

## 나노광촉매가 코팅된 실리카 비드의 재생 연구

도영웅<sup>1</sup>, 하진욱<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>순천향대학교 화학공학환경공학과

### Recycling Technique of Nano TiO<sub>2</sub>-Coated Silica-bead

Young-Woong Do<sup>1</sup> and Jin-Wook Ha<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Chemical & Environmental Eng., College of Eng., Soonchunhyang University

**요약** 본 연구에서는 수용액 내의 오염물질 분해를 위하여 개발한 광촉매가 코팅된 실리카 비드의 광분해반응 사용에 따른 활성저하 문제를 해결하기 위하여 반응에 사용한 비드의 활성을 향상시킬 수 있는 재생 방법에 관한 실험을 수행하였다.

비드의 재생방법으로 표면 세정법을 선택하였으며, 세정액으로는 물(증류수), 계면활성제, 아세톤, 에탄올의 세정력이 서로 다른 4종의 용액을 사용하였다. 재생 과정은 서로 다른 4종의 세정액으로 반응에 사용하여 활성이 떨어진 비드를 세정한 후, 소성온도를 100℃, 200℃, 300℃로 달리하여 30분간 처리하였다. 재생 처리과정은 각 1~3회 반복 수행하였으며, 서로 다른 조건에서 재생된 비드의 활성은 수용액 내의 methylene blue 광분해율로 측정하였다.

연구결과, 재생한 비드의 활성은 아세톤으로 세정한 후, 100℃에서 30분간 소성하였을 때 가장 우수한 것으로 나타났다.

**Abstract** In this study, recycling methods of nano TiO<sub>2</sub>-coated silica-bead were conducted in order to solve a deactivation problem of bead that had been invented for decomposition of pollutants in aqueous solution.

Surface cleansing was selected as the recycling method for used beads. The surface cleansing was done with four different solutions such as distilled water, surfactant, acetone, and ethyl alcohol(ethanol). The recycling process consists of cleansing and calcination. After cleaning the used (deactivated) beads, calcination was done at 100℃, 200℃ and 300℃ for 30 minutes, respectively. This process was repeated three times. The activity of the recycled bead was measured by photo-degradation of methylene blue.

The result shows that acetone cleansing and calcination at 100℃ for 30 minutes was the most efficient recycling method.

**Key Words** : Photocatalyst, Nano-coated beads, Recycling technique, Cleansing, Methylene blue

### 1. 서론

다양한 분야에서 발생하는 환경오염은 더 이상 특정지역만의 문제가 아니라 생존과 직결되는 전 세계의 공통과제가 되었다. 특히 다양한 화학물질의 사용으로 인한 유독한 유기화합물의 배출은 점점 증가 추세에 있으며, 그에 따른 대기·수질상의 유기화합물질 처리방법의 개발과 처리효율을 향상시키려는 연구가 활발히 수행되고 있다.

TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매 처리기술은 1990년대 초부터 주목을 받아왔으며, 이 기술은 대기와 수중의 유기오염물

질을 무기화 하는데 뛰어난 효능을 가지고 있다[1-4]. 액상보다 기상오염물질 처리에 우수한 효능을 보이는 이 기술은 최근에는 수중 유기오염물질 처리, 방오, 항균, 자외선 차단, 수소생성 등 다양한 분야로 그 활용영역을 넓히고 있다.

본 연구에서는 수용액 내의 오염물질 분해를 위하여 개발한 광촉매가 코팅된 실리카 비드의 광분해반응 사용에 따른 활성저하 문제를 해결하기 위하여 반응에 사용한 비드의 활성을 향상시킬 수 있는 재생 방법(세정액, 소성온도, 재생 횟수)에 관한 연구를 수행하였다.

\*교신저자 : 하진욱(chejwh@sch.ac.kr)

접수일 09년 08월 25일

수정일 09년 11월 10일

게재확정일 09년 11월 12일

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 재료

본 연구에 사용한 시약 중 아세톤과 에탄올은 SK chemical, 계면활성제는 CJ Lion, methylene blue는 덕산이화학 제품을 사용하였고 증류수는 Pure-GD(휴먼과학) 증류장치를 이용하여 제조하였다.

광촉매가 코팅된 실리카 비드(세인트크, 국산)는 FB-CVD (fluidized bed chemical vapor deposition) 공정을 사용하여 제조하였다.

