

염용액으로부터 제조된 Cu/TiO₂ 복합분말의 광촉매 특성

고봉석 · 안인섭 · 배승열 · 이상진
경상대학교 재료공학부 및 공학연구원

Photocatalysis Characteristics of Nano Cu/TiO₂ Composite Powders Fabricated from Salt Solution

Bong Seok Ko, In Shup Ahn, Seoug Yeal Bae and Sang Jin Lee

Department of Materials Science & Engineering, and ERI, Gyeong Sang National University,
Chinju, Gyeong-nam 660-701, Korea

(Received 20 March 2003 ; Accepted form 16 April 2003)

Abstract In the present study, TiO₂ imbedded copper matrix powders have been successfully prepared from the (CuSO₄+TiO₂+Zn) composite salt solution. The composite Cu/TiO₂ powders were formed by drying the solution at 200~400°C in the hydrogen atmosphere. Photocatalytic characteristics was evaluated by detecting TOC (total organic carbon) amount with TOC analyzer (model 5000A Shimadzu Co). Phase analysis of Cu/TiO₂ composite powders was carried out by XRD, DSC and powder size was measured with TEM. The mean particle size of composite powders was about 100 nm and a few zinc and copper oxide phases was included. The reduction ratio of TOC amount was 60% by the composite Cu/TiO₂ powders under the UV irradiation for 8 hours.

Keywords : TiO₂, Photocatalysis, Salt solution

1. 서 론

현재 전 세계적으로 산업구조의 고도화가 이루어짐에 따라 급속한 속도로 오염되고 있는 환경 문제는 날로 심각성이 두드러지고 있다. 자동차의 급증으로 인한 매연과 각종산업체와 각 가정에서 배출되는 폐수에는 많은 종류의 가스 및 유기물질들이 포함되어 있다¹⁾.

현재까지는 이들 유독성 물질들을 처리하기 위한 방법으로 활성탄을 사용한 흡착, 생물학적 처리 또는 air stripping과 같은 방법이 사용되어 왔지만 기술적, 경제적, 환경적 문제가 야기됨에 따라 최근에는 태양 에너지와 같은 무공해 에너지를 구동력으로 활용하여 유독성 유기물을 분해하는 방법이 제시되고 있다. 그러나 산업폐수, 오염된 지하수 및 대기 중에 포함되어 있는 대부분의 유독성 유기물질들은 자체적으로 태양광을 흡수하여 분해하지 못한다. 따라서

유독성 유기물질을 상온에서 완전히 분해하려면 필요한 파장대의 태양광을 흡수하여 광에너지에 의한 화학적 반응을 유발할 수 있는 보조물이 필요하다. 이렇게 반응의 초기 유발을 도와주는 물질을 광촉매라고 한다.

광촉매는 미약한 자외선만으로도 대기중에 존재하는 NO_x, SO_x 등의 유해 가스를 분해할 수 있으며, 대량의 물질처리보다는 환경정화를 위한 미량의 오염물질 분해에 많이 이용된다. 또한 광촉매 반응은 유기물질 분해시 빛에너지를 사용하기 때문에 다른 분해방법과는 달리 처리 후 환경오염의 문제가 없다는 장점이 있다. 이러한 광촉매 물질로 이용할 수 있는 것으로는 ZnO, TiO₂, CdS 등이 있으나 반도체 촉매의 기본적인 특성, 즉 광학적 활성, 가시광선 및 자외선 영역 빛의 이용도, 생물학적·화학적 안정성 그리고 경제적인 측면에서 살펴볼 때 TiO₂가 가장 우수한 것으로 알려져 있다²⁻⁴⁾. TiO₂ 광촉매는 용

액이나 기체상에서 반응이 가능하며, 분말상태로 사용시 광촉매반응이 일어날 수 있는 반응면적을 넓게 제공할 수 있어 유기화합물의 산화처리 효과가 매우 뛰어나다⁵⁾. 이러한 TiO₂는 크게 세가지 결정구조를 가지는데 정방정계(tetragonal)구조를 가지는 anatase상과 rutile상이 있고, 사방정계(orthorhombic)구조의 brookite상이 있다. 이중 anatase상은 600°C 이하의 저온에서 형성되며 광촉매 특성이 가장 우수하고, rutile상은 고온 안정상으로 열적으로 안정하며 높은 굴절률 및 광 투과율을 가지고 있다⁶⁾.

