

## 나노구조 TiO<sub>2</sub>/γ-alumina 그래놀의 제조

최준서, 함동진, 서혜정, 김진수\*  
 경희대학교 환경응용화학대학  
 (jkim21@khu.ac.kr\*)

### Synthesis of Nanostructured TiO<sub>2</sub>/γ-alumina Granules by Sol-Gel / Oil-drop method

Junseo Choi, Dongjin Ham, Hyejung Seo, Jinsoo Kim\*  
 Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University  
 (jkim21@khu.ac.kr\*)

#### 1. 서론

나노입자는 같은 화학적 조성을 갖는 벌크 재료와 비교하여 독특한 전기적, 자기적, 광학적, 기계적 성질들을 나타내기 때문에 전자재료, 센서, 흡착제, 크로마토그래피의 충전제, 촉매 담체 등의 광범위한 분야에서 응용되고 있다. 특히 γ-alumina는 화학 산업에서 혼합물의 분리·정제, 유용성분의 회수, 불순물이나 오염물질의 제거, 촉매 반응 등을 위하여 흡착제와 촉매 또는 그들의 담체로 가장 많이 사용되는 결정성 물질이다. 주로 산업에서 이용되는 흡착제와 촉매의 형상은 실린더 또는 펠렛 모양이 주종을 이루고 있으나, 이와 같은 흡착제 또는 촉매 담체가 이동층이나 유동층에 사용되기 위해서는 지름이 1~3mm인 구형의 형태가 이상적이다. 상용화된 구형의 γ-alumina를 제조하는 방법은 tumble growth, tableting, extrusion 등이 있는데, 최근에는 졸겔법과 Oil-drop method를 이용한 방법이 발표되었다[1, 2].

본 연구에서는 γ-alumina 담체에 광촉매 활성이 좋은 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 나노구조 TiO<sub>2</sub>/γ-alumina 그래놀을 졸겔법과 Oil-drop method를 이용하여 제조하고 첨가된 TiO<sub>2</sub>의 양에 따른 그래놀의 결정상, 크기, 비표면적, 기공 크기 등의 특성을 알아보고자 한다.

#### 2. 실험

2M의 Boehmite sol과 0.5M의 TiO<sub>2</sub> sol은 Oil-drop method의 출발물질로 사용된다. 먼저 2M Boehmite sol은 수정된 Yoldas법을 통해 얻었다. Aluminum Isopropoxide(ALISOP, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>3</sub>Al, 98%, Aldrich)를 80~85℃의 증류수에 넣고 가수분해 시킨후 1시간 동안 교반한다. 얻어진 슬러리를 1M 질산을 이용하여 [H<sup>+</sup>]/[Al]=0.07의 몰비가 되도록 주입하고 30분 정도 교반한 후 95~100℃에서 12시간동안 교반하며 리플럭스(reflux)시킨다[3].

0.5M TiO<sub>2</sub> sol은 Titanium Tetraisopropoxide(TTIP, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, 97%, Aldrich)를 Isopropanol과 혼합하여 용해시키고 용해된 TTIP 용액을 교반되고 있는 증류수에 천천히 첨가시킨다. TTIP 용액이 물과 접촉하면 바로 가수분해(hydrolysis) 반응과 축합(condensation) 반응이 진행되어 흰색의 침전물을 생성하였으며, 상온에서 1시간 동안 교반시킨 후 세척한다. 이렇게 얻은 흰색 슬러리는 1M의 질산용액을 첨가한 후 80℃에서 12시간 동안 교반하며 리플럭스시켜 해교시켰다[4].

얻어진 Boehmite Sol과  $TiO_2$  Sol을 Ultrasonic을 이용해 각각 30분 동안 분산시키고 일정 부피비로 섞어 1.5시간 동안 교반시킨다. 교반된 용액에 1M 질산과 acid/sol=0.25의 부피비로 혼합하여 70°C에서 마그네틱바가 움직이지 않을 때까지 가열 교반한다. 이상의 졸겔법을 Fig. 1(a)로 나타내었다.

