

졸-겔법에 의한 TiO_2-SiO_2 합성 및 광촉매활성

김학동 · 최윤석 · 양천희 · 홍필선
대전산업대학교 화학공학과

1. 서론

TiO_2 에 의한 광촉매 반응을 환경 분야에 도입시켜 본격적으로 연구하기 시작하기는 '80년대 후반부터의 일이다. 광촉매로는 TiO_2 계 이외에 $SrTiO_3$ 계, $K_4Nb_6O_{17}$ 계가 알려져 있지만, TiO_2 계 촉매가 보다 많이 연구되어져 있다.¹⁻²⁾ 이처럼 TiO_2 가 환경정화용 광촉매 등에서 주목을 받고 있는 이유는 TiO_2 의 밴드갭(band gap) 에너지가 약 3.2eV로 390nm이하의 파장을 갖는 광에너지(UV)는 이들의 전자(electron)를 여기(excite)시키는데 충분한 것으로 알려져 있기 때문이다.³⁻⁴⁾ 따라서 지금까지 사용된 광촉매로는 TiO_2 (Degussa P-25) anatase type이 가장 많이 알려져 있으나 비표면적이 $42m^2/g$ 정도로 적어 효율성 떨어진다는 단점이 있어 비표면적을 크게하려는 노력이 꾸준히 연구되어 왔다.⁵⁻⁶⁾

졸-겔법은 액상에서 금속 알콕시드를 출발 물질로하여 가수분해 및 중축합 반응에 의해 금속산화물 또는 수산화물의 졸로 만든다음 열처리 과정을 거쳐 목적하는 산화물을 제조하는 방법이다.⁷⁻⁸⁾ 이 방법은 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,⁹⁻¹⁰⁾ 이러한 졸-겔법에 의한 촉매 제조는 반응의 성격과 요구에 따라 그 제조 변수를 달리함으로써 기공구조, 표면적등과 같은 물리적인 성질을 자유 자제로 조절할 수 있다.

본 연구는 졸-겔방법에 의해 TiO_2-SiO_2 계의 다공성 촉매를 합성 절차와 방법을 다양하게 변화시키면서 제조하여, 이 촉매가 페놀분해 수처리용 광 촉매로서의 응용가능성을 타진해 보고자 한다.

2. 실험방법

2-1 졸-겔법에 의한 광촉매 제조

광촉매 특성을 가진 TiO_2-SiO_2 계 조성을 제조하기 위하여 금속 알콕시드를 출발 원료로 하였는데 TiO_2 의 알콕시드는 Titanium-tetra-isopropoxide를, SiO_2 는 Tetraethylorthosilicate를 사용하였다.

졸은 alkoxide를 가수분해 시켜 만들었는데, 물/alkoxide의 몰비 $R=2,4,6,8,10$ 로 변화시키면서 수행하였다. 제조한 촉매성분 조성은 Table 1과 같다.

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
A1	1		2	6	0.03
A2	1		4	6	0.03
A3	1		6	6	0.03
A4	1		8	6	0.03
A5	1		10	6	0.03
B1	0.7	0.3	6	6	0.03
B2	0.6	0.4	6	6	0.03
B3	0.5	0.5	6	6	0.03
B4	0.4	0.6	6	6	0.03

*TIP, Ti(O-i-C₃H₅)₄ : TEOS, Si(OC₂H₅)₄

2-2 시료분석 및 광촉매 활성 측정

시료의 결정 구조분석은 X-ray회절 분석장치를 사용하였으며, 비표면적은 BET 측정장치를 이용하였다. 촉매 활성은 페놀의 분해정도를 COD측정법으로 확인하였다. 광화학 반응을 위한 광원으로는 450W수은 램프를 사용하였으며, 램프를 장착시킬 내부 조사 셀(cell)은 석영 재질의 것을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 조성에 따른 시료의 결정구조

시료의 X-ray회절 분석결과를 Fig.1에 나타내었는데 이 그림에서 보면 anatase 결정상이 비교적 잘 나타났지만 일부 rutile상이 혼재 되어 있는 것도 알 수 있다.

