

수열합성법을 이용한 Brookite TiO₂ 졸의 제조 및 광촉매 효과

윤초롱, 오효진, Anna Czoska, 박경순, 이대성, 김선재
세종대학교 나노신소재공학과/나노신소재공학연구소

Synthesis and Photocatalytic Effect of Brookite Phase TiO₂ Colloidal Sol by Hydrothermal Method

Cho-rong Yoon, Hyo-Jin Oh, Anna Czoska, Kyung-Soon Park, Nae-Sung Lee, Sun-Jae Kim
Dept. of Nano & Advanced Material Eng, Sejong University
/Research Center for Nano & Advanced Materials Engineering

Abstract : TiOCl₂를 중화시키고 과산화수소와 반응시켜 Ti peroxo 전구체를 수열합성법을 이용하여, autoclave 반응기 내에서 가열하여 TiO₂ 졸을 제조하였다. Autoclave 반응기 내에 압력을 가하면 브룩카이트상 TiO₂ 졸이 형성됨을 확인하였고, 중화과정에서 NaCl을 첨가하여 Ti 수산화물 격자 내에 Na 이온을 포획되어 브룩카이트상이 나타남을 알 수 있었다. Na 이온의 첨가량에 따라 브룩카이트 결정상 함량이 달라져 광촉매 활성도 달라짐을 브룩카이트상 TiO₂가 코팅된 박막의 기상벤젠 광분해 실험을 통해 확인하였고 미세구조, 결정성, 광흡수도를 측정하여 특성평가를 실시하였다.

Key Words : Brookite Phase TiO₂, Photocatalyst,

1. 서 론

1972년 Fujishima-Honda의 광전기 화학적 방법에 의한 물분해 현상 보고 이후 광촉매 기술은 미국, 유럽, 일본 등에서 환경 분야의 새로운 미래 기술로서 본격적으로 연구되기 시작했다. TiO₂는 결정구조에 따라 아나타제, 브룩카이트, 루틸의 세 가지 결정상으로 구분된다. 결정학적으로 아나타제상과 루틸상 TiO₂는 정방정계의 결정구조를, 브룩카이트상 TiO₂는 사방정계의 결정구조를 가지면서 Ti 이온과 산소원자와의 결합 방식에 따라 각각 다른 결정상 및 물리화학적 특징을 갖는다. 아나타제상이나 루틸상 TiO₂는 상호 대칭적인 구조에 있는 산소와 결합하는 반면 준안정상인 브룩카이트상 TiO₂는 비대칭적인 구조의 산소원자와 결합하는 결정구조를 갖는다. 이중 광촉매적인 특성은 루틸상보다 아나타제상 TiO₂에서 효과적인 것으로 보고되고 있고 상대적으로 브룩카이트상의 제조가 어렵기 때문에 이의 광촉매로서 제조나 응용에 대한 연구는 미미한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 TiO(OH)₂를 과산화수소에 용해하여 얻은 titanium peroxo를 장시간 수열처리하여 얻어지는 일반적인 TiO₂의 졸 제조공정에 외부압력을 추가로 제공하거나, 졸 제조과정 중에 titanium peroxo의 결정화와 함께 자체적으로 발생하는 기체의 압력을 첨가원소의 양을 이용하여 조절함으로써 브룩카이트 결정상 TiO₂ 콜로이드를 쉽게 제조하고자 하였고 그 결정상 졸이 코팅된

