

광전자촉매시스템(PECS) 적용을 위한 고효율 광촉매의 제조와 특성

박성애¹, 유동식², 이지호¹, 도영웅¹, 하진욱^{1*}

Preparation and Characterization of High-performance Photocatalyst for Photoelectrocatalytic System(PECS)

Seong-Ae Park¹, Dong-Sik Yu², Ji-Ho Lee¹, Young-Woong Do¹ and Jin-Wook Ha^{1*}

요약 본 연구는 고효율의 광촉매 제조와 그것의 환경적 응용에 관한 것이다. 가시광 영역에서도 TiO₂와 유사한 빛 흡수와 광분해속도를 갖는 나노 광촉매를 제조하였고, 낮은 온도에서도 활성 높은 rutile상이 형성하는 TiO₂광촉매를 제조하여 SiO₂위에 분산시켰다. 또한, 광촉매에 적용 가능한 바인더와 안정한 TiO₂ 광촉매 졸을 제조하였다. 이와 같은 물질들은 자외선/가시광선 분광광도계, X선 회절분석기, SEM, 광촉매활성 측정과 TiO₂ 코팅 표면의 물성으로 평가하였다. 이 결과들은 공기정화를 위하여 POF나 금속판을 이용하는 효율적인 광촉매 시스템에 적용 할 수 있다.

Abstract This study describes the preparation of high-performance photocatalyst and its environmental applications. We prepared visible-light response nano-particle photocatalyst exhibiting the similar photocatalytic activity with TiO₂, dispersed TiO₂ on SiO₂ with an active rutile type titanium oxide prepared at low temperature. The binder and stable photocatalytic TiO₂ sol for photocatalytic system were also prepared. Such products were evaluated by UV/Vis spectrometer, X-ray diffraction analysis, SEM, measurement of photocatalytic activities and surface area, mechanical properties of TiO₂-coated surfaces. The results obtained can be applied in efficient photocatalytic systems using POF and metal plate for the purification of air.

Key words : Photocatalyst, Titanium oxide, Photocatalytic system, Coating

1. 서론

전 세계적으로 급속한 산업발전은 인간 삶의 질을 향상 시켰으나 이에 따른 환경오염이라는 부가적 문제를 야기 시켰다. 세계보건기구는 2000년 9월호 관보에 게재한 보고서에서 공기오염에 의한 사망자 수는 최대 600만 명에 이를 것으로 보고 있으며, 특히 실내 공기 오염에 의한 사망자는 280만 명이라고 분석했다. 미국 환경청(EPA)의 보고서와 미국 알러지 학회 보고서에 의하면 모든 질병의 상당수가 오염된 실내공기에 의해 발병되고 있으며, 오염물질들을 효율적으로 제거할 수 있는 환경처리기술개발의 필요성을 강조하고 있다. 최근 국내에서도 건축물 내의 사무실에서 일하는

직장인들 가운데 각종 건강장애와 관련된 증상을 호소하는 사람들이 늘어나고 있으며, 두통, 안질, 졸음, 집중력 저하, 후두염, 알레르기성 질환, 어지러움 등의 현상이 심하게 나타나고 있다[1].

이와 같이, 실내공기오염이 인체의 건강에 미치는 영향이 대기오염 못지않게 중요한 이유는 생활양식 변화에 따른 실내거주 시간의 증가, 단열과 방음 효율을 높이기 위해 사용되는 건축물자재에 의한 오염물질 방출과 실내 밀폐도의 증가, 대기오염은 자연적으로 희석되어 정화되는 비율이 높은 반면에 실내공기오염은 한정된 공간에서 계속되는 순환으로 인한 오염도의 증가, 다양한 생활용품의 사용에 따른 각종 오염물질의 방출로 국민건강에 나쁜 영향을 주는데 있다[2,3]. 이런 오염원을 제거하기 위한 광촉매의 적용은 다양하게 진행되어 왔다[4-6].

