

TiO₂ 졸-겔 코팅 막에 의한 Humic Acid의 광분해
-화학적 산화법에 의한 부식산의 분해처리 기술에 관한 연구 (II)-

석상일 · 안복엽 · 서태수 · 이동석*

한국화학연구소 화학소재연구부
*강원대학교 환경공학과

(1999년 12월 20일 접수, 2000년 2월 11일 채택)

The Photocatalytic Degradation of Humic Acid by
TiO₂ Sol-Gel Coating
-Characterization of Humic Acid in the Chemical Oxidation Treatment (II)-

Sang Il Seok · Bok Yeop Ahn · Tae Soo Suh · Dong Seok Rhee*

Korea Research Institute of Chemical Technology
**Department of Environmental Engineering, Kangwon National University*

ABSTRACT

The degradation of humic acid using TiO₂ coatings was studied. TiO₂ coatings were prepared by dip-coating method. Sol solutions for coating were prepared by mixing the gel, which can be produced by the reaction of TiOCl₂ and NH₄OH solution, and hydrogen peroxide solution, and hydrolysis of titanium tetraisopropoxide (TTIP). It was shown from XRD that coatings from sol aged at 100°C for 18h with titanium peroxo solution were crystallized to anatase in the range of temperatures of 25°C to 500°C. In contrast, those coated from TTIP were crystallized to anatase at temperature above 400°C. So the sols originated from TiCl₄ can be applied for not only on the heat-resistance substrates but on the plastic substrates. Thickness and the quality of the films were dependent on the withdrawing speed, the concentration of sol, and the number of coating. The films showed various interference colors depending on the thickness of them. In the case that the films coated 2 times at withdrawing speed of 2.5cm per minute by 0.2M sol, the films had a transparent light blue color with thickness of around 50nm. It was known from the result of photo-degradation by TiO₂ coatings using humic acid that the removal efficiency of COD_{cr} was over 85% after illumination of UV/H₂O₂ for 40min, and that of UV/VIS absorbable materials was over 95%.

Key Words : Titania Sol, Dip-coating, Anatase, Humic Acid, UV/H₂O₂ System

요약문

TiO₂ 코팅매체를 이용한 humic acid의 광분해 특성을 조사하였다. TiO₂ 코팅은 TiOCl₂ 수용액을 암모니아수로 침전시킨 겔을 과산화수소로 용해한 용액 혹은 졸이나 titanium tetra-isopropoxide (TTIP)의 가수분해로부터 제조한 졸을 이용하여 dip-coating법으로 제조하였다. Titanium peroxo 용액을 열처리하여 제조한 졸을 이용한 코팅층은 X-선 회절 분석으로부터 25°C~500°C 온도 범위에서 모두 anatase형 결정구조를 가지고 있었다. 반면에 TTIP의 가수분해로 생성된 졸로부터 만든 코팅막은 400°C 이상에서 anatase의 결정형이 나타났다. 이로부터 titanium peroxo 용액을 열처리하여 제조한 졸은 내열성 및 비내열성 기판에도 결정성 TiO₂ 코팅층을 만들 수 있는 장점이 있다. 코팅막의 두께 및 균일성은 인출속도, 코팅졸의 농도 및 코팅 횟수에 영향을 받았으며, 코팅막의 두께에 따라 다양한 간섭색상을 나타냈다. 0.2M 졸을 이용하여 인출속도 2.5cm/min로 2회 코팅했을 경우, 약 50nm 두께의 투명하면서도 균일한 흐린 남색을 띠는 TiO₂ 코팅막을 얻을 수 있었다. 이상의 방법으로 직경 0.3cm의 유리구슬에 TiO₂ 코팅막을 제조한 후 580cm³의 반응조를 사용하여 UV/H₂O₂ 공정으로 humic acid를 40분 동안 광반응시킨 결과, 초기 시료의 COD_{cr} (40ppm)을 약 85% 이상, 흡광물질을 약 95% 이상 제거하였다.

주제어 : Titania 졸, Dip-coating, Anatase, Humic Acid, UV/H₂O₂ 광분해

1. 서론

광촉매 반응을 이용한 상·하수처리 및 각종 유기 산업폐수 등의 광산화 분해에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.^{1~4)} 광자와 광촉매를 이용한 정수 공정은 광자에너지가 조사된 반도체 표면에서 생성된 OH·과 O₂⁻· 등의 산화력이 큰 라디칼을 이용하여 유기물을 CO₂와 H₂O로 분해하여 제거하는 방법이다.⁵⁾ 광산화반응에 사용하는 광촉매는 SiO₂, ZnO, TiO₂ 등이 있으나 광자에 대한 활성이 비교적 큰 TiO₂가 가장 많이 이용된다. 또한 산화티탄은 광촉매 효과에 의해 항균, 탈취, 방오, 초친수성 등의 기능도 가지고 있어 산업계 전반의 다양한 분야에 적용이 가능하다. 특히 일상에 존재하는 태양광이나 형광등에 의해서도 광촉매 반응을 일으킨다는 점과, 화학적으로 안정하고 내마모성이 우수하다는 점에서 관심이 집중되고 있다. 그러나 실제 적용에 대해서는 아직도 해결해야 할 여러 문제들을 가지고 있다.

