

Perovskite형 산화물 LaMO_3 와 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 의
일산화탄소가스에 대한 센서 응답 특성

The Sensor Response for CO Gas of LaMO_3 and $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$
in Perovskite Type Oxides

임 병 오 * 손 태 원** 권 동 혁***
Byung-O Rim* Tai-Won Shon**Dong-Hyuk Kwon***

ABSTRACT

The oxides in perovskite type, LaMO_3 (M=Ni, Cr, Fe, Co), compared with gas sensors which have been used, were synthesised and then examined sensor response comparatively in order to make a thick film gas sensor having a good gas selectivity, durability and simple manufacturing.

The oxides in perovskite type, $\text{LaFe}_{1-x}\text{O}_3$ (x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8), which a part of Fe was replaced with Co, were examined with regard to their electric resistance with variable temperature and sensor response for carbon monoxide gas.

1. 서 론

일반적 ABO_3 로 표시되는 Perovskite형 산화물은 결정학적으로 매우 안정된 구조¹⁾이며, 연료전지의 전극재료나 유전재료 분야에서 많이 사용되고 있다.

특히, 최근에는 가스 사고예방을 위한 가스 감지재료 또는 자동차 배기가스의 정화촉매 등으로 개발이 활발하게 되어 상품화하기에 이르렀다.²⁻³⁾

Perovskite형 산화물은 A 혹은 B 위치에 있는 이온의 일부를 다른 금속이온으로 치환시킬 수 있는 특징⁴⁾을 갖고 있으며, 이온의 일부를 치환시킴으로서 이 산화물의 전기적 특성이나 촉매 활성을 일부 변화시킬 수 있는 잇점이 있다.

* 正會員 : 홍익대학교 화학공학과
** 正會員 : 홍익대학교 화학공학과
*** 正會員 : 명지고등학교

또한 Perovskite형 산화물은 산소결손형 조성이 되기 쉬우며 표면에 있는 산소결손 위치에는 환원성 가스 또는 산화성 가스에 의해 산소이온의 탈착과 흡착이 잘 이루어지리라 예상된다. 5) 산소이온의 흡착과 탈착반응은 산소 분압 변화에 따라 가역적으로 일어나기도 하며, 이와 같은 성질을 이용하여 촉매로서 뿐만 아니라 가스센서로서의 응용도 생각할 수 있다. 6)

한편, Perovskite형 산화물의 전기 화학적 응용으로, 감지소자의 결정입계나 목부분에 가스가 흡착하여 전하운반체의 이동으로 전기전도성이 변화하는 것은 다음과 같은 두가지 기구에 따른다고 알려져 있다. 7-8)

그 중 하나는 터널효과로서 주로 박막 가스감지소자인 경우이고, 또 하나는 가스 흡착으로 목의 전위장벽 높이가 변하여 전기전도성이 변하는 것으로 후막 가스감지소자인 경우이다. 9)

최근에는 박막 가스감지소자가 갖고 있는 문제점인 가스 분위기에서 견디는 안정성과 가스 선택성 및 기계적 강도등을 해결하기 위해 후막 가스감지소자개발에 관심을 두고 있다. 10)

본 연구는 지금까지의 가스 감지소자들이 갖고 있는 문제점을 개선하여 제작이 간편한 후막 가스감지소자의 개발 및 CO가스 사고예방을 위한 기초적인 연구로서, Perovskite형 산화물 $LaMO_3$ ($M=Ni, Cr, Fe, Co$) 와 $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)를 합성하여 감지 소자를 제조한 후, 일산화탄소 가스 분위기하에서 산화물의 조성나 온도변화에 따른 센서 응답특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시료 산화물의 합성

본 연구에서는 A 위치에 La, B 위치에 Fe,

Ni, Cr 및 Co가 있는 ABO_3 형과 $LaFeO_3$ 를 선택하여 Fe의 일부를 치환량 $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 를 Co로 치환한 $AB_{1-x}B'_xO_3$ 형 등 총 8 종류의 Perovskite형 산화물을 합성하였다.

