

솔젤법으로 제조된 고효율성 TiO_2 광촉매에서 미세구조-물성-공정조건의 상관성

신현기, 김 현

명지대학교 세라믹 화학공학부, 용인, 449-728
(1999년 6월 18일 접수)

Microstructure-property-processing relationship in highly active TiO_2 photocatalysts prepared by the sol-gel method

Hyun-Ki Shin and Hern Kim

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received June 18, 1999)

요 약 솔젤법을 사용하여 광촉매 TiO_2 분말체를 제조하였으며 제조조건으로서 R값(물/알콕사이드 몰비), 열처리 온도, 미세 구조로서 결정상, 물성으로서 비표면적과 입자크기의 상관관계를 조사하였으며 기능성으로 수용액상 염료의 광표백반응에 적용하여 광분해능을 극대화하기 위한 최적조건을 결정하였다.

Abstract TiO_2 Powders were prepared by sol-gel method to testify the characteristics as the photocatalysts. The relationship between processing conditions (R-value (molar ratio of water to alkoxide)), heat treatment temperature, microstructures (crystalline phases), and properties (surface area, particle size) was examined. The optimal conditions to improve the activity of photocatalyst for photobleaching of dyes in aqueous solution, were determined.

1. 서 론

광촉매란 빛 에너지에 의해 활성화되는 촉매를 말하는데, 상온에서도 반응활성을 지니고 있는 점에서 일반적인 촉매와 구분되며 간단하고 소규모 반응장치에서도 사용이 가능한 특징을 갖고 있다. TiO_2 와 같은 반도체 산화물에 적당한 파장을 갖는 빛을 조사하면, 전자(e^-)가 여기되어 전도대로 이동하고 양공(h^+)이 생성되어 TiO_2 의 표면으로 이동하게 된다. 이 양공이 TiO_2 입자의 표면에 있는 물이나 OH 등과 반응하여 OH 라디칼을 생성하게 되고, 이 라디칼이 표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화하여 분해시키게 된다[1, 2]. TiO_2 의 경우 bandgap energy는 약 3.2 eV이며 태양광 중에서 이보다 큰 energy를 갖는 것의 파장은 400 nm 이하인 것으로 알려져 있다.

광촉매는 미량유기물의 제거, 맛이나 냄새 제거, 발암성 물질의 생성억제 등 정수처리, 염색폐수 및 제지폐수 등 폐수처리, 대기중의 SOx 및 NOx 제거, 주변 생활공간에서의 냄새, 오물 및 잡균소거 등의 환경재료와 물을 분해하여 수소연료를 제조하는 등의 에너지분야에 활용이 가능하다. 또한 이러한 광촉매의 응용은 유해한 물질들의 분해

뿐만 아니라 유해한 성분의 유용성분으로의 전환에도 이용할 수 있는 잠재력을 지니고 있다. 광촉매 물질로는 TiO_2 , ZnO, ZrO_2 , CdS 및 MoS_2 등이 있으나 이들 광촉매 중에서 TiO_2 가 가장 많이 이용되고 있다. 그 이유는 TiO_2 는 독성이 없고, 물에 용해되지 않으며, 빛에 안정하고, 비교적 값이 저렴한 장점을 갖고 있기 때문이다. 그러나 bandgap energy가 비교적 높기 때문에 에너지가 큰 자외선 부근의 빛(파장, $\lambda < 388$ nm)이 요구되는 단점이 있다[3].

최근의 TiO_2 광촉매 산화법은 오일[4], 할로젠 화합물[5-8], 페놀 유도체[9], 방향족 화합물[10], 계면활성제[11], 살충제[12] 및 제초제[13] 등 난분해성 물질의 분해와 중금속의 환원[14]까지 그 응용범위가 확대되고 있다. 특히 생물학적으로 난분해성 물질인 유기염소 화합물에 대한 광분해 연구를 중심으로 1980년대 후반들어 선진국에서는 이에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며 국내에서는 최근에 연구가 활성화되고 있는 추세에 있다[15, 16].

