The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 9, No. 6, pp.605-615,1996.

V_2O_5를 도판트한 TiO_2의 미세구조와 감습에 미치는 알카리 옥사이드 M_2O(M=Li,Na)의 영향

논 문 9-6-10

Effect of Li_2O and Na_2O Addition on the Microstructure and Humidity Sensitivity of V_2O_5-doped TiO_2

신 용 덕*
(Yong-Deok Shin)

Abstract

In this paper, the effect of alkaline oxide addition such as Li_2O and Na_2O on the microstructure and humidity sensitivity of V_2O_5(2 mol%) doped TiO_2(98 mol%) was investigated as a function of amount (0, 1, 2, 5, 10 mol%) of Li_2O and Na_2O additives.

The pores in the alkaline free sample were distributed mostly in the range between 0.16 and 1.0 ㎛ in diameter and its porosity was 23.29 %. Li_2O caused grain overgrowth and reduced the porosity with a narrow distribution of the pore size, leading to poor humidity sensitivity. Na_2O helped to enlarge the distribution of the pore size through the formation of small soluble phases.

The pore sizes of the sample containing Na_2O 2 mol% were distributed mostly in the range between 1.0 and 2.5 ㎛ in diameter and its porosity and intrusion volume of mercury were 31.13 % and 0.1155 mL/g respectively, which consequently improved the humidity sensing characteristics such as the sensitivity and temperature-stability.

Especially, the addition of 2mol% of Na_2O improved the humidity-sensing characteristics such as sensitivity and linearity in the whole range between 30 and 90 %RH (Percentage Relative Humidity)

Key Words(중요용어) : Porosity(기공률), Percentage Relative Humidity(상대습도), Intrusion Volume of mercury(수은 침투체적율), Humidity Sensitivity(감습).

1. 서 론

습도 조절은 전기전자산업, 식물 재조업, 병원 등은 물론 일상 생활의 영역에서 그의 중요성이 널리 인식되고 있다. 습도센서는 감도의 민감성, 속응성, 재현성, 내구성이 좋고 전기회로 구성에 적합하여야 한다. 또한 잘 오염되지 않고 온도 의존성이 약하며 가격이 저렴하여야 하는 등의 여러 가지 제반 사항을 만족해야 한다. 현재까지 많은 연구자들에 의해 연구된 유기, 세라믹 및 복합체등의 재료들이 있지만 위와같은 요구사항을 충족시키기에 최적이라고는 볼 수 없다. 그중에서 금속 산화물인 세라믹계는 고유의 물리, 화학적 안정성 때문에 상기 조건들을 만족시킬 수 있는 관점 물질로 선택되고 있으며 이온, 전자 타입의 변화를 이용한 것으로 가장 활발하게 연구되어지고 있다.[1,2,3]

대표적인 금속 산화물은 $MgCr_2O_4$-TiO_2[3,4], Nb_2O_5-TiO_2[3,4], V_2O_5-TiO_2[5,6], $ZnCr_2O_4$-$LiZnVO_4$[7,8] 이다.

J.H.Anderson, E.McCafferty 등은 금속 산화물에 물분자의 물리, 화학적 흡착에 관한 연구 보고와 미세기공의 분포 제어 기법을 실험 연구하였고 습도의 감도를 개선하기 위하여 알카리 산화물을 첨가제로 하여 많은 연구 결과를 가져왔다.[2,9,10] Y.Sadaoka, Y.Sakai 등은 지르코늄 인산염에 알카

*: 원광대학교 공대 전기공학과
접수일자 : 1996년 4월 10일
심사완료 : 1996년 7월 8일

리 옥사이드를 첨가하였을때 임피던스가 낮아지고 장시간 사용하여도 감도의 안정성이 좋은 습도센서를 제조하였다.[2]

K.Katayama는 습도 감지를 개선하기 위해 Nb_2O_5-TiO_2계에 알카리 옥사이드를 첨가하여 그 특성을 연구하였으며, 알카리 옥사이드의 첨가는 습도 감지뿐만 아니라 미세구조에도 영향을 준다고 발표하였다.[3]

고 저항성을 갖는 TiO_2는 환원 과잉형 n형 반도체이어서 산소의 격자 결함이 일어나므로 자유전자가 생성되며 V_2O_5를 도판트하면 Ti^{4+} 위치에 V^{5+}가 치환 고용되므로써 전자 전도가 증가하게 되어 저 저항성 기공성 세라믹을 제조할 수 있다.[5,8]

따라서 본 연구에서는 TiO_2-V_2O_5계 기공성 세라믹에 감습의 감도와 온도의 안정성을 개선하기 위하여 TiO_2(98mol%)와 V_2O_5(2mol%)에 알카리 옥사이드 Li_2O, Na_2O를 첨가하였다. 위와 같은 첨가제의 량에 따라 밀도, 기공 측정 및 미세구조, TG (Thermo Gravimetric) 등을 실험, 관찰하여 습도 특성에 미치는 영향을 고찰하고 감습의 감도와 감도의 안정성을 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 시편의 제조

본 실험에서 원료분말은 시약급의 V_2O_5(Junsei chemical co.,Ltd)와 TiO_2 (Junsei chemical co., Ltd)를 2 : 98 mol%로 칭량하여 TiO_2 - V_2O_5 조합물을 만들고 여기에 알카리 옥사이드 M_2O(M = Li, Na, Li : Junsei chemical co.,Ltd, Na : Jin chemical co.,Ltd)를 각각 0, 1, 2, 5, 10 mol% 첨가 혼합하였다. 이때의 원료의 조합비는 표 1과 같으며 9종의 시료를 만들었다.

