

혼합용매법에 의한 구형 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 미분체의 제조 및 이소프로판올 분해 특성에 관한 연구

황운연[†] · 서진석 · 이정운 · 최진훈 · 박형상 · 김용렬* · 유승준** · 윤호성***

서강대학교 화학공학과

*대전대학교 화학공학과

**서남대학교 환경화학공학과

***한국자원연구소 자원활용 소재연구부

(2000년 2월 24일 접수, 2000년 11월 6일 채택)

Synthesis of Spherical $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Particles by Mixed Solvent Method and Photocatalytic Degradation of Iso-propanol

Un-Yeon Hwang[†], Jin-Seok Seo, Jung-woon Lee, Jin-hoon Choi, Hyung-Sang Park,
Yong-Ryul Kim*, Seung-Joon Yoo** and Ho-sung Yoon***

Department of Chemical Engineering, Sogang University

*Department of Chemical Engineering, Daejin University

**Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Seonam University

***Division of Mineral Utilization and Materials, Korea Institute of Geology, Mining & Materials

(Received 24 February 2000; accepted 6 November 2000)

요 약

광촉매의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 물리적인 특성으로는 표면의 활성점의 수와 비표면적이며, 이와같은 물리적인 특성을 조절하기 위하여 최근에 Sol-Gel법이 광촉매의 제조공정으로 주목되고 있다. 본 연구에서는 혼합용매법으로 구형의 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 계 광촉매를 제조하여 합성조건에 따른 형태조절과 조성에 따른 비표면적의 변화 및 하소온도에 따른 구조적인 변화를 SEM, BET, FTIR, XRD를 통하여 고찰하였다. 그리고 제조된 촉매의 물리적 특성과 $[\text{Ti}]/[\text{Si}]$ 의 비가 유기물 분해특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. HPC의 양이 증가함에 따라 입자의 크기가 작아지며, 전체 알콕시드의 양이 증가할수록 입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다. Ti-알콕시드의 양과 하소온도의 증가에 따라서 촉매의 비표면적이 크게 감소하였다. Ti의 조성이 증가함에 따라서 Ti-O-Si의 결합이 증가하였으며 하소온도의 증가에 따라서 400 °C까지 Ti-O-Si의 결합이 증가하다가 그 이상의 하소온도증가에 의하여 감소함을 알 수 있었다. 조성에 따른 이소프로판올 분해율은 Ti의 양이 증가함에 따라서 크게 나타났지만, 단위 Ti mole당의 분해율은 Ti의 조성이 낮아짐에 따라서 증가하였다. 하소온도가 증가함에 따라서 이소프로판올 분해율이 감소하였다. 이러한 원인은 하소온도의 증가에 따른 Ti-O-Ti결합의 증가에 기인한 활성점인 $(\text{Ti}^{3+}\text{-O})^*$ 의 감소와 비표면적의 감소에 기인한다.

Abstract – The physical properties which affect on the activity of photocatalysts are active site number and surface area, etc. Recently, to control these properties, ‘Sol-Gel’ methods are used to synthesize photocatalysts. In this study, we synthesized spherical $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ photocatalysts by mixed solvent method, and analyzed the changes in morphology of the catalysts with synthesis conditions by SEM and the changes in physical properties of the particles and the variation of the crystal structure with Ti concentration and calcination temperature by TGA, BET, FT-IR and XRD. Then we investigated the effects of the physical properties and $[\text{Ti}]/[\text{Si}]$ ratio on photocatalytic degradation of iso-propanol. The particle size was decreased with increasing HPC concentration and decreasing Ti concentration. The surface area of the catalysts was decreased by increasing Ti concentration and calcination temperature. As Ti concentration was increased, Ti-O-Si bond number was increased, and by calcination, the number was increased until 400 °C, then decreased with increasing calcination temperature. The extent of photodegradation of isopropanol was higher as photocatalysts have more Ti, but the turnover frequency of the Ti was higher as the catalysts have less Ti. Because $(\text{Ti}^{3+}\text{-O})^*$ number and the surface area of the photocatalysts are decreased by increasing calcination temperature, the photodegradation of organic material is decreased.

Key words: Photocatalyst, Crystallization, Sol-Gel Process, Mixed Solvent, Partial Hydrolysis

[†]E-mail: huy1012@channeli.net

1. 서 론

광촉매에 의한 유기물 분해공정은 기존의 방법과는 달리 광범위하게 유기 오염물질을 분해할 수 있으며, 단지 UV광을 작용 매개체로 사용함으로써 처리공정을 단순화할 수 있고, 촉매의 재사용이 가능하고, 분해된 폐수나 배출가스는 유독성이 없기 때문에 재처리과정이 필요 없다. 이외에도 기존의 GaAs나 GaP 등의 광전지를 대신하여 안정하고 내구력이 강하며, 효율이 높고 제작비용이 저렴하여 광전지 대체 물질로써의 응용이 가능하다.

광촉매 작용을 하는 물질로는 ZnO, CdS, TiO₂ 등이 있으나 ZnO나 CdS 등은 촉매작용과 함께 자신이 산화되는 단점이 있기 때문에 내구력이 강하고 광에 매우 안정한 TiO₂가 주요 연구대상이 되고 있다[1]. 그러나 순수한 TiO₂는 띠틈간격이 아니라제는 3.23 eV이고 루틸은 3.02 eV로서, 이의 에너지 영역이 주로 태양광 중에서 5%의 분율을 차지하는 자외선 영역(400 nm 이하의 파장)이고, 전하의 재결합이 빨라 광에너지 효율이 매우 낮다. 따라서 TiO₂의 광촉매로서의 성능을 향상시키기 위하여 촉매 입자표면에 매우 전도성이 높은 Pt, Au, Ag 등의 금속을 담지시켜 전자를 보다 효과적으로 trapping할 수 있게 하거나, 전하의 분리를 증가시키고, 계의 광활성의 범위를 증가시키기 위하여 TiO₂-SiO₂와 CdS-TiO₂ 등 화합물형태의 광촉매 합성과 erithrosin B[2], Ru(bpy) 등[3] 광활성을 지닌 유기활성화제를 표면에 화학적으로 흡착시키는 방법 등이 연구되고 있다.

광촉매 성능에 영향을 미치는 물리적 특성으로는 촉매의 촉매량, 파장, 온도, 광량, 비표면적과 표면의 활성점(active site)의 수이며, 최근에 광촉매의 비표면적과 표면특성을 조절하기 위하여 Sol-Gel 법이 많이 이용되고 있다[4].

