

비알콕사이드 솔-젤법을 이용한 주석 산화물 형성

최진순, 김철, 김인호*, 서동진**
 아주대학교, 신우전자*, 한국과학기술연구원**

Preparation of SnO₂ by a non-alkoxide sol-gel method

Jinsoon Choi, Chul Kim, Inho Kim*, Dong Jin Suh**
 Ajou University, ShinWoo Electronics co., LTD.*, Korea Institute of Science and
 Technology**

서론

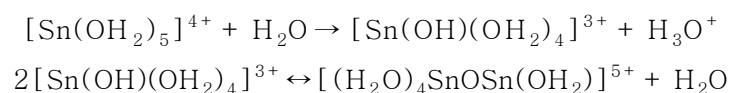
주석 산화물은 비교적 낮은 온도에서 산소를 탈착시키는 특징을 지니고 있어 이를 이용한 가스센서나 촉매로서 매우 효과적이며, 유기 화합물의 산화 반응, 광전자 장치에도 유용하게 쓰일 수 있다.

솔-젤 공정은 상온에서도 금속산화물의 합성이 가능하고 각 단계에서의 화학적인 현상을 이용한 제조 변수의 조절로 분자 단계에서부터 원천적인 물리화학적 성질의 조절이 가능하므로 최근 소재 합성 공정으로 새롭게 인식되고 되고 있다. 그러나 솔-젤 공정의 원료로서는 대부분 금속 알콕사이드가 사용되는데 이는 다른 시약에 비하여 고가일 뿐만 아니라 구입이 용이하지 않는 경우도 많고, 상당수의 알콕사이드는 수분, 빛 등에 매우 민감하여 상용 공정화를 위해서는 이러한 문제를 반드시 극복하여야 한다. 최근에는 이러한 문제를 극복하기 위하여 여러 시도가 이루어지고 있는데 특히 프로필렌옥사이드와 같은 에폭사이드를 이용하여 솔-젤 용액의 pH를 서서히 높여줌으로써 알콕사이드가 아닌 일반 화합물을 원료로 한 솔-젤 합성 공정이 성공 가능성이 제시된 바 있다.

본 연구에서도 이러한 비알콕사이드 솔-젤 방법을 이용하여 주석 산화물을 합성하는 과정에서 여러 제조 변수의 변화에 따른 젤 합성 조건을 조사하였다. 또한 합성된 젤을 이산화탄소로 용매 치환 후 초임계 건조하여 원래 젤의 구조가 그대로 유지되는 에어로젤(aerogel) 상태로 만들고 이를 일반 건조한 지로젤(xerogel)과 물성 비교하였다. 특히 주석에 대한 물의 사용 몰비가 10 이상의 경우 이산화탄소로의 치환이 잘 일어나지 않아 아세톤으로 1차 교환을 하고, 이산화탄소로 2차 교환을 한 후 초임계 건조하였다.

이론

솔-젤법은 금속의 무기화합물을 용액으로 하여, 용액 속에서 화합물의 가수분해, 중축합 반응을 진행시켜서 솔(sol)을 젤(gel)로 고화하여 젤의 가열에 의하여 산화물 고체를 만드는 방법이다. 젤을 형성하기 위해서 대개 금속 알콕사이드를 이용하여 M-O-M(M: 금속, O:산소)의 구조를 형성하나, 프로필렌 옥사이드(propylene oxide)는 수소이온을 제거하는 역할을 하기 때문에 M-O-M의 구조를 형성하기 위한 전 단계인 M-OH의 형성을 도와주어 젤화 과정을 완결한다. 프로필렌 옥사이드를 이용한 솔-젤법의 메카니즘은 다음과 같을 것으로 예상된다.



