

論 文

정수처리용 TiO<sub>2</sub> 고정화 촉매 비교

Comparision of Immobilized TiO<sub>2</sub> Catalyst for Water Purification

전은주 · 강성환\* · 김병욱 · 임재명

Jeon En Ju · Kang Sung Hwan\* · Kim Byung Ug · Rim Jay Myung

Abstract

This research aims to compare immobilized catalysts prepared by various methods and determine suitable TiO<sub>2</sub> catalyst for water purification.

Sol-gel method by Anderson and powder coating method by Tanaka are famous in the methods to immobilize catalyst. Therefore, the TiO<sub>2</sub> catalyst for this research was prepared by sol-gel method and powder coating method. Its structure was tested by X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscope (SEM). Durability of a catalyst-support couple in an solution was investigated, too.

Experimental results were summarized as following; i) Optimum ratio of Ti : H<sub>2</sub>O : H<sup>+</sup> to obtain stable sol was 1 : 10 : 0.1 and the XRD patterns of TiO<sub>2</sub> film immobilized by sol-gel method which were fired at 700°C showed that the catalyst had an anatase structure. ii) The particle size of TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method was less than 0.5 μ, but it was observed that coated side was not uniform. iii) Sol-gel method was very effective to obtain TiO<sub>2</sub> catalyst of thin film, but spreadability and durability of a catalyst-support couple in a solution were worse than TiO<sub>2</sub> film immobilized by powder coating method. iv) The particle size of TiO<sub>2</sub> immobilized by powder coating method was a little larger than it prepared by sol-gel method, but spreadability and uniformity of TiO<sub>2</sub> film and durability of a catalyst-support couple in a solution were better than it immobilized by sol-gel method.

1. 서 론

최근 반도체 분말을 촉매로 하여 수종의 난분해성 물질을 완전 분해시키는 고도산화처리

기술이 주목을 받고 있다. 이와 같은 공정에서 촉매로 사용되는 반도체 물질은 가시광선이나 자외선 영역에서 광학적으로 활성을 띄어야 하고, 생물학적 · 화학적 · 광학적으로 안정해야 하며, 가격이 싸야하는 기본조건을 만족해야 한다.<sup>1)</sup>

1960년대 이후 TiO<sub>2</sub>, ZnS, CdS 등의 반도체 물질들이 광촉매로 많이 연구되었다. 이들 중에

강원대학교 환경 · 생물공학과

\* 강원대학교 토목공학과

서  $TiO_2$ 는 가격이 싸고, 반영구적이며, 광학적·생물학적으로 안정하다는 장점이 있어 유해 유기화합물의 완전분해를 위한 광촉매로 널리 사용되고 있다.  $TiO_2$ 는 크게 rutile형과 anatase형의 2가지 결정구조를 갖는다. 일반적으로 rutile형 표면에서는 재결합 반응이 빨리 일어나고, 표면에 붙는 반응물질의 수와 표면 위의 hydroxyl group의 양이 대조적으로 anatase형 보다 rutile형이 더 적기 때문에 anatase형이 광촉매 효율이 뛰어난 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

광촉매를 사용하는 수처리 기술에는 광촉매를 담체에 고정화시켜 사용하는 방법과 분말을 물속에 직접 현탁시켜 사용하는 방법이 있다. 분말 촉매를 이용하여 유해 유기화합물을 분해시키는 방법은 난분해성 유기화합물을 분해하는 효과가 매우 뛰어나지만, 처리 후 촉매의 분리 및 회수등에 어려움이 많다.

따라서 1980년대 후반부터는  $TiO_2$ 를 고정상 담체에 부착시키는 방법과 효과에 관한 연구가 활발히 이루어졌으며, Anderson등<sup>3)</sup>과 Tanaka등<sup>4)</sup>은 담체로 세라믹, 석영필터 그리고 유리필터등을 이용하여 유기할로젠 화합물의 광분해 효과를 비교하였다.

본 연구에서는 수처리에 적합한  $TiO_2$  고정화 촉매의 제조를 위하여 가장 대표적인 두가지 방법에 의해 고정화 된  $TiO_2$ 촉매의 입자크기, 도포성, 수체 내에서의 내구성등을 비교 분석하였다.

## 2. 실험방법

$TiO_2$ 를 담체에 고정화시키는 방법에는 Titanium tetraisopropoxide 용액을 이용하여 박막을 입히는 졸-겔법(sol-gel method, Anderson등)<sup>3)</sup>과  $TiO_2$  분말을 sodium silicate 용액에 용해시킨 다음 담체에 직접 고정화시키는 분말 코팅법(powder coating method, Tanaka등)<sup>4)</sup> 등이 가장 대표적인 방법이다.

