

Solvothermal method에 의한 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, WO_3/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 나노입자의 제조 및 친수성능 평가

강미숙*, 홍원종¹, 이미해¹, 정석진¹
 경희대학교 산학협력기술연구원,
 경희대학교 환경응용화학대학¹
 (mskang@khu.ac.kr*)

Preparation of nano-sized $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, WO_3/TiO_2 , and $\text{Bi}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ particles by solvothermal method and their hydrophilic properties

Misook Kang*, Won-Jong Hong¹, Mi-Hae Lee¹, Suk-Jin Choung¹
 Industrial Liaison Research Institute, Kyung Hee University,
 School of Environmental Applied Chemistry, Kyung Hee University¹
 (mskang@khu.ac.kr*)

서론

1980년대 후반부터 미국, 유럽 등에서 환경분야의 새로운 미래기술로써 광촉매 관련기술이 각광을 받기 시작했다. 초기에는 티타니아 광촉매의 강력한 산화력[1]을 이용한 환경오염물질 처리기술에 초점이 맞추어져 왔으나 1990년대 후반부터 광촉매를 코팅한(특히, 티타니아 반도체) 재료표면에 초친수성(super-hydrophilicity)[2]이 발견되면서 일본을 중심으로 각종 기능성 재료로써의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 초친수성질을 이용하여 self-cleaning(자정작용)이 생성되는 데 이것은 물방울이 표면에 닿으면 친수 소재의 영향으로 물방울 퍼짐 현상이 생기면서 중력에 의해 아래로 흘러 내리는(접촉각 5도 이하)성질로, 이 때 표면에 붙은 유, 무기물도 함께 씻겨 내려 가므로 표면을 항상 깨끗이 유지할 수 있다. 이러한 특성 때문에 광촉매가 코팅된 소재는 최근들어 건축 외장재 등 그 응용분야가 더욱 다양해지고 있으며, 또한 김서림 방지능도 뛰어나 일상 생활분야의 기능성 소재로도 다양하게 응용되고 있다.

본 연구에서는 나노산화물 입자를 안정하게 제조할 수 있는 solvothermal method [3, 4]를 도입하여 가시선 영역에서 친수성능을 발휘할 수 있는 각종 조촉매(Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 , Bi_2O_5)함유 티타니아 나노입자를 제조하고, 이들의 물성 및 친수성도를 관찰하고자 하였다.

실험 및 방법

촉매제조

각종 조촉매 함유 티타니아 광촉매 나노입자 합성에 사용된 출발물질로는 Ti원료로써 TTIP (Titanium tetra-isopropoxide, (주)Junsei Chemical사, 특급), Al원료로 AIP (Aluminum isopropoxide, (주)Junsei Chemical사, 특급), Si 원료로 Ludox-40 ((주)Aldrich사, 40% SiO_2), Fe원료로 Ferric Nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, (주)Junsei Chemical사, 특급), V원료로 Vanadium nitrate ($\text{V}(\text{NO}_3)_5$, (주)Junsei Chemical사, 특급), W원료로 Tungsten chloride (WCl_6 , (주)Junsei Chemical사, 특급), Bi원료로는 Bismute nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_5$, (주)Junsei Chemical사, 특급)가 사용되었다.

Fig. 1은 조촉매 함유 티타니아 광촉매 나노입자의 제조방법을 나타낸 것이다. 본 연구에는 1995년부터 초미립자 제조공정에 적용되고 있는 Solvothermal method가 새롭게 도입되었으며 각각의 출발물질을 정량의 원자비 Metal : Ti = 1 : 10 로 고정환산하여 Anhydride ethyl alcohol 용매내에서 단계적으로 혼합한 후 pH = 3으로 고정하고 초음파처리에 의해 균일한 콜로이드 용액을 만든다. 이것을 질소 분위기 하의 Autoclave 안에 넣고 결정화를 위해 200°C까지 5°C/min의 속도로 승온시킨 후 24시간 유지시켰다. Alcoholysis 반응 후 생성된 분말입자들은 탈이온수로 5회 정도 washing 후 100°C에서 24시간 건조되었다. 얻어진 Metal/티타니아 광촉매 나노분말은 여분의 결정화 처리없이 XRD, SEM, EDAX, DLS, FT-IR, TPD 등의 물성연구에 사용되었다. 또한, 얻어진 Metal/티타니아 광촉매 나노분말은 적절한 바인더를 이용해 glass plate에 투명하게 고정시켜 UV-Visible spectrum을 측정하고 가시광원하에서의 물에 대한 접촉각 측정 등의 친수성능을 관찰하였다.

