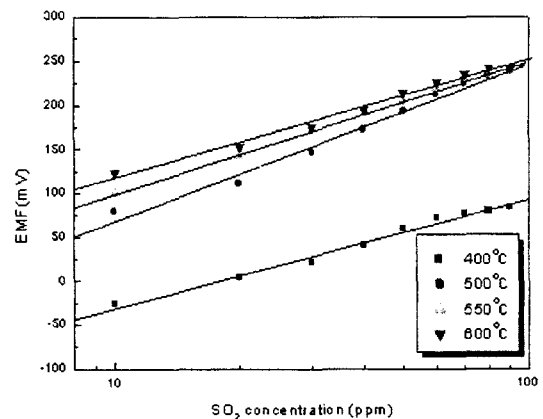


Fig. 4. The EMF variation as a functions of SO₂ concentration at various operating temperature.

체의 평형분압을 구할 수 있다. Fig. 5와 같이 온도가 올라갈수록 SO₃의 평형분압이 낮아지는 경향을 가짐을 알 수 있다.

본 연구에서의 Pt/NASICON/Pt/Na₂SO₄/Pt catalyst로 구성되는 SO₂용 센서의 SO₂ 가스 농도의 변화에 따른 EMF 변화치는 400°C에서 117.79 mV/decade, 500°C에서 167.14 mV/decade, 550°C에서 148.28 mV/decade, 600°C에서 128.92 mV/decade 를 나타내었다.

SO₃의 형성은 산소와의 반응이 수반되어야 하므로, 산소의 분압이 SO₂ 감지특성에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 동작온도는 가장 좋은 감지특성을 보인 500°C에서 측정하였다. 산소가 0%일 때 낮은 EMF 변화치를 나타내었으며, 1%의 산소분위기에서 EMF 그래프가 가장 선형적인 특성을 보였으며, 산소분압이 1% 이상일 경우에는 EMF 그래프가 직선형에서 다소 벗어나는 값을 나타내었으며, 산소분압의 증가에 따라서 전체적인 EMF 값은 높아졌으나, EMF 변화치는 일정하였다.

Fig. 7은 동작온도 500°C에서 30 ppm SO₂ 가스농도에서의 시간응답특성을 나타낸 것이다.

EMF 변화치의 90%의 도달까지 걸린 시간을 응답시간으로 정하였다. 응답시간은 2.5 min, 회복시간은 5 min 정도 소요됨을 알 수 있다. 이는 종래에 제조된 벌크형 센서에 비하여 상당히 빠른 응답특성을 나타내는 것이다.

5. 결 론

스크린 인쇄법을 이용하여 Pt/NASICON/Pt/Na₂SO₄/Pt catalyst 로 구성되는 SO₂감지용 후막형 가스 센서를 제조하고, SO₂ 가스감지 특성을 조사하였다. X-선 회절법으로 결정구조를 조사한 결과, 스크린 인쇄법으로 제조된 후막에 있어서 NASICON 형성을 위한 최적 열처리 조건은 1150°C, 3.5 hr이었다.

SO₂ 농도에 따른 EMF 측정 결과, 500°C의 동작온도에서 가장 우수한 특성을 보였으며(167.14 mV/decade), 동작온도가 증가할수록 Nernst's slope는 감소하였다. 이는 SO₃의 평형분압이 온도가 증가함에 따라 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 산소가 0%일 때 낮은 EMF 변화치를 나타내었으며, 1% 산소분위기 하에서 EMF 그래프가 가장 선형적으로 나타났으며, 산소분압이 1% 이상일 경우에는 EMF 그래프가 직선형에서 다소 벗어나는 값을 나타내었다. 산소분압의 증가에 따라서 전체적인 EMF 값은 높아졌으나, SO₂ 가스 농도의 변화에 따른 EMF 변화치는 일정하였다. 동작온도 500°C, 30 ppm SO₂ 농도에서의 반응특성을 측정한 결과, 90%의 EMF 값의 도달까지 걸린 응답시간은 2분, 회복시간은 5분 정도 소요되었다.

