

졸-겔법으로 제조된 $x\text{TiO}_2-y\text{SiO}_2$ 분말에 의한 유기물의 광분해

이봉철 · 양천회[†]

충남보건환경연구원

[†]한밭대학교 공과대학 화학공학과

(2008년 1월 30일 접수 ; 2008년 5월 20일 채택)

Photocatalytic Degradation of Organic Compounds over $x\text{TiO}_2-y\text{SiO}_2$ Powders Prepared by Sol-Gel Method

Bong-Cheol Lee · Chun-Hoe Yang[†]

Chungnam Institute of Health & Environment

[†]*Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea*

(Received January 30, 2008 ; Accepted May 20, 2008)

Abstract : $x\text{TiO}_2-y\text{SiO}_2$ 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 were measured. Considering the efficiency of the ethanol and phenol degradation using the catalyst, the conclusions were obtained as follows:

By means of X-ray analysis of $x\text{TiO}_2-y\text{SiO}_2$ powder that is obtained from Titanium and Silicon alkoxide by sol-gel process, it is shown that crystal structure of anatase type is a dominating structure and, on the other hand, the structure of rutile also partly exists.

The increase of SiO_2 contents causes the decrease of the degree of crystallization of the gel, whereas the specific surface area preferentially increases.

It is shown that more than 90% of ethanol and phenol are degraded when reaction time is about three and an hours, and the maximum degradation rate of ethanol and phenol is shown in $60\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$ catalyst.

Keywords : titanium alkoxide, sol-gel process, photocatalysts, surface area, anatase type.

1. 서론

빛과 광촉매를 이용한 광전기화학반응은 물
혹은 알코올 등의 유기화합물로부터 수소를 받

생시킨다던가, 환경오염 물질의 분해제거반응
등 태양에너지의 화학에너지로의 전환이라는
관점에서 주로 연구가 이루어져 왔다[1,2]. 지금
까지 사용된 TiO_2 광촉매로는 분말(anatase)형태
의 것과 코팅된 유리섬유(glass wool mesh)형
태의 것 등이 사용되었지만 후자의 것은 효율
성과 내구성이 전자에 비해 좋지 않아 최근에

[†]주저자 (e-mail : chyang@hanbat.ac.k)

는 대부분 분말 형태의 TiO_2 가 사용되고 있다 [3-4]. 이것도 TiO_2 계 이외에 $SrTiO_3$ 계, $K_4Nb_6O_{17}$ 계가 알려져 있지만, TiO_2 계 촉매가 보다 많이 연구되어져 있다[5]. 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 때문이다[6].

졸-겔(Sol-Gel)법은 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[7]. 출발 물질인 알콕시드(alkoxide)는 실온에서 물과 서로 섞이지 않고 두 층으로 분리되기 때문에 공통 용매로 알코올을 첨가하여 세 물질이 서로 혼합되게 하므로써 가수분해 반응을 수행한다[8].

Sol-Gel법은 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. 이러한 Sol-Gel법에 의한 촉매 제조는 반응의 성격과 요구에 따라 그 제조 변수를 달리함으로써 기공구조, 표면적 등과 같은 물리적인 성질을 자유롭게 조절할 수 있어 Sol-Gel법에 의한 다공성 비정질 재료합성은 이상적인 촉매 담체나 촉매로서 여러 가지 장점을 보유하고 있다. Kochkar등[9]는 $TiO_2-V_2O_5$ 계 촉매가 환경 정화용 광촉매로서 매우 효율적이지만 350℃ 이상에서는 촉매의 성능 저하가 급격하게 일어난다고 하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력의 일환으로 TiO_2-SiO_2 혼합산화물을 이용하였는데 TiO_2-SiO_2 혼합산화물은 TiO_2 의 광촉매 활성점 근처에 뛰어난 흡착 점을 SiO_2 가 제공함으로써 정공에서 생성된 OH·라디칼 같은 산화제가 전자와의 반응으로 소멸되기 전에 이 흡착 점에 도달할 수 있게 하여 높은 광촉매 활성을 나타낸다고 보고 되고 있다[10]. 본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 TiO_2-SiO_2 계 촉매를 알콕시드와 가수분해용 물의 몰 비를 다양하게 변화시키면서 제조하여 촉매의 비 표면적 변화, 구조특성 및 광촉매 활성 등을 검토하였다.

