

# 마이크로에멀전법에 의한 이산화티탄의 합성 및 *p*-Nitrophenol의 광촉매 분해반응

정원영 · 한연희 · 이근대 · 박성수 · 홍성수<sup>†</sup>

부경대학교 응용화학공학부  
(2008년 5월 2일 접수, 2008년 5월 19일 채택)

## Synthesis of Titanium Dioxides by Microemulsion Method and Their Photocatalytic Degradation of *p*-Nitrophenol

Won Young Jung, Yeon Hee Han, Gun-Dae Lee, Seong Soo Park, and Seong-Soo Hong<sup>†</sup>

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea  
(Received May 2, 2008; accepted May 19, 2008)

비이온성의 N·P-10 (Polyoxyethylene Nonylphenol Ether: C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH) 계면활성제를 사용하여 나노크기의 TiO<sub>2</sub>를 제조하였으며, TGA-DTA, TEM, XRD, FT-IR 등을 사용하여 마이크로에멀전을 이용한 나노입자 제조시 W<sub>0</sub> (H<sub>2</sub>O/AOT)비에 따른 입자의 크기 및 결정성 등 물리적 성질을 조사하였다. 또한 제조된 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 광촉매적 특성을 알아보기 위해 회분식 반응장치를 이용하여 *p*-nitrophenol의 광분해반응의 활성을 조사하였다. 제조된 TiO<sub>2</sub> 나노입자는 300~600 °C의 소성온도 범위에서 anatase 구조가 형성되었으며, 소성온도 700 °C에서 anatase 구조에서 rutile 구조로 전이되기 시작하였다. 입자크기는 W<sub>0</sub> 비가 증가함에 따라 증가하였고, 반면에 *p*-nitrophenol의 광분해반응에서 반응성은 감소하였다. 또한 400~500 °C에서 소성된 TiO<sub>2</sub> 촉매가 순수한 anatase 구조를 가지며 가장 높은 *p*-nitrophenol 분해활성을 보여주었다.

Titania nanoparticles were prepared by controlled hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (TTIP) in water-in-oil (W/O) and microemulsion stabilized with a nonionic surfactant, N·P-10 (Polyoxyethylene Nonylphenol Ether: C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH). The nanosized particles prepared in W/O microemulsion were characterized by FT-IR, TEM, XRD, TGA, and DTA. In addition, the photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol has been studied by using a batch reactor in the presence of UV light in order to compare the photocatalytic activity of prepared nanosized titania. The nanosized titania particles calcined at 300~600 °C showed an anatase structure, but it transformed to a rutile phase above 700 °C of calcination temperature. With an increase of W<sub>0</sub> ratio, the crystallite size increased but photocatalytic activity decreased. The titania synthesized at W<sub>0</sub> = 5, R = 2, and calcined at 400~500 °C showed the highest activity on the photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol.

**Keywords:** nanosized titania, N·P-10, reverse micelle, photocatalytic degradation, *p*-nitrophenol

### 1. 서 론

나노기술이란 1~100 nm 크기의 물질을 규명, 제어 및 제조하며, 물질이 나타나는 새로운 현상과 특성을 이용하여 분자 혹은 원자 크기 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(microemulsion)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 나노크기의 미세입자를 제조하는 방법으로 마이크로에멀전의 크기 및 모양에 따라 분말의 입자크기, 모양, 크기분포를 조절할 수 있다[1-3].

마이크로에멀전은 1940년에 Schulman에 의해 처음 정의된 개념으로서 마이크로에멀전을 이용한 촉매합성은 Herrig와 Hempelmann이 처음으로 제안하였다[4]. 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

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: sshong@pknu.ac.kr)

농도, 유기용매, 금속 산화물의 전구체(precursor), 가수분해 반응온도 및 pH 등이 있으며, 이러한 인자들이 마이크로에멀전의 제조에 미치는 영향과 생성된 입자 특성에 미치는 영향 등이 연구되고 있다.

마이크로에멀전법은 입자의 크기를 나노미터 범위로 제한하는 방법에서 경제성이나 나노입자의 균일성 확보의 장점을 가지고 있으며 계속적으로 연구되고 있다. 마이크로에멀전법에 의해 제조된 광촉매들 중에서 가장 폭 넓은 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.

