

TiO₂-Nb₂O₅ 솔의 물성에 대한 분석

Analysis on Properties of TiO₂-Nb₂O₅ Sol

柳道鉉[†]
(Do-Hyun You)

Abstract - TiO₂-Nb₂O₅ sol was prepared using sol-gel method. Crystalline properties of gel powder changed from rutile phase to anatase phase with increasing Nb₂O₅ additives at 800°C, while they retained rutile phase regardless of Nb₂O₅ additives at 900°C, 1,000°C. They retained amorphous phase from 50°C to 400°C, retained anatase phase from 500°C to 600°C and had rutile phase over 700°C at 1mole% Nb₂O₅ additive. After TiO₂-Nb₂O₅ sol retained low viscosity with normal chain structure for a long time, its viscosity increased fast with network structure. DTA properties of gel powder had endothermic reaction due to evaporation of propanol and water about 78°C, had exothermic reaction due to propanol combustion about 290°C and had exothermic reaction due to changing of TiO₂ phase about 640°C.

Key Words : TiO₂-Nb₂O₅ Sol, Sol-Gel Method, Crystalline Properties, Viscosity, DTA Properties.

1. 서 론

현재 정밀 세라믹스의 제작공정은 건식공정에서 습식공정으로, 마이크로 단위에서 나노 단위인 초미세구조공정으로의 변화가 진행되고 있다[1]. 즉 나노 스케일인 원자나 분자 단위로 습식화합법에 의해 재료를 설계함으로써 원하는 구조와 물성을 가진 정밀 세라믹스 생성물을 제작하려는 시도가 이루어지고 있다. 이러한 시도의 목적은 세라믹스의 초기 제작공정에 있어서 표면이나 계면을 조절함으로써 재료 내에서 발생할 수 있는 불균질을 제거하여 우수한 물성의 세라믹스를 얻고자 하는 것이며, 이와 같은 조건을 충족시킬 수 있는 제작방법으로 최근 솔젤법이 각광받고 있다.

솔젤법은 금속 알콕사이드의 가수분해와 중·축합반응을 통해 금속산화물을 제작하는 방법으로서, 저온합성이 가능하고 균일한 다성분계 재료를 만들 수 있으며 미립자 세라믹스의 합성 시 생산효율이 높은 장점이 있다. 또한 광학재료, 전자재료, 생의학 재료에 이르기까지 광범위한 분야에 응용되고 있으며, 다성분 무기복합물이나 유기-무기복합물 또는 하이브리드 물질 제작에도 이용되고 있다[2]. 여기서 복합물은 화학적 조성과 형태가 다른 두 개 이상의 물질을 혼합한 것을 말하고, 하이브리드 물질은 유기와 무기조성을 함께 갖는 분자 전구체들로부터 제작한 물질을 의미한다.

금속산화물 중 대표적인 물질인 TiO₂는 온도와 압력에 따라서 아나타제(anatase)상, 루타일(rutile)상, 브룩카이트(brookite)상 및 고압형 TiO₂[3-4] 등 4가지의 결정상이 존재하는 가운데, 사방정계(orthorhombic) 구조를 갖는 브룩

카이트상은 고압의 특수한 경우에만 생성되므로 자연계에 흔히 존재하는 상은 아나타제상과 루타일상이다. 최근들어 TiO₂ 나노 입자는 입자의 크기에 크게 민감한 나노 물질의 전기적, 광학적 특성을 모두 만족하고 있는 대표적인 n형 금속산화물로서, 가스센서, 습도센서, 광촉매, 절연체, 색소 및 태양전지 등 여러 방면으로의 응용이 검토되고 있다.

또한 첨가제로 사용한 Nb₂O₅는 우수한 전기화학적 안정성과 높은 유전율 및 굴절율을 가지고 있기 때문에 캐패시터와 같은 유전체뿐만 아니라 부식방지코팅, 태양전지에서 반사를 막아주는 코팅 및 광학적 도파관 등의 응용분야에서 그 가능성을 인정받고 있다[5-6].