일반적으로 광촉매를 이용한 정수공정은 광촉매를 용매에 분산시킨 현탁법과 코팅매질에 고정화하는 방법으로 나눌 수 있다. 수처리에서 현탁법은 광촉매 입자의 효율적인 분산에 의한 접촉표면적의 증

가에 의하여 고정화법보다 유기물의 분해 효율이 우수할 것으로 기대된다. 그러나 현탁법은 광분해 반응이 완료된 후 처리수로부터 광촉매를 회수하는데 상당한 어려움이 있다. 그래서 최근에는 코팅매체에 TiO₂를 고정시켜 이용하는 방법이 많이 연구되고 있다.^{2~5)} 반응조나 코팅매체에 TiO₂ 박막층을 고정화시킬 경우에는 코팅층의 부착강도가 우수하며, 광촉매 효율이 높은 결정구조 및 코팅된 매체의 재질, 형태, 색상 등에 변화를 일으키지 않아야 한다. 특히 고가의 장식품 및 인테리어 등에 코팅하여 광촉매 효능을 부여하고자 할 때에는 코팅 후 코팅막의 투과성이 중요한 요소가 된다. 그리고 TiO₂ 박막층의 표면현상은 초친수성 막의 경우에는 가능한 한 표면에 이물질이 쉽게 제거될 수 있도록 표면이 매끄럽고 치밀한 조직을 가져야 되는 반면, 산화분해형의 경우에는 높은 비표면적을 얻기 위하여 다공적인 특성과 광을 충분히 흡수할 수 있는 충분한 두께를 가지고 있어야 한다.^{6~20)}

본 연구에서는 결정성 졸과 무정형 졸을 이용하여 TiO₂ 층을 유리 매질 위에 코팅하고 코팅층의 특성을 조사하였으며, 코팅 후 열처리한 결정성 TiO₂ 코팅층을 이용하여 humic acid의 광분해 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

TiO₂ 코팅에 따른 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다. TiOCl₂ 용액을 이용한 졸 제조과정은 앞서 보고한 내용⁷⁾과 동일하다. Titanium propoxide의 가수분해에 의한 졸 제조는 H₂O, HNO₃ 및 titanium-tetraisopropoxide (TTIP)를 이용하여 TTIP : H₂O : HNO₃의 몰비를 1 : 2 : 0.08로 하여 최종 농도를 2%(wt/v, TiO₂)로 제조하였다.

유리기판 위의 TiO₂ 코팅은 Fig. 2에 보인 바와 같이 실험실에서 자체 제작한 dip-coating 장치를 사용하였다. Dip-coating 장치는 linear motor를 이용하여 인출속도를 2.5~20cm/min으로 조절이 가능하게 설계하였으며, 1~10회 코팅하였다.

분석용 코팅매체는 3×7cm의 glass slide를 이용하였으며, 코팅하기 전에 초음파 및 chromic acid를 이용하여 코팅매체에 부착된 미량 유기물을 완전히 제거한 후 코팅에 사용하였다. 코팅막은 매번 코팅 후 상온에서 1시간 건조한 후 100℃에서 30분 동안 2차 건조하였으며, XRD 분석을 위하여 상온에서 550℃까지 열처리하였다.

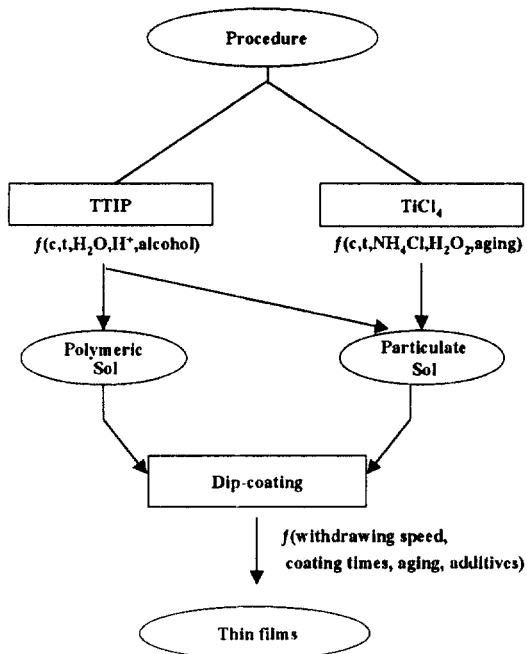


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental procedure.

광 반응장치는 직경 5cm, 높이 30cm의 pyrex 유리관을 이용하여 관 중심부로 파장 254nm를 주파장으로 방출하는 저압수은램프를 장착하여 제작하였다. 광반응은 humic acid (Aldrich제)를 시료로 사용하였으며, 접촉 효율을 향상시키기 위하여 미량 펌프를 이용하여 1000cm³/min의 순환속도로 시료를 순환하였다. 실험에 사용한 광 반응장치의 형태 및 규격을 Fig. 3에 나타내었다.

