

졸-겔법에 의한 TiO_2 - SiO_2 합성 및 광촉매활성

Preparation of TiO_2 - SiO_2 by Sol-Gel Method and Their Photocatalytic Activities

류 완 호* · 양 천 회**

Wan-Ho Ryu · Chun-Hoi Yang

(1998년 10월 31일 접수, 1999년 3월 5일 채택)

ABSTRACT

TiO_2 and $xTiO_2$ - $ySiO_2$ system photocatalysts were developed by sol-gel method based on the change of production parameters, and their structure of crystallization and the specific surface area was measured. Considering the efficiency of the ethanol decomposition using the catalyst, the conclusion was made as follows:

- 1) By means of X-ray analysis of TiO_2 powder that is obtained from water and Titanium alkoxide with various molar ratios, it is shown that structure of crystallization is a dominating structure and, on the other hand, the crystallization of rutile also partly exists. The specific surface area is at its maximum value at $R=6$, which is the molar ratio of water vs. alkoxide, whereas its value goes down as the molar ratio increases. In the reaction of using TiO_2 catalyst, the ethanol is decomposed into the extent of 15~30% in an hour and three hours are necessitated for 70% decomposition.
- 2) TiO_2/SiO_2 powder is developed from Titanium and Silicon alkoxide by a hetero-condensation process. The increase of SiO_2 contents causes the decrease of the degree of crystallization of the gel, whereas the specific surface area preferentially increases. In the decomposition reaction of the ethanol, the decomposition efficiency represents 25~60% in an hour. It is, however, examined that the efficiency inactively increases corresponding to the duration of reaction time. It is shown that more than 90% of ethanol is decomposed when reaction time is about three hours and the efficiency illustrates the maximum value for 60- TiO_2 /40- SiO_2 catalyst.

* 단국대학교 공업화학과

** 대전산업대학교 화학공학과

1. 서 론

광촉매를 이용한 물 처리 기술은 산업안전 측면에서 '80년대 후반부터 미국을 중심으로 활발히 연구되고 있는 최신기술이다¹⁾. 광촉매 반응 연구의 역사는 '70년대 주로 화학공학자들에 의해 태양에너지의 저장 및 전환연구와 광촉매의 독특한 선택성에 의한 유기합성 분야 연구가 주로 이루어졌으며 TiO_2 에 의한 광촉매 반응을 환경 분야에 도입시켜 본격적으로 연구하기 시작하기는 불과 7-8년 전부터의 일이다²⁾. 빛과 광촉매를 이용한 광전기화학반응은 물 혹은 알코올 등의 유기화합물로부터 수소를 발생시킨다던가, 환경오염 물질의 분해제거반응 등 태양에너지를 화학에너지로의 전환이라는 관점에서 주로 연구가 이루어져 왔다³⁾. 광촉매로는 TiO_2 계 이외에 $SrTiO_3$ 계, $K_4Nb_6O_{17}$ 계가 알려져 있지만, TiO_2 계 촉매가 보다 많이 연구되어져 있다⁴⁾. 이처럼 산화물 반도체의 하나인 TiO_2 가 환경정화용 광촉매 등에서 주목을 받고 있는 이유는 TiO_2 의 밴드갭(band gap) 에너지가 약 3.2eV로 390nm이하의 파장을 가진 광에너지(UV)는 이들의 전자(electron)를 여기(excite)시키는데 충분한 것으로 알려져 있기 때문이다⁵⁾. TiO_2 는 분말(powder) 또는 박막(thin film)의 형태로 이용되는데, 많은 연구에서 분말 형태의 TiO_2 가 사용되고 있다. 박막 TiO_2 의 경우에는 지지체의 크기에 따라 TiO_2 의 코팅량이 한정되는 반면에, 분말 TiO_2 를 이용할 경우에는 박막과 비교해서 많은 양의 촉매를 처리하려는 용액에 첨가시킬 수 있어 큰 반응 표면적을 얻을 수 있기 때문이다. 지금까지 알려진 광촉매로는 TiO_2 (Degussa P-25) anatase type이 가장 많이 연구되어 있지만 그것의 비표면적이 $42m^2/g$ 정도로 적어 효율성 떨어진다는 단점이 있어 비표면적을 크게 하려는 노력이 꾸준히 연구되어 왔다.

