

Sol-Gel법으로 제조한 TiO₂의 광촉매 활성도

김동형 · 이태규 · 김광복* · 이승원*

한국에너지 기술연구소
*충남대학교 금속공학과

The Photocatalytic Activity of TiO₂ Powder Prepared by Sol-Gel Method

Dong-Hyung Kim, Tai-Kyu Lee, Kwang-Bok Kim* and Seung-Won Lee*

Korea Institute of Energy Research

*Dept. of Metallurgical Engineering, Chungnam National University

초 록 광화학 반응의 초기 유발을 위한 광촉매로 TiO₂가 가장 널리 알려져 있으며, 기존의 상품보다 광촉매 활성도가 높은 촉매를 얻기 위해 Sol-Gel법을 이용하였다. TiO₂ 광촉매 제조를 위하여 전구체로서 Tetra-ethyl-ortho-titanate(TEOT)를 이용하여 xerogel 분말을 얻었으며, 광화학 반응의 효율을 측정하기 위해 분해대상 물질을 Dichloroacetic acid(DCA)로 선정하였다. 순수 titania졸을 얻기 위한 최적조건은 알콕사이드 1몰당 물 40몰, 산 0.05몰이었고 pH의 범위는 3.3-3.6이었으며 Hexylene Glycol(HG)의 첨가량은 1몰임을 알 수 있었다. BET-N₂방법을 이용하여 표면적을 측정한 결과 물/알콕 사이드의 몰비가 40-80범위에서 비표면적이 급격히 증가되어 DCA의 광분해율도 증가하였으며, 물 40몰을 첨가 후 졸-겔법으로 제조한 분말을 400°C에서 1시간 열처리한 anatase phase의 TiO₂가 최고의 광분해 효율인 약 21%를 보였다. 이는 상업용으로 가장 효율이 높은 Degussa P-25의 DCA 분해 효율보다 2배 정도 높은 것으로 나타났다.

Abstract TiO₂ has been known as a photocatalyst to initiate photochemical reactions. The sol-gel method was employed to enhance the photocatalytic activity of TiO₂ powder. Xerogel powders were obtained by utilizing Tetra-ethyl-ortho-titanate(TEOT) as a precursor. Dichloroacetic acid(DCA) was chosen as a model compound for the photochemical reaction. The optimum molar ratio of acid to alkoxide for pure titania sol was 0.05, that of water to alkoxide was 40, and that of the added hexylene glycol (HG) to alkoxide was 1 mole. The pH range used in the synthesis was 3.3-3.6. The BET-N₂ measurements indicated that, owing to the increment of the surface area, the photodegradation rate of DCA increased rapidly in the range of 40 to 80 molar ratio of water. The photocatalytic activity of the sol-gel-derived TiO₂ heat-treated at 400°C for 1 hr, showed that the degradation efficiency of DCA was 21%. The value is twice as many the destruction efficiency of DCA for the commercial Degussa P-25 powder.

1. 서 론

최근 전세계적으로 환경 문제의 심각성이 부각되면서 반도체성 분말과 photon energy와의 광화학 반응을 이용한 폐수 처리가 관심을 끌고 있다. 이는 폐수 내에 dispersion되어 있는 광촉매가 자신이 지니고 있는 band gap energy 이상의 에너지 흡수에 의해 생성된 electron 및 hole과 용액 내에 용해되어 있는 유독성 유기물과의 반응으로 발생한다. 광촉

매로 가장 널리 쓰이는 anatase phase TiO₂ powder는 band gap energy가 3.2eV로 비교적 크기 않고 수용액에서의 안정성이 우수하다¹⁻³⁾. 하지만 광촉매 제조 공정에 따른 분해 대상 물질과의 광촉매 활성도에 관한 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는, photocatalytic detoxification⁴⁾에 필요한 반도체 성질을 지닌 광촉매인 TiO₂를 졸-겔법을 이용하여 제조할 때 최종 생성물의 물성에 영향을 주는 인자인 졸

의 pH, 첨가하는 촉매의 종류 및 첨가량, 알콕사이드 : H₂O비 및 제조된 powder의 열처리 조건을 확립하고자 하였다. 이렇게 얻어진 촉매를 광화학 반응에 활용하여 Dichloroacetic acid(DCA)의 분해정도를 측정하여 상품화된 광촉매 중 효율이 가장 우수한 독일의 Degussa P-25와 비교하였다.

