

TiO₂계 나노 복합촉매 특성에 미치는 생성상의 영향

안인섭 · 고봉석 · 배승열
경상대학교 재료공학부 및 공학연구원

The Effects of Second Phases on the Photocatalytic Characteristics of the TiO₂ base Nano Composite

In Shup Ahn, Bong Seok Ko, Seoug Yeal Bae

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

(Received 8 March 2004 ; Accepted form 13 April 2004)

Abstract In the present study, TiO₂ imbedded composite powders have been successfully prepared from the (Cu, Zn)/TiO₂ composite salt solution. The composite (Cu, Zn)/TiO₂ powders were formed by drying the solution at 200~600°C in the hydrogen atmosphere. Photocatalytic characteristics was evaluated by detecting the decomposition ratio of aniline blue with UV-visible spectrophotometer(Shimazu Co., UV-1601). Phase analysis of (Cu, Zn)/TiO₂ composite powders was carried out by XRD and DSC, and powder size was measured with TEM. The mean particle size of composite powders was about 100nm. As the reduction temperature increases, a few zinc sulfide and oxide phases was formed and copper oxide phase was reduced. The decomposition ratio of aniline blue was about 80% under the UV irradiation by the TiO₂ phase in the composite (Cu, Zn)/TiO₂ powders and similar decomposition ratio of 80% was obtained at the UV lightless condition by virtue of Cu and Zn compounds.

Keywords : (Cu, Zn)/TiO₂, Composite catalysis, catalytic nano powders, salt solution

1. 서 론

과학기술의 발달에 따라 다양한 종류의 화학물질이 대량으로 생산, 사용되어 이들 화학합성물질에 의한 환경오염 외에도 산업구조의 고도화로 급속한 속도로 오염되고 있는 환경 문제는 날로 심각성이 두드러지고 있어 이에 대한 방지책 마련에 세계 각국이 고심하고 있다. 이들 오염물질을 처리하기 위한 방법으로 활성탄을 사용한 흡착, 생물학적 처리방법이 사용되어 왔지만 기술적, 경제적인 문제가 야기됨에 따라 태양에너지와 같은 무공해 에너지를 구동력으로 활용하여 유독성 유기물을 분해하는 방법이 제시되고 있다.¹⁻³⁾ 최근에 크게 각광을 받고 있는 광촉매를 이용하는 큰 장점은 2차 오염물질의 생성이 거의 없다는 것이고, 낮은 농도에서도 분해속도가 떨어지

지 않으며 미량의 유기물질 분해에도 적합하다는 것이다.^{4, 5)} 특히 광촉매 반응은 유기물질 분해시 미약한 자외선만 있어도 대기 중에 존재하는 NO_x와 SO_x 같은 유해 가스를 쉽게 분해할 수 있는 장점이 있다.⁶⁾ 이 방법은 주로 광촉매로서 이산화티타늄을 사용하는데, 이 광촉매의 bandgap energy 이상의 빛 에너지를 광촉매에 조사했을 때 전자와 정공이 발생하여 정공과 OH radical의 강한 산화력에 의해 반도체 표면에 흡착된 유기물질이 분해되는 반응을 말한다.⁷⁾

광촉매물질로 이용할 수 있는 것으로는 ZnO, TiO₂, WO₃, Nb₂O₅, ZnS 및 CdS등이 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 있다.^{2, 3, 6)} TiO₂는 크게 세가지 결정구조를 가지는데 정방정계(tetragonal)구조를 가지는 anatase상과 rutile상이 있고, 사방정계(orthorhombic)구조의 brookite상이 있다. 이중 anatase 상은 600°C이하의 저온에서 형성되며 광촉매 특성이 가장 우수하고, rutile상은 고온 안정상으로 열적으로 안정하며 높은 굴절률 및 광투과율을 가지고 있다.⁸⁾ 이러한 광촉매반응은 빛에너지를 이용한 반응으로 약한 광원(3.2eV이상)에서도 높은 효율과 반응이 진행될 수 있다. 광촉매의 반응은 광 에너지의 흡수(380nm)에 의하여 생성되는 전자(electron)와 정공(hole)과의 반응에 의해서 발생한다. 이러한 광화학반응의 요건은 TiO₂의 band gap energy를 능가하는 파장의 광흡수로 electron hole pair를 동일수로 생성시키는 것이다. 전자가 채워져 있는 가전자대에서 전자가 전도대로 이동하고 이때 생성된 정공(hole)은 산화반응에 기여하고 전도대로 이동한 전자는 환원반응에 기여한다. 여기(excited)된 촉매는 표면에 흡착되어 있는 수산기(hydroxyl ion)와 산화반응을 하여 강력한 산화력을 가진 OH라디칼을 생성하게 되고 유기물질의 분해반응을 유도하게 된다.⁹⁾

