

유리알에 코팅된 TiO₂ 박막의 구조 및 광촉매 특성

정지은 · 이창용[†]

공주대학교 환경공학과
(2022년 12월 8일 접수, 2022년 12월 26일 수정, 2022년 12월 27일 채택)

Structural and Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Film Coated Glass Beads

Ji Eun Jeong and Chang-Yong Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea
(Received December 8, 2022; Revised December 26, 2022; Accepted December 27, 2022)

초 록

TiO₂ 졸을 사용하여 유리알 표면에 TiO₂ 코팅한 후 건조 처리한 시료(TB)와 소성한 시료(TBc)를 제조하였다. 이들 시료에 대한 TiO₂ 박막의 특성분석과 메틸렌블루 및 톨루엔의 광분해 실험을 수행하였다. FE-SEM, XPS 및 FTIR 분석 결과, TB 시료의 TiO₂ 박막은 스펀지 폼과 같은 형태이며 무정형 TiO₂와 일부 결정형 TiO₂가 존재하였다. TBc 시료의 TiO₂ 박막에는 결정형 TiO₂가 주로 존재하며 침상형 입자와 미세 입자들이 혼재하였다. TBc 시료(46 mg/g)의 톨루엔 흡착량은 같은 코팅량의 TB 시료 대비 적었으나 톨루엔 분해율은 비슷했다. TB 시료의 경우, TiO₂ 코팅량이 증가함에 따라 톨루엔 분해능이 흡착능에 비해 적게 감소하였다. 이러한 결과는 소성하지 않은 TB 시료는 TiO₂ 코팅량이 증가하면 무정형 텍스처의 비표면적은 감소하는 반면 결정성 입자들의 활성점 감소는 적게 일어나기 때문으로 판단된다.

Abstract

The glass bead surface was coated using a TiO₂ sol, after which dry-treated (TB) and calcined (TBc) samples were prepared. Photocatalytic degradation of methylene blue and toluene, as well as characterization of the TiO₂ thin films, were carried out. The TiO₂ thin film of the TB sample had the same shape as the sponge foam, according to FE-SEM, XPS, and FTIR analyses, and contained both amorphous and crystalline TiO₂. On the other hand, crystalline TiO₂ was mainly present in the TiO₂ thin film of the TBc sample, and needle-shaped particles and tiny ones were mixed. The adsorption capacity for methylene blue and the degradation rate of the TBc sample were less than 10 % compared with those of the TB sample, and the adsorption capacity and degradation rate of the TBc sample decreased similarly as the amount of TiO₂ coating increased. The amount of toluene adsorption for the TBc sample (46 mg/g) was smaller than that of the TB sample with the same coating amount, but the degradation rate was similar. In the case of the TB sample, the degradation rate for toluene decreased less than the adsorption capacity as the amount of TiO₂ coating increased. This result is considered to be because, in the non-calcined TB sample, the active site reduction of the crystalline particles occurred less and the specific surface area of the amorphous texture decreased as the amount of TiO₂ coating increased.

Keywords: Photocatalyst, TiO₂ coating, Thin film, Glass beads

1. 서 론

광촉매/자외선 공정은 강한 산화력을 가진 라디칼을 생성시켜 수증 또는 대기 중의 유기물을 H₂O와 CO₂로 분해하는 공정으로서, 2차 오염물질의 발생없이 효율적으로 유기화합물을 분해할 수 있는 고도산화 처리기술(advanced oxidation process, AOP) 중 하나이다[1,2]. 광촉매 반응은 운전조건에 크게 영향을 받지 않으며, 각종 난분해성 유기물의 높은 분해력과 저농도의 미량 유해물질의 처리가 용이하며, 인

체에 무해성 및 안정성 등의 장점을 가져 수질과 대기오염물질 처리에 적용되고 있다[1,3,4]. 현재까지 광촉매 효과를 나타내는 재료에는 TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, CdS, ZnS 등의 금속화합물과 SrTiO₃, BaTiO₃ 등의 페로브스카이트가 있다. 그 중 TiO₂는 비교적 넓은 밴드 갭 에너지와 강한 산화력으로 높은 광분해 효율을 가지며, 저렴한 가격, 편리한 이용성, 낮은 독성과 장시간 사용에도 화학적으로 안정하기 때문에 다양한 분야에서 연구되고 있다[2,3,5].

광촉매를 이용한 환경오염물질 처리 시에 분말상의 광촉매는 수질 오염물질 처리에서 반응이 완료된 후 광촉매를 분리 및 수거가 어렵다. 또한 기상오염물질 처리에서는 분말상의 광촉매는 비랍 등 외부 영향을 많이 받고, 미세한 분말이 오히려 분진으로 작용하며, 회수에 어려움이 있다는 단점이 있어 광촉매의 실용화 목적으로 광촉매를 박

[†] Corresponding Author: Kongju National University
Department of Environmental Engineering, Cheonan 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9421 e-mail: cylee@kongju.ac.kr