광촉매 산화법과 관련된 연구의 주된 관점은 광분해능을 증진시키기 위한 광촉매 소재의 개발, 광촉매를 이용한 물질의 분해 및 제조, 광촉매 산화법의 적용을 위한 광반응기 연구로 크게 대별할 수 있다. 특별히 광촉매의 제조와

관련하여 광촉매의 특성에 영향을 주는 다양한 인자들-구조(비정질 대 결정상, TiO₂의 경우 루타일 대 아나타제), 입도 및 표면 물성(표면 OH 밀도의 영향 포함), 열처리 온도, 표면개질화, 제조시 출발물질, 제조방법(솔젤법, 열가수분해, 염소법, 황산법), 고정화 등에 대하여 매우 활발히 조사되어 왔다[1]. 이들 대부분의 연구가 인자들의 변화가 광촉매 반응속도에 미치는 영향의 조사에 집중되고 있으나 광촉매용 TiO₂ 분말의 제조시 구조, 물성, 제조방법, 반응성능의 상관성에 대하여는 종합적으로 평가된 바 없다.

본 연구의 목적은 광촉매용 TiO₂ 분말 제조시 제조조건, 물성, 미세구조, 그리고 기능성의 상관성을 조사하여 광촉매로서의 특성을 극대화하기 위한 제조조건을 결정하는 중요한 기준을 마련하는 데 있다. 이러한 상관성을 가장 용이하게 규명할 수 있는 솔젤법을 사용하였으며 이때 제조조건으로 원료조성비(물/알콕사이드 몰 비), 열처리온도, 물성으로 입도, 비표면적, 미세구조로서 결정상태, 그리고 광촉매 기능성으로서 광촉매 분해능의 상호관계를 규명하였다.

2. 실험

TiO₂ 솔을 제조하기 위하여 알콕사이드로서 Ti(O-iPr)₄ (titanium tetraisopropoxide, 97%, Aldrich Chemical Co.)와 에탄올을 1:5 몰비로 혼합시켜 3500 rpm에서 5분 교반시켰다. 가수분해반응을 완결시켜 여과하고, 24시간 동안 건조시킨 후, 500°C에서 2시간 열처리하여 분말체를 제조하였다. 이 용액에 증류수를 천천히 적가하였으며 가수분해 반응을 완결시키기 위하여 상온에서 2시간동안 반응시켰다. 생성되는 TiO₂ 슬러리를 원심분리하고 80°C에서 5시간 건조하여 TiO₂ 분말을 얻었다. 여기서 제조되는 분말체의 물성과 미세구조에 변화를 주기 위하여 물 대 알콕사이드의 몰 비(R값)를 변화시켜 보았다. 또한 비정질상, 아나타제와 루타일 결정상 등의 온도에 따른 변화를 조사하기 위하여 건조한 분말체를 300~1,000°C의 범위에서 2시간 동안 열처리하였다. Fig. 1에서 솔젤법에 의한 TiO₂의 제조방법을 나타내었다.

광분해 반응실험에서는 광촉매 슬러리를 이용하는 batch 반응기를 이용하였다. 매 반응실험에서 한 batch는 150 ml를 사용하였고 가장 보편적인 염표인 메틸오렌지(C₁₄N₁₄N₃-O₃SNa) 6.5×10⁻⁵M을 대상으로 하였으며 광촉매는 50 mg/l를 투입하였다. 본 연구에서 사용한 광반응기(Ultraviolet, RPR-100)는 20 W UV램프 16개가 장착되어 있으며 내부에 기계식 교반기가 장착된 반응용기를 넣어 사용하였다. 반응실험장치의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다.

염료 농도의 분석을 위하여 광흡수도를 측정할 수 있는 UV-Vis Spectrometer(Shimadzu, UV-2401 PC)를 사용

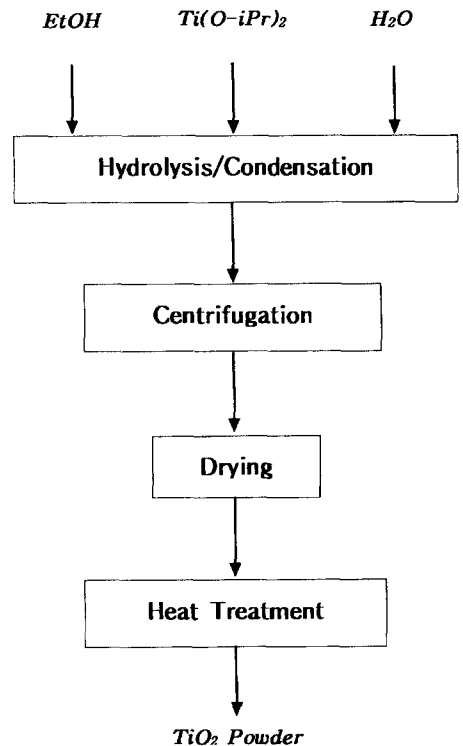


Fig. 1. Experimental procedures of sol-gel method.