2. 실험 방법

출발물질 및 제조공정

본 실험에서 사용된 출발 물질의 제반 사항은 Table 1에 나열하였으며, TiO₂ 광촉매의 제조공정은 Fig. 1에 도시하였다. TEOT와 전체 에탄올용액의 1/2을 반응용기에 혼합한 뒤, 2시간 동안 교반을 시켰다(용액 a). 또 다른 반응용기에 나머지 1/2의 에탄올용액과 염산(HCl)을 0.05몰 첨가한 후, 물의 첨가량을 1-80몰의 범위로 변화시켜가며 1시간 교반을 시켰으며, 다시 이 반응용기에 hexylene glycol을 1몰 첨가하고 1시간 동안 교반을 시켰다(용액 b). 뷰렛을 이용하여 용액 a에 용액 b를 약 30분동안 천천히 첨가하면서 교반 시켰다. 반응온도는 상온으로 유지하였으며, 용액 a와 용액 b를 완전히 혼합한 후 3시간 동안 교반을 하며 균일한 용액(용액 c)을 만든 다음 hydrolysis 및 polycondensation이 일

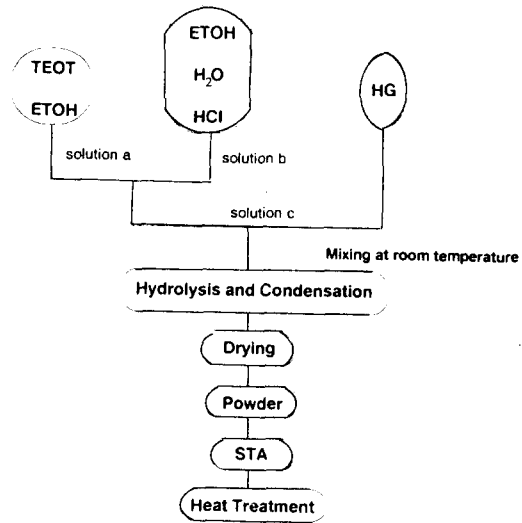


Fig. 1. Experimental procedure of sol-gel processing for TiO₂ gel powder.

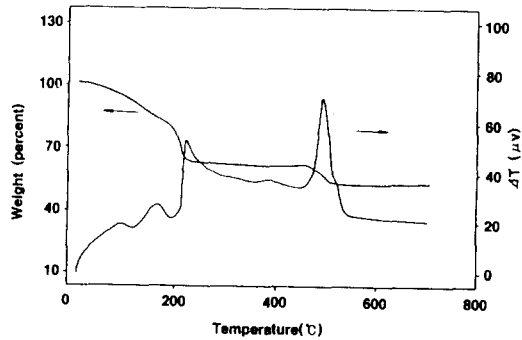


Fig. 2. TG-DTA analysis of TiO₂ gel.

Table 1. Starting materials used in the preparation of TiO₂ sol by the hydrolysis/condensation of titanium alkoxide.

| starting materials | chemical formula | grade | source |
|---|--|-------------------------|------------------|
| Titanium ethoxide Tetraethyl Orthotitanate (Ethyl Titanate) | Ti(OC ₂ H ₅) ₄ | 99% pure M.W=228.12 | Fluka |
| Ethyl alcohol | C ₂ H ₅ OH | 99.9% pure M.W=46.07 | Junsei |
| Hydrochloric acid | HCl | Extra pure M.W=36.46 | Junsei |
| Hexylene Glycol (2-Methylpentane-2,4-diol) (HG) | C ₆ H ₁₄ O ₂ | 99% pure M.W=118.18 | Tokyo Chem. Ind. |

어난 후, 이 졸용액을 건조기에 넣고 80°C에서 5일간 건조하였다. 건조가 끝난 후 백색의 xerogel powder인 TiO₂를 얻었으며 열처리 온도에 따른 거동의 변화를 살피기 위하여 Thermal Science의 PL-STA 1500으로 온도에 따른 무게 변화 및 시차열분석을 행하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 oven에서 건조시킨 xerogel을 대기 중에서 20°C/min으로 700°C까지 승온시키는 열분석을 하였다. 그 결과 120°C부근에서 부착수의 탈수에 의한 흡열피크와 200°C 부근에서 유기화합물의 분해와 220°C 부근에서 결정화 되는 것을 알 수 있다. 그리고 550°C부근에서 더 이상의 중량감소는 없었지만 DTA의 발열피크는 TiO₂의 결정구조의 변화에 기인한 것으로 보인다. 이는

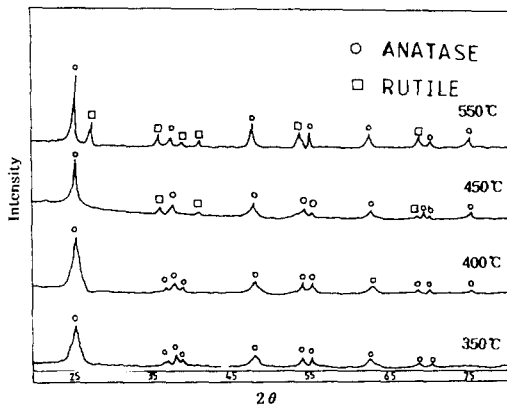


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiO₂ powder.

