

## 주형합성을 통한 메조포러스 TiO<sub>2</sub> 제조 및 실리카 메조포어 내부에서의 TiO<sub>2</sub> 상전이 거동 변화

방경민 · 김영지 · 김승한\* · 최예락\* · 이인호\* · 고창현†

전남대학교 화학공학과  
61186 광주광역시 북구 용봉로 77  
\*과학영재학교 광주과학고등학교  
61005 광주광역시 북구 첨단과기로 215  
(2017년 9월 11일 접수, 2017년 9월 26일 수정본 접수, 2017년 10월 16일 채택)

### Preparation of Mesoporous Titanium Oxides by Template Synthesis and Phase Transition of TiO<sub>2</sub> inside Mesoporous Silica

Gyeong-Min Bang, Young-Ji Kim, Seung Han Kim\*, Yerak Choi\*, In Ho Lee\* and Chang Hyun Ko†

Department of Chemical engineering, Chonnam National University, 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea  
\*Gwangju Science Academy for the Gifted, 215, Chumdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju, 61005, Korea  
(Received 11 September 2017; Received in revised form 26 September 2017; accepted 16 October 2017)

#### 요 약

본 연구에서는 수열합성법과 주형합성법을 이용하여 메조포어를 지닌 TiO<sub>2</sub>를 합성하였다. 수열합성법을 이용해서 anatase 구조의 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 합성했다. Rutile 구조의 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 제조하기 위해서 수열합성법으로 제조된 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 300 °C부터 700 °C까지 소성시켰더니 600 °C부터 anatase에서 rutile 결정구조로 상전이가 일어났다. 하지만, 메조포어가 붕괴되었다. 메조포어를 지닌 TiO<sub>2</sub>를 합성하기 위해서 메조포러스 실리카 KIT-6을 주형으로 사용하는 주형합성법을 사용하였다. 먼저 메조포어 내부에 TiO<sub>2</sub>를 형성시키고 소성 온도를 800, 900 °C로 높여서 anatase에서 rutile로의 상전이 거동을 조사하였다. 수열합성을 통해 제조된 자유로운 상태의 메조포러스 TiO<sub>2</sub>의 경우 600 °C에서 anatase에서 rutile로의 상전이가 일어났지만 제한된 공간인 메조포러스 기공 내부에 형성된 TiO<sub>2</sub>의 경우 800 °C까지 가열하더라도 rutile구조로 상전이가 일어나지 않았고, 900 °C로 소성시키자 일부의 anatase가 rutile로의 상전이가 일어나기 시작하였다. 이러한 상전이는 산소 빈자리의 형성에 의해서 일어나야 한다고 알려져 있지만 실리카 기공 내부에 형성된 TiO<sub>2</sub>는 실리카 기공 표면이 산소 빈자리 형성을 방해해서 상전이가 억제되는 것으로 판단된다. 900 °C의 높은 소성온도로 인해서 anatase와 rutile 구조가 섞여있으며 실리카 기공 내부에 형성된 TiO<sub>2</sub>는 NaOH 수용액을 이용해서 주형인 KIT-6과 분리해서 메조포어를 지닌 TiO<sub>2</sub>를 제조하였다.

**Abstract** – To prepare mesoporous TiO<sub>2</sub> (meso-TiO<sub>2</sub>) with anatase and rutile crystal structures, hydrothermal and template synthesis were used. Meso-TiO<sub>2</sub> with anatase structure was obtained by hydrothermal synthesis. The crystal structure of meso-TiO<sub>2</sub> by hydrothermal synthesis converted from anatase to rutile by simple heating at 600 °C and above. However, their mesopore structure collapsed due to phase transition. To prepare meso-TiO<sub>2</sub> with rutile structure, template synthesis method was applied using mesoporous silica KIT-6 as a template. Once we incorporated anatase TiO<sub>2</sub> inside mesopores of silica, the phase transition temperature of TiO<sub>2</sub> confined inside KIT-6 was much higher (900 °C) than that of free-standing TiO<sub>2</sub> (600 °C). The suppression of TiO<sub>2</sub> phase transition inside mesopores of KIT-6 is closely related with the interaction between TiO<sub>2</sub> surface and silica walls in KIT-6 because oxygen vacancy in TiO<sub>2</sub> is regarded as the starting point for phase transition. After removal of silica template by NaOH solution washing, meso-TiO<sub>2</sub> with mixed phase between anatase and rutile was obtained.

Key words: TiO<sub>2</sub>, Rutile, Anatase, Mesopore, Phase Transition

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chko@jnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

TiO<sub>2</sub>는 화학적 및 물리적 그리고 열적 안정성이 뛰어나 실생활에 많은 분야에 사용되어지고 있는 매우 유용한 무기화합물질이다. TiO<sub>2</sub>는 밴드갭 이상의 에너지를 지닌 빛(파장 400 nm 이하)을 조사하면 가전자대의 전자가 전도대로 전이 일어나 TiO<sub>2</sub>의 표면에 전자와 홀이 생긴다. 홀에서는 수증의 수산화이온 혹은 공기 중의 산소와 반응하여 강력한 산화력을 지닌 OH라디칼을 생성하는 광촉매 산화반응이 일어난다. 유기 및 무기 오염물을 산화시켜 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>같은 무해한 물질로 분해할 수 있는 위와같은 반응을 이용하여 환경정화, 항균, 탈취에 사용되고 있다. 또한, 가격이 저렴해져서 상업적으로 널리 쓰이고 있는 금속산화물이며 모폴로지(morphology), 다양한 상(phase) 조절이 가능하고, 전자이동이 원활한 특성으로 인해 n-type 반도체로 사용되어 태양전지, 반도체, 이차전지, 전극물질 등 다양한 제품에 광범위하게 사용되고 있으며[1-9] 향후 산업이 발달함에 따라 지속적으로 연구가 이루어질 것이다.

TiO<sub>2</sub>에는 anatase, brookite, rutile의 3가지 결정구조가 있으며 각 결정구조에 따라 다른 특성을 지니고 있다. Anatase 결정구조에서 온도를 증가시키면 rutile 결정구조로 변하므로 anatase 결정구조보다 rutile 결정구조가 온도에 대해 안전한 상태이다[10]. Titanium 결정구조의 상전이는 산소 빈자리를 형성될 때 일어나게 된다[11,12]. 산소 빈자리가 형성되기 위한 여러 가지 조건들 중 높은 온도에서 산소빈자리가 형성되기 때문에 anatase 결정구조에서 rutile 결정구조로 상전이가 일어나게 된다. 따라서 온도 조절을 통해서 anatase 결정구조에서 rutile 결정구조로 전환시킬 수 있다.