그러나 광촉매의 단점은 그 광원이 자외선 영역을 벗어나거나 광원이 닿지 않는 곳에서는 촉매반응이 거의 일어나지 않는다는 것이다. 이런 조건을 극복하기 위해서 기존의 활성탄 및 Zeolite 등의 흡착제와 TiO₂를 혼합하여 사용하는 방법과 Cu, Ag, Pt를 TiO₂에 혼합하여 복합재료를 제조하는 방법이 연구중이다.¹⁰⁻¹²⁾ 이러한 방법은 전자와 정공의 재결합 과정을 억제하기 위해서 TiO₂표면에 금속을 붙여서 전자의 역행을 막는 전자 수용체를 만들어 줄 뿐 아니라,¹³⁾ 빛이 없을 경우에도 촉매효과를 얻을 수 있는 장점이 있다. 전자의 방법은 흡착제가 오염물질을 흡착하고, 흡착제의 표면화산 반응에 의해 이동된 반응물질이 TiO₂의 광촉매 반응에 의해 분해되는 방법이다.⁸⁾ 후자의 방법은 TiO₂ 광촉매에 Pt, Ag, Cu등의 금속촉매를 첨가하여 광원이 없을 때에도 촉매반응을 할 수 있게 고안된 방법이다. 이러한 반응이 활발히 이루어지기 위해서는 반응표면적을 넓히는 것이 중요하며, 금속과 TiO₂분말입자의 미세화로 이러한 요구를 충족시킬 수가 있다.¹⁴⁾

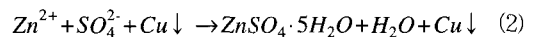
따라서 본 연구에서는 비교적 가격이 저렴하면서 양호한 촉매특성을 지닌 Cu분말을 염용액법으로 나

노화하여 광촉매분말인 TiO₂를 미세하게 분산 부착시킨 복합촉매를 제조하고,¹⁵⁻¹⁷⁾ 무광 및 유광상태에서의 복합촉매의 특성변화와 생성상과의 관계를 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. (Cu,Zn)/TiO₂ 복합분말의 제조

본 연구를 위해서 CERAC사에서 구입한 TiO₂(pure : 99.9%, -325mesh)분말과 황산구리(Copper Sulfate, Duksan Pure Chemical Co. Ltd)염을 사용하였다. 황산구리염을 물 1l가 들어 있는 비이커에 넣고 서서히 교반시켜 완전히 용해시킨다. 이후 염속에 포함되어 있는 구리의 원자비 만큼 아연을 첨가하여 이온화시킨다. 이에 따른 주요 반응식은 다음과 같다.



식(1)의 반응과 (2)의 반응식에 따르면 CuSO₄ · 5H₂O염은 아연으로 인하여 염속에 녹아 있던 구리는 석출이 되며, 수용액은 ZnSO₄로 치환이 된다. 염속에 구리가 석출된 상태에서 구리의 무게비와 같은 비율의 TiO₂ 분말을 첨가하여 교반을 통해 gel 상태로 제조후, 세척하고 수분을 제거를 위해 건조로(dry oven)에서 363K의 온도로 24시간 동안 건조시켜서 복합분말을 제조하였다. 제조된 복합분말은 TiO₂입자와 함께 ZnSO₄와 구리의 산화물이 존재할 것이므로, 수소분위기로에서 200°C~600°C까지 온도의 변화를 주면서 환원처리하여 생성상의 종류와 량을 다르게 제조하고 그 특성을 분석하였다.