TiO₂ 광촉매가 촉매특성을 발휘하기 위해서 필요한 UV 빛은 강도가 0.1 mW/cm² 정도면 충분하지만, 빛이 있어야 하는 단점이 있다. 광촉매의 이러한 한계점을 극복하기 위해서 활성탄 및 Zeolite등의 흡착제와 TiO₂를 혼합하여 사용하는 방안과 또 다른 반응촉매인 Pt, Ag, Cu등과의 복합체로 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 전자의 방법은 흡착제가 오염물질을 흡착하고, 흡착제의 표면확산 반응에 의해 이동된 반응물질이 TiO₂의 광촉매 반응에 의해 분해되는 방법이다. 후자의 방법은 TiO₂ 광촉매에 Pt, Ag, Cu 등의 금속촉매를 첨가하여 광원이 없을 때에도 촉매반응을 할 수 있게 고안된 방법이다. 이러한 반응이 활발히 이루어지기 위해서는 반응표면적이 넓어지는 것이 중요하며 금속과 TiO₂분말 입자의 나노화로 이러한 요구를 충족시킬 수가 있다⁷⁻⁹⁾.

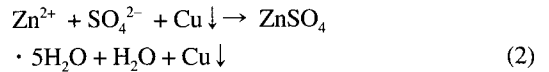
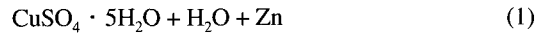
따라서, 본 연구에서는 광촉매 분말인 TiO₂를 금속으로는 가격이 비교적 저렴하면서 특성이 좋은 구리를 이용하여 nano 크기의 Cu/TiO₂ 금속촉매 복합분말을 염용액법으로 제조가 가능한지 여부를 조사하고 또한 광이 없는 곳에서 촉매효과를 얻을수 있는 복합분말을 제조하고자 하였다¹⁰⁻¹²⁾.

2. 실험 방법

2.1. 염용액으로부터 Cu/TiO₂ 복합분말의 제조

본 연구에서는 사용한 분말은 CERAC사에서 구입한 TiO₂ (99.9%, -325 mesh)분말과 황산구리(Copper Sulfate, Duksan Pure Chemical Co. Ltd)염을 사용하였다. 황산구리염을 물 1가 들어 있는 비이커에 넣고 느린 속도로 교반시켜 완전히 용해시킨다. 이후 염속에 포함되어 있는 구리의 원자비 만큼 아연을 첨가하여 이온화를 시킨다. 이에 따른 주요 반응식은

다음과 같다.



반응식에 따르면 CuSO₄ · 5H₂O염은 아연으로 인하여 염속에 녹아 있던 구리는 석출이 되며, 수용액은 ZnSO₄로 치환이 될 것이다. 염속에 구리가 석출된 상태에서 구리의 무게비와 같은 비율의 TiO₂ 분말을 첨가하여 교반을 통해 gel 상태로 제조후, 건조기(dry oven)에서 363 K의 온도로 24시간 동안 완전 건조시켜서 복합분말을 제조하였다.

제조된 분말은 수소분위기로에서 일정시간 동안 200°C~400°C까지 온도의 변화를 주어 환원처리 후 그 특성을 분석하였다.

온도의 변화에 따른 분말의 형상과 크기변화를 주사전자현미경(SEM, JEOL Co., JEOL 6400)으로 관찰하였다. 또한 제조된 Cu/TiO₂ 복합분말에서 TiO₂와 Cu원소 분포의 균일정도를 조사하기 위해 Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS) mapping을 하였다.

온도의 변화에 따른 상변화는 X선 회절 시험기(XRD, RINT 2500V : Rigaku Co.)와 시차 열 분석기(DSC, TA Instrument Co., TA 2010)를 이용하여 분석하였다. Target으로는 Cu-Kα를 이용하였고, Scanning 속도는 4°/min으로 하였으며 측정범위는 20~80°까지 측정하였다. 또한 적외선 분광도계(FT-IR, Bruker Co., IF66)를 이용하여 각 온도에 따라 하소 한 분말들을 KBr 펠렛 방법으로 시료물질내의 잔류염의 존재유무를 관찰하였다. 복합분말의 미세구조분석은 투과전자현미경(TEM, JEOL Co., JEM-2000FXII)을 이용하였다. 분말 TEM 시편은 알코올에 시료를 현탁한 후 초음파 세척기로 균일하게 분산시키고, 탄소막이 코팅된 400 mesh Cu-grid를 이용, 부착하는 방법을 사용하였다.

