

실리카 코팅된 TiO_2 -천연 제올라이트 복합입자 제조와 특성평가

임형미[†] · 정지숙 · 이동진 · 이승호

요업(세라믹)기술원 나노소재응용분과 복합재료팀

Surface Coating of SiO_2 on TiO_2 -natural Zeolite Composite Particles and Its Characterization

Hyung Mi Lim[†], Ji Sook Jung, Dong-Jin Lee and Seung-Ho Lee

Composites materials Lab., Nanomaterials Application Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(2006년 6월 13일 받음, 2006년 11월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Deodorization of natural zeolites have been improved not only for polar but also for non-polar pollutants by successive ion exchanges of H and Ag ions starting from Korean natural zeolite with high adsorption capacity. The modified zeolites with TiO_2 coating on the surface revealed high deodorization and photocatalytic decomposition effects. Further modification was made with 10~20 nm silica nano particles coating on the surface. the resulting composite particles of SiO_2/TiO_2 /modified natural zeolite revealed not only comparable deodorization but also better durability and resistance to color change compared to the TiO_2 /modified natural zeolite without much compensation of photocatalytic decomposition effect. when the composite particles were exposed to the polypropylene non-woven fiber coated with organic binder. It is expected for the composite particle prepared here to be used as indoor building materials for indoor air quality control.

Key words SiO_2 coating, TiO_2 -natural zeolite composite particle, deodorization, interior building material.

1. 서 론

건축물의 단열 성능 향상을 목적으로 기밀성이 높아지면서 환기성은 떨어지고, 각종 휘발성 유기화합물이 방출되는 내장재의 사용으로 인한 실내 공기질 저하가 시크 하우스 신드롬의 주 원인이 밝혀지면서 신규 건축물 등급제가 본격적으로 시행되었고, 건축 소재에서 방출되는 휘발성 유기화합물의 양을 평가하여 등급을 부여하는 인증제도가 시행되고 있다. 건축 소재 사체에서 유해한 오염 물질이 방출되지 않도록 제한하는 방법 외에도 기존의 공간 혹은 신규 건축물에 여전히 사용되고 있는 일부 소재에서 방출되는 오염원으로 인한 실내 공기 오염도를 줄일 수 있는 방법으로 공기 청정기를 사용하거나, 흡착 혹은 분해가 가능한 것으로 알려진 소재를 사용하기도 하며, 그에 관한 연구가 이루어지고 있다. 내장 마감재의 흡착과 탈착은 실내공기의 휘발성 유기물질(VOC, volatile organic compound) 농도에 상당한 영향을 주는 것으로 알려져 있고, 이를 '싱크효과(sink effect)'라고 부른다.^{1,2)} 이 싱크효과에 대해서는 표면 싱크 모델, 스케일 업 실험³⁾ 및 각종 복합소재의 흡탈착 거동을 통해 주로 연

구되고 있다.⁴⁾ 제올라이트는 개질에 의해 흡착성능의 향상이 가능한데, 예로, NaY 제올라이트의 Na를 부분적으로 H으로 치환하면 에탄올, 프로판, 3-연화에틸렌, 1,1,1-산염화에탄 등을 포함하는 휘발성 유기화합물에 대한 흡착성능이 향상되는 것으로 보고⁵⁾되었으며, 클리놀릴로라이트를 주 결정상으로 하는 한국산 천연 제올라이트에 대해서도 H 치환 및 Ag 담지로 포름알데히드와 벤젠에 대한 탈취 성능이 크게 향상된다는 연구결과도 보고된 바 있다.⁶⁾