졸-겔법은 액상에서 금속 알콕시드를 출발 물질로 하여 가수분해 및 중축합 반응에 의해 금속산화물 또는 수산화물의 졸로 만든 다음 적당량의 물을 첨가하여 겔화 시킨 뒤 몇 단계의 열처리 과정을 거쳐 목적하는 기능성 산화물을 제조하는 방법이다^{6,7)}. 출발 물질인 알콕시드는

실온에서 물과 서로 섞이지 않고 두 층으로 분리되기 때문에 공통 용매로 알코올을 첨가하여 세 물질이 서로 혼합되게 하므로써 가수분해 반응을 수행한다⁸⁾.

졸-겔법은 보다 치밀한 소결체를 비교적 저온에서 생성할 수 있으며, 제품의 균질성이 높고, 종래의 용융법 등에서 만들 수 없는 새로운 조성의 세라믹스를 만들 수 있는 특징을 가지고 있다. '80년대 중반에 졸-겔 과정의 중간제품으로 겔체가 다공질임에 착안하여 촉매로서의 응용이 검토된바 있으며, 이러한 졸-겔법에 의한 촉매 제조는 반응의 성격과 요구에 따라 그 제조 변수를 달리함으로써 기공구조, 표면적 등과 같은 물리적인 성질을 자유 자재로 조절할 수 있어 졸-겔법에 의한 다공성 비정질 재료합성은 이상적인 촉매 담체나 촉매로서 여러 가지 장점을 보유하고 있다. Kochkar⁹⁾ 등은 $TiO_2-V_2O_5$ 계 촉매가 환경 정화용 광촉매로서 매우 효율적이지만 $350^\circ C$ 이상에서는 촉매의 성능 저하가 급격하게 일어난다고 하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력의 일환으로 본 연구에서는 TiO_2-SiO_2 계의 다공성 촉매 재료를 합성 절차와 방법을 다양하게 변화시키면서 촉매를 제조하여, 이 촉매가 유기물분해 수처리용 환경정화용 광 촉매로서의 응용가능성에 대해 타진해 보고자 한다.

2. 실험방법

2.1 졸-겔법에 의한 TiO_2-SiO_2 계 광촉매 제조

광촉매 특성을 가진 TiO_2 및 TiO_2-SiO_2 계 조성을 갖는 촉매를 제조하기 위하여 금속 알콕시드를 출발 원료로 하였다. 주성분인 Ti-알콕시드는 titanium-tetra-isopropoxide, $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ (TIP: Aldrich Co.)를, SiO_2 는 Si-알콕시드로 tetraethylorthosilicate, $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS: Aldrich Co.)를 사용하였으며 산 촉매로는 시판용 36%-HCl를 사용하였다. 출발 원료중 가수분해가 느린 TEOS는 균일성을 고려하여 정량적으로 $[Si(OC_2H_5)_3(OH)]$ 가 되도록 3시간 동안 상온에서 부분적인 가수분해를 시켰다. 이때에 가수분해용 물은 가수분해 균일 촉매로서 염산을 사용하

여 pH 2로 조정된 산성 용액을 사용하였다. 그리고 TIP는 공기 중에서 수분과 급격한 반응을 일으키므로 대기와 접촉을 방지하고 알코올의 증발을 막기 위하여 70°C에서 질소가스를 유입하면서 환류냉각 시켰다. 다음에 2가지 금속 알콕시드를 70°C에서 질소가스를 유입하면서 1시간동안 교반하여 균일하게 혼합된 모액을 조제하였다. 여기에 가수분해에 필요한 물의 양 [(H₂O/Alkoxide)=R]의 몰비 R=2, 4, 6, 8로 변화시키면서 첨가하여 가수분해, 중축합을 거쳐 습겔을 합성하였다. 습겔은 피상겔체의 미세 기공을 균일하게 생성시키기 위하여 48시간 동안 숙성시킨 뒤 덮개에 tissue paper를 덮어 7일간 대기 중에 방치한 후 1°C/min의 속도로 150°C로 승온하여 항량이 될 때까지 건조하였다. 이 건조 겔을 다시 500°C에서 3시간동안 열처리하여 졸-겔 촉매로 하였다. Table 1은 촉매 조성의 몰 비를 나타낸 것이다.