2.2. 광촉매 특성시험

본 연구에서 광촉매의 특성을 알아보기 위해, 광촉매 반응기와 분석기를 통하여 관찰하였다.

자체 제작한 반응장치를 이용하여, 외부의 빛은 차단하고 chamber 내에 UV lamp를 조사시켜, 광촉매의 반응을 보았다. 본 실험에서 사용한 분석기로는 일본

시미쯔사의 TOC 5000A 모델을 사용하여 분석하였다.

먼저 UV 램프로 반응을 시작하기전, gluconic acid(50%)용액을 물 1에 1 ml/ 정도를 떨어뜨려서 혼합시킨다. 충분히 교반시킨 혼합된 용액을 10 ml/를 채취하여 초기 농도를 측정후 제조된 복합분말 1g을 넣고 광이 없는 상태에서 30분 동안 충분히 교반 시키고, 채취하여 분석기를 통한 탄소감소량을 측정후, UV lamp를 조사시켜 각 시간의 경과에 따

른 탄소 감소량을 측정하였다. 실험 시간은 초기 30분을 제외하고 광이 있는 곳에서 8시간 동안 측매 분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 원료 TiO₂ 분말을 SEM으로 관찰한 사진과 XRD로 분석한 그래프이다. 원료분말 TiO₂는

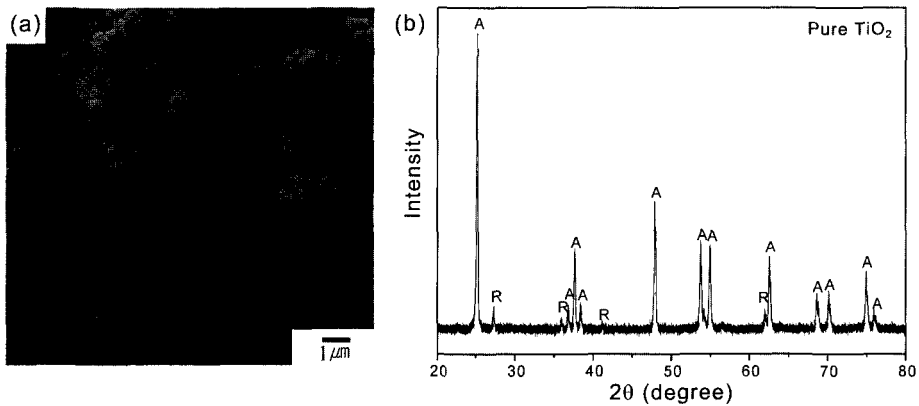


Fig. 1. SEM photograph of (a) TiO₂ and (b) X-ray diffraction pattern of TiO₂ (A : anatase, R : rutile).

