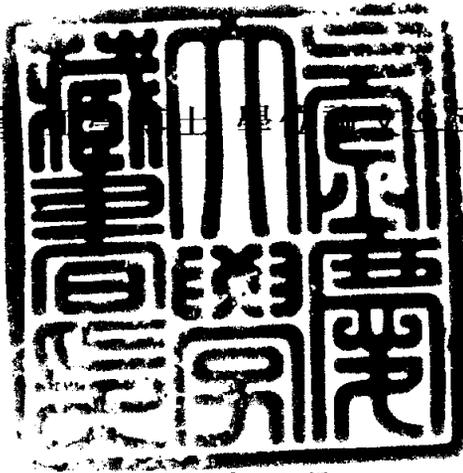


工學博士 學位論文

마이크로에멀전법에 의한 나노크기의  
TiO<sub>2</sub> 합성 및 광촉매 활성

指導教授 洪 性 秀

이 論文을 工學博士學位論文으로 提出함



2003年 8月

釜慶大學校 大學院

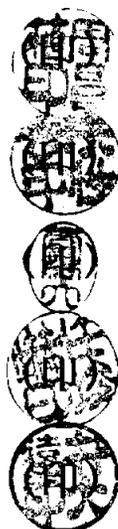
化學工學科

李 萬 植

# 李萬植의 工學博士學位論文을 認准함

2003年 6月 18日

主 審	工學博士	周 昌 植
副 審	工學博士	洪 性 秀
委 員	工學博士	李 根 大
委 員	工學博士	任 俊 燦
委 員	工學博士	朴 大 遠



# 목 차

목 차 .....	i
List of Tables .....	v
List of Figures .....	vii
List of Abstract Figures .....	xi
Abstract .....	xii
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이 론 .....	8
2.1 광촉매 반응의 일반적 이론 및 TiO <sub>2</sub> 상에서의 광촉매 반응 .....	8
2.1.1 광촉매상에서의 유기물 분해반응 메카니즘 .....	22
2.1.2 TiO <sub>2</sub> 구조와 TiO <sub>2</sub> 상에서의 광촉매 반응 .....	24
2.2 광촉매 미세입자 제조법 .....	28
2.2.1 황산법 .....	28
2.2.2 염소법(기상법) .....	30
2.2.3 알콕사이드법 .....	31
2.2.4 계면활성제 회합체를 이용한 나노입자 제조 .....	33
제 3 장 실 험 .....	35
3.1 시약 및 계면활성제 합성 .....	35

3.2 W/C계에서 나노크기 $\text{TiO}_2$ 제조 .....	39
3.3 W/O계에서 나노크기 $\text{TiO}_2$ 와 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 합성 .....	43
3.4 나노크기 미세입자 특성분석 .....	48
3.5 광촉매 분해 및 반응 장치 .....	50
제 4 장 결과 및 고찰 .....	53
4.1 W/C계에서 나노크기 $\text{TiO}_2$ 합성 및 광분해 특성 .....	53
4.1.1 열분석 .....	53
4.1.2 FT-IR 분석 .....	56
4.1.3 X-선 회절분석 .....	58
4.1.4 TEM 분석 .....	61
4.1.5 광분해 특성 .....	65
4.1.6 요약 .....	68
4.2 음이온계면활성제를 사용하여 W/O계에서 나노크기 $\text{TiO}_2$ 합성 및 광분해 특성 .....	70
4.2.1 열분석 .....	70
4.2.2 X-선 회절분석 .....	72
4.2.3 표면적 .....	77
4.2.4 TEM .....	80
4.2.5 UV-DRS .....	84
4.2.6 광분해 특성 .....	86
4.2.7 요약 .....	90

<b>4.3 음이온계면활성제를 사용하여 W/O 계에서 나노크기 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	
<b>합성 및 광분해 특성</b> .....	91
4.3.1 열분석 .....	91
4.3.2 X-선 회절분석 .....	93
4.3.3 FT-IR 분석 .....	101
4.3.4 표면적 .....	105
4.3.5 TEM .....	108
4.3.6 광분해 특성 .....	113
4.3.7 요약 .....	117
<b>4.4 비이온계면활성제를 사용하여 W-O계에서 나노크기 TiO<sub>2</sub> 합성</b>	
<b>및 광분해 특성: 계면활성제의 친유기 영향</b> .....	118
4.4.1 열분석 .....	118
4.4.2 X-선 회절분석 .....	120
4.4.3 표면적 .....	125
4.4.4 FT-IR 분석 결과 .....	126
4.4.5 TEM .....	128
4.4.6 UV-DRS .....	132
4.4.7 광분해 특성 .....	134
4.4.8 요약 .....	137
<b>4.5 비이온계면활성제를 사용하여 W/O계에서 나노크기 TiO<sub>2</sub> 합성</b>	
<b>및 광분해 특성: 계면활성제의 친수기 영향</b> .....	139
4.5.1 열분석 .....	139
4.5.2 X-선 회절분석 .....	141

4.5.3 FT-IR 분석 .....	148
4.5.4 TEM .....	150
4.5.5 광분해 특성 .....	154
4.5.6 요약 .....	159
<b>제 5 장 결 론</b> .....	161
<b>참고 문헌</b> .....	164
<b>연구실적 목록</b> .....	173

## List of Tables

<b>Table 1.</b> Comparison of Photocatalysis with Thermal Catalysis .....	9
<b>Table 2.</b> Energy of an Einstein of Photons vs. Wavelength .....	11
<b>Table 3.</b> Standard Electrode Potentials of Some Reaction Involving Water and Its Fragment in Aqueous Solutions .....	21
<b>Table 4.</b> The Properties of Sol-Gel Method .....	32
<b>Table 5.</b> Composition of Microemulsion Systems Used for Synthesis Reaction .....	47
<b>Table 6.</b> Intensity and Crystallite Size of Nanosized TiO <sub>2</sub> Powders by XRD and TEM Analysis .....	59
<b>Table 7.</b> Apparent First-Order Constant( $k'$ ) of p-Nitrophenol at Different $W_0$ Ratio: $R = 2$ ; Calcination Temp. = 500 °C .....	66
<b>Table 8.</b> Structure and Crystallite Size of Nanosized TiO <sub>2</sub> Powders by XRD: $W_0 = 10$ ; $R = 2$ .....	74
<b>Table 9.</b> Crystallite Size of Nanosized TiO <sub>2</sub> Powders by XRD: Calcination Temp. = 500 °C .....	75
<b>Table 10.</b> Physical Properties of Various Nanosized TiO <sub>2</sub> Catalysts: Calcination Temp. = 500 °C .....	79
<b>Table 11.</b> Apparent First-Order Constant( $k'$ ) of p-Nitrophenol at Different $R$ Ratio, $W_0$ Ratio and Calcination Temperature .....	87
<b>Table 12.</b> Crystallinity and Crystallite Size of Nanosized TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Powders Prepared at Different TTIP/TEOS Ratio .....	96
<b>Table 13.</b> Physical Properties of Nanosized TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Powders Prepared at Different $W_0$ Ratio .....	97
<b>Table 14.</b> Physical Properties of Nanosized TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Powders Calcined at Various Temperature .....	100

<b>Table 15.</b> Apparent First-Order Constant ( $K'$ ) of p-Nitrophenol Photodegradation at Different $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Ratio: $W_0 = 1$ ; $R = 2$ ; Calcination Temperature = 500 °C .....	114
<b>Table 16.</b> Surface Area and Crystallite Size of Nanosized $\text{TiO}_2$ Powders: $W_0 = 0.5$ ; $R = 2$ .....	122
<b>Table 17.</b> Physical Properties of Nanosized $\text{TiO}_2$ Powders Prepared by Various Conditions: Calcination Temp. = 500 °C .....	124
<b>Table 18.</b> Apparent First-Order Constant( $k'$ ) of p-Nitrophenol at Different pH and Calcination Temperature: $W_0 = 0.5$ ; $R = 2$ .....	135
<b>Table 19.</b> Crystallinity and Crystallite Size of Nanosized $\text{TiO}_2$ Powders by XRD Analysis .....	144
<b>Table 20.</b> Crystallinity and Crystallite Size of Nanosized $\text{TiO}_2$ Powders Prepared by Various Synthesis Conditions ...	145
<b>Table 21.</b> Physical Properties and Photocatalytic Activity of Nanosized $\text{TiO}_2$ Powders Prepared by Different Surfactants .....	155
<b>Table 22.</b> Physical Properties and Photocatalytic Activity of Nanosized $\text{TiO}_2$ Powders Calcined at Different Temperature .....	157

## List of Figures

<b>Figure 1.</b>	Band bending at the n-type and p-type semiconductor interface( $E_f$ : Fermi lever). .....	13
<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. ....	15
<b>Figure 3.</b>	Thermodynamic constrains for interfacial electron transfer at illuminated semiconductor surface. ....	16
<b>Figure 4.</b>	Schematic representation of cyclic water cleavage in colloidal $TiO_2$ particles loaded with bifunctional redox catalysis. ....	18
<b>Figure 5.</b>	Energy-level diagrams for Schottky-type(top) and p-n type(bottom) photochemical diode. ....	19
<b>Figure 6.</b>	Schematic illustration of the principle of photocatalysis. ....	23
<b>Figure 7.</b>	Structure of rutile(left) and anatase(right) $TiO_2$ . ....	25
<b>Figure 8.</b>	Various types of aggregates obtained from water/oil/surfactant mixture. ....	34
<b>Figure 9.</b>	Chemical structure of PFPE- $NH_4$ and PDMAEMA- <i>b</i> -PFOMA. ....	38
<b>Figure 10.</b>	Schematic diagram of experimental apparatus. ....	40
<b>Figure 11.</b>	Experimental procedure for the preparation of $TiO_2$ nanoparticles by W/C microemulsion. ....	41
<b>Figure 12.</b>	Preparation schemes of $TiO_2$ nanoparticles by microemulsion. ....	44
<b>Figure 13.</b>	Schematic diagram of experimental apparatus. ....	45
<b>Figure 14.</b>	Schematic diagram of reaction experimental apparatus. ..	51
<b>Figure 15.</b>	TGA-DTA curves of nanoparticles prepared by different surfactants at $W_0 = 20$ , $R = 2$ : a) TGA and b) DTA. ....	54

<b>Figure 16.</b> FT-IR spectra of nanoparticles prepared by different surfactants at $W_0 = 20$ , $R = 2$ : a) PFPE-NH <sub>4</sub> and b) PDMAEMA- <i>b</i> -PFOMA. ....	57
<b>Figure 17.</b> XRD patterns of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at various synthesis conditions: a) PFPE-NH <sub>4</sub> and b) PDMAEMA- <i>b</i> -PFOMA. ....	60
<b>Figure 18.</b> TEM images of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at different $W_0$ ratio( $R = 2$ ) in PFPE-NH <sub>4</sub> stabilized W/C microemulsion: a) $W_0 = 5$ , b) $W_0 = 10$ and c) $W_0 = 20$ . ....	62
<b>Figure 19.</b> TEM images of nanoparticles prepared at different $W_0$ ratio( $R=2$ ) and heat-treatment in PDMAEMA- <i>b</i> -PFOMA stabilized W/C microemulsion: a) $W_0 = 5$ , b) $W_0 = 10$ , c) $W_0 = 20$ and d) $W_0 = 20$ (without heat-treatment). ....	63
<b>Figure 20.</b> TGA-DTA curves of nanosized TiO <sub>2</sub> ( $R = 2$ ) powders; (a) TGA and (b) DTA. ....	71
<b>Figure 21.</b> XRD patterns of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at different calcination temperature: $W_0 = 10$ , $R = 2$ . ....	73
<b>Figure 22.</b> TEM images of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at different $W_0$ ratio( $R = 5$ ) ; a) $W_0 = 0.5$ , b) $W_0 = 5$ , c) $W_0 = 10$ and d) $W_0 = 20$ . ....	81
<b>Figure 23.</b> TEM images of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at different $R$ -ratio( $W_0 = 5$ ) ; a) $R = 2$ , b) $R = 5$ , c) $R = 10$ and d) $R = 20$ . ....	82
<b>Figure 24.</b> Diffuse Reflectance Spectra of nanosized TiO <sub>2</sub> powders calcined at 500 °C. ....	85
<b>Figure 25.</b> DTA-TGA curves of nanoparticles prepared at different TTIP/TEOS ratio: a) TGA and b) DTA. ....	92
<b>Figure 26.</b> XRD patterns of nanoparticles prepared at different TTIP/TEOS ratio. ....	94
<b>Figure 27.</b> XRD patterns of nanosized TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (90/10) powders prepared at different $W_0$ ratio. ....	95

<b>Figure 28.</b> XRD patterns of nanosized $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (90/10) powders calcined at different temperature. ....	99
<b>Figure 29.</b> FT-IR spectra of nanoparticles prepared at different TTIP/TEOS ratio. ....	102
<b>Figure 30.</b> FT-IR spectra of nanosized $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (90/10) powders calcined at different temperature. ....	104
<b>Figure 31.</b> BET surface area and pore volume of nanoparticles prepared at different TTIP/TEOS ratio. ....	106
<b>Figure 32.</b> TEM images of nanoparticles prepared at different TTIP/TEOS ratio: a) $\text{TiO}_2 = 100$ , b) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2 = 98/2$ , c) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2 = 90/10$ , d) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2 = 80/20$ and e) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2 = 70/30$ . ....	110
<b>Figure 33.</b> TEM images of nanosized $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (90/10) powders prepared at different $W_0$ ratio: a) $W_0 = 1$ , b) $W_0 = 5$ , c) $W_0 = 10$ and d) $W_0 = 20$ . ....	111
<b>Figure 34.</b> Effect of initial concentration of p-nitrophenol on the Photocatalytic degradation over $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (90/10) catalyst: $W_0 = 1$ , $R = 2$ and calcination temperature = $500\text{ }^\circ\text{C}$ . ....	116
<b>Figure 35.</b> TGA-DTA curves of nanosized $\text{TiO}_2$ powders prepared by different surfactant at $W_0 = 0.5$ , $R = 2$ . ...	119
<b>Figure 36.</b> XRD patterns of nanosized $\text{TiO}_2$ powders prepared at different calcination temperature: $W_0 = 0.5$ , $R = 2$ . ....	121
<b>Figure 37.</b> FT-IR spectra of nanoparticles prepared at different calcination temperature: $W_0 = 0.5$ , $R = 2$ . ....	127
<b>Figure 38.</b> TEM images of nanosized $\text{TiO}_2$ powders prepared by different surfactants at $W_0 = 0.5$ , $R = 2$ and calcination temperature at $500\text{ }^\circ\text{C}$ : a) Tween 20, b) Tween 40, c) Tween 60, d) Tween 85. ....	129
<b>Figure 39.</b> TEM images of nanosized $\text{TiO}_2$ powders prepared by various $W_0$ ratio at $R = 2$ and calcination temperature at $500\text{ }^\circ\text{C}$ : a) $W_0 = 0.25$ , b) $W_0 = 0.5$ , c) $W_0 = 5$ , d) $W_0 = 10$ . ....	130

<b>Figure 40.</b> Diffuse Reflectance Spectra of nanosized TiO <sub>2</sub> powders by various $W_0$ ratio at $R = 2$ and calcination temperature at 500 °C. ....	133
<b>Figure 41.</b> TGA-DTA curves of nanosized TiO <sub>2</sub> powders. ....	140
<b>Figure 42.</b> XRD patterns of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared at different calcination temperature; $W_0 = 2$ , $R = 2$ and Brij 58. ....	142
<b>Figure 43.</b> XRD patterns of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared by various surfactants at $W_0 = 2$ , $R = 2$ and calcined at 500 °C. ....	143
<b>Figure 44.</b> FT-IR spectra of nanoparticles prepared at different calcination temperature; $W_0 = 2$ , $R = 2$ and Brij 58. ...	149
<b>Figure 45.</b> TEM images of nanosized TiO <sub>2</sub> powders prepared by various synthesis conditions at $W_0 = 2$ ; a) $R = 2$ and Brij 52, b) $R = 2$ and Brij 56, c) $R = 2$ and Brij 58, d) $R = 2$ and Brij 30, e) $R = 2$ and Brij 35, f) $R = 5$ and Brij 58. ....	152

## List of Abstract Figures

- Abstract** Titanium dioxide nanoparticles can be produced by  
**Figure 1.** the controlled hydrolysis of titanium tetraisopropoxide in water in CO<sub>2</sub> (W/C) microemulsions stabilized with the surfactants ammonium carboxylate perfluoropoly-ether (PFPE-NH<sub>4</sub>) and poly(dimethyl amino ethyl methacrylate-block- 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate) (PDMAEMA-b-PFOMA); the greater control of hydrolysis and particle growth with PDMAEMA-b-PFOMA is consistent with the differences in the stabilities and interactions for these two microemulsions. .... 52
- Abstract** Titania nanoparticles were prepared by controlled  
**Figure 2.** hydrolysis of titanium tetraisopropoxide(TTIP) in water-in-oil(W/O) microemulsions stabilized with different surfactants; AOT[(sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate)], Tween series (Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 85), Brij series(Brij 52, Brij 56, Brij 58, Brij 30, Brij 35). TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles were also prepared from TTIP and tetraethyl orthosilicate(TEOS) by W/O microemulsions using AOT. .... 69

# Synthesis of Nanosized TiO<sub>2</sub> Using the Microemulsion Method and Their Photocatalytic Activity

Man Sig Lee

*Department of Chemical Engineering, Graduate School*

*Pukyong National University*

## Abstract

Titania nanoparticles were prepared by controlled hydrolysis of titanium tetraisopropoxide(TTIP) in water-in-oil(W/O) and water-in-carbon dioxide(W/C) microemulsions stabilized with different surfactants; AOT((sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate)), Tween series[polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate, monopalmitate, monostearate, and trioleate(Tween 20, 40, 60 and 85, respectively)], Brij series[Brij 52(polyoxyethylene glycol hexadecyl ether polyoxyethylene 2 cetyl ether), Brij 56(polyoxyethylene glycol hexadecyl ether polyoxyethylene 10 cetyl ether), Brij 58((polyoxyethylene glycol hexadecyl ether polyoxyethylene 20 cetyl ether), Brij 30(polyoxyethylene glycol dodecyl ether polyoxyethylene 4 lauryl ether) and Brij 36(polyoxyethylene glycol dodecyl ether polyoxyethylene 23 lauryl ether)], PFPE-NH<sub>4</sub>(ammonium carboxylate perfluoropolyether) and

PDMAEMA(poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate))-*b*-PFOMA(poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate)). TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles were also prepared from TTIP and tetraethyl orthosilicate(TEOS) in the W/O microemulsions using AOT as a surfactant.

The nanosized particles prepared in W/O and W/C microemulsions have been characterized by FT-IR, TEM, XRD, BET, UV-DRS, TGA and DTA. In addition, the photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol has been studied by using batch reactor in the presence of UV light in order to compare the photocatalytic activity of prepared nanosized titania.

1. In the case of nanosized titania particles prepared from hydrolysis of TTIP in the W/C microemulsions stabilized by PFPE-NH<sub>4</sub> and PDMAEMA-*b*-PFOMA, the organic compound and the residual hydroxide group were removed by calcination at 250~450 °C from TG-DTA analysis and the amorphous phase transformed to anatase structure above 450 °C, though the particles dried at 105 °C without calcination were amorphous. The crystallite size could be controlled as a function of the water-to-surfactant molar ratio,  $W_0$ . In addition, the photocatalytic activity decreased with increasing  $W_0$ .

2. In the case of nanosized titania particles prepared from hydrolysis of TTIP in W/O microemulsions stabilized by anionic surfactant AOT,

the anatase structure appeared in the calcination at 300~600 °C and the anatase phase transformed to rutile phase above 700 °C. The crystallite size increased with increasing  $R$  and  $W_0$  ratio but  $W_0$  ratio showed stronger effect on the crystallite size compared to  $R$  ratio. In the photocatalytic degradation of p-nitrophenol, the photocatalytic activity was mainly determined by the crystallinity of titania. In addition, the titania calcined at 500 °C showed the highest activity on the photocatalytic degradation of p-nitrophenol.

3. In the case of nanosized  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  particles prepared by hydrolysis of TTIP and TEOS in the AOT reverse micelles, no significant rutile phase was observed up to 800 °C. The crystallite size decreased and surface area monotonically increased with an increase of the silica content. From FT-IR analysis, the band for Ti-O-Si vibration was observed and the band intensity for Si-O-Si vibration increased with an increase of the silica content. The micrographs of TEM showed that the  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  nanoparticles had a spherical and a narrow size distribution. In addition,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (90/10) particles showed the highest activity on the photocatalytic degradation of p-nitrophenol.

4. In the case of nanosized titania particles prepared from hydrolysis of TTIP in W/O microemulsions stabilized by nonionic surfactant Tween series,  $\text{TiO}_2$  particles calcined at 500 °C showed a stable anatase phase.

Above 300 °C, the product completely transformed into the anatase phase and the rutile phase began to appear at 600 °C. The crystallite size and crystallinity increased with an increase of calcination temperature. The particles were shown to have a spherical shape and have an uniform size distribution. In addition, the size of particles increased with an increase of  $W_0$  ratio and a decrease of hydrocarbon chain length. In the photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol, the titania calcined at 500 °C showed the highest activity.

5. In the case of nanosized titania particles prepared from hydrolysis of TTIP in W/O microemulsions stabilized by nonionic surfactant Brij series, the particles were shown to have a spherical shape and have an uniform size distribution but the shape became distorted with a decrease of hydrophilic group chain length according to rapid hydrolysis of water and titanium alkoxide. In addition, the crystallite size and crystallinity increased with a decrease of hydrophilic group chain length and an increase of calcination temperature. In addition, the photocatalytic activity increased with an increase of hydrophilic group length and the titania calcined at 500 °C showed the highest activity on the photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol.

## 제 1 장 서 론

최근 나노기술(NT : nano-technology) 분야는 반도체 및 재료 과학 분야, 그리고 생명과학 분야에 이르기까지 많은 분야에 영향을 미치고 있는 중요한 산업 기술로 급성장하고 있다. 이러한 나노기술의 발전을 위해서 현재 많은 화학분야에서 새로운 나노 물질 합성법과 그 특성을 응용하는 연구가 많이 활성화되고 있다. 나노입자 제조 기술은 물체를 원자 또는 분자 단위로 제조할 수 있는 기술을 말하며, 입자의 성능은 입자의 크기와 크기 분포에 커다란 영향을 받는다. 나노 재료는 통상 100 nm이하의 입자로 이루어지며, 일반적인 bulk 재료에 비해 기계, 전기, 전자 및 화학적인 특성이 탁월하여 기능성 소재 및 환경분야를 중심으로 모든 분야에서 각광을 받고 있으며, 이에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다[1,2].

나노크기의 입자는 마이크론 크기의 입자와 다른 성질을 나타내며, 특히 광촉매에서 입자크기가 작아지면 나타나는 것이 양자화(quantization effect) 효과가 발생하고 밴드갭(band gap)이 커져 빛 흡수 스펙트럼에 있어 blue shift가 일어나게 된다. 그러나  $\text{TiO}_2$ 의 경우 수십나노가 되면 이러한 효과는 관찰되지 않는다. 광촉매라는 측면에서 입자가 작아짐으로 일어나는 변화 중 가장 주목할 만한 것은 광여기된 전자/정공들의 재결합을 주도하는 메카니즘에 있어서 차이가 일어난다. 벌크 입자의 경우 전자/정공은 주로 벌크 내부에서 일어나는 volume recombination에 의해 소비되게 된다. 하지만 입자가 작아지게 되면 volume recombination은 줄어들게 되고 표면에 전자 및 정공 밀도가 증가하여 surface recombination이 주도적인 소비원으로 작용하게 된다.

현재까지 알려진 미세 입자나 분말을 제조하는 방법에는 크게 조립법과 분할법으로 대별할 수 있다. 조립법은 이온 또는 분자로부터 시작하여 이것을 성장시키는 것으로 여러 가지 유효한 방법이 개발되고 있고, 또한 원하는 특성을 지닌 미세 분말 및 입자를 얻기가 분할법보다 용이하고 제어가 가능하므로 널리 사용되고 있다. 광촉매를 포함하는 금속산화물들의 제조기술 및 합성법은 대부분 조립법을 이용하고 있으며, 크게 액상과 기상 제조법으로 구별한다. 액상에서 합성법은 침전법, 졸-겔법, 용매 증발법, 전기분해법, 공침법, 마이크로에멀전법 등으로 분류되고, 기상에서 합성법은 증발/응축법, 기상합성법, 화학증착법, 기상산화/환원법 등으로 분류되어, 현재까지 널리 개발되고 있다. 이러한 방법들은 경제성이나 나노 입자의 균일성 확보 등과 같은 각각의 장단점을 보유하고 있다.

증발/응축법의 경우 제조된 분말이 매우 미세하고 응집이 적은 장점이 있지만 대량생산이 불가능하고 입자제조 비용 상승과 대기오염 물질이 배출되는 단점이 있다[3]. 또한 전기분해법과 졸-겔법은 제조경비가 비싸고 대량 생산이 어려우며, 공침법의 경우 제조 공정이 간단하고 경제적이거나 얻어지는 입자의 크기를 나노미터 범위로 제한하는데 한계가 있다.

기상합성법은 제조된 입자가 미세하고, 구형이며 응집이 적은 장점이 있으나 다성분 분말제조가 어렵고 대기오염 물질이 배출되는 단점이 있다.

액상 합성법 중에서 마이크로에멀전법은 계면활성제를 이용하여 마이셀(oil in water, O/W) 또는 역상마이셀(water in oil, W/O)을 생성시켜 나노 크기의 미세입자를 제조하는 방법으로 마이크로에멀전(microemulsion)의 크기 및 모양에 따라서 분말의 입자크기, 모양, 크기분포를 조절할 수 있어, 최근에 활발히 연구가 진행되고 있다[4-6].

마이크로에멀전(microemulsion)은 매크로에멀전(macroemulsion)과는 달리 열역학적으로 매우 안정하므로 에멀전 끼리의 응집현상이 발생하지 않는 장점을 갖고 있으며, 크기가  $0.1 \mu\text{m}$  이하이기 때문에 액체 속에 분산되어 있더라도 투명하다. 반면에 에멀전의 크기가  $0.1 \mu\text{m}$  이상인 매크로에멀전(macroemulsion)인 경우에는 탁하게 보이며, 에멀전의 크기가 크기 때문에 열역학적으로 불안정하여 에멀전끼리 응집하는 현상이 크게 나타나므로 단 분산의 에멀전 생성이 어려운 단점을 갖고 있다. 마이셀(micelles)을 이용한 마이크로에멀전의 제조에 미치는 공정변수들로는 계면활성제, 보조계면활성제(cosurfactant) 종류, 물의 농도, 유기용매, 금속 산화물의 전구체(precursor), 가수분해 반응온도 및 pH 등이 있으며, 이러한 인자들이 마이크로에멀전의 제조에 미치는 영향과 생성된 입자 특성에 미치는 영향 등이 연구되고 있다.

Bard나 Yoneyama 등은 마이크로에멀전을 PbS 화합물 제조 등에 적용하여 많은 연구를 수행하였다[7, 8]. Arriagada 등은 음이온 계면활성제를 사용하여 나노크기의  $\text{SiO}_2$ 를[9], Yuki Tsujimoto 등은 비이온, 음이온 계면활성제를 사용하여  $\text{TiO}_2$ 를 제조하여 광분해 특성을 검토하였다[10]. 그리고 Syed Qutubuddin 등은 비이온 계면활성제를 사용하여 나노크기의  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 를 합성하였다[11].

또한 Holmes 등은 기존의 W/O 마이크로에멀전법 보다 진보된 W/C(water in carbon dioxide) 마이크로에멀전법을 이용하여 나노 크기의 CdS 미세 입자를 제조하였다[12].

일반적으로  $\text{CO}_2$ 는 상대적으로 임계압력이 낮고, 용매 오염가능성이 없으며, 값이 싸고, 독성과 인화성이 없어 안전한 물질이다. 특히 화학적으로 활

성이 없고, 재활용이 가능하다는 측면에서 기존의 여러 용매들의 대체품으로 CO<sub>2</sub>가 적합한지에 대해 많은 연구에 이용되고 있으나, 대부분의 화합물들은 CO<sub>2</sub>에서 용해도가 낮아 이 문제를 극복하기 위한 연구들이 빠른 속도로 확산되고 있다[13-20].

1990년대 초에 불소 계면활성제(fluorinated surfactants)가 CO<sub>2</sub>에서 용해되는 것을 보였고, 이러한 결과들은 W/C 마이크로에멀전 형태의 가능성을 제시했다[13, 14].

그 후에 Harrison 등은 W/C 형태에서 물의 양에 따라 마이크로에멀전이 가능하다는 것을 제시하였고[15], Eastoe 등은 W/C 마이크로에멀전의 상관찰 및 크기를 관찰하기 위해 SANS(small-angle neutron scattering)을 이용하였으며, 온도 25°C, 압력 500 bar의 조건에서 spherical water droplets의 반지름이 25 Å임을 확인하였다[16]. 1990년대 중반에 Johnston 등은 W/C 마이크로에멀전과 polyethylene glycol-in-CO<sub>2</sub> microemulsion이 ammonium carboxylate perfluoropolyether[CF<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>Na<sub>4</sub><sup>+</sup>, PFPE-NH<sub>4</sub>)]를 이용함으로써 생성할 수 있다고 보고하였다[17, 18].

가장 최근에는 Kaler 등은 SANS를 이용하여 PFPE-NH<sub>4</sub>의 W/C 계에서 spherical water droplets가 확실히 나타난다는 것을 입증하였다[19]. 비슷한 기간동안 Desimone 등은 CO<sub>2</sub>에서 용해도를 증가시키기 위해 fluoropolymers, block copolymers에 대한 연구를 하였다[20].

산업의 발달이 고도화됨에 따라 환경오염문제는 갈수록 심각해지고 있다. 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 오염물

질이 발생됨으로 인하여 기존의 처리 방법으로는 한계에 부딪히고 있다.

현재 수중의 오염물질 제거방법으로 널리 이용되고 있는 방법들을 보면 활성탄 등을 이용한 흡착제거, 화학적 산화처리, 미생물을 이용한 생물학적 처리 등의 방법이 있다. 그러나 이러한 방법들은 근본적인 문제점을 지니고 있다. 즉, 활성탄과 같은 흡착제를 이용하는 흡착처리 방법에 있어서는 이 방법자체에 의해서 완전한 오염물질의 분해가 이루어지지 않으므로 흡착된 오염물질의 제거를 위한 또 다른 2차 처리과정이 필요하게 된다. 화학적 산화처리에 있어서도 일반적으로 유기물질의 완전한 분해가 이루어지지 않으며, 이러한 처리방법은 오염물질의 농도가 비교적 높은 경우 경제성을 띄게 된다. 또한 수처리에 널리 이용되고 있는 생물학적 처리에 있어서도 비교적 처리속도가 느리고 전체 반응계가 생물학적 활성을 나타낼 수 있는 처리조건이 까다롭다는 문제점 등을 나타내고 있다. 그리고 촉매를 이용한 방법은 고가의 귀금속 촉매와 높은 운전비로 경제성에 있어서 문제가 되고 있다. 이러한 문제점들로 인하여 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 분해처리하는 공정이며, 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고되고 있다[21]. 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[22].

따라서 광촉매에 의한 수처리 기술을 이용하면 2차 오염물질의 생성없이 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 광원으로서는 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 폭넓은 응용범위를 가지는  $\text{TiO}_2$ 에 대해서도 나노크기의 미세입자를 제조하는 방법에 대해 꾸준히 연구되고 있다.

또한 입자의 크기를 나노미터 범위로 제한하는 방법에서 경제성이나 나노입자의 균일성 확보의 장점을 가지는 마이크로에멀전법에 대해서도 계속적으로 연구가 되고 있다. 하지만 마이크로에멀전법에 의해 제조된 광촉매들 중에서 가장 폭넓은 응용범위를 가지는 것이 나노크기의  $\text{TiO}_2$  합성이지만, 이들의 합성에 있어서 반응 특성 및 각 공정 변수들이 입자 형성 특성에 미치는 영향에 대한 정보는 국내·외를 막론하고 매우 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 음이온계면활성제, 비이온계면활성제,  $\text{CO}_2$ 에 용해되는 저분자 및 고분자 계면활성제 등을 사용하여 W/O(water in oil), W/C(water in carbon dioxide) 마이크로에멀전법으로 나노크기의  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 를 제조하였으며, 마이크로에멀전을 이용한 나노입자 제조시  $W_0$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}$  molar ratio) 비,  $R$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP}+\text{TEOS}$  molar ratio) 비, 계면활성제 친유기(hydrophobic group) 또는 친수기(hydrophilic group)의 크기, 계면활성제의

분자량 및 계면활성제 종류 등이 형성된 입자의 크기와 모양, 크기분포, 결정성 등에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 또한 제조한 촉매의 광촉매적 특성을 알아보기 위해 회분식 반응기를 사용하여 반응물 p-니트로페놀에 대한 광분해 활성을 고찰하였다.

## 제 2 장 이 론

### 2.1 광촉매 반응의 일반적 이론 및 $\text{TiO}_2$ 상에서의 광촉매 반응

광촉매 반응에 대한 연구는 촉매화학 분야에 있어 가장 역사가 짧은 분야의 하나로서, 일정한 띠틈간격 이상의 에너지를 갖는 빛을 조사하여 전자와 정공을 생성시킨 뒤, 이를 각각 환원과 산화반응에 이용하였으며, 이 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[23]. 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[24]. 또한 광촉매 반응은 빛에너지를 화학에너지로 전환시켜 이를 화학반응에 이용하는 것으로 화학반응에 필요한 에너지보다 높은 에너지의 띠틈간격(band gap)을 가지는 반도체에 그 띠틈간격 이상의 에너지를 갖는 빛을 쬐일 경우, 반도체가 빛을 흡수하게 된다. 이때 반도체가 흡수한 에너지의 양은 Planck의 식으로부터 구할 수 있다[25]. Planck의 식을 아래에 나타내었다.

**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

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

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

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

$\lambda$  = wavelength of radiation (m)

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

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

이때 광자 1 mol이 흡수한 에너지는 아래와 같이 나타난다.

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

where  $N_0$  = Avogadro's number

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

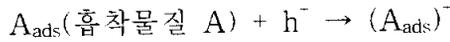
이렇게 흡수된 에너지에 의해서 원자가띠(valance band)로부터 전도띠(conduction band)로 전자가 여기 된다. 이 여기된 전자는 원하는 화학반응을 수행하기에 충분한 에너지를 가지게 되므로 표면관능기나 흡착물질로 이동하여 반응물을 환원시킬 수 있게 되고, 그와 동시에 원자가띠에서 발생한 정공은 반응물을 산화시킬 수 있게 된다. 그리고 이 경우 전자의 이동으로 인해 전기장(electric field)이 형성되고, 이에 따라 반도체내의 표면부분에서는 전자띠굽힘현상(electron band bending)이 일어나는 공간전하층(space charge region)이 형성된다[26].

Table 2. Energy of an Einstein of Photons vs. Wavelength

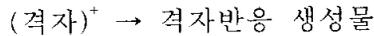
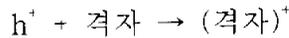
Domain	$\lambda$ [nm]	$\lambda$ [s <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	E	
				[kJ·mol <sup>-1</sup> ]	[eV]
$\gamma$ -rays	$10^{-3}$	$3.0 \times 10^{20}$	$10^{10}$	$1.2 \times 10^8$	$1.3 \times 10^6$
x-rays	$10^{-1}$	$3.0 \times 10^{18}$	$10^8$	$1.2 \times 10^6$	$1.3 \times 10^4$
	30	$10^{16}$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

이와 같은 과정을 통해 형성된 전자(e<sup>-</sup>)나 정공(h<sup>+</sup>)은 다음의 3가지 반응 중 한가지를 통해 소멸하게 된다.

(1)광촉매 반응



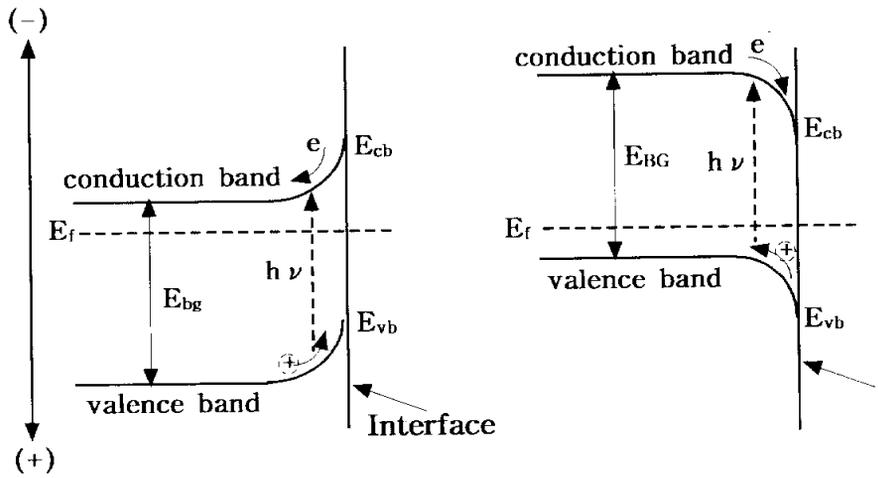
(2)격자의 변화



(3)전자와 정공의 재결합



위 반응 중 (1)반응에 있어서는 생성된 전자와 정공이 최종적으로는 다시 결합한 경우이지만, 이미 흡수된 빛에너지는 반응의 활성화에너지를 공급하는데 사용된 것을 나타낸다. 이때 반응에 사용된 반도체는 변화하지 않은 상태로 있게 된다. (2)반응의 경우를 보면, 반응에 사용되는 반도체 자신이 반응을 보임에 따라 변화를 일으키게 된다. 실제로 황화카드뮴(CdS)과 같은 황화물계 반도체는 빛의 조사에 의해 수용액 중에서 쉽게 광부식(photocorrosion)을 일으키게 된다[27]. (3)반응은 생성된 전자와 정공이 광촉매 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[26].



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).

불균일계 광촉매 반응에 이용되는 대표적인 반도체는  $\text{TiO}_2$ 나  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  등을 들 수 있으며, 이 외에도 적절한 띠틈간격을 가지는 여러 가지 반도체가 사용될 수 있다. 이들 중 몇 가지 반도체의 원자가와 전도띠의 위치를 나타내어 보면 Figure 2와 같다. 여기서 물분해 반응의 예와 같이 4가지 형태로 나누어 질 수 있다[28].

(1) OR type : 산화력, 환원력이 수소와 산소를 방출하기에 충분히 강력한 경우로  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$  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.  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  등이 해당된다.

