

## 초임계 유체법에 의한 $TiO_2$ 및 $TiO_2$ -CdS계 광촉매 제조에 관한 연구

김종하 · 박상준 · 황수현 · 정용진 · 전일수 · 조승범\* · 전명석\*\* · 임대영<sup>†</sup>

배재대학교 재료공학과

\*LG 화학기술연구원 신소재연구소

\*\*한국에너지기술연구원

(2003년 10월 17일 접수; 2003년 12월 9일 승인)

## Preparation of $TiO_2$ and $TiO_2$ -CdS Photocatalyst Using the Supercritical Fluid Method

Jong-Ha Kim, Sang-Jun Park, Su-Hyun Hwang, Yong-Jin Jung, Il-Su Chun, Seung-Beom Cho,\*  
Myung-Seok Jeon,\*\* and Dae-Young Lim<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Paichai University, DaeJeon 302-735, Korea

\*Advanced Materials Research Institute, Research Park, LG Chemical Ltd, DaeJeon 305-380, Korea

\*\*Advanced Energy Materials and Application Research Department, KIER, DaeJeon 305-343, Korea

(Received October 17, 2003; Accepted December 9, 2003)

### 초 록

본 연구에서는 반도체 성질을 지닌  $TiO_2$  분말과 촉매적 활성이 높은 물질로 예상되는  $TiO_2$ -CdS계 분말을 초임계 유체법으로 제조하였다. 초임계유체법을 이용하여 제조된 미 분말들은 2-3  $\mu m$  크기의 응집체였고, 20 nm 크기의 아주 미세한 1차 입자들로 이루어져있었다. 또한 초임계 유체법으로 어떤 열처리 없이도 아나타제 결정질 분말을 얻을 수 가 있었다.

### ABSTRACT

$TiO_2$  and  $TiO_2$ -CdS which were expected to be highly activated photocatalysts with semiconductor properties, were prepared using supercritical fluid method. The powders prepared by supercritical fluid were agglomerate foam in 2-3  $\mu m$  size and the primary particles of 20 nm were arranged in the powders. The powders which were prepared by supercritical fluid method were anatase phase without any heat treatment.

**Key words :** Supercritical fluid method,  $TiO_2$ ,  $TiO_2$ -CdS photocatalyst

### 1. 서 론

현대사회의 산업구조가 산업화, 공업화가 급속히 이루어짐에 따라 자연환경이 크게 파괴되어 온 우리 나라는 개도국 중에서 최대 환경산업 시장국가로 진략되어 버려 온통 우리의 주변은 환경오염이 한층 더 심각한 현실에 있다. 그로 인해 생명체의 운명에 대한 관심이 고조되면서 국제적으로 공해산업의 문제점이 제기되면서부터 산업 폐기물 처리 기술의 중요성이 인식되어 물리적, 화학적, 생물학적 처리법을 이용한 많은 연구가 시작되었다. 기존의 처리법들의 문제점을 대처하기 위하여 촉매를 활용하기 시작 하였고, 촉매 효과가 관찰된 반응에 관한 연구도 진행되었다. 또한 반도체 특성을 이용한 우수한 광촉매  $TiO_2$ 는 산업오폐수 또는 하천수 속에 존재하고 있는 난

분해성 유해물질의 광산화환원/분해반응에 사용되고 있다. 이러한 광촉매반응은 원래 photo-electrochemistry로 물을 분해 시키는 반응으로 물은 쉽게 해리되어  $H^+$ 와  $OH^-$  ion이 되고, 수용액 속의 티타니아분말에 자외선이나 빛을 조사하면 산소와 수소가 발생된다.<sup>1,2)</sup>  $TiO_2$ 는 처리에 따른 이차적인 환경오염이 없기 때문에 광촉매로 널리 응용되어, 최근에는 삶의 환경에 유익한 환경정화 재료로 실용화 시도가 많다.<sup>3,4)</sup> 한편  $TiO_2$ 는 에너지 밴드 갭이 3.2 eV이므로 자연광으로 활성화 시키기 어렵다. 에너지 밴드 갭이 2.4 eV인 CdS를 첨가하여 넓은 파장 영역에서 빛을 흡수 시킬 수 있는  $TiO_2$ -CdS이성분계 혼합 광촉매를 제조하려는 노력들이 시도 되고 있다. 또한  $TiO_2$ -CdS이성분계 혼합 광촉매는 자연광으로 활성을 높힐 수도 있으며, 촉매의 수명이 증가 될 수 있는 장점이 있다.<sup>5,6)</sup> 그러므로 본 연구에서는 반도체 성질을 지닌  $TiO_2$ 와 촉매적 활성이 높은 물질로 예상되는  $TiO_2$ -CdS를 초임계 유체법으로 이성분계의 혼합 광촉매를 제조하여 물성을 평가하고자 하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Dae-Young Lim  
E-mail : dyylim@mail.pcu.ac.kr  
Tel : +82-42-520-5392 Fax : +82-42-520-5390

