

LPG 爆發事故 豫防을 爲한 Maghemite의 影響

Effects of the Maghemite for Explosive accident Prevention to Liquefied Petroleum Gas

박 영 구*
Young-Goo Park

ABSTRACT

Gas sensing element, γ -Fe₂O₃ was synthesized by dehydration, reduction, and oxidation of γ -FeOOH, which was synthesized with FeSO₄·7H₂O and NaOH. They were produced as a bulk-type, a thick film-type. Then, their responses and mechanisms of response to the gas of liquefied-petroleum were studied. The qualities of gas sensing elements are decided by the structure and the relative surface area. In the process of α -FeOOH synthesis, the effects of reaction conditions as the equivalent ratio, on the structure and the relative surface area of gas sensing element were observed. The changes of the structure were measured with XRD, SEM, TG-DTA and BET.

The resistance changes of the synthesized gas sensor in the air were measured. The response ratio were also measured for the changes of working temperature and gas concentration. As a result of analysis with XRD, it was confirmed that the the best conditions for the synthesis of α -FeOOH were equivalent ratio 0.65. The thick film-type element of γ -Fe₂O₃ responded more quickly than the bulk-type did. The structure and the relative surface area of the α -FeOOH were confirmed as the important factors deciding gas response characteristics.

1. 서 론

급속한 산업발달로 인하여 에너지의 사용은 급증하고 있으며, 이러한 에너지의 사용은 자원의 고갈은 물론 오염물의 무분별한 대량방출로 자연생태계에 심각한 부작용이 발생하고 있다. 특히

고체연료는 연소할 때에 매연을 발생하기 쉽고, 회분이 많아서 이의 처리에 고심하고 있는 실정이다. 천연가스나 제조가스는 취급이 간편하고 완전 연소를 시킬 수 있어 연소효율이 높고 매연의 발생이 없다. 또한 회분이 없어 분진이 발생치 않으며, 황의 함유율이 낮으므로 연소 후 SO₂ 생성량이 극

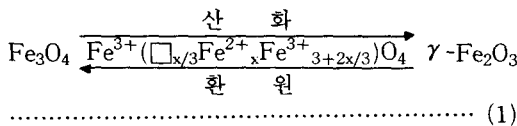
* 서울시 상수도사업본부 선유정수사업소

히 적다.

액화 석유 가스(LPG)는 천연가스에서 회수 되기도 하고 나프타(naphtha)의 분해에 의해서 얻어지기도 하지만 대부분 석유정제시 부산물로 얻어진다. 이 액화 석유 가스는 자동차, 석유화학 및 산업용, 가정용으로 널리 사용되고 있다. 액화 석유 가스는 취급이 용이하고, 발열량이 높으며 CO, S 성분이 적어서 독성이 없는 장점을 갖고 있다. 그러나 이 가스는 무색, 무취이고 공기보다 무거워서 가스가 새어나오면 폭발의 위험이 대단히 높다. 무색, 무취의 가스를 인간의 감각 기관으로 감지하는 것은 거의 불가능하며, 이를 감지할 수 있는 고감도 센서(sensor)가 절실히 요구된다. 이런 고감도 센서는 연소 효율을 높이고, 환경 보전을 위한 배 가스량을 제어할 수도 있다. 가스 센서는 산화물 고체 소자의 표면에 가스가 흡착될 때 고체와 흡착되는 가스 사이에 화학적 상호작용으로 인하여 전자의 수수가 발생하게 된다. 이때 전기 전도도 변화가 일어나며 이 값을 측정하여 가스를 감지하는 방식이 주로 사용되고 있다. 이런 특성을 이용한 가스 센서는 현재 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다^{1~3)}.

특히 환원성 가스중 LPG는 공기중에서 폭발 허용 한계가 2.1~9.5(vol%)로서 가스 누출로 인한 폭발 사고가 사회 문제로 되고 매년 사고 증가로 인명피해가 늘고 있어⁴⁾ 이에 대한 대책이 요망되고 있다.

산화철 중 Fe₂O₃는 동일한 화학식을 갖고 있지만 α-Fe₂O₃와 γ-Fe₂O₃는 결정구조가 다르며, 각각 다른 전기적 특성을 갖고 있다. 산화철은 결정구조 또는 Fe의 원자가 및 그 분포에 의해서 물성이 변화하는데 대표적인 산화철 중 Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 사이에서 평행관계를 나타낸다. 특히 γ-Fe₂O₃와 Fe₃O₄는 산화, 환원간에 고용체 상을 거쳐 가역적으로 진행되는데 이와 같은 현상을 표기하면 다음과 같다.



□ : 양이온 빈자리(vacancy)

x : 산화도(0 ≤ x ≤ 1)

따라서 γ-Fe₂O₃을 고온으로 유지시켜주면 대

개 공기중에서 위(1)식과 같은 산화, 환원 평형이 성립된다. 이때 환원성 가스에 접촉하게 되면 센서 소자의 미립자 표면에서 Fe³⁺이온의 일부가 용이하게 Fe²⁺이온으로 환원되어 Fe₃O₄와 비슷한 고용체가 형성하게 된다. 이 환원성 가스 농도가 증가하면 생성되는 Fe²⁺이온의 비율에 따라서 센서 소자의 저항값은 감소하게 된다. 또 환원성 가스가 센서 소자에서 없어지고, 정상적인 공기 분위기로 되돌아 가면 전도에 기여 했던 Fe²⁺이온이 다시 산화 되어 Fe³⁺ 이온으로 되고, Fe₃O₄고용체에서 본래의 γ-Fe₂O₃상태로 복귀하여 저항치는 상승한다.

본 연구에서는 FeSO₄와 NaOH를 이용하여 침상형 γ-Fe₂O₃을 제조하기 위하여 최초 합성물인 α-FeOOH를 합성하고 이것을 환원하여 α-Fe₂O₃을 제조하였다. 이것을 산화하여 γ-Fe₂O₃을 제조하였으며, 이 γ-Fe₂O₃를 가스 센서 소자로 사용하기 위하여 본체(bulk)형과 후막(thick film)형으로 각각 제작하여 LPG에 대한 가스 감지 특성을 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 X선 회절 분석

합성된 α-FeOOH와 γ-Fe₂O₃의 시료 구조를 X-선 회절분석으로 관찰 하였다. 이 때 사용된 XRD장치는 Philips Co. (PW 1710)와 Rigaku Co. (model 3A)을 사용하였다. 사용 조건은 Cu Kα로서 2θ가 10~70 범위이다.

