

콜로이드의 초음파 분무 열분해에 의한 티타니아-실리카 분말의 제조

이종호, 박승빈
한국과학기술원 화학공학과

Preparation of Titania-Silica Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis of Colloid

Jong Ho Lee and Seung Bin Park
Dept. of Chemical Engineering, KAIST

서론

N-형 반도체인 티타니아는 높은 유전 상수와 굴절률, 특수한 광학적 성질, 무독성 및 화학적 안정성을 가지며 순백색의 색깔을 띄는 등의 여러 가지 우수한 물성을 가지므로 안료, 충전물, 표면 처리물, 광촉매[1], 촉매 및 촉매 지지체[2], 세라믹 막[3], 전자 재료[4] 등 이용 분야가 다양하다. 이러한 티타니아 입자의 용도는 생성된 티타니아 입자의 크기 및 조성 등 입자의 물성에 의해 결정된다. 티타니아는 자체가 반도체이기 때문에 광화학적 활성을 지닌다. 이러한 광화학적 활성 때문에 안료나 색소로 쓰인 티타니아는 빛에 오랜 기간 노출되어 있으면 변색되는 단점이 있다. 이러한 티타니아의 단점을 보완하기 위해서는 티타니아의 광화학적 활성을 떨어뜨려야만 한다. 반면에, 티타니아가 광촉매로서 태양광을 이용하여 공해 물질인 유기물과 중금속을 제거하고, 청정 에너지인 수소를 물분해에 의해 생성하는데 이용되기 위해서는 광화학적 활성을 증가시킬 필요가 있다. 이러한 티타니아의 광촉매 활성 및 물성을 조절하기 위해서 티타니아에 다른 물질을 첨가하여 다성분 입자를 제조한 실험이 기존에 많이 행해지고 있는데, 본 연구에서도 콜로이드 상태의 티타니아 입자(Degussa P25)에 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 첨가한 후, 초음파 분무 열분해 법에 의해 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 다성분 입자를 제조하여 티타니아의 광화학적 활성을 조절하였다.

실험방법

분무액은 메탄올과 증류수의 혼합 용액을 용매로 사용하고 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 혼합한 뒤, TiO_2 (Degussa P25) 입자를 넣은 후 5분 동안 음파 파쇄에 의해 응집되어 있는 TiO_2 입자를 분산시켜 제조하였다. 이렇게 준비된 분무액을 초음파 분무 열분해 시키면, TEOS는 반응기 내에서 물에 의해 가수분해되어 hydrogen silicate($\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$)를 형성하게 되며, hydrogen silicate가 열분해 되면 SiO_2 를 형성하게 된다. 분무액의 TEOS의 농도는 0.0045 M, 0.013 M, 0.02 M, 0.027M로 변화시켜 가며 실험하였으며, 용매 중 메탄올의 농도는 0 vol.%, 25 vol.%, 50 vol.%, 75 vol.%, 100 vol.%로 변화시켜 가며 실험하였다. 모든 실험에 대해서 TiO_2 의 분산 농도는 7.8 g/l로 하였다. 또한 반응기의 온도는 550 °C로 유지하였으며, 운반 기체는 N_2 를 사용하였고, 운반 기체의 유속은 5 l/min으로 하였다. 제조된 입자의 분석은 XRD, FTIR, SEM, EDAX 분석과 TCE(trichloroethylene) 분해 반응에 대한 광촉매 활성을 측정하였다.

결과 및 토론

Fig. 1에 제조된 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 다성분 입자의 XRD 분석 결과를 나타내었다. TiO_2 의 peak만 나타나고 silica의 peak는 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 즉, 무정형의 silica 혹은 hydrogen silicate가 형성되었음을 알 수 있다. 제조된 다성분 입자 내에 silica가 존재함을 확인하기 위해서 FTIR로 조사한 결과, 메탄올과 물을 용매로 사용했을 때 모두 Si-O 결합이 존재하는 것으로 보아 모든 경우에 silica 나 hydrogen silicate가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에 분무액 중의 TEOS 농도에 따른 제조된 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 다성분 입자의 입자 크기 분포를 나타내었다. TEOS의 농도에 따라 입자의 평균 크기 및 크기 분포가 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 제조된 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 다성분 입자를 SEM에 의해 관찰해 보면, TEOS의 농도가 증가할수록 기본 입자의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉, 티타니아 기본 입자 표면에 silica가 형성되어지며, modifier의 농도가 높아짐에 따라 TiO_2 표면에 보다 두꺼운 modifier 층을 형성하는 것으로 추측되어진다. 하지만, SEM 사진에서도 다성분 입자의 크기는 크게 변하지 않는 것으로 관찰된다.