(4) X type : 원자가띠와 전도띠가  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{H}^+/\text{H}_2$  준위 사이에 위치하여 산화력, 환원력이 모두 약한 경우이다

이와 같이 반도체의 원자가띠 및 전도띠의 위치와 전자주개(electron donor) 또는 전자받개(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 전도띠 위치가 환원시키려는 물질의 환원전위보다 높아야 하고, 원자가띠의 위치는 산화시키려는 물질의 산화전위보다 낮아야 한다. 따라서 반도체의 띠틈간격이 클수록 산화·환원반응에 대한 구동력(driving force)이 커지므로 반응에 유리하다고 할 수 있다. 그러나 일반적으로 반도체의 띠틈간격이 너무 크게 되면 그 만큼 높은 에너지를 가지는 빛만이 반응에 쓰일 수 있게 되므로 광촉매 반응이 궁극적으로

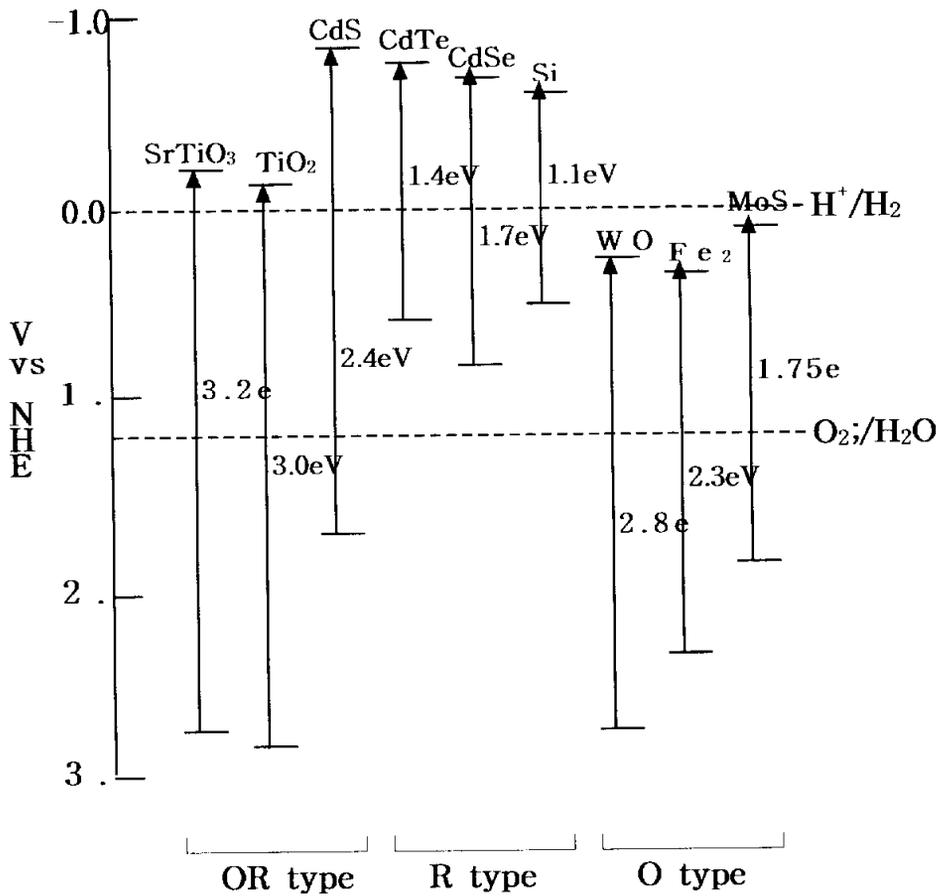


Figure 2. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solution at pH 0.

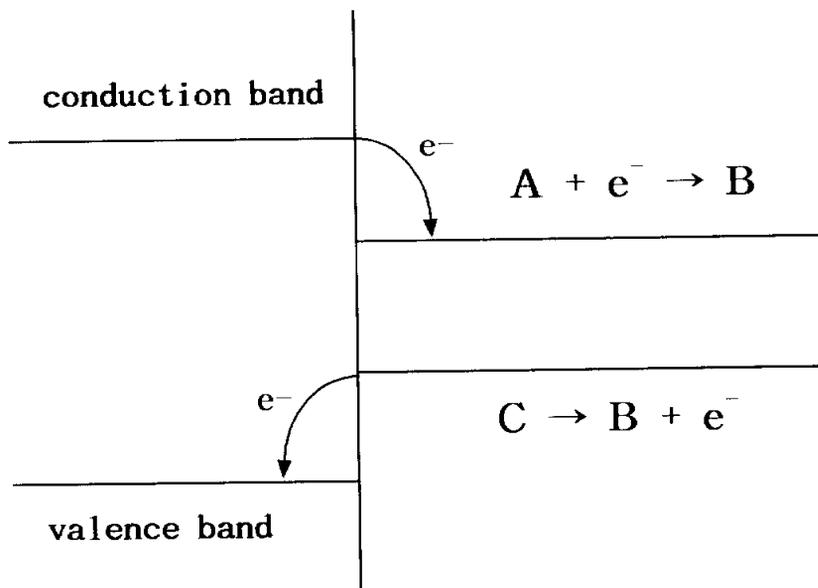


Figure 3. Thermodynamic constraints for interfacial electron transfer at illuminated semiconductor surface.

태양광의 이용을 지향하고 있음을 감안한다면 에너지적인 측면에서는 바람직하지 못하다고 할 수 있다. 이러한 난점을 해결하기 위하여  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Li^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Nb^{5+}$  등 여러 가지 금속이온을 반도체에 혼입(doping)하는 방법이 최근 많이 연구되고 있으며[29], 이러한 금속이온의 혼입은 반도체의 Fermi 준위를 변화시켜 전자띠굽힘현상을 심화시킴으로써 전자·정공의 재결합을 억제[29]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[30].

Figure 4는 광촉매 반응으로 많이 연구되고 있는 물분해 반응에 대한 담지 효과를 도식화한 그림이다[31]. 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[32]. 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-n형 광화학 이극관이라고 한다. p-n형 광화학 이극관의 경우, 이론은 대략 다음과 같다. 두 반도체가 광자(photon)에 의해 전하의 분리를 일으킨 후, 공간 전하 층에서

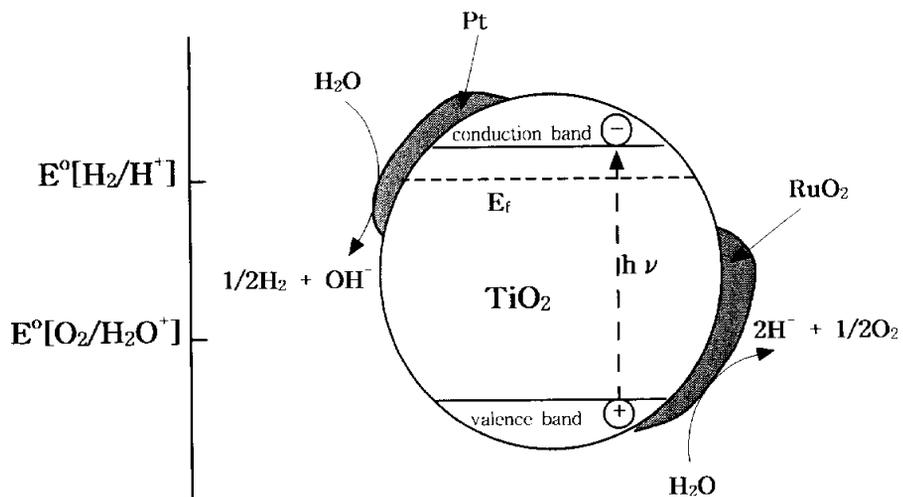


Figure 4. Schematic representation of cyclic water cleavage in colloidal  $\text{TiO}_2$  particles loaded with bifunctional redox catalysis.

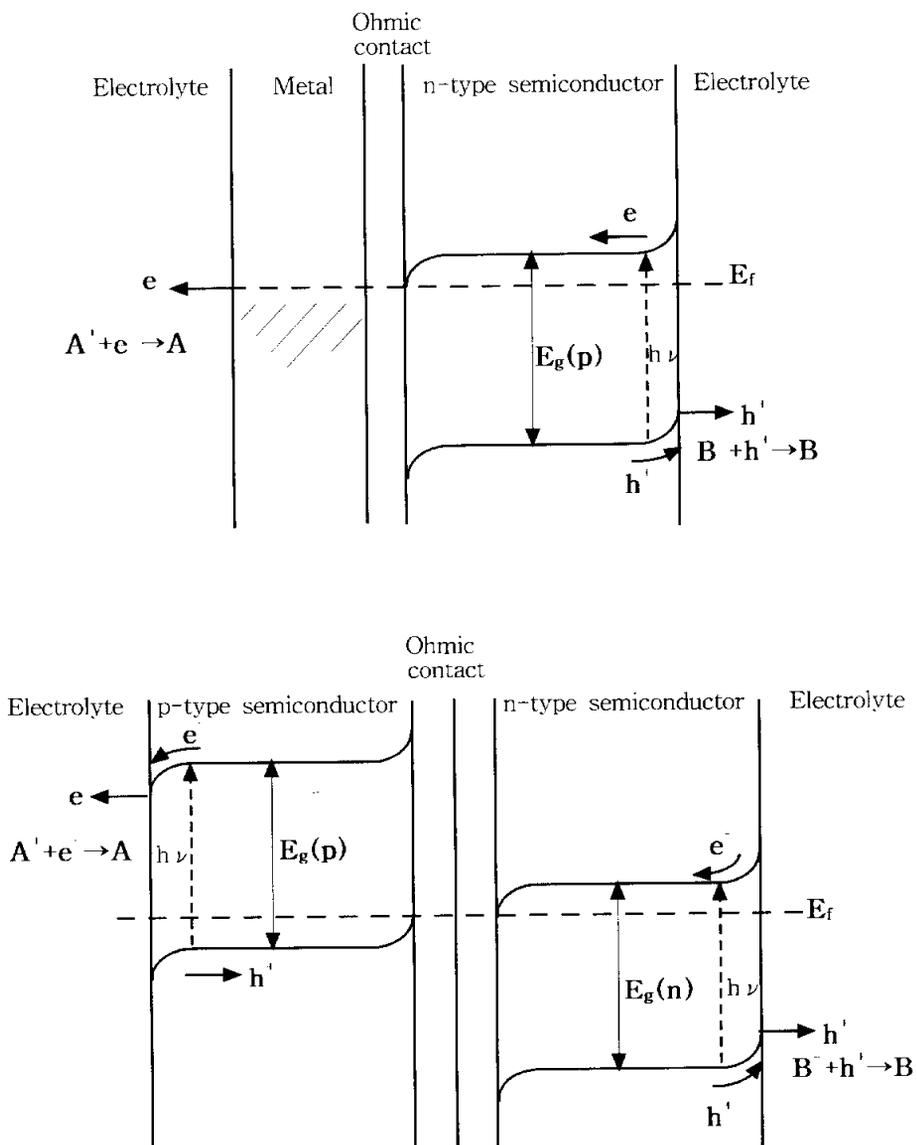


Figure 5. Energy-level diagrams for Schottky-type(top) and p-n type(bottom) photochemical diode.

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 남은 정공이 반응에 참여하게 되어, 실질적으로는 띠간격이 커진 것과 같은 효과를 얻을 수 있다. 따라서 산화·환원반응의 구동력이 증대되는 결과를 얻을 수 있게된다. 그러나 보통 광자에 의해 생긴 전자와 정공은 그 수명이 수십 ps에서 수백 ns 정도로 매우 짧기 때문에[33] 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, Table 3에서 보인 바와 같이 대단히 많은 반응들이 광촉매 상에서 일어날 수 있다[34]. 따라서 반응물이 수용액 속에 존재하는 대부분의 경우에 있어서 반응의 메카니즘과 그 전위 (electrode potential)를 정확히 제시하는 것은 대단히 어렵다고 할 수 있다.

**Table 3. Standard Electrode Potentials of Some Reaction  
Involving Water and Its Fragment in Aqueous  
Solutions**

No	Reaction	E°(V)	ΔG° <sub>298</sub> (kcal/mole)
1	e <sub>eq</sub> = e	-2.7	62
2	H = 1/2H <sub>2</sub> + e	-2.251	51.9
3	H· = H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2.106	48.61
4	O <sub>2</sub> <sup>·-</sup> = O <sub>2</sub> + e	-1.8	42
5	H = H <sup>+</sup> + 2e	-1.125	51.93
6	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + 1/2H <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + e	-1.0	23
7	2OH· + H <sub>2</sub> = 2H <sub>2</sub> O + 2e	-0.828	19.1
8	O <sub>2</sub> <sup>·-</sup> = O <sub>2</sub> + e	-0.32	7.4
9	HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> = O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + e	-0.13	3.0
10	H <sub>2</sub> = 2H <sup>+</sup> + 2e	0.000	0.0
11	O·(g) + H <sub>2</sub> O = O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e	0.037	1.7
12	HO <sub>2</sub> = O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + 2e	0.338	15.6
13	2OH· = H <sub>2</sub> O + 1/2O <sub>2</sub> + 2e	0.401	18.5
14	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e	0.682	31.5
15	OH· + H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + e	0.72	17
16	2H <sub>2</sub> O = O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e	1.228	113.4
17	O <sub>2</sub> + 2OH· = O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e	1.24	57.2
18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + H <sup>+</sup> + e	1.5	35
19	3H <sub>2</sub> O = O <sub>3</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e	1.511	209.3
20	OH <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O = HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e	1.706	78.76
21	2H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e	1.776	81.72
22	OH· = OH <sup>-</sup> + e	2.02	46.6
23	O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e	2.076	95.56
24	H <sub>2</sub> = H· + H <sup>+</sup> + e	2.106	48.61
25	H <sub>2</sub> O = O·(g) + 2H <sup>+</sup> + 2e	2.421	111.7
26	H <sub>2</sub> O = OH <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> + e	2.8	65

### 2.1.1 광촉매상에서의 유기물 분해반응 메카니즘

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  $\cdot\text{OH}$  라디칼을 생성한다. 계속해서  $\cdot\text{OH}$  라디칼이 생성된 다른 강한 산화력을 가지는 생성물은 대상물질을 산화시키게 된다.

Borgarello 등[35]은 Ru를 담지시킨 CdS를 촉매로 사용하여 CN을 SCN으로 처리하려 하였으나, 그 이후 다른 여러 연구자들에 의해  $\text{TiO}_2$ 나 ZnO가 보다 효율적인 촉매가 될 수 있음이 밝혀졌다[36]. 이 중 ZnO는 염기성 용액에서 광부식을 일으키기 때문에 염기성 용액에서 높은 반응성을 보이는 시안계 폐수의 처리에는 그다지 적합하지 못함에 반해,  $\text{TiO}_2$ 는 광반응 중 산성이나 염기성 용액에서도 대단히 안정하여 광촉매로서 더욱 유리하다고 할 수 있다.

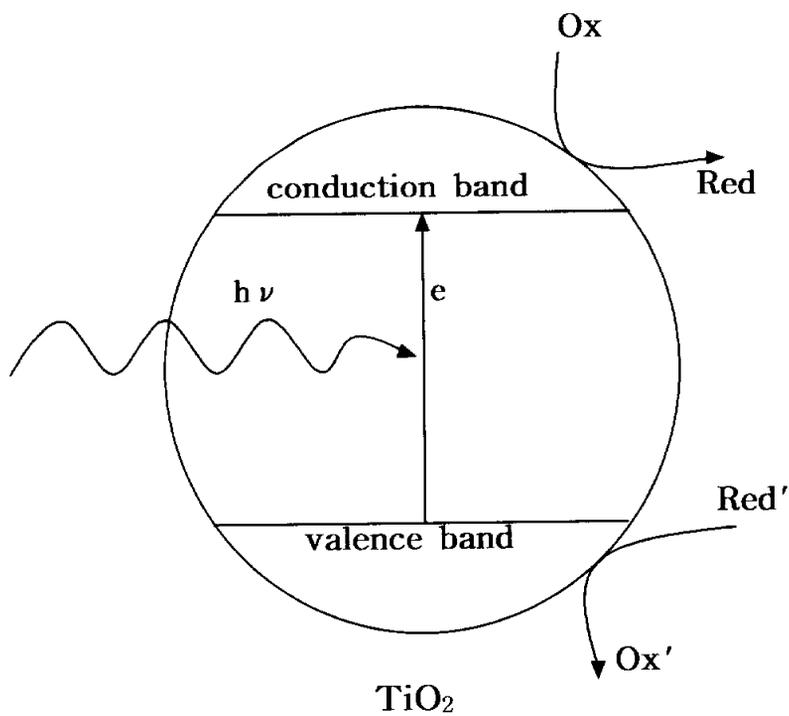


Figure 6. Schematic illustration of the principle of photocatalysis.

## 2.1.2 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 보고[37, 38]되고 있다.

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[39]. Rutile과 anatase의 구조는 TiO<sub>6</sub> 팔면체가 사슬적으로 되어있다. Rutile과 anatase의 결정구조는 팔면체의 각각의 뒤틀림과 팔면체 사슬의 조합방식에 따라 차이가 난다. Rutile과 anatase의 결정 단위 셀 구조는 Figure 7에 나타내었다[25, 40, 41]. 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[39]. Rutile 구조는 각각의 팔면체가 이웃한 10개의 팔면체와 접해있다. 반면에 anatase 구조는 각각의 팔면체가 8개의 이웃 팔면체에 접해있다. 이런 차이점은 anatase와 rutile의 질량밀도(mass density) [rutile :  $\rho = 4.250 \text{ g/cm}^3$ , anatase :  $\rho = 3.894 \text{ g/cm}^3$ ]와 전자띠 구조(electronic band structure)가 다르기 때문이다[42].

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

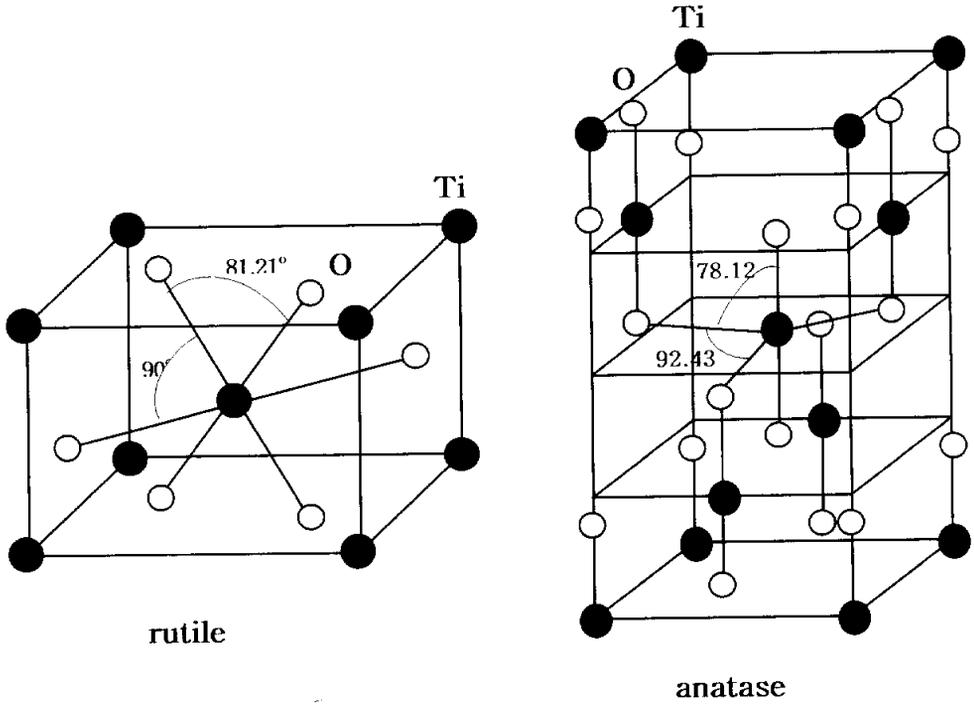
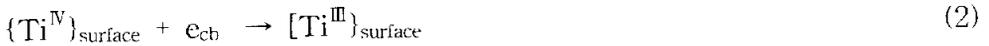


Figure 7. Structure of rutile(left) and anatase(right) TiO<sub>2</sub>.

아 경제적인 측면에서도 매우 유리하다. 이런 TiO<sub>2</sub>에서의 유기물 분해 메카니즘을 보면 다음과 같이 나타난다. 우선 TiO<sub>2</sub> 입자가 띠간격 이상의 광 에너지를 흡수하면 입자 표면에서는 전자-전공 쌍을 형성한다[43].



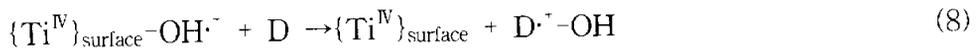
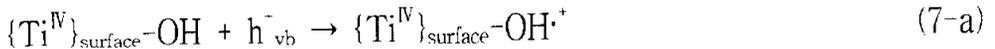
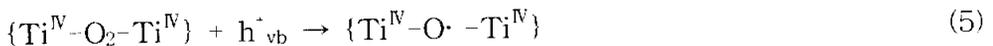
벌크에서 생성된 두 전하 운반자(e 또는 h<sup>+</sup>)는 매우 빠르게 입자의 표면 쪽으로 확산하는데, 전도 띠의 전자는 Ti<sup>IV</sup> 표면에서 식(2)처럼 포획되거나 계면 전자전달에 따라 외부의 트랩(흡착된 전자받개 A<sub>ads</sub>) 식(3)에 의해 흡착된다.



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



그리고 원자가띠의 정공은 내부 산소자리 식(5)나 입자 표면에서 식(6)에 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

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

## 2.2 광촉매 미세입자 제조법

광촉매용으로 사용되는 산화티탄의 결정구조는 대부분 입자크기가 10 nm 정도인 anatase 상의 초미립자가 사용되고 있다. 따라서 광촉매의 제조에 사용되는 제조공정은 나노크기의 미세입자를 제조하기 용이하며, anatase 상이 얻어지는 황산법을 개선한 공정이 주류를 이루고 있다. 다만 독일의 Degussa P-25의 경우  $TiCl_4$ 를 열분무 분해하여 anatase 상과 일부의 rutile 상이 혼재된 광촉매를 제조하고 있다.

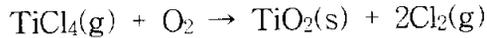
### 2.2.1 황산법

일메나이트( $FeTiO_3$ ) 등의 티탄광석을 황산에 녹이면 황화티탄닐( $TiOSO_4$ ) 수용액이 얻어지는데, 이를 중화하여 수화된 수산화티탄( $Ti(OH)_4$ )으로 만들고, 소성하여 anatase 혹은 rutile 결정을 얻는다. 소성과정을 포함한 위의 과정을 황산법이라 한다. 중간에 수화된 수산화티탄 중에는 황산이온이 잔존하기가 쉽고, 전처리와 고온소성을 통하여 완전히 제거하는 것도 어렵다. 더욱이, 수화된 수산화티탄은 큰 비표면적을 가지고 있으나, 전자-정공의 재결합중심으로서 작용하는 결정결함을 가지기 때문에 광촉매활성은 거의 나타나지 않는다. 또 이것을 소성하여 얻어지는 산화티탄은 원료물에서 유입되는 금속 불순물이 잔여황산 이온을 받아서 광촉매활성이 낮은 경우가 많다. 황산티타닐을 사용하는 또 다른 합성법으로서는 수용액을 고압의 밀폐용기 중에서 가열처리 하면서 가수분해하여 수화된 수산화티탄을 생성시키는 방법이 있다. 일본의 석유산업의 경우 황산법의 가수분해 공정과 불순물 유입제어 기술을 바탕으로 10 nm 이하, 비표면적 300  $m^2/g$  이상을 나타

나는 ST-01을 생산하고 있다.

## 2.2.2 염소법(기상법)

티탄광석과 염소가스의 반응으로 생기는  $TiCl_4$  증기를 산소 존재하에서, 700 ~ 1,000 °C의 고온에서 분해(연소)시켜 이산화티탄을 아래와 같이 제조할 수 있다.



열분해 과정을 포함하여 염소법 또는 기상법이라 부르는데, 반응온도가 높기 때문에 사염화티탄의 분해와 산화티탄의 결정화가 동시에 진행되는 특징을 가진다. 이 방법을 통하여 제조된 Degussa의 P-25는 여러 가지 반응계에서 높은 광촉매 활성을 나타내기 때문에 많은 연구자에게 널리 사용되고 있다. 제조공정상 고온에서 제조되기 때문에 결정결합이 적고 기상반응의 특징으로 비표면적도 비교적 큰 값(약 50 m<sup>2</sup>/g)을 가진다. 기상법은 반응의 온도조절과 생성물의 회수가 어렵기 때문에 실험실 규모에서 합성되는 경우가 거의 없다.

근래에는 황산법의 공정과 유사하게 중간체 사염화티탄을 액상에서 가수분해하여 수화된 산화티탄을 얻고 미립자 산화티탄 혹은 콜로이드를 합성하는 기술이 개발되어 있다.

### 2.2.3 알콕사이드법

티탄늄 알콕사이드의 가수분해(알콕사이드법)와 졸-겔화(sol-gel)법에 의하여 이산화티탄의 제조 방법이 개발되어있다. 이러한 졸-겔법의 장단점을 Table 4.에 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 등과 일정비로 혼합하여 알콕사이드를 가수분해시키고 겔화, 건조, 소성을 통하여  $TiO_2$ 를 제조할 수 있다. 이 공정은 가수분해된 졸의 상태로 기판에 도포하는데에도 사용이 가능하다. 졸 용액은 알콕사이드 농도, 알콕사이드/물의 비 등의 변화에 의해서 물성과 안정도가 영향을 받는다.

**Table 4. The Properties of Sol-Gel Method**

<b>Advantages</b>	<b>Disadvantages</b>
<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>

## 2.2.4 계면활성제 회합체를 이용한 나노입자 제조

계면활성제는 분자의 구조적인 특성으로 인하여 용액내에서 특정모양의 회합체(aggregate)를 형성한다. 형성되는 회합체의 모양과 크기는 계면활성제의 종류, 농도, 염의 존재 유무, 온도, 수용액의 pH에 따라 Figure 8과 같이 구형 미셀, 실린더형 미셀, hexagonal micelle, lamellar 구조 또는 vesicle 등이 형성된다. 계면활성제의 모든 회합체들이 나노입자 제조의 중간 매개체로 이용될 수 있다.

특히 역상마이크로에멀전(reverse microemulsion)을 이용한 미세입자 제조는 반응물 A를 수용액에 용해시켜 이 수용액을 오일상에 미세크기의 droplet 형태로 분산시켜 마이크로에멀전을 제조하고 또 다른 반응물 B를 수용액에 용해시켜 오일에 분산시킨 역상마이크로에멀전을 각각 제조한다. 이 두 마이크로에멀전을 혼합하면 반응물을 함유한 수용액 방울들이 서로 충돌, 합체, 분리를 거듭하며 이 과정에서 반응물 A와 B가 서로 만나 반응을 일으켜 입자들이 형성된다. 이 때 입자 형성 반응은 수용액 방울내로 한정되므로 입자의 크기는 분산된 수용액 방울의 크기를 넘지 못하고 입자의 모양도 분산된 수용액 방울의 모양과 같게 된다. 그리고 계면활성제가 함유된 용액 내에서 금속 이온을 환원시키면 계면활성제 분자는 계면에 흡착하고자하는 고유의 성질 때문에 금속입자가 형성되는 용액내에서 금속입자 핵의 표면에 흡착하여 핵끼리의 융합을 막아주며 환원된 금속원자가 핵 표면으로의 결합을 지연 또는 막아 크기분포가 균일한 미세 금속입자가 제조되도록 하는 역할을 한다. 이 방법으로 제조된 입자의 크기는 대부분 100 nm이하 범위이고 모양이 구형이며 크기분포도 매우 균일하다.

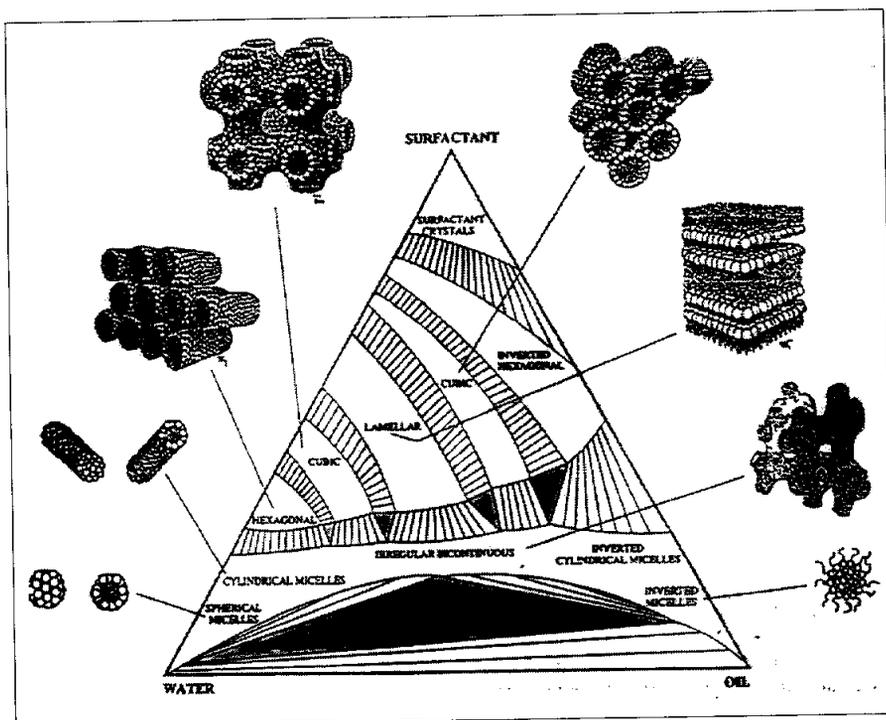


Figure 8. Various types of aggregates obtained from water/oil/surfactant mixture.

## 제 3 장 실험

### 3.1 시약 및 계면활성제 합성

본 연구에서는 Ti 및 Si 원자의 출발물질로 titanium tetraisopropoxide(TTIP, 97%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA)와 tetraethyl orthosilicate(TEOS, 98%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA) 시약특급을 구입하여 그대로 사용하였고, W/O계에서 용매는 시약특급 cyclohexane(99.5%, Junsei Chem. Co., Ltd. Japan)을, W/C계에서 용매는 액화된 상태의 CO<sub>2</sub>를 그대로 각각 사용하였고, 가수분해반응에 필요한 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하였다.

W/O 형태의 마이크로에멀전을 형성하는데 필요한 음이온 계면활성제는 나노입자 제조시 가장 널리 사용되고 안정성에서 우수한 성질을 갖는 분자량 444.6(g/mol)인 sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate(AOT, 99%, Sigma, D-0885 lot 40K2617) 시약특급을 구입하여 70 °C 진공오븐에서 48 시간 동안 건조시켜 사용하였다. 비이온 계면활성제는 친유기의 영향을 고찰하기 위해 평균분자량이 각각 1,228, 1,284, 1,312, 1,839인 Tween 20(polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate, Aldrich Chem. Co. Inc. USA), Tween 40(polyoxyethylene(20) sorbitan monopalmitate, Aldrich Chem. Co. Inc. USA), Tween 60(polyoxyethylene(20) sorbitan monostearate, Aldrich Chem. Co. Inc. USA), Tween 85(polyoxyethylene(20) sorbitan trioleate, Aldrich Chem. Co. Inc. USA)를 사용하였으며, 친수기의 영향을 고찰하기 위해서는 친유기 polyethylene

glycol hexadecyl ether를 가지고 친수기 polyoxyethylene 각 2, 10, 20 mol로 구성된 Brij 52(Polyethylene glycol hexadecyl ether polyoxyethylene 2 cetyl ether), Brij 56(Polyethylene glycol hexadecyl ether polyoxyethylene 10 cetyl ether), Brij 58(Polyethylene glycol hexadecyl ether polyoxyethylene 20 cetyl ether)과 친유기 polyethylene glycol dodecyl ether와 친수기 polyoxyethylene 각 4, 23 mol을 가지는 Brij 30(Polyethylene glycol dodecyl ether polyoxyethylene(4) lauryl ether), Brij 35(Polyethylene glycol dodecyl ether polyoxyethylene(23) lauryl ether)를 각각 구입하여 70 °C 진공오븐에서 48시간 건조시켜 사용하였다.

W/C 형태의 마이크로에멀전을 형성하는데 필요한 계면활성제는 PFPE-NH<sub>4</sub>와 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 각각 합성하여 70 °C 진공오븐에서 48시간 동안 건조시켜 사용하였다.

PFPE-NH<sub>4</sub> 계면활성제의 합성은 perfluoropolyether carboxylic acid(PFPE-COOH, Ausimont, Italy)와 ammonium hydroxide(A.C.S. reagent grade, Aldrich)를 구입하여 사용하였고, 합성 방법은 Ziekinsju등 [19]의 연구를 참고하였으며, 제조된 계면활성제의 분자량은 587(g/mol)이었다.

PDMAEMA-*b*-PFOMA의 기이동 중합(group transfer polymerization)은 아르곤 분위기 하에서 프레임 처리된 유리 초자에서 수행되었다.

Tetrahydrofuran(THF, J. T. Baker, USA) 20 ml와 tetrabutylammonium bibenzoate(TBABB) 10 mg를 양쪽 주사 바늘을 이용하여 반응기에 주입하였다.

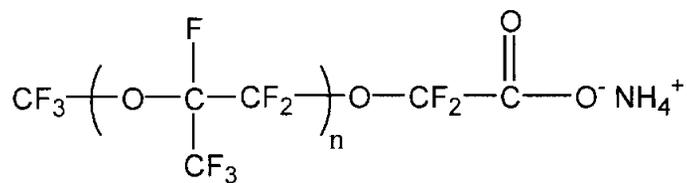
THF는 calcium hydride를 이용하여 1차 증류한 다음 benzophenone,

sodium을 이용하여 사용하기 직전에 정제하였고, TBABB는 Dicker등이 발표한 방법으로 합성하여 사용하였다[44]. 5분 동안 교반한 후 Methyl trimethylsilyl dimethylketene acetal(MTSDA, 95%, Aldrich) 0.174 g을 주사기를 이용하여 첨가한다. 다시 5분 정도 교반하여 깨끗하게 정제된 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate(DMAEMA, 98%, Aldrich) 1.5 g을 천천히 반응기에 주입시키고, 1시간 동안 아르곤 분위기에서 반응시켰다. 그 후 정제된 1H,1H,2H,2H-perfluoroocthyl methacrylate (FOMA) 5 g을 주사기를 이용하여 말단이 살아 있는 poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)(PDMAEMA)용액에 주입하였다.

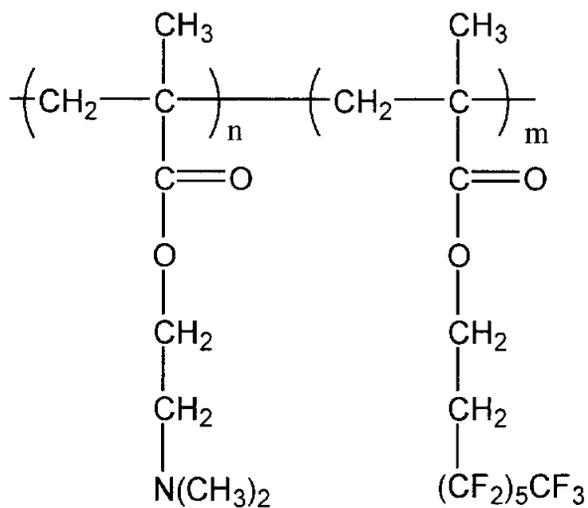
30분 동안 교반한 후 감압증발하여 THF와 메탄올을 제거하였고, DMAEMA 단일 중합체는 헥산에 의해 추출하였다.

이렇게 합성된 PDMAEMA-*b*-PFOMA는  $10^{-3}$  Torr에서 24시간 동안 건조시켜 사용하였으며, 분자량은  $^1\text{H}$  NMR 분석을 통해 2K-*b*-10.5K인 것으로 밝혀졌다.

PFPE-NH<sub>4</sub>와 PDMAEMA-*b*-PFOMA 계면활성제의 분자 구조는 Figure 9에 각각 나타내었다.



PFPE-NH<sub>4</sub>



PDMAEMA-*b*-PFOMA

Figure 9. Chemical structure of PFPE-NH<sub>4</sub> and PDMAEMA-*b*-PFOMA.

### 3.2 W/C계에서 나노크기 TiO<sub>2</sub> 제조

본 연구에서 사용한 마이크로에멀전 계는 PFPE-NH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 계와 PDMAEMA-*b*-PFOMA/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 계를 각각 사용하였고, PFPE-NH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 계는 Johnston 등[17, 18]과 Kaler 등[19]의 연구를, PDMAEMA-*b*-PFOMA/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 계는 Desimone 등의 연구를 참고하였다[20]. 제조 방법에 대한 장치도 및 공정도를 Figure 10, Figure 11에 각각 나타내었다.

Figure 10은 W/C 마이크로에멀전을 이용하여 나노입자 TiO<sub>2</sub>를 제조하기 위한 장치도이며, 반응 장치는 크게 반응기, CO<sub>2</sub> 공급장치, 자동온도 조절기, 압력 측정기, 고압 공급장치 및 교반기 등으로 이루어져 있다. 특히 반응기는 내약품성이 강한 스테인레스 강으로 자체 제작되었으며, 반응기의 외경은 50.75 mm, 길이는 179 mm이고, 내부의 부피는 약 32.7 ml 정도(내경 : 17.25 mm, 길이 : 140 mm)이다. 그리고 반응기 내의 상 관찰 및 압력을 측정하기 위해 전면부에 두께 13 mm의 사파이어 글라스와 뒷 부분에 압력계가 부착되었다.

W/C 마이크로에멀전에 의해 나노 크기의 TiO<sub>2</sub>를 제조하기 위한 공정도를 Figure 11에 나타내었다. 먼저 반응기내에 각각의 조건에 해당하는 양의 계면활성제와 물을 첨가한 후 액화 CO<sub>2</sub>를 공급한 다음 고압 장치를 이용하여 반응기의 압력이 2,000 psi가 되도록 한다. 이때 온도는 25 °C로 일정하게 유지하였으며, 마이셀 형성 유도를 위해 30분간 계속 교반한 후 inlet을 통해 조건에 해당하는 TTIP를 주입하고, 반응기의 압력 4,000 psi에서 30분간 계속 합성시켜 결정화하였다.

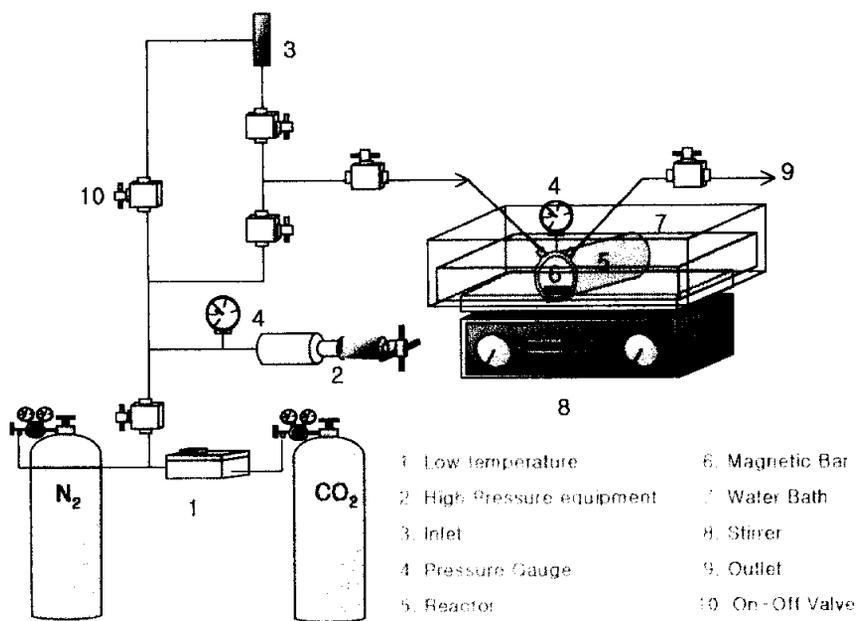


Figure 10. Schematic diagram of experimental apparatus.

