

TiO₂-CeO₂ 빛촉매의 가시선흡수특성과 몇가지 물성사이의 관계

김강호, 주혜련

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《현대과학기술의 빠른 발전은 기초과학의 성과에 토대하고있으며 과학기술분야에서의 자립성은 기초과학분야에서부터 시작됩니다.》(《김정일선집》 증보판 제10권 485페이지)

TiO₂은 가격이 낮고 독성이 없으며 화학적 및 열적안정성이 높은것으로 하여 빛촉매로 가장 널리 연구되고있다.[1] CeO₂은 산소저장능력이 높고 외부조건에 따라 Ce⁴⁺이 Ce³⁺으로 쉽게 전환되는 능력이 있지만 높은 온도에서 안정하지 못하다. TiO₂과 CeO₂을 복합하면 크기가 작은 초기산화물결정이 쉽게 형성되고 결정의 열적안정성이 높아진다.[2] 복합산화물들은 빛에 의해 생성된 전자-구멍쌍의 재결합속도를 감소시켜 빛촉매적효과를 충분히 높여주므로 물작용분해, 유기물분해와 빛전기장치들에 리용될수 있다.[1]

우리는 공침법으로 제조한 TiO₂-CeO₂ 빛촉매의 빛흡수특성과 결정구조, 기공구조특성사이의 관계를 고찰하였다.

실험 방법

복합산화물들은 공침법으로 제조하였다. 교반조건에서 100mL의 탈이온얼음물에 TiCl₄을 용해시키고 70℃까지 가열한 다음 여기에 적당한 량의 Ce(NO₃)₃·6H₂O를 혼합한다. 이 혼합용액을 70℃에서 3h동안 유지하고 암모니아수(25~28%)로 pH 10까지 맞춘다. 탈이온수로 충분히 씻은 침전물을 110℃에서 충분히 건조시키고 500℃에서 3h동안 공기소성한 다. 제조된 시료들에서 Ce함량을 금속원자질량분률(Ce/(Ti+Ce))로 나타내면 각각 5.7, 10.7, 23.1, 28.6, 37.5, 44.4%였다. 실험에 리용된 시약들은 모두 분석순급이다.

시료의 XRD도형은 분말X선회절기(《D/Max-rC》)에서 측정하였으며 자외-가시선(UV-Vis)확산반사스펙트르는 자외가시선분광기(《UV-2201》)에서 측정하였다. 시료의 금지띠너비는 흡수단파장을 리용하여 $E_g = 1240/\lambda$ 로 계산하였다. 여기서 E_g 는 금지띠너비(eV)이며 λ 는 흡수단파장(nm)이다. 비결면적은 자동기체흡수분석기(《Autosorb iQ-c》)에서 질소기체흡착법으로 결정하였다. 시료의 SEM사진과 EDX분석은 에네르기분산형X선분광기를 장비한 주사전자현미경(《JSM-6610A》)을 리용하여 진행하였다.

실험결과 및 고찰

우의 방법으로 제조한 시료들의 UV-Vis확산반사스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 순수한 TiO₂이나 CeO₂은 가시선을 거의나 흡수하지 않지만 복합시료들에서는 UV흡수세기를 유지하면서 흡수단이 순수한 TiO₂과 CeO₂보다 가시

선대역으로 더 많이 변위된다. 즉 적색변위가 일어난다. Ce함량이 23.1%이하에서는 Ce함량이 증가함에 따라 적색변위가 일어나지만 28.6%이상에서는 빛흡수대역이 약간 짧은 파장쪽으로 이동하는 청색변위가 일어난다.

Ce함량에 따르는 시료들의 금지띠너비 변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 Ce함량에 따라 금지띠너비는 작아지다가 다시 증가한다. 최소점은 Ce함량이 23.1%일 때이다. 따라서 이 함량을 가진 복합빛촉매의 빛흡수특성이 제일 좋다고 볼수 있다.

이것은 TiO₂과 CeO₂이 복합산화물을 형성할 때 단순히 기계적인 혼합이 아니라

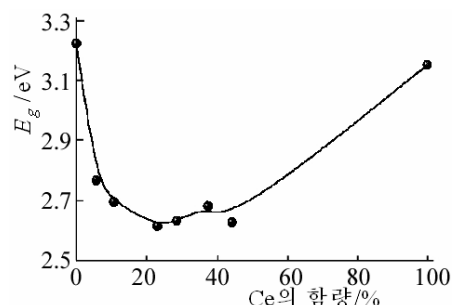


그림 2. Ce함량에 따르는 시료들의 금지띠너비변화

이것은 TiO₂-CeO₂복합산화물들의 XRD도형(그림 3)을 보면 잘 알수 있다.

