

## 에어로졸공정에 의한 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말의 제조 및 공극특성

장한권 · 장희동<sup>†</sup> · 박진호\* · 조 국 · 길대섭

한국지질자원연구원 나노물질연구팀  
305-350 대전시 유성구 가정동 30  
\*서강대학교 화학생명공학과  
121-742 서울시 마포구 신수동 1  
(2008년 1월 2일 접수, 2008년 1월 18일 채택)

### Fabrication and Characterization of Porous TiO<sub>2</sub> Powder by Aerosol Process

Han Kwon Chang, Hee Dong Jang<sup>†</sup>, Jin Ho Park\*, Kuk Cho and Dae Sup Kil

Nano-materials Group, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

\*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

(Received 2 January 2008; accepted 18 January 2008)

#### 요 약

Aerosol templating 법을 이용하여 두 종류의 출발물질 용액(TiO<sub>2</sub> 나노분말/PS 콜로이드 혼합용액 및 TTIP/PS 혼합 용액)으로부터 mesopore 및 macropore를 동시에 가지는 다공성 TiO<sub>2</sub> 나노구조체 분말을 제조하였다. TiO<sub>2</sub>에 대한 PS 분말의 혼합비 및 반응기 온도가 다공성 나노구조체 분말의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. TiO<sub>2</sub> 나노분말을 출발 물질로 사용한 경우, PS/TiO<sub>2</sub> 무게 혼합비를 0.79에서 1.31로 증가시킴에 따라 macropore의 증가가 SEM을 통하여 관찰되었으며 비표면적과 mesopore volume은 각각 31.6 m<sup>2</sup>/g에서 39.1 m<sup>2</sup>/g으로, 0.068 cm<sup>3</sup>/g에서 0.89 cm<sup>3</sup>/g으로 증가하였다. TTIP 전구체를 사용한 경우, 동일조건에서 제조한 분말의 비표면적 및 mesopore volume이 각각 67% 및 75% 감소하였다.

**Abstract** – Porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles containing both mesopores and macropores were fabricated by utilizing an aerosol templating method from two kinds of starting materials (colloidal mixture of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and PS particles, and that of TTIP solution and PS particles). The effects of mixing ratio of PS to TiO<sub>2</sub> and reactor temperature on the particle properties were investigated. When TiO<sub>2</sub> nanoparticles were used as starting materials, the increase of macropores number was observed by SEM and the specific surface area and total pore volume were increased from 31.6 m<sup>2</sup>/g to 39.1 m<sup>2</sup>/g and 0.068 cm<sup>3</sup>/g to 0.089 cm<sup>3</sup>/g, respectively, by increasing the weight mixing ratio of PS/TiO<sub>2</sub> from 0.79 to 1.31. When TTIP was used as precursor, the specific surface area and mesopore volume of particles prepared at same condition decreased by 67% and 75%, respectively.

Key words: Aerosol Templating Method, Porous TiO<sub>2</sub>, Mesopore, Macropore

#### 1. 서 론

이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>) 분말은 광효율이 높을 뿐만 아니라 화학 및 광부식에 대한 탁월한 안정성을 갖고 있는 대표적인 광촉매 중 하나이다. 또한 생산단가가 낮아 상업성이 우수하기 때문에 촉매 및 태양전지, 가스 센서, 필터, 안료 등으로 광범위한 산업분야에서 사용되고 있다[1-7]. 특히, 나노 크기의 TiO<sub>2</sub> 나노분말은 단위 무게당 넓은 표면적을 가지기 때문에 고효율 광촉매 및 고감도 가스센서로서의 그 응용성이 높아 많은 연구자들의 관심을 끌고 있으며, 줄-겔

[8]과 같은 액상법과 화염법[9-11] 및 전기로를 이용한 기상 공정[12-14] 등과 같은 많은 제조방법들이 보고되었다. 그러나 나노분말 그 자체로는 공업적으로 분말 취급이 매우 곤란하며, 촉매로서 활용될 경우에는 공정으로부터 나노분말의 분리 및 회수가 어렵다. 이러한 여러 가지 불편함을 극복하기 위해서는 나노분말의 넓은 비표면적 특성을 그대로 지니고 분말 취급성을 높일 수 있는 새로운 형태의 분말을 제조할 수 있는 공정이 필요하다. 이를 위해서 콜로이드상의 나노분말을 기상에서 건조시켜 나노분말로 구성된 조대분말로 제조할 수 있는 분무건조법이 대안공정 중 하나로서 활용될 수 있을 것이다.

한편, 나노구조의 다공성 물질은 촉매, 분리, 코팅, 크로마토그래피, 저유전율 필터, 염료, 초소형 전자부품 및 전자광학 등에서의 폭

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hdjang@kigam.re.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 서강대학교 최청송 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

## 2. 실험

넓은 잠재성으로 인해 지난 수십 년 동안 연구되어 왔다. 특히 촉매로서의 응용을 위해 나노구조 다공성 물질의 비표면적 뿐만 아니라 공극크기 제어에 대한 연구가 수행되었다[15-18]. Sphere templating 법은 polystyrene (PS) 혹은 polymethyl methacrylate (PMMA) 입자 등과 같은 구형의 유기 주형(organic template) 분말을 이용하여 공극크기를 제어할 수 있는 나노구조 다공성 물질 제조법의 일종이다. Template의 packing, 나노분말 혹은 나노분말 전구체를 이용하여 template 입자 사이의 공극 메움 및 template의 제거와 같은 일반적으로 간단한 공정으로 구성되어 있으며 macropore (공극크기 > 50 nm) 뿐만 아니라 mesopore (2 nm < 공극크기 < 50 nm) 물질의 제조가 가능하다[18].

