

보임빛활성을 가지는 환원형이산화티탄빛촉매의 메틸렌청분해특성

황현경, 김강호, 리승환

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《화학공업부문에서 생산설비와 계통을 제때에 정비보수하고 생산능력을 확장하며 촉매의 국산화를 실현하여 주체비료와 비닐론, 기초화학제품생산을 정상화하여야 합니다.》

이산화티탄(TiO_2)은 빛촉매활성이 높고 환경을 오염시키지 않는 무독성물질인것으로 하여 좋은 빛촉매재료로 리용되고있다. 그러나 자외선에서만 빛촉매활성이 나타나므로 질소 혼입[1]이나 그라펜복합[4]과 같은 여러가지 방법으로 보임빛활성을 나타내게 하기 위한 연구들이 진행되고있다. TiO_2 을 직접 환원시켜 얻은 환원형 TiO_2 은 보임빛흡수특성이 높으므로 자외선으로부터 적외선에 이르기까지 태양빛을 최대로 흡수할수 있다. 또한 환원형 TiO_2 을 얻는 방법은 공정이 간단한것으로 하여 이것을 리용하는것은 세계적인 관심사로 되고있다.[2, 3]

TiO_2 은 화학적으로나 열적으로 안정한 물질이므로 환원형 TiO_2 을 제조하자면 활성이 센 환원제를 리용해야 한다. 지금까지 환원제로는 수소기체나 알루미늄과 같은 활성이 센 금속을 리용하는것이 보편적인것으로 되어왔다. 수소기체나 알루미늄을 리용하면 센 환원 성분위기조성, 질소나 아르곤을 리용한 후처리와 같은 복잡한 공정들이 뒤따르게 된다. 그러나 NaBH_4 을 리용하면 제조공정이 간단하며 쉽게 환원형 TiO_2 을 얻을수 있다.

우리는 NaBH_4 으로 TiO_2 분말을 직접 환원시켜 얻은 환원형 TiO_2 의 몇가지 물리화학적 특성과 보임빛조건에서 메틸렌청(MB)의 분해특성을 고찰하였다.

실험 방법

TiO_2 분말과 NaBH_4 을 2:1(질량비)로 저울질하여 30min동안 약절구에서 골고루 섞은 다음 일정한 온도와 시간에서 소성하였다. 얻어진 생성물을 증류수로 세번 세척하여 건조시켜 환원형 TiO_2 시료를 얻었다.

시료의 빛흡수특성은 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)를 리용하여 얻은 자외가시선(UV-Vis)흡수스펙트르로, 시료의 결정구조와 원소함량은 분말X선회절분석기(《SmartLab》)에서 얻은 X선회절(XRD)도형과 에네르기분산X선(EDX)스펙트르를 리용하여 평가하였으며 시료들의 결면형태는 주사전자현미경(《JSM-6610A》)에서 측정한 주사전자현미경(SEM)사진을 리용하여 결정하였다.

환원형 TiO_2 빛촉매에 의한 메틸렌청(MB)분해실험방법은 다음과 같다.

10ppm의 MB용액 7mL가 들어있는 시험관에 제조한 빛촉매 20mg을 넣고 어두운 곳에서 12h이상 방치하여 충분히 흡착시켰다. 다음 상등액을 찌워버리고 다시 MB용액을 본래의 체적만큼 채워 MB의 초기농도를 10ppm으로 보장하였다.

빛촉매분산액을 레드등을 광원으로 하는 로출장치에 넣어 일정한 시간동안 로출시키

고 상등액 2mL를 분취하여 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)로 670nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 광원의 출력은 70W이며 로출거리는 5cm이다.

MB분해률은 $(A_0 - A)/A_0$ 로 평가하였다. 여기서 A_0 은 초기흡광도, A 는 일정한 시간후의 흡광도이다.

실험결과 및 고찰

1) 환원형TiO₂시료들의 물리화학적특성

그림 1에 환원형TiO₂시료들의 XRD도형을 주었다.

