

에어로솔 반응기에서 크기가 조절된 아나타제 티타니아 입자의 광촉매 반응성

김기영*† · 박승빈

한국과학기술원 화학공학과
(1997년 7월 4일 접수, 1997년 11월 21일 채택)

Photocatalytic Activity of Anatase Titania Particles of Controlled Size Prepared in an Aerosol Reactor

Ki Young Kim*† and Seung Bin Park

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea
(Received 4 July 1997; accepted 21 November 1997)

요 약

티타늄테트라이소프로폭사이드(TTIP)를 에어로솔 반응기에서 기상 열분해시켜 결정상이 아나타제이며, 크기가 26-90 nm인 티타니아 입자를 제조하여 삼염화에탄의 광촉매 분해 반응속도에 입자의 크기가 미치는 영향을 조사하였다. 제조된 광촉매는 입자의 크기가 감소함에 따라 자외선 흡수도가 blue shift하였다. 평균 파장이 350 nm인 자외선 램프에 의한 삼염화에탄의 촉매 단위 면적당 광촉매 반응속도는 촉매 입자의 크기가 증가함에 따라 1.5×10^{-6} 에서 3.5×10^{-6} (mole TCE/m² min)으로 증가하는 현상을 보였다.

Abstract—The anatase titania particles of 26 to 90 nm in diameter were prepared by thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide(TTIP) in an aerosol reactor, and the effect of catalyst size on the photocatalytic degradation of trichloroethylene(TCE) was examined. The UV absorbance of titania particles was blue shifted as the particles size was decreased. The initial removal rate of TCE on the UV lamp with the average wave length of 350 nm was increased from 1.5×10^{-6} to 3.5×10^{-6} (mole TCE/m² min) as the particle size increased.

Key words: Aerosol Reactor, Nanosize, TiO₂, Photocatalytic Reaction, Trichloroethylene

1. 서 론

수소 등 에너지 생산을 위한 물의 분해[1], 유해성 유기물[2] 및 중금속의 제거[3]에 널리 사용되는 TiO₂ 광촉매는 n형 반도체로서 band gap은 3 eV(414 nm)이다. 태양 에너지의 스펙트럼은 3.5-1.1 eV이며 이중 파란색광 이후 즉 자외선 영역의 에너지를 흡수하면 티타니아는 활성화된다.

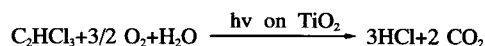
광촉매를 이용한 광분해 반응은 사용된 촉매의 결정상, 첨가된 금속의 종류[4], 입자의 크기[5], 그리고 사용 입자의 처리 방법 등에 의해 그 반응성이 변한다. 이들 변수 중 입자의 크기는 촉매의 표면적을 변화시키고 아울러 크기가 수 나노미터 이하로 작아지면 quantum 크기 효과가 나타나 입자의 band gap에 영향을 주게 된다. 이로 인하여 결국 촉매의 고유 성질인 광학적 특성에도 변화를 가져온다. 예를 들어 금속 황화물에 있어 입자의 크기가 10 nm 이하로 작아짐

에 따라 자외선의 흡수 edge가 더 높은 에너지 영역으로 전이됨이 보고되었다[6].

본 연구에서는 입자의 크기와 결정성을 초기 입자 제조 단계에서 조절할 수 있는 특징을 갖는 에어로솔 반응기를 이용하여 금속 알콕사이드인 titanium tetraisopropoxide(TTIP)를 기상 분해하여 크기가 나노미터 영역으로 조절된 TiO₂ 촉매를 제조하고, 입자 크기에 따른 광촉매 특성을 연구하였다. 시험 반응으로는 수질 오염원이며 발암물질의 하나인 trichloroethylene(TCE)의 수용액상에서의 광분해 반응을 선택하였다. TCE는 자외선-C 영역(280 nm이하의 파장)의 에너지를 흡수하면 촉매 없이 분해되나, 자외선-A(320-400 nm) 영역의 낮은 에너지에 의해 직접 분해되지 않는다. 그러나 TiO₂ 광촉매를 이용하면 이 영역에서의 분해가 가능해진다. TCE의 TiO₂ 광촉매에 의한 분해 반응식은 다음과 같으며, TCE 분해 반응 메커니즘은 Pruden[7]에 의해 제시된 바 있다.