최근 Iskandar 등은 분무건조법과 sphere templating 법을 결합한 에어로졸 공정인 aerosol templating 법을 이용하여 자기조직된(self-organized) mesopore를 갖는 구형 실리카 분말의 제조[19]와 공극 크기 및 공극도의 제어[20]에 관하여 보고하였다. 또한 Iskandar 등은 aerosol templating 법을 이용하여 macropore를 지닌 TiO<sub>2</sub> 분말을 합성하고 rhodamine B의 광촉매 분해실험을 통하여 동일크기의 macropore를 지닌 TiO<sub>2</sub> 분말이 그렇지 않은 분말에 비해 광촉매 분해효율이 높다고 보고하였고, 마이크로 크기 분말이 지니는 취급 용이성으로 인해 높은 공업적 활용성을 기대하였다[21].

본 연구에서는 aerosol templating 법을 이용하여 두 가지의 콜로이드 용액으로부터 mesopore와 macropore를 동시에 가지는 다공성 TiO<sub>2</sub> 나노구조체 분말을 합성하고, SEM, BET, XRD 분석을 통하여 TiO<sub>2</sub> 나노분말(혹은 titanium tetraisopropoxide 용액)과 유기 주형 분말(polystyrene)의 혼합비와 반응기 온도가 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말의 특성(형상, 공극 크기 분포, 비표면적, 공극부피, 결정성)에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2-1. 실험방법 및 실험장치

Aerosol templating 법을 이용한 다공성 TiO<sub>2</sub> 나노구조체 제조를 위한 두 가지 공정 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 첫 번째 방법은 평균입자크기가 25 nm인 TiO<sub>2</sub> 나노분말(P25, Degussa)과 polystyrene (PS; 평균입경: 160 nm) 입자가 혼합된 콜로이드 용액(TiO<sub>2</sub> 농도: 0.1 M)으로부터 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하는 방법이다. 초음파 분무기를 이용하여 콜로이드 용액을 마이크로 크기의 액적으로 분무시킨 후 이송가스(압축공기)를 이용하여 이를 전기기로 도입시켜 전기로의 저온 영역에서 용매를 증발시킴으로써 TiO<sub>2</sub>와 PS의 혼합분말을 제조한 후 전기로의 고온 영역에서 유기 주형 분말인 PS 입자를 증발시켜 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하였다. 이 때, TiO<sub>2</sub> 나노분말의 분산을 위해서 ultra apex mill (UAM-015, Kotobuki, Japan)을 이용하였다. 증류수에 수산화암모늄을 첨가하여 pH 11이상으로 조절한 후 P25 분말과 직경 0.03 mm의 plasma 처리된 zirconia beads를 혼합하고 3,000 rpm의 회전속도로 150 min간 분산시켰다. 두 번째 방법은 TiO<sub>2</sub> 나노분말 대신에 TiO<sub>2</sub> 전구체로서 titanium tetraisopropoxide (TTIP; 97%, Aldrich) 용액을 사용하였다. 이 때, 1.0 M의 질산수용액을 용매로 하여 0.1 M의 농도로 TTIP 수용액을 제조하였다. 첫 번째 방법과 달리 전기로에 도입된 마이크로 액적은 TTIP 용액의 열분해(pyrolysis) 및 유기 주형 분말인 PS 입자의 증발을 통하여 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말을 형성하게 된다. 이러한 공정 개념을 바탕으로 콜로이드 용액을 분무시키기 위한 초음파 분무기, 고온 건조/열분해를 위한 관형 전기로(가열구역의 길이: 540 mm, 직경: 25 mm), 분말 포집을 위한 필터로 이루어진 실험장치를 Fig. 2와 같이 구축하였다. Fig. 3은 반응기 온도 600 °C, 운반가스(공기) 유량이 1.0 l/min인 조건에서 측정된 반응기 내부 온도분포

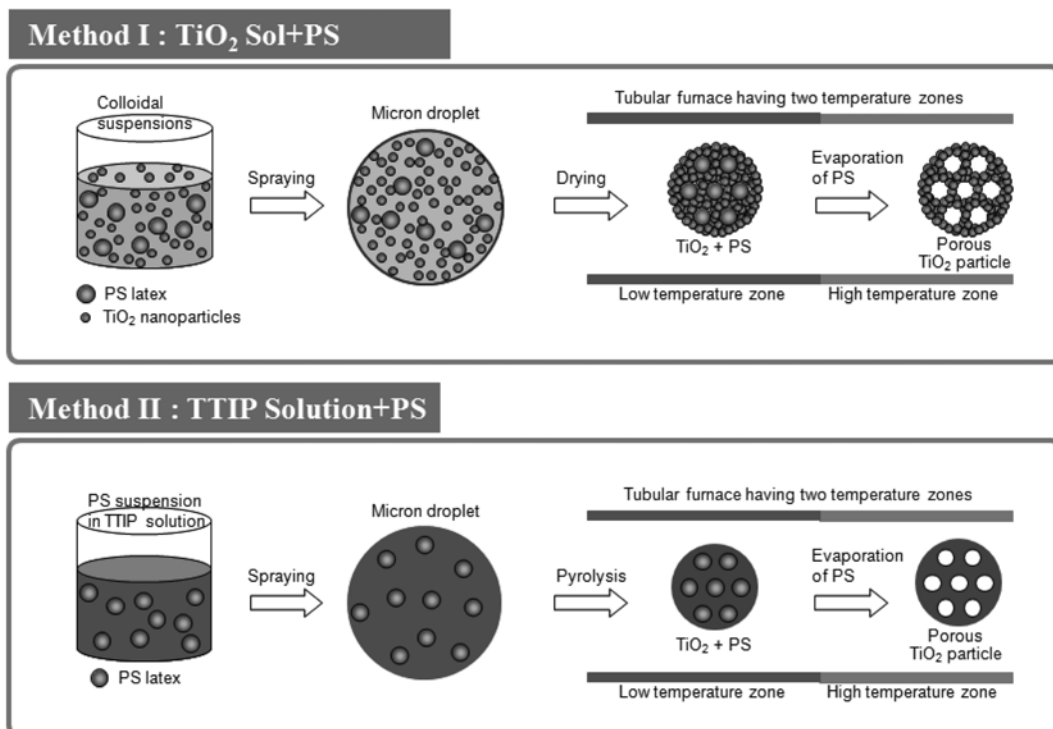


Fig. 1. Strategies for the preparation of porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles by an aerosol templating method.

