

졸-겔법에 의한 TiO_2 미분말 합성과 반응메카니즘(I) : Titanium isopropoxide의 가수분해

명 중 재 · 정 용 선* · 경 진 범 · 김 호 건

한양대학교 화학과, *한양대학교 세라믹 연구소
(1996년 5월 3일 접수, 1996년 7월 8일 채택)

Synthesis of TiO_2 Fine Powder by Sol-Gel Process and Reaction Mechanism(I):Hydrolysis of Titanium Isopropoxide

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

Dept. of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

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

(Received May 3, 1996, Accepted July 8, 1996)

요 약 : Isopropanol 용매 내에서 titanium isopropoxide($Ti(O-Pr)_3$)의 가수분해반응에 의하여 TiO_2 미분말을 합성하였고 가수분해 반응 속도를 자외선분광법에 의하여 측정하였다. 반응은 $Ti(O-Pr)_3$ 의 농도에 비하여 물 농도를 크게 하여 유사일차반응으로 진행시켰고, 물 농도 및 온도의 변화에 따른 반응속도상수를 Guggenheim method로 계산하였다. 또한 물의 동위원소 효과를 측정하여 반응에 참여하는 물분자의 촉매성을 확인하였다. 입도분석과 미세구조 관찰 결과, 얻어진 TiO_2 미분말은 $0.3\mu m$ 정도의 입자크기를 갖는 구형의 입자로 확인되었다. 또한 반응속도로부터 전이상태에 참여하는 n value와 열역학적 파라메터를 계산한 결과, $Ti(O-Pr)_3$ 의 가수분해반응은 이분자 반응인 S_N2 mechanism으로 진행되는 것으로 추정되었다.

Abstract: TiO_2 fine powders were synthesized via hydrolysis reaction of titanium isopropoxide in isopropanol solvent and the reaction rates were studied by use of UV spectroscopic method. The reactions were controlled to proceed to pseudo-first-order reaction in the presence of excess water in isopropanol solvent. The rate constants which varied with temperature and concentration of water were calculated by Guggenheim method. Reactions using D_2O were also carried out to determine the catalytic character of water. n value of water molecules in transition state and the thermodynamic parameters showed that the reaction proceeded by S_N2 mechanism. TiO_2 powders synthesized in this reaction were almost spheric forms and had average particle size of $0.3\mu m$ diameter.

1. 서 론

TiO_2 분말은 백색도가 좋고 내구성이 강하므로 백색 안료로서 이용될 뿐 아니라 열팽창율이 작은 내열 재료인 Al_2TiO_5 , 섬유복합재료인 $K_2O \cdot nTiO_2$ 등의 소

재료 이용되고[1] 고주파특성이 좋은 condenser 소재료도 사용되고 있다[2]. 이러한 재료로 사용하기 위하여서는 pore가 없는 균일한 조성의 소결체를 만들어야 하는데 그러한 소결체는 균일하며 미세한 입도를 갖는 TiO_2 미분말로부터 얻을 수 있다.

TiO₂와 같은 금속 산화물의 미분말을 만드는 방법에는 oxalate, citrate, carbonate 등의 염들을 열분해하는 열분해법, 이들 염용액으로부터 산화물을 공침시켜 열처리하는 공침법, 원료분말을 고온으로 가열하여 산화시키는 고상 반응법, 금속 alkoxide를 가수분해시켜 분말을 만드는 Sol-Gel법 등이 있다. 이 중에서 Sol-Gel법은 다른 방법에 비하여 분말 입자 크기가 미세하고 저온에서 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있으며 현재 Sol-Gel법에 의하여 SiO₂[3-4], ZrO₂[5], BaTiO₃[6] 등 다양한 금속 산화물이 제조되고 있다.

