

## Sol-Gel법과 수열처리에 의한 단일 분포 기공을 갖는 Titania 나노 분말 제조

김현태 · 신상일\* · 송기창\* · 강 용†

충남대학교 화학공학과  
305-764 대전시 유성구 궁동 220

\*건양대학교 화학공학과  
320-711 충남 논산시 내동 26  
(2003년 3월 27일 접수, 2003년 7월 8일 채택)

## Preparation of Nano Size Titania Powders with Monomodal Pore Distribution by the Sol-Gel Method and Hydrothermal Treatment

Hyun-Tae Kim, Sang-Il Shin\*, Ki-Chang Song\* and Yong Kang†

School of Chemical Engineering, Institute of Nano-Technology and Advanced Materials, Chungnam National University,  
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea  
(Received 27 March 2003; accepted 8 July 2003)

### 요 약

Sol-gel법에 의해 출발물질로 TTIP(titanium tetra-isopropoxide)를 사용하여 titania 분말을 제조하였으며, 이 분말을 autoclave에서 수열처리하여 그 물성을 고찰하였다. 수열처리에 의해 얻어진 분말은 많은 나노기공을 갖고 있었으며, 아나타제의 결정상이 나타났다. Sol-gel법에 의해 제조한 후 400 °C 이상에서 열처리하여 얻어진 titania 분말은 1차 입자들 사이의 기공(intra-particle pores)과 2차 입자들 사이의 기공(inter-aggregated pores)이 공존하는 bimodal의 기공분포를 보이는 반면, 200 °C에서 수열처리한 분말은 1차 입자들 사이의 기공만 존재하는 monomodal의 기공분포를 나타내었으며, 크기도 매우 작아졌고(40-50 nm), 비표면적의 증가(50-100%)와 분말의 응집도 감소(30-40%)등 물성의 괄목할 만한 향상을 가져왔다.

**Abstract** – Titania powders were prepared from titanium tetra-isopropoxide (TTIP) by a sequence of sol-gel method and hydrothermal treatment. The powders made by sol-gel method followed by hydrothermal treatment exhibited an anatase crystalline phase with numerous nano-size pores. The pore size distribution of the powders prepared by sol-gel method and calcination above 400 °C was bimodal with fine intra-particle pores (space between primary particles) and larger inter-aggregated pores (space between secondary particles). The powders by the hydrothermal treatment at 200 °C showed a monomodal pore size distribution with only intra-particle pores. The properties of titania powders could be improved by means of hydrothermal treatment considerably; the size could be reduced to 40-50 nm, specific surface area could be increased by 50-100% and the ratio of agglomeration could be reduced by 30-40%.

Key words: Nano Size Titania Powder, Sol-Gel Method, Hydrothermal Treatment, Pore Size Distribution

### 1. 서 론

최근 titania의 환경 친화적 공정 적용에 많은 기대가 모아짐에 따라 광화학 반응에 영향을 주는 분말의 비표면적과 기공 크기, 입자의 크기에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[1-5]. Titania는 브루카이트형(brookite), 루틸형(rutile), 아나타제형(anatase)과 같은 3가지의 각각 다른 결정구조와 특성을 가지고 있는데[5], 브루카이트형은 매우 불안정하며, 고온으로 합성해야 하는 어려움 때문에 실용화에 제약이 따르고, 루틸형은 높은 반사율과 화학적인 안정성 등 때문에 백색안료·도료용이나 화장품

으로 사용되고 있다. 반면, 아나타제형은 루틸형보다 더 높은 밴드갭을 가지고 있기 때문에 전자와 재결합 확률이 더 적고, 강한 산화력에 의한 광촉매 소재로써 사용되고 있다[6-8]. 광흡수에 의해 생성된 전자와 정공을 이용하는 광촉매 반응은 결정상, 결정자 크기, 비표면적과 같은 분말의 특성에 의존하므로 titania의 광촉매활성을 지배하는 중요한 요소인 이러한 특성들을 향상시킬 필요가 있는데, 이러한 물성의 발현은 분말 제조 과정 중 온도, 압력, 성분비, 열처리 과정 등을 조절함으로써 가능하다.

경제적인 액상 합성법인 sol-gel법에 의해서는 고순도의 화학적 균일성을 갖는 단분산의 구형입자를 얻을 수 있지만[9-11], 이 방법에 의해 상온에서 제조된 분말은 비정질의 분말이므로 결정상을 얻기 위해 하소하는 과정에서 1차 입자의 응집으로 인한 비표면적의 감소와 같은 물리적 성질의 변화를 초래해 왔다[10-11]. 따라서 sol-gel법에 의해 합성

