

Titanium *n*-Butoxide의 가수분해에 의한 TiO₂ 분말 합성과 반응 메카니즘

朴振求 · 明重在 · 鄭龍善[†] · 景鎮範 · 金壽健*

한양대학교 화학과

[†]한양대학교 세라믹소재연구소

(1999. 3. 13 접수)

Synthesis of TiO₂ Powders by the Hydrolysis of Titanium *n*-Butoxide and Reaction Mechanism

J. K. Park, J. J. Myung, Y. S. Chung[†], J. B. Kyong, and H. K. Kim*

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

[†]Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received March 13, 1999)

요 약. *n*-butanol 용매 내에서 titanium *n*-butoxide의 가수분해 반응에 의하여 TiO₂ 분말을 합성하였고, 가수분해 반응 메카니즘은 UV-Vis 분광법에 의하여 조사하였다. 가수분해 반응시 물의 농도를 과량으로 하여 반응이 유사일차반응으로 진행하도록 하였다. 이러한 농도 조건에서 얻어진 분말의 상(phase)을 XRD에 의하여 확인하였으며 반응속도는 Guggenheim method를 이용하여 계산하였다. 합성 결과 얻어진 분말은 생성 초기 비결정 상태에서 열처리 과정을 거치면서 rutile 구조로 상전이 하였다. 속도상수로부터 얻어진 물 분자수(*n*-value)와 열역학적 파라미터로부터 titanium *n*-butoxide의 가수분해 반응은 Interchange-Associative(I_a) 메카니즘으로 진행되는 것으로 추정되었다.

ABSTRACT. TiO₂ powders were prepared via hydrolysis of titanium *n*-butoxide in *n*-butanol and hydrolysis mechanism of titanium *n*-butoxide was studied using UV-Vis spectrometer. Hydrolysis reactions were controlled to proceed to pseudo-first order reaction in the presence of excess water. The phases of TiO₂ powders, prepared under the these conditions, were identified by XRD and reaction rates were calculated by Guggenheim method. Prepared powders were noncrystalline states in their initial stage of formation but transformed to crystalline rutile structure by heating. Reaction mechanism of titanium *n*-butoxide was proposed as Interchange-Associative (I_a) mechanism, based on the data of *n*-value and thermodynamic parameters which were determined from the rate constants.

서 론

일반적으로 금속 알콕사이드(metal alkoxides)는 중심 금속과 alkoxy group간의 극성 차 때문에 상당히 반응성이 강하다. 따라서 금속 알콕사이드는 물과 반응하여 쉽게 가수분해되고 가수분해 생성물로부터 금속 산화물의 미분말을 얻을 수 있다(sol-gel process). 금속 알콕사이드의 반응은 주로 금속 원자의 전기음성도, 크기 및 전하, alkoxy group의 특성 등에 의존한다.¹⁻³ 중심

금속 원자가 같은 알콕사이드의 반응은 alkoxy group의 크기와 배위수 등이 반응속도를 결정하는 중요한 인자가 된다. 실리콘 알콕사이드의 경우 가수분해 반응속도는 alkoxy group의 크기가 증가할수록 감소하며 이것은 alkoxy group의 입체장에 효과에 의한 것으로 알려져 있다.^{4,5} 그러나 alkoxy group 효과에 의한 반응속도 및 메카니즘은 중심금속이 변화하면 달라질 수 있다. 특히 전이금속의 경우는 산화상태에 따라 전기음성도,

크기 및 배위수의 변화가 일어날 수 있기 때문에 전 이금속 알콕시드의 가수분해 반응에 대한 주의 깊은 광범위한 연구가 필요하다.²

본 연구에서는 titanium alkoxides를 가수분해하여 TiO₂ 미분말을 합성하는 연구의 일환으로서, 가수분해 반응 메커니즘을 규명하려 하였고 이를 위하여 우선 titanium alkoxides의 alkoxy group 변화에 따른 반응 변화를 추적하였다. 본 논문에서는 titanium iso-propoxide와 titanium n-propoxide의 가수분해 반응 메커니즘에 대한 기본적인 연구 결과를 보고한 전 논문들^{6,7} 이어 titanium n-butoxide의 분말 합성과 가수분해 반응 메커니즘을 조사하였다. 가수분해 반응메커니즘은 전 논문과 같이 UV-Vis 분광법을 이용하여 규명하였다.

