

수열합성법에 의한 TiO_2 분말 제조와 광촉매 특성

김석현* · 정상구* · 나석은* · 김시영** · 주창식*[†]

*부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100

**부경대학교 기계시스템공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
(2012년 11월 14일 접수, 2012년 12월 18일 채택)

Preparation of TiO_2 Powder by Hydrothermal Precipitation Method and their Photocatalytic Properties

Seok-Hyeon Kim*, Sang-Gu Jeong*, Seok-En Na*, Si-Young Kim** and Chang-Sik Ju*[†]

*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

**Department of Mechanical System Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received 14 November 2012; accepted 18 December 2012)

요 약

본 연구에서는 Titanium(IV) sulfate($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)와 암모니아수로부터 수열합성법을 이용하여 비교적 낮은 합성온도 (80~100 °C)와 상압에서 소성과정을 거치지 않고 TiO_2 분말을 제조하였고, TiO_2 제조 시 반응온도, 반응물의 초기농도, 혼합용액의 pH와 같은 반응조건에 따른 TiO_2 입자의 결정구조와 입자분포, 형상 등과 같은 물리적 특성을 고찰하였다. 제조한 시료는 UV 조사 하에 Brilliant Blue FCF(BB-FCF)의 광분해 실험을 실시하여 광분해 성능과 DRS 분석을 통해 광촉매 활성을 비교하였다. 제조한 시료의 물성은 XRD, SEM, PL, 입도분포 측정을 통하여 확인하였다. Titanium(IV) sulfate($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)의 초기농도가 증가할수록 TiO_2 의 평균 입자크기와 결정화도는 증가하였고 광촉매 활성은 감소하였다. 혼합용액의 pH가 높을수록 평균 입자크기는 감소하였고 광촉매 활성은 증가하였다. 반응온도가 높을수록 결정화도와 광촉매 활성은 증가하였다. 이상의 결과들로부터 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 와 암모니아수를 이용한 비교적 낮은 합성온도와 상압에서의 수열합성법으로도 순수한 anatase 결정구조의 TiO_2 가 제조됨을 확인할 수 있었다.

Abstract – TiO_2 powders were prepared from titanium (IV) sulfate ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) solution using ammonia solution at low reaction temperature (80~100 °C) and atmospheric pressure by hydrothermal precipitation method without calcination. The effect of reaction conditions, such as reaction temperature, initial concentration of titanium (IV) sulfate ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) solution, pH of mixture solution and the physical properties of the prepared TiO_2 , such as crystallite structure, crystallite size were investigated. The photocatalytic activity of prepared TiO_2 was tested by the photolysis of brilliant blue FCF (BB-FCF) under the UV and the analysis of UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The physical properties of prepared TiO_2 were examined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence spectrometer (PL), particle size distribution measurements. The crystallite size and crystallinity of prepared TiO_2 increased with increasing titanium (IV) sulfate ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) concentration, but photocatalytic activity decreased. The crystallite size decreased with increasing pH of mixture solution, but photocatalytic activity increased. The crystallinity and photocatalytic activity increased with increasing reaction temperature. The results showed that anatase type TiO_2 could be prepared by hydrothermal precipitation method using titanium (IV) sulfate ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) solution and ammonia solution at low reaction temperature and atmospheric pressure without calcination.

Key words: Titanium Dioxide, Hydrothermal Precipitation, Photocatalytic Decomposition, Brilliant Blue FCF

1. 서 론

TiO_2 는 현재 공업적으로 광촉매로써 가장 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 학문적인 면에서도 활발한 연구가 진행되고 있는 금속산

화물이다. TiO_2 가 광촉매로 가장 각광을 받는 것은 굴절률과 유전 상수가 높을 뿐만 아니라 타 재료에 비해 높은 화학 및 물리적 안정성, 광부식에 대한 높은 저항력, 무독성, 저렴한 가격을 가지고 있고 400 nm 이하의 광원 조사에 의해 형성된 TiO_2 의 전자 대 정공의 산화력이 대단히 높기 때문에 반영구적으로 사용할 수 있고 이러한 광촉매 산화 반응을 이용하여 여러 분야에 응용할 수 있기 때

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csju@pknu.ac.kr

문에 페인트나 화장품의 백색 안료, 센서, 배터리, 촉매분야, 태양전지나 물과 공기 중의 유기오염물질의 광분해와 항균, 방오 및 방취 등 광범위하게 사용되고 있다[1,2].

TiO₂에는 brookite, anatase, rutile과 같은 3가지 결정상이 있는데, 각각 다른 결정구조와 특성을 지니고 있다. brookite 결정상은 매우 불안정하며, 고온으로 합성해야 하는 어려움 때문에 실용화 측면에서 많은 제약이 따르고, rutile 결정상은 높은 반사율과 화학적인 안정성 등 때문에 안료용이나 코팅용으로 사용되고 있으며 광촉매 특성을 가지고 있다. anatase 결정상은 rutile 결정상보다 더 높은 밴드 갭을 가지고 있기 때문에 전자와 정공의 재결합(electron-hole recombination) 확률이 더 적고, 강한 산화력에 의한 광촉매 활성이 rutile 결정상보다 더 좋은 것으로 알려져 있기 때문에 일반적으로 anatase 결정상이 광촉매 소재로써 주로 사용되고 있다[3]. 이러한 TiO₂는 여러 가지 방법으로 제조되고 있다. TiO₂의 제조방법으로는 화학반응을 이용하는 화학적 방법과 분쇄, 용매증발법과 같은 물리적 방법이 있다. 화학적 방법은 sol-gel법[4-6], 마이크로에멀전법[7,8], 수열합성법[9-11], 침전제 적하법[12], 고분자 첨가법[13] 등이 있다.

광촉매 효과는 반응조건, 결정의 크기, 비표면적, 각 성분의 몰비 등 여러 조건의 영향을 받기 때문에 제조방법이 큰 변수가 된다. sol-gel법은 티타늄 전구체의 가수분해 및 응축반응을 통하여 형성된 생성물을 열처리하여 나노입자를 형성하는 방법으로 낮은 온도에서 기계적 또는 화학적으로 안정한 균일상을 만들 수 있고, 화학적 조성비의 조절도 가능하지만 고온의 열처리공정으로 인한 입자응집 및 비표면적 감소 등 여러 가지의 단점을 가지고 있다. 그러나 수열합성법은 비정질 형태의 티타늄 수화물 또는 액상 상태의 티타늄 전구체를 고온, 고압에서 가열하는 두 단계의 공정을 거쳐 TiO₂ 결정상을 얻는 방법으로 sol-gel법의 열처리온도보다는 낮은 온도를 사용하고 가열동안 입자의 응집이 없이 안정한 anatase 결정상을 얻을 수 있다는 장점이 있다[4]. 위의 두 가지 방법에 의한 TiO₂ 분말 제조연구에 의하면 상온에서 제조한 경우 결정성이 낮거나 비정질상이 얻어지므로 결정성을 높이기 위해서 소성 공정이 필요하게 되고 소성 과정에서 입자의 소결 현상으로 인한 비표면적 감소를 초래한다. 따라서 비교적 저온에서 결정성이 우수한 TiO₂ 분말의 제조법은 효과적인 광촉매 개발에 있어 중요한 공정이다[13].