본 연구에서는 공기 오염물질의 제거 및 탈취효과를 극대화하고, 다양한 실내공간에 적용 가능한 광촉매 복합 공정을 구성, 효율적이고 경제적인 단위의 시

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 지원으로 수행되었음

¹순천향대학교 에너지환경공학과

²경운대학교 안경광학과

*교신저자: 하진욱(chejwh@sch.ac.kr)

시스템에 적용[7]될 고효율 광촉매의 제조법에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1 고효율 광촉매의 제조

본 연구에서 개발한 고효율 광촉매는 아래와 같은 네 가지 형태로 분류하여 합성하였다.

2.1.1 나노 광촉매

장파장 흡수를 위한 광촉매의 합성은 $TiCl_4$ 의 저온 반응에 의해 합성되며, 가시광에 대한 활성을 확인하였다. 증류수를 1℃로 냉각시킨 후, 금속 전구체를 천천히 첨가시켜 콜로이드 상태의 원액을 제조하였다. 이 콜로이드의 이온 세기(ionic strength)를 감소시켜 안정성을 증가시키고 원액내의 염소 이온을 제거하기 위해 Dialyzing 하였다. 그리고 얻어진 콜로이드를 감압 증발과정을 통해 가시광 광촉매 나노입자를 얻었다.

2.1.2 고표면적 SiO_2 위에 분산된 TiO_2/SiO_2

TiO_2 전구체로는 $Ti(SO_4)_2$ 와 $TiCl_3$ 를 사용하였고, 담체로는 고표면적 SiO_2 를 사용하였다. TiO_2 는 회전식 감압농축기(rotary vacuum evaporator)를 통해 5-50 wt%의 비로 SiO_2 위에 담지하고, 100℃에서의 건조를 거친 후, 300-700℃로 5시간 동안 열처리하여 결정화하였다.

2.1.3 TiO_2 Fiber

TiO_2 전구체로 $Ti(SO_4)_2$ 용액을 사용하였으며, 이를 활성탄소섬유(ACF, activated carbon fiber)에 함침시키고 회전식 감압농축기를 사용하여 $Ti(SO_4)_2$ 용액이 활성탄소섬유의 내부에까지 완전히 침투되도록 하였다. $Ti(SO_4)_2$ 가 담지된 활성탄소섬유를 100℃에서 건조한 후 500℃, 공기 분위기에서 열처리하여 활성탄소섬유를 완전히 제거하였다.

2.2 POF 광전달 흡수 특성 분석실험

휴대용 자외선 강도 측정기(UV radiometer)를 사용하여 광섬유의 조건별 빛의 전달능을 대략적으로 측정해 보았으며, 촉매가 코팅된 길이에 따라 전달된 빛의 양에 대해 체계적으로 광검출기(photodetector)등을 이용하여 측정하였다.

2.3 안정한 광촉매 졸의 제조

본 실험에 사용한 광촉매는 활성이 좋은 것으로 알려진 Degussa P-25(anatase : rutile = 75:25)와 Aldrich에서 생산된 anatase구조의 TiO_2 , 졸-겔법에 의해 합성된 Enpion사의 TiO_2 를 사용하였다. TiO_2 를 바인더와 접목시키기 위하여 용매, 물에 대한 용해도를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고효율 광촉매의 제조 및 평가

3.1.1 장파장 흡수를 위한 나노 광촉매[8,9]

자외선/가시광선 분광광도계(UV/Vis spectrometer)를 사용하여 순수 TiO_2 콜로이드 용액의 Dialyzing 시간에 따른 파장별 흡수율의 측정치를 아래 그림 1에 나타낸 것이다.

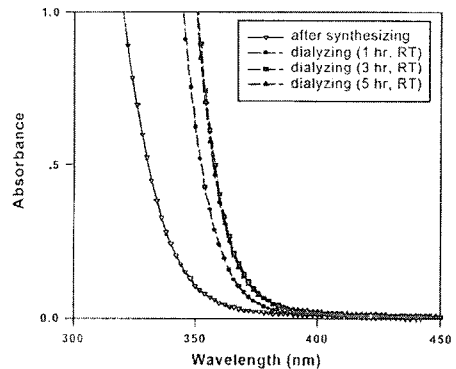


그림 1. 시간에 따른 파장별 흡수율의 측정치

Dialyzing 시간이 경과함에 따라 red-shift가 나타나는데, 이는 콜로이드 용액 내에서 cluster의 TiO_2 분자 수가 증가함에 따라 보다 많은 분자 오비탈들이 중첩되므로 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(least unoccupied molecular)사이의 에너지 간격이 감소되기 때문에 흡수율이 red-shift가 나타나게 되며, 3시간 이후부터 흡수 파장이 일정한 것으로 보아 입자성상이 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

