

TiO₂-CeO₂/H-Mont형 빛촉매의 유기물분해특성

주혜련, 김강호

일반적으로 이산화티탄은 값죽고 화학적 및 열적안정성이 높으며 그자체가 무독한것으로 하여 빛촉매로 널리 리용되고있다. TiO₂-CeO₂은 결정의 열안정성이 높고 빛에 의해 생성된 전자-구멍쌍의 재결합속도를 낮추며 빛촉매효과를 높인다.[1-3]

우리는 흡착특성이 좋은 활성몬모릴론석(H-Mont)에 TiO₂-CeO₂을 담지시켜 TiO₂-CeO₂/H-Mont형 빛촉매를 제조하고 유기물분해특성을 고찰하였다.

실험 방법

류산티타닐(TiOSO₄)수용액을 70℃로 가열하고 류산티타닐량의 23.1질량%에 해당하는 Ce(NO₃)₄·6H₂O를 넣고 10min동안 교반한 다음 계산량의 활성몬모릴론석을 혼합하여 같은 온도에서 선행연구[1]의 방법으로 TiO₂-CeO₂/H-Mont를 합성하였다.

X선회절도형(XRD)은 분말X선회절분석기(《Rigaku D/Max-rC》)로, 비표면적은 자동기체 흡착분석기(《Quantachrome autosorb-iQ-c》)를 리용하여 질소기체흡착법으로 결정하였다.

메틸렌청과 활성적색물감의 빛촉매적분해특성은 25W 조명용LED등과 태양빛을 보임 빛원천으로 하여 빛촉매가 들어있는 용액의 흡광도변화를 측정하는 방법으로 평가하였다. 흡광도는 자외가시선분광도계(《UV-2201》)를 리용하여 측정하였다. 여기서 LED등의 빛 세기는 0.157W/cm², 온도는 20℃, 쪼임거리는 10cm로 하였다.

메틸렌청의 분해률은 다음식에 따라 결정하였다.

$$\text{분해률(\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서 A_0 은 용액의 초기흡광도, A 는 t 시각 용액의 흡광도이다.

용액의 초기흡광도는 빛촉매시료 0.100g(TiO₂-CeO₂인 경우 0.015g)을 농도가 $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L인 메틸렌청용액 10mL속에 넣고 암실조건에서 충분히 포화흡착에 이른 후에 측정한 흡광도를 리용하였다.

실험결과 및 고찰

1) TiO₂-CeO₂/H-Mont의 구조적특성

우의 방법으로 제조한 TiO₂-CeO₂/H-Mont의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 TiO₂-CeO₂/H-Mont의 XRD에서는 5.5°근방에서 새로운 회절봉우리가 나타나는데 이것은 면간거리 1.6nm에 해당하는 봉우리로서 몬모릴론석층간에 TiO₂-CeO₂이 삽입되어 이루어진 결과라고 볼수 있다.

TiO₂-CeO₂/H-Mont의 XRD도형에는 봉우리세기는 작지만 TiO₂(아나타즈상)의 봉우리가 생겨났는데 이때 CeO₂은 아나타즈와 고용체를 이루면서 자기의 결정형을 가지지 못한다. 이것은 TiO₂-CeO₂이 H-Mont의 층간에서 자기의 독자적인 상을 이루고있다는것을 보여준다.

