

工學碩士 學位論文

과산화티탄 수용액으로부터 수열합성법에 의한  
나노크기의  $\text{TiO}_2$  합성 및 광촉매 활성

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

柳 泳 宓

工學碩士學位論文

과산화티탄 수용액으로부터 수열합성법에 의한  
나노크기의  $\text{TiO}_2$  합성 및 광촉매 활성

指導教授 洪 性 秀

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

柳 泳 宓

柳泳宓의 工學碩士 學位論文을 認准함

2006年 2月 日

主 審 工學博士 任 俊 赫 (印)

委 員 工學博士 周 昌 植 (印)

委 員 工學博士 洪 性 秀 (印)

# 목 차

목 차 .....	i
List of Tables .....	iii
List of Figures .....	iv
Abstract .....	vii
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이 론 .....	4
2.1 광촉매 반응의 일반적 이론 .....	4
2.2 TiO <sub>2</sub> 구조와 TiO <sub>2</sub> 상에서의 광촉매 반응 .....	18
2.3 수열합성법에 의한 광촉매의 제조 .....	20
제 3 장 실 험 .....	27
3.1 시 약 .....	27
3.2 촉매의 제조 .....	28
3.3 촉매의 특성분석 .....	30
3.4 광촉매 분해 및 반응 장치 .....	31
제 4 장 결과 및 고찰 .....	33
4.1 열분석 .....	33
4.1.1 합성온도의 영향 .....	33
4.1.2 첨가제의 영향 .....	35
4.2 XRD .....	37
4.2.1 합성온도의 영향 .....	37
4.2.2 첨가제의 영향 .....	44
4.3 FT-IR .....	49
4.3.1 합성온도의 영향 .....	49

4. 3. 2 첨가제의 영향.....	52
4. 4 TEM.....	55
4. 5 평분해 특성.....	59
4. 5. 1 합성온도의 영향.....	59
4. 5. 2 첨가제의 영향.....	65
제 5 장   결   론.....	68
참고 문헌.....	69
연구실적물   목록.....	70
감사의   글.....	71

## List of Tables

<b>Table 1.</b> Comparison of Photocatalysis with Thermal Catalysis	5
<b>Table 2.</b> Energy of an einstein of photons vs. wavelength	7
<b>Table 3.</b> Standard electrode potentials of some reaction involving water and its fragment in aqueous solutions	16
<b>Table 4.</b> The properties of sol-gel method.	22
<b>Table 5.</b> Starting material for TiO <sub>2</sub> Sol preparation	24
<b>Table 6.</b> Effect of relative rate of hydrolysis and condensation on gel quality	25
<b>Table 7.</b> Physical properties of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at various temperature	39
<b>Table 8.</b> Physical properties of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at pH	41
<b>Table 9.</b> Physical properties of nanosized TiO <sub>2</sub> powders calcined at various temperature	43
<b>Table 10.</b> Physical properties of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at different addition agent	46
<b>Table 11.</b> Physical properties of nanosized TiO <sub>2</sub> powders using TEAOH calcined at various temp.	48

## List of Figures

<b>Figure 1.</b>	Band bending at the n-type and p-type semiconductor interface( $E_f$ : Fermi level) .....	9
<b>Figure 2.</b>	Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solution at pH 0 .....	10
<b>Figure 3.</b>	Thermodynamic constrains for interfacial electron transfer at illuminated semiconductor surface. ....	11
<b>Figure 4.</b>	Schematic representation of cyclic water cleavage in colloidal $TiO_2$ particles loaded with bifunctional redox catalysis .....	13
<b>Figure 5.</b>	Energy-level diagrams for Schottky-type(top) and p-n type(bottom) photochemical diode. ....	14
<b>Figure 6.</b>	Schematic illustration of the principle of photocatalysis. ....	17
<b>Figure 7.</b>	Structure of rutile(left) and anatase(right) $TiO_2$ .....	19
<b>Figure 8.</b>	Preparation schemes of $TiO_2$ particles .....	29
<b>Figure 9.</b>	Schematic diagram of reaction experimental apparatus ..	32
<b>Figure 10.</b>	TGA-DTA curves of nanosized $TiO_2$ particles ;(a) TGA and (b) DTA .....	34
<b>Figure 11.</b>	TGA-DTA curves of nanosized $TiO_2$ particles at different addition agent; (a) TGA and (b) DTA .....	36
<b>Figure 12.</b>	XRD patterns of nanosized $TiO_2$ powders prepared at the various temperatures ; drying temp.= $105^\circ C$ .....	38
<b>Figure 13.</b>	XRD patterns of nanosized $TiO_2$ powders prepared at various pH ; drying temp.= $105^\circ C$ , synthesis temp. = $180^\circ C$ .....	40

<b>Figure 14.</b>	XRD patterns of nanosized TiO <sub>2</sub> powders calcined at various temperatures ; drying temp. =105°C, synthesis temp. = 180°C and pH 5 .....	42
<b>Figure 15.</b>	XRD patterns of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at different addition agent ; synthesis temp. = 180°C and pH 5 (a) drying temp. =105°C(b) calcination temp. = 400°C .....	45
<b>Figure 16.</b>	XRD patterns of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at clacination temp. when using TEAOH addition agent ; synthesis temp. = 180°C and pH 5 .....	47
<b>Figure 17</b>	FT-IR patterns of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at the various temperature .....	50
<b>Figure 18.</b>	Effect of calcinations temperature of calcined at the various temperature .....	51
<b>Figure 19.</b>	FT-IR patterns of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at the different addition agent .....	53
<b>Figure 20.</b>	Effect of calcinations temperature of calcined at the various temperature .....	54
<b>Figure 21.</b>	TEM micrographs of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at the various synthesis temperature ; drying temp.=105°C; (a)140°C, (b)160°C, (c)180°C, (d)200°C ...	56
<b>Figure 22.</b>	TEM micrographs of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at the various pH ; synthesis temp.=180°C drying temp.=105°C; (a)9, (b)7, (c)5, (d)2 .....	57
<b>Figure 23.</b>	TEM micrographs of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at different addition agent ; pH 5 synthesis temp.=180°C calcination temp.=400°C; (a)NH <sub>4</sub> OH , (b)TMAOH, (c)TEAOH, (d)TBAOH .....	58
<b>Figure 24.</b>	Effect of synthesis temperature on the photocatalytic degradation ; drying temp.=105°C .....	61

<b>Figure 25.</b>	Effect of synthesis pH on the photocatalytic degradation ; drying temp.=105°C .....	62
<b>Figure 26.</b>	Effect of calcination temperature of orange-II on the photocatalytic degradation .....	63
<b>Figure 27.</b>	Relationship between particle size and photocatalytic activity nanosized TiO <sub>2</sub> powders calcined at various temperatures ; synthesis temp.=180°C, pH 5 and drying temp. =105°C. ....	64
<b>Figure 28.</b>	Effect of addition agents on the photocatalytic degradation ; pH5, synthesis temp. = 180°C, drying temp.=105°C, calcination temp. = 400°C .....	66
<b>Figure 29.</b>	Effect of calcination temperature on the photocatalytic degradation ; using TEAOH, pH5, synthesis temp. = 180°C, drying temp.=105°C .....	67

# Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titanium Dioxides from Peroxotitanate Solution and Their Photocatalytic Activity

Young Bok Ryu

*Department of Chemical Engineering Graduate School*

*Pukyong National University*

## Abstract

Nanosized TiO<sub>2</sub> particles were prepared by hydrothermal method of the amorphous powders which were precipitated in an aqueous peroxotitanate solution. The physical properties of prepared nanosized TiO<sub>2</sub> particles were investigated. We also examined the activity of TiO<sub>2</sub> particles as a photocatalyst for the decomposition of orange II. The titania sol can be successfully crystallized to the anatase phase through hydrothermal aging more than 160°C. The particle size increases from 18 to 25 nm as the synthesis temperature increases from 140 to 200°C and it also increases with an increase of initial pH of the solution. The titania particles prepared at 180°C shows the highest activity and the titania particles calcined at 400°C also shows the highest activity on the photocatalytic decomposition of orange II. The titania particle prepared at pH=2.0 shows the highest activity on the photocatalytic decomposition of orange II. However, the photocatalytic activity gradually decreases with an increase of pH.

In addition titania particle prepared by using tetraethylammonium hydroxide(TEAOH) at calcined 500°C shows the highest activity on the photocatalytic decomposition of orange II.

## 제 1 장 서 론

산업기술의 발달과 함께 각종 재료의 성질을 개선하고자 하는 연구가 끊임없이 계속 되고 있으며, 이에 따라 기존의 재료가 갖지 못하는 우수한 기능성 재료들이 개발되고 있다. 전통적으로 결정 입자는 분쇄나 정제하는 것으로 충분한 기능을 발휘 하였지만 고기능성의 제품을 사용하기 위하여 고순도화 및 초 미립화 된 세라믹스 제품이 요구되고 있는데 이는 입자형태 및 입자크기가 제어된 재료의 합성이 최종물질의 특성에 큰 영향을 미치기 때문이다.

노벨 물리학상 수상자인 리처드 파인만(1918~1988)이 “There is a plenty of room at the bottom”이라는 주제의 강연에서 나노과학기술의 등장을 예견한 이후 기술이 비약적으로 발전하여 현재 이러한 일들이 모두 현실화되고 있다. 나노기술이라 함은 나노미터 (nm,  $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ )수준에서 물질을 다루는 극미세 기술을 총칭하는 것으로서, 나노결정입자는 2 ~ 50nm사이의 입자크기를 가진 결정성 입자들을 통틀어서 이야기한다. 재료적인 관점에서 보면 원자나 분자수준의 소재를 다루는 기술에 해당하며 나노소재는 분말형태, 튜브형태, 박막형태, 벌크형태 등 다양한 형태를 가질 수 있다. 이 중 가장 보편화 되고 있고 가장 많은 연구가 진행되고 있는 것이 나노분말 및 박막소재 분야이다. 자성 박막을 포함한 박막소재와 석유화학공업 등에서 이용하는 대부분의 촉매들, 특히 백금족 금속들을 이용한 촉매들은 그 물질들이 나노입자 형태로 실리카나 탄소 등의 표면적이 큰 담체에 잘 분산되어 있는 형태로, 본격적으로 나노소재에 관심을 갖기 이전부터 많은 부분이 사실상 나노소재였다. 따라서 현재 나노소재 분야에서 가장

활발히 연구되고 있는 분야는 나노분말 소재 분야라고 할 수 있다. 나노재료는 일반적인 벌크재료에 비해 기계, 전기, 전자, 화학적인 특성이 탁월하여 기능성 소재 및 환경 분야를 중심으로 모든 분야에서 각광을 받고 있으며, 이에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다[1, 2]. 최근 나노재료에 대한 연구는 세계적으로 큰 관심을 모으고 있으며, 전 세계적으로 나노 구조재료에 대한 시장이 급격히 성장하고 있다.

나노 재료가 많이 연구되고 있는 이유는 다양한 합성법에 의해 비교적 쉽게 제조될 수 있다는 점과 여러 분야에 걸쳐 효용성이 매우 높다는 점 때문이다. 나노입자를 제조하는 공정은 크게, 탑-다운(Top-down)기술인 물리적인 방법들과 바텀-업(Bottom-up)방식인 화학적 합성방법으로 나눌 수 있다. 탑-다운 방식은 거시적인 구조를 미리 형성한 후 조각하듯 미세 구조를 만들어 나가는 방식이고, 대표적인 방법으로는 볼밀링(Ball milling), 기체응축법(gas condensation method) 등이 있다. 최근 각광 받고 있는 바텀-업 방식은 원자나 분자들의 출발물질을 화학반응을 통하여 나노미터 크기의 입자로 성장시켜 나가는 방법이다. 바텀-업 방식은 다시 액상법과 기상법으로 분류할 수 있으며, 액상법으로는 공침법, 졸-겔(sol-gel) 법 및 microemulsion법, 수열합성법 등이 기상법으로는 증발·응축법(승화법)[3], 기상화학반응법, 화학증착법, 기상 산화법, 기상 열분해법 등이 있다. 이러한 방법들은 경제성이나 나노 입자의 균일성 확보 등과 같은 각각의 장단점을 보유하고 있다.

수열합성법을 제외한 기타 액상법(공침법 혹은 가수분해법 등)의 경우 용매제거의 단계에서 불균일화가 일어나기 쉽고 또한 얻어진 침전도 결정성이 나쁠 경우가 많다. 이러한 기타 액상법에서는 소결 및 분해를 할 때 균

일 결정성 분체를 얻을 수는 있으나 응집이나 오염 등의 문제가 야기된다. 이에 반해 고온고압의 용액에서 반응을 촉진시키는 수열합성법은 균일한 결정성의 미세입자를 얻는데 유력한 수단이 되며 최근 이 방법은 무기공업 재료의 합성 및 기타 재료분야에 널리 응용되고 있다.

산업의 발달이 고도화 되어가면서 환경관련 문제는 전 세계적으로 해결해 나가야 할 숙제이고, 따라서 오염원에 대한 규제도 더욱 강화되고 있는 실정이며, 이러한 추세에 따라 오염물질을 제거하기 위한 여러 가지 방법들이 강구되고 있다. 그러나 특히 수질오염에 있어서는 오염원이 다양해지고 계속적으로 새로운 오염물질이 발생됨으로 인하여 기존의 흡착처리 방법이나 생물학적 처리방법으로는 한계에 부딪히고 있다. 따라서 기존의 수처리 방법을 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술의 필요성이 증가하게 되었다.

이러한 문제점을 극복하기 위해서 최근에는 고도 산화처리 기술의 일종인 광촉매 반응에 관한 연구가 크게 주목을 받고 있으며, 광촉매에 의한 수처리 방법은 수중에서 오염물질을 직접 분해 처리하는 공정이며, 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고되고 있다[4]. 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 작게 나타나므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 그밖에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 지니고 있으며 특히 2차 오염물질의 생성이 거의 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다[5].

따라서 광촉매에 의한 수처리 기술을 이용하며 2차 오염물질의 생성 없

이 유해 유기물질을 이산화탄소와 같은 무기물질로 완전히 분해할 수 있다. 그러므로 광촉매에 의한 수질 오염처리 기술은 폐수뿐만 아니라 식수의 처리에도 적용이 가능하다. 그리고 궁극적으로 광촉매 반응에 필요한 광원으로 태양빛을 이용할 수 있다는 면에 있어서도 광촉매 반응에 의한 오염물질 처리 기술은 크게 관심을 모으고 있다. 이러한 이유로 광촉매들 중에서 무독성이며, 화학적으로 안정하고, 자체 내에서 산화·환원이 가능하며 폭 넓은 응용범위를 가지는  $\text{TiO}_2$ 에 대해서도 나노크기의 미세입자를 제조하는 방법에 대해 꾸준히 연구되고 있다.

본 연구에서는 열처리가 필요 없으며, 균일한 입자 모양과 입도분포를 지닌 미세 결정질 분말 제조가 가능하고, 생성입자간의 응집현상이 적어 성형과정 중에 분산이 용이한 장점을 가진 수열합성법에 의해 광촉매인  $\text{TiO}_2$ 를 제조하였으며, 합성 조건에 따라 형성된  $\text{TiO}_2$  입자의 크기와 모양, 크기분포, 결정성 등을 조사하였다. 또한 제조한 촉매의 광촉매적 특성을 알아보기 위해 batch reactor를 사용하여 반응물 Orange II에 대한 광분해 활성을 검토하였다.

## 제 2 장 이 론

### 2. 1 광촉매 반응의 일반적 이론

광촉매 반응에 대한 연구는 촉매화학 분야에 있어 가장 역사가 짧은 분야의 하나로서, 일정한 띠간격 이상의 에너지를 갖는 빛을 조사하여 전자와 정공을 생성시킨 뒤, 이를 각각 환원과 산화반응에 이용한 연구는 1972년에 Fujishima와 Honda에 의해 처음 시도되었다. 이들은  $\text{TiO}_2$  단결정 전극에 빛을 조사하면 물이 자발적으로 산화 및 환원반응에 의해 산소와 수소로 분리되는 것을 관찰하였다[6]. 이들의 보고 이후 태양에너지의 전환 및 저장에 대한 관심과 더불어 다양한 촉매와 반응물에 대하여 다각도에서 광촉매 반응에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 특히 1970년대 이후 두 차례의 오일쇼크를 거치면서 광촉매 반응에 대한 연구도 급속하게 발전되기 시작하였다.

광촉매 반응은 촉매가 빛에너지를 흡수하여 광화학 반응을 일으키는 반응을 의미하며 일반적인 열화학 촉매 반응과는 차이점을 가지고 있다. 자세한 것을 Table 1에 나타내었다[7]. 또한 광촉매 반응은 빛에너지를 화학에너지로 전환시켜 이를 화학반응에 이용하는 것으로 진행시키려 하는 화학 반응에 필요한 에너지보다 높은 에너지의 띠간격(band gap)을 가지는 반도체에 그 띠간격 이상의 에너지를 갖는 빛을 쬐일 경우, 반도체가 빛을 흡수하게 된다. 이때 반도체가 흡수한 에너지의 양은 Planck의 식으로부터 구할 수 있다[8]. Planck의 식을 아래에 나타내었다.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad [J / photon]$$

where  $h$  = Planck constant ( $6.6256 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$  /photon)

$c$  = speed of light ( $2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ )

$\lambda$  = wavelength of radiation (m)

$\nu$  = frequency of radiation ( $\text{s}^{-1}$ )

$\bar{\nu}$  = corresponding wavenumber ( $\text{m}^{-1}$ )

이때 광자 1mol이 흡수한 에너지는 아래와 같이 나타난다.

$$E = N_0 \frac{hc}{\lambda} = 1197 \times \frac{10^{-4}}{\lambda} \quad [kJ/mole] \text{ or } [kJ/einstein]$$

where  $N_0$  = Avogadro's number

다양한 파장에 따른 에너지는 Table 2에 나타내었다. 일반적으로 광반응에 사용되는 범위는 200nm에서 700nm이고, 이는 대략 600kJ/mol (or 140kcal/mol)에서 170kJ/mol (or 40kcal/mol)이 사용된다.