2. 실험

2.1. Sol-Gel법에 의한 $xTiO_2-ySiO_2$ 계 광촉매 제조

광촉매 특성을 가진 TiO_2 및 $xTiO_2-ySiO_2$ 계 조성을 갖는 촉매를 제조하기 위하여 금속 알콕시드를 출발 원료로 하였는데 titanium-tetra-isopropoxide, $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ (TIP : Aldrich Co.)와 tetra-ethyl-orthosilicate, $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS : Aldrich Co.), 그리고 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 에틸알코올과 물에 의해 가수분해 시켰는데, 이때 가수분해용 물은 균일 촉매로 염산을 사용하여 pH=2로 조정된 산성 용액을 사용하였다(A액). 그리고 TIP는 공기 중에서 수분과 급격한 반응을 일으키므로 대기와 접촉을 방지하고 알코올의 증발을 막기 위하여 70℃에서 질소가스를 유입하면서 환류 냉각시켰다(B액). 다음에 2가지 금속 알콕시드를 70℃에서 질소가스를 유입하면서 1시간동안 교반하여 균일하게 혼합된 모액을 조제하였다. 여기에 가수분해에 필요한 물의 양은 몰비 $[(H_2O/Alkoxide)=R]$ 가 R=6으로 하여 가수분해, 중축합을 거쳐 습겔(wet gel)을 합성하였다. 습겔은 괴상겔체의 미세기공을 균일하게 생성시키기 위하여 48시간 동안 숙성시킨 뒤 덮개에 화장지(tissue paper)를 덮어 7일간 대기 중에 방치한 후 1℃/min의 속도로 150℃로 승온하여 항량이 될 때까지 건조하였다. 이 건조 겔을 다시 500℃에서 3시간동안 열처리하여 광촉매로 사용하였다. Fig. 1은 금속 알콕시드로부터 졸-겔법으로 광촉매 제조공정을 나타낸 것이다.

또한 TiO_2-SiO_2 혼합산화물은 흡착 점을 SiO_2 가 제공함으로써 정공에서 생성된 OH·라디칼 같은 산화제가 전자와의 반응으로 소멸되기 전에 이 흡착 점에 도달할 수 있게 하여 높은 광촉매 활성을 나타낸다는 보고에 따라 SiO_2 몰 함량을 비교적 많게 그리고 다양하게 변화시켜 제조 하였는데[10], Table 1은 본 실험에서 사용된 촉매 조성의 몰 비를 나타낸 것이다.

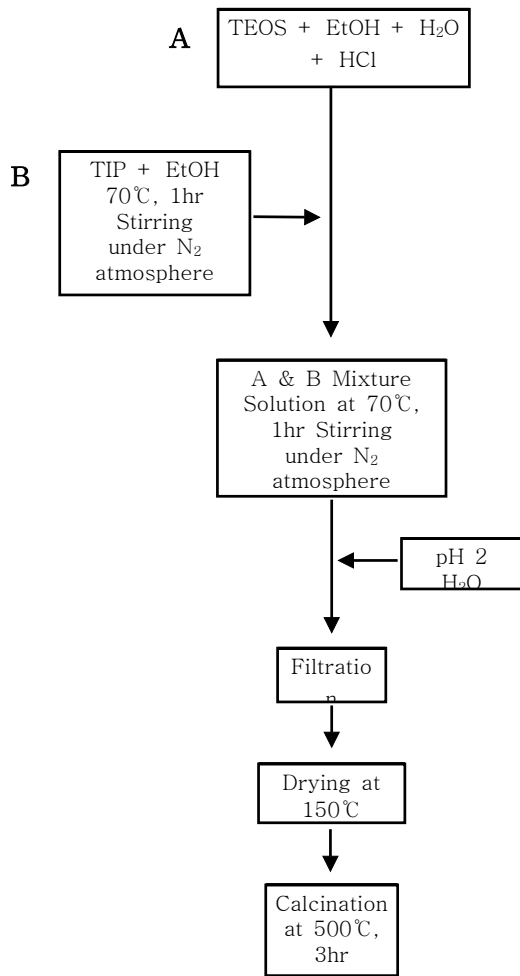


Fig. 1. Flow chart for preparation of dried gel from alcoholic alkoxide solutions.

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	0.7	0.3	6	6	0.03
2	0.6	0.4	6	6	0.03
3	0.5	0.5	6	6	0.03
4	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(Monochrometer가 장착된 Siemens D-5000)에 의해 Cu-Kα 복사선(radiation)으로 2θ=20~80° 범위에서 측정하였으며, 촉매 활성은 500ppm 에탄올 및 50ppm 페놀의 분해정도를 망간 법에 의한 COD측정법으로 확인하였다.