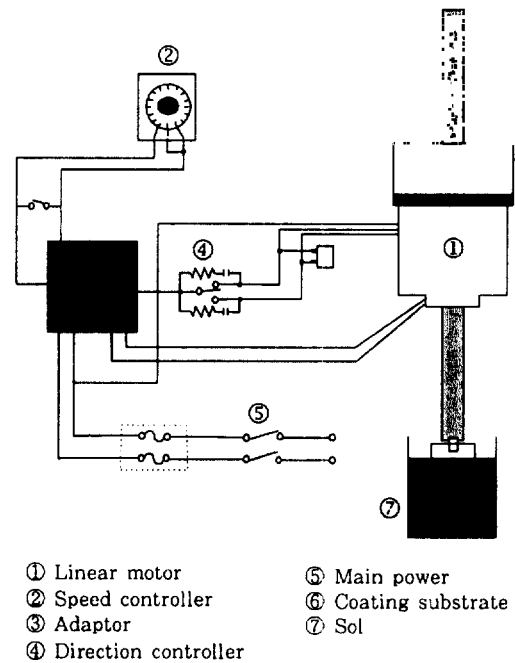


Fig. 2. A schematic diagram of the dip-coating equipment used in this study.

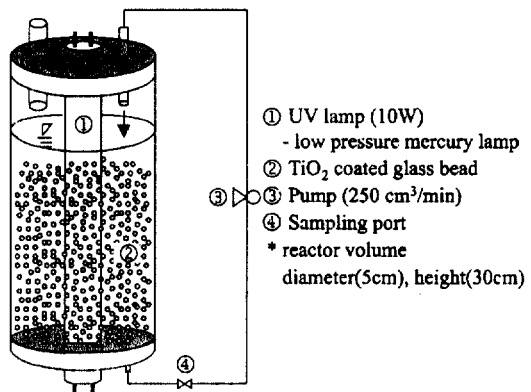


Fig. 3. The photo-reactor packed with glass beads coated by TiO₂ sol.

코팅용액 및 코팅막의 특성은 주사전자 현미경 (Philips XL30S SEM/Phoenix EDS)을 이용하여 표면특성 및 코팅막의 두께를 분석하였다. 코팅막의 결정형은 X-선 회절 분석기(Rigaku제 d/Max-IIIB, $\text{CuK}\alpha_1$)를 이용하여 분석하였으며 코팅막의 투광도는 UV/VIS 분광광도계 (UV2401PC, Shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 코팅막의 부착강도는 대기 및 수용액 상에서의 강도를 측정하였다. 대기조건에서는 cellophane tape법 및 공기를 85cm/s 유속으로 코팅된 표면에 2시간 동안 노출시켰다. 수용액 조건에서는 상온에서 용액의 pH를 6.5 ± 1.5 로 조정 한 후 코팅막을 침수시킨 다음 교반기를 이용하여 300rpm으로 교반을 하였다. 또한 같은 수용액 조건에서 2시간 동안 초음파 처리한 후 코팅막의 탈피 여부를 관찰하였다. 광촉매 반응 전·후 humic acid의 광분해 효율은 COD_{cr} (Chemical Oxygen Demand) 및 UV/VIS 흡광도를 분석하여 검증하였다.

3. 결과 및 고찰

0.2M의 TiOCl_2 용액을 암모니아수로 침전시킨 졸을 과산화수소로 용해하여 제조한 titanium peroxy solution(TPS)의 열처리 시간에 따른 졸의 점도변화를 보면 Fig. 4와 같다. TPS는 100°C 에서 열처리할 경우 열처리 전에는 점도가 4cp(0.2M), 2cp(0.1M)이었으며, 열처리 시간이 증가함에 따라 점도가 점차 감소하여 15시간 이상에서는 약 1.2cp 정도에서 안정화되었다. 이러한 결과는 암모니아 침전물($\text{O}=\text{Ti}(\text{OH})_2$)과 H_2O_2 가 반응하여 생성된 비교적 점성이 큰 $\text{O}=\text{TiO}(\text{OH})(\text{OOH})$ 가 열처리 시간이 증가함에 따라 TiO_2 로 전환되는 것으로 판단된다.⁷⁾ TPS의 시간에 따른 점도 변화에서 예측되는 바와 같이 졸의 열처리 조건에 따라 코팅막의 특성이 다르게 나타났다.

