

工學碩士 學位論文

마이크로에멀전법으로 제조된 이산화티탄에
의한 orange II의 광분해 반응

2006 년 2 월

釜慶大學校 大學院

化學工學科

韓 延 禧

工學碩士 學位論文

마이크로에멀전법으로 제조된 이산화티탄에 의한
orange II의 광분해 반응

指導教授 洪 性 秀

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함
2006 년 2 월

釜慶大學校 大學院

化學工學科

韓 延 嬉

韓延禧의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 12月

主 審	工學博士	周 昌 植	(印)
委 員	工學博士	任 俊 赫	(印)
委 員	工學博士	洪 性 秀	(印)

목 차

목 차 i

List of Figures iii

List of Tables v

Abstract vi

제 1 장 서 론 1

제 2 장 이 론 5

 2.1 광촉매 반응의 이론 5

 2.2 계면활성제 회합체를 이용한 나노 입자 제조 9

제 3 장 실험 13

 3.1 시약 및 촉매의 제조 13

 3.2 촉매의 특성분석 18

 3.3 촉매의 광분해 실험 19

제 4 장 결 과 및 고 찰 22

 4.1 W/O계에서 친수기(hydrophilic group)의 크기에 따른 촉매 물성 및
 광분해 활성 22

 4.2 R 비와 W_0 에 따른 촉매 물성 및 광분해 활성 27

4.3 열처리 온도에 따른 영향	37
제 5 장 결 론	46
참고문헌	48

List of Figures

Fig. 1.	Schematic illustration of the principle of photocatalysis.	7
Fig. 2.	Various types of aggregates obtained from water/oil/surfactant mixture.	10
Fig. 3.	Models of particle preparation from microemulsion:(a) mixing of two microemulsion;(b) direct addition of precipitating (reducing) agent to the microemulsion.	11
Fig. 4.	Experimental procedure for the preparation of TiO ₂ nanoparticles by W/O microemulsion.	14
Fig. 5.	Schematic diagram of experimental apparatus.	15
Fig. 6.	Schematic diagram of reaction experimental apparatus.	20
Fig. 7.	XRD patterns of nanosized TiO ₂ powders prepared by different surfactant at $W_0 = 5$, $R = 2$ and calcination temperature at 500 °C.	23
Fig. 8.	Photocatalytic activity of nanosized TiO ₂ powders prepared by different surfactant at $W_0 = 5$, $R = 2$ and calcination temperature at 500 °C.	25
Fig. 9.	XRD patterns of nanosized TiO ₂ powders prepared by various R ratio at $W_0 = 5$ and calcination temperature at 500 °C.	28
Fig. 10.	Photocatalytic activity of nanosized TiO ₂ powders prepared by various R ratio at $W_0 = 5$ and calcination temperature at 500 °C.	30

Fig. 11. TGA-DTA curves of nanosized TiO ₂ powders prepared by various W ₀ ratio at R = 2	32
Fig. 12. XRD patterns of nanosized TiO ₂ powders prepared by various W ₀ ratio at R = 2 and calcination temperature at 500 °C.	33
Fig. 13. Photocatalytic activity of nanosized TiO ₂ powders prepared by various W ₀ ratio at R = 2 and calcination temperature at 500 °C.	35
Fig. 14. FT-IR spectra of nanosized TiO ₂ powders prepared by difference calcination temperature at W ₀ = 5 and R = 2.	38
Fig. 15. XRD patterns of nanosized TiO ₂ powders prepared by difference calcination temperature at W ₀ =5 and R = 2.	40
Fig. 16. Photocatalytic activity of nanosized TiO ₂ powders prepared by difference calcination temperature at W ₀ =5 and R = 2.	42
Fig. 17. TEM images of nanosized TiO ₂ powders.	44

List of Tables

Table 1. Composition of Microemulsion Systems Used for Synthesis Reaction.	17
Table 2. Crystallite Size of Nanosized TiO ₂ Powders by XRD : by difference surfactant at W ₀ = 5, R = 2 and calcination temperature at 500 °C.	24
Table 3. Crystallite Size of Nanosized TiO ₂ Powders by XRD : by various R ratio at W ₀ = 5 and calcination temperature at 500 °C.	29
Table 4. Crystallite Size of Nanosized TiO ₂ Powders by XRD : by various W ₀ ratio at R = 2 and calcination temperature at 500 °C.	34
Table 5. Crystallite Size of Nanosized TiO ₂ Powders by XRD : by difference calcination temperature W ₀ =5 and R = 2.	41

Photocatalytic degradation of orange II
over titanium dioxides prepared
by microemulsion method

Yeon-Hui, Han

*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 microemulsion stabilized with different surfactant- N · P (Polyoxyethylene Nonylphenol Ether : $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$)-series. The nanosized particles prepared in W/O microemulsion have been characterized by FT-IR, TEM, XRD, TGA and DTA. In addition, the photocatalytic degradation of orange II has been studied by using batch reactor in the presence of UV light in order to compare the photocatalytic activity of prepared nanosized titania.

In the case of nanosized titania particles were prepared from hydrolysis of TTIP in W/O microemulsion stabilized by nonionic

surfactant N · P-series, the anatase structure appeared in calcination at 300 ~ 500 °C and the anatase phase transformed to rutile phase above 700 °C. The crystallite size increased with increasing W_0 ratio, decreasing R ratio, and with an increase of calcination temperature.

The particles were shown to have a spherical shape and have a uniform sized distribution.

In addition, the photocatalytic activity increase of hydrophobic group length, and the titania that synthesized at $W_0 = 5$ and $R = 2$, and calcined at 400 °C showed the highest activity on the photocatalytic degradation of orange II.

제 1 장 서 론

21세기 산업변화의 핵심기술은 바이오기술(Biotechnology), 정보통신기술(Information technology), 그리고 나노기술(Nanotechnology) 세가지로 분류될 수 있다. 그 중 나노기술(Nanotechnology)은 1959년 노벨 물리학상 수상자인 Richard Phillips Feynman이 원자 수준에서의 물질의 조작 가능성에 대하여 최초로 언급한 이후 전자/통신, 재료/제조, 의료, 생명공학, 환경/에너지, 국방, 항공우주 등 모든 분야에 영향을 주고 있다. 또한 나노소재는 광학, 화학, 기계, 전자기적인 특성이 우수하여 기능성 소재 및 환경분야를 중심으로 모든 분야에서 각광을 받고 있으며, 이에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다[1,2].

나노기술이란, 1 ~ 100 nm 크기의 물질을 규명, 제어 및 제조하며, 물질이 나타나는 새로운 현상과 특성을 이용하여 분자 혹은 원자 scale 수준의 물질을 다루는 초미세 기술을 말한다.

이러한 미세 입자나 분말을 제조하는 방법에는 크게 조립법과 분할법으로 대별할 수 있다. 그 중 광촉매를 포함하는 금속산화물들의 제조기술 및 합성법은 대부분 이온 또는 분자로부터 시작하여 성장시키는 조립법을 이용하고 있으며, 크게 액상과 기상 제조법으로 구별한다. 액상 합성법은 침전법, 졸-겔법, 용매 증발법, 전기분해법, 공침법, 마이크로에멀전(micro-emulsion)법 등으로 분류되고, 기상 합성법은 증발/응축법, 화학증착법, 기상산화/환원법 등으로 분류되어 있다. 이러한 방법들은 경제성이나 나노입자의 균일성 확보 등과 같은 각각의 장·단점을 보유하고 있다.

이들 합성법 중에서 마이크로에멀전법은 계면활성제를 이용하여 마이셀

(oil in water, O/W), 또는 역상 마이셀(water in oil, W/O)을 생성시켜 나노 크기의 미세입자를 제조하는 방법으로 마이크로에멀전의 크기 및 모양에 따라 분말의 입자크기, 모양, 크기분포를 조절할 수 있다[3-5].

마이크로에멀전은 1940년에 Schulman에 의해 처음 정의된 개념으로서 마이크로에멀전을 이용한 촉매합성은 Gault와 Friberg가 처음으로 제안하였다[6]. 마이크로에멀전은 매크로에멀전(macroemulsion)과는 달리 열역학적으로 매우 안정하므로 에멀전끼리의 응집현상이 발생하지 않는 장점을 갖고 있으며, 크기가 0.1 μm 이하이기 때문에 액체 속에 분산되어 있더라도 투명하다. 반면에 에멀전의 크기가 0.1 μm 이상인 매크로에멀전인 경우에는 탁하게 보이며, 에멀전의 크기가 크기 때문에 열역학적으로 불안정하여 에멀전끼리 응집하는 현상이 크게 나타나므로 단분산의 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 pH등이 있으며, 이러한 인자들이 마이크로에멀전의 제조에 미치는 영향과 생성된 입자 특성에 미치는 영향 등이 연구되고 있다.

마이크로에멀전법은 입자의 크기를 나노미터 범위로 제한하는 방법에서 경제성이나 나노입자의 균일성 확보의 장점을 가지고 있으며 계속적으로 연구되고 있다. 마이크로에멀전법에 의해 제조된 광촉매들 중에서 가장 폭넓은 응용범위를 가지는 것이 나노크기의 TiO_2 합성이며, 이들의 합성에 있어서 반응 특성 및 각 공정 변수들이 입자 형성 특성에 미치는 영향에 대한 정보는 국내·외를 막론하고 매우 미흡한 실정이다.

또한, 급속히 성장하는 산업구조로 인한 환경 관련 문제는 최근 전 세계

적으로 심각한 쟁점이 되고 있다[7]. 특히 대기오염 및 수질오염 등의 환경오염으로 인하여 생태계 파괴에 관한 문제가 날로 심각해지면서 환경보존문제에 대한 해결방안을 모색하기위한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다[8]. 물론 이러한 연구개발의 활동에 앞서 기존의 오염 저감 기술인 포집, 농축 후 화석 연료를 사용하여 열분해 하는 방식 등이 있었으나 환경을 정화하기 위하여 다량의 에너지가 요구되고, 불완전연소에 의해 다이옥신 등의 2차 오염 유발성의 위험요소를 가지고 있다는 등의 문제점[9]들이 있다. 이로 인해 보다 환경 친화적인 정화재료의 필요성을 인식하여 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 방법을 개발하기에 이르르게 되었고 그 중 대표적인 해결방안 중 하나로 광촉매를 연구하게 되었다[10-14]. 광촉매는 빛에 의하여 작용하는 촉매로서 용액이나 기상에 잘 분산되어 있는 반도체에 빛을 조사하게 되면 자발적인 산화/환원반응을 일으켜 유독약품이나 화석연료를 사용하지 않고 광 에너지만을 사용하지 때문에 난분해성 물질을 안전하고 용이하게 분해할 수 있고, 살균효과도 나타내므로 환경친화적 정화재료로 각광을 받고 있다[15-22].

특히 광촉매에 의한 수처리 방법은 수중에서 오염물질을 직접 분해처리하는 공정으로 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고되고 있다[23]. 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 적게 나타나므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 그 밖에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 낮은 농도에서도 분해 속도가 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[24]. 이와 같은 기준을 고려할

때 현재 가장 효율적인 소재로서 TiO_2 가 적합하다.

