

상온에서 고결정성 나노기공 이산화티탄 제조기술

정평진[†] · 권용석

한국과학기술정보연구원 전문연구위원

(2016년 4월 8일 접수, 2016년 6월 13일 수정, 2016년 6월 16일 채택)

Synthesis of highly crystalline nanoporous titanium dioxide at room temperature

Pyung Jin Chung, Yong Seok Kwon

Korea Institute of Science and Technology Information Senior Research Fellow

(Received 8 April 2016, Revised 13 June 2016, Accepted 16 June 2016)

요 약

광촉매 연구의 초기는 태양에너지의 전환 및 저장에 관련된 분야들로부터 개발되어 왔다. 최근에는 광 또는 광촉매의 존재 하에서 자외선을 조사하여 물의 정제 및 폐수처리와 각종 유기화합물의 분해연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한 산화물질-카본나노튜브, 그래핀 나노복합체 등이 광촉매물질로서 연구되고 있다. 이와 같은 복합체는 열적, 화학적으로 안정하기 때문에 플렉서블 소자를 포함한 광분해 태양전지 및 나노전자 소자를 구성하는 재료로서 적당하다.

주요어 : 염료감응 태양전지, 졸겔 딥코팅 프로세스, 고도산화 처리방식

Abstract - Initial studies of the photocatalyst has been developed from the field relating to the conversion and storage of solar energy. Recently, the study of the various organic decomposition compound and the water purification and waste water treatment by ultraviolet irradiation in the presence of light or a photocatalyst are being actively investigated. In addition, the oxidized material-carbon nanotubes, graphene-nanocomposites have been studied. Such a complex is suitable as a material constituting the solar cells and photolysis nanoelectronics, including the flexible element due to thermal and chemical stability.

Key words : Dye-sensitized solar cells, Sol-gel dip-coating process, Advanced oxidation processing method

1. 서 론

광촉매란 광에너지에 의하여 활성화 되는 촉매를 말하며, 상온에서도 반응활성을 가지고 있는 점에서 일반적인 촉매와 구분되어 간단하고 소규모 반응장치에서도 사용이 가능한 특징을 가지고 있다. 이산화티탄(TiO_2)과 같은 반도체 산화물에 적당한 파장의 빛을 조사하면, 전자(e^-)가 여기되어 전도대로 이동하고, 정공(h^+)이 생성되어 이산화티탄의 표면으로 이동하게 된다. 이 정공이 이

산화티탄의 표면에 있는 물(H_2O)이나 하이드록시이온(OH^-) 등과 반응하여 하이드록시라디칼($\text{HO}\cdot$)을 생성하게 되고, 이 라디칼이 표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화하여 분해시키게 된다.

이산화티탄(TiO_2) 결정의 단위격자를 보면, 루타일(Rutile)의 경우 2개, 아나타제(Anatase)는 4개, 브루카이트(Brookite)는 8개의 유닛 셀(Unit cell)을 함유하는 구조로 되어 있다. 이때, 기본구조를 이루는 TiO_2 팔면체는 정팔면체로부터 비틀어져 있으며, 비틀림 정도는 루타일<아나타제<브루카이트 순으로 증가한다. 이산화티탄(TiO_2)에 있어서, 정방정계(Tetragonal) 구조를 가지는 루타일과 아나타제, 및 사방정계(Orthorhombic) 구조를 가지는 브루카이트 구조 모두 티타늄(Ti)을 중심으로

[†]To whom corresponding should be addressed.
Senior Research Fellow, Korea Institute of Science and Technology Information
Tel : (02) 3299-6231 E-mail : pyjinchung@reseat.re.kr

하는 TiO_2 팔면체를 기본구조로 하고 있으며, 루타일은 2모서리, 아나타제는 4모서리, 브루카이트는 3모서리를 공유하고 있다.

티탄산화물종을 높은 분산상태로서 고정화시킨 싱글 사이트 광촉매는 양자화 되고 비상하여 에너지준위를 가지고 있으며, 분말의 벌크반도체 산화티탄보다 에너지가 큰 빛을 흡수하는 이외에 전자와 정공이 원자레벨에서 인접하여 반응에 관여하기 때문에 종래의 산화티탄 광촉매와는 다른 특이한 반응활성과 선택성을 발현한다. 산화티탄광촉매가 기능하는 데에는 밴드갭 에너지보다 큰 380 nm 이하의 자외광 조사가 필요하다. 태양광이나 실내광을 유효하게 이용할 수 있는 산화티탄 광촉매를 구축하기 위해서는 400 nm 이상의 가시광을 흡수시키는 밴드엔지니어링이 필요하다. 최근 산화티탄에 질소(N)나 플루오르(F) 등의 음이온도핑으로 산화티탄의 밴드갭협착을 도모하여 물의 산화반응을 가시광 조사하에서 진행시킨 예가 보고되었다.

나노복합체는 나노단위에 있어서 2종류 이상의 성분으로 된 혼성물질이다. 티타니아(Titania)는 광촉매 특성을 가지고 있기 때문에 나노복합체로 이용된다. TiO_2 나노결정의 좋은 분산성은 광촉매반응을 증진시키는데 필요하다. 커다란 표면적과 높은 투광율, 광촉매 활성의 내구성은 TiO_2 나노결정이 분산된 매트릭스나 다른 성분들에 대해서도 요구된다. 나노복합체의 나노구조 조절은 물리·화학적 성질을 강화시키는데 놀라운 기회를 제공한다. 층간 다공성(메소포러스) TiO_2 를 함유한 나노복합체, 나노바(Nano bar), 나노와이어(Nano wire), 나노튜브(Nano tube)들이 제조되고 있다. 메소포러스 구조는 큰 비표면적으로 인하여 일반적으로 광촉매를 선호한다.

1차원구조로 알려진 나노와이어, 나노바, 나노튜브 구조는 전하이동, 광산란 감소를 향상시킬 수 있다. 이와 같은 특성은 염료감응태양전지(Dye-sensitized solar cells)로서 적합하다. 산화티탄(TiO_2)을 폴링(Pauling)의 법칙으로 판단하면, 에너지적으로 가장 안정한 것은 루타일이고, 다른 두 종류는 준 안정상으로서 고온열처리에 의하여 안정상으로 전이될 수 있다. 에너지밴드 개념으로 해석하면, 아나타제와 루타일은 각각 3.2 eV와 3.0 eV의 밴드갭을 가지고 있으며, 태양광 중에서 이것보다 더 큰 에너지를 가지는 빛의 파장은 380 nm 이하인 것으로 알려져 있다. 이 점만을 고려하면, 루타일은 아나타제에 비하여 더 광범위한 자외선영역의 빛을 흡수할 수 있기 때문에 동일한 광원을 사용할 때 아나타제보다 우수한 광효율을 보일 것으로 기대되지만, 그러나 결과는 아나

타제가 훨씬 우수한 성능을 보이고 있다.

이와 같은 광촉매는 미량 유기물의 제거, 악취제거, 발암성물질의 생성억제, 폐수처리, SO_x , NO_x 제거 등의 환경재료와 물을 분해하여 수소연료를 제조하는 등의 에너지 분야에서 활용되고 있다. 광촉매 응용은 유해한 물질들의 분해뿐만이 아니고, 유해한 성분의 유용성분으로의 전환에도 이용할 수 있는 잠재력을 지니고 있다.

광촉매로 사용되는 대표적인 것으로서는, 산화티탄(TiO_2), 산화주석(SnO_2), 산화철(Fe_2O_3), 산화텅스텐(WO_3), 산화아연(ZnO), 황화카드뮴(CdS) 등이 있다. 이와 같이 많은 산화물이 광촉매로서 이용 가능하지만, 산화아연과 황화카드뮴은 촉매 자체가 빛에 의하여 분해되어 유해한 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 이온을 발생하는 단점을 가지고 있으며, 산화텅스텐은 특정 물질에 대해서만 광촉매로서 효율이 우수하고, 산화주석과 산화철은 광촉매로서 효율적인 면에서 문제점을 가지고 있다. 그러나 이들의 물질 중에서 산화티탄(TiO_2)은 빛을 받아도 변하지 않기 때문에 반영구적으로 사용이 가능하며, 모든 유기물을 산화시켜서 이산화탄소(CO_2)와 물(H_2O)로 분해시키는 광촉매로서 가장 각광을 받고 있다.

이와 같은 산화티탄(TiO_2)은 상압 하에서 루타일(Rutile), 아나타제(Anatase) 그리고 브루카이트(Brookite)의 3가지의 결정상을 가지며, 온도상승에 따라서 준안정적인 브루카이트, 아나타제상으로부터 루타일상으로 전이된다. 광촉매는 광에너지를 흡수하고, 광에너지를 화학에너지로 변환시키는 유용한 기능재료이다. 현재는 Self cleaning 재료나 환경정화재료로서 빈번하게 사용되지만, 앞으로는 태양광 에너지를 수소나 메탄올 등의 화학에너지로 변환시키는 에너지 변환재료로 이용이 기대된다.

2. 본 론

2. 1. 졸겔법을 이용한 광촉매 다공성 TiO_2 박막 제조

최근, 산화티탄(TiO_2 : titanium dioxide) 박막은 독특한 물리적, 화학적 그리고 전기 광학적 특성으로 인하여 매우 흥미 있는 연구 분야가 되었다[1]. 그 박막은 글라스 슬라이드(Glass slide), 실리카 글라스(Silica glass), 타일(Porcelain bricks), 금속패널(Metal panels)과 같은 다양한 기판 위에 적층할 수 있다. 그 결과로서 초래된 코팅은 광촉매 시스템, 보호적 반사방지막, 태양전지, 리튬전지와 센서를 포함한 다양한 산업적 활용을 위한 높은 잠재력을 가지고 있다. 특히, 나노구조로 형성된 막은 독

특한 기능적 표면의 조작상태 구조를 나타낸다. 스퍼터링(Sputtering)으로서 각종 물리적, 화학적 기술, 화학증착법(CVD: chemical vapor deposition) 혹은 광유도 CVD, Sol-gel 및 분무열분해는 티타니아 박막제조에 사용되었다. 이 중에서 상대적으로 단순한 졸-겔법이 가장 폭넓게 이용되고 있다[2].

