

졸-겔법에 의한 TiO_2 미분말 합성과 반응메카니즘(Ⅱ) : Titanium n-propoxide의 가수분해

명 중재 · 박 진구 · 정 용선* · 경 진범 · 김 호건

한양대학교 화학과, *한양대학교 세라믹 연구소
(1997년 5월 13일 접수, 1997년 8월 1일 채택)

Synthesis of TiO_2 Fine Powder by Sol-Gel Process and Reaction Mechanism(Ⅱ) : Hydrolysis of Titanium n-Propoxide

Jung-Jae Myung, Jin-koo Park, Yong-Sun Chung*, Jin-Bum Kyong, and Ho-Kun Kim

Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

*Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received May 13, 1997, Accepted August 1, 1997)

요약 : n-propanol 용매내에서 titanium n-propoxide ($Ti(O^nPr)_4$)의 가수분해반응에 의하여 TiO_2 미분말을 합성하였고, 가수분해속도를 자외선 분광법에 의하여 측정하였다. 분말합성은 water / alkoxide의 농도비가 약 300정도에서 실시하였으며, 물농도, 반응온도, 반응시간 및 반응용액의 산·염기효과에 의한 합성조건을 조사하였다. 반응은 $Ti(O^nPr)_4$ 의 농도에 비하여 물농도를 과량으로 하여 유사일차반응으로 진행시켰고, 반응속도상수를 Guggenheim method로 계산하였다. 또한 물의 동위원소효과(D_2O)를 측정하여 반응에 관여하는 물분자의 촉매성을 확인하였다. 실험결과 중성 및 염기성 용액 조건에서 TiO_2 미분말이 합성되었고, 미세구조 관찰로부터 TiO_2 입자는 직경 0.4~0.7 μm 정도의 구형 입자로 확인되었으며, 물의 농도와 반응온도가 증가할수록, 반응시간이 감소할수록 입자크기는 작아지는 경향을 보였다. 물의 동위원소효과로부터, 물분자는 nucleophilic catalysis로 작용하고 있으며, 반응속도로부터 전이상태에 참여하는 n-value와 열역학적 파라미터를 계산한 결과, $Ti(O^nPr)_4$ 의 가수분해반응은 이분자 반응인 associative S_N2 mechanism으로 진행하는 것으로 추정되었다.

Abstract : TiO_2 powders were synthesized via hydrolysis reaction of titanium n-propoxide in n-propanol solvent and the reaction rates were studied by use of UV-vis spectroscopic method. Concentration of water, reaction temperature, reaction time and acid-base effects of the solution were investigated to determine the optimum conditions for TiO_2 powder synthesis. The reaction were controlled to proceed to pseudo-first order reaction in the presence of excess water in n-propanol solvent. The rate constants which varied with temperature and concentration of water were calculated by Guggenheim method. Reaction using D_2O was also carried out to determine the catalytic character of water. TiO_2 powders were synthesized only in the neutral and basic solution and those were almost spheric forms having average particle size of 0.4-0.7 μm diameter. Particle size decreased with increasing concentration of water and reaction temperature, however, increased with increasing reaction time. Associative S_N2 mechanism for the hydrolysis was proposed from the data of n-value in the transition state and thermodynamic parameter. D_2O solvent isotope effect showed that H_2O molecules reacted as nucleophilic catalysis.

1. 서 론

세라믹스는 원료 분체를 성형, 고온 처리하여 제조되는 다결정체로서, 단결정과는 달리 균일체가 아닌 복잡하고, 다양한 미세조직과 구조를 가지고 있다. 따라서, 파인 세라믹스의 다양한 기능은 이러한 미세구조와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 세라믹스의 기능을 향상시키고, 원하는 물성을 부여하기 위해서는,

세라믹스의 미세구조를 제어해야 한다. 또한, 세라믹스는 원료 분말로부터 제조되는 만큼, 세라믹스의 미세구조 제어는 원료 분말의 입경, 입경분포, 입자의 형태, 및 순도등의 성질을 제어해야 한다. 이와 같은 원료 분말의 특성을 제어할 수 있고, 고순도의 미분말을 얻을 수 있는 분말 제조법으로, 졸겔법이 1980년대부터 활발히 연구되어 왔다. 그러나, 졸겔법에 의하여 유리, 섬유 및 기능성 세라믹스용 미분말을 합성할 때 일어나는 화학

반응 및 물리적인 변화 등을 반응온도, 출발용액의 조성, 농도, 및 반응의 모드 등 매우 다양하고, 복잡한 변수에 의하여 결정되므로, 간단히 정리하여 설명하기가 상당히 까다롭다. 따라서, 복잡한 화학반응을 설명하기 위해서는, 반응을 단계별로 나누어서 보다 단순화시킨 다음, 각 단계별로 자세한 반응경로를 조사하여, 이를 종합할 필요가 있다. 금속alkoxide[1-3]을 이용하는 졸겔법의 경우, 반응의 초기 단계는 alkoxide의 가수분해반응으로서, 가수분해반응의 mechanism을 명확히 규명하는 것은, 다음 단계인 중합반응을 설명하는 기초가 될 뿐만 아니라, 합성되는 미분말 입자의 특성을 제어하는 기본단서가 될 수 있다. 금속 alkoxide 중에서 가수분해반응 메카니즘이 비교적 자세히 규명되어 있는 silicon alkoxide의 경우, 산성 촉매와 염기성 촉매의 경우에 있어 가수분해 메카니즘이 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다[4-11]. 즉, 산성 촉매인 경우 히드로늄 이온 H_3O^+ 가 OR기의 O를 공격하는 친전자 기구에 의해 가수분해가 진행하며, Si에 결합된 OR의 수가 감소함에 따라 반응성이 감소하여 $Si(OH)_4$ 로 가수분해될 확률이 적어지고, 따라서, $Si(OH)_4$ 로 되기 전에 중합반응이 일어나 선형 구조의 고분자 전구체를 형성하기가 쉽다. 반면, 염기성 촉매인 경우 OH^- 기가 $Si(OR)_4$ 의 Si위치에 결합하여 OR이 (OR^-) 형태로 Si로부터 유리되는 친핵기구에 의하여 가수분해가 일어나며, OR이 OH 1개로 치환되면 잔류하는 OR기가 급격히 OH로 치환되고, 따라서, 단량체가 거의 가수분해된 뒤 축중합반응이 일어나므로 3차원 망목구조를 가진 고분자 전구체가 형성된다.

