

Na고체 전해질의 제조방법에 따른 CO₂감응 특성연구

A Study on Characteristics to Fabrication Methode of Na Solid Electrolyte

곽종식^{1,a}, 최순돈², 이덕동¹
(Jong-Sig Kwak^{1,a}, Soon-Don Choi², and Duk-Dong Lee¹)

Abstract

NASICON sensors compare properties with manufacture method in order to improve CO₂ sensitivity and stability the sensing behaviors. Oxidation mixing method and Sol-gel method were compare analyze to characteristic in which each other sintered to 900 °C to 1100 °C and NASICON CO₂ gas sensors were fabricate. Oxidation mixing method showed better sensing properties at sintered 1100 °C result to NASICON electrolyte analyze with manufacture methods.

Key Words : NASICON, CO₂

1. 서론

가스센서는 현재 사용되고 있는 다양한 센서 중 그 용도와 원리 면에서 화학센서의 기본이 되는 소자이다. 특히 가스의 사용량이 증가하고 있을 뿐만 아니라 사용되는 가스의 종류도 다양해지고 있어 가스사고의 위험도 또한 높아지고 있다. 이로 인하여 환경측정용이나 다양하게 사용되는 가스의 함유량을 정확하게 측정할 필요성이 높아지고 있다. 또한 특정가스를 검지하고 정량할 수 있는 센서의 개발이 필요하게 되었다. 특히 환경오염 중 대기오염은 확산속도가 빨라 다수인에게 미치는 유해가 큰 것으로 알려져, 이를 측정 및 제어할 신뢰성 있는 센서소자 및 시스템개발이 주요과제로 대두되고 있다. 대기 오염 중 CO₂는 CH₄ 및 NO_x와 더불어 지구온난화의 주원인이 되는 것으로 연소설비, 화학공장, 자동차운행 및 기타 생산활동 등 그 배출원이 다양하고 배출량이 증가하고 있어 이를 측정 및 제어할 필요성이 크게 높아지고 있다. CO₂는

화학적으로 매우 안정한 무색무취의 기체로서 그 검출이 용이하지가 않다. 지금까지 CO₂ 측정을 위해서는 비분산 적외선법 및 광 음향측정법 등이 주로 이용되고 있으나, 최근에는 고체전해질식 소자를 이용하는 CO₂센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-8]. 비분산 적외선법은 4.3 μm의 파장에서 강한 흡수작용을 이용한 것으로 안정성과 선택성 등에서 뛰어나 항공우주용과 온실용 등에 실용화되어 널리 이용되고 있으나 고가이고 부피가 커서 사용에 있어 제한이 따른다. 광 음향측정법은 적외선에 흡수된 CO₂가스의 진동에너지에서 형성되는 음파의 신호를 측정하는 방법으로 이 또한 사용에는 제약이 많이 갖고 있다. 반도체를 이용한 고체 전해질식은 전도도의 변화나 용량의 변화로서 기전력의 변화를 측정하는 방법이다[3,5-8]. 고체전해질을 이용한 CO₂의 측정은 부피가 적고, 간편한 반면에 안정성과 선택성에 문제점이 대두되고 있어 아직 실용화에는 어려움이 있다. 지난 몇 년간 많이 연구되어지고 있는 고체전해질식 NASICON 센서는 산화물 흡합법과 습식 혼합반응법으로 제조된 원료를 사용하여 감도향상에 상당한 발전을 이루었다[5-8]. 반면, 센서 감응 특성에서의 초기값 불안정, drift 및 선택성에서 많은 문제점을 보이고 있다. 본 연구에서는 산화물 혼합법과 습식 혼합반응법으로 제조한 원료를 비교 분석하였으며 고체전해질소자를 비교분석하여 이에 대한 특성을 조사하였다.

1. 경북대학교 센서공학과
(대구시 북구 산격동 1370)
2. 영남대학교 재료금속공학과
a. Corresponding Author : jskwak@yu.ac.kr
접수일자 : 2007. 7. 9
1차 심사 : 2007. 7. 23
심사완료 : 2007. 8. 22

표 1. 습식혼합 반응법의 원료물질.