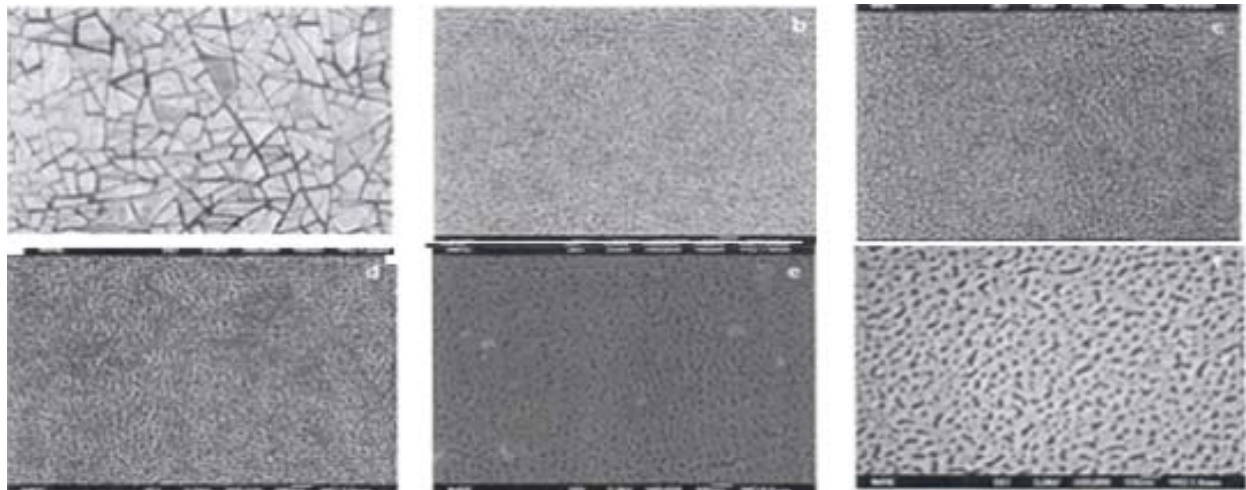
TiO₂ 막의 광촉매 활성은 박막의 결정상 구조, 두께, 막의 다공성 등에 큰 영향을 받는다. 높은 다공성 표면구조는 이와 같은 요소들 중에서 촉매 장소의 수를 보다 많이 제공하기 때문에 치밀한 표면보다 중요하다. 이것은 기술적으로 매우 중요하지만, 세공 크기를 규제해서 얇은 조각으로 갈라지거나 깨지지 않는 박막 제조는 매우 어렵다. 나노결정의 티타니아 막은 착화합물의 도움을 받는 졸겔 딥코팅 프로세스(Sol gel dip-coating process)에 의하여 제조되었으며[3], 아세틸아세톤, 디에탄올아민과 폴리에틸렌글리콜과 같은 착화합물이 졸-겔 프로세스에 영향을 주는 것으로 나타났다. Matsuda 등[4~5]은, 무정형의 SiO₂ 매트릭스에 내장된 나노결정 아나타제를 제조했다. 이들은 나노구조의 진화를 고분자 역할의 속성으로 보았다. Vong 등[6]은, 고온처리로 고분자를 제거하면, 필요로 하는 다공성막을 형성시킬 수 있는 것을 보고했다.

또한, 큰 광촉매 활성과 함께 두꺼운 TiO₂ 막은 폴리비닐피롤리돈(PVP: polyvinylpyrrolidone)을 함유하는 티타늄알콕사이드 용액으로부터 얻을 수 있다[7]. TiO₂ 막의 제조를 위한 PEG 첨가 졸-겔법도 보고되었다[8~10]. PEG를 졸-겔 프로세스로서 도입시키는 것은 TiO₂ 막의

형태와 미세구조를 형성시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 필자들은 글라스슬라이드 위에 개발된 투명한 나노기공의 균열이 없는 TiO₂ 박막의 제조를 위한 간단한 졸겔 프로세스를 개발했다. 메틸오렌지의 산화는 TiO₂ 박막의 광촉매 특성을 평가하기 위한 모델반응(Model reaction)으로 도입되었고, 그 막은 훌륭한 광촉매 산화활성(Photocatalytic oxidation activities)을 나타내고 있다.

PEG가 첨가된 졸겔 프로세스에 의하여 조제된 막은 생성된 콜로이드분산이 매우 안정적이기 때문에 투명하다. Figure 2-1-1은 구조 유도체로서 PEG의 사용 혹은 사용 없이 조제된 TiO₂ 막의 SEM 화상을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이, PEG를 사용하지 않은 막에는 많은 크랙이 존재하는 반면에, PEG의 도움으로 형성된 막은 하소 후에 기판에 크랙이나 박리가 없다. 막의 표면은 PEG의 분자량이 증가하는 것에 따라서 더 거칠어지고, 덜 치밀해졌다. PEG가 수정된 막내부에는 많은 미세한 구멍이 있으며, 이것은 겔코팅 막내부에 함유된 PEG가 550°C에서 완전히 분해되었기 때문이다. 또한 그림은 PEG의 분자량이 증가하는 것에 따라서 세공의 크기가 증가되는 것을 나타내고 있다.

광촉매 다공성 TiO₂는 티타늄테트라이소프로폭사이드(TTIP: Titaniumtetraisopropoxide) (97%, Aldrich), 에탄올(99.5%, Aldrich), 물, HCl(37%)과 PEG가 출발물질로서 사용되었다. TTIP(1.25 ml)는 상온에서 HCl 0.3 ml와 에탄올 10 ml로 형성된 용액에 첨가되었다. 혼합 1시간 후, 주어진 양의 물과 PEG[HO-(CH₂CH₂O)-nH] (TTIP 1mol%)의 제어된 양을 용액에 적하했다. 형성된

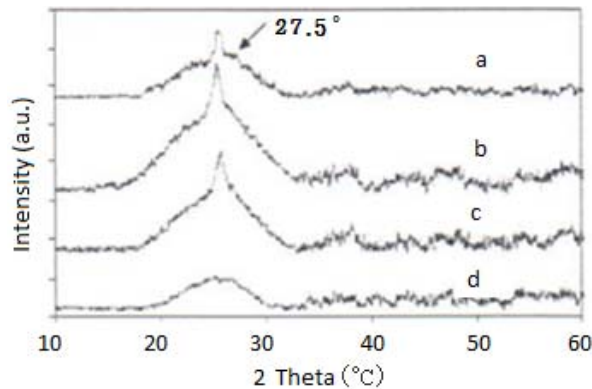


* 출처 : Surface & Coatings Technology, Vol. 198, p. 26.

Figure 2-1-1. SEM images of various. (a) TiO₂/nil PEG, (b) TiO₂/P200, (c) TiO₂/P600, (d) TiO₂/P1000, (e) TiO₂/P2000, (f) TiO₂/P6000.

졸 샘플(Sol samples)은 2000 rpm의 속도로서 회전 코팅(Spin coating)에 의하여 Pyrex 유리에 적층되었다. PEG의 평균분자량은 각각 200, 600, 1000, 2000 및 6000이었다. 따라서 형성된 막은 이후에 $\text{TiO}_2/\text{P200}$, $\text{TiO}_2/\text{P600}$ 등으로서 적용되었다. PEG가 첨가되지 않은 막은 TiO_2/nil PEG로서 적용되었다. 회전 코팅된 기판은 우선 60°C 에서 건조되었고, 공기 중에서 1시간 동안 550°C 에서 하소되었다.

TiO_2 는 아나타제(Anatase), 브루카이트(Brookite)와 루타일(Rutile) 형태로서 존재한다. 그 중에서 아나타제가 가장 광촉매 반응적인 것으로 관찰되었다. Figure 2-1-2는 Pyrex 유리기판에 형성시킨 TiO_2/PEG 막의 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 아나타제상 피크 혹은 다른 상의 어떤 피크에도 60°C (Curve [d])에서 건조된 TiO_2/nil PEG막이 관찰되지 않았는데, 이것은 그 막이 무정형(Amorphous)으로 존재했던 것을 나타낸다. 그러나 55°C 에서 1시간(curve [a]~[c]) 하소시킨 후, 봉우리가 2θ



* 출처 : Surface & Coatings Technology, Vol. 198, p. 27.

Figure 2-1-2. XRD curves of various films. Panels (a, b and c) refer to the 550°C calcined TiO_2/nil PEG, $\text{TiO}_2/\text{P600}$ and $\text{TiO}_2/\text{P6000}$ films; panel (d) was 60°C dried TiO_2/nil PEG.

$=25.8(101)$ 에서 나타났는데 이것은 아나타제 형태의 특징이다.

하소는 TiO_2 의 결정성장에 필수적이다. PEG가 첨가된 막과는 다르게 TiO_2/nil PEG 막에 있어서 약한 루타일 피크가 27.5°C 에서 나타났다. 이것은 PEG 첨가가 루타일상의 형성을 억제하는 것처럼 보인다. PEG가 같은 하소 절차에서 얻어진 막의 결정도에 명백한 효과를 산출하지 못했다는 점도 확인되었다. 모든 피크는 넓었고, 평균 결정크기는 작았다. 막의 표면특성을 더욱 잘 평가하는데 있어서, 접촉각은 표면이 친수성인지 소수성인지를 확인하기 위해서 측정되었다. 접촉각은 성분, 세공의 크기와 수, 모세관력, 표면의 거칠기, TiO_2 코팅막 내부의 -OH 양과 같은 많은 요소에 의하여 영향을 받는다.

