

수소처리한 TiO_2 빛촉매의 가시빛응답특성

김유정, 리승환, 김진호

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《대기오염과 함께 강하천과 호수, 바다오염을 막아야 합니다. 강하천과 호수, 바다오염을 막자면 공장, 기업소들과 주민지구에서 나오는 산업폐수와 생활오수를 철저히 정화하여 내보내야 합니다.》

빛촉매는 빛에너지를 리용하여 여러가지 유해물질 및 균을 높은 효율로 제거할수 있는 반영구적인 촉매물질로서 지금 세계적으로 환경정화에 많이 리용되고있다.

높은 빛촉매활성과 화학적안정성을 가지고있으며 만들기 쉽고 값죽은 TiO_2 빛촉매는 지금까지 알려진 반도체빛촉매들가운데서 가장 리상적인 빛촉매로 인정되고있지만 자외선($\lambda < 387.5\text{nm}$)에서만 빛촉매활성을 나타내며 량자거둠률이 낮은 결함이 있다. 만일 자외선뿐만아니라 가시빛에서도 높은 빛촉매활성을 나타낸다면 태양에너지를리용률을 높이고 응용범위도 넓히게 될것이다. 이로부터 TiO_2 빛촉매에 가시빛응답성을 부여하기 위한 연구 [1, 3—5]가 활발히 진행되고있다.

최근에 나노상 TiO_2 분말을 수소로 처리하여 가시 및 적외선흡수특성을 개선하는 새로운 방법이 개발되였다.[6]

우리는 TiCl_4 이나 테트라에톡시티탄(TEOT)을 출발물질로 하여 TiO_2 졸을 수소처리하여 만든 TiO_2 분말의 가시빛응답특성을 밝히기 위한 연구를 진행하였다.

실험 방법

먼저 졸—겔법을 리용하여 수소처리한 TiO_2 빛촉매를 제조하였다.

수소처리한 TiO_2 빛촉매제조에 리용된 시약은 TiCl_4 (화학순), $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (화학순), CH_3COOH (화학순), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (화학순), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.9mol/L, 화학순), Zn (6.0 μm)분말이다.

기구와 장치로는 눈금피펫(2mL, 5mL, 25mL), 100mL 메스실린더, 50mL 눈금플라스크, 4구플라스크, 온도계, 교반기, 가열기, 건조로, 소성로, 수열반응기를 리용하였다.

TiO_2 졸은 선행방법[2]으로 만들었다. 즉 0.5mol/L의 초산수용액 50.0mL를 4구플라스크에 넣고 TiCl_4 또는 테트라에톡시티탄(TEOT)을 일정한 량 취하여 교반하면서 적당한 다음 80~82℃에서 2h 물작용분해하여 반투명의 졸을 얻었다. 얻어진 졸에 반응식에 따라 화학량론적으로 계산한 량의 Zn 분말을 넣고 수소화반응이 충분히 일어날 때까지 24h동안 상압 또는 가압상태를 유지하였다. 시간이 지남에 따라 졸의 색은 반투명상태로부터 룩색, 청색, 흑색으로 되면서 변해간다.

이렇게 얻은 검은색의 산성졸에 중화제로 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 pH 8이 되도록 방울방울 첨가하면서 교반하였다. 얻어진 겔을 려과, 세척한 다음 진공건조, 소성공정을 거쳐 수소처리 TiO_2 빛촉매분말을 얻었다.

제조한 수소처리TiO₂ 빛촉매분말의 빛흡수특성은 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)로 해석하고 빛촉매분말의 XRD특성은 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로, 빛촉매 분해특성은 로다민B분해특성에 의하여 평가하였다.

유기물의 빛분해실험은 빛분해모방물질로서 빛촉매활성검토에 흔히 이용되는 로다민B, 가시빛광원으로는 태양빛과 400~600nm 파장의 빛을 내는 20W콤팩트등을 선정하고 각이 한 조건에서 제조한 시료들을 일정한 넓이의 유리판위에 막으로 입힌 다음 진행하였다.