21세기에 들어 나노기술이 발전되고 나노기공 물질에 대한 연구도 끊임없이 진행되고 있다. 기공의 크기에 따라 마이크로포러스(~2 nm), 메조포러스(2 nm~50 nm), 마크로포러스(50 nm~)의 물질로 나눌 수 있다. 기공을 지닌 물질은 기공의 크기에 따라 선택적으로 흡착, 분리할 수 있고, 높은 비표면적을 가지게 된다[13]. 1992년 모빌사에서 최초로 메조포러스 실리카 물질을 합성하였으며 메조포러스 실리카 물질을 주형으로 사용하여 메조포러스 탄소물질을 만든 연구까지 메조포러스 물질을 이용한 연구들도 활발히 진행되고 있다[13-17]. 3종류의 기공 중에서도 메조포어는 비표면적을 비교적 넓게 유지하면서 생성물과 반응물의 확산속도를 빠르게 증가시켜줄 수 있어 물질의 특성을 조절할 수 있는 매우 중요한 요인 중 하나이다.

위와 같이 메조포러스 물질이 많이 응용되어질 수 있기 때문에 메조포러스 물질을 합성하는 방법에 대한 연구도 많이 진행되고 있다. 메조포러스 물질의 합성방법은 일반적으로 주형합성방법을 사용한다. 나노크기의 세공을 갖는 지지체를 거꾸집으로 이용하여 기공 내부에 물질을 함침 시킨다. 그리고 주형을 용해하여 나노구조체 물질을 만들 수 있다. 주형합성법을 이용한 나노구조체 합성의 장점은 목적에 따라 기공의 크기 및 연결 구조를 조절할 수 있다는 것이다[18,19]. 실리카 지지체를 주형으로 사용해서 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 제조한 논문들은 많이 보고가 되었다. 순수한 rutile 구조 혹은 anatase 구조를 지닌 박막형태, 분말형태로 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 합성한 사례들이 많이 보고되었다[19-22]. 주형합성법을 이용해서 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 제조하는 과정을 심도있게 조사하기 위해서는 다양한 합성조건에 따른 실리카 기공 내부에 형성된 TiO<sub>2</sub>의 구조와 해당 구조의 상전이에 대한 연구가 필요하지만 아직 이러한 연구가

보고된 바가 없다.

본 연구에서는 anatase 혹은 rutile 결정구조를 지닌 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 합성하는 것을 목표로 하였다. 이를 위해서 수열합성법과 주형합성법을 사용하였다. 수열합성법을 이용해서 anatase 결정구조의 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 제조하였고 이 시료들을 300~700 °C로 가열하면서 TiO<sub>2</sub>의 결정구조 변화를 XRD를 통해서 확인하였다. 600 °C 이상의 고온으로 가열하면 anatase에서 rutile 구조로 상전이가 일어나지만 메조포어가 붕괴되었다. 메조포어를 지닌 TiO<sub>2</sub>를 제조하기 위해서 주형합성법을 적용하였다. 주형으로는 메조포러스 실리카 KIT-6를 사용하였고 실리카 기공 내부에 anatase 구조의 TiO<sub>2</sub>를 형성한 후 800, 900 °C로 가열해서 anatase에서 rutile 구조로 상전이 시키는 방법을 사용하였다. 수열합성법으로 제조된 메조포러스 TiO<sub>2</sub>와 달리 900 °C로 가열해야만 rutile 구조로 상전이가 일부 일어났다. NaOH 수용액으로 이 시료를 처리해서 주형인 메조포러스 실리카 KIT-6를 제거하여 anatase와 rutile 구조가 섞인 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 제조하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. 수열합성법에 의한 anatase 결정구조의 메조포러스 TiO<sub>2</sub> 합성

250 mL 크기의 비커를 사용하여 증류수 100 g을 담고 TBOT 10 mL를 스포이드를 이용하여 증류수와 혼합하여 30분동안 교반시켰다. 잘 교반시킨 후 autoclave를 이용하여 혼합된 용액을 넣고 200 °C 오븐에서 2시간동안 가열시키고 1시간 30분 동안 상온에서 냉각시켰다. Autoclave를 해제하여 안예든 도가니를 꺼내 내용물을 감압 여과장치로 여과시켰다. 여과 후 필터용지에 있는 TiO<sub>2</sub>를 굵어모아 페트리접시에 담고 100 °C 오븐에서 12시간 건조하여 TiO<sub>2</sub>분말을 제조하였다. 이렇게 제조된 시료들을 anatase에서 rutile 결정구조로 상전이 시키기 위해서 300~700 °C로 각 온도까지 2시간동안 승온시켰으며 2시간동안 유지했다. 이러한 시료들의 물리적 특성을 파악하기 위해서 X-ray diffraction (XRD)와 질소흡착법 분석을 실시하였다.

### 2-2. 주형으로 사용되는 KIT-6 합성

500 mL 크기의 비커를 사용하여 P-123을 9.6 g을 담고 HCl (35.5 wt%)을 18.84 g 넣어준다. 곧바로 증류수 346.56 g을 500 mL 비커에 넣어 알루미늄 호일을 씌운 상태로 p-123이 다 녹을 때까지 교반을 시켜준다. 다 녹은 용액을 폴리프로필렌 통에 옮겨 1-Butanol 9.6 g을 넣어주고 35 °C 오븐에서 1시간동안 교반시켜준다. 1시간 동안 교반시킨 용액에 tetraethyl orthosilicate (TEOS) 24.78 g을 넣어 24시간 동안 35 °C 오븐에서 교반시켜준다. 24시간이 경과된 후 100 °C에서 24시간동안 유지시켜준다. 24시간이 지난 후 100 °C 오븐에서 꺼내 뚜껑을 살짝 열어 가스를 먼저 빼고, 감압여과장치를 이용해 여과시킨다. 여과 후 필터용지에 있는 KIT-6를 굵어모아 페트리접시에 담아 100 °C 조건에서 24시간 동안 건조시키고 분말형태의 KIT-6를 제조하였다. 제조된 KIT-6분말을 XRD분석을 통해 확인하고 소성시켰다. 소성온도는 550 °C이며 상온에서 550 °C까지 4 시간동안 승온 시켰으며 2 시간 동안 유지하였다.

### 2-3. 주형합성법에 의한 메조포러스 TiO<sub>2</sub> 합성

Ia3d 구조의 메조포러스 실리카 지지체인 KIT-6을 주형으로 사

용하였다. KIT-6 1 g을 폴리프로필렌 통에 넣고 TiO<sub>2</sub>의 전구체인 titanium isopropoxide (TTIP) 0.5 mL를 스포이드로 5~8방울 떨어뜨리면서 incipient wetness법으로 함침시켰다. 함침이 완료된 시료를 800, 900 °C로 소성을 시켜 TiO<sub>2</sub>/KIT-6-x (x는 소성온도)를 제조했고 이 시료들에 대하여 XRD, 질소흡착분석을 실시했다. 앞의 전체 과정을 1회로 정의하였고 이를 총 1, 3, 5회 반복한 TiO<sub>2</sub>/KIT-6-x (x = 800, 900 °C)를 제조했다. 제조된 시료 중 함침과정을 5회 실시하여 제조된 TiO<sub>2</sub>/KIT-6 0.97g을 폴리프로필렌 통에 넣고 2 M NaOH 30 mL를 넣어 후 80 °C 오븐에서 1시간 동안 가열을 시켜 준 뒤 NaOH 수용액을 제거하기 위해 원심분리기를 이용해 20분씩 5번 원심분리를 실시했다. 원심분리를 할 때 1회 실시마다 침전물을 제외한 나머지 용액은 버리고 다시 증류수를 채워서 진행했다. 원심분리가 끝난 후 내용물을 감압여과기로 여과시켰다. 필터용지에 붙은 시료를 긁어 패트리접시에 담아 100 °C 오븐에서 12시간 동안 건조를 했다. 건조를 마친 침전물을 막자와 막자사발을 이용해 분말로 만들어 주형이 제거된 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 제조했다.

