

수질-P6 Sol-Gel법으로 고정화되어진 TiO₂ 광반응에 관한 연구

최규한¹, 박상원, 김정배, 신용일, 김태우
계명대학교 환경과학과, ¹(주)미래ENG

1. 서 론

환경분야에 있어서 광촉매반응에 관한 연구는 1980년대부터 시작되었으며 주로 광촉매 특성과 유기물질 산화의 기본 메카니즘(mechanism)에 대해서 연구되었다. 그러나 다량의 TiO₂ 분말을 폐수에 첨가하는 방법은 회수 및 재생에 어려움이 있어 실용화를 위해서는 지지체에 고정화시키는 방법의 연구가 활발히 진행 중이다.

최근 연구 결과를 보면, 광촉매 산화반응 메카니즘을 규명하고자 반응속도 상수를 구하는 연구가 진행되고 있으며, 광산화 반응시 H₂O₂ 등의 산화제를 보조산화제로서 첨가하며, 또한 보조촉매제인 Ag 또는 Pt를 고정화지지체에 광촉매와 함께 코팅하는 혼합광촉매로서 광반응효율을 향상시키려는 연구가 계속 진행 중이다.

본 연구에서는 sol-gel법으로 합성되어진 나노입자의 TiO₂를 dip-coating으로서 지지체에 고정화하여 분말형 광촉매에 비하여 활성이 더욱 뛰어난 anatase-type TiO₂합성의 최적인자를 도출한다. 그리고, 이를 이용하여 수처리 시스템에의 적용가능성을 도모하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

본 실험에 사용된 고정화지지체인 유리막대는 아세톤으로 세척 후 iso-propanol에 침적시켜 1시간동안 세척 후 건조하여 사용하였고 Titanium iso-propoxide(Aldrich chemical Co, 97%)를 출발물질로 사용하였다. 그리고, TiO₂안정화 시약으로 질산(Aldrich chemical company, >90%)을 사용하였다. 또한 축중합반응 첨가제로서 Ethyl AcetoAcetate(AcAc, Aldrich chemical Co., 99%), 가수분해첨가제로서 이온교환수지로 증류한 물을 사용하였다. 그리고 용매로는 공통이온으로서 타알킬기의 영향을 적게 받는 iso-propyl Alcohol(Mallinckrodt, 99.9%)를 사용하여 실험을 행하였다. 고정화되어진 광촉매의 표면분석은 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi, S-4200)으로서 단면은 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi, S-570)으로서 관찰하였다.

광촉매활성실험 반응조는 원통형의 plastic cell($\phi = 19\text{cm}$, $l = 9\text{cm}$)을 이용하여 회전분석으로 행하며, 광원으로는 수처리용 UV-lamp(Sankyo Denki Co. LTD, 중심파장 252.4nm, 40W) 형광등형 lamp 1개를 반응기 주위에 수직으로 장착하였다. 그리고 광촉매는 유리막대($\phi = 6\text{mm}$, $l = 15\text{cm}$)에 고정화하여 11개를 담지하였다. 그리고 광원과 광촉매 사

이의 거리는 15cm 광촉매 담체는 수심 1cm에 위치하여 실험을 행하였다.

3. 결과

Dip-coating으로서 고정화 지지체에 합성된 광촉매를 고정화 할 경우 3회부터 그 활성을 최대를 나타내었으며, 6회 이상 행하였을때는 그 반응 활성이 감소하였다. 고정화층이 너무 증가하면 반도체 내부에서 외부로의 띠굽힘(band bending)이 일어나는데 이때의 전자가 내부로 이동하지 못하여 그 활성이 낮게 나타나는 것으로 사료되어진다. 따라서 본 실험에서는 광촉매를 5회 고정화공정을 행하였으며 figure 1에서와 같이 촉매층 두께는 약 $2\mu\text{m}$ 정도로 나타났으며 표면은 현재 판매되어지고 있는 분말 TiO_2 보다 비표면적이 훨씬 큰 20-30nm정도의 균일한 nano-particle을 얻었다.

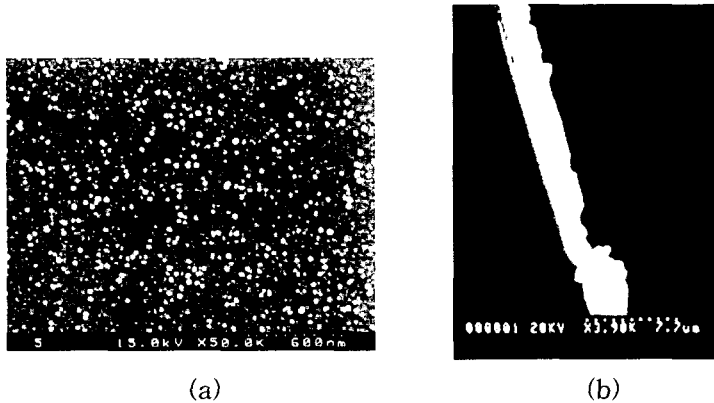


Figure 1. Scanning electron micrograph(SEM) of various TiO_2 surface(a) and cross section(b) at temperature of 500°C .

본실험에서 얻은 광촉매 TiO_2 의 경우 기존에 판매되어지고 있는 분말형 광촉매인 Degusa P-25 동량첨가하여 시료들을 일련의 최적 조건으로부터 비교활성실험을 행하였다. 반응시간 4시간 경과 후 MB 90%, MO 80%가 제거됨으로서 분말형 광촉매 보다도 훨씬 더 높은 활성을 나타내었다.

참고문헌

- Koval C. A. ; Howard J. N., 1992, "Electron Transfer at Semiconductor Electrode-Liquid Electrolyte Interfaces", *Chem. Rev.*, 92, pp411-433.
- Ohno T. ; Nakabeya K. ; Fujihara K. ; Matsumura M., 1998, "Relay of positive holes from photoirradiated Pt-loaded TiO_2 particles in an aqueous phase to *t*-butylhydroquinone in an oil phase", *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, 117, pp143-147.

Zhao G. ; Kozuka H. ; Hong L. ; takahashi M. ; Toshinoby Y., 1999, "Preparation and photoelectrochemical properties with gradient bandgap", *Thin Solid Films*, 340, pp125-131.

Jau-Ho Jean ; Lin S.C., 1999, "Kinetics and mechanism of anatase-to-rutile phase transformation in the presence of borosilicate glass", *J. Mater. Res.*, 14(7), pp2922-2928.

Yoko T. ; Hu L. ; Kozuka H. ; Sakka S., 1998, "Photoelectrochemical properties of TiO₂ coating films prepared using different solvents by the sol-gel method", *Thin Solid Films*, 315, pp111-117.