본 연구에서는 이 두가지 고정화 방법을 나누어 수행한 후  $TiO_2$  촉매의 도포상태와 결정

구조 그리고 내구성을 분석하여 정수처리에 적합한 고정화 촉매를 선정하도록 하였다. 각각의 고정화 촉매 준비과정은 다음과 같다.

### 1. 졸-겔법(sol-gel method)

졸-겔법은 1980년대 Anderson등<sup>3)</sup>에 의해 발전된 촉매 코팅기술로서 sol의 준비와 담체에 서의 건조, 그리고 열처리단계로 구성된다. 이러한  $TiO_2$  고정화 실험의 개략적인 공정과 실험조건은 <Fig. 1>과 같다. 먼저 Titanium tetraisopropoxide 용액과 3차증류수, 그리고  $HNO_3$ 를 석성비로 혼합한 후  $80^\circ C$ 에서 10시간 동안 해교시킨다. 이 과정에서 가수분해로 인해 sol이 형성되고, 이 sol을 sonication시키면 colloid 상태의 gel이 된다. 이 단계에서 가장 중요한 점은 sol의 안정성이다. 이상적인 sol의 형성은 충분한 가수분해 과정을 통해 이뤄지며, 담체와 촉매의 부착성에 밀접한 관계가 있다. 그러므로 sol의 안정성은 titanium 양에 대한  $H^+$  및 산의 비율에 의해 크게 좌우된다. 따

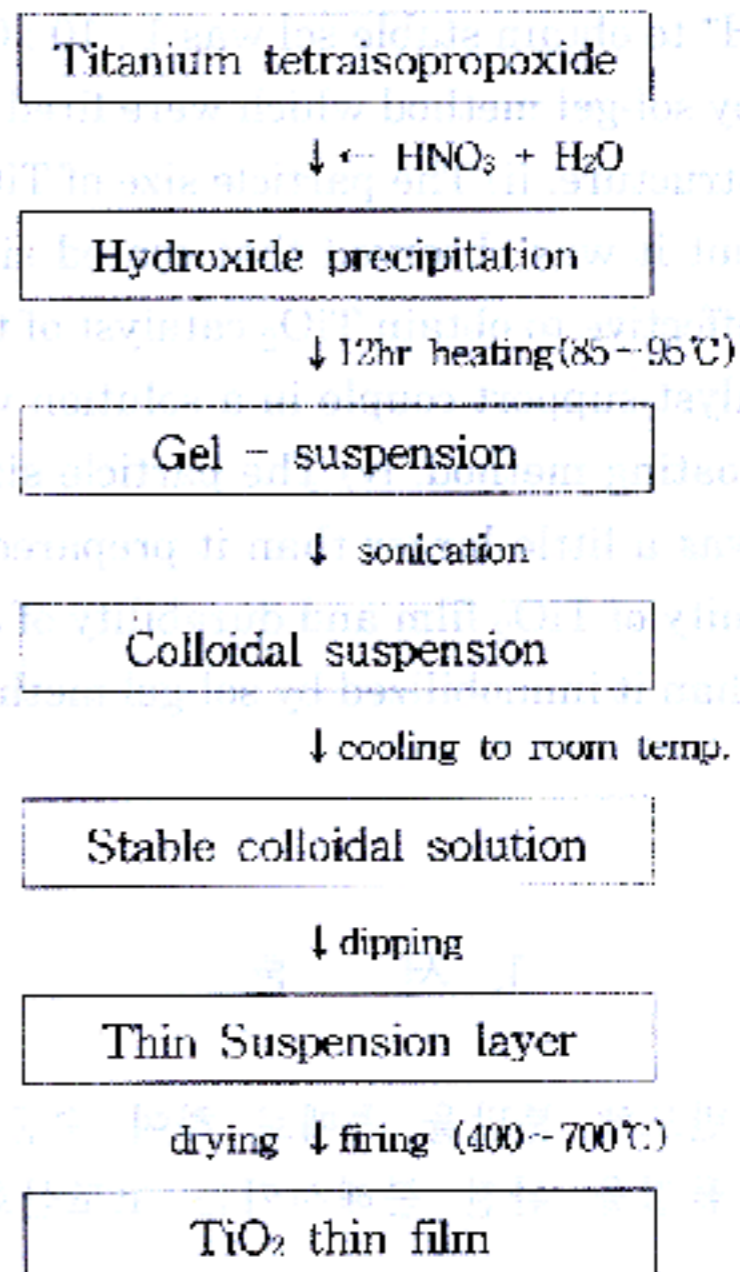


Fig. 1. 졸-겔법에 의한  $TiO_2$  고정화 실험 공정

Table 1. Ti : H<sub>2</sub>O : H<sup>+</sup>의 혼합비

No.	Ti	:	H <sub>2</sub> O	:	H <sup>+</sup>
1	1	:	5	:	0.1
2	1	:	10	:	0.05
3	1	:	10	:	0.1