감사의 글

본 연구는 과기부 국가지정연구실 사업으로 이루어졌

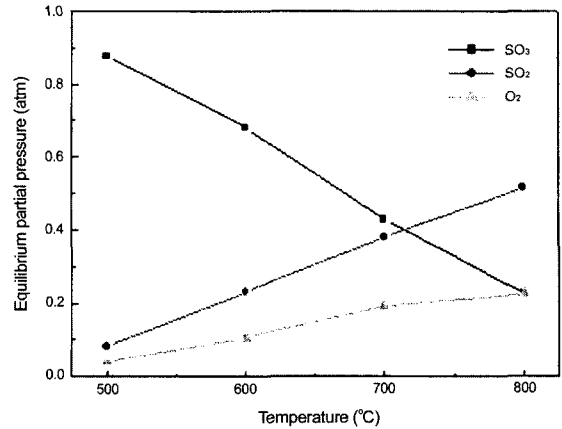


Fig. 5. Variation of equilibrium partial pressure as a functions of temperature.

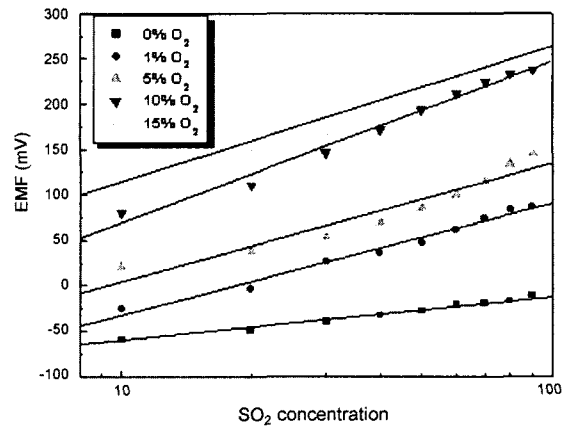


Fig. 6. The sensing characteristics for the oxygen partial pressure.

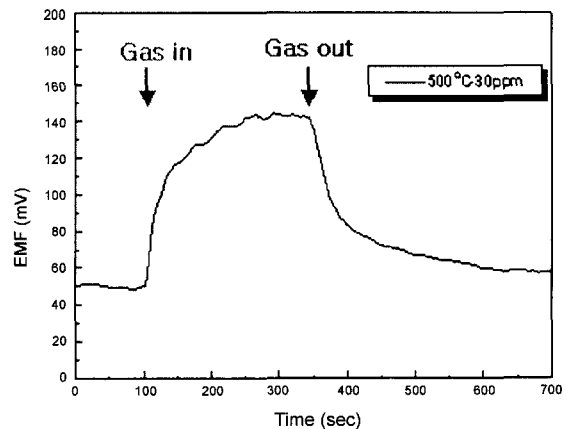


Fig. 7. Time response characteristics for 30 ppm SO₂ concentration at 500°C.

으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Saito, K. Kobayashi and T. Maruyama, Solid State

- Ionics, **3-4**, 393 (1981).
2. M. Gauthier and A. Cahmberland, *Journal of Electrochem. Soc.*, **124**, 1579 (1977).
 3. M. Itoh and Z. Kozuka, *Journal of Electrochem. Soc.*, **133**, 1512 (1986).
 4. Soon-Don Choi, Wan-Young Chung and Duk-Dong Lee, *Sensors and Actuators B*, **35**, 263, (1996)
 5. A. Ahamd, C. Glasgow and T. A. Wheat, *Solid State Ionics*, **76**, 143 (1995).
 6. H. Khireddine, P. Fabry, A. Caneiro and B. Bochu, *Sensors and Actuators B*, **40**, 223 (1997).
 7. N. Miura, S. Yao, S. Shimizu and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **3**, 165 (1992).
 8. Cheol-Jin Kim, Jun-Ki Chung, Sung-Ki Lim and Meung-Ho Rhee, *The Korean journal of ceramics*, **2**, 25 (1996).
 9. J. P. Boilet and J. P. Salanie, G. Desplancher and D. Le Potier, " *Mater. Res. Bull.*, **14**, 1469 (1979).
 10. Tetsuya Kida, Yuji Miyachi, Kengo Shimanoe and Noboru Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **80**, 28 (2001).
 11. Youichi Shimizu and Takashi Ushijima, *Solid State Ionics*, **132**, 143 (2000).
 12. T. Lang, M. Caron, R. Izquierdo, D. Ivanov, J. F. Currie and A. Yelon, *Sensors and Actuators B*, **31**, 9 (1996).
 13. Michel Meunier, Ricardo Izquierdo, Lahcen Hasnaoui, Eric Quenneville, Dentcho Ivanov, Francois Girard, Francois Morin, Arthur Yelon and Michael Paleologou, *Applied Surface Science*, **127**, 466 (1998).
 14. T. Takahashi, *high Conductivity Solid ionic Conductors recent Trends and Applications* 513 (1987).
 15. David R. Gaskell, *Introduction to Metallurgical Thermodynamics* second edition, pp.237 (1981).