산업기술연구(강원대학교 산업기술연구소 논문집), 제32권 A호, 2012.
Journal of Industrial Technology, Kangwon Natl. Univ., Korea, No. 32 A, 2012.

암모니아수를 이용한 N-doped TiO_2 제조 및 부식산의 광촉매 분해

Synthesis of N-doped Titania using Ammonium Hydroxide and Photocatalytic Degradation of Humic Acid

조 아 영* 남 윤 선** 이 동 석***
Cho, A-Young Nam, Yun-Seon Rhee, Dong-Seok

Abstract

To advance luminance efficiency of Titania at visible range, N-doped TiO_2 was prepared by using ammonium hydroxide as a source of nitrogen. The photoactivities of the synthesized TiO_2 were evaluated on the basis of degradation of humic acid in aqueous solutions with different light sources, UV-C, UV-A and fluorescent lamp. As a result, at UV-C is high efficiency UV_{254} decrease and TOC removal. In this study, the best synthetic conditions of N-doped TiO_2 were 5.0 M of ammonium hydroxide concentration and calcination temperature of 550℃. The degradation rate of humic acid as an evaluation of photoactivities of the catalysts were conducted with pH variation, decrease rate of molecular absorption, removal rate of total organic carbon and fluorescece evolution for humic acid solution. XRD and SEM were applied for analysis of surface analysis of the catalysts.

키워드 : *부식산, 광촉매, 가시광, TiO_2, N-TiO_2*
Keyword : *Humic acid, Photocatalyst, Visible, TiO_2, N-TiO_2*

1. 서론

산업기술의 발달에 따라 새로운 화학물질을 개발하고 이용함으로써, 발생하는 오염물질의 종류 또한 매우 다양해지고 있다. 그에 따라 도시 하수를 비롯한 수질계의 오염에서는 기존의 생물학적 수처리 기술로 제거하기 어려운 난분해성 물질의 처리에 대한 연구가 필요하게 되었다[1]. 이러한 연구 중에서 특히 처리공정 속에서 강한 산화력을 가진 화학종의 하나인 OH 라디칼을 생성하여 유기오염물질을 CO_2, HCl 혹은 H_2O 형태로 무기화시키는 고급산화공정, AOPs(Advanced Oxidation Processes)이 많은 관심을 받고 있다[2]. 이 공정에는 과산화수소를 이용하는 Fenton 시약, 오존, 전자빔 등 다양한 기술이 적용되고 있으며, 빛에너지를 이용하는 광촉매 산화기술은 가장 활발히 연구되고 있는 기술의 하나이다[3][4]. 광촉매는 빛의 조사로 인하여 오염물질 처리 반응속도에 영향을 미치는 물질로, 촉매 물질이 밴드갭 이상의 빛 에너지를 받으면 전도대의 전자가 가전대로 전이한다. 그에 따라 양전하를 갖는 정공(+h)과 음전하를 갖는 전자(e-)가 생성되고, 이 정공과 전자가 산화-환원 반응에 참여함으로써 OH 라디칼과 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 등 산화 환원 전위가 큰 화학종을 생성한다. 이렇게 생성된 화학종들은 생물

* 강원대학교 환경공학과 학부과정
** 강원대학교 대학원 환경공학과 석사과정
*** 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사, 교신저자

