

Sol-Gel 법을 이용한 TiO_2 및 Pt/TiO_2 광촉매 제조 및 유기물 분해 특성에 관한 연구

형태만, 이원목, 이철우*
 한밭대학교 응용화학공학부
 (cwlee@hanbat.ac.kr*)

A study on the degradation of organic compounds over TiO_2 and Pt/TiO_2
 nanoparticles prepared by Sol-Gel method

T. M. Hyung, W. M. Lee, C. W. Lee*
 Department of Chemical Engineering,
 Hanbat National University
 (cwlee@hanbat.ac.kr*)

서론

과학기술의 발달과 각종 산업분야에서 사용되는 유기 용제의 배출로 인해 대기, 수질, 토양 및 해양 등에 많은 문제를 야기하고 있는 난분해성 유기물은 다양한 형태로 존재하면서 심각한 환경문제를 유발시키고 있다. 이러한 유해물질을 제거하기 위한 공정 개발과 연구가 이루어지고 있는 가운데 최근 처리 효율이 높고 2차 오염을 유발하지 않으며 경제성이 뛰어난 광촉매 처리법에 대한 연구가 급속하게 진행되고 있다.

물의 광분해 반응에 대한 Fujishima 와 Honda의 연구 결과가 1970년대 초 발표된 이후 광촉매 반응은 유기물의 산화 분해 반응, 수처리 및 태양에너지의 전환과 저장 등 여러 분야에 이용되고 있다[1]. 이를 이용한 새로운 수처리 기술로써 반도체 분산 광촉매 반응을 이용하여 효과적으로 유기 및 무기성분의 산화와 환원을 유도하고자 하는 연구들이 활발히 진행되고 있다[2-4].

현재 광촉매로서 널리 사용되어지는 타이타니아(TiO_2)의 활성은 많은 물리/화학적 인자들의 복합적인 영향에 의하여 달라지게 되는데 지금까지는 타이타니아의 결정상 구조가 가장 중요한 영향인자로써 알려져 있으며 같은 결정상으로 이루어진 타이타니아라도 그 자체의 결정화도에 의하여 각각의 광활성은 다르게 나타난다는 것으로 알려져 있다.[5-6] 보다 높은 효율을 얻기 위하여 Fe, Ru, Ni, Pt 등의 금속 또는 금속산화물을 TiO_2 에 doping하여 촉매 표면에서 전자 혹은 정공의 전달을 용이하게 하여 재결합을 방지함으로써 반응성을 증대시키고자 하는 연구도 활발히 진행되고 있다[7].

본 연구에서는 광촉매 합성 공정 중 Sol-Gel 공정을 이용하여 TiO_2 나노 입자 및 Pt 가 담지 된 Pt/TiO_2 를 제조하였으며, 또한 제조 촉매의 활성을 비교하기 위하여 phenol을 대상물질로 선정하여 유기물 분해특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

이론

반도체 표면은 가전자대(VB)와 주전도대(CB)로 이루어져 있으며, VB와 CB 사이의 띠 간격 에너지(Band-gap Energy) 이상의 에너지를 받으면 가 전자대의 전자가 주 전도대로 여기 되어 주전도대에서 환원반응을 유도하고 가전자대에서는 정공이 여기 되어 산화반응을 주도하는 광화학 반응을 유도하게 된다. 반도체 광촉매(SC)를 이용한 광산화·환원 반응의 일반적 경로를 Fig. 1에 나타내었으며 또한 Pt 광촉매 표면에 loading 되었을 때의 반

응 경로를 Fig.2 에 나타내었다[8, 9]. 광촉매 현상은 일반 촉매 현상과 같으나, 촉매로 사용되는 반도체 물질이 빛에 의해 여기(excitation)되어 생성되는 정공-전자쌍의 전하가 분리되고, 그 표면에서 이들이 각각 산화-환원되는 것으로 산화-환원반응 메커니즘(redox mechanism)이라 말할 수 있다.