*경기도 수원시 팔달구 신동 575번지 삼성전관 기초연구소

†E-mail: kiyoukim@sdd.samsung.co.kr



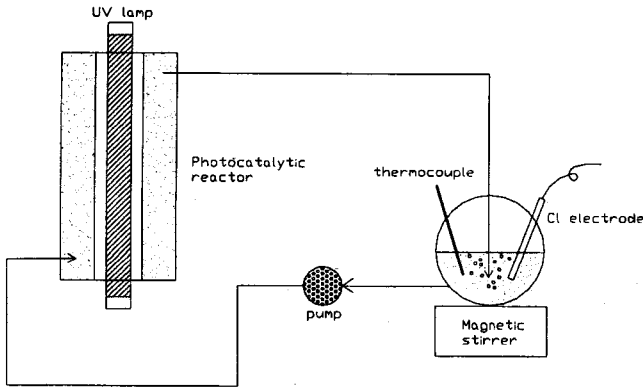


Fig. 1. Schematic diagram of the photocatalytic reaction system.

2. 실험

2-1. TiO_2 광촉매 제조

크기가 조절된 TiO_2 촉매 입자는 에어로솔 반응기에서 titanium tetraisopropoxide (TTIP, Aldrich 97%)를 기상 열분해하여 얻었다. TiO_2 광촉매의 제조에 사용된 에어로솔 반응장치의 개략도는 이전에 발표한 문헌에 나타나 있다[8]. TTIP는 불활성기체 분위기에서 온도 550°C 로 열분해되었다. 크기가 다른 TiO_2 촉매 입자를 얻기 위해 전구체인 TTIP의 농도를 조절하였다. TTIP의 농도는 $1.67 \times 10^{-9} \text{ mol/ml}$ 에서 $5.6 \times 10^{-8} \text{ mol/ml}$ 사이에서 조절되었다. 제조된 TiO_2 촉매는 반응기 출구에 설치된 입자 포집기를 사용하여 수거하였다. 제조된 촉매는 수거 후 입자 표면에 흡착되어 있을 수 있는 잔량의 전구체 및 반응에 의해 생성된 탄화수소 등의 제거를 위해 furnace에서 상온부터 2°C/min 의 속도로 300°C 까지 가열한 후 이 온도에서 3 시간 동안 열처리하여 촉매로 사용하였다.

2-2. TiO_2 촉매에 의한 TCE 분해

Fig. 1에 광촉매 반응장치의 개요도를 보였다. 장치는 회분-순환식으로 크게 반응기와 반응물 혼합조로 나누어졌다. 반응기는 내부에 20 W 자외선 램프가 장착되어진 2중 원통형 환상 반응기로 전체 길이는 35cm이며 석영유리로 이루어진 내부 관은 직경 4cm, 파이렉스로 만들어진 외부 관은 직경 5cm였다. 반응물 혼합조는 변형된

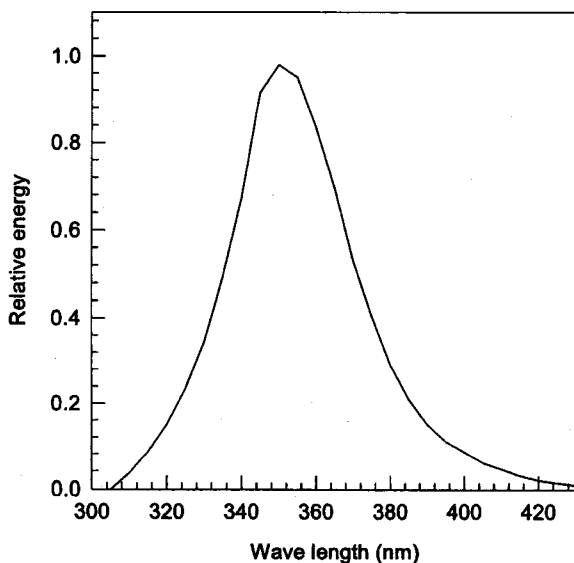


Fig. 2. Spectral energy distribution of UV lamp.

