

고온 소성용 TiO₂-SiO₂계 광촉매의 제조 및 특성

이명진*[†] · 전애경 · 이지영 · 윤기현*

선진화학(주) 연구소

*연세대학교 세라믹공학과

(2004년 4월 1일 접수; 2004년 4월 14일 승인)

Preparation of TiO₂-SiO₂ Sol and Its Photo-Catalyst Properties for High Temperatures

Myoung-Jin Lee,*[†] Ae Kyoung Jun, Ji Yeong Lee, and Ki Hyun Yoon*

R&D Center, Sunjin Chemical Co., Kyungki-Do 425-852, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received April 1, 2004; Accepted April 14, 2004)

초 록

졸겔 공정으로 안정한 TiO₂, SiO₂, PBA(Pseudo Boehemite Alumina) 졸을 제조하였다. 제조한 졸 용액은 비교적 균일한 10~30 nm의 입자크기를 나타내었다. TiO₂ 졸에 SiO₂ 졸의 첨가량이 증가함에 따라, anatase 상에서 rutile 상으로 전이되는 상전이 온도를 600°C 이상으로 증가시켜 광분해 특성을 향상시켰다. 또한, TiO₂ 졸 용액에 SiO₂ 졸을 10~30 wt% 첨가하여 1200°C 이상의 고온 소성 후에도 anatase가 주된 상으로 소량의 rutile 상이 관찰되었다. 또한 SiO₂ 20 wt% 첨가시, 최대의 광분해 특성을 나타내었다. 그러나, PBA 졸의 첨가는 첨가량에 관계없이 광분해 특성에 영향을 주지 않았다.

ABSTRACT

TiO₂, SiO₂, and PBA(Pseudo Boehemite Alumina) sol were prepared by sol-gel process. The particle sizes of these sol exhibited uniform 10~30 nm. As the amount of SiO₂ sol increased, the temperature of phase transition (from anatase phase to rutile phase) was raised temperature than 600°C, which attributed to the enhanced photocatalyst properties. Also, the anatase phase was obtained with very small amount of the rutile phase from the addition of SiO₂ (10~30 wt%) at annealing temperature of 1200°C. The specimen with 20 wt% SiO₂ sol exhibited the maximum photocatalyst properties. But, the specimen with PBA sol did not affect photocatalytic activity due to the presence of rutile phase.

Key words : Photocatalyst, TiO₂ sol, Composite sol

1. 서 론

TiO₂는 anatase, rutile, brookite 상이 존재하나, brookite 상은 상업적으로 사용되지 않는다. 광촉매는 광을 에너지로 이용하여 광화학 반응을 촉진시키는 물질을 통칭한다. TiO₂는 가전도대(balance band)와 전도대(conduction band)의 차이가 3.2 eV로 자외선에 의해 쉽게 가전도대의 전자가 정공을 생성시키고 전도대로 천이된다. 이렇게 생성된 가전도대의 생성된 정공과 천이된 전자는 각각 산화 환원 작용을 하게 된다. Anatase와 rutile은 같은 정방정 구조를 갖지만, 광촉매 특성에 있어서는 저온상인 anatase 상이 우수하다.¹⁾ 왜냐하면 anatase 상의 경우가 정공-전

자의 재결합 속도가 rutile 보다 느려 광촉매 기능을 수행할 수 있을 뿐만 아니라 화학적으로도 매우 안정하기 때문이다.

최근 이러한 광촉매를 이용한 연구는 실내에 한정된 자외선 광량 대신 가시광선을 이용할 수 있도록 염료나 금속 촉매를 이용한 착화합물 형성을 통한 광촉매 개발과 고온 소성이 요구되는 세라믹 기체에 사용할 수 있도록 고온에서도 광촉매 특성이 유지되는 방향으로 전개되고 있다. 초미분 anatase TiO₂ 광촉매의 합성 및 제조 방법은 최종물의 형성에 따라 다양한 법이 가능하다. 분말 형태의 TiO₂ 제조에 있어서는 spray pyrolysis등과 같은 기상법을 이용하거나 금속 전구체를 사용하여 액상에서 제조하는 방법이 많이 이용되고 있다. TiO₂ 입자를 유기용매 또는 수계에 분산한 용액의 제조는 금속알콕사이드를 전구체로 사용하여 졸겔 공정을 통해 제조한 polymeric sol과 초미분 분말을 인위적으로 용매에 분산

[†]Corresponding author : Myoung-Jin Lee

E-mail : neon@nate.com

Tel : +82-31-431-0325 Fax : +82-31-431-0326

한 colloidal sol이 대표적이다.^{2,6)} 다양한 방법으로 제조된 광촉매 TiO₂는 대략적으로 환경(대기, 수질)분야, 항공 탈취 분야, 초 친수성등과 같은 기능성 소재로 사용되고 있다.