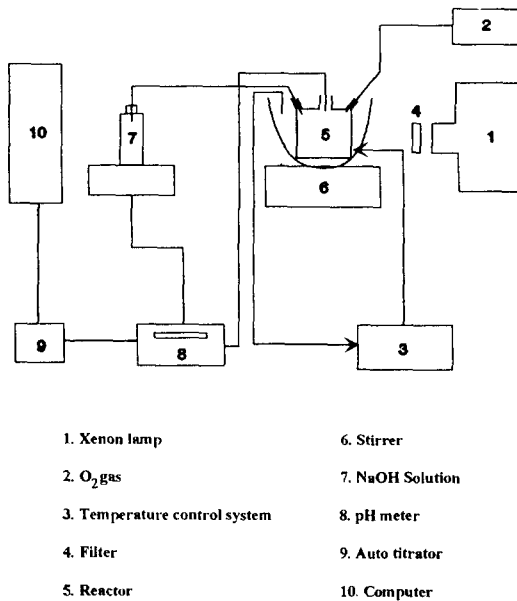


Fig. 4. Schematic diagram of pH-stat method.

Fig. 3에 도시한 XRD 실험 결과를 고려하면 TiO₂가 550°C 부근에서 anatase phase에서 rutile phase로 구조변화를 일으키는 것을 알 수 있다.

분석장치

Autotitration system

Autotitration system은 광조사 동안에 분해 대상 물질인 DCA 분해로 인해 생성되는 [H⁺]을 측정해서 대상물질의 분해반응 정도를 측정할 수 있도록 고안되었다. Autotitration system을 위한 pH-stat 방법을 Fig. 4에 나타내었다. 광원으로는 태양광과 가장 유사한

spectrum을 갖는 xenon lamp를 사용하였으며, pH-stat 장치는 Metrohm사의 614 Impulsomat, 713 pH meter 그리고 665 Dosimat으로 이루어져 있다. 광분해 반응을 위한 반응기로는 80ml용 quartz를 주문 제작하였다. 이 광반응기는 EX-100 Brookfield temperature control bath로부터 실험동안의 온도변화를 방지하기 위해 냉각수를 연속해서 흘려 주었으며, magnetic bar를 반응기 안에 넣어 교반시켰다.

이 slurry에 광분해 실험동안 30cc/min의 O₂ gas를 연속적으로 공급해 주었으며, 광분해 동안에 분해대상 물질인 1mM농도의 DCA 50ml가 pH=3을 유지하기 위해 autotitration의 첨가용으로 0.01N의 NaOH용액을 사용하였다. 만약에 초기의 pH가 3을 넘으면 묽은 HNO₃를 가해 주었다. DCA는 전 pH범위에서 음전하의 형태로 해리되어 있기 때문에 pH의 변화에 따른 광촉매 표면의 전하상태에 따라 분해정도가 달라진다. TiO₂ 광촉매의 pH_{zpc} (zpc=zero point of charge)는 제조방법에 따라 차이는 있지만 대략 6근처이므로 이 부근의 pH에서는 광화학 반응에 참여하는 광촉매의 활성도는 낮아진다⁵⁾. 따라서 광반응을 이용한 광촉매의 표면에서 DCA의 분해효율을 높이기 위해서 실험조건인 pH가 pH_{zpc}의 범위 밖인 pH=3에서 실험을 행하였다. Metrohm사의 713pH meter는 광반응기안에 물입시켰으며 매 10초마다 slurry의 pH변화에 따라 Dosimat에 의해 첨가되는 [OH⁻]의 양을 감지하였다.

Actinometry (Light intensity measurement)

Actionmetry는 310-370nm범위의 파장영역에서 xenon arc lamp의 light intensity를 측정하기 위해 행하여 졌으며, 영국 Aberchromic Ltd.에서 구입한 Aberchrome 540⁶⁾을 이용하였다. W/WG 320 filter는 320nm이하의 UV단파장으로 인한 direct photolysis 효과를 억제하기 위하여 사용되었으며, Perkin Elmer사의 Lambda II UV/VIS spectrometer로부터 일정시간의 광조사로 인하여 Aberchrome solution의 흡수율이 0.7이상 도달할 때까지 측정한다. 다음 흡수율 대 시간으로 graph를 그렸을 때 기울기를 구한다. 이때 광원의 intensity (I)는 기울기/8,200×0.2 (mole photon/L. sec)로

나타낼 수 있다⁷⁾. 본 실험에서 측정된 xenon arc lamp의 light intensity는 1.5-2.0 μE/sec로 나타났다. 여기서 E는 Einstein을 뜻한다.