본 연구에서는 계면활성제 중 비이온계면활성제 N·P-series를 이용하여 W/O(water in oil) 마이크로에멀전법으로 나노크기의 TiO_2 를 제조하였으며, 마이크로에멀전을 이용한 나노입자 제조시 W_0 (H_2O /surfactant molar ratio)비, R (H_2O /TTIP molar ratio)비, 계면활성제 친수기 (hydrophilic group)의 크기 등이 형성된 입자의 크기와 모양, 크기분포, 결정성 등에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

또한 제조된 촉매의 광촉매적 특성을 알아보기 위하여 회분식 반응기를 사용하여 반응물 orange II에 대한 광분해 활성을 고찰하였다.

제 2 장 이 론

2.1 광촉매 반응의 이론

광촉매 반응은 빛 에너지를 화학 에너지로 전환시켜 이를 화학반응에 이용하는 것으로 화학반응에 필요한 에너지보다 높은 에너지의 띠간격(band gap)을 가지는 반도체에 그 띠간격 이상의 에너지를 갖는 빛을 쬐일 경우, 반도체가 빛을 흡수하게 된다. 이때 반도체가 흡수한 에너지의 양은 Planck의 식으로부터 구할 수 있다.

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

where h = Planck constant (6.6256×10^{-34} Js / photon)

c = speed of light (2.9979×10^8 m/s)

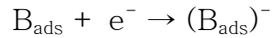
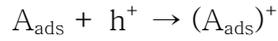
λ = wavelength of radiation (m)

ν = frequency of radiation (s^{-1})

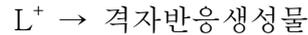
$\bar{\nu}$ = corresponding wavenumber (m^{-1})

흡수한 에너지에 의하여 원자가띠(valance band)로부터 전도띠(conduction band)로 전자가 여기 된다. 여기된 전자는 화학반응에 참여하게 되며 표면관능기나 흡착물질로 이용하여 반응물을 환원시키고, 동시에 원자가띠에서 발생한 정공은 반응물을 산화시키게 된다. 이와 같은 과정을 통하여 형성된 전자(e^-)나 정공(h^+)은 다음의 3가지 반응 중 한가지를 통해 소멸하게 된다.

(1) 광촉매 반응



(2) 격자의 변화



(3) 전자와 정공의 재결합



where A_{ads} = 흡착물질 A

B_{ads} = 흡착물질 B

L = 격자

여기에서 (1)반응의 생성된 전자와 정공이 최종적으로 다시 결합한 경우이지만, 이미 흡수된 빛에너지는 반응의 활성화에너지를 공급하는데 사용된 것으로 나타낸다. 이때 반응에 사용된 반도체는 변화하지 않은 상태로 있게 된다. (2)반응의 경우, 반도체 자신이 반응에 참여하여 변화를 일으키게 된다. 실제로 황화카드뮴(CdS)과 같은 황화물계 반도체는 빛의 조사에 의해 수용액 중에서 쉽게 광부식(photocorrosion)을 일으키게 된다[25]. (3)반응은 생성된 전자와 정공이 광촉매 반응에 참여하지 않고 직접 재결합(recombination)을 일으키는 경우로서 광촉매 반응의 효율을 저하시키는 중요한 요인으로 작용하게 된다.

또한, 광촉매 반응의 유기물 분해반응에서 일반적인 메커니즘은 Fig. 1과 같다. 반도체가 가지고 있는 띠틈격 이상의 에너지를 지닌 빛이 조사

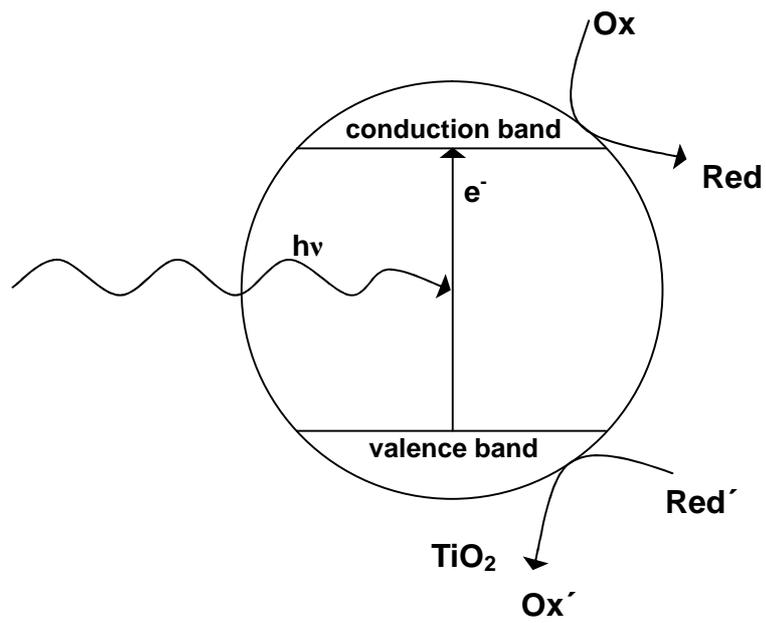


Fig. 1. Schematic illustration of the principle of photocatalysis.

될 경우 반도체의 전도띠에는 전자가 생성되고 원자가띠에는 정공이 생성된다. 생성된 전자와 정공은 촉매 표면으로 이동하여 반응물이 촉매표면으로 확산되어 각각의 반쪽 전지 반응이 진행된다. 즉 위 (1) 반응에서와 같이 정공은 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[26]은 Ru을 담지시킨 CdS를 촉매로 사용하여 CN을 SCN으로 처리하려 하였으나, 그 이후 다른 여러 연구자들에 의하여 TiO_2 나 ZnO가 보다 효율적인 촉매인 것으로 밝혀졌다[27]. 그러나, ZnO는 염기성 용액에서 광부식을 일으키기 때문에 염기성 용액에서 높은 반응성을 보이는 시안계 폐수의 처리에는 그다지 적합하지 못한 것에 반해, TiO_2 는 광반응 중 산성이나 염기성 용액에서도 대단히 안정하여 광촉매로서 더욱 유리하다.

2.2 계면활성제 회합체를 이용한 나노 입자 제조

계면활성제는 분자의 구조적인 특성으로 인하여 용액 내에서 특정한 모양의 회합체(aggregate)를 형성한다. 형성되는 회합체의 모양과 크기는 계면활성제의 종류, 농도, 염의 존재 유무, 온도 수용액의 pH에 따라 Fig. 2와 같이 구형, 실린더형, hexagonal, lamellar 구조 또는 vesicle등이 형성된다.

이러한 계면활성제의 모든 회합체들이 나노 입자 제조의 중간 매개체로 이용될 수 있다.

마이크로에멀전을 이용하여 나노입자를 제조하기 위한 방법은 Fig. 3과 같이 두 가지 방법으로 나눌 수 있다. 먼저, 역상 마이크로에멀전(reverse microemulsion)을 이용한 미세입자 제조는 반응물(전구체) A를 수용액에 용해시켜 이 수용액을 오일상에 미세크기의 droplet 형태로 분산시켜 마이크로에멀전을 제조하고 또 다른 반응물(침전제) B를 수용액에 용해시켜 오일에 분산 시킨 역상 마이크로에멀전을 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(Fig. 3. (a)). 또 다른 방법으로는 전구체 물질을 포함된 마이크로에멀전에 침전제를 직접 첨가하므로써 입자를 형성시키는 것이다(Fig. 3. (b))[6]. 이러한 입자 형성 반응은 수용액 방울 내로 한정되어 입자의 크기는 분산된 수용액 방울의 크기를 넘지 못하고 입자의 모양도 분산된 수용액 방울의 모양과 같게 된다. 그리고 계면활성제 분자는 계면에 흡착하고자 하는 고유의 성질 때문에 금속입자가 형성되는 용액 내에서 금속입자 핵의 표면에 흡착하여 핵끼리의 융합을 막아주며 환원된 금속 원자가 핵

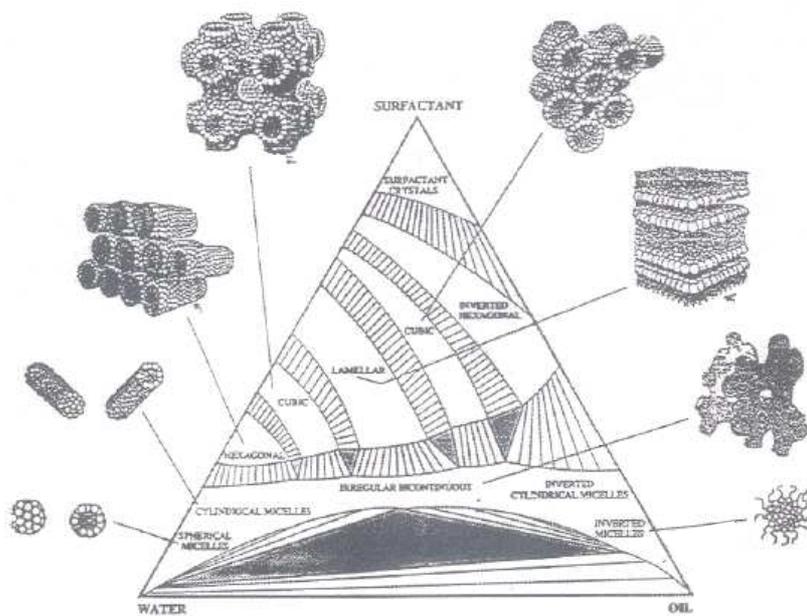


Fig. 2. Various types of aggregates obtained from water/oil/surfactant mixture.

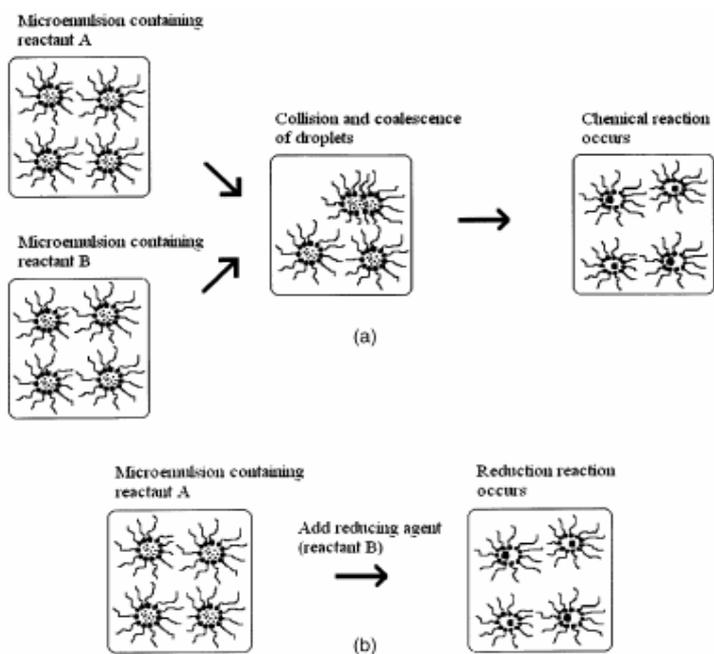


Fig. 3. Models of particle preparation from microemulsion:

(a) mixing of two microemulsions;

(b) direct addition of precipitating (reducing) agent to the microemulsion.