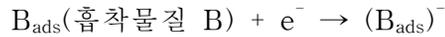
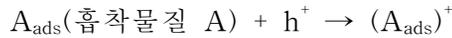
이렇게 흡수된 에너지로 원자가띠(valance band)로부터 전도띠(conduction band)로 전자가 여기 된다. 이 여기된 전자는 원하는 화학반응을 수행하기에 충분한 에너지를 가지게 되므로 표면관능기나 흡착물질로 이동하여 반응물을 환원시킬 수 있게 되고, 그와 동시에 원자가띠에서 발생한 정공은 반응물을 산화시킬 수 있게 된다. 그리고 이 경우 전자의 이동으로 인해 전기장(electric field)이 형성되고, 이에 따라 반도체내의 표면부분에서는 전자띠굽힘현상(electron band bending)이 일어나는 공간전하층(space charge region)이 형성된다[9].

이와 같은 과정을 통해 형성된 전자( $e^-$ )나 정공( $h^-$ )은 다음의 3가지 반응 중 한 가지를 통해 소멸하게 된다.

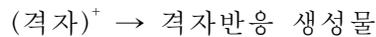
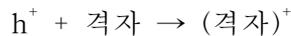
Table 1. Comparison of Photocatalysis with Thermal Catalysis

	Thermal catalysis (Metal or metal oxide)	Photocatalysis (Semiconductor)
Input energy	$kT$	$h\nu$
Free energy change	$\Delta G < 0$	Even $\Delta G > 0$ is possible
Main factors	Enhancement of reaction rate or change of reaction path through interaction with catalyst surface	Generation of electrons and holes by excitation of photocatalyst and their electron transfer reaction

(1)광촉매 반응



(2)격자의 변화



(3)전자와 정공의 재결합



위 반응 중 (1)반응에 있어서는 생성된 전자와 정공이 최종적으로는 다시 결합한 경우이지만, 이미 흡수는 빛에너지는 반응의 활성화 에너지를 공급 하는데 사용된 것을 나타낸다. 이때 반응에 사용된 반도체는 변화하지 않은 상태로 있게 된다. (2)반응의 경우를 보면, 반응에 사용되는 반도체 자신이 반응의 진행함에 따라 변화를 일으키게 된다. 실제로 황화카드뮴(CdS)과 같은 황화물계 반도체는 빛의 조사에 의해 수용액 중 에서 쉽게 광부식 (photocorrosion)을 일으키게 된다[10]. (3)반응은 생성된 전자와 정공이 광 촉매 반응에 참여하지 않고 직접 재결합(recombination)을 일으키는 경우로서, 광촉매 반응의 효율을 저하시키는 중요한 요인으로 작용하게 된다. 공간전하층에서 나타나는 전자띠의 굽힘(bending)현상은 Figure 1에 나타낸 바와 같이 생성된 전자와 정공을 서로 반대 방향으로 움직이게 함으로써 궁극적으로 이러한 재결합을 방지하는 효과를 나타내게 된다[9].

불균일계 광촉매 반응에 이용되는 대표적인 반도체는  $TiO_2$ 나  $ZnO$ ,  $CdS$  등을 들 수 있으며, 이 외에도 적절한 띠틈격을 가지는 여러 가지 반도체가

Table 2. Energy of an einstein of photons vs. wavelength

Domain	$\lambda$ [nm]	$\lambda$ [s <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	E	
				[kJ·mol <sup>-1</sup> ]	[eV]
γ-rays	10 <sup>-3</sup>	3.0x10 <sup>20</sup>	10 <sup>10</sup>	1.2x10 <sup>8</sup>	1.3x10 <sup>6</sup>
x-rays	10 <sup>-1</sup>	3.0x10 <sup>18</sup>	10 <sup>8</sup>	1.2x10 <sup>6</sup>	1.3x10 <sup>4</sup>
	30	10 <sup>16</sup>	33,3333	3984.8	41.3
UV	200	1.5x10 <sup>15</sup>	50,000	597.7	6.2
	250	1.2x10 <sup>15</sup>	40,000	478.2	5.0
	300	10 <sup>15</sup>	33,333	398.4	4.1
	350	8.7x10 <sup>14</sup>	28,571	341.5	3.5
Visible	400	7.5x10 <sup>14</sup>	25,000	298.9	3.1
	450	606x10 <sup>14</sup>	22,222	265.4	2.8
	500	6.0x10 <sup>14</sup>	20,000	239.1	2.5
	550	5.4x10 <sup>14</sup>	18,182	217.4	2.3
	600	5.0x10 <sup>14</sup>	16,666	199.4	2.1
	650	4.6x10 <sup>14</sup>	15,385	183.9	1.9
	700	4.2x10 <sup>14</sup>	14,286	170.9	1.8
IR	1000	3.0x10 <sup>14</sup>	10,000	119.5	1.2
	5000	6.0x10 <sup>13</sup>	2000	28.8	2.5x10 <sup>-1</sup>
	10 <sup>4</sup>	3.0x10 <sup>13</sup>	1000	12.0	1.3x10 <sup>-1</sup>
Microwaves	10 <sup>7</sup>	3.0x10 <sup>10</sup>	1	1.2x10 <sup>-2</sup>	1.3x10 <sup>-4</sup>
	10 <sup>9</sup>	3.0x10 <sup>8</sup>	10 <sup>-2</sup>	1.2x10 <sup>-2</sup>	1.3x10 <sup>-6</sup>
Radio waves	10 <sup>11</sup>	3.0x10 <sup>6</sup>	10 <sup>-4</sup>	1.2x10 <sup>-6</sup>	1.3x10 <sup>-8</sup>

사용될 수 있다. 이들 중 몇 가지 반도체의 원자가와 전도띠의 위치를 나타내어 보면 Figure 2와 같다. 여기서 물분해 반응의 예에서와 같이 4가지 형태로 나누어 질 수 있다[11].

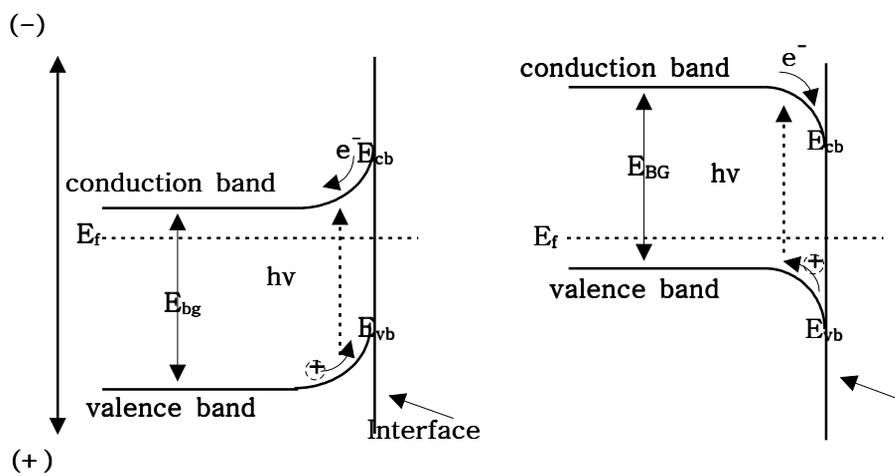
(1) OR type : 산화력, 환원력이 수소와 산소를 방출하기에 충분히 강력한 경우로 SrTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CdS 등이 해당된다.

(2) R type : 단지 물을 환원시켜 수소를 방출하기에 충분한 환원력만을 가지고 있고 산화력은 매우 약한 경우이다.

(3) O type : 단지 물을 산화시킬 수 있는 강력한 산화력만을 가질 뿐 환원력은 매우 약한 경우이다. WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 해당된다.

(4) X type : 원자가띠와 전도띠가 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O와 H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> 준위 사이에 위치하여 산화력, 환원력이 모두 약한 경우이다

이와 같이 반도체의 원자가띠 및 전도띠의 위치와 전자주게(electron donor) 또는 전자받게(electron acceptor)로 작용하는 반응물질의 산화전위(oxidation potential) 혹은 환원전위(reduction potential)의 상대적인 위치가 열역학적으로 매우 중요하다. 실제 반응이 일어나기 위해서는 Figure 3과 같이 전기 화학적으로 반도체의 전도띠의 위치가 환원시키려는 물질의 환원전위보다 높아야 하고, 원자가띠의 위치는 산화시키려는 물질의 산화전위보다 낮아야 한다. 따라서 반도체의 띠간격이 클수록 산화·환원반응에 대한 구동력(driving force)이 커지므로 반응에 유리하다고 할 수 있다. 그러나 일반적으로 반도체의 띠간격이 너무 크게 되면 그만큼 높은 에너지를 가지는 빛만이 반응에 쓰일 수 있게 되므로 광촉매 반응이 궁극적으로 태양광의 이용을 지향하고 있음을 감안한다면 에너지적인 측면에서는 바람직하지 못하다고 할 수 있다. 이러한 난점을 해결하기 위하여 Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Li<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>,



n-type semiconductor interface

p-type semiconductor interface

Figure 1. Band bending at the n-type and p-type semiconductor interface ( $E_f$  : Fermi level)

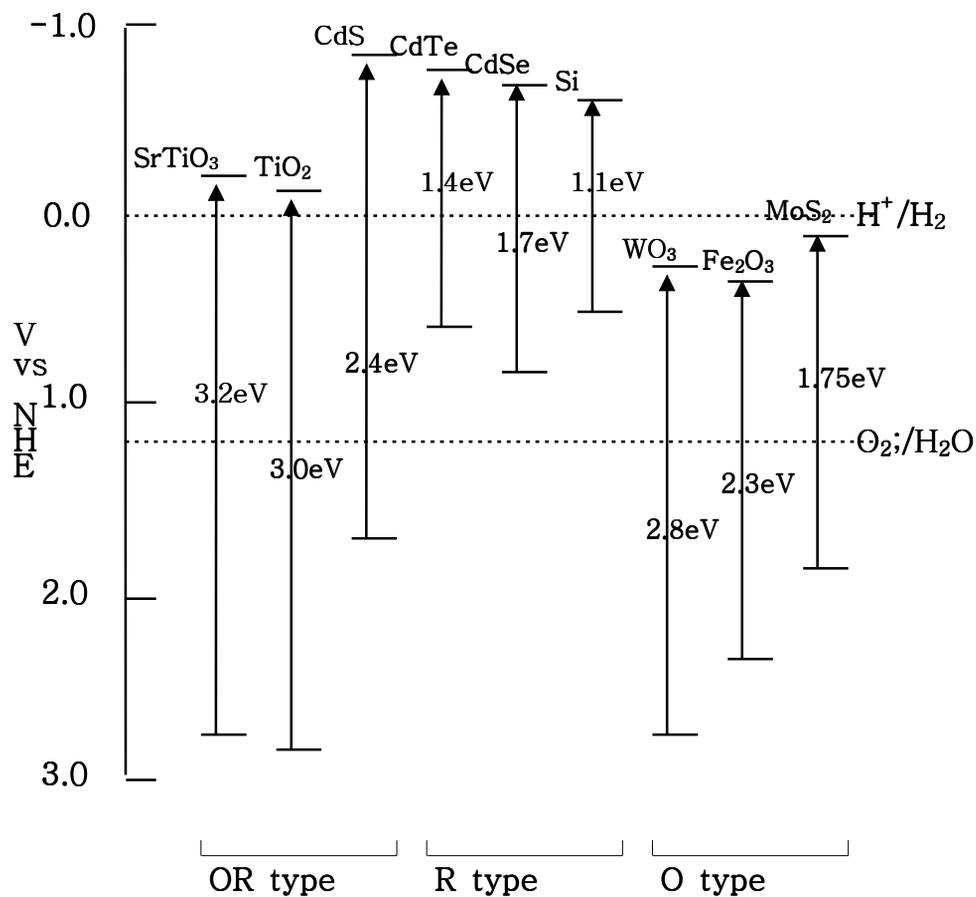


Figure 2. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solution at pH 0

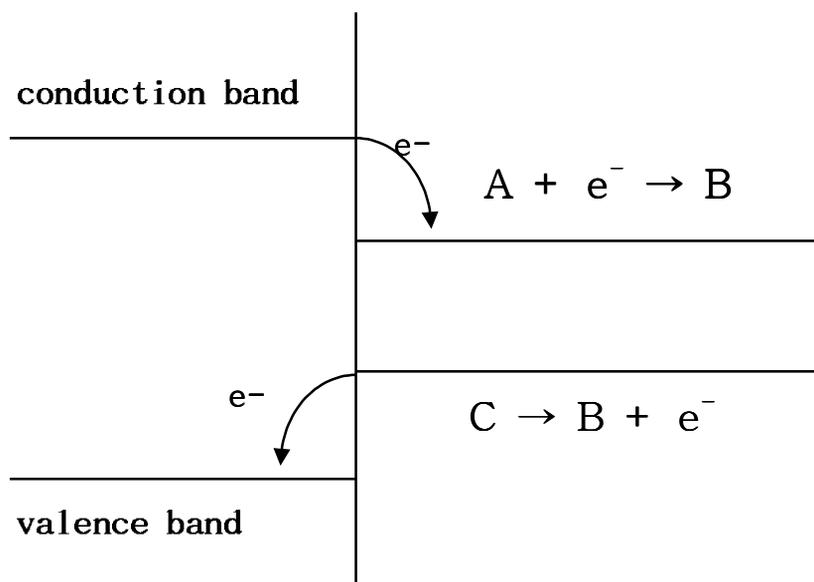


Figure 3. Thermodynamic constraints for interfacial electron transfer at illuminated semiconductor surface.

$W^{6+}$ ,  $Nb^{5+}$  등 여러 가지 금속이온을 반도체에 혼입(doping)하는 방법이 최근 많이 연구되고 있으며[12], 이러한 금속이온의 혼입은 반도체의 Fermi 준위를 변화시켜 전자띠 굽힘현상을 심화시킴으로써 전자·정공의 재결합을 억제[12]하는 효과도 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 아직까지는 혼입의 효과에 대한 확실한 정설은 없으며, 반응에 따라 상반된 효과를 보이는 경우도 많이 있어서 그 효과를 예측하기는 매우 어렵다.

이외에도 보다 높은 효율을 얻기 위하여 Ru, Ni, Pt 등의 금속 또는 금속산화물을 반도체에 담지하여 사용하는 경우가 많은데. 이러한 금속 또는 금속산화물의 담지는 촉매표면에서 전자 혹은 정공의 전달을 용이하게 하여 반응성을 증대시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있다[13].

Figure 4는 광촉매 반응으로 많이 연구되고 있는 물분해 반응에 대한 담지 효과를 도식화한 그림이다[14]. 촉매는  $TiO_2$ 이며 여기에 Pt를 담지하여 물의 환원반응을  $RuO_2$ 를 담지함으로써 물의 산화반응을 촉진시킬 수 있음을 나타내고 있다. 일반적으로 반도체에 금속을 담지할 경우와 금속산화물을 담지할 경우 서로 약간 다른 메커니즘을 가지며, 이를 Figure 5에 나타내었다[15].  $n^-$ (또는  $p^-$ )형 반도체 위에 저항접촉(ohmic contact)을 통한 금속의 접합이 있는 경우를 Schottky 형 광화학 이극관이라 하고,  $n^-$ 형과  $p^-$ 형 반도체가 저항접촉을 통해 접합되어 있는 경우를  $p-n$ 형 광화학 이극관이라고 한다.  $p-n$ 형 광화학 이극관의 경우, 이론은 대략 다음과 같다. 두 반도체가 광자(photon)에 의해 전하의 분리를 일으킨 후, 공간전하층에서 발생한 전기장에 의해  $n^-$ 형 반도체에서는 전자가 몸체(bulk)쪽으로 이동해 가고  $p^-$ 형 반도체에서는 정공이 몸체 쪽으로 이동하여 재결합을 일으키게 된다. 그러므로  $p^-$ 형 반도체의 전도띠로 여기된 전자와  $n^-$ 형 반도체에 남

은 정공이 반응에 참여하게 되어, 실질적으로는 띠틈간격이 커진 것과 같은 효과를 얻을 수 있다. 따라서 산화·환원반응의 구동력이 증대되는 결과를 얻을 수 있게 된다. 그러나 보통 광자에 의해 생긴 전자와 정공은 그 수명이 수십 ps에서 수백 ns 정도로 매우 짧기 때문에[16] 저항접촉영역에서 재결합이 원활히 일어나주지 않으면 반응활성이 극히 나쁠 수도 있다.

광촉매 반응의 메카니즘은 광촉매 반응의 광효율성과 표면에서의 흡·탈착이 중요한 요인으로 작용하여 결정되며, 전자와 정공을 주고받음으로써 라디칼이 생성되어 반응에 관여하는 경우가 많다. Table 3에서는 광촉매를 포함한 수용액 속에서 일어날 수 있는 여러 가지 반응들의 표준환원전위와 Gibbs 자유에너지를 나타내었으며, 여기서 보인 바와 같이 대단히 많은 반응들이 광촉매 상에서 일어날 수 있다[17]. 따라서 반응물이 수용액 속에 존재하는 대부분의 경우에 있어서 반응의 메카니즘과 그 전위(electrode potential)를 정확히 제시하는 것은 대단히 어렵다고 할 수 있다.

광촉매 반응의 유기물 분해반응에서 일반적인 메카니즘은 Figure 6과 같다. 적당한 띠틈간격을 갖는 반도체에 띠틈간격 이상의 에너지를 가지는 빛을 조사하였을 때 반도체의 전도띠에는 전자가 생성되고 원자가띠에는 정공이 생성된다. 이렇게 생성된 전자와 정공은 촉매 표면으로 이동하고, 반응물이 촉매표면으로 확산되어 각각의 반쪽 전지 반응이 진행된다. 즉 정공이 반응물을 산화시키고 전자는 반응물을 환원시키는 반응이 각각 진행된다. 이 반응이 수용액 중에서 진행될 때는 정공이 촉매 표면의 OH와 반응하여 OH 라디칼을 생성한다. 계속해서 OH 라디칼이 생성된 다른 강한 산화력을 가지는 생성물은 대상물질을 산화시키게 된다.