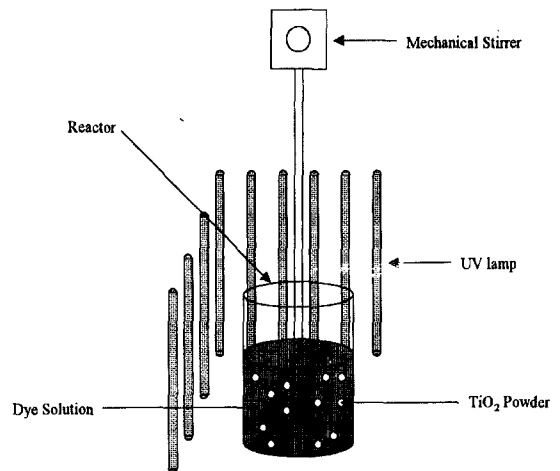


Fig. 2. A schematic diagram of photocatalytic reaction system.

하였다. 제조되는 광촉매 미분체 및 기존제품에 대하여 미세구조 분석은 SEM(Philips, XL-30)을, 결정상 구조는 XRD(Rigaku, Rotaflex Ru 200)로 분석하였다. 또한 입도분포는 Laser 입도분석기(Galai, CIS-1)를 사용하여 분석하였고 비표면적은 BET Surface Area Analyzer

(Quantachrom, AUTOSORB-1)로, 밀도는 일반 비중계로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리 온도의 영향

건조된 광촉매용 TiO₂ 분말을 열처리시킬 때 그 열처리 온도에 따른 미세구조 및 물성의 변화를 살펴보았다. 우선 열처리 온도 변화에 따른 결정상의 형성과 변화를 살펴보기 위하여 TiO₂ 분말의 XRD pattern을 Fig. 3에서 비교하였다. 이 경우 건조 후 열처리 전에는 비정질의 상태를 보이다가 약 300°C에서 비정질의 상태에서부터 아나타제의 결정상으로 상변이가 발생되며 다시 약 700°C에서 루타일의 결정상으로 상변이가 발생할 것을 알 수 있었다. 일반적으로 광촉매로서의 활성은 루타일 결정상보다는 아나타제의 결정상이 큰 것으로 알려져 있다. 온도에 대해서 루타일상이 가장 안정한 상이므로 아나타제는 열처리 온도를 증가시키면 루타일로 상전이하게 된다.

일반적인 촉매활성의 중요한 물성인 비표면적의 변화를 열처리 온도에 따라 조사하여 Fig. 4에서 나타내었다. 400~600°C 부근에서 큰 비표면적(500°C일 때 최대 26 m²/g)을 보이다가 온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 즉, 아나타제 결정상이 주도적인 영역에서 보다 큰 비표면적을 가지며 루타일 결정상이 심화되는 700°C에서부터 비표면적이 현저히 감소함을 확인할 수 있었다. 이와 같은 상전이 경향은 조사한 R값에 관계없이 거의 동일한 온도에 따라

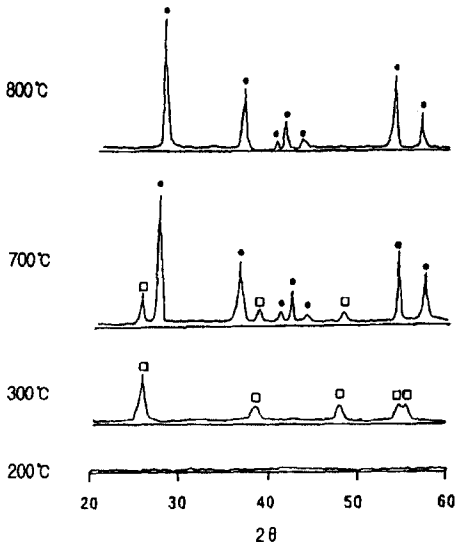


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiO₂ powder.

