

복합고분자 용액법을 이용한 TiO₂ 광촉매 제조 및 특성 평가

장정욱 · 정영근^a · 김태오*

금오공과대학교 환경공학과, ^a요업기술원

Fabrication and Characterization of Photocatalytic TiO₂ prepared by Polymer Complex Solution Method

Jeong-Wook Jang, Young-Keun Jeong^a and Tae-Oh Kim*

Dept. of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701

^aKorea Institute of Ceramic ENG & TECH, Seoul 153-801

(Received July 5, 2005; Accepted July 28, 2005)

Abstract Titanium dioxide was prepared by Polymer Complex Solution Method(PCSM) according to the mole ratio of Titanium (IV) isopropoxide(TTIP)/solvent and polymer(Poly Ethylene Glycol). Polymer electrolytes were usually made by dispersing preproduced ceramic nanoparticles in a polymer matrix. Using this method, pure and nano-sized TiO₂ powder was synthesized through a simple procedure and polymer entrapment route. At the optimum amount of the polymer, the titanium ions are dispersed in solution and a homogeneous polymeric network is formed. The maximum intensity of anatase phase of TiO₂ was achieved by calcining at 500°C for 2h. The synthesized TiO₂ powders were nano-sized and the average size was about 50nm. Anatase/Rutile ratio of the synthesized TiO₂ was 70%/30%.

Key words : Polymer, TiO₂ powder, Sol-gel method, XRD, SEM

1. 서 론

최근 산업의 급속한 발달과 더불어 유해 대기오염 물질(HAPs: hazardous air pollutants), 휘발성유기화합물(VOCs), PAN(peroxyacetyl nitrate), 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x)등 유해한 유기 및 무기화합물들에 의한 환경오염은 날이 심각해져가고 있다. 이에 대한 대책의 일환으로 대기오염물질 및 하천이나 호수, 바다에 유입되는 폐수를 광촉매(Photocatalyst)에 환경친화적 에너지원인 빛을 조사하여 완전하게 분해시키고자 하는 노력이 계속되고 있다¹⁾.

광촉매는 빛을 받으면 전자와 정공 쌍의 분리가 일어나고 이로 인하여 표면에서 산화 및 환원반응을 일으키게 된다. 이러한 반응을 이용하여 난분해성 물질 및 오염물을 분해할 수 있다.

광촉매로는 TiO₂(Anatase), TiO₂(Rutile), ZnO, WO₃,

SnO₂, SrTiO₃, ZnS, CdS, NbO₅, ZrO₂, MoSe₂ 등이 있으며 유해성 유기물 및 중금속의 제거와 광촉매의 강한 산화력으로 물을 광분해시켜 산소와 수소를 얻음으로써 차세대 에너지와 환경문제를 동시에 해결할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있다. 광촉매의 산화 반응에서는 유기물질들이 단순한 상변화에 의하여 제거되는 것이 아니라 완전 산화에 의하여 물과 이산화탄소 등의 무해한 물질로 전환되는 것이 가능하다. 따라서 생물학적으로 난분해성이며 유독성인 유기물질들을 처리하기 위한 오염물질 제거공정에 TiO₂를 이용하여 유기물질의 무기화를 극대화하고자 하는 많은 연구가 이루어져 왔다²⁾. 분말 형태의 TiO₂(anatase)는 물리·화학적으로 안정하고 광활성이 뛰어나며, 값이 저렴하고, 인체에 무해한 장점을 가지고 있어 광촉매로 주로 사용되고 있다. 그러나 TiO₂는 밴드갭 에너지가 3.2eV로서 태양광의

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-478-7634; E-mail : tokim@kumoh.ac.kr]

약 5%인 자외선 영역에서만 활성을 보이는 단점을 지니고 있다.

현재까지 TiO_2 광촉매는 주로 비용이 적게 들지만 제조공정이 복잡한 황산법, 강한 활성을 가지는 광촉매를 제조할 수 있는 염소법, 레이저 등을 이용한 특수합성법, 티탄 알콕사이드(Titan Alkoxide)를 이용한 졸-겔법 등이 활용되고 있다³⁾.