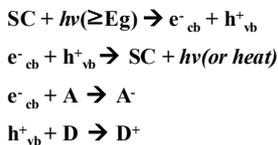
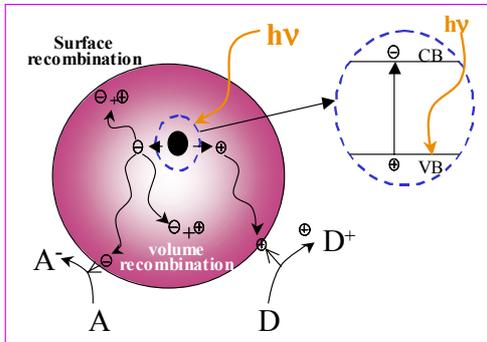
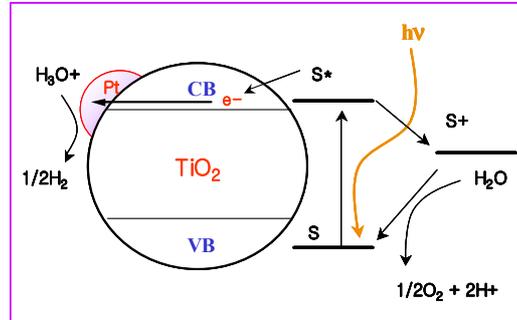


Fig. 1 Basic Mechanism on the TiO₂ surface.



- (1) Absorption of light:
 $S\text{-complex}_{\text{surface}} \rightarrow *S\text{-complex}_{\text{surface}}$
- (2) Sensitization:
 $*S\text{-complex}_{\text{surface}} + \text{TiO}_2 \rightarrow S^+\text{-complex}_{\text{surface}} + \text{TiO}_2(e^-_{\text{CB}})$
- (3) Regeneration of complex:
 $S^+\text{-complex}_{\text{surface}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow S\text{-complex}_{\text{surface}} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$
- (4) Hydrogen formation:
 $\text{TiO}_2(e^-_{\text{CB}}) + \text{Pt} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Pt}(e^-)$, $\text{Pt}(e^-) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Pt} + 1/2\text{H}_2$

Fig. 2 Mechanism on the TiO₂ surface with Pt loading.

실험

1. 광촉매 제조

본 연구에서는 광촉매적 활성이 있는 TiO₂를 합성하기 위해 Titanium(IV) isopropoxide, Ti(O-i-C₃H₇)₄ (TIP : Aldrich Co.) 전구체로 사용하였고 Pt의 원료로는 Hexachloroplatinic acid (CPA : KOJIMA CHEMICALS CO., LD.)을, 산 촉매로 HNO₃ (Aldrich Co.)을 사용하였으며 균일 용매로는 Ethanol (99.5% absolute, Aldrich Co.)을 사용하였다. 생성된 입자의 용액 내에서의 분산성을 유지하기 위하여 Hydroxy propyl cellulose (HPC : Aldrich Co., Average M.W. 10,000)를 분산제로 첨가하여 Sol-Gel 공정으로 제조하였다. Ethanol과 TIP의 혼합용액 A와 Ethanol과 CPA의 혼합용액 B를 혼합하여 1시간 동안 교반하고, 증류수를 첨가하여 hydrolysis와 condensation반응을 유도하였으며, 여기서 얻은 sol을 70℃에서 24시간 동안 건조한 powders을 anatase와 rutile 결정상 등의 온도에 따른 변화를 조사하기 위하여 500 ~ 700℃의 범위에서 2시간동안 열처리하여 TiO₂ 및 Pt/TiO₂ 촉매를 제조하였다. 이때 R의 변화와 온도에 따른 미세구조, 물성, 광활성을 조사하였다. 제조촉매는 XRD, SEM, BET, FTIR, TGA-DTA를 이용해 관찰하였으며, phenol을 대상물질로 선정하여 광활성 평가를 실시하였다.