Table 1. Precursors for synthesis.

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ --- Tetraorthoxysilane
NaOC_2H_5 --- Sodium ethylate
$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ --- Zirconium n-propoxide
$\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ --- Tributyl phosphate

2. 실험 방법

1) 시료의 제조

가. 산화물 혼합법

산화물 혼합법으로 ZrO_2 , SiO_2 , Na_3PO_4 를 몰분율로 2 : 2 : 1의 조성으로 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 를 합성하고, 분산매로 isopropyl alcohol을 사용하여 48시간 동안 ball milling 하고 100 °C에서 48시간동안 건조하였다.

나. 습식 혼합반응법

습식 혼합반응법의 합성은 표 1의 4가지 전구체를 사용하였다.

이 방법은 전구체들이 습도에 민감하기 때문에 질소분위기에서 혼합반응이 이루어지도록 하였다. 그림 1은 습식혼합 반응법의 합성공정도를 나타낸 것이다. 합성공정이 60 °C에서 이루어지도록 중탕된 물의 온도를 조절하였으며 용액의 첨가는 천천히 이루어지도록 하였다.

이와 같이 하여 얻은 NASICON분말은 100 °C에서 48시간 동안 건조하였다.

그림 1은 습식 혼합반응법으로 제조한 합성공정도를 나타낸 것이다.

2) 시료의 제작

건조된 분말을 0.2 g 취하고 성형 가압기로 약 5 ton/cm²으로 가압하여 두께 1 mm와 지름이 10 mm인 pellet형태의 시편을 만들었다. 이 시편을 5 °C/min로 승온하여 900 °C, 1,000 °C, 1100 °C의 온도에서 48시간동안 각각 소결하였다.

소결된 시편을 위아래로 Pt paste를 사용하여 screen printing하고 Pt wire를 부착하여 700 °C 1 hr 동안 열처리하였다. 그리고, 알루미늄 기판에 Pt paste로 screen printing하여 열판으로 사용하였다. 이렇게 제작된 소자와 기판을 세라믹 본드로 접착하여 열처리하였다. 그림 2의 구조는 완성된 CO₂ 감지 소자이다.

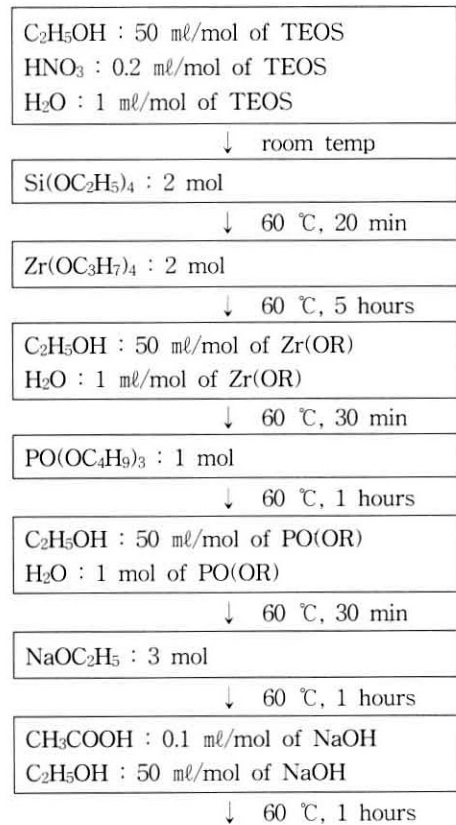


그림 1. 합성공정도.

Fig. 1. Synthesis sequence for NASICON

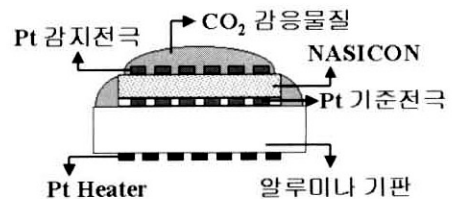


그림 2. CO₂ 감지 소자의 구조.

Fig. 2. The structure of CO₂ sensing device.

