

Mn-TiO₂ 촉매의 가시광촉매 특성

김 문 찬*

청주대학교 이공대학 환경공학과

(2011. 9. 9. 접수, 2011. 11. 8. 수정, 2011. 12. 5. 승인)

The characteristics of Mn-TiO₂ catalyst for visible-light photocatalyst

Moon-Chan Kim*

Dept. of Environmental Eng. Cheongju University

(Received September 9, 2011; Revised November 8, 2011; Accepted December 5, 2011)

요 약: 본 연구에서는 가시광촉매의 특성을 나타낼 수 있는 촉매를 제조하여 촉매를 특성화 하였으며, toluene, xylene, MEK (methyl ethyl ketone), ammonia를 반응물로 하여 기존의 UV-광촉매와 분해능을 비교 실험하였다. UV-광촉매는 파장범위가 280~360 nm 근처에서 광촉매가 활성화된다. 그러나 가시광촉매는 가시광영역인 400~750 nm의 파장영역에서도 광촉매가 활성화 된다. 이것을 UV-Vis 흡수도로 파악하였다. 그리고 가시광촉매의 성능을 향상시키기 위하여 여러 가지 재료로 도핑하는데, 여기서는 망간에 Pt를 추가하여 성능향상을 꾀하였다. Pt를 첨가한 가시광 촉매의 경우 성능이 향상되었음을 알 수 있었다. 그리고 바인더로 MTMS (methyl tri methoxy silane)를 사용하였으며 바인더양에 따른 접촉각을 측정하였다. MTMS 함량이 증가할수록 접촉각이 커졌다. 따라서 친수성이 줄어든 것으로 나타났다. 그리고 Mn-TiO₂ 촉매의 항균성이 매우 우수한 것으로 나타났다.

Abstract: The catalyst **works** for visible-light region was characterized. Toluene, xylene, MEK and ammonia were used as reactants. The decomposition efficiency was compared between visible-light photocatalyst and UV-light one. UV-photocatalyst can be activated with UV-light wave length of 280~360 nm. However, visible-light photocatalyst can be activated with visible wave length of 400~750 nm. This result was found by using UV-Vis absorbance. A lot of materials were doped to visible light photocatalyst in order to increase its performance. Platinum was added to visible light photocatalyst with manganese in order to increase performance of the visible light photocatalyst. MTMS (Methyl tri methoxy silane) was used as a binder. Contact angle was analyzed varying with amount of binder. Contact angle was increased with increasing the amount of MTMS. As a result, the hydrophilic property of photocatalyst with MTMS binder was decreased due to its hydrophobic one. And Mn-TiO₂ catalyst had an excellent anti-bacterial property.

Key words : visible-ray photocatalyst, decomposition characteristic, Mn-TiO₂ photocatalyst

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)43-229-8573 Fax : +82-(0)43-229-8906

E-mail : mckim@cju.ac.kr

1. 서 론

휘발성유기화합물(VOCs, volatile organic compounds) 증기압이 매우 높아 대기 중으로 쉽게 증발되어 대기 중에서 질소산화물 등과 광화학적 반응을 일으켜 오존 및 PAN (Peroxy Acetyl Nitrate) 등 2차 오염물질을 생성함으로써 광화학스모그 현상을 야기시키는 등 건강과 환경에 미치는 부정적 영향들이 밝혀지면서 발생량 저감과 방지대책에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 실내 공기에 대한 연구보다 환경대기중에 VOCs에 연구가 집중되고 있어 실내 공기에 대한 연구는 상대적으로 적은 편이다. 실내의 아파트나 대형건물에 사용되는 각종 건축재에서 배출되는 휘발성유기화합물(VOCs), 포름알데히드(HCHO) 등 각종 오염물질은 아토피성 피부염, 두통 등 각종 질환의 원인이 되는 것으로 알려져 있다. 최근들어 실내공기오염에 대한 일반인의 관심이 매우 높아졌고 2005년 5월 다중이용시설 등의 실내공기질 관리법이 개정됨에 따라 실내공기질 개선기술에 대한 수요가 급증하고 있다. 그러나 우리나라는 다른 나라에 비해 실내 공기질 오염도도 높고 규제도 약한 편에 속한다.

실내 대기질에서 중요하게 다루어지는 공기오염물질은 VOCs, CO, CO₂, 미세입자, HCHO 등이 있다. 이들은 광화학반응 과정에 의해 안전한 물질로 산화·분해되며, 이러한 광화학반응 이용한 것이 광촉매법이다. 이 강력한 산화 분해성질은 각종 유기물을 궁극적으로 물과 이산화탄소로 분해하는데 이는 30,000 °C 이상에서의 연소반응과 같은 효과를 나타내며, 광촉매 반응에서는 온도가 상승하지 않고 실온의 상태에서 반응이 진행된다. 이로 인해서 각종 세균도 일종의 유기화합물 이므로 산화 분해작용에 의해 살균된다. 이산화티타늄을 사용하여 청정연료인 수소를 얻거나 광반도체에 대한 연구와 광화학반응이나 태양전지 등의 적용에 이용하려는 노력들이 진행되어 왔다. 한편 광촉매 효과에 의한 강력한 산화력을 바탕으로 환경개선형 소재로 최근에 많이 이용되고 있다. 환경문제가 심각하게 대두되는 21세기에 광촉매로 이를 해결하려는 방법들이 진행되고 있다.¹⁻⁷ 본 연구에서는 휘발성유기화합물 중 일반적으로 통용되는 toluene, xylene, MEK, ammonia를 반응물질로 사용하여 가시광촉매에 의한 분해특성과 자체의 물성을 알아보려 하였다.