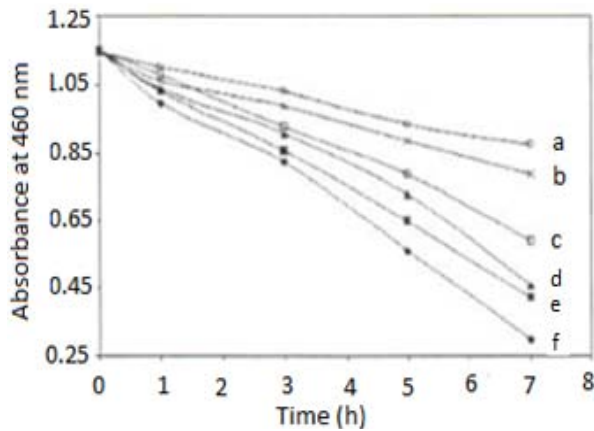
Table 2-1-1은 박막 위의 물에 대한 접촉각의 결과를 나타낸다. 막의 표면은 비어 있는 유리에 비하여 친수성이었다. 그 막 중에서 TiO_2/nil PEG 막이 가장 큰 접촉각을 가지고 있으며, PEG가 첨가된 막 위의 물에 있어서 접촉각은 PEG의 분자량이 증가하는 것에 따라서 감소하는데 이것은 친수성이 향상된 것을 의미한다. $\text{TiO}_2/\text{P6000}$ 은 4.2° 의 가장 낮은 접촉각을 나타낸다.

PEG 분자량의 증가와 함께 감소한 접촉각에 대한 또 다른 이유가 구체적인 표면영역에서 나왔고, 그 값은 표에 주어졌다. 더욱 넓은 표면영역의 코팅막은 보다 쉽게 수증기 공격을 받으며, 흡수된 물은 Ti-OH 를 형성하기 위해서 TiO_2 와 반응할 것이다. 따라서 주위의 H_2O 와 OH 간의 수소결합 상호작용은 증가할 것이다. 결과적으로 물은 표면에서 쉽게 전역으로 확산되며, 친수성은 강화되고 접촉각은 낮아진다. 메틸오렌지는 UV조사에 따르는 환원속도로서 TiO_2 광촉매 반응으로 반사시키는 460 nm 에서 최대흡광도를 가진다. 550°C 에서 열처리된 TiO_2 막은 같은 양의 메틸오렌지 용액(최초 농도는 0.05 mM , UV광에 대한 최대 ABS는 1.15)에 도입되었다.

Table 2-1-1. Contact angles and specific surface areas of various films.

Sample	Contact angle for water on films ($^\circ$)	Specific surface area (m^2/g)
Clean glass	44.1	-
TiO_2/nil PEG	20.6	7.50
$\text{TiO}_2/\text{P200}$	19.0	11.21
$\text{TiO}_2/\text{P600}$	16.1	14.41
$\text{TiO}_2/\text{P1000}$	11.9	16.56
$\text{TiO}_2/\text{P2000}$	10.0	17.40
$\text{TiO}_2/\text{P6000}$	4.2	19.24

* 출처 : Surface & Coatings Technology, Vol. 198, p. 27.



* 출처 : Surface & Coatings Technology, Vol. 198, p. 28.

Figure 2-1-3. The absorbance of methyl orange solution after treated with various films as a function of irradiated time. Films are (a) $\text{TiO}_2/\text{nil PEG}$, (c) $\text{TiO}_2/\text{P1000}$, (e) $\text{TiO}_2/\text{P2000}$ and (f) $\text{TiO}_2/\text{P6000}$.

Figure 2-1-3은 다양한 TiO_2/PEG 막과 $\text{TiO}_2/\text{nil PEG}$ 막의 시간 의존적 광촉매 반응성의 윤곽을 나타낸다. 460 nm에서 처리된 메틸오렌지 용액의 흡광도는 첨가된 PEG 분자량과 조사시간과 함께 감소하는데 이것은 막의 광촉매 반응성이 조사와 함께 증가되는 것을 시사한다. $\text{TiO}_2/\text{P6000}$ 은 모든 막 중에서 가장 높은 광촉매 활성을 나타낸다. 이 결과에 대한 많은 이유가 있다. 첫째로 다공성 구조는 지정하는 메틸오렌지가 그 막의 내부에 도입되는 확산저항을 감소시키는 것이다. 둘째로 보다 낮은 접촉각 혹은 보다 높은 친수성 표면은 수용액이 막의 내부에 보다 쉽게 확산되어 더욱 이동하도록 할 것이다. 마지막으로 막의 보다 높은 구체적 표면영역은 막 내부에 더 많은 수의 접근 가능한 반응위치 수를 제공할 것이다.

나노기공 TiO_2 박막은 졸-겔 시스템에서 구조 유도체로서 PEG를 사용하여 성공적으로 제조되었다. PEG는 고온의 강화 단계에서 막 내부의 심각한 균열생성을 막는 중요한 역할을 한다. PEG의 분해와 함께 세공이 미세 입자 내부에 생성되었다. 그 결과로서 형성된 세공의 크기와 구체적 표면영역은 사용된 PEG에 비례한다. 본 연구에 있어서 졸-겔 시스템에 대한 PEG의 첨가는 막의 내열성과 친수성을 증가시킨다. 각종 조제된 TiO_2 막은 아나타제 구조에 속하는 특징적 회절피크를 나타냈다. PEG의 사용이 메틸오렌지의 분해에 의한 TiO_2 막의 광촉매 활성을 촉진시킨다는 중요한 사실로 발견되었다.

2. 2. 높은 광촉매 활성을 가지는 나노기공 TiO_2 광촉매의 상온 합성

수질 및 공기 오염물질의 분해를 위한 활발한 연구와 광촉매 개발에 대한 많은 노력이 집중되었다[11]. 이산화티타늄(TiO_2)은 높은 광촉매 활성, 높은 광안정성, 유독성의 낮음과 낮은 생산비용 등으로 인하여 집중적으로 연구되는 광촉매물질 중의 하나이다[12~15]. 자외선 하에서 밴드 갭(2.83~3.2 eV)과 높은 히드록시라디칼($\cdot\text{OH}$) 형성을 허락하는 밴드 말단 위치를 가지는 TiO_2 는 TiO_2 표면과 함께 세공의 반응을 통하여 물과 함께 라디칼을 차례로 생성시키는 전자-정공쌍을 형성한다(예, 흡수된 H_2O 분자를 가지는 OH그룹)[16~19]. 이와 같은 라디칼은 모든 탄화수소종을 분별할 수 있으며, 유기물을 분해하고 표면습윤성에 적응하여 흐림 방지특성을 유도하거나 부착된 분자층의 결합분리를 통하여 폭발력을 방출시키기 위해서 이용할 수 있다[20].

TiO_2 광촉매의 높은 광촉매 활성은 특정한 표면영역, 결정도, 결정크기, 결정체구조, 표면결합과 전자-정공 재결합에 대한 표면전하 전송속도의 비율을 통제하는 것으로 얻을 수 있다[17]. 최근, 광촉매 연구는 아나타제 TiO_2 광촉매의 예리한 말단[21] 혹은 텅 빈 아나타제 TiO_2 의 미세한 구체를 활용하는 많은 기술을 향상시켰다[22]. 다공성 TiO_2 [23~26]와 메소스핀지 TiO_2 층[20] 뿐만이 아니고, 또한 이들의 광촉매 특성이 보고되었다. 높은 광촉매 특성을 얻기 위해서 나노 구조화된 TiO_2 는 수열반응 방법[26], 졸-겔 프로세스[23~25, 27], 양극산화[20] 등을 이용하는 것으로 디자인되었다[12]. 그러나 이와 같은 합성방법들은 나노 구조화된 TiO_2 내부에 동시에 넓은 표면영역을 형성하지만, 높은 결정화도를 형성시키기는 어렵다. 원래 나노 기공성 TiO_2 는 제한된 다공성 구조와 높은 표면 용적비율로 인하여 커다란 면적구조를 가진다.

따라서 TiO_2 활동 면에 대한 향상된 접근으로 인하여 더 높은 광촉매 활성을 가진다[25~27]. 큰 표면영역을 가지는 나노 기공성 TiO_2 합성을 위한 대부분의 기술은 세자리 리간드[28], 음이온 계면활성제[29~30], 양이온 계면활성제[25], 산성 용액[31]의 추가에 의하여 발달된 고반응성 Ti 전구체를 이용한다. 그러나 이와 같은 방법들은 무정형의 반결정체 TiO_2 의 결정화를 위한 차후 열처리(최대 400°C 까지)를 필요로 한다. 열처리하는 나노 기공체와 표면영역의 간접적 손실의 붕괴를 동반한다[32]. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서 극초단파의 지원을 받은 합성[33], 가수분해[34], 실온(거의 상온) 졸-겔 프

로세스[25, 35~36], UV 오존처리[37], 낮은 온도(<10 0°C)에서의 초음파 화학 프로세스[38~40]가 무정형 TiO₂를 확고히 하고, 계면활성제를 제거하기 위해서 나노 크기(나노 기공성) TiO₂가 가끔 사용되었다. 높은 결정화도와 넓은 표면적을 가지는 TiO₂ 광촉매의 저온 혹은 실온(RT) 합성은 여전히 가공할만한 도전으로 남아 있다.

