

V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂의 感濕에 미치는 M₂CO₃(M=Li, K)의 影響

강이국*⁰ 송창열* 신용덕*
*원광대학교 전기공학과

Effect of M₂CO₃(M=Li, K) Addition on the Humidity Sensitivity of V₂O₅-doped TiO₂

Kang Yi Kug*⁰, Song Chang Yul*, Shin Yeong Duck*
*Department of Electrical Eng. Won Kwang Univ.

Abstracts.

In this paper, the effect of alkaline oxides on the humidity sensitivity of V₂O₅(2mol%)-doped TiO₂(98mol%) was investigated as functions of Li₂CO₃, K₂CO₃ additives (x= 0.0 mol%, 1mol%, 2mol%, 5mol%, 10mol%).

1. The porosity and total intrusion volume of sample containing 1, 2, 5mol% K₂O was increased, and then those of 10mol% K₂O was reduced again.
2. The humidity sensitivity of samples containing 1, 2, 5, 10mol% K₂O were good generally. Especially the sample containing 5mol% K₂O were the better.
3. The stability of the humidity sensitivity of samples containing K₂O at low and high temperatures is very good.

I 서 론

습도 조절은 전기 전자 산업, 식품 제조 산업, 병원에서뿐만 아니라 우리 일상 생활의 전 영역에서 그의 중요성이 널리 인식되고 있다. 결과적으로 습도센서는 습도 조절 장치의 핵심 부품이라 할 수 있으며 광범위하게 연구되고 있다. 그러나 습도센서는 감도의 민감성, 속응성, 재현성, 내구성이 좋고 전기 회로 구성에 적합하여야 하며 잘 오염 되지 않고 온도 의존성에 약하며 가격이 저렴하여야 하는 등의 여러가지 제반 사항을 만족 해야 한다.¹⁾

따라서 본 논문에서는 TiO₂-V₂O₅계 기공성 세라믹에 감습의 감도와 감도의 안정성을 개선하기 위하여 TiO₂(98mol%)와 V₂O₅(2mol%)에 알칼리 옥사이드 Li₂CO₃, K₂CO₃를 첨가하였다. 위와 같은 첨가제의 량에 따라 밀도, 기공속정 및 미세구조, TG curves, XRD등을 실험, 관찰하여 습도특성에 미치는 영향을 고찰하고 감습의 감도와 감도의 안정성을 조사하고자 한다.

II 실험 및 결과 고찰

II-1 시편의 제조

본 실험에서는 TiO₂:V₂O₅를 98:2mol%로 조성을 하고 알칼리 옥사이드 Li₂CO₃, K₂CO₃를 각각 1, 2, 5, 10mol%로 첨가하여 만든 12개의 시편과 무첨가 시편 1개를 제조하였고 그의 혼합비는 표 2-1와 같다.

먼저 TiO₂, V₂O₅를 각각 10⁻³g까지 정확히 평량을 하고 증류수를 사용하여 습식으로 충분히 혼합한 후 120℃ oven에서 24시간 건조하고 유발에서 30분 동안 분쇄를 하였다. TiO₂(98mol%) + V₂O₅(2mol%)를 1분에 5℃씩 온도를 상승시켜 V₂O₅의 녹는점 이하인 600℃에서 1시간 동안 1차 하소하고 자연 냉각한 혼합물에 알칼리 옥사이드 Li₂CO₃, K₂CO₃를 각각 0, 1, 2, 5, 10 mol%씩 첨가하고 증류수로 혼합하였다. 120℃ oven에서 다시 24시간 건조하고 30분 동안 분쇄하였다. 각각의 알칼리 옥사이드가 첨가된 혼합물을 모두 같은 조건인 1분에 4℃씩 온도를 상승시키고 500℃에서 1시간 동안 하소한 후 자연 냉각하였다.