라서 sol 생성시 충분한 가수분해와 담체위에 건조시 촉매의 부착성을 높이기 위하여 Table 1와 같이 시약의 비를 조정하여 적절한 침도를 유지하도록 하였다. 촉매를 고정화할 담체는 stainless steel(SS 304)평판으로서 촉매를 담지시키기 전에 유기오염물질을 제거하기 위하여 500°C에서 열처리하였다. 그 다음 sol에 천천히 담지시킨 후 상온에서 10시간 동안 건조시킨 다음 고온에서 소성하여 촉매를 고정시켰다. 또한 유기물 제거에 유리한 anatase형 결정구조를 유도하기 위하여 소성온도를 400~700°C의 범위에서 고찰하였다. 소성시 소성온도는 3°C/min의 속도로 증가시켰으며, 일정 소성온도에서 2시간 동안 유지시켰다.

2. 분말 코팅법(powder coating method)

TiO<sub>2</sub>분말을 sodium silicate용액과 3차 증류수에 용해시킨 다음 stainless steel 평판에 고정화하는 분말 코팅법의 개략적인 공정도는 Fig. 2와 같다. 사용된 TiO<sub>2</sub>(Degussa P25)는 BET 표면적 50 ± 15m<sup>2</sup>/g이고, 입자의 평균 직경은 30nm이며, 주로 anatase형이다. 이

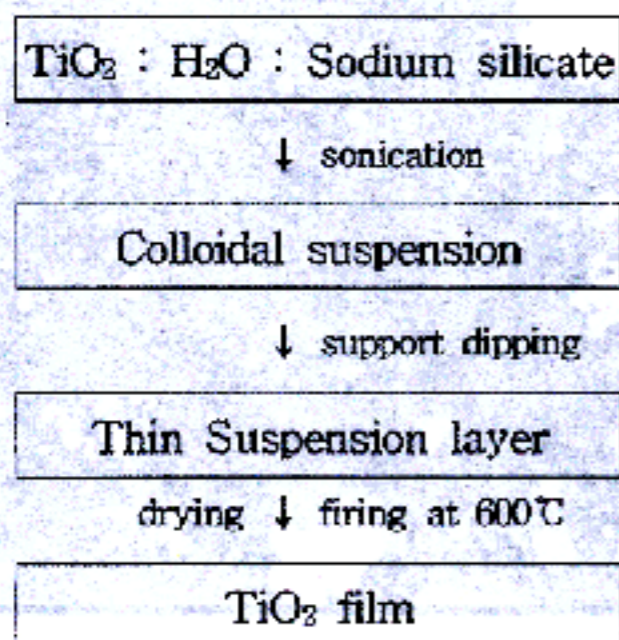


Fig. 2. 분말 코팅법에 의한 TiO<sub>2</sub> 고정화 실험 공정

TiO<sub>2</sub> 분말 2g과 3차 증류수 15g 그리고 sodium silicate 용액 10g을 완전 혼합시킨 후 2시간 동안 sonication 시킨다. Sonication 시킨 용액은 침지코팅법을 이용하여 stainless steel 금속을 침지시킨 다음 상온에서 10시간 동안 건조시키고, 이것을 고온 건조로에서 소성하였다. 소성온도는 3°C/min의 속도로 증가시켜 600°C에서 행하였으며, 주어진 온도에서 2시간 동안 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

졸-겔법(sol-gel method, Anderson등)<sup>3)</sup>과 분말 코팅법(powder coating method, Tanaka등)<sup>4)</sup>의 두가지 고정화 방법으로 촉매를 고정화한 후, 전자주사현미경(SEM)을 통해 TiO<sub>2</sub> 촉매의 도포상태 및 입자크기를 분석하고, X-ray 회절분석법(XRD)으로 결정구조를 확인하였으며, 수체내에서의 촉매의 내구성을 분석하여 정수처리에 적합한 고정화 촉매를 선정하도록 하였다.

