

솔-겔법에 의해 제작된 Ti-Sn 솔의 특성

유도현* · 신태현** · 이덕출***

* 안산공과대학 · **유한대학 · ***인하대학교

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

You Do Hyun* · Shin Tae Hyun** · Lee Duck Chool***

* Ansan College of Tech. · **Yuhan College · ***Inha Univ.

Abstract - Ti-Sn sol is fabricated using sol-gel method. Initial viscosity of sol decreases with increasing HCl additive. Gelation of sol is retarded with increasing HCl additive. From the results of TG-DTA, the peaks of particular organics combustion do not occur because Sn sol is hydrolyzed sufficiently.

1. 서 론

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

솔-겔법은 금속의 유기 및 무기화합물 용액을 겔화시킨후 겔을 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. 또한 TiO₂는 금속 과잉형인 n형 반도체이지만 실제로는 도너(Donor)밀도가 낮아 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 도너 밀도가 크고 비교적 도전율이 큰 산화물이기 때문에 투명전극이나 센서 등에 널리 이용되고 있다.

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

2. 실험

2.1 시편의 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-겔 상태의 비율에 따라 C₂H₅OH 용액 두 개를 평량하여 둔다. 질소 가스가 주입되고 있는 실온의 Glove Box내에서 솔-겔 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 띠는 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°C에서 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.

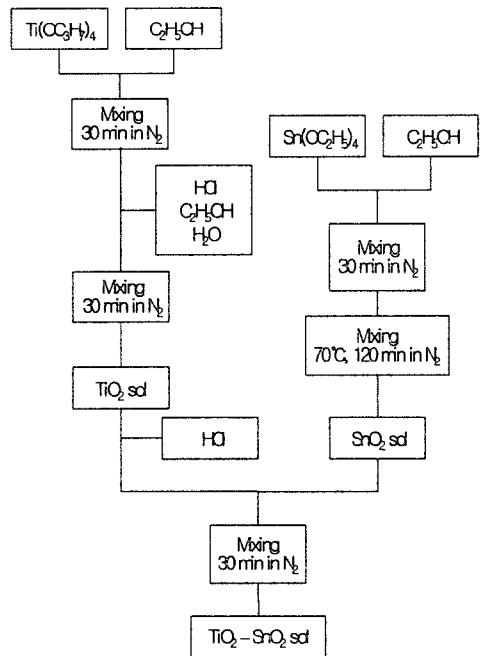


그림 1 Ti - Sn 솔의 제조공정도.
Fig. 1 Fabrication process diagram of Ti-Sn sol.

2.2 측정 방법

용액 내 물질의 구조적인 변화를 검토하기 위하여 시간에 따른 용액의 점도변화를 측정하였다. 점도측정을 위해 개량형 오스트왈드(Ostwald) 점도계(無水化學器械工業株式會社)를 이용하였으며 측정방법은 제조된 솔

을 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 솔을 젤화시킨 후 젤을 분말화하고 24시간 동안 건조시켜 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 솔-젤 상태도 분석

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

결과로부터 각각의 합성조건에 따라 서로 다른 상태의 솔과 젤이 생성됨을 알 수 있다. 그림에서 솔은 투명 솔과 현탁 솔로 구분할 수 있으며 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우에는 투명 솔이 생성되고, 많은 경우에는 현탁 솔이 생성된다. 이와 같은 솔의 생성은 TiO_2 입자의 응집 및 콜로이드 분산에 의해 발생된다고 생각된다.

You에 의하면 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_7)_4$ (이하 γ)의 비율 중 $\gamma=7$ (B점)일 때가 $\gamma=2$ (A점)일 때보다 결정상이 저온에서 형성되고 있다[5]고 보고하고 있다. 이는 $\gamma=2$ 인 조건으로 합성된 젤이 Anatase형이나 Rutile형 결정상이 되기 위해서는 열처리에 따른 결정상의 형성이 필요하지만 $\gamma=7$ 인 조건으로 합성된 젤은 이미 젤상태에서부터 Anatase형 결정상을 형성하고 있기 때문이다. 따라서 이후의 Ti-Sn 솔은 $\gamma=7$ 인 조건으로 제조된 Ti 솔에 Sn 솔을 첨가하여 제조하였다.

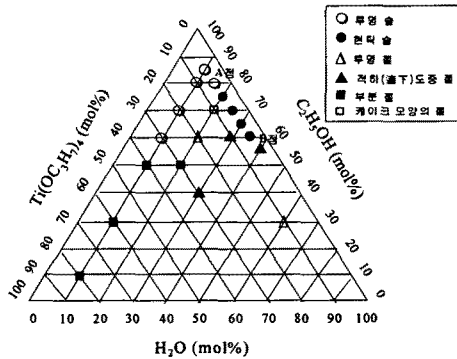


그림 2 제조 조건에 따른 솔-젤 상태도.

Fig. 2 Sol-gel diagram according to fabrication condition.