합성하고자 하는 산화물은 각 성분의 시약을 화학 양론비로 정밀하게 칭량한 후, 순수한 이온교환수에 용해하여 혼합 시켰다. 이 혼합용액을 건조기에서 110℃로 4시간동안 건조시킨후 자기 도가니 (porcelain crucible)에 넣어 전기로에서 400℃로 1시간동안 가열분해시켰다.

분해된 혼합물을 마노막자사발에서 미분쇄하여 Siliconit 관상로에 넣고 공기중에서 소성한 후 자연냉각시켜 시료 산화물을 얻었다. 이때 소성온도 및 시간은 Table.1에 나타내었다.

Table1. Preparation condition of sample oxides.

Sample oxides	Preparation	
	Temp(℃)	Time(hr)
$LaFeO_3$	1300	4
$LaFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	1300	4
$LaFe_{0.6}Co_{0.4}O_3$	1300	4
$LaFe_{0.4}Co_{0.6}O_3$	1300	4
$LaFe_{0.2}Co_{0.8}O_3$	1300	4
$LaCoO_3$	1100	92
$LaCrO_3$	1100	30
$LaNiO_3$	850	96

2-2. 감지소자의 제조

감지소자는 0.5Wt%의 carbonyl methyl cellulose를 응결제로 사용하여, 직접 제작한 금형으로 성형하였고, 이때 사용한 압력은 10kg/cm²이다. 전극인 백금선 ($\phi 0.1mm$)은 1mm

간격을 두고 성형체 내부에 매몰되게 하였으며, 이것을 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 소결시켰다. 소결시킨 감지소자는 emery paper #400을 사용하여 백금전극이 표면으로부터 약 0.1mm 가 되도록 연마 제거한 후 ethanol로 세척하여 사용하였으며, 이 감지소자를 Fig. 1(a)에 나타내었다.

2-3. 실험장치 및 방법

2-3-1. X-ray 회절 분석

본 연구에 사용한 합성시료의 결정구조가 목적

2-3-3. 센서 응답특성 측정

가스감지 특성을 조사하기 위한 측정상자(Chamber)는 Fig. 1(b)와 같이 투명 아크릴판으로 외부와 완전히 차단하여 가스가 누출되지 않도록 밀폐시켰다.

센서소자의 주변온도를 일정하게 유지 또는 변화시키기 위하여 사용한 가열기는 니크롬선을 용수철 형태로 만들었으며, $5 \sim 10\text{V}$ 의 AC전압을 가하여 센서소자에 유지되는 온도를 조절하였다.