3. 결과 및 고찰

3.1 물질의 특성

산화물 혼합법은 그 공정이 간단하며 NASICON의 성질을 잘 나타내 주기 때문에 주로 제조용 공정에서 많이 활용되어지며 습식 혼합반응법은 주로 Sol-gel용으로 박막공정에 활용이 되어 지고 있다.

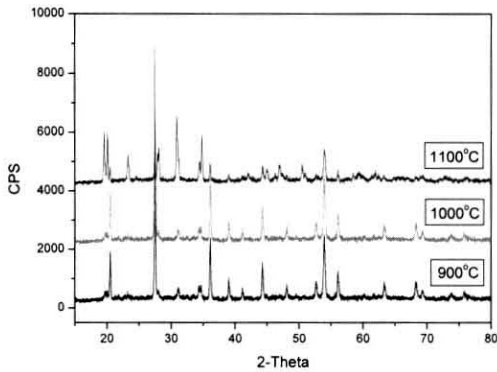


그림 3. 산화물혼합법으로 제조하여 900 °C, 1000 °C, 1,100 °C에서 각각 열처리 한 NASICON의 XRD패턴.

Fig. 3. XRD patten of NASICON by oxidation mixed(Heat-treated at 900 °C, 1,000 °C and 1,100 °C).

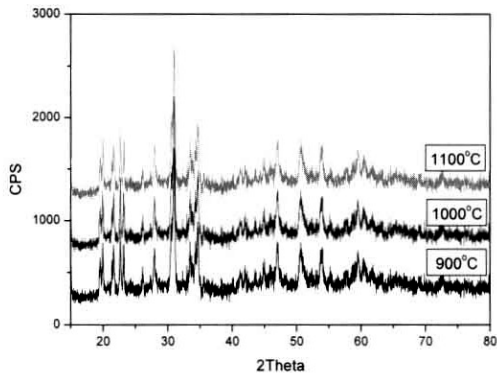


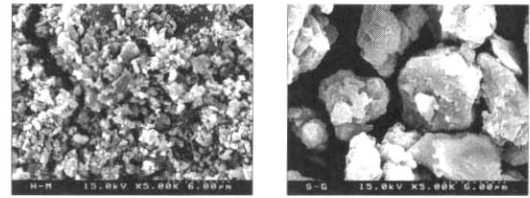
그림 4. 습식혼합법으로 제조하여 900 °C, 1,000 °C, 1,100 °C에서 각각 열처리 한 NASICON의 XRD패턴.

Fig. 4. XRD patten of NASICON by sol-gel method(Heat-treated at 900 °C, 1,000 °C and 1,100 °C).

그림 3은 산화물 혼합법으로 제조된 NASICON을 900 °C, 1,000 °C, 1,100 °C에서 각각 열처리한 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 900 °C 및 1000 °C에서 열처리한 XRD 패턴은 ZrO_2 와 SiO_2 , Na_3PO_4 의 결합된 상을 보여주고 있으며 완전한 NASICON(JCPDS No. 35-412)상을 나타내지는 않고 있다.

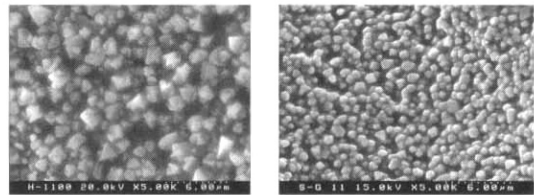
그러나 1100 °C에서 열처리한 시료의 XRD 패턴은 완전한 NASICON상을 잘 나타내 주고 있다.

이는 산화물 혼합법이 1100 °C 이상의 온도에서만 NASICON상으로 존재함을 확인할 수 있었다.



(a) 산화물혼합법 (b) 습식 혼합반응법

그림 5. 열처리하지 않은 NASICON의 SEM사진.
Fig. 5. SEM photograph of NASICON at no sintered.



(a) 산화물혼합법 (b) 습식 혼합반응법

그림 6. 1100 °C에서 열처리한 NASICON의 SEM 사진.

Fig. 6. SEM photograph of NASICON at 1100 °C sintered.