사용한 촉매는 귀금속 계열의 촉매 중 활성이 우수한 백금과 전이금속류인 망간을 사용한 가시광 촉매를 제조하여 연구하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 광촉매의 원리

이산화티타늄의 광활성에 대한 연구는 1972년 일본의 후지시마 교수의 혼다-후지시마 효과에 그 기초를 두고 있다.⁸ 광촉매는 자외선 영역의 빛 에너지가 TiO₂에 조사되면 가전자대(Valence Band)에서 전도대(Conduction Band)로 전환된다. 이때 전도대에는 전자(e⁻)들이 형성되어지고 가전자대에는 정공(h⁺)이 형성되어진다. 이때 TiO₂ 입자 표면에서 물이나 산소, OH⁻, H⁺ 등과 반응하여 수퍼옥사이드 음이온(O₂⁻)이나 OH 라디칼을 형성하는데, OH 라디칼은 높은 산화환원전위를 가지고 있어 대상 유기물이나 VOCs를 산화시켜 CO₂ + H₂O 형태로 무해화 시킨다.

광촉매로 사용되는 이산화티타늄은 3가지의 결정구조를 가지고 있는데, 아나타제, 루타일, 부루카이트형으로 분류된다. 이 중에서 일반적으로 저온상인 아나타제형과 고온상인 루타일형이 보편적으로 발견된다. 이 두가지 구조는 같은 정방정계 구조를 가지나 루타일 구조상에서는 티타늄 중심금속과 산소 리간드로 이루어진 팔면체 구조의 연결형태가 꼭지점 위치의 산소를 공유하고 있으며, 아나타제 구조상에서는 모서리를 공유하고 있다. 이러한 구조적 차이로 두 상은 서로 다른 물리화학적 특성을 나타내고 있다. 일반적으로 아나타제상은 900 °C 이상에서 루타일상으로 전환된다고 알려져 있으나 실제로 광촉매에 사용되는 나노 크기 입자의 아나타제상은 550 °C 부근에서 또는 그보다 더 낮은 온도에서 루타일 상으로 전환된다고 보고되고 있다. 광촉매 효과 측면에서는 아나타제상이 루타일 구조보다 더 우수하다고 보고되고 있는데, 이것은 아나타제상의 가전자대와 사이의 밴드갭 에너지 3.23 eV가 루타일 구조의 밴드갭 에너지인 3.02 eV보다 커서 산화력이 더 크며 또한 아나타제 표면의 수산기양이 루타일상 표면보다 많기 때문에 우수한 산화력이 나타나서 가능하다는 보고가 있다.⁹⁻¹¹

TiO₂ 광촉매는 254 nm에서 350 nm 정도의 파장에서 밴드갭 에너지인 3.2 eV 이상의 에너지를 얻게 된다. 따라서 일반적인 가시광선 영역인 470~750 nm 사이의 빛을 받게 되면 에너지가 밴드갭 에너지를 넘을 만큼 충분치 못하여 광촉매로서의 효능을 얻기 힘들다.

최근에 일본에서 TiO₂의 가시광선 흡수도를 높이기 위하여 표면처리를 하여 350~400 nm 파장까지 흡수도를 높인 광촉매가 출시되고 있으나 가시광선에서 반응하기에는 여전히 부족한 성능을 보여주고 있다.

본 연구에서는 TiO₂의 가시광선 흡수도를 높이기 위하여 TiO₂에 금속을 첨가하여 TiO₂-M-TiO₂-M 형태의 금속복합체를 만들어 TiO₂ 표면을 개질하여 TiO₂의 밴드갭 에너지를 줄여주어 가시광선 영역의 낮은 에너지에서도 흡수를 잘하도록 만들어 주었다. 또한 TiO₂ 표면에서 OH 라디칼 생성이 활발해지도록 표면에 pre-hydroxylation 시켜주어 시간이 지남에 따라 비활성화됨이 없이 일정하게 OH 라디칼이 가시광선 영역에서 배출되도록 하였다.

2.2. 가시광촉매의 기술동향

2.2.1. TiO₂ 표면의 금속담지

금속담지 TiO₂ 광촉매는 주로 물분해 반응을 위해서 개발되어졌다. 대표적인 금속담지 반도체 광촉매는 Pt/TiO₂로서, 대부분의 반응에서 TiO₂ 보다 높은 효율을 나타낸다. 그러나 이와 같은 금속 담지 광촉매를 이용한 물의 광분해 반응은 금속 상에서의 역반응(2H₂ + O₂ = 2H₂O)으로 인해서 효율이 떨어지므로 메탄올이나 과산화수소와 같은 시약을 정공소비제로 첨가하여 역반응을 억제함으로써 양자수율을 크게 증가시킬 수 있다.

2.2.2. 복합 TiO₂의 광촉매

복합 TiO₂ 광촉매는 전하의 분리효과를 증가시키고, 광에 의해 여기되는 에너지의 범위를 넓혀주는 작용을 한다.

2.2.3. 광감응체를 이용한 광촉매

광감응체를 반도체 표면에 화학적 혹은 물리적으로 흡착을 시키면 반도체 광촉매의 광여기를 효율적으로 일으킬 수 있고 이용 가능한 빛 에너지 파장이 넓어진다. 광감응체는 보통 유기염료 또는 금속착물을 주로 사용한다.

2.2.4. 음이온 도핑(질소 도핑)

Rutile(루타일) 결정구조로의 상변화 없이, 증가된 온도에서 상업적으로 이용 가능한 아나타제 TiO₂를 저온 H₂ 플라즈마 처리를 이용해 산소가 결핍된 이산화티탄을 합성하기도 한다.

2.2.5. 전이금속의 도핑

반도체의 에너지 띠 간격 사이에 산화·환원 전위를 갖는 금속이온을 도핑시킬 경우 이 금속이온은 격자 내에서 전자 또는 정공의 trap site로 작용하여 전하쌍

재결합 속도를 변화시킬 수 있다.

2.3. 휘발성유기화합물의 분류

2.3.1. 휘발성유기화합물의 종류

대기 오염물질 중 고정원에서 배출되는 황화합물(SO_x), 질소화합물(NO_x) 및 휘발성유기화합물(VOCs) 등은 배출량이 많을 뿐만 아니라, 인체와 지구환경 및 생태계에 미치는 영향이 지대하여 전 세계적으로 배출규제가 강력히 요구되고 있다.