Table 1 Composition (molar ratio) of starting solution used in the experiment

Sample No.	alkoxide*		amount of chemicals in molar ratio to alkoxide.			
	TIP	TEOS	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	HCl	
1	1		2	6	0.03	
2	1		4	6	0.03	
3	1		6	6	0.03	
4	1		8	6	0.03	
5	0.7	0.3	6	6	0.03	
6	0.6	0.4	6	6	0.03	
7	0.5	0.5	6	6	0.03	
8	0.4	0.6	6	6	0.03	

* TIP, Ti(O-i-C₃H₇)₄; TEOS, Si(OC₂H₅)₄

2.2 시료분석 및 광촉매 활성 측정

시료의 결정 구조분석은 X-ray회절 분석장치(monochromator가 장착된 Siemens D-5000))에 의해 Cu-K α radiation으로 2 θ =20~80° 범위에서 측정하였으며, 촉매 활성은 500ppm 에탄올의 분해정도를 망간법에 의한 COD측정법으로 확인하였다.

광화학 반응은 회분식 광반응기를 사용하였는데 회분식 반응기의 재질은 석영이었고 mag-

netic stirrer를 이용하여 반응물과 촉매를 혼합하였으며 반응기가 가열되는 것을 막기 위하여 냉각수를 흘려주었다. 반응기의 용량은 500ml였으며 반응기의 중앙에 광원을 위치하고, sparger tube, 38mm×8mm spin bar, 그리고 온도계 등을 설치하였다. 광원으로는 450W수은 램프를 사용하였으며 radiation영역은 40~48%가 자외선 영역 스펙트럼이었고, 40~43%가 가시광선, 그 나머지는 적외선 영역으로 분류된다.

Fig. 1은 사용한 광화학 반응 장치를 나타낸 것이다.

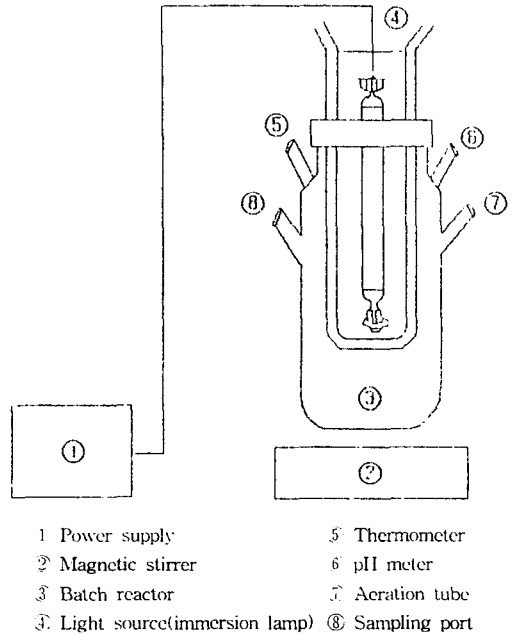


Fig. 1 Schematic diagram of the photocatalytic system

3. 결과 및 고찰

3.1 조성에 따른 시료의 결정구조

TiO₂촉매는 Ti(O-i-C₃H₇)₄, ethanol 그리고 소정 량의 물을 소량씩 첨가시키면서 가수분해 시켰는데 가수분해에 사용된 물은 탈 이온화된 물로 알콕시드에 대한 물의 몰 비(H₂O/TIP=R)로 R=2, 4, 6, 8로 하였는데 이렇게 해서 얻어진 bulk titania powder의 X-ray회절 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다.