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kangyong@cnu.ac.kr

된 titania 분말의 보다 경제적이며 효과적인 결정화 과정의 개발이 필수적으로 요청된다. 따라서 고온고압의  $H_2O$ 가 반응에 참여하는 수열반응을 이용한 연구들이 진행되어왔다. 즉, Ougri 등[12]은 titanium tetraethoxide를 출발물질로하여 autoclave와 reflux를 이용하여 온도와 반응시간에 따른 입자의 특성을 비교하였으며, Cheng 등[13]은 titanium tetrachloride를 출발물질로하여 pH, 온도, 반응시간, 광화제를 변화시켜 입자의 형태와 크기특성을 연구하였고, Kondo 등[14]은 titanium tetraethoxide를 출발물질로하여 용해-침전모델의 결정성장이론을 제시하였다. Yanagisawa 등[15]은 titanium tetraethoxide를 출발물질로하여 적은 양의 기상의 물로 비정질의 titania를 제조하였으며, 수열처리과정에서 결정상의 성장을 빠른 고상 방향 성장이 일어나는 단계와 용해-침전에 의한 느린 결정성장 단계로 구분하였다. 또한 Wang과 Ying[16]은 titanium isopropoxide를 출발물질로하여 금속알콕사이드와 물의 몰비  $([Ti]/[H_2O]=3-170)$ 에 따라 sol-gel법을 이용하여 가수분해한 후 비정질의 수용액을 하소나 pH를 변화시켜 수열처리( $T=80-240^\circ C$ )하여 얻은 입자의 크기와 결정상을 연구하였다. 그러나 이들 연구에서는 수열처리를 통한 생성입자의 결정크기, 결정상, 비표면적, 열적특성에 대한 연구가 주류를 이루고 있다. 입자의 물리적·화학적 성질에 크게 영향을 주는 기공분포에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 비교적 낮은 온도에서 비정질 titania 분말을 결정화하며, 결정화 과정에서 이들 분말의 물성을 향상시킬 수 있는 수열처리방법을 사용하여 sol-gel법에 의해 합성된 분말을 결정화하였으며 결정화된 분말의 물리적 특성을 다른 소결방법에 의해 결정화된 titania 분말의 특성과 비교, 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. Sol-gel법 및 수열처리에 의한 titania 결정 분말 제조

본 실험에서는 출발물질로서 TTIP(titanium tetra-isopropoxide, Adrich, 97%)와 용매로서 ethanol(Dongyang Chemical, 99.5%)을 사용하였다. 본 실험의 대략적인 실험과정은 Fig. 1에 나타내었다. TTIP와 물과의 반응성을 조절하기 위하여 TTIP를 먼저 일정 물수의 ethanol( $C_2H_5OH$ /TTIP 몰비 5)에 용해한 후 자석 교반기를 사용하여 30분 동안 혼합하였다. 이 혼합용액에 물비가 조절된( $R=H_2O/TTIP=5, 20, 100, 200$ ) 증류수를 첨가하여 30분 동안 가수분해 반응을 상온에서 진행하였다. 이렇게

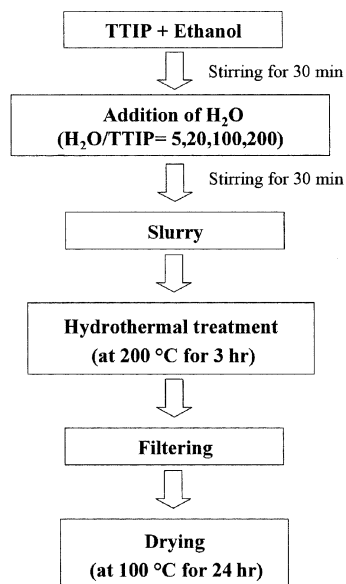


Fig. 1. Flow chart for preparation of sol-gel derived titania powders with hydrothermal treatment.

얻어진 침전물을 autoclave에서  $6^\circ C/min$ 의 승온 속도로  $200^\circ C$ 까지 가열한 후 50 rpm으로 3시간 동안 반응을 진행하는 수열처리를 하였다. 수열처리가 끝난 후 침전물은 원심분리기를 사용하여 분말을 수거한 후 건조오븐에서  $100^\circ C$ 로 24시간 건조한 후 분쇄하여 미분말화 하였다.

### 2-2. 미세구조 및 특성 분석

생성된 분말의 열분해 과정 및 중량감소를 측정하기 위하여 열분석 장치(TA Instrument, SDT2960)를 사용하여 상온에서  $1,000^\circ C$ 까지  $5^\circ C/min$ 의 승온 속도로 가열하여 측정하였다. 제조된 분말의 구조분석을 위해서는  $400-4,000\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 FT-IR 분광분석기(FTS 155, Bio-Rad)를 사용하였다. 분말의 형상은 주사전자현미경(SEM, XL30SFEG, Philips)을 이용하여 관찰하였으며, 제조된 titania 분말의 결정상 분석과 평균 결정입도는 X선 회절분석기(XRD, Siemens D5000, Germany)를 사용하여 분석하였다. 결정상 분석의 경우, 광장  $1.5406\text{ \AA}$ 의  $CuK_\alpha$  target, 45 kV, 40 mA의 조건에서 회절각  $20-60^\circ$  범위까지 분석하였고, 평균 결정입도의 측정을 위해 아나타제상의 주피크(101)의 반각폭을 측정하여 Scherrer공식에 대입하여 계산하였다[17]. 분말의 비표면적과 기공특성은 Brunauer - Emmett - Teller(BET, Micromeritics, ASAP 2400)의 질소 흡착법을 이용하여 측정하였으며, 이 비표면적으로부터 분말이 구형이라는 가정 하에 다음의 식을 사용하여 분말의 평균입도를 계산하였다.

$$D = \frac{6}{S \cdot \rho} \quad (1)$$

여기서  $D$ 는 분말의 평균입자크기(nm),  $S$ 는 비표면적( $\text{nm}^2/\text{g}$ )이고,  $\rho$ 는 titania 분말의 밀도(아나타제상:  $3.84 \times 10^{-21}\text{ g/nm}^3$ )며, 6은 입자가 구형이라고 가정했을 때 갖는 shape factor값이다. 분말의 응집상태는 BET와 XRD로 각각 계산한 분말입도와 결정입도의 비( $D_{BET}/D_{XRD}$ )로 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 결정 구조

Sol-gel법에 의해 분말합성시 출발물질인 TTIP의 가수분해를 위해 첨가되는 물의 물수의 비를 변화시켜 제조한 후 autoclave에서 수열처리