Fig. 3에 분무액 중의 TEOS 농도에 따른 제조된 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 다성분 입자의 TCE 분해 반응에 대한 광촉매 활성을 나타내고 있다. TEOS의 농도가 미량일 때는 순수한 TiO_2 의 광촉매 활성보다 약간 높으나, TEOS의 농도가 보다 증가하게 되면 광촉매 활성이 급격히 감소하다가, TEOS의 농도가 보다 더 증가하게 되면 광촉매 활성의 감소는 거의 미비하게 된다. 이렇게 TEOS의 농도가 증가할수록 광촉매 활성이 감소하는 현상은 TiO_2 표면에 보다 두꺼운 silica의 층이 형성되어진다는 것을 보여준다. 하지만, TEOS의 농도가 높은 경우에 이러한 광촉매 활성의 감소 폭이 미비한 것으로 보아, silica의 monolayer가 다성분 입자의 광화학적 활성을 거의 지배한다고 볼 수 있으며, 더 이상의 silica 층의 형성은 광화학적 활성의 변화에 크게 기여하지 못 함을 알 수 있다.

Fig. 4에 용매의 종류에 따른 제조된 다성분 입자의 TCE 분해 반응에 대한 광촉매 활성을 나타내고 있다. 순수한 메탄올을 용매로 사용하였을 경우에 광촉매 활성이 순수한 TiO_2 보다도 높다. 이는 TEOS가 silica로 가수 열분해 되기 위해서는 H_2O 가 필요한데, 용매로 메탄올을 사용하더라도 미량의 H_2O 가 메탄올이나 운반 기체에 포함되어 있으므로 이 극미량의 H_2O 와 TEOS가 반응해 극미량의 silica를 형성하여, TiO_2 입자에 분자 단위로 증착되어졌기 때문인 것으로 추측되어진다. 극미량의 silica가 TiO_2 입자에 증착될 경우 광촉매 활성이 큰 폭으로 증가하게 되는 정확한 이유는 밝히지 못 하였다. 한편, EDAX에 의해 입자 내의 조성을 측정 한 결과, 25 vol.%의 메탄올을 용매로 사용하였을 경우 보다 50 vol.%의 메탄올을 용매로 사용하였을 경우가 제조된 다성분 입자 내의 silica의 조성이 높다. 그럼에도 불구하고 50 vol.%의 메탄올을 용매로 사용하였을 경우가 25 vol.%의 메탄올을 용매로 사용하였을 경우보다 광촉매 활성이 높다. 또한, 75 vol.%의 메탄올을 용매로 사용하였을 경우에는 제조된 다성분 입자 내의 silica 조성이 25 vol.%의 메탄올을 용매로 사용하였을 경우와 비슷함에도 불구하고 광촉매 활성이 보다 높게 나타난다. 이로부터, 용매 중의 메탄올의 조성에 따른 광촉매 활성의 변화는 단지 제조된 다성분 입자 내의 silica 조성의 변화에 의한 것만이 아니라, 입자의 porosity나 morphology의 변화 등 다른 요인도 작용하는 것으로 추측되어진다.

참고 문헌

1. Legrini, O. et al., *Chemical Review*, **93**, 671 (1993).
2. Tauster, S. J. et al., *J. of American Chem. Soc.*, **100**, 170 (1978).
3. Anderson, M. A. et al., *J. of Membrane Sci.*, **39**, 243 (1988).
4. Turkovic, A. et al., *Materials Sci. and Eng.*, **B23**, 41 (1994).

