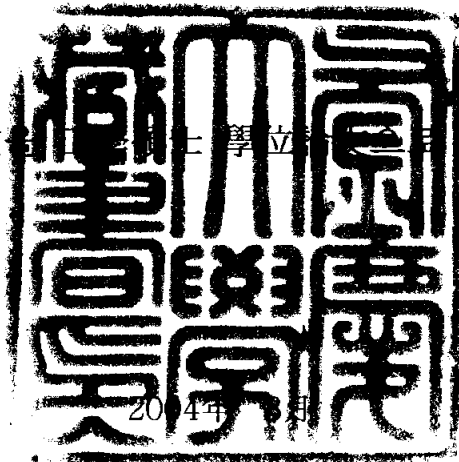


工學碩士 學位論文

Optical Photo Conductiong 재료인
금속 프탈로시아닌의 마이크로파
합성에 관한 연구

指導教授 朴 聖 秀

이 論文은 2014년 12월 23일 提出함



釜慶大學校 大學院

高分子工學科

高 秦 必

高秦必의 工學碩士 學位論文을 認准함

2004年 6月

主 審 工學博士 朴 相 保 

委 員 工學博士 李 元 基 

委 員 工學博士 朴 聖 秀 (印)

Contents

Contents.....	i
List of Tables.....	iii
List of Figures.....	iv
Abstract.....	vi
1. Introduction : The Objective and the Scope of the Work.....	1
2. Theoretical Background.....	3
2-1. Microwaves.....	3
2-2. Microwaves in Organic Synthesis.....	6
2-3. Phthalocyanines.....	9
2-4. Oxotitanium phthalocyanine.....	10
3. Experimental.....	14
3-1. 시 료.....	14
3-2. MPc의 합성.....	14
3-3. 마이크로파 합성 장치.....	19
3-4. 정 제 및 수 율 계 산.....	21
3-5. 측 정.....	22
3-6. TiOPc의 재결정화.....	22

3-6-1. $\beta \rightarrow X$ 상전이.....	22
3-6-2. $\beta \rightarrow a$ 상전이.....	23
3-6-3. $\beta \rightarrow \nu$ 상전이.....	23
3-7. H_2Pc 의 합성.....	24
3-7-1. a form H_2Pc 합성.....	24
3-7-2. β form H_2Pc 합성.....	25
3-7-3. X form H_2Pc 합성.....	27
4. Results and Discussion.....	28
4-1. 마이크로파 흡수 기동.....	28
4-2. MPc 의 합성 수율.....	32
4-3. MPc 의 결정화 및 미세구조.....	34
4-4. 합성된 H_2Pc 의 특성.....	41
4-5. 재결정화된 $TiOPc$ 의 특성.....	52
5. Conclusions.....	64
References.....	65

List of Tables

표 1. 재래식 및 마이크로파를 이용한 용매법과 무용매법으로 합성된 CuPc의 순도 및 수율.....	16
표 2. 무용매법으로 합성된 CuPc의 순도 및 수율.....	17
표 3. 무용매법으로 합성한 MPc의 수율비교.....	33
표 4. α -form H ₂ Pc의 수율.....	42
표 5. β -form H ₂ Pc의 수율.....	43
표 6. x form H ₂ Pc의 수율.....	44
표 7. 40℃ 60분간 재래식 및 마이크로파 장치를 이용하여 합성한 v form TiOPc의 전자사진특성.....	63

List of Figures

그림 1. 마이크로파의 효과.....	4
그림 2. 매질에 따른 마이크로파의 특성.....	7
그림 3. 프탈로시아닌이 가능한 원소.....	13
그림 4. 용매 및 무용매합성법의 공정흐름도.....	15
그림 5. Pc의 합성반응 메카니즘.....	18
그림 6. 마이크로파 합성 장치.....	20
그림 7. H ₂ Pc의 합성순서도.그림.....	26
그림 8. 50 W의 마이크로파 출력에서 초기 물질의 마이크로파 흡수 거동.....	29
그림 9. 100 W의 마이크로파 출력에서 초기 물질의 마이크로파 흡수 거동.....	30
그림 10. 200 W의 마이크로파 출력에서 초기 물질의 마이크로파 흡수 거동.....	31
그림 11. 무용매법으로 합성한 MPc의 SEM 사진.....	35
그림 12. 무용매법으로 합성한 MPc의 XRD 패턴.....	36
그림 13. 무용매법으로 합성한 MPc의 입도분포.....	38
그림 14. 무용매법으로 합성된 MPc의 FT-IR.....	39
그림 15. 무용매법으로 합성된 CuPc의 SEM.....	40
그림 16. α-form H ₂ Pc의 XRD 패턴.....	46
그림 17. β form H ₂ Pc의 XRD 패턴.....	47
그림 18 . X form H ₂ Pc의 XRD 패턴.....	48.

그림 19. α form H_2Pc 의 SEM 사진.....	49
그림 20. β form H_2Pc 의 SEM 사진.....	50
그림 21. X-form H_2Pc 의 SEM 사진.....	51
그림 22. TiOPc Crude 의 압도분포와 XRD 패턴.....	53
그림 23. 세래식 열원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃에서 60min의 반응 조건으로 합성한 v-form TiOPc의 TEM 사진.....	54
그림 24. 마이크로파 열원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃에서 60min의 반응 조건으로 합성한 v-form TiOPc의 TEM 사진.....	55
그림 25. 세래식 열원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃에서 60min의 반응 조건으로 합성한 v-form TiOPc의 TEM 사진.....	56
그림 26. 마이크로파 열원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃에서 60min의 반응 조건으로 합성한 v-form TiOPc의 TEM 사진.....	57
그림 27. 세래식 열원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃에서 60min의 반응 조건으로 합성한 v-form TiOPc의 TEM 사진.....	59
그림 28. 마이크로파 열원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃에서 60min의 반응 조건으로 합성한 v-form TiOPc의 TEM 사진.....	60
그림 29. THF용매내에서 세래식 및 마이크로파 장치를 이용하여 합성한 v-form TiOPc를 5일간 방치한 후 변화된 XRD 패턴.....	61

Study for microwave synthesis of metal-phthalocyanine that is
optical photo conducting material

Jin Phil Ko

*Department of Polymer Engineering, Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

An efficient green method has been developed for the synthesis of metal phthalocyanine through a one-pot reaction where phthalic anhydride and urea react with metal chloride in the presence of ammonium molybdate catalyst in the solvent-free condition using microwave irradiation. It was demonstrated that microwave processing combined with solvent-free techniques leads to shorter reaction times, higher yields, cleaner reaction products and easier work-up than classical processing. The products synthesized at various temperatures have been characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), particle size analysis (PSA) and photo induced decay curve (PIDC).

1. Introduction

: The Objective and the Scope of the Work

마이크로파는 0.01~1m의 파장을 가진 전자기파이며 물질의 종류에 따라 반사, 흡수 또는 투과되는 특성을 가지고 있다.¹⁾ 이와 같은 마이크로파 특성에 기인하여 급속 가열, 선택적 가열 및 부피 가열 등의 가열효과가 제공되므로 이 효과를 잘 이용하여 상업화한 것이 가정용 전자레인지이다. 1960년경부터 마이크로파는 식품, 펄프 및 광물의 건조 또는 가열에 상업적으로 적용되고 있으며, 최근에는 폐기물 처리, 세라믹 소결, 무기물 분해, 유기물의 합성 등의 분야에 응용하려는 연구들이 진행되고 있다.²⁻⁶⁾ 유기반응에서 마이크로파 효과는 물질과 마이크로파간의 상호작용으로 발생되며, 이 작용은 열적 효과와 비열적 효과로 분류된다.⁷⁾ 열적 효과는 전자기장하에서 극성 분자들의 쌍극자 회전에 의한 마찰과 교반의 에너지 손실 기구에 의해 열이 방출되는 현상이다. 한편, 용액에서 극성 분자들은 마이크로파를 흡수·가열하고, 비극성 분자들은 마이크로파를 투과하여 가열되지 않는 특성 때문에 과가열 또는 열점이 발생되며 핵 생성을 방해한다. 마이크로파의 비열적효과는 유기반응에서 충돌 빈도수의 증가 또는 반응 활성화 에너지의 감소가 일어나서 반응속도가 증가된다고 설명할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 마이크로파 부용매합성법을 통하여 phthalic anhydride와 urea의 초기전구체로부터 다양한 금속 프탈로시아닌 (MPc: M=Al, Co, Cu, Mn, Zn)

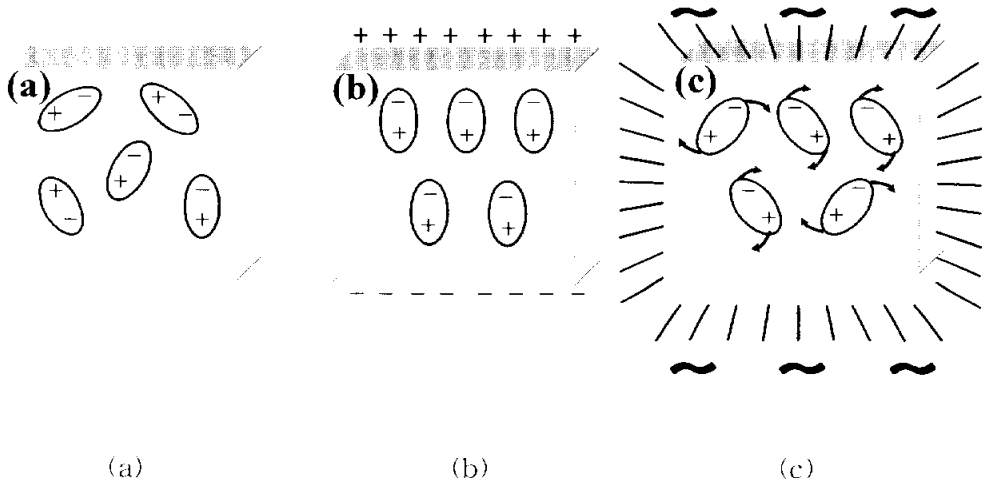
새로들의 합성효율성을 조사하고자 하였고, 마이크로파 무용매 합성법으로부터 합성된 시료들의 수율, 결정상, 미세구조 등의 특성을 고찰하고자 하였으며 출발물질들의 마이크로파 가열특성을 측정하여 이 결과들로부터 마이크로파의 coupling 정도를 예측하고자 하였다.

2. Theoretical Background

2-1. Microwaves

오늘날 대부분의 가정에서 전자렌지(microwave oven)를 가지고 있으며 많은 사람들이 음식을 빠르게 가열할때에 사용한다. 전자렌지가 음식을 매우 빠르고 간편하게 가열한다는 지식은 일반적인 것이며 이와 비교하여 다른 방식은 음식을 가열하는데 늦다는 것이다. 전자렌지를 이용한 음식의 가열은 일반적으로 차갑고 뜨거운 지역을 가지는 식품을 급속하게 균일하게 가열시키기 위해서 multi-mode 반응기를 이용하는 형태이다.

마이크로파 (0.3GHz~300GHz) 는 비교적 큰 파장 (1mm~1m)을 가진 라디오파(RF) 와 적외선(IR) 사이의 전자기장 조사 영역이다. 주어진 그림 1과 같이 마이크로파는 반사되거나(금속), 유전체(가열이 되지 않는 좋은 절연체) 또는 흡수되는(마이크로파 에너지가 감소하거나 샘플을 급속히 가열하는) 매체 또는 재료와의 상호작용을 통한 열적 에너지의 형태로 모든 물질을 가열하지는 않는다. 즉, 마이크로파와 효과적인 에너지 전이를 일으키는 강한 상호작용을 위해서는 물질내의 분자가 매우 큰 쌍극자 극성도를 필요로 하며 이런 특성으로 발미암아 과열(superheating),^{8, 11)} 핵형성, 결정화 시간의 단축, 균일한 조사에 의한 결정크기의 조절, 선택적인 부분의 흡수등의 효과를 가진다. 유기반응에 있어서는 온도 상승으로 나타나는 열적효과



(a) Without any constraint.

(b) Submitted to a continuous electric field.

(c) Submitted to an alternating electric field with microwave frequency.

그림 1. 마이크로파의 효과.^{12, 13)}

(thermal effect)와 향상된 확산효과¹⁴⁾와 급속한 반응현상과 같은 비열적효과 (non thermal effect)를 나타낸다. 열적효과는 전자기장에서 극성분자의 dipole-dipole 상호작용의 결과로서 쌍극자 극성화가 결과이며 열인 에너지의 소실에서 시작된다.

마이크로파의 열적 효과 및 비열적 효과를 hot spot의 원리에 의거하여 설명하며, 이 효과를 아래에 주어진 Arrhenius 식에 의해 설명할 수 있다.

$$k = A \exp (- \Delta G / RT)$$

상수 A는 분자들의 충돌 가능성을 나타내고, 충돌 효과는 반응이 일어날 때 극성 분자들의 각자 배열에 의한 영향이라 할 수 있다. 상수 A는 반응 정계면에서 원자들의 떨림 진동수에 의존하므로 마이크로파가 영향을 미친다고 가정할 수 있다. ΔG 는 활성화 에너지이며, 마이크로파의 쌍극자 분극화 연속성에 기인한 반응성의 증가로 말미암아 $(-T\Delta S)$ 크기가 증가되고, 이로 인하여 ΔG 가 감소되는 현상으로 비열적 효과를 설명한다.¹⁵⁾

이런 마이크로파 에너지원은 거의 50년 동안 음식재료의 가열에 사용되었고, 유기 합성을 포함하는 화학적응의 여러곳에 이용되어진다. 여기서 화학반응은 극성 분자에 의해 마이크로파 에너지의 선택적 흡수를 통해서 가속화되고 비극성 분자들은 마이크로파의 저유전율에 대해 불활성이 된다.

