

광전자촉매 시스템(PECS)에 사용할 광촉매 금속판과 비드의 특성고찰

도영웅*, 하진욱*

*순천향대학교 화학공학과 · 환경공학과

e-mail: chejwh@sch.ac.kr

Characterization of Titania plate and Nano Titania Coated Beads for Photoelectrocatalytic system(PECS)

Young-Woong Do*, Jin-Wook Ha*

*Dept. of Chemical & Environmental Eng., College of Eng.,
Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

요 약

본 연구는 광전자촉매 시스템(PECS) 적용을 위하여 광촉매 금속판과 코팅비드를 제조하여 특성을 고찰하였다. 광촉매 물질의 회수가 용이하고, 실용화하기 위하여 티타늄 금속판을 400℃에서 700℃까지 50℃에서 100℃간격으로 토치를 사용하여 산화처리 하였으며, 비드의 경우 alumina, glass, silica gel beads에 TTIP([Ti(OC₃H₇)₄], Aldrich)을 전구체로 사용하여, 유동층 화학기상증착공정(Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition, FB-CVD)으로 박막코팅을 하였다. 광촉매 금속판의 경우 산화처리 후 외관 상태와 성분분석 시 최적조건은 400℃~500℃ 60분간 토치로 산화하였을 때였으며, 광촉매 코팅비드의 경우 silica gel beads가 본연의 다공구조를 나타내며 박막코팅이 되어, 상대적으로 alumina, glass beads에 비해 반응표면적이 크게 나타났다.

1. 서론

지구상에 존재하는 동·식물은 자연과 공존하며 살아가고 있다. 특히 자연을 이루는 요소 중 대기는 생존을 위한 호흡, 지구의 보호막 역할뿐만 아니라 빛의 산란작용을 일으켜 오색찬란한 광경을 만들기도 한다. 이처럼 사람과 대기와의 접촉은 불가피하다.

최근 녹색서울시민위원회에서 측정한 실내공기 오염도는 겨울철이 여름철에 비해 약 1.9배에서 25배 이상이나 높게 검출되었다. 검출된 휘발성 유기화합물은 페인트, 접착제, 스프레이, 건축자재, 왁스, 카펫 등에서 나오는 것으로 발암성 물질이며, 알려지나 호흡기 질환을 일으킬 수 있다. 겨울에는 단열 및 난방, 방음의 효율을 높이기 위해 실내 밀폐도가 증가하고, 한정된 공간에서 오염된 공기가 계속적으로 순환되면서 그 농도가 증가하게 된다. 실내공기 오염물질들은 주로 가스나 입자형태의 부유물질로

존재하며 기존의 내부장착형 환기시설로는 완전제거가 어려워 제거효율의 향상을 위하여 별도의 공기정화시설이 필수적이다.

이러한 이유로 2004년부터 2008년까지 ‘실내공기질관리 기본계획’이 발표되었고, 2005년부터 본격적으로 ‘새집증후군’ 해소를 비롯해 학교, 사무실 등 실내공기질을 과학적이고 체계적으로 관리할 수 있는 방안들이 추진되고 있다.

본 연구에서는 환경관련법규에 능동적으로 대처 가능하고 환경친화적인 기술인 광촉매를 이용한 광전자촉매시스템(PECS)의 개발을 위하여 광촉매 금속판과 비드의 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 산화처리된 티타늄 금속판 제조

우선 토치를 이용한 산화처리조건으로는 방사온도를 400℃에서 50℃씩 승온하여 최종 500℃로 하였

고, 상기 온도에 따른 토치의 최종 방사시간은 각각 10분, 30분 및 60분으로 하였다. 또한 산화처리된 티타늄 금속판의 EDXS 분석은 방사온도가 400℃, 450℃ 및 500℃일 때 각각의 방사시간이 10, 30 및 60분이 경과한 후 측정하였다. 한편 플라즈마 장치를 이용한 티타늄 금속판의 산화처리 및 EDXS 분석은 플라즈마 장치 챔버(chamber) 속에 티타늄 금속판을 넣고, 온도를 600℃로 하여 10, 30 및 60분으로 산화시켰으며 EDXS로 분석하였다.

둘째, 제조된 티타늄 금속판(현대티타늄, 대한민국 - 순도 : 95%이상, 두께 : 5 or 10mm, 표면적 : 1.33 or 1.34cm²/g)을 경과시간 및 온도에 따라 대기 중에서 산화처리하여 이산화티타늄판을 제조하였다.