따라서 본 논문에서는 솔젤법에 의해 금속 알콕사이드인 Ti(OC₃H₇)₄(이하 TTIP)를 출발용액으로 하여 TiO₂ 솔을 제작하고 첨가제로서 Nb(OC₃H₇)₅(이하 NPIP)를 조성비에 따라서 평량하여 Nb₂O₅ 솔을 제작한 후, TiO₂ 솔에 Nb₂O₅ 솔을 혼합하여 TiO₂-Nb₂O₅ 솔을 제작하였다. 이와 같이 제작한 솔의 시간경과에 따른 점도특성을 측정하였으며, 솔을 겔화시켜 측정온도에 따른 겔 분말의 시차열특성을 측정하였다. 또한 Nb₂O₅ 첨가량과 열처리 온도에 따른 겔 분말의 결정구조특성을 분석하였다.

2. 실 험

2.1 솔의 제작

그림 1과 같이 1/2×17[mole] C₃H₇OH/1[mole] TTIP 비율로 C₃H₇OH를 평량하여 2[mole] H₂O/1[mole] TTIP 비율로 제작된 산성촉매 8.26[mole%] HCl 수용액과 혼합한 후 분액여두 속에 넣어둔다. 또한 추가로 1/2×17[mole] C₃H₇OH/1[mole] TTIP 비율로 C₃H₇OH를 평량하여 둔다. 그 후 질소 가스가

[†] 교신저자, 正會員 : 安山工科大学 電氣科 副教授

E-mail : dhyou@act.ac.kr

接受日字 : 2006年 3月 8日

最終完了 : 2006年 5月 26日

주입되고 있는 Glove box 내에서 1[mole] TTIP를 평량하여 추가로 제작한 C₃H₇OH와 혼합한 후, 혼합한 용액을 분액여 두 안에 들어있는 용액과 잘 섞이도록 교반기를 돌려주어 TiO₂ 솔을 제작하였다.

또한 각각의 조성비에 따라서 NPiP를 평량하여 C₃H₇OH와 혼합함으로써 Nb₂O₅ 솔을 제작하였다. 이와 같이 제작한 Nb₂O₅ 솔을 미리 제작한 TiO₂ 솔과 혼합하여 TiO₂-Nb₂O₅ 솔을 제작하였다.

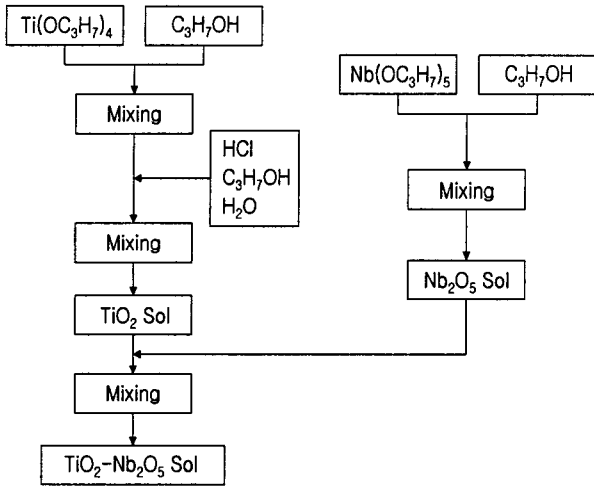


그림 1 TiO₂-Nb₂O₅ 솔의 제작도
Fig. 1 Process flow chart of TiO₂-Nb₂O₅ sol

2.2 측정방법

2.2.1 젤 분말의 결정구조특성 측정

사용된 젤 분말은 일정비율로 혼합한 솔을 젤화시킨 후 젤을 분말화하고 24시간 동안 건조시켜 제작하였으며, 건조한 젤 분말의 결정구조특성을 분석하기 위하여 각각의 온도에서 열처리하였다. 그림 2로부터 알 수 있듯이, 각 열처리 온도까지의 승온 속도를 5[°C/분]으로 하였고 각 열처리 온도에서 120분 동안 유지하였으며 하강 속도는 1.67[°C/분]으로 하였다. 결정구조특성은 XRD(PW 1730, Philips)를 이용하여 측정하였으며, 측정조건으로 주사범위(2θ)는 20°~90°, 주사속도는 0.04[2θ/sec], 인가전압은 40[kV], 인가전류는 25[mA], 타겟은 CuKα, 필터는 Ni로 하였다.