TPS를 100°C 에서 열처리하기 전 및 18시간 열처리한 졸을 이용한 코팅막을 제조한 후 상온 건조한 코팅막의 표면특성을 Fig. 5에 나타내었다. 열처리 전의 TPS에서 유래한 코팅막은 매우 균일하였으며, SEM의 분해능 한계 범위 내에서 입자크기를 판단하기가 어려울 정도의 미세한 입자크기를 가지고 있

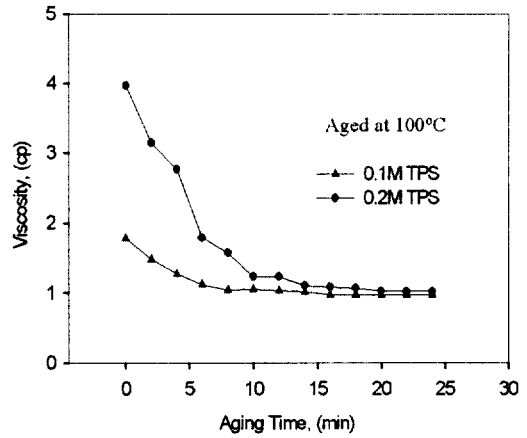


Fig. 4. Viscosity of 0.1M and 0.2M sols aged at 100°C for 24 hours.

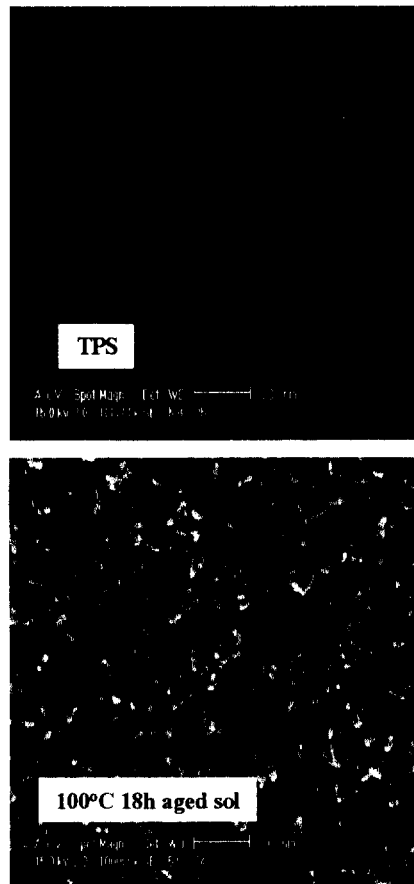


Fig. 5. SEM photographs of surface layer coated using titanium peroxy solution(TPS), and sol made by aging TPS at 100°C for 18 h.

었다. 반면에 18시간 열처리한 졸에서 유래한 코팅 막은 입자들이 비교적 치밀하게 코팅된 형태를 보이고 있으며, 이것은 졸의 입자 특성을 반영하고 있다. 통상 산화분해형 코팅막은 치밀한 특성을 가지는 것보다 다공성을 가지는 것이 유리한데, TPS를 열처리한 졸에서 유래한 졸은 저온에서도 결정형을 가지므로 저온 열처리를 함으로써 다공성을 유지할 수 있다.⁸⁾ 또한 코팅막을 500℃ 이상으로 열처리하면 매우 치밀한 미세구조의 코팅막을 얻을 수 있는 것으로 보고되었다.⁸⁾

코팅막의 두께 및 표면특성은 인출속도, 졸의 농도, 코팅횟수 등의 dip-coating 조건에 따라 다르게 나타났다. 0.2M 농도의 졸을 이용한 코팅막의 인출속도에 따른 두께 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 인출속도가 증가함에 따라 코팅막의 두께는 증가하였으며, 2.5 cm/min 이상이 되면 비교적 불균일한 코팅막이 얻어졌다. 이것은 인출속도가 적정속도 이상 빨라지면 코팅매체 표면에 코팅된 졸이 중력의 작용

에 의해 다시 밑으로 흘러내리는 현상과, 용액의 건조속도에 의한 영향인 것으로 보여진다. 0.2M 농도의 졸을 이용한 코팅막의 코팅횟수에 따른 코팅막의 특성을 Fig. 7에 나타내었다. 코팅횟수를 증가시키면 따라 코팅막의 두께가 증가하였다. 막의 두께가 증가함에 따라 TiO₂의 굴절률의 변화에 의하여 다양한 간섭색상이 관찰되었다.

TiOCl₂ 및 TTIP로부터 제조한 다양한 종류의 졸로부터 제조한 코팅막의 부착강도를 조사한 결과를 요약하면 Table 1과 같다. 일반적으로 코팅막의 접착강도는 코팅후 코팅막의 열처리 온도를 증가시키면 따라 증가시킬 수 있지만,⁸⁾ 코팅막의 다공성도 손상되므로 광분해용 코팅막으로 사용하기 위해서는 바람직하지 않다. 따라서 본 연구에서는 코팅후 열처리하지 않은 상태에서 접착강도를 조사하게 되었다. 여기서 접착강도 실험용 코팅막은 인출속도를 2.5cm/min으로 하여 3회 코팅하였으며, 코팅막을 제조한 후 상온에서 6시간 건조한 후 실험하였다.

