

복합고분자용액법에 의한 가시광에 반응하는 $\text{TiO}_2\text{:Zr, N}$ 광촉매의 제조 및 NO 광분해 특성

최재영 · 김지영 · 조영혁 · 장희동^a · 장한권^a · 김병곤^{a,*} · 김태오
금오공과대학교 환경공학과, ^a한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Preparation of Visible-light Responsive $\text{TiO}_2\text{:Zr, N}$ Photocatalysts by Polymer Complex Solution Method and Photo-degradation of NO

Jae-Young Choi, Ji-Young Kim, Young-Hyuck Cho, Hee-Dong Jang^a,
Han-Kwon Chang^a, Byoung-Gon Kim^{a,*} and Tae-Oh Kim

Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology
1, Yangho-dong, Gumi 730-701, Republic of Korea

^aMinerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and
Mineral Resources, Daejeon 305-350, Republic of Korea

(Received January 10, 2008; Accepted February 5, 2008)

Abstract Visible-light responsive $\text{TiO}_2\text{:Zr, N}$ powders were prepared by polymer complex solution method and the particle properties were characterized by using transmission electron microscope, BET method, X-ray diffractometer and UV-Vis spectrophotometer. The photocatalytic reactivity of the catalysts was also estimated by analyzing NO degradation. Polyhedral TiO_2 powder having about 20 nm in the average particle diameter was successfully prepared. The XRD analysis revealed that the as-prepared powder consisted of anatase and rutile phases. The light absorption of the as-prepared $\text{TiO}_2\text{:Zr, N}$ powder was shifted to the visible light. In addition, the as-prepared $\text{TiO}_2\text{:Zr, N}$ nanoparticles showed the higher photocatalytic activity than the commercial TiO_2 under both UV and visible lights.

Keywords : $\text{TiO}_2\text{:Zr, N}$, Visible-light, NO degradation, Photocatalysts

1. 서 론

산업발달은 인간생활에 많은 편리함과 혜택을 주었지만 최근에 들어 유해 대기오염물질(HAP: hazardous air pollutants), 휘발성 유기화합물(VOCs), PAN, 황산화물(SOx), 질소산화물(NOx) 등과 같은 환경오염 문제를 야기하고 있다. 특히 여러 유독성 오염물질 중에서 대기로 방출되는 질소산화물은 산성비 및 도심 스모그의 주범이며 그 미치는 파장은 사회적으로 매우 크다. 이에 대한 대책의 일환으로 광촉매(photocatalyst)에 환경 친화적 에너지원인 빛을 조사하여 각종 오염물질을 완전하게 분해시키고

자 하는 노력이 계속되고 있다¹⁻²⁾.

광촉매 효과를 나타내는 재료에는 TiO_2 , SiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS , CdS 등이 있으며, 특히 TiO_2 광촉매는 가격 저렴성, 우수한 광화학적 안정성, 효과적인 전자-전공 분리, 높은 산화-환원력 및 상업적 적용성을 갖고 있기 때문에 가장 유망한 광촉매 소재로 주목받고 있다³⁻⁴⁾. 그러나 TiO_2 광촉매는 3.2 eV (385 nm) 이상의 에너지를 가지는 빛이 조사되어야 활성을 나타내므로 가시광을 사용할 수 없다는 점에서 TiO_2 광촉매가 다양한 응용 가능성을 가짐에도 불구하고 산업 현장에 직접 적용하기에는 어려움이 있다. 따라서 최근에는 가시광에서도 작용할 수 있는

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-3593; E-mail : bgkim@kigam.re.kr]

고효율 환경소재용 TiO_2 광촉매를 제조하기 위한 연구가 주목받고 있으며 많은 연구자들이 이에 관한 연구를 수행하고 있다.

이전의 연구에 의하면 졸겔법에 의한 TiO_2 제조 시에 지르코늄을 소량 첨가시키면 서로 다른 핵과 배위구조 때문에 입자 크기가 미세해져 비표면적이 증가하고, 아나타제에서 루타일로의 상전이를 막음으로써 촉매의 열적 안정성이 증가하여 광촉매 효율이 향상되었다고 보고하였다⁵⁻⁶⁾. 또한 Sato *et al.*은 TiO_2 제조 시에 질소첨가는 N_{1s} 와 O_{1s} 를 혼합시키고 밴드 갭을 축소시킴으로써 광촉매의 광흡수 파장영역을 자외선 영역에서 가시광선 영역으로 확장시킬 수 있는 효과적인 방법이라고 보고하였다⁷⁾.