마이크로파 반응기에는 공업적으로 유용한 multi-mode 와 single mode cavity의 두가지 형태가 있다. multi mode cavities란 반응기내에서 여러 mode의 마이크로파가 분포되어 있다. 이 가열패턴은 위치에 따라 나르고 가열되는 물질의 비전기적 성질과 양에 매우 의존적이지만, multi-mode 반응기는 상대적으로 마이크로파가 균일

하게 분포되므로 산업적으로 고분자의 제조나 분석을 위한 샘플의 용해의 목적으로 쿼크가의 적용에 중요하게 사용된다.

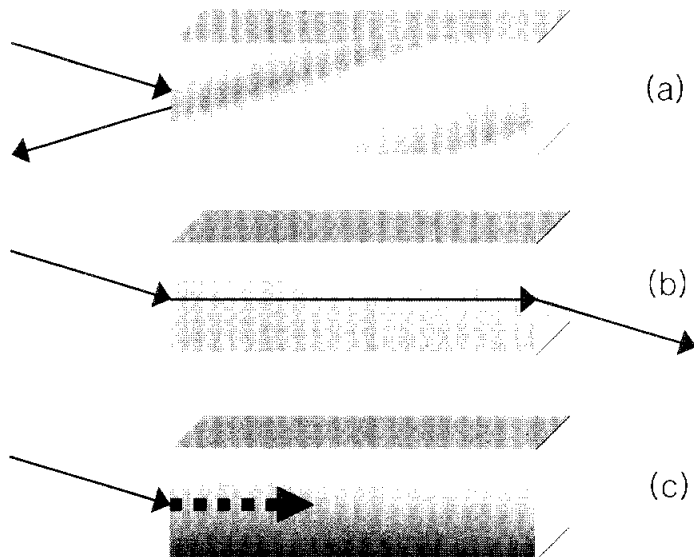
single mode cavities는 반응기내에서 single mode의 마이크로파가 공급되므로 집중되고 평면적 극성화가 된다. 이것은 샘플에 입력파워의 조절하여 매우 높은 내부 일전이를 가능하게 하며 높은 유연화도와 reproducibility(재생산 할수 있)는 소량의 유기반응의 가열을 하는데 single mode 반응기가 효과적이고 신뢰성 있게 한다.

2-2. Microwaves in Organic Synthesis

주어진 그림 2와 같은 특성을 가진 마이크로파는 전자기적 에너지의 형태로서 빛이나 적외선 에너지와 함께 비이온화된 복사에너지의 일종으로서 분자구조의 변화 없이 이온 이동과 쌍극자 회전과 같은 분자운동을 야기시킬 수 있다.¹⁶⁾

마이크로파 원리는 분극기구로서 설명할 수 있다. 유전체의 분극기구는 크게 배향분극, 공간전하분극, 이온분극 및 전자분극으로 나눌 수 있으며, 주파수가 올라갈수록 전체 분극에 대하여 배향분극과 공간전하분극의 기여도는 적어지고, 이온분극과 전자분극만이 유전특성에 기여하게 된다. 전자분극의 유전율은 광학영역에서만 영향을 받는다. 일반적으로 마이크로파 영역에서는 전자분극에 의한 유전특성은 무시되고 주로 이온분극 및 배향분극에 의한 유전특성이 존재한다고 말할 수 있다.

바재래식 에너지원으로서의 마이크로파는 유기화학에서 매우 대중적이고 유용한 기술이 되었다.



(a) Reflection behavior Ex) high conducting materials : metal

(b) Transparent behavior Ex) very low loss materials : non-polymer,
insulator ceramics.

(c) Absorbing behavior Ex) very high loss materials : a polar polymer,
SiC, ZrO_2 , ferrite

그림 2. 매질에 따른 마이크로파의 특성.^{17) 18)}

유기반응에서 마이크로파 효과는 물질과 마이크로파간의 상호작용으로 발생되며, 이 작용은 열적 효과와 비열적 효과로 분류된다. 열적 효과는 전자기장하에서 극성 분자들의 쌍극자 회전에 의한 마찰과 교반의 에너지 손실 기구에 의해 열이 방출되는 현상으로 용액에서 극성 분자들은 마이크로파를 흡수·가열하고, 비극성 분자들은 마이크로파를 투과하여 가열되지 않는 특성 때문에 과가열 또는 열점이 발생되며 핵 생성을 방해한다. 마이크로파의 비열적 효과는 유기반응에서 충돌 빈도수의 증가 또는 반응 활성화 에너지의 감소가 일어나서 반응속도가 증가된다고 설명 할 수 있다. 액체제품(용매)에서 극성분자들은 선택적으로 마이크로파를 흡수한다. 왜냐하면 비극성 분자들은 마이크로파 유전율에 불활성이다. 효과적인 마이크로파흡수의 환경은 기존의 가열보다 마이크로파 조사에 지배를 당하는 용매가 더 높은 boiling point를 보여준다. 이 효과를 “superheating effect” 라고 불리어지며 마이크로파 가열동안에 응집화의 방해로 여겨진다.

마이크로파 효과는 반응 매개체에 따라 다르게 나타나므로 용매효과가 매우 중요하다. 만약 protic(알코올) 또는 aprotic(DMF, CH₃CN, DMSO 등)의 극성용매를 사용할 경우 중요한 상호작용은 마이크로파와 용매의 극성분자 사이에 일어날 것이다. 에너지 전이는 용매분자로부터 반응혼합물과 반응물들까지이고 이것은 용매흡수에 의해 차폐되어질 수 있는 반응물에 어떤 특정 MW효과를 기대할수 있다.

solvent-free 반응조건과 마이크로파 조사의 결합은 반응시간의 큰 감소, 수율의 향상과 함께 용매를 사용하지 않음으로서 가져오는 효과로 공정상의 축소화, 제조비의 절감 및 청정화학(green chemistry) 등의 여러 가지 이점들로 인한 생태친화적인

방법으로 주목할만한 것이다.¹⁹⁻²¹⁾

2-3. Phthalocyanines

phthalocyanine(Pc)은 metal(M)의 원자수에 따라서 각각 MPc로 분류되며 nitrobenzene, trichlorobenzene, ethyleneglycol, a methylnaphthalene, quinoline 등과 같은 고비점 비수용성 용매를 원전달매체로 이용하여 MoO_3 , Na_2MoO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 등과 같은 촉매의 존재하에서 phthalonitrile, o-cyanobenzamide, phthalimide, 1,3-diiminoisoindoline, phthalic acid 등과 같은 전구체와 금속염을 출발물질로 사용하여 약 150~190℃의 고온에서 합성하고 있다.²²⁻²³⁾

합성방법으로 사용물질에 따라 phthalonitrile 과 metal 또는 metal salt, phthalic anhydride, phthalic acid 또는 phthalimide 와 urea 나 metal salts 촉매, metal 과 o-cyanobenzamide, 친수성 용매내에서 metal salt과 1,3-diiminoisoindolenine법으로 나뉘어진다.

이런 전이금속들의 프탈로시아닌 (Phthalocyanine) 복합체는 광학적, 자기적, 반도체, 광전도체 및 촉매의 성질을 나타낸다는 것이 확인 되었으며 빛에 매우 민감하기 때문하며 이 혼합 물질들은 전위기록술 인쇄기법에서 광자수용체나 촉매로서 사용되며 의학분야에서는 광역학적인 치료, 종양치료에 사용되는 등 태양빛에 아주 민감한 약품으로서 응용 가능성이 있으나 모든 이러한 이용 가능성들은 고순도의 혼합물질들을 필요로 한다. 그 이유는 다른 물질들이 약간만 첨가되더라도 광전도성과 광학

특성들이 상당히 악화되기 때문이다.²⁴⁾

대표적인 사용용도는 colorant로서 알루미늄 표면에 직접 합성된 AlPc로 coloring 하거나, paint, plastics, printing inks, spin dyeing, textile printing, phthalocyanines, indicators로서 사용되며, noncolorant로 lasers, lubricants, medical, photography, semiconductor, xerography 등에 적용되고 있다.²⁵⁻³⁰⁾

2-4. Oxotitanium phthalocyanine

가시광선영역에서 높은 감광성을 갖는 광전도체들은 복사기, 프린터 등에 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 광전도체로는 셀레늄, 산화아연, 황화카드뮴 및 다른 무기 전하발생물질을 주성분으로 하는 감광층을 전도성 지지체위에 도포한 것이 널리 사용되어왔다. 그러나, 이러한 무기 전하발생물질은 감광성, 열적 안정성, 내수성, 내구성 및 복사기나 프린터용으로서 요구되는 다른 물성에 있어서 만족스럽지 못하였다. 예를 들면, 황화카드뮴을 사용한 광전도체는 내수성 및 내구성에서 열등하였고 산화아연을 사용한 광전도체는 내구성에 문제가 있었다. 또한 셀레늄 및 황화카드뮴을 사용한 광전도체들은 이들의 제조 및 취급에 제한이 따르는 단점이 있다.

이러한 무기 전하발생물질의 문제점을 해결하기 위해 다양한 유기 전하발생물질들이 연구되고 있다. 여러 가지 유기 전하발생물질들 중에서 옥시티타늄 프탈로시아닌이 높은 감광성, 우수한 내구성, 뛰어난 열적 안정성 등으로 인해

널리 사용되고 있다.

옥시타늄 프탈로시아닌은 여러 가지 결정형태가 존재하는데 그 중 대표적인 것들은 알파-형(B-형 또는 II-형), 베타-형(A-형 또는 I-형), 메타-형(C-형 또는 III-형) 그리고 감마-형(D-형 또는 IV-형)등이 있다.³¹⁾ 이 중 감마-형의 전자사진 특성이 가장 우수하여 전하발생물질로 널리 사용되고 있다. 옥시타늄 프탈로시아닌은 그 X선 회절 패턴에 따라 전자사진특성이 달라지며 여러 회사에서 독자적인 X선 회절 패턴을 특허로써 보호받고 있다.

옥시타늄 프탈로시아닌은 주로 1,2-디시아노벤젠이나 1,3-다이미노이소인돌린을 주원료로하고 티타늄원으로는 사염화티탄이나 테트라알콕시티탄을 사용하여 N-메틸피롤리돈이나 1-클로로나프탈렌 혹은 퀴놀린 용매하에서 160~200℃에서 6~12시간동안 반응시킨 후, 정제공정을 거쳐 합성되며 이렇게 합성된 상태를 크루드 상태라고 한다. 이렇게 얻어진 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드는 입자가 크며 전자사진 특성 또한 나빠서 전하발생물질로서 사용될 수 없다. 따라서 적절한 후처리 가공공정을 거쳐야만 높은 감광성을 갖는 전하발생물질로서 사용될 수 있다.

옥시타늄 프탈로시아닌의 대표적인 후처리 가공공정은 크게 진한 황선이나 과할로젠화카르복시산 등의 강산에 옥시타늄 프탈로시아닌 크루드를 녹이고 난 후 물 또는 유기 용제에서 재결정을 시킨 후, 할로벤젠이나 할로나프탈렌 등의 할로젠화방향족 용제처리를 하여 옥시타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 얻는 방법이 있으며 진한황산과 클로로벤젠, 펜타플루오로프로피온산과 클

모로벤젠, 진한황산과 1,2-디클로로에탄, 디플루오로아세트산 혹은 디클로로아세트산을 사용하는 방법들이 있다.³²⁻³⁶⁾

옥시티타늄 포탈로시아닌의 대표적인 후처리 가공공정중 다른 하나는 옥시티타늄 포탈로시아닌 코루트를 불멸, 진동멸, 아트리티어, 레드테일 등과 같은 분쇄기에서 건식분쇄한 후 유기용제 처리를 하는 방법 및 불멸과 n-부틸에테르, 페인트 쉐아커와 1,2-디클로로벤젠을 사용하는 방법들이 있다.

3. Experimental

3-1. 시료

본 실험에서는 phthalic anhydride (Junsei Chemical Co., 순도: 99.0%), urea (Katayama Chemical Co., 순도: 98.0%)를 기본으로 하여 Aluminum III chloride (Aldrich ., 순도: %), Cobalt II chloride (Aldrich ., 순도: %), Manganese II chloride (Aldrich ., 순도: %), Zinc II chloride (Junsei Chemical Co., 순도 : %), 및 copper I chloride (Katayama Chemical Co., 순도:99.0%)를 정제없이 그대로 사용하였다. 반응 촉매로서 Ammonium molybdate (Junsei Chemical Co., 순도: 99.9%)를 사용하였다.