그러나 Sol-Gel법에 있어서 분말의 입자크기를 제어하는데 가장 중요한 반응초기의 정확한 반응속도와 반응 경로 등 전반적인 반응 속도론적 연구는 아직 미비한 상태이다. 일반적으로 금속 alkoxide의 가수분해 반응에 대한 속도론적 연구는 NMR, Raman, Infrared, UV, photon corelation spectroscopy 등의 방법에 의하여 이루어지고 있으며[7-9], 특히 silicon alkoxide의 반응에 대해서는 비교적 연구가 진행되어 있지만[10-11] 다른 종류의 금속 alkoxide에 대한 연구는 아직 미비한 실정이다. 본 연구에서는 isopropanol 용매내에서 titanium isopropoxide (Ti(O-Pr)₄)의 가수분해에 의하여 TiO₂ 분말을 합성하기 위한 기초 조건을 조사하는 한편 UV 분광기에 의해 Ti(O-Pr)₄의 가수분해반응에 대한 속도상수를 측정하여 Ti(O-Pr)₄의 초기 반응에 대한 기초적인 속도론 자료를 확립하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Ti(O-Pr)₄는 Aldrich Chemical의 특급시약을 사용하였으며 용매로 사용된 isopropanol(Yakuri pure chemicals : 99.8%)은 CaH₂와 molecular sieve로 물을 제거한 후 사용하였다. 가수분해반응에 사용된 증류수는 이온교환수지를 거쳐 얻은 3차 증류수를 사용하였다. Ti(O-Pr)₄는 흡수성이 있기 때문에 사용 후 밀봉한 뒤 데시케이터 안에서 보관하여 공기중의 수분과의 접촉을 피하였다. 반응물 혼합시 micro pipet(10~100μl)과 GC용 micro syringe(1~10μl)을 사용하였다. 가수분해과정을 측정하기 위하여 사용된 UV 분광기는 Perkin-Elmer사의 lambda 7이였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. TiO₂ 분말 합성

전 실험과정에서 isopropanol을 용매로 사용하였다. Ti(O-Pr)₄의 농도는 4.481×10⁻³M로 일정하게 하였고, 물의 농도는 0.366M, 0.458M 그리고 0.549M로하여, water/alkoxide 비가 80~120 정도가 되도록 조절하였다. 용액의 혼합은 용매인 isopropanol 속에 증류수를 미리 첨가한 후에 용질인 Ti(O-Pr)₄ 용액을 첨가하였다. 가수분해반응 진행시 pH 조건은 변화시키지 않았다. 반응은 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온조에서 실시하였으며 각 온도(15℃, 25℃ 그리고 35℃)에서 24시간 동안 반응시켜 TiO₂ 분말을 합성하였으며 원심분리기를 사용하여 용매와 합성된 고상입자를 분리하였다. 이때 원심분리기는 3600 rpm에서 30분간 작동시켰다.

2.2.2. Characterization

2.2.2.1. XRD 분석

각각의 온도와 농도에서 합성한 미분말을 50℃에서 24시간 건조하여 남아있는 isopropanol을 제거한 시료와 이를 800℃에서 5시간 동안 열처리한 시료에 대하여 분말 XRD 분석(Enraf Nonius, FR 590)을 하여 합성된 미분말의 상(phase)을 확인하였다. 이때 분석 조건으로 30KV, 15mA에서 target으로는 Cu를 사용하였다. 측정범위는 2θ로 5°~60°까지 측정하였다.

2.2.2.2. 입도분석 및 미세구조관찰

합성한 미분말의 평균입자 크기와 미세구조를 확인하기 위하여 미분말을 소량 취하여 이를 증류수에 분산시킨후 입도분석기(Malvern, laser particle analyser)와 SEM(Akashi BS-130S)을 사용하여 분석하였다.

2.2.3. 가수분해반응속도

2.2.3.1. 반응속도상수 계산

Ti(O-Pr)₄의 가수분해반응속도를 측정하기 위하여 UV 분광기의 reference 와 sample cell에 각각 4.481×10⁻³M의 Ti(O-Pr)₄ 용액을 주입한 뒤, sample cell에는 Ti(O-Pr)₄의 가수분해반응을 진행시키기 위하여 물의 양을 0.367M~0.549M의 농도비로 변화시켜가며 첨가하였다. 여기서 알 수 있듯이 물의 농도는 Ti(O-Pr)₄에 비하여 과량이며 이는 유사일차 반응에 의한 가수분해반응의 조건을 만들어주기 위한 것이다. 우선 혼합용액에 대하여 흡광도에 의한 흡수