산화처리조건으로는 상기 토치의 방사온도를 400℃로부터 100℃씩 승온하여 최종 700℃로 유지하였고, 상기 온도에 따른 토치의 최종 방사시간은 각각 120분으로 하였다. 또한 티타늄 금속판의 산화피막 두께측정은 토치의 방사온도가 400℃, 500℃, 600℃ 및 700℃일 때, 각각 방사시간을 10분 간격으로 하여 측정하였다.

셋째, 산화처리한 티타늄 금속판의 외관을 관찰하기 위한 산화처리 조건으로는 토치의 방사온도를 400℃로부터 50℃씩 승온하여 최종 700℃로 유지하였고, 상기 온도에 따른 토치의 최종 방사시간은 각각 120분으로 하였다. 또한 산화처리된 티타늄 금속판의 외관관찰은 토치의 방사온도가 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃, 650℃ 및 700℃일 때 각각 방사시간이 10, 30, 60 및 120분이 경과한 후 측정하였다. 산화 처리된 티타늄 금속판의 외관을 관찰하였다.

2.2. 광촉매 코팅비드 제조

Alumina, glass, Silica gel 3가지 종류의 광촉매 코팅비드를 제조하기 위해 유동층 화학기상증착(Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition, FB-CVD) 공정을 이용하였다.

실험장치는 유동층 반응기와 하부에 가스주입구, 전구체 주입구, 하부압력과 온도를 측정할 수 있는 진공계이지, 열전대로 이루어져 있다. 히터는 유동층 장치내부의 온도를 상온에서 1000℃까지 제어할 수 있다. 스테인리스 재질의 유동층 반응기는 온도를 상온에서 250℃까지 조절할 수 있고, 압력은 1.20torr까지 제어할 수 있으며, 유동층 반응기 상부

와 하부에 설치된 진공계이지의 변동범위는 0.1000 torr이고 발포기에는 변동범위 0.100torr의 진공계이지를 설치하였다.

유동층 화학기상증착 코팅공정은 광촉매의 전구체로 금속 알콕사이드인 TTIP(Titanium tetraisopropoxide[Ti(OC₃H₇)₄], Aldrich)를 발포기(bubbler)에 충전하고 반응기의 내부는 저압, 고온상태로 유지하면서 유동화 가스(Ar)를 사용하여 모재(substrate)를 유동화 시킨다. 유동화된 모재(비드)에 아르곤(Ar) 가스를 사용하여 발포기에 충전된 전구체를 포기하여 반응기에 공급하고, 유동층 반응기에 공급된 전구체와 산화제 O₂의 반응으로 비드 표면에 티타니아가 코팅된다.

유동층 화학기상증착 공정을 사용하여 티타니아가 박막 증착된 비드의 상(phase), 표면특성은 SEM(Oxford, 영국)으로 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화처리된 티타늄 금속판의 특성

3.1.1. 산화처리된 티타늄 금속판의 성분분석

산화처리된 티타늄 금속판 시편을 관찰하기 위해서 10×10mm 크기의 티타늄 금속판을 두께가 수 마이크로미터가 되도록 롤링(rolling)을 하여 직경이 3mm가 되는 디스크로 만들었다. 상기 디스크의 양면을 가볍게 샌딩(sending)하고, 에칭용액(Etching Solution)을 사용하여 부식시킨 후 전해연마 하였다.

상기 제조된 시편을 EDXS 분석기기가 부착된 SEM으로 산소 또는 티타늄의 원소 및 원자를 정량 분석하여 표 1에 나타내었다.

표 1. 산화처리된 티타늄 금속판의 EDXS 성분분석

산화처리 방법	산화처리 온도	산화처리 시간	O(산소)		Ti(티타늄)		
			원소(%)	원자(%)	원소(%)	원자(%)	
산화처리 전	상온 (20℃)	-	2.37	6.79	93.42	89.29	
부탄 가스 토치 사용	산화처리 I	400℃	10분	19.67	42.27	75.94	54.51
			30분	22.04	45.75	73.47	50.95
			60분	23.95	48.43	71.11	48.03
	산화처리 II	450℃	10분	19.89	42.23	73.27	51.96
			30분	24.78	49.01	67.19	44.38
			60분	28.71	54.47	66.28	42.00
	산화처리 III	500℃	10분	26.49	51.71	68.02	43.36
			30분	28.64	54.32	66.21	41.94
			60분	31.70	57.30	59.95	36.20
플라즈마에 의해 산화처리한 경우	600℃	10분	39.54	61.62	52.28	27.22	
		30분	40.96	67.55	54.78	30.18	
		60분	47.59	73.18	48.53	24.93	

