

습도센서용 $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ 세라믹스의 센서특성

(Sensor characteristics of $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ humidity sensing ceramics)

소 지 영** · 박 창 엽*
(Ji-Young So · Chang-Yub Park)

요 약

습도센서용 기판으로 사용하기 위한 $MgFe_2O_4$ 세라믹스의 성능개선을 위하여 Li_2CO_3 와 V_2O_5 를 첨가한 $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ 세라믹스를 만들고, 기공율(porosity), 기공분포(pore size distribution), 센서특성, 응답속도 등을 조사하여 다음의 결과를 얻었다.

기공율은 $MgFe_2O_4$ 세라믹스가 29[%]에서 34[%]인데 비하여 본 연구결과는 34.5[%]에서 39[%]로 증가하였으며 센서특성은 $10^7[\Omega]$ 단위의 변화에서 $10^7[\Omega]$ 에서 $10^6[\Omega]$ 단위로 변화함을 알수 있었고 응답속도는 10초정도 빨라졌음을 알수 있었다.

또한 기공분포를 이용하여 모형 센서를 제안하여 시뮬레이션을 하고 실제 특성과 이론적인 특성을 비교하였다.

ABSTRACT

To use humidity sensing substrate, raw material Li_2CO_3 and V_2O_5 are added to $MgFe_2O_4$ ceramics, and obtains $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ ceramics. Measuring following parameters: porosity, pore size distribution, sensor characteristic, and respond speed, get following results.

Porosity of $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ ceramics improved 34.5[%]~39[%] that of $MgFe_2O_4$ ceramics: 29[%]~34[%]. Sensor characteristics of $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ ceramics are varied $10^7[\Omega]$ ~ $10^6[\Omega]$, comparing with $10^7[\Omega]$ order variation of that of $MgFe_2O_4$ ceramics. Respond speed improved 10 second.

Also, using pore size distribution and model sensor, simulation is performed and obtains theoretical characteristics.

**연세대학교 전기공학과

*순천대학 전기공학과

면 고습도영역에서 상대습도에 대한 저항특성의 급격한 변화를 나타낼 것이다.

Suzuki에 따르면 MgFe₂O₄ 세라믹스는 저습도영역에서 작은 특성변화를 나타내는 데 이는 MgFe₂O₄의 기공 분포가 큰 기공이 많기 때문이다.⁴⁾

1-2 습도센서 모형과 시뮬레이션

두께가 충분히 얇은 다공질 세라믹스는 한쪽 면에서 다른쪽 면으로 기공이 관통되어 있다고 가정할 수 있다.

따라서 다음과 같은 모형을 제안할 수 있다.

그림 1-2는 원판형과 판형의 모형 센서를 나타낸다.

이 모형 센서의 상대습도 대 저항특성을 이론적으로 생각하기 위해서 다음과 같은 가정을 하였다.

- 1) 모형 센서의 기공율은 35%이다.
- 2) 모형 센서의 저항변화의 원인은 오직 물리흡착에 의한다.
- 3) 모형 세서의 건조시의 저항값은 10⁷[Ω]이다.
- 4) 모형 세서의 기공분포는 그림 1-3과 같다.

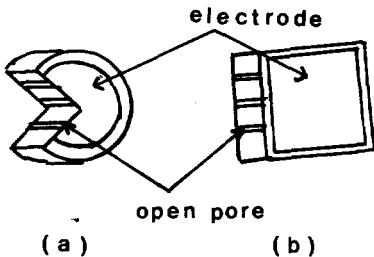


그림 1-2. 원판형과 판형 모형센서

(a) 원판형 (b) 판형

Fig.1-2. disk type and plate type model sensor.

