

Al/Ti oxide의 H₂O 첨가에 따른 골격 안정성과 Benzene 제거 성능에 관한 연구

박상혁*, 이병용*, 강미숙**, 정석진*

*경희대학교 환경응용화학부

**경희대학교 산학협력기술원

The effect of H₂O addition on structural stability and benzene photo-decomposition of Al/Ti oxide

SangHyuk Park*, ByungYong Lee*, Misook Kang**, Suk-Jin Choung*

*A school of Environmental Applied Chemistry, KyungHee University

** Industrial Liaison Research Institute, KyungHee University

서론

반도체 분산 광촉매 반응은 효과적으로 유기 및 무기성분의 산화와 환원을 용이하게 한다. 이 중에서 TiO₂ 광촉매 입자계는 다양한 유기물질의 광산화에 가장 우수한 촉매로 잘 알려져 있다. TiO₂ 와 같은 반도체 금속산화물들은 고유한 bandgap energy(E_g)보다 큰 에너지를 받게 되면 valence band의 전자(e⁻)가 여기되어 conduction band로 전이되고, valence band 에는 정공(h⁺)이 생성되어 이들이 TiO₂ 입자의 표면으로 이동하게 된다. 이때 TiO₂ 입자표면에 있는 물이나 OH⁻ 등과 h⁺가 반응하여 OH 라디칼을 생성하게 되고 이들 입자표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화하여 CO₂ 와 HCl 등의 무해한 물질로 변화하게 된다[1, 2]. 하지만 TiO₂ 순수물질만의 bandgap energy는 약 3.2eV이며, 이것이 촉매적 활성을 나타내기 위해서는 400nm 이하의 파장을 갖는 UV광이 조사되어야만 하며 지표에 도달하는 태양빛의 5%미만 정도가 400nm 이하의 파장대를 갖고 있는 사실을 감안해 볼 때 더 넓은 파장대를 이용하기 위한 촉매의 개질이 절실히 요구된다. 이에 따라, 1990년대 중반에 들어서면서 전이금속이나 알칼리이온을 TiO₂ 에 doping 하여 전자/hole 재결합을 늦추고자 하는 연구들이 행해져 오고 있으나[3, 4] 아직까지 큰 성과를 얻지 못하고 있다.

본 연구에서는 Al를 TiO₂에 도입하여 Al의 친수성을 이용하여 광촉매 표면에 많은 양의 물분자를 가져와 표면의 OH라디칼의 양을 증가시켜 좀 더 많은 활성을 가지게 하고자 하였다. 또한 Ti에 Al을 첨가하여 소결온도에 따른 결정의 안정성 및 상변이를 관찰하고 촉매성능에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

실험 및 방법

촉매제조

Al/Ti oxide 합성에 사용된 출발물질로는 Ti 원료로써 TTIP (Titanium tetraisopropoxide, (주)Junsei Chemical 사의 특급시약)를, Al 원료로써 Al[OCH(CH₃)₂]₃ ((주)Yakuri Pure Chemicals, 특급시약), Solvent로는 Ethyl Alcohol Anhydrous ((주)Carlo Erba Reagenti, 특급시약)을 사용하였다.

Fig.1은 Al/Ti Oxide의 촉매 제조 방법을 나타낸 것이다. 에탄올 100ml에 원자비(Al : Ti = 1 : 9)로 환산된 출발물질을 첨가하여 잘 섞어준 후 물을 첨가한다. HNO₃를

사용하여 용액을 pH = 2로 맞추어준 후 2시간 정도 격렬한 조건에서 교반하였다. Homogeneous한 gel 상태가 되면 solvent를 80~90°C에서 증발 시킨 후 100°C에서 건조 후에 500°C에서 소결처리하였다. 결정의 안정성 및 상변이를 보기 위해서 소결온도를 800°C까지 증가 시켰다. 얻어진 TiO₂와 Al/Ti oxide는 silicon binder solution에 적량을 넣고 초음파처리로 고분산 시킨 후 유리봉에 코팅하였다. 소결이 끝난 후 XRD와 SEM을 이용하여 결정변화와 입자의 분포 모습을 관찰하였다. 촉매의 광반응성능을 위해 사용된 벤젠의 농도는 100 ppm이며 10 mol% H₂O가 반응물(벤젠)과 함께 도입되었다. UV-Lamp(신안방전관, 8W)의 흡광범위는 365 nm인 4개의 lamp를 사용하였다. 반응 후 남아있는 벤젠의 농도는 GC(HP 5860)에 의해 분석하였다.