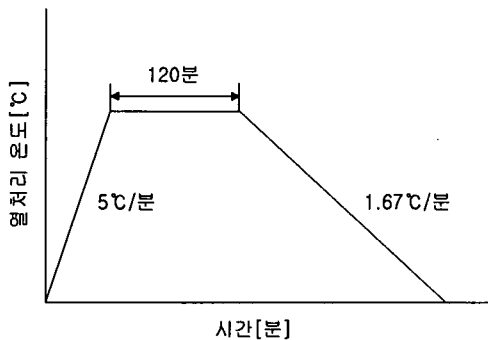


그림 2 젤 분말의 열처리 곡선
Fig. 2 Heat treatment curve of gel powder

2.2.2 솔의 점도특성 측정

Nb₂O₅를 1[mole%] 첨가하여 제작한 솔의 점도변화를 측정하기 위하여 개량형 오스트왈드 점도계(蕪水化學器械工業株式會社, 日本)를 사용하였다.

2.2.3 젤 분말의 시차열특성 측정

측정온도에 따른 젤 분말의 상태변화와 질량변화를 관찰하기 위하여 시차열 분석을 실시하였다. 시차열 분석에 이용한 젤 분말은 Nb₂O₅를 1[mole%] 첨가하여 제작한 솔을 젤화시킨 후, 젤을 분말화하고 24시간 동안 건조시켜 제작한 것이다. 측정장치는 시차열 분석기(2000, Dupon)를 이용하였으며 5[°C/분]의 승온속도로 가열하면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 결정구조특성 분석

그림 3, 4, 5에 열처리 온도를 800[°C], 900[°C], 1,000[°C]로 하였을 때, Nb₂O₅ 첨가량에 따른 젤 분말의 결정구조특성 분석결과를 나타내었다. 그림 3으로부터 열처리 온도가 800[°C]일 때, Nb₂O₅를 첨가하지 않았을 경우에는 전부 루타일상으로 존재하다가 1[mole%]부터 아나타제상이 보이기 시작하여 3[mole%]일 때는 전부 아나타제상으로 상전이하였음을 알 수 있다. 이는 Nb₂O₅를 TiO₂에 첨가함으로써 Ti⁴⁺ 격자 간의 격자 결함 또는 O²⁻ 빈격자 자리의 형성을 방해하기 때문에 아나타제상에서 루타일상으로 상전이는 것을 억제한다고 보고하고 있다[7].

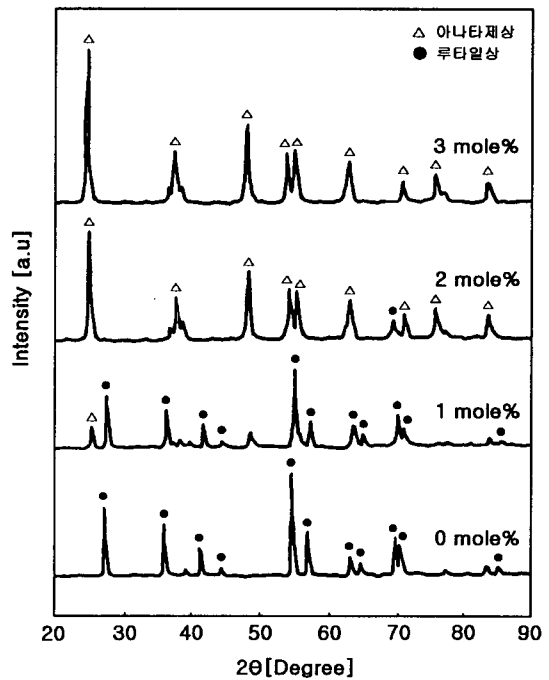


그림 3 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 젤 분말의 결정구조특성 (열처리 온도 : 800°C)
Fig. 3 Crystalline properties of gel powder according to Nb₂O₅ additives(heat treatment temperature : 800°C)