3.1.2 고표면적 SiO_2 위에 분산된 TiO_2/SiO_2

$Ti(SO_4)_2$ 가 함침된 TiO_2/SiO_2 는 그림 2의 XRD(x-ray diffraction)분석 결과에서 보는 바와 같이 300℃이하에서는 $TiOSO_4$ 의 화합물이 주로 존재하

고 500°C부터 TiO₂ anatase 상이 나타나고 있으며, 700°C 이상의 고온에서도 rutile 상은 전혀 나타나지 않음을 알 수 있다.

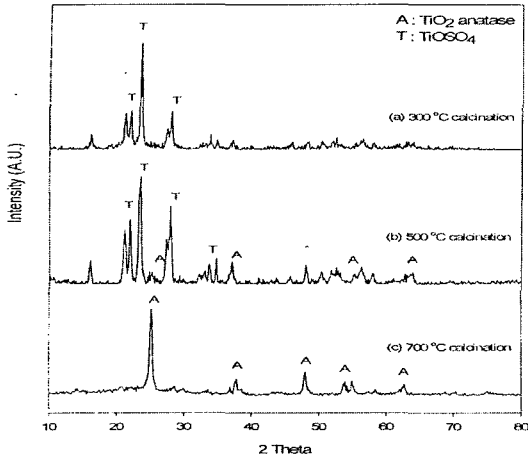


그림 2. Ti(SO₄)₂가 함침된 TiO₂/SiO₂의 XRD

또한, TiOSO₄의 분해에 의해 생성된 TiO₂는 잔류하는 SO₄²⁻와 상호작용하여 SO₄²⁻/TiO₂ 형태의 강한 산성을 가진 촉매가 된다. 따라서 Ti(SO₄)₂가 함침된 TiO₂/SiO₂는 SO₄²⁻/TiO₂/SiO₂ 형태의 강한 고체상 촉매일 것으로 판단된다. 그림 3은 TiCl₃가 함침된 TiO₂/SiO₂의 XRD 결과이다. 일반적으로 TiO₂가 초기에 anatase 상에서 고온에서 rutile 상으로 전이되는 것으로 알려져 있으나, 100°C에서 이미 rutile 상의 TiO₂가 형성되고 있는 것으로 확인할 수 있다. 이는 제조비용의 큰 절감을 가져와 기존 500°C 고온에서만 제조해왔던 것에 비해 상업적으로 높은 잠재력을 가질 것으로 판단된다.

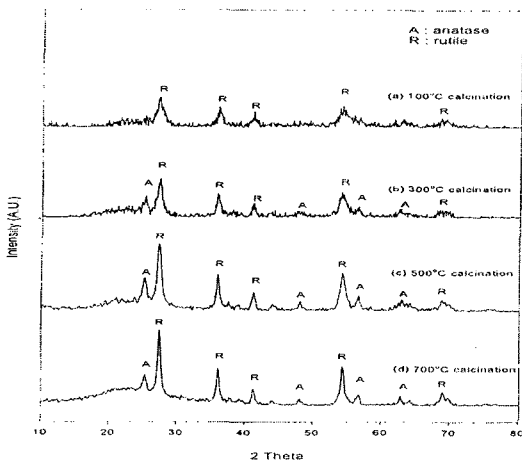


그림 3. TiCl₃가 함침된 TiO₂/SiO₂의 XRD

아래 표 1은 합성된 TiO₂/SiO₂의 표면적이며, 그림 4는 제조된 촉매의 광촉매 반응성을 확인하기 위하여 TiO₂의 함량을 15wt%로 고정하여 졸-겔법으로 제조된 TiO₂/SiO₂, 함침법으로 제조된 TiO₂/SiO₂ 및 상용 TiO₂의 아세트알데히드 분해속도를 나타낸 것이다.