이전의 연구에 의하면 폴리머를 사용하여 광촉매를 제조하였을 경우 입자가 초미립자화되고, 제조공정에 폴리머를 사용하지 않았을 때에 비하여 보다 강한 활성에너지를 나타내는 것으로 밝혀졌다³⁾. 그러나 이전의 제조방법은 광촉매 입자를 제조함에 있어 많은 시간과 비용을 요구한다. 따라서 본 연구에서는 제조시간과 비용에 경제적인 TiO_2 를 합성하기 위하여 티탄 알콕사이드(Titan Alkoxide)를 이용한 TiO_2 제조과정에 폴리머를 주입함으로써 강한 활성을 가지며 미립자화된 TiO_2 를 합성하였다.

본 연구에서 이용한 광촉매 제조법⁴⁾은 졸-겔법과 유사하게 전구물질(precursor)이 비싸다는 단점이 있으나 순수한 TiO_2 의 제조가 가능할 뿐만 아니라, 폴리머에 의해 입자의 크기가 미립자화되며, 여타의 제조법에 비하여 적은 제조시간을 필요로 한다. 또한, 저온의 반응조건에서도 고순도의 금속 산화물을 얻을 수 있으며 미세구조 및 물성제어가 용이하다는 장점이 있다.

본 연구에서는 위의 방법으로 TiO_2 를 제조한 후 특성을 평가함으로써 광촉매 제조기술을 발전시키고자 함에 연구목적은 두었다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 제조공정

본 연구에서는 복합고분자 용액법(Polymer Complex Solution Method; 이하 PCSM)으로 TiO_2 광촉매를 제조하기 위하여 전구물질로는 Titanium(IV) isopropoxide(TTIP; 97%, Lancaster Synthesis)를 사용하였고, 용매로는 이소프로판올 ($(CH_3)_2CHOH$, 99%, Daejung chemical)을 이용하였다. 폴리머는 폴리 에틸렌 글리콜(Poly Ethylene Glycol; M.W.=20,000, Fluka; 이하 PEG)을 사용하여 TiO_2 입자를 합성하였다. 본 연구에서의 TiO_2 광촉매 제조는 3단계로 구성되어진다(그림 1, 2).

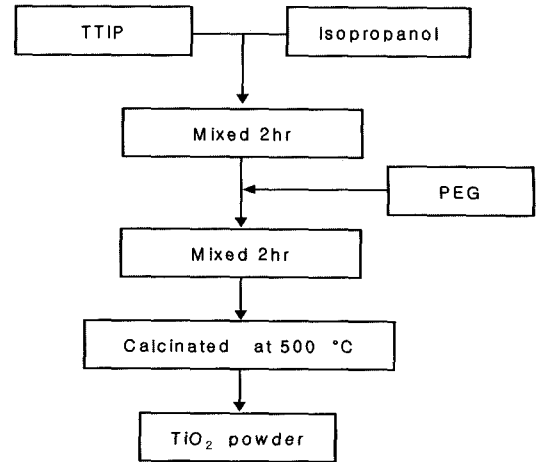


Fig. 1. Flow chart for the synthesis of TiO_2 .

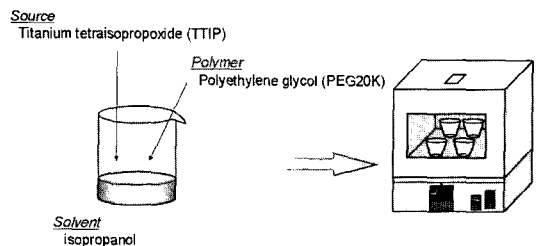


Fig. 2. Schematic diagram for the synthesis of TiO_2 .

첫 번째 단계는 100 ml 비이커를 이용하여 이소프로판올을 일정량과 TTIP 0.1M을 정량하여 섞은 후 자석 교반기(corning stir)를 이용하여 약 2시간 정도 혼합한다.

두 번째 단계는 TiO_2 광촉매의 특성 즉, 입자의 미립자화와 비표면적 증대를 위하여 이소프로판올과 TTIP의 혼합물에 PEG를 일정량 주입한 후 다시 약 2시간 혼합한다.

