

실리카-타이타니아 에어로젤의 합성 및 광촉매로의 활용

김원일, 홍인권, 박태진*, 서동진*

단국대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 청정기술연구센터*

Synthesis and photocatalytic applications of silica-titania aerogels

Won-Il Kim, In-Kwon Hong, Tae-Jin Park*, Dong Jin Suh*

Department of Chemical Engineering, Dankook University

Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology*

서론

에어로젤은 솔-젤의 액상 제조법을 이용하므로 전구체(precursor)의 균일한(homogeneous) 상태 유지와 여러 형태로도 만들 수 있다는 여러 가지 장점들을 지니고 있으며 단일성분 에어로젤 외에도 다성분 에어로젤 제조에 있어 분자단위에서 혼합이 가능하여 성분간의 구조적 균일성을 완벽하게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 특히 복합 에어로젤 중 높은 표면적을 지니는 실리카 에어로젤과 광촉매로 우수한 특성을 지닌 타이타니아를 혼합한 실리카-타이타니아 이성분 에어로젤은 단일성분 에어로젤보다 촉매나 담체로 우수한 특성을 지니며, 단일체형으로 제조할 경우 광촉매 반응기에 효과적으로 적용할 수 있는 장점을 가지고 있다[1]. 이러한 복합 에어로젤을 제조하는 방법으로는 보통 complexation법이 사용되고 있다. Complexation법은 균일한 이성분 젤을 제조하기 위하여 솔-젤 반응속도가 다른 두 금속 알콕사이드를 혼합할 때 modifier를 이용하여 반응속도가 빠른 알콕사이드를 변형시켜 반응속도를 늦추어줌으로써 두 반응 전구체의 전체적 솔-젤 반응속도를 맞추어 균일한 이성분계 젤을 얻기 위한 방법이다[2]. 그러나 complexation법에 의해 제조된 습윤젤은 균질성에서는 우수하지만 강도가 높은 습윤젤을 얻기 어려워 초임계 건조 공정중 많은 균열과 수축이 발생한다는 단점을 가지고 있다. 그러므로 수축과 균열이 적은 단일체형 에어로젤을 제조하기 위한 방법중의 하나로 impregnation법을 들 수 있다. Impregnation법은 솔-젤법에 의해 미리 제조된 습윤젤을 다른 성분의 전구체 용액에 담그어 복합 젤을 제조하는 방법으로서, 비교적 견고한 젤을 제조할 수 있고 초임계 건조시 수축과 균열이 적은 장점이 있다. 그러나 이 방법은 확산에 의해 다른 성분이 담체 습윤젤 내로 이동하기 때문에 함량 조절과 젤 외부와 내부의 농도가 균일하지 못하다는 단점을 가지고 있다[3].

이러한 에어로젤의 제조는 전구체로서 값비싼 알콕사이드를 원료로 사용하므로써 제조 경비가 높을 수밖에 없다는 단점을 가지고 있다. 따라서 기존의 솔-젤 원료인 알콕사이드를 대체할 수 있는 방법으로 저가의 금속 salt와 epoxide를 이용한 방법[4-5]이 연구되고 있다. 기존에 많이 사용되어 왔던 TEOS(tetraethyl orthosilicate)와 TBOT(tetrabutyl orthotitanate)와 같은 알콕사이드 전구체를 대신하여 silicone chloride와 titanium chloride를 전구체로 사용하므로써 경제성에서 효율적인 효과를 가져올 수 있을 것이다. 또한 액상 솔-젤법을 사용하므로 complexation법과 같이 균일한 복합 에어로젤을 얻을 수 있다.

따라서 본 연구에서는 복합 에어로젤을 제조하는 방법인 complexation법과 impregnation법을 이용하여 실리카-타이타니아 에어로젤을 제조하고 각각의 방법으로 제조된 에어로젤의 특성을 비교하였다. 또한 비알콕사이드 전구체를 사용하여 복합 에어로젤을 제조하고 솔-젤 변수에 따른 물성을 비교하였다. 그리고 각 방법에 의해 광촉매 반응기에 적용할 수 있는 균열이 적고 투명한 단일체형 에어로젤을 제조하였으며, 제조된 에어로젤을 이용하여 메탄을 분해반응 실험을 수행하여 단일체형 광촉매로의 활용가능성을 평가하였고자 하였다.