3.1.2. 산화처리된 티타늄 금속판의 표면특성

우선 산소가 공급되는 밀폐된 공간에서 부탄가스 (또는 L.P.G.) 토치(가스소비량: 120g/hr, 코베아, 대한민국)를 점화시키고, 이를 티타늄 금속판과 1m이상 거리를 유지하여 방사하였다. 산화처리된 티타늄 금속판의 산화피막 두께변화를 그림 1에 나타내었다.

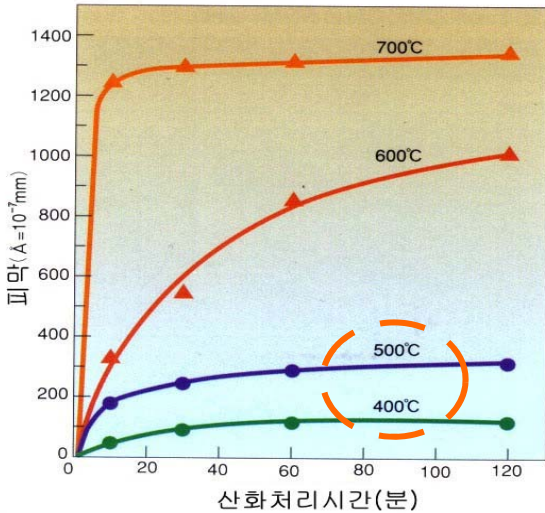


그림 1. 산화처리한 티타늄 금속판의 산화피막 두께.

그림 1에서 볼 수 있듯이, 산화처리하는 온도가 증가할수록 산화피막의 두께가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 산화처리 온도에 따라 산화피막의 두께는 각각 다르게 나타났는데, 이것은 티타늄 금속판을 산화처리 시 적당한 온도와 시간이 유지되어야 함을 보여주는 결과이다.

둘째, 산화처리 온도와 시간 변화시 산화처리한 티타늄 금속판의 외관을 관찰하였다.

그림 2와 같이, 산화처리된 티타늄 금속판의 외관은 산화처리 온도가 증가할수록 백색을 나타내었다. 특히, 산화처리 온도를 650°C로 하여 티타늄 금속판을 산화시켰을 때 토치의 방사시간이 30분이 경과한 후, 산화처리된 티타늄 금속판의 외관을 관찰하였을 때 표면이 백색으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 산화처리된 티타늄 금속판에 형성되는 산화피막의 결정구조가 고온에서 형성되는 rutile형이 점점 증가하는 것을 보여주는 결과이다.

그러나 티타늄 금속판의 산화처리 온도가 약 700°C 이하이며, 산화처리시간이 약 120분 이하일 때, 생성되는 산화피막의 결정구조는 rutile형보다 광촉매 활성이 뛰어난 anatase형의 비율이 더 높게 나타

남으로써 고온, 장시간의 산화처리가 금속판 외관상 태나 광활성에 반드시 좋지는 않다는 것을 볼 수 있었다.

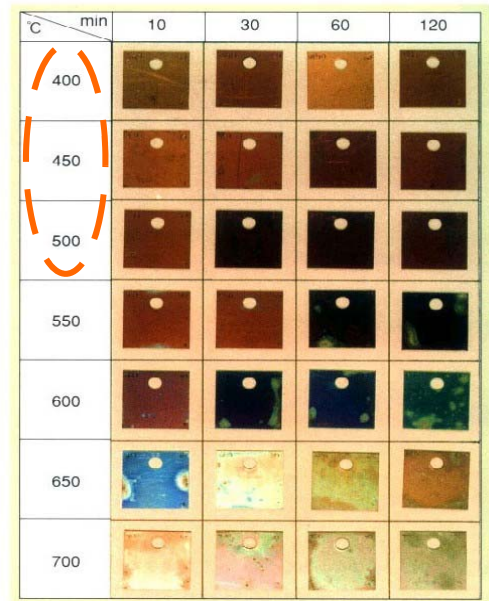


그림 2. 산화처리한 티타늄 금속판의 외관.