Ibusuki *et al.*은 TiO_2 에 자외선을 조사시킴으로써 NO를 HNO_3 로 산화시키는 실험을 수행하였다⁸⁾. 이때 일부 NO는 NO_2 로 산화되었으며 산화된 NO_2 는 활성탄에 흡수되었다. 이러한 TiO_2 와 활성탄은 대기 중에 낮은 농도로 존재하는 NOx 제거에 매우 효과적이라는 사실을 보고하였다. 그리고 1~3 wt%의 산화철(Fe_2O_3) 첨가가 TiO_2 의 광촉매활성을 상당히 증진시킨다고 보고하였다.⁸⁾ 이 외에도 광촉매를 이용한 NOx 분해반응에 대한 여러 연구가 이루어져 왔다⁹⁻¹²⁾.

TiO_2 광촉매는 주로 자외선 파장 영역에서 자외선이 조사되어야만 작용하게 되어 자외선이 미약하거나 없는 환경에서는 그 기능을 발휘하지 못하는 단점이 있다. 이를 극복하기 위하여 이 논문에서는 PEG(polyethylene glycol) 주입과 더불어 지르코늄과 질소를 첨가시켜 고효율 TiO_2 광촉매를 합성하고 NO 분해 성능을 향상시키고자 하였다. 또한 지르코늄과 질소의 첨가량에 따른 분말특성 및 NOx 분해 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 광촉매 제조

산업적으로 시판중인 것보다 광촉매 활성도가 큰 고효율의 TiO_2 를 제조하기 위해 복합고분자용액법(Polymer Complex Solution Method; 이하 PCSM)¹³⁾을 사용하였다. 티타늄의 전구물질로는 titanium(IV) isopropoxide(TTIP, Junsei, 98%), 질소의 전구물질은 hexadecyl trimethylammonium bromide(HDTMA, Aldrich, 99%), 지르코늄의 전구물질로는 zirconium

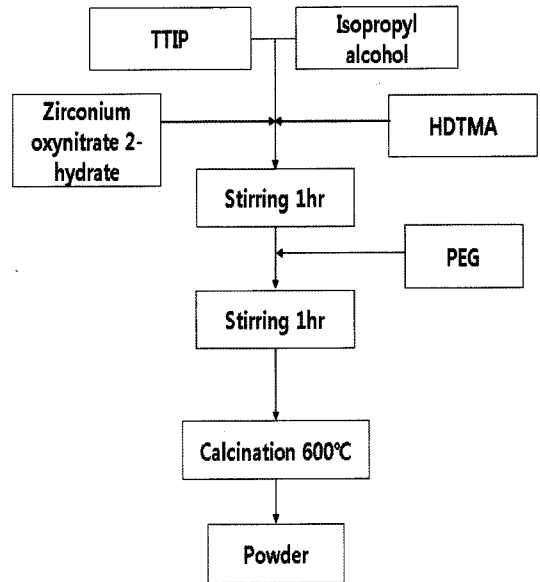


Fig. 1. An experimental procedure for the synthesis of TiO_2 :Zr, N powder.

oxynitrate 2-hydrate(Kisita Chemical, 99%), 용매로는 isopropyl alcohol(IPA, Daejung Chemical, 99%), 첨가제로는 polyethylene glycol(PEG, Fluka, M.W. = 20,000)을 사용하였다. 그림 1에는 이 연구에서 사용한 TiO_2 분말 제조를 위한 공정도를 도시하였다.

우선 IPA를 용매로 하여 TTIP 농도가 0.1 M인 혼합용액 100 ml를 준비하였다. 이 때 지르코늄의 전구물질인 zirconium oxynitrate 2-hydrate 농도는 0.005 M로 고정한 상태에서 질소의 전구물질인 HDTMA 농도를 0.005 M에서 0.015 M까지 변화시키면서 출발물질 용액을 준비하였다. 그리고 이 용액을 자석 교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 약 1시간동안 균일하게 혼합시킨 후 PEG 2 g을 첨가하였으며 다시 자석 교반기를 이용하여 1시간동안 혼합시켰다.