본 연구에서는 각종 전자재료, 안료 등으로 응용성이 큰 TiO_2 미분말을, titanium alkoxide를 이용한 졸겔법에 의하여 합성하고, titanium alkoxide의 가수분해 메카니즘을 규명하고자 하였다. Titanium alkoxide의 가수분해반응 메카니즘이 규명되면, 가수분해 반응조건의 조절을 통하여 졸겔구조를 조절할 수 있으며, 졸겔구조의 조절을 통하여 원하는 특성의 미분말을 얻을 수 있게 된다. 이미 본 연구자들은, 전 논문[12]에서 titanium isopropoxide의 가수분해에 의한 TiO_2 미분말 합성과 반응 메카니즘에 대한 기본적인 연구 결과를 보고한 바 있다. 본 논문도 TiO_2 합성 및 메카니즘 규명 연구의 일환으로서, 전 논문에 이어 titanium n-propoxide에 의한 TiO_2 분말 합성과 가수분해 반응 메카니즘을 조사한 결과를 기술한 것이다. TiO_2 분말 합성조건에서는 반응온도, 반응농도, 반응시간 및 반응용액의 산·염기 조건에 대하여 조사하였고, 가수분해 반응메카니즘은 UV-Vis spectroscopic method를 이용하여 규명하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 기기

$Ti(OC_3H_7)_4$ ($Ti(O^Pr)_4$)는 Aldrich Chemical의 특급 시약을 사용하였으며, 용매로 사용된 n-propanol(Junsei Chemicals : 99.9%)은 molecular sieve로 물성분을 제거한 후 사용하였다. 가수분해 반응 메카니즘 측정 및 TiO_2 미분말 합성에 사용된 증류수는 1차 증류수를 이온 교환 수지를 거쳐 얇은 증류수를 사용하였다.

반응물의 혼합은 micropipette(10-100 μ l)을 사용하였다. 가수분해 반응 메카니즘을 측정하기 위한 UV-vis 분광기는

Perkin Elmer Lambda 7이었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. TiO_2 분말합성

전 실험과정에서 n-propanol을 용매로 사용하였다. $Ti(O^Pr)_4$ 의 농도는 4.482×10^{-3} M로 일정하게 고정하였으며, 물의 농도는 1.388 M, 1.480 M, 및 1.573 M으로 하여, water / alkoxide의 농도비가 280-320 정도가 되도록 조절하였다. 우선, ice bath 속에 설치된 250 ml three neck round flask 속에 용매인 n-propanol 170 ml을 넣은 다음, $Ti(O^Pr)_4$ 를 첨가하며 용액을 교반하여 균일한 상이 되도록 하였다. 다음 용매인 n-propanol과 가수분해에 참여하는 물 70 ml을 제조하여 separated funnel에 넣은 뒤, 위에서 제조한 alcohol-alkoxide 용액에 한 방울씩 떨어뜨리며 교반하였다. 용액의 혼합을 ice bath에서 실시하는 것은, 낮은 온도에서는 물질의 분자 운동이 느려지고, 분자간 충돌효과가 떨어지게 되며, 물질의 반응속도가 느리게 되므로, 용액의 혼합중 일어나는 $Ti(O^Pr)_4$ 의 가수분해 반응은 고려대상에서 제외할 수 있기 때문이다. 이렇게 혼합된 용액을 온도가 미리 조절된 항온조로 이동시켜 가수분해 반응을 진행시켰다. 반응온도는 25°C, 35°C 및 45°C이고, 반응시간은 24시간이었다. 이상의 물의 농도 (water / alkoxide 비)와 온도조건에서 TiO_2 분말의 최적 합성조건을 선택하고, 선택한 조건에서 반응시간 및 반응용액의 pH가 TiO_2 미분말에 미치는 영향을 조사하였다. Water / alkoxide의 농도비를 500, 1000으로 증가시켜 입자의 크기변화와 형태를 조사하였으며, 반응시간은 10, 5, 3, 1시간으로 반응시간을 감소시켜, 반응시간에 따른 입자의 형태를 조사하였다. 또한, 용액의 pH조정은 HCl과 NH₄OH을 사용하였다. 합성된 분말은 원심분리기를 사용하여 용매와 합성된 고상입자를 분리하였으며, 이때 회전속도는 3600 rpm이며, 30분간 작동시켰다.

2.2.2. Characterization

2.2.2.1. 미세구조 관찰

합성한 미분말의 평균입자 크기와 미세구조를 확인하기 위하여, 미분말을 소량 취하여 이를 에탄올에서 분산시킨 후, SEM (Akashi BS-130S)을 사용하여 관찰하였다.