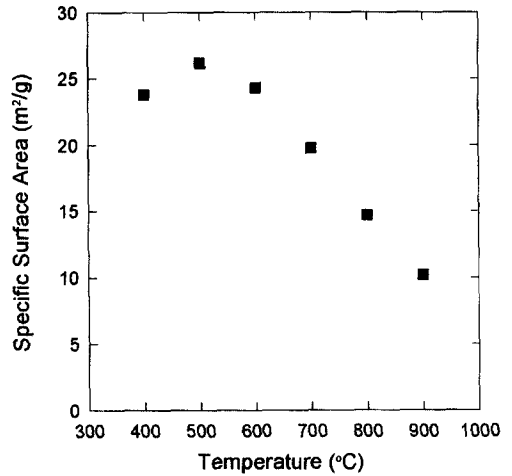


Fig. 4. Effect of temperature on specific surface area of TiO₂ powder at R = 100.

유사하게 나타났다[17].

3.2. 입도, 비표면적 및 R값의 상관성

중요한 공정조건으로서 열처리 온도가 500°C일 경우 아나타제 결정상으로서 큰 비표면적을 지님을 확인하였다. 따라서 R값에 따른 비표면적의 변화를 500°C에서 조사하였으며 이를 Fig. 5에 나타내었다. R값이 증가함에 따라 급격한 비표면적 증가를 보이며 R = 100에서 최대를 보이다가 이후에는 다소 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 6은 R값에 따른 평균 입도의 변화를 보여준다. 본 연구에서는 R값이 20로부터 100까지 증가함에 따라 입도가 크게 감소하다가 그 이후에는 다소 증가하는 경향을

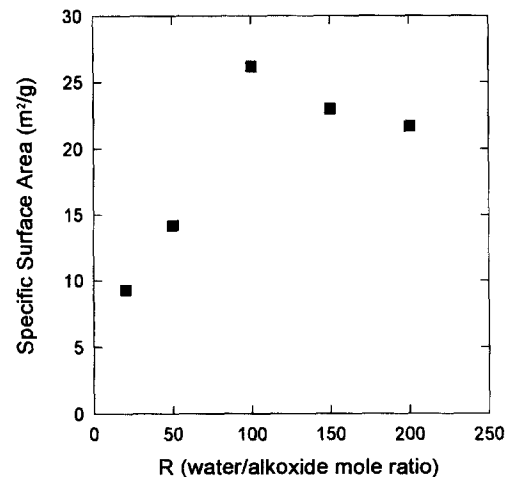


Fig. 5. Effect of R on specific surface area of TiO₂ powder.

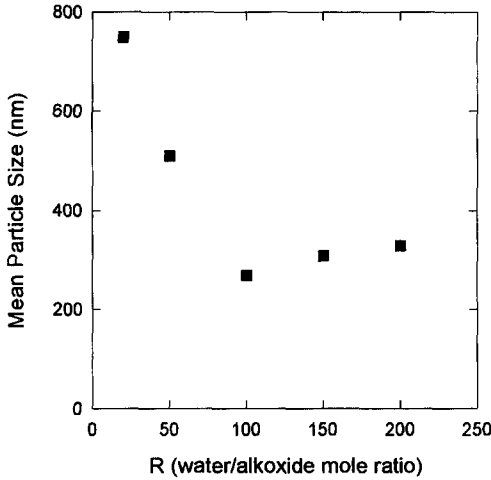


Fig. 6. Effect of R on mean particle size of TiO₂ powder.

보이고 있다. 일반적으로 R값이 입자의 핵형성과 입자성장을 결정하는 중요한 인자이며 R값이 커질수록 핵형성이 입자성장보다 우세한 경향을 지니며 보다 작은 입자크기를 갖는 것으로 알려져 있다[18]. 본 연구에서도 가수분해 반응시 물의 양을 증가시켰을 때 (R값을 증가시켰을 때) 입자가 보다 작아지는 경향을 관찰할 수 있었다. 그러나 R값이 100 이상에서는 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 입자성장이 보다 우세해지거나 또는 입자간의 응집 때문인 것으로 생각된다. 본 연구에서는 R값이 100인 경우 0.27 μm의 최소 입도를 갖는 분말체를 얻을 수 있었으며 이때의 입도분포는 Fig. 7과 같다. 입자크기와 비표면적의 상관성을 조사하기 위하여 Fig. 5와 Fig. 6의 데이터를 비교하여 Fig. 8를 얻었다. 여기서 입자크기가 증가함에