둥근 플라스크 형태로 부피는 500 ml이며 자석 교반기에 의해 반응물을 교반하였다. 실험에 사용된 자외선 램프의 파장 범위는 300-400 nm이며 최고 파장이 약 350 nm에서 나왔다. 램프의 파장과 방출되는 에너지의 크기를 Fig. 2에 보였다.

반응물 혼합조에는 TCE의 분해 반응 정도를 측정하기 위한 Cl^- 이온 전극과 반응 온도 측정을 위한 온도계가 부착되었다. TCE 분해에 의해 생성된 HCl이 수용액상에서 Cl^- 이온으로 존재하므로 이온의 양을 Cl^- 이온 전극으로 측정하여 TCE의 반응 정도를 측정하였다. 수용액상의 반응물과 생성물은 순환 펌프에 의해 연속적으로 반응기와 반응물 혼합조 사이를 순환하였다. 반응기와 반응물 혼합조의 연결은 유리 튜브를 사용하였다. 광촉매 반응 시스템은 외부의 광원이 차단되는 암실에 설치되어 있으므로 반응기에 부착된 자외선 램프의 빛만 반응의 광원으로 이용되었다. 광반응을 위해 500 g의 이온 제거 증류수(3차 증류수)에 0.2 g의 TiO_2 촉매를 첨가한 후 초음파 분산기를 이용하여 촉매가 액 중에 잘 분산되도록 하였다. 여기에 분해 반응물인 TCE를 $2.23 \times 10^{-4} \text{ g/mol}$ 을 첨가하였다(58.6 ppm). 반응속도에 영향을 주는 O_2 의 양은 반응 중 추가 공급 없이 초기 반응기내에 존재했던 공기의 양으로 일정하였으며, 광촉매 반응 온도는 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 TCE의 광분해 반응에 사용된 광촉매 TiO_2 의 투과 전자현미경(TEM) 사진을 보였다. 이들 광촉매의 결정상은 반응기 온도에 의해 결정되었으며, 입자의 크기는 기상 열분해 반응시 전구체인 TTIP의 농도에 의해 결정되었다. 반응에 유입된 TTIP의 농도가 증가하면

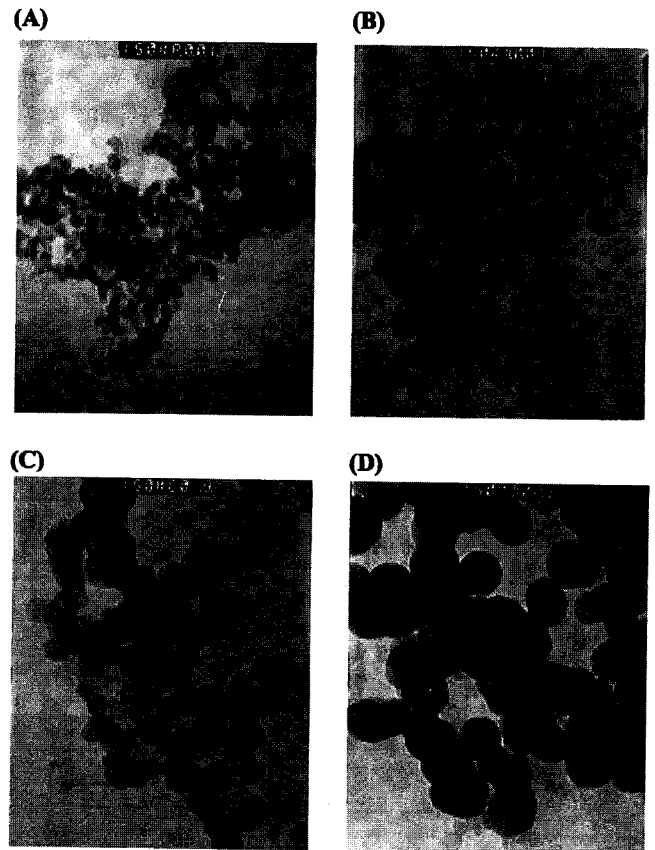
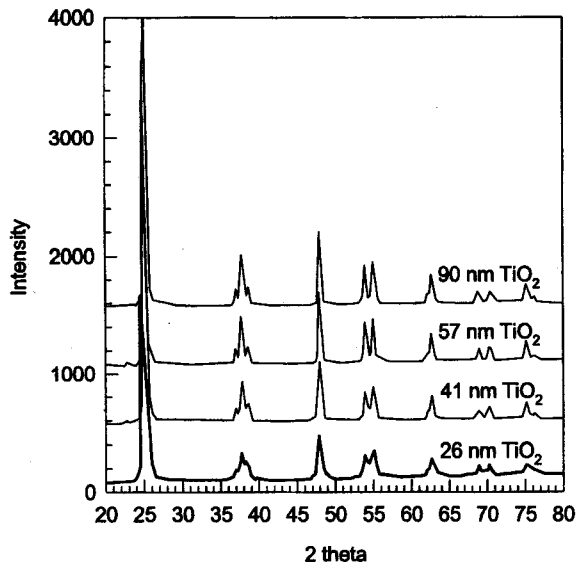