막으로 결정화하여 지지체에 고정화하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[4,6,7]. 일반적으로 광촉매 TiO₂의 고정화를 위한 방법으로 sol-gel, chemical vapor deposition (CVD), layer-by-layer (LBL)법, liquid phase deposition (LPD)법 등이 알려져 있다[3,6]. 이 중 졸겔법은 원료 물질이 액체 상태에서 혼합되므로 고순도의 균질한 박막을 얻을 수 있고, 다양하고 복잡한 표면에 박막을 용이하게 제조할 수 있고, 장치가 간단하다는 장점이 있다[8]. 한편, 지지체에 따라 광촉매 효율에 영향을 줄 수 있기 때문에 적절한 지지체의 선택은 오염물질 처리에 있어서 매우 중요하다[9]. 고체 지지체로서 유리재료는 TiO₂를 코팅한 후 코팅상태, 광촉매 활성 및 광학적 특성을 조사하는데 유용하기 때문에 일반적으로 사용되어왔다. 또한 유리 지지체는 UV 조사에 대한 높은 투명도, TiO₂ 박막에 대한 우수한 접착력, 높은 소성온도에 대한 강한 내성을 가진다[10-11]. 그 중 유리알은 가격이 저렴하고, 분리공정이 가능하며, 자외선이 내부 반사되어 광촉매와 자외선이 상호작용할 수 있는 표면적이 증가되어 광촉매 성능을 향상시키는 이점이 있다.

본 연구에서는 수열반응으로 제조된 TiO₂ 졸을 사용하여 유리알에 코팅하고 건조 처리한 시료와 소성 처리한 시료를 제조하고, 코팅된 TiO₂ 박막의 특성 및 광분해 활성을 비교 고찰하였다. 유리알에 코팅된 TiO₂ 박막의 물리화학적 성질을 알아보기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscope (FE-SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS), BET 표면적 측정, inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) 등을 이용하여 특성분석을 하였다. 광촉매 실험은 메틸렌블루 및 톨루엔을 대상으로 각각 액상 및 기상 반응을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시료

TiO₂ 코팅액은 대정화금에서 구매한 사염화티타늄 수용액에 암모니아 수용액을 첨가하여 얻은 침전물을 과산화수소 수용액에 해교시킨 후 수열반응을 통해 제조하였다. 코팅 지지체로 사용된 Binex 사의 유리알($\phi = 50 \mu\text{m}$, $\rho = 2.6 \text{ g/mL}$) 표면의 전처리를 위해 대정화금에서 구입한 수산화나트륨의 1 M 수용액을 사용하였다. 유리알을 전처리 수용액에 넣고 교반하여 표면 처리하고 증류수로 세척한 후, TiO₂ 코팅액에 유리알을 첨가하여 80 °C에서 2시간 동안 교반하고 100 °C에서 12 시간 건조하였다. 상기 시료를 TB로 표기하였고, 전처리 없이 증류수로 세척한 유리알 시료를 FB로 표기하였다. TB 시료를 500 °C에서 공기로 2 시간 소성한 시료는 TBc로 표기하였다. 분해 반응에 사용한 톨루엔(AR $\geq 99.8\%$)과 메틸렌블루는 각각 삼전화학 과 Wako 사로부터 구매하였다.

2.2. 특성분석

유리알 표면에 코팅된 TiO₂ 박막의 결합 상태를 알아보기 위해 XPS (Shimadzu, Kratos AXIS Nova)와 FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum 100)를 이용하였다. TiO₂ 박막의 결정 모양과 크기를 확인하기 위해 FE-SEM (Carl Zeiss, Sigma 500)을 사용하였으며, TiO₂가 코팅된 유리알 표면의 정성 및 정량 분석을 위해 SEM/EDS (TESCAN, MIRA LMH)을 사용하였다. 또한 유리알에 TiO₂의 코팅량을 확인하기 위해 ICP-MS (Perkin Elmer, NexION 350X)을 이용하였고, ICP 분석 시료의 전처리는 마이크로웨이브 오븐(CEM, Mars 5)을 사용하였다. 유리알 표면에 코팅된 TiO₂ 박막의 비표면적은 유리알에 동일한 조건으로 코팅

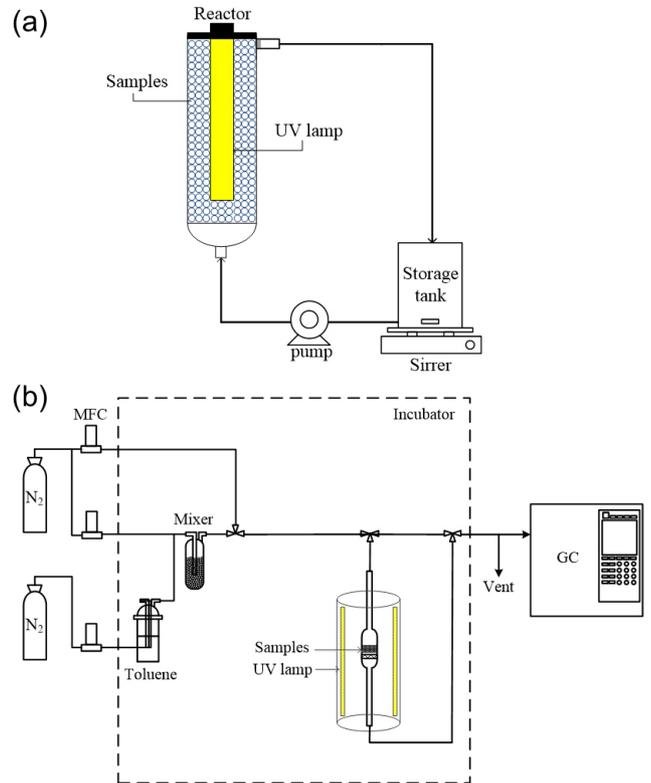


Figure 1. Schematic diagram of experimental setup used for photocatalytic degradation of methylene blue (a) and toluene (b).