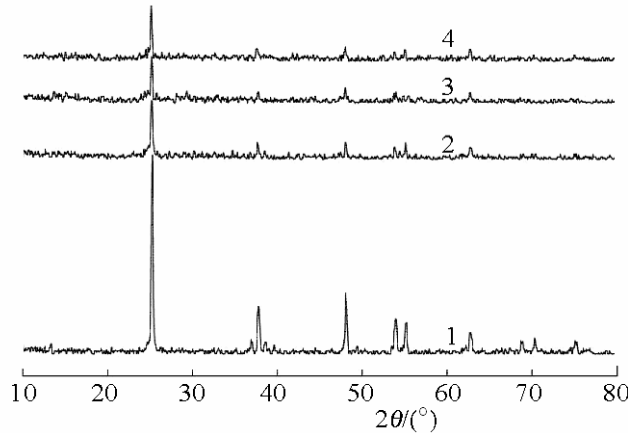


그림 1. 환원형TiO₂시료들의 XRD도형

1-TiO₂분말, 2-350℃에서 1h 소성한것, 3-450℃에서 1h 소성한것, 4-350℃에서 3h 소성한것

그림 1에서 보는바와 같이 시료들은 모두 예추석형결정구조를 가진다. 환원과정에 회절세기는 상당히 낮아지며 봉우리위치도 회절각이 작아지는쪽으로 약간 이동한다. 이것은 환원과정에 다른 결정상은 출현하지 않으며 TiO₂이 나노화되거나 결정구조가 무질서해진다는것을 보여준다.

소성후에 시료들의 색은 검은회색으로 변하였다. 선행연구결과[3]를 고려하면 이러한 색변화는 환원과정에 TiO₂로부터 산소가 떨어져나오면서 산소빈자리가 생겨나기때문이다. XRD와 색변화에 대한 고찰로부터 결정구조가 무질서해지는것은 환원과정에 TiO₂로부터 산소빈자리가 생겨나기때문이라고 말할수 있다. TiO₂결정에서 생겨나는 산소빈자리는 보임빛의 흡수중심으로 작용하므로 환원형TiO₂은 보임빛을 더 많이 흡수할수 있다.

그림 2에 환원형TiO₂시료들의 UV-Vis흡수스펙트르를 보여주었다.

그림 2에서 보는바와 같이 TiO₂에 해당한 스펙트르외에 보임빛과 근적외선영역에서 새로운 흡수가 나타난다. TiO₂분말은 파장이 380nm이하인 자외선영역에서만 빛을 흡수하지만 환원형TiO₂은 자외선영역에서 빛흡수세기가 높아지고 보임빛과 근적외선영역에서도 빛흡수가 나타난다. 또한 350℃에서 소성한 시료들의 보임빛흡수특성은 450℃에서 소성한 시료에 비해 더 좋다.

이것은 환원과정에 새로운 결정상은 생기지 않고 TiO₂의 일부가 환원되어 빛흡수에 유리한 구조로 넘어간다는것을 보여준다.

파장이 길어질수록 빛흡수세기가 더 높아지는것은 질소혼입법이나 귀금속첨가와 같은

다른 변성방법들에서는 나타나지 않는다. 따라서 NaBH_4 에 의한 TiO_2 의 직접 환원은 TiO_2 의 금지띠안에 혼입물준위를 형성하는 방식이 아니라 산소빈자리를 생성하는 방식으로 보임빛흡수특성을 개선한다는것을 보여준다.[2, 3]