스퍼터 방법을 이용하여 SiO₂ 등과 같은 금속 산화물을 TiO₂ 박막에 첨가하여 고온에서의 미세 구조 및 결정상 변화를 연구한 결과, anatase 상에서 rutile 상으로의 상전이가 억제되어 광 분해 특성이 향상되었다.^{3,4)} 즉 고온 소성시 SiO₂ 등과 같은 금속 산화물이 TiO₂ 보다 먼저 결정화되면서 TiO₂의 상전이를 억제하는 것으로 보고되었다.

따라서 본 연구에서는 고온에서 안정한 산화물을 형성하고 TiO₂와의 반응성이 적은 SiO₂, PBA를 상전이 억제 재료로 선정하여, 졸-겔 반응으로 TiO₂, SiO₂와 PBA 졸을 제조하였다. TiO₂ 상 억제를 위해 SiO₂, PBA 졸 첨가량을 변화시켜 첨가하여 소성 온도에 따른 TiO₂ 상전이를 분석 및 각각에 대한 광분해 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

TiO₂ 졸의 경우, 증류수에 TTIP(Titanium tetraisopropoxide, 99.5% 이상, Aldrich Chemical Co., Inc., USA)의 몰비 ([TTIP]/[H₂O])가 1/50이 되도록 투입하고, 질소 분위기하 및 25°C에서 2시간동안 교반하며 반응시켰다. Sub-micron 여과지를 이용하여 wet cake를 얻은 후, 얻어진 cake에 다시 증류수를 첨가하여 20% 고형분의 수계 분산액을 제조하였으며, 여기에 질산(HNO₃, 시약, 대정화금)첨가하고 80°C에서 12시간동안 해교(peptization)하였다. 개략적인 제조공정은 Fig. 1에 나타내었다. 해교제로 사용된 산으로는 질산을 TiO₂ 고형분 1몰 기준으로 0.07몰을 사용하였다.

SiO₂ 졸의 경우, TiO₂ sol과 마찬가지로 금속 알콕사이드를 이용하여 제조하였으며, 출발물질로는 TEOS(tetraethoxysilane, Si(OC₂H₅)₄)를 (98%, Aldrich Chemical Co., Inc., USA)사용하였으며 용매로는 에탄올(EtOH)을 이용하였다. TEOS : EtOH : H₂O : HCl의 비가 1 : 2.5 : 8 : 0.007이었다. 먼저, TEOS와 에탄올을 약 2시간동안 혼합한 후, 80°C에서 증류수를 혼합하였다. 여기에 HCl을 혼합하고, 나머지 EtOH을 혼합하여 SiO₂ 졸을 제조하였다. 제조 후 고형분 함량은 13%였다. PBA 졸의 경우, AIP(Aluminium Isopropoxide, 99.0%, Aldrich Chemical Co., Inc., USA) : 증류수 = 1 : 100의 몰 비율로 하여 우선 증류수를 90°C 까지 교반하며 승온시킨 후 AIP를 반응기에 투입하고, 약 2시간 반응하였다. 이 때 반응 중에 생성되는 이소프로필 알코올을 제거하기 위하여 냉각기를 이용하였다. 반응이 끝나면 24시간동안 교반한 후 여과하여 wet cake 상태의 aluminum hydrate를 얻었다. 이 때 이 cake의 고형 함량

은 약 10 wt%이다. 이후 cake에 적당량의 물과 산을 첨가하여 24시간동안 교반하며 해교 공정을 통해 제조하였다.