실험

실리카-타이타니아 에어로젤의 제조에 있어 알콕사이드계 실리카와 타이타니아 전구체로는 TEOS(Aldrich)와 TBOT(Aldrich)를 사용하였으며, 비알콕사이드계 전구체로서 titanium chloride ($TiCl_4$, Aldrich)와 silicone chloride ($SiCl_4$, Aldrich)를 사용하였다. 또한 용매로는 메탄올(HPLC grade, Merck)을 사용하였으며, 비알콕사이드계 전구체 사용시 propylene oxide(C_3H_6O , Aldrich)를 gelation agent로 사용하여 습윤젤을 합성하였다.

Complexation법은 일정량의 TBOT를 dry box내에서 메탄올과 혼합한 다음 modifier로 사용되는 acetylacetone(acac)을 넣어 일정조건에서 TBOT를 modification한 후, TEOS를 첨가하여 일정시간 동안 교반하였다. 이 후 메탄올, 증류수, ammonium fluoride(NH_4F), ammonia solution(NH_4OH) 용액으로 이루어진 촉매용액을 첨가하여 솔-젤 반응을 진행하였다. 여기서 acac는 타이타니아 1몰당 0.292의 비로 일정하게 유지하였으며 증류수도 알콕사이드 1몰당 4몰로 일정하게 유지하였다. 실리카와 타이타니아의 몰비는 타이타니아 1몰당 실리카의 몰비를 변화시켜가며 실험하였으며, NH_4F 와 NH_4OH 의 몰비에 따른 투명도와 젤 강도의 변화를 살펴보았다. Complexation법에 의해 단일체형 습윤젤을 제조하기 위해서 반응물들이 충분히 혼합되도록 교반한 후 원통형 성형틀에 붓고 일정시간 동안 숙성시켜 습윤젤을 제조하였다.

Impregnation법에 의한 단일체형 습윤젤의 제조방법은 미리 제조된 단일체형 실리카 습윤젤을 TBOT, acac, 알코올 혼합용액에 일정시간 soaking시킴으로서 실리카-타이타니아 습윤젤을 제조하였다. 실리카 습윤젤 제조에 있어 증류수는 실리카 1 몰당 4몰로 일정하게 유지하였고, NH_4F 와 NH_4OH 의 몰비를 변화시키면서 제조하였다. Soaking에 사용되는 TBOT의 비율은 실리카 1몰당 2몰로 설정하였다. 또한 미반응물을 제거하고 젤의 구조적 강도를 증가시키기 위해 soaking 시간과 온도에 따른 변화를 살펴보았다. 또한 젤의 구조적 강도를 증가시키기 위하여 습윤젤 제조시 PEG, Nafion, PAA, PVA 등 여러 종류의 고분자를 첨가하여 그 특성을 살펴보았다.

비알콕사이드계 전구체를 사용한 실리카-타이타니아 습윤젤 합성방법은 $TiCl_4$ 와 $SiCl_4$ 를 메탄올에 혼합한 후 일정시간 교반하였다. 증류수를 첨가하여 충분히 가수분해가 일어날 수 있도록 약 2시간 동안 교반하였다. 이 후 propylene oxide를 서서히 넣어주면서 습윤젤을 제조하였다. Ti와 Si의 몰비는 1:1로 유지하였으며, 증류수와 propylene oxide의 몰비를 각각 ~10몰까지 변화시키면서 습윤젤을 합성하였다. 숙성시간과 산촉매로 사용된 질산의 첨가량에 따른 물성의 변화를 관찰하였다.