하고, 유리판으로부터 TiO₂ 박막을 긁어내어 탈리시키고 얻은 분말을 사용하여 간접적으로 측정하였다. BET 비표면적 측정은 Micromeritics사의 TriStar II 3020을 이용하여 77 K에서 흡착 등온선을 구하고, Brunauer-Emmett-Teller (BET)식을 이용하여 비표면적을 구하였다.

2.3. 광촉매 반응

2.3.1. 메틸렌블루 분해반응

TiO₂가 코팅된 유리알 시료의 메틸렌블루 광분해를 수행하기 위해 광분해 장치를 제작하였으며 Figure 1(a)에 나타냈다. 반응 장치에서 메틸렌블루 용액은 저장 탱크로부터 펌프에 의해 반응기 하단으로 주입되고 상단으로 배출되어 저장되는 순환식 구조이다. 반응기 내 시료 양은 500 g이며 해당 부피는 약 170 cm³였다. 반응기 내부에 장착된 UV 램프는 ‘빛과 자연’사의 double tube germicidal lamp로서 출력은 4 W, 파장은 365 nm이었다. 메틸렌블루 용액의 농도는 TB 시료의 경우 2.5 × 10 및 5.0 × 10² μM, TBc 시료의 경우에는 2.5 × 10 및 5.0 × 10 μM로서 실험 직전에 제조해서 사용하였다. 저장 탱크의 용량은 1 L로서 상온에서 100 rpm으로 교반하였다. 메틸렌블루 용액의 유량은 10, 15, 20 mL/min이었고 공간 속도는 각각 0.06, 0.09, 0.12 min⁻¹이었다. 반응은 총 4 번의 사이클로 수행하였고, 각 사이클마다 새 용액으로 갈아주어 초기 농도로 반응을 진행하였다. 한 사이클은 24 시간이며 반응 시작 9 시간 동안 30 분마다 저장 탱크의 메틸렌블루 용액을 3 mL 채취하여 UV-Vis 분석하였으며, 이후 13 시간이 지난 후에 2 시간 동안 30 분마다 분석하였다. 첫 번째 사이클은 빛의 조사없이 메틸렌블루 용액을 흘려주어 흡착평형 상태를 유도하였다. 두 번째 사이클부터 빛을 조사하여 메틸렌블루 광분해 반응을 수행하였다. UV-Vis 분석은 Shimadzu사의 UV-1800을 이용하였으며, 메틸

렌블루의 흡광도 측정은 665 nm 흡수 피크를 특정하였다.

2.3.2. 톨루엔 분해반응

TiO₂가 코팅된 유리알 시료의 톨루엔 광분해를 수행하기 위한 광분해 장치를 Figure 1(b)에 나타냈다. 반응 장치는 항온기 안에 설치하고 25 °C로 유지하였고, 실험에 사용한 UV 램프는 Sankyo-denki 사의 F4T5BL로서 출력은 4 W, 파장은 352 nm였다. 반응기 내 시료 양은 17 g이며 해당 부피는 약 6.4 cm³였다. MFC를 통해 톨루엔 용액을 통과한 질소는 혼합 챔버에서 순수한 질소와 혼합되어 200 mL/min으로 반응기 상단에 주입되었고, 이 때 톨루엔의 농도는 7 ppm였다. 반응기 내 촉매층을 지나 배출된 혼합 가스는 GC-FID (Shimadzu, GC-2010 Plus)로 분석하였다. 실험은 흡착평형 상태를 유도하기 위해 20 시간 동안 빛의 조사없이 혼합가스를 흘려주었고, 이 후 10 시간 동안 빛을 조사하여 톨루엔 광분해 반응을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리알에 코팅된 TiO₂ 박막의 특성분석

Figure 2는 FB와 TB 시료의 FE-SEM 이미지이며 이들 시료의 EDS 결과를 Table 1에 나타내었다. 유리알 원시료인 FB의 경우, 유리알 표면이 매끈하게 보이나 수산화나트륨으로 전처리하고 TiO₂를 코팅한 TB 시료의 이미지에서 곡률이 큰 유리알 표면에 TiO₂ 입자들이 비교적 고르게 분산되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 수산화나트륨 수용액으로 유리알을 전처리하면 유리알 표면의 실라놀기 밀도의 증가와[12] 관련된다. Table 1의 EDS 분석 결과를 보면, TB 시료는 표면에 형성된 TiO₂ 박막으로 인해 Ti 성분비는 FB 시료에 비해 크게 증가한 반면 유리알의 주성분인 Si의 성분비는 크게 감소하였다. Figure 3은 TB와 TBc 시료를 십만 배와 이십만 배 확대한 FE-SEM 이미지이다. TB 시료의 TiO₂ 박막은 스펀지 폼처럼 많은 구멍이 난 형태를 보이며 침상형 입자들이 불균일하게 분포하고 있다. 반면 TBc 시료의 TiO₂ 박막은 침상형 입자들 사이에 10~15 nm 크기의 미세한 입자들이 가득 차 있는 형태를 보여준다. ICP-MS를 이용하여 TB와 TBc 시료에 코팅된 TiO₂ 양은 각각 9.1와 9.6 mg (TiO₂)/g (bead)로 거의 비슷하였다. TB와 TBc 시료에 코팅된 TiO₂ 양은 유리알 대비 매우 적어 BET 분석이 어려워 동일한 조건으로 유리판에 TiO₂ 코팅한 후 탈리시킨 TiO₂ 분말의 BET 분석 결과를 Table 2에 나타냈다. 코팅 후 100 °C에서 건조한 TiO₂ 분말 시료에 대비 500 °C에서 소성한 분말 시료의 비표면적은 25% 수준으로 감소하였다. 이러한 결과는 TB와 TBc 시료에 코팅된 TiO₂ 박막에서도 유사할 것으로 유추되며, 이는 스펀지 폼과 같은 TiO₂ 박막 구조의 유무와 관련한다고 추측된다.

