

## Ormosil에 침투된 Rhodamine 6G Perchlorate의 이중합체의 검출

김구대 · 이동아 · 문지웅 · 박경수\*  
한국과학기술연구원 세라믹공정센터  
\*한국과학기술연구원 특성분석센터  
(1997. 1. 6. 접수)

## Detection of Dimer of Rhodamine 6G Perchlorate Doped in Ormosil

Goo-Dae Kim, Dong-A Lee, Ji-Woong Moon, Kyung-Su Park\*  
Ceramic Processing Center, Korea Institute of Science and Technology  
\*Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology  
(Received Jan. 1, 1997)

**요약:** 졸겔법에 의해 제조된 organically modified silicate(Ormosil)에 Rhodamine 6G perchlorate(Rh6GP)를 침투시켰으며, 이 유기염료가 무기/유기 복합 기저체(host)에 안정하게 침투되었는지를 확인하였다. 복합졸의 상태에서 측정된 유기염료의 흡수스펙트럼과 겔화된 후의 스펙트럼, 그리고 복합체가 완전히 건조된 상태에서의 스펙트럼을 비교하여 Rh6GP가 이합체화되지 않고 안정한 상태로 있을 수 있는 Ormosil의 조성을 확립하였다. 졸겔반응시의 촉매로 사용된 염산의 농도가 Tetraethyl orthosilicate(TEOS) 1몰을 기준으로 0.1몰 이내의 범위에서만 유기염료가 안정하고 이합체화되지 않은 상태가 유지되었다.

**Abstract:** The stability of Rhodamine 6G Perchlorate(Rh6GP) doped in organically modified silicate(Ormosil) was investigated after the Ormosil was synthesized by sol-gel process. The composition of the Ormosil which makes organic dye molecules stable and dimer-free was decided from comparing absorption peaks of dye molecules in sol state, in wet gel and in completely dried gel. The stable and dimer-free Rh6GP doped in the Ormosil was achieved in the 0.1 molar ratio of HCl/TEOS.

**Key words:** Ormosil, absorbance, dimer-free Rhodamine 6G perchlorate

### 1. 서론

유기염료의 응용 범위는 photochemical hole burning, non-linear optics, tunable laser 등 무기염료에 비해 더욱 다양하지만 유기염료가 열적·기계적인 특성이 좋지 않으므로 응용에 많은 제한을 받게 된다.<sup>1-3</sup> 이제까지는 액상 매트릭스에 유기염료를 용해시켜 냉

각장치 등의 재반 장치와 함께 사용하였으나 이합체화와 광분해 산물의 증가, 그리고 시간에 따른 형광강도의 감소(degradation)가 문제가 되어 왔다. 그러나 최근 유기금속 산화물(organometallic compound)을 가수분해 및 축중합함에 의해, 산화물 분말이나 유리와 같은 물질을 제조하는 데 주로 사용된 졸겔공정은 낮은 반응온도 때문에 본 실험의 응용으로 채택된 dye

laser용 유기분자(organic molecules for dye laser)를 무기매트릭스에 도핑시키는 것을 가능하게 한다.<sup>45</sup> 그러한 유기분자들은 낮은 열안정성을 갖기 때문에 고온 반응에 의해 무기 매트릭스에 도입하는 것이 불가능하기 때문이다. 무기 산화물 매트릭스는 광학적 안정성, 염료분자의 trap의 용이성, 주변의 염료나 불순물, 광 분해 산물로부터 염료분자들을 완전 고립시켜 고농도 염료의 합침이 가능하고 trap된 염료의 병진, 회전, 진동 자유도를 감소시킬 수 있는 고강성을 가지며 UV 이하에서 좋은 투광성을 가진다는 다양한 장점이 있다. 이렇게 중요한 역할을 하는 염료의 기저체의 기능을 최대로 하기 위해서는 졸겔법에 의해 제조된 매트릭스와 투광성이 큰 고분자를 접목하여 다공성 겔로부터 기공을 제거하는 방법이 더욱 개선된 방향으로 제시되었다. 이 무기/고분자 복합체는 투명하며 기공이 적고 장기간의 광학적 작동에도 안정함이 Pope과 Mackenzie 등을 통해 알려져 왔다.<sup>6</sup> 또한 이러한 복합체의 제조는 저온공정이라 유기염료의 열적 안정성이 보장되며 다루기 쉽고 다양한 형태가 가능하다. 기저체 내에 침투된 유기염료의 안정성을 증가시키기 위한 조건으로 제안되었으며, 현재까지 확립된 것으로는 유기염료가 침투되는 기저체의 기공 크기를 줄여서 투광성을 좋게 하거나 염료의 이합체화를 줄일 수 있는 염료 주변 조건의 확립, 기저체의 광화학적 안정성 등을 들 수 있다.<sup>7-10</sup> 더우기 침투된 염료의 광학적 특성은 국부적인 졸겔 화학이나 구조의 관점에서 연구되고 있다.<sup>11</sup> 위의 Ormosil 기저체에 유기염료인 Rhodamine 6G perchlorate(Rh6GP)를 도핑시킨 시편을 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 투광성과 흡광도를 측정하여 dye laser로 응용 가능한 무기/유기 복합체의 조성을 검토하였다.