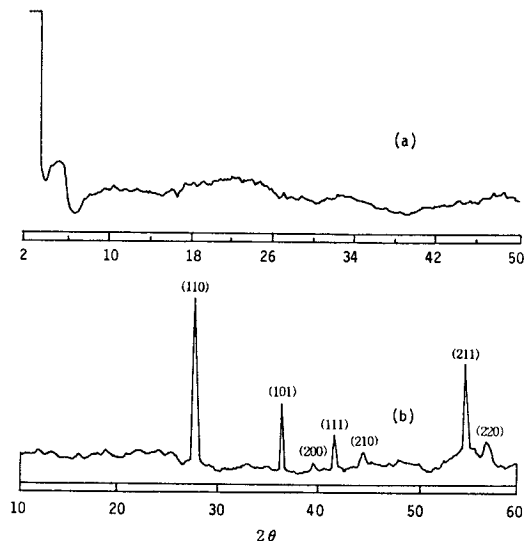


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of TiO_2 powder. (a) dried at 50°C for 24 hours, (b) heated at 800°C for 5 hours.

피크를 조사하였다. 가수분해반응의 흡수피크를 조사하기 위한 파장위치는 본 반응의 최대 흡수파장 (λ_{max})보다 약 10nm 큰 위치의 파장을 선택(λ_{fix})하였다. 이 파장위치(λ_{fix})는 시간에 따른 혼합용액의 흡광도 변화가 비교적 일정한 pattern을 나타내는 위치이다. 각각의 물의 농도에서 시간에 따른 흡광도의 변화를 15°C , 25°C , 그리고 35°C 에서 측정하였고, Guggenheim method[12]에 의한 유사일차반응속도 상수 k_{obs} 를 구하였다. 계산식은 다음과 같다.

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

여기서 A_t 는 처음시간의 흡광도이고, $A_{t+\Delta t}$ 는 반감기의 2배 위치에 해당하는 흡광도를 나타낸다.

2.2.3.2. 동위원소 효과

$\text{Ti}(\text{O-Pr})_4$ 의 가수분해반응에 참여하는 물 대신 동위원소를 포함한 물을 사용하여 반응속도상수를 비교하면 물분자의 촉매작용을 고찰할 수 있다. 따라서 H_2O 대신 D_2O 를 사용하여 가수분해반응실험을 하였으며 같은 방법으로 유사일차 반응속도상수 $k_{\text{D}_2\text{O, obs}}$ 를 구하였다. 이때 농도조건은 H_2O 의 반응속도 측정 조건과 일치하며 반응온도는 25°C 였다.

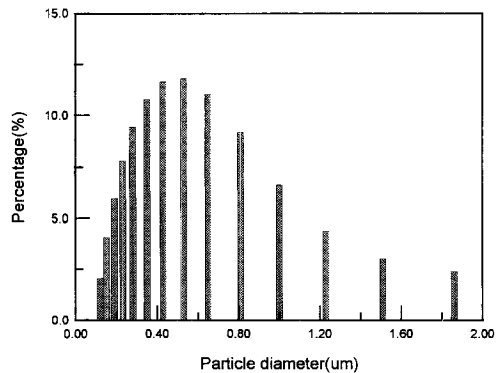


Fig. 2. Particle size distribution of TiO_2 powders synthesized at 25°C by hydrolysis of $4.481 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{Ti}(\text{O-Pr})_4$ (H_2O concentration : 0.549M).

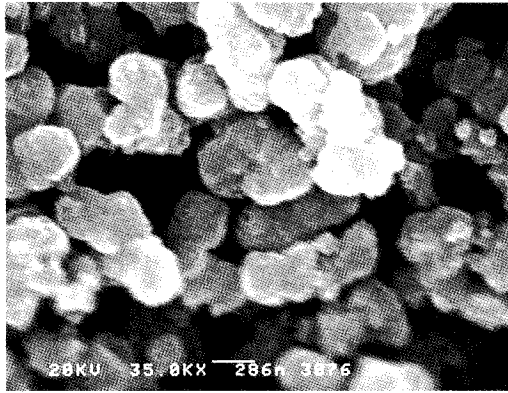
3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석결과