Quantum yield

광반응을 이용한 광촉매 분해효율의 상대적 비교를 위해서는 각기 다른 photon flux에 따른 유기물의 광분해정도를 나타내주는 물리량이 필요하며, 이 물리량을 Quantum Yield(Q. Y)라고 정의하고 있다⁸⁾. DCA는 광분해로 인하여 1 mole의 [H⁺]을 생성하기 때문에, 본 실험에서는 autotitration system을 이용하여 광조사 동안에 생성되는 [H⁺]를 측정하여 아래의 식으로부터 quantum yield를 얻을 수 있었다. 따라서 반응속도 k가 1차반응인 점을 가정하면 다음과 같다.

$$\text{slope} = \frac{\Delta[H^+]}{\Delta t} \quad (1)$$

$$Q.Y = \frac{\Delta[H^+]}{I} \times 100(\%) \quad (2)$$

여기서 Δ[H⁺]와 Δt는 DCA 분해로 인한 수용액 내의 수소이온 농도의 증가와 광조사 시간을 각각 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 광촉매의 활성도를 높이기 위한 방법으로 졸-겔법을 이용하여 보다 넓은 비표면적을 갖는 TiO₂ powder를 제조하였다. 비교적 작고 불순물이 전혀 없는 입자를 만들 수 있는 sol-gel process는 초기물질이 고가인 단점은 있으나 이에 상응하는 비표면적의 증가로 인하여 광분해 효율이 높다면 충분한 가치가 있을 것으로 사료된다.

산성촉매 및 물의 첨가량

일반적으로, 졸-겔법으로 xerogel을 제조할 때에는 금속알루미늄산화물의 수화반응과 축합반응으로 particulate(>1nm)가 석출되는데, 이 석출물의 형성과 자연응집(self-condensation)은 수화 반응동안에 분자간의 상호반응을 조절함으로써 억제시킬 수 있으며, 그 방법은 첨가되는 물의 양과 산성촉매의 양을 조절하여야 한다⁹⁾. 따라서 titanium alkoxide를 전구체로 사용하여 xerogel을 만들 때는 최소한 0.014몰의 산성촉매(HCl)를 첨가해야 석출물의 응집을 피할 수 있는 것으로 나타났다. 만

일 산성촉매(최소 0.014몰) 알루미늄산화물과 섞기 전에 물과 알코올의 혼합액에 첨가하면 혼합액은 전혀 혼탁하지 않지만, 알루미늄산화물과 섞은 후에 산을 첨가하면 혼탁한 용액이 투명한 용액으로 변화하는 것이 관찰되었다. 그러나 0.3몰 이상의 산성촉매를 첨가하면 혼합용액의 안정성이 감소하고 시간이 흐르면서 혼탁한 용액으로 바뀌는 것을 알 수 있었다. Sol용액의 투명도가 감소하면 gel의 형성보다는 석출물이 침전된다는 점을 고려하면, 석출물의 응집을 피하기 위해 첨가되는 산의 양은 0.014-0.3 mole의 범위가 적당한 것으로 나타났다.

알루미늄산화물에 대한 물의 양은 물의 물비가 증가할수록 용액내에서 탈알코올 반응이 우선적으로 일어나면서 수축(shrinkage)이 가속되는데 이는 hydroxyl결합들이 더욱 많이 생성되면서 근접해 있는 alkoxy결합들과의 반응으로 M-O-M의 연속적인 고리를 형성하기 때문이다¹⁰⁾. 첨가되는 산의 적정량을 결정된 후 알루미늄산화물에 대한 물의 첨가량을 변화하면서 광촉매 효율에 영향을 주는 비표면적을 측정 한 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 나타났듯이, 물의 첨가량이 40몰까지는 비표면적이 지속적으로 증가하는 반면 그 이상의 첨가량에서는 표면적이 거의 증가하지 않았다. 한편, 졸-겔법을 이용하여 광촉매를 제조할 경우 40몰을 첨가하여 제조한 xerogel TiO₂ powder를 400°C에서 1시간 동안 열처리 한

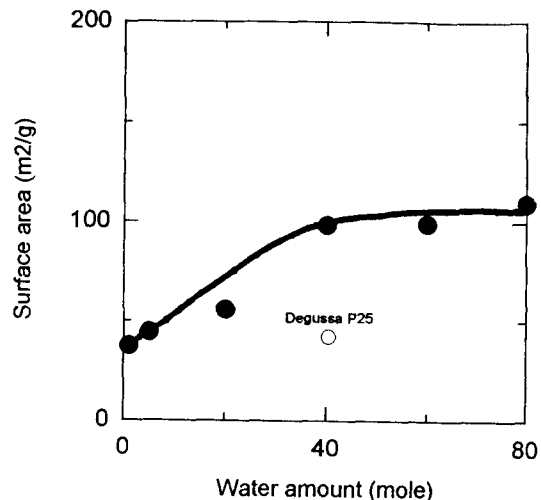
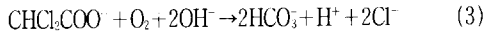


Fig. 5. The variation of surface area for TiO₂ as a function of H₂O amount.

광촉매의 표면적은 $99\text{m}^2/\text{g}$ 으로 독일산의 Degussa P-25와 비교하면 약 2배 정도 증가한 것을 알 수 있다.