본 연구에서는 TiO₂ 분말을 제조하기 위해 두 단계의 공정을 거쳐서 TiO₂ 결정상을 얻는 기존의 수열합성법 대신 소성과정의 온도보다 비교적 낮은 합성온도에서 전구체인 titanium(IV) sulfate 수용액 (Ti(SO₄)₂)에 암모니아수(NH₄OH)를 일정한 속도로 적하하는 방법을 이용하여 Ti(OH)₄의 중간상 형성없이 TiO₂ 결정상을 직접 생성시켜 이를 여과, 80 °C에서 건조시킴으로써 소성공정이 없는 한 단계의 수열합성법으로 TiO₂ 분말을 제조하였다. TiO₂ 분말 제조과정에서 전구체의 농도와 반응온도, 혼합 용액의 pH 변화에 따른 TiO₂ 입자의 결정화도, 평균 입자 크기 및 형상, 분광학적 특성 및 제조된 TiO₂ 입자의 광촉매 분해 특성에 대한 연구를 실시하였다.

2. 실험

2-1. TiO₂의 제조

TiO₂ 분말은 Fig. 1과 같은 회분식 합성장치를 이용하여 산성의 Ti(SO₄)₂ 수용액에 암모니아수를 첨가, 반응시켜 직접 TiO₂를 얻는



Fig. 1. Experimental apparatus for TiO₂ precipitation synthesis.

수열 침전합성법으로 제조하였다.

제조장치는 1,000 mL 크기의 pyrex 재질로 된 분리형 4구 플라스크 반응기에 온도계, 교반기, pH 미터기를 설치하고, 반응 수용액의 증발을 방지하기 위한 냉각기와 반응용액 주입용 테프론 개폐구를 설치한 후 1kW 용량의 mantle heater에 설치하였다. 합성장치에 Ti(SO₄)₂ 수용액(Kanto chemical co. Inc., Japan) 300 mL를 넣고 일정 온도로 유지하고 교반 하에 주입용 개폐구를 통해 일정 농도의 암모니아수(Junsei, Japan)를 반응기에 1회용 피펫으로 여러 차례에 걸쳐 분사하듯이 분무 주입하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응 중 혼합용액의 pH 변화를 관찰하면서 암모니아수를 이용하여 혼합 용액의 pH를 일정하게 유지하였다. 반응 후 생성된 침전물은 진공여과장치를 이용하여 0.45 μm 크기의 막여과지로 여과한 후 진공건조기로 80 °C에서 24시간 건조하여 TiO₂ 분말을 제조하였다.

반응온도 100 °C, 혼합용액의 pH=12로 고정된 반응조건 하에서 Ti(SO₄)₂ 수용액 농도를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 M로 변화시켜 TiO₂ 분말을 제조하여 Ti(SO₄)₂ 수용액의 농도변화에 따른 제조특성을 확인하였고, Ti(SO₄)₂ 수용액 농도 1.0 M, 반응온도 100 °C로 고정된 반응 조건 하에서 혼합용액의 pH를 pH 6.0, 8.0, 10.0, 12.0로 달리하여 TiO₂ 분말을 제조하여 혼합용액의 pH에 따른 제조특성을 확인하였다. 그리고 혼합용액의 pH 8.0, Ti(SO₄)₂ 수용액 농도 1.0 M로 고정된 조건 하에서 반응 수용액의 온도를 80, 90, 100로 변화시키면서 TiO₂ 분말을 제조하여 반응온도에 따른 TiO₂ 분말의 제조특성을 확인하였다.

제조된 시료들의 결정성과 정성분석을 위해서 X선 회절기(XRD, Rigaku D/MAX 2500, Japan)를 이용하였다. 각각 시료의 표면 상태 이미지와 결정형상은 SEM (Hitachi S-2700, Japan)을 사용하여 관찰하였고, 흡광도 및 광촉매 활성을 알아보기 위해 UV-VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS, Varian Cray 100, USA)분석을 실시하였고, 시료들의 분광학적 특성을 살펴보기 위해 Photoluminescence spectrophotometer (PL, Hitachi F-4500, Fluorescence spectrophotometer, Japan)분석, 입도분포 측정기(SALD-2001)를 사용하여 제조된 시료의 평균입자크기를 측정하였다.

2-2. Brilliant Blue FCF의 광분해

제조된 TiO₂ 분말의 광촉매로서의 성능은 슬론산계 음이온 구조를 가지는 청색 색소인 BB-FCF를 반응물로한 광촉매 분해 실험으로

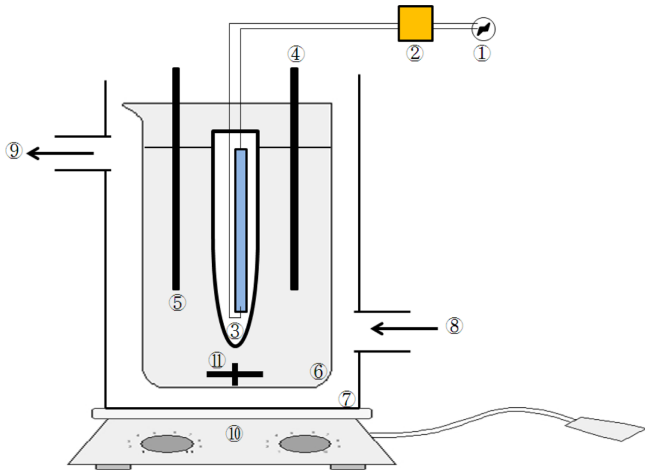


Fig. 2. Photocatalytic degradation apparatus.

- | | |
|-----------------|----------------------|
| 1. Power | 7. Water jacket |
| 2. Power supply | 8. Water inlet |
| 3. UV-lamp | 9. Water outlet |
| 4. Thermometer | 10. Magnetic stirrer |
| 5. Sampling pot | 11. Spin bar |
| 6. Reactor | |

확인하였는데, 광분해 실험장치는 Fig. 2와 같이 제작하여 광분해 실험을 수행하였다[14,15].

