

자외선 흡수대를 이용한 Chelated Ti Alkoxide의 수화반응 연구

김선옥 · 윤만순 · 송인호

산업과학기술연구소(RIST) 무기재료연구분야
(1991년 9월 19일 접수)

Hydrolysis Rate Study of Chelated Ti Alkoxide by Using U.V. Spectrophotometer

Sunuk Kim, Mansoon Yoon and Inho Song

Ceramics Lab. RIST Pohang, Korea

(Received September 19, 1991)

요 약

알콕시 그룹과 chelate 그룹이 같이 결합되어 있는 chelated titanium alkoxide는 Ti alkoxide의 빠른 수화속도에 의한 Ti의 침전 형성없이 Ti의 다성분계에 이용될 수 있는 매우 안정한 성질을 가지고 있다. Chelated titanium alkoxide의 알콕시 그룹은 Ti alkoxide와 마찬가지로 매우 빠르게 수화되지만 chelate 그룹은 수용액 중에서도 비교적 안정하다. Chelate 그룹은 암모니아수가 첨가된 용액과 물만 첨가된 용액 중에서 서로 다른 수화속도를 보여준다. 이들의 수화 전후에 나타나는 서로 다른 자외선 영역의 흡수대를 이용하여 수화속도를 비교하였다.

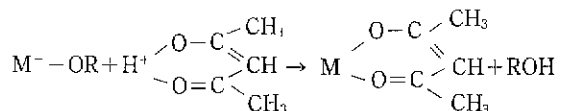
ABSTRACT

Chelated titanium alkoxides are hydrolysed slowly and stable enough to prepare multicomponent gels of titania without its precipitation due to the fast hydrolysis of Ti alkoxide. The alkoxy groups of chelated titanium alkoxide are hydrolysed as fast as that of titanium alkoxide but the chelating groups are stable even in aqueous solution. The chelating groups showed different rates of hydrolysis in aqueous ammonia solution and water added one. Those rates were monitored with UV-VIS spectrophotometer by using their unique absorption bands before and after hydrolysis.

1. 서 론

지난 10여년 동안 sol-gel에 의한 유리 및 세라믹 합성방법이 관심의 대상이었으며 지금도 많은 연구들이 진행되고 있다. 이 sol-gel에 의한 방법은 열처리 후 냉각 과정에서 생기는 결정화 현상 때문에 유리화가 힘들었던 조성의 유리^{1,2}, 고온에서 소성해야 했던 조성³ 또는 아주 미세한 분말입자의 제조⁴가 가능하기 때문에 그 응용이 다양하게 모색되고 있다. Sol-gel processing에서 출발 물질은 다양하게 사용될 수 있으나 alkoxide계가 많이 사용되는 것 중의 하나이다. alkoxide 중 Si alkoxide가 가장 많이 연구되어 그의 광범위한 pH에서의 수화중합 반응, 입자의 형상변화, 소결공정의 특성 등이 여러 곳에 자세히 발표되어 있다⁵⁻⁸. 금속 alkoxide의 일반적 특성인 매우 빠른 반응에 의한 반응속도 차이 때문에 다

성분계에서 반응물의 조성변화나 그의 균질도가 문제시 되어 왔다⁹ 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 여러 방법이 고안되었으며 그 중 하나가 alkoxide를 chelate계의 유기물과 반응시켜 alkoxide의 구조를 변경시키는 것이다^{10,11}. alkoxide는 chelate계의 acetylacetone(이하 acac)과 반응하여 첨가된 Hacac 양에 따라 대치되어 식(1)과 같이 비교적 안정되고 반응속도가 낮은 complex를 만들 수 있게 된다. 그 이유는 acac의 큰 분자구조에 의한 steric hindrance나 acac 그룹의 금속이온과의 안정한 결합의 형성 등으로 알려져 있다¹².