일반적으로 통용되는 VOCs는 benzene, toluene, xylene, methyl ethyl ketone (MEK), acetone, isopropyl alcohol, glycol ethers, 원유정제화합물, 납사 및 Mineral spirits이며, VOCs 물질의 종류를 발생원별로 보면, 대부분의 유기용제가 해당되며, 파라핀, 올레핀과 아로마틱에는 실제로 많은 종류의 화합물이 포함된다.

2.3.2. 광화학 반응성에 따른 분류

VOCs는 대기 중에서의 광화학 반응성에 따라 분류하기도 하는데, 이는 일반적인 유기화합물 분류의 VOCs에 속하는 화합물이라도 대기중에서의 반응성에 따라 오염에 영향을 주는 정도가 달라지기 때문이다. 오존오염과 관련된 VOCs의 영향은 광화학 반응성의 정도로 평가되는 것이 일반적이며, 규제대상 화합물을 선택하는데 많이 활용된다. 오존오염과 관련된 규제대상 VOCs는 다음의 2가지 범주에 속하는 화합물을 제외한 모든 유기화합물로 정의되는 것이 일반적이다.

1) CO, CO₂, carbonic acid, metallic carbides 또는 carbonates 및 ammonium carbonate로 대개 무기화합물질로 분류되는 탄소함유 화합물

2) 광화학 반응성이 작은 것으로 분류된 화합물

탄소와 수소만으로 구성된 탄화수소류와 할로겐화 탄화수소, 질소나 황함유 탄화수소 등 상온·상압에서 기체 상태로 존재하는 모든 유기화합물을 통칭하는 의미로 사용되며 넓은 의미로는 반휘발성 유기화합물도 포함된다.

VOCs는 오존 등 광화학스모그 원인물질일 뿐만 아니라 발암성 등의 유해물질, 지구온난화와 성층권 오존 파괴의 원인물질, 대기 중 악취물질로서 환경 및 건강에 영향을 초래하여 VOCs 감축을 대기질 관리의 주요 정책수단으로 이용하는 국가가 증가하는 추세이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 VOCs 중에 대표적인 톨루엔, 자일렌, MEK와, 실내공기 오염물질인 포름알데히드와 암모니아를 반응물로 시험하였다.

3. 실험

3.1. 촉매 제조

본 연구에서는 가시광촉매의 휘발성 유기화합물 분해반응을 위하여 광촉매에 금속류(귀금속류, 전이금속류, 촉매금속)와 바인더 물질을 혼합하여 제조하였다. 촉매를 제조하기 위해서 사용한 원료는 TTIP (titanium tetra isopropoxide), IPA (isooxypyl alcohol), 질산, 망간 나이트레이트, 암모늄백금염, MTMS (methyl tertiary methyl silane) 등을 사용하였다.

2 L 용기의 반응기에 증류수 1 L를 넣고 온도를 80 °C로 유지한 후, 질산 20 mL와 망간나이트레이트 4 g을 넣어 교반하였다. 여기에 암모늄백금염 2.5 g을 넣어 계속 교반을 하였다. 2 L 삼각 플라스크에 TTIP 300 g과 IPA 30 mL를 넣고 교반후 이 용액을 천천히 2 L 용기의 반응기에 투입하면서 80 °C 온도에서 1,000 rpm 이상의 속도로 교반하였다. 이후 상온으로 냉각시켜 바인더(MTMS+IPA+H₂O sol) 2 g을 투입 후 교반시켜 가시광촉매를 제조하였다. 위에서 설명한 촉매의 제조공정을 정리하여 Fig. 1에 나타내었다.¹²⁻¹³

3.2. 촉매의 특성 분석

3.2.1. TEM 분석

TEM (transmission electron microscopy)은 전자를 가속화시켜서 시편을 통과하도록 한 후 시편을 통과한 전자를 형광관에서 확인하는 방법으로 관찰하는

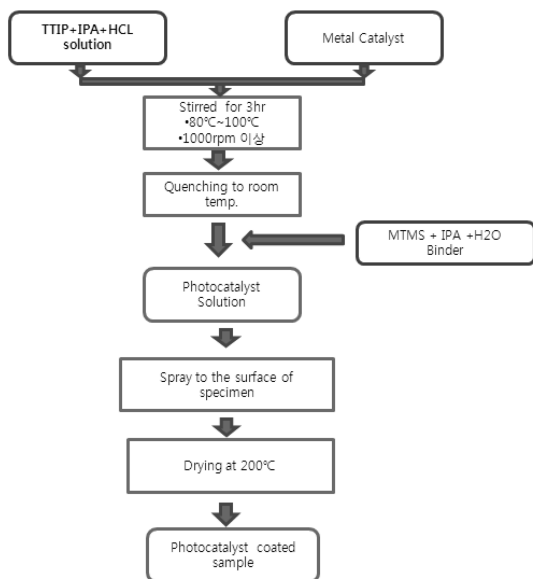


Fig. 1. Procedure of making photocatalysts.

도구이다. TEM에서 회절패턴을 이용하여 미세한 부분의 성분 및 결정의 격자상수, 방위, 결정화 정도 등 다양한 결정현상에 의한 정보를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 TEM 분석을 통하여 촉매의 분산도를 파악하고자 하였다. 사용된 기기는 Hitachi (Japan)사의 H-7100 electron microscope이고, 200 kV로 분석하였다.