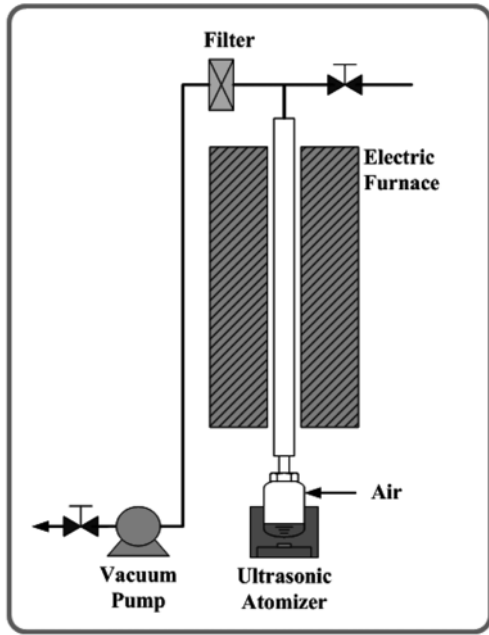


Fig. 2. A schematic drawing of an experimental apparatus for the synthesis of porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles by an aerosol templating method.

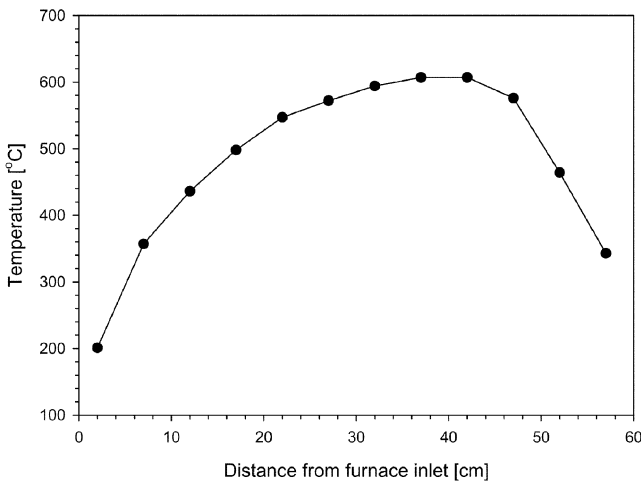


Fig. 3. An axial temperature distribution of the electric tubular furnace in flow direction from the furnace inlet when the furnace temperature was set to 600 °C.

를 나타낸 것이다. 온도분포는 비대칭 포물선 형태를 나타내었고 최대 온도는 반응기 입구로부터 약 400 mm 지점에서 관측되었다.

한편, 유기 주형 분말로 사용된 PS 입자는 다음의 과정을 통하여 제조하였다[22]. 증류수 24 g에 styrene monomer (6 g, 99.5%, Junsei) 및 친유성 첨가제인 *n*-hexadecane (0.25 g, 99%, Acros), 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS; 5 mM or 2 mM, Junsei) 를 혼합한 후 개시제인 potassium persulfate (0.12 g, 95.0%, Junsei) 를 주입하여 반응시켜 단분산 PS 분말을 합성하였다. 합성된 PS 분말의 전자현미경 사진으로부터 측정된 분말의 기하학적 평균입경 및 표준편차는 각각 160 nm, 1.116 및 200 nm, 1.086이었다.

2-2. 분석방법

다공성 TiO<sub>2</sub> 나노구조체 분말의 형상 및 macropore 구조는 주사

전자현미경(SEM; JSM-6380LA, JEOL)을 이용하여 관찰하였다. mesopore 및 micropore 특성은 질소 흡-탈착 법을 통하여 분석하였다. 질소 흡-탈착 등온곡선은 시료를 200 °C에서 2시간 동안 탈기시킨 후 비표면적공극 크기 분석기(Quadrasorb SI, Quantachrome)를 사용하여 측정하였다. 비표면적은 흡착등온곡선으로부터 상대압력 0.05~0.3 범위에서 7개 지점의 값을 이용하여 multi-point Barratt-Emmett-Teller (BET) 법으로 구하였으며 상관계수는 0.9999 이상이었다. Micropore 존재여부는 흡착등온곡선으로부터 상대압력 0.2~0.5 범위에서 7개 지점의 값을 이용하여 t-plot법으로 구하였으며 상관계수는 0.999 이상이었다. Pore size distribution은 탈착등온곡선으로부터 Barrett-Joyner-Halanda (BJH) 법을 이용하여 얻었다. Total pore volume은 상대압력 0.995에서 얻었고, mesopore volume은 공극 크기 50 nm에 해당하는 상대압력에서 얻었다. 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말의 결정성 조사를 위한 X-선 회절(XRD; RTP 300 RC, Rigaku) 분석은 CuKα 타겟, 30 kV, 40 mA의 조건으로 10°~80°(2θ) 범위에서 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TiO<sub>2</sub> 나노분말 및 PS 입자의 콜로이드 용액으로부터 다공체 제조