2.2 전자현미경 분석

당량비에 따른 α-FeOOH와 탈수온도에 따른 α-Fe₂O₃의 미세구조를 관찰하였다. 시료 미세구조를 전자현미경(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다. 이때 사용된 SEM 장치는 Hitach Co. (1-S-2500C)이다.

2.3 TGA 및 DTA분석

Fe₃O₄에서 γ-Fe₂O₃로의 열화학적 성질을 조사하기 위하여 TGA(thermogravimetric analysis) 및 DTA(differential thermal analysis)을 실시하였다.

이때 사용된 분석기의 기종은 Rigaku Co. (Me 810EW)이며 분석 조건은 TGA range 100mg. DTA range 100($\pm \mu V$), 승온속도 10°C/min로 800°C까지 대기중에서 실시하였다.

2.4 비표면적 측정

α -FeOOH와 탈수 온도에 따른 α -Fe₂O₃의 비표면적 변화를 BET법으로 측정하였다. 이 때 사용한 기종은 Micrometrics Co. (Flowsorb 2300)이며 측정 조건은 질소와 헬륨의 유속비를 3:7로 하였다.

2.5 전기저항 및 LPG 응답특성

온도변화에 따른 전기 저항값과 LPG를 주입할 때의 전기 저항값을 측정하기 위하여 아크릴판으로 본체형은 300mm×300mm×300mm의 크기로 측정상자를 제작하였다. 또한 후막형은 235mm×180mm×210mm로 제작하였다. 이 때 측정 온도는 본체형은 100~600°C, 후막형은 150~450°C이며 전기 저항값은 electrometer(Digital multimeter, Leader USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료의 결정구조 분석

α -FeOOH 합성시 2NaOH/FeSO₄의 당량비를 0.50, 0.65, 0.75, 0.85, 1.00로 합성하였는데 이때의 반응온도는 40°C, 반응시간은 20hr로 하였다.

본 연구에서 α -FeOOH 합성시 생성가능한 α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄ 및 α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃의 X-선 회절도는 ASTM카드와 JCPDS카드로 비교하였다.

Fig. 1은 2NaOH/FeSO₄ 당량비 변화에 따른 XRD를 나타낸 것이다.

당량비에 따라 그 결정 구조가 약간씩 다르게 나타났으며, 당량비가 1.00일 때는 합성물의 대부분이 Fe₃O₄이었다. 당량비가 0.85일 때는 Fe₃O₄와 α -FeOOH가 혼재하고 있으며, 당량비가 0.75 및 당량비가 0.65일 때는 합성물의 대부분이 α -FeOOH의 결정 구조를 갖고 있다. 또한 당량비가 0.5일 때는 대부분 α -FeOOH의 결정 구조를 갖고 있으나 약간의 γ -FeOOH의 결정 구조도 나

타났다.

α -FeOOH 합성시 2NaOH/FeSO₄의 당량비와 합성 온도에 따라 α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄

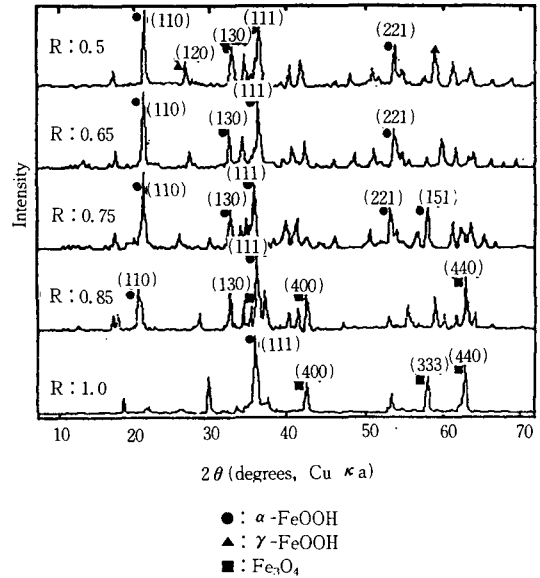


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of α -FeOOH synthesized with different equivalent ratios(2NaOH/FeSO₄)

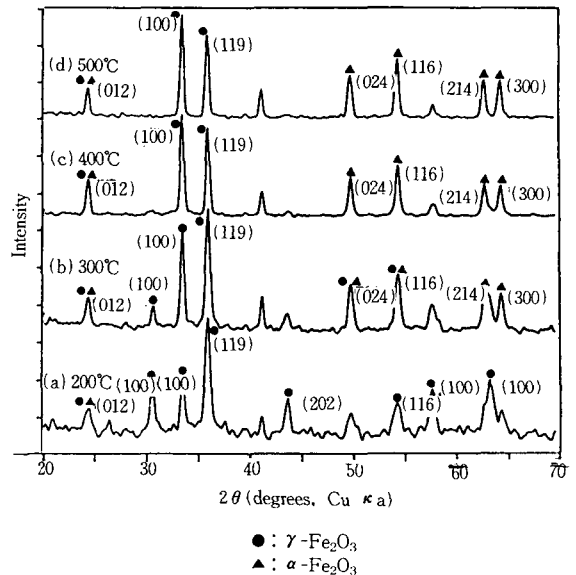


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of γ -Fe₂O₃ synthesized at different oxidation temperatures : (a) 200°C (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C

의 생성비가 달라지는 것은 Kiyamakayu⁵⁾의 보고와 거의 일치하고 있다.

Fig. 2는 Fe_3O_4 의 분말을 산화시키는 온도에 따라 $\gamma-Fe_2O_3$ 와 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 생성 여부를 고찰하기 위해 측정된 XRD 패턴이다. 200°C에서는 거의 $\gamma-Fe_2O_3$ 만이 나타나고 있지만 300°C에서는 $\gamma-Fe_2O_3$ 와 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 두가지 이성체가 나타나고 있다. 또한 400°C부터는 $\gamma-Fe_2O_3$ 의 결정 구조와 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 결정 구조가 거의 혼합된 상태로 나타나고 있다. 따라서 Fe_3O_4 의 시료를 공기중에서 산

화하여 $\gamma-Fe_2O_3$ 를 제조할 때는 분말 상태에서 200°C~300°C가 적당하다고 생각되나 가스 감지 소자는 20kg/cm²로 압력을 가하여 성형해서 소결시켰기 때문에 이 온도범위 보다는 약간 높은 350°C에서 산화하였다.

