

솔-젤 법으로 제조한 금속 담지 타이타니아 광촉매의 액상반응 특성

하흥용[†] · Marc A. Anderson*

한국과학기술연구원 화공부

*위스콘신대학교 수질화학부(미국)

(1995년 7월 1일 접수, 1995년 12월 29일 채택)

Photodegradation of Organic Pollutants in Water Using Metal-Supported TiO₂ Catalysts Prepared by Sol-Gel Techniques

Heung Yong Ha[†] and Marc A. Anderson*

Division of Chemical Engineering, KIST

*Water Chemistry Program, University of Wisconsin-Madison, 660 N., Park St., Madison, WI 53706-1484, USA

(Received 1 July 1995; accepted 29 December 1995)

요 약

스핀코팅법 및 침지코팅법을 이용하여 평판형 스테인레스 스틸 금속담체 위에 타이타니아 촉매를 담지시키고, 수용액 상에서의 포름산 분해반응을 통해 광촉매 반응활성을 측정하였다. TiO₂/금속담체 촉매를 사용하는 경우에는 반응에 의해 금속담체 표면의 산화층이 환원되어 색깔이 변하는 현상이 관찰되었다. 담지된 타이타니아 촉매의 결정구조는 소결온도 600°C까지 아나타제 상을 유지하고 있었으며, 루타일 상은 관찰되지 않았다. 그러나 소결온도가 증가함에 따라 촉매의 반응활성이 급격히 감소되었다. 이것은 소결온도 증가시 촉매의 입자 크기가 증가하고 비표면적(BET 표면적)이 감소하기 때문에 나타나는 현상이다. 촉매를 금속판의 양면에 코팅하면 한 면에만 코팅한 경우에 비해 약 2배 정도의 반응활성을 보였다. 이것은 광촉매의 활성화 과정에서 생성된 전자들이 금속담체의 반대 면으로 이동되어 소비되므로써, electron과 hole의 재결합반응이 억제되어 결과적으로 반응성이 증가된 때문이다. 촉매의 반응활성은 사용된 코팅방법에 큰 영향을 받지 않았다.

Abstract—TiO₂ catalysts supported on stainless steel plates were prepared by using either a spin-coating or a dip-coating method and tested for the photocatalytic degradation of formic acid in an aqueous solution. During the photodegradation reaction, the oxidized surface of the metallic support was reduced and bleached. The XRD patterns of the supported TiO₂ catalysts which were fired at temperatures up to 600°C showed that all of the TiO₂ films had only an anatase structure, and the particle size increased as the firing temperature increased. The activity of the catalyst decreased with an increase in firing temperature, which implies a nearly linear relationship of the activity with the BET surface area of the TiO₂ catalyst. When the catalyst was coated on both side of the support plate, it appeared that total reaction rates increased as much as 2 times compared to those of the one-side-coated catalysts, even though UV light was illuminated only on one side of the catalyst plate in both cases. The activities of the catalysts were not affected by the coating methods employed.

Key words: Photocatalyst, Titania, Sol-gel, Metallic Support

1. 서 론

반도체형 광촉매는 가시광선 또는 자외선에 의해 활성화되어 산화반응을 매개하기 때문에 이를 이용하면 기상 또는 액상에 존재하는 유기오염물질을 제거하는 것이 가능해진다[1-5]. 광촉매는 일반적인 촉매와는 달리 상온에서도 반응활성이 있으며, 반응장치가 간단하고 소규모로도 사용이 가능한 특징을 갖고 있다. 최근 들어 환경오염문제가 점차 심각해지면서 실내공기 정화, 공장배기가스 중의 유기오염물질 제거, 폐수정화, 음료용수의 정화 등의 분야에 광촉매를 이용하려는 노력이 활발히 이루어지고 있다.

광촉매란 빛 에너지에 의해 활성화되는 촉매를 말하며, 일종의 반

도체이다. 식 (1)에서와 같이 반도체가 적당한 파장을 갖는 빛을 흡수하여 여기되면 electron(e⁻)-hole(h⁺) 쌍을 생성하게 된다[4].



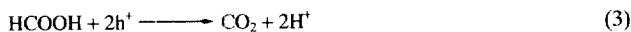
예를 들어, n형 반도체에 띠틈 에너지(band-gap energy, E_g) 이상을 갖는 빛이 조사되면, 전자(electrons)들은 여기되어 valence band로부터 conduction band로 이동되고, valence band에는 전자들이 사라진 자리에 hole들이 남게 된다. 이렇게 하여 생성된 전자들은 conduction band 에너지에 해당하는 환원력을 갖게 되며, hole들은 valence band 에너지에 해당하는 산화력을 갖게 된다. 이들 pho-

toelectron들과 photohole들은 재결합되어 열에너지를 생성시키거나, 각각 서로 다른 화학반응(산화-환원반응)에 참가하여 분리된다.

광촉매로 사용되는 물질로는 TiO₂, ZnO, ZrO₂, CdS, MoS₂ 등이 있으며, 이들 광촉매는 포화탄화수소, 아로마틱스, 계면활성제, 염료, 살충제, 제초제, 유기산 등의 물질 제거에 유효한 것으로 알려져 있다[6-9]. 여러 가지 광촉매 중에서 가장 많이 이용되고 있는 것은 TiO₂인데, 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[10-13]. 그러나, 밴드갭 에너지(bandgap energy, E_g)가 3.2 eV로 비교적 높기 때문에 에너지가 큰 자외선 부근의 빛(과장, λ ≤ 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[3].

광촉매는 분말 또는 담체에 담지된 형태로 사용되고 있는데, 담체를 이용하면 촉매 사용시 촉매입자를 분산, 여과, 재분산시키는 등의 과정을 거치지 않아도 되는 편리함이 있다. 담체로 사용되는 물질로는 유리구슬, 유리관, 유리판, 다공성 유리, 실리카겔, 탄소, 모래, 테프론관 등이 있다[13-23]. 금속물질은 가공이 용이하고 기계적 강도가 크며 또한, 전기전도도가 크기 때문에 전기화학적 광촉매반응(photoelectrocatalytic reaction)[16]에 직접 사용이 가능한 장점이 있으나, 아직까지 금속물질을 광촉매의 담체로 사용한 예는 보고된 바 없다.

