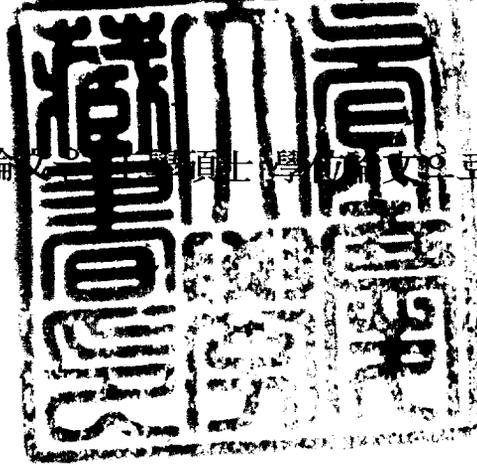


工學碩士 學位論文

초음파를 이용하여 제조된 TiO_2 나노
입자에서의 4-nitrophenol의 광분해

指導教授 洪 性 秀

이 論文은 工學碩士學位論文으로 提出함



2005年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

吳 昌 昱

吳昌昱의 工學碩士 學位論文을 認准함

2004年 12月 日

主 審 工學博士 周 昌 植



委 員 工學博士 李 慶 範



委 員 工學博士 洪 性 秀



Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over nanosized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation

Chang-Wook Oh

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

Abstract

Nanosized Titanium dioxide particles were prepared by sol-gel method at ambient temperature using ultrasonication (Ti-US). The advantages of ultrasonication method are demonstrated as compared to the conventional stirring method of titania (Ti-S) preparation. The physical properties, such as surface area, thermal stability, crystallite size and crystallinity according to R ratio have been investigated by TEM, XRD and BET. In addition, the photocatalytic degradation of p-nitrophenol has been studied by using batch reactor in order to compare the photocatalytic activity of prepared nanosized TiO₂ particles. The higher photocatalytic activity of Ti-US is attributed to the more uniform size of the particles as compared to Ti-S samples. In addition, ultrasonication not only reduces the particle size but also enhances the hydrolysis of titanium alkoxide for and better crystallization of anatase nanoparticles.

Keywords : Nanosized titanium dioxide particles, Ultrasonication, Photocatalytic degradation of p-nitrophenol.

1. 목 차

목 차	i
List of figure	iii
List of Table	v
1. 서 론	1
2. 실 험	4
2.1. 시약 및 촉매의 제조	4
2.2. 촉매의 특성분석	8
2.3. 촉매의 광분해 실험	8
3. 결과 및 고찰	11
3.1. Ultrasonication 장치 사용방법에 따른 분석	11
3.2. R(H ₂ O/TTIP)비에 따른 촉매 물성 및 광분해 활성	16
3.3. 열처리 온도에 따른 영향과 비교	20
3.4. 소성처리 후 입자상 특징비교(TEM)	30
3.5. R(EtOH/H ₂ O)비에 따른 촉매물성 및 광분해 활성	33
3.6. R(EtOH/H ₂ O) molar ratio 와 소성온도의 상관관계	37
3.7. R(EtOH/H ₂ O) molar ratio 별 TGA 분석결과	41
3.8. R(EtOH/H ₂ O) molar ratio 별 입자상 특징비교(TEM)	41

4. 결 론 46

참고문헌 48

List of figure

Fig. 1. Schematic diagram of the conventional stirring set-up.	6
Fig. 2. Schematic diagram of the ultrasonication set-up.	7
Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus in liquid.	10
Fig. 4. Powder XRD patterns of TiO ₂ samples calcined at 500°C	13
Fig. 5. Photocatalytic decomposition of TiO ₂ samples calcined at 500°C : C ₀ =100ppm, W=0.67g/L, T _R =30°C, Air=200ml/min.	14
Fig. 6. XRD patterns of TiO ₂ (Ti-S)powders R(molar ratio of H ₂ O/ Ti(i-OC ₃ H ₇) ₄)ratio.	17
Fig. 7. XRD patterns of TiO ₂ (Ti-US)powders R(molar ratio of H ₂ O/ Ti(i-OC ₃ H ₇) ₄)ratio.	18
Fig. 8. The effect of R(molar ratio of H ₂ O/Ti(i-OC ₃ H ₇) ₄) ratio on the photocatalytic decomposition of p-nitrophenol.	21
Fig. 9. Powder XRD patterns of Ti-US samples calcined at different temperatures.	24
Fig. 10. Powder XRD patterns of Ti-US samples calcined at different temperatures.	25
Fig. 11. Photocatalytic decomposition of Ti-US sample(R75) calcined at different temperatures.	28
Fig. 12. Photocatalytic decomposition of Ti-US and Ti-S samples(R75) calcined at different temperatures.	29

Fig. 13. Transmission electron micrographs of Ti-US : R(H₂O/TTIP) ratio 75, calcined at 773K. 31

Fig. 14. Transmission electron micrographs of Ti-S : R(H₂O/TTIP) ratio 75, calcined at 773K. 32

Fig. 15. Powder XRD patterns of Ti-US samples synthesized at different EtOH/H₂O ratio. 34

Fig. 16. Crystallite size of Ti-US sample synthesized at different EtOH/H₂O ratio. 35

Fig. 17. Photocatalytic decomposition of p-nitrophenol at different R_{EtOH}(EtOH/H₂O) molar ratio. 38

Fig. 18. XRD patterns of the R_{EtOH}=0, R_{EtOH}=5 and R_{EtOH}=10 Ti-US powders calcined at temperatures. 39

Fig. 19. TGA curves of the R0 and R10 xerogel powders dried at 100°C for 8h. 42

Fig. 20. Transmission electron micrographs of R_{EtOH}=0, 5, 10 powder calcined at 500°C 43

List of table

Table. 1. Physical properties of various TiO ₂ catalysts	15
Table. 2. Physical properties of Ti-S(Ti-US) powder R(molar ratio of H ₂ O/TTIP)ratio	19
Table. 3. Apparent first-order rate constant(k')of photocatalytic dec omposition of p-nitrophenol at different R(H ₂ O/TTIP)molar ratio	22
Table. 4. Physical properties of nanosized Ti-S(Ti-US) powders by XRD, TEM and BET analysis	23
Table. 5. Physical properties and photocatalytic decomposition of nanosized Ti-US powder	36
Table. 6. Effect of calcined temperatures on phase structures and average crystallite size(nm) of Ti-US	40

1. 서론

급속히 성장하는 산업구조로 인한 환경 관련 문제는 최근 전 세계적으로 심각한 쟁점이 되고 있다.[1] 특히 대기오염 및 수질오염 등의 환경오염으로 인하여 생태계 파괴에 관한 문제가 날로 심각해지면서 환경보존문제에 대한 해결방안을 모색하기 위한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다.[2]

물론 이러한 연구개발의 활동에 앞서 기존의 오염저감 기술인 포집, 농축 후 화석 연료를 사용하여 열분해 하는 방식 등이 있었으나 환경을 정화하기 위하여 다량의 에너지가 요구되고, 불완전연소에 의해 다이옥신 등의 이차오염 유발성의 위험요소를 가지고 있다는 단점 등의 문제점[3]들로 인해 좀더 환경 친화적인 정화재료의 필요성을 인식하여 그런 부분을 적절하게 해결할 수 있는 방법을 개발하기에 이르게 되었고 그 중 대표적인 해결방안 중 하나로 광촉매를 연구하게 되었다.[4-8]

광촉매란 말 그대로 빛에 의하여 작용하는 촉매로서 용액이나 기상에 잘 분산되어 있는 어떤 반도체에 빛을 조사하게 되면 자발적인 산화나 환원반응을 일으킬 수 있다. 이러한 반응은 유독약품이나 화석연료를 사용하지 않고 광 에너지만을 사용하기 때문에 난 분해성 물질을 안전하고 용이하게 분해 할 수 있고, 살균효과도 나타내므로 환경친화적 정화재료로 각광을 받고 있다.[9-16]

그러나 이러한 광촉매로서 사용 가능한 화합물이 되기 위해서는 실질적으로 광화학 반응이 있어야 하고, 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 흡수하여야 하며 반응에 적당한 밴드갭을 가져야 할 뿐 아니라 화학적 안정성, 취급의 용이성, 경제성 등을 충분히 충족시킬 수 있어야 한다. 그와 같은 기준을 고려할 때 현재 가장 효율적인 소재로서는 이산화티탄을 들 수 있다.

이산화티탄은 입수가 용이하고 내마모성이 우수하며 산, 알칼리에 불용성으로 화학적 안정성을 가지고 있을 뿐 아니라 분말은 백색이나 미립자 박막은 투명하다는 물리화학적인 장점으로 다양한 형태로의 이용과 근 자외선 영역의 광에 의해 강력한 광촉매 활성을 가진다는 이점으로 이에 대한 이용 가능성이 더욱 증가되고 연구

개발하고 있다.[17-23]

일반적으로 이산화티탄에는 anatase, rutile, brookite 의 3가지 상의 구조[24]를 가지고 있는데 부르카이트(brookite)형은 매우 불안정하며, 고온으로 합성해야 하는 어려움 때문에 실용화에 제약이 따르고, 루타일(rutile)형은 높은 반사율과 화학적인 안정성 등 때문에 백색안료, 도료용이나 화장품으로 사용되고 있다. 반면, 아나타제(anatase)형은 루타일형보다 더 높은 밴드갭을 가지고 있기 때문에 전자와 재결합 확률이 더 적고, 강한 산화력에 의한 광촉매 소재로써 사용되고 있다.[25] 광흡수에 의해 생성된 전자와 정공을 이용하는 광촉매 반응은 결정상, 결정자 크기, 비표면적과 같은 분말의 특성에 의존하므로 티타니아의 광촉매활성을 지배하는 중요한 요소인 이러한 특성들을 향상시킬 필요가 있는데, 이러한 물성의 발현은 분말 제조 과정 중 온도, 압력, 성분비, 열처리 과정 등을 조절함으로써 가능하다. 뿐만 아니라 광촉매로 활용하기 위한 아나타제 구조를 가진 이산화티탄의 입자는 10nm 내외의 크기를 가져야한다고 보고 되어 있고 비 표면적 및 입자간 분산정도, 그리고 입자의 균질성 등에 의해 광 촉매적 활성에 차이를 나타내는 것으로 지금까지의 연구자들의 실험을 통해 보고 되고 있다.

이산화티탄의 입자를 제조하기 위한 방법에 있어서 현재 실용화에 가장 두드러지는 방법으로는 황산법과 염소법이 있다. 그 중에서 염소법에 의해 제조되는 Degussa P-25 는 그 성능을 이미 입증 받아 폭 넓은 범위에서 응용 및 상용이 되고 있다. 그밖에도 sol-gel법, 수열합성법, microwave를 이용한 방법 등 다양한 시도를 통하여 이산화티탄의 입자제조 및 그 성능을 높이고자 하는 연구가 계속적으로 진행 중이다.[26-31]

본 실험에서는 이렇게 다양한 방법으로 광 촉매적 특징을 갖는 이산화티탄의 제조 부분에 있어 좀 더 효과적이고 활용성이 뛰어난 촉매를 만들고자 노력하여 촉매 제조 시 초음파를 조사함에 따른 물리 화학적 특징 및 광분해활성을 알아보려고 하였고 실험적 비교를 위해 촉매 제조 방법 중 입자조절의 용이성 및 고도의 화학적 균질성을 가진 나노 크기의 다성분의 분말을 얻을 수 있는 sol-gel법[32-34]을 이용하여 기본적 변수를 같게 하는 방법으로 순수 초음파에 의하여 합성된 촉매의 여러

특성분석 및 이산화티탄 입자형성에 미치는 영향 등을 조사하였다.

최근 들어 초음파는 electroanalysis[35-38], electroplating[39-41], electroorganicsynthesis[42-54], 그리고 electropolymerization[55] 등과 같은 여러 전기화학분야에서 적용되고 있다. 이는 강력한 초음파의 조사가 화학반응 과정에서 충분히 영향을 주어 물질특성에 변화를 주기 때문이다. 일반적으로 초음파는 각 물질의 surface cleaning, particle size reduction 그리고 mass transfer [56]에 영향을 끼친다고 실험적 통계에 의해 보고 되고 있는데 이러한 효과는 heterogeneous reaction systems에서도 특히 잘 나타나고 따라서 표면에서의 반응으로 오염원 등을 제거 분해하는 광촉매의 경우에서도 그 효과의 가능성을 인지하여 본 실험을 임하게 되었다.

각각의 조건들을 통해 합성 완료된 촉매에 대하여 XRD, BET, TEM, 그리고 TGA를 이용하여 물질의 물리 화학적 특징을 알아보았고 p-nirophenol을 자외선이 조사되고 있는 상태에서 제조된 촉매를 이용하여 분해함으로써 광촉매 효과를 알아보았다.

2. 실험

2.1 시약 및 촉매의 제조

촉매합성을 위한 시작물질은 Titanium isopropoxide(TTIP, 97%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA))를 사용하였고 반응촉매로 Hydrochloric Acid(HCl)35%을 사용하였으며 용매는 ethyl alcohol(EtOH)99%를 그리고 가수반응에 필요한 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하였다.