학적으로 혹은 일반적인 화학적 방법으로 처리하기 어려운 난분해성 환경 오염물질을 분해하는 특성을 지닌다. 현재 일부 상용화된 광촉매 산화공정에서는 자외선 활용 촉매를 이용하여 유기화합물을 분해하는데 처리 시스템이 비교적 단순하고 분해산물에 의한 이차오염의 우려가 적은 장점 등을 지니고 있다[5][6]. 현재 광촉매 산화 공정에서 가장 많이 이용하고 활발히 연구되는 촉매 물질은 이산화티타늄(TiO_2)이다. 이 촉매는 밴드갭 에너지가 3.2eV로 자외선 대역 (387nm 이하)의 빛에 대하여 촉매로서의 우수한 특성을 갖고 있으며, 여러 수처리에 UV/TiO_2 시스템을 적용하고 있다. 그러나 이산화티타늄은 가시광 대역에서의 광활성은 매우 낮아서, 우리가 적은 비용으로 쉽게 이용할 수 있는 자연광의 대부분을 차지하는 가시광선 감응 광촉매로서의 기능은 제한적이다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 가시광을 흡수하는 염료를 이용한 염료 감응법 또는 TiO_2 표면 개질 혹은 금속이온을 비롯한 다양한 물질을 도핑하는 방법 등을 연구하고 있다. 그 중에서 Sato 연구팀에서는 비금속 질소를 도핑한 가시광 응답형 광촉매를 합성하여 좋은 연구 결과를 발표한 이후로 많은 연구자들에 의해 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. TiO_2 격자사이에 질소가 도핑이 되면 Ti 이온과 치환이 되어 오비탈 궤도의 p 위치의 전자의 에너지 준위가 TiO_2 밴드갭에 위치하게 되어 가시광에 감응하게 되어 순수티타니아보다 밴드갭을 줄여 준다고 한다[7]~[10]. 본 연구에서는 좀 더 비용이 저렴하고 공정이 쉬운 질소 도핑 티타니아 제조 연구를 위하여, 암모니아수를 질소원으로 이용하여 그 농도를 변화 시키며 최적 조건을 조사하였다. N-doped TiO_2 합성 시 소성 온도의 영향을 알아보았으며, 수행한 실험에서 촉매 제조의 최적 조건을 찾기 위한 부식산 분해 실험은 UV-C 램프를 이용하였다.

암모니아수를 질소원으로 이용하여 합성한 N-doped TiO_2를 유사한 방법으로 직접 제조한 Pure-TiO_2와 비교하기위하여 광촉매 산화실험을 수행하였다. 광원으로는 UV-C 이외에 자외선 이지만 파장이 가시광에 가까운 UV-A와 가시광 영역인 형광등을 이용하였다. 분해 대상 물질은 수질계의 용존 유기 탄소화합물의 가장 큰 부분을 차지하며 생물학적 난분해성 물질로 잘 알려진 부식산을 사용하였다. 분해능 평가로는 UV_{254} 감소율과 TOC 제거율을 분석하였으며, 광촉매 산화 공정에서의 부식산 분해 형광스펙트럼을 측정하고, 제조 광촉매의 XRD와 SEM을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 실험

(1) 부식산

연구의 광촉매 산화 대상 물질인 부식산은 Aldrich 사 (H1, Lot-No675-2)의 제품을 사용하여 농도가 1000 ppm 인 모용액을 제조하였다. 제조 시 용액의 산도는 0.1 N-NaOH 용액을 이용하여 pH 10.0±0.2 로 하고 실온에서 24시간 교반한 후 GF/C (1.2 ㎛)로 여과하여 불용분을 제거하고 20 ppm 으로 희석하여 사용하였다.

(2) 순수 광촉매 (Pure-TiO_2) 제조

문헌에 보고된 광촉매 제조법[2]에 따라 Isopropyl-alcohol($(CH_3)_2CHOH$, 99.7 %, Junsei)과 Titanium tetra isopropoxide ($TiOCH(CH_3)_2]_4$, 97%, SIGMA, 이하 TTIP 라 칭함)를 삼구플라스크에 담아 혼합하고, 드롭핑 펀넬에 증류수를 담아 적가 하였다. 혼합비는 부피 비로, 1:1:1 로 하였으며, 교반 속도는 300rpm 고정한 후 3시간 동안 혼합하였다. 생성된 졸은 105℃ 오븐에서 24시간 동안 건조 시킨 후, 막자사발로 분쇄 한 다음 도가니에 담아 550℃의 소성로에서 1시간 동안 소성 하고, 실리카겔이 든 데시케이터에서 방냉 시켜 흰색의 Pure-TiO_2 를 얻었다.

(3) 질소도핑 광촉매 (N-doped TiO_2) 제조

순수 광촉매를 합성하는 방법과 유사하게 질소도핑 광촉매를 합성하였다. 질소원으로 사용한 암모니아수의 농도는 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 몰로 변화하며 실험하고, 드롭핑 펀넬에 담아 Isopropyl alcohol과 TTIP 혼합액에 천천히 적가 하였다.

Isopropyl alcohol :TTIP: NH_4OH의 혼합비 (v/v%) 는 예비실험 후 1:1:5 비율로 결정하였고, 교반속도 및 교반 시간은 위와 동일하게 하였으며, 소성온도를 300℃에서 600℃로 변화하며 질소도핑 광촉매를 제조하였다.