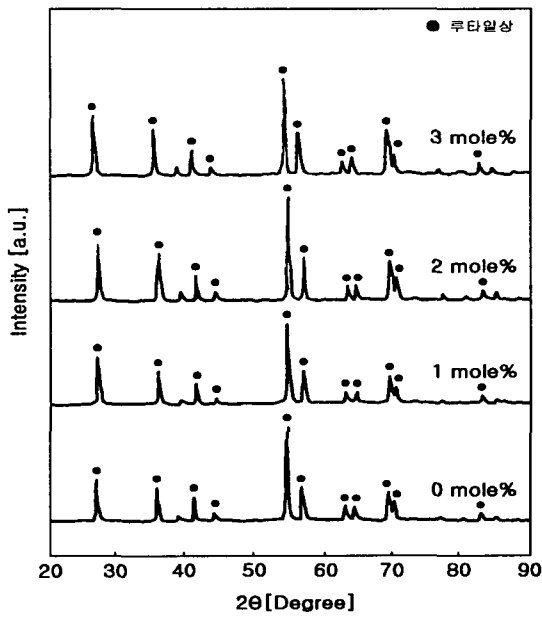


그림 4 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 젤 분말의 결정구조특성 (열처리 온도 : 900°C)

Fig. 4 Crystalline properties of gel powder according to Nb₂O₅ additives(heat treatment temperature : 900°C)

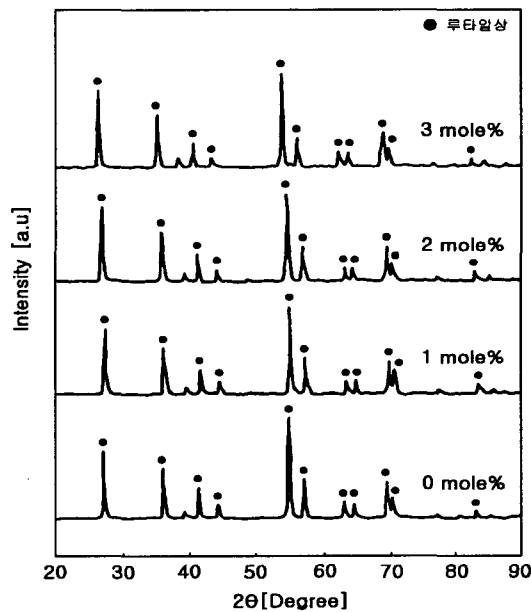
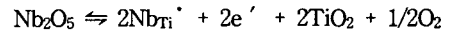


그림 5 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 젤 분말의 결정구조특성 (열처리 온도 : 1,000°C)

Fig. 5 Crystalline properties of gel powder according to Nb₂O₅ additives(heat treatment temperature : 1,000°C)

그림 4, 5와 같이 열처리 온도가 900[°C], 1,000[°C]일 때, Nb₂O₅ 첨가량에 관계없이 결정구조는 전부 루타일상으로서 아나타제상은 확인할 수 없었다. 이는 Nb₂O₅가 아나타제상에서 루타일상으로 상전이하는 것을 억제한다고 할지라도 열처리 온도가 높아짐에 따라서 결정화가 진행되어 루타일상으로의 상전이 억제가 어렵기 때문인 것으로 사료된다.

또한 그림 3, 4, 5로부터 Nb₂O₅ 피크는 확인할 수 없었다, 이는 Ti⁴⁺와 Nb⁵⁺의 이온반경이 각각 0.68[Å], 0.69[Å]로서 2개 이온의 이온반경이 거의 일치하여 Ti⁴⁺ 사이트에 Nb⁵⁺이온이 고용되었기 때문이라 생각한다[8]. 이는 다음과 같은 화학식으로도 증명이 가능하다.



여기서, Nb_{Ti}'는 Ti 이온격자위치에 Nb가 고용된 것, '는 정으로 1만큼 치우친 것을 말함

3.2 열처리 온도에 따른 결정구조특성 분석

그림 6에 Nb₂O₅ 첨가량을 1[mole%]로 하였을 때, 열처리 온도에 따른 젤 분말의 결정구조특성 분석결과를 나타내었다. 열처리 온도가 50[°C]부터 400[°C]까지는 비정질 상태를 유지하다가 500[°C]부터 아나타제상이 보이면서 결정화하기 시작하여 600[°C]까지 아나타제상을 유지하였으며 700[°C]부터 루타일상이 나타나기 시작하여 900[°C]이상에서는 전부 루타일상으로 상전이하면서 더욱 결정화가 진행되어 피크의 강도가 증가하고 있음을 알 수 있다.

