

실란처리를 통한 안정화된 TiO₂졸의 합성

한동희, 강동준, 김락희, 강동필
한국전기연구원

Synthesis of stabilized TiO₂ sol by silane treatment

Dong-Hee Han, Dong Jun Kang, Rak Hee Kim, Dong Pil Kang

Abstract : Transparent nanosized TiO₂ sol has been made by sol-gel method, using Titanium(IV) isopropoxide precursor. To promote hydrolysis for titania is needed excess water, Oil bath and temperature about 80°C. TiO₂ sol is peptized ranging from pH 1 to 1.5 using hydrochloric acid for the stability of sol during a condensation reaction. The average particle size of TiO₂ sol was approximately 20nm. TiO₂-silane sol was synthesized by surface treatment using MTMS to the TiO₂ sol. TEM analysis has been used to check the degree of dispersion and FT-IR analysis has been used to see if the silane has been chemically bonded on the surface of TiO₂.

Key Words : nano sized TiO₂ sol, surface treatment, silane modification, stabilized TiO₂ sol

1. 서론

TiO₂ 분말은 백색, 화학적 안정성, 그리고 상대적으로 낮은 생산 가격과 높은 굴절지수와 같은 뛰어난 광학 특성 때문에 많은 목적에 사용되어지는 중요한 재료 중에 하나이다[1]. 페인트 도료로 가장 많이 사용되고 있지만 최근에 TiO₂ 나노입자는 태양전지[2], 발광재료[3], 그리고 물의 광분해를 위한 광촉매[4] 또는 유기화합물[5]과 같은 여러 분야에 매력있는 재료로 다루어지고 있다.

솔-젤법은 가수분해에 의해 미립 또는 입자정도의 균일한 세라믹의 합성이 가능하고 콜로이드 또는 전구체 상태인 졸을 합성할 수 있다. 또한 솔-젤법은 저온합성이 가능하고 균질성을 증가시킬 수 있으며 생산효율을 향상시킬 수 있는 동시에 기계적, 화학적 그리고 광학적 특성 등과 같은 새로운 특성을 기판에 부여할 수 있다[6-7].

이번 연구에서는 솔-젤법을 이용하여 합성한 나노크기의 투명한 TiO₂졸에 반응성 실란을 표면처리하여 잘 분산된 안정한 TiO₂-실란졸을 합성하였다.

2. 실험

나노크기의 투명한 TiO₂ 졸의 제조에는 Titanium(IV) Isopropoxide(Ti(OC₃H₇)₄) 97%를 출발물질로 사용하였다. TiO₂ 졸은 먼저 에탄올에 Ti(OC₃H₇)₄를 용해시키고, 가수분해를 물을 첨가한 다음 30분 정도 상온에서 교반시킨다. 그 다음 과량의 물을 첨가하여 Oil bath를 이용하여 80°C까지 승온하여 반응을 지속시킨다. 투명한 TiO₂ 졸을 합성하기 위해서는 pH의 범위가 1~2정도여야 하기 때문에 염산을 이용하여 용액의 산도를 조절하였다.

합성한 졸의 분산 안정성을 높이기 위하여 TiO₂ 표면에 반응성 실란인 MTMS(Methyltrimethoxysilane, SiCH₃(OCH₃)₃)를 사용하여 표면처리하였다. 합성과정을 아래 표에 나타내었다.

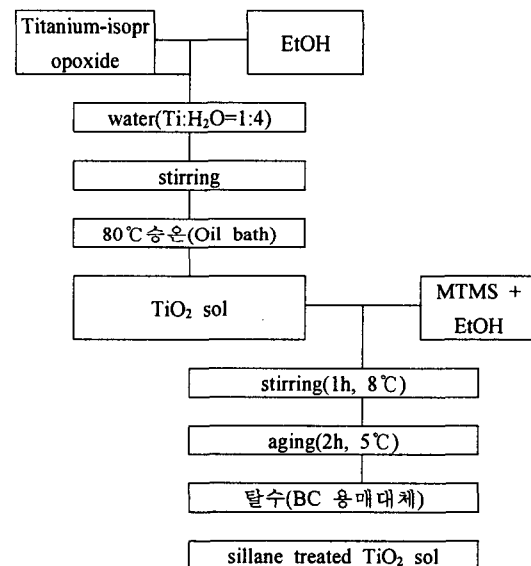


그림 1. 실란처리된 TiO₂ 졸의 합성순서

실란처리를 통해 안정화된 TiO₂-실란(MTMS)의 입자모양, 크기, 그리고 분산정도를 관찰하기 위해 전계방사투과전자현미경(FE-TEM, JEM 2100F, JEOL)을 이용하였으며, TiO₂ 표면에 실란과의 반응이 진행되었는지 Ti-O-Si의 결합을 알아보기 위해 FT-IR(Nicolet Impact410 DSP)를 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

