

## TiO<sub>2</sub>광촉매의 고정화에 있어서 silica binder의 첨가영향과 벤젠분해를 위한 촉매제조 최적조건 확립

이병용, 김성욱, 박상혁, 강미숙\*, 정석진  
경희대학교 환경·응용화학부, 경희대학교 산학협력기술연구원\*

### Silica binder addition effect on TiO<sub>2</sub> photocatalyst coating and optimal preparation condition for benzene decomposition

B.Y. Lee, S.W. Kim, S.H. Park, M. Kang\* and S.J. Choung  
The school of environmental chemistry, Kyung Hee University,  
Industrial Liaison Research Institute, Kyung Hee University\*

#### 서론

산업의 발전, 자동차 운행의 급증과 유류 및 유기 용제의 사용 확대에 배출이 증가하고 있는 휘발성 유기화합 물질(VOC)은 인체에 미치는 악영향 이외에도 오존 등 광화학 스모그 원인물질일 뿐 만 아니라 지구온난화와 성층권 오존층 파괴의 원인물질 및 대기 중 악취물질로서 많은 환경적인 문제를 야기한다. 이와 같은 VOC를 제거하는 방법으로 흡착이나 촉매를 이용한 방법, 생물학적 처리방법들이 제시되고 있지만, 흡착능, 촉매활성 및 미생물은 그 처리능력의 한계 때문에 큰 성과를 보이지 못하고 있다. 그러므로 고급 산화 공정(AOP)과 같은 보다 효율적이고 경제적인 VOC제거 방법의 도출이 필요하다. 그 중 광촉매를 이용한 VOC 산화 공정은 다른 VOC 처리 기술에 비해 설치비가 매우 적게 들며, 광촉매에 빛을 쬐어주는 것만으로도 동작이 가능하므로 운전비가 적게 든다. 또한 최종 생성물이 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O등으로 환경에 무해한점 등의 장점을 가지고 있으므로 최근 들어 VOC 제거기술로서 많은 각광을 받고 있다.

그러나 광촉매에 의한 VOC제거방법을 기존의 VOC 제거공정을 대체할만한 공정으로서 사용하려면 광촉매의 고정화 문제를 해결해야만 한다. 이에 본 연구에서는 powder 형태의 광촉매가 가지는 문제점을 해결하고자 광촉매로 사용되는 TiO<sub>2</sub>광촉매를 바인더로서 silica를 사용하여 직접 지지체에 고정화시켜 얻은 광촉매 코팅막의 이용 가능성을 batch 반응기를 이용하여 타진하였다.

#### 실험

지지체에 TiO<sub>2</sub> powder를 직접 고정화시키기 위하여 제조된 Si 바인더를 이용하여 TiO<sub>2</sub> powder solution을 제조하였다.<Fig. 1(a)>. Tetraethyl orthosilicate(99.999% TEOS, Aldrich, USA)와 증류수는 Si 바인더 전구체와 solvent로 사용되었으며, Nitric acid(60%, Yakuri Pure Chemical, Japan)는 혼합물의 가수분해 촉매로 사용되었다.

지지체위에 고정될 TiO<sub>2</sub> powder는 광촉매로서 성능이 검증된 상업용 광촉매인 Degussa의 P-25를 사용하였다. 바인더의 종류로는 산화반응에 의해 분해될 가능성이 있는 유기 바인더는 제외하였으며, 무기 바인더 중에서도 가장 간단하고 효율적인 Silica(Si) 바인더를 이용하였다. Ethyl alcohol anhydrous(99.9%, Ethanol, Carlo Erba, France)와 제조된 Si 바인더를 혼합한 후 상업용 광촉매인 P-25를 첨가하여 약 3시간 이상 stirring 하였다.

TiO<sub>2</sub>/Si 바인더 촉매를 지지체에 코팅할 때 최적의 TiO<sub>2</sub>/Si 바인더 비율을 찾아내고자 TiO<sub>2</sub>와 Si 바인더의 농도를 달리하여 TiO<sub>2</sub> powder solution을 제조하였으며, 이때 solvent인 ethanol의 양은 100ml로 고정하고 Si 바인더와 TiO<sub>2</sub>의 첨가량을 각각 달리하여 세가지 형태의 solution으로 제조 하였다.

제조된 TiO<sub>2</sub> powder solution은 Si 바인더의 양을 고정하고 TiO<sub>2</sub>의 양을 변화시킨 경우와 Si 바인더의 양을 변화시키고 TiO<sub>2</sub>의 양을 고정한 경우, 그리고 TiO<sub>2</sub>와 Si 바인더를 일정한 비율로 고정한 상태에서 각각의 첨가량을 증가시켜 얻었다<Fig. 2>.