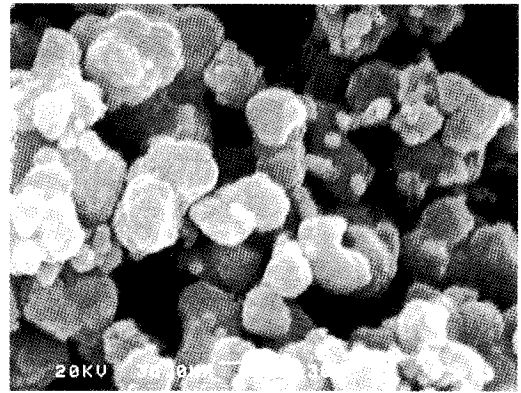
물의 농도가 0.458M 이고 온도조건 25°C 에서 합성한 분말을 50°C 에서 24시간 건조시킨 분말과 800°C 에서 5시간 동안 열처리한 시료에 대한 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. 건조된 분말의 경우 Fig. 1(a)에서와 같이 특정파장에서 peak가 관찰되지 않고 broad한 곡선을 나타내는 것은 합성된 입자가 비결정질 상태임을 의미하는 것이며 특히 $2\theta=7^\circ$ 이하의 낮은 각도에서 회절강도가 증가하는 것으로 보아 합성된 입자는 유리상태가 아닌 겔 상태인 것으로 추정된다[13, 14]. 그러나 800°C 에서 열처리한 시료인 경우에는 Fig. 1 (b)에서와 같이 특정피크들이 관찰되었으며 이러한 피크들은 JCPDS card (card No:21-1276)와 비교한 결과 TiO_2 의 rutile구조에 해당하는 것으로 확인되었다.

3.2. 입도분석 및 미세구조 관찰결과

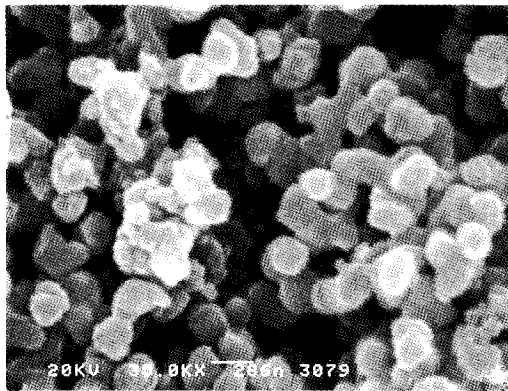
반응온도 25°C , 물의 농도 0.549M 인 조건에서 합성한 TiO_2 의 입자크기 분포도를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 의하면 입자크기가 $0.4\sim 0.6\mu\text{m}$ 부근에서 가장 높은 분포를 갖는다는 사실을 알 수 있다. 이러한 분포곡선은 반응온도 또는 농도에 크게 영향을 받지 않고 대체로 유사한 형태를 보였다. 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 TiO_2 입자의 크기와 형태를 관찰한 결과를 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다.



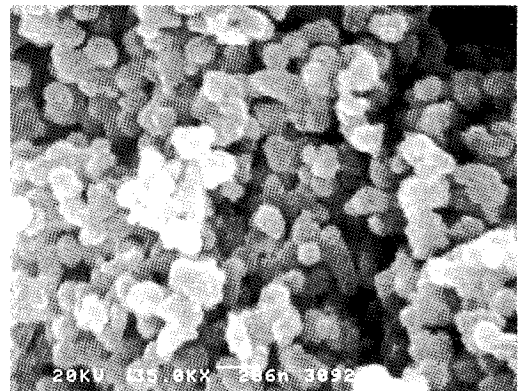
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 3. SEM photographs of TiO₂ powder synthesized at 25°C by hydrolysis of 4.481×10^{-3} M Ti(O-Pr)₄. (a) 0.366M H₂O, (b) 0.549M H₂O.

Fig. 4. SEM photographs of TiO₂ powder synthesized by hydrolysis of 4.481×10^{-3} M Ti(O-Pr)₄ and 0.458M H₂O (a) 15°C, (b) 35°C.

Fig. 3과 Fig. 4로부터 TiO₂입자는 대체로 구형임을 알 수 있었고, 이러한 형태는 다른 농도와 온도조건에서도 유사하게 관찰되었다. Fig. 3은 온도가 25°C로 일정할 때 물의 농도를 변화시켜 합성한 TiO₂ 입자의 미세구조이다. Fig. 3(a)는 0.366M H₂O에서 얻어진 TiO₂의 입자의 미세구조로 입자크기가 0.32 μ m정도이며, Fig. 3(b)는 0.549M H₂O의 경우로서 입자크기가 0.25 μ m정도이었다. 이와 같이 본 연구에서는 다른 조건이 일정할 때 물의 농도가 증가할수록 TiO₂의 입자크기가 감소하는 경향을 보였다. 이는 Barringer[15]의 연구결과와 일치하는 것으로서, 그는 Titanium ethoxide(Ti(OC₂H₅)₄)의 가수분해 연구에서 온도가 일정할 때 생성되는 TiO₂ 입자의 크기는 물의 농도가 증가하면서 감소한다고 보고하였다.

