

솔제법에 의해 제작된 TiO_2 솔과 SiO_2 솔의 점도 특성에 대한 분석

論 文

54C-12-11

Analyses on Viscosity Properties of TiO_2 Sol and SiO_2 Sol using Sol-Gel Method

柳道鉉[†]
(Do-Hyun You)

Abstract - TiO_2 sol and SiO_2 sol were prepared using sol-gel method. As $H_2O/Alkoxide$ ratios increased, sol had cluster structure and as $H_2O/Alkoxide$ ratios decreased, sol had linear structure. Gelation time of TiO_2 sol was faster than that of SiO_2 sol according to the time. In comparison with initial viscosity between TiO_2 sol and SiO_2 sol, TiO_2 sol was highest at $H_2O/Ti(OC_3H_7)_4=5$, SiO_2 sol was almost constant according to $H_2O/Si(OC_2H_5)_4$ ratios.

Key Words : TiO_2 Sol, SiO_2 Sol, Sol-Gel Method, $H_2O/Alkoxide$ Ratios, Gelation Time, Initial Viscosity

1. 서 론

최근 나노 재료에 대한 연구가 세계적으로 큰 관심을 보이고 있는 가운데, 나노 단위의 초미립자를 제작하는 방법에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 초미립자는 분쇄, 용매 증발법과 같은 물리적 방법과 솔제법, 마이크로 에멀전법, 기상법과 같은 화학적 방법으로 제작할 수 있다.

이중 솔제법은 화학적인 방법에 의한 무기재료 제조공정을 광범위하게 일컫는 말로서, 분자단위의 혼합으로 균질도가 매우 높고 비평형 상태의 물질도 합성할 수 있기 때문에 기존의 방법으로 만들 수 없는 무기재료의 제작이 가능하다. 출발 물질로는 보통 무기염 또는 금속유기화학물이 이용되며, 솔의 생성, 젤화 및 열처리 단계를 거쳐 원하는 형태의 무기물 제작이 가능한 가운데, 기존 방법들에 비해 저온의 액체상태에서 출발물질의 가수분해반응과 축합반응이 가능하다.

또한 반응속도 조절이 가능하여 원하고자 하는 물질을 얻을 수 있으며 낮은 온도에서 소결이 가능하기 때문에 다성분계의 유리나 세라믹스 제조 시, 결정화 및 고온에서 산화물을 녹여야 하는 문제점을 극복할 수 있는 장점이 있다[1].

솔제법은 크게 알록사이드법과 콜로이드법으로 구분할 수 있으며, 이중 알록사이드법은 금속 알록사이드를 합성한 다음, 가수분해수, 용매 등을 첨가하고 가수분해반응과 중, 축합 반응을 진행시켜 무기물을 얻는 방법이며, 콜로이드법은 실라놀기와 실록산기에 의한 수소결합에 의해 수중 상태에서 혼탁된 콜로이드성 실리카 솔 입자가 결합하여 젤화됨으로써 무기물을 얻는 방법으로 솔과 젤이 가역적으로 변한다.

[†] 교신저자, 正會員: 安山工科大學 電氣科 副教授 · 博
E-mail : dhyou@act.ac.kr

接受日字 : 2005年 11月 7日

最終完了 : 2005年 11月 15日

금속 알록사이드의 출발원료로서 널리 쓰이고 있는 TiO_2 는 물리적, 화학적으로 안정한 상태이고 큰 굴절율과 착색을 그리고 높은 반사율을 가진 재료로 알려져 있다. 활용분야에 대해 살펴보면, 세라믹스 콘덴서, 압전소자, 가스센서, 습도센서 및 촉매 등 여러 분야에서 광범위하게 사용되고 있다.

한편 SiO_2 는 화학적, 전기적으로 양호한 상태로서, 열팽창계수와 열전도율이 낮으며 고주파 유도체 손실도 적다. 그리고 내산, 내알칼리 및 경도가 매우 높으며 전기전도율, 마모성이 극히 낮다. 활용분야에 대해 살펴보면, 절연재료, 반도체 봉지재, 충전체, 부식방지용 도료 등에 쓰이고 있다.