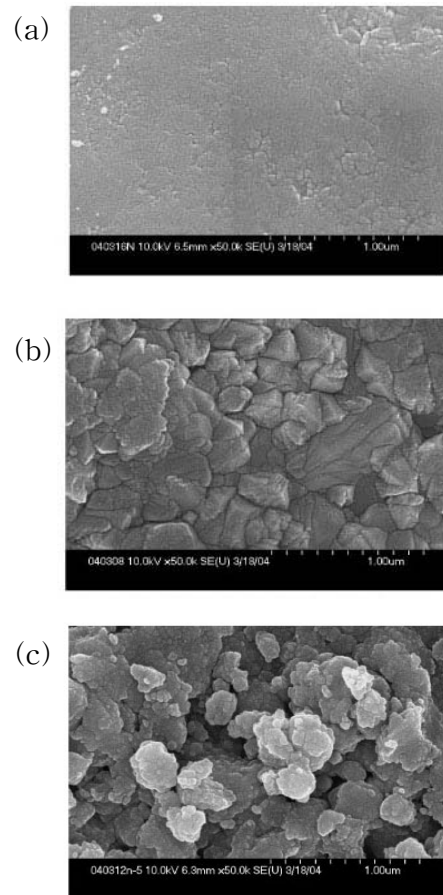


그림 3. 광촉매 코팅비드의 SEM image(5만배 확대).
(a) Alumina beads, (b) Glass beads, (c) Silica gel beads

3.2. 광촉매 코팅비드의 표면분석

Alumin, glass, silica gel 각 코팅비드의 표면을 5만배 확대하여 SEM(Oxford, 영국) 그림 3에 나타내었다. Alumina, Glass 코팅비드는 다공구조가 발달하지 않았으나 silica gel 코팅비드의 표면은 다공구조가 잘 발달하였고, FB-CVD 공정으로 수 nm로 박막코팅이 되어 본연의 silica gel에 가까운 다공성 표면을 가지고 있었다. 또한, 다공성 물질인 silica gel 코팅비드의 표면이 매우 울퉁불퉁하고 표면적이 넓게 나타나 silica gel 코팅비드가 다른 비드에 비해 분해효율이 높은 이유가 접촉면적의 증가로 인한 것임을 확인 할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 환경관련법규에 능동적으로 대처 가능하고 환경친화적인 기술인 광촉매를 이용한 광전자촉매 시스템(PECS) 적용을 위하여 광촉매 금속판과 코팅비드를 제조하여 특성을 고찰하였다.

광촉매 물질의 회수가 용이하고, 광전자촉매 시스템에 사용될 티타늄 금속판을 400℃에서 700℃까지 50℃에서 100℃간격으로 토치를 사용하여 산화처리 하였으며, 비드의 경우 alumina, glass, silica gel beads에 TTIP($[Ti(OC_3H_7)_4]$, Aldrich)을 전구체로 사용하여, 유동층 화학기상증착공정(Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition, FB-CVD)으로 박막코팅을 하였다.

광촉매 금속판의 경우 산화처리 후 외관상태와 성분분석 시 최적조건은 400℃~500℃ 60분간 토치로 산화하였을 때, 산소 원소 및 원자비율이 증가하였으며, 500℃이상의 고온으로 하거나 산화시간을 늘릴 경우 티타늄 금속판의 외관상태가 좋지않아 실용성에 문제점을 보였다. 또한 광촉매 코팅비드의 경우 silica gel beads가 상대적으로 alumina, glass beads에 비해 반응표면적이 크게 나타났고, 본연의 다공구조를 나타내며 박막코팅이 되었다.

추후 광촉매 금속판과 비드를 이용한 성능테스트 및 광전자촉매 시스템(PECS) 적용에 대한 연구를 진행할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 대전·충남지역 충남환경기술개발센터 환경기술연구개발사업지원으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] K. I., Zamaraev, M. I. Khramov, V.N. Parmon: Catal. Rev. Vol. 35, pp. 617, 1994.
- [2] T. Sano, N. Negishi, K. Uchino, J. Tanaka, S. Matsuzawa, K. Takeuchi; J. Photochem. Photobol A: Chem. Vol. 160, pp. 93, 2003.
- [3] N. Negishi. T. Iyoda. K. Hashimoto, A. Fujishima: Chem. Lett. pp. 841, 1995.
- [4] J-H Park, S-Y Lee, D-H Bae, N-Y Lim, and J-W Ha, Materials Science Forum, Vol. 510-511, pp. 126, 2006.