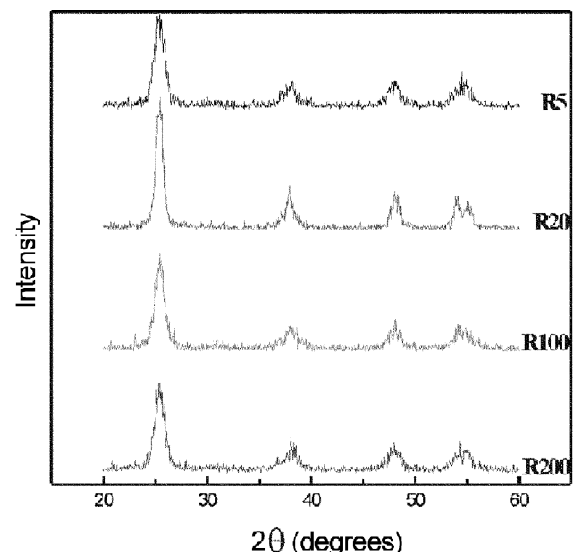


Fig. 2. XRD patterns of the sol-gel derived powders with hydrothermal treatment. The powders were dried at  $100^\circ C$  for 24 hr.

R5	R20	R100	R200
Ratio of $H_2O/TTIP$ : 5	20	100	200

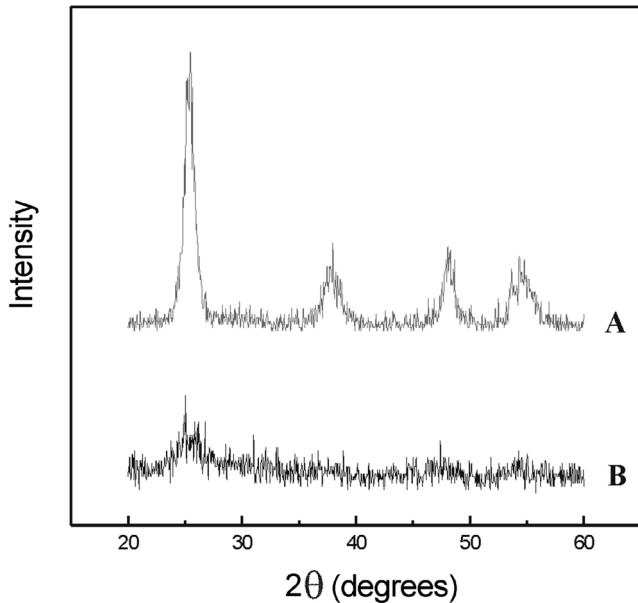


Fig. 3. XRD patterns of titania powders made by sol-gel method.

A: Powder calcined at 400 °C for 1 hr, B: Powder dried at 100°C for 24 hr.

를 거쳐 얻어진 분말의 XRD분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 결정상은 가수분해시 첨가된 물량의 변화에 상관없이 동일한 양상을 보였다. 즉, 200 °C에서 3시간 동안 수열처리에 의해서 제조된 titania 분말들은 모두 아나타제의 결정상이 보임을 알 수 있었다. 이는 수열처리 중에 TTIP의 가수분해에 의해 얻어진 비정질상이 아나타제상으로의 상변화가 일어났음을 의미한다.

Fig. 3은 H<sub>2</sub>O/TTIP의 비가 100일 때 sol-gel법에 의해 TTIP를 가수분해시킨 후 100 °C에서 24시간 동안 건조시킨 titania 분말과 이를 400 °C에서 1시간 동안 열처리시켜 얻어진 분말들의 XRD분석 결과이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 100 °C에서 건조된 분말은 비정질상을 나타내나, 400 °C로 열처리된 분말은 아나타제상을 나타냄을 알 수 있다.

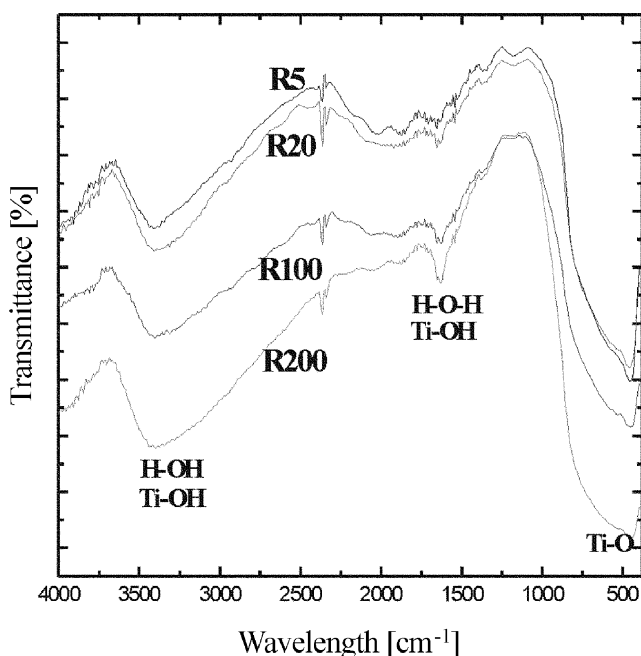


Fig. 4. FT-IR spectra of sol-gel derived powders with hydrothermal treatment. The powders were dried at 100 °C for 24 hr.