따라서 본 논문에서는 솔제법에 의해 금속 알록사이드인 $Ti(OC_3H_7)_4$ (이하 TTIP)와 $Si(OC_2H_5)_4$ (이하 TEOS)를 이용하여 TTIP: $H_2O:C_2H_5OH$ 와 TEOS: $H_2O:C_2H_5OH$ 비에 따른 TiO_2 솔과 SiO_2 솔을 제작하면서 각각의 조성비에 따른 솔제법 영역도를 분석하였고, 시간 경과와 H_2O 양에 따른 점도변화에 대해 측정하였다.

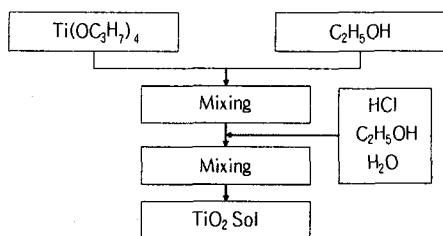
2. 실험

2.1 솔의 제작

2.1.1 TiO_2 솔의 제작

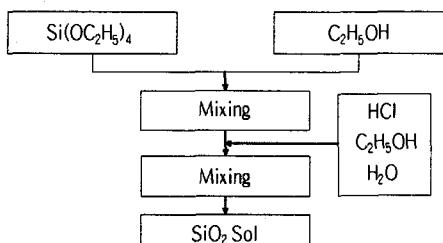
TiO_2 솔의 제작도를 그림 1에 나타낸다. TiO_2 솔을 제작하기 위하여 출발용액으로서 금속 알록사이드인 TTIP를 사용하였으며 가수분해수로서 H_2O , 용매로서 C_2H_5OH 를 사용하였다.

솔의 제작방법은 다음과 같다. 솔제법 영역도의 조성비에 따라서 평량한 C_2H_5OH 용액을 8.26mol% HCl 수용액과 혼합하여 분액여두 속에 넣어 둔 후, 또 다른 C_2H_5OH 용액을 평량하여 둔다. 질소가 주입되고 있는 실온의 glove box 내에서 조성비에 따라서 TTIP를 평량하고 이것을 미리 제작한 C_2H_5OH 용액과 혼합한 후, 이렇게 하여 제작된 혼합용액에 분액여두에 들어있는 용액을 느린 속도로 떨어뜨리면서 교반기로 천천히 혼합하여 TiO_2 솔을 제작하였다.

그림 1 TiO₂ 솔의 제작도Fig. 1 Process flow chart of TiO₂ sol

2.1.2 SiO₂ 솔의 제작

SiO₂ 솔의 제작도를 그림 2에 나타낸다. SiO₂ 솔을 제작하기 위하여 출발용액으로서 금속 알콕사이드인 TEOS를 사용하였으며 가수분해수로서 H₂O, 용매로서 C₂H₅OH를 사용하였다. 이하 솔의 제작방법은 TiO₂ 솔의 제작 방법과 동일하다.

그림 2 SiO₂ 솔의 제작도Fig. 2 Process flow chart of SiO₂ sol

2.2 측정방법

2.2.1 시간 경과에 따른 점도변화 측정

조성비에 따른 점도변화를 측정하기 위해 개량형 오스트월드 점도계(蕪水化學器械工業株式會社)를 사용하였다. 측정방법은 각각의 조성비에 따라서 제작된 TiO₂ 솔과 SiO₂ 솔을 비이커에 담고 비이커 상단에 랩을 씌운 후, 판으로 랩에 10개 정도의 구멍을 뚫어 젤화시키면서 특정 시간에 솔의 점도변화를 측정하였다.

2.2.2 H₂O양에 따른 초기 점도 측정

솔의 초기 점도를 측정하기 위하여 개량형 오스트월드 점도계를 사용하였다. 측정방법은 각각의 조성비에 따라서 제작된 TiO₂ 솔과 SiO₂ 솔의 초기 점도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 조성비에 따른 솔젤 영역도 분석

그림 3, 4에 조성비에 따른 TiO₂, SiO₂ 솔젤 영역도를 나타낸다. 그림으로부터 물/알콕사이드비가 큰 경우 많은 가지를 친 3차원 망목구조를 한 열린 구조를 가지며, 물/알콕사이드비가 작은 경우 선형에 가까운 구조를 가진 솔이 생성된다.