Fig. 4에는 물의 농도가 0.458M로서 일정할 때 15°C와 35°C에서 합성한 TiO₂입자의 미세구조를 나타내었다. Fig. 4(a)는 15°C에서 얻어진 TiO₂ 입자의 미세구조로 TiO₂의 입자크기가 0.32 μ m정도이고, Fig. 4(b)는 35°C의 경우이며 입자크기가 0.2 μ m정도로서 온도가 증가할수록 TiO₂의 입자크기가 감소하는 경향을 보였다. 이는 반응온도가 상승함에 따라 가수분해 반응속도가 증가하여(Table 1. 참조) 용액중에서 다수의 TiO₂ 핵형성이 유도되기 때문으로 추정되나, 정확한 원인은 보다 상세한 연구가 필요하다.

이상의 결과로부터 Ti(O-Pr)₄의 가수분해에 의해 얻어지는 TiO₂ 입자의 크기는 물/alkoxide비 및 반응 온도와 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있었다. 다만 위의 결과에서 입도분석에 의한 평균입자크기가

Table 1. Rate Constants for the Hydrolysis Reaction of Titanium Isopropoxide in Isopropanol at Various Temperatures

Temp.(°C)	[H ₂ O]. M	k _{obs} × 10 ³ (sec ⁻¹)
15°C	0.5496	1.421
	0.4580	0.841
	0.3664	0.472
25°C	0.5496	2.418
	0.4580	1.357
	0.3664	0.701
35°C	0.4580	1.822
	0.3664	0.797
	0.2757	0.260
25°C ^a	0.5496 ^b	2.251 ^c
	0.4580 ^b	1.207 ^c
	0.3664 ^b	0.560 ^c

a : Hydrolysis reaction using D₂O, b : Concentration of D₂O, c : k_{obs-D2O}

* k_{obs-H2O}/k_{obs-D2O} ≃ 1.07~1.25

SEM 관찰에 의한 것보다 약간 크게 나타났으나 이는 응집된 입자(Fig. 3 및 Fig. 4 참조)들이 입도분석 과정에서 하나의 입자로 측정된 때문으로 추정된다.

3.3. 가수분해 메커니즘

Ti(O-Pr)₄의 가수분해가 진행됨에 따라 중합반응이 일어나고 Ti(O-Pr)₄간의 결합이 증가하며 최종적으로는 침전이 형성되고 흡광도는 시간에 따라 증가하게 된다. 그러나 용액상에서 평형상태를 이루는 반응과는 달리 고상의 침전물을 형성시키는 반응에 있어서는 침전물 형성시 급격한 흡광도의 증가가 일어나고, 따라서 흡광도의 무한 평형점 선택이 매우 어려워진다. 시간변화에 따른 흡광도의 변화의 예를 Fig. 5에 나타내었다. 위에서 설명한 대로 무한평형반응을 나타내지 못하고 흡광도가 점진적으로 증가하다가 어느 시점에서 흡광도가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 여기서 우리는 흡광도의 급격한 증가가 나타나는 단계를 Ti(O-Pr)₄의 축합반응에 의한 침전형성단계로 추정하고, 그 이전 단계를 가수분해 과정으로 취급하였다. 따라서 가수분해반응의 무한점으로서 흡광도의 급격한 증가가 나타나는 시점을 선택하였다.

15°C, 25°C, 그리고 35°C에서 각각의 물농도에 대

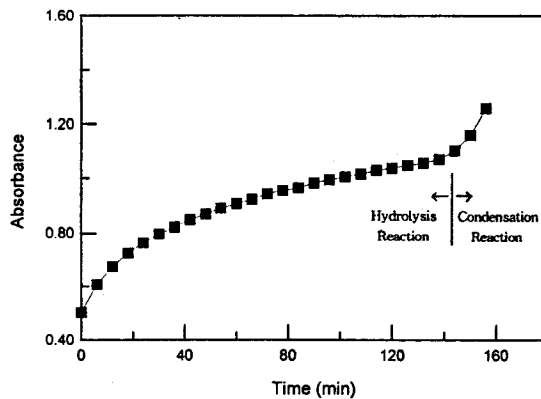


Fig. 5. Changes of absorbance with time when the hydrolysis reaction occurs at 15°C (4.481 × 10⁻³M Ti(O-Pr)₄, 0.366M H₂O).