3.2 시료의 미세구조 관찰

Fig. 3은 $\alpha-FeOOH$ 의 합성조건중 당량비에 따른 입자의 형상을 나타내고 있다. 당량비가 1.00인 시료의 경우는 침상보다 구상에 근접한 형상을 보

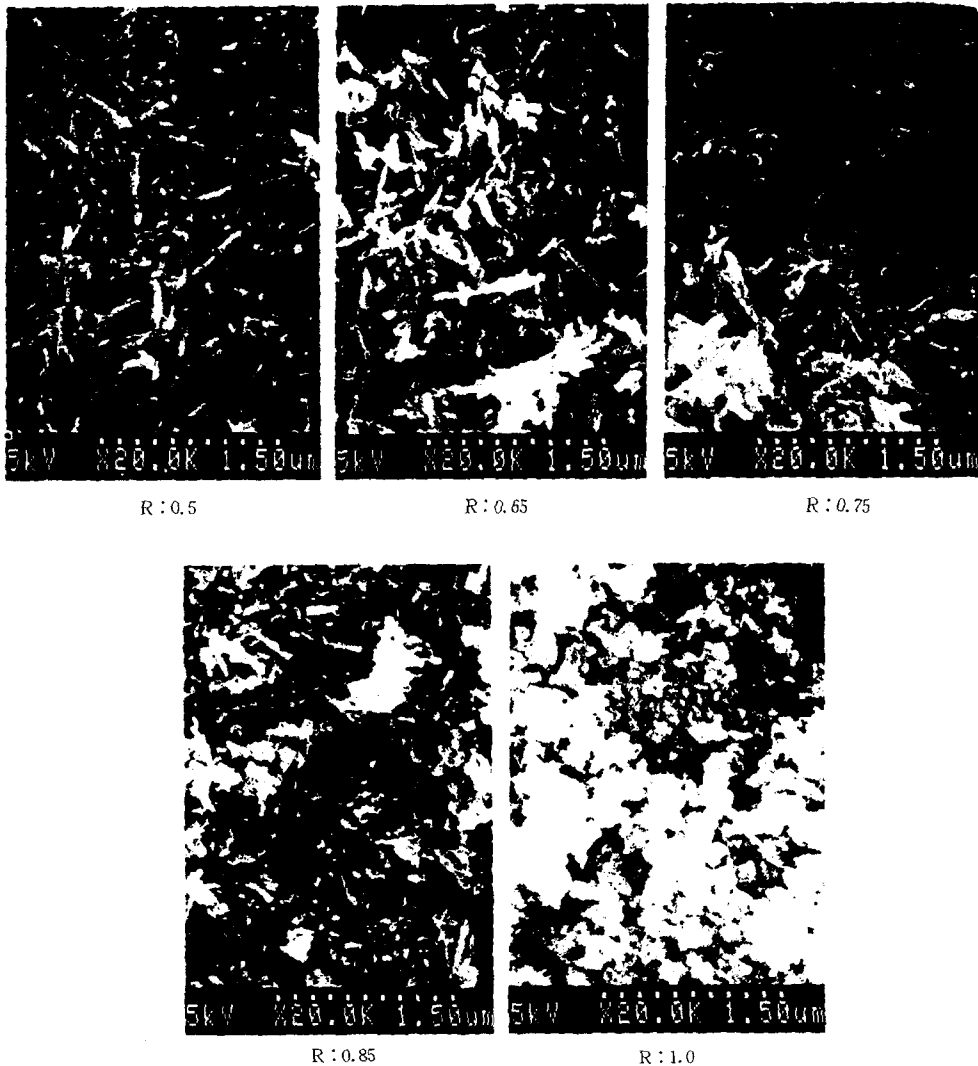


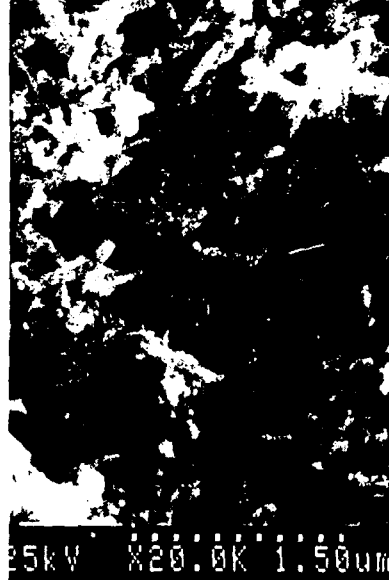
Fig. 3 Scanning electron microphotographs of $\alpha-FeOOH$ synthesized with different equivalent ratios

이고 있으며, 당량비가 0.85인 경우 시료는 침상 형태를 갖고 있으나 약간의 구상이나 판상의 형태를 보이고 있다. 그러나 당량비가 0.75인 경우나 당량비가 0.65인 경우는 XRD분석으로는 거의 같

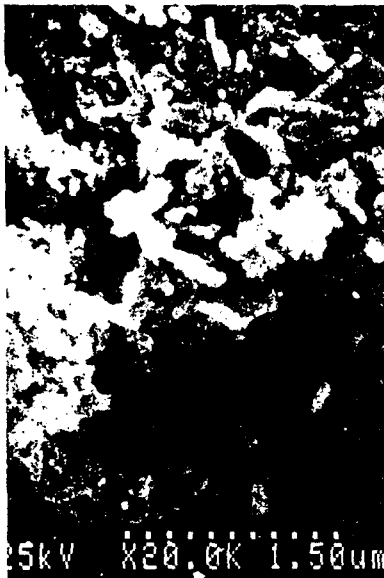
은 결정 구조를 가지고 있으며, SEM관찰에서도 거의 비슷하나 당량비가 0.75인 경우 보다는 당량비가 0.65인 경우가 침상형을 더 나타내고 있다. 따라서 XRD와 SEM을 통해서 보면 침상형 α



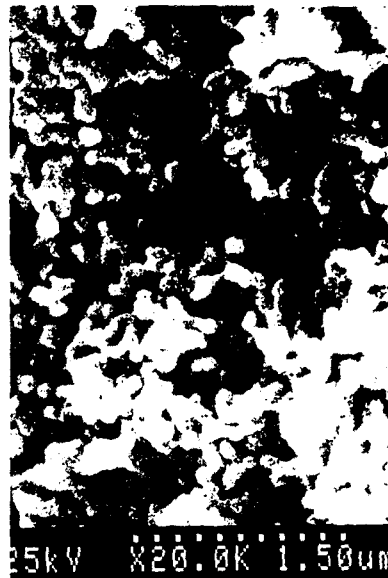
(a) 350°C



(b) 450°C



(c) 550°C



(d) 650°C

Fig. 4 Scanning electron microphotographs of α -Fe₂O₃ synthesized with different dehydration temperatures

-FeOOH의 합성시 당량비는 0.65일 때가 가장 적합하다고 판단된다.