액상에서의 광촉매 반응특성을 알아보기 위한 모델반응으로는 포름산(formic acid) 분해반응이 많이 사용된다. 포름산은 분자크기가 작고, 구조가 간단하여 촉매 내에서의 물질전달 저항이 작으며, 광분해 반응속도가 크고, 타이타니아 촉매와 화학반응을 일으키지 않는 장점이 있다[24]. 광촉매에 의한 포름산의 분해반응식은 다음과 같다.



본 연구에서는 스테인레스 스틸 평판 위에 스펀코팅 및 침지코팅(dip coating)법으로 타이타니아 박막을 담지시켜 촉매를 제조하고, 제조된 촉매의 액상반응 활성을 포름산 분해반응을 통해 측정하였다. 제조된 광촉매의 반응특성을 알아보기 위해 소결온도, 박막 두께, 솔(sol)의 pH 등의 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 타이타니아 촉매의 제조

촉매 제조에 사용된 타이타니아 솔은 타이타늄 이소프로폭사이드(Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Aldrich Co.)와 질산, 그리고 물(30:2:300 ml)의 혼합물을 80°C에서 72시간 동안 교반, 가열하여 합성하였다. 금속담체로는 스테인레스 스틸 304(두께=2 mm, 크기=2×4 in)를 사용하였다. 금속담체는 표면에 묻어 있는 유기물질을 제거시키기 위해 먼저 계면활성제류의 세척액으로 잘 씻어 낸 뒤 450°C에서 2시간 동안 가열하였다.

담체에 타이타니아 박막을 스펀코팅하는데는 PWM spinner system(Headway Research Inc.)을 사용하였고, 침지코팅 시에는 솔에 잠긴 기판을 일정한 속도로 끌어올리기 위해 회전모터를 사용하였

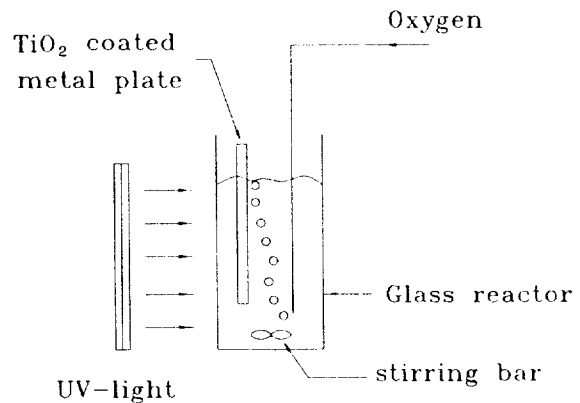


Fig. 1. Schematic diagram of the photocatalytic reaction system.

다. 촉매를 기판에 담지시킨 다음 상온에서 3시간 동안 건조시키고, 이것을 다시 고온 건조로에서 소결하였다. 소결온도는 100-600°C 범위에서 행하였으며, 주어진 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 여러 층의 박막을 입히는 경우에는 위의 과정을 반복하였다.

2-2. 촉매 반응 장치

제조된 타이타니아 촉매는 Fig. 1과 같은 회분식 반응기를 사용하여 활성을 측정하였다. 반응 장치는 육각형 유리관 반응기, 자외선 전구, 산소 공급라인, 자석교반기 등으로 이루어져 있다. 촉매가 담지된 금속판은 자외선 전등(General Electric Co., F15T8.BLB, 15W)으로부터 10.3 cm 떨어진 곳에 매달려 있다. 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, Scintag, Inc., PADV Diffraction system)를 이용하여 측정하였으며, SEM(JEOL, JSM35L)을 통해 촉매 박막의 표면 구조를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 스펀코팅법으로 제조한 촉매의 특성

3-1-1. 광촉매 반응에 의한 금속표면의 환원

본 연구에 앞서 3가지의 예비실험을 행하였다. 첫째로, 스테인레스 스틸 담체의 광촉매 반응활성을 측정하여 담체의 영향을 살펴 보았으나, 담체 자체는 광촉매 활성을 갖고 있지 않은 것으로 나타났다. 둘째로, 자외선이 조사되지 않으면 타이타니아는 촉매활성을 갖지 못하였다. 즉, 스테인레스 스틸 위에 담지된 타이타니아는 자외선이 존재하는 상태에서만 광촉매활성을 나타낼 수 있었다. 셋째로, 재현성있는 데이터를 얻기 위해 빛의 총 조사시간 즉, 반응시간에 따른 촉매의 반응활성 변화를 관찰하였다. 이 결과 광촉매는 일정시간 이상 반응이 이루어진 이후에야 재현성있는 반응활성을 나타낼 수 있었다. 즉, 초기에는 반응활성이 총 반응시간에 따라 증가하다가, 8시간 이상이 경과하면 일정한 반응속도를 보였다. 따라서, 본 연구에서는 반응활성 측정 전에 미리 반응용액에 촉매를 담그어 8시간 동안 빛을 조사하여 촉매를 활성화시킨 뒤 반응활성을 측정하였다. 촉매활성화를 위한 전처리가 필요한 이유는 명확치 않으나, 광촉매 반응이 진행되는 동안 촉매 격자 내에 새로운 반응

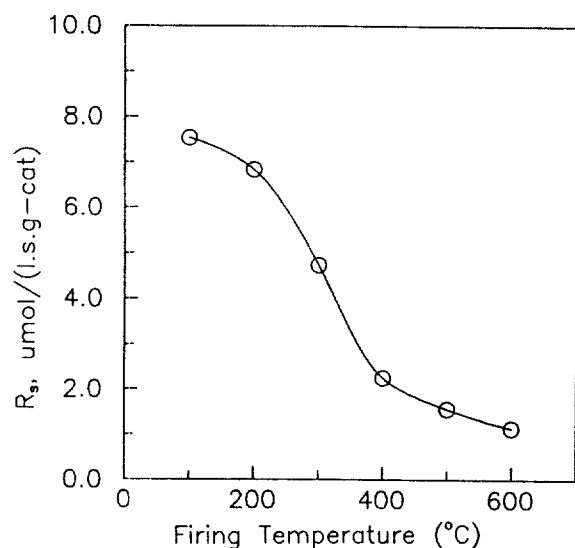


Fig. 2. Reaction rates for one layer of TiO_2 catalyst supported on stainless steel as a function of firing temperature.