2.2. 상변화 및 미세조직 분석

각각의 제조 조건에 따른 복합분말의 형상과 크기 변화를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope : SEM, JEOL 6010)으로 관찰하였다. 또한 제조된 복합분말에서 TiO₂와 금속분포의 균일정도를 조사하기 위해 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, INCA Co.) mapping을 하였다. 제조조건에 따른 상변화는 X-선 회절 시험(X-ray Diffraction : XRD, Bruker Co., D8 ADVANCE)기를 이용하였다. 가속

전압은 38kV, 가속전류는 26mA로 하였으며, Target으로는 Cu - K α 를 이용하였고, scan speed는 2°/min로 하여 2 θ 값을 20°에서 80°범위에 걸쳐 분석하였다. 각각의 조건에 따라 제조된 분말은 승온속도 10°C/min로 하여 시차 열분석기(Differential Scanning Calorimetry : DSC, SETARAM Co., DSC 141)를 이용하여 조사하였다. 또한 적외선 분광기(Fourier Transform - Infrared Spectrometer : FT-IR, Bruker Co. IFS-66)를 이용하여 각 온도에 따라 하소한 분말들을 KBr 펠렛 방법으로 시료물질내의 잔류염의 존재 유무를 관찰하였다. 복합분말의 미세구조분석은 투과 전자현미경(Transmission Electron Microscope : TEM, JEOL Co., JEM-2000FXII)을 이용하여 관찰하였다.

2.3. 촉매 특성 평가

본 실험에서 제조된 복합촉매의 유기물 분해특성을 조사하기위해서 자외선(파장 365nm)을 조사시키면서 1시간 간격으로 5시간까지 측정하였다. 또한 무광상태에서의 복합촉매특성을 조사하기위해서는 빛이 차단되어진 반응조에, 상용화되어 있으면서 물에 잘 녹는 유기물인 Aniline blue(Junsei Chemical Co.)를 사용하여 각각의 조건에 따른 분말들을 비교분석하였다. 분말의 양은 1g으로 하였으며 유기물의 농도는 100ppm을 기준으로 하였다. 이렇게 반응조에서 반응한 aniline blue의 농도변화는 UV-visible spectrophotometer(Shimadzu Co., UV-1601)를 이용하여 측정하였다. 이때의 흡수파장은 aniline blue의 공명 흡수 파장인 600nm로 유지하였다.

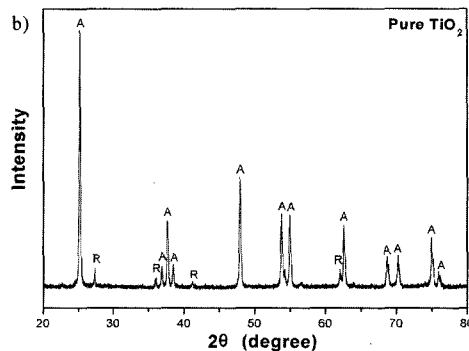
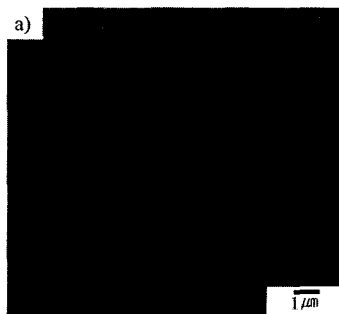


Fig. 1. SEM photographs of (a) TiO₂ and (b) X-ray diffraction patterns of TiO₂. (A : anatase, R : rutile)