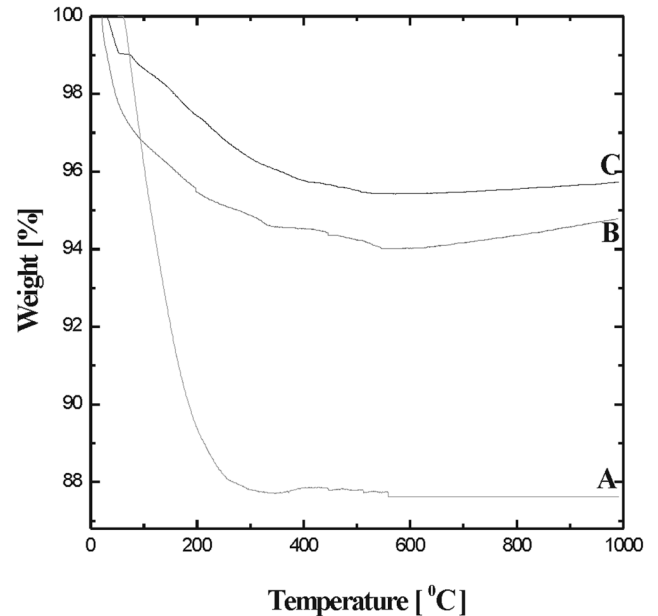


Fig. 5. TG curves of titania powders made by sol-gel method and hydrothermal treatment (R100).

A: Sol-gel method, dried at 100°C for 24 h  
B: Sol-gel method, calcined at 400°C for 1 hr  
C: Sol-gel method, hydrothermal treatment at 200°C for 3 hr

Fig. 4는 TTIP의 가수분해 과정 중 물량을 변화시켜(R=5, 20, 100, 200) 제조한 후 200 °C에서 3시간 동안 수열처리하여 얻어진 분말들의 FT-IR 분석 결과이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 파장이 3,380 cm<sup>-1</sup> 부근에서 H-OH와 Ti-OH 결합의 OH에 의한 신축진동, 1,630 cm<sup>-1</sup> 부근에서 H-O-H와 Ti-OH 결합의 OH에 의한 신축진동과 530 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 Ti-O 결합에 의한 변각진동 등이 나타남을 알 수 있다[5]. 또한, 아나타제형 TiO<sub>2</sub> 수산화물의 스펙트럼이 1,415 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰되었다[18]. 파장이 3,380 cm<sup>-1</sup>의 넓은 흡수피크와 1,630 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수 밴드는 수소결합을 하고 있는 물분자와 결합한 Ti-OH 결합의 OH 신축진동과 연관되는 것으로 가수분해 과정 중 물이 많이 첨가 될수록 밴드가 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 H<sub>2</sub>O/TTIP의 비가 100인 일정 조건으로 가수분해 된 후 여러 온도에서 열처리된 sol-gel 분말들과 가수분해 된 분말을 수열처리하여 얻어진 분말의 TG 분석 결과이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 sol-gel 법에 의해 제조된 후 100 °C에서 건조된 분말은 약 12%의 중량감소를 보여 분말 중에 유기물 등이 많이 함유되어 있음을 알 수 있다[11]. 반면에 sol-gel법에 의해 제조된 후 200 °C에서 수열처리에 의한 분말이나 400 °C에서 열처리된 분말들은 중량 감소량도 4-5%로 작은 것을 알 수 있어 분말 중에 유기물질 등의 함유량이 적은 것을 알 수 있다.

### 3-2. 비표면적과 기공 특성

Fig. 6은 TTIP의 가수분해에서 H<sub>2</sub>O/TTIP의 비(R)를 변화시켜 제조한 후 200 °C에서 3시간 동안 수열처리하여 얻어진 분말들의 질소 흡탈착 등온선을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보듯이 모든 R값의 경우에 대해 BDDT가 분류한 5가지의 대표적인 흡착등온선 중 mesopore(2 nm < diameter < 50 nm) 특성을 나타내는 type IV의 흡착등온선이 나타났음을 알 수 있다. 하지만 낮은 압력에서는 약한 흡착곡선을 나타내어 전형적인 type IV와는 다소 다른 형태를 나타내었다. 이는 합성된 입자들이 적은 수의 micropore를 갖고 있기 때문으로 해석할 수 있다[18]. Fig. 6에서 R5와 R20의 조건과 같은 가수분해 중 첨가된 물의 양이 적은 조건에선 de Boer가 분류한 대표적인 5가지의 hysteresis의 형태 중 type A

