알칼리토족 이온을 함유한 페로브스카이트형 산화물의 감습특성에 관한 연구

육재호*0 이능헌** 강대하*** 한상옥$ 박경현$$ 이덕출*
* 인하대 전기공 ** 경원대 전자공 *** 부산공업대 전기공 $ 충남대 전기공
$$ 삼척산업대 전기공

A Study on the Humidity Sensitive Characteristics of Perovskite-type Oxides Containing Alkaline Earth Ions

J.H. Yuk*0 N.H. Lee** D.H. Kang*** S.O.Han$ K.H.Park$$ D.C. Lee*
* INHA UNIV. ** KYUNGWON UNIV. *** PUSAN INDUSTRIAL UNIV. $ CHOONGNAM UNIV.
$$ SAMCHEOK INDUSTRIAL UNIV.

ABSTRACT

The microstructure and humidity sensitive characteristics of V_2O_5 doped $CaTiO_3$ were studied. Sensing elements were prepared in bulk form. This element exhibits a porous structure.

The grain grows and electrical conductivity increases as doping amount of V_2O_5 increases.

The change of impedance and capacitance under different r.h is remarkable, and the conduction carriers of this element were ions.

1. 서론

습도는 일상환경에서 가장 일반적으로 접하는 요소이기 때문에 습도에 대한 제어는 일상생활은 물론 모든 산업분야에서 가장 필수적인 요소로 대두되고있다.

습도의 감지는 예로부터 모발이나 건습구 습도측정등 물리적 수단이 널리 이용되었지만 최근 산업이 고도화되고 초정밀화가 요구되어짐에 따라 전기적 신호에 의해 습도를 감지하는 습도센서가 개발되었다.

습도센서에는 염화리튬과 같은 전해질계[1], 유기고분자의 친수성및 팽윤성을 이용한 유기재료계[2,3] 그리고 수분의 흡착,탈리현상을 이용한 세라믹스계[4,5,6]가 있다.

아직은 완벽한 성능의 습도센서는 개발되지 않고있는 실정이지만 세라믹스계는 본질적으로 물리적, 화학적, 열적으로 안정하기 때문에 습도센서의 대부분을 차지하고있다.

본 연구에서는 친수성이 강한 알칼리토족 이온 Ca을 페로브스카이트형 산화물의 A site에 함유한 $CaTiO_3$에 V_2O_5를 Ti 위치에 치환 고용함에 따른 감습특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시편제작

각 시료 $CaCO_3$, TiO_2 , V_2O_5를 에틸알콜을 분산매로 하여 20시간 볼밀링하였다. 혼합,분쇄된 시료를 100℃에서 2시간 건조시킨 후 850℃에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말을 분쇄한 후 다시 증류수와 함께 12시간 볼밀링을 하였다. 이때 볼밀링 끝나기 1시간 전에 바인더(binder)를 첨가하였다. 그다음 200℃정도의 Hot plate 에서 저으면서 건조시킨후 시브(#170)를 통해 입도를 균일하게 하였다. 시편은 1 ton / cm^2 의 압력을 가해 디스크형으로 성형하였다.

소결은 1100℃에서 1시간 행하였으며 전극은 이온 스퍼터링에 의하여 Au 진공 증착하였다.

시편의 크기는 직경 7.5[㎜], 두께 0.6[㎜]로 하였다.

