

LaCoO₃ 산화물의 에탄올 감지특성에 미치는 CaO의 영향

Effects of CaO on the Ethanol Sensing Characteristics of LaCoO₃

임 병 오 * 손 태 원 ** 양 천 화 ***
Byung-O, Rim, TAI-Won, Shon, Chun-Hoi, Yang

ABSTRACT

The perovskite-type compounds La_{1-x}Ca_xCoO₃ were synthesized, their thermochemical properties and the gaseous sensitivity were investigated in ethanol vapor.

The maximum response for detecting gas corresponded with the exothermic peak of DTA experiment. In any case the substituent was increased, the responsive ratio for detecting gas was grown upon. However, the needed time for response was later, and the operating temperature was elevated.

The mechanism of this electrical conductivity was explained by the oxygen ionic diffusion through oxygen vacancy produced by the substituent.

1. 서 론

LaCoO₃는 연료전지의 전극재료나 유전재료 등으로 이용되고 있으며, 최근에는 란탄(La)의 일부를 다른 금속으로 치환한 것들이 자동차 배기가스 정화촉매 또는 가스 감지재료로써 주목을 받고 있다.¹⁾

특히, 가정용 연료를 가스화한 이후 가스폭발에 대한 안전사고 문제가 크게 대두되고 있을뿐만 아니라 최근, 화학 공장에서의 대형 가스폭발 사고가 발생되고 있어 이들 사고를 미연에 방지하기 위한 가스감지 재료 개발에 관심을 갖게 하고 있다.

이들 산화물의 전기 및 자기적인 성질에 대해서는 많은 연구가 이루어졌으나 이들 산화물의 고체 화학적성질과 촉매로서의 물성 그리고 가스 흡착특성에 관한 연구는 비교적 적다.^{2)~3)}

* 정회원 : 홍익대학교, 화학공학과

** 정회원 : 홍익대학교, 화학공학과

*** 정회원 : 국립대전공업대학, 공업화학과

촉매로서의 응용은 Libby⁴⁾에 의해 처음으로 제안되어 실험적으로 연구되었고 전기화학적 응용으로는 연료전지의 적극촉매등을 들수 있는데 이러한 응용은 이들 산화물이 비저항이 낮은것과 산소이온의 확산계수가 큰 성질을 종합적으로 이용한것으로 볼수있다.⁵⁾

또한 이들 산화물의 표면에 있는 격자결함 산소는 산화성 동는 환원성 가스에 의해 산소 조성비가 변화되면서 이로 인하여 산화물 내부에서는 전기저항이 변화하게 된다.⁶⁾ 따라서 이들 산화물 들은 촉매로서의 응용 뿐만 아니라 각종 가스분위기에서 전기저항이 변화되는 성질을 이용하여 가스감지 재료로 활용하게된 계기가 되었다.⁷⁾

Obayashi²⁾ 등은 Perovkite형 결정구조를 갖는 LaNiO_3 를 15-20 μm 정도의 박막으로 만들어 에탄올에 대한 응답실험에서 작동온도를 270 $^\circ\text{C}$ 이상으로하는 경우 10ppm의 낮은 농도 분위기에서도 응답이 나타났다고 보고하고 있다. 그러나 지금까지 개발된 감스감지 소자들은 박막 소자들로 예민한 감도는 있으나 다양한 가스분위기에 견디는 안정성과 가스선택성 등에서 문제가 생기고 있기 때문에 최근에는 가스분위기에서의 안정성 및 가스선택성이 우수한 감지소자의 개발에 관심을 갖게 하고 있다.⁸⁾

본 연구는 각종 산화반응 촉매로만 활용되던 $\text{La}_{0.1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 를 가스 감지소자로 개발하기 위한 기초적인 조사로 치환체인 칼슘이 에탄올 분위기에서 응답률 변화에 미치는 영향을 조사하고 열화학적 성질과 상관시켜 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시료합성

$\text{La}_{0.1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 합성시약은 La_2O_3 와 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 그리고 $\text{CO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였는데 순도는 모두 99%이상의 특급 시약

들이다. 시료는 각 성분의 소정량을 몰(mole) 비로 정밀하게 칭량한후 질산염 시약은 순수한 물에 용해 하였으며, La_2O_3 는 95% 에탄올에 녹여 습식 혼합하였다.