n =metal의 valence

m =mols of Hacac or acac

acac= $C_5H_7O_2$

Hacac= $C_5H_9O_2$

M =금속 ion

OR=O+alkyl 그룹=alkoxy group

alkyl= C_nH_{2n+1}

Pappet¹³⁾ 등과 Kim¹⁴⁾ 등은 alkoxide에 Hacac을 첨가 반응시킨 후 gelling 시간 및 구조의 변화를 관찰하고 이 효과들을 acac의 chelating effect에 의한 것으로 보고하였다. acac이 금속이온과 결합하여 안정한 complex를 형성하지만 이 acac 그룹의 수화 여부 및 조건은 보고된 바가 없다. 그러나 금속 ion과 결합되어 있는 acac 그룹의 수화속도도 pH 및 물의 첨가량에 따라 특히 산성보다 염기성 영역에서 훨씬 빠르게 수화되는 것이 입증되었다¹⁴⁾. 본 연구에서는 acac이 금속 ion과 결합되어 있을 경우와 수화 후 분리되어 Hacac로 있을 경우 UV 영역의 325 nm와 270 nm 부근에서 서로 다른 흡수대를 나타내는 것을 이용하여 수화속도가 비교적 빠른 염기성 영역에서 첨가되는 NH_4OH 의 양에 따라 또한 물의 양에 따라 acac 그룹의 수화속도를 정량적으로 비교 관찰하였다.

2. 실험방법

Titanium iso-propoxide 1 mol에 2 mol의 acetylacetonate(Hacac)을 첨가하여 Titanium ion에 두개의 isopropyl 그룹과 두개의 acac이 결합되어 있는 Titanium di iso-propoxy bis acetylacetonate(이후 TIACA)을 만들었다. TIACA를 99.9%의 ethanol(Burrough Chem.사)로 50,000배 희석하여 UV spectrophotometer용 quartz cell (path length=1 cm)을 사용시에 325 nm 부근에서 나타나는 Ti와 결합된 상태의 acac 그룹에 의한 흡수대의 absorbance가 0.52 정도가 되도록 하였다. 희석된 TIACA에 첨가되는 15 N NH_4OH 의 양은 micro syringe를 사용하여 0.005 ml($\pm 5\%$) 단위로 NH_4OH 가 첨가되도록 하였다(이후 0.005 ml를 1 unit로 칭함). 여기서 NH_4OH 의 첨가량이 변하면 NH_4OH 에 함유되어 있는 물의 양(37%) 때문에 물의 함량이 또한 변화하므로 4 unit의 암모니아수의 가해졌을 때를 기준으로 하여 차이가 나는 물의 함유량 및 희석되는 부피를 보상하기 위하여 99.9%의 ethanol에 증류수를 첨가하여 37%의 물을 함유하는 알콜용액(이후 H_2O 37% 보상용액으로 함)을 만들어 1 unit의 15 N NH_4OH 가 첨가되었을 때도

4 unit의 15 N NH_4OH 가 첨가되었을 때의 물의 함량과 용액 부피가 같도록 3 unit의 H_2O 37% 보상용액을 첨가하였다. 먼저 UV cell에 3 ml의 희석된 TIACA를 넣고 1차 spectrum을 얻고, 15 N NH_4OH 와 보상용액을 첨가하여 20초 가량 UV cell을 흔들어서 혼합한 후 UV spectrophotometer(Perkin Elmer Co.)를 400 nm에서 200 nm까지 120 nm/min의 scan speed로 10 min/cycle로 동일한 sample을 12 cycle scan하여 시간에 따른 변화를 조사하였다. 또한 물의 첨가량에 의한 acac 그룹의 변화는 H_2O 37% 보상용액을 이용 3 unit-24 unit까지 첨가하면서 부피 차이는 99.9% ethanol을 첨가하여 희석효과에 의한 absorbance 차이를 없도록 하여 조사하였다.