실험장치는 1,000 mL 크기의 원통형 유리 반응기와 주파장 254 nm, 출력 4W인 침지형 램프(Philips, UV-C형) 및 자석식 교반기 등 세 부분으로 구성된 장치를 자외선의 외부 유출과 외부광의 유입을 방지하기 위해 밀폐된 스티로폼 챔버 내에 설치하였다.

반응물의 초기농도는 20 ppm, 촉매의 첨가량은 1 g/L로 일정하게 하여 실험하였다. 반응물은 일정 시간마다 채취하여 UV분광도계(Jasco, V-570, Japan)를 이용하여 파장 628 nm에서 BB-FCF의 잔류농도를 측정하였다. 시료 채취시 UV 램프를 끄고 시료를 채취한 후 즉시 UV 램프의 전원을 켜서 반응의 연속성을 유지하고자 하였고, 반응기 외벽에 jacket을 설치하여 냉각수를 흘리며 반응기 온도를 30 °C로 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TiO₂촉매의 제조 특성

3-1-1. 제조 조건에 따른 TiO₂ 입자의 결정성과 형상

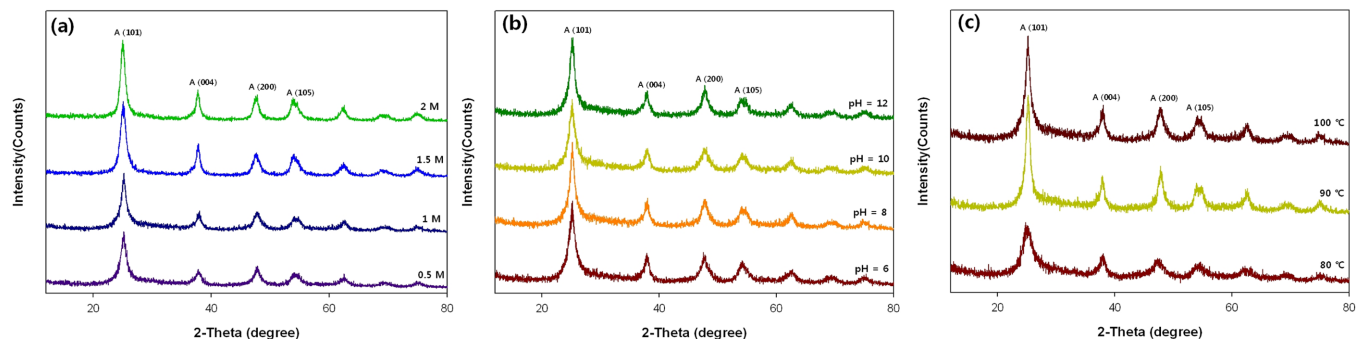


Fig. 3. XRD patterns for TiO₂ powder obtained at different conditions: (a) temperature 100 °C, pH 8.0, different Ti(SO₄)₂ concentration, (b) temperature 100 °C, concentration of Ti(SO₄)₂ 1.0 M, different pH and (c) pH 8.0, concentration of Ti(SO₄)₂ 1.0 M, different temperature.

제조한 TiO₂ 분말 시료의 결정구조를 X선 회절기를 이용하여 확인하였으며 이에 대한 결과를 Fig. 3에 제시하였다. Fig. 3에서 나타난 것과 같이 TiO₂의 Anatase 결정구조(JCPDS card No. 21-1272)를 나타내는 회절각 2θ=25.38(101), 38.14(004), 48.04(200), 55.02(105)의 뚜렷한 피크를 보여준다. 이는 제조된 TiO₂ 분말이 모두 rutile 결정구조없이 순수한 anatase 결정구조를 갖는 TiO₂가 제조되었음을 확인할 수 있다. Woo와 Kim[16]과 Kim[17]은 TiO₂ 침전체를 구성하는 일차입자 모양이 SO₄²⁻와 같은 음이온의 영향으로 침상에서 구상으로 변화함에 따라 침전되는 일차입자들 사이의 모세관 힘을 약화시키게 되고 그 약화된 힘으로 인해 rutile상을 형성시키는 대신 anatase상의 결정구조 형성을 가능하게 한다고 보고하였다. 본 연구의 XRD 결과 역시 Woo와 Kim[16]과 Kim[17]의 연구와 같이 SO₄²⁻의 영향으로 인해 순수한 anatase 결정구조의 TiO₂가 제조되었다고 판단된다.

Fig. 3(a)는 Ti(SO₄)₂ 수용액의 초기농도 변화에 따라 제조된 TiO₂ 입자, Fig. 3(b)는 혼합용액의 pH 변화에 따라 제조된 TiO₂ 입자, 그리고 Fig. 3(c)에서는 반응온도변화에 따라 제조된 TiO₂ 입자의 XRD 분석결과를 나타내었다. XRD 분석결과에서 결정화도가 클수록 주요피크의 크기가 크고 날카로운 모양을 띄게 된다.

Fig. 3(a)를 보면 Ti(SO₄)₂ 수용액의 초기농도가 증가함에 따라 TiO₂ 결정성이 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 Ti(SO₄)₂ 수용액의 농도가 증가할수록 결정의 핵생성이 많아 이로 인해 결정의 양과 결정화도가 증가하는 것으로 판단된다. Fig. 3(b)의 XRD 분석결과에서 혼합용액의 pH가 결정화도에 미치는 영향은 적은 것으로 보여진다. 반면 Fig. 3(c)를 보면 반응온도 90 °C에서 제조된 TiO₂ 분말이 80 °C이나 100 °C에서 제조된 TiO₂ 분말보다 결정화도가 큰 것을 알 수 있다. 이는 반응온도가 증가함에 따라 가수분해반응이 촉진되어 침전되는 TiO₂의 결정성이 증가되었을 것이라 생각된다. 그렇지만 반응온도 100 °C에서 제조된 TiO₂의 결정화도가 90 °C에서 제조된 TiO₂ 결정화도보다 작은 것은 반응온도가 높아 물이 증발했다가 응축기에서 응축됨에 따라 가수분해반응을 저해했기 때문이라 판단된다.