합성온도는 공기중에서 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시켜 1200 $^\circ\text{C}$ 에서 5시간정도 가열한 다음, 전기로 중에서 서냉하였다. 이것은 다시 마노막자사발에서 325mesh 정도로 미분쇄 한후 건조기속에 넣어두고 시편 제조시에만 꺼내어 사용하였다.

2-2. 시편 제조

시편은 그림 1-(b)와 같이 $\phi 0.1\text{mm}$ 되는 백금선을 1mm간격을 두고 소결체 내부에 매몰된 형태로해서 20 kg/cm² 압력으로 성형한후 1,100 $^\circ\text{C}$ 에서 소결한 다음으로 중에서 서냉하였다.

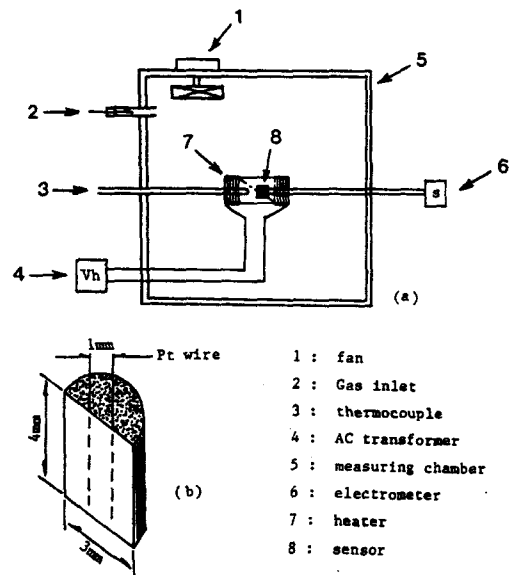


Fig.1. Schematic diagram of an experimental system(a) and the structure of a specimen(b).

2-3. DTA 분석

시료의 열화학적 성질을 조사하기 분석을 DTA 분석을 실시 하였는데 기종은 Rigaku ME 이미 가열속도 10 °C / min로 대기중에서 실시 하였다.

2-4. 가스감도 측정

시편의 가스에 대한 응답율은 그림 1-(a)와 같은 장치안에서 소자의 전기 저항을 측정하여 나타내었는데 이때 측정자는 가스가 누출되지 않도록 밀폐시키고 측정상자 위에 부착된 회전 날개 (fan) 를 회전시켜 측정하고자 주입한 가스가 균일하게 분산되도록 하였다. 사용한 가스는 시약용 95% 에탄올의 포화 증기를 주사기로 뽑아, 일정한 농도가 되도록 상자에 주입시켰다. 응답율은 공기중에서의 저항값 (R_{air}) 을 기준으로 하여 각 가스 농도변화에 따른 저항값 (R_{gas}) 의 차이 즉, $\frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{air}} \times 100$ 로 나타내었다.⁹⁾

3. 결과 및 고찰

3-1. La_{1-x}Ca_xCoO₃ 의 열화학적 성질

그림 2는 DTA 측정 결과를 나타낸 것이다. LaCoO₃ 의 경우에는 최대 발열곡선이 250 °C 정도에서 일어났고, 탄탄의 일부를 칼슘으로 치환했을 경우에는 치환량에 따라 320 °C, 350 °C 그리고 400 °C로 높아지고 있다. 그림에서 나타난 105 °C 정도에서의 흡열은 시료중의 수분이 탈착하여 생긴 것이고 200 °C 이후의 발열곡선은 산소결합을 갖은 시료 산화물이 부분적으로 산화되면서 격자에너지가 변화되어 생긴 것으로 설명할 수 있다. 또 400 °C 이후의 흡열과정은 온도 상승으로 인하여 산화물을 이룬 격자 산소 이온이 확산되면서 내부 결합구조로 인한 엔탈피 (enthalpy) 변화로 생각할 수 있다.¹⁰⁾

