

Solvothermal 법에 의해 제조된 Sn-TiO₂ 나노 반도체 촉매 상에서의 수증 부유 톨루엔 광분해 반응

김지연, 김지은, 강미숙*

영남대학교 화학과
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2010년 2월 20일 접수; 2010년 3월 18일 수정본 접수; 2010년 3월 18일 채택)

Toulene Removal over the Water-suspended Sn-Incorporated TiO₂ Photocatalyst Prepared by Solvothermal Method

Jiyeon Kim, Jieun Kim, and Misook Kang*

Department of Chemistry, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review February 20, 2010; Revision received March 18, 2010; Accepted March 18, 2010)

요 약

본 연구에서는 새집증후군의 대표적 원인물질인 수증 부유 톨루엔을 효율적으로 분해하기 위해 Sn원소를 티타니아 골격에 삽입하여 고온 고압에서 용매열(solvothermal)법으로 Sn-TiO₂ 나노 광촉매를 제조하였다. 제조한 Sn-TiO₂의 물리적 특성은 X-ray 회절분석법, 투과전자현미경, 주사전자현미경, 자외선-가시선 분광광도계를 통하여 분석하였다. Sn-TiO₂의 광촉매 활성은 수증 부유 톨루엔 광분해반응을 통해 확인하였고, 반응 전후의 수증 부유 톨루엔 농도는 자외선-가시선 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 수증 부유 톨루엔 광분해반응 결과 0.01 mol% Sn-TiO₂ 촉매가 순수 TiO₂ (anatase) 광촉매보다 활성이 향상되었으며, 500 ppm 수증 부유 톨루엔은 300분 이내에 완전히 분해되었다.

주제어 : 용매열법, Sn-TiO₂, 수증 부유 톨루엔 광분해

Abstract : This study focuses on the removal of water-suspended toluene of a representative sick house compounds in a liquid photo-system using nanometer-sized Sn-incorporated TiO₂ which was synthesized by a solvothermal method. The characteristics of the synthesized Sn-TiO₂ were analyzed by X-ray Diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM), Scanning electron microscopy (SEM), and UV-visible spectroscopy (UV-Vis). To estimate the photocatalytic activity of Sn-TiO₂, the photodegradation of water-suspended toluene was performed, and the remaining concentration was determined using UV-visible spectroscopy. The water-suspended toluene photodegradation over Sn-incorporated TiO₂ catalyst was better than that over pure TiO₂ (anatase). The water-suspended toluene of 500 ppm was perfectly decomposed within 300 minutes over 0.01 mol% Sn-TiO₂.

Keywords : Solvothermal method, Sn-Incorporated TiO₂, Toluene photodegradation

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mskang@ynu.ac.kr

1. 서 론

최근에 난분해 휘발성 유기물(volatile organic compounds; VOC)이 일반 가정이나 공공건물 등의 건축자재 및 생활용품에서 검출되어 새집 증후군(sick building syndrome: SBS)의 원인으로 주목받고 있다. 주요 원인물질로는 벤젠계열 화합물, 알데하이드, 질소화합물 등으로 이들의 제거를 위해 흡착[1]이나 오존 또는 촉매를 이용하는 방법[2], 생물학적 처리방법 등이 시도되고 있다. 그러나 이 방법들은 일시적인 처리법으로써 2차오염의 문제를 야기할 수 있으며, 낮은 흡착능과 처리능력의 한계에 부딪혀 효율성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.

따라서 고급 산화법 (advance oxidation process: AOP)과 같이 보다 경제적이고 효율적인 VOC 제거 방법의 개발이 필요하다. AOP법은 오존의 pH를 조절하거나 UV에너지를 첨가하여 산화력을 증대시켜 생성한 중간물질로 유기물 및 독성물질을 산화처리하는 기술을 말한다. 최근 수질관리기술로 널리 사용되고 있으며 보다 친환경적인 기술로 효과적인 VOC 제거에 많은 가능성을 보이고 있다. 그 중 광촉매를 이용한 공정은 설치비가 적게 들고 적용 대상이 매우 광범위하며 빛을 쬐어주는 것만으로 활성화되므로 운반비도 적게 든다. 또 최종 생성물이 CO₂, H₂O 등으로 친환경적이므로 최적의 VOC 제거방법으로 평가받고 있다.[3]

