

Synthesis of TiO₂/active carbon composites via hydrothermal process and their photocatalytic performance

Dong Jin Kim, Jin Hee Lee and Byeong Woo Lee[†]

Department of Materials Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received August 30, 2013)

(Revised September 9, 2013)

(Accepted October 2, 2013)

Abstract Granular bamboo-derived active carbons (AC) were impregnated (or coated) with TiO₂ nano crystalline powders. The photocatalytic activity of the TiO₂-impregnated active carbons (TiO₂/AC) were determined on the basis of the degradation rate of methylene-blue aqueous solution under UV irradiation. The active compounds of TiO₂ were impregnated onto the AC under moderate hydrothermal conditions ($\leq 200^\circ\text{C}$, pH 11). The mean size of TiO₂ particles calculated from BET surface area were found to be as 50 nm. The TiO₂ precipitates were coated on the cavities or pores on the surfaces of highly activated carbons. Since the hydrothermal process led to a lowering of the on-set temperature of the anatase-to-rutile transition of TiO₂ as low as 200°C, TiO₂ crystallites of a pure anatase or a mixed form with rutile were successfully coated on the AC depending on the synthesis temperatures.

Key words Photocatalyst, Hydrothermal, TiO₂, Anatase, Rutile, Active carbon

수열합성법에 의한 TiO₂/active carbon 복합체의 제조 및 광촉매특성

김동진, 이진희, 이병우[†]

한국해양대학교 재료공학과, 부산, 137-791

(2013년 8월 30일 접수)

(2013년 9월 9일 심사완료)

(2013년 10월 2일 게재확정)

요약 입상(대나무)활성탄 상에 나노 TiO₂ 결정을 담지 즉 분말코팅 하였다. 이와 같이 TiO₂ 담지된 활성탄 복합체의 광촉매 활성도는 자외선 조사를 통한 메틸렌블루 수용액의 분해를 통해 측정하였다. 저온 수열합성법($\leq 200^\circ\text{C}$, pH 11)을 통해 광학적 촉매활성도가 높은 TiO₂를 활성탄 상에 담지 할 수 있었으며, BET 표면적을 측정하여 계산된 TiO₂ 분말의 평균 입도는 50 nm 정도였다. 수열처리 과정에서 TiO₂가 합성되면서 동시에 활성탄의 표면 공극과 기공 상에 코팅이 이루어졌다. 이러한 수열합성법을 통한 합성은 TiO₂의 anatase에서 rutile로의 상전이 시작 온도를 200°C 부근으로 낮추는 결과를 가져올 수 있어, 합성온도에 따라 저온에서 순수한 anatase 또는 anatase와 rutile이 혼합된 TiO₂ 결정상들을 코팅시킬 수 있었다.

1. 서론

TiO₂(anatase)는 3.2 eV의 밴드갭을 가지며 자외선 영역의 광학적 자극에 의해 전도전자 및 라디칼의 형성 등 높은 광촉매능과 광전 효율을 가져 광촉매를 비롯한 각종 전기화학 기능성 소재로 각광받고 있는 소재이다[1]. 최근 이러한 TiO₂의 높은 광촉매능을 이용하여 공기 중은 물론 물속의 유기물, 세균을 포함한 유독물질을 광분

해하려는 시도들이 이루어지고 있다[1-3]. 하지만 TiO₂ 분말을 단독으로 수용액 중에서 사용할 경우 균일한 분산이 힘들고 특히 효율이 높은 나노분말의 경우, 너무 미세해 대부분의 filtering media를 통과함으로써 사용 후 용액에서 분리하여 제거하기 어려운 단점이 있다. 이를 개선하기 위한 시도들 중, 기상합성법 등으로 기판에 박막형태의 TiO₂를 코팅할 경우에는 분말보다 비표면적이 낮아져 그 효율이 현저히 낮아지는 단점을 보이게 되며, 고상분말을 직접 코팅한 경우에도 부착력이 낮아 용액 중에서 쉽게 분리되어 실용화하기 쉽지 않다.