활성점이 형성되기 때문인 것으로 판단된다[21, 22]. 즉, 빛이 촉매에 조사될 때 빛에 노출된 모든 촉매점들이 일시에 활성화되어 electron-hole 쌍을 형성시키지 못하기 때문에 촉매의 위치 또는 상태에 따라 활성화되는데 소요되는 시간이 다를 수 있다. 따라서 반응활성 측정 전에 미리 일정시간 동안 빛을 조사하여 반응에 참가 가능한 모든 촉매점들을 활성화시켜야 재현성있는 실험결과를 얻을 수 있을 것이다.

금속 기판에 담지된 광촉매의 반응에서 한 가지 특기할 사항은 반응에 의해 금속표면의 산화층이 환원된다는 사실이다. 본 실험에서 사용한 금속기판은 스테인레스 스틸 304(SS-304)로서 은회색을 띠고 있으나, 표면에 묻어 있는 유기 오염물질을 제거하기 위해 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열하게 되면 붉은 갈색으로 변색된다. 여기에 타이타니아 촉매를 담지시켜도 거의 색깔변화가 없이 붉은 갈색을 유지하게 되는데, 이것은 타이타니아 박막(두께 \approx 1-5 μm)이 거의 투명하기 때문이다. 그러나, 광촉매 반응을 진행시키게 되면 촉매층이 담지된 면은 은회색으로 변하게 된다. 앞서서도 언급한 바와 같이 타이타니아 촉매 자체는 투명할 뿐만 아니라 광촉매 반응에 의해서도 아무런 색깔변화가 나타나지 않는다. 따라서, 색깔변화는 촉매층이 아니라 기판 표면에서 이루어진다는 것을 알 수 있다. 즉, 광촉매 반응과정에서 금속 기판 표면의 산화층이 환원되어 스테인레스 스틸 금속 본래의 은회색을 회복한 것이다. 잘 알려진 바와 같이[25-27] 광촉매에 의한 유기물의 분해반응은 산화반응으로서, 반응용액 중에 존재하는 산소는 아래 식에 나타난 바와 같이 전자를 받아들여 산소음이온($\text{superoxide species}$)이 되는데, 이 물질은 반응활성이 매우 크며 광촉매에 의한 산화반응을 촉진하는 역할을 한다.



여기에서 $\text{O}_{2(\text{ads})}$ 는 타이타니아 촉매의 표면에 흡착되어 있는 산소 종을 가리킨다. 금속 기판 표면의 산화층에 존재하는 산소도 식 (5)에서와 같이 광전자에 의해 활성화되어 앞의 식 (4)와 같은 반응과정에 참가하게 되며, 따라서 기판표면의 산화금속층이 환원되는 결과를 초래한다.

실험 후에 살펴보면, 타이타니아 촉매가 담지되어 있지 않고 그리고 반응과정에서 자외선이 조사되지 않는 기판의 반대면 역시 어느 정도 탈색되어 있음을 발견할 수 있다. 이러한 현상은 앞면 즉, 촉매가 담지되어 있는 부분에서 생성된 전자 중의 일부가 전기전도도가

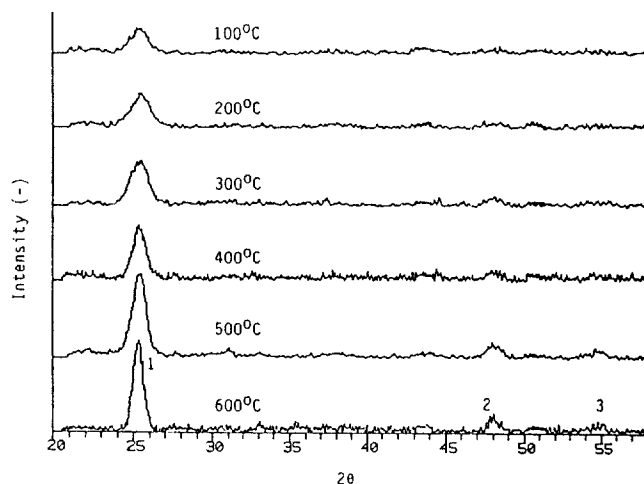


Fig. 3. XRD patterns of the TiO_2 catalysts supported on stainless steel as a function of firing temperature: (hkl) values of the anatase structure, 1=(101), 2=(200), 3=(211).

큰 금속기판을 따라 반대 면으로 이동되어 이곳의 산화금속층에 존재하는 산소를 활성화하여 광촉매 반응에 참가시키므로써, 결국 앞면에서와 같이 기판 표면의 산화층이 환원된 때문인 것으로 판단된다.