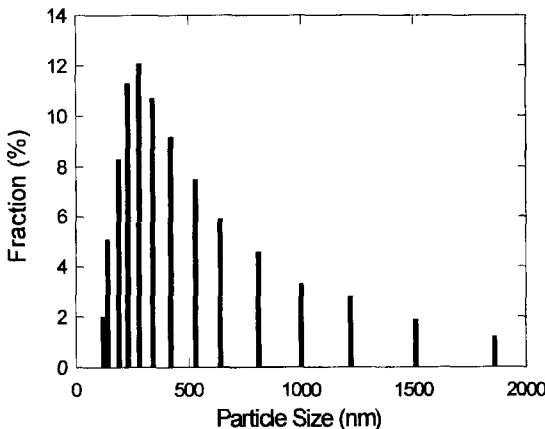


Fig. 7. Particle size distribution of TiO₂ powder synthesized at R = 100.

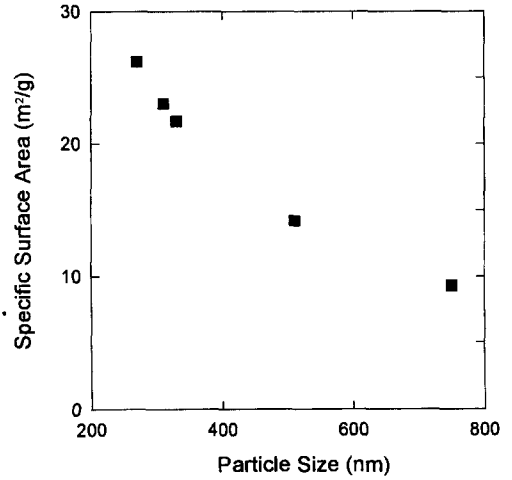


Fig. 8. Effect of particle size on surface area at R = 100.

따라 비표면적은 급격히 감소하여 반비례 관계를 지니는 것을 확인할 수 있었다.

이상의 제조공정조건에 따른 미세구조 및 물성의 상관성 결과로부터 광촉매 활성을 극대화하기 위한 조건인 아나타제 결정상과 높은 비표면적을 갖는 광촉매를 제조하기 위하여 R = 100, 열처리온도 500°C로 공정조건을 결정하였으며, 그때 최소 입자크기 0.27 μm, 최대 비표면적 26 m²/g을 지님을 알았다.

3.3. R값에 따른 광촉매의 성능

본 연구에서는 광촉매 TiO₂의 활성을 비교하기 위하여 단순 염료의 색도제거능을 비교하였다. Fig. 9에서는 솔젤법에 의한 광촉매용 TiO₂ 분말 제조시 R값을 달리할 때 시간에 따른 염료의 농도변화를 나타내었다. 본 연구에서는 상대적으로 입도가 작고 비표면적이 큰 경우인 R값이 100일 때 가장 큰 분해효과를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 또한 R값이 100까지는 R값이 커질수록 광촉매의 분해능이 증가됨을 알 수 있었다. 본 연구에서 R = 100인 경우에 제조된 TiO₂는 상용화되어 있는 Degussa TiO₂(P-25)에 비하여 광분해능이 다소 떨어졌다. 그 이유는 Degussa TiO₂는 TiCl₄ 원료를 사용한 기상법에 의하여 제조되어 매우 작은 입도에 따른 매우 큰 비표면적을 갖고 있기 때문이다. 따라서 솔젤법에 의한 광촉매의 제조시 본 연구에서 나타난 바와 같이 보다 작은 입도의 TiO₂ 미분체의 제조를 위한 입도제어에 대한 연구가 또한 다루어져야 할 것으로 보인다. 한편 본 연구에서 Degussa P-25에 비하여는 성능이 다소 떨어지거나 보편적인 아나타제 TiO₂ 분말체(Aldrich, 한국타타늄)에 비하여는 성능이 좋은 것으로 확인되었다[19].