광촉매에 의한 수처리 방법은 수중에서 오염물질을 직접 분해처리하는 공정으로 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고되고 있다[5]. 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[6]. 이와 같은 기준을 고려할 때 현재 가장 효율적인 소재로서  $TiO_2$ 가 적합하다.

본 연구에서는 계면활성제 중 비이온계면활성제 N·P-10을 이용하여 W/O (water in oil) 마이크로에멀전법으로 나노크기의  $TiO_2$ 를 제조하였으며, 마이크로에멀전을 이용한 나노입자 제조시  $W_0$  ( $H_2O$ /surfactant molar ratio)비 및 소성온도 등이 형성된 입자의 크기와 모양, 크기분포, 결정성 등에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

또한 제조된 촉매의 광촉매적 특성을 알아보기 위하여 회전식 반응기를 사용하여 반응물 *p*-nitrophenol에 대한 광분해 활성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 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 사용하였고, 가수분해반응에 필요한 물은 탈 이온화된 증류수를 사용하였다.

W/O 형태의 마이크로에멀전을 형성하는데 사용한 계면활성제는 N·P-10 (Polyoxyethylene Nonylphenol Ether:  $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{10}OH$ )을 이용하였다. 비이온계면활성제 N·P-series는 일정한 친유기의 크기를 가지며 oxyethylene의 몰수에 따라 친수기의 크기가 결정되어진다. N·P-10의 평균분자량이 660 정도이며, HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance)가 13.3이다.

반응기에 cyclohexane 300 cc를 첨가한 후 각각의 계면활성제를 일정량 가하여 교반속도 550 rpm에서 용해될 때까지 교반한다. 용해 후 조건에 따라 해당하는 양의 증류수를 투입하여 역상마이셀 형성을 유도하기 위해 30 min간 계속해서 교반한 다음 조건에 해당하는 양의 TTIP를 서서히 투입한 후 1 h 정도 계속 교반하여 결정화하였다.

상기의 제조된 제품을 회수하여 침전물에 포함되어 있는 유기물과 계면활성제를 1차 제거하기 위하여 원심분리기(10000 RPM, 3 min)를 사용하여 에탄올과 증류수로 세척한 후 분리하였으며, 2차로 Soxhlet 추출기를 사용하여 에탄올로 24 h 깨끗이 세척하였다. 이렇게 제조된

침전물을 건조기에서 105 °C, 12 h 건조시킨 다음, 300~800 °C의 공기 분위기에서 3 h 동안 소성시킨 후 분쇄하여 촉매를 제조하였다.

### 2.2. 나노입자의 특성 분석

105 °C에서 12 h 건조된 입자는 온도에 따른 입자의 열분해, 결정화 및 상변화를 관찰하기 위해 DTA (Perkin-Elmer, USA)와 TGA 분석장치(Perkin-Elmer, USA)를 각각 사용하여 분석하였으며, DTA는 질소 분위기에서 TGA는 공기 분위기에서 승온 온도 10 °C/min의 속도로 50~900 °C 범위의 온도에서 관찰하였다.

촉매의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, D/MaXIIIC, Rigaku Co.)를 사용하였다. 또한 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기를 Scherrer 식을 사용하여 구하였다[7].

촉매의 초미세구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위해 LaB<sub>6</sub> 필라멘트에 의해 가속전압 200 kV로 HR-TEM 장치(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  $cm^{-1}$ 의 주파수의 범위에서 확인하였으며, 시료의 전처리에는 에탄올로 1 h 동안 세척한 후 100 °C에서 12 h 동안 진공건조기에서 건조하였고, 시료와 KBr의 무게비는 1 : 200으로 고정하였다.

### 2.3. 반응 실험

광촉매적 특성을 알아보기 위해 반응물 *p*-nitrophenol에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 반응물의 초기농도는 100 ppm, 촉매의 첨가량은 1 g/L, 반응액의 pH는 7로 일정하게 하여 실험하였다. 반응물은 일정 시간마다 채취하였으며, UV (Shimadzu, UV-240)를 이용하여 분석하였다.