FB-CVD 공정에서는 TTIP (titanium tetra iso-propoxide,  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  Aldrich Chemical Co.) 전구체를 1~3mm 크기의 실리카 비드에 분산 코팅한 후 500℃ 3시간 동안 열처리하여 광촉매 코팅 비드를 제작하였다[5-8].

코팅에 사용한 실리카 비드의 물성은 표 1, 코팅조건은 표 2에 나타내었다. 광촉매가 코팅된 실리카 비드의 표면상태는 FE-SEM(Field-Emission Scanning Electron Microscope; S-4700, Hitachi, 일본)으로 측정하여 그림 1에 나타내었다.

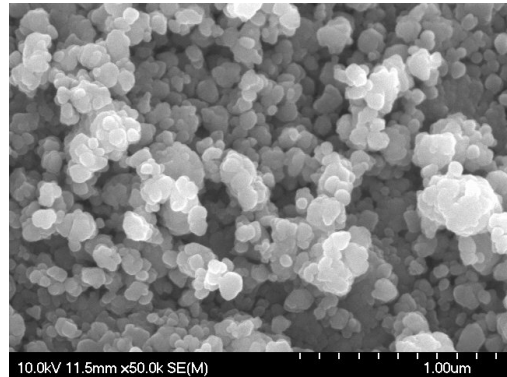
제작한 코팅 비드의 광분해 활성도는 농도 20ppm의 methylene blue 수용액의 광분해율로 측정하였다.[9]

[표 1] 실리카 비드의 물성

	실리카 비드(1 ~ 3 mm)
경도(kg/mm <sup>2</sup> )	1.5
충전밀도(g/cc)	0.6
표면적(m <sup>2</sup> /g)	500
세공용적(ml/g)	0.64
평균 세공직경(Å)	150
pH	4~8

[표 2] FB-CVD 코팅조건

변수	값
압력(Torr)	3.1
온도(℃)	500
Ar 유량(cc/min)	2,000
O <sub>2</sub> 유량(cc/min)	25
발포기 온도(℃)	50
발포기 유량(cc/min)	50
Source line 온도(℃)	60
증착시간(hr)	3



[그림 1] 나노광촉매가 코팅된 실리카 비드의 FE-SEM image. (×50.0k)

### 2.2 광분해 반응시스템

광분해 반응시스템 그림 2은 반응기, 반사체, 광원, KTC 사의 순환펌프로 구성하였다.

반응기의 부피는 1024ml 이었으며 직사각형의 아크릴 재질로 제작하였고, 광원이 조사되는 윗면은 광원부로부터 조사되는 광흡수율을 최대로 하기 위하여 석영으로 제작하였다. 광원부에는 Sankyo Denki사 (일본) UV-C 램프와 광반사체를 설치하였다.

재생 비드의 소성을 위한 500℃까지 승온이 가능한 전기소성로(Hwa Sueng, 국산)와 methylene blue의 농도측정을 위한 UV-VIS spectrophotometer (UV-2450, SHIMADZU, 일본)를 사용하였다.



[그림 2] 광분해 반응시스템.

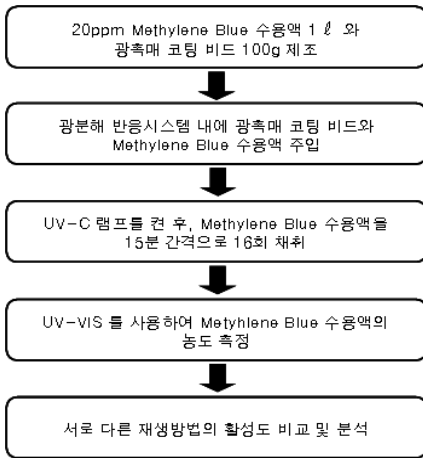
### 2.3 광촉매 실리카 비드의 재생 연구

비드의 재생방법으로 표면 세정법을 선택하였으며, 세정액으로는 증류수, 계면활성제, 아세톤, 에탄올의 세정력이 서로 다른 4종의 용액을 사용하였다. 재생 과정은

서로 다른 4종의 세정액으로 반응에 사용하여 활성이 떨어진 비드를 세정한 후, 소성온도를 100℃, 200℃, 300℃로 달리하여 30분간 처리하였다.