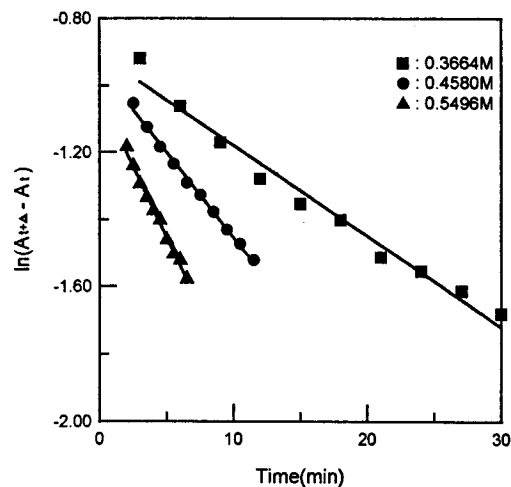


Fig. 6. Plots of time vs $\ln(A_{t+\Delta} - A_t)$ for various H₂O concentrations at 15°C.

한 유사일차반응속도를 (1)식에 의하여 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 15°C에서 각각의 물농도에 대해 계산한 $\ln(A_{t+\Delta} - A_t)$ 과 시간과의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 또한 물의 동위원소효과에 대한 결과는 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 일정한 온도에서 물의 농도가 증가함에 따라 직선의 기울기가 증가하였다. 또한 물의 농도가 일정한 경우에는 온도가 증가함에 따라서 직선의 기울기 값이 커지는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 Table 1에 나타낸 속도상수의 값으로도 확인할 수 있다. Fig. 7의 D₂O를 사용한 실험에서도 D₂O의 농도가 증

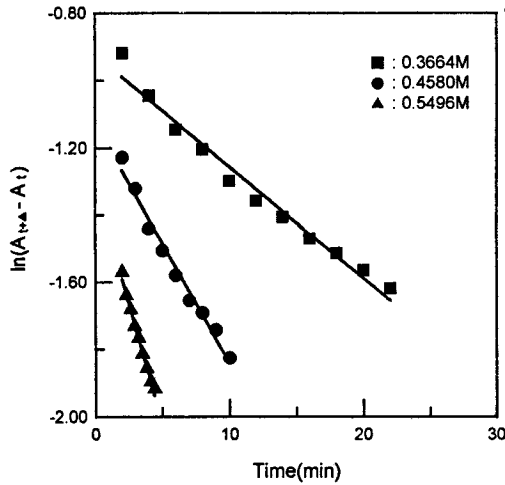


Fig. 7. Plots of time vs $\ln(A_{t+\Delta} - A_t)$ for various D₂O concentrations at 25°C.

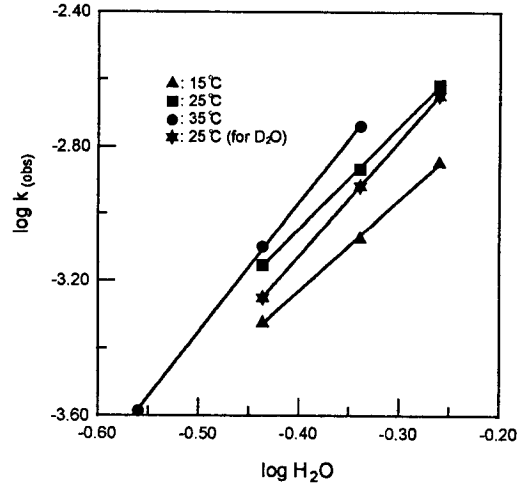
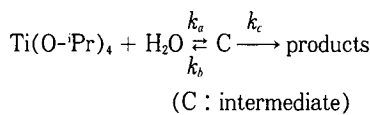


Fig. 8. Plots of $\log H_2O$ vs $\log k_{(obs)}$ at various temperatures.