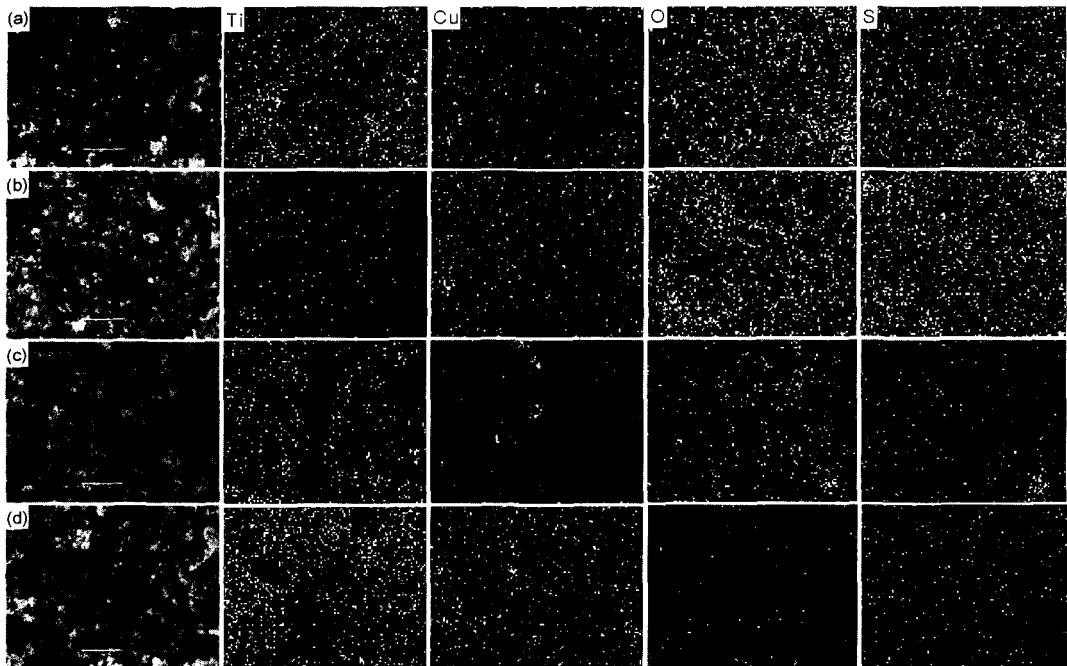


Fig. 2. SEM photographs and EDS mapping obtained from Cu/TiO₂ powders by salt solution after calcination at various temperature: (a) room temperature, (b) 200°C, (c) 300°C and (d) 400°C.

평균 0.5 μm의 크기를 가지며, 둥근형상의 미세한 입자들이 서로 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있다. (b)는 XRD 결과로, anatase형 TiO₂에 약간의 rutile peak이 존재한다는 것을 알수 있었다.

그림 2는 염용액법으로부터 제조되어진 분말들을 수소분위기에서 400°C까지 환원하여 분말의 분상상태를 알아보기 위하여 EDS를 통하여 mapping을 한 결과이다. 그림 2(a)는 복합분말을 제조한 후 수소분위기에서 환원하기 전의 사진으로 입자들의 부분 응집현상을 관찰할수 있으며, 입자내에 Ti 및 Cu가 균일하게 분포해 있음을 mapping한 결과로 알수가 있다. 그림 2(b)는 200°C에서 환원 처리한 결과로서 (a)와 다름없이 입자들의 응집현상이 나타났다. 그러나 oxide와 sulfur의 양이 상당량 존재하고 있음을 알수 있고 Ti의 분산상태가 작게 나왔는데 이는 염과 oxide의 응집현상 때문으로 사료된다. (c) 및 (d)에서 보는 바와같이 수소분위기에서 환원온도가 증가함으로써 sulfur와 oxide성분이 크게 감소하였다. 이는 상온에서 존재하고 있던 염과 구리 산화물들이 온도의 증가에 따라 환원되어지는 과정이라 생각된다. 이에 따른 상변화를 관찰하기 위해 그림 3과 같이 XRD를 이용하여 분석 하였다.

그림 3(a)는 상온에서 제조되어진 분말을 나타낸 것으로, 염의 잔존에 따른 많은 peak이 나타났으며, 분석결과 상온에서는 잔류염이 다량 포함되어 있다는 것을 알수 있고, 구리산화물과 구리가 함께 공존하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그림 3(b)는 수소분위기에서 200°C로 환원처리한 결과이다. 상온에서 존재하던 다량의 구리산화물이 구리로 환원되었음을

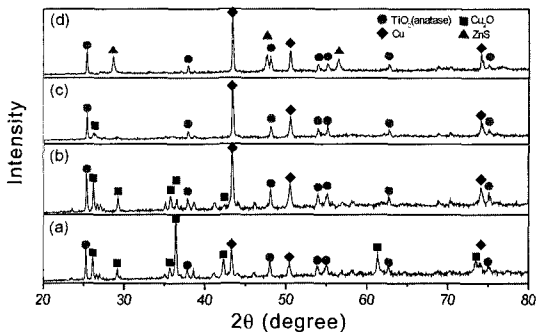


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Cu/TiO₂ calcined powders at various calcination temperatures: (a) room temperature, (b) 200°C(H₂), (c) 300°C(H₂) and (d) 400°C(H₂).

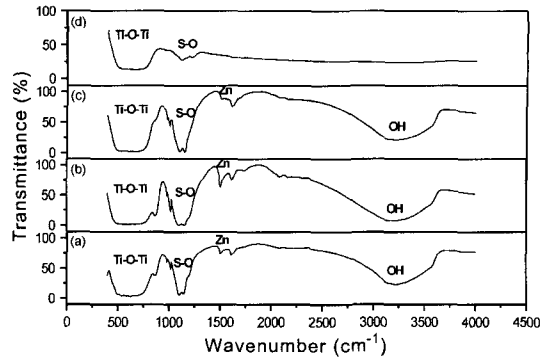


Fig. 4. FT-IR spectra of calcined powders at various temperature: (a) room temperature, (b) 200°C, (c) 300°C and (d) 400°C.