(a) disk type (b) plate type

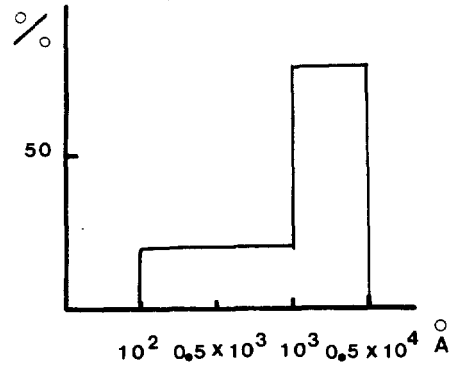


그림 1-3. 모형 기공 분포

Fig.1-3. model pore size distribution.

기공에 응축된 물의 저항값을 기공의 반경을 r_i 라 할 때(센서 두께 : l)

$$R = \frac{l}{\sigma \omega \pi r_i^2}$$

이다. 여기서 $\sigma \omega$ 는 응축된 물의 전도도(conductivity)이다.

모형센서에 반경 r_i 인 n_i 개의 기공이 있다면

$$n_i = \frac{V_i}{\pi r_i^2 l}$$

이다. 여기서 V_i 는 반경 r_i 인 기공의 총부피이다.

또 n_i 는 총 기공부피에 대한 식으로 표현이 가능한 데, 기공율(porosity)을 x , 기공의 총부피에 대한 반경 r_i 인 기공의 분포비율을 V_i 라 하면,

$$V_i = \pi r_i^2 l \cdot x \cdot V_i$$

이다 (여기서 x 와 V_i 는 %이다). 그러므로 n_i 는

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{\pi r_i^2 \cdot x \cdot V_i}{\pi r_i^2 l} \times 10^{-4} \\ &= \frac{r^2 \cdot x \cdot V_i}{r_i^2} \times 10^{-4} \end{aligned}$$

이 된다.

반경 r_i 인 기공에 모두 물이 찾을 때의 저항값은 R 인 저항이 n_i 개 병렬연결된 것이므로

$$R_i = \frac{R}{n_i} = \frac{\frac{l}{\sigma_{\omega}\pi r_i^2}}{\frac{r^2 x V_i}{r_i^2} \times 10^{-4}}$$

$$= \frac{l r_i^2}{\sigma_{\omega}\pi r_i^2 r^2 x V_i} \times 10^4 = \frac{l}{\sigma_{\omega}\pi r^2 x V_i} \times 10^4$$

그러므로 전체 저항은

$$Z = \frac{1}{\sum \frac{1}{R_i} + \frac{1}{Z_0}}$$

$$= \frac{1}{\frac{\sigma_{\omega}\pi r^2 x}{l \times 10^4} \sum V_i + \frac{1}{Z_0}}$$

이다.

응축된 물의 전도도를 $8.20 \times 10^{-7} \text{Scm}^{-1}$ 이라 하면 모형센서의 저항값의 변화를 구할 수 있다.⁵⁾

만약 모형센서가 판형이라면

$$n_i = \frac{l r^2 x V_i}{\pi l r_i^2} \times 10^{-4}$$

$$R_i = \frac{R}{n_i} = \frac{\frac{l}{\sigma_{\omega}\pi r_i^2}}{\frac{r^2 x V_i}{\pi r_i^2} \times 10^{-4}}$$

$$= \frac{\pi r_i^2 l}{\sigma_{\omega}\pi r_i^2 r^2 x V_i} \times 10^4 = \frac{l}{\sigma_{\omega}\pi r^2 x V_i} \times 10^4$$

$$Z = \frac{1}{\sum \frac{1}{R_i} + \frac{1}{Z_0}}$$

$$= \frac{1}{\frac{\sigma_{\omega} r^2 x}{l \times 10^4} \sum V_i + \frac{1}{Z_0}}$$

이 된다.

2. 실험

2-1. 시편의 준비

MgO와 Fe₂O₃를 mole비로 평량하고, MgO, Fe₂O₃, V₂O₅, Li₂CO₃를 11 : 9 : 1 : 1로 평량한다.

평량된 시료는 아세톤을 매개물로 하여 4시간동안 볼밀로 혼합분쇄 한다. 혼합분쇄된 시료를 건조시킨 후에 MgO와 Fe₂O₃만으로 얻어진 시료는 1000°C에서 3시간 하소(calcin-

ation)하고, MgO, Fe₂O₃, V₂O₅, Li₂CO₃로 된 시료는 800°C에서 3시간 하소한다.

