

솔-젤법에 의해 제작된 Ti-Sn 솔의 특성

유도현
안산공과대학 전기과

Characteristics of Ti-Sn Sol Fabricated using Sol-Gel Method

Do-Hyun You
Ansan College of Technology

Abstract - Ti-Sn sol is fabricated using sol-gel method. In case the amount of water required hydrolysis smaller than that for stoichiometry, Ti sol forms clear sol which has normal chain structure. On the contrary, in case the amount of water required hydrolysis larger than that for stoichiometry, Ti sol forms suspended sol which has cluster structure. Viscosity of Ti-Sn sol decrease with increasing HCl additive. Gelation of Ti-Sn sol is delayed with increasing HCl and Sn(OC₂H₅)₄ additive.

1. 서 론

세라믹의 고품질화, 고기능화 그리고 미립자화가 진행되고 있는 가운데 초미립자인 콜로이드 분산계를 세라믹 제작과정에 적용한 솔-젤법이 주목받고 있다[1].

솔-젤법은 금속의 유기 및 무기화합물 용액을 젤화시킨 후 젤을 가열함으로써 세라믹 등과 같은 금속산화물을 제작할 수 있다. 그리고 세라믹에 기능성을 부여하기도 하고 유기물과 무기물의 혼합에 의해 새로운 기능을 발생시킬 수 있기 때문에 그 응용범위가 더욱 증대되고 있다[2]. 또한 제작하고자 하는 세라믹을 저온에서 합성할 수 있고 제조 시 불순물의 혼입을 피할 수 있기 때문에 고순도의 세라믹을 제조할 수 있다[3].

이와 같이 최근 들어 세라믹에 다양한 기능성을 부여하기 위해 금속산화물을 첨가하여 각각의 용도에 맞게 개발되고 있다.

그중 금속산화물의 일종인 TiO₂는 물리적, 화학적으로 안정하고 굴절률, 착색률 그리고 반사율이 우수한 재료로 세라믹 콘덴서, 압전소자, 가스센서 분야 등에서 폭넓게 사용되고 있다. 그리고 TiO₂는 금속 과잉형인 n형 반도체이지만 실제로는 도너(Donor)밀도가 낮은 거의 절연체에 가깝다.

SnO₂는 산소 공공(Oxygen Vacancy)을 가지는 비화학양론적 물질(Non-Stoichiometric Material)로서 열에너지가 주어지면 산소 공공의 전자가 전도대로 이동하여 전도되는 n형 반도체이다. 또한 SnO₂는 도너밀도가 크고 비교적 도전율이 큰 산화물이기 때문에 투명전극이나 센서 등에 널리 이용되고 있다.

본 연구에서는 솔-젤법에 의하여 출발용액인 Ti(OC₃H₇)₄에 Sn(OC₂H₅)₄를 첨가하여 Ti-Sn 솔을 제조한 후 솔의 물성에 대하여 측정하였다.

2. 본 론

2.1 솔의 제조

Ti-Sn 솔을 제조하는 방법은 다음과 같다. 알콕사이드인 Ti(OC₃H₇)₄와 Sn(OC₂H₅)₄를 비교해 보면 Ti(OC₃H₇)₄의 가수분해속도가 Sn(OC₂H₅)₄보다 상대적으로 느리기 때문에[4] Ti(OC₃H₇)₄를 출발용액으로

한 Ti 솔을 먼저 합성한 후 Sn 솔을 제조해야 한다.

Ti 솔을 제조하는 방법은 다음과 같다. 솔-젤 상태의 비율에 따라 C₂H₅OH 용액 두 개를 평량하여 둔다. 질소 가스가 주입되고 있는 실온의 Glove Box내에서 솔-젤 상태도상의 비율에 따라 비이커에 Ti(OC₃H₇)₄를 평량하고 이것을 미리 제조된 C₂H₅OH용액과 혼합한다. 평량하여 둔 두 개의 C₂H₅OH용액 중 남아있는 C₂H₅OH용액을 HCl수용액과 혼합한 후 분액여두에 넣어둔다. 그 후 분액여두에 들어있는 용액을 비이커에 들어있는 용액과 Stirring하면서 천천히 혼합하여 Ti 솔을 제조한다.