표 1. 원료의 합성

Table 1. Mixing Ratio of Raw Materials

Sample	V_2O_5 : TiO_2(mol%)	Additives	mol%
NO-1	V_2O_5: 2mol% TiO_2:98mol%		-
Li-1		Li_2O	1
Li-2		〃	2
Li-5		〃	5
Li-10		〃	10
Na-1		Na_2O	1
Na-2		〃	2
Na-5		〃	5
Na-10		〃	10

먼저 TiO_2, V_2O_5를 각각 10^{-3}g까지 정확히 칭량하고 증류수를 사용하여 습식으로 충분히 혼합한 후 120℃ 오븐에서 24시간 건조하고 유발에서 30분 동안 분쇄하였다. 1분에 5℃씩 온도를 상승시켜 V_2O_5의 융점 이하인 600 ℃에서 TiO_2(98 mol%)와 V_2O_5(2 mol%) 조합물을 1시간 동안 1차 하소하고 자연 냉각한 후 알카리 옥사이드 Li_2O, Na_2O를 각각 0, 1, 2, 5, 10 mol%씩 첨가하여 증류수로 혼합하였다. 120 ℃ 오븐에서 각각의 알카리 옥사이드를 첨가한 혼합물을 다시 24시간 건조하여 30분 동안 분쇄하고 1분에 4℃씩 온도를 상승시켜 500 ℃에서 1시간 동안 하소한 후 자연 냉각하였다. 시편의 성형은 10 mmϕ의 몰드에 각각의 혼합물을 0.4 g씩 평량하여 100 MPa의 압력을 가하여 2.3 mm 두께로 하였다. 이 시편들을 세라믹 습도센서로 만들고자 1분에 3℃씩 온도를 상승시키고 1,100 ℃에서 1시간 동안 공기중에서 소결 한 후 자연 냉각하였다. 위와 같이 제조한 시편의 특성을 측정하기 위하여 순수 silver paste를 시편의 양쪽에 6 mmϕ 크기로 스크린 프린트 방법을 사용하여 전극을 입힌 후 750 ℃ 오븐에서 25분 동안 건조하였으며 그의 제조 공정은 그림 1과 같다.

2-2. 특성시험

2-2-1. 밀도측정

본 연구의 밀도 측정은 Poresizer 9320 V2.04 (Micromeritis CO.,)를 사용하여 외관 밀도와 벌크 밀도를 측정하였다.

2-3. 기공 측정 및 미세구조 관찰

기공 측정은 Poresizer 9032 V2.04(Micromeritis CO.,)를 사용하여 mercury penetration porosimetry법으로 압력을 증가시키면서 기공 크기의 분포와 기공률 및 수은 침투체적률 등을 측정하였다. 또한 미세구조를 분석하기 위하여 주사 전자현미경(SEM X-650, HITACHI)을 사용하였다.

2-4. 감습 특성

감습 특성은 항온 항습조(TABAL, PLATINOUS LHCIFER PL-2G,)와 LCR meter (HEWLETT PACKARD 4263A)를 사용하여 상대습도에 대한 임피던스 특성을 주위온도 30 ℃, AC 1 V 전압 및 120 HZ 주파수에서 측정하였다.

3. 결과 고찰

3-1. 밀도 측정

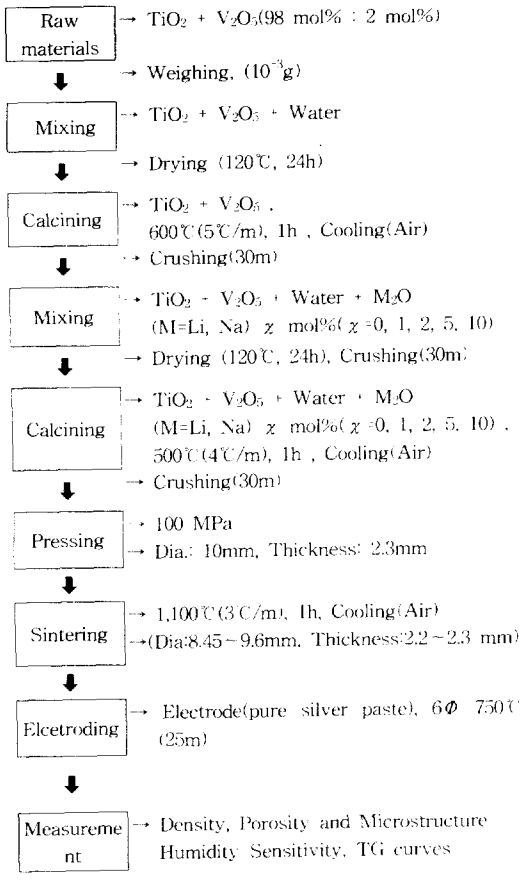


그림 1. 제조 공정

Fig. 1. Fabrication processing

그림2, 3은 알카리 옥사이드 Li_2O, Na_2O의 첨가량에 따른 외관 밀도 와 벌크 밀도와의 변화를 나타내고 있다.

그림 2의 Li_2O 첨가 시편은 첨가량이 증가할 수록 두 밀도간의 간격이 크게 좁아지고 있다. 이것은 그림 4에 나타난 바와 같이 기공률이 낮아지고 있는 현상을 의미한다.

그림 3의 Na_2O 첨가 시편은 두 밀도간의 간격이 1 mol% 첨가한 시편을 제외하고는 무첨가 시편보다 모두 넓지만 2 mol%를 첨가할 때 가장 넓어지고 그 이상을 첨가하면 좁아진다. 이것은 그림 4에 나타난 바와 같이 1 mol% 첨가한 시편의 기공률이 무첨가한 시편보다 더 낮은 것을 제외하고는 모두 높지만 2 mol%를 첨가할 때 가장 높아진 후 그 이상을 첨가하면 낮아지는 현상과 같다.

Na_2O를 첨가하면 무첨가한 것의 기공률보다 1 mol% 첨가한 시편을 제외하고는 높게 나타나지만 Li_2O를 첨가하면 낮게 나타나며 첨가량이 증가할 수록 더욱 심하게 낮아진다. 이것은 알카리 옥사이드 Li_2O, Na_2O 첨가는 각각 618 ℃,852 ℃의 낮은 융점으로 모두 용해상을 만드는데 그중 Na_2O는 원주형 그레인을 성장시키면서 작은 용해 상을 만들어 미세 기공을 만들지만 Li_2O는 그레인의 과성장으로 액상소결이 형성된 것으로 사료된다.

Na_2O 2 mol% 첨가 때는 외관 밀도와 벌크 밀도와의 간격이 가장 크게 나타나는데 이것은 기공률이 31.13 %로서 무첨가한 시편의 기공률인 23.29 %보다 훨씬 높다는 것을 의미한다.