FB, TB 및 TBc 시료의 Ti 2p 및 O 1s XPS 스펙트럼을 Figure 4에 나타냈다. FB 시료의 Ti 2p 스펙트럼에서는 유리알 자체의 Ti 성분에 기인하여 462.3과 465.8 eV에서 Ti 2p 결합에너지 피크가 약하게 나타났다. 반면 TB 시료에서는 Ti³⁺2p_{1/2} (461.3 eV) 및 Ti⁴⁺2p_{1/2} (465.8 eV)의 결합 피크 이외 459.3 eV에서 Ti⁴⁺2p_{3/2}의 결합 피크가 나타났다 [13,14]. TBc 시료의 경우에는 Ti³⁺2p_{1/2} 결합 피크는 감소하고 Ti⁴⁺2p_{1/2} 및 Ti⁴⁺2p_{3/2} 결합 피크가 증가하였다. 이러한 결과는 TB 시료와 달리 TBc 시료에 코팅된 TiO₂ 입자는 대부분 Ti⁴⁺로만 구성되었음을 의미한다. 한편 O 1s 스펙트럼을 보면, FB 시료에서는 532.8 및 534.9 eV 부근에서 각각 Si-OH 및 Si-O-Si 결합에 기인한 피크를 보여준다. 반면 TB 시료에서는 FB 시료에 비해 532.8 eV 부근의 결합 피크가

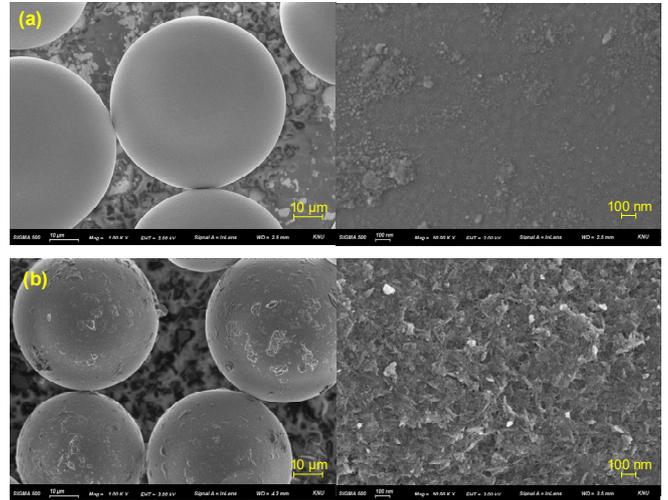


Figure 2. FE-SEM images of FB (a) and TB (b).

Table 1. EDS Analysis Results of FB and TB (At%)

Element	FB	TB
C	16.36	4.79
O	45.32	62.04
Na	7.39	2.41
Si	27.11	5.83
Ca	2.96	1.82
Ti	0.09	22.74
Al	0.77	0.37

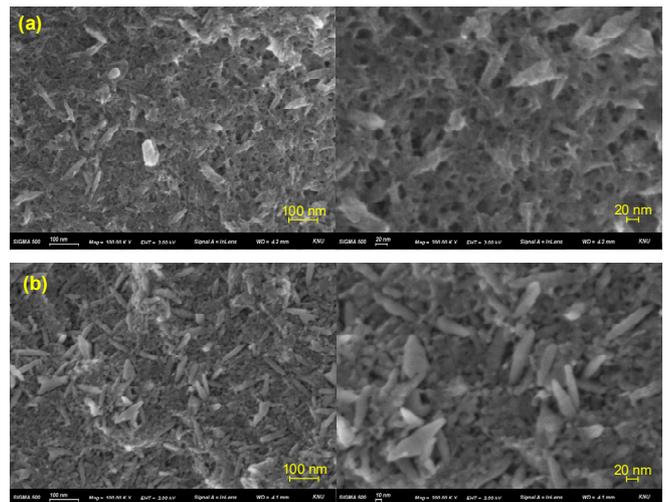


Figure 3. FE-SEM images of TB (a) and TBc (b).

Table 2. BET Areas of Powders Separated from TiO₂ Thin Film Coated on a Glass Plate

	Powder dried at 100 °C	Powder calcined at 500 °C
BET areas / m ² /g	227	54

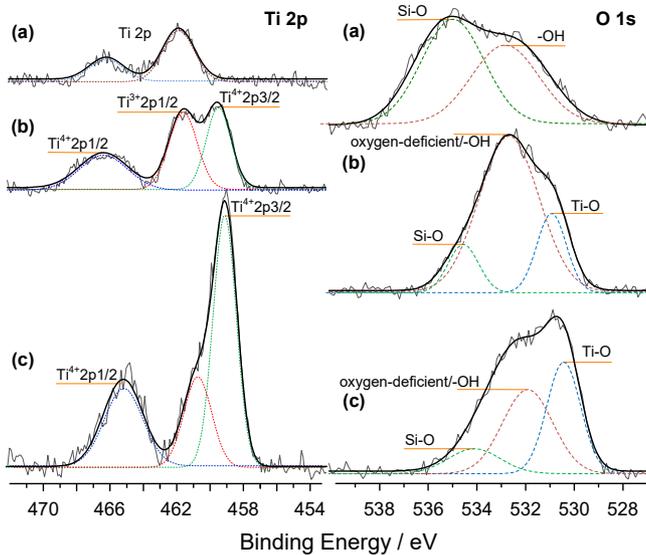


Figure 4. XPS spectra of FB (a), TB (b), and TBc (c).