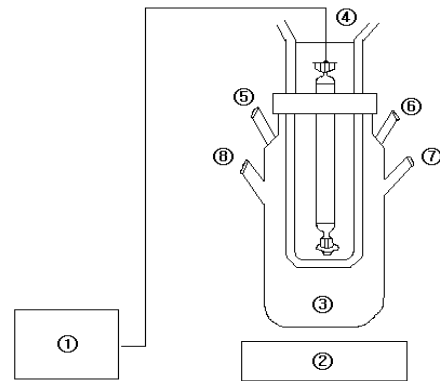


Fig. 2. Schematic diagram of the photocatalytic system.

- ① Power supply
- ② Magnetic stirrer
- ③ Batch reactor
- ④ Light source (immersion lamp)
- ⑤ Thermometer
- ⑥ pH meter
- ⑦ Aeration tube
- ⑧ Sampling port

광화학 반응은 회분식 광반응기를 사용하였는데 회분식 반응기의 재질은 석영이었고 자석 깃개(magnetic stirrer)를 이용하여 반응물과 촉매를 혼합하였으며 반응기가 가열되는 것을 막기 위하여 냉각수를 흘려주었다. 반응기의 용량은 500mL이었으며 반응기의 중앙에 광원을 위치하고 1700mL/min의 공기를 폭기하여 필요한 산소를 공급하여 주었다. 광원으로는 450W 수은램프를 사용하였으며 복사선 영역은 40~48%가 자외선 영역 스펙트럼이었고, 40~43%가 가시광선, 그 나머지는 적외선 영역으로 분류되었는데, 광반응기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조성에 따른 시료의 구조분석

Sakka등[11]은 TiO₂-SiO₂계 겔의 DTA실험에서 50~110°C 온도에서는 유기 용매와 물이 증발하고 120~320°C에서는 O-R(R=alkyle) 그룹의 carbonization과 carbonization 생성물의 산화에 의한 변화가 일어나며 SiO₂ 함량이 적을 때 420~440°C 사이의 온도에서 TiO₂는 anatase 결정구조가 형성된다고 밝혔다. 특히 90TiO₂-10SiO₂의 몰 비로 혼합된 분말의 X-ray 회절 분석에서 열처리 온도를 각각 달리 했을 때 아나타제(anatase)결정의 형성은 430°C에서 나타난다고 하고 800°C 이상에서는 rutile상이 많이 생긴다고 하였다. 따라서 본 실험에서는 밴드 갭 에너지(band gap energy)가 낮은 아나타제 결정상이 많이 생기게 하기 위하여 열처리 온도를 500°C에서 3시간 동안 진행시켰다.

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

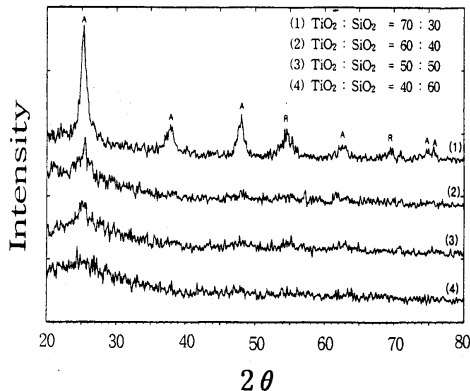


Fig. 3. XRD patterns of photocatalysts with various components heated at 500°C for 3 hours.

(A) anatase , (R) rutile

SiO₂ 함량이 증가함에 따라 겔의 결정화도는 보다 낮아졌는데 TIP와 TEOS가 각각 70, 30 mol%인 겔로부터 얻어진 시료는 아나타제 결정상이 상당부분 형성되었지만 TEOS의 함량이 증가함에 따라 결정이 석출되지 않고 무정형으로 바뀌고 있음을 보여 주었다.

3.2. 조성에 따른 비표면적 변화

일반적으로 졸-겔법에서는 사용하는 촉매의

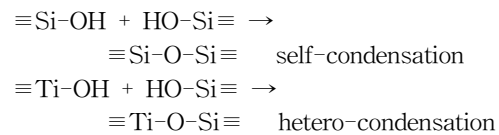
농도, 알콕시드의 농도, 가수분해에 사용된 물의 양, 반응시간 등이 입자의 크기 및 중간 생성물의 형태를 결정하는 중요한 실험 변수가 된다. 본 실험에서는 물과 TIP의 몰비 변화에 따른 비표면적 변화를 BET[ASAP-2010(USA)-Micro Meritics]로 측정하였다.