3-2. MPc의 합성

Metal Phthalocyanine을 합성하기 위하여 그림 4에 주어진 순서도에 따라 표 1과 2와 같이 CuPc의 solvent법과 solvent-free법의 합성에 대한 data를 근거로 하여 최적의 조건에서 기타 다른 Pc들의 합성을 하였다. 중합 반응에 요구되는 물비에 따라 49g의 urea, 42g의 phthalic anhydride와 table에 주어지는 양의 metal chloride 및 0.1g의 ammonium molybdate를 마이크로파 합성 장치에 맞게 설계된

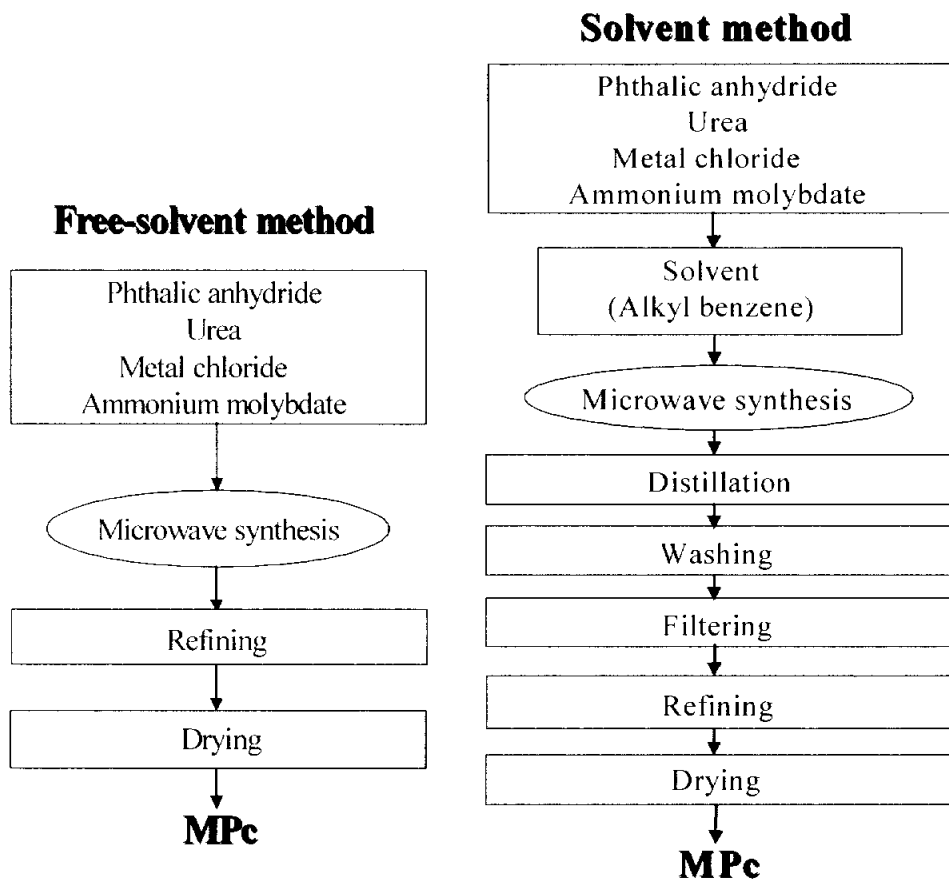


그림 4. 용매 및 무용매합성법의 공정흐름도.

표 1. 세래식 및 마이크로파를 이용한 용매법과 부용매법으로 합성된 CuPc의 순도 및 수율

Temperature (°C)	Classic with solvent		MW with solvent		MW without solvent	
	Purity (%)	Yield (%)	Purity (%)	Yield (%)	Purity (%)	Yield (%)
155	84	35.84	92	57.38	94	69.60
160	90	55.34	96	71.03	92	69.29
170	95	80.28	94	82.88	94	73.45
180	95	81.86	94	82.07	96	75.60
190	96	80.09	95	82.76	94	76.58
210		-	-	-	95	81.81
230		-	-	-	95	81.35

표 2. 부용매법으로 합성된 CuPc의 순도 및 수율

Final Temp. (°C)	Heating Time (hr)	Yield (g, after purication)	Purity (%, after purication)	Yield based on PA (%)
160	2	30.76	92	69.29
170	2	31.91	94	73.45
180	2	32.16	96	75.60
190	2	33.27	94	76.58
200	2	34.93	95	81.25
210	2	35.17	95	81.81
220	2	35	96	82.27
230	2	34.97	95	81.35

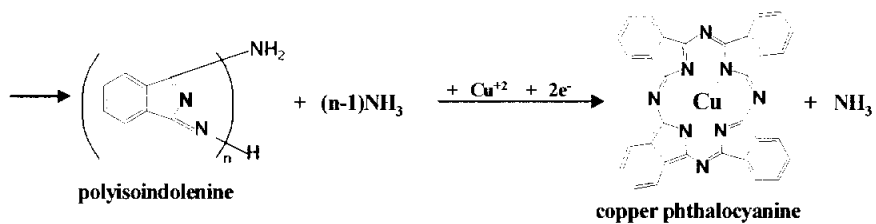
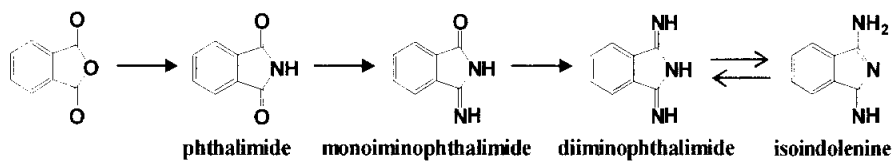
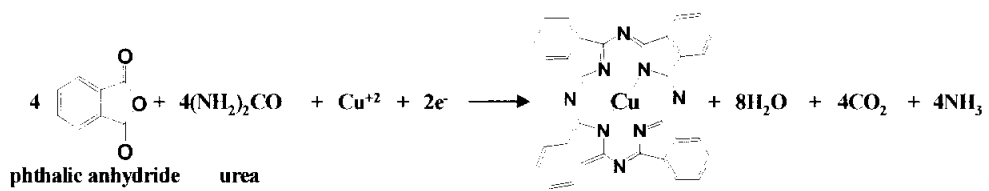


그림 5. Pc의 합성반응 메카니즘.

분리용 삼구 Pyrex 용기에 차례로 투입하였다. 투입된 반응물들을 균일하게 교반하면서 약 2℃/min의 승온 속도로 130℃까지 가열시켰고, 130℃이상에서는 약 0.66℃/min의 승온 속도로 230℃까지 가열시켰다. 초기 물질인 urea와 phthalic anhydride의 융점이 약 132℃이므로, 132℃이하에서는 반응이 일어나지 않기 때문에 초기 승온 속도는 가능한 빠르게 하였으며, 130℃이상에서는 urea의 분해로 생성되는 암모니아 가스가 phthalic anhydride와 반응하여 phthalimide를 생성하는데, 생성된 암모니아 가스와 phthalimide가 비쳐 반응하지 못하고 응축기로 분출하는 것을 방지하기 위하여 승온 속도를 천천히 하였다. 반응물들은 적당히 조절된 승온 속도로 주어진 온도에서 2시간 유지시켜 최종 생성물은 MPc로 함정되었다. 합성된 Crude상태의 MPc를 회수할 때에 상당히 응집되어 있는 상태이므로 곧 바로 분쇄하여 산·알칼리 정제를 한 후, 105℃의 건조기에서 24시간 건조시켰다.

3-3. 마이크로파 합성 장치

마이크로파 합성 장치는 주어진 그림 6과 같이 가정용 전자 레인지의 본체를 개조하여 마이크로파 어플리케이션으로 사용하였고, 제작된 마이크로파 출력조절기를 주파수 2.45GHz, 출력 700W인 마그네트론에 연결하여 가변식 마이크로파 합성장치를 그림과 같이 제작하였다. 마이크로파의 균일한 효과를 위해 cavity속에 mode stirrer를 설치하였고, 마이크로파 차폐된 K형 열전대 및 PID 방식 온도 제

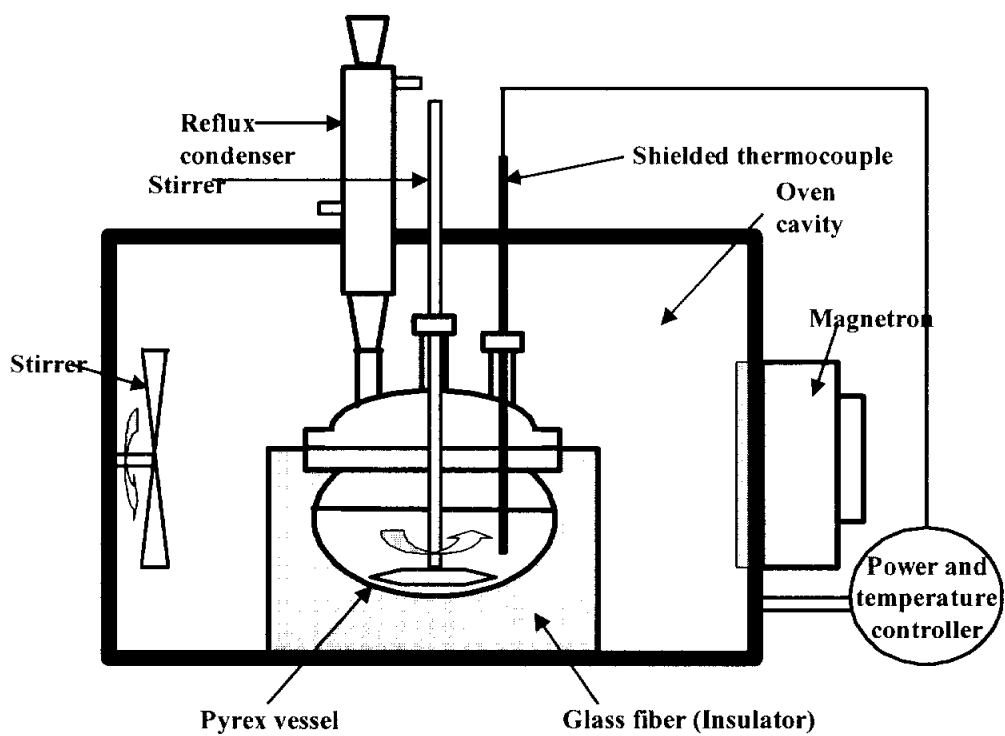


그림 6. 마이크로파 합성 장치.

이기 (Hanyoung PX7)를 사용하여 반응물들의 온도를 정확하게 측정 및 조절되도록 하였다. 반응물들의 열 효율을 높이기 위하여 분리용 삼각 Pyrex 용기를 유리 섬유로 단열시킨 후, 마이크로파 cavity의 중앙에 놓이도록 하였다. 또한 마이크로파 cavity의 상단면에 지름이 약 1cm 정도인 세 개의 구멍을 뚫어서 열전대, 온도계 및 Pyrex 교반봉을 삽입 설치하였고, 삽입 부분의 주위는 테프론 재질로 밀폐하였다.

3-4. 정제 및 수율 계산

MPc 합성물에 존재하는 미 반응물과 부 반응물을 제거하기 위하여 0.02M H_2SO_4 수용액 중에 MPc를 넣고 60℃, 1시간동안 산 처리시키고, 80℃의 증류수 1L로 반복 세척하여 중화시킨 후, 0.02M NaOH 수용액 중에 산 처리된 MPc를 다시 60℃, 1시간동안 알칼리 처리시키고, 80℃의 증류수 1L로 반복하여 세척 중화시켰다. 중화된 MPc를 여과시킨 후, 100℃ 건조기에서 약 24시간동안 건조시켰다. 건조 정제된 시료의 무게를 측정한 후, 아래의 주어진 식을 이용하여 MPc의 합성 수율을 계산하였다.

$$Yield(\%) = \frac{S}{\frac{P}{M_{PA}} \times \frac{1}{4} \times M_{MPc}} \times 100$$

여기서, S는 건조 정제된 시료의 무게, P는 사용된 phthalic anhydride의 무게, M_{PA} 는 phthalic anhydride의 분자량 및 M_{MPc} 는 각 MPc의 분자량이다.

3-5. 측정

합성된 시료들의 결정상 및 결정 성장 상태는 X선 회절 분석법 (XRD ; Rigaku Co., RINT 2000)을 이용하여 분석하였다. 시료들의 입자 크기, 형상 및 응집 상태는 주사형 전자 현미경 (SEM ; JEOL CO., JSM 5410LV)을 통하여 비교 관찰하였다. 시료들의 입경 및 입도 분포는 입도 분석법 (PSA ; Horeywell Co., Microtrac X100)으로 측정하였다. PSA 측정시, 시료는 초음파 세척기로 약 10분간동안 전처리를 하여 묻쳐있던 입자들을 잘 분산하게 하여 정확한 입경 및 입도 분포를 얻고자 하였다.

3-6. TiOPc의 재결정화

3-6-1. $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이

98% 황산 500g에 β -form으로 합성된 TiOPc 10g을 5℃ 이하에서 2시간동안 교반하여 완전히 용해될 수 있도록 한다. 이렇게 완전히 용해된 황산용액중의 TiOPc를 물에 재결정하여 무정형상태의 TiOPc를 얻게 되는데 이 과정중 물과 황산이 만나 온도가 상승하여 재결정에 불필요한 반응을 수반하게 되므로 물과 얻음의 혼합물(1:3) 2000ml에 재결정하게 되며 이때의 용액의 온도는 5℃이하를 유지하도록 하며 얻어진 무정형상태의 TiOPc를 감압된 삼각플라스크와 뷰렛에 여과하며 물로 세척하여 pH 7~8 로 완전히 중화시키도록 한 후 70℃온도의 건

조기내에서 6시간동안 건조한다.

3 6 2. $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이

중화되어 얻어진 부정형상태의 TiOPc에 물 100g과 NMP 100g을 부가하여 마이크로파 장치 및 재래식 히팅맨틀에서 40~70℃의 온도로 각각 15분에서 2시간까지 반응한 후 실온까지 자연냉각하고 여과하게 되며 세척은 메탄올을 사용하여 중화한다.

