

Ti Double Alkoxide 의 수화반응

김선욱 · W.C. LaCourse*

산업과학기술연구소 (RIST) 무기재료 연구분야

*N.Y. State College of Ceramics Alfred University, Alfred, U.S.A.

(1989년 5월 10일 접수)

Hydrolysis Reaction of Ti Double Alkoxide

Sunuk Kim and W.C. LaCourse*

Ceramics Lab. RIST, Pohang, Korea

*N.Y. State College of Ceramics Alfred University, Alfred U.S.A.

(Received May 10, 1990)

요 약

TIACA 는 iso-propyl group 과 acetylacetonate group 의 두 종류 ligand 와 결합하고 있다. 이 두 종류의 group 은 서로 상이한 수화 속도를 갖고 있다. acetylacetonate group 의 느린 수화속도는 TIACA 가 수용액 중에서도 안정하고 침전의 형성없이 TiO_2 및 다성분계 gel 을 준비하는 데에도 사용이 될 수 있는 특성을 부여한다. 이들 side group 의 수화속도를 I.R. 과 U.V. spectrophotometer 를 이용 연구하였다.

ABSTRACT

TIACA has two different side groups (ligands) as iso-propoxy groups and acetylacetonate groups. These two side groups have different hydrolysis rates. The two different rates of hydrolysis confer unique properties on TIACA, which are stability in aqueous solution and easy preparation of TiO_2 and its multi components gels without precipitation. Their hydrolysis rates were monitored with I.R. and U.V. spectrophotometer.

1. 서 론

Metal alkoxide 는 대부분 조절할 수 없이 빠른 반응 속도 때문에 공정 상의 working range 가 제약을 받아왔으며 다성분계의 gel 제조시에는 각 성분의 출발물질간 반응 속도차이로 인하여 침전의 형성, 불균질한 product 의 생성 등의 문제가 야기된다.

이러한 문제점들을 해결하기 위하여 여러가지 방법들이

고안되었다.

첫째, 다량의 증류수 첨가시에 빠른 반응속도로 인한 alkoxide 의 침전을 막기 위하여 물의 첨가없이 대기 중의 수분을 이용, sol 을 서서히 가수분해하여 속도를 제한하는 방법¹⁾.

둘째, 반응속도가 느린 alkoxide 를 부분적으로 미리 반응시켜 조성 중 빠른 반응속도의 물질과 혼합한 후 계속 반응을 진행시키는 방법^{2,3)}.

셋째, metal alkoxide의 side group을 선택하여 alkoxide 간의 반응속도 차이를 감소시키는 방법이 있다⁴⁾.

본 실험에서는 TiO₂ gel의 형성시 사용되어 매우 안정한 sol 제조를 가능케하는 Titanium di-isopropoxide bis(2, 4-pentanedionate) (이후 TIACA*로 칭함)의 가수분해에 관하여 pH와 증류수의 첨가량에 의한 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. TIACA의 수화반응물 생성

TIACA와 증류수를 비이커에서 부피비로 1:3으로 혼합하여 생성된 침전물을 여과지를 이용 걸러낸 후 150°C에서 건조한 다음 X-ray diffractometer와 IR spectrophotometer로 분석하였다.

2.2. TIACA의 수화반응

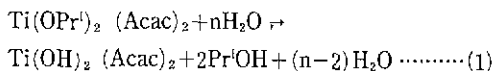
TIACA와 acetylacetonone(이하 HAcac로 칭함)은 U.V. region에서 결합상태에 따라 각각 고유의 absorption band를 가지므로 다음과 같이 sol을 만든 후 absorption band를 관찰하였다.

10ml의 TIACA와 20ml의 U.V. grade isopropyl alcohol을 혼합한 후 Fig.1에서의 같이 순서대로 각각 2ml의 12N HCl과 2ml의 15N NH₄OH 및 증류수를 첨가하였다. 증류수의 양은 TIACA 1mol당 각각 4mol과 20mol이 되도록 첨가하였다.

각 용액으로부터 0.01ml의 용액을 증류수 첨가후 시간별로 채취한 후 U.V. grade alcohol로 1000배 희석하여 U.V. band의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

TIACA는 Ti(Oiso-C₃H₇)₂ (C₅H₇O₂)₂의 구조식을 갖고 있으며 물과 혼합시 수화되어 식 (1)과 같이 반응을 진행한다.