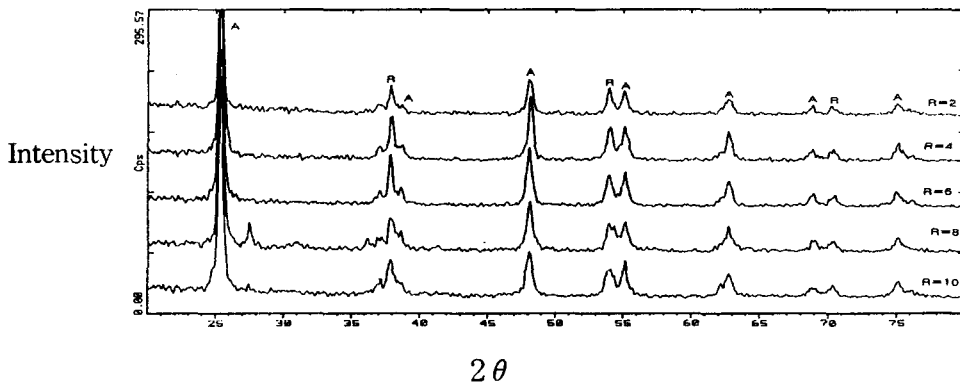


Fig.1 X-ray diffraction spectroscopy of the gels for variations of H₂O/TIP more ratio (A) anatase , (R) rutile

태양광에 의한 광화학 반응용 촉매는 anatase가 rutile결정상 보다 더욱 효율적인 것으로 알려져 있다.

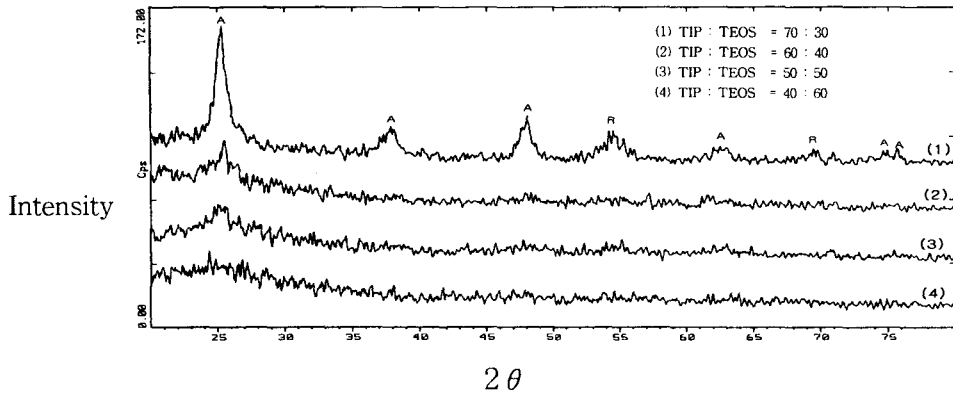


Fig.2 XRD patterns of bulk gel with various components heated at 500°C for 1hr
(A) anatase (R) rutile

Fig 2는 TiO₂-SiO₂계 gel을 500°C에서 3시간 동안 열처리한 시료의 XRD분석자료이다. SiO₂함량이 증가함에 따라 gel의 결정화도는 보다 낮아졌다. TIP와 TEOS가 각각 70, 30 mol%인 gel로부터 얻어진 시료는 anatase 결정상이 상당부분 형성되었지만 TEOS의 함량이 증가하여 TIP : TEOS = 4 : 6인 경우 결정이 석출되지 않고 무정형 gel로 바뀌는 것을 알 수 있었다.

3-2 조성에 따른 BET변화

Table 2는 TIP와 TEOS의 성분 조성에 따른 비표면적 변화를 나타낸것인데 현재 광 촉매 재료로 상품화된 TiO₂(Degusa P-25)와 비교하여 나타낸것이다. SiO₂함량이 많아 질수록 비표면적의 증가가 두드러졌다.

Table 2. Comparison 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)

alkoxide의 가수분해 과정에서 물과 alkoxide의 몰비(R)가 졸의 겔화에 의한 미세구조에 영향을 주는 것으로 알려져있다. Fig.3은 H₂O/TIP 몰비(R)에 따른 비표면적 변화를 나타낸것인데 R>2이상의 조건에서 보다 큰 pore겔이 형성되지만 R=6에서 비 표면적이 가장 컸고 R>6에서는 오히려 비 표면적이 감소하였다.

물과 TIP의 몰비(H₂O/TIP=R)에서 R=2정도면 가수분해에 필요한 물의 양은 촉합공정에서 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.

