

졸겔공정에서 유기첨가제가 도입된 루타일 티타니아의 저온합성

오경석 · 양재춘 · 정경택 · 최승철* · 설용건†

연세대학교 화학공학과

*아주대학교 무기재료공학과

(1994년 12월 8일 접수, 1995년 5월 17일 채택)

Low Temperature Synthesis of Rutile TiO_2 in Sol-Gel with Organic Additives

Kyung Suk Oh, Jae Choon Yang, Kyung Taek Jung, Seung Chul Choi and Yong Gun Shul†

Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ.

*Dept. of Materials Science and Eng., Aju Univ.

(Received 8 December 1994; accepted 17 May 1995)

요 약

본 실험에서는 헥실렌 글리콜(HG)을 첨가하여 티타니아 겔(HG-TiO_2)을 제조하였다. 가수분해후에 얻어진 티타니아 겔(HG-TiO_2)은 밀폐된 로에서 열처리한 결과 루타일로의 상전이가 600°C 부근의 저온에서 일어났다. 유기물 분해에 유리한 산소흐름 분위기하에서 충전형 관반응기로 열처리했을 때는 300°C 에서도 완전한 루타일로의 상전이됨을 확인하였다. HG는 TEOT와 bidentate 리간드 구조를 갖게 되고 가수분해후에도 결합이 유지됨을 FT-IR로 알 수 있었다. 또한 bidentate 리간드 구조가 가능한 에틸렌 글리콜, 아세트산, 에틸렌 디아민과 에틸 아세토아세테이트를 첨가하여 제조된 티타니아 겔을 충전반응기로 산화분위기하의 열처리를 통해 300°C 에서 루타일로의 상전이가 지배적임을 확인하였다.

Abstract—Titania gel(HG-TiO_2) was prepared by the addition of hexylene glycol in sol-gel process. HG-TiO_2 gel after hydrolysis reaction showed rutile phase transformation at low temperature(600°C) under air atmosphere in a closed furnace. To promote the decomposition of organic additives incorporated into titania gel structure, packed bed reaction system with oxygen flow was attempted and the rutile phase was found at 300°C which is lower than that of closed system. HG incorporation into TEOT was identified by using FT-IR. From the spectra, the bidentate ligand between TEOT and hexylene glycol was identified after hydrolysis reaction as well as before the TEOT hydrolysis reaction. To confirm the effect of bidentate ligand in titania gel, ethylene glycol, acetic acid, ethylenediamine and ethyl acetoacetate were added to TEOT and the rutile transformation was also confirmed at 300°C .

1. 서 론

졸겔법은 금속 알콕사이드와 물의 가수, 축중합반응으로 금속산화물을 제조하는 공정으로 다양한 용도에

응용되고 있다. 금속 알콕사이드의 합성, 화학적 성질, 구조 등은 체계적으로 연구되었는데, 실제로는 가수분해반응은 반응속도, 알콕사이드의 종류, 물의 양, 용매의 희석정도, 반응온도 등에 의존하여 복잡하게 전개된다고

알려져 있다[1,2].

최근에는 유기첨가제를 사용하여 졸겔 공정을 개선하거나 얻어진 산화물 구조 내의 기공의 크기분포를 조절하고 있다. 이 때 사용되는 유기물은 두 가지 형태로 나눌 수 있다. 먼저 알콕사이드와 분자적 수준에서 결합을 하는 친핵성의 유기물은 가수분해반응을 억제하여 안정한 졸을 얻거나 건조조절(drying control)을 통해 기공의 크기분포를 조절하려는 목적으로 사용되고 있다[3,4]. 또 다른 측면에서 유기물의 사용은 가수분해 후에 형성된 입자표면에 흡착되어 졸의 점성유지와 고른 분산을 목적으로 사용되는데[5], Jean과 Ring[6]은 졸겔법으로 제조된 티타니아를 계면활성제 역할을 하는 HPC(hydroxypropyl cellulose)를 이용하여 단분산 입자를 얻을 수 있었다.