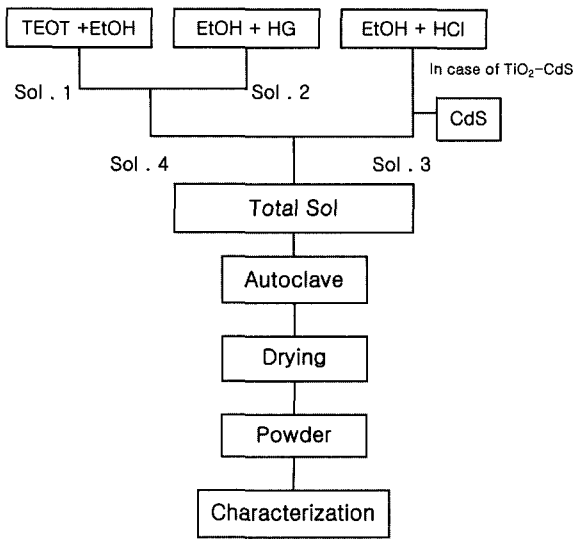


Fig. 1. Preparation process for TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-CdS powders by supercritical fluid process.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 출발물질로서 금속 알콕사이드인 Titanium (IV) ethoxide (TEOT), Ironchloride hexahydrate, Cadmium sulfide (CdS), 촉매는 HCl, 용매는 Ethanol (EtOH), 첨가제는 Hexylene Glycol (HG)를 사용하였다.

2.1. 초임계유체법의 제조 공정

초임계 유체법에서의 TiO<sub>2</sub> 제조공정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 완전 밀봉된 glove box내에서 Ethanol (EtOH)용액의 1/3과 Titanium(IV) ethoxide를 섞어 공기 중의 수분과 가수분해 반응이 일어나지 않도록 하여 비교적 강한 교반을 시켜 용액 1을 제조하였다. 다른 반응 용기에서는 에탄올 용액의 1/3과 분말의 미립화를 위해 첨가제(HG)를 넣어 천천히 혼합하면서 격렬하게 교반하여 용액 2를 제조하였다. 그 후 용액 1에 용액 2를 첨가하여 용액 4를 만들었다. 또한 Ethanol(EtOH) 용액의 1/3과 촉매 HCl를 넣어 교반하여 용액 3을 제조하였다. 용액 3과 용액 4를 혼합하여 교반한 후 최종적인 실험용액을 제조하였다. 그 후 Autoclave에 Ethanol 150 ml를 실험용액에 추가로 넣어 교반을 한 후 autoclave내에서 초임계유체 실험을 수행하였다.

한편, TiO<sub>2</sub>-CdS이성분계 혼합분말을 제조하기 위해 용액 1과 용액 2는 상기 방법으로 제조하였고, Ethanol 1/3에 HCl을 넣고 교반한 다음 CdS를 첨가시켜 교반하여 용액 3을 제조한 후 용액 4를 혼합하여 최종적인 실험용액으로 하였다. 이때 CdS의 양은 TiO<sub>2</sub>/CdS의 비가 6이 되도록 조절하였다. 초임계 유체의 실험조건은 280°C, 1114 psi의 상태에서 1h 동안 유지시킨 후 공냉시켰다. Autoclave내에서 가수분해와 축합 반응을 거친 분말을 80°C

건조기에 넣고 72시간 건조 하여 물성을 측정하였다. 제조된 분말의 결정상을 관찰하기 위하여 X-ray회절 분석을 하였다. 사용한 X-ray회절 분석기는 D/Max-II-c (Ripakn, Japan)을 사용하였다. 이때 사용조건은 Target: CuKα, Filter: Ni, Scan speed: 4°/min, 40 Kv-45 mA였다. 제조된 분말의 형상과 열처리 후의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(Philips XL-30, Netherland)을 사용하였다. 광촉매 활성 측정을 위한 제조된 분말의 파장의 흡수를 측정은 UV-vis spectrometer(Lambda, Germany)을 사용하여 200-800 nm 파장에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초임계유체법으로 제조된 분말의 특성