이때 소자의 온도는 C·A 열전대를 센서소자의

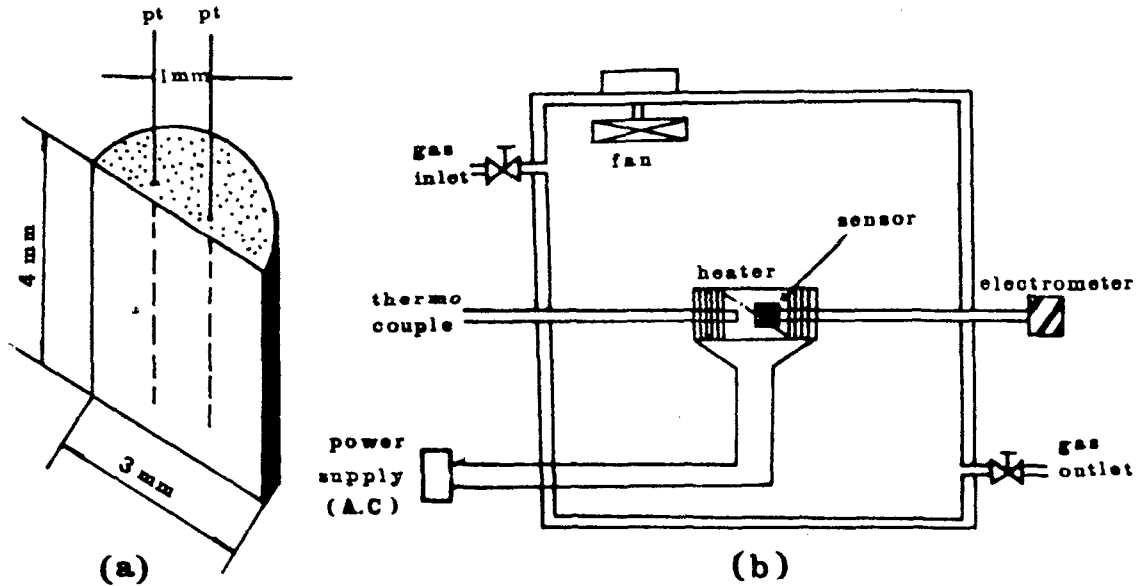


Fig. 1. The structure of gas sensor(a) and schematic diagram of the measuring system(b).

으로하는 perovskite형으로 되어 있는가를 확인하기 위해 X-ray Diffractometer (Rigaku model D/MAX IIIA, Japan)를 사용하였다.

2-3-2. TGA·DTA 분석

시료의 열화학적 성질을 조사하여 가스감지 특성과의 관계를 비교하기 위해 TGA·DTA (Rigaku ME 810EW, Japan)를 사용하였다.

표면에 근접시켜 측정하였다.

센서소자의 전기저항 측정은 소자에 매몰되어 있는 백금전극선을 electrometer에 연결시켜 대기중에서 정압상태 (일정전류)하에 일산화탄소 가스를 주입하여 $25 \sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 전기저항값의 변화를 측정하였다.

본 연구에서의 센서 응답특성은 대기중에서 저항값 (R_0)을 기준으로 하여 측정가스인 일산화

탄소를 주입한 후에 나타나는 저항값 (R)의 비, 즉 R/R_0 로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. X-ray 회절 분석 결과

센서소자로 합성한 시료가 Perovskite 형 결정구조를 갖고 있는가를 확인하기 위해 2θ 가 $10 \sim 90^\circ$ 인 범위에서 X-ray 회절도를 얻어 Fig.2와 Fig.3에 나타내었다.

Fig.2와 Fig.3에서 peak를 나타낸 2θ 각도에서의 면간거리를 구하여 ASTM24-1016, ASTM 12-751, ASTM15-148 및 ASTM25-1060에 주어진 면간거리를 비교하여 보면 서로 거의 일치함을 알 수 있다.

이런 결과로 보아 본 연구에서 사용된 시료의 합성방법이 균일한 조성의 LaMO_3 ($M=\text{Cr, Ni, Fe, Co}$)와 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 합성에 적합함을 알았으며, 그 모두가 perovskite형 구조가 된 것이라고 사료된다.

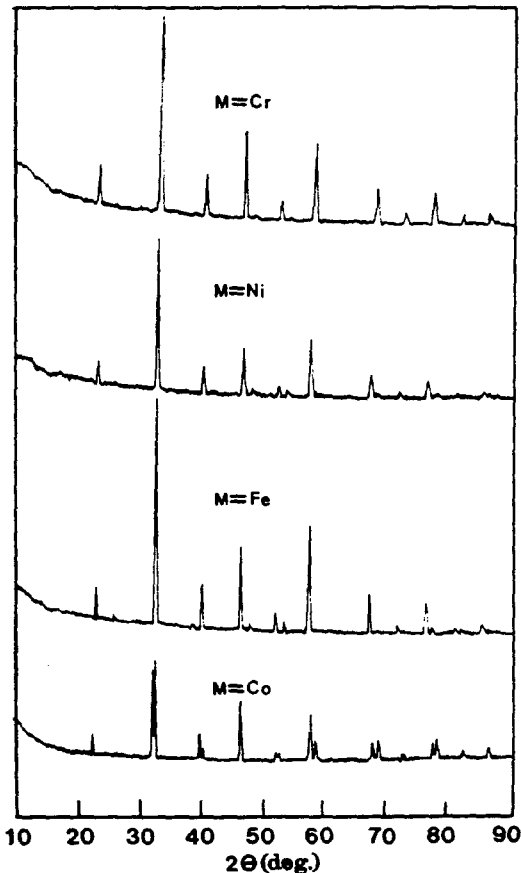


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of LaMO_3 as a function of substitution $M(M=\text{Cr, Ni, Fe, Co})$.

