

# V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 dopant로 한 TiO<sub>2</sub>의 感濕에 미치는 M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(M=Li, Na)의 影響 Effect of M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(M=Li, Na) Addition on the Humidity Sensitivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped TiO<sub>2</sub>

강 이 국\*, 송 창 열, 신 용 덕  
원광대학교 전기공학과

Kang Yi Kug\*, Song Chang Yul, Shin Yong Deok  
Department of Electrical Eng. Won Kwang Univ.

## Abstract

In this paper, the effect of alkaline oxides on the humidity sensitivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(2mol%)-doped TiO<sub>2</sub>(98mol%) was investigated as functions of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### III-1. Measurement of Density

When the mole% of Li<sub>2</sub>O is varied 0,1,2,5mol%, the more the mole% of additives is increased, the more difference of bulk and apparent density is largely narrowed. The difference of two densities of sample containing 2mol % Na<sub>2</sub>O was large all the most. The sample containing 1mol% Na<sub>2</sub>O was small most.

### III-2. Observation of porosity

The porosity and total intrusion volume according to various amounts of Li<sub>2</sub>O was reduced and those of sample containing 2mol % Na<sub>2</sub>O as 31.13%, 0.1155mL/g was the highest and 1mol% Na<sub>2</sub>O was lowed most and 5, 10mol% Na<sub>2</sub>O was more high compare with sample without alkaline oxides.

### III-3. Characteristic of humidity sensitivity

1. Impedance of samples containing Li<sub>2</sub>O was high compare with sample without alkaline oxides, so we thought it showed poor sensitivity because it have no impedance changing rapidly as function of relative humidity.

2. When the humidity was increasing from 30RH% to 90RH%, the impedance of sample containing 2mol% Na<sub>2</sub>O at 120HZ changed exponential rapidly from 6x10<sup>7</sup>( $\Omega$ ) to 1.25x10<sup>4</sup>( $\Omega$ ).

At under 50RH% and over 50RH%, the humidity sensitivity of samples containing 2mol% Na<sub>2</sub>O was best especially in the range of the low humidity.

### III-4. Characteristic of TG curves

When alkaline oxide M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(M=Li, Na) were added into V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped TiO<sub>2</sub>, the stability of humidity sensitivity

of samples containing amounts of Li<sub>2</sub>O was unstable. The samples containing 1mol% Na<sub>2</sub>O was unstable.

## I 서 론

K. Katayama등은 TiO<sub>2</sub>의 저항은 매우 높지만 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 dopant로써 사용하면 저항이 다소 낮아지고 습도 감도가 좋은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>계 세라믹 습도센서를 제조할 수 있었다.<sup>1,2)</sup> 습도의 감도를 개선하기 위하여 알카리 산화물을 첨가제로 하여 많은 연구 결과를 가져왔다.<sup>3-5)</sup> Sodoka등은 지르코늄 인산 염에 알카리 옥사이드를 첨가하였을때 임피던스가 낮아지고 장시간 사용하여도 감도의 안정성이 좋은 습도센서를 제조하였다.<sup>4)</sup>

Ichinose와 Tanaka, Uchikawa등은 인회석 화합물 습도센서 재료에서도 근본적으로 같은 특성을 얻었다.<sup>6,7)</sup>

한편 K.Katayama는 습도 감지를 개선하기 위해 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>계에 알카리 옥사이드를 첨가하여 그 특성을 연구 하였으며, 알카리 옥사이드의 첨가는 습도 감지뿐만 아니라 미세구조에도 영향을 준다고 발표하였다.<sup>5)</sup>

고 저항성을 갖는 TiO<sub>2</sub>에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 dopant로<sup>2)</sup> 사용하면 Ti<sup>4+</sup> 위치에 V<sup>5+</sup>가 치환 됨으로써 형성되는 기공을 통하여 수분의 흡착 영역을 증가시켜 감습특성이 개선되는 저 저항성 기공성 세라믹을 제조할 수 있다.

