

제조방법에 따른 TiO_2 의 광촉매 특성 분석

이홍주 · 박유강 · 이승환 · 박정훈[†]

동국대학교 화공생물공학과
04620 서울특별시 중구 필동로 1길30
(2017년 11월 8일 접수, 2017년 12월 3일 수정본 접수, 2017년 12월 15일 채택)

Photocatalytic Properties of TiO_2 According to Manufacturing Method

Hong Joo Lee, Yu Gang Park, Seung Hwan Lee and Jung Hoon Park[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul, 04620, Korea
(Received 8 November 2017; Received in revised form 3 December 2017; accepted 15 December 2017)

요 약

염소법과 졸-겔법으로 TiO_2 광촉매 분말을 제조하였다. 제조방법 및 조건에 따라 촉매의 결정상 형태(아나타제와 루타일)와 비표면적이 변화하는 것을 알 수 있었다. TTIP-sol로 제조한 광촉매가 염소법이나 TBOT-sol로 제조한 광촉매에 비해 methylene blue (MB) 분해 특성이 더 높았으며, 수용액상의 90% 이상의 MB를 제거할 수 있었다. 실험 결과를 통해 TiO_2 광촉매는 단일 아나타제상과 큰 비표면적을 가지면 유기물 분해 특성을 향상될 수 있는 것을 확인하였다.

Abstract – TiO_2 photocatalyst powders were prepared by chlorination method and sol-gel method. Specific surface area and crystalline (i.e., anatase and rutile) of the catalyst varied depending on manufacture conditions and method. TTIP-sol photocatalyst had higher methylene blue (MB) decomposition characteristics than photocatalyst from chlorination method and TBOT-sol. MB removal efficiency from aqueous solution with TTIP-sol photocatalyst was over 90%. Experimental results showed that the TiO_2 photocatalyst with a single anatase phase and a large specific surface area had high decomposition characteristics of organic materials.

Key words: Water treatment, TiO_2 , Photocatalytic property, Anatase, Rutile

1. 서 론

과학기술과 산업의 발전에 따라 삶의 질이 향상되고 편리한 생활이 가능해졌으나, 그 이면에는 환경오염과 인구 증가로 인하여 물 부족 문제가 전 세계적으로 심화되고 있는 실정이다. 따라서 다양한 형태의 수자원을 확보하기 위한 기술이 개발되어오고 있다[1]. 특히, 최근에는 하수처리수 재이용과 해수담수화 기술이 현실적인 대안으로 주목받고 있다. 하수처리수 재이용은 하수처리시설을 거친 폐수를 용수로 활용하는 기술로써, 상수 사용량의 절감과 동시에 하수처리장의 오염 배출량 저감을 통해 수자원의 효율적인 이용이 가능할 것으로 기대되고 있다[2]. 기존의 하수처리수 재이용 기술은 화학적, 생물학적 처리방법과 오존 산화법, 그리고 정밀여과, 한외여과법, 역삼투법 등 막을 이용한 기술이 있으나, 고가의 처리비용과 유지비용이 발생하며, 공정 운전 조건이 복잡하다는 단점이

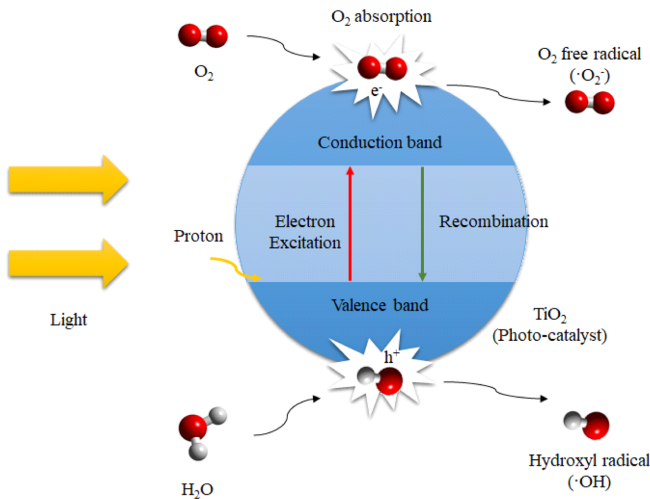
존재한다[3]. 따라서 저비용-고효율의 하수처리수 재이용 기술에 대한 필요성이 제기되고 있으며, 하수 내 난분해성 물질까지도 안전하고 완벽하게 처리 가능한 광촉매를 이용한 공정이 주목받고 있다. 광촉매/UV 공정은 강력한 라디칼을 생성시켜 수중 또는 대기 중의 유기물을 산화시키고 물이나 이산화탄소로 분해시키는 공정으로, 2차 오염물질 발생 없이 효율적으로 유기화합물을 분해할 수 있는 친환경 고도산화기술(advanced oxidation process: AOP)이다[4].

