

코팅용 알루미나, 티타니아솔 제조에 관한 연구

김주희 · 최형수 · 조영상 · 임종주*

한국과학기술연구원 화학공학연구부
*동국대학교 화학공학과

A Study on the Preparation of Alumina & Titania Sols for Coatings

Ju-Hee KIM, Hyung-Soo CHOI, Young-Sang CHO and Jong-Choo LIM

Div. of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Dong Guk University

3-26 Joong-ku, Pil-Dong Seoul 100-715, Korea

초 록 솔-젤법에 의한 고분자솔 제조를 위하여 금속 알콕사이드에 β -diketonate(DKT)기의 유기 리간드를 치환시켜 만든 전구체를 합성한 결과, 가수분해와 축합 반응의 속도 조절이 가능하였고, 이를 이용하여 코팅에 적합한 nm 단위의 입자 크기를 갖는 알루미나, 티타니아 솔을 제조하고 그 물성을 파악하였다. 코팅에 적합한 알루미나 솔의 최적조건은 알콕사이드 1몰당 물 1몰, 산 0.3-0.4몰이었다. 티타니아 솔의 제조는 물/알콕사이드의 볼비가 1이고, 산의 양은 치환수에 따라 달라 1개와 2개 치환된 전구체의 경우 1몰의 알콕사이드당 각각 0.25, 0.20몰 이하였다. Dynamic light scattering 장치를 이용하여 제조한 솔의 평균 입자 크기를 측정된 결과 수 nm단위의 미세한 입자를 갖고 있었다. 슬라이드 글라스 위에 코팅하여 450°C에서 소결한 막을 SEM으로 관찰한 결과 알루미나와 티타니아의 경우 각각 4-4.5 μ m, 2-2.5 μ m 두께의 매끄럽고 균열이 없는 막이 형성되었음을 알 수 있었다. 이때의 입자 크기는 TEM 사진을 통하여 알 수 있었으며 티타니아의 경우 수 nm에서 최대 30nm, 알루미나는 1-2nm 이하 심지어 수 Å 정도의 입자들로 이루어졌음을 관찰하였다. 또한 회절부위 분석 결과 알루미나는 γ 구조, 티타니아는 anatase 결정임을 알 수 있었다.

Abstract Aluminium and titanium precursors containing β -diketonate ligands were used for the synthesis of polymeric sols of alumina and titania by sol-gel methods. To prepare polymeric sols by sol-gel processing, we synthesized modified precursors having chelating organic ligands. With these precursors it was found to be possible to control both hydrolysis and polycondensation reaction rates which resulted in ultrafine particles few nms of average size. The optimum molar ratio of acid to alkoxide for alumina sol was 0.3-0.4 and that of water to alkoxide was 1. On the other hand, the corresponding ratios for titania sol were found be 0.25-0.20 and 1 respectively. Dynamic light scattering measurements indicated that the average particle size in both sols was in the order of few nms. SEM photographs were taken to observe crack-free and smooth surfaces of coated membranes after sintering at 450°C. Alumina coated membrane on a slide glass had about 4-4.5 μ m thickness and titania coated one had 2-2.5 μ m thickness. And according to TEM photographs, the grain size of titania was smaller than 30nm and that of alumina was in the range of few Ås to 2nms. An X-ray diffraction study revealed that alumina was γ phase and titania was anatase crystal.

1. 서 론

중요한 첨단소재인 세라믹 제품은 전기적, 광학적, 기계적 그리고 화학적인 면에 많은 장점

을 가진 까닭에 lasers, IR-optics, membrane, catalyst, sensor 등에 널리 쓰이고 있다¹⁾. 이러한 세라믹 물질의 제조방법에는 근래에까지 용융법을 많이 사용하였으나, 높은 에너지를 필요로

하며 불순물의 제거가 어려워 완성된 세라믹 제품의 물리적, 기계적 강도를 감소시키는 단점들을 가지고 있다. 이러한 단점들을 보완하기 위하여 솔-젤(Sol-Gel)법, plasma법, spray법, pyrolysis법 등이 연구되어졌고, 그 중 솔-젤법은 반응온도가 낮고, 분자 단위의 혼합으로 균질도가 높으며, 보다 순수한 조성을 얻을 수 있기 때문에 오늘날 많이 이용되고 있다²⁾. 솔-젤법을 이용한 세라믹 제조의 전구체로 주로 쓰이는 것은 무기염 또는 유기 금속화합물이며, 균일한 솔의 생성, 솔의 젤화 및 열처리 단계를 거쳐 원하는 형태를 만들게 된다.

금속산화물의 전구체인 유기 금속화합물로는 금속 할로젠화물과 금속 알콕사이드가 있다. 금속 할로젠화물을 전구체로 사용할 경우 고온에서 열처리하여도 할로젠 원소를 자체가 잔류 불순물로 존재하여 세라믹 물질의 기계적 강도를 감소시키는 반면에, 금속 알콕사이드의 경우, 보다 순수한 조성을 얻을 수 있고 용매에 잘 용해되며 비교적 낮은 온도에서의 소결 과정을 통해 우수한 세라믹 물질이 되기 때문에 값이 비싸다는 단점에도 불구하고 널리 쓰이고 있다.

금속 알콕사이드로 솔을 만드는 방법은 크게 두가지로 나뉜다³⁾. 금속 알콕사이드를 과량의 물과 가수분해시켜 생성된 하이드록사이드 침전 입자를 용액 중에 분산한 후 산 등을 가하여 투명한 솔을 이루게 하는데, 이때 형성되어진 솔의 경우 입자크기가 수 nm 이상이며 치밀한 옥사이드 입자(oxide particle)로 구성되어 있어서 입자솔(particulate sol)이라 일컬어진다. 한편 반응속도 조절을 위한 소량의 물과의 부분 가수분해 반응을 통해 사슬수를 늘려 수 nm 정도의 거대분자(branched macromolecules)를 이루게 되는 고분자솔(polymeric sol)을 제조하는 방법이 있다. 원하는 용도에 따라 선택하여 사용할 수 있지만 좀 더 미세한 알갱이를 형성하는 고분자솔이 코팅이나 섬유 등의 치밀한 물성이 필요한 곳에 적합하다고 할 수 있다.

