

## 수식 졸-겔법에 의한 $TiO_2-SiO_2$ 분체합성 및 광촉매활성

김 병 관 · 水野 哲孝\* · 安井 至\*

창원대학교 공과대학 공업화학과, \*동경대학 생산기술연구소  
(1996년 4월 23일 접수, 1996년 9월 30일 채택)

### Preparation of $TiO_2-SiO_2$ Powder by Modified Sol-Gel Method and their Photocatalytic Activities

Byung-Kwan Kim, Noritaka Mizuno\*, and Itaru Yasui\*

Dept. of Chemical Technology, Changwon National Univ., Changwon 641-773, Korea

\*Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo, 106, Japan

(Received April 23, 1996, Accepted September 30, 1996)

**요 약 :** DCCA로 1-도데카놀을 이용한 수식 졸-겔법에 의한  $TiO_2-SiO_2$ 계분체를 합성하였으며, 이들 합성분체에 대한 characterization과 광활성촉매에 대해 검토하였다.  $500^\circ C$ 까지의 감량변화는  $TiO_2$ 단독분체가 33.0wt%,  $TiO_2/SiO_2$ 의 물비가 75/25, 50/50 및 25/75인 분체는 각각 67.0wt%, 70.0wt% 및 73.0wt%, 그리고  $SiO_2$ 단독분체는 42.5wt%이었다. 이들 탈리는 거의 대부분이 유기물질이었다. 합성직후의 분체는  $TiO_2$ 단독분체를 제외하고는 무정형화합물이었다, 아나타아제의 루틸로의 상전이는  $SiO_2$ 에 의해 억제되었다. 합성직후의 분체는 입자의 형태가 관찰되지 않았으나,  $600^\circ C$ , 1시간 가열에 의한  $TiO_2$ 단독분체,  $TiO_2/SiO_2$ 의 물비가 75/25 및 50/50인 분체는 모두 서브미크론의 입자를 보였으며, 물비가 25/75의 분체 및  $SiO_2$ 단독분체는 여전히 벌크상태였다. 비표면적 역시  $SiO_2$ 의 증가와 함께 증가하였으며, 세공크기 역시  $SiO_2$  성분에서 의존하였다. 그리고 이들 가열물의 광촉매활성은,  $TiO_2/SiO_2$ 의 물비가 75/25인 분체의 경우, 수소발생량으로 0.240  $\mu mol/h.g-cat.$ 을 나타내었으며,  $TiO_2$ 단독분체의 그것보다는 약 2.6배, 표준광촉매물질인 P-25(Degussa P-25)보다는 약 2.0배 가량 큰 값을 나타냈다.

**Abstract:** Various  $TiO_2-SiO_2$  composite powders were prepared by the modified sol-gel method using 1-dodecanol as DCCA (Dryng Control Chemical Additive). Their characterizations were carried out and their photocatalytic catalysis was examined on the evolution reaction of hydrogen. The weight losses at  $500^\circ C$  of only  $TiO_2$  and  $SiO_2$  powders were 33.0wt% and 42.5wt%, respectively, and those of the  $TiO_2/SiO_2$  powders ( $TiO_2/SiO_2=25/75, 50/50$  and  $75/25$ ) were about  $70.0 \pm 3.0wt\%$ . The released substances from the powders were almost organic matters. The as-prepared powders except only  $TiO_2$  powder were amorphous. Transformation of anatase to rutil was hindered by  $SiO_2$  component and the crystallinity of anatase was decreased with increasing  $SiO_2$  contents. The as-prepared powders were bulky states. By heating at  $600^\circ C$  for 1 hr  $TiO_2-SiO_2$  powders ( $TiO_2=100\%$ ,  $TiO_2/SiO_2=75/25, 50/50$ ) showed agglomerates consisted of particles in submicron, but those of  $TiO_2/SiO_2=25/75$  and  $SiO_2=100\%$  were still bulky states. Specific surface area of the powders heat-treated at  $600^\circ C$  for 1hr was increased with  $SiO_2$  contents and their pore sizes were also depended on  $SiO_2$  contents. The photocatalytic activity of  $TiO_2/SiO_2=75/25$  heat-treated at  $600^\circ C$  for 1hr was 0.240mol/h.g-cat as  $H_2$  evolution rate. This value was about 2.0 times that of P-25(Degussa P-25) as a standard photocatalyst.

## 1. 서 론

최근, 산화물반도체의 하나인 이산화티타늄이 환경정화용광촉매 등에서 많은 주목을 받고 있다[1-7]. 반도체의 경우, 밴드갭(band gap)보다 큰 에너지를 가진 빛이 조사되면 가전자대에는 정공이, 그리고 전도대에는 전자가 여기되어진다. 이산화티타늄의 밴드갭 에너지는 약 3.2eV이며, 파장이 390nm이하의 빛이 이들의 여기에 유효하다. 빛과 광촉매를 이용한 광전기화학반응은 유해유기물질의 분해제거, 유기합성 등에 이용되어지고 있을 뿐만 아니라, 물 혹은 알코올 등의 유기화합물로부터 직접 수소를 발생시키는 반응은 태양광에너지의 화학에너지로의 전환이라는 관점에서 많은 연구가 이루어져 있다[8-11].