Fig. 1의 Method I을 통하여 TiO<sub>2</sub> 농도가 0.1 M이고 PS/TiO<sub>2</sub> (PS 입경: 160 nm)의 무게 혼합비를 0에서 1.31까지 증가시킨 출발물질 용액으로부터, 반응기 온도 800 °C, 운반공기 유량 1 l/min의 조건에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 다공체 분말의 SEM 사진과 pore size distribution을 Fig. 4 및 Fig. 5에 각각 나타내었다. 또한 분말의 비표면적과 total pore volume은 Table 1에 정리하였다. Micropore의 존재여부를 t-plot법으로 분석한 결과 모든 시료에서 micropore는 관측되지 않았다. SEM 분석 결과를 통해 분말의 형상과 macropore를 살펴보면, 제조한 TiO<sub>2</sub> 분말의 형상은 구형이었으며 PS 분말의 혼합비가 증가할수록 다공체 분말 중 macropore의 수가 증가함을 확인할 수 있었다(Fig. 4). 무게 혼합비가 1.31인 경우에는 여전히 구형 형상을 유지하지만 일부 분말에서는 macropore의 구조가 파괴되었다. 이는 PS 분말의 과다 주입으로 인해 PS 분말이 close packing되어 PS 분말 사이의 공극크기가 줄어서 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 충전이 원활하지 못했기 때문인 것으로 판단된다. 직경 *D*인 PS 분말이 hexagonal packing된 경우 서로 접촉하고 있는 3개의 PS 분말 사이의 공극에 들어갈 수 있는 최대 크기의 분말 직경은  $d = (2/3 \cdot \sqrt{3} - 1)D \approx 0.155 \cdot D$ 로 계산된다[20]. PS 분말의 직경이 160 nm인 경우 최대 공극크기는 25 nm로 복수의 TiO<sub>2</sub> 나노분말(BET 평균입경: 26 nm)이 삽입되어 공극벽을 형성하기에는 작은 크기이다. 따라서 PS 분말의 혼합비가 높아 hexagonal packing될 경우 공극구조의 파괴를 유발한다.

Pore size distribution을 통해 mesopore를 살펴보면, PS 분말을 혼합하지 않은 조건에서 제조된 분말의 mesopore의 크기는 20 nm에서 주 피크를 나타내었고 10~30 nm 크기범위로 분포하였다(Fig. 5). 이는 TiO<sub>2</sub> 나노분말이 충전되어 조대분말을 형성할 때 PS 분말의 혼합과는 상관없이 약 20 nm 크기의 공극을 가진다는 것을 의미한다. 여기서 PS 분말을 혼합시켰을 때 약 40 nm 크기의 mesopore와 50 nm 이상의 macropore가 생성되었다. PS/TiO<sub>2</sub> 혼합비를 1.31로 증가시켰을 경우 50 nm 이상인 macropore의 부피가 더욱 증가하였

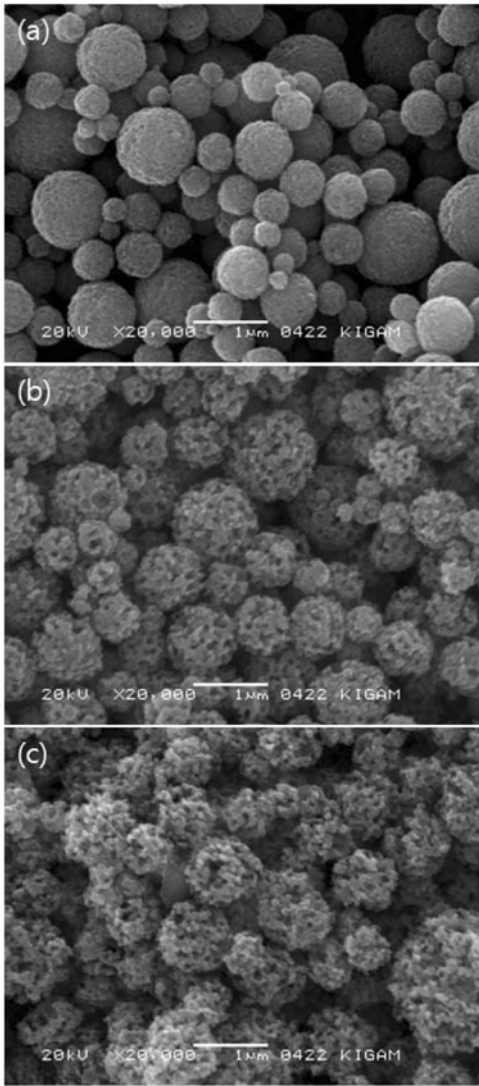


Fig. 4. SEM micrographs of porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles prepared from various precursors having different weight ratios of PS/TiO<sub>2</sub> ((a) 0, (b) 0.79, (c) 1.31; PS diameter: 160 nm; furnace temperature: 800 °C).

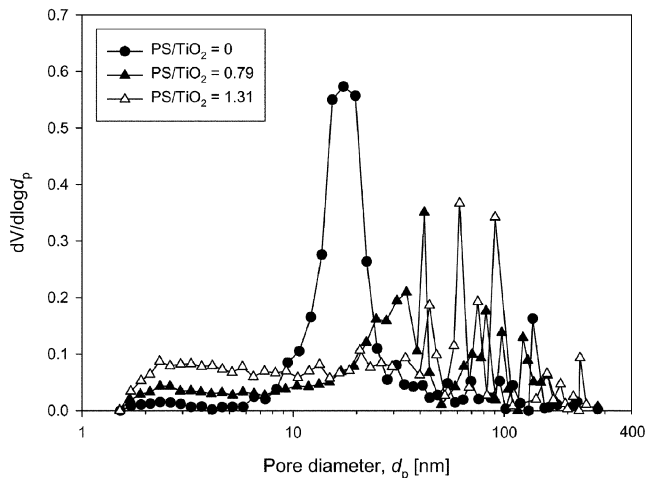


Fig. 5. Pore size distributions of porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles prepared from various precursors having different weight ratios of PS/TiO<sub>2</sub> ((a) 0, (b) 0.79, (c) 1.31; PS diameter: 160 nm; furnace temperature: 800 °C).