이 연구에서는 고성능 나노 기공성 결정형 TiO₂ (CnTiO₂-m)가 초음파 조사와 수정된 졸-겔을 이용하는 것으로 열처리 없이 실온에서 합성되었다. 초음파 조사는 계면활성제를 제거하고, 나노 기공구조를 안정화시키며, CnTiO₂-m의 결정도를 돕는 등의 다목적 제공한다[40]. 고결정도(아나타제와 아나타제/브루카이트 혼합상)와 넓은 표면적(213.6~586.4 m²/g)을 가지는 합성된 CnTiO₂-m은 아조염료 반응성 블랙 5(RB 5)와 로다민 B(Rho B)의 산화에 대한 높은 광촉매 활성을 실현한다. 이와 같은 샘플의 광촉매 활성은 Degussa P25, 5-nm 아나타제 TiO₂(TiO₂-5 nm)와 40-nm 아나타제 TiO₂(TiO₂-40 nm)입자와 같은 상업적 촉매제보다도 더 높다.

CnTiO₂-m 광촉매는 테트라 n -부틸티탄산염(TBOT, 97%), 도데실트리메틸암모늄브로마이드(C₁₂TAB), 미리스틸트리메틸암모늄브로마이드(C₁₄TAB), 헥사데실트리메틸암모늄브로마이드(C₁₆TAB), 옥타데실트리메틸암모늄브로마이드(C₁₈TAB), 질산(HNO₃, 60%), 수산화나트륨(NaOH, 98%), TiO₂-5 nm, TiO₂-40 nm가 Aldrich로부터 구입하여 정제 없이 사용되었다. 전형적인 합성에

있어서 TBOT(0.056 mol)와 계면활성제(CnTAB, 0.01 mol)는 증류수(20 ml)에서 용해되었고, 이 혼합물은 실온에서 5분간 역동적으로 혼합되었다. pH는 1M HNO₃와 1M NaOH를 사용하여 조절되었고, 이 혼합물은 실온에서 12시간 동안 숙성되었다. 숙성 후에 침전물은 에탄올-탈이온화 된 물(등몰)의 5회 여과로서 세척되었고, 마지막으로 실온의 대기 중에서 건조되었다.

건조 후에 TiO₂ 생성물(2 g)은 탈이온화 된 물(100 ml)에 용해되었다. 이 혼합물은 고강도 조사(지름 13 mm, Sonics Materials VC750, 미국)로서 유리 반응기(~100 ml) 상에서 적용된 20 kHz 주파수(특정 경우)의 고강도 초음파로서 조사되었다[40]. 초음파 조사는 최대 120분까지 다양한 시간으로 적용되었고, 전기에너지 입력은 100 W/cm²로서 유지되었다. CnTiO₂-m 생성물은 여과되었고, 에탄올과 탈이온화 된 물로서 여러 번에 걸쳐서 세척되었으며, 마지막으로 실온의 진공상태에서 건조되었다. CnTAB 형태의 합성된 나노 기공성 TiO₂ 광촉매 샘플은 이후 초음파조사에 의하여 CnTiO₂로서 분리되었고, 초음파 조사가 이루어진 CnTiO₂ 샘플은 CnTiO₂-m(m : 초음파 조사시간, 분)이었다.

CnTiO₂-m 샘플의 합성조건과 물리화학적 특성은 Table 2-2-1에 요약된다. 비교로서 Degussa P25, TiO₂-5 nm와 TiO₂-40 nm가 포함되었다. 준비된 무정형 샘플(C₁₂TiO₂)은 넓은 표면적(343.1 m²/g)과 낮은 세공용적(0.16 cm³/g)을 가진다. 10분 동안 초음파 조사(C₁₂TiO₂-10)

Table 2-2-1. Synthesis conditions and physicochemical properties of CnTiO₂-m samples.

Sample	Ultrasound irradiation time(min)	Cation surfactant (CnTAB)	Calcination temperature (°C)	BET surface area(m ² /g)	Pore diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
P25	-	-	-	53.1	13.68	0.11
TiO ₂ -5 nm	-	-	-	121.4	3.20	0.06
TiO ₂ -40 nm	-	-	-	69.8	2.98	0.04
C ₁₂ TiO ₂	-	C ₁₂	-	343.1	0.31	0.16
C ₁₂ TiO ₂ -10	10	C ₁₂	-	586.4	1.42	0.24
C ₁₂ TiO ₂ -20	20	C ₁₂	-	508.7	1.59	0.26
C ₁₂ TiO ₂ -40	40	C ₁₂	-	451.9	1.87	0.26
C ₁₂ TiO ₂ -40-C	40	C ₁₂	400	263.6	2.67	0.12
C ₁₂ TiO ₂ -40-pH	40	C ₁₂	-	411.9	2.23	0.25
C ₁₂ TiO ₂ -40-pH-C	40	C ₁₂	400	213.6	3.37	0.10
C ₁₂ TiO ₂ -60	60	C ₁₂	-	332.1	2.92	0.21
C ₁₂ TiO ₂ -120	120	C ₁₂	-	307.8	3.07	0.15
C ₁₄ TiO ₂ -40	40	C ₁₄	-	421.6	1.98	0.25
C ₁₆ TiO ₂ -40	40	C ₁₆	-	409.3	2.13	0.26
C ₁₈ TiO ₂ -40	40	C ₁₈	-	399.1	2.31	0.25

* 출처 : Chemical Engineering Journal, Vol. 223, p. 210.

를 한 후, 표면적과 세공용적은 각각 586.4 m²/g과 0.24 cm³/g으로 증가되었다. 이것은 CnTiO₂-m의 결과로 일어나는 생성물과 함께 초음파 조사 동안의 CnTAB의 저하에 기인한다[40]. 초음파 조사시간의 증가와 함께 샘플의 표면적과 세공용적은 계속적으로 감소되었다.

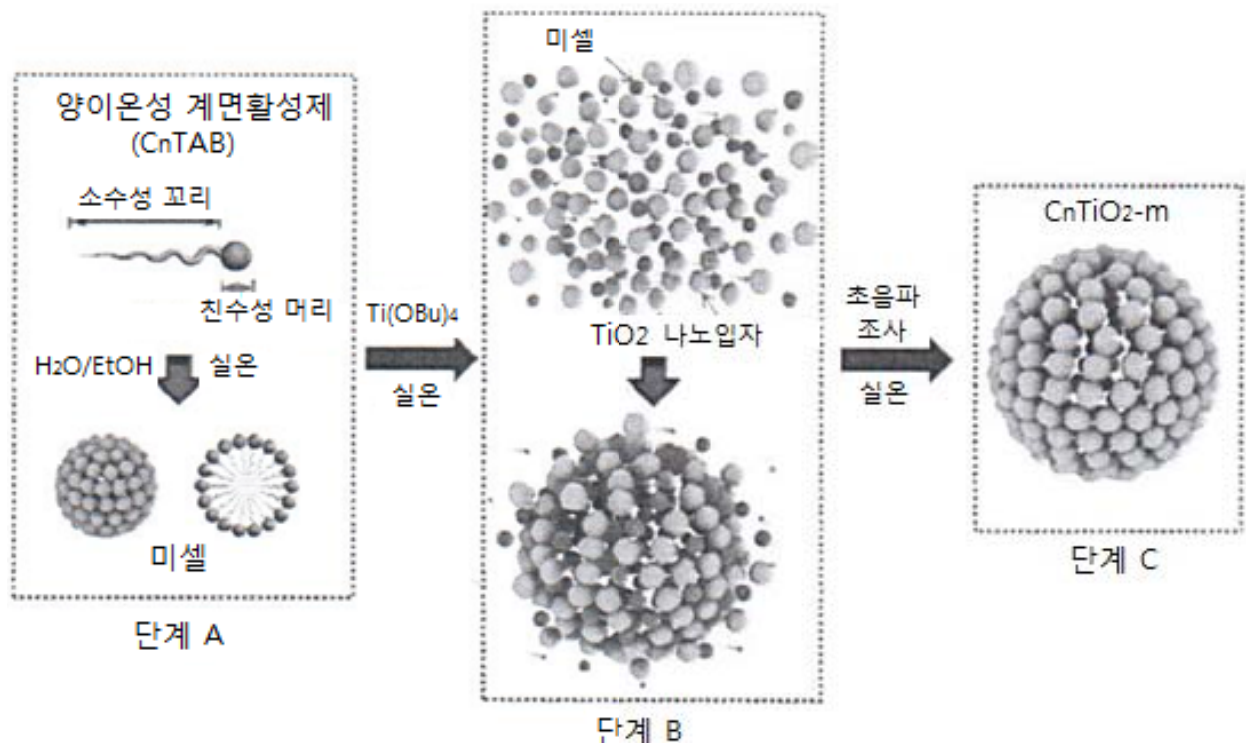
C₁₂TiO₂-40 샘플은 400 °C (C₁₂TiO₂-40-C)에서 소성되었고, 이것의 표면적은 451.9 m²/g (C₁₂TiO₂-40)에서 263.6 m²/g으로 극적인 감소를 유발했다. 표면적 내부에서 이와 같은 감소는 TiO₂ 결정체의 성장과 나노 기공구조의 붕괴에 기인할지도 모른다. 다른 계면활성제의 사용을 포함하는 방법에 의하여 합성된 C₁₂TiO₂-40, C₁₄TiO₂-40, C₁₆TiO₂-40, C₁₈TiO₂-40 샘플의 탄소 사슬 길이의 지속적인 증가와 함께 표면적은 451.9 m²/g에서 399.1 m²/g으로 감소되었고, 세공지름은 1.87 nm에서 2.31 nm로 꾸준히 증가되었다.