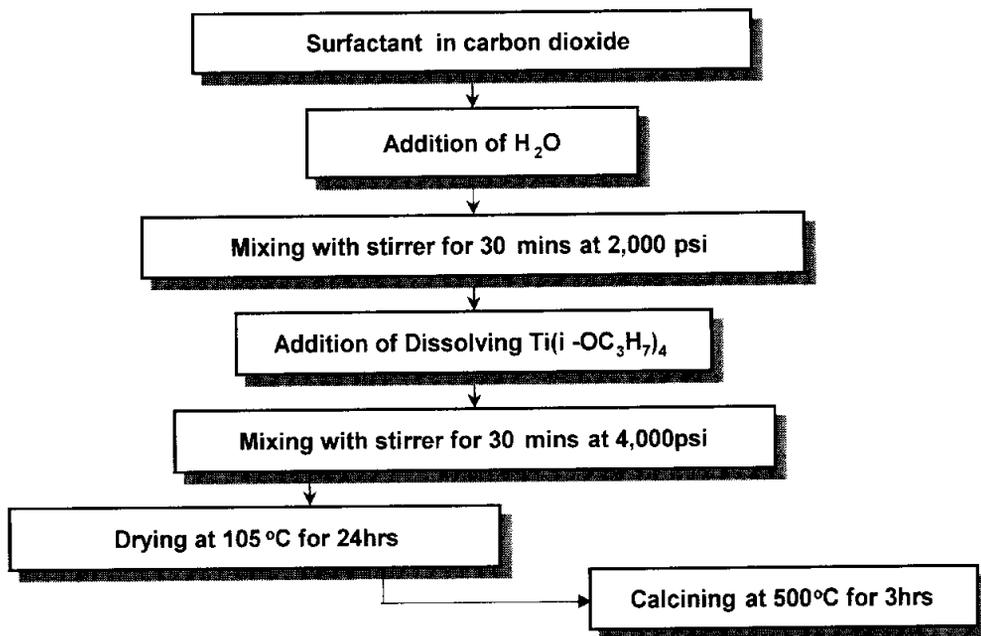


Figure 11. Experimental procedure for the preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by W/C microemulsion.

이렇게 제조된 미분체는 공기 분위기에서 105 °C로 24시간 건조시킨 후 잔류된 유기물질 제거와 TiO<sub>2</sub> 결정화를 위해 공기 분위기에서 500 °C로 3시간 동안 소성시켜 사용하였다.

본 연구에서는 또한 W/C 마이크로에멀전을 이용한 나노입자 제조시 사용된 계면활성제의 종류와 R비 2에서 W<sub>0</sub> 비에 따른 입자의 크기와 모양, 크기분포, 결정성 등에 미치는 영향에 대해 알아보았고, 또한 W/C 마이크로에멀전법에 의해 제조된 나노크기 TiO<sub>2</sub>의 광촉매적 특성을 알아보기 위해 p-니트로페놀의 광분해 반응에 대한 활성을 조사하였다

### 3.3 W/O계에서 나노크기 $\text{TiO}_2$ 와 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 합성

본 연구에서 사용한 마이크로에멀전은 AOT/ $\text{C}_6\text{H}_{12}$ / $\text{H}_2\text{O}$  계, Tween/ $\text{C}_6\text{H}_{12}$ / $\text{H}_2\text{O}$  계, Brij/ $\text{C}_6\text{H}_{12}$ / $\text{H}_2\text{O}$  계를 각각 사용하였으며, AOT/ $\text{C}_6\text{H}_{12}$ / $\text{H}_2\text{O}$  계는 열역학적 안정성, 단분산 및 구형의 역상마이셀 형성에 대해서는 Moran 등의 연구를 참고하였고[45], 각 계에 대한 제조 방법에 대한 공정도 및 장치도를 Figure 12와 Figure 13에 각각 나타내었다.

실험장치는 용량 500 ml의 마이크로에멀전 반응장치를 사용하였는데, 반응기 내에는 마이크로에멀전의 형성을 원활하게 하기 위하여 교반기를 설치하였으며, 이 교반기는 DC 모터와 회전속도 조절기에 연결되어 교반속도를 조절하도록 되어있다. 그리고 마이크로에멀전 반응온도 조절을 위해 온도조절기가 구비되어 있어, 마이크로에멀전에 의해 반응이 진행되는 동안 일정 온도로 유지하도록 하였고, 상부에는 용제의 증발에 의한 반응 변수를 줄이기 위해 응축기를 설치하였다.

마이크로에멀전에 의한 반응이 진행되면서 반응기에 첨가되는 반응첨가물들은 반응기 상부에 설치된 inlet을 통해 뷰렛에 의해 일정량 첨가하였다. 반응기에 유기용매인 cyclohexane 300cc를 첨가한 후 각각의 계면활성제 0.045 mol을 가하여 30 °C의 일정온도에서 교반속도 550 rpm으로 용해될 때까지 교반한다. 용해 후 조건에 따라 해당하는 양의 증류수를 투입하고 분산된 구형의 W/O 마이크로에멀전 형성유도를 위해 30분간 계속 교반한다. 다음에 조건에 해당하는 양의  $\text{TiO}_2$  전구 물질인 TTIP를 서서히 투입한 후 1시간 정도 가수분해반응을 거쳐  $W_0$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}$ )비,  $R$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP}$ )비에 따라 나노입자를 각각 제조하였다.

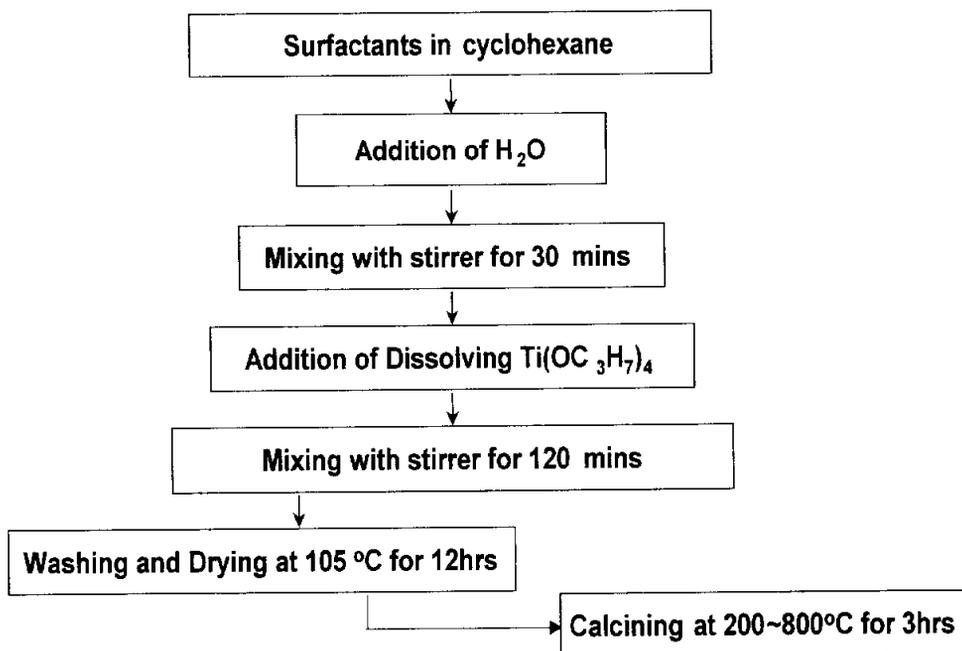


Figure 12. Preparation schemes of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by microemulsion.

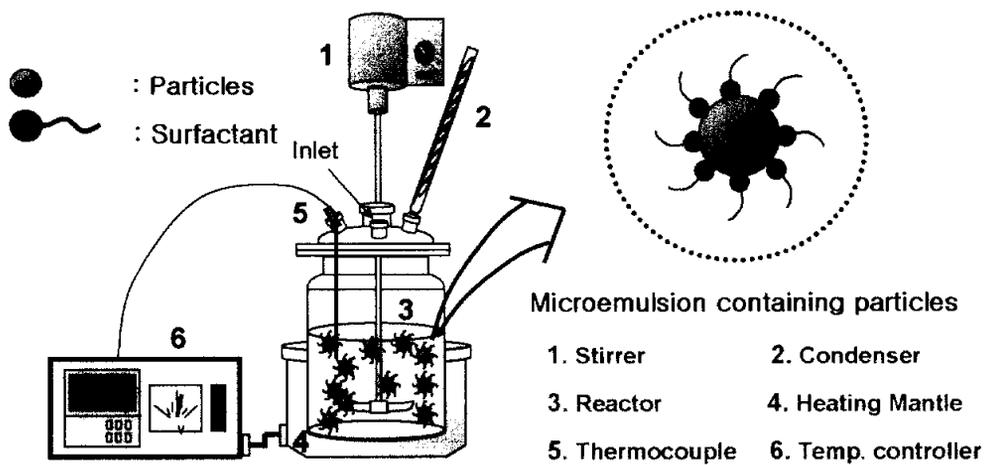


Figure 13. Schematic diagram of experimental apparatus.

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 합성은 AOT/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/H<sub>2</sub>O 계에서 순수한 TiO<sub>2</sub> 합성법과 동일하며, 단지 TTIP보다 반응 속도가 느린 TEOS에 대한 가수분해 반응을 약 1시간 정도 먼저 수행하였다. TEOS가 부분 가수분해된 용액에 TTIP를 서서히 투입한 후, 3시간 동안 계속 교반하여 Ti-O-Si 복합 알콕사이드를 제조하였다. 촉매의 전구물질인 TTIP/TEOS는 100, 98/2, 90/10, 80/20, 70/30의 몰 비로 각각 첨가하여 TiO<sub>2</sub> 100%와 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 98/2, 90/10, 80/20, 70/30으로 각각 표기하였으며, 본 연구의 실험 조건은 Table 5에 나타내었다.

상기의 제조된 제품을 회수하여 침전물에 포함되어 있는 유기물과 계면활성제를 1차 제거하기 위하여 원심분리기(10,000 RPM, 3분)를 사용하여 에탄올과 증류수로 세척한 후 분리하였으며, 2차로 Soxhelt 추출기를 사용하여 에탄올로 24시간 깨끗이 세척하였다. 이렇게 제조된 침전물을 건조기에서 105 °C, 12시간 건조시킨 다음, 200~800 °C의 공기 분위기에서 3시간 동안 소성시킨 후 분쇄하여 촉매를 제조하였다.

본 연구에서는 음이온계면활성제 AOT와 비이온계면활성제 Tween, Brij 시리즈를 각각 사용하여 마이크로에멀전법으로 제조하였으며, 나노입자 제조시  $W_0$  비,  $R$  비 및 비이온계면활성제의 친유기(hydrophobic group), 친수기(hydrophilic group)의 크기 등에 따라 입자의 크기와 모양, 크기분포, 결정성 등에 미치는 영향에 대해 알아보았고, 또한 제조된 나노크기의 입자에 대한 광촉매적 특성을 알아보기 위해 p-니트로페놀의 광분해 활성을 각각 조사하였다.

**Table 5. Composition of Microemulsion Systems Used for Synthesis Reaction**

TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> ratio <sup>a</sup>	$W_0$ <sup>b</sup>	$R$ <sup>c</sup>	TTIP [mol dm <sup>-3</sup> ]	TEOS [mol dm <sup>-3</sup> ]	H <sub>2</sub> O [mol dm <sup>-3</sup> ]	Surfactant [mol dm <sup>-3</sup> ]
100	1	2	0.1	-	0.2	0.2
98/2	1		0.098	0.002		0.2
90/10	1		0.090	0.01		0.2
	5					0.04
	10					0.02M
	20					0.01M
80/20	1		0.080	0.02		0.2
70/30	1		0.070	0.03		0.2

<sup>a</sup> TTIP/TEOS ratio. <sup>b</sup>  $W_0$  ratio = [H<sub>2</sub>O/AOT molar ratio].

<sup>c</sup>  $R$  ratio = [H<sub>2</sub>O/TTIP+TEOS molar ratio].

### 3.4 나노크기 미세입자 특성분석

105 °C에서 24시간 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 질소 분위기에서 승온 온도 10 °C/min의 속도로 50~900 °C 범위의 온도에서 관찰하였다.

촉매의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, D/MaXIC, Rigaku Co.)를 사용하였다. 또한 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기  $L$ 을 Scherrer 식을 사용하여 아래와 같이 구하였다[46].

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

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.

촉매의 표면적과 기공부피(pore volume)는 표면적 측정장치(Quntachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 측정하였으며, 측정 시료는 200 °C에서 1시간 동안 전처리시켰고, 분석방법은 연속흐름식으로 헬륨을 희석제로 하여 흡착물 질소의 분압을 변화시켜 흡착량의 변화를 BET식에 의해 해석하여 기울기와 절편으로부터 표면적을 계산하였다.

촉매의 초미세구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등은 LaB<sub>6</sub> 필라멘트에 의한 가속전압 200 kV로 사용하는 Transmission Electron Microscope(HR-TEM, Jeol, JEM-2010)를 사용하여 관찰하였다.

촉매가 광원으로부터 나오는 에너지의 흡광용량 측정 및 전자와 정공의 재결합속도가 결정되는 띠틈측정을 위해 DRS(UV/VIS/NIR Photospectrometer, Shimadzu Co.)로 흡광도를 측정하고 Planck 식을 이용하여 띠틈격을 계산하였다.

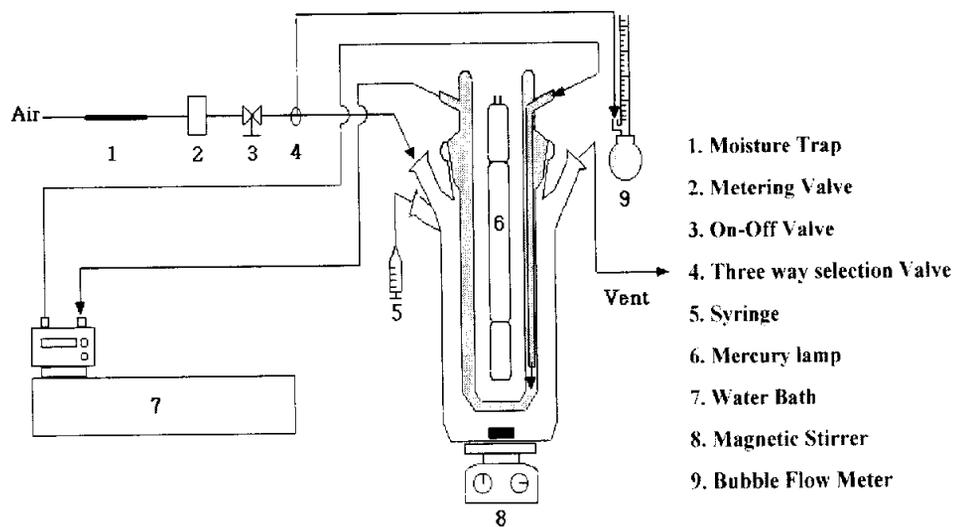
제조된 결정입자의 정확한 화학 구조와 분자 결합 상태는 시료를 KBr pellet법으로 원판형 시편을 만들어 FT-IR Spectrophotometer(Bruker, IFS-88, Germany)를 사용하여 400~4000 cm<sup>-1</sup>의 주파수의 범위에서 확인하였으며, 시료의 전처리는 에탄올로 1시간 동안 세척한 후 100 °C에서 12시간 동안 진공건조기에서 건조하였고, 시료와 KBr의 무게비는 1 : 200으로 고정하였다.

### 3.5 광촉매 분해 및 반응 장치

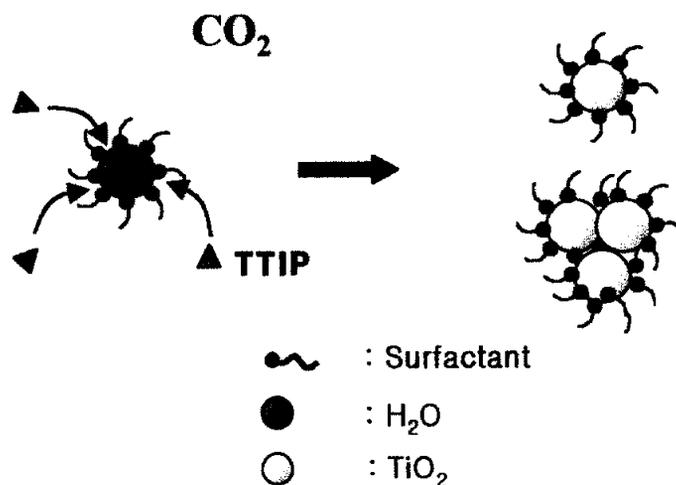
제조된 촉매의 광분해 특성을 알아보기 위해 반응물 p-니트로페놀에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 반응물의 초기농도는 10~100 ppm, 촉매의 첨가량은 0.1~0.4 g/L, 반응액의 양은 500 ml로 동일하게 하였고, 반응액의 pH는 3~10으로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 조절하였다. 반응물은 일정 시간마다 채취하였으며, UV(Shimadzu, UV-240)를 이용하여 분석하였다.

반응장치는 크게 회분식 반응기, 고압수은등, 산소공급장치, 냉각장치 및 교반기로 이루어져 있으며, 반응장치는 Figure 14에 나타내었다.

반응기는 석영으로 제작되었으며 침적타입으로 되어 자외선 램프를 반응기 속에 깊이 파묻히도록 하여 자외선이 촉매 표면에 최대한 접촉할 수 있도록 하였다. 광원으로는 500 W 고압수은램프(Kum-Kang Co.)를 사용하였으며, 광원의 효율을 높이기 위하여 반응기를 빛이 차단된 상자 안에 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 14. Schematic diagram of reaction experimental apparatus.**



### Abstract figure 1:

*Titanium dioxide nanoparticles can be produced by the controlled hydrolysis of titanium tetraisopropoxide in water in  $\text{CO}_2$  (W/C) microemulsions stabilized with the surfactants ammonium carboxylate perfluoropolyether (PFPE- $\text{NH}_4$ ) and poly(dimethyl amino ethyl methacrylate-block-1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate) (PDMAEMA-*b*-PFOMA); the greater control of hydrolysis and particle growth with PDMAEMA-*b*-PFOMA is consistent with the differences in the stabilities and interactions for these two microemulsions.*

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 W/C계에서 나노크기 $\text{TiO}_2$ 합성 및 광분해 특성

#### 4.1.1 열분석

각 조건에 따라 제조된 입자를 승온 속도  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $50\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$  범위에서 DTA-TGA를 사용하여 열분석한 결과를 Figure 15에 나타내었다. PFPE-NH<sub>4</sub>를 사용하여 제조된 입자의 TGA 결과는  $100\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 질량이 조금씩 감소되기 시작하여  $280\text{ }^\circ\text{C}$ 와  $330\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 현저히 감소하였다. PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자의 TGA 결과는  $100\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 질량이 조금씩 감소되기 시작하여 약  $380\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 현저히 감소하였다. 그 이후  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 까지는 중량감소가 거의 일어나지 않았다.

DTA 분석결과에서 PFPE-NH<sub>4</sub>를 사용하여 제조된 입자는  $100\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 흡열 피크와  $280\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $330\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 두 개의 발열 피크를 관찰할 수 있었으며, PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자는  $100\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 흡열 피크와  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $420\text{ }^\circ\text{C}$  그리고  $650\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 발열 피크를 관찰할 수 있었다.

$100\text{ }^\circ\text{C}$  부근의 흡열 피크는 제조된 입자에 물리적으로 흡착되어 있는 부착수의 탈착에 의해 기인되었으며, PFPE-NH<sub>4</sub>와 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 각각 사용하여 제조된 입자의  $280\text{ }^\circ\text{C}$  부근과  $350\text{ }^\circ\text{C}$  부근의 발열 피크는 입자에 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해에 의해 기인된 피크로 판단된다. 그리고 PFPE-NH<sub>4</sub>의  $340\text{ }^\circ\text{C}$  부근과 PDMAEMA-*b*-PFOMA의

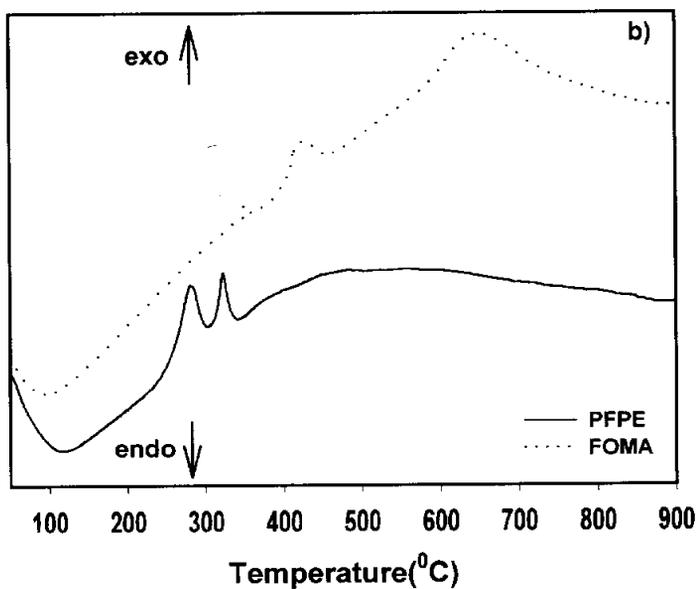
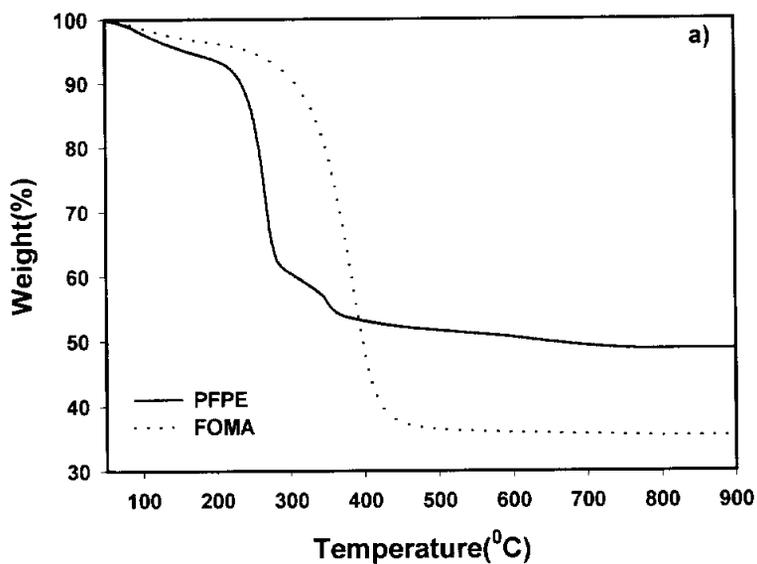


Figure 15. TGA-DTA curves of nanoparticles prepared by different surfactants at  $W_0 = 20$ ,  $R = 2$ : a) TGA and b) DTA.

420 °C 부근의 발열 피크는 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작됨을 의미하며, TGA 결과에서 알 수 있듯이 450 °C 이상의 온도에서 반응에 의한 중량 감소를 동반하지 않았고, 또한 Figure 16의 FT-IR의 분석 결과에서도 500 °C로 소성된 입자의 스펙트럼이 1300~1800 cm<sup>-1</sup> 범위 피크가 감소된 것으로부터 450 °C 이상에서 비결정성 구조가 anatase 구조로 상 전이 되었음을 알 수 있다.

PFPE-NH<sub>4</sub>를 사용하여 제조된 입자는 450 °C 이상에서 더 이상의 상변화를 확인 할 수 없었지만, PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자는 630 °C 부근에서 발열 피크가 명확히 나타났다. 이 피크는 anatase 결정이 rutile 결정으로 전이가 시작되는 것에 의한 것으로 판단되며, 850 °C 이상에서 열분해가 거의 없는 것은 rutile 구조로 완전히 상 전이 되었음을 보여준다. 문헌에 보고된 바에 의하면 anatase에서 rutile로의 전환 온도는 450 °C에서 1200 °C까지의 범위인데, 이러한 결정전이 온도가 상이하게 나타나는 것은 전구체의 종류, 성질 및 구조와 입자의 제조 조건에 의해 의존된다고 보고하고 있다[71]. 그리고 대부분의 화학적인 방법으로 제조된 TiO<sub>2</sub>는 준 안정한 anatase의 결정구조를 가지며, 이를 열처리하면 rutile 상으로 변한다[53].

따라서 PFPE-NH<sub>4</sub>와 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 각각 사용하여 제조된 입자의 열적 거동이 상이하게 나타나는 것은 W/C 마이크로에멀전에 사용되어진 계면활성제의 종류와 결정입자 사이에 존재하는 계면활성제의 성질의 차이에 의해 기인된 것으로 사료된다.

#### 4.1.2 FT-IR 분석

계면활성제 사용에 의해 제조된 결정입자의 화학구조와 분자결합 상태는  $W_0 = 5$ ,  $R = 2$ 의 조건에서 제조된 미립자를 공기분위기에서 105 °C, 24시간 건조한 입자와 건조 후 공기분위기에서 500 °C, 3시간 소성한 TiO<sub>2</sub> 입자를 FT-IR을 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 Figure 16에 나타내었다.

105 °C에서 건조만 수행한 입자는 900 cm<sup>-1</sup>에서 1300 cm<sup>-1</sup> 범위 영역의 유기물에 의한 흡수 피크와 3400 cm<sup>-1</sup> 부근과 1620 cm<sup>-1</sup> 부근의 -OH 기에 의한 흡수 피크들이 상당히 강한 강도로 나타났다. 사용된 계면활성제 종류에 따라 제조된 입자를 500 °C로 소성하였을 경우 900 cm<sup>-1</sup>에서 1300 cm<sup>-1</sup> 범위 영역의 유기물에 의한 흡수 피크는 거의 나타나지 않았으며, 3400 cm<sup>-1</sup> 부근과 1620 cm<sup>-1</sup> 부근의 -OH 기에 의한 흡수 피크는 상당히 감소하였다. 따라서 물리적 흡착수는 쉽게 제거되나, 반면 화학적 흡착수 또는 Ti와 결합된 -OH 기는 비교적 높은 온도에서도 제거가 되지 않는 것을 알 수 있다.

이 결과는 Wang 등이 Ti(OBu<sup>n</sup>)로부터 제조한 TiO<sub>2</sub> 분석 결과와 비슷한 경향을 보여주었다[72].

FT-IR 분석 결과로부터 대부분의 유기물은 소성온도 500 °C에서 모두 제거되었고, 또한 소성온도 500 °C에서 일부분 -OH 결합을 형성하고 있는 것으로 생각되며, 이렇게 결정화된 TiO<sub>2</sub>는 준안정한 anatase 구조를 가지는 것으로 판단된다.

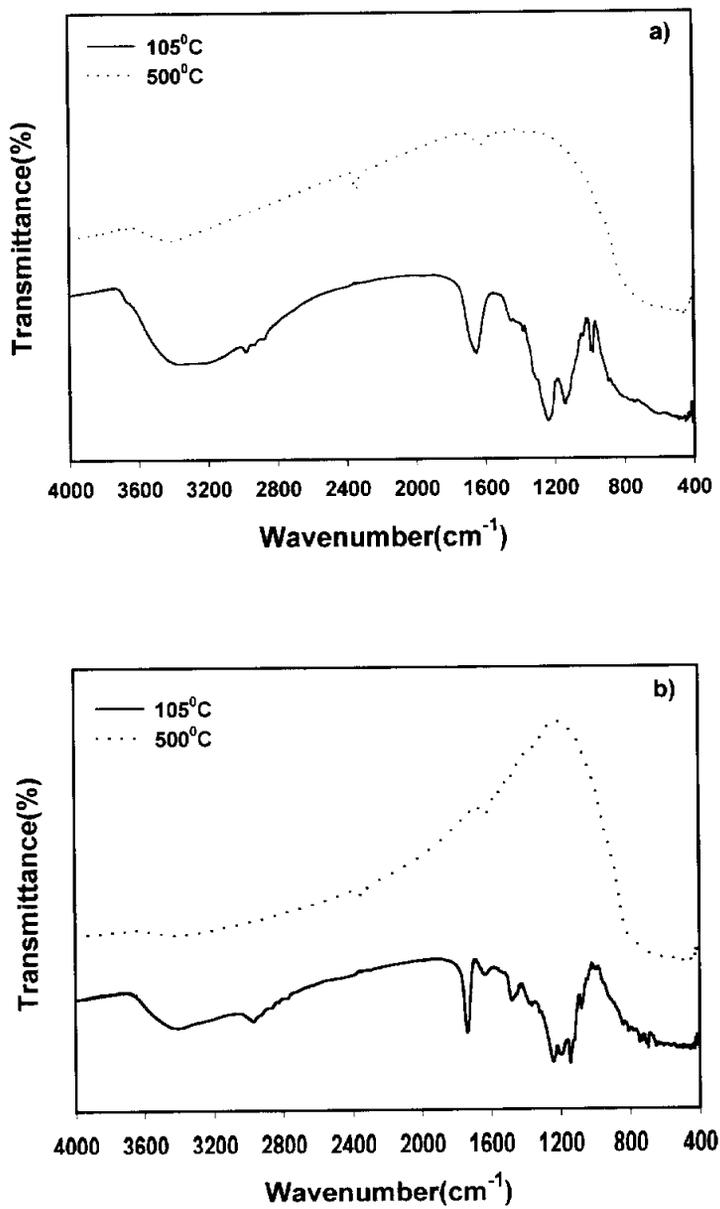


Figure 16. FT-IR spectra of nanoparticles prepared by different surfactants at  $W_0 = 20$ ,  $R = 2$ :  
 a) PFPE-NH<sub>4</sub> and b) PDMAEMA-*b*-PFOMA.

### 4.1.3 X-선 회절분석

Figure 17과 Table 6은 계면활성제 PFPE-NH<sub>4</sub>, PDMAEMA-*b*-PFOMA를 각각 사용하여 *R* 비 2에서 *W*<sub>0</sub> 비에 따라 제조된 입자의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다.

소성은 TiO<sub>2</sub> 입자의 결정성을 개선하는데 일반적으로 사용되고, 소성온도가 증가하면서 TiO<sub>2</sub> 입자는 비결정성 구조에서 anatase 상으로, anatase에서 rutile 상으로 점차 변환된다. Figure 17에서 W/C 마이크로에멀전에서 제조된 입자를 500 °C로 소성하였을 경우 *W*<sub>0</sub> 비에 관계없이 모두 anatase 결정 구조를 가졌다. 소성 온도 105 °C에서는 회절각 25 °에서 아주 약하게 나타났으며, 전체적으로 비결정성 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

Chhabra나 Ohtani 등은 비결정성 구조로부터 anatase 구조로 상 전이는 약 480 °C 이상의 온도에서 일어난다고 보고하고 있다[53, 54]

Table 6은 제조된 입자의 결정성 및 Scherrer 식에 의해 계산된 입자의 크기를 나타내었으며, 일반적으로 Scherrer 식에 의해 구해진 결정크기는 평균결정크기를 측정하기 위해 사용되어진다[46].

각각의 계면활성제를 사용하여 *R* 비 2의 합성조건에서 *W*<sub>0</sub> 비에 따라 제조된 결정입자의 결정성 및 결정크기는 *W*<sub>0</sub> 비가 증가할수록 결정성 및 평균결정크기는 증가하였으며, 그때 PFPE-NH<sub>4</sub>를 사용하여 제조된 입자는 12 nm에서 18 nm, PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자는 9 nm에서 17 nm로 평균결정크기가 상이하게 증가하였다. 여기서 알 수 있는 것은 마이크로에멀전에 의해 나노 입자 제조시 합성조건 즉, *W*<sub>0</sub> 비, *R* 비가 동일할 경우 사용되어진 계면활성제의 종류에 따라서 결정성과 결정크기에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

**Table 6. Intensity and Crystallite Size of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders by XRD and TEM Analysis**

Conditions <sup>a</sup>		XRD		TEM
		Intensity	Crystallite size <sup>b</sup> (nm)	Crystallite size (nm)
PFPE-NH <sub>4</sub>	$W_0 = 5$	134	12	12
	$W_0 = 10$	154	17	17
	$W_0 = 20$	191	18	19
PDMAEMA- <i>b</i> -PFOMA	$W_0 = 5$	55	9	8
	$W_0 = 10$	106	16	12
	$W_0 = 20$	130	17	18

<sup>a</sup> prepared at calcination temperature 500 °C and *R* ratio 2

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

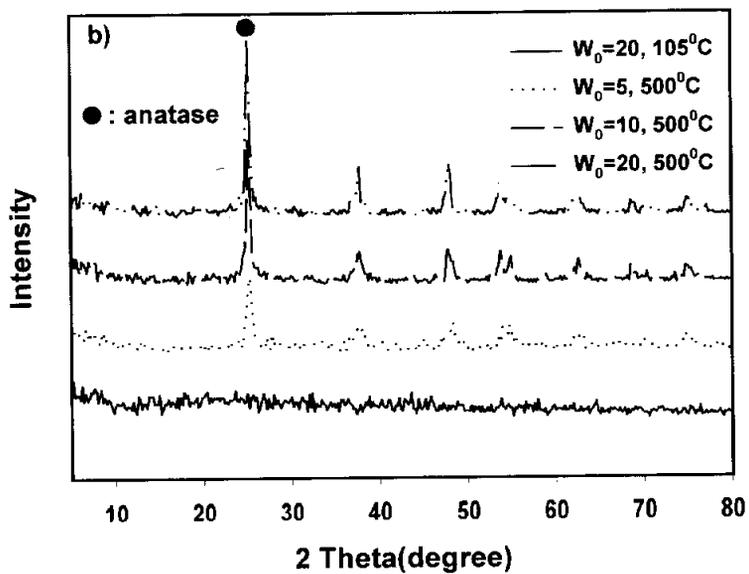
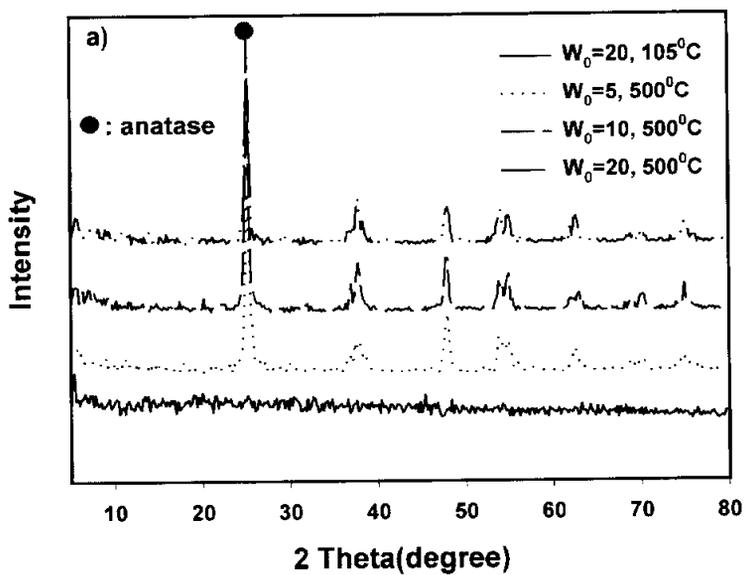


Figure 17 XRD patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at various synthesis conditions: a) PFPE-NH<sub>4</sub> and b) PDMAEMA-*b*-PFOMA.

#### 4.1.4 TEM 분석

W/C 마이크로에멀전은 반응기 내의 조건에 해당하는 양의 계면활성제와 물을 첨가한 후 CO<sub>2</sub>를 공급함으로써 형성되었으며, 이때 TiO<sub>2</sub> 전구물질인 TTIP를 주입하여 가수분해 반응에 의해 입자를 생성시켰다. 이때 반응기의 압력 4,000 psi에서 약 30분간 교반한 후 정체시켰을 경우 투명하면서 아주 희미한 백색의 입자가 CO<sub>2</sub> 상에서 침전 없이 매우 안정하게 분산되어 있었다.

계면활성제 PFPE-NH<sub>4</sub>와 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 이용하여 *R* 비 2에서 *W*<sub>0</sub> 비의 변화에 따른 결정입자의 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위해 소성온도 500 °C로 결정화한 후 TEM 분석한 결과를 Figure 18, 19와 Table 6에 각각 나타내었다.

*R* 비 2의 조건에서 *W*<sub>0</sub> 비에 따라서 형성된 결정은 대체로 구형이며, *W*<sub>0</sub> 비가 낮을수록 입자크기분포는 균일하였다. 또한 결정크기는 *W*<sub>0</sub> 비가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, PFPE-NH<sub>4</sub>를 사용하여 제조된 입자는 12 nm에서 19 nm, PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자는 8 nm에서 18 nm로 상이하게 증가하였다. 이들의 결과는 앞의 XRD 분석에서 Scherrer 식에 의해 계산된 평균결정크기와 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다.

*W*<sub>0</sub> 비에 따른 입자의 크기변화는 *W*<sub>0</sub> 비가 증가하면 W/C 마이크로에멀전 내의 가수분해에 참여하는 물입자크기(water pool size)가 커지는데 기인된 것으로 판단된다.