Fig. 4에는 Ti(SO₄)₂ 수용액의 농도를 1.0M, 반응온도 100 °C로 고정화 후 혼합용액의 pH에 따라 제조한 TiO₂ 분말의 SEM 분석결과이다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 혼합용액의 pH에 따라 제조된 TiO₂ 분말의 형상은 불규칙상으로 보여진다. Kim 등[9]의 연구에서는 수열합성 시 알칼리 환경은 입자의 형상을 구형에서 침상으로 변화시킨다고 보고하였지만 본 연구에서는 수열합성법으로 TiO₂ 분말을 제

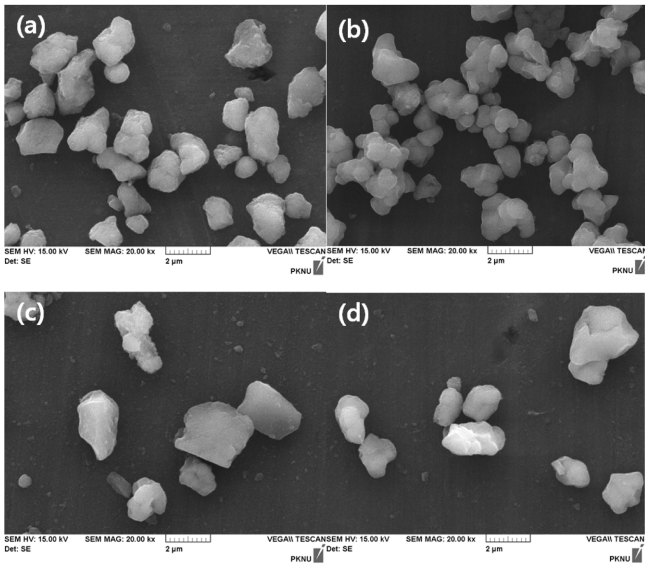


Fig. 4. SEM images of TiO_2 powders synthesized at temperature 100°C , concentration of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 1.0 M, different pH condition: (a) pH 6.0, (b) pH 8.0, (c) pH 10.0, (d) pH 12.0.

조하였지만 소성과정을 거치지 않기 위해 TiO_2 수화물의 생성과 동시에 TiO_2 로 합성시킴에 따라서 TiO_2 입자들이 응집되어 불규칙한 형상으로 TiO_2 가 합성된 것이라 생각한다. 혼합용액의 pH 변화에 따라 제조한 TiO_2 분말뿐만 아니라 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 수용액 농도, 온도를 변화시켜 제조한 TiO_2 분말 모두 동일한 불규칙한 형을 나타내었다.

3-1-2. 제조조건이 TiO_2 입자크기에 미치는 영향

수열합성법에 의한 TiO_2 의 합성에서 제조조건에 따른 입자의 크기를 입도분포측정기를 통하여 확인하였고, 먼저 전구체인 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 의 농도변화에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 수용액 농도가 증가함에 따라 TiO_2 평균입자크기가 증가함을 알 수 있고, 이러한 결과는 TiO_2 합성 시 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 수용액의 농도가 증가할수록 TiO_2 입자 생성속도가 빨라지고 이에 따라 큰 비표면적을 갖는 작은 크기의 TiO_2 들이 서

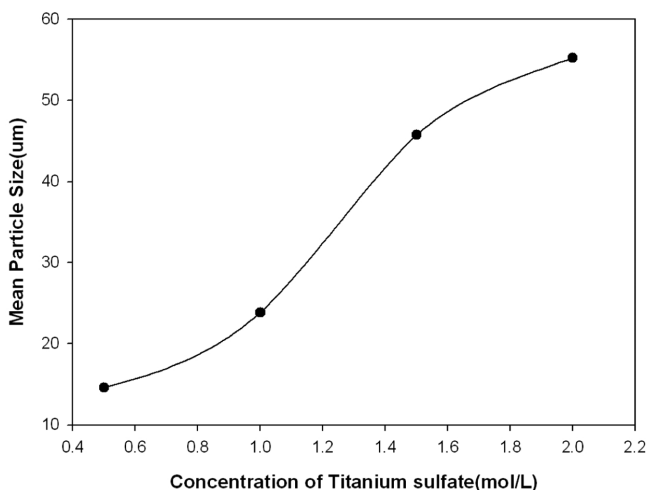


Fig. 5. The effect of concentration of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ on the mean particle size of TiO_2 (pH=8.0, temperature= 100°C).

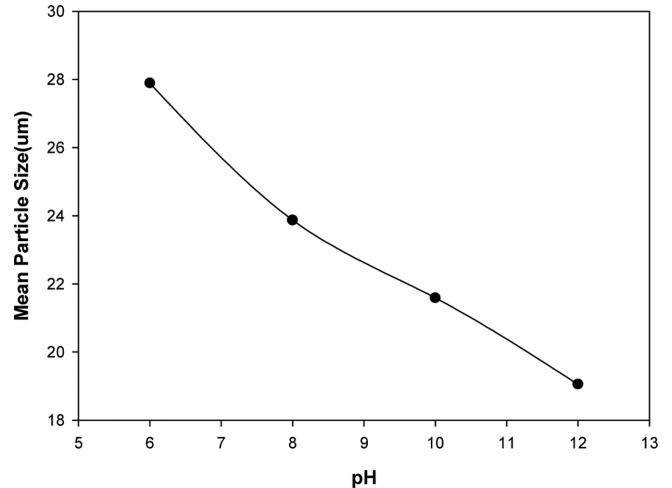


Fig. 6. The effect of pH on the mean particle size of TiO_2 (concentration of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ =1.0 M, temperature= 100°C).

로 응집되기 때문에 입자크기가 증가하는 것으로 사료된다.

혼합용액의 pH를 달리하여 제조된 TiO_2 분말의 평균입자크기의 변화는 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 혼합용액의 pH가 증가할수록 TiO_2 분말의 평균입자크기는 감소하는 것을 알 수 있다. Lee 등[2]은 TiCl_4 에 NH_4HCO_3 를 첨가하여 TiO_2 를 제조한 연구에서 침전반응에 의해 생성된 TiO_2 의 큰 비표면적으로 인해 석출매체가 분해되어 생성된 NH_4^+ 이온이 TiO_2 의 음으로 하전된 표면에 흡착되어 TiO_2 입자의 성장을 저해하기 때문으로 보고하였다. Fig. 6에서 나타난 결과도 혼합용액의 pH를 증가시키기 위해 첨가한 암모니아수의 NH_4^+ 이온이 Lee 등[2]의 연구에서와 같이 TiO_2 의 음으로 하전된 표면에 흡착되어 결정성장을 억제하기 때문으로 판단된다.

반응온도를 변화시켜 제조한 TiO_2 분말의 평균입자크기의 변화는 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 확인할 수 있듯이 반응온도 80°C 에서 입자크기가 가장 크다. 이는 반응온도가 증가할수록 생성된 입자 사이의 응집이 적게 발생되어 입자크기가 작아진 것으로 판단된다.