알루미늄과 티타니아의 솔의 전구체로도 역시 알콕사이드를 주로 사용한다. 알루미늄 알콕사이드는 다른 금속 알콕사이드와 마찬가지로 물과의 반응성이 매우 커서 입자솔만을 만들 수 밖에 없다고 알려져 있다. 티타늄 알콕사이드의 경우에도 물과의 반응성이 크기는 하나

물의 양을 조절함으로써 입자솔은 물론 고분자솔을 만드는 것이 보고된 바 있다⁴⁾. 그러나 이때의 고분자솔은 알콕사이드와 물과의 급격한 반응으로 반응시간이 짧고 입자솔로 얻어진 알갱이와 크기도 비슷하여 그 특성을 찾을 수 없었다. 따라서 가수분해와 축합 반응의 속도를 조절할 수 있음으로써 참 의미의 고분자솔을 만들 수 있는 방법등이 모색되어졌다⁵⁾.

속도조절을 위해 널리 쓰이고 있는 화학적 변형방법에는 긴 사슬을 가진 알콕시기의 입체장애 효과(steric effect)로 반응속도를 느리게 하는 알콜 치환(alcohol exchange) 방법이 있으나 이것만으로는 속도조절은 아밀알콜(amyl alcohol)을 사용한 경우에도 큰 효과가 없다. 다른 한가지는 할로젠 이온이 하나 혹은 둘 붙은 금속 알콕사이드를 사용하는 방법인데 앞서 언급한 바 있는 금속 할로젠화물 전구체와 마찬가지로 잔류 할로젠 이온이 물성을 감소시키므로 크게 쓰이지 않는다. 세번째 방법은 glycols, organic acids, β -diketonates 등의 킬레이트 유기 리간드를 치환시켜 금속과의 안정한 구조적 결합을 이루게 하여 반응속도를 늦추게 하는 것으로 최근 많이 연구되어지고 있으며 본 연구에서도 이 방법을 택하였다.

킬레이트 유기 리간드를 치환시킨 금속 화합물들은 keto와 enol form의 평형 혼합물로 존재하며, 이때 음전하가 비편재화되기 때문에 이 화합물에서의 양자(proton)는 acidic하여 떼어내기 쉬워져, 금속과 두 개의 카르보닐기 산소(carbonyl oxygen)로 배위 결합을 이루게 되어 상당히 안정한 금속 화합물을 형성하게 된다. 이를 통해 솔 제조시의 가수분해 반응과 축합 반응의 속도를 제한할 수 있어 고분자솔을 만들수 있게 되는 것이다. 열역학적 킬레이트 효과에 대한 근거는 주게(doner) 원자들의 성질과 ring의 크기 및 금속 주위의 배위 위치등에 따라 달라지는데, 본 연구에서 사용한 β -diketonate(DKT) 물질은 6각형 고리구조를 통한 전자의 비편재화 때문에 특히 안정한 것으로 알려져 있다⁶⁾.

따라서 본 연구에서는, 고분자 솔을 만들기 위한 적당한 변형 전구체로 DKT기를 갖는 물질을 개발 합성하고, 이를 이용하여 코팅에 적합한 솔을 제조하기 위한 조건을 확립하고, 그로부터 코팅막을 형성시켜 물성을 파악하고

자 하였다.

2. 실험

2-1. 사용시약 및 기기

본 실험에서 사용한 시약인 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminium isopropoxide)는 Merck Schuchard의 순도 98% 이상의 것이며, 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide)는 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.의 EP급이었다. 용매로 주로 사용한 이소프로판올(isopropanol)과 벤젠(benzene) 등은 Merck의 AR급 시약을 필요에 따라 재증류하여 사용하였으며 물은 2차 증류수를 사용하였다. 주로 사용한 기기 중 FT-IR은 MIDAC과 Nicolet, NMR은 Joel 60 MHz로 각기 KBr과 TMS를 표준 첨가물질로 사용하여 측정하였다. TG-DTA는 Perkin Elmer와 DuPont의 것을, SEM은 Hitachi Model S-510을, TEM은 CM30 PHILIPS를 각각 사용하였으며, dynamic light scattering방법에 의한 솔 입자의 크기는 Brook-Haven Model BI-200 SM을 사용하여 측정하였다.

치환에 사용한 β -diketonate(DKT)기를 갖는 유기 리간드 물질은 DKTH로 표시하였다. 즉 DKTH에서 수소(H)가 빠진 구조를 DKT로 표시한 것이며, monoDKT는 리간드가 하나 치환된 화합물을, diDKT는 리간드가 둘 치환된 화합물을 나타내었다.

2-2. 전구체 합성

2-2-1. Aluminium diisopropoxy monoDKT의 합성

알루미늄 이소프로폭사이드 6.24g(0.03mole)을 벤젠 80ml에 가하여 잘 교반하였다. 여기에 같은 당량의 DKTH를 벤젠 30ml에 녹여서 서서히 적가하였다. 이 용액을 3시간 동안 환류 반응시키고 감압 증류(5mmHg/182°C)하여 투명한 미색 액체 7.56g(92%)를 얻었다.

2-2-2. Titanium triisopropoxy monoDKT의 합성

질소 기체가 충전된 250ml 플라스크에 벤젠 100ml를 넣었다. 여기에 티타늄 이소프로폭사이드 40ml(0.134mole)과 DKTH(0.134mole)를 천천히 가하고, 이를 격렬히 교반하면서 3시간 동안 환류 반응시켰다. 벤젠과 이소프로판올의 azeotrope를 제거시킨 후 감압 증류(5mmHg/130°C)하여 연노란색의 투명한 액체를 41.20g

(86.5%) 얻었다.