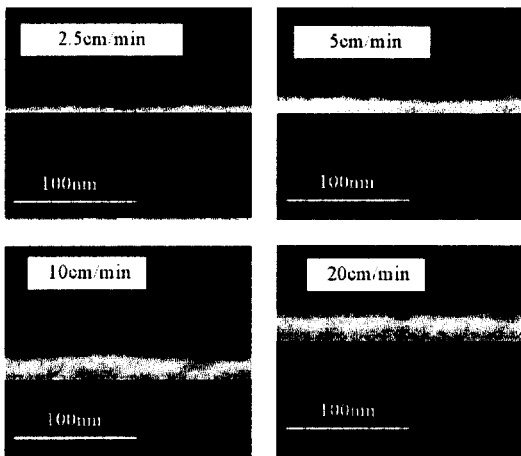


Fig. 6. Dependence of thickness on the withdrawing speed for the 0.2M sol.

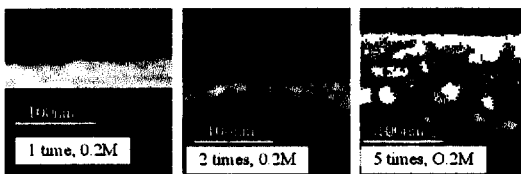


Fig. 7. Dependence of thickness on the number of dip-coating with 0.2M sol.

Table 1. Adhesion strength of TiO₂ thin films against ambient and aqueous conditions dried at 25℃

Sol*	Air	H ₂ O	Cellcphane tape	Ultrasonic (60min)
Sol 1	NP	NP	NP	PP
Sol 2	NP	NP	NP	PP
Sol 3	NP	NP	NP	NP
Sol 4	NP	NP	NP	NP
Sol 5	NP	CP	NP	CP
Sol 6	NP	PP	NP	PP
Sol 7	NP	PP	NP	CP

CP : completely peeled off, PP : partially peeled off, NP : not peeled off

*Sample Description

Sol 1 : TiCl₄/H₂O₂/NH₄OH/H₂O₂, 2% TiO₂, dried at room temperature

Sol 2 : TiCl₄/H₂O₂/NH₄OH/H₂O₂, 2% TiO₂, 18h aged at 100℃

Sol 3 : TiCl₄/EOH, 2% TiO₂

Sol 4 : TTIP/H₂O/HNO₃(mole ratio 1:4:0.08), 2% TiO₂, in EOH base

Sol 5 : TTIP/H₂O/EOH/HNO₃(mole ratio 1:4:0.08), 2% TiO₂, in water base

Sol 6 : TTIP/EOH/HNO₃/H₂O/ACAC, 2% TiO₂

Sol 7 : TTIP/H₂O₂/Citric acid/NaOH, 2% TiO₂

Cellophane tape법 및 공기를 85cm/s 유속으로 코팅된 표면에 2시간 동안 노출시킨 대기조건에서의 실험에서는 코팅막이 탈피되지 않고 비교적 안정하였다. 수용액 조건에서는 상온에서 용액의 pH를 6.5 ± 1.5 로 조정한 후 코팅막을 침수시킨 다음 교반기를 이용하여 300rpm으로 교반시킨 경우에도 대부분 안정하였으나 졸용액 6, 7은 부분적으로 탈피되었으며, 졸용액 5는 완전히 탈피되는 것으로 나타났다. 또한 같은 수용액 조건에서 2시간 동안 초음파 처리한 경우에는 대부분 부분적으로 또는 완전히 탈피되는 현상을 보였으며 졸용액 3, 4는 이 경우에도 비교적 안정한 부착강도를 가지고 있었다.

TiCl₄ 및 TTIP로부터 제조한 코팅막의 결정형의 특성을 고찰하였는데 코팅막의 열처리 온도에 따른 결정형의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 코팅막의 제조 후 상온에서 500°C까지 열처리한 후 XRD를 분석한 결과, TiCl₄로부터 유래한 TPS를 100°C에서 18시간 열처리한 졸을 이용한 코팅막은 상온에서 건조한 경우에도 아나타제(anatase)의 결정형을 가지고 있었다. 반면에 TTIP로부터 제조한 졸은 400°C 이하에서는 무정형(amorphous) 이었으며, 400°C 이상의 고온에서 열처리할 경우에 비로소 아나타제의 결정형이 나타났다. 이상의 결과로 볼 때 TiCl₄에서 제조한 졸은 저온에서도 아나타제의 결정형을 가지므로 내열성 및 비내열성 등의 코팅매체에 제한 없이 다양하게 코팅막을 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