우리가 제조한 CeO₂과 TiO₂은 각각 세리아 나이트[4]와 아나타즈[3, 4]의 결정구조를 가진다. 그림 2에서 보면 Ce함량이 증가함에 따라 초기에는 아나타즈결정이 점차 작아지며 Ce함량이 23%에 이르면 아나타즈결정의 크기가 최소로 된다. 이 과정에 산화세리움은 아나타즈와 고용체를 이루면서 자기의 결정형을 유지하지 못한다. 23%를 넘으면 아나타즈와 호상작용하고 남은 Ce가 자기의 결정상을 형성하기 시작하며 계속 첨가함에 따라 산화세리움의 결정은 더 커지게 된다. 아나타즈의 (101)면과 세리아 나이트의 (111)면에서 쉘러방정식으로 계산한 시료들의 립자크기는 12.2~27.4nm 사이에

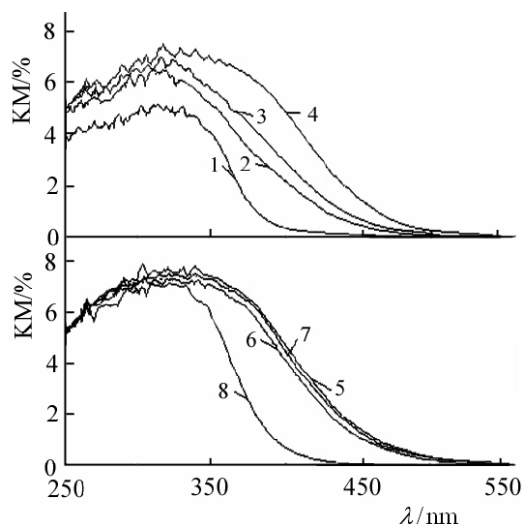


그림 1. 시료들의 UV-Vis 흡수반사스펙트럼
1-TiO₂, 2-7은 Ce함량이 각각 5.7, 10.7, 23.1, 28.6, 37.5, 44.4%인 경우, 8-CeO₂

서로 호상작용하면서 빛흡수에 보다 유리한 구조를 취하기때문이라고 본다.

Ce함량이 23.1%정도일 때 이 호상작용은 최대로 된다. 이때 최대가시선흡수를 주며 빛흡수단은 475nm로서 많은 가시선을 흡수할수 있다. Ce함량이 23.1%이하인 경우에는 이러한 유리한 구조가 완성되는데 따라 가시선흡수특성이 강해진다. Ce함량이 23.1%이상인 경우에는 이미 구조가 완성되었으므로 오히려 Ce에 의한 차폐작용이 나타난다고 볼수 있다.

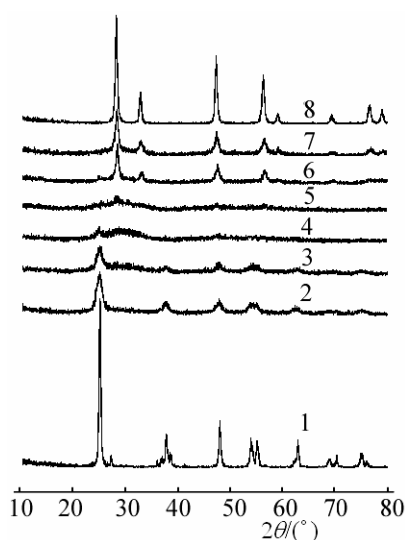


그림 3. TiO₂-CeO₂복합산화물들의 XRD도형
1-8은 그림 1에서와 같음

있는데 가장 작은 립자크기는 12.2nm로서 Ce함량이 23.1%인 시료에서 나타난다. 이로부터 TiO_2 과 CeO_2 을 공침시키면 서로 밀접히 호상작용하여 TiO_2 과 CeO_2 의 결정구조의 변화를 일으키면서 분산도를 증가시키며 빛흡수에 유리한 구조를 형성한다고 말할수 있다.

그림 1의 결과를 고려하면 가시선흡수특성은 세리아나이트가 아니라 아나타즈결정형에서 나타나며 결정화도가 낮을수록 빛흡수는 가시선대역으로 더욱더 넓어진다는것을 알수 있다. 이것은 선행연구결과[1]와 일치한다.