표면으로의 결합을 지연 또는 방해하여 크기분포가 균일한 미세 금속입자가 제조되도록 하는 역할을 한다. 이러한 방법들로 제조된 입자의 크기는 대부분 100 nm 이하 범위이고 모양과 크기분포도 매우 균일하다[28].

제 3 장 실험

3.1 시약 및 촉매의 제조

촉매합성을 위한 출발물질은 Ti 원자의 전구체(precursor)로 Titanium isopropoxide(TTIP, 97%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA) 시약특급을 그대로 사용하였고, W/O계에서 용매는 시약특급 cyclohexane(99.5%, Junsei Chem. Co., Ltd. Japan)을, 가수분해반응에 필요한 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하였다.

W/O 형태의 마이크로에멀전을 형성하는데 사용한 계면활성제는 N·P(Polyoxyethylene Nonylphenol Ether : $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$)-series(국제 화학주)를 이용하였다. 비이온계면활성제 N·P-series는 일정한 친유기의 크기를 가지며 oxyethylene의 몰수에 따라 친유기의 크기가 결정되어진다. 계면활성제들의 친수기의 영향을 고찰하기 위하여 평균분자량이 각각 308.446, 396.55, 484.654, 660.862이며, HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance)가 5.7, 8.9, 10.9, 13.3을 갖는 N·P-2, N·P-4, N·P-6, N·P-10을 사용하였다.

제조방법에 대한 공정도 및 장치도를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

실험장치는 용량 500 ml의 마이크로에멀전 반응장치를 사용하였는데, 반응기 내에는 마이크로에멀전의 형성을 원활히 하기 위하여 교반기를 설치하였으며, 이 교반기는 DC모터와 회전속도 조절기에 연결되어 교반속도를 조절하도록 되어있다. 그리고 마이크로에멀전 반응온도 조절을 위해 온도

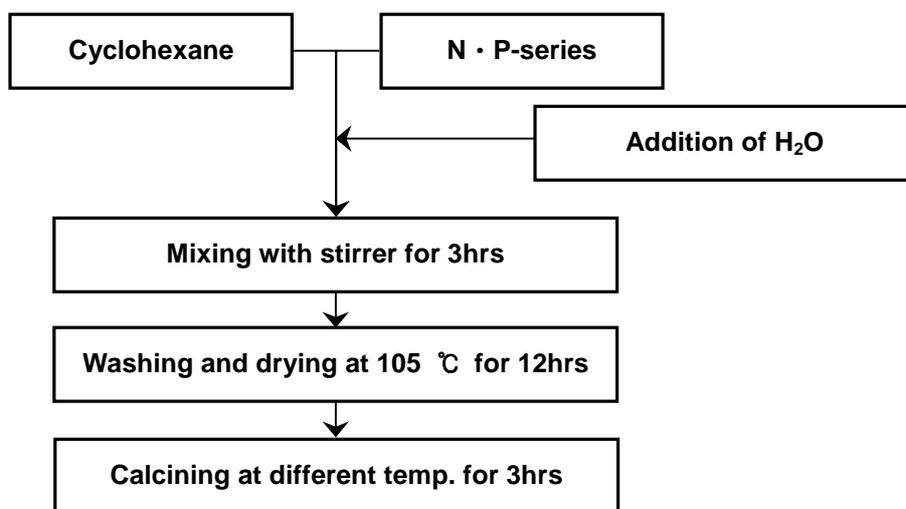


Fig. 4. Experimental procedure for the preparation of TiO₂ nanoparticles by W/O microemulsion.

Microemulsion containing particles

- 1. Stirrer
- 2. Condenser
- 3. Reactor
- 4. Heating Mantle
- 5. Thermocouple
- 6. Temp. controller

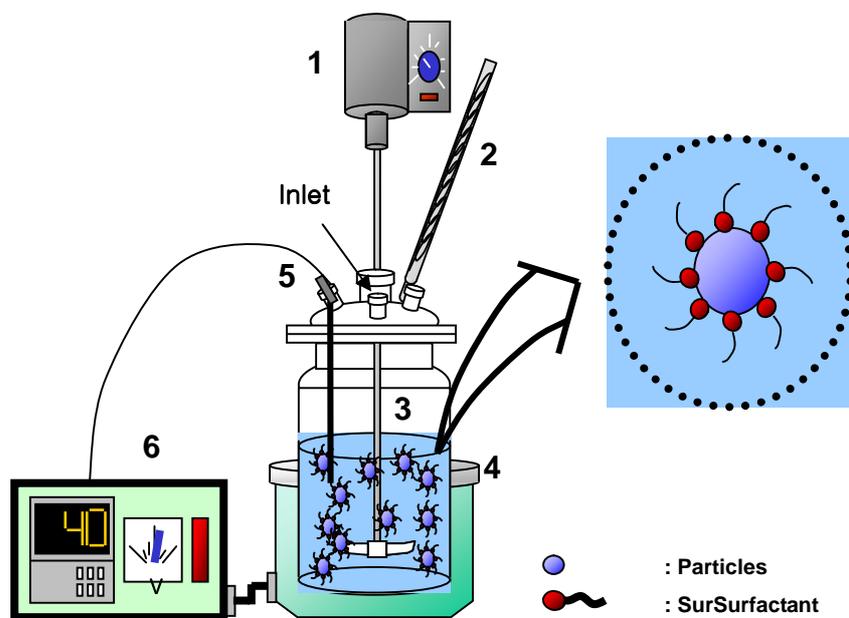


Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus.

조절기가 구비되어 있어, 마이크로에멀전에 의해 반응이 진행되는 동안 일정한 온도로 유지하도록 하였고, 상부에는 용제의 증발에 의한 반응 변수를 줄이기 위해 응축기를 설치하였다.

마이크로에멀전에 의한 반응이 진행되면서 반응기에 첨가되는 반응 첨가물들은 반응기 상부에 설치된 inlet을 통해 뷰렛으로 일정량 첨가하였다.

반응기에 유기용매인 cyclohexane 300 ml를 첨가한 후 각각의 계면활성제 일정 비를 가하여 40 °C의 일정온도에서 교반속도 550 rpm으로 용해될 때까지 교반한다. 용해 후 조건에 따라 몰 비(molar ratio)의 증류수를 첨가하고 분산된 W/O 마이크로에멀전 형성유도를 위해 1시간동안 계속 교반하였다. 마이크로에멀전이 형성된 용액에 전구물질(precursor)인 TTIP (Titanium isopropoxide)를 서서히 투입한 후 3시간정도 반응시켜 촉매입자를 합성하였다.

이렇게 제조된 촉매를 회수하여 침전물에 포함되어 있는 유기물과 계면활성제를 1차 제거하기 위하여 원심분리기를 이용하여 10,000 rpm, 10분 동안 에탄올과 증류수로 반복 세척하여 분리하였으며, 2차 제거 과정으로 Soxhelt 추출기를 사용하여 에탄올로 24시간 세척과정을 실행하였다. 침전된 물질은 건조기에서 105 °C, 12시간 건조 시킨 후, 300 ~ 800 °C의 공기 분위기에서 3시간동안 소성 시켜 촉매를 제조하였다.

본 연구에서의 실험 조건은 Table 1에 나타내었으며, 제조된 촉매에 대한 광촉매 활성을 알아보기 위하여 orange II의 광분해 활성을 각각 조사하였다.

Table 1. Composition of Microemulsion Systems Used for Synthesis

Reaction			
N · P-series	W₀^a	R^b	H₂O [mole]
N · P-2	5	2	0.2
N · P-4			
N · P-6			
N · P-10	5	2	
		5	
		10	
		20	

^a W₀ ratio = [H₂O/surfactant mole ratio]

^b R ratio = [H₂O/TTIP+ TEOS mole ratio]

3.2 촉매의 특성분석

합성된 촉매는 온도에 따른 입자의 열분해, 결정화 및 상 변화를 관찰하기 위하여 Thermal Gravimetric Analyzer(TGA, Perkin-Elmer, USA)와 differential Thermal Analyzer(DTA, Perkin-Elmer, USA)를 각각 사용하여 분석하였으며, 질소 분위기에서 승온 온도 10 °C/min의 속도로 25~900 °C의 온도 범위에서 관찰하였다.

제조된 촉매의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위하여 X-선 회절 분석기(XRD, D/MaXII C, Rigaku Co.)를 사용하였으며, 미세 결정크기는 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 Debye-Scherrer equation을 사용하여 계산하였다.

촉매의 초 미세구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등은 LaB₆ 필라멘트에 의한 가속전압 200 kV로 사용하는 Transmission Electron Microscope (HR-TEM, Jeol. JEM-2010)를 사용하여 관찰하였다.

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

3.3 촉매의 광분해 실험

광촉매적 특성의 실험은 반응물 orange II 를 사용하여 조사하였으며, 반응물의 초기 농도는 100 ppm, 촉매의 첨가량은 1 g/L, 반응액의 pH는 7 로 일정하게 하여 실행하였다. 반응물은 일정 시간마다 채취하여 UV (Shimadzu, UV-240)를 이용하여 분석하였다. 광 촉매 반응에 대하여 적용 시킨 식은 Langmuir-Hinshelwood [Turchi and Ollis, 1990; Hong et. al., 2001]식을 사용하였으며 다음과 같이 표현 할 수 있다.

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

이 식을 적분하면 다음과 같이 표현된다.

$$C = C_0 \exp(-kt)$$

여기서 C_0 는 orange II의 초기 농도이고 t 는 반응시간이며 k 는 반응온도, 용액의 pH 그리고 광촉매 활성과 같은 반응조건에 의존하는 반응의 특성과 상관관계가 있는 속도상수이다.