제조한 solution은 pyrex stick으로 제작된 지지체에 각각 dip 코팅하였으며, 코팅된 각각의 지지체는 450°C에서 1 시간 동안 소성하였다. 이때의 dipping 속도는 6cm/min로 고정하였다. 또한 TiO<sub>2</sub>/Si 바인더 촉매를 지지체에 코팅한 후 소성온도에 따른 광활성을 검토하기 위하여 소성 온도별로 TiO<sub>2</sub>/Si 바인더 촉매를 제조하였다.

### 결과 및 고찰

지지체위에 Si binder에 의해 고정된 TiO<sub>2</sub>의 결정구조를 파악하고자 XRD 피크를 확인한 결과, 일반적인 Degussa P-25 TiO<sub>2</sub>의 특성 피크를 나타내고 있음을 관찰할 수 있었으며, 이것으로 binder에 의해 TiO<sub>2</sub>가 고정화 될 때 TiO<sub>2</sub>의 결정구조에는 큰 변화 없이 순수한 TiO<sub>2</sub>가 지지체위에 성공적으로 고정되었다고 판단된다. 또한 고정화된 촉매의 morphology를 확인하고자 SEM image 분석을 실시한 결과, Si binder 지지체위에 고정화된 TiO<sub>2</sub>는 전체적으로 균열 없이 고른 분포상태를 보였으며, 첨가되는 TiO<sub>2</sub>의 양이 증가할수록 지지체표면에서의 입자 분포가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

Si binder와 TiO<sub>2</sub>의 혼합 비율에 따라 지지체위에 고정화 되는 TiO<sub>2</sub>의 양을 알아보기 위해 EDX 분석을 수행한 결과 등을 종합해보면, Si binder를 이용한 TiO<sub>2</sub>의 고정화는 TiO<sub>2</sub>가 고정되는 최적의 TiO<sub>2</sub>/Si binder 혼합비율이 존재한다는 것을 알 수 있으며, TiO<sub>2</sub>/Si binder가 0.67 일 때 가장 좋은 광활성을 나타내는 것을 확인하였다. TiO<sub>2</sub>/Si binder의 혼합비율이 최적비율 보다 높거나 낮으면 TiO<sub>2</sub>의 고정화 효율이 감소하는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 또한 TiO<sub>2</sub>/Si binder를 0.67로 고정한 상태에서 지지체위에 고정화되는 TiO<sub>2</sub>의 양을 증가 시키고자 각각의 첨가량을 증가시켜 광활성을 측정한 결과 TiO<sub>2</sub>/Si binder가 0.67의 비율로 혼합되더라도 광활성을 증진하는데 있어서 최적의 첨가량이 존재 한다는 것을 알 수 있었다<Fig. 3>, <Fig. 4>. TiO<sub>2</sub>와 Si 바인더의 비율을 0.67로 고정시킨 상태에서 각각의 첨가량을 늘렸을 경우, 지지체에서의 Ti 농도가 약 25%일때 가장 좋은 광활성을 보이는데 이는 지지체 표면에서 TiO<sub>2</sub>와 Si binder가 1:4로 존재할 경우 광활성을 증진시키는 가장 적절한 Si 첨가 양임을 보여준다<Fig. 5>. 이와 같은 Si의 첨가효과는 촉매 소성시의 높은 온도에서 Si와 TiO<sub>2</sub>의 sintering에 의한 새로운 결정구조의 형성되며 이에 따라 band gap 에너지의 변화가 변화하여 생성되는 전자와 정공 및 재결합 하는 전자와 정공의 경로에 많은 영향을 미치리라고 생각된다.

### 결론

위의 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 분말 형태의 TiO<sub>2</sub>를 Binder를 이용하여 지지체에 고정시키는 것이 VOC와 같은 난분해성 물질의 광분해에 매우 효과적임을 확인 하였다. 둘째로, binder로서 silica를 사용할 경우에는 TiO<sub>2</sub>/Si binder가 약 1:1.5일 경우 가장 효과적인 고정화 비율을 보임을 알 수 있었으며 셋째로 TiO<sub>2</sub>가 고정화되는 지지체에서 Ti: Si의 비율이 약 1:4일 때 최적의 광활성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 마지막으로 Si 첨가로 인하여 광활성의 증진 원인은 TiO<sub>2</sub> 보다 작은 Band-gap 에너지를 가지는 Si 가 TiO<sub>2</sub>의 결정 속에 재배열됨으로 인하여 TiO<sub>2</sub>의 band gap 에너지를 변화시키기 때문인 것으로 사료된다.