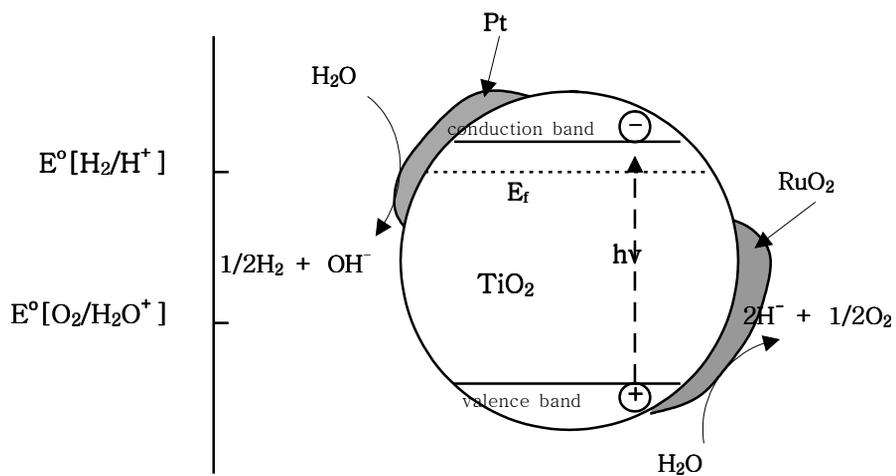


Figure 4. Schematic representation of cyclic water cleavage in colloidal  $\text{TiO}_2$  particles loaded with bifunctional redox catalysis

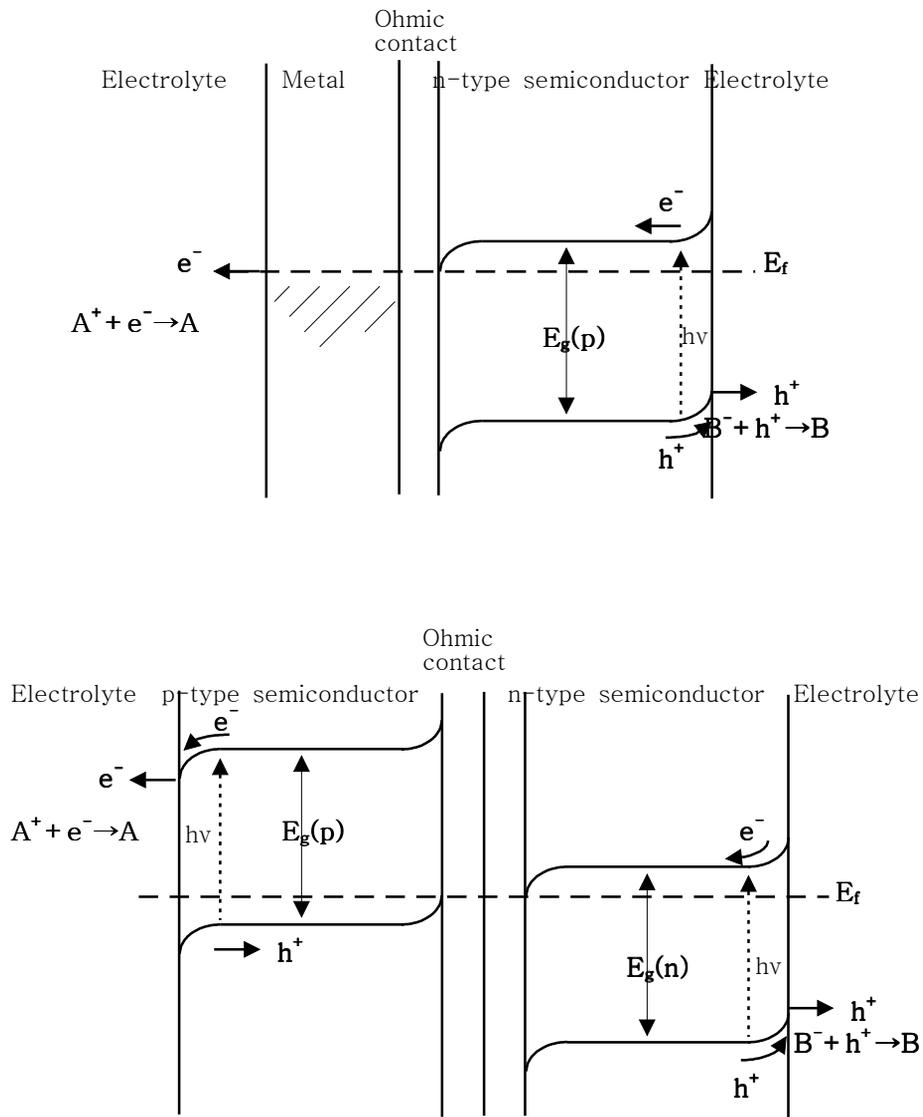


Figure 5. Energy-level diagrams for Schottky-type(top) and p-n type(bottom) photochemical diode.

Borgarello 등[18]은 Ru를 담지시킨 CdS를 촉매로 사용하여 Cn를 SCN로 처리하려 하였으나, 그 이후 다른 여러 연구자들에 의해 TiO<sub>2</sub>나 ZnO가 보다 효율적인 촉매가 될 수 있음이 밝혀졌다[19]. 이 중 ZnO는 염기성 용액에서 광부식을 일으키기 때문에 염기성 용액에서 높은 반응성을 보이는 시안계 폐수의 처리에는 그다지 적합하지 못함에 반해, TiO<sub>2</sub>는 광반응 중 산성이나 염기성 용액에서도 대단히 안정하여 광촉매로서 더욱 유리하다고 할 수 있다.

Table 3. Standard electrode potentials of some reaction involving water and its fragment in aqueous solutions

No	Reaction	E°(V)	$\Delta G_{298}^{\circ}$ (kcal/mole)
1	$e_{\text{eq}}^- = e^-$	-2.7	62
2	$H^- = 1/2H_2 + e^-$	-2.251	51.9
3	$H\cdot = H^+ + e^-$	-2.106	48.61
4	$O_2^{2-} = O_2^- + e^-$	-1.8	42
5	$H^- = H^+ + 2e^-$	-1.125	51.93
6	$HO_2^- + 1/2H_2 = H_2O_2 + e^-$	-1.0	23
7	$2OH^- + H_2 = 2H_2O + 2e^-$	-0.828	19.1
8	$O_2^{\cdot-} = O_2 + e^-$	-0.32	7.4
9	$HO_2\cdot = O_2 + H^+ + e^-$	-0.13	3.0
10	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0.000	0.0
11	$O\cdot(g) + H_2O = O_2 + 2H^+ + 2e^-$	0.037	1.7
12	$HO_2^- = O_2 + H^+ + 2e^-$	0.338	15.6
13	$2OH^- = H_2O + 1/2O_2 + 2e^-$	0.401	18.5
14	$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^-$	0.682	31.5
15	$OH\cdot + H_2O = H_2O_2 + H^+ + e^-$	0.72	17
16	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	1.228	113.4
17	$O_2 + 2OH^- = O_3 + H_2O + 2e^-$	1.24	57.2
18	$H_2O_2 = HO_2\cdot + H^+ + e^-$	1.5	35
19	$3H_2O = O_3 + 6H^+ + 6e^-$	1.511	209.3
20	$OH^- + H_2O = HO_2^- + 2H^+ + 2e^-$	1.706	78.76
21	$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	1.776	81.72
22	$OH^- = OH\cdot + e^-$	2.02	46.6
23	$O_2 + H_2O = O_3 + 2H^+ + 2e^-$	2.076	95.56
24	$H_2 = H\cdot + H^+ + e^-$	2.106	48.61
25	$H_2O = O\cdot(g) + 2H^+ + 2e^-$	2.421	111.7
26	$H_2O = OH\cdot + H^+ + e^-$	2.8	65

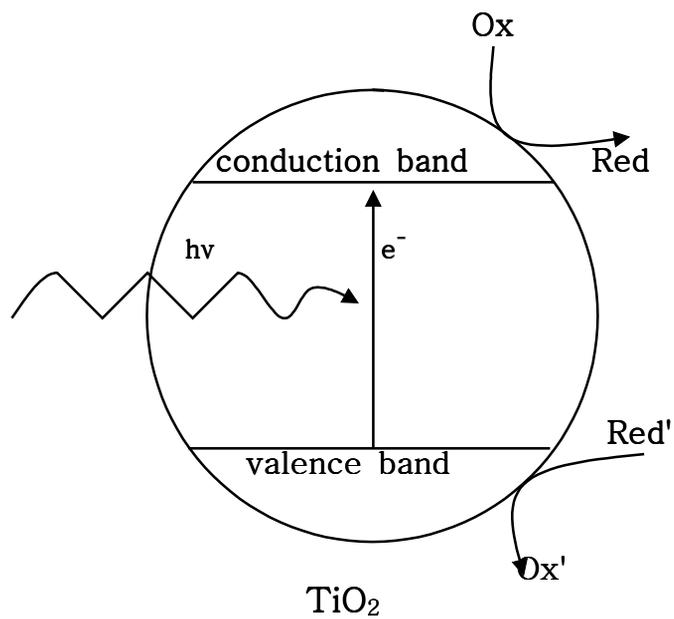


Figure 6. Schematic illustration of the principle of photocatalysis.

## 2. 2 TiO<sub>2</sub> 구조와 TiO<sub>2</sub>상에서의 광촉매 반응

광촉매로 사용되는 TiO<sub>2</sub>의 구조는 anatase, rutile 및 brookite라는 세가지의 다른 결정구조로 분류할 수 있으며 이중 anatase 구조가 광촉매 활성이 가장 높은 것으로 보고되고 있다[20, 21].

높은 광촉매 활성을 나타내는 anatase와 rutile 구조는 일반적으로 광촉매 반응에 이용한다. (101)면을 갖는 anatase 구조는 460~770K에서 생성되지만 1188K가 되면 열역학적으로 매우 안정한 (110)면을 갖는 rutile 구조로 바뀐다[22]. rutile와 anatase의 구조는 TiO<sub>6</sub> 팔면체가 사슬적으로 되어있다. rutile와 anatase의 결정구조는 팔면체의 각각의 뒤틀림과 팔면체 사슬의 조합방식에 따라 차이가 난다. rutile와 anatase의 결정 단위 셀 구조는 Figure 7에 나타내었다[8, 23, 24]. 각각의 Ti<sup>4+</sup> 이온은 여섯 개의 O<sup>2-</sup> 이온들의 팔면체로 둘러 싸여져있다. 약한 사방정계의 뒤틀림을 나타내기 때문에, rutile 내의 팔면체는 규칙적이지 않다. anatase 내의 팔면체는 대칭이 사방정계보다 낮으므로 아주 많이 뒤틀려 있다. anatase내의 Ti-Ti의 거리는 3.75Å와 3.04Å로 rutile 3.57Å와 2.96Å보다 더 크다. 그러나 anatase내의 Ti-O사이의 거리는 1.934Å와 1.980Å로 rutile의 1.949Å와 1.980Å보다 더 짧다[22]. rutile구조는 각각의 팔면체가 이웃한 10개의 팔면체와 접해있다. 반면에 anatase 구조는 각각의 팔면체가 8개의 이웃 팔면체에 접해있다. 이런 차이점은 anatase와 rutile의 질량밀도(mass density) [rutile : ρ = 4.250g/cm<sup>3</sup>, anatase : ρ = 3.894g/cm<sup>3</sup>]와 전자띠 구조(electronic band structure)가 다르기 때문이다[25].

TiO<sub>2</sub>는 약 3.0eV(380nm의 파장에 해당)의 띠허격을 가지며, 에너지 준위상 상당히 많은 물질들의 산화환원전위를 포괄할 뿐만 아니라 가격이 낮아

경제적인 측면에서도 매우 유리하다. 이런 TiO<sub>2</sub>에서의 유기물 분해 메커니즘을 보면 다음과 같이 나타난다. 우선 TiO<sub>2</sub> 입자가 띠간격 이상의 광에너지를 흡수하면 입자 표면에서는 전자-전공 쌍을 형성한다[26].



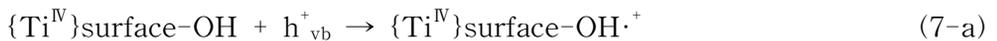
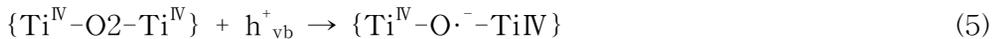
벌크에서 생성된 두 전하 운반자(e<sup>-</sup> 또는 h<sup>+</sup>)는 매우 빠르게 입자의 표면 쪽으로 확산하는데, 원자가 띠의 전자는 Ti<sup>IV</sup> 표 식(2)에서 포획되거나 계면 전자전달에 따라 외부의 트랩(흡착된 전자받개 A<sub>ads</sub>) 식(3)에 의해 흡착된다.



예로, 산소분자(O<sub>2</sub>)는 superoxide radical anion을 만들면서 식(3) 흡착된 전자받개로 역할을 하며, 금속 양이온이나 다른 유기물들도 효과적인 산화제로써 역할을 한다.



그리고 원자가띠의 정공은 내부 산소자리 식(5)나 입자 표면에서 식(6)흡착된 전자주개 D<sub>ads</sub>에 의해 포획될 수 있다.



주로 유기화합물의 광분해는 양극 반응(anodic process)에 의해 유발된다고 가정하고 있으며, 아직까지는 초기의 반응이 흡착된 유기물로부터 포획

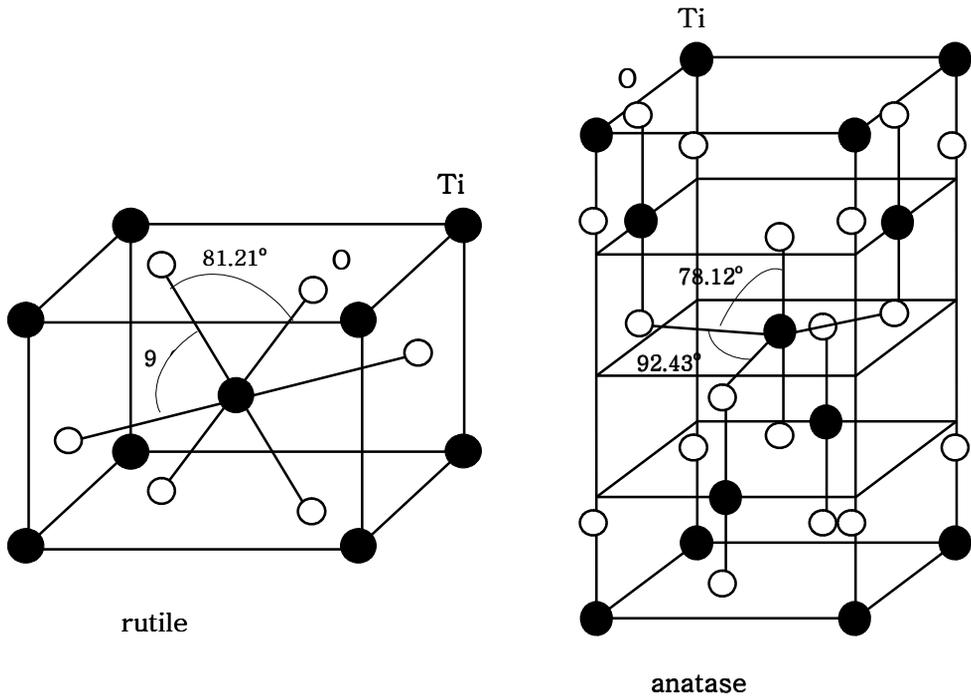


Figure 7. Structure of rutile(left) and anatase(right) TiO<sub>2</sub>

된 정공 식(6)까지 전자의 전이과정인지 용액 중으로 확산되거나 반도체의 표면에서 흡착될 수 있는 유기 오염물질에 OH 라디칼 [식(7)에서 생성]이 흡착되는 반응[식(8)]인지는 잘 알려져 있지 않다.

## 2. 3 수열합성법에 의한 광촉매의 제조

일반적으로  $TiO_2$ 의 제조법은 염소법, 황산법 졸-겔법의 3가지로 대별할 수 있다. 염소법은 원석에 염소가스를 반응시켜  $TiCl_4$ 를 생성시키고 반복증류하여 다시 산소가스와 반응시켜  $TiO_2$ 를 얻는 방법이다. 공정의 연속화 및 자동화가 쉽고 정제가 용이하며 입자가 비교적 균일하다는 장점이 있지만 고온에서 폐쇄하여야한다는 등의 장치 공학적으로 고도의 기술이 필요하고, 취급물질에 위험성이 있고, 원료가 풍부하지 못하다는 단점이 있다.

황산법은 Ti원석(ilmenite)을 황산에 용해시켜 녹지 않은 고체상체인  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 제거하여 액체상체인  $TiOSO_4$ 를 생성시키고  $TiOSO_4$ 를 다시 가수분해하여  $TiO(OH)_2$ 를 얻고 건조하여  $TiO_2$ 를 얻는 방법이다. 오랜 역사를 지니고 있고, 제조방법 기술이 안정화 단계에 있으나 저품위, 저활성의  $TiO_2$ 가 얻어지는 단점이 있다. 졸-겔법은 원료인 알콕사이드의 값이 비싸다는 단점이 있으나 품질이 정교한  $TiO_2$ 를 얻을 수 있고, 미세구조 및 물성제어 등 정교하고 높은 광촉매 활성을 구현해야 할 경우에 적합한 방법이다.

티타늄 알콕사이드의 가수분해(알콕사이드법)와 졸-겔화(sol-gel)법에 의하여  $TiO_2$ 의 제조 방법이 개발되어 있다. 이러한 졸-겔법의 장단점은 Table 4에 나타내었다. 이 방법은 고순도  $TiO_2$  제조가 가능하다는 것이 특징으로,  $TiOSO_4$ 나  $TiCl_4$  등의 티탄염을 사용한 공정에서 이온들의 영향을 고려할 필요가 없다. 일반적인 제조공정으로는 알콕사이드를 알콜 등의 용매에 용해시키고, 별도로 조제한 물을 포함한 알콜 등의 일정비로 혼합하여 알콕사이드를 가수분해시키고 겔화, 건조, 소성을 통하여  $TiO_2$ 를 제조할 수 있다. 이 공정은 가수분해된 졸의 상태로 기관에 도포하는데도 사용이 가능하다.

졸 용액은 알콕사이드 농도, 알콕사이드/물의 비 등의 변화에 의해서 물성과 안정도가 영향을 받는다.

경제적인 액상합성법인 졸-겔법에 의해서는 고순도의 화학적 균일성을 갖는 단분산의 구형입자를 얻을 수 있지만[27-29], 이 방법에 의해 상온에서 제조된 분말은 비정질의 분말이므로 결정상을 얻기 위해 소성하는 과정에서 1차 입자의 응집으로 인한 비표면적의 감소와 같은 물리적 성질의 변화를 초래해 왔다[28-29]. 이에  $\text{TiO}_2$ 의 졸-겔법에 의한 보다 효과적인 결정화과정이 요구된다.