반응 장치는 Fig. 6에서와 같이 크게 회분식 반응기, 고압수은등, 산소 공급장치, 냉각장치 및 교반기로 이루어져 있으며, 반응기는 석영으로 제작되었다. 반응기 내부는 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 고려하기 위해 반응액과 램프사이에 동일

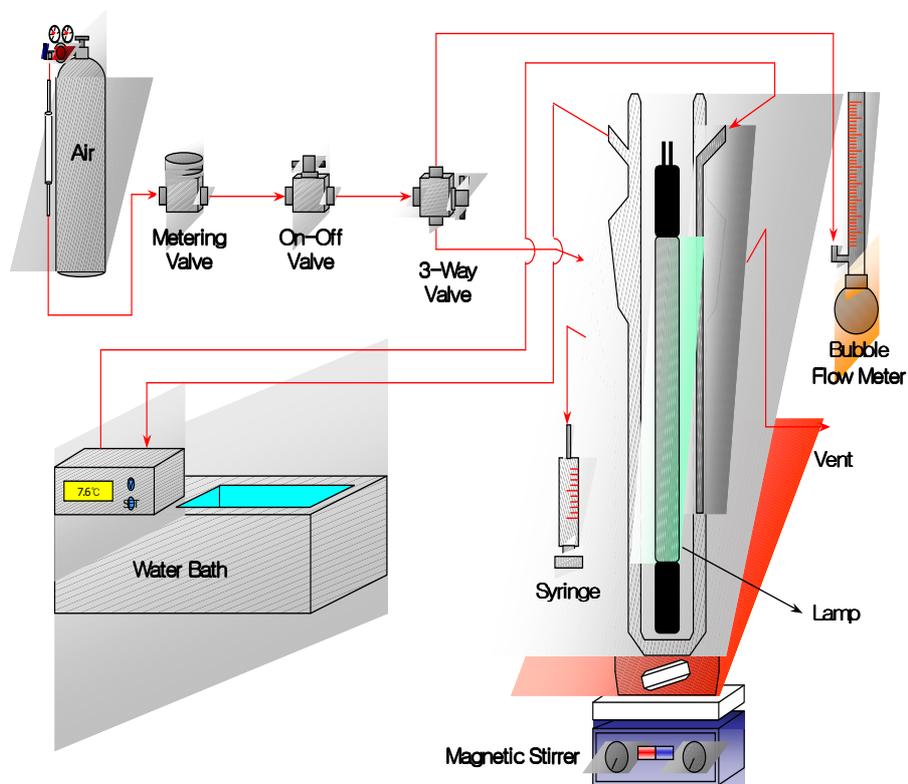


Fig. 6. Schematic diagram of reaction experimental apparatus.

한 유속의 냉각수를 사용하여 30 ± 2 °C로 유지하였다. 촉매의 흡착 정도를 알아보기 위한 실험으로는 초기 20분 동안 Dark 상태에서 교반만을 실행 하였다.

제 4 장 결 과 및 고 찰

4.1 W/O 계에서 친수기(hydrophilic group)의 크기에 따른

촉매 물성 및 광분해 활성

Fig. 7와 Table 2은 친수기의 크기가 다른 비이온계면활성제인 N·P-series으로 마이셀(micelle, W/O)을 형성시켜 제조한 TiO₂ 입자의 X-선 회절분석 결과이다. TiO₂ 입자는 합성조건의 W₀ 과 R 비를 각각 5와 2로서 고정인자로 두었으며, 계면활성제 N·P-2, 4, 6, 10을 이용하여 마이크로에멀전을 형성시켜 제조하였다. 또한 소성온도 4.5 °C/min의 승온속도로 500 °C까지 올린 뒤, 3시간동안 소성하였다.

이들 촉매는 준 안정한 anatase의 결정구조를 가지며, N·P-10을 이용하여 제조한 촉매를 제외하고 계면활성제의 분자량이 클수록 즉, 친수기의 크기가 클수록 결정성과 입자크기는 증가함을 나타내었다.

Fig. 8은 광촉매 활성의 결과를 그래프로 나타내었다. 광촉매 활성실험에서 자외선을 조사하기 전단계인 dark 상태를 20분 동안 교반만을 통한 확산에 의한 흡착정도를 알아보기 위하여 실행하였으며, 합성에 사용되어진 계면활성제의 종류에 상관없이 제조된 촉매들은 거의 흡착이 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다. 광촉매 반응의 분해 능력은 친수기의 크기가 커질수록 우수함을 확인할 수 있으며, 친수기의 크기가 비교적 적은 계면활성제를 사용하여 제조된 촉매 N·P-2와 N·P-4는 큰 차이 없이 거의 비슷한 광분해활성을 보였다. 또한 친수기가 가장 큰 N·P-10이 가장 우수

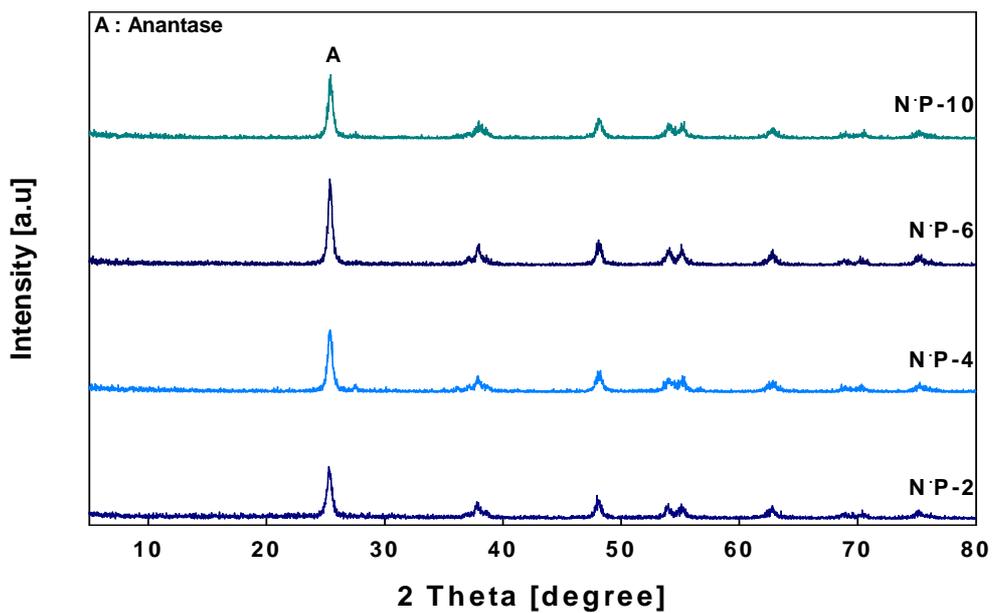


Fig. 7. XRD patterns of nanosized TiO₂ powders prepared by different surfactant at $W_0 = 5$, $R = 2$ and calcination temperature at 500 °C.

Table 2. Crystallite Size of Nanosized TiO₂ Powders by XRD:

by difference surfactant at W₀ = 5, R = 2 and calcinations temperature at 500 °C

Synthesis condition			XRD			k ^a
W ₀	R	Surfactant	Structure	Crystallite size(nm) ^b	Intensity	(x 10 ⁻³ min ⁻¹)
5	2	N · P-2	Anatase	16	239	3
		N · P-4	Anatase	17	316	3
		N · P-6	Anatase	18	404	4.8
		N · P-10	Anatase	15	277	12.8

^a 1st order constant

^b Obtained by Scherrer equation

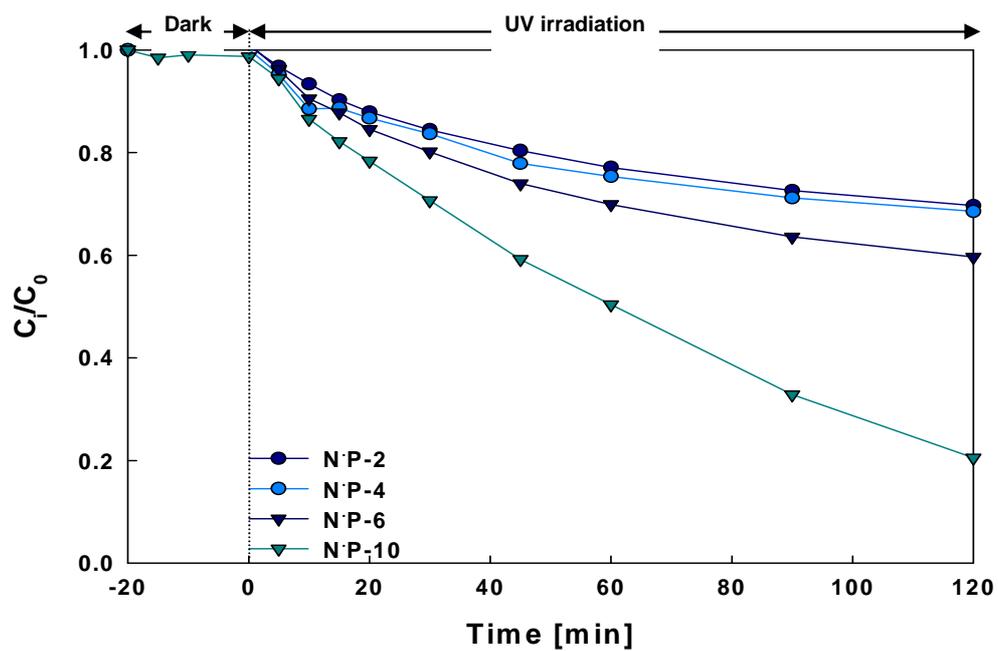


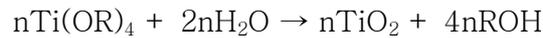
Fig. 8. Photocatalytic activity of nanosized TiO_2 powders prepared by difference surfactant at $W_0 = 5$, $R = 2$ and calcination temperature at $500\text{ }^\circ\text{C}$.

한 광분해활성을 확인할 수 있었다. Table 2에서 나타낸 속도상수의 결과는 N·P-10을 이용하여 제조한 촉매가 N·P-2를 이용하여 제조한 촉매보다 4배 이상의 분해속도를 보였다.

4.2 R 비와 W_0 비에 따른 촉매 물성 및 광분해 활성

앞 절의 결과에서 광활성이 가장 우수한 계면활성제 N·P-10을 이용하여 제조된 촉매를 기준으로 하여 R 비와 W_0 비에 따른 촉매의 영향에 대한 실험을 실행하였다.

일반적으로 광촉매 활성은 결정구조, 표면의 hydroxyl 그룹의 양에 영향을 받는다고 보고되고 있다[29,30]. 또한 sol-gel 법에서는 중요한 변수중의 하나인 H_2O 가 핵 형성과 입자성장을 결정한다고 보고[31]되고 있으며, H_2O 는 축합반응의 부산물로 R 비가 2이면 가수분해와 축합반응을 완결하기에 충분하다.



이러한 반응에서 R비가 커질수록 핵 형성이 입자 성장보다 우세한 경향을 지니며 보다 작은 입자크기를 갖는 것으로 알려져 있으나 일정이상의 R비를 가질 경우 반대의 결과를 보인다고 보고 되고 있다.

위의 결과를 고찰해보기 위하여 계면활성제 N·P-10으로 마이크로에멀전을 형성시켰으며, 먼저 $W_0 = 5$ 를 기준으로 R 비를 변화시켜 촉매를 제조하였다.

제조한 촉매의 X-선 분석결과를 Fig. 9와 Table 3에 나타내었다.