먼저 비교물질합성을 위해 sol-gel법을 이용하여 TiO_2 을 합성(Ti-S)하였는데 시작물질 Titanium isopropoxide(TTIP) 30.7ml를 기준으로 하여 소량의 HCl이 첨가되어 있는 증류수를 R(H_2O /TTIP molar ratio) 25-125까지 변화를 주며 적가를 하였다. 이때 적가유량은 20cc/min으로 조절하였고 용액을 적당히 혼합하기 위하여 용기 내에서 300rpm의 교반속도로 1hr동안 내용물을 섞어 주었다.

그리고 Fig. 1에서와 같이 공기와의 가수분해반응을 억제하기 위하여 용기를 밀폐시키므로 순수 반응에 의한 합성만 이루어 질 수 있도록 하였다.

초음파를 이용한 물질의 합성(Ti-US)에서는 sol-gel방법에서와 마찬가지로 들어가는 시약 및 모든 조건들을 동일하게 하였으나 합성장치 사용에서 차이만을 두었고, 초기 초음파 방법적 선택을 위해 기존 논문발표의 내용을 토대로 한 물질의 합성과정에서 초음파를 사용하는 방법과 교반이 없이 초음파만을 사용하는 방법으로 촉매를 합성하였다.

Fig.2에서는 교반이 아닌 Ultrasonication[Model : 250 sonifier(Branson, USA, 115V, 2000W, 20kHz)]만을 조사하여 합성하는 방법을 나타낸 것이다.

ultrasonic bath에 냉각수를 채워 일정온도(25~30℃)를 유지할 수 있도록 벨브를 설치하여 흐름과 고정이 가능하게 만들었으며 bath내에 실질적인 합성반응기를 제작하고 반응기 내에 ultrasonic horn을 설치함으로써 합성하고자 하는 용액에 직접적인 영향이 있게 하였다. 이 과정에서도 역시 소량의 HCl을 포함한 증류수를 20cc/min의 유량으로 적가 하였고 공기와의 가수분해 반응을 억제하기 위하여 용기를 밀폐시켰다. 이후 1hr동안 ultrasonic horn을 통하여 초음파를 조사하였다.

이렇게 각각의 방법으로 형성된 역상물질을 원심 분리기를 통하여 10000rpm에서 20여분 간 증류수에 의해 세척이 되었으며 세척된 물질들은 100℃에서 24hr동안 건조를 시켰다. 건조가 끝난 후 각각의 촉매 Ti-S 과 촉매 Ti-US 를 3hr동안 300~700℃사이에서 각 온도별로 소성을 시킴으로 모든 촉매합성을 마쳤다.

이 후 조건별 우수성을 보이는 촉매를 선택적 선별하여 동일한 방법으로 실험을 다시 행하였으며 이때 가수분해 반응을 조절하는 역할을 하는 에탄올을 촉매 제조 시 첨가하는 방법으로 $R_{EtOH}(EtOH/H_2O \text{ molar ratio})= 0\sim 10$ 의 조건별 차이를 두어 sol-gel과정을 거친 후 건조 및 소성의 단계를 지나 촉매를 제조 하는 방법으로 모든 촉매의 합성을 마쳤다.

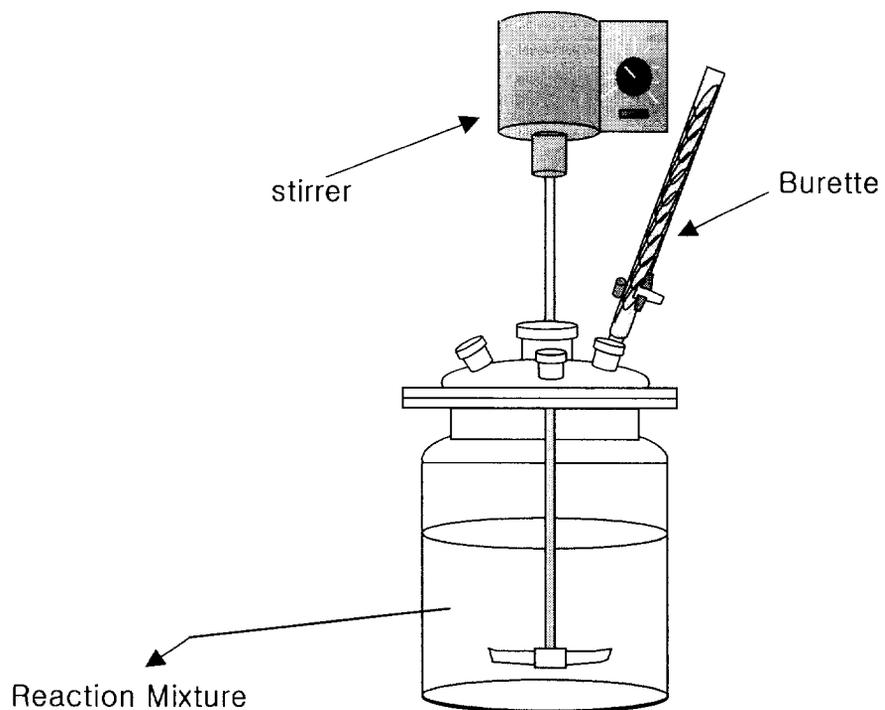


Fig. 1. Schematic diagram of the conventional stirring set-up.

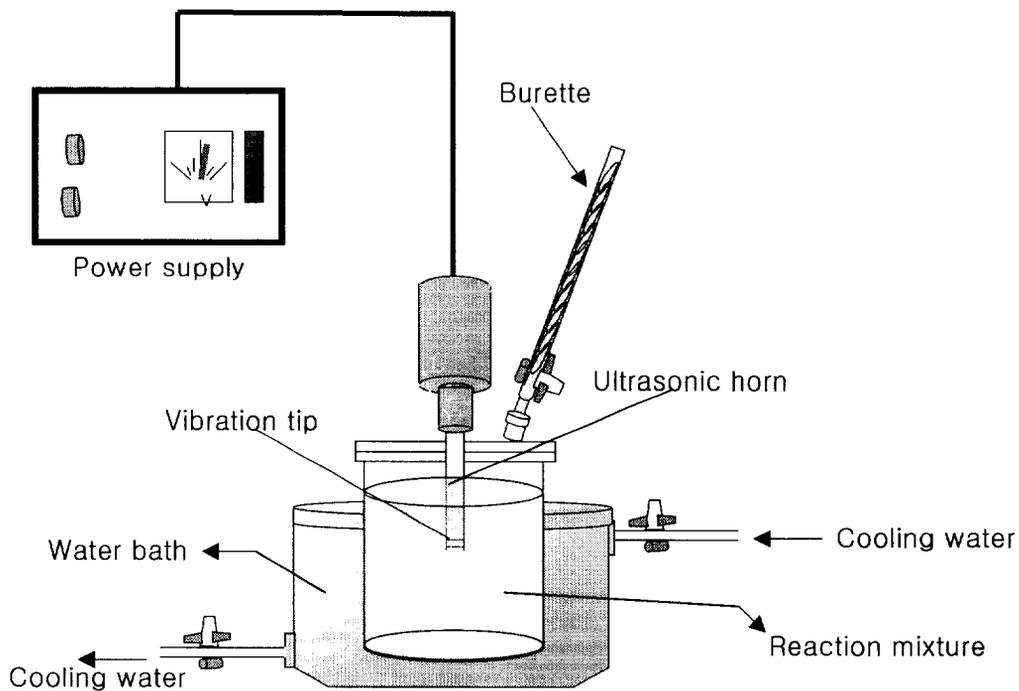


Fig. 2. Schematic diagram of the ultrasonication set-up.

2.2 촉매의 특성분석

제조된 각각의 촉매의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위하여 X-선 회절 분석기(XRD, D/MaXIIIC, Rigaku Co.)를 사용하였으며, 미세 결정크기 L 은 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 Debye-Scherrer equation을 사용하여 계산하였다. 촉매의 표면적과 기공부피(pore volume) 측정은 표면적 측정 장치(Quntachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 측정하였으며, 측정 시료는 200 °C에서 1시간 동안 진 처리시켰고, 분석방법은 연속흐름식으로 헬륨을 희석제로 하여 흡착물 질소의 분압을 변화시켜 흡착량의 변화를 BET식에 의해 해석하여(BET Multipoint Surface Area Report) 기울기와 절편으로부터 표면적을 계산하였다. 촉매의 초미세구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등은 LaB₆ 필라멘트에 의해 가속전압 200 kV로 HR-TEM 장치(Jeol, JEM-2010)를 사용하여 관찰하였다.

2.3 촉매의 광분해 실험

광촉매적 특성은 반응물 p-니트로페놀을 사용하여 조사하였으며, 반응물의 초기농도는 100 ppm, 촉매의 첨가량은 0.67 g/L, 반응액의 pH는 7로 일정하게 하여 실험하였다. 반응물은 일정 시간마다 채취하여 UV (Shimadzu, UV-240)를 이용하여 분석하였다. 광 촉매 반응에 대하여 적용시킨 식은 Langmuir-Hinshelwood [Turchi and Ollis, 1990; Hong et. al., 2001]식을 사용하였으며 다음과 같이 표현 할 수 있다.

$$-dc/dt=kC \quad (1)$$

이 식을 적분하면 다음과 같이 표현된다.

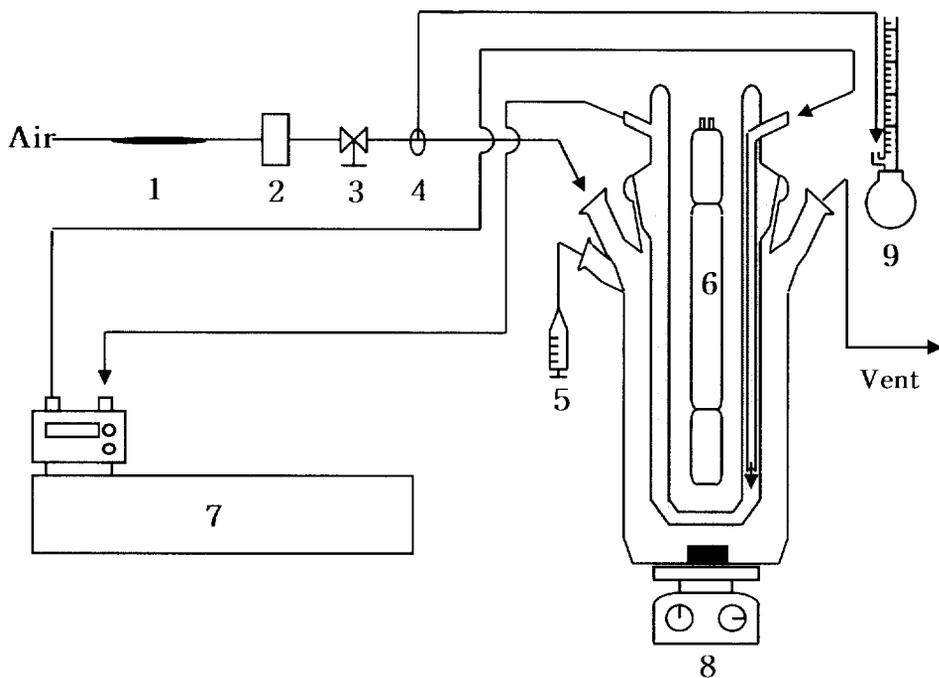
$$C=C_0 \exp(-kt) \quad (2)$$

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

반응장치는 Fig. 3에서와 같이 크게 회분식 반응기, 고압수은등, 산소 공급장치, 냉각장치 및 교반기로 이루어져 있으며, 반응기는 석영으로 제작되었다. 반응기 내부

는 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 램프 사이에 동일한 유속의 냉각수를 사용하여 30 ± 2 °C로 유지하였다.

또한 촉매의 흡착정도를 알아보기 위하여 초기 20분에서는 Dark상태에서 실험을 하였다.



- | | |
|------------------------------|----------------------|
| 1. Moisture trap | 6. Mercury lamp |
| 2. Metering valve | 7. Water bath |
| 3. On/Off valve | 8. Magnetic Stirrer |
| 4. Three way selection valve | 9. Bubble flow meter |
| 5. Syringe | |

Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus in liquid.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ultrasonication 장치 사용방법에 따른 분석

실험에 들어가기 전 초음파 장치를 어떻게 사용하여 촉매를 제조해야 하는가? 에 대한 결정을 먼저 하였다. 이미 발표되어 있는 초음파를 이용하여 아나타제 구조를 가지는 이산화티탄 촉매를 합성하는 방법에서는 반응기 내에 적당한 교반을 시킴과 동시에 초음파를 조사함으로써 촉매를 합성하고 있다. 따라서 본 실험에서는 초음파를 이용하였던 기존의 방법과 stirring을 하지 않고 초음파만을 사용하여 합성하는 방법을 통해 제조된 촉매의 특성을 우선적으로 비교분석하였다. 사용된 초음파 장치의 model 은 250 sonifier(Branson, USA, 115V, 2000W, 20kHz)를 사용하였고 초당 1pulse 의 파장으로 연속적으로 조사함으로써 물질을 합성하였다. 초기 사용방법을 결정하기 위한 실험으로 임의의 조건을 두어 실험을 하였으며 조건은 R(H₂O/TTIP) molar ratio =75, 교반 시 속도는 300 rpm 으로 고속 회전 시켰고 건조 후 소성온도는 500℃로 고정하여 실험을 마쳤다.