일반적으로 W/O 마이크로에멀전법으로 나노크기의 재료를 만들기 위해 가장 널리 사용되고 안정성에서 우수한 성질을 갖는 음이온 AOT(Sodium

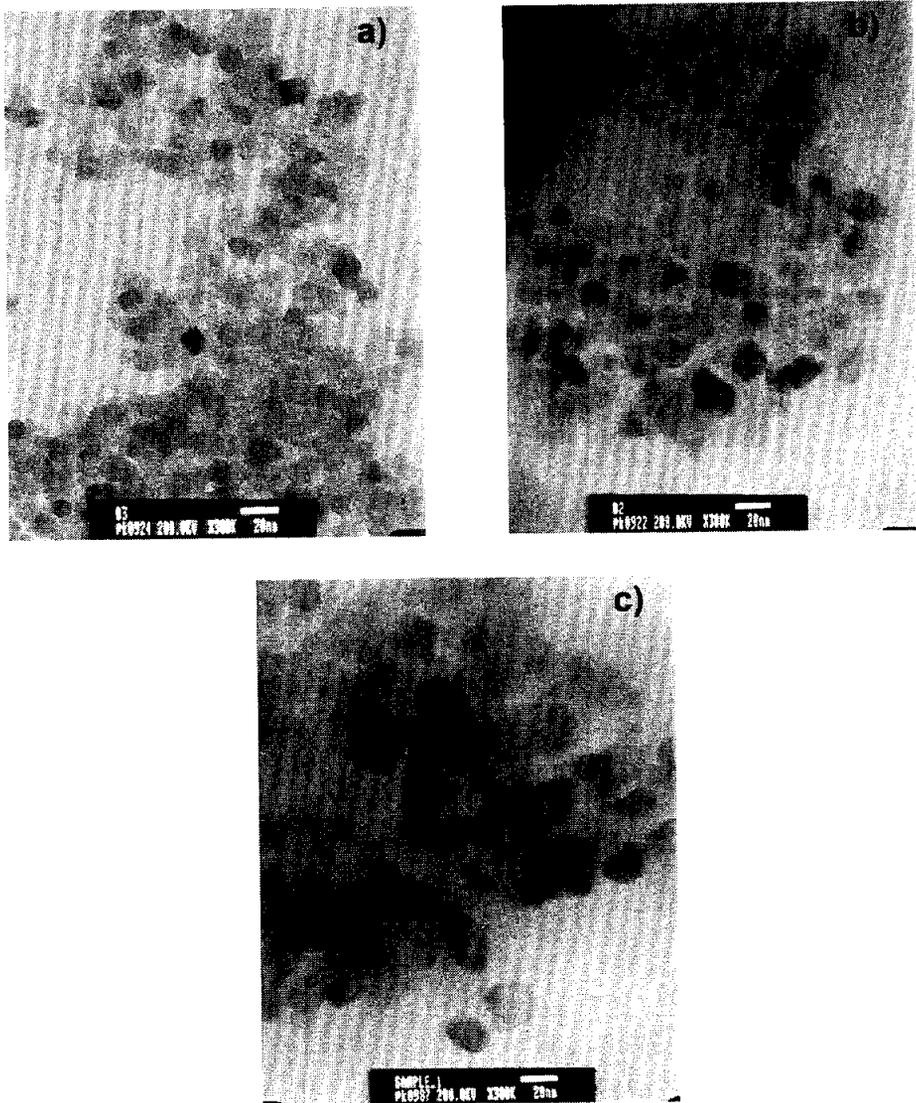


Figure 18. TEM images of nanosized  $\text{TiO}_2$  powders prepared at different  $W_0$  ratio ( $R = 2$ ) in PFPE- $\text{NH}_4$  stabilized W/C microemulsion: a)  $W_0 = 5$ , b)  $W_0 = 10$  and c)  $W_0 = 20$ .

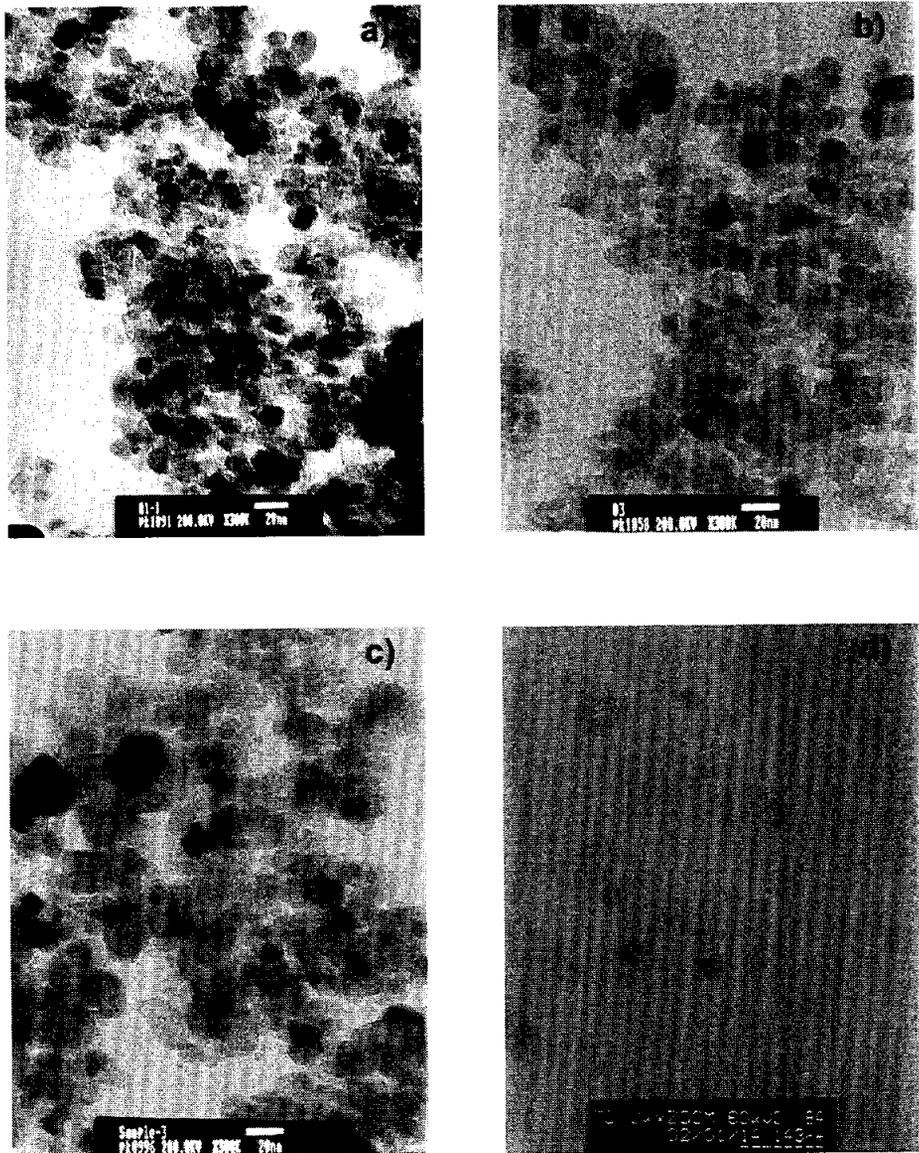


Figure 19. TEM images of nanoparticles prepared at different  $W_0$  ratio( $R=2$ ) and heat-treatment in PDMAEMA-*b*-PFOMA stabilized W/C microemulsion: a)  $W_0 = 5$ , b)  $W_0 = 10$ , c)  $W_0 = 20$  and d)  $W_0 = 20$ (without heat-treatment).

bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate) 계면활성제는 역상마이셀 내의 물입자크기(water pool size)가  $W_0$  비에 따라 아래와 같이 조절된다[45, 49].

$$\text{hydrodynamic radius}(nm) = 0.175 W_0 + 1.5$$

$W_0$  비가 증가할수록 입자크기 분포가 불균일하고, 결정간의 응집 현상이 증가하는 것은 W/C 마이크로에멀전 내의 가수분해에 참여하는 물입자크기(water pool size)가 증가하고 또한 물입자 주위의 마이셀 형성에 참여하는 계면활성제량이 감소하여 Ti-알콕사이드와 물의 가수분해 반응이 급격히 일어나 입자 크기 조절이 어렵고, 결정간의 응집 현상이 가속화된 것으로 판단된다.

Figure 19의 d)는  $W_0 = 20$ ,  $R = 2$ 의 조건에서 합성하여 건조하기 이전의 입자를 용제에 분산시켜 가속전압 60 kV로 TEM 분석한 결과이다.

d)로부터 W/C 마이크로에멀전에 의해 제조된 입자가 마이셀 내에서 거의 구형의 입자가 형성된 것을 확인할 수 있으며, 형성된 구형 입자 주위의 검은 색 띠는  $\text{CO}_2$ -philic group인 1H,1H,2H,2H-PFOMA로 보여진다. 같은 조건으로 제조된 입자를 500 °C로 소성한 후 상 관찰한 결과 c)와 비교하면, 건조 이전에 나타난 결정 입자 주위의 계면활성제는 분해되어 없어지고  $\text{TiO}_2$  결정만이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

전술한 바와 같이, 마이크로에멀전에 의해 나노 입자 제조시  $W_0$  비와 사용되어진 계면활성제의 종류에 따라서 결정크기, 모양 및 크기분포에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

#### 4.1.5 광분해 특성

일반적으로 오염물의 처리에 있어서 광촉매 반응은 1차 반응을 띠면서 Langmuir- Hinshelwood 반응기구를 따른다고 알려져 있다[50, 51].

즉 이 반응은 다음과 같은 속도식으로 표시 될 수 있으며,

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

또한 위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$C=C_0exp(-kt)$$

여기서  $C_0$ 는 반응물의 초기 농도이고,  $k$ 는 속도상수이다.  $k$ 는 반응조건 즉, 반응온도, 빛의 성질, pH 등에 따라서 달라지게 되고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

Table 7은 각각의 계면활성제를 이용하여 제조된 촉매의 반응물 p-니트로페놀에 대한 광활성 능력을 알아본 결과이며, 각각 속도상수로 나타내었다.

PFPE-NH<sub>4</sub>를 사용하여 제조된 입자의  $W_0$  비에 따른 속도상수는  $W_0$  비 5, 10, 20일 경우  $7.5 \times 10^{-3}$ ,  $6.5 \times 10^{-3}$ ,  $2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 각각 광활성을 나타내었으며,  $W_0$  비가 증가할수록 감소하였다. PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자의 속도상수는  $W_0$  비가 증가할수록  $15.9 \times 10^{-3}$ ,  $12.5 \times 10^{-3}$ ,  $10.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 각각 감소하였으며, PFPE-NH<sub>4</sub>보다 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 촉매가 보다 우수하였다.

일반적으로 결정 구조가 동일할 경우 TiO<sub>2</sub>의 밀도가 일정하므로 입자크기가 작을수록 빛을 받는 단위 질량당 겉보기 표면적은 크다고 할 수 있고, 또한 단위 촉매 무게당 반응 활성점의 수가 증가되므로 반응속도가 커지게 된다.

**Table 7. Apparent First-Order Constant( $k'$ ) of p-Nitrophenol at  
Different  $W_0$  Ratio:  $R = 2$ ; Calcination Temp. = 500 °C**

Conditions		$k'$ ( $\times 10^3 \text{min}^{-1}$ )
PFPE-NH <sub>4</sub>	$W_0 = 5$	7.5
	$W_0 = 10$	6.5
	$W_0 = 20$	2.8
PDMAEMA- <i>b</i> - PFOMA	$W_0 = 5$	15.9
	$W_0 = 10$	12.5
	$W_0 = 20$	10.1

광촉매 반응의 활성과 촉매 입자크기와의 연관성을 알아보기 위해 앞서 설명된 TEM 분석 결과와 비교하면,  $W_0$  비가 감소할수록 결정크기도 감소되는 것을 확인할 수 있다.

따라서 W/C 마이크로에멀전법에서 각각의 계면활성제를 이용하여 제조된  $\text{TiO}_2$ 는 p-니트로페놀에 대한 광분해 반응에서 촉매의 입자크기가 반응성에 미치는 주요한 인자로 작용하는 것을 알 수 있다.

이상의 결과에서 p-니트로페놀에 대한 광활성은 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조되고, 결정입자가 가장 작은  $W_0 = 5$ ,  $R = 2$ 에서 제조된 촉매가 속도상수  $15.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 가장 우수하였다.

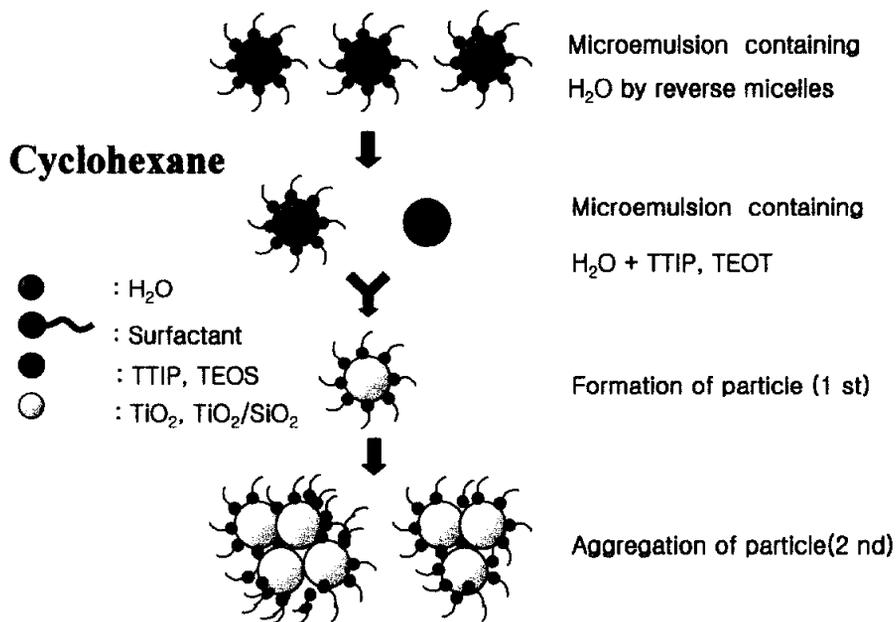
#### 4.1.6 요약

W/C 마이크로에멀전을 이용하여 나노크기의  $\text{TiO}_2$  입자를 제조하였고, 이 때 계면활성제의 종류 및  $W_0$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{surfactant}$ )비에 따른 입자의 물리적 특성과 p-니트로페놀에 대한 광분해 활성에 대해 연구한 결과 다음과 같이 요약하였다.

1) 계면활성제 PFPE- $\text{NH}_4$ 와 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자는 280 °C, 350 °C 부근에서 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해가 각각 일어났고, 340 °C, 420 °C 부근에서 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작되어 450 °C 이상에서 비결정성 구조가 anatase 구조로 완전히 상 전이 되었다. 또한 제조된  $\text{TiO}_2$ 의 열적 거동은 사용되어진 계면활성제의 종류에 따라 영향을 받는 것으로 나타났다.

2) 제조된 촉매는 대체로 구형이고 균일하게 형성되었으며,  $W_0$  비가 증가할수록 결정성과 결정 크기는 증가하였고, 결정크기는 8~19 nm였다. 그리고 W/C 마이크로에멀전에서  $W_0$  비와 마이셀 형성에 사용된 계면활성제의 종류에 따라서 입도분포, 생성입자의 크기 등에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3) p-니트로페놀의 광분해 반응은 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 촉매가 보다 우수하였고,  $W_0$ 비가 감소할수록 광활성은 증가하였으며, 촉매의 결정크기가 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다.



**Abstract figure 2:**

*Titania nanoparticles were prepared by controlled hydrolysis of titanium tetraisopropoxide(TTIP) in water-in-oil(W/O) microemulsions stabilized with different surfactants: AOT[(sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate)], Tween series (Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 85), Brij series(Brij 52, Brij 56, Brij 58, Brij 30, Brij 35). TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles were also prepared from TTIP and tetraethyl orthosilicate(TEOS) by W/O microemulsions using AOT.*

## 4.2 음이온계면활성제를 사용하여 W/O계에서 나노크기 TiO<sub>2</sub> 합성 및 광분해 특성

### 4.2.1 열분석

$W_0$  비에 따라 건조된 TiO<sub>2</sub>를 승온 온도 10 °C/min의 속도로 50~900 °C 범위에서 DTA-TGA를 사용하여 열분석한 결과를 Figure 20에 나타내었다. 제조된 입자의 TGA 결과는 300 °C 부근까지 질량이 현저히 감소하고 350 °C에서 약 450 °C까지는 다소 완만히 감소하여 그 이후 900 °C까지는 중량감소가 거의 일어나지 않았다. DTA 분석결과는 100 °C 부근에서 흡열 피크와 280 °C와 390 °C 부근에서 두 개의 발열 피크를 관찰할 수 있었으며, 100 °C 부근에서의 흡열 피크는 제조된 입자에 물리적으로 흡착되어 있는 부착수의 탈착에 의해 기인되었으며, 280 °C 부근의 발열 피크는 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해에 의해 기인된 피크로 사료된다. 390 °C 부근에서의 발열 피크는 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작됨을 의미하며, 450 °C 부근에서 비결정성 구조가 anatase 구조로 완전히 상전이 되었음을 보여준다. 이는 450 °C 이상에서는 반응에 의한 중량 감소를 동반하지 않으므로 이를 설명한다. 이 결과는 Reddy[47] 등이 TiCl<sub>4</sub>로부터 가수분해법에 의한 TiO<sub>2</sub>의 열분석 결과와 비슷한 경향을 보여주었다.

또한 700 °C 부근에서는 명확한 상변화는 볼 수 없었지만 XRD 분석결과에 의해서 anatase 결정이 rutile 결정으로 형성되기 시작하였으며, 850 °C 이상의 온도에서는 거의 열분해가 없는 것으로 나타났다.

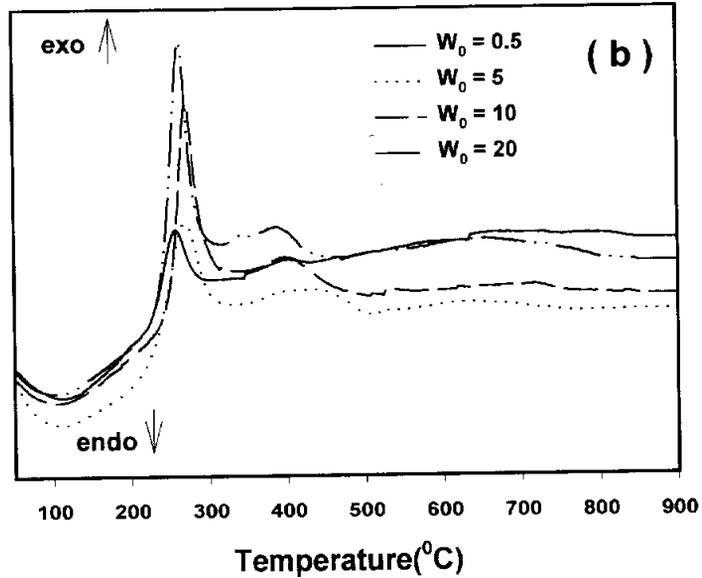
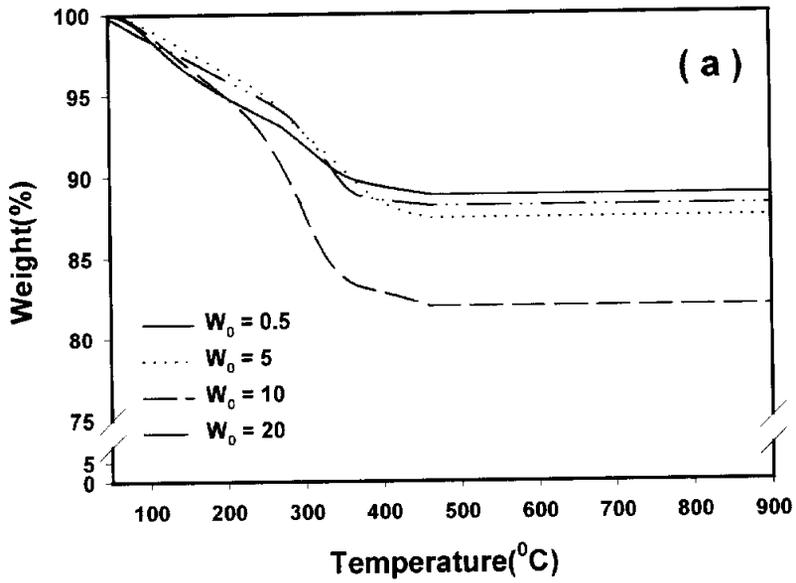


Figure 20. TGA-DTA curves of nanosized  $\text{TiO}_2$ ( $R = 2$ ) powders; (a) TGA and (b) DTA.

#### 4.2.2 X-선 회절분석

Figure 21과 Table 8은  $W_0 = 10$ ,  $R = 2$ 의 조건에서 제조된 입자의 소성 온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 소성전의 제조된 입자는 대부분 비결정성을 가지며, 소성은  $\text{TiO}_2$  입자의 결정성을 개선하는데 일반적으로 사용되고, 소성온도가 증가하면서  $\text{TiO}_2$  입자는 비결정성 구조에서 anatase 상으로, anatase에서 rutile 상으로 점차 변환된다. 비결정성 구조에서 anatase 구조로의 상변화는  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 완전히 일어나고,  $100\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 의 소성온도에서는 다른 소성온도와 비교했을 경우 아직 비결정성 구조가 존재하는 것으로 관찰된다. 소성온도  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 노출된 입자는 anatase 상이 rutile 상으로 변환되기 시작하여  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 거의 rutile 상으로 전환되는 것을 확인할 수 있다. 또한 소성온도가 높을수록 결정성 및 결정크기는 증가하는 것으로 나타났으며, Table 8에서  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 로 소성된 입자는  $5\text{ nm}$ 의 결정크기를 가지고, 같은 조건으로 제조된 입자를  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 로 소성하였을 경우  $47\text{ nm}$ 로 결정이 약 10 배정도 성장하는 것을 확인할 수 있다.

Table 9는 소성온도  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 각 조건별로 제조된 입자의 결정성 및 Scherrer 식에 의해 계산된 입자의 크기를 나타내었다[46].

$W_0 = 5$ 에서  $R$  비에 따른 결정크기는  $R$  비 2를 제외하고  $R$  비가 5에서 20까지  $R$  비가 높을수록 서서히 증가하는 경향을 나타내었고, 결정성에서는  $R$  비 2 이상에서는 큰 변화 없이 유사하게 일정한 값을 가졌다.  $R$  비에 따른 평균결정크기는  $10\text{ nm}$  내외의 값을 갖는 것으로 나타났다.

$R = 2$ 에서  $W_0$  비에 따른 결정성 및 결정크기는  $W_0$  비 0.5에서 10까지는  $W_0$  비가 높을수록 결정성 및 결정크기가 증가하는 경향을 나타내었으나,

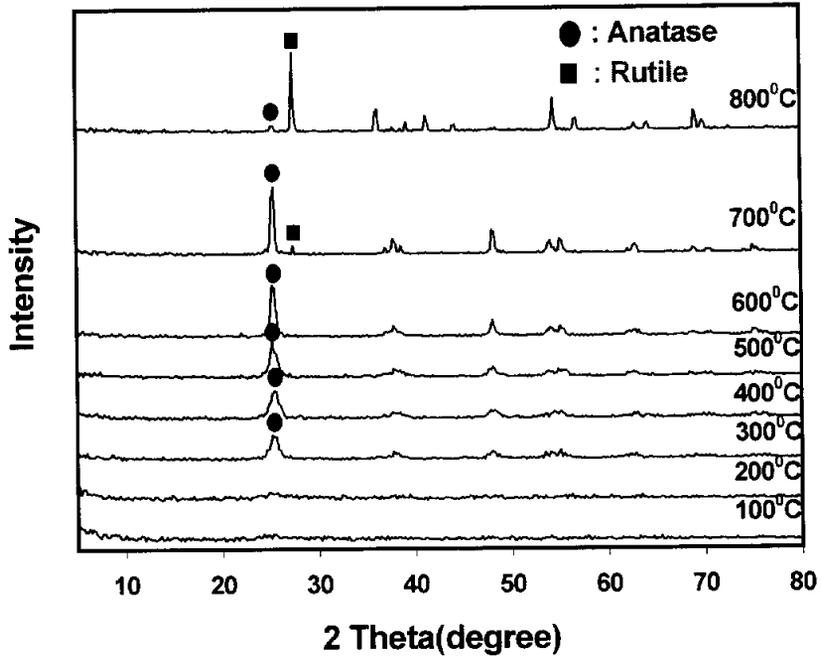


Figure 21. XRD patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at different calcination temperature:  $W_0 = 10$ ,  $R = 2$ .

**Table 8. Structure and Crystallite Size of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders by XRD:  $W_0 = 10$ ;  $R = 2$**

Calcination Temperature(°C)	XRD	
	Structure	Crystallite size <sup>a</sup> (nm)
200	Amorphous	5
300	Anatase	8
400	Anatase	8
500	Anatase	11
600	Anatase	14
700	Anatase/Rutile	25
800	Rutile/Anatase	47

<sup>a</sup> obtained by Scherrer equation

**Table 9. Crystallite Size of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders by XRD:  
Calcination Temp. = 500 °C**

Catalysts		XRD	
		Intensity	Crystallite size <sup>a</sup> (nm)
$W_o = 5$	$R = 2$	75	10
	$R = 5$	41	9
	$R = 10$	52	10
	$R = 20$	51	11
$R = 2$	$W_o = 0.5$	53	6
	$W_o = 5$	75	10
	$W_o = 10$	89	11
	$W_o = 20$	69	9

<sup>a</sup> obtained by Scherrer equation

$W_0$  비가 20에서는 결정성 및 결정크기가 감소되는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 물의 양이 너무 많아짐으로서 마이크로에멀전 내의 급격한 가수분해 반응이 일어나기 때문으로 생각된다. 또한  $W_0$  비에 따라 평균결정크기는 6~11 nm 범위를 갖는 것으로 나타났다.

### 4.2.3 표면적

서로 다른 조건에 따라 제조된 촉매들의 표면적 측정은 BET식에 의해 해석하여 기울기와 절편으로부터 표면적을 계산하였으며, 그 결과를 Table 10에 나타내었다.

$W_0 = 5$ 에서  $R$  비에 따라 제조된 촉매는  $R$  비가 증가할수록 표면적은 서서히 증가하는 경향을 나타내었으며,  $R$  비가 20일 때  $96.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 가장 높았다. 또한  $R = 2$ 에서  $W_0$  비에 따라 제조된 촉매는  $W_0$  비가 증가할수록 0.5에서 10의 범위에서 표면적이 감소하는 경향을 나타내었으나,  $W_0 = 20$ 에서는 다시 증가하였다.  $W_0$  비,  $R$  비에 따라 제조된 촉매는  $W_0 = 0.5$ ,  $R = 2$ 에서 제조된 촉매가  $176 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 가장 높은 표면적을 갖는 것으로 확인되었다.

표면적은 입자의 크기 및 모양과 밀접한 관계가 있으며, 비슷한 결정크기, 모양에서 다른 표면적을 갖는 것은 입자 제조시 입자의 침전 또는 응집현상에 기인된다. 따라서 결정크기와 모양에 따른 표면적과의 관계를 알아보기 위해 TEM 분석결과와 비교하였다.

Figure 22와 Figure 23에서  $R$  비와  $W_0$  비가 증가함에 따라 생성된 입자의 응집현상도 증가하는 것을 관찰할 수 있고, 가수분해에 참여한 물의 농도가 낮을수록 이러한 현상이 감소되는 것을 확인 할 수 있다. 문헌의 보고에 의하면 졸-겔법을 기초한 마이크로에멀전법에서 티타늄 알콕사이드의 가수분해에 의해 형성되는 결정은 입자의 침전 및 응집현상을 조절하기는 어렵고, 상대적으로 낮은 농도일 경우는 가능한 것으로 보고되고 있다[48].

따라서 제조된 촉매의 표면적이 결정크기에 큰 영향을 받지 않은 것은 입자 제조시 급격한 가수분해 반응에 의한 침전 또는 응집현상에 기인된 것

으로 판단되며, 입자의 침전 또는 응집현상을 조절하기 위해서는 가수분해에 참여한 물의 농도를 낮게 하거나 혹은 다른 조건에 의해서 조절되어야 할 것으로 사료된다.

**Table 10. Physical Properties of Various Nanosized TiO<sub>2</sub> Catalysts:  
Calcination Temp. = 500 °C**

Catalysts		Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Band gap (eV)
$W_o = 5$	$R = 2$	75.6	3.1
	$R = 5$	78.2	3.1
	$R = 10$	81.1	3.1
	$R = 20$	96.2	3.1
$R = 2$	$W_o = 0.5$	176.8	3.1
	$W_o = 5$	75.6	3.1
	$W_o = 10$	69.2	3.1
	$W_o = 20$	97	3.1

#### 4.2.4 TEM

소성온도 500 °C에서 제조 조건에 따른 결정입자의 크기, 모양, 크기분포 등은 TEM을 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 Figure 22와 Figure 23에 각각 나타내었다.

Figure 22는  $R = 2$ 에서  $W_0$  비에 따른 결정을 나타내었으며, 모든 조건에서 제조된 촉매는 대체로 구형이고, 또한 아주 균일한 분포를 갖는 것으로 관찰되었다.  $W_0$  비가 증가할수록 결정크기는 약 4 nm 입자에서 약 10 nm 입자로 증가하는 경향을 나타내었다.

$W_0$  비에 따른 입자의 크기변화는  $W_0$  비가 증가하면 역상마이셀 내의 가수분해에 참여하는 물입자크기(water pool size)가 커지는데 기인된 것으로 판단되며, 일반적으로 AOT에 의해 형성된 역상마이셀 내의 물입자크기는  $W_0$  비에 따라 아래와 같이 조절된다[45, 49].

$$\text{hydrodynamic radius}(nm) = 0.175 W_0 + 1.5$$

또한 역상마이셀에 의해 제조된 금속, 반도체 그리고 기타 무기물질의 결정은 마이셀 크기와 입자크기 사이의 상관 관계에 기인되고, 물과 계면활성제의 물 비,  $W_0$  비에 직접적으로 의존한다[49]. 따라서 결정크기는 물의 농도가 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있다.

Figure 23은  $W_0 = 5$ 에서  $R$  비에 따른 결정을 나타내었으며,  $R$  비 2에서 10으로 증가할수록 결정크기는 약 7 nm 입자에서 약 12 nm 입자로 증가되는 경향을 보였지만,  $R$  비가 20일 경우 결정크기는 같거나 더 작아지는 것으로 나타났다. 이 결과는  $R$  비가 큰 경우에는 가수분해 반응이 급격히 일어나서 입자의 크기 조절이 어렵기 때문인 것으로 사료된다.

일반적으로 졸-겔법에 의해  $\text{TiO}_2$ 를 제조하는데 있어 물은 핵생성과 입자

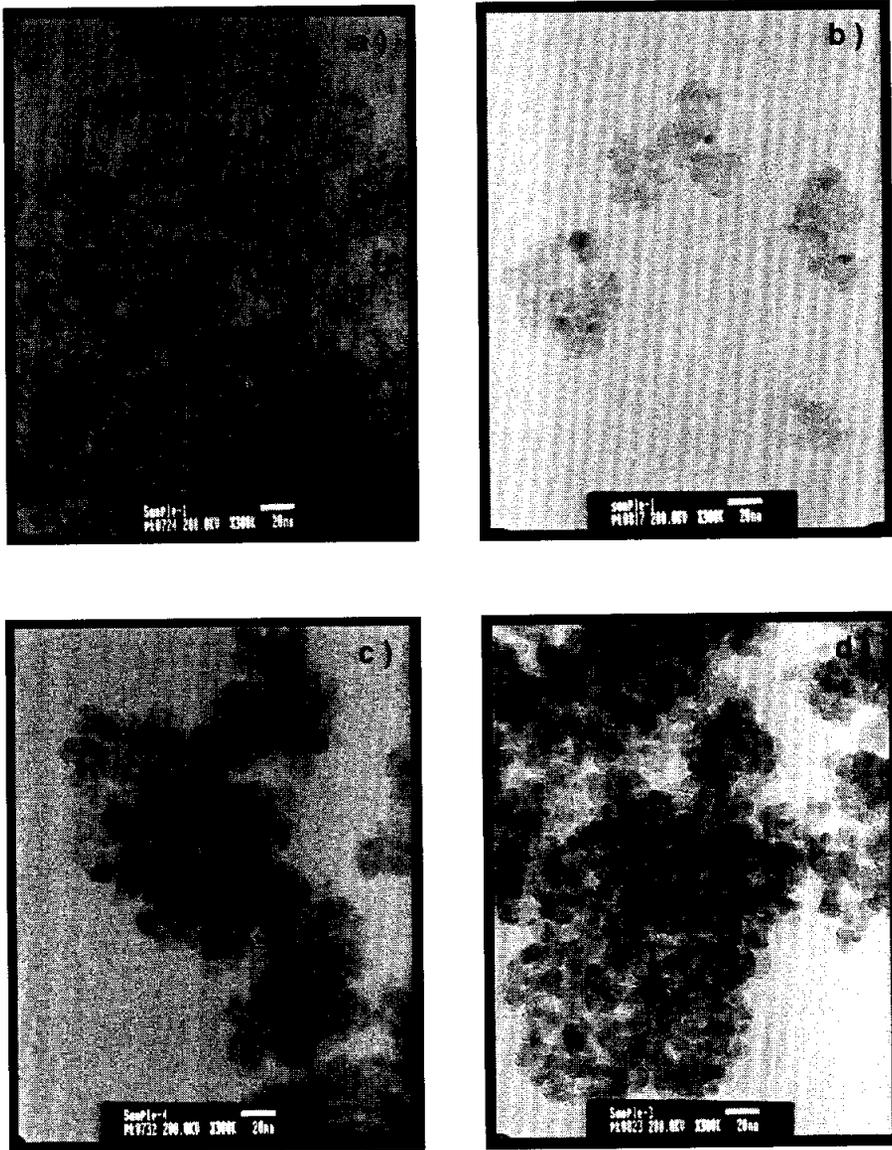


Figure 22. TEM images of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at different  $W_0$  ratio ( $R = 5$ ) ; a)  $W_0 = 0.5$ , b)  $W_0 = 5$ , c)  $W_0 = 10$  and d)  $W_0 = 20$ .

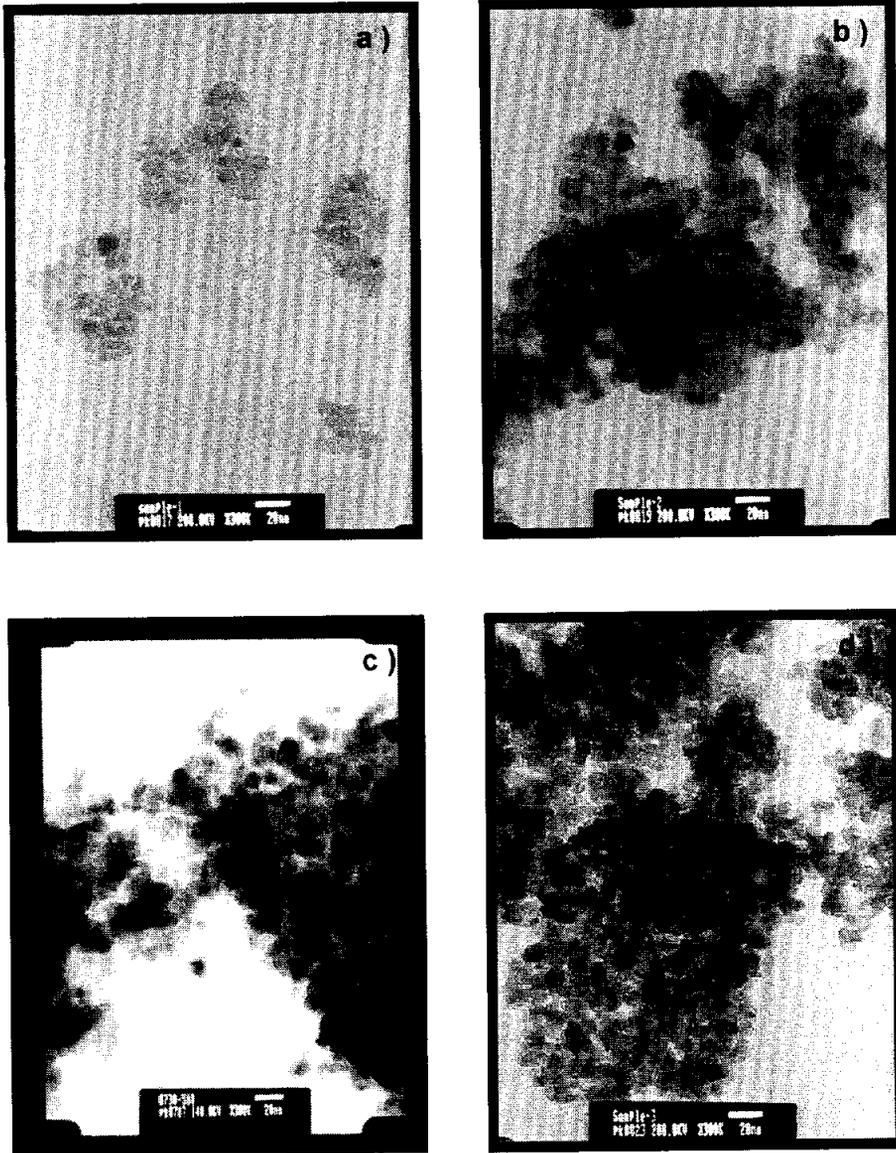


Figure 23. TEM images of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at different  $R$ -ratio ( $W_o = 5$ ); a)  $R = 2$ , b)  $R = 5$ , c)  $R = 10$  and d)  $R = 20$ .

성장을 결정하는데 중요한 요인으로 작용되며, 균일한 핵형성은  $R$  비가 10 이상의 조건에서 발생된다.  $H_2O$ 는 축합반응의 부산물로  $R$  비가 2이면 가수분해와 축합반응을 완결하기에 충분하다.



일반적으로  $R$  비가 커질수록 핵형성이 입자성장보다 우세한 경향을 지니며 보다 작은 입자크기를 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나  $R$  비가 100 이상으로 매우 커지면 전자와 반대의 결과를 나타내며, 핵형성 보다는 입자성장이 보다 우세해지거나 또는 입자간의 응집으로 인해 입자의 크기가 보다 커지게 된다.

## 4.2.5 UV-DRS

광촉매 반응에서 반응성에 영향을 줄 수 있는 것은 촉매가 UV lamp로부터 나오는 에너지를 얼마나 잘 흡수할 수 있는가를 나타내는 흡광용량(light-absorption capacity)과 전자와 정공의 재결합속도가 결정되는 띠간격(band gap)이다. 따라서 에너지 흡수율과 띠간격을 알아보기 위해 500 °C에서 소성된 촉매의 흡광도를 UV-DRS로 측정하였으며, 그 결과를 Figure 24와 Table 10에 각각 나타내었다.

일반적으로 띠간격이 클수록 그보다 작은 에너지를 가지는 빛을 흡수할 수 없기 때문에 자연히 에너지 흡수율이 떨어지게 된다. 따라서 소성온도 500 °C에서  $W_0$  비,  $R$  비에 따라 제조된 촉매의 흡광도를 측정한 결과 대부분의 촉매는 약 430 nm 이하에서 모두 흡수되는 것을 관찰할 수 있고, 이 흡광도를 Planck 식을 사용하여 띠간격을 계산한 결과 약 3.1 eV를 가지는 것으로 나타났다.

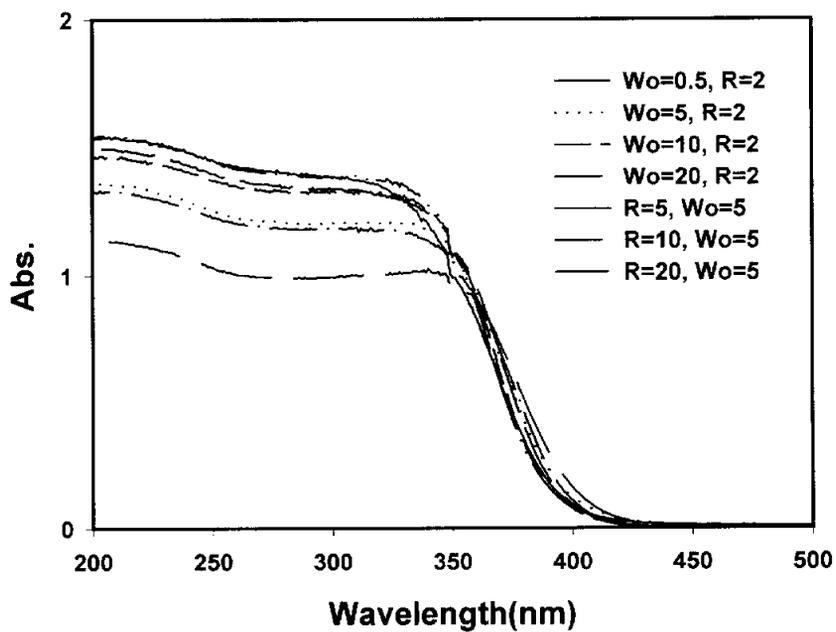


Figure 24. Diffuse Reflectance Spectra of nanosized  $\text{TiO}_2$  powders calcined at 500 °C.

