

Solvothermal method에 의해 제조된 Fe/Ti oxide의 광활성 및 상 안정성 연구

강미숙, 정석진
경희대학교, 산학협력기술연구원

A study on the structural stability and photocatalytic performance on Fe/Ti oxide prepared by solvothermal method

Misook Kang, Suk-Jin Choung
Industrial Liaison Research Institute, KyungHee University

서론

반도체 분산 광촉매 반응은 효과적으로 유기 및 무기성분의 산화와 환원을 용이하게 한다. 이중에서 TiO_2 광촉매 입자계는 다양한 유기물질의 광산화에 가장 우수한 촉매로 입증되고 있다. TiO_2 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 TiO_2 입자의 표면으로 이동하게 된다. 이때 TiO_2 입자표면에 있는 물이나 OH^- 등과 h^+ 가 반응하여 OH^\cdot 라디칼을 생성하게 되고 이들 입자표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화하여 CO_2 와 HCl 등의 무해한 물질로 변화하게 된다[1, 2]. 하지만 TiO_2 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 TiO_2 에 doping 하여 전자/hole 재결합 변화를 유도하고자 하는 연구들이 행해져 오고 있으나[3, 4] 아직까지 큰 성과를 얻지 못하고 있다.

한편, 광촉매는 대부분 졸-겔법에 의해 합성되고 있으며 그 결과 제조된 입자가 크고 불균일하여 이로 인한 촉매성능이 저하가 빨리 진행되는 문제점이 초래되었다. 더욱이 450°C 이상의 높은 온도에서 소결시켜야 하는 번거로움을 지니고 있어 보다 안정하고 재현성있는 광촉매 나노입자 제조기술이 필요하다. 더욱이, 최근까지 광 반응에서의 촉매의 열화에 대한 연구내용은 거의 보고되고 있지 않은데 그 이유는 대부분의 광반응 성능평가가 실험실 규모 또는 저용량 batch system에서 수행됨으로써 광촉매의 열화를 발견할 수 없는데 있다. 하지만 실질적으로 상용화 과정에서 요구되는 고용량을 처리하는 contineous system에서는 광반응 자리의 감소 또는 반응물 및 중간 생성물에 의한 촉매표면 피독에 의해 형성되는 촉매의 열화가 보여진다. 따라서 광촉매의 수명연장을 위한 활성자리의 안전한 공급원 도입에 대한 연구가 시급히 이루어져야 한다. 최근에 들어서는 티타늄 산화물의 상변이(Anatase-Rutile)를 유도해 보다 높은 기능성을 꾀하고자 하는 시도들도 일고 있다.

본 연구에서는 광촉매 제조법의 새로운 시도으로써 modified solvothermal method[5]를 도입하여 Fe/Ti oxide 나노입자를 제조하고 수증기 접촉에 따른 상변이를 시도하여 상 변화에 따른 광촉매 활성도와와의 관계를 제시하고자 한다. 또한 광촉매의 수명연장을 위한 활성자리의 안전한 공급원의 하나로 H_2O 를 반응물과 함께 도입시켜 그 영향을 검토하고자 한다.

실험 및 방법

촉매제조

Fe/Ti oxide 합성에 사용된 출발물질로는 Ti 원료로써 TTIP (Titanium tetraisopropoxide, (주)Junsei Chemical 사의 특급시약)를, Fe 원료로써 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ((주) Junsei Chemical, 특급시약)가, 그리고 Solvent로써 증류수 대신 1,4 butanediol이 사용되었다.

Fig. 1은 Fe/Ti oxide 촉매의 제조방법을 나타낸 것이다. 일반적으로 hydrolysis를 위해 증류수가 사용되고 있지만, 본 연구에서는 1,4 butanediol을 사용하는 alcholysis를 도입하였다. 각각의 출발물질을 정량의 원자비(Fe : Ti = 1 : 9)로 환산하여 첨가한 후 초음파 처리에 의해 균일한 콜로이드 용액을 만든다. 이것을 질소 분위기 하의 Autoclave 안에 넣고 결정화를 위해 300°C 까지 5°C/min의 속도로 승온시킨 후 1시간 유지시켰다. 반응 후 생성된 분말입자들은 물 또는 아세톤으로 5회 정도 washing 후 100°C 에서 24시간 건조되었다. 얻어진 TiO_2 와 Fe/Ti oxide 광촉매 분말은 소결처리 없이 그대로 메탄올 제거성능을 위해 사용되었다. 메탄올의 농도는 200 ppm이며 10-60 mol% H_2O 가 반응물(메탄올)과 함께 도입되었다. 이때 사용된 촉매량은 3.0g이었다. UV-Lamp(신안방전관, 8W)의 흡광범위는 254 nm이며 4개의 봉타입형을 사용하였다. 반응 후 남아있는 메탄올의 농도는 GC에 의해 분석하였다.