촉매로서는 TiO<sub>2</sub>계 이외에 SrTiO<sub>3</sub>계, K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>계가 널리 알려져 있지만, TiO<sub>2</sub>계 촉매가 보다 많이 연구되어져 있다. 또한, TiO<sub>2</sub>계촉매에 있어서는 제조방법에 따른 촉매능에 관한 연구와 조촉매에 관한 연구도 많이 행하여져 있다. 특히, TiO<sub>2</sub>만의 촉매에서는 수소발생이 생기지 않는 반응의 경우라도, Pt이나 RuO<sub>2</sub>의 첨가에 의해 수소발생수율이 현저하게 증가한다는 사실이 잘 알려져있다[12-14].

졸-겔법은 무기기능재료합성방법의 하나로서 잘 알려져 있으며, 금속알콕사이드로부터 소정의 겔을 조절할 경우, 출발졸용액의 알코올용매에 첨가제를 넣는다든지, 용매전체를 다른 용매로 치환시키는 것

에 의해 겔의 특성을 변화시킬 수 있다. 이와 같은 화학수식첨가제를 DCCD(Drying Control Chemical Additives)라 부르며, 포름알데히드, 디메틸포름아미드, 알코올, 디올류 및 얼마간의 유기고분자가 보고되어져 있다[15-19].

본 연구는 DCCA로서 도데카놀을 선택한 수식 졸-겔법을 이용하여 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 분체를 합성하고자 하였으며, 이들 생성물에 대해 XRD, TG-DTA, FT-IR 및 BET법 등을 이용하여 Characterization을 행하였다. 그리고, 광전착법으로 Pt담지를 행한 이들 생성물의 광촉매활성을 수소발생량측정으로 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료의 조제

Fig. 1에 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 분체합성을 위한 Flow-chart를 나타내고 있다. DCCA로서 1-도데카놀(Wako Chemical Co., 시약1급)을 선택하였으며, 1-도데카놀 8.0g을 2-프로판올(동일회사, 정밀분석용) 24.0g에 용해시킨 용액을 조제하였다(이것을 A용액이라 함). 이어서 테트라에톡시실란(TEOS)(동일회사, 시약1급) 8.0g에 0.24N 염산(동일회사, 특급시약) 10.0g을 혼합한 B용액(몰비로 TEOS:HCl:H<sub>2</sub>O=1:0.06:14.5)을 조제하였다. A액과 B액을 200mL 비이커에 취해 출발졸용액으로 하였으며, 이 졸용액을 70°C, 3시간 유지시켜 겔화 및 에이징을 행하고, 120°C, 4시간 건조하여 분체를 합성하였다.

소정몰비의 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>분체를 얻기 위해서는, Fig. 1에 나타나 있는 것과 같이 B액의 테트라에톡시실란을 대신하여, 소정몰비의 티탄테트라이소프로폭사이드(TTIP)(동일회사, 특급시약)와 테트라에톡시실란을 취하여 같은 방법으로 합성하였다.

### 2.2. 시료의 분석 및 촉매활성의 측정

얻어진 생성물의 가열처리에 의한 결정성평가 및 열적성질의 검토는 XRD(Rigaku Co., RU-200) 및 TG-DTA(Shimazu Co., DTA-40, TG-40)를 사용하여 행하였으며, 생성입자의 형상 및 응집상태의 관찰은 SEM(Hitachi-7000, 전계방사형)을 사용하여 행하였다. FT-IR(Perkin Elmer, PARAGON-1000PC)에 의한 적외흡수스펙트럼은 KBr법으로 4400~400cm<sup>-1</sup>에 걸쳐 측정했다. 또한, 이들 시료에 대해 BET법(측정장치 : Nippon Bell Co., BELSORP-36)

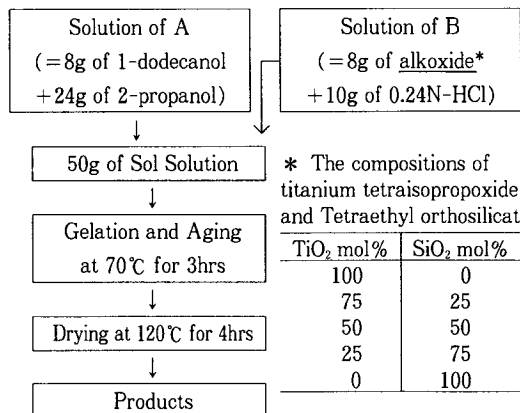


Fig. 1. Flow-chart for the preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> powders.

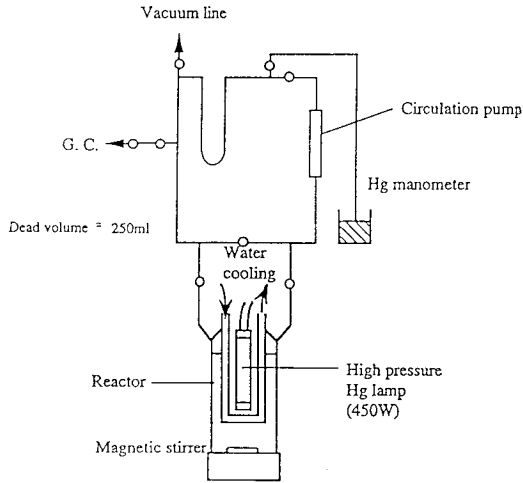


Fig. 2. Apparatus for photoreaction with inner irradiation cell (450W Hg lamp).

으로 비표면적 및 세공분포를 측정하였다.