1. 졸-겔법(sol-gel method)

졸-겔법에 의하여 TiO<sub>2</sub>를 고정화 할 경우 가장 중요한 것은 sol의 안정성과 생성된 TiO<sub>2</sub>의 결정구조이다. 먼저 가수분해 및 담체에 대한 sol의 부착성에 영향을 미치는 sol의 안정성은 Ti의 양에 대한 H<sub>2</sub>O와 H<sup>+</sup>의 비율에 크게 좌우되므로, 이들 비를 달리하여 sol의 안정성을 비교 분석하였다. Table 2은 titanium 양에 대한 H<sub>2</sub>O와 H<sup>+</sup>의 비율에 따른 sol의 안정성을 비교한 것이다. Titanium 양에 대한 H<sub>2</sub>O와 H<sup>+</sup>의 비는 부피비로 산정하였다. 먼저 Ti : H<sub>2</sub>O : H<sup>+</sup>가 1 : 5 : 0.1일 때는 시약들의 용해자체가 어려웠다. 이는 용매역할을 하는 H<sub>2</sub>O에 비해 용질인 Ti의 비가 높기 때문으로 사료된다. 또한 Ti : H<sub>2</sub>O : H<sup>+</sup>가 1 : 10 : 0.05일 경우는 용해상태는 양호하나, 80°C에서의 해교과정을 거친 후 sol이 형성되지 않았다. Sol이 형성되지 않은 것은 titanium tetraisopropoxide 용

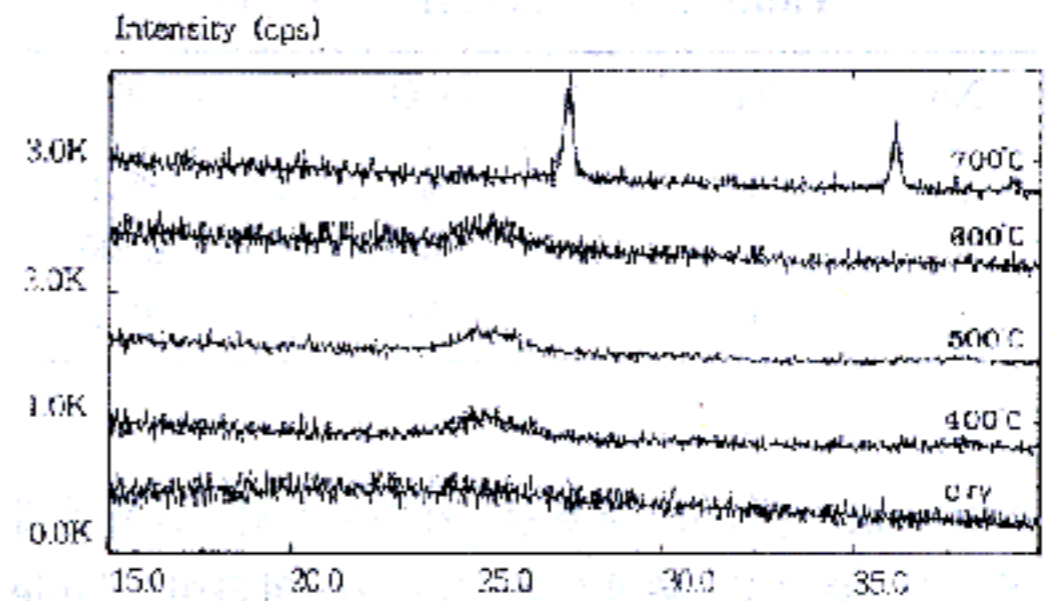
**Table 2.** Ti : H<sub>2</sub>O : H<sup>+</sup>의 혼합비에 따른 TiO<sub>2</sub>졸의 특성

No.	Ti : H <sub>2</sub> O : H <sup>+</sup>	Stability of sol
1	1 : 5 : 0.1	시약이 용해되지 않음
2	1 : 10 : 0.05	가수분해가 일어나지 않아 gel이 형성되지 않음
3	1 : 10 : 0.1	시약의 용해 및 가수분해 sol형성 양호