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 원료 TiO₂분말을 SEM으로 관찰한 사진(a)과 XRD로 분석한 그래프(b)이다. 원료분말 TiO₂는 평균 0.5 μm의 크기를 가지며, 둥근형상의 미세한 입자들이 서로 응집되어 있는 것을 관찰 할 수 있다. (b)는 XRD 결과로, anatase형 TiO₂에 약간의 rutile peak이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 그림 2는 copper 염용액에 Zn를 첨가한 후 치환반응을 통해 얻은 Cu를 구입한 TiO₂분말에 혼합하여 Cu와 TiO₂분말의 비가 1 : 1이 되도록 복합촉매를 만든 다음 이 분말들을 수소분위기에서 500°C까지 온도를 변화시키면서 환원하여 생성되는 상의 변화를 관찰한 XRD분석 데이터이다. 그림 2(a)는 상온에서 제조되어진 분말을 나타낸 것으로, TiO₂와 함께 구리산화물과 유리상태의 황이 공존하고 있는 것을 확인할 수

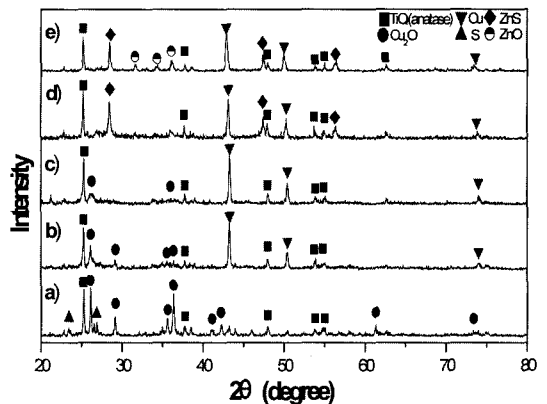


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (Cu,Zn)/TiO₂ calcined powders at various temperatures in hydrogen atmosphere; (a)room temperature, (b)200°C, (c)300°C, (d)400°C and (e)500°C.

있었다. (b)는 수소분위기에서 200°C로 환원처리 한 결과이다. 상온에서 존재하던 다량의 구리산화물이 구리로 환원되었음을 알 수 있다. (c)는 같은 분위기의 로에서 300°C로 1시간 환원처리 한 XRD결과로써 구리산화물이 상당히 감소하였으나, 아직 환원되지 못한 구리산화물이 있는 것을 확인할 수 있었다. 그림 2(d)는 400°C에서 환원한 후 XRD분석 결과로, 300°C까지 보였던 구리산화물 peak은 완전히 사라지면서 모두 구리로 환원되었음을 알 수가 있었다. 그리고 이 환원온도에서 ZnS의 새로운 peak이 출현하는 것을 관찰할 수가 있는데, 이는 치환 과정에서 잔존하던 염으로부터 얻어진 황과 미처 치환되지 못하고 잔존해 있던 미량의 아연이 이 온도에서 합성반응을 하는 것으로 사료된다. 환원온도가 500°C로 증가되면 ZnS 외에도 아연산화물이 생성되기 시작하였다. 이는 잔존하고 있던 염이 완전히 황과 산소로 분해하면서 아연황화물 및 산화물을 형성하는 것으로 생각된다. 이 반응을 확인하기위하여 DSC 분석을 행하였다.

그림 3은 각각의 온도에서 환원한 복합분말을 DSC 분석한 그래프이다. 300°C까지의 환원온도에서 흡열반응이 나타났으며 환원온도가 높아질수록 흡열반응이 저온으로 이동하였다. 그러나 400°C에서 환원한 분말은 발열반응이 나타나지 않았는데, 이는 그림 2(d)의 XRD 그래프에서 나타난 ZnS상 형성에서 알 수 있듯이, 잔류염이 완전히 분해되어 ZnS를 형성하였기 때문인 것으로 추측된다.

이 반응을 보다 더 정확히 확인하기위하여 FT-IR

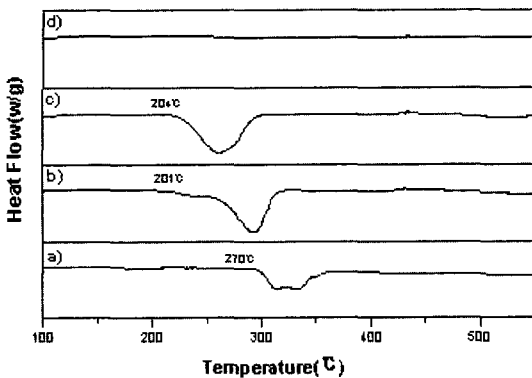


Fig. 3 DSC curves of calcined powders at various temperature : (a) room temperature, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C.