촉매활성은 Fig. 2에 나타나있는 장치를 통해 수소 발생량을 측정하여 검토하였다. 광원으로는 450W 수은 램프를 사용하였으며, 램프를 장착시킬 내부조사 셀(cell)은 석영재질의 것을 사용하였다. 반응용액은 증류수 100mL에 시료 1.0g을 분산시키고, 여기에  $\text{TiO}_2$  1.0g에 대한 1wt% Pt의 광전촉량에 해당하는 헥사클로로백금(IV)(Wako Chemical Co., 시약특급) 51mol을 취하여 조제하였다. 발생수소의 정량은 온라인으로 연결된 가스크로마토그래피(Shimadzu Co., GC-8A)로 분석하였으며, 가스발생속도가 일정하게 된 것을 확인한 후에 포집하여 정량하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 졸-겔법의 메카니즘

졸-겔법은 무기기능재료의 합성에 널리 쓰이고 있으며, 고순도미분체, 섬유상 및 박막형태물질의 합성 등에 많은 연구가 이루어져 있다[20-25]. 졸-겔법의 메카니즘은 가수분해반응과 축합반응이 주축을 이루고 있다는 것은 일반적으로 잘 알려져 있다. 반응성이 풍부한 금속알콕사이드가 먼저 물에 의해 가수분해가 일어나고, 이어서 축합반응이 일어나는 데, 축합반응은 중합체와 알콜을 생성하는 alcoxolation(alcohol condensation)과 중합체와 물을 생성하는 oxolation(water condensation)으로 이루어져 있다.

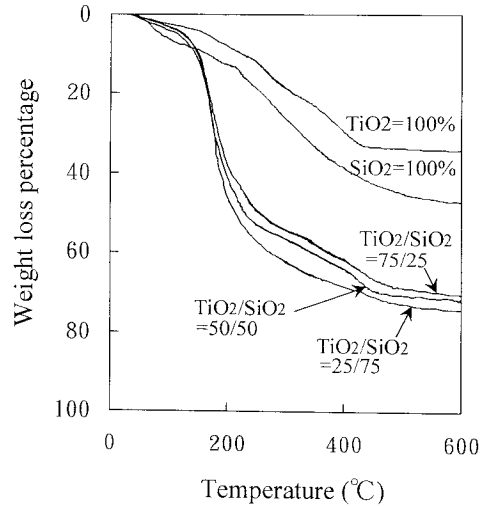


Fig. 3. TG curves of  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  powders.

또한, 겔화(gelation)에의 영향인자로는 금속알콕사이드의 농도는 물론, 물, 용매에 해당하는 알콜류, 촉매작용을 하는 산 또는 염기의 농도 등이 중요한 변수이다. 본 연구에서는 Fig. 1에 나타낸 것처럼, 상기의 영향인자 외에 겔화에의 인자로서 1-도데카놀을 첨가하여 생성물을 합성하였다.

#### 3.2. 합성 $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 계분체의 characterization

Fig. 3과 Fig. 4은 얻어진 시료의 TG 및 DTA의 결과이다. 500°C까지의 감량변화를 살펴보면, 먼저  $\text{TiO}_2$ 단독시료의 경우 33.0wt%의 감량을 보이고 있으며,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 의 몰비가 75/25, 50/50, 25/75일 때의 감량은 각각 67.0wt%, 70.0wt%, 73.0wt%를 나타냈다. 이와같은 결과로  $\text{SiO}_2$ 몰비가 증가할수록 감량은 증가하고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나,  $\text{SiO}_2$ 단독시료의 경우는 도리어 42.5wt%로 감소하고 있다. 이러한 감량은, Fig. 10에 나타나 있는 FT-IR의 결과로부터 알 수 있듯이, 주로 생성물에 공존하는 유기물질의 탈리에 기인하고 있음을 알 수 있다. 이어서 DTA변화를 살펴보면, 먼저  $\text{TiO}_2$ 단독시료의 경우 210°C부근부터 발열반응이 시작되어 격렬한 연소반응이 일어남을 알 수 있다. 이후에도 발열반응은 460°C부근까지 이어지고 있음을 알 수 있다.  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 의 몰비가 75/25, 50/50, 25/75인 생성물의 경우, 발열반응의 시작온도와 종결온도가  $\text{TiO}_2$ 의 몰수의 증가할수록,  $\text{TiO}_2$ 단독시료의 그것과 비교하여 각

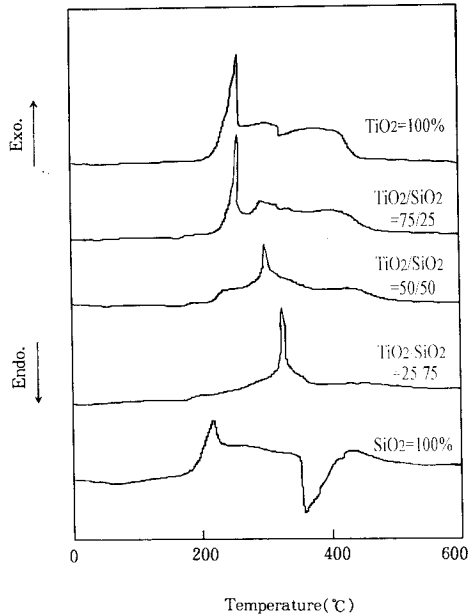


Fig. 4. DTA curves of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> powders.

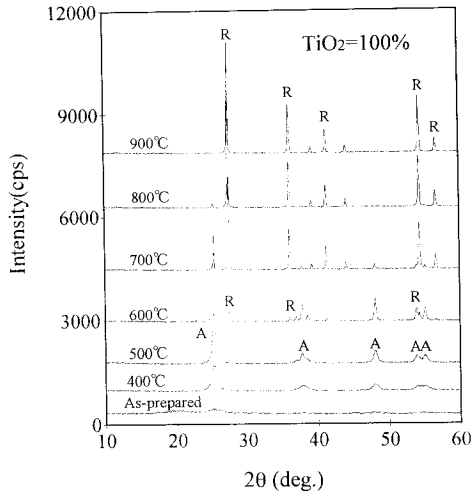


Fig. 5. XRD profiles of only TiO<sub>2</sub> powder with heat-treatment : (A) anatase, (R) rutile.

