

# W/O 마이크로에멀전에 의한 나노크기의 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 합성에서 물/계면활성제의 물 비( $W_0$ ) 영향 및 그 광분해 특성

이만식 · 주창식 · 이근대 · 홍성수<sup>†</sup>

부경대학교 화학공학부  
608-739 부산시 남구 용당동 산 100  
(2003년 3월 14일 접수, 2003년 4월 15일 채택)

## Effect of the Water/Surfactant Molar Ratio ( $W_0$ ) on Synthesis of Nanosized $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ by W/O Microemulsion and Their Photocatalytic Activity

Man Sig Lee, Chang-Sik Ju, Gun-Dae Lee and Seong-Soo Hong<sup>†</sup>

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea  
(Received 14 March 2003; accepted 15 April 2003)

### 요 약

나노크기의  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  입자는 음이온 계면활성제 AOT(sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate)를 사용하여 W/O 마이크로에멀전에서 TTIP(titanium isopropoxide)과 TEOS(tetraethylorthosilicate)의 가수분해 반응에 의해 제조하였다. 그때 TEOS의 몰분율은 0.1이었다. 나노입자 제조시  $W_0(\text{H}_2\text{O}/\text{AOT})$ 비에 따른 열적안정성, 표면적, 결정성 및 결정크기 등과 같은 물리적 특성은 TEM, XRD, BET, FT-IR, TGA-DTA 등을 사용하여 분석하였다. 또한 광촉매적 특성을 알아보기 위해 회분식 반응장치를 이용하여 p-니트로페놀의 광분해 활성을 조사하였다. 제조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  나노입자는 열처리 온도 105 °C, 300 °C에서 비결정구조를 가졌으며, 소성온도 800 °C에서는  $\text{TiO}_2$  결정입자 내에 무정형의  $\text{SiO}_2$ 로 인해 열적 안정성이 증가되었고, 여전히 anatase 결정을 유지하였다. 그리고  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  입자에서  $\text{SiO}_2$  결정은 관찰되지 않았다. 제조된 촉매는 대체로 구형이며 아주 균일한 분포를 갖는 것으로 관찰되었다.  $W_0$  비가 증가할수록 결정크기는 증가되었고, 표면적은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 p-니트로페놀에 대한 광분해 활성은 순수한  $\text{TiO}_2$  보다  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  촉매가 우수하였다.

**Abstract** – Nanosized  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  particles were prepared by hydrolysis of TTIP (titanium isopropoxide) and TEOT (tetraethylorthosilicate) in sodium bis (2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) reverse micelles. The mole fraction of TEOS was 0.1. The physical properties, such as surface area, thermal stability, crystallite size and crystallinity according to  $W_0$  ratio have been investigated by TEM, XRD, BET, FT-IR, TGA and DTA. 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  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  particles. It is shown that the XRD pattern of the particle heat treated at 105 °C and 300 °C indicates amorphous and the major phase of all the prepared particles were anatase structure. No significant rutile phase was observed although the calcination temperature at 800 °C and no peaks  $\text{SiO}_2$  crystal were also observed for  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (90/10). The presence of amorphous  $\text{SiO}_2$  in  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  particle enhanced the thermal stability of  $\text{TiO}_2$  particle resulting in the suppression of the phase transformation from anatase to rutile phase. The crystallite size of prepared particles decreased with decreasing  $W_0$  ratio. The surface area increased with decreasing  $W_0$  ratio. In addition,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (90/10) particles shows higher photoactivity than that of pure  $\text{TiO}_2$  particles.

**Keywords:** Nanosized  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  Particles, AOT, Reverse Micelle,  $W_0$  Ratio, Photocatalytic Degradation of p-nitrophenol

### 1. 서 론

최근, 나노 재료에 대한 연구가 세계적으로 큰 관심을 모으고 있어 나노크기의 초미립자를 제조하는 방법에 대해서 꾸준히 연구되고 있다. 나노크기의 입자는 마이크론 크기의 입자와 다른 성질을 나타내며, 특

히 광촉매에서 입자크기가 작아짐으로써 일어나는 변화 중 가장 주목할 만한 것은 광여기된 전자/정공들의 재결합을 주도하는 메커니즘에 있어서 차이가 일어난다. 벌크 입자의 경우 전자/정공은 주로 벌크 내부에서 일어나는 volume recombination에 의해 소비되지만, 입자가 작아지면 volume recombination은 줄어들게 되고, 표면에 전자 및 정공 밀도가 증가하여 surface recombination이 주도적인 소비원으로 작용하게 된다.

초미립자 제조방법으로는 분쇄, 용매 증발법과 같은 물리적 방법과 화

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sshong@pknu.ac.kr

화반응을 이용하는 화학적 방법으로 구분된다. 화학적 방법은 전기분해법, 졸-겔법, 마이크로에멀전법, 기상법 등이 있다. 금속 알콕사이드의 가수분해법은 졸-겔법의 한 종류로서, 원료 알콕사이드를 사용하여 상온에서 가수분해반응에 의해 쉽게 제조가 가능하고, OH 이온 이외의 불순물이 혼입될 우려가 없어 고순도의 생성물을 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있지만, 입자크기 조절의 어려움을 가지고 있다. 특히, 마이크로에멀전법은 계면활성제를 이용하여 마이셀(oil in water, O/W) 또는 역상마이셀(water in oil, W/O)을 생성시켜 에멀전의 크기, 모양에 따라 미립자의 크기, 모양, 크기분포 등을 쉽게 조절할 수 있어 최근에 활발히 연구되고 있다[1-3]. 또한 산업이 고도화됨에 따라 고품질의 반도체 제조를 위하여 보다 고순도의 단일 또는 복합 산화물 형태의 첨단 신소재 개발의 필요성이 한층 더 요구되고 있다. 복합 산화물 중  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , titania/zirconia,  $\text{K}_2\text{La}_2\text{TiO}_3$ , silica-titania 등은 촉매로서 사용하여 그 활성 능력이 단일 산화물 보다 더 우수하다고 보고하였다[4-6]. 그리고 titania-silica 혼합산화물은 그 자체가 좋은 광촉매일 뿐만 아니라, 다른 화학 반응 촉매의 담지체로서도 이용되고 있다[6].