이에 대한 X-ray diffraction(XRD) 분석결과 Fig. 4에서와 같이 나타났으며 XRD 분석을 통한 입자의 크기는 Table.1에서 알 수 있듯이 큰 차이는 없으나 비교적 초음파만을 사용하여 합성한 촉매의 입자가 가장 적게 나왔다.

또한 제조된 각 촉매들을 이용하여 광분해특성을 실험 한 결과 Fig. 5에서 보이는 결과와 같이 초음파만을 사용한 경우에서 광분해적 특성이 확연하게 좋게 나타냄을 보였다. 다음의 결과들을 속도상수로 표현하여 Table.1에서 나타내었다. 이와 같은 결과가 도출된 원인에는 교반을 통해 물질의 합성이 이루어지는 과정에서 초음파의 영향이 빠른 교반속도로 인해 합성과정에 있는 용액에 직접적영향이 적게 나타나 전형적인 sol-gel법으로 제조된 이산화티탄과 큰 차이를 보이지 않았으며 이것은 초음파를 통한 강한 가수분해 작용 등이 원활하게 이루어지지 않았음을 나타내었다. 반면 빠른 교반이 없이 초음파만을 이용하여 촉매를 합성한 경우 sol-gel과정에 있는 합성물질에 전체적으로 고루 영향을 미침으로 다음과 같은 결과가 나타났

다음과 같은 결과를 바탕으로 이 후 전체적인 실험의 방향은 sol-gel법을 이용하여 합성 한 촉매 (본 실험 과정에서 Ti-S이라 명명함) 와 교반이 없이 초음파만을 이용하여 합성 한 촉매(본 실험 과정에서 Ti-US이라 명명함) 에 대하여서만 물리 화학적 특성분석 및 광분해 특성을 알아봄으로 초음파가 아나타제 구조를 갖는 이산화티탄입자에 미치는 영향을 알아보았다.

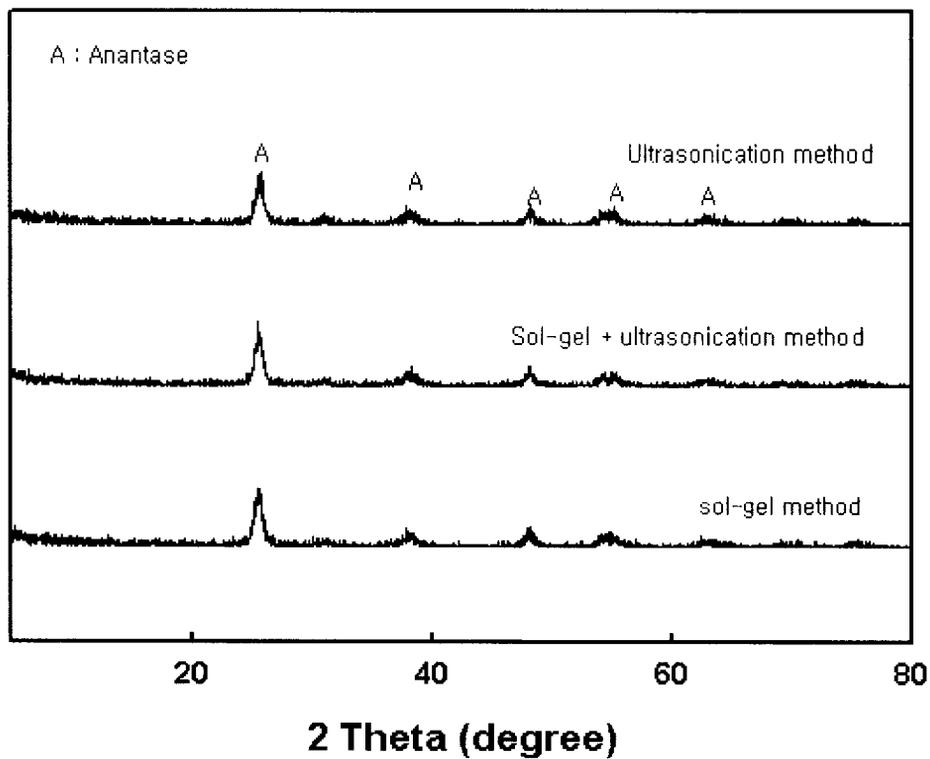


Fig. 4. Powder XRD patterns of TiO₂ samples calcined at 500°C

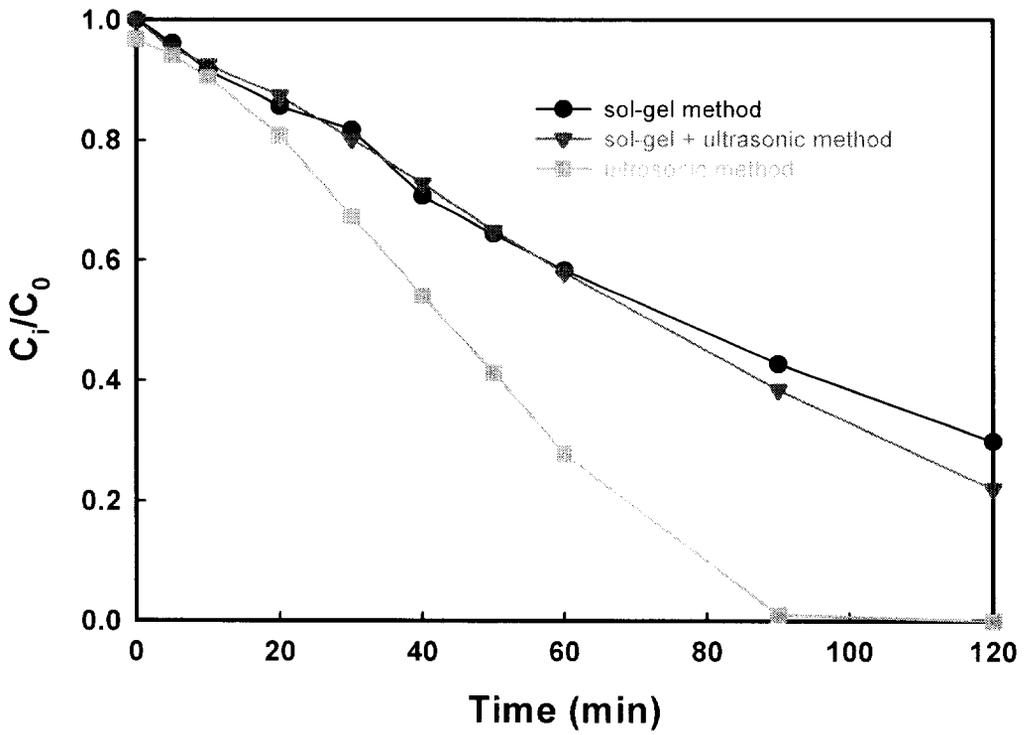


Fig. 5. Photocatalytic decomposition of TiO₂ samples calcined at 500°C :
 C₀=100ppm, W=0.67g/L, T_R=30°C, Air=200ml/min.

Table. 1. Physical properties of various TiO₂ catalysts

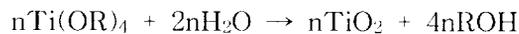
	Sol-gel method	sol-gel + ultrasonic method	ultrasonic method
Crystallite size λ (nm) from XRD	10.5	11.0	9.0

Conditions		$k'(\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$
		R(EtOH/H ₂ O)=0, calcined at 500°C
R(H ₂ O/TTIP)=75	sol-gel method (Ti-S)	10.0
	sol-gel+ultrasonic method	12.1
	Ultrasonic method (Ti-US)	43.2

3.2 R(H₂O/TTIP)비에 따른 촉매 물성 및 광분해 활성

일반적으로 이산화티탄을 광촉매로 사용하는 경우에 있어서 광촉매 활성은 비표면적, 결정구조 그리고 표면의 Hydroxyl 그룹의 양에 영향을 받는다고 보고 되고 있다. [57-60]

그리고 Sol-gel법에서는 중요한 변수중의 하나인 H₂O가 핵형성과 입자성장을 결정한다고 보고 되어 있는데[61, 62] 일반적으로 균일한 핵형성은 R≥10인 조건에서 발생한다. H₂O는 축합반응의 부산물로 R(H₂O/TTIP) 비가 2이면 가수분해와 축합반응을 완결하기에 충분하다.



일반적으로 R비가 커질수록 핵형성이 입자 성장보다 우세한 경향을 지니며 보다 작은 입자 크기를 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 어느 정도 R비가 증가한 이후에는 앞의 경우와는 정반대의 결과를 보인다고 보고 되고 있다.

이러한 결과에 대한 관찰을 해보고 초음파를 적용 시 어떻게 나타나는지에 대해, 그리고 각각의 특성분석을 위해 본 실험에서 연구 및 결과 고찰을 하였다.

먼저 각각의 형태로 제조된 Ti-S와 Ti-US의 500℃에서 소성된 R비별 물질을 X-ray diffraction(XRD)을 이용하여 분석 한 결과를 Fig.6과 Fig.7에 나타내었다.

두 경우 모두 TiO₂의 세 가지 결정구조 인 anatase, rutile, brookite 가운데 가장 광촉매 활성이 뛰어나다는 anatase형의 구조[63-65]를 나타냈다. 그리고 R비의 증가에 따른 Crystallite size에서는 sol-gel방법에 의해 제조된 Ti-S samples 의 경우 기존에 보고 된 결과와 마찬가지로 R비의 증가에 따라 Crystallite size가 작아지는 경향을 띄었으나 초음파에 의해 제조된 Ti-US samples의 경우는 오히려 약간 커지는 경향을 보이다 일정 이상의 R비에서 급격히 작아짐을 보였다.

그러나 이 두 경우 모두 R비가 75일 경우 가장 작은 Crystallite size를 가짐을 알 수 있었고 전체적인 각 R비별 size로 보았을 경우 초음파에 의해 제조 된 samples

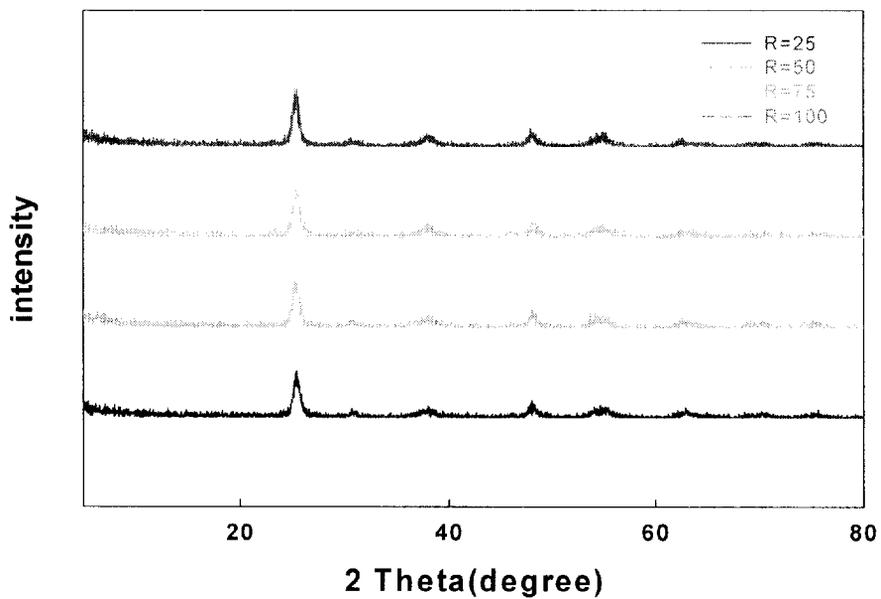


Fig. 6. XRD patterns of TiO₂(Ti-S) powders R(molar ratio of H₂O/ Ti(i-OC₃H₇)₄) ratio.