제조조건에 따른 광촉매의 활성화도

TiO_2 powder의 광촉매 활성화도인 광분해 효율을 비교하기 위하여 1mM dichloroacetic acid(DCA)를 분해대상 물질로 선정하였다. 이 DCA는 비교적 강한 산성으로 알려져 있으며 pH에 관계없이 수용액내에서 용해되어 anion 형태로 존재하며 광화학 반응에 의하여 산화되면 하나의 proton을 방출한다. 본 연구에서는 1mM 의 DCA에서 방출되어 수용액에 존재하는 H^+ 이온을 pH meter로 감지하여 분해정도를 측정하였으며, 반응식으로 표기하면 다음과 같다.



위의 반응이 진행하기 위해서는 산소공급이 요구되며 광에너지에 의해 여기된 광촉매 및 광에너지가 필수적이다.

졸-겔 공정상에 첨가된 H_2O 의 변화에 따른 DCA의 분해정도, 즉 H^+ 의 농도를 측정한 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 이 광촉매들은 첨가된 물의 물비를 변화하여 졸겔법으로 제조한 후 400°C 에서 1시간 동안 열처리 한 촉매들이다. 광화학 반응에 참여한 광촉매의 종류에 관계없이 광조사 시간이 증가할수록 H^+ 의 농도가 증가하는 것을 알 수 있다. 즉 주어진 실험조건에서는 광조사 시간이 길수록 DCA의 분해는 계속 진행된다는 것을 뜻한다. 한편 동일한 광조사 시간에 DCA로부터 생성되는 proton의 농도를 비교하면 물의 첨가량이 증가할수록 농도가 높아지는 것을 알 수 있다. Fig. 6에서 광조사 시간에 따른 DCA로부터의 H^+ 의 생성속도 즉, 기울기는 DCA의 분해속도를 의미한다. 실질적으로 초기의 proton 생성속도는 매우 급격하여 일정한 광조사 시간이 경과된 후의 값을 이용하여 기울기를 산출하였다. 이렇게 얻은 기울기는 actinometry로 측정된 xenon lamp의 intensity와의 관계식으로 광분해효율을 구할 수 있다. 물 40몰과 물 80몰을 첨가하였을 경우를 비교한 결과, 광분해 효율은 거의 동일한 것으로 나타났다. 따라서 졸-겔법을 이용하여 광촉매를 제조할 때 물의 첨가량은 40몰로 정하였다.

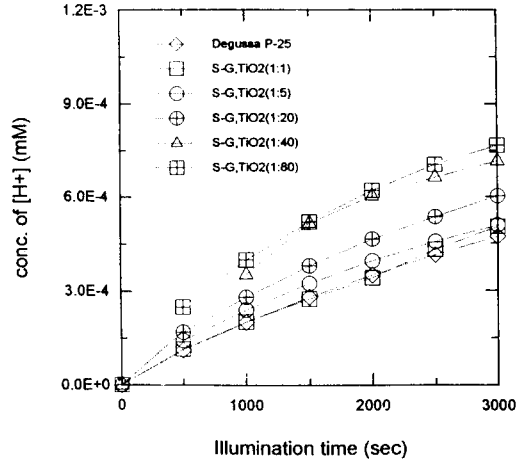


Fig. 6. $[\text{H}^+]$ in 1mM DCA solution as a function of the illumination time when H_2O was added in solution by the sol-gel process.

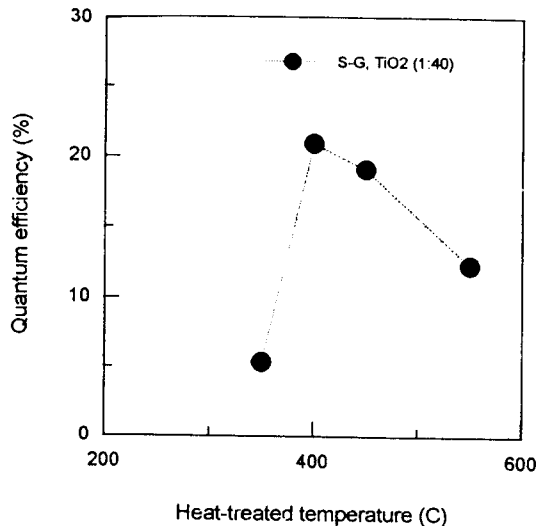


Fig. 7. The heat treated temperature effect on the quantum efficiency for TiO_2 powder.

열처리 온도의 영향

졸-겔법으로 만들어진 xerogel powder는 무정형(amorphous)상태이지만 열을 가하면 결정화되기 때문에 열처리 온도를 조사하기 위해 STA를 행한 결과를 Fig. 2에 나타낸 바 있다. 이를 근거로 sol-gel TiO_2 powder를 350°C , 400°C , 450°C 및 550°C 에서 한시간 열처리한 후 광분해 효율을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 순수한 TiO_2 powder의 경우, 350°C 에서 열처리한 것은 탄소화합물의 잔존으로 분해효율이 저하되는 것으로 사료되며, 400°C