세 번째 단계는 졸 상태의 혼합물을 알루미늄 재질의 도가니에 옮겨 담고, 전기로(Digital program furnace, CEM. US/MAS-7000, Daihan Science)에 넣는다. 산소 공급 하에 $5^\circ C/min$ 의 속도로 $500^\circ C$ 로 승온 시킨 다음 $500^\circ C$ 에서 약 2시간 동안 열처리하였다.

2.2. 특성평가

본 연구에서는 특정용액에 TiO_2 입자를 현탁시키거나 석영 유리판에 도포하는 등의 전처리를 할 필요가 없이, 제조된 입자 그대로 분광분석을 할 수 있

는 자외선-가시광선분광광도계(UV-Visible Spectrophotometer; V-550, JASCO Corp.)를 사용하여 흡광도(Absorbance)를 측정하였다. 측정범위는 200 nm~800 nm로 하였다.

TiO_2 입자의 미세구조 및 형태, 모양, 크기 등은 Field-Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, Hitach)를 이용하여 관찰하였으며, TiO_2 입자 각각의 결정성 및 결정크기를 확인하기 위하여 X-Ray Diffractometer(XRD, Philips)를 이용하였다. X-ray source는 Cuka를 사용하였고 XRD pattern은 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 범위에서 측정하였다. 아나타제상(Anatase phase)과 루타일상(Rutile phase)의 상변이 정도를 측

정하기 위하여 두 상에 의해 결정되는 주피크의 적분강도를 이용하여 아나타제상과 루타일상의 비율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 TTIP의 농도를 0.1M과 0.2M, PEG의 주입량을 각각 0 g, 2 g, 4 g로 변화시킨 후 500°C 에서 열처리한 TiO_2 입자의 SEM 사진을 나타내었다. TTIP의 농도, 0.1M의 경우, PEG를 2 g 주입한 입자는 비교적 균일한 구형의 모양을 나타내었고, PEG 4 g를 주입하여 생성한 입자의 크기는 다소 작게 생

