

유기오염물질 처리를 위한 TiO₂ 광촉매 고정 연구

도석주*, 김 참, 이세근, 이성준, 김호영
 대구경북과학기술연구원
 (sjdoh@dgist.ac.kr*)

Immobilization study of TiO₂ photocatalyst for the treatment of organic pollutants

Seok Joo Doh*, Cham Kim, Se Geun Lee, Sung Jun Lee, Ho Young Kim
 Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST)
 (sjdoh@dgist.ac.kr*)

서론

광촉매는 빛을 흡수하여 여기된 전하쌍의 산화 환원력을 이용하여 다양한 화학적 반응을 일으킴으로써, 태양광 에너지 전환, 환경오염 물질 제어, 살균 및 항균, 자정·방오 기능성 코팅제 등에 사용되는 재료이다. 특히 최근에는 광촉매를 폐수의 고도산화에 이용하려는 연구가 진행되었다.[1,2] 고도산화공정은 처리 시간이 짧고, 난분해성 물질의 분해 효율이 높을 뿐만 아니라 2차 오염물질의 발생 가능성이 적으며, 대기/수질/폐기물/토양의 환경 전매체에 적용 가능하다. 특히, 거의 모든 종류의 유기·무기오염물질들을 분해·처리하는 공정 (정수처리, 폐수처리, 침출수 및 지하수 처리, VOC/NO_x 제거, 실내공기 정화, 지속성 환경호르몬 제거 등)에 적용될 수 있다는 점에서 광촉매를 이용한 고도산화기술은 전통적인 수질 및 대기 처리기술을 보완할 수 있는 차세대 환경기술의 핵심이 될 것으로 예측된다.

그러나, 일반적으로 광촉매는 용액에서 슬러리 형태의 파우더 상태로 광반응이 진행되었다. 따라서 광촉매 광반응 후에 정화된 용액으로부터 광촉매를 분리 회수해야 하는 문제점이 발생한다. 이런 문제 점을 해결하기 위하여 광촉매를 유리, 수정, 스테인레스스틸 등에 고정하여 쓰거나,[3] 멤브레인 반응기를 이용하여 회수해서 쓰고자 하는 연구가 이루어져 왔다.[4] 본 연구에서는 광촉매의 분리 회수 문제를 해결하기 위하여, 광촉매의 고정 연구를 진행하였다.

본 연구에서는 스핀코팅을 통하여 광촉매(TiO₂)를 고정하는 연구를 진행하였으며, 최적 스핀코팅 용액 조성 및 최적 코팅 조건(RPM)에 관한 연구를 진행하였다.

본론

1. 실험

Table 1은 스핀코팅 용액의 제조를 위한 용액 조성표를 나타낸 것이다. 먼저 고분자 전구체인 폴리비닐아세테이트(PVAc, 4g)를 에탄올(EtOH, 40ml)에 용해하여 solution 1을 제조하였다. 고분자 전구체 용액은 스핀코팅 용액의 점도를 부여하기 위한 용도이다. TiO₂ 전구체 용액으로는 타이타늄테트라아이소프로포사이드(TTIP, 20g), 아세틱에시드(AC, 10g), 에탄올(EtOH, 20ml)를 혼합하여 solution 2를 제조하였다. 또한 TiO₂ 전구체 용액과 고분자 전구체 용액의 비율을 2:1(solution A), 1:1(solution B), 1:2(solution C), 0:2(solution D)의 비율로 조정하여 스핀코팅 용액을 제조하였다. 스핀코팅 용액 제조 후, Solution A, B, C, D 각각에 대하여 500rpm, 1000rpm, 2000rpm, 3000rpm의 속도로 스핀코팅을 실시하였다. (기판 : 35mm*75mm 유리기판) 코팅 결과 Solution A, B, C는 전체적으로 고르게 코팅이 되었으나, solution D의 경우에는 코팅이 되지 않았다. 이것은 고분자 전구체가 없으면, 스핀

코팅 용액의 점도가 낮아서 코팅이 되지 않는 것으로 이해 될 수 있다. 스핀 코팅 후 고분자 전구체 및 유기용매를 제거하고, TiO₂ 결정상을 얻기 위하여, 500°C에서 30분 동안 열처리를 실시하였다. 완성된 TiO₂ 기판에 대하여, 주사전자현미경 분석(FE-SEM, Hitachi), X선 회절 분석(XRD, D/Max-2500, Rigaku)을 실시하여 결정구조 및 표면구조를 관찰하였다. 또한 고정된 TiO₂ 광촉매의 염료 분해 반응을 조사하기 위하여, 자외선-가시광선 분광 분석(UV-Vis spectroscopy, Varian)을 실시하였다. 염료(C.I : Basic_blue_26)의 초기 농도는 10ppm으로 하였다. 광원은 60W(10W(BLB)*6)의 광원이 사용되었다.