일반적으로 Sol-Gel 공정에 있어서 출발물질로 많이 이용되고 있는 금속 알콕사이드의 반응속도는 금속이온의 종류에 따라 영향을 받는다. Si(OC₂H₅)₄나 W(OC₂H₅)₆의 가수분해 반응속도는 상대적으로 느리고, Zr(OC₂H₅)₄, Al(OC₂H₅)₃나 Ti(OCH(CH₃)₂)₄의 반응속도는 매우 빠르다. 금속 알콕사이드의 반응속도의 차이는 금속 이온의 전기음성도와 관계 있다. 본 연구에서 Ti 및 Si 원자의 출발물질로 사용한 titanium iso-propoxide [Ti(OCH(CH₃)₂)₄, Fluka, 이하 TIP로 표기]와 tetra ethoxy orthosilane[Si(OC₂H₅)₄, Merck Co., 99.5%, 이하 TEOS로 표기]의 부분 양전하가 각각 δ(+0.61) 및 δ(+0.32)으로[5] TEOS에 비하여 TIP의 반응속도가 매우 빠르다. 따라서 Ti-알콕사이드와 Si-알콕사이드를 사용해서 TiO₂-SiO₂ 분체를 합성

하는 경우, 두 알콕사이드의 반응속도 차이 때문에 두 알콕사이드를 동시에 풀과 반응시키면 분자수준의 균일한 내부결합을 갖는 TiO₂-SiO₂ 미분체를 합성하기 어렵다. 이러한 두 물질의 반응속도의 차이를 해결하기 위하여 반응속도가 느린 TEOS를 부분 가수분해시키거나, 반응속도가 빠른 TIP의 반응속도를 늦추기 위하여 TIP를 acetic acid나 acetyl acetone 등으로 미리 ester화시킨 후 TEOS와 반응시키는 방법들이 연구되고 있다[6].

본 연구에서는 출발물질로 사용한 TEOS와 TIP의 반응속도 조절에 의한 균일한 Ti-O-Si 결합을 갖는 미분체를 제조하기 위한 부분가수 분해법과 구형의 고비표면적을 갖는 미분체 제조가 가능한 혼합용매법을 이용하여 TiO₂-SiO₂ 광촉매를 제조하였으며, 합성조건이 미분체의 물리적 특성(입도분포, 비표면적, 조성)과 결정상 변화에 미치는 영향과 제조된 미분체의 물리적 특성(하소온도에 따른 비표면적)과 [Ti]/[Si]비가 광촉매의 이소프로판올 분해특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 미분체 제조 및 유기물 분해 실험방법

2-1. 미분체 제조

50 °C에서 실리카 원인 TEOS, n-Octanol[CH₃(CH₂)₆CH₂OH, Yakuri Pure Chemical Co., 99.5%] 및 증류수 혼합 용액에 이온 교환된 증류수로 20배 희석된 질산[HNO₃, Merck, 65%]을 촉매로 첨가하여 교반하면서 24시간 동안 반응시켜 TIP에 비해 상대적으로 반응 속도가 느린 TEOS에 대한 부분 가수분해 반응을 먼저 수행하였다. TEOS가 부분 가수분해된 용액에 TIP를 첨가한 다음 교반하면서 24시간 동안 반응시켜 Ti-O-Si 복합 알콕사이드를 제조하였다. 그리고 Ti-O-Si 복합 알콕사이드 용액의 온도를 30 °C로 하강시킨 후 입자의 생성 과정에서 액적의 분산성을 유지하기 위한 액적의 안정화제로 사용된 hydroxy propyl cellulose(Aldrich Chemical Co., Average M.W. 100,000, 이하 HPC로 표기)가 용해된 n-octanol을 반응 조건에 따라 첨가한 다음 15분간 교반하여 HPC를 용액에 균일하게 분산시켰다. 이 용액에 증류수, n-octanol, 암모니아수[NH₄OH, Junsei Chemical Co., 29%], 및 Acetonitrile[CH₃CN, Yakuri Pure Chemical Co., 99.5%] 혼합 용액을 첨가하고 1분간 격렬하게 교반한 후 1시간 동안 항온을 유지하면서 반응시켜 구형 TiO₂-SiO₂ 전미분체를 제조하였다(이하 각각의 시료를 첨가된 Ti-알콕사이드의 양에 따라 Ti 5%, Ti 10%, Ti 15% 및 Ti 30%로 표기). 반응이 종료된 후 입자는 여과 공정을 통하여 분리하고 100 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 본 연구의 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Experimental conditions

1. The effect of HPC contents

[HNO₃] = 0.45×10⁻²mol/l, [NH₄OH] = 0.14⁻¹mol/l, Acetonitrile vol% = 40, [TIP]/[TIP+TEOS] = 0.15, unit: mole

Name	Partial hydrolysis of TEOS			TIP added	Octanol+HPC		Condensation			
	TEOS	H ₂ O	Octanol	TIP	Octanol	HPC(g/l)	H ₂ O	Acetonitrile	Octanol	NH ₄ OH
HPC=0	0.01	0.01	0.15	0.00176	0.318	0	0.0472	2.3	0.7660	0.014
HPC=0.05						0.05				
HPC=0.1						0.10				
HPC=0.2						0.20				

2. The effect of alkoxide contents

[HNO₃] = 0.45×10⁻²mol/l, HPC = 0.1 g/l, Acetonitrile vol% = 40, [NH₄OH] = 0.14⁻¹mol/l unit: mole

Name	Partial hydrolysis of TEOS			TIP added	Octanol+HPC		Condensation			
	TEOS	H ₂ O	Octanol	TIP	Octanol	HPC(g/l)	H ₂ O	Acetonitrile	Octanol	NH ₄ OH
Ti 5%	0.01	0.01	0.15	0.00052	0.318	0.01	0.0321	2.3	0.7692	0.014
Ti 10%				0.00111			0.0445		0.7677	
Ti 15%				0.00176			0.0472		0.7660	
Ti 30%				0.00429			0.0572		0.7513	

2-2. 기기 분석 방법

생성된 입자의 형태와 크기 분포는 Scanning Electron Microscope (SEM, Philips 535M)을 이용하여 20 kV의 조건으로 관찰하였다. 제조된 TiO₂-SiO₂ 전미분체의 화학 조성을 고찰하기 위하여 X-Ray Fluorescence Spectrometry(XRF, Philips/PW 1480) 분석을 행하였다. 하소 온도에 따른 비표면적의 변화를 고찰하기 위하여 BET 분석(Micromeritics, ASAP, 2000, V3.01)을 행하였다. 하소 공정을 통하여 형성된 결정상을 고찰하기 위하여 조성과 온도 변화에 대한 X선 회절 분석(XRD, Rigaku, Scanning speed 1°/min, Target=CuK α , Power=30 kV, 20 mA, 10 ≤ 2θ ≤ 90)을 하였다. TiO₂-SiO₂ 미분체의 결합 상태와 하소 온도 변화에 따른 미분체 내의 결합 상태의 변화를 고찰하기 위하여 열처리된 미분체를 KBr pellet 법으로 원판형 시편을 만들어 FT-IR(MIDAC GRAMS/386) 분광기를 사용하여 400-1,400 cm⁻¹의 주파수의 범위에서 분석하였으며, 열처리된 미분체와 KBr의 무게비는 1 : 200로 고정하였다. 미분체의 열분해특성을 고찰하기 위하여 TGA(TGA2950HR, 승온 속도 5 °C/min, 분위기 Air) 실험을 하였다.