결과 및 고찰

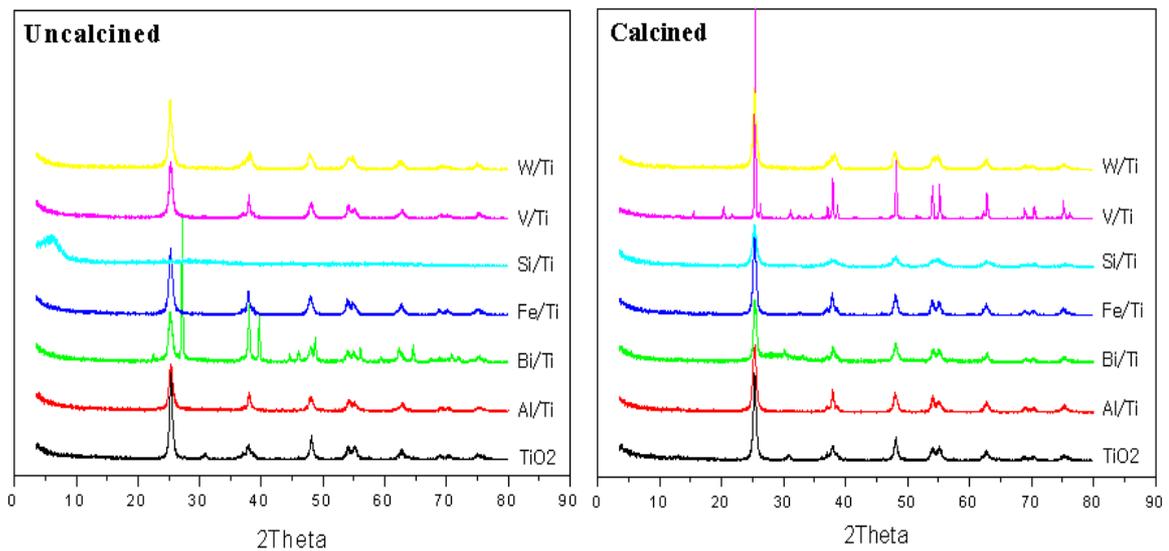
Fig. 2는 제조된 metal/TiO₂ 광촉매 입자들의 XRD pattern을 비교한 것이다. 보여지는 바와 같이 Solvothermal method에 의해 티타니아 anatase 구조가 안정하게 제조됨을 알 수 있다. Sol-gel 법과는 달리 500°C 이상의 소결처리 없이도 순수한 TiO₂ anatase 구조의 특성 피크와 일치됨을 볼 수 있고, Vanadium을 제외한 조촉매로 첨가된 각종 금속산화물에 귀속되는 피크들은 전혀 보여지지 않고 있다. Si를 제외한 Metal/티타니아는 500°C 소결처리 후에도 거의 피크의 변함이 없었다. 이것은 첨가한 금속들이 외부에 존재하지 않고 TiO₂ 아나타제 골격으로 안정하게 삽입됨을 보여주는 결과이다. 한편, V의 경우 삽입되어 들어간 Vanadium의 양이 골격을 유지하는 주 원소인 Ti에 비해 과량이 들어갔음을, 그리고 Si의 경우는 그 반대의 결과를 예상할 수 있다.

제조된 Metal/TiO₂ 나노입자들의 SEM 사진을 Fig. 3에서 비교하였다. 유감스럽게도 SEM image로는 1차 나노입자들은 거의 확인할 수 없으나 입자사이즈 분포도를 측정한 결과 약 10 - 50 nm의 1차 입자들이 제조되었음을 알 수 있었다. 보여지는 바와 같이 특이하게도 Si 함유 티타니아를 제외하고는 대부분의 응집된 다차 입자들이 거의 구형을 이루고 있다. 이것은 순수한 티타니아의 표면하전이 중성으로 입자들간의 뭉침현상이 적은 것과 비교해서 metal/티타니아의 경우, 표면에 하전이 생성되어 입자간 하전차이에 의한 뭉침현상이 원인으로 보여진다. 특히 Me³⁺가 삽입할 경우 표면하전은 -를 Me⁵⁺ 또는 Me⁶⁺가 첨가된 경우 표면하전은 +를 띠것으로 예상이 된다. 하지만 Si⁴⁺인 경우 표면하전이 Ti⁴⁺와 비교해서 하전이 변화가 없음을 알 수 있다.

Table 1은 제조된 Metal/TiO₂ 광촉매 나노입자들의 표면에 구성되어 있는 Metal과 Ti의 원소비를 나타낸 것이다. Si와 V을 제외한 거의 대부분의 Metal/Ti의 비율이 출발물질에서 환산되어 넣은 비율과 일치하게 삽입되었음을 알 수 있다. 하지만 V의 경우, Fig. 2에서 예상했던 것과 같이 Ti를 밀어내고 다량이 골격으로 삽입되어 들어갔음을 알 수 있다. 이때 Ti : V의 비율은 거의 2 : 1을 보이고 있다. 한편, Si는 예상했던 양에 작은 것으로 보아 다른 3가, 5가, 6가 금속들에 비해 Ti 골격으로 들어가기 어렵다는 것을 예상할 수 있다.