각각의 시편은 0.001 g/20 ml의 농도로 2차 증류수에 부유시킨 후 1차 입자는 TEM(JEM-2010, Jeol Co., Japan) 2차 입자는 nano-particle size analyser(Microtrack, USP-350, USA)를 이용하여 측정하였다. 결정성은 시료를 건조하여 알루미늄 유발에서 분쇄한 후 powder를 X-ray 회절 분석(XRD, RINT 2000, Rigaku Co., Japan)하였다. 광 분해 특성 분석은 바다 타일용 파레트에 제조된 샘플을 spray coating법을 이용하여 코팅하고 1000°C에서 열처리한 다음, 320~400 nm 파장의 자외선을 조사 시간에 따른 색도(색차계, CR-300, Minolta, Japan)를 측정하여 메틸렌 블루 분해능을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂, SiO₂, PBA 졸

TiO₂, SiO₂, PBA 졸 용액의 특성은 Table 1에 표시하였으며, 졸의 입도 분포를 Fig. 1에 나타내었다. Fig 1에서 분석된 바와 같이 제조된 졸은 비교적 균일한 입도 분포를 갖으며, TiO₂, SiO₂, PBA 순으로 입자 크기가 큰 것으로 확인되었다. 제조된 각 졸은 겔화 없이 매우 안정한 상태를 유지하였으며, 1차 입자를 TEM으로 분석한 결과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 TiO₂ 졸의 입자 크기는 10 nm

Table 1. Particle Size of TiO₂, SiO₂, and PBA Sol

Sol	Primary particle size (nm)	Solid content (%)	Remark
TiO ₂ sol	10	20	Water base
SiO ₂ sol	15	13	Water base
PBA sol	30	10.8	Water base

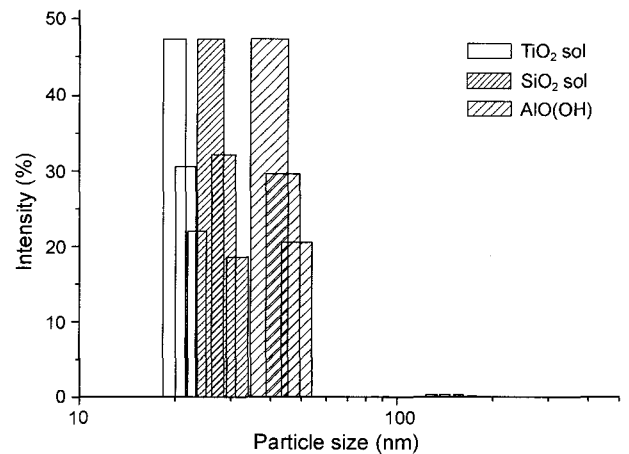


Fig. 1. Particle size distribution of TiO₂, SiO₂, and PBA sol.

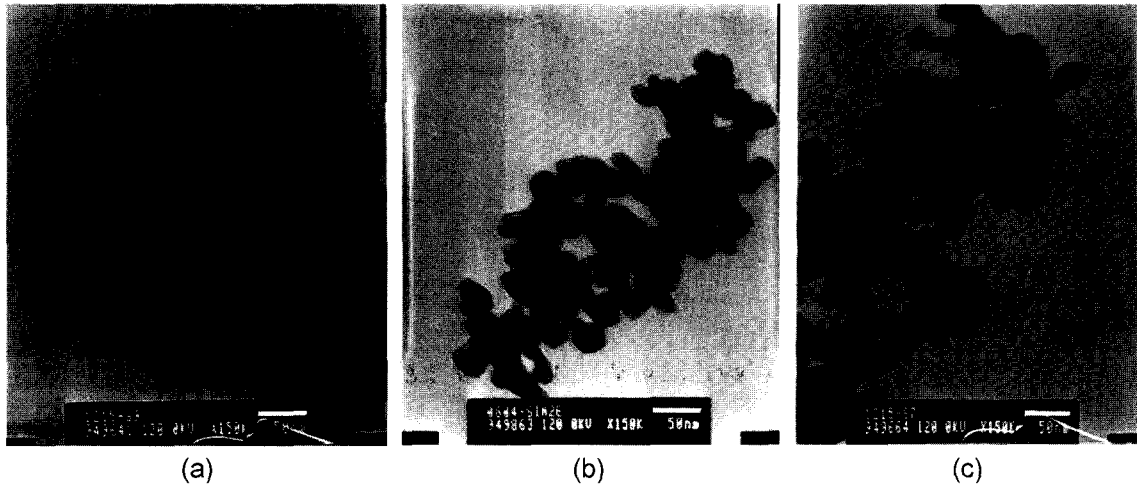


Fig. 2. TEM photographs of synthetic sol : (a) TiO₂ sol, (b) SiO₂ sol, and (c) PBA sol.