2. 유기물 분해 실험

Phenol을 이용한 광촉매의 활성 실험은 회분식 반응기에서 진행하였다. 초기 phenol의 농도를 600ppm으로 하였다. 광원은 UV-Lamp (200 W : ACE CLASS INCORPORATED)을 사용하였고, 반응기 안쪽은 빛을 조사할 수 있도록 Quartz 재질의 내부 반응기가 장착된 pyrex 재질의 반응기를 사용하였다. 광반응에 사용된 촉매는 촉매 활성의 정도를 비교하기 위해 상용화 촉매인 Degussa 사의 P25와 제조촉매를 0.08g/400ml로 하였고 산 소폭기는 0.5 l/min으로 하여 일정 속도로 교반 하면서 phenol의 광분해에 의한 광활성 실험을 실시하였다. 그리고 20분 간격으로 3시간동안 sampling하여 G.C로 분석하였다.

결과 및 토론

본 실험에서 구형의 nanoparticles 광촉매를 제조하였다. Sol-Gel 공정을 이용한 TiO₂ 및 Pt/TiO₂ 제조에 있어 초기 반응온도는 25°C에서 TIP와 대한 물의 몰비(R)값을 변화시켜가면서 실험을 한 결과 Fig. 3의 SEM사진에서와 같이 R이 3 이하 일때 구형의 균일한 nanoparticles을 얻을 수 있었고, 반응온도 70°C R=3에서 또한 같은 결과를 얻을 수 있었다. 600°C에서 열처리 한 경우 SEM 분석 결과 별다른 변화가 없음을 볼 수 있었다.

Fig. 4 는 TiO₂ 및 Pt/TiO₂촉매의 다양한 열처리 온도에 따른 XRD patterns을 보여주고 있다. 25°C와 70°C에서 제조한 촉매 모두 열처리 온도 500°C에서 TiO₂ 및 Pt/TiO₂촉매 모두 anatase 이었으며, 700°C에서는 모든 촉매가 anatase와 rutile상이 혼합된 결정구조를 보이고 있다. XRD patterns 결과 TiO₂촉매보다 Pt 가 담지 된 Pt/TiO₂ 촉매가 보다 낮은 온도에서 상 전이가 일어났다.

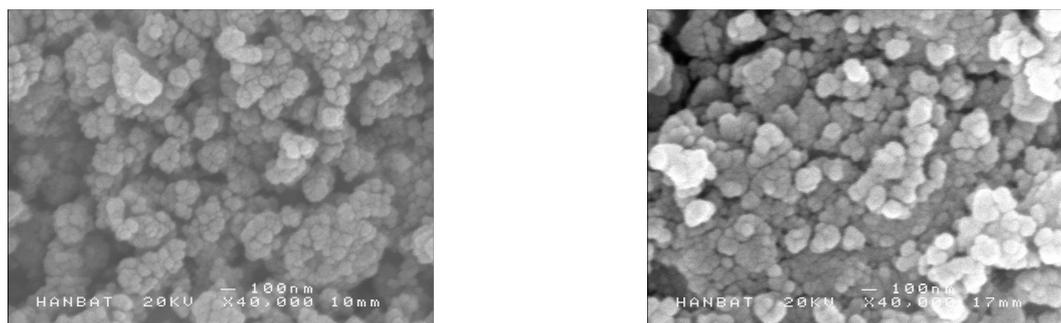
Fig. 5에서는 제조한 광촉매의 유기물 분해실험을 나타낸 것이다. 25°C와 70°C에서 제조한 촉매 모두 열처리온도 500°C의 TiO₂ 촉매들은 비슷한 광활성을 보였고 Pt 가 담지 된 촉매의 경우 Pt를 담지 하지 않은 경우와 비슷한 광활성을 보였다. 25°C와 70°C에서 제조한 촉매 모두 열처리 온도 500°C보다 600°C에서 높은 광활성을 보였다.