에서 열처리한 powder는 거의 모두 anatase phase로 존재하고, 450°C와 550°C에서 각각 1시간 동안 열처리한 sol-gel TiO₂ powder는 rutile phase의 증가로 인하여 광분해 효율이 감소되는 것으로 사료된다. 지금까지 연구결과에 의하면 anatase phase가 rutile phase보다 다소 높은 band gap energy를 갖지만, 광에너지에 의해 생성된 electron-hole pair의 recombination rate가 낮은 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 위와 같은 사실로 400°C에서 열처리한 TiO₂가 anatase phase형태로 존재하여 보다 높은 온도에서 열처리한 경우보다 광분해 효율이 다소 높은 것으로 사료된다. 이는 Fig. 3에서 이미 도시한 바와 같이 XRD실험 결과로부터 TiO₂가 550°C부근에서 anatase phase에서 rutile phase로 구조변화를 일으키기 때문이라고 생각된다. 위의 결과를 토대로 sol-gel TiO₂ powder의 열처리 온도는 400°C로 1시간 동안 대기중에서 행하였다.

광촉매의 농도

또한, 첨가된 광촉매의 양에 따른 quantum yield(Q.Y)를 구하여 Fig. 8에 도시하였다. 광촉매는 졸-겔법으로 제조된 TiO₂와 Degussa P-25를 사용하였으며 pH 3에서 1mM DCA용액에 첨가된 농도별로 Q.Y(%)를 구한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 상업용 Degussa P-25의 DCA 광분해 효율보다 졸-겔법으로

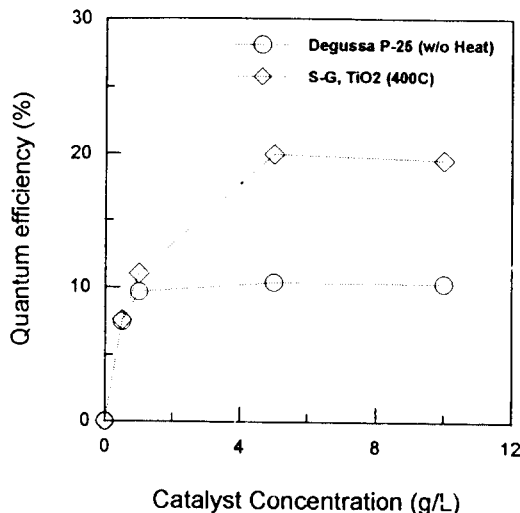


Fig. 8. Quantum efficiency as a function of the concentration of photocatalysts.

제조한 TiO₂ powder가 약 2배 정도 우수한 광분해 효율을 보이고 있다. 이는 상업용 P-25가 anatase와 rutile의 혼합구조를 가지고 있는 반면, sol-gel TiO₂ powder는 순수한 anatase구조를 가지고 있으며, Fig. 5에 도시한 바와 같이 비표면적이 작기 때문이라고 사료된다. 한편, 전처리 없이 사용한 P-25는 약 1g/L의 농도로 최대의 분해효율 약 10%를 나타내는 반면, 실험실에서 졸-겔법으로 제조한 TiO₂는 5g/L의 농도까지 21%로 증가하다가 그 이상의 농도에서는 거의 일정한 분해효율을 보인다. 이와 같은 현상은 광촉매의 첨가량이 증가하여도 광의 분산효과(light scattering effect)로 인하여 더 이상의 광분해 반응은 기대하기 어렵다는 사실을 시사하고 있다. 따라서 본 연구에서는 광분해 효율을 비교하기 위한 실험은 Fig. 8의 결과를 토대로 광촉매의 농도를 5g/L로 동일시 하였다.

반응용액의 pH

또 반응용액의 pH 영향을 관찰하기 위해 반응 용액의 pH를 변화 시킨 후, 광조사 시간에 따른 DCA의 분해정도를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 졸-겔법으로 제조한 TiO₂ 광촉매를 반응기에 투입한 후 광을 조사하면서 DCA의 잔류농도를 초기값으로 나눈 값을 y축으로 표시하였다. 3000초 동안에 Fig. 4에 도시한 'pH-stat'을 이용하여 반응이 진행되는 동안에도 일정한 pH를 유지하도록 하였다. 초기에 수용액의 pH를 조절하기 위하여 질산용액을 사용하였으며, 적정용액인 염기성용액의 제조에는 NaOH용액을 사용하였다. 아주 강한 산성인 pH=1에서는 DCA의 분해가 약 2200초 정도에 거의 완료된 것으로 보이나, pH가 증가할수록 잔류 DCA의 농도가 증가된다. 이와 같이 수용액의 pH 영향은 DCA의 분해정도를 Q.Y(%)로 표현한 Fig. 10에서 확연하게 볼 수 있다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 pH 7.1까지는 Q.Y(%)가 감소하다가 그 이상의 염기성 용액에서는 DCA의 분해가 거의 일어나지 않거나 아주 미흡하게 분해되는 것을 알 수 있다. 이는 사용된 광촉매의 zero point of charge(zpc)에 의해 설명될 수 있다. 수용액 중에서 금속 산화물들의 표면은 H₂O 분자의 표면흡착으로 인하여 OH그룹이 해리되면서 화학적으로 동일한 금속(M) hydroxyl