액과 H<sub>2</sub>O들간의 분자 결합을 끊어주는 역할을 하는 HNO<sub>3</sub>의 H<sup>+</sup>의 비가 상대적으로 낮아 가수분해과정이 제대로 일어나지 않았기 때문으로 판단된다. 마지막으로 Ti : H<sub>2</sub>O : H<sup>+</sup>가 1 : 10 : 0.1로 제조하였을 경우 용해상태 및 건조 과정을 거친 후 형성된 sol은 매우 안정된 상태로 얻을 수 있었다. 따라서 시약들의 용해상태와 sol의 안정성을 고려한 적정 Ti : H<sub>2</sub>O : H<sup>+</sup>비는 1 : 10 : 0.1으로 나타났다. 따라서 소성온도에 따른 결정구조 분석을 위한 실험은 이러한 조건에서 얻어진 sol을 이용하여 수행하였다. TiO<sub>2</sub> 촉매를 입힌 담체는 stainless steel 304(SS 304)로서 원래 은회색을 띄나, 표면에 붙어 있는 유기오염물질을 제거하기 위해 500°C에서 열처리 후 엷은 적갈색으로 변색되었다.

TiO<sub>2</sub> 결정구조는 anatase형과 rutile형으로 구분되며, Carey등<sup>5)</sup>의 연구에서 살펴보면 일반적으로 anatase형이 촉매효과가 월등히 뛰어난 것으로 알려져 있다. 또한 Anderson등<sup>6)</sup>은 TiO<sub>2</sub>의 결정구조가 소성온도의 영향을 많이 받는 것으로 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 anatase형의 결정구조를 얻기 위하여 소성온도를 변화시켜 실험후 XRD 분석을 통해 결정구조를 확인하였다.

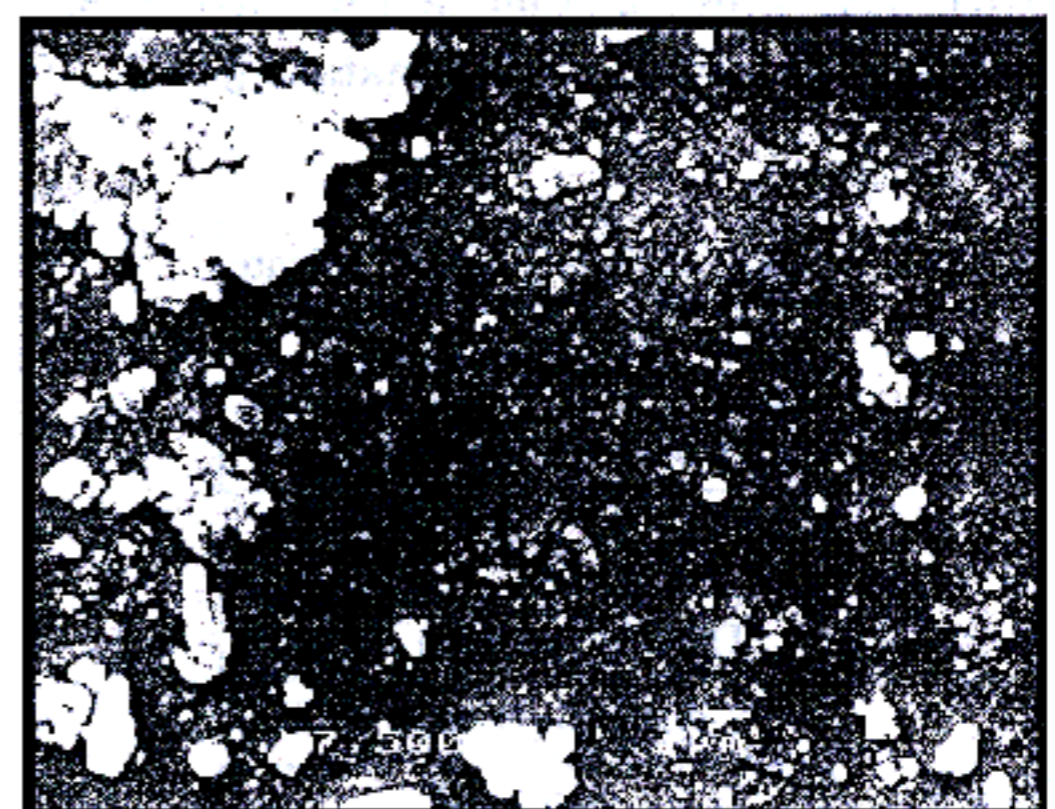
Fig. 3는 졸-겔법에 의하여 TiO<sub>2</sub>를 고정화한 촉매의 결정구조 분석을 위하여 XRD를 분석한 결과이다. 소성온도는 촉매의 제조과정에서 매우 중요한 변수로 소성온도에 따라 결정구조의 형태 및 구성비가 달라지는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 소성온도를 400°C, 500°C, 600°C 그리고 700°C로 변화시켜 실험



**Fig. 3.** 졸-겔법에 의해 고정화된 TiO<sub>2</sub> 막의 XRD 사진

한 결과 소성온도가 올라갈수록 anatase형의 비율이 높아져 정량적인 혼합비율을 측정하지 못하였으나 700°C에서 anatase형이 가장 지배적으로 나타났다. 따라서 anatase형의 비율을 가장 높게 할 수 있는 적정 소성온도는 700°C인 것으로 나타났다.