이렇게 준비된 출발물질 용액을 알루미늄 재질의 도가니에 옮겨 담고 머플 전기로(US/MAS-7000, Daihan Science)에 도입시켰다. 산소를 1 l/min의 유량으로 공급시킨 상태에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 600°C 까지 승온시킨 다음 약 2시간동안 열처리 하였다.

2.2. 분말 특성평가

제조된 TiO_2 :Zr, N 광촉매 분말의 자외선 및 가시광선에 대한 흡광도를 측정하기 위해 자외선-가시광선

분광광도계(UV-Vis spectrophotometer, S-4100, Sinco)를 사용하였다. 분말의 형상 관찰을 위하여 가속전압 120 kV 조건에서 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM, CM12, Philips)을 이용하였고 분말의 결정성 및 결정크기는 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, RTP 300 RC, Rigaku Co.)를 이용하여 분석하였다. XRD 분석은 Cu를 타겟으로 사용하였으며 상온에서 40 kV 및 30 mA 조건에서, 0.05° 간격으로 8°/min 측정속도로 2θ에서 80° (2θ) 범위에서 측정하였다. 분말의 비표면적은 BET (Brunauer, Emmett & Teller)식을 이용한 질소흡착분석기(ASAP 2400, Micromeritics)를 사용하여 측정하였다.

2.3. NO 분해 평가

제조한 TiO₂:Zr, N 광촉매 분말의 NO 분해 특성 평가를 위한 실험장치 개략도를 그림 2에 도시하였으며, 이 장치는 시험용 가스공급 장치, 광조사용기, 분석 장비로 구성되어 있다. 광조사 반응부에 시료 분말을 넣고 NO 표준가스(100 ppm)를 N₂ 가스를 이용하여 1 ppm으로 희석한 다음 550 ml/min 유량으로 반응기 내부로 공급하였다. 유입가스를 일정시간 흘려보내어 광촉매 반응기 내부의 NO가스 농도를 일정하게 유지한 후 광원의 안정화를 위하여 광조사 반응부에 빛을 차단한 상태에서 램프를 켜다. 광원이 안정된 후 광촉매 반응을 시작하였고 25°C에서 10분 간격으로 질소산화물 분석기(NOx analyzer, M-200E, Teledyne)를 이용하여 NO 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TTIP의 농도를 0.1 M 100 ml에 PEG 2 g을 첨가

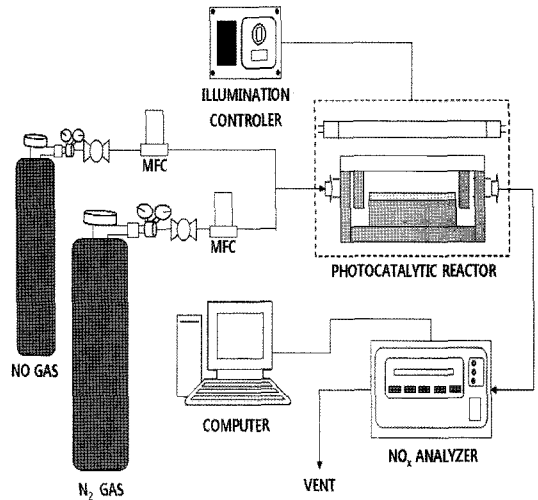


Fig. 2. A schematic diagram of the experimental apparatus for the estimation of photocatalytic NO degradation.