따라서 본 논문에서는 TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 기공성 세라믹에 감습의 감도와 감도의 안정성을 개선하기 위하여 TiO<sub>2</sub>(98mol%)와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(2mol%)에 알카리 옥사이드 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하였다. 위와 같은 첨가제의 양에 따라 밀도, 기공측정 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

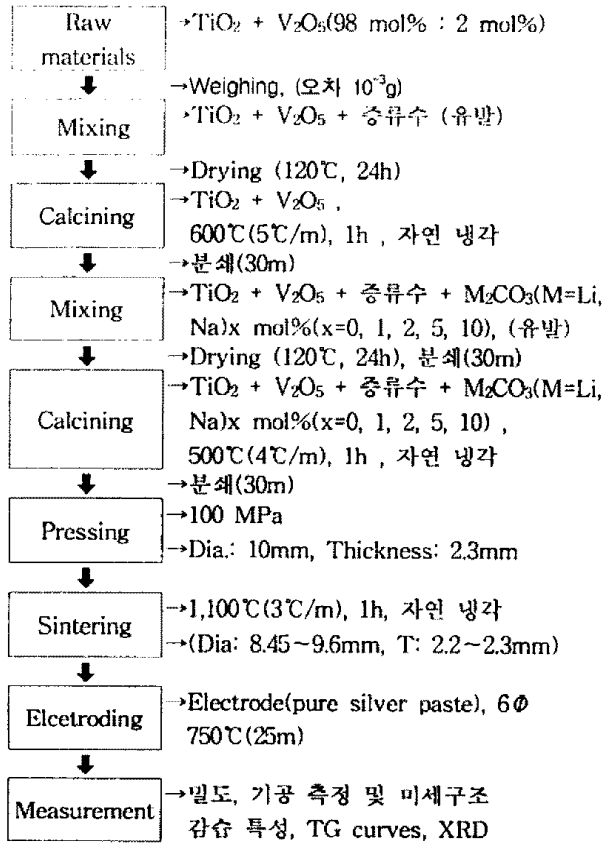


그림 1. 제조 공정

### II-2 밀도 측정

그림 2의  $\text{Li}_2\text{O}$  첨가 시편은 첨가량이 증가할 수록 두 밀도간의 간격이 크게 좁아지고 있다. 이것은 그림 4에서 기공율이 낮아지고 있는 현상을 의미한다. 그림 3의  $\text{Na}_2\text{O}$  첨가 시편은 첨가량이 2mol%때 두 밀도간의 간격이 가장 넓고 1mol%때 가장 작으며 그 이외의 첨가 때는 무첨가한 것보다는 다소 높게 나타나고 있다.

또한 기공율의 변화도 이 두 밀도간의 간격의 형태와 같다.  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  첨가는 결과적으로 해리 되어 용해 상을 만들고 미세 기공을 만들때  $\text{Na}_2\text{O}$  2mol% 첨가는 매우 작은 용해 상을 만들어 냄으로써 기공 크기를 감소시키고 다량의 미세 기공을 형성하기 때문에 기공율이 높게 나타난 것으로 사료된다.

$\text{Na}_2\text{O}$ 를 첨가하면 무첨가한 것의 기공율보다 높게 나타나지만  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 첨가하면 낮게 나타나며 첨가량이 증가할 수록 더욱 심하게 낮아진다.

### II-3 기공 측정 및 관찰

그림 4,5에서  $\text{Li}_2\text{O}$  첨가 시편은 첨가량이 증가할 수록 기공률과 체적률이 크게 낮아지고 있으며  $\text{Na}_2\text{O}$  첨가 시편은 첨가량이 2mol%때 기공률과 체적률이 가장 높고 1mol%때 가장 낮으며 그 이외의 첨가 때는 무첨가한 것보다 다소 높게 나타나고 있다.

표 1에서 알카리 옥사이드를 첨가하지 않았을 때의 기공 크기의 분포는 대부분의 기공 크기의 분포가 0.16~1.0 $\mu\text{m}$  범위에 있고 평균 기공 크기는 0.7296 $\mu\text{m}$ 이며 기공률은 23.29%이다.

이와 같은 현상은 K.Katayama등이 고상 반응 법으로 제작한  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 dopant로한  $\text{TiO}_2$ 의 후막형 세라믹 습도 센서가  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.5mol%에서 우수한 감습특성을 보인다고 보고한바 있는데<sup>1)</sup> 기공 크기의 분포가 0.1~1.0 $\mu\text{m}$ 에 있고 25~50% 기공률이 나타나면 감습특성이 가장 우수하다는 보고와 아주 유사하다.

