

졸-겔법으로 합성한 TiO_2-SiO_2 분말의 분광학적 분석

정미원* · 염수진 · 이복임

성신여자대학교 화학과
(2004. 7. 2. 접수, 2005. 1. 25 승인)

Spectroscopic Studies on the Preparation of Sol-Gel Derived TiO_2-SiO_2 Powder

Miwon Jung*, Sujin Yeum and Bockim Lee

Department of Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul, 136-742, Korea
(Received Jul. 2, 2004, Accepted Jan. 25, 2005)

요 약 : 반응 속도를 조절하기 위하여 유기 첨가제인 아세트산을 사용해 치환된 티타늄 이소프로폭사이드를 합성한 뒤 가수분해 시킨 실리콘(IV)에톡사이드와 반응시켜 TiO_2-SiO_2 분말을 얻었다. 반응 과정 동안의 구조 변화와 특징을 NMR과 FT-IR을 통해서 살펴보았다. 열처리 과정을 거친 분말의 FT-IR 결과로부터 상 분리를 관찰하였다.

Abstract : The stable $Ti(OPr^i)_2(OAc)_2$ sol which reacts with a solution of prehydrolysed $Si(OEt)_4$ was made by addition of acetic acid. The structure evolution of the reaction mixture was monitored by 1H , ^{29}Si NMR and FT-IR spectroscopy.

Key words : $Ti(OPr^i)_2(OAc)_2$, 1H , ^{29}Si NMR, FT-IR spectroscopy.

1. 서 론

TiO_2 , SiO_2 그리고 TiO_2-SiO_2 복합 산화물은 화학적으로 안정하면서도 굴절률의 차이가 크기 때문에 굴절률이 조절된 광학 코팅제 및 박막 재료물질에 많이 사용되고 있다.¹ 여러 합성 방법 중에서 고전적인 세라믹 기법으로 합성된 분말의 경우 순도가 낮고 많은 중간체가 형성되는 단점이 있다.² 졸-겔법을 이용하면 졸 용액 상태에서 양이온들이 고르게 분산되어 겔 상태까지 조절되므로 안정하고 균일한 복합 산화물의 제조가

가능하다고 알려져 있다.³ 이 방법의 유동학적 특성은 스핀코팅, 딥 코팅 그리고 표면 프린터기법에도 이용되므로 필름과 광학적 코팅제 및 박막을 제조하는데 응용할 수 있다.⁴ 친핵성 시약과의 반응으로 금속 알콕사이드의 화학적 변형이 가능하며, 변형된 출발물질을 이용하여 분자 수준에서 여러 작용기를 가진 물질을 합성할 수 있다. 특히, 킬레이트 리간드를 치환시킨 화학적 변형법을 이용하면 산화물이 형성될 때까지 반응 속도를 조절할 수 있고, 반응과정 동안의 구조 변화를 살펴볼 수 있다. 분자 수준에서 산소를 가교로 형성된 이중 금속간의 결합이 안정하고 균일하게 분포되도록 반응을 제어할 수 있고, 마지막 복합 산화물의 입자크기와 성질 및 균질성까지 조절 할 수 있다.

본 연구에서는 반응속도를 조절하기 위하여 아세트

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)2-920-7191 Fax : +82+(0)2-920-7191
E-mail : mwjung@sungshin.ac.kr

산을 치환시킨 $Ti(OPr^i)_2(OAc)_2$ 를 합성한 뒤 가수분해를 진행시킨 실리콘(IV) 에톡사이드 (TEOS)와 반응시켜 TiO_2-SiO_2 분말을 제조하였다. 1H , ^{29}Si NMR과 FT-IR 스펙트로메타를 이용해 반응 과정 동안의 구조 변화를 살펴보고았다.