그림으로부터 Nb₂O₅ 첨가량을 1[mole%]로 하였을 때 열처리 온도가 증가함에 따라서 TiO₂가 아나타제상에서 루타일상으로 결정화되는 것은, Nb₂O₅를 TiO₂에 첨가함으로써 Ti⁴⁺ 격자 간의 격자 결합 또는 O²⁻ 빈격자 자리의 형성을 방해하고 또한 Nb⁵⁺ 첨가가 그레인 성장을 억제하여 상전이를 어느 정도 억제할 수 있다고 하더라도, 열처리 온도 증가에 따른 결정화를 저지할 수 없기 때문이다.

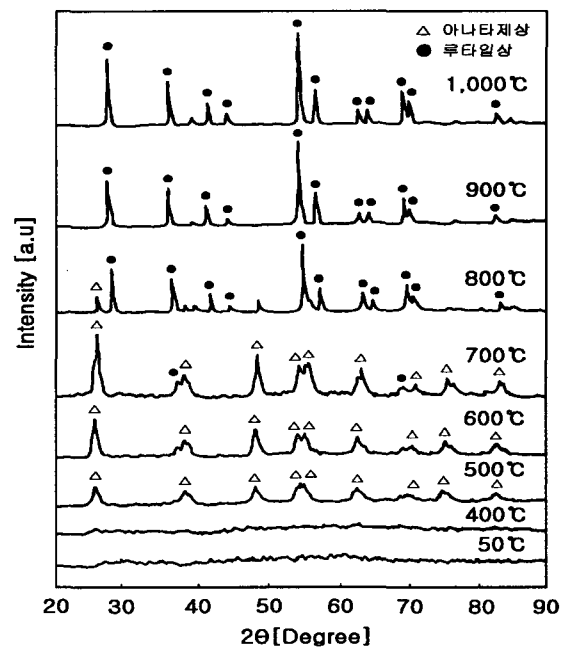
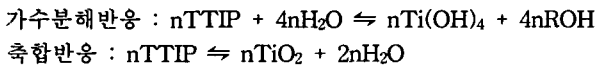


그림 6 열처리 온도에 따른 젤 분말의 결정구조특성 (Nb₂O₅ 첨가량 : 1mole%)

Fig. 6 Crystalline properties of gel powder according to heat treatment temperature(Nb₂O₅ additive : 1mole%)

3.3 시간 경과에 따른 점도특성 분석

그림 7에 Nb₂O₅를 1[mole%] 첨가하여 제작한 솔의 시간 경과에 따른 점도특성 분석결과를 나타내었다. 그림으로부터 초기에는 낮은 점도를 가지며 직쇄상 구조를 갖는 솔상태를 유지하다가 어떤 시점에서 급격히 점도가 증가하여 투명 또는 약간 현탁한 젤이 되고 최종적으로는 크랙이 무수히 있으며 건조한 상태의 망목상 구조를 갖는 젤이 생성됨을 알 수 있었다. 일반적으로 TTIP는 다음과 같은 가수분해반응과 축합반응을 거쳐 솔을 생성한다.



TTIP는 H₂O와 급격히 반응하여 백색침전을 일으키면서 결국 불균일한 산화물을 생성한다. 이를 억제하기 위하여 TTIP와 H₂O를 동시에 용해시킬 수 있는 알콜류의 공동용매를 사용하여 금속 알콕사이드와 H₂O간에 발생하는 가수분해반응과 축합반응을 제어한다.

본 실험과 같이 물-알콜 용액에 산성 촉매를 넣고 알콕사이드를 혼합하였을 경우에는 용액이 혼탁하지 않으나, 알콕사이드와 물-알콜 용액을 먼저 혼합하여 용액 전체가 혼탁하게 된 경우에는 여기에 산성 촉매를 첨가하면 다시 투명한 용액으로 변하게 된다. 결국 산성 촉매는 침전의 생성, 액상의 분리를 방지하여 균일용액을 얻을 수 있게 해교작용을 한다고 할 수 있다. 또한 산성 촉매는 젤화에 걸리는 시간을 길게 하는데 반해 가수분해속도는 촉진시키지만, 염기성 촉매는 가수분해속도는 느리지만 젤화에 걸리는 시간이 짧기 때문에 축합반응속도를 촉진시킨다.