광촉매로는 ZnO, CdS, ZnS, TiO₂ 등의 반도체들이 이용되고 있는데 TiO₂가 대표적이다[4-7]. 최근에는 TiO₂ 광촉매의 활성시간 지속 및 수명연장을 위해 전이금속이나 알칼리이온을 TiO₂에 doping하여 전자와 hole의 재결합을 막고자 많은 연구들이 진행되어오고 있다[8-10]. 그러나 첨가금속에 따른 band gap의 변화(감소)에도 불구하고 순수한 티타니아 광촉매에 비해 큰 성능 변화를 가진 메탈도핑 촉매는 아직까지 찾아보기 힘들다.

본 연구에서는 기존 연구와는 다르게 보다 넓은 band gap을 가지는 Sn 성분을 TiO₂ 골격에 삽입하여 최외각 밴드에서 전도대로 여기된 전자와 홀 간의 재결합 시간을 연장시킴으로써 최외각 밴드에서 발생하는 OH 라디칼을 증가시켜 광촉매 성능을 장시간 유지시키고자 하였다. 촉매합성은 고온고압기를 사용하여 solvothermal 법으로 Sn 원소를 티타니아 골격에 삽입하여 Sn-TiO₂ 나노 광촉매를 제조하였고 수증 부유 톨루엔[11] 분해반응을 수행하였다.

톨루엔은 새집증후군의 대표적 대기오염원으로 원래는 기상연속 분해장치를 사용하는 것이 원칙이지만 연속적 기상반응을 시행하게 되면 촉매 상에서 톨루엔이 분해하기 위해 필요한 머무름 시간이 너무 짧아 광분해가 어렵다. 일반적으로 닫힌계의 기상반응기를 사용하는데, 이때 샘플링을 위해 톨루엔이 취해짐으로써 실제의 농도가 서서히 희석되므로 상대적인 비교는 되지만, 결국 절대치의 분해농도를 정확히 파악하기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 톨루엔의 기상분해반응을 수행하지 않고 액상반응기를 이용하여 수용액 상에서 수증 부유 톨루엔 분해반응을 수행하였으며 UV-visible 분광기로 반응 전후의 농도를 측정하기 위해 샘플링 한 시료용액은 정확한 농도 분석을

위해 다시 반응기내로 첨가하였다.

제조한 Sn-TiO₂의 물리적 특성은 X-ray 회절분석법, 투과전자현미경, 주사전자현미경, 자외선-가시선 분광광도계를 통하여 분석하였고 Sn-TiO₂의 광촉매 활성은 수증 부유 톨루엔 광분해반응을 통해 확인하였으며 반응 전후의 수증 부유 톨루엔 농도는 자외선-가시선 분광광도계를 이용하여 측정하였다.

2. 실험

2.1. Solvothermal법에 의한 Sn-TiO₂ 광촉매 합성

본 연구에서는 Solvothermal 법[12]에 의해 Sn-TiO₂ 촉매를 제조하였다. Figure 1과 같이 에탄올 250 ml와 증류수 2.0 mol의 혼합용액에 0.5 mol의 TTIP(titanium tetra iso-propoxide)를 첨가 후 1시간가량 교반 후에 각각 0.01, 0.1, 1.0 mol%의 Sn precursor (SnCl₂)를 첨가한다. 아세트산으로 pH를 3.0으로 맞추고 최종 용액을 1시간 동안 더 교반하였다.

최종 균일 콜로이드 혼합물은 고온고압반응기로 옮기고 200°C까지 5°C/min으로 승온시킨 후 약 8시간 동안 유지한다. 최종용액은 hydrolysis에 의해 Ti(OH)₄ -Sn(OH)₂ 입자를 거쳐서 탈수반응이 진행되어 Sn이 티타니아 골격에 삽입된다.

반응 후 형성된 백색의 Sn-TiO₂ 침전물을 원심분리기를 이용하여 pH 7.0이 될 때까지 세척하여 미반응 액상물질을 분리하고 얻어진 파우더는 100°C의 오븐에서 24시간 동안 건조시키고 최적의 결정화를 위해 500°C 전기로에서 3시간 동안 소결시켜 Sn-TiO₂ 나노입자를 얻었다.