재생 처리과정은 각 1~3회 반복 수행하였으며 서로 다른 조건에서 재생된 비드의 활성은 수용액 내의 methylene blue 광분해율로 측정하였다.

본 연구의 실험방법을 그림 3에 요약하였다.



[그림 3] 재생 비드의 활성분석 실험.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 세정액(증류수)을 사용하여 재생한 비드의 광분해 효율 I

증류수를 세정액으로 사용하고, 100℃, 200℃, 300℃

의 서로 다른 온도의 소성과정을 거쳐 1~3회 재생 처리한 재생 비드의 광분해 활성도를 그림 4에 나타내었다.

실험결과에서 볼 수 있듯이 활성도가 전반적으로 매우 낮았으며, 소성온도나 재생 횟수 변화에 따른 활성도 변화가 거의 나타나지 않았다.

또한 200℃ 소성시 코팅 비드의 손상이 관찰되었고, 300℃ 처리시 재생 연구에 사용하기 어려울 정도의 표면 손상이 관찰되었다.

#### 3.2 세정액(계면활성제)을 사용하여 재생한 비드의 광분해 효율 II

계면활성제로 세정한 경우 증류수로 세정한 비드와 비슷한 광분해 효율을 보였다.

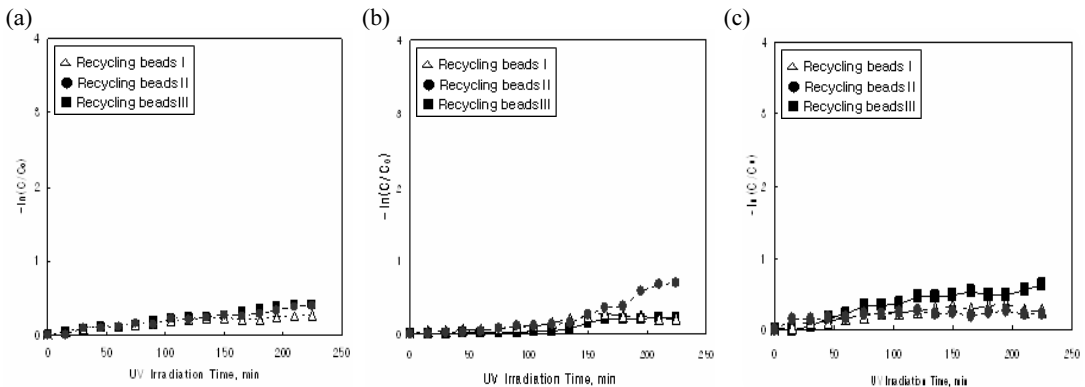
이 경우도 또한 200℃ 이상에서 소성시 재생한 비드의 표면 손상이 관찰되었다. 이러한 비드의 손상은 비드의 성능과 관계되어 있음을 그림 4-7의 실험결과에서 유추할 수 있었다.

#### 3.3 세정액(아세톤)을 사용하여 재생한 비드의 광분해 효율 III

아세톤을 세정액으로 사용하고, 100℃, 200℃, 300℃의 서로 다른 온도의 소성과정을 거쳐 1~3회 재생 처리한 재생 비드의 광분해 활성도를 그림 6에 나타내었다.

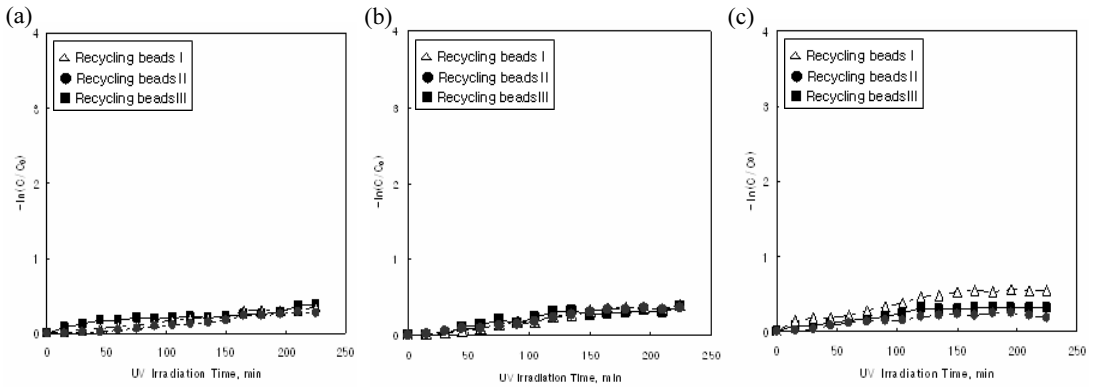
결과에서 볼 수 있듯이 아세톤으로 세정한 경우 다른 세정액을 사용한 경우보다 광분해 활성도가 우수함을 알 수 있었다.