2-3. 광촉매반응 실험조건

본 연구에서 광분해 장치로 광의 투과도가 좋은 석영재질의 광분해 반응기를 사용하였으며, UV 광원으로 100 W Hg gas lamp(Eiko-Sha 400, λ>300 nm)를 사용하였으며, 반응기 온도는 35 °C로 유지하였다. 반응기의 부피는 130 ml이며, 자석교반기로 계속 교반해 주었고 반응기와 lamp와의 거리는 15 cm로 일정하게 유지하였다. 광분해 유기물질로는 iso-propanol(Carlo Erba)을 사용하였고, GC분석시 내부 표준물질로는 acetonitrile을 사용하였다. 반응용액은 iso-propanol의 농도를 100,000 ppm으로 고정 한 수용액을 사용하였으며 첨가되는 acetonitrile의 농도는 50,000 ppm으로 고정하였다. 전체 반응용액의 양은 80 ml로 하였으며 TiO₂-SiO₂ 분체의 양은 0.1 g으로 일정하게 첨가하였다. 반응 시작 전에 30분간 O₂ 가스를 50 ml/min으로 불어준 뒤 반응을 개시하였으며, 시간 별로 주사기를 이용하여 0.1 ml씩 시료를 채취하여 GC(Hewlett Packard 5890 II, 충전물 T=Porapak Q(80/100 mesh), 길이=3m(OD: 4 mm, ID: 3 mm) 분석을 하였으며, 검출기로는 Thermal conductivity detector(TCD)를 사용하였으며, 오븐 온도를 130 °C, 주입구온도를 110 °C 그리고 검출기 온도를 160 °C로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. HPC 및 알콕시드의 양이 입도의 크기 및 입도분포에 미치는 영향

Fig. 1은 혼합용매의 첨가에 의한 알콕시드의 용해도 감소에 의하여 액적상태로 상분리되는 액적을 안정화시키기 위하여 첨가된 HPC의 농도를 변화하여 제조된 최종입자의 SEM 분석결과이다. Fig. 1에 의하면 HPC가 첨가되지 않은 조건에서는 불규칙한 형태의 미분체가 제조되었으며, HPC의 농도가 0.05 g/l이상의 조건에서는 구형 입자가 제조되었으며, HPC의 농도가 증가할수록 평균 입자의 크기는 감소함을 알 수 있다. Jean과 Ring[7]은 안정화제로 HPC를 이용한 TiO₂ 미분체 제조에 관한 연구를 통하여 안정화제로 사용된 HPC는 성장과정에 있는 입자의 표면에 물리적으로 결합하고 있으며, 흡-탈착을 반복하면서 생성과정의 입자들의 응집을 방지한다고 발표하였다. Hwang[8]은 안정화제로 HPC를 첨가하고 octanol과 acetonitrile을 혼합용매로 이용한 mullite 전미분체의 제조에 관한 연구를 통하여 혼합용매법에 의한 산화물 제조공정은 혼합용매에 대한 알콕시드의 용해도 차이를 이용한 것으로 액적의 형태로 상분리된 부분과 용매화되어 있는 미반응 알콕시드의 축중합 반응에 의해 생성된 미세입자의 상호작용에 의하여 최종입자가 생성된다고 발표하였다. 따라서 Fig. 1의 (a)의 경우와 같이 HPC를 첨가하지 않은 경우 불규칙한 형태의 입자가 제조되었는데 이것은 혼합용

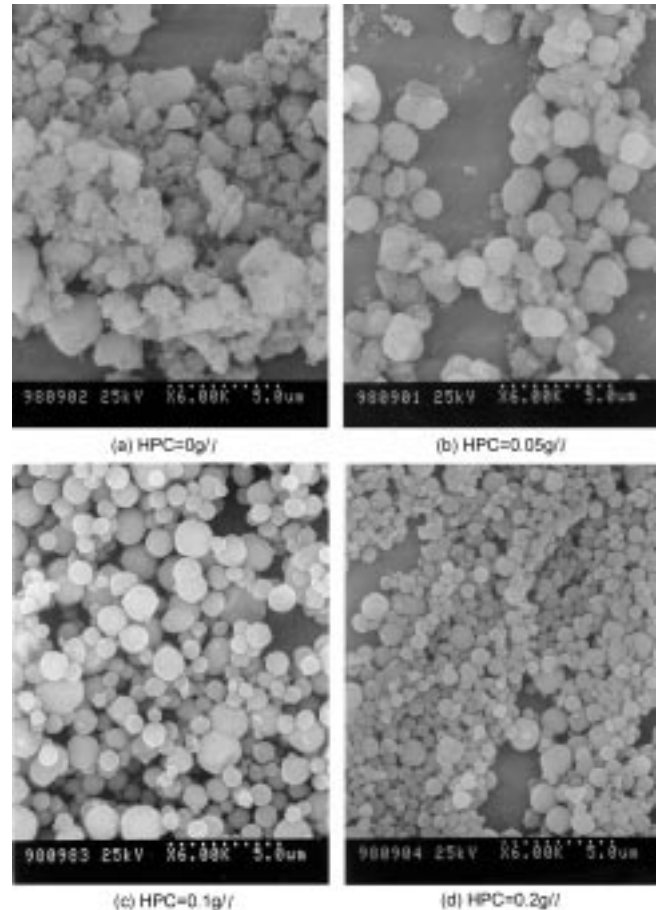


Fig. 1. Electron microscope of particles produced by different HPC contents.
(TEOS = 0.01 mol/l, [TIP]/([TIP]+[TEOS])=0.15)

매의 첨가에 의하여 액적의 형태로 상분리된 복합 알콕시드가 구형을 유지하지 못하면서 축중합 반응에 의하여 최종입자로 성장하기 때문이라고 사료된다. 또한 HPC의 양이 증가할수록 구형의 작은 입자가 제조되었는데 이와 같은 현상은 Hwang의 연구에서처럼 HPC의 양이 증가하면 액적의 형태를 상분리되어 성장하는 입자와 용매화되었던 알콕시드의 축중합 반응에 의하여 생성된 미세입자의 응집현상이 줄어들었기 때문이라고 사료된다.

Fig. 2는 일정한 TEOS농도에 대하여 TIP의 양을 변화시켜 제조된 미분체에 대한 SEM 분석 결과로서, 알콕시드의 농도가 증가할수록 최종입자의 크기는 증가하였으며 Fig. 2의 (d)와 같이 Ti-알콕시드의 조성이 30%인 조건에서 생성된 미분체의 경우에는 구형은 유지되나 표면이 매끄럽지 못한 것을 알 수 있다. Ti의 농도가 증가함에 따라서 형성된 분체의 크기가 증가한 것은 혼합용매에 대한 알콕시드의 용해도 차이에서 기인한 것으로 동일한 혼합용매가 첨가되었을 때 알콕시드의 양이 많을수록 액적으로 상분리되는 알콕시드의 양이 증가하고 동일한 교반조건에서 좀 더 큰 액적이 생성되었기 때문에 최종입자의 크기도 증가하였다고 사료된다. Fig. 2의 (d)와 같이 표면이 매끄럽지 못하고 불규칙하게 된 것은 알콕시드의 양이 많이 첨가된 경우 단위 입자당 HPC의 양이 감소하여 충분히 입체장애효과에 의한 응집방지현상이 일어나지 않아 미세 입자가 불규칙하게 응집되었기 때문이라고 사료된다.

