

나노TiO₂-ZnO빛촉매박막의 제조와 붉은색물감분해특성

손영철, 김강호

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《공기와 물을 비롯한 환경을 보호하기 위한 연구사업도 강화하여야 합니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 42페이지)

TiO₂, ZnO는 빛촉매활성이 높고 인체에 무독하며 값이 낮은것으로 하여 환경정화분야에서 리용전망이 큰 재료들이다.[1, 2] ZnO는 그자체가 빛촉매로 리용되며 TiO₂과 복합하여 박막을 형성할 때 박막의 견고성과 안정성을 높여주는 작용을 한다.[3] 나노빛촉매박막의 제조에서 중요한것은 박막이 견고하고 부착이 잘되어야 하며 빛촉매활성이 충분히 발휘되어야 한다는것이다.

우리는 물리적성질이 좋은 TiO₂-ZnO빛촉매박막을 제조하고 그것의 붉은색물감분해특성을 고찰하였다.

실험 방법

빛촉매인 TiO₂과 ZnO로는 평균립도가 각각 40, 43nm인 분말제품을 리용하였다. 박막형성제로는 물유리틀, 첨가제로는 Zn(NO₃)₂, ZnSO₄, CaCl₂(분석순)을 리용하였으며 물속오염물의 모형물질로는 붉은색물감(5[N,N-디메틸아미노페닐]아조-1,4-디메틸-1,2,4-트리아조니움의 염산염)을 리용하였다.

일정한 크기(4cm²)의 유리판을 10% HCl, 10% NaOH용액, 중성세척제로 깨끗이 씻고 증류수로 여러번 세척하여 유리표면을 깨끗하게 만든다. 빛촉매분말을 주어진 농도의 첨가제 용액에 넣고 초음파분산시켜 균일하게 현탁시킨다. 깨끗한 유리판에 먼저 물유리틀 바르고 그위에 빛촉매분산액을 바른다. 다음 300℃에서 2h 소성하면 빛촉매박막시편이 얻어진다. 유리표면에서 빛촉매의 량은 8g/m²이다.

박막의 견고성은 칼에 긁히는 정도로 평가하였으며 부착력은 박막시편을 물속에 48h동안 잠그었다가 꺼내어 현미경으로 박막이 떨어진 정도를 관찰하는 방법으로 평가하였다.

붉은색물감이 1.0mg/L로 들어있는 용액 15mL에 빛촉매박막시편을 넣고 20W 수은등으로 빛을 쏘여주면서 시간에 따라 용액을 분취하여 분광광도계(《JH-721》)로 극대흡수파장인 538nm에서 흡광도를 측정하여 $C/C_0=A/A_0$ 으로 용액의 상대농도를 결정하였으며 분해률은 $(A_0-A)/A_0$ 으로 계산하였다.

실험결과 및 해석

소성온도와 시간, 첨가제들의 농도를 변화시키면서 박막시편을 제조하고 견고성과 부착력을 평가한데 의하면 0.1mol/L Zn(NO₃)₂을 리용하여 300℃에서 2h 소성할 때 가장 좋은 특성을 보여주었다.

Zn(NO₃)₂은 박막을 형성하는 과정에 Zn(OH)₂로 넘어가면서 TiO₂립자들을 결합시키는 역할을 하며 소성한 다음에는 TiO₂-ZnO형태의 복합물로 넘어간다.[3] 립자가 소결되는 온도에서 소성하면 빛촉매립자들사이의 접촉이 잘되어 빛촉매활성을 높일수 있다. 나노립자들의 소결온도가 일반적으로 300~400℃이므로 위의 조건에서 박막을 제조하는 경우 빛촉매활성이 가장 높다고 말할수 있다.

첨가제의 농도를 0.1mol/L로 하고 3h동안 빛을 쬔 후 빛촉매에 따르는 물감분해률을 보면 그림 1과 같다.

그림 1에서 붉은색물감의 분해률은 첨가제로 Zn(NO₃)₂을 리용했을 때 제일 높으며 ZnO보다 TiO₂에서 더 높다. 또한 TiO₂과 ZnO를 1:1로 혼합한 빛촉매에서 분해률은 3h후에 40% 이상에 이른다.

이것은 위의 방법으로 제조한 빛촉매박막이 물리적성질뿐만아니라 물감분해률도 높다는 것과 빛촉매를 단독으로 쓸 때보다 TiO₂과 ZnO를 1:1로 혼합하여 쓰는 경우 빛촉매립자들사이의 호상작용이 더 좋아진다는것을 보여준다.

한편 농도가 0.1mol/L인 Zn(NO₃)₂을 첨가제로 리용했을 때 매 빛촉매들에서 로출시간에 따르는 물감의 상대농도변화를 보면 그림 2와 같다.