그림 4는 습식 혼합반응법으로 제조된 NASICON을 온도별로 각각 열처리한 XRD패턴을 나타낸 것이다. 이것은 900 °C의 낮은 온도에서도 NASICON 상을 잘 나타내 주고 있으나 결정성장에서 산화물 혼합법에 비해 저조한 양상을 띠고 있는 것을 확인할 수 있었다.

그림 5는 열처리하지 않은 NASICON을 각각 SEM사진으로 나타낸 것이다.

산화물 혼합법은 입자들의 크기가 일정한 분포를 보이며 드물게 큰 입자들이 보이는 양상을 나타내었으며 습식혼합반응법은 입자의 크기가 큰것과 작은 것으로 작은 입자의 경우 수십nm정도, 큰입자는 수 μ m 정도의 크기 변화를 나타내었다. 이는 혼합과정에서 입자들이 서로 응집되어 뭉쳐있는 것으로 보여진다.

그림 6은 1100 °C에서 열처리한 NASICON의 SEM사진을 각각 나타낸 것이다.

산화물 혼합법은 입자들이 작은 조각들로 분포된 것으로 일정한 결정성장을 확인할 수 있었다.

습식혼합반응법의 시료는 응집되어 있던 입자들이 서로 나뉘어져 작은 입자들로 고르게 분포되는 경향을 나타내며 결정성장을 이루는 것을 확인할 수 있었다.

표 2. 에너지 분산 스펙트로미터로 측정된 NASICON의 원소비.

Table 2. Element percents of NASICON at measurement for SEM/EDS.

Element	Method	Concentration		
	Theory value	Oxidation mixing method	Sol-gel method	
Na		18.94	11.58	16.92
Zr		54.86	49.38	44.59
Si		16.89	27.84	23.72
P		9.31	11.20	14.77

표 2는 NASICON의 원소비($Na_{1-x}Zr_xSi_xP_{3-x}O_{12}$)를 에너지 분산 스펙트로 미터(SEM/EDS)로 측정 한 것으로 이들을 각각 비교한 것이다.

표에서 나타낸 것과 같이 X=2인 경우의 각 원소별 함유량을 나타낸 것이다. Na와 Zr의 경우에는 이론값보다 적은 값을 보이고 있으며, Si와 P의 경우는 많은 함유량을 보이고 있다. CO₂ 가스감응에 영향을 주는 Zr의 경우 이론값에 비하여 적은 양상을 띄는 것으로 습식 혼합반응법에 비하여 산화물 혼합반응법의 경우 약 4~5 %정도 많은 함유량을 보이고 있어 산화물 혼합법이 감도 면에서 뛰어난 양상을 보일 것으로 기대된다.

또한 이론값에 유사한 함유량을 보이는 습식 혼합반응법은 산화물 혼합법에 비해 NASICON상에 더 가까운 양상을 보일 것으로 나타내어진다.

3.2 제조방법에 따른 감응특성

그림 7, 8은 산화물혼합법과 습식 혼합반응법으로 1100 °C에서 각각 열처리한 NASICON의 감도 특성을 나타낸 것이다. 산화물혼합법의 경우 동작 온도 250 °C에서는 감도가 18 mV/decade로서 낮은 감응특성을 보였으나 300 °C에서는 32 mV/decade로, 350 °C는 35 mV/decade를 보여 비교적 높은 감응특성을 보였다. 습식 혼합반응법의 경우는 250 °C에서는 감도가 10 mV/decade로서 낮은 감응특성을 300 °C에서는 14 mV/decade로, 350 °C는 20 mV/decade를 보여 산화물혼합법에 비해 매우 낮은 감응특성을 보였다.

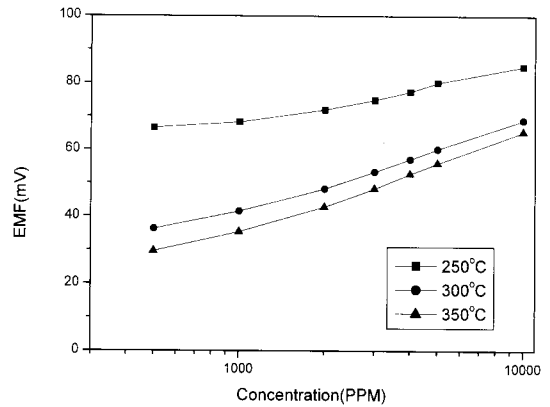


그림 7. 산화물혼합법으로 제조된 NASICON의 감도특성.