빛분해실험은 다음과 같이 진행하였다. 먼저 일정한 농도(5mg/L)의 로다민B용액 50mL가 들어있는 배양접시에 빛촉매박막을 잠그고 암조건에서 일정한 시간(10h) 방치하여 흡착평형에 도달한 다음 광원으로부터 일정한 거리(5cm)에서 빛을 쏘여주었다. 태양빛에서 일정한 시간동안 방치하고 흡광도를 재어 빛분해률을 결정하였다. 빛촉매의 로다민 B에 대한 빛분해률(R_d)은 다음의 식으로 결정하였다.

$$R_d = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$$

여기서 C_0 , C_t 는 각각 로출전과 로출후 용액에서 로다민B의 농도이다. 로다민B의 농도는 자외가시선분광광도계로 흡광도를 측정하는 방법으로 결정하였다.

실험결과 및 고찰

1) 수소처리TiO₂ 빛촉매의 구조적특성

우에서 얻은 무정형의 TiO₂ 건조분말을 소성하여 결정형으로 넘겨 TiO₂을 빛촉매로 쓰기 위한 연구를 진행하였으며 무정형으로부터 결정형으로의 전이특성을 검토하였다.

빛촉매의 구조적특성에 미치는 인자들의 영향은 다음과 같다.

소성시간의 영향 소성시간에 따라 TiO₂의 결정구조와 수소화된 정도가 달라지며 따라서 빛촉매적활성이 달라진다. 우리는 소성온도를 400℃로 고정하고 처리시간을 각각 1, 2, 3h로 설정하여 소성시간에 따르는 수소처리TiO₂분말의 구조적특성을 고찰하였다. (그림 1)

