

솔-젤 법으로 제조한 금속담지 타이타니아 광촉매의 액상반응 특성

하 홍 용, Marc A. Anderson*

한국과학기술 연구원 화공부, 위스콘신대 수질화학부 (미국)*

Photodegradation of Organic Pollutants in Water using Metal-Supported TiO₂ Catalysts Prepared by a Sol-Gel Technique

Heung Yong Ha and Marc A. Anderson *

Division of Chemical Engineering, KIST
Water Chemistry Program, University of Wisconsin - Madison (USA)*

1. 서 론

반도체형 광촉매는 가시광선 또는 자외선에 의해 활성화되어 산화반응을 매개하기 때문에, 이를 이용하면 기상 또는 액상에 존재하는 유기오염물질을 제거하는 것이 가능해진다. 광촉매는 일반적인 촉매와는 달리 상온에서도 반응활성을 갖고 있으며, 반응장치가 간단하고, 소규모로도 사용이 가능한 특징을 갖고 있다. 최근 들어 환경오염문제가 점차 심각해지면서 실내공기 정화, 공장배기가스 중의 유기오염물질 제거, 폐수정화, 음용수의 정화 등의 분야에 광촉매를 이용하려는 노력이 활발히 이루어지고 있다 [1].

광촉매로 사용되는 물질로는 TiO₂, ZnO, ZrO₂, CdS, MoS₂ 등이 있으며, 이들 광촉매는 포화탄화수소, 아로마틱스, 계면활성제, 염료, 살충제, 제초제, 유기산 등의 물질의 제거에 유효한 것으로 알려져있다. 여러가지 광촉매 중에서 가장 많이 이용되고 있는 것은 TiO₂ 인데, 이 물질은 독성이 없고, 물에 용해되지 않으며, 빛에 의한 분해반응이 일어나지 않고, 비교적 값이 저렴한 장점을 갖고 있다. 또한, TiO₂는 미생물 살균기능도 있어서 환경정화용 촉매로 매우 적합한 특성을 갖고 있다 [2]. 그러나, 밴드갭 에너지 (bandgap energy, E_{bg})가 3.2 eV로 비교적 높기 때문에 에너지가 큰 자외선 부근의 빛 ($\lambda \leq 388$ nm)이 요구되는 단점이 있다.

일반적으로 광촉매는 빛의 이용률과 반응속도가 비교적 낮아서 아직까지 상업화 단계에는 이르지 못하고 있는 상태이다. 광촉매의 상업화를 이루기 위해서는 반응활성, 수명, 촉매재생 등과 같은 문제들을 효과적으로 해결하여야 한다.

본 연구에서는 스테인레스 스틸 평판 위에 스펀코팅 및 침지코팅 (dip coating) 법으로 타이타니아 박막을 담지시켜 촉매를 제조하고, 제조된 촉매의 액상반응 활성을 포름산 분해반응을 통해 살펴보았다. 제조된 광촉매의 반응특성을 알아보기 위해 전조시간 (pre-irradiation time), 소결온도, 박막 두께 등의 영향을 살펴보았다.

2. 실험

촉매 제조에 사용된 타이타니아 솔은 타이타늄 이소프로폭사이드와 질

산, 그리고 물의 혼합물을 80°C에서 72시간 동안 교반, 가열하여 합성하였다. 금속 담체로는 스테인레스 스틸 304 (두께 = 2mm, 크기 = 2 x 4 in)를 사용하였으며, 담체의 비교 실험을 위해 산화주석이 코팅되어 있는 유리판 (tin(IV) oxide-covered glass, F.J. Gray & Company)을 사용하였다.

담체에 타이타니아 박막을 스펀코팅하는 데는 PWM spinner system (Headway Research Inc.)을 사용하였고, 침지코팅에는 회전모터를 사용하였다. 담체에 입혀진 젤을 상온에서 3 시간 동안 건조시킨 뒤 고온 건조로에서 소결하였다. 일정 가열속도로 주어진 온도(100 - 600°C)까지 상승시키고 그 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 여러 층의 박막을 입히는 경우에는 위의 과정을 반복하였다.