Fig. 3. TEM photographs of TiO_2 photocatalysts.

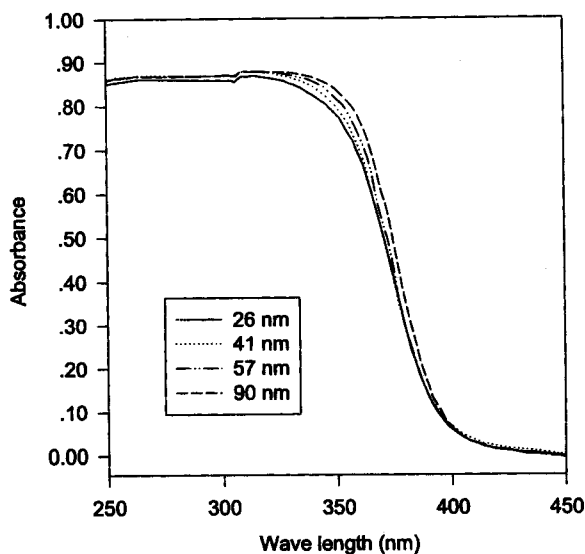
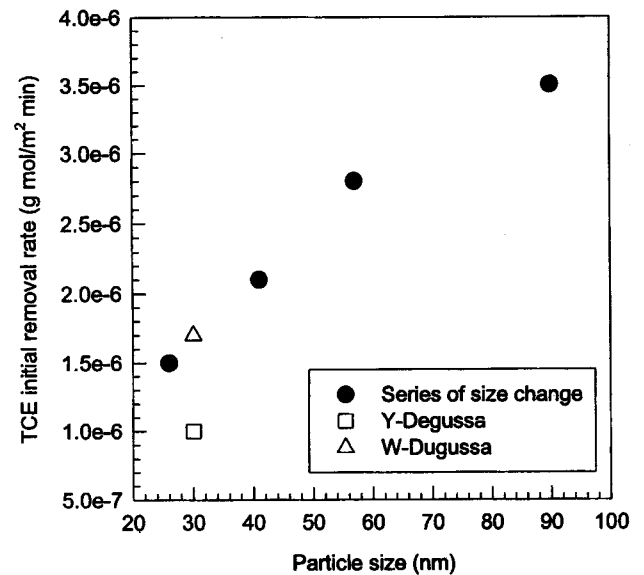
(Mean Particle Size, A=26 nm, B=41 nm, C=57 nm, D=90 nm)

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of TiO₂ photocatalysts.Table 1. Properties of TiO₂ photocatalysts

