

## 초임계 유체법으로 제조한 $TiO_2$ 및 $TiO_2$ -CdS계 광촉매의 분해물성 연구

전일수\*\* · 황수현 · 박상준 · 길현식 · 조승범\* · 전명석\*\* · 임대영†

배재대학교 재료공학과

\*LG 화학기술연구원 신소재연구소

\*\*한국에너지기술연구원

(2004년 4월 16일 접수; 2004년 5월 6일 승인)

### Photocatalyst and Decomposition Properties of $TiO_2$ and $TiO_2$ -CdS Powders Prepared by Supercritical Fluid Method

Il-Su Chun,\*\* Su-Hyun Hwang, Sang-Jun Park, Hyun-Sig Kil, Seung-Beom Cho,\*  
Myung-Seok Jeon,\*\* and Dae-Young Lim†

Department of Materials Engineering, Paichai University, Daejeon 302-735, Korea

\*ACoporate R&D, Research Park, LG Chemical Ltd., Daejeon 305-380, Korea

\*\*Advanced Energy Materials and Application Research Department, KIER, Daejeon 305-343, Korea

(Received April 16, 2004; Accepted May 6, 2004)

#### 초 록

본 연구에서는 촉매적 활성이 높은 물질로 예상되는  $TiO_2$ 와  $TiO_2$ -CdS계 분말을 초임계 유체법으로 제조하였다. 제조된  $TiO_2$  광촉매 분말들은 결정질 아나타제로서 비표면적이 넓은 초미립의 구형이었다. 초임계 유체법으로 제조된  $TiO_2$  광촉매는 유해 유기물인 DCA (Dichloroactic Acid)의 광분해반응의 실험 결과 기존 광촉매 보다 우수한 물성을 보였다.

#### ABSTRACT

$TiO_2$  and  $TiO_2$ -CdS powders which were expected to be highly activated photocatalysts were prepared using supercritical fluid method (SCF). The prepared photocatalyst  $TiO_2$  powders were crystalline of anatase and ultrafine spherical powders with large specific surface area. When photodecomposition reaction was done with  $TiO_2$  powders prepared by SCF as a photocatalyst in DCA (Dichloroactic Acid) solution, a hazardous organic compound, the photocatalyst, properties of  $TiO_2$  powders prepared by SCF were better than that of commercial  $TiO_2$  powders.

**Key words :** Supercritical fluid method,  $TiO_2$ ,  $TiO_2$ -CdS photocatalyst, Decomposition property

#### 1. 서 론

최근 국제적으로 공해산업의 문제점이 제기되면서 부터 산업폐기물 처리 기술의 중요성이 인식되어 물리적, 화학적, 생물학적처리법을 이용한 많은 연구가 시작되었다. 기존의 처리법 중 air stripping법은 단지 상변화를 시도한 것으로, 즉 액상의 오염 물질을 기상으로 변환시켜 방출하는 것일 뿐 오히려 대기오염을 가속시키고 있다. Carbon absorption법은 오·폐수 처리법으로 오염 물질이 흡착된 농축부분들을 다시 탈착시키거나 재차 처리하기 위한 2차 처리 공정을 설치하는데 막대한 설치가 증가 될 뿐 아니라 부가적으로 에너지가 크게 소모되어 경제

적으로 부담이 가중되고 있다. 광촉매  $TiO_2$ 는 오염물질 처리에 따른 이차적인 환경오염이 없기 때문에 널리 응용되고 있으며<sup>1,2)</sup> 특히 반도체 특성을 이용한 광산화환원/분해반응으로 산업 오폐수 또는 하천수 속에 존재하고 있는 난분해성 유해물질을 처리 할 수 있는 환경정화 재료로서의 실용화 연구가 진행되고 있다.<sup>3,4)</sup> 본 연구에서는 촉매적 활성이 높은 물질로 예상되는  $TiO_2$ 와  $TiO_2$ -CdS 분말을 초임계 유체법으로 제조하여 광촉매 물성을 평가하고자 하였다.