실 험

TiO₂ 분말 합성 및 XRD 분석. Titanium n-butoxide (Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄, 이하 Ti(OⁿBu)₄라 약칭)는 Aldrich Chemical의 특급 시약을 사용하였으며, 용매로 사용된 n-butanol(Junsei Chemical, 99%)은 molecular sieve로 물 성분을 제거한 후 사용하였다. 가수분해 반응 메커니즘 측정 및 TiO₂ 미분말 합성에 사용된 증류수는 1차 증류수를 이온 교환 수지를 거쳐 얻은 증류수를 사용하였다.

전 실험 과정에서 n-butanol을 용매로 사용하였다. 합성에 사용된 Ti(OⁿBu)₄ 농도는 4.5 × 10⁻³M로 일정하게 고정하였으며, water/alkoxide의 농도비가 200~500 정도 되도록 조절하였다. 본 연구는 UV 분광법에 의하여 Ti(OⁿBu)₄의 가수분해 반응 메커니즘을 조사하기 위한 것으로서 반응 진행에 따른 흡수 peak의 변화를 추적하기 위해서는 반응 속도를 느리게 할 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 Ti(OⁿBu)₄의 농도를 다른 합성 반응 연구(통상 0.1~0.5M)에 비하여 극도로 적게 하여 반응 속도를 제어하였다. 먼저 ice-bath 내에 설치된 250 mL three-neck flask에 Ti(OⁿBu)₄과 용매인 n-butanol을 넣어 140 mL가 되도록 만든 다음 용액을 교반하여 완전히 혼합하였다. 그리고 n-butanol에 가수분해에 참여하는 물을 첨가하여 100 mL의 용액을 제조한 뒤, dropping funnel을 이용하여 Ti(OⁿBu)₄과 n-butanol이 섞여있는 three-neck flask에 천천히 떨어뜨리면서 교반하였다. 이때, 반응물을 ice-

bath내에서 균일상이 되도록 완전히 혼합하는 것은 낮은 온도에서 반응물의 반응 속도가 느리게 되어 혼합 중 용액내에서 일어나는 알콕시드의 불균일한 가수분해 반응을 최대한 억제하기 위한 것이다. 또한, flask 내부는 질소가스를 계속 공급하면서 반응을 진행 시켰다. 합성된 분말은 원심분리기로 분리하여 50 °C 건조기에서 24시간 건조시켰다. 실험 농도 조건에서 합성된 분말을 SEM(AkashiBS-130S)으로 관찰하였고 상(phase)을 확인하기 위하여 350°C와 800°C에서 각각 열처리한 후 분말 XRD(Shimadzu, XRD-6000) 분석을 하였다.

가수분해 반응속도. Ti(OⁿBu)₄의 가수분해 반응속도를 측정하기 위한 농도 조건은 합성 농도 조건과 동일하였다. UV 분광기의 reference와 sample cell에 각각 4.5 × 10⁻³M의 Ti(OⁿBu)₄을 넣은 뒤, 물의 양을 1.19M~1.51M의 농도비로 변화시켜가며 첨가하였다. 물의 농도는 Ti(OⁿBu)₄에 비하여 과량이며, 이는 유사 일차반응에 의한 가수분해 반응의 조건을 만들어 주기 위한 것이다. 가수분해 반응 속도상수는 흡광도의 변화를 이용하여 계산하였으며, 시간에 따른 흡광도의 변화를 조사하기 위하여 파장위치를 선택하였다. 이 파장 위치는 본 반응의 최대 흡수 파장보다 약 10 nm 큰 314 nm의 파장을 선택(λ₆₁₄)하였는데, 이 파장은 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 method⁸ 의한 유사일차반응 속도상수 k_{obs}를 구하였다. 계산식은 다음과 같다.

$$\ln(A_{\infty,31} - A_t) = -k_{obs} \cdot t + \text{constants} \quad (1)$$

여기서 A_t는 t시간에서의 흡광도이고, A_{∞,31}는 반감기의 2~3배 위치에 해당하는 흡광도를 나타낸다.