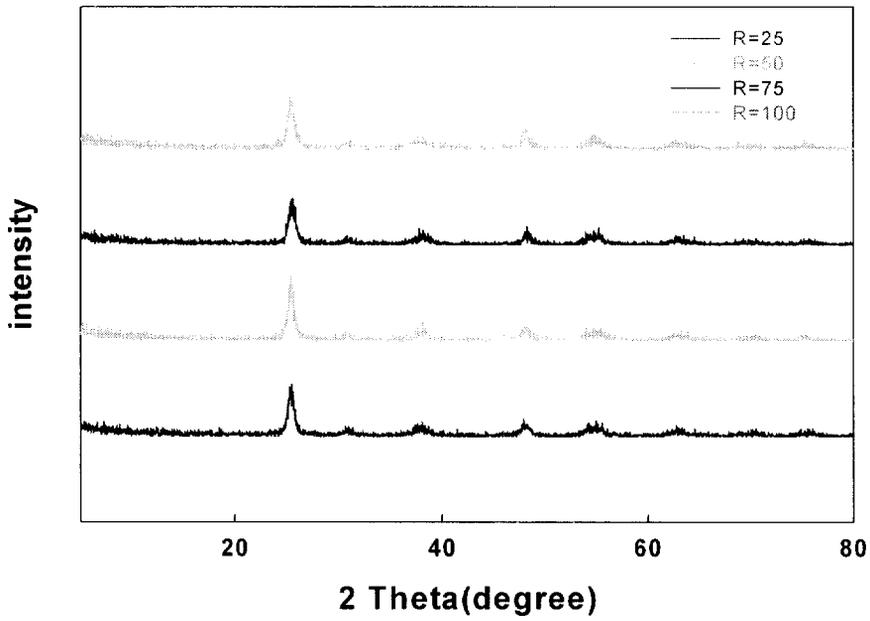


Fig. 7. XRD patterns of TiO₂(Ti-US) powders R(molar ratio of H₂O/ Ti(i-OC₃H₇)₄) ratio.

Table. 2 Physical properties of Ti-S(Ti-US) powder R(molar ratio of H₂O/TTIP) ratio

Ti-S [calcined at 773K]

	R(H ₂ O/TTIP)25	R(H ₂ O/TTIP)50	R(H ₂ O/TTIP)75	R(H ₂ O/TTIP)100
Crystallite size <i>L</i> (nm)				
From XRD	12.4	11.5	10.5	11.1

Ti-US [calcined at 773K]

	R(H ₂ O/TTIP)25	R(H ₂ O/TTIP)50	R(H ₂ O/TTIP)75	R(H ₂ O/TTIP)100
Crystallite size <i>L</i> (nm)				
From XRD	11.4	13.3	9.0	10.6

에서 대체적으로 더 작은 크기를 가졌다. 이에 대한 자세한 내용은 Table. 2에 나타내었다. 광분해 실험에 따른 Ti-US samples 결과에서는 두드리지는 차이는 보이지 않았다. 그러나 Fig. 8을 통하여 보면 R(H₂O/TTIP)비의 증가함에 따라(R molar ratio 25~125) 촉매의 광분해 활성에 의한 p-nitro phenol의 분해가 R(H₂O/TTIP)=25~50에서는 차이를 보이지 않다가 R(H₂O/TTIP)=75에서 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었고 이 후 증가되는 molar ratio에서 다시 광에 의한 분해율이 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 각 합성된 물질들의 속도상수를 Table.3에 나타내었다.

3.3 열처리 온도에 따른 영향과 비교

앞 절에서 분석된 데이터를 토대로 R(H₂O/TTIP)비 75를 기준으로 두어 건조 후 소성과정에 있는 각각의 촉매에 대해 300~700℃까지 온도별 분류를 하여 소성을 하였다. 이 결과 X-ray diffraction(XRD)를 통하여 얻어진 결과로, Ti-S의 경우 지금까지 많은 논문에서 확인된 바와 같이 물질 합성 과정인 건조 후 소성과정에서 온도가 상승되었을 경우 crystallite size가 서서히 증가하였다.[66-70]

Table. 4에서 보는 것과 마찬가지로 Ti-US 의 경우도 마찬가지로의 결과를 나타내었으나 전체적으로 Ti-S와 비교하여 약간 작은 size를 나타내었다.

결정구조 변화에 있어서는 두 합성된 촉매 모두 소성 전 건조까지의 처리가 있었던 촉매로부터 500℃까지 소성이 이루어진 합성물질까지 anatase결정구조를 나타내었다. 앞에서도 간략히 언급한 바 있으나 비록 열적 구조적 안정성에 있어서는 이산화티탄의 rutile구조가 anatase구조보다 뛰어나지만 광촉매적 활성에 많은 영향을 미치는 전자(e⁻), 정공(hole)의 이동이 훨씬 자유로움에 비추어 후자의 구조가 광촉매의 역할로써는 더 각광을 받고 있다. 때문에 anatase구조에서 rutile구조로 상이 전이되는 온도는 매우 중요한 지점이라 볼 수 있다.

본 실험에서는 sol-gel방법과 이와 유사한 방법을 통해 초음파를 도입하는 방법에서 많은 연구자들을 통해 이미 알려진 열처리온도에서의 상전이 시점과 유사하게 나타났고 그 시점은 대략 600℃ 정도로, rutile구조를 약간씩 보이며 700℃부터는 완전히 상전이가 이루어져 대부분 rutile결정구조를 가짐을 볼 수가 있었다. 자세한 결

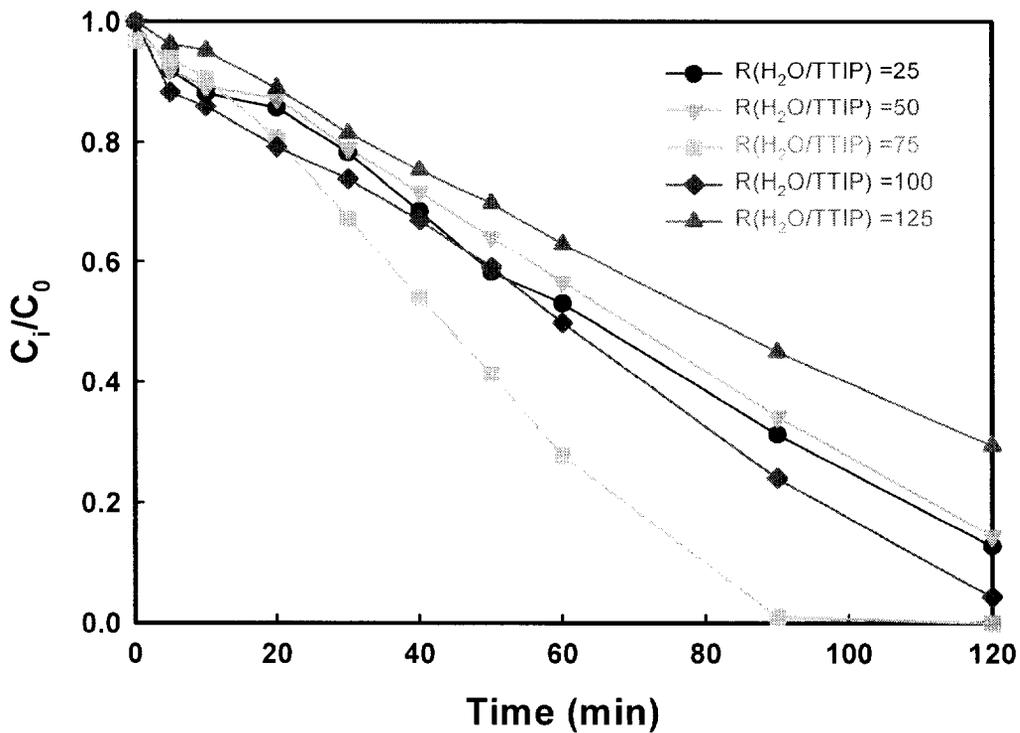


Fig. 8. The effect of R(molar ratio of $H_2O/ Ti(i-OC_3H_7)_4$) ratio on the photocatalytic decomposition of p-nitro phenol : $C_0=100ppm$, $W=0.67g/L$, $T_R=30^\circ C$, $Air=200ml/min$.

Table.3 Apparent first-order rate constants(k') of photocatalytic decomposition of p-nitrophenol at different R(H₂O/TTIP) molar ratio

Conditions		$k'(\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$
		Calcined at 500°C
R(EtOH/H ₂ O)=0	R(H ₂ O/TTIP)=25	15.8
	R(H ₂ O/TTIP)=50	14.8
	R(H ₂ O/TTIP)=75	43.2
	R(H ₂ O/TTIP)=100	22.6
	R(H ₂ O/TTIP)=125	10.0

Table.4. Physical properties of nanosized Ti-S(Ti-US) powders by XRD, TEM and BET analysis

Ti-S [at R(H ₂ O/TTIP)ratio-75]			
Samples(K)	BET surface area (m ² /g)	Particle size from TEM (nm)	Crystallite size \bar{L} (nm) From XRD
Ti-S(473)	188.8	-	5.9
Ti-S(573)	110.8	-	6.5
Ti-S(673)	103.1	-	7.1
Ti-S(773)	63.3	22	11.0
Ti-S(873)	30.1	-	25.2
Ti-S(973)	-	-	49.2

Ti-US [at R(H ₂ O/TTIP)ratio-75]			
Samples(K)	BET surface area (m ² /g)	Particle size from TEM (nm)	Crystallite size \bar{L} (nm) From XRD
Ti-US(473)	198.1	-	5.1
Ti-US(573)	125.1	-	6.5
Ti-US(673)	108.4	-	7.4
Ti-US(773)	69.2	14	9.0
Ti-US(873)	25.0	-	21.6
Ti-US(973)	-	-	48.4

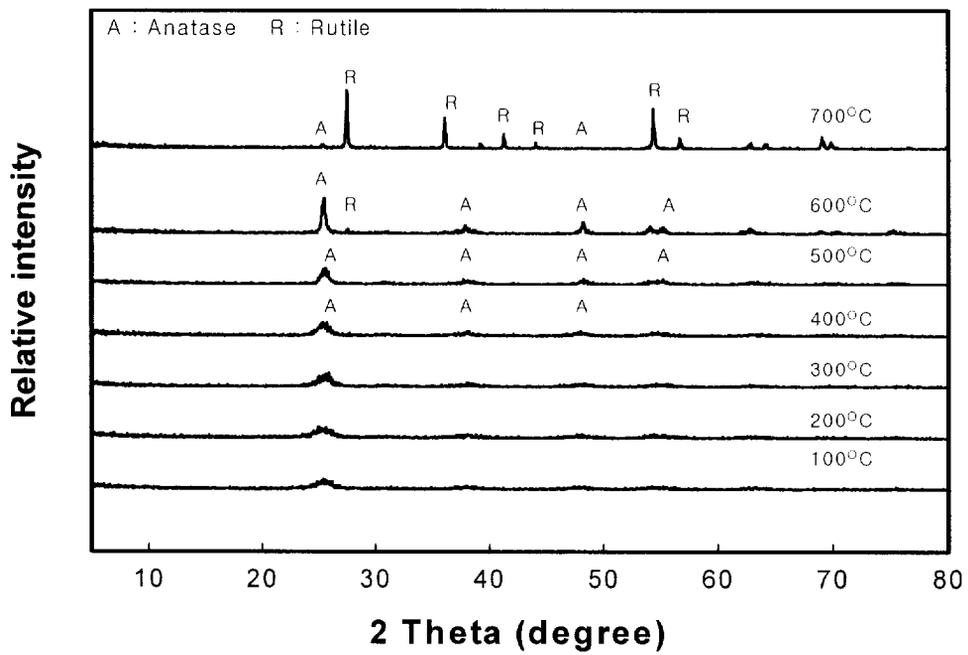


Fig. 9. Powder XRD patterns of Ti-US samples calcined at different temperatures.

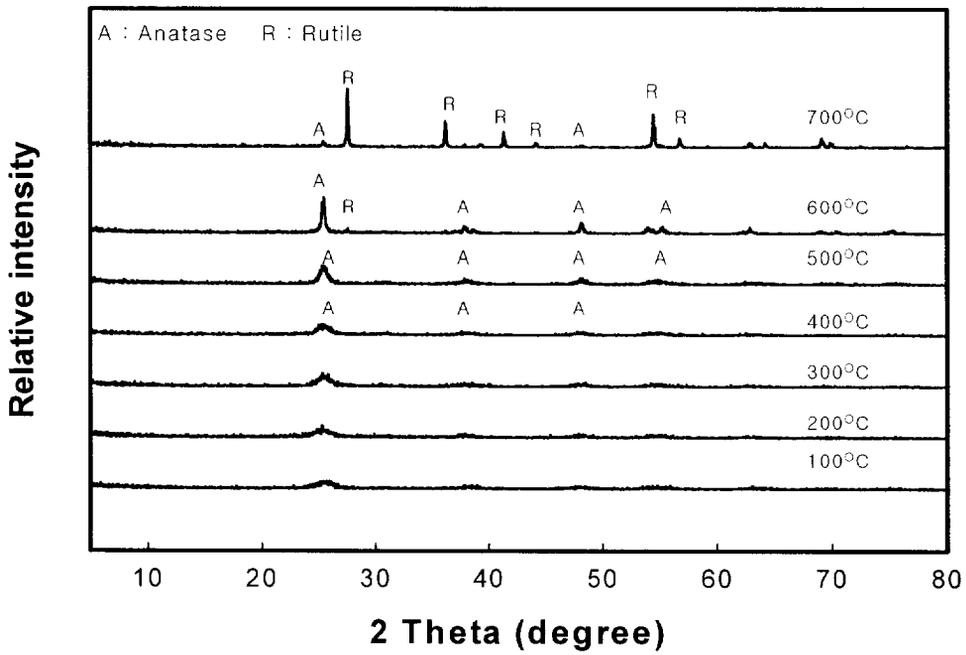


Fig. 10. Powder XRD patterns of Ti-S samples calcined at different temperatures.