Table 2에 TIP와TEOS의 성분조성에 따른 비표면적 변화를 나타낸 것인데 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(P-25)		42

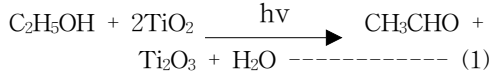
Clark[12]는 SiO₂/TiO₂ glass를 제조하는 실험에서 가수분해된 silicate 종들의 자기축합(self-condensation)되는 속도보다도 Ti의 알콕시드기(-OR) 또는 히드록시기(-OH)와의 헤테로축합(hetero-condensation)속도가 더 빠르다고 하였다. 따라서 부분적으로 가수분해된 실리콘 알콕시드 화합물과 티타늄 알콕시드 화합물의 반응에서 Si-O-Ti결합이 생성되므로 순수한 TiO₂보다 비표면적이 훨씬 높아지는 것으로 판단된다[10].



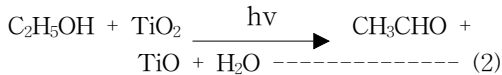
3.3. 유기물의 광분해

TiO₂에 의한 유기화합물 수용액의 광촉매 반응에 대해서는 많은 보고가 되어 있는데, Iseda[13,14]에 의하면 1차 알코올은 TiO₂의 환원에 의하여 CH₃CHO를 생성 시키며 TiO₂ 그

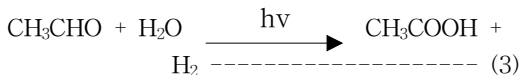
자신의 색이 변화된다고 하고 다음과 같이 그 변화 과정을 설명하였다.



그러나 ethanol양이 많을 때는 TiO₂의 환원 반응은 다음과 같이 진행된다고 하였다.



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



마지막으로 CH₃COOH는 CH₄와 CO₂로 분해된다.



그러나 이런 일련의 반응들이 촉매가 없는 상태에서는 1시간 이내에는 거의 일어나지 않거나 초기 반응인 (1) 혹은 (2)의 반응만 약 10%정도 반응이 일어났다고 하였다.

Fig. 4는 xTiO₂-ySiO₂계 촉매에 의한 에탄올의 광 분해 율을 나타낸 것이다.

그림에서 보면 xTiO₂-ySiO₂ 촉매 상에서 에탄올의 분해는 반응시간 60분에서 적게는 25%, 많게는 60% 정도로 초기 분해 율이 매우 높았지만 반응시간의 경과에 따라 완만하게 상승하였다. 특히 60TiO₂-40SiO₂에서 가장 큰 변화를 보였는데 이것은 실리카(silica)에 의한 비표면적의 상승이 그 요인으로 판단되었다. 그러나 실리카의 양이 너무 많아지면 촉매 활성물질인 티타니아(titania)가 상대적으로 그 양이 적어져 분해 율이 낮아지는 것으로 생각되었다. 그러나 비표면적의 상승과 촉매 활성이 꼭 비례하지는 않았는데 이것은 광촉매 반응이 TiO₂표면에서 일어나므로 TiO₂를 SiO₂가 둘러싼 구조로 된 경우 광촉매 활성에 나쁜 영향을 미칠 수 있다는 학설과 관련이 있는 것으로 판단된다[15,16]. 그러나 이것을 확인하기 위한 TiO₂-SiO₂촉매의 표면 구조 분석은 본 실험에서 제외하였다. 알

코올의 분해는 반응시간 3시간 정도에서 80% 이상 분해되었다.

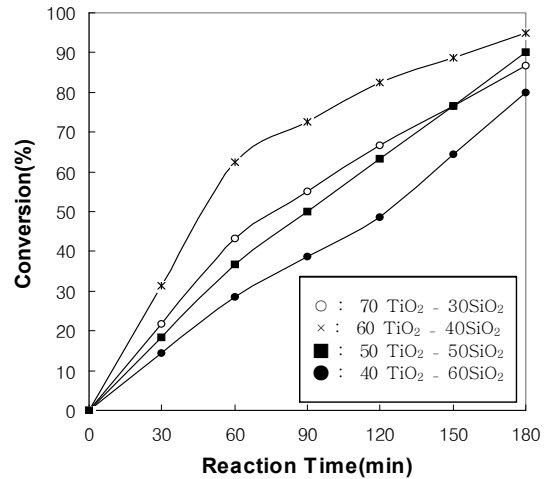


Fig. 4. Degradation rate of ethanol on the supported xTiO₂-ySiO₂ catalysts.