#### 2. 실험방법

본 연구에서 사용된 출발물질로서 Titanium(IV) ethoxide (TEOT), Ironchloride hexahydrate, Cadmium sulfide(CdS), 촉매는 HCl, 용매는 Ethanol(EtOH), 첨가제는 Hexylene Glycol(HG)를 사용하였다.

†Corresponding author : Dae-Young Lim

E-mail : dylim@mail.pcu.ac.kr

Tel : +82-42-520-5392 Fax : +82-42-520-5390

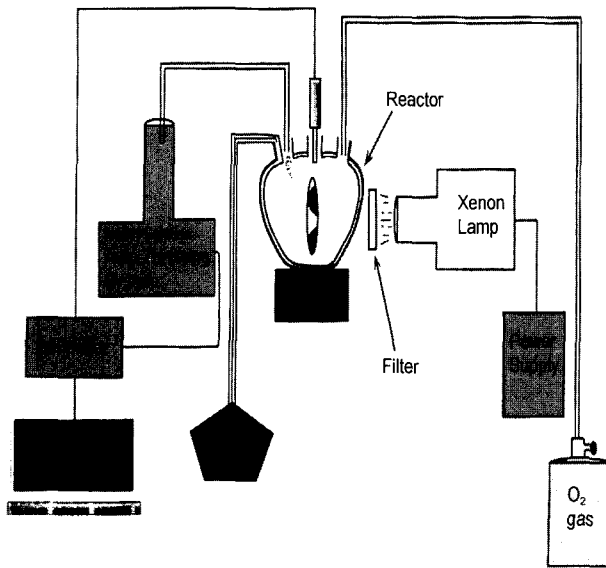


Fig. 1. The schematic diagram of pH-stat method for photocatalytic reaction.

초임계 유체법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 분말의 광촉매 물성 측정방법을 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 분말의 광촉매 물성을 측정하기 위하여 자동분석 system을 사용하였고, 이 장치는 swiss의 Metrohm사 제품으로 614 Impulsomat, 713 pH meter, 665 Dosimat 등으로 구성되어 있다. 광분해 실험을 하기 위한 광 반응기는 석영 반응기를 사용하였고, photon energy로는 태양광과 비슷한 약 400 nm spectrum을 갖는 x-xenon lamp를 사용하였다. 광반응을 이용해 광촉매의 광분해율을 상대적으로 비교하기 위해서 다른 조건의 photon 세기에 따라 광분해율을 나타내는 photo decomposition efficiency를 측정하였다. 제조된 powder의 비표면적을 측정하여 촉매활성이 미치는 영향을 조사하기 위해 Micromeritics를 사용하여 헬륨가스 분위기에서 B.E.T (m<sup>2</sup>/g) 측정을 하였으며, TiO<sub>2</sub> 표면의 hydroxyl group의 양을 알기 위해서 FT-IR(ATI Mattson Genesis Series FT-IR, USA) 분석을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

광반응을 이용한 TiO<sub>2</sub> powder의 광분해 효율을 상대적으로 비교하기 위해서 DCA (Dichloroactic Acid) 1 mM을 유해 분해 대상물질로 선정하였다. DCA의 초기 농도의 변화에 따른 광분해 반응의 분해반응속도는 초기 농도에 영향을 받고 있음을 알 수 있었고, 반응물의 초기 농도가 증가할수록 분해반응 속도상수는 감소하였다. 분해반응을 실시하기 위해 반응 용액의 광조사 시간에 따른 DCA의 분해정도를 측정하였다. Fig. 2에서는 제조방법 및 몰비에 따라 초임계 유체법, sol-gel법으로 얻어진 광촉매를 열처리 하지 않은 상태로 광분해실험을 행한 결과를 나타