결과 및 고찰

Table 1은 제조된 촉매들의 물성을 비교한 것이다. 본 연구에서 도입한 solvothermal 법으로 합성된 광촉매들은 높은 온도에서의 여분의 소결처리 없이 순수하고 결정성 높은 Anatase상이 얻어 졌으며, 입자의 크기는 30-50nm로 아주 미세하고 균일한 분포도를 보였다. 특히 이들은 졸-겔법에서 얻어지는 티타니아의 표면적(약 $50\text{m}^2/\text{g}$)에 비해 월등히 높은 표면적을 가짐을 알 수 있고, 또한 이들 촉매들의 표면 하전을 살펴 보면, 순수한 TiO_2 가 Fe/Ti oxide에 비해 높은 값을 보여 주고 있는데 이것은 순수한 TiO_2 표면이 Fe/Ti oxide에 비해 안정함을 나타낸다. 한편, 이들 촉매들의 물에 대한 활성화 에너지를 살펴보면 약 60-70 kJ/mol로 매우 높은 물과의 친화력을 보여주고 있다.

Fig. 2는 제조된 TiO_2 와 Fe/Ti oxide에 있어서의 Methanol 제거에 놓인 H_2O 첨가 영향을 나타낸 것이다. 우선 TiO_2 에서의 메탄올 제거 성능을 살펴보면, 10-mol%의 물이 첨가 될 때까지는 활성의 변화가 거의 보여지지 않지만 그 이상이 되면 메탄올 제거 성능이 급격히 감소함을 볼 수 있다. 한편, Fe/Ti oxide에 있어서 메탄올 제거 성능은 20-mol% H_2O 가 첨가될 때까지 서서히 증가하다가 그 이상이 되면 서서히 감소하는 경향을 보였다. 이 결과로부터 순수한 TiO_2 에 있어서는 H_2O 첨가의 효과가 크지 않지만 Fe/Ti oxide에서는 그 효과가 두드러짐을 알 수 있었고 특히 적절한 양의 H_2O 의 첨가는 촉매성능을 높히는데 기여한다는 새로운 사실을 발견할 수 있었다.

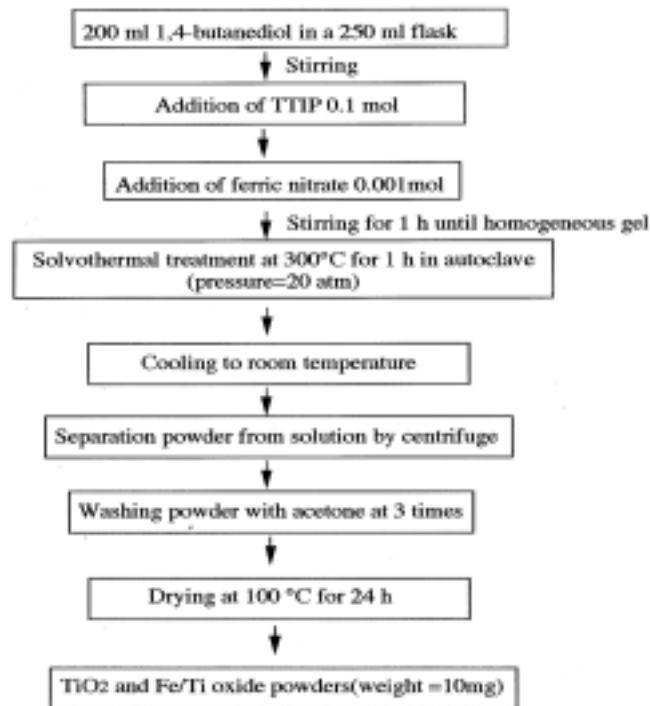
Fig. 3는 Fe/Ti oxide에 있어서의 H_2O 첨가 또는 비 첨가시의 촉매의 수명도를 contineous system에서 살펴본 것이다. 나타낸 바와 같이 H_2O 가 첨가되지 않았을 때 메탄올 전환율은 약 40%를 유지하고 있으며 약 8시간 후 그 전환율은 서서히 감소함을 볼 수 있다. 한편, 10-mol%의 H_2O 가 반응물과 함께 도입된 반응에서는 메탄올 전환율이 60% 가까이 증가하였고 그 성능은 10시간 이상까지 계속 유지됨을 확인할 수 있었다. 이것은 적절한 양의 H_2O 가 촉매의 성능을 활성화 시켜주고 또한 계속적으로 안정한 촉매 활성자리를 제공하여 촉매열화를 저지하는 것으로 생각할 수 있다.

