

침전제 적하법을 이용한 TiO₂ 고정화 다공체 제조

신대용[†] · 한상목* · 김경남**

강원대학교 석재복합 신소재제품 연구센터

*강원대학교 신소재공학과

**삼척대학교 신소재공학과

(2001년 7월 31일 접수; 2001년 12월 7일 승인)

Synthesis of TiO₂ Anchored on a Porous Clay Ceramic Support Using Dropping Precipitant Method

Dae Yong Shin[†], Sang Mok Han* and Kyeong Nam Kim**

Research Center for Advanced Mineral Aggregate Composite Products, Kangwon Nat'l University, Chuncheon 200-701, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon Nat'l University, Chuncheon 200-701, Korea

**Department of Advanced Materials Engineering, Samchok Nat'l University, Samchok 245-711, Korea

(Received July 31, 2001; Accepted December 7, 2001)

초 록

침전제적하법을 이용하여 점토 다공체에 TiO₂의 고정화를 행하였다. 1,150°C에서 10분간 급속가열하여 제조한 점토 다공체에는 수 mm~µm의 기공이 존재하였다. 침전제인 NH₄HCO₃의 주입속도에 의한 반응용액의 pH 변화, 반응온도 및 TiCl₄의 농도는 다공체 표면의 TiO₂ 입자 석출상태와 석출된 TiO₂ 입자의 결정구조에 영향을 미쳐 NH₄HCO₃의 주입속도가 0.8 ml/min 및 pH가 6인 다공체 표면에는 TiO₂ 입자들이 균일하게 석출되었다. NH₄HCO₃의 주입속도와 반응온도가 증가하고 TiCl₄의 농도가 감소함에 따라 다공체 표면에는 anatase상 TiO₂ 입자가 석출되었다.

ABSTRACT

TiO₂ anchored on a porous clay ceramic support (PCS) for use in lightweight photocatalyst were synthesized by the dropping precipitant method. A PCS of macro and micro pore size of around several mm~µm in diameter were prepared by the rapid heat-treatment at 1,150°C for 10 min from low grade of clay. The change in pH of reaction solution due to the different addition rate of NH₄HCO₃ as a precipitant, the reaction temperature and the concentration of TiCl₄ had a pronounced effect on the nature of precipitated TiO₂ particles on the surface of a PCS and the crystal structure of precipitated TiO₂ particles. At an addition rate of 0.8 ml/min of NH₄HCO₃ and pH=6 of reaction solution, homogeneous precipitation of TiO₂ particles on a PCS was achieved. TiO₂ particles with anatase phase was precipitated on the surface of a PCS at the low concentration of TiCl₄, the high addition rate of NH₄HCO₃ and the high reaction temperature.

Key words : Photocatalyst, Anatase phase, Porous clay ceramic support(PCS), Dropping precipitant method

1. 서 론

산업과 문명의 발전에 따른 환경파괴와 오염이 심각해지자 오염물질의 처리에 대한 연구가 진행되고 있다. 오염물질 처리기술 중, 액상의 오염물질을 기상으로 변환시키는 증발법(air stripping)은 대기오염을 가속화시켰으며, 오염물질이 흡착된 농축물을 탈착시키는 카본흡착법(carbon absorption)은 탈착과 재처리를 위한 2차 처리공정의 설치비용과 에너지의 소비가 큰 방법으로 대체기술의 개발이 요구되고 있다.¹⁾ 따라서, 2차 오염과 에너지 소비가 없는 TiO₂ 광촉

매를 이용한 오폐수처리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁻¹⁰⁾ TiO₂ 광촉매를 이용한 광분해 반응은 광촉매의 표면에서 진행되는 반응으로 TiO₂와 분해물질의 접촉이 적어지면 광분해 반응이 억제되어 정화능력이 감소된다.⁷⁾ 또한, TiO₂ 미분체를 그대로 이용하면 오폐수처리 후 회수에 어려움이 있어 다공질 담체나 미립자에 TiO₂의 코팅이 필요하다.⁷⁻¹⁰⁾ 다공질 담체로는 주로 Vycor 유리가 이용되지만, Vycor 유리의 제조시 산처리에 의한 주위환경의 오염과 제조원가의 상승으로 인하여 저렴하고 제조방법이 간단한 다공질 담체의 개발이 요구된다.⁸⁾