Fig. 4는 탈수 온도에 따라 생성된 α -Fe₂O₃의 SEM 사진이며, 각 탈수온도에서 3시간 동안 탈수 시킨 경우이다. 350°C 및 450°C의 경우에는 α -FeOOH 입자 크기와 침상 구조를 그대로 유지하고 있으나, 550°C인 경우에는 입자간의 응축으로 인해 침상형의 끝 부분이 커져 있으며, 650°C에서는 침상 입자라기 보다는 구상 또는 판상에 가까운 형태로 보이고 있다. 결과적으로 탈수 온도가 높을수록 침상 α -FeOOH 입자 상호간의 응축에 의한 소결이 진행되는 것으로써 각 탈수온도에서 모든 경우 각각의 입자는 이차구조를 갖는 Skeleton particle을 형성한다.

3.3 열화학적 성질

Fig. 5는 Fe₃O₄ 시료의 DTA 곡선을 나타낸 것으로서 TGA는 변화가 없어서 도시하지 않았다. 100°C부터 천천히 발열 현상이 나타나 300°C에서 급격한 발열 피크를 보였으며, 520°C부터 600°C까지 약한 발열 피크를 보였다. 100°C부터 시작된 발열 곡선은 산소 결함을 갖는 시료 산화물이 부분적으로 산화가 이루어 지면서 격자 에너지의 변화에 기인하는 피크로 추정된다. 300°C에서의 급격한 발열 피크는 중량변화를 동반하지 않는 것으로 보아 상변화가 100°C부터 서서히 발생하여

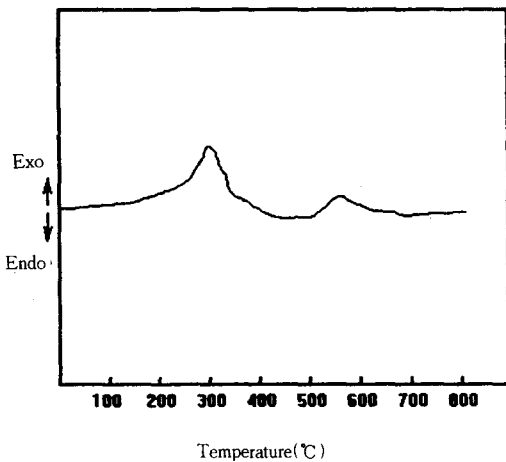


Fig. 5 DTA curve of Fe₃O₄ which was obtained after reduction at 350°C. H₂ flow rate was 100ml/min

300°C에서 γ -Fe₂O₃로 상변화가 완료되는 것으로 판단된다. 350°C부터 500°C까지 약한 흡열곡선을 보인 것은 온도 상승으로 인하여 산화물 격자 사이에서 산소 이온이 확산되기 때문에 내부 결함 구조 재배열로 인한 엔탈피의 변화와 흡착 산소의 탈착에 의한 엔탈피 변화로 판단된다. 또한 520°C부터 600°C까지의 온도 범위에서 일어나는 약한 발열 반응은 γ -Fe₂O₃가 α -Fe₂O₃로의 전이온도로 판단된다.

보통 Fe₃O₄을 공기 중에서 산화시켜 γ -Fe₂O₃로의 상전이는 370~650°C 정도의 온도범위에서 일어난다는 보고가 있다^{6~8)}.

3.4 비표면적 분석

Fig. 6은 100°C에서 10시간 건조된 α -FeOOH를 탈수온도 변화에 따른 α -Fe₂O₃의 비표면적(m²/g)을 나타낸 것이다. 100°C에서 10시간 건조된 α -FeOOH의 비표면적(41.09m²/g)에 비하여 350°C에서 탈수된 입자의 비표면적(70.88m²/g)은 약 1.7배 정도 커졌다. 이는 SEM으로부터 α -Fe₂O₃가 350°C에서 입자 크기나 형상의 변화가

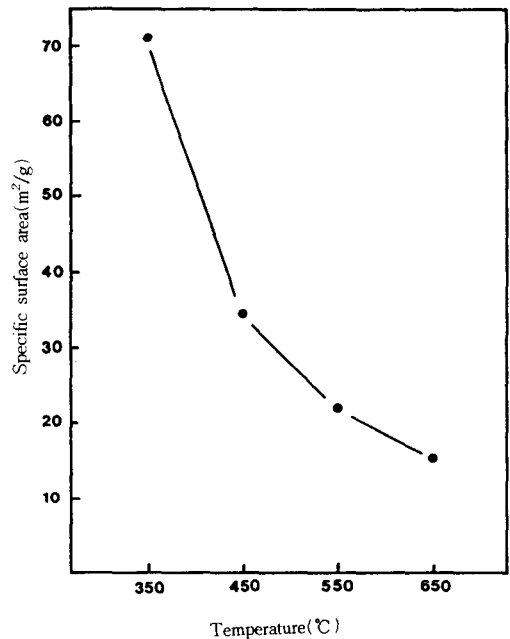


Fig. 6 Specific surface area of α -Fe₂O₃ powder dehydrated at different temperatures

발생하지 않은 사실로부터 입자와 입자 사이에 새로운 표면이 발생하여 비표면적이 증가한 것을 뜻하는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 현상은 350°C 부근에서 탈수되어 결합수가 빠져 나가면서 형성된 미세 기공 때문이라고 판단된다. 미세기공은 α -Fe₂O₃ 제조에서 탈수온도에 따른 비표면적 변화로 설명되고 있다. 그러나 450°C의 경우에는 비표면적이 34.02m²/g로서 α -FeOOH의 비표면적에 대하여 0.83배(17%)가 감소된 현상을 보이고 있다. 또한 550°C에서는 0.54배(46%), 650°C에서는 0.37배(63%)가 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 탈수온도가 450°C 이상으로 높아지면 입자와 입자간에 응집으로 비표면적이 감소하는 것으로 판단되며, SEM에서 관찰한 바와 같이 탈수온도가 높을 수록 입자 크기가 커지는 것과 일치된다.

3.5 소자의 전기 저항과 LPG의 감지특성

LPG에 대한 응답 특성을 조사하기 위한 본체형 소자는 합성한 Fe₃O₄에 증류수를 소량 넣어 금형에 의해서 소자의 크기가 높이 4mm, 지름 3mm인 Fig. 7과 같은 모양으로 제작하였다. 이것을 전기 저항 및 가스 응답 특성 측정에 사용하였다.