Fig. 4는 졸-겔법에 의하여 코팅된 TiO<sub>2</sub> 박막의 도포성을 분석하기 위하여 SEM(JEOL, LTD, JSM-5410LV)을 분석한 결과이다. 졸-겔법에 의해 고정화된 촉매의 색깔은 투명하였고, 입자는 sol 형성 과정중 봉침현상으로 인한 1μm이상의 덩어리진 입자를 제외한 나머지 입자들의 크기는 대부분 0.5μm이하로 나타났다.



**Fig. 4.** 졸-겔법에 의해 고정화된 TiO<sub>2</sub> 막의 SEM 사진

그러나 TiO<sub>2</sub> 촉매의 도포상태는 균일하지 않았으며, TiO<sub>2</sub> film의 두께가 너무 얇아 코팅된 촉매의 두께는 측정하지 못하였다.

또한 고정화 촉매의 수체내에서의 내구성을 확인하기 위하여 박막이 입혀진 담체를 증류수를 넣은 삼각 플라스크에 넣었을 때 약 2시간 후부터 박막이 벗겨지는 것을 유안으로 확인할 수 있었다. 따라서 졸-겔법은 박막을 입히는 과정에서는 양호한 결과를 얻을 수 있으나, 수체내에서의 내구성이 떨어지는 것을 알 수 있었다.

2. 분말 코팅법(powder coating method)

Tanaka<sup>4)</sup>등의 분말 코팅법에 의해 고정된 TiO<sub>2</sub> 촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD를 분석한 결과 Fig. 5과 같이 600°C의 소성과정 후 결정구조는 anatase형이 지배적인 것으로 나타나, 사용된 상업용 TiO<sub>2</sub>(Degussa P25, anatase형)촉매의 결정구조에서 큰 차이가 일어나지 않은 것을 알 수 있었다.

Fig. 6는 분말 코팅법에 의해 고정시킨 TiO<sub>2</sub> 촉매를 SEM으로 분석한 사진이다. 분말 코팅법에 의해 고정화된 TiO<sub>2</sub>막은 일반적으로 졸-겔법에 의한 TiO<sub>2</sub>박막보다 두껍고, 흰색을 띤다. 그리고 코팅된 면의 입자크기는 졸-겔법에 의해 준비된 촉매보다 입자크기는 크나, TiO<sub>2</sub>가 코팅된 면이 매우 고른 것을 알 수 있었다. 담체에 대한 도포성이 좋은 것은 sodium sili-