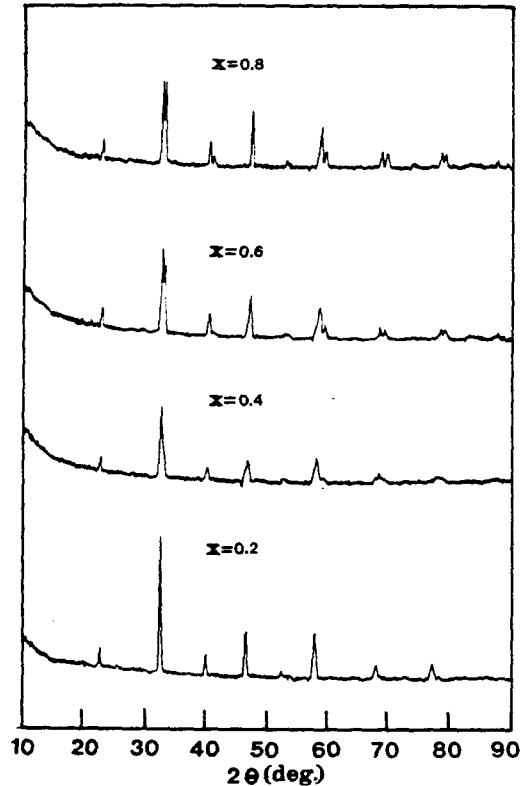


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ as a function of substituted content $x(x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8)$.

3-2. TGA·DTA분석 결과

LaMO₃ (M=Ni, Cr, Co, Fe)와 LaFe_{1-x}Co_xO₃ (x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8)의 DTA결과를 각각 Fig.4와 Fig.5에 나타내었다. 그러나 TGA분석을 한 결과 합성온도가 800℃ 이상의 고온이므로 중량변화가 없어서 그림에 나타내지 않았다.

Fig.4에서 보면 LaMO₃의 발열반응에서 흡열반응으로 전환하는 온도범위는 300~400℃이며 Cr<Co=Fe<Ni의 순으로 높아짐을 알 수 있다.

Fig.5에서 보면 LaFe_{1-x}Co_xO₃의 발열반응에서 흡열반응으로 전환하는 온도범위는 300~500℃이며 Co의 양이 증가할수록 온도가 상승함을 알 수 있다.

그림에서의 발열곡선은 산소결함을 갖는 산화물이 부분적으로 산화되는 것으로 생각되며, 흡열곡선은 온도상승으로 인하여 산화물을 이루고 있는 격자산소 이온이 확산되어 격자결함으로 인한 엔탈피변화가 일어나는 것으로 생각된다.

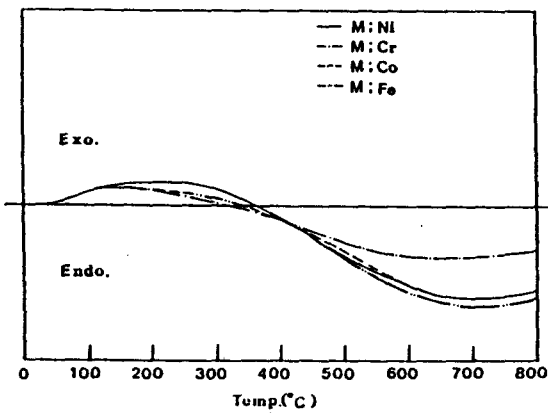


Fig. 4. DTA-curves of LaMO₃

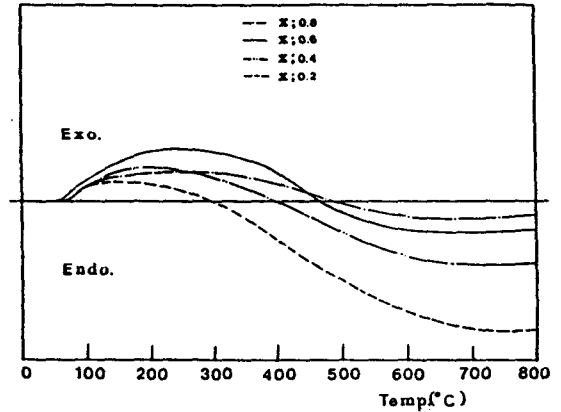
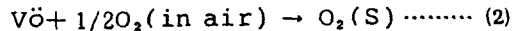
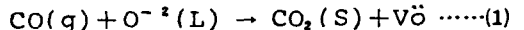