이는 아세톤의 강한 세정력으로 인하여 비드의 표면이 복원되어 촉매 표면반응을 촉진시킨 것으로 해석할 수 있다.

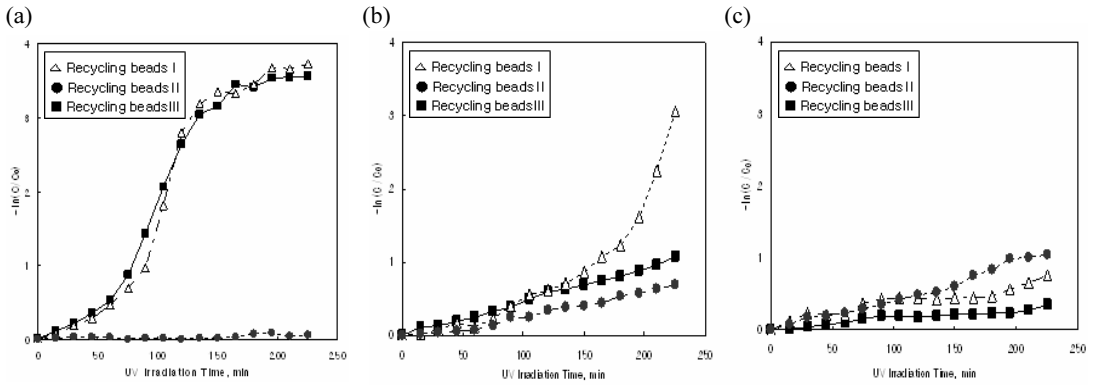


[그림 4] 재생처리 횟수에 따른 광분해 효율비교 I.

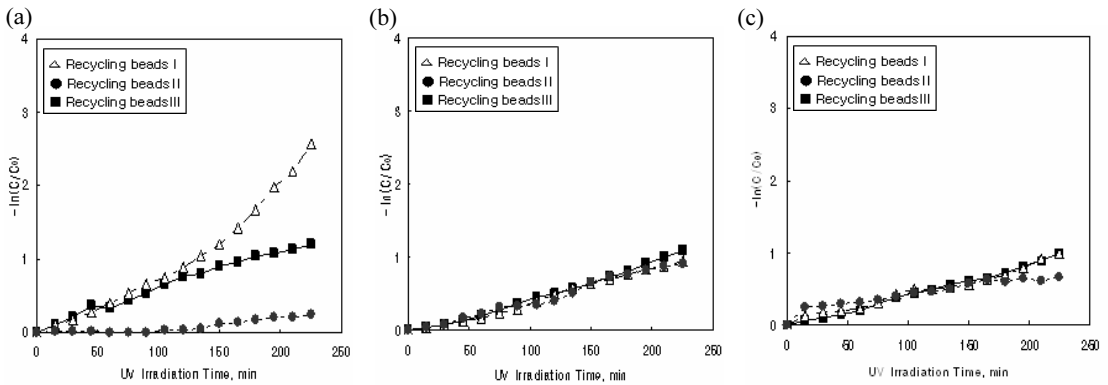
(a) 증류수 세정, 100℃ 소성, (b) 증류수 세정, 200℃ 소성, (c) 증류수 세정, 300℃ 소성



[그림 5] 재생처리 횟수에 따른 광분해 효율비교 II.  
 (a) 계면활성제 세정, 100℃ 소성, (b) 계면활성제 세정, 200℃ 소성, (c) 계면활성제 세정, 300℃ 소성



[그림 6] 재생처리 횟수에 따른 광분해 효율비교 III.  
 (a) 아세톤 세정, 100℃ 소성, (b) 아세톤 세정, 200℃ 소성, (c) 아세톤 세정, 300℃ 소성



[그림 7] 재생처리 횟수에 따른 광분해 효율비교 IV.  
 (a) 에탄올 세정, 100℃ 소성, (b) 에탄올 세정, 200℃ 소성, (c) 에탄올 세정, 300℃ 소성

그러나 200℃에서 재생비드의 효율은 100℃에 비하여 아주 낮았으며, 300℃에서는 코팅 비드의 표면 손상으로 인하여 다소 불규칙한 광분해 효율을 보였다.