과에 대하여 Fig. 9과 Fig. 10에 고찰 하였다. 하지만 이러한 상전이가 일어나는 소성온도의 시점은 여러 가지 인자들 즉, EtOH, HCl 등과 같은 가수분해 억제제등의 사용으로 충분히 조절이 가능하다. 이들 각각의 합성 물질들에 대해 surface area measurements(BET) 분석결과를 Table. 4에서 고찰하였는데 두 가지 경우 모두 소성온도 처리 과정이 낮아질수록 그 비표면적이 크게 나타남을 보였다. 특히 소성과성이 있기 전 인 건조과정까지의 samples는 다른 samples에 비하여 매우 큰 비표면적을 가졌으며 소성이 시작되는 시점부터 급격히 비표면적이 작아짐을 볼 수 있었다. 그러나 이렇게 낮은 온도에서 처리된 경우 비록 큰 비표면적과 작은 crystallite size를 가지지만 결정구조의 비율이 낮고 무정형(amorphous) 구조의 부분이 대부분임으로 인해 anatase 결정구조를 요구하는 광촉매의 광분해 효과에 대해서는 그렇게 효과적이지 못한 결과를 나타내었다. 이러한 내용에 대한 결과로 Fig. 11을 통해 알 수가 있다.

그리고 Fig. 11에서는 초음파를 도입하여 합성되어진 TiO_2 촉매에 대하여 Dark 상태 즉, 암실에서 자외선의 조사 없이 교반만을 통한 확산에 의한 흡착정도를 알아보기 위한 실험을 하였는데 소성온도별로 구분되어진 촉매에 상관없이 거의 흡착이 일어나지 않음을 볼 수 가 있었고 자외선이 조사되는 시점부터 소성과정의 온도가 높은 상태로 합성 될수록 광촉매의 분해율이 높아짐을 나타내고 있다. 특히 초음파에 의해 합성되어 500℃에서 소성된 TiO_2 는 그 외 온도에서 소성된 TiO_2 에 비해 확연히 차이가 나는 분해율을 나타내었다.

하지만 600℃이상으로 갈수록 다시 광에 의한 p-nitrophenol의 분해가 낮아짐을 볼 수 가 있는데 이는 600℃이상에서 소성된 촉매의 경우 상전이의 영향 때문인 것으로 보인다.

Fig. 12에서는 두 합성방법상의 비교를 위해 실험을 하였고 (condition : $R(H_2O/TTIP)=75$, $R(EtOH/H_2O)=0$) 소성과정의 온도를 300℃와 500℃로 고정시킴으로 각 합성 방법과 온도에 따른 촉매의 광분해 특성을 알아보았다. 두 경우 모두 물질의 흡착은 거의 일어나지 않았으며 소성온도가 상승 할수록 광분해 활성이 좋아 졌다. 그러나 전형적인 sol-gel법을 사용하여 합성된 촉매의 경우는 300℃에서 500℃로

소성온도가 증가함에 대하여 광분해율이 소폭 증가하는 것으로 그쳤으나 초음파를 이용하여 합성한 촉매의 경우는 소성온도 상승에 따라 광분해율이 약 45%정도 좋아지는 것으로 나타났다. 또한 같은 소성온도인 500℃에서 합성된 촉매에 있어서도 sol-gel법에 의해 합성된 촉매보다 약 40%이상의 더 뛰어난 분해율을 나타내고 있다.

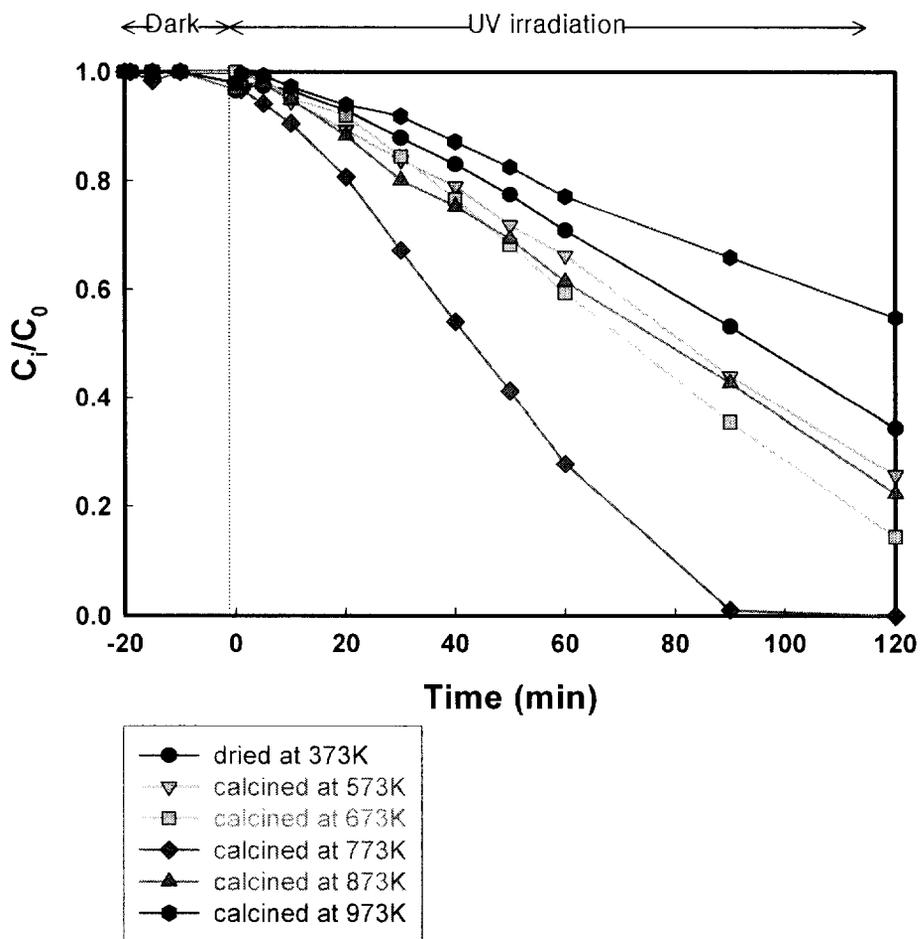


Fig. 11 .Photocatalytic decomposition of Ti-US sample(R75) calcined at different temperatures : $C_0=100\text{ppm}$, $W=0.67\text{g/L}$, $T_R=30^\circ\text{C}$, $\text{Air}=200\text{ml/min}$.

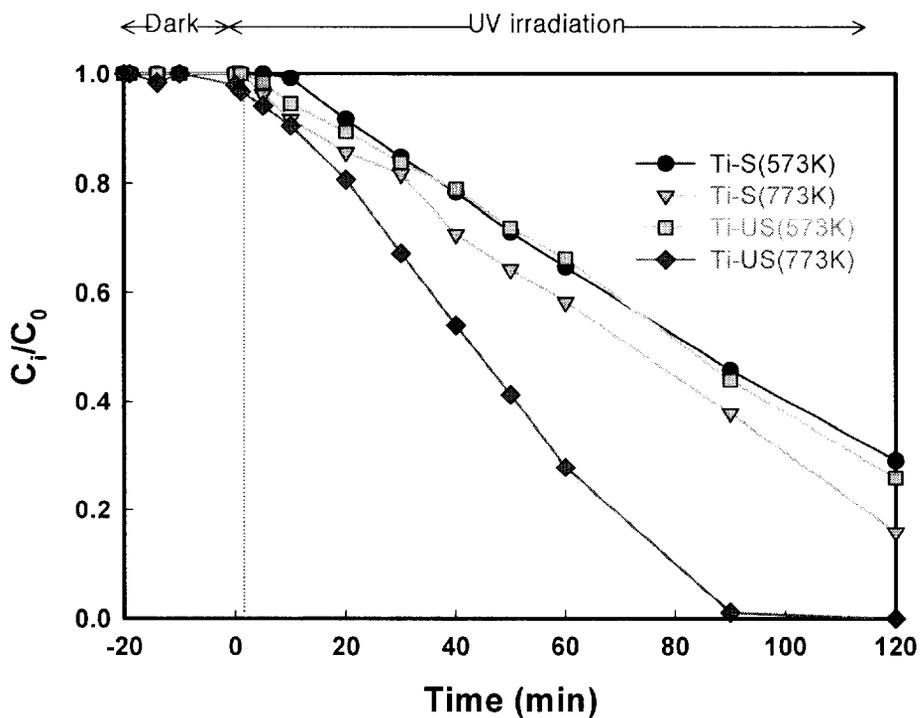


Fig. 12 .Photocatalytic decomposition of Ti-US and Ti-S samples(R75) calcined at different temperatures:Co=100ppm, W=0.67g/L, $T_R=30^\circ\text{C}$, Air=200ml/min.

3.4 소성처리 후 입자상 특징비교(TEM)

같은 조건으로 처리된 즉, $R(\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP})$ molar ratio =75, $R(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})$ molar ratio =10 그리고 건조 후 500°C에서 소성 처리한 두 TiO_2 촉매에 대하여 Transmission electron micrographs(TEM)분석결과, 확연히 들어나지는 않으나 particle size에서 분명한 차이를 나타내고 있다. 먼저 Ti-S 촉매 보다 Ti-US 촉매가 particle size에 있어서 훨씬 작은 nm크기를 가졌다. Ti-S 경우 대략 22nm의 크기를 가진 반면 Ti-US의 경우는 약14nm의 크기를 가졌다. 이는 XRD 분석을 통해 알 수 있었던 crystallite size(9nm)와 비교하여도 크게 차이가 없는 크기로 격자에 엉겨 붙음이 없이 고르게 분산되어 있음을 유추 할 수 있고 반면 sol-gel법에 의해 합성된 Ti-S 촉매의 경우는 XRD분석을 통해 알 수 있었던 crystallite size(11.0nm)에 비해 TEM분석을 통해 밝혀진 particle size(약 22.0nm)로 확실히 격자 간 엉겨 붙음이 있음을 유추 할 수 있었다. 다음과 같은 결과 확인을 위한 TEM분석결과는 Fig.13과 Fig.14에 나타내었다.

이들은 또한 같은 시간동안의 전 처리과정을 통하여 분석한 결과 Ti-US 경우에 좀 더 나은 분산정도를 나타내었고 뿐만 아니라 입자형태에서도 Ti-S 촉매의 경우는 그 모양이 일정하지 못할뿐더러 크기 또한 불규칙한 부분이 많이 나타났으나 Ti-US 촉매의 경우는 Ti-S 촉매에 비해 그 입자의 모양 및 크기가 균일함을 나타내고 있다.

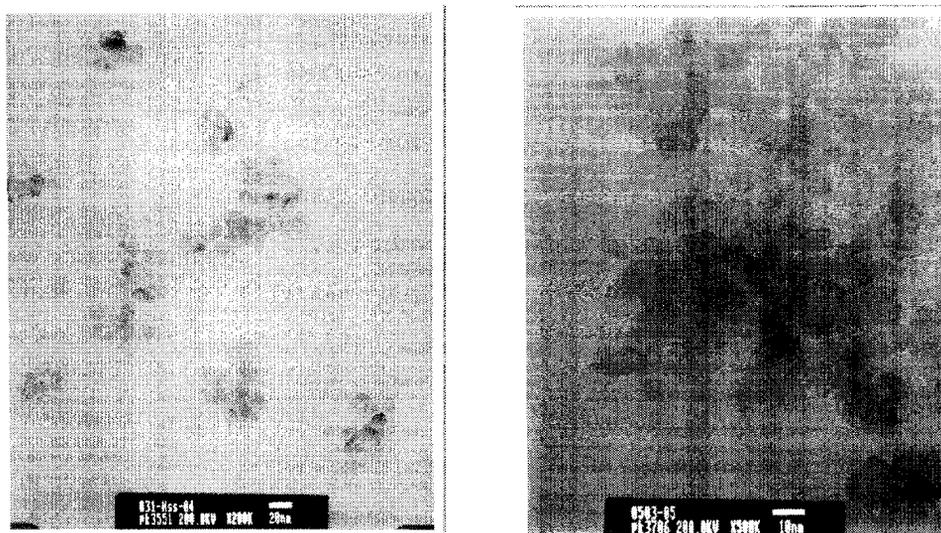


Fig. 13 Transmission electron micrographs of Ti-US : R(H₂O/TTIP) ratio-75, calcined at 773K.