2.2.2.2. XRD분석

Titanium n-propoxide의 가수분해에 의하여 얻어진 분말을 50°C에서 24시간 동안 건조시켜, 이때 얻어진 분말의 상(phase)을 확인하기 위하여 XRD분석(Enraf Noinus, FR 590)을 실시하였다. 분말의 상변화를 확인하기 위하여 350°C와 800°C에서 열처리하여 조사하였다. 분석조건으로 25mA, 30KV에서, target 으로는 CuK α 을, filter는 Ni을 사용하였다. 측정범위는 50°C에서 24시간 건조시킨 분말의 경우는 2°~50°까지 측정하였으며, 350°C와 800°C에서 각각 5시간 동안 열처리한 시료에 대해서는 20°~60°까지 측정하였다.

2.2.3. 가수분해반응속도

2.2.3.1. 유사일차반응속도상수 계산

$Ti(O^Pr)_4$ 의 가수분해반응속도를 측정하기 위하여, UV분광기의 reference와 sample cell에 각각 4.482×10^{-3} M $Ti(O^Pr)_4$ 을 넣은 뒤, 물의 양을 1.388 M~1.573 M의 농도비로 변화시켜 가

며 첨가하였다. 여기서 알 수 있듯이, 물의 농도는 $Ti(O^nPr)_4$ 에 비하여 과량이며, 이는 유사일차반응에 의한 가수분해반응의 조건을 만들어 주기 위한 것이다. $Ti(O^nPr)_4$ 의 UV흡수 band 파장 위치는 224 nm였으며, 가수분해를 위한 혼합용액의 최대 흡수 band 파장 위치는 약 300 nm부근이었다. 가수분해 반응속도 상수는 흡광도의 변화를 이용하였으며, 시간에 따른 흡광도의 변화를 조사하기 위하여 파장위치를 선택하였다. 이 파장위치는, 본 반응의 최대 흡수 파장보다 약 8 nm 큰 308 nm의 파장을 선택하였고, 시간에 따른 흡광도의 변화가 비교적 일정한 pattern을 나타내는 위치이다. 시간에 따른 흡광도의 변화를 각각의 물의 농도와 25°C, 35°C 및 45°C에서 측정하여, Guggenheim method[13]에 의한 유사일차반응속도상수 k_{obs} 를 구하였다. 계산식은 다음과 같다.

$$\ln(A_{t-\Delta t} - A_t) = -k_{obs} \cdot t + \text{constants} \quad (1)$$

여기서 A_t 는 처음 시간의 흡광도이고, $A_{t-\Delta t}$ 는 반감기 2~3배 위치에 해당하는 흡광도를 나타낸다.

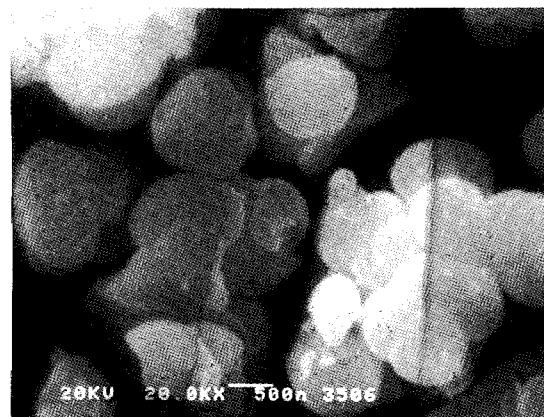
2.2.3.2. 동위 원소 효과

$Ti(O^nPr)_4$ 의 가수분해반응에 참여하는 물대신, 중수소를 포함한 물을 사용하여 반응속도상수를 비교하면, 물분자의 촉매작용을 고찰할 수 있다[14]. 따라서, H_2O 대신 D_2O 를 사용하여 가수분해반응실험을 하였으며, 같은 방법으로 유사일차반응속도 상수 $k_{D2O obs}$ 를 구하였다. 이때, 농도조건은 H_2O 의 반응속도 측정조건과 일치하며, 반응온도는 25°C였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조관찰

반응온도 25°C에서, 물의 농도를 변화시켜 합성한 TiO_2 입자의 미세구조관찰을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1. a)는 1.388 M H_2O 에서 얻어진 TiO_2 입자의 미세구조로 입자크기가 0.78 μm 정도이며, Fig. 1. b)는 1.573 M H_2O 에서 얻어진 것으로 입자크기가 0.42 μm 정도이었다. 물의 농도와 반응온도에 따라 합성된 TiO_2 입자의 평균크기를 도식화하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이, 일정한 온도에서 water / alkoxide의 비(물농도)가 증가할수록 입자크기가 작아지는 경향을 나타내었다. 그러나, 45°C에서의 입자크기 변화는 25°C와 35°C에서 보여준 것과는 달리, 미소한 입자크기의 변화를 나타내고 있다. 물의 농도를 1.388 M~1.573 M으로 변화시키고, 반응온도를 25°C~45°C로 변화시켜 각각의 조건에서 얻은 TiO_2 입자의 크기를 조사한 결과 25°C, 1.573 M H_2O 에서 비교적 미세한 입자를 얻을 수 있었다. 따라서, 25°C, 1.573M H_2O 의 조건을 선택하여, water / alkoxide의 비가 500, 1000(물의 농도가 2.336 M, 4.672 M에 해당)인 조건과 반응시간 및 반응용액의 산·염기 효과를 조사하였고, 35°C와 45°C에서는 조사하지 않았다. Water / alkoxide의 비가 500일 때 얻은 TiO_2 분말의 입자크기는 0.12 μm 정도(Fig. 3)로, 물의 농도가 1.388 M~1.573 M일 때 얻어진 입자크기보다 더 작은 입자가 얻어졌다. 물의 농도가 증가하는 경우에는 OH^- 의 농도가 크므로, 가수분해가 쉽게 일어나 $TiOH$ 의 양이 많아지게 되고, 중합반응에 의한 TiO_2 입자의 핵형성이 쉽게 된다.