Prⁱ=iso-C₃H₇

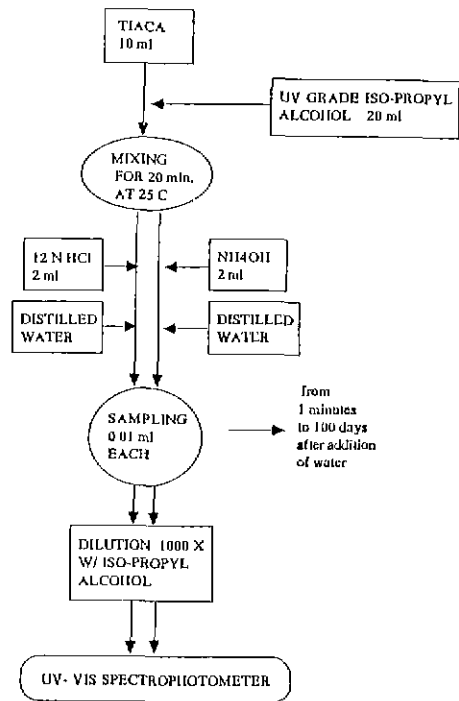
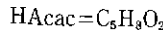
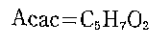


Fig.1. Schematic diagram of sample preparation for UV-VIS spectrophotometer.



Ti(OH)₂(Acac)₂는 침상의 결정으로서 iso-propyl alcohol에는 가역적으로 용해되어 투명한 sol을 생성한다. TIACA와 물의 혼합물을 약 1:1이상의 부피비로 ethyl alcohol iso-propyl alcohol과 혼합하면 위의 침전물은 형성되지 않는다. TIACA와 물의 혼합으로 생성된 침상의 침전물은 XRD 분석결과 (Fig.2 참조) Titanyl bis acetylacetonate, TiO(C₅H₇O₂)₂로 알려졌다³⁾. 침상의 침전물은 Fig.3의 I.R. 분석 결과에서도 마찬가지로 iso-propyl group에 해당하는 band는 결여되어 있고 Acac group에 해당하는 band는 그대로 남아 있는 것으로 나타나 있다.

Fig.3의 I.R. spectrum에서 변화된 band는 1170, 1135, 625cm⁻¹에 위치하는데 이중 625cm⁻¹의 band가 Ti에 결합되어 있는 iso-propyl group의 가수분해에 의한 것으로 다른 논문의 결과와도 일치한다⁴⁾ 그러므로 TIACA의 iso-propyl group은 물과 반응하여 빠른 시간내에 수화되지만 Acac group은 매우 안정하게 결합되어

*Kay-Fry의 등록상표

Sample Name (File name SS1100)

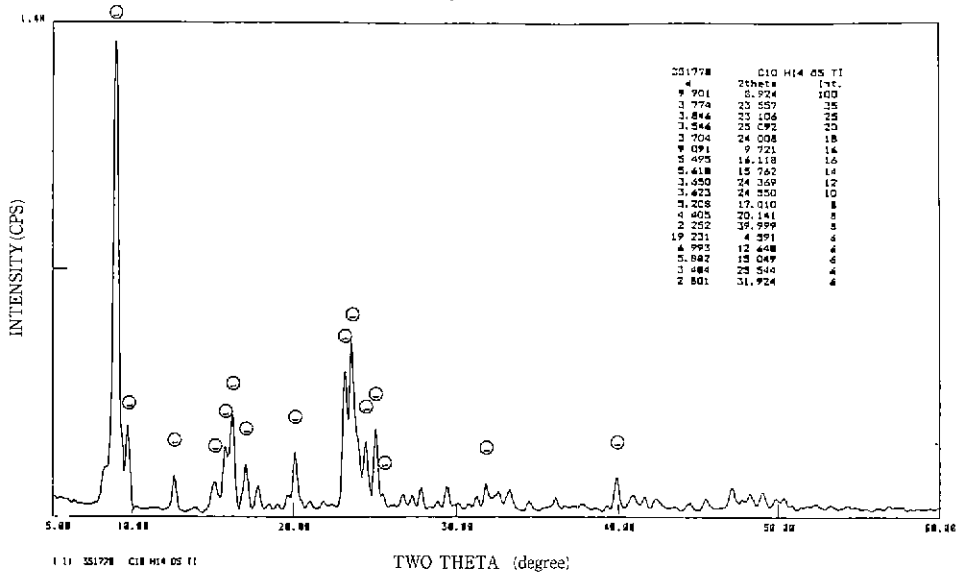


Fig. 2. XRD pattern of hydrolysis product of TIACA.