하소된 시료는 강철 몰드에 넣어 성형(forming)한 후에 각각 MgFe₂O₄는 1300°C에서 1350°C로 MgFe₂O₄-LiMgVO₄는 1150°C에서 1250°C로 소결(sintering)한다.

소결된 시편을 0.5mm 두께로 가공한 후에 은전극을 붙여 시편을 완성한다.

2-2. 측정 및 고찰

하소된 MgFe₂O₄-LiMgVO₄ 시료와 X선 회절분석 결과는 그림 2-1과 같다.

회절분석 결과는 MgFe₂O₄-LiMgVO₄ 구조가 spinel 구조임을 확인시켜준다. 이 spinel 구조는 절연체 또는 자성체로 사용되며 저항성을 나타낸다.⁶⁾

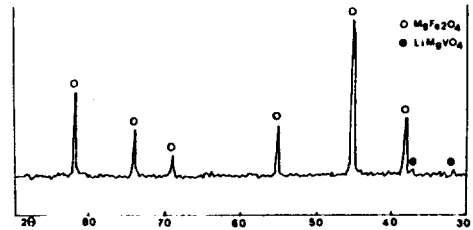


그림 2-1. 하소된 시료의 X-선 회절모양

Fig. 2-1. X-ray diffraction patterns of calcined powder.

표 2-1. 시편의 기공율

Table 2-1. Porosity of samples.

시 편	기공율	처리조건
MgFe ₂ O ₄	29%	1300[°C] 소결
MgFe ₂ O ₄	34%	1340[°C] 소결
MgFe ₂ O ₄ -LiMgVO	34.5%	1150[°C] 소결
MgFe ₂ O ₄ -LiMgVO	39%	1220[°C] 소결

1. 서 론

습도는 인간생활의 감정적인 면에 영향을 주는 기후요소이며, 또한 일상생활에 많은 영향을 준다. 최근에 컴퓨터기술이 발전함에 따라 다양한 종류의 물리량을 감지하는 센서들의 필요성이 커지게 되고, 여러가지 재질을 갖는 센서들이 개발되었다.

특히 습도센서는 에어컨, 가습기 등 직접적으로 습도조절기능이 필요한 가전제품 뿐만 아니라, 전자 레인지의 조리기능조절, VTR 헤드의 습기방지, 습도에 영향을 받는 생산공정관리 등에 널리 사용된다.¹⁾

이 습도센서는 감습기능재료로서 전해질계, 유기고분자계, 세라믹스계로 크게 나눌 수 있는데, 세라믹스계가 물리적, 화학적, 열적으로 가장 안정한 것으로 인정되고 있다.²⁾

이들중 세라믹스계 습도센서는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.³⁾

- 1) 빠른 응답속도
- 2) 정확한 재현성
- 3) 전기저항의 변화가 실용성 측정범위에 들것
- 4) 감지습도범위가 넓을것
- 5) 다른 기체들에 의해 영향을 받지 않을 것
- 6) 수명이 길것

1-1 습도 감지 이론

공기중의 수증기의 입자크기는 켈빈 방정식(Kelvin equation)에 의하여 결정된다.

$$r_k = \frac{2rM}{\rho RT \ln(P_s/\rho)} \quad (1)$$

여기서 r_k 는 켈빈 반경, r 는 표면장력(20°C에서 72.75[dyn/cm]), M 은 물의 분자량, ρ 는 물의 밀도, R 은 기체상수, T 는 섭씨온도, P_s 는

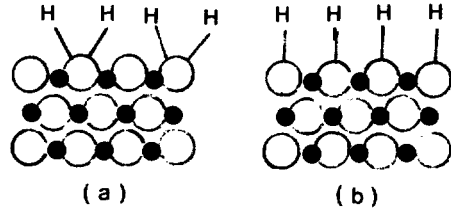


그림 1-1. 물리흡착과 화학흡착

(a) 물리흡착 (b) 화학흡착

Fig.1-1. physisorption and chemisorption.