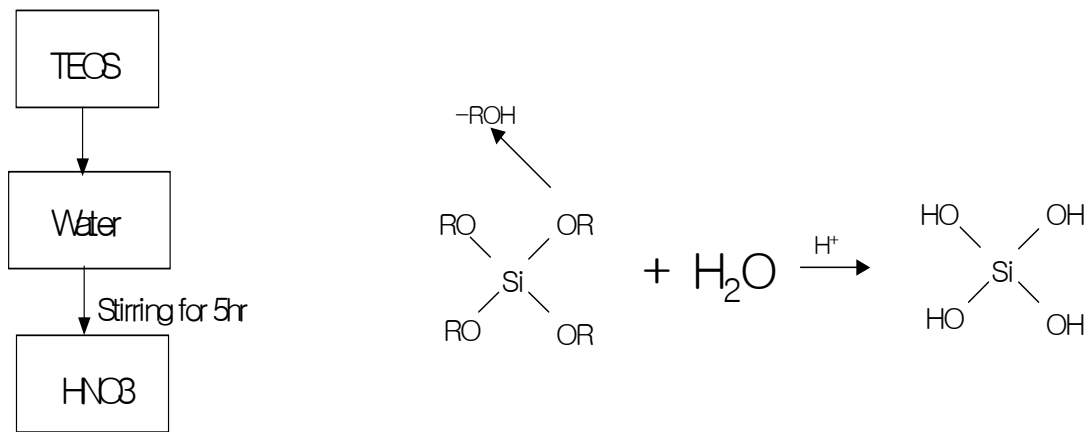


Fig. 1. Preparation of Silica binder : (a) sol-gel method and (b) preparation mechanism

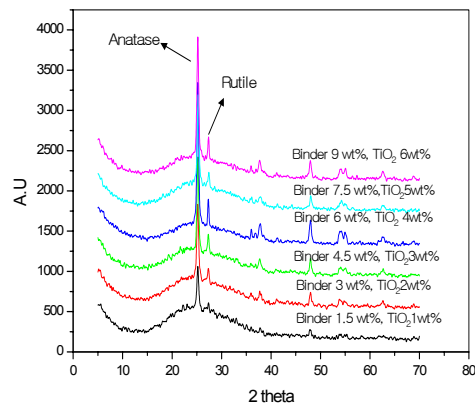


Fig. 2. XRD patterns of TiO<sub>2</sub>/Si binder coated on substrate(Binder increase(1.5~9wt%), TiO<sub>2</sub> increase(1~6wt%))

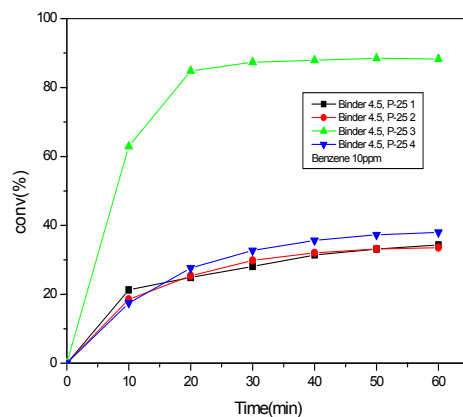


Fig. 3. Photocatalytic activities with TiO<sub>2</sub> amount.(Si binder 4.5 wt%)

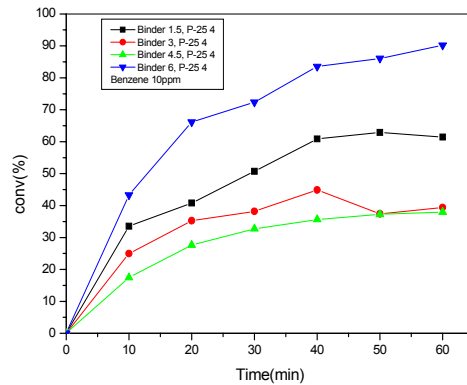


Fig. 4. Photocatalytic activities with Si binder amount. (TiO<sub>2</sub> 4wt%)

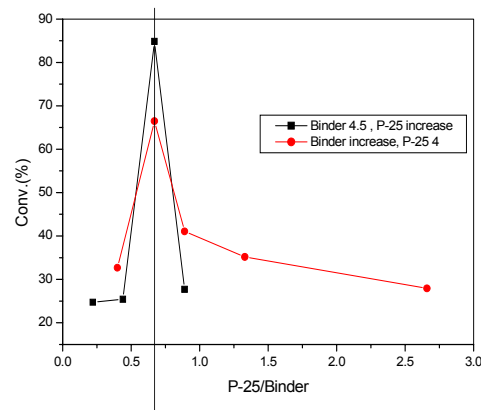


Fig. 5. Relationship between photocatalytic activity and TiO<sub>2</sub>/Si binder ratio.

### 감사의 글

이 과제는 학술진흥재단 중점연구소 과제(KRF-2001-E20007)의 연구비로 진행되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. 김윤신 외, 휘발성 유기화합물질 규제대상설정 및 관리방안에 대한 연구, 한양대학교, (1997)
2. Edmondo Pramauro, Giovanna Brizzolest, etc. Environ. Sci. Technol, 31, 3126-3131, (1997)
4. Teushia Ohno, Michio Mastsuonura, J. of Photochemistry and Photobiology A: chemistry, 117, 143-147, (1998)
5. Tetsuro Noguchi, Akira Fujishima, Environmental Science & Thechnology, Vol. 32, No. 23, (1998)
6. Jose A. Navio, Marta I. Litter, Applied Catalysis A :General 178, 191-203, (1999)