2. 실험

Table 1. Compositions for preparing the Ormosils

TEOS	PDMS(1700)	IPA	THF	H <sub>2</sub> O	HCl
1 mole (90wt%)	(10wt%)	4 mole	1 mole	3 mole	0.1 mole 0.2 mole 0.3 mole 0.4 mole 0.5 mole

2.1. 시편 제조

무기/유기 복합졸은 출발물질인 Tetraethyl orthosilicate(TEOS)와 Polydimethyl siloxane(PDMS)의 무게비를 90/10으로 하여 제조되었다. 먼저 원형 플라스크에 물 3몰과 염산 0.1~0.5몰을 넣고 혼합하면서 4몰의 이소프로판올과 Tetrahydrofuran(THF) 1몰을 첨가시킨다. 한편으로는 출발물질인 TEOS와 PDMS를 위의 무게비로 혼합시킨다. 80℃로 유지되는 oil bath에 이 혼합물을 넣고 저어 준다. 이 혼합 용매의 온도가 bath의 온도와 같아지면 미리 혼합되어진 출발 물질을 첨가하여 30분 동안 반응시킨다. 졸을 제조하는 공정은 Fig. 1과 같고 Table 1에는 염료의 기저체로

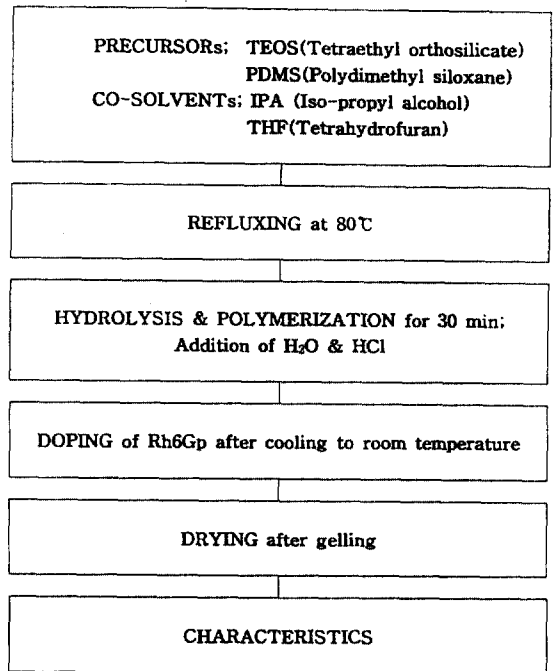


Fig. 1. Flow diagram for synthesizing Ormosil doped with Rh6Gp.

쓰일 복합졸을 만드는 조성이 나타나 있다. 가수분해 및 중축합반응이 완결된 후에 상온까지 냉각되면 tunable laser의 유기염료로 많이 알려져 있는 Rh6GP를  $0.6 \times 10^{-4} M$  농도로 합성졸에 첨가한다. 이 염료가 첨가된 졸을 테프론 용기에 담고 밀봉한다. 졸의 조성에 따라 수일이 지나면 겔화가 일어나게 된다. 겔화가 일어나면 이 습윤겔을 공기 중에서 2~4주 동안 건조한다. 더불어 겔내에 분포된 염료의 형광안정성과 액체 기저체에 분포된 염료의 안정성을 비교하기 위하여 이소프로판올에 동일 농도의 염료를 첨가한 후 광학적 안정성을 고체 기저체와 비교하였다.

## 2.2. 측정기구 및 분석조건

시편의 광학적 측정을 위해 lapping film을 사용하여 반경이 1.25cm이고 높이가 0.5cm인 원통형 시편을 제조하였다. 또한 형광강도 측정을 위해서는 Polymethyl methacrylate(PMMA) 재질의 형광셀과 유리 재질의 셀이 모두 용기로서 사용되었다. 이 시편의 형광안정성은 spectrofluorometer(SFM25, Kontron), UV/VIS spectrophotometer(8451-A, Hewlett packard)를 사용하여 측정하였다.