후막형 소자는 Fig. 8과 같은 과정으로 제작된 Al₂O₃ 기판 전극면위에 α -FeOOH를 코팅한 후 전기로에서 탈수 및 환원하고 질소 가스 분위기에서 소결하여 냉각한 후 공기중에서 350°C로 20hr 동안 산화시켜 Fig. 9와 같이 γ -Fe₂O₃ 후막형 가스 센서 소자를 제작하였다. 각종 가스에 대한 응답 특성은 전기 저항 측정시에 사용했던 장치를 이용하여 측정하였으며, 측정용 LPG는 시판용을 사용하였다. 특히 가스가 누출되지 않도록 측정상자를 밀폐시키고 장치에 부착된 회전날개로 가스가 균일하게 퍼지도록 하였으며, 측정 가스를 주사기로 일정한 농도가 되도록 상자에 주입하였다.

본 연구에서의 가스 응답 특성은 공기중에서 측정된 전기 저항값(R_{air})과 LPG를 주입한 후에 나타나는 전기 저항값(R_{gas})으로 부터 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$R_{(sensor)}(\%) = \frac{(R_{-air} - R_{-gas})}{R_{air}} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

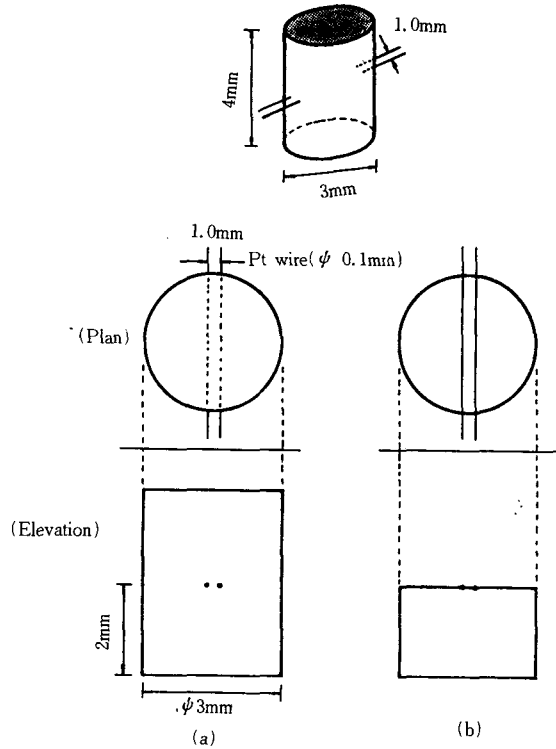


Fig. 7 Plan and elevation view of specimen for electrical resistance measuring

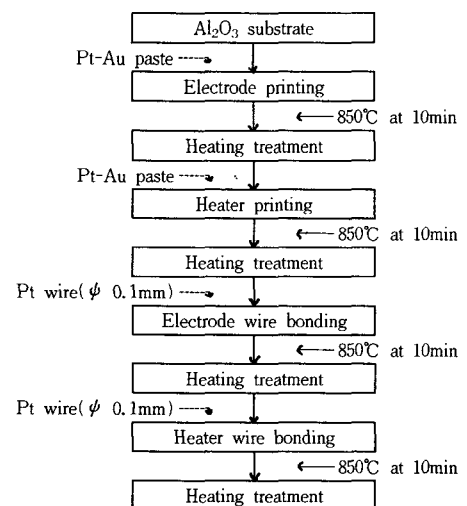


Fig. 8 Block flow diagram for heating treatment of Al₂O₃-substrate

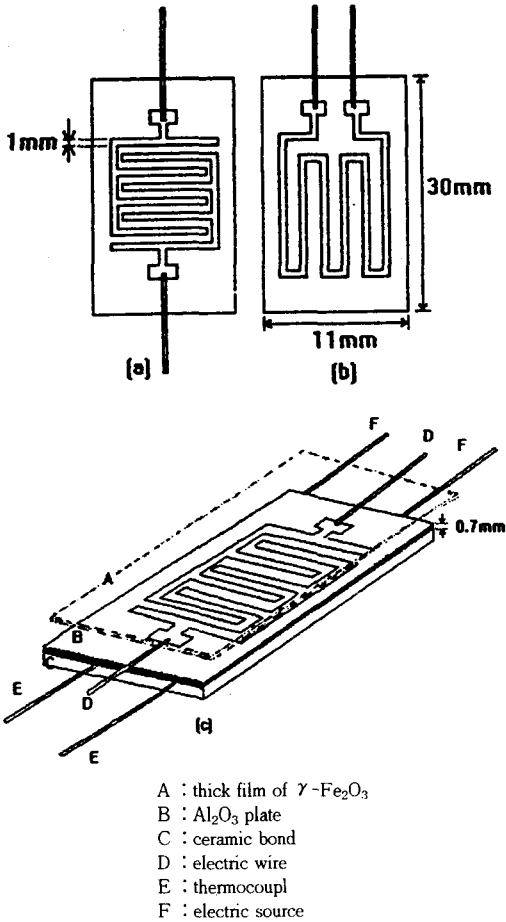


Fig. 9 Structure of thick film-type gas sensor specimen

Fig. 10은 본체형 가스센서 소자의 온도 변화에 따른 저항값의 변화를 나타내었다. 그림에서와 같이 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 상온에서 $10^7\Omega$ 이상의 전기 저항값을 갖지만 온도의 상승에 따라 저항값이 급격히 감소하고 있다.

이로부터 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 반도체적 성질을 나타냄을 알 수 있다. 이런 현상은 약 400°C 까지는 저항이 급격히 감소하는 것으로 보아 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가스센서 소자가 n형 반도체적 거동을 하는 가전자대(valence band)의 전자가 열에너지를 받아 전도대(conduction band)로 이동하기 때문에 전기 전도도가 증가하게 된다고 판단할 수 있다.

또한 400°C 이상에서는 전자가 열 에너지에 의해서 전도대로의 여기 전자가 적어지기 때문에 전기전도도 증가가 둔화되고 있는 것으로 판단된다.

반도체에서 전자의 열적 에너지 분포는 온도가 높아 질수록 전하 운반자의 수가 지수 함수적으로 증가 하게 되는 것은 다음과 같이 나타낼 수 있다⁹⁾.