그림 4의 ㄱ)는 Ce함량이 23.1%인 시료의 SEM사진으로서 $1\mu\text{m}$ 이상의 크기를 가진 불규칙적인 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 복합산화물립자들이 형성되었다는것을 보여준다. 이것을 셀리방정식으로 계산한 립자크기와 비교하면 시료의 제조과정에 더 큰 2차립자가 형성되는것으로 설명할수 있다. ㄴ)는 Ce함량이 23.1%인 시료의 EDX스펙트르로서 생성물이 Ti와 O, Ce로 이루어졌다는것을 보여준다. 이때 Ce함량은 25.0%로 계산되었는데 제조과정의 Ce함량보다 약간 크다. XRD해석결과를 고려하면 이미 최적인 복합산화물형성이 끝나고 나머지 Ce가 TiO_2 결면에 약간 덮여있다고 볼수 있다. 이것은 XRD결과와 완전히 일치한다.

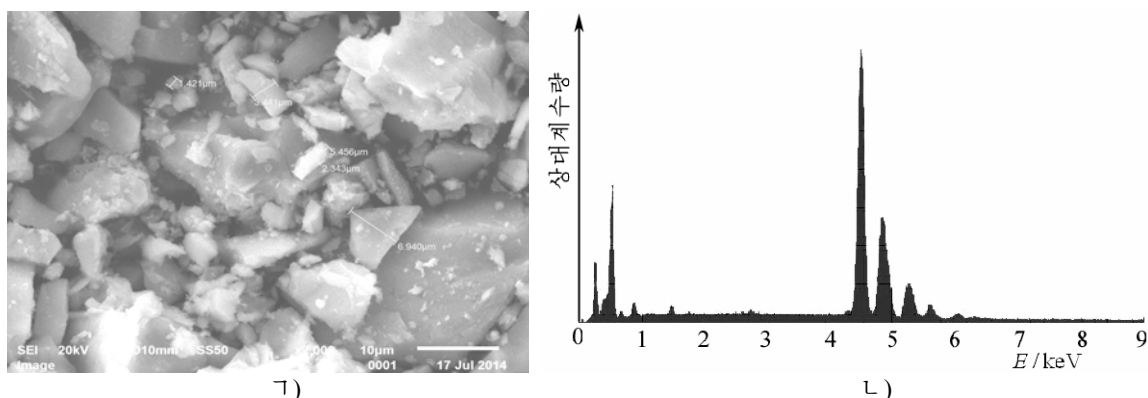


그림 4. Ce함량이 23.1%인 시료의 SEM사진(ㄱ))과 EDX스펙트르(ㄴ))

이러한 연구결과에 의하면 Ce함량에 따라 빛촉매의 기공구조도 변할수 있다. 77K에서 측정한 시료들의 질소흡탈착등온선은 그림 5와 같다.

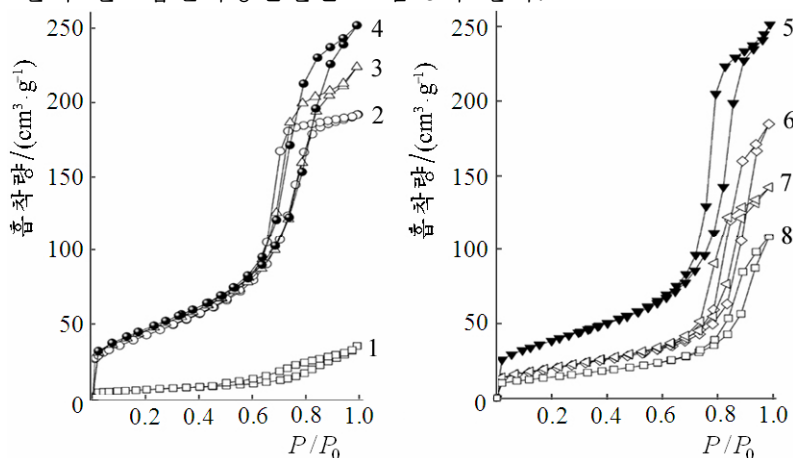


그림 5. 시료들의 질소흡탈착등온선
1-8은 그림 1에서와 같음

그림 5에서 보는바와 같이 복합산화물들의 기공구조는 순수한 TiO_2 이나 CeO_2 보다 더

발달되어있다. 또한 모든 시료들이 IV형등온선형태를 가지며 따라서 중간기공형구조라는것을 알수 있다. 기공함량은 초기에 점차 증가하다가 Ce함량이 23.1%일 때 최대로 되며 그다음 다시 작아진다. 그림 1과 3의 결과를 고려하면 복합산화물시료의 가시선흡수특성은 결정구조나 기공구조와 밀접한 연관성을 가진다는것을 알수 있다.