내장재의 흡착성능을 이용하여 실내공기의 VOC 농도를 떨어뜨리는 방법은 보화에 이르러서는 더 이상의 효과를 볼 수 없다는 점에서 문제가 되고, 궁극적으로는 분해메커니즘이 작용할 수 있는 소재를 적용하는 것이 바람직하다. 따라서 황성탄, 제올라이트, 실리카 등과 같은 다양한 흡착소재 및 이들 소재의 개질을 통한 흡착 성능 변화 뿐 아니라, TiO_2 와 같은 광촉매를 함께 활용한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 제올라이트 흡착제의 개질을 통한 흡착 성능 변화 뿐 아니라, TiO_2 를 담지 혹은 복합화하거나,⁷⁾ Ag, Pt, Fe 등의 촉매를 담지하여 오염원에 대한 흡착량을 개선^{8,9)}하고 분해율을 높이는 연구가 이루어지고 있다. 수처리 및 대기 오염원에 대해서는 흡착제와 광촉매가 복합화된 소재가 광촉매 단독의 분

[†]E-Mail : lim@kicet.re.kr

해 성능보다 더 좋다는 결과가 보고되고 있으며, 이는 흡착으로 광촉매 표면에서 일어나는 분해반응에 참여하는 오염원의 농도를 높이는 효과를 가져왔기 때문으로 추정하고 있다. 특히 적절한 TiO₂를 복합화 하는 방법은 (NH₄)₂TiO(C₂O₄)₂를 전구체로 제올라이트와 반응시킨 상태에서 소결하여 TiO₂ 상을 형성시키는 경로^{5,9)}도 있고, TiO₂ 콜로이드상 분산액을 사용하는 방법^{4,7,10)}이 있다.

광촉매 TiO₂ 및 TiO₂-제올라이트 복합화된 기능성 분말을 섬유에 코팅하여 탈취, 소취 기능성 섬유를 제조하는 경우에 광촉매 반응으로 인해 고분자 소재인 섬유 및 사용된 고분자 바인더의 열화를 촉진하여 내구성을 떨어뜨리는 문제가 있는 것으로 지적되고 있다. 본 연구에서는 포름알데히드 및 휘발성 유기화합물 가스에 대한 탈취 및 분해 기능이 있는 TiO₂-천연 제올라이트 복합입자를 제조하고, TiO₂의 분해기능으로 인한 변색 및 내구성 저하 방식을 목적으로 실리카를 복합입자 표면에 코팅하여, 실리카 코팅 복합 입자를 제조하고, 이들 복합입자와 복합입자가 적용된 섬유에 대한 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 개질형 제올라이트 제조

천연 제올라이트는 국내에서 시판되고 있는 325 mesh 샘플 3종을 확보하여, 그 중에서 암모니아에 대한 탈취율이 가장 높은 분말을 선택하였다. 본 연구의 출발물질로 사용된 천연 제올라이트는 Fig. 1에서와 같이 클리놉틸로라이트가 주 결정상으로 관찰되었으며, 평균입경 12 μm로 약 0.1~100 μm 입도분포를 보인다.

천연 제올라이트의 개질은 이전에 보고된 바와 같은 조건이 적용되었다.⁴⁾ 1 L 1 M NH₄Cl 용액에 200 g 천연 제올라이트를 12시간 동안 교반하여 이온 교환시키고 과량의 증류수로 세척한다. 세척된 분말은 100°C 건조와 450°C 3시간 하소 과정을 거쳐 H 교환된 제올라이트로 개질한다. 이 H 치환형 천연제올라이트(HZ) 5 g을 1 L 1.37×10⁻³ M AgNO₃ 용액에 넣고 교반하여 이온 교환시켜 추가로 이온교환된 천연제올라이트(AgHZ)를 제조하였다.