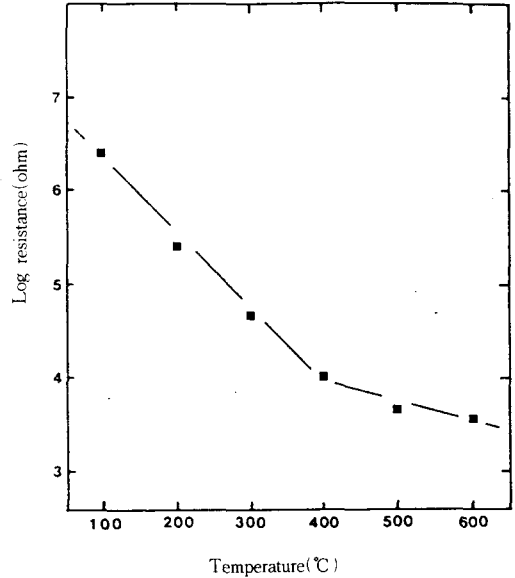


Fig. 10 Electrical resistance vs. temperature for bulk-type $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sensor elements

$$n_i \propto \exp^{-E_g/2kT} \dots\dots\dots (3)$$

n_i : 전도대내의 m^3 당 전자수 (충만대의 m^3 당 정공수)

E_g : 활성화 에너지(eV)

k : Boltzmann's 상수($86.1 \times 10^{-6} \text{eV/K}$)

T : 절대 온도(K)

그런데 전기 전도도(σ)는 전하 운반자 수에 비례하기 때문에 위의 식(3)은 Arrhenius식의 형태로써 다음과 같이 표현된다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp^{-E_g/2kT} \dots\dots\dots (4)$$

양변에 대수를 취하여 정리하면

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_g/2kT \dots\dots\dots (5)$$

σ_0 : 비례 상수

따라서 반도체 산화물의 전기 전도도를 측정하고 $1/T$ 에 대한 $\ln \sigma$ 의 그림을 그린다면 이 그림의 기울기로부터 E_g 를 계산해 낼 수 있다.

Fig. 11는 $1/T$ 에 대한 전도도(σ)관계를 도시하였다. Fig. 11로부터 활성화 에너지는 100°C 부터 400°C 까지에서 약 0.796eV 이고 400°C 부터 600°C 까지는 활성화에너지가 약 0.465eV 임을 알 수 있다.

Fig. 12는 LPG 분위기에서 온도 변화에 따른 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 전기저항값을 나타내었다. 일정한 온도에서 전기저항값이 일정할 때 환원성 가스가 접촉하므로써 저항값은 감소하고 있다. 이와 같은

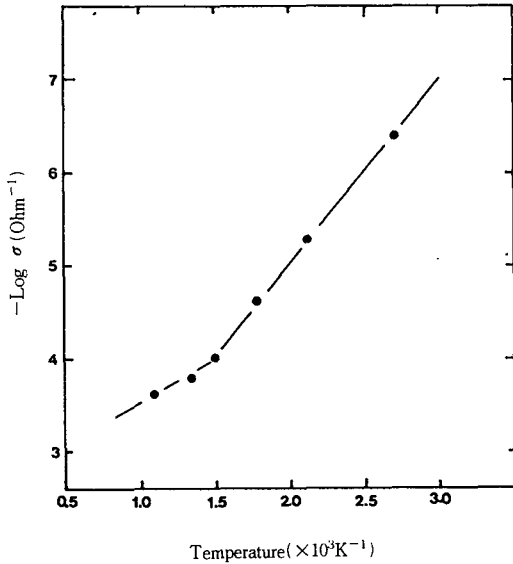


Fig. 11 Conductivity vs. temperature of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sensor elements

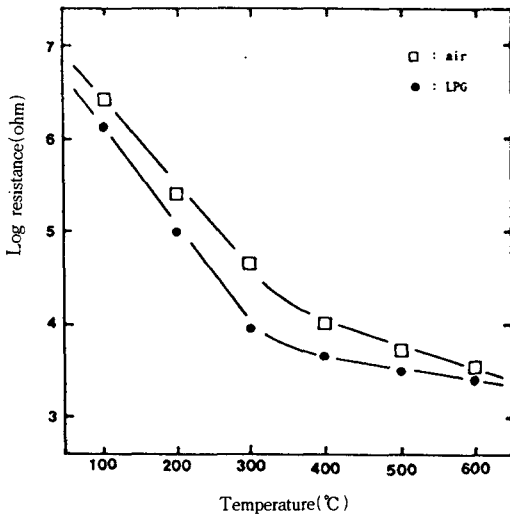


Fig. 12 Electrical resistance vs. working temperature of pure $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for various gases (gas volume percentage : 0.2)

현상은 공기중의 산소가 센서 소자에서 전자를 받아 산소 이온(O^{2-}) 상태로 될 때 환원성 가스가 흡착되면, 전자는 센서 소자로 복귀되어 전위 장벽 높이는 낮아져 전기저항이 감소되는 것으로 설명할 수 있다. 또한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 환원성 가스가 접촉하게 되면 전기 전도도가 높은 Fe_3O_4 의 결정구조로서 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ 의 이온 분포에서 Fe^{3+} 가 환원 되어 Fe^{2+} 로 되며, 이 Fe^{2+} 가 전기 전도도의 증가에 기여하며, 이 환원성 가스가 없으면 Fe^{2+} 가 산화되어 다시 Fe^{3+} 로 되기 때문에 전기 저항값이 원상태로 돌아오게 된다. 따라서 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 가스센서 소자는 환원성 가스에서 전기 전도도가 $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 로 되는 산화-환원 과정으로 설명할 수 있다.

Fig. 13은 350°C에서 환원성 가스 농도 변화에 따른 센서 응답율을 나타낸 것이다. 환원성 가스 농도가 증가함에 따라 응답율이 증가하며 LPG는 0.2(vol %)일 때 최고의 응답율을 나타내고 있다. 이것은 0.2(vol %)까지는 가스흡착율이 증가하지만, 그 이상의 가스 농도에서는 흡착평형이 이루어져 흡착율이 증가하지 않기 때문에 거의 일정한 응답율을 나타내고 있다고 판단된다.