젤이 얻어지면 구조 내에 함유되어 있는 용매를 제거하기 위하여 건조과정이 필요하다. 건조과정에서는 세공 내부의 액체가 증발함에 따라서 기체, 액체 계면에서의 모세관 압력에 의하여 젤이 수축되고 그 구조가 파괴될 가능성이 높다. 일반적으로 사용되는 용매가 미세기공에서 벽으로 작용하는 모세관 압력은 20~1,000 기압에 이른다. 또한 서로 다른 기공 크기의 세공 벽들에 작용하는 압력 차이도 기공구조에 영향을 미칠 수 있으므로 세공크기분포가 좁은 젤을 제작하는 것도 건조과정에 따른 세공의 파괴를 줄이는 방법이 될 수 있다[2].

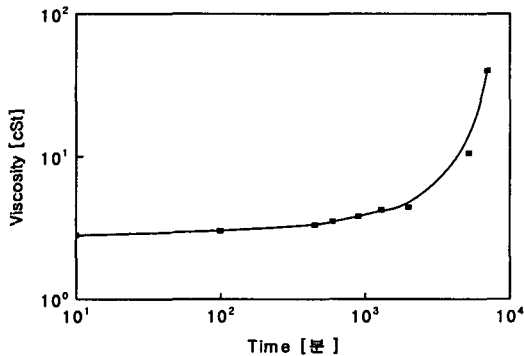


그림 7 시간 경과에 따른 솔의 점도특성
Fig. 7 Viscosity properties of sol according to time

3.4 측정온도에 따른 시차열특성 분석

그림 8에 측정온도에 따른 젤 분말의 상태 및 질량특성 분석결과를 나타내었다. 우선 상태특성 곡선에 대해서 살펴보면, 78[°C] 부근에서 프로판올 또는 물의 증발에 의한 흡열반응을 확인할 수 있었고 290[°C] 부근에서는 젤 분말 내에 잔류하던 수분의 탈수와 프로판올과 같은 유기물의 연소에 의한 발열반응이 나타났으며 640[°C] 부근에서는 TiO₂ 결정상이 아나타제상에서 루타일상으로 전이함으로 인한 발열반응이 나타났다.

그림 8과 연관지어 살펴볼 때, 비정질에 열을 가하면 젤 분말의 점성도는 점점 낮아지고 유동도는 점점 커져 어떤 온도 구간을 통과하면 급격히 증가한다. 이 온도 구간을 유리전이 구간이라 하며 그 온도를 유리전이온도 T_g라 한다. T_g를 지나면서 상태특성 곡선의 78[°C]부근에서는 흡열반응을 보이는데, 이것은 계가 이완되는데 필요한 에너지 흡수에 의해 발생한다. 온도가 증가하여 640[°C]부근에서는 곡선이 증가하여 발열 봉우리가 나타나는데 이 봉우리는 결정화가 진행되면서 생기는 봉우리로서 유동도가 커진 원자들이 보다 안정된 결정상으로 전이할 때 열을 내놓기 때문에 발생한다. 즉, 유리전이온도에서 나타나는 78[°C]부근의 흡열반응은 젤 분말 제작 시 냉각된 액상이 유리전이온도를 지나면서 고체화되었다가 다시 가열하는 과정에서 solid-like phase에서 liquid-like phase로 바뀌면서 나타나는 과정이다. 반면 640[°C]부근에서의 발열과정은 입자들이 구조적으로 불안정한 비정질 상태에서 안정된 결정화 상태로 전이하면서 발생한다. 질량특성 곡선에 대해 살펴보면, 질량감소분의 대부분이 290[°C] 부근에서 발열반응이 발생하기 전까지 이루어졌음을 알 수 있었다.