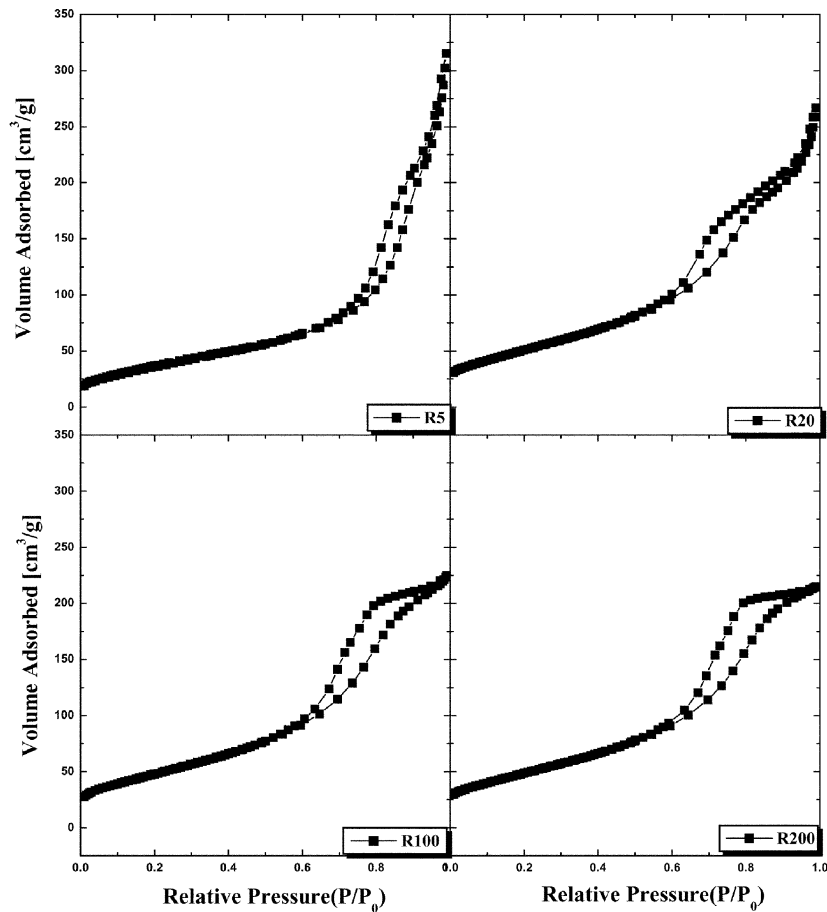


Fig. 6. Nitrogen adsorption isotherms of sol-gel derived titania powders with hydrothermal treatment. The powders were dried at 100 °C for 24 hr.

R5 R20 R100 R200  
Ratio of H<sub>2</sub>O/TTIP: 5 20 100 200

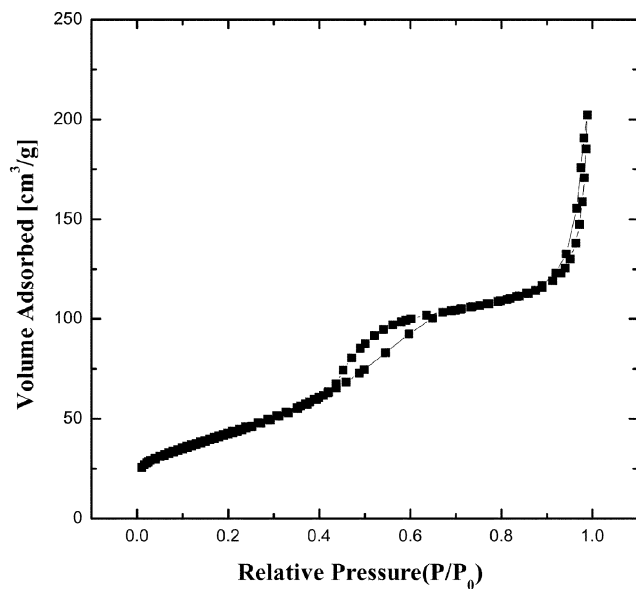


Fig. 7. Nitrogen adsorption isotherms of titania powders made by sol-gel method (R100) and calcined at 400 °C for 1 hr.

로 비교적 큰 입자들의 응집에 의해 생기는 열린 실린더 모양의 기공이 생성된 것을 알 수 있으며, 또한 R100, R200의 경우처럼 가수분해 중 첨가되는 물의 양이 많은 조건에서 생성된 분말은 type E로 비교적 작

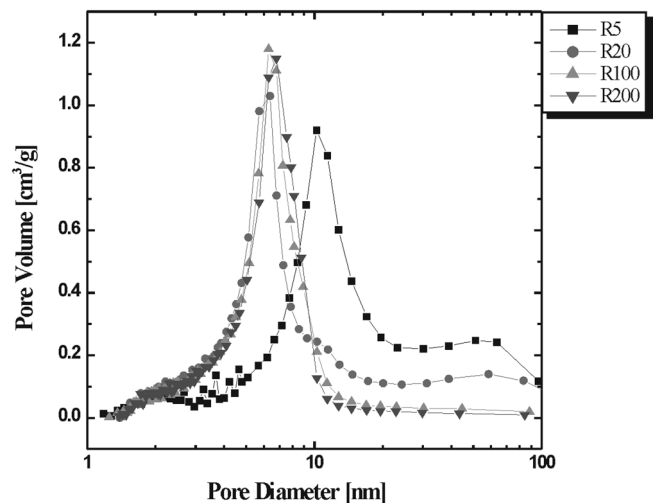


Fig. 8. Pore size distribution curves of sol-gel derived titania powders with hydrothermal treatment. The powders were dried at 100 °C for 24 hr.

은 입자들의 치밀한 충전에 의한 공간이나 타원체 곡면에 의해서 생성되는 잉크병 모양의 기공을 나타낸다[19]. 특히 R200의 경우에서 탈착선이 가파르게 나타나는 것은 목 부분의 직경이 균일하게 분포하고 있음을 나타낸다.

Fig. 7은 sol-gel법에 의해 R100의 조건으로 제조된 후 400 °C에서

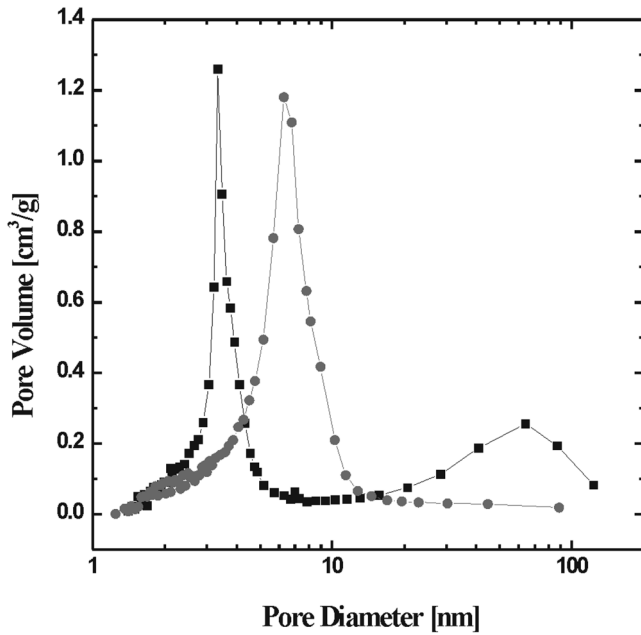


Fig. 9. Pore size distribution curves of titania powders made by sol-gel method and hydrothermal treatment (R100).