3. 결 과

TIACA는 325 nm 부근에서 흡수대를 나타내고 있으며 농도에 따라 325 nm 흡수대의 최대 absorbance값이 거의 비례적으로 감소하고 ethanol 중의 acetylacetonate(Hacac) 또한 농도에 비례하여 270 nm 부근의 absorbance 최대치가 증감하므로 이 두 흡수대의 변화를 시간에 따라 첨가되는 NH_4OH 와 물의 양에 따라 관찰함으로써 정량적인 반응속도의 비교가 가능하다. TIACA의 UV spectra 변화는 모두가 시간이 지남에 따라 Fig. 1과 2에서와 같이 325 nm 부근의 흡수대는 감소하며 동시에 275 nm 부근의 흡수대는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이 경향은 발표된 결과에서도 보여진 바와 같이 acac 그룹이 수화되기 전 Ti와 결합하고 있을 때는 325 nm 부근에 그리고 수화 후 Ti와 분리되어 있을 때는 270 nm 부근에 흡수대를 나타낸다¹⁴⁾. Fig. 1과 같이 325, 270 nm 부근 흡수대의 변화폭이 NH_4OH 가 다량 첨가될수록 커지고 있음을 알 수 있다. NH_4OH 가 각 1, 2, 3, 4 unit 첨가되고 2시간(12 cycle) 후 270 nm 부근 흡수대의 최대값은 각 1.22, 1.46과 1.50로서 반응 전의 최대값 0.912와 absorbance의 차이를 보면 0.31, 0.45, 0.55, 0.59로서 이 값은 용액 중에서 결합되어 있지 않은 Hacac에 대응하는 값으로서 NH_4OH 첨가 후 증가된 양이므로 수화된 acac group의 양으로 간주할 수 있다. 여기서 325 nm 부근의 흡수대의 감소는 UV spectra상에서는 명확히 보여지고 있으나 최대치값은 최초의 몇 cycle 동안에만 존재하고 그 이후는 최대치값 결정이 모호하므로 270 nm 부근 흡수대의 값을 이용하여 비교하였다.

NH_4OH 의 첨가없이 H_2O 의 수화반응에 대한 영향을 조사한 결과도 두 흡수대의 증감량의 속도는 물의 첨가량에 따라 큰 차이가 있으나 325 nm 부근의 흡수대는