티타늄 알콕사이드의 졸-겔 화학반응은 간단하게 가수분해반응과 축중합반응으로 나눌 수 있으나, 실제의 반응은 티타늄 알콕사이드의 농도 및 종류, 용매의 종류, 반응온도, 졸의 pH, water/Ti 비, 각종 화학첨가제, 촉매의 종류 및 첨가량 등에 의존하여 복잡하게 전개된다. 예를 들어 과다한 물이 첨가될 경우 급격한 가수분해반응이 일어나 산화물 입자가 석출되며, 물의 첨가량이 적을 경우에는 불연속적인 구조를 갖는 박막이 형성된다. 또한 acetic acid, acetyl acetone, diethyl amine 등과 같은 화학첨가제는 티타늄 알콕사이드와 분자적 수준에서 결합하여 가수분해-축중합반응을 변화시켜 겔 구조 및 특성을 변화시킬 수 있다[30]. 따라서 이러한 화학첨가제를 사용할 경우에는 많은 양의 물을 첨가할 수 있으며, 졸의 점도를 조절하는 것이 가능하여 졸의 안정성 향상 및 박막두께의 정확한 제어가 가능하다. Table 5에  $\text{TiO}_2$  졸-겔 제조공정에 사용되는 성분들의 종류와 화학식 그리고 반응시의 주요한 기능을 나타내었다.

티타늄 알콕사이드의 가수분해 및 축중합반응 기구는 친핵성 첨가제(nucleophilic addition)을 포함하는 친핵성 치환(nucleophilic substitution)

Table 4. The properties of sol-gel method.

Advantages	Disadvantages
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Better homogeneity.</li> <li>2. Better purity.</li> <li>3. Low temperature preparation: Savings in energy. Minimize evaporation losses. Minimize air pollution. No reaction with container. Bypass phase separation.</li> <li>4. New non-crystalline solids.</li> <li>5. New crystalline phase from new non-crystalline solids.</li> <li>6. Better glass products from the special properties of gels.</li> <li>7. Special products, e.g., films and fibers.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. High cost of raw materials.</li> <li>2. Large shrinkage during processing.</li> <li>3. Residual microporosity.</li> <li>4. Residual hydroxyl and organic solutions.</li> <li>5. Health hazards of organic solutions.</li> <li>6. Long processing time.</li> <li>7. Difficulty in producing large amounts.</li> </ol>

기구에 의하여 일어난다. 즉 반응분자로부터 알콕사이드 천이상태에 있는 OH기로 양자가 이동되며, 양자화된 분자들은 알코올 또는 물의 형태로 제거된다. 이러한 가수분해, 알콜축중합반응(alcoxolation), 물축중합응(oxolation) 반응은 알콕사이드 중의 금속의 전기음성도, 친핵성분자와의 반응에 의해 제거되는 분자들의 부분전위 및 안정성에 크게 의존한다.

졸-겔법의 여러 공정인자들이 가수분해반응과 축중합반응의 속도를 조절할 수 있다면 최종생성물의 특성을 변화시키는데 유효할 것이다. 즉 졸-겔법에 의해 제조된 겔의 특성은 가수분해 및 축중합반응의 절대적인 속도에 영향을 받을 뿐만 아니라 상대적인 반응속도에도 영향을 받기 때문에 가수분해반응이나 축중합반응의 속도를 변화시킬 수 있는 인자들은 겔의 특성에 큰 영향을 미친다. Table 6에는 가수분해 및 축중합반응의 속도에 따른 겔의 특성변화를 나타내었다.

티타늄 알콕사이드 졸-겔법에는 공정개선, gel 구조내의 기공의 크기분포 및 안정한 겔을 얻고자 여러 종류의 화학적 첨가제가 사용된다. 이러한 첨가제로는 알코올이 있는데 이러한 첨가제의 주요한 역할에 대해서는 아직까지 완전히 밝혀지지 않았지만, 이들이 Ti-알콕사이드와 분자적 수준에서 반응하여 가수분해 및 축중합반응에 영향을 미치는 것으로 보고 있다.

다른 합성법과는 달리 수열합성법은 대체적으로 열처리가 필요없는 분말의 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 금속, 무기염, 산화물, 수화물, 광물자원 등을 반응용액과 재결정화 및 결정 성장의 조절에 필요한 첨가제를 혼합하여 만든 현탁액을 반응 용기인 autoclave에 넣고 가열하여 고온·고압하에서 원하는 결정입자를 제조하는 공정으로 인공불석, 지르코니아, BaTiO<sub>3</sub> 등의 물질을 제조하는데 주로 활용되고 있다. 수열합성법은 공정

특성상 연속공정이 어려운 단점이 있으며, 반응용기의 선택상 200 ℃ (15atm)이하의 반응온도 적용이 필요하다. 그러나 수열합성법에 의해 제조된 입자는 균일한 입자 모양과 입도분포를 지닌 미세 결정질 분말 제조가 가능하며, 생성입자간의 응집현상이 적어 성형과정 중에 분산이 용이하다는 장점을 가지고 있다.

이렇게 화학첨가제에 의해 제어된 졸을 수열처리하게 되면 얻어지는 분말은 입도분포와 입자모양이 아주 균일하고 미세한 결정질 분말을 얻을 수 있을 것으로 보인다.

Table 5. Starting material for TiO<sub>2</sub> Sol preparation

Item	Chemical Formula		Capacity
Ti-Alkoxide	Titanium ethoxide TTIP	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	precursor
Alcohol	Ethyl Alcohol Propyl Alcohol	CH <sub>3</sub> OH C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	common solvent of water and Ti-Alkoxide
Water	Water	H <sub>2</sub> O	solvent
Catalyst	Hydrochloric Acid Nitric Acid	HCl HNO <sub>3</sub>	control of hydrolysis velocity and Peptization
Chemical Additives	Acetic Acid Acetyl Acetone Diethyl Amine	CH <sub>3</sub> COOH CH <sub>3</sub> COOH <sub>2</sub> COOH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	control of reaction velocity and stability of Sol
Chemical Additives	Ethylene Glycol Butoxylethanol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	stability of Sol and control of gel structure
Drying Control Chemical Additives	Formamide Oxalic Acid	NH <sub>2</sub> CHO HOOC-COOH	control of drying process

Table 6. Effect of relative rate of hydrolysis and condensation on  
Gel quality

<b>Hydrolysis rate</b>	<b>Condensation rate</b>	<b>Result</b>
slow	slow	colloids./Sols
slow	fast	controlled precipitate
fast	slow	polymeric gels
fast	fast	colloidal gel gelation precipitate

## 제 3 장 실 험

### 3. 1 시 약

광촉매 작용을 하는 물질에는 대표적으로 CdS, ZnO, TiO<sub>2</sub> 등이 알려져 있지만 ZnO나 CdS 등은 촉매작용과 함께 자신이 산화되는 불안정한 점이 있기 때문에 내구력이 강하고 광에 매우 안정한 TiO<sub>2</sub>가 주요 연구대상이 되고 있다. TiO<sub>2</sub>는 결정구조에 따라 anatase, rutile 및 brookite가 있는데, 광촉매 반응에서 가장 활성이 좋은 것은 anatase 구조인 것으로 알려져 있다.

본 연구에서 사용한 반응물질인 Metatitanic Acid (H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, 81%, Mitsuwa's pure Cheminals, Japan), Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%, Junsei Chem. Co. Ltd. Japan)와 Ammonia solution(NH<sub>4</sub>OH, 29%, Junsei Chem. Co. Ltd. Japan)는 시약특급을 구입하여 그대로 사용하였고, 첨가제인 NH<sub>4</sub>OH 대신 시약특급 Tetramethylammonium Hydroxide(TMAOH, 25wt%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA)와 Tetraethylammonium Hydroxide (TEAOH, 35wt%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA), Tetrabutylammonium Hydroxide (TMBOH, 40wt%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA)를 사용하였다. 그리고 물은 탈 이온화된 증류수를, pH는 nitric acid(HNO<sub>3</sub>, 61%, Junsei Chem. Co. Ltd. Japan)를 이용하여 조절하였다.

### 3. 2 촉매의 제조

본 연구에서는 시약을 수열 반응을 시키기 전에 과산화티탄 수용액을 제조하였으며, 제조된 과산화티탄 수용액은 탈이온화된 증류수로 희석하여 일정 부피가 Autoclave에 담기게 하였다. 각 계에 대한 제조방법에 대한 공정도는 Figure 8에 나타내었다. 차갑게 냉각된  $H_2O_2$ 와  $NH_4OH$ 를 혼합한 용액에  $H_2TiO_3$ 를 첨가하여 90분 이상 교반시켜주면  $5^\circ C$  이하에서도 장기간 안정한 황록색의 균일한 용액이 형성된다.  $H_2TiO_3$ 를 이용하는 과산화티탄 수용액은 온도조절이 중요하며 약  $30^\circ C$  이상이 되면 급격한 반응으로 수용액 형성에 실패하게 된다. 또한 TMAOH, TEAOH, TBAOH 등은  $NH_4OH$ 와 동일한 몰수를 이용하여 제조 하였으며 탄소의 길이가 길어질수록 졸 형성 시간이 길어졌다.

제조된 과산화티탄 수용액을 전체 부피가 100cc가 되게 증류수로 희석시키고, pH를 조절하여 Autoclave에 담아 rutile이 형성되지 않는 온도인[31]  $120 \sim 200^\circ C$ 의 범위에서 5시간동안 합성시킨다. 반응이 끝난 후 흡인여과 및 원심분리기(10,000rpm, 3분, 3회)를 이용하여하여 증류수 약 500cc로 충분히 세척하였다. 이렇게 제조된 물질을  $105^\circ C$  12시간 건조시킨 다음,  $200 \sim 900^\circ C$ 의 공기 분위기에서 3시간동안 소성시킨 후 분쇄하여 촉매를 사용하였다.

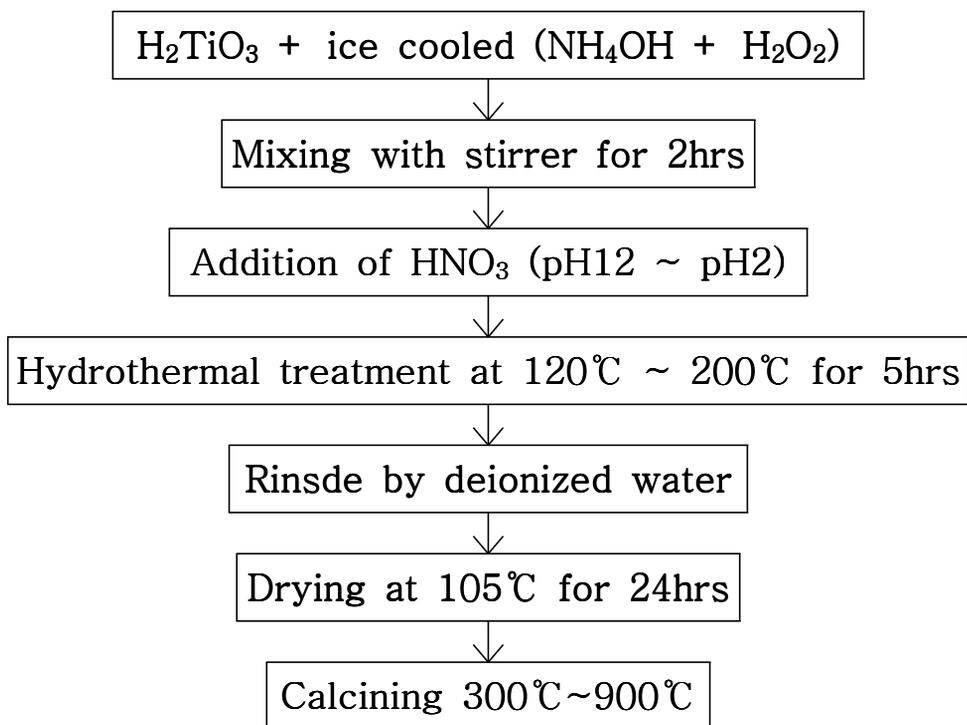


Figure 8. Preparation schemes of TiO<sub>2</sub> particles

### 3. 3 촉매의 특성분석

105℃에서 12시간 건조된 입자는 온도에 따른 입자의 열분해, 결정화 및 상변화를 관찰하기 위해 Differential Thermal Analyzer(DTA, Perkin-Elmer, USA)와 Thermal Gravimetric Analyzer(TGA, Perkin-Elmer, USA)를 각각 사용하여 분석하였으며, DTA와 TGA는 공기 분위기에서 승온속도 10℃/min의 속도로 50~900℃ 범위의 온도에서 관찰하였다.

촉매의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, D/MaXIIIC, Rigaku Co.)를 사용하였다. 또한 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기  $L$ 을 Scherrer 식을 사용하여 계산하였다[32].

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

여기서,  $L$ 은 결정입자의 크기이고,  $K$ 는 상수(=0.89),  $\lambda$ 는 X-선의 파장(CuK $\alpha$ =0.15406 nm),  $\beta$ 는 실제 반폭치,  $\theta$ 는 피크 중심의 회절 각도이다. 그리고 불균일한 변형력에 의한 영향은 무시하였으며, XRD 장비의 기계적 선폭은 제외되었다.

제조된 결정입자의 정확한 화학 구조와 분자 결합 상태는 시료를 KBr pellet법으로 원판형 시편을 만들어 FT-IR Spectrophotometer(Bruker, IFS-88, Germany)를 사용하여 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 의 주파수의 범위에서 확인하였으며, 시료의 전처리에는 에탄올로 1시간동안 세척한 후 100℃에서 12시간 동안 진공건조기에서 건조하였고, 시료와 KBr의 부계비는 1 : 200으로 고정하였다.

또한 촉매의 초미세구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등은 LaB<sub>6</sub> 필라멘트에 의한 가속전압 120kV로 사용하는 Transmission Electron Microscope (HITACHI LTD, H-7500)를 사용하여 관찰하였다.

### 3. 4 광촉매 분해 및 반응 장치

제조된 촉매의 광분해 특성을 알아보기 위해 반응물 오렌지 II(87%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA)에 대한 광분해 반응을 실시하였으며, 반응물의 초기농도는 10 ~ 100 ppm, 촉매의 첨가량은 0.2 ~ 4 g/L, 반응액의 양은 450 ml로 동일하게 하였고, 반응액의 pH는 3 ~ 10으로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 조절하였다. 반응물은 일정시간 마다 채취하였으며, 이 광로 분광광도계(Shimadzu, UV-240)를 이용하여 분석하였다.

반응장치는 크게 회분식 반응기, 고압수은등, 산소공급장치, 냉각장치 및 교반기로 이루어져 있으며, Figure 9에 나타내었다. 반응기는 석영으로 제작되었으며 침적타입으로 되어 자외선 램프를 반응기 속에 깊이 파묻히도록 하여 자외선이 촉매 표면에 최대한 접촉할 수 있도록 하였다. 광원으로 500 W 고압수은램프(Kum-Kang Co.)를 사용하였으며, 광원의 효율을 높이기 위하여 반응기를 빛이 차단된 상자안에 넣어 밀폐시켰다. 전력은 고압수은램프 조절기를 사용하여 균일하게 공급하였으며, 광원에 의한 반응물의 온도 상승을 고려하여 반응액과 램프 사이에 동일한 유속의 냉각수를 사용하여 30±2 °C로 유지하였다.

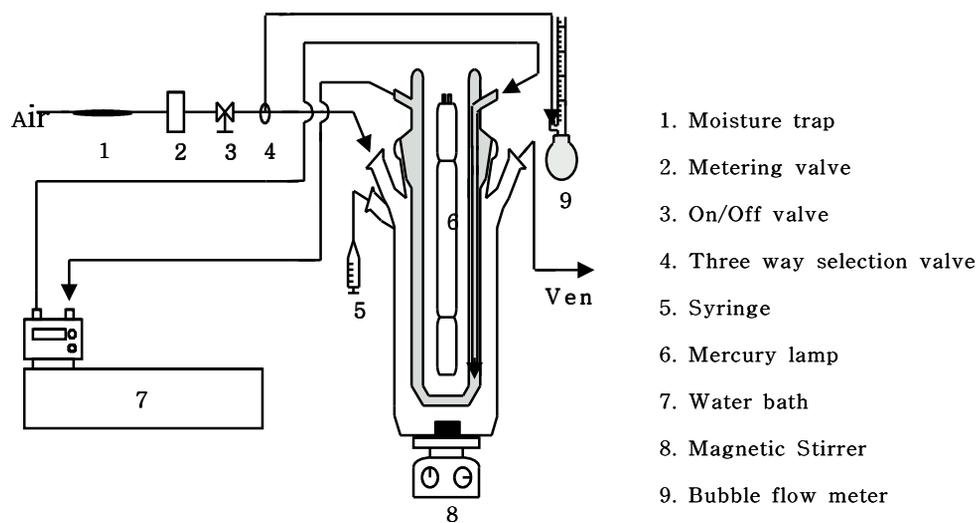


Figure 9. Schematic diagram of reaction experimental apparatus

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4. 1 열분석

#### 4. 1. 1 합성온도의 영향

합성온도에 따라 제조된 입자를 승온 속도 10°C/min로 50~900°C 범위에서 DTA- TGA를 사용하여 열분석한 결과를 Figure 10에 나타내었다.

제조된 입자들은 대체적으로 큰 폭의 무게 감소는 일어나지 않았으며, 합성온도 120°C에서 제조된 입자는 300°C까지 질량이 현저히 감소하였고 이후 420°C까지 감소하는 것을 볼 수 있다. 나머지 조건에서 제조된 입자들은 140°C에서 제조된 입자만 약간의 폭을 가지며 중량감소를 나타냈으며 420°C 이후의 중량감소는 거의 일어나지 않았다.

합성온도 120°C에서 제조된 입자의 경우 DTA분석결과는 100°C부근에서 흡열 피크와 280°C와 390°C부근에서 두 개의 발열피크를 관찰할 수 있으며, 합성온도 140°C에서 제조된 입자의 경우 100°C부근에서 흡열피크만을, 나머지 조건에서는 변화가 일어나지 않았다. 100°C부근에서의 흡열 피크는 제조된 입자에 물리적으로 흡착되어 있는 부착수의 탈착에 인한 것이며, 280°C부근의 발열 피크는 잔류 불순물의 분해로 인한 피크로 사료된다. 390°C부근의 발열 피크는 비결정성 구조에서 anatase구조로 결정화가 시작됨을 의미하며, 420°C부근에서 비결정성 구조에서 anatase구조로 완전히 상전이 되었음을 보여준다. 또한 750°C 이후 DTA 그래프의 상승곡선은 750°C부터 anatase구조에서 rutile구조로의 상전이가 일어나기 시작한다는 것을 볼 수 있으며, 이는 소성온도에 따른 영향의 XRD분석결과에서 알 수 있다.