2-2-3. Titanium diisopropoxy diDKT의 합성
질소 기체가 충전된 250ml 플라스크에 역시 벤젠 100ml를 넣었다. 여기에 티타늄 이소프로폭사이드 40ml(0.134mole)과 DKTH(0.268mole)를 천천히 가했다. 이를 격렬히 교반하면서 4시간 동안 환류 반응시키고, 벤젠과 이소프로판올의 azeotrope를 제거시켰다. 감압하에서 증류(5mmHg/169°C)하여 연두빛이 도는 노란색의 투명한 액체를 44.21g(77.5%) 얻었다.

2-3. 솔-젤 공정을 이용한 코팅막 제조

2-3-1. 알루미늄 전구체를 이용한 고분솔의 제조

250ml 3구(three-neck) 플라스크에 aluminium diisopropoxy monoDKT를 넣고 이소프로판올에 녹이고, 반응물을 가열하여 80°C로 유지시키면서 격렬히 교반하였다. 여기에 0.3-0.4볼의 산을 용매에 희석시켜 천천히 가하고 1시간 동안 다시 교반하였다. 물 1볼의 양을 가하고 교반시키며 반응을 진행시켰다.

2-3-2. 티타늄 전구체를 이용한 고분자솔의 제조

250ml 3구 플라스크에 titanium triisopropoxy monoDKT 혹은 titanium diisopropoxy diDKT를 넣고 이소프로판올에 녹였다. 반응물을 가열하여 80°C로 유지시키면서 격렬히 교반한 후 각각에 0.25, 0.20몰 이하의 산을 천천히 가하고 1시간 동안 교반하였다. 1내지 8볼의 물을 가하고 같은 온도에서 혼합물을 격렬히 교반하며 반응을 진행시켰다.

2-3-3. 솔 용액의 점도 측정

Schott-Geräte viscometer를 사용하여 측정하였으며, 비중은 25ml 용량의 pycrometer를 사용하였고, 25°C에서 반복하여 평균값을 취했다.

2-3-4. 침액 코팅 실험

농도 조절은 이소프로판올로 하여, 알루미늄 솔의 경우 0.5볼을, 티타니아 솔의 경우에는 0.28볼을 기준으로 하였다. 전처리한 슬라이드 글라스 지지체를 사용하여 침액 코팅(dip coating)하였다. 실온에서 건조시키고, 다시 vacuum desiccator에서 건조시킨 후 20-30°C/hr의 승온속도로 450°C를 최종 온도로 하여 전기로에서 열처리 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전구체 합성

금속 알콕사이드의 물과의 급격한 반응성을 제한하기 위한 적당한 화학적 변형 방법으로 킬레이트 유기 리간드 중 DKT기를 갖는 물질을 치환하였다. 벤젠 용매에 알루미늄 이소프로폭포사이드를 녹인 후 DKTH를 가하고 환류 반응을 시켜 aluminium diisopropoxy monoDKT를 얻을 수 있었다. 이 화합물의 IR 스펙트럼과 ¹H-NMR 스펙트럼을 Fig. 1과 2에 각각 나타내었다. IR 스펙트럼에서 보면 알콕사이드에서는 없었던 1600cm⁻¹ 근처의 강한 카르보닐(carbonyl)기 피크들을 관찰할 수 있었으며, ¹H-NMR 스펙트럼에서 보면 5.2ppm에서 AlOCH의 피크와 4.3과 1.2 근처에서의 피크들로 이를 확인할 수 있었다.

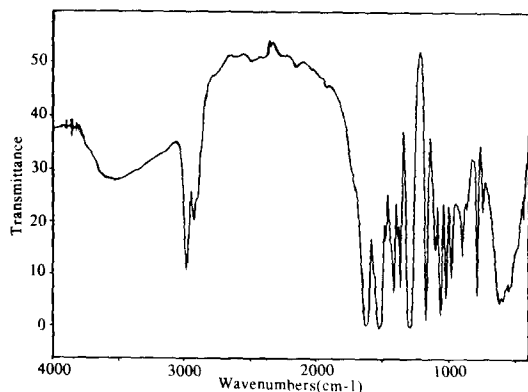


Fig. 1. IR spectrum of aluminium diisopropoxy monoDKT.

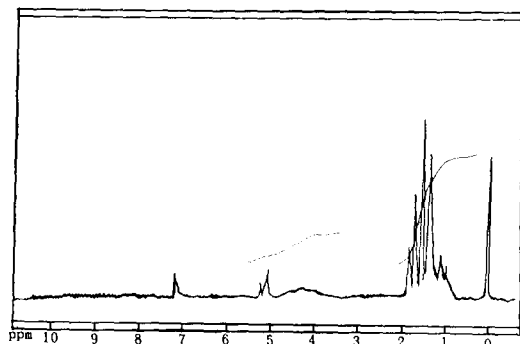


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of aluminium diisopropoxy monoDKT.

역시 벤젠 용매에 티타늄 알콕사이드와 원하는 몰수의 DKTH를 천천히 가하면 노란색

액체가 되고, 이를 3시간 내지 4시간 환류 반응시켜 titanium triisopropoxy monoDKT과 titanium diisopropoxy diDKT를 각각 얻었다. Titanium triisopropoxy monoDKT는 우선 IR 스펙트럼(Fig. 3)에서 1600cm⁻¹ 근처의 강한 카르보닐기 피크들을 관찰할 수 있었으며, ¹H-NMR스펙트럼(Fig. 4)에서 보면 5.0, 4.3, 1.9와 1.3ppm근처의 일련의 피크들로 확인할 수 있었다. 리간드를 2개 치환시킨 titanium diisopropoxy diDKT도 Fig. 5와 6의 IR과 ¹H-NMR 스펙트럼들을 관찰한 결과, IR 스펙트

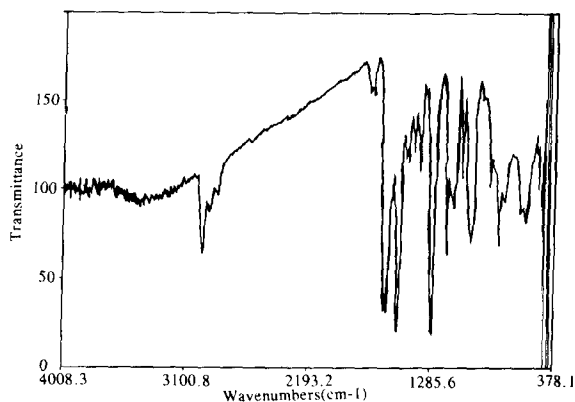


Fig. 3. IR spectrum of titanium triisopropoxy monoDKT.