결과 및 고찰

미세구조 관찰 및 XRD 분석. 25 °C에서 알콕시드와 물의 농도비가 500일 때 생성된 TiO₂ 입자를 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 합성된 TiO₂는 Fig. 1과 같이 대체로 구형 입자였고, 물/알콕시드의 농도비가 200에서 500까지 변화하면서 입자 크기는 약 0.32~0.20 μm 정도로 감소하였다. 이 같은 결과는 전 논문에서^{6,7} 발표되었던

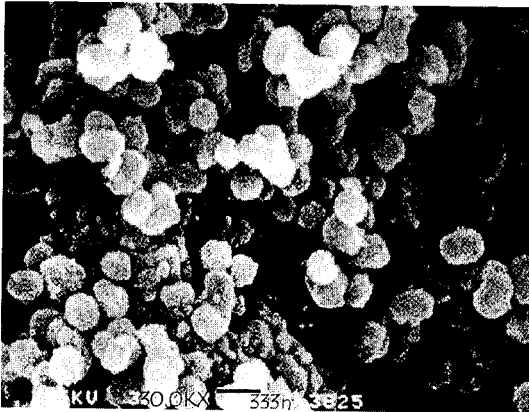


Fig. 1. SEM photographs of fine powders synthesized at 25°C by the hydrolysis of $Ti(O^iBu)_4$. ($[H_2O]/[Ti(O^iBu)_4] = 500$).

경향과 일치하였고, 또한 Barringer⁹ 등도 titanium ethoxide의 가수분해 연구에서 온도가 일정할 때 생성되는 TiO₂ 입자의 크기는 물의 농도가 증가하면서 감소하고 있음을 보고하고 있다. $Ti(O^iBu)_4$ 의 가수분해에 의하여 생기는 $Ti(OH)_4$ 는 균일 핵 형성의 전구체 (embryo)가 되며 이들의 중합반응으로 임계크기 이상으로 성장하면 핵이 형성되고 TiO₂ 입자로 성장한다. 이 과정에서 생기는 입자의 크기는 물과 alkoxide의 농도비에 따라서 달라질 수 있는데 물의 농도가 증가하는 경우 OH⁻의 농도가 증가하여 M-OR의 가수분해가 쉽게 일어난다. 가수분해로 인한 용액중의 M-OH 양이 많아지면 embryo가 임계크기 이상으로 성장하기 쉬워진다. 그 결과 핵의 수는 많아지고 이 핵을 성장시키기 위한 M-OH의 양은 상대적으로 적어지기 때문에 입자의 크기는 작아진다. 반면, 물의 농도가 작을 경우 핵으로 성장하는 embryo의 수는 적고 이 핵을 성장시키기 위한 M-OH는 많이 남아 있으므로 입자의 크기는 커진다.

25°C 온도 조건에서 합성된 분말을 50°C에서 24시간 건조시킨 것과, 이를 350°C와 800°C에서 각각 5시간 동안 열처리하여 얻은 시료에 대한 XRD 분석 결과에 의하면 초기시료의 경우 특정한 피크 없이 broad한 비결정질 pattern 이었지만 열처리 과정을 거치면서 TiO₂의 anatase(JCPDS card No. 21-1272)와 rutile(JCPDS card No. 21-1276) 구조에 해당하는 피크들을 확인할 수 있었다. 이러한 XRD pattern 변화는 titanium iso-propoxide¹⁰나 titanium n-propoxide⁷