알콕사이드 물질과 분자적 수준에서 결합은 유기물이 친핵성일 때 가능하다고 알려져 있다[7]. 예를 들면 아세트 산(CH_3COOH)과 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 가 분자적 수준에서 결합을 하게 되는데, 이 결합된 구조는 물의 첨가로 가수분해될 때도 결합구조가 그대로 유지된다고 알려져 있다[8]. 그러나 열처리에 의해서 화학적으로 결합된 유기물이 결정화에 미치는 영향에 대해서는 아직 연구가 진행되고 있다.

티타니아는 아나타제, 루타일 그리고 브루카이트 등 3가지의 결정상으로 존재하며, 온도에 대해서 루타일상이 가장 안정한 상이다. 따라서 아나타제와 브루카이트는 온도에 의해 루타일로 상전이하게 된다. 상전이에 대한 연구들은 주로 아나타제에서 루타일로 상전이에 대해서 있어 왔으며, 일반적으로 상전이 과정은 비양론화 즉 티타니아 결정구조 내의 산소 빈자리(oxygen vacancies)를 형성할 때 촉진된다고 알려져 있다. 비양론화를 이루는 과정은 무기물의 첨가 또는 반응분위기에 의해서 영향을 받는다[9,10]. 졸겔법으로 제조된 티타니아의 상전이의 경우에는 유기물 분해에 의한 산화물 구조 내의 비양론화가 루타일로 상전이를 촉진한다고 알려져 있다[11].

따라서 본 실험에서는 티타늄 알콕사이드와 분자적 수준에서 결합이 가능한 친핵성의 헥실렌 글리콜(HG)을 첨가하여 티타니아 겔을 제조하였으며, 열처리과정을 통해 유기물이 상전이에 미치는 영향을 살펴보고, 유기물의 분해와 가스화산에 유리한 충전형 관반응기를 이용하여 분위기를 바꾸어 그 영향을 살펴보았다. 2개의 친핵성 히드록시기(OH)를 갖는 HG에 의한 티타늄 알콕사이드에 대한 구조변경은 FT-IR을 통해 확인했으며, 또한 친핵성의 유기첨가제를 달리하여 저온에서 상전이 영향을 살펴보았다.

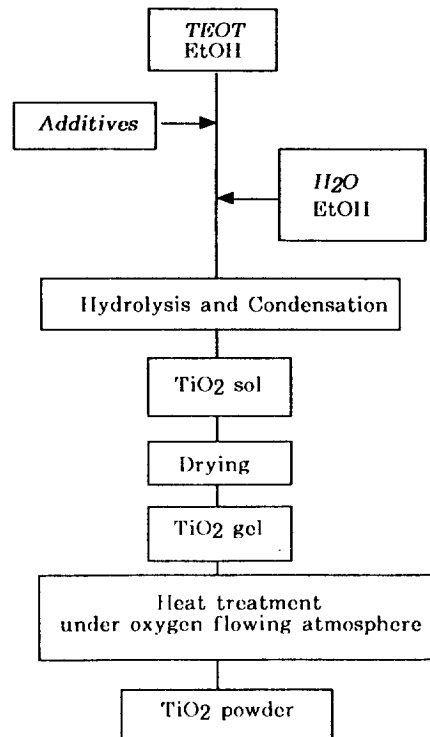


Fig. 1. The preparation of titania by sol-gel process.

2. 실험절차 및 분석

2-1. 실험절차

Fig. 1에서 티타니아 졸의 제조와 박막제조 공정에 대해서 나타내었다. 졸용액의 제조를 위해서 TEOT(Tetraethyl-orthotitanate, Aldrich, 95%)와 무수에탄올(EtOH, Hayman, 99.9%)을 10 g : 50 g(몰비 1 : 25)의 비율로 1시간 동안 혼합하였다. 이후에 첨가제를 사용하는 경우에 위 용액에 넣어 3시간 동안 교반시켜 반응시켰다. 첨가제의 선택은 알콕사이드와 결합할 수 있는 히드록시기나 비공유전자쌍을 갖는 물질을 택하였다.