Figure 2-2-1은 입자크기, 결정도와 형태를 조사하기 위해서 사용되었던 CnTiO₂-m 샘플의 FE-SEM과 HR-TEM의 화상을 나타낸다. 초음파 조사의 독특한 조건에 의한 CnTAB의 저하에 기인하여 C₁₂TiO₂-40(~25nm)의 지름은 C₁₂TiO₂(~40nm)의 지름보다 1.6배나 작은 것으로 밝혀졌다(Figure S1 ; 1a 와 1b).

C₁₂TiO₂-40은 약 25 nm 지름범위를 가지는 무작위로 형성된 응집체 입자에 대한 형태변화를 야기했다. 이 변화는 무작위로 형성된 응집체 입자를 야기했던 CnTiO₂-m 나노 입자의 빠른 응결에 기인한다(Figure 1b). C₁₂TiO₂-40의 특성조사에 의하여 HR-TEM 화상은 (Figure 1c와 1d)에서 보는 바와 같이 얻어졌다. 나노 기공들의 벽은 연결된 CnTiO₂-m 나노입자로 구성되었다(Figure 1c). HR-TEM 화상과 전자회절 화상(Figure 1d)은 세공벽이 약 6 nm 평균 결정자 크기와 함께 응집된 나노 결정체 아나타제/브루카이트로 구성된 것으로 밝혀졌다. HR-TEM 결과로부터 얻어진 결정자 크기는 XRD 값과 일치했다. 결정영역은 명백히 용해된 격자대의 세트를 가지는 것으로 C₁₂TiO₂-40의 높은 결정도를 증명하였다.

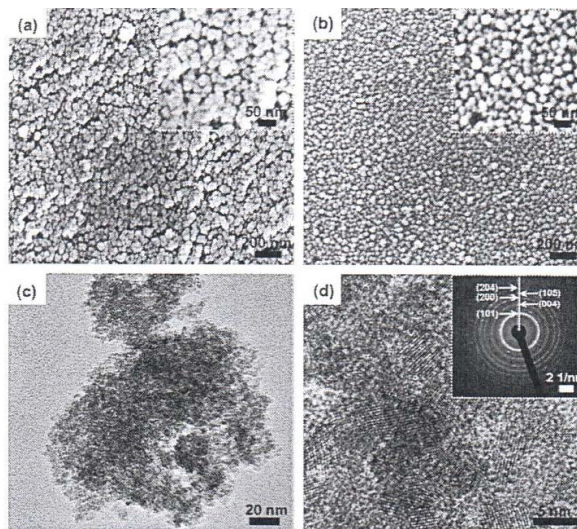
일반적으로 안정성은 실제적 사용에 있어서 재활용을 위해서 가장 중요하다. Figure 2-2-2에서 보는 바와 같이 1회 주기는 0~70분이었고(UV 조사시간) 매번 탈색이 확인되었다. 그 결과는 15회 후에 탈색이 93.1%로 감소한 것을 보여주었으며, 이것은 C₁₂TiO₂-40의 광촉매 활성능력이 우수하다는 것을 나타낸다. 매번 탈색의 감소는 촉매제의 손실에 기인한다.

C₁₂TiO₂-40의 유기오염물 제거효율이 15회 후에도 거



* 출처 : Chemical Engineering Journal, Vol. 223, p. 212.

Scheme 1. Possible mechanism for formation of CnTiO₂-m with high crystallinity while retaining large surface area.



* 출처 : Chemical Engineering Journal, Vol. 223, p. 211.

Figure 2-2-1. FE-SEM images of the (a) $C_{12}TiO_2$ and (b) $C_{12}TiO_2-40$ samples. (c and d) HR-TEM images of $C_{12}TiO_2-40$ photocatalysts at different magnifications.

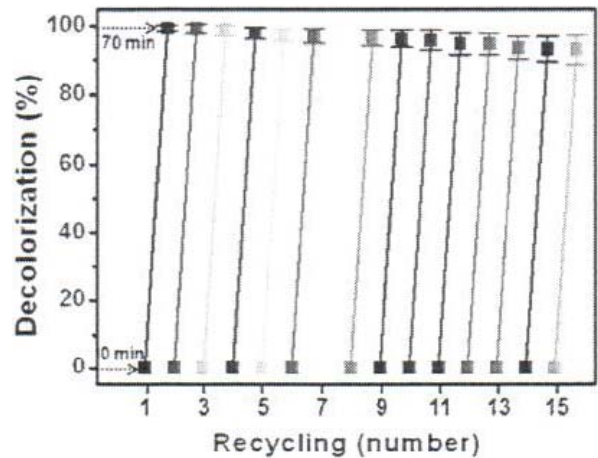
의 똑같이 남은 것이 확실하다. 이것은 촉매제가 매우 안정한 것으로 밝혀졌다. 따라서 안정적 $C_{12}TiO_2-40$ 의 재생 활용도는 가능하고, 그의 유기오염물에 대한 안정성은 만족스러운 수준이었다. 필자들이 합성한 광촉매의 결과로부터 C_nTiO_2-m 의 안정성과 광촉매 활성은 다른 보고된 광촉매 것보다 더욱 높다는 것이 밝혀졌다.

아나타제와 아나타제/브루카이트 C_nTiO_2-m 광촉매는 전형적인 열처리 없이 초음파 조사와 졸-겔 프로세스에 의하여 실온에서 합성되었다. 합성된 아나타제와 아나타제/브루카이트 C_nTiO_2-m 의 광촉매 활성은 P25, TiO_2-5 nm, TiO_2-40 nm의 것보다 훨씬 높게 나타났다.

이 연구에서 사용되었던 $C_{12}TiO_2-40$ 에 있어서 광촉매 활성의 재활용은 매우 훌륭했다. 이것은 파괴적인 열처리 없이 실온에서 합성으로 인한 C_nTiO_2-m 의 넓은 표면적, 높은 다공성과 이중 결정도에 기인한다고 생각된다. 이와 같은 결과는 C_nTiO_2-m 이 고효율 수질처리, 발병하는 미생물의 비활성화, 오염물질의 물리적 분리와 자가 오염방지 활동과 같은 몇 가지 유망한 적용에 대한 활용도를 나타내기 때문에 앞으로 광촉매로서의 기능이 크게 기대된다.

2. 3. 2종류 안정제를 통한 상 분리에 의하여 초친수성 다공성 TiO_2 박막의 제조

표면상에 원형의 세공을 가지는 산화티타늄(TiO_2) 박



* 출처 : Chemical Engineering Journal, Vol. 223, p. 213.

Figure 2-2-2. Recycling results of the $C_{12}TiO_2-40$ in decolorization for reactive black 5(RB 5)solution.

막을 제조하기 위한 방법이 개발되었다. 세공은 아세틸 아세톤(AcAc)과 디에탄올아민(DEA)을 안정제로 사용하는 전구체 용액으로부터 유도되었다. 박막을 위하여 상호 연결되거나 고립된 세공형태는 AcAc와 DEA의 존재와 함께 졸-겔 과정에서 상 분리와 관련되어 설명되었다. 세공의 연결성과 겔의 골격과 함께 대공극 크기는 DEA 양에서 준비를 위한 적절한 세공물질을 선택하거나 졸-겔 전환시간을 규제함으로써 통제될 수 있다. 그 결과로 나타난 박막의 습윤 행동은 접촉각 측정에 의하여 특징지어졌다. 상호 연결되거나 상대적으로 고립된 세공을 가지는 TiO_2 박막은 비록 자외선 조사에 노출되지 않았지만, 높은 친수성의 특성을 보여주었다.

이산화티타늄(TiO_2)은 훌륭한 시각적, 화학적 친수성 특성으로 인하여 많은 산업응용에 폭넓게 사용되는 광촉매 수용성 물질이다. 특수한 표면형태와 넓은 표면영역을 소개하는 다공성 나노 구조화된 TiO_2 박막의 설계는 향상된 광촉매 활성, 빛에 의하여 유발된 친수성과 다른 잠재적 응용에 있어서 상당한 관심을 받아왔다[41~44]. 졸-겔 방법[45], 박막 증착기술[46], 화학증기증착(CVD), 초음파분무 열분해[47], 수열합성법[48]을 포함하는 다양한 방법론이 나노기공 TiO_2 박막을 형성시키기 위해서 개발되어 왔다. 특히, 졸-겔 과정은 다른 첨가물과 함께 구조를 통제하기 쉬운 것과 같은 많은 매력적인 장점으로 인하여 얇은 산화막의 다공성 구조의 설계를 위해서 가장 많이 사용되는 기술 중의 하나이다.

졸-겔 방법에 있어서, 착화합물 혹은 안정제는 금속알콕사이드의 가수분해 비율을 통제하고, 상응하는 막의

부착, 투명성과 품질을 향상시키는데 있어서 잘 알려진 첨가물이다. 착화합물의 안정화작용은 알콕사이드와 함께 킬레이트 화합물의 형성능력 결과이다. 안정적 내수 전도체용액은 알콕사이드와 결합하고, 킬레이트 화합물 형성으로 전환하는 몇 가지 유형의 안정제에 의하여 얻어질 수 있다(예, 디에탄올아민, 아세틸아세톤, 혹은 아세트산). 부가적으로 아세틸아세톤과 디에탄올아민은 금속 알콕사이드 가수분해와 침전물을 통제하기 위한 억제제로서 사용되어 왔다. 따라서 형판과 착화합물은 졸-겔법으로 다공성 TiO₂ 박막의 설계를 위해서 가끔 사용되었지만, 몇 가지 다공성막은 템플릿 방법에 의하지 않는 졸-겔 방법에 의하여 합성되어 왔다.