2.2 개질된 천연제올라이트에 TiO₂ 복합화 및 SiO₂ 코팅

1 g/60 ml 농도로 제조된 300 ml AgHZ 슬러리(5 g/300 ml)에 1, 3, 5, 10 wt% TiO₂ 분산액 30 g과 혼합(전체 고형분 함량 대비 TiO₂ 함량 5.7, 15, 23, 37.5 wt%) 하며, 이때 질산을 사용하여 pH 4로 맞춘다. 혼합된 슬러리는 100°C에서 1시간 동안 교반하여 개질형 AgHZ 입자 표면에 TiO₂ 입자를 코팅하여 복합 입자를 제조하

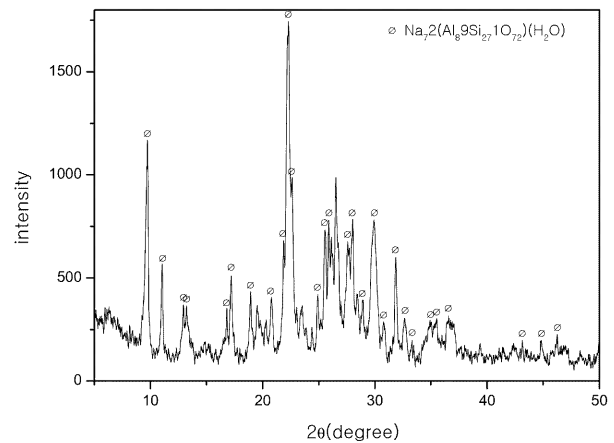


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of natural zeolite powder.

고, 세척, 필터하여 입자 표면에 부착되지 않은 TiO₂ 입자는 제거하고 건조하였다. 이렇게 제조된 복합입자를 실리카졸(20 wt%, 10-20 nm, 에틸렌글리콜 치환졸) 0.01 wt% 희석액 30 ml에 분산하여 100°C에서 3시간 교반하여 TiO₂/AgH-Z 입자 표면에 실리카 입자를 코팅하여 SiO₂/TiO₂/AgHZ 복합입자를 제조하였다.

2.3 기능성 분말의 섬유 적용

제조한 개질형 제올라이트 복합 분말을 섬유에 적용하기 위해, AgHZ, TiO₂/AgHZ, SiO₂/TiO₂/AgHZ 3종의 분말을 각각 에틸렌 비닐 아세테이트 바인더(비닐아세테이트 함량 30%)에 40 wt%되게 혼합하고, 250 ml 폴리프로필렌 병에 직경 5 mm 알루미늄볼을 이용하여 12시간 볼밀링하여 코팅 페이스트를 제조하였다. 균일하게 혼합된 코팅액을 폴리프로필렌 부직포 섬유에 코팅기(applicator, 120 μm)를 이용하여 균일한 두께로 코팅하고, 100°C에서 1시간 이상 건조하였다.

2.4 특성평가

(1) 물성 평가

천연 제올라이트의 결정구조는 X-선 회절장치(X-ray diffraction, MacScience)를 이용하여 파악하였고, 주사전자 현미경(scanning electron microscope, SM-300, Topcon)으로 형상 및 입자 크기를 관찰하였고, Malvern사의 Mastersizer를 이용하여 2 wt%로 분산된 시료의 입도분포와 평균입자 크기를 측정하였다. 적외선분광기(Infrared Spectroscopy FP-6500, JASCO)를 이용하여 주요 작용기의 변화를 관찰하였다. UV 조사 후 색변화를 관찰하기 위해 UV 조사 전·후 색차값은 분광측색계(COLOR EYE-3100, Gretag Macbeth)를 이용하여 광원 D65, 시야각도 10도의 조건 하에서 L* 값(Brightness)을 측정하였다.

(2) 탈취 테스트

시험편이 담긴 2 L 밀봉 유리질 챔버에 담아 마이크로 실린지를 이용하여 유해 가스원(본 실험에서는 암모니아, 포름알데히드, 벤젠)을 넣고 일정시간 후에 농도 변화를 가스택을 이용하여 측정하였다. 시험편은 분말 시료인 경우 분말 샘플 1 g을 알루미늄 재질의 접시(직경 5 cm) 혹은 코팅된 부직포 섬유상인 경우 10×10 cm 크기로 사용하여, 시험편이 없는 블랭크 상태와 비교하여 탈취율을 평가하였다.

$$\text{탈취율}(\%) = \left[1 - \frac{C}{C_0} \right] \times 100$$

여기에서 C_0 는 blank 농도, C 는 시험편 존재시 농도 로 정의된다.