이후 가수분해를 위하여 증류수를 에탄올과 0.8 g : 50 g(몰비 1 : 25)의 비율로 혼합시킨 용액을 적하하여 교반 중에 혼합시켰다. 이 때 몰비는 알콕사이드인 TEOT에 대하여 1 : 1이 된다. 가수분해반응은 4시간 동안 상온에서 행하였다. 티타니아 겔의 제조는 위에서 얻어진 졸을 진공건조기 안에서 80°C에서 건조시켰으며, 손으로 충분히 갈아서 겔분말을 만들었다.

열처리는 먼저 밀폐된 로에서 하였고, 분위기 효과를 알아보기 위하여 Fig. 2에서와 같이 흐름계 충전형 관반응기에 행하였다. 흐름계 열처리에서는 지름이 3/8인

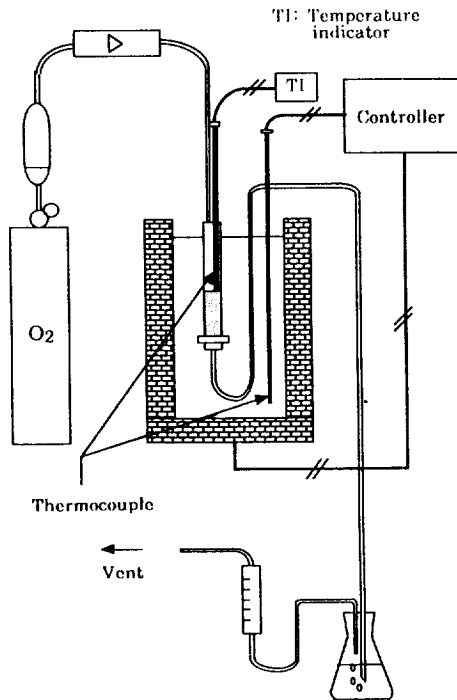


Fig. 2. Apparatus for heat treatment under oxygen flowing atmosphere.

치 스테인레스 반응기안에 0.5 g의 겔분말을 충전시킨 후에 정제된 가스를 반응기 내부로 압력 2.1 kg/cm²과 유속 30 ml/min으로 주입하였다. 로의 온도는 상온에서부터 가스를 주입하면서 승온하였다. 승온속도는 200 °C까지 5°C/min으로, 그 이상의 온도에 대해서는 10°C/min으로 조절하였다.

2-2. 분석

2-2-1. 결정성 관찰

열처리 후에 얻어진 티타니아의 결정성은 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer, Rigaku)을 통해 2θ가 20에서 60°범위에서 살펴보았다. 이 때 CuKα target으로 Ni filter를 사용해 15 mA, 30 kV에서 10°/min의 scanning speed와 1000 cps의 scale로 분석하였다. 아나타제와 루타일의 비율은 X선 회절분석 결과를 바탕으로, Spurr와 Myers[20]에 의해 제안된 식인

$$f = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}}$$

f : 아나타제의 중량비

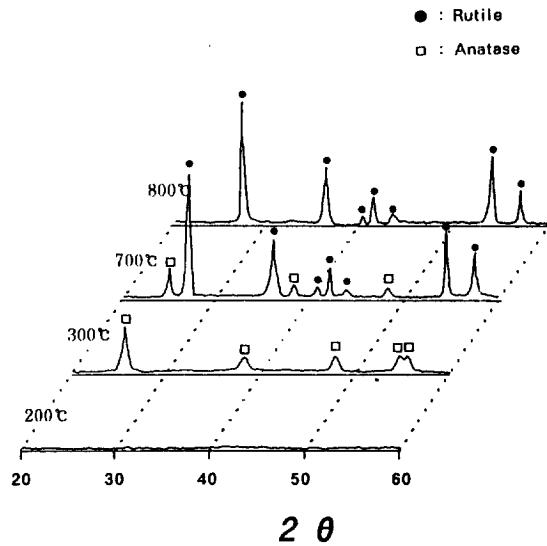


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of N-TiO₂ after 2 hr heat treatment under static air at the indicated temperatures.