2. 실험

2.1. 실험방법

Titanium(IV) isopropoxide(TTIP)와 tetraethyl orthosilicate (TEOS) 그리고 유기첨가제인 아세트산을 Aldrich Co.에서 구입하여 사용하였다. 아세트산이 치환된 $(Ti(OPr^i)_2(OAc)_2)$ 의 합성법은 이미 보고 되었고,⁵ TEOS의 부분 가수분해 반응은 에탄올 용매 하에서 촉매 HCl을 사용해 pH 2에서 TEOS와 H_2O 를 1 : 3의 몰 비로 반응시킨 1H 와 ^{29}Si NMR 스펙트라를 사용해 반응정도를 관찰하였다.

$(Ti(OPr^i)_2(OAc)_2)$ 와 부분 가수분해 된 TEOS를 1 : 4 몰 비로 혼합시켜 70 °C에서 6시간 동안 환류 시킨 뒤 실온으로 식혔다. 균일하게 섞인 노란색 졸 용액에 대하여 시간의 변화에 따른 FT-IR과 NMR 스펙트라를 얻어 반응의 진행정도를 관찰하였다. 정제된 이소프로판올로 2~3 차례 씻은 뒤 100 °C의 건조 오븐에서 2 일 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 100 °C에서 900 °C까지 2시간 동안 열처리 한 후 구조의 변화를 관찰하였다.

2.2. 실험 측정기기

TiO_2-SiO_2 졸 용액의 구조변화와 결합상태를 살펴보기 위해서 1H 와 ^{29}Si NMR (Nuclear Magnetic Resonance, Varian Gemini 200) 스펙트로메타를 사용해 $CDCl_3$ 과 $DMSO-d_6$ 를 NMR 용매로 하여 측정하였다.

FT-IR 스펙트라 (Fourier Transform Infrared, Nicolet Impact 410)를 이용하여 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 분말 상태의 구조 변화를 알아보았다. 졸 용액은 두개의 KBr 창 사이에 1 cc를 떨어뜨려 관찰하였고, 겔 분말은 KBr pellet (시료:KBr=1:10)을 만들어 사용하였다. 측정 조건은 범위는 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 에서 분해능 1 cm^{-1} 으로, 주사 횟수는 27로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리콘 에톡사이드(TEOS)와 티타늄 알콕사이드($(Ti(OPr^i)_2(OAc)_2)$)와의 반응

TEOS의 가수 분해 반응을 1H 과 ^{29}Si NMR 스펙트라로 관찰하여 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 1H NMR 스펙트라인 Fig. 1의 (a)와 (b)를 비교해보면, 반응 전에는 Si에 붙어있는 에톡시기 중의 메틸렌기 ($Si-OCH_2CH_3$)를 나타내는 3.85 ppm 피크와 메틸기 ($Si-OCH_2CH_3$)에 의한 1.23 ppm 피크만이 관찰된다. 반응이 진행되면서 특징적인 변화는 TEOS에 붙어있던 에톡사이드가 떨어져 생긴 에탄올에 의한 메틸기 (CH_3CH_2OH)의 1.15 ppm과 메틸렌에 의한(CH_3CH_2OH) 3.65 ppm이 비슷한 위치에서 겹쳐서 관찰된다. 새로 생긴 2.50 ppm의 피크는 실라놀($Si-OH$)기에 해당한다. 반응 시작 단계의 ^{29}Si NMR 스펙트럼인 Fig. 2(a)에서 보면, $Si(OEt)_4$ 중의 Si에 해당하는 단일 피크가 -82.03 ppm에서 나타나며, (b)에서는 $Si(OEt)_4$ 에 해당하는 피크가 -82.03 ppm에서 남아있으나, 새롭게 형성된 $Si(OEt)_3OH$ 에 의한 피크가 -79.22 ppm에서 나타난다. (c)에서는 $Si(OEt)_4$ 의 -82.03 ppm 피크와 $Si(OEt)_3OH$ 의 -79.22 ppm 피크는 모두 사라지나 -90 ppm에서 -105 ppm 사이에서 여러 개의 새로운 피크들을 볼 수 있는