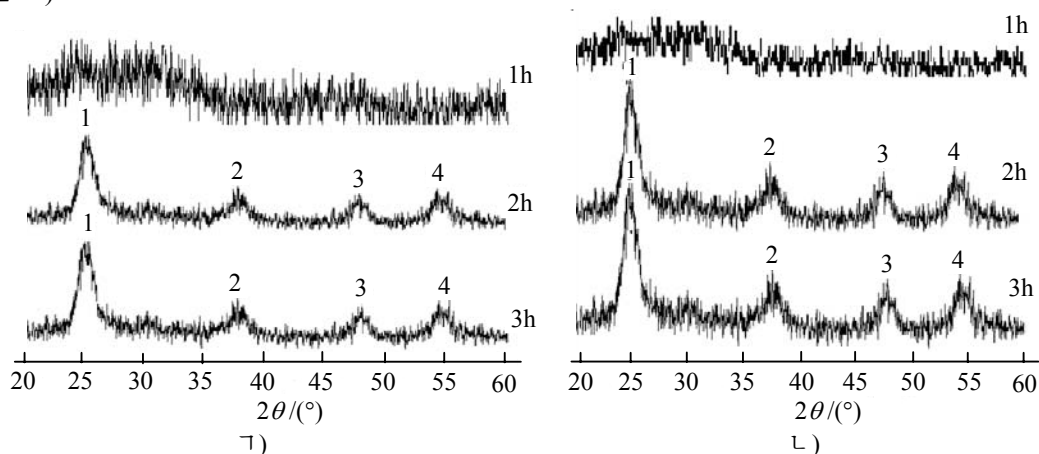


그림 1. 시간에 따르는 수소처리TiO₂의 XRD도형

Γ) 전구체 TEOT, L) 전구체 TiCl₄

선행연구[2]에서는 400°C에서 1h동안 소성했을 때 아나타즈형에 해당하는 특성회절선들이 나타났지만 수소처리한 무정형이산화티탄분말인 경우에는 400°C에서 1h동안 처리했을 때 결정형으로 넘어가지 않고 무정형으로 나타났다. 이것은 이산화티탄의 표면에 흡착된 수소가 무정형으로부터 결정형으로 이산화티탄의 전이를 방해하기때문이라고 본다. 그러나 소성시간을 보다 길게 설정하면 무정형으로부터 결정형으로 넘어가며 설정한 2~3h에서는 아나타즈형에 해당하는 특성회절선들이 그대로 나타났고 그밖에 다른 회절선들은 나타나지 않았다. 그리고 소성시간을 늘여도 TiO₂의 XRD도형에서는 거의 변화가 없으며 이것은 400°C에서 2h이상 열처리하면 모두 결정형으로 넘어간다는것을 말해준다. 또한 전구체로 TiCl₄을 리용해도 TEOT의 경우와 유사한 경향성이 나타난다. XRD도형으로부터 셀레식을 리용하여 얻은 이산화티탄의 립자크기는 이산화티탄의 전구체로 TiCl₄ 및 TEOT를 리용하는 경우에 각각 8nm였다.

소성온도의 영향 전구체로서 TiCl₄과 TEOT를 리용하는 경우 각이한 소성온도에서 2h 처리한 시료들에 대한 XRD분석결과는 그림 2와 같다.

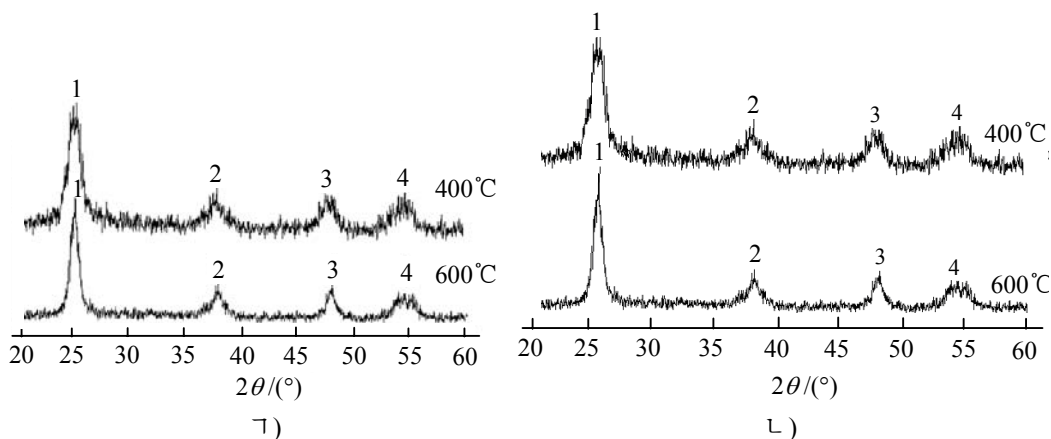


그림 2. 온도에 따르는 수소처리TiO₂의 XRD도형

ㄱ) 전구체 TEOT, ㄴ) 전구체 TiCl₄

그림 2에서 보는바와 같이 400°C와 600°C에서 다같이 빛촉매활성을 가지는 아나타즈형에 해당하는 회절선들이 명백히 나타났으며 그외에 다른 회절선들은 없다. 온도가 높아짐에 따라 회절선의 세기가 커졌고 2θ=25.3°위치의 회절선의 반폭값이 약간 작아지는 경향이 나타났다. 이것은 결정화가 보다 잘 되었으며 립자크기가 보다 커진다는것을 말해준다. 이로부터 무정형으로부터 결정형으로 넘기자면 400°C의 온도에서 2h이상 열처리를 진행하는것이 합리적이라는것을 알수 있다.

2) 수소처리TiO₂빛촉매의 가시빛흡수특성

상압조건에서 수소화한 분말의 가시빛흡수특성 상압조건에서 수소처리한 졸을 중화시켜려과, 세척, 건조공정을 거쳐 400°C에서 2h소성하여 얻은 수소처리TiO₂분말의 가시빛흡수특성을 순수한 TiO₂분말과 대비하여 고찰하였다.(그림 3)

그림 3에서 보는바와 같이 가시빛대역에서 흰색의 TiO₂빛촉매는 빛을 거의 흡수하지 않는다. 그러나 수소처리TiO₂빛촉매는 좋은 빛흡수특성을 나타낸다. 특히 400-800nm의 가시빛대역에서 흡수세기가 0.3-0.5사이에 놓인다.