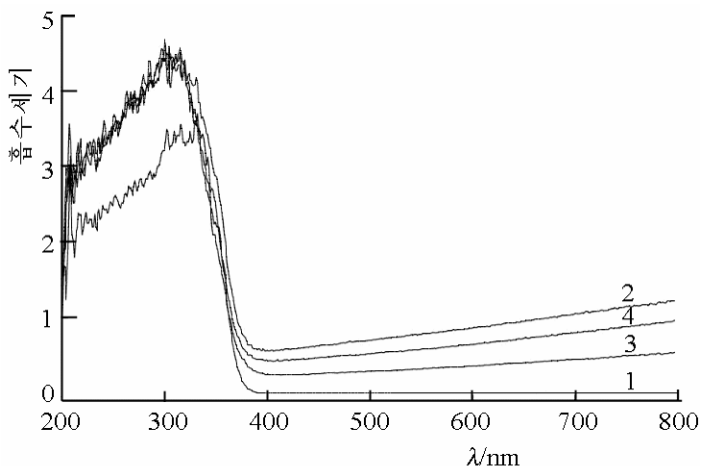


그림 2. 환원형 TiO_2 시료들의 UV-Vis 흡수스펙트르
1-4는 그림 1과 같음.

그림 2에서 보면 400~800nm의 파장구간에서 빛흡수세기는 450°C에서 1h 소성한것 < 350°C에서 3h 소성한것 < 350°C에서 1h 소성한것의 순서로 커진다. 빛촉매반응에서 빛촉매의 활성은 양자거둠률이 같은 조건에서 빛흡수세기에 비례한다. 따라서 이 순서는 환원형 TiO_2 빛촉매의 보임빛촉매활성이 높아지는 순서라고 말할수 있다.

그림 3에 환원형 TiO_2 시료들의 SEM사진을 주었다.

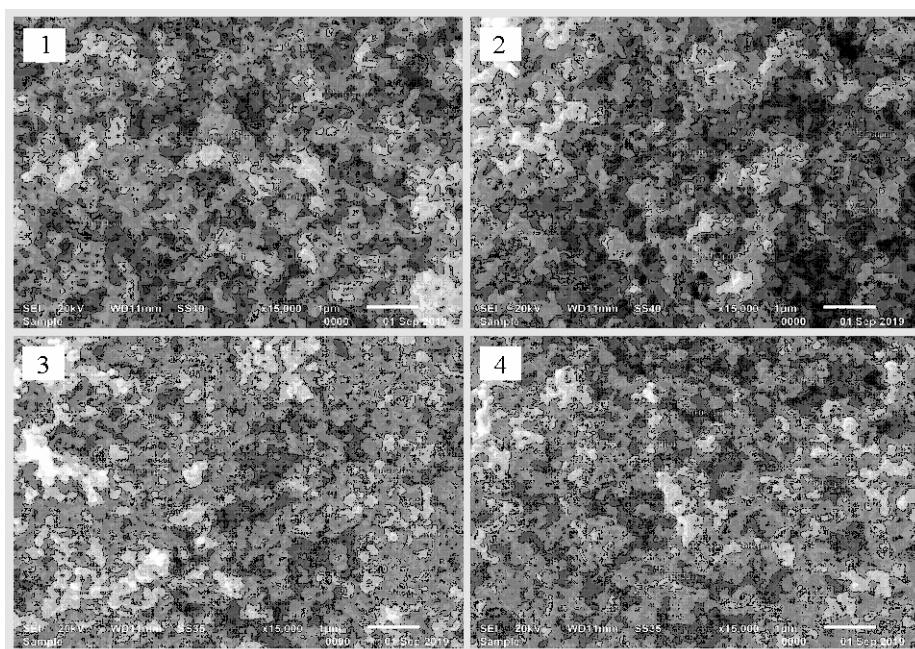


그림 3. 환원형 TiO_2 시료들의 SEM사진
1-4는 그림 1과 같음.

그림 3에서 보는바와 같이 립자의 형태는 구형으로서 초기의 TiO_2 과 거의 같지만 립자크기가 작아지는 경향성이 있다. 이것은 NaBH_4 에 의한 TiO_2 의 환원과정이 립자크기에 어느 정도 영향을 준다는것을 보여준다.

립자크기가 작아지면 빛생성된 전자-구멍쌍의 분리효과가 높아져 재결합이 더 많이 억제된다.[2] 따라서 환원형 TiO_2 은 순수한 TiO_2 에 비하여 빛촉매활성이 더 높아진다고 말할 수 있다.