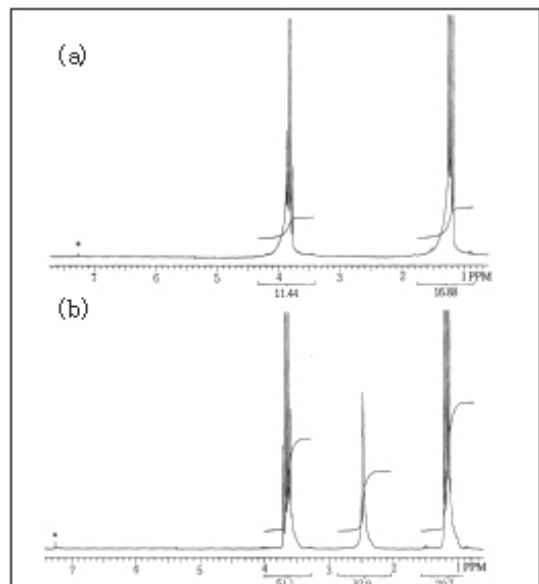


Fig. 1. 1H NMR spectra of $Si(OC_2H_5)_4$ (a) before (b) after hydrolysis reaction.

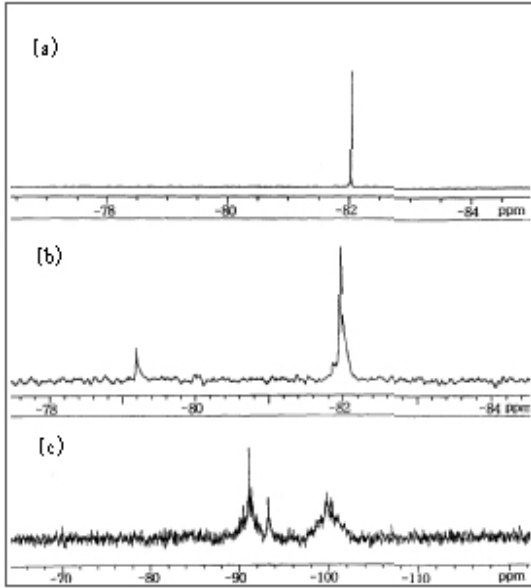


Fig. 2. ²⁹Si NMR spectra of Si(OC₂H₅)₄ during hydrolysis reaction : (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 90 min.

데, 이들은 Si-O-Si 결합이 형성되어 감에 따라 여러 가지 환경에 처해있는 폴리실록산중의 ²⁹Si 가 생기기 때문이다.

TEOS기 부분 가수분해 반응이 진행되면서 NMR 상에서 나타나는 폴리 실록산기의 양에 맞추어 Ti(OPrⁱ)₂(OAc)₂와의 반응 시점을 선택하였다. 반응 중간에 측정된 ¹H NMR 스펙트럼을 Fig. 3의 (a)에, FT-IR 스펙트럼은 (b)에 나타내었다. (a)에서 새롭게 관찰되는 특징적인 부분은 실라놀기(Si-OH)에 의한 피크가 1.78 ppm에서 나타나며, 티타늄에 결합된 아세틸기(-Ti-O-CO-CH₃) 중의 메틸기에 의한 피크가 2.06 ppm에서 관찰된다. (b)의 혼합된 졸 용액에서 관찰한 FT-IR 스펙트럼에서도 유기 리간드와의 결합을 나타내는 1730 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹, 1270 cm⁻¹과 470 cm⁻¹ 피크가 보인다. 그리고 C-H기의 신축 진동에 의한 피크가 2900-3000 cm⁻¹과 1270 cm⁻¹에서, C=O와 C-O기에 해당하는 피크가 1730 cm⁻¹과 1000 cm⁻¹ 그리고 780 cm⁻¹에서 관찰된다. SiO₄ 단위의 존재를 나타내는 실리카 망상구조의 진동에 기인하는 특징적인 피크가 800 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹과 1200 cm⁻¹ 근처에서 나타나는데, 비대칭 진동에 기인하는 피크는 1100~1200 cm⁻¹에서, 대칭 피크는 800 cm⁻¹에서 나타나게 된다.⁶ 반응결과로