반응장치는 크게 회전식 반응기, 고압수은등, 산소공급장치, 냉각장치 및 교반기로 이루어져 있다. 반응기는 석영으로 제작되었으며 immersion type으로 되어 자외선 램프를 반응기 속에 깊이 파묻히도록 하여 자외선이 촉매 표면에 최대한 접촉할 수 있도록 하였다. 광원으로는 500 W 고압수은램프(Kum-Kang Co.)를 사용하였으며, 광원의 효율을 높이기 위하여 반응기를 빛이 차단된 상자 안에 넣어 밀폐시켰다. 전력은 고압수은램프 조절기를 사용하여 균일하게 공급하였으며, 광원에 의한 반응물의 온도 상승을 고려하여 반응액과 램프 사이에 동일한 유속의 냉각수를 사용하여 30 ± 2 °C로 유지하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열분석

$W_0$  비에 따라 건조된  $TiO_2$ 를 승온 온도 10 °C/min의 속도로 25~900 °C 범위에서 DTA 및 TGA를 사용하여 열분석한 결과를 Figure 1에 나타내었다. TGA 분석결과에서 제조된 촉매들은 400 °C까지 현저한 질량감소 현상을 관찰할 수 있었으며, 그 이후 900 °C까지는 거의 중량감소가 일어나지 않았다. DTA 결과에서는 280 °C와 430 °C 부근에서 두개의 발열피크가 관찰되었으며, 80 °C 부근에서의 약한 흡열피크는 제조된 입자에 물리적으로 흡착되어진 부착수의 탈착으로 인한 것으로 판단되며, 280 °C 부근의 발열피크는 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해에 기인된 피크로 사료된다. 두 번째 발열피크인 430 °C 부근은 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작됨

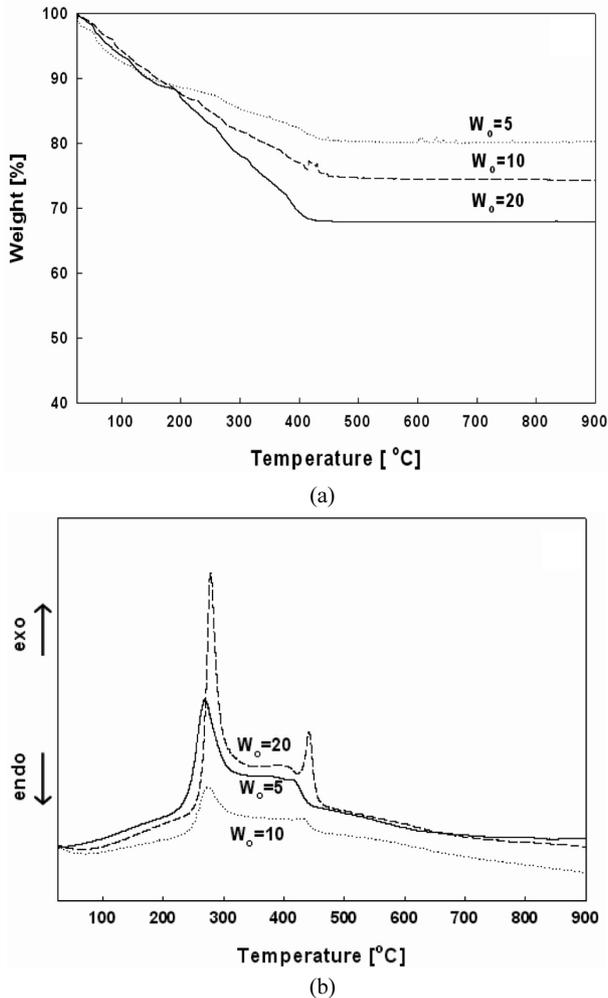


Figure 1. TGA-DTA curves of nanosized TiO<sub>2</sub> (R = 2) powders; (a) TGA and (b) DTA.

을 의미한다. 이는 430 °C 이상에서는 반응에 의한 중량 감소를 동반하지 않으므로 이를 설명한다. 이 결과는 Lee[8] 등이 AOT를 이용한 마이크로 에멀전법으로부터 합성한 TiO<sub>2</sub>의 열분석 결과와 비슷한 경향을 보여주었다.