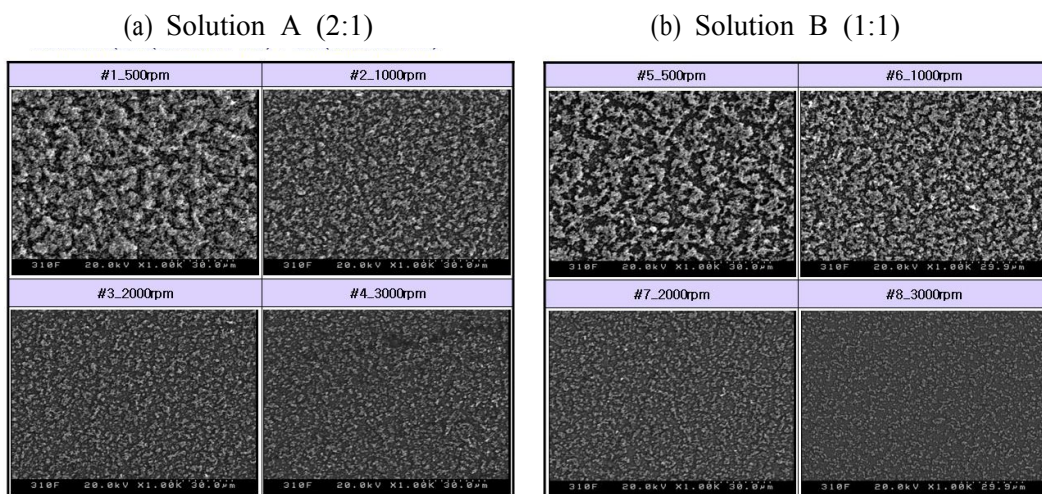
Table. Solution description for the spin coating.

solution 1	EtOH	40ml				
	PVAc	4g				
solution 2	TTIP	20g				
	AC	10g				
	EtOH	20ml				
			solution A	solution B	solution C	solution D
solution 1			20ml	10ml	10ml	0ml
solution 2			10ml	10ml	20ml	20ml

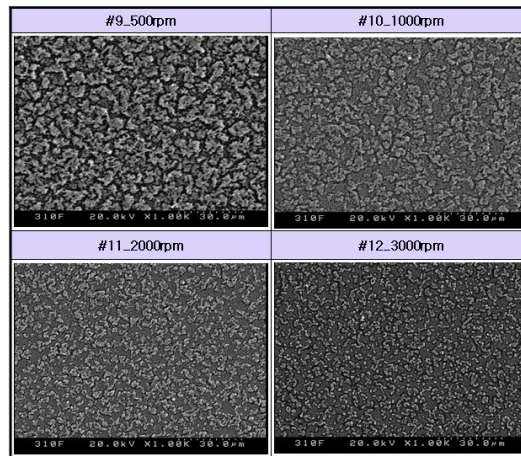
2. 결과 및 토론

Figure 1은 스핀코팅 용액 종류 및 RPM별로 막을 형성하고, 후열처리 한 후 전자현미경으로 표면을 관찰한 사진이다. Figure 1 (a)는 solution A를 RPM 별로 스핀코팅을 진행하고, 500°C에서 30분동안 열처리한 시편의 전자현미경 사진이다. 그림과 같이 500rpm일 때 밀도가 높고 막의 두께가 두꺼운 것으로 관찰되었고, RPM이 증가할수록 밀도 및 막의 두께가 얇아지는 것으로 관찰되었다. 나노입자의 크기는 약 32nm인 것으로 관찰되었으며, RPM에 따라서 입자의 크기 자체는 변하지 않는 것으로 관찰되었다. 또한 두께 및 표면의 형상은 RPM에 따라서 변했으나, 부착정도는 크게 차이가 나지 않았다. Figure 1 (b),(c)는 solution B, C를 RPM 별로 스핀코팅한 후 열처리까지 완료한 시료의 전자현미경 사진이다. RPM에 따른 두께 및 표면 형상의 변화는 solution A와 비슷한 것으로 관찰되었다. XRD 측정결과 스핀코팅 후 열처리 완료한 TiO₂ 광촉매는 스핀코팅 용액 및 속도와 무관하게 Anatase 결정상으로 결정화 된 것으로 관찰되었다. (XRD data not shown)