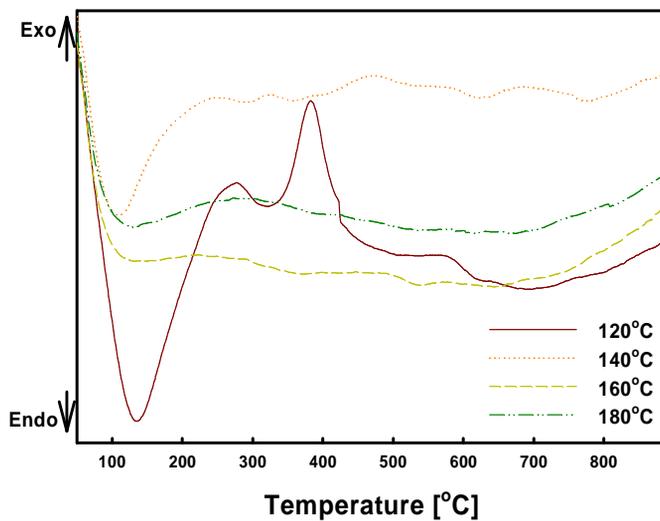
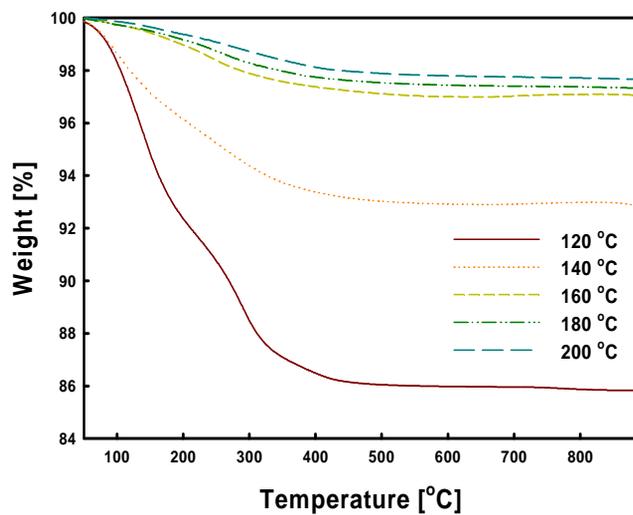


Figure 10. TGA-DTA curves of nanosized TiO<sub>2</sub> particles ;  
 (a) TGA and (b) DTA

#### 4. 1. 2 첨가제의 영향

Figure 11은 첨가제를 달리하여 pH5, 합성온도 180°C의 조건에서 제조한 입자의 TGA-DTA 결과를 나타내었다. 첨가제의 분자량이 큰 물질일수록 낮은 온도에서부터 중량감소가 나타나는 것을 확인 할 수 있었으며, TBAOH를 첨가한 경우 300°C부근에서, TEAOH를 첨가한 경우 350°C부근에서, TMAOH를 첨가한 경우 400°C에서 현저한 중량 감소를 나타내었다. 각각의 물질은 중량감소 이후의 무게 변화는 나타나지 않았다. 첨가제 분자의 크기가 큰 물질일수록 열에 대한 영향을 많이 받게 되고 또한 상호작용하는 인력이 약하기 때문에 낮은 온도에서 열적 분해가 일어나는 것으로 보인다.

DTA분석결과 TMAOH 경우 340°C부근에서 흡열피크와 380°C부근의 발열피크를 보였으며, TEAOH 경우 100°C부근에서 흡열피크와 300°C와 420°C부근에서 두 개의 발열피크를, TBAOH의 경우 120°C부근의 흡열 피크와 280°C와 470°C부근에서 두 개의 발열피크를 각각 관찰할 수 있다.

우선 TMAOH의 경우 340°C에서의 흡열피크는 TMAOH로 인해 생성된 물질 Tetramethyl ammonium nitrate 등의 분해로 인한 피크로 분석되며, 곧 이어 anatase형 TiO<sub>2</sub> 구조가 형성되는 380°C의 발열피크가 나타나는 것으로 사료된다. 이는 Figure 12의 XRD결과에서도 확인할 수 있다. 또한 첨가제가 TMAOH의 경우 100°C부근의 변화가 관찰되지 않는 것으로 보아 결정 내 혹은 입자 표면의 수분이 흡착되어 있지 않는 것으로 판단된다.

TEAOH의 경우 100°C부근에서의 흡열피크는 물리적으로 흡착되어있는 부착수의 탈착에 의한 것이며, 300°C부근의 발열피크는 TEAOH로 인해 생성된 물질의 분해로 기인된 피크로 사료되며, 이후 350°C이후 비결정성 구

조에서 anatase구조로 상전이가 일어나 450℃에서 완전한 anatase가 형성됨을 보여준다.

TBAOH의 경우 120℃부근에서의 흡열피크는 부착수의 탈착에 의한 피크이며, 280℃부근에서 TBAOH로 인해 생성된 물질의 분해로 인해 발열피크, 이후 300℃이후 anatase형  $\text{TiO}_2$ 가 형성되고 있음을 알 수 있다.

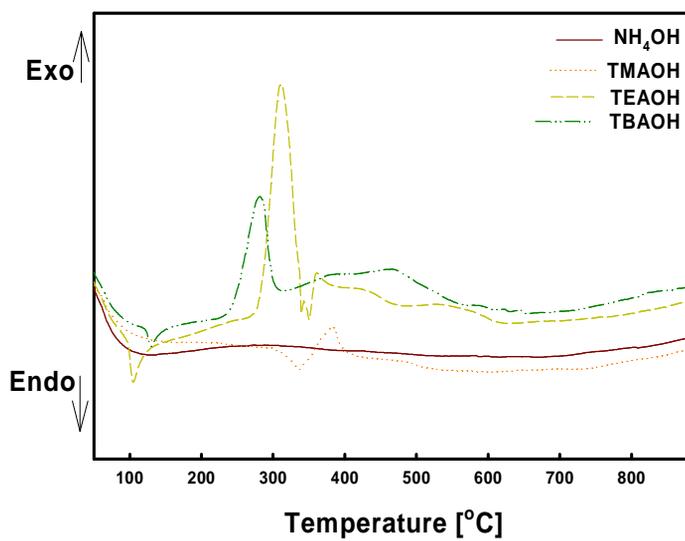
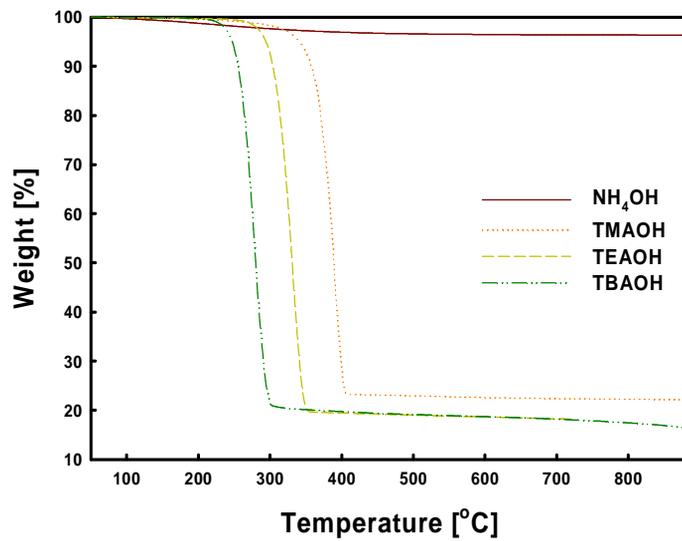


Figure 11. TGA-DTA curves of nanosized TiO<sub>2</sub> particles at different addition agent; (a) TGA and (b) DTA

## 4. 2 XRD

### 4. 2. 1 합성온도의 영향

Figure 12와 Table 7는 합성온도의 변화에 따라 제조된 입자의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 합성온도가 120°C인 입자의 경우는 앞서 열분석 결과에서 나타난 것과 같이 비결정성으로 나타났으며, 나머지 입자는 모두 anatase 상으로 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 140°C부터 합성온도가 증가할수록 결정성이 증가 하였으며, 결정크기는 18nm에서 26nm로 커지는 것을 확인 할 수 있다.

Figure 13과 Table 8는 pH를 변화시킨 과산화티탄 수용액을 합성온도 180°C의 조건으로 제조된 입자의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. pH는 용액의 안정성을 변화시켜 입자의 결정성에 영향을 줄 수 있는 인자로 과산화티탄 수용액의 pH변화에 따른 영향을 검토하기 위해 실시하였다. 제조된 모든 입자는 pH의 변화에 상관없이 anatase 상으로 존재하였으나 pH가 감소할수록 입자의 결정성은 pH 9일 경우만 제외하고는 감소하였다. 또한 pH 12의 조건에서 제조된 입자는 25nm의 결정크기를 가지고, pH 2의 조건에서 제조하였을 경우 9nm로 약 3배정도 작아지는 것을 확인 할 수 있다.

Figure 14와 Table 9에서는 합성온도 180°C, pH 5의 조건으로 제조된 입자의 소성온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 소성은 TiO<sub>2</sub>입자의 결정성을 개선하는데 일반적으로 사용되며[33], Chhabra[34]나 Ohtani[35] 등은 비결정성 구조에서 anatase 구조로 상전이는 약 480°C 이상의 온도에서 일어나고, anatase에서 rutile로의 상전이 온도는 450°C에서 1200°C까지인데, TiO<sub>2</sub>의 전구체 성질과 제조 조건 및 열처리 등에 의존한

다고 보고하고 있다. 제조된 입자의 상변이는 anatase에서 rutile상으로 변화만 관찰 할 수 있으며, 700℃까지는 모두 anatase로 존재하다가 800℃에서 rutile로 변이 되는 것을 관찰 할 수 있고, 900℃에서는 거의 rutile로 존재하는 것으로 나타났다. 또한 소성온도가 높을수록 입자의 결정성 또한 증가하였으며, 900℃로 소성하였을 경우 높은 온도로 인한 입자간의 응집의 영향으로 결정크기는 66nm로 크게 성장하였다.

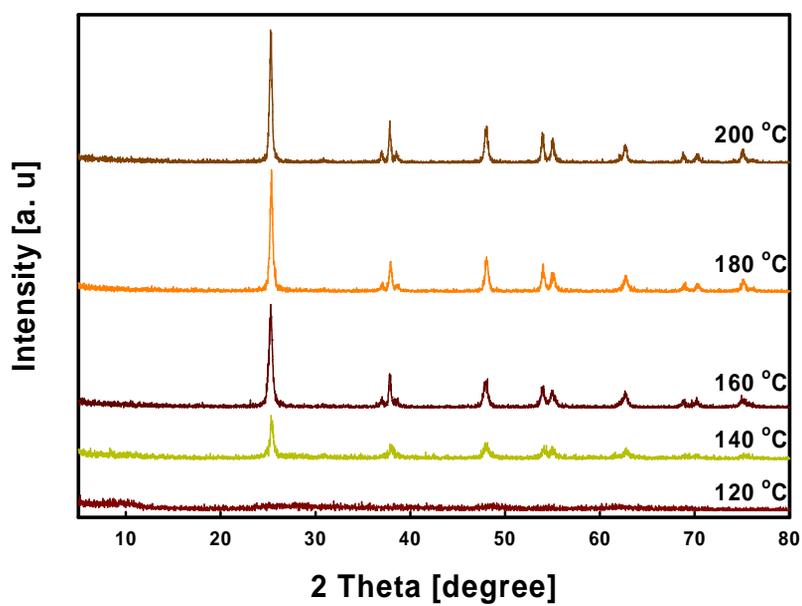


Figure 12. XRD patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at the various temperatures ; drying temp.= 105°C

Table 7. Physical properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at various temperature

Synthesis Temperature [°C]	XRD			Activity $k'[\text{min}^{-1}]\times 10^{-3}$
	Structure	Intensity	Crystallite size <sup>a</sup> [nm]	
120	Amorphous	-	-	-
140	Anatase	225	18	2.2
160	Anatase	530	19	7.8
180	Anatase	630	25	8.8
200	Anatase	685	26	6.8

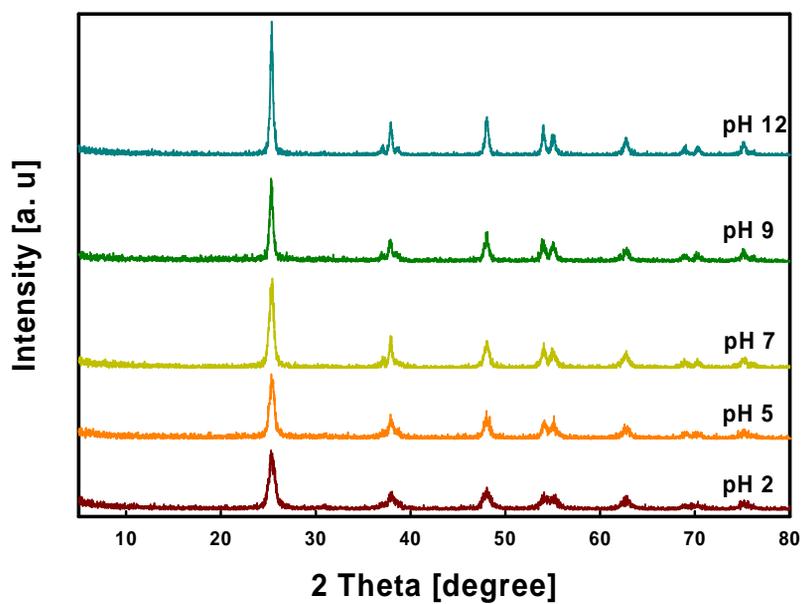


Figure 13. XRD patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at various pH ; drying temp.=105°C, synthesis temp. = 180°C

Table 8. Physical properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at pH

pH <sup>a</sup>	XRD			Activity $k'[\text{min}^{-1}]\times 10^{-3}$
	Structure	Intensity	Crystallite size <sup>b</sup> [nm]	
12	Anatase	630	25	8.8
9	Anatase	390	18	10.4
7	Anatase	420	13	11.5
5	Anatase	300	12	14.3
2	Anatase	275	9	14.6

<sup>a</sup> by HNO<sub>3</sub>

<sup>b</sup> obtain by Scherrer equation

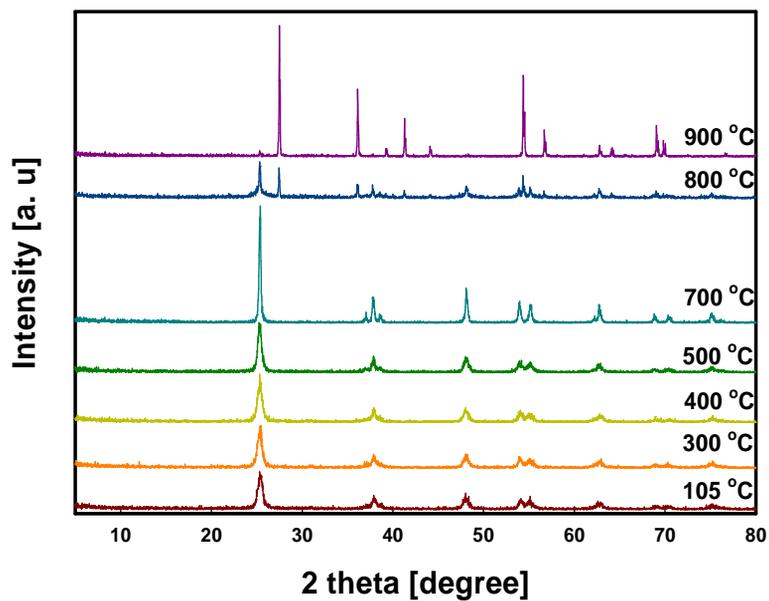


Figure 14. XRD patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powders calcined at various temperatures ; drying temp. =105°C, synthesis temp. = 180°C and pH 5

Table 9. Physical properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders calcined at various temperature

Calcination Temperature <sup>a</sup> [°C]	XRD			Activity <sup>c</sup> $k'$ [min <sup>-1</sup> ] $\times 10^{-2}$
	Structure	Intensity	Crystallite size <sup>a</sup> [nm]	
105	Anatase	300	12.1	1.43
300	Anatase	380	12.9	3.19
400	Anatase	370	14.5	4.85
500	Anatase	400	15.5	3.76
700	Anatase	930	34	1.37
800	Anatase / Rutile	280 / 240	39.1	-
900	Rutile	1050	66	0.04

<sup>a</sup> synthesis temp. = 180°C, pH 5

<sup>b</sup> obtain by Scherrer equation

<sup>c</sup> apparent first-order constants( $k'$ ) of orange II

#### 4. 2. 2 첨가제의 영향

과산화티탄 수용액 제조의 첨가제로  $\text{NH}_4\text{OH}$  대신 TMAOH, TEOH 그리고 TBAOH를 첨가하여 pH5, 합성온도  $180^\circ\text{C}$ 의 조건으로 제조한 입자의 X-선 회절 결과와  $400^\circ\text{C}$ 로 열처리한 결과를 Figure 15에 나타내었다. 건조만 수행한 입자들은 아주 복잡한 피크가 나타났으며 이중 TMAOH를 첨가한 물질의 XRD 결과는 Tetramethylammonium nitrate의 형태로 존재하는 것을 확인 할 수 있었으며[36], 다른 물질 또한 nitrate의 형태 혹은 그 복합물질로 존재할 것으로 추정된다. 이 입자들을  $400^\circ\text{C}$ 로 열처리 한 입자의 경우 모두 anatase상으로 나타나는 것으로 관찰되었으며, 결정성은 첨가제의 chain 길이가 길어질수록 감소하였다. 결정크기는 TBAOH를 첨가하였을 경우 가장 작은 10.7nm를 보였으며, TMAOH를 첨가하였을 경우  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가하였을 때 제조한 입자크기보다 약간 증가한 15.7nm로 가장 크게 나타났다.