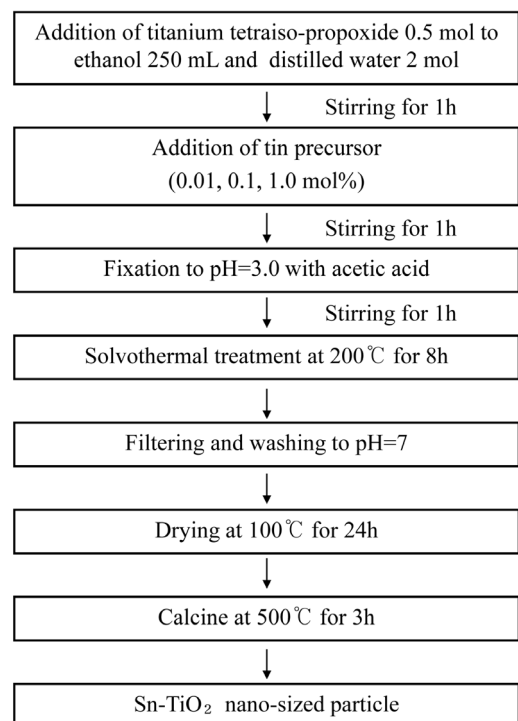


Figure 1. Preparation of Sn-TiO₂ using a solvothermal method.

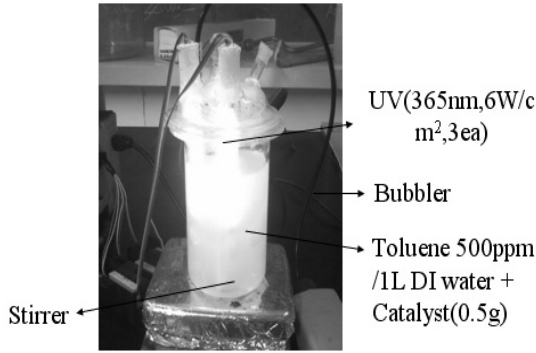


Figure 2. The photo-catalytic liquid system for toluene decomposition.

2.2. 분석 장치

제조된 Sn-TiO₂ 나노입자의 결정구조 분석을 위해 X-ray 회절분석기(X-ray diffraction, XRD, 일본 RIGAKU D/MAX-2500)를 이용하였다. 입자의 크기와 형상은 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, 일본 HITACHI사, S-4100)와 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, 일본 HITACHI H-7600)으로 관찰하였고, 자외선-가시선분광광도계(UV-vis spectroscopy, Varian Cary 500)와 발광 분광계(Photoluminescence, PL)를 이용하여 광흡수 특성과 수중 부유 톨루엔 광분해 성능을 평가하였다.

2.3. 수현탁 톨루엔 광분해 반응

Figure 2와 같이 연구실에서 직접 제작한 액상 광반응기를 이용하여 수중 부유 톨루엔 500 ppm에 대해 광분해성능을 평가하였다. 365 nm 파장의 UV-lamp (6 W/cm², 3개) 광을 조사하였고, 200 mL/min 속도로 산소를 공급하였으며, 30분마다 반응기에 남아있는 수중 부유 톨루엔 농도를 UV-visible spectrometer를 이용하여 측정하였다.

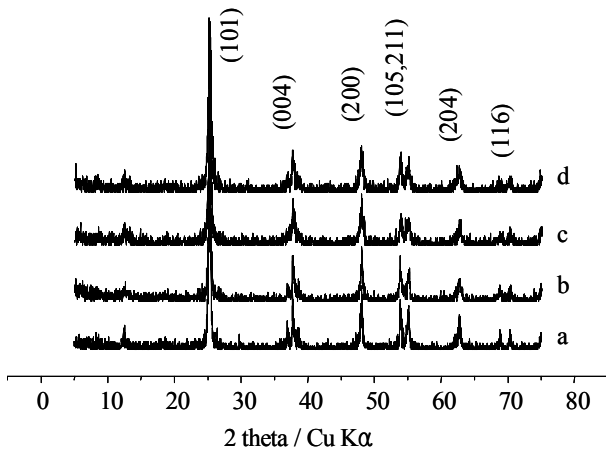


Figure 3. XRD patterns of TiO₂ and Sn-TiO₂ nanoparticles. a: TiO₂, b: 0.01 mol% Sn-TiO₂, c: 0.1 mol% Sn-TiO₂, d: 1.0 mol% Sn-TiO₂.