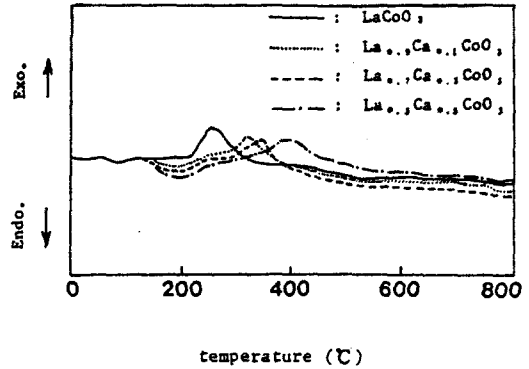
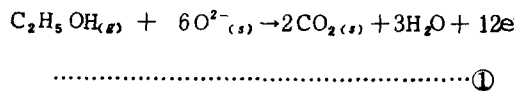


Fig. 2 DTA curves of La_{1-x}M_xCoO₃ powder.

3-2. La_{1-x}Ca_xCoO₃ 의 에탄올 응답특성

그림 3은 에탄올 농도 변화에 대한 응답율을 나타낸 것인데 측정 시간을 60 초로 고정하여 측정하였다. 감지소자의 온도는 300 °C로 유지시켰는데 이것은 DTA 곡선에서 나타난 발열반응이 300 °C 정도에서 가장 높게 나타났기 때문이다. 에탄올 농도 400 ppm까지는 그래프의 경사 (slope)가 비교적 크게 변화하고 있으나 그 이상에서는 완만하였다. 이것은 에탄올 흡착 후 흡착된 에탄올과 격자 산소가 식①과 같은 반응으로 진행하며 정공 밀도를 감소시키므로 전기저항이 증가되나 그 반응은 곧 평형에 이르기 때문에 그 이상의 온도에서는 가스농도가 전하게 된다. 하여도 변화의 폭이 크지않는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 칼슘치환으로 금속과 산소이온의 결합 에너지가 약화되어 격자 산소이온이 쉽게 확산하는 것으로 추정되며 이것이 곧 산화반응 활성 차이로 나타나기 때문으로 생각된다.¹⁾



(S): 산화물 표면에서의 흡착종

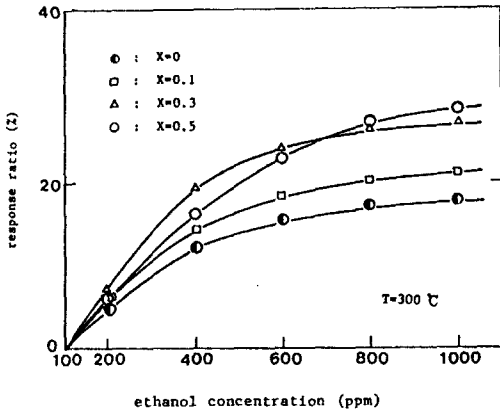


Fig. 3 Response ratio of $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ for the various concentration of ethanol.

그림 4는 응답율을 작동 온도에 따라 나타낸 것이다. 이때 에탄올 농도는 400 ppm으로 고정하여 측정하였는데 이것은 그림 3에서 400 ppm 일때가 전기저항 변화폭이 가장 크다고 생각되기 때문이다. 치환량이 많아질수록 최고 응답율을 얻는데 더욱 높은 작동온도가 요구되었으며 $x = 0.5$ 일때는 400 °C에서 가장 좋은 응답율이 나타나는 것을 알 수 있다. 그러나 400

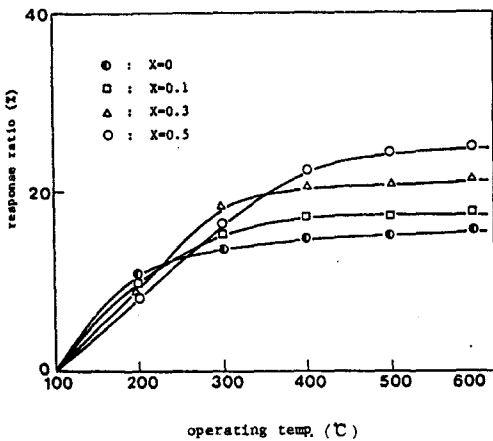
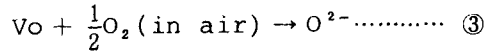
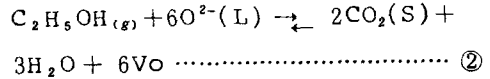


Fig. 4 Temperature dependence of sensor response for the $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ in 400 ppm ethanol.