강하게 나타나는데, 이는 시료 표면에 존재하는 수산화기와 함께 코팅된 TiO₂ 입자에 존재하는 Ti와 O의 배열이 불규칙한 비정질에 기인한 산소 결함에 의한 것으로 판단된다[16,17]. 또한 TB 시료에서는 530.8 eV에서 Ti-O 결합 피크가 나타났다[13,18]. TBc 시료의 경우에는 산소 결함과 관련한 결합 피크는 줄고 Ti-O 결합 피크는 증가했다. Figure 5는 FB, TB 및 TBc 시료의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1020 cm⁻¹에서 나타나는 SiO₂의 Si-O 결합에 기인한 흡수 밴드는 세 시료 중 FE 시료에서 가장 크게 나타났다[19]. 500~900 cm⁻¹에서 나타나는 anatase TiO₂의 O-Ti-O 결합의 신축진동에 기인한 흡수 밴드는 [20] FB 시료에서 매우 작게 나타났다. 반면 TB 시료의 경우 O-Ti-O 결합의 흡수 밴드는 565 cm⁻¹ 부근에서 나타나고, TBc 시료의 경우에는 685 cm⁻¹ 부근에서 세 시료 중 가장 크게 나타났다. 상기한 XPS 및 FTIR 분석 결과로부터 100 °C에서 건조한 TB 시료 표면에 코팅된 TiO₂ 입자는 결정상으로 상전이 하지 못한 무정형 TiO₂가 많이 존재하는 반면, 500 °C에서 소성 처리한 TBc 시료에서는 거의 대부분 TiO₂ 결정으로 존재한다고 볼 수 있다. 이에 따라 Figure 3의 TB 시료와 TBc 시료의 이미지에서 각각 보이는 스폰지 폼과 같은 구조와 10~15 nm 크기의 미세한 입자들은 각각 무정형 TiO₂와 결정성 TiO₂와 관련한다고 추측된다.

3.2. TiO₂가 코팅된 유리알의 유기물 제거 성능 평가

Figure 6은 TB 및 TBc 시료의 액상 유기물의 제거 성능 알아보기 위해 25 μM의 메틸렌블루 제거 실험 결과이다. 무광(light off) 상태에서 TB 시료는 약 8 시간 경과 후 메틸렌블루 흡착이 거의 완료된 반면, TBc 시료는 24 시간 경과 후에도 약 91%에 머물렀다. TB 시료는 조광(light on) 상태에서도 약 8 시간 경과 후 메틸렌블루는 거의 100% 광촉매 분해되었고, 두 번째 및 세 번째 사이클에서도 동일한 결과를 보였다. 하지만, TBc 시료의 경우에는 첫 번째 사이클 24 시간 경과 후 광촉매 분해율은 약 68%에 불과하였고, 두 번째 및 세 번째 사이클에서는 각각 약 52%와 42%로서 사이클이 진행됨에 따라 광촉매 분해율이 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과로부터 TB 시료에 비해 TBc 시료의 메틸렌블루 제거 성능이 낮음을 알 수 있다. Figure 7은 TB 및 TBc 시료에 코팅된 TiO₂의 단위 질량당 흡착능과

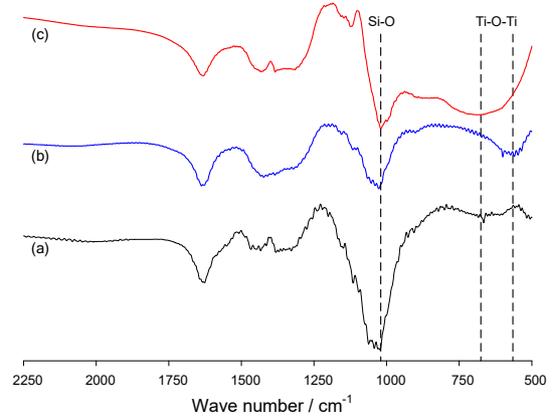


Figure 5. FT-IR spectra of FB (a), TB (b), and TBc (c).

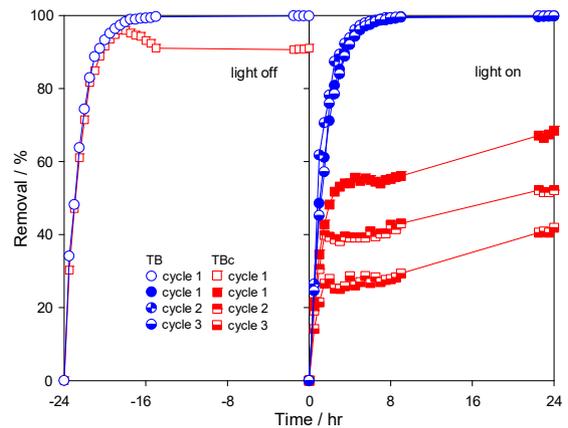


Figure 6. Photocatalytic degradation of methylene blue for TB and TBc. $C_{MB} = 2.5 \times 10 \mu\text{M}$.