3.2.2. UV-VIS absorbance 분석

UV-VIS (Ultra Violet-Visible) absorbance는 특정 파장의 빛이 화학물질에 의해 흡수되는 정도를 측정하는 기기로 UV 파장(180-400 nm)와 VIS 파장(400-700 nm)의 빛의 투과도를 측정하는 장치이다. 분자의 구조와 성질을 규명하기 위하여 분자내의 에너지와 빛 에너지 사이의 상호작용을 이용하게 되는데, 분자가 외부로부터 빛 에너지를 받으면 회전, 진동, 전자에너지의 분자에너지에 해당하는 일정한 에너지의 파장만을 흡수하게 된다. 분자의 화학결합 상태나 구조적인 특성에 따라 흡수되는 정도가 달라져 서로 다른 흡수 스펙트럼을 나타내게 되는데, 이러한 성질을 이용하여 정성 및 정량 분석을 하게 된다. 본 실험에서는 가시광선 영역에서 흡수도가 있는가를 확인하여 가시광촉매로서의 기능이 있는지를 확인하고자 하였다. 본 실험에 사용된 기기는 Agilent사의 UV-VIS 8453 spectrophotometer이다.

3.2.3. 접촉각 분석

접촉각이란 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰때 이루는 각을 말한다. 표면과 액체 사이에서 이루는 접촉각을 측정하는 방법은 잘 알려져 있는 표면 측정 방법으로 접촉각은 고체 표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서 대부분 고착된(sessile) 물방울에 의해 측정된다. 접촉각이 낮다는 것은 높은 젖음성(친수성, hydrophilic)과 높은 표면 에너지를 나타내고, 접촉각이 높다는 것은 낮은 젖음성(소수성, hydrophobic)과 낮은 표면 에너지를 나타낸다. 본 실험에서는 바인더 사용량에 따라 접촉각이 차이가 날 것으로 예상되며, 친수성에 미치는 영향을 보고자 하였다. 본 실험에서는 Kruss사의 contact angle meter DAS 100을 사용하였다.

3.2.4. 항균성 분석

Mn-TiO₂ 가시광촉매의 항균성을 측정하기 위하여 가시광촉매 원액 99 mL와 균액 1 mL를 혼합하여 균주 초기농도와 15초간 접촉후 농도를 현미경으로 세

균수를 측정하여 세균 감소율을 분석하였다. 사용된 균주는 대장균(*Escherichia coli* ATCC 25922), 녹농균(*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442), 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus* ATCC 6538), 살모넬라균(*Salmonella typhimurium* IFO 14193), 폐렴균(*Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352)등 이었다.

3.3. 실험 장치

효율 측정 실험을 수행하기 위하여 반응기, 용액이송펌프, 반응물 주입기, GC, 휴대용 측정기 등을 설치하였다. 반응기의 재질은 유리로 하였다. 반응기는 광촉매가 코팅된 필름을 반응기 내벽에 부착하였고, 형광등은 일반 형광등으로 필름이 부착되지 않은 벽면 위에 부착하였다. 형광등 빛의 세기는 20 W 2개의 형광램프를 사용하였다. Toluene, xylene, MEK, ammonia 등의 VOCs 성분은 용액 이송펌프와 반응물 주입기를 이용하여 일정한 양을 액체 상태로 주입하였고, 반응기 내부에 fan을 설치하여 주입된 VOCs 물질을 반응기 전체에 골고루 분산되도록 하였다. 실험에 사용된 반응기는 fixed bed type의 반응장치로서 Fig. 2에 장치의 구성을 나타내었다.

VOCs 물질을 주입하여 형광등을 켜 후 2시간 동안 VOCs 물질의 전환율을 조사하였다.

가시광촉매의 분해효율 측정은 GC (6890N, Agilent technologies)와 휴대형 VOCs 측정기를 동시에 사용하여 분해능을 비교 검토하였다. 사용된 GC의 검출기는 FID (flame ionization detector)를 사용하였고 carrier gas는 N₂ (korea ind gas co. 99.99%)를 사용하였다. 사용된 column은 DB-5MS capillary column을 사용하였고 GC의 operating condition은 Table 1과 같다.

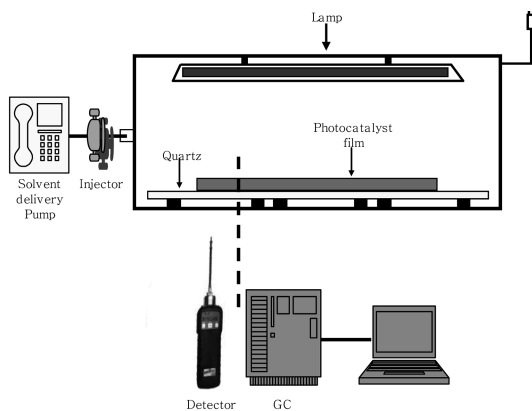


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Operating condition of gas chromatograph

Item	Operation condition	
Gas chromatograph	6890N	
Column	Capillary column (DB-5MS)	
Carrier gas flow rate (N ₂)	50 mL/min	
Temperature	Injection	150
	Detector	150
	Oven	100
Detector	FID (flame ionized detector)	
Injection amount	100 μL	

4. 결과 및 고찰

4.1. 반응실험 결과

4.1.1. VOCs 물질에 따른 분해효율

기존의 TiO₂ 광촉매는 자외선영역에서 반응하는 광촉매로 태양빛을 에너지원으로 사용할 때에만 광촉매 효과가 나타난다. 그러나, 실내에서는 자외선의 양이 상당히 적기 때문에 기존의 자외선 광촉매를 사용한 경우 광촉매가 활성화되지 않아서 코팅을 하여도 포름알데히드 및 VOCs 등의 오염물이 전혀 제거 되지 않는다. 따라서, 실내에서 발생하는 빛의 대부분이 가시광이므로 실내환경에 맞는 가시광촉매가 가장 유용하리라 판단된다.¹⁴⁻¹⁵