여과하여 얻어진 α form TiOPc를 70℃ 건조기에서 6시간 건조한다.

3 6 3. $\beta \rightarrow \gamma$ 상전이

98% 황산 500g에 β -form으로 합성된 TiOPc 10g을 영상 5℃ 이하에서 2시간동안 교반하여 완전히 용해될 수 있도록 한다. 이렇게 완전히 용해된 황산용액중의 TiOPc를 물에 재결정하여 부정형상태의 TiOPc를 얻게 되는데 이 과정에서 물과 황산이 만나 온도가 상승하여 재결정에 불필요한 반응을 수반하게 되므로 물과 얼음의 혼합물(1:3) 2000ml에 재결정하게 되며 이때의 용액의 온도는 5℃이하를 유지하도록 한다. 이렇게 얻어진 부정형상태의 TiOPc를 감압된 삼각플라스크와 뷰렛에 여과하며 물로 세척하여 pH 7~8 로 완전히 중화시키도록 한다.

완전히 중화된 부정형상태의 TiOPc에 물 100g 과 클로로벤젠 100g을 부가하여

마이크로파 장치 및 채래식 히팅팬틀에서 40℃~70℃의 온도로 각각 15분에서 2시간까지 반응한 후 실온까지 자연 냉각하고 여과하게 되며 세척은 메탄올을 사용하여 중화한다. 여과되어 얻어진 ν form의 TiOPc를 70℃ 건조기에서 6시간 건조한다.

3-7. H₂Pc의 합성

3-7-1. α -form H₂Pc 합성

H₂Pc를 합성하기 위하여 그림에 주어진 실험 순서도에 따라 채래식 및 마이크로파 합성 장치에 동일한 조건으로 설치된 분리용 삼구 Pyrex 용기에 중합 반응에 요구되는 볼비에 따라 38.83g의 1,2-Dicyanobenzene와 1.14g의 Cyclohexylamine을 투입하였으며, 본 실험에서 반응에 직접 참여하지 않는 alkylbenzene을 용매로 100g을 사용하였다. 투입된 반응물들을 상온에서 균일하게 교반하면서 4.29g의 Sodium methoxide를 약 5분간에 걸쳐 천천히 투입한 뒤, 약 4℃/min의 승온 속도로 120℃까지 가열시켰고, 120℃ 이상에서는 약 0.63℃/min의 승온 속도로 천천히 195℃까지 가열시켰다. 반응 기준물질인 1,2-Dicyanobenzene의 융점이 139℃이므로, 130℃ 이하에서는 반응이 일어나지 않기 때문에 초기 승온 속도를 가능한 빠르게 하였으며, 140℃ 부근에서는 1,2-Dicyanobenzene이 분해하여 phthalocyanine의 pyrrole ring구조를 형성하기 시작하므로 승온 속도를 천

천히 하여 불필요한 부반응 및 미반응물의 생성을 최소화 하고자 하였다. 반응물들은 조절된 승온 속도로 주어진 온도에서 4~8hr시간동안 유지시켜 최종 생성물인 α form의 H_2Pc 를 합성하였다. 재래식 및 마이크로파 합성 장치에서 동일한 조건으로 반응을 끝낸 후, 뜨거운 상태에서 여과를 하여 부반응물 및 미반응물들이 걸러지지 않도록 하였으며, 각각 300ml의 DMF 와 Acetone을 사용하여 washing 한 후, 60℃ 건조기에서 6hr 건조하였다.

건조가 끝난 후, 비점이 153℃인 200ml의 DMF를 사용하여 비점의 온도에서 1hr동안 reflux하여 정제한 후, 다시 뜨거운 상태에서 여과하였으며 150ml의 DMF로 washing하였다. 이러한 정제과정을 2차에 걸쳐 실시한 후, 마지막으로 반응중에 생성된 염의 제거를 위하여 80℃의 초순수정제된 물을 1.2L사용하여 washing 하고, 마지막으로 Acetone 100ml를 사용하여 polishing하여 60℃ 건조기에 12hr 건조하였다.

3.7 2. β form H_2Pc 합성

α -form의 H_2Pc 합성방법과 같은 반응물비에서 38.83g의 1,2-Dicyanobenzene과 100g의 NMP를 사용하여 약 4℃/min의 승온 속도로 120℃까지 가열하고, 120℃ 이상에서 약 0.63℃/.min의 승온속도로 195℃까지 천천히 가열시키며 150℃에 이르렀을때에 3.41g의 Cyclohexylamine을 투입하여 β form의 H_2Pc 를 합성하였으며

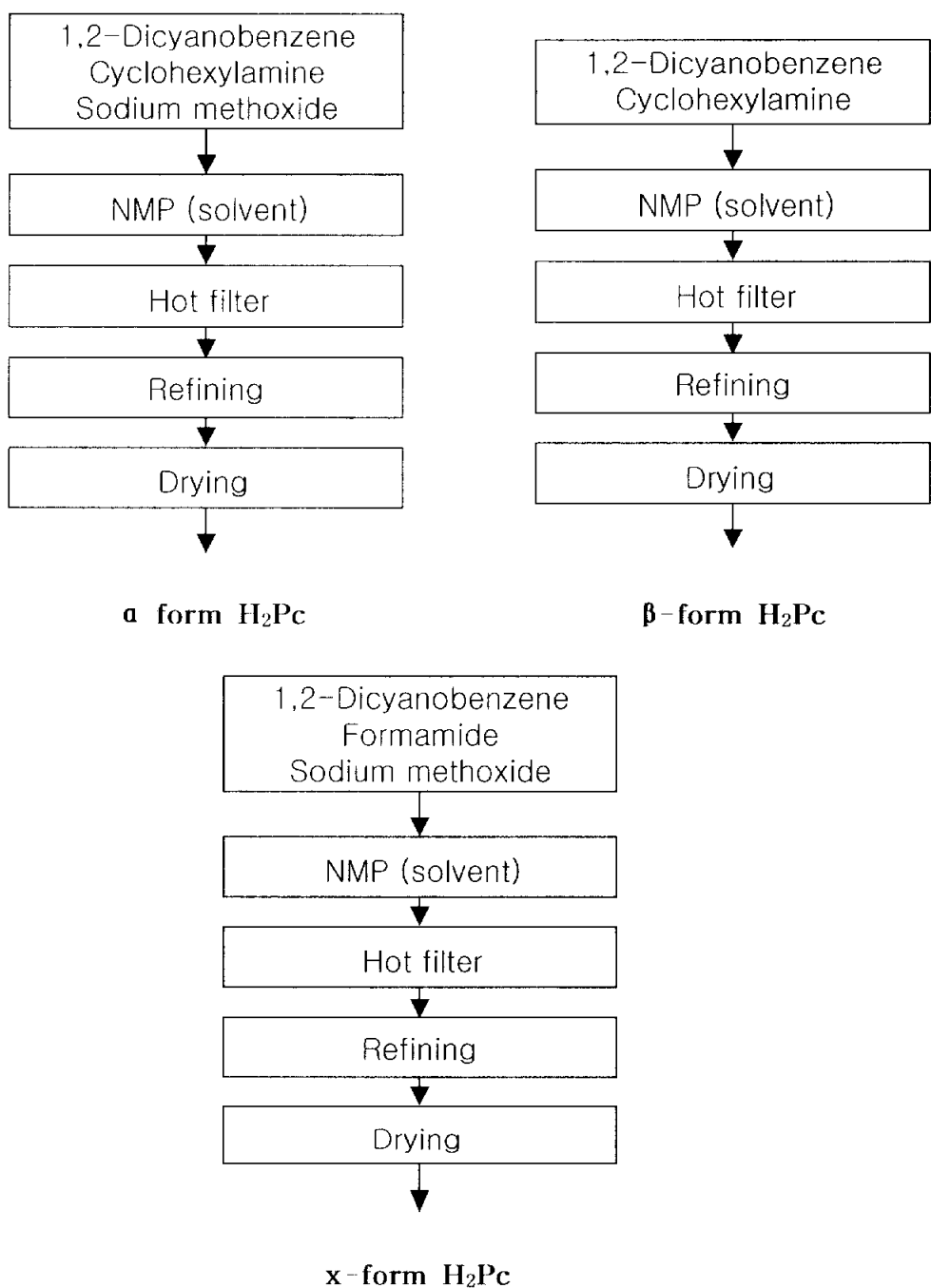


그림 7. H₂Pc의 합성순서도.

이후의 정제과정은 α -form의 H_2Pc 방법과 동일하게 하였다.

3 7 3. α -form H_2Pc 합성

α -form의 H_2Pc 합성방법과 같은 반응물비에서 38.83g의 1,2-Dicyanobenzene과 7.51g의 formamide에 100g의 NMP를 투입한 후, 상온에서 교반하면서 4.29g의 Sodium methoxide를 약 5분간에 걸쳐 천천히 투입하여 역시 α -form의 H_2Pc 의 합성방법과 동일하게 합성하였다.

4. Results and Discussion

4-1. 마이크로파 흡수 거동

반응물들의 마이크로파 흡수능을 비교하기 위하여 50g/ml 시료들을 마이크로파 합성 장치에서 50W, 100, 200W의 출력으로 조사시킨 결과, urea, phthalic anhydride, aluminum chloride, cobalt chloride, manganese chloride, zinc chloride, copper chloride의 마이크로파 흡수 특성을 조사 시간에 따른 온도의 함수로서 그림 8~10에 나타내었다.

일반적으로 극성이 큰 물질일수록 배향 분극화 현상에 기인하여 높은 손실 정점값을 나타내고, 손실정점값이 클수록 마이크로파를 잘 흡수하여 쉽게 가열된다.

마이크로파 출력이 증가할수록 승온 속도도 빠르게 가열됨을 알 수 있었다. 마이크로파의 선택적 가열 특성에 기인하여 반응물들에 따라 뚜렷한 구분을 보였으며 이는 기존의 재래식 열원으로 고분자 반응물을 합성시킬 때 고분자 물질의 낮은 열전도도 특성에 기인하여 반응물들을 높은 승온 속도로 가열 합성시킬 수 없지만, 마이크로파 합성법을 도입하면 양호한 마이크로파 흡수능을 가진 반응물들은 매우 빠른 승온 속도로 가열 합성시킬 수 있음을 나타낸다.

ZnCl₂의 경우 낮은 출력의 마이크로파에도 다른 물질들에 비해 매우 높은 coupling 효과를 나타남을 알수가 있으며 반응 중심물질인 phthalic anhydride나 urea 보다 매

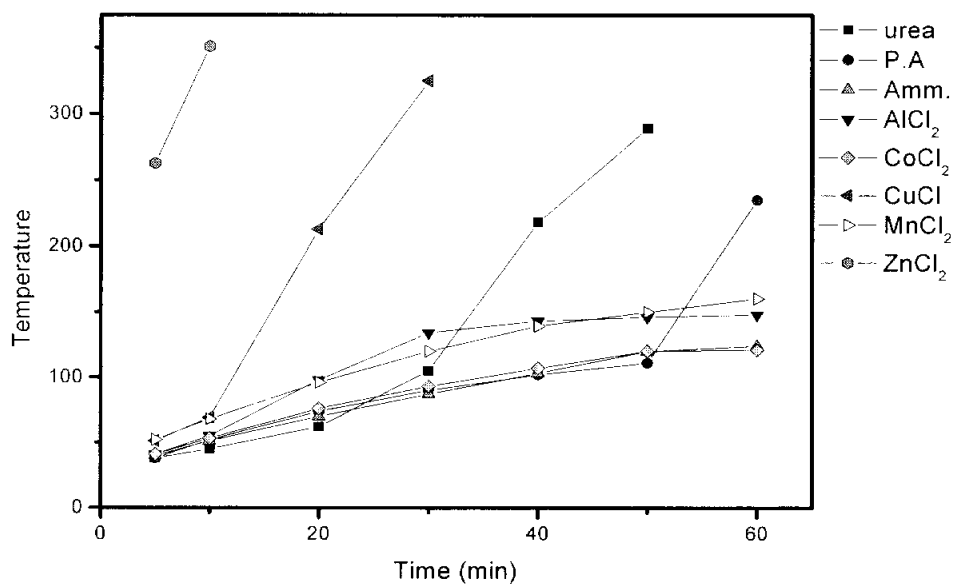


그림 8. 50W의 마이크로파 출력에서 초기 물질의 마이크로파 흡수 기동.

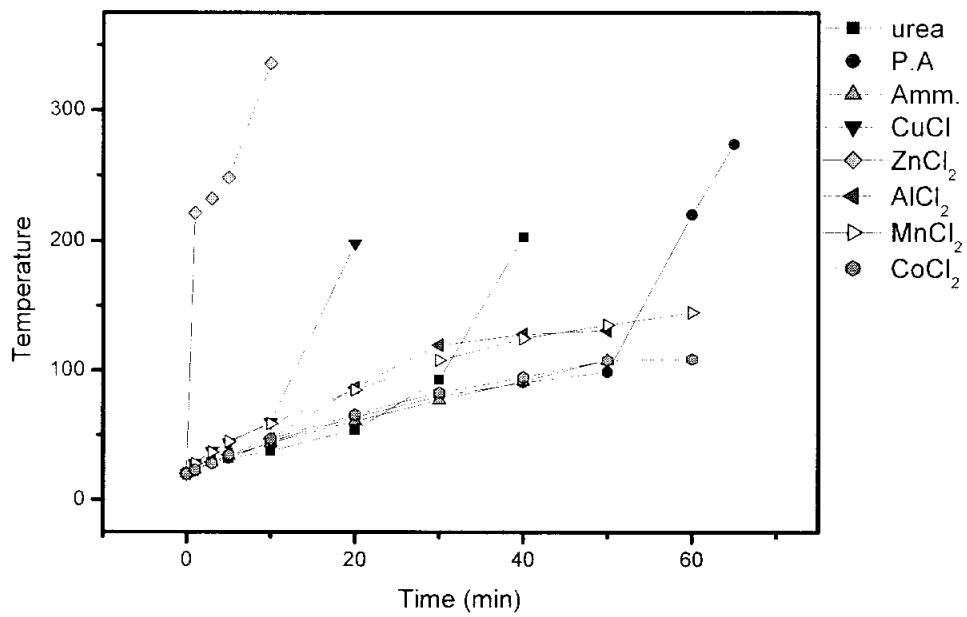


그림 9. 100W의 마이크로파 출력에서 초기 물질의 마이크로파 흡수 거동.