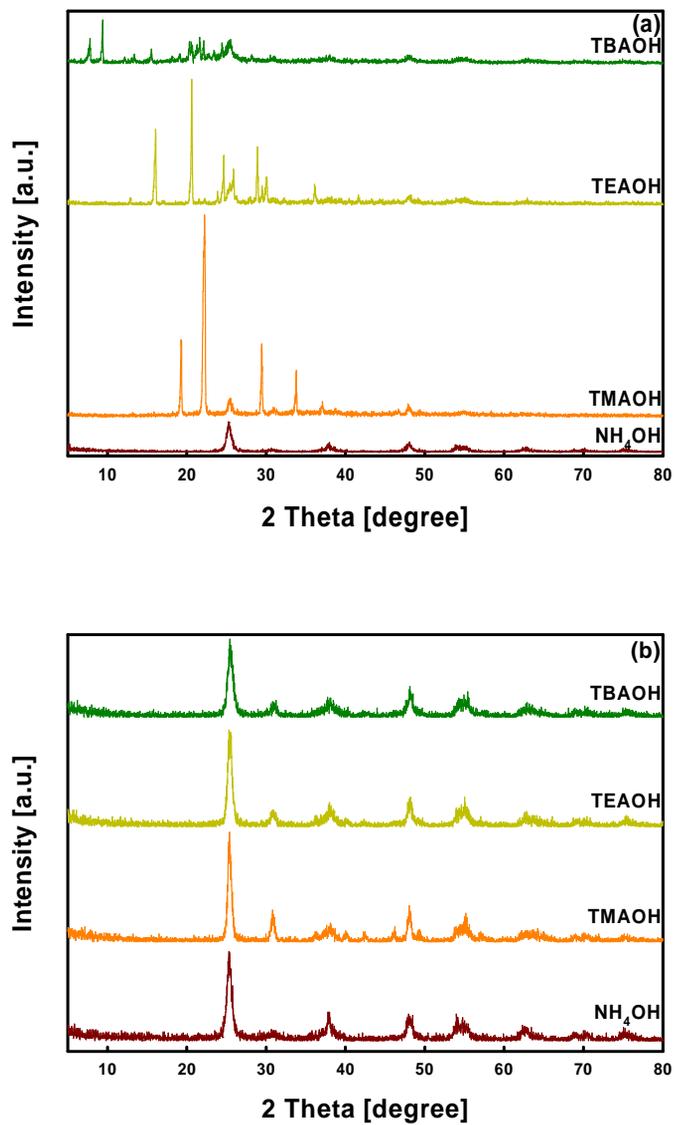


Figure 15. XRD patterns of nanosized  $\text{TiO}_2$  powders prepared at different addition agent ; synthesis temp. =  $180^\circ\text{C}$  and pH 5 (a)drying temp. =  $105^\circ\text{C}$  (b) calcination temp. =  $400^\circ\text{C}$

Table 10. Physical properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at different addition agent

Addition agent <sup>a</sup>	XRD			Activity <sup>c</sup> $k'[\text{min}^{-1}]\times 10^{-2}$
	Structure	Intensity	Crystallite size <sup>b</sup> [nm]	
NH <sub>4</sub> OH	Anatase	370	14.5	3.08
TMAOH	Anatase	335	15.7	1.94
TEAOH	Anatase	325	12.1	4.51
TBAOH	Anatase	235	10.7	3.9

<sup>a</sup> synthesis temp. = 180°C, pH 5, calcination temp.=400°C

<sup>b</sup> obtain by Scherrer equation

<sup>c</sup> apparent first-order constants( $k'$ ) of orange II

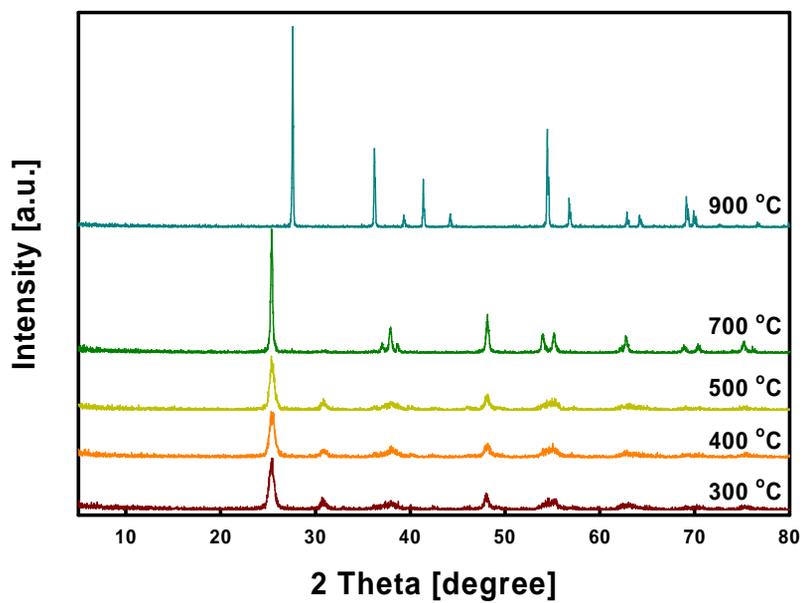


Figure 16. XRD patterns of nanosized  $\text{TiO}_2$  powders prepared at calcination temp. when using TEAOH addition agent ; synthesis temp. =  $180^\circ\text{C}$  and pH 5

Table 11. Physical properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders using TEAOH calcined at various temp.

Calcination Temperature <sup>a</sup> [°C]	XRD			Activity <sup>c</sup> $k'$ [min <sup>-1</sup> ] $\times 10^{-2}$
	Structure	Intensity	Crystallite size <sup>a</sup> [nm]	
300	Anatase	290	11.8	3.13
400	Anatase	325	12.1	4.51
500	Anatase	340	14.4	4.97
700	Anatase	780	34.6	2.6
900	Rutile	1280	68.8	0.81

<sup>a</sup> synthesis temp. = 180°C, pH 5

<sup>b</sup> obtain by Scherrer equation

<sup>c</sup> apparent first-order constants( $k'$ ) of orange II

## 4. 3 FT-IR

### 4. 3. 1 합성온도의 영향

각각의 합성온도에서 제조된 입자를 105℃에서 건조한 시료의 화학적 구조와 분자 결합상태를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 하였으며, 그 결과를 Figure 17에 나타내었다.

KBr의 양을 TiO<sub>2</sub> 무게의 200배로 하여 골고루 섞은 다음 펠렛을 제조하여 측정하였으며 시료의 양을 일정하게 하여 흡수 피크의 크기로 작용기의 감소정도를 살펴보았다.

500cm<sup>-1</sup>부근의 피크는 Ti-O 결합에 의한 흡수피크이며, 1385cm<sup>-1</sup> 부근의 피크는 N=O 결합의 신축진동에 의한 흡수피크이다. 그리고 1620cm<sup>-1</sup> 부근과 3431cm<sup>-1</sup>부근의 피크는 OH에 의한 흡수피크이고, 3148cm<sup>-1</sup> 부근은 N-H 결합에 의한 신축 진동 피크이다[37]. 3400cm<sup>-1</sup> 부근의 OH에 의한 흡수피크는 물리적 흡착수에 의한 흡수피크이며 합성온도가 증가해감에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 1620cm<sup>-1</sup>부근의 흡수 피크는 Ti와 -O, -OH사이의 결합에 의한 흡수 피크이다. N-H에 의한 흡수피크와 N=O에 의한 흡수피크는 모두 합성온도 160℃에는 존재하지 않는다.

FT-IR의 결과로 과산화티탄 수용액을 이용한 수열합성법의 적정한 합성온도는 160~200℃사이가 적당하다는 것을 확인할 수 있다.

과산화티탄 수용액의 pH 5, 합성온도 180℃에서 제조하여 105℃로 건조한 입자를 FT-IR 분석한 경우, 그 결과를 Figure 18에 나타내었다. 열처리 온도가 증가해감에 따라 Ti와 -OH, -O에 의한 흡수 진동피크가 점차 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이는 결정내 존재하는 물리, 화학적 흡착수는 열처리 통해서 제거 될 수 있음을 확인 할 수 있다.

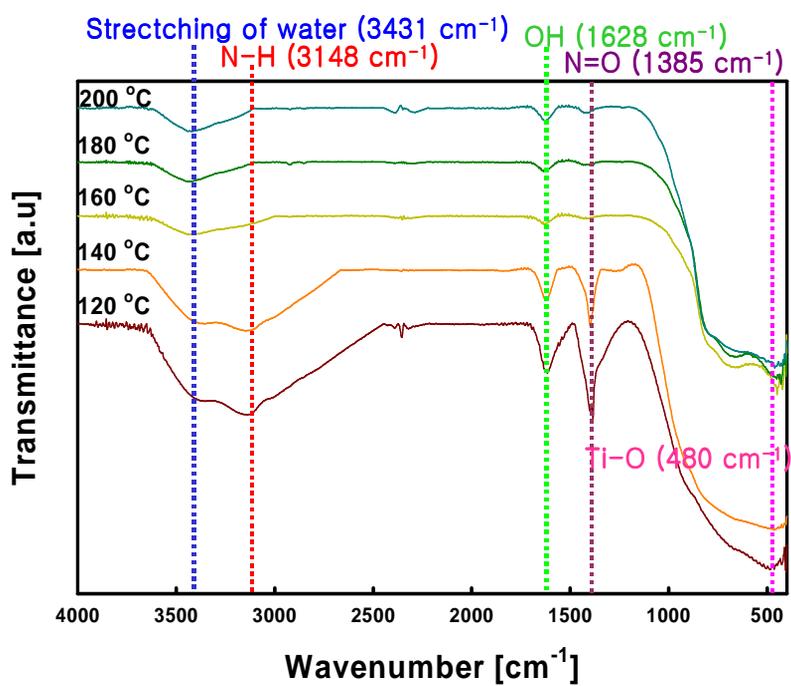


Figure 17. FT-IR patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at the various temperature

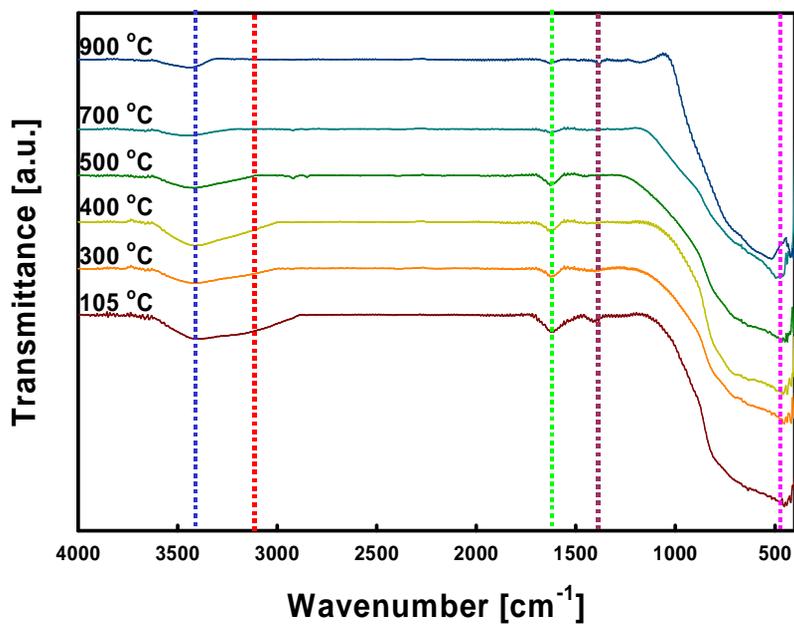


Figure 18. Effect of calcinations temperature of calcined at the various temperature

#### 4. 3. 2 첨가제의 영향

Figure 19은 첨가제를 달리하였을 경우에 제조된 입자를 105°C에서 건조한 시료의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. 각 첨가제에 따라 제조된 시료에는 Figure 15(a)에 나타난 바와 같이 각종 유기물질이 결합되어 있는 것을 확인 할 수 있으며, TMAOH를 첨가한 시료에서는 Figure 11의 열분석 결과와 같이 수분이 거의 없는 것으로 확인 되었다.

이중 TEAOH를 첨가하여 제조한 시료의 열처리에 의한 화학적 구조와 분자 결합상태를 알아보기 위해 300°C ~ 900°C 범위로 200°C 간격으로 소성한 입자를 FT-IR 분석하였으며, 그 결과를 Figure 20에 나타내었다. 건조만 수행했을 때 남아 있던 각종 유기물 피크들은 300°C의 온도로 열처리 한 입자에서는 나타나지 않았으며, 열처리 온도를 높여 감에 따라 결정 내에 함유된 물리, 화학적 흡착수의 양이 줄어드는 것을 볼 수 있다.

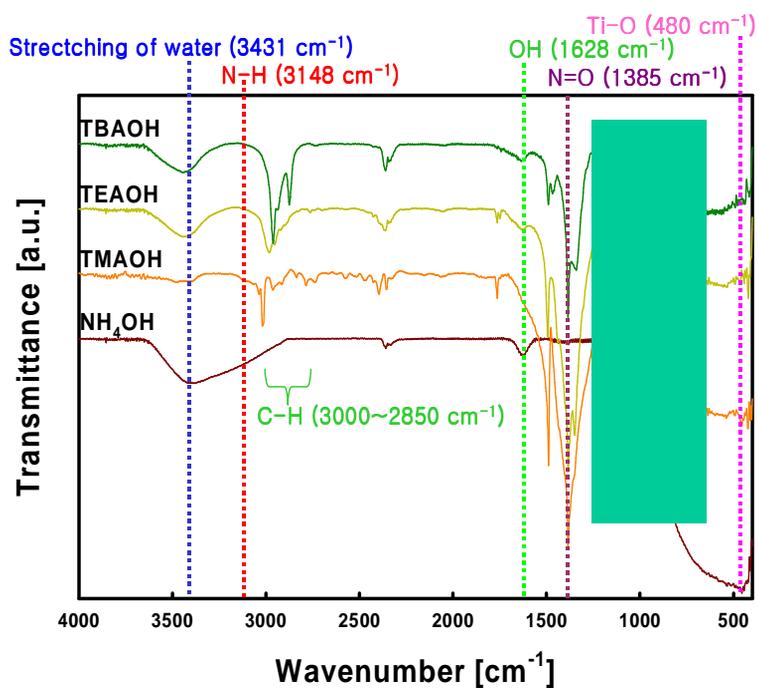


Figure 19. FT-IR patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at the different addition agent

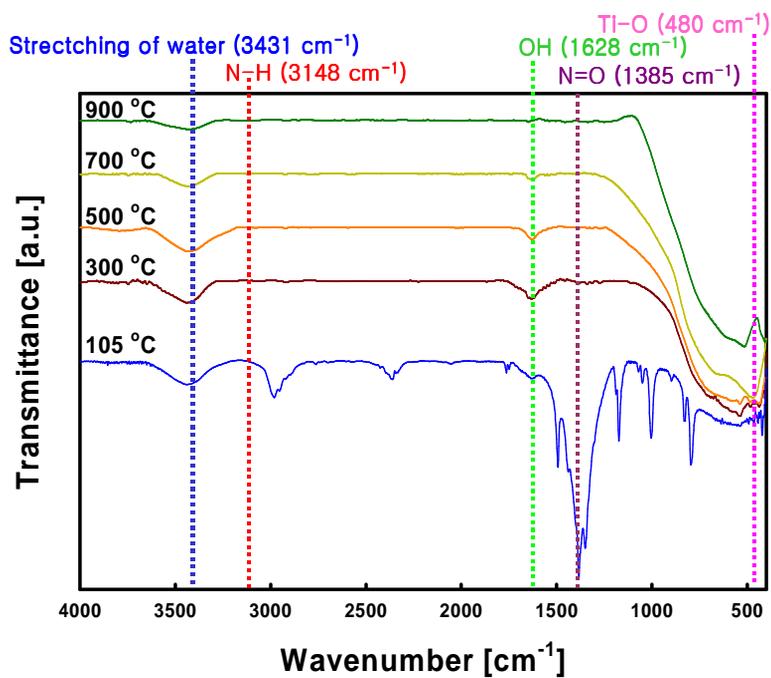


Figure 20. Effect of calcinations temperature of calcined at the various temperature

#### 4. 4 TEM

제조한 입자의 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위해 TEM을 이용하여 분석하였다. 입자 제조시 결정에 영향을 주는 인자로는 첨가되는 물질의 양, 과산화티탄의 pH, 합성온도, 제조된 입자의 열처리 등이 있다.

Figure 21은 합성온도에 따라 제조된 입자의 TEM 사진을 나타낸 것이다. 120°C에서 제조된 입자는 무정형으로 TEM 분석을 하지 않았으며, 140°C에서 제조한 입자는 그 형태와 크기가 불규칙하며, 합성온도 가 160°C인 경우 입자 크기 및 형태가 아주 균일하게 나타나는 것으로 관찰되었다. 하지만 180°C 이상이 되면 입자간의 응집이 발생하여 입자의 크기가 증가하고, 입자의 형태 또한 불규칙하게 나타났다.

Figure 22은 수열합성시 입자크기가 pH에 어떠한 영향을 받는지 알아보기 위해 과산화티탄 수용액의 pH를 변화시킨 입자를 180°C의 조건에서 수열 반응시킨 입자의 TEM 분석 시 촬영한 결과이다. pH가 감소할수록 입자의 형태는 침상형에서 구형으로 입자의 크기는 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 X-선 회절분석으로 나타난 pH가 낮아 질수록 입자의 크기가 작아지는 것과 일치하며, 이로 과산화티탄 수용액의 pH를 감소하여 수열합성하면 입자의 크기가 작아진다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 Ostwald ripening으로 설명될 수 있다. Figure 22와 Table 8에서와 같은 결과는 수열합성조건에서 염기분위기에서 전이종의 형성이 산 분위기에서보다 안정하다는 것을 의미하며, 이 중간체의 안정도와  $TiO_2$ 의 용해도가 증가하는 counter ion인  $NH_4^+$ 에 의한 착물화 때문으로 해석할 수 있다[31].

Figure 23은 첨가제를 달리하여 제조한 시료의 TEM분석한 결과를 나타낸 것이다. 전체적으로 입자의 모양은 다면체의 형태를 띠며,  $NH_4OH$ 를 사

용한 경우 소성한 이후 입자의 크기가 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 첨가제의 분자량이 커져감에 따라 입자의 크기는 감소하였지만 TBAOH를 첨가한 것은 입자간의 응집이 발생하여 많이 겹쳐져 있는 것을 확인 할 수 있다.

