

재현성 있는 메조포러스 TiO₂ 박막의 제조에 대한 연구

허재영 · 이형익* · 박영권** · 주오심*** · 배귀남*** · 김지만**†

서울시립대학교 환경공학과, **환경공학부
130-743 서울시 동대문구 전농동 90
*성균관대학교 화학과
440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300
***한국과학기술연구원 환경공정연구부
136-791 서울시 성북구 화월곡동 39-1
(2006년 7월 4일 접수, 2006년 7월 13일 채택)

Reproducible Synthesis of Periodic Mesoporous TiO₂ Thin Film

Jae Young Hur, Hyung Ik Lee*, Young-Kwon Park**, Oh-Shim Joo***, Gwi-Nam Bae*** and Ji Man Kim**†

Department of Environmental Engineering, **Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul,
90, Cheomong-dong, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea

*Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, 300, Cheoncheon-dong, Jangan-gu, Suwon 440-749, Korea

***Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology,

39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

(Received 4 July 2006; accepted 13 July 2006)

요 약

현재 넓은 표면적과 메조기공 뿐만 아니라 TiO₂의 넓은 band gap과 그 광학 활성 등으로 인하여 크게 각광받고 있는 메조포러스 TiO₂ 박막을 합성하기 위해 여러 가지 합성방법이 제시되고 있으나, 그 합성이 습도나 온도 등의 여러 조건에 따라 크게 영향을 받아 재현성이 떨어진다는 치명적인 문제점이 제기되어 왔다. 이는 합성 용액 내에서 TiO₂ 전구체가 가수분해 및 축합반응을 하면서 구조유도체와의 자기조립에 의한 나노구조물 형성하는 과정에서 TiO₂의 전구체가 온도나 습도 등 주변의 영향을 많이 받기 때문이다. 본 연구에서는 2차원 구조의 메조기공을 가진 TiO₂ 박막을 재현성 있게 얻을 수 있는 실험 조건을 찾고자 하였다. 이를 위해 촉매인 HCl과 TiO₂ 전구체의 몰비 그리고 TiO₂ 전구체와 P-123의 몰비 등의 합성 조건뿐만 아니라 코팅과정 도중이나 이후의 습도와 온도가 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였고 그 특성을 XRD와 TEM 등으로 분석하였다.

Abstract – There has been numerous reports for the synthesis of mesoporous TiO₂ thin films due to not only the high surface area and regular mesoscale pores but also wide band gap and photo activity. However, the synthesis has been restricted by the limited reproducibility mainly due to the extraordinarily fast hydrolysis and condensation rate of titania precursors. In this report, molar composition of reaction batch (HCl/Ti and Ti/P123) and exterior condition (humidity and temperature) during coating and annealing process. Thereafter, the mesoporous TiO₂ thin films were characterized by XRD and TEM.

Key words: Mesoporous, Thin Film, TiO₂, Sol-gel

1. 서 론

1992년 모빌사에 의해 균일하며 정렬된 메조기공과 그로 인해 매우 높은 표면적을 가진 메조포러스 실리카 물질의 합성이 보고된 이후에[1], 이러한 메조포러스 실리카 물질 이외에도 골격의 다양한 특성을 갖는 메조포러스 전이금속 산화물에 대한 관심이 꾸준히 증가하고 있다[2]. 특히 TiO₂ 물질은 넓은 밴드갭을 가지고 있

며, 자외선 근처에서 광 활성을 보이는 특성을 가지고 있기 때문에 반도체소재, 광촉매, 화학센서, 형광소자, 에너지 전환설비[2-12] 등의 새로운 장비에 다양하게 적용할 수 있다는 잠재성으로 인하여 현재 많은 관심을 불러일으키고 있는 물질이다. 이러한 이유로, 최근 여러 연구실에서 메조기공을 가진 파우더 형태의 TiO₂의 합성에 대한 연구가 다음과 같이 활발히 진행되고 있다. 1995년에 Antonelli와 Ying은 구조유도체로 phosphate 작용기를 포함하는 계면활성제를 사용하여 최초로 메조기공을 가진 TiO₂를 합성하였으며[3], Sanchez와 그 연구진은 CTAB를 구조유도체로 하여 EISA