시편의 성형은 10φ의 몰드에 각각의 혼합물을 0.4g씩 평량

을 하여 100MPa의 압력을 가하여 2.2~2.3mm 두께로 하였다. 이 시편들을 세라믹 습도센서로 만들고자 1분에 3℃씩 온도를 상승시키고 1100℃에서 1시간 동안 공기 중에서 소결 한 후 자연 냉각하였다. 이와 같이 제조한 시편의 특성 측정을 위하여 순수 silver paste를 시편의 양쪽에 6φ 크기로 스크린 프린트 방법을 사용하여 전극을 입힌 후 750℃ oven에서 25분 동안 건조하였다.

표 1. 시편의 혼합비

Samples	Raw Material	Additives		Sintering temp.
	TiO ₂ :V ₂ O ₅	Li ₂ CO ₃ (mol%)	K ₂ CO ₃ (mol%)	
1	(98:2mol%)	0	0	1100℃
2	"	1	1	
3	"	2	2	
4	"	5	5	
5	"	10	10	

II-2 밀도 측정

그림 1의 Li₂O 첨가 시편은 첨가량이 증가할 수록 두 밀도간의 간격이 크게 좁아지고 있다. 이것은 그림 3에 나타난 바와 같이 기공율이 낮아지고 있는 현상을 의미한다. 그림 2의 K₂O 첨가 시편은 두 밀도간의 간격이 무첨가 시편보다는 모두 넓지만 5mol%를 첨가할 때까지는 넓어진 후 그 이상을 첨가하면 좁아진다.

또한 기공율의 변화도 이 두 밀도간의 간격의 형태와 같다. Li₂O, K₂O 첨가는 결과적으로 해리 되어 용해 상을 만들고 미세 기공을 만드는데 와 K₂O 5mol% 첨가는 매우 작은 용해 상을 만들어 넣으로써 기공 크기를 감소시키고 다량의 미세 기공을 형성하기 때문에 기공율이 높게 나타난 것으로 사료된다.

K₂O를 첨가하면 무첨가한 것의 기공율보다 높게 나타나지만 Li₂O를 첨가하면 낮게 나타나며 첨가량이 증가할 수록 더욱 심하게 낮아진다. 이것은 알칼리 옥사이드 M₂CO₃(M: Li, K)중 K는 grain 성장을 억제시키면서 용해 상을 만들고 미세 기공을 만들지만 Li는 grain 성장을 촉진시키기 때문이라고 사료된다.

II-3 기공 관찰

알칼리 옥사이드를 첨가하지 않았을 때의 기공 크기의 분포는 표-2에 나타난 바와 같이 대부분의 기공 크기의 분포가 0.16~1.0μm범위에 있고 평균 기공 크기는 0.7296μm 이며 기공률은 23.29% 이다.

이와 같은 현상은 K. Katayama등이 고상 반응 법으로 제작한 Nb₂O₅를 dopant로한 TiO₂의 후막형 세라믹 습도센서가 Nb₂O₅ 0.5mol%에서 우수한 감습특성을 보인다고 보고한바 있는데^{1),2)} 기공 크기의 분포가 0.1~1.0μm에 있고 25~50% 기공률이 나타나면 감습특성이 가장 우수하다는 보고와 아주 유사하다. K₂O 5mol% 첨가 시편의 기공률과 체적률은 그림 3, 4에 나타난 바와 같이 각각 32.83%와 0.1286ml/g으로 가장 높다.

이와 같이 기공 크기가 1, 2, 10mol% 첨가한 시편보다는 다소 크고 기공 크기 분포가 넓은 것은 2차적으로 헤리 되어 용해 상을 만들고 기공을 형성하기 때문이며 동시에 grain 성장을 적절하게 억제 시키기 때문에 입계에 다소 많은 큰 기공이 형성된 것으로 사료된다. K₂O 10mol% 첨가 시편은 대부분이 기공 크기 분포가 0.12~1.46 μ m 범위에 있고 평균 기공 크기는 0.7920 μ m이며 76.49, 51.37 μ m 크기의 큰 기공도 있다.