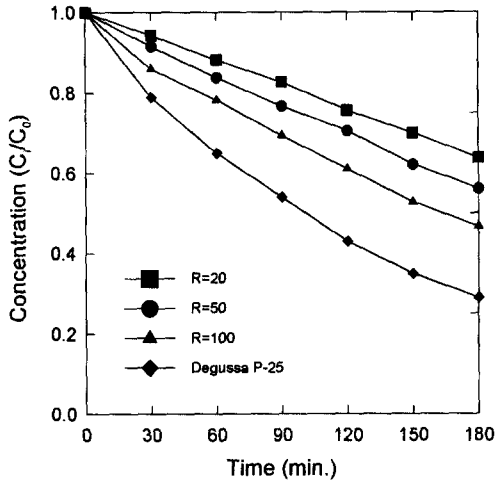


Fig. 9. Effect of R on photocatalytic activity.

4. 결 론

솔젤법을 사용하여 광촉매용 TiO₂ 분말체를 제조하였으며 광촉매의 분해능을 극대화하는 공정조건(R값, 열처리온도)-미세구조(결정상)-물성(입도, 비표면적)의 상관성을 규명, 확인하였다. 광촉매의 분해능 극대화를 위한 공정조건-미세구조-물성은 R = 100, 열처리온도 500°C, 아나타제 결정상, 평균입도 270 nm, 비표면적 26 m²/g으로 결정되었다. 완전 아나타제 결정상의 형성온도는 300°C, 완전 루타일 결정상의 형성온도는 800°C였다. R값이 증가시 평균입도는 감소하나 R = 100 이상에서는 다소 증가하는 경향을 보였다. 비표면적은 입자크기가 작아질수록 크게 증가하고 아나타제인 경우가 루타일 경우보다 크며 비표면적이 증가할수록 광촉매의 분해능은 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 첨단공학(신소재분야) 학술연구 조성비, 산업자원부 에너지자원과제 연구비, 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성 소재 연구센터의 지원에 의하여 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] E. Pelizzetti, C. Minero and E. Pramauro, Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors

and Products, H. I. de Lasa *et al.* Eds. (Kluwer Academic Pub., Amsterdam, 1993) p. 577.
 [2] E. Pelizzetti and C. Minero, *Electrochem. Acta* 38 (1993) 47.
 [3] A. Mills, R.H. Davis and D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1993) 417.
 [4] A. Heller, M. Nair, L. Davidson, Z. Luo, J. Schwitzgebel, J. Norrell, J.R. Brock, S.E. Lindquist and J.G. Ekerdt, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 139.
 [5] S.Y. Nishida, K.J. Nagano, L.A. Phillips, S.C. March and M.A. Anderson, *J. Photochem. Photobiol. A* 70 (1993) 95.
 [6] R. Annapragada, R. Leet, R. Changrani and G. B. Raupp, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1898.
 [7] J.M. Kesselman, N.S. Lewis and M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2298.
 [8] M.C. Lu, G.D. Roam, J.N. Chen and C.P. Hung, *J. Photochem. Photobiol.* 76, 103-110 (1993) 103.
 [9] E. Pelizzetti, C. Minero, M. Sega and M. Vincenti, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 291.
 [10] P. Pichat, C. Guillard, C. Maillard, L. Amalric and J.C. D'Oliveira, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 207.
 [11] E. Pelizzetti, C. Minero, H. Hidaka and N. Serpone, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 261.
 [12] M. Kerzhentsev, C. Guillard, J.M. Herrmann and P. Pichat, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 601.
 [13] P.L. Yue and D. Allen, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 607.
 [14] M.R. Prairie, B.M. Stange and L.R. Evans, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 353.
 [15] 전희동, *대한환경공학회지* 16 (1994) 497.
 [16] 양종규, 김종향, 김병관, *대한환경공학회지* 17 (1995) 1279.
 [17] Y.P. Weng, F.Y. Wang, L.M. Lin and R. Xie, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 1993) p. 713.
 [18] C.J. Brinker and G.W. Sherer, *Sol-Gel Science* (Academic Press, San Diego, 1990) p. 100.
 [19] 신현기, 수용액상에서 TiO₂ 광촉매에 의한 유기염료의 분해, 명지대학교 석사학위논문 (1999).