3-2. 제조된 TiO₂-SiO₂ 분체의 조성과 물리적 특성

Table 2는 본 연구에서 제조한 분체의 조성을 XRF로 분석한 결과로

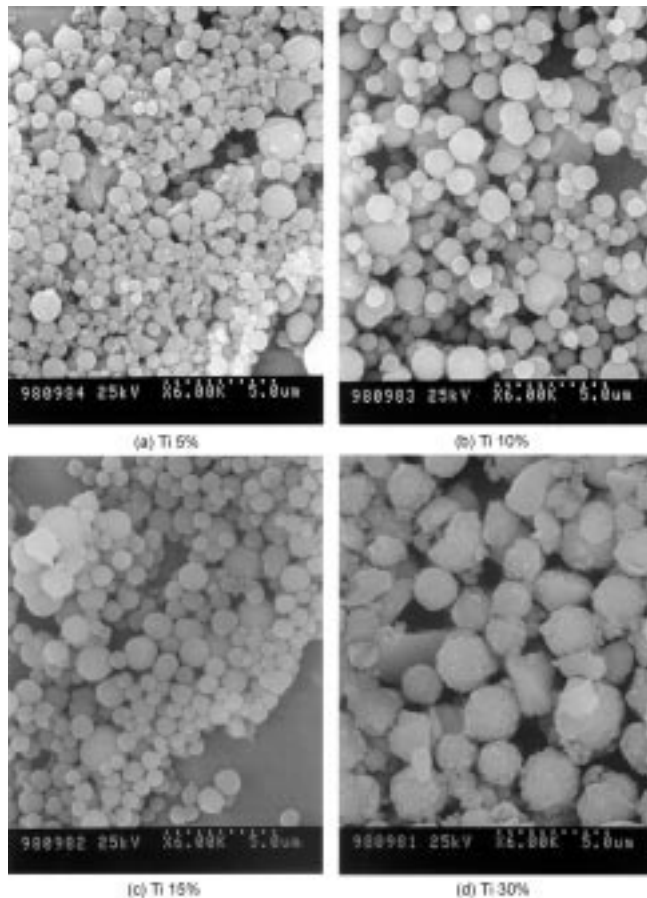


Fig. 2. Electron microscope of particles produced by different Ti-Alkoxide concentrations.
(HPC = 0.1 g/l).

Table 2. Compositions of TiO_2 - SiO_2 catalysts determined by XRF

Sample	Titanium added in reactor (mole%)	Titanium in the sample (mole%)
Ti 5%	5	7.19
Ti 10%	10	10.08
Ti 15%	15	16.11
Ti 30%	30	37.18

서 TiO_2 와 SiO_2 출발물질의 조성에 비하여 TiO_2 의 조성이 좀 더 높게 나타났는데 이와 같은 결과는 TIP에 비하여 반응성이 떨어지는 TEOS의 일부가 미반응상태로 남아있기 때문이라고 사료된다.

Fig. 3는 $[\text{Ti}]/[\text{Si}]$ 비를 변화시켜 제조한 미분체를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 600°C 까지 하소온도를 증가시키고 600°C 에서 1시간 유지시킨 시료에 대한 비표면적의 변화를 나타낸 것으로, Ti의 조성이 증가할수록 비표면적이 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 2의 SEM 분석에서와 같이 Ti의 조성이 증가할수록 평균 입자의 크기가 증가하였기 때문이라고 사료된다.

Fig. 4는 Ti 10% 시료를 100°C 에서 24시간 건조한 미분체와 $600, 700, 800, 1,000^\circ\text{C}$ 에서 하소한 시료에 대한 비표면적의 변화를 나타낸 것으로 600°C 까지 하소온도를 증가시키더라도 비표면적은 크게 감소하지 않았으나, 700°C 이상으로 온도를 증가시키자 소결 현상에 기인하여 급격한 비표면적의 감소현상이 일어남을 알 수 있다.

Fig. 5는 Ti 조성 변화에 의하여 생성된 시료에 대한 TGA 분석 결과이다. Fig. 5에 의하면 표면에 흡착된 수분과 혼합용매중 끓는점이 낮은

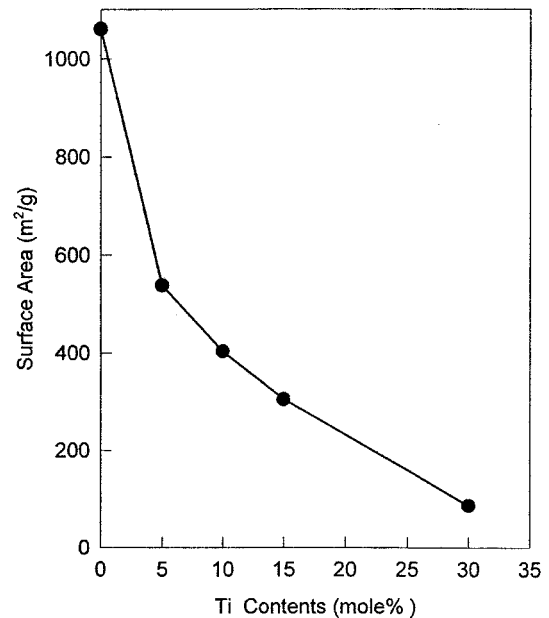


Fig. 3. BET surface area of particles produced by different Ti-Alkoxide concentrations.
(HPC = 0.1 g/l, calcination temp. = 600°C).

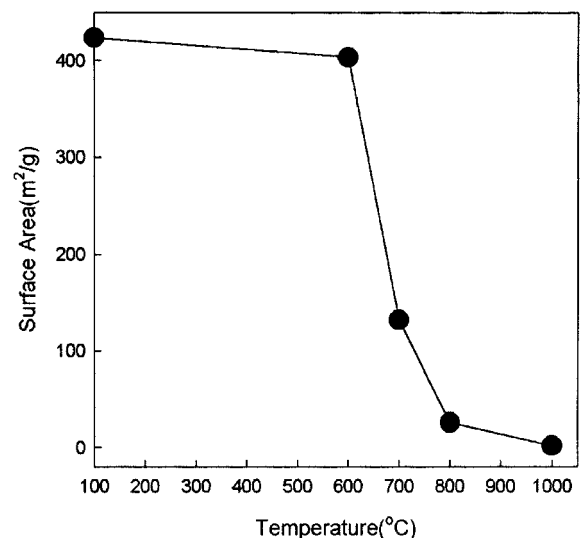


Fig. 4. BET surface area of the Ti 10% samples dried at 100°C & calcined at $600, 700, 800, 1,000^\circ\text{C}$.

acetonitrile(b.p = 82°C)의 유리에 기인한 약 200°C 까지의 1차 무게감소와 구조수, octanol(b.p = $190-199^\circ\text{C}$) 및 HPC의 유리에 의한 2차 무게 감소 현상이 Ti 조성이 감소할수록 고온에서 일어남을 알 수 있다.