이 그림에서 보면 anatase 결정상이 비교적 잘 나타났지만 일부 rutile상이 혼재 되어 있는 것도 알 수 있다. Sakka¹⁰⁾ 등은 TiO₂-SiO₂계 gel의 DTA실험에서 50~110°C 온도에서는 유기 용매와 물이 증발하고 120~320°C에서는 O-R(R=alkyle) group의 carbonization과 carbonization 생성물의 산화에 의한 변화가 일어나며 SiO₂ 함량이 적을 때 420~440°C사이의 온도에서 TiO₂의 anatase 결정구조가 형성된다고 밝혔다. 특히 90TiO₂-10SiO₂의 몰 비로 혼합된 분말의 X-ray 회절 분석에서 열처리 온도를 각각 달리 했을 때 anatase결정의 형성은 430°C에서 나타난다고 하고 800°C 이상에서는 rutile상이 많이 생긴다고 하였다. 따라서 본 실험에서는 band gap energy가 낮은 anatase결정상이 많이 생기게 하기 위하여 열처리 온도는 500°C에서 3시간 동안 진행시켰다.

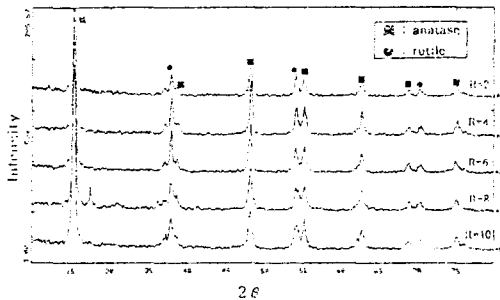


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the gels for variations of H₂O/TIP molar ratio

Fig. 3은 xTiO₂-ySiO₂ gel을 500°C에서 3시간 동안 열처리한 시료의 XRD분석 자료이다.

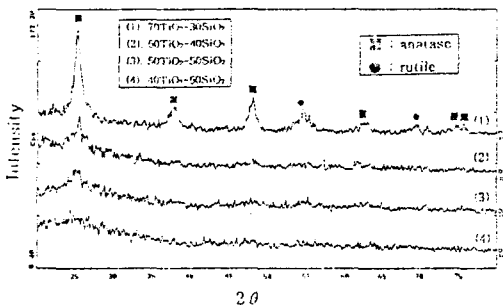
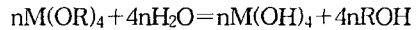


Fig. 3 XRD patterns of bulk gel with various components heated at 500°C for 3 hour

SiO₂함량이 증가함에 따라 gel의 결정화도는 보다 낮아졌는데 TIP와 TEOS가 각각 70, 30 mol%인 gel로부터 얻어진 시료는 anatase 결정상이 상당부분 형성되었지만 TEOS의 함량이 증가함에 따라 결정이 석출되지 않고 무정형으로 바뀌고 있음을 보여 주었다.

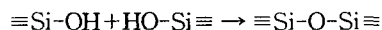
3.2 조성에 따른 비표면적변화

Alkoxide의 가수분해 과정에서 물과 alkoxide의 몰 비(R)가 졸의 겔화에 의한 미세구조에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 Fig. 4에서 나타난 것과 같이 pH=2, R>2이상의 조건에서 보다 큰 pore젤이 형성되는 것으로 나타났는데 R=6에서 비표면적이 가장 컸고 R>6에서는 오히려 비표면적이 감소하였다. 이것은 가수분해에 필요한 물의 양은 다음 반응식에서 나타낸 이론적인 양(R=4)보다 더 많은 양의 물이 필요하기 때문이다.