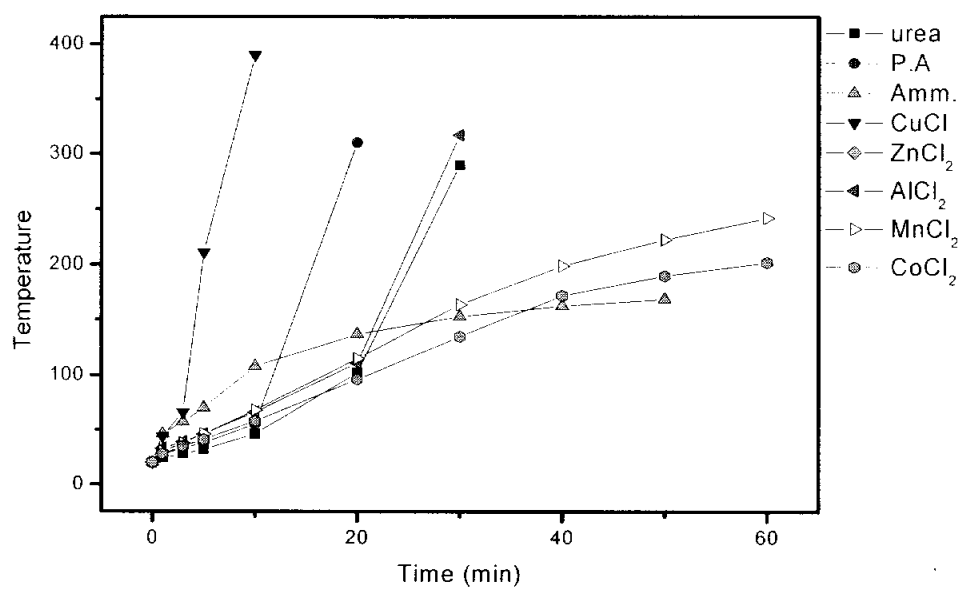


그림 10. 200W의 마이크로파 출력에서 초기 물질의 마이크로파 흡수 기동.

우 높은 온도상승을 보이며 다소 낮은 수율을 예상할 수가 있다. 이것은 주반응 물질보다 매우 높은 마이크로파와의 coupling할 경우 한물질에 있어서만 온도상승이 급속하게 일어나게 되어 과열의 원인이 되며 균일한 핵생성이 발생하지 않기 때문에 높은 마이크로파 효과를 가져오지 못하기 때문이다. 주반응 물질보다 $ZnCl_2$ 가 과량일 경우는 보다 좋은 결과를 가져올수도 있겠지만 본 실험에서와 같이 높은 마이크로파 coupling물질이 소량일 경우에 있어서는 매우 좋은 결과를 기대하기는 어렵게 된다. 그밖에 다른 metal chloride의 경우 주반응 물질인 phthalic anhydride와 urea 보다 다소 비슷하거나 약간 높은 마이크로파 coupling을 보이는 $CuCl$ 과 $AlCl_3$ 이나 매우 낮은 마이크로파 coupling을 보이는 $CoCl_2$ 및 $MnCl_2$ 의 경우에는 metal chloride의 마이크로파 coupling의 정도가 합성반응의 결과에 그다지 큰 영향을 미치지 않을 것으로 예상된다. 이것은 주물질이자 대부분의 반응물질을 차지하는 phthalic anhydride와 urea가 반응을 이끌어가며 metal chloride는 단지 metal source로서 작용하기 때문이며 이 metal을 공급하는데 있어서 metal chloride가 많은 양의 에너지를 필요로 하지 않기 때문이다.

마이크로파의 반응에 있어서 주요한 점은 반응 물질의 coupling정도에 의해 반응 결과에 영향을 미치기 때문에 각 물질의 마이크로파 coupling정도를 측정한 후 실험하여야 하며 이것은 또한 반응에 있어서의 온도조절에도 큰 영향을 미치게 된다.

4-2. MPc의 합성 수율

마이크로파 무용매 합성법은 고비점 용매를 사용하지 않기 때문에 빠른 승온속도

표 3. 부용매법으로 합성한 MPc의 수율비교

Material (Pc)	Final Temp. (°C)	Heating Time (hr)	Yield (%)
Aluminum	230	2	69.52
Cobalt	230	2	64.90
Manganese	230	2	78.52
Zinc	230	2	62.32
Copper	230	2	86.72

로 시료를 230℃까지 용이하게 가열할 수 있다. 마이크로파 무용매 합성법으로 합성한 MPc의 수율을 표 4에 나타내었다. 금속 화합물의 종류에 따라 MPc의 합성 수율이 약 62%에서 약 81%까지 차이를 보였다. 금속 화합물의 종류에 따라 이와같이 다른 합성수율을 보이는 것은 사용된 금속화합물의 화학 반응성에 차이가 있기 때문이라고 사료된다. 마이크로파 무용매 합성법의 합성 반응 단계에서 C-O와 N-H 극성기가 있는 phthalic anhydride와 urea는 상대적으로 높은 극성이 있고, 염화 금속 화합물은 이온성이 있으므로 마이크로파가 주사될 때 시료내에서 배향 분극과 이온 분극의 손실기구가 발생하여 마이크로파를 잘 흡수되어 용이하게 가열되기 때문에 마이크로파로 직접 가열되어 반응이 진행되어 최종 생성물을 얻게 된다. 일반적인 반응 조건에 있어서 높은 반응 수율을 가진 CuPc가 마이크로파 무용매 합성에 있어서도 다른 MPc의 경우보다 더 좋은 반응 수율을 나타내었으며, 너무 높은 반응성을 보인 ZnPc의 경우 오히려 더 낮은 수율을 가져옴을 알수 있었다.

4-3. MPc의 결정화 및 미세구조

마이크로파 무용매 합성법으로 230℃, 2h동안 반응시킨 시료들의 SEM 사진들을 그림 11에 나타내었다. 주어진 SEM 사진들을 살펴보면, CuPc와 CoPc는 침상형 미세구조, MnPc는 판상형 미세구조, AlPc는 다기공성 둥근 입자형 미세구조, ZnPc는 둥근 입자형 미세구조로 발달되고 있음을 볼 수 있다. MPc의 종류에 따라 미세구조가 다른 것은 금속화합물들의 화학반응성에 차이가 존재

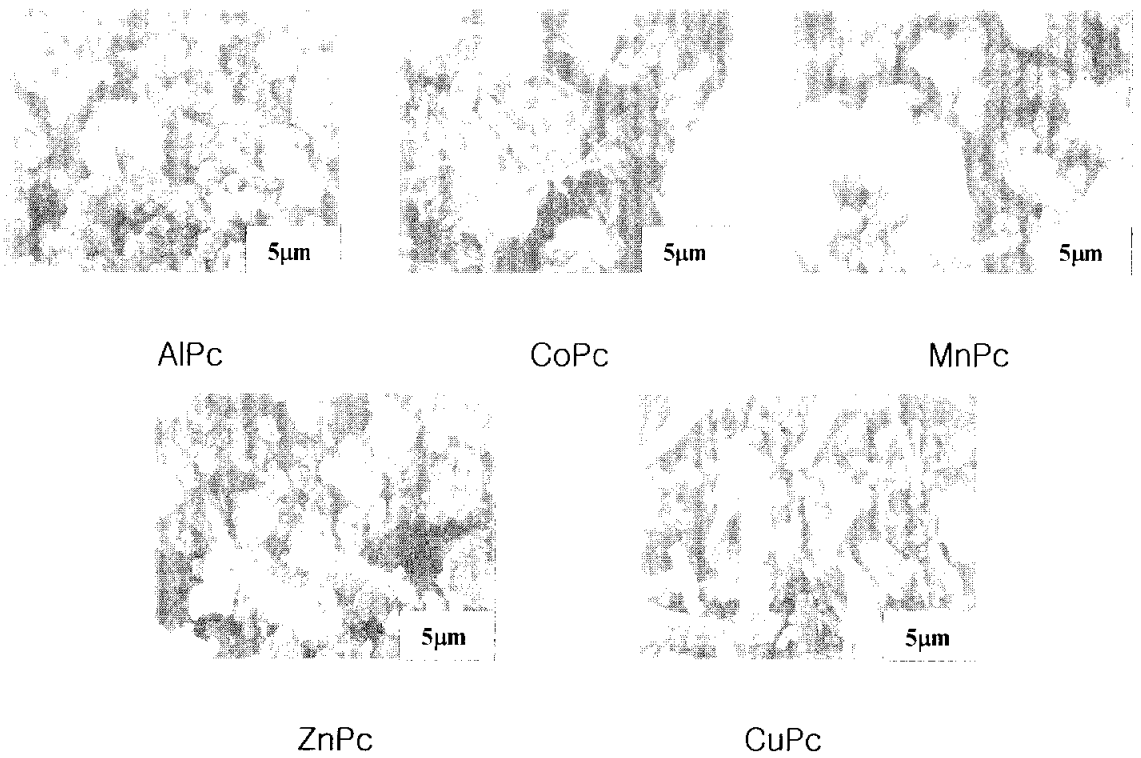


그림 11. 무용매법으로 합성한 MPc의 SEM 사진.

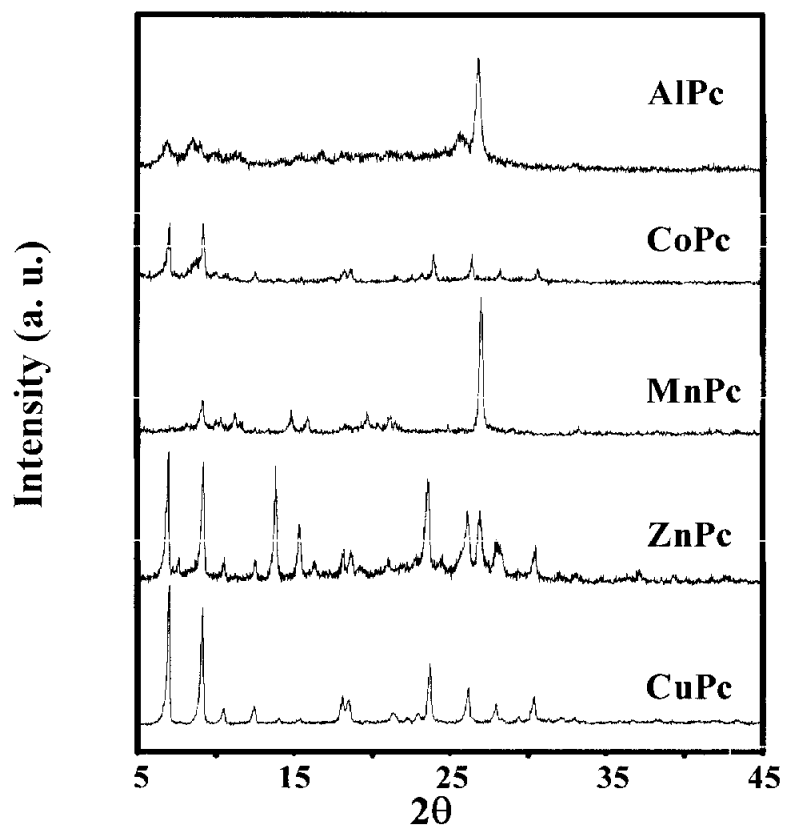


그림 12. 무용매법으로 합성한 MPc의 XRD 패턴.

하기 때문이라고 사료된다. 마이크로파 무용매 합성법으로 230℃, 2h 동안 합성시킨 시료들의 X선 회절패턴들이 그림 12에 나타내었다. 주어진 X선 회절패턴들을 살펴보면, 각각의 시료들이 MPc(M=Al, Co, Cu, Mn, Zn) 결정상의 회절 패턴들이 뚜렷하게 잘 나타내는 것을 볼 수 있다. 이는 합성된 MPc의 시료에서는 결정상이 잘 발달되었다는 것을 나타낸다. 그림 13은 마이크로파 무용매 합성법으로 230℃, 2h동안 반응시킨 시료들의 평균입도크기를 나타내었다. 이 평균입도크기는 SEM사진을 통해 분석하였던 결정형태와 매우 밀접한 관계를 가지며 판상형 미세구조를 보였던 MnPc가 가장 큰 평균입도크기를 보이며, 침상형 미세구조를 보였던 CoPc와 CuPc가 그다음 큰 평균입도크기를 보인다. 둥근 입자형 미세구조인 ZnPc나 다기공성 둥근 입자형 미세구조를 보인 AlPc의 경우는 다른 MPc에 비해 매우작은 평균입도크기를 보임을 알 수 있다.