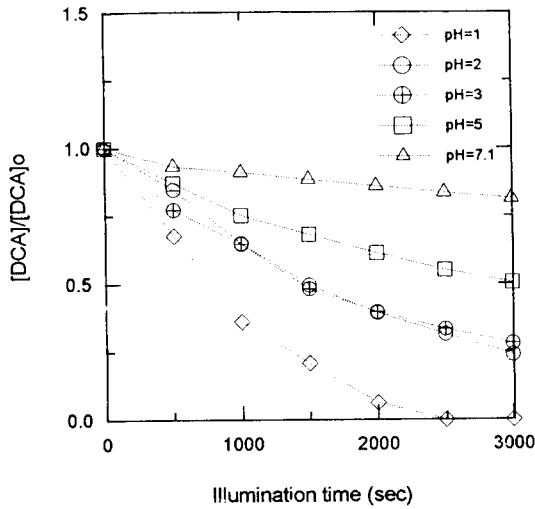


Fig. 9. The effect of pH of the solution on the decomposition rate of DCA.

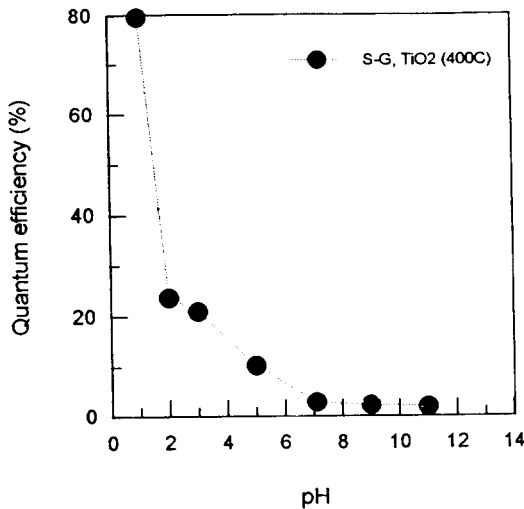
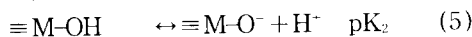
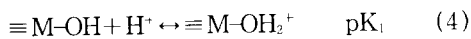


Fig. 10. Quantum efficiency vs. pH of the solution for TiO₂ by sol-gel process.

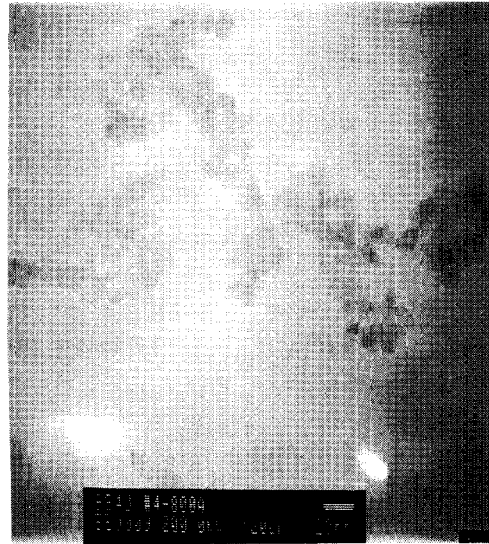
그룹(M-OH)들로 둘러 싸여져 있다¹³⁾. 대부분의 금속 hydroxides의 양쪽성 거동(산성 또는 염기성)으로 인하여 2가지의 식으로 쓸 수 있다.



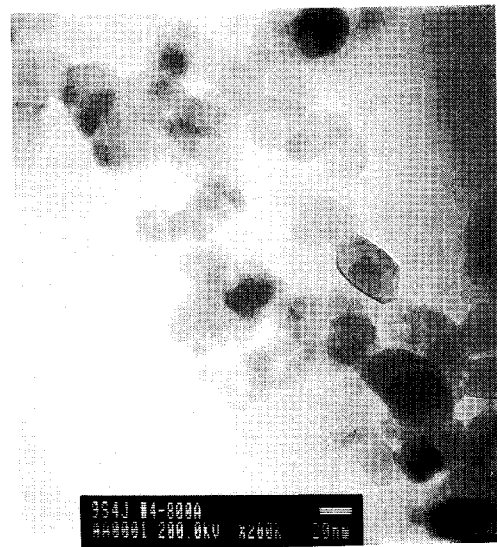
위에서 M은 금속을 나타내며, pK₁와 pK₂의 값은 적정(titration)에 의해서 측정할 수 있다. 이는 산화물들의 표면성질은 흡착이나 용

질과의 결합이 주로 산화물의 표면에서 일어나기 때문에 수용액의 조성에 민감하다고 알려져 있다. 금속 산화물의 pH_{ZPC}는 위의 두 식에서 나타난 바와 같이 수소 이온을 수용액에 배출하는 농도와 흡착하는 농도가 같을 때의 pH를 일컫는다. 즉,

$$\text{conc. (TiOH}_2^+) = \text{conc. (TiO}^-) \quad (6)$$



(a)



(b)

Fig. 11. TEM photographs of (a) sol-gel TiO₂ powder (b) Degussa P-25.

