

## La<sup>3+</sup>을 첨가한 나노TiO<sub>2-x</sub>빛촉매의 보임빛응답특성

김명학, 김경일

빛촉매에 희토류금속이온을 첨가하면 촉매의 금지띠너비를 감소시켜 보임빛촉매활성을 높일수 있다.[1]

우리는 La<sup>3+</sup>을 첨가한 TiO<sub>2</sub>나노립자를 처리하여 보임빛촉매활성을 가진 La<sup>3+</sup> 첨가형 나노TiO<sub>2-x</sub>빛촉매를 제조하고 그것의 보임빛촉매특성을 검토하였다.

### 실험 방법

기구로는 항온자력교반기(《R-90-2》), 원심분리기(《LD4-2A》), 초음파분산기(《KQ-5200B》), 항온건조로(《LP-306》), 진공소결로(《ZDF-5227》), 빛촉매실험장치(자체제작, 40W 광원을 리용), 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》), 주사전자현미경(《JSM-6610A/EDX》), 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)를, 시약으로는 티탄산테트라부틸에스테르(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, 순), 질산란탄(La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 분석순), 무수에타놀(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 순), 붕수소화나트륨(NaBH<sub>4</sub>, 순), 메틸렌청(MB)을 리용하였다.

La<sup>3+</sup>를 첨가한 TiO<sub>2</sub>나노립자(La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>)의 제조방법은 다음과 같다.

La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>나노립자는 졸-겔법[2]으로 합성하였다. La<sup>3+</sup>을 첨가한 TiO<sub>2-x</sub>(La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2-x</sub>)나노빛촉매의 제조방법은 다음과 같다.

알루미나도가니에서 La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> 4g과 1.5g의 NaBH<sub>4</sub>을 30min간 충분히 혼합한 다음 진공소결로에 넣는다. 진공소결로를 질소기체로 충분히 치환하고 5°C/min의 속도로 600°C까지 승온시키고 1h동안 유지하였다. 다음 방온도까지 자연랭각시키고 생성물을 100mL의 증류수에 풀어 20min동안 초음파분산시키고 24h동안 숙성시켰다. 얻어진 분말을 원심분리하고 에타놀과 증류수로 여러번 세척한 다음 60°C의 항온건조로에서 건조시켰다. 분말X선회절분석, 주사전자현미경분석을 진행하여 얻어진 생성물에 대한 구조와 조성을 확인하였다. 빛흡수방정식[3]  $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n$ 을 리용하여 금지띠너비를 결정하였다.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, (F(R)h\nu)^{1/2} = k(h\nu - E_g)$$

웃식을 리용하여  $h\nu$ 에 따르는  $(F(R)h\nu)^{1/2}$  그래프의 선형부분의 연장선이 가로축과 사귀는 점으로부터 금지띠너비  $E_g$ 를 계산하였다.

보임빛조건에서의 빛촉매활성을 평가하기 위하여 선행연구[4]의 방법대로 MB에 대한 빛촉매분해실험을 진행하였다.

### 실험결과 및 고찰

빛촉매시료의 특성고찰 얻어진 빛촉매시료들의 X선회절분석(XRD)결과는 그림 1과 같다. 그림 1로부터 La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>과 La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2-x</sub>가 모두 예측석형TiO<sub>2</sub>의 결정구조를 가진다는 것을 알수 있다.

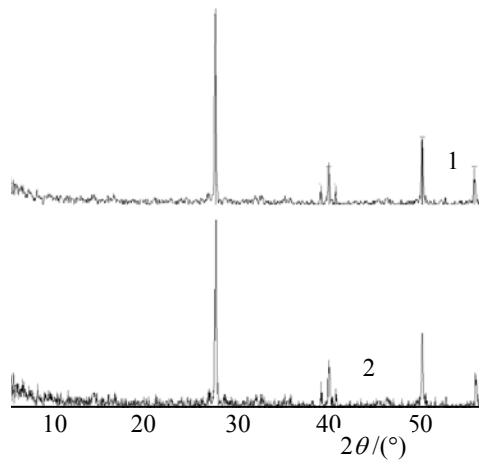


그림 1. 생성물의 XRD도형

1-La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>, 2-La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2-x</sub>

쉐러 공식 [ $d=0.89\lambda/(B\cdot\cos\theta)$ ]에 의하여 계산한 미세결정립자직경(1차립자직경)은 표 1과 같다. 표 1에서 보는바와 같이 La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2-x</sub>의 미세결정립자직경은 La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>에서와 차이가 없는데 이로 부터 600°C에서의 처리과정에 결정립자의 성장이 일어나지 않았다는것을 알수 있다.