Fig. 3의 (a)~(e)는 실내환경에 적합한 광촉매의 형태를 알아보기 위해, 일반 형광등 아래서 VOCs 물질을 반응물로 하여 여러 가지 광촉매의 분해효율을 비교 실험하였다. 비교 대상으로는 TiO₂ 광촉매, Pt-TiO₂ 광촉매, Mn-TiO₂ 광촉매이다. 반응물은 toluene, ammonia, formaldehyde, xylene, MEK를 각각 30 ppm을 반응기 내부에 분사하고 반응기 내부의 팬을 작동시켜 30분간 균일혼합한 후 형광등을 켜서, 시간에 따른 전환율을 측정하였다. 전체 반응물질에 대해서 TiO₂ 광촉매는 형광등에서 전혀 분해능을 나타내지 못했고 Mn-TiO₂ 광촉매가 Pt-TiO₂ 광촉매보다 형광등 불빛에서 toluene과 ammonia를 반응물질로 하였을 때가 가장 높은 분해효율을 보여주었고, Formaldehyde가 비슷한 수준을 나타냈다. Xylene, MEK는 이보다 못한 분해효율을 보여 주었다. Xylene과 MEK는 본 실험에 사용된 다른 물질 보다는 분해되기 어려운 물질이며, 여러 연구자들의 촉매산화 실험에서도 촉매산화 온도가 높아 상대적으로 분해되기 어려운 물질임을 보여주고 있다.¹⁶⁻¹⁷ 모든 반응물에서 TiO₂ 광촉매의 분해효율은 전혀 없었고, 같이 비교 실험한 Pt-TiO₂ 광

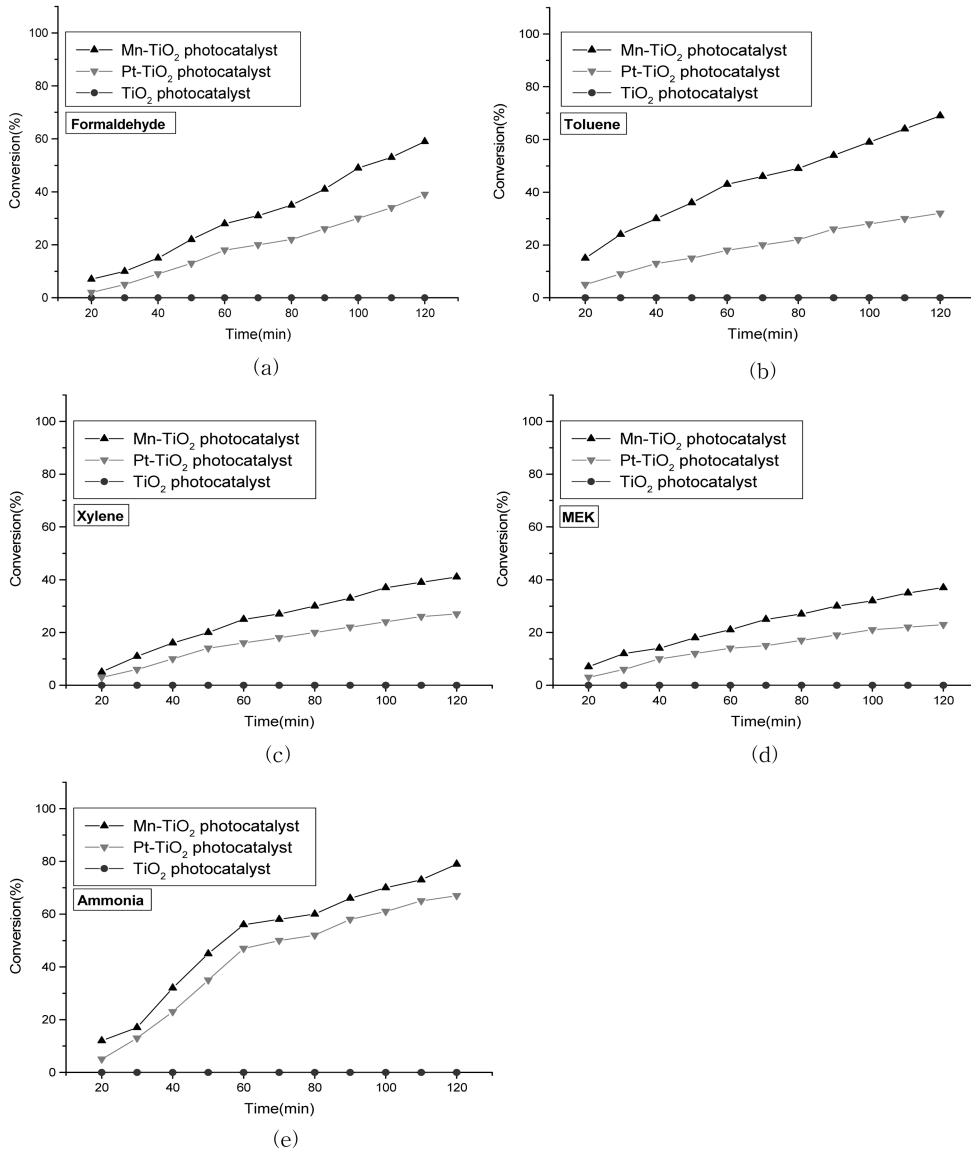


Fig. 3. Decomposition efficiency of various VOCs and Ammonia.

촉매의 효율 또한 Mn-TiO₂ 광촉매보다 훨씬 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이것은 형광등에서 발생되는 빛이 대부분 가시광 영역이라 자외선이 방출되지 않아서 Pt-TiO₂ 광촉매가 광촉매로서의 기능을 못했기 때문으로 판단된다.

4.1.2. 금속 촉매의 첨가에 따른 분해효율

본 연구에서는 가시광촉매의 휘발성유기화합물 분해반응을 더욱 향상시키기 위하여 광촉매에 금속류를

첨가하여 제조하였다. 광촉매에 첨가하는 금속으로는 백금, 망간, 이리듐을 구성성분과 성분함량을 달리하여 제조하였다.