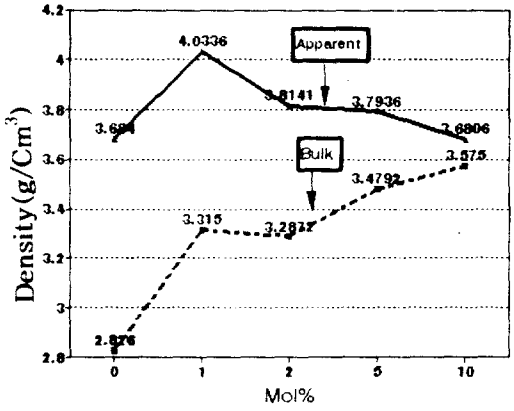


그림 2. Li_2O의 첨가량에 따른 V_2O_5를 도판트한 TiO_2시편의 벌크와 외관밀도

Fig. 2. Bulk and apparent density of samples with V_2O_5-doped TiO_2 according to amounts of Li_2O additives.

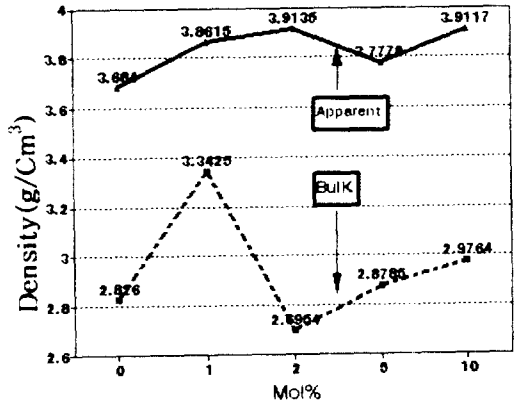


그림 3. Na_2O의 첨가량에 따른 V_2O_5를 도판트한 TiO_2시편의 벌크와 외관밀도

Fig. 3. Bulk and apparent density of samples with V_2O_5-doped TiO_2 according to amounts of Na_2O additives

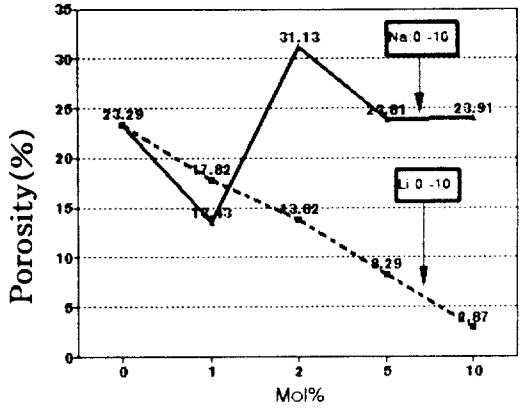


그림 4. Li_2O와 Na_2O의 첨가량에 따른 V_2O_5를 도판트한 TiO_2시편의 기공률

Fig. 4. Porosity of samples with V_2O_5-doped TiO_2 according to amount of Li_2O and Na_2O additives respectively.

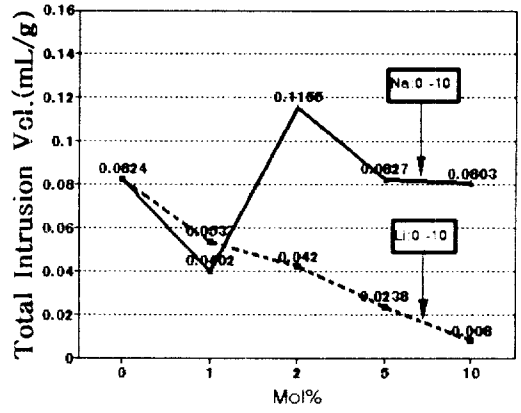


그림 5. Li_2O,Na_2O의 첨가량에 따른 V_2O_5를 도판트한 TiO_2시편의 수은 침투체적

Fig. 5. Total intrusion volume of mercury of samples with V_2O_5-doped TiO_2 according to amount of Li_2O and Na_2O additives respectively.

3-2. 기공크기 및 미세구조 관찰

알카리 옥사이드를 첨가하지 않았을 때의 기공크기의 분포는 그림 6에 나타난 바와 같이 대부분의 기공분포가 0.16~1.0 ㎛범위에 있고 평균 기공크기는 0.73 ㎛ 이며 기공률은 23.29 % 이다.

그림 7~10은 알카리 옥사이드 Li_2O 와 Na_2O를 각각 1,2,5,10 mol% 첨가 하였을때 기공 크기의 분포에 따른 수은 침투체적율을 나타낸 것이다.

그림 7의 Li_2O 1 mol% 첨가 시편 Li-1은 대부

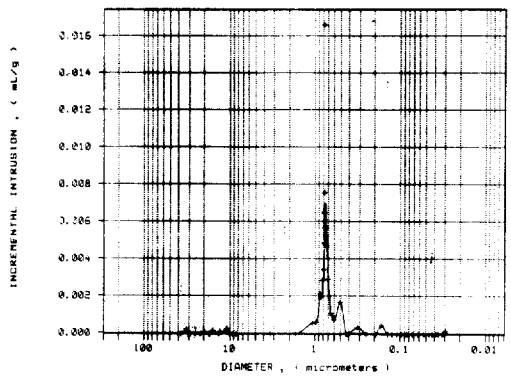


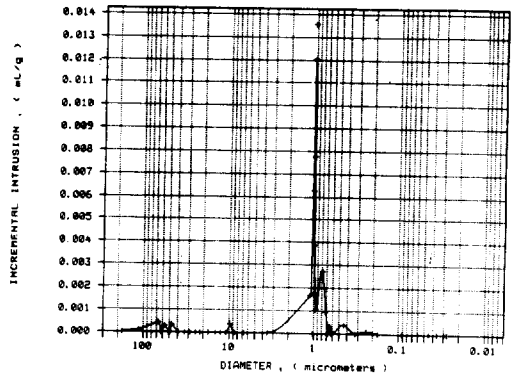
그림 6. 시편 NO-1의 기공분포에 따른 수은 침투 체적율

Fig. 6. Incremental intrusion volume of mercury of samples NO-1 as a function of pore size

