

광전자촉매시스템(PECS) 적용을 위한 고효율 광촉매의 제조와 특성

박성애*, 유동식**, 이지호*, 도영웅*, 하진욱*

*순천향대학교 에너지환경공학과

**경운대학교 안경광학과

e-mail: chejwh@sch.ac.kr

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

Seong-Ae Park*, Dong-Sik Yu**, Ji-Ho Lee*, Young-Woong Do*,
Jin-Wook Ha*

*Energy Environmental Eng., Soonchunhyang University

**Dept. of Visual Optics, Kyungwoon University

요 약

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 SiO₂위에 분산된 TiO₂광촉매를 제조하였다. 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 광전자촉매시스템에 적용 할 수 있다.

1. 서론

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 두통, 안질환, 졸음, 집중력 저하, 후두염, 어지러움 등과 같은 실내공기 오염으로 인한 관련된 증상을 호소하는 사람들이 늘어나고 있다.

생활양식 변화에 따른 실내거주 시간의 증가, 단열과 방음 위해 사용되는 건축물자재에 의한 오염물질 방출과 실내 밀폐도의 증가, 한정된 공간에서 계속

되는 순환되는 실내공기로 인한 오염도의 증가 및 다양한 생활용품의 사용에 따른 각종 오염물질의 방출로 인체의 건강에 나쁜 영향을 준다. 이런 실내공기 오염원을 제거하기 위한 광촉매의 적용은 다양하게 진행되어 왔다.

본 연구에서는 공기 오염물질의 제거 및 탈취효과를 극대화하고, 다양한 실내공간에 적용 가능한 광촉매 복합 공정을 구성, 효율적이고 경제적인 단위의 시스템에 적용될 고효율 광촉매의 제조법에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1 고효율 광촉매의 제조

2.1.1 장파장 흡수를 위한 나노 광촉매

장파장 흡수를 위한 광촉매의합성은 TiCl₄의 저온 반응에 의해 합성되며, 가시광에 대한 활성을 확인

하였다. 증류수를 1°C로 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 광축매 나노입자를 얻었다.

2.1.2 고표면적 SiO₂위에 분산된 TiO₂/SiO₂

TiO₂ 전구체로는 Ti(SO₄)₂와 TiCl₃를 사용하였고, 담체로는 고표면적 SiO₂를 사용하였다. TiO₂는 회전식 감압농축기(rotary vacuum evaporator)를 통해 5-50 wt%의 비로 SiO₂위에 담지하고, 300-700°C로 5시간 동안 열처리하여 결정화하였다.

2.1.3 TiO₂ Fiber

TiO₂ 전구체로 Ti(SO₄)₂용액을 사용하였으며, 이를 활성탄소섬유(ACF, activated carbon fiber)에 함침 시키고 회전식 감압농축기를 사용하여 Ti(SO₄)₂ 용액이 활성탄소섬유의 내부에까지 완전히 침투되도록 하였다. Ti(SO₄)₂가 담지된 활성탄소섬유를 100°C에서 건조한 후 500°C, 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, 축매가 코팅된 길이에 따라 전달된 빛의 양에 대해 체계적으로 광검출기(photodetector)등을 이용하여 측정하였다.

2.3 안정한 광축매 줄의 제조

Degussa P-25(anatase : rutile = 75:25)와 Aldrich에서 생산된 anatase구조의 TiO₂, 졸-겔법에 의해 합성된 Enpion사의 TiO₂를 사용하였다. TiO₂를 바인더와 결합하여 안정한 광축매 줄을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고효율 광축매의 제조 및 평가

3.1.1 장파장 흡수를 위한 나노 광축매

자외선/가시광선 분광광도계(UV/Vis spectrometer)를 사용하여 순수 TiO₂ 콜로이드 용액의 Dialyzing 시간에 따른 파장별 흡수율의 측정치를 아래 그림 1에 나타낸 것이다.

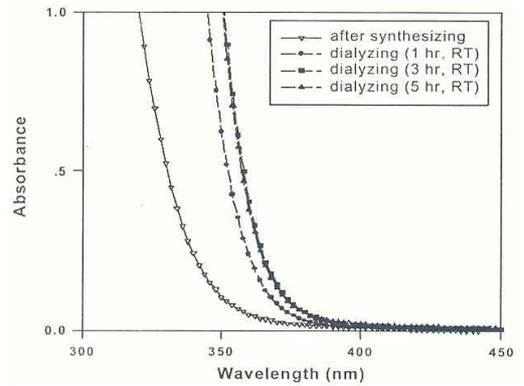


그림 1. 시간에 따른 파장별 흡수율의 측정치

Dialyzing 시간이 경과함에 따라 red-shift가 나타나는데, 이는 콜로이드 용액 내에서 cluster의 TiO₂ 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 SiO₂위에 분산된 TiO₂/SiO₂

Ti(SO₄)₂가 함침된 TiO₂/SiO₂는 그림 2의 XRD(x-ray diffraction)분석 결과에서 보는 바와 같이 300°C이하에서는 TiOSO₄의 화합물이 주로 존재하고 500°C부터 TiO₂ anatase 상이 나타나고 있으며, 700°C 이상의 고온에서도 rutile상은 전혀 나타나지 않음을 알 수 있다.