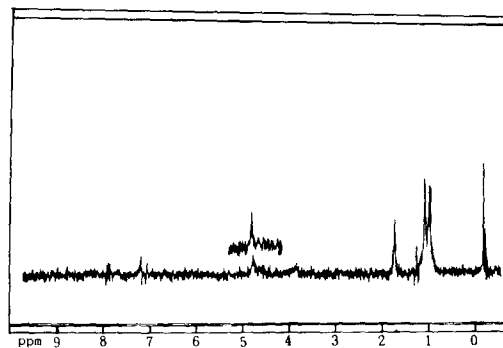


Fig. 4. ¹H-NMR spectrum of titanium triisopropoxy monoDKT.

럼의 1640에서의 카르보닐기는 물론 ¹H-NMR 스펙트럼의 5.0, 4.2, 2.3와 1.2ppm의 피크 등으로 확인할 수 있었다. 알루미늄과 티타늄 화합물들의 스펙트럼들은 거의 비슷한 양상을 보이나, ¹H-NMR 스펙트럼을 통해서 티타늄 치환체보다 알루미늄 치환체가 더 molecular complexity를 갖는다고 할 수 있었

으며, IR스펙트럼을 통해서 치환체 모두에서 알콕사이드들에는 존재하지 않던 1600과 1450cm⁻¹ 근처에서의 강한 카르보닐기 피크들을 관찰할 수 있는데 이는 금속과 두 개의 카르보닐기의 산소로 배위 결합이 되었음을 입증하는 것이었다⁷⁾. 따라서 이러한 치환 전구체를 통해 솔 제조시의 가수분해 반응과 축합 반응의 속도를 제한할 수 있으며, 원하는 물성을 가진 고분자솔을 만들게 되는 것이다.

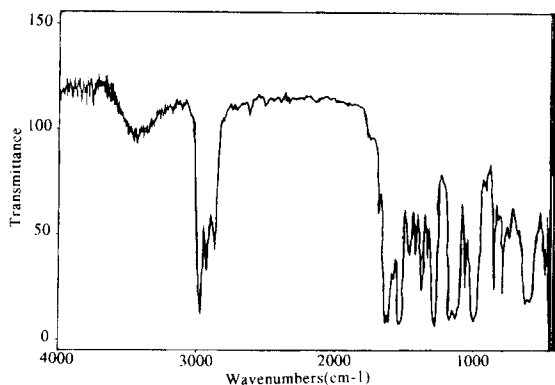


Fig. 5. IR spectrum of titanium diisopropoxy monoDKT.

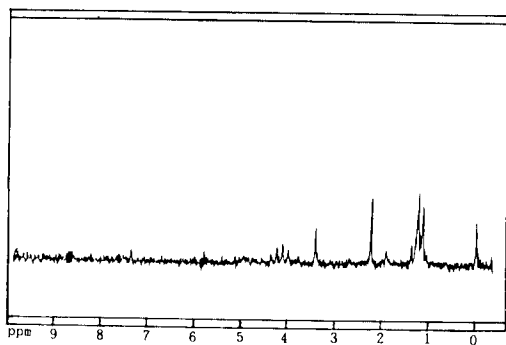
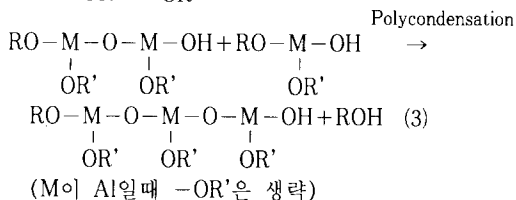
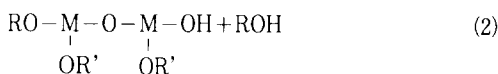
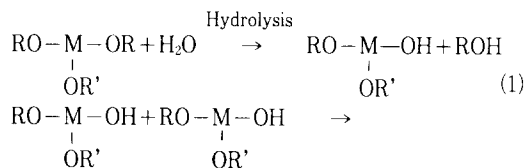


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of titanium diisopropoxy diDKT.

3-2. 솔-젤공정을 이용한 막의 제조

3-2-1. 솔의 제조

앞에서 제조한 전구체들은 다음과 같은 가수분해(hydrolysis) 및 축합(polycondensation) 반응을 거쳐 원하는 구조를 이루게 된다.



위에서 볼 수 있는 것처럼 전구체에 물을 가하면 가수분해가 일어나 식 (1)의 구조가 되고 이것이 다시 중합 반응하여 사슬수가 늘어나게 된다. 이는 경쟁적으로 진행되며 식 (2)의 과정에서 ROH 뿐만 아니라 ROR, HOH 등이 생성될 수 있으나, ROH가 생성, 제거되는 것이 본 반응 조건에서 열역학적으로도 타당하며⁸⁾, 일어날 가능성이 크다고 보고되어 있다. Fig. 7과 8에서의 IR스펙트럼을 살펴보면 전구체에는 존재하지 않던 3000cm⁻¹ 근처에서 넓고 강한 히드록실기의 피크가 나타나므로 위의 메카니즘이 주 반응일 것으로 생각된다.