코팅막의 투명성(투광도)에 대한 실험 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 코팅막의 투광도는 두께 0.1cm의 유리기판에 0.2M 졸을 이용하여 2.5cm/min으로 1회 코팅할 경우, 350~650nm의 파장범위에서는 약 60~80%의 투광도를 보였으며, 350nm 이하에서는 투광도가 급격히 감소하여 300nm 이하의 영역에서는 거의 0에 가까운 투광도를 보였다. 코팅횟수가 증가함에 따라 투광도가 감소하였는데 이것은 코팅횟수의 증가에 따라 코팅막의 두께가 증가하기 때문인 것으로 판단되며, 두께의 변화에 따라 TiO₂가 나타내는 굴절률의 변화에 의하여 다양한 간섭색상을 나타내고 있는데 이 현상은 다른 연구자의 결과와 같다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 또한 코팅횟수를 5회 이상 증가시킬 경우에도 약 350nm 이상의 파장영역에서는 비교적 높은 투광도를 가지고 있었으며 코팅매체의 고

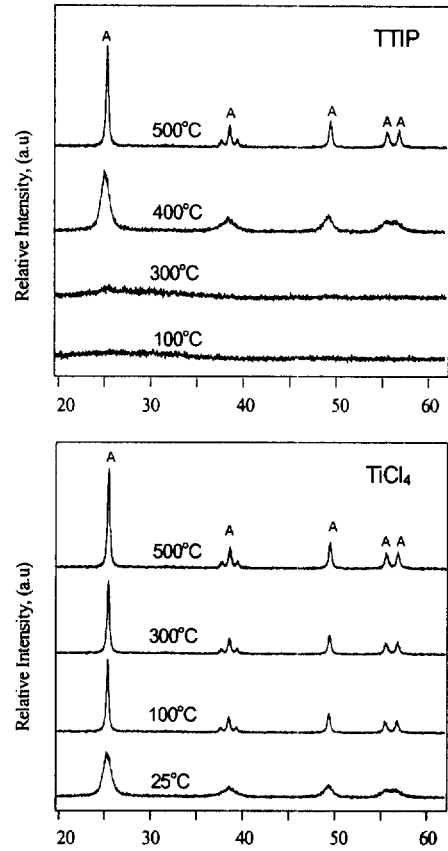


Fig. 8. Crystal formation temperature of TiO₂ thin films coated with the sols made from TTIP and TiCl₄.

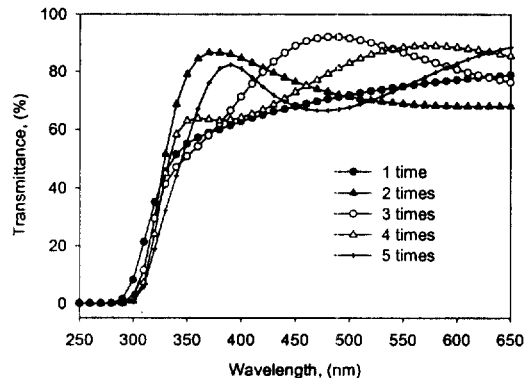


Fig. 9. Transmittance spectra of the films coated on the glass slides with the number of dipping.

유 형태 및 무늬, 색상 등을 잘 나타내고 있었다. TiO₂ 코팅매체 (유리구슬, 직경 0.3cm)를 이용한

humic acid의 광 분해효율을 COD_{cr} 및 UV/VIS 흡광도를 이용하여 검증하였다. Humic acid는 190~900nm에 걸친 파장에서 특수한 흡수파장을 나타내지는 않았다. 전반적으로 가시광선 영역에서는 낮은 흡광도를 나타냈으며 짧은 파장으로 갈수록 증가하는 일관성을 나타냈으며, 농도가 증가함에 따라 각 파장에서의 흡광도가 선형적으로 증가하였다. 또한 흡광도가 감소할수록 humic acid가 나타내는 고유한 자황색의 색상이 줄어들었다. 상수처리에서는 humic acid가 나타내는 이러한 색상의 제거가 수질의 질적인 측면에서 중요한 요소가 된다. 그러므로 흡광도가 줄어든 것은 광반응에 의한 초기 시료의 직접적인 유기물의 감소에 대한 정보는 아니지만, 간접적인 오염물의 제거에 대한 지표가 될 수 있다.

H₂O₂의 첨가량에 따른 humic acid의 흡광도의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 광촉매 반응에 의한 humic acid의 흡광도 변화는 UV 조사시간을 증가 시킴에 따라 점차 감소하였다. 특히 250~600nm 사이의 파장에서 비교적 큰 감소율을 나타냈다. Humic acid의 광촉매 반응에 있어서 H₂O₂ 첨가에 의한 흡광도의 변화를 살펴보면, 350nm 파장에서의 흡광도 감소율을 비교해 볼 때, H₂O₂를 첨가하지 않을 경우에는 초기 흡광도의 약 10%가 감소하는 반면, H₂O₂를 10~30mM 첨가할 경우에는 약 95% 이상이 감소하는 것으로 나타났다. H₂O₂의 첨가에 의한 흡광도 감소율의 증가는 H₂O₂의 첨가에 의해 생성된 OH·의 영향인 것으로 판단된다.