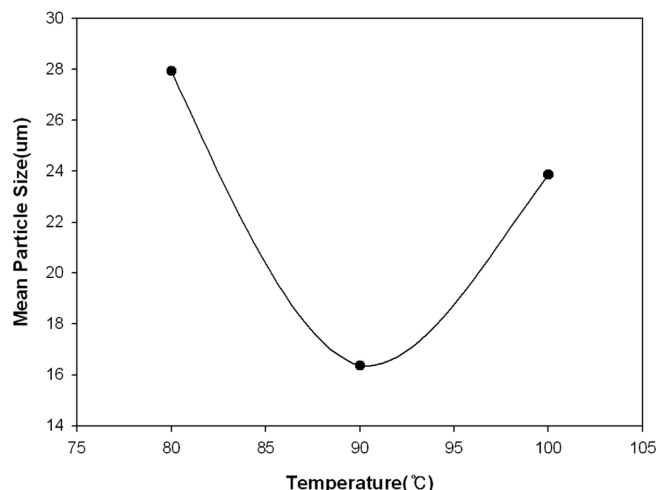


Fig. 7. The effect of temperature on the mean particle size of TiO_2 (concentration of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 1.0 M, pH=8.0).

반면 반응온도가 100°C 로 증가했음에도 입자크기가 커진 것은 제조과정 중 100°C 의 분위기에서 물의 증발과 응축기에서의 응축을 반복함으로써 가수분해반응을 저해하여 평균입자크기가 90°C 에서 제조된 TiO_2 보다 큰 것이라 판단된다.

3-1-3. 제조조건이 광촉매 특성에 미치는 영향

촉매 활성을 비교하기 위해서는 촉매의 입자 크기, 비표면적 등을 이용하여 촉매의 활성을 비교하는 경우가 많다. 그러나 광촉매 반응에서 실제 반응하는 비표면적을 측정하는 것은 매우 어렵기 때문에 비표면적의 면적 당 반응속도보다 빛을 직접 받는 흡광면적을 사용하는 경우가 많다[17]. 따라서 입자 층에 일정과량의 빛을 조사한 후 다시 표면으로부터 확산반사되어 나올 때의 상대확산반사율을 측정하는 UV-DRS 분석을 이용하여 흡광면적을 비교하고, 입자 내부의 전자/정공쌍의 거동을 이용하여 활성점을 비교할 수 있는 PL 분광계(Photo luminescence Spectrometer)를 이용하여 광촉매 활성을 비교하였다.

먼저 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 수용액 농도, 혼합액의 pH, 반응온도에 따라 제조된 TiO_2 분말의 UV-vis DRS spectrum을 각각 Fig. 8-10에 나타내었다.

DRS 분석결과를 보면 제조조건과 관계없이 제조된 TiO_2 분말 모두 자외선 영역인 $400\sim200\text{ nm}$ 의 파장범위에서 활성이 나타남을 확인할 수 있다.

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 농도와 온도를 달리한 Fig. 8과 Fig. 10을 보면 Fig. 5와 Fig. 7에서 확인한 평균입자크기 분석결과와 동일한 경향을 나타낸다. 일반적으로 평균입자크기가 감소하면 비표면적이 증가하게 되고, 이에 따라 빛을 직접 받아 확산하는 흡광면적이 증가하게 된다. 따라서 본 연구에서 합성한 TiO_2 도 입자의 크기가 작을수록 비표면적 증가로 인한 흡광면적의 증가로 인해 확산반사가 촉진되어 나타난 결과로 보여진다. 3-2에서 고찰되었지만 이러한 사실로 인하여 BB-FCF의 광촉매 분해성능 결과 역시 제조온도 90°C , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 의 농도 0.5 M 일 때 가장 좋은 결과로 확인되었다.

반면 Fig. 9를 보면 광촉매 활성은 혼합용액의 pH 6.0 일 때를 제외하고는 큰 차이를 나타내지 않음을 확인할 수 있다. 이러한 분석 결과는 혼합용액의 pH가 산성 분위기보다는 염기성 분위기일 때 흡

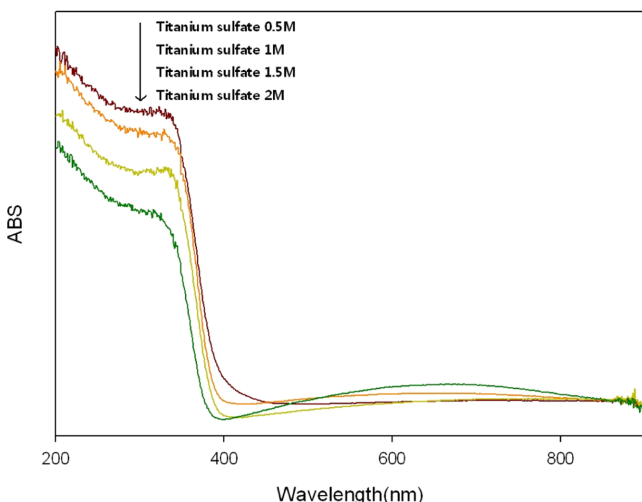


Fig. 8. DRS spectra of the TiO_2 particles synthesized at different $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ concentration, temperature= 100°C , pH= 8.0 .

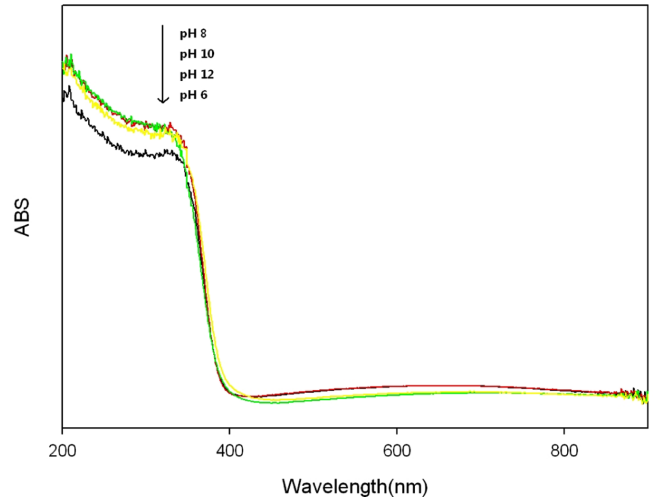


Fig. 9. DRS spectra of the TiO_2 particles synthesized at different pH, temperature= 100°C , concentration of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2=1.0\text{ M}$.