그림 3으로부터 TTIP는 H₂O와 급격히 반응하여 혼탁 솔을 일으켜 결국 불균일한 산화물을 얻게 된다. 이를 억제하

기 위하여 TTIP와 H₂O를 동시에 용해시킬 수 있는 알콜류의 C₂H₅OH를 사용하여 TTIP와 H₂O간에 일어나는 가수분해와 축합반응을 제어한다.

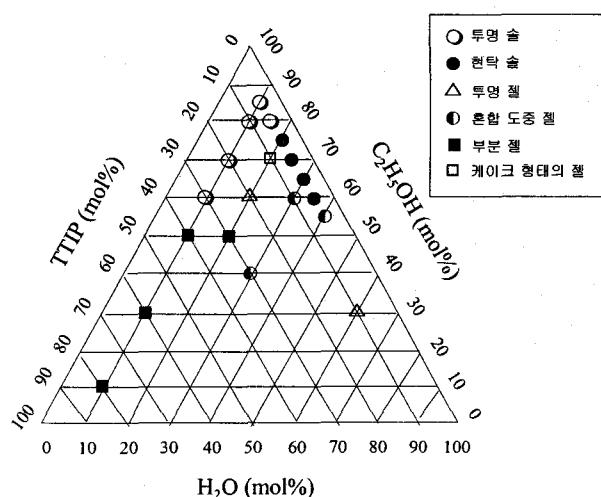
TTIP가 가수분해된 후 형성된 Ti(OH)₄는 축합반응을 일으켜 TiO₂의 3차원 그물구조를 형성하여 고분자 형태를 갖게 되고 이것은 침전물을 형성하게 된다. 이런 고분자의 형성과정은 산, 염기 축매반응으로 분리하여 설명할 수 있는데, 산성용액에서는 물의 함량이 적은 경우 attacking group(H₃O⁺)이 양전하를 띠기 때문에 OR기가 OH기로 모두 가수분해되기 전에 중, 축합반응이 일어나게 되며 가교결합이 일어날 비율이 적어진다.

그림 4로부터 TEOS는 1차적으로 가수분해되어 Si(OH)₄가 된 후 이러한 (OH)-(OH)사이에서 중, 축합이 일어나 3차원 망목을 형성하게 된다. 이러한 반응은 단순하지만 가수분해나 중, 축합이 동시에 발생하기 때문에 반응의 상대비는 망목성장속도에 영향을 주어 최종 생성물의 구조에 영향을 미치고 있다[2-4]. 또한 에틸(ethyl) 그룹보다 큰 알킬 또는 아릴 그룹이 붙은 알콕사이드 전구체는 소수성(hydrophobic)을 나타내기 때문에 물과의 균일한 혼합이 더욱 어렵다. 알콕사이드 전구체들은 소수성 물질로서 물과 섞이지 않으므로 이들을 균일하게 혼합하여 가수분해를 유도하기 위해서는 용매가 필요하다.

일반적으로 솔은 1~100nm 정도의 입자들로 이루어졌으며 반데르발스 인력이나 표면전하의 작용에 의해 침전 없이 균일하게 분산되어 부유된 상태이다.

가수분해에 의해 생성된 수화물(hydroxide)은 희고 불투명한 액체로 된 후 입자들이 서로 엉켜서 침전을 하게 된다. 이러한 입자들을 용액 내에 골고루 분산시켜 투명한 솔을 제조하기 위해 본 실험에서는 8.26mol% HCl 수용액을 사용하였다.

이와 같이 솔의 해교(peptization)를 위해 첨가되는 산의 역할은 산의 전해질 이온들이 입자 표면에 강하게 흡착되어 입자들 상호 간의 반발력을 발생시킴으로써 입자들을 분산시킨다.