따라서 본 연구에서는 안정성에서 우수한 성질을 갖는 음이온 계면활성제 AOT(sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate)를 사용하여 마이크로에멀전법에 의해 나노크기의  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  복합 산화물을 제조하였다. 나노입자 제조시  $W_0(\text{H}_2\text{O}/\text{AOT molar ratio})$ 비에 따른 열적 안정성, 표면적, 결정구조, 입자 크기, 모양 등과 같은 물리·화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였고, 또한 제조된 입자의 광촉매적 특성을 알아보기 위해 반응물 p-니트로페놀에 대한 광분해 활성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 촉매의 제조

$\text{TiO}_2$  전구물질 titanium isopropoxide(TTIP, 97%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA),  $\text{SiO}_2$  전구물질 tetraethylorthosilicate(TEOS, 97%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA), 용매 사이클로헥산(99.5%, Junsei Chem. Co., Ltd. Japan)은 시약특급을 구입하여 그대로 사용하였고, 계면활성제 AOT (99%, Sigma, D-0885 lot 40K2617)는 시약특급을 구입하여 70 °C 진공오븐에서 48시간 건조시켜 사용하였다. 그리고 가수반응에 필요한 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하였으며, W/O 마이크로에멀전법에 의해 합성하였다. AOT/ $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{H}_2\text{O}$  계에서 열역학적 안정성, 단분산 및 구형의 역상마이셀 형성에 대해서는 Moran 등[7]의 연구를 참고하였다.

합성 방법에 대한 공정도는 Fig. 1에 나타내었으며, 그 합성은 먼저 반응기에 사이클로헥산 300 cc를 첨가하여 용액의 온도 30 °C로 유지하고, AOT 0.045 mol을 가하여 교반속도 550 rpm으로 용해될 때까지 교반한다. 용해 후 조건에 따라 해당하는 양의 증류수를 투입하여 역상마이셀(reverse micelle) 형성 유도를 위해 30분간 계속해서 교반한 다음, TTIP보다 반응 속도가 느린 TEOS를 약 1시간 정도 먼저 가수분해 반응을 수행한다. TEOS가 부분 가수분해된 용액에 TTIP를 서서히 투입한 후, 3시간 동안 계속 교반하여 Ti-O-Si 복합 알콕사이드를 제조하였고, 이때 합성조건은 Table 1에 나타내었다.

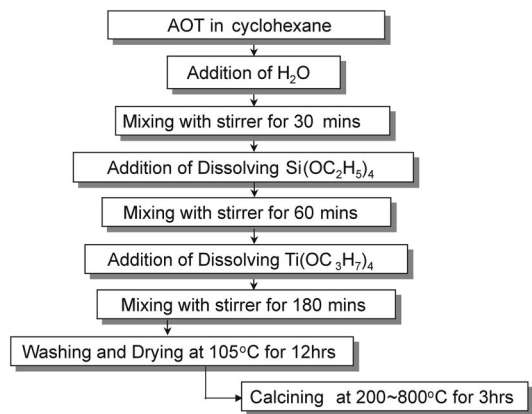


Fig. 1. Preparation procedure of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  nanoparticles by W/O microemulsions.

상기의 제조된 제품을 회수하여 침전물에 포함되어 있는 유기물과 계면활성제를 1차 제거하기 위해 원심분리기(10,000 RPM, 3분)를 사용하여 에탄올과 증류수로 세척 분리하였으며, 2차로 Soxhelt 추출기를 사용하여 에탄올로 24시간 세척하였다. 이렇게 제조된 침전물을 건조기에서 105 °C, 12시간 건조시킨 다음, 200-800 °C의 공기 분위기에서 3시간 동안 소성시킨 후 분쇄하여  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  촉매를 각각 제조하였다.

### 2-2. 나노입자의 특성 분석

105 °C에서 12시간 건조된 입자는 온도에 따른 입자의 열분해, 결정화 및 상변화를 관찰하기 위해 DTA(Perkin-Elmer, USA)와 TGA(Perkin-Elmer, USA) 분석장치를 각각 사용하였으며, 공기 분위기에서 승온 온도 10 °C/min의 속도로 50-900 °C 범위의 온도에서 관찰하였다.

제조된 결정입자의 정확한 화학 구조와 분자 결합 상태를 살펴보기 위하여 FT-IR Spectrophotometer(Bruker, IFS-88, Germany)를 사용하였으며, pellet은 KBr, 파장 범위는 400-4,000  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰하였다.

촉매의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, D/MaXIIIC, Rigaku Co.)를 사용하였으며, 미세 결정크기 L은 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 Scherrer 식을 사용하여 계산하였다[8].

촉매의 표면적과 기공부피(pore volume) 측정은 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 기공기와 절편으로부터 표면적을 계산하였다.

촉매의 초기미세구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등은  $\text{LaB}_6$  필라멘트에 의해 가속전압 200 kV로 HR-TEM 장치(Jeol, JEM-2010)를 사용하여 관찰하였다.

Table 1. Composition of microemulsion systems used for synthesis reaction

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 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> ]
90/10	1	2	0.090	0.01	0.2	0.2
	5					0.04
	10					0.02
	20					0.01

<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].