$\text{Na}_2\text{O}$  1mol% 첨가 시편은 대부분의 기공 크기의 분포가 0.11~0.51 $\mu\text{m}$  범위에 있고 평균 기공 크기는 0.1653 $\mu\text{m}$ 이며 95.8, 67.5 $\mu\text{m}$  정도의 큰 기공도 있다.  $\text{Na}_2\text{O}$  2mol% 첨가 시편은 대부분의 기공의 크기 분포가 0.23~2.65 $\mu\text{m}$ 의 넓은 범위에 균일한 체적률로 분포되어 있으며 평균 기공 크기는 2.0737 $\mu\text{m}$ 이다. 이와 같이 기공 크기가 1, 5, 10mol% 첨가한 시편보다는 다소 크고 기공 크기 분포도가 넓다.

$\text{Na}_2\text{O}$  5mol% 첨가 시편은 대부분의 기공 크기 분포가 0.16~1.4 $\mu\text{m}$  범위에 있고 평균 기공 크기는 0.9842 $\mu\text{m}$ 이며 86.36, 43.95 $\mu\text{m}$  정도의 큰 기공도 있다.

$\text{Na}_2\text{O}$  10mol% 첨가 시편은 대부분의 기공 분포가 0.36~1.08 $\mu\text{m}$  범위에 있으며 평균 기공 크기는 0.9594 $\mu\text{m}$ 이며 125.7 $\mu\text{m}$  크기의 큰 기공이 특히 많다.

$\text{Na}_2\text{O}$  2mol% 첨가 때의 기공률과 체적률은 각각 31.13%와 0.1155mL/g으로 가장 높다.

표 1. Average pore diameter and Pore size range of samples

Charact. Specimens	Average pore diameter ( $\mu\text{m}$ )	Pore size range ( $\mu\text{m}$ )
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	0.4~0.56
Na-1	0.1653	0.11~0.51
Na-2	2.0737	0.23~2.65
Na-5	0.9842	0.16~1.4
Na-10	0.9594	0.36~1.08

### II-4 감습 특성

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.<sup>2)</sup>

그림 6에서 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  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 dopant로 한  $\text{TiO}_2$ 에  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 첨가하면 감습 특성은 오히려 좋지 않다.

이것은  $\text{Li}_2\text{O}$ 에 의해 액상 소결이 이루어 지므로써 소결 촉진이 이루어지고  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 첨가량이 증가함에 따라 grain이 성장하면서 grain사이에 존재하던 기공들이 현저하게 소멸되어진 것으로 생각된다.

그림 7에서  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 1mol% 첨가한 시편의 임피던스는 무첨가한 시편보다 아주 낮지만 변화는 거의 없다.  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 각각 5, 10mol% 첨가한 시편의 임피던스는 무첨가한 시편보다 각각 높으며 변화 또한 낮게 나타나고 있다.

Na<sub>2</sub>O를 2mol% 첨가한 시편의 임피던스 변화는 측정 주파수 120HZ에서 상대 습도가 30%에서 90%로 증가할 때  $6 \times 10^7(\Omega)$ 에서  $1.25 \times 10^4(\Omega)$ 으로 지수 함수적으로 급격하게 변하고 있다.

T.SEIYAMA 등이 만일 시편의 전도도가 낮으면 저 습도에서 임피던스 측정이 곤란하고 높으면 습도 의존성이 비교적 낮아 임피던스 측정이 또한 불편하기 때문에 시편의 임피던스는 상대 습도 증가에 따라  $10^7 \Omega$ 에서  $10^4 \Omega$ 으로 지수 함수적으로 감소해야 하며 습도센서 재료로서는 천이 금속 화합물을 사용하고 건조시때 임피던스가  $10^7 \Omega$ 이어야 한다는 보고와 일치하고 있다.<sup>2)</sup> 상대 습도 50% 이하의 저습도 영역에서나 50% 이상의 고습도 영역에서나 모두 Na<sub>2</sub>O를 2mol% 첨가한 시편이 가장 감습 특성이 좋으며 특히 저습도 영역에서는 더욱 좋다. 이것은 그림 4에 나타난 바와 같이 기공률이 31.13%로 가장 높다는 것을 의미하고 대부분의 기공의 크기 분포가 0.23~2.15  $\mu\text{m}$ 의 넓은 범위에 균일한 체적물로 분포되어 있기 때문이다. 따라서 기공 분포가 작은 기공이 많으면 저습도 영역에서 큰 기공이 많으면 고습도 영역에서 상대 습도에 대한 임피던스 특성이 급격하게 변하게 된다.