Fig. 7. Sensing characteristic of NASICON for fabricated mixing oxidation.

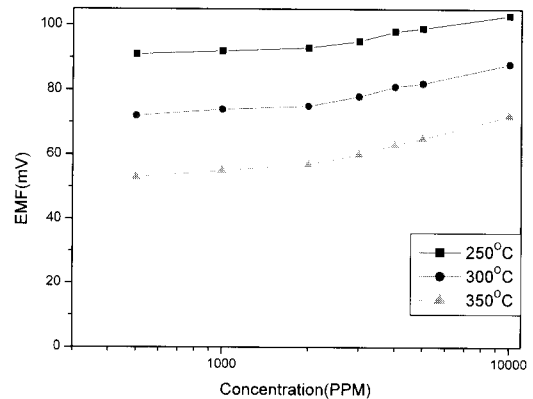


그림 8. 습식 혼합반응법으로 제조된 NASICON의 감도특성.

Fig. 8. Sensing characteristic of NASICON for fabricated sol-gel method.

4. 결론

산화물 혼합법과 습식혼합법으로 제조된 소자의 경우 뚜렷한 차이를 보이고 있다.

산화물 혼합법으로 제조된 NASICON은 900 °C, 1000 °C에서 열처리한 경우는 NASICON으로 존재하지 않고 SiO₂, ZrO₂로 각각의 성장상으로 존재함을 알 수 있었다. 1100 °C에서 열처리한 경우는 확인한 NASICON상을 나타내 줄 뿐만 아니라 NASICON으로서의 상의 성장을 잘 나타내 주었으며 감도면에서 뛰어난 감응을 확인할 수 있었다.

습식혼합법으로 제조된 NASICON은 열처리조건에 따라 뚜렷한 다른 양상을 보여주지는 않으나 NASICON상으로 존재하는 물질의 양상을 확인할 수 있었으며 CO₂가스감응에서 열처리 온도가 증가할 수록, 동작온도가 높을수록 감응이 뛰어난을 확인할 수 있었다.

산화물 혼합법과 습식 혼합반응법의 경우 비교적 낮은 동작온도인 250 °C에서도 안정된 값을 보여주었으나, 낮은 동작온도보다 높은 동작온도에서 월등히 뛰어난 안정성과 감도를 보였다.

특히 산화물 혼합법의 경우 소결온도 1100 °C, 동작온도 350 °C에서 뛰어난 감응특성을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] H. Y. P Hong, "Crystal structure and crystal chemistry in the system Na_{1-x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂", Mat. Res. Bull., Vol. 11, p. 173, 1976.
- [2] J. B. Goodenough, H. P. F. Millon-Brodaz, and M. Kleitz, "Fast Na⁺ ion transport in skeleton structure", Sensors and actuators, B15, p. 33, 1988.
- [3] D.-D. Lee, S.-D. Choi, and K.-W. Lee, "Carbon dioxide sensor using NASICON prepared by the sol-gel method", Sensors and actuators, B 24-25, p. 607, 1995.
- [4] J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong, and J. A. Kafalas, "Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures", Mat. Res. Bull., Vol. 11, p. 203, 1976.
- [5] Th. Lang, M. Caron, R. Izgnierdo, D. Ivanov, J. F. Currie, and A. Yelon, "Material characterization of sputtered sodium-ion conductive ceramics for a prototype CO₂ micro-sensor", Sensors and actuators, B31, p. 9, 1996.
- [6] 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 24-25, p. 260, 1995.
- [7] A. Haeusler and J.-UweMeyer, "A novel thick film conductive type CO₂ sensor", Sensors and actuators, B34, p. 388, 1996.
- [8] T. Lang, H.-D. Wiemhofer, and W. Gopel, "Carbonate based CO₂ sensors with high performance", Sensors and actuators, B34, p. 383, 1996.