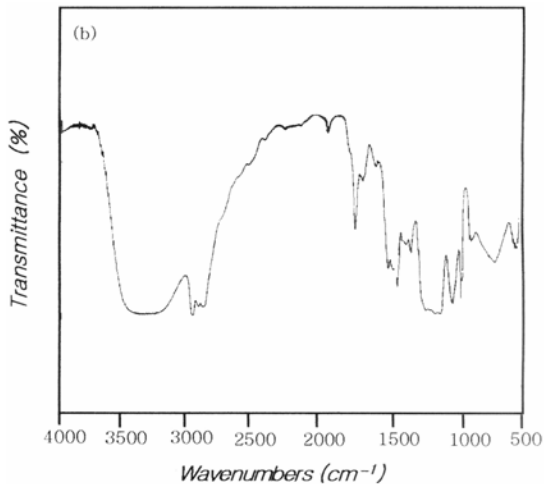
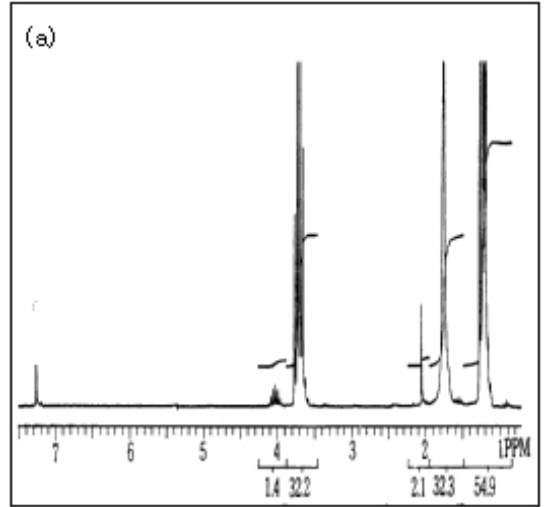


Fig. 3. (a) ¹H NMR (b) FT-IR spectrum of modified TiO₂-SiO₂ sol solutions.

생긴 새로운 결합 피크가 (b)에서 관찰되는데, Si-O-Ti (H) 결합에 의한 진동피크는 960 cm⁻¹에서, Si-O-Si 결합의 대칭과 비대칭 신축진동에 의한 피크들을 790 cm⁻¹과 1030 cm⁻¹에서 볼 수 있다. 이들 피크의 지정은 Delattre등의 연구 결과를 참조하였다.⁶

3.2. TiO₂-SiO₂ 산화물 분말

얻어진 겔 분말을 100 °C에서 건조시킨 Fig. 4(a)의 경우에는 3000 cm⁻¹~3500 cm⁻¹ 근처와 1640 cm⁻¹에서 유기 잔유물과 물에 의한 흡수 피크들이 보인다. 또한, 900 °C 이상에는 3200~3500 cm⁻¹ 영역과 1640 cm⁻¹의

물 피크들과 함께 불안정한 유기물도 증발하여 관찰되지 않는다. (a)에서 (c)로 감에 따라 SiO_4 단위의 진동에 의한 800 cm^{-1} 근처의 대칭과 $1100\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 의 비대칭 신축진동 피크들이 관찰되며, Si-O-Si에 의한 790 cm^{-1} 과 1030 cm^{-1} 피크들도 열처리 온도의 증가와 함께 뚜렷해지고 그 크기도 증가한다. 그러나 졸 용액에서 형성되었던 Si-O-Ti(H) 결합에 의한 $920\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 상대적으로 감소하였다. 열처리와 함께 산소를 가교로한 이중 금속간의 결합(Si-O-Ti(H))이 불안정하여 온도의 증가와 함께 연속적인 축합 반응이 진행되어 상 분리가 일어나 Si-O-Si 결합이 증가했기 때문이다. 불안정한 Si-O-Ti(H) 결합은 온도의 증가와 함께 상 분리를 일으켜 Si-O-Si와 Ti-O-Ti 결합이 형성되고, 그 결과 분자 수준에서 복합 산화물의 균질성을 낮추어 입자 크기를 증가시키는 원인이 된다.