I_R : X선 회절분석을 통한 루틸 110면의 회절강도

I_A : X선 회절분석을 통한 아나타제 101면의 회절강도

을 이용하여 가장 큰 강도를 갖는 2θ값 즉 아나타제의 경우는 25.3°(hkℓ=101), 루틸의 경우는 27.4°(hkℓ=101)에서 생기는 피크의 강도값으로 계산하였다.

2-2-2. 열적 거동 관찰

겔분말의 열적 거동을 살펴보기 위하여 TA50(Shimadzu, Japan)으로 10°C/min의 승온속도로 산소분위기에서 질량감소변화와 결정화를 관찰하였다.

2-2-3. FT-IR

겔분말의 결합상태를 살펴보기 위하여 FT-IR(ATI Mattson Genesis Series FT-IT, USA)를 이용하여 wave-numbers 400-4000 cm⁻¹의 범위에서 살펴보았다. 분말의 경우에는 KBr pellet technique으로, 액상은 NaCl window를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3과 4에서는 첨가제를 사용하지 않고 제조된 티타니아 겔(N-TiO₂)과 HG를 첨가하여 제조된 겔(HG-TiO₂)을 밀폐된 로에서 온도에 따른 2시간 열처리를 한 후 X선 회절분석한 결과를 나타내었다. N-TiO₂는 300 °C부터 아나타제로의 상전이가 시작되었으며, 800°C 열처리로 완전한 루타일로 상전이 되었다. HG-TiO₂는 400 °C에서 아나타제로 상전이가 시작되었으며, 700°C에서

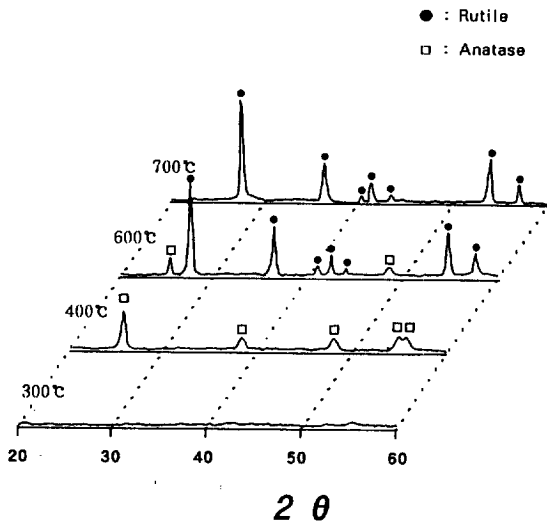


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of HG-TiO₂ after 2 hr heat treatment under static air at the indicated temperatures.

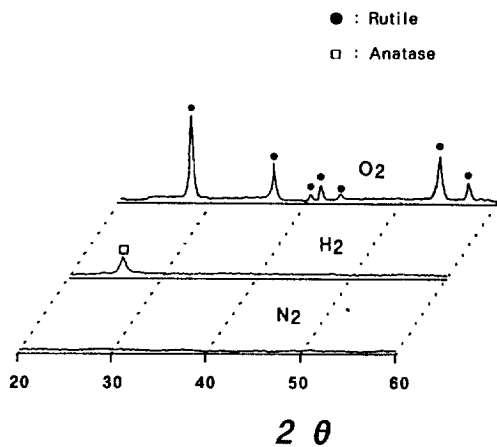


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of HG-TiO₂ after 2 hr heat treatment under various gas atmosphere at 300°C.