Sn 솔을 제조하는 방법은 다음과 같다. Sn(OC₂H₅)₄는 실온에서 백색 또는 황색을 띄는 고체로서 C₂H₅OH 용액에 대해서 불용성이다. 이 때문에 두 용액을 혼합하기 위해 Sn(OC₂H₅)₄ 1g에 대해 C₂H₅OH용액 10ml의 비율로 혼합하여 30분 동안 Stirring한 후 70℃에서 120분 동안 더 혼합하여 Sn 솔을 제조한다.

미리 제조된 Ti 솔에 촉매로서 HCl을 첨가한 후 제조해 둔 Sn 솔과 혼합한다. 그 후 질소 가스에서 30분 동안 Stirring하여 Ti-Sn 솔을 제조한다. 그림 1에 Ti-Sn 솔의 제조공정도를 나타낸다.

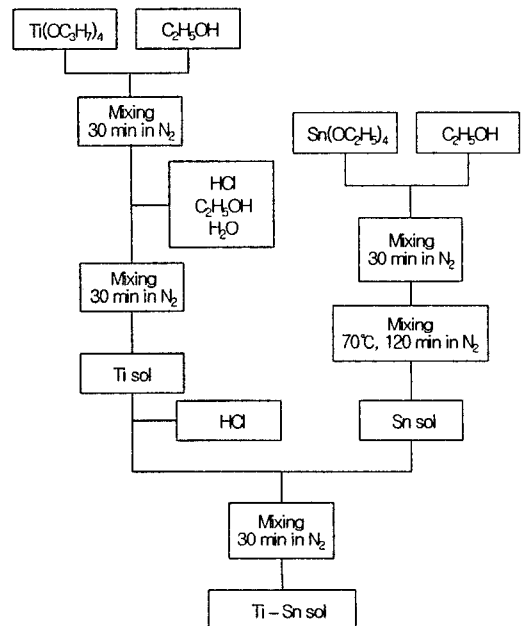


그림 1 Ti-Sn 솔의 제조공정도
Fig. 1 Fabrication process diagram of Ti-Sn sol

2.2. 측정방법

용액 내 물질의 구조적인 변화를 검토하기 위하여 시간에 따른 용액의 점도변화를 측정하였다. 점도측정을 위해 개량형 오스트왈드(Ostwald) 점도계(蕪水化學器械工業株式會社)를 이용하였으며 측정방법은 제조된 슬을 비이커에 넣어 랩(Lap)으로 밀봉하고 랩에 $\phi 0.5\text{mm}$ 정도의 구멍을 10개정도 만들어 실온에 방치한 후 특정 시간에 측정하였다.

온도에 따른 젤 파우더의 질량변화와 상태변화를 관찰하기 위해 시차열 분석을 행하였다. 측정장치는 시차열 분석기(Dupon 2000)를 이용하였으며 분석에 이용된 젤 파우더는 제조된 슬을 젤화시킨 후 젤을 분말화하고 24시간 동안 건조시켜 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 슬-젤 상태도 분석

그림 2에 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 비에 따른 슬-젤 상태도를 나타낸다.