각 저온 및 고온쪽으로 이동해 있음을 볼 수 있다. 그리고, 격렬한 연소반응에 의한 강한 발열피크 역시, SiO<sub>2</sub>에 대한 TiO<sub>2</sub>의 몰비가 감소함에 따라 고온쪽으로 이동해 있으며, 그밖의 발열반응패턴은 TiO<sub>2</sub> 단독시료의 그것과 거의 비슷하다고 볼 수 있다. SiO<sub>2</sub>

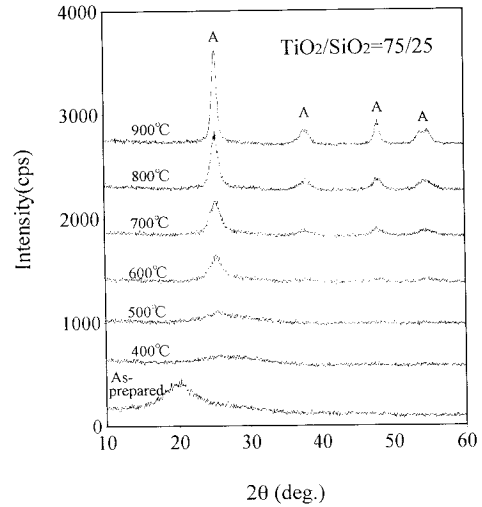


Fig. 6. XRD profiles of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> powder (Ti/Si=75/25) with heat-treatment : (A) anatase.

단독시료의 경우는, 발열반응의 시작이 보다 더 저온쪽으로 이동해 있으며, 약 350°C에서 450°C부근에는 흡열피크가 나타나있다. 이 피크는 구조수에 해당하는 Si-OH 중의 -OH가 H<sub>2</sub>O로의 탈리에 기인하는 것으로 생각되어진다.

이어서 얻어진 각각의 시료에 대한 900°C까지의 열처리 온도에 따른 변화를 XRD법으로 살펴본 것이 Fig. 5에서 Fig. 9까지이다. 각각의 온도에서의 열처리 시간은 1시간으로 하였으며, TiO<sub>2</sub>단독시료의 가열변화를 Fig. 5에서 살펴보면, 합성직후의 생성물은 무정형으로 나타났으며, 500°C까지 열처리한 경우는 아나타아제 단일상으로 열처리 온도가 올라갈수록 결정성이 좋아짐을 알 수 있다. 그리고, 600°C, 1시간 열처리한 경우는 루틸(rutile)상이 약간 생성되고 있으며, 열처리 온도가 상승할수록 아나타아제상은 소멸되고 루틸상의 결정성이 더욱더 발달해 있음을 볼 수 있다. 여기에 소정의 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 것, 즉 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 75/25, 50/50, 25/75인 시료에 대한 열처리 변화를 살펴보면, 어느 것에서도 루틸상은 나타나지 않고 있으며, 합성직후의 생성물은 모두 다 무정형이었다. Fig. 6의 몰비가 75/25인 시료의 열처리 변화를 살펴보면, 500°C에서 아나타아제상이 나타나고 있으며, 900°C까지 열처리하여도 루틸상은 나타나지 않고 아나타아제결정상만이 성장해 있음을 알 수 있다. 그리고, Fig. 7 및 Fig. 8에서 알 수 있

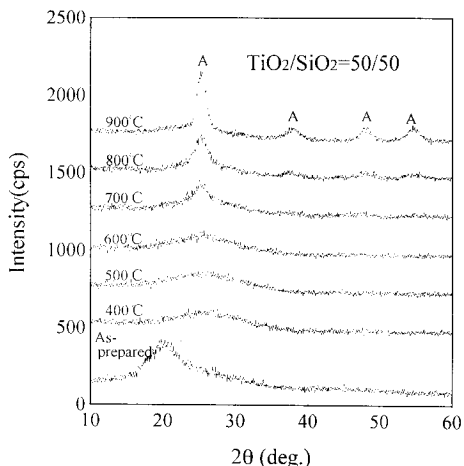


Fig. 7. XRD profiles of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> powder (Ti/Si=50/50) with heat-treatment : (A) anatase.

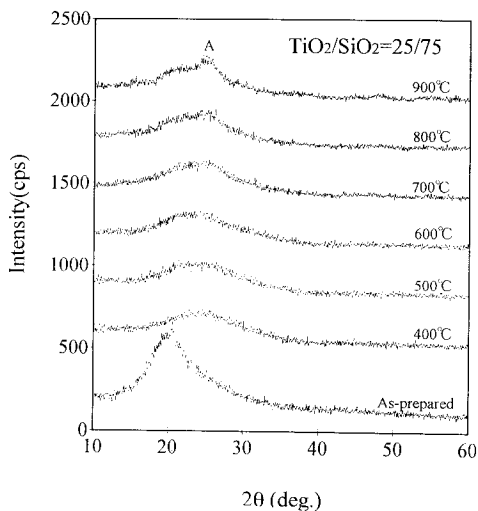


Fig. 8. XRD profiles of TiO-SiO powder (Ti/Si=25/75) with heat-treatment : (A) anatase.