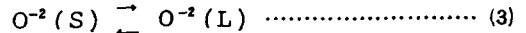
Fig. 5. DTA-curves of LaFe_{1-x}Co_xO₃ (x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8).

3-3. LaMO₃의 센서 응답특성

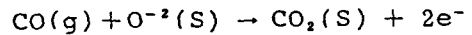
Perovskite형 산화물은 산소이온(O²⁻)의 확산계수가 커서 일산화탄소 가스가 산화물 표면에 접촉할 때 표면 화학반응이 일어난다. 산화물 표면에서 일산화탄소 가스가 산화되는 기구를 보면 다음과 같다.



따라 흡착산소와 산화물 격자산소는 다음과 같이 평형을 이루게 된다.



따라서 실제 가스 흡착에 의한 표면반응은 다음과 같이 될 것으로 예상된다.



여기서 O²⁻(L):산화물 격자안에 있는 산소 이온

V \ddot{O} : 전자 2개를 잃은 산소이온 공위

CO(g): 흡착 가스종

CO₂(S):산화물 표면에서의 흡착종

O²⁻(S):산화물 표면에서의 흡착산

소를 나타낸다.

본 연구에서 합성한 LaMO_3 ($M=\text{Ni}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$)의 온도 변화에 따른 일산화탄소 가스의 센서 응답특성을 Fig. 6에 나타내었다.

그림을 보면 25~200℃와 400~600℃의 온도범위내에서는 센서 응답특성이 거의 나타나지 않다가 300℃에서 LaFeO_3 와 LaCoO_3 가 센서 응답특성을 나타낸 반면, LaCrO_3 와 LaNiO_3 는 거의 나타나지 않았다. 센서 응답특성을 보면 LaFeO_3 가 1.4로 가장 좋았고, LaCoO_3 는 1.1이었으며 LaCrO_3 와 LaNiO_3 는 1.0으로 좋지 않았다.

이와 같은 결과에 따라 LaFeO_3 와 LaCoO_3 에서는 발열반응에서 흡열반응으로 전환하는 온도와 센서 응답특성을 나타내는 온도가 상관 관계가 있음을 알 수 있다.

또한 400℃이상에서는 온도가 상승함에 따라 센서 응답특성의 변화가 거의 나타나지 않는데, 그 이유는 온도가 상승하면 필연적으로 흡착되는 가스량이 감소하기 때문이라고 생각된다.

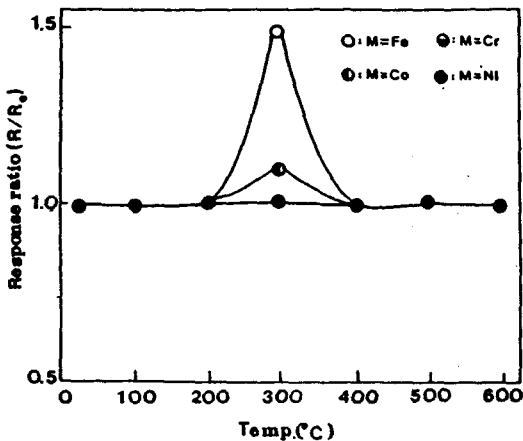


Fig. 6 Temperature dependence on the response ratio of LaMO_3 ($M=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$) at 200ppm CO gas concentration.

3-4. $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 의 센서 응답특성
Fig. 6에서 보는 바와 같이 센서 응답특성이 뛰어난 LaFeO_3 를 모체로 하여 Fe의 일부를 Co로 치환시킬 때, 그 치환량을 $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 로 하여 합성하고 온도 변화에 따른 센서 응답특성을 Fig. 7에 나타내었다.