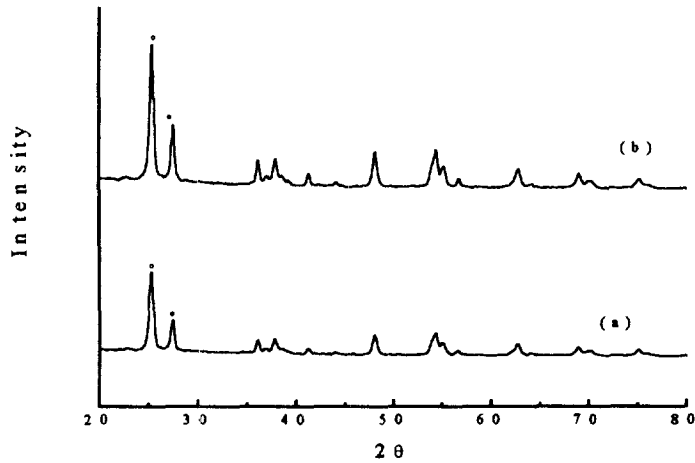


Figure 1. X-ray diffraction patterns of SiO₂-TiO₂ composite particles: (a) C_{TEOS} = 0.0044 M, (b) C_{TEOS} = 0.027 M (○ : TiO₂(anatase), ● : TiO₂(rutile), SiO₂-peak is not shown).

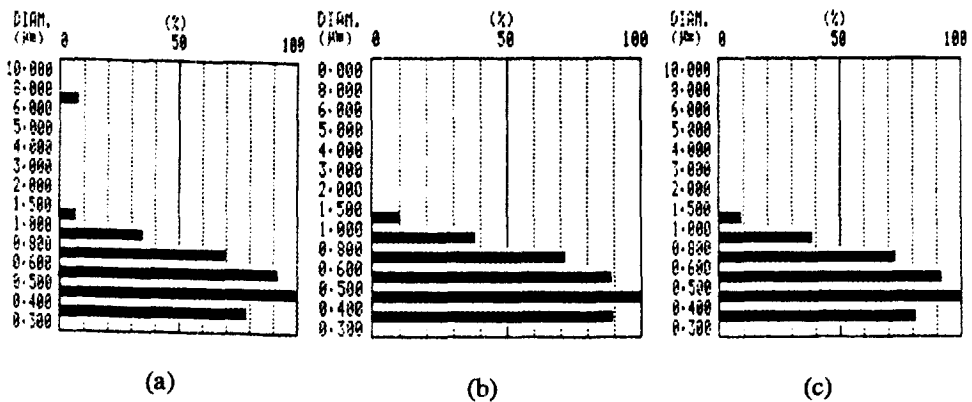


Figure 2. The size distribution measured by centrifugal size analyzer of SiO₂-TiO₂ composite particles with the concentration of TEOS in spray solution: (a)C_{TEOS}=0.0044M, (b)C_{TEOS}=0.013M, (c)C_{TEOS} = 0.027M.

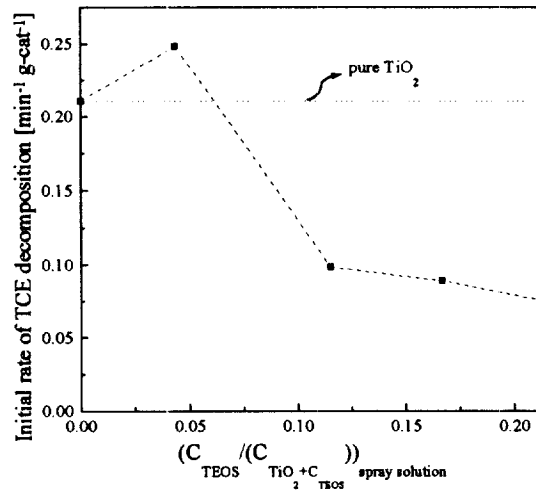


Figure 3. The photocatalytic activities of SiO₂-TiO₂ composite particles with the concentration of TEOS in spray solution.

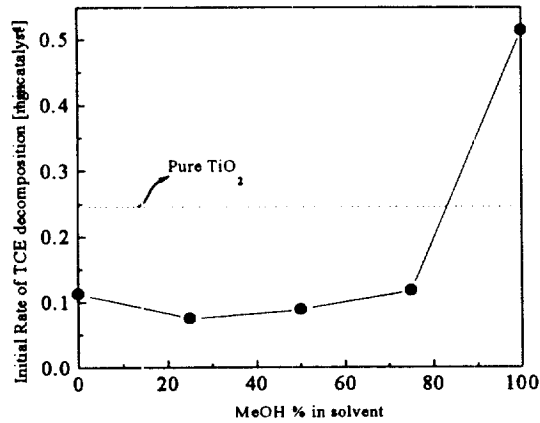


Figure 4. The photocatalytic activities of SiO₂-TiO₂ composite particles with changing solvent.