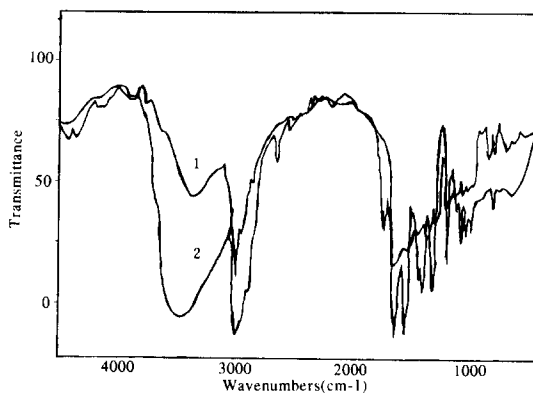


Fig. 7. IR spectra of precursor 1 and sol 2 (alumina)

솔을 제조하는 변수로 물의 양, 산의 양, 농도, 반응시간 등을 고려하였다. 점도가 급격히 증가하여 유동성을 잃는 지점을 젤화점으로 할 때 Fig. 9에서 보면 물이 1몰 이하일때는 산의 양에 큰 차이없이 젤화시간이 비슷하였다. 한편 물의 양이 2몰일 때를 Fig. 10에서 살펴보면, 농도가 묽을수록 젤화시간은 현저하게 느려져 농도에 민감함을 알 수 있었다. 물론 묽은 용액에서는 산의 영향을 어느 정도 고려해야 하며 이러한 결과들은 물의 양과도 관계가 있었다. 즉 물의 양, 산의 양, 농도 등

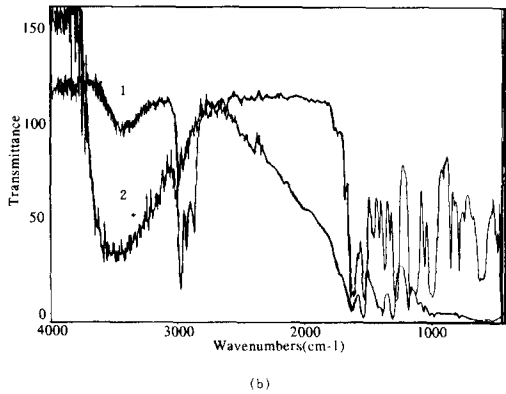
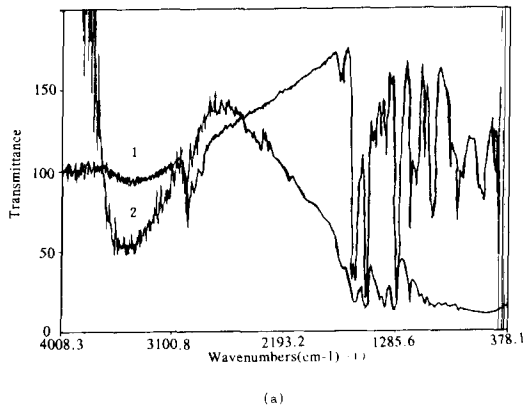


Fig. 8. IR spectra of precursor 1 and sol 2(titania) (a) monsub. (b) disub. compd.

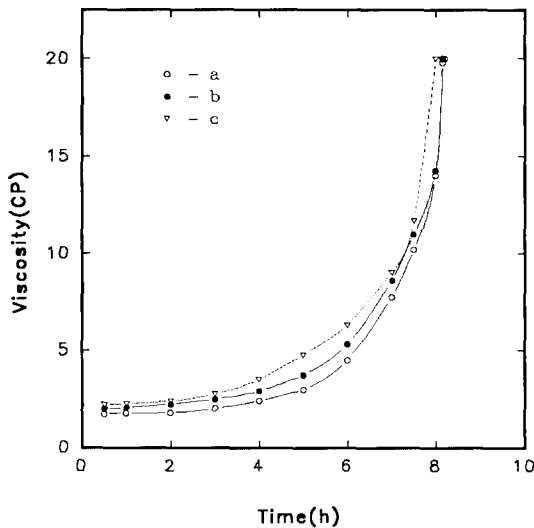


Fig. 9. The viscosity of sols at different times (a) 0.2 (b) 0.3 (c) 0.4H⁺/Alkoxide

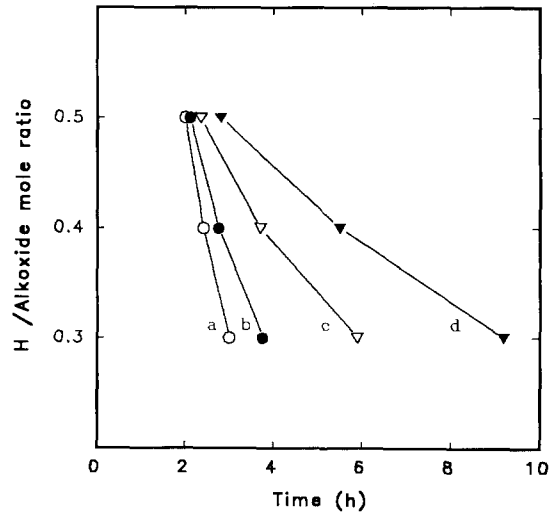


Fig. 10. The gelation time of sols (a) precursor : H₂O : solvent = 1 : 2 : 4.5 (mole ratio) (b) 1 : 2 : 9 (c) 1 : 2 : 18 (d) 1 : 2 : 27

Table 1. Mole ratio of chemicals to prepare alumina and titania sols(alkoxide 1 mole basis)

	Alumina sol	Titania sol	
		Monosub. compd.	Disub. compd.
H ⁺	0.3-0.4	<0.25	<0.20
H ₂ O	1	1	1
Solvent	22	36	35

Table 2. Average particle size of sols(unit : nm)

End capping agent	Temp. (°C)	Time (day)	Alumina sol	Titania sol
No	r.t.	1	3.50 ±0.10	1.40 ±0.10
Yes	r.t.	10	2.15 ±0.05	3.90 ±0.10
No	r.t.	10	2.45 ±0.15	Very large (not measurable)
No	-2	10	2.45 ±0.05	1.25 ±0.05