Fig. 4는 광촉매의 효과 향상을 위해 첨가된 금속에 의한 VOCs 분해효율을 나타낸 그래프로, TiO₂에 0.2 wt%의 Pt와 1 wt% Mn, 0.2 wt%의 Ir을 첨가한 것으로, Pt-Mn-TiO₂ 촉매가 Mn-TiO₂ 촉매보다 더 나은 분해효율을 나타냈다. 이것은 망간과 백금 금속이 시너지 효과에 의해 가시광에서의 활성이 증가한 것으

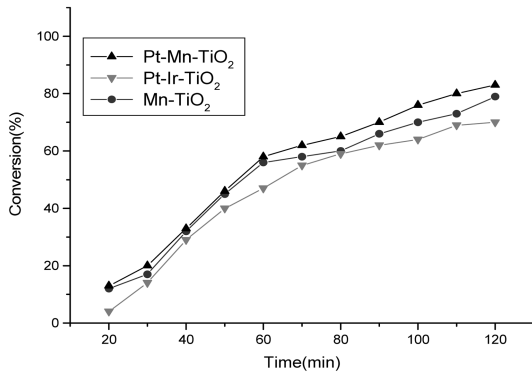


Fig. 4. Decomposition efficiency of VOCs by addition of metal catalyst.

로 판단된다. 하지만 Pt-Ir-TiO₂ 촉매는 Mn-TiO₂ 촉매보다 약간 낮은 분해효율을 나타내어 오히려 부(-)의 작용을 나타낸 것으로 분석되었다. 이것은 Mn-TiO₂ 촉매가 Pt-TiO₂ 촉매 보다 더 높은 분해율을 나타낸 Fig. 3의 결과와 일치하며, 이리튬이 백금과 같은 귀금속에 속하나 이리튬의 첨가가 가시광에서 광촉매 기능 향상에 효과적이지 못함을 나타내 주고 있다.

4.2. 가시광촉매의 물성분석

4.2.1. TEM 분석

본 연구에서는 TEM 분석을 통하여 가시광촉매의 코팅 표면의 균일한 정도와 입자의 크기를 알아보고자 하였다.

Fig. 5는 TEM 분석 자료로 촉매의 입자크기가 5~8 nm 정도로 작게 구성되어 있고, 뭉침현상이 없이 고

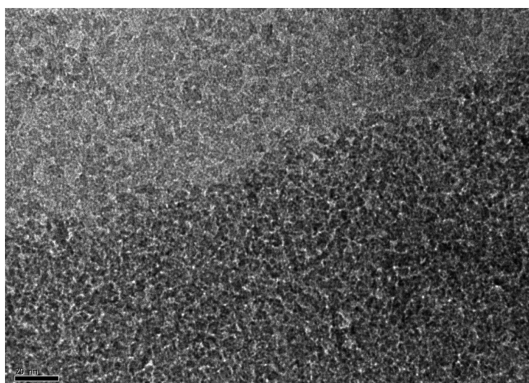


Fig. 5. TEM image of Mn-TiO₂ photocatalyst.

르게 분포 된 것을 알 수 있다. 이것으로 제조된 Mn-TiO₂ 광촉매의 입자가 고르게 분산 코팅된 것을 알 수 있었다.

4.2.2. UV-visible absorbance 분석

TiO₂ 광촉매는 Fig. 6에서 나타낸 것과 같이 380 nm 이하의 파장을 받아 활성화되어 광촉매 작용을 하게 된다.¹⁸ 한편, 가시광촉매는 가시광 영역인 400~750 nm 에서 광촉매는 활성화된다. 이 영역에서 흡수도가 높을수록 가시광에 의한 응답성이 높아 VOCs 물질의 분해효율이 높아지게 된다.

형광등에서 방출되는 빛의 파장은 거의 대부분이 380 nm 이상의 파장 영역대이므로 TiO₂ 광촉매가 활성화되어 광촉매 기능을 나타내기 어려우며, Fig. 3에서 나타낸것 결과처럼 광촉매 기능이 거의 없었다.

Fig. 7에서는 Mn-TiO₂ 광촉매와 Pt-TiO₂ 광촉매의 가시광 영역에서의 UV-vis를 나타내었는데, Pt-TiO₂ 광촉매에는 약 450 nm 이하의 파장에서 흡수도를 나타냈다. 이는 실제 형광등의 주된 빛의 방출파장인 450~600 nm에서 조금 낮은 파장 영역대에서 흡수도를 보여, 이 영역에서는 광촉매가 충분히 활성화되기 어려우므로 Mn-TiO₂ 광촉매에 비해 VOCs의 분해효

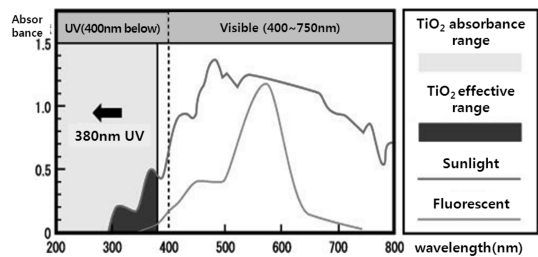


Fig. 6. Wavelength of sunlight and fluorescent.

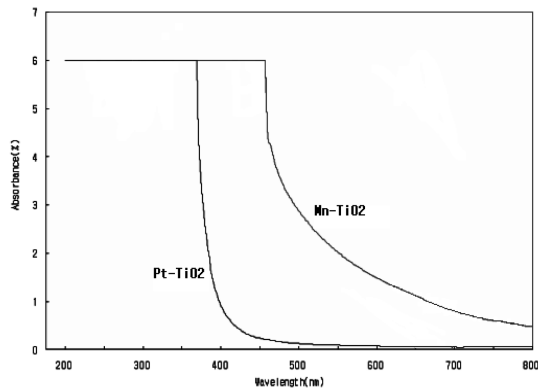


Fig. 7. UV-visible absorbance of photocatalysts.