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

3.2. X-선 회절분석

일반적으로 anatase에서 rutile로의 전환 온도는 450 °C에서 1200 °C 까지인데, 전구체의 성질과 구조 및 입자제조 조건에 의존하는 것으로 알려져 있다[9]. 대부분의 화학적인 방법으로 제조된 TiO<sub>2</sub>는 준 안정한 anatase의 결정구조를 가지며 열처리를 하면 rutile 상으로 변환한다[10].

Figure 2와 Table 1은 W<sub>0</sub> = 5, R = 2의 조건에서 제조된 입자의 소성온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 소성전의 제조된 입자는 대부분 비결정성을 가지며, 소성은 TiO<sub>2</sub> 입자의 결정성을 개선하는데 일반적으로 사용되고, 소성온도가 증가하면서 TiO<sub>2</sub> 입자는 비결정성 구조에서 anatase 상으로, anatase에서 rutile 상으로 점차 변환된다. 비결정성 구조에서 anatase 구조로의 상변화는 400 °C에서

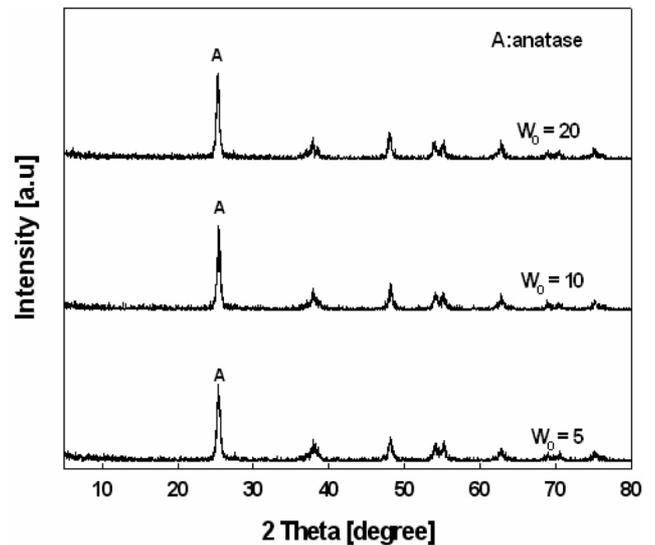


Figure 2. XRD patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at different calcination temperature: W<sub>0</sub> = 5, R = 2.

Table 1. Structure and Crystallite Size of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders and Their Photocatalytic Activity (W<sub>0</sub> = 5, R = 2)

Calcination Temperature (°C)	XRD		Activity k (× 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )
	Structure	Crystallite size <sup>a</sup> (nm)	
300	Anatase	8	3.2
400	Anatase	10	13.3
500	Anatase	15	12.8
600	Anatase/rutile	23/-	5.9
700	Anatase/Rutile	-/46	3.1
800	Rutile	52	1.4

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

600 °C의 온도 범위에서 완전히 일어나고, 100~300 °C의 소성온도에서는 다른 소성온도와 비교했을 경우 아직 비결정성 구조가 존재하는 것으로 관찰된다. 소성온도 700 °C에서 노출된 입자는 anatase 상이 rutile 상으로 변환되기 시작하여 800 °C에서는 거의 rutile 상으로 전환되는 것을 확인할 수 있다. 또한 소성온도가 높을수록 결정성 및 결정크기는 증가하는 것으로 나타났으며, Table 1에서 300 °C로 소성된 입자는 8 nm의 결정크기를 가지고, 같은 조건으로 제조된 입자를 800 °C로 소성하였을 경우 52 nm로 결정이 약 6배 정도 성장하는 것을 확인할 수 있다.

Figure 3과 Table 2에 R = 2 및 소성온도 500 °C의 조건에서 서로 다른 W<sub>0</sub>비에 따라 제조된 입자의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 소성온도 500 °C에서 각 조건별로 제조된 입자의 결정성 및 Scherrer 식에 의해 계산된 입자의 크기를 나타내었다.

R = 2에서 W<sub>0</sub> 비에 따른 결정성 및 결정크기는 W<sub>0</sub> 비 5에서 20까지는 W<sub>0</sub> 비가 커질수록 결정성 및 결정크기가 증가하는 경향을 나타내었으며, 이것은 W<sub>0</sub> 비에 따른 입자의 크기변화는 W<sub>0</sub> 비가 증가하면 역상미셀 내의 가수분해에 참여하는 물입자크기(water pool size)가 커지는데 기인된 것으로 생각된다. 또한 W<sub>0</sub> 비에 따라 평균결정크기는 15~20 nm 범위를 갖는 것으로 나타났다.