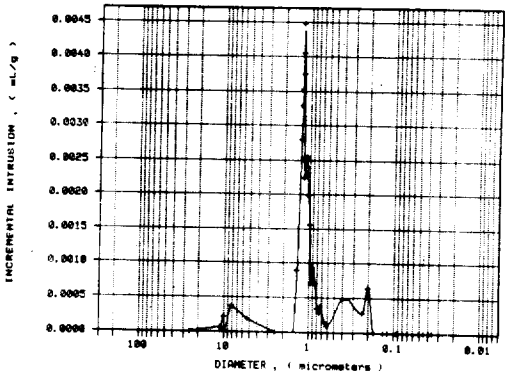
분의 기공분포가 0.7~1.1 ㎛ 범위에 있고 평균 기공크기는 1.05 ㎛ 이며 66.95, 47.62 ㎛ 정도의 큰 기공도 있다. 그림 7의 Li_2O 2mol % 첨가 시편 Li 2는 대부분의 기공분포가 0.2~1.39 ㎛ 범위에 있으며 평균 기공크기는 1.08 ㎛ 이다. 그림 8의 Li_2O 5 mol% 첨가 시편 Li-5는 대부분의 기공분포가 0.14~ 0.85 ㎛ 범위에 있고 그 이외의 범위에도 아주 산만하면서 평균 기공크기는 0.25 ㎛로 아주 작다. 또한 기공률과 수은 침투체적률도 현저히 감소한다. Li_2O를 10 mol% 첨가한 시편 Li 10도 그림 8에 나타난 바와 같이 0.55 ㎛와 0.44 ㎛ 기공크기의 기공률이 전 기공률 2.87 %를 대부분 차지하고 있으며 평균 기공크기는 0.15 ㎛로 아주 작다.

그림 4, 5에 나타난 바와 같이 Li_2O 첨가 시편은 첨가량이 증가할 수록 기공률과 수은 침투체적률이 크게 낮아지고 있는 것은 결국 Li_2O가 그레인 성장을 더욱더 억제시키지 못하기 때문에 입계 형성과 기공분포가 첨가량이 증가 할 수록 적어지고 다만 용해상을 만들고 미세 기공을 형성하는 것 뿐이며 10 mol% 첨가때는 기공률도 2.87 %에 지나지 않는다.

이와 같이 Li_2O의 첨가제는 그레인의 과성장을 촉진시키고 첨가량이 증가할 수록 기공분포가 1.0 ㎛ 이하의 영역으로 이동하므로 평균 기공크기가 작아지며 사진 2, 3에 나타난 바와 같이 그레인이 더욱 성장한다. 특히 사진 3의 5 mol%와 10 mol% 첨가 때는 입계가 잘 나타나지 않고 있는 것은 실온의 공기 중에서도 수증기의 물리흡착 능력이 높아 시편의 표면에 water film 이 형성된 것으로 사



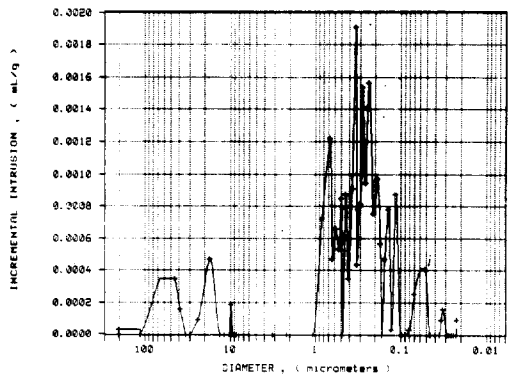
Li-1



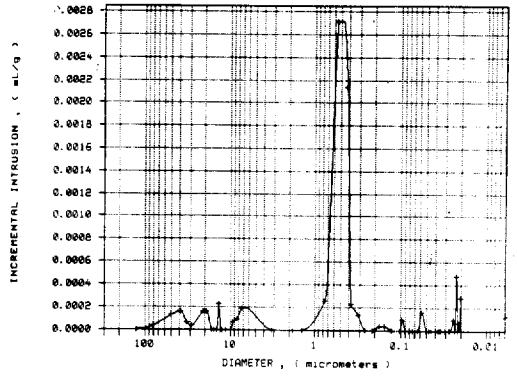
Li-2

그림 7. 시편 Li-1 와 Li-2의 기공분포에 따른 수은 침투체적율

Fig. 7. Incremental intrusion volume of mercury of samples Li-1 and Li-2 as a function of pore size



Li-5



Li-10

그림 8. 시편 Li-5 와 Li-10의 기공분포에 따른 수은 침투체적율

Fig. 8. Incremental intrusion volume of mercury of samples Li-5 and Li-10 as a function of pore size

료된다. 이상과 같이 Li_2O 첨가량이 증가할 수록 그레인의 성장 속도가 매우 빠르기 때문에 기공률과 수은 침투체적률이 그림 4,5에 나타난 바와 같이 크게 낮아진 것으로 사료된다

그림 9의 Na_2O 1 mol% 첨가 시편 Na-1은 대부분의 기공분포가 0.11~0.51 ㎛ 범위에 있고 평균 기공크기는 0.17 ㎛로 아주 작으며 95.8, 67.5 ㎛ 정도의 큰 기공도 있다. 감습특성에 크게 영향을 미칠 기공율도 13.43 %에 지나지 않고 1.0~10.0 ㎛ 분포 영역에는 기공이 전혀 나타나지 않으며 1.0 ㎛ 이하와 100 ㎛부근의 영역으로만 나누어져 분포되어 있다. Na_2O 1 mol% 첨가 때는 액상소결의 소결 촉진이 이루어 지고 용해상을 만들어 큰 기공과 미세기공을 형성하는 것 뿐이며 사진 4에 나타난 바와 같이 입계가 잘 나타나지 않고 있는 것은 실온의 공기 중에서도 수증기의 물리흡착 능력이 높아 시편의 표면에 water film 이 형성된 것으로 사료된다. 그림 9의 Na_2O 2 mol% 첨가 시편 Na-2는 대부분의 기공분포가 0.23~2.65 ㎛ 넓은 범위에 있고 평균 기공크기는 2.07 ㎛이다. 시편 Na-2의 기공률과 체적률은 그림 4, 5에 나타난 바와 같이 각각 31.13 %와 0.1155 mL/g으로 가장 높고 평균 기공크기가 1, 5, 10 mol% 첨가한 시편보다 크다. Na_2O를 첨가하면 기공분포가 1.0 ㎛이하의 영역에서 1.0~2.0 ㎛의 영역과 100 ㎛ 부근의 영역으로 이동하여 분포율이 높아 지지만 2 mol% 첨가하였을 때는 100 ㎛ 부근의 큰 기공은 거의 없고 1.0~2.5 ㎛ 영역에 기공이 집중적으로 분포되어 있다. 이것은 사진 4에 나타난 바와 같이 Na_2O 2 mol%가 용해상을 만들고 원주형 그레인을 가장 많이 성장시켰기 때문에 입계에 다소 많은 미세 기공이 형성된 것으로 사료된다. 그림 10의 Na_2O 5 mol% 첨가 시편 Na-5는 대부분의 기공분포가 0.16~1.4 ㎛의 범위에 있고 평균 기공크