따라서, 본 연구에서는 급속가열법으로 점토 다공질 담체를 제조한 후, 침전제적하법을 이용하여 TiO₂ 고정화 다공

[†]Corresponding author : shinmater@hanmail.net

Table 1. Chemical Composition of Clay

(wt%)

Sample \ Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Ig.loss
Clay	57.22	16.00	8.25	2.02	2.52	0.86	0.40	2.95	0.51	0.19	9.08

체를 제조하였으며, 반응인자에 따른 다공체 표면의 TiO₂ 입자 석출상태와 석출된 TiO₂ 입자의 결정상 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

TiO₂ 고정화를 위한 다공질 담체는 Table 1의 화학조성을 갖는 저급점토를 이용하였다. 점토의 평균입경은 8.9 μm이며 입도분포는 3~50 μm이었다. 저급점토와 40 wt%의 물을 혼합하여 성형한 10~15 mm의 구형시편을 105±5°C에서 72시간 건조한 후, rotary kiln을 이용하여 1,100~1,200°C에서 5~30분간 급속가열하여 다공질 담체를 제조하였다.

TiO₂의 출발물질로는 TiCl₄(99%, Wako Pure Chem. Ltd., Japan)를 이용하였다. TiCl₄는 물과 접촉하면 격렬한 발열반응을 일으키며 orthotitanic acid[Ti(OH)₄]를 생성하여 균일한 핵생성을 방해하므로,⁸⁾ 본 연구에서는 TiCl₄를 2배 mol의 HCl(36%, Wako Pure Chem. Ltd., Japan)에 적가하여 orthotitanic acid의 생성을 억제한 후, 증류수를 첨가하여 stock solution을 제조하였다. Table 2의 혼합비에 따른 stock solution과 다공질 담체를 500 ml 3구 플라스크에 넣고 25~80°C의 반응온도에서 ~100 rpm의 속도로 교반하여 반응을 행하였다. 침전제인 NH₄HCO₃(Shinyo Pure Chem. Co. Ltd., Japan) 용액을 peristaltic pump를 이용하여 주입 속도를 변화하여 반응용액의 pH를 조절하였으며, pH가 3, 6 및 11일 때 반응을 종료하였다. 반응이 종료된 시편의 표면에 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세정하고 80°C에서 72시간 건조 후, ~800°C까지 5°C/min의 승온속도로 가열하여 TiO₂ 고정화 다공체를 제조하였다.

점토의 화학성분은 XRF(Philips, PW 140, Holland)를 이용하여 분석하였으며, 시편의결정상 분석은 XRD(Philips,

PW1720, Holland)를 이용하여 CuKα, Ni filter, 30 kV, 20 mA의 조건으로 측정하였다. 시편의 미세구조와 표면의 Ti⁴⁺ 이온의 분포를 SEM(JEOL-JSM 5410, Japan)과 EDX(Oxford ISIS, GB)를 이용하여 관찰하였다. 시편의 부피비중 및 압축강도는 KS L 3114 및 KS L 3305를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

점토를 이용한 다공체 제조시 중요한 반응인자는 화학성분과 열처리 온도이다.^{11,12)} 점토의 화학성분 중, SiO₂/Al₂O₃비가 증가하면 용액의 양이 증가하고 용점이 낮아지며, SiO₂/Al₂O₃비가 감소하면 점성이 낮아진다.^{11,12)} 일반적으로, 용융액 중에 Al₂O₃의 양이 증가하면 점성이 낮아지며, 특히 MgO와 CaO는 점성감소의 효과가 크기 때문에 다량으로 함유되면 개기공의 형성과 기공의 파괴를 일으켜 다공체 제조를 위한 점토의 화학성분은 Riley 등에 의하여 제한된다.¹²⁾ 본 연구에서 사용한 점토의 화학성분은 Riley 등의 결과와는 일치하지 않으나, SiO₂/Al₂O₃비가 약 3.6으로서 SiO₂ 성분이 다량 함유되어 있으며, MgO와 CaO의 함량이 2.52 및 2.02 wt%로서 경량다공체 제조원료로서 사용이 가능하였다.