이들 촉매들은 anatase의 결정구조를 가지며, R 비가 증가할수록 촉매 입자의 결정성과 크기는 작은 차이를 가짐으로서 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 10은 광촉매 활성에 대한 결과를 나타내었다. 먼저 흡착에 대한 실험을 위하여 20분동안 dark-자외선을 조사하기 전-상태에서 교반만을 실행하였다. R 비에 따라 제조되어진 촉매들은 거의 흡착을 하지 않았으며

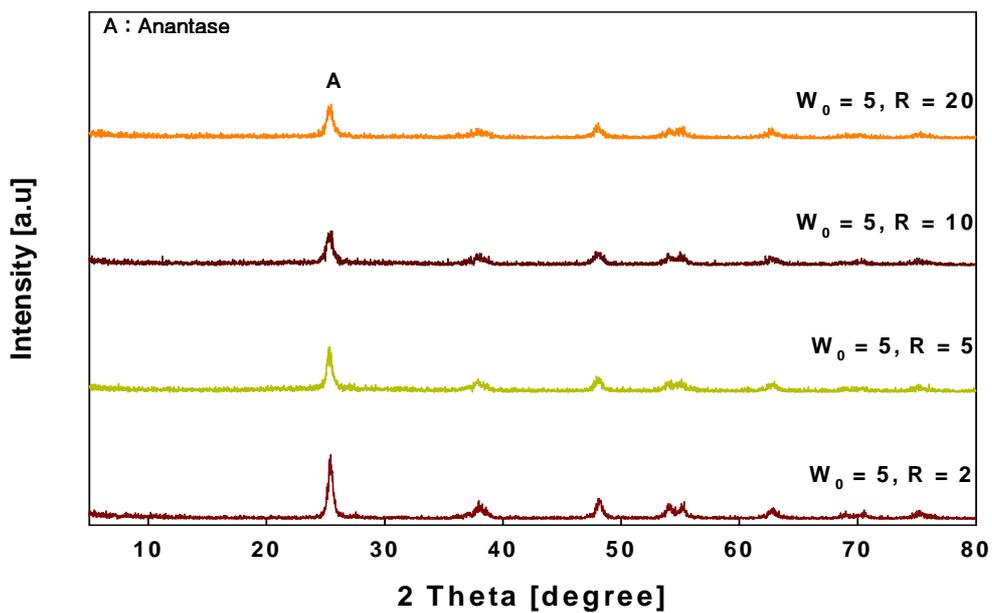


Fig. 9. XRD patterns of nanosized TiO₂ powders prepared by various R ratio at W₀ = 5 and calcination temperature at 500 °C.

Table 3. Crystallite Size of Nanosized TiO₂ Powders by XRD:
by various R ratio at W₀ = 5 and calcinations temperature
at 500 °C

Synthesis condition			XRD			k ^a
surfactant	W ₀	R	Structure	Crystallite size(nm) ^b	Intensity	(x 10 ⁻³ min ⁻¹)
N · P-10	5	2	Anatase	15	277	12.8
		5	Anatase	15	215	9
		10	Anatase	12	153	4.5
		20	Anatase	11.9	140	4.4

^a 1st order constant

^b Obtained by Scherrer equation

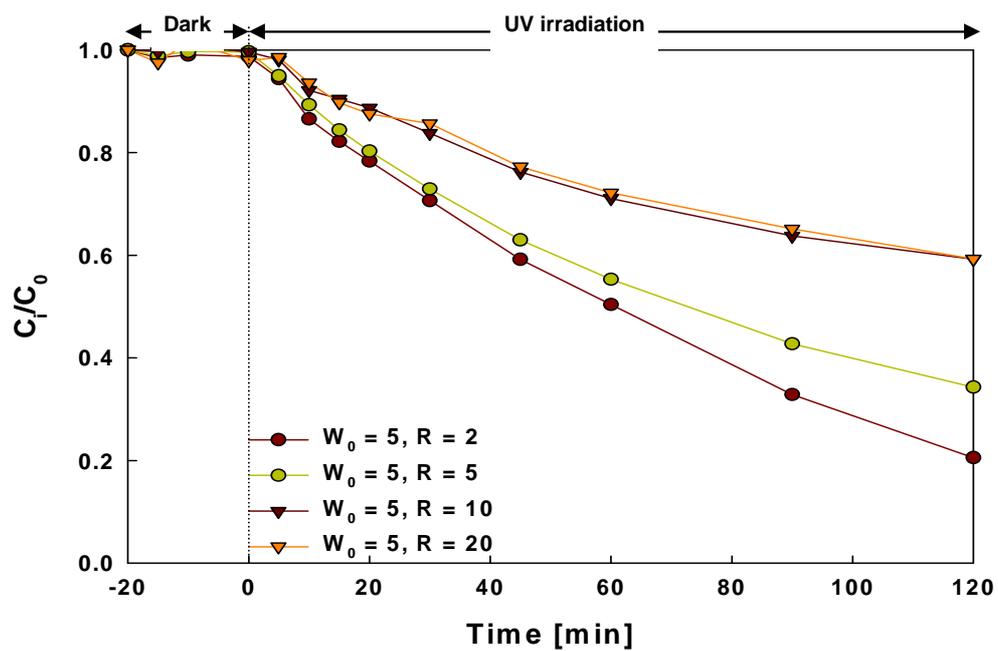


Fig. 10. Photocatalytic activity of nanosized TiO_2 powders prepared by various R ratio at $W_0 = 5$ and calcination temperature at $500\text{ }^\circ\text{C}$.

자의선을 조사한 이후부터 분해하기 시작하여, R비가 증가할수록 광분해 분해율이 감소하는 경향을 보였다. R = 10과 R = 20 인 경우 거의 비슷한 분해율로 Table 3에서 기록되어진 속도상수에서 보듯이 $4.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 와 $4.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 의 적은 속도상수의 값을 가졌고, R = 2인 경우 $12.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로서 가장 큰 값을 가졌다.

이러한 결과로부터 R = 2로 고정하여 W_0 비를 변화시켜 촉매를 제조하였다.

일반적으로 역상 마이셀에 의하여 제조된 금속, 반도체 및 기타 무기물질의 결정은 마이셀 크기와 입자크기 사이에 기인되고, 물과 계면활성제의 물 비 즉, W_0 비에 직접적으로 의존한다[32]. 따라서 결정크기는 물의 농도가 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 11에서 W_0 비에 따른 촉매를 DTA-TGA를 사용하여 열분석한 결과이며, 합성된 촉매는 건조시켜 승온속도를 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 하여 $25 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도범위로 분석하였다. TGA 분석결과에서 제조된 촉매들은 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 현저한 질량감소 현상을 관찰할 수 있었으며, 그 이후 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지는 거의 중량감소가 일어나지 않았다. DTA 결과에서는 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 $430 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 두개의 발열피크가 관찰되었으며, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서의 약한 흡열피크는 제조된 입자에 물리적으로 흡착되어진 부착수의 탈착으로 인한 것으로 판단되며, $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근의 발열피크는 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해로 의해 기인된 피크로 사료된다. 두 번째 발열피크인 $430 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근은 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작됨을 의미한다.

Fig. 12과 Table 4는 R = 2에서 W_0 비에 따른 입자의 결정을 나타낸 결과이다. 제조된 촉매는 W_0 비가 증가할수록 입자크기가 약 15 nm 에서

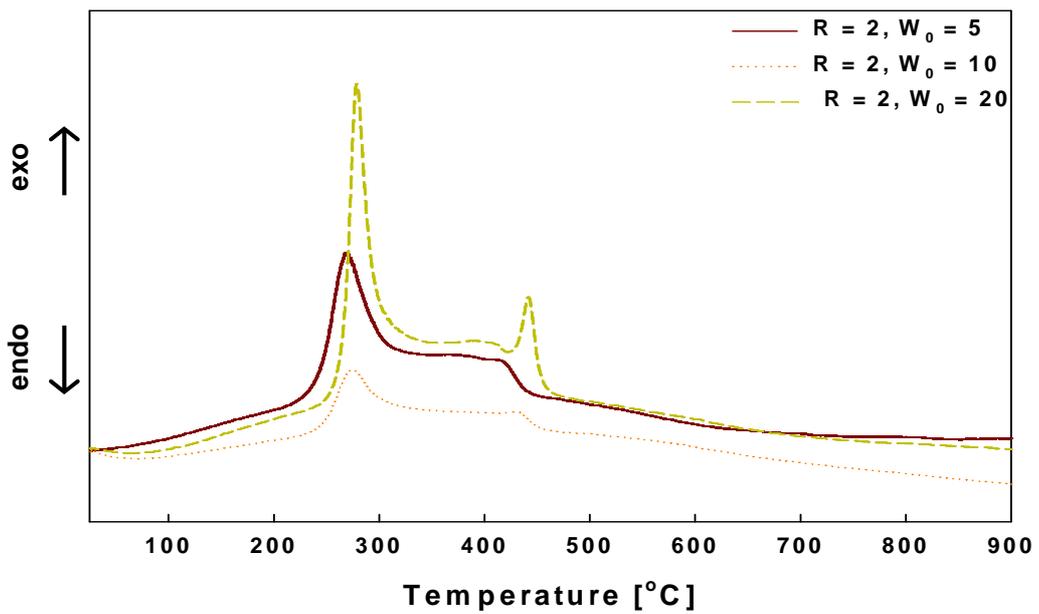
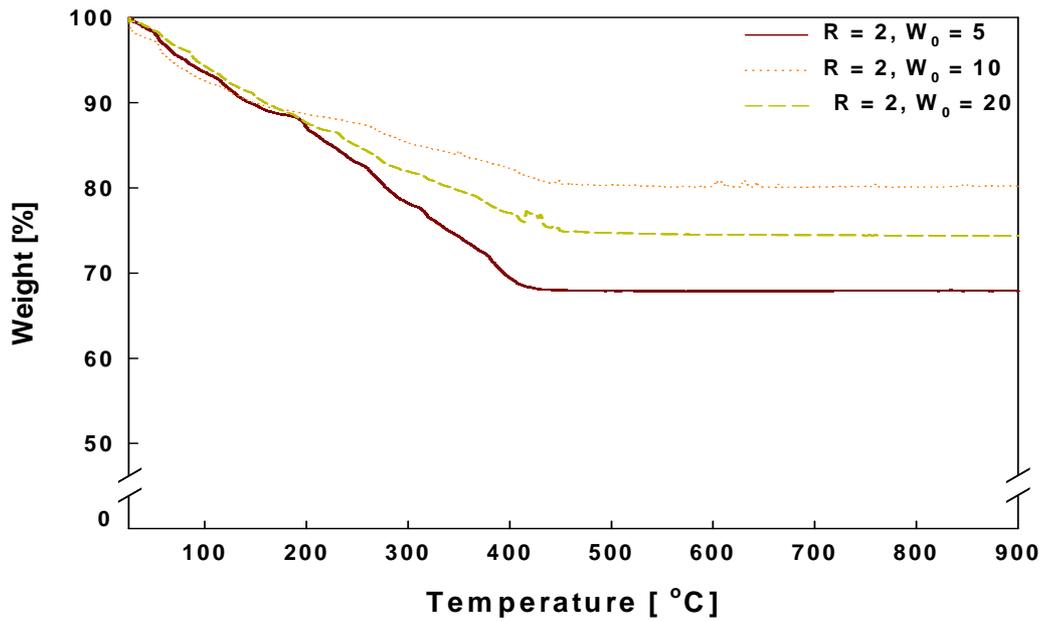


Fig. 11 TGA-DTA curves of nanosized TiO₂ powders prepared by various W₀ ratio at R = 2.