$TiO_2$ /Boehmite Gel은 Oil-drop method를 통해 구형의 알루미나로 만들 수가 있었다. Fig. 1(b)는 Oil-drop method의 모식도를 나타낸다. Gel을 dropper에 옮겨 담고 파라핀 오일과 암모니아수 층으로 이루어진 실린더에 방울방울 떨어뜨린다. 떨어진 wet-gel은 암모니아수(10wt%)에서 1시간 가량 방치한 후 체를 이용해 걸러내고 알코올과 증류수를 이용해 수회 세척한다. 이렇게 얻어진 구형의 wet-gel은 40°C에서 48시간 동안 건조시킨다[1, 2].

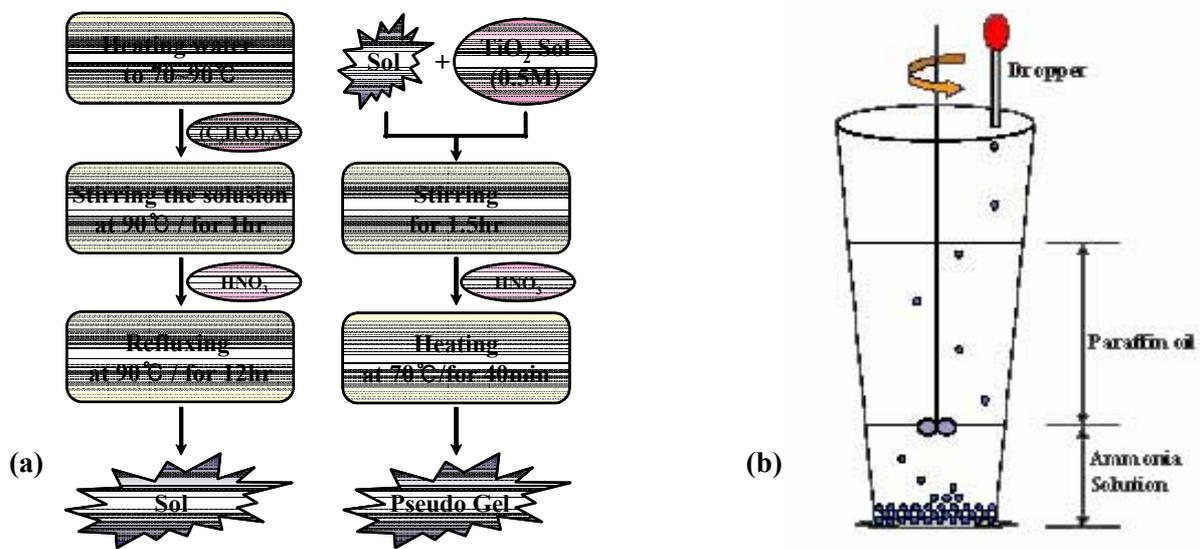


Fig 1. (a) Flow diagram of Preparation of Boehmite/ $TiO_2$  Gel (b) Schematic description of the oil-drop granulation process

제조된 그래놀은 XRD(M18XHF-SRA, Mac Science)에 의해 결정상을 살펴보고 액체질소 온도에서 질소 흡탈착을 이용하는 표면분석기(ASAP2020, Micromeritics)를 통해 그래놀의 기공크기 분포, 비표면적, 기공부피 등을 살펴보았다.

### 3. 결과 및 고찰

알루미나 그래놀은 여러 입자 즉, 결정들이 모여서 만들어진 것이다. Fig. 2는  $TiO_2$ 를 포함한 알루미나 그래놀을 450, 600, 750°C에서 각 3시간 동안 열처리한 후의 XRD pattern을 나타낸다. 보통 열처리를 하지 않은 알루미나 그래놀은 boehmite상( $2\theta=28, 38, 49, 65, 72^\circ$ )을 나타내지만 열처리를 통해  $\gamma$ 상( $2\theta=37, 47, 67^\circ$ )으로 상전이 한다는 것이 알려져 있다[5, 6].  $TiO_2$ 를 포함한 알루미나 그래놀은 고유의  $\gamma$ 상( $2\theta=37, 47, 67^\circ$ )을 가지고 있으면서  $TiO_2$ 에서 보이는 특정 상을 함께 나타냈다. 즉, 450°C에서 열처리 한 경우  $2\theta=25, 54^\circ$ 에서 Anatase상이 나타난다[7]. 일반적으로  $TiO_2$ 는 600°C에서 Anatase상과 Rutile상이 함께 나타나지만 본 실험에서는 600, 750°C에서 열처리 한 경우 Anatase 상만 나타났다.