결과 및 고찰

Fig 2.는 TiO₂와 Al/Ti oxide의 소결온도에 따른 상변이를 나타낸 XRD Pattern이다. 순수한 TiO₂는 700°C에서 Rutile로 상전이가 일어나는 것을 관찰할 수 있으나 Al이 첨가되었을 경우 800°C에서 상전이가 발생한 것을 관찰할 수 있다. 이 결과는 Al/Ti oxide가 순수한 TiO₂에 비해 오히려 결정의 안정성이 증가 했음을 보여주고 있다.

또한 Fig 3.에서 생성된 TiO₂와 Al/Ti oxide의 입자의 형태를 관찰할 수 있다. 아주 미소한 차이이긴 하지만 Al이 첨가된 경우가 입자Size가 작게 생성되었음을 관찰 하였다.

Fig 4. 는 제조된 TiO₂와 Al/Ti oxide의 벤젠 제거 성능실험에서 H₂O 첨가의 영향을 나타낸 것이다. 먼저 TiO₂의 벤젠제거 성능을 살펴보면 10wt%가 첨가되었을 때와 첨가하지 않았을 때 차이가 거의 없는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 Al/Ti oxide의 경우는 10wt%의 물이 첨가 되었을 경우 벤젠제거 성능이 두 배 이상 향상되는 것을 관찰할 수 있다. 순수한 TiO₂의 경우에는 물의 첨가 효과가 거의 없으나 Al/Ti oxide의 경우 벤젠제거 성능의 향상을 가져옴을 알 수 있다.

감사

본 연구는 경희대학교 학술진흥재단선도기술개발 대학부설 연구소 지원과제(과제 번호 (KRF-2001-E20007)사업지원에 의해 수립되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] G. Dagan and S. Sampath, Chem. Mater., 7 (1995) 446.
- [2] S. Yamazaki, S. Tanaka, and H. Tsukamoto, J. Photochem. Photobio. A: Chem., 121 (1999) 55.
- [3] T. Takada, Y. Furumi, K. Shinohara, A. Tanaka, H. Hara, J. N. Kondo, and K. Domen, Chem. Mater., 9 (1997) 2659.
- [4] M. K. Arora, N. Sahu, S. N. Upadhyay, and A. S. K. Sinha, Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 2659.

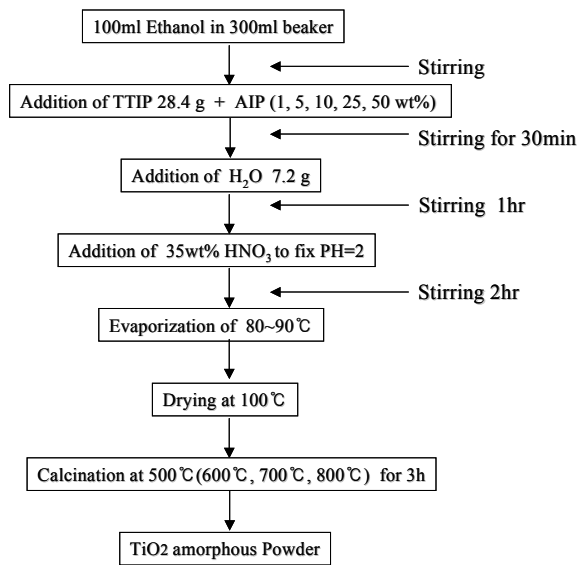


Fig. 1. TiO₂ 와 Al/Ti oxide의 제조방법 (sol-gel method).