(a) 1.388 M H_2O



(b) 1.573 M H_2O

Fig. 1. SEM photographs of TiO_2 powder synthesized at 25°C by the hydrolysis of titanium n-propoxide.

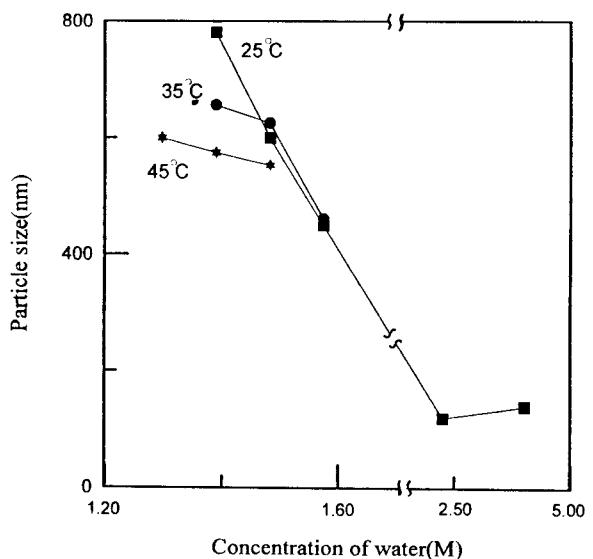


Fig. 2. Plots for TiO_2 particle size vs. concentration of water at various temperatures.

그 결과, 핵의 수는 많아지며, 이 핵을 생성시키기 위한 $TiOH$

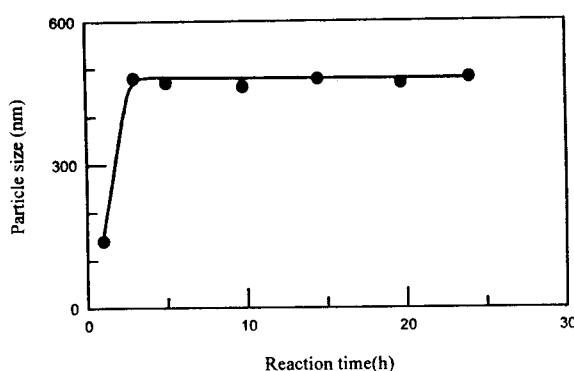


Fig. 3. Plot of particle size vs. reaction time($R = 337, 25^{\circ}\text{C}$).

의 양은 적어지기 때문에, 입자의 크기는 작아지는 것으로 추정된다. 그러나, water / alkoxide비가 1000인 경우, 500의 경우보다 약간 큰 입자크기를 나타내고 있다. 이것은 일정한 농도까지는 입자크기는 작아지만, 어느 기점의 농도에서는 입자의 크기가 더이상 작아지지 못하고, 한정된 입자크기를 유지하는 것으로 사려된다. 반응시간에 따른 입자의 크기변화에 대한 관계를 Fig. 3에 나타내었다. Titanium-H₂O용액의 반응시간을 변화시켜 얻은 입자의 크기에서 반응시간이 1시간인 경우, 약 0.15 μm정도의 미세하고 균일한 크기의 TiO₂ 입자를 얻을 수 있었다. 그러나, 반응시간을 3시간으로 한 경우에는 0.48μm정도로 24시간 반응시킨 경우와 유사한 크기를 나타내었다. 반응시간을 5, 10, 15시간 및 20시간 동안 실시한 경우에서도 비슷한 입자크기를 나타내었다. 이것은 가수분해반응 초기에 형성된 미세한 TiO₂입자가, 반응시간이 지남에 따라 입자와 입자의 결합에 의하여 보다 큰 입자로 형성되는 것으로 추정되며, Ikemoto 등[15]과 Ring 등[16]도 반응시간이 경과함에 따라 입자크기가 증가하며, 일정시간 후에는 크기변화가 일어나지 않고 있음을 보고하고 있다. 또한, Shimataria 등[17]은 silicon alkoxide의 SiO₂ 성장기구에서 SiO₂입자의 초기 급격한 성장은, 모액에서의 Si공급과 미립자의 합체에 의한 반응기구로 성장하지만, 그 이후로는 합체에 의해서만 입자성장이 일어나는 것으로 보고하였다. 반응용액의 산·염기 조건에 따른 실험결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 pH를 2.5와 4.5로 조절하여 실험한 결과, 24시간이 경과하여도 반응용액은 투명한 상태로 침전은 이루어지지 않았다. 그러나, NH₄OH을 사용하여 용액을 pH 10.4와 11의 염기성으로 조절한 경우, pH가 10.4에서는 반응시간이 경과함에 따라 백탁 현상이 나타나 TiO₂ 입자의 침전현상을 관찰할 수 있었으나, pH가 11인 경우에는 백탁 현상은 나타나지 않고, polymeric 줄의 형태를 보였다. Keefer[18]는 산 염기 촉매반응에 대하여, 산촉매 가수분해 반응은 친전자성 메카니즘에 의하여 진행되며, 염기성 촉매반응은 친핵치환 과정으로 진행하는 것으로 설명하였다. 본 반응에서 사용한 titanium n-propoxide도 H⁻ 또는 OH⁻이온에 의한 촉매반응이 일어날 수 있다. HCl수용액을 사용하는 경우 침전이 일어나지 않고, 염기성에서 일어나는 것은 titanium n-propoxide의 가수분해반응은 base catalysis hydrolysis가 우세함을 나타내는 것이다. 즉, HCl에서 분리된 H⁺이온은 solvent인 alcohol 또는 H₂O와 결합하여 C_nH₅OH₂⁻ 또는 H₃O⁻를 형성한다. 산촉매반응이 일어나기 위