광촉매는 빛을 받아서 광화학반응을 가속화시키는 물질을 통칭한다. 밴드갭 에너지(band gap) 이상의 빛을 받아 전자가 가전도대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 튀어올라 전기전도도가 증가할 수 있는 물질을 광반도체라고 하며, 이를 유기물 분해를 위한 광촉매 공정에 적용하기 위한 연구가 수행되어오고 있다. TiO_2 , SiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS 등의 금속산화물과 SrTiO_3 , BaTiO_3 등의 페로브스카이트 소재가 광촉매 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다[5]. 특히, TiO_2 는 높은 산화·환원력과 더불어 광촉매능이 뛰어나고, 가격이 저렴할 뿐만 아니라 물리화학적으로 매우 안정하며, 인체에 무해한 물질로 알려져 있기 때문에 다양한 분야에서 많은 연구가 수행되어오고 있다[6].

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pjhoon@dongguk.edu

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Fig. 1. Photocatalytic mechanism of TiO₂.

TiO₂는 아나타제(anatase), 루타일(rutile), 브루카이트(brookite) 등의 결정상 형태로 존재할 수 있으며, 이 중에서 광촉매 활성이 높은 아나타제와 루타일상의 TiO₂가 상업적으로 널리 활용되고 있다. 아나타제와 루타일상 TiO₂는 밴드갭 에너지가 각각 3.2 eV와 3.0 eV로써, 파장이 400 nm 이하인 자외선 영역에서 광촉매의 활성이 나타난다[7]. Fig. 1과 같이 TiO₂ 표면에 밴드갭 에너지 이상의 빛 에너지가 조사되면 가전도대에 있는 전자가 전도대로 전이하면서, 전자(e⁻)와 정공(h⁺) 쌍이 생성된다. 가전도대에서 생성되는 정공은 산화반응에 기여하며, 표면에 흡착된 물 분자와 반응하여 하이드록실 라디칼(·OH)을 생성시키거나 직접 반응을 통하여 유기물을 산화시킨다. 전도대에서 생성되는 전자는 산소분자의 환원반응을 일으켜 superoxide 이온(·O₂⁻)을 형성하고, 몇 단계의 추가 반응을 통하여 hydroxyl 라디칼을 생성시킨다. 정공과 전자에 의해서 생성된 hydroxyl 라디칼에 의해 유기물이 이산화탄소와 물로 분해될 수 있다[8].

본 연구에서는 염소법과 졸-겔법으로 TiO₂ 분말을 제조하였으며,

제조방법에 따른 촉매의 결정상 형태와 비표면적을 확인하여 광촉매 활성에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 회분식 광촉매 반응기를 제작하여 제조한 TiO₂ 분말의 Methylene blue (MB) 분해 특성을 UV-visible spectrometer로 분석하였다.