로부터 합성된 TiO₂ 분말과도 일치하는 것으로서, titanium alkoxides의 가수분해 반응으로 얻어진 TiO₂ 초기 분말은 비결정질(noncrystallization) 상태이지만 열처리 과정을 거치면서 결정구조로 변화하는 것을 확인할 수 있었다.^{10,11}

가수분해 반응 메커니즘. $Ti(O^iBu)_4$ 의 가수분해 반응에 대한 메커니즘 연구는 전 논문에서 실시한 방법과 동일하게 실시하였다.^{6,7} 일정 온도와 일정 농도에서 각각의 물 농도와 온도에 대한 $\ln(A_{\infty} - A_t)$ 와 시간과의 관계를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 $\ln(A_{\infty} - A_t)$ 와 시간과의 관계가 직선을 이루고 있으며, 이는 식 (1)의 가정이 타당성이 있음을 의미한다. 각각의 온도에서 식 (1)에 의해 계산된 유사 일차반응 속도상수 k_{obs} 을 종합하여 Table 1에 나타내었다. Fig. 2에 의하면 일정한 온도에서 물의 농도가 증가할수록 직선의 기울기가 증가하는 것을 알 수 있

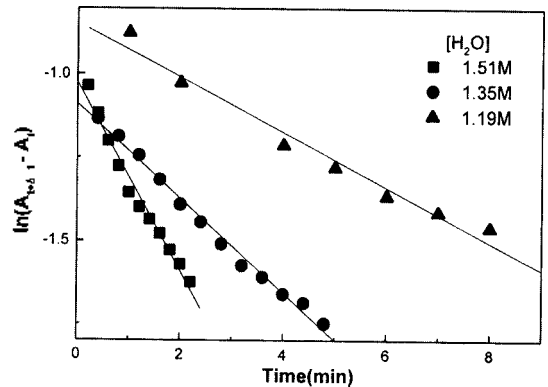


Fig. 2. Plots of $\ln(A_{\infty} - A_t)$ vs. time for the hydrolysis of $Ti(O^iBu)_4$ at 25°C.

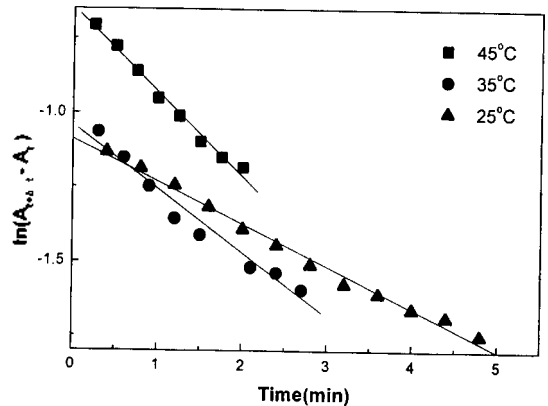


Fig. 3. Plots of $\ln(A_{\infty} - A_t)$ vs. time for the hydrolysis of $Ti(O^iBu)_4$ at various temperatures. ($[H_2O] = 1.35M$)

Table 1. Rate constants (k_{obs}), n-values and second-order rate constants (k_{exp}) for the reaction of $Ti(O^iBu)_4$ and water with some concentrations at various temperatures

Temp. (°C)	[H ₂ O] (M)	$10^3 k_{obs}$ (sec ⁻¹)	n-value	$10^3 k_{exp}$ (M ⁻¹ sec ⁻¹)
25	1.19	1.38	4.8	39.1
	1.35	2.27		
	1.51	4.38		
35	1.19	2.22	4.6	49.3
	1.35	3.62		
	1.51	6.58		
45	1.19	3.86	3.3	67.2
	1.35	5.04		
	1.51	8.18		

으며 이 때, 직선의 기울기는 반응의 유사일차반응 속도상수로서 반응의 속도가 물의 농도에 의존하고 있음을 나타낸다. 이러한 결과는 Table 1에서 나타낸 유사일차반응 속도상수 값으로도 확인할 수 있다.