완전히 루타일로의 상전이가 이루어졌다. 여기서 티타니아 겔의 제조시에 유기첨가제 HG 첨가는 아나타제로의 상전이를 늦춘 반면, 루타일로의 상전이를 촉진시키는 결과를 나타내었다. 유기물이 졸겔법으로 제조된 티타니아의 상전이에 미치는 영향은 열처리에 의해 유기물분해(발열반응)가 루타일의 핵형성에 유리함[13]과 분해될 때 티타니아 구조의 비양론화 형성으로 루타일로의 상전이가 촉진된다고 알려져 있다[11]. 따라서

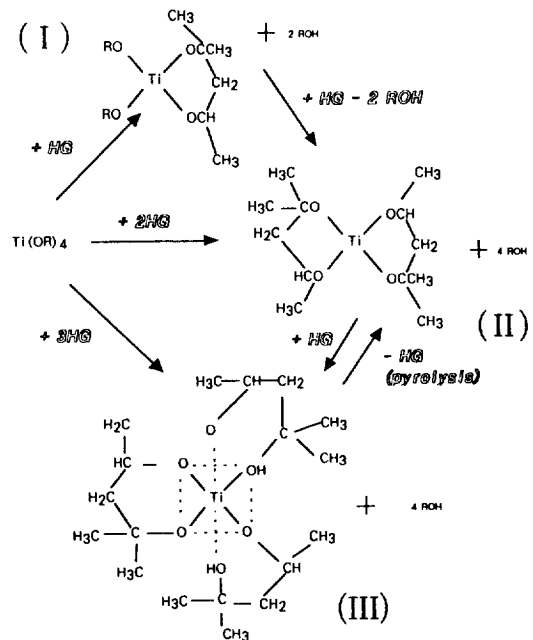


Fig. 6. Possible structures of titanium alkoxide with the addition of HG[14](R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁).

티타니아 겔내부의 HG분해는 루타일로의 핵형성과 티타니아의 비양론화에 유리하게 작용하였기 때문으로 생각된다. 아나타제로의 상전이에서 HG-TiO₂에서 늦게 나타나는 것은 HG의 분해가 300°C까지는 이루어지지 않음으로 상전이를 억제하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 흐름계 충전형 관반응기로 산소, 수소, 질소가스를 흘려 HG-TiO₂를 300°C에서 2시간 열처리한 후의 결정성을 본 X선 회절분석 결과이다. 질소흐름 분위기하에서 열처리한 경우 이 온도에서 무정형(amorphous)이었으며, 수소흐름 열처리에서는 아나타제로의 상전이가 시작되었다. 그러나 산소흐름 분위기하에서는 완전한 루타일로의 상전이가 이루어졌다. 이것을 밀폐형 열처리 결과(700°C)와 비교해 보면 완전한 루타일 상을 저온(300°C)에서도 얻게 하였다. 산소의 부분압이 큰 분위기하에서 열처리를 하게 될 때는 산화물구조 내의 잔존 유기물의 분해가 유리함은 알려져 있다[5]. 따라서 산소흐름 열처리과정은 유기물분해에 유리하여 루타일로의 상전이를 촉진시켰다고 할 수 있다. 첨가제를 사용하지 않고 제조된 N-TiO₂는 300°C에서 2시간 산소흐름 열처리를 통해서 아나타제와 루타일이 89:11의 비율로 결정화가 진행된 결과를 얻었다. 밀폐된 로에서는 300°C까지는 루타일상이 나타나지 않은 결과를 얻은 것과 비교해 볼 때, 루타일로의 상전이에 산소흐름 분

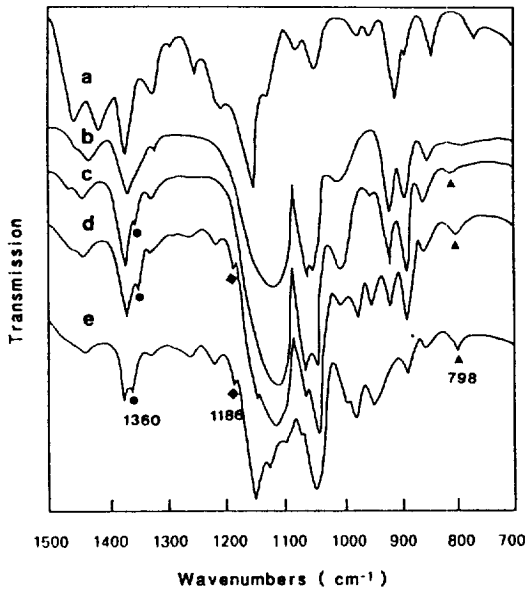


Fig. 7. FT-IR spectra of a. HG, b. TEOT, c. TEOT+HG (1:0.1), d. TEOT+HG(1:0.3), e. TEOT+HG(1:1).