### 2.3. 반응 실험

광촉매적 특성은 반응물 p-니트로페놀을 사용하여 조사하였으며, 반응물의 초기농도는 10-100 ppm, 촉매의 첨가량은 0.4 g/L, 반응액의 pH는 7로 일정하게 하여 실험하였다. 반응물은 일정 시간마다 채취하여 UV(Shimadzu, UV-240)를 이용하여 분석하였다.

반응장치는 크게 회분식 반응기, 고압수온등, 산소공급장치, 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 고압수온램프(Kum-Kang Co.)를 사용하였으며, 광원의 효율을 높이기 위하여 반응기를 빛이 차단된 상자 안에 넣어 밀폐시켰다. 전력은 고압수온램프 조절기를 사용하여 균일하게 공급하였으며, 광원에 의한 반응물의 온도 상승을 고려하기 위해 반응액과 램프 사이에 동일한 유속의 냉각수를 사용하여  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열분석

Fig. 2는 건조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  입자를 DTA-TGA를 사용하여 열분석한 결과이며, 승온 온도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로  $50-900^\circ\text{C}$  범위에서 분석하였다. TGA 분석결과 질량 감소는  $110^\circ\text{C}$ ,  $285^\circ\text{C}$ ,  $480^\circ\text{C}$  부근에서 현저히 감소하였고, 제조된 입자는 약 13% 정도 무게감량이 일어났다.

DTA 분석결과에서 흡열 피크는  $110^\circ\text{C}$  부근에서 나타났지만, 그 외 온도에서 발열 피크는 확인할 수 없었고, 이 결과는 Viswanath와 Ramasamy [9]가 졸-겔법으로 제조한  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 와 비슷한 경향을 보여주었다. XRD 분석결과에도 소성온도  $500^\circ\text{C}$ 에서  $800^\circ\text{C}$ 로 열처리하였을 경우, 여전히 anatase 결정만이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 따라서  $\text{TiO}_2$  결정내에  $\text{SiO}_2$ 가 10% 정도 첨가될 경우, 발열피크가 나타나지 않았으며, 이는  $\text{SiO}_2$ 가  $\text{TiO}_2$ 의 결정내에서 열적 안정성을 증가시키는 것으로 판단된다.

### 3.2. X선 회절분석

Fig. 3은 R 비 2에서  $W_0$  비에 따라 제조된 입자의 XRD 분석한 결과를 나타내었으며, 이때 공기분위기에서  $500^\circ\text{C}$ 로 3시간 동안 소성하였다. 제조된 입자는  $2\theta=25^\circ$  부근의 전형적인 anatase 구조를 가졌으며,  $W_0$  비에 따른 결정성 및 결정크기는 Table 2에 각각 나타내었다. 이때 제조된 결정크기는 Scherrer 식에 의해 계산된 평균결정크기이다.  $W_0$  비 1에서 10으로 증가하였을 경우, 결정크기는 6 nm에서 9 nm로 증가하였으나,  $W_0$  비 20에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다.  $W_0$  비가 증가할수록 결정크기가 증가하는 것은 마이크로에멀전 내의 가수분해

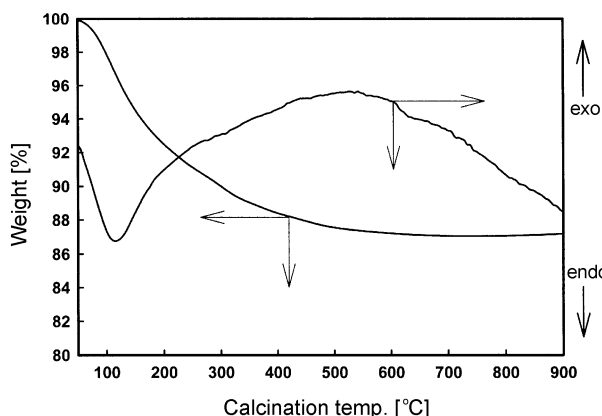


Fig. 2. DTA-TGA curves of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  nanoparticles prepared at  $W_0=1$  and  $R=2$ .

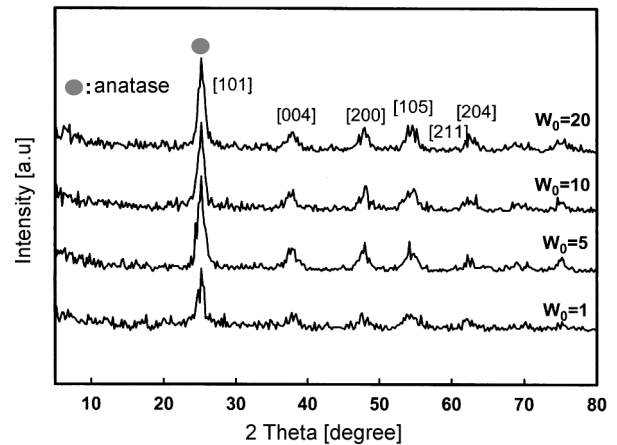


Fig. 3. XRD patterns of nanosized  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  powders prepared at different  $W_0$  ratio.

Table 2. Physical properties of nanosized  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  powders prepared at different  $W_0$  ratio

Catalyst condition <sup>a</sup>	XRD		BET	TEM
	Intensity <sup>b</sup>	Particle size [nm] <sup>c</sup>	Surface area [m <sup>2</sup> /g]	Particle size [nm]
$W_0$ ratio				
1	54	6	189	7
5	76	7	161	8
10	78	9	130	9
20	74	8	153	8

<sup>a</sup> $R=2$ ; calcination temperature= $500^\circ\text{C}$ .