Kivinen은 반응경로에 있어 전이상태에서 n개의 물 분자가 반응에 관여한다는 가정하에 반응의 속도상수와 물의 농도와의 상관관계를 설명하였다.¹² Kivinen 식, 즉 k_{obs} 의 대수값에 대한 물 농도의 대수값은 직선관계를 나타내며 기울기는 전이상태에 참여하는 물 분자수 (n-value)를, intercept는 본 반응의 이차속도상수(k_{exp})를 나타낸다. Kivinen 식에 따라 계산된 titanium n-butoxide의 유사 일차 반응 속도상수와 물 농도에 대한 대수관계를 Fig. 4에 나타내었다. 각각의 온도에서 물의 농도변화에 따른 속도상수 변화는 직선을 이루고 있으며 이것은 Kivinen이 가정한 식이 타당성이 있음

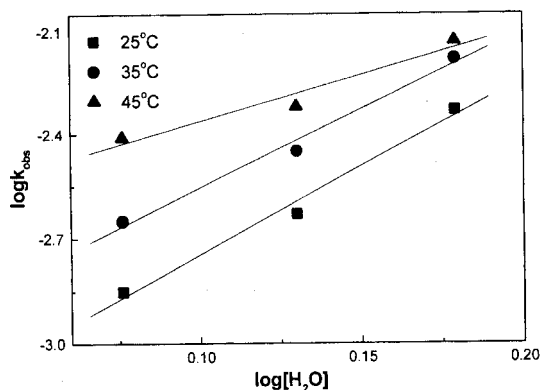


Fig. 4. Plots of $\log[H_2O]$ vs. $\log k_{obs}$ for the hydrolysis of $Ti(O^iBu)_4$ at various temperatures.

을 설명하는 것이다. Kivinen 식에 의하여 계산된 전이상태에 관여하는 물 분자수(n-value)를 역시 Table 1에 나타내었다.

Kivinen에 의하면 n-value는 반응 메커니즘을 판단하는 기준이 될 수 있으며 $n=6\sim 7$ 정도이면 dissociative(D: S_N1), $n=2\sim 3$ 이면 associative(A: S_N2) 반응 경로를 따르는 것으로 보고한 바 있다.¹² 전 논문^{6,7} 및 본 연구에서 얻어진 titanium alkoxides의 n-value를 종합하여 Table 2에 나타내었다. Titanium ethoxide, iso-propoxide 및 n-propoxide의 n-value가 2.7~3.4 사이의 값을 나타내는 반면 titanium n-butoxide의 경우는 4.8 정도로 반응에 참여하는 물 분자수가 다른 alkoxy group 보다는 다소 크다는 것을 알 수 있다. Kivinen의 n-value에 의한 메커니즘의 판단 기준에 따르면 titanium n-butoxide는 A와 D 메커니즘의 borderline 경향을 보이고 있음을 추정할 수 있다.

Titanium n-butoxide의 k_{exp} 값을 전 논문⁷에서 계산된 titanium n-propoxide의 k_{exp} 값(25 °C, 35 °C, 45 °C에서 각각 $1.488 \times 10^{-4} M^{-1} \cdot sec^{-1}$, $2.119 \times 10^{-4} M^{-1} \cdot sec^{-1}$, $3.038 \times 10^{-4} M^{-1} \cdot sec^{-1}$)과 비교하면 titanium n-butoxide의 k_{exp} 값이 크다는 것을 알 수가 있다. Titanium n-butoxide의 k_{exp} 값이 titanium n-propoxide보다 크다는 사실은 titanium n-butoxide의 activation enthalpy(20 kJ/mol)가 titanium n-propoxide의 activation enthalpy(25 kJ/mol)보다 작은 값을 가지므로 activation energy 장벽이 낮아져 반응속도가 빨라졌음을 의미한다.