율이 떨어진다고 볼 수 있다. 반면 Mn-TiO₂ 광촉매는 실제 가시광 영역대이며 형광등의 주된 빛의 방출파장 영역인 450~600 nm에서 아주 높은 흡수도를 나타내어 VOCs나 포름알데히드, 암모니아의 분해에 있어서 Pt-TiO₂ 광촉매에 비해 훨씬 효과적이었다고 볼 수 있었다. Fig. 6에 태양광과 형광등의 빛의 파장을 나타내었으며, Fig. 7은 각각 Mn-TiO₂ 광촉매와 Pt-TiO₂ 광촉매의 UV-vis 그래프이다.

4.2.3. 접촉각 분석

접촉각이란 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 이루는 각으로, 접촉각 측정을 통하여 가시광촉매의 친수성과 바인더 사용량에 따른 친수성의 변화에 대하여 알아보고자 하였다. 친수성이란 물

과 표면의 접촉각이 감소하여 표면에 물이 퍼지는 현상이다.

가시광촉매 원액을 3배, 5배, 7배로 희석하여 접촉각을 측정하였다. Fig. 8의 접촉각 측정 사진에서 알 수 있듯이, 제조된 가시광촉매의 희석율이 3배 정도까지는 접촉각이 일정하다가 그 이후부터 희석 배율이 높아질수록 접촉각이 낮아졌는데, 표면 에너지가 증가하여 친수성이 증가한 것으로 나타났으며, 이로 인해 물퍼짐 현상이 잘 이루어진 것으로 판단된다. 한편 바인더인 MTMS를 0.9 wt%, 1.8 wt%, 3.6 wt%, 7.2 wt%로 첨가하여 접촉각을 측정한 결과, Fig. 9에서와 같이 바인더인 MTMS의 함량이 증가할수록 접촉각이 높아진 것으로 보아 물퍼짐 현상이 잘 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 이것은 MTMS가 탄화수

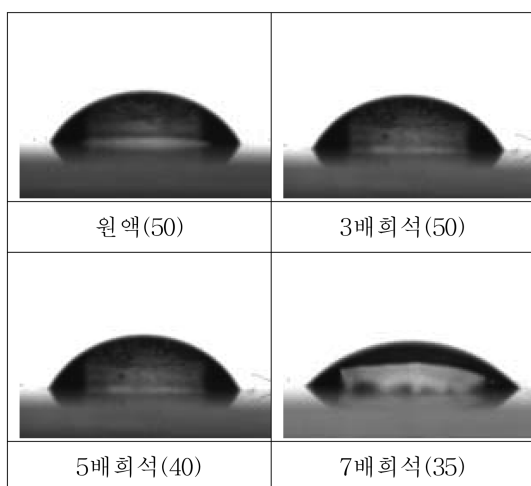


Fig. 8. Contact angle with respect to dilution effect

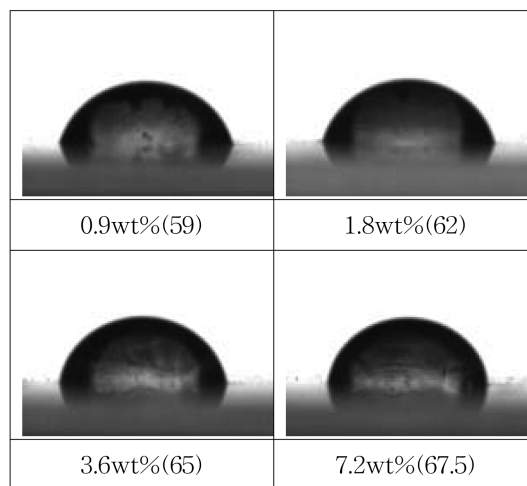


Fig. 9. Contact angle with increasing the amount of MTMS

Table 2. Anti-bacterial analysis

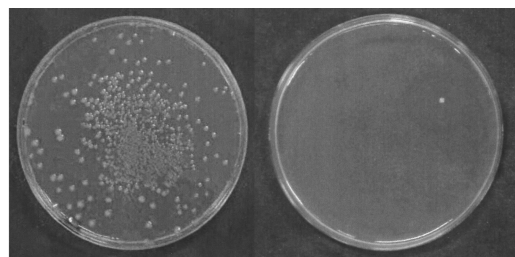
Item		Initial concentration (CFU/100p)	After 15 second concentration (CFU/100p)	Reduction rate (%)
Escherichia coli	Blank	1226	1226	99.9
	Mn-TiO ₂	1226	1	
Pseudomonas aeruginosa	Blank	1245	1245	99.9
	Mn-TiO ₂	1245	1	
Staphylococcus aureus	Blank	1170	1170	99.9
	Mn-TiO ₂	1170	1	
Salmonella typhimurium	Blank	1244	1244	99.9
	Mn-TiO ₂	1244	1	
Klebsiella pneumonia	Blank	1218	1218	99.9
	Mn-TiO ₂	1218	1	

소 함유 실리콘 성분으로 이루어져 있어 소수성을 띠어 낮은 표면에너지를 나타내게 되는 때문인 것으로 판단된다. 따라서 가시광촉매의 코팅을 잘 이루어지게 하기 위하여 바인더를 사용할때는 그 사용량을 잘 조절하여 친수성을 잃지 않도록 관리하여야 할 것으로 판단된다.

4.2.4. 항균성 분석

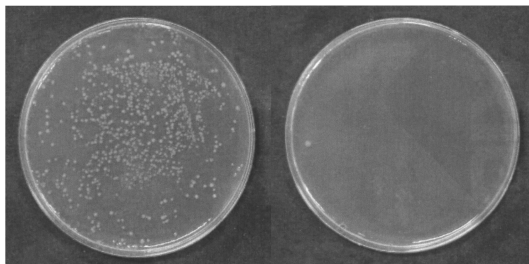
균주를 15초간 Mn-TiO₂ 수용액에 접촉시킨후 현미경으로 분석하여 blank와 대비하여 균주의 수를 측정하여 세균 감소율을 측정하였다. 대장균, 녹농균, 황색포도상구균, 살모넬라균, 폐렴균 모두 15초후 99.9%의 세균 감소율을 나타내었다. 따라서 Mn-TiO₂의 항균성은 매우 우수한 것으로 판단되었다. 이것은 TiO₂ 자체의 항균성에 막간 금속이 첨가됨으로 인해서 시너지 효과가 일어나서 항균성이 크게 증가한 때문으로 판단되었다. Table 2에 Mn-TiO₂ 가시광촉매의 항균성을 나타내었다.