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

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

에 참여하는 물입자크기(water pool size)가 커지는데 기인된 것으로 판단되며, 이러한 결과는 Lim 등[10]이 연구한 W/C(water in carbon dioxide) 마이크로에멀전에 의해 제조된  $\text{TiO}_2$ 에서도 유사한 결과를 나타내었다. 또한  $W_0$  비 20에서 다시 결정크기가 감소하는 것은 물입자(water pool)와 마이셀 내로 들어오는 알콕사이드와 급격한 가수분해반응에 의해 일어나는 것으로 판단된다.

Fig. 4는  $W_0$ 비 1, R 비 2의 조건에서 제조된 입자를 소성온도에 따른 XRD 분석한 결과를 나타내었다. 대부분의 화학적인 방법으로 제조된  $\text{TiO}_2$ 는 준 안정한 anatase의 결정구조를 가지며 열처리를 하면 rutile 상

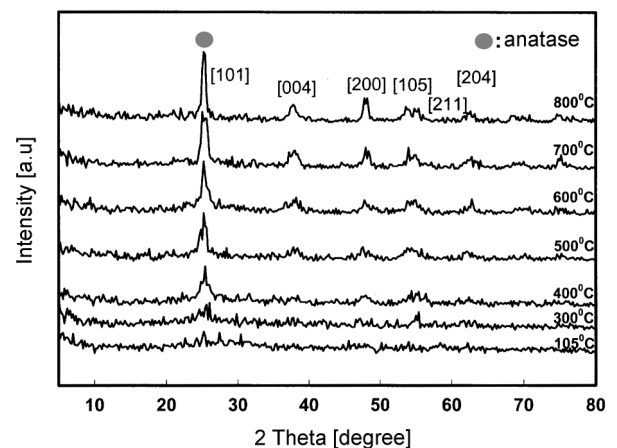


Fig. 4. XRD patterns of nanosized  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  powders calcined at different temperature.

으로 변한다. Kim과 Hahn[11]은 비이온 계면활성제 NP-5를 사용하여 W/O 마이크로에멀전법에 의해  $\text{TiO}_2$ 를 제조하였으며, 그 제조된  $\text{TiO}_2$ 는 약 500 °C에서 순수한 anatase가 형성되었고, 약 650 °C에서 rutile 구조로 상전이 됨을 보고하였다. Tanaka와 Suganuma[12]는 수열합성법에 의해  $\text{TiO}_2$ 를 제조하여, 약 600 °C에서 rutile 구조가 형성되는 것으로 보고하였다. 그리고 Viswanath와 Kamasamy[9]는 졸-겔법으로  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (10/90-80/20)의 몰 비)를 제조하였으며, 소성온도 900 °C에서 anatase 구조를 유지하였다. 이와 같이 화학적인 방법에 의해 제조된  $\text{TiO}_2$ 의 결정구조는 대부분 전구체의 성질과 구조 및 합성 조건에 따라 의존한다.

Fig. 4의 결과에서 105 °C로 건조된 입자와 300 °C로 소성된 입자는 거의 비결정성 구조를 가졌다. 소성온도가 증가할수록 anatase 결정성은 뚜렷하게 관찰되며, 800 °C로 노출된 입자는 rutile 구조 없이 여전히 anatase 결정을 가지는 것을 확인할 수 있다. 그리고 Tanaka와 Suganuma[12]는 순수한  $\text{TiO}_2$  합성에서 소성온도의 증가에 의해 결정크기는 크게 증가되었으나, 본 연구에서 음이온계면활성제를 사용하여 W/O 마이크로에멀전에 의해 제조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (90/10) 입자는 소성온도가 증가할수록 결정성 및 결정크기는 조금씩 증가하였다. 결정크기는 소성온도 400 °C에서 6 nm, 800 °C에서 14 nm의 결정크기를 가졌다. 이러한 결과로부터  $\text{TiO}_2$  결정입자 내에 존재하는 무정형의  $\text{SiO}_2$ 는 열적 안정성을 증가시켜 결정성과 결정크기 증가를 억제하는 것을 확인할 수 있다.

### 3.3. FT-IR 분석

$W_0$  비 1, R 비 2의 조건에서 제조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (90/10) 입자에 대한 소성온도에 따른 화학적 구조와 분자 결합에 미치는 영향을 고찰하기 위해 FT-IR 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 때 순수한  $\text{TiO}_2$ 는 동일한 조건에서 합성하였으며, 공기분위기에서 500 °C, 3 시간 동안 소성하였다. 모든 시료의 전처리에는 에탄올로 1시간 동안 세척한 후, 100 °C에서 12시간 동안 진공건조기에서 건조하여 분석하였다.

580  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Ti-O 결합에 의한 흡수피크이며, 1,620  $\text{cm}^{-1}$  부근과 3,400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 OH에 의해 [13], 940-960  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Ti-O-Si 그리고 1,080-1,105  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Si-O-Si 결합의 신축진동에 의한 피크로 보고되었다[14]. 3,400  $\text{cm}^{-1}$  부근에서의 흡수 피크는 물리적 흡착수에 의한 -OH 기와 Ti-OH, Si-OH 결합에 의한 적외선 흡수진동을 의미하며, 1,620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 Ti-OH와 Ti-O 결합에 의한 적외선 흡수진동을 나타낸다[15].