각각의 방법으로 제조된 젤은 일정시간 동안 숙성과 soaking과정을 거쳐 미반응된 증류수 및 유기물을 제거하고 젤의 구조적 강도를 증가시킨 후 초임계 건조공정을 수행하였다. 초임계 건조를 위하여 제조된 습윤젤을 일정량의 용매에 담그어 건조 장치에 넣고 초임계 상태에서 이산화탄소를 흘리면서 용매를 제거하여 에어로젤을 제조하였다. 초임계 건조용 반응기는 용적이 약 2.6 l 로, 직경 50 mm의 강화 유리로 제작된 시창을 설치하여 초임계 건조시 일어나는 현상을 관찰할 수 있도록 하였다. 또한 back pressure regulator를 이용하여 반응기 내부 압력이 일정하게 유지하였으며, 반응기 내부는 323 K, 11 Mpa로 유지하였다. 초임계 건조시켜 얻어낸 에어로젤은 그 형태를 유지하기 위해 oven형 전기로에서 열처리하였다. 이때 젤 구조의 손상이 최소화된 고비표면적 시료를 얻기 위해 773 K까지 1 K/min로 승온속도를 조절하였으며, 373 K와 773 K에서 각각 1, 2시간 동안 유지한 후 상온으로 냉각하였다.

제조된 실리카-타이타니아 에어로젤의 비표면적, 전체 기공 부피, 그리고 기공 크기 분포를 Micromeritics사의 ASAP 2010을 이용하여 77 K의 질소 흡탈착 실험을 통하여 측정하였다. XRD 분석을 통하여 에어로젤의 상을 분석하였으며, ICP분석을 통해 실리카와 타이타니아의 농도분석을 수행하였다. 또한 제조된 단일체형 에어로젤의 광촉매로의 활용을 위하여 메탄올 분해반응 실험을 수행하였으며, 각각의 제조방법과 전구체의 종류에 따

른 특성을 분석하였다.

결과 및 토론

Complexation법에 의한 실리카-타이타니아 에어로젤 제조시 NH_4F 와 NH_4OH 의 비가 증가함에 따라 젤화 시간은 감소하는 경향을 나타내었으며, 각각 알콕사이드 1몰당 0.5, 0.086 몰에서 가장 투명하고 견고한 습윤젤을 형성하였다. 초임계 건조공정과 열처리 후의 수축율을 비교한 결과 초임계 건조보다 열처리 후에 높은 수축율을 보였다. 따라서 젤의 구조적 강도를 높이고 수축을 방지하기 위하여 고분자를 첨가하여 에어로젤을 제조하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 고분자를 첨가함에 따라 투명도는 낮아지는 경향을 나타내었으나, 젤의 구조적 강도는 증가하는 경향을 보여 비교적 균열이 없는 실리카-타이타니아 에어로젤을 제조할 수 있었다. 고분자중에서 PEG의 경우가 가장 높은 투명도를 유지함을 확인하였으며, 고분자의 첨가량이 증가함에 따라 젤의 투명도는 감소하는 경향을 나타내었다.

Impregnation법에 의한 에어로젤의 제조에서는 실리카 습윤젤을 먼저 제조하였으며, 실리카 1몰당 NH_4F 와 NH_4OH 의 비가 0.02, 0.01몰일 경우에 가장 투명하고 젤의 강도가 좋은 습윤젤을 제조할 수 있었다. 제조된 에어로젤의 농도분석 결과 실리카 1몰당 0.3몰의 비로 분석되어 타이타니아의 함량 조절이 어려운 것을 알 수 있었다. 그러나 TBOT용액의 soaking 시간의 증가에 따라 타이타니아의 함량은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 실리카 습윤젤 제조시 고분자를 첨가하여 에어로젤을 제조한 결과 에어로젤의 구조적인 강도를 증가시킬 수 있음을 확인하였으나, complexation법과 마찬가지로 젤의 투명도는 낮아지는 경향을 나타내었다.

비알콕사이드 전구체를 사용하여 실리카-타이타니아 에어로젤을 제조한 결과 각각의 전구체를 modification시키지 않고 전구체만을 이용하여 복합 에어로젤을 제조할 수 있었으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 전구체 1몰당 증류수와 propylene oxide의 비가 각각 2, 6몰일 경우 가장 높은 비표면적인 $671 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 나타내었다. 증류수와 propylene oxide의 함량이 증가함에 따라 에어로젤의 비표면적은 감소하는 경향을 나타내었으며, 500°C 열처리후 $400\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타내었다. 또한 complexation법에서와 같이 습윤젤의 숙성시간이 증가함에 따라 solvent가 흘러나오는 syneresis 현상을 확인할 수 있었다. 그러나 습윤젤 제조시 질산을 소량 첨가함에 따라 젤화 시간이 증가하면서 syneresis 현상은 나타나지 않았으며, 젤의 구조적 강도도 증가하는 경향을 나타내었다. 현재 각 방법으로 제조된 단일체형 에어로젤을 이용하여 메탄을 분해반응 실험을 수행중에 있다.