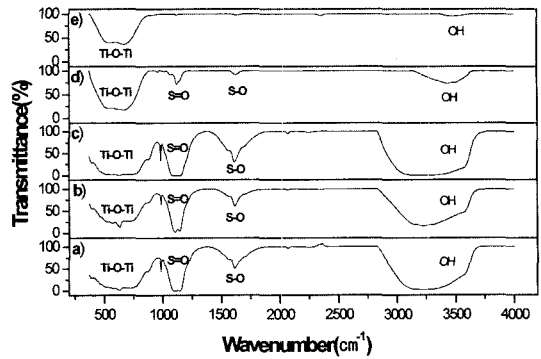


Fig. 4 FT-IR spectra of calcined powders at various temperature : (a)room temperature, (b)200°C, (c)300°C, (d)400°C and (e)500°C.

분석을 행하였다. 환원온도를 달리하여 환원한 분말들의 온도변화에 따른 각 상들의 결합을 FT-IR을 사용하여 분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. standard sample을 먼저 측정 한 후 각각의 조건에 의해 제조되어진 분말을 사용하여 해석하였다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 복합분말 모두가 500~900cm⁻¹부근에서 Ti-O-Ti의 단일결합을 확인할 수 있었고, 1000~1300cm⁻¹ 부근에서는 신축진동과 비대칭 신축진동에 의한 S=O 이중결합과 1500cm⁻¹부근에서는 S-O의 단일결합을 확인할 수 있었다.¹⁹⁾ 이러한 S=O 이중결합과 S-O의 단일결합의 peak강도는 300°C까지 환원한 분말에서는 큰 변화가 없었다. 그리고 3000~4000cm⁻¹사이에서 나타나는 OH기가 환원온도가 증가하면서 점점 약해지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 원료염인 CuSO₄·5H₂O에서 부착수로 붙어있던 H₂O가 떨어져 나가면서 나타난 것이다. 300°C까지 하소하였을 경우 FT-IR분석에서는 확연하게 나타났던 OH가 그림 2의 XRD분석에서 나타나지 않았던 것은 결정수가 아닌 부착수이기 때문으로 생각된다. d)는 400°C에서 환원한 분말의 FT-IR분석 결과로 황과 산소의 단일 및 이중결합이 급격히 감소하여 환원온도가 더 올라가서 e)에서 보는 것처럼 500°C에서 제조된 분말에서는 S=O의 이중결합과 S-O 단일결합력이 거의 나타나지 않았다. 이는 400 및 500°C에서 환원된 분말은 잔존하던 염이 완전히 분해 되었음을 증명하는 것으로 그림 2의 X-선회절 분석결과에서 보여주는 바와 같이 분해된 황과 산소가 각각 치환되지 않고 미량으로 잔존하고 있던 아연과

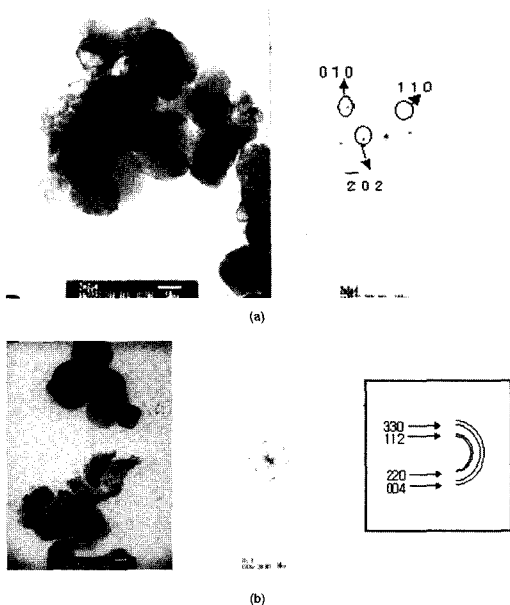


Fig 5. TEM micrographs of (a) (Cu, Zn)/TiO₂ powders at room temperature and (b) calcined powders at 300°C and its diffraction pattern.