2. 실험

2-1. TiO₂ 광촉매 분말 제조

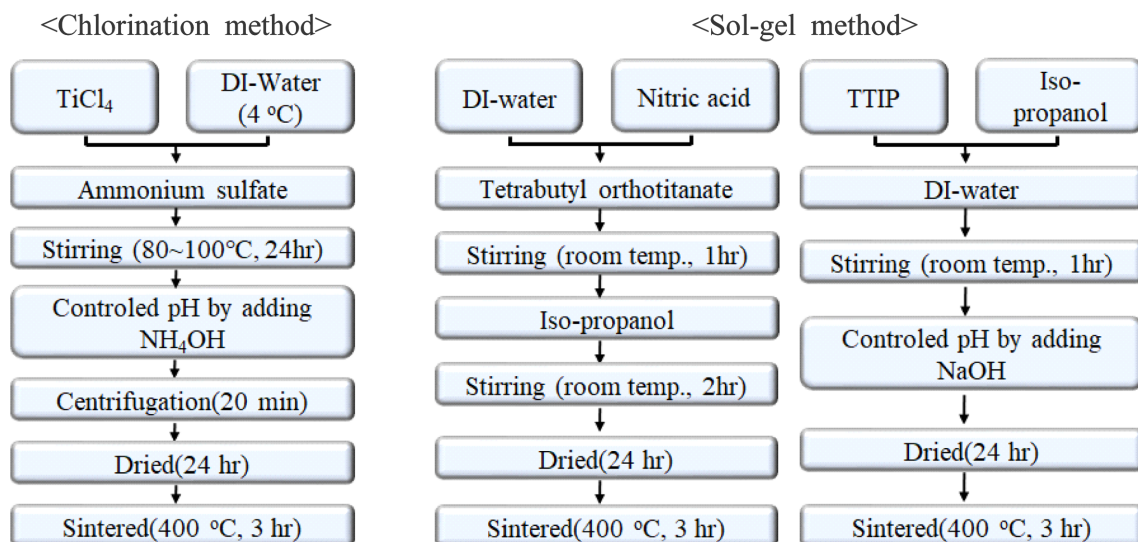
상용화 공정에서는 주로 황산법과 염소법을 이용하여 TiO₂를 제조하며, 실험실 규모에서는 제조 방법이 쉽고 고활성의 광촉매 제조가 가능한 졸-겔법과 수열합성법을 이용한 연구가 활발히 수행되고 있다[9]. 본 연구에서는 제조방법에 따른 광촉매 활성을 비교하기 위하여 염소법과 졸-겔법을 이용하여 TiO₂ 광촉매를 제조하였으며, Fig. 2에 제조 실험 방법을 모식도로 간략히 정리하였다.

2-1-1. 염소법(Chlorination method)

TiCl₄ (Titanium(IV) chloride, 99.9%, Sigma Aldrich, U.S.A)를 출발 물질로 할 경우 물과 격렬한 반응을 일으킬 수 있으므로, 반응 전 250 ml의 증류수를 ice-bath에서 온도 4 °C 이하로 냉각하였다. 4 °C 이하의 증류수를 마그네틱 스테러로 500 rpm에서 교반하면서 25 ml의 TiCl₄를 dropwise로 점차적으로 첨가하였다. Ammonium sulfate (>99%, Kanto, Japan)를 TiCl₄:(NH₄)SO₄=1:2가 되도록 첨가하였으며, 80~100 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 이후 암모니아수(Ammonia solution, 28%, Junsei, Japan)를 이용하여 pH를 7~8로 조절하였다. 침전물을 원심분리기에서 1000 rpm으로 20분간 분리하여 얻었다. 상등액은 버리고, 침전물을 100 °C 오븐에서 24시간 건조하였다.

2-1-2. 졸-겔법(시작 물질 tetrabutyl orthotitanate, TBOT)

증류수 100 ml에 nitric acid (60%, Samchun Pure Chemical Co. Ltd., Korea)를 1.5 ml 첨가하고 교반기를 이용하여 10분간 교반하였다. 여기에 15 ml의 tetrabutyl orthotitanate (TBOT, 97%, Sigma Aldrich, U.S.A)를 첨가하고 500 rpm에서 1시간 교반하였다. 이후 iso-

Fig. 2. Manufacturing methods of TiO₂ powder for photocatalyst.

propanol (IPA, >99.0%, Samchun Pure Chemical Co. Ltd., Korea)을 첨가하고 2시간 교반하였으며, 100 °C 오븐에서 24시간 건조하여 분말을 얻었다.

2-1-3. 졸-겔법(시작 물질 titanium isopropoxide, TTIP)

Titanium isopropoxide (TTIP, Sigma Aldrich, U.S.A) 28.4 g과 IPA 200 ml를 10분간 300 rpm에서 교반하였다. 제조된 용액에 물 72 g을 천천히 넣어주면서 500 rpm에서 1시간 교반하였다. 교반 후 sodium hydroxide solution (NaOH solution, 0.5 mol/L, Samchun Pure Chemical Co. Ltd., Korea)을 이용하여 pH를 7-8로 맞추어 TiO₂ 졸을 제조하였고, 100 °C 오븐에서 24시간 건조하여 용매를 제거하였다.

건조된 분말은 전기로에서 400 °C의 온도로 3시간 소성하였으며, 몰타르를 이용하여 5분간 분쇄하여 최종적으로 분말 형태의 TiO₂ 광촉매를 얻을 수 있었다.