#### 4.2.6 광분해 특성

Table 11은 소성온도 500 °C에서  $W_0$  비와  $R$  비 및 서로 다른 소성온도에 따른 p-니트로페놀의 광분해한 결과를 속도상수로 각각 나타내었다.  $R$  비가 증가할수록 속도상수는 감소되는 경향을 보였고,  $W_0$  비 0.5에서 10의 범위에서는  $W_0$  비가 증가할수록 속도상수도 증가되었으며,  $W_0$  비가 20에서는 감소되었다.

광분해 활성 실험 결과에서 촉매의 표면적이 반응성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Table 10과 Table 11을 비교하면,  $R$  비가 증가할수록,  $W_0$  비가 감소할수록 표면적은 증가하는 경향을 보였으나, 반응성에서는 오히려 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 촉매의 표면적이 반응활성과 직접적인 연관이 없음을 알 수 있고, 일반적인 광촉매의 연구 결과와 일치하였다[52]. 일반적인 촉매반응의 경우 촉매의 표면적과 활성이 비례하는 것이 대부분이지만, 광촉매반응의 경우에는 실제 빛이 도달하는 부분의 면적이 반응에 참여할 가능성이 있으므로 표면적과 활성의 비례가 나타나지 않는 것으로 생각된다. 즉 표면적은 빛이 도달하기 어려운 기공에 의한 면적이 대부분을 차지하고 있으며, 빛이 도달하지 않는 부분이 차지하는 면적은 광촉매반응에 참여할 수 없기 때문에 광촉매반응의 활성과 표면적은 상관관계를 보이지 않는 것으로 사료된다.

촉매의 입자크기가 반응성에 미치는 영향을 알아보기 위해 TEM의 결과와 비교하면,  $R$  비에 따라 반응성은 입자크기가 작을수록 증가하였으나,  $W_0$  비에 따라 입자크기가 증가할수록 오히려 반응성은 우수한 경향을 확인할 수 있다. 이 결과로부터  $W_0$  비,  $R$  비에 따라 합성된  $\text{TiO}_2$  촉매의 활성과 입자 크기의 관계는 일관성이 없음을 알 수 있다.

Table 11. Apparent First-Order Constant( $k'$ ) of p-Nitrophenol at Different  $R$  Ratio,  $W_0$  Ratio and Calcination Temperature

Catalysts		$k'$ ( $\times 10^3 \text{ min}^{-1}$ )
$W_0 = 5$	$R = 2$	3.0
	$R = 5$	2.3
	$R = 10$	2.0
	$R = 20$	1.7
$R = 2$	$W_0 = 0.5$	2.1
	$W_0 = 5$	3.0
	$W_0 = 10$	5.6
	$W_0 = 20$	2.8
$W_0 = 10, R = 2$	300 °C	1.3
	500 °C	5.6
	700 °C	2.4

촉매의 결정성이 반응성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Table 9에 제시된 결정성의 세기를 나타내는 피크의 강도와 비교하면,  $R$  비에 있어서는  $R$  비 2에서 피크의 강도가 가장 크고 반응성에서도 가장 우수하였다. 그 이상의  $R$  비에서는 거의 유사한 피크의 강도를 나타내었으며, 그 반응성에서도 큰 차이가 없었다. 또한  $W_0$  비에 있어서는 피크의 강도가 클수록 반응성도 현저히 증가하였다.

따라서 제조조건에 상관없이 피크의 강도가 증가할수록 반응성은 우수한 경향을 나타내었으며, 동일한 소성온도에서 제조된 촉매의 활성능력은 그 촉매의 결정성이 주요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

Table 11에서  $R = 2$ ,  $W_0 = 5$ 의 조건으로 제조된 촉매의 소성온도에 따른 광분해 결과는 소성온도 300 °C와 700 °C보다 500 °C에서 소성한 촉매가 더 활성이 우수하였다.

앞의 열분석 및 XRD 분석결과에서 알 수 있듯이 300 °C에서 소성된 촉매는 비결정성 구조와 anatase 구조를 가지고 있으며, 500 °C에서 소성된 촉매는 순수한 anatase 구조를 그리고 700 °C에서 소성된 촉매는 anatase와 rutile 구조가 혼합되어 존재하였다. 일반적으로 anatase 구조를 가지는 경우가 더욱 우수한 광촉매로 알려져 있는데, 이것은 anatase에 비해 rutile 구조에 있어서 빛에 의해 생성된 전자와 정공이 쉽게 재결합하기 때문이다. 따라서 500 °C에서 소성된 경우에는 순수한 anatase 구조만 가지고 있는 반면에 300 °C에서 소성된 경우에는 비결정성 구조가 남아있고, 700 °C에서 소성된 촉매는 rutile 구조를 함께 가지고 있으므로 광촉매 활성이 떨어지는 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 각 조건에서 제조된 촉매의 p-니트로페놀에 대한 광활성

은 순수한 anatase 구조를 가지고, 결정성이 가장 높은 500 °C에서 소성한  $R = 2$ ,  $W_0 = 10$  촉매가 속도상수  $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 가장 우수하였다.

#### 4.2.7 요약

마이크로에멀전을 이용하여 나노크기의  $\text{TiO}_2$  입자를 제조하였고, 이 때  $W_0$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}$ )비,  $R$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP}$ )비에 따른 입자의 물리적 특성과 p-니트로페놀에 대한 광분해 활성을 연구한 결과 아래와 같이 요약하였다.

1) 제조된 입자는  $280\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해가 일어났으며,  $390\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서부터 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작되어  $450\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 anatase 구조로 완전히 상 전이가 일어났다. 소성온도가 높을수록 결정성 및 결정크기는 증가하는 경향을 나타내었고, 소성온도  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 anatase 구조가 rutile 구조로 변환되기 시작하여  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 거의 rutile 구조로 전환되었다.

2) 촉매의 표면적은  $R$  비가 증가할수록,  $W_0$  비가 감소할수록 증가하는 경향을 나타내었으며,  $W_0 = 0.5$ ,  $R = 2$ 에서 제조된 촉매가  $176\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 가장 높은 표면적을 가졌다. 또한 제조된  $\text{TiO}_2$ 는 약  $430\text{ nm}$  이하에서 흡수되었으며, 띠틈간격은 대부분  $3.1\text{ eV}$ 를 나타내었다.

3) 제조된 촉매는 대체로 구형이고 아주 균일하게 형성되었으며,  $4\sim 12\text{ nm}$  결정크기를 가졌다.  $W_0$  비와  $R$  비가 증가할수록 결정크기는 증가하는 경향을 나타내었고,  $W_0$  비를 조절함으로써 나노크기의 결정 입자 조절이 가능하였다.

4) p-니트로페놀의 광분해반응에서 표면적과 결정크기는 활성에 큰 영향을 미치지 못한 반면 결정성이 주요한 요인으로 작용하였다. 또한  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성된  $\text{TiO}_2$  촉매가 순수한 anatase 구조를 가지며 가장 높은 분해활성을 보여주었다.

### 4.3 음이온계면활성제를 사용하여 W/O 계에서 나노크기 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 합성 및 광분해 특성

#### 4.3.1 열분석

TTIP/TEOS의 몰 비에 따라 제조된 Ti-O-Si 복합 알콕사이드를 승온 온도 10 °C/min의 속도로 50~900 °C 범위에서 DTA-TGA를 사용하여 열분석한 결과를 Figure 25에 나타내었다. TGA 분석결과는 110 °C, 285 °C, 480 °C 부근에서 질량이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있고, 480 °C 이상에서는 다소 완만히 감소하거나 거의 중량 변화가 일어나지 않았다. 각 온도에 따른 질량 감소 변화는  $\text{SiO}_2$  함량이 감소할수록 명확히 확인할 수 있었으나,  $\text{SiO}_2$  함량이 증가할수록 480 °C 부근의 질량 감소는 아주 약하게 일어났다. 그리고 제조된 대부분의 입자는 17~20 % 범위의 무게감량이 일어났다.

DTA 분석결과에서  $\text{TiO}_2$  함량이 100 % 일 경우 110 °C 부근에서 흡열 피크와 480 °C 부근의 발열 피크를 관찰할 수 있으며, 110 °C 부근의 흡열 피크는 제조된 입자에 물리적으로 흡착되어 있는 부착수의 탈착에 의해 기인되었으며, 480 °C 부근의 발열 피크는 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 진행되는 것을 의미한다. 반면에  $\text{SiO}_2$  함량이 증가할 경우 110 °C 부근의 흡열 피크는 확인되지만, 그 외 온도가 증가할수록 발열 피크는 확인할 수 없으며, 이 결과는 Viswanath 등이 졸-겔법으로 제조한  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 와 비슷한 경향을 보여주었다[62]. XRD 분석결과에도 소성온도 500 °C에서 800 °C로 열처리 하였을 경우, 여전히 anatase 결정만이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 따라서  $\text{SiO}_2$ 가 첨가될 경우, DTA 결과에서 발열피크가 나타나지 않은 것은 결정내의  $\text{SiO}_2$ 에 의한 열적 안정성 증가에 기인된 것으로 판단된다.

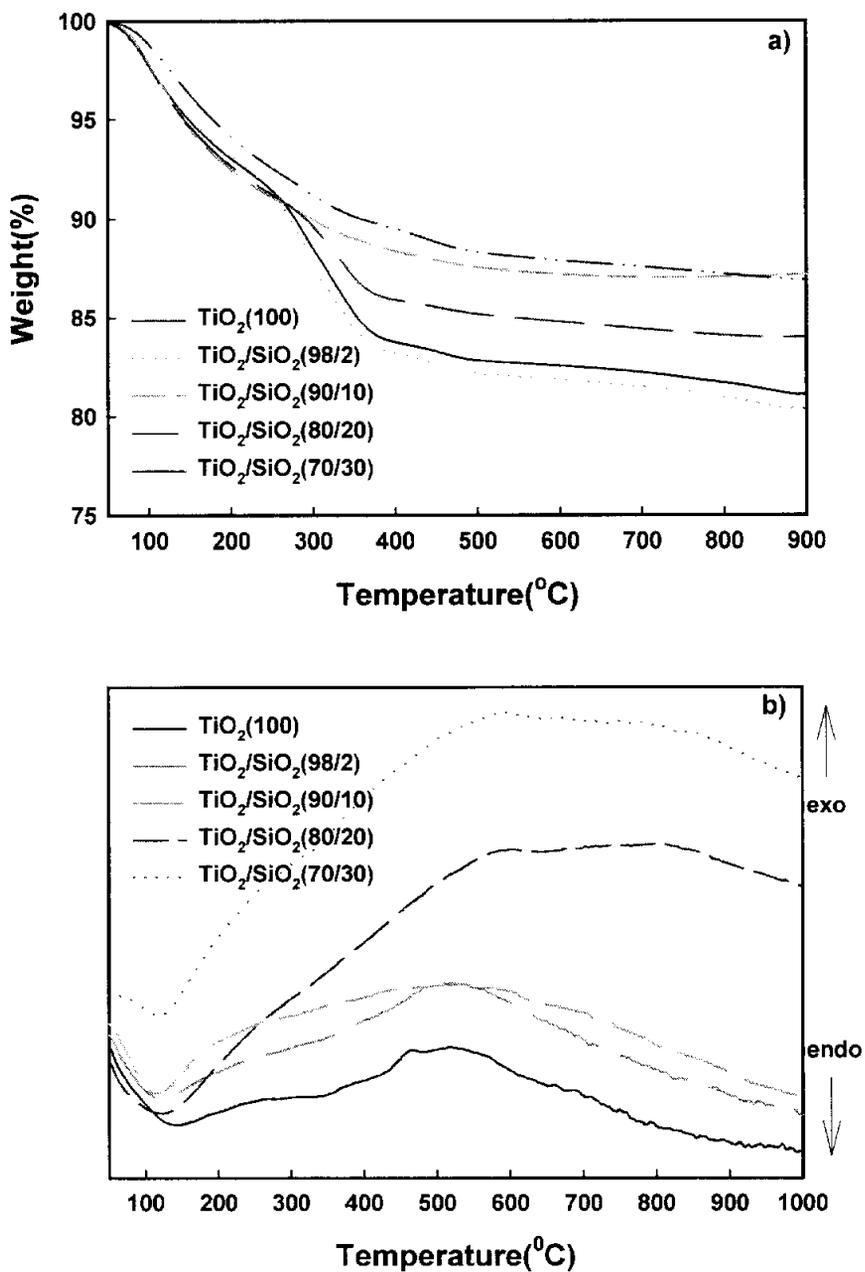


Figure 25. DTA-TGA curves of nanoparticles prepared at different TTIP/TEOS ratio: a) TGA and b) DTA.

### 4.3.2 X-선 회절분석

Figure 26은  $W_0$  비 1,  $R$  비 2의 조건에서  $TiO_2$ - $SiO_2$ 의 조성을 변화시켜 제조된 입자를 공기분위기에서 3시간 동안 500 °C로 소성한 후의 XRD 분석결과이며, 제조된 입자는  $2\theta = 25^\circ$  부근의 전형적인 anatase 구조를 가지는 것을 알 수 있다. 그리고 조성 변화에 따른 결정성 및 결정크기를 Table 12에 나타내었다.

$SiO_2$  함량이 증가할수록 결정성과 결정크기는 감소되는 경향을 나타내었으며,  $TiO_2$  함량이 100 %에서 30 %로 감소할수록 결정성은 59에서 25로, 결정크기는 10 nm에서 4nm로 감소하였다. 그리고 Figure 26에서  $TiO_2$ - $SiO_2$  조성이 70/30 을 가진 입자는 거의 비결정성으로 존재하는 것을 알 수 있다. 결정성과 결정크기 감소는 TEOS의 첨가량이 많을수록 Si-O-Si, Si-O-Ti 결합이 많이 형성되어 열적 안정성이 증가했기 때문으로 사료되며, Figure 29의 FT-IR 분석결과에서도 TEOS의 첨가량이 많을수록 940~960  $cm^{-1}$  범위의 Ti-O-Si와 1080~1105  $cm^{-1}$  범위의 Si-O-Si 결합세기가 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

Figure 27과 Table 13은  $R$  비 2, 소성온도 500 °C,  $TiO_2$ - $SiO_2$  조성이 90/10에서  $W_0$  비에 따라 제조된 입자의 XRD 분석한 결과를 나타내었으며, 이때 제조된 평균결정크기는 6 nm에서 9 nm의 범위를 가졌다.  $W_0$  비 1에서 10까지 증가시켰을 경우, 결정성 및 결정크기는 증가하는 경향을 확인할 수 있으나, 20에서는 다시 감소하였다. 이와 같은 결과는 마이크로에멀전 내에 물(water pool)의 양이 많아짐으로써 급격한 가수분해 반응이 일어나기 때문으로 생각되며,  $W_0$  비가 증가할수록 결정크기가 작아지는 것은 W/C (water in carbon dioxide) 마이크로에멀전에 의해 제조된  $TiO_2$  합성

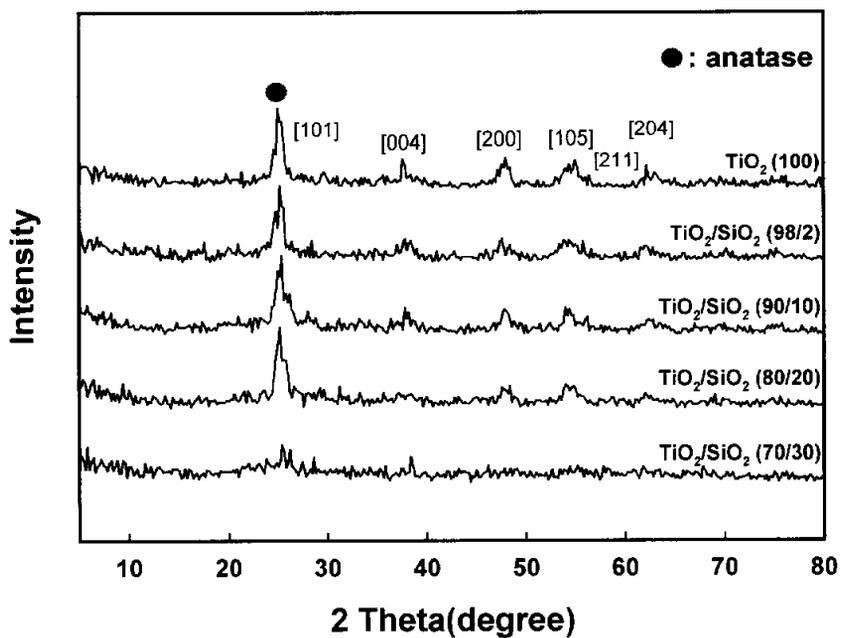


Figure 26. XRD patterns of nanoparticles prepared at different TTIP/TEOS ratio.

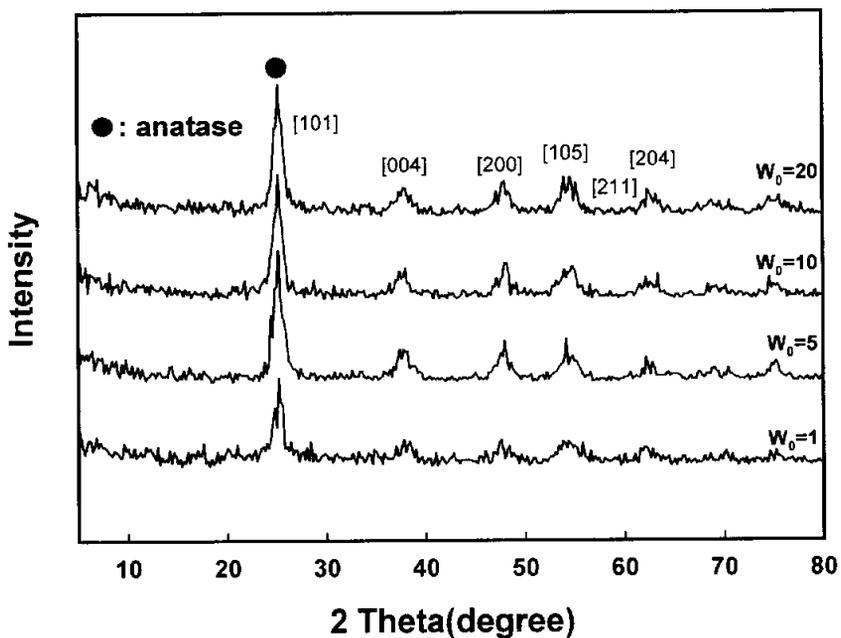


Figure 27. XRD patterns of nanosized  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (90/10) powders prepared at different  $W_0$  ratio.

**Table 12. Crystallinity and Crystallite Size of Nanosized TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Powders Prepared at Different TTIP/TEOS Ratio**

Preparation condition <sup>a</sup> (TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> ratio)	XRD		TEM
	Intensity <sup>b</sup>	Particle size [nm] <sup>c</sup>	Particle size [nm]
100	59	10	10
98/2	55	8	8
90/10	54	7	7
80/20	52	6	6
70/30	25	4	< 4

<sup>a</sup>  $W_0 = 1$ ;  $R = 2$ ; calcination temperature = 500 °C.

<sup>b</sup> anatase peak intensity at  $2\theta = 25^\circ$ .

<sup>c</sup> obtained by Scherrer equation.

**Table 13. Physical Properties of Nanosized TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Powders Prepared at Different W<sub>0</sub> Ratio**

Preparation condition <sup>a</sup> (W <sub>0</sub> ratio)	XRD		BET	TEM
	Intensity <sup>b</sup>	Particle size [nm] <sup>c</sup>	Surface area [m <sup>2</sup> /g]	Particle size [nm]
1	54	6	189	7
5	76	7	161	8
10	78	9	130	9
20	74	8	153	8

<sup>a</sup> TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ratio = 90/10; R = 2; calcination temperature = 500 °C.

<sup>b</sup> anatase peak intensity at 2θ = 25°.

<sup>c</sup> obtained by Scherrer equation.

에서도 유사한 결과를 나타내었다[63].

$W_0$  비 1,  $R$  비 2,  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  조성이 90/10의 조건에서 제조된 입자를 소성온도에 따라 XRD 분석한 결과를 Figure 28에 나타내었다. 대부분의 화학적인 방법으로 제조된  $\text{TiO}_2$ 는 준 안정한 anatase의 결정구조를 가지며 열처리를 하면 rutile 상으로 변한다. Kim 등은 비이온 계면활성제 NP-5를 사용하여 W/O 마이크로에멀전법에 의해 제조된  $\text{TiO}_2$ 는 약 500 °C에서 순수한 anatase가 형성되어, 약 650 °C에서 rutile 구조로 상 전이 됨을 보고하였고[64], Tanaka 등은 수열합성법에 의해  $\text{TiO}_2$ 를 제조하여, 약 600 °C에서 rutile 구조가 형성되는 것을 보고하였다[65]. 그리고 Viswanath 등은 졸-겔법으로  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (10/90~80/20의 몰 비)를 제조하였으며, 소성온도 900 °C에서 anatase 구조를 유지하였다[62]. 이와 같이 화학적인 방법에 의해 제조된  $\text{TiO}_2$ 의 결정구조는 전구체의 성질과 구조 및 합성 조건에 따라 의존한다.

Figure 28의 결과에서  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  조성이 90/10을 가진 입자는 소성온도 300 °C에서도 거의 비결정성 구조를 가지며, 소성온도가 증가할수록 anatase 결정성은 뚜렷하게 관찰되고, 800 °C로 노출된 입자에서도 rutile 구조 없이 여전히 anatase 결정을 가지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 Tanaka 등[65]의 연구에서는 순수한  $\text{TiO}_2$  합성에서 소성온도의 증가에 의해 결정크기는 크게 증가되었으나, Table 14에서  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  조성이 90/10을 가질 경우, 소성온도가 증가할수록 결정성 및 결정크기는 조금씩 증가하였고, 소성온도 400 °C에서 6 nm, 800 °C에서 14 nm 의 결정크기를 가졌다. 이러한 결과로부터  $\text{TiO}_2$  합성에서  $\text{SiO}_2$ 의 존재는 열적 안정성 증가에 기여하는 것을 알 수 있다.

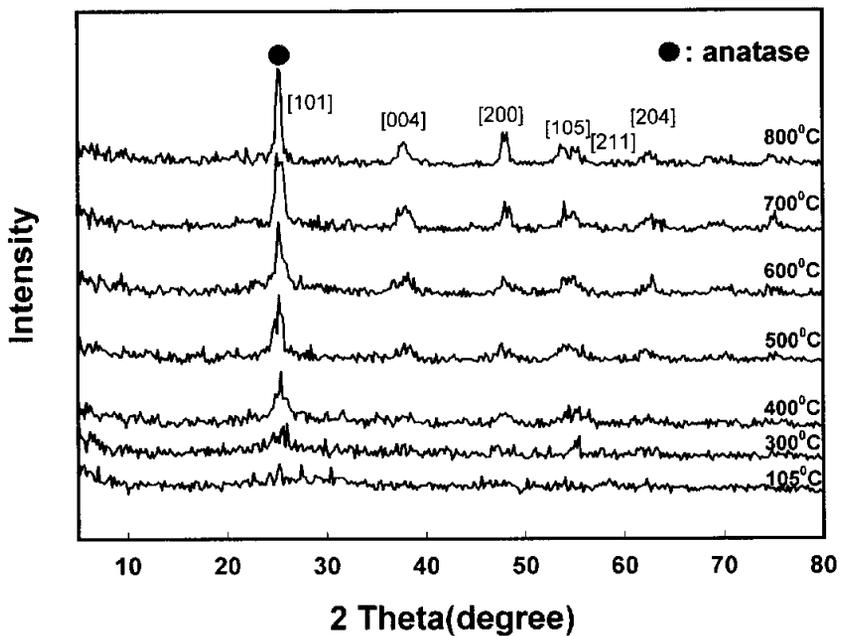


Figure 28. XRD patterns of nanosized  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (90/10) powders calcined at different temperature.

**Table 14. Physical Properties of Nanosized TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Powders  
Calcined at Various Temperature**

Preparation condition <sup>a</sup> (calcination Temp.[°C])	XRD		BET
	Intensity <sup>b</sup>	Particle size [nm] <sup>c</sup>	Surface area [m <sup>2</sup> /g]
400	44	6	215
500	54	7	189
600	58	8	136
700	61	10	98
800	76	14	43

<sup>a</sup> TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ratio = 90/10;  $W_0 = 1$ ;  $R = 2$ .

<sup>b</sup> anatase peak intensity at  $2\theta = 25^\circ$ .

<sup>c</sup> obtained by Scherrer equation.

### 4.3.3 FT-IR 분석

$W_0 = 1$ ,  $R = 2$ 의 조건에서 제조한 입자에 있어서  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  조성에 따른 화학적 구조와 분자 결합 상태를 알아보기 위하여 공기분위기에서 소성 온도 500 °C, 3시간 열처리한 후 FT-IR로 분석하였으며, 그 결과를 Figure 29에 나타내었다.

시료의 전처리는 에탄올로 1시간 동안 세척한 후 100 °C에서 12시간 동안 진공건조기에서 건조하였다.

580  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Ti-O 결합에 의한 흡수피크이며, 1620  $\text{cm}^{-1}$  부근과 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 OH에 의해, 그리고 940~960  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Ti-O-Si, 1080~1105  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Si-O-Si 결합의 신축진동에 의한 피크로 보고되었다[56]. 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근에서의 흡수피크는 물리적 흡착수에 의한 -OH 기와 Ti 또는 Si와의 결합인 Ti-OH, Si-OH 결합에 의한 적외선 흡수진동을 의미하며, 1620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Ti-OH와 Ti-O 결합에 의한 적외선 흡수진동을 나타낸다[57]. 순수한  $\text{TiO}_2$  결정입자의 경우, Ti-O-Si 결합에 의한 940~960  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크와 Si-O-Si 결합에 의한 1080~1105  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 관찰되지 않으며,  $\text{SiO}_2$  함량이 10 % 이상에서 이들 피크는 관찰되기 시작하여,  $\text{SiO}_2$  조성이 증가할수록 강하게 나타남을 확인할 수 있다. 그리고 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 넓은 밴드와 1620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 밴드는 수소결합을 갖고 있는 물분자와 결합한 Ti-OH 또는 Si-OH 결합의 O-H 신축진동에 연관되어,  $\text{SiO}_2$  함량이 증가할수록 강하게 흡수되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서 제조한 결정입자 내에 Ti-O-Si 결합을 가지고 있으며, 결정입자 내의  $\text{SiO}_2$  함량이 증가할수록 Ti-O-Si의 결합정도가 증가함을 알 수 있다.

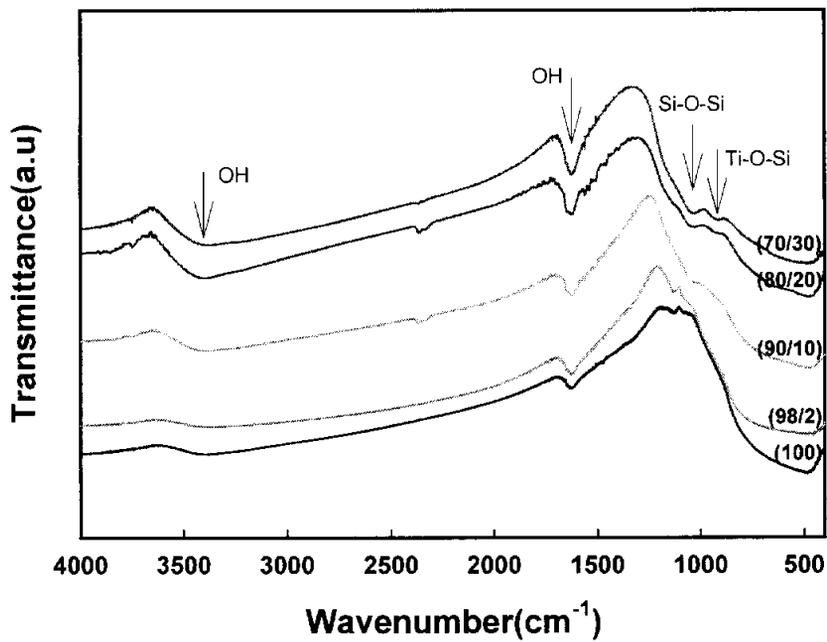


Figure 29. FT-IR spectra of nanoparticles prepared at different TTIP/TEOS ratio.

Figure 30은  $W_0$  비 1,  $R$  비 2,  $TiO_2-SiO_2$  조성이 90/10을 가지는 시료를 각 열처리 온도별로 10 °C/min 승온 속도로 소성하여 3 시간 동안 유지시킨 시료에 대한 FT-IR 분석결과이다. 105 °C에서 건조만 수행한 입자와 300 °C로 소성한 입자는 1450  $cm^{-1}$  부근과 1530  $cm^{-1}$  범위의 C-H에 의한 유기물에 의한 흡수 피크가 상당히 강한 강도로 나타났다[66]. 소성온도 400 °C이상 증가시켰을 경우 1450  $cm^{-1}$  부근과 1530  $cm^{-1}$  범위의 피크는 거의 나타나지 않았으며, 이 결과로부터 잔류된 유기물은 소성에 의해서 거의 제거되는 것을 알 수 있다. 소성온도 800 °C에서는 3400  $cm^{-1}$  부근의 피크는 거의 나타나지 않았으나, 1620  $cm^{-1}$  부근의 흡수피크는 아직 존재하는 것을 확인할 수 있다. 소성온도가 증가할수록 1620  $cm^{-1}$ 과 3400  $cm^{-1}$  부근의 흡수피크가 감소되는 것은 비결정성 구조가 결정성 anatase 구조로 전이되는 것을 의미하며, XRD 분석결과에서도 확인되었다. 또한 소성온도가 증가할수록 Si-O-Si 결합에 의한 1080~1105  $cm^{-1}$  부근의 피크는 강하게 흡수되는 것을 확인할 수 있다. 이들의 결과로부터 제조된 결정내의 물리적 흡착수는 쉽게 제거되나, 반면 화학적 흡착수 또는 Ti, Si와 결합된 -OH기는 비교적 높은 온도에서도 제거가 되지 않고, 열처리 온도 상승에 의해 Si-O-Si 결합이 많이 형성된다는 것을 알 수 있다.

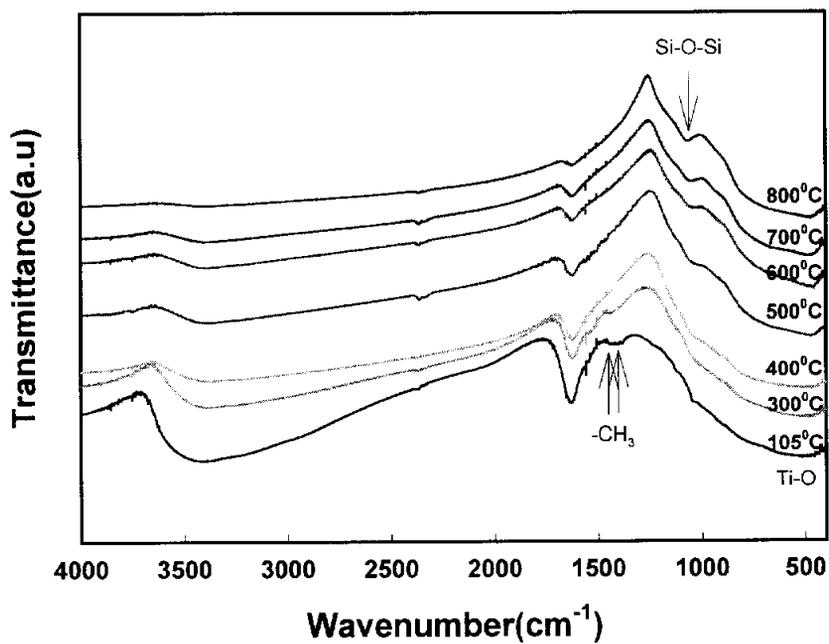


Figure 30. FT-IR spectra of nanosized  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (90/10) powders calcined at different temperature.

#### 4.3.4 표면적

Figure 31은  $W_0$  비 1,  $R$  비 2의 조건에서  $TiO_2$ - $SiO_2$ 의 조성을 변화시켜 500 °C로 소성하여 얻어진 입자의 BET 표면적과 기공부피(pore volume)를 나타내었다. 표면적은  $SiO_2$  함량이 증가할수록 현저히 증가하였으며, 순수한  $TiO_2$  입자는  $72 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $TiO_2$ - $SiO_2$  조성이 70/30은  $275 \text{ m}^2/\text{g}$  을 가졌다. 그리고 기공부피는  $SiO_2$  함량이 증가할수록 증가되는 경향을 나타내었으나,  $SiO_2$  함량이 20 % 이상에서는 다시 감소되었다.

$SiO_2$  함량의 증가에 의한 표면적 크기는 일반적으로  $TiO_2$ 보다  $SiO_2$ 의 표면적이 크다는 사실에 근거하고 있으며,  $TiO_2$  결정내의  $SiO_2$ 가 존재함으로써 표면적이 증가하는 것으로 판단된다. 표면적과 기공부피의 변화는 Park 등의 연구결과와 비슷한 경향을 나타내었고,  $TiO_2$  결정입자 내 존재하는 비결정성  $SiO_2$ 는 높은 온도에서 표면적 감소를 억제한다고 보고하였다[67].

소성온도에 따른 표면적 변화를 알아보기 위해,  $TiO_2$ - $SiO_2$  조성이 90/10인 입자의 각 소성온도에 따른 표면적 변화를 관찰하였으며, 그 결과를 Table 14에 나타내었다. 표면적은 소성온도가 증가할수록 감소하였고, 소성온도 400 °C에서  $215 \text{ m}^2/\text{g}$ , 소성온도 800 °C에서  $43 \text{ m}^2/\text{g}$  로 나타났다. Kim 등에 의해 제조된 순수한  $TiO_2$ 의 소성온도 변화에 대한 표면적은, 소성온도 300 °C에서 700 °C로 상승시켰을 경우, 약 55 배 이상 감소되는 것을 볼 수 있으나[64], 본 연구에서는  $TiO_2$ - $SiO_2$  조성이 90/10일 경우, 소성온도 400 °C에서 800 °C 상승에 의해 표면적은 약 5배정도 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 위에서 언급하였듯이  $TiO_2$  결정내의 비결정성  $SiO_2$  첨가는 높은 온도에서 표면적 감소를 억제하는 효과를 가지는 것을 확인할 수 있다.

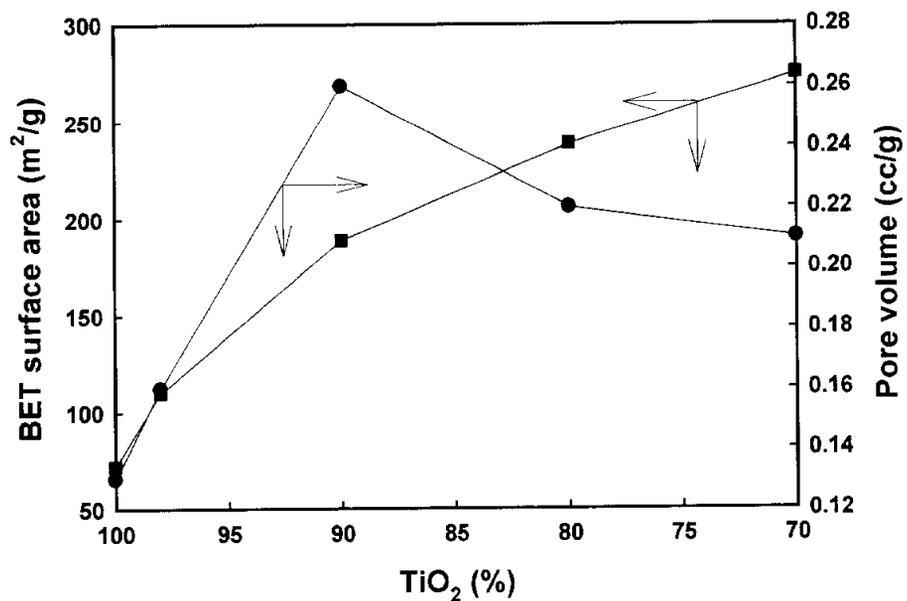


Figure 31. BET surface area and pore volume of nanoparticles prepared at different TTIP/TEOS ratio.

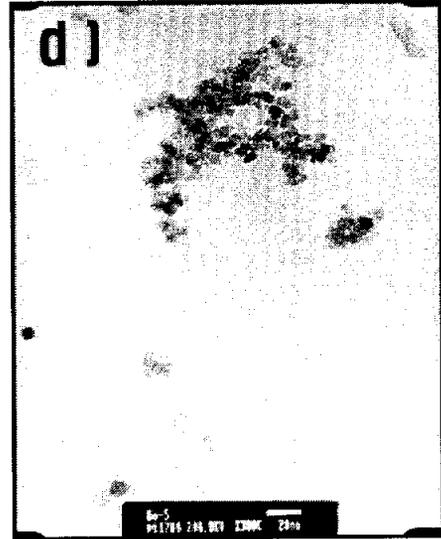
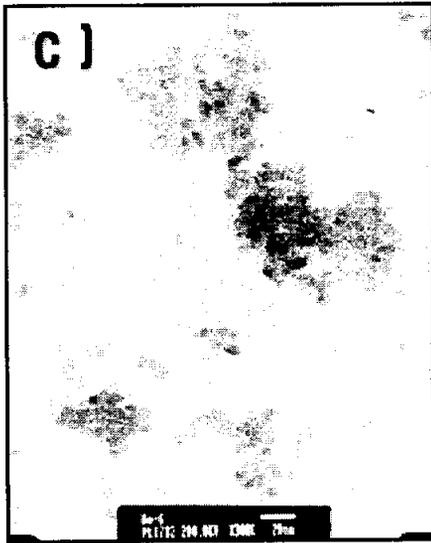
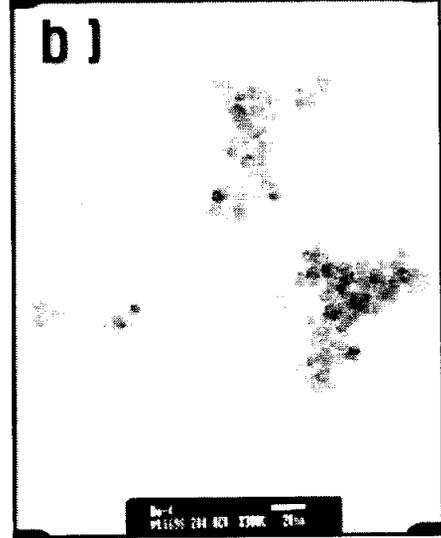
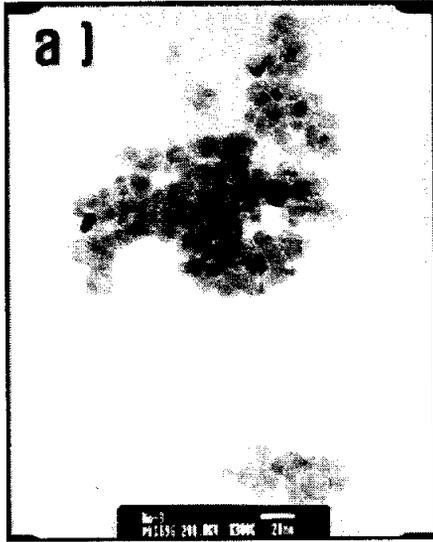
$R$  비 2, 소성온도 500 °C,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  조성이 90/10의 조건에서  $W_0$  비에 따라 제조된 입자의 표면적 분석결과는 Table 13에 나타내었다.  $W_0$  비 1에서 10으로 증가시켰을 경우, 표면적은 189  $\text{m}^2/\text{g}$ 에서 130  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 감소하는 경향을 보였지만,  $W_0$  비 20일 경우, 표면적은 다시 증가하였다. 이것은 TEM의 분석결과에서 볼 수 있듯이  $W_0$  비 10보다 20의 조건에서 형성된 결정입자가 작아짐으로서 나타나는 결과로 판단된다.