C ₇₀ (mole/ml)	d _p (nm)	Phase	S _{area} (m ² /g)
1.7×10 ⁻⁹	26	anatase	59.7
4.5×10 ⁻⁹	41	anatase	45.8
1.1×10 ⁻⁸	57	anatase	30.1
5.6×10 ⁻⁸	90	anatase	20.7

제조된 TiO₂ 촉매의 평균 입경도 증가하였다. 그림에서 보듯이 형상이 대체로 구형이며, 평균 입경이 26, 41, 57, 90 nm인 네 종류의 TiO₂ 입자를 제조하였다. 이들 입자의 결정상에 대한 정보를 얻기 위해 각 입자에 대한 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 4에서 보였듯이 생성된 입자는 모두 결정상이 anatase였다. 또한 입자의 크기 변화에 따른 촉매의 표면적을 측정하기 위해 BET법을 사용하였으며 이로 부터 입자의 크기가 작아짐에 따라 촉매의 표면적이 증가함을 확인하였다. 제조된 TiO₂ 촉매의 크기 및 BET결과 등 물리적인 성질을 Table 1에 정리하였다.

제조된 TiO₂ 촉매 입자의 크기에 따른 자외선 흡수 특성을 측정하

Fig. 5. UV absorbance spectra of TiO₂ photocatalyst particles.Fig. 6. Change in initial removal rate of TCE with size of TiO₂ photocatalyst.

였다. 측정에 사용된 장치는 모델명 Cary-4(Varian) UV/VIS spectrophotometer로서 시료는 분말상이며, 측정의 기준 물질은 BaSO₄였다. Fig. 5에 입자의 크기를 매개변수로 하여 자외선 파장 영역에 따른 TiO₂ 촉매 입자의 자외선 흡수도를 정리하였다. 입자의 크기가 작아짐에 따라 자외선 흡수 파장이 blue shift함을 보였다. 만일 입자의 크기가 10 nm 이하일 때는 입자의 크기가 작아질수록 quantum 크기 효과가 강하게 나타나 파장의 이동 정도가 크며 아울러 band gap의 변화폭도 커진다. 그러나 본 실험에 사용된 입자의 크기와 같은 영역의 입자에서는 입자의 크기 변화에 따른 quantum 크기 효과가 작은 입자에 비해 그 변화폭이 상대적으로 크지 않다. 이와 같은 현상은 Anpo[5]의 실험에서도 관찰된 바 있다.

크기가 다른 TiO₂ 입자를 광촉매로 사용하여 앞에서 언급한 자외선 램프를 광원으로 한 TCE 광분해 반응을 실시하였다. Fig. 6에 TiO₂ 광촉매 입자의 크기 변화에 따른 초기 TCE분해 속도를 보였다. 입자의 크기 감소에 따라 표면적이 증가하므로 TCE 광분해 반응속도에 있어 이 영향을 배제하기 위해 TCE 분해 반응의 초기 속도를 촉매의 비표면적 기준으로 하였다. 그림에서 검은 원(●)으로 표시된 데이터로부터 알 수 있듯이 입자의 크기가 26에서 90 nm로 증가함에 따라 촉매 단위 면적당 TCE 초기 분해 반응속도가 1.5×10^{-6} g mol/m² min에서 3.5×10^{-6} g mol/m² min로 증가하였다. Fig. 5의 자외선 흡수도에서 알 수 있듯이 350 nm 파장의 에너지 영역에서는 TiO₂ 입자의 크기가 26 nm에서 90 nm로 증가함에 따라 자외선 흡수도가 0.75에서 0.85로 증가하였다. 따라서 주파장이 350 nm인 자외선 램프의 에너지가 조사되는 경우에는 크기 26 nm 입자에서의 TCE 분해능이 크기 90 nm 입자에 비해 떨어졌다.