하고 지르코늄 전구물질의 농도를 0.005 M로 고정된 상태에서 질소 전구물질의 농도를 0.005 M에서 0.015 M 범위로 변화시키면서 제조한 TiO₂:Zr, N 광촉매 분말의 TEM 사진을 그림 3에 나타내었다. 질소의 전구체 농도가 0.005 M에서 0.010 M일 때 합성된 분말의 평균직경은 약 20~30 nm이었으며 다면체의 단일분말들로 구성되어 있었다. 한편 질소 전구물질의 농도를 0.015 M로 증가시켰을 경우 일부 입자들이 성장하여 약 100 nm 입경의 분말이 관찰되었다. 이는 질소 전구물질인 HDTMA의 농도가 증가하면서 용액이 연소할 때 발생하는 연소열 증가로 인하여 입자들이 소결하여 분말의 크기가 국소적으로 증가한 것으로 여겨진다. 한편 분말의 비표면적은 질소 전구물질의 농도가 0.010 M일 때 74.31 m²/g로 가장 높게 측정되었다. 그림 3과 비표면적 결과로부터

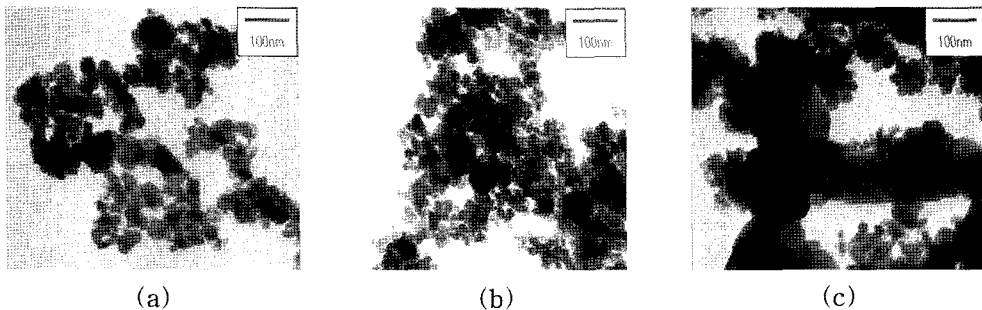


Fig. 3. TEM micrographs of Zr- and N-doped TiO₂ powder prepared at different precursor concentrations of N source ((a) 0.005 M, (b) 0.010 M, (c) 0.015 M) while keeping the concentration of Zr source to 0.005 M.

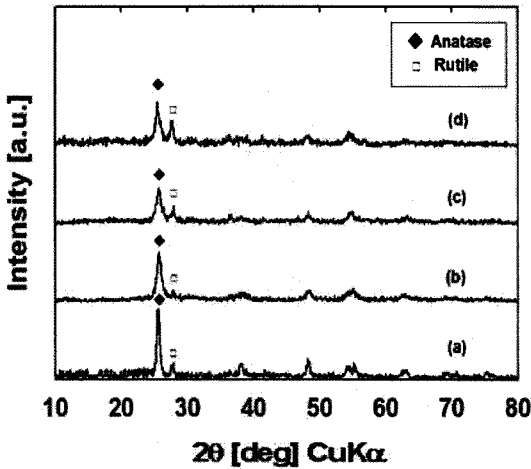


Fig. 4. XRD patterns of (a) a commercial TiO₂ (P25) powder and Zr- and N-doped TiO₂ powder prepared at different precursor concentrations of N source ((b) 0.005 M, (c) 0.010 M, (d) 0.015 M) while keeping the concentration of Zr source to 0.005 M.

균일한 나노미터크기의 TiO₂:Zr, N를 제조할 수 있는 최적의 질소 전구물질 농도조건은 0.010 M이었다.

그럼 4에는 질소 전구물질 농도를 변화시키면서 제조한 TiO₂:Zr, N 광촉매 분말의 XRD 결과를 나타내었다. 제조된 TiO₂:Zr, N 분말에는 아나타제(anatase) 및 루타일(rutile) 결정상(crystal phase)이 혼재하였으며 질소 전구물질 농도 변화에 따라 아나타제상과 루타일상의 혼재율이 변화하였다. 분말 중 루타일 결정상의 혼재율은 질소 전구물질 농도가 0.005 M일 때

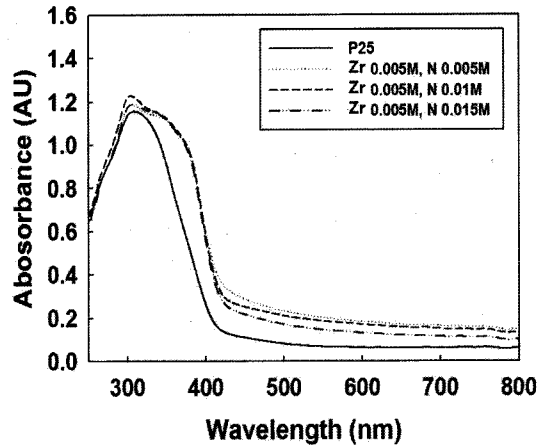


Fig. 5. Comparison of UV-Vis absorption spectra of commercial TiO₂ and as-prepared Zr- and N-doped TiO₂ powders.