그림 3 TiO₂ 솔젤 영역도Fig. 3 Diagram of TiO₂ sol-gel region

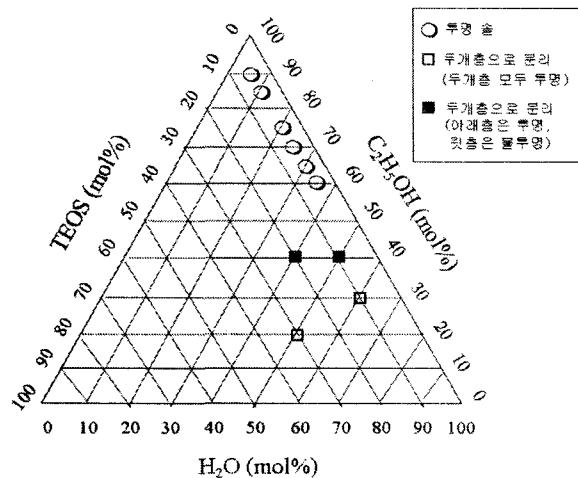
그림 4 SiO_2 솔 젤 영역도Fig. 4 Diagram of SiO_2 sol-gel region

표 1에 가수분해율과 중합율에 따른 솔 젤 생성물의 물리적인 상태를 나타낸다[5].

표 1 솔 젤 생성물에 대한 가수분해율과 중합율의 영향
Table 1 Effects of hydrolysis rates and condensation rates on the sol-gel product

가수분해율	중합율	상태
느림	느림	솔
느림	빠름	침전물
빠름	느림	폴리메릭 솔
빠름	빠름	콜로이드 솔 또는 젤라틴 형태의 침전

3.2 시간 경과에 따른 점도변화 분석

그림 5, 6에 시간 경과에 따른 점도변화를 나타낸다. 그림 5와 6으로부터 알 수 있듯이, 전반적으로 TiO_2 솔이 SiO_2 솔보다 빠른 속도로 젤화되고 있다. 이는 Ti 가 대단히 강한 양전하이기 때문에 부분전하모델로부터 계산된 양전하 $\delta(M)$ 값을 살펴보면, TTIP와 TEOS의 값이 각각 +0.63과 +0.32인 것에 기인한다.

금속의 전기음성도와 이에 따른 부분적인 양전하 $\delta(M)$ 이 가수분해속도에 영향을 미치고 있는 가운데, 양전하 $\delta(M)$ 이 상대적으로 큰 TTIP의 반응성이 TEOS보다 빠르기 때문에 그림 5, 6과 같은 결과를 나타내고 있다.

또한 TTIP의 가수분해율은 $10^3 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이고 TEOS의 가수분해율은 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이므로, TTIP의 가수분해가 TEOS보다 10~1,000배 정도 활발히 진행되기 때문이다[6]. 그리고 TTIP는 TEOS에 비하여 낮은 전기음성도로 인하여

TEOS보다 강한 루이스 산(Lewis acid)을 나타내므로 친핵성 공격에 의한 수화반응속도가 훨씬 빠르기 때문이다.

금속 알콕사이드는 모노메릭 전구체로서 망목구조를 형성하는 금속원소의 알콕사이드 $M(\text{OR})_x$ ($M : \text{Ti}, \text{Si}, \text{Al}, \text{Zr}$ 등, $R : \text{알킬기}$)를 주로 사용한다. 금속 알콕사이드는 금속과 결합된 알콕시기에 따라서 가수분해 반응속도가 크게 달라지며 물과 반응하면 일차적인 가수분해로써 약 $10 \sim 20 \text{\AA}$ 의 단량체 입자가 되어 솔 상태로 용액 중에 존재하게 된다. 이들 입자는 다축합과정에서 $50 \sim 100 \text{\AA}$ 정도의 큰 입자로 되며 이들은 계속 응축하게 된다[7].

가수분해와 중합반응이 진행되어 솔 입자가 생성된 후, 이들이 연결되어 솔을 형성하면서 점도가 급격히 증가하는데 이 영역을 젤 포인트(gel point)라고 말한다.

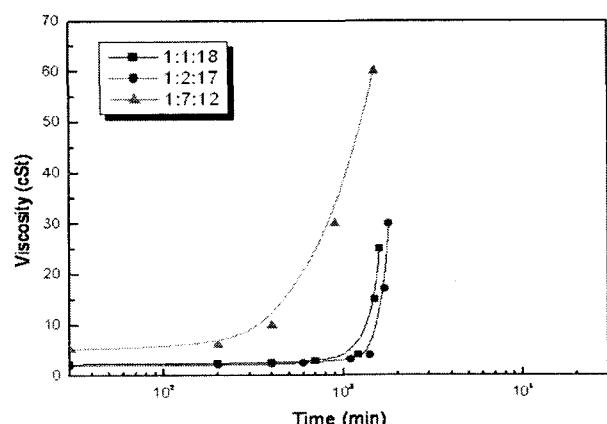
초기의 젤 형태는 점도만 높고 탄성도는 낮은 반면, 젤 형성 후 시간이 지남에 따라서 교차결합이 진행되고 독립된 솔 입자의 영입이 계속 진행되면서 탄성도도 증가하는 양상을 나타낸다[2].