### 4.3.5 TEM

본 연구에서 Ti-O-Si 입자 형성은 반응기 내의 용매 사이클로헥산과 조건에 해당하는 양의 계면활성제와 물을 첨가함으로써 형성하였으며, TTIP 보다 반응 속도가 느린 TEOS에 대한 가수분해 반응을 약 1시간 정도 먼저 수행한 후, 조건에 해당하는 TTIP를 서서히 투입하여 3시간 동안 계속 교반함으로써 입자를 생성시켰다. 이때 생성된 Ti-O-Si 입자는 교반을 정지시켰을 경우, 투명하면서 유백색의 입자가 침전 없이 매우 안정하게 분산되어 있었다.

Figure 32는  $W_0$  비 1,  $R$  비 2의 조건에서  $TiO_2-SiO_2$  조성변화에 따라 제조된 입자를 500 °C로 소성하여 에탄올에 분산한 후, TEM 촬영한 결과이며, 이때 결정크기는 하나하나의 입자크기를 계산하여 평균한 값으로써 Table 12에 평균결정크기를 나타내었다.  $SiO_2$  함량이 증가할수록 결정크기는 감소하였고, 결정모양은 불 균일한 구형의 형태에서 거의 균일한 구형으로 변화되는 것을 확인할 수 있다. 순수한  $TiO_2$  입자의 결정크기는 약 10 nm,  $TiO_2-SiO_2$  조성이 70/30인 입자는 약 4 nm 이하의 평균 결정 크기를 가졌으며, 70/30인 입자는 구형의 형태보다는 오히려 다공성을 가진 것처럼 보여진다.

Figure 33은  $TiO_2-SiO_2$  조성이 90/10,  $R$  비 2에서  $W_0$  비에 따라 제조된 결정을 나타내었으며, 모든 조건에서 제조된 촉매는 대체로 구형이고, 또한 아주 균일한 분포를 갖는 것으로 관찰되었고, 평균결정크기를 Table 13에 나타내었다.  $W_0$  비 1에서 10으로 증가할수록 결정크기는 7 nm에서 9 nm로 증가하는 경향을 나타내었지만,  $W_0$  비 20일 경우 다소 작아지는 것을 확인할 수 있다. 이상의 결과에서  $W_0$  비에 따른 결정크기 변화는 표면적





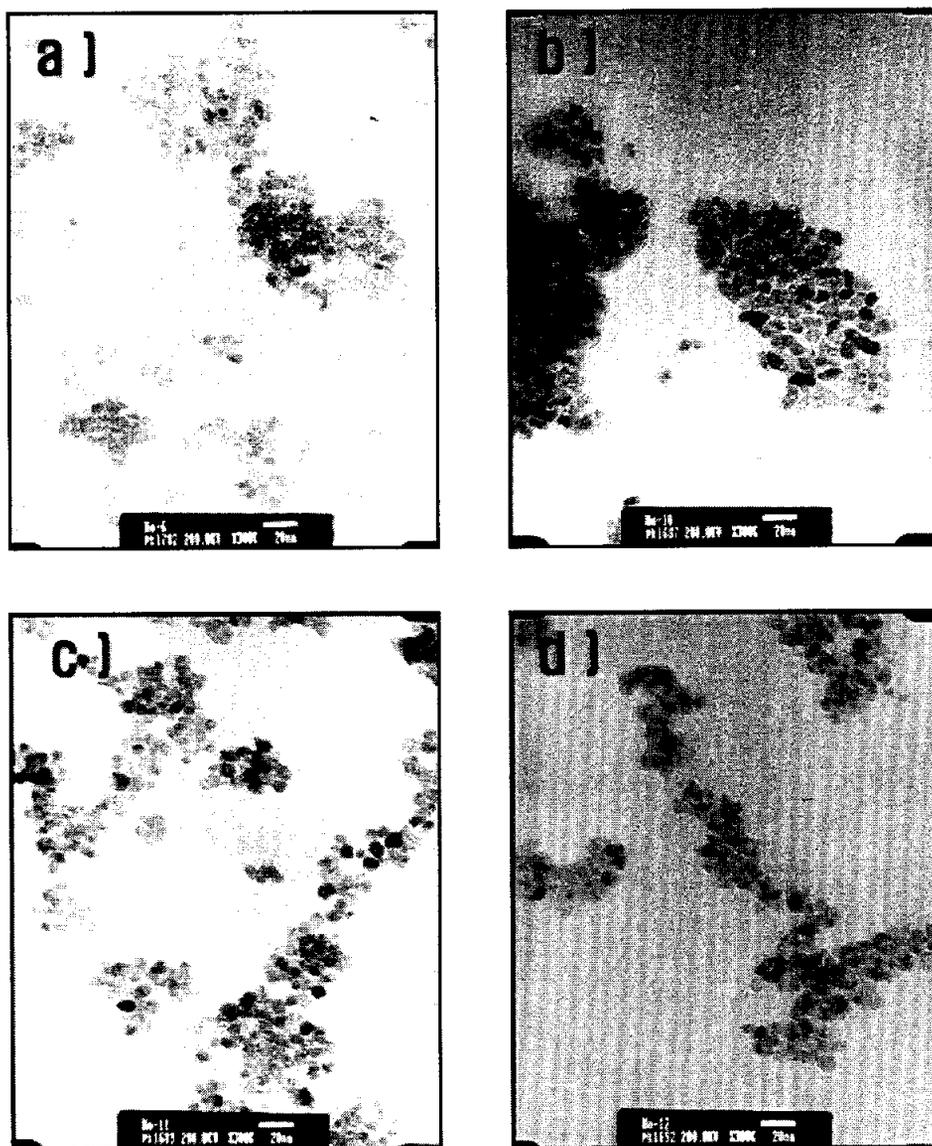


Figure 33. TEM images of nanosized  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (90/10) powders prepared at different  $W_0$  ratio: a)  $W_0 = 1$ , b)  $W_0 = 5$ , c)  $W_0 = 10$  and d)  $W_0 = 20$ .

변화 및 Scherrer 식에 의한 평균결정크기 변화와 비슷한 경향을 나타내었다.

이상과 같은 결과에서  $W_0$  비에 따른 입자 크기변화는  $W_0$  비가 증가하면, 역상마이셀 내의 가수분해에 참여하는 물 입자크기(water pool size)가 커지는데 기인된 것으로 판단되고, 또한 일정 이상의  $W_0$  비를 가질 경우 가수분해반응이 급격하게 일어나서 입자 크기 조절에 어려움이 따르는 것으로 사료된다.

#### 4.3.6 광분해 특성

반응성 실험에서 반응액의 pH는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 사용하여 7로 유지하였다. 산화제로서 필요한 산소는 공기를 사용하였으며, 200 cc/min의 속도로 공급하였다.

Table 15는  $W_0$  비 1,  $R$  비 2의 조건에서  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  조성변화에 따라 제조된 입자를 500 °C로 소성하여 p-니트로페놀에 대한 광활성 능력을 조사한 결과이며, 각각 속도상수로 나타내었다. 광분해 결과에서  $\text{TiO}_2$  조성이 100 %에서 90/10으로 감소할수록 광활성 능력은 증가되었으며,  $\text{SiO}_2$  함량이 10 %일 때 가장 우수하였다. 그리고  $\text{SiO}_2$  함량이 20 % 이상에서는 다시 감소되는 경향을 나타내었으며, 이것은 광촉매 반응이  $\text{TiO}_2$  표면에 주로 일어나므로  $\text{TiO}_2$ 를 둘러싼  $\text{SiO}_2$ 가 빛의 조사를 방해하거나, 또는  $\text{SiO}_2$  표면에 반응물을 먼저 흡착시켜  $\text{TiO}_2$  표면에서 광분해 활성을 감소시키는 것으로 판단된다. Anderson 등의 연구에 의하면 졸-겔법으로 Ti/Si 비를 달리하여 제조한  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  촉매에서 rhodamine의 광분해를 행한 결과  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  비가 30/70일 때 상용화된 촉매보다 약 3배 정도의 큰 활성을 보인다고 하였으며, 이것은 표면적이 큰  $\text{SiO}_2$ 가  $\text{TiO}_2$  활성점 부근에 많은 반응물을 흡착하여  $\text{TiO}_2$ 로의 전달을 촉진하여 산화반응의 효율을 증가시키기 때문으로 보고하였다[68].

그리고 촉매 표면의 OH 그룹, 표면적 및 기공부피 등이 p-니트로페놀의 광활성에 미치는 영향을 살펴보면, Figure 29와 31의 결과에서  $\text{SiO}_2$  첨가량이 증가할수록 촉매 표면의 OH 그룹과 표면적은 증가하지만, 광활성 능력은  $\text{SiO}_2$  첨가량이 10 %까는 증가하다 그 이상에서는 다시 감소하였다. 하지만 기공부피는  $\text{SiO}_2$  첨가량이 10 %까지 증가하다 다시 감소하는 것을

**Table 15. Apparent First-Order Constant ( $K'$ ) of p-Nitrophenol  
Photodegradation at Different  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  Ratio:  $W_0 = 1$ ;  
 $R = 2$ ; Calcination Temperature = 500 °C**

$\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ratio	$K \times (10^3 \text{ min}^{-1})$
100	1.3
98/2	1.4
90/10	1.8
80/20	1.2
70/30	0.9

알 수 있으며, 이 결과로부터 p-니트로페놀의 광분해 능력은 촉매가 가지는 기공부피와 깊은 상관성을 가진다는 것을 알 수 있다. Park 등의 연구 결과에서도 trichloroethylene 광분해 능력은 SiO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 활성은 우수하였고, 기공부피가 가장 큰 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 비가 70/30일 때 가장 우수한 것으로 보고하였다[67].

따라서 본 실험에서 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 조성비에 따른 활성 능력은 SiO<sub>2</sub> 첨가에 의한 표면적 및 촉매표면의 OH 그룹 증가로 인해 순수한 TiO<sub>2</sub>에 비해 우수한 경향을 나타내었으나, 표면적과 촉매표면의 OH 그룹의 지배적인 영향보다 오히려 촉매 기공부피의 영향을 받는 것으로 확인되었다.

Figure 34는 W<sub>0</sub> 비 1, R 비 2, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 조성이 90/10을 가지는 촉매를 500 °C로 소성하여 p-니트로페놀의 초기농도에 따른 광활성 능력을 나타내었으며, 반응시간에 따라 남아 있는 p-니트로페놀의 농도로 표기하였다. 반응물 p-니트로페놀의 농도는 반응시간에 따라 거의 직선적으로 감소하였고, 초기 농도가 낮을수록 직선의 기울기는 증가하는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 p-니트로페놀에 대한 광분해는 1차 반응 속도식(pseudo-first order kinetics)을 따르고 있음을 알 수 있다. 광촉매에 의한 bromate[52], chlorophenol[69], nitrophenol[70] 등의 분해 반응에서도 같은 형태의 반응 속도식에 의해 진행되는 것으로 보고되고 있다.

Figure 34에서 초기농도가 감소할수록 반응속도가 증가하는 것으로부터, 광촉매 반응은 오염물질분해에 있어서 저농도의 유해물질 제거에도 더욱 효과적임을 알 수 있다.

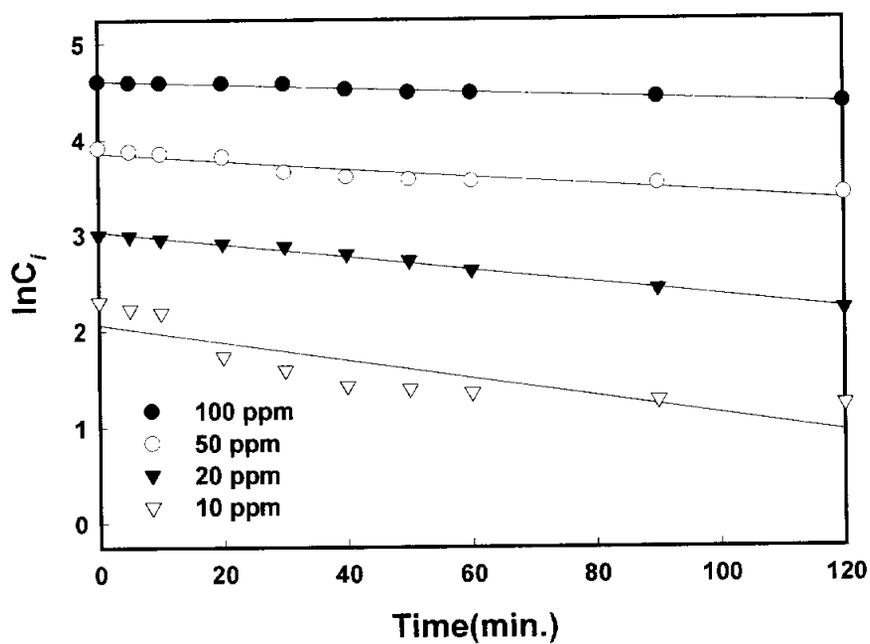


Figure 34. Effect of initial concentration of p-nitrophenol on the photocatalytic degradation over  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (90/10) catalyst:  $W_0 = 1$ ,  $R = 2$  and calcination temperature =  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.7 요약

AOT/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/H<sub>2</sub>O 계에서 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 복합산화물을 제조하였으며, SiO<sub>2</sub> 함량 변화와 W<sub>0</sub> (H<sub>2</sub>O/AOT molar ratio)비에 따른 결정입자의 물리·화학적 특성 및 p-니트로페놀에 대한 광분해 활성을 조사한 결과 다음과 같이 요약하였다.

1) 소성온도에 따른 구조 분석에서 TiO<sub>2</sub> 결정내 SiO<sub>2</sub> 함량이 많을수록 열적 안정성과 표면적은 증가하였다. 소성온도가 높을수록 결정성과 결정크기도 증가하였으며, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 조성이 90/10의 입자는 소성온도 800 °C에서 anatase 구조를 가졌다.

2) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 복합산화물에서 Ti, Si와 결합된 -OH 기는 비교적 높은 온도에서도 제거되지 않았으며, 열처리 온도 상승에 의해 Si-O-Si 결합이 많이 형성되었다. 또한 촉매의 표면적은 소성온도 500 °C에서 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 조성이 70/30인 입자가 275 m<sup>2</sup>/g로 가장 높은 표면적을 가졌다.

3) 제조된 촉매는 대체로 구형이고 아주 균일하게 형성되었고, W<sub>0</sub> 비가 증가할수록 결정크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 조성이 70/30은 약 4 nm 이하의 결정크기를 가졌다. 그리고 SiO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 결정성과 결정크기는 감소되었고, Ti-O-Si, Si-O-Ti 결합은 많이 형성되었다.

4) 반응물 p-니트로페놀에 대한 광분해 실험은 1차 반응 속도식 (pseudo-first order kinetics)을 따르며, 광분해 활성은 표면적과 촉매표면의 OH 그룹 영향보다 기공부피의 영향을 받는 것으로 확인되었고, 순수한 TiO<sub>2</sub> 보다 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 조성이 90/10인 촉매가 가장 우수하였다.

## 4.4 비이온계면활성제를 사용하여 W/O계에서 나노크기 TiO<sub>2</sub> 합성 및 광분해 특성: 계면활성제의 친유기 영향

### 4.4.1 열분석

Figure 35는 계면활성제 종류에 따라 제조된 입자를 승온 온도 10 °C/min의 속도로 50~900 °C 범위에서 열분석한 결과이며, 계면활성제의 종류에 따라 제조된 입자의 분석결과는 거의 유사하게 나타났다.

TGA 분석결과는 약 350 °C 부근까지 질량이 현저히 감소하고 400 °C 이상에서는 다소 완만히 감소하는 경향을 나타내었으며, 전체적으로 약 25%의 질량이 감소함을 보였다. DTA 분석결과는 100 °C 부근에서 흡열 피크와 약 450 °C, 510 °C, 580 °C 부근에서 세 개의 발열 피크를 관찰할 수 있었으며, 100 °C 부근에서의 흡열 피크는 제조된 입자에 물리적으로 흡착되어 있는 부착수의 증발에 의한 것으로 판단되며, 450 °C 부근의 발열 피크는 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해에 의해 기인된 피크로 사료된다. 510 °C 부근에서의 발열 피크는 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작됨을 의미하며, 이는 Figure 37의 FT-IR 분석결과에서 500 °C로 소성한 촉매의 스펙트럼이 1300 ~ 1800 cm<sup>-1</sup> 범위의 피크가 현저히 줄어든 것으로부터 알 수 있다. 580 °C 부근에서 발열피크는 anatase 구조가 rutile 구조로 상 전이가 일어남을 보여주고 있으며, 이는 Figure 36의 XRD 분석결과에서도 거의 유사한 결과를 확인할 수 있다.

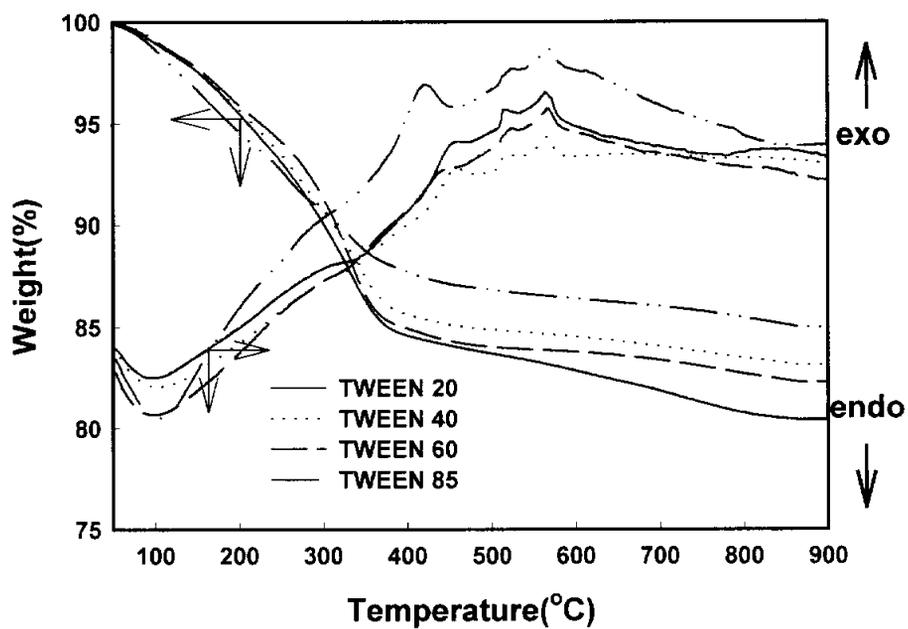


Figure 35. TGA-DTA curves of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by different surfactant at  $W_0 = 0.5$ ,  $R = 2$ .

#### 4.4.2 X-선 회절분석

촉매는 소성온도에 따라 결정구조, 기공 및 입자 크기, 표면적 등과 같은 성질들이 크게 영향을 받으며 이에 따라 촉매의 반응 활성이 결정되기 때문에 소성온도는 촉매의 제조과정에서 매우 중요한 변수로 작용한다. 문헌에 보고된 바에 의하면  $\text{TiO}_2$  촉매의 구조는 크게 무정형, anatase, rutile, brookite 등의 4 가지로 구분되며, 전구체의 성질과 제조 조건 및 소성온도 등에 의존한다[53, 54].

Figure 36과 Table 16은 Tween 60을 사용하여  $W_0 = 0.5$ ,  $R = 2$ 의 조건에서 제조된 입자의 소성온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타내었다.

비결정성 구조에서 anatase 구조로의 상변화는 400 °C에서 500 °C의 온도 범위에서 완전히 일어나고, 100~300 °C의 소성온도에서는 다른 소성온도와 비교했을 경우 아직 비결정성 구조가 존재하는 것으로 관찰된다. 소성온도 600 °C에서 노출된 입자는 anatase 상이 rutile 상으로 변환되기 시작하여 800 °C에서는 거의 rutile 상으로 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 XRD 회절 곡선으로부터 알 수 있는 바와 같이 소성온도가 증가할수록 결정성 및 결정크기는 증가하는 것으로 나타났다.

Table 16은 같은 조건으로 제조된 입자의 소성온도에 따른 결정크기를 Scherrer 식에 의해 계산된 평균결정크기로 나타내었다[7]. Table 16에서 300 °C로 소성된 입자는 4 nm의 결정크기를 가지고, 같은 조건으로 제조된 입자를 800 °C로 소성하였을 경우 51 nm로 결정이 약 10 배 이상 성장하는 것을 확인할 수 있다.

마이크로에멀전에 의한 미세입자 제조시  $W_0$  비와 계면활성제 소수기의 크기가 결정성 및 결정크기에 미치는 영향을 알아보기 위해 소수기의 크기

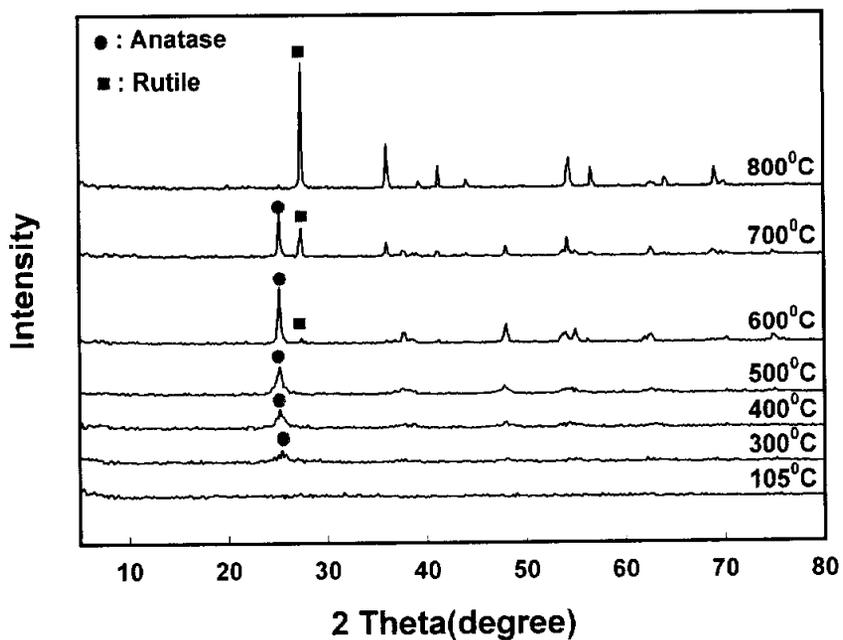


Figure 36. XRD patterns of nanosized  $\text{TiO}_2$  powders prepared at different calcination temperature:  $W_0 = 0.5$ ,  $R = 2$ .

**Table 16. Surface Area and Crystallite Size of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders:  $W_0 = 0.5$ ;  $R = 2$**

Calcination Temperature(°C)	XRD		BET
	Structure	Crystallite size <sup>a</sup> (nm)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
105	Amorphous	-	443
300	Anatase	4	225
400	Anatase	6	158
500	Anatase	10	73
600	Anatase/Rutile	25/	42
700	Anatase/Rutile	35/43	-
800	Rutile	51	-

<sup>a</sup> obtained by Scherrer equation

가 다른 비이온 계면활성제를 사용하였으며, 그 결과를 Table 17에 나타내었다. 이때 사용된 계면활성제는 친수기 polyoxyethylene이 20 몰로 일정한 Tween 시리즈를 사용하였다.

Table 17의 XRD 분석결과에서 각각의 조건에 따라 제조된 입자를 500 °C로 소성하였을 경우 대부분 anatase 구조를 가졌으며, 소수기의 크기가 증가할수록 평균결정크기는 12 nm에서 9nm로 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 물과 오일 계면에 존재하는 계면활성제 소수기의 크기가 증가할수록 계면을 보다 경직되게 하는 효과를 주게되어 소수기의 크기가 작은 것보다 역상마이셀내로 들어가는 물의 양이 보다 적어져서 일어난 것으로 판단된다. 또한 소수기의 사슬이 길수록, 첨가하는 양이 많아질수록 이러한 경향은 더욱 두드러지게 나타날 것으로 사료된다.

계면활성제 첨가량에 따른 결정크기는 Table 17에서와 같이 첨가량이 많을수록, 즉  $W_0$  비가 감소할수록 결정크기는 13 nm에서 9 nm로 작아지는 것으로 나타났다.

**Table 17. Physical Properties of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders Prepared by Various Conditions: Calcination Temp. = 500 °C**

Conditions		BET	XRD	TEM	
		Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Structure	Crystallite size <sup>a</sup> (nm)	Crystallite size (nm)
$W_0 = 0.5,$ $R = 2$	Tween 20	58	Anatase	12	14
	Tween 40	61	Anatase	11	13
	Tween 60	73	Anatase	10	12
	Tween 85	96	Anatase	9	10
Tween 60, $R = 2$	$W_0 = 0.25$	88	Anatase	9	11
	$W_0 = 0.5$	73	Anatase	10	12
	$W_0 = 5$	68	Anatase	11	13
	$W_0 = 10$	60	Anatase	13	13

<sup>a</sup> obtained by Scherrer equation

#### 4.4.3 표면적

조건에 따라 제조된 촉매의 표면적은 BET식에 의해 계산하였으며, 그 결과를 Table 17에 나타내었다.

동일한 조건에서 계면활성제의 소수기의 크기가 증가할수록 표면적은 58  $\text{m}^2/\text{g}$ 에서 96  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 증가하였고, 같은 소수기의 크기에서 계면활성제 첨가량이 많을수록, 즉  $W_0$  비가 감소할수록 표면적은 60  $\text{m}^2/\text{g}$ 에서 88  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 사용되어진 계면활성제 종류와 첨가량에 따라 평균입자 크기가 감소하였기 때문이라고 판단된다.

본 실험에서 제조된  $\text{TiO}_2$  입자의 표면적은 계면활성제 Tween 85를 사용하여  $W_0 = 0.5$ ,  $R = 2$ 의 조건에서 제조된 입자의 비표면적이 96  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 가장 높게 측정되었으며, 이는 보통  $\text{TiO}_2$  광촉매연구에 많이 사용되는 Degussa P25나 Sabate 등이 제조하여 사용한(50~60  $\text{m}^2/\text{g}$ )것 보다 큰 값이다[55].

#### 4.4.4 FT-IR 분석 결과

Tween 60을 사용하여  $W_0 = 0.5$ ,  $R = 2$ 의 조건에서 제조된 입자를 105, 300, 400, 500, 600, 700, 800 °C에서 각각 3시간 열처리하여 FT-IR을 분석하였으며, 그 결과를 Figure 37에 나타내었다.

시료의 전처리는 에탄올로 1시간 동안 세척한 후 100 °C에서 12시간 동안 진공건조기에서 건조하였다.

580  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Ti-O 결합에 의한 흡수피크이며, 1620  $\text{cm}^{-1}$  부근과 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 OH 에 의한 것으로 판단된다[56]. 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근에서의 흡수피크는 -OH 기와 Ti 와의 결합인 Ti-OH 결합에 의한 적외선 흡수진동을 의미하며, 1620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Ti-OH 와 Ti-O 결합에 의한 적외선 흡수진동을 나타낸다[57]. 즉, 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 넓은 밴드와 1620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 밴드는 수소결합을 갖고 있는 물분자와 결합한 Ti-OH 결합의 O-H 신축진동에 연관된다. 따라서 본 실험에서 생성된 입자는 비결정성을 가지며, 105 °C에서 건조만 수행한 입자는 900  $\text{cm}^{-1}$ 에서 1300  $\text{cm}^{-1}$  범위의 유기물에 의한 흡수 피크가 상당히 강한 강도로 나타났다. 열처리 온도가 105 °C에서 600 °C로 증가할수록 900  $\text{cm}^{-1}$ 에서 1300  $\text{cm}^{-1}$  범위는 거의 나타나지 않아 잔류된 유기물은 대부분 제거되는 것을 알 수 있고, 또한 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근과 1620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수피크는 상당히 감소하여 결정성 anatase 구조로 전이되는 것을 확인할 수 있다.

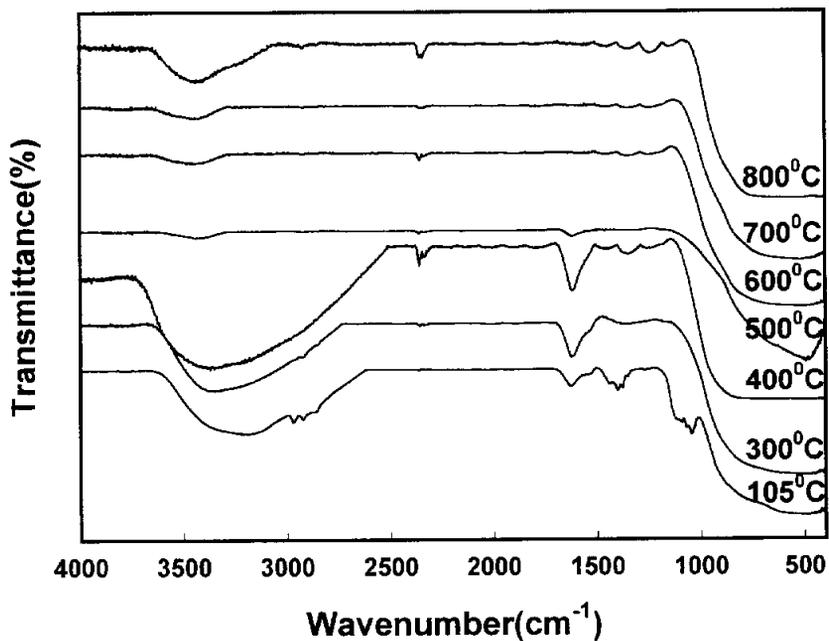


Figure 37. FT-IR spectra of nanoparticles prepared at different calcination temperature:  $W_0 = 0.5$ ,  $R = 2$ .

#### 4.4.5 TEM

마이셀을 이용한 마이크로에멀전의 제조에 미치는 공정변수들로는 계면활성제의 종류, 보조계면활성제, 물의 농도, 유기용매, 가수분해반응온도, pH 등이 있다. 본 실험에서는 앞서 설명한 바와 같이 비이온계면활성제의 첨가량과 소수기의 크기에 따른 결정입자의 크기, 모양, 크기 분포 등을 TEM 분석에 의해 확인하였으며, 그 결과를 Figure 38, Figure 39 및 Table 17에 각각 나타내었다.

Figure 38은 비이온계면활성제 소수기의 크기가 다른 각각의 계면활성제를 사용하여  $W_0 = 0.5$ ,  $R = 2$ 의 조건에서 제조된 입자를 열처리 온도 500 °C로 결정화한 후 TEM 촬영한 결과이다.

모든 조건에서 제조된 입자는 대체로 구형이고, 또한 아주 균일한 입자 분포를 가졌으나, 비이온계면활성제는 음이온계면활성제보다 화학적 안정성이 떨어져 생성된 입자의 응집현상이 증가함을 알 수 있다. 또한 사용되어진 비이온계면활성제의 소수기 크기가 증가할수록 결정입자의 크기는 14 nm에서 10 nm로 작아지는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 앞의 XRD 분석결과에서 언급하였듯이 물과 오일 계면에 존재하는 계면활성제 소수기의 크기가 감소할수록 계면을 보다 유연하게 하여 역상마이셀 속으로 용해되어지는 물의 양이 많아지게 되어 일어나는 현상으로 판단된다.

일반적으로 졸-겔법에 의해  $TiO_2$ 를 제조하는데 있어 물은 핵생성과 입자 성장을 결정하는데, 균일한 핵 형성은 물과 Ti 전구체인 알콕사이드의 물 비가 중요한 요인으로 작용되어진다. 물과 Ti-알콕사이드의 물 비가 커질수록 핵 형성이 입자성장보다 우세한 경향을 지니며 보다 작은 입자크기를 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 이 비가 100 이상으로 매우 커지면 전자

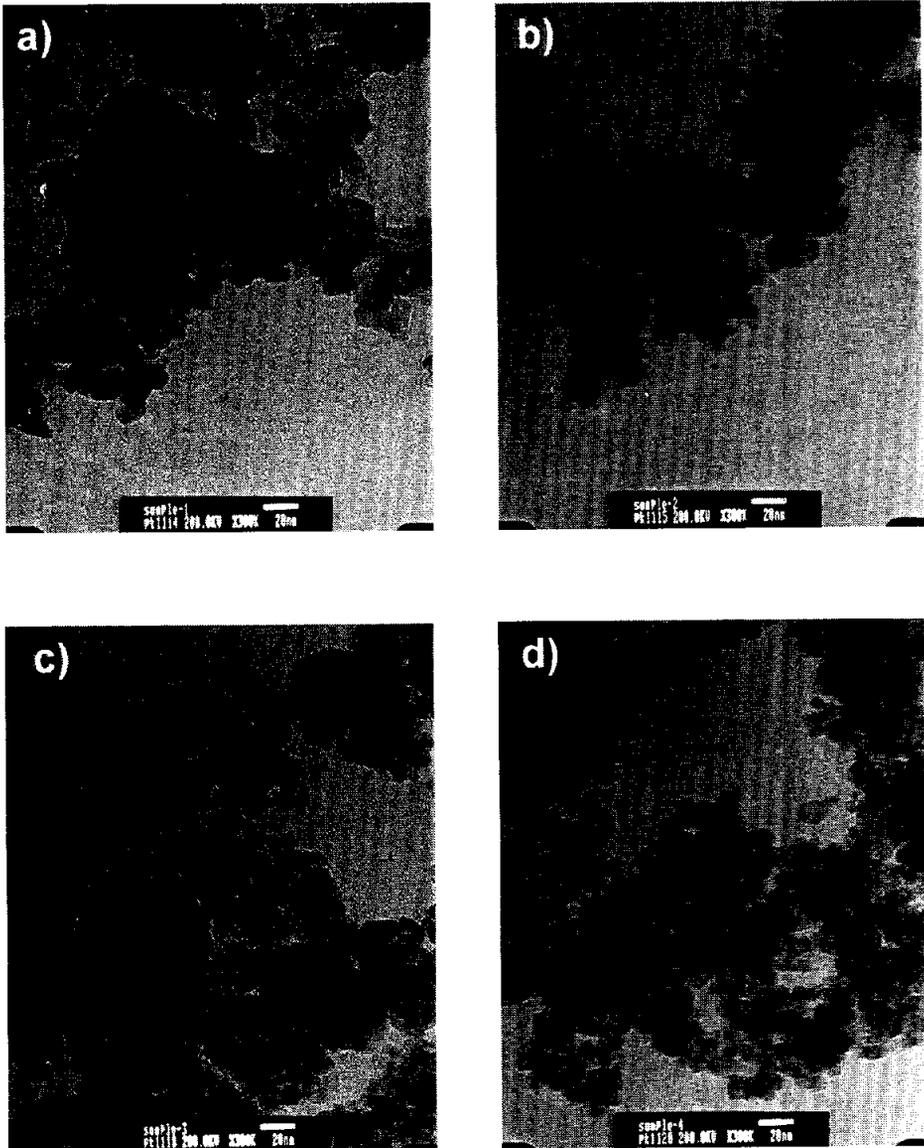


Figure 38. TEM images of nanosized  $\text{TiO}_2$  powders prepared by different surfactants at  $W_o = 0.5$ ,  $R = 2$  and calcination temperature at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ : a) Tween 20, b) Tween 40, c) Tween 60, d) Tween 85.

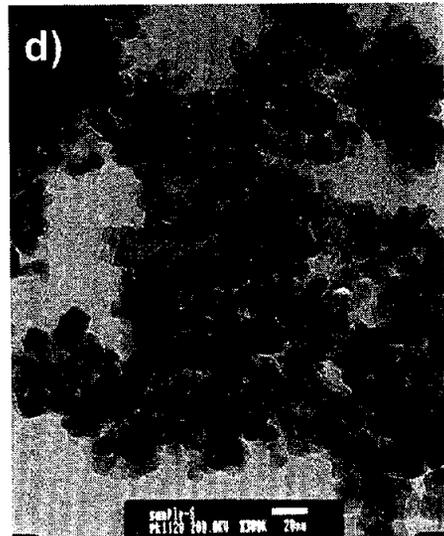
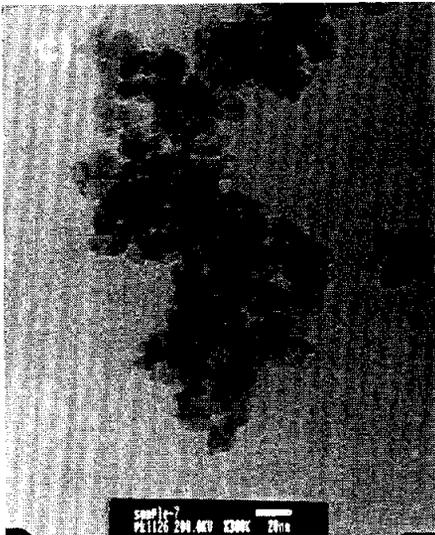
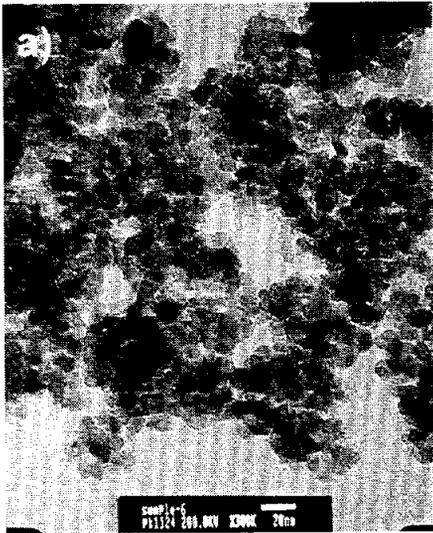


Figure 39. TEM images of nanosized  $\text{TiO}_2$  powders prepared by various  $W_0$  ratio at  $R = 2$  and calcination temperature at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ : a)  $W_0 = 0.25$ , b)  $W_0 = 0.5$ , c)  $W_0 = 5$ , d)  $W_0 = 10$ .