점토의 고온 열처리시 형성되는 생성물은 SiO₂와 Al₂O₃가 용제성분과 반응하여 생성되는 유리용융액, mullite, quartz와 cristobalite로서 점토질 다공체 제조온도인 1,100°C~1,300°C에서 발포기구에 영향을 미치는 생성물은 유리용융액이다.^{11,12)} 전보의 XRD 분석 결과, 점토의 주결정상은 quartz와 mullite이며 열처리온도가 증가함에 따라 quartz의 피크는 감소하여 유리상으로 변화하였다.¹³⁾ 일반적으로, 유리용융액의 점성은 온도가 높아질수록 감소하며, 연소가스

Table 2. The Experimental Conditions for the Preparation of TiO₂ Anchored on PCS

Composition of Solution					Reaction Temp (°C)	*Addition Rate (ml/min)	pH
TiCl ₄ (mol/l)	HCl (fold mol)	NH ₄ HCO ₃ (mol/l)	H ₂ O (ml)	PCS (g)			
0.01	2	1	100	20	25~80	0.1~1	3~11
0.03							
0.05							
0.08							
0.1							

*Addition Rate of NH₄HCO₃, PCS : Porous Clay Ceramic Support

Table 3. The Physical Properties of PCS Heated at Various Temperature and Holding Time

Temperature (°C)	Holding Time (min)	Bulk Specific Gravity	Compressive Strength (MPa)
1100	5	1.32	9.2
	10	1.23	8.5
	20	1.12	7.5
	30	0.84	6.6
1150	5	1.26	8.6
	10	0.89	6.7
	20	0.54	5.5
	30	0.26	4.4
1200	5	0.98	7.2
	10	0.67	2.3
	20	0.43	2.0
	30	-	-

의 유리용융액에 대한 용해도는 온도가 상승함에 따라 증가된다.¹¹⁾ 또한, 점토질 다공체의 제조시 가열속도가 빠르면 용융연화와 가스의 발생과정이 동시에 진행되어 발포에 의하여 경량화 효과가 증가한다.^{11,12)} 즉, 시편의 표면에 유리질막이 형성됨과 동시에 원료 중의 수분이나 유기물이 분해되어 H₂O 및 CO₂ 등의 가스를 발생시켜 유리질막을 팽창시켜 발포하게 된다. 이와 같은 발포기구로 인하여 점토를 이용한 다공체 제조에 있어서 필수조건은 급속가열이다.

Table 1의 강열감량 9.08 wt%는 전보¹³⁾의 열분석 결과와 같이 유기물의 연소에 의한 것으로 점토질 다공체의 열처리시 발생하는 가스는 주로 CO₂임을 추론할 수 있다. 시편의 단면 관찰로부터 표면은 유리질막으로 둘러싸여 있고 시편 내부에는 발포현상이 관찰되었으며, 발포부분의 일부는 파손되어 연결되거나 큰 기공을 이루고 있는 것이 관찰되어 기공 내부의 가스압이 매우 높음을 알 수 있다.

본 연구에서 제조한 점토 다공체의 열처리 온도와 유지시간에 따른 부피비중 및 압축강도의 변화를 Table 3에 표시

하였다. 열처리온도와 유지시간이 증가함에 따라 시편 내부에 형성된 기공에 의하여 시편의 부피비중 및 압축강도는 감소하여 1,150°C에서 10분간 급속가열하여 부피비중 0.89 및 압축강도 6.7 MPa인 경량 다공체의 제조가 가능하였다. 이전의 연구에서는 시편의 발포성 억제와 균일한 기공을 갖는 다공체를 제조하기 위하여 첨가제로서 shale, dolomite, feldspar 및 Al₂O₃를 혼합하였으나,¹³⁾ 본 연구에서는 저가이며 제조방법의 간단화를 위하여 점토로만 성형한 시편을 rotary kiln을 이용하여 Table 3과 같은 경량 다공체를 제조하였다. 이는 rotary kiln에서 시편이 예열, 열처리 및 냉각 과정을 거치면서 용융액의 양과 점성이 감소되고 시편 내부에 생성된 가스가 예열과정에서 일부 유출되었기 때문이다.

1,150°C에서 10분간 급속가열하여 제조한 다공체와 외부 표면의 미세구조를 Fig. 1에 나타내었다. 다공체의 외부표면에는 수 mm~ μ m의 기공이 존재하였으며, 수 mm의 큰 기공(Fig. 1(b))은 미세기공으로 빛의 침투를 용이하게 하며, 수 μ m의 미세한 기공은 다공체의 표면에 TiO₂를 고정화시키는 역할을 한다(Fig. 1(c)).⁷⁾

다공체에 TiO₂를 고정화시키기 위한 조건을 확립하기 위하여 TiCl₄의 농도와 침전제인 NH₄HCO₃의 주입속도에 따른 pH 변화와 TiO₂가 석출된 다공체의 표면상태를 조사하였다.