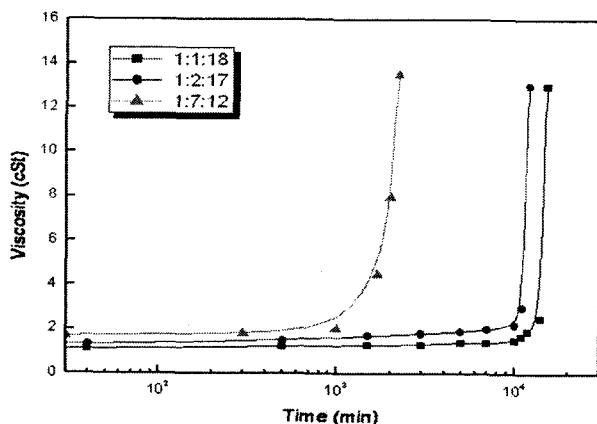
이들 입자들은 망목 및 가교결합을 하면서 반응액의 점성은 증가한다. 이 과정에서 괴상구조를 형성하며 부분적으로 3차원적인 연적망목구조를 이룬다.

가수분해와 축합반응은 클러스터의 성장을 일으키며 클러스터들은 결국 충돌하면서 서로 연결하여 젤로 된다. 시간이 경과함에 따라서 클러스터들은 점차 망목으로 연결되고 젤의 단단함도 증가한다[8].

젤의 숙성은 축합반응 외에도 계속되는 가수분해와 그 역반응을 일으킬 수도 있다. 숙성과정을 거치는 동안에 젤은 자발수축을 일으켜 젤구조의 조밀화를 발생시킨다. 이와 같은 결과로부터 미세기공이 소실되고 표면적이 감소하며 입자간 네ck(neck)의 성장을 통해 단단해진다.

이러한 숙성 중의 변화는 건조과정에 있어서 큰 영향을 미치게 된다. 건조 과정 중에 발생하는 모세관력은 젤의 계면면적에 비례하는데 숙성 중에 발생하는 조밀화(coarsening)에 의해 이 면적이 작아지므로 건조 중에 발생하는 최대 압력도 작아져서 젤 망목구조가 더 단단해지고 강해진다.

그림 5 시간 경과에 따른 TiO_2 솔의 점도 특성Fig. 5 Viscosity properties of TiO_2 sol according to the time

그림 6 시간 경과에 따른 SiO_2 솔의 점도 특성Fig. 6 Viscosity properties of SiO_2 sol according to the time

3.3 H_2O 양에 따른 초기 점도 분석

그림 7, 8에 H_2O 양에 따른 초기 점도를 나타낸다. 그림 7과 8의 결과로부터 TiO_2 솔과 SiO_2 솔의 초기 점도를 비교해 볼 때, TiO_2 솔인 경우 $\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP}=5$ 일 때 가장 높았으며, SiO_2 솔인 경우는 전반적으로 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 비에 관계없이 일정한 값을 보이고 있다. 또한 TiO_2 솔의 초기점도가 SiO_2 솔보다 훨씬 높은 상태를 보이고 있다.

그림 7로부터 TTIP는 가수분해와 중합반응을 하며, 그 결과 Ti(OH)_4 , $(\text{HO})_3\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}(\text{OH})_3$ 가 생성된다. 가수분해에서 생긴 Ti(OH)_4 가 균일핵 형성의 전구체가 되며 중합반응에서 핵이 형성되고 이 핵이 성장하여 TiO_2 입자로 된다. 이러한 과정에서 생긴 입자의 형태는 물의 비율에 따라서 달라질 수 있다.