500 °C로 소성된 순수한  $\text{TiO}_2$  결정입자의 경우, Ti-O-Si 결합에 의한 940-960  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크와 Si-O-Si 결합에 의한 1,080-1,105  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 전혀 관찰되지 않으며, 전형적인 anatase 결정 구조로 보여

진다. 3,400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 넓은 밴드와 1,620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 밴드는 수소결합을 갖고 있는 물분자와 결합한 Ti-OH 또는 Si-OH 결합의 O-H 신축진동에 연관되어,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (90/10) 입자에서 보다 강하게 흡수되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5에서  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (90/10) 입자의 열처리온도에 따른 영향을 살펴 보면, 105 °C에서 건조만 수행한 입자와 300 °C로 소성한 입자는 1,450  $\text{cm}^{-1}$  부근과 1,530  $\text{cm}^{-1}$  부근의 유기물에 의한 C-H 흡수 피크가 상당히 강한 강도로 나타난다[16]. 소성온도 400 °C 이상 증가시켰을 경우, 1,450  $\text{cm}^{-1}$  부근과 1,530  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 거의 소멸되었으며, 이 결과로부터 잔류된 유기물은 이 온도 부근에서 거의 제거되는 것을 알 수 있다. 또한 Ti-O-Si 결합에 의한 940-960  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 순수한  $\text{TiO}_2$ 와 비교할 경우 소성온도 400 °C 이상에서 미세하게 존재하는 것을 알 수 있으며, Si-O-Si 결합에 의한 1,080-1,105  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 소성온도가 증가할수록 더 강하게 나타난다. 만약  $\text{TiO}_2$  결정 내에  $\text{SiO}_2$  함량이 증가할 경우, Ti-O-Si, Si-O-Si 결합에 의한 피크는 더 뚜렷하게 나타날 것으로 판단된다.

소성온도 800 °C로 계속 증가시켰을 경우, 3,400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크와 1,620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수피크는 점차 감소되어, 3,400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 피크는 거의 소멸되지만, 1,620  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수피크는 아직 존재하는 것을 확인할 수 있다. 소성온도가 증가할수록 이 부근(1,620  $\text{cm}^{-1}$ 과 3,400  $\text{cm}^{-1}$ )의 피크가 감소되는 것은 비결정성 구조가 결정성 anatase 구조로 전이되는 것을 의미하며, Fig. 4의 결과에서 확인할 수 있다.

이상의 결과에서 제조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (90/10) 결정은 소성온도가 증가할수록 화학적 흡착수 또는 Ti, Si와 결합된 -OH 기는 비교적 높은 온도에서도 제거가 되지 않는 것으로 확인되었으며, 소성온도가 높을수록 Si-O-Si 결합이 많이 형성된다는 것을 알 수 있었다.

### 3.4. 표면적

R 비 2에서  $W_0$  비에 따라 제조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (90/10) 입자의 표면적은 BET식을 사용하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 그때 제조된 입자는 500 °C, 3시간 동안 공기분위기에서 소성하였다.  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (90/10) 입자는  $W_0$  비 1에서 10으로 증가시켰을 경우, 표면적은 189  $\text{m}^2/\text{g}$ 에서 130  $\text{m}^2/\text{g}$ 로 감소하는 경향을 나타내었지만,  $W_0$  비 20에서는 다시 증가하였다. 반면에 Fig. 6에서 동일한 소성온도일 경우 순수한  $\text{TiO}_2$  입자보다  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (90/10) 입자가 크게 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 일반적으로  $\text{TiO}_2$ 보다  $\text{SiO}_2$ 의 표면적이 크다는 사실에 근거하고 있다. 또한  $\text{TiO}_2$  결정내 무정형의  $\text{SiO}_2$ 가 존재함으로써 표면적이 증가하는 것으로 판단된다. Jung과 Park[17]의 연구에서  $\text{TiO}_2$  결정입자 내에

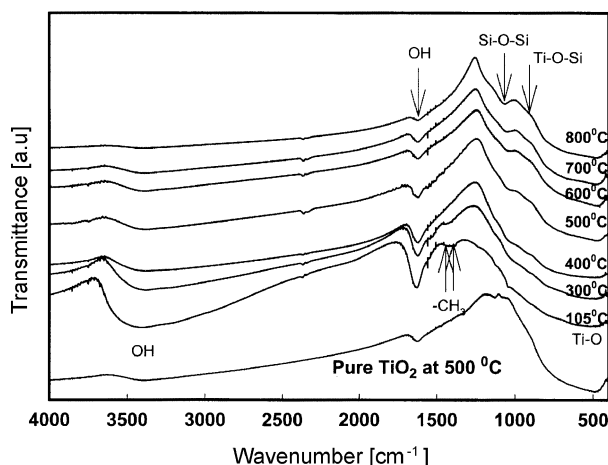


Fig. 5. FT-IR spectra of nanosized  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (90/10) powders calcined at different temperature.

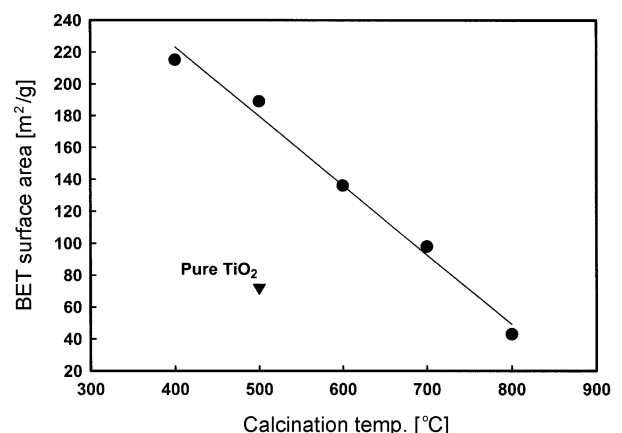


Fig. 6. BET surface area of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  nanoparticles prepared at different calcination temperature.

존재하는 비결정성  $\text{SiO}_2$ 는 높은 온도에서 표면적 감소를 억제한다고 보고하였다. Table 2에서  $W_0$  비가 20일 경우 표면적이 다시 감소한 것은 TEM의 분석결과에서 볼 수 있듯이  $W_0$  비 10보다 20의 조건에서 형성된 결정입자가 작아짐으로서 나타나는 결과로 판단된다.