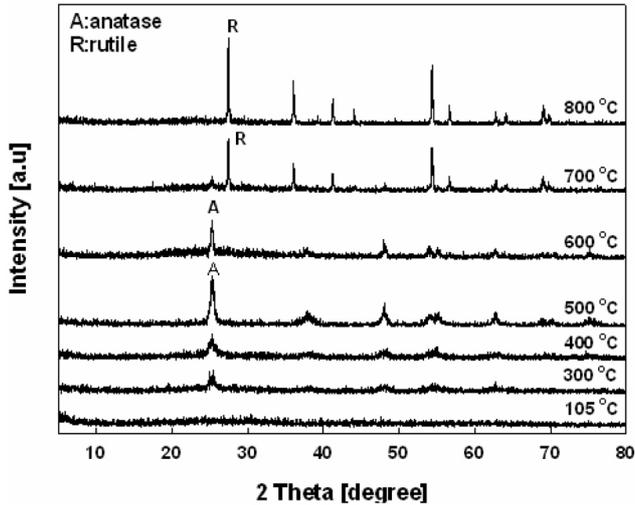


Figure 3. XRD patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at different W<sub>0</sub> ratio: R = 2, calcination temperature = 500 °C.

Table 2. Crystallite size of nanosized TiO<sub>2</sub> powders and their photocatalytic activity

Catalysts	XRD		Activity
	Crystallite size <sup>a</sup> (nm)		k (× 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )
R = 2	W <sub>0</sub> = 5	15	12.8
	W <sub>0</sub> = 10	19	7.1
	W <sub>0</sub> = 20	20	4.5

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

3.3. FT-IR 분석

TiO<sub>2</sub>의 구조는 anatase, rutile, brookite로서 크게 세 가지의 구조로 구분되어지며, 이러한 결정구조는 전구체의 성질과 제조 조건 및 소성온도 등에 의존한다[10]. 이들의 변수 중 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 W<sub>0</sub> = 5와 R = 2의 조건으로 제조한 촉매의 소성온도에 따른 화학적 구조와 분자 결합을 알아보기 위하여 FT-IR을 분석하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

580 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크는 Ti-O 결합에 의한 흡수피크이며, 1620 cm<sup>-1</sup> 부근과 3400 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크는 OH에 의한 것으로 판단된다[11]. 3400 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 흡수피크는 OH 기와 Ti와의 결합인 Ti-OH 결합에 의한 적외선 흡수진동을 의미하며, 1620 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크는 Ti-OH와 Ti-O 결합에 의한 적외선 흡수진동을 나타낸다[12]. 즉, 3400 cm<sup>-1</sup> 부근의 넓은 밴드와 1620 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수 밴드는 수소결합을 갖고 있는 물분자와 결합한 Ti-OH결합의 O-H 신축진동에 연관된다. 한편, 105 °C에서 건조한 입자는 1450 cm<sup>-1</sup> 부근과 1530 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C-H에 의한 유기물의 흡수피크가 나타났다[13]. 소성온도 300 °C 이상의 열처리 촉매에서는 1450 cm<sup>-1</sup> 부근과 1530 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크는 거의 나타나지 않아 잔류된 유기물은 거의 제거되었음을 알 수 있었으며 3400 cm<sup>-1</sup> 부근과 1620 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수피크는 소성온도가 증가할수록 완화되어 anatase 상으로 전이됨을 확인할 수 있었다. 따라서 물리적 흡착수는 쉽게 제거되나, 화학적 흡착수 또는 Ti와 결합된