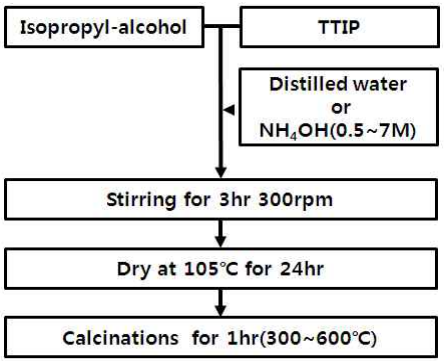


Fig. 1. Manufacture of N-doped TiO_2 by TTIP method

2.2 부식산 분해 실험

부식산의 광촉매 분해 실험은 semi-batch 식으로 수행하였으며, 실험 반응조는 석영 슬리브가 씌어진 램프가 들어있는 스테인리스 관형 반응기 다섯 개가 연결된 형태 (Fig. 2)로 구성되어 있다. 실험 용액은 1000 ppm의 부식산 모용액을 20 ppm으로 희석 하였고, 초기 pH는 인산과 수산화나트륨 용액을 이용하여 9.0±0.2 로 조절하였다. 광촉매 투여량은 0.1 g/L 으로 하였으며, 반응 중의 변화를 분석하기 위하여 반응 저장조에서 시간대 별로 시료를 취하여 0.45 ㎛ UF (Millipore, d=76 mm, NMWL 50,000)로 여과한 후 pH, UV_{254} 및 TOC를 측정하였다. 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Experimental parameters in photocatalytic oxidation of humic acid

Initial pH of humic acid	9.0 ± 0.2 (using 0.1 N-H_3PO_4 or 0.1 N-NaOH)
Initial concentration of humic acid	20 ppm
Photoatalyst dosage	0.1 g/L
Light Source and Reaction time	UV-C (120min) UV-A (120min) FL (240min)

광원으로 사용한 UV-C 램프 (Sankyo denki, G20T10,20W)는 주된 파장이 253.7nm 인 자외선파장 램프이고, UV-A 램프 (Sankyo denki, FL20SBLB)는 주된 파장이 352nm로 가시광 영역에 가까운 램프이며, 형광등 램프는 가시광 영역을 발산하는 국내 J 사의 삼파장 램프를 이용하였다.

2.3 실험장치

제조한 Pure-TiO_2 와 N-doped TiO_2 의 광촉매 효율을 평가하기 위하여 위에 언급한 세가지 광원, UV-C (Mercury lamp, ML)와 UV-A (Black Light Blue, BLB) 그리고 가시광 광원으로 삼파장 형광등(Fluorescent lamp, FL)을 사용하였으며, 모든 램프는 20 W램프 5개를 이용 하였다.

부식산 분해 실험을 위한 반응조는 5개의 램프 (20W, d=2.5cm)가 장착 되어 있으며 스테인리스 재질로 된 원통이 램프의 겉면을 둘러싼 형태이며 실험에 따라 램프를 교체 할 수 있는 형태이다. 반응조 내의 총 용량은 2.15L이고, semi-batch 형식으로 운전하였으며, 펌프의 유량은 800ml/min으로 하였다. 실험에 사용한 반응조의 모식도를 Fig. 2에 나타내었다.

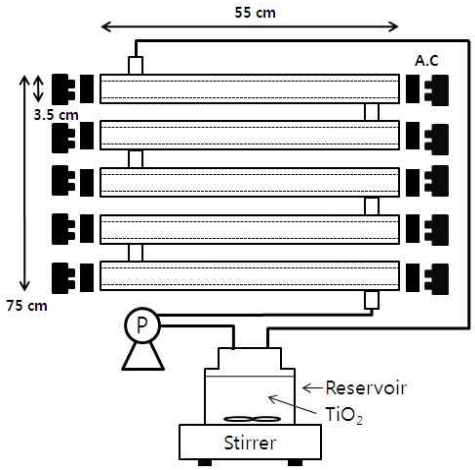


Fig. 2. Schema of photocatalytic oxidation system for treatment of humic acid

2.4 분석방법

제조 광촉매의 광원에 따른 부식산 분해를 측정하기 위하여 사용한 기기는 다음과 같다. 부식산 용액의 산도 변화는 Fisher 사의 AB15 pH미터를 사용하였고, 부식산 및 그 분해 용액의 분자 흡광도는 Analytikjena 사의 SPEKOL-1200 UV/Vis Spectro-photometer를 이용하여 측정하였으며, 총 유기탄소량의 변화는 저온 산화법을 이용하여 분석하는 Shimadzu 사의 TOC-V_{CPH}를 사용하였다. 형광스펙트럼은 Xenon flash lamp를 이용한 Perkin Elmer 사의 LS-55B를 사용하였으며, 그 외에도 XRD (PANalytical, X'pert-pro MPD) 와 전계 방사형 주사 현미경 (FESEM, S-4300, Hitachi)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 암모니아 농도에 따른 제조 광촉매 특성