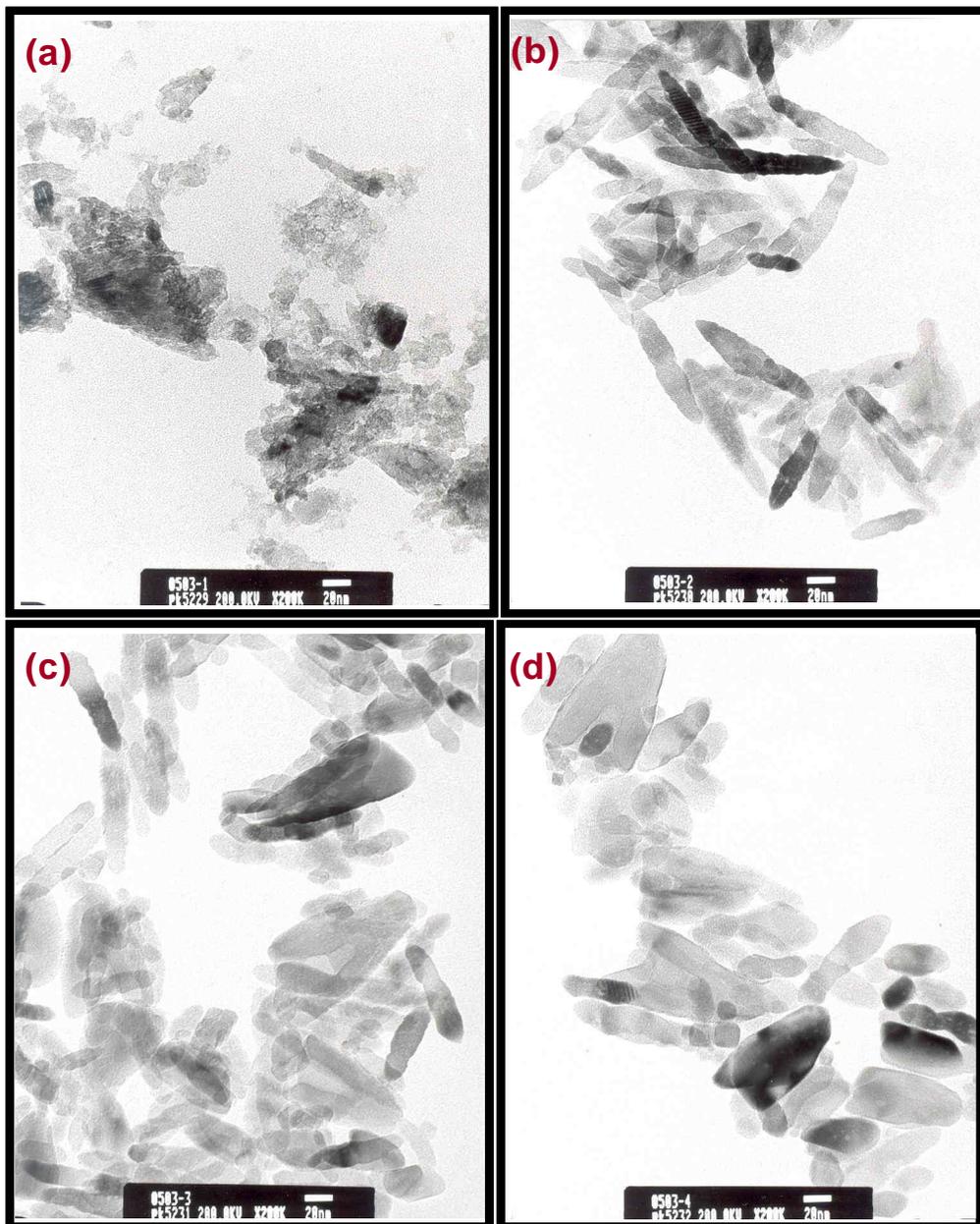


Figure 21. TEM micrographs of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at the various synthesis temperature ; drying temp.=105°C ;  
(a)140°C, (b)160°C, (c)180°C, (d)200°C

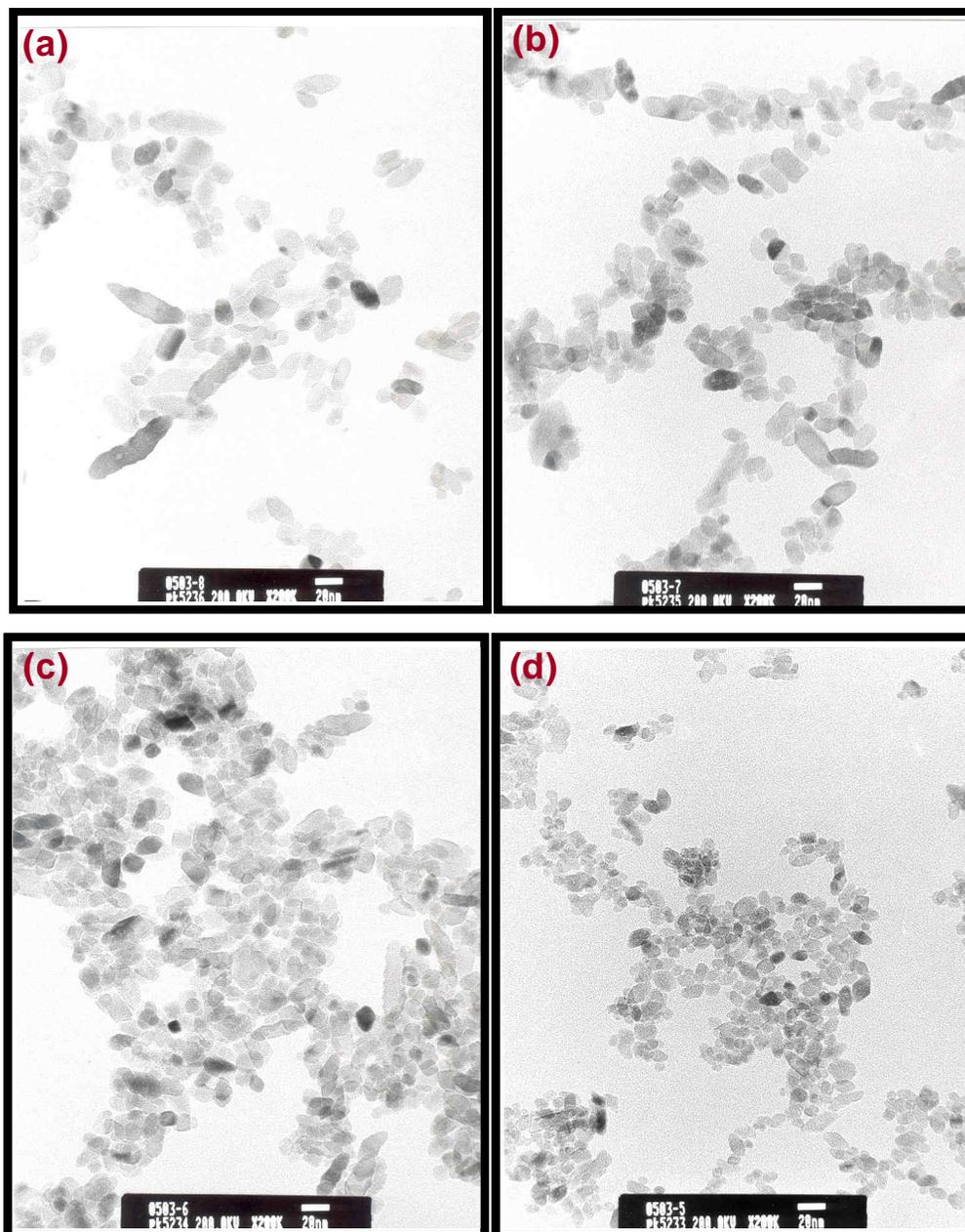


Figure 22. TEM micrographs of nanosized  $\text{TiO}_2$  powders prepared at the various pH ; synthesis temp.=180°C drying temp.=105°C; (a)9, (b)7, (c)5, (d)2

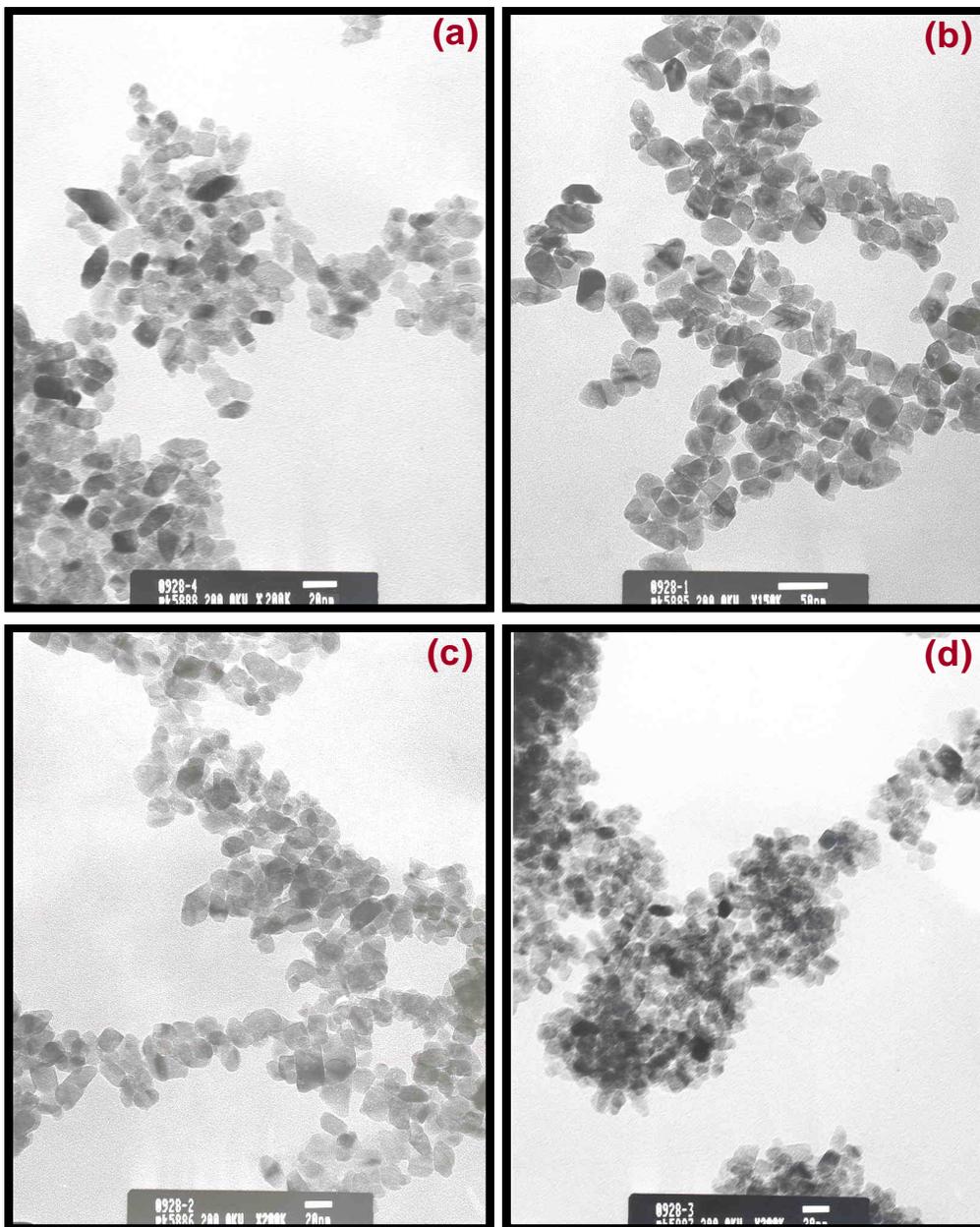


Figure 23. TEM micrographs of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at different addition agent ; pH 5 synthesis temp.=180 °C calcination temp.=400 °C; (a)NH<sub>4</sub>OH , (b)TMAOH, (c)TEAOH, (d)TBAOH

## 4. 5 광분해 특성

### 4. 5. 1 합성온도의 영향

지금까지 보고된 광촉매의 실험결과에 의하면 일반적으로 anatase 구조를 가지는 것이 우수한 광촉매로서의 활성을 보이는 것으로 보고되고 있다 [38,39]. 이는 anatase에 비해 rutile 구조는 산소 흡착능력이 작으며 또한 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합속도가 빠르기 때문인 것으로 추정되지만[40], 아직까지 그 이유에 대한 정확한 정설이 없는 실정이다. 또한 표면에 흡착되는 반응물의 양과 표면에 존재하는 hydroxyl 그룹의 양이 rutile보다 anatase에 더 많다고 보고되어 있다.

Figure 24는 합성온도에 따라 제조된 촉매의 활성을 나타낸 것이다. 본 연구에서 제조된 촉매의 광활성은 180°C에서 제조된 촉매가 가장 우수한 것으로 나타났으며, 표면반응을 하는 광촉매의 특성상 입자의 크기가 작은 합성온도 140°C에서 제조한 입자의 광활성이 우수해야 할 것으로 보이나 Figure 17에 나타난 바와 같이 입자내 잔류하는 유기물의 영향과 anatase 구조의 결정성에 영향을 받기 때문인 것으로 보여진다.

Figure 25는 pH를 변화시킨 과산화티탄 수용액을 합성온도 180°C에서 제조한 입자의 광활성을 나타낸 것이다. 전반적으로 pH가 감소해감에 따라 광분해 활성이 우수해 졌으며 pH 5와 pH 2는 거의 비슷한 수준의 광분해율을 보였다. 입자의 크기가 작을 수록 입자의 비표면적은 증가하게 되며, 세밀해진 입자가 가지는 기공 또한 작아지는 경향을 가지게 된다. 일반적인 촉매반응의 경우 촉매의 표면적과 활성이 비례하는 것이 대부분이지만, 광촉매 반응의 경우에는 실제 빛이 도달하는 부분의 면적만이 반응에 참여할 가능성이 있으며 그로 인해 입자가 세밀해 질수록 빛이 도달할 수 없는 표

면적의 양도 같이 증가하게 된다. 따라서 입자의 크기가 작아짐에 따라 광촉매 활성은 증가하는 경향을 가지나 한정 크기를 넘어서면 광촉매 활성에 기여하지 못한다는 것을 알 수 있다.

Figure 26은 pH 5로 고정된 과산화티탄 수용액을 합성 온도 180°C에서 제조한 입자의 소성온도에 따른 광분해 활성을 나타낸 것이다. 소성온도가 증가할수록 광분해 활성이 우수해졌으나, 500°C 이상에서는 점차 광분해 활성이 저하되는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 앞서 제시된 Figure 16에서 400°C로 열처리한 입자의 표면의 N-H, N=O 작용기의 제거와 적절한 표면결합이 형성된 결과로 사료된다[33]. 또한 Figure 18에서 보여진 것과 같이 친수성을 가지는 TiO<sub>2</sub> 입자의 표면에 물리적으로 흡착된 수분의 양이 많이 관찰되며, 400°C로 소성할 경우 표면 활성site의 양이 증가하는 것으로 보여진다. Figure 27은 소성온도에 따른 입자의 사이즈와 광 분해속도를 나타낸 것으로 400°C에서 소성된 입자가 가장 높은 광분해 속도를 보였으며, 소성하지 않은 입자의 사이즈가 가장 작은 것으로 나타났다.

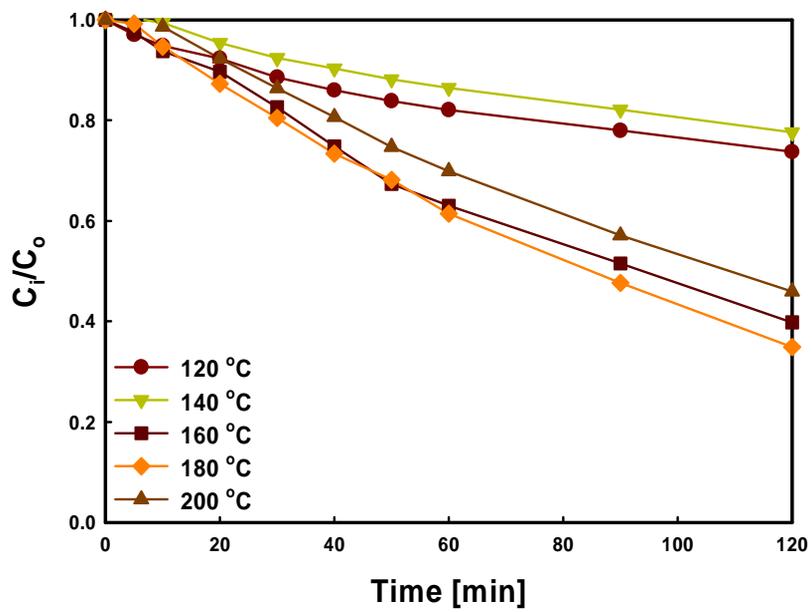


Figure 24. Effect of synthesis temperature on the photocatalytic degradation ; drying temp.=105°C

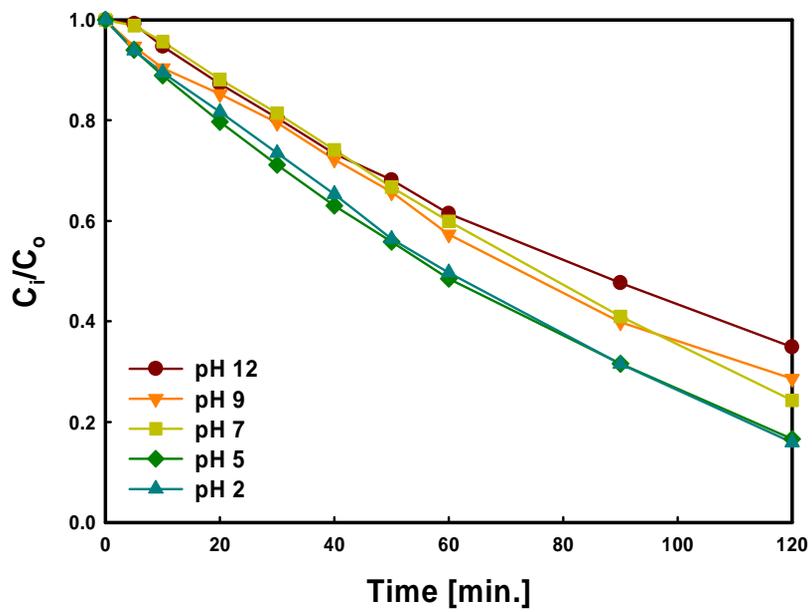


Figure 25. Effect of synthesis pH on the photocatalytic degradation ; drying temp.=105°C

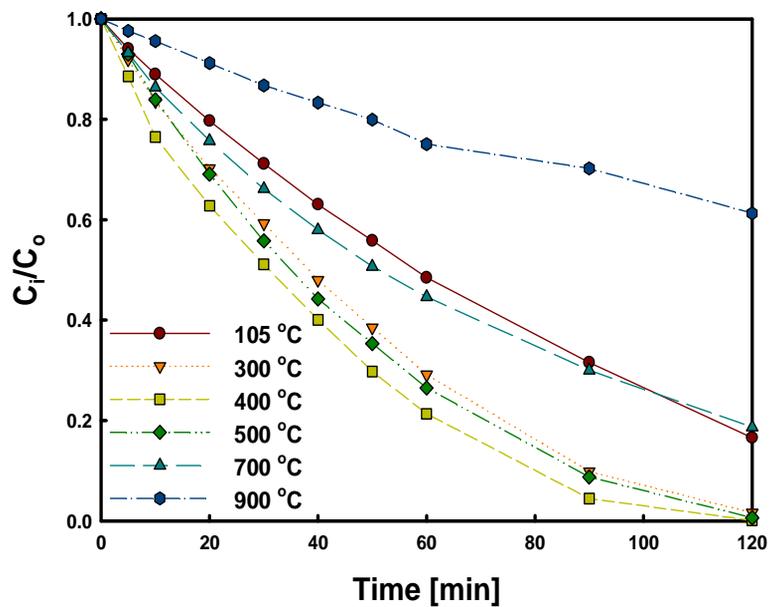


Figure 26. Effect of calcination temperature of orange-II on the photocatalytic degradation.