BJH법으로 결정한 시료들의 기공분포는 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 최대확률기공크기는 Ce함량이 23.1%이하일 때 주로 7nm정도로서 일정하며 기공분포의 폭도 좁다. 그 이상에서는 일정한 규칙성이 없이 커지며 폭도 넓다. 이것은 Ce함량이 23.1%이하일 때에는 아나타즈의 기본결정구조가 변하지 않으면서 Ce가 복합되므로 기공의 크기가 변하지 않으며 그 이상의 함량에서는 CeO₂이 침전되면서 기공이 불규칙적으로 형성되기 때문이라고 본다.

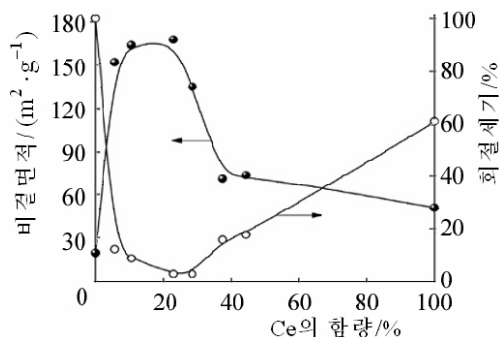


그림 7. Ce함량에 따르는 시료들의 비겉면적과 회절세기의 변화

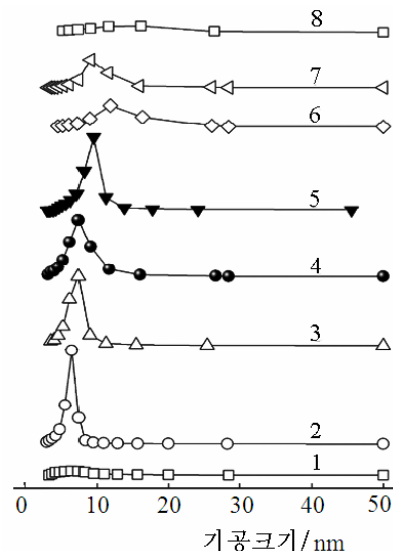


그림 6. 시료들의 기공분포
1-8은 그림 1에서와 같음

Ce함량에 따르는 시료들의 비겉면적과 회절세기의 변화는 그림 7과 같다.

그림 7에서 보는바와 같이 비겉면적과 X선 회절세기는 Ce함량에 따라 규칙적으로 변한다. X선회절세기가 작을수록 비겉면적은 증가하며 Ce함량이 23.1%일 때 각각 최소, 최대로 된다. 이러한 경향성은 그림 2에서도 나타난다. 따라서 TiO₂-CeO₂복합빛촉매시료의 가시선흡수특성은 결정화도가 작을수록, 비겉면적이 클수록 더 좋아진다는것을 알수 있다.

맺 는 말

TiO₂-CeO₂복합산화물들의 제조과정에 TiO₂과 CeO₂의 강한 호상작용으로 하여 시료들의 결정구조가 변하고 빛흡수대역은 가시선대역으로 넓어진다. 공침법으로 제조한 시료들에서 Ce함량이 23.1%일 때 가장 좋은 가시선흡수특성을 가진다.

참 고 문 헌

- [1] M. Pelaez et al.; Applied Catalysis, B 125, 331, 2012.
- [2] Yu Xie et al.; Catalysis Communications, 99, 110, 2017.
- [3] Maria Antonopoulou et al.; Applied Catalysis, A 515, 136, 2016.
- [4] H. Q. Zhu et al.; Journal of Catalysis, 225, 267, 2004.

Relation of Visible Light Absorption Character of $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$ Photocatalyst with Several Properties of Materials

Kim Kang Ho, Ju Hye Ryon

During preparing of $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$ composite oxides, the crystalline structure of samples is changed and the light absorption range is extended toward visible light due to strong interaction of TiO_2 and CeO_2 . When Ce content is 23.1% among the samples prepared by co-precipitation method, the sample has the most visible light absorption characteristics.

Key words: photocatalyst, visible light absorption, band gap