질소 도핑 이산화티타늄 제조에 사용하는 암모니아수의 몰 농도를 0.5~7.0M 로 변화하며 제조한 광촉매를 이용해 부식산의 분해 효율을 실험하였다. 이로부터 촉매 제조에 사용하는 암모니아수의 몰 농도에 따른 특성을 조사하였다.

Fig. 3에 반응 시간에 따른 부식산 용액의 pH변화, UV_{254} 감소율 및 TOC 제거율을 나타내었다. 몰 농도가 증가함에 따라 UV_{254} 감소율 및 TOC 제거율이 증가하였지만 7.0M에서는 5.0M에서 보

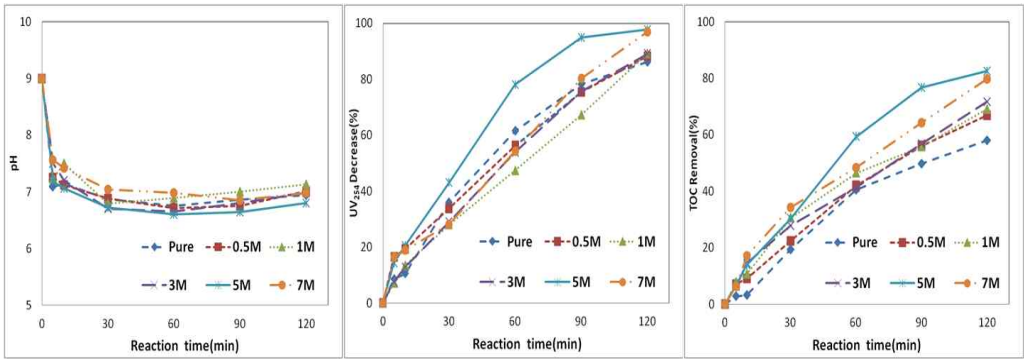


Fig. 3. pH variation and UV_{254} decrease, TOC removal with reaction time at various molarlity NH_4OH in UV-C/TiO_2 system , From left

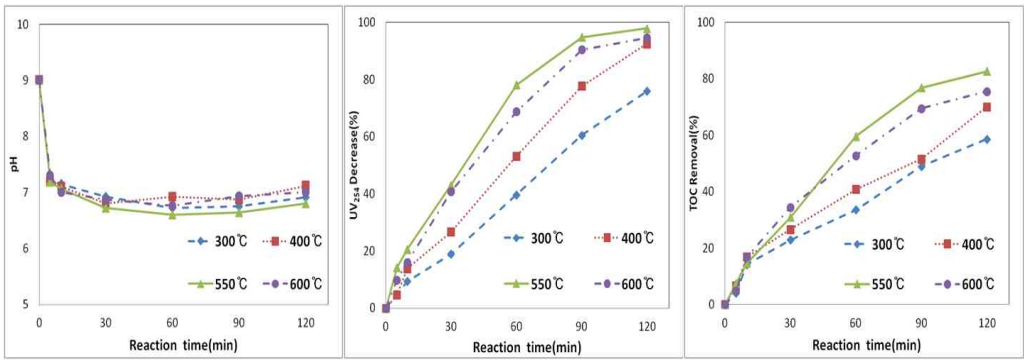


Fig. 4. pH variation and UV_{254} decrease, TOC removal with reaction time at different calcined temperature in UV-C/TiO_2 system, From left

다 약간 낮아져, 본 실험에서는 5.0M의 암모니아수를 첨가하는 경우가 최적의 조건이 되었으나 합성 시 졸의 고화가 일어나므로 유의하여야 한다. Pure TiO_2 와 5.0M 암모니아수를 이용한 N-doped TiO_2는 UV_{254}의 경우 약 10%, TOC의 경우 25% 정도 차이가 났으며, 전체적으로 UV_{254} 감소는 경우 90%이상, TOC 제거는 50%이상이었다. pH는 반응 후 pH 6~8 범위 내에서 변하다가 반응이 종료되었을 때 중성인 pH 7에 가까웠다.