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jimankim@skku.edu

(evaporation-induced self-assembly) 방법을 도입하여 Ti와 HCl의 물 비를 달리하여 졸을 합성하고, 유리판이나 petri dish에 얇게 올린 후, 다양한 온도에서 열처리하여 2D hexagonal(p6m) 구조를 가진 파우더 형태의 TiO_2 를 합성하였으며[13], Yue와 Gao는 구조유도체로 P123를 이용하여 Ti와 H_2O 의 hydrolysis와 condensation 반응을 조절하기 위해 $CeCl_3$ 를 첨가하여 큰 기공과 우수한 열적안정성을 갖는 메조포러스 TiO_2 를 합성하였다[14]. 또한, Jimmy 등은 구조유도체를 사용하지 않고, 초음파를 이용하여 3차원 구조(wormhole-like framework)의 높은 활성을 가지면서 열적 안정성이 큰 메조기공의 TiO_2 를 합성하기도 하였다[15].

그러나 이러한 분말 형태의 경우 입자 간 계면저항이 크기 때문에 전자와 광양자의 흐름이 원활하게 이루어지도록 하여 이용하는 설비에 있어서는 문제가 될 수밖에 없기 때문에, 메조포러스 TiO_2 박막의 합성은 실제 응용에 중요한 인자가 된다. 일반적으로 메조기공을 가진 물질은 구조유도체인 고분자나 계면활성제의 자가 조립을 유도하여 기공을 형성하는 졸-겔 법을 이용하여 합성할 수 있다. 박막 합성에 있어서 이러한 방법은 SiO_2 와 같은 비결정성 물질의 메조기공을 가진 구조를 합성하는 데에는 성공적으로 사용되어 왔으나, 메조기공을 가진 TiO_2 박막을 합성하는 데에는 어려움이 많았다. TiO_2 전구체는 기본적으로 구조유도체와의 상호작용이 실리카의 그것과 상당히 다를 뿐 아니라 매우 빠른 가수분해 반응과 응축반응을 수반하기 때문에 조절이 어렵고, 합성을 한다고 해도 메조기공의 형성이 그 합성조건(조성, 농도, 구조유도체의 종류, 표면전하조건, pH, 열처리 온도 등)에 따라 민감하게 변화하기 때문에 재현성이 떨어지는 경우가 대부분이다[2, 4]. 따라서 메조기공의 TiO_2 박막을 성공적으로 합성하기 위해서는 전구체 용액에서 자가 조립되어 형성된 마이셀의 친수성 층에서나 계면활성제의 표면에서 TiO_2 의 가수분해반응과 응축반응의 적절한 조절이 중요한 열쇠가 되며, 반응 조절을 위한 해결책으로 촉매인 산이나 복합고분자를 반응 조절 작용제로 사용하거나 무수용매를 사용하여 응축반응을 억제함으로써 메조구조의 형성속도를 조절해야만 한다. 또한, 합성 조건을 적절히 조절함으로써 원하는 형태의 메조기공을 갖는 TiO_2 박막의 재현성 있는 합성이 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 최적의 합성 조건을 연구함으로써 정렬되게 배열된 메조기공을 가진 TiO_2 박막을 제조하는 효율적이며 재현성 있는 합성방법을 제시하고자 한다. 이를 위해 pH 조절을 통한 TiO_2 전구체의 가수분해 및 축합반응 속도 조절 및 구조유도체로 사용된 양쪽성 triblock copolymer의 농도를 조절하여 메조기공을 가진 구조의 변화에 대한 연구를 수행하였다. 또한, 반응용액을 코팅하는 과정에서 습도와 용매의 증발속도가 응축반응과 구조형성에 끼치는 영향 및 증착된 박막을 숙성(aging)하는 과정에서 온도와 습도에 의한 효과 등을 종합적으로 탐구하였다.

2. 실험 방법

구조유도체로는 양쪽성 triblock copolymer인 P123($PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$)를 사용하였다. 다양한 Ti-알콕시화물을 전구체로 사용하였는데, 일반적으로 다음과 같이 실험하였다. 4.3 g의 Ti(IV) isopropoxide (TTIP)를 3.12 g의 HCl(35 wt%)에 섞어 상온에서 5분간 교반해준 후, 12 g의 1-propanol에 1~3 g의 P123가 용해된 용액과 혼합하였다. 사용된 시약의 물 비는 1 TTIP : 1.6~2.2 HCl : 6~8 H_2O : 13

propanol : 0.011~0.034 P123이었다. 혼합된 용액을 상온에서 10분간 교반시켰다. 얻어진 코팅 용액을 질소분위기 또는 에탄올 및 프로판올을 증발시켜 포화시킨 분위기에서 유리판 위에 스핀 코팅하여 박막을 형성시킨 후, 온도가 8 °C, 25 °C, 40 °C에서 각각 5일간 숙성시켰다. 최종적으로 1 °C/min의 승온 속도로 120 °C까지 올린 후 120 °C에서 1시간 유지시킨 후, 다시 승온 시켜 350 °C까지 가열한 후, 350 °C에서 3시간 유지시켜 구조유도체로 사용된 P123를 제거한다.