있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 건조한 침전물, $TiO(C_3H_7O_2)_2$ 의 DTA, TGA의 결과로 약 220°C에서 열분해에 의한 급격한 무게 감소를 보이는데 이것은 Acac group에 의한 것으로서 이론치 65.2%와 근사한 68.3%의 무게 감소를 나타내었다. 이상

과 같은 실험 결과로서 Acac group은 iso-propyl group과는 달리 과량의 물과 혼합하여도 거의 수화되지 않고 Ti와 결합을 유지하고 있음을 알 수 있다.

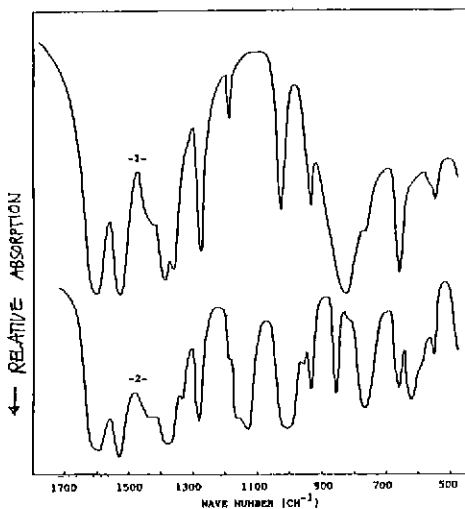


Fig. 3. Infrared spectra of TIACA(2) and its hydrolysis product.

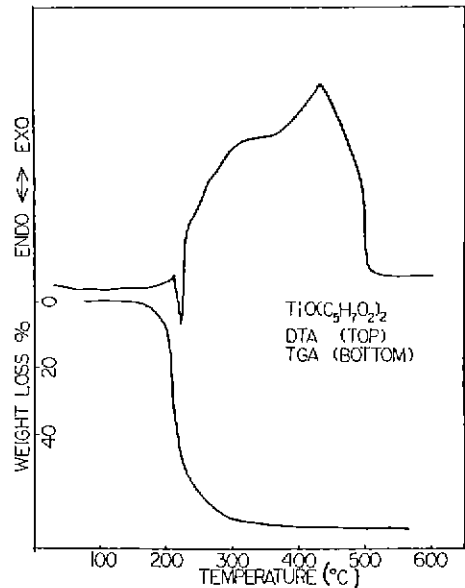


Fig. 4. Thermal analysis of Hydrolysis product of TIACA.

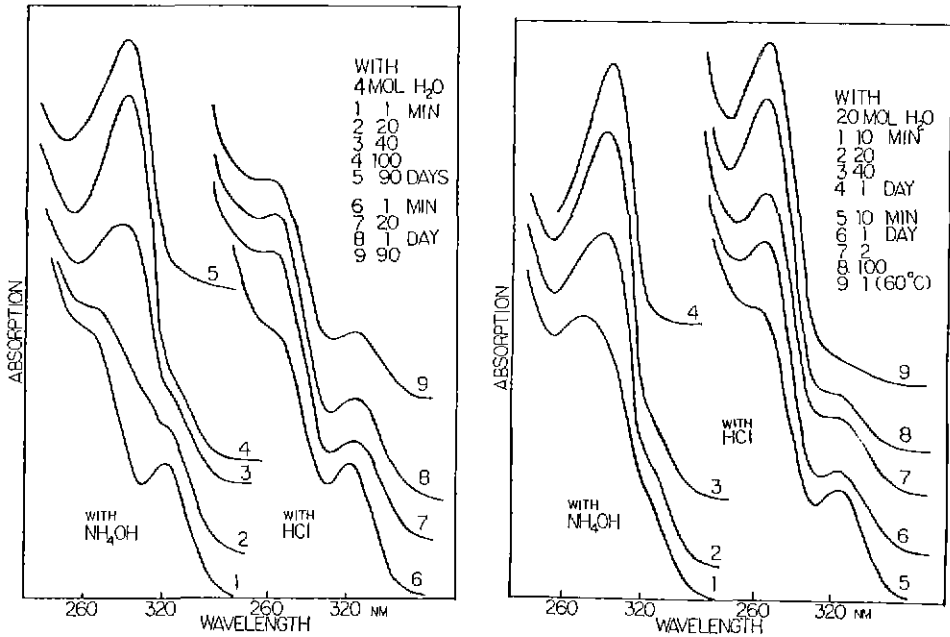


Fig. 5. UV spectra of TIACA sol catalysed with 12N HCl and 15N NH₄OH at 25°C.