반응속도의 온도의존성을 나타내는 Arrhenius식

$$\ln k_{exp} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

에서 $\ln k_{exp}$ 를 $1/T$ 에 대하여 plot하면 기울기로부터 activation energy(E_a)를 구할 수 있고, 식 (3)과 (4)로부터 activation enthalpy(ΔH^\ddagger)와 activation entropy(ΔS^\ddagger)를 구할 수 있다. 그 값들은 Table 3에 나타내었다.

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (3)$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta(H^\ddagger)}{T} + R \cdot \ln \left(\frac{k_{exp} h}{k_B T} \right) \quad (4)$$

여기서 k_{exp} 는 이차속도상수, k_B 는 boltzmann 상수, h 는 plank 상수, R 은 기체상수이다. 일반적으로 친핵 치환(nucleophilic substitution) 반응은 dissociative 반

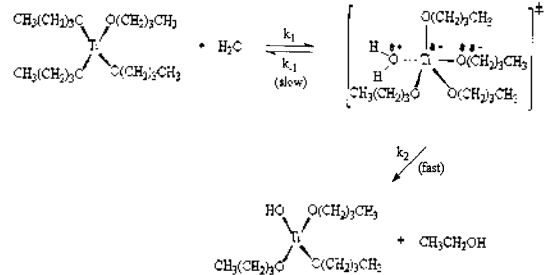
Table 2. *n*-values for the reaction of titanium alkoxides at 25 °C

	Titanium ethoxide	Titanium <i>n</i> -propoxide	Titanium iso-propoxide	Titanium <i>n</i> -butoxide
<i>n</i> -value	2.7	3.4	3.1	4.8

Table 3. Activation parameters for the reaction of Ti(O^{*n*}Bu)₄ and H₂O at various temperatures

Temp. (°C)	ΔH [‡] (kJ · mol ⁻¹)	-TΔS [‡] (kJ · mol ⁻¹)	ΔG [‡] (kJ · mol ⁻¹)
25	20.0	61.0	81.0
35	19.9	63.9	83.9
45	19.8	66.8	85.8

응경로와 associative 반응경로의 두 가지 메커니즘에 의하여 진행된다. 이와 같은 메커니즘 구분은 activation enthalpy(ΔH[‡])와 activation entropy(TΔS[‡]) 사이의 상관관계로도 추정할 수 있다. 즉, activation enthalpy 값이 activation entropy 감소량에 비하여 상대적으로 클 경우 enthalpy 조절반응(D 메커니즘), activation entropy가 크게 감소할 경우 entropy 조절반응(A 메커니즘)으로 구분된다.¹¹ Activation entropy가 감소하는 것은 두 종류 이상의 반응물 화학종이 결합하여 전이상태 화합물을 형성함으로써 분자수가 감소하는 것을 의미한다. 본 연구의 Ti(O^{*n*}Bu)₄ 가수분해 반응에서 activation entropy(ΔS[‡] = -207.4 J · mol⁻¹ · K⁻¹)가 activation enthalpy(ΔH[‡] = 19.96 kJ · mol⁻¹)에 비하여 크게 감소하고 있으므로 이 반응은 associative 메커니즘을 따르는 것으로 예측할 수 있다.¹⁴⁻¹⁶ 활성화 파라미터에 의한 반응성이 A 메커니즘을 나타내는데 비하여 Kivinen 식의 *n*-value에 의한 반응 메커니즘은 A와 D 메커니즘의 borderline 성격을 포함하고 있다. 이것은 다음과 같이 추론할 수 있다. Ti(O^{*n*}Bu)₄의 경우는 butoxyl기에 의한 steric effect가 다른 alkoxides에 비하여 비교적 크기 때문에 물 분자가 entering group으로서 중심금속에 접근하기 어려워진다. 따라서 이 경우는 다른 종류의 titanium alkoxides의 경우보다 *n*-value가 다소 증가하여 A 메커니즘이 약화되는 경향을 보이는 것으로 생각된다. 그러나 Ti(O^{*n*}Bu)₄의 가수분해 반응은 activation entropy 값으로 미루어 볼 때, 본 반응은 A 메커니즘으로 진행하지만 이 때 butoxyl group의 steric effect 때문에 반응이 완전한 A 메커니즘으로 진행되지 않고 다소 불안정한 전이상태 화합물을 형성하는 메커니즘, 즉 I(Interchange-

Fig. 5. Proposed scheme of hydrolysis reaction mechanism of Ti(O^{*n*}Bu)₄.