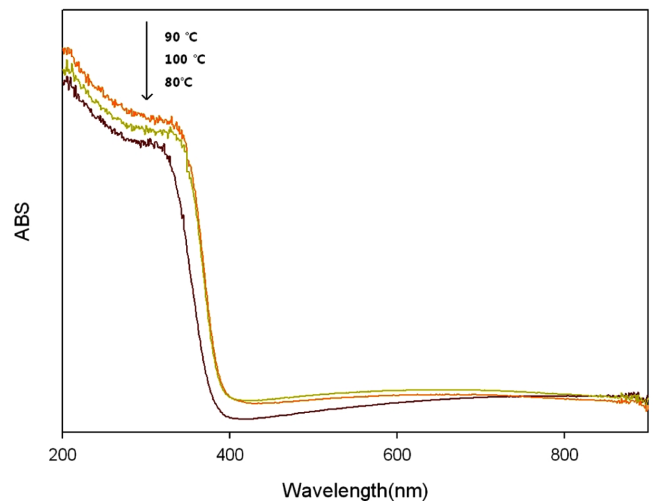


Fig. 10. DRS spectra of the TiO_2 particles synthesized at different temperature, concentration of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2=1.0\text{ M}$, pH= 8.0 .

광면적이 더 크지만 염기성 분위기에서의 pH 변화는 흡광면적에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 보여진다.

TiO_2 입자내부에서 생성되는 전자/정공쌍의 거동 등을 분석하여 광촉매 활성을 비교하기 위하여 PL 분석을 실시하였다. PL 분광계의 여기광 파장을 300 nm 로 조사하였고 촉매가 방출하는 빛의 발광에너지는 $300\sim480\text{ nm}$ 범위에서 측정하였다. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 수용액 농도, 혼합액의 pH, 반응온도에 따라 제조된 TiO_2 분말의 PL 분석결과를 각각 Fig. 11-13에 나타내었다.

여기광 파장이 300 nm 일 경우 TiO_2 입자가 $400\sim480\text{ nm}$ 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드를 나타내고 PL spectrum 피크의 강도가 커질수록 산소결함이나 공백의 정도가 커지고 이러한 산소 결함과 공백은 빛에서 얻어낸 전자를 포획하거나 산소의 흡착을 증가시켜 광촉매 반응에서 유기화합물의 산화반응을 촉진시키는데 강한 활성점으로 작용하게 된다. 그러므로 PL spectrum의 피크의 강도가 커질수록 산소의 결함이나 공백이 커지면서 광촉매 활성도 증가한다고 Xiao. 등[18]은 보고하였다. PL 분석결과 제조된 TiO_2 분말 모두 $400\sim480\text{ nm}$ 부근에서 넓은 흡수밴드를 확인할 수 있다. Fig. 11과

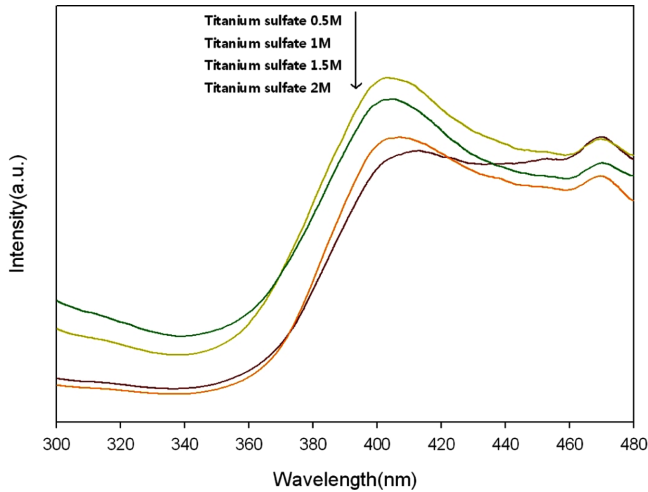


Fig. 11. PL spectra of the TiO₂ particles synthesized at different Ti(SO₄)₂ concentration, temperature=100 °C, pH=8.0.

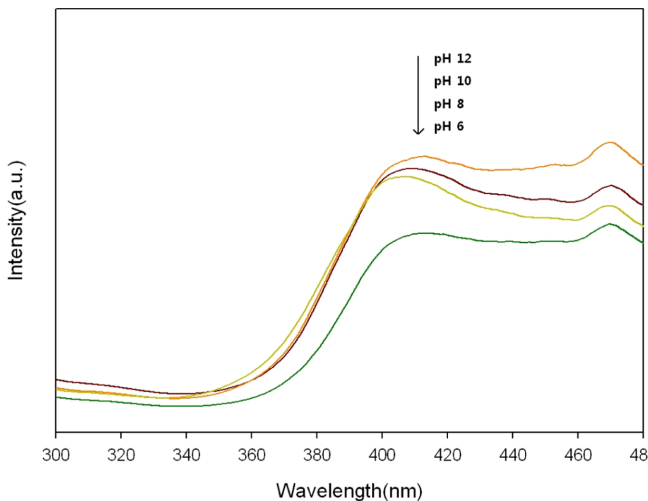


Fig. 12. PL spectra of the TiO₂ particles synthesized at different pH, temperature=100 °C, concentration of Ti(SO₄)₂=1.0 M.

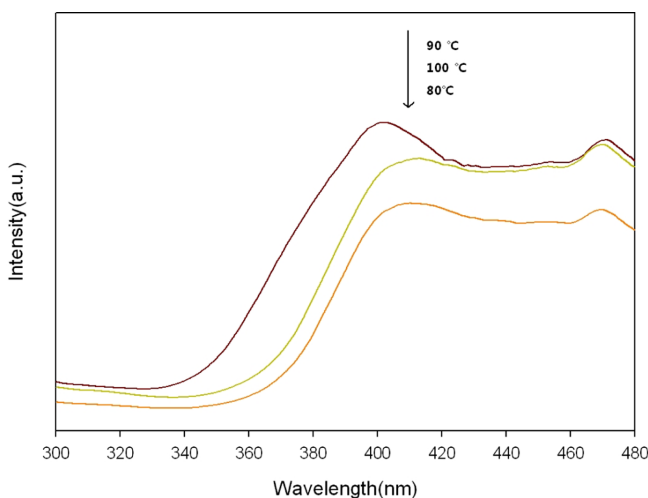


Fig. 13. PL spectra of the TiO₂ particles synthesized at different temperature, concentration of Ti(SO₄)₂=1.0 M, pH=8.0.

Fig. 13을 보면 UV-DRS 분석결과와 같이 제조온도 90 °C, 제조농도 0.5 M에서 제조된 TiO₂에서 가장 높은 흡수 peak를 나타냈고 이러한 결과는 광분해 실험으로 확인하였다.