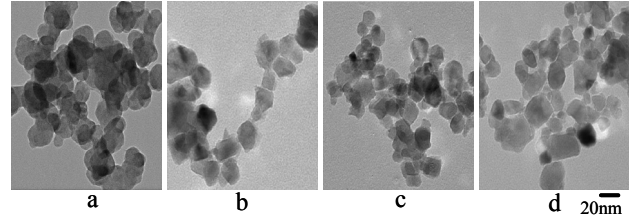


Figure 4. TEM images of TiO₂ and Sn-TiO₂ nanoparticles (x100,000). a: TiO₂ anatase, b: 0.01 mol% Sn-TiO₂, c: 0.1 mol% Sn-TiO₂, d: 1.0 mol% Sn-TiO₂.

3. 결과 및 토론

Figure 3은 순수한 TiO₂와 Sn-TiO₂ 나노입자의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. TiO₂와 Sn-TiO₂는 양쪽 모두 anatase 골격구조를 보였으며 특정 피크 25.3, 38.0, 48.2, 54, 63, 68° 2θ에서 (d₁₀₁), (d₀₀₄), (d₂₀₀), (d₁₀₅), (d₂₁₁), (d₂₀₄), (d₁₁₆)의 결정면을 확인하였다[13]. 일반적으로 피크의 넓이가 broad해질수록 결정체의 크기는 작아진다. 본 연구에서는 0.01 mol% Sn-TiO₂에서 피크의 넓이가 broad해지고 피크강도도 감소함을 볼 수 있었다. 이 결과로 부터 0.01 mol% Sn을 TiO₂ 골격에 삽입할 때 결정 크기가 작은 입자가 얻어질 것으로 예상된다. (101)면에 대해 Scherrer's equation에 적용해 계산한 결과, TiO₂, 0.01 mol% Sn-TiO₂, 0.1 mol% Sn-TiO₂, 1.0 mol% Sn-TiO₂ 일 때 23.931 nm, 20.679 nm, 22.152 nm, 25.263 nm의 입자 크기를 나타냄을 확인하였다.

Figure 4와 5는 Sn-TiO₂의 TEM과 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 10~20 nm 사이의 입자크기를 가지고 있음을 알 수 있으며, 0.01 mol% Sn-TiO₂ < 0.1 mol% Sn-TiO₂ < TiO₂ < 1.0 mol% Sn-TiO₂ 순으로 입자크기가 증가함을 보여준다. 이는 XRD 주 피크 값을 Scherrer's equation에 적용해 제조된 입자의 크기를 계산한 결과와 경향성이 일치함을 알 수 있다. 특

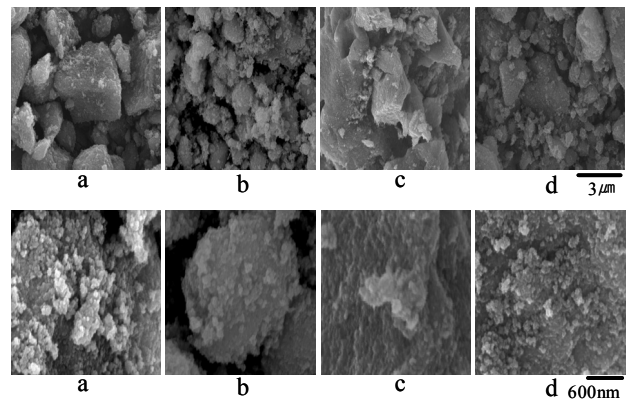


Figure 5. SEM images of TiO₂ and Sn-TiO₂ nanoparticles (top micrographs x100,000, bottom micrographs x 50,000). a: TiO₂ anatase, b: 0.01 mol% Sn-TiO₂, c: 0.1 mol% Sn-TiO₂, d: 1.0 mol% Sn-TiO₂.