초임계 처리한 powder를 열처리 한 후의 XRD 분석의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 초임계유체법으로 얻어진 TiO<sub>2</sub>는 anatase이었다. 450°C와 650°C에서 1시간 동안 열처리 한 powder는 XRD 회절 peak에 나타낸 것과 같이 초임계 처리 후나 450°C에서도 anatase로 존재하였고, 650°C에서도 anatase상으로 존재하였다. 또한 TiO<sub>2</sub>-CdS 이성분계 혼합분말의 X-ray 회절 분석은 일성분계 TiO<sub>2</sub>의 회절 분석과 같은 경향을 보임으로서 이차상을 형성하지 않고, CdS가 고용되어 있음을 알 수 있다.

초임계 유체법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 분말의 형태를 Fig. 3

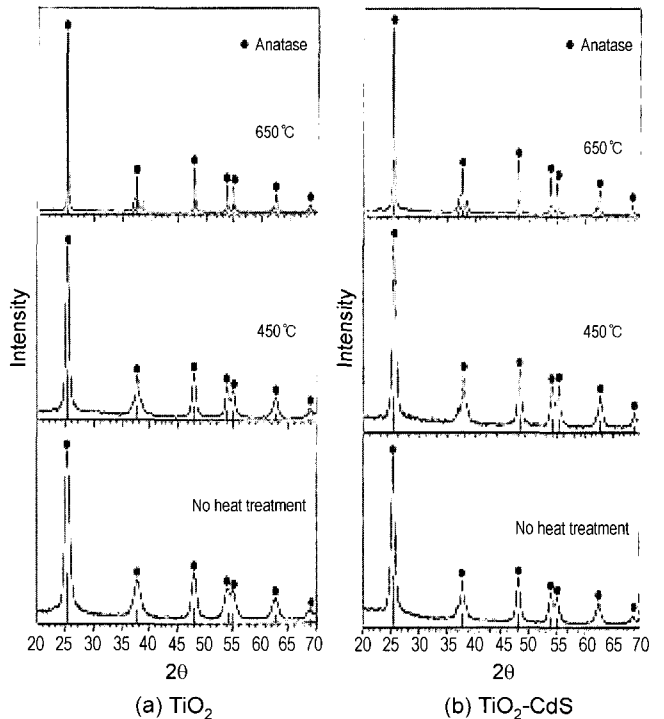


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-CdS powders prepared by supercritical fluid process as a function of calcined temperature.

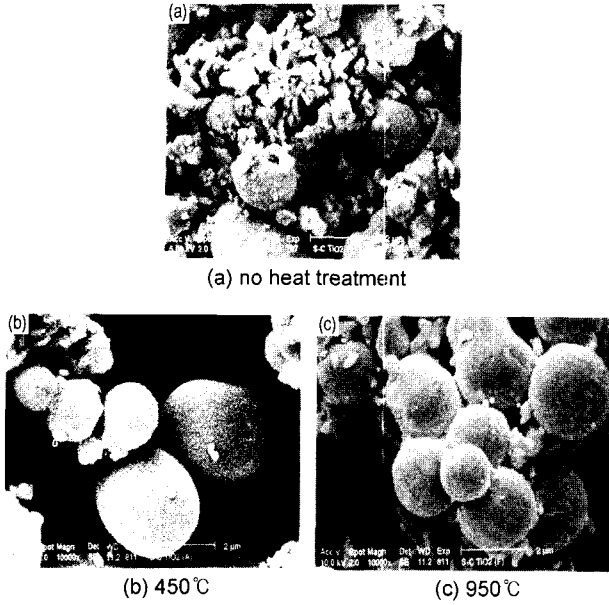


Fig. 3. SEM photographs of TiO<sub>2</sub> powders obtained by supercritical fluid with the concentration of 1 mol/l.