2-4. 시료특성 분석

제조된 시료들의 결정구조 및 상전이 거동변화를 분석하기 위해 X선 회절기(X'Pert Pro, PANalytical, 40 kV, 30 mA)를 사용하였다. 제조된 시료들의 비표면적 및 메조포어의 유무를 분석하기 위해 질소흡착장비(TriStar II 3020, micromeritics)를 사용했고, 메조포어의 미세구조확인하기 위해서 TEM (TECNAI F20, Philips, 200 kV)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수열합성법으로 제조된 TiO<sub>2</sub>

수열합성법을 통해 제조된 메조포러스 TiO<sub>2</sub>분말을 각각 300~700 °C로 소성하고 X선 회절기를 이용해 결정구조를 분석했다. Fig. 1에 나타난 것처럼 300 °C, 400 °C, 500 °C로 소성했을 때 anatase 결정구조(JCPDS No. 21-1272)에 해당하는 2θ=25.0(101), 37.6°(004), 47.7°(200), 53.7°(105), 54.3°(211), 62.4°(204), 68.8°(116),

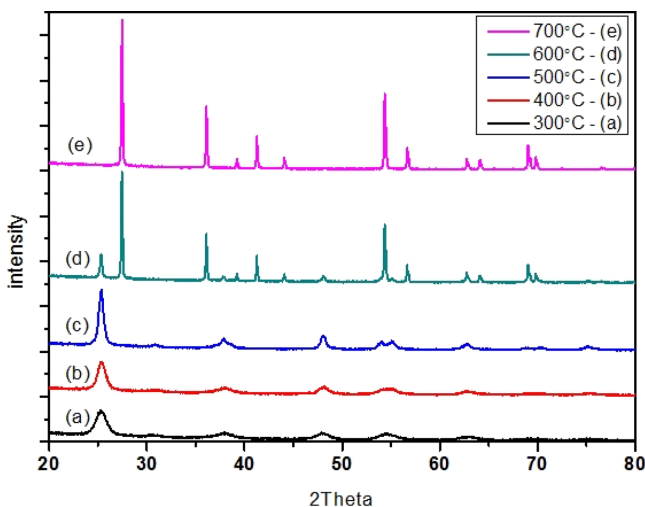


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of meso-TiO<sub>2</sub> prepared by hydrothermal synthesis with different subsequent calcination temperatures: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C.

Table 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of meso-TiO<sub>2</sub> prepared by hydrothermal synthesis with different calcination temperatures

Calcination Temp	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Average pore size* (nm)
300 °C	182	6.6
400 °C	133	8.3
500 °C	83	8.7
600 °C	41	3.9
700 °C	28	4.2

\*Average Pore Size = Pore Volume / (4 × Surface Area)

69.8°(220), 74.9°(215)에서 뚜렷한 피크가 나타났다[23]. 이러한 분석을 통해서 수열합성을 통해 제조된 TiO<sub>2</sub>분말이 순수한 anatase 결정구조라는 것을 확인했다. 그리고 600 °C, 700 °C에서는 300~500 °C에서 나타난 피크와 다르게 rutile 결정구조(JCPDS, No. 21-1276)를 나타내는 2θ=26.9°(110), 35.7°(101), 38.0°(200), 40.8°(111), 43.3°(210), 53.7°(211), 55.8°(220), 62.6°(200), 63.5°(310), 68.4°(301), 69.4°(112)에서 피크가 나타났다[23]. 600 °C일 때는 rutile결정구조가 대부분이지만 일부 anatase결정구조가 섞여있고, 700 °C로 소성되었을 때는 rutile결정구조로 완전한 상전이가 일어나 있는 것을 확인했다. 즉, 소성온도에 따라 TiO<sub>2</sub> 결정구조의 상전이 거동이 변화한다는 것을 확인했다.

Table 1은 질소흡착장비를 이용해 소성온도에 따른 비표면적과 총 기공의 평균적인 크기를 나타냈다. Table 1에서 나타내는 TiO<sub>2</sub>의 표면적은 300~700 °C까지 소성온도가 증가할수록 표면적이 줄어들었다. 이러한 현상은 TiO<sub>2</sub> 입자들이 소성온도가 증가하면서 뭉쳤기 때문이다. TiO<sub>2</sub> 입자가 뭉쳤다는 것은 Table 2로 확인할 수 있다. Table 2는 XRD peak분석결과를 scherrer eq.(Crystallite size Dp = K λ / (B cos θ), K = 0.94, λ = 1.54178)을 이용해 TiO<sub>2</sub> crystal size를 구한 것이다. 300 °C부터 700 °C까지 소성온도가 증가함에 따라 입자 크기가 커지는 것으로 보아 소결현상에 의해 입자들이 뭉쳐져서 크기가 커진 것을 알 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 3은 수열합성으로 제조된 TiO<sub>2</sub>를 300 °C~700 °C까지 온도별로 소성한 후 질소흡착장비를 사용해 질소흡착등온선들을 얻고, BJH법에 의한 메조포어 크기의 분포를 그래프로 나타냈다.

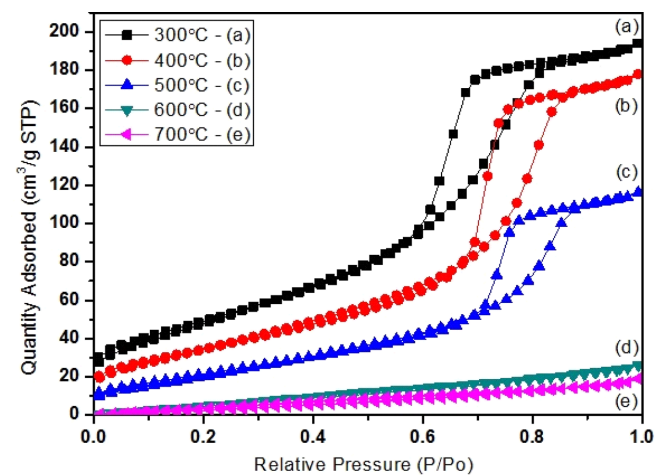


Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of meso-TiO<sub>2</sub> prepared by hydrothermal synthesis with different calcination temperatures: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C.