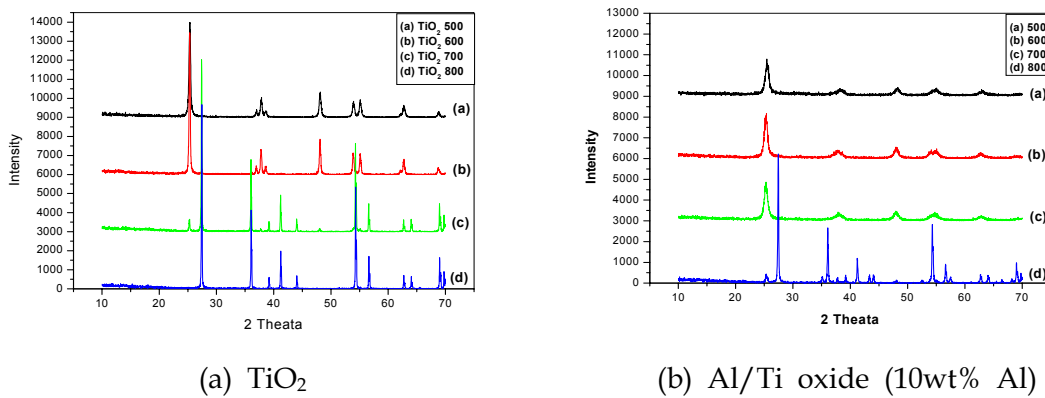


Fig 2. 제조된 TiO₂ 와 Al/Ti oxide의 XRD 패턴

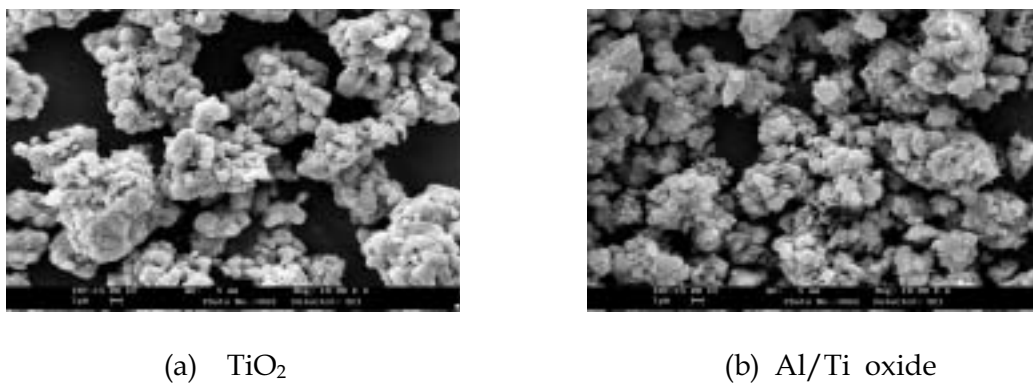
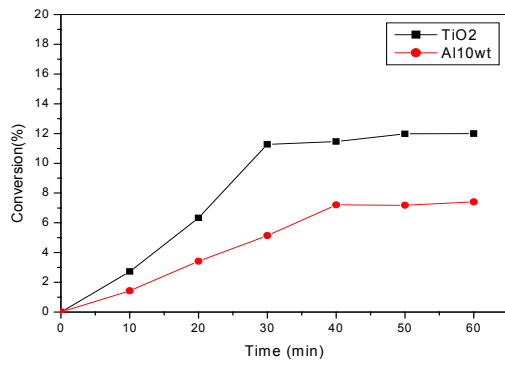
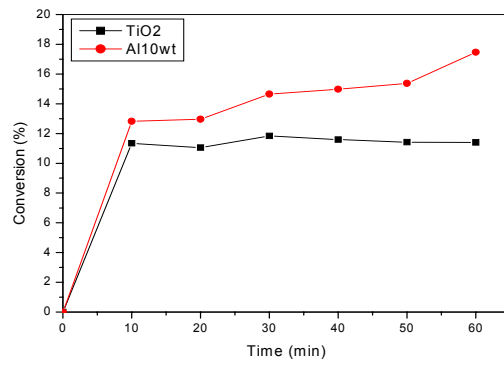


Fig. 3 제조된 TiO₂ 와 Al/Ti oxide의 SEM 사진



(a) without H₂O(10wt%) addition



(b) With H₂O(10wt%) addition

Fig 4. 벤젠 제거에 있어서의 H₂O 첨가 영향