Fig. 10에는 Mn-TiO₂ 촉매를 사용하지 않은 blank와 Mn-TiO₂ 촉매에 15초간 접촉시킨후 폐렴균과 대장균의 현미경사진을 대표적으로 나타내었다.



Blank Mn-TiO₂ catalyst

a) *Klebsiella pneumoniae*



Blank Mn-TiO₂ catalyst

b) *Escherichia coli*

Fig. 10. Microscopic photographs of klebsiella pneumonia and escherichia coli.

5. 결 론

본 연구에서는 실내 공기질 악화의 주범인 휘발성 유기화합물과 실내 공기질 오염의 주 원인인 포름알데히드와 암모니아의 분해 특성을 알아보기 위해 VOCs 물질인 toluene, xylene, MEK와 포름알데히드, 암모니아를 반응물로 하여 기존의 일반 광촉매와 Mn-TiO₂ 광촉매를 제조하여 분해능을 비교 실험하여 가시광 촉매로서의 효과를 보았으며, 금속 촉매의 첨가에 따른 분해효율 및 UV-visible 흡수도, TEM, 접촉각 분석을 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) Mn-TiO₂ 광촉매가 Pt-TiO₂ 광촉매와 TiO₂ 광촉매보다 형광등 불빛에서 toluene, xylene, MEK와 포름알데히드, 암모니아 등의 반응물에 대해 높은 분해효율을 나타냈으며, 이것은 형광등에서 방출되는 빛의 파장이 대부분 가시광영역이어서 이에 따른 흡수도의 크기에 영향을 받는 것으로 나타났다.

(2) TEM 분석으로 가시광촉매의 입자크기는 5~8 nm 정도로 작게 구성되어 있고, 뭉침현상이 없이 고르게 분포 된 것을 알 수 있었다

(3) Mn-TiO₂ 광촉매의 회석율이 3배 정도까지는 접촉각이 일정하다가 그 이후부터 회석 배율이 높아질수록 접촉각이 낮아졌는데, 표면 에너지가 증가하여 친수성이 증가한 것으로 나타났으며, 바인더로 사용된 MTMS의 함량이 증가할수록 접촉각이 높아져 표면에너지가 작아지면서 친수성이 감소한 것으로 나타났다.

(4) 금속촉매의 첨가에 따른 효과를 보기위해 TiO₂, Pt-TiO₂, Pt-Ir-TiO₂, Mn-TiO₂, Pt-Mn-TiO₂ 촉매들을 시험하였는데, 이들 촉매중 Pt-Mn-TiO₂ 촉매가 형광등 불빛인 가시광 영역에서 가장 우수한 분해효율을 나타내었다.

(5) Mn-TiO₂ 촉매의 항균성을 보기 위해 대장균, 폐렴균, 살모넬라균, 녹농균, 황색포도상구균에 대해 15 초 동안 접촉후에 제거율을 측정 한 결과 99.9%로 매우 우수한 항균성을 갖는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2010학년도 청주대학교가 지원하는 해외 파견으로 연구되었음.

참고문헌

1. Michael R. Hoffman, Scot T. Martin, Wonyoung Choi

- and Detef W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69-96 (1995).
2. S. A. Bilmes, P. Mandelbaum, F. Alvarez and N. M. Victoria, *J. Phys. Chem. B*, **104**(42), 9821-9858 (2000).
 3. Yoshihisa Ohko, Isao Ando, Chisa Niwa, Tetsu Tatsuma, Tsuyosh Yamamura, Tetuto Nakashima, Yoshinobu Kubota and Akira Fujishima, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(11), 2365-2368 (2001).
 4. Xingtao Gao and Istael E. Wachs, *Catalysis Today*, **51**(2), 233-254 (1999).
 5. Q. F. Zhou, Q. Q. Zhang, J. X. Zhang, L. Y. Zhang and X. Yao, *Materials Letters*, **31**, 39-42 (1997).
 6. E. Obuhi, T. Sakamoto, K. Nakano and F. Shiraishi, *CHEM ENG SCI.*, **54**, 1525-1530 (1999).
 7. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **37**, 238 (1992).
 8. Tsuoshi Takata, Akira Tanaka, Michikazu Hara, Junko N. Kondo and Kazumari Domen, *Catalysis Today*, **44**, 17-26 (1998).
 9. G. A. Somorjai, "Chemistry in two demensions surface", Cornell Univ. Press, 551, 1981.
 10. M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93**, 341-357 (1993).
 11. S. Nishimoto, S. B. Ohtani and H. Kajiwaru, *J. Chem. Soc. Fraday Trans.*, **81**(10), 2467-2474 (1985).
 12. M. C. Kim, "Visible ray catalyst coating solution and its making method", Korea Patent 10-0614416, Korea Patent Association, 2006.
 13. C. Su, B. Y. Hong and C. M. Tseng, *Catalysis Today* **96**, 119-126 (2004).
 14. C. H. Ao, S. C. Lee, J. Z. Yu and J. H. Xu, *Applied Catal. B: Environmental*, **54**, 41-50 (2004).
 15. Mehrdad Keshmiri, Madjid Mohseni, Tom Troczynski, *Applied Catal: Environmental*, **53**, 209-219 (2004).
 16. M. A. Centeno, M. Paulis, M. Montes and J. A. Odriozola, *Applied Catal. A: Gen.*, **234**, 1-2 (2002).
 17. D. Tenibile, A. Trovarelli, C. D. Leitenburg and G. Ddcetti, *Catal. Today*, **47**, 1-4 (1999).
 18. M. C. Kim, *J. of Korea Intellectual Patent Society*, **9**, 21 (2007).