듯이 SiO<sub>2</sub>량이 많아질수록 아나타아제형의 결정성장은 현저히 약해져 있다. 특히, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 25/75인 가열물의 경우, 900°C까지 열처리하여도 아주 극히 미미한 아나타아제피크가 나타날 뿐이다. Fig. 9에 나타난 것처럼, SiO<sub>2</sub>단독시료의 열처리 변화는 예상대로 비정질로 되어있다. 이처럼 TiO<sub>2</sub>단독시료이외에는 루틸형TiO<sub>2</sub>이 나타나 있지 않는 것으로 보아, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>의 2성분계에서는 SiO<sub>2</sub>가 루틸형TiO<sub>2</sub>

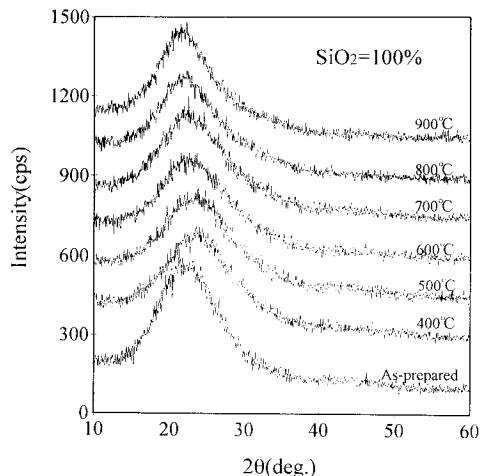


Fig. 9. XRD profiles of only SiO<sub>2</sub> powder with heat-treatment.

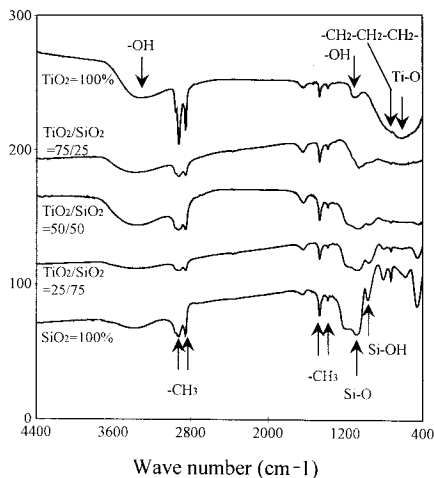


Fig. 10. FT-IR spectra of the as-prepared powders.

의 생성을 방해하고 있음을 알 수 있고, 이로 인해 TiO<sub>2</sub>는 전부 아나타아제형만이 존재하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 10은 얻어진 각 시료의 적외흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 먼저 TiO<sub>2</sub>단독시료의 스펙트럼을 살펴보면, 3400~3200cm<sup>-1</sup>에 OH기의 신축진동에 의한 흡수가, 그리고 2920cm<sup>-1</sup>, 2850cm<sup>-1</sup>, 1460cm<sup>-1</sup>, 1360cm<sup>-1</sup>에는 CH<sub>3</sub>기에 기인하는 흡수가 확인되고 있다. 또한, 1100cm<sup>-1</sup>에는 알코올의 OH기에 의한 흡수와 725cm<sup>-1</sup>에는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-기에 의한 흡수가 확인되고 있으며, 650cm<sup>-1</sup>부근에는 Ti-O의 신축진

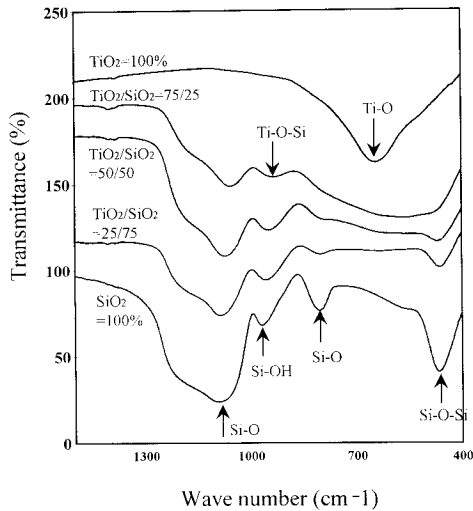


Fig. 11. FT-IR spectra of the powders heat-treated at 600°C for 1hr.

동에 귀속되어지는 폭이 넓은 흡수피크가 확인되고 있다. 이에 비하여, SiO<sub>2</sub>단독시료는 650cm<sup>-1</sup>의 Ti-O에 의한 흡수가 나타나지 않는 대신에, 1090cm<sup>-1</sup> 부근에 Si-O신축진동에 귀속하는 흡수 그리고 960cm<sup>-1</sup> 부근에 Si-OH신축진동에 귀속하는 흡수 [26]가 나타나고 있으며, 그외의 각 파수(wave number)에 나타나는 흡수는 TiO<sub>2</sub>단독시료와 거의 동일한 패턴을 보이고 있다. 그리고, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>몰비가 75/25, 50/50, 25/75인 시료의 적외흡수스펙트럼은, 각 파수에 나타나는 흡수의 경우 Ti-O에 기인하는 것 외에는 큰 변화를 보이지 않고 있으나, SiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 SiO<sub>2</sub>단독시료의 그것에 접근하고 있음을 알 수 있다. 이상과 같이 알칸의 메틸기 및 메틸렌기, 알코올의 수산화기 등은 용매로 사용한 2-프로판올, DCCA로 사용한 1-도데카놀 그리고 금속알콕사이드의 가수분해로 인해 생겨난 이소프로필알코올, 에틸알코올 등의 존재를 확인해 주고 있다. 이들은 또한 Fig. 3과 Fig. 4의 TG 및 DTA의 결과, 즉 각 시료의 감량값과 강한 연소반응을 포함한 발열반응의 원인이 되고 있음을 증명해 주고 있다.