- Sol-gel method, calcined, at 400 °C for 1 hr
- Sol-gel method, hydrothermal treatment at 200 °C for 3 hr

1 hr 동안 열처리된 분말의 질소 흡착등온선으로 type IV의 형태를 나타냄을 알 수 있다. 또한 hysteresis 형태에서는 수열처리에 의해 제조된 분말은 type E를 나타내는 반면 sol-gel법에 의해 제조되어 400 °C에서 하소된 분말은 잉크병 모양과 열린 실린더형 기공이 존재하는 type B를 나타냄을 알 수 있다[19].

TTIP의 가수분해 과정 중 각기 물량을 달리하여 제조된 후 수열처리된 분말들의 pore size distribution을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 모든 분말들이 6-10 nm의 평균기공을 갖는 mesopore를 나타냄을 알 수 있다. 또한 물의 첨가량이 가장 적은 R5조건에서 제조된 분말의 평균 기공이 12 nm로 가장 큼을 알 수 있다. 이는 초기 sol-gel 합성단계에서 첨가되는 물의 양이 적을 경우 핵생성 속도는 매우 느린 반면 입자성장은 활발히 일어나기 때문에 결정크기가 증가하여 평균기공도 증가하는 것이며, 더욱이 수열처리과정에서도 물의 양이 풍부하지 못하므로 용해-침전현상이 적게 일어나 기공이 크게 형성되기 때문이라고 할 수 있다.

Fig. 9에서는 R100의 조건으로 sol-gel법에 의해 합성된 후 400 °C에서 1시간 동안 열처리된 분말과 200 °C에서 3시간 동안 수열처리된 분말들의 pore size distribution을 비교하여 나타내었다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 sol-gel법에 의해 합성된 후 400 °C에서 열처리된 분말은 평균기공이 3 nm인 1차 입자들 사이의 기공(intra-particle pore)과 평균기공이 60 nm인 2차 입자들 사이의 기공(inter-aggregated pore)이 공존하는 bimodal pore size distribution[9-11]을 나타내는 반면, 200 °C에서 수열처리에 의해 제조된 분말은 7 nm부근의 평균 기공을 갖는 1차 입자들 사이의 기공(intra-particle pore)만이 존재하는 monomodal pore size distribution을 보여주었다. 이 현상은 용해-침전 모델에 의해, 수열처리시 물은 핵생성을 가속화시키며, 이에 의해 2차 입자들이 용해되면서 2차 입자들 사이의 기공이 없어지는 것으로 설명할 수 있다[14]. 여기서 1차 입자는 핵이 생성된 후 성장한 단일입자를 나타내며, 2차 입자는 1차 입자들의 응집에 의해 생성된 입자들을 나타낸다[20, 21]. 이와 같은 현상은 제조된 분말의 형상을 나타내는 Fig. 10의 SEM 결과에서도 확인할 수 있다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 sol-gel법에 의해 제조된 후

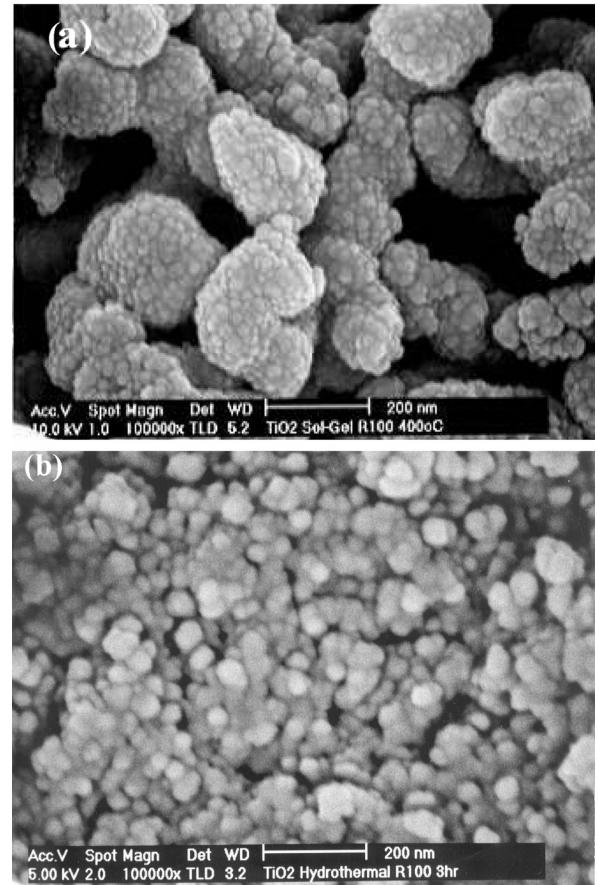


Fig. 10. Comparison of SEM images of sol-gel derived titania powders between calcination and hydrothermal treatment (R100).