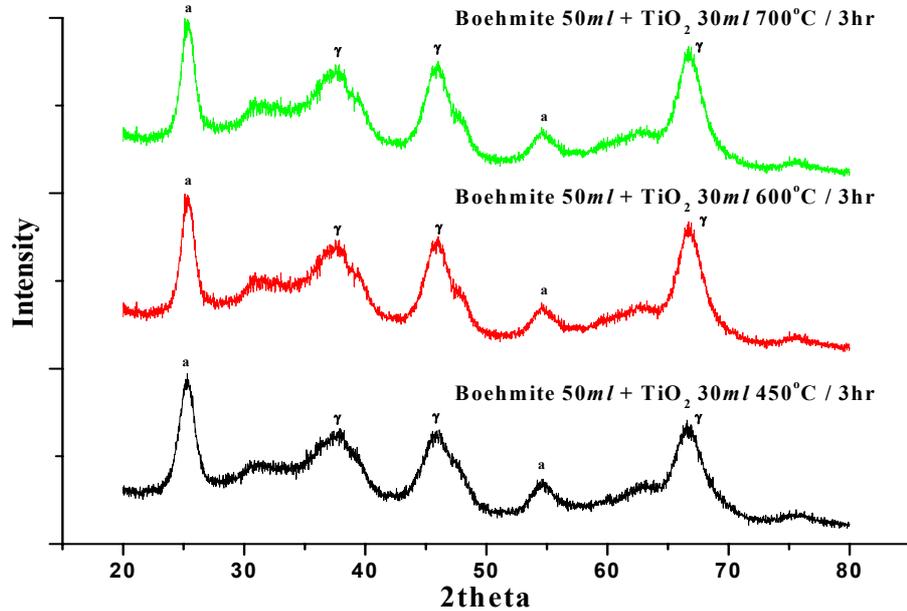


Fig. 2 XRD patterns of  $\text{TiO}_2/\text{alumina}$  powders at different calcination temperature.

Fig. 3은  $\text{TiO}_2$  첨가량을 달리한 알루미나 그래놀을  $450^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 후의 isotherm과 기공크기분포(pore size distribution)를 나타낸다. 첨가된  $\text{TiO}_2$ 의 양에 따라 크게 다른 변화를 관찰할 수 없는데 첨가된  $\text{TiO}_2$ 의 양이 너무 적기 때문으로 판단된다.

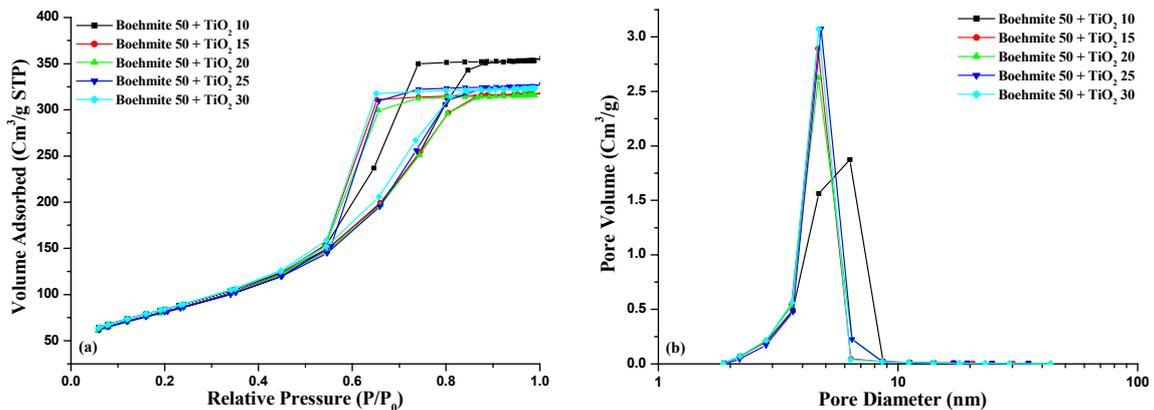


Fig. 3 Isotherms(a) and Pore size distributions (b) of  $\text{TiO}_2/\text{alumina}$  granules from different amounts of  $\text{TiO}_2$ , after heat treatment at  $450^\circ\text{C}$  for 3hr.

하지만 하소 온도가 증가하면서 상변화가 일어나거나 결정 성장 때문에 isotherm과 기공크기 분포(pore size distribution)가 틀러짐을 Fig. 4를 통해 알 수 있다. Fig. 4는 첨가된  $\text{TiO}_2$  양은 같고 열처리 온도를 달리한 isotherm과 기공크기분포 pattern을 나타낸다.