3.3. FT-IR 분석 결과

Fig. 6은 조성을 변화하면서 제조된 시료를 100°C 에서 24시간 건조한 후의 FT-IR분석 결과이다. 순수한 SiO_2 의 경우 980 cm^{-1} 부근 주파수에서 Si-OH의 신축진동에 의한 흡수대와 Si-O-Si 결합의 신축진동에 의한 $1,103\text{ cm}^{-1}$ 주파수 부근에서의 흡수대가 나타나지만[9] Fig. 6에 의하면 TiO_2 - SiO_2 분체의 경우 모든 시료에서 Si-O-Si 굽힘진동에 의한 800 cm^{-1} 과 460 cm^{-1} 부근의 주파수에서의 흡수대와 $954, 1,085\text{ cm}^{-1}$ 그리고 $1,170\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 세 개의 흡수대가 나타남을 알 수 있다.

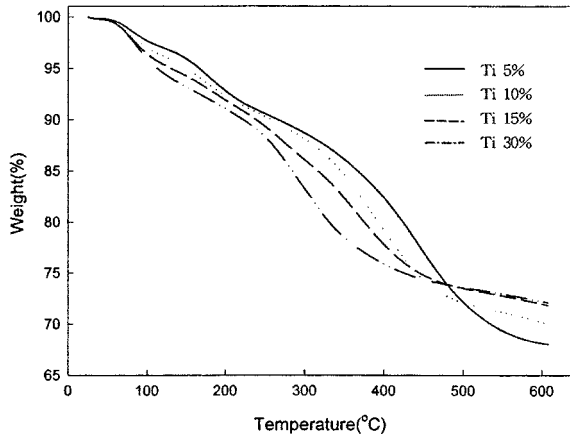


Fig. 5. TGA trace of the particles produced by different Ti-Alkoxide concentrations.
(HPC = 0.1 g/l, heating rate = 5 °C/min)

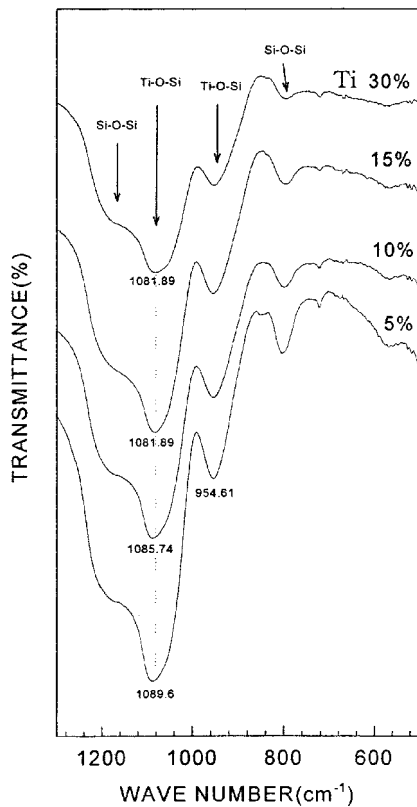


Fig. 6. FT-IR spectra of the particles produced by different Ti-Alkoxide concentrations.
(HPC = 0.1 g/l, drying condition = 100 °C, 24 hr)

Hwang[8]은 혼합용매법에 의한 구형 mullite 전미분체 제조에 관한 연구에서 유도효과에 의하여 고려대상인 관능기에 붙어있는 치환기의 전기 음성도가 작을수록 신축진동에 의한 IR 흡수대가 저주파수로 이동하여 나타난다고 발표하였다. 따라서 순수한 SiO₂에서 Si-O-Si와 Si-OH 결합의 신축진동에 의한 1,103 cm⁻¹ 및 980 cm⁻¹의 주파수 대에서의 흡수대가 1,085 cm⁻¹과 955 cm⁻¹ 주파수 부근으로 이동하여 나타난 것은 순수한 SiO₂에서 Si-O-Si 및 Si-OH 결합에 존재하는 Si와 H가 전기음성도가 낮은 Ti로 치환되었기 때문이며, (Pauling 법에 의하면 Si, H 그리고 Ti의 전기음성도는 각각 1.90, 2.20 그리고 1.54이다[10]), Si-O-Si

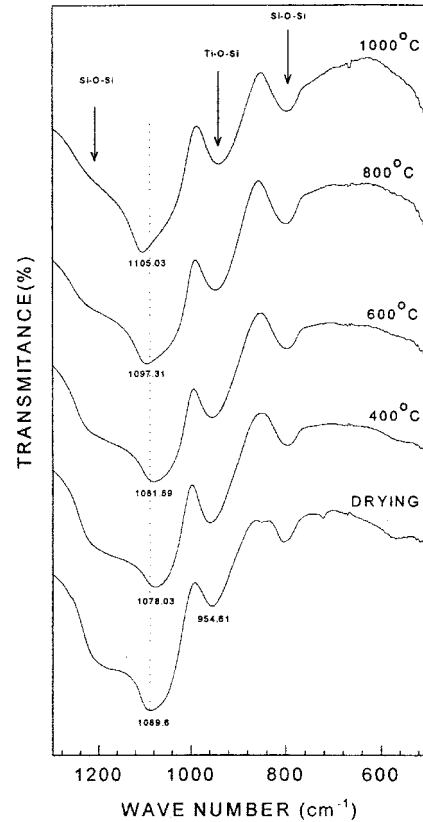


Fig. 7. FT-IR spectra of the Ti 5% samples calcined at various temperature.

결합에 기초한 것 보다 Si-OH에 기초한 흡수대의 이동이 크게 나타난 것(약 25 cm⁻¹이동)은 H와 Ti의 전기음성도 차이가 Si와 Ti의 전기음성도 차이 보다 크기 때문이라고 사료된다. 따라서 본 연구에서 제조한 미분체 내에는 Ti-O-Si 결합을 갖고 있으며, Ti-O-Si의 결합정도는 미분체 내의 Ti의 조성이 증가할수록 증가함을 알 수 있다.