Fig. 12를 보면 pH가 증가할수록 광촉매 활성도가 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이러한 결과는 Fig. 9의 PL 분석결과 혼합용액이 염기성분위기에서 pH가 증가할수록 흡광면적에는 큰 차이가 없지만 광촉매의 산소결합과 공백을 증가시켜 광촉매로서의 활성이 증가하기 때문으로 보여진다.

3-2. BB-FCF 광분해 특성

광촉매 성능은 각 성분의 물비, 반응조건, 결정의 크기, 비표면적 등 여러 조건의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서, TiO₂의 제조조건으로 Ti(SO₄)₂ 수용액 농도, 혼합용액의 pH, 반응온도를 달리하여 합성한 TiO₂의 BB-FCF에 대한 광촉매 분해능을 측정함으로써 합성조건에 따른 광촉매 분해능을 확인하였다.

3-2-1. Ti(SO₄)₂ 수용액 농도의 영향

Ti(SO₄)₂ 수용액 농도를 달리하여 제조된 TiO₂ 분말을 이용하여 BB-FCF 광분해 실험한 결과를 Fig. 14에 나타내었다. Ti(SO₄)₂ 수용액의 농도변화에 따른 광촉매능의 변화가 있음을 확인할 수 있고, 제조된 TiO₂ 분말 1 g을 사용하여 180분간 BB-FCF에 대한 광분해를 실시하였을 때 BB-FCF 광분해율은 약 18.1~26.8%정도이다.

Ti(SO₄)₂ 수용액의 농도를 0.5 M로 TiO₂ 분말을 제조한 경우가 BB-FCF 광분해율이 가장 뛰어난 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 특성분석결과에서 확인하였듯이 평균입자크기가 가장 작고 그로 인해 UV-DRS와 PL 분석결과에서 알 수 있듯이 광촉매 활성도가 가장 뛰어난 특성을 가지고 있어 나타난 결과로 보여진다.

3-2-2. 혼합용액 pH의 영향

혼합용액의 pH에 따라 제조한 TiO₂ 분말을 이용하여 BB-FCF 광분해 실험한 결과를 Fig. 15에 나타냈다.

Fig. 15를 보면 Fig. 14와 마찬가지로 혼합용액의 pH를 변화시켰을 때 BB-FCF 광분해율의 변화를 확인할 수 있고 혼합용액의 pH 12.0에서 제조한 TiO₂ 분말이 BB-FCF 광분해율이 가장 큰 것을 알

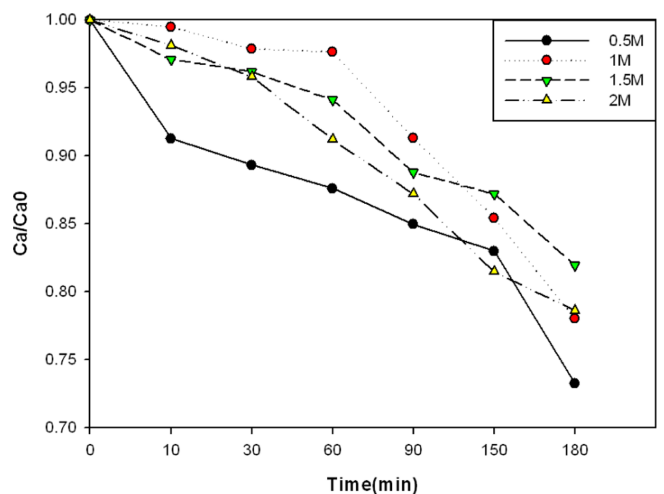


Fig. 14. The effect of Ti(SO₄)₂ concentration during the TiO₂ synthesis on the photocatalytic degradation of Brilliant Blue FCF (pH=8.0, temperature=100 °C).

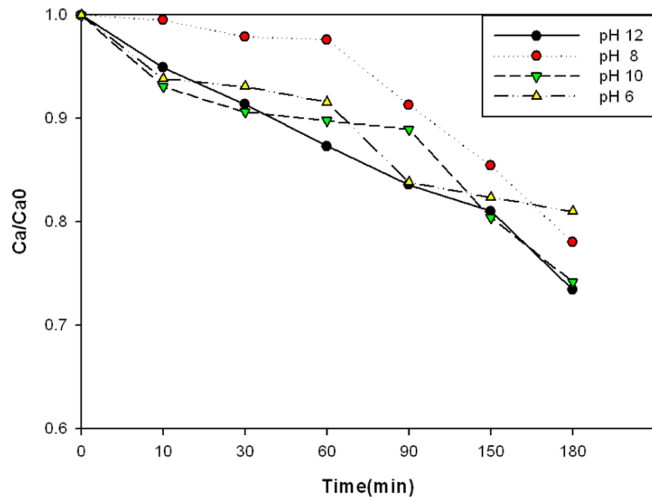


Fig. 15. The effect of mixed solution pH during the TiO₂ synthesis on the photocatalytic degradation of Brilliant Blue FCF (concentration of Ti(SO₄)₂=1.0 M, temperature=100 °C).

수 있다. 이러한 결과는 Fig. 9의 UV-DRS 분석결과에서 나타낸 바와 같이 혼합용액의 pH는 흡광면적에 큰 영향을 미치지 못 하지만 혼합용액의 pH 12.0에서 제조한 TiO₂ 분말이 평균입자크기가 가장 작고, PL 분석결과 가장 큰 흡수 peak를 가지고 있어 큰 광촉매 활성도를 가지고 있기 때문으로 보여진다.

3-2-3. TiO₂ 합성온도의 영향

반응온도를 변화시켜 제조된 TiO₂ 분말을 이용하여 BB-FCF 광분해 실험한 결과를 Fig. 16에 나타내었다.

합성온도 80, 90, 100 °C에서 제조된 TiO₂ 분말의 BB-FCF 광분해능은 80, 100 °C에 비해 90 °C에서 제조된 TiO₂의 광분해율이 32.4%로 가장 큰 것을 확인할 수 있다. 반응온도 90 °C에서 제조된 TiO₂ 분말이 Fig. 7과 Fig. 13에서 확인하였듯이 평균입자크기가 가장 작고 그에 따라 흡광면적과 광촉매활성도도 증가하기 때문으로 판단된다.