가함에 따라 직선의 기울기 값이 커지는 결과를 얻었다. H₂O와 D₂O에 대한 속도상수의 비는 1.07~1.25 사이의 값(Table 1)을 나타내고 있는데 Fedor 등은 $k_{H_2O}/k_{D_2O} \geq 2$ 인 경우 물이 general base catalysis (Brönsted base)로 작용하며, 0.8~1.9인 경우는 nucleophilic catalysis(Lewis base)로 작용한다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 얻은 $k_{H_2O}/k_{D_2O} = 1.07 \sim 1.25$ 로부터 물분자는 nucleophilic catalysis로 작용하고 있음을 예측할 수 있다[16-18].

본 반응이 다음식과 같이 진행된다고 하고



정류상태근사법을 이용하여 반응속도를 구하면

$$\frac{d[Ti(O-Pr)_4]}{dt} = \left(k_a \frac{k_b}{k_b + k_c} \right) [Ti(O-Pr)_4][H_2O]^n \quad (2)$$

이 된다.

만약 $k_c \gg k_b$ 인 경우 (2)식은 다음과 같다.

$$\frac{d[Ti(O-Pr)_4]}{dt} = k_{obs} [Ti(O-Pr)_4] \quad (3)$$

여기서 $k_{obs} = k_a [H_2O]^n$ 이므로

$$\ln k_{obs} = n \ln [H_2O] + \ln k_a \quad (4)$$

이다.

(4)식은 Kivinen[19]에 의해 제안된 식으로 반응 경로에 있어 전이상태에서 n개의 물분자가 반응에 관여한다는 가정하에 반응의 속도상수와 물의 농도와 의 상관관계를 설명한 것이다. (4)식에 의하여 유사 일차 반응속도상수와 물 농도에 대한 관계를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 각각의 온도에서 측정된 물의 농도변화에 따른 속도상수의 변화가 직선을 이루고 있고 이는 위에서 가정한 반응과정이 타당성이 있음을 의미한다. 또한 온도에 따라서 직선의 기울기 (n)가 다르게 나타나고 있는데 이는 반응의 전이상태에서 관여하는 물분자의 수가 다르다는 것을 의미한다. 식(4)로부터 반응의 전이상태에서 작용하는 물 분자의 수와 이차반응속도상수 k_a 를 (4)식의 기울기와 intercept값으로부터 계산하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 여기서 n값은 Kivinen n value 라고도 하며, 반응 mechanism을 규명하는 판단기준이 된다. Kivinen에 따르면 $n=6 \sim 7$ 정도이면 S_N1 (1분자 반응)반응이고, $n \geq 2$ 이면 S_N2(2분자 반응) 경로를 따르는 반응이라고 볼 수 있다. Table 2에서 본 반응의 n 값이 2~4사이의 값을 가지며, 이는 반응 mechanism이 S_N2에 가깝다는 것을 나타낸다. 위와 같은 전이상태 mechanism을 확인하기 위하여 다음과 같은 식에 의하여 열역학 변수들을 계산하였다.

Table 2. Rate Constants and Activation Parameters for the Hydrolysis Reaction of Titanium Isopropoxide in Isopropanol at Various Temperatures

Temp. (°C)	$k_a \times 10^2$ (M.sec ⁻¹)	n	ΔH^\ddagger (kJ.mole ⁻¹)	$-\Delta S^\ddagger$ (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ.mole ⁻¹)
15°C	0.711	2.7	58.4	83.1	82.3
25°C	1.478	3.1	58.3	84.3	83.5
35°C	3.705	3.8	58.2	83.6	84.0

$$k_2 = A e^{(-E_a/RT)}$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (5)$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger}{T} + R \ln \frac{k_2 h}{k_B T} \quad (6)$$

여기서 A는 arrhenius 상수, h은 Planck 상수, k_B 은 Boltzmann 상수이다.

식 (5)와 (6)를 이용하여 계산한 열역학적 값들을 Table 2에 종합하여 나타내었다. 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피의 상관관계를 설명한 Hudson[19]은 이 두 값을 비교하여 활성화 엔탈피가 큰 경우 엔탈피 조절반응(1분자 반응)으로, 활성화 엔트로피가 큰 경우, 엔트로피 조절반응(2분자 반응)으로 진행되는 것으로 보고하였다. Table 2의 활성화 엔탈피와 엔트로피 값은 각각 58.3KJ.mole⁻¹와 -84.3J.mole⁻¹.K⁻¹로서 활성화 엔트로피값이 크다(절대값). 따라서 본 연구 결과와 전연구자들의 결과를 종합해 보면, 본 연구의 Ti(O-Pr)₄의 가수분해반응은 2분자 반응으로서 S_N2 mechanism으로 진행되는 것으로 추정할 수 있으며[20, 21], 이러한 결과는 Livage 등이 일반적인 metal alkoxide에 대하여 반응과정을 설명한 것보다도 일치하고 있다[22]. 본 연구의 반응 mechanism에 대한 scheme을 Fig. 9에 나타내었다.