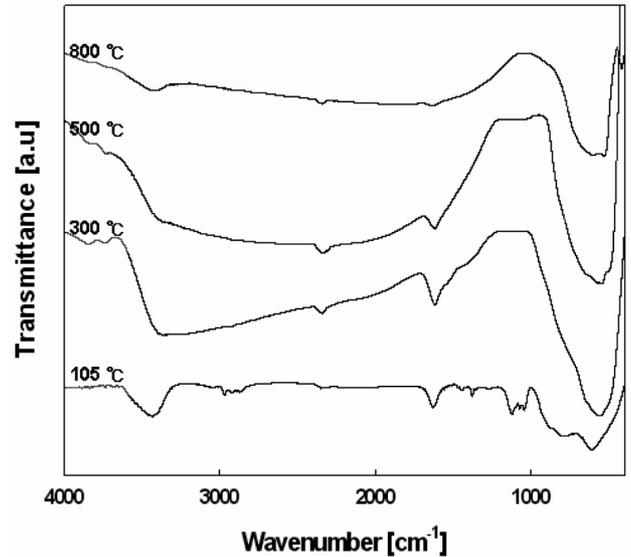


Figure 4. FT-IR spectra of nanosized TiO<sub>2</sub> powder prepared at different calcination temperature: W<sub>0</sub> = 5, R = 2.

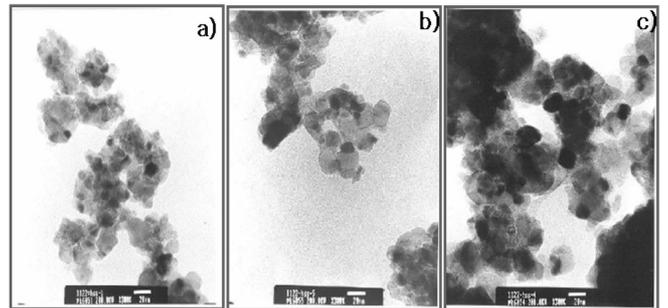


Figure 5. TEM images of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at different W<sub>0</sub> ratio (R = 2); a) W<sub>0</sub> = 5, b) W<sub>0</sub> = 10, c) W<sub>0</sub> = 20.

OH기는 700 °C까지 제거되지 않는 것을 알 수 있었다.

3.4. TEM

소성온도 500 °C에서 제조 조건에 따른 결정입자의 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위해 TEM 분석한 결과를 Figure 4에 각각 나타내었다.

Figure 5에서는 R = 2에서 W<sub>0</sub> 비에 따른 결정의 모양을 나타내었으며, 모든 조건에서 제조된 촉매는 대체로 구형이고, 또한 아주 균일한 분포를 갖는 것으로 관찰되었다. W<sub>0</sub> 비가 증가할수록 결정크기는 약 15 nm 입자에서 약 20 nm 입자로 증가하는 경향을 나타내었다.

W<sub>0</sub> 비에 따른 입자의 크기변화는 W<sub>0</sub> 비가 증가하면 역상마이셀 내의 가수분해에 참여하는 물입자크기(water pool size)가 커지는데 기인된 것으로 판단되며, 일반적으로 계면활성제에 의해 형성된 역상마이셀 내의 물입자크기는 W<sub>0</sub> 비에 따라 아래와 같이 조절된다[14].

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

또한 역상마이셀에 의해 제조된 금속, 반도체 그리고 기타 무기물질의 결정은 마이셀 크기와 입자크기 사이의 상관 관계에 기인되고, W<sub>0</sub> 비에 직접적으로 의존하다[15,16]. 따라서 결정크기는 물의 농도

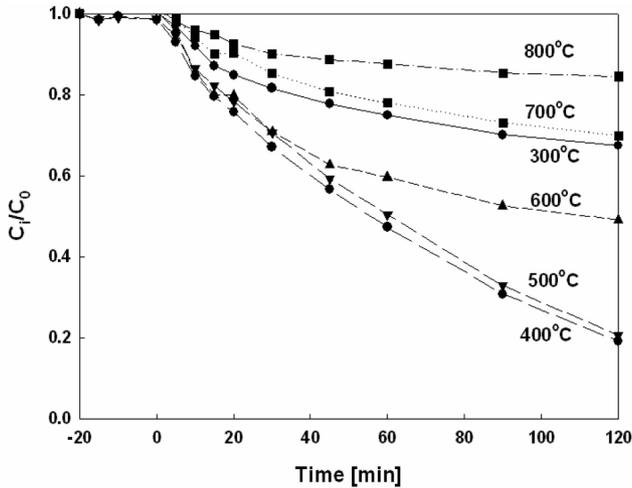


Figure 6. Photocatalytic activity of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at different calcination temperature: W<sub>0</sub> = 5, R = 2.

가 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있다.