감사

본 연구는 한국과학재단 지정 한밭대학교 환경개선형신소재개발센터(RRC)의 지원에 의한 것입니다. 이에 감사 드립니다.

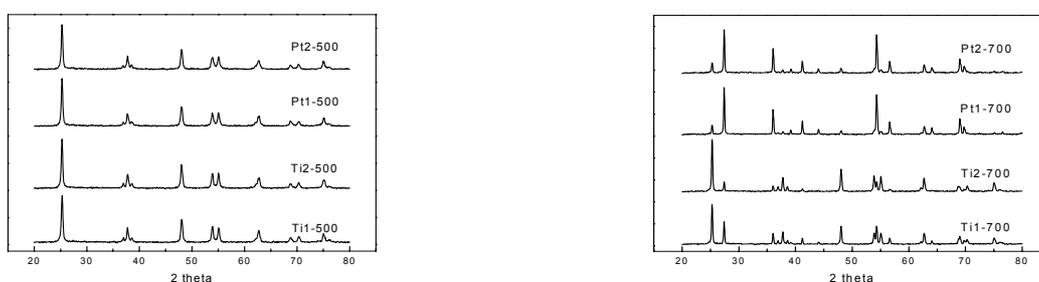
참고논문

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **37**, 238 (1972)
- [2] E. Obuchi, T. Sakamoto, and K. Nakano, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1525 (1999).
- [3] A. P. Davis and D. L. Green, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 609 (1999).
- [4] T. Ohno, F. tangawa, K. Fujihara, S. Izum, and M. Matsumura, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **118**, 41 (1998)
- [5] S.-i Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwarra, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**(1985) 61
- [6] K. Tanaka, M. Capule, T. Hisanaga, *Chemical Physics letters*. *vol.187. Num 1,2 Nov. (1991) 73-76*
- [7] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W.Y. and Bahnemann D.W., *J. Chem. Rev.* **95**, P69, 1995.
- [8] Pichat, P., Herrmann, J. M., *Photocatalysis Fundamentals & Applications*, Wiley, N.Y., 217, 1989
- [9] Dhanalakshmi, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2001**, **26**, 669 674



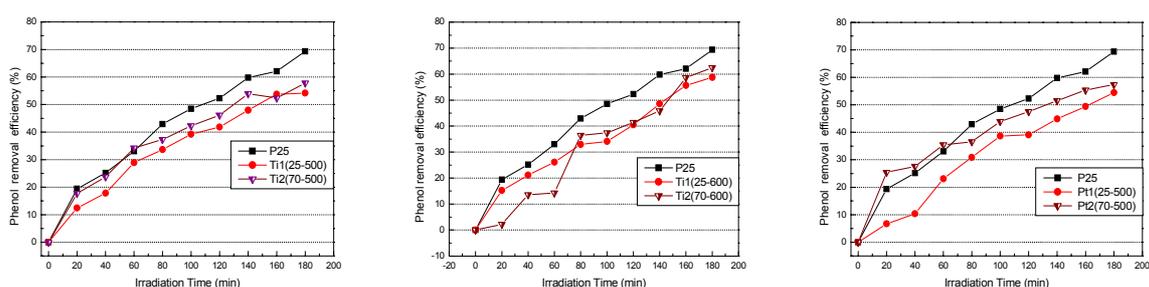
(a) R=3, at 400°C

(b) R=3, at 600°C

Fig. 3. SEM images of the TiO₂ powders after calcination at 400°C and 600°C.

(a)

(b)

Fig. 4. XRD patterns of TiO₂ and Pt/TiO₂ at various calcination temperatures (a) at 500°C and (b) 700°C.(1 : 25°C R=3, 2 : 70°C R=3)

(a)

(b)

(c)

Fig. 5. Phenol removal efficiency of TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalyst at various calcination temperatures (a) TiO₂ at 500°C (b) 600°C and (c) Pt/TiO₂ 500°C. (1 : 25°C R=3, 2 : 70°C R=3)