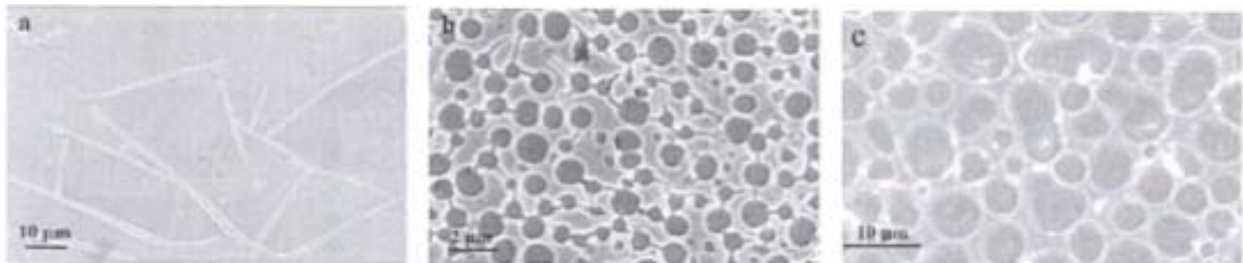
이 연구에서 필자들은 졸-겔 과정에서 2종류의 안정제를 사용하는 것으로 준비된 다공성 TiO₂ 박막의 표면 초소형 구조에 대한 연구를 최초로 발표했다. 전통적으로 준비된 TiO₂ 박막과 다공성 TiO₂ 박막의 비교는 준비방법의 중대성을 보여준 것이다. 여기서 필자들은 용액의 대부분에 존재하는 교질입자의 생성에 근거한 원형 거대공극을 위해 가능한 형성 메커니즘을 보여주었고 다공성 박막의 특성에 대해서 토론하고 있다.

TiO₂ 박막의 제조에 있어서는 테트라부톡시티타늄 [M=340.35, Ti(OC₄H₉)₄; Ti(OBu)₄], 아세틸아세톤[M=100.12, CH₃(CO)CH₂(CO)CH₃; AcAc], 디에탄올아민 [M=105.14, HN(CH₂CH₂OH)₂; DEA], 에탄올[M=46.07, CH₃CH₂OH; EtOH], 질산(HNO₃)을 준비하여 사용했

다. 출발용액의 준비에 있어서는 AcAc와 DEA의 추가에 따라 에탄올(C₂H₅OH)의 10 ml 테트라부톡시티타늄을 혼합했다. 다공성 표면의 형성 메커니즘은 각각 A1, A2, A3로 불리는 DEA의 다른 양(1 ml, 2 ml 및 3 ml)이 사용되었다. 30분 동안 이 용액을 혼합한 후에, 10 ml 에탄올의 혼합물, 10 ml의 탈이온화시킨 물과 1 HNO₃가 추가되었고, 이 혼합은 상온에서 3시간 동안 계속되었다. 전도체 용액내의 각 화학물질과 관계있는 용량비율은 [Ti(OC₄H₉)₄ : AcAc : C₂H₅OH = 1 : 0.2 : 10]이었으며, 모든 용액은 3시간 동안 숙성되었다.

전도체 졸의 준비는 아세톤으로 세척되고 건조된 투명한 유리기판과 미세유리 슬라이드에 연속적으로 30초 동안 3000 rpm의 회전속도 및 20초 동안 800 rpm 회전속도로 회전 코팅되었다. 이 과정은 박막에서 요구되는 두께를 파악하기 위해서 3~4회 반복되었다. 이 코팅은 30분 동안 100°C에서 건조되었고, 5°C/min 가열속도로써 500°C로 대기 중에서 소성되었으며, 1시간 동안 500°C로 유지되었다. TiO₂ 박막의 형태는 LEO1530 VP 전개방출 주사전자현미경(SEM)에 의하여 조사되었다. 원자간력 현미경(AFM) 측정은 3 μm × 3 μm를 가지는 기구(CSPM 2003)를 이용하고, 스캔영역과 이미지는 나노프로브컨틸레버를 이용하여 접촉모드 주위환경내에서 얻어졌다.

물을 위한 접촉각(WCA)은 Dataphysics Co. Germany로부터 OCA40 접촉각 각도계를 이용하여 측정되었다.



* 출처 : Applied Surface Science, Vol. 257, p. 4775.

Figure 2-3-1. SEM micrographs of TiO₂ thin films at three different volume ratio of AcAc : DEA : Ti(OBu)₄ (a) A1-AcAc : DEA = 2 : 1, (b) A2-AcAc : DEA = 1 : 1, (c) A3-AcAc : DEA = 2 : 3.

Table 2-3-1. component ratio of double complexing agents system.

Sample	Complexing agents/ml	Water/ml	HNO ₃ /ml	pH
A1	AcAc 2 : DEA 1	10	1	2.12
A2	AcAc 2 : DEA 2	10	1	6.57
A3	AcAc 2 : DEA 3	10	1	7.75

출처 : Applied Surface Science, Vol. 257, p. 4775.

전형적으로 막표면의 다른 위치에서 얻어진 5회 측정의 평균값은 WCA의 값으로 채택되었다. Figure 2-3-1은 3시간 동안 동일 숙성시간 후에 안정제의 다른 양과 함께 500°C로 가열된 TiO₂ 박막의 위상이미지를 나타낸다 [(A1); AcAc 2ml와 DEA 1ml, (A2); AcAc 2ml와 DEA 2ml, (A3); AcAc 2ml와 DEA 3ml].

각 구성성분 용액 시스템의 비율은 Table 2-3-1에 주어졌다. 추가되는 양에 따라서 혼합은 TiO₂ 박막의 표면 형태를 변화시켰다. 도표 내에서 TiO₂-A1 박막 위에 명백한 선이 발견되었다. DEA를 2 ml로 증가시켰을 때 서로 연결된 대공극은 이례적으로 형성되었고, DEA가 3 ml로 향상될 때에 TiO₂ 표면은 더 큰 고립된 세공이 되었다. TiO₂-A2는 표면에 평균크기 약 1 μm를 가지는 일반적인 많은 세공을 제공했고, 이것은 소결 후 8 μm 평균크기를 가졌던 TiO₂-A3 샘플에서 측정되었던 다공성 크기보다 조금 더 작았다.

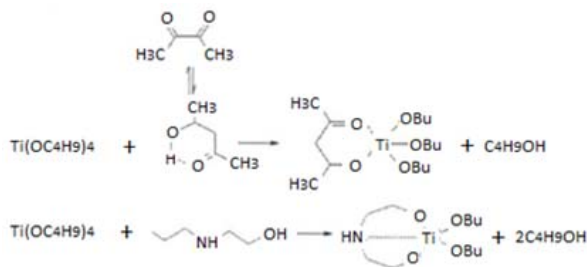
실험에서 AcAc 혹은 DEA를 독점적 안정제로 사용하면 평평하고 얇은 TiO₂ 박막이 AcAc와 DEA가 단지 Ti(OBu)₄와 결합한 억제제로 역할을 하기 때문에 금속알

콕사이드의 가수분해와 침전비율을 통제할 수 있다는 가정에서 나타날 것이다. 만일 다공성 구조를 설계한다면 형판물질 혹은 계면활성제와 같은 다른 물질이 필요하다. 반응은 다음과 같이 일어날 것으로 추정된다.

복잡한 결과물 Ti(OBu)_{4-x}(acac)_x와 Ti(OBu)_{4-x}(DEA)_x는 AcAc와 DEA가 모두 Ti(OBu)₄ 전구체의 가수분해 과정에서 용액에 물을 첨가한 후에 생성된다. 이 반응은 수소결합을 가지는 극성 용매가 Ti(OBu)_{4-x}(acac)_x와 Ti(OBu)_{4-x}(DEA)_x의 형성을 야기한다. 이들은 성장하는 올리고머의 상대적으로 좁은 분배뿐만이 아니고, 탈수와 탈부탄화를 포함하는 응결반응을 유도한다. 이 상황은 AcAc와 DEA가 착화합물로 사용되었을 때 완전히 바뀐다. 에탄올, 물, HNO₃로 구성된 혼합물을 서서히 적하하면 DEA와 결합한 티타늄알콕사이드는 가수분해에 있어서 DEA보다 AcAc 복합체에 대한 능력이 강하기 때문에 AcAc 중축합을 향한 더욱 높은 반응성을 나타낸다. 다른 한편으로 낮은 기반인 DEA는 TiO₂ 용액을 위한 상분리의 발전을 재촉하는 중축합물의 축진을 가능하게 하는 추가적 물을 생성시키고, HNO₃를 중성화시킨다. 초과적인 수용액내에서 빠르게 발생하는 탈부탄화 응집과 탈수 응집은 용액의 극성이 높게 유지되는 동안에 히드록시기를 소비시키는 것으로 겔상의 극성을 점차로 감소시킨다. 따라서 중축합 과정에서 상분리는 극성용매와 중축합된 무기질중간의 혼화성 감소에 의하여 이루어지고 있다.

Figure 2-3-2에서 보는 바와 같이 졸-겔 시스템은 겔과 유체 상으로부터 구성된 마이크로미터 범위의 이질성을 형성시키기 위해서 상분리를 일으킨다. 분리된 상이 매우 지속적이고 연속적인 복합구조는 졸-겔 변환과정인 숙성시간에 따라서 상분리가 평행으로 유도될 때 얻어진다. 상 형성시간은 가수분해과정을 유발하는 DEA의 추가적 양에 따라서 단축될 것이다. 상기 Figure 2-3-1에서 언급한 2 ml의 추가적 양과 1 ml의 AcAc에서 DEA는 동일한 숙성시간에 다공성 구조 제조에 큰 영향을 주지 않았지만, DEA 양의 증가에 따라서 숙성시간은 약간 감소했다.