광 조사시간에 따른 COD_{cr}의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. COD_{cr}은 시료내 유기물의 간접적 지표로서 광 반응 전·후 시료의 분해정도를 판단하는데 흔히 사용된다. 시료는 humic acid를 COD_{cr} 40ppm으로 조제하였다. 광 조사시간을 증가시킴에 따라 COD_{cr}은 점차 감소하였다. 80분 UV 조사 후 COD_{cr}의 제거율을 비교해 보면 H₂O₂를 첨가하지 않은 경우에는 약 25%의 감소율을 보였으며, H₂O₂를 10~30mM 첨가한 경우에는 약 85% 이상의 제거율을 보였다. H₂O₂의 첨가에 의한 이러한 COD_{cr} 제거율의 향상은 흡광도 감소율에서와 마찬가지로 H₂O₂의 첨가에 의해 생성된 OH·의 영향인 것으로 판단된다.

일반적으로 반응조 및 램프에 TiO₂를 고정시킨 반응이나 코팅매체를 이용한 유기물의 광산화분해는 현탁 처리법에 비해 효율이 떨어질 것으로 예상된

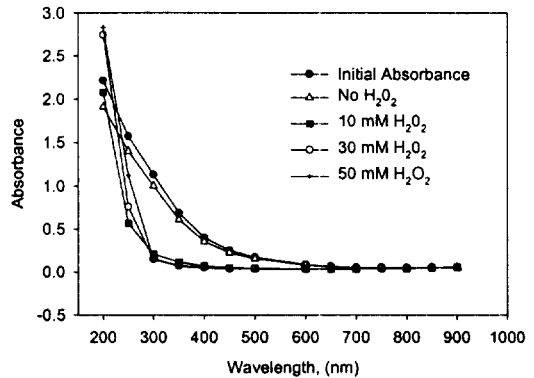


Fig. 10. UV/VIS absorbance of solution after photocatalytic degradation humic acid as a function of UV irradiation time in TiO₂/H₂O₂ system.

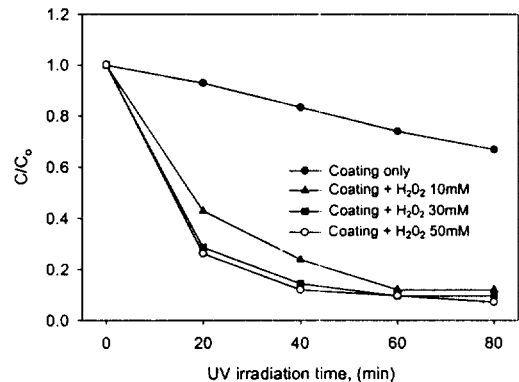


Fig. 11. COD_{cr} of solution after photocatalytic degradation humic acid as a function of UV irradiation time in TiO₂/H₂O₂ system.

다. 그러나 현탁법은 처리수의 광촉매 회수를 위해 여과 혹은 원심분리 등의 후속처리가 필요한데 비해, 코팅촉매를 이용한 광분해 공정은 이러한 불편 없이 비교적 안정적인 처리수를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 코팅매체를 이용한 광 분해공정에서도 여전히 해결해야 할 문제는 있다. Batch형 시스템에서는 시료의 순환으로 인해 비교적 균일한 광반응을 유도할 수 있지만, plug flow 시스템 및 연속식 시스템에서는 균일한 광반응을 유도하기 어렵다. 또한 코팅매체의 광 흡수반응에 의해서 광원에서의 거리에 비례하여 분해효율이 줄어들게 된다. 이러한 관점에서 볼 때 고효율의 광촉매 제조에 대한 연구

와 병행하여 광원과 광촉매 및 시료의 효율적인 접촉반응을 위한 시스템의 연구가 필요할 것이다.

4. 결 론

TiCl₄ 및 TTIP로부터 제조한 졸을 이용하여 코팅막을 제조한 후 25~500℃까지 열처리한 결과, TPS로부터 제조한 코팅막은 상온에서 건조한 경우에도 아나타제의 결정형을 가지고 있었으나, 반면에 TTIP에서 제조한 코팅막은 400℃ 이상에서 아나타제의 결정형이 나타났다. 그러므로 TPS에서 제조한 졸은 코팅 후 상온에서도 아나타제의 결정형을 가지고 있기 때문에 비내열성 및 내열성 기판에 다양하게 적용할 수 있는 장점이 있다. 코팅막의 두께 및 균일성은 인출속도, 코팅졸의 농도 및 코팅횟수에 영향을 받았으며, 코팅막의 두께에 따라 다양한 간섭색상을 나타냈다. 0.2M 졸을 이용하여 인출속도 2.5cm/min로 2회 코팅할 경우 약 50nm의 두께를 가지는 흐린 남색의 균일하고 투명한 TiO₂ 코팅막을 얻을 수 있다. 코팅막은 열처리 없이도 부착강도가 광촉매 분해용으로 사용될 수 있을 만큼 충분히 높았다. 이상의 방법으로 직경 0.3cm의 유리구슬에 TiO₂ 코팅막을 제조한 후 UV/H₂O₂ 공정으로 humic acid를 40분 동안 광 조사시킨 결과, 초기시료 COD_{cr} 40ppm의 약 85% 이상, 흡광물질의 약 95% 이상을 제거할 수 있었으며, 처리 후 처리수로부터 광촉매를 회수하는 번거로움을 해결할 수 있었다.