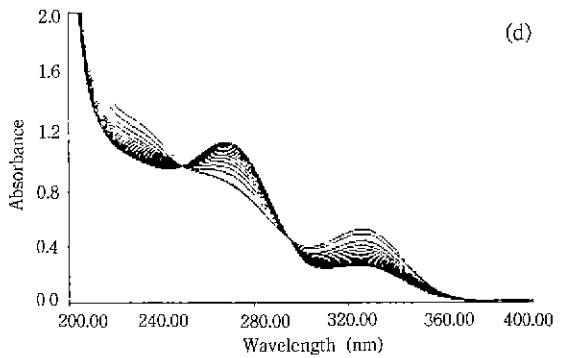
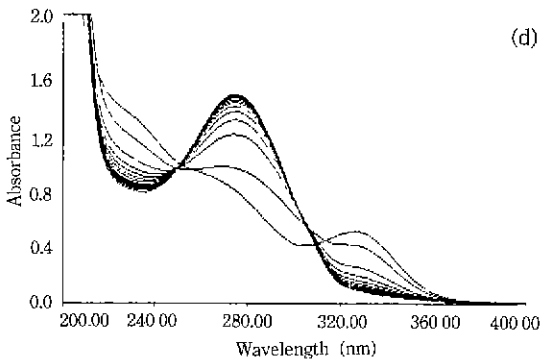
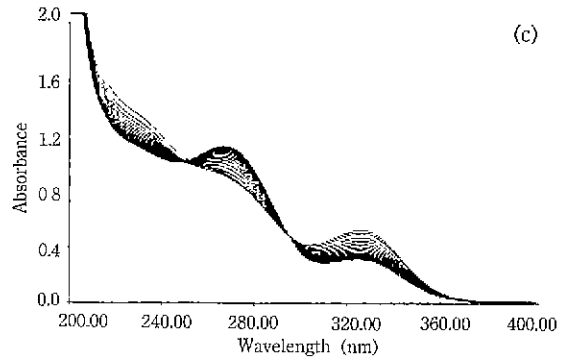
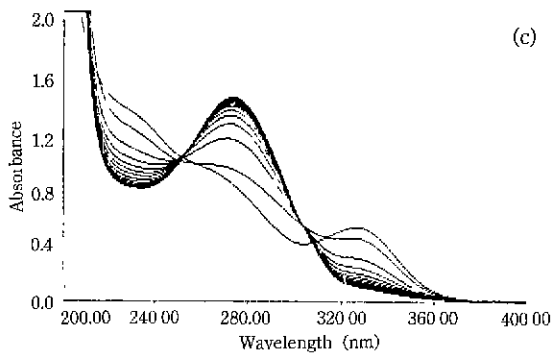
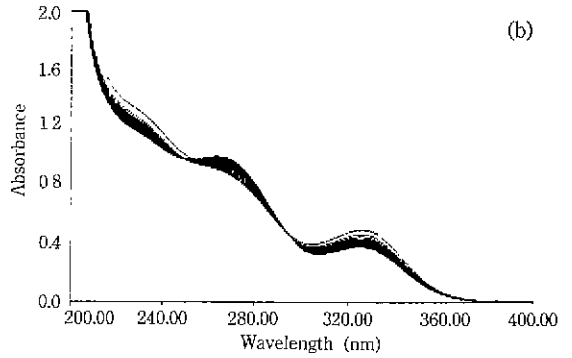
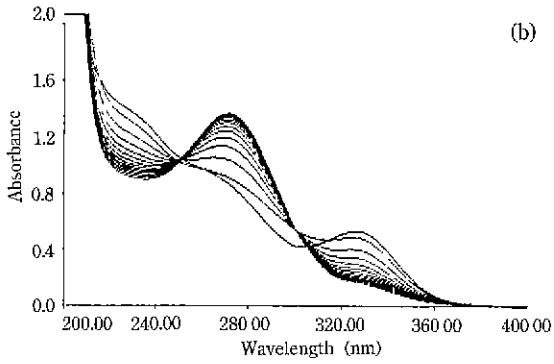
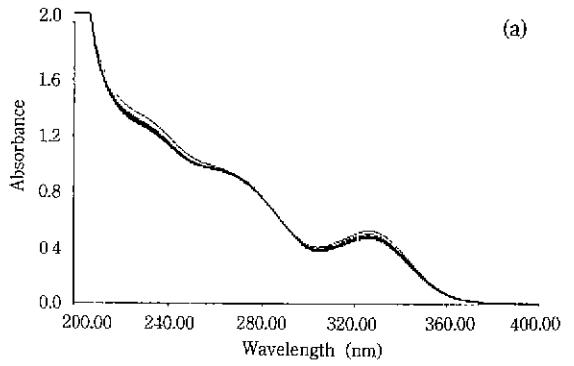
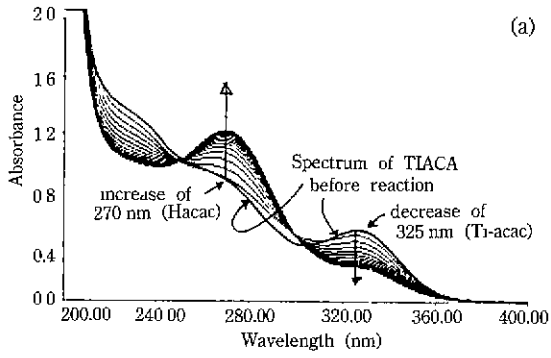


Fig. 1. UV-VIS spectra of TIACA with (a) 1 unit, (b) 2 units, (c) 3 unit, and (d) 4 units of 15 N NH₄ OH.

Fig. 2. UV-VIS spectra of TIACA with (a) 3 unit, (b) 6 units, (c) 9 units, (d) 12 units and (e) 24 units of water.