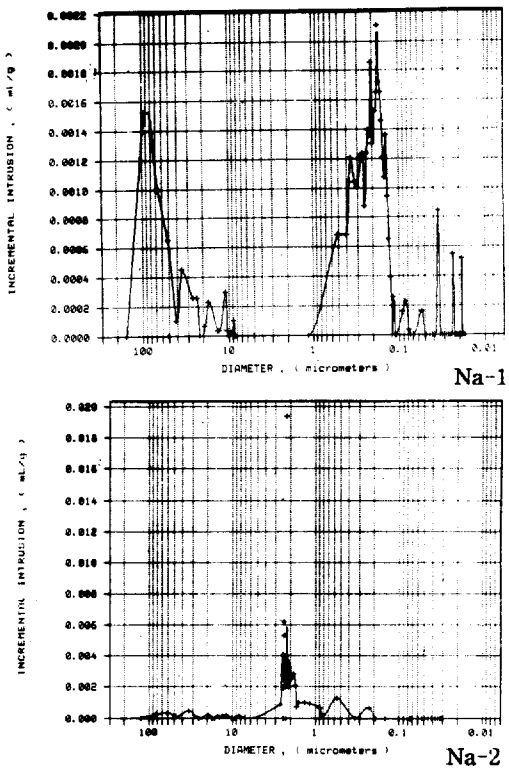


그림 9. 시편 Na-1 와 Na-2의 기공분포에 따른 수은 침투체적율

Fig. 9. Incremental intrusion volume of mercury of samples Na-1 and Na-2 as a function of pore size

기는 0.98 ㎛이며 86.36, 43.95 ㎛ 정도의 정도의 큰 기공도 있다.그림 10의 Na_2O 10 mol% 첨가 시편 Na-10는 대부분의 기공분포가 0.36~1.08 ㎛의 범위에 있고 평균 기공크기는 0.96 ㎛이며 125.7 ㎛ 크기의 큰 기공이 특히 많다. 시편 Na-5 와 Na-10의 기공율과 수은 침투체적율은 그림 4, 5에 나타난 바와 같이 각각 23.81 %, 23.91 % 와 0.0827 mL/g, 0.0803 mL/g으로 각각 다시 감소한다. 이것은 사진 5에 나타난 바와 같이 Na_2O의 과다로 그레인의 성장이 억제되어 알갱이형 그레인보다는 원주형 그레인의 량과 크기가 점점 적어져 입계에서의 기공성장을 억제하는 경향이 나타난 것으로 사료 된다. Na-2 시편과 Na-10 시편의 외관밀도는 거의 같은 반면에 Na-10 시편의 벌크밀도 값이 2.98 g/cm^{3}로 Na 2 시편값 2.70 g/cm^{3}보다 다시 증가 되는것으로도 알 수 있다. 이상과 같은 현상은 K.Katayama등이 고상 반응법으로 제작한 Nb_2O_5를 도판트 한 TiO_2의 후막형 세라믹 습도

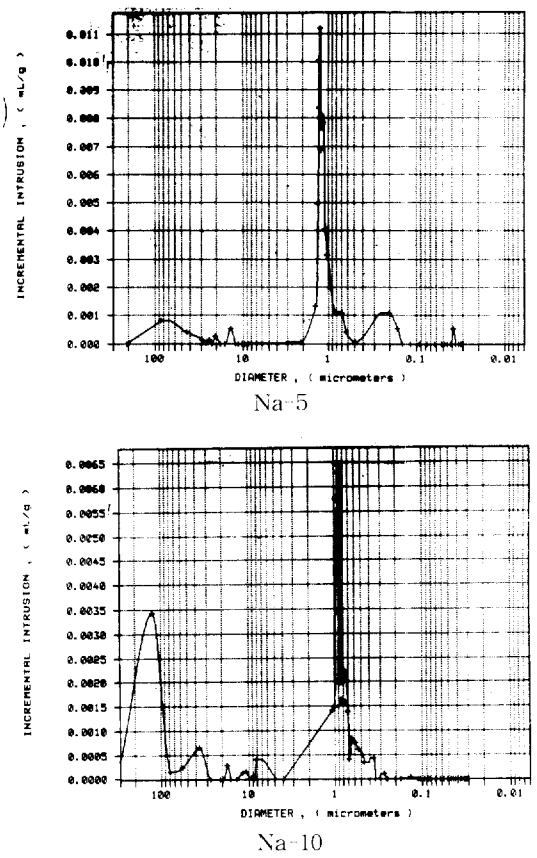
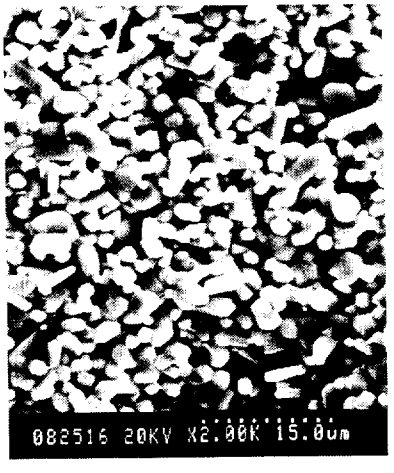


그림 10. 시편 Na 5 와 Na-10의 기공분포에 따른 수은 침투체적율

Fig. 10. Incremental intrusion volume of mercury of samples Na-5 and Na-10 as a function of pore size



사 진 1. 시편 NO-1의 SEM 사진

Photo.1. SEM photograph of sample NO-1

센서가 Nb_2O_5 0.5 mol%에서 우수한 감습특성을 보인다고 보고한바 있는데[13] 기공분포가 1.0 ㎛에 근접하고 25~50 % 기공율이 나타나면 감습특성이 가장 우수하다는 보고와 일치하고 있다.