일반적으로 졸-겔법에서는 사용하는 촉매의 농도, 알콕시드의 농도, 가수분해에 사용된 물의 양, 반응시간 등이 입자의 크기 및 중간 생성물의 형태를 결정하는 중요한 실험 변수가 된다. 본 실험에서 사용된 물과 TIP의 몰 비(H₂O/TIP=R)에서 R=2정도면 가수분해에 필요한 물의 양은 축합공정에서 물이 또 생기기 때문에 이론적으로는 충분할 것으로 생각할 수 있으나 이들 반응은 중간 생성물들이 형성되기 때문에 R=2에서는 가수분해 반응이 완전히 완결되지 못하기 때문으로 판단된다. 상용화된 TiO₂광촉매(De-gussa 25)의 비표면적이 42m²/g인 것에 비하면 Sol-Gel법에 의해 제조된 TiO₂의 비표면적은 이것보다 20%정도 상승되는 것으로 나타났다.

Clark¹¹⁾는 SiO₂/TiO₂ glass를 제조하는 실험에서 가수분해된 silicate 종들의 자기축합(self-condensation)되는 속도보다도 Ti의 알콕시드기(-OR) 또는 히드록시기(-OH)와의 헤테로축합(hetero-condensation)속도가 더 빠르므로 부분적으로 가수분해된 실리콘 알콕시드 화합물과 티타늄 알콕시드 화합물의 반응에서 Si-O-Ti결합이 생성된다는 것을 보고한 바 있다.



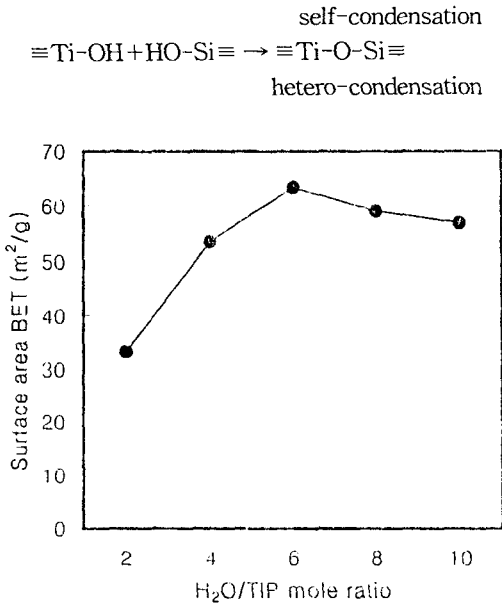


Fig. 4 Variation of specific surface area of TiO₂ powder prepared from TIP sols hydrolysed with different amounts of water

Table 2에 TIP와 TEOS의 성분조성에 따른 비표면적 변화를 BET로 측정하여 나타내었는데 TiO₂에 포함된 SiO₂의 함량이 많아질수록 비표면적이 두드러지게 증가하고 있음을 알 수 있다.

Table 2 Specific of surface area of the powder with various components heated at 500°C for 3hr

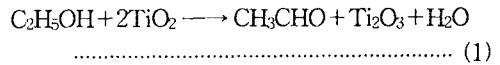
Composition of starting materials (mole%)		Surface areas (m ² /g)
TiO ₂	SiO ₂	
70	30	127
60	40	255
50	50	284
40	60	384
* TiO ₂ 100		42

* P-25 (Standard photocatalyst)

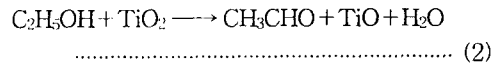
3.3 Ethanol의 광분해 효과

Sol-Gel법에 의해 제조된 TiO₂ 및 xTiO₂-ySiO₂계 촉매에 의한 유기물의 광분해 효율을

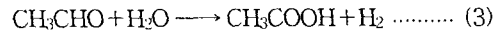
조사하기 위하여 ethanol 500ppm용액에 광을 조사시켜 수행하였다. TiO₂에 의한 유기화합물 수용액의 광 촉매 반응에 대해서는 많은 보고가 되어 있는데, Iseda¹²⁾에 의하면 1차 알코올은 TiO₂의 환원에 의하여 CH₃CHO를 생성시키며 TiO₂ 그 자신의 색이 변화된다고 하고 다음과 같이 그 변화 과정을 설명하였다.



그러나 ethanol양이 많을 때는 TiO₂의 환원반응은 다음과 같이 진행된다고 하였다.



이처럼 ethanol의 탈수소반응은 용이하게 일어나 아세트알데히드로 산화되는데 이것은 더욱 산화되어 CH₃COOH가 생성한다.