Fig. 6은  $W_0$  비 1, R 비 2의 조건에서 제조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  입자를 소성온도에 따른 표면적 변화를 나타내었다. 표면적은 소성온도가 증가할수록 감소하였고, 소성온도  $400^\circ\text{C}$ 에서  $215 \text{ m}^2/\text{g}$ , 소성온도  $800^\circ\text{C}$ 에서  $43 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 나타났다. Kim과 Hahn[11]에 의해 제조된 순수한  $\text{TiO}_2$ 의 소성온도에 따른 표면적 변화는 소성온도  $300^\circ\text{C}$ 에서  $700^\circ\text{C}$ 로 상승시켰을 경우, 약 55배 이상 감소되었으나, 본 연구에서 제조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  입자는 소성온도  $400^\circ\text{C}$ 에서  $800^\circ\text{C}$ 로 상승하였을 경우, 표면적은 약 5배정도로 감소하는 것을 확인할 수 있다.

따라서 위에서 언급하였듯이  $\text{TiO}_2$  결정 내에 비결정성  $\text{SiO}_2$  첨가는 높은 소성온도에서 표면적 감소억제 효과를 가지는 것으로 판단된다.

### 3.5. TEM:

본 연구에서 역상마이크로에멀전(reverse microemulsion)은 반응기 내의 용매 사이클로헥산과 조건에 해당하는 양의 계면활성제와 물을 첨가함으로써 형성되었으며, 형성된 입자는 유백색의 투명한 입자로서 침전 없이 매우 안정하게 분산되어 있었다.

Fig. 7은 R 비 2에서  $W_0$  비에 따라 제조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  입자를  $500^\circ\text{C}$ 로 소성하여 에탄올에 분산한 후, TEM 촬영한 결과이며, 이때 결정크기는 하나하나의 입자크기를 계산하여 평균한 값으로써 Table 2에 나타내었다.

제조된 촉매는 대체로 구형이며 아주 균일한 분포를 갖는 것으로 관찰된다.  $W_0$  비 1에서 10으로 증가할수록 결정크기는  $7 \text{ nm}$ 에서  $9 \text{ nm}$ 로 증가하는 경향을 나타내지만,  $W_0$  비 20일 경우, 다소 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이 결과에서  $W_0$  비에 따른 결정크기 변화는 표면적 변

화와 XRD 분석에 의한 평균결정크기 변화와 비슷한 경향을 나타내었다.

일반적으로 역상마이크로에멀전에 의해 제조된 금속, 반도체 그리고 기타 무기물질의 결정은 마이셀 크기와 입자크기 사이의 상관관계에 기인되고, 물과 계면활성제의 물 비( $W_0$  비)에 직접적으로 의존한다고 보고하고 있다[18]. 그리고 이전의 연구에서  $W/C$ (water in carbon dioxide) 마이크로에멀전에 의해 형성된 나노크기  $\text{TiO}_2$  입자 또한  $W_0$  비가 증가할수록 결정크기도 증가하였다[10].

이상과 같은 결과에서,  $W_0$  비에 따른 입자 크기변화는 앞서 언급하였듯이 역상마이셀 내의 가수분해에 참여하는 물 입자크기(water pool size)에 기인되는 것으로 판단되고, 또한 일정 이상의  $W_0$  비를 가질 경우 가수분해 반응이 급격하게 일어나서 입자 크기 조절에 어려움이 따르는 것으로 사료된다.

### 3.6. 반응 실험

소성온도  $500^\circ\text{C}$ , R 비 2에서  $W_0$  비에 따라 제조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  입자의 광분해 실험결과는 Table 3에 순수한  $\text{TiO}_2$ 와 함께 속도상수로 나타내었고, 그때 반응물의 초기농도는  $100 \text{ ppm}$ , 반응용액의 pH는 7, 촉매 첨가량은  $0.4 \text{ g/L}$ , 산화제로 사용된 산소의 유입량은  $200 \text{ cc/min}$ 로 각각 일정하게 수행하였다.

Table 3에서와 같이  $W_0$  비가 1에서 10의 범위에서는  $W_0$  비가 증가할수록 속도상수는 감소되었으나,  $W_0$  비 20에서는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 순수한  $\text{TiO}_2$  입자보다  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  입자가 우수한 광활성을 나타내었다.

일반적으로 동일한 결정 구조를 가진 촉매일 경우, 그 촉매의 밀도는 일정하므로 입자크기가 작을수록 표면적은 증가하고 단위 질량당 빛을 받는 겉보기 표면적도 크다고 할 수 있다. 또한 단위 촉매 무게당 반응 활성점의 수가 증가되므로 반응속도가 커지게 된다. 그러므로  $W_0$  비에 따른 제조된 촉매 입자의 크기와 표면적 분석 결과를 비교하면,  $W_0$  비가 감소할수록 결정크기도 감소되고, 표면적 또한 증가하는 것을 확인할 수 있다. 따라서  $W_0$  비에 따라 제조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  입자의 p-니트로페놀에 대한 광분해 반응은 제조된 촉매의 입자크기와 표면적이 반응성에 미치는 주요한 인자로 작용하는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은  $W_0$  비 1, R 비 2에서 제조된  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  촉매를  $500^\circ\text{C}$ 로 소성하여 p-니트로페놀의 초기농도에 따른 광분해 실험 결과를 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[19], chlorophenol[20], nitrophenol[21] 등의 분해 반응에서도 같은 형태의 반응속도식에 의해 진행되는 것으로 보고되고 있으며, 이러한 반응은 다음과 같은 속도식으로 표시될 수 있다.

$$r = -\frac{dc}{dt} = k'C \quad (1)$$

Table 3. Apparent first-order constant ( $k'$ ) of p-nitrophenol photodegradation at different  $W_0$  ratio

Reaction condition <sup>a</sup>		$k \times (10^{-3} \text{ min}^{-1})$
Pure $\text{TiO}_2$		1.32
$W_0$ ratio	1	1.84
	5	1.67
	10	1.46
	20	1.53

<sup>a</sup>R=2; calcination temperature= $500^\circ\text{C}$ ;  $C_0=100 \text{ ppm}$ .