마이크로파 무용매로 합성한 실험이 제레식으로 합성하거나 용매를 사용하여 마이크로파로 합성한 실험들과 비교하여 볼때 더 작은 평균입자크기와 좁은 분포도를 보이는 것을 확인 할 수 있었으며, 평균입도크기가 작다는 것은 비표면적이 크다는 것으로 높은 수치의 BET결과를 예상할 수 있으며, 이런 MPc들이 안료로서 이용될때에 흡착성 및 다른 물성에 있어서 유리한 점을 가지므로 보다 많은 곳에 적용될 수 있음을 나타낸다.

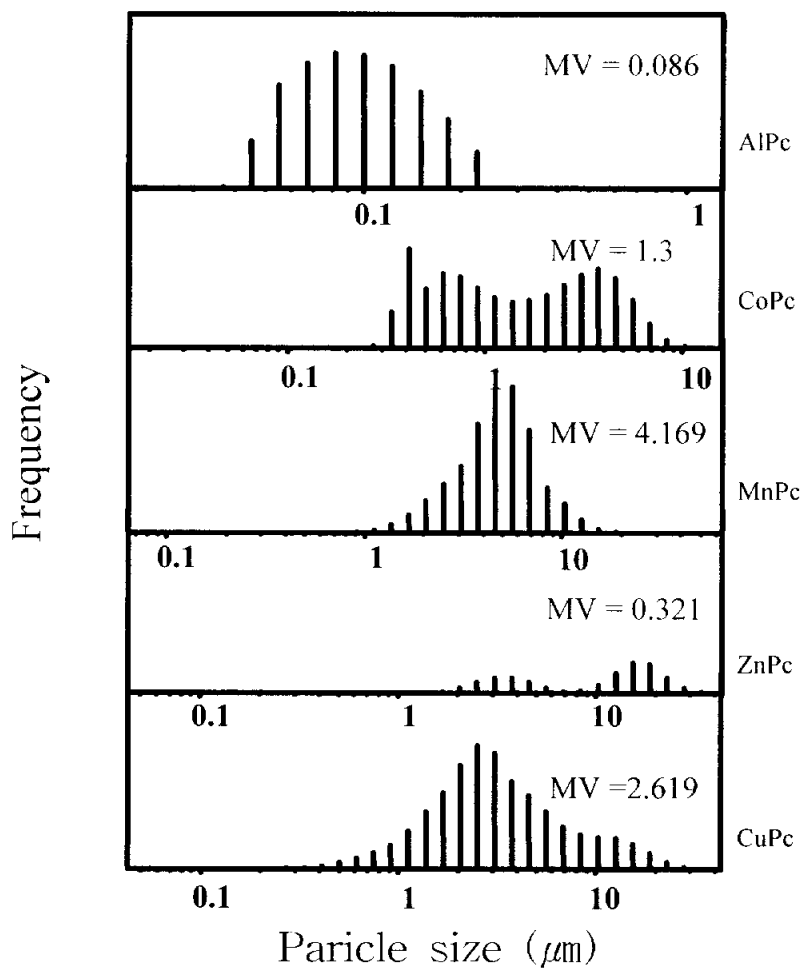


그림 13. 무용매법으로 합성한 MPc의 입도분포.

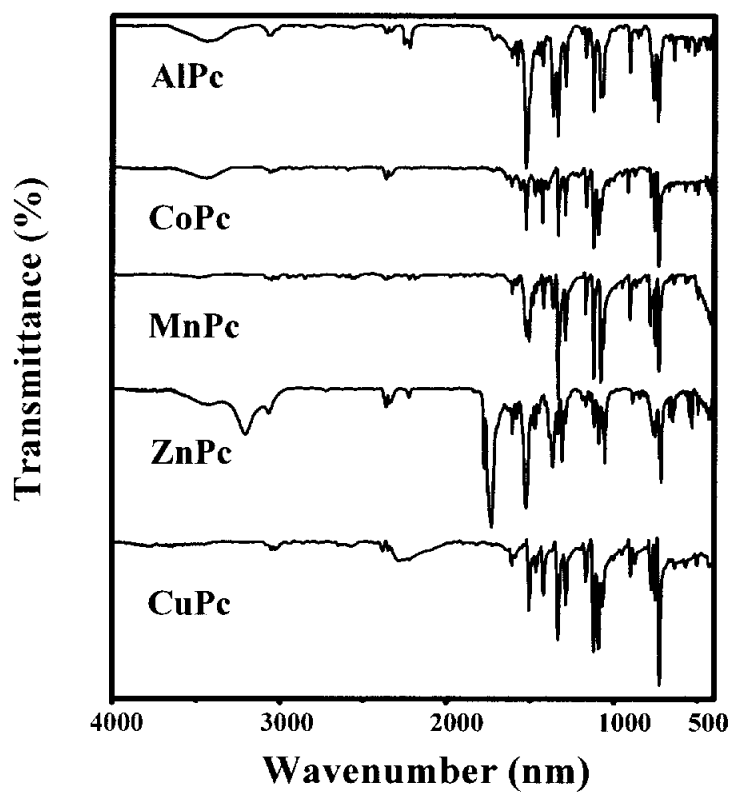


그림 14. 부용매법으로 합성된 MPc의 FT-IR.

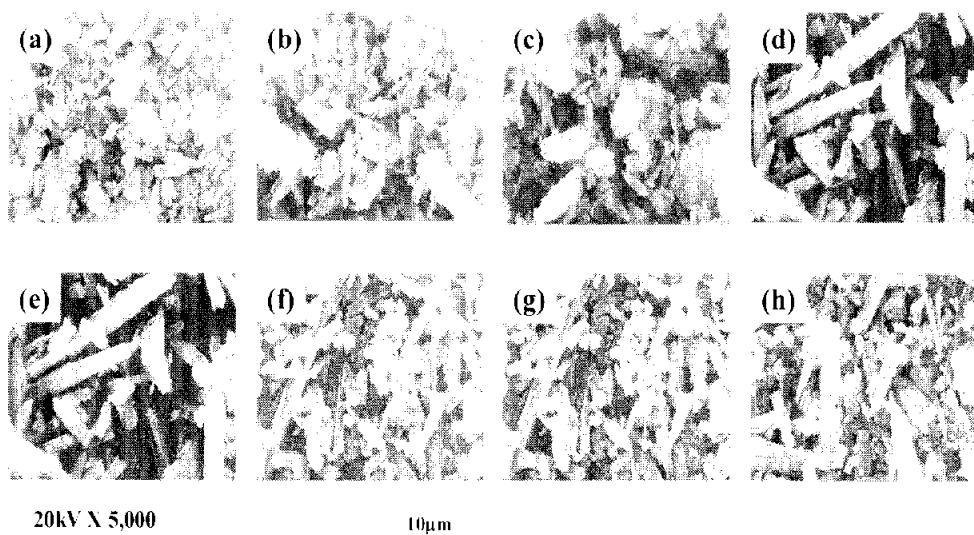


그림 15. 무용매법으로 합성된 CuPc의 SEM.

4-4. 합성된 H₂Pc의 특성

표 5에 α form H₂Pc의 재래식과 마이크로파 장치에서의 합성수율의 결과를 나타내었다. α form의 H₂Pc에 있어서는 155℃ 4시간에서부터 195℃에서 8시간까지 온도상승과 반응시간의 증가에 따라 비례적이고 기본적인 합성수율을 결과를 가져왔다. 재래식장치에서 합성한 H₂Pc나 마이크로파장치에서 합성한 H₂Pc에서 그다지 큰 합성수율의 차이는 보이지 않았으나 재래식의 경우에 있어서 약간은 더 좋은 합성수율을 보임을 알 수 있다. 표 6에 β -form H₂Pc의 재래식과 마이크로파 장치에서의 합성수율의 결과를 나타내었다. β -form의 H₂Pc경우는 α -form의 H₂Pc경우와는 달리 합성반응이 빨리 이뤄지지 않기 때문에 보다 많은 반응시간이 주어졌으며, 낮은 온도인 155℃에서의 경우 재래식과 마이크로파 장치 모두에서 합성반응이 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 또한 같은 낮은 온도에서의 경우 재래식 장치에서의 반응에서는 합성이 이루어지지 않았지만, 마이크로파 장치에서의 반응에서는 합성이 이루어졌음을 175℃의 온도에서의 실험에서 알 수 있다. 비록 온도와 반응시간이 증가함에 따라 재래식 장치에서의 반응에서 보다 높은 수율의 결과를 가져왔지만, 낮은 반응온도와 시간에 있어서는 마이크로파 장치에서의 반응이 더 유리한 것을 알 수 있다. 본 실험에서와 같이 촉매나 특별한 첨가제가 없는 기본적 반응에서는 재래식 장치에서의 H₂Pc합성이 더 유리하나 첨가제가 있거나 보다 빠른 시간내에 합성을 원하는 경우에 있어서는 마이크로파 장치에서의 H₂Pc합성이 더 유리함을 예상할 수 있다. 표 7은 γ -form H₂Pc의 재래식과 마이크로파 장치에서의 합성수율의 결과를 나타내

표 4. α -form H_2Pc 의 수율

Process	Final Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Time (hr)	Yield (%)
Convention	155	4	54.57
	175	4	64.93
	195	4	65.87
	195	8	68.9
Microwave	155	4	52.34
	175	4	62.53
	195	4	62.82
	195	8	63.95

표 5. β -form H_2Pc 의 수율

Process	Final Temp ($^{\circ}C$)	Time (hr)	Yield (%)
Convention	155	6	
	175	6	
	195	6	37.11
	195	12	60.48
Microwave	155	6	
	175	6	19.44
	195	6	23.92
	195	12	45.17

표 6 . x-form H_2Pc 의 수율

Process	Final Temp ($^{\circ}C$)	Time (hr)	Yield (%)
Convention	155	4	38.07
	175	4	44.08
	195	4	51
	195	8	54.65
Microwave	155	4	48.07
	175	4	48.08
	195	4	48.85
	195	8	54.84

있다. β -form의 H_2Pc 와 유사하게 낮은 온도에서는 재래식 장치에서의 합성반응보다 더 높은 수율의 결과를 가져옴을 알 수 있다. 세가지 형태의 결정입자인 H_2Pc 의 합성 반응을 통해 낮은 온도에서 그리고 적은 반응시간에서는 재래식 장치에서의 합성반응보다 마이크로파 장치에서의 합성반응이 더 유리함을 알 수가 있다.

그림 16~18의 XRD 패턴과 그림 10~21의 SEM 사진을 통한 분석에서 재래식 장치에서의 H_2Pc 합성과 마이크로파 장치에서의 H_2Pc 합성에 있어서 별다른 차이를 보이지 않았다. MPc의 합성에 있어서와 같이 무용매를 사용하여 실험하지 않은 것은 H_2Pc 의 합성이 다른 MPc의 합성보다 많은 반응 시간을 필요로 하며, 합성 수율도 낮은 등의 제약조건이 있었기 때문이며 α form, β form, γ form의 H_2Pc 의 합성수율이 다른 MPc와 비교하여 볼때 낮은 것을 결과를 통해 알 수 있다.

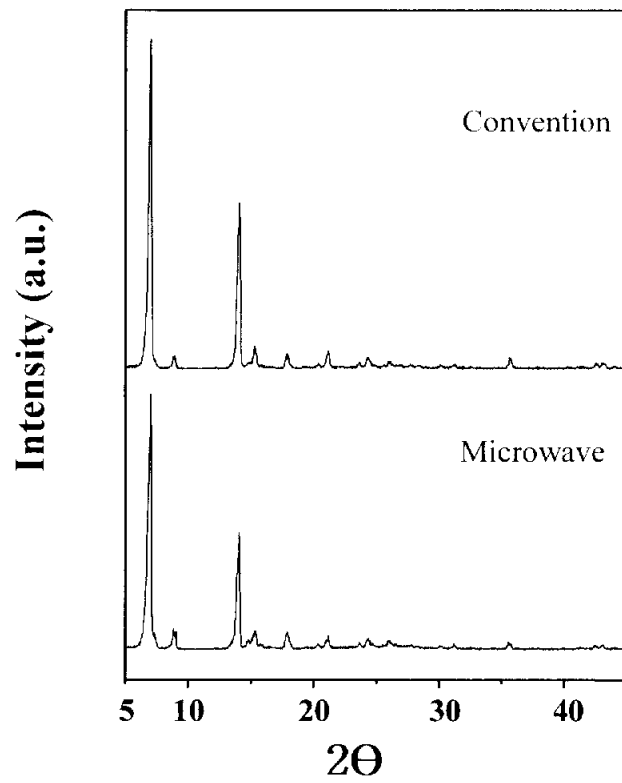


그림 16. α -form H_2Pc 의 XRD 패턴.