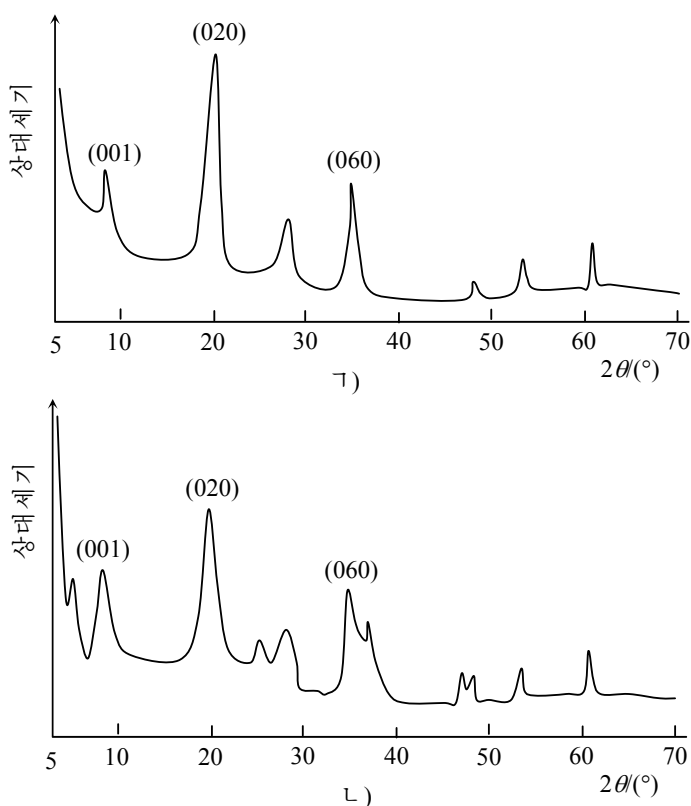


그림 1. $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2/\text{H-Mont}$ 의 XRD도형

ㄱ) H-Mont, ㄴ) $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2/\text{H-Mont}$

촉매시료를 350°C 에서 2h동안 열처리하여 촉매를 활성화시키고 액체질소온도에서 질소흡착등온선을 그린 다음 그것에 기초하여 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2/\text{H-Mont}$ 의 비표면적을 계산하였다.(표 1)

표 1. $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2/\text{H-Mont}$ 의 비표면적

촉매	H-Mont	$\text{TiO}_2\text{-CeO}_2/\text{H-Mont}$
비표면적/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	232	238

표 1에서 보는바와 같이 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2/\text{H-Mont}$ 의 비표면적이 H-Mont보다 약간 커졌는데 이것은 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 이 층간에 기둥모양으로 삽입되면서 면간거리가 넓어지고 기공이 확대되기때문이라고 볼수 있다.

2) $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2/\text{H-Mont}$ 의 유기물분해특성

25W 조명용LED등으로 빛을 쏘여주면서 시간에 따르는 메틸렌청의 빛분해률을 측정 한 결과는 그림 2와 같다. 안정한 공액구조를 가지고있는 메틸렌청은 촉매존재하에서 탄소-질소 2중결합이 끊어지면서 분해가 일어난다.

그림 2에서 보는바와 같이 레드빛을 15h 쏘일 때 메틸렌청의 분해률은 빛촉매가 없는 경우 18%, $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2/\text{H-Mont}$ 에서는 96.3%, $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 에서는 62.9%였다.

빛촉매분해반응은 랭뮤어-힌셸우드(Langmuir-Hinshelwood)물림새에 따라 진행되는데[4] 유기물질의 농도가 낮을 때 결보기1차반응속도식으로 간단히 계산할수 있다.

$$\ln \frac{C_0}{C} = kKt = k't \quad (2)$$

여기서 C_0 은 물감의 초기농도, C 는 t 시각 물감의 농도, t 는 로출시간, K 는 물감의 촉매에로의 흡착결수, k 는 반응속도상수, k' 는 결보기속도상수이다.

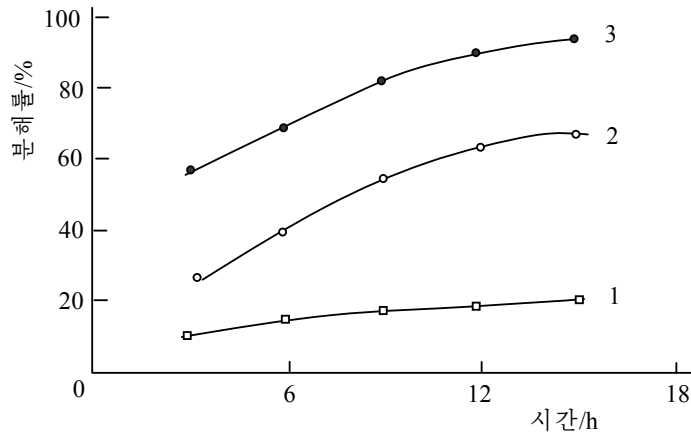


그림 2. 시간에 따르는 메틸렌청의 빛분해물변화
1-메틸렌청용액, 2-TiO₂-CeO₂, 3-TiO₂-CeO₂/H-Mont

그림 2의 실험자료들을 옷식에 대입하고 결보기1차반응속도상수를 계산하면 표 2와 같다.