Fig. 1. FE-SEM images of (a) solution A, (b) solution B, (c) solution C.



(c) Solution C (1:2)



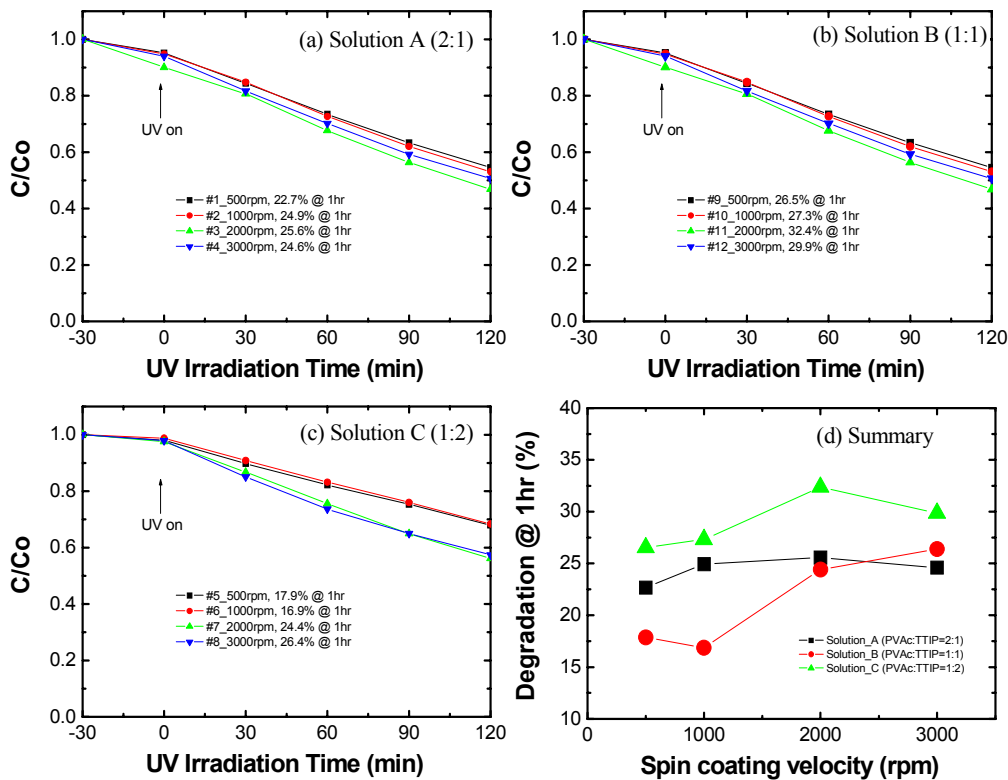
일반적으로 광촉매의 광활성은 비표면적이 증가함에 따라서 증가하는 경향이 있다. 따라서 고정화된 광촉매의 경우에도 표면적이 클수록 광활성이 증가하는 경향이 있다. 그러나 전자현미경 관찰만으로는 표면적 예측이 용이하지 않으며, 직접 광활성을 측정하여 광활성에 최적의 표면적을 가지는 용액의 종류 및 스펀코팅 속도를 확인할 필요가 있다.