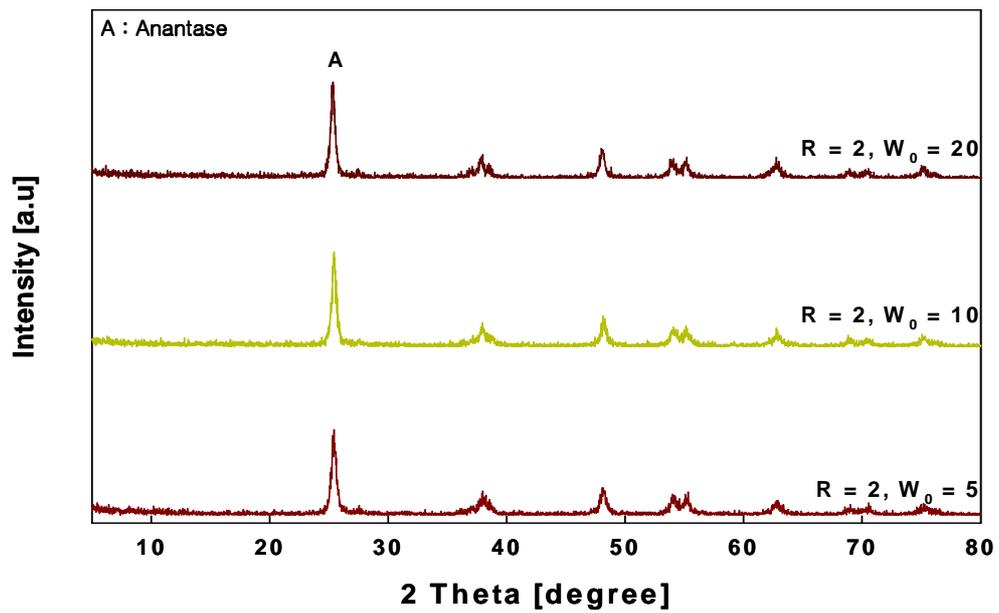


Fig. 12. XRD patterns of nanosized TiO₂ powders prepared by various W₀ ratio at R = 2 and calcination temperature at 500 °C.

Table 4. Crystallite Size of Nanosized TiO₂ Powders by XRD:
by various W₀ ratio at R = 2 and calcinations temperature
at 500 °C

Synthesis condition			XRD			k' ^a
Surfactant	R	W ₀	Structure	Crystallite size(nm) ^b	Intensity	(x 10 ⁻³ min ⁻¹)
N · P-10	2	5	Anatase	15	277	12.8
		10	Anatase	19	351	7.1
		20	Anatase	20	357	4.5

^a 1st order constant

^b Obtained by Scherrer equation

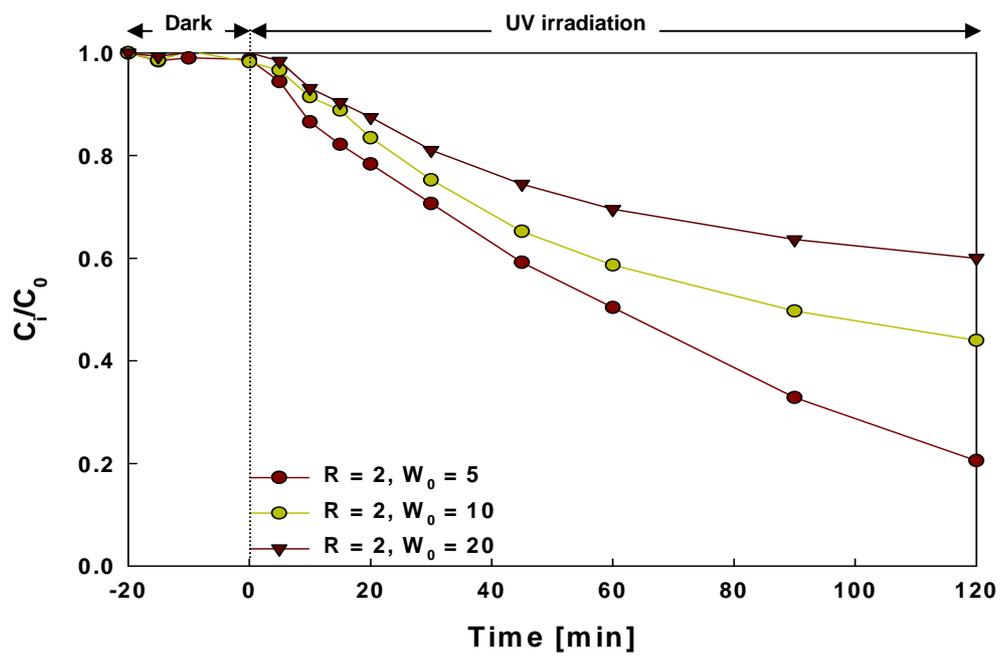


Fig. 13. Photocatalytic activity of nanosized TiO_2 powders prepared by various W_0 ratio at $R = 2$ and calcination temperature at $500\text{ }^\circ\text{C}$.

약 20 nm의 입자로 증가하는 경향을 보였으며, anatase 구조의 입자를 형성하였다.

Fig. 13과 Table 4는 W_0 비에 따른 광분해 활성에 대한 결과를 그래프와 속도상수로 나타내었다.

W_0 비에 따라 제조된 촉매들의 광촉매적 활성에 대한 결과는 UV를 조사하기 전 단계에서 확인한 촉매 흡착실험에서 흡착은 거의 일어나지 않았다. 또한 UV를 조사한 뒤의 orange II 분해율은 W_0 비가 증가할수록 광분해 활성은 감소하였으며, 이는 입자크기의 증가에 따라 활성에 대한 속도상수와 부합되는 결과를 확인할 수 있었다.

4.3 열처리 온도에 따른 영향

TiO₂의 구조는 amorphous, anatase, rutile, brookite로서 크게 4 가지의 구조로 구분되어지며, 이러한 결정구조는 전구체의 성질과 제조 조건 및 소성온도 등에 의존 한다[33,34]. 이들의 변수중 소성온도는 결정구조, 기공 및 입자 크기, 표면적 등과 같은 성질에 크게 영향을 주며, 이에 따라 촉매반응의 활성이 결정되기 때문에 중요한 변수로서 촉매제조에 작용한다.

비이온계면활성제 N·P-10을 이용하여 W₀ = 5와 R = 2의 조건으로 제조한 촉매의 소성온도에 따른 화학적 구조와 분자 결합을 알아보기 위하여 FT-IR을 분석하였으며, 결과를 Fig. 14에 나타내었다.

580 cm⁻¹ 부근의 피크는 Ti-O 결합에 의한 흡수피크이며, 1620 cm⁻¹ 부근과 3400 cm⁻¹ 부근의 피크는 OH에 의한 것으로 판단된다[37]. 3400 cm⁻¹ 부근에서의 흡수피크는 -OH 기와 Ti와의 결합인 Ti-OH 결합에 의한 적외선 흡수진동을 의미하며, 1620 cm⁻¹ 부근의 피크는 Ti-OH와 Ti-O 결합에 의한 적외선 흡수진동을 나타낸다[38]. 즉, 3400 cm⁻¹ 부근의 넓은 밴드와 1620 cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드는 수소결합을 갖고 있는 물분자와 결합한 Ti-OH결합의 O-H 신축진동에 연관된다. 따라서 본 실험에서 생성된 입자는 비결정성을 가지며, 105 °C에서 건조한 입자는 1450 cm⁻¹ 부근에서 C-H에 의한 유기물의 흡수피크가 나타났다[39]. 소성온도 300 °C이상의 열처리 촉매에서는 1450 cm⁻¹ 부근의 피크는 거의 나타나지 않아 잔류된 유기물은 거의 제거되었음을 알 수 있었으며 3400 cm⁻¹부근과 1620 cm⁻¹ 부근의 흡수피크는 소성온도가 증가할수록 완화되어 anatase 상으로 전이됨을 확인할 수 있었다. 따라서 물리적 흡착수는 쉽게 제거되나, 화학적 흡

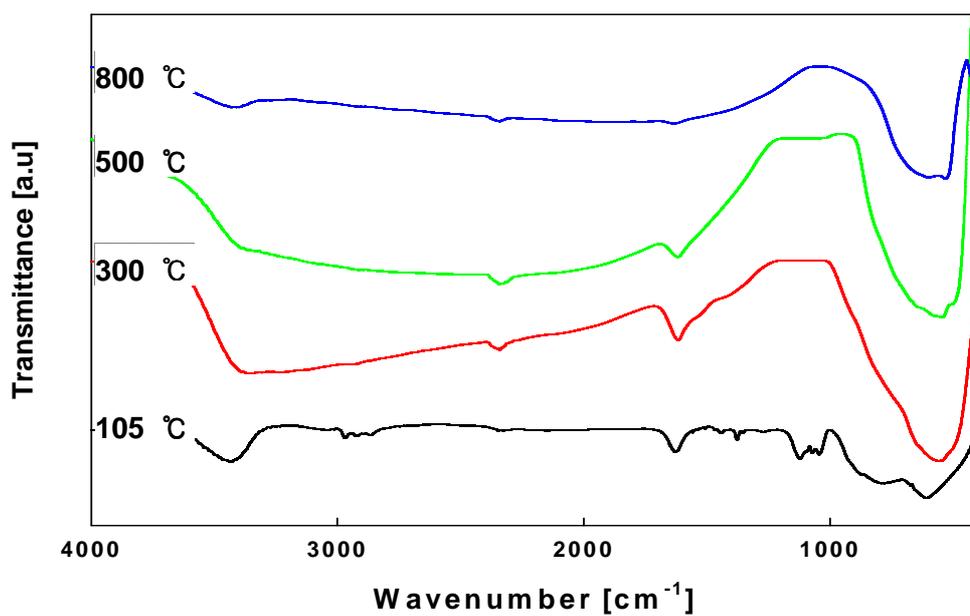


Fig. 14 FT-IR spectra of nanosized TiO₂ powder prepared by difference calcination temperature at $W_0 = 5$ and $R = 2$.

착수 또는 Ti와 결합된 -OH기는 700 °C까지 제거되지 않는 것을 알 수 있었다.

Fig. 15와 Table 5는 열처리에 따른 촉매입자에 대한 X-선 분석 결과를 나타내었다. 앞의 결과들로부터 촉매는 친수기의 크기가 가장 큰 N·P-10의 계면활성제를 사용하여 $W_0 = 5$, $R = 2$ 의 조건에서 제조하였으며, 각각의 소성온도까지 도달하는데 4.5 °C/min의 승온속도를 취하였고, 3시간동안 열처리하였다.