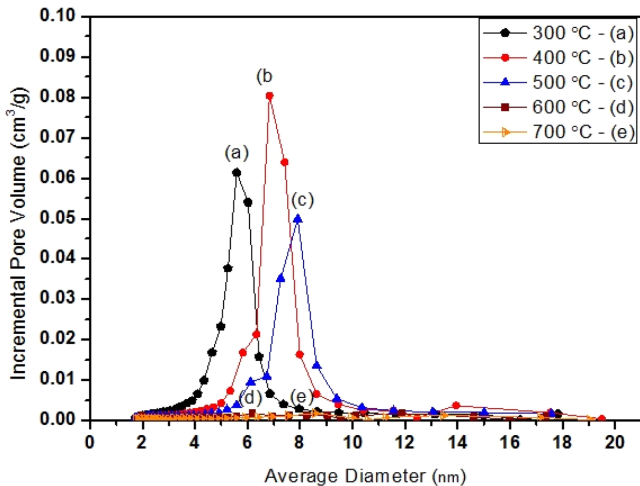


Fig. 3. Pore Size Distribution plots of meso-TiO<sub>2</sub> prepared by hydrothermal synthesis with different calcination temperatures: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C [pore size distributions were calculated by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.].

Fig. 2에서 300~500 °C는 흡착등온선에 흡·탈착 양이 달라 나타나는 히스테리시스 루프 때문에 bottle-neck 기공구조가 존재하는 것을 알 수 있다. 히스테리시스 루프가 왼쪽에서 오른쪽으로 이동하는 것은 메조포어의 크기가 증가됨을 의미한다. 흡착등온선에서 비표면적과 밀접한 관계가 있는 y절편 값이 300~700 °C까지 온도 증가에 따라 Table 1에서와 마찬가지로 감소하는 것을 보인다. Fig. 3은 BJH법에 의한 메조포어 크기 분포를 나타낸 그래프이다. Table 1에서 평균기공의 크기는 300~700 °C 모두 4~9 nm 사이로 비슷하게 보이지만 평균기공크기의 정의가 Pore size = Volume/4 Surface Area로 계산했기 때문에 물질의 평균적인 기공 크기를 나타낼 뿐이다. Fig. 3은 BJH법으로 메조포어 영역만을 계산한 것이기 때문에 정확히 각 소성 온도에 따라 메조포어의 존재 및 분포를 확인할 수 있었다. 수열합성을 통해서 제조된 TiO<sub>2</sub>는 계면활성제를 사용해서 의도적으로 메조포어를 형성하지 않았지만 메조포어가 형성되었다. 형성된 TiO<sub>2</sub> 입자들이 뭉치면서 입자들 사이의 공간이 메조포어를 형성하였기 때문이다. 수열합성을 통해서 제조된 TiO<sub>2</sub>를 300 °C, 400 °C, 500 °C로 소성시키자 TiO<sub>2</sub> 입자들이 뭉치면서 입자의 크기가 Table 2과 같이 증가되었으며 이를 통해서 입자들 사이의 공간이 증가되어 메조포어의 평균지름이 증가된 것으로 판단되었다. 상전이가 일어나는 600 °C 이상의 온도에서는 그래프를 통해 본 결과 메조포어가 붕괴되었다. 즉, anatase 결정구조의 메조포

Table 2. Crystal sizes of meso-TiO<sub>2</sub> calculated by Scherrer equation depending on calcination temperatures

Calcination Temp	TiO <sub>2</sub> crystal size* (nm)	
	anatase	rutile
300 °C	5.5	×
400 °C	7.2	×
500 °C	15	×
600 °C	25	53
700 °C	×	66

\*Crystallite size =  $(K \times \lambda) / (B \times \cos\theta)$  ( $K = 0.94$ ,  $\lambda = 1.54178$  [B = Full Width at Half Maximum of XRD peak.])

러스 TiO<sub>2</sub>는 수열합성을 통해서 쉽게 합성할 수 있었고, 수열합성을 통해 만들어진 메조포러스 TiO<sub>2</sub>의 상전이는 600 °C부터 일어났다. 그러나 rutile 구조로 상전이가 일어나게 되는 600 °C 이상의 온도에서는 메조포어가 붕괴되었다. 따라서 rutile 구조를 지니면서 메조포어를 지닌 TiO<sub>2</sub> 제조에 어려움이 있었다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 상전이에 관여하는 것은 TiO<sub>2</sub> 결정구조 내의 산소빈자리의 형성과 연관이 있다고 알려져 있다[11,12]. 온도가 증가함에 따라 산소 빈자리가 형성되어 결국 rutile 결정구조로 상전이가 일어나게 된다. 그리고 anatase 결정구조보다 밀도가 더 높은 rutile 결정구조로 상전이가 일어나면서 입자들이 밀집하게 되어 메조포러스 구조가 유지되지 못하고 붕괴되는 것으로 판단된다. 이러한 실험결과를 통하여 자유로운 상태에 있는 TiO<sub>2</sub>의 온도에 따른 상전이 및 메조포어의 거동 변화를 확인했다.

### 3-2. 주형합성법으로 제조된 TiO<sub>2</sub>

제한된 공간 내에서 TiO<sub>2</sub>의 상전이 거동을 살펴보기 위해 주형합성법을 사용하였다. 주형으로는 메조포러스 실리카인 KIT-6를 사용하였다. 실리카 주형의 기공내부를 TiO<sub>2</sub>로 채우기 위해서 titanium 전구체인 TTIP를 함침시키고 800 °C, 900 °C로 소성했고, 2 M 농도의 NaOH 수용액으로 5회 세척하여 실리카 주형이 제거된 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 제조했다. 첫 번째 단계로 실리카 주형 내부에 형성된 TiO<sub>2</sub>의 결정구조를 확인하기 위해서 Fig. 4와 같이 KIT-6에 TTIP를 함침하여 600~800 °C로 소성시킨 TiO<sub>2</sub>의 XRD 분석을 했다. KIT-6 1 g의 기공 부피는 대략 1 mL 정도로 TTIP 1 mL 정도가 함침될 수 있다. 부피가 큰 TTIP는 기공 안으로 함침된 후 TiO<sub>2</sub>로 바뀌게 되면 부피가 감소하게 되기 때문에 TiO<sub>2</sub>의 함량을 높이기 위해 과량 사용하여 함침시켰다. 수열합성법으로 합성된 자유로운 상태의 메조포러스 TiO<sub>2</sub>와 다르게 주형합성으로 제조된 TiO<sub>2</sub>는 600 °C, 700 °C에서 rutile 결정구조를 나타내는 피크가 존재하지 않았고, 800 °C에서 rutile 결정구조와 anatase 결정구조가 섞여있는 것을 볼 수 있었다. TiO<sub>2</sub>가 메조포러스 실리카 기공 내부에 위치하게 되면서 상전이의 거동이 달라졌다.