결론

알콕사이드 전구체인 TBOT와 TEOS를 사용하여 complexation법과 impregnation법으로 실리카-타이타니아 복합 에어로젤을 제조하였으며 complexation법의 경우 균일한 실리카와 타이타니아를 제조할 수 있었지만 에어로젤의 강도가 낮게 나타났으나 고분자를 첨가하므로써 젤의 강도를 높일 수 있었다. Impregnation법의 경우 실리카에 의한 젤의 투명도와 강도는 좋았지만 낮은 타이타니아 함량을 나타내었다. 따라서 에어로젤 제조시 고분자를 첨가한 경우 투명도는 낮아졌지만 균열이 없는 에어로젤을 제조할 수 있어 단일체형으로 제조시 적합한 것으로 나타났다. TiCl_4 와 SiCl_4 를 이용하여 에어로젤을 제조한 결과 알콕사이드 전구체를 사용한 경우와 거의 비슷한 textural property를 나타냄을 확인하였다. 또한 제조된 단일체형 실리카-타이타니아 에어로젤은 메탄올과 같은 VOC 물질의 광촉매 분해반응에 효과적으로 사용될 수 있다.

참고문헌

1. Yoda, S., Tasaka, Y., Uchida, K., Kawai, A., Ohshima, S., and Ikazaki, F., *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 105 (1998).
2. Yamamoto, Y. and Kambara, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4344 (1957).
3. Yoda, S., Ohtake, K., Takebaysahi, Y., Sugeta, T., Sako, T., and Sato, T., *J. Mater. Chem.*, **10**, 2151 (2000).
4. Itoh, H., Tabata, T., Kokitsu, M., Okazaki, N., Imizu, Y., and Tada, A., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1081 (1993).
5. Gash, A. E., Tillotson, T. M., Satcher, J. H. Jr., Hrubesh, L. W., and Simpson, R. L., *J. Non-cryst. Solids*, **285**, 22 (2001).

Table 1. Effect of polymers on textural properties of silica-titania aerogels prepared by impregnation and complexation method

Polymer	^a MW	Impregnation			complexation		
		^b S _{BET}	^c V _P	^d D _P	^b S _{BET}	^c V _P	^d D _P
Polyethylene glycol	200	557	2.76	19.8	563	2.88	20.5
Polyethylene glycol	600	563	1.45	10.3	598	3.12	20.8
Polyethylene glycol	1000	568	1.56	11.0	617	2.95	19.1
Polyethylene glycol	3400	505	0.78	6.1	504	2.35	18.6
Nafion	1100	579	2.61	18.0	468	2.84	24.2
Polyacryl amide	1500	731	1.61	8.8	516	1.77	13.7
Polyvinyl alcohol	18000	610	2.72	17.8	527	2.85	21.6

^aMolecular weight, ^bBET surface area (m²/g); ^btotal pore volume (cc/g); ^caverage pore diameter (nm)

Table 2. Effect of H₂O and propylene oxide content on textural properties of silica-titania aerogels prepared by the non-alkoxide sol-gel process

H ₂ O/TS	PO/TS	After calcination			H ₂ O/TS	PO/TS	After calcination		
		^a S _{BET}	^b V _P	^c D _P			^b S _{BET}	^c V _P	^d D _P
2	6	635	2.90	18.3	2	6	671	2.76	16.4
4	6	590	2.50	16.9	2	8	496	1.91	15.4
10	6	442	1.45	13.1	2	10	523	2.26	17.3

^aBET surface area (m²/g); ^btotal pore volume (cc/g); ^caverage pore diameter (nm)