소성온도 100 °C ~ 300 °C에서는 비결정성 구조가 존재하였으며, 600 °C로 열처리된 촉매부터 rutile의 결정상이 관찰되었으며, 800 °C에서는 완전히 anatase에서 rutile 상의 구조로 상전이가 되었음을 확인할 수 있었다. 입자크기와 결정성은 소성온도가 높아질수록 증가됨을 확인할 수 있었으며, Table 5에서 소성온도 300 °C의 촉매입자크기는 8 nm의 결정크기를 가졌으며, 800 °C에서는 52 nm의 크기로 6배 이상 성장한 것을 확인하였다.

Fig. 16은 소성온도에 따른 광분해 활성을 나타낸 결과이다.

일반적인 광촉매 실험결과에 의하면 anatase 상이 우수한 광촉매로서의 활성을 지닌다고 보고[35]되었으며, 이는 anatase에 비해 rutile 구조에 있어서 산소 흡착능력이 작으며 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합속도가 빠르기 때문인 것으로 보고되었다[36].

이러한 결과와 같이, 소성온도가 400 °C인 촉매의 활성이 가장 우수했으며, Table 5의 결과에서 보듯 이는 anatase 구조를 가지며 결정크기가 적은 촉매가 광분해활성이 우수하다는 결과와 일치함을 관찰할 수 있었다.

또한 400 °C를 기준으로 소성온도가 높아짐에 따라 광분해활성은 감소하

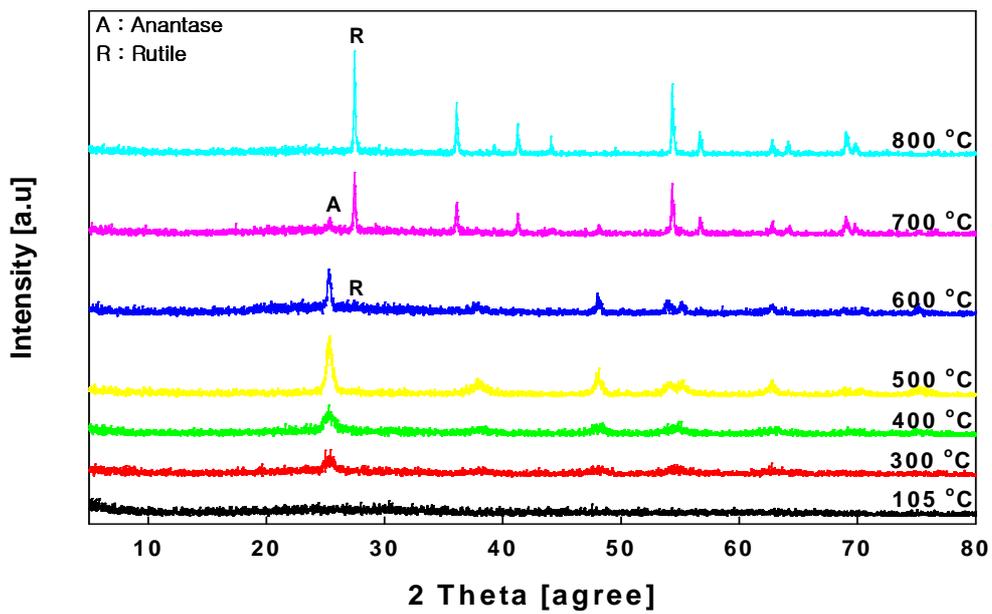


Fig. 15. XRD patterns of nanosized TiO_2 powders prepared by difference calcination temperature at $W_0 = 5$ and $R = 2$.

Table 5. Crystallite Size of Nanosized TiO₂ Powders by XRD:

by difference calcinations temperature at W₀ = 5 and R = 2

Synthesis condition			XRD		k ^a
R	W ₀	Calcinations temp.	Structure	Crystallite size(nm) ^b	(x 10 ⁻³ min ⁻¹)
2	5	105 °C	Amorphous	-	-
		300 °C	Anatase	8	3.2
		400 °C	Anatase	10	13.3
		500 °C	Anatase	15	12.8
		600 °C	Anatase/Rutile	23	5.9
		700 °C	Rutile/Anatase	46	3.1
		800 °C	Rutile	52	1.4

^a 1st order constant

^b Obtained by Scherrer equation

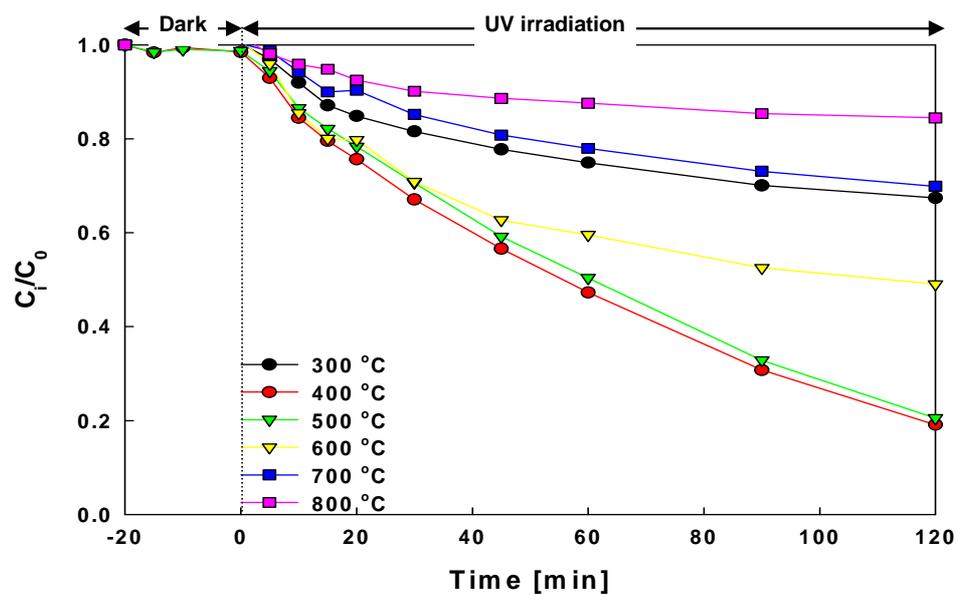
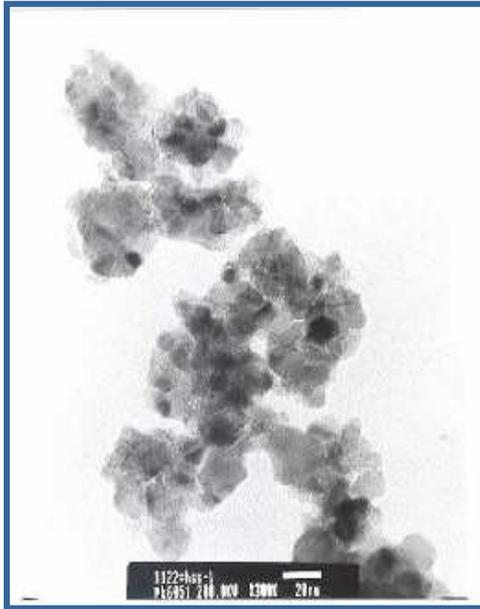


Fig. 16. Photocatalytic activity of nanosized TiO_2 powders prepared by difference calcination temperature at $W_0 = 5$ and $R = 2$.

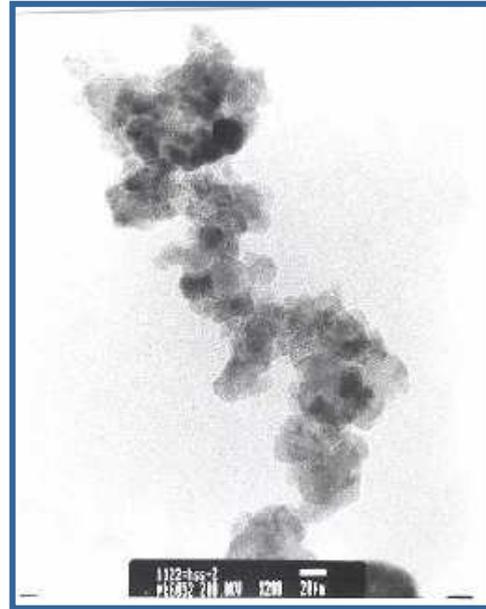
였으며, 300 °C의 소성온도에서는 비결정성이 잔존하기 때문에 활성이 저조한 것으로 판단된다.

앞서 설명한 바와 같이 마이셀을 이용한 마이크로에멀전의 제조에 미치는 공정변수들로는 계면활성제의 종류, 보조계면활성제, 물의 농도, 유기용매, 가수분해반응온도, pH 등이 있다.

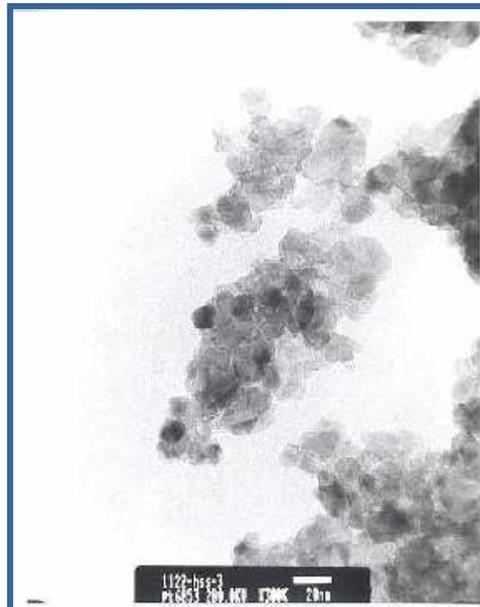
이러한 영향을 확인하기 위하여 TEM 분석을 실행하였으며, 분석 결과를 Fig. 17에 나타내었다. W_0 비와 R 비에 따라 제조된 촉매에서 대체적으로 입자는 약 20nm의 균일한 입자분포를 관찰할 수 있었으며, 입자모양은 구형의 형태를 가졌다.



[a]

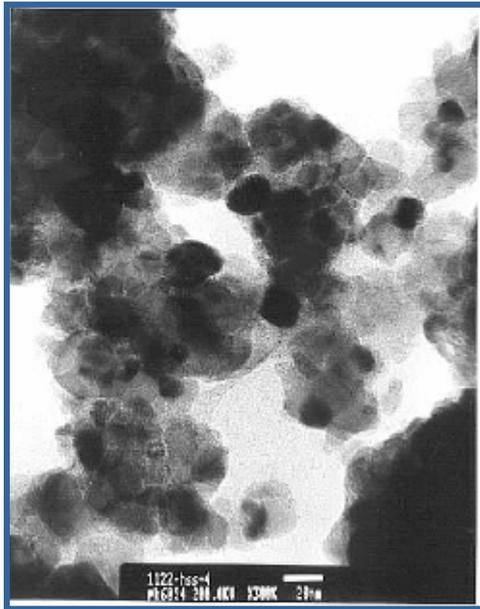


[b]

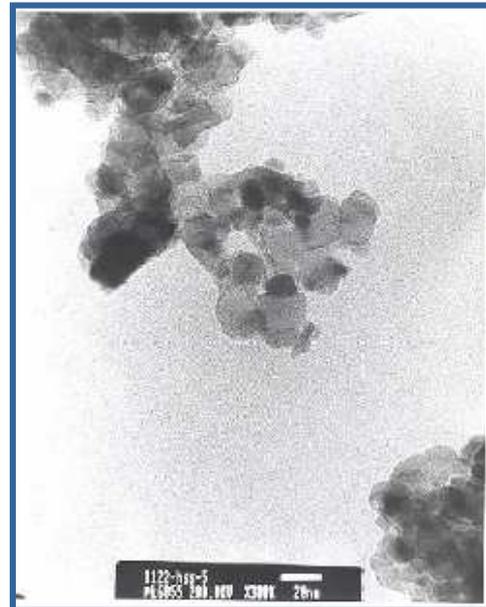


[c]

continues



[d]



[e]

Fig. 17 TEM images of nanosized TiO_2 powder by calcinations temperature at 500 °C:

[a] $W_0 = 5$, $R = 2$; [b] $W_0 = 5$, $R = 5$; [c] $W_0 = 5$, $R = 10$;

[d] $R = 2$, $W_0 = 5$; [e] $R = 2$, $W_0 = 10$.