따라서 본 논문에서는 TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 기공성 세라믹의 감습의 감도와 감도의 안정성을 개선하기 위하여 첨가한 알카리 옥사이드 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 중 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 알카리 옥사이드를 2mol% 첨가할 때가 기공률과 기공 분포 특성이 가장 우수하게 나타나고 있다.

## II-5 TG curves 측정

그림 8에 나타난 바와 같이 Li<sub>2</sub>O 1mol% 첨가 시편은 80℃에서 질량 손실이 1차로 발생하고 200℃에서 2차로 발생하고 있다. Li<sub>2</sub>O 2mol% 첨가 시편은 80℃에서 질량 손실이 1차로 발생하고 150℃에서 2차로 발생한다. Li<sub>2</sub>O 5mol% 첨가 시편은 50, 100, 150℃에서 3차례의 질량 손실이 발생하고 있다. Li<sub>2</sub>O 10mol% 첨가 시편은 50, 100, 150, 200℃에서 연속적으로 질량 손실이 발생하고 있다.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 dopant로 한 TiO<sub>2</sub>에 금속 산화물 M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (M=Li, Na)를 무첨가 하였을 때는 온도가 20℃에서 250℃로 증가하여도 질량 손실이 발생하지 않는데 Li<sub>2</sub>O를 첨가하면 질량 손실이 발생하며 Li<sub>2</sub>O의 첨가량이 증가할 수록 질량 손실이 온도 증가에 따라 연속적으로 발생하고 있다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 dopant로 한 TiO<sub>2</sub>에 Li<sub>2</sub>O를 첨가하면 온도가 증가할 수록 물리 흡착의 탈착 현상이 계속하여 발생하기 때문에 습도 감도의 안정은 대단히 불안하다.

그림 9에 나타난 바와 같이 Na<sub>2</sub>O 1mol% 첨가 시편은 50, 80, 100, 200℃에서 연속적으로 질량 손실이 발생하지만 2mol% 이상 첨가한 시편은 50℃에서 질량 손실이 한번 발생하고는 계속적으로 온도가 상승되어도 발생하지 않는다.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 dopant로 한 TiO<sub>2</sub>에 Na<sub>2</sub>O를 1mol% 첨가하면 온도가 증가할 수록 물리 흡착의 탈착 현상이 계속하여 발생하기 때문에 습도 감도의 안정이 불안하지만 그 이상의 첨가인 2, 5, 10mol%때는 물리 흡착의 탈착 현상이 50℃에서 대단히 적게 한번 발생하고 고온으로 가더라도 물리 흡착의 탈착 현상이 일어나지 않기 때문에 50℃ 이상의 고온에서 습도 감도의 안정은 대단히 좋다.

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

## III 결론

### III-1 밀도 특성

1. Li<sub>2</sub>O 첨가 시편은 첨가량이 증가할 수록 외관 밀도와 벌크 밀도간의 간격이 크게 좁아지고 있다. Na<sub>2</sub>O 첨가 시편은 첨가량이 2mol%때 두 밀도간의 간격이 가장 넓고 1mol%때 가장 작다.

### III-2 기공 및 미세구조 관찰

1. Li<sub>2</sub>O 첨가 시편은 첨가량이 증가할 수록 기공률과 체적률이 크게 낮아지고 있으며 Na<sub>2</sub>O 첨가 시편은 첨가량이 2mol%때 기공률과 체적률이 각각 31.13%, 0.1155mL/g으로 가장 높고 1mol%때 가장 낮으며 그 이외의 첨가 때는 무첨가한 것보다 다소 높게 나타나고 있다.