이러한 단점들을 개선하여 수중 오염원의 효율적인 제거를 위해 비표면적이 큰 고체의 표면에 TiO₂ 촉매를 담

[†]Corresponding author

Tel: +82-51-410-4356

Fax: +82-51-403-4350

E-mail: bwlee@kmou.ac.kr

지, 고정시키려는 시도들이 활발히 진행 중에 있다[4, 5]. 본 연구에서는 TiO_2 고정용 기판으로 활성탄(activated carbon, AC)을 사용하였다. 활성탄은 매우 큰 표면적($400\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$)을 가지는 다공성 소재로 높은 흡착능을 가져 수중에 함유되어 있는 천연유기물질, 병원성 미생물, 유기화합물 및 중금속류 등 다양한 오염물질들을 제거하기 위해 사용된다. 활성탄은 분말활성탄(powdered activated carbon, PAC) 및 입상활성탄(granular activated carbon, GAC) 형태로 이용되고 있으며 본 연구에서는 TiO_2 광촉매의 기판으로 이용하기 위해 입상활성탄을 이용하였다.

TiO_2 는 합성온도에 따라 anatase(저온형)와 rutile(고온형) 구조를 가진다. 대부분의 광화학 반응은 anatase에서 더 높은 것으로 알려져 왔으나, rutile이 일부 섞여 있는 경우 보다 더 높은 효율을 보인다는 결과도 발표되고 있어[6], 효율증진을 위해 활성탄 상에 원하는 결정성 TiO_2 구조를 손쉽게 형성시킬 수 있는 TiO_2/AC 복합소재 제조방법의 개발이 필요하다. 광촉매능이 우수한 TiO_2 의 제조 방법으로는 염분해, 졸-겔법, 액상증착, 수열합성법 등이 있다[7-9]. 그 중에서도 수열합성법은 합성 후 열처리가 필요 없이 균일한 입자 모양과 입도분포를 지닌 미세 결정 분말 제조가 가능하며, 생성입자간의 응집현상이 적어 기판에 분산이 용이하다는 장점을 가지고 있다[7]. 수열합성법은 밀폐된 수용액 용기를 가열하여 자체적으로 생성된 압력의 도움을 받아 저온에서 산화물 분말을 합성할 수 있는 습식화학적 분말 합성법으로, 200°C 이하의 저온에서도 손쉽게 원하는 결정상을 가지는 나노미터 크기의 TiO_2 분말을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 입상 그래놀 형태의 활성탄을 기판으로 사용하고 수열합성법을 통해 저온에서 TiO_2 분말을 합성시켜 TiO_2/AC 복합 소재를 제조하였다. 이러한 소재는 비표면적인 높은 활성탄 표면에 광효율이 높은 TiO_2 분말을 단단히 고정시켜 두 소재의 조합을 통한 시너지 효과를 가져올 수 있다. 즉, AC의 높은 흡수능과 TiO_2 의 높은 광촉매 효율을 이용하면서, 촉매복합체의 손쉬운 수증고정 및 물과의 분리도 쉬운 여러 장점들을 가지게 된다.

본 연구에서 오염원 제거효율은 일반적으로 수용액의 광촉매효율을 측정할 때 많이 사용되는 메틸렌블루(methylene-blue) 용액의 광분해 실험을 통해 간접적으로 측정하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 평균 크기 0.5 mm 의 입상활성탄은 거제산 맹종죽 3년생 대나무속(주)보림산업)으로 1000°C

이상의 고열에서 탄화시키고 수증기에 의한 활성화처리(activated)된 것을 이용하였다.