반응하여 ZnS와 ZnO를 형성한다고 볼 수 있다.

그림 5의 (a)는 환원시키기 전의 분말을 TEM으로 분석한 결과로 202방향과 010방향의 cubic구조를 가지는 구리산화물과 110을 가지는 tetragonal구조의 TiO₂ spot을 확인할 수 있었으며 이들의 평균 크기는 약 100nm 정도이었다. (b)는 300°C에서 수소환원시킨 분말을 TEM으로 분석한 결과로 [004]방향과 [112]방향, [220] 그리고 [330]방향을 가지는 tetragonal 구조를 가진 TiO₂ 임을 확인할 수 있었으며, 입자는 평균 100nm 크기를 가지는 것으로 결정상이나 입자크기에서 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

그림 6은 각각의 온도에서 환원 되어진 분말을 UV조사상태에서 광촉매특성을 분석한 결과이다. 자외선 조사상태에서는 환원온도의 영향이 별로 없었으며, 특히 75%에서 80%사이의 분해특성을 갖는 TiO₂ 순수촉매와 (Cu, Zn)/TiO₂ 촉매사이에도 큰 차이가 나타나지 않았다. 따라서 환원온도 변화에 따른 다양한 구리 및 이산화합물과 같은 생성상들의 영향이 거의 없음을 알 수 있다.

그림 7은 무광상태에서 촉매특성을 보여주는 그래프이다. 무광상태에서는 순 TiO₂촉매는 1시간의 작용

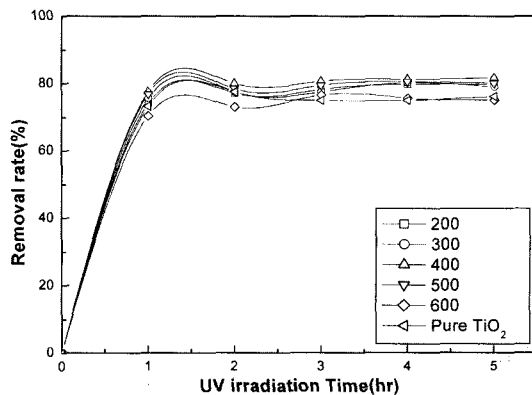


Fig. 6 Relationship between UV irradiation time and aniline blue removal of (Cu, Zn)/TiO₂ powders after reduction in H₂ atmosphere.

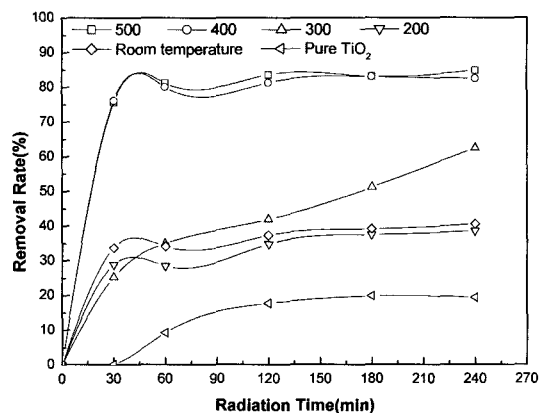


Fig. 7 Residual concentration after decomposition of organic compounds (aniline blue) solution showing dependence of catalyst radiation time.