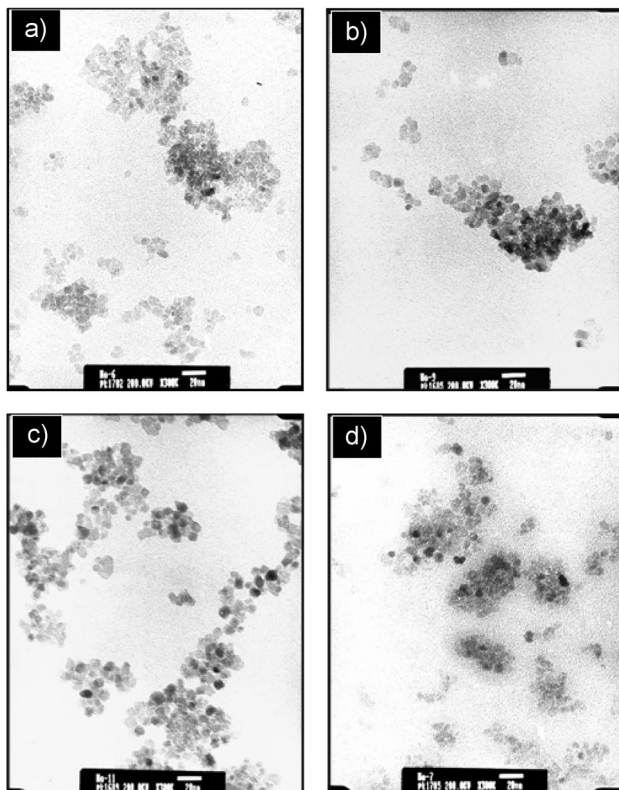


Fig. 7. TEM images of nanosized  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(90/10)$  powders prepared at different  $W_0$  ratio: (a)  $W_0=1$ , (b)  $W_0=5$ , (c)  $W_0=10$  and (d)  $W_0=20$ .

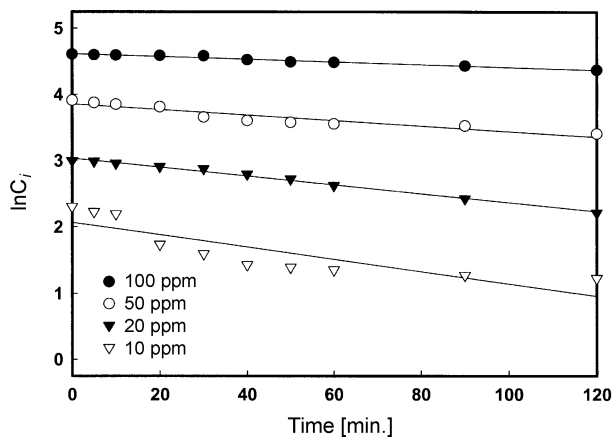


Fig. 8. Effect of initial concentration of p-nitrophenol on the photocatalytic degradation over TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(90/10) catalyst: W<sub>0</sub>=1, R=2 and calcination temperature=500 °C.

위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$C = C_0 \exp(-k't) \quad (2)$$

여기서 C<sub>0</sub>는 반응물의 초기 농도이고, k'는 실험에 의해 측정된 속도상수이며, k'는 반응조건 즉, 반응온도, 빛의 세기, pH 등에 따라서 달라지게 되고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

일반적으로 광촉매에 의한 유기물의 분해반응은 Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 따르는 것으로 알려져 있고 [19, 20], 이 때의 반응 속도식은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$r = \frac{dc}{dt} = k' \frac{C}{1 + KC} \quad (3)$$

이 때 k'는 반응속도상수, K는 평형 흡착상수를 나타낸다. 따라서 식 (1)과 (3)에서 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$k' = \frac{k''K}{1 + KC_0} \quad (4)$$

이와 같은 관계식으로부터 반응물의 초기농도 C<sub>0</sub>가 감소할수록 속도상수 k'는 증가한다는 것을 알 수 있으며, Fig. 8에서 초기농도가 감소할수록 직선의 기울기가 커지는 것과 잘 일치하고 있다. 따라서 광촉매 반응은 오염물질분해에 있어서 저농도의 유해물질 제거에도 효과적인임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

AOT/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/H<sub>2</sub>O 계에서 역상마이크로에멀전에 의해 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 복합산화물을 제조하였으며, 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 같은 결론을 얻었다.

(1) 열분석에서 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(90/10) 입자는 약 13% 정도의 무게감량이 일어났으며, 발열 피크는 확인할 수 없었다. 구조 분석에서 105 °C로 건조된 입자와 300 °C로 소성된 입자는 거의 비결정성 구조를 가졌으며, 소성온도 800 °C에서는 TiO<sub>2</sub> 결정입자 내에 무정형의 SiO<sub>2</sub>로 인해 열적 안정성이 증가되어 여전히 anatase 결정을 유지하였다.