표 2. 각이한 촉매에서 메틸렌청분해반응의 결보기1차반응속도상수

시료번호	1	2	3
k'/h^{-1}	0.031	0.57	0.16

표 2에서 보는바와 같이 TiO₂-CeO₂/H-Mont의 빛촉매활성은 TiO₂-CeO₂에서보다 3.5 배 더 높다. 빛촉매반응이 랭뮤어-히켈우드물림새에 따라 일어나므로 반응물질은 반드시 촉매결면에 먼저 흡착되어있어야 한다. 따라서 빛촉매의 흡착력이 높아지면 빛촉매활성은 더 높아진다. H-Mont는 유기물질에 대한 흡착특성이 좋으므로 표 2의 결과는 H-Mont의 높은 흡착력과 TiO₂-CeO₂의 빛촉매활성의 협동효과라고 볼수 있다.

다음으로 자외선에서 비교적 안정하고 분해되기 힘든 물질로 알려져있는 활성적색물감을 선택하여 그것에 대한 빛촉매분해특성을 고찰하였다. 안정한 공액구조를 가지고있는 활성적색물감은 가시선대역의 빛을 오랜 시간 쬘여주어도 전혀 분해가 일어나지 않지만 자외선조임, 촉매존재하에서는 질소-질소2중결합이 끊어지면서 분해가 일어난다.

태양빛에서 고찰한 활성적색물감의 빛분해율은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 태양빛에서도 활성적색물감에 대한 빛촉매활성이 나타났으며 TiO₂-CeO₂보다 TiO₂-CeO₂/H-Mont의 빛분해활성이 더 좋았다.

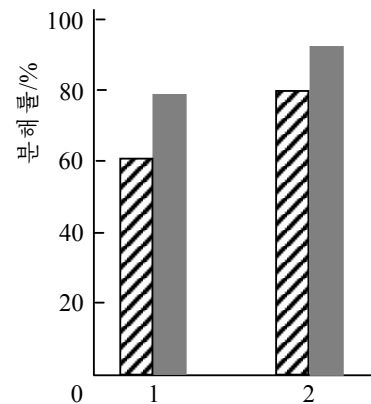


그림 3. 태양빛에서 고찰한
활성적색물감의 빛분해율
1-TiO₂-CeO₂, 2-TiO₂-CeO₂/H-Mont
▨-4h, ■-7h

이것은 활성몬모릴론석에 의한 활성적색물감의 강한 흡착으로 인하여 빛촉매겔면에서의 물감의 농도가 커지고 나아가서 빛촉매적분해에 유리한 조건을 마련한다는것을 보여준다.

맺 는 말

$\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$ 과 $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2/\text{H--Mont}$ 는 다같이 유기물빛분해반응에서 보임빛분해특성을 가지며 담지형빛촉매인 경우에 빛촉매활성이 93%이상으로서 훨씬 더 좋다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 화학, 64, 2, 84, 주체107(2018).
- [2] M. Pelaez et al.; Applied Catalysis, B 125, 331, 2012.
- [3] Yin Xie et al.; Catalysis Communications, 99, 110, 2017.
- [4] Zhenshi Sun; J. Photobiology, A 149, 169, 2002.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

Decomposition Characteristics of Organic Substance by $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2/\text{H--Mont}$ Photocatalyst

Ju Hye Ryon, Kim Kang Ho

$\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$ and $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2/\text{H--Mont}$ have both photolysis characteristic at organic photolysis reaction in the range of visible light. In the case of support catalyst, activity of photocatalyst is over 93%.

Keywords: photocatalyst, activated montmorillonite