3-1-2. 소결온도의 영향

촉매는 소결온도에 따라 결정구조, 기공크기, 표면적 등과 같은 성질들이 크게 영향을 받으며 이에 따라 촉매의 반응활성이 결정되기 때문에, 소결온도는 촉매의 제조과정에서 매우 중요한 변수로 작용한다. Fig. 2는 소결온도에 따른 반응속도 변화를 도식한 것으로, 온도 증가에 따라 반응속도가 크게 감소함을 알 수 있다. 이러한 촉매반응활성에 대한 온도의 영향은 두 가지 관점에서 설명할 수 있다. 첫째는 촉매 결정구조의 변화이고, 둘째는 촉매 비표면적($\text{specific surface area}$ 또는 BET area)의 변화이다. 타이타니아 촉매의 결정구조는 크게 무정형, 아나타제(anatase), 루타일(rutile)의 3가지로 구분되며, 이러한 결정구조는 출발물질, 제조방법, 소결온도 등에 따라 결정되는데, 일반적으로 촉매활성은 아나타제가 가장 큰 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 제조한 촉매의 경우는 Fig. 3에 나타난 XRD 회절곡선으로부터 알 수 있는 바와 같이 온도 증가에 따라 타이타니아 입자의 크기는 증가하나, 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 전 온도범위에서 단지 아나타제상만 존재하며 루타일상은 전혀 나타나지 않았다. 따라서, 반응활성에 대한 온도의 영향은 촉매의 결정구조 변화에 기인하지 않는다는 것을 알 수 있다. 두번째로 생각할 수 있는 요인으로서는 소결온도에 따른 비표면적의 변화를 들 수 있는데, 일반적으로 촉매의 비표면적이 크면 단위 촉매 무게당 반응활성점의 수가 증가되므로써 반응속도가 커지게 된다. 본 연구에서 제조한 촉매는 담체 위에 박막의 형태로 존재하기 때문에 비표면적을 직접 측정하는 것이 불가능하였다. 본 실험에서와 동일한 방법과 절차를 거쳐 제조한 타이타니아 분말의 분석결과를 보면[28, 29], 비표면적이 온도 증가에 따라 급격히 감소하여 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 210 $\text{m}^2/\text{g-cat}$ 이던 것이 소결온도 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 10 $\text{m}^2/\text{g-cat}$ 이하가 되었다. 즉, 소결온도가 증가하면 촉매의 비표면적이 감소하고 이로 인해 반응활성점(active sites)의 수가 감소되므로써 결국 반응활성이 감소하게 되는 것이다. 따라서, 온도에 따른 비반응속도(R_s)의 감소는 촉매 비표면적의 감소와 직접적인 관계가 있는 것으로 판단된다[6, 30].

3-1-3. 박막두께의 영향

Fig. 4는 촉매층의 수 즉, 코팅횟수에 따른 겉보기 반응속도(R_s ,

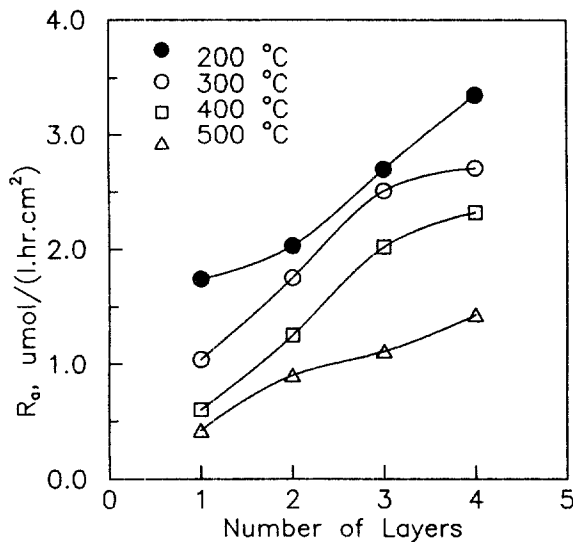


Fig. 4. Apparent reaction rates(R_a) of TiO₂ catalysts supported on stainless steel and fired at different temperatures for 2 hours as a function of the number of catalyst layers applied to the support.

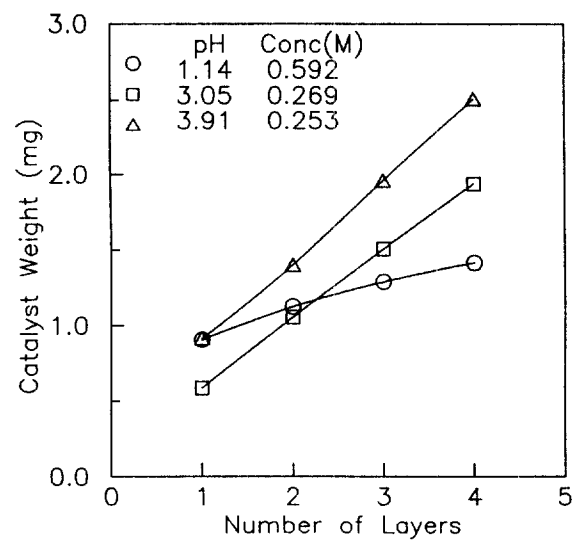


Fig. 6. Amount of catalyst coated on the support as functions of the number of coating and the pH of the sol used. Drying at room temperature was followed after each coating.

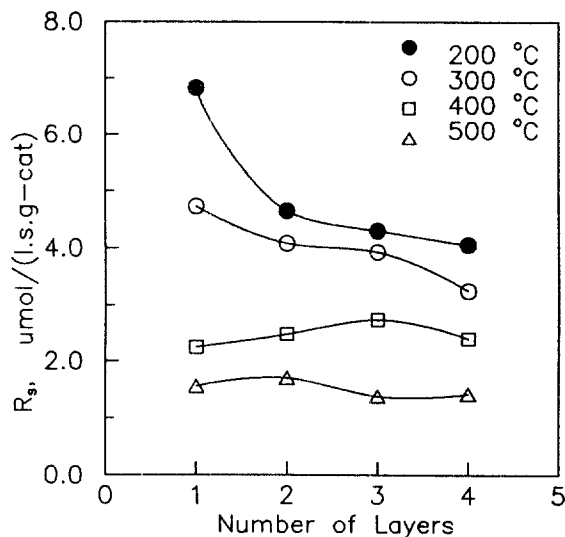


Fig. 5. Specific reaction rates(R_s) of TiO₂ catalysts supported on stainless steel and fired at different temperatures for 2 hours as a function of the number of layers of catalyst applied to the support.