(3) 광촉매능 테스트

광촉매 제품협의회에서 시행하고 있는 시험방법은 ‘액상필름 밀착법’과 ‘가스백법’이 있는데, 본 연구에서는 Fig. 2에서와 같은 구성으로 가스백 A법의 시험방법에 준하여 시행하였다. 분말 샘플 시료의 경우 0.5 g을 적당한 용기(100 cm²)에 넣고 분산하여 3-4시간 건조한 것으로 준비하였다. 5 L 용량의 PVF 테트라백에 아세트알데히드 표준가스(가스농도 약 6,000 ppm)을 보통 공기로 희석하여 가스 농도가 80-100 ppm, 3 L로 하고, UV 조사 없는 암조건(햇빛 차단)과 UV 조사(1.0 mW/cm²) 하의 명조건에서 2시간 노출 전 후에, 각각의 ‘시험 시료와 시험가스를 넣은 백’ 중의 아세트알데히드 가스 농도를 검지관을 사용하여 측정한다.

$$\text{광분해 제거율}(\%) = \frac{C_{\text{dark}} - C_{\text{light}}}{C_{\text{dark}}} \times 100(\%)$$

여기에서 C_{dark} 는 암조건 시험구의 아세트 알데히드 농도이고, C_{light} 는 명조건 시험구의 아세트 알데히드 농도 로 정의된다.

3. 결과 및 고찰

천연 제올라이트 및 다양한 개질형 제올라이트의 오염원 종류에 따른 탈취율을 정리한 Table 1을 보면, 천연

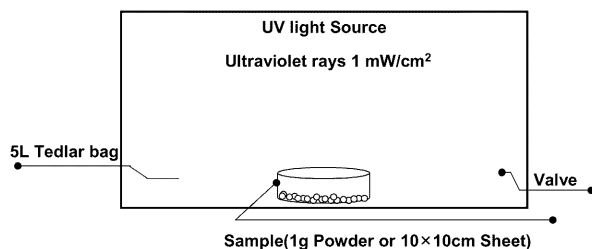


Fig. 2. Determination of photocatalytic decomposition rate by gasbag method.

Table 1. Deodorization rate of modified zeolites for pollutants.

Sample	Pollutant and Initial Conc.(ppm)		
	Ammonia 600 ppm	Benzene 92.5 ppm	Formaldehyde 67 ppm
Z (natural zeolite)	93.1	46	59
AgZ	99.9	62	62
HZ	99.9	75	97
AgHZ	>99.9	95	94
TiO ₂ /AgHZ	>99.9	91	91
SiO ₂ /TiO ₂ /HAg	>99.9	89	89

Table 2. Photocatalytic decomposition rate of modified zeolites and photocatalyst (P-25)

Sample	Decomposition Rate (%)
Z (natural zeolite)	0
AgHZ	20
TiO ₂ /AgHZ	90
SiO ₂ /TiO ₂ /HAg	90
TiO ₂	95

제올라이트에 H 및 Ag 이온교환된 개질형 제올라이트인 AgHZ에서 암모니아, 벤젠, 및 포름알데히드에 대해 높은 탈취율을 보이고, 특히 벤젠과 같은 비극성 오염원에 대한 탈취 성능이 현저히 향상되었다. 이 분말에 TiO₂ 입자를 복합화하면 탈취율은 오히려 약간 떨어지지만, 실리카 코팅으로 추가적으로 탈취율은 더 떨어지지만, 여전히 천연제올라이트와 비교하면 월등히 향상된 탈취율을 보인다. 특히, 광촉매 복합화된 입자는 광분해 제거율이 90% 이상 수준으로 TiO₂ 광촉매 단독 분말의 광분해 제거율과 유사한 수준으로 관찰되며, 내구성 증진을 목적으로 실리카 코팅된 다기능 복합입자에서도 광분해 제거율이 거의 동일한 수준으로 나타나 목적으로 하는 광촉매 성능을 보유한 복합기능 입자 제조가 가능하였다.(Table 2)