생성물의 주사전자현미경(SEM)분석 생성물의 주사 전자현미경(SEM)분석결과는 그림 2와 같다.

표 1. 빛촉매시료들의 미세결정립자직경

생성물	미세결정립자직경/nm
La <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	12
La <sup>3+</sup> -TiO <sub>2-x</sub>	12

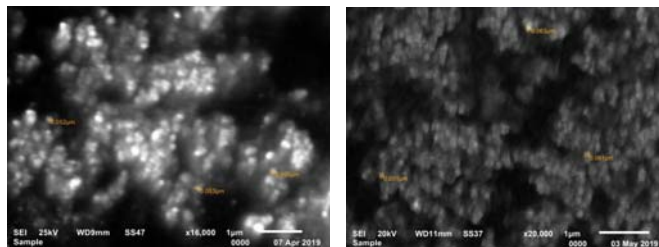


그림 2. 생성물의 SEM분석결과

1) La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub>, 2) La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2-x</sub>

그림 2로부터 시료들의 립자크기는 50~70nm에 있으며 구모양이라는것을 알수 있다.

나노빛촉매의 원소조성분석 생성물의 에네르기분산스펙트르X선(EDX)분석결과 원소조성은 표 2와 같다.

표 2. 빛촉매시료들의 원소조성(질량%)

시료	원소		
	Ti	O	La
La <sup>3+</sup> -TiO <sub>2</sub>	57.61	41.93	0.46
La <sup>3+</sup> -TiO <sub>2-x</sub>	57.71	41.85	0.44

표 2에서 보는바와 같이 나노La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2-x</sub>속에 혼입된 란탄의 량은 0.44질량%이라는것을 알수 있다.

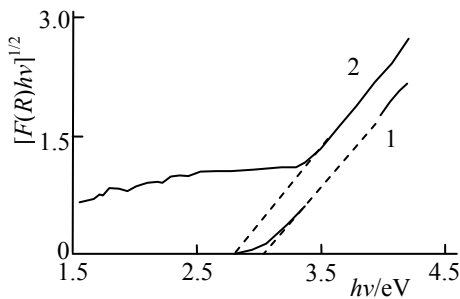


그림 3. 나노 $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_2$ (1)과 나노 $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_{2-x}$ (2)의 금지띠너비결정

금지띠너비결정 빛 흡수방정식으로 결정한 나노 $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_2$ 과 나노 $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_{2-x}$ 의 금지띠너비는 각각 3.0, 2.8eV이다.(그림 3)

이와 같이 나노 $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_{2-x}$ 은 나노 $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_2$ 보다 금지띠너비가 좁은것으로 하여 좋은 보임빛 응답 특성을 나타낸다.

나노빛촉매시료들의 메틸렌청분해특성고찰 빛 촉매들의 메틸렌청분해결과는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 메틸렌청에 대한 보임 빛 촉매분해효과는  $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_{2-x}$  빛 촉매가 제일 좋으며 15h동안에 메틸렌청의 분해률은 95%정도이다.

표 3. 빛촉매들의 메틸렌청분해률(질량%)

시료	시간/h				
	0	5	10	15	20
$\text{TiO}_2$	100	85	70	65	64
$\text{La}^{3+}-\text{TiO}_2$	100	77	57	40	39
$\text{La}^{3+}-\text{TiO}_{2-x}$	100	35	20	5	5

## 맺 는 말

졸-겔법으로 나노 $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_2$ 을 합성하고  $\text{NaBH}_4$ 으로 환원시키는 방법으로 나노 $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_{2-x}$  빛 촉매를 제조하였을 때 그것의 금지띠너비는 2.8eV였으며 보임빛조건에서 15h동안에 메틸렌청의 분해률은 95%정도이다.

## 참 고 문 헌

- [1] W. Choi et al.; J. Phys. Chem., C 98, 13669, 1994.
- [2] Xi Lan et al.; Catalysis Today, 224, 163, 2014.
- [3] M. S. Azami et al.; Sains Malaysiana, 46, 8, 1310, 2017.
- [4] 刘增超 等; 工业用水, 45, 1, 56, 2014.

주체109(2020)년 1월 5일 원고접수

## Visible Light Response Characteristics of $\text{La}^{3+}$ Doped Nano $\text{TiO}_{2-x}$ Photocatalyst

Kim Myong Hak, Kim Kyong Il

We prepared  $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_2$  nano particles by doping lanthanum ion into  $\text{TiO}_2$  with sol-gel method. Nano  $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_{2-x}$  photocatalyst were prepared by reducing nano  $\text{La}^{3+}-\text{TiO}_2$  using  $\text{NaBH}_4$ .

Keywords:  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{TiO}_{2-x}$ , visible light, nano, photocatalyst