위기는 유리함을 알 수 있지만, 완전한 루타일상은 얻지 못하였다. 즉 티타니아 겔제조시에 유기물 HG의 첨가가 완전한 루타일상을 얻는데 중요한 역할을 하게 된다는 것을 나타내 주고 있다.

따라서 HG가 첨가되었을 때 가수분해반응을 전후로 하여 TEOT구조변화를 FT-IR을 통해 살펴보았다. Fig. 6에서는 TEOT에 대한 HG의 물비를 1:0.1, 1:0.3, 1:1로 혼합하여 FT-IR로 700-1500 cm^{-1} 범위에서 분석한 결과를 나타내었다. Yamamoto와 Kambara[14]는 티타늄 알콕사이드에 대한 HG의 물비가 1, 2, 3일 때 히드록시기 교환반응에 의한 각각 다른 결합구조를 형성한다고 제안하였으며, Fig. 7에서는 다르게 형성되는 I, II, III구조를 나타내었다. 여기서 HG는 Ti이온을 중심으로 bidentate 리간드 결합을 하게 됨을 알 수 있다. $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ 와 HG간의 교환반응으로 I, II, III의 구조가 형성될 때 제시되어진 IR 흡수띠와 비교하면, Fig. 7에서는 HG의 증가로 796-8, 1186-8, 1360 cm^{-1} 에서 흡수띠의 강도가 커짐을 알 수 있었다. 이 위치에서의 흡수띠 중에서 796-8 cm^{-1} 과 1186-8 cm^{-1} 는 I 또는 II구조, 1360 cm^{-1} 는 I구조가 형성될 때 나타나는 특성 흡수띠이다. 따라서 본 실험에서 TEOT와 HG는 물비 1:1로 혼합시 I과 II의 구조가 혼상으로 형성됨을 알 수 있었다.

Fig. 8에서는 가수분해반응 후 제조된 겔인 N-TiO₂의 FT-IR 결과를 400-4000 cm^{-1} 범위에서 나타내었다. HG-

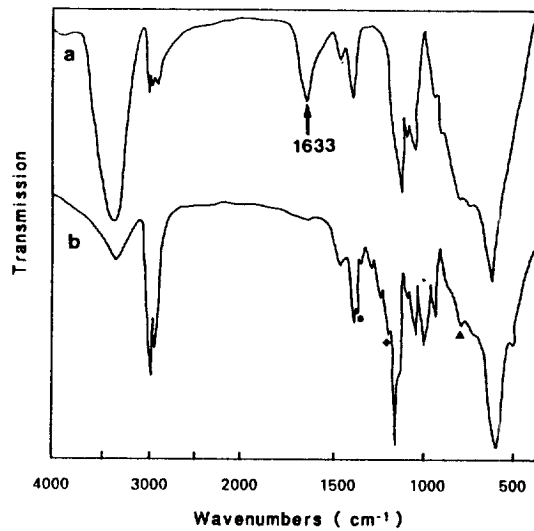


Fig. 8. FT-IR spectra of N-TiO₂ (a) and HG-TiO₂ (b).