Table 1. The pH Effect for Synthesis of TiO₂ Powder from Titanium n-Propoxide(25°C, N₂ Environment)

H ₂ O(ml)	HCl(ml)	NH ₄ Cl(ml)	N ₂ O/Ti(O ^t Pr) ₄	pH	Type
6.0	0.8 (1M)		297	2.5	Not precipitated
6.0	0.8 (0.01M)		297	4.5	Not precipitated
6.0		0.8 (1M)	297	10.4	Powder
6.0		0.8 (14.8M)	297	11	Bulk

해서는 C_nH₅OH₂⁻(또는 H₃O⁻)가 Ti에 접근해야 하지만, alkoxide의 alkyl group에 의하여 방해를 받아 전자간 반발이 일어날 수 있다. 반면에, 염기촉매반응인 경우, OH⁻는 C_nH₅OH₂⁻(또는 H₃O⁻)에 비하여 크기가 작으며, alkyl group과의 작은 영향을 받으며 Ti에 접근할 수 있다. 따라서 alkyl group의 steric effect가 산촉매보다 상대적으로 작기 때문에 염기성 촉매작용이 비교적 용이한 것으로 보인다.

3.2. XRD 분석 결과

온도 조건 25°C이고, 물의 농도가 1.480 M에서 합성한 분말을 50°C에서 24시간 건조시킨 분말과 이를 350°C와 800°C에서 각각 5시간 동안 열처리하여 얻은 시료에 대한 XRD pattern을 Fig. 4에 나타내었다. 50°C에서 24시간 동안 건조한 분말의 경우, Fig. 4. a)에서와 같이 특정 각도에서 피크가 관찰되지 않고 broad한 곡선을 나타내며, 특히, 2θ가 7° 이하의 낮은 각도에서 회절강도가 크게 증가하는 것으로 보아, 합성된 입자는 비정질 상태이며, 유리상태가 아닌 gel상태로 추정된다[19-20]. Fig. 4. b)는 350°C에서 5시간 열처리한 분말의 경우로, 50°C에서 24시간 건조시킨 분말을 열처리하는 경우, 특정 위치에서 피크가 나타나며, 이들 피크들은 대체로 피크 폭이 broad한 상태를 보이고 있다. 이들 피크들을 JCPDS card(card No. 21-1272)와 비교한 결과, TiO₂의 anatase 구조에 해당하는 것으로 확인되었다. 그러나, 800°C에서 5시간 동안 열처리한 분말의 경우에는 Fig. 4 c)와 같이, 350°C에서 관찰된 위치와는 다른 각도에서 비교적 sharp한 피크들을 얻을 수 있었으며, 이러한 피크들은 JCPDS card(card No. : 21-1276)와 비교한 결과, TiO₂의 rutile 구조에 해당하는 것으로 확인되었다. XRD분석으로부터, titanium n-propoxide의 가수분해에 의하여 얻어진 초기 분말은 젤 형태의 구조로 온도를 가하는 경우, 결정화되기 시작하여 TiO₂ 구조를 이루는 TiO₆ 팔면체 기본 구조에 뒤틀림이 크고, 상온에서 비교적 불안정한 anatase 구조가 먼저 형성되며, 이러한 분말에 열을 더 가하는 경우, TiO₆ 팔면체 구조의 뒤틀림이 적은, 보다 안정한 형태의 rutile 구조로 상전이하는 것으로 예상된다[21]. 이러한 결과는 전보에서 얻어진 결과와도 일치하였다. 또한 NH₄Cl을 사용하여 pH 11의 염기성 용액의 조건에서 얻어진 괴상의 분말시료에 대한 XRD분석 결과는, Fig. 4에서 얻은 결과와 동일한 XRD pattern을 나타내었다.

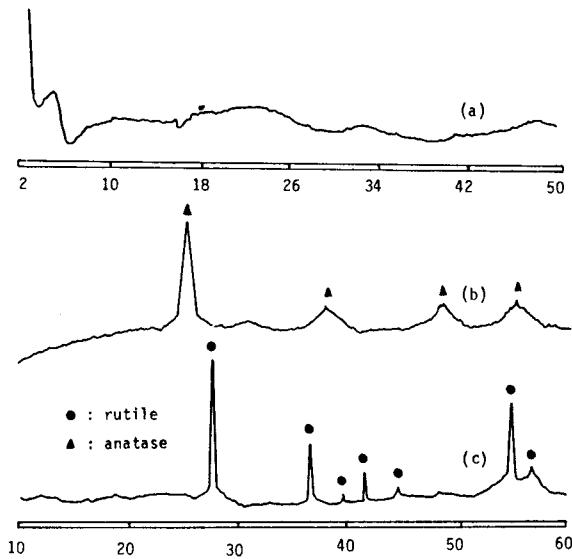


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiO_2 powder synthesized by hydrolysis of titanium n-propoxide. (a) dried at 50°C for 24h, (b) calcined at 350°C for 5h and (c) calcined at 800°C for 5h.