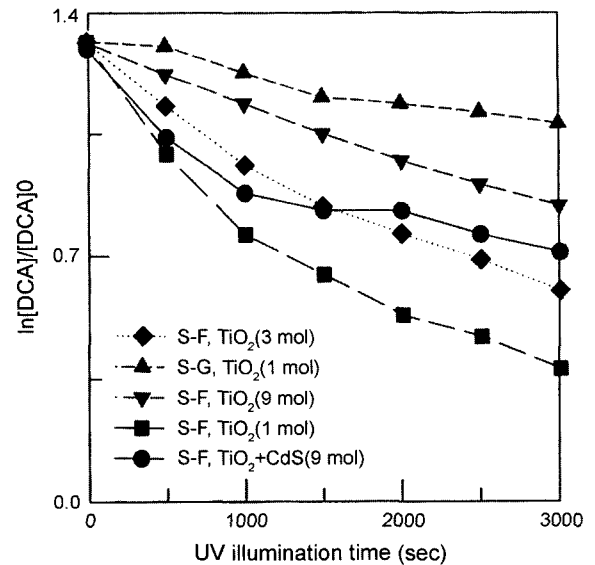
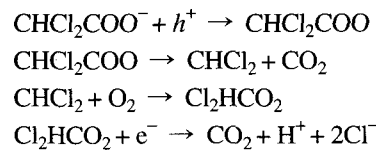
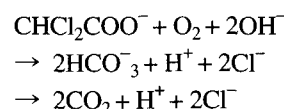


Fig. 2. The degree of photodecomposition of 1 mM DCA solution using TiO<sub>2</sub> powders prepared by sol-gel and supercritical fluid method as a function of UV illumination time.

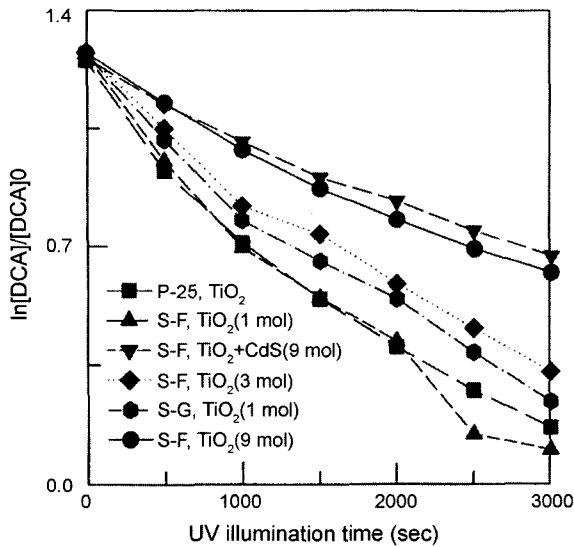
내었다. Sol-Gel법의 TiO<sub>2</sub>(S-G)는 비정질이기 때문에 분해 반응에 있어서 약간의 변화만을 보였으나, 초임계 유체법으로 제조된 광촉매(S-F)는 결정질 anatase로 존재<sup>5)</sup>하고 있어서 높은 광분해율을 나타내었다. CdS를 첨가한 TiO<sub>2</sub>-CdS 혼합 광촉매는 전체적으로 광반응의 분해속도에 있어서 반응 초기에는 빠른 반응속도를 이루다가 반응시간이 증가할수록 CdS의 퇴화로 인해서 광분해가 둔화되는 현상을 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 광촉매를 사용하여 광분해 동안 광조사 시간에 따라 수소이온[H<sup>+</sup>], 염소이온[Cl<sup>-</sup>], 탄산염이온[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>], 등이 생성된다는 Ollise 등의 연구 발표가 있으며,<sup>6)</sup> 다음과 같이 DCA의 화학량론적인 분해과정을 나타낼 수 있다.