DEA는 명백하게 숙성시간에 영향을 주었다. 48시간 숙성시간 후에 TiO₂ 용액은 Figure 2-3-3의 표면 위에 반영된 더욱 복잡한 상분리(샘플 A2)로 나타났다. 더욱, 상분리의 발전을 늦추는 다른 요소는 pH이다. TiO₂-A1의 용액 pH가 2.2인 것으로, 이것은 TiO₂ 등전위점 혹은 pH=5.5~6.0보다 훨씬 낮다. 이 상황에서 알콕시가 유도된 올리고머는 긍정적으로 중축되고, 상분리에 대한 장애를 제거하여 연속적 응결에 의한 더 넓은 분배에서 성장된 조건의 정전기 반발에 의하여 안정화 된다.

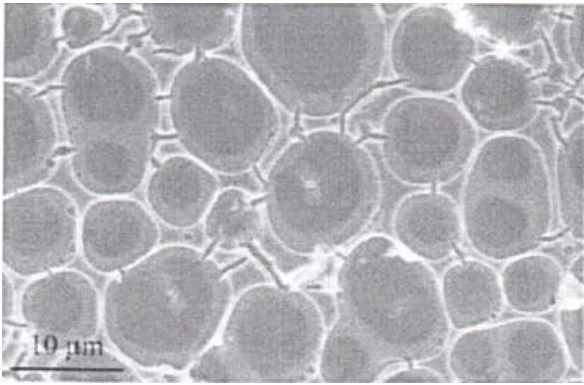


* 출처 : Applied Surface Science, Vol. 257, p. 4776.



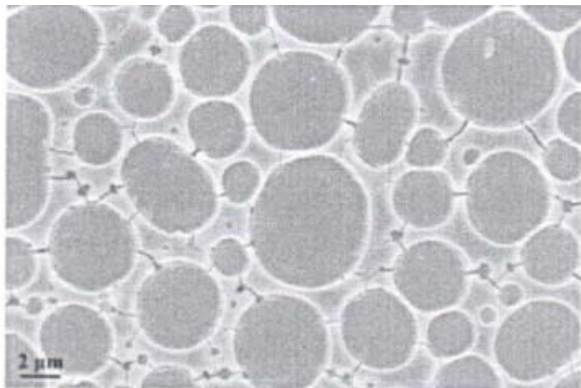
* 출처 : Applied Surface Science, Vol. 257, p. 4776.

Figure 2-3-2. Time evolution in a sol-gel system of developing phase separation.



* 출처 : Applied Surface Science, Vol. 257, p. 4777.

Figure 2-3-3. FE-SEM image of sample A2 aged after 48h.

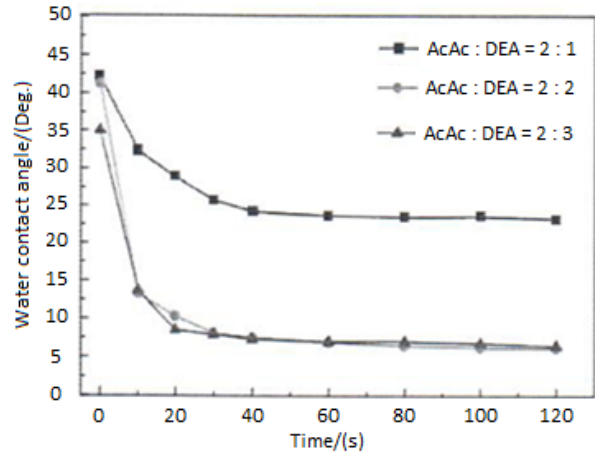


* 출처 : Applied Surface Science, Vol. 257, p. 4777.

Figure 2-3-4. TiO₂-A3 film sintering after 85°C.

Figure 2-3-4는 동일한 숙성시간 내에서 혼합(AcAc 2 ml와 DEA 3 ml)을 포함하는 동일한 에탄올 전구체 용액으로부터 하소된 TiO₂ 박막(1시간 동안 85°C에서 하소)의 표면형태를 나타낸다. 이것은 위에서 언급한 시스템의 상 분리 메커니즘에 관한 유리한 증거를 제공한다. 고립된 세공이 에탄올 용액의 증발 후에 나타났다(에탄올 비점은 78.3°C). 더욱이 용액상의 에탄올이 열처리에 의하여 제거될 때 다공성 네트워크 구조가 그림에서 보는 바와 같이 형성될 수 있다.

Figure 2-3-5는 TiO₂ 박막 상에서 1 μl 물의 일시적 접촉각을 나타낸다. 다공성 박막 위에서 결합하여 선을 가지는 TiO₂-A1 박막을 위한 친수성은 주변의 대기에서 물(23.3°)과 함께 작은 접촉각을 가진다. 이전의 실험에서 세공이 없는 TiO₂ 박막의 친수성은 더욱 좁은 밴드 갭, TiO₂ 박막내의 아나타제를 위한 최고뿐만이 아니고, 빛 아래에서 TiO₂ 박막의 산소결함 형성으로 볼 수 있다. 용액 A1에 의하여 준비된 기질은 120초 내에서 23.3°의 평



* 출처 : Applied Surface Science, Vol. 257, p. 4777.

Figure 2-3-5. Water contact angle of the TiO₂ films without UV illumination.

균 WCA를 보여 주었던 동안에, 용액 A2와 A3으로부터 준비된 샘플은 UV 조사 없이 초친수성을 보여 주었고, WCA는 120초 내에서 각각 6.2°와 6.5°가 되었다.

높은 표면 거칠기가 다공성 박막 위의 물 접촉각을 감소시킨다는 것은 명백하다. 여기서 나노 입자의 내향적으로 높은 수준의 습윤은 친수성을 위해서 이상적인 조건으로 설립된 코팅의 다공성 특성과 거칠기의 2배였다. 관찰된 친수성과 연관된 경로 메커니즘에 대해서 토론하는 것은 중요하다. 거친 표면은 접촉각을 바꾸고 미소구조 형태는 또한 영향을 줄 수 있는 것으로 보고되었다. 따라서 실험에서 세공의 모양은 실험 표면의 형태에 영향을 주는 요소로 나타났다.

안정한 작용제[디에탄올아민(DEA)과 아세틸아세톤(AcAc)]의 존재 하에서 테트라부톡시티타늄으로부터 나노 다공성 TiO₂ 박막에서 유도된 졸-겔 과정의 합성이 수행되었다. DEA와 AcAc의 혼합물로부터 이루어진 상 분리의 발전은 형성된 TiO₂가 서로 연결되거나 고립된 나노박막의 미세구조에 큰 영향을 주는 것으로 밝혀졌다. 선과 세공 구조의 개발은 졸-겔 전환의 DEA 양과 시간척도에 근거하였다. 이 과정은 형판 반응제에 대한 재분류 없이 다공성 표면의 생산을 가능하게 한다. 박막의 최종 세공은 열처리를 통한 용매 상의 휘발, 분해, 연소에 의하여 얻어질 수 있다. Wenzel-Cassie의 변환기준으로부터 유추해 볼 때, 상 분리로부터 준비된 다공성의 TiO₂ 박막의 습윤성은 Cassie-Bartex 모델에 의해서 특징될 수 있다. 2개의 다른 물질(시험 액체와 고체)로 구성된 형태는 접촉각의 효율적인 감소를 발생시킨다.

3. 결 론

현재, 이산화티탄(TiO_2) 등에 관한 광촉매 연구는 세계의 많은 연구자들이 수행하고 있다. 그 중에서도 물의 광분해에 관한 연구는 에너지 문제해결의 실마리로서 크게 기대되고 있다. 실제로 많은 연구자가 각종 복합금속 산화물재료를 개발하고 있으며, 10여 년 전에 비하면 훨씬 효율이 높은 물의 광분해를 달성하고 있다. 이와 같은 연구의 대부분은 주로 재료탐색으로 이루어지고 있으며, 아직도 여지가 많다고 생각된다. 광촉매 재료표면(물과의 계면)의 반응메커니즘에 있어서 최근의 복합재료는 물론이고, 가장 이해가 진전되었다고 생각되는 이산화티탄도 아직 해명되지 못한 점이 많다. 지금까지 많은 연구에 있어서 여러 가지 첨가물을 가하기도 하고, 다른 재료와 접합시켜서 최적의 밴드구조를 구축시키는 것(밴드 엔지니어링)에 주안점이 놓여 있다. 최근에는 광촉매물질로서 산화물질-카본나노튜브, 산화물질-그래핀 나노복합체 등이 광범위하게 연구되고 있다. 한편, 고결정성 나노기공 이산화티탄 입자는 우수한 광촉매효과를 가지고 있기 때문에, 공기정화제품, 항균-바이러스 필터 등의 일상생활에서 사용되는 제품들뿐만이 아니고, 메모리소자, 논리소자, 염료 감응형 광전지, 가스센서, 바이오센서, 유연소자 등에 활용되고 있다. 또한 태양전지, 수소에너지, 물의 정화 등의 Green energy 분야에도 응용되고 있다.