사 사

공저자 중 이동석은 1998년도 한국학술진흥재단(대학부설연구소과제 : 과제번호-9802006) 연구비 지원에 대하여 감사드린다.

참 고 문 헌

1. Yamashita, H., Ichihashi, Y., Harada, M., Stewart, G., Fox, M. A., Anpo, M., "Photocatalytic Degradation of 1-Octanol on Anchored Titanium Oxide and on TiO₂ Powder Catalysts," *J. Catalysis*, **158**, 97~101(1996).
2. Tanaka, K., Abe, K. and Hisanaga, T., "Photocatalytic Water Treatment on Immobilized TiO₂ Combined with Ozonation," *J. Photochem. photobiol. A: Chem.*, **101**, 85~87(1996).
3. Kim, D. H. and Anderson, M. A., "Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO₂ Thin Film Electrode," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(3), 479~483(1994).
4. Kishimoto, H., Takahama, K., Hashimoto, N., Aoi, Y. and Deki, S., "Photocatalytic Activity of Titanium Oxide Prepared by Liquid Phase Deposition," *J. Mater. Chem.*, **8**(9), 2019~2024(1998).
5. Serpone, N., Lawless, D. and Khairutdinov, R., "Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO₂ Colloidal Sols (Particle Sizes R_p=1.0~13.4nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis," *J. Phys. Chem.*, **99**, 16655~16661(1995).
6. Mikula, M., Brezova, V., Ceppan, M., Path, L. and Karrinsky, L., "Comparison of Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO₂ and P 25 TiO₂ Particles Supported on Commercial Fiberglass Fabric," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 615~616(1995).
7. 석상일, 김미선, 서태수, 광중협, 김효중, "중성 수용액상에서 titania 졸 생성," 한국요업학회지, **36**(11), 1178~1182(1999).
8. Hiromichi Ichinose, Akihiko Kawahara and Hiroak Katsuki, "Preparation of Anatase thin films for photocatalyst from Peroxotitanic Acid Solution and Peroxo-Modified Anatase sol," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 914~917(1996).
9. Makishima, A., Asami, M., and Wada, K., "Preparation of CeO₂-TiO₂ Coatings by the

- Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 321~324(1998).
10. Bischoff, B. L. and Anderson, M. A., "Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase TiO₂," *J. Chem. Mater.*, **7**, 1772~1778(1995).
 11. Moritz, T., Werner, G., Tomandl, G. and Starke, S., "Steric Stabilization of Mixed Sol-powder Suspension," *Key Eng. Mater.*, 132~136, 1711~1714(1997).
 12. Liu, Y. and Claus, R. O., "Blue Light Emitting Nanosized TiO₂ Colloids," *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5273~5274(1997).
 13. Sato, G., Arima, Y., Tanaka, H. and Haraoka, S., Titanium Oxide Sol and Process for Preparation Thereof, U.S Patents 5,403,513(1995).
 14. Ichinose, H., Terasaki, M. and Katsuki, H., "Synthesis of Peroxo-Modified Anatase Sol from Peroxo Titanic Solution," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 715~718(1996).
 15. Suehiro Ohkubo, Kazuhiro Murakami, Hiroyuki Sei, and Gyoichi Nogami, "Photoelectrochemical Properties of Anatase and Rutile Films Prepared by Sol-Gel Method," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(3), 660~663(1994).
 16. Hsieh, Chih-Wen, Anthony S., Chiang, T., Lee Chen-Chung, Yang Sheng-jenn, "Preparation of TiO₂-B₂O₃ Coating by the Sol-Gel Method," *J. Non-Cryst. Solids*, **144**, 53~62(1992).
 17. Mohallem, N. D. S. and Aegerter, M. A., "Multilayer SiO₂ and TiO₂ coatings on glasses by the Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 526~530(1988).
 18. Kozuka, H., Yoko, T., "Preparation of TiO₂ films on self-assembled monolayers by sol-gel method," *J. Thin Solid Films*, **315**, 111~117(1998).
 19. Sakka, S., Kamiya, K., Yoko, Y., "Sol-Gel Preparation and Properties of Fiber and Coating Films," *J. Polym. Prepr.*, **10**(28), 430~431(1987).
 20. Yoko, T., Kamiya, K., Yuasa, A., Tanaka, K., Sakka, S., "Surface Modification of a TiO₂ Film Electrode Prepared by the Sol-Gel Method and its Effect on Photoelectrochemical Behavior," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 483~489(1988).
 21. Atik, M., Zarzycki, J., "Protective TiO₂-SiO₂ Coatings on Stainless Sheets Prepared by Dip-Coating," *J. Mat. Sci.*, **13**, 1301~1304(1994).