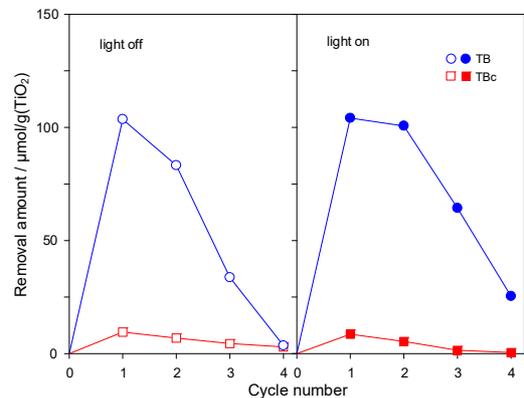


Figure 7. Photodegradation capacity of methylene blue according to the cycle number for TB ($C_{MB} = 5.0 \times 10^2 \mu\text{M}$) and TBc ($C_{MB} = 5.0 \times 10 \mu\text{M}$).

광촉매 분해능을 알아보기 위해, TB 시료는 500 μM, TBc 시료는 50 μM의 메틸렌블루에 대해 흡착 및 광촉매 분해를 각각 4 사이클 실험 결과이다. 흡착의 경우, TB 시료는 첫 번째 사이클은 103.6 μmol/g (TiO₂) 흡착능을 나타낸 이후 거의 선형적으로 감소하였다. TBc 시료는 첫 번째 사이클 흡착능이 9.5 μmol/g (TiO₂)로서 TB 시료에 비해 9.2%에 불과했으며, 이후 흡착능은 선형적으로 감소하였다. Table 3

Table 3. Cumulative Adsorption Amount of Methylene Blue According to the Cycle Number for TB and TBc

Cycle number	μmol/g (TiO ₂)	
	TB	TBc
1	103.6	9.4
2	186.8	16.3
3	220.5	20.7
4	224.0	23.6

Table 4. TiO₂ Loading According to the Coating Number for TBc

Coating number	1	3	5
TiO ₂ loading / mg/g(bead)	9.6	41	46

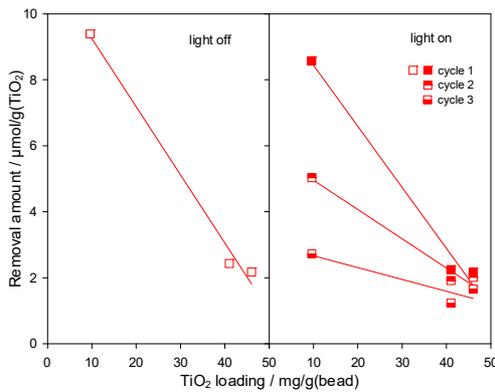


Figure 8. Photodegradation capacity of methylene blue according to TiO₂ loading amount for TBc. C_{MB} = 5.0 × 10 μM.

을 보면 네 번째 사이클 기준 TB 및 TBc 시료의 누적 흡착량은 각각 224와 23.6 μmol/g (TiO₂)으로서 TB 시료가 TBc 시료에 비해 9.5 배 많았다. 이러한 결과는 TB와 TBc 시료의 박막 구조에 의한 비표면적 차이에 기인한다고 볼 수 있다. 한편, 메틸렌블루 광촉매 분해의 경우에는, TB 시료는 두 번째 사이클까지는 100 μmol/g (TiO₂) 이상의 분해능을 나타냈으며 이후 선형적으로 감소하였다. TBc 시료는 첫 번째 사이클 8.6 μmol/g (TiO₂) 이후부터 감소하며 네 번째 사이클에서 분해능은 0.4 μmol/g (TiO₂)에 불과하여 분해능은 TB 시료에 대비 2~10% 정도였다. 이러한 결과는 TBc 시료의 TiO₂ 박막은 광분해 활성이 우수한 결정성 TiO₂가 거의 대부분이지만 비표면적이 상대적으로 작은 반면, TB 시료의 박막에는 결정성 TiO₂가 적지만 박막의 비표면적이 상대적으로 매우 크기 때문으로 판단된다. Figure 8은 코팅수에 의해 TiO₂ 코팅량을 증가시킨(Table 4) TBc 시료의 메틸렌블루 흡착능 및 광촉매 분해능을 나타낸 것이다. 첫 번째 사이클의 경우 TiO₂ 코팅량에 따라 흡착능 및 분해능 모두 선형적으로 감소하였으며, 감소율은 각각 77%, 75%로 비슷하였다. 이러한 결과는 유리알 시료의 TiO₂ 코팅량이 증가하면 시료의 소성 과정에서 무정형 TiO₂ 입자가 상전이 하면서 무정형 TiO₂와 관련된 텍스처의 비표면적이 감소하고, 결정형 TiO₂ 입자가 서로 뭉쳐짐에 따라 활성점이 감소했기 때문이라 생각된다[21]. 또한 사이클 수가 증가하면 분해능의 감소율은 점차 완만해지는 경향을 보여준다.