제조된 타이타니아 촉매는 그림 1과 같은 회분식 반응기를 사용하여 활성을 측정하였다. 반응 장치는 육각형 유리관 반응기, 자외선 전구, 산소 공급라인, 자석교반기 등으로 이루어져 있다. 촉매가 담지된 금속 판은 자외선 전등(General Electric, F15T8.BLB, 15W)으로부터 10.3cm 떨어진 곳에 매달려 있으며, 이곳에서의 자외선의 밝기는 2 mW/cm²였다.

광촉매 반응의 반응물로는 포름산 (formic acid)을 사용하였으며, 반응기 내에 산소를 충분히 불어넣어 수용액 중의 산소 농도가 반응속도에 영향을 미치지 않도록 하였다. 반응기 내의 온도는 상온으로 유지하였으며, 반응이 진행되는 동안 자석교반기로 반응물을 계속 저어주었다. 매시간마다 반응물을 채취하고 유기탄소분석기 (Total organic carbon analyzer, TOC 5000, Shimadzu)로 분석하여 수용액 중의 반응물 농도변화를 측정하였다. 제조된 촉매의 결정구조는 XRD (X-ray diffractometer)를 이용하여 측정하였으며, SEM 을 통해 촉매 박막의 표면 구조를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 스펀코팅법으로 제조한 촉매의 특성

그림 2는 타이타니아 광촉매의 반응활성에 대한 전조시간 (pre-irradiation time)의 영향을 살펴본 것이다. 여기에서 비반응속도(specific reaction rate, R_s)는 단위시간, 단위촉매무게, 단위 반응물 부피 당 분해된 반응물(포름산)의 몰 수를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 전조시간에 따라 반응속도가 증가하다가 약 8 시간 이후에는 거의 변화가 없게 된다. 이러한 현상은 사용된 담체의 종류 (스테인레스 스틸 또는 산화주석이 코팅된 유리)에 관계없이 관찰되었다. 즉, 담지된 타이타니아 촉매로부터 재현성 있는 반응속도를 얻기 위해서는 미리 촉매를 활성화시켜야 함을 알 수 있다. 이러한 현상에 대한 이유는 명확치 않으나, 빛에 의해 촉매 격자 내에 흠집(defect site)이 형성되고 이것이 반응물의 흡착점으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다 [3]. 따라서, 이후에 행해진 실험들에서는 반응속도 측정 전에 미리 8 시간 동안 자외선을 비추어 촉매를 활성화시켰다.

그림 3은 소결온도에 따른 반응속도 변화를 도시한 것으로, 온도 증가에 따라 반응속도가 급격히 감소함을 알 수 있다. 타이타늄 이소프로폭사이드를 사용하여 솔-젤법으로 촉매를 제조한 본 실험에서는 600°C 이하의 전 범위에서 단지 아나타제 상만을 관찰할 수 있었다. 따라서, 촉매의 결정구조가 반응활성을 결정하는 가장 큰 요인으로 작용하는 것 같지는 않다. 한편, 일반적으로 촉매의 비표면적이 크면 촉매와 반응물간의 접촉면

적이 증가되므로써 반응속도가 증가하게 된다. 본 연구에서 제조한 촉매는 담체 위에 박막의 형태로 존재하기 때문에 비표면적을 측정하는 것이 불가능하였다. 본 실험에서와 동일한 방법과 절차를 거쳐 제조한 타이타니아 분말의 분석결과를 보면, 비표면적이 온도 증가에 따라 급격히 감소하여, 100°C에서 약 210 m²/g-cat 이던 것이 소결온도 600°C 에서는 10 m²/g-cat 이하가 되었다. 따라서, 본 실험결과에서 나타난 온도에 따른 비반응속도 (R_a)의 감소는 촉매 비표면적의 감소와 직접적인 관계가 있는 것으로 판단된다 [4].