2-2. TiO₂ 광촉매 특성 분석

염소법과 졸-겔법으로 제조한 TiO₂ 분말의 결정구조 및 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, ultima IV, Rigaku, U.S.A)로 분석하였다. 이 때 광원은 CuK α 선을 사용하여 20° < 2 θ < 80°의 주사 범위로 분석하였다. 전자 주사 현미경(FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 TiO₂ 분말 광촉매의 형태학적 특성과 입자 크기를 대략적으로 확인할 수 있었다. 비표면적과 기공 분석은 BET (ASAP 2020, Micromeritics, U.S.A)로 수행하였다. 불순물을 제거하기 위하여 200 °C에서 2시간 동안 전처리를 한 후 분석하였다.

2-3. TiO₂ 광촉매를 이용한 유기물 분해 실험

염소법, 졸-겔법으로 제조한 분말형 TiO₂ 광촉매의 유기물 분해능을 측정하기 위해서 메틸렌블루(Methylene blue, MB)를 사용하

Table 1. Distribution of UV-lamp spectral radiation in photocatalytic reactor

	Wavelength, λ	Relative strength
UV region	254 nm	90.0%
	297 nm	0.2%
	302 nm	0.3%
	312 nm	1.3%
	365 nm	1.2%
Visible light region	404 nm	1.6%
	436 nm	3.3%
	546 nm	1.6%
	577 nm	0.3%

였다. 회분식 광촉매 반응기는 Fig. 3와 같이 구성되어 있으며, 20 ppm의 메틸렌 블루 수용액 200 ml에 TiO₂ 분말 0.5 g을 로딩(loading)한 광촉매 반응기에 8 W UV-램프(Osram, Germany)로 광을 조사하였다. 광촉매 반응기에 사용한 UV-램프의 주파장은 254 nm이며, Table 1는 스펙트럼 방사선 분포이다. 반응기 내부로 산소 공급을 위하여 air를 50 ml/min의 유량으로 공급하면서, 자력 교반기를 이용하여 MB 수용액을 계속 혼합해주었다. 광촉매 반응 실험을 시작하고 10분 간격으로 60분까지 샘플을 채취하여, UV-visible spectrometer (UV-vis, Optizen Pop, Mecasys, Korea)을 이용하여 유기물 분해 특성을 분석하였다. UV-vis는 MB 수용액 5, 10, 15, 20 ppm 표준 샘플을 제조하여, 최고 파장 범위(λ_{max} =663 nm)를 기준으로 3회 측정 평균값을 이용하여 캘리브레이션 커브를 작성하였다. 분말 TiO₂ 광촉매의 경우 MB 용액에 분산되어 쉽게 회수하기 어렵기 때문에 원심분리기를 이용하여 1000 rpm에서 20분간 분리하여 가라앉은 광촉매를 회수하고 UV-vis 분석을 수행하였다. 모든 실험은 상온에서 수행되었다.