- (a) Sol-gel method, calcined, at 400 °C for 1 hr
- (b) sol-gel method, hydrothermal treatment at 200 °C for 3 hr

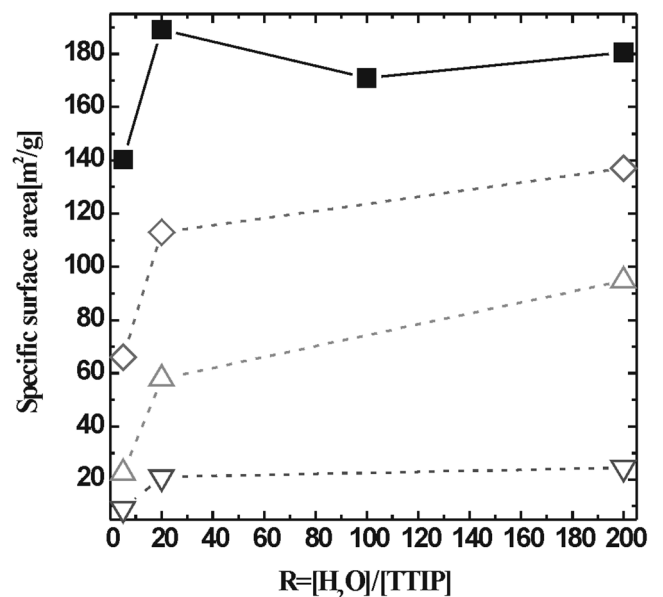


Fig. 11. Specific surface area of titania powders made by sol-gel method and hydrothermal treatment.

- Sol-gel method, hydrothermal treatment at 200 °C for 3 hr
- ◇- Sol-gel method, calcined, at 400 °C for 1 hr
- △- Sol-gel method, calcined, at 500 °C for 1 hr
- ▽- Sol-gel method, calcined, at 600 °C for 1 hr

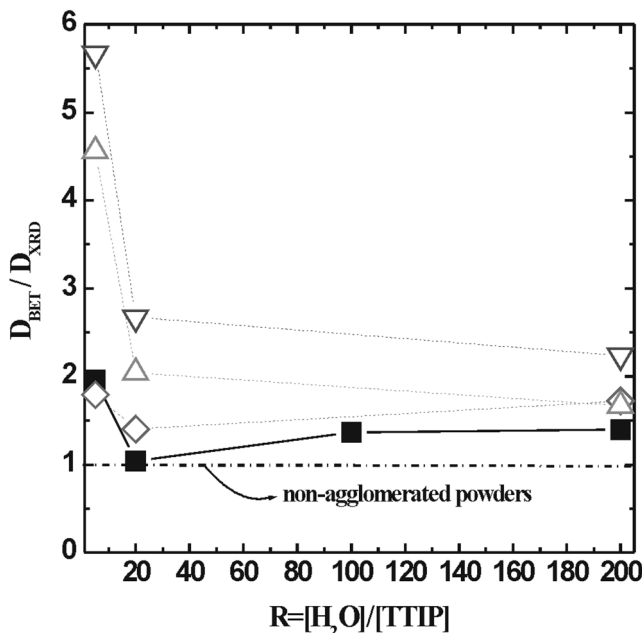


Fig. 12. Agglomeration ratio of titania powders made by sol-gel method and hydrothermal treatment.

- Hydrothermal treatment, synthesized at 200 °C for 3 hr
- ◇- Sol-gel method, calcined, at 400 °C for 1 hr
- △- Sol-gel method, calcined, at 500 °C for 1 hr
- ▽- Sol-gel method, calcined, at 600 °C for 1 hr

400 °C에서 열처리된 titania 분말은 1차 입자가 서로 응집하여 대략 200-300 nm 크기의 2차 입자를 형성하는 미세구조를 나타내는 반면, sol-gel 법에 의해 제조된 후 200 °C에서 수열 처리된 titania 분말은 용해-침전 과정을 통해 2차 입자들의 응집이 없어지고 미세구조 기공의 크기 40-50 nm 정도로 감소하였다.

Fig. 11에서는 sol-gel법에 의해 제조된 titania 분말을 200 °C에서 3시간 동안 수열처리에 의해 제조된 분말들과 sol-gel법에 의해 제조된 후 보다 높은 온도에서 열처리된 분말들의 비표면적을 비교하였다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이 수열처리에 의해 제조된 분말들이 sol-gel법에 의해 제조된 후 보다 높은 온도로 열처리된 분말들에 비해 모든 R값( $H_2O/TTIP$  ratio)에서 비표면적이 50-100% 이상 크게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 12에서는 sol-gel법에 의해 제조된 titania 분말을 여러 온도에서 열처리한 것들과 수열처리 한 분말들의 응집상태를 BET와 XRD로 각각 계산한 분말크기와 결정입도의 비,  $D_{BET}/D_{XRD}$ 로 나타내었다. 일반적으로  $D_{BET}/D_{XRD}$ 이 값이 크면 분말들의 응집이 심하게 일어남을 의미한다[22]. BET로 측정된 titania 분말의 입도가 XRD로 측정된 결정입도와 차이를 보이는 것은 측정 방법의 차이에서 기인하는 것으로 사료된다. 즉, XRD로 측정된 결정입도는 X선 회절 피크의 반각쪽으로부터 측정되는 반면, BET로 측정된 분말입도는 질소 흡착법에 의해 측정된 분말의 비표면적으로부터 계산되기 때문이다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 sol-gel법에 의해 제조된 후 보다 높은 온도에서 열처리한 분말들의 응집도가 수열처리에 의해 제조된 분말들에 비해 30-40%이상 크게 나타남을 알 수 있으며, 이는 Fig. 10의 SEM 결과와도 잘 일치하고 있다.

#### 4. 결 론

TTIP를 출발물질로하여 sol-gel법에 의해 제조된 분말을 autoclave에서 수열 처리시켜 얻은 분말의 특성에 대해 다음과 같은 결론을 얻을

수 있었다.

(1) Sol-gel법에 의해 제조되어 100 °C에서 건조된 분말은 비정질상을 보인 반면 200 °C에서 수열처리에 의해 제조된 분말은 많은 나노 기공을 갖고 있었으며 아나타제 결정상을 보였다.