3. 결과 및 토론

메조포러스 TiO_2 박막을 합성하는데 있어서 일반적인 메조포러스 분말을 합성할 때와 마찬가지로 합성 조성이나 전구체 등의 종류가 기본적으로 메조구조의 형성과 기공 크기 등의 메조기공의 특성들을 결정하는 중요한 요소들이다. 개요에서 언급한 바와 같이 가수분해와 응축반응에 의해 골격을 형성하는 TiO_2 전구체의 종류, 계면활성제로 사용된 P123라는 비이온성 양쪽성 고분자와 TiO_2 전구체의 비율 그리고 사용하는 HCl의 양에 따른 pH가 메조포러스 TiO_2 박막의 형성에 끼치는 영향에 대하여 차례로 연구하였다.

우선 다른 종류의 알콕사이드기를 갖는 세 가지 전구체를 사용하여 메조포러스 TiO_2 를 제조하였다. 에톡사이드(ethoxide), 아이소프로폭사이드(i-propoxide), 부톡사이드(n-butoxide)를 각각 갖는 TiO_2 전구체들을 사용하였으며, 세 가지 전구체들은 각각 가수분해 반응을 통하여 에탄올, 아이소프로판올, 부탄올을 생성시키며 응축 반응을 통해 골격을 형성하게 된다. 이때의 가수분해 반응속도는 에톡사이드>아이소프로폭사이드>부톡사이드의 순으로 빠르며, 메조포러스 TiO_2 박막의 합성을 위해서는 아이소프로폭사이드 기를 갖는 Ti 전구체가 적절한 반응속도를 갖고 있어 그 합성에 적절함을 알 수 있었다(Fig. 1).

메조기공을 형성하는 계면활성제의 양이 메조포러스 TiO_2 박막의 합성에 끼치는 영향에 대한 실험을 수행하였다. 사용된 P123는

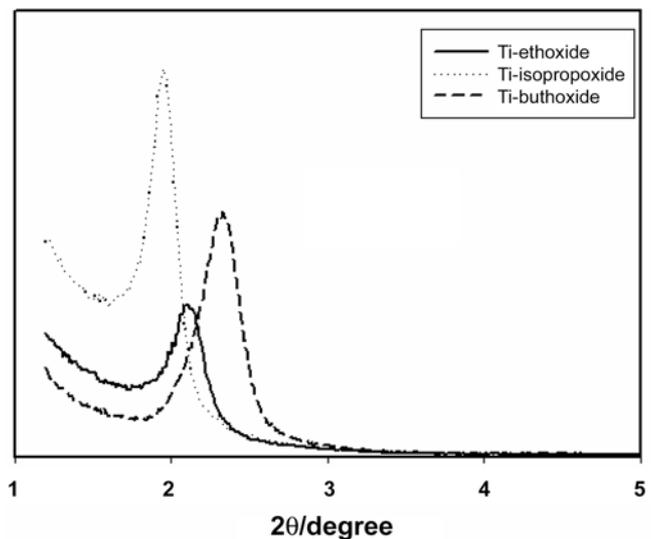


Fig. 1. XRD patterns of mesoporous TiO_2 thin films, prepared using different precursors, after calcination at 350 °C (1.0 Ti(OR)₄: 0.0085 P123 : 2.0 HCl : 13 propanol).