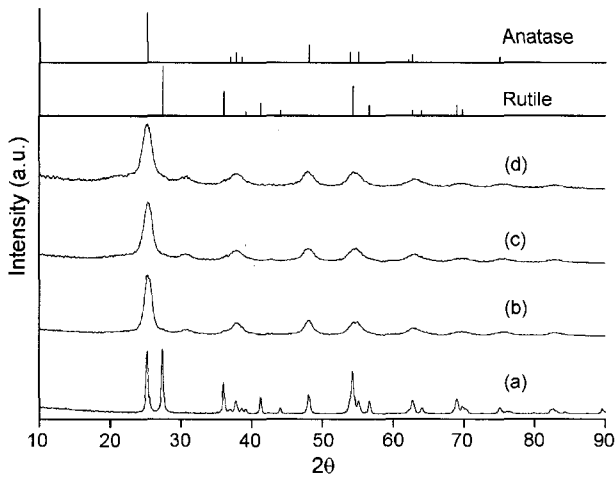


Fig. 3. XRD patterns of TiO₂/SiO₂ annealed at 600°C; (a) TiO₂ only, (b) TiO₂+10% SiO₂, (c) TiO₂+20% SiO₂, and (d) TiO₂+30% SiO₂.

정도이며, 10~20 nm의 2차 입자를 갖는 것으로 분석되었으며, SiO₂와 PBA 졸은 각각 15 nm, 30 nm의 1차 입자로 비교적 응집이 제어된 형태로 Fig. 1 입도 분석 결과와 유사한 값을 나타내었다.

3.2. TiO₂-SiO₂ 그리고 TiO₂-PBA 졸

TiO₂는 600°C 이상의 고온에서 anatase에서 rutile로의 상전이가 일어나게 되고, 900°C 이상에서는 완전한 rutile 상으로 전이된다. Rutile 상으로 전이되면 전자-정공의 재결합 속도가 빨라져 광촉매 특성이 현저히 떨어지는 것으로 보고되고 있다.⁵⁾ 따라서 상전이를 억제하기 위해서 TiO₂ 졸에 SiO₂ 졸 그리고 PBA 졸을 0~30 wt% 첨가하였다.

Fig. 3은 SiO₂ 졸을 0~30% 첨가 후 600°C에서 1시간 소성한 분말의 X-ray diffraction 측정결과이다. 첨가물이 없

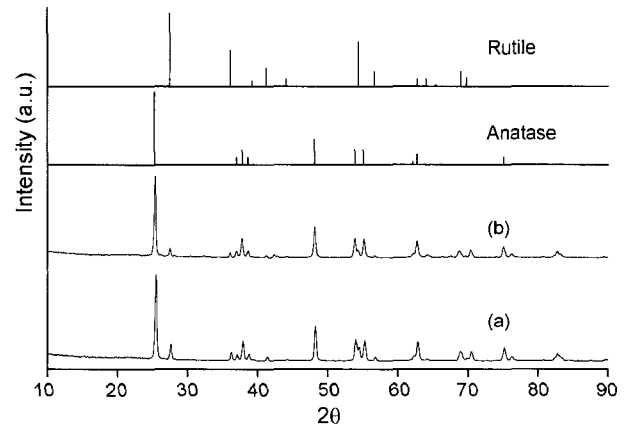


Fig. 4. XRD patterns of TiO₂/SiO₂ annealed at 1200°C; (a) TiO₂+10% SiO₂ and (b) TiO₂+20% SiO₂.

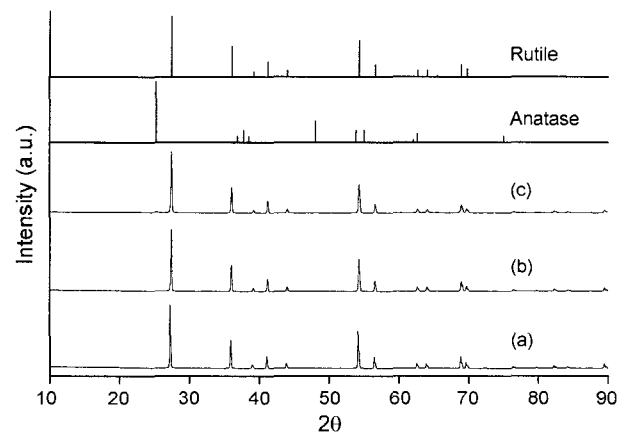


Fig. 5. XRD patterns of TiO₂/SiO₂ annealed at 1300°C; (a) TiO₂ only, (b) TiO₂+20% SiO₂, and (c) TiO₂+30% SiO₂.