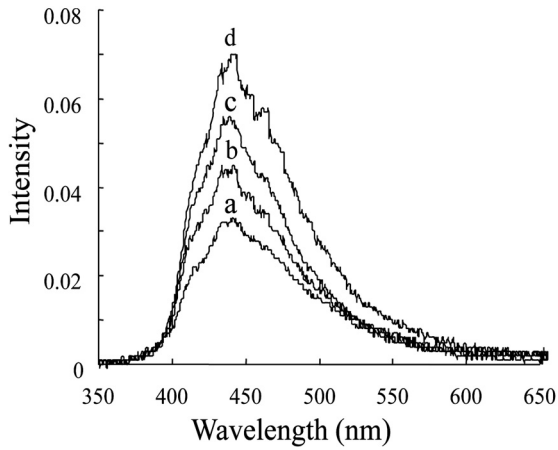


Figure 6. PL spectra of TiO₂ and Sn-TiO₂ nanoparticles. a: TiO₂ anatase, b: 0.01 mol% Sn-TiO₂, c: 0.1 mol% Sn-TiO₂, d: 1.0 mol% Sn-TiO₂.

히 입자크기가 가장 작은 0.01 mol% Sn-TiO₂의 경우 다른 촉매들과 비교하여 동일 질량당 입자의 수가 많으므로 표면적이

증가하고 촉매 활성자리의 증가를 가져 올 것으로 예상된다.

Figure 6은 합성된 나노 입자들의 발광스펙트럼인 PL 커브를 나타낸 것이다. PL은 반도체 물질의 최외각 밴드에서 전도대로 전자가 여기하였다가 다시 떨어질 때 발광하는 정도를 나타낸다. 일반적으로 많은 전자가 여기할수록 발광커브의 강도도 증가한다. 여기된 전자의 증가는 결국 최외각 밴드의 홀 자리를 증가시켜 홀에서 발생하는 OH라디칼을 증가시킴으로써 결국 촉매의 광 활성 능력을 증가시키게 된다. 모든 나노입자의 PL 커브는 450 nm 파장 위치에서 나타났으며, 1.0% Sn-TiO₂를 제외하고 0.01 mol%와 0.1 mol% Sn-TiO₂의 PL 강도는 순수 titania보다 강하고 좀 더 샤프함을 알 수 있다.

Figure 7a는 Sn 농도별로 제조된 Sn-TiO₂ 나노촉매(0.5g)에서의 분해시간에 따른 500 ppm의 수중 부유 톨루엔 분해성능을 나타낸 것이다. 0.01 mol% Sn-TiO₂와 순수 TiO₂는 초기 활성은 비슷하였으나 2시간 30분의 분해 이후로는 0.01 mol% Sn-TiO₂가 순수 TiO₂에 비해 분해능이 개선됨을 보이고 있다. 반면 0.1 mol%, 1.0 mol% Sn-TiO₂ 촉매에서는 순수 TiO₂ 촉매보다 광분해 효율이 오히려 감소하였다. 본 연구에서는 0.01 mol% Sn-TiO₂ 촉매가 순수 TiO₂ 촉매보다 30분 정도 분해 시간을 단축하여 가장 성능이 좋은 촉매로 판단되었고, 일정 농

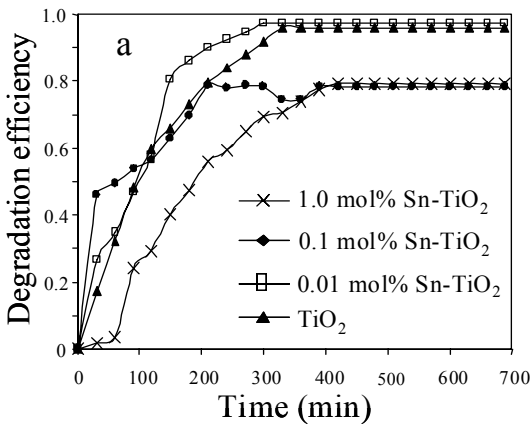
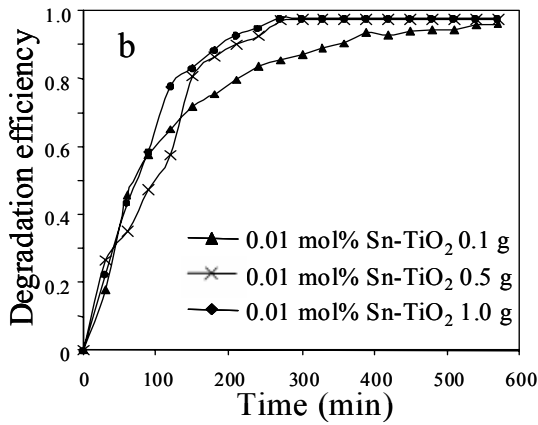