의 조건을 변화시킴으로써 젤화시간의 조절이 가능하였다. 이를 통해 코팅에 적합한 솔의 조건을 찾아 Table 1에 정리하였다. 이렇게 제조되어진 솔은 dynamic light scattering 장치를 이용하여 입자 크기를 측정하였는데, Table 2에서 보듯이 평균 입자 크기가 수 nm수준의 미세한 입자를 포함하고 있었다. 또한 반응을

끝낸 솔에 end capping agent를 가하여 실온에서 10일간 보관하거나, end capping agent를 가하지 않고 낮은 온도(-2°C)에서 보관하여, 반응이 더 이상 진행되지 못하게 함으로써 솔의 입자 크기를 억제하는 실험도 실시하였다. 이때 사용한 end capping agent는 acetic anhydride이며, 알루미나 솔의 경우에는 낮은 온도에서 보관한 솔보다 end capping agent를 사용한 솔의 입자가 더 작았으나 큰 차이는 없었다. 티타니아 솔에서는 낮은 온도에서 보관한 솔이 end capping agent를 가한 솔보다 훨씬 입자가 작았으며, 실온에서 보관한 솔 중 end capping agent를 가하지 않은 경우에는 측정이 불가할 정도로 큰 입자를 형성하였다. 그러나 end capping agent를 사용하거나 낮은 온도에서 보관한 솔은 모두 10일 정도의 보관 후에도 평균 입자의 크기가 5nm를 넘지 않는 미세하고도 안정한 솔이 제조되었음을 알 수 있었다.

3-2-2. 코팅막의 특성

코팅되어진 솔은 열처리 과정을 통해서 완전한 알루미나나 티타니아로 전환이 되는데, 이 조건을 알아보기 위해 열분석을 하였다. Fig.11과 12에서 볼 수 있듯이 두가지 젤의

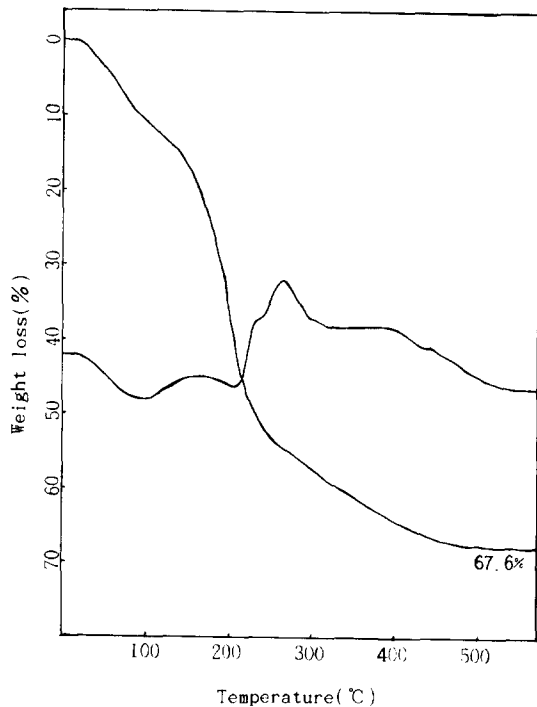


Fig. 11. TG-DTA result of alumina gel.

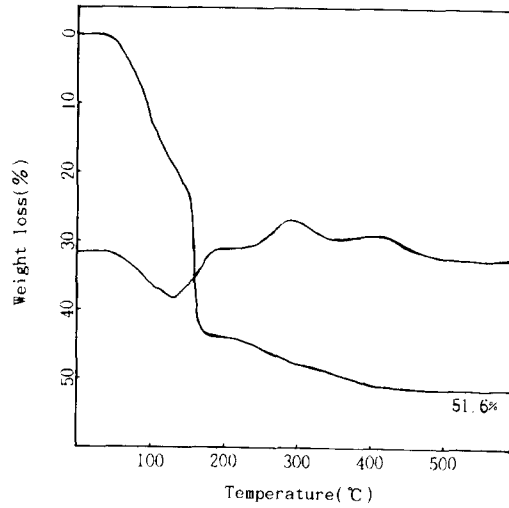


Fig. 12. TG-DTA result of titania gel.



(a)



(b)

Fig. 13. SEM photographs of coating membrane.