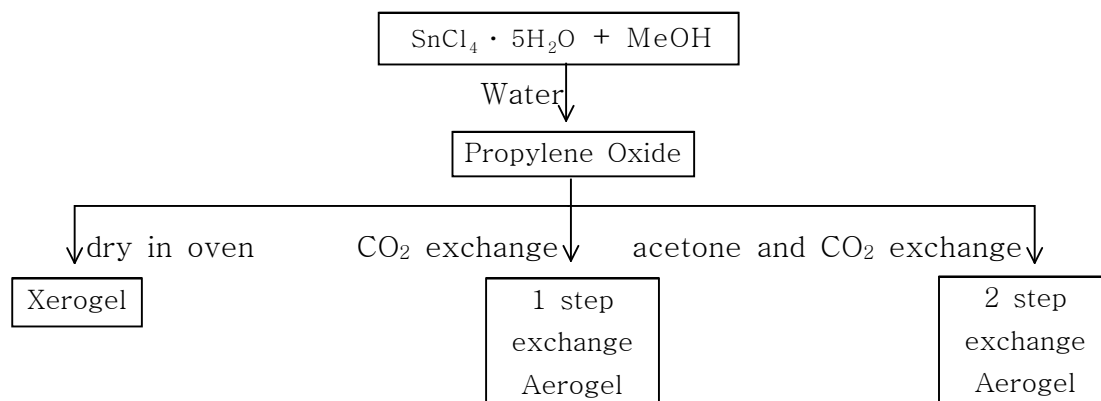
완성된 젤은 작은 공간을 형성하며, 용매로 채워진 형태를 취하게 된다. 이 용매를 제거하기 위하여 단순한 건조의 방법을 택하게 되면 액상의 용매가 기상으로 기화하면서

기액 계면에서의 표면장력으로 인하여 젤 구조의 수축 파괴가 불가피하며 이에 따른 표면적 감소 및 기공 구조의 변화도 있게 된다. 이러한 변화를 막기 위해 기액 상태가 존재하지 않는 초임계 공정을 사용한다. 공간 사이에 남아있게 되는 용매를 곧바로 초임계 유체로 만들어 건조를 하면 가장 이상적이거나 온도와 압력이 매우 높기 때문에, 비교적 낮은 압력(7.36MPa), 낮은 온도(31.1℃)에서 초임계 유체로의 변화가 가능한 이산화탄소의 액체를 용매와 치환한 후 초임계화 한다. 초임계 건조과정을 거친 후에는 소성을 통한 최종적 주석 산화물을 제조한다. 또한, oven 건조를 이용하여 형성된 xerogel과의 물성 비교를 통하여 다양한 재료에서 쓰일 수 있는 독특한 특성을 알아볼 수 있다.

주석에 대한 물의 비율이 상대적으로 높은 경우에는 에어로젤을 얻는 과정이 용이하지 않기 때문에 아세톤의 1차 치환을 거친 후 이산화탄소의 2차 치환을 하는 방법을 사용한다. 이는 물의 비율을 감소시키는 역할을 하여 초임계 건조를 보다 간편하게 한다.

실험

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 메탄올에 녹여 0.1M, 0.278M, 0.5M을 만든다. 각각의 농도 30ml에 물을 1ml에서 5ml까지 넣고 프로필렌 옥사이드를 첨가하여 젤을 형성한다. 젤 형성을 위한 과정을 상온(약 25℃)과 ice bath(4-6℃)에서 각각 진행하여 물과 프로필렌 옥사이드가 gelation time에 어떠한 영향을 주는지 살펴본다. 형성된 젤은 상온(약 25℃)과 냉장(4℃)보관하여 aging을 한다. aging 시간은 1시간에서 10일 정도로 하고 투명도의 변화와 용매가 빠져 나오는 정도를 관찰한다. 일부는 오븐(333K)에 넣어 하루동안 건조하고, 일부는 이산화탄소의 1차 교환에 의한 에어로젤, 나머지는 아세톤과의 1차 교환에 이은 이산화탄소의 2차 교환을 통해 에어로젤을 형성한다. 건조된 젤은 열처리를 하여 주석 산화물 젤을 완성한다.



결과

젤형성 시간은 반응온도, 물과 프로필렌 옥사이드의 양에 의해 크게 좌우된다. 상온에서와 ice bath 조건에서의 젤형성 시간을 비교하면 30분-1시간 가량이었던 것이 6-15시간으로 늘어나며, ice bath 내에서 물과 프로필렌 옥사이드의 양을 증가시키면 12-15시간에서 3-4시간으로 줄어들게 된다. 젤의 투명도는 ice bath를 이용한 것이 월등히 좋았으며 bouncing도 좋게 나타났고 syneresis도 거의 나타나지 않았다. 같은 ice bath 조건이라 하더라도 물을 많이 넣은 쪽이 투명도가 높게 나타났으며 그 외에 육안으로 관찰되는 특이한 변화는 없었다.