Figure 9는 TiO₂ 코팅량이 9.6, 41, 46 mg/g (bead)인 TB 시료와 46 mg/g (bead)인 TBc 시료에 대한 톨루엔 제거 실험 결과이다. 무광 상

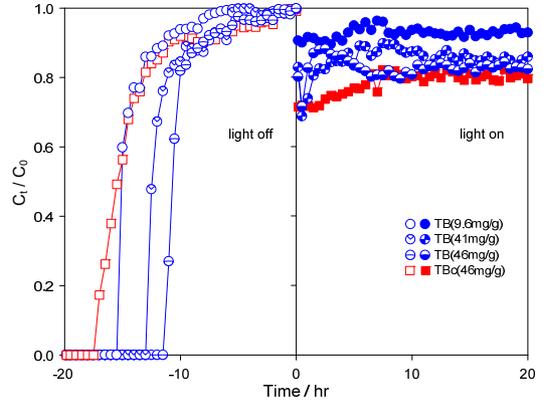


Figure 9. Photocatalytic degradation of toluene for TB and TBc.

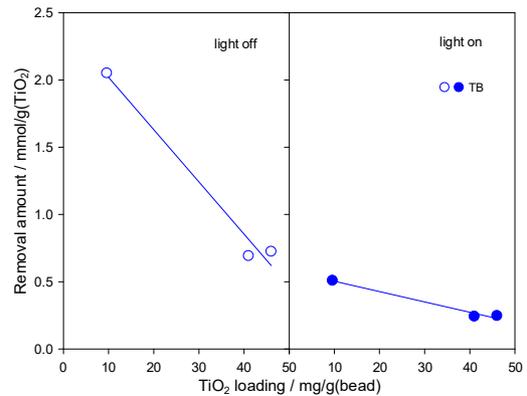


Figure 10. Photodegradation capacity of toluene according to TiO₂ loading amount for TB.

태의 톨루엔 흡착에서 TB 시료의 경우 TiO₂ 코팅량이 증가함에 따라 파과 시간은 4.5, 7.0, 8.8 h로 증가하였다. 반면 TiO₂ 코팅량 46 mg/g (bead)인 TBc 시료의 파과 시간은 2.7 h로서 동일한 코팅량 TB 시료의 30% 정도였다. TB 및 TBc 시료 모두 20 h 경과 후에는 흡착이 거의 완료되었다. 조광 상태에서 톨루엔의 광촉매 분해의 경우, TB 및 TBc 시료 모두 초기 제거율은 반응 3~7 h 동안 점차 감소하다가 반응 10 시간 이후부터 제거율이 일정해졌다. 반응 10 h 이후 평균 제거율은 TB 시료의 코팅량에 따라 7.1%, 14.0%, 17.0%였고 TBc 시료는 17.5%였다. Figure 10은 Figure 9 결과에서 TB 시료의 톨루엔 흡착능 및 광촉매 분해능을 나타낸 것이다. TB 시료의 TiO₂ 코팅량에 따른 톨루엔 흡착능 및 분해능이 감소하는 경향은 Figure 8에 나타난 TBc 시료의 첫 번째 사이클 메틸렌블루 흡착능 및 분해능의 감소 경향과 비슷하다. 하지만 TB 시료에서 톨루엔 흡착능과 분해능의 감소율은 각각 75%, 51%로서 차이를 나타냈다. 이러한 결과는 TB 시료는 무정형과 결정형이 혼재한 구조로 건조과정에서도 코팅량이 증가할수록 무정형 TiO₂ 입자끼리 서로 뭉치면서 비표면적이 감소가 일어나지만, 소성에 의한 활성점의 감소는 상대적으로 덜 일어났기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

TiO₂ 졸을 사용하여 유리알 표면에 TiO₂ 코팅하고 건조 처리한 TB 시료와 소성처리한 TBc 시료에 대해 코팅된 TiO₂ 박막의 특성과 광분

해 활성을 알아보았다. TB 시료에서 TiO₂ 박막은 스펀지 폼과 비슷한 구조로서 침상형 입자들이 불균일하게 분포하는 반면, TBc 시료에서 TiO₂ 박막은 침상형 입자들 사이에 10~15 nm 크기의 미세 입자들이 골고루 분포하였다. XPS 및 FTIR 분석 결과, TB 시료에서 TiO₂ 박막은 무정형이 많이 존재하며 결정형 TiO₂도 일부 존재하는 반면, TBc 시료의 박막에는 무정형 TiO₂가 상전이 하여 대부분 결정형 TiO₂로 존재하였다. 메틸렌블루 흡착량 및 분해율은 두 시료 모두 반응 사이클이 증가함에 따라 감소하였다. TBc 시료의 흡착능 및 분해능은 TB 시료 대비 10% 이하를 나타냈다. 이러한 결과는 TB 시료의 박막은 무정형과 결정형 TiO₂가 혼재한 구조로 비표면적이 상대적으로 크면서 광분해 활성을 가지는 반면, TBc 시료의 TiO₂ 박막은 결정성 TiO₂가 거의 대부분이지만 비표면적이 상대적으로 작기 때문이라고 추측된다. 반면, TBc 시료의 톨루엔 흡착량 및 분해율은 동일한 양의 TiO₂가 코팅된 TB 시료 대비 흡착량은 적었지만 분해율은 비슷했다. 한편, TBc 시료의 TiO₂ 코팅량이 증가하면 메틸렌블루 흡착능과 분해능은 비슷한 감소율을 나타냈지만, TB 시료의 톨루엔 분해율의 감소율은 흡착량의 감소율보다 작았다. 이러한 결과는 건조 처리된 TB 시료에서 TiO₂ 코팅량이 증가는 결정형 입자들의 활성점 감소가 무정형 텍스처의 비표면적의 감소보다 작았고, TBc 시료에서는 소성 과정에서 활성점의 감소와 비표면적이 동시에 감소하기 때문으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2021년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구지원에 의하여 연구되었음.