Table 1. Specific surface area and pore volume of porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles prepared by Method I

Temperature [°C]	Weight mixing ratio of PS/TiO <sub>2</sub> [-]	Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	
			Total	Mesopore
800	0	34.8	0.179	0.143
800	0.79	31.6	0.133	0.068
800	1.31	39.1	0.136	0.089
600	1.31	42.2	0.202	0.105

다. 다공성 분말의 비표면적과 total pore volume 및 mesopore volume은 PS/TiO<sub>2</sub> 혼합비가 0.79에서 1.31로 증가함에 따라 각각 31.6 m<sup>2</sup>/g에서 39.1 m<sup>2</sup>/g으로, 0.133 cm<sup>3</sup>/g에서 0.136 cm<sup>3</sup>/g으로, 0.068 cm<sup>3</sup>/g에서 0.089 cm<sup>3</sup>/g으로 증가하였다. 특히 PS 분말을 혼합하였을 경우, PS 분말을 혼합하지 않을 경우에 비해 total pore volume이 약 26% 감소한 반면 50 nm 크기 이하의 mesopore volume은 약 50% 감소하였다. 이러한 결과를 정리해 보면 PS 분말의 혼합은 PS 분말이 차지하는 부피만큼 mesopore의 부피를 감소시키고, PS/TiO<sub>2</sub> 혼합비의 증가는 mesopore 크기 및 macropore의 부피를 각각 증가시킨다고 할 수 있다. 이는 TiO<sub>2</sub> 나노분말이 PS 분말 사이의 공극에 충전될 때 PS의 존재가 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 충진을 방해하여 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 충진율을 감소시키고 mesopore의 크기를 증가시키는 것으로 여겨진다.

반응기 온도가 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말 제조에 미치는 영향을 조사하기 위해, Fig. 4의 조건에서 PS/TiO<sub>2</sub> 혼합비 1.31로 유지하고 반응기 온도를 600 °C로 감소시켜 제조한 다공성 분말의 pore size distribution을 Fig. 6에 비교하여 나타내었다. 반응기 온도가 800 °C인 경우 mesopore의 공극이 macropore 크기영역에서 나타난 반면, 동일조건에서 반응기 온도를 600 °C로 감소시킨 경우, 약 30 nm 부근에서 주 피크가 나타났다. 이는 반응기 온도를 800 °C에서 600 °C로 온도를 감소시켰을 경우 용매증발속도가 상대적으로 느려져 PS 분말 사이의 공극에 충전되는 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 충진율이 높아져서 mesopore의 공극크기 영역으로 주 피크가 이동된 것으로 판단된다. 또한 온도를 감소시킴에 따라 total pore volume 및 mesopore volume이 각각 49% 및 18% 증가하였다.

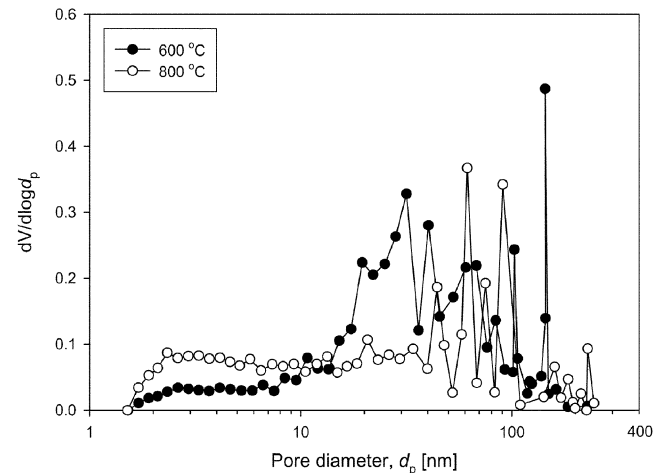


Fig. 6. Comparison of pore size distributions of porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles prepared at different furnace temperatures ((a) 600 °C, (b) 800 °C; PS diameter: 160 nm; PS/TiO<sub>2</sub> ratio: 1.31).

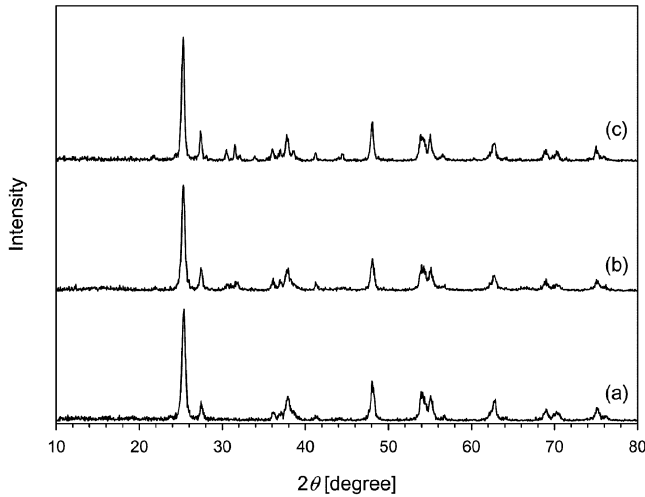


Fig. 7. XRD patterns of (a) commercial TiO<sub>2</sub> (P25) and porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles prepared at different furnace temperatures (b) 600 °C, (c) 800 °C.