### 3.4 세정액(에탄올)을 사용하여 재생한 비드의 광분해 효율 IV

일반 비드의 세정시 많이 사용되는 에탄올로 세정한 경우 재생비드의 효율은 물과 계면활성제보다 높게 나타나고, 아세톤보다는 낮은 효율을 나타내었다.

물과 계면활성제보다 재생 비드의 효율이 우수하게 나타난 이유는 에탄올이 아세톤과 같이 극성을 띄며, 유기물질의 제거가 가능하였으며, 비드 표면 복원에 좀 더 기여를 하였기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

200℃ 이상의 온도에서는 다른 세정액을 사용하여 재생 처리하였을 때와 같이 코팅비드의 표면 손상이 나타났다.

## 4. 결론

수용액 내 오염물질 분해에 사용한 광촉매가 코팅된 실리카 비드의 활성저하 문제를 해결하기 위하여 수행한 재생연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 반응에 사용한 광촉매가 코팅된 실리카 비드의 methylene blue 수용액의 광분해율은 아세톤, 에탄올, 물(중류수), 계면활성제 순으로 나타났으며, 이중 아세톤을 사용하였을 때 다른 세정액에 비하여 높은 광활성을 보였다.
2. 소성온도가 높아질수록 코팅 비드의 표면 손상이 많았으며, methylene blue 수용액의 광활성도도 낮아졌다. 또한 비드의 코팅 표면 손상 및 파손으로 인하여 재생 횟수가 증가할수록 광활성이 좋지 않았다.
3. 재생한 비드의 활성은 아세톤으로 세정한 후, 100℃에서 30분간 소성하였을 때 가장 우수한 것으로 나타났다. 1~3회 세정한 후에도 재생한 비드의 활성도 차이가 거의 없었다.

## 참고문헌

[1] K. I. Zamaraev, M. I. Khramov, V. N. Parmon: Catal. Rev. Vol. 35, pp. 617, 1994.  
 [2] 박성애, 도영웅, 하진욱, "광분해 시스템을 이용한 수

용액내 유기물질의 광분해 연구", 한국공업학회 응용화학, Vol. 11, No. 2, pp. 465-468, 2007.

[3] T. Sano, N. Negishi, K. Uchino, J. Tanaka, S. Matsuzaka, K. Takeuchi; J. Photochem. Photobol A: Chem. Vol. 160, pp. 93, 2003.  
 [4] N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima: Chem. Lett, pp. 841, 1995.  
 [5] J. H Park, S. Y Lee, D. H Bae, N. Y Lim, and J. W Ha, Materials Science Forum, Vol, 510-511, pp. 126, 2006.  
 [6] J. W. Kim, D. O. Kim and Y. B. Hahn: Korean J. Chem. Eng. Vol. 15, pp. 217, 1998.  
 [7] S. C. Jung, N. Imaishi, N.: Korean J. Chem. Eng. Vol. 16, pp. 229, 1999.  
 [8] S. C. Jung, S. C. Kim, and S. G. S: Korean J. Chem. Eng. Vol. 39, No. 4 pp. 385-389, 2001.  
 [9] S. Yang, L. Lou, K. Wang, and Y. Chen: Applied Catalysis A: General, Vol. 301, pp. 152, 2006.

### 도영웅(Young-Woong Do)

[정회원]



- 2006년 2월 : 순천대학교 화학공학과 (공학사)
- 2008년 2월 : 순천대학교 화학공학환경공학과 (공학석사)
- 2008년 3월 ~ 현재 : 순천대학교 화학공학·환경공학과 박사과정

<관심분야>

광촉매, 기능성 코팅, 대기·수질 정화, 친환경소재, 대체에너지 분야

### 하진욱(Jin-Wook Ha)

[정회원]



- 1986년 2월 : 연세대학교 화학공학과 (공학사)
- 1990년 8월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과 (공학석사)
- 1993년 5월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과 (공학박사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 순천대학교 에너지환경공학과 교수

<관심분야>

광촉매, 기능성 코팅, 대기·수질 정화, 친환경소재, 대체에너지 분야