3.2 소성온도에 따른 제조 광촉매 특성

위의 실험을 통하여 암모니아수 5.0M 암모니아수를 이용한 질소도핑 TiO_2를 제조하면서, 소성온도에 따른 촉매의 특성을 실험하기위하여 문헌에서 많이 언급하는 아나타제와 루타일의 결정 전이 온도에 해당하는 550℃ 그리고 300℃, 400℃, 600℃ 로 소성온도로 변화하여 실험하였다. 각각의 조건에서 제조한 광촉매의 부식산 분해 효율을 Fig. 4.에 나타내었다 300℃로 소성 하였을 경우에는 다른 온도에 비하여 부식산 분해율이 현저히 낮았다. 소성온도 550℃에서의 결과가 600℃의 경우와 비슷하나 조금 더 좋은 것으로 나타났다.

3.3 광원 UV-A를 이용한 Pure TiO_2 및 N-doped TiO_2 의 부식산 분해

위 실험으로 N-doped TiO_2 합성조건을 암모니아수를 5M, 소성온도를 550℃로 결정을 하였다.

Fig. 5는 순수 티타니아와 5.0 M 암모니아수를 사용하고 소성온도를 550℃ 로 하여 제조한 질소도핑 티타니아를 촉매로한 광산화 부식산 분해를 광원을 UV-A로 하였을 때의 결과들이다. UV-A는 파장이 352nm로 가시광과 가까운 파장의 자외선 파장으로 선택한 램프이다. 파장이 235.7nm인 UV-C 와 비교하여 UV-A의 경우 UV_{254} 감소율 및 TOC 제거율이 낮았으며, 반응시간 30분을 기점으로 N-doped TiO_2 가 Pure TiO_2보다 부식산 분해능이 증가 되는 경향을 나타냈다. 반응완료 시 N-doped TiO_2의 경우 UV_{254} 감소율은 60%, TOC 제거율은 48%로 Pure TiO_2 의 UV_{254} 감소율은 52%, TOC 제거율은 35%보다 높았다. pH는 반응시간 5분 후 중성인 7.0정도 낮아졌다.

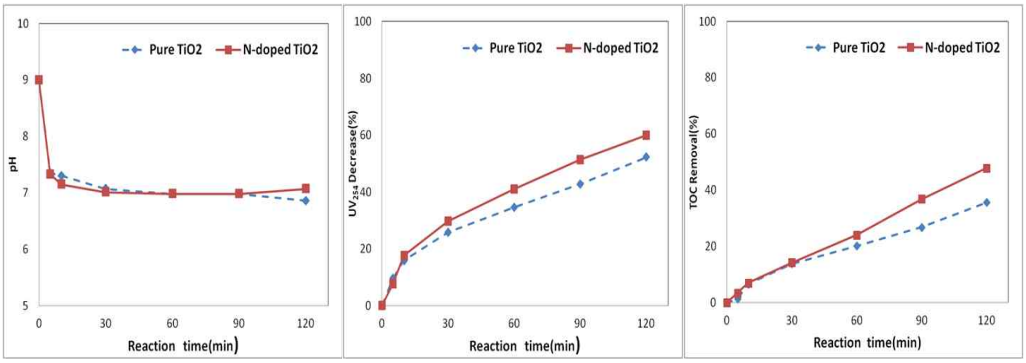


Fig. 5. pH variation and UV_{254} decrease, TOC removal with reaction time at UV-A/TiO_2 System , From left

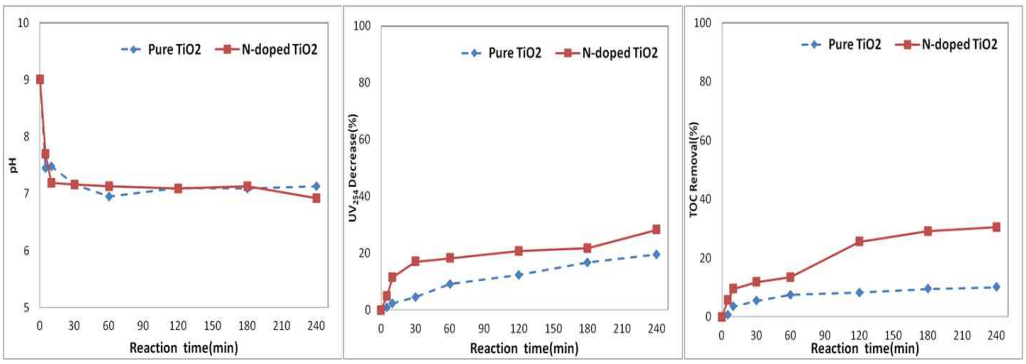


Fig. 6. pH variation and UV_{254} decrease, TOC removal with reaction time at FL/TiO_2 System , From left