$\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{hr}\cdot\text{cm}^2)$ 의 변화를 도사한 것이다. 여기에서 겔보기 반응속도는 자외선을 직접 받는 금속기판의 면적(촉매의 BET 표면적이 아님)을 기준으로 하여 계산한 반응속도이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 겔보기 반응속도는 촉매층의 수 즉, 담지된 촉매의 양에 비례하여 증가되며, Fig. 2에서 살펴 본 바와 같이 소결온도가 낮을수록 높은 반응활성을 보인다.

그러나, 이것을 촉매 무게를 기준으로 하여 계산한 비반응속도(R_s , $\mu\text{mol}/(\text{l}\cdot\text{sec}\cdot\text{g}\cdot\text{cat})$)로 나타내면 Fig. 5와 같이 소결온도에 따라 반응속도의 변화경향이 크게 달라진다. 300°C 이하에서 소결된 촉매들은 촉매층의 수가 증가할수록 반응속도가 감소되는데, 이것은 촉매층의 두께 증가에 따른 역효과에 기인한 것으로 판단된다. 즉, 촉매층이 두꺼워지면 반응활성점의 수는 증가하지만 촉매층의 반투명성과 빛의 산란으로 인해 빛의 침투율이 감소하게 되며[20,31] 또한, 반

복 소결로 인해 촉매입자가 성장하고 비표면적이 감소하게 된다. 이외에도 촉매층이 두꺼워지면 촉매층 내로의 반응물과 생성물의 물질전달속도가 느려지게 된다. 이와 같은 여러 요인들이 복합적으로 작용하여 촉매층의 두께가 증가함에 따라 반응에 실제로 참가하는 촉매의 상대적인 분율이 감소하게 되고 따라서, 비반응속도(R_s)가 감소하게 되는 것이다.

400°C 또는 그 이상에서 소결된 촉매들은 촉매층 수의 증가에 무관하게 거의 일정한 반응속도를 보인다. 300°C 이하에서 소결된 촉매와 달리 촉매층의 두께가 얇은 영역 특히, 첫번째 층에서 낮은 촉매활성을 보이는 것은 금속표면과 촉매층간의 강한 결합으로 인해 촉매활성이 상당부분 상실되었기 때문인 것으로 판단된다. 촉매층의 두께가 증가하게 되면 이러한 현상은 사라지고 약간의 촉매활성 증가가 나타나게 되나, 앞에서 설명한 바와 같은 촉매층 두께 증가에 따른 역효과에 의해 더 이상의 반응활성 증가는 이루어지지 않는다. 결국, 비반응속도(R_s)는 촉매층의 두께와 관계없이 거의 일정하게 된다.

3-2. 침지코팅법으로 제조한 촉매의 특성

침지코팅법(dip-coating method)은 스핀코팅법에 비해 장치가 간단하고, 다양한 형태의 담체에 박막을 입힐 수 있으며, 담체의 모든 표면을 동시에 코팅할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 박막의 두께가 솔의 농도, pH, 당김속도(drawing speed) 등과 같은 변수에 의해 좌우되며, 코팅면적이 넓은 경우에는 부위에 따라 두께 편차가 나타날 수 있다. 본 연구에서는 침지코팅법에 의한 촉매 제조의 가능성을 알아보기 위해 몇 가지 기초적인 실험을 수행하였다.

Fig. 6은 코팅횟수에 따라 담체에 담지된 촉매량의 변화를 살펴본 것으로, 이 실험에서는 소결과정을 생략하고 코팅→상온 건조→코팅→...의 과정을 반복하였다. 이 때, 각 솔의 pH와 농도는 Table 1과 같으며, 당김속도는 0.85 cm/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 코팅횟수에 비례하여 촉매의 담지량이 증가하였다. 이것은 pH에 의해 타이타니아 입자 사이의 정전기적 인력이 변화되었기 때문에 나타난 결과이다. 즉, 타이타니아는 등전점(pH_{pzc} , zero point of charge)이 pH 6 부근이기 때문

Table 1. Properties of the TiO_2 sols used for the preparation of metal-supported titania catalysts using a dip-coating technique

No.	pH	Sol conc.(M)	Remark
A	1.14	0.592	Concentrated
B	3.05	0.269	Dialysed*
C	3.91	0.253	Dialysed

*Dialysis was done using a dialysis membrane with a MWCO of 3500(Spectra/por Co.).

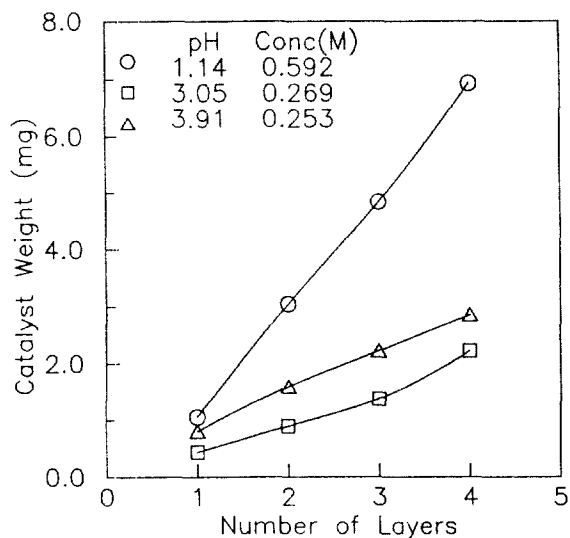


Fig. 7. Amount of catalyst coated on the support as functions of the number of coating and the pH of the sol used. Firing at 300°C was followed after each coating.

에, 솔의 pH가 6에 가까워질수록 입자에 대전된 전하의 양이 적어져서 입자간의 반발력이 감소하고 상호인력이 증가하게 된다. 따라서, 솔의 pH가 높은 경우에는 담체 위에 담지되어 있는 타이타니아 층과 솔에 존재하는 타이타니아 입자간에 서로 정전기적 인력이 작용하여 반복 코팅시에 동일한 양의 촉매가 계속 담지된다. 이에 반해 솔의 pH가 pH_{pzc} 와 큰 차이가 나면 각 입자에 대전된 전하의 양이 커져서 입자 사이의 반발력이 증가하게 되므로써 추가 담지량이 적어지게 된다.