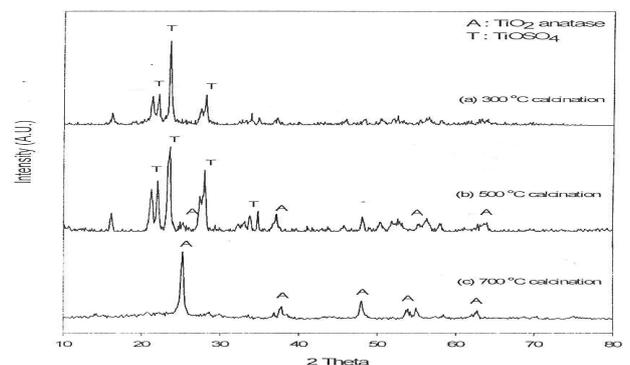


그림 2. Ti(SO₄)₂가 함침된 TiO₂/SiO₂의 XRD

또한, TiOSO₄의 분해에 의해 생성된 TiO₂는 잔류하는 SO₄²⁻와 상호작용하여 SO₄²⁻/TiO₂ 형태의 강한 산성을 가진 축매가 된다. 따라서 Ti(SO₄)₂가 함침된 TiO₂/SiO₂는 SO₄²⁻/TiO₂/SiO₂ 형태의 강한 고체상 축매일 것으로 판단된다. 그림 3은 TiCl₂가 함침

된 TiO_2/SiO_2 의 XRD 결과이다. 일반적으로 TiO_2 가 초기에 anatase 상에서 고온에서 rutile 상으로 전이 되는 것으로 알려져 있으나, 100°C에서 이미 rutile 상의 TiO_2 가 형성되고 있는 것으로 확인할 수 있다. 이는 제조비용의 큰 절감을 가져와 기존 500°C 고온에서만 제조해왔던 것에 비해 상업적으로 높은 잠재력을 가질 것으로 판단된다.

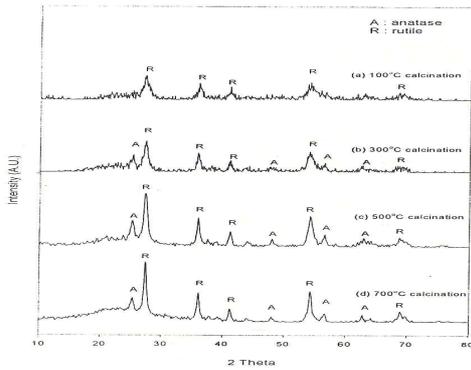


그림 3. $TiCl_3$ 가 함침된 TiO_2/SiO_2 의 XRD

아래 표 1은 합성된 TiO_2/SiO_2 의 표면적이며, 그림 4는 제조된 촉매의 광촉매 반응성을 확인하기 위하여 TiO_2 의 함량을 15wt%로 고정하여 졸-겔법으로 제조된 TiO_2/SiO_2 , 함침법으로 제조된 TiO_2/SiO_2 및 상용 TiO_2 의 아세트알데히드 분해속도를 나타낸 것이다.

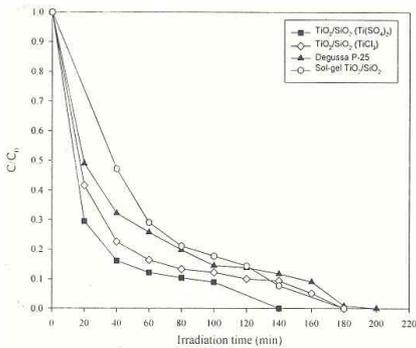


그림 4. TiO_2/SiO_2 복합 광촉매의 아세트알데히드 광분해

표 1. 합성된 TiO_2/SiO_2 의 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

3.1.3 TiO_2 Fiber

TiO_2 가 기존의 분말상인데 반하여 제조된 TiO_2

Fiber은 완전히 섬유상으로 형성되었음을 그림 5의 SEM 사진으로 확인할 수 있다. 그림 6는 제조된 TiO_2 의 XRD결과이며, 상용 TiO_2 인 Degussa P-25와 유사하게 anatase 상과 rutile 상이 함께 존재하는 것을 알 수 있다.