Fig. 7과 8은 Ti 5% 시료와 Ti 30% 시료를 400 °C부터 200 °C간격으로 1,000 °C까지 5 °C/min의 승온속도로 하소한 후 각 온도에서 1시간 유지시킨 시료에 대한 FT-IR 분석결과로서, Si-OH 결합의 H가 Ti로 치환되어 나타난 950 cm⁻¹ 주파수에서의 흡수대는 1,000 °C에서 하소한 시료에서도 여전히 나타났으며, 이와 같은 현상은 900 °C에서의 하소에 의하여 Si-O-Ti 결합이 사라진다는 Nishide[11]와 Best 등[12]의 연구 결과와는 차이가 있음을 알 수 있다. 그리고 건조공정을 거친 시료에서의 1089.6과 1081.89 cm⁻¹의 주파수에 해당하는 흡수대가 400 °C에서 하소한 시료에서는 각각 1078.03과 1066.46 cm⁻¹의 저주파수대로 이동하여 나타났으며, 1,000 °C까지 하소 온도를 증가시키면 다시 고주파수대로 이동하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 400 °C까지 하소온도의 증가에 의한 저주파수 대로의 이동은 TiO₂-SiO₂ glass 제조에 관한 Takashi Hayasi[13]의 연구결과와 유사한 경향으로 결정수와 유기물이 유리되면서 생성된 Si-O와 Ti의 결합의 증가에 의한 현상이라고 사료된다.

동일한 온도 조건에서 건조와 하소한 시료에 대한 Fig. 7과 8의 1,065-1,103 cm⁻¹ 부근의 흡수대를 비교해 보면, 동일한 온도에서 모두 Ti가 많이 첨가된 Ti 30% 시료에서 저주파수대에서 흡수대가 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 앞에서 언급한 전기음성도가 낮은 치환기에 의한 유도효과로 Ti-알콕시드가 많이 첨가됨에 따라 미분체 내에 Ti-O-Si의 결합이 많이 존재하기 때문이라고 사료된다. 그리고 Fig. 8에 의하면 Ti-알콕사이드가 30% 첨가된 시료의 경우 800 °C의 하소에 의하여 아나타제 TiO₂ 결정 생성에 기인한 680 cm⁻¹ 부근의 주파수대에서 흡

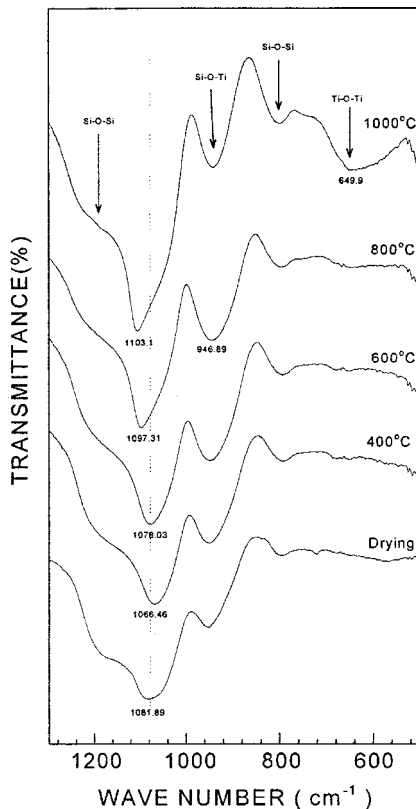


Fig. 8. FT-IR spectra of the Ti 30% samples calcined at various temperature.

수대가 나타나는 것을 알 수 있으며, 이와 같은 현상으로부터 Ti-O-Ti 결합이 생성되고 있으며, 1,000 °C의 하소에 의하여 순수한 Si-O-Si 결합에 기인한 1,103 cm⁻¹ 주파수에서의 흡수대가 나타난 것으로 보아 400 °C 이상에서는 하소 온도가 증가함에 따라 Si-O-Ti 결합이 줄어든고 Ti-O-Ti 결합이 증가함을 알 수 있다.

3-4. XRD 분석 결과

Fig. 9는 조성을 변화시켜 제조된 시료를 100 °C에서 24시간 건조한 후의 XRD 분석결과로서, 제조된 분체는 모두 비정질 상이고, $2\theta = 23$ 부근에서의 약한 peak는 전형적인 비정질 SiO₂에 의한 것이다. 그리고 조성 변화에 따른 $2\theta = 23$ 에서의 강도는 Ti의 조성이 증가하면서 감소함을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 Fig. 6의 IR 분석결과에서와 같이 Ti-알콕시드가 많이 첨가될수록 Si-O-Ti 결합이 많이 증가했기 때문이라고 사료된다. Fig. 10은 Ti 5% 시료를 400 °C에서부터 200 °C 간격으로 1,000 °C까지 하소한 시료에 대한 XRD 분석결과로 1,000 °C에서 하소하여도 결정상이 존재하지 않음을 알 수 있다. 또한 400 °C에서 하소한 시료의 경우 $2\theta = 23$ 에서의 강도가 100 °C에서 건조한 시료에 비하여 감소하였으며 400 °C이상으로 하소온도를 증가시키면 다시 강도가 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 Fig. 7의 IR 흡수대 이동에 관한 이론적 고찰에서도 언급하였듯이 400 °C로 하소온도를 증가시키면 Ti-O-Si 결합이 증가하다가 좀 더 온도를 상승시키면 Ti-O-Si 결합이 감소하고 Ti-O-Ti결합이 증가하기 때문이라고 사료되며 이와 같은 $2\theta = 23$ 에서의 강도 변화는 Ti 10%, Ti 15% 및 Ti 30%의 시료에서도 동일한 경향을 보였다. 그리고 Ti 5% 시료의 경우 1,000 °C에서 하소하여도 TiO₂의 결정상이 나타나지 않는 것은 Ti분자가 Si분자사이에 균일하게 분포하고 있으며 정량적으로 결정이 생성되기에는 Ti의 조성이 낮기 때문이라고 사료된다. 그러나 Ti 10% 및 Ti 15% 시료의 경우 1,000 °C에서의

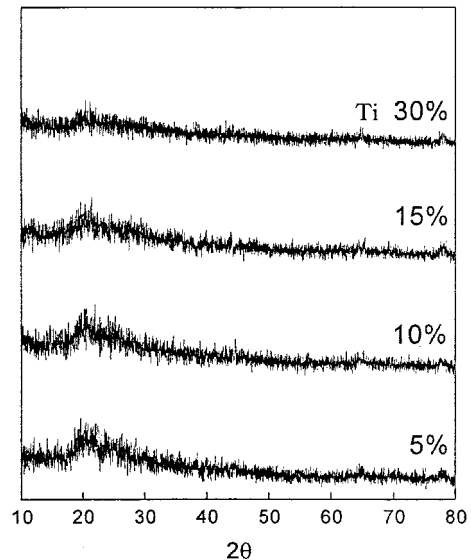


Fig. 9. XRD patterns of the particles produced by different Ti-Alkoxide concentrations and dried at 100 °C for 24 hr.

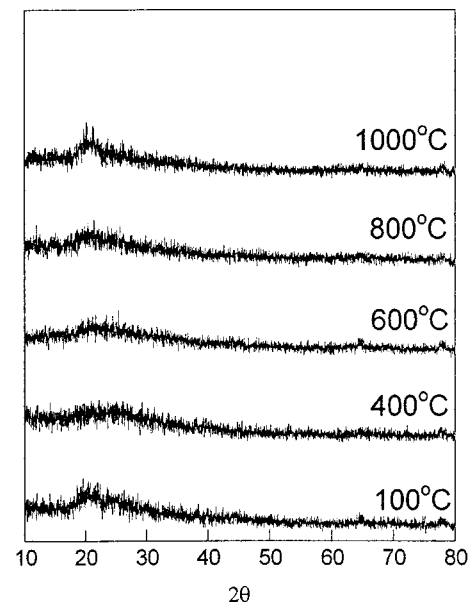


Fig. 10. XRD patterns of the Ti 5% samples calcined at various temperature.