와 반대의 결과를 나타내며, 핵형성 보다는 입자성장이 보다 우세해지거나 또는 입자간의 응집으로 인해 입자의 크기가 커지게 된다.

따라서 비이온 계면활성제를 사용할 경우 소수기의 크기가 감소할수록 가수분해에 참여하는 물의 양이 역상마이셀 속에 많이 존재하여 입자의 핵형성보다 입자성장이 보다 우세하여 생성된 입자는 커지게 되는 것으로 사료된다.

Figure 39는 계면활성제 첨가량에 따른 결정크기를 알아보기 위해 Tween 60 계면활성제를 사용하여  $R$  비 2, 열처리 온도  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 결정화하여 TEM 촬영하였으며, 계면활성제의 첨가량이 많을수록, 즉  $W_0$  비가 감소할수록 평균결정크기는  $13\text{ nm}$ 에서  $11\text{ nm}$ 로 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같이  $W_0$  비에 따른 입자의 크기변화는  $W_0$  비가 증가하면 역상마이셀 내의 가수분해에 참여하는 물입자크기(water pool size)가 증가하는 것으로 판단된다. Fendler 등은 역상마이셀에 의해 제조된 금속, 반도체 그리고 기타 무기물질의 결정은 마이셀 크기와 입자크기 사이의 상관 관계에 기인되고, 물과 계면활성제의 물 비,  $W_0$  비에 직접적으로 의존한다고 보고하고 있다[49]. 따라서 역상마이셀 내의 가수분해에 참여하는 물의 양이 증가할수록 생성된 입자는 증가하는 것을 알 수 있다.

이상과 같은 결과에서 마이크로에멀전에 의해  $\text{TiO}_2$  미세입자 제조시 사용되어지는 비이온계면활성제의 첨가량과 소수기 크기에 따라 결정크기를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

#### 4.4.6 UV-DRS

광촉매 반응에서 반응성에 영향을 줄 수 있는 것은 촉매가 UV lamp로부터 나오는 에너지를 얼마나 잘 흡수할 수 있는가를 나타내는 흡광용량(light-absorption capacity)과 전자와 정공의 재결합속도가 결정되는 띠간격(band gap)이다. 따라서 에너지 흡수율과 띠간격을 알아보기 위해 Tween 60을 사용하여 R 비 2에서 제조된 입자를 500 °C로 열처리하여 UV-DRS로 흡광도를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 40에 나타내었다.

일반적으로 띠간격이 클수록 그 보다 작은 에너지를 가지는 빛을 흡수할 수 없기 때문에 자연히 에너지 흡수율이 떨어지게 된다. 따라서 소성온도 500 °C에서  $W_0$  비, R 비에 따라 제조된 촉매의 흡광도를 측정한 결과 대부분의 촉매는 약 430 nm 이하에서 모두 빛을 흡수하는 것을 관찰할 수 있고, 이 흡광도를 Planck 식을 사용하여 띠간격을 계산한 결과 약 3.1 eV를 가지는 것으로 나타났다.

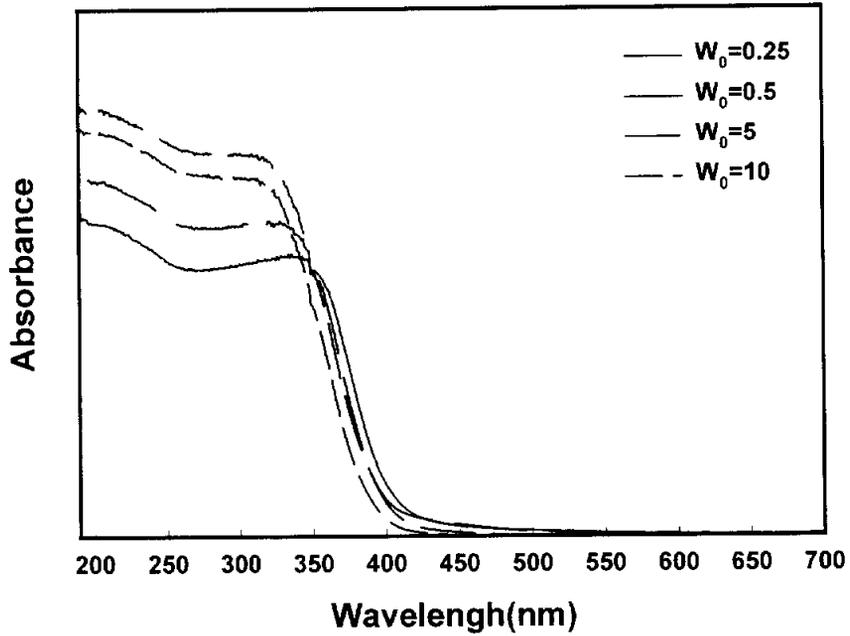


Figure 40. Diffuse Reflectance Spectra of nanosized  $\text{TiO}_2$  powders by various  $W_0$  ratio at  $R = 2$  and calcination temperature at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.4.7 광분해 특성

이전에 보고된 광촉매의 실험결과에 의하면 일반적으로 anatase 구조를 가지는 것이 우수한 광촉매로서의 활성을 보이는 것으로 보고되고 있다[58, 59]. 이는 anatase에 비해 rutile 구조에 있어서 산소 흡착능력이 작으며 또한 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합속도가 빠르기 때문인 것으로 추정되지만[60], 아직까지 그 이유에 대한 정확한 정설이 없는 실정이다.

따라서 본 실험에서 Tween 60을 사용하여  $W_0 = 0.5$ ,  $R = 2$ 의 조건에서 제조된 입자를 소성온도에 따른 촉매의 광분해 활성을 알아보기 위해 반응물 p-니트로페놀에 대한 광활성 능력을 살펴보았으며, 그 결과를 Table 18에 속도상수로 나타내었다. 제조된 촉매의 소성온도가 300 °C에서 600 °C로 증가할수록 반응속도 상수는 증가하는 경향을 나타내었으나, 600 °C 이상에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 Figure 36에 나타난 XRD 분석결과에서 알 수 있는 바와 같이 비결정 구조에서 안정한 anatase 결정 구조로 성장하는 온도가 약 600 °C임을 알 수 있고, 그 이상의 온도에서는 거의 rutile 구조로 전이되는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 동일한 결정 구조에서 촉매의 비표면적이 증가할수록 단위 촉매 무게당 반응활성점의 수가 증가됨으로써 반응 속도가 커진다는 보고가 있으나, 본 실험에서는 Table 16에서 anatase로 존재하는 소성온도 범위, 즉 300 °C에서 500 °C로 소성온도가 증가하면 비표면적은 감소하지만, 반응속도상수는 증가하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 촉매의 표면적이 반응활성과 직접적인 연관이 없음을 알 수 있고, 일반적인 광촉매의 연구 결과와 일치하였다[52]. 일반적인 촉매반응의 경우 촉매의 표면적과 활성이 비례하는 것이 대부분이지만, 광촉매 반응의 경우에는 실제 빛이 도달하는 부분의 면적만이 반응에

Table 18. Apparent First-Order Constant( $k'$ ) of p-Nitrophenol at Different pH and Calcination Temperature:  $W_0 = 0.5$ ;  $R = 2$

Conditions		$k'$ ( $\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ )
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	300	1.0
	400	1.4
	500	1.9
	600	0.51
	700	0.31
	800	0.29
pH	3	2.3
	7	1.9
	10	1.7

참여할 가능성이 있으므로 표면적과 활성의 비례가 나타나지 않는 것으로 생각된다. 따라서 반응물 p-니트로페놀 분해시 결정성 및 결정구조가 주요한 요인으로 작용하는 것을 알 수 있고, 이전의 보고와 어느 정도 일치하는 것을 확인할 수 있다.

일반적으로 광촉매 반응에 있어서 그 반응물질에 따라 pH의 영향이 각각 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 반응액의 pH는  $H_2SO_4$ 와  $NH_4OH$ 를 사용하여 조절하였고, 반응 중에는 pH를 측정하지 않았다.

Table 18의 결과에서 p-니트로페놀의 분해는 반응액의 초기 pH가 증가할수록 반응속도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 폐수중에는 여러 종류의 무기 음이온과 양이온이 존재할 수 있으며, 이들이 광촉매의 표면에 결합하거나 또는 그 주위에 존재하는 경우, 광분해반응에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[61]. 또한 용액의 pH에 따라 촉매의 표면 전하가 변화할 수 있다. 예를 들면  $TiO_2$ 의 경우 등전점(point of zero charge)에서의 pH가 약 6정도이므로 반응액이 산성일 경우에는 촉매표면이 양전하를 띠고, 반면에 반응액이 염기성이면 촉매표면이 음전하를 띠게 되므로 이온성 반응물의 흡착에도 어느 정도 영향을 미칠 수 있다[27].

본 실험에 있어서 pH가 낮을수록 제거속도가 빨라지는 원인은 촉매의 전도대(conduction band)의 전자가 반응액의 용존산소와 결합하여 생긴 superoxide radical( $O_2^-$ )이  $H^+$ 와 결합하여  $\cdot OH$  라디칼을 형성시키는 반응 과정에서  $H^+$  농도가 높을수록  $\cdot OH$  라디칼의 생성량이 많아져서 제거속도가 상승한 것으로 판단된다.

#### 4.4.8 요약

친유기의 크기가 다른 비이온계면활성제를 사용하여 안정한 W/O 마이크로에멀전에서 나노크기의  $\text{TiO}_2$  입자를 제조하였고, 이 때 계면활성제의 친유기의 크기,  $W_0$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}$ )비에 따른 입자의 물리적 특성과 p-니트로페놀에 대한 광분해 활성을 연구한 결과 다음과 같이 요약하였다.

1) 소성전의 제조된 입자는 대부분 비결정성을 가지며, 소성온도  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 노출된 입자는 anatase 상이 rutile 상으로 변환되기 시작하여  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 거의 rutile 상으로 전환되었다. 소성온도가 증가할수록 결정성 및 결정크기는 증가하였으며,  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 로 소성된 입자의 띠틈간격은 약  $3.1\text{ eV}$ 를 가지는 것으로 나타났다.

2)  $105\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 건조만 수행한 입자는  $900\text{ cm}^{-1}$  부근에서  $1300\text{ cm}^{-1}$  범위 영역의 유기물에 의한 흡수 피크가 상당히 강한 강도로 나타났으나, 열처리 온도를  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 로 증가시켰을 경우 잔류된 유기물은 거의 제거되었다.

3) 평균결정크기와 비표면적은 사용된 계면활성제의 소수성기 크기가 증가할수록,  $W_0$  비가 감소할수록 감소하였다. 제조된 입자는 대체로 구형이며 아주 균일한 입자 분포를 가졌으나, 비이온계면활성제는 음이온계면활성제보다 화학적 안정성이 떨어져 생성된 입자의 응집현상이 많음을 알 수 있다.

4) 결정크기는 물과 오일 계면에 존재하는 계면활성제 소수기의 크기가 감소할수록 계면을 보다 유연하게 하여 역상마이셀 속으로 용해되어지는 물의 양이 많아짐으로부터 결정입자의 크기는  $10\text{ nm}$ 에서  $14\text{ nm}$ 로 증가하였다.

5) 제조된 촉매의 소성온도에 따른 p-니트로페놀의 분해 능력은 결정성 및 결정구조가 주요한 요인으로 작용하였고, 600 °C로 소성된 입자가 가장 우수한 광활성을 보였다. 또한 반응물의 pH가 낮을수록 촉매의 전도대 (Conduction band)의 전자가 반응액의 용존산소와 결합하여 생긴 Superoxide radical( $O_2^-$ )이  $H^+$ 와 결합하여 OH 라디칼을 형성시켜 제거속도가 상승하였다.

## 4.5 비이온계면활성제를 사용하여 W/O계에서 나노크기 $\text{TiO}_2$ 합성 및 광분해 특성: 계면활성제의 친수기 영향

### 4.5.1 열분석

Figure 41은 계면활성제의 친수기의 크기에 따라 제조된 입자를 승온 온도  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로  $50\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$  공기분위기에서 TGA-DTA를 사용하여 열분석한 결과이며, 계면활성제의 종류에 따라 제조된 입자의 특성은 거의 유사한 경향을 나타내었다.

TGA 분석결과에서 승온 온도에 따른 질량 변화는  $320\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 질량이 현저히 감소하였으며,  $380\sim 420\text{ }^\circ\text{C}$  부근과  $550\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서는 다소 완만한 질량 감소가 일어났다. 그리고  $600\text{ }^\circ\text{C}$  이상에서는 거의 질량의 변화가 없었으며, 전체적으로 약 65 % 정도 무게 감량이 일어났다.

DTA 분석결과는  $100\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 흡열 피크와 약  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 세 개의 발열 피크를 관찰할 수 있었으며,  $100\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서의 흡열 피크는 제조된 입자에 물리적으로 흡착되어 있는 부착수의 증발에 의한 것으로 판단된다. 첫 번째 발열 피크인  $250\text{ }^\circ\text{C}$  부근의 피크는 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해에 의해, 두 번째 발열 피크는 불완전 가수분해 반응에 의해 잔류된 알콕시 그룹의 연소에 기인된 것으로 판단된다[73]. 세 번째  $400\text{ }^\circ\text{C}$  전후의 발열피크는 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작됨을 의미하며, 그 이상의 온도에서는 명확한 변화를 확인 할 수 없었으나,  $600\text{ }^\circ\text{C}$  이상에서 더 이상의 중량변화가 없는 것으로부터 anatase 구조가 rutile 구조로 서서히 전이됨을 유추할 수 있다.

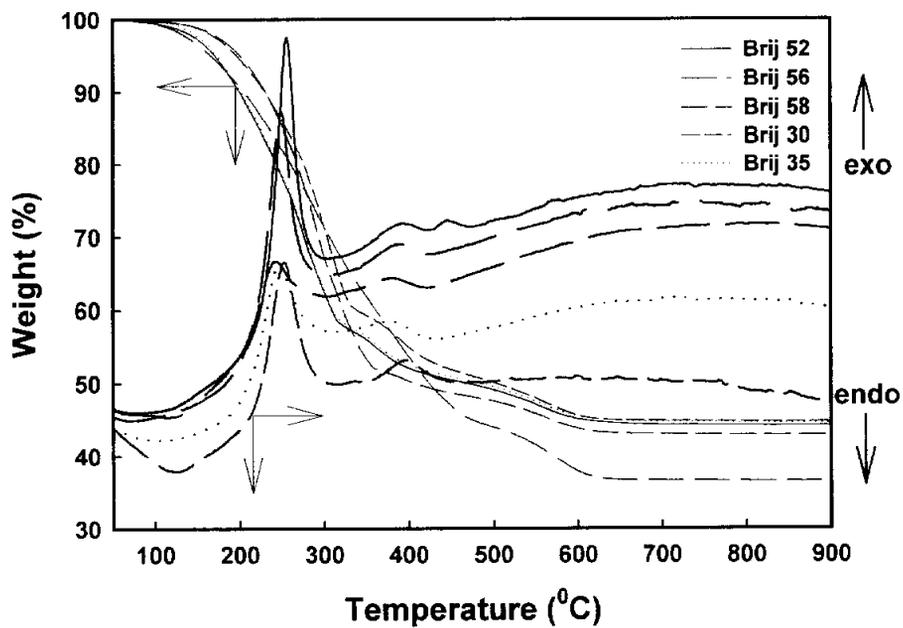


Figure 41. TGA-DTA curves of nanosized TiO<sub>2</sub> powders.

#### 4.5.2 X-선 회절분석

Figure 42는 계면활성제 Brij 58을 사용하여  $W_0$  비 2,  $R$  비 2의 조건에서 제조된 입자의 열처리 온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 소성전의 제조된 입자는 대부분 비결정성을 가지며, 소성온도가 증가할수록  $TiO_2$  입자는 비결정성 구조에서 anatase 상으로, anatase에서 rutile 상으로 점차 변환된다. 비결정성 구조에서 anatase 구조로의 상변화는 300 °C에서 500 °C의 온도 범위에서 완전히 상 전이 되었으며, 소성온도 600 °C에서 노출된 입자는 anatase 상이 rutile 상으로 변환되기 시작하여 800 °C에서는 거의 rutile 상으로 전환되는 것을 확인할 수 있다.

Table 19는 XRD 분석결과에서 소성온도에 따른 결정성 및 결정크기를 나타낸 것으로 이 때 결정크기는 Scherrer 식에 의해 계산된 입자의 크기를 나타내었다[46].

300 °C로 소성된 입자의 평균결정크기는 약 7 nm이며, 같은 조건으로 제조된 입자를 800 °C로 소성하였을 경우 rutile 결정으로 상 전이 되어 약 59 nm 크기로 성장하는 것을 확인할 수 있다. 또한 소성온도가 증가할수록 결정성도 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

Figure 43와 Table 20은  $W_0$  비 2,  $R$  비 2에서 사용된 계면활성제 종류에 따라 제조된 결정 입자를 500 °C로 소성하여 XRD 분석한 결과이며, 대부분 순수한 anatase 결정구조를 가지고 있다. 친유기 polyethylene glycol hexadecyl ether를 가지고 친수기 polyoxyethylene 각 2, 10, 20 mol로 구성된 Brij 52, 56, 58를 먼저 비교하면, 친수기의 크기가 2 mol일 경우 결정크기는 17 nm이며, 친수기의 크기가 20 mol인 Brij 58은 10 nm로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그리고 친유기 polyethylene glycol dodecyl ether와

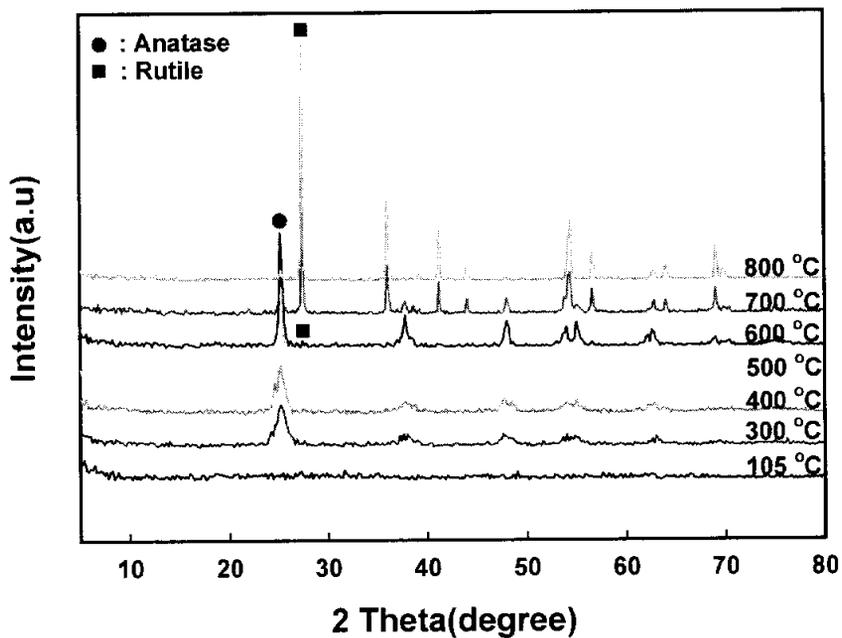


Figure 42. XRD patterns of nanosized  $\text{TiO}_2$  powders prepared at different calcination temperature;  $W_0 = 2$ ,  $R = 2$  and Brij 58.

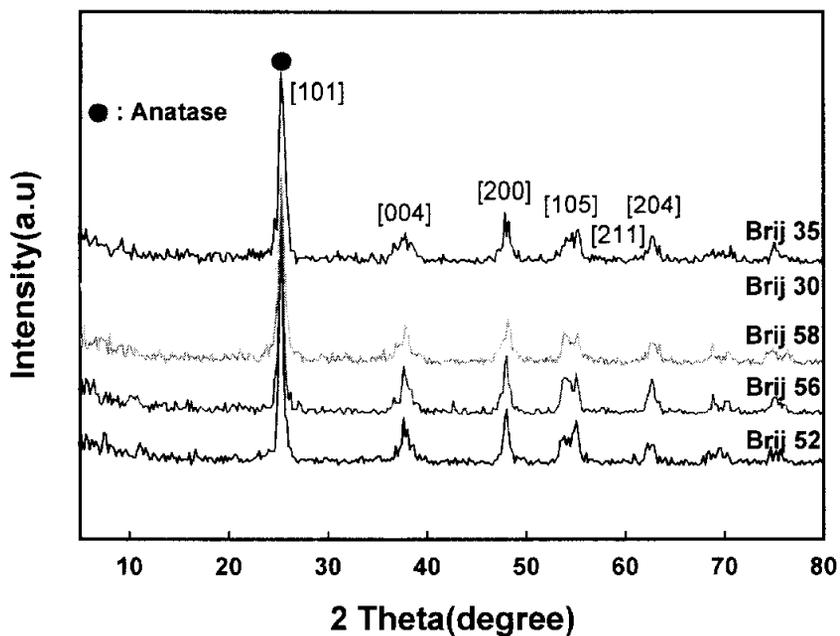


Figure 43. XRD patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by various surfactants at  $W_0 = 2$ ,  $R = 2$  and calcined at 500 °C.

**Table 19. Crystallinity and Crystallite Size of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders by XRD Analysis**

Calcination temp. °C <sup>a</sup>	XRD		
	Crystalline phase	Intensity <sup>b</sup>	Crystallite size(nm) <sup>c</sup>
300 °C	Anatase	63	7
400 °C	Anatase	71	8
500 °C	Anatase	112	10
600 °C	Anatase/Rutile	173/13	21
700 °C	Rutile/Anatase	119/243	38/54
800 °C	Rutile	360	59

<sup>a</sup> *W<sub>o</sub>* ratio = 2 ; *R* ratio = 2 ; used surfactant = Brij 58

<sup>b</sup> peak intensity at  $2\theta = 25$  and  $2\theta = 27$

<sup>c</sup> obtained by Scherrer equation

**Table 20. Crystallinity and Crystallite Size of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders Prepared by Various Synthesis Conditions**

Preparation condition <sup>a</sup>		XRD		TEM	
		Crystalline phase	Intensity <sup>b</sup>	Crystallite size(nm) <sup>c</sup>	Crystallite size(nm)
$W_0=2, R=2$	Brij 52	Anatase	148	17	16
	Brij 56	Anatase	137	13	14
	Brij 58	Anatase	112	10	10
	Brij 30	Anatase	121	15	15
	Brij 35	Anatase	114	9	9
Brij 58, $W_0=2$	R=5	Anatase	71	8	7
	R=10	Anatase	64	7	-
	R=20	Anatase	63	7	-

<sup>a</sup> calcined at 500 °C

<sup>b</sup> anatase peak intensity at  $2\theta=25$

<sup>c</sup> obtained by Scherrer equation

친수기 polyoxyethylene 각 4, 23 mol을 가지는 Brij 30, 35에서도 친수기의 크기가 4 mol, 23 mol일 경우 결정크기는 각각 16 nm, 11 nm로 나타났다. 이 결과는 역상마이크로에멀전에 의해 제조된 결정입자크기가 동일한 크기의 친유기를 가지고 친수기의 크기가 다른 계면활성제를 사용하였을 경우, 결정성과 결정입자 크기는 친수기의 크기가 증가할수록 결정성 및 결정크기가 감소되는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서 역상마이크로에멀전법을 이용하여 나노크기의  $\text{TiO}_2$  합성에서 사용된 계면활성제의 특성에 따라 결정성 및 결정크기가 조절되는 것을 확인할 수 있으며, 또한 계면활성제에서 일정한 크기의 친유기를 가질 경우 친수기의 크기가 증가할수록 결정성 및 결정크기가 감소되는 것을 확인할 수 있다.

이와 같은 결과는 역상마이셀내의 물 입자가 비이온 계면활성제 친수기인 polyoxyethylene에 의해 water pool이 분산되어 일어난 현상으로 판단되며, 이것은 마이셀 내의 가수분해 반응에 참여하는 물입자크기(water pool size)와 마이셀 내로 확산되어오는 Ti-알콕사이드 양의 관계인  $R$  비 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP}$  molar ratio)에 의해 의존된 것으로 사료된다.

마이크로에멀전에 의해 형성된  $\text{TiO}_2$  입자크기가  $R$  비가 증가할수록 결정크기가 감소되는 것을 확인하기 위해 비이온계면활성제 Brij 58를 사용하여  $W_0$  비 2의 조건에서  $R$  비를 2, 5, 10, 20으로 증가시키면서 합성하였으며, 그 결과를 Table 20에 나타내었다.

$R$  비가 증가할수록 결정성 및 결정크기는 감소되는 경향을 나타내었으며, 결정성은  $R$  비 2에서  $R$  비 20으로 증가될 경우 112에서 63으로 크게 감소되었다. 결정크기는  $R$  비 2에서  $R$  비 10으로 증가될 경우 10 nm에서

7 nm로 감소되었으나,  $R$  비 10 이상에서는 더 이상 결정크기가 감소하지 않았다. 이것은  $R$  비가 큰 경우에는 가수분해 반응이 급격히 일어나서 입자의 크기 조절이 어렵기 때문인 것으로 사료된다.

### 4.5.3 FT-IR 분석

비이온 계면활성제 Brij 58를 사용하여  $W_0$  비 2,  $R$  비 2의 조건에서 제조한 입자에 있어서 소성온도에 따른 결정입자의 화학적 구조와 분자 결합 상태를 알아보기 위하여 105, 300, 400, 500, 600, 700, 800 °C에서 3시간 열처리한 후 FT-IR을 분석하였으며, 그 결과를 Figure 44에 나타내었다. 시료의 전처리는 에탄올로 1시간 동안 세척한 후 100 °C에서 12시간 동안 진공건조기에서 건조하였다.

580  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Ti-O 결합에 의한 흡수피크이며, 1620  $\text{cm}^{-1}$  부근과 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 OH 에 의한 것으로 판단된다[56]. 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근에서의 흡수피크는 -OH 기와 Ti 와의 결합인 Ti-OH 결합에 의한 적외선 흡수진동을 의미하며, 1620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Ti-OH 와 Ti-O 결합에 의한 적외선 흡수진동을 나타낸다[57]. 즉, 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 넓은 밴드와 1620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 밴드는 수소결합을 갖고 있는 물분자와 결합한 Ti-OH 결합의 O-H 신축진동에 연관된다. 따라서 본 실험에서 생성된 입자는 비결정성을 가지며, 105 °C에서 건조만 수행한 입자와 300 °C로 소성한 입자는 1450  $\text{cm}^{-1}$  부근과 1530  $\text{cm}^{-1}$  범위의 C-H에 의한 유기물의 흡수 피크가 상당히 강한 강도로 나타났다[66]. 소성온도 400 °C에서 600 °C로 증가시켰을 경우 1450  $\text{cm}^{-1}$  부근과 1530  $\text{cm}^{-1}$  범위의 피크는 거의 나타나지 않아 잔류된 유기물은 거의 제거되는 것을 알 수 있고, 또한 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근과 1620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수피크는 상당히 감소하여 결정성 anatase 구조로 전이되는 것을 확인할 수 있다.

따라서 물리적 흡착수는 쉽게 제거되나, 화학적 흡착수 또는 Ti와 결합된 -OH 기는 비교적 높은 온도에서도 제거가 되지 않는 것을 알 수 있다.

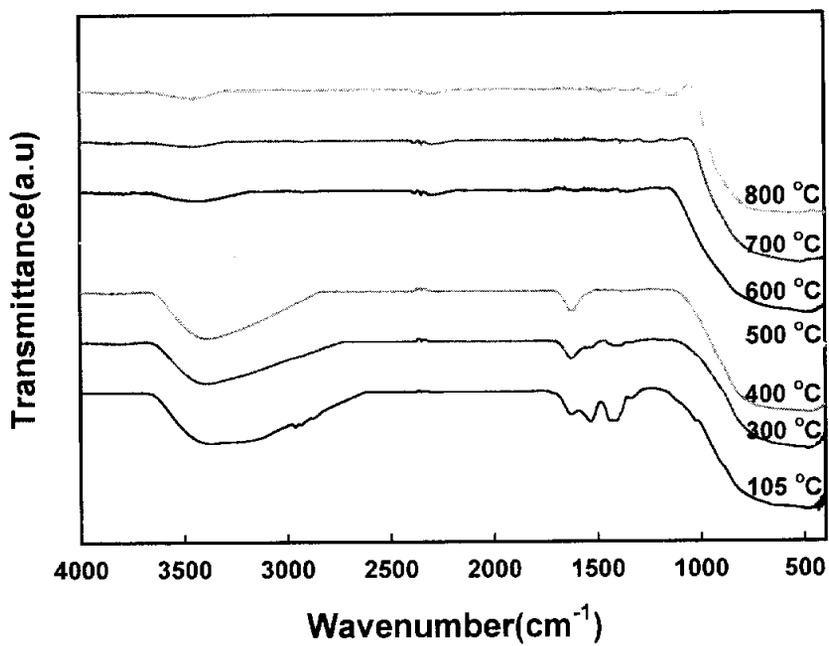


Figure 44. FT-IR spectra of nanoparticles prepared at different calcination temperature;  $W_0 = 2$ ,  $R = 2$  and Brij 58.

#### 4.5.4 TEM

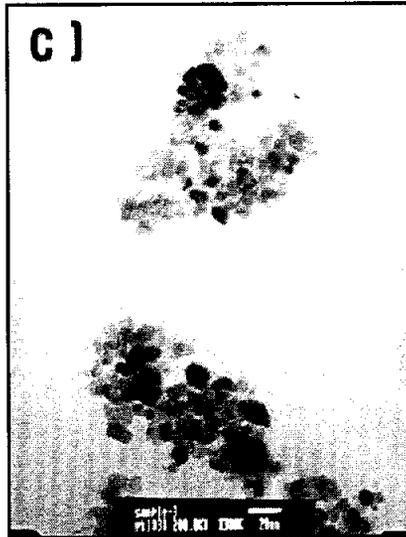
본 연구의 W/O 마이크로에멀전은 반응기 내의 용매 사이클로헥산과 조건에 해당하는 양의 비이온 계면활성제와 물을 첨가함으로써 형성되었으며, 이때  $\text{TiO}_2$  전구물질인 TTIP를 주입하여 가수분해 반응에 의해 입자를 생성시켰다. 이때 약 1시간 교반한 후 정체시켰을 경우 투명하면서 아주 희미한 백색의 입자가 침전 없이 매우 안정하게 분산되어 있었다.

$W_0$  비 2,  $R$  비 2의 조건에서 친수기의 크기에 따라 제조된 입자의 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위해 소성온도  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 로 결정화한 후 TEM 분석하였으며, 그 결과를 Figure 45과 Table 20에 각각 나타내었다.

Figure 45의 (a), (b),(c)는 친유기 polyethylene glycol hexadecyl ether를 가지고 친수기 polyoxyethylene 각 2, 10, 20 mol로 구성된 Brij 52, 56, 58을 사용하여 제조된 결정입자이며, 결정크기는 친수기의 크기가 2 mol인 Brij 52는 약 16 nm이며, 친수기의 크기가 20 mol인 Brij 56은 14 nm, 친수기의 크기가 20 mol인 Brij 58은 10 nm로 나타났다.

Figure 45의 (d), (e)는 친유기 polyethylene glycol dodecyl ether와 친수기 polyoxyethylene 각 4, 23 mol을 가지는 Brij 30, 35를 사용하여 제조된 결정입자이며, 결정크기는 친수기의 크기가 4 mol, 23 mol일 경우 결정크기는 각각 15 nm, 9 nm로 나타났다. 여기서 결정크기는 각각의 입자 크기를 측정하여 평균한 값이며, XRD 분석 결과와 거의 유사한 값을 가지는 것을 알 수 있다.

비이온계면활성제를 사용하여 제조된  $\text{TiO}_2$  결정모양은 대부분 구형이었으나, 친수기의 크기가 작은 Brij 52와 Brij 30의 경우는 결정크기 및 모양이 균일하지 않았다.



(continuous)

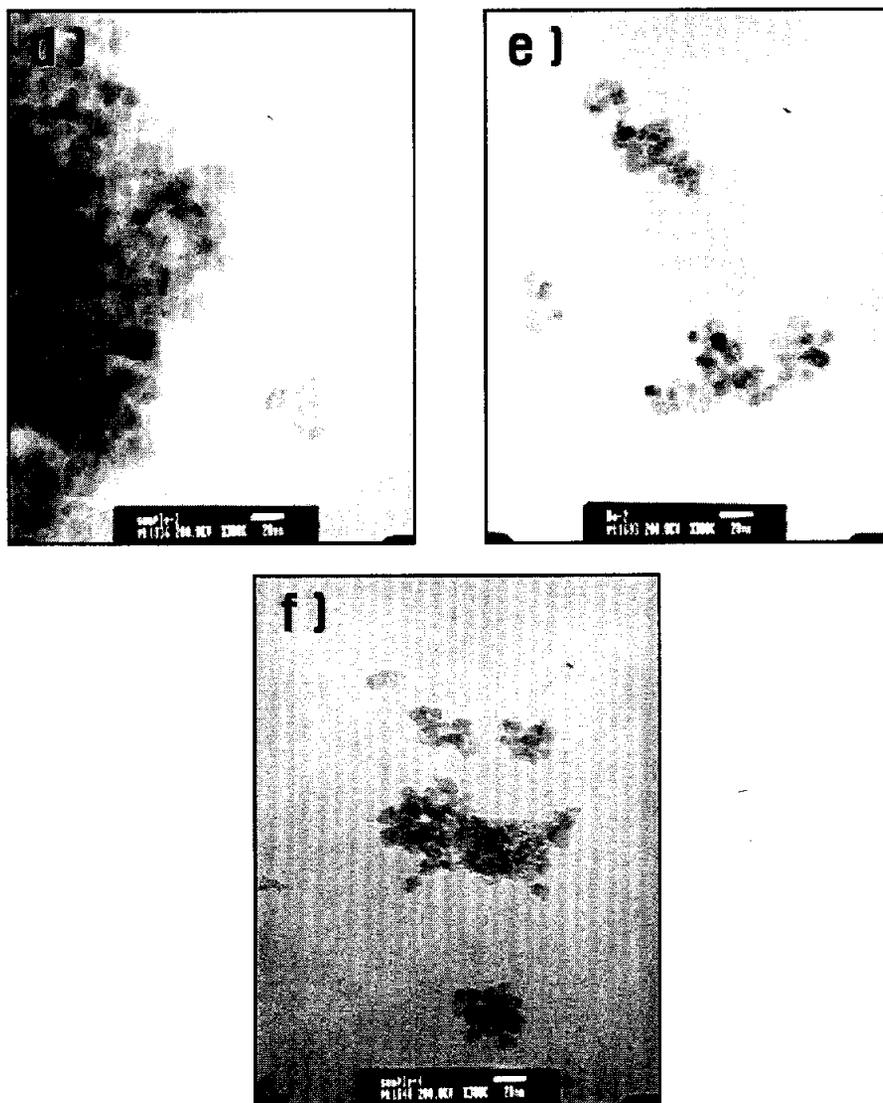


Figure 45. TEM images of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by various synthesis conditions at  $W_0 = 2$  ; a)  $R = 2$  and Brij 52, b)  $R = 2$  and Brij 56, c)  $R = 2$  and Brij 58, d)  $R = 2$  and Brij 30, e)  $R = 2$  and Brij 35, f)  $R = 5$  and Brij 58.

이상의 결과에서 비이온계면활성제를 사용하여 나노크기의  $\text{TiO}_2$  합성시, 사용된 계면활성제의 친수기의 크기가 작을수록 결정크기는 증가하며, 또한 결정모양은 불균일한 것을 알 수 있다.

이들의 결과는 W/O 마이크로에멀전 내에 water pool 형성을 유도하는 계면활성제의 친수기가 작아짐으로써 마이셀 내의 경직효과가 감소된 물 입자와 마이셀 내로 들어오는 Ti-알콕사이드와 급격한 가수분해 반응에 의해 기인된 것으로 판단된다.

W/O 마이크로에멀전을 이용하여  $R$  비의 영향을 확인하기 위하여 친유기 polyethylene glycol hexadecyl ether를 가지고 친수기 polyoxyethylene 20 mol로 구성된 Brij 58 계면활성제를 사용하였으며,  $W_0$  비 2,  $R$  비 5의 조건에서 제조된 결정입자를 Figure 45의 (f)에 나타내었다.

동일한 제조조건에서 단지  $R$  비만 다른 Figure 6의 (c)와 비교할 경우,  $R$  비 2는 10 nm의 결정크기를 가지며,  $R$  비 5로 증가시켰을 경우 약 7 nm로 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, XRD 분석결과와 거의 일치하였다.

이러한 결과는 전술한바와 같이  $\text{TiO}_2$ 를 제조하는데 있어 물은 핵 생성과 입자성장을 결정하는데 중요한 요인으로 작용되며, 일반적으로  $R$  비가 커질수록 핵 형성이 입자성장보다 우세한 경향을 지니며 보다 작은 입자크기를 갖는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 실험에서 XRD 및 TEM 분석 결과에서 알 수 있듯이  $R$  비가 2에서  $R$  비 20까지는 입자성장 보다 핵 형성이 우세하다는 것을 확인할 수 있다.

#### 4.5.5 광분해 특성

반응물 p-nitrophenol은 일반 공업폐수에 포함되어 있는 물질로서 수중에서의 안정성과 용해성이 높아 기존의 처리방법으로는 제거하기가 힘든 오염물질로 알려져 있다. 본 실험에서는 제조된 촉매의 결정구조 및 제조 조건에 따른 광활성 능력을 조사하였으며, 이때의 반응 조건은 pH 7, 반응 온도 30 °C, 촉매량 0.4g/ℓ, 반응물의 초기 농도 100 ppm으로 수행하였다.

다양한 친수기의 크기에 따라 제조된 TiO<sub>2</sub> 촉매에 대해 광분해한 실험 결과는 속도상수로서 Table 21에 나타내었다.

친유기 polyethylene glycol hexadecyl ether를 가지고 친수기 polyoxyethylene 각 2, 10, 20 mol로 구성된 Brij 52, 56, 58을 이용하여 제조된 촉매의 광활성을 비교하면, 사용된 계면활성제의 친수기 크기가 클수록 광활성은 우수한 경향을 나타내었으며, Brij 58이 가장 우수하였다.

또한 친유기 polyethylene glycol dodecyl ether와 친수기 polyoxyethylene 각 4, 23 mol을 가지는 Brij 30, 35를 비교하면, 이 결과에서도 친수기의 크기가 클수록 광활성이 우수하였다.

일반적으로 광촉매의 광활성은 입자의 크기가 작아질수록 광촉매 반응의 활성이 좋아진다는 “미립자 효과”가 널리 알려져 있다[74]. 앞서 XRD, TEM 분석결과를 살펴보면, 사용된 비이온계면활성제의 친수기 크기가 증가할수록 형성된 결정입자는 작아지는 경향을 확인할 수 있다.

따라서 동일한 친유기의 크기를 가지는 계면활성제를 이용하여 제조된 TiO<sub>2</sub> 촉매의 광분해 능력은 결정크기의 영향을 받는 것을 알 수 있다.