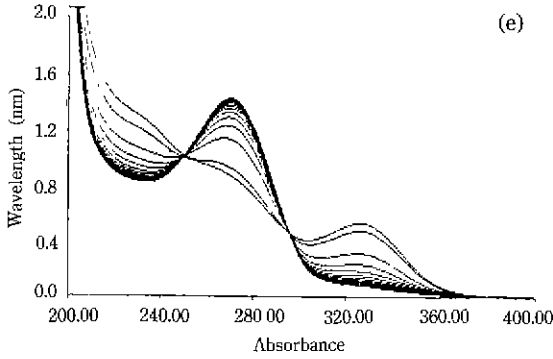


Fig. 2. Continued.

감소하며 270 nm 부근의 흡수대가 증가하는 것은 NH₄OH의 경우와 동일한 경향을 보여주었다(Fig. 2). 물이 첨가된 경우 Ti와 결합되어 있는 acac 그룹의 양을 나타내는 325 nm의 흡수대의 감소속도가 NH₄OH의 경우보다 비교적 늦어서 12 unit 첨가될 때까지 최대치값의 결정이 용이하므로 325 nm 부근의 absorbance값으로 비교하였다. 물이 12 unit가 첨가된 경우 전 반응시간에 걸쳐 acac 그룹의 수화량은 NH₄OH 1 unit(총 물의 양은 4 unit)보다도 못미치는 것을 알 수 있으나 물이 24 unit 첨가시에는 Fig. 3과 같이 NH₄OH 2 unit와 3 unit의 중간 정도로 증가하였음을 보여준다. NH₄OH와 H₂O의 수화에 대한 영향을 1/absorbance와 log absorbance에 대해 표시해 본 Fig. 4와 5에서는 NH₄OH와의 반응 후반에(약 10분 이후) Hacac의 증가속도가 거의 비슷한 것으로 나타나 있으며 그 수화량의 차이는 반응 후 초기에 급격히 증가하고 그 이후는 비슷한 속도로 증가되어 반응초기의 차이가 후반까지 유지되어 감을 보여주고 있다. 이는 수화량이 주로 반응 초기에 일어남을 말해준다. 본 연구에서 수화속도라 함은 단지 수화 뿐만 아니라 동시에 진행 가능한 중합반응에 의한 acac 그룹의 분리도 포함되어 있으므로 실제 수화만의 반응에 의한 것은 아니다.

4. 고 찰

Alcohol 중의 TIACA는 저농도로 희석되어 있고 99.9% alcohol 중에 포함되어 있는 함수량은 상대적으로 많은 편이다. TIACA의 iso-propyl group은 물과 반응하여 짧은 시간내에 수화되므로 alcohol 중의 TIACA는 주로 ios propyl 그룹이 수화된 상태[Ti(OH)₂(acac)₂ 또는 Ti₂O₂(acac)₁]일 것으로 간주되며 이들은 또한 매우 희석된 상태로 그 중합정도는 경미할 것으로 판단된다. TIACA가 수화되면 생성 가능한 종류는 Ti(OH)₂(acac)₂보다는 Ti₂O₂(acac)₁의 dimer로서 알려져 있다. Ti₂O₂(acac)₁는 Ti 2 원자가 서로 oxygen을 통하여 결합하고 있으며, 이는 수용액 중에서 침상의 결정을 형성한다. Ti₂O₂(acac)₁는 과량의 물이나 알콜 중에서는 다시 투명한 용액을 형성하나 sol 입자의 기본 단위는 Ti₂O₂(acac)₁ dimer로 예상된다.