glass bead의 광촉매 특성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

먼저, 0.1M의 TiOCl₂ 수용액에 시효처리 중 용기내부의 압력변화를 유도하기 위해서 각각 다른 물수를 갖는 NaCl(0.5, 1.0, 5.0M)을 첨가한 후 1M의 NaOH을 pH가 10이 될 때 까지 침적시켰다. 이렇게 얻은 수용액에 Ti 수산화물과 함께 생성된 부산물인 NaCl을 완전히 제거하기 위하여 진공여과기를 이용하여 증류수로 세척하였다. 세척 후 여과지 위에 생성된 Ti 수산화물을 1M의 과산화수소수에 녹여 노란색 전구체(titanium peroxo) 용액을 제조하였다. 이 전구체를 오토클레이브에 주입한 후 120 °C, 10시간동안 가열하여 결정상 TiO₂ 졸을 제조하였다. 또한, 압력변화에 따른 결정상 생성의 비교를 위해 NaCl이 첨가되지 않은 순수한 Ti 수산화물을 1M의 과산화수소에 녹인 전구체 용액을 오토클레이브에 주입한 후 용기내부의 압력을 N₂ 가스를 이용하여 70 bar로 조절하여 같은 시효온도 조건으로 제조하였다. 합성된 졸의 결정상 및 광흡수도 변화특성을 측정하기 위해 동결 건조하여 얻은 분말에 대해 X-선 회절분석기(Rigaku D/MAX 2500)와 UV-VIS 분광기(Scinco Co. UV S-2100)를 사용하여 분석하였으며, 입자사이즈와 입자형태를 관찰하기 위해 투과전자현미경(JEOL JEM2000, Japan)과 주사전자현미경

(Hitachi S4700, Japan)을 이용하였다.

VOCs의 광분해 특성을 평가하기 위해 합성된 TiO₂ 졸을 glass bead(SiLibeads, Germany)에 5번 코팅하여 약 200-300nm의 두께를 갖는 광촉매 박막을 제조하였다. 코팅된 박막의 표면적은 Ar 가스의 흡착을 이용하는 BET 방법(BELSORP-18plus, Japan)으로 측정하였다. 광분해용 VOCs의 원료로 벤젠을 사용하였으며, 약 130ppm의 농도로 반응기에 주입하였다. 반응 중의 벤젠의 잔류농도는 ppbRAE meter (RAE system Inc.)를 반응기에 연결시켜 photo ionization 방식을 이용하여 측정하였다. 광원은 수은-제논 램프를 사용하였으며, VOCs 가스가 광촉매가 코팅된 바드에 충분히 흡착되도록 1시간동안 암반응을 실시한 후 광반응을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림. 1(a)의 투과전자현미경 SAD 패턴은 나노입자들이 다결정체로 구성될 때 흔히 관찰되는 전형적인 링 패턴(ring pattern)으로, 이 졸을 동결 건조하여 얻은 분말에 대한 XRD 결과(b)로부터 순수한 아나타제상 결정구조를 갖는 TiO₂ 입자가 형성되었음을 알 수 있다.

졸의 제조온도인 120°C에서는 반응용기 내부에 물의 증기압보다 5배 이상 높은 압력(~10 bar)이 형성됨을 확인하였는데 이것은 전구체가 가열온도에서 축중함에 의해 TiO₂ 입자의 핵이 생성 및 성장하면서 발생하는 물의 분해로부터, 산소 기체가 발생되어 내부압력을 증가시키는데 이러한 압력증가가 TiO₂의 입자의 핵생성 및 성장과 같은 결정화를 쉽게 되도록 유도하는 것으로 사료된다.

동일한 조건에서 반응용기 내로 외부에서 질소 기체를 가하여 70 bar의 압력을 가해주었을 때 얻어진 졸을 분말로 동결 건조시켜 실시한 XRD 분석 결과를 그림.2에 나타내었다. 가해진 질소기체의 높은 압력에 의해 결정상 졸은 Ti peroxo의 축중함이 진행되면서 아나타제에서 브룩카이트 결정상으로 완전하게 변환되어 형성되었음을 확인할 수 있다.