기공 내 형성된 TiO<sub>2</sub>의 상전이에 대해 더 자세히 알아보기 위해 Fig. 5와 같이 함침 횟수에 따라 주형합성으로 제조된 TiO<sub>2</sub>의 XRD

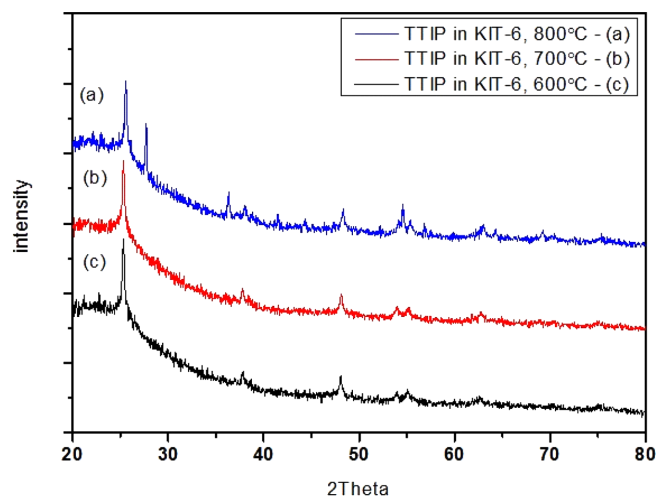


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub>/KIT-6 prepared with different calcination temperatures: (a) 800 °C, (b) 700 °C, (c) 600 °C.

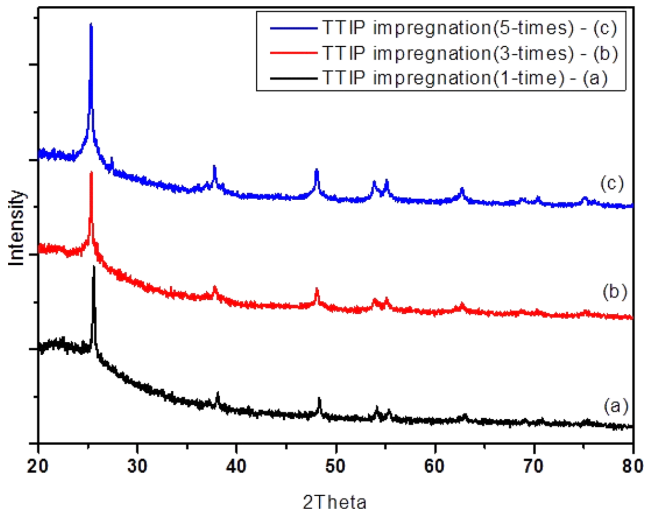


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub>/KIT-6 prepared with different TiO<sub>2</sub> impregnations at 800 °C calcination: (a) 1-time, (b) 3-times, (c) 5-times.

Table 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of meso-TiO<sub>2</sub> prepared by template synthesis at 800 °C calcination with different impregnation times

# of Impregnation (0.5 mL/time)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Total Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)
0	701	0.95
1	511	0.72
3	292	0.43
5	215	0.28

분석과 질소흡착분석을 했다. 이때 소성온도는 800 °C였다. Table 3은 함침횟수에 따른 총 기공의 부피와 비표면적을 나타내고 있으며, 함침횟수가 증가할수록 총 기공의 부피와 비표면적이 감소하고 있다. 이를 통해 메조포어 내에 TiO<sub>2</sub>가 잘 형성된 것을 확인했다. Fig. 5는 KIT-6에 TTIP를 함침 및 소성 횟수에 따른 XRD분석결과이다. 과량으로 1회 함침시킨 XRD분석결과를 나타내는 Fig. 5와 다르게 800 °C 임에도 함침횟수 5회에서만 rutile결정구조를 나타내는 피크가 아주 미세하게 나타나고 anatase결정구조가 대부분 유지되었다. Fig. 5와 Fig. 4를 비교했을 때, Fig. 4는 메조포어의 부피보다 과량의 TTIP를 함침시켰기 때문에 메조포어 외부에 TiO<sub>2</sub>가 생성된 것으로 보인다. 그렇기 때문에 기공내부보다 자유로운 외부에서 TiO<sub>2</sub>가 rutile결정구조로 상전이가 잘 일어났다고 생각된다. Fig. 5에서 rutile결정구조 피크가 미세하게 나타난 이유는 제한된 공간인 메조포어 안에서 TiO<sub>2</sub>가 형성되어서 상전이가 잘 일어나지 않았다고 생각된다.

기공 내부에서 형성된 TiO<sub>2</sub>가 형성되었는지 확인하기 위해서 질소흡착 분석을 했다. 먼저 질소흡착등온선을 통해서 구해진 표면적과 평균기공 크기를 Table 3과 같이 나타냈다. TiO<sub>2</sub> 함침횟수가 증가할수록 표면적과 평균기공 크기가 감소하였다. Fig. 6, Fig. 7은 위 시료들에 대하여 질소흡착등온선들과 BJH법에 의한 메조포어의 분포그래프들을 나타낸다. Fig. 6에서 함침 횟수가 증가할수록 흡탈착곡선에서 질소 흡착량이 Fig. 7에서는 메조포어의 부피가 급격하게 감소했다. Table 3과 마찬가지로 Fig. 6과 Fig. 7에서 나타난 실험결과들도 일치하였다. 특히 메조포어에 해당하는 기공 부피가

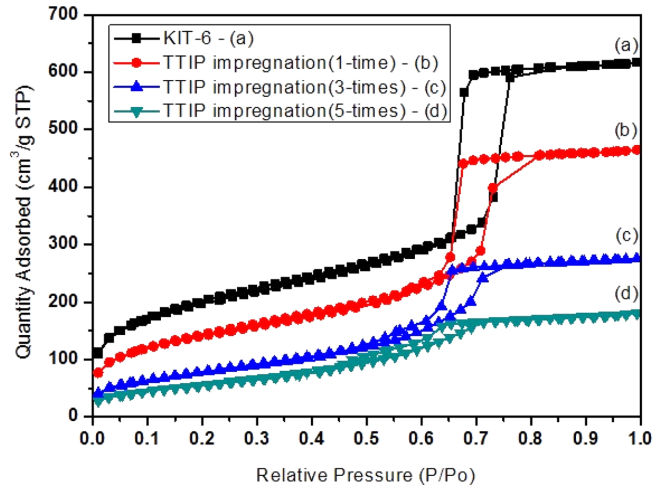


Fig. 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of (a) Mesoporous silica KIT-6, and TiO<sub>2</sub>/KIT-6 prepared with different TiO<sub>2</sub> impregnations at 800 °C calcination: (b) 1-time, (c) 3-times, (d) 5-times.

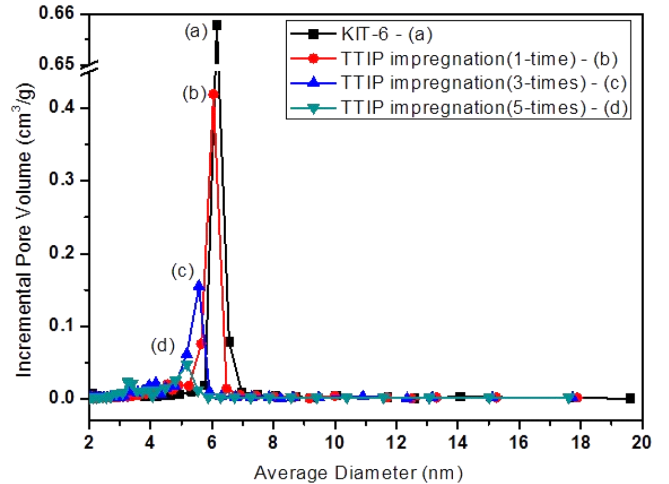


Fig. 7. Pore Size Distribution plots of (a) Mesoporous silica KIT-6, and TiO<sub>2</sub>/KIT-6 prepared with different TiO<sub>2</sub> impregnations at 800 °C calcination: (b) 1-time, (c) 3-times, (d) 5-times [pore size distributions were calculated by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.].