100 ml의 H₂O에 0.03 mol/l의 TiCl₄와 20 g의 다공체를 혼합하고 NH₄HCO₃를 0.8 ml/min로 주입하였을 때, 반응이 종료된 용액의 pH에 따른 다공체의 표면상태를 Fig. 2에 나타내었다. pH가 3(Fig. 2(a))과 11 (Fig. 2(c))인 시편은 TiO₂ 입자의 불균일한 석출이 관찰되었으나, pH가 6 (Fig. 2(b))인 시편은 입자크기가 작고 다량의 TiO₂ 입자가 다공체 표면에 균일하게 석출되었다.

NH₄HCO₃의 주입속도와 반응시간에 따른 용액의 pH 변화와 TiO₂ 입자가 석출된 다공체의 표면상태를 Fig. 3에 나타내었다. NH₄HCO₃의 주입속도가 0.3(Fig. 3(b-1))과 0.5 ml/min(Fig. 3(b-2))인 시편은 핵성장 구간인 pH 1~2에서 반응이 장시간 유지되어 다공체의 표면에는 입자크기가 크고 소량의 TiO₂ 입자가 석출되었으나, NH₄HCO₃의 주입속도가 0.8 ml/min인 시편(Fig. 3(b-3))은 pH의 급격한 증가

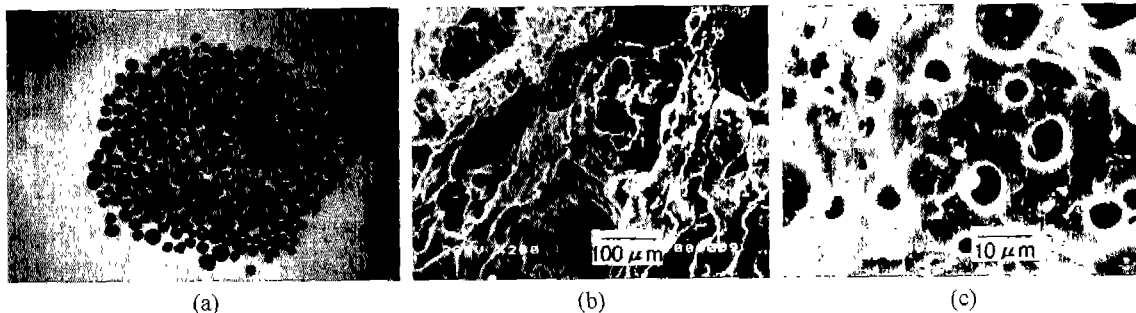


Fig. 1. (a) Appearance of PCS rapidly heated at 1,150°C for 10 min and (b, c) SEM photographs of the external surface of PCS.

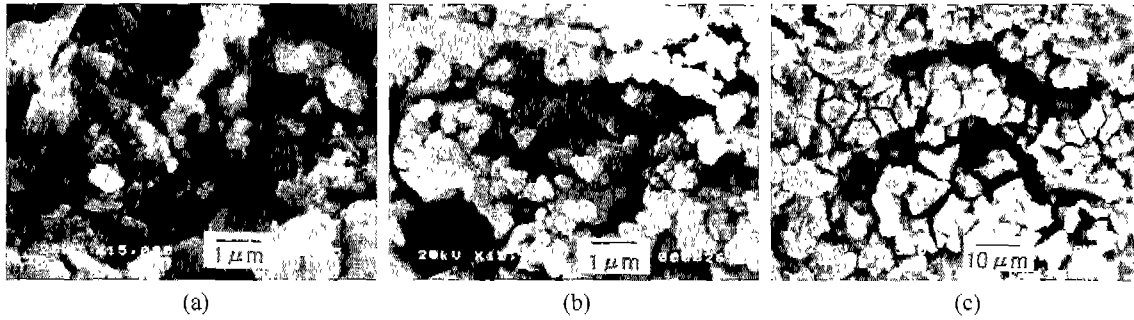


Fig. 2. SEM photographs of TiO₂ anchored on PCS with pH of the reaction solution dried at 80°C for 72 h : (a) 3 (b) 6 and (c) 11. Under following conditions ; PCS=20 g, concentration of TiCl₄=0.03 mol/l, reaction temperature=80°C and addition rate of NH₄HCO₃=0.8 ml/min.