한편 EDX분석결과에 의하면 환원형 TiO_2 시료들에서 원소함량을 보면 Ti는 55%, O는 39% 정도로서 큰 차이가 없지만 Na함량은 450°C 에서 1h 소성한것(6.2%)> 350°C 에서 3h 소성한것(5.7%)> 350°C 에서 1h 소성한것(5.1%)의 순서로 작아지는데 이것은 그림 2에서 보임빛흡수세기가 커지는 순서와 일치한다. 따라서 Na함량이 작을수록 보임빛흡수세기가 더 커지며 나아가서 빛촉매활성도 높아진다고 말할 수 있다.

XRD, UV-Vis, SEM분석결과들로부터 환원형 TiO_2 시료들에 산소빈자리가 생겨나고 립자크기도 작아져 보임빛흡수특성이 좋아지고 빛촉매작용에 더 유리한 조건이 형성된다고 말할 수 있다.

2) 환원형 TiO_2 빛촉매에 의한 메틸렌청의 보임빛분해특성

600~700nm의 파장에서 시간에 따르는 MB용액의 흡광도변화는 그림 4와 같다.

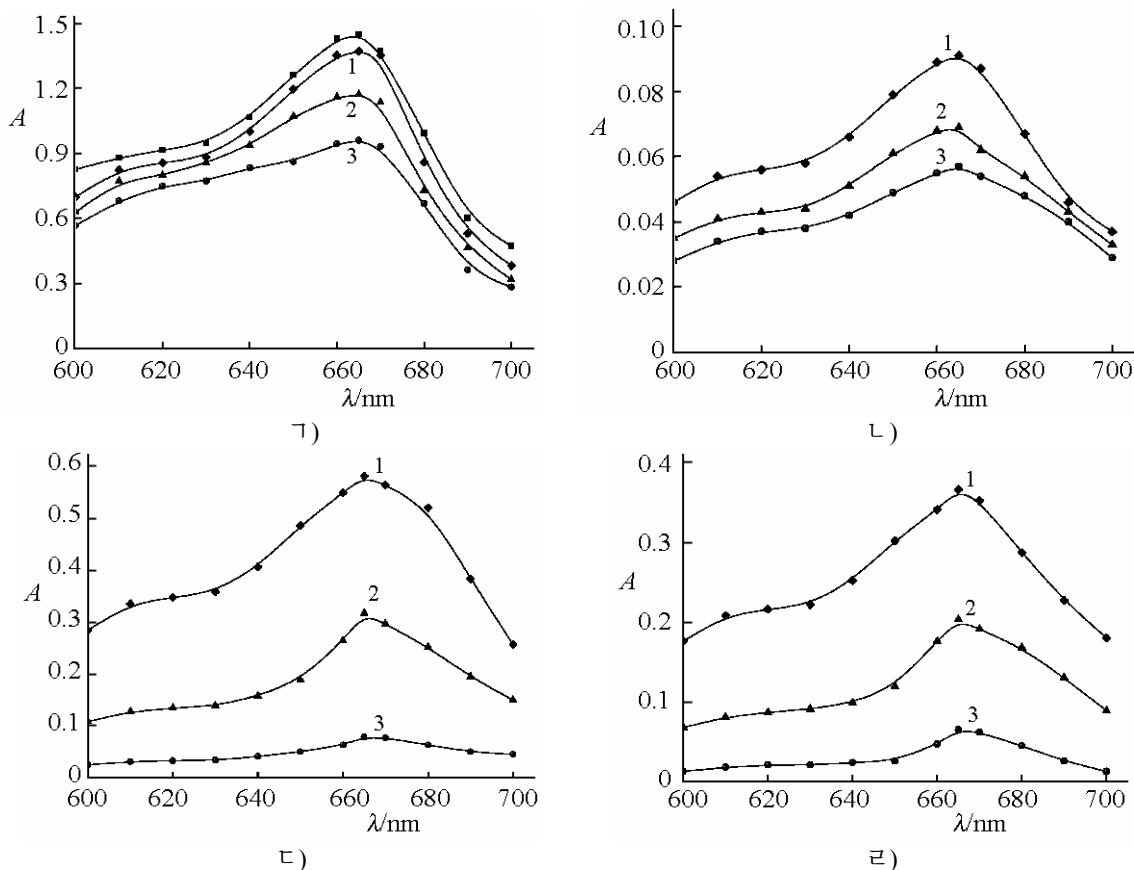


그림 4. 시간에 따르는 MB용액의 흡광도변화

㉠) 공백, ㉡) 350°C 에서 1h 소성한것, ㉢) 450°C 에서 1h 소성한것, ㉣) 350°C 에서 3h 소성한것

1-3은 노출시간이 각각 1, 3, 8h인 경우

그림 4에서 보는바와 같이 시간이 길어짐에 따라 MB용액의 흡광도는 점차 낮아진다. 빛촉매를 첨가하지 않은 공백시료도 보임빛을 쏘일 때 흡광도가 약간 줄어든다. 그러나 환원형 TiO_2 빛촉매를 넣었을 때에는 같은 로출조건에서도 흡광도가 크게 낮아진다. 특히 350°C 에서 1h 소성한 시료에서는 흡광도가 제일 많이 낮아진다. 시간에 따르는 흡광도변화는 450°C 에서 1h 소성한 것 < 350°C 에서 3h 소성한 것 < 350°C 에서 1h 소성한 것의 순서로 커진다.

물은 용액에서 흡광도는 용액의 농도에 비례하므로 시간에 따르는 흡광도변화가 커지는 순서는 빛촉매활성이 높아지는 순서이다.

그림 4에서 MB보임빛분해활성의 증가순서는 빛촉매에서 보임빛 흡수세기의 증가순서와 일치하며 Na함량의 감소순서와도 일치한다. 이것은 환원형 TiO_2 에 의한 MB의 보임빛분해반응에서 빛촉매종류에 관계없이 양자거듭됨이 거의 같다는 것을 의미하며 또한 빛촉매에서 Na함량을 낮출수록 환원형 TiO_2 의 빛촉매활성을 높일 수 있다는 것을 보여준다.