References

1. S. Lim, T. D. Nguyen-Phan, and E. W. Shin, Effect of heat treatment temperatures on photocatalytic degradation of methylene blue by mesoporous titania, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 60-66 (2010).
2. H. J. Lee, Y. G. Park, S. W. Lee, and J. H. Park, Photocatalytic properties of TiO₂ according to manufacturing method, *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**, 156-161 (2018).
3. H. H. Jung, J. H. Kim, J. Hwang, T. Y. Lim, and D. G. Choi, Fabrication of super hydrophilic TiO₂ thin film by a liquid phase deposition, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **20**, 227-231 (2010).
4. K. H. Kim, Y. B. Kim, S. Y. Lee, J. H. Park, J. Y. Lim, S. C. Jung, Decomposition of formaldehyde using TiO₂ photocatalyst beads by circulating fluidized bed chemical vapor deposition, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**, 688-693 (2008).
5. S. H. Lee and C. Y. Lee, Visible light induced photocatalytic activity of N-doped TiO₂, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 298-302 (2018).
6. J. S. Lee, Y. J. Chae, M. J. Lee, S. Kim, J. Hwang, T. Y. Lim, S. K. Hyun, and J. H. Kim, Fabrication of photocatalyst glass beads coated with TiO₂ thin film by a layer-by-layer process, *Korean J. Mater. Res.*, **22**, 379-383 (2012).
7. D. Wood, S. Shaw, T. Cawte, E. Shanen, and B. V. Heyst, An overview of photocatalyst immobilization methods for air pollution remediation, *Chem. Eng. J.*, **391**, 123490 (2020).
8. R. S. Sonawane, S. G. Hegde, and M. K. Dongrae, Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating, *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 744-750 (2003).

9. H. S. Son, W. H. Yang, H. Y. Kim, S. J. Lee, J. R. Park, and K. D. Zoh, Photocatalytic degradation of benzene in the gas phase using TiO₂ Coated on Ceramic and Glass Bead, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **19**, 57-56 (2003).
10. A. Bouarioua and M. Zerdaoui, Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant, *J. Environ. Chem. Eng.*, **5**, 1565-1574 (2017).
11. V. Vaiano, O. Sacco, D. Sannino, and P. Ciambelli, Nanostructured N-doped TiO₂ coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation, *Appl. Catal. B: Environ.*, **170**, 153-161 (2015).
12. M. Q. Wang, J. Yan, H. P. Cui, and S. G. Du, Low temperature preparation and characterization of TiO₂ nanoparticles coated glass beads by heterogeneous nucleation method, *Mater. Charact.*, **76**, 39-47 (2013).
13. P. C. Bezerra, R. P. Cavalcante, A. Garcia, H. Wender, M. A. Martines, G. A. Casagrande, J. Gimenez, P. Marco, S. C. Oliveira, and A. M. Junior, Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of pure and N-, B-, or Ag- doped TiO₂, *J. Braz. Chem. Soc.*, **28**, 1788-1802 (2017).
14. S. S. Park, Preparation and electrical properties of TiO₂ films prepared by sputtering for a pulse power capacitor, *J. Korean Ceram. Soc.*, **49**, 642-647 (2012).
15. I. Iatsunskyi, M. Kempinski, G. Nowaczyk, M. Jancelewicz, M. Pavlenko, K. Zaleski, and S. Jurga, Structural and XPS studies of Psi/TiO₂ nanocomposites prepared by ALD and Ag-assisted chemical etching, *Appl. Surf. Sci.*, **347**, 777-783 (2015).
16. M. Hannula, H. Ali-Loytty, K. Lahtonen, E. Sarlin, J. Saari, and M. Valden, Improved stability of atomic layer deposited amorphous TiO₂ photoelectrode coatings by thermally induced oxygen defects, *Chem. Mater.*, **30**, 1199-1208 (2018).
17. B. Bharti, S. Kumar, H. N. Lee, and R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci. Rep.*, **6**, 1-12 (2016).
18. T. Jia, J. Zhang, J. Wu, D. Wang, Q. Liu, Y. Qi, B. Hu, P. He, W. Pan, and W. Qi, Synthesis amorphous TiO₂ with oxygen vacancy as carriers transport channels for enhancing photocatalytic activity, *Mater. Lett.*, **265**, 127465 (2020).
19. D. Niznansky and J. L. Rehspringer, Infrared study of SiO₂ sol to gel evolution and gel aging, *J. Non. Cryst. Solids.*, **180**, 191-196 (1995).
20. M. Madani, K. Omri, N. Fattach, A. Ghorbal, and X. Portier, Influence of silica ratio on structural and optical properties of SiO₂/TiO₂ nanocomposites prepared by simple solid-phase reaction, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**, 12977-12983 (2017).
21. Y. G. Park, The effect of TiO₂ film thickness on the photo-degradation of formaldehyde, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **29**, 1243-1250 (2007).

Authors

Ji Eun Jeong; M.Sc., Ph.D. Course, Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; 201402079@smail.kongju.ac.kr

Chang-Yong Lee; Ph.D., Professor; Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea; cylee@kongju.ac.kr