그러나 담지된 촉매를 고온에서 소결시키면서 반복코팅하게 되면 솔의 pH에 관계없이 항상 동일한 두께의 코팅층이 형성된다. Fig. 7은 코팅 → 상온건조 → 300°C 소결 → 코팅 → ...의 과정을 반복시켜 제조한 촉매의 무게 변화를 도식한 것이다. 사용된 솔의 pH에 관계없이 촉매의 두께가 코팅횟수에 비례하여 증가하였다. 이것은 소결 과정을 거친 촉매층에 존재하는 기공들이 솔의 타이타니아 입자들을 끌어당겨 박막을 형성시키는 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 솔-셀법으로 다공성 기판 위에 박막을 형성시키는 무기막 제조공정[32]과 유사한 메카니즘에 의해 타이타니아 박막이 형성되는 것이다. 따라서, 이 경우에는 pH에 의해 결정되는 입자 상호간의 정전기적 작용은 코팅층의 형성에 큰 영향을 미치지 못하게 된다.

Fig. 8은 담지된 촉매층의 수에 따른 비반응속도(R_s) 변화를 도식한 것으로, 금속담체의 양쪽면에 촉매층을 입힌 것과 한쪽면에만 입힌 것을 비교해 보았다. 실험에서 자외선은 촉매판의 한쪽면에만 조사되었으며, 반대 면으로 빛이 반사되지 않도록 차단막을 설치하였다. 300°C에서 소결시킨 촉매의 반응활성을 측정해 본 결과, 한쪽 면에만 코팅한 촉매의 반응활성은 촉매층의 두께에 관계없이 거의

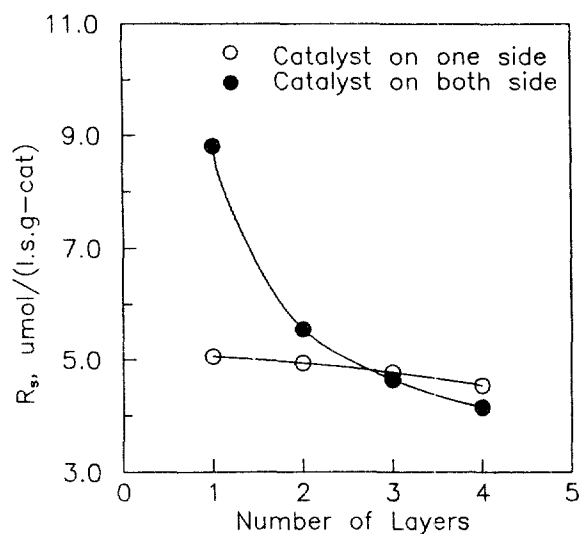


Fig. 8. Reaction rates(R_s) as a function of the number of TiO_2 layers. pH of the sol=0.8, firing temperature=300°C.

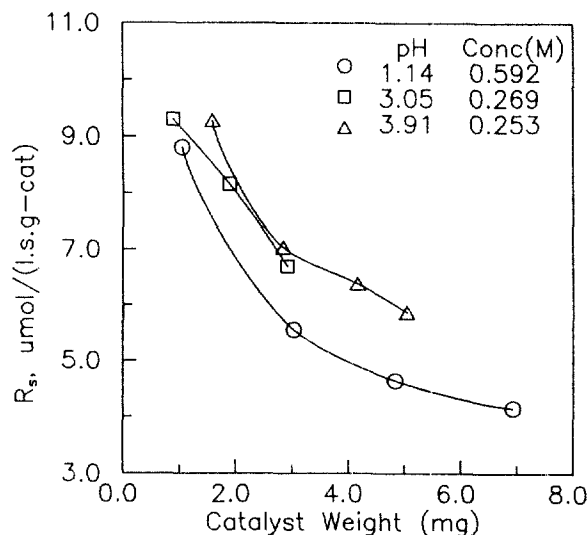


Fig. 9. Reaction rates(R_s) as functions of the amount of TiO_2 catalyst and the pH of the sol used. Catalyst layers exist on both side of the support. Firing temperature=300°C.

일정한 비반응속도를 나타냈으며, 스프레이코팅법으로 제조한 촉매의 반응활성(Fig. 5 참조)과 유사한 값을 보였다. 이에 비해 양면코팅한 촉매의 경우에는 첫번째 촉매층의 반응속도는 매우 높아서 한 면에만 촉매층을 입힌 경우보다 약 2배 정도의 비반응속도를 보였으나, 촉매층의 수가 증가되면서 비반응속도(R_s)가 급격히 감소되어 결국에는 두 촉매층간의 차이가 거의 없어졌다. 이상과 같은 결과는 뒷면에 담지된 촉매가 반응에 영향을 미침을 의미하는 것이다. 이미 앞의 3-1-1절에서 언급한 바와 같이, 본 실험에서 사용된 스테인레스 스틸 담체는 유리 등과는 달리 전기전도체이기 때문에 앞면의 촉매층에서 생성된 전자(electron)가 금속담체를 통해 반대편으로 이동하여 반응하게 된다. 이때, 뒷면에 타이타니아 촉매층이 얇게 깔려 있으면 반응물(H^+ , O_2)과 전자 사이의 접촉면적이 증가되는 효과가 나타나 전자와 반응물간의 반응속도가 커지게 된다. 따라서 타이타니아 촉매에서 생성된 hole과 electron의 재결합이 방지되고, 이로 인해 전체 반응속도가 크게 증가되는 것이다. 그러나, 타이타니아는