하소에 의하여 아나타제 결정이 생성되었다.

Fig. 11은 Ti 30% 시료의 하소온도에 따른 XRD 분석 결과로서, 800 °C에서의 하소에 의하여 아나타제 결정이 나타났으며, 1,000 °C의 하소에 의하여 결정성이 향상된 아나타제상과 미약하지만 루틸상이 공존함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 8의 FT-IR 분석결과와 650 cm⁻¹ 주파수 부근에서의 흡수대 증가와 일치하는 결과이다. 따라서 TiO₂-SiO₂ 분체의 경우 모든 조성에서 하소온도를 400 °C 까지 증가시키면 Ti-O-Si 결합이 증가하다가 그 이상으로 온도를 증가시키면 Ti-O-Si 결합이 줄어들면서 Si-O-Si 와 Ti-O-Ti 결합이 증가한다고 사료된다. 또한 800 °C 이상으로 하소온도를 증가시키면, TiO₂의 결정상이 생성되며 결정도는 전체시료의 조성에 의하여 많은 영향을 받을 수 있다.

3-5. 촉매 반응특성실험

3-5-1. Ti 조성 변화에 따른 촉매활성

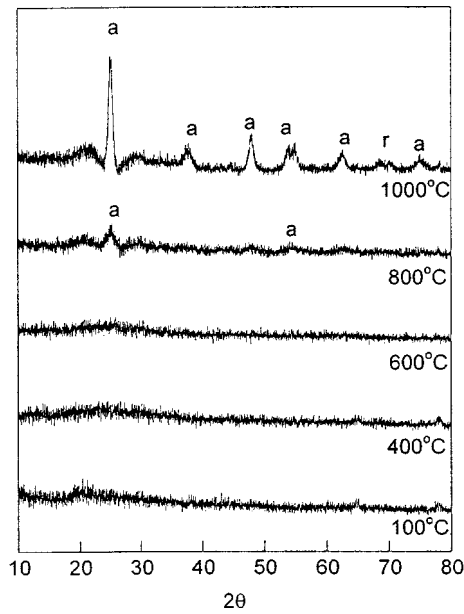


Fig. 11. XRD patterns of Ti 30% samples calcined at various temperature.

(a = anatase, r = rutile)

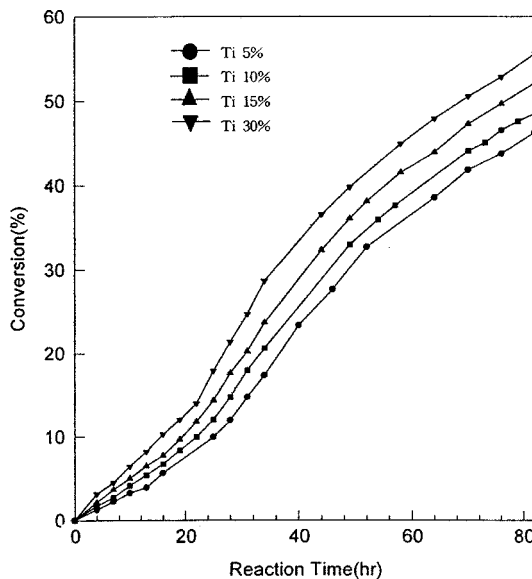


Fig. 12. Iso-propanol conversion curves of the particles produced by different Ti-Alkoxide concentrations and calcined at 600 °C.

Fig. 12는 600 °C에서 하소한 시료에 의한 iso-propanol의 광분해를 나타낸 것으로, Ti의 조성이 증가함에 따라 분해율이 증가함을 알 수 있으며, 82시간의 반응에 의해 Ti의 양에 따라 43-55% 정도의 광분해가 이루어졌음을 알 수 있다. Fig. 13은 Fig. 12에서의 전환율을 단위 Ti mole 당으로 환산한 결과로서 Ti 조성이 낮을수록 단위 Ti mole 당 전환율은 증가함을 알 수 있다. TiO₂ 결정 내에서 Ti는 6배위체로 존재하며, Ti⁴⁺로 존재하는 것이 안정하다. TiO₂가 광활성화되어 Ti⁴⁺-O⁻²결합이 (Ti³⁺-O⁻)*로 전환되며, 또한 역반응으로 (Ti³⁺-O⁻)*는 Ti⁴⁺-O⁻²결합으로 deexcitation 되기도 하며, 두 과정의 전환 속도가 광촉매의 활성에 중요한 역할을 하게 된다. Ti는 Si보다 전기적으로 양성도가 크기 때문에 (electropositive) Si-O-Si 결합과 Ti-O-Si 결합을 비교해 보면, 산소 원자의 핵심 전자결합 에너지가 감소하게 되어 Ti-O 결합은 좀 더 이온의

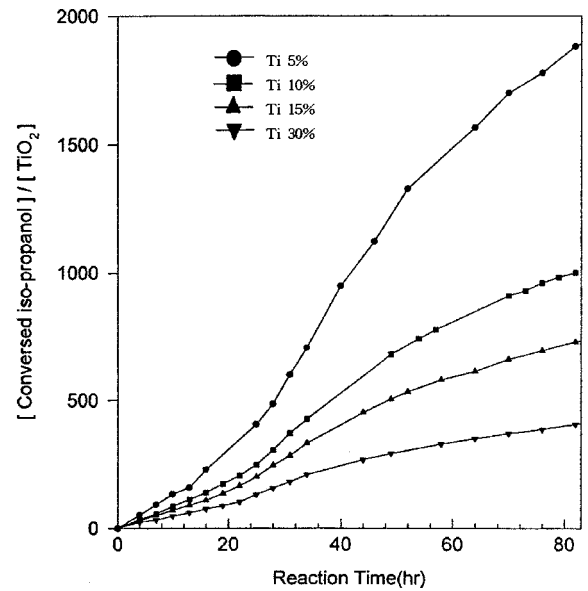


Fig. 13. Turn over frequency of the particles produced by different Ti-Alkoxide concentrations and calcined at 600 °C.

성격을 띄게 된다. 따라서 산소 원자는 좀 더 음성을 띄게 되며, 따라서 TiO₂의 조성이 낮을 수록 Ti는 SiO₂ 기질내에서 4배위를 갖는 Si와 보다 많이 이웃하게 됨으로써 6배위체 보다는 4배위체로 존재하는 비율이 증가하게 되고, 따라서 불포화된 Ti⁴⁺ 이온은 광활성화에 의하여 4배위의 (Ti³⁺-O⁻)* 구조로 안정화되며, 이처럼 불포화된 상태를 지닌 산화물 내에서는 무방사 에너지이동(radiationless energy transfer)에 의한 바닥상태로의 전이가 어렵게 된다. 따라서 전하가 산화물 내에서 스스로 활성화를 잃거나 재결합되기보다는 표면에서 화학반응을 하는 것이 더 효율적이 된다. 따라서 Fig. 13과 같이 Ti의 조성이 낮을수록 Ti 개당의 활성(turn over frequency)이 증가했다고 사료된다.