3.3. 가수분해 메카니즘

$\text{Ti(O}^{\text{Pr}}\text{)}_4$ 의 가수분해반응에 대한 메카니즘 연구는 전 논문에서 실시한 방법과 동일하게 실시하였다[12]. 흡광도 측정을 위한 파장(λ_{fix})은 308 nm로 고정하였으며, 이 파장위치에서 시간에 따른 흡광도의 변화를 측정하였고, 흡광도의 급격한 증가가 일어나는 점을 가수분해반응의 무한 평형점으로 선택하였다. 반응온도는 25°C, 35°C, 45°C이었으며, 각각의 물의 농도에서 시간에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다. 25°C에서 각각의 물농도에 대해 계산한 $\ln(A_{t-\Delta t} - A_t)$ 와 시간과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 또한, 동위원소효과에 대한 실험결과는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5와 Fig. 6에서 알 수 있듯이, $\ln(A_{t-\Delta t} - A_t)$ 와 시간과의 관계가 직선을 이루고 있으며, 이는 (1)식의 가정이 타당성이 있음을 의미한다. 식(1)에 의해 계산된 유사일차반응 속도상수 k_{obs} 을 종합하여 Table 2에 나타내었다. 일정한 온도에서 물의 농도가 증가할수록 직선의 기울기는 증가하는 것을 알 수 있으며, 이때 직선의 기울기는 반응의 유사일차반응속도 상수로서 반응의 속도상수가 물의 농도에 의존하고 있음을 나타낸다. 이러한 결과는 Table 2에서 나타난 유사일차반응속도 상수 값으로도 확인할 수 있다. 촉매반응에 대한 고찰을 하고자 실시한 동위원소효과에 대한 실험결과는 다음과 같다. H_2O 와 D_2O 에 대한 속도상수비는 1.24-1.41(Table 2)사이의 값으로, titanium isopropoxide의 경우에서 얻은 값(1.07-1.25)보다 약간 증가한 수치를 나타내고 있다. Deuterium oxide solvent isotope effect는 nucleophilic catalysis와 general base catalysis의 촉매 반응을 구별할 수 있는 판단기준으로 사용할 수 있다. 대부분의 경우, 물과 D_2O 에서 general base catalysis를 수행하는 경우, $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ 의 비가 2-3정도의 값을 가지는 것이 관찰되었으며, nucleophilic catalyzed hydrolysis에 대해서는 $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ 의 비가 1근처의 값을 나타났다. 이러한 실험결과는 proton의 느린

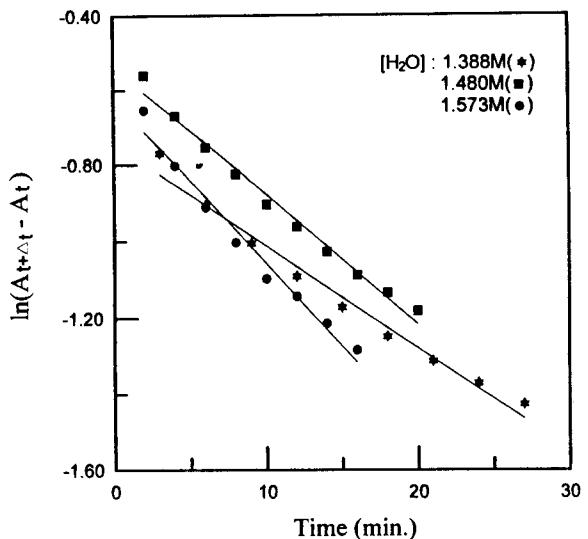


Fig. 5. Plots of $\ln(A_{t-\Delta t} - A_t)$ vs. time of the hydrolysis of titanium n-propoxide at 25°C.

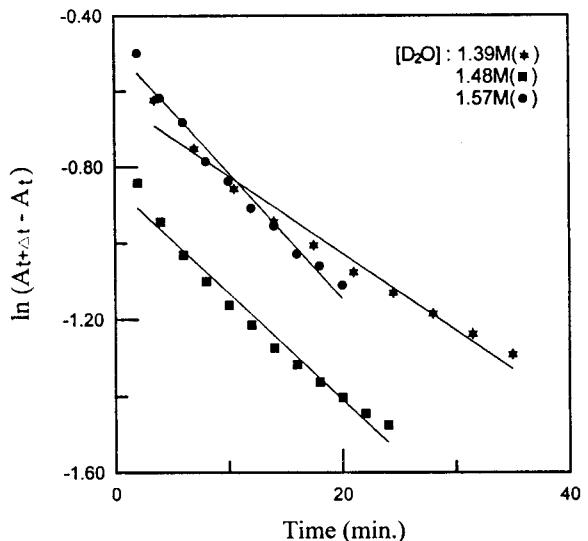


Fig. 6. Plots of $\ln(A_{t-\Delta t} - A_t)$ vs. time of the hydrolysis of titanium n-propoxide at 25°C.

이동이 deuterium oxide에서 반응속도를 느리게 하는 결과로 나타나며, 이와 같은 proton의 느린 이동없이 반응이 진행되는 경우에는 반응속도에서 D_2O 효과가 없는 것으로 나타난다. 또한, Fedor등[22]의 연구결과에 따르면, $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} \geq 2$ 인 경우 물이 general base catalysis(Brönsted base)로 작용하며, 0.8-1.9인 경우에는 nucleophilic catalysis(Lewis base)로 작용한다고 보고하고 있다. 따라서, 본 연구에서 얻은 동위원소 속도상수비($k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 1.24-1.41$)로부터, titanium n-propoxide의 가수분해 반응에 참여하는 물분자는 nucleophilic catalysis로 작용하고 있음을 예측할 수 있다[23-24]. 이러한 결과는 용액의 산·염기 효과에 의한 실험결과와도 일치하고 있다. Kivinen등[25]이 보고한 연구결과에 따르면, 전이상태에서 n개의 물분자가 반응에 관여한다는 가정하에 반응의 속도상수와 물의 농도

Table 2. Rate Constants for the Reaction of Titanium n-Propoxide(4.482×10^{-3} M) with Water in n-Propanol at Various Temperatures