마지막으로 CH₃COOH는 CH₄와 CO₂로 분해된다.

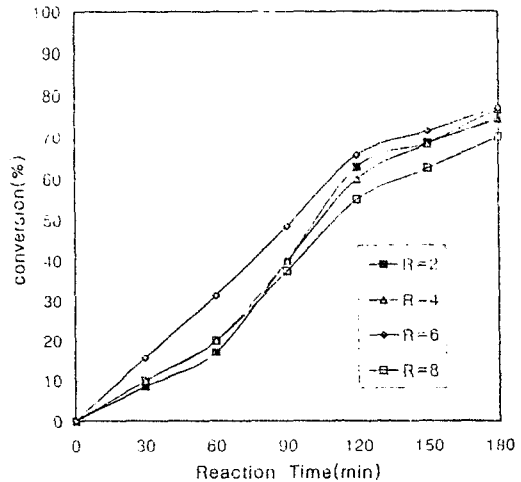
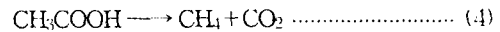


Fig. 5 Conversion rate of ethanol on the TiO₂ catalysts prepared from TIP sols hydrolysed with different amounts of water

그러나 이런 일련의 반응들이 촉매가 없는 상태에서는 1시간 이내에는 거의 일어나지 않거

나 초기 반응인 (1) 혹은 (2)의 반응만 약 10% 정도 반응이 일어났다고 하였다. 그러나 본 실험에서 제조한 titania광촉매를 사용했을때 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 낮게는 15% 높게는 30%정도 초기 분해 반응이 일어났다. 특히 물과 알콕시드의 몰 비(R)가 6인 경우 분해효율이 좋았는데 반응시간이 2시간을 경과한 후 70% 분해율을 보였지만 그 이후에는 완만한 상승률을 보였다. 이것은 (1),(2),(3)의 반응은 신속하게 일어나지만 (4)의 반응은 더 늦게 일어나기 때문으로 판단되었다.

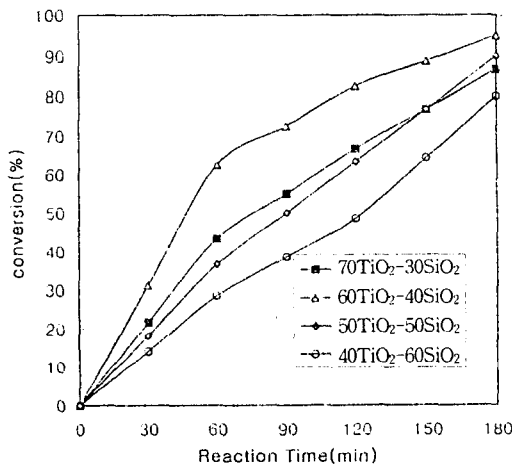


Fig. 6 Conversion of ethanol on the supported xTiO₂-ySiO₂ Catalysts

Fig. 6은 xTiO₂/ySiO₂계 촉매에 의한 ethanol의 광 분해율을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 xTiO₂-ySiO₂ 촉매 상에서 ethanol의 분해는 반응시간 60분에서 적게는 25% 많게는 60% 정도로 초기 분해율이 매우 높았지만 반응시간의 경과에 따라 완만하게 상승하였다. 특히 60TiO₂-40SiO₂에서 가장 큰 변화를 보였는데 이것은 silica에 의한 비표면적의 상승이 그 요인으로 판단되었다. 그러나 silica의 양이 너무 많아지면 촉매 활성물질인 titania가 상대적으로 그 양이 적어져 분해율이 낮아지는 것으로 생각되었다. 그러나 비표면적의 상승과 촉매 활성이 꼭 비례하지는 않았는데 이것은 광촉매 반응이 TiO₂ 표면에서 일어나므로 TiO₂를 SiO₂가 둘러싼 구조

로 된 경우 광촉매 활성화에 나쁜 영향을 미칠 수 있다는 학설과 관련이 있는 것으로 판단된다. 그러나 이것을 확인하기 위한 TiO₂-SiO₂촉매의 표면 구조 분석은 본 실험에서 제외하였다. 유기물의 분해는 반응시간 3시간 정도에서 80% 이상 분해되었다.