반응기 온도가 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말의 결정성에 미치는 영향을 조사하기 위해 600 °C 및 800 °C에서 제조한 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말의 X-선 회절분석을 수행 하였으며 그 결과를 상용 TiO<sub>2</sub> 분말인 P25의 회절패턴과 함께 비교하였다(Fig. 7). 상용분말인 P25는 anatase 및 rutile 결정상이 혼재된 결정구조를 보였으며, 반응기 온도 변화에 따라 TiO<sub>2</sub>의 원료로 사용된 상용 TiO<sub>2</sub> 분말의 결정구조 변화는 관찰되지 않았다. 이는 나노분말의 결정성 변화없이 나노분말 특성을 지닌 조대분말이 합성되었음을 의미한다. 이러한 결과는 본 연구에서 채택한 aerosol templating 법을 통하여 나노분말의 공극 특성을 증대시켰다고 할 수 있다.

3-2. TTIP 용액 및 PS 입자의 콜로이드 용액으로부터 다공체 제조

TiO<sub>2</sub> 전구체로서 상용 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 사용하는 대신 TTIP 용액을 원료로 사용하여 TiO<sub>2</sub> 다공체 제조실험을 수행하였다(Fig. 1의 Method II). TTIP 농도를 0.1 M로 하고 반응기 온도 800 °C, 운반공기 유량 1 l/min의 조건에서 PS/TiO<sub>2</sub> (PS 입경: 200 nm)의 무게 혼합비를 0에서 3.52까지 변화시키면서 제조한 TiO<sub>2</sub> 다공체 분말의 SEM 사진과 pore size distribution을 Fig. 8 및 Fig. 9에 각각 나타내었다. 이때, PS/TiO<sub>2</sub>의 무게 혼합비는 TTIP의 Ti가 완전히 TiO<sub>2</sub>로 전환된다는 가정 하에 산출되었다. 합성된 TiO<sub>2</sub> 분말의 형상은 PS 분말 혼합비에 관계없이 구형이었으며 PS 분말의 혼합비가 증가할수록 다공체 분말 중 macropore의 수가 증가함을 확인할 수 있었다(Fig. 8). TiO<sub>2</sub> 나노분말을 원료로 사용한 Method I에 비해 주입되는 PS 분말의 양이 높음에도 불구하고 macropore의 구조를 유지하였다. 그러나 무게 혼합비가 3.52인 경우에는 구형 형상을 유지하지만 일부 분말에서는 macropore의 구조파괴가 일어났다. 이것은 과다 주입된 PS 분말이 증발되면서 macropore의 구조를 파괴시키는 것으로 판단된다. TiO<sub>2</sub> 나노분말을 원료로 사용하는 Method I에서는 PS 분말 사이의 공극크기에 비해 충전되는 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 크기가 상대적으로 커서 충전율이 낮은 반면, Method II에서는 TTIP 용액으로부터 bottom-up 과정으로 TiO<sub>2</sub>가 생성되므로 macropore의 구조를 유지할 수 있는 PS 혼합비가 상대적으로 높은 것이다.

Method II를 통하여 제조한 분말의 pore size distribution 측정결

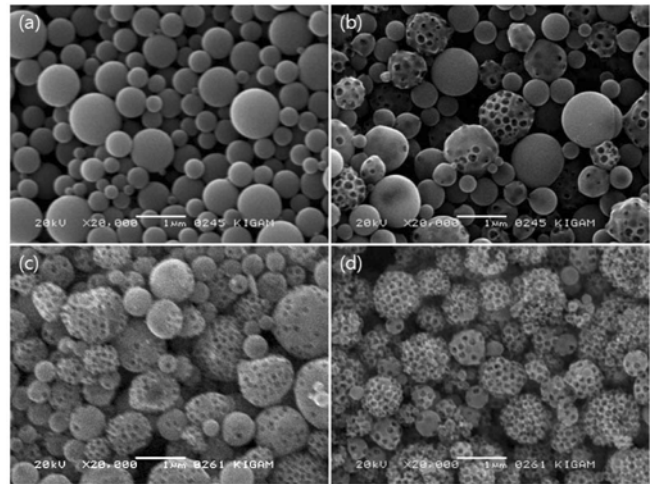


Fig. 8. SEM micrographs of (a) TiO<sub>2</sub> particles prepared without PS and porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles prepared with various precursors having different weight ratios of PS/TiO<sub>2</sub> (b) 0.79, (c) 1.94, (d) 3.52; PS diameter: 200 nm; furnace temperature: 800 °C).