표 1. 합성된 TiO₂/SiO₂의 표면적

Calcination temperature	TiCl ₃ impregnated (m ² /g)	Ti(SO ₄) ₂ impregnated (m ² /g)
SiO ₂	300	300
100°C	230	-
300°C	221	-
500°C	220	210
700°C	210	210

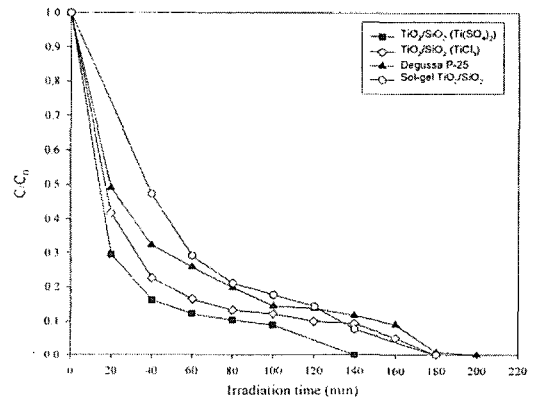


그림 4. TiO₂/SiO₂ 복합 광촉매의 아세트알데히드 광분해

3.1.3 TiO₂ Fiber

TiO₂가 기존의 분말상인데 반하여 제조된 TiO₂ Fiber는 완전히 섬유상으로 형성되었음을 그림 5의 SEM 사진으로 확인할 수 있다. 그림 6는 제조된 TiO₂의 XRD결과이며, 상용 TiO₂인 Degussa P-25와 유사하게 anatase 상과 rutile 상이 함께 존재하는 것을 알 수 있다.

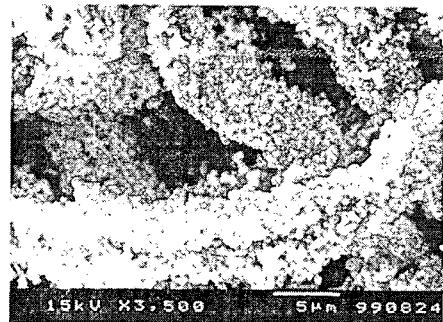


그림 5. TiO₂ fiber의 SEM image

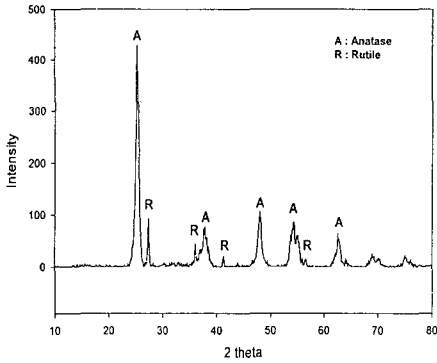


그림 6. TiO₂ fiber의 XRD 결과

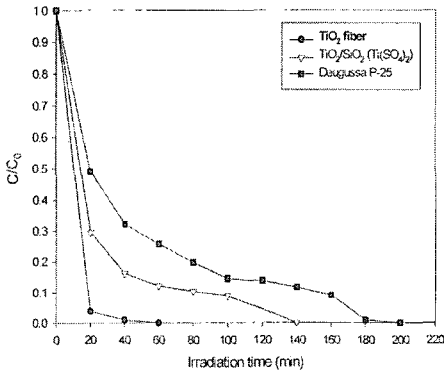


그림 7. TiO₂ fiber의 아세트알데히드 광분해

그림 7은 제조된 TiO₂ Fiber의 광활성을 나타낸 것으로 상용 광촉매나 TiO₂/SiO₂보다 매우 높은 광촉매 활성을 나타내고 있다.

3.2 POF 광전달 흡수 특성 분석실험

본 연구에 사용한 광섬유(POF, plastic optical fiber)는 표 2와 같다. 휴대용 자외선 강도 측정기(UV radiometer)를 사용하여 광섬유의 조건별 빛의 전달능을 대략적으로 측정해 본 결과 이론에 의하여 예상할 수 있는 결과들을 얻을 수 있었다. 클래드(clad)가 있을 때 시스템에 사용될 적당한 길이(약 50cm)에서는 전달되는 광량의 차이가 없었으며, 클래드가 제거되었을 때 약간의 감소가 나타났다. 또한 광촉매가 코팅된 길이에 따라 전달된 빛의 양이 감소하였는데, 이는 광촉매에 의한 흡수로 광섬유 시스템의 광화학반응에 적용 가능성을 보여준다. 이러한 결과들은 보다 체계적으로 광검출기(photodetector) 등을 이용하여 측정되었으며, 모두 위의 결과와 동일하게 나타났다. 그러나 위와 같은 성질은 어떤 인자가 특정 시스템을 구성할 때는 광원의 종류 및 빛의 강도 등을 고려하여야 한다.