표 2. Average pore diameter and Pore size range of samples

Charact. Specimens	Average pore diameter (μ m)	Pore size range (μ m)
무첨가	0.7296	0.16~1.0
Li-1	1.0472	0.7~1.1
Li-2	1.0845	0.2~1.39
Li-5	0.2472	0.14~0.85
Li-10	0.1455	0.44~0.55
K-1	0.9555	0.36~1.07
K-2	0.7804	0.17~1.41
K-5	1.4056	0.16~1.84
K-10	0.7920	0.12~1.46

II-4 감습 특성

그림 5.6은 알카리 옥사이드 M₂CO₃(M=Li, K) 첨가에 따른 감습 특성을 나타냈다. 습도센서가 습도를 감지하는데 가장 중요한 영향을 미치는 요소는 기공률과 기공 분포이다. 기공률은 습도센서의 전체적인 특성에 영향을 미치며 기공 분포는 특정한 크기의 기공이 전체 기공에 기여하는 비율로서 특정한 습도에 대한 감도에 영향을 미친다.²⁾

Li₂O를 2mol%까지 첨가할 때는 임피던스가 점진적으로 증가하였으며 5mol% 첨가 때는 다소 감소하나 무첨가한 시편보다는 임피던스가 높고 전 습도 영역에서의 급격한 임피던스 변화를 나타내지 않기 때문에 감습 특성이 나쁘다고 볼 수 있다. 또, 10mol% 첨가 때는 아주 낮은 임피던스값을 나타내고 있으며 급격한 임피던스 변화가 거의 나타나지 않으므로 감습 특성이 아주 좋지 않다. 따라서 V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂에 Li₂O를 첨가하면 감습 특성은 오히려 좋지 않다.

T.SEIYAMA등이 만일 시편의 전도도가 낮으면 저 습도에서 임피던스 측정이 곤란하고 높으면 습도의 의존성이 비교적 낮아 임피던스 측정이 또한 불편하기 때문에 시편의 임피던스는 상대 습도 증가에 따라 10⁴ Ω 에서 10⁶ Ω 으로 지수 함수적으로 감소해야 하며 습도센서 재료로서는 친이 금속 화합물을 사용하고 건조시때 임피던스가 10⁷ Ω 이어야 한다는 보고와 일치하고 있다.^{2),4)} 따라서 기공 분포가 작은 기공이 많으면 저습도 영역에서 큰 기공이 많으면 고습도 영역에서 상대 습도에 대한 임피던스 특성이 급격하게 변하게 된다.

V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂에 K₂O를 1, 2, 5, 10mol% 첨가하여도 감습 특성은 전반적으로 좋고 특히 5mol% 첨가한 시편의 감습 특성은 더욱더 좋다. 습도센서가 습도를 감지하는데 가장 크게 영향을 미치는 요소는 기공률과 기공 분포이다. 따라서 본 논문에서는 TiO₂-V₂O₅계 기공성 세라믹의 감습의 감도와 감도의 안정성을 개선하기 위하여 첨가한 알카리 옥사이드 Li₂CO₃, K₂CO₃ 중 K₂CO₃의 알카리 옥사이드를 5mol% 첨가할 때가 기공률과 기공 분포 특성이 가장 우수하게 나타나고 있다.

II-5 TG curves 측정

그림 7.8은 시편의 TG(thermogravimetric) 곡선이다.

Li₂O 1mol% 첨가 시편은 80℃에서 질량 손실이 1차로 발생하고 200℃에서 2차로 발생하고 있다. Li₂O 2mol% 첨가 시편은 80℃에서 질량 손실이 1차로 발생하고 150℃에서 2차로 발생한다. Li₂O 5mol% 첨가 시편은 50, 100, 150℃에서 3차례의 질량 손실이 발생하고 있다. Li₂O 10mol% 첨가 시편은 50, 100, 150, 200℃에서 연속적으로 질량 손실이 발생하고 있다.