Fig. 11과 Fig. 12는 각각 이들 시료를 600°C 및 900°C에서 1시간 열처리한 후의 적외흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 상기의 TG 및 DTA의 결과에서도 알 수 있듯이, 500°C 부근에서 모든 유기물의 탈리가 일어나고 있음은 이들 결과에서도 알 수 있다. 먼저,

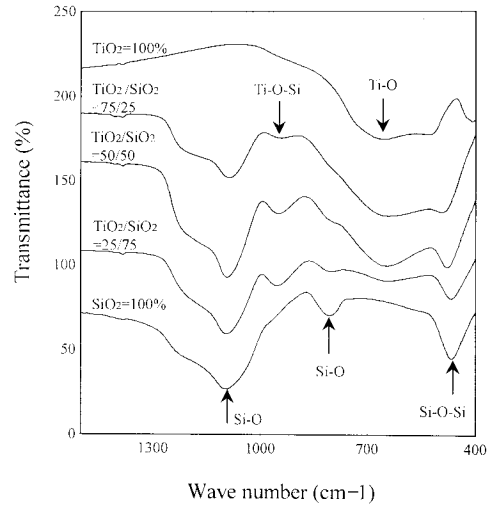


Fig. 12. FT-IR spectra of the powders heat-treated at 900°C for 1hr.

Fig. 11을 살펴보면 Fig. 10에 나타나 있는 유기물질에 의한 메틸기, 메틸렌기 및 수산화기 등은 나타나지 않고 있으나, 시료를 구성하고 있는 산화물에 기인하는 흡수피크는 잘 나타나 있다. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 75/25, 50/50 및 25/75인 시료를 살펴보면, 1090cm<sup>-1</sup> 부근의 Si-O신축진동에 의한 흡수는 SiO<sub>2</sub>의 몰비가 증가할수록 커져 있으며, 650cm<sup>-1</sup> 부근의 Ti-O신축진동에 의한 흡수는 반대의 현상을 나타내고 있다. 특히, 950cm<sup>-1</sup> 부근에 나타나 있는 흡수는 Ti-O-Si결합에 기인하여 생긴 것으로 확인되었다 [27, 28]. 이와 같은 결과로부터, 이들 시료는 XRD에서 확인된 바와 같이 TiO<sub>2</sub>상과 SiO<sub>2</sub>상이 서로 혼재하고 있음을 재차 증명해 주고 있다. 그러나, TiO<sub>2</sub>상과 SiO<sub>2</sub>상은 완전하게 분상을 이루고 있는 것이 아니라, 이들 상의 계면에서는 Ti-O-Si결합이 형성되어 있음을 알 수 있다. 그리고, SiO<sub>2</sub>단독시료의 경우를 살펴보면, Si-O에 의한 흡수 이외에 960cm<sup>-1</sup> 부근에 Si-OH에 기인한 흡수 및 460cm<sup>-1</sup> 부근에는 Si-O-Si에 기인한 흡수가 나타나 있다. Fig. 12는 Fig. 11과 비교하여, SiO<sub>2</sub>단독시료에서 960cm<sup>-1</sup> 부근의 Si-OH에 의한 흡수가 소실된 것 이외에는 거의 유사한 패턴을 나타내고 있다.

Fig. 13은 600°C, 1시간 열처리한 시료에 대한 전자현미경사진이다. 합성직후의 생성물은 다량의 유기물질을 함유하고 있기 때문에 벌크상(bulky state)의

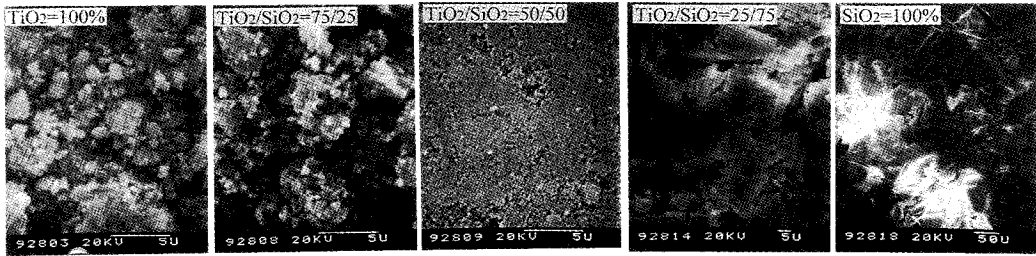


Fig. 13. SEM observation of the powders heat-treated at 600°C for 1hr.

Table 1. Specific Surface areas and Photocatalytic Properties of the Powders heat-treated at 600°C for 1hr

Composition		Surface area (m <sup>2</sup> /g)	H <sub>2</sub> evolution rate (μmol/h·g-cat)
TiO <sub>2</sub> (mol%)	SiO <sub>2</sub> (mol%)		
100	0	4	0.093
75	25	127	0.240
50	50	255	0.040
25	75	393	0.002
0	100	662	-
100*		42	0.128

\* P-25(Standard photocatalyst)

응집체로 전혀 입자가 관찰되지 않았다. 이들 사진으로부터 알 수 있듯이, TiO<sub>2</sub>단독시료에서부터 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 50/50인 시료까지는 SiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 입자가 미세해 있으며, 입자간의 응집이 작게 일어나 있음을 알 수 있다. 그러나, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 25/75인 시료 및 SiO<sub>2</sub>단독시료의 경우, 미세입자는 관찰되지 않고 벌크상의 덩어리로 이루어져 있음을 알 수 있다.