그림을 보면 $\text{LaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 는 300℃에서 센서 응답특성이 1.3이고, $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ 는 400℃에서 센서 응답특성이 1.1로서 모체시료인 LaFeO_3 의 센서 응답특성과 비슷한 결과를 나타내고 있다.

그러나 $\text{LaFe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$ 와 $\text{LaFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$ 는 센서 응답특성을 거의 나타내지 않았다.

따라서 Fe의 일부를 치환하는 Co의 치환량이 적을수록 센서 응답특성이 커지는 것을 알 수 있다.

그리고 보통 측정조건에서는 어느 정도 산소가 흡착되어 있는 것이지만, 본 연구에서 온도가 300~400℃일 경우에는 일산화탄소 가스의 흡착으로 인해 흡착산소가 제거됨으로서 센서 응답

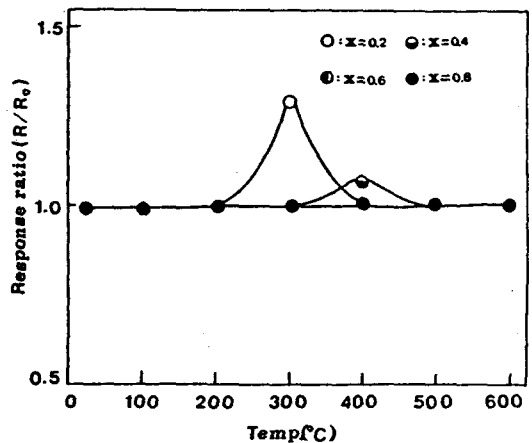


Fig. 7. Temperature dependence on the response ratio of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) at 200ppm CO gas concentration.

특성이 커지는 것이라고 생각된다.

그러나 온도가 더 상승하면 앞에서 흡착한 산소가 이미 탈리된 상태이기 때문에 일산화탄소가스에 대한 응답특성이 적어지는 것으로 생각된다.

그리고 센서 응답특성과 DTA곡선의 상관관계를 고찰하여 보면 $\text{LaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 와 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ 에서만 발열반응에서 흡열반응으로 전환하는 온도와 센서 응답특성을 나타내는 온도가 거의 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

Perovskite 형 산화물 LaMO_3 ($M = \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) 와 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 를 합성하여 일산화탄소 가스에 대한 센서 응답특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LaFeO_3 , LaCoO_3 , $\text{LaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 및 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ 에서만 일산화탄소가스에 대한 센서 응답특성을 나타내는 온도와 발열반응에서 흡열반응으로 전환하는 온도가 일치하였다.
2. 센서 응답특성은 LaFeO_3 가 1.4로 제일 좋았으며, 그 다음은 $\text{LaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 로써 1.3이다.
3. 센서 응답특성은 합성산화물에 따라 어떤 특정온도 이상 상승하면 떨어진다.

< 후 기 >

본 연구는 문교부 학술 연구 조성비로 진행되었으며 그 배려에 감사드립니다.

參 考 文 獻

1. 清山哲郎, 山添昂, 日化, 37, 314(1982).
2. R.J.H. Voorhoeve; "Advanced Materials in Catalyst," Academic press, Oxford, 159 (1971).
3. W.F. Libby; Science, 171 (3970), 449 (1971).
4. J.M. Long, P.M. Raccach and J.B. Goodenough; Mater. Res. Bull., 4, 191 (1969).
5. J.M.D. Tason and L.G. Tejuca; Z. Phys. Chem. Neue Folge, 124, 159 (1975).
6. T. Kudo, H. Obayashi and T. Gejo; J. Electrochem. Soc. 122, 159 (1975).
7. P.J. Shaver; Appl. Phys. Lett., 11, 255 (1967).
8. K. Ibokura; Electronic Ceramics, 6(2), 9 (1975).
9. H. Mitsudo; Ceramics, 15(5), (1980).
10. H.J. Jung and K.S. Yoo; J. Korean Ceram. Soc., 22, 4 (1985).