TiO₂는 796-8, 1186-8, 1360 cm^{-1} 에서 흡수띠가 남아 있음을 확인하였다. 따라서 bidentate 리간드 구조인 I과 II구조가 그대로 유지함을 알 수 있었다. 또한 HG-TiO₂는 $\nu(\text{Ti-O-Ti})$ 의 흡수띠인 495 cm^{-1} 에서 피크를 확인할 수 있었다[15]. N-TiO₂ 경우에는 $\nu(\text{Ti-O-Ti})$ 의 흡수띠가 나타나지 않은 반면, 610 cm^{-1} 를 중심으로 400-800 cm^{-1} 사이에서 걸쳐 티타늄 산화물 내의 Ti-O-Ti 형성에 의한 넓은 영역의 흡수띠를 보여주고 있으며[8, 16], 1633 cm^{-1} 에서 축중합의 결과로 생각되는 흡수된 물의 피크가 강하게 나타나고 있으므로 N-TiO₂는 HG-TiO₂보다 축중합이 더 진행됨을 알 수 있다. 3400 cm^{-1} 부근의 히드록시기의 강도를 비교해 볼 때 N-TiO₂에서 HG-TiO₂보다 강하게 나타나는 것을 볼 수 있는데 이는 HG가 첨가될 때 Ti주위에 bidentate구조 형성으로 물에 의한 가수분해가 억제되어진 결과로 생각된다. 이로써 FT-IR을 통해서 TEOT와 HG가 bidentate 리간드 결합을 하게 되며 이 bidentate 리간드 구조는 가수분해 후에도 그대로 유지함을 알 수 있었다.

Fig. 9에서는 N-TiO₂와 HG-TiO₂를 열법무게분석을 통해서 무게감량을 살펴보았다. N-TiO₂는 완전한 무게감량 경향을 보이며 900℃까지 약 7 wt%의 총 무게감량을 나타내었다. 반면 HG-TiO₂에서는 250℃와 460℃ 부근에서 뚜렷한 무게감량을 보이고 있는데 250℃에서는 약하게 배워진 HG의 분해에 의한 것으로 보이며 460℃에서의 감량은 강하게 결합된 HG의 분해로 생각된다. 250℃ 이후의 총 무게감량은 약 26.5 wt%이었으며 이는 HG-TiO₂에 함유된 HG의 양이라고 할 수 있다.

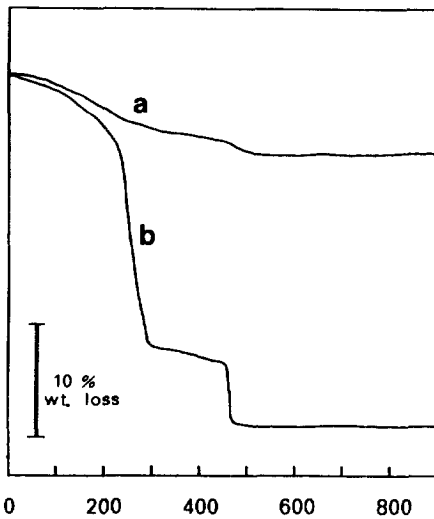
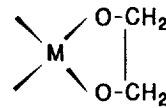


Fig. 9. TG curves for N-TiO₂ (a) and HG-TiO₂ (b).

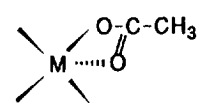
Table 1. Effect of additives on the phase transformation of titania gels after 2 hr heat treatment under oxygen flowing atmosphere in the packed bed reactor(molar ratio of additive/TEOT=1)

Additives	Temperature	
	300°C	400°C
Hexylene glycol	100 : 0	100 : 0
Ethylene glycol	100 : 0	100 : 0
Acetic acid	93 : 7	93 : 7
Ethylenediamine	77 : 23	86 : 14
Ethyl acetoacetate	77 : 23	78 : 22
iso-Octane	0 : 100	11 : 89

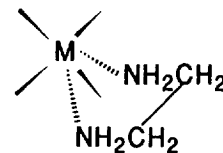
위의 결과로부터 HG가 TEOT와 bidentate리간드 결합을 형성한 구조가 루타일로의 상전이를 촉진시켰다고 생각된다. 따라서 이미 유사한 구조가 얻어진다고 알려진 유기물인 에틸렌 글리콜[16], 아세트산[8], 에틸렌디아민[7, 17], 에틸 아세토아세테이트[18]와 배위되지 않는 이소옥탄을 선택하여 TEOT에 대한 몰비 1 : 1로 첨가하여 티타니아 겔을 제조하였으며 이후의 충전반응기 내에 산소흐름분위기 하에서 열처리를 하였다. Table 1에 결과를 나타내었는데 TEOT와 유기첨가제 사이의 bidentate 리간드 결합이 가능할 때는 동일 열처리로 루타일로의 상전이 경향이 유사함을 알 수 있었다. 300°C에서 완전히 루타일상을 얻게 된 HG-TiO₂와 비교하면 두 개의 히드록시기를 갖는 에틸렌 글리콜 첨