알수 있다. 그림 3(c)는 같은 분위기의 로에서 300°C로 1시간 환원처리한 XRD 결과로써 구리산화물이 상당히 감소하였으나, 아직 환원되지 못한 구리가 있는 것을 확인할 수 있었다. 그림 3(d)는 400°C에서 환원한 peak 분석 결과로 300°C까지 보였던 구리산화물 peak은 완전히 사라짐을 알수가 있었다. 그리고 상대적으로 TiO₂ peak 또한 구리의 환원에 따라 강도가 증가함을 확인할수 있었다. 또한 ZnS의 새로운 peak을 관찰할 수가 있는데, 이는 이온화 과정에서 미처 이온화되지 못한 zinc가 잔존해 있던 sulfur와 합성한 peak으로 사료된다.

이러한 잔류염 peak의 결합을 알아보기 위해 그림 4에서 FT-IR을 사용하여 분석하였다. standard sample을 먼저 측정한후 각각의 조건에 의해 제조되어진 분말을 사용하여 해석하였다. 네 개의 시편모두 500~800 cm⁻¹ 부근에서 Ti-O-Ti의 단일결합과, S-O 결합을 확인할 수가 있었다. 온도 조건에 따라서 이 부근에서의 peak은 변함이 없음을 확인할수 있었고, 또한 1180 cm⁻¹ 부근에서는 대칭 신축진동과 비대칭 신축진동에 의해서 S-O의 이중결합이 확인되었으며, 아연의 결합또한 1500 cm⁻¹ 부근에서 확인할수 있었다. 그리고 3000~4000 cm⁻¹ 사이에서 나타나는 OH기가 하소온도가 증가하면서 점점 약해지다가, 400°C에서 사라진 것을 볼 때 원료염인 CuSO₄ · 5H₂O에서 부착수로 붙어있던 H₂O가 떨어져 나가면서 나타난 것으로 사료된다. 300°C까지 하소하여 나타났던 OH가 XRD분석에서 나타나지 않았던 것은 결정수가 아닌 부착수이기 때문으로 생각된다.

그림 5는 하소하기전의 분말을 TEM으로 분석한 결

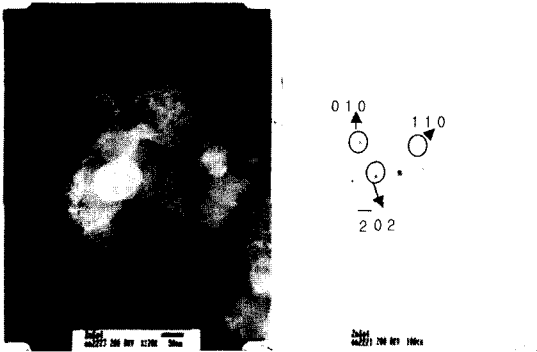


Fig. 5. TEM micrograph of calcined powder at room temperature and its diffraction pattern.

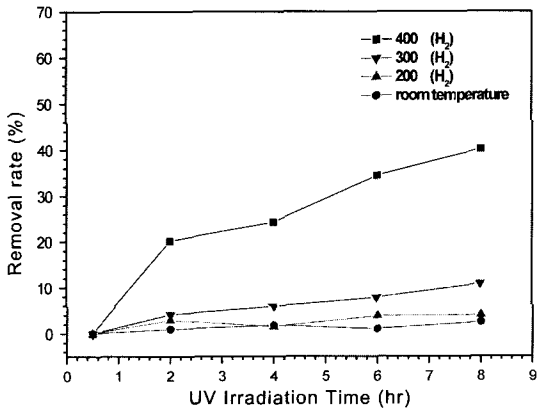


Fig. 6. Relationship between UV irradiation time and carbon removal rate of Cu/TiO₂ powders after reduction in H₂ atmosphere.

과로 202방향과 010방향의 입방체구조를 가지는 구리 산화물과 110을 가지는 정방정 구조의 TiO₂ spot을 확인할 수 있었다. 또한 평균 약 100 nm 크기를 갖는 나노구리 및 TiO₂가 형성되는 것을 알 수 있었다.