이 결과는 질소혼입 TiO₂ 빛촉매[1]의 빛 흡수세기(0.3이하)보다 높은것으로 되며 질소를 혼입하는것보다 수소처리를 하는것이 더 좋다는것을 보여준다. 또한 전구체가 TEOT인 경우에 TiCl₄인 경우보다 더 좋은 가시빛 흡수특성을 보여주었다. 이것은 졸의 립자크기가 작을수록 수소화처리가 더 잘되며 이것으로 하여 가시빛 흡수특성도 좋아지기때문이다.

가압조건에서 수소화한 분말의 가시빛 흡수특성 상압조건에서 수소처리한 분말과 가압 반응기안에서 수소처리한 분말의 가시빛 흡수특성을 대비하여 고찰하였다.(그림 4)

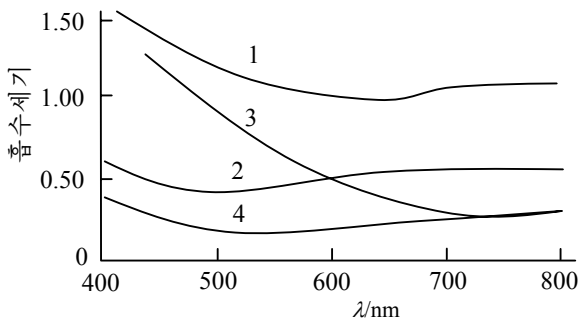


그림 4. 가압조건에서 수소처리 TiO₂ 분말의 가시빛 흡수특성

1-전구체 TEOT, 가압, 2-전구체 TEOT, 상압
3-전구체 TiCl₄, 가압, 4-전구체 TiCl₄, 상압

리한 TiO₂ 빛촉매의 빛 흡수특성보다 상당히 좋다. 특히 400~600nm 파장에서 빛 흡수세기는 0.8~1.2사이에 있으며 이것은 일반적인 상압조건에서 수소처리한 빛 촉매보다 빛 흡수특성이 상당히 높은것으로 된다. 그러나 700nm이상의 파장에서는 일반건조한 빛촉매의 빛 흡수특성과 비슷하다.

3) 수소처리 TiO₂ 빛촉매의 유기물 분해특성

수소처리 TiO₂의 빛촉매적활성을 고찰하기 위하여 몇 가지 광원들(태양빛, 20W 콤팩트등)을 리용하여 로다민B에 대한 빛분해률을 고찰하였다.(그림 5)

그림 5에서 보는바와 같이 광원에 따라 로다민B에 대한 빛분해특성은 달라지는데 로출시간 2h일 때 수소처리한 TiO₂인 경우 로다민B의 분해률은 콤팩트등조건에서는 44%, 태양빛조건에서는 83%이다. 한편 순수한 TiO₂과 비교해보면 가시빛조건에 해당하는 콤팩트등조건에서는 3.5배, 태양빛조건에서는 약 2배정도 더 높다. 이것은 수소처리 TiO₂이 질소혼입