Li-1

Li-2

사 진 2. Li-1 와 Li-2 시편의 SEM 사진

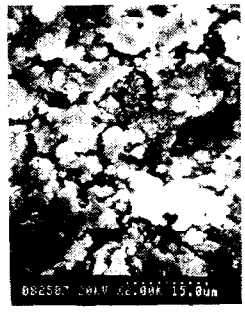
Photo. 2. SEM photograph of samples Li-1 and Li-2

Li-5

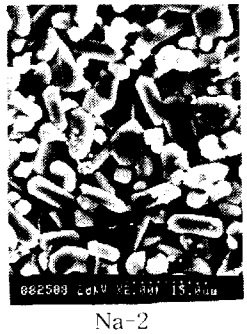
Li-10

사 진 3. Li-5 와 Li-10 시편의 SEM 사진

Photo. 3. SEM photograph of samples Li-5 and Li-10



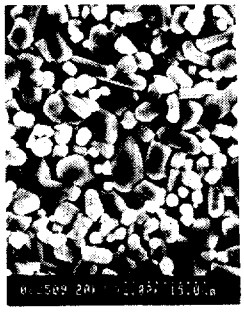
Na-1



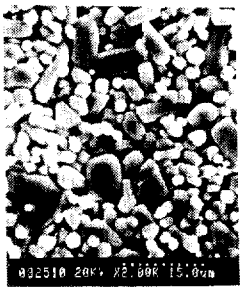
Na-2

사 진 4. Na-1 와 Na-2 시편의 SEM 사진

Photo. 4. SEM photograph of samples Na-1 and Na-2



Na-5



Na-10

사 진 5. Na 5 와 Na-10 시편의 SEM 사진

Photo. 5. SEM photograph of samples Na 5 and Na-10

3-3. 감습 특성

그림 11,12는 알카리 옥사이드 Li_2O, Na_2O 첨가에 따른 감습 특성을 나타낸 것으로 주위온도 30℃, AC 1 V전압 및 120 HZ 주파수에서 측정하였다. 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]

Li_2O를 2 mol%까지 첨가 할 때는 그림 11에 나타난 바와 같이 임피던스가 점진적으로 증가 하였다가 5 mol% 첨가 할 때는 다소 감소하나 무첨가한 시편보다는 임피던스가 높다. 전 습도 영역에서 임피던스의 변화가 상대습도가 증가할 수록 급격히 감소하지 않기 때문에 감습 특성이 떨어진다. 또, 10 mol% 첨가 할 때는 아주 낮은 임피던스값을 나타내고 있으며 급격한 임피던스의 변화가 거의 나타나지 않으므로 감습 특성이 아주 좋지 않다. 따라서 V_2O_5를 도판트한 TiO_2에 Li_2O를 첨가하면 감습 특성은 오히려 떨어진다. 이것은 그림 4에 나타난 바와같이 기공률이 무첨가 하였을 때보다 선형적으로 감소하고 있는 것과 같다.

그림 12에 나타난 바와 같이 시편 Na-1의 임피던스는 무첨가한 시편보다 아주 낮지만 임피던스 변화는 거의 없다. 시편 Na 5 와 Na-10의 감습 특성을 보면 상대습도 30 % 에서 90 % 증가할 때 각각 $5.5\times10^{7}\Omega$, $5\times10^{7}\Omega$에서 $6.75\times10^{5}\Omega$, $1.4\times10^{5}\Omega$으로 지수 함수적이고 선형적으로는 감소 하지만 급격하게 감소 하지는 않는다. 50 %이상의 고습도 영역에서는 급격히 감소하지는 않지만 50 %이하의 저습도 영역에서는 30 % 상대 습도일 때 각각 $5.5\times10^{7}\Omega$, $5\times10^{6}\Omega$에서 50 % 상대 습도일 때 $8\times10^{6}\Omega$, $7\times10^{6}\Omega$으로 감소하고 있다. 이것은 그림 10에 나타난 바와 같이 대부분의 기공이 1.0 ㎛ 부근 범위에 분포되어 있고 기공률도 그림 4에 나타난 바와 같이 23.81% 과 23.91 %로 무첨가한 시편 NO 1 보다는 약간 높아졌기 때문이다. 상대 습도 50 %이하의 저 습도 영역에서의 감습 특성이 50 %이상의 고습도 영역에서의 감습 특성보다는 훨씬더 양호하다. 시편 Na 2의 임피던스 변화는 상대 습도가 30 %에서 90 %로 증가할 때 $6\times10^{7}\Omega$에서 $1.25\times10^{1}\Omega$으로 지수 함수적이고 선형적으로 급격하게 감소하고 있다. 이것은 그림 3에 나타난 바와 같이 기공률이 31.13 %로 가장 높다는 것을 의미하고 대부분의 기공이 1.0~2.5 ㎛의 범위에 분포되어 있고 수은 침투 체적율도 그림 5에 나타난 바와 같이 Na_2O 첨가량 중 가장 높다. V_2O_5를 도판트한 TiO_2에 Na_2O 1 mol% 첨가할 때를 제외하고는 감습특성은 전반적으로 좋고 특히 시편 Na 2의 감습 특성은 너무나 좋다. 시편의 임피던스 특성은 TiO_2가 감속 과잉형 n형 반도체이어서 산소의 격자 결함이 일어나므로 자유전자가 생성된다고 보고 있다. 이 TiO_2에 V_2O_5를 첨가하면 도전성이 증가하게 되는 원자가 제어이론에 의해 다음식으로 설명할 수 있다.[7] $V_2O_5 \rightarrow 2Vi_{Ti}^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2e' + 2TiO_2 + 1/2O_2$ 즉 격자 Ti 이온의 위치에 5가의 V 이온이 치환 고용되므로 전도 전자가 증가하기 때문이라고 생각한다. 또, 물분자가 금속 산화물 표면에 물리,화학 흡착의 형태로 나타나는 것은 이미 잘 알려져 있으며 물의 전도 메카니즘을 다음과 같이 분류할 수 있다[1]. H_2O가 없으면 H 의 호핑이 금속 산화물 표면에 지배적이고 H_2O가 존재하면 표면 흡착은 완전하지는 않지만 H_3O^+의 확산과 H 의 이동이 금속 산화물 표면에 일어난다. 물분자가 풍부하면 인접한 물분자간에 H^+가 이동하고 습도 분위기에 따라서 이온성 전도 H^+를 증가시키는 전자 전도 메카니즘이다. 이와 같이 산화물인 세라믹계의 전도는 이온, 전자의 변화를 이용한 것으로 분류하고 있다.[1,3] 본 논문에서 TiO_2-V_2O_5계 기공성 세라믹의 감습의 감도와 감도의 안정성을 개선하기 위하여 첨가한 알카리 옥사이드 Li_2O,