결과로부터 각각의 합성조건에 따라 서로 다른 상태의 슬과 젤이 생성됨을 알 수 있다. 그림에서 슬은 투명 슬과 현탁 슬로 구분할 수 있으며 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우에는 투명 슬이 생성되고, 많은 경우에는 현탁 슬이 생성된다. 이와 같은 슬의 생성은 TiO_2 입자의 응집 및 콜로이드 분산에 의해 발생된다고 생각된다. You에 의하면 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (이하 γ)의 비율이 $\gamma=7$ (B점)일 때가 $\gamma=2$ (A점)일 때보다 결정상이 저온에서 형성되고 있다[5]고 보고하고 있다. 이는 $\gamma=2$ 인 조건으로 합성된 젤의 경우에는 Anatase형이나 Rutile형 결정상이 되기 위해서 열처리가 필요하지만 $\gamma=7$ 인 조건으로 합성된 젤은 이미 젤 상태에서부터 Anatase형 결정상을 형성하고 있기 때문이다. 따라서 지금까지의 Ti 슬은 $\gamma=7$ 인 조건으로 제조하고자 한다.

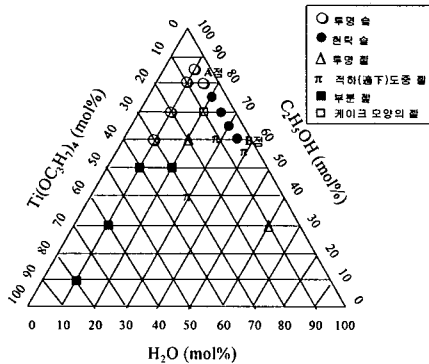


그림 2 제조조건에 따른 슬-젤 상태도

Fig. 2 Sol-gel diagram according to fabrication condition

3.2 촉매영향 분석

표 1에는 $\gamma=7$ 인 조건으로 제작된 Ti 슬에 Sn 슬의 첨가량을 변화시켰을 때 촉매인 HCl의 영향을 나타낸다.

표로부터 HCl 첨가량이 증가함에 따라 초기 동점도가 낮아지고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 의 가수분해반응에서는 H_2O 뿐만 아니라 HCl 첨가량에 의해서도 슬의 점성이 좌우됨을 알 수 있다.

표 1 HCl 첨가의 영향

Table 1 Effect of HCl additive

No.	$\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 첨가량 (mol%)	상태	HCl 첨가량 (mol)	초기 동점도
①	10	현탁 젤	0.04379	측정 불가
②	10	현탁 슬	0.06255	8.461
③	10	투명 슬	0.07506	4.469
④	30	투명 슬	0.07506	2.765

3.3 경시변화 분석

그림 3은 시간에 따른 슬의 동점도 변화를 나타낸다. 그림으로부터 촉매의 영향을 살펴보면 조건 ②로부터 ④로 변화함에 따라, 즉 촉매의 첨가량이 증가함에 따라 젤화(Gelation)가 지연되고 있음을 알 수 있다. 또한 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 영향을 보면 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 첨가량이 증가함에 따라 젤화가 지연되고 있음을 보이고 있다.

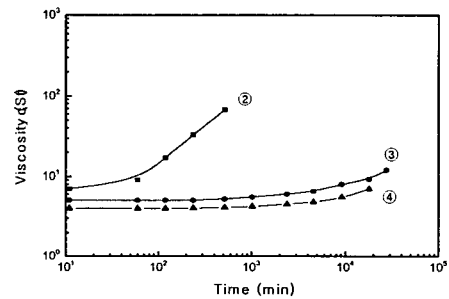


그림 3 시간에 따른 Ti-Sn 슬의 동점도 변화.

Fig. 3 Viscosity change of Ti-Sn sol according to the time.

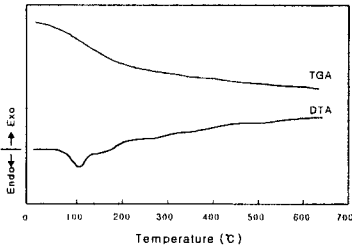
3.4 시차열 분석

그림 4의 (a), (b)는 측정온도에 따른 시차열 분석결과를 나타낸다.