(a) physisorption (b) chemisorption

물의 포화증기압, P 는 증기압이다.

상대습도는 포화증기압에 대한 증기압의 비를 %로 나타내므로 P_s/P 는 100/RH 이다. 따라서 수증기 입자의 크기는 상대습도가 증가함에 따라 커지게 된다.

습도센서가 습도를 감지하는 원리는 다공질 세라믹스의 기공에 수증기가 모세관응축(capillary condensation)되어 물분자가 세라믹스 표면에 물리흡착(physisorption)되어 센서와 저항값에 변화를 일으키는 방식이거나, 물분자가 화학흡착(chemisorption)에 의하여 전도전자를 내는 방식이다.³⁾

그림 1-1은 물리흡착과 화학흡착을 나타낸다.

습도센서가 습도를 감지하는 데에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 기공율과 기공 분포이다.

기공율은 습도센서의 전체적인 특성에 영향을 미치며, 기공 분포는 특정한 크기의 기공이 전체 기공에 기여하는 비율로서 특정한 습도에 대한 감도에 영향을 미친다. 예를 들어 기공율이 높다면 습도센서의 상대습도에 대한 저항특성은 큰 변동을 나타낼 것이고, 기공 분포가 작은 기공이 많음을 나타낸다면 저습도영역에서, 큰 기공이 많음을 나타낸다

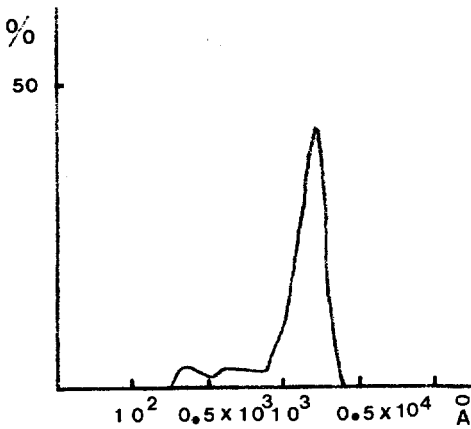


그림 2-2. 상대습도 대 저항 특성.

(a) $MgFe_2O_4$, (b) 시뮬레이션 (1340[°C] 소결)
(c) $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ (1150[°C] 소결)

Fig. 2-2. Relative humidity-resistance characteristics.

(a) $MgFe_2O_4$, (b) simulation (sintered 1340[°C])
(c) $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ (sintered 1150[°C])

시편의 기공율(porosity)은 mercury porosimeter로 측정하였으며 그 결과는 표 2-1과 같다.

표 2-1에서 $MgFe_2O_4$ 세라믹스보다 $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ 가 기공율이 증가하였음을 알수 있는데 이는 $LiCO_3$ 와 V_2O_5 의 첨가가 입경의 성장을 억제한 결과라고 생각된다.

시편의 상대습도에 대한 저항특성을 LCR 미터를 사용하여 항온항습조에서 측정한 결과는 그림 2-2 이다.

이때 측정된 저항은 AC저항이고 주파수 100[Hz]에서 측정되었다.

그림 2-2에서 나타난 결과에 따르면 $MgFe_2O_4$ 세라믹스에 비하여 $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ 세라믹스가 고습도 부분에서 급격한 저항변화를 나타내는 데 이는 입경이 작아져서 기공의 크기도 작아졌기 때문이며 따라서 물입자

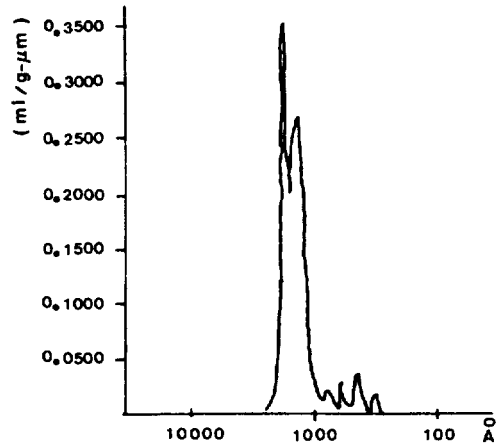


그림 2-3. $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ 세라믹스의 기공 분포. (1150[°C] 소결)

Fig. 2-3. pore size distribution of $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ ceramics. (sintered 1150[°C])

에 의해 작은 기공들이 채워질 빈도가 높아지기 때문이다.