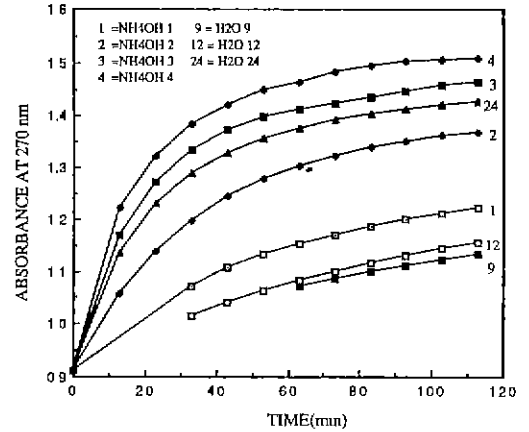


Fig. 3. Absorbance change of TIACA at 270 nm after addition of NH₄OH or H₂O.

Ti₂O₂(acac)₁의 구조에서 4개의 acac 그룹은 Ti=O=Ti를 중심으로 Fig. 6과 같이 가장자리에 위치하고 있어 acac 그룹들을 수화시키기 전에는 gel을 형성시키기가 매우 어려운 것으로 보인다. 이와같은 현상은 TIACA의 염기성, 산성영역에서 서로 상반된 gelling time에서도 예측할 수 있는 바이다. TIACA는 pH가 높은 영역에서 단시간에 gel을 형성하나 낮은 pH 영역에서는 오랜 시간이 경과되어야 한다. 이는 NH₄OH의 첨가량에 따른 acac 그룹의 수화량과 연관관계가 있는 것으로 Fig. 3에서와 같이 NH₄OH의 첨가량이 증가할수록 acac 그룹의 수화량이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 물의 첨가량도 TIACA의 gelling time에 영향을 미치는데 물의 첨가량이 증가할수록 gelling time은 감소한다. 물의 첨가효과는 NH₄OH 첨가시보다는 적으나 유사한 결과를 초래한다. 물과 NH₄OH의 첨가는 acac 그룹의 수화로 Ti₂O₂(acac)₁의 중합반응에 의한 결합을 이룰 수 있는 site를 제공하게 된다. 결합이 가능한 site의 수는 결과적으로 물, NH₄OH의 첨가량에 비례하여 증가하며 또한 gelling time에도 영향을 미치는 결과를 가져오게 된다.

본 연구의 결과로서 H₂O나 NH₄OH에 의한 acac 그룹의 수화속도는 정량적으로는 계산이 불가능하나 정성적인 비교는 가능하였다. 물이 24 unit 첨가되었을 때는 NH₄OH 2~3 unit 첨가한 것과 유사한 결과를 가지며

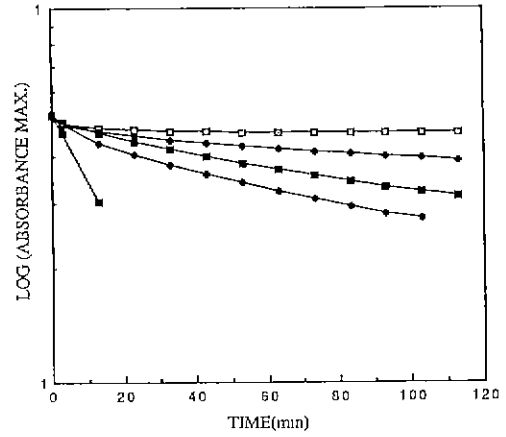
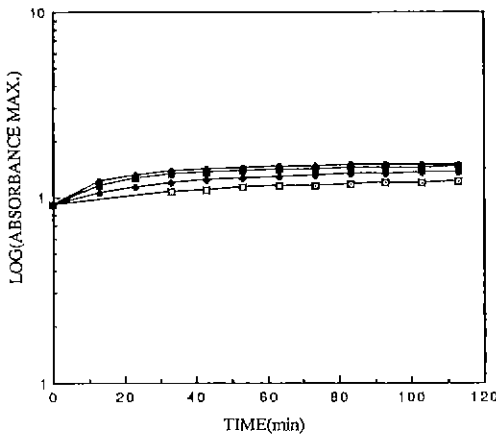
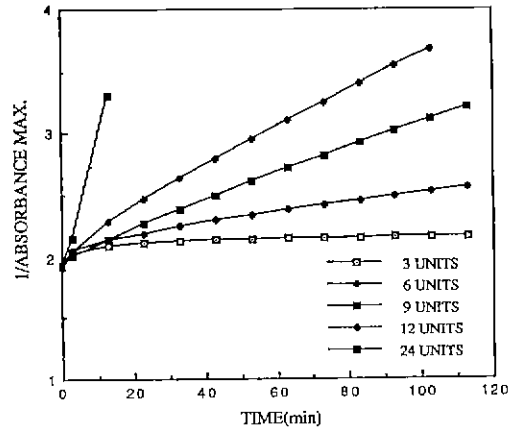
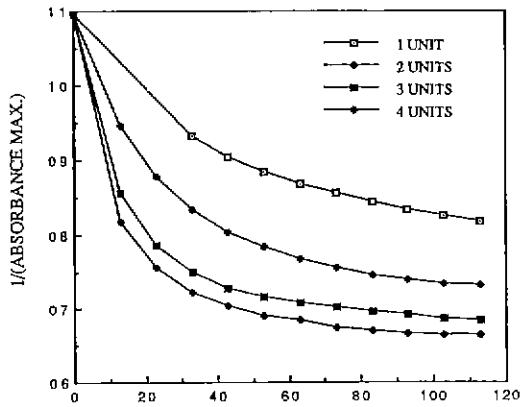