°C 이상에서는 온도에 대한 영향이 별로 없었는데 이처럼 온도가 상승되면서 응답을 변화가 둔화되는 것은 식②의 반응이 평형에 이르기 때문이라고 생각된다.



(L): 산화물 격자안에 있는 산소이온
Vo: 전자 2개를 잃은 산소이온 공위 (Vacancy)

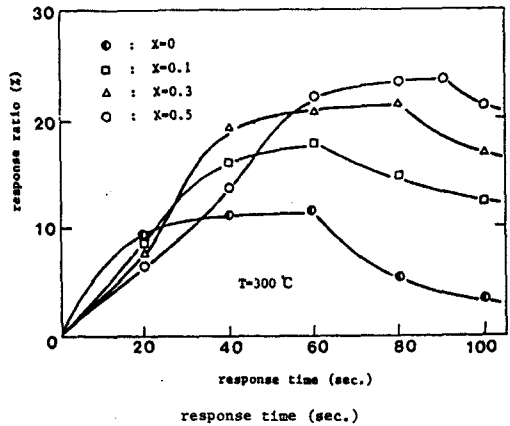


Fig. 5 Response ratio of $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ for the response time in 400 ppm ethanol.

그림 5는 이들 산화물의 에탄올에 대한 응답 시간을 나타낸 것이다.

가스 주입후 60 초 이상이 되면 응답율은 급격히 떨어지고 있는데 이것은 피검 가스에 의해 전자를 잃어 생긴 산소 이온 공위 (Vo)가 공기중의 산소에 의해 식③과 같은 반응으로 복원되어 전기 전도성이 증가되는 것으로 생각된다.

응답율은 치환량이 많을수록 높게 나타났는데 이것은 칼슘 치환으로 산화물 격자 산소이온의 확산에 대한 활성이 더욱 상승하기 때문으로 생각되었다. 이것을 그림 2와 관련시켜

보면 발열곡선이 흡열로 전환되는 분기점 온도 주위에서 가스에 대한 감도가 우수하게 나타나는 것을 알수 있었다.

4. 결 론

칼슘으로 치환한 La_{1-x}Ca_xCoO₃ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5)를 합성하여 에탄올 분위기에서 칼슘이 이들 산화물의 전기저항에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 치환량이 증가하면 가스에 대한 응답율은 증가하나 응답에 필요한 시간이 길어지고 작동 온도가 상승한다.

(2) 이들 산화물의 DTA 곡선에서 얻은 최대 발열곡선과 피검 가스에 대한 최고 응답을 나타내는 온도가 각각 일치한다.

(3) 이들 산화물의 전기 전도기구는 전하 보정을 위해 생성된 Co⁴⁺ (Conductive electron)과 산소이온 공위(Vo)를 통한 격자 산소이온(O²⁻)의 확산에 의한 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. R.J.H. Voorhoeve: "Advanced Materials in Catalysis" Academic Press, Oxford, 159 (1971).

2. H. Obayashi, Y. Sakurai and T. Gejo: *J. Solid State Chem.*, **17**, 299 (1976).
 3. H. Taguchi, M. Shimada and M. Koizumi: *J. Solid State Chem.*, **41**, 329 (1982).
 4. W.F. Libby: Promising Catalysts for Auto Exhaust, *Science*, **171**, 499 (1971).
 5. J.H. Kennedy and K.W. Frese: *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1683 (1976).
 6. J.M.D. Tascon and L.G. Tejuca: *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **124**, 249 (1981).
 7. T. Kudo, H. Obayashi and T. Gejo: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 159 (1975).
 8. H.J. Jung and K.S. Yoo: *J. Korean Ceram. Soc.*, **22**, 4 (1985).
 9. B.O. Rim, C.H. Yang, P.S. Hong and I.J. Yu: *J. Korean Institute of Industrial Safety*, **1**, 21 (1986).
 10. J.F. Boyle: *J. Electronic Materials*, **6** (6), 717 (1977).
 11. T. Arakawa, H. Kurachi and J. Shiokawa: *J. Mater. Soc.*, **20**, 1207 (1985).