복합체의 투광성 및 흡광도는 UV/VIS spectrophotometer를 사용하였으며, 그 범위는 투광도의 경우는 200~800nm의 범위였고, 흡광도는 400~800nm의 범위에서 측정되었다. 복합졸의 제조시에 촉매로 사용된 염산의 농도를 출발물질로 사용된 TEOS 1몰을 기준으로 0.1몰로부터 0.5몰까지 변화시켜 만든 복합체의 투광도와 흡광도를 측정하였다. 첨가된 염료의 염산에 의한 흡광도의 변화는 염산의 농도를 달리한 졸 상태에서 염료를 용해시킨 후 흡광도를 측정함으로써 관찰하였다. 그 후 습윤겔의 상태와 완전 건조된 상태에서 흡광도를 측정함으로써 촉매의 양 변화에 따른 겔의 기공 구조변화가 염료의 주변 환경으로서 어떤 작용을 하는지를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 완전히 건조된 Ormosil의 HCl/TEOS 비를 변화시키기에 따라 변화하는 투광도 결과가 나타나 있다. 0.1몰의 경우에는 92%에 도달하였으며, 0.2몰의 경우에도 거의 90% 근처의 값을 얻을 수 있었다. 그러나 0.3~0.5몰의 경우에는 투광성의 감소가 관찰되었

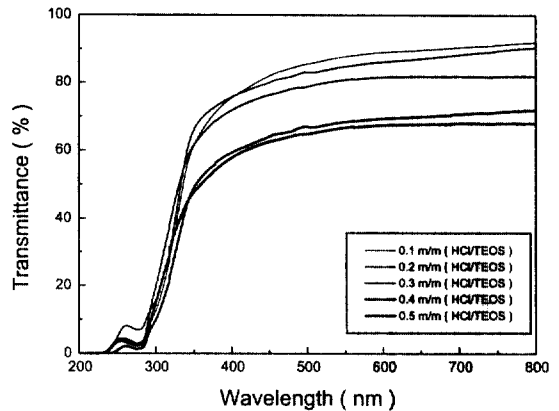


Fig. 2. Transmission spectra of the Ormosil as a function of HCl/TEOS molar ratios.

다. 즉 염산의 양이 증가되면서 완전히 건조된 겔의 투광성이 감소됨을 알 수 있었다. 이것은 졸에서 완전히 건조된 겔로 되면서 발생하는 기공이 염산량의 증가에 따라 크기가 커지기 때문으로 생각되며, 그 기공이 HCl/TEOS의 몰비가 0.3일 때부터 변하는 것으로 생각된다. 그러나 투광성만이 좋은 기저체가 될 수 있는 조건은 아니다. 좋은 기저체는 유기염료가 안정할 수 있도록 해야 한다. 일반적으로 이제까지는 유기염료를 액체에 용해시킨 후 laser dye 물질로 사용해 왔다. 그와 비교하기 위해 이소프로판올에 동일한 농도로 Rh6GP를 용해시킨 시편과 Ormosil에 용해시킨 시편을 80시간 동안 노출하여 각각의 형광강도 감소율을 측정하였다. 그 측정결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 그 결과에서 알 수 있듯이 액체상태의 기저체에 용해된

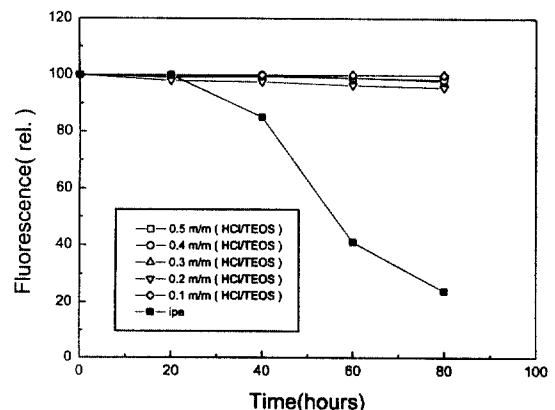


Fig. 3. Photodegradation of Rh6GP molecules in iso-propyl alcohol and the wet Ormosil gels.