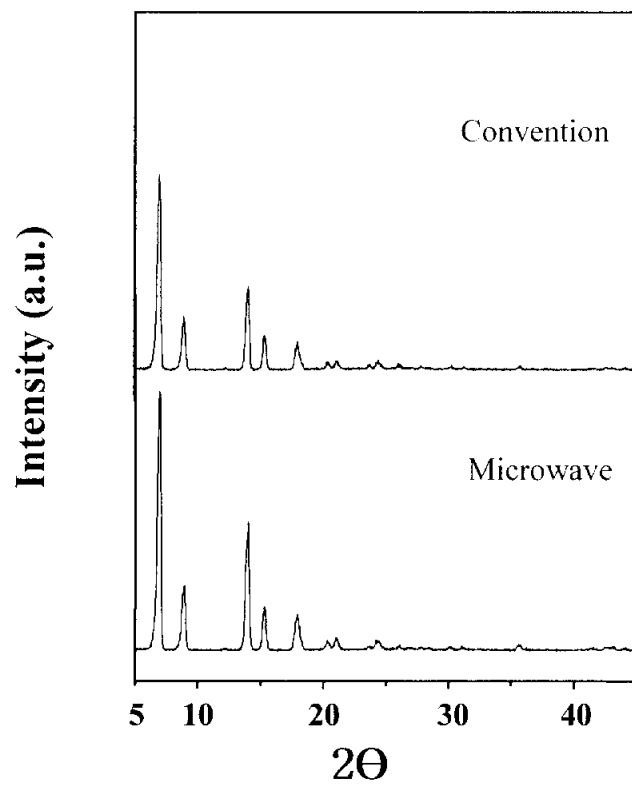


그림 17. β -form H_2Pc 의 XRD 패턴.

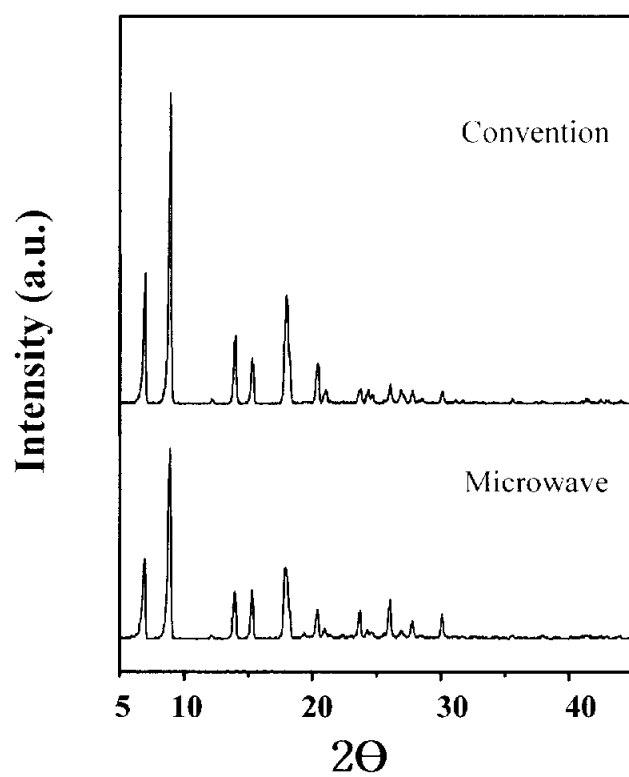
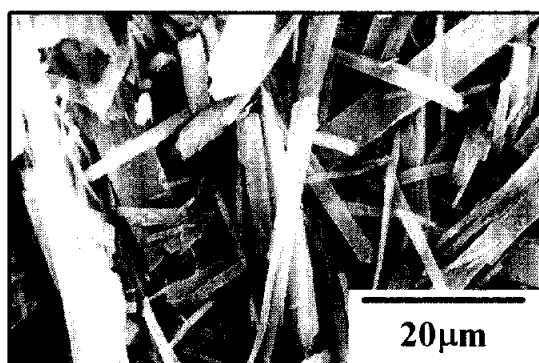


그림 18. x-form H₂Pc의 XRD 패턴.

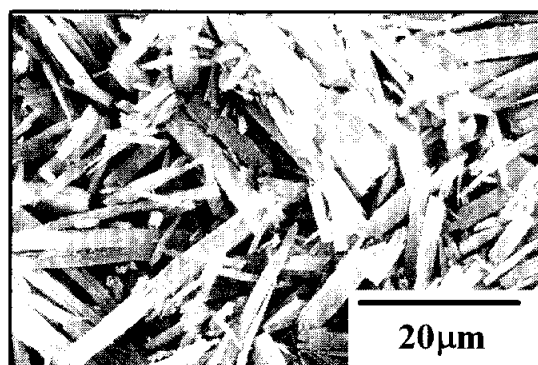


Convention

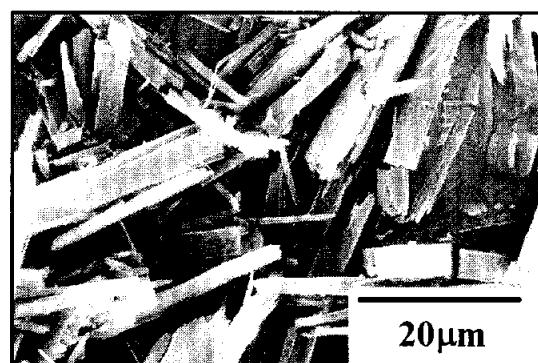


Microwave

그림 19. α -form H_2Pc 의 SEM 사진.

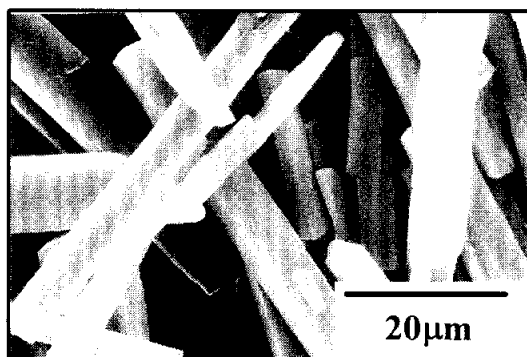


Convention



Microwave

그림 20. β -form H_2Pc 의 SEM 사진.



Convention



Microwave

그림 21. x-form H_2Pc 의 SEM 사진.

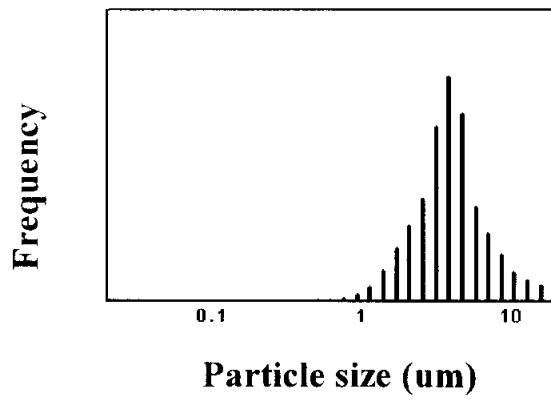
4-5. 재결정화된 TiOPc의 특성

합성하여 얻어진 β form의 TiOPc 크루드의 평균입도분포와 XRD를 그림 21에 나타내었다. 확실한 β -form의 TiOPc 크루드임을 알 수가 있다. β -form의 Pc가 열적으로 가장 안정하기 때문에 bulk형태의 합성에 있어서는 거의 대부분의 Pc의 결정상이 β -form이지만 보다 엄밀히 말하면 준안정상인 α -form과 β form의 혼합형이지만 거의 대부분이 β -form으로 이루어져 있기 때문에 편의상 β -form이라고 일컫는다.

크루드상태인 β -form TiOPc를 황산에 녹여 얼음물에 재결정하여 얻어진 부정형 TiOPc에 물 100g과 클로로벤젠 100g을 부과하여 재래식 장치와 마이크로파장치에서 40℃, 60min 및 70℃, 60min의 조건으로 반응시켜 합성한 ν form의 TiOPc의 SEM 사진이 각각 그림 23과 24에 나타내었다. SEM 사진을 통해 재래식과 마이크로파 장치 모두 40℃ 온도보다 70℃의 온도에서 반응하여 얻어진 ν -form의 TiOPc의 결정입자 크기가 더 커졌음을 알 수 있다. 이것은 반응온도가 높아짐에 따라 ν -form의 TiOPc 결정입자가 더 성장한다는 것이며 또한 더 좋은 물성을 가진 ν -form의 TiOPc를 얻기 위해서는 낮은 온도에서 반응하는 것이 더 유리하다는 것을 알 수 있다. SEM 사진을 통해서 재래식과 마이크로파 장치간의 차이점은 거의 없는 것으로 보여진다.

그림 25와 26에 각각 재래식과 마이크로파 장치를 통해 얻어진 ν form TiOPc의 평균입도분포를 나타내었다. SEM 사진에서와 마찬가지로 그다지 큰

(a)



(b)

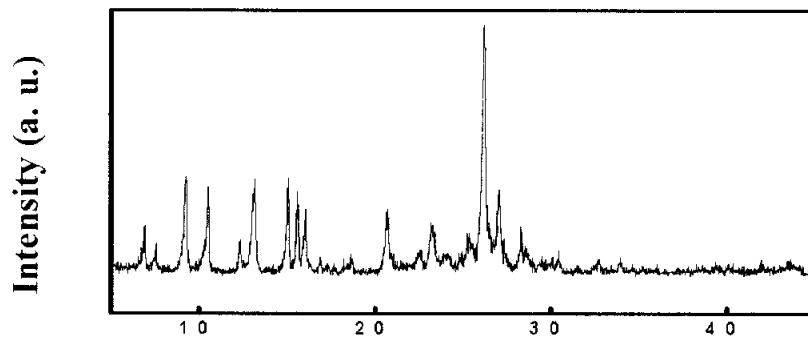


그림 22. TiOPc Crude 의 (a) 입도분포와 (b) XRD 패턴.

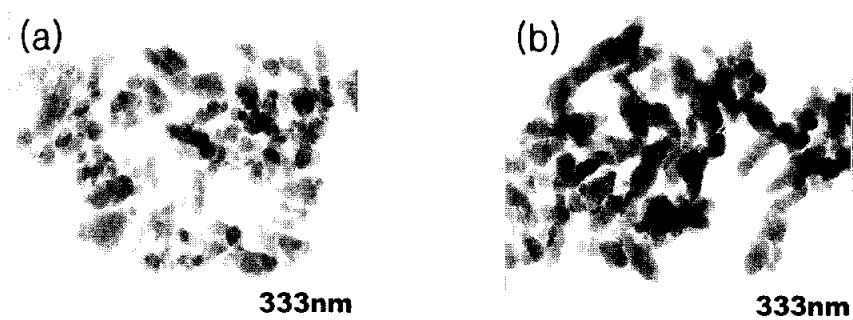


그림 23. 재래식 열원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃에서 60min의 반응 조건으로 합성한 v-form TiOPc의 TEM 사진.

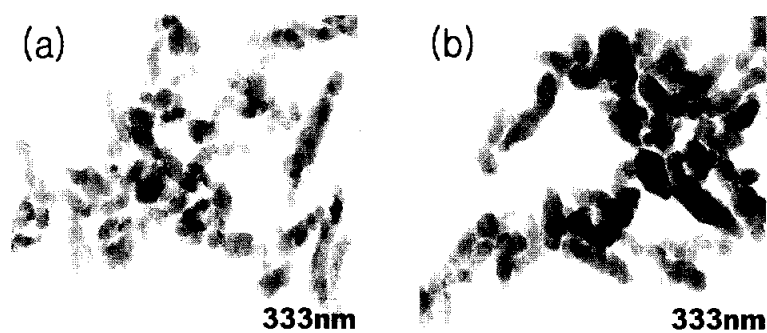


그림 24. 마이크로파 열원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃에서 60min의 반응 조건으로 합성한 v-form TiOPc의 TEM 사진.

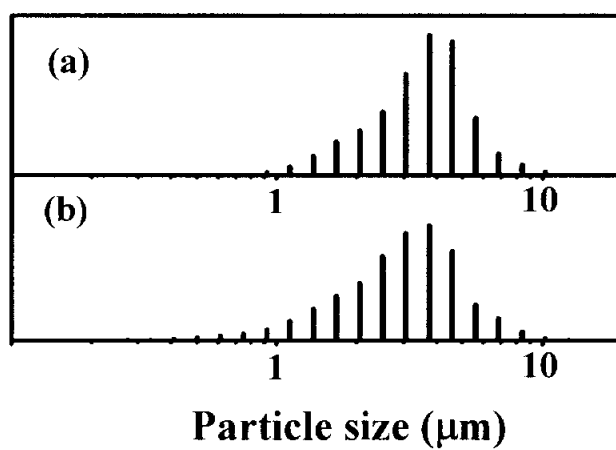


그림 25. 재래식 일원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃에서 60min의 반응 조건으
로 합성한 v-form TiOPc의 TEM 사진.

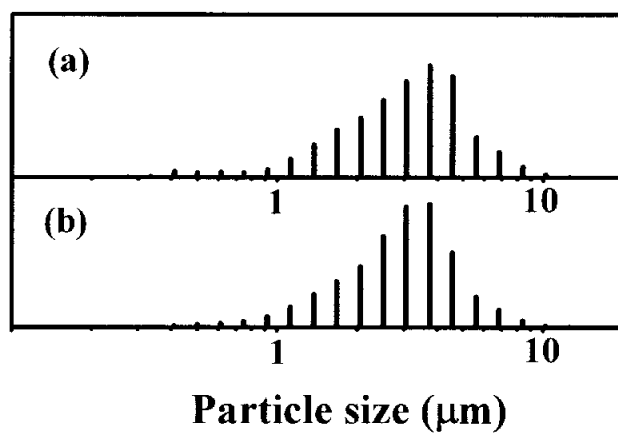


그림 26. 마이크로파 열원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃ 에서 60min의 반응 조건으로 합성한 γ -form TiOPc의 TEM 사진.