Fig. 3에 TiO₂ 복합화 제올라이트(TiO₂/AgHZ)의 표면 형상이 관찰된 SEM 사진을 보였고, 이들로부터 AgHZ 제올라이트에 TiO₂를 복합화 할 때, TiO₂ 슬러리의 함량 변화에 따라 제올라이트 표면에 코팅된 TiO₂ 입자의 양에 변화가 있음을 알 수 있었다. TiO₂ 슬러리의 농도가 높을수록 제올라이트 표면에 코팅되는 TiO₂ 입자가 많아지지만, 고형분 대비 25% 이상이 되면 입자간 응집이 많아지고, 제올라이트의 표면 기공성을 막는 효과(shielding effect)가 있기 때문에 TiO₂는 개질형 천연제올라이트 대비 15~25% 정도 코팅하여야 탈취율을 저해하지 않는 것으로 관찰되었다. 그러나, 탈취율을 저해하지 않으면서 광촉매 효과가 있는 입자로 개질하기 위해서 필요한 최적의 함량은 TiO₂ 입자의 크기에 따라 변

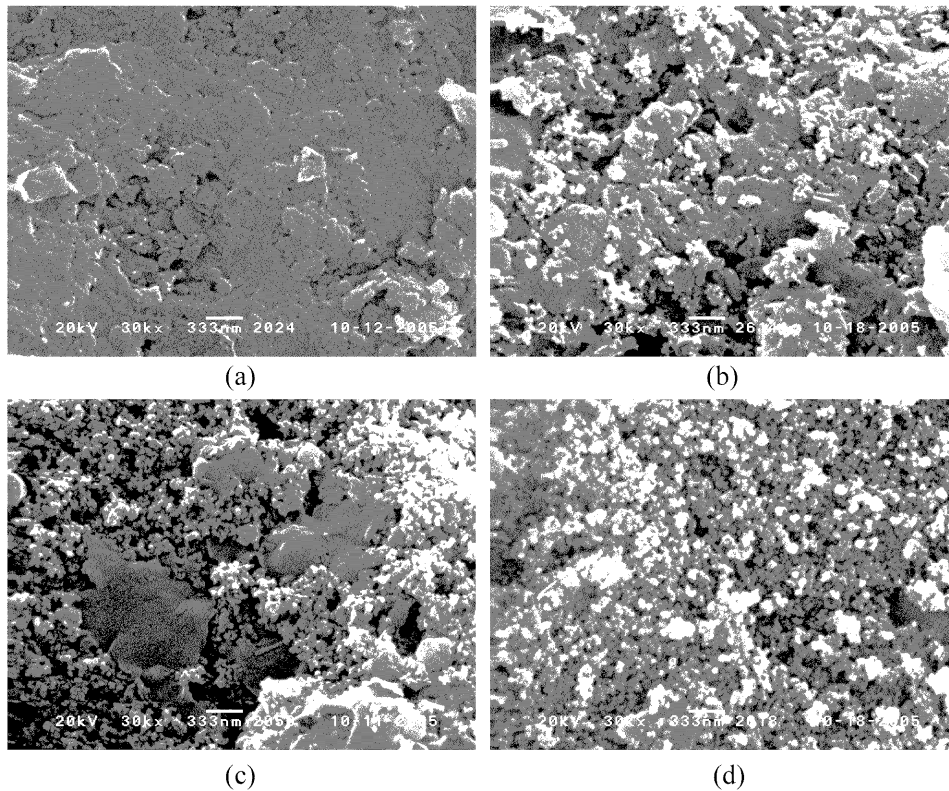


Fig. 3. Surface morphology change of modified zeolite before and after TiO₂ coating: (a) AgHZ, (b) TiO₂(5.7 wt%)/AgHZ, (c) TiO₂(15 wt%)/AgHZ and (d) TiO₂(23 wt%)/AgHZ.