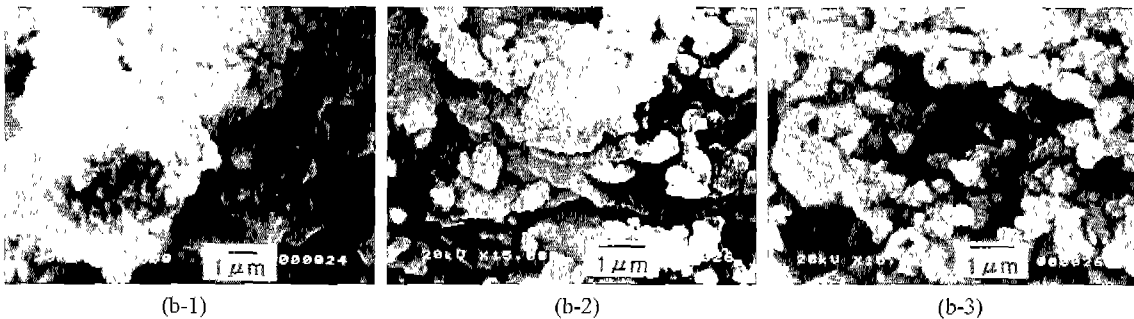
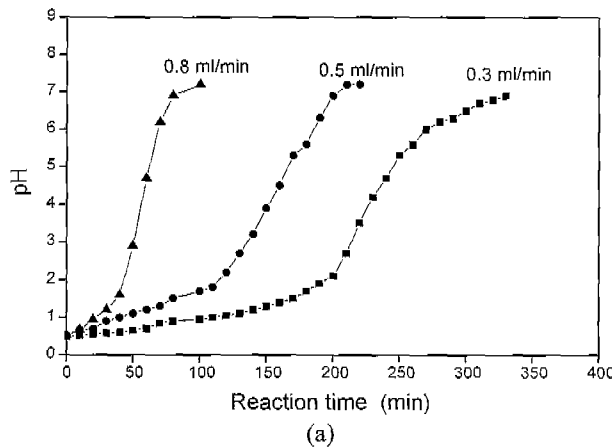


Fig. 3. Change in pH of the solution and SEM photographs of the external surface of PCS with addition rate of NH₄HCO₃ dried at 80°C for 72 h : (a) Change in pH, (b-1) 0.3, (b-2) 0.5 and (b-3) 0.8 ml/min.

에 의한 핵성장시간의 부족으로 인하여 다량의 작은 TiO₂ 입자들이 석출되었다.

NH₄HCO₃의 주입속도가 0.3과 0.8 ml/min일 때 열처리 온도에 따른 시편의 결정상 변화를 Fig. 4에 나타내었다. NH₄HCO₃의 주입속도가 0.3 ml/min인 경우(Fig. 4(a)), 80°C로 건조한 시편에 rutile상의 피크가 관찰되었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 rutile상의 피크강도가 증가하였다. NH₄HCO₃의 주입속도가 0.8 ml/min인 시편(Fig. 4(b))은 anatase상의 피크가 관찰되었으며 열처리 온도가 증가함에 따라 anatase상의 피크강도가 증가하였으나, 600°C에서 rutile

상으로의 전이가 관찰되었다.

TiCl₄ 농도, NH₄HCO₃의 주입속도 및 반응온도의 변화에 따라 석출된 TiO₂ 결정상의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. NH₄HCO₃의 주입속도와 반응온도가 증가하고 TiCl₄의 농도가 감소할수록 다공체의 표면에는 anatase상이 석출되었으나, TiCl₄의 농도가 높고 반응온도와 NH₄HCO₃의 주입속도가 낮을수록 rutile상이 석출되었다. NH₄HCO₃의 주입속도가 증가함에 따라 반응용액의 pH가 급격히 상승하여 edge shared bonding에 의한 anatase상이 형성되었으나, NH₄HCO₃의 주입속도가 감소함에 따라 pH의 완만한 변화에 의하여