Fig.1은 물과 프로필렌 옥사이드의 양에 따른 솔-젤 반응 결과를 나타낸 것이다. 이는 0.1M, 0.278M, 0.5M 인 경우 한정되는 결과이며, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (MeOH) 몰농도가 변하

게 되면 Sn^{4+} 에 대한 water, propylene oxide의 몰비도 변하게 된다.

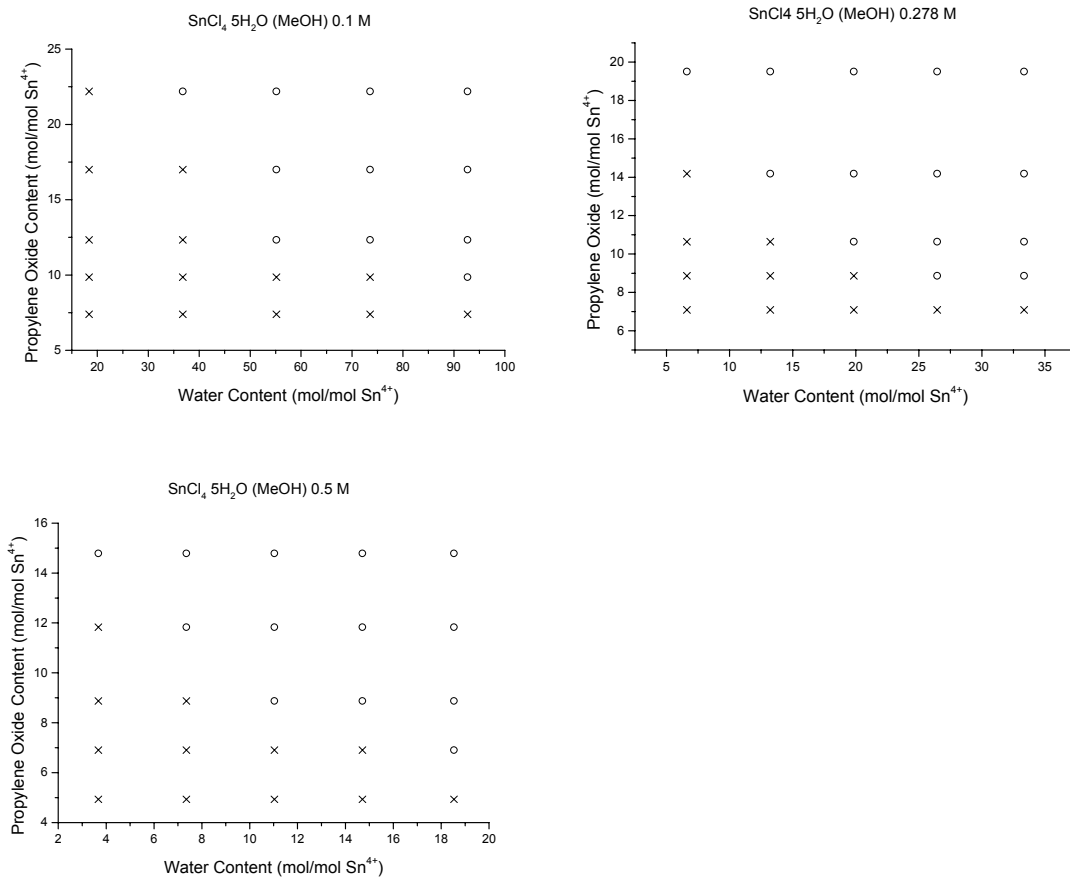


Fig. 1 물과 프로필렌 옥사이드의 양에 따른 솔-젤 반응 결과, o-젤 형성됨, x-젤 형성되지 않음

젤의 구조와 기공의 크기는 젤화 시간(T_{gel})과 관계가 깊다. 젤화 시간은 반응물의 농도에 민감하며, 특히 반응온도에 의해 크게 좌우된다. Propylene oxide를 이용한 반응은 반응열이 대단히 크기 때문에 반응온도를 달리 해줌으로써 젤의 형태를 다양하게 변화시킬 수 있다. 육안으로 관찰하는 젤의 투명도에서도 현격한 차이를 보인다. 또한, aging을 하는 동안에도 젤의 구조가 변하게 되며, aging 온도가 주요 변수가 될 수 있다. 온도를 제어해 줌으로써 젤화 시간을 늘릴 수 있으며, aging 하는 과정에서 발생할 수 있는 syneresis와 Sn을 중심으로 하는 결가지를 줄여 투명도를 유지할 수 있다.