화가 가능할 것으로 예상되며, 본 연구에서 사용된 P-25 보다 평균 입자의 크기가 작은 경우에는 오히려 더 작은 량의 코팅으로도 기공성을 막는 효과가 두드러질 수도 있을 것으로 예상된다.

천연제올라이트 및 천연 제올라이트로 개질한 AgHZ, TiO₂/AgHZ, SiO₂/TiO₂/AgHZ 복합입자를 EVA 에멀전 바인더와 혼합하여 코팅 페이스트를 제조하고, 폴리프로필렌 부직포에 코팅하여 슈트상의 복합체를 제조하였다. 이들의 탈취율을 평가하고 비교하면, 분말에서와 같은 높은 탈취율이 반영되어 Fig. 4에서와 같이 섬유 상에서도 우수한 탈취 특성을 보이는 기능성 슈트를 제조하는 것이 가능하였다. 복합 입자의 탈취율은 Table 1을 참고하면, 표면에 SiO₂를 코팅할 때 탈취율은 다소 저하되지만 광분해율은 거의 유사한 수준으로 유지되었다. 실리카 입자는 TiO₂가 섬유 및 고분자 바인더의 열화에 의한 황변 및 내구성의 저하를 방지하는 것으로 기대된다. TiO₂/AgHZ 복합입자의 표면에 소량의 실리카가 코팅되었고, 실리카 표면 코팅 전, 후의 샘플에 대한 내구성을 평가하기 위해, 12시간 UV 노출 후에 색변화 및 초음파에 노출하여 표면에서 탈리되는 입자의 량을 상대적으로 비교하였다. Fig. 5는 UV 조사 전후에 있어 복합입자 코팅 섬유 표면의 색 변화를 나타낸 것으로 실

리카 코팅 전 섬유에서는 UV 조사 후에 섬유의 색이 진한 갈색빛으로 현저하게 변화($DL^* \geq 10$)하는 반면, 실리카 코팅 후의 섬유는 UV 조사 후에도 색의 변화가 전혀 없는 것($DL^* \leq 1$)을 관찰하였다. UV 12시간 노출 시킨 시험편을 초음파에 3시간 노출하고 물에 12시간 담갔다 건져 건조하여, 침수액 및 시험편의 변화를 관찰하였다. 실리카가 코팅되지 않은 시편의 경우 초음파 처리 후에 코팅제의 탈리로 인해 침수액이 뿌옇게 변화되는 것이 관찰된 반면, 실리카가 코팅된 시편의 경우에는 동일한 시간 UV 및 초음파 노출에도 변화가 거의 없는 것을 관찰하였다. 코팅제의 탈리로 인한 질량 감소량을 비교하였을 때, 실리카 코팅한 샘플은 시험편의 3% 이하 수준으로 부착 내구성이 현저하게 향상된 것을 관찰하였다. 이로서 소량의 SiO₂ 코팅으로 부착 내구성 및 내수성의 향상이 뚜렷하게 관찰되고, 특히 변색 현상이 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 이는 광촉매 TiO₂ 입자가 섬유 및 고분자 바인더와의 직접 접촉 면적이 줄어든 데에서도 기인하지만, 실리카 코팅으로 인해, 개질형 제올라이트 표면에 부착된 Ag의 산화를 막는 효과도 함께 나타난 것으로 추정된다.