는 TiO₂ 단독의 경우에는 600°C 소성 후 모두 rutile 상을 나타내었으나 SiO₂ 졸을 10% 첨가한 경우부터는 anatase의 결정구조를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

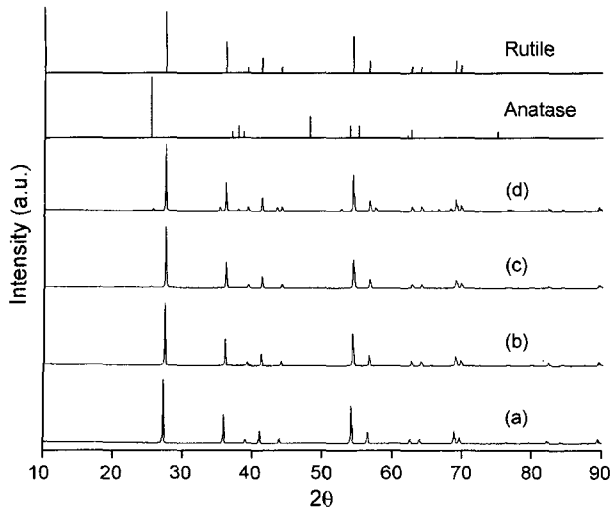


Fig. 6. XRD patterns of TiO_2/PBA sol annealed at 1200°C ; (a) TiO_2 only, (b) $\text{TiO}_2+10\%$ PBA, (c) $\text{TiO}_2+20\%$ PBA, and (d) : $\text{TiO}_2+30\%$ PBA.

동일한 조성의 복합 졸($\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ sol)을 1200°C 에서 1시간 유지하여 소성하여 XRD pattern을 분석한 결과 Fig. 4와 같다. XRD pattern에서 보는 바와 같이 anatase 상에서 일부 rutile 상으로 전이가 되지만 주된 상은 anatase 상을 유지하는 것으로 분석되었는데, 이것은 1200°C 고온에서도 SiO_2 가 TiO_2 의 상전이 억제에 영향을 주고 있는 것으로 분석되었다. 그러나 1300°C 이상의 고온에서 소성한 경우에는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 SiO_2 함량이 증가하여도 rutile 상의 전이하는 것을 확인하였다. 즉 1300°C 이상의 고온에서는 첨가한 SiO_2 가 quartz로 충분히 결정화되어 TiO_2 의 상전이를 억제하지 못하고 rutile 상으로 완전히 전이하는 것을 알 수 있었다.

또한 Fig. 6에서와 같이 상전이를 억제하기 위해 PBA 졸을 첨가하여 SiO_2 를 첨가한 경우와 동일하게 1200°C 에서 소성한 결과, alumina 졸을 첨가한 경우에는 함량과 상관없이 rutile 상으로 전이되는 것으로 분석되었다.

따라서 고온에서 비교적 안정한 산화물을 형성하고, TiO_2 와 반응성이 적은 SiO_2 와 PBA의 TiO_2 에 대한 상전이 억제에 대한 영향은 열처리 온도에 따라 다양한 결정상이 존재하는 alumina 보다는 온도 변화에 결정상 전이가 적은 SiO_2 가 보다 효과적이었다.