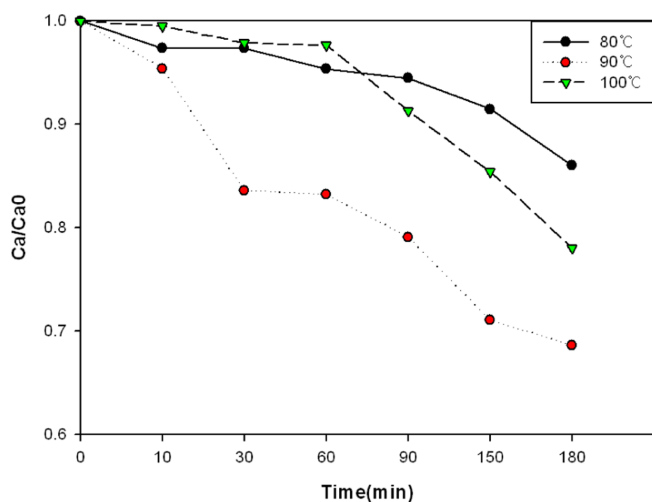


Fig. 16. The effect of temperature during the TiO₂ synthesis on the photocatalytic degradation of Brilliant Blue FCF (concentration of Ti(SO₄)₂=1.0 M, pH=8.0).

4. 결 론

(1) Ti(SO₄)₂ 수용액과 암모니아수를 이용하여 비교적 낮은 온도와 상압 분위기에서 고온의 열처리 과정을 거치지 않는 한 단계의 수열합성법으로 순수한 anatase 결정구조를 갖는 TiO₂ 분말을 제조하였다.

(2) Ti(SO₄)₂ 수용액 농도의 증가에 따라 입자크기와 결정성은 증가하고 흡광면적과 광촉매활성도는 감소하는 것을 확인하였고 혼합용액의 pH가 증가할수록 입자크기는 감소하고 광촉매활성도는 증가하는 것으로 관찰되었다.

(3) 여러 반응조건들 중 반응온도가 입자크기, 광촉매활성도, 결정성 등 제조된 TiO₂ 분말의 특성에 가장 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다.

(4) 입자의 제조조건이 광촉매 특성에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었고 BB-FCF를 대상으로 광촉매분해 성능이 가장 좋은 TiO₂ 입자 생성 조건은 반응온도 90 °C, Ti(SO₄)₂ 수용액 초기농도 0.5 M, 반응용액의 pH 12.0임을 알 수 있었다.

참고문헌

- Chang, H., Ma, J., Zhao, Z. and Qi, L., "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particle," *Chem. Mater.*, **7**, 663-671(1995).
- Lee, B. M., Shin, D. Y. and Han, S. M., "Synthesis of Hydrous TiO₂ Powder by Dropping Precipitant Method and Photocatalytic Properties," *J. Korean Ceramic Society*, **37**(4), 308-313(2000).
- Seo, D. S., Lee, J. K., You, H. G. and Kim, H., "Preparation of TiO₂ Nanocrystalline Powder at Low Temperature," *Korean J. Ceramic Soci.*, **38**(4), 331-336(2001).
- Hidalgo, M. C., Aguilar, M., Maicu, M., Navio, J. A., Colon, G., "Hydrothermal Preparation of Highly Photoactive TiO₂ Nanoparticles," *Catal. Today*, **129**, 50-58(2007).
- Pulido, M. E., Gonzalez, D. O., Dona, R. J. M., Colon, G., Navio, J. A., Perez, P. J., "Effect of Hydrothermal Treatment on Structural and Photocatalytic Properties of TiO₂ Synthesized by Sol-gel Method," *Appl. Catal. A: Gen.*, **411-412**(16), 153-159(2012).
- Ding, X. Z., Qi, Z. Z. and He, Y. Z., "Effect of Hydrolysis Water on the Preparation of Nano-Crystalline Titania Powders via a Sol-Gel Process," *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, 21-22(1995).
- Lee, M. S., Ju, C. S., Lee, G. D. and Hong, S. S., "Effect of the Water/Surfactant Molar Ratio (W₀) on Synthesis of Nanosized TiO₂/SiO₂ by W/O Microemulsion and Their Photocatalytic Activity," *Korean J. chem. Eng.*, **41**(4), 432-438(2003).
- Lu, C. H., Wen, M. C., "Synthesis of Nanosized TiO₂ Powders via a Hydrothermal Microemulsion Process," *J. Alloy. Compd.*, **488**(10), 153-158(2008).
- Kim, G. H., Lee, W. J., Kim, D. G., Lee, S. K., Lee, S. H. and Kim, I. S., "Synthesis of Nano-sized TiO₂ Powder Using a Hydrothermal Process," *Korean J. Met. Mater.*, **48**(6), 543-550(2010).
- Seo, D. S., Kim, H., Lee, J. K., "Hydrothermal Synthesis of Na₂Ti₆O₁₃ and TiO₂ Whiskers," *J. Cryst. Growth*, **275**, e2371-e2376(2005).
- Zhang, F. B., Li, H. L., "Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanofibres," *Met. Sci. and Eng.*, **C27**, 80-82(2007).
- Lee, B. M., Shin, D. Y. and Han, S. M., "Synthesis of Hydrous

- TiO₂ Powder by Dropping Precipitant Method and Photocatalytic Properties," *Korean J. Ceramic Soci.*, **37**(4), 308-313(2000).
13. Jung, M. W. and Kwak, Y. J., "Synthesis and Photoactivity of SnO₂-Doped Anatase-Type TiO₂ Powder Via Polymerization-Complex Route," *Korean J. Ind. Eng. Chem.*, **17**(5), 561-564(2006).
 14. Mittal, A., "Use of Hen Feathers as Potential Adsorbent for the Removal of a Hazardous Dye, Brilliant Blue FCF, from Waste-water," *J. Hazard. Mater.*, **128**, 233-239(2006).
 15. Jeong, K. S. and Choi, S. I., "Photocatalytic Degradation of Brilliant Blue FCF with TiO₂ Suspension," *J. Envir. Sci.*, **6**, 599-603 (2004).
 16. Woo, S. H. and Kim, W. W., "Scale up Test of Ultrafine TiO₂ Powder by Homogeneous Precipitation Process at Low Temperatures," *Trends in Metals & Mat. Eng.*, **19**(3), 8-12(2006).
 17. Kim, S. Y., "Preparation, Characterization and Photocatalytic Activities of Titanium Dioxide Nanoparticles," Master degree, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Korea(2010).
 18. Qi, X., Zhichun, S., Zhiming, Y. and Guanzhou, Q., "Characterization and Photocatalytic Activity of Sm³⁺-doped TiO₂ Nanocrystalline Prepared by Low Temperature Combustion Method," *J. Alloy. Compd.*, **450**, 426-431(2008).