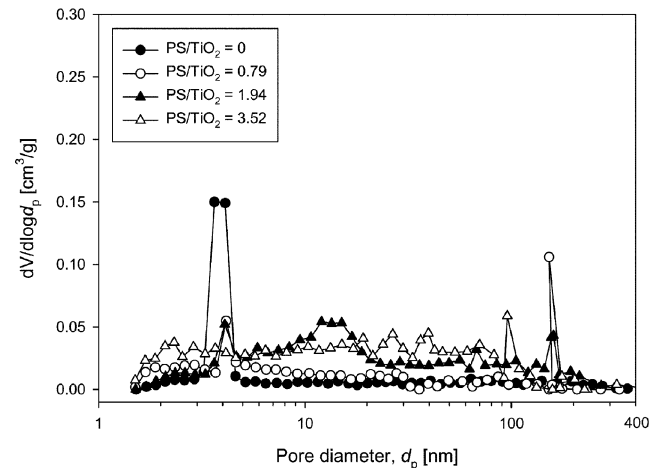
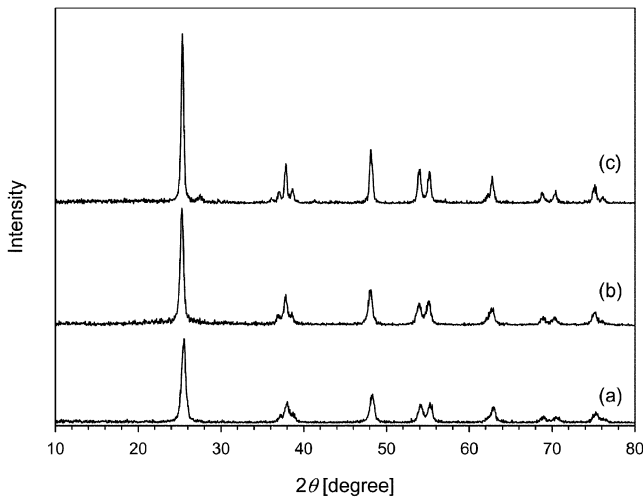


Fig. 9. Pore size distributions of TiO<sub>2</sub> particle without PS and porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles prepared from various precursors having different weight ratios of PS/TiO<sub>2</sub> (PS diameter: 200 nm; furnace temperature: 800 °C).

과를 보면, PS 분말을 혼합하지 않았음에도 3~5 nm의 mesopore가 존재함을 확인할 수 있었다(Fig. 9). 초음파 분무된 반응물질 액적의 내부에서 TTIP가 열분해되는 과정에 CO<sub>2</sub> 가스가 발생하기 때문에 극히 작은 mesopore가 분말 내부에 생성된 것으로 판단된다. PS 분말을 혼합시켜 제조된 분말의 경우 생성된 macropore가 분말 내부에서 발생한 CO<sub>2</sub> 가스의 배출통로 역할을 하기 때문에 미세 mesopore가 감소했다. 한편, PS/TiO<sub>2</sub> 혼합비가 0.79에서 3.52로 증가할수록 10 nm 이상의 mesopore 및 macropore의 부피가 증가하였다. 또한 분말의 비표면적, total pore volume 및 mesopore volume 이 각각 10.4 m<sup>2</sup>/g에서 25.5 m<sup>2</sup>/g으로, 0.020 cm<sup>3</sup>/g에서 0.061 cm<sup>3</sup>/g으로, 0.017 cm<sup>3</sup>/g에서 0.044 cm<sup>3</sup>/g으로 증가하였다(Table 2). 이것은 PS 분말이 증발할 때 공극의 격벽을 이루는 TiO<sub>2</sub>에 mesopore를 형성시키고 PS 분말이 close packing되면서 공극격벽의 두께를 줄이기 때문인 것으로 판단된다. 한편, Method II에 의해 제조한 분말의 비표면적 및 total pore volume은 동일조건에서 Method I을 통

**Table 2. Specific surface area and pore volume of porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles prepared by Method II**

Temperature [°C]	Weight mixing ratio of PS/TiO <sub>2</sub> [-]	Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	
			Total	Mesopore
800	0	14.9	0.026	0.022
800	0.79	10.4	0.020	0.017
800	1.94	19.5	0.053	0.041
800	3.52	25.5	0.061	0.044

**Fig. 10. XRD patterns of (a) TiO<sub>2</sub> particle prepared without PS and porous TiO<sub>2</sub> nanostructured particles prepared at different furnace temperatures (b) 700 °C, (c) 800 °C.**

해 제조된 분말에 비해 각각 67% 및 85% 감소하였다. Method II를 통해 제조된 분말의 경우, 공극의 격벽을 이루는 TiO<sub>2</sub>가 치밀 구조를 갖기 때문이다.

Fig. 10에는 PS/TiO<sub>2</sub> 무게 혼합비 0.79의 조건에서 반응기 온도에 따라 제조된 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말의 XRD 패턴을 PS분말을 혼합하지 않고 제조한 TiO<sub>2</sub> 분말의 XRD 패턴과 비교하여 나타내었다. PS 분말을 혼합하지 않은 조건에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 분말에 비해 PS 분말을 혼합하고 제조한 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말의 XRD 패턴 강도가 상대적으로 높게 나타났다. TTIP 용액이 열분해되어 TiO<sub>2</sub> 분말이 제조되는 과정에서 PS 분말의 증발로 인해 발생한 열이 분말의 온도를 상승시켰기 때문인 것으로 판단된다. 반응기 온도가 700 °C인 경우 분말의 결정상은 anatase이었으나 반응기 온도를 800 °C로 증가한 경우 rutile 결정상이 일부 관찰되었다.

#### 4. 결 론

두 종류의 출발물질 용액으로부터 aerosol templating 법을 이용하여 mesopore 및 macropore를 동시에 가지는 구형 TiO<sub>2</sub> 나노구조체 분말을 성공적으로 제조하였다.

콜로이드 TiO<sub>2</sub> 나노분말 용액으로부터 다공성 TiO<sub>2</sub> 분말 제조시, PS 분말의 혼합은 PS 분말이 차지하는 부피만큼 mesopore의 부피를 감소시켰다. PS/TiO<sub>2</sub> 혼합비의 증가는 PS 분말이 close packing 되어 TiO<sub>2</sub> 나노분말이 PS 분말 사이에 존재하는 공극에 충전되는 것을 감소시켜 mesopore 크기 및 macropore의 부피를 각각 증가시켰다. 반면, 반응기 온도의 감소는 용매증발속도를 감소시켜 TiO<sub>2</sub>

나노분말이 PS 분말 사이의 공극에 충전되는 것을 향상시켰다. 또한 본 연구에서 사용된 aerosol templating법은 나노분말의 비표면적 특성을 일정수준 유지한 채 나노분말로 구성된 조대분말을 합성함으로써 나노분말의 공극을 증대시킬 수 있음을 보였다.