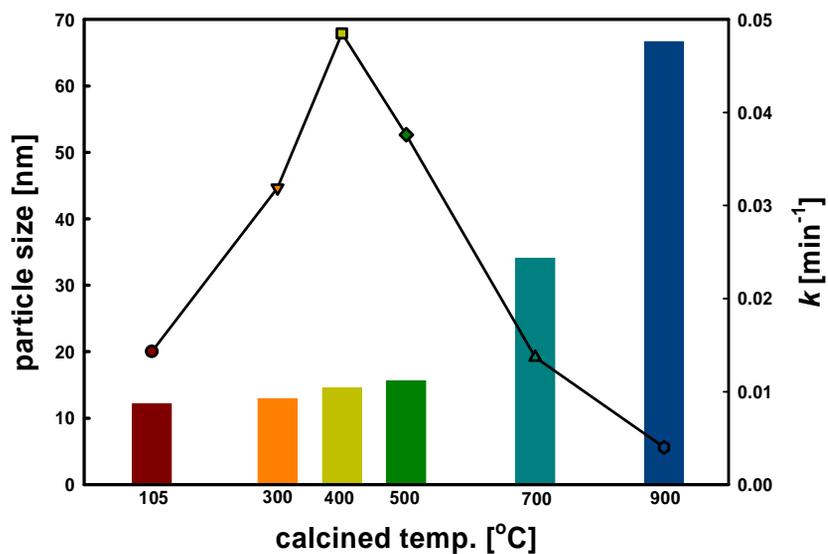


Figure 27. Relationship between particle size and photocatalytic activity nanosized TiO<sub>2</sub> powders calcined at various temperatures ; synthesis temp.=180°C, pH 5 and drying temp. =105°C.

#### 4. 5. 2 첨가제의 영향

Figure 28는 첨가제를 달리한 경우 과산화 티탄수용액을 pH 5, 합성온도 180°C 그리고 앞서 보였던 우수한 광촉매 활성을 보였던 소성온도 400°C의 조건으로 제조된 입자의 광활성을 나타낸 것이다.

첨가제를 TEAOH로 사용하였을 때가 속도상수(90분기준)  $4.51 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 로 가장 좋은 광분해율을 나타냈으며 이것은 NH<sub>4</sub>OH를 첨가했을 때보다 우수한 것으로 나타났다. 입자 크기에 비해 낮은 광분해 활성을 가지는 TBAOH는 Figure 23에서 나타난 바와 같이 미세한 입자 크기로 인해 입자간 많은 응집의 발생으로 사료된다.

Figure 29은 첨가제 TEAOH를 사용하여 제조된 TiO<sub>2</sub> 입자의 소성온도에 따른 광분해 활성을 알아본 것이다. NH<sub>4</sub>OH를 사용하였을 경우와는 달리 소성온도가 500°C일 경우 가장 우수한 광촉매 활성을 보였으며 소성온도가 증가함에 따라 광촉매 활성이 저하되는 것을 확인 할 수 있다.

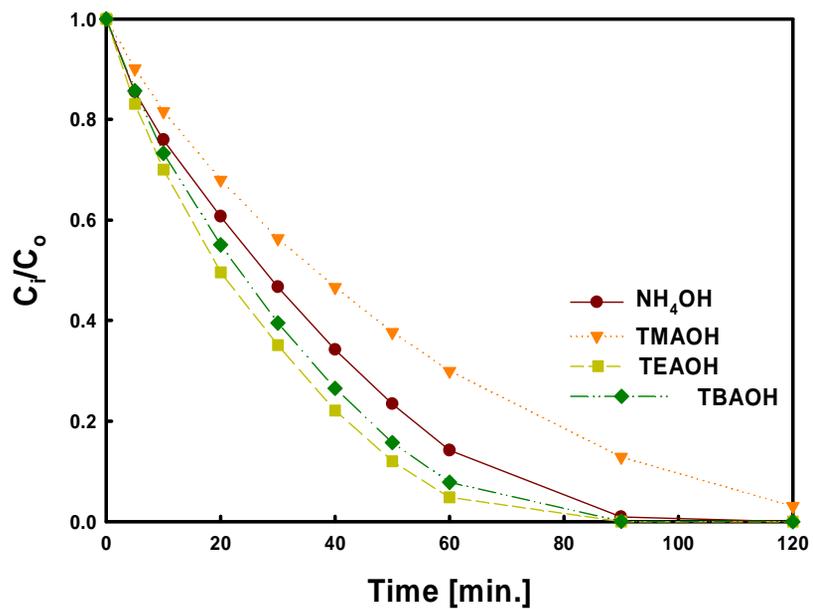


Figure 28. Effect of addition agents on the photocatalytic degradation ;  
 pH5, synthesis temp. = 180°C, drying temp.=105°C, calcination  
 temp. = 400°C

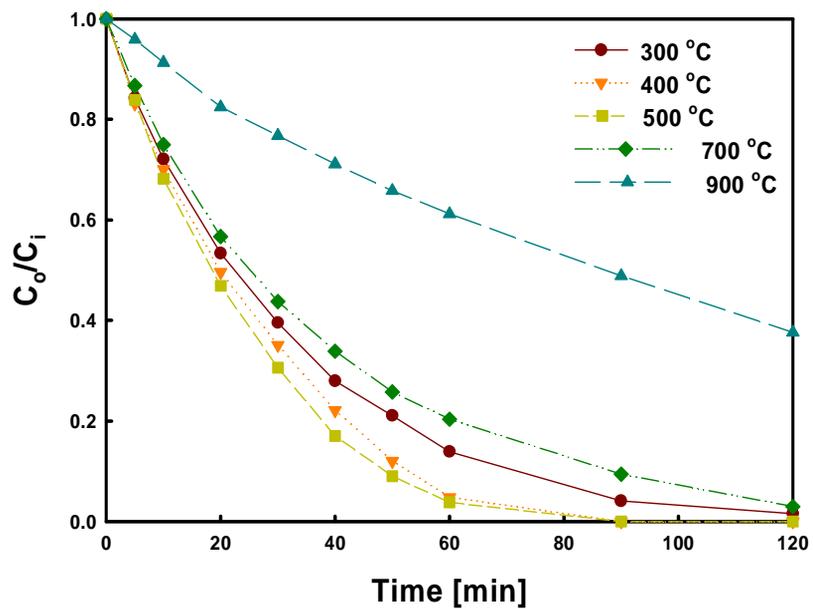


Figure 29. Effect of calcination temperature on the photocatalytic degradation ; using TEAOH, pH5, synthesis temp. = 180°C, drying temp.=105°C

## 제 5 장 결 론

과산화티탄 수용액을 이용한 수열합성법으로 제조한  $\text{TiO}_2$ 에서 입자 특성 및 오렌지 II에 대한 광촉매 분해반응에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 합성온도 140°C에서부터 anatase형  $\text{TiO}_2$ 가 형성되었으며, 합성온도 180°C인 경우 그 광촉매 활성이 가장 낮다. 합성온도 180°C의 조건에서 과산화 티탄의 pH를 변화시켜 제조한 입자의 경우 염기 분위기 일 때 보다 산 분위기 일 때 입자크기가 작게 나타났으며, pH가 낮아질수록 광촉매 활성이 증가하였으나 pH 5부근에서는 거의 비슷한 경향을 보였다.
- 2) TEM 분석 결과 합성온도 140°C에서는 그 모양이 매우 불규칙적이었으나 160°C이상에서는 침상형 또는 다각형의 형태로 관찰되었으며, pH를 변화하여 제조한 결과 입자의 모양은 구형으로 변하며 입자크기 또한 작아지는 경향을 보였다.
- 3) 합성온도 180°C, pH 5의 조건으로 제조된 촉매의 열처리하여 분석한 결과 소성온도 400°C일 경우 광촉매 활성이 가장 우수 하였다. 소성온도 800°C일 때 anatase상에서 rutile상으로 상전이가 일어났으며, 900°C이상에서는 거의 rutile상으로 존재하는 것을 확인 할 수 있었다.
- 4) 과산화 티탄 수용액 제조시  $\text{NH}_4\text{OH}$  대신 TMAOH, TEAOH, TBAOH 등으로 첨가제를 달리하여 제조하였을 경우, 수열 반응만을 거친 입자는 모두 nitrate형태의 입자로 존재하였으며, 열처리를 하였을 경우 모두  $\text{TiO}_2$ 로 바뀌었다.

5) 첨가제를 달리 하여 제조한 입자를 400℃로 열처리한 입자의 특성을 비교해 본 결과 분자량이 큰 물질인 TBAOH로 제조된 TiO<sub>2</sub>가 가장 작은 크기를 가졌으며, 첨가제 중 광분해 활성을 비교해 본 결과는 TEAOH로 제조된 TiO<sub>2</sub>가 가장 우수하였다.

6) TEAOH를 첨가제로 사용하여 제조한 TiO<sub>2</sub>의 소성온도를 달리하여 살펴본 광분해 활성 실험에서는 NH<sub>4</sub>OH와는 달리 500℃로 소성한 입자의 광분해 활성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

## 참고 문헌

1. C. Suryanyana and F. H. Froes, "The Structure and Mechanical Properties of Metallic Nanocrystal", *Metall. Trans.*, **23A**, 1071(1992).
2. A. P. Alivisatos, "Semiconductor Nanocrystal", *MRS Bull.*, Aug., 23(1995).
3. W.-I. Chang, S. W. Kang and K.-R. Lee, "Formation of TiO(OH)<sub>2</sub> Ultrafine Particles by Reverse Micelle", *J. Korean Ceram. Soc.* **35**, 594 (1998)
4. L. Palmisano, V. Augugliaro, M. Schiavello and A. Sclafani, "Influence of Acid-base Properties on Photocatalytic and Photochemical processes", *J. Mol. Catal.*, **56**, 284(1989).
5. D. F. Ollis, E. Pelizzetti and E. Serpone, "Destruction of Water Contaminates", *Environ. Sci. Technol.*, **25**(9), 1523(1991).
6. Fujishima and A. Honda, "Highly efficient quantum conversion at chlorophyll  $\alpha$ -lecithin mixed monolayer coated electrodes", *K. Nature*, **37**, 238(1972).
7. S. N. Frank and A. J. Bard, "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders" *J. Phys. Chem.*, **81**, 1484(1977).
8. J. K. Burdett, T. Hughbands and J. M. Gordon, "Interstitial hydrogen in the early-transition-metal halides", *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3639(1987).
9. G. A. somarjal, "Chemistry in Two Dimension Surfacd", p551, Cornell University Press, 1981.

10. M. A. Fox and M. T. Dulay, "Heterogeneous Photocatalysis", *Chem. Rev.*, **93**, 341(1993).
11. D. Bahnemann et al., "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions", *solar Energy Mat.*, **24**, 564(1991).
12. E. C. Akubuiro and X. E. Verykins, "Effects of alervalent cation doping on electrical conductivity of platinized titania", *J. Catal.*, **113**, 106(1988).
13. E. Borgarello et al., "Dynamics of Light-Induced water cleavage in colloidal systems", *J. Chem. Soc.*, **104**, 2996(1982).
14. M. Gratzel, "Energy Resouces through Photochemistry and Catalysis" p125, Academic press, 1983.
15. A. J. Nozik, "Photocurrent spectroscopy of lattice matched superlattice electrodes in photoelectrochemical cells", *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 567(1977).
16. S. T. Martin, H. Herman and M. R. Hoffmann, "Time-resolved microwave conductivity. Part 2. - Quantum-sized TiO<sub>2</sub> and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics", *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **90**, 3323(1994).
17. E. Borgarello, R. Terzian and N. serpone, "Photocatalyzed Transformation of Cyanide to Thiocyanate by Rhodium-Loaded Cadmium Sulfide in Alkaline Aqueous Sulfide Media", *Inorg. Chem.*, **25**, 2135(1986).
18. E. Borgarello, R. Terzian and N. serpone, "Photo-oxidation of Organic Material in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion", *Inorg. Chem.*, **25**, 2135(1980).
19. J. Peral and X. Domenech, "Photosensitized CN-oxidation over TiO<sub>2</sub>", *J. Photochem. Photobio.*, **53**, 93(1990).

20. B. R. Weinberger, R. B. Garber, "Titanium dioxide photocatalysts produced by reactive magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, **66(18)**, 2409(1995).
21. Augustynski, "The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO<sub>2</sub>", *J. Electrochem. Acta.*, **38**, 43(1993).
22. G. E. Poirier, B. K. Hance and J. M. White, "Scanning Tunneling Microscopic and Auger Electron Spectroscopic Characterization of a Model Catalyst: Rhodium on TiO<sub>2</sub>(001)", *J. Phys. Chem.*, **97**, 5965(1993).
23. J. K. Burdett, "Aspects of Metal-Metal Bonding in Early-Transition-Metal Dioxides", *Inorg. Chem.*, **24**, 2244(1985).
24. A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi and M. Causa, "Theoretical analysis of the structure of titanium dioxide crystals", *Phys. Rev. B*, **47**, 11717(1993).
25. Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu and John T., "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces-Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chem. Rev.* **95**, 735(1995).
26. B. E. Yoldas, "Photoluminescence in chemically polymerized SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> systems", *J. Mater. Sci.*, **10**, 1856(1975).
27. B. Ohtani, Y. Ogawa and S. Nishimoto, "Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions", *J. Phys. Chem. B*, **101** 3746(1997)
28. Song, K.C. and Pratsinis, S. E., "The Effect of Alcohol Solvents on the Porosity and Phase Composition of Titania," *J. Colloid. Interface. Sic.*, **231(2)**, 289-298(2000)

29. Song, K.C. and Pratsinis, S. E., "Synthesis of Bimodally Porous Titania Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *J. Mater. Res.*, **15(11)**, 2322-2329(2000)
30. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, "Chemical modification of alkoxide precursors", *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 65-76(1988)
31. Barbe, C. J. ; Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzmann, F., Shklover, V., Gratzel, M. "Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications" *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** 3157-3171(1997)
32. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction." Addison-Wesley, Reading, MA(1978).
33. Hanley, T. L., Luca, V., Pickering, I., Howe, R. F. "Structure of Titania Sol-Gel Films : A Study by X-Ray Absorption Spectroscopy" *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1153(2002)
34. V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, and D. O. Shah, "Synthesis, Characterization, and Properties of Microemulsion-Mediated Nanophase TiO<sub>2</sub> Particles", *Langmuir*, **11**, 3307(1995).
35. B. Ohtani, Y. Ogawa and S. Nishimoto, "Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3746(1997).
36. JCPDS 38-1727 (1998, v 2.01)
37. 김대운, 이원, 김영상, 김택제, 여인영, 기기분석, 대한교과서, pp 22 ~ 228 (2001)
38. E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca and M. Gratzel, "Sustained Water Cleavage by Visible Light", *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6342(1981).
39. A. Sclafani, L. Palmisano and E. Davi, "Photocatalytic Degradation of Phenol by TiO<sub>2</sub> Aqueous Dispersion : Rutile and Anatase Activity", *New J. Chem.*, **14**, 265(1990).
40. K.-M. Schindler and M. Kunst, "Charge-Carrier Dynamics in TiO<sub>2</sub> Powders", *J. Phys. Chem.*, **94**, 8222(1990).

## 감사의 글

실험실 생활한지도 어느덧 4년이라는 시간이 흘렀습니다. 대학원의 졸업  
을 앞두고 된 지금 지나온 시간을 되돌아보면 아쉬움도 많았고, 보람도 많  
았던 기간이라 여겨집니다.

먼저 저의 학위 과정과 이 논문의 계획에서 완성되기까지 세심한 지도와  
격려를 해주신 은사 홍성수 교수님께 깊은 감사합니다. 논문 심사를 통하여  
적절한 비평과 조언으로 논문을 다듬어 주신 임준혁 교수님, 주창식 교수님  
께 감사의 인사를 전합니다.

1년간 홍성수 교수님의 빈자리를 채워주시며, 항상 따뜻한 격려와 충고로  
저에게 큰 힘이 되어 주신 공업화학과 이근대 교수님과 화학공학과 모든  
교수님께 감사드립니다.

대학원생활을 하는 동안 상부상조했던 호수 형님, 김정두, 김정택, 김훈  
성, 이소연, 허재준, 김호수, 연희누나와 같이 졸업하지 못하지만 동기 이창  
근, 김태원에게 깊은 감사의 말의 전합니다. 실험실 생활을 하는 동안 많은  
도움을 주신 이만식 박사님, 김준호, 양진섭, 이광호, 정순기, 문성우, 이용  
화, 오창욱, 노병호, 김진호 선배님 그리고 부족한 저를 잘 따라준 박정환,  
김성갑, 정희훈, 김태건, 손창희, 최형규, 정원영, 안주연, 김정자에게 고마움  
의 말을 전하며 앞으로 영광만이 함께 하길 기원합니다.

저의 작은 성과를 이룰 수 있게 지원을 아끼지 않으신 해주신 부모님께  
머리 숙여 감사드립니다. 제가 여기까지 오는데 많은 힘이 되어주고 지켜보  
준 사랑하는 그 사람과 하나 밖에 없는 동생 영종이에게도 감사를 드립니다.  
아직 감사의 인사를 전해야 할 분들이 더 많으나 앞으로 살아가면서 감  
사의 마음을 전하도록 하겠습니다.

2005년 12월 26일 류 영 복  
차디찬 해가 지는 창가에서...