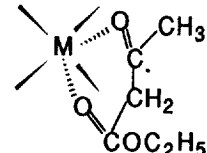
(a) Ethylene Glycol(16)



(b) Acetic Acid(8)



(c) Ethylenediamine(7, 17)



(d) Ethyl Acetoacetate(18)

Fig. 10. Possible chelating structures between metal compounds and each chemical additives(M : metal atom).

가를 제외하고 상대적으로 루타일로의 상전이가 덜 이루어짐을 알 수 있었다. 이는 첨가제마다 보고된 결합 형태(Fig. 8)를 통해 TEOT와 배위형성이 다르게 진행되어진 것과 산소흐름분위가 겔 내부로 확산될 때 유기물 분해과정이 다르게 진행됨에 기인한다고 생각한다. 친핵성이 아닌 이소옥탄의 첨가시에는 TEOT와 bidentate 리간드 결합이 이루어지지 않아 아나타제로의 상전이가 지배적인 결과로 나타났다.

4. 결 론

본 실험에서는 졸겔법으로 유기첨가제인 헥실렌 글리콜(HG)을 첨가하여 티타니아를 제조하였다. HG를 첨가하여 제조된 티타니아겔은 밀폐된 로에서 열처리를 한 결과 루타일로의 상전이를 촉진시켰으며 유기물분해에 유리한 충전형 관반응기를 이용할 때 산소흐름분위기 하에서 열처리를 통해 저온(<300°C)에서도 완전한 루타일을 얻을 수 있었다. 저온에서 루타일로의 상전이가 유리한 구조를 FT-IR을 통해 확인한 결과 HG를 첨가한 경우 TEOT와 bidentate리간드 구조를 갖게 됨을 확인하였다.

또한 bidentate 리간드 결합이 에틸렌 글리콜, 아세트산, 에틸렌 디아민, 에틸 아세토아세테이트를 첨가하여 제조된 티타니아겔은 충전반응기 내에 산소흐름분위기 하에서 열처리한 결과 루타일로의 상전이가 지배적임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Yoldas, B. E.: *J. Mater. Sci.*, **21**, 1087(1986).
2. Yoldas, B. E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 387(1982).
3. Brinker, C. J. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science", Academic Press, 1990.
4. Ulrich, D. R.: *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 174(1988).
5. Pugh, R. J. and Bergström, L.: "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing", Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
6. Jean, J. and Ring, T. A.: *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1574(1986).
7. Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., Babbneau, F.: *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 65(1988).
8. Livage, J.: "Better Ceramics through Chemistry II", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, 717(1986).
9. Iida, Y. and Ozaki, S.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 120 (1961).
10. Mackenzie, K. J. D. and Melling, P. J.: *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **73**, 179(1974).
11. Takahashi, Y. and Matsuoka, Y.: *J. Mater. Sci.*, **23**, 2259(1988).
12. Spurr, R. A. and Myers, H.: *Analytical Chemistry*, **29**, 760(1957).
13. Ocaña, M., Garcia, J., Serna, C.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2010(1992).
14. Yamamoto, A. and Kambara, S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2663(1959).
15. Larbot, A., Laaziz, I., Maignan, J., Quinson, J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **147 & 148**, 157(1992).
16. Bardley, D., Mehrotra, R. and Gaur, D.: "Metal Alkoxide", Academic Press, 183-185(1978).
17. Nakamoto, K.: "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1978.
18. Tadanaga, K., Iwami, T., Tohge, N. and Minami, T.: *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **3**, 5(1994).