Figure 2는 고정화된 광촉매에 대한 용액 종류 및 RPM별 광활성을 측정한 그래프이다. Figure 2의 (a)는 solution A에 대한 RPM별 광활성을 측정한 사진이다. 분해하는 오염물질은 Basic_Blue_26 (BB26) 염료를 사용하였으며, 초기농도는 10ppm으로 하였다. 먼저 35mm*75mm 크기의 광촉매를 염료용액(45ml)에 침지한 후 30분정도 암실에서 교반을 실시하여 초기에 광촉매에 흡착되는 양을 조사하였다. 그리고, UV lamp를 On 한 후 매 30분마다 염료의 농도를 측정하였다. 시간에 따른 염료의 농도는 자외선-가시광선 분광분석(UV-Vis spectroscopy, Varian)을 실시하여 측정하였다. 실험결과 solution A에서는 RPM에 따른 분해 농도의 유의차가 크지 않음을 알 수 있었고, 분해가 최대한으로 이루어지는 rpm은 2000rpm인 것으로 관찰되었다. (1hr에 25.6% 분해)

Figure 2의 (b)는 solution B에 대한 RPM별 광활성을 측정한 사진이다. solution B의 경우에는 PRM이 증가함에 따라서 광활성은 증가하였으며, 분해가 최대한으로 이루어지는 rpm은 3000rpm인 것으로 관찰되었다. (1hr에 26.4% 분해)

Figure 2의 (c)는 solution C에 대한 RPM별 광활성을 측정한 사진이다. solution C의 경우에도 PRM이 증가함에 따라서 광활성은 증가하였으며, 최대 RPM인 3000rpm에서는 오히려 감소하였다. 분해가 최대한으로 이루어지는 RPM은 2000rpm인 것으로 관찰되었다. (1hr에 32.4% 분해) 전술한 바대로 광분해율은 염료의 흡착면적이 최대가 될 수록 그리고, 광의 입사면적이 클 수록 커진다. 따라서 solution C의 경우에는 2000rpm에서 최적의 표면적을 가진 것으로 생각될 수 있다.

본 실험을 통하여 최적의 스펀코팅용액은 solution C이며, 최적 속도는 2000rpm임을 확인하였고, 스펀코팅용액 및 스펀코팅의 속도 조절만으로도 약 20%정도의 광활성을 증가시킬 수 있음을 확인하였다. Figure 2의 (d)는 용액 종류 및 RPM별 광활성을 측정 결과를 요약한 것이다. 전체적으로 비교해보면 광활성은 35%(@1hr) 미만이며, 이는 슬러리 형태의 파우더 광촉매를 이용했을 때보다 매우 낮은 광효율을 나타낸 것이다. 이는 광의 조사면적이 35mm*75mm에 국한되고, 염료에 의해 광이 흡수되므로 고정된 광촉매에 도달하는 광량이 작기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 고정된 광촉매에 도달하는 광량의 증가를 위해서 광반응기의 구조가 최적화 될 필요가 있으며, 광활성이 큰 Degussa P25와 같은 나노입자의 첨가를 통하여 광활성을 증가시킬 필요가 있다.

Fig. 2. Photocatalytic decomposition experiment by immobilized TiO_2 /Glass substrate.

결론

본 연구에서는 스핀코팅을 통하여 광촉매(TiO_2)를 고정하는 연구를 진행하였으며, 최적 스핀코팅 용액 조성 및 최적 코팅 조건(RPM)에 관한 연구를 진행하였다. 연구 결과 최적 스핀코팅 용액은 PVAc 고분자전구체 용액과 TiO_2 전구체 용액의 비율이 1:2인 것이 최적의 광효율을 가지는 것으로 관찰되었다. 분해가 최대한으로 이루어지는 스핀코팅 속도는 2000rpm인 것으로 관찰되었다. (1hr에 32.4% 분해) 향후 광반응기의 구조 및 광활성 증가를 통하여 고도산화공정에 본 광촉매 기판을 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. M. H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions", *J. of Photochem. & Photobio. A* **172**, 89-96 (2005)
2. Y. Chen, K. Wang, L. Lou, "Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO_2 particles under visible light irradiation", *J. of Photochem. & Photobio. A* **163**, 281-287 (2004)
3. M. F. J. Dijkstra, H. Buwalda, A. W. F. de Jong, A. Michorius, J. G. M. A. A. C. M. Winkelman, Beenackers, "Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification", *Chem. Eng. Sci.* **56**, 547-555 (2001)
4. S. Mozia, M. Tomaszewska, A. W. Morawski, "A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water", *Appl. Cata. B: Environmental* **59**, 131-137 (2005)