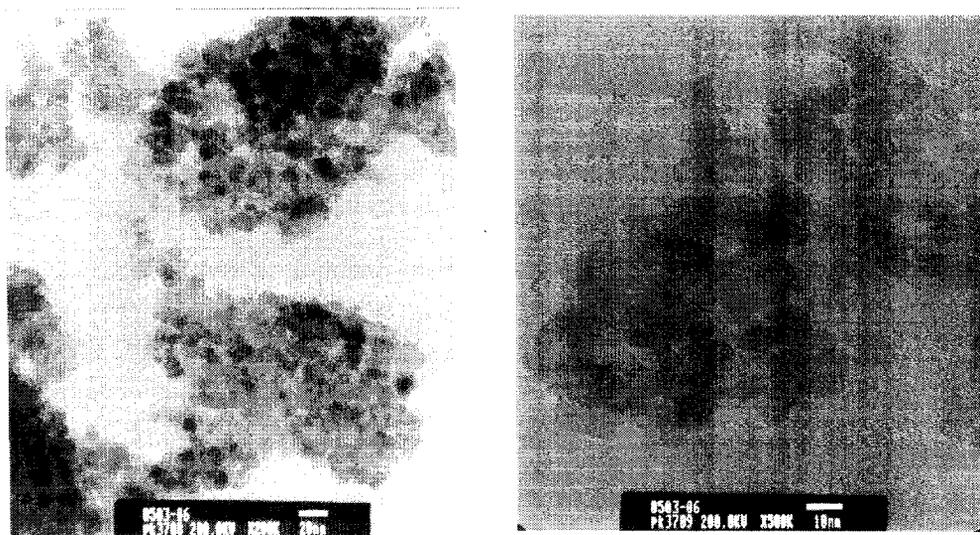


Fig. 14 Transmission electron micrographs of Ti-S : R(H₂O/TTIP) ratio-75, calcined at 773K.

3.5 R(EtOH/H₂O)비에 따른 촉매물성 및 광분해 활성

R(H₂O/TTIP)molar ratio 의 조건에 따른 특성 분석결과 R(H₂O/TTIP) molar ratio=75일 때 가장 좋은 특성 및 효율을 나타냈다. 다음의 결과들을 바탕으로 R(H₂O/TTIP) molar ratio =75를 고정인자로 두어 1차적 변수로 R(EtOH/H₂O)molar ratio 변화, 그리고 2차적 변수로 1차적 변수에 의해 합성된 촉매에 소성온도의 변화를 둠으로 그에 따른 촉매의 특성 및 광분해특성을 관찰 하였다.

기존에 발표된 논문에 의하면 가수분해가 일어나고 있는 TTIP의 용액에 EtOH이 첨가되면 unhydrolyzed alkyls 의 양이 증가 되고 이 물질들의 영향으로 인해 sol-gel상태의 용액들의 가수분해를 방해하여 촉매 입자 형성에 영향을 미친다고 보고 되고 있다. 이것은 소성온도 상승에 따른 아나타제에서 루타일로의 상전이에 도 영향을 끼치게 된다.

본 실험에서는 그와 같은 사실을 바탕으로 R(EtOH/H₂O)molar ratio=0~10까지의 차이를 두어 실질적으로 에탄올이 나노 입자의 이산화티탄 분말형성에 어떻게 영향을 미치는지에 대하여 알아보았다. 초기조건은 R(H₂O/TTIP) molar ratio =75 그리고 소성온도는 500℃로 고정을 시켰다. 그 결과에 대한 XRD 그래프는 Fig.15를 통해 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 500℃의 소성온도에서 모든 R_{EtOH}별로 합성된 촉매는 아나타제의 구조를 형성하고 있는 것을 볼 수가 있다. 그러나 R_{EtOH}가 증가 할수록 intensity는 증가하는 경향을 나타냈다. 다음의 결과는 Table. 5를 통해 나타내었다. 그리고 각 조건에 의해 합성된 촉매의 XRD 분석을 통한 입자크기에서는 Fig.16을 통해 나타냈듯이 R(EtOH/H₂O)molar ratio=0~5까지 증가함에 따라 입자의 크기가 급속히 커지고 그 이상의 에탄올 몰 비가 증가함에 따라서는 입자의 크기가 큰 차이를 보이지 않음을 나타냈다.

이와 같이 이산화티탄의 촉매 합성에 에탄올의 첨가량은 촉매 입자크기에 영향을 미쳤는데 다음과 같은 현상은 에탄올의 첨가가 이산화티탄의 핵 형성 속도보다 입자형성속도를 빠르게 함으로 에탄올 미 첨가 촉매보다 입자가 크게 합성되는 것으로 사료된다.

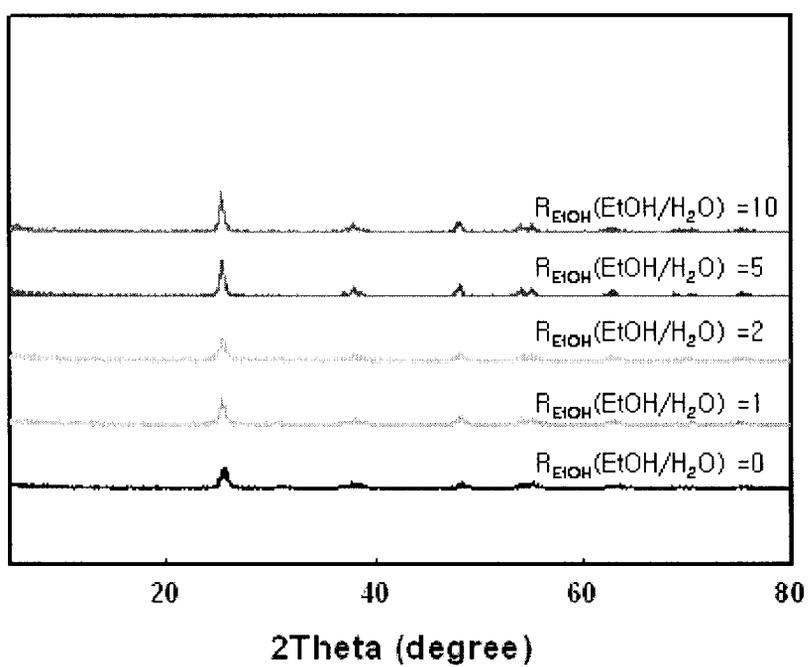


Fig.15. Powder XRD patterns of Ti-US sample synthesized at different EtOH /H₂O ratio.

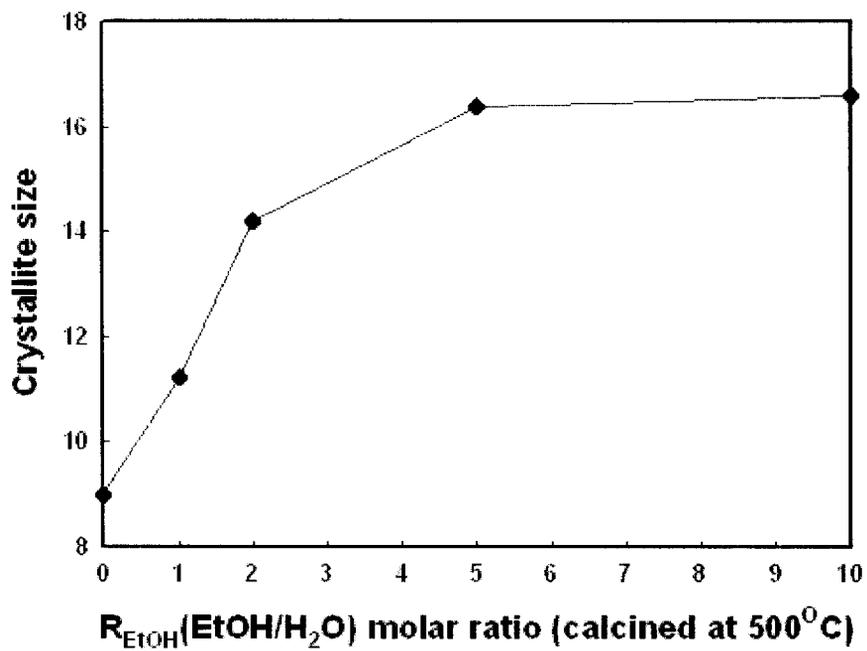


Fig.16. Crystallite size of Ti-US sample synthesized at different EtOH/H₂O ratio.

Table.5. Physical properties and photocatalytic decomposition of nanosized Ti-US powders

Conditions	Crystallite size	Intensity	
Calcined at 500°C	$R_{\text{EtOH}}(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})=0$	166	9.0
	$R_{\text{EtOH}}(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})=1$	220	11.2
	$R_{\text{EtOH}}(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})=2$	230	14.2
	$R_{\text{EtOH}}(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})=5$	295	16.4
	$R_{\text{EtOH}}(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})=10$	315	16.6

Conditions	$k'(\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$	
	Calcined at 500°C	
$R(\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP})=75$	$R_{\text{EtOH}}(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})=0$	43.2
	$R_{\text{EtOH}}(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})=1$	9.82
	$R_{\text{EtOH}}(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})=2$	7.30
	$R_{\text{EtOH}}(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})=5$	5.72
	$R_{\text{EtOH}}(\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O})=10$	5.04

서론 부분에서도 언급했듯이 이러한 입자의 크기는 광촉매 활성에도 어느 정도 영향을 미친다. R_{EtOH} 별 합성된 촉매에 대해 자외선 영역 내에서 광분해 실험을 하여 Fig.17과 같은 결과를 얻을 수 있었다. H_2O 에 대한 에탄올의 몰 비율이 0, 1, 2, 5, 10의 량으로 증가 할수록 광 분해율은 전반적으로 서서히 떨어지는 현상을 보였고 몰 비율이 0에서 1로 증갈 할 때에는 급격한 분해 감속이 일어났다. 다음의 각 촉매들에 대한 반응속도는 Table.5를 통해 나타내었다.

3.6 R(EtOH/ H_2O) molar ratio 와 소성온도의 상관관계

이미 언급 했듯이 sol-gel과정에 있는 합성과정의 용액에서 알콕사이드의 가수분해에 입체적 장애를 주어 반응의 억제제 역할을 하는 에탄올은 그 양이 증가함에 따라 입자 성장 및 상전이에 많은 영향을 준다. 본 실험에서는 H_2O molar 당 EtOH 몰 비율을 조절하여 합성 및 $100^\circ C$ 건조과정을 거친 물질을 $500^\circ C \sim 700^\circ C$ 까지 소성시킴으로 각 합성 완결되는 촉매에 대하여 XRD를 분석하였다. 그 결과 Fig.18과 같은 결과가 나타났다. 소성온도를 $500^\circ C$ 로 하였을 경우는 $R_{EtOH}=0, 5, 10$ 모두 아나타제의 구조만 띄었으나 $600^\circ C$ 의 경우에는 $R_{EtOH}=0$ 만이 루타일 구조를 나타냈다. 그리고 $700^\circ C$ 에서는 $R_{EtOH}=5$ 의 촉매도 루타일의 구조를 나타내기 시작했다. 이러한 결과를 볼 때 촉매를 합성할 때 에탄올의 양을 증가할수록 아나타제에서 루타일로 상전이가 늦게 나타나는 것을 알 수 있었다. 그리고 XRD를 통한 입자 크기에서는 $R_{EtOH}=0$ 의 경우 $500^\circ C$ 에서 $600^\circ C$ 로 갈수록 입자가 급격히 커져 있는 것을 알 수 가 있다. 이것은 $600^\circ C$ 로 갈 때 이산화티탄의 상전이가 일어남으로 루타일 상에서 큰 입자의 형태로 변화했기 때문이다. 반면 $R_{EtOH}=10$ 의 경우는 $500^\circ C$ 에서는 $R_{EtOH}=0$ 보다 큰 입자의 형태를 나타냈으나 소성온도가 증가하여도 입자의 크기는 소폭 증가 하는 것을 볼 수가 있었다. 다음과 같은 사실들을 Table.6을 통해 나타내었다.

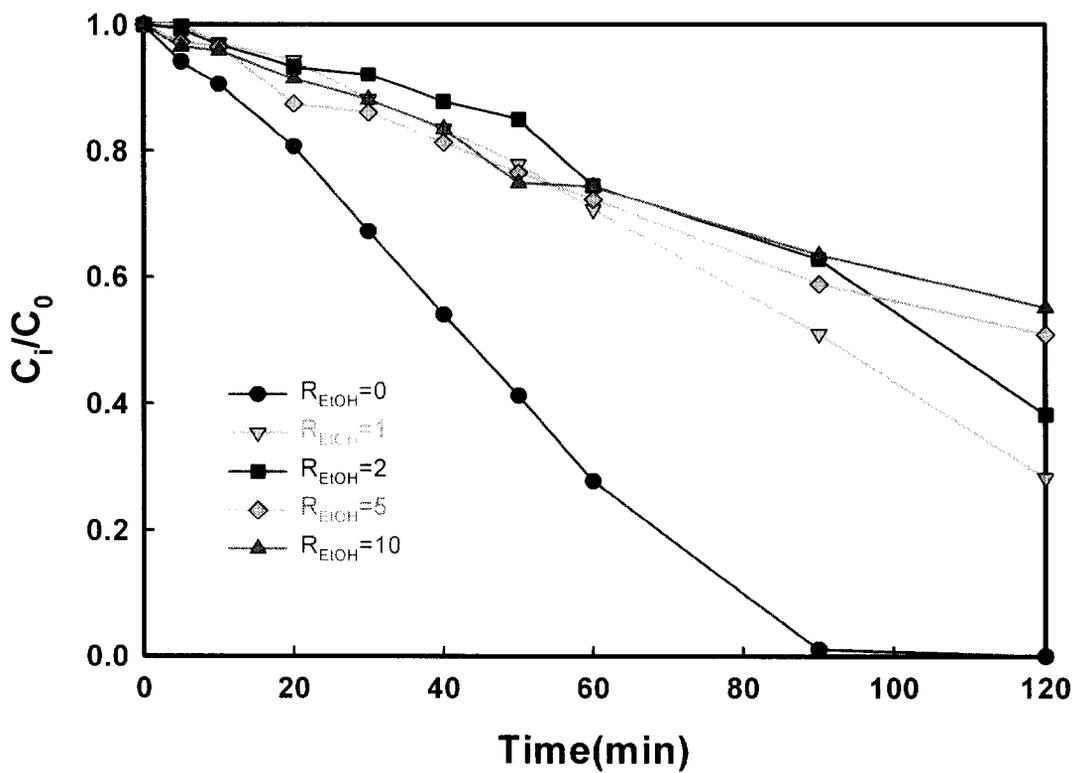


Fig.17. Apparent first-order rate constant(k') of photocatalytic decomposition of *p*-nitrophenol at different R_{EtOH} (EtOH/H₂O) molar ratio.