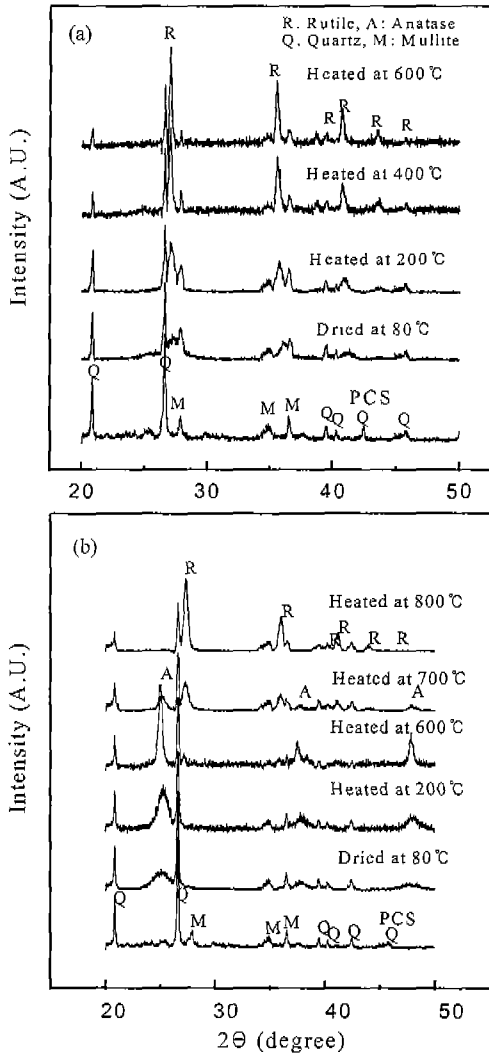


Fig. 4. XRD patterns of TiO₂ anchored on PCS with addition rate of NH₄HCO₃ and heat-treatment temperature : (a) 0.3 ml/min and (b) 0.8 ml/min.

corner shared bonding이 증가하여 rutile상이 형성되었다.¹⁴⁾ 반응온도가 상승함에 따라 anatase상이, 반응온도가 감소할수록 rutile상이 생성되었는데, 이는 반응온도의 상승에 따른 반응속도의 증가에 의하여 준안정상인 anatase상이 생성되었기 때문이다.⁵⁾ TiCl₄의 농도가 증가함에 따라 TiOCl₂ stock solution에 다량 함유되어 있는 HCl에 의하여 pH 변화가 완만해져 rutile상이 형성되었고, TiCl₄의 농도가 낮은 경우에는 빠른 pH 변화에 의하여 anatase상이 형성되었다.⁸⁾ TiOCl₂ stock solution으로 부터 TiO₂가 생성되는 것은 다음 식(1)과 같이 반응용액 중의 H₂O로 부터 공급되는 O²⁻가 TiOCl₂를 가수분해시키지 않고 직접 TiO₂를 형성하기 때문이다.¹⁴⁾

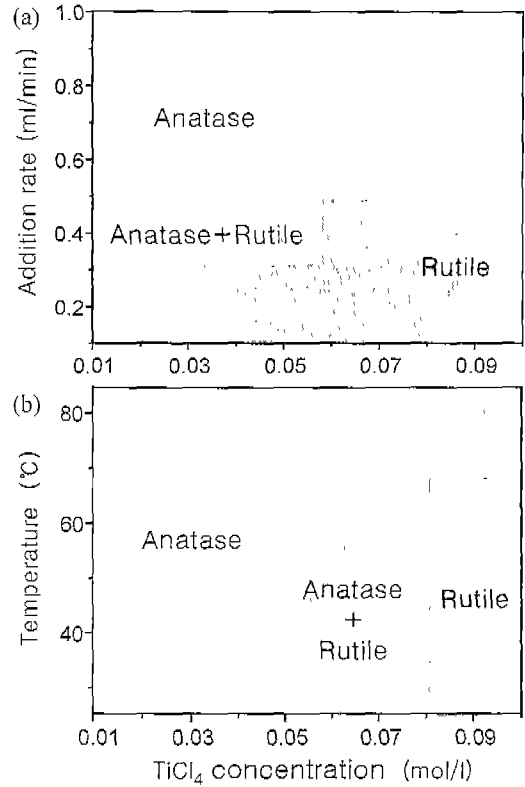
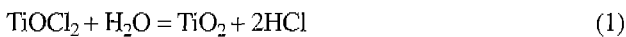


Fig. 5. Phase formation of TiO₂ with (a) addition rate of NH₄HCO₃ and (b) reaction temperature.