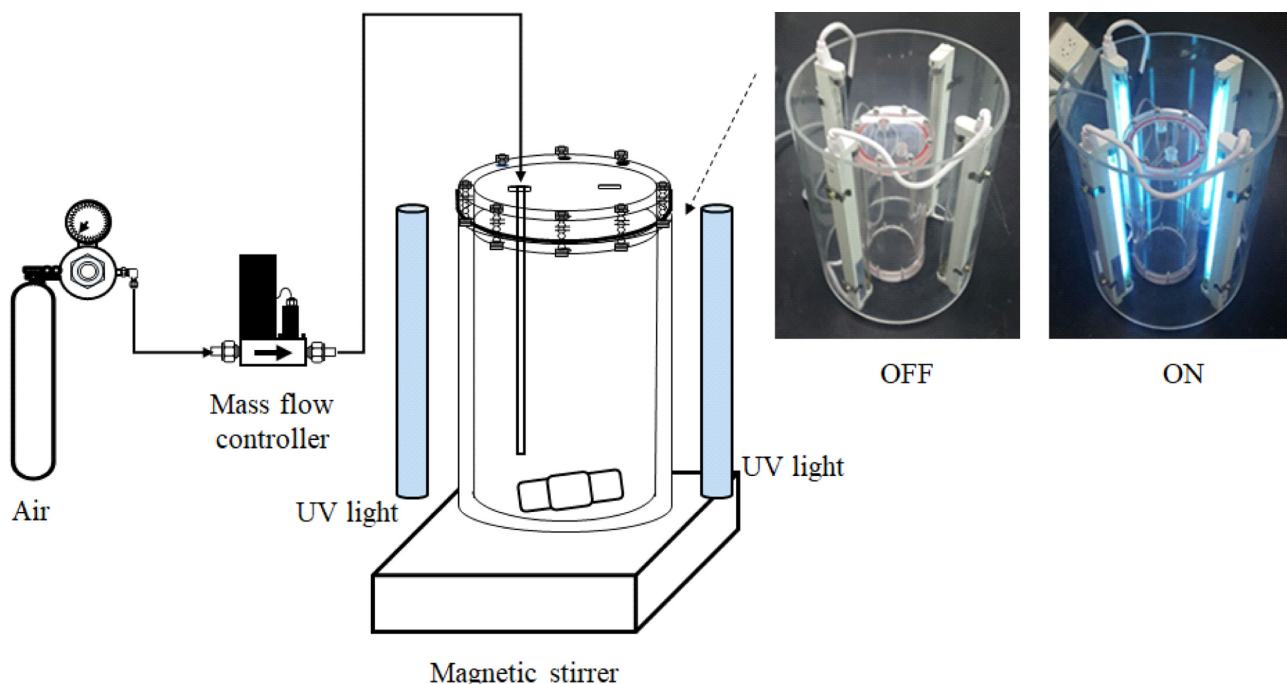


Fig. 3. Schematic of photocatalytic reactor.

3. 결과 및 토론

3-1. TiO₂ 분말 광촉매 특성

Fig. 4는 400 °C에서 소결된 다양한 제조법으로 만든 TiO₂ 분말의 XRD 결과이다. 또한, JCPDS#21-1272는 #21-1276은 각각 아나타제상, 루타일상 TiO₂의 XRD 피크를 나타낸다. 염소법으로 제조한 TiO₂ 분말(원심분리 후)과 TTIP를 시작물질로 만든 TiO₂ 분말은 단일 아나타제상이었으며, 특히 선명한 아나타제상 XRD 피크를 갖는 TTIP 졸-겔법 TiO₂가 결정성이 높은 것을 확인할 수 있었다. 반면에 TBOT를 시작물질로 제조한 TiO₂ 분말은 아나타제상과 루타일상 TiO₂가 혼합하여 존재하는 것을 볼 수 있다. 루타일상 TiO₂는 7~800 °C 이상의 고온 열처리를 통해 얻을 수 있는 것으로 알려져 있으나, 최근에는 400 °C의 저온 소성 조건에서도 루타일상이 형성될 수 있다고 보고되고 있다[10]. Ti source로 사용한 TiCl₄, TBOT, TTIP 등은 가수분해될 수 있으며, 부산물로 생성된 H⁺에 의해 저온에서도 아나타제상에서 루타일 구조로 상전이가 될 수 있고, Ti

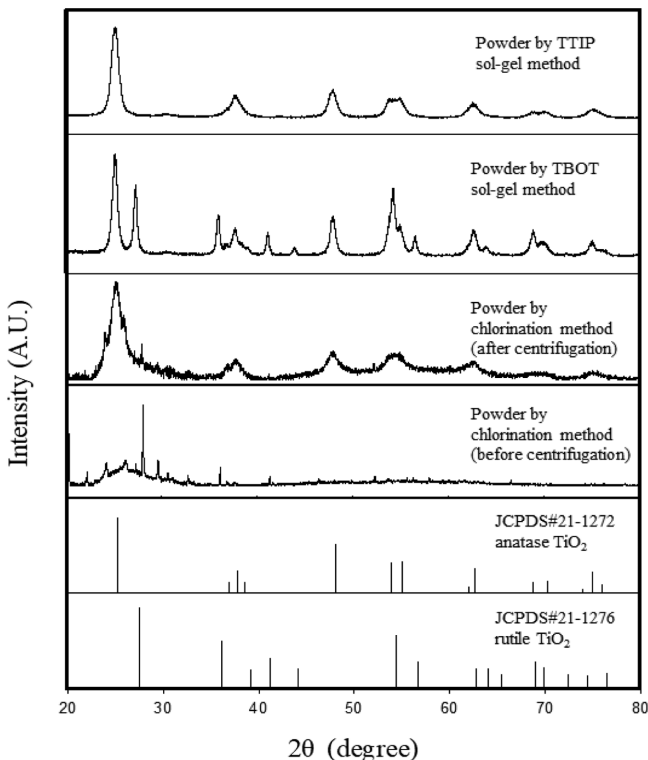


Fig. 4. XRD results of the prepared TiO₂ powder.

source의 농도가 높아질수록 H⁺ 생성이 증가하여 아나타제상 대비 루타일상 분율이 증가한다고 알려져 있다. 또한, 가수분해된 침전물이 질산이나 염산에 의해서 해교(peptization)되면 아나타제에서 루타일상으로의 전환이 증진될 수 있다는 연구 결과가 보고되었다[11]. 본 연구에서 TBOT로부터 졸-겔법으로 TiO₂를 제조할 때 첨가해준 질산에 의해 가수분해-해교 메커니즘이 가속화되어 저온(400 °C) 소성 조건에서 루타일상이 형성된 것으로 보인다. 염소법 TiO₂는 원심분리 전에는 졸 형태이기 때문에 촉매 고정화 적용 가능성이 높아 XRD를 분석해보았으나, TiO₂ 결정을 형성하지 못하는 것을 확인하였다.