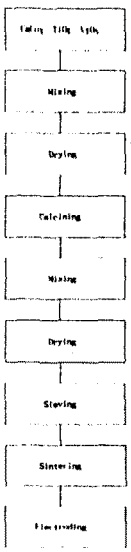


그림 1 시편 제조 공정도
Fig.1 Process flow of the specimen

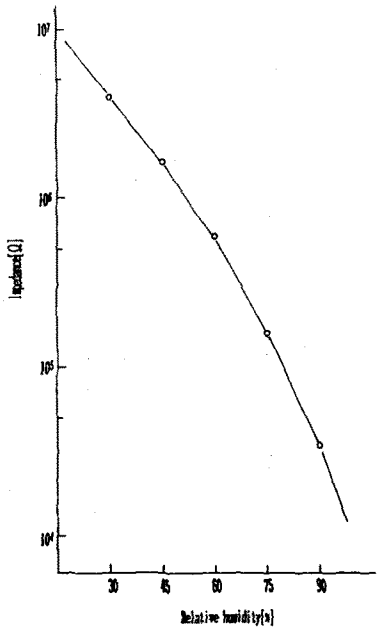


그림 3 상대습도-임피던스의 특성
Fig. 3 Characteristics of relative humidity-impedance

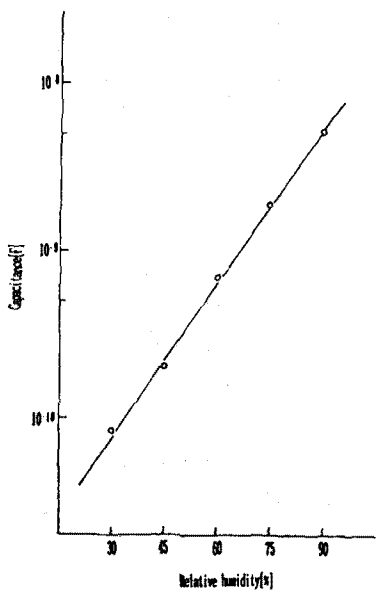


그림 4 상대습도-커패시턴스의 특성
Fig. 4 Characteristics of relative humidity-capacitance

4. 결 론

V_2O_5를 첨가한 $CaTiO_3$의 감습특성에 대한 결과는 아래와 같다.

1. V_2O_5의 첨가량이 증가함에 따라 소결 촉진에 의해 그레인이 성장한다.
2. V_2O_5의 첨가량이 증가함에 따라 도전성이 향상된다.
3. 상대습도의 변화에 대해 임피던스및 커패시턴스의 변화가 현저한 우수한 감습도를 나타낸다.

참고문헌

1. F.W.Dunmore, An improved electric hygrometer, J.Res.Nat.Bur.Stand., 23(1939) 701~714

2. P.E.Thomas, J.O.Colla and R.Stewart, A capacitance humidity-sensing transducer, IEEE Trans.CHMT-2(1979) 231~233

3. K. Otsuka, S. Kinoki and T. Ushi, Organic polymer humidity sensor, Denshi-Zairyo, 19(1980) 68~73

4. T.Nitta, Z.Terada and S.Hayakawa, Humidity-sensitive electrical conduction of $MgCr_2O_4$-TiO_2 porous ceramics, J.Am.Ceram.Soc., 63(1980) 295~300

5. Y.C Yeh, T.Y Tseng, Electrical properties of TiO_2-$K_2Ti_6O_{13}$ Porous Ceramic Humidity Sensor, J.Am.Ceram.Soc., 73[7]1992-98(1990)

6. N.Yamazoe, Humidity sensors: principles and applications, Sensors and Actuators, 10(1986) 379

7. J.H.Anderson, G.A.Parks, The electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water, J.Phys.Chem.,72 (1968) 3662~3668

2-2. 측 정

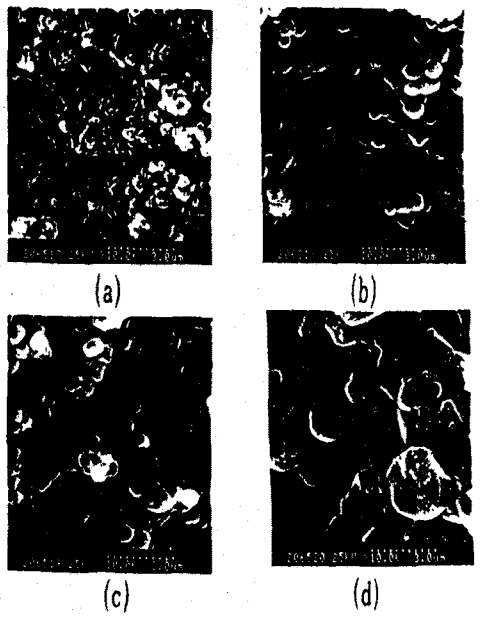
시편의 미세구조는 SEM을 이용하여 분석하였고 임피던스및 커패시턴스 측정은 Impedance analyzer(HP4192A)를 이용하였다. 온.습도분위기는 Thermostic humidity generator (HC 7005,Heraeus Vötsch)를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. 미세구조

$CaTiO_3$의 Ti 위치에 V_2O_5를 0%,1%,2%,3%로 각각 첨가하였을때의 시편의 미세구조변화를 사진 1의 a,b,c,d에 나타내었다. 이는 SEM 이용하여 분석하였다.