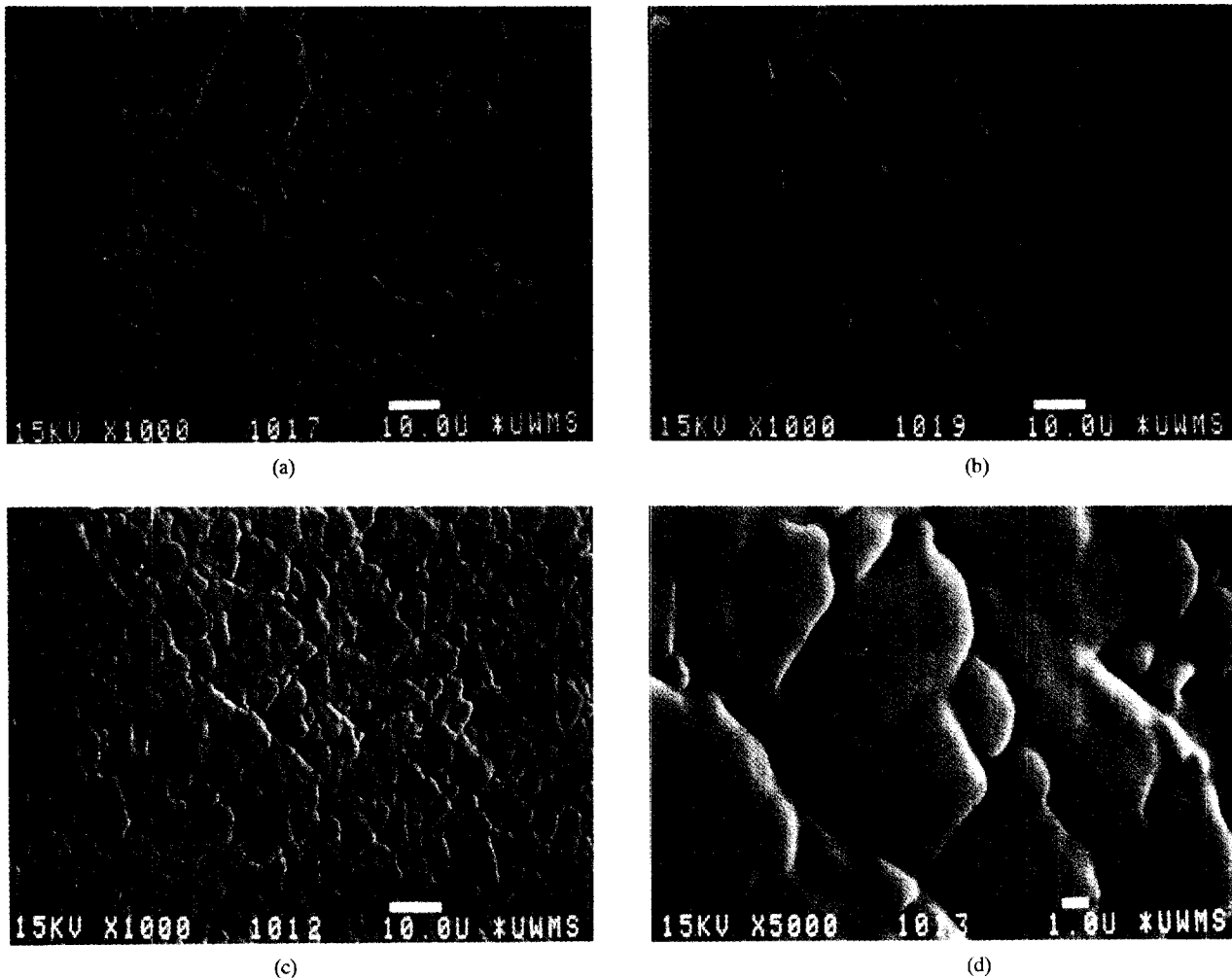


Fig. 10. SEM images of the stainless steel support and the TiO₂ layers.

(a) Stainless steel. Magnification= $\times 1000$. (b) TiO₂ layer fired at 100°C. Magnification= $\times 1000$. (c) TiO₂ layer fired at 600°C. Magnification= $\times 1000$. (d) TiO₂ layer fired at 600°C. Magnification= $\times 5000$.

거의 부도체이기 때문에 촉매층이 두꺼워지면 이러한 효과가 급격히 감소하게 되는 것으로 판단된다.

Fig. 9는 사용된 솔의 pH에 따른 촉매의 반응활성 변화를 도식한 것이다. 여기에 사용된 촉매들은 모두 양면 코팅된 것들로서, Fig. 8에서 살펴본 바와 같이 초기의 반응활성은 한 면만 코팅한 촉매의 약 2배에 가까운 값을 보이나, 담지된 촉매층의 두께 즉, 촉매량의 증가에 따라 반응활성이 급격히 감소하였으며, 이러한 경향은 촉매 제조시 사용된 솔의 pH에 관계없이 동일하였다. 한편, 반응활성은 사용된 솔의 pH에 어느 정도 영향을 받는 것으로 나타났다. 솔의 pH가 증가할수록 반응활성이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 pH가 증가할수록 솔의 입자크기가 증가하고 따라서, 제조된 촉매의 기공률 및 BET 표면적이 증가하기 때문인 것으로 보인다[28].

3-3. 촉매의 표면구조

Fig. 10은 담체로 사용된 스테인레스 스틸 평판의 표면과 그 위에 담지된 타이타니아 박막의 표면구조를 SEM으로 분석하여 얻은 사진들이다. 담체의 표면(Fig. 9a)은 예상과는 달리 매우 거칠고 많은 요철들이 존재하는 모양을 하고 있다. Fig. 9b와 9c는 각각 100°C와 600°C에서 소결시킨 타이타니아 박막의 표면구조로서, 전체적인 모양은 담체와 비슷해 보인다. 100°C에서 소결시킨 박막은 표면이 많

이 갈라져 있고 담체와의 접착력이 약해서 손톱으로 긁어도 촉매층이 쉽게 떨어져 나올 정도였다. 이에 비해 600°C의 고온에서 소결한 시편들은 Fig. 9c와 9d(배율을 5배 더 높이 하여 얻은 사진)에서 볼 수 있는 바와 같이 표면의 갈라진 틈이 적었으며, 담체와 강하게 결합되어 있어서 쉽게 긁혀 나오지 않았다. 실험에서 확인한 바로는 촉매의 접착력을 높이기 위해서는 소결온도가 300°C 이상이 되어야 한다.