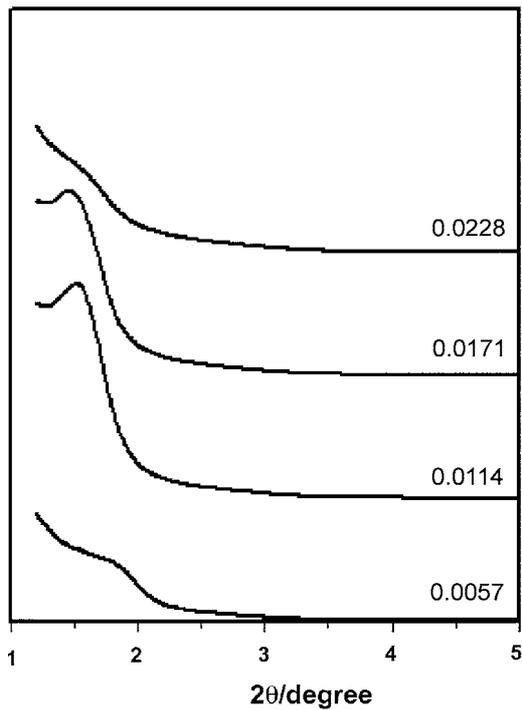


Fig. 2. XRD patterns of mesoporous TiO₂ thin films, prepared using different amount of P123, after calcination at 350 °C (1 TTIP: x P123 : 2.0 HCl : 7.5 H₂O : 13.2 propanol).

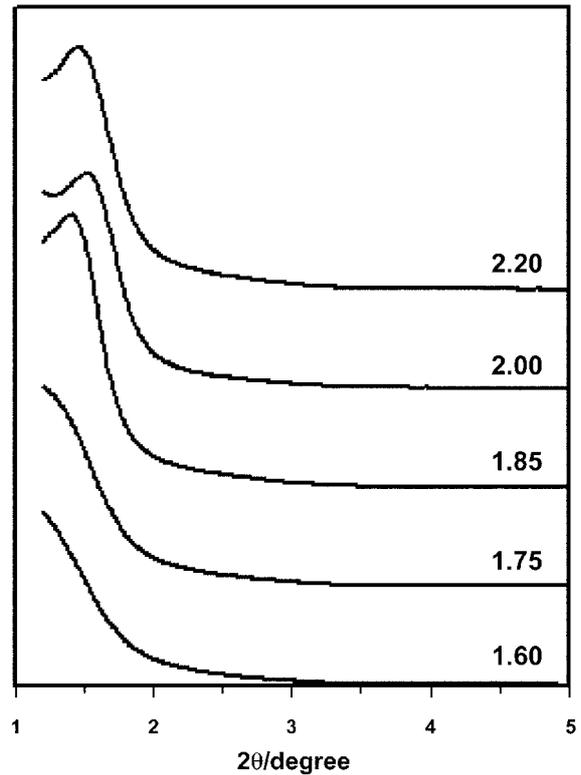


Fig. 3. XRD patterns of mesoporous TiO₂ thin films, prepared using different amount of HCl, after calcination at 350 °C (1.0 TTIP: 0.0085 P123 : x HCl : 3.7x H₂O : 13 propanol).

이온성을 띠지 않으나 산성 용액에서 수소양 이온과의 상호작용에 의해 가수 분해된 TiO₂ 전구체와 자기조립할 수 있게 되며, 이 고분자는 제거되면서 양이온 계면활성제에 비해 상대적으로 큰 직경의 기공(약 7~10 nm)을 창출하게 된다. 하지만, 정렬된 원하는 구조의 메조기공을 갖는 물질을 얻기 위해서는 그 농도의 조절이 필수적이며 그 농도에 따라 기공의 형태 및 연결구조 등이 변화하는 결과들이 여러 연구진에 의해 보고된바 있다[16, 17]. Fig. 2는 각기 다른 계면활성제, P123의 농도하에서 합성된 메조포러스 TiO₂ 박막의 소성을 계면활성제를 제거한 후의 X-선 회절분석(XRD) 결과를 보여준다. TiO₂ 전구체 물수에 대한 P123의 양이 각각 0.0057, 0.0114, 0.0171, 0.0228일 때의 XRD 패턴으로부터 P123의 양이 0.0114 이상, 0.0171 이하일 때 소성 후에 정렬된 메조기공을 갖고 있음을 알 수 있다. 0.0057의 P123가 사용된 조성에서는 계면활성제가 마이셀을 형성하기에 너무 적어 결과적으로 정렬된 구조를 형성시킬 수 없었고, 너무 많은 P123, 0.0228의 경우에는 층상의 메조구조가 형성되어 TiO₂ 골격 사이의 계면활성제가 소성에 의해 제거된 후에는 그 구조가 완전히 붕괴된 것으로 추정된다. 특히 P123=0.0171일 때 합성된 메조포러스 TiO₂ 박막은 TEM 결과로부터 2D-hexagonal 구조를 갖고 있음이 확인되었고, 이후 2D-hexagonal 구조의 합성을 위해 사용되었다.