콜로이드 TiO<sub>2</sub> 나노분말 용액을 원료로 사용하는 경우에 비해, TTIP 용액을 원료로 사용한 경우는 TTIP 용액의 열분해를 통하여 bottom-up 과정으로 TiO<sub>2</sub>가 생성되므로 다공성 분말의 공극격벽이 치밀한 구조를 갖지만 분말의 비표면적 및 공극부피는 상대적으로 낮아졌다. 한편, TTIP 용액이 열분해되어 TiO<sub>2</sub>가 제조되는 과정에서 PS 분말이 증발할 때 발생한 열은 TiO<sub>2</sub> 분말의 온도를 상승시켜 분말의 결정성 향상을 유발하였다.

#### 감 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 전문연구사업인 「융복합기술에 의한 광물자원의 지능형 Eco 소재화 기술 개발」에 관한 일련의 연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한, 존경하는 최청송 교수님의 명예로운 정년퇴임을 진심으로 축하드립니다.

#### 참고문헌

- Ollis, D. F., Pelizzetti, E. and Serpone, N., "Destruction of Water Contaminants," *Environ. Sci. Technol.*, **25**(9), 1523-1529(1991).
- Matthews, R. W., "Photocatalytic Oxidation of Organic Contaminants in Water: An Aid to Environmental Preservation," *Pure Appl. Chem.*, **64**(9), 1285-1290(1992).
- Hadjivanov, K. I. and Klissurski, D. G., "Surface Chemistry of Titania (Anatase) and Titania-supported Catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, **25**(1), 61-69(1996).
- Mills, A. and Le Hunte, S., "An Overview of Semiconductor Photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A*, **108**(1), 1-35(1997).
- Kavan, L., Fattakhova, D. and Krtil, P., "Lithium Insertion into Mesoscopic and Single-crystal TiO<sub>2</sub> (Rutile) Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(4), 1375-1379(1999).
- Li, C., Zheng, Z., Zhang, F., Yang, S., Wang, H., Chen L., Zhang, F., Wang, X. and Liu, X., "TiO<sub>2-x</sub> Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition," *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*, **169**(1-4), 21-25(2000).
- Savage, N. O. Akbar, S. A. and Dutta, P. K., "Titanium Dioxides Based High Temperature Carbon Monoxide Selective Sensor," *Sens. Actuators B*, **72**(3), 239-248(2001).
- Grzel, M., "Sol-gel Processed TiO<sub>2</sub> Films for Photovoltaic Applications," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22**(1-2), 7-13(2001).
- Fotou, G. P., Vemury, S. and Pratsinis, S. E., "Synthesis and Evaluation of Titania Powders for Photodestruction of Phenol," *Chem. Eng. Sci.*, **49**(24B), 4939-4948(1994).
- Arabi-Katbi, O. I., Wegner, K. and Pratsinis, S. E., "Aerosol Synthesis of Titania Nanoparticles: Effect of Flame Orientation and Configuration," *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **27**(6), 37-46(2002).
- Jang, H. D. and Kim, S.-K., "Controlled Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles in a Modified Diffusion Flame Reactor," *Mater. Res. Bull.*, **36**(3-4), 627-637(2001).
- Jung, K. Y., Park, S. B. and Jang, H. D., "Phase Control and Photocatalytic Properties of Nano-sized Titania Particles by Gas-phase Pyrolysis of TiCl<sub>4</sub>," *Catal. Commun.*, **5**(9), 491-497(2004).

13. Nakaso, K., Okuyama, K., Shimada, M. and Pratsinis, S. E., "Effect of Reaction Temperature on CVD-made TiO<sub>2</sub> Primary Particle Diameter," *Chem. Eng. Sci.*, **58**(15), 3327-3335(2003).
14. Jang, H. D. and Jeong, J., "The Effects of Temperature on Particle Size in Gas-phase Production of TiO<sub>2</sub>," *Aerosol Sci. Technol.*, **23**(4), 553-560(1995).
15. Velev, O. D., Jede, T. A., Lobo, R. F. and Lenhoff, A. M., "Porous Silica via Colloidal Crystallization," *Nature*, **389**, 447-448(1997).
16. Holland, B. T., Blanford, C. F. and Stein, A., "Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids," *Science*, **281**, 538-540(1998).
17. Wijnhoven, J. E. G. J. and Vos, W. L., "Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania," *Science*, **281**, 802-804 (1998).
18. Stein, A., "Sphere Templating Methods for Periodic Porous Solids," *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 227-239(2001).
19. Iskandar, F., Mikrajuddin, Okuyama, "In Situ Production of Spherical Silica Particles Containing Self-organized Mesopores," *Nano Lett.*, **1**(5), 231-234(2001).
20. Iskandar, F., Mikrajuddin, Okuyama, K., "Controllability of Pore Size and Porosity on Self-organized Porous Silica Particles," *Nano Lett.*, **2**(4), 389-392(2002).
21. Iskandar, F., Nandiyanto, A. B. D., Yun, K. M., Hogan, C. J., Jr., Okuyama, K. and Biswas, B., "Enhanced Photocatalytic Performance of Brookite TiO<sub>2</sub> Macroporous Particles Prepared by Spray Drying with Colloidal Templating," *Adv. Mater.*, **19**, 1408-1412(2007).
22. Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F. and Antonietti, M., "Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Mini-emulsions," *Macromolecules*, **32**(16), 5222-5228(1999).