그림 8로부터 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 비의 값이 크면 응축과정이 어느 정도 일어나기 전에 모노머들의 가수분해가 더욱 빠르게 진행된다. 모노머들의 가수분해 진행정도는 알코올 응축 또는 물 응축 반응비에 영향을 주게 된다. 보통 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 비가 2보다 훨씬 작으면 알코올 응축반응이 많이 일어나고, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 비가 2이상이면 물응축 반응이 많이 일어난다.

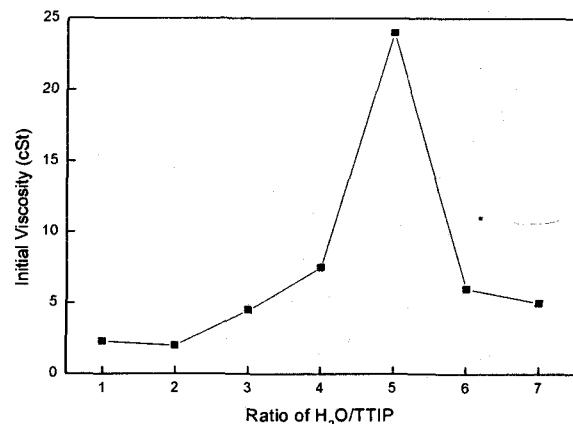
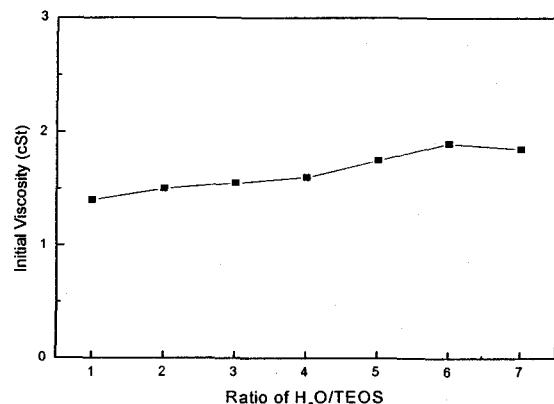
가수분해에 필요한 물의 양이 많은 경우 TEOS의 모든 OC_2H_5 기가 가수분해되기 때문에 3차원적으로 중합이 진행되어 원형 입자가 생성되고, 물의 양이 작은 경우 OC_2H_5 기 중 일부분만이 가수분해되기 때문에 1차원적으로 중합이 진행되어 기다란 형태의 분자 또는 입자가 생성된다.

일반적으로 가수분해는 물을 첨가함으로써 이루어지는 과정으로서 알콕사이드 그룹(OR)을 하이드록실 그룹(OH)으로 치환하는 과정이다.

그 후의 응축과정은 M-OH 그룹들이 M-O-M 결합을 만들면서 부산물로 물과 알콜을 만드는 과정이다. 물은 알콕사이드와 섞이지 않기 때문에 이것들을 용해시킬 수 있는 용매로서 에탄올을 사용한다.

이렇게 용액을 균질하게 만드는 에탄올에 의해 물과 알콕사이드가 서로 섞여 가수분해가 발생한다. M-O-M 결합의 수가 증가하면 각각의 분자들은 브리지를 형성하여 솔 내에서 응집하게 된다. 이 솔 입자가 응집하거나 서로 엉켜 망상구조를 이루면 젤이 형성된다.

또한 다량의 수분 및 유기물을 함유한 젤은 수분과 유기물의 증발에 의하여 젤 내에 모세관이 형성되며 이 때 모세관은 젤의 깨어짐에 중요한 요인이 된다. 따라서 젤 구조가 모세관암을 견딜 만큼 강한 결합을 이루도록 충분한 양의 물을 첨가하여 가수분해와 축합반응을 촉진함으로써 입자간에 결합이 잘 이루어지게 하는 것이 바람직하다[7].

그림 7 H_2O 양에 따른 TiO_2 솔의 초기 점도 특성Fig. 7 Initial viscosity properties of TiO_2 sol according to H_2O amount그림 8 H_2O 양에 따른 SiO_2 솔의 초기 점도 특성Fig. 8 Initial viscosity properties of SiO_2 sol according to H_2O amount

4. 결 론

본 논문에서는 솔젤법에 의해 금속 알콕사이드인 TTIP와 TEOS를 이용하여 TiO_2 솔과 SiO_2 솔을 제작한 후 각각의 조성비에 따른 솔젤 영역도를 분석하였고, 시간 경과와 H_2O 양에 따른 점도변화에 대해 측정한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 조성비에 따른 TiO_2 , SiO_2 솔젤 영역도를 분석한 결과, 물/알콕사이드비가 큰 경우 많은 가지를 친 3차원 망목구조

를 한 열린 구조를 가지며, 물/알록사이드비가 작은 경우 선형에 가까운 구조를 가진 솔이 생성된다.