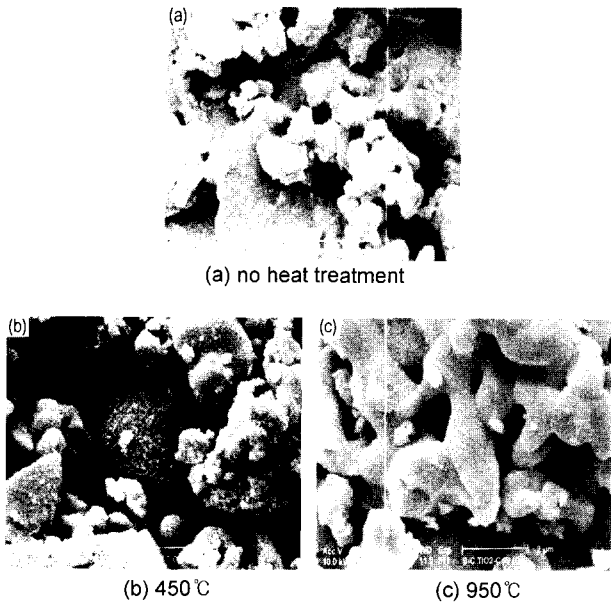


Fig. 4. SEM photographs of TiO<sub>2</sub>-CdS powders obtained by supercritical fluid with the concentration of 9.2 mol/l.

에 나타내었다. 용질의 농도가 1 mol/l의 조건에서 초임계 유체법으로 얻어진 분말은 1차 입자크기가 20-30 nm였으며, 2-3 μm의 구형형태를 가진 2차 응집체를 이루고 있었다. 이 분말은 450°C로 열처리 하면 구형의 형태를 유지하고 있었으며, 950°C에서는 2차 응집체간 네트워크를 형성하며, 구형을 유지하며, 소결이 진행되었다. TiO<sub>2</sub>-CdS이 성분계 분말의 형태를 Fig. 4에 나타내었다. 용질의 농도가 9 mol/l의 조건에서 초임계 유체법으로 얻어진 분말은 구형의 형태를 유지하지 않았고, 450°C의 열처리 후의 분

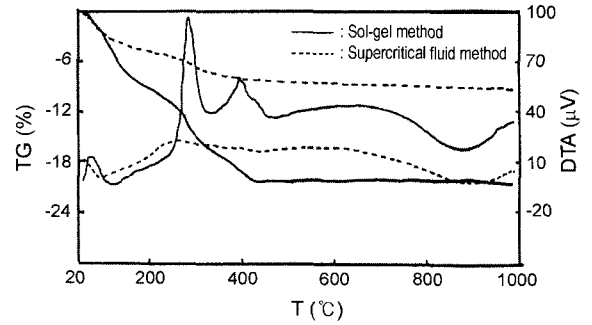


Fig. 5. TG-DTA curves for TiO<sub>2</sub> powders obtained in sol-gel method and in Supercritical fluid method.

말의 형태변화는 없었으나, 950°C에서는 소결이 상당히 진행된 미세구조를 보여주고 있었다. 초임계 유체법으로 제조된 TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-CdS 이성분계 분말은 고상으로 제조된 같은 조성의 분말보다 비교적 낮은 열처리 온도인 950°C 부근에서 소결현상으로 인한 형상의 변화가 있었다. 초임계 유체법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub> 분말의 열적 특성을 살펴 보기 위하여 sol-gel법으로 제조된 분말과 비교하여 DTA-TG의 실험을 하여 Fig. 5에 나타내었다. Sol-gel법으로 제조된 분말은 2개의 발열피크가 있다. 250-300°C 부근에서 나타나는 발열피크는 유기물의 C-H bond의 분해에 의한 것이며, 400°C 부근에서 나타나는 분말은 비정질에서 anatase 결정질로 전이하는데 기인한 것이다. 또한 감량의 변화는 400°C까지 일어나며, 약 18%의 감량을 나타내고 있다. 한편, 초임계 유체법으로 제조된 분말은 이러한 발열피크를 보이지 않아 상대적으로 유기물 함량이 적은 결정질 분말임을 알 수 있었다. 감량은 400°C까지 약 6%를 나타내었다. TG-DTA결과로 초임계 유체법으로 제조된 분말은 sol-gel법으로 제조된 분말에 비해 불순물로 작용하는 OH기 및 알코올기를 적게 함유하고 있어, 초임계 유체법으로 순수하고, 결정질의 분말을 직접 제조할 수 있었다.