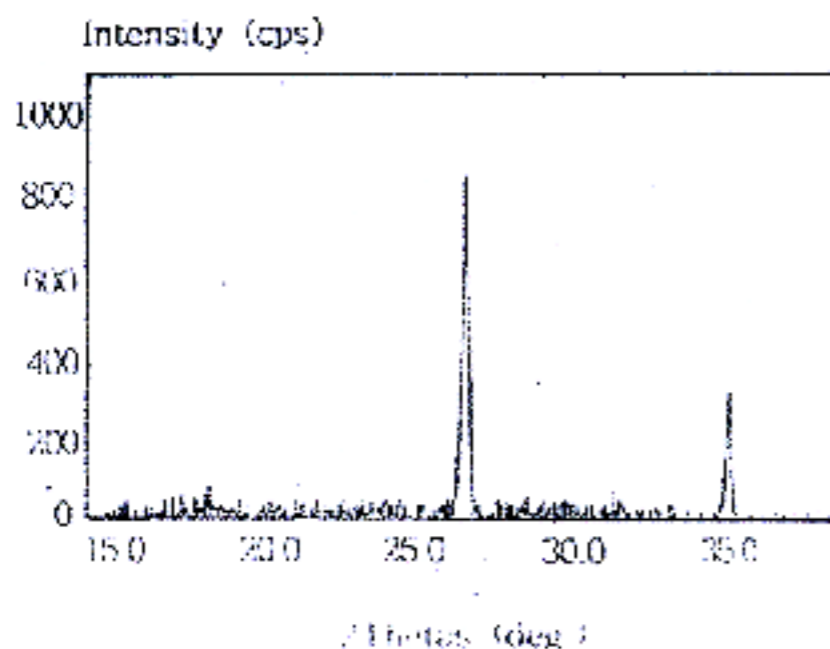


Fig. 5. 분말 코팅법에 의해 고정화된 TiO<sub>2</sub> 막의 XRD 사진

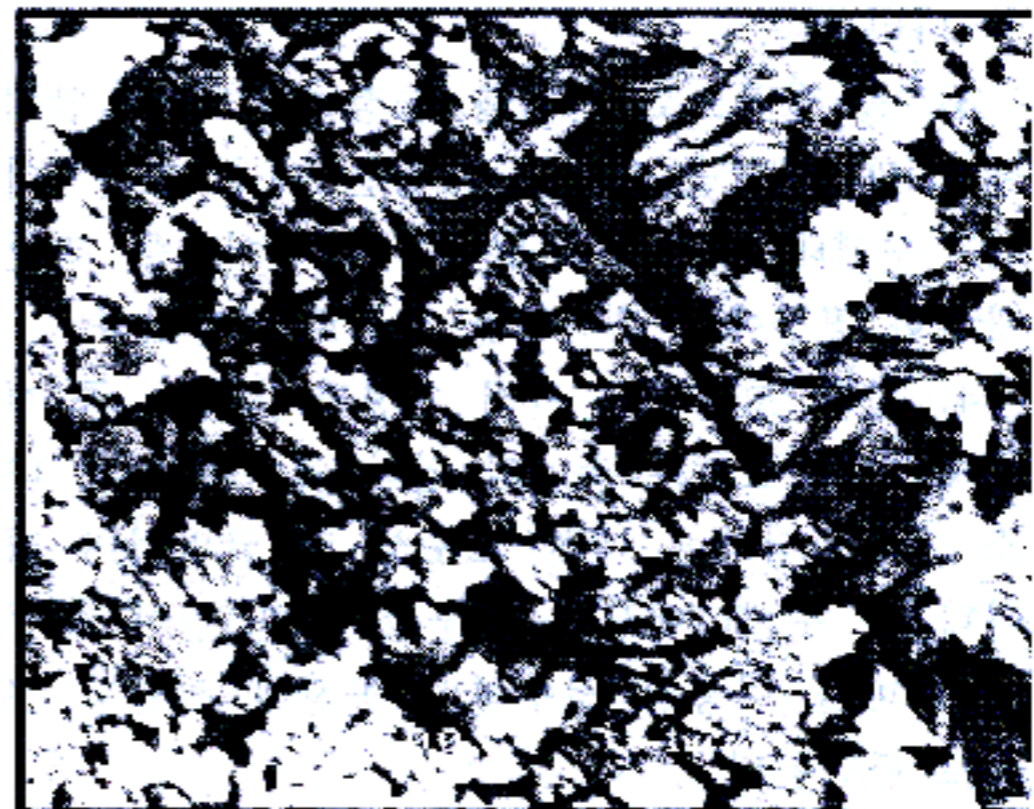


Fig. 6. 분말 코팅법에 의해 고정화된 TiO<sub>2</sub> 막의 SEM 사진

cate 용액의 담체에 대한 부착성이 좋기 때문으로 판단된다. Fig. 6는 TiO<sub>2</sub> 촉매가 코팅된 단면을 살펴보기 위하여 gold coating하여 SEM 분석한 결과로, 사진에서 흰선으로 표시된 것과 같이 TiO<sub>2</sub>가 균일하게 코팅되었으며, 두께는 약 0.115mm로 나타났다.

고정된 TiO<sub>2</sub> film의 내구성을 살펴보기 위하여 졸-겔법과 마찬가지로 증류수를 채운 삼각 플라스크에 넣어 촉매 상태를 살펴 본 결과 촉매의 표면변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

이상의 실험결과를 종합해 볼 때, 촉매를 담체에 고정화하여 정수처리에 이용시, 제조과정이 간단하고, 담체에 대한 촉매의 도포성과 균일성 그리고 내구성이 뛰어난 분말 코팅법으로 고정하는 것이 적합할 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) 졸-겔법으로 TiO<sub>2</sub> 고정화시 안정된 sol을 얻기 위한 Ti : H<sub>2</sub>O : H<sup>+</sup>비는 1 : 10 : 0.1이며, 온도에 따른 결정구조를 XRD로 분석한 결과 700°C에서 소성했을 때 anatase형이 가장 지배적으로 나타났다.