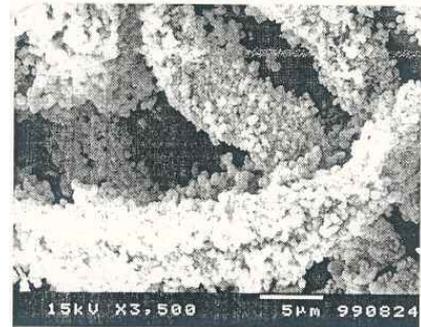


그림 5. TiO_2 fiber의 SEM image

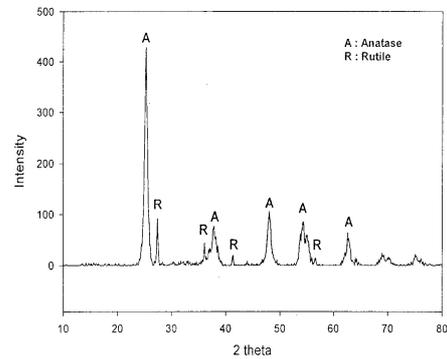


그림 6. TiO_2 fiber의 XRD 결과

그림 7은 제조된 TiO_2 Fiber의 광활성을 나타낸 것으로 상용 광촉매나 TiO_2/SiO_2 보다 매우 높은 광촉매 활성을 나타내고 있다.

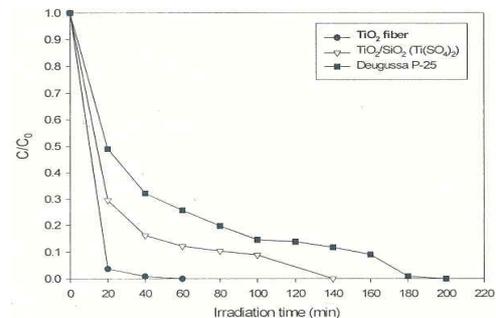


그림 7. TiO_2 fiber의 아세트알데히드 광분해

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

예상 할 수 있는 결과들을 얻을 수 있었다. 클래드 (clad)가 있을 때 시스템에 사용될 적당한 길이(약 50cm)에서는 전달되는 광량의 차이가 없었으며, 클래드가 제거 되었을 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), 물 및 에탄올에 대한 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), 유·무기 복합 바인더(애경화학 제품), 수용성 바인더(보광화학 제품)를 사용하였다. 앞서 실험한 TiO₂의 용해도 결과에 의하여 Enpion에서 만든 졸 상태의 TiO₂이 바인더와 접목하는데 있어서 가장 우수한 결과가 나왔으나, 분말 상태인 Degussa P-25와 Aldrich TiO₂(anatase)도 교반을 통하여 코팅액을 배합할 수 있었다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3. TiO₂ 코팅시 binder가 미치는 영향

구분	수용성 binder			유·무기 복합 binder			무기 binder		
	코팅층	부착력	경도	코팅층	부착력	경도	코팅층	부착력	경도
Degussa P-25	배곳	15/100	4H	배곳	0/100	4H	비교적 배곳	0/100	4H
Aldrich TiO ₂	비교적 배곳	60/100	4H	비교적 배곳	0/100	2H	배곳되지 못함	100/100	4H
Enpion TiO ₂	비교적 배곳	100/100	3H	.	.	.	배곳	0/100	3H

Degussa P-25의 경우 바인더의 종류에 상관없이 코팅층은 전체적으로 깨끗하게 나왔으나 부착력 테

스트에서 물성이 좋지 않은 것으로 나왔다. Aldrich의 TiO₂(anatase)는 무기바인더를 첨가한 경우 부착력은 우수하나 코팅층이 깨끗하지 않았다. 수용성 바인더와 유·무기 복합 바인더를 사용한 경우 코팅층은 깨끗하였으나 부착력이 좋지 않았다. Enpion TiO₂는 유·무기 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-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTMS), 물, ethanol과 acetic acid를 혼합한 무기계 바인더의 경우 부착력과 표면의 물성이 우수하였다.

4. 결 론

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 졸의 제조에서 상업용 수용성 바인더, 유·무기 복합 바인더를 사용한 경우 코팅층은 깨끗하였으나 부착력이 좋지 않았다. 본 연구에서 사용된 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTMS), 물, ethanol과 acetic acid를 혼합한 무기계 바인더의 경우 부착력과 표면의 물성이 우수하였다.

(본 연구는 2006년도 순천향대학교 학술연구조성비 일반연구과제 지원으로 수행되었습니다.)

참고문헌

- [1] 국제환경문제 연구소, 환경관계법규, 동화기술, 1996.
- [2] D. Bahnemann, D. Bockelmann, and R. Goslich, *Solar Energy Materials*, 24, pp. 564-583, 1991.
- [3] Yingxu Chen, Kan Wang and Liping Lou, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, pp. 281-287, 2004.
- [4] Hyunku Joo, Heerok Jeong, Myungseok Jeon and Il Moon, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79(1), pp. 93-101, 2003.