그림 6은 각 온도별로 제조 되어진 분말의 광촉매 특성을 분석한 결과이다. 300°C 이하에서 환원처리한 분말에서는 광촉매 반응이 거의 일어나지 않았음을 알 수가 있는데, 이는 XRD 분석과 FT-IR분석의 결과로 설명될 수 있듯이 copper 산화물 과 부착수에 의한 영향으로 사료되며, 이후 400°C에서 환원되어진 분말은 약 45%의 광촉매 반응이 일어났음을 알 수 있었다. 그림 7은 순수 TiO₂와 염용액법을 사용하여 제조 되어진 복합분말의 광촉매 반응을 비교하여 나타낸 그래프이다. 염용액으로부터 제조되어진 복합분말은 앞서 기술한 바와 같이 약 45%의 유기물 분해능

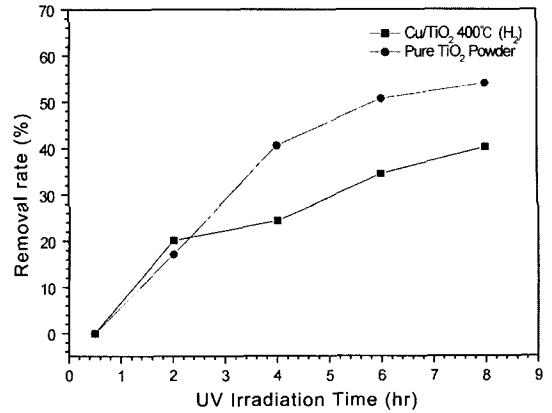


Fig. 7. Relationship between UV irradiation time and carbon removal rate of Cu/TiO₂ powders after reduction in H₂ atmosphere.

을 보였으며, 순수 TiO₂ 분말은 약 55%의 유기물 분해능을 나타내었다. pure TiO₂ 분말에 비해 염용액 으로부터 환원된 분말이 광촉매 특성이 다소 떨어지는 이유는 TiO₂의 표면에 부착된 구리가 TiO₂의 총 표면적을 감소시켰기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

염용액법을 이용하여 복합분말을 제조하고 광촉매 특성을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD 분석결과 상온과 200°C, 300°C 수소분위기에서 환원된 복합분말에 존재하고 있던 구리산화물 peak가 400°C 수소분위기에서 환원된 분말에서는 구리로 환원되었음을 알 수 있었다.
2. 염용액으로부터 얻은 Cu/TiO₂ 복합분말의 결정립 크기는 100 nm이었다.
3. 400°C의 수소분위기에서 환원처리 하여 Cu/TiO₂의 복합촉매 분말을 제조할 수 있었다.
4. 염용액법으로 제조된 Cu/TiO₂ 분말은 동일 시간에서 순수 TiO₂의 약 80%에 해당하는 촉매효과를 얻었다.

후 기

본 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2000-005-E00005)에 의하여 연구되었으며 이에 심심한 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. K. Tanaka, M. F. V. Capule and T. Hisanaga: Chemistry Letters, **73** (1991) 187.
2. T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda and H. Yoneyama: Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry, **103** (1997) 153.
3. K. Inshibashi, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto: Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry **134** (2000) 139.
4. Y. Choi, Y. Y. Choi, B. G. Kim, H. J. Lee and B. T. Lee: Journal of Korea Material Research, **11** (2001) 690.
5. A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe: TiO₂ Photocatalysis, BKC, Inc., Tokyo (1999) 124.
6. 이상훈, 임형섭: TiO₂ 광촉매 반응의 원리 및 응용, 세라미스트, **2** (1999) 79.
7. Flora Boccuzzi, Anna Chiorino and Maela Manzoli: Materials Science and Engineering, **15** (2001) 215.
8. A. Gajovic, M. Stubicar and M. Ivanda: Raman Spectroscopy of ball-milled TiO₂, Journal of Molecular Structure., **563** (2001) 315.
9. I. H. Tseng, W. C. Chang, Jeffrey and C. S. Wu: Applied Catalysis B, **37** (2002) 37.
10. H. Yamashita, H. Nishiguchi, N. Kamada and M. Anpo: Res. Chem. Interme., **20** (1994) 825.
11. M. Scrocco: Chem. Phys. Lett., **64** (1979) 52.
12. S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta and T. Mizuno: Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry **115** (1998) 223.