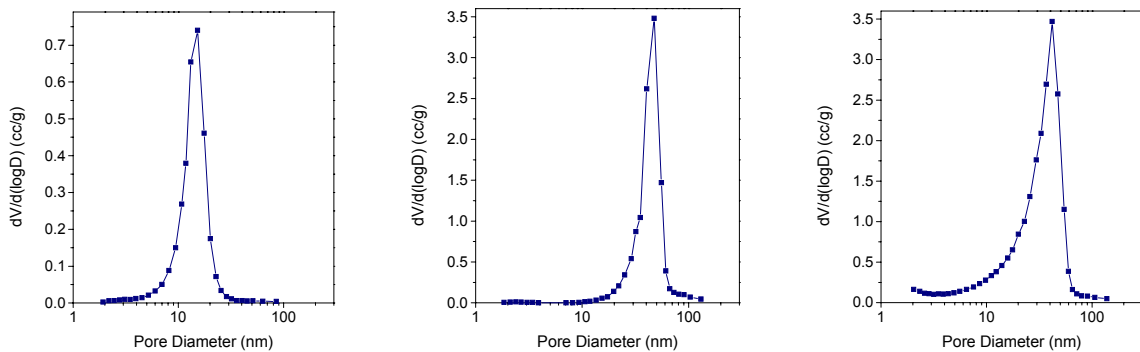


Fig.2 소성 전 aerogel, 500°C 소성 후 aerogel, 500°C 소성 후 xerogel의 기공 분포도

이산화탄소의 교환에 이은 초임계화 과정으로 에어로젤을 형성하는데 있어, 물의 비율이 교환에 영향을 주는 주요 인자가 된다. 실험결과, 주석에 대한 물의 몰 비율이 높을수록 투명도가 높은 젤이 형성되며, 특히 15-20 사이에 있을 때 좋은 젤이 만들어졌다. 이는 이산화탄소와의 교환을 어렵게 하는 요인이 되어 아세톤의 교환을 선행한 후 실험을 진행하여 건조젤의 수축정도를 줄여 비표면적을 높일 수 있었다.

Fig.2는 아세톤 교환을 한 후 이산화탄소 교환을 한 시료의 기공분포도이다.

초임계 건조 후 비표면적 269 m²/g, 기공부피 1.07 cc/g, 평균기공경 15.9 nm로 나왔으며, 500°C 소성 후 aerogel은 비표면적 58 m²/g, 기공부피 0.44 cc/g, 평균기공경 29.9 nm, 500°C 소성 후 xerogel은 비표면적 44 m²/g, 기공부피 0.19 cc/g, 평균기공경 16.8 nm의 값을 얻었다.

초임계 건조 직후의 비표면적은 소성 후와 비교하여 고비표면적을 나타내며 기공의 크기도 mesoporous 성향을 띤다. 그러나, 소성 전후의 비표면적의 현저한 변화가 있어 열처리를 하는 조건에 대한 변화가 필요하다. xerogel의 경우, 다른 xerogel보다는 표면적도 높고 mesoporous 성질을 나타내어 가스센서와 같은 재료의 활용에도 효과적이라 할 수 있다.

참고문헌

1. A.Cabot *et al.*, *Sensors and Actuators*, **B70**, 87-100(2000).
2. C.Canevali *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **293-295**, 32-38(2001).
3. M.S.Moreno *et al.*, *Solid State Ionics*, **144**, 81-86(2001).
4. S.K.Andreev *et al.*, *Material Science and Engineering*, **B83**, 223-226(2001).
5. S.Yen Wang, Nae-Lih Wu, *J.Non-Cryst. Solids*, **224**, 259-266(1998).