감 사

이 논문은 미래창조과학부의 과학기술진흥기금과 복권기금출연사업으로 한국과학기술정보연구원이 수행하는 RESEAT 프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. T. Yonezawa, H. Matsune, and T. Kunitake, Layered Nanocomposite of Close-Packed Gold Nanoparticles and TiO_2 Gel Layers, *Chem. Mater.*, **11**(1), 33~35, 1999.
2. P. Falaras, A.P. Xagas, Roughness and fractality of nanostructured TiO_2 films prepared via sol-gel technique, *J. Mater. Sci.*, **37**, 3855~3860, 2002.
3. Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit, D. Bersani, and P.P. Lottici, J. Robichaud, Low Temperature Sol-Gel Preparation of Nanocrystalline TiO_2 Thin Films, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **24**, 247~254, 2002.
4. A. Matsuda, Y. Kotani, T. Kogure, M. Tatsumisago, T. Minami, Transparent Anatase Nanocomposite Films by the Sol- Gel Process at Low Temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 229~231, 2000.
5. A. Matsuda, T. Kogure, Y. Matsuno, S. Katayama, T. Tsuno, N. Tohge, T. Minami, Structural Changes of Sol - Gel-Derived TiO_2 - SiO_2 Coatings in an Environment of High Temperature and High Humidity, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2899~2903, 1993.
6. M.S.W. Vong, N. Bazin, P.A. Sermon, Chemical Modification of Silica Gels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8**, 499~505, 1997.
7. H. Segawa, J. Fukuyoshi, K. Tateishi, K. Tanaka, K. Yoshida, Anatase TiO_2 film from sol-gel process added polyvinylpyrrolidone, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 687~690, 2003.
8. K. Kajihara, T. Yao, Macroporous Morphology of the Titania Films Prepared by a Sol-Gel Dip-Coating Method from the System Containing Poly(ethylene glycol). IV. General Principle of Morphology Formation and Effect of Heat Treatment, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **17**, 173~184, 2000.
9. J.G. Yu, J.C. Yu, B. Cheng, X.J. Zhao, Z. Zheng, A.S.K. Li, Atomic Force Microscopic Studies of Porous TiO_2 Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **24**, 229~240, 2002.
10. L. Zhang, Y. Zhu, Y. He, W. Li, H. Sun, Preparation and performances of mesoporous TiO_2 film photocatalyst supported on stainless steel, *Appl. Catal., B. Environ.*, **40**, 287~292, 2003.
11. G. Cernuto, N. Masciocchi, A. Cevellino, G.M. Colonna, A. Guagliardi, Size and shape dependence of the photocatalytic activity of TiO_2 nanocrystals: a total scattering Debye function study, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3114~3119, 2011.
12. X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.*, **107**, 2891~2959, 2011.
13. J. Du, W. Chen, C. Zhang, Y. Liu, C. Zhao, Y. Dai, Hydrothermal synthesis of porous TiO_2 micro-

- spheres and their photocatalytic degradation of gaseous benzene, *Chem. Eng. J.* **170**, 53~58, 2011.
14. F. Guzman, S.S.C. Chuang, Tracing, the reaction steps involving oxygen and IR observable species in ethanol photocatalytic oxidation on TiO₂, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1502~1503, 2010.
 15. C Shen, Y.J. Wang, J.H. Xu, G.S. Luo, Facile synthesis and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on porous glass beads, *Chem. Eng. J.* **209**, 478~485, 2012.
 16. N. Wu, J. Wang, D.N. Tafen, H. Wang, J.G. Zheng, J.P. Lewis, X. Liu, S.S. Leonard, A. Manivannan, Shape- enhanced photocatalytic activity of single-crystalline anatase TiO₂ (101) nanobelts, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6679~6685, 2010.
 17. A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.*, **63**, 515~582, 2008.
 18. H.U. Lee, K. Ahn, S.Y. Jeong, C.R. Cho, J.P. Kim, J.S. Bae, H.G. Kim, S.H. Kwon, H.W. Lee, Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanobarbed fibers treated with atmospheric pressure plasma using O₂ gas, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 223111~223113, 2010.
 19. G. Liu, C. Sun, H.G. Yang, S.C. Smith, L. Wang, G.Q. Lu, H.M. Cheng, Nanosized anatase TiO₂ single crystals for enhanced photocatalytic activity, *Chem. Commun.*, **45**, 755~757, 2010.
 20. K. Lee, D. Kim, P. Roy, I. Paramasivam, B.I. Birajdar, E. Spiecker, P. Schmuki, Anodic Formation of Thick Anatase TiO₂ Mesosponge Layers for High-Efficiency Photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1478~1479, 2010.
 21. Y.F. Li, Z.P. Liu, Particle size, shape and activity for photocatalysis on titania anatase nanoparticles in aqueous surroundings, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15743~15752, 2011.
 22. S. Liu, J. YU, M. Jaroniec, Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO₂ microspheres composed on anatase polyhedral with exposed 001 facets, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11914~11916, 2010.
 23. X. Sun, Y. Shi, P. Zhang, C. Zheng, X. Zheng, F. Zhang, Y. Zhang, N. Guan, D. Zhao, C.D. Stucky, Container effect in nanocasting synthesis of mesoporous metal oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14542~14545, 2011.
 24. P. Hartmann, D.K. Lee, B.M. Smarsly, J. Janek, Mesoporous TiO₂: comparison of classical sol-gel and nanoparticle based photoelectrodes for the water splitting reaction, *ACS Nano* **4**, 3147~3154, 2010.
 25. H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abe, Direct synthesis of mesoporous titania particles having a crystalline wall, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16396~16397, 2005.
 26. D.S. Kim, S.Y. Kwak, The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. A: General* **323**, 110~118, 2007.
 27. M.M. Mohamed, W.A. Bayoumy, M. Khairy, M.A. Mousa, Synthesis of micromesoporous TiO₂ materials assembled via cationic surfactants: morphology, thermal stability and surface acidity characteristics, *Micropor, Mesopor, Mater.* **103**, 174~183, 2007.
 28. T. Peng, D. Zhao, K. Dai, W. Shi, K. Hirao, Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity, *J. Phys. Chem.* **B 109**, 4947~4952, 2005.
 29. D. Wang, D. Choi, Z. Yang, V.V. Viswanathan, Z. Nie, C. Wang, Y. Song, J.G. Zhang, J. Lie, Synthesis and Li-ion insertion properties of highly crystalline mesoporous rutile TiO₂, *Chem. Mater.*, **20**, 3435~3442, 2008.
 30. A. Mitra, A. Bhaumik, B.K. Paul, Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide using self-assembly of sodium dodecyl sulfate and benzyl alcohol systems as templates, *Micropor, Mesopor, Mater.*, **109**, 66~72, 2008.
 31. J. Ye, W. Liu, J. Cai, S. Chen, X. Zhao, H. Zhou, L. Qi, Nanoporous anatase TiO₂ mesocrystals: additive-free synthesis, remarkable crystalline-phase stability, and improved lithium insertion behavior, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 933~940, 2011.
 32. G.J. de A.A. Soler-Illia, A. Louis, C. Sanchez,

- Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly, *Chem. Mater.*, **14**, 750~759, 2002.
33. A. Jena, R. Vinu, S.A. Shivashankar, G. Madras, Microwave assisted synthesis of nanostructured titanium dioxide with high photocatalytic activity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 9636~9643, 2010.
 34. A. Sun, Z. Li., M. Li, G. Xu, Y. Li, P. Cui, Room temperature synthesis of spherical mesoporous titania, *Powder Technol.*, **201**, 130~137, 2010.
 35. G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, High purity anatase TiO₂ nanocrystals: near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8659~8666, 2005.
 36. S. Han, S.H. Choi, S.S. Kim, M. Cho, B. Jang, D.Y. Kim, J. Yoon, T. Hyeon, Low-temperature synthesis of highly crystalline TiO₂ nanocrystals and their application to photocatalysis, *Small* **1**, 812~816, 2005.
 37. D.S. Zhang, T. Yoshida, T. Oekermann, K. Furuta, H. Minoura, room-temperature synthesis of porous nanoparticulate TiO₂ films for flexible dye-sensitized solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1228~1234, 2005.
 38. K. Prasad, D.V. Pinjari, A.B. Pandit, S.T. Mhaske, Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique, *Ultra. Sonochem.*, **17**, 409~415, 2010.
 39. L. González-Reyes, I. Hernández-Pérez, L. Diaz-Barriga Arceo, H. Dorantes-Rosales, E. Arce-Estrada, R. Suárez-Parra, J.J. Cruz-Rivera, Temperature effects during Ostwald ripening on structural and bandgap properties of TiO₂ nanoparticles prepared by sonochemical synthesis, *J. Mater. Sci. Eng. B* **175**, 9~13, 2010.
 40. H.U. Lee, S.H. Choi, B. Son, S.J. Lee, H.J. Kim, J. Lee, Highly visible-light active nanoporous TiO₂ photocatalysts for efficient solar photocatalytic application, *Appl. Catal. B: Environ.*, **129**, 106~113, 2013.
 41. N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 1028~1935, 2003.
 42. Y. Suda, H. Kawasaki, T. Ueda, T. Ohshima, Preparation of high quality nitrogen doped TiO₂ thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method, *Thin Solid Films*, **453**, 162~166, 2004.
 43. J.G. Yu, X.J. Zhao, Q.N. Zhao, Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, **379**, 7~14, 2000.
 44. N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, Preparation of Transparent TiO₂ Thin Film Photocatalyst and Its Photocatalytic Activity, *Chemistry Letters* (**9**), 841~842, 1995.
 45. J.Y. Zheng, H. Yu, X.J. Li, S.Q. Zhang, Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nano-structured thin film with a silver hierarchical configuration, *Applied Surface Science*, **254**, 1630~1635, 2008.
 46. S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **392**, 338~344, 2001.
 47. M. Okuya, K. Nakade, S. Kaneko, Porous TiO₂ thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **70**, 425~435, 2002.
 48. K.J. Xu, G.Q. Zhu, Preparation and characterization of nano-La (S, C)-TiO₂ oriented films by template hydrothermal synthesis, *Applied Surface Science*, **255**, 6691~6695, 2009.