Figure 7. Variation of toluene photodecomposition efficiency with reaction time over TiO₂ and Sn-TiO₂ photocatalysts prepared from (a) different concentration of Sn and (b) 0.01 mol% Sn but with different amounts of catalyst.

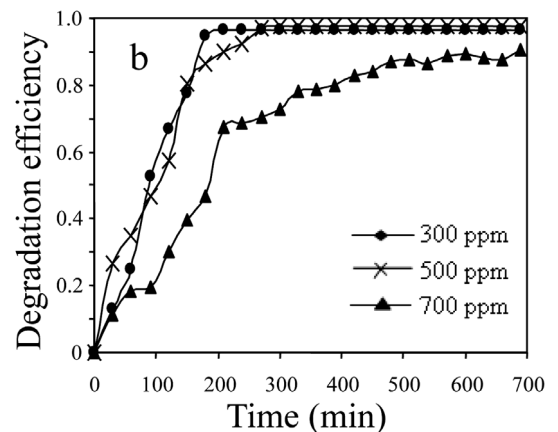
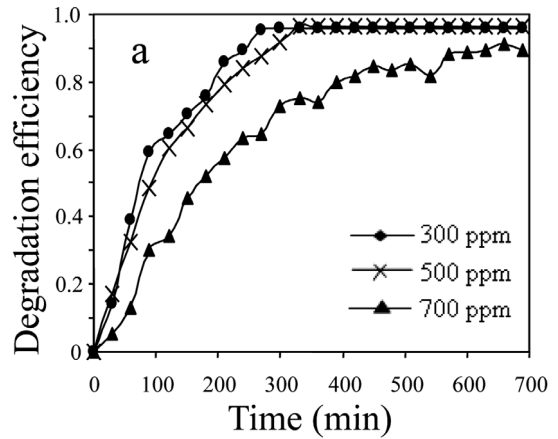


Figure 8. Toluene photodecomposition with toluene concentration over a) TiO₂ and b) 0.01 mol% Sn-TiO₂ photocatalysts.

도 이상의 Sn이 첨가된 촉매는 오히려 활성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상대적으로 많은 양의 Sn이 첨가되면 TiO₂의 표면을 덮어 광에 의해 여기된 전자의 수가 작아지기 때문으로 사료된다.

Figure 7b는 7a에서 가장 좋은 광활성을 보인 0.01 mol% Sn-TiO₂에서 촉매량을 달리하여 수중 부유 톨루엔 500 ppm을 분해한 결과를 나타낸 것이다. 촉매량이 증가함에 따라 분해효율이 증가하는 것처럼 보이나 0.5 ~ 1.0 g 범위에서 그 감소폭이 그다지 커지지 않았다. 따라서 0.5 g의 촉매량이 최적의 분해조건임을 알 수 있었다.

또한 Figure 8에서 나타나 있듯이 수중 부유 톨루엔의 농도를 300 ppm, 500 ppm, 700 ppm로 달리하여 분해해 본 결과 300 ppm과 500 ppm의 저농도일 때는 0.01 mol% Sn-TiO₂에서의 분해성능이 순수 TiO₂에서 보다 우수한 것으로 나타났다. 그러나 700 ppm의 고농도일 때는 순수 TiO₂가 0.01 mol% Sn-TiO₂ 보다 오히려 더 우수한 분해성능을 나타내는 것으로 나타났다.