3.3. 비표면적 변화 및 광촉매활성

Table 1은 600°C, 1시간 열처리한 시료에 대한 비표면적 변화 및 광조사에 의한 수소발생량을 나타내고 있으며, Fig. 14와 Fig. 15에는 누적세공용적 및 세공크기분포변화를 각각 나타내고 있다.

비표면적의 경우, TiO<sub>2</sub>단독시료는 4m<sup>2</sup>/g을 나타내었으며, SiO<sub>2</sub>단독시료는 662m<sup>2</sup>/g을 나타내었다. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계의 경우는 SiO<sub>2</sub>의 몰비가 증가할수록 거의 직선적으로 증가하였다. 이러한 결과는 일반적으로 TiO<sub>2</sub>보다는 SiO<sub>2</sub>의 비표면적이 크다는 사실에 근거하고, SiO<sub>2</sub>의 함량증가가 이와같은 결과에 영향을 주었

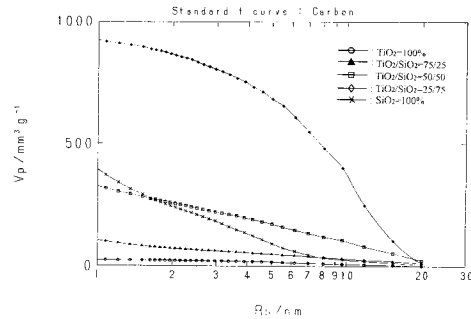


Fig. 14. Cumulative pore volumes of the powders heat-treated at 600°C for 1hr.

다고 생각되어진다. 그러나, Fig. 14의 누적세공용적을 살펴보면 비표면적이 크다고 반드시 누적세공용적량이 비례하여 커져있지는 않다. 비표면적이 가장 큰 SiO<sub>2</sub>단독시료의 누적용적량이 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 25/75인 시료의 그것보다도 배이상의 차이를 보이고 있는 것이 대표적인 예이다. 이 결과의 원인인자는 Fig. 15의 세공크기분포에 잘 나타나있다. Fig. 15를 살펴보면, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 25/75인 시료에는 6~20nm의 세공이 SiO<sub>2</sub>단독시료의 그것에 비해 월등히 많이 존재하고 있는 반면, 1~2nm의 세공은 SiO<sub>2</sub>단독시료쪽이 많다는 것을 알 수 있다. 이 결과를 제외하고는, SiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 누적세공용적량이 대체적으로 커져 있고, 세공크기분포도 1~2nm부근의 세공이 증가해 있음을 알 수 있다.

광촉매활성은 Table 1에서 알 수 있듯이, 1시간당 표준상태에 있어서의 수소발생량을 측정하여 수소발생속도로 나타내었다. 수소발생속도는 광조사되어지고 있는 촉매의 표면에 의존하고 있으며, 촉매의 활성평가는 촉매단위 g당 수소발생량으로 측정하였다. 수소발생속도는 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 75/25인 시

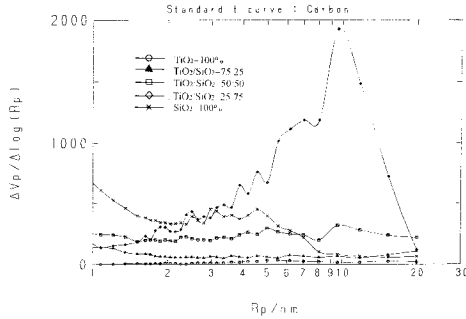


Fig. 15. Pore size distributions of the powders heat-treated at 600°C for 1hr.

료가 0.240  $\mu\text{mol}/\text{h.g-cat}$ 로서 최대값을 나타내었으며, 이것은 TiO<sub>2</sub>단독시료의 그것보다는 약 2.6배 가량 큰값이고, 표준광촉매인 P-25(Degussa P-25)의 그것보다는 약 2배가량 큰값임을 알 수 있다. 그리고, SiO<sub>2</sub>의 mol%가 50이상으로 커지면 촉매활성이 크게 감소하고 있음을 알 수 있다. 수소발생에 대한 촉매능력을 지배하는 인자로는 아나타아제형 TiO<sub>2</sub>의 존재 및 이들 촉매표면에 Pt의 분산상태나 결정입경의 크기 등이 일반적으로 알려져 있다[29, 30]. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 75/25인 시료의 수소발생속도가 TiO<sub>2</sub>단독시료의 그것보다도 약 2.6배가량 큰값을 나타낸 이유로는 Fig. 5와 Fig. 6에 나타나 있는 아나타아제형 TiO<sub>2</sub>의 존재량을 들 수 있다. Fig. 5에 나타나 있는 TiO<sub>2</sub>단독시료의 600°C, 1시간 열처리한 시료의 XRD패턴을 살펴보면, 아나타아제형 TiO<sub>2</sub>에 루티형 TiO<sub>2</sub>가 혼재해 있음을 알 수 있고, Fig. 6의 그것을 살펴보면 아나타아제형 TiO<sub>2</sub>만 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 그리고, 표준광촉매인 P-25의 수소발생속도보다도 약 2배가량 큰값을 나타낸 이유로는, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 75/25인 시료의 비표면적이 P-25의 그것보다 약 3배가량 크기 때문에, 촉매표면에 Pt전착량의 차이 등에 의해 생긴 것으로 생각되어진다.