### 3.5. 반응 실험

각 조건에 따라 제조된 촉매의 광분해 활성을 알아보기 위해 반응물 *p*-nitrophenol에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 그 결과를 Figure 6와 Figure 7에 나타내었다. W<sub>0</sub> 비 및 소성온도에 따라 제조된 촉매들의 광촉매적 활성에 대한 결과는 UV를 조사하기 전 단계에서 확인한 촉매 흡착실험에서 흡착은 거의 일어나지 않았다.

일반적으로 오염물의 처리에 있어서 광촉매 반응은 1차 반응을 따르면서 Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 따른다고 알려져 있다[17,18]. 즉 이 반응은 다음과 같은 속도식으로 표시 될 수 있으며,

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

또한 위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

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

여기서 C<sub>0</sub>는 *p*-nitrophenol의 초기 농도이고, k는 속도상수이다. k는 반응조건 즉, 반응온도, 빛의 성질, pH 등에 따라서 달라지게 되고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

Table 1과 Figure 6에서 R = 2, W<sub>0</sub> = 5의 조건으로 제조된 촉매를 소성온도에 따른 *p*-nitrophenol의 광분해결과를 살펴보면, 소성온도 300, 700 °C보다 400~500 °C에서 소성한 촉매가 더 활성이 우수하였다.

앞의 열분석 및 XRD 분석결과에서 300 °C에서 소성된 촉매는 비결정성 구조와 anatase 구조를 가지고 있으며, 500 °C에서 소성된 촉매는 순수한 anatase 구조를 그리고 700 °C에서 소성된 촉매는 anatase와 rutile 구조가 혼합하여 존재하였다. 일반적으로 anatase 구조를 가지는 경우가 더욱 우수한 광촉매로 알려져 있는데, 이것은 anatase에 비해 rutile 구조에 있어서 빛에 의해 생성된 전자와 정공이 쉽게 재결합하기 때문이다. 따라서 400~500 °C에서 소성된 경우에는 순수한 anatase 구조만 가지고 있는 반면에 300 °C에서 소성된 경우에는 비결정성 구조가 남아있고, 700 °C 이상에서 소성된 촉매는 rutile 구조를 함께 가지고 있으므로 광촉매 활성이 떨어지는 것으로 생각된다.

Table 2와 Figure 7에서는 R = 2 및 500 °C에서 소성된 촉매들의

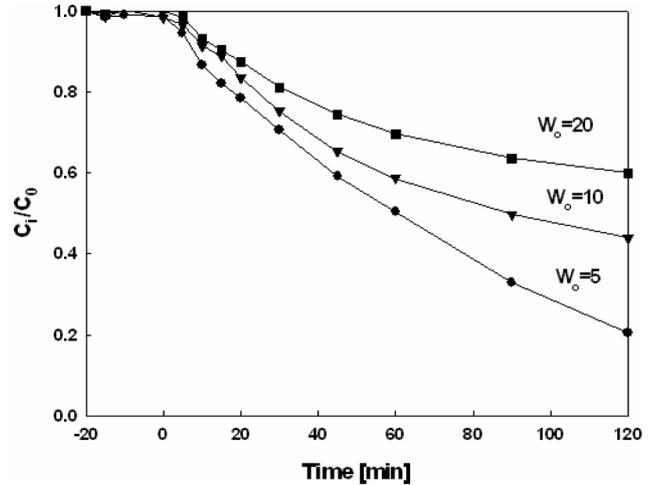


Figure 7. Photocatalytic activity of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at different W<sub>0</sub> ratio: R = 2 and calcination temperature = 500 °C.

W<sub>0</sub> 비에 따른 *p*-nitrophenol의 광분해 결과를 나타내었다. W<sub>0</sub> 비가 증가할수록 광촉매의 활성이 낮아지는 것을 볼 수 있다.

앞서 XRD와 TEM 분석결과로부터 W<sub>0</sub> 비에 따라 입자크기가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 일반적으로 광촉매의 활성은 입자의 크기가 작아질수록 광촉매반응의 활성이 좋아진다는 “미립자 효과”가 널리 알려져 있다[8]. 따라서 W<sub>0</sub> 비가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가함으로써 광촉매의 활성이 낮아지는 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 각 조건에서 제조된 촉매의 *p*-nitrophenol에 대한 광활성은 순수한 anatase 구조를 가지고, 결정성이 가장 높은 400~500 °C에서 소성한 R = 2, W<sub>0</sub> = 5 촉매가 가장 우수하였다.