Na_2O중 Na_2O의 알카리 옥사이드를 2 mol% 첨가할 때가 감습특성이 가장 우수하게 나타나고 있다. T.SEIYAMA등이 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 한다는 보고와 일치하고 있다.[1] 기공 분포가 작은 기공이 많으면 저습도 영역에서 큰 기공이 많으면 고습도 영역에서 상대 습도에 대한 임피던스 특성이 급격하게 변하게 된다.

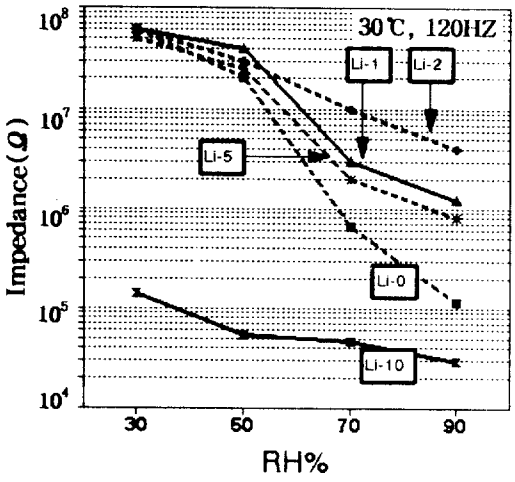


그림 11. Li_2O의 첨가량에 따른 V_2O_5를 도판트한 TiO_2시편의 감습 특성

Fig. 11. Humidity sensitivity of samples with V_2O_5-doped TiO_2 according to amount of Li_2O additives.

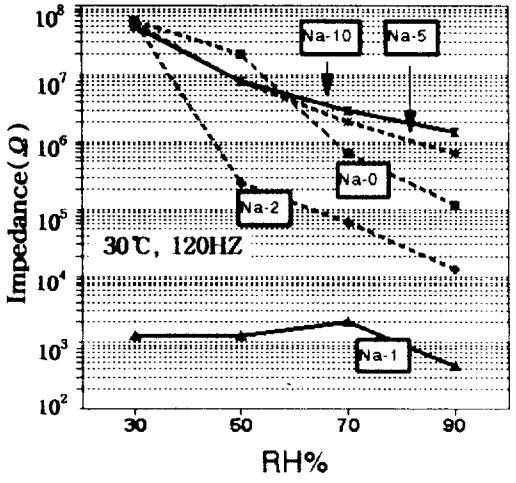


그림 12. Na_2O의 첨가량에 따른 V_2O_5를 도판트한 TiO_2 시편의 감습 특성

Fig. 12. Humidity sensitivity of samples with V_2O_5-doped TiO_2 according to amount of Na_2O additives

3-4. TG 측정

그림 13.14는 알카리 옥사이드 Li_2O, Na_2O 를 각각 1,2.5,10 mol% 첨가 하였을때 시편의 TG (Thermo Gravimetric) 곡선이다.

그림 13에 나타난 바와 같이 Li-1 시편은 1차 80 ℃에서 2차 200 ℃에서 각각 질량손실이 발생하고 Li-2 시편은 1차 80 ℃에서 2차 150 ℃에서 질량손실이 발생한다. Li-5 시편은 50, 150 ℃에서 2차례의 질량 손실이 크게 발생하고 Li-10 시편은 50, 100, 200 ℃에서 연속적으로 질량 손실이 발생하고 있다. V_2O_5를 도판트 한 TiO_2에 알카리 산화물 Li_2O, Na_2O를 무첨가 하였을 때는 온도가 20 ℃에서 250 ℃로 증가하여도 질량 손실이 발생하지 않는데 Li_2O를 첨가하면 질량 손실이 발생하며 Li_2O의 첨가량이 증가할 수록 질량 손실이 온도 증가에 따라 연속적으로 발생하고 있다. 이것은 기공크기와 미세구조 관찰에서 나타난 바와 같이 Li_2O의 첨가량이 많을 수록 평균 기공크기와 기공률이 아주 작기 때문에 일정한 수증기압에서는 온도가 낮을 수록 모세관 응축이 쉽게 발생하게 되어 온도가 증가할 수록 물리흡착의 탈착 현상이

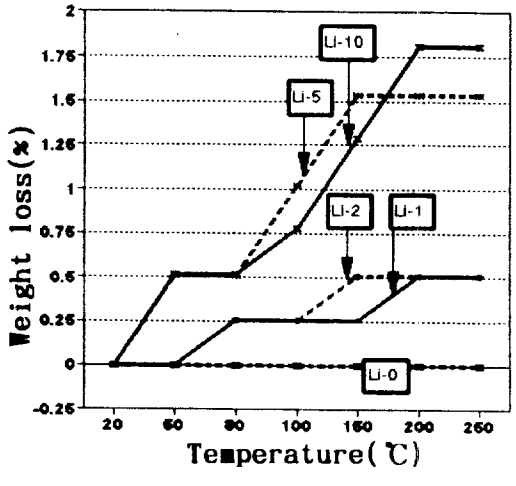


그림 13. Li_2O의 첨가량에 따른 V_2O_5를 도판트한 TiO_2 시편의 TG 곡선

Fig. 13. TG curves of samples with V_2O_5-doped TiO_2 according to amount of Li_2O additives