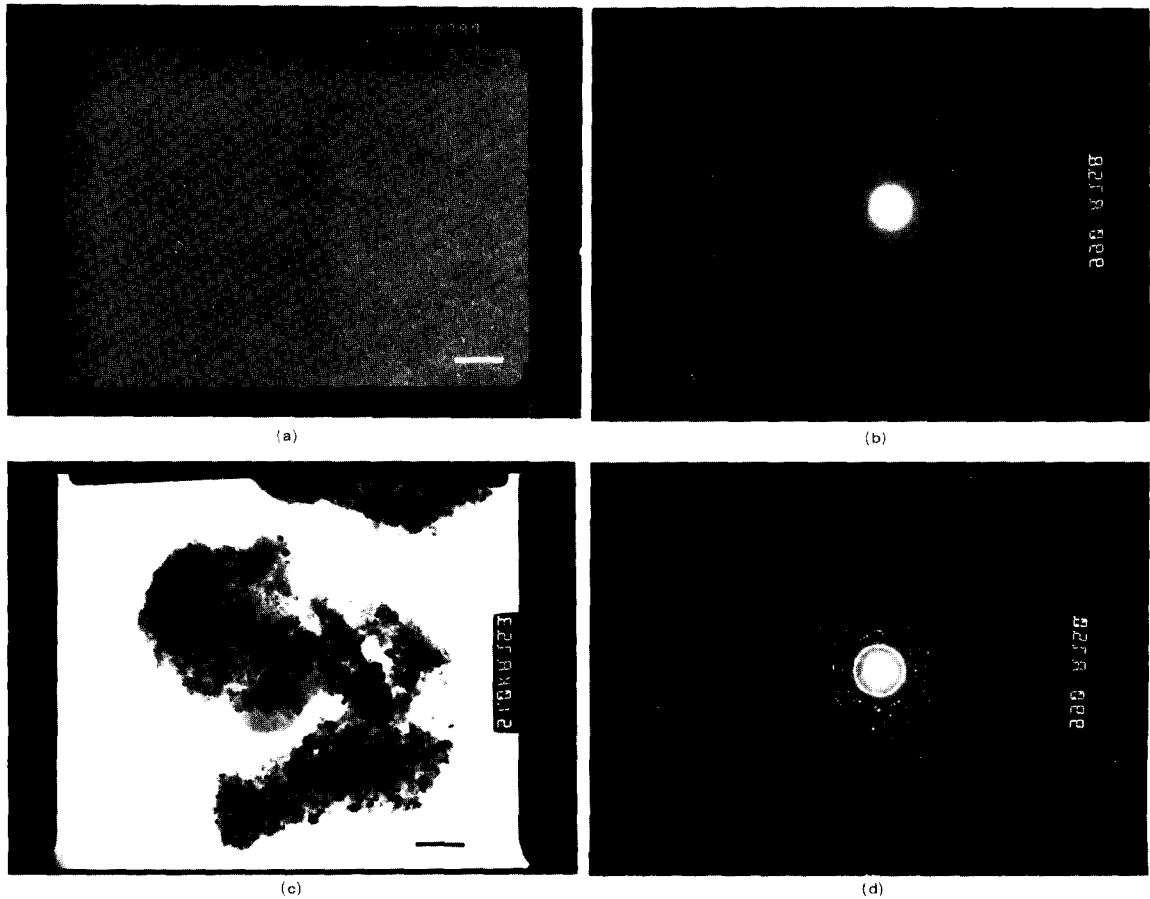


Fig. 14. TEM photographs

- (a) alumina membrane(bar=100nm) (b) alumina grain diffraction
 (c) titania membrane(bar=196nm) (d) titania grain diffraction

열분해 양상이 비슷한데, TGA의 100~200°C에서의 급격한 무게감소는 부착수 탈수에 의한 것이며, 이는 DTA에서의 흡열 피크로도 확인할 수 있었다. 또한 연이어진 무게감소는 유기기들의 분해에 의한 것이라 생각되며, 이 온도에서의 DTA의 발열 피크와 일치하였다. TGA의 400~450°C에서의 완전한 무게감소는 DTA에서의 구조수 탈수에 의한 흡열 피크로 해석할 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 알루미늄, 티타니아의 최종 소결온도를 450°C로 하였다.

앞서 만들어진 솔을 슬라이드 글라스 위에 코팅하여 소결 처리한 것을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 13의 사진에서 볼 수 있듯이 알루미늄의 경우 약 4~4.5 μ m 두께의 매끄럽고 균열이 없는 막을 관찰할 수 있으며, 티타니아

의 경우에도 약 2~2.5 μ m 두께의 균일한 막을 역시 관찰할 수 있었다. 정확한 입자들의 크기를 확인하기 위하여 솔을 grid위에 코팅하여 소결한 후 TEM 사진을 찍어보았다. Fig. 14에서 볼 수 있듯이 티타니아의 경우에는 수 nm에서 최대 30nm 정도의 입자를 가짐을 알 수 있었으나, 알루미늄은 훨씬 더 미세하여 크기를 정확히 파악할 수 없었으며 사진의 모습을 입자로 본다면 1~2nm이하이며 심지어 수 Å 정도의 입자를 갖는다고 할 수 있었다. 이러한 알갱이들의 Fig. 14의 TED (transmission electron-diffraction) 사진과 Fig. 15의 XRD(x-ray diffraction) 결과를 통해 구조를 살펴보면, 두가지 모두 다결정체(polycrystal)의 성향을 가졌으며 알루미늄은 γ 구조, 티타니아는 anatase임을 알 수 있었다.

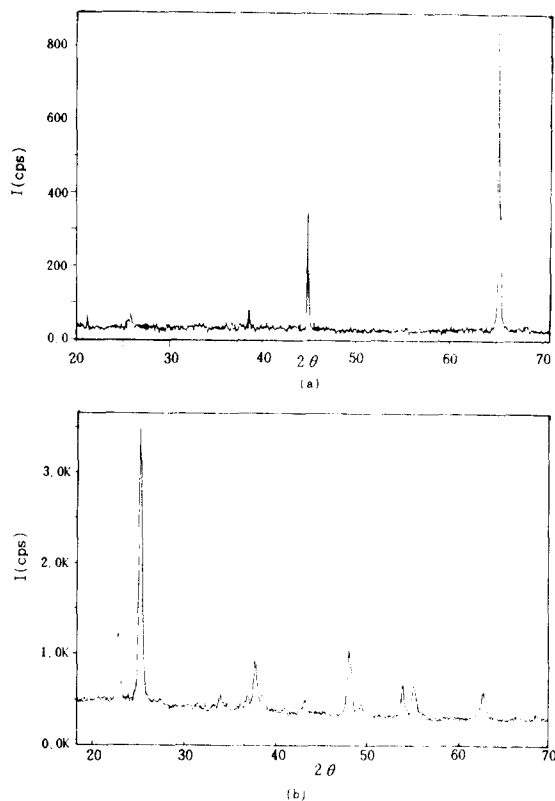


Fig. 15. XRD patterns of (a) alumina and (b) titania

솔을 코팅시켜 소결과정을 거친 코팅막에서 유기기나 히드록실기 등이 제거되어졌는지를 확인하기 위해 IR 스펙트럼을 통해 살펴보았다. 소결 온도에 따른 건조셀의 IR 스펙트럼을 Fig. 16, 17에서 볼 수 있는데, 온도상승에 따라 3000cm^{-1} 근처에서의 히드록실기 피크나 1600cm^{-1} 근처에서의 카르보닐기 피크가 점점 줄어들어 450°C 에서 소결하면 이러한 피크들은 거의 사라졌으나 알루미나는 600°C 에 이르러야 히드록실기 피크가 완전히 없어졌다. 슬라이드 글라스에서의 소결 온도는 지지체 자체의 한계로 인해 450°C 로 하였기 때문에, 티타니아 솔의 경우에는 완전한 티타니아의 막으로 되었다고 할 수 있으나, 알루미나의 경우에는 450°C 에서의 소결 후에도 약간의 잔류 히드록실기가 존재함을 관찰할 수 있었다. 현재 다공성의 세라믹을 지지체로 하여 알루미나 및 티타니아 막을 제조하여 기체 분리 실험을 하는 중이다.