(2) Sol-gel법에 의해 제조된 후 400 °C이상의 온도에서 열처리하여 결정화한 경우 생성된 titania 입자의 크기는 200-300 nm 정도이었으나 200 °C에서 수열처리 한 경우에는 titania 입자의 크기가 40-50 nm 정도로 크게 감소하였다.

(3) Sol-gel법에 의해 제조되어 400 °C에서 열처리된 titania 분말은 1차입자들사이의 기공(intra-particle pore)과 2차 입자들사이의 기공(inter-aggregated pore)이 공존하는 bimodal의 기공 분포를 나타낸 반면, 200 °C에서 수열처리에 의해 얻은 분말은 1차 입자들사이의 기공만을 갖는 monomodal의 나노 기공 분포를 나타냈으며,  $H_2O/TTIP$ 의 비율이 5-200 nm의 범위에서 이 비율이 증가함에 따라 평균 기공의 크기는 6 nm까지 감소하였다.

(4) Sol-gel법에 의해 제조된 후 400 °C이상에서 열처리된 분말보다 200 °C 수열 처리한 titania 분말은 비표면적을 50-100%까지 증가시킬 수 있었으며, 분말의 응집도는 30-40% 이상 감소시킬 수 있었다.

#### 사용기호

- D : particle size [nm]
- R : molar ratio of  $H_2O$  to TTIP
- S : specific surface area [ $nm^2/g$ ]

#### 그리스 문자

- $\rho$  : density [ $g/nm^3$ ]

#### 참고문헌

1. Akhtar, M. K., Pratsinis, S. E. and Mastargelo, S. V. R., "Dopants in Vapor-Phase Synthesis of Titania Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3408-3416(1992).
2. Gesenhues, U. and Rentscher, T., "Crystal Growth and Defect Structure of  $Al^{3+}$ -Doped Rutile," *J. Solid State Chem.*, **143**(2), 210-218 (1999).
3. Bischoff, B. L. and Anderson, M. A., "Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase ( $TiO_2$ )," *Chem. Mater.*, **7**(10), 1772-1778(1995).
4. Morishige, K., Kanno, F., Ogawara, S. and Sasaki, S., "Hydrated Surfaces of Particulate Titanium Dioxide Prepared by Pyrolysis of Alkoxide," *J. Phys. Chem.*, **89**(20), 4404-4408(1985).
5. Jean, J. H. and Ring, T. A., "Nucleation and Growth of Monosized Titania Powders from Alcohol Solution," *Langmuir*, **2**(2), 251-255(1986).
6. Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T.,  *$TiO_2$  Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC. Inc., 124-126(1999).
7. Augugliaro, V., Loddo, V., Palmisano, L. and Schiavello, M., "Performance of Heterogeneous Photocatalytic Systems: Influence of Operational Variables on Photoactivity of Aqueous Suspension of  $TiO_2$ ," *J. Catal.*, **153**(1), 32-40(1995).
8. Sopyan, I., Watanabe, M., Marasawa, S., Hashimoto, K. and Fujishima, A., "Highly Efficient  $TiO_2$  Film Photocatalyst. Degradation of Gaseous Acetaldehyde," *Chem. Lett.*, **4**, 723-726(1994).
9. Song, K. C. and Pratsinis, S. E., "Control of Phase and Pore Structure of

- Titania Powders Using HCl and  $\text{NH}_4\text{OH}$  Catalysts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(1), 92-98(2001).
10. Song, K. C. and Pratsinis, S. E., "The Effect of Alcohol Solvents on the Porosity and Phase Composition of Titania," *J. Colloid. Interface. Sci.*, **231**(2), 289-298(2000).
  11. 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).
  12. Oguri, Y., Riman, R. E. and Bowen, H. K., "Processing of Anatase Prepared from Hydrothermally Treated Alkoxy-derived Hydrous Titania," *J. Mater. Sci.*, **23**, 2897-2904(1988).
  13. Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z. and Qi, L., "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles," *Chem. Mater.*, **7**(4), 663-671(1995).
  14. Kondo, M., Shinozaki, K., Ooki, R. and Mizutani, N., "Crystallization Behavior and Microstructure of Hydrothermally Treated Mono-dispersed Titanium Dioxide Particles," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(8), 742-746(1994).
  15. Yanagisawa, K., Yamamoto, Y., Feng, Q. and Yamasak, N., "Formation Mechanism of Fine Anatase Crystals from Amorphous Titania under Hydrothermal Conditions," *J. Mater. Res.*, **13**(4), 825-829(1998).
  16. Wang, C. C. and Ying, T. Y., "Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals," *Chem. Mater.*, **11**(11), 3113-3120(1999).
  17. Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-wesley, Reading, MA, 100-102(1978).
  18. Lee, B. M., Shin, D. Y., Han, S. M., "Synthesis of Hydrous  $\text{TiO}_2$  Powder by Dropping Precipitant Method and Photocatalytic Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(4), 308-313(2000).
  19. Gragg, S. J. and Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, 111-194(1982).
  20. Liu, K. C. and Anderson, M. A., "Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1), 124-130(1996).
  21. Kumar, K. N. and Keizer, K., "Effect of Peptization on Densification and Phase-Transformation Behavior of Sol-Gel-Derived Nanostructured Titania," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1396-1340(1994).
  22. Kim, S. Y., Yu, J. H., Lee, J. S., Kim, J. R. and Kim, B. K., "Synthesis of Nanosized  $\text{TiO}_2$  Powder by Chemical Vapor Condensation Process (1)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(7), 742-750(1999).