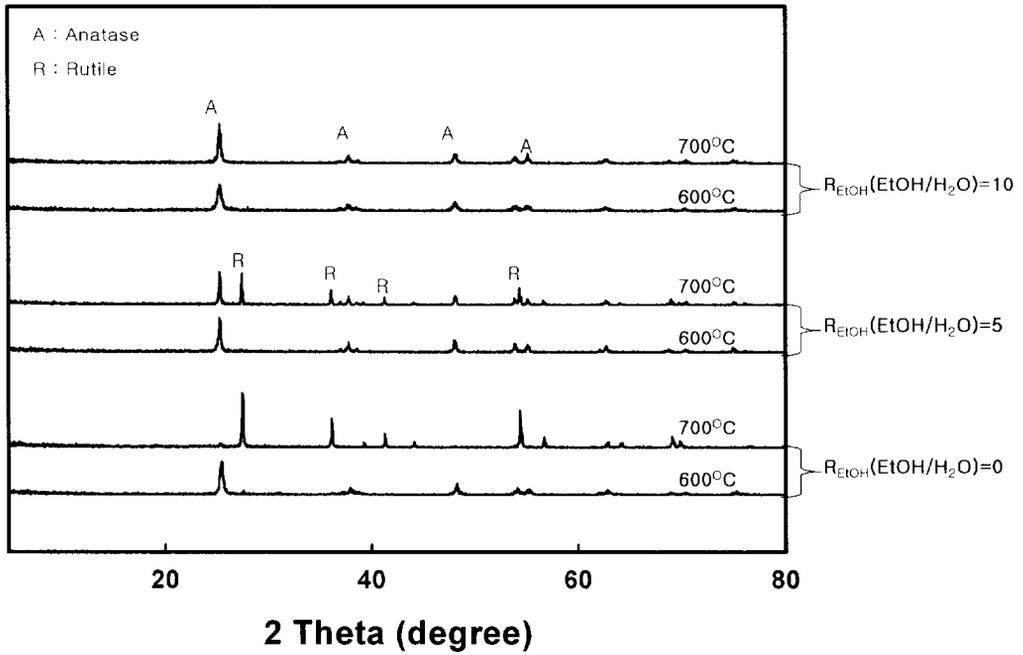


Fig.18. XRD patterns of the $R_{\text{EtOH}}=0$, $R_{\text{EtOH}}=5$ and $R_{\text{EtOH}}=10$ Ti-US powders calcined at various temperatures.

Table.6. Effects of calcination temperatures on phase structures and average crystalline size(nm) of Ti-US

Catalysts EtOH/H ₂ O ratio	Temperature	XRD		TEM
		Structure	Crystallite size(nm)	Particle size(nm)
0	773K	anatase	9.0	14
	873K	Anatase,rutile	21.6	-
	973K	rutile	-	-
5	773K	anatase	16.4	24
	873K	anatase	33.8	-
	973K	Anatase,rutile	48.0	-
10	773K	anatase	16.6	22
	873K	anatase	18.7	-
	973K	anatase	26.2	-

3.7 R_{EtOH}(EtOH/H₂O) molar ratio 별 TGA 분석결과

온도에 따른 촉매의 질량변화를 분석하기 위해 R_{EtOH}(EtOH/H₂O)=0 과 10에 대하여 TGA 분석을 하였다. Fig.19에서보면 R_{EtOH}=0 의 경우 거의 질량의 변화가 없으나 R_{EtOH}=10일 경우는 2단계로 구분이 되어 질량의 감소가 일어난다. 1단계는 약 50~150℃ 사이에 있으며 촉매에 흡착되어져 있는 H₂O 와 EtOH 이 제거되는 것이 관찰 되었고 2단계는 약 150~400℃로 잔여 유기물의 질량감소로 나타났다. 이와 같이 R_{EtOH}=0보다 R_{EtOH}=10의 2단계에 걸친 질량의 감소는 xerogel상태에서 가수분해가 일어나지 않은 잔여 알킬기의 양 때문이다.

3.8 R_{EtOH}(EtOH/H₂O) molar ratio 별 입자상 특징비교(TEM)

gel화 된 R_{EtOH}별 samples 을 100℃에서 24시간 동안 건조 시키고 500℃에서 소성시켜 완성된 촉매를 24h의 전 처리를 거친 후 Transmission electron micrographs (TEM)를 이용하여 분석하고 이를 Fig.20에 나타내었다. 세 가지 경우 모두 입자간 엉겨 붙음은 적었으나 에탄올이 첨가 될 때 그렇지 않은 촉매보다 약 2배정도의 촉매 입자가 불규칙적으로 커지고 있는 것을 볼 수가 있었다. 이에 대한 결과는 Table.6을 통해 나타내었다.

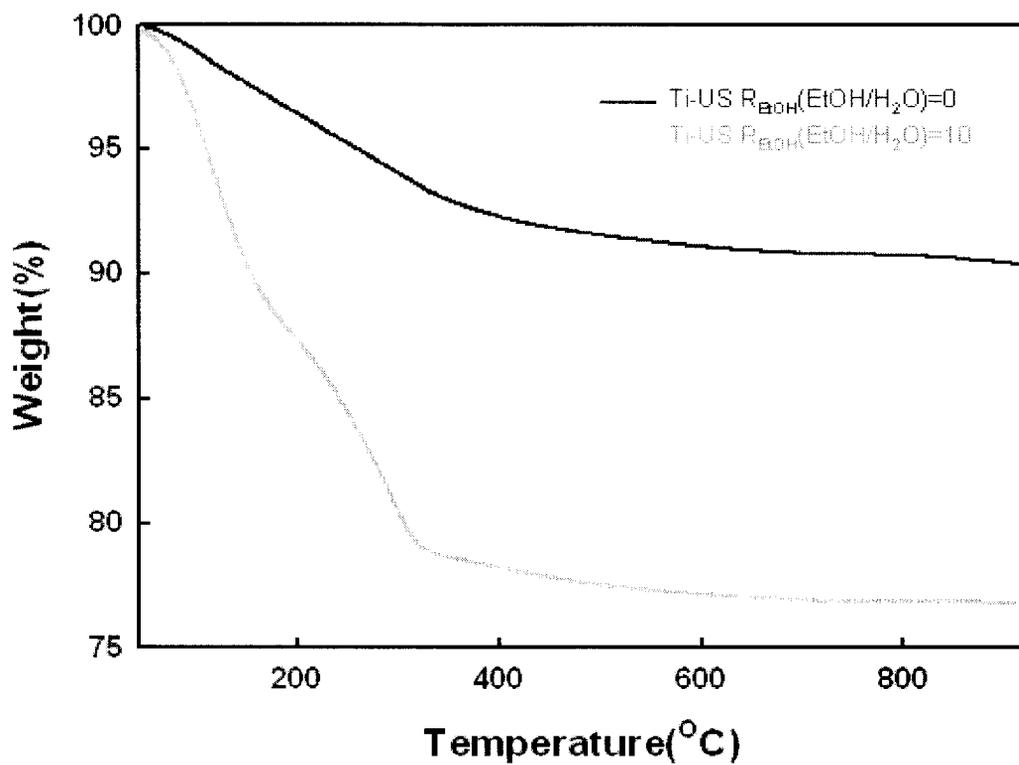


Fig.19. TGA curves of the R0 and R10 xerogel powders dried at 100°C for 8h.

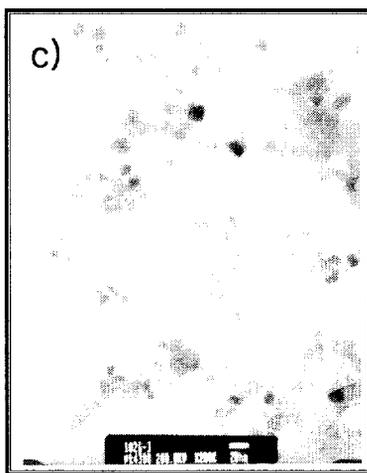
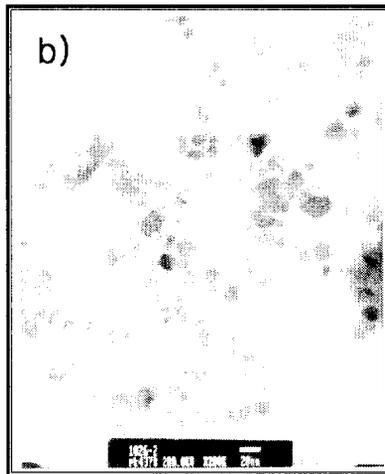
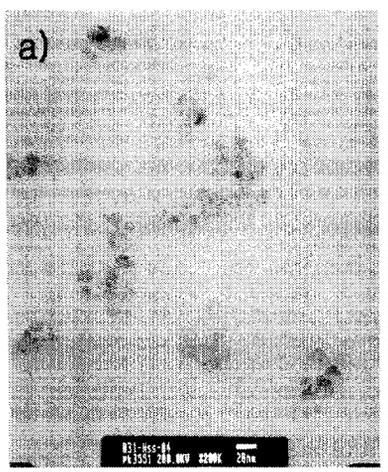


Fig.20. Transmission electron micrographs of $R_{EtOH}=0$ (a), 5(b), 10(c) powder calcined at 500°C.

4. 결 론

TiO₂ 광촉매의 물질합성에 있어 ultrasonication의 사용(Ti-US)은 비교대상방법인 sol-gel method를 통해 합성된 TiO₂(Ti-S)와 비교함으로써 그 물리 화학적 성질을 비교 분석하고 R_{H₂O}(H₂O/TTIP)molar ratio에서 특정 조건을 선택하여 R_{EtOH}(EtOH/H₂O) molar ratio에 적용시킴으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. R_{H₂O}(H₂O/TTIP)비의 증가에 따라 Ti-US촉매는 낮은 R비에서는 큰 차이를 보이지 않다가 특정 몰 비인 R=75에서 아주 우수한 광 분해율을 나타냈다. 이 후 증가하는 R비에 대해서는 서서히 감소하는 분해율이 관찰 되었다. 특정 R비에서 Ti-S 촉매와의 광분해 활성 비교에서는 Ti-US 촉매가 Ti-S촉매보다 약 40%이상의 뛰어난 광 촉매적 활성을 나타냈다.
2. R_{EtOH}(EtOH/H₂O) molar ratio=0에서 R_{H₂O}(H₂O/TTIP)molar ratio 별 입자크기를 비교하기 위하여 분석에 사용된 XRD 와 TEM 결과 전반적으로 Ti-S 촉매 보다 Ti-US 촉매가 더 작은 크기를 나타내었다. 그리고 결정형성을 위한 소성과정에서 두 물질 모두 600℃ 이상에서 rutile로의 상전이가 일어났다.
3. 소성온도별로 제조된 모든 촉매에서는 낮은 온도에서 처리된 경우 큰 비표면적과 작은 입자size를 가졌으나 결정의 형성보다 무정형의 비율이 높아 오히려 광촉매 활성이 떨어졌고 500℃에서 소성된 경우 가장 활성이 뛰어났으며 그 이상의 온도에서는 다시 활성이 감소하는 경향을 나타내었다.
4. R_{H₂O}(H₂O/TTIP)비의 증가에 따라 Ti-US촉매는 낮은 R비에서는 큰 차이를 보이지 않다가 특정 몰 비인 R=75에서 아주 우수한 광 분해율을 나타냈다. 이 후 증가하는 R비에 대해서는 서서히 감소하는 분해율이 관찰 되었다. 특정 R비에서 Ti-S 촉매와의 광분해 활성 비교에서는 Ti-US 촉매가 Ti-S촉매보다 약 40%이상의 뛰어난 광 촉매적 활성을 나타냈다.
5. Ti-S 촉매 의 경우XRD의 분석결과 얻어진 crystallite size는 TEM 분석결과 얻어진 particle size와 약2배의 크기 차이를 보이거나 Ti-US samples 의 경우는

crystallite size 와 particle size의 차이가 크지 않게 나타냄으로 결정 간 영역 붙음이 적은 것을 유추 할 수 있었다.