사진의 결과로부터 기공이 많은 다공질의 구조임을 알 수 있으며 V_2O_5의 첨가량이 증가함에따라 그레인이 성장함을 알 수 있다. 이는 V_2O_5에 의해 소결이 촉진된 결과로 해석할 수 있다.



(a) $CaTiO_3$ (b) $CaTiO_3$ + 1mol% V_2O_5 (c) $CaTiO_3$ + 2mol% V_2O_5 (d)$CaTiO_3$ + 3mol% V_2O_5

사진 1 시편의 미세구조

Pic. 1 Microstructure of specimen

3-2. 전기 전도성

$CaTiO_3$의 Ti위치에 V_2O_5를 0%,1%,2%,3%로 첨가하였을때 도전성의 변화를 그림 2에 나타내었다. 결과로부터 V_2O_5의 첨가량이 증가하면서 임피던스가 감소,즉 도전성이 향상되었는데 이는 아래 원자가 이론에 의해 해석할 수 있다.

$$V_2O_5 = 2V_{Ti}^{\cdot} + 2e' + 2TiO_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

즉 Ti^{4+}위치에 V^{5+}가 치환고용됨에 따라 전도전자가 증가하는 결과로 해석할 수 있다.

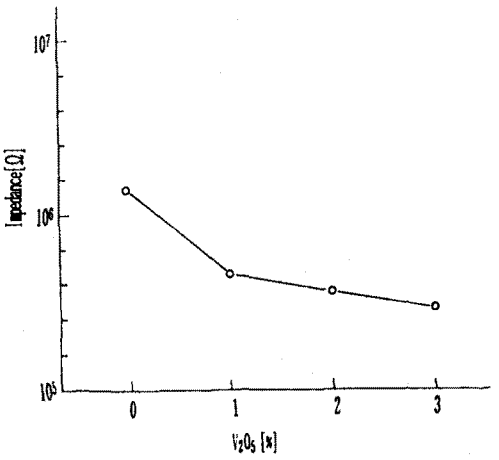


그림 2 V_2O_5 첨가량에 대한 전기 전도성의 변화

Fig.2 Variation of electrical conductivity to V_2O_5 doping amount

3-3. 감습특성

상대습도 변화에 대해 임피던스의 변화를 그림 3에 나타내었다. 이때 시편은 V_2O_5를 1mol% 첨가한 것을 사용하였다. 이때 측정은 온도 25℃, 주파수 1kHz에서 행하였다. 결과로 부터 상대습도가 증가함에따라 임피던스는 감소하였고 저습영역에서 고습영역까지 10^3승 정도의 임피던스 변화폭을 나타내는 고감도의 특성을 나타냄을 알 수 있다.

흡습에 따른 전기전도성의 변화는 Anderson과 Park에 의한 이온성 전도에 의해 규명할 수 있다.[7] 즉, 최초의 소량의 수증기는 입자의 넥크부(neck part)에 화학 흡착하여 수산기를 형성하게 된다. 그 다음 수증기는 수산기에 물리흡착하여 물의 다분자층을 형성하고 최후로 다량의 수증기가 존재하면 대향전극간에 연속적인 수분흡착에 의한 전해질층이 형성됨으로써 전기전도가 증가하게 된다.

그림4에는 V_2O_5를 1mol% 첨가한 시편의 상대습도 변화에 대한 커패시턴스의 변화를 나타내었다. 이때 측정은 온도 25℃, 주파수 60[Hz]에서 행하였다.

상대습도가 증가함에 따라 커패시턴스가 증가하는 것은 연속적인 수분흡착에 의한 물분자의 다중층 형성에 의한 결과로 사료된다.

이러한 유전율의 증가는 헤리 에너지를 낮추어 헤리를 증진시키고, 캐리어 농도를 증가시킨다. 따라서 이 결과는 흡습에 따른 전기전도의 변화가 이온전도에 의함을 나타내 준다.