TIACA의 Acac group은 alcohol중에서 325nm, 270 nm에서 absorption band를 형성하며 HACac는 270nm에서만 band를 갖고 NH₄OH로 pH가 조정된 염기성 용액에서는 300nm 파장 부근으로 이동되는데 다른 문헌⁷⁾에서도 동일한 결과를 보여주고 있다. Fig.5에서 TIACA 1 mol당 4mol, 30mol의 종류수로 만든 sol(이후 T4, T20로 칭함)은 HCl이 가해졌을 때 (+A로 칭)와 NH₄OH가 가해졌을 때(+B로 칭함) U.V. region의 absorption band에 큰 차이를 나타낸다. T4+A sol은 시간의 경과에 따라 UV spectrum에 큰 차이를 보이지 않으나, T4+B sol은 매우 큰 차이를 나타내어 270nm의 band는 시간이 경과함에 따라 증가하면서 동시에 300nm의 위치로 이동하였다.

T20+A와 T20+B sol의 경우에는 T4+A와 T4+B sol보다 270nm의 band intensity 증가가 비교적 빠른 추세를 보이며 NH₄OH를 촉매로 사용한 sol이 HCl을 사용한 것보다 빠르게 증가함을 알 수 있다. T20와 T4 sol의 차이는 가해진 물의 양에 의한 것으로 물의 양도 Acac group의 수화속도에 영향을 미칠을 알 수 있다. NH₄OH가 sol에 가해졌을 경우 270nm의 band intensity가 증가하며 300nm로 이동하고 동시에 325nm의 band는 급히

감소한다.

알콜 용액중의 HACac는 275nm에서 absorption band를 가지며 free HACac가 제거된 distilled TIACA는 325nm에서 한개의 absorption band⁸⁾를 가지나 보통 상용의 TIACA는 약간의 과량 HACac가 포함되어 있으므로 두 band가 관찰되는데 270nm의 absorption band는 free HACac에 의한 것이고 325nm의 absorption band는 Ti와 결합되어 있는 Acac group에 의한 것이다. U.V. spectrum 중 325nm의 band가 감소하는 것은 TIACA의 Acac group이 수화되기 때문이며, 동시에 270nm의 band가 증가되며 300nm로 이동하는 것은 염기성 sol중에서 free HACac의 양이 증가되기 때문이다.

4. 결 론

TIACA의 iso-propyl group은 titanium iso propoxide의 iso-propyl group과 마찬가지로 물에 대한 수화 속도가 매우 빠르지만 Acac group은 수용액 중에서도 매우 안정하다. 그러나 sol의 pH를 조절함에 따라서 Acac group의 수화속도를 변화시킬 수 있는데 높은 pH에서 그 속도가 빠르며 낮은 pH에서는 서서히 진행된다.

TIACA의 이용으로 TiO_2 gel을 준비시 pH의 조절로 gel의 특성을 조정할 수 있으며 다성분계의 gel 준비시 성분간 반응속도를 조정할 수 있으므로 균질도가 높은 gel을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCES

1. S. Sakka and K. Kamiya, "Glasses from Metal Alcoholates," *J. Non-Cryst. Solids* **42**, 403-422 (1980).
2. B.E. Yoldas, "Formation of Titanium-Silica Glasses by Low Temperature Chemical Polymerization," *J. Non-Cryst. Solids* **38-39**, 81-86 (1980).
3. B.E. Yoldas, "Monolithic Glass Formation by Chemical Polymerization," *J. Mat. Sci.*, **14**, 1843-1849 (1979).
4. M. Yamane et al, "Preparation of Gels to Obtain Glasses of High Homogeneity by Low Temperature Synthesis," *J. Non-Cryst., Solids.*, **48**, 153-159 (1982).
5. R.C. Mehrotra et al, Metal Beta-Diketonates and Allied Derivatives; Academic Press, N.Y., pp.10-12 (1978).
6. "D.C. Bradly and C.E. Holloway, Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectral Studies on Labile cis-Dialkoxy-Bis(Acetylacetonato) Titanium(IV) Compounds," *J. Chem. Soc.*, (A) 282-285 (1969).
7. C.N.R. Rao, Ultra-Violet and Visible Spectroscopy Chemical Applications, 2nd ed, London Butterworths, p.99, 210 (1967).
8. A. Yamamoto and S. Kambara, "Structure of the Reaction Products of Tetraalkoxy Titanium with A_{cac} and Ethyl A_{cac} ," *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4344-4348 (1957).