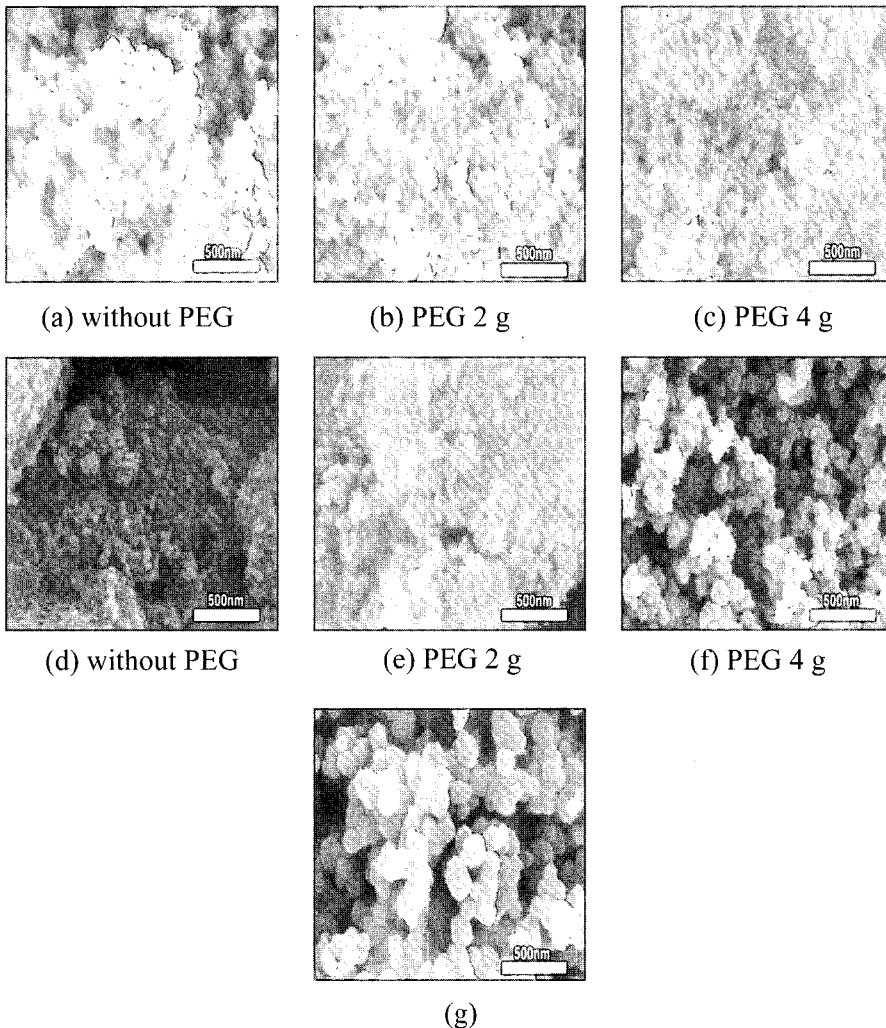


Fig. 3. SEM micrographs of TiO_2 powders synthesized under following conditions : (a), (b), (c) TTIP 0.1M, (d), (e), (f) TTIP 0.2M, (g) Commercial(Yakuri pure chemicals)

성되었으나 입자들이 불규칙적으로 응집되어 있다. 이는 PEG의 주입량이 과다하여 PEG가 서로 응집하였기 때문으로 사료된다. 본 연구에서 비교자료로 채택한 시판용 TiO_2 분말(Yakuri pure chemicals)은 비교적 균일한 육면체를 보이고 있으나 PEG를 주입한 것에 비하여 입자의 크기가 약 4~5배 정도 큰 것을 알 수 있다. TTIP 농도가 0.2M일 때는 TTIP 농도가 0.1M일 때와는 달리 PEG를 주입하지 않은 입자와 2g 주입하여 생성된 입자는 응집하여 생성되었고, PEG 주입량을 4g로 했을 때는 입자가 구형에 가까운 형태를 보였다.

그림 3의 결과로부터 PEG 2g를 넣었을 때 가장 미립화된 입자상태를 보임을 알 수 있었다. 0.1M PEG 2g에서 가장 미립화된 입자상태를 보이는 것은 PEG와 이소프로판올의 혼합용액에 TiO_2 입자가 적절히 배치되었기 때문이고, 같은 PEG양에 TTIP를 0.2M 넣은 것은 TiO_2 입자의 수가 2배로 많아지므로 TiO_2 입자 상호간의 응집이 일어났기 때문이다. 또한 PEG를 주입하지 않고 제조한 경우, 생성된 입자의 크기가 크고 형태가 불규칙한 것은 PEG의 역할을 직접적으로 설명해준다고 할 수 있다. 이소프로판올과 PEG가 반응하면 점성을 가지는 물질과 H_2O 가 생성되고 폴리머사이에 존재하는 H_2O 가 티탄 알콕사이드와 반응하게 된다. 이로 인해 폴리머 사슬

즉, 중합체내에 금속이온이 독립적으로 분배되어 분리과 침전이 억제되고 금속이온이 폴리머 사이에 자리를 잡음으로 인하여 입자의 크기도 미립화 된다고 사료된다.

그림 4는 TTIP 농도를 0.1M, 500°C에서 PEG의 주입량을 변화시켜 제조한 TiO_2 입자들의 XRD결과를 보여주고 있다. 생성된 TiO_2 의 상(phase)은 상대적으로 광활성이 좋다고 알려진 아나타제상(anatase phase)이었으며 그 외 약간의 루타일상(rutile phase)이 발견되었다. 보통 TiO_2 는 600°C에서 아나타제상에서 루타일상으로의 전이가 일어나는 것으로 알려져 있으나 PCSM으로 TiO_2 입자를 제조할 경우 500°C의 낮은 온도에서도 아나타제상에서 루타일상으로의 상변이를 보였다. 이는 TiO_2 입자가 제조되어 질 때 PEG의 첨가가 되지 않은 상태에서는 이소프로판올에 의해서 열처리가 단시간에 되지만 PEG를 첨가하면 TiO_2 입자를 제외한 나머지 성분을 열처리하는데 걸리는 시간이 더욱 길어지기 때문에 TiO_2 의 체류시간이 길어졌다고 사료된다. 생성된 TiO_2 입자의 아나타제/루타일 비율을 보면 PEG를 2g, 4g 주입하여 500°C에서 생성한 TiO_2 입자는 아나타제/루타일 비율이 70%/30%, 80%/20%로 나타났다. 아나타제/루타일의 비율이 각기 다르게 나타난 것은 원래 TiO_2 는 600°C 이상의 고온에서 루타일로의 변형이 이루어지는데 여기서는 500°C의 온도에서 루타일로의 변형이 이루어졌기 때문에 PEG의 주입량에 의한 것으로 추정된다.