또 하나의 기본적인 합성요건으로 반응용액의 pH를 들 수 있는데, 이는 TiO₂ 전구체의 가수분해 및 응축반응의 속도뿐 아니라 계면활성제와 가수 분해된 전구체의 상호작용에도 영향을 끼쳐 메조구조 형성에 중요한 요소로 최적화가 필수적이라 하겠다. Fig. 3은 TiO₂ 전구체 대비 HCl의 몰 비를 변화시키면서 합성한 메조포러스 TiO₂의 XRD 결과를 보여준다. 가수분해와 응축반응속도가 매우 빠

른 TiO₂ 전구체의 고유한 특성 때문에 TiO₂ 전구체 대비 2몰 이상의 HCl을 사용하여 가수분해반응속도는 빠르게 하고 응축반응은 최대한 억제하였을 때에만 정렬된 구조의 메조포러스 TiO₂의 합성이 가능함을 알 수 있었다.

이러한 합성조성을 최적화하여 원하는 구조의 메조포러스 TiO₂를 얻을 수 있게 되었지만 필름의 형태로 제조하기 위해 코팅하는 과정과 추가 열처리 과정에서의 습도나 온도 등의 조건에 따라서 제조하는 메조포러스 TiO₂ 박막의 품질이 현격히 차이가 난다는 사실을 반복실험을 통하여 알게 되었고, 이러한 습도와 온도가 끼치는 영향에 대한 연구를 수행하게 되었다. Fig. 4에 제시된 바와 같이, 코팅과정에서 습도 등의 주변 상태가 메조포러스 TiO₂ 박막에 미치는 효과는 예상보다도 훨씬 컸다. 공기 중(상대습도 45%)에서 스핀코팅을 하여 박막을 얻는 경우와 비교하여 질소분위기, 에탄올과 프로판올로 포화시킨 분위기에서 박막을 얻은 경우의 시료들은 모두 더 좁은 중간선폭을 갖으며 소성 처리를 하고 난 이후에 격자가 보다 적게 수축된 구조의 좋은 XRD 결과들을 보여주었다. 질소분위기에서는 스핀 코팅하는 과정에서 습도에 의한 박막표면의 과도한 응축반응을 원천적으로 막아 줄 수 있으며, 에탄올이나 프로판올로 포화시킨 공기 중에서 박막을 스핀코팅 할 경우에는 응축반응의 억제 이외에도 코팅된 용액 내에서 용매의 증발속도까지 느리게 조절할 수 있어서 더욱 잘 정렬된 구조의 메조포러스 TiO₂ 박막을 얻을 수 있게 된다. 이러한 이유로 특히 반응용액의 용매와 동일한 프로판올을 포화시킨 분위기에서 코팅하였을 경우에는 상당히 잘 정렬된 구조의 박막을 얻을 수 있었다.

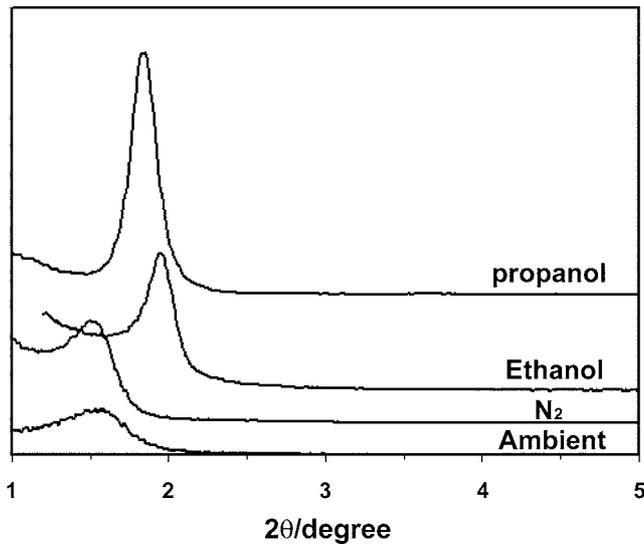


Fig. 4. XRD patterns of mesoporous TiO_2 thin films, prepared under different spin coating condition, after calcination at 350°C (1.0 TTIP: 0.0085 P123 : 2.0 HCl : 7.5 H_2O : 13 propanol).