Fig. 4. Plots of absorbance maximum of TIACA with various amount of NH_4OH versus time.

Fig. 5. Plots of absorbance maximum of TIACA with various amount of water versus time.

물에 의한 acac 그룹의 수화속도는 느리지만 충분한 양을 첨가시에는 NH_4OH 을 첨가한 것과 유사한 결과를 가짐을 알 수 있다. 수화되는 acac 그룹의 양은 UV spectra에서 보여진 바와 같이 H_2O , NH_4OH 의 양의 증가에 따라 증가되며 따라서 안정한 acac 그룹 대신에 형성되는 OH 그룹의 증가하여 즉, 중합을 진행할 수 있는 site가 많아지게 되어 gellation 과정이 가속화되는 결과를 나타낸다. TIACA의 acac 그룹이 물이 첨가된 용액이나 NH_4OH 가 첨가된 용액 중에서 수화되는 속도가 광범위한 것을 보여주는데 이는 Ti alkoxide의 acac compound가 alkoxide의 급속한 수화반응과는 달리 수용액 중에서도 반응속도 조절이 가능하며 비교적 안정되어 있음을 말해준다.

5. 결 론

(1) TIACA acac 그룹의 수화속도는 물보다 NH_4OH

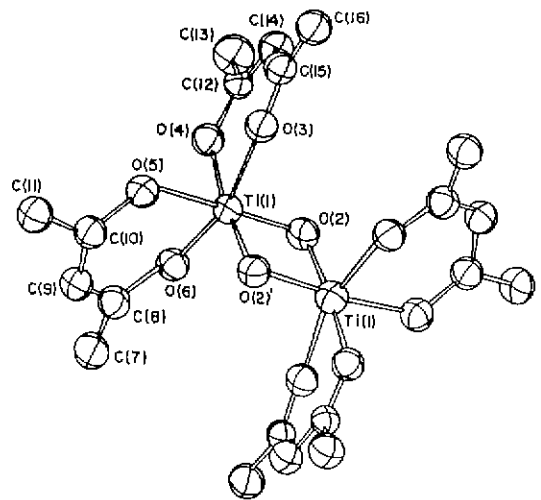


Fig. 6. Crystal structure of $[\text{TiO}(\text{acac})_2]_2$ (ref. 12).

첨가시가 빠르다(H₂O 24 unit 첨가시 NH₄OH 3 unit 첨가시와 유사한 결과를 보임).

(2) NH₄OH 첨가에 의한 acac 그룹의 수화는 반응 초기에 첨가량에 따른 차이를 보이나 후반에는 비슷한 속도로 진행된다.