23%, 0.010 M일 때 39%, 0.015 M일 때 43%를 나타내었다. 질소 전구물질 농도가 증가할수록 루타일 결정상의 혼재율이 증가하였다. 이는 질소 전구물질 농도 증가에 따라 연소열이 상승하였고 따라서 분말 간의 소결이 촉진되어 분말 입경이 증가하였고 루타일 결정상으로의 상전이가 일어난 것으로 여겨진다.

광촉매 분말의 광흡수 스펙트럼 분석 결과는 광촉매의 성능을 간접적으로 나타내는 결과로서, 그림 5에 상용 분말인 Degussa P25 분말과 본 연구에서 합성한 TiO₂:Zr, N 광촉매 분말의 자외-가시광 흡수 스펙트럼 측정 결과를 비교하여 도시하였다. 상용 P25 TiO₂ 분말에 비하여 본 연구에서 PCSM을 통

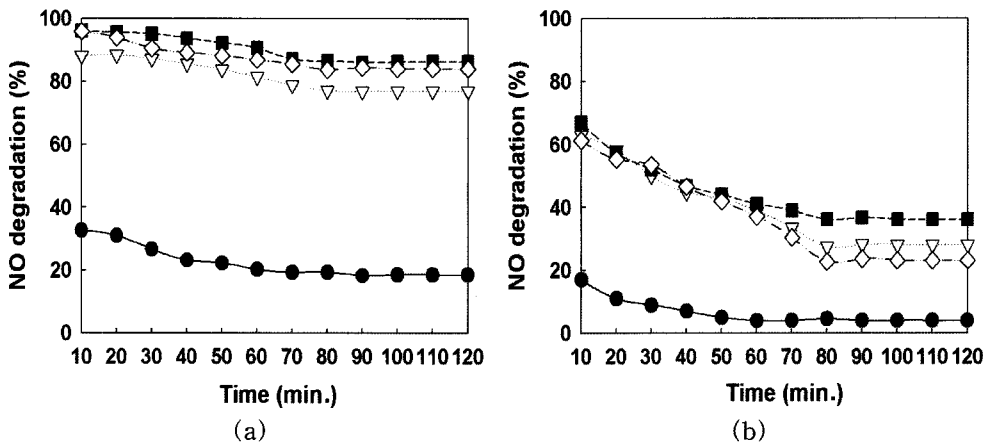


Fig. 6. NO degradation (%) by TiO₂:Zr, N powder under irradiation of (a) UV and (b) fluorescent lamps (P25 (●); Zr: 0.005 M, N: 0.005 M (▽); Zr: 0.005 M, N: 0.010 M (■); Zr: 0.005 M, N: 0.015 M (◇)).

하여 제조한 TiO₂:Zr, N 광촉매 분말의 경우 지르코늄 및 질소 첨가량에 상관없이 자외선 및 가시광선 전 파장 영역에서 광흡수능이 상대적으로 우수하였다. 이는 상용분말에 비해 이 연구에서 제조한 TiO₂:Zr, N 분말의 광촉매 특성이 우수하다는 것을 간접적으로 나타낸다.