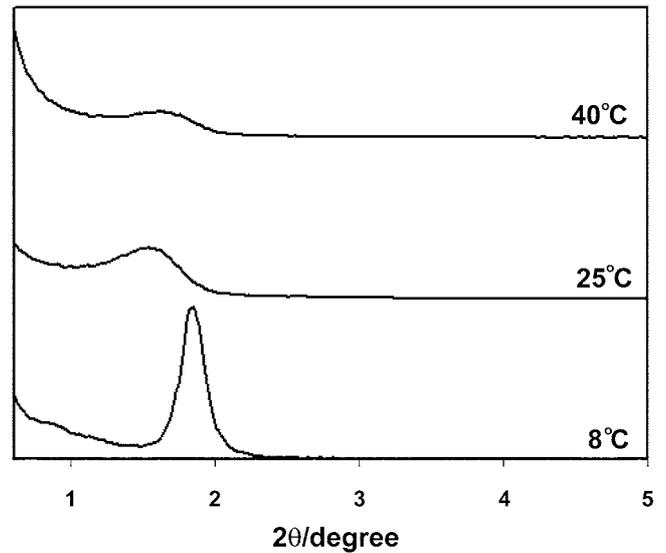


Fig. 6. XRD patterns of mesoporous TiO_2 thin films, prepared under different aging temperature, after calcination at 350°C (1.0 TTIP: 0.0085 P123 : 2.0 HCl : 7.5 H_2O : 13 Propanol).

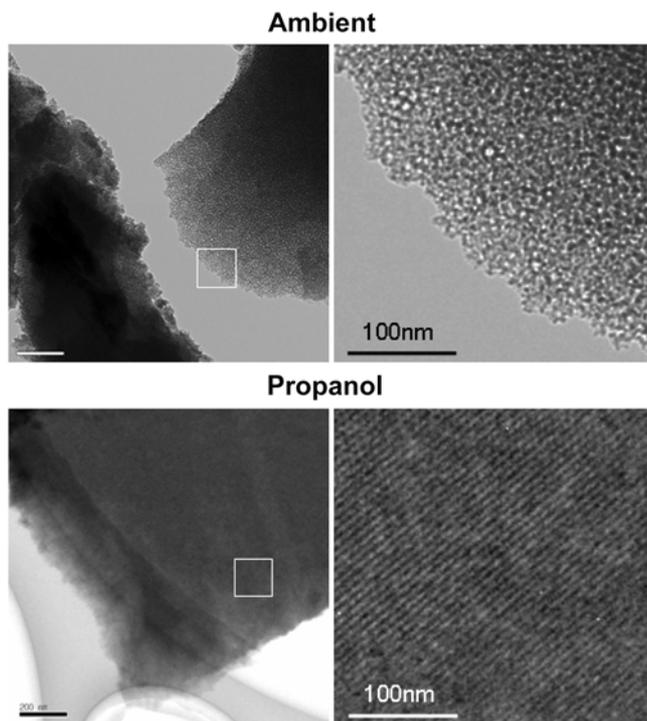


Fig. 5. TEM images of mesoporous TiO_2 thin films prepared under different spin coating environments (1.0 TTIP : 0.0085 P123 : 2.0 HCl : 7.5 H_2O : 13 propanol).

공기 중에서도 프로판올 포화분위기에서 각각 코팅된 위의 두 가지 시료는 고분해능투과전자현미경(HRTEM)을 사용하여 내부의 메조기공 구조를 관찰 하였다(Fig. 5). XRD 결과로부터 예측한 바와 같이 공기 중(상대습도 45%)에서 코팅하여 얻은 시료는 무질서한 메조기공들로 구성되어 있는데 반해, 프로판올 포화분위기에서 코팅된 시료의 경우 2D hexagonal 구조로 잘 정렬된 메조기공이 관찰

화학공학 제44권 제4호 2006년 8월

되었다. 또한, 프로판올 분위기에서 제조한 시료의 경우 TEM 결과로부터 얻은 격자 상수(5.7 nm)는 XRD 결과로부터 계산한 값(5.5 nm)과 거의 일치함을 알 수 있다.