## 4. 결 론

마이크로에멀전을 이용하여 나노크기의 TiO<sub>2</sub> 입자를 제조하였고, 이 때 W<sub>0</sub> (H<sub>2</sub>O/AOT)비에 따른 입자의 물리적 특성과 *p*-nitrophenol에 대한 광분해 활성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제조된 입자는 280 °C 부근에서 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해가 일어났으며, 390 °C 부근에서 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작되어 450 °C 부근에서 anatase 구조로 완전히 상전이 일어났다. 소성온도가 높을수록 결정성 및 결정크기는 증가하는 경향을 나타내었고, 소성온도 700 °C에서 anatase 구조가 rutile 구조로 변환되기 시작하여 800 °C에서는 거의 rutile 구조로 전환되었다.
- 2) DTA 결과에서는 280 °C에서 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해 및 알콕시 그룹의 연소반응이 일어났으며, 약 430 °C에서 비결정성 구조에서 anatase구조로 결정화가 시작되었다.
- 3) 제조된 촉매는 대체로 구형이고 아주 균일하게 형성되었으며, 15~20 nm 결정크기를 가졌다. W<sub>0</sub> 비가 증가할수록 결정크기는 증가하는 경향을 나타내었고, W<sub>0</sub> 비를 조절함으로써 나노크기의 결정 입자 조절이 가능하였다.
- 4) *p*-nitrophenol의 광분해반응에서 표면적과 결정크기는 활성에 큰 영향을 미치지 못한 반면 결정성이 주요한 요인으로 작용하였다. 또한 400~500 °C에서 소성된 TiO<sub>2</sub> 촉매가 순수한 anatase 구조를 가지며 가장 높은 *p*-nitrophenol 분해활성을 보여주었다.

## 사 사

본 연구는 산업자원부 지역혁신인력양성사업의 지원에 의해 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. C. Suryanyana and F. H. Froes, *Metall. Trans.*, **23A**, 1071 (1992).
2. A. P. Alivisatos, *MRS Bull.*, Aug., 23 (1995).
3. W.-I. Chang, S.-W. Kang, and K.-R. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, **35**, 594 (1998).
4. H. Herrig and R. Hempelmann, *Mater. Letters*, **27**, 287 (1996).
5. L. Palmisano, V. Augugliaro, M. Schiavello, and A. Sclafani, *J. Mol. Catal.*, **56**, 284 (1989).
6. A. Sclafani, L. Palmisano, and M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, **94**, 829 (1990).
7. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Adison-Wesley, Reading, MA (1978).
8. M. S. Lee, G. D. Lee, C. S. Ju, K. T. Lim, and S. S. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 216 (2002).
7. L. Palmisano, V. Augugliaro, M. Schiavello, and A. Sclafani, *J. Mol. Catal.*, **56**, 284 (1989).
8. A. Sclafani, L. Palmisano, and M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, **94**, 829 (1990).
9. P. N. K. Kumar, Ph. D. Thesis, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands (1993).
10. V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, and D. O. Shah, *Langmuir*, **11**, 33 (1995).
11. A. Larbot, J. A. Alary, J. P. Fabre, C. Guizard, and L. Cot, *Better Ceramics Through Chemistry II*, 659 (1986).
12. M. Primet, P. Pichat, and M. V. Mathieu, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1221 (1971).
13. T. Loepz, R. Gomez, E. Sanchez, F. Tzompantzi, and L. Vera, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22**, 99 (2001).
13. K. Osseo-Asare and F. J. Arriagada, in *Better Ceramics Through Chemistry III*, edited by C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich (Materials Research Society) (1988).
14. P. D. I. Fletcher, A. M. Howe, and B. H. Robinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **183**, 985 (1987).
15. J. H. Fendler, *Chem. Rev.*, **87**, 887 (1987).
16. P. Barnickel, A. Wokaun, W. Sayer, and H.-F. Eicke, *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 80 (1991).
17. K. Wolf, A. Yazdani, and P. Yates, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1055 (1991).
18. C. S. Turchi and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **122**, 178 (1990).