5. 결 론

졸-겔법에 의해 TiO₂ 및 xTiO₂-ySiO₂광 촉매를 제조 변수를 변화시켜 제조하여 결정구조와 비 표면적을 측정하였고 그리고 그 촉매에 의한 에탄올 분해 효율을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 물과 Ti-알콕시드의 몰 비(R)를 여러 가지로 변화시켜 얻은 TiO₂ powder의 x-선 분석에서 anatase결정상이 비교적 많이 나타났으나 rutile상도 일부 혼재하였다. 비 표면적은 R=6에서 가장 컸으나 몰 비가 그 이상이 되면 오히려 감소하였다. TiO₂광 촉매에 의한 500ppm 에탄올 분해 반응에서 반응시간 1시간 이내에 낮게는 15%, 높게는 30%정도 분해되었고 70%이상 분해되기 위해서는 3시간 정도 시간이 필요했다.
- 2) Ti-알콕시드와 Si-알콕시드로부터 hetero-condensation에 의해 제조된 xTiO₂-ySiO₂ powder는 SiO₂함량이 증가함에 따라 겔의 결정화도가 낮았으나 비표면적은 오히려 증가하였다. xTiO₂-ySiO₂ 광 촉매에 의한 에탄올 분해 반응에서 분해 효율은 반응시간 1시간 동안에 25~60%정도 분해율을 보였지만, 반응시간의 경과에 따라 완만한 상승 효과가 나타났다. 60TiO₂-40SiO₂ 촉매 하에서 에탄올 분해 효율이 가장 크게 나타났으며, 90% 이상 분해시키기 위해서는 3시간 정도가 소요되었다.

이 논문은 1997년도 대전산업대학교 교내학술 연구비 지원을 받았다.

참 고 문 헌

- 1) T. Kawai et al.; The 5th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Osaka, 1984.
- 2) F. Masamichi, S. Yoshihara and O. Tetsuo; "Heterogeneous Photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂", Nature, 293, p. 206, 1981.
- 3) C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward and C.D. Ashley; "Ultrastructure Processing of Advanced Materials", ed. D.R. Uhlman and D.R. Ulrich, Wiley, New York, 1992.
- 4) H. Hidaka et al.; "Photodegradation Non-ionic Surfactants in Aqueous Titanium dioxide Suspension", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 42, pp. 375~381, 1988.
- 5) 村林眞行;光觸媒による水處理, 化學工業, 12, p. 15, 1995.
- 6) C.J. Brinker and G.W. Scherer; "Sol-Gel Science", Academic Press, New York, 1990.
- 7) L.C. Klein and G.J. Garvey; "Effect of water on acid and base catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate(TEOS)" Better Ceramics Through Chemistry, ed. D.R. Ulrich, pp. 33~40, North-Holland, 1984.
- 8) K.D. Keefer; "The Effect of Hydrolysis Conditions on the Structure and Growth of Silicate Polymer, Better Ceramics Through Chemistry", ed. C.J. Brinker and D. R. Ulrich, pp. 15~24, North-Holland, 1984.
- 9) H. Kochkar and F. Figueras; "Synthesis of Hydrophobic TiO₂-SiO₂ Mixed Oxides for the Epoxidation of Cyclohexene", J. of Catalysis, 171, pp. 420~430, 1997.
- 10) S. Sakka; "Treatise on Materials Science and Technology", Academic Press, New York, 22, p. 129, 1982.
- 11) D.E. Clark; "Ultrastructure Processing of Ceramics Glass and Composite", Wiley, New York, 1984.
- 12) K. Iseda; "Oxygen Effect on Photocatalytic Reaction of Ethanol over Some Titanium Dioxide Photocatalysts", Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, pp. 1160~1166, 1991.