Fig. 6에서 보이는 바와 같이 실리카 코팅된 TiO₂/AgHZ 개질형 제올라이트의 IR 스펙트럼은 TiO₂와 AgHZ

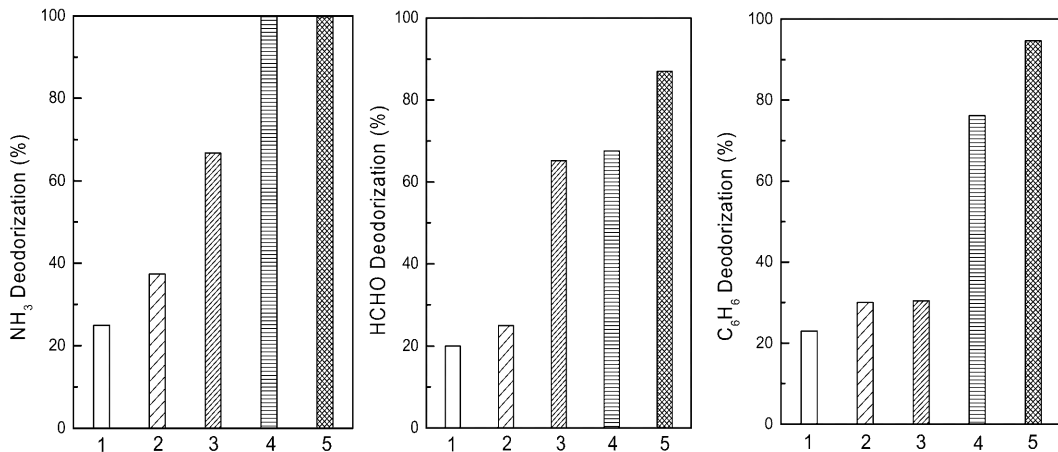


Fig. 4. Deodorization of nonwoven textiles for indoor building materials coated with various functional inorganic powders. (1) mineral (2) carbon (3) natural zeolite (4) TiO₂/AgHZ (5) AgHZ

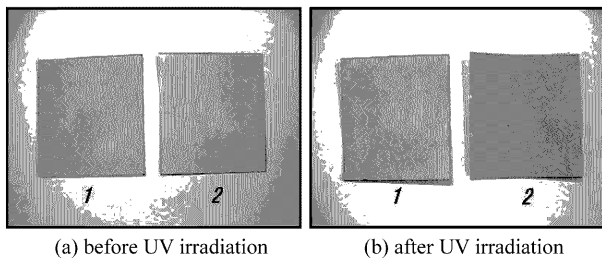


Fig. 5. Color change of nonwoven textile coated with modified zeolite by UV irradiation: (1) SiO₂/TiO₂/HAgZ coated textile, (2) TiO₂/AgHZ coated textile.

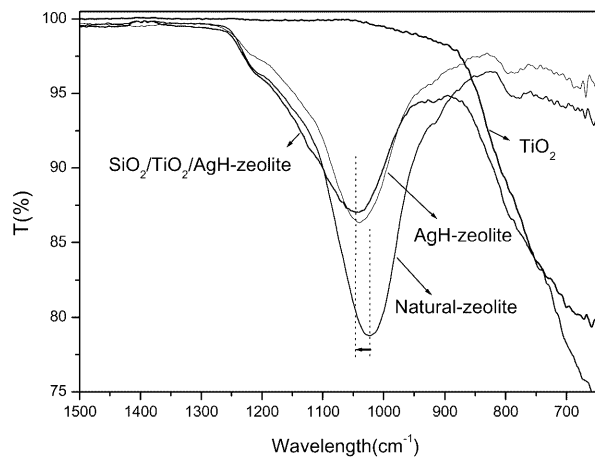


Fig. 6. IR spectra of natural zeolite, AgH-zeolite, SiO₂/TiO₂/AgH-zeolite, and TiO₂.