제 5 장 결 론

본 연구에서 먼저, 친수기의 크기가 다른 비이온계면활성제를 이용하여 안정한 W/O 마이크로에멀전에서 나노크기의 TiO_2 를 제조하였으며, 제조된 촉매에 대한 친수기의 크기, W_0 비 및 R 비와 열처리 온도에 따른 입자의 물리·화학적 특성과 orange II의 광분해 활성의 특성에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 친수기의 크기에 따른 촉매의 특성은 500 °C에서 소성한 촉매 모두가 안정한 anatase 상을 형성하였다. N·P-10을 제외한 촉매들의 입자크기와 결정성이 친수기의 크기가 커질수록 증가하는 경향이 있었으며, 광분해 활성의 특성에 대한 분해율은 증가하였다.

② 계면활성제 N·P-10의 특정 조건에서 W_0 비와 R 비에 따라 제조된 촉매는 구형의 모양과 균일한 입자분포를 형성하였다. 또한 XRD 분석결과에서는 R 비가 증가할수록 입자크기는 감소하였으나, 광분해 활성은 오히려 입자크기가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. TGA 결과에서 W_0 비에 따라 제조된 촉매는 약 20 ~ 30 % 정도의 질량 감소가 일어났다. DTA 결과에서는 280 °C에서 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해 및 알콕시 그룹의 연소반응이 일어났으며, 약 430 °C에서 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작되었다. W_0 비가 증가함에 따라 입자크기가 증가하였고, 광분해 활성은 입자크기가 적고 안정한 anatase 구조를 형성한 $W_0 = 5$ 일 때 광활성이 가장 우수하였다.

촉매 제조에 있어 H_2O 의 농도가 증가할수록, 계면활성제의 농도가 감소

할수록 입자크기는 감소하는 것으로서 입자크기 결정에 중요한 변수로 작용하였다.

③ 비이온계면활성제 N·P-10을 이용하여 $W_0 = 5$ 와 $R = 2$ 의 조건으로 제조된 입자는 소성전 비결정성으로 형성되어져 있었으며, 600 °C에서 anatase 상에서 rutile상으로 상전이가 시작되어, 800 °C에서는 대부분의 입자가 rutile 상으로 전환되었다. 이러한 상 전이 결과로 인한 광분해 활성은 $W_0 = 5$ 와 $R = 2$ 의 조건에서 제조된 소성온도 400 °C의 촉매가 광분해 활성이 가장 우수하였다.

④ 비이온계면활성제 N·P-10를 이용하여 마이크로에멀전을 형성시켜 제조된 촉매의 입자모양은 구형을 가졌으며, 입자 크기의 분포는 대체적으로 균일하였다.

참고문헌

- [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] 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).
- [4] C. Beck, W. Hartl and R. Hempelmann, “Size-Controlled Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ by a Sol-gel Type Hydrolysis in Microemulsion-Provided Nanoreactions”, *J. Mater. Res.*, **13**, 3174(1998).
- [5] H. Herrig and R. Hempelmann, “A Colloidal Approach to Nanometer-sized Mixed Oxide Ceramic Powders”. *Mater. Letters*, **27**, 287(1996).
- [6] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas¹, Magali Boutonnet. “Preparation of Catalysts from Microemulsions and Their Application in Heterogeneous Catalysis”, *Applied Catalysis A: General* **265** 207(2004).
- [7] K. Wolf, A. Yazdani and P. Yates, “Chlorinated Solvents: Will the Alternatives be Safer?”, *J. Ari Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1055(1991).
- [8] J. J. Shah and H.B. Singh, *Environ Sci. Technol.*, **22**, 1381(1998).
- [9] K.D. Liu, “Enaluation of VOC Management and Control, Industrial Pollution Prevention Control”, **15**, 48(1993).

- [10] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995)
- [11] D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", *Elsevier Amsterdam* (1993).
- [12] W. Choi, S. J. Hong, Y. S. Chang, and Y. Cho, "Photocatalytic Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins on TiO₂ Film under UV or Solar Light Irradiation", *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4810(2001).
- [13] S. Kim and W. Choi, "Kinetics and Mechanisms of Photo-Catalytic Degradation of (CH₃)_nNH₄⁻ⁿ⁺ (0≤n≤4) in TiO₂ Suspension: The Role of OH Radicals", *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2019(2002).
- [14] H. Lee and W. Choi, "Photocatalytic Oxidation of Aresenite in TiO₂ Suspension: Kinetics and Mechanisms", *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3872 (2002).
- [15] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, "Light-induced Amphiphilic Surface", *Nature*, **388**, 431(1997).
- [16] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Bactericidal and Detoxification of TiO₂ Thin Film Photo-Catalysts", *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 726(1998).
- [17] T. Minabe, A. Fujishima, A. Nakajima, T. Watanabe, "Evacuating Treatments on Photo-Induced Hydrophilic Conversion at TiO₂ Surfaces", *Electrochemistry*, **68**, 799(2000).

- [18] A. Nakajima, K. hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, and A. Fujishima, "Transparent Surperhydrophilic Thin Films with Self-cleaning Properties", *Langmuir*, **16**, 7044(2000).
- [19] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, T. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, And K. Hashimoto, "Photocatalytic Activity and Photo Induced Hydrophobicity of Titanium Dioxide Coated Glass", *Thin Solid Films*, **351**, 260(1999).
- [20] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Enhancement of The Photo Induced Hydrophilic Conversion Rate of TiO₂ Film Electrode Surfaces by Anodic Polarization", *J., Phys. Chem. B*, **105**, 3023(2001).
- [21] T. Tatsuma, S. Takeda, S. Saitoh, Y. Ohko, and A. Fujishima, "Bactericidal, Effect of an Energy Storage TiO₂-WO₃ Photo-Catalyst in Dark", *Electrochem. Commun.*, **5**, 793(2003).
- [22] J. F. Zhi, H. B. Wang, and A. Fujishima, "Development of Photocatalytic Coation Agents with Indicator Dyes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 726(2002).
- [23] 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).
- [24] D. F. Ollis, E. Pelizzetti and E. Serpone, "Destruction of Water Contaminates", *Environ. Sci. Technol.*, **25**(9), 1523(1991).
- [25] M. A. Fox and M.T. Dulay, "Heterogeneous Photocatalysis", *Chem.*

Rev., **93**, 341(1993).

[26] E. Borgarello, R. Terzian and N. Serpone, “ Photo-oxidation of Organic Material in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion”, *Inorg. Chem.*, **25**, 2135(1980)

[27] J. Peral and X. Domenedh, “Photosensitized CN-oxidation over TiO₂”, *J. Photochem. Photobio.*, **53**, 93(1990).

[28] S. S. Hong, M. S. Lee, S. S. Park, G. D. Lee, “Synthesis of Nano-sized TiO₂/SiO₂ Particles in the Microemulsion and their Photocatalytic Activity on the Decomposition of *p*-Nitrophenol”, *Catal. Today*, **87**, 99(2003).

[29] N. Serpone and E. Pelizzetti, “Photocatalysis Fundamentals, and Applications” *John Wiley & Sons*(1989).

[30] J. Papp, S. Soled, K. Dwight, and A. Wold, “Surface Acidify and Photocatalytic Activity of TiO₂, WO₃/TiO₂, and MoO₃/TiO₂ Phatocatalysts” *Chem. Mater.*, **6**, 496(1994).

[31] B. E. Yoldas, “Photoluminescence in Chemically Polymerized SiO₂ and Al₂O₃-SiO₂ Systems”, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1856(1975).

[32] J. H. Fendler, “Atomic and Molecular Clusters in Membrane Mimetic Chemistry”, *Chem. Rev.*, **87**, 877(1987).

[33] V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone and D. O. Shah, “Synthesis, Characterization, and Properties of Microemulsion-Mediated Nanophase TiO₂ Particles”, *Langmuir*, **11**, 3307(1995).

[34] 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).

[35] A. Sclafani, L. Palmisano and E. Davi, “Photocatalytic Degradation of Phenol by TiO₂ Aqueous Dispersion: Rutile and Anatase Activity”, *New J. chem.*, **14**, 265(1990).

[36] K. M. Schindler and M. Kunst, “ Charge-Carrier Dynamics in TiO₂ Powders”, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8222(1990).

[37] A. Larbot, J. A. Alary, J. P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, “Micro-porous Layers from Sol-Gel Techniques”, *Better Ceramics Through Chemistry II*, **659**(1986).

[38] M. Primet, P. Pichat and M. V. Mathieu, “Infrared Study of the Surface Titanium Dioxide-hydroxyl Group” *J. Phys. Chem.*, **75**, 1221(1971).

[39] T. Loepz, R. Gomez, E. Sanchez, F. Tzompantzi and L. Vera, “Photocatalytic Activity in the 2,4-Dinitroaniline Decomposition Over TiO₂ Sol-Gel Derived Catalysts”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22**, 99(2001).

감사의 글

2005년을 얼마 남기지 않은 시점에서 이 글을 남깁니다.

늦은 학업을 시작함에 있어 많은 관심으로 지도 편달해주신 지도 교수님, 홍성수 교수님께 감사의 마음을 드리며, 항상 웃으시며 충고와 격려를 해주신 이근대 교수님께 감사의 글을 드립니다. 그리고 하나 하나 지적하시며, 논문심사에 힘써 주신 주창식 교수님과 임준혁 교수님께 감사드립니다.

2년 동안 함께 지내온 똘똘이 스머프 정두, 일복 많은 정택, 랩퍼 호수, 언니라 부르는 혼성, 남동생 같은 소연, 우리 실험실 방장 영복, 플라워라 불러주는 호수 오빠, 입심으로 살아가는 재준... 즐거웠던 기억으로만 간직할 수 있게 해준 모든 이들에게 고맙다는 이 글을 남깁니다.

그리고 2년동안 동고동락한 실험실 가족들과 소중한 친구들에게도..

언제나 그림자처럼 옆에 있어준 안식처인 나의 나무와 나의 소중한 가족들에게 이 논문을 남깁니다.

12 월 어느 날

한 연 회.