Fig. 14는 후막형 가스 센서 소자의 온도변화에 따른 전기 저항변화를 나타낸 것이다. 350°C까지는 온도상승에 따라 전기 저항값이 급격히 감소하는 NTC(negative temperature coefficient) 현상을

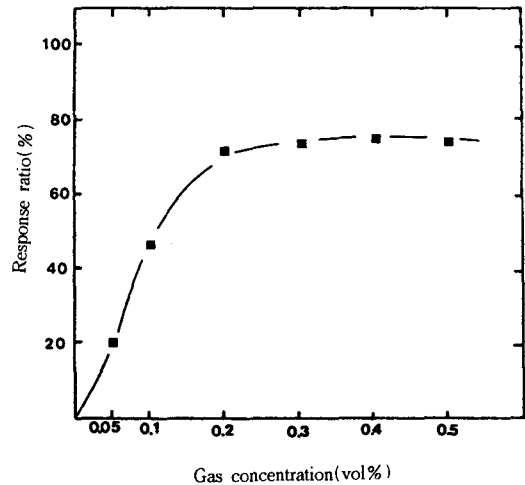


Fig. 13 Response ratio vs. gas concentration for various gases (working temperature : 350°C)

보이고 있으며, 350°C부터 500°C까지는 온도 증가에 따른 전기 저항값이 급속히 증가되는 PTC (positive temperature coefficient) 현상을 보이면서 500°C 이상에서는 온도증가에 의한 전기 저항변화가 완만하였다. 350~500°C 범위에서의 전기 저항 증가는 소자 표면에 물리적으로 흡착된 산소와 산소이온(O₂, O₂⁻, O⁻, O²⁻)이 온도가 상승하면서 화학적으로 흡착됨에 따라 소자표면에 전자가 결핍된 공핍층(depletion layer)이 생겨서 전하 운반자 밀도가 감소하게 된다. 따라서 전자 이동을 방해하는 소위 전위장벽(potential barrier)이 만들어져 전기저항값이 증가된 것으로 판단된다. 또한 500°C 이상의 온도에서는 산소 이온 흡착에 의한 전기저항 증가현상이 온도에 의한 저항 감소량보다 약간 크기 때문에 온도 상승에 따라 전기저항이 완만히 커진다고 판단된다.

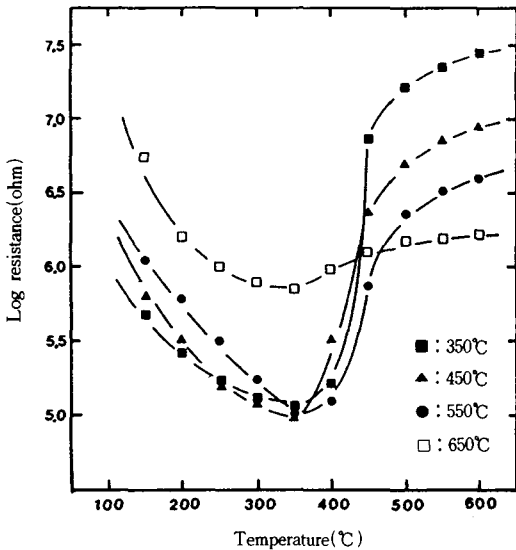
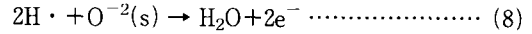
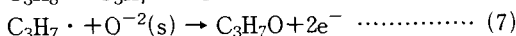
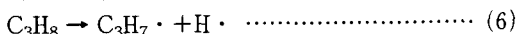


Fig. 14 Electrical resistance vs. working temperature for thick film-type γ -Fe₂O₃ sensor element at different dehydration temperatures

γ -Fe₂O₃ 센서 소자 표면에 환원성 가스 LPG의 주성분인 프로판이 접촉되면 다음과 같은 과정에 의해 프로판이 해리하여 센서 소자표면의 산소이온(O²⁻)에 흡착되면서 전자를 방출한다고 보고하고 있다^{10~12}.



여기서 C₃H₇· : 프로판 radical

H· : 수소 radical

O²⁻ : 센서 소자 표면의 산소이온

식(6)과 같은 해리 과정은 흡열 반응¹²⁾이며, C₃H₇·와 H·는 센서 소자표면의 산소이온[O²⁻(s)]과 반응할 때 전자를 방출하여 γ -Fe₂O₃의 Fe³⁺이온이 생성된 전자에 의해서 Fe²⁺이온으로 환원되어 Fe²⁺가 전기 전도도 증가에 기여하기 때문에 전기 저항값이 감소된다. 또 환원성 가스가 없어지게 되면 Fe³⁺로 산화되어 원상태로 돌아오게 된다. 한편 환원성 가스의 농도가 증가되면 γ -Fe₂O₃가 Fe₃O₄로 전이되면서 전기 전도도는 더욱 높아진다.

Fig. 15는 탈수온도가 다른 시료를 온도 변화에 따른 응답율을 나타내었다. 이 때 LPG는 공기중의 허용 농도 1000ppm으로 응답율을 측정하였다. 이 때의 작동온도는 350°C일 때가 가장 응답율이 높았다. 350°C의 작동온도에서 α -FeOOH의 탈수온도가 350°C일 때 40%로 최대 응답율을 나타냈다. 따라서 탈수 온도가 낮은 소자경우, 즉 비표면적이 큰 γ -Fe₂O₃ 센서 소자에서 높은 응답율을 보이고 있다. 결국 후막형 가스 센서소자인 경우도 미세구조 뿐만 아니라 비표면적에도 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

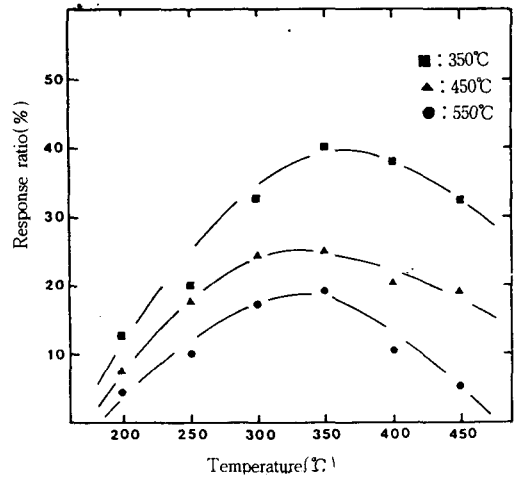


Fig. 15 Response ratio for LPG vs. working temperature of γ -Fe₂O₃ at different dehydration temperatures

Fig. 16은 LPG의 농도 변화에 따른 응답율을 나타내었으며, 이 때 작동 온도는 350°C로 하였다. 2000ppm까지 응답율이 급격한 상승을 보이다가 2000ppm이상에서는 거의 일정한 응답율을 나타내었다. 이것은 본체형 가스 센서소자에서 처럼 가스 흡착율이 농도 증가에 따라 증가하면서 2000ppm부터는 흡착평행에 도달하였기 때문으로