표 2. UV LED 파장 및 광출력

No.	370nm	400nm
	Power[mW]	Power[mW]
1	0.424	2.462
2	0.545	2.477
3	0.485	2.487
4	0.515	2.482
5	0.424	2.497
6	0.479	2.481

3.3 안정한 광촉매 졸의 제조

용매로 ethyl acetate(EA), butyl acetate(BA), methyl ethyl ketone(MEK), methylene chloride(MC), ethanol 등 5가지를 사용하였고 위 5가지 solvent와 물에 대한 용해도는 표 3, 4에 나타내었다.

표 3. TiO₂의 각 용매에 대한 용해도

TiO ₂	EA	BA	MEK	MC	H ₂ O	ethanol
Degussa P-25	X	X	X	X	X	X
Aldrich TiO ₂	X	X	X	X	0.05% 이하	X
Enpion TiO ₂	X	X	X	X	∞	7% 이하

X: 용해도 없음

용해도 테스트에 대한 결과를 기초로 알루미늄기판에 flow코팅을 하고 경화조건은 80℃, 20min에서 경화하였다. 코팅층의 물성을 알아보기 위하여 경도와 부착력 테스트를 실시하였다. 이때 사용된 바인더는 무기계 바인더(Enpion 제품), 유기계 복합 바인더(에 경화화 제품), 수용성 바인더(보광화학 제품)를 사용하였다. 앞서 실험한 TiO₂의 용해도 결과에 의하여 Enpion에서 만든 졸 상태의 TiO₂이 바인더와 접촉하는데 있어서 가장 우수한 결과가 나왔으나, 분말 상태를 통하여 코팅액을 배합할 수 있었다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4. TiO₂ 코팅시 binder가 미치는 영향

구분	수용성 binder			유기계 복합 binder			무기 binder		
	코팅층	부착력	경도	코팅층	부착력	경도	코팅층	부착력	경도
Degussa P-25	깨끗	15/100	4H	깨끗	0/100	4H	비교적 깨끗	0/100	4H
Aldrich TiO ₂	비교적 깨끗	60/100	4H	비교적 깨끗	0/100	2H	깨끗하지 못함	100/100	4H
Enpion TiO ₂	비교적 깨끗	100/100	3H	.	.	.	깨끗	0/100	3H

Degussa P-25의 경우 바인더의 종류에 상관없이 코팅층은 전체적으로 깨끗하게 나왔으나 부착력 테스트에서 물성이 좋지 않은 것으로 나왔다. Aldrich의 TiO₂(anatase)는 무기바인더를 첨가한 경우 부착력은 우수하나 코팅층이 깨끗하지 않았다. 수용성 바인더와 유무기 복합 바인더를 사용한 경우 코팅층은 깨끗하였으나 부착력이 좋지 않았다. Enpion TiO₂는 유무기 복합 바인더와는 배합이 되지 않았고, 다른 바인더와 배합한 코팅액으로 코팅한 sheet의 표면은 깨끗하였지만 부착력은 수용성 바인더를 첨가한 sheet만 우수한 것으로 나왔다. 본 연구에서 사용된 3-glycidoxy propyltrimethoxysilane(GPTMS), 물, ethanol과 acetic acid를 혼합한 무기계 바인더의 경우 부착력과 표면의 물성이 우수하였다.