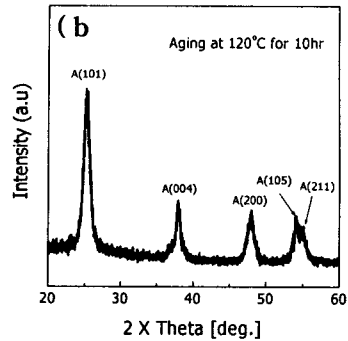
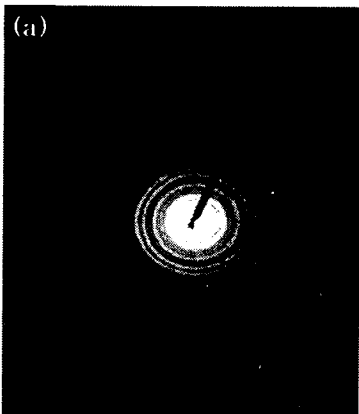


그림.1. (a) SAD and (b) XRD results for TiO₂ powder from prepared by freeze-drying of TiO₂ sol after heating Ti precursor solution in the autoclave at 120°C for 10hrs.

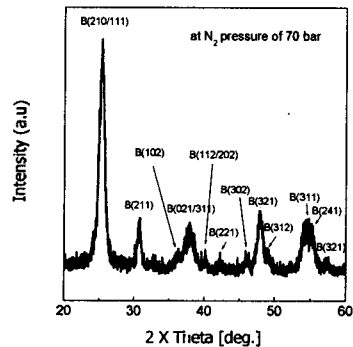


그림.2. XRD pattern for TiO₂ powder prepared by freeze-drying of TiO₂ sol after heating Ti precursor solution in the autoclave, externally pressurized with N₂ gas of 70bar, at 120°C for 10hrs.

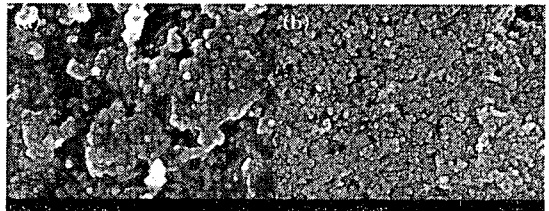


그림.3. SEM images for TiO₂ powders prepared by freeze-drying of TiO₂ sol after heating Ti precursor solution in the autoclave, externally pressurized with N₂ gas of 0bar (a) and 70bar (b), at 120°C for 10hrs.

그림.3의 SEM 사진들은 120°C에서 10시간동안 제조된 아나타제상 졸과 동일한 조건에서 70 bar의 질소가스의 압력을 추가로 가하였을 때 얻은 브룩카이트상의 졸을 glass bead에 코팅하여 얻은 TiO₂ 박막의 표면을 각각 관찰한 것이다. 아나타제상 TiO₂ 입자의 형태는 거의 구형

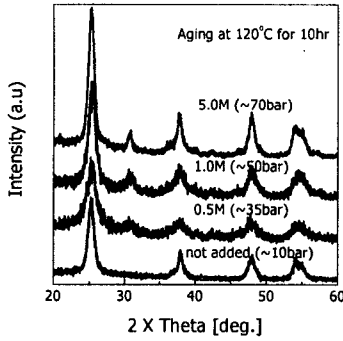


그림.4. XRD patterns for TiO_2 powders prepared by freeze-drying of TiO_2 sol after heating the Ti precursor solutions, from the reaction between H_2O_2 and the Ti hydroxides with various concentrations of NaCl, in the autoclave at 120°C for 10hrs.

으로 약 20~50nm 입자크기 범위에 있으나 응집이 비교적 심하게 형성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 질소가스의 추가압력에 의해 얻어진 브룩카이트상 입자는 수 nm에서 30nm 범위까지 매우 미세한 크기를 갖고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 외부에서 제공되는 질소가스의 추가압력이 TiO_2 의 입자의 성장을 억제하면서 상변화를 일으켰다는 것을 알 수 있다. 위의 실험결과들로부터 반응용기 내의 압력을 크게 증가시키면 아나타제상 대신 브룩카이트상 TiO_2 졸이 형성될 수 있음을 확인하였다.