수열합성법을 통해 TiO_2/AC 복합소재를 합성하였다. TiO_2 광촉매를 합성하기 위한 전구체는 Ti-tetra-isopropoxide였고 pH 조절제로는 NaOH를 사용하였다. 0.3 M 로 조절된 Ti-tetra-isopropoxide 수용액에 NaOH 1 M 용액을 서서히 첨가하여 pH를 11로 조절하였다. 이렇게 조절된 200 ml 수용액에 활성탄을 1 g 첨가하였으며 이 혼합용액을 테프론 용기에 넣고 수열합성 장치에 장착하였다. 이후 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 가열하였으며, 자체 생성된 압력 하에서 분말합성 및 코팅과정을 수행하였다. 합성물은 증류수로 세척한 후 60°C 에서 12시간 건조하였다. 활성탄에 코팅된 TiO_2 양은 활성탄 자체와 합성된 TiO_2/AC 분말을 1000°C 까지 가열한 후 측정된 carbon 가열감량으로 부터 계산하여 TiO_2 무게로 환산하였다.

수열합성법에 의한 TiO_2 분말과 일반적인 TiO_2 의 물성을 비교하기 위해 anatase TiO_2 (Nano Co.) 분말을 사용한 물성비교도 동시에 수행하였다.

합성 조건에 따른 TiO_2 분말의 결정상은 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, D/MAX-2200V)를 통해 분석하였으며 미세구조 및 조성분포는 각각 주사전자현미경(FESEM, Tescan, Mira3)과 에너지 분산형 스펙트로스코프(EDS, Oxford, IXRF)를 사용하여 관찰하였다. 합성된 TiO_2 분말과 활성탄의 비표면적은 BET(Quantachrome Instruments)를 사용하여 측정하였다. 제조된 TiO_2/AC 복합소재의 광촉매 물성은 메틸렌블루(methylene-blue, $C_{16}H_{18}N_3SCl$)의 분해능으로 분석하였으며, 이때 메틸렌블루 수용액농도는 $50\text{ }\mu\text{M}$, TiO_2/AC 촉매 첨가량은 0.22 g , 반응액 양은 50 ml 였다. 광촉매능은 UV 램프(= 365 nm)에 노출시킨 용액에 대해 UV-VIS Spectrometer(Shimadzu, UV2450, Japan)를 이용한 흡광도 측정으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 TiO_2/AC 복합소재를 형성시키기 전의 순수 입상활성탄의 전자현미경 사진이다. 관찰된 특징적인 미세구조로는 두 가지 형태로 잘려진 방향에 따라 공공을 가진 긴 줄기 모양(Fig. 1(a))과 벌집모양(Fig. 1(b))이 있다. 눈에 띄는 비교적 큰 공공과 현 상태에서는 보이지 않지만 수많은 미세한 기공도 함께 가져 비표면적이 상당히 높은 형태로, BET로 측정된 비표면적(S_{BET}) 값은 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 이상이었다. 이러한 공공 및 미세 기공들은 TiO_2 분말이 합성되는 site로 작용이 가능해 TiO_2/AC 하이브리드형 복합소재용 기판(담지체)으로 매우 유용할 것으로 여겨진다.