### 3.2. TiO<sub>2</sub>-CdS 활성

TiO<sub>2</sub>-CdS 이성분계 분말은 310 nm의 짧은 파장 광 에너지로 CdS가 TiO<sub>2</sub> 보다 먼저 여기된다. TiO<sub>2</sub> 보다 먼저 여기된 CdS 반도체 couple은 표면 변형과 동시에 conduction band의 전자가 bandgap이 큰 TiO<sub>2</sub>의 전도대로 전자가 이동되며 TiO<sub>2</sub>-CdS 혼합 광촉매는 photon energy의 흡수율이 Fig. 6과 같이 커질 것으로 예상된다. CdS를 첨가한 혼합 광촉매는 결정구조나 표면의 hydroxyl group의 변화의 영향이 아닌 CdS의 여기로 인하여 광생성된 전자가 TiO<sub>2</sub>로 이동하여 과잉의 전자와 hole의 빠른 재결합이 일어나는 것으로 사료된다. 또한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 광에너지 흡수율은 TiO<sub>2</sub>-CdS 보다 낮은 경향을 나타내고 있고 360 nm-390 nm의 파장 영역에서 빛의 흡수가 일어났다.

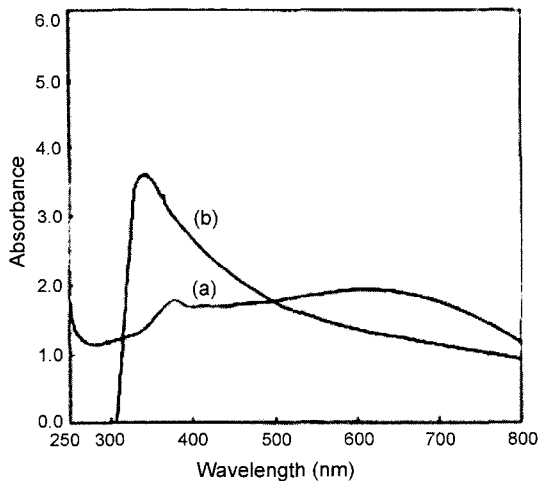


Fig. 6. Absorption UV/Vis spectrum of (a) TiO<sub>2</sub> and (b) TiO<sub>2</sub>-CdS photocatalysis prepared by Supercritical Fluid method.

2.4 eV의 band gap energy와 넓은 파장의 영역에서 쉽게 광에너지를 흡수한 TiO<sub>2</sub>-CdS 이성분계 혼합촉매는 태양 광선 등을 쉽게 흡수하여, 효율성이 높은 광촉매 물성을 발현 하리라 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 초임계 유체법에 의한 광촉매를 제조하였다. 이 방법으로 제조된 분말은 1차 입자의 크기가 20 nm이며, 2~3 μm의 응집체를 얻을 수가 있었고 열처리 공정 없이 직접 anatase상의 분말을 얻을 수가 있었다. 또한 초임계유체법을 이용하여 첨가된 CdS는 균일하게 혼합되어 광흡수율이 크게 나타나 우수한 광분해성이 증가 하리라 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국에너지기술연구원에서 시행한 기본연구 사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. F. T. Wagner, S. Ferrer, and G. A. Somorjai, "Photocatalytic Hydrogen Production from Water Over SrTiO<sub>3</sub> Crystal Surfaces, Electron Spectroscopy Studies of Adsorbed H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O," *Surf. Sci.*, Volume 101, Issues 1-3, December 1980, Pages 462-474.
2. S. Sato and J. M. White, "Photocatalytic Reaction of Water with Carbon-over Platnized Titania," *J. Phys. Chem.*, **85** 336 (1981).
3. A. Mills, R. H. Davies, and D. Worsely, "Water-purificating by Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Soc. Review* (1993).
4. J. Fettwell, "Semiconductors Help the Sun to Clean Water," *New Sci.*, June **10** 36 (1989).
5. K. A. Magrini and J. D. Webb, "Photocatalytic Decomposition of Aqueous Organic Compounds as a Function of Solar Irradiation Intensity," 1990 ASME International Solar Energy Conference (1990).
6. T. Sakata, T. Kawai, and K. Hashimoto, "Heterogeneous Photocatalytic Reactions of Organic Acids and Water: New Reaction Paths Besides the Photo-Kolbe Reaction," *J. Phys. Chem.*, **88** 2344-50 (1984).
7. M. Fujii, T. Kawal, and S. Kawai, "Photochemical Reaction and Energy Conversion with Particulate Semiconductor," *Oyo Buturi (Applied Physics)*, **53** 916-33 (1984).