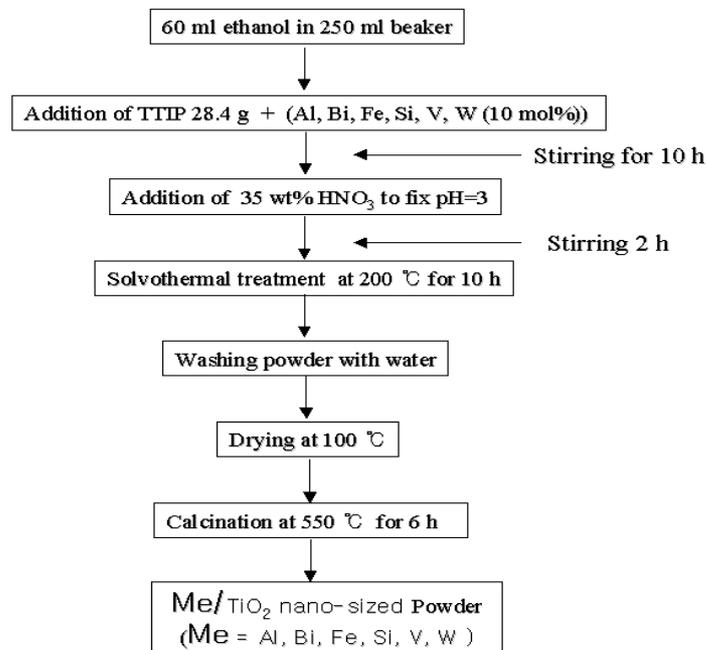
감사

본 연구는 한국과학재단 젊은과학자연구활동지원과제 (과제번호R08-2003-000-10434-0)에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

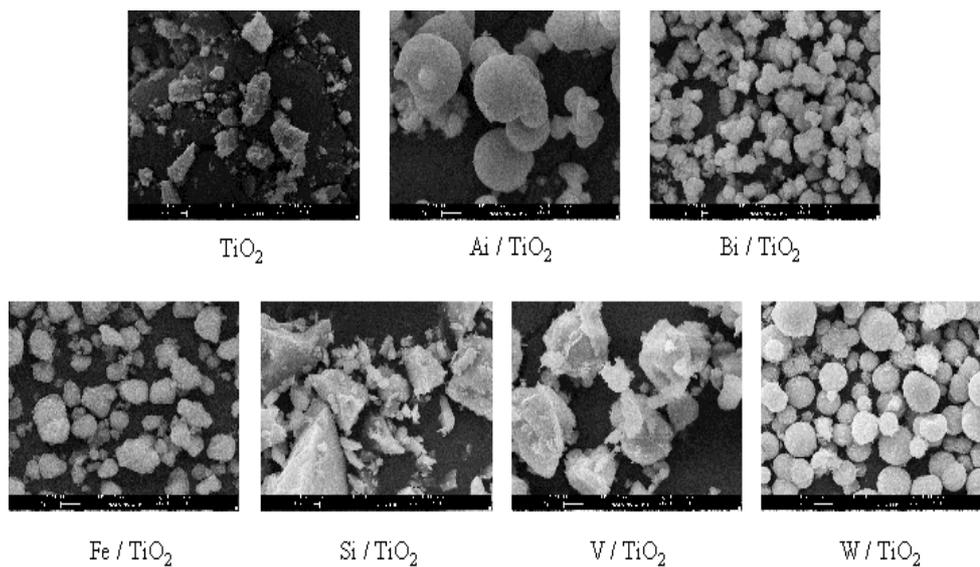
Fig. 1 Preparation of metal/TiO₂ nano-sized.

참고 문헌

- [1] M. Kang et al., J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 144 (2001) 185.
- [2] K. Guan et al, Surf. & Coating Tech., 173 (2003) 219.
- [3] M. Inoue et al., J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997) 2157.
- [4] M. Kang, J. Mol. Catal. A: Chem., 197 (2003) 173.

Fig. 2. XRD patterns of synthesized metal/TiO₂.

Sample	Al / Ti			Bi / Ti			Fe / Ti		
	Al	Ti	O	Bi	Ti	O	Fe	Ti	O
Atomic %	3.31	23.42	73.26	2.37	23.62	74.02	2	22.16	75.84
Sample	Si / Ti			V / Ti			W / Ti		
	Si	Ti	O	V	Ti	O	W	Ti	O
Atomic %	1.08	32.6	66.32	8.79	19.03	72.17	1.96	25.0	73.04

Table 1 Composition of synthesized metal/TiO₂Fig. 3 SEM images of synthesized metal/TiO₂.