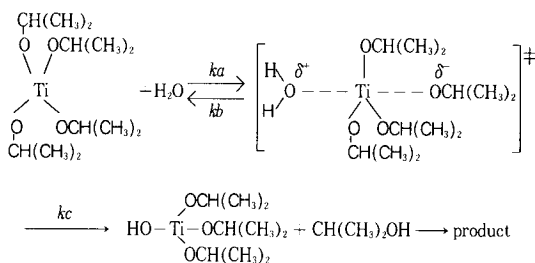


Fig. 9. Proposed scheme of reaction mechanism.

4. 결 론

Titanium isopropoxide의 가수분해에 의하여 TiO₂ 분말을 합성하였고 가수분해반응에 대한 속도상수와 그 mechanism을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 입도분석과 미세구조 관찰결과, 합성된 TiO₂는 평균입자크기가 0.3 μ m정도의 구형 미분말임을 확인하였다.

2. H₂O와 D₂O에 의한 가수분해 속도상수비(25°C) k_{H_2O}/k_{D_2O} 의 값은 1.07~1.25이었으며, 이 값으로부터 가수분해반응에서 반응에 참여하는 물분자가 nucleophilic catalysis로 작용함을 알 수 있었다.

3. 가수분해반응의 전이상태에 관여하는 n value는 2.7~3.8 사이의 값을 나타내었다.

4. 활성화 엔탈피 및 활성화 엔트로피의 값은 25°C에서 각각 58.3KJ.mole⁻¹와 -84.3J.mole⁻¹.K⁻¹이었다.

5. n-value와 열역학적 파라메타로부터 Titanium isopropoxide의 가수분해반응은 S_N2 mechanism으로 진행되는 것으로 추정되었다.

감 사

본 연구는 1995년도 한양대학교 교내 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 菱田 俊一, “セラミックス材料としてのTiO₂의化学” 뉴세라믹스, **4**(1), 49(1991).
2. 掛川 一幸, “ペロブ스카이트型化合物の造成變動” 뉴세라믹스, **4**(1), 61(1991).
3. M. Ikeda, S. K. Lee, K. Shinozaki, and N. Mizutani, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 680(1992).
4. W. Stober, A. Fink, and E. Bohn, *J. Coll. Interf. Sci.* **26**, C199(1982).
5. T. C. Huynh, A. Bleier, and H. K. Bowen, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 336(1982).
6. B. Fegley, H. K. Bowen, L. J. Rigione, and D. Todd, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 374(1983).
7. R. W. Hartel and K. A. Berglund, *Mater. Res. Soc.*, **73** 633(1986).
8. Florence Babonneau, Anne Leautic and Jacques Livage, *Mater. Res. Soc.*, **121**, 317(1988).

9. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, and J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 206(1987).
10. R. A. Assink and B. D. Kay, *Mater. Res. Soc.*, **121**, 25(1988).
11. J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, J. C. Beloeil, and J. P. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 345 (1987).
12. E. A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **2**, 538(1926).
13. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics" 2/e, 95, *John Wiley & Sons*, New York(1960).
14. C. E. Williams, R. P. May, and A. Guinier, "Materials Science and Technology" eds R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, 2B, 611, *VCH*, New York(1993).
15. E. A. Barringer and H. K. Bowen, *Commun. the Am. Ceram. Soc.*, C-199(1982).
16. C. A. Bunton and V. J. Shiner, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3207(1961).
17. L. R. Fedor and T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4138(1965).
18. G. Gopalakrishnan and J. L. Hogg, *J. Org. Chem.*, **46**, 4959(1981).
19. R. F. Hudson, *Ber. Bunsenges Physic. Chem.*, **68**, 215(1964).
20. D. A. Brown and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, 883(1953).
21. A. Kivinen, *Acta. Chem. Scand.*, **19**, 845(1965).
22. J. Livage, "Chemical Processing of Ceramics" eds B. I. Lee and E. J. A. Pope, 3, *Marcel Dekker Inc.* New York(1994).