$R_{H_2O}(H_2O/TTIP)$ molar ratio=75를 고정인자로 두어 $R_{EtOH}(EtOH/H_2O)$ molar ratio별, 그리고 소성온도별 특성분석 및 광촉매 특성은 다음과 같은 결과를 나타내었다.

1. 500℃로 소성된 $R_{EtOH}(EtOH/H_2O)$ molar ratio별 합성된 촉매의 XRD 분석결과 모두 아나타제 구조를 띄었다. 그러나 각 입자크기를 분석 한 결과 $R_{EtOH}=0$ 에서 가장 작은 size를 나타내었고 에탄올이 첨가 될 때 입자의 크기가 커지는 현상을 나타내었다.

2. 각 에탄올별로 합성한 Ti-US촉매를 500~700℃까지 소성하였을 때 에탄올의 물비가 증가된 촉매일수록 높은 온도에서도 아나타제 구조를 나타내었다.

3. $R_{H_2O}(H_2O/TTIP)$ molar ratio=75를 고정인자로 두고 500℃의 소성온도를 가하여 합성된 $R_{EtOH}(EtOH/H_2O)$ molar ratio별 Ti-US촉매의 TEM분석 결과 $R_{EtOH}(EtOH/H_2O)$ molar ratio=0 의 촉매가 가장 작은 입자크기와 분산도를 가지는 것으로 나타났다.

4. 에탄올별 p-nitrophenol을 이용한 광분해 실험결과 $R_{EtOH}(EtOH/H_2O)$ molar ratio=0 의 촉매가 가장 좋은 광 분해율을 나타내었고 에탄올의 물비가 증가 할 수록 낮은 분해율을 나타내었다.

참고문헌

1. K. Wolf, A. Yazdani and P. Yates, "Chlorinated solvents: Will the alternatives be safer?", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1055 (1991).
2. J. J. Shah and H.B. Singh, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1381(1988).
3. K. D. Liu, "Evaluation of VOC management and control, Industrial Pollution Prevention Control", **15**, 48(1993).
4. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995)
5. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, eds. D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, Elsevier, Amsterdam (1993).
6. 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).
7. S. Kim and W. Choi, Kinetics and mechanisms of photo-catalytic degradation of (CH₃)_nNH₄ⁿ⁺ (0 ≤ n ≤ 4) in TiO₂ suspension: the role of OH radicals, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2019 (2002).
8. H. Lee and W. Choi, Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO₂ suspension: kinetics and mechanisms, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3872 (2002).
9. 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).
10. K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, and A. Fujishima, Bactericidal and detoxification of TiO₂ thin film photo-catalysts, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 726 (1998).
11. T. Minabe, A. Fujishima, A. Nakajima, T. Watanabe, and evacuating treatments on photo-induced hydrophilic conversion at TiO₂ surfaces, *Electrochemis*

- try, **68**, 779 (2000).
12. A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, and A. Fujishima, Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties, *Langmuir*, **16**, 7044 (2000).
 13. T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, T. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, and K. Hashimoto, Photocatalytic activity and photo induced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, *Thin Solid Films*, **351**, 260 (1999).
 14. 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).
 15. 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).
 16. J. F. Zhi, H. B. Wang, and A. Fujishima, Development of photocatalytic coating agents with indicator dyes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 726 (2002).
 17. N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Gratzel, and J. Z. Zhang, Ultrafast electron: Implications for a photoelectro-chemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO₂ nanocrystalline electrode, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9342 (1997).
 18. A. Kay, R. Humphry-Baker, and M. Gratzel, Artificial photosynthesis. 2. investigations on the mechanism of photosensitization of nanocrystalline TiO₂ solar cells by chlorophyll derivatives, *J. Phys. Chem.*, **98**, 952 (1994).
 19. B. Patrick and P. V. Kamat, Photoelectrochemistry in semiconductor particulate systems. 17. photosensitization of large-bandgap semiconductors: charge injection from triplet excited thionine into zinc oxide colloids, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1423 (1992).
 20. P. V. Kamat, Picosecond charge-transfer events in the photosensitization of colloidal titania, *Langmuir*, **6**, 512 (1990).

21. P. V. Kamat, J.-P. Charuvet, and R. W. Fessesden, Photoelectrochemistry in particulate systems. 4. photosensitization of a titanium dioxide semiconductor with a chlorophyll analog, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1389 (1986).
22. Y. Cho, W. Choi, C.-H. Lee, T. Hyeon, and H.-I. Lee, Visible light-induced degradation of carbon tetrachloride on dye-sensitized TiO₂, *Environ, Sci. Technol.*, **35**, 966 (2001).
23. E. Bae and W. Choi, Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated compounds on dye-sensitized metal/TiO₂ under visible light, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 147 (2003).
24. Jean, J. H. and ring. T. A., "Nucleation and Growth of Monosized Titania Powders from Alcohol Solution," *Langmuir.*, **2**(2), 251-255 (1986).
25. M. Gopal, W. J. Moberly Chan, L. C. De Jonghe, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 6001.
26. G. P. Fotou, S. Vemury, and S. E. Pratsinis, *Chem. Eng. Sci.* **49**, 4939(1994).
27. A. Blazkova, I. Csolleova, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **113**, 251(1998).
28. S. Nishimoto, S. B. Ohtani, H. Kajiwara, and T. Kagiya, *J. Chem Soc, Faraday Trans.* **1**, 61(1985)
29. M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93**, 54(1993)
30. K. Tanaka, T. Hisanaga, A. P. Rivera, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, Eds, Elsevier, Amsterdam, p169,(1993).
31. B. Ohtani, Y. Ogawa, and S. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3746(1997)
32. Song, K. C. and Pratsinis, S. E., "Control of Phase and Pore Structure of Titania Powders Using HCl and NH₄OH Catalysts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(1),92-98 (2001).
33. Song, K. C. and Pratsinis, S. E., "The Effect of Alcohol Solvents on the

- Porosity and Phase Composition of Titania," *J. Colloid. Inter-face. Sic.*, 231(2), 289-298 (2000).
34. Song, K. C. and Pratsinis, S. E., "Synthesis of Bimodally Porous Titania Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *J. Mater. Res.*, **15**(11), 2322-2329 (2000).
35. R. P. Akkermans, J. C. Ball, T. O. Rebbitt, F. Marken, R. G. Compton, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 3443.
36. R. P. Akkermans, J. C. Ball, F. Marken, R. G. Compton, *Electroanalysis* 10 (1998) 26.
37. C. A. Gutierrez, R. G. Compton, *Electroanalysis* 10 (1998) 204.
38. C. A. Gutierrez, R. G. Compton, *Electroanalysis* 10 (1998) 603.
39. P. Lorimer, T. J. Mason, *Electrochemistry* 67 (1999) 924.
40. R. Walker, C. T. Walker, *Ultrasonics* 13 (1975) 79.
41. C. A. Marrese, *Anal. Chem.* 59 (1987) 217.
42. K. Matsuda, M. Atobe, T. Nonaka, *Chem. Lett.* (1994) 1619.
43. M. Atobe, K. Matsuda, T. Nonaka, *Denki Kagaku*(presently *Electrochemistry*) 62 (1994)1298.
44. M. Atobe, T. Nonaka, *Chem. Lett.* (1995) 669.
45. M. Atobe, K. Matsuda, T. Nonaka, *Electroanalysis* 8 (1996) 784.
46. M. Atobe, S. Fuwa, N. Sato, T. Nonaka, *Denki Kagaku*(presently *Electrochemistry*) 65 (1997) 495.
47. M. Atobe, T. Nonaka, *Ultrason. Sonochem.* 4 (1997) 17.
48. M. Atobe, T. Nonaka, *J. Electroanal. Chem.* 425 (1997) 161.
49. M. Atobe, T. Nonaka, *Chem. Lett.* (1997) 323.
50. M. Atobe, T. Nonaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71 (1998) 397.
51. H. Fujiwara, M. Aobe, H. Kanetsuna, T. Nonaka, *J. Chin. Chem. Soc.* 45 (1998) 171.

52. M. Atobe, P. -C. Chen, T. Nonaka, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*) **66**. (1998) 556.
53. M. Atobe, Y. Kado, T. Nonaka, *Ultrason. Sonochem.* **7** (2000) 97.
54. M. Atobe, T. Kaburagi, T. Nonaka, *Electrochemistry* **67**(1999) 1114.
55. Y. Kado, M. Atobe, T. Nonaka, *Electrochemistry* **68**(2000) 262.
56. F. H. Hussein, R. Rudham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1** **80**(1984) 2817.
57. A. Mills, R. H. Davies, and D. Worsley, "A kinetic study of the bleaching of rhodamine 6G photosensitized by titanium dioxide", *Environ. Sci. Technol.*, **27**(9), 417(1993)
58. N. Serpone and E. Pelizzetti, "Photocatalysis fundamentals, and applications", John Wiley & Sons(1989)
59. M. Gratzel, "Energy resources through photochemistry and catalysis", Academic press(1983)
60. J. Papp, S. Soled, K. Dwight and A. Wold, *Chem. Mater.*, **6**, 496(1994)
61. B. E. Yoldas, "Photoluminescence in chemically polymerized SiO₂ and Al₂O₃-SiO₂ systems", *J. Mater. Sci.*, **10**, 1856(1975)
62. M. Yamane, A. Shinji and T. Sakaimo, *J. Mater. Sci.*, **13**, 865(1978)
63. S. I. Nishimoto, B. Ohtani, H. Hagiwara, T. Kagiya, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **81** (1985)61.
64. M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* **93** (1993)341
65. W. Huang, X. Tang, Y. Wang, Y. Kolytyn, Y. R. Hacoen, A. Gesanken, *Chem, Commun.* (2000) 1415
66. H. Zhang, M. Finnegan, J. F. Banfield, *Nano Letters* **1** (2001) 81
67. J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, L. Zhang, *Chem. Commun.* (2001) 1942
68. J. G. Yu, M. K. P. Leung, W. K. Ho, B. Cheng, X., J. Zhao, J. C. Zhao, *J. Catal.* **217**(2003) 69.
69. G. Colon, M. C. Hidalgo, J. A. Navio, *Appl. Catal. A* **231** (2002)185.

70. Y. Tanaka, M. Suganuma, J. Sol Gel Sci. Technol. 22(2001) 83.

감사의 글

어느덧 2004년 마지막 달에 서서 2005년의 새 년을 몇 일 남겨 두지 않은 시점이 왔습니다. 삶의 질 향상과 자아발전을 위해 20여년이라는 긴 시간동안 학문을 배우고 연구하여 마지막 결실로 이렇게 졸업논문을 완성 할 수 있게 되서 무척 기쁩니다. 물론 아직도 너무 부족한 점이 많아 한 참을 더 배워야 하는 입장이지만 이렇게나마 무사히 졸업논문을 쓸 수 있도록 아낌없이 지도 편달을 해 주신 지도교수님이신 홍성수 교수님께 진심으로 감사의 마음을 전합니다. 그리고 좋은 충고와 격려로써 논문을 심사하여 주신 주창식 교수님과 이경범 교수님 및 학부시절부터 저의 지식을 키워주시고 다듬어주신 모든 화공과 교수님들께 진심으로 감사의 마음을 전합니다.

2년이라는 긴 시간동안 좋은 일이 있을 때는 함께 즐거워하며 슬픈 일이 있을 때는 의지 할 수 있었던 대학원 동기 녀석들인 정식이, 영우, 용화 와 촉매공학실험실의 멋진 선배들과 귀여운 아우들인 만식선배, 준호선배, 진섭선배, 창규형, 광호형, 성우형, 병호형, 진호, 연희, 영복이, 정환이, 희원이, 성갑이, 태건이, 창희, 원영이, 주연이, 정자..쪽수 무지 많구나.. 암튼 모두들에게 고맙다는 말을 전하고 싶고 졸업하기까지 행정적, 재정적 업무를 도와주신 박샘과 김샘에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 그리고 연애사 및 여러 가지 걱정 근심꺼리를 들어주고 충고해주며 일어 설수 있도록 항상 힘이 되어주는 등 관심으로 지켜봐줬었던 호수형, 연희, 창근이와 동욱이 그리고 수학과 친구들인 화정이, 현희, 귀연이, 한글이 에게도 진심으로 고마운 마음을 전하며 즐거울 때도 힘들 때도 언제나 곁에서 많은 힘이 되어주며 끝까지 저를 믿고 따라와 준 진란이 에게 깊은 감사를 드립니다.

마지막으로 많은 시간을 떨어져 지냈지만 지금의 제가 있기까지 묵묵히 사랑과 격려로 보살펴 주신 아버지, 어머니 와 사랑스런 나의 동생들 창환이, 성은이 그리고 하나님께 이 조그만 글을 바칩니다.

2004년 12월

오 창 욱 올림