Table 4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of meso-TiO<sub>2</sub> prepared by template synthesis at 900 °C calcination with different impregnation times

# of Impregnation (0.5 mL/time)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Total Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)
0	701	0.96
1	381	0.54
3	206	0.26
5	144	0.16

선택적으로 줄어드는 것을 확인하였다. 위와 같은 결과를 통해서 TiO<sub>2</sub>는 실리카 기공내부에서 형성되었으며, 기공 내부에서 형성된 TiO<sub>2</sub>는 소성온도를 800 °C까지 높였으나 rutile결정구조로 상전이가 거의 일어나지 않았다. 기공내부에 형성된 TiO<sub>2</sub>는 기공 내부에 존재하지 않고 자유로운 상태(free-standing)로 있는 TiO<sub>2</sub>에 비해서 상전이 온도가 높아졌다. 이러한 현상은 TiO<sub>2</sub>의 상전이가 산소빈자

리의 생성을 통해서 시작된다는 기존의 이론을 통해서 설명할 수 있다[11,12].  $TiO_2$ 는 환원성 금속산화물이므로 비교적 낮은 온도에서 산소를 잃어버리고 환원된다. 따라서 600 °C 이상의 온도에서 산소빈자리가 쉽게 형성된다. 자유로운 상태의  $TiO_2$ 는 600 °C 이상의 온도에서 산소가 빠져나와서 산소빈자리가 형성되므로 상전이가 원활하게 일어날 수 있다. 하지만 실리카지지체 기공 내부에 형성된  $TiO_2$ 는 600 °C 이상의 높은 온도로 가열해도 산소빈자리가 덜 생성되거나 산소빈자리가 생성되더라도 실리카지지체에 있는 산소가 빠져나간 산소빈자리 일부를 채워서 산소빈자리 형성을 억제할 수 있으므로 보다 높은 온도에서  $TiO_2$ 는 상전이가 일어나는 것으로 판단된다.

Fig. 8~10는 Fig. 5~7의 실험과 동일한 방법으로 시료를 준비하였으며, 소성온도만 800 °C에서 900 °C로 증가시킨 시료들에 대한 XRD분석 및 질소흡착분석 결과이다. Fig. 8을 보면 800 °C에서 소성시킨  $TiO_2$ 보다 900 °C로 소성시킨  $TiO_2$ 가 rutile결정구조로 상전이가 더 많이 일어났다. 이 결과를 통해 소성온도가 rutile결정구조로 상전이를 조절하는데 확실하게 영향을 주는 것으로 판단할 수

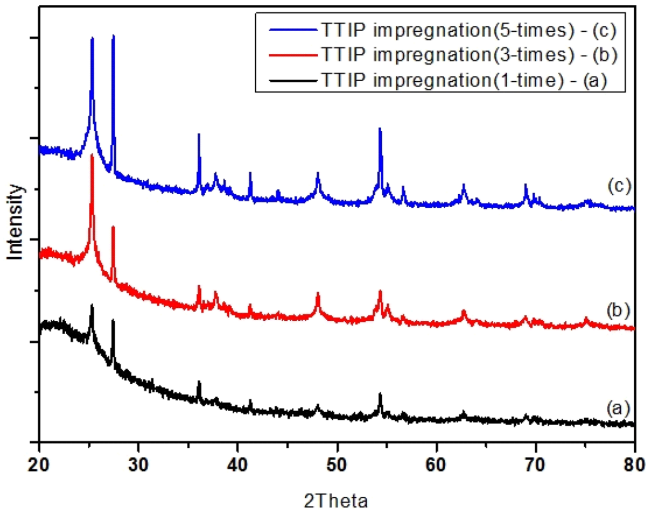


Fig. 8. XRD patterns of  $TiO_2$ /KIT-6 prepared with different  $TiO_2$  impregnations at 900 °C: (a) 1-time, (b) 3-times, (c) 5-times.

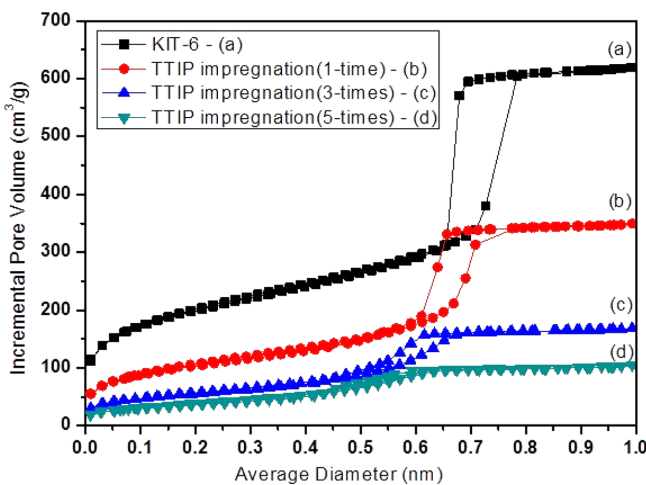


Fig. 9. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of (a) Mesoporous silica KIT-6, and  $TiO_2$ /KIT-6 prepared with different  $TiO_2$  impregnations at 900 °C calcination: (b) 1-time, (c) 3-times, (d) 5-times.

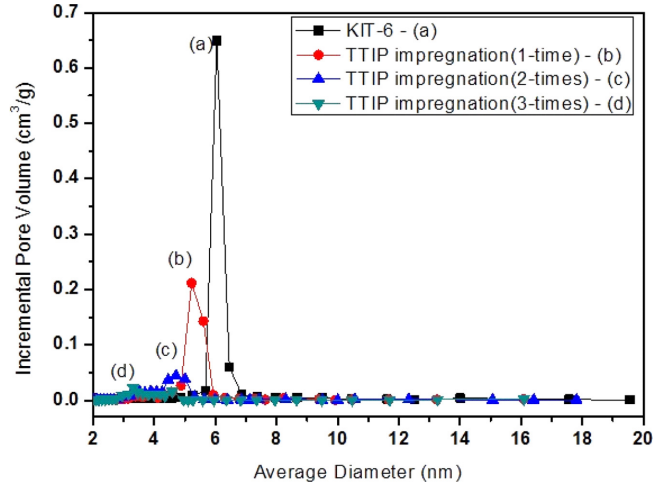


Fig. 10. Pore Size Distribution plots of (a) Mesoporous silica KIT-6, and  $TiO_2$ /KIT-6 prepared with different  $TiO_2$  impregnations at 900 °C calcination.: (b) 1-time, (c) 3-times, (d) 5-times [pore size distributions were calculated by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.].