Temp. (°C)	[H ₂ O] (M)	$10^4 k_{\text{obs}}$ (sec ⁻¹)
25	1.388	4.589(3.253 ^a)
	1.480	5.648(4.525 ^a)
	1.573	7.049(5.432 ^a)
35	1.388	5.999
	1.480	7.741
	1.573	8.975
45	1.295	7.455
	1.388	9.080
	1.480	11.79

a ; Concentration of D₂O, * $k_{\text{obs}, \text{H}_2\text{O}} / k_{\text{obs}, \text{D}_2\text{O}} \approx 1.24 \sim 1.41$

와의 관계를 설명할 수 있다. Titanium n-propoxide의 반응이 전 논문[12]과 유사한 반응으로 진행된다면, 유사일차반응 속도 상수는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\ln k_{\text{obs}} = n \cdot \ln[H_2O] + \ln k_a \quad (2)$$

이때, 직선의 기울기는 반응의 전이상태에 관여하는 물분자의 수로서, Kivinen n value라고도 하며, k_a는 이차반응속도상수이다. (2)식에 의하여 유사일차반응속도상수와 물농도에 대한 상관관계를 Fig. 7에 나타내었다. 각각의 온도에서 측정한 data 가 직선을 이루고 있으며, 이는 Kivinen등이 가정한 반응식이 타당성이 있음을 의미한다. n 값에 의한 반응메카니즘을 판단하는 기준에 의하면, n값이 2-3정도이면 2분자반응으로 진행하며, n값이 6-7정도이면 1분자반응으로 진행하는 것으로 보고하고 있다. 반응의 전이상태에 작용하는 물분자의 수와 이차반응 속도상수 k_a를 (2)식의 기울기와 intercept값으로부터 계산하였고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 본 반응의 n 값은 3부근의 값을 가지며, 이는 2분자반응에 가깝다는 것을 나타낸다. 물농도와 반응온도가 증가할수록 이차반응속도상수 k_a는 증가하며, 이때 입자크기도 작아지는 경향(Fig. 2)을 나타내고 있다. 이것은 반응속도가 증가할수록 용액내에서 핵형성이 빠르게 일어나고, 생성되는 핵의 수가 많아지게 되어, 입자가 작아지는 경향을 나타내는 것으로 추정된다. 위와 같은 반응의 전이상태 메카니즘을 확인하기 위하여 열역학적 변수들을 계산하였다. 계산한 열역학 값들은 Table 3에 종합하여 나타내었다. Hudson등[26]의 보고에 의하면, 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피값에 의하여 반응메카니즘을 예측할 수 있다. 즉, 활성화 엔탈피값이 활성화 엔트로피값보다 크다는 것은, 리간드(친핵체)의 치환과정에서 leaving ligand의 bond breaking이 entering ligand의 bond formation보다 우세하여, 중심원자에 결합되어 있는 leaving ligand가 먼저 해리되어 lower coordinate를 형성한 후, entering ligand에 의해 즉시 결합이 형성되는 dissociative(D) mechanism(S_N1)으로 진행하는 엔탈피 조절반응(1분자반응)을 의미하고 있다. 그러나 활성화 엔탈피값이 활성화 엔트로피값보다 작은 경우에는, entering ligand가 중심원자에 먼저 bond formation을 형성하여 enhanced coordinate transition

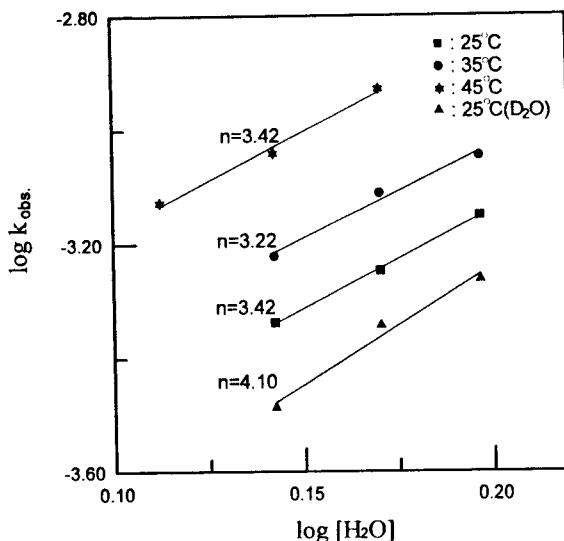


Fig. 7. Plots of $\log[H_2O]$ vs. $\log k_{\text{obs}}$ for the hydrolysis of titanium n-propoxide at various temperatures. (n : the number of molecules of water).

Table 3. Rate Constants and Activation Parameters for the Reaction of Titanium n-Propoxide with Water in n-Propanol at Various Temperatures

Temp. (°C)	$10^4 k_a$ (M · sec ⁻¹)	n ^b	ΔH^\ddagger (kcal · mole ⁻¹)	$-\Delta S^\ddagger$ (cal · mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kcal · mole ⁻¹)
25	1.488	3.4	6.1	55.3	22.6
35	2.119	3.2	6.1	55.4	23.1
45	3.038	3.4	6.1	55.4	23.7

b ; the number of molecules of water

state을 형성한 후, leaving group이 떨어져 나가는 associative (A) mechanism(S_N2)으로 진행하는 엔트로피 조절반응(2분자반응)으로 보고하고 있다. 전보에서 얻은 titanium isopropoxide의 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피는 유사한 값 (13.2 Kcal/mol 과 19.8 cal/mol.K)가지며, 따라서, 이 반응은 entering ligand, 즉, OH의 첨가에 따른 bond formation과 leaving ligand (-O^{Pr})의 해리에 의한 bond breaking에 따른 결합 정도가 비슷하게 일어나는, synchronous S_N2 mechanism[27]으로 진행하는 것으로 추정할 수 있다. 그러나, Table 2에서 나타낸 바와 같이, titanium n-propoxide의 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피값은 각각 6.1 kcal/mol 과 55.3 cal/mol.K로, 활성화 엔트로피값이 활성화 엔탈피값에 비하여 비교적 크다(절대값)는 사실을 알 수 있다. 즉, entering ligand(OH)⁻의 bond formation이 leaving ligand(-O^{Pr})의 bond breaking보다 우세하여, 중심원자와 entering ligand와의 결합길이가 중심원자와 leaving ligand와의 결합길이보다 약간 짧게(보다 강한 결합)되고, 따라서, entering ligand의 addition이 먼저 일어나고, leaving ligand의 elimination이 일어나는 associative S_N2 mechanism [28]으로 진행하는 것으로 추정된다. 본 반응에 대한 반응 메카니즘을 Fig. 8에 나타내었다.