Fig. 5는 TiO₂ 분말의 SEM 결과이며, 이를 통해 나노 사이즈의 TiO₂ 광촉매가 성공적으로 합성된 것을 확인할 수 있었다. SEM으로 관측한 TiO₂ 분말의 입자 크기는 (a) 10~20 nm, (b) 30~40 nm, (c) 10~20 nm이다. TiO₂의 입자 형태는 아나타제상에서 구형, 루타일상에서는 막대상 또는 침상형으로 알려져 있다. Fig. 5(a), (c)에서 구형의 입자가 분산되어 있는 형태를 확인할 수 있었으며, (b)는 (a), (c)와는 확실히 다른 형태임을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 4의 XRD를 통해 분석한 TiO₂ 결정구조의 결과와 상응하며, 이러한 형태학적 특성에 따라 입자 크기와 비표면적이 달라질 수 있다.

Fig. 6은 TTIP를 시작물질로 제조한 TiO₂ 분말의 BET 측정을 통해 얻은 N₂-sorption 그래프와 기공분포도 결과이다. TiO₂ 분말의 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller)법으로 구하였으며, 기공분포는 BJH (Barrett-Johnson-Halenda)법으로 계산하였다. Fig. 5(a), (c)에서 동일한 입자 형태와 크기를 가지는 것으로 보였던 염소법과 TTIP-sol-gel법으로 제조한 TiO₂ 분말의 BET 비표면적은 각각 33.16, 98.62 m²/g으로 측정되었다. TTIP-sol-gel법으로 제조한 분말의 비표면적이 월등히 높은 이유를 규명하기 위하여 기공 분석을 수행하였다. Fig. 6(a)의 N₂-sorption 그래프에서 상대압력이 약 0.6인 지점에서부터 흡탈착 곡선의 차이가 발생하는 것으로 보아 기공이 존재함을 알 수 있었다. Fig. 6(b)의 결과에서 TiO₂의 기공 크기는 약 50 nm까지 분포하고 있지만, 주로 8.7 nm의 기공을 갖는 메조다공성 입자임을 확인할 수 있었다. TTIP-sol-gel법으로 제조한 TiO₂는 메조기공이 형성됨에 따라 비표면적이 획기적으로 증가할 수 있다.

3-2. 광촉매 유기물 분해 특성

Fig. 7에 염소법과 졸-겔법으로 제조한 TiO₂ 분말 광촉매의 반응 시간에 따른 MB 제거율(%)을 나타내었다. 염소법과 TBOT-sol로 제조한 TiO₂ 광촉매는 MB 제거율이 약 15~20% 수준이었으나, TTIP-sol로 제조한 TiO₂ 광촉매는 이에 비해 월등한 MB 분해 특성을

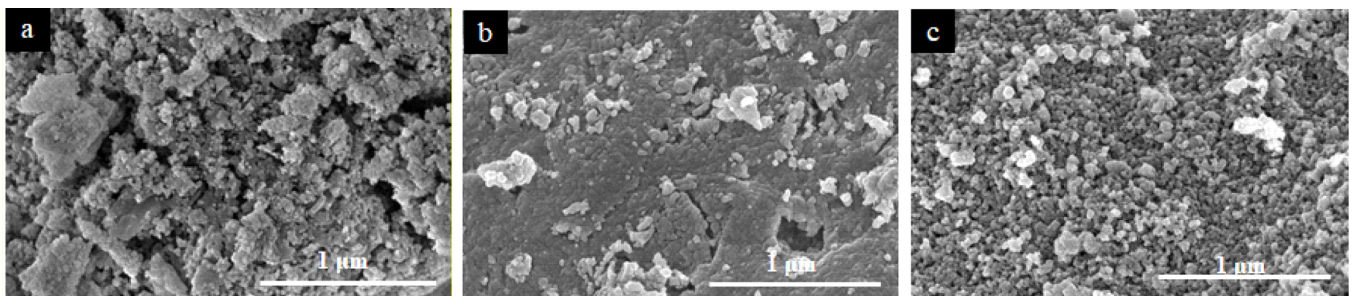


Fig. 5. SEM images of TiO₂ powder made by (a) chlorination method, (b) sol-gel (TBOT), (c) sol-gel (TTIP).