있다. Fig. 9, Fig. 10은 위에서 제조된 시료들에 대한 질소흡착등온선들과 BJH법에 의한 메조포어분포그래프들을 나타낸다. 800 °C로 소성했을 때와 마찬가지로 함침횟수가 증가함에 따라 비표면적, 메조포어, 기공부피가 감소했다. Fig. 9, Fig. 10에서 함침횟수가 많을수록 메조포어의 부피가 줄어든 것으로 보아 함침시킨 TTIP가 메조포어의 내부로 함침되어  $TiO_2$ 가 형성되었다는 것을 알 수 있다.

### 3-3. 주형이 제거된 $TiO_2$

주형인 메조포러스 실리카 KIT-6에 TTIP를 5회 함침시켜 기공 내부에  $TiO_2$ 를 형성했다. 이 시료를 NaOH로 처리하여 실리카를 녹여 실리카 주형이 제거된  $TiO_2$ 를 만들었다. Fig. 11은 이 시료에 대한 질소흡착등온선을 나타낸다. 그래프에서 흡착량과 탈착량이 달라 히스테리시스루프가 나타나는 것으로 보아 주형으로 사용되었던 실리카처럼 bottle-neck 구조의 기공을 갖는다는 것을 확인했다. Fig. 12는 BJH법에 의한 메조포어의 영역만을 나타낸 분포그래

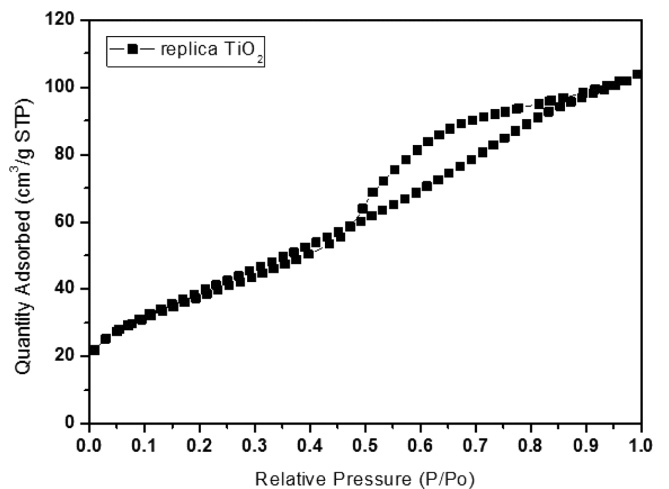


Fig. 11. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of  $TiO_2$  prepared by template synthesis at 900 °C calcination [5-times impregnation calcination subsequent silica template removal].

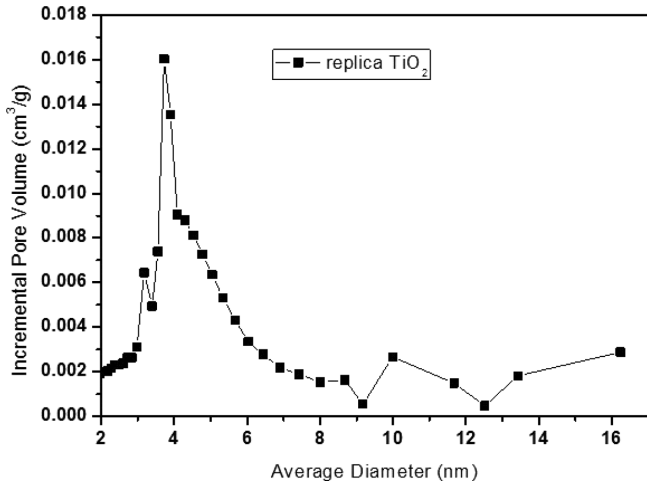


Fig. 12. Pore Size Distribution plots of TiO<sub>2</sub> prepared by template synthesis at 900 °C calcination [5-times impregnation calcination subsequent silica template removal].

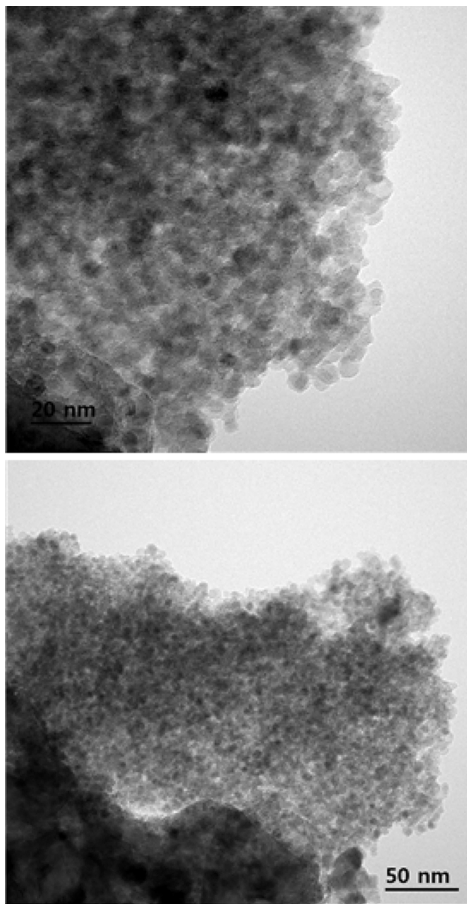


Fig. 13. TEM images of TiO<sub>2</sub> prepared by template synthesis at 900 °C calcination [5-times impregnation calcination subsequent silica template removal].

프이다. 그래프에서 보이는 것과 같이 주형을 제거한 TiO<sub>2</sub>는 4 nm의 기공이 집중적으로 발달되어있는 것을 확인했다. 이것을 통해 메조포러스 TiO<sub>2</sub>가 만들어졌다는 것을 확인했다. 주형이 제거된 메조포러스 TiO<sub>2</sub>의 미세구조를 살펴보기위해 TEM분석을 실시했다. Fig. 13은 Fig. 11, Fig. 12의 시료에 대한 TEM 분석결과이다. Fig. 13을

통해 TiO<sub>2</sub>가 동그란 결정질인 것을 확인했다. 배율을 높여서 봤더니 입자들의 사이가 메조포어인 것을 확인하였다. 위의 TEM분석 사진이 선명하고 깔끔하게 보이지 않는 이유는 높은 온도로 소성으로 인해 주형이 약간 뒤틀리게 되어 그런 것으로 판단된다. 위에서 보이는 사진과 같이 메조포러스한 결정구조가 형성되어있는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 anatase 혹은 rutile 결정구조를 지닌 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 합성하기 위해서 수열합성법과 주형합성법을 이용하였다. 수열합성법을 통해 anatase 결정구조의 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 합성하였으나 이를 600 °C 이상의 고온으로 가열하면 anatase에서 rutile 구조로 상전이가 일어나지만 메조포어가 붕괴되었다. 메조포어를 지닌 TiO<sub>2</sub>를 제조하기 위해서 주형합성법을 이용하였다. 주형으로는 메조포러스 실리카 KIT-6를 사용하였고 실리카 기공 내부에 anatase 구조의 TiO<sub>2</sub>를 형성한 후 rutile 구조로 전환시키는 방법에 대해서 조사하였다. 수열합성법으로 제조된 메조포러스 TiO<sub>2</sub>가 어디에도 구속되지 않은 자유로운 상태인 것이 비해서 주형합성법을 이용할 경우 실리카 기공 내부에 형성된 TiO<sub>2</sub>의 경우 제한된 공간 내에 존재하므로 상전이 거동이 달라졌다. 800 °C로 가열하면 anatase 구조가 계속 유지되었지만 900 °C로 가열하자 rutile 구조로 상전이가 일부 일어나서 anatase와 rutile 구조가 섞인 TiO<sub>2</sub>가 형성되었다. 제한된 공간 내부에 TiO<sub>2</sub>가 존재하면 anatase에서 rutile 구조로의 상전이 온도가 기존 600 °C에서 900 °C로 증가하였다. 상전이가 일어나려면 산소 빈자리가 형성되어야 한다고 알려져 있는데 실리카 기공이 TiO<sub>2</sub>와 상호작용을 하면서 산소 빈자리 형성을 억제해서 상전이가 억제된 것으로 판단된다. NaOH 수용액으로 주형인 메조포러스 실리카 KIT-6를 제거하여 anatase와 rutile 구조가 섞인 메조포러스 TiO<sub>2</sub>가 형성되었다.