2. 시간 경과에 따른 점도변화를 분석한 결과, 전반적으로 TiO_2 솔이 SiO_2 솔보다 빠른 속도로 젤화되고 있다. 이는 Ti 가 대단히 강한 양전하이기 때문에 부분전하모델로부터 계산된 양전하 $\delta(M)$ 값으로부터 TTIP와 TEOS의 값이 각각 +0.63과 +0.32인 것에 기인한다. 또한 TTIP의 가수분해율은 $10^{-3} M^{-1} S^{-1}$ 이고 TEOS의 가수분해율은 $10^{-4} \sim 10^{-6} M^{-1} S^{-1}$ 이므로, TTIP의 가수분해가 TEOS보다 10~1,000배 정도 활발히 진행되기 때문이다. 그리고 TTIP는 TEOS에 비하여 낮은 전기음성도로 인하여 TEOS보다 강한 루이스 산(Lewis acid)을 나타내므로 친핵성 공격에 의한 수화반응속도가 훨씬 빠르기 때문이다.
3. H_2O 양에 따른 초기 점도를 분석한 결과, TiO_2 솔인 경우 $H_2O/TTIP=5$ 일 때 가장 높았으며, SiO_2 솔인 경우는 전반적으로 $H_2O/TEOS$ 비에 관계없이 일정한 값을 보이고 있다. 또한 TiO_2 솔의 초기점도가 SiO_2 솔보다 훨씬 높은 상태를 보이고 있다.

참 고 문 헌

- [1] Jong-Hyuk Lee, Soo-Young Choi, Chang-Eun Kim, Goo-Dae Kim and Hae-Wook Lee, "Optical transparency and microstructure of TiO_2 - SiO_2 binary aerogels", J. of the Korean Ceramic Society, Vol.32, No.3, pp.321-330, 1995.
- [2] H. Schmidt, "New type of non-crystalline solids between inorganic and materials", J. Non-Crystalline Solid, 73, pp.681-691, 1985.
- [3] Hao-Hsin Huang, Bruce Orler and Garth L. Wilkes, "Hybrid materials incorporating polymeric/oligomeric species with inorganic glasses by a sol-gel process", Polymer Bulletin, 14, pp.557-564, 1985.
- [4] Hao-Hsin Huang, Bruce Orler and Garth L. Wilkes, "Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric species into sol-gel glasses" Macromolecules, 20, pp.1322-1330, 1987.
- [5] 안화승, "나노기술과 소재", 인하대학교 출판부, 제2장, pp.47-59, 2004.
- [6] A. A. Ismail, I. A. Ibrahim, M. S. Ahmed, R. M. Mohamed and H. El-Shall, "Sol-gel synthesis of titania-silica photocatalyst for cyanide photodegradation", J. of photochemistry and photobiology A : chemistry 163, pp.445-451, 2004.
- [7] Jhun Rhee, Ung-Up Chi, Tae-Soo Kang, Dong-Soo Jo and Sung-Kwan Ko, "Preparation of 10 TiO_2 -90 SiO_2 glass by sol-gel process", J. of the Korean Ceramic Society, Vol.23, No.4, pp.27-34, 1986.
- [8] 이해욱, 김창은, 김구대, "줄겔법을 이용한 세라믹스의 제조", 요업재료의 과학과 기술, Vol.8, No.3, pp.203-217, 1993.

지 자 소 개



유 도 현 (柳 道 鉉)

1965년 10월 20일생. 1990년 인하대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학사). 1992년 인하대학교 공과대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1996년 인하대학교 공과대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1991년 일본 Akita 대학 객원연구원. 1995년~현재 안산공과대학 전기과 부교수
Tel : 031-490-6056
Fax : 031-490-6055
E-mail : dhyou@act.ac.kr