감사

본 연구는 경희대학교 학술진흥재단 선도기술개발 대학부설연구소 지원과제 (과제번호 KRF 2001- E20007) 사업지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] G. Dagan and S. Sampath, Chem. Mater., 7 (1995) 446.
 [2] S. Yamazaki, S. Tanaka, and H. Tsukamoto, J. Photochem. Photobiol. 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.
 [5] M. Kang et al. J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 144 (2001) 185.

Fig. 1. TiO₂ 와 Fe/Ti oxide의 제조방법 (solvothermal method).Table 1 제조된 TiO₂ 와 Fe/Ti oxide의 물성 비교

Catalyst	Preparation method	Structural type	Composition (atom %) Ti Fe	Surface area (m ² /g)	Surface charge (mV)	Average particle size(nm)	Activation energy (kJ/mol)	
							For 1st peak	For 2 nd peak
TiO ₂	Solvothermal method	Anatase	100 : 0	120	+24	30 - 50	60	69
Fe/Ti oxide	Solvothermal method	Anatase	90.01 : 10.11	75	+16	20 - 70	62	70
Characterization method	-	XRD	ICP	BET	Zeta-potential	DLS	DSC (Ozawa's method)	

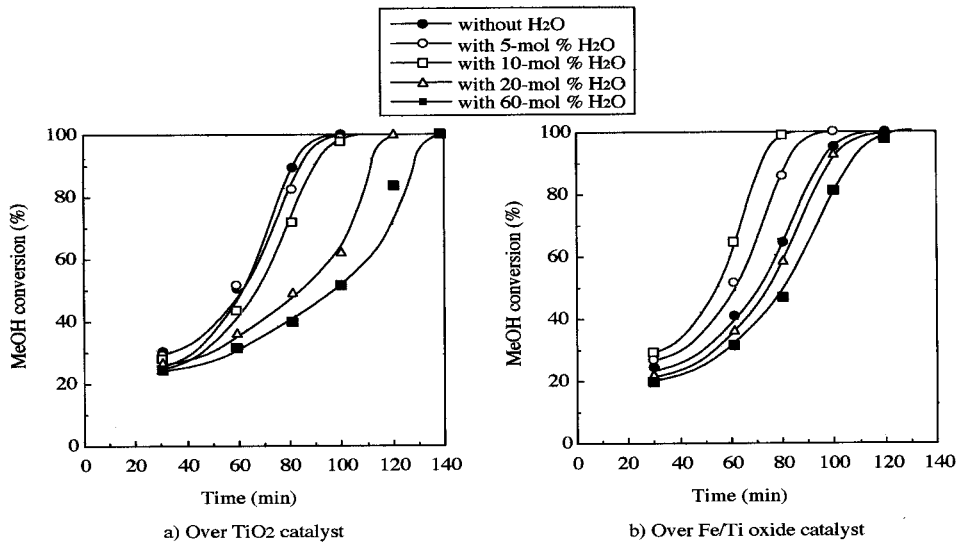


Fig. 3. Methanol 제거에 있어서 H₂O 첨가 영향.

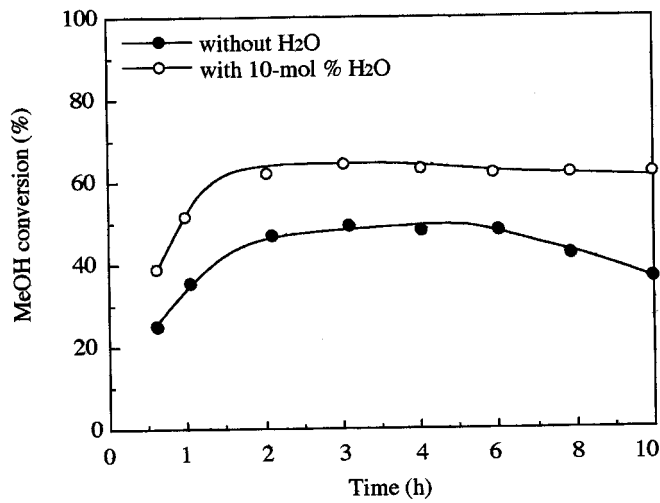


Fig. 4. Methanol 제거에 놓인 광 촉매의 수명도 비교.