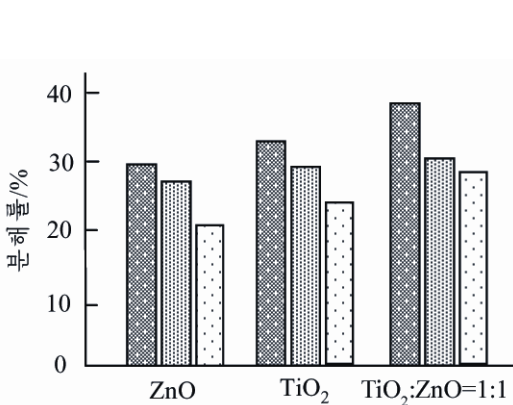


그림 1. 빛촉매에 따르는 물감분해률

■ - 질산아연, ▨ - 류산아연, □ - 염화칼슘

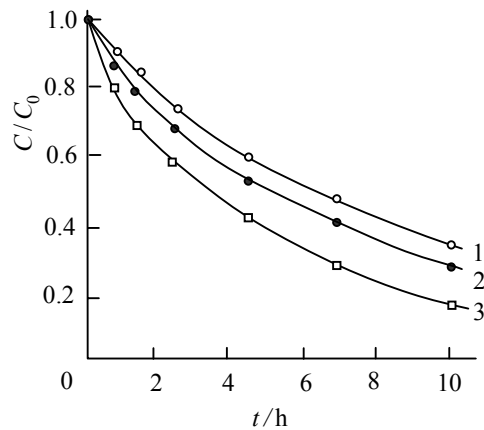


그림 2. 로출시간에 따르는 물감의 상대농도변화

1-ZnO, 2-TiO₂, 3-TiO₂:ZnO=1:1

그림 2에서 보는바와 같이 TiO₂이나 ZnO를 단독으로 쓸 때보다 섞어쓸 때 활성이 더 높으며 빛을 10h 쬔이면 TiO₂과 ZnO를 1:1로 혼합한 빛촉매에서는 물감이 80%이상 분해된다. 이것은 박막이 형성될 때 Zn(NO₃)₂가 TiO₂과 ZnO사이에 보다 적합한 구조를 형성하도록 도와준다는것을 보여준다.

빛촉매에 의한 물속유기물분해반응은 일반적으로 겔보기1차비가역반응으로 진행된다. 빛촉매들의 붉은색물감분해반응에서 $\ln(C/C_0)$ 와 시간사이의 관계를 보면 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 $\ln(C/C_0)$ 와 시간사이에는 선형관계가 성립한다. 이것은 TiO₂이나 ZnO

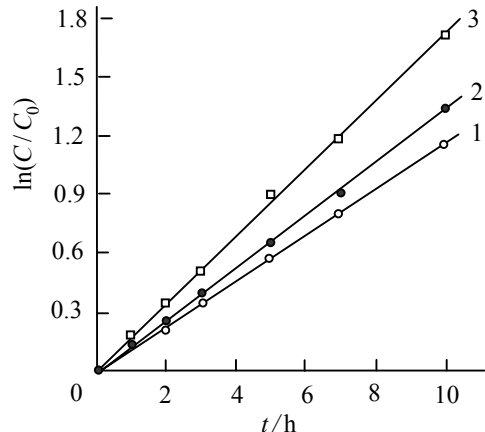


그림 3. $\ln(C/C_0)$ 와 시간사이의 관계

1-ZnO, 2-TiO₂, 3-TiO₂:ZnO=1:1

에 의한 붉은색물감분해반응도 겔보기1차비가역반응의 물림새에 따른다는것을 보여준다. 그림 3으로부터 TiO_2 과 ZnO 를 1 : 1로 혼합한 빛촉매에 의한 물감분해반응의 속도상수가 제일 크다는것을 알수 있다.

겔보기속도상수는 ZnO 에서 0.115h^{-1} , TiO_2 에서 0.133h^{-1} , TiO_2 과 ZnO 를 1 : 1로 혼합한 빛촉매에서 0.173h^{-1} 이며 상관결수는 모든 경우 0.998이상이다. 속도상수를 리용하여 빛촉매의 활성을 비교하면 ZnO 에 비하여 TiO_2 은 1.2배, 혼합한 빛촉매는 1.5배 높다.

이상의 결과로부터 TiO_2 과 ZnO 빛촉매분말을 0.1mol/L의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 용액에 분산시켜 300°C 에서 2h 소성하면 견고하고 부착력이 큰 박막이 얻어지며 붉은색물감에 대한 빛촉매적분해활성도 높다는것을 알수 있다. 또한 TiO_2 과 ZnO 를 1 : 1로 혼합한 빛촉매박막은 그것들을 단독으로 쓸 때보다 활성이 더 높다는것을 알수 있다.

맺 는 말

TiO_2 이나 ZnO 빛촉매분말을 0.1mol/L의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 용액에 분산시켜 300°C 에서 2h 소성하여 만든 박막은 견고하고 부착력이 높으며 붉은색물감에 대한 빛촉매적분해활성도 높다. TiO_2 과 ZnO 를 1 : 1로 혼합하여 만든 빛촉매박막은 그것들을 단독으로 쓸 때보다 활성이 더 높다.

참 고 문 헌

- [1] 김강호; 조선민주주의인민공화국과학원통보, 2, 55, 주체105(2016).
- [2] M. Pelaez et al.; Applied Catalysis, B 125, 331, 2012.
- [3] F. R. Dina et al.; Chemical Reviews, 114, 9487, 2014.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

Preparation of Nano TiO_2 - ZnO Photocatalyst Film and Its Decomposition Property for Red Dye

Son Yong Chol, Kim Kang Ho

The films prepared by dispersing TiO_2 or ZnO powder in 0.1mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ solution and calcinating at 300°C for 2h are strong and high in adhesion and photocatalytic decomposition activity for red dye.

Key words: photocatalyst, dye decomposition, film