4. 결론

제조된 가시광선 광촉매의 활성은 순수 TiO₂와 유사한 빛의 흡수와 광분해속도를 나타냈으며 고표면적 SiO₂위에 분산된 TiO₂/SiO₂제조에서는 일반적으로 500℃이상의 고온에서 rutile 상으로 전이되는 것과 달리 100℃에서 이미 rutile상의 TiO₂가 형성되고 있는 것으로 확인할 수 있었다. TiO₂ fiber은 anatase 상과 rutile 상이 함께 존재하였고 상용 광촉매나 TiO₂/SiO₂보다 매우 높은 광촉매 활성을 나타내었다. POF 광전달 흡수 특성 분석실험에서 클래드(clad)가 있을 때 전달되는 광량의 차이가 없었으며, 클래드가 제거 되었을 때 약간의 감소가 나타났다. 안정한 광촉매 줄의 제조에서 상업용 수용성 바인더, 유무기 복합 바인더를 사용한 경우 코팅층은 깨끗하였으나 부착력이 좋지 않았다. 본 연구에서 사용된 3-glycidoxy propyltrimethoxysilane(GPTMS), 물, ethanol과 acetic acid를 혼합한 무기계 바인더의 경우 부착력과 표면의 물성이 우수하였다.

참고문헌

[1] 국제환경문제 연구소, 환경관계법규, 동화기술, 1996.
 [2] 정일록 등, 유해가스 배출량 산정에 관한 연구 (II), 국립환경연구원, 1996.
 [3] 이근대, 이오인, “광촉매 반응의 응용” 공업화학,

3, pp.35-45, 1992.
 [4] J. C. D'oliverira, S. Ghassan, and P. Pichat, "Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions", Environ. Sci. Technol., 24(7), pp. 990-996, 1990.
 [5] D. Bahnemann, D. Bockelmann, and R. Goslich, "Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions", Solar Energy Materials, 24, pp. 564-583, 1991.
 [6] S. Ahmed and D. F. Ollis, "Solar photoassisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons trichloroethylene and trichloromethane", Solar Energy, 32, pp. 597-601, 1984.
 [7] 김승희, “TiO₂ 광촉매 산화시스템의 기술 소개 및 적용결과”, 첨단환경기술, 3(8), pp. 130-135, 1995.
 [8] Yingxu Chen, Kan Wang and Liping Lou, "Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 163, pp. 281-287, 2004.
 [9] Borgarello. E., Kiwi. J., Pelizzetti. E., Visca. M, and Gratzel. M., "Sustained Water Cleavage by Visible Light", J. Am. Chem. Soc., 103. pp. 6324-6329, 1981.
 [10] Hyunku Joo, Heerok Jeong, Myungseok Jeon and Il Moon, "The use of plastic optical fibers in photocatalysis of trichloroethylene", Solar Energy Materials and Solar Cells, 79(1), pp. 93-101, 2003.

하 진 옥(Jin-Wook Ha)

[정회원]



- 1986년 2월 : 연세대학교 화학공학 (공학사)
- 1990년 8월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과 (공학석사)
- 1993년 5월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과 (공학박사)
- 1995년 3월 ~ 현재: 순천향대학교 환경공학과 부교수

<관심분야>
 광촉매, 기능성 코팅, 대기수질 정화

유 동 식(Dong-Sik Yu)

[정회원]



- 1984년 2월 : 동아대학교 화학과 (공학사)
- 1986년 2월 : 부산대학교 화학과 (이학석사)
- 2005년 ~ 현재 : 순천향대학교 박사과정, 경운대학교 전임강사

<관심분야>

기능성 코팅, 광촉매, 안경재료

도 영 응(Young-Woong Do)

[준회원]



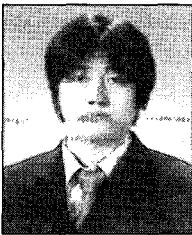
- 2006년 2월 : 순천향대학교 화학 공학과 (공학사)
- 2006년 ~ 현재 : 순천향대학교 화학환경공학과 석사과정

<관심분야>

광촉매, 기능성 코팅, 대기수질 정화

이 지 호(Ji-Ho Lee)

[준회원]



- 2006년 2월 : 순천향대학교 환경 공학과 (공학사)
- 2006년 ~ 현재 : 순천향대학교 화학환경공학과 석사과정

<관심분야>

광촉매, 기능성 코팅, 대기수질 정화

박 성 애(Seong-Ae Park)

[준회원]



- 2006년 2월 : 순천향대학교 환경 공학과 (공학사)
- 2006년 ~ 현재 : 순천향대학교 화학환경공학과 석사과정

<관심분야>

광촉매, 기능성 코팅, 대기수질 정화