XRD의 결과로부터 PEG의 주입량에 따라 각기 다른 아나타제/루타일 비율을 나타냄을 알 수 있다. 또한 SEM 사진결과와 마찬가지로 위의 결과로부터 PCSM을 이용하여 TiO_2 입자를 제조할 때 PEG 적정 주입량은 2g임을 알 수 있었다.

그림 5는 제조된 TiO_2 입자의 광학적 특성을 살펴 보기 위해서 UV-Visible Spectrophotometer를 이용하여 TTIP 0.1M에서 PEG 주입량을 각각 0g, 2g, 4g로 변화시켜 입자의 스펙트럼 변화를 측정하는 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 PEG 2g, 500°C에서 생성된 TiO_2 입자가 가장 우수한 광활성을 보이고 있음을 알 수 있다. 시판용 TiO_2 입자는 가장 낮은 광활성을 보였음에 반하여 PCSM으로 생성된 TiO_2 입자는 PEG의 주입여부에 관계없이 시판용 TiO_2 입자보다 강한 광활성을 보였으며 PEG를 2g, 4g, 주

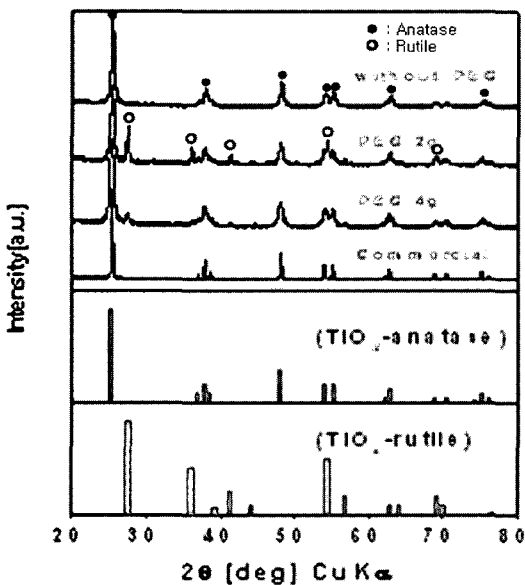


Fig. 4. XRD patterns of TiO_2 powders.

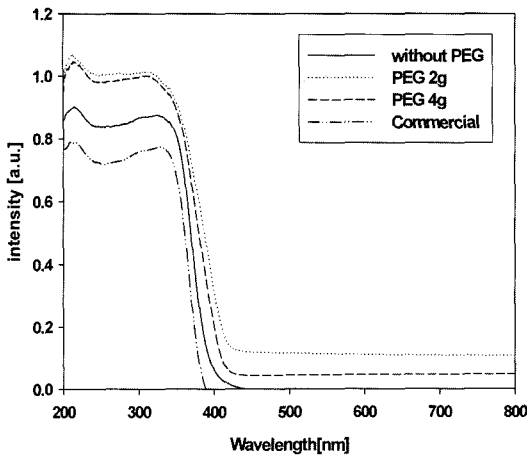


Fig. 5. UV-Visible light absorbance of according to the amount of PEG TiO₂ powders according to the amount of PEG.

입하여 생성한 입자는 가시광영역에서도 흡수대를 보였다. TTIP 0.1M, PEG 2g의 조건에서 생성된 입자는 시판용 입자보다 가시광영역으로 약 47 nm 정도 이동하였음을 알 수 있다. 보통 TiO₂는 높은 밴드 갭 에너지 때문에 가시광영역에서는 광활성을 거의 나타내지 않지만 PEG를 첨가함으로써 상대적으로 입자의 크기도 작아지고 또한 아나타제와 루타일이 적정한 비율로 상이 섞였기 때문에 가시광에서의 광활성에 긍정적인 영향을 미친 것으로 추정된다.