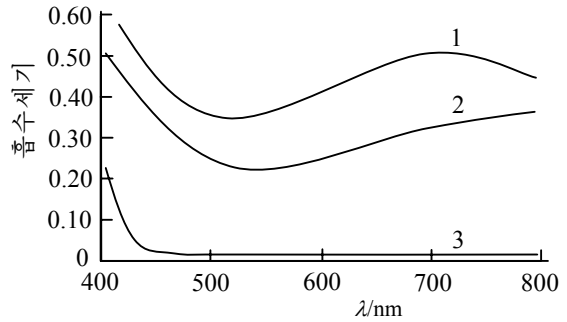


그림 3. 상압조건에서 수소처리 TiO₂ 분말의 가시빛 흡수특성

1-수소처리 TiO₂(TEOT), 2-수소처리 TiO₂(TiCl₄),
3-순수한 TiO₂

그림 4에서 보는바와 같이 전구체가 TEOT인 경우 가압조건에서 수소처리한 분말의 곡선은 흡수세기가 1.0이상이며 상압 조건에서 수소처리한 TiO₂ 빛촉매의 가시빛 흡수세기(0.5)보다 훨씬 높다. 이것은 압력이 높을수록 수소의 흡착특성이 더 좋아지며 따라서 이산화티탄의 표면이 더 많은 수소로 뒤덮이게 되어 가시빛 흡수특성이 훨씬 더 높아지게 되기때문이다. 또한 전구체가 TiCl₄인 경우에도 TEOT인 경우와 유사하게 가압조건에서 수소처리한 TiO₂ 빛촉매의 빛 흡수특성은 상압조건에서 수소처

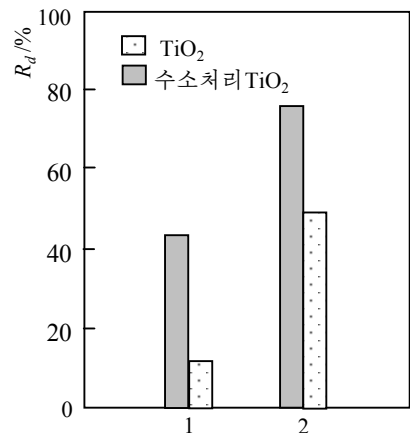


그림 5. 수소처리 TiO₂ 빛촉매의 로다민B에 대한 빛분해률

1-콤팩트등, 2-태양빛

TiO₂과 마찬가지로 가시빛조건에서 효과적으로 빛촉매적활성을 나타낸다는것을 말해준다. 이로부터 수소처리한 이산화티탄빛촉매를 리용하여 태양빛조건이나 콤팩트등조건에서 환경에 해로운 유해물질을 높은 효율로 분해할수 있다.

맺는 말

이산화티탄의 결면에 흡착된 수소는 TiO₂의 결정화를 방해하며 따라서 무정형의 이산화티탄으로부터 아나타즈형TiO₂을 얻자면 주어진 온도에서 소성시간을 길게 하여야 하며 400℃의 온도에서 2h이상 열처리를 진행하는것이 합리적이다.

수소처리TiO₂빛촉매의 가시빛흡수특성은 처리하지 않은 흰색의 TiO₂빛촉매보다 상당히 높으며 전구체로서 TEOT를 쓰고 가압조건에서 처리한 TiO₂빛촉매의 가시빛흡수특성은 상압에서 처리한 빛촉매보다 약 2배 높아진다.

수소처리TiO₂빛촉매의 로다민B에 대한 분해특성은 순수한 TiO₂에 비하여 콤팩트등조건에서는 3.5배, 태양빛조건에서는 약 2배정도 더 높다.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 57, 10, 115, 주체99(2010).
- [2] 최성구 등; 나노과학기술, 2, 4, 주체100(2011).
- [3] Sunao Kamimura et al.; Applied Catalysis, B 180, 255, 2016.
- [4] Olim Ruzimuradov et al.; Journal of the European Ceramic Society, 35, 1815, 2015.
- [5] Hui Li et al.; Applied Surface Science, 344, 112, 2015.
- [6] X. Chen et al.; Science, 331, 746, 2011.

주체107(2018)년 10월 5일 원고접수

Visible Light Response Characteristics of the Hydrogen-treated Titanium Dioxide Photocatalyst

Kim Yu Jong, Ri Sung Hwan and Kim Jin Ho

We studied the visible light response characteristics of the hydrogen-treated titanium dioxide photocatalyst.

The visible light absorption characteristic of hydrogen-treated titanium dioxide photocatalyst is much larger than the untreated white titanium dioxide photocatalyst. When TEOT is used as a precursor, the visible light absorption characteristic of titanium dioxide photocatalyst treated under pressured condition is about twice than the one treated under atmospheric condition.

Key words : photocatalyst, visible light absorption characteristics