염료분자는 시간이 지날수록 급격히 형광강도가 감소되었지만 Ormosil에 침투된 염료의 경우는 염산의 조성에 무관하게 80시간까지는 형광강도의 변화가 관찰되지 않았다. 이로부터 액체의 기저체를 사용할 경우에 비해 복합체를 기저체로 사용한 경우가 훨씬 형광안정성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 액체를 유기염료의 기저체로 사용하는 경우에는 용매의 극성 등의 변화에 따라 많은 이합체화를 유발하며 이것이 액체 기저체의 단점으로 지적되어 왔다. 본 실험에서도 염료의 이합체화를 유발하는 요인이 될 수 있는 기공의 구조를 변화시켜 염료의 이합체화에 미치는 영향을 예측해 보았다. 이것은 겔의 조성 변화에 의한 기공구조의 변화가 염료 환경을 변화시킬 수 있다는 의미이다. 이 이합체화가 형성되는 것을 관찰하기 위해 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 이 측정은 염료가 doping된 복합졸, 습윤겔, 그리고 완전히 건조된 복합겔에 대해 HCl/TEOS의 몰비를 0.1 몰에서 0.5몰까지 변화시킨 시편에 대해 측정되었다. 그 중에서 졸의 시편에서 측정된 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 이 경우에는 다양한 염산의 양에 대해서도 흡광도의 변화가 관찰되지 않았다. 이로부터 본 실험에서 사용된 염산의 양의 범위에서는 유기염료의 이합체화가 영향을 받지 않았음을 알 수 있었다. 그러므로 본 관찰에 사용된 염산의 양의 변화는 염료에 다른 효과를 미치지 않으면서 겔의 조성만을 변화시킬 수 있었다. Fig. 5에는 복합졸이 습윤겔 상태로 변화한 후에 염산의 양이 변화할 때 흡수스펙트럼의 변화를 관

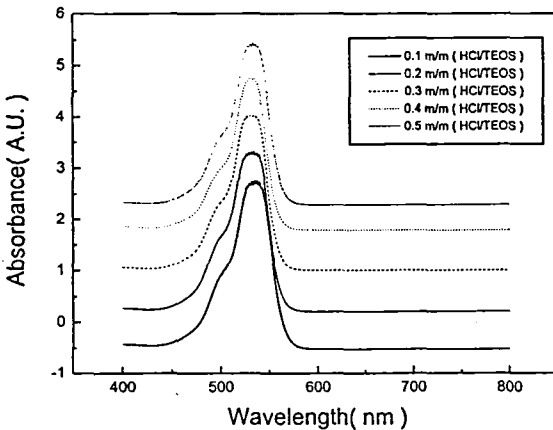


Fig. 4. Absorption spectra of Rh6GP molecules in the Ormosil sol as a function of HCl/TEOS molar ratios.

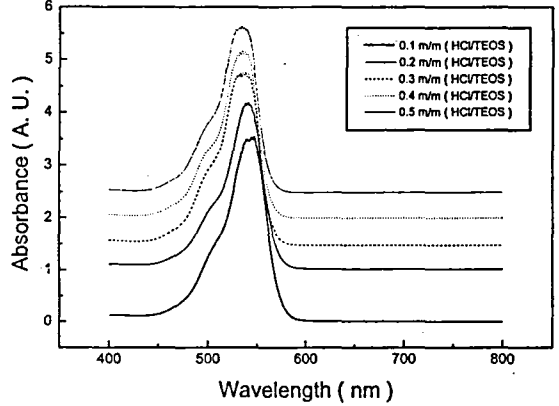


Fig. 5. Absorption spectra of Rh6GP molecules in the wet Ormosil gel as a function of HCl/TEOS molar ratios.

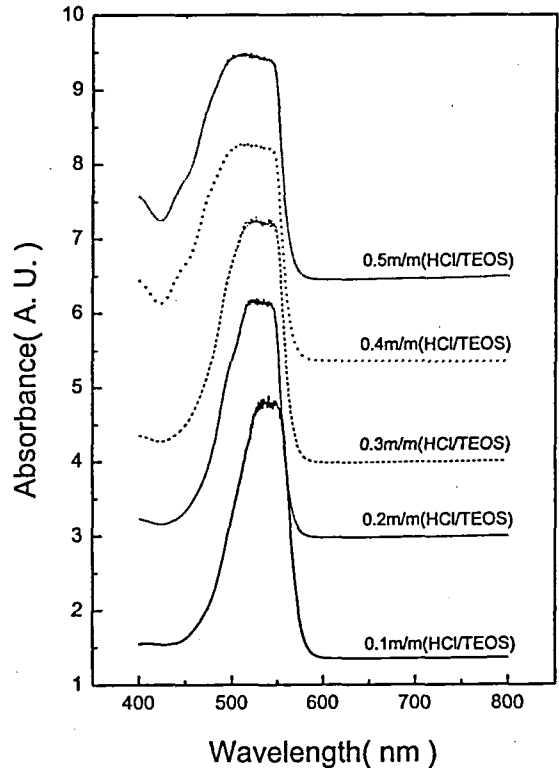


Fig. 6. Absorption spectra of Rh6GP molecules in the dried Ormosil gel as a function of HCl/TEOS molar ratios.