4. 결 론

강한 광활성을 가짐과 동시에 미립화된 TiO₂ 입자를 생성하기 위하여 티탄 알콕사이드(Titan Alkoxide)와 PEG를 이용하여 TiO₂ 입자를 생성하였다. 생성된 TiO₂ 입자의 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 복합고분자 용액법을 이용하여 평균입자 크기가 44~128 nm인 TiO₂ 입자를 짧은 시간에 생성하였다. 이 방법으로 생성된 TiO₂ 입자가 TTIP의 농도와 PEG 주입량에 따라 차이를 보임에 따라 이 두 변수 간의 적정량 주입이 중요한 인자인 것으로 사료된다. 비교자료로 채택한 시판용 TiO₂ 입자는 비교적 균일한 육면체를 보였으나 본 연구에서 생성된 TiO₂ 입자에 비하여 입자의 크기가 큰 것으로 나타났다.
- 2) 실험조건을 변화시켜 생성한 TiO₂ 입자의 상

(phase)을 XRD를 사용하여 분석한 결과, 시판용 및 PEG가 주입되지 않은 TiO₂ 입자는 아나타제상이 100%이었으나 500°C에서 열처리하여 생성된 TiO₂ 입자는 PEG의 주입량에 따라 아나타제/루타일 비율이 70%/30%, 80%/20%의 비율로 혼합되어 나타났다.

3) 열처리 조건을 500°C로 하여 생성한 TiO₂ 입자의 UV-Visible 스펙트럼은 시판용 TiO₂ 입자 및 PEG를 주입하지 않고 생성한 TiO₂ 입자에 비하여 흡수강도가 우수하였고 스펙트럼이 가시광영역으로 약 47 nm 정도 이동(shift)하여 가시광영역에서도 약간의 흡수를 보였다. 열처리 온도 500°C, TTIP 0.1M, PEG 2g의 조건에서 아나타제/루타일 비율이 70%/30%인 TiO₂ 입자가 광활성이 가장 좋은 것으로 관측되었다.

4) 위의 결과를 토대로 복합고분자 용액법을 이용하여 미립화된 구형 TiO₂ 입자를 생성하기 위한 최적의 조건은 TTIP 0.1M, PEG 2g, 열처리 온도는 500°C임을 알 수 있었다.

이상과 같은 복합고분자 용액법으로 생성된 TiO₂ 입자는 입자가 생성될 때 PEG에 의하여 전기로 내에서의 긴 체류시간으로 루타일상으로의 상 변이를 일으킨 것으로 생각된다. 또한 금속이온의 응집 및 침전이 이루어지지 않았고, Ti 이온이 균일하게 분배되어 입자의 크기가 작아짐으로 인하여 비표면적이 커져 강한 광활성을 가지는 것으로 사료된다. 위의 결과로부터 본 연구에서 제조한 TiO₂ 입자는 시판용 TiO₂ 입자보다 우수한 광활성을 나타내어 상업적으로 응용이 가능함을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 2000년 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문이며, 이에 진심으로 감사드립니다. 또한, 논문의 편집에 도움을 준 금오공과대학교 대기환경 및 나노입자연구실의 최원주군에게도 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Fuerte, M. D. Hernandez-Alonso, A. J. Maria, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J. C. Conesa, J. Soria and G. Munuera: *J. Catalysis*, **212** (2002) 1.

2. K. Honda and A. Fujishima: *Nature*, **238** (1972) 37.
3. Z. Huang, P. Maness, D. M. Blake, E. J. Wolfrum, S. L. Smolinski and W. A. Jacoby: *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **130** (2000) 163.
4. K. Okuyama, T. O. Kim and J. W. Jang: Korea patent Application number 10-2004-0031641 (2004).
5. A. Mills, A. Belghazi, R. H. Davies, D. Worsley and S. Morris: *J. Photochem. Photobiol.*, **79** (1993) 1319.
6. A. Rampaul, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, J. DeSouza, A. Mills and N. Elliott: *Polyhedron*, **22** (2003) 35.
7. A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk: *J. Photochem Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1** (2000) 1.
8. A. H. C. Chan, J. F. Porter, J. P. Barford and C. K. Chan: *J. Mater. Res.*, **17** (2002) 1758.
9. X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang and W. K. Ge: *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **141** (2001) 209.
10. S. J. Lee and C. H. Lee: *Mater. Lett.*, **56** (2002) 705.