(3) 물 12 unit까지의 첨가에 의한 수화반응은 본 실험의 관찰 시간내에서는 전 후반에 별 차이없이 일정한 속도로 진행된다.

(4) 물 24 unit 첨가시는 NH₄OH 첨가시와 유사하게 반응초기에 매우 급속히 수화되나 후반에는 점차 감소되어 NH₄OH 2~3 unit 첨가한 것과 유사한 결과를 보여준다.

(5) 금속 alkoxide와 Hacac compound의 acac양의 증가에 따른 gelling time의 증가와 NH₄OH나 H₂O양의 증가에 따른 gelling time의 감소는 UV spectra에서 관찰된 바와 같이 acac 그룹의 수화에 의한 polymerization site의 증가에 의한 것으로 예상된다.

(6) UV-VIS spectrophotometer에 의한 chelated titanium alkoxide의 수화반응 관찰이 다른 chelated alkoxide에도 응용이 가능하다.

REFERENCES

1. Yoldas, B.E., "Formation of Titanis-Silicate Glasses by low Temperature Chemical Polymerization," *J. Non-Cryst Sol.*, **38-39**, 81-86 (1980).
2. Kamiya, K. *et al.*, "Preparation of Glass Fibers of the ZrO₂-SiO₂ and Na₂O-ZrO₂-SiO₂ Systems from Metal Alkoxides and Their Resistance to Alkaline Solution," *J. Mat. Sci.*, **15**, 1765-1771 (1980).
3. Matyevic, E., "Preparation of Monodispersed Ceramic Powders by Precipitation from Homogeneous Solutions", in Ceramic Powder Processing Science, Hausner H. *et al.*, eds. Deutsche Keramische Gesellschaft, Koln, pp. 25-34 (1988).
4. Sakka, S., Kamiya, K., "Preparation of Compact Solids form Metal Alkoxides," in Proc. of Int. Sym. of Factors in Desification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 101-109 (1978).
5. Sakka, S., Kamiya, K., "The Sol Gel Transition in the Hydrolysis of Metal Alkoxides in Relation to the Formation of Glass Fibers and Films," *J. Non-Cryst Sol.*, **48**, 31-46 (1982).
6. Mukerjee, S.P., "Sol-Gel Process in Glass Science and Technology," *J. Non-Cryst. Sol.*, 477-488 (1980).
7. Yoldas, B.E., "Introduction and Effect of Structural Variatious in Inorganic Polymers and Glass Networks," *J. Non-Cryst. Sol.*, **51**, 105-121 (1982).
8. Nogami, M., "Glass Formation Through Hydrolysis of TEOS with NH₄OH and HCl Solution," *J. Non-Cryst. Sol.*, **37**, 191-201 (1980).
9. Yamane, M. *et al.*, "Preparation of Gels to Obtain Glasses of High Homogeneous by Low Temperature Synthesis." *J. Non-Cryst. Sol.*, **48**, 153-159 (1982).
10. Nass, R. and Schmidt, H., "Formation and Properties of Chelated Aluminum Alkoxides," in Ceramic Powder Processing Science, Hausner H. *et al.* eds. Deutsche Keramische Gerilschaft, Koln., 69-76 (1988).
11. La Course, W.C. and Kim, S., "Sol-Gel Processes Materials for Fibers and Films of Multicomponent," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**(9-10), 1128-1134 (1987).
12. Mehrotra, R.C. *et al.*, Metal B-diketometers and Allied Derivatives. Academic Press N.Y., 69-76 (1978).
13. Papet, P. *et al.*, "Transparent Monolithic Zirconia Gels; Effects of Acetylacetone Centent on Gelation," *J. Mat. Sci.*, **24** (1989).
14. Kim, S. LaCourse, W.C., "Hydrolysis Reaction of Ti-double Alkoxide," *J. Kor. Ceram. Sci.*, **27**(5), 693-677 (1990).