Association)¹⁷ 메커니즘을 따르는 것으로 추정된다. 이러한 반응 메커니즘을 Fig. 5^{18,19}에 나타내었다.

결론

합성된 분말의 미세구조 관찰 결과 TiO₂의 평균 입자크기는 0.5~0.2 μm 정도의 fine powder로 물의 농도가 증가할수록 크기가 작아지는 경향을 나타내었고, XRD 분석 결과 합성 초기에는 비결정질 상태에서 350 °C와 800 °C로 열처리함에 따라 anatase와 rutile 구조로 상전이 하였다.

가수분해 반응의 전이상태에 관여하는 물 분자수인 *n*-value는 4.8이며 activation enthalpy(ΔH[‡])는 18.7 kJ/mol, activation entropy(ΔS[‡])는 -207.3 J/mol · K이었다. *n*-value와 활성화 파라미터들로부터 titanium *n*-butoxide의 가수분해 반응은 이분자 반응인 associative(A) 메커니즘으로 진행되는 것으로 판단되나 butoxyl group의 steric effect에 의하여 전이상태에 참여하는 물 분자수가 25 °C에서 4.8 정도까지 증가하게 되고 이 때문에 전이상태에서 entering group과 중심금속 사이의 bond formation이 다른 alkoxy group 보다 약화되는 Interchange-Associative(I_a) 메커니즘으로 반응이 진행되는 것으로 추정되었다.

본 연구는 1999년도 한양대학교 교내연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. Livage, J. *Chemical Processing of Ceramics*; Lee, B. I., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, U. S. A., 1994; chap. 1.
2. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*; Academic Press: New York, U. S. A., 1990; chap. 2.
3. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259.
4. Sakka, S. ソルゲ法の科學; アクネ 承風社: 1988; p 25.
5. Minato, H. *Bull. Chem. Soc., Japan* **1964**, *37*, 316.
6. Myung, J. J.; Chung, Y. S.; Kyong, J. B.; Kim, H. K. *J. of Korean Ind & Eng. Chemistry* **1996**, *7(4)*, 794.
7. Myung, J. J.; Park, J. K.; Chung, Y. S.; Kyong, J. B.; Kim, H. K. *ibid* **1997**, *8(5)*, 777.
8. Guggenheim, E. A. *Phil. Mag.* **1926**, *2*, 538.
9. Barringer, E. A.; Bowen, H. K. *Commun. Am. Ceram. Soc.* **1982**, c199.
10. Tanaka, Y.; hirakawa, H.; Nogani, M. *J. Ceram. Soc. Japan* **1994**, *102(6)*, 578.
11. Komaraini, S.; Roy, R.; Breval, E. *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, *68(2)*, c41.
12. A. Kivinen *Acta. Chem. Scand.* **1965**, *19*, 845.
13. R. F. Hudson *Ber. Bunsenges Physic. Chem.* **1964**, *68*, 215.
14. Kim, Y. C.; Lim, J. W.; Choi, S. Y.; Kim, S. K. *J. Korean Chem. Soc.* **1999**, *43*, 1, 15.
15. Kondo, Y.; Ohnishi, M. *Bull. Chem. Soc., Japan* **1972**, *45*, 3579.
16. Matsui, T.; Tokura, N. *Bull. Chem. Soc., Japan* **1970**, *43*, 1751.
17. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorg. Chem.*; Jane. P., Ed.; Harper Collins: New York, U. S. A., 1993; p 540.
18. Lee, I.; Uhm, T.; Lee, E. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1978**, *22*, 281.