임도분포의 차이점은 보이지 않으나 재래식 장치에서는 40℃에서 임도분포가 작운데 비해 마이크로파 장치에서는 40℃보다 70℃의 반응조건에서 더 좋은 임도분포를 보이는 것을 알 수 있다. 이것은 재래식장치와 마이크로파 장치간의 열전달 메커니즘의 차이점으로 저온보다는 고온일때 불리한 점이 많은 재래식 장치의 특성이 나타난 것으로 짐작할 수 있다.

그림 27과 28은 각각 크루드상태인 β form TiOPc를 황산에 녹여 얼음물에 재결정하여 얻어진 무정형 TiOPc에 물 100g과 클로로벤젠 100g을 부과하여 재래식 장치와 마이크로파장치에서 40℃, 60min 및 70℃, 60min의 조건으로 반응시켜 합성한 γ -form의 TiOPc의 XRD 패턴을 나타낸다. 마이크로파 장치에서 반응하여 얻어진 γ form의 TiOPc의 XRD패턴의 브래브각(2Theta)에서 26.1° 위치에 아무런 피크가 없는데 재래식 장치에서 반응하여 얻어진 γ form TiOPc의 XRD패턴의 브래브각 26.1°엔 피크가 있음을 알 수 있다. 이 피크는 β form의 피크로서 재래식 반응장치에서 반응하여 γ form의 TiOPc로 전환될 때 완전하게 전환되지 않고 일부가 β -form으로 되돌아갔음을 나타낸다. 그에 반해 마이크로파 장치에서는 모든 TiOPc가 γ -form으로 이루어졌음을 알 수 있다.

이것은 또한 그림 29에 나타난 재래식 및 마이크로파 장치를 이용하여 합성한 γ form TiOPc를 THF의 용매내에서 5일간 방치한 후 변화된 XRD 패턴을 통해 더 뚜렷하게 알 수 있다.

β -form의 TiOPc가 존재하지 않았던 마이크로파 장치에서 반응하여 얻어진

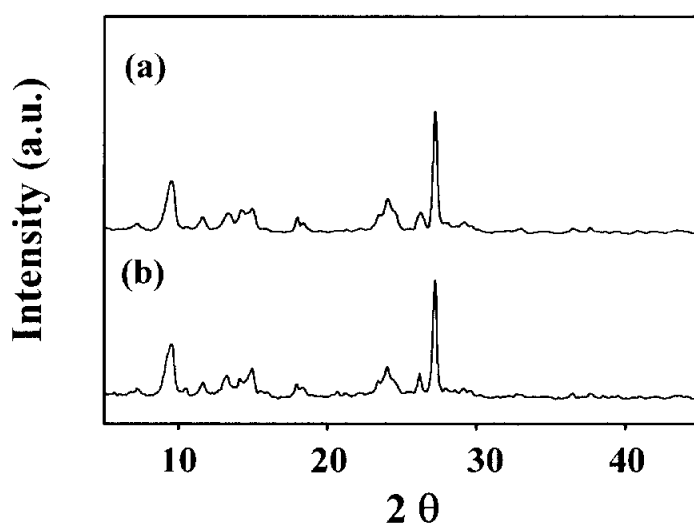


그림 27. 재래식 열원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃에서 60min의 반응 조건으로 합성한 γ -form TiOPc의 TEM 사진.

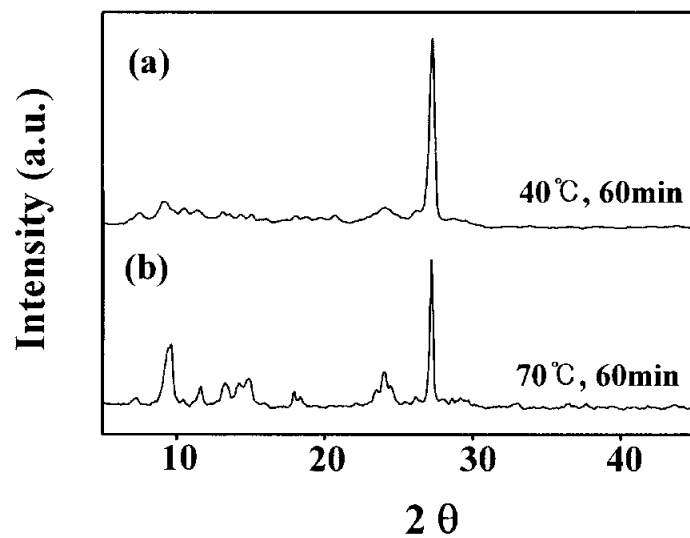


그림 28. 마이크로파 열원하에서 (a) 40℃ 와 (b) 70℃에서 60min의 반응 조건으로 합성한 v-form TiOPc의 TEM 사진.

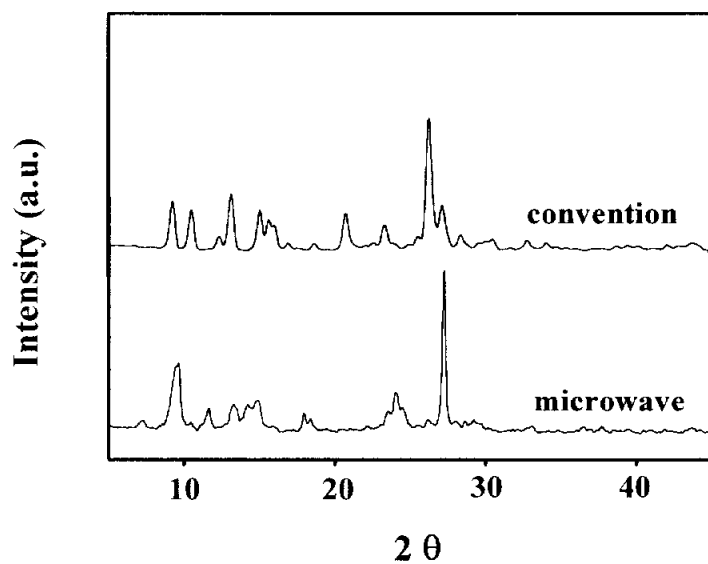


그림 29. THF용매내에서 재래식 및 마이크로파 장치를 이용하여 합성한 v-form TiOPc를 5일간 방치한 후 변화된 XRD 패턴.

γ form의 TiOPc는 5일동안 THF내에 방치한 뒤에도 아무런 변화가 없는 반면, 재래식 장치에서 반응하여 얻어진 γ -form의 TiOPC는 120h이 경과하게 되면 β form의 TiOPC로 거의 대부분 전환되어진다. 이것은 완전히 γ form의 TiOPc로 전환되지 못한 재래식 장치에서 반응하여 얻어진 TiOPc가 내용매성에 취약하여 짐을 보여주며, 마이크로파 장치에서 반응하여 얻어진 TiOPc는 분성적으로 보다 안정하여 짐을 보여준다.

표 8은 재래식 및 마이크로파 장치를 이용하여 얻어진 γ form TiOPc의 전자사진특성을 나타내었다. 제품으로 사용되고 있는 샘플의 data를 기초로 하여 본 때 재래식 및 마이크로파 장치에서의 반응을 통해 얻어진 γ -form TiOPc모두가 초기전위 및 감도 최종전위 등에서 나 좋은 특성을 나타냄을 알 수 있다.

표 7. 40℃, 60분간 제래식 및 마이크로파 장치를 이용하여 합성한 v-form TiOPe 의 전자사진특성

	Charge Acceptance		Dark Decay		PIDC		
	V _{DDP} (V)	Standard Deviation	DD1 (%)	DD5 (%)	E _{1/2}	E ₁₀₀	V _F (V)
Crude	724.61	2.87	99.2	97.2	0.084	0.248	44.54
Convention	722.09	2.99	99.2	97.1	0.083	0.243	44.31
Microwave	720.35	3.46	99.3	97.2	0.082	0.220	42.18

5. Conclusion

본 연구에서 마이크로파 무용매 합성법으로 금속 포탈로시아닌(MPc)을 합성한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. CuPc의 경우, 합성 수율은 반응온도가 증가함에 따라 약 73%에서 약 82% 정도로 증가하였지만, 210℃ 이상에서의 합성 수율은 더 이상 증가하지 않았다. 230℃에서 2h 동안 반응시키는 조건에서 MPc(M=Al, Co, Cu, Mn, Zn)를 합성한 결과, MPc의 합성 수율은 약 62%에서 약 81% 정도 이었다. XRD 및 SEM 분석 결과, 시료들의 결정 성장은 잘 발달되었지만, MPc의 종류에 따라 미세구조의 형태는 각각 달랐다. 따라서, 마이크로파 무용매 합성법에서는 높은 합성수율, 향상된 물성, 무용매 공정, 에너지 절약 등의 효과를 얻을 수 있다고 예측된다.

H₂Pc의 경우 반응초기물질의 변화를 통해 각 형태의 Pc의 제조가 가능함을 알 수 있었으며, 저온과 단시간에서 재래식보다 마이크로파 장치에서의 유용함이 더 부각되는 실험으로써 보다 높은 생산수율의 향상 및 다양한 형태의 Pc 생산이 가능함을 예상할 수 있다.

TiOPc의 결정전환은 사용용도에 의해 보다 고순도의 생산이 요구되고, 생산 후 보관상의 문제점이 있어 더 높은 내구성, 내약품성등의 안정성을 원하는 TiOPc에 있어서 마이크로파 장치를 이용하여 v form의 TiOPc가 생산됨이 더 유리할 것이라 예상된다.

References

- 1) A.C. Metaxas and R. J. Meredith, "*Industrial Microwave Heating*", Peter Peregrinus Ltd., United Kingdom, pp. 296~321 (1993).
- 2) W. H. Sutton, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 1656 (1988).
- 3) S. Caddick, *Tetrahedron*, **51**, 10403 (1995).
- 4) H. M. Kingstin and S. J. Haswell, "*Microwave Enhanced Chemistry*", Amer. Chem. Soc., Washington DC, pp. 455~612 (1997).
- 5) K. D. Raner, C. R. Strauss, and R. W. Trainor, *J. Org. Chem.*, **60**, 2456 (1995).
- 6) C. R. Strauss and R. W. Trainorm *Aust. J. Chem.*, **48**, 1665 (1995).
- 7) L. Perreux and A. Loupy, *Tetrahedron*, **57**, 9109 (2001).
- 8) G. Bond, R. B Moyes, J. D Pollington, and D. A. Whan, *Metal. Process* (1988).
- 9) D. R. Baghurst and D. M. P. Mingos, *Chem. Soc., Chem. Commu.*, 674 (1992).
- 10) R. Saillard, M. Poux, and J. Berlan, M. Audhuy-Peaudecerf, *Tetra hedron Lett.*, **51**, 4033 (1995).
- 11) S.Rault, A. G. Gillard, M. P. Foloppe, and M. Robba, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6673 (1995).
- 12) E. C. Okress, *Microwave Power Engineering*, Academic Press, New York, U,S,A., 1968.

- 13) A. K. Jonscher, Dielectric Relaxation in solid, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
- 14) S. S. Park, K. S. Jung, J. Y. Lee, J. H. Park, G. D. Lee, and C. S. Suh, J. Kor. Ind. Eng. Chem., **12**, 750 (2001).
- 15) S. R. Lee, H. M. Park, H. T. Lim, K. T. Kang, Li. Xiucuo, W. J. Cho and C. S. Ha, Polymer, **43**, 2495 (2002).
- 16) E. D. Neas and M. J. Collins, Intriduction to Microwave Sample Preparation, (Eds : H. K Kinston, L. B. Kassie), ACS, Washington. D. C., (1988).
- 17) D. E. Clark and W. H. Sutton, *Microwaves ; Theory and application in materials Processing IV*, Ceramic Transaction Vol. 59, The American Ceramic Society, OH, U.S.A., 1995.
- 18) M. F. Iskander, R. J. Lauf, and W. H. Sutton, *Microwave Processing of Materials IV*, MRS Proceeding Vol. 347, MRS, PA, U.S.A., 1994.
- 19) A. Loupy, P. Pigeon and M. Ramdani, *Tetrahedron* **52** (1996).
- 20) A. Qussaidm E, Pentex and A. Loupy, *New J. Chem.* **231** (1997).
- 21) A. Vass, J. Dudas, K. 쎀소 and S. Varma, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001)
- 22) K. Y. Law, *Chem. Rev.* **93**, 449 (1993).
- 23) W. Herbst and K. Hunger, "Industrial Organic Pigments", VCH Publishers, New York, 1987.
- 24) A. L. Thomas, in "Phthalocyanines, Research and Application" (CRC Press,

Boca Raton, 1990).

- 25) N. B. McKeown, "Phthalocyanine Materials", Cambrige Univ. Press, United Kingdom, 1998.
- 26) B. I. Kharisov, L. M. Blanco, L. M. Torres-Martinez, and A. Garcia-Luna, *Ind Eng. Chem. Res.*, **38**, 2880 (1999).
- 27) M. J. Cook, *J. Mater. Chem.*, 6(5), 677 (1996)
- 28) J. Jiang, D. P. Arnold and H. Yu, *Polyheron* **18** (1999)
- 29) A. S. Drager and D. F. O'Brien, *J. Org. Chem.* **65** (2000)
- 30) G. A. Kumar, G. Jose, V. Thoma, N. V. Unnikrishnan and V. P. N. Nampoori, *Spectrochimica Acta A* **59** (2003)
- 31) K. Y. Law. Chem. Rev. **93** (1993)
- 32) U.S.A. Patent Number 5,164,493
- 33) U.S.A. Patent Number 5,252,417
- 34) U.S.A. Patent Number 6,521,387
- 35) U.S.A. Patent Number 5,773,184
- 36) U.S.A. Patent Number 5,166,339