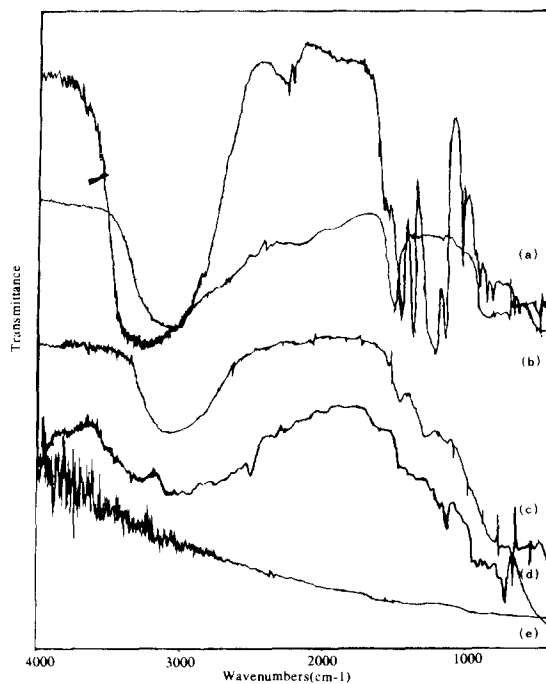


Fig. 16. IR spectra of alumina gels at different sintering temperatures.

(a) 25 (b) 150 (c) 300 (d) 450 (e) 600°C

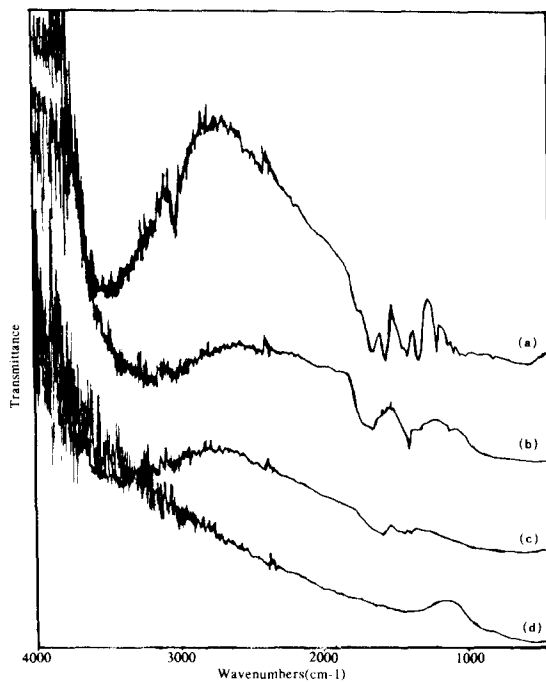


Fig. 17. IR spectra of titania gels at different sintering temperatures.

(a) 25 (b) 150 (c) 300 (d) 450°C

4. 결 론

솔-젤법을 이용하여 미세한 구조의 코팅막을 제조하는 실험을 통하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 치환된 기능기를 갖는 알루미늄과 티타늄 알콕사이드를 합성하여 솔의 전구체로 사용하였다. 이는 부분 가수반응시의 반응 속도 조절에 용이하여 원하는 입자 크기를 갖는 고분자솔의 제조가 가능하였다.

2. 코팅에 적합한 고분자솔의 제조 조건을 정리해보면 다음과 같았다. 알루미늄 솔의 경우에는 알콕사이드 1몰당, 물 1몰, 산 0.3~0.4몰일 때가 유리하였다. 티타니아솔의 경우, 유기 리간드가 1개 치환된 전구체일 때 알콕사이드 1몰당 물 1몰, 산 0.25몰 이하가 적합하였고, 2개 치환된 전구체에서는 산의 양만이 변화되어 0.20몰 이하일 때 좋은 솔이 형성되었다.

3. 제조된 솔과 코팅막의 입자 크기를 측정하여 치밀한 물성을 가짐을 알 수 있었으며, 또한 표면 관찰을 통해 매끄럽고 균일한 막이 형성되었음을 확인하였다. 솔의 평균 입자 크기는 light scattering법으로 측정하였는데 3nm이하였으며, 코팅막의 평균입자 크기는 SEM과 TEM의 사진을 통해 수 내지 최대 30nm임을 알 수 있었다. 코팅막의 표면 역시 SEM과 TEM사진으로 관찰하였는데, 알루미늄의 경우 두께가 약 4~4.5 μ m이며, 티타니아는 약 2~2.5 μ m정도의 균일한 막이 형성되었

음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처의 연구비로 수행된 연구 결과 중의 일부이며, Dynamic light scattering에 의한 입자 크기 측정에 도움을 주신 럭키 중앙 연구소 관계자분들께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. Aldinger et. al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26, 5, 371 (1987)
2. J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 162 (1988)
3. E.M. Rabinovich, in *sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, ed. L.C. Klein (Noyes, Park Ridge, N.J.), 260 (1988)
4. Marc A. Anderson et. al., *J. Memb. Sci.*, 39, 243 (1988)
5. C. Sanchez et. al., *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 65 (1988)
6. A. Ayrat et. al., in *Better Ceramics Through Chemistry III*, ed. C. Jeffery Bringker (MRS, Pittsburg, Penn.), 239 (1988)
7. M. Guglielmi et. al., *J. Non-Cryst. solids*, 100, 16 (1988)
8. Donald R. Ulrich, *Chemtech*, April, 242 (1988)