IR에서 관찰되는 주요 피이크가 모두 관찰되며, TiO₂가 개질형 천연제올라이트 표면에 코팅 되고 그 표면에 SiO₂ 코팅되면서 생성된 소량의 Ti-O-Si 결합의 존재로

1050~1100 cm⁻¹ 영역으로 피이크가 비대칭적으로 broad 해진 것을 관찰할 수 있었다. 특히 1025 cm⁻¹에서 1050 cm⁻¹으로의 이동은 TiO₂ 코팅량의 증가에 따라 그 변이량이 커지는 것으로 이전의 연구⁷⁾에서 알려져 있으나, 본 샘플에서는 Ti-O-Si의 존재에 의한 것이라기 보다는 H 및 Ag 이온교환 및 열처리로 인한 구조변화로 T-O-T(T=Si, Al) stretching vibration에 변화가 일어난 것으로 AgH-제올라이트에서와 동일한 위치에서 관찰되며, 단지 그 피이크가 비대칭적으로 이동하는 것에서 표면 결합에 의한 Ti-O-Si 존재에 의한 것으로 일부 유추해볼 수 있다.

4. 결 론

흡착 성능이 우수한 국내산 천연 제올라이트의 H 및 Ag 이온교환을 통해 극성 및 비극성 실내공기 오염원에 대한 흡착 제거 기능이 천연 제올라이트 보다 현저히 향상된 개질형 천연 제올라이트를 제조하였고, 여기에 고형분 대비 15%의 TiO₂를 복합화하고, 0.05%의 실리카 입자를 코팅하여, 복합 기능성 입자를 제조하였다. 이 입자는 오염원의 종류에 따라 암모니아, 벤젠, 및 포름알데히드에 대해 우수한 탈취율을 보이며, 아세트 알데히드에 대한 광촉매 제거율도 광촉매 대비 50% 수준으로 관찰되어, 흡착 성능에 분해 성능까지 복합화된 우수한 기능성 복합 소재를 제조하였고, 특히 고분자 적용을 목적으로 표면에 실리카 입자를 코팅한 것은 섬유와 입자간의 부착 내구성 및 내수성을 개선하고, 변색 저항성이 현저히 향상되는 것으로 관찰되어, 광촉매-천연 제올라이트 복합 입자의 표면에 실리카 코팅된 기능 소재의 고분자 섬유 내장재 적용시 내구성 저하 문제점에 대한 해결 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산사부 중기거점과제 "다기능소재물 이용한 실내공기 정화용 건축 내장재 섬유소재 개발"(유성하이테크 주관)의 지원을 받아 수행하였음에 감사드립니다.

참고 문헌

1. D. Won, D. M. Sander, C. Y. Shaw and R. L. Corsi, *Atmospheric Environment*, **35**, 4479 (2001).
2. R. B. Jorgensen and O. Bjørseth, *Environment International*, **25**(1), 17 (1999).
3. J. Pires, A. Carvalho and M. B. de Varvalho, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **43**, 277 (2001).
4. H. M. Lim, J. S. Jung, D. S. Kim, D. J. Lee, S.-H. Lee and W. N. Kim, *Material Science Forum*, **510-511**, 934 (2006).
5. S. Anandan and M. Yoon, *J. Photochemistry and Photobiology Reviews*, **4**, 5 (2003).
6. E. R. Reddy, L. Davydov and P. Smimiotis, *Applied Catalysis B: Environmental*, **42**, 1 (2003).
7. F. Li, Y. Jiang, L. Xu, Z. Yang, T. Hou and S. Sun, *Applied Surface Science*, **252**, 1410 (2005).
8. S. M. Kanan, M. C. Kanan and H. H. Patterson, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **7**, 443 (2003).
9. H. Chen, A. Matsumoto, N. Nishimiya and K. Tsutsumi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **157**, 295 (1999).
10. F. Haque, E. Vaisman, C. H. Langford and A. Koutzias, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **169**, 21 (2005).