한편 광촉매 입자의 크기 변화에 따른 자외선 흡수율의 변화는 약 10 % 정도이지만, 광촉매 입자 크기 변화에 따른 TCE 제거 속도 변화는 약 40 %였다. 따라서 촉매 입자크기 증가에 따른 촉매 단위 면적당 TCE 제거 속도 변화가 quantum 크기 효과 이외의 요인이 부가적으로 작용했을 가능성도 존재하였다. 예를 들어 나노 크기 영역에서 입자의 크기가 작아지면 결정화 온도가 낮아지므로 같은 온도 조건에서 입자 크기에 따른 결정화도가 달라진다. 결정상의 변화에 따른 TiO₂의 특성 변화와 광촉매 반응성 변화는 문헌에 보고되어 있다[9, 10]. Fig. 4의 XRD 결과를 살펴보면 입자의 크기가 증가함에 따라

20 값의 38부근과 55 부근의 피크가 뚜렷한 모양을 갖는 것을 볼 수 있었다. 따라서 이 입자의 결정화 차이가 광촉매 반응성에 일부 영향을 주었을 것이다. 그리고 Fig. 5에 보통의 Degussa P25 TiO_2 촉매 입자(W-Degussa)와 기상에서 자외선에 의해 장시간 노출되어 surface deficiency가 발생하고, 이로 인해 TiO_2 의 특성이 달라진 Degussa P25 TiO_2 (Y-Degussa)촉매 입자의 TCE 광분해 반응속도를 함께 표시하였다. Y-Degussa의 반응성이 현저하게 느림을 알 수 있었다. 즉 표면 상태의 변화에 따라라도 광촉매 특성에 차이가 있음을 보여주었다. 결국 광촉매 입자의 크기 변화에 의해 quantum 크기 효과와 광촉매의 결정화도 및 표면 상태 등의 변화가 유발되었으며 이들 영향이 복합적으로 작용하여 TCE의 분해 반응성에 차이가 나타났음을 알 수 있었다.

4. 결 론

에어로솔 반응기에 의해 기상에서 제조된 26-90 nm 크기의 TiO_2 광촉매는 촉매 입자의 크기 감소에 따라 자외선 흡수도가 blue shift 하였다. 이는 10-100 nm 사이의 영역에서 입자의 크기에 따라 발현되는 quantum 크기 효과 때문인 것으로 추정되었다. 또한 350 nm 파장을 방사하는 자외선 램프에 의한 TCE 광분해의 촉매 단위 면적당 초기 반응속도는 촉매 입자의 크기가 증가함에 따라 증가하였다. 이 현상은 320-390 nm 영역에서 광촉매의 자외선 흡수율이 입자 크기 증가에 따라 증가하는 현상과 일치하였다.

감 사

본 연구는 학술진흥재단의 연구비 지원(연개: 제800호 2181-6)을 받아 수행되었음에 감사드리며 아울러 장비 대여를 해주신 한국원

자력연구소 조영현 연구원님께 깊은 감사를 드립니다.

사용기호

C_0 : input TTIP concentration

d_p : average diameter of particles

S_{area} : BET surface area

참고문헌

1. Loy, L. and Wolf, E. E.: *Solar Energy*, **34**(6), 455(1985).
2. Yamazaki, N. S., Nagano, K. J., Phillips, L. A., March, S. C. and Anderson, M. A.: *J. of Photochem. Photobio. A: Chem.*, **70**, 95 (1993).
3. Tanaka K., Harada, K. and Murata, S.: *Solar Energy*, **36**(2), 159 (1986).
4. Wong W. K. and Malati, M. A.: *Solar Energy*, **36**(2), 163(1986).
5. Anpo, M., Shima, T., Kodama, S. and Kubokawa, Y.: *J. Phys. Chem.*, **91**(16), 4305(1987).
6. Nedeljkovic, J. M., Patel, R. C., Kaufman, P., Pruden, C. J. and Oleary, N.: *J. of Chem. Edu.*, **70**(4), 342(1993).
7. Pruden, A. L. and Ollis, D. F.: *J. of Catalysis*, **82**, 404(1983).
8. Kim, K. Y. and Park, S. B.: *J. of Chem. Eng. Jap.*, **27**(5), 657(1994).
9. Tang, H., Prasad, K. and Sanjines, R.: *J. Appl. Phys.*, **75**(4), 2042 (1994).
10. Augustynski, J.: *Electrochimica Acta*, **38**(1), 43(1993).