### III-3 감습 특성

1. Li<sub>2</sub>O를 첨가하면 무첨가한 시편보다는 임피던스가 높고 전 습도 영역에서의 급격한 임피던스 변화를 나타내지 않기 때문에 감습 특성이 나쁘다고 볼 수 있다.

2. Na<sub>2</sub>O를 2mol% 첨가한 시편의 임피던스 변화는 측정 주파수 120HZ에서 상대 습도가 30%에서 90%로 증가할 때  $6 \times 10^7(\Omega)$ 에서  $1.25 \times 10^4(\Omega)$ 으로 지수 함수적으로 급격하게 변하고 있다. 상대 습도 50% 이하의 저습도 영역에서나 50% 이상의 고습도 영역에서나 모두 Na<sub>2</sub>O를 2mol% 첨가한 시편이 가장 감습 특성이 좋으며 특히 저습도 영역에서는 더욱 좋다.

### III-4 TG 특성

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 dopant로 한 TiO<sub>2</sub>에 금속 산화물 M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(M=Li, Na)를 첨가하였을 때 첨가제 Li<sub>2</sub>O는 첨가량에 관계없이 전반적으로 시편의 습도 감도의 안정성이 불안정하고 첨가물 Na<sub>2</sub>O는 1mol%때 불안정하지만 2, 5, 10mol% 때는 습도 감도의 안정성이 좋다.