V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂에 금속 산화물 M₂CO₃(M=Li, K)를 무첨가 하였을 때는 온도가 20℃에서 250℃로 증가하여도 질량 손실이 발생하지 않는데 Li₂O를 첨가만 하면 질량 손실이 발생하며 Li₂O의 첨가량이 증가할 수록 질량 손실이 온도 증가에

따라 연속적으로 발생하고 있다. V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂에 Li₂O를 첨가하면 온도가 증가할 수록 물리 흡착의 탈착 현상이 계속하여 발생하기 때문에 습도 감도의 안정성은 대단히 불안하다. K₂O 1mol%와 5mol%첨가 시편은 V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂에 금속 산화물 M₂CO₃(M=Li, Na, K)를 무첨가 하였을 때와 마찬가지로 온도가 20℃에서 250℃로 증가하여도 질량 손실이 발생하지 않고 있다. 이것은 저온에서나 고온에서나 물리 흡착의 탈착 현상이 전혀 일어나지 않기 때문에 습도 감도의 안정성이 대단히 좋다. K₂O 2mol%와 10mol%첨가 시편은 물리 흡착의 탈착 현상이 50℃에서 대단히 적게 한번 발생하고 고온으로 가더라도 물리 흡착의 탈착 현상이 일어나지 않기 때문에 50℃이상의 고온에서 습도 감도의 안정성은 대단히 좋다.

따라서 고온에서 습도 감도의 안정성은 물리 흡착의 탈착 현상과 밀접한 관계가 있음을 보여 주고 있다.

III 결론

III-1 밀도 특성

1. Li₂O 첨가 시편은 첨가량이 증가할 수록 외관 밀도와 벌크 밀도간의 간격이 크게 좁아지고 있다.

K₂O 첨가 시편은 두 밀도간의 간격이 무첨가 시편보다는 모두 넓지만 5mol%를 첨가할 때까지는 넓어진 후 그 이상을 첨가하면 다시 좁아진다.

III-2 기공 관찰

1. Li₂O 첨가 시편은 첨가량이 증가할 수록 기공률과 체적률이 크게 낮아지고 있으며 K₂O 첨가 시편은 5mol% 때까지는 기공률과 체적률이 각각 32.83%, 0.1286mL/g으로 증가하였다가 그 이상 첨가 때는 다시 감소하고 있다.

III-3 감습 특성

1. Li₂O를 첨가하면 무첨가한 시편보다는 임피던스가 높고 전 습도 영역에서의 급격한 임피던스 변화를 나타내지 않기 때문에 감습 특성이 나쁘다고 볼 수 있다.

2. K₂O를 5mol% 첨가한 시편의 임피던스 변화는 측정 주파수 120Hz에서 상대 습도가 30%에서 90%로 증가할 때 3.5x10⁷에서 1.34x10⁶ Ω 으로 지수 함수적으로 급격하게 변하고 있다.

V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂에 K₂O를 1, 2, 5, 10mol% 첨가하여도 감습 특성은 전반적으로 좋고 특히 5mol% 첨가한 시편의 감습 특성은 더욱더 좋다.

III-4 TG 특성

V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂에 금속 산화물 M₂CO₃(M=Li, K)를 첨가하였을 때 첨가제 Li₂O는 첨가량에 관계없이 전반적으로 시편의 습도 감도의 안정성이 불안정하고 첨가물 K₂O는 저온과 고온에서의 습도 감도의 안정성은 대단히 좋다.