일반적인 TiO_2 의 열처리 온도별 상합성 XRD 결과를

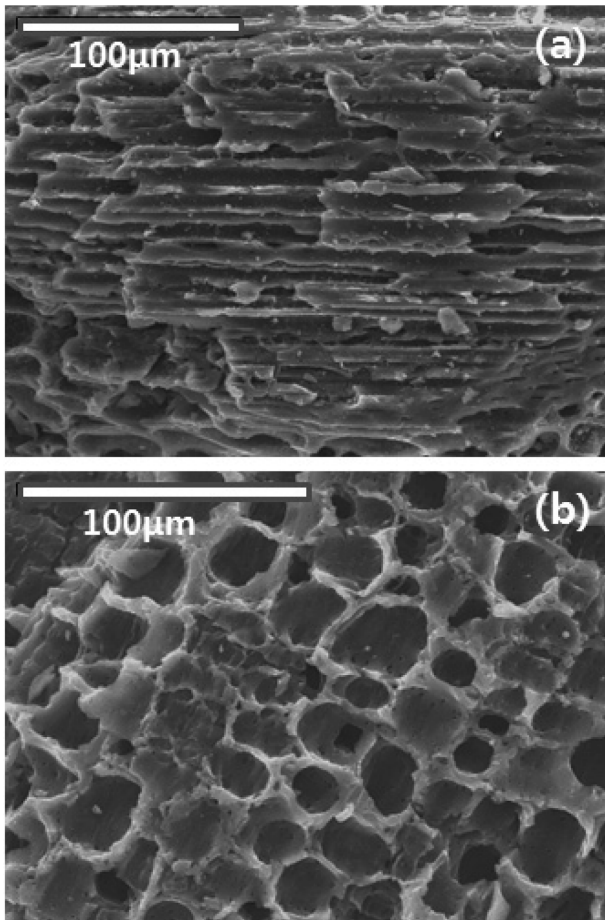


Fig. 1. Microstructures of the active carbon (AC) used as substrates for TiO₂/AC composite catalysts.

Fig. 2(a)에 나타내었다. 열처리에 사용된 TiO₂는 메타티탄산(metatitanic acid, TiO₂H₂O)을 열분해하여 얻은 상용 TiO₂(Nano Co.)로 anatase 상 분말이었다. 일반적으로 TiO₂의 경우 분말의 입도나 순도에 따라 차이는 있지만 anatase 상에서 rutile 상으로의 상전이는 600°C 이상 1200°C 사이에서 일어난다고 알려져 있으며[10], 본 XRD 결과는 이러한 경향을 잘 보여주고 있다. 즉 저온 안정상은 anatase이며 1000°C부터 rutile 상이 나타나기 시작하여 1200°C에서 rutile 상으로의 전이가 완료되었다. Fig. 2(b)는 150, 180 및 200°C에서 수열 합성된 TiO₂ 분말을 XRD로 분석한 결과이다. 수열합성 온도가 증가함에 따라 분말의 결정성이 증가하고 있으며, 150°C에서는 anatase 상만이 보이나 200°C에서는 rutile 상이 나타나기 시작하여 anatase 상과 동시에 존재하는 형태를 보인다. 이와 같이 200°C 부근의 저온에서 시작하는 anatase 상에서 rutile 상으로의 상전이는, 압력의 도움을 받아 합성되는 수열합성법에서만 발생하는 이례적인 현상으로 여겨진다. 즉 상전이 시 비중이 $\rho = 3.894 \text{ g/cm}^3$ (anatase)에서 $\rho = 4.25 \text{ g/cm}^3$ (rutile)로 증가하는 TiO₂의 특성상 수열합성 시 3차원적인 압축응력이 가해질 경우

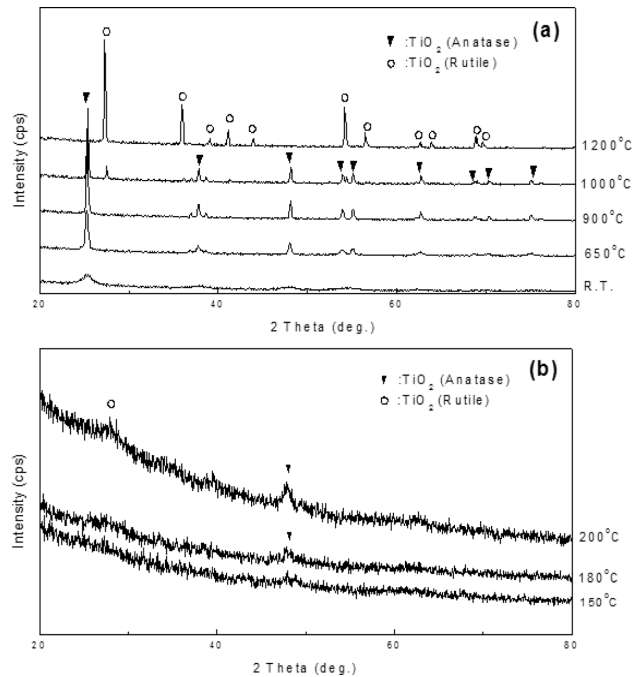


Fig. 2. XRD patterns of (a) the heat-treated commercial anatase powder showing the high anatase-to-rutile transition temperature and (b) the hydrothermally synthesized TiO₂ powders at different reaction temperatures of 150°C and 200°C representing the very low anatase-to-rutile transition temperature.