#### 감 사

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2016R1A4A1012224).

#### References

- Kim, S. H., Na, S. E., Kim, S. Y., Kim, S. S. and Ju, C. S., "The Effect of Additives on the Preparation of Nanosized TiO<sub>2</sub> Particles," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(4), 426-431(2013).
- Daghrir, R., Drogui, P. and Robert, D., "Modified TiO<sub>2</sub> For Environmental Photocatalytic Applications: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**(10), 3581-3599(2013).
- Chang, H. K., Jang, H. D., Park, J. H., Cho, K. and Kil, D. S., "Fabrication and Characterization of Porous TiO<sub>2</sub> Powder by Aerosol Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(3), 479-485(2008).
- Hur, J. Y., Lee, H. I., Park, Y. K., Joo, O. S., Bae, G. N. and Kim, J. M., "Reproducible Synthesis of Periodic Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Film," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(4), 399-403(2006).
- Kim, S. H., Jeong, S. G., Na, S. E., Kim, S. Y. and Ju, C. S., "Preparation of TiO<sub>2</sub> Powder by Hydrothermal Precipitation Method and their Photocatalytic Properties," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(2),

- 195-202(2013).
6. Kim, S. M., Yun, T. K. and Hong, D. I., "Effect of Rutile Structure on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Activity?" *The Korean Chemical Society*, **49**(6), 567-574(2005).
  7. Oh, K. S., Yang, J. C., Jung, K. T., Choi, S. C. and Shul, Y. G., "Low Temperature Synthesis of Rutile TiO<sub>2</sub> in Sol-Gel with Organic Additives;" *HWAHAK KONGHAK*, **33**(5), 544-550(1995).
  8. Longoni, G., Lisette, R., Cabreara, P., Polizzi, S., D'Arienzo, M., Mari, C. M., Cui, Y. and Ruffo, R., "Shape-Controlled TiO<sub>2</sub> Nanocrystals for Na-Ion Battery Electrodes: The Role of Different Exposed Crystal Facets on the Electrochemical Properties;" *Nano Letters*, **17**(2), 992-1000(2017).
  9. Li, W., Wang, F., Liu, Y., Wang, J., Yang, J., zhang, L., Ahmed A. Elzatahry, Al-Dahyan, D., Xia, Y. and Zhao, D., "General Strategy to Synthesize Uniform Mesoporous TiO<sub>2</sub>/Graphene/Mesoporous TiO<sub>2</sub> Sandwich-Like Nanosheets for Highly Reversible Lithium Storage;" *Nano Lett.*, **15**(3), 2186-2193(2015).
  10. Lee, H. J., Park, N. K., Lee, T. J., Han, G. B. and Kang, M. S., "Effect of Particle Size and Structure of TiO<sub>2</sub> Semiconductor on Photoelectronic Efficiency of Dye-sensitized Solar Cell;" *Clean Technology*, **19**(1), 22-29(2013).
  11. Iida, Y. and Ozaki, S., "Grain Growth and Phase Transformation of Titanium Oxide During Calcination;" *J. American Ceramic Society*, **44**(3), 120-127(1961).
  12. Mackenzie, K. J. D. and Melling, P. J., "The Calcination of Titania, II. Influence of Atmosphere on Crystal Growth in Anatase Powders;" *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **73**(6), 179-183(1974).
  13. Ha, C. S. and Park, S. S., "Adsorption of Various Metal Ions Using Mesoporous Materials;" *News & Info. for Chem. Eng.*, **30**(1), 38-42(2012).
  14. Jang, K. S., Cho, S. H., Song, M. G. and Kim, J. D., "Synthesis of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films with Polypyrrole Nanoparticles by Ultrasonic-induced Polymerization;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(4), 777-782(2008).
  15. Kang, M., Yi, S. H., Yie, J. E. and Kim, J. M., "Synthesis of Nanoporous Inorganic Materials Using Mesoporous Carbon Template;" *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **8**(2), 2417-2420(2002).
  16. Kang, J. P., Kim, S. T., Kim, H. S. and Kwon, Y. K., "Synthesis and Applications of Mesoporous Materials;" *Polymer Science and Technology*, **15**(3), 303-316(2004).
  17. Kim, J. M., "Preparation and Applications of Mesoporous Materials;" *Physics and High Technology*, **13**(7/8), 12-17(2004).
  18. Kim, H. J., Kwak, C. H., Suh, T. S. and Suhr, D. S., "Template Synthesis of Titania Nanostructures;" *HWAHAK KONGHAK*, **40**(3), 357-361(2002).
  19. Lee, C. M., Kim, J. W., Chang, H. W., Roh, K. M. and Jang, H. D., "Synthesis of Hollow Silica Particles from Sodium Silicate using Organic Template Particles;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(1), 78-82(2015).
  20. W. B. Yue, X. X. Xu, J. T. S. Irvine, P. S. Attidekou, C. Liu, H. Y. He, and D. Y., "Mesoporous Monocrystalline TiO<sub>2</sub> and Its Solid-State Electrochemical Properties;" *Chem. Mater.*, **21**, 2540-2546(2009).
  21. Kim, S. S., Hur, J. Y. and Kim J. M., "Fabrication of Dye-sensitized Solar Cell using Mesoporous TiO<sub>2</sub> Film;" *Advanced Engineering and Technology*, **1**(2), 251-254(2008).
  22. W. B. Yue, Chamnan Randorn, P. S. Attidekou, Zixue Su, John T. S. Irvine, and W. Zhou, "Syntheses, Li Insertion, and Photoactivity of Mesoporous Crystalline TiO<sub>2</sub>;" *Advanced Functional Materials*, **19**(17), 2826-2833(2009).
  23. Yoshitake Masuda, Kazumi Kato, "Synthesis and Phase Transformation of TiO<sub>2</sub> Nano-crystals in Aqueous Solutions;" *The Japan Ceramic Society*, **117**(3), 373-376(2009).