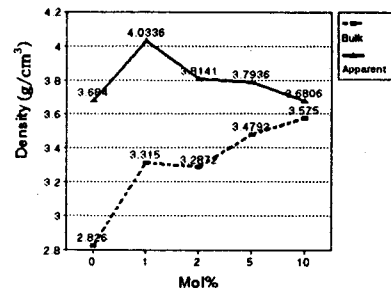


그림 1. Li₂O의 첨가량에 따른 시편의 벌크와 외관 밀도

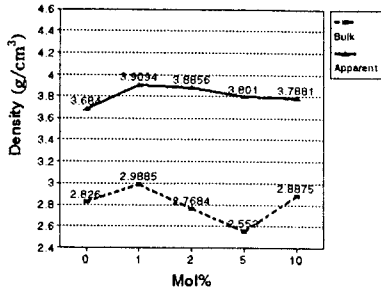


그림 2. K₂O의 첨가량에 따른 시편의 벌크와 외관 밀도

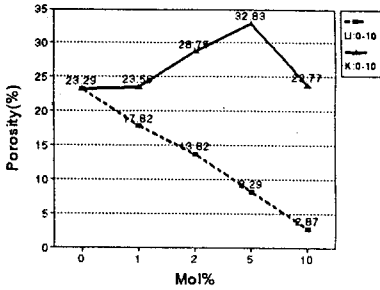


그림 3. 알칼리 옥사이드의 첨가량에 따른 V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂ 시편의 기공률

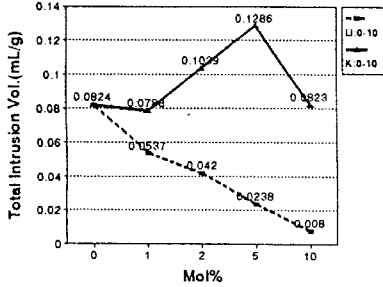


그림 4. 알칼리 옥사이드의 첨가량에 따른 V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂ 시편의 수은 침투 체적률

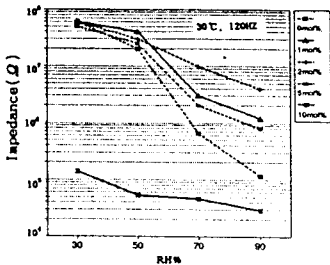


그림 5. Li₂O 첨가량에 따른 V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂ 시편의 감습 특성

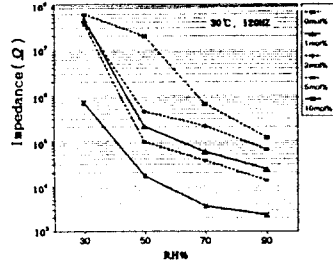


그림 6. K₂O 첨가량에 따른 V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂ 시편의 감습 특성

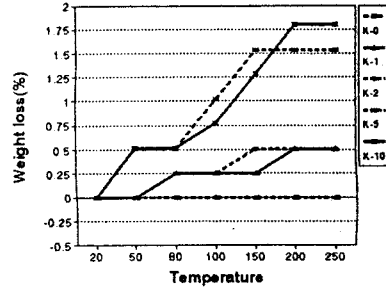


그림 7. Li₂O 첨가량에 따른 V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂ 시편의 TG curves

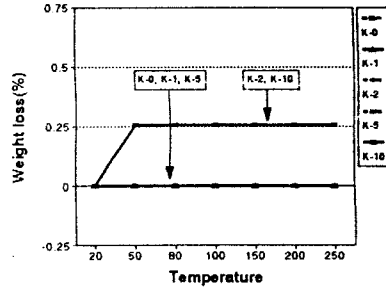


그림 8. K₂O 첨가량에 따른 V₂O₅를 dopant로 한 TiO₂ 시편의 TG curves

참 고 문 헌

1. K. Katayama, K. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Akiba and H. Yanagita, "Humidity sensitivity of Nb₂O₅-doped TiO₂ ceramics", *Sensors and Actuators A*, 24(1990), pp.55-60.
2. T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, "Ceramic humidity sensors", *Sensors and Actuators*, 4(1983), pp.85-96.
3. K. Katayama, H. Hasegawa, T. Noda and T. Akiba, "Effect of Alkaline Oxide Addition on the Humidity Sensitivity of Nb₂O₅-doped TiO₂", *Sensors and Actuators B*, 2(1990), pp.143-149.
4. Y. Shimizu, H. Arai and T. Seiyama, "Theoretical studied on the impedance humidity characteristics of ceramic humidity sensors", *Sensors and Actuators*, 7(1985), pp.11-22.