(2) W/O 마이크로에멀전에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(90/10) 입자는 소성온도 400 °C에서 잔류된 유기물이 거의 제거되었고, 소성온도가 증가할수록 결정내 Si-O-Si 결합은 많이 형성되었다. W<sub>0</sub> 비가 증가할수록

표면적은 감소하는 경향을 나타내었고, TiO<sub>2</sub> 결정내의 비결정성 SiO<sub>2</sub>는 높은 온도에서 표면적 감소 억제 효과를 가지는 것으로 나타났다.

(3) 제조된 촉매는 대체로 구형이며 아주 균일한 분포를 갖는 것으로 관찰되었다. W<sub>0</sub> 비 1에서 10으로 증가할수록 결정크기는 7 nm에서 9 nm로 증가하였으나, W<sub>0</sub> 비 20에서는 다시 감소되었다. 이는 W<sub>0</sub> 비가 증가할수록 역상마이셀 내의 가수분해에 참여하는 물 입자크기(water pool size)가 커짐으로 인해 마이셀 내로 들어오는 알콕사이드와 급격한 가수분해반응이 일어남으로써 입자 크기 조절이 어려운 것으로 판단된다.

(4) 반응물 p-니트로페놀에 대한 광분해 실험은 1차 반응 속도식(pseudo-first order kinetics)을 따르며, W<sub>0</sub> 비에 따른 광분해 활성은 촉매의 입자 크기와 표면적이 반응성에 미치는 요인으로 작용하였다.

#### 감 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2000-00323) 및 산업자원부 지역전략사업 석·박사 인력양성 사업 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K., "Phase and Dispersion Stability Effects in The Synthesis of Silica Nanoparticles in a Non-ionic Reverse Microemulsion," *Colloids surf.*, **69**, 105-115(1992).
- Beck, C., Hartl, W. and Hempelmann, R., "Size-Controlled Synthesis of Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> by a Sol-gel Type Hydrolysis in Microemulsion-Provided Nanoreactions," *J. Mater. Res.*, **13**, 3174-3180(1998).
- Herrig, H. and Hempelmann, R., "A Colloidal Approach to Nanometre-sized Mixed Oxide Ceramic Powders," *Mater. Letters*, **27**, 287-292(1996).
- Ahuja, S. and Kutty, T. R. n., "Nanoparticles of SrTiO<sub>3</sub> Prepared by Gel to Crystallite Conversion and Their Photocatalytic Activity in the Mineralization of Phenol," *J. Photochem. Photobiol. A.*, **97**, 99-107(1997).
- Matsumoto, Y., "Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis with Iron Complex Oxides," *J. Solid State Chem.*, **126**, 227-234(1996).
- Fu, X., Clark, L. A., Yang, Q. and Anderson, M. A., "Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 647-653(1996).
- Moran, P. D., Bartlett, J. R., Bowmaker, G. A., Woolfey, J. L. and Cooney, R. P., "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**, 251-262(1999).
- Cullity, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction," Addison-Wesley, Reading, MA(1978).
- Viswanath, R. N. and Ramasamy, S., "Study of TiO<sub>2</sub> Nanocrystallites in TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composites," *Colloids and Surfaces A*, **133**, 49-56(1998).
- Lim, K. T., Hwang, H. S., Lee, M. S., Lee, G. D., Hong, S-S. and Johnston, K. P., "Formation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsions," *Chem. Comm.*, **14**, 1528-1529(2002).
- Kim, E. J. and Hahn, S-H., "Microstructural Changes of Microemulsion-mediated TiO<sub>2</sub> Particles During Calcination," *Mater. letters*, **49**, 244-249(2001).
- Tanaka, Y. and Suganuma, M., "Effects of Heat Treatment on Photocatalytic Property of Sol-Gel Derived Polycrystalline TiO<sub>2</sub>," *J. Sol-*

- Gel Sci. & Tech.*, **22**, 83-89(2001).
13. Larbot, A., Alary, J. A., Fabre, J. P., Guizard, C. and Cot, L., "Microporous Layers from Sol-Gel Techniques," *Better Ceramics Through Chemistry II*, 659(1986).
  14. Dutoit, D. C. M., Schneider, M. and Baiker, A., "Titania-Silica Mixed Oxides: I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties," *J. Catal.*, **153**, 165-176(1995).
  15. Primet, M., Pichat, P. and Mathieu, M. V., "Infrared Study of the Surface Titanium Dioxide-hydroxyl Group," *J. Phys. Chem.*, **75**, 1221(1971).
  16. Lopez, T., Gomez, R., Sanchez, E., Tzompantzi, F. and Vera, L., "Photocatalytic Activity in the 2,4-Dinitroaniline Decomposition Over  $\text{TiO}_2$  Sol-Gel Derived Catalysts," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22**, 99-107 (2001).
  17. Jung, K. Y. and Park, S. B., "Enhanced Photoactivity of Silica-embedded Titania Particles Prepared by Sol-gel Process for the Decomposition of Trichloroethylene," *Appl. Catal. B*, **25**, 249-256(2000).
  18. Fendler, J. H., "Atomic and Molecular Clusters in Membrane Mimetic Chemistry," *Chem. Rev.*, **87**, 877-899(1987).
  19. Hong, S.-S., Lee, M. S., Kim, J. H., Ahn, B. H., Lim, K. T. and Lee, G. D., "Photocatalytic Decomposition of Bromate over Titanium Dioxides Prepared Using Sol-Gel Method," *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 150-155(2002).
  20. Olivera, J. C. D., Al-Sayyed and Pichat, P., "Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in  $\text{TiO}_2$  Aqueous Suspensions," *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 990-996(1990).
  21. Augugliaro, V., Palmisano, L., Schavello, M. and Sclafani, A., "Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in Aqueous Titanium Dioxides Dispersion," *Appl. Catal.*, **69**, 323-340(1991).