Fig. 5는 phenol의 분해 과정을 나타낸 것인데, 유기물이 분해 되는 과정에서 생성되는 성분들이 매우 다양하고 복잡한 메카니즘(mechanism)에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다. 광 표면에서의 반응은 크게 광자의 흡수에 의한 전자-정공 쌍의 생성 반응, 전자 수용체와 전자 공여체 및 유기물의 흡착반응, 흡착된 분자에 의한 전자-정공 쌍의 재결합 및 광생성된 OH 라디칼(radical)에 의한 유기물의 산화 반응 등으로 구분 할 수 있다. 광촉매 반응에서 전자 수용체로 작용하는 것은 O₂와 H₂O₂ 등이고, 전자 공여체로 작용하는 물질은 물과 OH⁻ 및 유기 흡착종 등으로 알려져 있다 [17,18]. 유기물의 산화 경로는 빈 활성점(active site)에 유기물이 흡착하여 정공에 의해 산화되는 직접 경로와 광생성된 OH 라디칼에 의해 산화되는 간접 경로가 있으나, 페놀(phenol)의 분해과정은 TiO₂상의 활성점이 전자 수용체나 물에 의해 먼저 포화 되므로 직접 경로는 거의 발생하지 않고, OH 라디칼에 의한 간접 경로인 것으로 판단된다[19]. TiO₂ 상에서 OH 라디칼은 표면에 화학 흡착된 수산기 및 물분자가 광생성된 정공에 전자를 채우고 산화됨으로써 생성되지만, 촉매 표면에서 생성된 OH 라디칼 발견을 위한 ESR분석이나 페놀의 분해 과정에서

생성되는 성분들을 정량하지는 않았다.

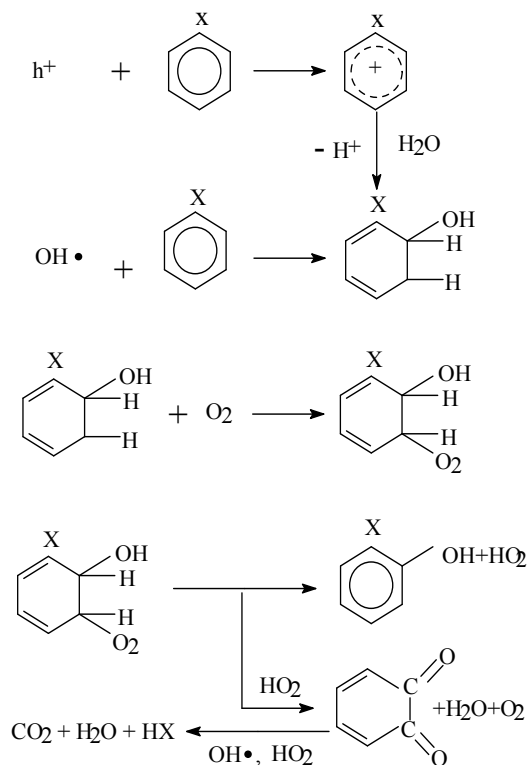


Fig. 5. The photocatalytic decomposition mechanism of phenol[17].

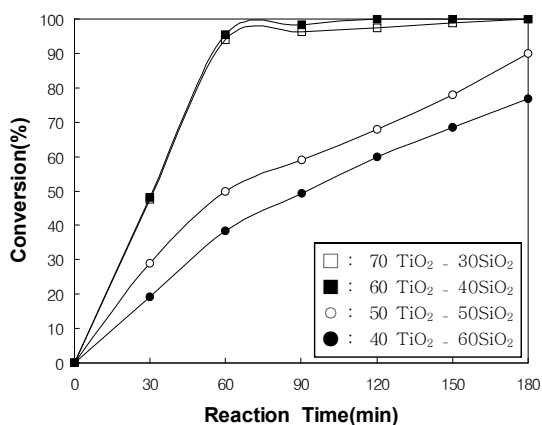


Fig. 6. Degradation of phenol over some $x\text{TiO}_2\text{-}y\text{SiO}_2$ catalysts prepared from Ti and Si-alkoxide.

Fig. 6은 $x\text{TiO}_2\text{-}y\text{SiO}_2$ 광촉매에 의한 phenol의 광분해 율을 나타낸 것이다.