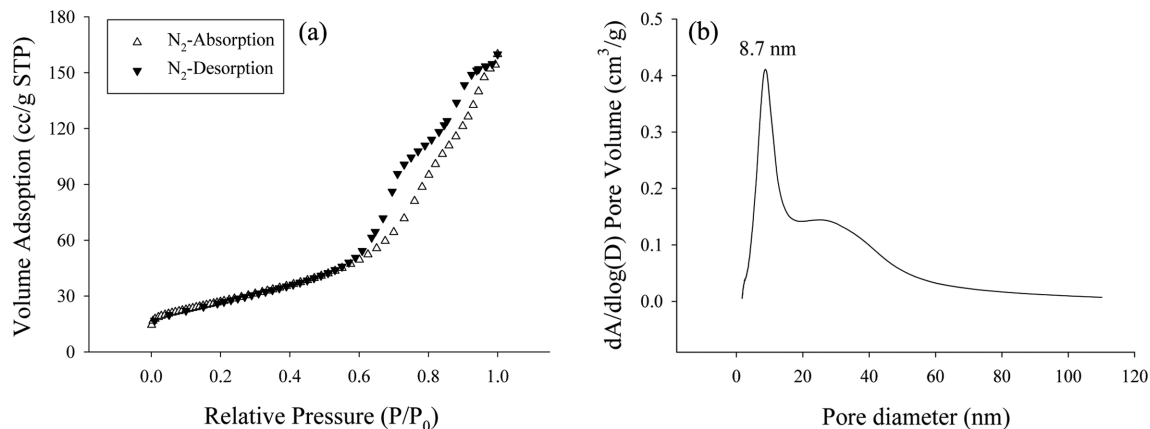


Fig. 6. (a) N₂-sorption isotherm and (b) pore size distribution of TiO₂ made by TTIP-sol-gel method.

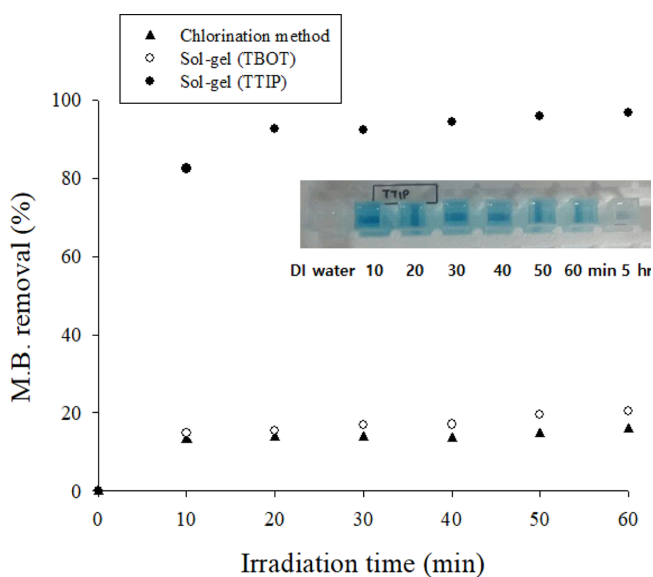


Fig. 7. Catalytic properties according to TiO₂ preparation method.

가지는 것을 확인할 수 있었다. TTIP-sol로 제조한 TiO₂ 광촉매는 UV광 조사 10분 만에 80% 이상의 MB를 분해하였으며, 60분 반응 시간 이후에는 약 96.7%의 MB가 분해되었다.

이와 같은 결과는 우선 TiO₂ 결정상 형태에 따른 촉매 특성 변화로 볼 수 있으며, 높은 결정성의 단일 아나타제상을 갖는 TTIP-sol로 제조한 광촉매가(Fig. 4) MB 분해능이 뛰어난 것으로 확인된다. 기존 연구 결과에서도 아나타제상 TiO₂가 다른 구조의 TiO₂에 비해 수중의 유기 물질을 광분해 하는데 뛰어난 광촉매능을 가지고 있다고 보고되고 있다[12]. 또한, 빛 에너지를 받아 hydroxyl 라디칼을 형성하는 광촉매 반응은 TiO₂ 표면에서 일어나기 때문에 비표면적은 유기물 분해 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려졌다. TTIP-sol-gel법으로 제조한 광촉매는 메조기공이 형성되어 다른 광촉매에 비해서 3배 정도 높은 비표면적을 갖는다(Fig. 6). TTIP-sol-gel법으로 메조다공성의 아나타제상 TiO₂ 광촉매를 얻을 수 있으며, 이러한 특성을 통해 유기물 제거 광촉매능이 향상될 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