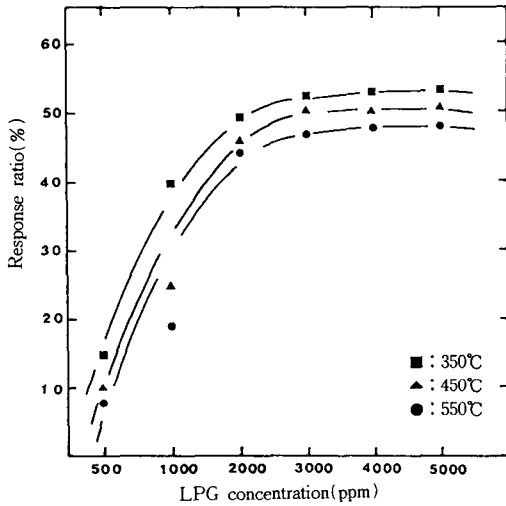


Fig. 16 Response ratio vs. LPG concentration of γ -Fe₂O₃ dehydrated at different temperatures

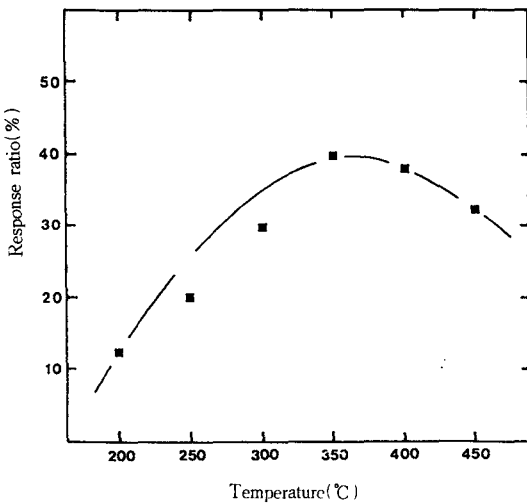


Fig. 17 Response ratio vs. working temperature of γ -Fe₂O₃ for various gases

판단된다.

Fig. 17는 LPG의 온도 변화에 따른 응답율을 나타내었으며, 이때의 농도는 1000ppm으로 하였다. 후막형 γ -Fe₂O₃의 가스 센서 소자는 350°C가 적정 감응 온도로 판단된다.

이상으로부터 전기 저항식 반도체 가스 센서를 표면 제어형과 본체 제어형으로 분류할 때, γ -Fe₂O₃ 가스 센서는 본체 제어형에 속한다.

γ -Fe₂O₃의 가스 센서 소자는 본체형과 후막형 모두에 미세구조와 비표면적이 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서 γ -Fe₂O₃ 가스 센서로서 환원성 가스에 대한 높은 응답율은 침상형 미세구조로서 비표면적이 큰 소자를 만드는 것이 가장 바람직하다고 판단된다.

4. 결 론

LPG 폭발사고 예방을 위한 γ -Fe₂O₃ 센서를 황산철(FeSO₄)과 수산화나트륨(NaOH)으로부터 합성하였다. 이 γ -Fe₂O₃는 최초 합성물인 α -FeOOH를 가열 탈수하여 α -Fe₂O₃를 제조하고 이를 다시 수소 분위기에서 환원하여 Fe₃O₄를 얻었다. 이 Fe₃O₄를 공기중에서 가열하여 γ -Fe₂O₃를 제조하였다. 이 γ -Fe₂O₃의 합성조건과 이 γ -Fe₂O₃로 가스센서를 본체형과 후막형으로 제작하여 LPG에 대하여 응답특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) α -FeOOH를 제조하기 위해서는 2NaOH/FeSO₄의 화학적 당량비는 0.65가 적합하였다.
- 2) α -FeOOH의 탈수온도는 350°C였으며, 이 때 비표면적이 최대값을 갖었다.
- 3) 전기로를 사용하여 공기중에서 Fe₃O₄를 산화하여 γ -Fe₂O₃를 제조할 때 시료의 두께에 따라 약간의 차이가 있었으나, 승온속도 5°C/min로 200°C~300°C까지 가열하는 것이 가장 효과적이었으며, 400°C 이상에서는 α -Fe₂O₃로의 전이현상이 수반된다.
- 4) 후막형소자에서 비표면적이 큰, 즉 탈수온도가 낮은 소자가 가스 응답율이 높았다.
- 5) γ -Fe₂O₃의 가스 센서는 후막형 소자보다 본체형 소자가 응답율이 높아 결과적으로 본체형으로 구분해야 한다.

참 고 문 헌

- 1) C.H. Yang, Effect of CaO and SrO on the Gas Sensing Characteristics of the Perovskite-Type LaCoO_3 , M. S. thesis. of Hong-Ik University, November, 1987.
 - 2) Y.J. Chung, Gas Sensing Characteristics of ZnO-NiO and ZnO-MnO System Composite, M.S thesis of Hong-Ik University, June, 1990.
 - 3) J. U Shin and S. J Park : J, Korean Ceramic Soc. Vol. 23, No. 5, pp. 1~8. 1986.
 - 4) 韓國가스安全公社 : 國內 가스事故 事例集, 1992.
 - 5) 木山雅雄, 水酸化鐵(Ⅱ)(Ⅲ)의 化學, 粉體 및 粉末冶金, Vol. 23, No. 3, p. 1, 1976.
 - 6) De Bore F.E, Selwood P.W. : J.Amer. Chem.Soc. Vol. 76, p. 3365, 1954.
 - 7) Y.Bando, M.Kiyama, T.Takada, S.Kachi : Jpn.J. Appl. Phys.4, p. 240, 1965.
 - 8) W.Feitnedkt, U.Mannweler : Helv. Chem. Acta., Vol. 50, p. 570, 1969.
 - 9) Lawrence. H van vlack. Elements of Materials Science and Engineering, 5th ed, p. 181, 1992.
 - 10) G.Fisher, Ceramic Sensors : Providing Control Through Chemical Reactions. J. Amer.Ceram.Bull., Vol. 65, No. 4, pp. 622~628, 1986.
 - 11) M.Takata and H.Yanagida, Effects of Gas Adsorption upon Electrical Conductivity of Oxide Semiconduction, Yogyo-Kyokai-Shi. Vol. 87, No. 1, pp. 19~27, 1979.
 - 12) H.S. Shin, J.H. Oh : Microstructures and LPG Sensing Properties of Maghemite Ceramics, Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 29, No. 6, pp. 441~450, 1992.
-