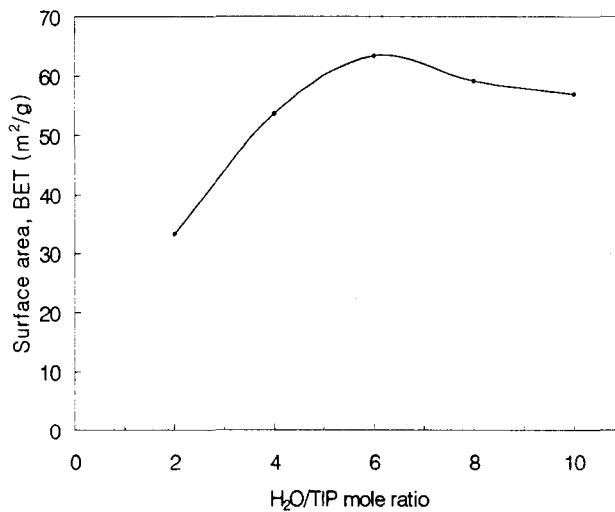


Fig 3. Variation of surface area of TiO₂ powder prepared from TIP sols hydrolysed with different amounts of water

3-3 Phenol의 광 분해 효과

졸-겔법에 의해 제조된 TiO₂ powder에 의한 Phenol의 광 분해 효과를 조사하기 위하여 Phenol 50ppm용액에 광을 3시간 동안 조사시켜 수행하였다.

40TiO₂-60SiO₂ 와 50TiO₂-50SiO₂인 경우 1시간 내에 90%이상 분해되었으나 70TiO₂-30SiO₂와 60TiO₂-40SiO₂에서는 50 및 40%정도만이 분해되었다. Phenol은 유기물 중에서도 광활성이 비교적 큰 물질로 알려져 Blank test에서도 20%정도의 분해율을 나타내었다.

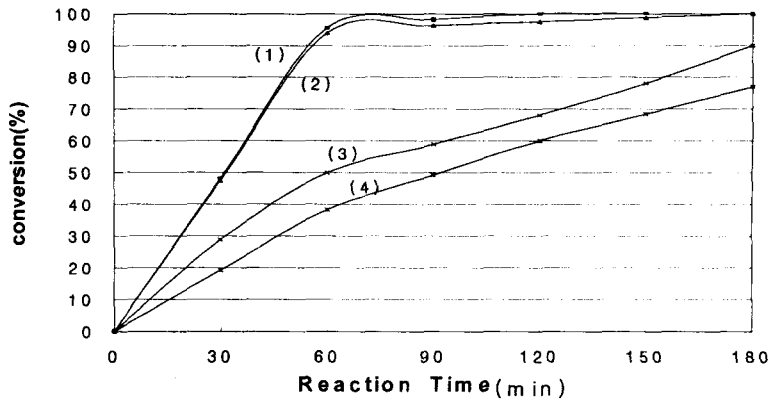


Fig. 4 Conversion of phenol on the supported $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts.

- (1). $40\text{TiO}_2\text{-}60\text{SiO}_2$ (2). $50\text{TiO}_2\text{-}50\text{SiO}_2$
 (3). $70\text{TiO}_2\text{-}40\text{SiO}_2$ (4). $60\text{TiO}_2\text{-}40\text{SiO}_2$

4. 결론

- ①. SiO_2 함량이 많아 질수록 결정화도는 낮다.
- ②. $40\text{TiO}_2\text{-}60\text{SiO}_2$ 에서는 표준 TiO_2 촉매에 비해 BET가 9배 정도 증가되었다.
- ③. $\text{H}_2\text{O}/\text{TIP}$ 에서 몰비 $R=6$ 인 경우 TiO_2 비표면적이 가장 컸다.
- ④. Phenol에 대한 분해 효율은 $40\text{TiO}_2\text{-}60\text{SiO}_2$ 에서 가장 컸다.

참고문헌

1. S. Sakka, K. Kamiya and Y. Yamamoto ; *J. of Non-Cryst. Solids*, **63**, pp.223-235, 1984.
2. D. W. Johnson ; *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, p.1597, 1985.
3. I. Strawbridge and P. F. James ; *J. Non-Cryst. Solids*, **86**, 381, 1986.
4. T. Kawaguchi, H. Hishikura, J. Iura and Y. Kokubu ; *J. of non-Cryst. Solids*, **63**, pp.61-69, 1984.
5. L. C. Klein and G.J. Gavey ; *J. of non-Cryst. Solids*, **48**, pp.97-104, 1982
6. C. Sanchez, J. Livage and M. Henry ; *J. of non-Cryst. Solids*, **100**, p.65, 1988.
7. S. Kasaoka and E. Sosaoka ; *J. of Gel Soc.*, **61**, p.126, 1982
8. C. J. Brinker and G. W. Scherer ; "Sol-Gel Science", Academic Press, New York, 1990.
9. 村林眞行 ; 光觸媒による水處理, 化學工業, **12**, p.15, 1995.
10. Yuan Lirong and Yao Guoxing ; *J. of non-Cryst. Solids*, **100**, pp.309-315, 1988.