체적이 작고 비중이 높은 rutile 상이 우세하게 되어 저온에서 rutile 상으로의 합성이 가능해지는 것으로 여겨진다. 따라서 상당히 낮은 온도에서 rutile 상을 얻을 수 있는 수열합성법을 이용하여 TiO₂ 상(anatase 및 rutile)의 순쉬운 합성 및 결정상의 조절이 가능하였다. 전술한 바와 같이 TiO₂의 경우 광촉매 활성이 anatase 상에 일부 rutile 상이 섞인 경우에 우수한 것으로 알려져 있어 [6], 이러한 수열합성법이 광촉매 복합소재 개발에 매우 유용한 방법임을 알 수 있다. 수열합성법을 제외한 일반적인 합성법의 경우에는 anatase 상 합성온도가 500°C 정도의 고온인 경우가 많고 anatase에서 rutile로의 상전이는 더 높은 고온에서 발생한다. 따라서 500°C 이상의 고온에서는 C(carbon)가 분해(산화)되기 시작하므로 결정성 TiO₂를 담지하기 위한 용도로 활성탄을 사용하기 힘들게 된다.

200°C에서 수열합성된 TiO₂ 분말의 대표적인 SEM 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 판상의 나노 결정립들과 rod 형태의 분말들이 섞여있는 형태를 띠고 있어 분말의 크기를 측정하기 어려웠으나, BET 결과를 통해 간접적으로 계산($S_{\text{BET}} \approx 30 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_{\text{BET}} = 6/\rho S_{\text{BET}}$)한 분말의 크기는 50 nm 정도였다. 상용 나노분말인 P-25(Daegussa)의 경우 $S_{\text{BET}} \approx 50 \text{ m}^2/\text{g}$, anatase 상과 rutile 상이 섞여 있고, 평균입도는 30 nm로 알려져 있다[11]. 수열합성법을 통해 200에서 합성된 분말의 경우도 anatase와 rutile이

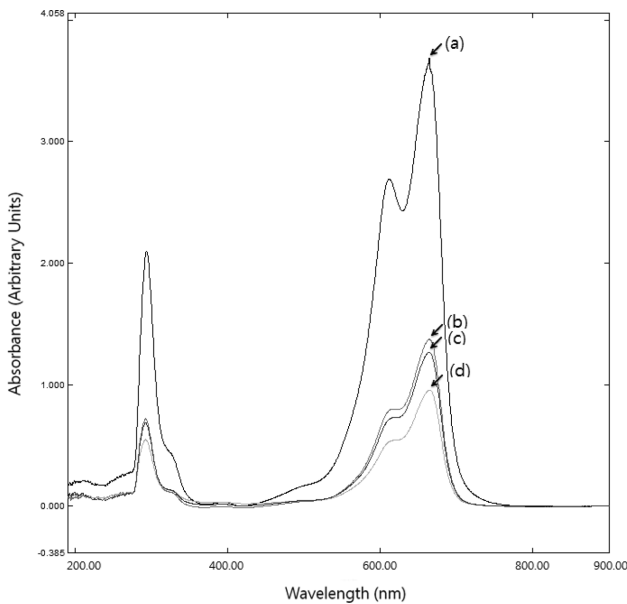


Fig. 6. UV-VIS spectra of methylene-blue (MB) aqueous solutions after 20 h UV radiation: (a) untreated MB, (b) AC treated MB, (c) TiO₂/AC (prepared at 150°C) treated MB and (d) TiO₂/AC (prepared at 200°C) treated MB.