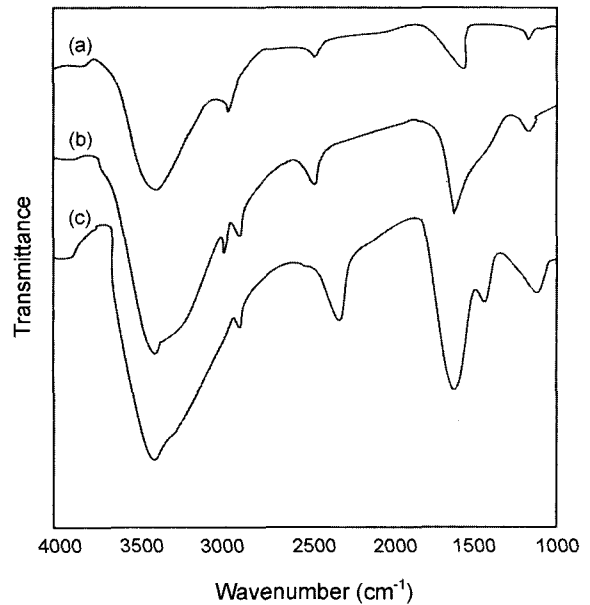
그러므로 DCA의 핵심적인 분해반응 mechanism은 다음과 같이 예상 할 수 있다.



위의 반응식과 같이 광반응이 일어나기 위해서는 산소 공급이 필수적으로 요구 된다. DCA 분자는 단일 또는 두 개의 표면 화합물을 만들면서 TiO<sub>2</sub> 광촉매 표면에 흡착되고 band gap energy 이상의 에너지를 흡수하게 되면 반

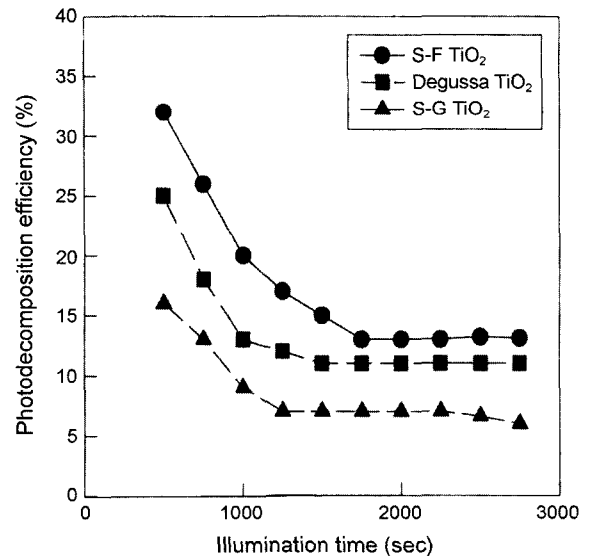


**Fig. 3.** The degree of photodecomposition of 1 mM DCA solution using TiO<sub>2</sub> powders which were prepared by sol-gel and supercritical fluid method after heat treatment at 450°C as a function of UV illumination time.



**Fig. 4.** FT-IR spectra of various TiO<sub>2</sub> powders. (a) TiO<sub>2</sub> powders prepared by sol-gel method, (b) TiO<sub>2</sub> powders of Degussa P25, and (c) TiO<sub>2</sub> powders prepared by supercritical fluid method.

도체성 TiO<sub>2</sub> 표면에 electron-hole쌍이 형성된다. 이 때, hole은 강력한 산화력을 갖고 산화제로서 DCA 분해반응을 유발한다. 광조사 시간에 따른 DCA의 분해정도를 Fig. 3에 나타내었다. 초임계 유체법으로 제조된 광촉매를 450°C에서 1시간동안 열처리한 후 광분해 반응을 행하였다. 초임계유체법의 TiO<sub>2</sub> 광촉매(S-F)는 sol-gel법으로 제조한 TiO<sub>2</sub>(S-G) 보다 높은 광분해율을 보였으며 Degussa P-25(P-25)와는 거의 동일한 분해율을 보이다가 반응시간이 증가할수록 광분해율이 다소 높게 나타났다. 이것은 초임계유체법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 분말의 비표면적이 상대적으로 넓고, 결정질 anatase 결정구조를 갖고 있기 때문에 촉매 표면에 많은 양의 hydroxyl group을 가지고 있어서 다른 촉매보다 광촉매 활성이 크게 증가된 것으로 사료된다. 한편, 본 실험에 사용된 Degussa P25는 anatase : rutile = 70 : 30의 혼합 phase를 이루고 있으나, 초임계 유체법으로 제조한 TiO<sub>2</sub>는 99%의 anatase phase으로 구성되어 있었다. 또한 Degussa P25 TiO<sub>2</sub>의 비표면적은 55 m<sup>2</sup>/g이었으나 초임계 유체법으로 제조한 TiO<sub>2</sub>는 86 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 가지고 있었다. 광촉매를 사용한 광분해 반응에서 중요한 인자의 하나인 하이드록실기(OH<sup>-</sup> 기)의 양과 유무를 FT-IR에 의해서 확인하였다. Fig. 4에 초임계 유체법과 sol-gel법으로 제조된 TiO<sub>2</sub>와 Degussa P25의 TiO<sub>2</sub>를 FT-IR 분석한 결과를 나타내었다. 3379 cm<sup>-1</sup>와 1629 cm<sup>-1</sup> 부근에서는 OH<sup>-</sup> 기에 의한 흡수피크가 나타난다. 촉매 각각의 hydroxyl group peak를 비교할 때 초임계 유체법의 TiO<sub>2</sub>의 경우에는 sol-gel법과 Degussa P25의 TiO<sub>2</sub> 보다 hydroxyl group을 더 많이 포함하고 있음을 알 수 있었다.