찰한 결과이다. 졸 상태와 마찬가지로 염산의 양에 따른 이합체화의 변화는 관찰이 되지 않았지만 염산의 농도가 커질수록 약간 단파장으로 이동되었음을 알 수

있다. 그러나 위의 두 결과(Fig. 4, Fig. 5)와는 달리 Fig. 6에 나타난 완전히 건조된 시편의 스펙트럼은 염산의 양에 따라 현저히 변화함을 알 수 있다. HCl/TEOS의 비가 커질수록 염료를 첨가한 후의 흡광도는 감소되었음을 알 수 있었다. 완전히 건조된 후에는 용매나 휘발성분이 기공 내에 없기 때문에 오로지 겔의 구조변화에 의한 기공 변화에만 영향을 받을 수 있었다. 0.1몰의 조성을 가진 시료에서는 520nm에서 나타나는 단량체에 의한 흡수 피크만 관찰되었지만 0.2몰에서는 500nm에서 dimer 피크가 형성되기 시작한다. 염산의 농도가 더 증가된 0.3과 0.4몰에서는 dimer와 monomer가 거의 같은 강도를 갖게 되다가 이 비가 0.5몰이 되면서 dimer 피크의 강도가 더 우세해짐을 관찰할 수 있었다. 즉 Ormosil 기저체에 dimerization되지 않고 안정하게 doping될 수 있는 복합겔의 조성을 얻기 위해서는 HCl/TEOS의 몰비가 0.1몰 이하일 경우에만 가능함을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

졸겔법에 의해 제조된 무기/유기 복합체에 Rh6GP를 침투시킨 후 그 염료의 광학적 안정성을 UV/VIS spectrophotometer로 관찰한 결과가 다음과 같다.

1. 유기염료의 기저체로 사용된 Ormosil 제조시 HCl/TEOS의 몰비가 0.1~0.2인 경우 90% 이상의 투광성을 얻었으며 염산의 양이 증가될수록 투광성이 감소되었다.

2. 액체 기저체인 이소프로판올에 염료를 도핑한 것에 비해 Ormosil 기저체에 도핑한 경우가 형광 안정성이 뛰어난 형광 세기감소율로부터 알 수 있었다.

3. Ormosil 제조시에 촉매로 사용된 염산의 양을 변화시키면 본 연구의 조성범위에서는 염료의 dimerization에는 영향을 미치지 않고 겔의 조성변화와 그에 따른 기공의 크기만을 변화시켰음이 관찰되었다.

4. 복합겔의 상태와 습윤겔의 상태에서는 도핑된 유기염료가 모든 Ormosil 조성에서 monomer 상태로만 있으나 이 염료가 침투된 복합 기저체가 완전히 건조되었을 경우에는 HCl/TEOS의 몰비가 0.1인 경우에만 monomer 상태였고 그 이상의 몰비에서는 dimer가 생성되기 시작하였다.

#### 참고문헌

1. A. Makishima, and T. Tani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C-72(1986).
2. R. Reisfeld, R. Zusmas, Y. Cohen, and M. Eyal, *Chem. Phys. Lett.*, **147**, 142(1988).
3. J. E. Selwyn, and J. I. Steinfeld, *J. Phys. Chem.*, **76**, 762(1972).
4. D. Avnir, V. R. Kaufman, and R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids*, **74**, 395(1985).
5. G. B. Altshuler, V. A. Bakhanov, E. G. Dulneva, A. V. Erofeev, O. V. Mazurin, G. P. Roskova, and T. S. Tsekhomskaya, *Opt. Spektrosk.*, **62**, 1201(1987).
6. J. A. pope Edward and J. D. Mackenzie, *MRS bulletin(March 17-May15)*, 29(1987).
7. D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5956(1984).
8. S. Sakka, K. Aoki, H. Kozuka, and J. Yamaguchi, *J. Mster. Sci.*, **28**, 4607(1993).
9. L. Lee, J. Covino, and M. D. Seltzer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 657(1992).
10. H. Dai, H. T. Lin, and O. M. Stafsudd, *SPIE*, **1864**, 50(1993).
11. K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, and A. Makishima, *J. Sol-Gel Sci. &Tech.*, **1**, 85(1993).