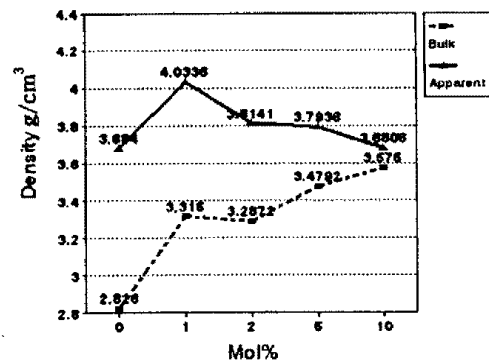


그림 2. Li<sub>2</sub>O의 첨가량에 따른 시편의 벌크와 외관 밀도

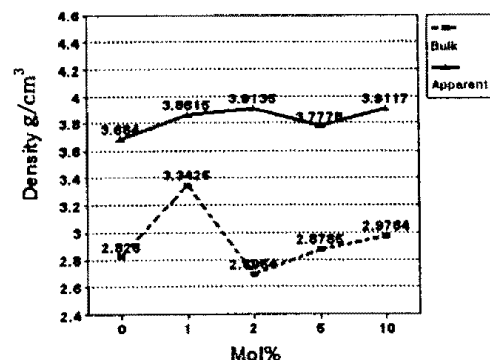


그림 3. Na<sub>2</sub>O의 첨가량에 따른 시편의 벌크와 외관 밀도

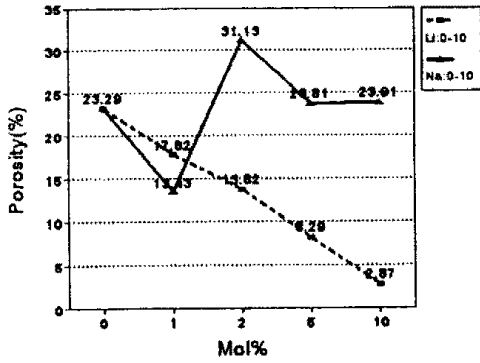


그림 4. 알카리 옥사이드의 첨가량에 따른  $V_2O_5$ 를 dopant 로 한  $TiO_2$  시편의 기공률

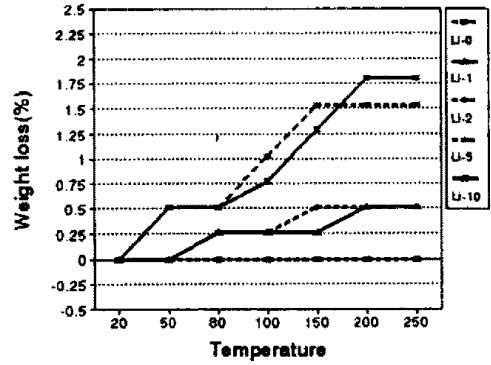


그림 8.  $Li_2O$  첨가량에 따른  $V_2O_5$ 를 dopant로 한  $TiO_2$  시편의 TG curves

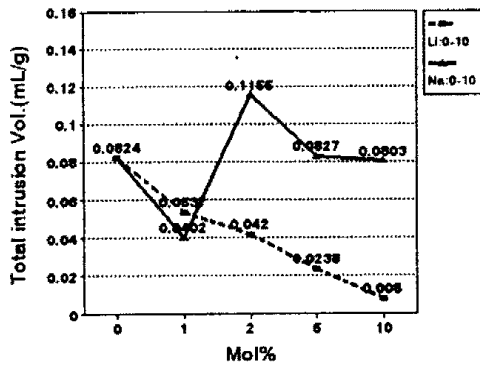


그림 5. 알카리 옥사이드의 첨가량에 따른  $V_2O_5$ 를 dopant로 한  $TiO_2$  시편의 수은 침투 체적률

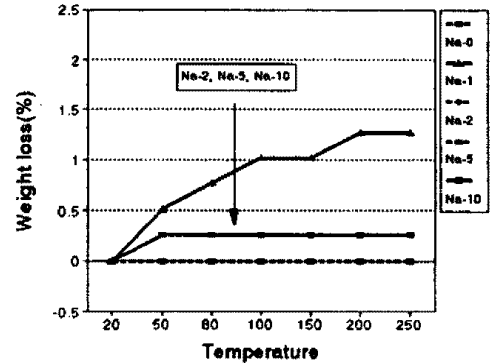


그림 9.  $Na_2O$  첨가량에 따른  $V_2O_5$ 를 dopant로 한  $TiO_2$  시편의 TG curves

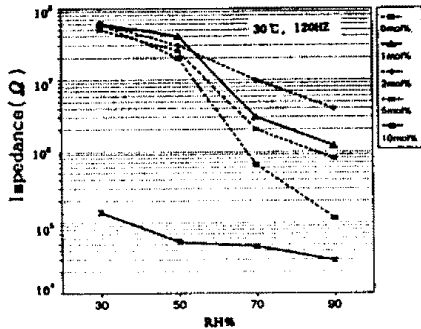


그림 6.  $Li_2O$  첨가량에 따른  $V_2O_5$ 를 dopant로 한  $TiO_2$  시편의 감습 특성

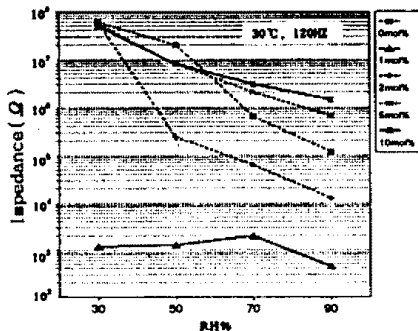


그림 7.  $Na_2O$  첨가량에 따른  $V_2O_5$ 를 dopant로 한  $TiO_2$  시편의 감습 특성

### 참 고 문 헌

1. K. Katayama, K. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Akiba and H. Yanagita, "Humidity Sensitivity of  $Nb_2O_5$ -doped  $TiO_2$  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. T. Y. Kim, D. H. Lee, Y. C. Shim, J. U. Bu and S. T. Kim, "Effects of alkaline oxide additives on the microstructure and humidity sensitivity of  $MgCr_2O_4$ - $TiO_2$ ", Sensors and Actuators B, 9(1992), pp.221-225.
4. Y. Sadaoka, Y. Sakai and S. Matsui, "Humidity sensor using Zirconium phosphates and silicates Improvements of Humidity Sensitivity Sensors and Actuators", 13(1988), pp.147-157.
5. K. Katayama, H. Hasegawa, T. noda and T. Akiba, "Effect of Alkaline Oxide Addition on the Humidity Sensitivity of  $Nb_2O_5$ -doped  $TiO_2$ ", Sensors and Actuators B, 2(1990), pp.143-149.
6. N. Ichinose and Tanaka, "Preparation and humidity-sensitive characteristics of fluorapatite compounds", Sensors Mater., 2(1988), pp.77-81.
7. F. Uchikawa, K. Miyao, H. Horii and K. shimamoto, "Preparation and humidity-sensing properties of glassy film converting silicon composite materials", Denki Kagaku, 11(1983), pp.890-892.