$60\text{TiO}_2\text{-}40\text{SiO}_2$ 와 $70\text{TiO}_2\text{-}30\text{SiO}_2$ 인 경우 1시간 내에 90%이상 분해 되었으나, $50\text{TiO}_2\text{-}50\text{SiO}_2$ 와 $40\text{TiO}_2\text{-}60\text{SiO}_2$ 에서는 50 및 40% 정도만 분해 되었다. 그러나 이것도 3시간 경과 후에는 70%이상의 분해 율을 나타내었다.

4. 결론

$x\text{TiO}_2\text{-}y\text{SiO}_2$ 광 촉매를 졸-겔법으로 제조하여 결정구조와 비 표면적을 측정하고, 그 촉매에 의한 에탄올과 페놀의 분해 효율을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

$x\text{TiO}_2\text{-}y\text{SiO}_2$ 분말의 x-선 분석에서 아나타제 결정상이 비교적 많이 나타났으나 루타일(rutile)상도 일부 혼재하였다.

Ti 및 Si 알콕시드로부터 제조된 $x\text{TiO}_2\text{-}y\text{SiO}_2$ 촉매는 SiO_2 함량이 증가함에 따라 겔의 결정화도가 낮았으나 비표면적은 오히려 증가하였다.

에탄올과 페놀을 90%이상 분해 시키기 위해서는 페놀은 1시간, 에탄올은 3시간 정도가 소요되었고, 최대 분해 율은 $60\text{TiO}_2\text{-}40\text{SiO}_2$ 촉매인 것으로 나타났다.

참고문헌

1. F. Masamichi, S. Yoshihara and O. Tetsuo, Heterogeneous Photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO_2 , *Nature*, **293**, 206 (1981).
2. H. Tada and M. Tanaka, Dependence of TiO_2 Photocatalytic Activity upon its Film Thickness, *Langmuir*, **13**, 360 (1997).
3. S. T. Martin, C. L. Morrison and M. R. Hoffmann, Photocatalytic mechanism of size-quantized Vanadium-doped TiO_2 particles, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13694 (1994).
4. H. Hidaka and J. Zhao, Photodegradation of Surfactants Catalyzed by a TiO_2 Semiconductor, *Colloids and Surf.*, **67**, 165

- (1992).
5. H. Hidaka, T. Shimra and N. Sepone, Photodegradation Non-ionic Surfactants in Aqueous Titanium dioxide Suspension, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **42**, 375 (1988).
 6. S. Cheng, S. J. Tsai and Y. F. Lee, Photocatalytic decomposition of phenol over TiO_2 of various structures, *Catal. Today*, **26**, 245 (1995).
 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 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Mixed Oxides for the Epoxidation of Cyclohexene, *J. of Catalysis*. **171**, 420 (1997).
 10. C. Anderson and A. J. Bard, An Improvement Photocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Prepared by Sol-Gel Synthesis, *J. Phys. Chem.* **99**, 9882 (1995).
 11. S. Sakka, "Treatise on Materials Science and Technology", Academic Press, New York, **22**, 129 (1982).
 12. D. E. Clark, "Ultrastructure Processing of Ceramics Glass and Composite", Wiley, New York, p.270 (1984).
 13. K. Iseda, Oxygen Effect on Photocatalytic Reaction of Ethanol over Some Titanium Dioxide Photocatalysts, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1160 (1991).
 14. K. Kato, Photosensitized Oxidation of Ethanol on alkoxy-derived TiO_2 Powders, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 35 (1992).
 15. K. Okabe, K. Sayama, H. Kusama and H. Arakawa, Photo-oxidative coupling of Methane over TiO_2 -based Catalysts. *Chem. Lett.*, 925 (1997).
 16. G. Grabner, G. Li, R. M. Quint and N. Getoff, Pulsed laser-induced oxidation of phenol in acid aqueous TiO_2 sols., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1097 (1991).
 17. A. Sclafani, L. Palmisano and E. Davi, Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO_2 dispersion, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **56**, 113 (1991).
 18. W. C. Hao, S. K. Zheng, C. Wang and T. M. Wang, Comparison of the Photocatalytic Activity TiO_2 Powder with Different Particle Size, *J. of Material Sci. Letters*, **21**, 1677 (2002).
 19. M. Wakamura, K. Hashimoto, and T. Watanabe, Photocatalysis by Calcium Hydroxyapatite Modified with Ti(IV) : Albumin Decomposition and Bactericidal Effect, *Langmuir*, **19**, 3428 (2003).