따라서 실험에 사용된 광촉매의 pH_{ZPC}이상의 pH에서 표면이 음전하를 띄게 되어 수용액중에 용해되어 음이온으로 존재하는 DCA와 반발이 되어 반응이 일어나기 힘들지만, pH_{ZPC}이하의 pH에서 광촉매의 표면은 양전하를 띄며 DCA의 분해반응을 유도하게 된다. 따라서 본 연구에서는 수용액의 pH를 pH_{ZPC}이하로 유지하는 반면 극한 산성용액에서는 분해반응 속도가 급격히 일어나 광촉매의 효율을 상호 비교하기에 부적합하여 수용액의 pH를 3으로 일정하게 유지하면서 측정하였다.

또한 실험실에서 제조한 sol-gel TiO₂ powder와 상용화된 Degussa P-25의 입자모양과 크기를 비교한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 입자의 모양은 구형으로 동일하였으나, Degussa P-25의 입자크기가 현저히 큰 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 행한 실험 결과로는 광촉매의 활성도는 surface area가 주요한 인자로 작용하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 실험에서는 졸-겔법을 이용하여 전구체로 Tetra-ethyl-ortho-titanate(TEOT)를 가수분해와 축합반응을 유도하여 sol-gel TiO₂ xerogel powder를 제조하였으며, 이러한 powder를 광화학 반응에 이용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 졸-겔법을 이용하여 고효율의 TiO₂ 광촉매를 제조시 졸용액의 적정한 염산의 첨가량은 0.014-0.3mole이었고, 이에 따른 졸의 pH는 3.3-3.6의 범위였으며, 수화반응과 축합반응을 고려한 물의 첨가량은 40-80mole로 나타났다.

2) 졸-겔법을 이용하여 제조한 순수한 TiO₂ 광촉매는 최고 광분해 효율이 5g/L에서 약 21%로 상업용 중 가장 효율이 높은 P-25보다 약 2배 가량 효율이 우수한 것으로 나타났으며, 비표면적도 약 99m²/g으로 약 2배 가량 증가되었다.

따라서 본 연구결과, 광촉매로 널리 알려진 TiO₂는 주어진 실험 조건하에서 입자의 모양에 의존하지 않고 비표면적에 따라 DCA의 광분해 효율이 좌우되는 것을 알 수 있었으며, 이 결과를 토대로 광촉매의 fixation 및

modification에 응용할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Magrini, K.A. and Webb, J.D., "Photocatalytic Decomposition of Aqueous Organic Compounds as a Function of Solar Irradiation Intensity", 1990 ASME International Solar Energy Conference (1990).
2. 이태규, 김동형, 조서현, 오정무, "Slurry batch형 광화학 반응기를 이용한 폐수내의 trichloroethylene의 분해", 태양에너지, vol. 12, No. 3, 10-20(1992).
3. Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R, Solar Energy Mat., 24, 564 (1992). : D. Bahnemann, . Bockelmann, R. Goslich, and M. Hilgendorff, submitted to Environmental Aspects of Surface and Aquatic Photochemistry, ACS Symposium Series (1992). : D. Bahnemann, private communication (1992).
4. Carey, J.H., Lawrence, J., and Tosine, H. M., "Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions", Bull. Environ. Contam. Toxicol., 16, 697, 1976.
5. Bahnemann, D., "Photocatalytic formation of sulfur-centered radicals by one electron redox processes semiconductor surfaces", in C. Chatgililoglu and K.D. Amsus(eds.), Sulfur-centered Reactive Intermediates in Chemistry and Biology (NATO-ASI Series), Plenum Press, London, New York, pp. 103-120, (1990).
6. Heller, H. G., and Langan, J.R., 1981, "A new reusable chemical actinometer", EPA Newsletters, pp. 71-71.
7. Kormann, C., Bahnemann, D., Hoffmann, M., Environ. Sci. Technol. 25 (1991) 494.
8. Serpone, N., Terzian, R., Lawless, D., Kennepohl, P., and Sauve, G., 1993, "On the usage of turnover numbers and quantum yields in heterogeneous photocatalysis", J. Photochem Photobial. A : Clem., Vol. 73, pp. 11-16.

9. David A. Ward and Edmond I. Ko., Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 421-433, 1995.
10. Yoldas, B.E. *J. Mater. Sci.*, 21, (1986) 1087-1092.
11. Tai K. Lee, Dong H. Kim, Suh H. Cho, P. Chungmoo Auh, Jee W. Yang., "The Photocatalytic Destruction of Trichloroethylene and Phenol in Aqueous system", Proceedings, ISES Solar World Congress Budapest, 1993.
12. Brinker, C.J. : Scherer, G.W. *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* : Academic : New York, 1990.