이와 같이 NaBH_4 에 의한 한단계의 단순한 환원공정을 거쳐 MB의 보임빛분해활성이 높은 환원형 TiO_2 빛촉매를 만들 수 있으며 제조조건을 최적화하면 환원형 TiO_2 의 빛촉매활성을 최대로 높일 수 있다.

맺 는 말

NaBH_4 을 환원제로 하는 한단계의 소성공정을 거쳐 제조한 환원형 TiO_2 에는 산소빈자리가 많이 생겨나 보임빛 흡수세기가 높아지며 이에 따라 MB 빛분해활성도 높아진다. 빛촉매에 들어가는 Na함량이 낮을수록 환원형 TiO_2 에 의한 MB 분해활성이 높아진다.

참 고 문 헌

- [1] 김강호; 조선민주주의인민공화국과학원통보, 2, 55, 주체105(2016).
- [2] Yilin Chen et al.; Materials Letters, 94, 154, 2013.
- [3] Min Liu et al.; Catalysis Today, 264, 236, 2016.
- [4] Álvaro Tolosana—Moranchel et al.; Applied Catalysis, B 246, 1, 2019.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

Methylene Blue Decomposition Character of Reduced Titanium Dioxide Photocatalyst with Visible Light Activity

Hwang Hyon Gyong, Kim Kang Ho and Ri Sung Hwan

There are many oxygen vacancy sites in reduced TiO_2 prepared through the one-step calcination process using NaBH_4 as reducing agent, therefore, its visible light absorption intensity increases, and then decomposition activity of methylene blue increases too. The smaller Na content existing in photocatalyst is, the higher decomposition activity of methylene blue by reduced TiO_2 is.

Keywords: reduced titanium dioxide, photocatalyst