2차 부산물 발생 없이 수중의 오염물질을 분해 및 제거할 수 있는 광촉매 공정에 적용하기 위한 TiO₂ 분말을 염소법과 졸-겔법으로 제조하였다. 제조방법에 따라 촉매의 결정상 형태(아나타제와 루타일)와 비표면적이 변화하는 것을 확인하였다. 특히, TTIP-sol-gel법으로 제조한 TiO₂는 높은 결정성을 갖는 단일 아나타제 구조였으며, 메조기공이 유도되어 높은 비표면적을 가진 수 있었다. 이러한 구조적, 형태학적 특성이 유기물 제거를 위한 광촉매 활성화에 영향을 줄 수 있는 것을 실험적으로 확인하였으며, TTIP-sol-gel법으로 제조한 광촉매가 염소법이나 TBOT-sol-gel법으로 제조한 광촉매에 비해 MB 분해 특성이 월등히 뛰어났으며, 20분의 반응시간만으로도 90% 이상의 MB를 제거할 수 있었다.

사 사

본 연구는 국토교통부 국토교통기술촉진연구개발사업의 연구비 지원(17CTAP-C133297-01)에 의해 수행되었습니다.

References

- Pyo, S. H., Kim, M. J., Lee, S. C. and Yoo, C. K., "Evaluation of Environmental and Economic Impacts of Advanced Wastewater Treatment Plants with Life Cycle Assessment," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(4), 503-515(2014).
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., "Advance Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery," *Catalysis Today*, **53**(1), 51-59(1999).
- Fukahori, S., Ichiura, H., Kitaoka, T. and Tanaka, H., "Photocatalytic Decomposition of Bisphenol A in Water Using Composite TiO₂-Zeolite Sheets Prepared by a Papermaking Technique," *Enviro. Sci. Technol.*, **37**, 1048-1051(2003).
- Jihoon, J., "Development of AOP sing Photocatalysts," *Theo. & Appli. Chem. Eng.*, **12**(2), 1427-1430(2006).
- Yesol, K., Bai, C. and Young-Seak, L., "Synthesis and Photodecomposition of N-Doped TiO₂ Surface Treated by Ammonia," *Appl. Chem. Eng.*, **23**(3), 308-312(2012).
- Athanasekou, C. P., Moustakas, N. G., Morales-Torres, S., Pastrana-

- Martínez, L. M., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., Silva, A. M.T., Dona-Rodríguez, J. M., Romanos, G. E., and Falaras, P., "Ceramic Photocatalytic Membranes for Water Filtration under UV and Visible Light," *Appl. Catal. B: Environ.*, **178**, 12-19(2015).
7. Jia, J., Li, D., Wan, J., and Yu, X. "Characterization and Mechanism Analysis of graphite/C-doped TiO₂ Composite for Enhanced Photocatalytic Performance," *J. Ind. Eng. Chem.*, **33**, 162-169(2016).
8. Vautier, M., Guillard, C., and Herrmann, J. M., "Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine," *J. Catal.*, **201**(1), 46-59(2001).
9. Min-Su, C., O-Bong, Y., Hung-Ho, C. and Seoung-Ki, B., "A Study on the Preparation and Characterization of TiO₂ Photocatalyst by Sol-gel Method," *Appl. Chem.*, **4**(1) 149-152(2000).
10. Yu, W., Yuan, S., Li, Y., Zhang, Q., and Wang, H., "Preparation of TiO₂ Nanoparticle/Nanotube Composites via a Vapor Hydrolysis Method and Their Photocatalytic Activities," *Mater. Res. Bull.*, **36**, 1957-1965(2001).
11. Bacsa, R. R., and Grätzel, M., "Rutile Formation in Hydrothermally Crystallized Nanosized Titania," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(8), 2185-2188(1996).
12. Kim, D. S., Han, S. J. and Kwak, S. Y., "Synthesis and Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ with The Surface Area, Crystallite Size, and Pore Size," *J. Coll. Inter. Sci.*, **316**(1), 85-91 (2007).