효과적인 브룩카이트상 TiO_2 졸의 제조를 위해 보다 경제적으로 반응용기 내의 압력을 증가시키는 방법을 조사한 결과, 상온 용해도가 약 5.9M인 NaCl(ionic radius $r=0.93\text{pm}$ for Na^+)을 TiOCl_2 수용액에 첨가하여 Ti peroxy 용액을 제조하면 졸 합성 시 외부에서 추가압력을 주는 것보다 내부압력이 상당히 증가하는 것을 실험적으로 발견하였다. Na^+ 이온이 들어 있는 Ti 수산화물을 과산화수소에 녹여 제조한 전구체를 압력이 유지되는 반응용기에 넣고 가열하면 반응용기 내의 압력이 1시간 이내에 35~70bar로 증가함을 확인하였다. 이는 NaCl로부터 공급된 Na^+ 이온이 Ti 수산화물의 비정질 격자내로 침입한 후 H_2O_2 의 분해에 의해 생성되는 물과 반응하여 산소기체를 방출하는 것으로 생각된다. TiOCl_2 수용액에 NaCl 첨가량에 따라 Ti 수산화물에서 나오는 기체의 발생에 의한 반응용기의 압력 증가와 함께 TiO_2 졸의 결정상 변화를 관찰하였다. 그림.4는 NaCl 첨가량을 변화시켜 제조된 TiO_2 결정화 졸을 액체질을 이용하여 동결 건조시켜 얻은 분말에 대해 XRD 분석을 실시한 결과이다. NaCl을 첨가하지 않은 경우에는 전형적인 아나타제 TiO_2 상을 나타내었으나 NaCl의 첨가량이 0.5M 이상으로 증가함에 따라 아나타제상이 줄어들고 brookite 상이 점차로 증가하는 것을 볼 수 있다.

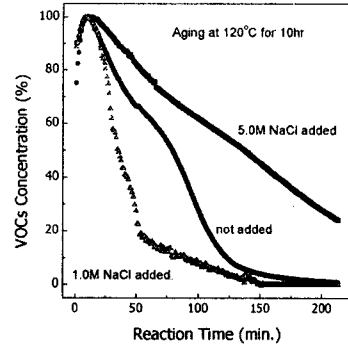


그림.5. VOCs concentrations of gas-phase benzene with reaction time under irradiation by Hg-Xe lamp on TiO_2 films coated on glass beads using TiO_2 sols obtained from Ti hydroxides with various concentrations of NaCl.

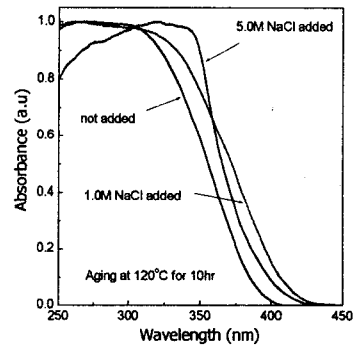


그림.6. UV-Vis spectra of the TiO_2 powders prepared by freeze-drying of TiO_2 sol after heating the Ti precursor solutions, from the reaction between H_2O_2 and the Ti hydroxides with various concentrations of NaCl, in autoclave at 120°C for 10hrs.

그림.5와 6의 결과로부터 전 파장범위에서 광촉매로서 높은 분해성능을 나타내기 위해서는 단파장영역에서 광흡수능력을 유지하면서 장파장으로 밴드갭의 이동이 필요하다는 것을 알 수 있다. 이는 브룩카이트상 TiO_2 를 형성시켰을 경우 광촉매의 성능을 변화시킬 수 있다는걸 의미한다.

그림.7과 8은 벤젠가스에 대한 가장 높은 광분해성능을 보이는 1.0M NaCl을 첨가하여 제조한 TiO_2 분말의 상변화를 통해 안정한 브룩카이트상 TiO_2 의 존재를 확인하기 위해 고온에서 열처리를 실시한 결과를 나타내었다.