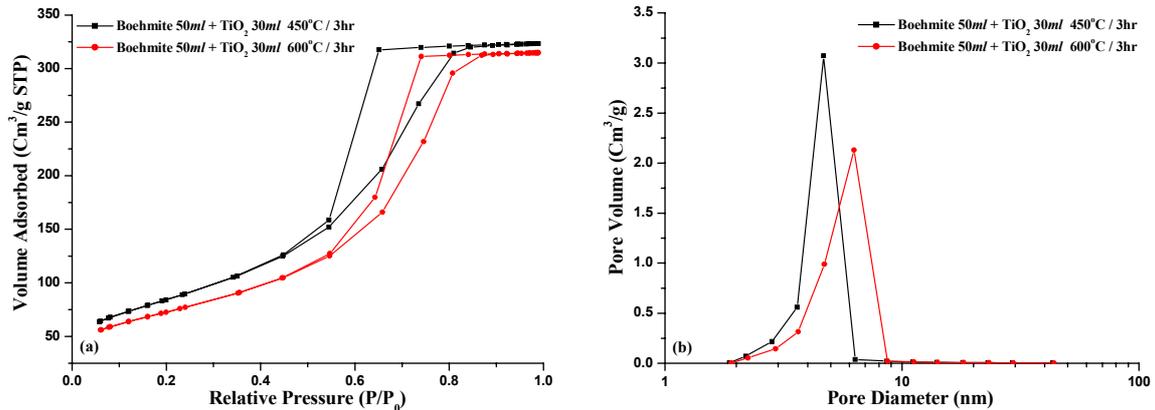


Fig. 4 Isotherms(a) and Pore size distributions (b) of  $\text{TiO}_2$ /alumina granules form same amounts of  $\text{TiO}_2$ , after drying and heat treatment at 450, 600°C for 3hr.

#### 4. 결론

$\text{TiO}_2$ 를 포함한 알루미나 그래놀은 졸겔법과 Oil-drop method를 이용하여 제조하였다. 제조된 그래놀은 하소 온도에 따라 결정크기 및 결정상에 차이를 보였다.  $\text{TiO}_2$ 를 포함한 알루미나 그래놀은 알루미나와  $\text{TiO}_2$ 에서 보이는 특정 상들을 함께 가지고 있었고 온도가 증가하면서 상전이 하였다. 하지만 소량의  $\text{TiO}_2$ 가 첨가되어  $\text{TiO}_2$  첨가량에 따른 결정크기 및 결정상의 차이는 거의 없었다.

또 그래놀의 비표면적 및 기공구조 특징은 하소 온도에 영향을 받았다.  $\text{TiO}_2$ 를 포함한 알루미나 그래놀은 450°C에서 306  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타내고 하소온도가 증가하면서 비표면적은 감소해 600°C에서 263  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타냈다. 기공부피도 하소온도가 증가하면 감소하는데 450°C에서 열처리 한 경우보다 600°C에서 열처리 한 경우가 0.49  $\text{cm}^3/\text{g}$ 으로 더 작은 기공부피를 나타냈다.

#### 5. 참고문헌

1. Z. M. Wang and Y. S. Lin, "Sol-gel synthesis of pure and copper oxide coated mesoporous alumina granular particles", *J. Catal.*, **174**, 43(1998)
2. G. Buelna and Y. S. Lin, "Sol-gel-derived mesoporous g-alumina granules", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **30**, 359(1999)
3. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, New York, NY(1990)
4. J. Kim, O. Wklhelm and S.E. Pratsinis, "Packaging of Sol-Gel-Made Porous Nanostructured Titania Particles by Spray Drying", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(12), 2802(2001)
5. R.J.R. Uhlhorn, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "Synthesis of Cermic Membranes; Part 1. Synthesis of Non-supported and Supported g-Alumina Membranes Without Defect", *J. Mat. Sci.*, **27**, 527(1992)
6. G. Buelna, Y.S. Lin, L.X. Liu and J.D. Litster, "Structural and Mechanical Properties of Nanostructured Granular Alumina Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 442(2003)
7. J. Kim, "Sythesis of Precisely Controlled Nanostructured  $\text{TiO}_2$  Granules", *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(2), 224(2004)