한 화학적 광분해 활성도도 가지게 되어 시너지 효과를 얻을 수 있음을 보이고 있다. 이러한 흡착능이 좋고 촉매고정이 가능한 활성탄과 광화학 효율이 좋은 TiO₂를 결합한 복합소재를 사용할 경우, 다양한 수중 오염원들의 제거효율이 크게 높아질 것으로 예상된다.

4. 결 론

저온 수열합성법을 통해 결정상이 조절된 TiO₂를 활성탄 상에 담지 할 수 있었다. 200°C 이하의 수열처리 과정에서 TiO₂가 합성되면서 동시에 활성탄의 표면 공극과 기공 상에 코팅되었다. 이러한 수열합성법을 통한 합성은 TiO₂의 Anatase에서 rutile로의 상전이 시작 온도를 200°C 부근으로 낮추는 결과를 가져올 수 있어, 합성온도에 따라 저온에서 순수한 anatase 또는 anatase와 rutile이 혼합된 TiO₂ 결정상들을 코팅할 수 있었다.

자외선 조사를 통한 메틸렌 블루 용액의 광분해도 측정된 결과 순수 활성탄 보다 TiO₂/AC 복합소재 촉매가 첨가된 경우 특히 anatase와 rutile이 섞인 TiO₂가 코팅된 경우 가장 높은 촉매능을 보였으며, 이는 활성탄 자체의 물리적 흡착능에 더불어 TiO₂ 코팅 분말의 자외선

에 의한 화학적 광분해 활성도도 가지게 되어 시너지 효과를 나타냈음을 보여주고 있다.

참 고 문 헌

- [1] A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Truk, "Titanium dioxide photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1.
- [2] Q.D. Huang and C.S. Hong, "TiO₂ photocatalytic degradation of PCBs in soil-water systems containing fluoro surfactant", *Chemosphere* 41 (2000) 871.
- [3] D. Dong, P. Li, X. Li, C. Xu, D. Gong, Y. Zhanga, Q. Zhao and P. Li, "Photocatalytic degradation of phenanthrene and pyrene on soil surfaces in the presence of nanometer rutile TiO₂ under UV-irradiation", *Chem. Engin. J.* 158 (2010) 378.
- [4] A. Garcia and J. Matos, "Photocatalytic activity of TiO₂ on activated carbon under visible light in the photodegradation of phenol", *Open Mater. Sci. J.* 4 (2010) 2.
- [5] A. Hanel, P. Moren, A. Zaleska and J. Hupka, "Photocatalytic activity of TiO₂ immobilized on glass beads", *Physicochem. Probl. Miner. Process* 45 (2010) 49.
- [6] B. Sun and P.G. Smirniotis, "Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation", *Catal. Today* 88 (2003) 49.
- [7] S. Mahata and D. Kundu, "Hydrothermal synthesis of aqueous nano-TiO₂ sols", *Mater. Sci.-Poland* 27 (2009) 463.
- [8] K.C. Song and S.E Pratsinis, "Synthesis of bimodally porous titania powders by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide", *J. Mater. Res.* 15 (2000) 2322.
- [9] Y. Bessekhoud, D. Robert and J.V. Weber, "Preparation of TiO₂ nanoparticles by Sol-Gel route", *Inter. J. Photoenergy* 5 (2003) 153.
- [10] D.A.H. Hanaor and C.C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation", *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855.
- [11] L. Saadoun, J.A. Ayllon, J. Jimenez-Becerril, J. Peral, X. Domenech and R. Rodriguez-Clemente, "Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous anatase prepared from tetrabutylammonium-titania composites", *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 193.
- [12] N. Kannan and M.M. Sundaram, "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study", *Dyes and Pigments* 51 (2001) 25.
- [13] N. Soltani, E. Saion, M.Z. Hussein, M. Erfani, A. Abedini, G. Bahmanrokh, M. Navasery and P. Vaziri, "Visible light-induced degradation of methylene blue in the presence of photocatalytic ZnS and CdS nanoparticles", *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 12242.