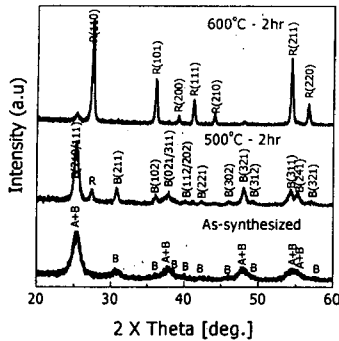


그림.7. XRD patterns for the TiO₂ powders after heat treatment of various temperatures for 2hrs, where the TiO₂ powder was prepared by freeze-drying of TiO₂ sol after heating the Ti precursor solutions, from the reaction between H₂O₂ and the Ti hydroxides with 1.0M NaCl, in autoclave at 120°C for 10hrs. (A: anatase, B: brookite, R: rutile)

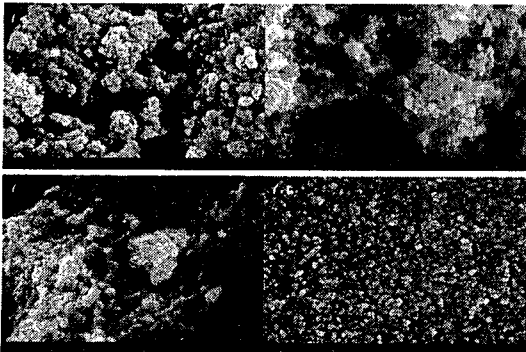


그림.8. SEM images for the TiO₂ powders (a) prepared by freeze-drying of TiO₂ sol obtained from the Ti hydroxide with 1.0M NaCl before and after heat treatments at the temperatures of (b) 500°C and (c) 600°C for 2hrs, compared with the powders (d) obtained with the external pressurization of N₂ gas of 70bar.

4. 결론

과산화수소수에 녹인 Ti 수산화물로부터 수열합성법을 이용하여 브룩카이트상 TiO₂ 졸을 제조하고 글라스 비드에 코팅하여 기상 벤젠의 광분해 특성을 평가하였다. 보통의 반응조건에서는 아나타제상의 졸이 형성되지만 Ti 수산화물 격자 내에 Na 이온을 포획시키고 동일한 공정을 수행하면 반응 중에 발생하는 기체가 용기내부의 압력을 크게 하여 브룩카이트 결정상 TiO₂ 졸이 형성되는 것

을 확인하였다. TiO₂ 박막 내에 브룩카이트상이 증가하면 장파장 쪽으로 광흡수가 증가하지만 단파장영역의 흡수능이 상대적으로 떨어져 벤젠가스의 광분해성을 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 전 파장 범위에서 광촉매로서 높은 분해성을 나타내기 위해서는 단파장영역에서 광 흡수 능력을 유지하면서 장파장으로 밴드 갭의 이동이 필요하다는 것을 알 수 있고 이를 위해 TiO₂ 내에 아나타제상과 브룩카이트상이 혼합하여 형성되는 것이 효과적이라고 할 수 있다.

참고 문헌

- [1] S. J. Kim, C. H. Jung, S. D. Park, S. C. Kwon, S. Park, "Preparation of Crystalline TiO₂ Ultrafine Powders from Aqueous TiCl₄ Solution by Precipitation Method," *Journal of the Korean Ceramic Society* 35, 325-332 1998.
- [2] A. A. Khodja, T. Sehili, J. F. Pilichowski and P. Boule, "Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO system," *J. Photoch. Photobio. A*, 141 231-39 2001.
- [3] I. S. Chun, S. H. Hwang, S. J. Park, H. S. Kil, S. B. Cho, M.S. Jeon, D. Y. Lim, "Photocatalyst and Decomposition Properties of TiO₂ and TiO₂-CdS Powders Prepared by Supercritical Fluid Method," *Journal of the Korean Ceramic Society* 41, 481-484 2004.
- [4] S. J. Kim, J. K. Lee, E. G. Lee, H. G. Lee, S. J. Kim and K. S. Lee, "Photocatalytic properties of rutile TiO₂ acicular particles in aqueous 4-chlorophenol solution," *J. Mater. Res.*, 18 729-32 2003.
- [5] N. H. Lee, S. C. Jung, I. S. Sun, D. H. Cho, S. H. Shin and S. J. Kim, "Decomposition of gas-phase benzene on TiO₂ coated alumina balls by photocatalytic reaction," *Kor. J. Mater. Res.*, 14 407-12 2004.