Table 4. The Physical Properties of TiO₂ Anchored on PCS Heated at 600°C for 2 h

Sample	Properties	Bulk Specific Gravity	Compressive Strength (MPa)
TiO ₂ anchored on aPCS		0.91	7.3

NH₄HCO₃의 주입속도가 0.8 ml/min일 때, TiCl₄ 농도변화에 따른 TiO₂ 고정화 다공체의 미세구조와 EDX 분석을 Fig. 6에 나타내었다. 다공체의 표면에는 TiO₂가 균일하게 분포되어 있으며 TiCl₄의 농도가 증가함에 따라 다공체의 표면의 TiO₂ 양이 증가함을 관찰할 수 있다.

600°C에서 2시간 열처리한 TiO₂ 고정화 다공체의 부피비중과 압축강도를 Table 4에 표시하였다. TiO₂ 고정화 다공체는 부피비중 0.91 및 압축강도 7.3 MPa의 값을 나타내었다.

4. 결 론

급속가열법으로 점토다공체를 제조하여 TiO₂ 고정화용 담체로 사용하였다. 열처리온도와 유지시간이 증가함에 따라 점토다공체의 부피비중 및 압축강도는 감소하여 1,150°C에서 10분간 급속가열하여 부피비중 0.89 및 압축강도

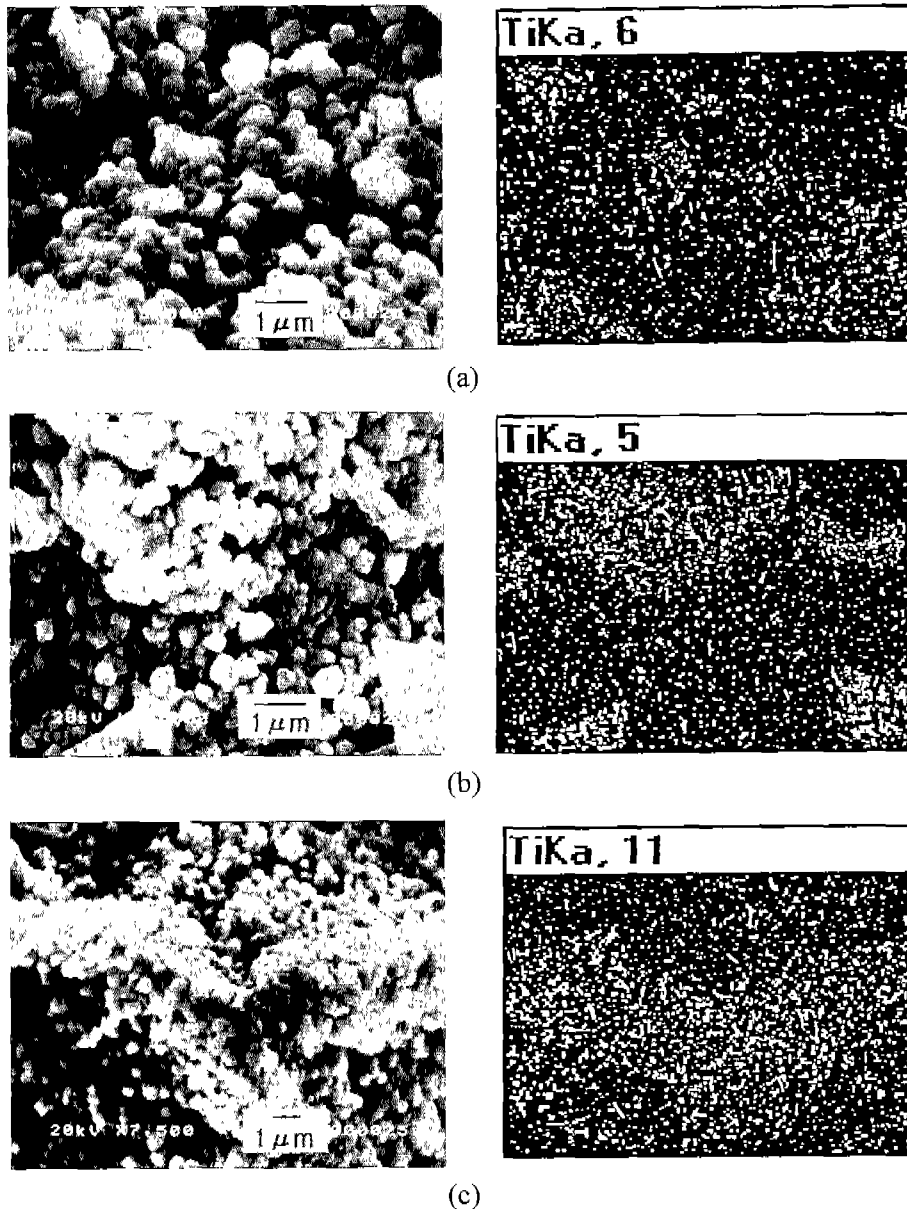


Fig. 6. SEM photographs and EDX of TiO_2 anchored on PCS with concentration of TiCl_4 heated at 600°C for 2 h : (a) 0.03, (b) 0.05 and (c) 0.08 mol/L.