자외선 및 가시광선 조사 하에서 PCSM을 통하여 제조한 TiO₂:Zr, N 분말의 광촉매 특성을 직접적으로 평가하기 위해 자외선 및 가시광선 조사 하에서 NO 분해 실험을 수행하였고 상용분말인 P25 분말의 NO 분해실험 결과와 함께 그림 6에 나타내었다. 자외선 및 가시광선 모두 광 조사 초기에 높은 NO 제거율을 보였으며 점차 낮아져 90분 이후에는 일정한 제거율을 나타내었다. 자외선 조사 후 90분에서 최고 86%, 최소 77%의 NO 분해율을 나타내었으며, 일반형광램프에서는 최고 37%, 최소 23%의 제거율을 나타내었다. 한편 P25 광촉매의 경우 자외선 및 일반형광램프에서 각각 18%와 4%의 제거율을 보였다. 이는 이 연구에서 제조한 TiO₂:Zr, N 광촉매 분말이 상용 P25 광촉매에 비해 자외선램프에서는 4배, 일반형광램프에서는 5배 이상의 높은 제거율을 보인 것이었다. 또한 NO 제거 실험을 통해 지르코늄과 질소의 최적 주입량은 지르코늄 0.005 M 질소 0.010 M임을 확인할 수 있었다. 그러나 이 연구에서 제조된 TiO₂:Zr, N 분말에서 Zr 및 N 첨가가 분말의 광촉매 특성 향상에 미치는 메커니즘을 밝히기 위한 체계적인 추가 연구가 필요하다.

4. 결 론

PCSM을 이용하여 가시광에서 반응하는 고효율 TiO₂:Zr, N 광촉매를 제조하였고 TEM, BET, XRD, UV-Vis 흡광도 분석을 통하여 분말 특성을 평가하였으며 NO 분해 실험을 통하여 광촉매 효율을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

이 연구에서 채택한 PCSM은 가시광에서 반응하는 고효율 광촉매 나노분말을 제조하기 위한 매우 우수한 방법임을 보였다. 그리고 공정 중에서 질소 전구 물질 농도의 증가는 연소열을 상승시켜 분말 간의 소결을 유발하여 분말의 입경 증가 및 분말 중 루타일

결정상의 혼재율을 증가시켰다.

이 연구에서 제조한 TiO₂:Zr, N 분말은 상용 광촉매 분말에 비해 자외선 및 가시광선 조사 하에서 각각 4배 및 5배 이상의 높은 광촉매 효율을 보였다. 그러나 이 연구에서 사용한 PCSM을 통한 광촉매 제조에서 Zr 및 N 첨가가 광촉매 특성 향상에 미치는 메커니즘에 대한 향후 체계적인 추가 연구가 요구된다.

감사의 글

이 연구는 한국지질자원연구원 전문연구사업인 ‘융복합기술에 의한 광물자원의 지능형 Eco 소재화 기술 개발’과제의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Kaneko: Photocatalysis Science and Technology, I. Okura(Ed.), Springer-Verlag, New York (2002) 223.
2. A. Fuerte, M. D. Hernandez-Alonso, A. J. Maria, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J. C. Conesa, J. Soria, and G. Munuera: *J. Catal.*, **212** (2002) 1-9.
3. H. D. Chun: *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **16**(7) (1994) 809-818 (Korea).
4. B. A. Roe and A. T. Lemley: *J. Environ. Sci. Health. B.*, **32** (1997) 261-281.
5. X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang and M. A. Anderson: *Environ. Sci. Tech.*, **30** (1996) 647-653.
6. C. Wu, X. Zhao, Y. Ren, Y. Yue, W. Hua, Y. Cao, Y. Tang and Z. Gao: *J. Mol. Catal. A.*, **229** (2005) 233-239.
7. S. Sato: *Chem. Phys. Lett.*, **123** (1986) 126-128.
8. T. Ibusuki and K. Takeuchi: *J. Mol. Catal.*, **88** (1994) 93-102.
9. Z. Toth, P. Penzeli and E. Posan: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **56** (1995) 185-190.
10. Y. Hori, K. Fujimoto and S. Suzuki: *Chem. Lett.*, **15** (1986) 1845-1848.
11. N. Cant and J. Cole: *J. Catal.*, **134** (1992) 317-330.
12. P. Pichat, J. M. Herrmann, J. Disdie, and M. N. Mozza-nega: *Can. J. Chem. Eng.*, **60** (1982) 27-32.
13. J. W. Jang, Y. G. Jung and T. O. Kim: *J. Korean Power Metall. Inst.*, **12**(4) (2005) 249-254 (Korea).