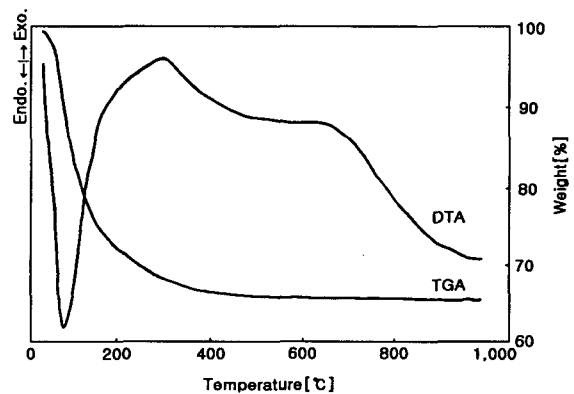


그림 8 측정온도에 따른 젤 분말의 시차열특성
Fig. 8 TG-DTA properties of gel powder according to measurement temperature

4. 결 론

본 논문에서는 솔젤법에 의해 금속 알콕사이드인 TTIP에 NPIP를 첨가하여 TiO₂-Nb₂O₅ 솔을 제작한 후, Nb₂O₅ 첨가량과 열처리 온도에 따른 젤 분말의 결정구조를 분석하였고 시간 경과에 따른 점도특성 및 측정온도에 따른 젤 분말의 시차열특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Nb₂O₅ 첨가량에 따른 결정구조를 분석한 결과, 열처리 온도가 800[°C]이고 Nb₂O₅를 첨가하지 않았을 경우, 전부 루타일상으로 존재하다가 1[mole%]부터 아나타제상이 보이기 시작하여 3[mole%]일 때는 전부 아나타제상으로 상전이하였다. 또한 열처리 온도가 900[°C], 1,000[°C]일 경우, Nb₂O₅ 첨가량에 관계없이 결정구조는 전부 루타일상으로서 아나타제상은 확인할 수 없었다.

2. 열처리 온도에 따른 결정구조를 분석한 결과, 열처리 온도가 50[°C]부터 400[°C]까지는 비정질 상태를 유지하다가 500[°C]부터 아나타제상이 보이면서 결정화하기 시작하여 600[°C]까지 아나타제상을 유지하였으며 700[°C]부터 루타일상이 나타나기 시작하여 900[°C]이상에서는 전부 루타일상으로 상전이하였다.

3. 시간 경과에 따른 점도특성을 분석한 결과, 초기에는 낮은 점도를 가지며 직쇄상 구조를 갖는 슬 상태를 유지하다가 어떤 시점에서 급격히 점도가 증가하여 투명 또는 약간 현탁한 젤이 되고 최종적으로는 크랙이 무수히 있으며 건조한 상태의 망목상 구조를 갖는 젤이 되었다.

4. 측정온도에 따른 시차열특성을 분석한 결과, 78[°C] 부근에서 프로판올 또는 물의 증발에 의한 흡열반응을 확인할 수 있었고 290[°C] 부근에서는 프로판올의 연소에 의한 발열반응이 나타났으며 640[°C] 부근에서는 TiO₂ 결정상이 아나타제상에서 루타일상으로 전이함으로 인한 발열반응이 나타났다. 질량특성 곡선에 대해 살펴보면, 질량감소분의 대부분이 290[°C] 부근에서 발열반응이 발생하기 전까지 이루어졌음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] L. L. Hench, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Wiley, New York, pp.3-5, 1984.
 [2] 안화승, "나노기술과 소재", 인하대학교 출판부, p.47-53, 2004.
 [3] P. Y. Simons and F. Dachille, *Acta Cryst.*, 23, pp. 334-336, 1967.

[4] A. Navrosky, J. C. Jamieson and O. J. Kleppa, *Science*, 158, pp.338-339, 1967.
 [5] A. von Hippel, "Dielectric Materials and Application", Artech House, pp.3-46, 1995.
 [6] C. C. Wand, K. H. Zaininger and M. T. Duffy, *RCA Rev.*, 31, p.728, 1970.
 [7] S. Hishita, M. Takata and H. Yanagida, "Inhibition of Anatase-Rutile Transformation due to Nb₂O₅ Addition", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 86, pp.631-632, 1978.
 [8] K. Katayama, T. Akiba, G. Sudoh, M. Takata and H. Yanagida, "Effect of Addition of Nb₂O₅ on Sintering and Electrical Conductivity of Rutile", *Funtai-oyobi-Funmatsu-Yaki*, 29, pp.146-150, 1982.

저 자 소 개



유도현 (柳道鉉)

1965년 10월 20일생. 1990년 인하대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학사). 1992년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1996년 인하대학교 대학원 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