3.3. 광촉매 특성

고온에서 anatase 상이 유지되는 조성의 혼합 졸의 광촉매 특성을 평가하기 위하여 메틸렌 블루 분해능을 측정하였다. TiO_2 졸과 SiO_2 졸을 혼합할 때 용해도 차이에 층 분리는 발생하지 않았으며, 안정한 코팅막을 형성하였다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 TiO_2 졸에 상 억제제로 사용한 SiO_2 의 함량이 증가할수록 광분해 특성이 증가하다가

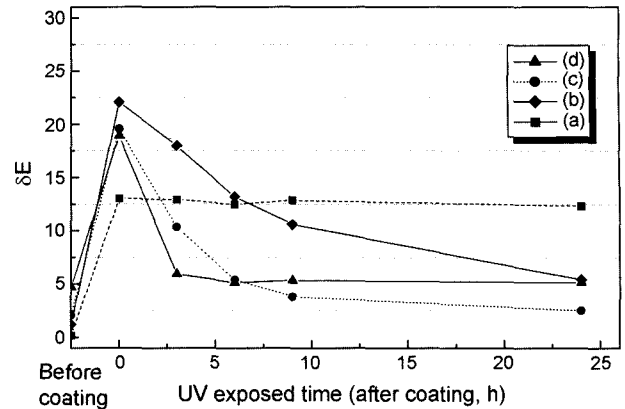


Fig. 7. Photo-decomposition of methylene blue; (a) non-coated, (b) $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ 10%, (c) $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ 20%, and (d) $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ 30%.

$30\text{ wt}\%$ 첨가한 경우는 $20\text{ wt}\%$ 일 때 보다 낮은 것으로 분석되었다. 초기 5시간까지는 SiO_2 함량이 증가할수록 광분해 특성이 향상되지만 시간이 경과됨에 따라 $20\text{ wt}\%$ 첨가한 경우가 우수한 것으로 분석되었다. Fig. 7(a)와 같이 복합졸을 코팅하지 않은 경우에는 UV 조사 시간에 따라 메틸렌블루의 색도가 일정하였는데, 이것은 광 분해 특성이 없기 때문이다.

따라서 SiO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 고온 소성 후 TiO_2 anatase 상이 많이 존재하게 되고 광분해 특성도 향상되는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

광촉매로 사용되는 TiO_2 졸을 안정한 형태로 제조하여, 고온 소성 후 anatase 상을 유지할 수 있도록 SiO_2 졸을 첨가하여 rutile로의 상전이 억제 및 광촉매 특성 향상을 확인하였다. 즉 SiO_2 를 첨가하여 1200°C 에서 소성 후에도 주된 상이 anatase이었으며, 일부의 rutile 상이 존재하는 것으로 확인하였다. 특히 SiO_2 를 20% 첨가시, 최대의 광분해 특성을 나타내는 $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ 복합 졸을 얻을 수 있었다. 또한 상전이 억제제로 사용한 SiO_2 의 함량과 소성 온도에 따른 상관관계를 확인하였다. 따라서 위와 같은 연구 결과를 토대로 고온 소성이 요구되는 응용범위에 TiO_2 광촉매를 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCES

1. T. Nishide, M. Sato, and H. Hara, "Crystal Structure and Optical Property of TiO_2 Gels and Films Prepared from Tiedta Complexes as Titania Precursors," *J. Mater. Sci.*, **35** [2] 465-69 (2000).
2. H. Norenberg, F. Dinelli, and G. Briggs, "The Surface

- Structure of TiO₂ (001) after High Temperature Annealing Studied by AFM, STM, and Optical Microscopy," *Surf. Sci.*, **446** [1-2] L83-8 (2000).
3. X. Wang, H. Masumoto, Y. Someno, and T. Hirai, "Microstructure and Optical Properties of Amorphous TiO₂-SiO₂ Composite Films Synthesized by Helicon Plasma Sputtering," *Thin Solid Films*, **228** 105-09 (1999).
 4. W. Que, Z. Sun, Y. Zhou, Y. L. Lam, Y. C. Chan, and C. H. Kam, "Optical and Mechanical Properties of TiO₂/SiO₂/Organically Modified Silane Composite Films Prepared by Sol-Gel Processing," *Thin Solid Films*, **359** 177-83 (2000).
 5. R. Dannenberg and P. Greene, "Reactive Sputter Deposition of Titania Dioxide," *Thin Solid Films*, **360** 122-27 (2000).
 6. S. P. Han, Y. H. Yun, S. H. Lee, and S. C. Choi, "Surface Modification of Mica Using TiO₂ Prepared by Alkoxide Hydrolysis Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [7] 691-97 (1999).
 7. H. S. Cho, J. S. Yang, C. O. Kweon, and H. H. Lee, "Preparation of Glass-Ceramics in Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ System by Sol-Gel Technique (1) Preparation of Porous Monolithic Gel in Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ System by Sol-Gel Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [7] 535-42 (1993).