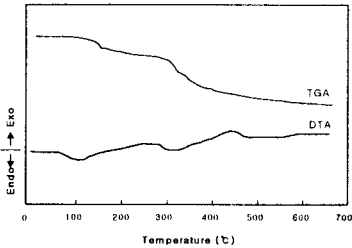
그림 (a)는 표 1의 조건 ③과 같이 SnO_2 를 10mol% 첨가한 젤 파우더의 시차열 분석 결과이다. DTA분석결과, 100°C 부근에서 용매의 발열, OH기의 해리에 의한 흡열 피크를 확인할 수 있었으며 100°C 이후에는 젤에 포함되어 있는 잔류 유기물의 연소, 산화 또는 결정화에 의해 완만하게 발열하고 있다. TGA분석결과, 150°C 부근까지 질량이 급속히 감소한 후 계속해서 450°C 까지 완만하게 감소함을 보여주고 있다. 그림 (a)의 결과로부터 특정 유기물의 연소에 의한 피크는 확인되지 않았는데 이는 SnO_2 를 10mol% 첨가하였을 때 Sn 슬이 충분히 가수분해되었기 때문이라 사료된다.

그림 (b)와 같이 SnO_2 를 30mol% 첨가했을 경우, DTA분석결과, 100°C 부근에서 용매의 발열, OH기의 해리에 의한 흡열피크를 확인할 수 있었으며 240°C 부근에서는 용매의 연소 또는 산화에 의한 발열피크가 나타났다. 또한 300°C 부근에서는 TiO_2 - SnO_2 고용체의 Spinodal해리에 의한 것이라 사료되는 흡열피크가, 430°C 부근에서는 R기의 산화에 의한 발열피크가 확인되었다. TGA는 DTA결과와 마찬가지로 150°C 부근까지

용매의 발열 및 OH기의 해리에 의해, 150~350°C 부근까지는 알콜 및 잔류 유기물의 연소에 의해 완만하게 질량이 감소함을 알 수 있다. 또한 350°C 이상에서의 질량감소는 카본의 연소나 R기의 산화에 의한 것이라 생각된다.



(a) SnO₂ : 10mol%



(b) SnO₂ : 30mol%

그림 4 측정온도에 따른 TiO₂-SnO₂ 젤 파우더의 시차열 분석 곡선

Fig. 4 TG-DTA curve of TiO₂-SnO₂ gel powder according to measure temperature

4. 결 론

솔-젤법에 의해 출발용액인 Ti(OC₃H₇)₄에 Sn(OC₂H₅)₄를 첨가하여 Ti-Sn 솔을 제조한 후 솔의 물성을 측정 한 결과는 다음과 같다.

- 1) 솔-젤 상태로로부터 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우에는 투명 솔이, 많은 경우에는 현탁 솔이 생성된다.
- 2) HCl 첨가량이 증가함에 따라 초기 동점도가 낮아지고 있음을 알 수 있다.
- 3) HCl과 Sn(OC₂H₅)₄의 첨가량이 증가함에 따라 젤화가 지연되고 있음을 알 수 있다.
- 4) SnO₂를 10mol% 첨가했을 경우, 특정 유기물의 연소에 의한 피크는 확인되지 않았다. 이는 Sn 솔이 충분히 가수분해되었기 때문이라 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] Junichi Takahashi, Manabu Takatsu, Tositaka Ota and Iwao Yamai, "Synthesis and Gas Adsorption Property of Conductive SnO₂ Porous Gels", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.97, No.10, pp.1274-1280, 1989.
- [2] Sumio Sakka, 塗裝工學, Vol.24, No.4, pp.165-173, 1989.

- [3] Sumio Sakka, New Ceramics, No.7, pp.77-83, 1988.
- [4] 笠井 紀宏 外, "金屬アルコキシドからのPb(Ti,Zr)O₃ 前驅體ゾルの合成", 日本セラミックス協會技術論分誌, Vol.96, No.2, pp.140-145, 1988.
- [5] D.H.You, "Characteristics of TiO₂ Thin Films by Sol-Gel Method", Journal of the Korean Vacuum Society, Vol.10, No.2, pp.207-212, 2001.