#### 4. 결 론

DCCA로 1-도데카놀을 이용한 수식 졸-겔법에 의한 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계분체를 합성하였으며, 이들 합성분체에 대한 characterization과 광촉매활성에 대해 검토하였다. 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 500°C까지의 감량변화는, TiO<sub>2</sub>단독시료의 경우 33.0wt%, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 75/25, 50/50 및 25/75인 경우 각각 67.0wt%, 70.0wt%, 73.0wt%였으며, SiO<sub>2</sub>단독시료의 경우는 42.5wt%였다. 그리고, 이들 탈리는 거의 대부분이 유기물질이었다.

2. 얻어진 분체는, 합성직후의 경우 TiO<sub>2</sub>단독시료를 제외하고는 X선상으로 비정질상태였으며, 아나타아제의 루티로의 상전이가 SiO<sub>2</sub>에 의해 방해되었고, 아나타아제의 결정화도는 SiO<sub>2</sub>함량증가에 따라 감소하였다.

3. 합성직후의 생성물은 다량의 유기물질을 함유하고 있기 때문에 벌크상의 응집체로 전혀 입자가 관찰되지 않았으나, 600°C, 1시간 열처리한 경우는 TiO<sub>2</sub>단독시료 및 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 75/25, 50/50인 시료는 얼마간 응집이 보였지만 서브미크론의 입자들로 이루어져 있었으며, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 25/75인 시료 및 SiO<sub>2</sub>단독시료는 여전히 벌크상태였다.

4. 600°C, 1시간 열처리한 경우의 비표면적은 SiO<sub>2</sub>의 함량증가와 함께 증가하였으며, 이들시료의 세공크기 역시 SiO<sub>2</sub>단독시료를 제외하고는 SiO<sub>2</sub>함량증가와 함께 증가하였다.

5. 600°C, 1시간 열처리한 시료의 광촉매활성은, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 75/25인 시료의 활성이 가장 컸으며, 수소발생량으로 0.240  $\mu\text{mol}/\text{h.g-cat}$ .을 나타내었다. 이 값은 TiO<sub>2</sub>단독시료의 그것보다는 약 2.6배, 표준광촉매물질인 P-25(Degussa P-25)보다는 약 2.0배 가량 큰 값이었다.

#### 감 사

본 연구는 교육부(한국학술진흥재단)의 1994년도 대학교수 국비해외과견(공동연구)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 김병관 · 김종향, *공업화학*, **6**, 107(1995).
2. 양종규 · 김종향 · 김병관, *대한환경공학회지*, **17**, 1279(1995).
3. G. K.-C. Low, S. R. McEvoy, and R. W. Mathews, *Enviorn. Sci. Technol.*, **25**, 460(1991).
4. E. Pelzzetti, V. Maurino, C. Minero, O. Zerbinati, and E. Borgarello, *Chemosphere*, **18**,



- 1437(1989).
5. P. Pichat, J.-C. D. Oliverira, J.-F. Maffre, and D. Mas., "The First International Conference on  $TiO_2$  Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", 1992.
  6. E. Pelizzetti, C. Carlin, C. Minero, and M. Gratzel, *New J. Chem.*, **15**, 351(1991).
  7. E. Pelizzetti, M. Borgarello, C. Minero, E. Pramauro, E. Borgarello, and N. Serpone, *Chemosphere*, **17**, 499(1988).
  8. A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, K. Aika, and T. Onishi, *J. Cat.*, **102**, 92(1988).
  9. 佐藤眞理, 觸媒, **33**, 209(1991).
  10. T. Kawai and T. Sakada, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 694(1980).
  11. T. Kawai and T. Sakada, *Nature*, **286**, 474 (1980).
  12. 佐藤眞理, 觸媒, **30**, 48(1988).
  13. E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6324(1981).
  14. J. Moser and M. Gratzel, *Ibid.*, **105**, 6547(1981).
  15. G. Orcel, L. L. Hench, I. Artaki, J. Jonas, and T. W. Zerda, *J. Non-cryst. Solids*, **105**, 223 (1988).
  16. A. H. Boonstra, T. N. M. Bernards, and J. J. T. Smits, *ibid.*, **109**, 141(1989).
  17. T. Adachi and S. Sakka, *ibid.*, **99**, 118(1988).
  18. 足立龍彦, 作花濟夫, 岡田正夫, 窯業協會誌, **95**, 970(1988).
  19. 大野正善, 山田 武, 高戸範夫, 窯業協會誌, **94**, 644(1986).
  20. B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 286 (1975).
  21. J. H. A. Van Der Woude and P. O. DeBruyn, *Colloids and Surfaces*, **12**, 79(1984).
  22. R. L. Nelson, J. D. F. Ramsay, J. L. Woodhead, J. A. Cairns, and J. A. A. Crassley, *Thin Solid Films*, **81**, 329(1981).
  23. D. P. Partlow and T. W. O' Keeffe, *Appl. Optics*, **29**, 1526(1990).
  24. H. G. Floch, J.-J. Priotton, and I. M. Thomas, *Thin Solid Films*, **175**, 173(1989).
  25. B. E. Yoldas, *Appl. Optics*, **19**, 1425(1980).
  26. 神谷寛一, 作花濟夫, 水谷通利, 窯業協會誌, **86**, 52(1978).
  27. 神谷寛一, 作花濟夫, 日本化學會誌, 1571(1981).
  28. T. M. Salama, 山口 力, 觸媒, **33**, 175(1991).
  29. 頓行 宏, 伊丹正郎, 堀田和彦, 河本洋二, 日本化學會誌, 1363(1984).
  30. 山口經一, 佐藤眞理, 日本化學會誌, 258(1984).