메조포러스 TiO_2 박막을 제조하는 과정에서 코팅 과정뿐 아니라 코팅 후 추가로 숙성시키는 과정 또한 매우 중요한 것으로 밝혀졌으며, 특히 그 온도가 메조구조에 큰 영향을 끼침을 알 수 있었다. Fig. 6의 XRD 결과에서 볼 수 있듯이 가수분해와 응축반응속도를 늦출 수 있도록 낮은 온도, 특히 8°C 에서 열처리한 시료가 좋은 구조를 가짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

메조포러스 물질 중에서 광활성을 갖는 메조포러스 TiO_2 는 여러 응용 가능성으로 각광받고 있음에도 불구하고 합성은 재현성 문제로 인하여 제약이 있어왔다. 본 연구에서는 메조포러스 TiO_2 박막의 재현성 있는 합성법을 제시하고자 합성 조성뿐 아니라 코팅 과정 및 코팅 후의 TiO_2 전구체의 가수분해 반응과 응축 반응에 중요한 습도 및 용매의 증발 속도가 메조포러스 TiO_2 박막의 합성에 미치는 영향을 종합적으로 연구함으로써 재현성이 뛰어난 메조포러스 TiO_2 박막을 제조할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학기술연구원의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism," *Nature*, **359**, 1710-1712(1992).

2. Soler-Illia, G. J. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. and Patarin, "Chemical Strategies to Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures;" *J. Chem. Rev.*, **102**, 4093-4138(2002).
3. Antonelli, D. M. and Ying, J. Y., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2014-2017(1995).
4. Yang, P., Zhao, D., Margolese, D. I., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., "Generalized Syntheses of Large-pore Mesoporous Metal Oxides with Semicrystalline Frameworks;" *Nature*, **396**, 152-155 (1998).
5. On, D. T., "A Simple Route for the Synthesis of Mesostructured Lamellar and Hexagonal Phosphorus-Free Titania (TiO₂);" *Langmuir*, **15**, 8561-8564(1999).
6. Dai, Q., Zhang, Z., He, N., Li, P. and Yuan, C., "Preparation and Characterization of Mesostructured Titanium Dioxide and its Application as a Photocatalyst for the Wastewater Treatment;" *Mater. Sci. Eng. C*, **8-9**, 417-423(1999).
7. Wang, Y., Tang, X., Yin, L., Huang, W., Hacoheh, Y. R. and Gedanken, A., "Sonochemical Synthesis of Mesoporous Titanium Oxide with Wormhole-like Framework Structure;" *Adv. Mater.*, **12**, 1183-1186(2000).
8. Qi, Z. M., Honma, I. and Zhou, H. S., "Fabrication of Ordered Mesoporous Thin Film for Optical Waveguiding and Interferometric Chemical Sensing;" *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10590-10594(2006).
9. Fujii, H., Ohtaki, M. and Eguchi, K., "Synthesis and Photocatalytic Activity of Lamellar Titanium Oxide Formed by Surfactant Bilayer Templating;" *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6832-6833(1998).
10. Wijnhoven, J. E. G. J. and Vos, W. L., "Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania;" *Science*, **281**, 802-804 (1998).
11. Imhof, A. and Pine, D. J., "Ordered Macroporous Materials by Emulsion Templating;" *Nature*, **389**, 948-951(1997).
12. Jr., Stone, V. F. and Davis, R. J., "Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Titania and Niobia Mesoporous Molecular Sieves;" *Chem Mater.*, **10**, 1468-1474(1998).
13. Soler-Illia, G. J. de A. A., Louis, A. and Sanchez, C., "Synthesis and Characterization of Mesostructured Titania-Based Materials through Evaporation-Induced Self-Assembly;" *Chem. Mater.*, **14**, 750-759(2002).
14. Yue, Y. and Gao, Z., "Synthesis of Mesoporous TiO₂ with a Crystalline Framework;" *Chem. Commun.*, 1755-1756(2000).
15. Jimmy, C. Y., *New J. Chem.*, **26**, 416-420(2002).
16. Kim, J. M., Sakamoto, Y., Hwang, Y. K., Kwon, Y.-U., Terasaki, O., Park, S.-E. and Stucky, G. D., "Structural Design of Mesoporous Silica by Micelle-Packing Control using Blends of Amphiphilic Block Copolymers;" *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2552-2558(2002).
17. Lee, H. I., Pak, C., Yi, S. H., Shon, J. K., Kim, S. S., So, B. G., Chang, H., Yie, J. E., Kwon, Y. U. and Kim, J. M., "Systematic Phase Control of Periodic Mesoporous Organosilicas using Gemini Surfactants;" *J. Mater. Chem.*, **15**, 4711-4717(2005).