**Fig. 5.** Photodecomposition efficiency of DCA using TiO<sub>2</sub> photocatalysts which were prepared by sol-gel and supercritical fluid method and Degussa P25 as a function of illumination time.

한편, 1 mM DCA 분해반응 실험을 행하여 photon energy가 조사되는 시간동안 DCA의 photodecomposition efficiency를 Fig. 5에 나타내었다. 초임계 유체법으로 제조된 TiO<sub>2</sub>는 분해초기의 광분해효율이 33%에서 급격히 감소하여 1850초 이후부터는 13%의 효율을 나타내었으나, Degussa P-25의 TiO<sub>2</sub>는 25%에서 급격히 감소하여 1500초 이후에

는 11%의 효율을 나타내었다. Sol-gel법으로 제조된  $\text{TiO}_2$ 는 광조사 시간이 길어질수록 효율이 점진적으로 낮아져 16%에서 7%로 효율이 감소하는 경향을 보였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 초임계 유체법으로  $\text{TiO}_2$  광촉매와  $\text{TiO}_2$ -CdS계 광촉매를 제조하여 DCA 광분해 반응을 통한 광촉매의 물성을 평가하였다. 초임계 유체법으로 제조한  $\text{TiO}_2$  광촉매는 비표면적이 넓고 결정질 anatase 상을 갖는 초미립 구형분말 이었다. 이 분말은 sol-gel 법을 이용한  $\text{TiO}_2$  분말이나 시판되고 있는 Degussa P-25의  $\text{TiO}_2$  분말보다 높은 광분해율을 보였다. 이 분말은 난분해성 유해물질을 정화시키는 환경재료로서 가능성을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국에너지기술연구원에서 시행한 기본연구사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. F. T. Wagner, S. Ferrer, and G. A. Somorjai, "Photocatalytic Hydrogen Production from Water over  $\text{SrTiO}_3$  Crystal Surfaces, Electron Spectroscopy Studies of Adsorbed  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$ ," *Surf. Sci.*, **101** [1-3] 462-74 December (1980).
2. S. Sato and J. M. White, "Photocatalytic Reaction of Water with Carbon-Over Platnized Titania," *J. Phys. Chem.*, **85** 336-41 (1981).
3. A. Mills, R. H. Davies, and D. Worsely, "Water-Purificating by Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Soc. Rev.*, 417-26 (1993).
4. J. Fettwell, "Semiconductors Help the Sun to Clean Water," *New Sci.*, June **10** 36 (1989).
5. D. Y. Lim, "Preparation of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ -CdS Photocatalyst Using the Supercritical Fluid Method," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, **40** [12] 1220-23 (2003).
6. D. F. Ollis, C. Y. Hsiao, L. Budiman, and C. L. Lee, "Heterogeneous Photo Assisted Catalysis : Conversions of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acide, and Chloroethylene," *J. Catal.*, **88** 89-96 (1984).