(1)TEM

Titanium(IV) isopropoxide로 합성한 TiO₂졸과 반응성 실란(MTMS)를 표면에 처리한 졸을 TEM으로 관찰하였다. 그림 2의 (a)에서 보여지는 바와 같이 TiO₂졸은 나노크기의 입자들이 서로 응집되어 있는 것을 알 수 있다. 이것은 나노입자의 표면에너지가 높기 때문에 이 표면에너지를 낮추기 위해 서로 응집된 상태로 용매에 분산되어 있다는 것을 알 수 있다. 하지만 (b)는 TiO₂ 입자들끼리 서로 응집되지 않고 잘 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 그 이유는 반응성 실란(MTMS)이 EtOH와 반응해 가수분해되어 메톡시기와 하이드록시기가 치환된다. 이렇게 치환된 반응성 실란이 TiO₂ 표면에 있는 OH기와 반응을 하여 축합반응에 의해 Ti-O-Si로 결합이 이루어진다. 따라서 TiO₂표면에 실란이 표면처리되면서 입자들은 서로 응집되지 않고 분산이 잘된 안정한 TiO₂졸을 얻을 수 있었다.

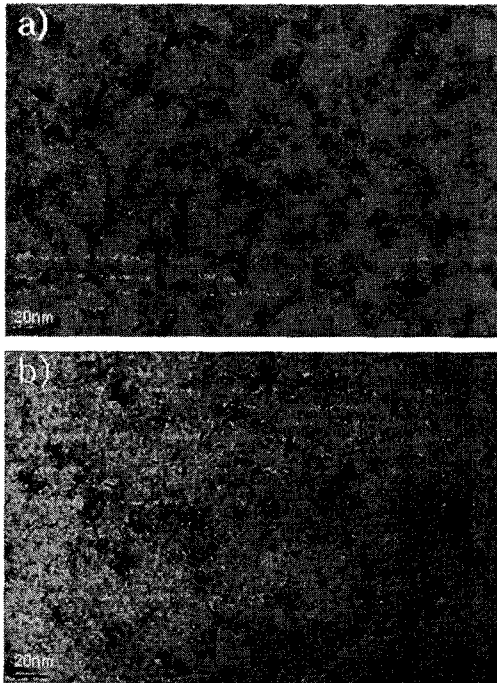


그림 2. 합성한 TiO₂졸(a)과 실란을 표면처리한 TiO₂졸(b)의 TEM 사진.

(2)FT-IR

그림 3은 TiO₂졸과 실란처리된 TiO₂졸의 FT-IR 측정을 한 그래프이다. 이 그림에서 (a)는 전체범위를 그래프로 나타낸 것이고 (b)는 확대해서 나타낸 그래프이다. Si-O-Si 피크가 1100 ~1000 cm⁻¹ 근처에서 나타나고, Si-O-Ti 피크는 930 cm⁻¹ 부근에서 나타난다. 아래 그림에서 보면 TiO₂ 졸에서 볼 수 없었던 Si-O-Si와 Si-O-Ti 피크가 실란처리된 TiO₂졸에서

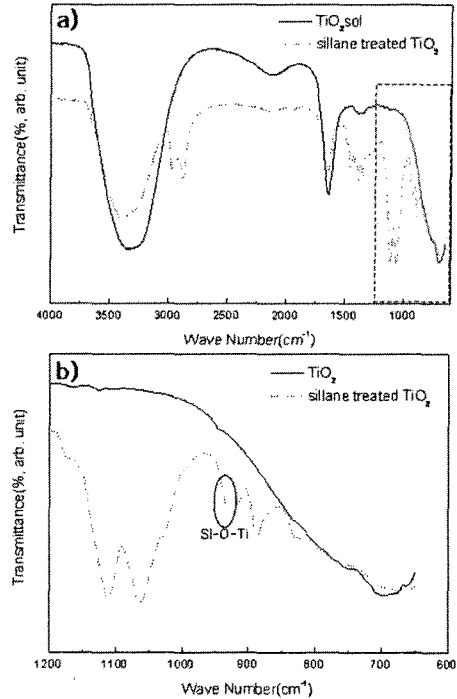


그림 3. 합성한 TiO₂졸(a)과 실란처리된 TiO₂졸(b)의 FT-IR 그래프.

나타나는 것으로 보아 TiO₂ 표면에 실란이 잘 처리되어 잘 분산된 안정한 TiO₂졸을 합성한 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

Titanium(IV) isopropoxide를 사용하여 나노크기의 투명한 TiO₂졸을 합성할 수 있었고, 합성할 졸에 반응성 실란(MTMS)를 TiO₂표면에 처리함으로써 더 잘 분산되고 안정한 TiO₂졸을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] T. Usami, H. Yanagida, Biryushi Kogaku Taikei, Vol. 2, Fuji Technosystem, Tokyo, 2002, p. 586
- [2] B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Gratzel, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8720
- [3] T. Sekiya, S. Kamei, S. Kurita, J. Lumin. 87-89 (2000) 1140
- [4] S. Anpo, K. Chiba, M. Tomonari, Hyomen 29 (1991) 156
- [5] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C 1 (2000) 1.
- [6] K. Kamiya, K. Tanimoto, T. Yoko, J. Mater. Sci. Lett. 5, 402-404(1986)
- [7] K. kamiya, T. Yoko, M. Bessho, J. Mater. Sci. 22, 937-941(1987)