그림 1-3에서 제안했던 기공분포와 비교하기 위해 실제 측정된 기공분포를 그림 2-3에 보였다.

그림 2-3에 나타난 기공분포를 %로 표시하면 2-3의 (b)가 된다.

평균 기공크기는 1635[Å]으로 Suzuki에 의한 $MgFe_2O_4$ 의 6000[Å] 보다 훨씬 작아진 것을 알수있다.

시뮬레이션된 특성보다 측정된 특성이 더 낮은 저항값을 나타내는 이유는 물리흡착 뿐만 아니라 화학흡착이 존재할 가능성과 모형 기공분포와 실제 기공분포의 차이에 의한 것이라 생각된다.

시편의 급격한 습도변화(30%→90%)에 따른 응답속도를 측정한 결과가 그림 2-4 이다.

그림 2-4에서 알수 있는 것은 응답속도가 $MgFe_2O_4$ 보다 $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ 세라믹스가 10초 정도 빨라졌는데 이는 기공의 크기가

작아져서 습도변화에 대하여 민감해졌기 때문이라 생각된다.

세라믹스의 미세구조를 조사하기 위해서 파단면을 SEM으로 조사하여 사진 2-1을 얻었다.

사진 (b)에서 세라믹스의 입경이 작아진것을 발견할 수있다.

따라서 입경의 크기는 응답특성에 영향을 미친다고 할 수있다.

따라서 전극을 붙인 센서의 단면은 그림 2-5와 같다고 할 수있다. SEM 사진 (b)에서 알 수있는 바와 같이 입경간에 유리질이 존재하는 데 이것이 $LiMgVO_4$ 이다.

3. 결 론

습도센서용 $MgFe_2O_4$ 세라믹스의 성능을 개선하기 위하여 Li_2CO_3 와 V_2O_5 를 첨가한 $MgFe_2O_4$ - $LiMgVO_4$ 세라믹스의 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) $MgFe_2O_4$ - $LiMgVO_4$ 세라믹스는 고습도 영역에서 급격한 저항변화를 일으키므

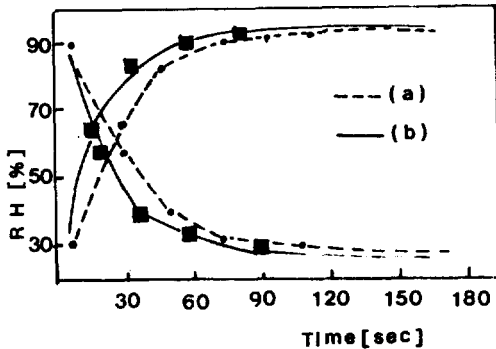


그림 2-4. 습도 응답 속도 특성.

(a) $MgFe_2O_4$, (b) $MgFe_2O_4$ - $LiMgVO_4$

Fig. 2-4. Humidity response speed characteristics.