3-5-2. 하소온도에 따른 촉매활성

Fig. 14는 Ti 10% 촉매의 하소온도에 따른 iso-propanol 분해곡선으로 600, 800, 1,000 °C로 하소 온도가 증가할수록 유기물 분해 효율이 감소함을 알 수 있다. Fig. 3에 의하면 600 °C까지는 하소온도의 변화에 의

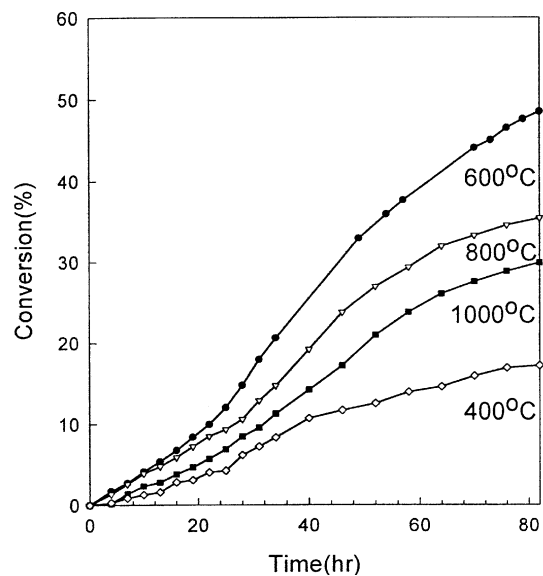


Fig. 14. Iso-propanol conversion curves of Ti 10% particles calcined at indicated temperatures.

한 비표면적의 변화는 거의 없었으며, 700 °C 이상에서 하소한 시료의 경우 비표면적이 급격히 감소함을 알 수 있다. 그리고 Fig. 7 및 8의 FT-IR 분석 및 Fig. 10과 11의 XRD 분석결과에 의하면, 600 °C 이상의 하소에 의하여 Si-O-Ti 결합은 감소하고 Si-O-Si, Ti-O-Ti의 결합은 증가함을 알 수 있다. 따라서 하소온도가 증가할수록 이소프로판올 분해효율이 감소한 것은 하소온도의 증가에 따라 유기물과 접촉할 수 있는 촉매의 비표면적이 감소하고 Ti-O-Ti 결합이 증가할수록 활성점으로 작용하는 $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)$ 의 양이 감소하기 때문이라고 사료된다. 그러나 400 °C에서 하소한 시료의 경우 하소온도에 따른 분해효율에 관한 위의 고찰 내용과 달리 분해효율이 가장 낮음을 알 수 있다. Fig. 5의 TGA 분석결과에 의하면, 400 °C에서 하소한 시료의 경우 여전히 octanol 및 HPC 등의 유기물질이 입자에 흡착되어 있음을 알 수 있으며, 이와같은 현상 때문에 iso-propanol의 분해율이 감소되었다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 TEOS의 부분가수분해 및 혼합용매법을 이용하여 여러 조성의 구형 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 광촉매를 제조하였으며, SEM, XRD, FT-IR, BET 및 광촉매 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) HPC는 입체장에 효과에 의하여 액적을 안정화시키며, HPC의 양이 증가함에 따라서 입자의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 그리고 조성 에 따른 생성입자의 입도분포 분석결과에 의하면 전체 알콕시드의 농도가 증가할수록 입자의 크기는 증가하였으나 Ti-알콕시드의 조성이 30% 정도 과량으로 첨가되면 입자 표면이 불규칙한 입자가 제조되었다.

(2) Ti-알콕시드의 양과 하소 온도가 증가할수록 비표면적은 감소하였으며, Ti 조성이 낮을수록 미세세공이 많이 존재하였으며, 유기물의 산화에 의한 무게감소의 현상이 고온에서 일어났다.

(3) 시료의 조성과 하소온도에 따른 FT-IR 분석과 XRD 분석을 통하여 본 연구에서 제조한 미분체 내에는 Ti-O-Si 결합을 갖고 있으며, 결합정도는 Ti의 조성이 증가할수록 증가하였다. 또한 400 °C까지 하소온도를 증가시키면 Ti-O-Si 결합이 증가하였으며, 1,000 °C까지 하소온도

가 증가할수록 Si-O-Ti 결합은 감소하였고, Ti-O-Ti 및 Si-O-Si 결합은 증가하였다. 그리고 15% 이상의 Ti-알콕시드가 첨가된 시료의 1,000 °C의 하소에 의하여 TiO_2 에 의한 결정이(anatase, rutile)이 생성되었다.

(4) 유기물 분해율은 Ti의 양이 증가함에 따라서 크게 나타났지만, 단위 Ti mole 당의 분해율은 Ti의 조성분율이 감소할수록 증가하였다. 600 °C 이상의 하소온도에 따른 유기물 분해효율은 하소온도가 증가함에 따라서 감소함을 알 수 있었고, 이와같은 현상은 하소온도의 증가에 따른 Ti-O-Ti결합의 증가에 기인한 활성점인 $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)$ 의 양과 비표면적 감소에 따른 촉매와 유기물의 접촉면적의 감소에 기인한 결과이다.

참고문헌

1. Linsebigler, A. L. and Guanguan, L.: *Chem. Rev.*, **95**, 735(1995).
2. Kamat, P. and Fox, M. A.: *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 379(1992).
3. Vlachopoulos, N., Liska, P. and Gratzel, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1216(1988).
4. Kato, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 34(1992).
5. Livage, J., Henry, M. and Sanchez, C.: "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides," in *Progress in Solid State Chemistry*, **18**, 259 (1988).
6. Dutoit, D. C. M. and Schunneider, M.: *J. Catal.*, **153**, 165(1995).
7. Jean, J. H. and Ring, T. A.: *Colloids and Surfaces*, **29**, 273(1988).
8. Hwang, U. Y.: Ph. D. Dissertation, Sogang Univ., Seoul, Korea(1998).
9. Schraml-Marth, M., Walther, K. L. and Wokaun, A.: *J. Non-cryst. Sol.*, **143**, 93(1992).
10. Pauling, L.: "The Nature of the Chemical Bond," 3rd., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 93(1960).
11. Nishide, T., Mizukami, F. and Yamaguchi, H.: *J. Sol-gel sci. Technol.*, **1**, 113(1994).
12. Best, M. F. and Condrate, Sr. R. A.: *J. Mater. sci. Lett.*, **4**, 994(1958).
13. Takashi, H. and Hajime, S.: *J. Mat. Sci.*, **18**, 3137(1983).