후에 10%정도의 분해효과를 보여주었고 2시간동안 작용 후에도 20%의 분해효과에 미치지 못하였다. 그러나 복합촉매의 경우 환원온도가 200°C로 낮은 경우에는 구리의 산화물이 아직 환원이 되지 못한 관계로 분해율이 낮았으나, 환원온도가 300°C로 증가하면서 촉매의 분해특성이 30분 노출에 30%에 달하며 노출시간이 흐를수록 환원된 구리의 촉매효과로 분해특성이 지속적으로 향상되었다. 특히 400 및 500°C에서 환원시킨 분말의 경우 1시간에 80%에 달하는 분해효과를 보여주고 있다. 이는 그림2의 XRD 데이터와 비교해 볼 때 400 및 500°C에서 환원시킨 경우 ZnS 및 ZnO등의 산화물의 영향이 크기 때문인 것으로 사려되며 이는 Cu에 의한 분해효과보다도

큰 것으로 분석되었다. 이상의 결과로부터 UV광 또는 무광상태에서 복합적으로 사용가능한 복합촉매는 400°C에서 수소환원시켜서 구리와 ZnS상으로 이루어지는 경우가 최적이라 생각되며, 복합촉매의 특성 향상을 위하여 아연화합물의 양을 증가시키는 방법을 고려해 보면서 UV를 조사시킨 상태에서의 특성변화 등을 종합적으로 고려하여 추후에 더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

염용액법을 이용하여 복합분말을 제조하고 광촉매 특성을 조사한 이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD 분석결과 복합분말에 존재하고 있던 구리 산화물이 400°C 수소분위기에서 환원하면 구리로 완전히 환원되었으며, 이 환원온도 부터는 새로운 생성물인 ZnS peak이 출현함을 확인할 수 있었다.
2. 염용액으로부터 얻은 Cu/TiO₂ 복합분말의 결정립 크기는 100nm이었다.
3. UV광을 조사한 경우는 순수한 TiO₂ 광촉매나 각각의 온도에서 환원시킨 Cu/TiO₂ 복합촉매의 분해 특성이 최대 80%로 모두 비슷하였다.
4. 무광상태에서는 (Cu,Zn)/TiO₂ 복합촉매의 특성이 순수TiO₂ 광촉매의 2배이상 향상되었으며, 400 및 500°C에서 환원시킨 분말의 경우 ZnS 및 ZnO 등의 산화물의 영향으로 최대 80%에 달하는 분해효과를 보여주었다.

후 기

본 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2000-005-E00005)에 의하여 연구되었으며 이

에 심심한 감사를 드립니다.

참고문헌

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. Glaze. W. H. Kang. J. W: Ind. & Eng. Chem. Res. **28** (1989) 1573.
5. Galze. W. H. Kang. J. W: Ind. & Eng. Chem. Res. **28** (1989) 1580.
6. 유연태, 최영윤, 김병규, 이희정, 이병택: 한국재료학회지, **11** (2001) 690.
7. 고병열, 김기일, 박창걸, 박영서, 강현무: 광촉매, 한국과학기술연구원, (2002) 9.
8. 이상훈, 임형섭: 세라미스트, **2** (1999) 79.
9. Proudén & Ollis D. F.: J. Catalyst, **60** (1983) 604.
10. Flora Boccuzzi, Anna Chiorino and Macla. Manzoli: Materials Science and Engineering, **15** (2001) 215.
11. 안인섭, 배승열, 이영란, 고봉석: 한국분말야금학회지, **9** (2002) 110.
12. 고봉석, 안인섭, 배승열, 이상진: 한국분말야금학회지, **10** (2003) 136.
13. Ollis. D. F: 1985 Environ. Sci. Technol., **19** (1985) 480.
14. A. Gajovic, M. Stubicar, M. Ivanda: Journal of Molecular Structure, (2001) 563.
15. I-Hsiang Tseng, Wan-Chen Chang, Jeffrey and C.S. Wu: Applied Catalysis B, **37** (2002) 37.
16. H. Yamashita, H. Nishiguchi, N. Kamada and M. Anpo: Res. Chem. Interme., **20** (1994) 825.
17. M. Scrocco: Chem. Phys. Lett., **64** (1979) 52.
18. S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta, T. Mizuno: J. Photochem. Photobiol. A. Chem, **115** (1998) 223.
19. Donald L. Pavia., Gary M. Lampman and George S. Kriz: Introduction to Spectroscopy. Harcourt Inc, (2001) 79.