티타늄에 -OR기 대신 -OAc의 치환은 티타늄 알콕사이드의 반응속도를 늦추어 주는데 실험조건과 여러 변수가 좌우하지만 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 을 아세틸아세톤으로 치환시켰을 때 Si-O-Ti 결합수가 증가하고 안정화되어 마지막 겔 분말의 균질성을 확보된다고 알려져 있다.⁶ 유기 리간드의 치환은 티타늄의 반응성을 감소시켜 분자들의 반응 속도를 느리게 하며, 안정한 졸 용액의 형성은 수분에 대한 안정성을 증가시킨다. 따라서 새로 형성된 결합의 안정도를 증가시켜 졸 용액으로부터 겔 분말까지 안정한 상태를 유지시키며 코팅 재료로의 응용을 가능하게 한다.

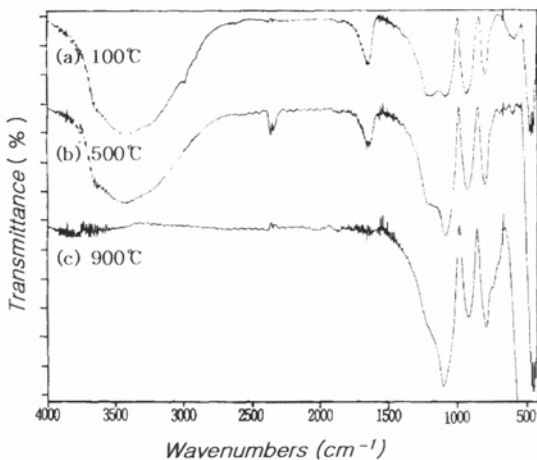


Fig. 4. FT-IR spectra of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ powders obtained from different heat treatments.

4. 결 론

맑고 균일한 졸 용액을 거쳐 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 다공성 분말을 얻었으며, 졸 용액에서는 Si-O-Si, Si-O-Ti(H) 그리고 Ti-O-Ti 결합을 갖는 폴리 티타노실록산의 골격 구조가 관찰되었다. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 겔 분말에 대한 열처리 온도를 증가시킬수록 실라놀기(Si-OH)와 유기 리간드는 사라지며, 상 분리가 일어나 Si-O-Si와 Ti-O-Ti 결합은 증가하나 Ti-O-Si 결합의 세기는 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 성신여자대학교 학술 연구 조성비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 깊은 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. Matsuoka and H. Yoshida, H. Nasu and K. Kamiya, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **9**, 145-155(1997).
2. (a) L. C. Klien, "Sol-Gel optics: Processing and Applications", pp.147-155, Kluwer Academic Pub., London, 1994.
(b) S. Kumar, G. L. Messing and W. B. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 617-624(1993).
(c) G. C. Frye, C. J. Brinker, A. Ricco, S. J. Martin, J. Hilliard and D. H. Doughty, *Mat. Res. Soc.*, **180**, 583-593(1990).
3. S. J. Lee, M. D. Biegalski and W. M. Kriven, *J. Mater. Res.*, **14**, 3001-3006(1999).
4. J. L. Hostetler, D. Stewart, C. E. Daitch, C. S. Ashley and P. M. Norris, *J. Non-Cryst. Solids.*, **225**, 19-23(1998).
5. M. W. Jung, *Anal. Sci. and Tech.*, **17**, 173-179(2004).
6. (a) L. Delattre and F. Babonneau, *Chem. Mater.*, **9**, 2385-2394(1997).
(b) M. W. Jung, *J. Inorg. Mater.*, **3**, 471-478(2001).