3.2 침지코팅법으로 제조한 촉매의 특성

침지코팅법은 스프레이코팅법에 비해 장치가 간단하고, 다양한 형태의 담체에 박막을 입힐 수 있으며, 담체의 모든 표면을 동시에 코팅할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 박막의 두께를 일정하게 하기 위해서는 솔의 농도, pH, drawing speed 등과 같은 변수를 잘 조절하여야 하는 어려움이 있다. 본 연구에서는 침지코팅법에 의한 촉매 제조의 가능성을 알아보기 위해 몇 가지 기초적인 실험을 수행하였다.

그림 4는 코팅횟수에 따라 담체에 담지된 촉매량의 변화를 살펴본 것으로, 이 실험에서는 코팅 → 상온 건조 → 코팅 → ... 의 과정을 반복하였다. 이때, 각 솔의 pH와 농도는 표1과 같으며, 당김속도는 0.85cm/min로 일정하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 코팅된 박막의 무게는 솔의 pH에 좌우되었다. pH 1.14인 솔은 반복 코팅시 무게 증가가 매우 적었으나 (약 10% / 회), pH가 3 이상인 나머지 두 솔의 경우에는 코팅 수에 비례하여 담지된 촉매의 무게가 증가하였다. 이것은 pH에 의해 솔 입자 사이의 정전기적 인력이 변화되기 때문이다. 즉, 타이타니아는 등전점 (pH_{ZPC}, zero point of charge)이 pH 6 부근이기 때문에, pH 6에 가까워질수록 입자에 대전된 전하의 양이 감소하여 입자간의 반발력이 감소하게 된다. 따라서, 반복 코팅 시에도 동일한 양의 촉매가 담지된다. 이에 반해 pH가 pH_{ZPC}과 큰 차이가 나면 입자간의 반발력이 증가되어 추가담지량이 적어지는 것이다.

그림 5는 함침횟수 즉, 담지된 촉매층의 수에 따른 반응속도(R_a) 변화를 도시한 것이다. 금속담체의 양쪽 면에 촉매층을 입힌 것과 한쪽 면에만 입힌 것을 비교해 보았다. 반응실험에서는 한쪽 면에만 자외선이 비추어지기 때문에 반대편에 담지되어 있는 촉매는 반응에 참가하지 못한다. 그림에서 보면 코팅 횟수에 따라 비반응속도(R_a)가 급격히 감소된다. 첫 번째 촉매층의 반응속도는 매우 높아서 한 면에만 촉매층을 입힌 경우보다 약 2배 정도의 반응속도를 보였다. 그러나, 촉매층의 수가 증가되면서 두 촉매층의 차이가 거의 없어졌다. 이상과 같은 결과는 반대편에 담지된 촉매가 반응에 참가함을 의미하는 것이다. 즉, 반대 면에는 자외선이 비추어지지 않기 때문에 촉매 자체가 활성을 갖지는 못하나, 앞면의 촉매층에서 생성된 전자(electron)가 전기전도성이 있는 금속담체를 통해 반대편으로 이동되면 hole-electron 재결합이 방지되어 결국 반응속도를 증가시키게 되는 작용을 하는 것으로 판단된다. 이때, 반대 면에 타이타니아 촉매 층이 얇게 깔려있으면 반응물(H⁺)과 전자 사이의 접촉면적이 증가되는 효과를 나타내는 것이다. 그러나, 타이타니아는 거의 부도체이기 때문에 촉매 층이 두꺼워지면 이러한 효과가 없어져 버리게 된다.

참고문헌

1. R. W. Matthews, in D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, New York, 1993, p.121.
2. C. Wei, W.-Y. Lin, Z. Zainal, E. Williams, K. Zhu, A. P. Kruzic, R. L. Smith and K. Rajeshwar, Environ. Sci. Technol., 28 (1994) 934.
3. J. F. Tanguay, S. L. Suib and R. W. Coughlin, J. Catal., 117 (1989) 335.
4. A. Mills and S. Morris, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 71 (1993) 285.