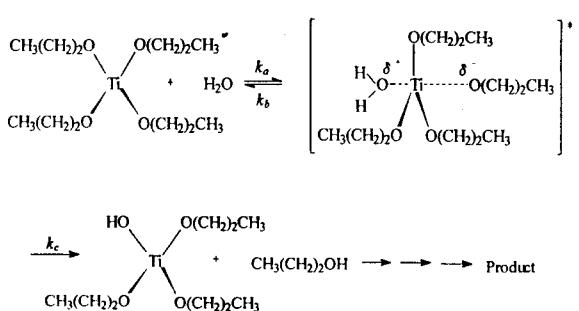


Fig. 8. Proposed scheme of hydrolysis reaction mechanism of titanium n-propoxide.

4. 결 론

Titanium n-propoxide의 가수분해에 의하여 TiO₂분말을 합성하였고, 가수분해에 대한 속도상수와 그 반응메카니즘을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미세구조관찰결과, 얻어진 TiO₂는 평균입자크기가 0.4~0.7 μm정도의 구형 분말이었으며, water / alkoxide의 농도비가 500 이상인 경우와 반응시간이 1시간인 경우에 얻어진 입자크기는 0.12 μm정도로, 물의 농도와 반응온도가 증가할수록, 반응시간이 감소할수록 입자크기는 작아지는 경향을 나타내었다.

2) XRD분석결과, 50°C에서 24시간 건조시킨 TiO₂분말은 gel 상이었으며 350°C와 800°C에서 각각 5시간 열처리하는 경우, anatase와 rutile구조로 상전이하였다.

3) H₂O와 D₂O에 의한 가수분해속도상수비(25°C), k_{H2O} / k_{D2O}의 값은 1.24~1.41이었으며, 이 값으로부터, 반응에 참여하는 물 분자는 nucleophilic catalysis로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

4) 가수분해반응의 전이상태에 관여하는 n-value는 3.2~3.4사이의 값을 나타내었으며, 활성화 에너지와 활성화 엔트로피값은 25°C에서 각각 6.14 kcal/mole과 55.5 cal/mole.K이었다.

5) n-value 와 열역학적 파라미터로부터, titanium n-propoxide의 가수분해반응은 S_N2 mechanism으로 진행하는 것으로 추정되었다.

참 고 문 헌

- D. C. Bradley, "Metal Alkoxides, Advances in Chemistry Series," 23, 10(1959).
- D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, *Academic Press*, 19(1978).
- R. C. Mehrotra, *J. Non-Crystal. Solids*, 100, 1(1988).
- J. Livage, M. Henry and C Sanchez, "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxide, Progress in Solid State Chemistry," 18, 259(1988).
- E. R. Pohl and F. D. Osterholtz, "Molecular Characterization of Composite Interfaces," Plenum, New York, 157(1985).
- R. K. Iler, "The Chemistry of Silica," John Wiley & Sons, N.Y (1979).
- K. D. Keefer, "Better Ceramics through chemistry," eds. C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, North-Holland, N.Y, 15 (1984).
- R. E. Timms, *J. Chem. Soc.*, 1969(1971).
- C. Okkerse, "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts," Academic Press, New York (1978).
- D. R. Uhlmann, B. J. Jelinski and G. E. Wrek, "Better Ceramics through Chemistry", New York, 59(1984).
- C. G. Swain, R. M. Esteve and R. H. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 11, 965(1989).
- J. J. Myung, Y. S. Chung, J. B. Kyong and H K. Kim, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 7, 794(1996).
- E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, 2, 538(1926).
- J. R. Bacon, J. N. Demos, *Anal. Chem.*, 55, 653(1983).
- T. Ikemoto, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, 烹業協會紙, 93, 261(1985).
- J. H. Jean, D. M. Goy, and T. A. Ring, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66(10), 1517(1987).
- 下平高次郎, 若桑睦夫, 無機材研報告書, 第14號, 49(1977).
- K. D. Keefer, "Better Ceramics through Chemistry," eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, North-Holland, N.Y, 15(1984).
- W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd, John Wiley & Sons, New York, 95(1960).
- C. E. Williams, R. P. May and A. Guinier, "Material Science and Technology," ed. R. W. Cahn, D. Haasen and E. J. Kramer, 2B, VCH, New York, 611(1993).
- 菱田俊一, "セラミックス材料としてのTiO₂の化學", ニューセラミックス, No. 1, 49(1991).
- L. R. Fedor and T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4138 (1965).
- C. A. Bunton and V. J. Shiner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3207(1961).
- G. Gopalakrishnan and J. L. Hogg, *J. Org. Chem.*, 46, 4959 (1981).
- A. Kivinen, *Acta Chem. Scand.*, 19, 845(1965).
- R. F. Hudson, *Ber. Bunsenges Physics. Chem.*, 68, 215 (1964).
- R. W. Alder, R. Baker and J. M. Brown, "Mechanism in Organic Chemistry", Chap. 3, Wiley-Interscience, London (1971).
- R. Tashma and Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1845 (1977).