(a) $MgFe_2O_4$, (b) $MgFe_2O_4$ - $LiMgVO_4$

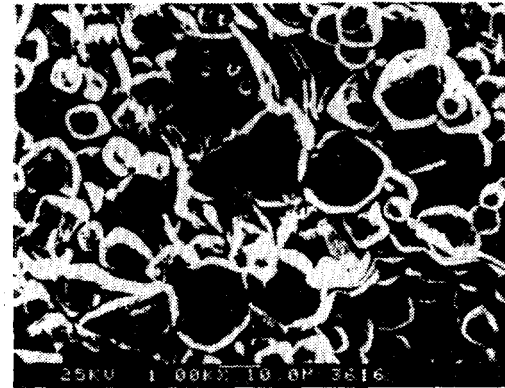
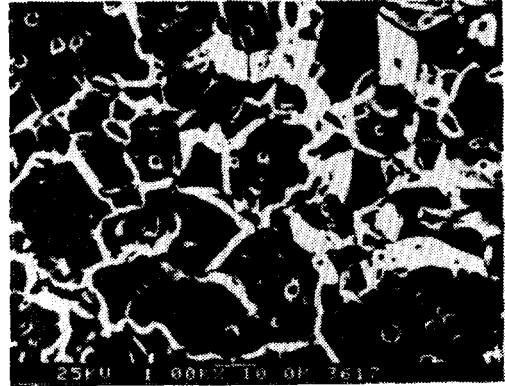


사진 2-1. 단면의 SEM 사진.

(a) $MgFe_2O_4$ (1340[°C] 소결)

(b) $MgFe_2O_4$ - $LiMgVO_4$ (1150[°C] 소결)

Photo 2-1. SEM photograph of fracture in ceramic body.

(a) $MgFe_2O_4$ (sintered 1340[9 °C])

(b) $MgFe_2O_4$ - $LiMgVO_4$ (sintered 1150[°C])

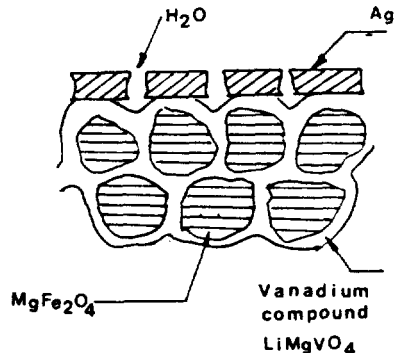


그림 2-5. $MgFe_2O_4$ - $LiMgVO_4$ 습도센서의 단면

Fig. 2-5. Cross-section of $MgFe_2O_4$ - $LiMgVO_4$ humidity sensor.

로 결로센서와 같은 용도로 사용될 수 있다.

- 2) $MgFe_2O_4$ 세라믹스에 비하여 $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ 세라믹스는 기공율이 대략 5% 정도 개선되었고, 기공분포 역시 작은크기의 기공이 많아져서 습도에 대한 감도가 향상되었다.
- 3) MgF_2O_4 세라믹스에 비하여 $MgFe_2O_4-LiMgVO_4$ 세라믹스는 습도변화에 따른 응답속도도 10초 정도 개선되었다.
- 4) 모형센서를 제안했고, 적절한 기공분포의 모형만 설정된다면, 센서특성을 기공율에 의해 예상할 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) 오명환; 전기학회지, **35**, 87~94(1986)
- 2) 한국요업학회편; 고도기술 세라믹스, 107~110(1986)
- 3) Y. Shimizu, H. Arai and T. Seiyama; *Sensors and Actuators*, **7**, 11~22(1985)
- 4) T. Suzuki and N. Matsui; *Proc. Int. Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, 381~386 Sept 19~22(1983)
- 5) T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Aria;

Sensors and Actuators, **4** 85~96 (1983)

- 6) Relva C. Buchanan; *Ceramic Materials for Electronics* 25~26 (1986)
- 7) S. Uno, M. Harata, H. Hiraki, K. Sakamura and Y. Yokomizo; *Proc. Int. Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, Sept. 19~22, 375~380 (1983)
- 8) T. Nitta, Z. Terada and S. Hayakawa; *J. Am. Ceram. soc.*, **63**, 386~391 (1980)
- 9) T. Nitta; *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **20**, 669~679(1981)
- 10) I. G. Young; *Isa Trans.*, **11**, 65(1972)
- 11) S. Iwanaga and A. Ikegami; *1981 Proc. ECC*, 58(1981)
- 12) T. Morimoto, M. Nagao and F. Tokuda; *J. Phy. Chem.* **73**, 243~248 (1969)
- 13) エクセラ出版委員會編; セラミックツセンサ (1989년 11월 20일 접수)