6.7 MPa인 다공질 담체의 제조가 가능하였다. 침전제적하법을 이용하여 다공질 담체에 TiO_2 고정화시, 반응용액의 pH가 6 및 NH_4HCO_3 의 주입속도가 0.8 ml/min인 다공체의 표면에는 균일한 TiO_2 입자들이 석출되었으나, pH가 3과 11 및 NH_4HCO_3 의 주입속도가 0.3 및 0.5 ml/min인 다공체 표면에는 불균일한 TiO_2 석출이 관찰되었다. NH_4HCO_3 의 주입속도와 반응온도가 증가하고 TiCl_4 의 농도가 감소함에 따라 anatase상이 석출되었으며, 600°C 에서 anatase상으로부터 rutile상으로 전이하였다. 600°C 에서 2시간 열처리하여 부피비중 0.91 및 압축강도 7.3 MPa인 경량 광촉매용 TiO_2 고정화 다공체를 제조하였다.

한국세라믹학회지

감사의 글

본 연구는 강원대학교 “석재복합 신소재제품 연구센터”의 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

REFERENCES

1. K. Hashimoto and A. Fujishima, “Application of Photocatalytic Reactions to Environmental Purifications,” *Catalyst. Jpn.*, **36**(7), 524-530 (1994).
2. N. Tanaka, “Photocatalytic Water Purification,” *Ceramics Jpn.*, **31**(10), 825-828 (1996).

3. A. Yasumori, "Sol-gel Processing of TiO₂ as Photocatalyst," *New Ceramics*, **2**, 21-25 (1995).
4. K. Hashimoto and A. Fujishima, "Semiconductor Photoelectrode and Photocatalysis," *Ceramics Jpn.*, **31**(10), 815-820 (1996).
5. B. M. Lee, D. Y. Shin and S. M. Han, "Synthesis of Hydrous TiO₂ Powder by Dropping Precipitant Method and Photocatalytic Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(4), 308-313 (2000).
6. M. Fujihira, "The Water Activation of Semiconductor Photocatalyst," *Catalyst Jpn.*, **27**(5), 283-290 (1985).
7. K. Kato, "Photocatalytic Property of TiO₂ Anchored on Porous Alumina Ceramic Support by the Alkoxide Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(3), 245-249 (1993).
8. D. Y. Shin and K. Kimura, "Preparation of TiO₂-coated Hollow Glass Microspheres from Titania-hydrate-coated Fine Volcanic Glass," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107**(9), 775-779 (1999).
9. S. H. Lee, K. Kimura, D. Y. Shin and W. P. Tai, "Development of TiO₂-coated Hollow Volcanic Glass Spheres by a Thermal Decomposition Method of Hydrolytic Polymers from Tetra-*n*-Butoxy Titanium," *J. Mining & Mat. Pro. Ins. Jpn.*, **115**, 107-110 (1999).
10. H. Kawamura, S. Okuto, S. Taruta, N. Takusakawa and K. Kitajima, "Inhomogeneous Distribution of TiO₂ in Porous Glass Specimen Anchored by Impregnation Method Using Aqueous Solutions," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**(12), 1160-1162 (1996).
11. H. J. Jung, I. K. Kang and M. T. Shim, "Study on Manufacturing Lightweight Aggregate by Using Brick Clay," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **8**(2), 108-115 (1971).
12. C. M. Riley, "Relation of Chemical Properties to the Bloating of Clays," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**(4), 121-128 (1951).
13. S. M. Han, D. Y. Shin and S. K. Kang, "Preparation for Porous Ceramics Using Low Grade Clay," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(6), 575-582 (1998).
14. S. J. Kim, C. H. Jung, S. D. Park, S. C. Kwon and S. Park, "Preparation of Crystalline TiO₂ Ultrafine Powders from Aqueous TiCl₄ Solution by Precipitation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(4), 325-332 (1998).