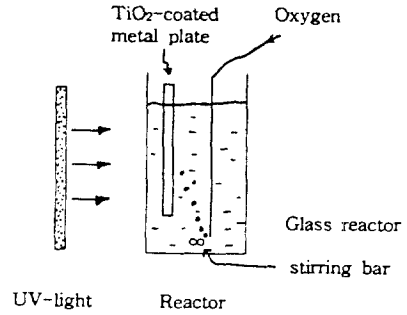


Fig 1. A schematic of the photocatalytic reactor

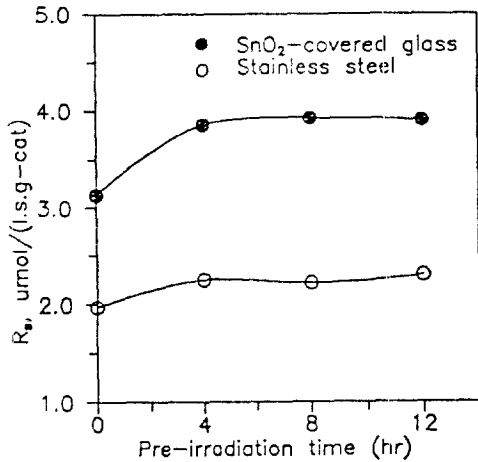


Fig.2 Effect of pre-irradiation time on the reaction rate (Rs) of TiO₂ catalysts.

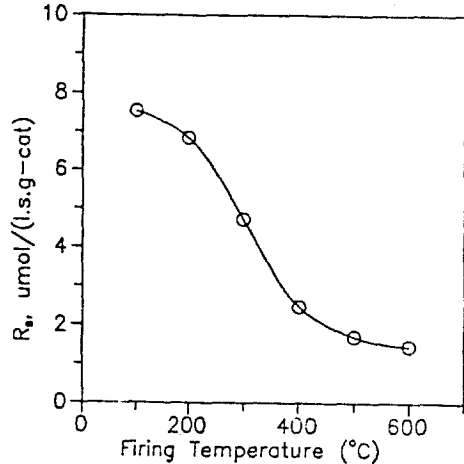


Fig.3 Reaction rates for one layer of catalyst supported on stainless steel.

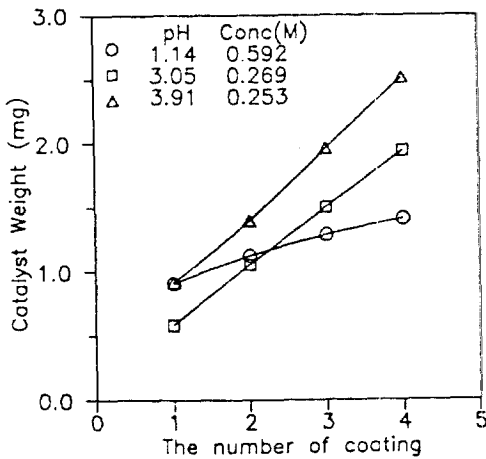


Fig.4 Weight gain with the repetition of coating by a dip-coating method.

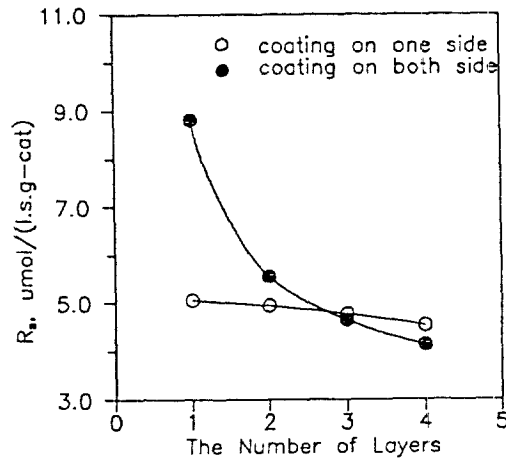


Fig.5 Reaction rate as a function of the number of TiO₂ layers