2) 졸-겔법에 의해 고정된 TiO<sub>2</sub> 촉매의 표면을 SEM으로 분석한 결과 입자크기는 대부분 0.5μm이하이나, 코팅면이 균일하지 않은 것으로

로 나타났다.

3) 졸-겔법으로 촉매를 고정화할 경우 담체에 TiO<sub>2</sub> 박막을 입히는 과정은 매우 효과적이거나, 수체내 내구성이 떨어져 정수처리를 위한 광산화 공정에는 부적합한 것으로 나타났다.

4) 분말 코팅법에 의해 고정된 촉매는 졸-겔법에 의한 고정화 촉매의 입자 크기에 비해 다소 크나, 담체에 대한 도포성 및 균일성이 뛰어나고, 수체내에서의 내구성 또한 높아 고정화 촉매를 이용한 정수처리 공정에 적합할 것으로 판단된다.

### 5. 참고문헌

1. 설용건, 이태규, "광촉매에 의한 환경정화", 촉매, 제11권, pp.58-68(1995).
2. Sakata, T., and Kawai, T., "Photosynthesis and photocatalysis with semiconductor powder", In Energy Resource through Photochemistry and Catalysis., M. Gratzel(Ed.), Academic press, Inc., New York, pp.331(1983).
3. Anderson, M. C., Gieselmann, M. J., Xu, Q., "Titania and Alumina Ceramic Membranes", J. Membrane Sci., Vol. 39, pp. 243-258(1988).
4. K. Tanaka, T. Hisanaga and K. Harada, "Photocatalytic degradation compounds in semiconductor suspension with added hydrogen peroxide", New J. Chem., Vol. 13 pp.5-7(1989).
5. Carey, J. H. and Oliver, B. G., "The photochemical Treatment of Wastewater by Ultraviolet Irradiation of Semiconductor", Water Poll. J. Canada, New Series, Vol. 25, No. 2, pp.157-185(1980).
6. 진은주, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).

### 참고 문헌

1. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).
2. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).
3. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).
4. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).
5. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).
6. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).

1. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).
2. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).
3. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).
4. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).
5. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).
6. 김민준, "UV/TiO<sub>2</sub> 공정의 최적화와 영향인자 해석", 석사학위 논문, 강원대학교(1999).

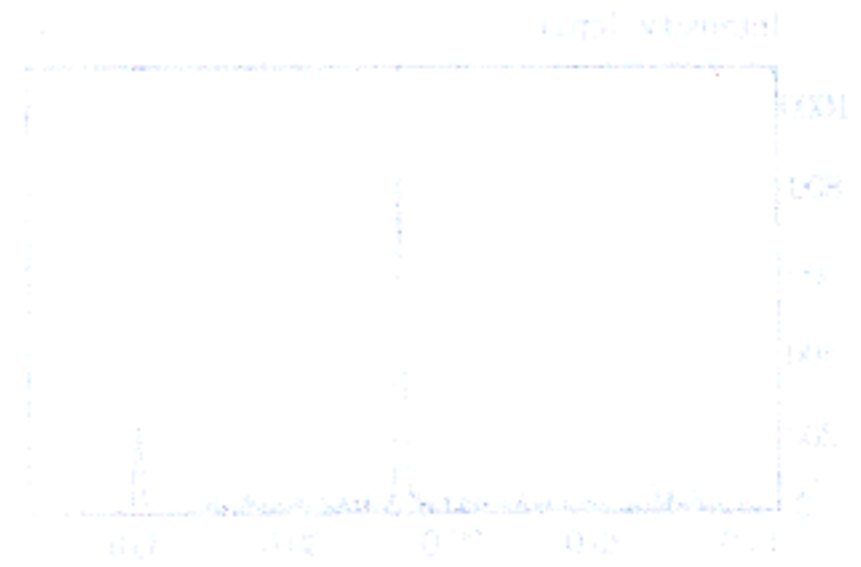


Figure 1. The degradation rate of a pollutant over time under different conditions. The x-axis represents time in minutes (0 to 120), and the y-axis represents the concentration of the pollutant (0 to 100). Three curves are shown: a solid line, a dashed line, and a dotted line. The solid line shows the highest degradation rate, reaching near zero by 120 minutes. The dashed line shows a moderate rate, and the dotted line shows the slowest rate.