4. 결 론

Solvothermal법에 의해 제조한 Sn-TiO₂를 XRD로 확인한 결과 Sn 이온이 TiO₂ anatase의 골격에 구조적인 결함 없이 안정하게 삽입됨을 알 수 있었다. Sn의 첨가 함량이 0.01 mol% 일 때 가장 입자크기가 작았으며 PL 강도는 증가하여 결국 수중 부유 톨루엔 분해에 대한 광활성이 우수하게 나타났다. 500 ppm의 수중 부유 톨루엔에 대해 365 nm 파장의 광원 조사 하에서 0.5g 촉매를 사용한 결과 0.01 mol% Sn-TiO₂ 광촉매에서는 순수 TiO₂ 에서보다 분해시간이 30분 단축되었다.

감 사

2009년도 (사)한국여성공학기술인협회 WATCH 21 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Nastaj, J. F., Ambrozek, B., and Rudnicka, J., "Simulation Studies of a Vacuum and Temperature Swing Adsorption Process for the Removal of VOC from Waste Air Streams," *Int. Commun. Heat Mass Trans.*, **33**, 80-86 (2006).
- Florence, B. M., Uwe, W., Valérie, S., Braunc, A. M., Oliveros, E., and Maurette, M. T., "VOC Photodegradation at the Gas-Solid Interface of a TiO₂ Photocatalyst Part I: 1-Butanol and 1-Butylamine," *J. Photochem. Photobiol. A*, **132**, 225-232 (2000).
- Sano, T., Kutsuna, S., Negishi, N., and Takeuchi, K., "Effect of Pd-Photodeposition over TiO₂ on Product Selectivity in Photocatalytic Degradation of Vinyl Chloride Monomer," *J. Catal. A*, **189**, 263-270 (2002).
- Hashimoto, K., Kawai, T., and Sakata, T., "Photocatalytic Reactions of Hydrocarbons and Fossil Fuels with Water," *J. Phys. Chem.*, **88**(15), 4083-4088 (1984).
- Mills, G. and Hoffmann, M. R., "Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol on Titanium Dioxide Particles: Identification of Intermediates and Mechanism of Reaction," *Environ. Sci. Technol.*, **27**(8), 1681-1689 (1993).
- Matthews, R. W., "Photooxidation of Organic Impurities in Water Using Thin Films of Titanium Dioxide," *J. Phys. Chem.*, **91**(12), 3328-3333 (1987).
- Kormann, C., Bahnemann, D. W., and Hoffmann, M. R., "Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions," *Environ. Sci. Technol.*, **25**(3), 494-500 (1991).
- Lee, S. H., Kang, M., Cho, S. M., Han, G. Y., Kim, B. W., Yoon, K. J., and Chung, C. H., "Synthesis of TiO₂ Photocatalyst Thin Film by Solvothermal Method with a Small Amount of Water and Its Photocatalytic Performance," *Photochem. Photobiol. A*, **146**, 121-128 (2001).
- Kang, M., "Preparation of TiO₂ Photocatalyst Film and Its Catalytic Performance for 1,1-Dimethyl-4,4-Bipyridium Dichloride Decomposition," *Appl. Catal. B: Environ.*, **37**, 187-196 (2002).
- Choi, W., Lee, J., Kim, S., Hwang, S., Lee, M. C., and Lee, T. K., "Nano Pt Particle on TiO₂ and Their Effects on Photocatalytic Reactivity," *Ind. Chem. Eng.*, **9**(1), 96-101 (2003).
- Mary Celin, S., Pandit, M., Kapoor, J. C., and Sharma, R. K., "Studies on Photodegradation of 2,4-Dinitro Toluene in Aqueous Phase," *Chemosphere*, **53**, 63-69 (2003).
- Kang, M., "The Superhydrophilicity of Al-TiO₂ Nanometer Sized Material Synthesized Using a Solvothermal Method," *Mater. Lett.*, **59**, 3122-3127 (2005).
- Baia, L., Peter, L., Cosoveanu, V., Indrea, E., Baia, M., Popp, J., and Danciu, V., "Synthesis and Nanostructural Characterization of TiO₂ Aerogels for Photovoltaic Devices," *Thin Solid Films*, **511-512**, 512-516 (2006).