Brij 58을 사용하여 R 비에 따라 제조된 TiO<sub>2</sub>에 대한 광분해 실험 결과는 Table 21에 나타내었으며, 광활성 능력은 R 비가 증가할수록 감소하였다.

**Table 21. Physical Properties and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders Prepared by Different Surfactants**

Preparation conditions <sup>a</sup>		Activity [ $k'$ (x10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup> ]
$W_o = 2, R = 2$	Brij 52	1.4
	Brij 56	1.7
	Brij 58	2.1
	Brij 30	1.6
	Brij 35	2.0
$W_o=2, \text{ Brij } 58$	R=5	1.3
	R=10	1.2
	R=20	1.1

<sup>a</sup> calcination temperature = 500 °C.

<sup>b</sup> Apparent first-order constant( $k'$ ) of photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol.

전술한바와 같이 반응조건  $R$  비는 Ti-전구체와 가수분해 반응에 필요한 물의 몰 비로서, 결정 머릿자 형성시 핵 형성과 입자성장에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

$R$  비에 따라 제조된 촉매의 결정크기와 결정성이 광활성 능력에 미치는 영향을 조사하기 위하여 광분해 결과와 Table 20을 비교하면, Table 20에서  $R$  비 2에서  $R$  비 5로 증가시켰을 경우, 결정크기는 10 nm에서 8 nm로 감소하였고, 결정성은 크게 떨어졌다. 그러나  $R$  비 5이상에서는 결정크기와 결정성은 소폭으로 감소하였다. 이 결과를 광활성 능력과 비교하면,  $R$  비가 2일 경우 현저히 우수한 광분해 능력을 보유하고 있으나,  $R$  비 5이상에서는 점차적으로 감소되는 것을 확인 할 수 있다.

따라서 동일한 계면활성제를 사용하여 제조된  $\text{TiO}_2$  촉매의 광활성은  $R$  비에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있으며, 그 광분해 능력은 결정크기 보다 결정성의 세기가 큰 인자로 작용하는 것을 알 수 있다.

촉매의 소성온도가 광활성 능력에 미치는 영향을 고찰하기 위해 Brij 58을 사용하여  $W_0$  비 2,  $R$  비 2의 조건에서 제조된 촉매로 광분해하였으며, 그 결과를 Table 22에 나타내었다. 이 결과에서도 순수한 anatase 구조를 가지면서 결정성이 가장 좋은 소성온도 500 °C의 촉매가 가장 우수하였다.

Figure 42에서 소성온도 300~500 °C 범위가 순수한 anatase 결정 구조를 가졌으며, 소성온도 600 °C에서 rutile 구조가 형성되어, 800 °C에서 rutile 구조로 전부 전이되었다. 동일한 anatase 결정구조를 가질 경우 p-nitrophenol의 광분해 능력은 500, 400, 300 °C 순으로 우수하였고, anatase 와 rutile 구조를 동시에 가지거나(소성온도 600 °C, 700 °C) 또는 rutile 구조만(소성온도 800 °C)가질 경우, anatase 구조가 많이 존재할수록 우수한

**Table 22. Physical Properties and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders Calcined at Different Temperature**

Calcination temperature(°C) <sup>a</sup>	Activity [ $k'$ (x10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup> ]
300	0.5
400	1.4
500	2.1
600	2.0
700	0.8
800	0.4

<sup>a</sup>  $W_o = 2$ ,  $R = 2$ , Brij 58.

<sup>b</sup> Apparent first-order constant( $k'$ ) of photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol.

광활성을 나타내었다. 여기서 동일한 anatase 구조를 가진 소성온도 300~500 °C의 범위에서 소성온도 500 °C도 가장 우수하게 나타난 것은 전술한 바와 같이 결정성의 크기 즉, 소성온도 300, 400 °C는 비결정 구조가 잔류하고 있기 때문으로 판단된다.

이상과 같이 마이크로에멀전에 의해 제조된 나노크기의  $\text{TiO}_2$  촉매를 사용하여 p-nitrophenol에 대한 광분해한 결과, 친수기의 크기가 다른 계면활성제를 사용하여 제조한 촉매는 친수기의 크기가 증가할수록 또는 입자의 크기가 작을수록 광활성은 증가하였고, 동일한 합성조건에서 R 비만 다를 경우와 소성온도가 다를 경우는 결정성의 세기와 결정구조 및 결정성 세기가 각각 의존하는 것으로 나타났다.

#### 4.5.6 요약

동일한 친유기를 가지고 친수기의 크기가 다양한 비이온계면활성제를 사용하여 마이크로에멀전에 의해 나노크기의  $\text{TiO}_2$ 를 합성하였으며, 이때 사용된 계면활성제의 친수기 크기,  $R$  비( $\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP}$  molar ratio)에 따른 입자의 물리적 특성과  $p$ -니트로페놀에 대한 광분해 활성을 실험한 결과 다음과 같이 요약하였다.

1) 열분석에서 제조된 입자는 약 65 % 정도 질량 감소가 일어났으며, 250 °C, 350 °C 부근에서 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해 및 알콕시 그룹의 연소가 각각 일어났으며, 400 °C 전후에서 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작되었다. 소성온도가 높을수록 결정성 및 결정크기는 증가하는 경향을 나타내었고, 소성온도 약 600 °C에서 anatase 구조가 rutile 구조로 변환되기 시작하여 800 °C에서는 거의 rutile 구조로 전환되었다.

2) 낮은 열처리 온도에서 C-H에 의한 유기물의 흡수 피크가 상당히 강한 강도로 나타났으며, 약 500 °C 소성온도에서  $1450\text{ cm}^{-1}$  부근과  $1530\text{ cm}^{-1}$  범위의 유기물은 거의 제거되었고, 화학적 흡착수 또는 Ti와 결합된 -OH 기는 비교적 높은 온도에서도 제거가 되지 않았다.

3) 계면활성제의 특성에 따라 결정크기가 조절되었으며, 제조된 촉매는 대체로 구형이고 아주 균일하게 형성되어 약 7~16 nm 결정크기를 가졌다. 비이온계면활성제를 사용하여 마이크로에멀전에 의해 제조된  $\text{TiO}_2$  입자의 결정크기는 동일한 친유기를 가질 경우 친수기의 크기가 증가할수록 감소되었고, 합성조건에서  $R(\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP}$  molar ratio) 비가 증가할수록 결정크기는 감소되었다.

4) p-니트로페놀의 광분해 반응은 친수기의 크기가 증가할수록 광활성은 증가하였고, 소성온도와 R 비에 따라서는 결정구조와 결정성의 세기에 영향을 받았다.

## 제 5 장 결 론

다양한 계면활성제를 사용하여 W/O(water-in-oil)와 W/C(water-in-carbondioxide) 마이크로에멀전법으로 나노크기의  $TiO_2$ 와  $TiO_2/SiO_2$  입자를 제조하였으며, 이 때 반응조건에 따른 형성된 입자의 물리·화학적 특성과 p-니트로페놀에 대한 광분해 활성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $CO_2$ 에 용해 능력이 우수한 PFPE- $NH_4$ , PDMAEMA-*b*-PFOMA 계면활성제를 각각 사용하여 W/C 마이크로에멀전에 의해 나노 크기의  $TiO_2$ 를 제조하였을 경우, 형성된 나노입자는 소성온도 250~450 °C 범위에서 유기물질과 수산화물이 분해되고, 450 °C 이상에서 비결정 구조에서 anatase 구조로 상 전이 되었다. W/C 마이크로에멀전에서 제조된 나노입자의 결정성 및 결정크기는  $W_0$  비가 증가할수록 증가하였다. 또한 p-니트로페놀의 광분해반응에서 반응성은 결정크기에 영향을 받았으며, PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하고, 소성온도 500 °C,  $W_0$  비 5, R 비 2의 조건에서 제조된 촉매가 가장 우수하였다.

2. 음이온계면활성제 AOT (sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate)를 사용하여 나노크기의  $TiO_2$ 를 제조하였을 경우, 제조된 나노입자는 소성온도 300~600 °C의 범위에서 anatase 구조가 형성되었으며, 소성온도 700 °C에서 anatase 구조에서 rutile 구조로 전이되기 시작하였다. 입자크기는  $W_0$

비 및  $R$  비가 증가함에 따라 증가하였으나,  $W_0$  비가 더 큰 영향을 나타내었다. 한편 p-니트로페놀의 광분해반응에서 반응성은 표면적과 결정크기보다는 입자의 결정성의 영향을 많이 받았다. 또한 500 °C에서 소성된  $TiO_2$  촉매가 순수한 anatase 구조를 가지며 가장 높은 p-니트로페놀 분해활성을 보여주었다.

3. 음이온계면활성제 AOT를 사용하여 제조된  $TiO_2$ - $SiO_2$  나노입자는 열처리 온도 105 °C, 300 °C에서 비결정구조를 가졌으며, 소성온도 800 °C에서도 rutile 전이없이 anatase 구조를 유지하였다. 그리고  $TiO_2$ - $SiO_2$  비에서  $SiO_2$  결정은 관찰되지 않았다. 결정크기는  $W_0$  비가 감소할수록  $SiO_2$  함량이 증가할수록 감소하였으며, 결정크기는 4 nm에서 10 nm의 범위를 가졌다. 표면적은  $SiO_2$  함량이 증가할수록 증가하였으나, 기공부피는  $SiO_2$  함량이 10 %를 가질 때 가장 큰 것으로 나타났다. 또한 p-니트로페놀에 대한 광활성은  $TiO_2$ - $SiO_2$  조성이 90/10인 촉매가 가장 우수하였다.

4. 친유기의 크기가 다른 비이온계면활성제 Tween을 사용하여 제조된  $TiO_2$  나노입자는 280 °C 부근에서 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해가 일어났으며, 390 °C 부근에서 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작되어 450 °C 부근에서 anatase 구조로 완전히 상 전이가 일어났다. 소성온도가 높을수록 결정성 및 결정크기는 증가하는 경향을 나타내었고, 소성온도 700 °C에서 anatase 구조가 rutile 구조로 변환되기 시작하여 800 °C에서는 거의 rutile 구조로 전환되었다. 촉매의 표면적은  $R$  비가 증가할수록  $W_0$  비가 감소할수록 증가하는 경향을 나타내었고, 띠틈간격은 대부분 3.1

eV를 나타내었다. 형성된 입자는 대체로 구형이고 아주 균일하게 형성되었으며, 비이온계면활성제의 친수기 크기가 증가할수록 결정입자의 크기는 14 nm에서 10 nm로 작아지는 경향을 나타내었다.  $W_0$  비와  $R$  비가 증가할수록 결정크기는 증가하는 경향을 나타내었고,  $W_0$  비를 조절함으로써 나노크기의 결정 입자 조절이 가능하였다. 또한 소성온도에 따른 광분해 활성은 결정구조가 주요한 요인으로 작용하였고, 500 °C로 소성된 TiO<sub>2</sub> 촉매가 순수한 anatase 구조를 가지며 가장 높은 p-니트로페놀 분해활성을 보여주었다.

5. 동일한 친유기를 가지고 친수기의 크기가 다양한 비이온계면활성제 Brij를 사용하여 제조된 TiO<sub>2</sub> 나노입자는 250 °C, 350 °C 부근에서 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해 및 알콕시 그룹의 연소가 각각 일어났으며, 400 °C 전후에서 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작되었다. 소성온도가 높을수록 결정성 및 결정크기는 증가하는 경향을 나타내었고, 소성온도 약 600 °C에서 anatase 구조가 rutile 구조로 변환되기 시작하여 800 °C에서는 거의 rutile 구조로 전환되었다. 제조된 촉매는 대체로 구형이고 아주 균일하게 형성되었으며, 친수기의 크기가 증가할수록 결정크기는 16 nm에서 9 nm로 감소되었다. 합성조건에서는  $R$  비가 증가할수록 결정크기도 감소하였다. 또한 p-니트로페놀의 광분해 활성은 제조된 TiO<sub>2</sub>의 결정성과 결정크기에 영향을 받았다.

## 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  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  Ultrafine Particles by Reverse Micelle", *J. Korean Ceram. Soc.*, **35**, 594 (1998).
4. F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, "Phase and Dispersion Stability Effects in The Synthesis of Silica Nanoparticles in a Non-ionic Reverse Microemulsion", *Colloids surf.*, **69**, 105 (1992).
5. C. Beck, W. Hartl and R. Hempelmann, "Size-Controlled Synthesis of Nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$  by a Sol-gel Type Hydrolysis in Microemulsion-Provided Nanoreactions", *J. Mater. Res.*, **13**, 3174(1998).
6. H. Herrig and R. Hempelmann, "A Colloidal Approach to Nanometre-sized Mixed Oxide Ceramic Powders", *Mater. Letters*, **27**, 287(1996).
7. S. Ogawa, K. Hu, F. -R. F. and A. J. Band, "Photoelectrochemistry of Films of Quantum Size Lead Sulfide Particles Incorporated in Self-Assembled Monolayers on Gold", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5707(1997).
8. T. Torimoto, T. Sakata, H. Mori and H. Yoneyama, "Effect of Surface Charge of 4-Aminothiophenol-Modified PbS Microcrystal Photocatalysts on Photoinduced Charge Transfer ", *J. Phys. Chem.*, **98**, 3036(1994).

9. F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, "Synthesis of Nanosize Silica in Aerosol OT Reverse Microemulsions", *J. Colloids Interface Sci.*, **170**, 8(1995).
10. M. Yasushige, O. Yasuhiro and T. Yuki, "Titanium Dioxide Nanoparticles Produced in Water-in-oil Emulsion", *J. Nanoparticle Res.*, **3**, 219(2001).
11. X. Fu and S. Qutubuddin, " Synthesis of titania-coated silica nanoparticles using a nonionic water-in-oil microemulsion", *Colloids surf.*, **179**, 65(2001).
12. J. D. Holmes, P. A. Bhargava, B. A. Korgel and K. P. Johnston, "Synthesis of Cadmium Sulfide Q Particles in Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsions", *Langmuir*, **15**, 6613(1999).
13. R. L. Smith Jr., T. Yamaguchi, T. Sato, H. Suzuki and K. Arai, "Volumetric behavior of ethyl acetate, ethyl octanoate, ethyl laurate, ethyl linoleate, and fish oil ethyl esters in the presence of supercritical CO<sub>2</sub>", *J. Supercritical Fluids*, **13**, 29(1998)
14. E. J. Beckman, T. A. Hoefling and R. M. Enick, " Microemulsions in near-critical and supercritical carbon dioxide", *J. Phys. Chem.*, **95**, 7127(1991).
15. K. Harrison, J. Goveas, K. P. Johnson, and E. A. O'Rear, "Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions with a Fluorocarbon-Hydrocarbon Hybrid Surfactant", *Langmuir*, **10**, 3536(1994).
16. J. Eastoe, D. C. Steytler, Z. Bayazit, S. Martel and R. K. Heenan, "Droplet Structure in a Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsion", *Langmuir*, **12**, 1423(1996).
17. K. P. Johnston, K. L. Harrison, M. J. Clarke, S. M. Howdle, M. P.

- Heitz, F. V. Bright, C. Carlier, and T. W. Randolph., "Water-in-carbon dioxide microemulsions: An environment for hydrophiles including proteins. ", *Science*, **271**, 624(1996).
18. K. P. Johnston, K. L. Harrison and I. C. Sanchez, "Effect of Surfactants on the Interfacial Tension between Supercritical Carbon Dioxide and Polyethylene Glycol", *Langmuir*, **12**, 2637(1996).
  19. R. G. Ziekinsju, S. R. Kline, E. W. Kaler and N. Rosov, "A Small-Angle Neutron Scattering Study of Water in Carbon Dioxide Microemulsions", *Langmuir*, **13**, 3934(1997).
  20. J. M. Desimone, D. Londono, J. R. Combes, J. McClain, T. J. Romack, D. A. Canelas, D. E. Beyys, G. d. Wignall and E. T. Samulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 971(1996).
  21. 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).
  22. D. F. Ollis, E. Pelizzetti and E. Serpone, "Destruction of Water Contaminates", *Environ. Sci. Technol.*, **25**(9), 1523(1991).
  23. Fujishima and A. Honda, "Highly efficient quantum conversion at chlorophyll  $\alpha$ -lecithin mixed monolayer coated electrodes", *K. Nature*, **37**, 238(1972).
  24. 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).
  25. J. K. Burdett, T. Hughbands and J. M. Gordon, "Interstitial hydrogen in the early-transition-metal halides", *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3639(1987).
  26. G. A. somarjal, "Chemistry in Two Dimension Surfacd", p551, Cornell University Press, 1981.

27. M. A. Fox and M. T. Dulay, "Heterogeneous Photocatalysis", *Chem. Rev.*, **93**, 341(1993).
28. D. Bahnemann et al., "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions", *solar Energy Mat.*, **24**, 564(1991).
29. E. C. Akubuiro and X. E. Verykins, "Effects of altrivalent cation doping on electrical conductivity of platinized titania", *J. Catal.*, **113**, 106(1988).
30. E. Borgarello et al., "Dynamics of Light-Induced water cleavage in colloidal systems", *J. Chem. Soc.*, **104**, 2996(1982).
31. M. Gratzel, "Energy Resouces through Photochemistry and Catalysis" p125, Academic press, 1983.
32. A. J. Nozik, "Photocurrent spectroscopy of lattice matchhed superlattice electrodes in photoelectrochemical cells", *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 567(1977).
33. 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).
34. 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).
35. E. Borgarello, R. Terzian and N. serpone, "Photo-oxidation of Organic Material in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion", *Inorg. Chem.*, **25**, 2135(1980).
36. J. Peral and X. Domenech, "Photosensitized CN-oxidation over TiO<sub>2</sub>", *J. Photochem. Photobio.*, **53**, 93(1990).

37. B. R. Weinberger, R. B. Garber, "Titanium dioxide photocatalysts produced by reactive magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, **66(18)**, 2409(1995).
38. 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).
39. 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).
40. J. K. Burdett, "Aspects of Metal-Metal Bonding in Early-Transition-Metal Dioxides", *Inorg. Chem.*, **24**, 2244(1985).
41. A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi and M. Causa, "Theoretical analysis of the structure of titanium dioxide crystals", *Phys. Rev. B*, **47**, 11717(1993).
42. 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).
43. 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).
44. I. B. Dicker, G. M. Cohen, W. B. Farnhan, W. R. Hertler, E. D. Laganis and D. Y. Sogah, "Oxyanions catalyze group-transfer polymerization to give living polymers", *Macromolecules*, **23**, 4034(1990).
45. P. D. Moran, J. R. Bartlett, G. A. Bowmaker, J. L. Woolfrey and R. P. Cooney, "Formation of TiO<sub>2</sub> Sols, Gel and Nanopowders from Hydrolysis of Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> in AOT Reverse Micelles", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **15**, 251(1999).

46. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction." Adison-Wesley, Reading, MA(1978).
47. K. M. Reddy, C, V, G. Reddy and S. V. Manorama, "Preparation, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO<sub>2</sub>", *J. Solid State Chem.*, **158**, 180(2001).
48. T. Hirai, H. Sato and I. Komasaawa, "Mechanism of formation of titanium dioxide ultrafine particles in reverse micelles by hydrolysis of titanium tetrabutoxide", *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 3014(1993).
49. J. H. Fendler, "Atomic and Molecular Clusters in Membrane Mimetic Chemistry", *Chem. Rev.* **87**, 877(1987).
50. K. Wolf, A. Yazdani and P. Yates, "Chlorinated Solvents : Will The Alternatives be Safer?", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1055(1991).
51. C. S. Turchi and D. F. Ollis, " Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants : Mechanisms Involving Hydroxylradical Attack", *J. Catal.*, **122**, 178(1990).
52. S. S. Hong, M. S. Lee, J. H. Kim, B. H. Ahn, K. T. Lim and G. D. Lee, "Photocatalytic Decomposition of Bromate over Titanium Dioxides Prepared Using Sol-Gel Method" *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 150(2002).
53. 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).
54. 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).

55. J. Sabate, et al., "Comparison of TiO<sub>2</sub> Powder Suspension and TiO<sub>2</sub> Ceramic Membranes Supported on Glass as Photocatalytic Systems in Reduction of Chromium(VI)", *J. Molecular Catalysis*, **71**, 57(1992).
56. A. Larbot, J. A. Alary, J. P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, "Microporous Layers from Sol-Gel Techniques", *Better Ceramics Through Chemistry II*, 659(1986).
57. M. Primet, P. Pichat and M. V. Mathieu, "Infrared Study of the Surface Titanium Dioxide-hydroxyl Group". *J. Phys. Chem.*, **75**, 1221(1971).
58. E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca and M. Gratzel, "Sustained Water Cleavage by Visible Light", *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6342(1981).
59. 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).
60. K.-M. Schindler and M. Kunst, "Charge-Carrier Dynamics in TiO<sub>2</sub> Powders", *J. Phys. Chem.*, **94**, 8222(1990).
61. J. -M. herrmann, C. Guillard. and P. pichat., "Heterogeneous Photocatalysis : An Emerging Technology for Water Treatment." *Catal. Today*, **17**, 7(1993).
62. R. N. Viswanath and S. Ramasamy. "Study of TiO<sub>2</sub> nanocrystallites in TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composites", *Colloids and Surfaces A*, **133**, 49(1998).
63. K. T. Lim, H. S. Hwang, M. S. Lee, G. D. Lee, S-S Hong and K. P. Johnston, "Formation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsions", *Chem. Comm.*, **14**, 1528(2002).

64. E. J. Kim and S-H, Hahn, "Microstructural changes of microemulsion-mediated TiO<sub>2</sub> particles during calcination", *Mater. letters*, **49**, 244(2001).
65. Y. Tanaka and M. Sukanuma, "Effects of Heat Treatment on Photocatalytic Property of Sol-Gel Derived Polycrystalline TiO<sub>2</sub>", *J. Sol-Gel Sci. & Tech* **22**, 83(2001).
66. T. Lopez, R. Gomez, E. Sanchez, F. Tzompantzi and L. Vera, "Photocatalytic Activity in the 2,4-Dinitroaniline Decomposition Over TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Derived Catalysts", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **22**, 99(2001).
67. K. Y. Jung and S. B. Park, "Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol-gel process for the decomposition of trichloroethylene", *Appl. Catal. B*, **25**, 249(2000).
68. C. Anderson and A. J. Bard, "Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2611(1997).
69. J. C. D' Olivera, G. Al-Sayyed and p. Pichat, "Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions", *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 990(1990).
70. V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schavello and A. Sclafani, "Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in Aqueous Titanium Dioxides Dispersion", *Appl. Catal.*, **69**, 323(1991).
72. P. N. K. Kumar, Ph. D. Thesis, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands(1993).
73. Z. C. Wang, J. F. Chen and X. F. Hu, "Preparation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders at near room temperature from peroxo-polytitanic acid gel", *Mater. Letters*, **43**, 87(2000).

74. M. Anpo, T. Shima, S. Komada and T. Kubokawa, "Photocatalytic Hydrogenation of  $\text{CH}_3\text{CCH}$  with  $\text{H}_2\text{O}$  on Small-Particle  $\text{TiO}_2$ ", *J. Phys. Chem.*, **91**, 4305(1987).

## 연구실적물 목록

### [국제학술지(SCI, SCIE)]

1. Kwon Taek Lim, Ha Soo Hwang, **Man Sig Lee**, Gun Dae Lee, Seong-Soo Hong and Keith P. Johnston, "Formation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsions", *Chem. Comm.*, **14**, (2002), p1528~1529.
2. Seong-Soo Hong, **Man Sig Lee**, Gun-Dae Lee, Kwon-Taek Lim and Bae-Jin Ha, "Synthesis of Titanium Dioxides in Water-in-Carbon Dioxide Reverse Microemulsion and Their Photocatalytic Activity", *Mater. letters*, **57**, (2003), p2975-2979.
3. Seong-Soo Hong, **Man Sig Lee**, Jun-Ho Kim, Byung-Hyun Ahn, Kwon Taek Lim and Gun-Dae Lee, "Photocatalytic Decomposition of Bromate over Titanium Dioxides Prepared Using Sol-Gel Method", *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, No2,(2002), p150-155.
4. Gwang-Ho Lee, **Man Sig Lee**, Gun-Dae Lee, Young-Ho Kim and Seong-Soo Hong, "Catalytic Combustion of Benzene over Copper Oxide Supported on TiO<sub>2</sub> Prepared by Sol-Gel Method", *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, No6, (2002), p572-577.
5. **Man Sig Lee**, Gun-Dae Lee, Seong Soo Park and Seong-Soo Hong, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Reverse Microemulsion and Their Photocatalytic Activity", *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, No1, (2003), p89-95.
6. Seong-Soo Hong, **Man Sig Lee**, Ha Soo Hwang, Kwon-Taek Lim and Gun-Dae Lee,, "Preparation of titanium dioxides in the W/C microemulsions and their photocatalytic activity", *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2003/6/accepted for publication.

7. **Man Sig Lee**, Gun-Dae Lee and Seong-Soo Hong, "PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF p-NITROPHENOL OVER TITANIUM DIOXIDE PREPARED BY REVERSE MICROEMULSION METHOD USING NONIONIC SURFACTANTS WITH DIFFERENT HYDROPHILIC GROUP", *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2003/6/accepted for publication.
8. **Man Sig Lee**, Gun-Dae Lee and Seong-Soo Hong, "Synthesis of Titanium Dioxides Prepared by Reverse Microemulsion Method Using Nonionic Surfactants with Different Hydrophilic Group and Their Photocatalytic Activity", *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, No4, (2003), p ?-?. 2003/5/accepted for publication.
9. **Man Sig Lee**, Gun-Dae Lee and Seong-Soo Hong, "Photocatalytic decomposition of p-nitrophenol over nanosized TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> particles prepared using the microemulsion method", *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**, No5, (2003), p ?-?. 2003/6/accepted for publication.
10. Seong-Soo Hong, **Man Sig Lee** and Gun-Dae Lee, "Synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-nitrophenol", *Catalysis Today*, 2003/6/accepted for publication.

## [국내 학술지]

1. **이만식**, 이근대, 주창식, 임권택, 홍성수, “마이크로에멀전을 이용한 나노크기의 이산화티탄에 의한 p-니트로페놀의 광분해 반응”, *J. Korean Ind. Chem.*, **13**, No3, (2002), p 216-223.
2. **이만식**, 이근대, 홍성수, “Water-in-Carbon Dioxide 마이크로에멀전에서 나노크기의 이산화티탄 합성 및 p-니트로페놀의 광분해에 대한 연구”, *HWAHAK KONGHAK*, **40**, No4, (2002), p415-421.
3. 홍성수, **이만식**, 이근대, 주창식, “졸-겔법으로 제조한  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  촉매에서 페놀의 광분해 반응”, *J. of the Environmental Sciences*, **11**, No6. (2002), p597-603.
4. **이만식**, 홍성수, 박홍재, 정영언, 박원우, “역상마이셀에 의한 나노크기 이산화티탄의 제조 및 브로메이트 광분해 특성”, *J. of the Environmental Sciences*, **11**, No9. (2002), p987-992.
5. **이만식**, 정충택, 이광호, 김준호, 이근대, 홍성수, “냉간 가공용 인산염 피막처리의 저온화에 관한 연구”, *한국표면공학회지*, **35**, No5, (2002), p279-288.
6. 박원우, 정영언, **이만식**, “ $\text{TiO}_2$  나노 입자 제조 및 브로메이트 광분해에 관한 연구”, *부산정보대학논문집*, 제25집, (2002), p147-153.
7. Yoon-Yul Park, Yung-Eon Cheong and **Man Sig Lee**, “Effect of hydrophobic group on synthesis of nanosized  $\text{TiO}_2$  using reverse microemulsion method and Their Photocatalytic Activity”, *부산정보대학논문집*, 제26집, (2003), p151-158.
8. **이만식**, 이근대, 홍성수, “W/O 마이크로에멀전에 의한 나노크기의  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  합성에서 물/계면활성제의 물 비( $W_0$ ) 영향 및 그 광분해 특성(외 2명)”, *HWAHAK KONGHAK*, **41**, No4, (2003), p?-?. 2003/4/accepted for publication.

## [국제 학술대회]

1. **Man Sig Lee**, Jun-Ho Kim, Gun-Dae Lee and Seong-Soo Hong, "PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF BROMATE OVER TITANIUM DIOXIDES PREPARED BY SOL-GEL METHOD", *Proceedings of the 2001 International Symposium on Advanced Engineering*, October 24-25, 2001, Busan, Korea, p143~150.
2. **Man Sig Lee**, Gun-Dae Lee, Cha Soo Suh and Seong-Soo Hong, "A PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF 4-NITROPHENOL OVER NANOSIZED TITANIUM DIOXIDE PREPARED BY MICROEMULSION", *Proceedings of 2002 Taiwan/Korea/Japan Chemical Engineering Conference*, October 30-November 1, 2002, Taipei, Taiwan, p152.
3. **Man Sig Lee**, Seong-Soo Hong and Gun-Dae Lee, "SYNTHESIS OF TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES IN WATER-IN-OIL MICROEMULSIONS" *Proceedings of 2002 International Symposium on Functional Materials*, November 8, 2002, Busan, Korea, p39~42.
4. Seong-Soo Hong, **Man Sig Lee**, Gun-Dae Lee, Kwon Taek Lim, "SYNTHESIS OF TITANIUM DIOXIDES IN WATER-IN-CARBON DIOXIDE MICROEMULSION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY FOR THE DECOMPOSITION OF *p*-NITROPHENOL" *Proceedings of BIT-PKNU JOINT CONFERENCE ON ADVANCED ENGINEERING*, BEIJING, CHINA, MARCH 2003, p162-169.
5. Seong-Soo Hong, **Man Sig Lee**, Gun-Dae Lee, "Synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> particles in the microemulsion method and their photocatalytic activity on the decomposition of *p*-nitrophenol" *THE 9th KOREA-JAPAN SYMPOSIUM ON CATALYSIS*, Pohang, KOREA, May 14-17, 2003, p149-150(Book of extended abstracts)

## [국내학술대회]

1. **이만식**, 정순기, 김나라, 임창규, 이근대, 홍성수, “TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매에 의한 페놀의 광분해 반응”, 한국공업화학회, 추계연구논문초록, (2000), p188.
2. 임창규, 구동희, **이만식**, 이근대, 홍성수, “졸-겔법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매에 의한 TCE의 광분해 반응”, 한국공업화학회, 추계연구논문초록, (2000), p191.
3. **이만식**, 홍성수, 최증정, “대체세정제 저기포성 수계-알칼리탈지제 개발”, 한국표면공학회, 추계학술 발표회초록집, (2000), p60~61.
4. 임창규, 정순기, **이만식**, 이근대, 홍성수, “TiO<sub>2</sub> 촉매에서 니트로페놀의 광분해 반응”, 반도체 광촉매 WORKSHOP, 포항공과대학교, (2000), p156.
5. 임창규, **이만식**, 이근대, 홍성수, “졸-겔으로 제조된 이산화티탄에 의한 삼염화에틸렌의 기상촉매 분해반응에 관한 연구”, 한국화학공학회 부산-경남지부, 화학공업기술논문집, 경남대학교, 제2권, 제1호, (2000), p61~64.
6. **이만식**, 정순기, 이근대, 홍성수, “졸-겔으로 제조된 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 촉매에서 페놀의 광분해 반응”, 한국화학공학회 부산-경남지부, 화학공업기술논문집, 경남대학교, 제2권, 제1호, (2000), p65~68.
7. 정연주, 정순기, **이만식**, 박진환, 서차수, 홍성수, 이근대, “Titanium silicalite(TS-1)에 의한 니트로페놀의 광분해 반응”, 한국공업화학회 춘계연구논문초록, (2001), p151.
8. 이광호, **이만식**, 이근대, 홍성수, “담지된 금속촉매에 의한 벤젠의 산화 반응”, 한국공업화학회 춘계연구논문초록, (2001), p155.
9. 김준호, 정순기, **이만식**, 이근대, 홍성수, “수용액 중의 브로메이트 광분해 특성에 관한 연구”, 한국공업화학회 춘계연구논문초록, (2001), p152.

10. 이만식, 이광호, 이근대, 홍성수, 임권택, “마이크로 에멀전을 이용한  $\text{TiO}_2$  나노입자 제조 및 특성에 관한 연구”, 한국공업화학회 추계연구 논문초록, (2001), p215.
11. 이광호, 이만식, 이근대, 홍성수, “졸-겔법으로 제조된  $\text{TiO}_2$ 에 담지시킨 Cupric Oxide 촉매에서 벤젠 연소 반응”, 한국공업화학회 추계연구 논문초록, (2001), p215.
12. 이만식, 이광호, 이근대, 홍성수, “AOT 역상마이셀을 이용한 나노크기의 이산화티탄 제조 및 광분해 특성에 관한 연구”, 한국화학공학회 부산-경남지부, 화학공업기술논문집, 경남대학교, 제3권, 제1호, (2001), p117-120.
13. 이광호, 이만식, 이근대, 홍성수, “졸-겔법으로 제조된  $\text{TiO}_2$ 에 담지시킨 Cupric oxide 촉매에서 벤젠의 연소반응”, 한국화학공학회 부산-경남지부, 화학공업기술논문집, 경남대학교, 제3권, 제1호, (2001), p121-124.
14. **Man Sig Lee**, Gwang-Ho Lee, Kwon-Taek Lim, Gun-Dae Lee and Seong-Soo Hong “Photocatalytic Degradation of *p*-Nitrophenol over  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles in a Water-in-Carbon Dioxide Microemulsion”, 한국공업화학회 추계연구 논문초록, (2002), p83.
15. 이만식, 박이슬, 박진환, 이근대, 홍성수, “마이크로에멀전에 의한  $\text{TiO}_2$  나노입자 제조에서 hydrophobic group이 결정형성에 미치는 영향”, 한국공업화학회 추계연구 논문초록, (2002), p240.
16. Gwang-Ho Lee, Sung-Woo Moon, **Man Sig Lee**, Gun-Dae Lee and Seong-Soo Hong, “Catalytic combustion of BTX Compounds over CuO supported on  $\text{TiO}_2$  Prepared by Sol-Gel method”, 한국공업화학회 추계연구 논문초록, (2002), p241.
17. **Man Sig Lee**, Yi-Seul Park, Gwang-Ho Lee, Gun-Dae Lee and Seong-Soo Hong, “Synthesis of  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  Nanoparticles by microemulsion method and their photocatalytic activity of *p*-nitrophenol”, 한국공업화학회 추계연구 논문초록, (2002), p251.

18. Jai-Chun Lee, **Man Sig Lee**, Young-Bok Lee, Sung-Woo Moon, Gun-Dae Lee and Seong-Soo Hong, "Effect of hydrophilic group on synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> using reverse microemulsion method", 한국공업화학회지 추계연구논문초록, (2002), p251.
19. **M. S. Lee**, Y-S. Park, G-D. Lee and S-S. Hong, "마이크로에멀전법에 의해 제조된 나노크기의 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>에서 p-니트로페놀에 대한 광분해", 한국공업화공학회 부산경남지부, 공업화학논문집, (2003). p28-31.
20. **Man Sig Lee**, Gun-Dae Lee and Seong-Soo Hong, "W/C 마이크로에멀전에 의해 제조된 나노크기의 이산화티탄에서 p-니트로레놀에 대한 광분해", 한국공업화공학회 부산경남지부, 공업화학논문집, (2003). p40-43.
21. **M. S. Lee**, Y. B. Ryu, G-D. Lee and S-S. Hong, "역상 마이크로에멀전을 이용한 나노크기의 TiO<sub>2</sub> 합성에서 친수기의 영향 및 그 광분해 특성", 한국공업화공학회 부산경남지부, 공업화학논문집, (2003). p32-36.

### [특허등록 및 출원]

1. 홍성수, 안병현, **이만식**, "양식용 해수중의 브롬산의 제거 장치", 대한민국특허청(출원번호: 10-2001-0070931), (2001).

## 감사의 글

학업을 계속하기를 희망하면서 시작된 대학원 생활이 참으로 값지고 행복했다고 느껴집니다. 촉매공학연구실의 부족하지 않은 박사 1호를 만들기 위해 참으로 열과 성의를 다해 애써주신 은사 홍성수 교수님께 진심으로 머리숙여 감사드립니다.

흔히, 배움의 길이 험하고 힘든 과정 속에서 많은 결실을 얻는다고 하지만, 저는 홍성수 교수님의 부드러움과 자상함 속에서 너무 많은 가르침을 받았기에 더욱 감사하게 생각합니다. 그 가르침을 잊지 않고 후배들에게 있어서 좋은 귀감이 되는 선배가 되도록 노력하겠습니다.

이 논문이 완성되기까지 심사를 아끼지 않으신 주창식 교수님, 이근대 교수님, 임준혁 교수님을 비롯하여 부산대학교 박대원 교수님께도 머리숙여 감사드립니다. 그리고 저를 이 자리까지 이끌어주신 화학공학과와 모든 교수님과 화상정보공학부 임권택 교수님께도 깊은 감사를 드리며, 항상 따뜻한 말씀으로 격려를 해주시던 또 다른 지도교수님이신 공업화학과 이근대 교수님께도 다시 한번 감사드립니다. 그리고 항상 곁에서 힘이 되어주신 동아대학교 이성식 교수님과 부산정보대학 박윤열 교수님, 양종규 교수님께도 감사의 마음을 전합니다. 또한 학위과정 동안 동고동락한 명환씨, 성우씨, 정희 후배 그리고 모든 대학원 선·후배님들께도 고마움을 전합니다.

촉매공학연구실을 잘 부탁한다고 하시면서 늘 챙겨주셨던 송병호 선배님과 앞으로 촉매공학연구실의 중심이 될 김준호님, 양진섭님, 이재춘 선배님과 항상 저희들에게 힘이 되어주신 류영철 선생님께도 감사드립니다. 그리고 오늘의 촉매공학연구실이 있기까지 많은 노력을 아끼지 않은 권범준, 이용두, 임창규, 선창봉, 구동희, 김나리, 서병수 후배들에게도 고마움을 전하

며, 부족한 선배를 따라 고생한 광호, 순기, 연주, 성우, 창욱, 용환, 진호, 윤정, 병호, 원영 후배와 특히 늘 곁에서 도움을 아끼지 않은 영복이와 이슬이게도 감사의 마음을 전합니다.

항상 자식의 앞날을 걱정하시고 지원을 아끼지 않으신 아버님, 장인어른, 장모님과 제 마음속에 늘 함께하시는 어머님께 머리숙여 감사드리며 오늘의 작은 결실을 저의 사랑 담아 바칩니다. 아울러 형제간의 우애를 위해서 항상 애쓰시는 세 형님·형수, 귀여운 조카들과 여러 친지들에게도 감사의 마음을 전하며, 항상 아내와 같이한 형님, 처형, 처남, 은영에게도 감사드립니다.

끝으로 오래 기간동안 남편의 입장을 묵묵히 이해하며 인내심을 보여준 아내 김정선에게도 영원한 사랑을 전하며, 남은 시간동안 최선을 다하는 가장이 될 것을 약속합니다.

2003년 6월 이 만 식 올림