3.2 촉매영향 분석

표 1에는 $\gamma=7$ 인 조건으로 제작된 Ti 솔에 Sn 솔의 첨가량을 변화시켰을 때 촉매인 HCl의 영향을 나타낸다. 표로부터 HCl 첨가량이 증가함에 따라 초기 동점도가 낮아지고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_7)_4$ 의 가수분해반응에서는 H_2O 뿐만 아니라 HCl 첨가량에 의해서도 솔의 점성이 좌우됨을 알 수 있다.

표 1 HCl 첨가의 영향.

Table 1 Effect of HCl additive.

No.	Sn(OC_2H_5) ₄ 첨가량 (%)	상태	HCl 첨가량 (mol)	초기 동점도
①	10	현탁 젤	0.04379	측정 불가
②	10	현탁 솔	0.06255	8.461
③	10	투명 솔	0.07506	4.469
④	30	투명 솔	0.07506	2.765

3.3 경시변화 분석

그림 3은 시간에 따른 솔의 동점도 변화를 나타낸다. 그림으로부터 촉매의 영향을 살펴보면 조건 ②에서 ④로, 즉 촉매의 첨가량이 증가함에 따라 젤화(Gelation)가 지연되고 있음을 알 수 있다. 또한 Sn(OC_2H_5)₄의 영향을 보면 Sn(OC_2H_5)₄의 첨가량이 증가함에 따라 서로 젤화가 지연되고 있음을 보이고 있다.

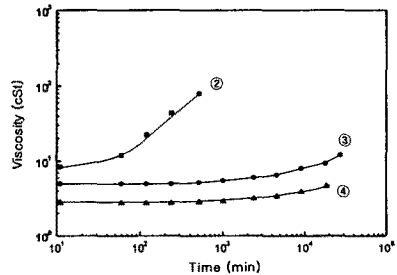


그림 3 시간에 따른 Ti-Sn 솔의 동점도 변화.

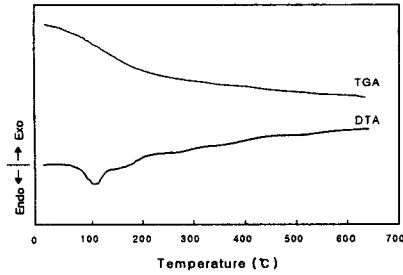
Fig. 3 Viscosity change of Ti-Sn sol according to time.

3.4 시차열 분석

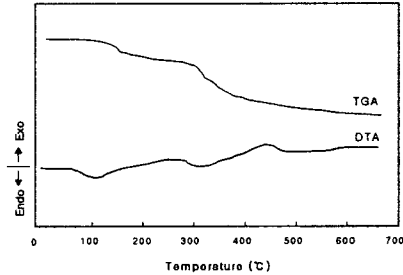
그림 4의 (a), (b)는 측정온도에 따른 시차열 분석결과를 나타낸다.

그림 (a)는 표 1의 조건 ③과 같이 SnO_2 를 10mol% 첨가한 파우더의 시차열 분석 결과이다. DTA결과, 100°C부근에서 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 있다고 생각된다. TGA는 150°C부근까지 급속히 감소한 후 계속해서 450°C까지 완만하게 감소함을 보여주고 있다. 그림 (a)의 결과로부터 특정 유기물의 연소에 의한 피크는 확인되지 않았는데 이는 SnO_2 를 10mol% 첨가하였을 때 Sn 솔이 충분히 가수분해되었기 때문이라 사료된다.

그림 (b)와 같이 SnO_2 를 30mol% 첨가했을 경우, DTA는 100°C부근에서 용매의 발열, OH기의 해리에 의한 흡열피크를 확인할 수 있었으며 240°C부근에서는 용매의 연소 또는 산화에 의한 발열피크가 나타났다. 또한 300°C부근에서는 TiO_2 - SnO_2 고용체의 Spinodal 해리에 의한 것이라 사료되는 흡열피크가, 430°C부근에서는 R기의 산화에 의한 발열피크가 확인되었다. TGA는 DTA결과와 마찬가지로 150°C부근까지는 용매의 발열 및 OH기의 해리에 의해, 150~350°C부근까지는 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 : 10%



b) SnO₂ : 30%

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. 결과 및 고찰

솔-젤법에 의해 출발용액인 Ti(OC₃H₇)₄에 Sn(OC₂H₅)₄를 첨가하여 Ti-Sn 솔을 제조한 후, 솔의 물성에 대해 측정된 결과는 다음과 같다.

- [1] 촉매인 HCl 첨가량이 증가함에 따라서 초기 동점도는 낮아짐과 동시에 젤화가 지연되고 있다.
- [2] Sn(OC₂H₅)₄ 첨가량 역시 증가함에 따라서 젤화가 지연되고 있다.
- [3] TG-DTA 결과로부터, 특정 유기물의 연소에 의한 피크는 확인되지 않았는데 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.