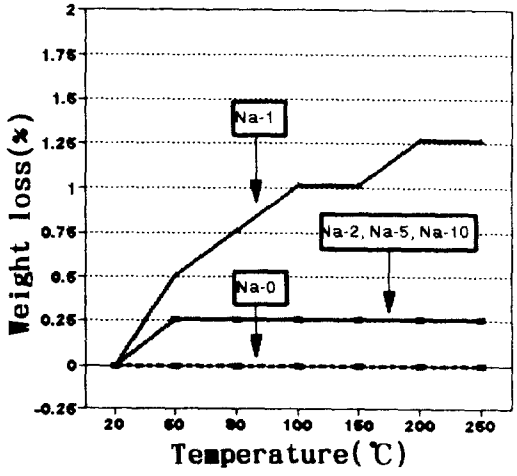


그림 14. Na_2O의 첨가량에 따른 V_2O_5를 도판트한 TiO_2 시편의 TG 곡선

Fig. 14. TG curves of samples with V_2O_5-doped TiO_2 according to amount of Na_2O additives.

계속하여 발생한 것으로 사료되며 따라서 습도 감도의 안정도 불안한 상태이다.

Na-1 시편은 Na_2O를 1 mol% 첨가한 것으로 기공률도 13.43 %이고 기공분포가 0.11~0.51 ㎛ 범위에 있으며 평균 기공크기도 0.17 ㎛로 가장 작기 때문에 온도가 낮을 수록 모세관 응축이 쉽게 발생되어 50, 100, 200 ℃에서 연속적으로 질량 손실이 발생하지만 Na-2,5 와 Na-10 시편은 물리흡착의 탈착 현상이 50 ℃에서 대단히 적게 한번 발생하고 고온으로 가더라도 물리흡착의 탈착 현상이 일어나지 않기 때문에 50 ℃이상의 온도에서 습도 감도의 안정성이 좋다. 따라서 고온에서 습도 감도의 안정은 물리흡착의 탈착 현상과 밀접한 관계가 있음을 보여 주고 있다.

4. 결 론

1. Li_2O 첨가 시편은 첨가량이 증가할 수록 외관 밀도와 벌크 밀도간의 간격이 크게 좁아지고 Na_2O 첨가 시편은 두 밀도간의 간격이 1 mol% 첨가한 시편을 제외하고는 무첨가 시편보다는 모두 넓지만 2 mol%를 첨가할 때 가장 넓어지고 그 이상을 첨가하면 좁아진다.
2. Li_2O 첨가 시편은 첨가량이 증가할 수록 기공률과 수은 침투체적률이 크게 낮아지고 있으며 Na_2O 첨가 시편은 2 mol% 때 기공률과 수은 침투체적률이 각각 31.13 %, 0.1155 mL/g으로 가장 크고 그 이상 첨가 때는 다시 감소하고 있다. 또, 2 mol% 첨가하였을 때는 1.0~2.5 ㎛ 영역에 기공이 집중적으로 분포되어 있다.
3. Li_2O를 첨가하면 무첨가한 시편보다는 임피던스가 높고 30 %~90 %의 전 습도 영역에서의 임피던스가 급격하게 변화하지 않기 때문에 감습 특성이 좋지 않다.
4. Na_2O를 2 mol% 첨가한 시편의 임피던스 변화는 상대습도가 30 %에서 90 %로 증가할 때 $6.0\times10^7\Omega$에서 $1.25\times10^1\Omega$으로 지수 함수적이고 선형적으로 급격하게 감소하고 5, 10 mol% 첨가할 때는 감습 특성이 선형적이고 지수 함수적으로 감소 하지만 임피던스 변화가 급격하게 감소하지는 않는다.
5. V_2O_5를 도판트 한 TiO_2에 알카리 산화물를 첨가하였을 때 Li_2O 첨가제는 첨가량에 관계없이 전반적으로 시편의 온도의 안정성이 좋지 않고 Na_2O 첨가제는 1 mol% 첨가한 시편을 제외하고는 온도의 안정성이 좋다.

감사의 말씀

※이 논문은 1996년도 원광대학교의 교비지원에 의해서 연구된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T.Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, " Ceramic humidity sensors", Sensors and Actuators, 4 (1983), pp.85-96.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 順藤儀一 : "セラミック感湿素子" 電子材料, No. 19, (9) P.74~78, 1980.
6. Tsuneharu Nitta, Ziroterada, and Shigern

Hayakawa " Humiduity-sensitive Electrical Conduction of $MgCr_2O_4$-TiO_2 porous ceramics " J. Am. Ceram. Soc., 63(1980), PP.295-300.
7. Yuji Yokomozo, Shgeki Uno, Mituo Harata and Hideaki Hiraki "Microstructure and Humidity-sensitive properties of $ZnCr_2O_4$-$LiZnO_4$ CERAMIC Sensors" Sensors and Actuators, 4(1983), PP.599-606.
8. 片山 惠一,秋葉 德二,須藤 儀一,高田 雅介,柳田 博明: " ルチルの 燒結および電氣傳道に及ぼす Nb_2O_5添加の影響" ,窯業協會春季大會,PP.146~150,1981.
9. Y.Shimizu, H.Arai and T.Seiyama, "Theoretical Studies on the Impedance-Humidity Characteristics of Ceramic Humidity Sensors ", Sensors and Actuators , 7(1985), pp.11-22.
10. SUN Hong-Tao, WU Ming-Tang, LI Ping and YAO Xi, "Porosity Control of Humidity-Sensitive Ceramics and Theoretical Model Humidity-Sensitive Characteristics" , Sensors and Actuators , 19(1989), pp.61-70.

저자소개

신용덕

1953년 11월 15일생. 1983년 2월 원광대학교 전기공학과 졸업. 1991년 2월 성균관대학교 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1996년 원광대학교 전기공학과 조교수. 당 학회 학술위원.