

## Titanium n-propoxide의 가수분해에 의한 TiO<sub>2</sub> 분말 합성과 반응 메카니즘 (TiO<sub>2</sub> Powder Synthesis by the Hydrolysis of Titanium n-propoxide and Reaction mechanism)

한양대학교 \*명중재, 박진구, 경진범, 김호진

### 1. 서론

TiO<sub>2</sub>는 백색도, 은폐력 및 간섭효과로 인하여 백색안료와 여러 가지 착색안료로도 사용이 가능하다. 그리고 BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, KTiO<sub>3</sub> 등은 유전특성을 갖는 전자재료에 이용될수 있으며 각종 첨유복합재용의 소재로 이용되기도 한다. 또한 광촉매 및 광반도체 등의 응용에도 이용이 가능하다. 이러한 기능성 세라믹스의 활용은 세라믹스의 미세구조와 밀접한 관계를 가지고 있다. 세라믹스의 기능 향상 및 원하는 물성을 부여하기 위해서는 세라믹스의 미세구조를 제어해야만 하며 이러한 미세구조의 제어는 원료분말의 입경, 입도분포, 입자의 형태등의 성질을 제어해야만 가능하다. 산화물을 얻는 방법중의 하나인 졸겔법은 저온합성이 가능하며 입자의 크기를 제어하기가 쉽다는 장점을 가지고 있다. 이러한 졸겔법에 의한 세라믹스의 기능은 반응에서 형성되는 졸겔의 미세구조를 조절함으로써 가능하지만 졸겔반응에 있어 가장 중요한 가수분해와 중합반응의 기초적인 메카니즘 연구는 아직 미비한 상태이다. 본연구에서는 Titanium n-propoxide의 가수분해반응에 의하여 TiO<sub>2</sub>분말을 합성하고 반응메카니즘을 규명함으로써 TiO<sub>2</sub> 분말합성의 기초조건을 확립하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

Titanium n-propoxide의 농도는  $4.9 \times 10^{-3} M$ 로 일정하게 한후 물의 농도를 변화시켜 water/alkoxide의 비가 280-320정도 되도록 하였다. 반응온도를 변화시켜 농도와 온도의 변화에 따라 얻어진 TiO<sub>2</sub>의 형태와 크기를 관찰하였다. 또한 pH 효과에 의한 TiO<sub>2</sub>입자의 합성조건도 관찰하였다. 모든 합성실험은 질소분위기하에서 실시하였다. Titanium n-propoxide의 가수분해 메카니즘에 대한 실험은 자외선 분광법에 의하여 실시하였으며 Titanium n-propoxide와 H<sub>2</sub>O 사이의 가수분해반응을 시간에 따른 흡광도의 변화로 측정하였다. 반응은 물의 농도를 과량으로하여 유사일차반응으로 진행하였다. 이러한 흡광도의 변화로부터 반응속도상수를 계산하며 열역학적 상수를 구하여 Titanium n-propoxide의 반응 메카니즘을 규명하였다.

### 3. 결과 및 고찰

TiO<sub>2</sub>분말 합성실험에서, 50℃에서 24시간 건조시킨 시료는 겔형태의 구조를 나타냈으나, 800℃에서 5시간 열처리하면 rutile구조로 변화되었다. 일정한 물의 농도에서 반응온도가 증가할수록, 일정한 반응온도에서 water/alkoxide의 비가 증가할수록 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기는 작아지는 경향을 보였다. 또한 반응시간을 작게할수록 TiO<sub>2</sub>입자의 크기는 작게 나타났다. TiO<sub>2</sub>분말 합성시 산성촉매를 사용하는 경우는 24시간이 경과한 후에도 TiO<sub>2</sub>분말을 얻을수 없었으나 pH 10.9의 염기성촉매를 사용하는 경우에는 TiO<sub>2</sub>분말을 얻을수 있었다. 그러나 pH가 12-13인 경우에는 분말입자형태가 아닌 gel형태로의 구조변화를 나타내었다. 가수분해 반응속도 측정 결과, 관찰된 반응속도상수  $k_{obs}$ 는 반응온도와 물의 농도가 증가( water/alkoxide의 비 증가)할수록 증가하였다. 전이상태에 참여하는 n-value는 3.2-3.4정도의 값이었으며, 활성화 엔탈피 및 활성화 엔트로피값은 25℃에서 각각 25.7 KJ/mole, -232.1J/mole.K 이었다. 위의 n-value 와 활성화 파라메타로부터 Titanium n-propoxide의 가수분해 반응은 이분자 반응인 S<sub>N</sub>2 mechanism으로 진행되는 것으로 추정되었다.