4. 결 론

본 연구결과 전기전도성을 갖고 있는 스테인레스 스틸을 타이타니아 광촉매의 담체로 사용할 수 있다는 사실을 확인하였다. 스테인레스 스틸 담체를 사용하는 경우에는 유리 등의 비전도성 물질을 담체로 사용했을 때와는 다른 반응 특성을 보였다. 첫째, 스테인레스 스틸 표면의 산화층은 광촉매 반응 도중에 환원되어 산소를 잃어버리므로 담체의 표면색깔 변화가 나타났다. 둘째, 평판형 담체의 양면을 광촉매로 코팅한 경우에는 뒷면의 촉매(자외선이 닿지 않는 부분)도 반응에 영향을 미치게 되어 결과적으로 전체 반응속도가 약 2배 정도 상승되는 결과(앞면만 코팅된 경우에 비해)를 가져왔다. 셋째, 금속담체와 촉매층이 강하게 결합되면 반응성이 크게 저하되

는 현상이 나타나는데, 소결온도가 증가할수록 반응활성이 감소하였다.

또한, 제조된 촉매의 활성은 코팅방법(스핀코팅법 또는 침지코팅법)에 거의 영향을 받지 않았다. 침지코팅법을 통해 확인한 결과, 촉매의 담지량과 막의 균일성 등은 술의 pH에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 즉, 타이타니아 술의 $\Delta pH = pH_{\infty} - pH$ 가 큰 경우에는, 술의 농도가 작으면 균일한 코팅막이 형성되지 않았으며, 또한 소결과정을 거치지 않고 반복적으로 침지코팅을 하면 추가 담지량이 매우 적었다. 촉매의 반응활성은 사용된 술의 ΔpH 가 작을수록 커졌다.

참고문헌

- Pruden, A. L. and Ollis, D. F.: *J. Catal.*, **82**, 404(1983).
- Zeltner, W. A., Hill, Jr., C. G. and Anderson, M. A.: *CHEM-TECH*, **21**(May, 1993).
- Matthews, R. W.: "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H.(eds.), Elsevier, New York, p. 121(1993).
- Schiavello, M.: *Electrochim. Acta*, **38**, 11(1993).
- Yamazaki-Nishida, S., Nagano, K. J., Phillips, L. A., Cervera-March, S. and Anderson, M. A.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **70**, 95(1992).
- Mills, A., Davies, R. H. and Worsely, D.: *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 417(1993).
- Fox, M. A. and Dulay, M. T.: *Chem. Rev.*, **93**, 341(1993).
- Domenech, X.: "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H.(eds.), Elsevier, New York, p. 337(1993).
- Herrmann, J. M., Mozzanega, M.-N. and Pichat, P.: *J. Photochem.*, **22**, 333(1983).
- Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Nakamura, N. and Komone, T.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 1330(1988).
- Ireland, J. C., Klostermann, P., Rice, E. W. and Clark, R. M.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**, 1668(1993).
- Wei, C., Lin, W.-Y., Zainal, Z., Williams, E., Zhu, K., Kruzic, A. P., Smith, R. L. and Rajeshwar, K.: *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 934(1994).
- Serpone, N., Borgarello, E., Harris, R., Cahill, P. and Borgarello, M.: *Solar Energy Mater.*, **14**, 121(1986).
- Chester, G., Anderson, M. A., Read, H. and Esplugas, S.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **71**, 291(1993).
- Yoko, T., Kamiya, K. and Sakka, S.: *Yogyo-Kyokai-Si*, **95**, 12(1987).
- Kim, D. H. and Anderson, M. A.: *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 479(1994).
- Anpo, M., Aikawa, N., Kubokawa, Y., Che, M., Louis, C. and Giamello, E.: *J. Phys. Chem.*, **89**, 5017(1985).
- Jackson, N. B., Wang, C. M., Luo, Z., Schwitzgebel, J., Ekerdt, J. G., Brock, J. R. and Heller, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3660(1991).
- Matthews, R. W.: *J. Catal.*, **113**, 549(1988).
- Low, G. K.-C. and Matthews, R. W.: *Anal. Chim. Acta*, **231**, 13(1990).
- Tanguay, J. F., Coughlin, R. W. and Suib, S. L.: "Novel Materials in Heterogeneous Catalysis", Baker, R. T. K and Murrell, L. L.(eds.), ACS, New York, p. 115(1990).
- Tanguay, J. F., Suib, S. L. and Coughlin, R. W.: *J. Catal.*, **117**, 335(1989).
- Zhang, Y., Crittenden, J. C., Hand, D. W. and Perram, D. L.: *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 435(1994).
- Aguado, M. A., Anderson, M. A. and Hill, C. G., Jr.: *J. Mol. Catal.*, **89**, 165(1994).
- Lu, M.-C., Roam, G.-D., Chen, J. N. and Huang, C. P.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **76**, 103(1993).
- Schiavello, M.: *Electrochim. Acta*, **38**, 11(1993).
- Pelizzetti, E. and Minero, C.: *Electrochim. Acta*, **38**, 47(1993).
- Xu, Q.: Ph.D. Dissertation, Univ. of Wisconsin-Madison, U.S.A. (1991).
- Kim, D. H., Anderson, M. A. and Zeltner, W. A.: *J. Environ. Eng.* (in press).
- Mills, A. and Morris, S.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **71**, 285(1993).
- Matthews, R. W.: *Aust. J. Chem.*, **40**, 667(1987).
- Hyun, S. H. and Choi, Y. M.: *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**, 107(1992).