3.4 광원 FL를 이용한 Pure TiO_2 및 N-doped TiO_2 의 부식산 분해

Fig. 6은 광원을 형광등으로 하였을 때 pH변화와 UV_{254} 감소율 및 TOC 제거율을 나타낸 것이다. 자외선 광원과 비교하면 효율이 많이 낮아 진 것을 확인 할 수 있었으나 질소도핑에 의한 분해 효율 증가는 뚜렷하였다. 형광하에서 순수티타니아의 경우 UV_{254} 감소율은 19%, TOC 제거는 10%로 매우 낮았고, 질소도핑 TiO_2의 경우 UV_{254} 감소율은 29%, TOC는 31%로 각각 10~20%씩 증가한 것으로 나타났다. 광원이 자외선인 경우 pH가 반응시간 5분 만에 7정도로 높아지지만 형광등은 이에 비하여 천천히 증가하였다.

3.5 광원별 형광스펙트럼

몰 질량이 감소할수록 최대 형광강도가 파장이 짧은 쪽으로 이동하는데 이는 단파장에서의 형광세기는 느슨한 저분자 탄소구조와 관련이 있으며, 장파장으로 갈수록 방향족 물질과 같은 단단한 고분자 탄소구조와 관련이 있는 것으로 해석된다[11][12]. 앞서 실험한 다양한 파장의 광원에서 Pure TiO_2 와 N-doped TiO_2를 광촉매로 사용하여 부식산 분해 실험을 수행하며, 반응 시간에 따른 시료의 변화를 형광스펙트럼을 이용하여 분석하였으며 그 측정조건은 다음과 같이 하였다.

Table 2. Fluorescence spectroscopic parameter of humic acid in photocatalytic oxidation

Start wavelength (nm)	400
End wavelength (nm)	700
Excitation (nm)	370
△λ (nm)	30
Ex Slit(nm)	5
Em Slit(nm)	5
Scan speed(nm/min)	600

Fig. 7은 Pure TiO_2 촉매를 이용하고, Fig. 8. 는 N-doped TiO_2 촉매를 이용하여 앞서 실험한 서로 다른 세가지 광원 하에서 부식산의 광산화 분해 실험을 하면서, 시간에 따른 부식산 용액의 형광스펙트럼을 나타낸 것이다. 형광세기의 감소폭은 UV-C > UV-A > FL 순서로 형광등을 이용한 경우 감소되는 정도가 매우 작았음을 나타냈다.

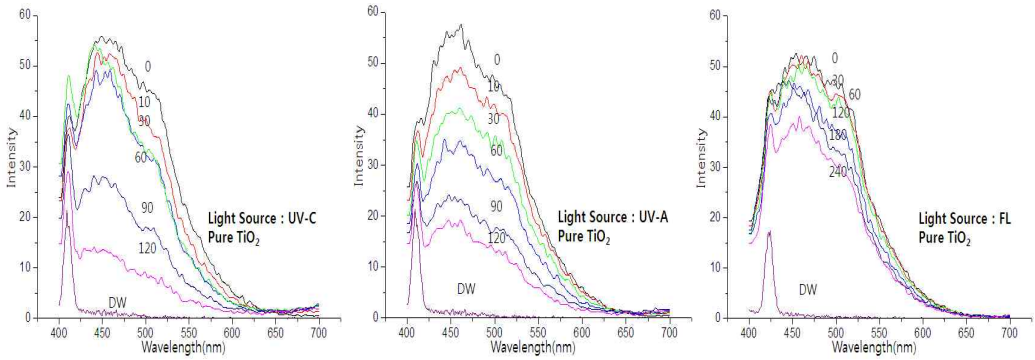


Fig. 7. Pure TiO_2 Fluorescence Spectrum with reaction time at different light source (UV-C, UV-A, FL :From left)

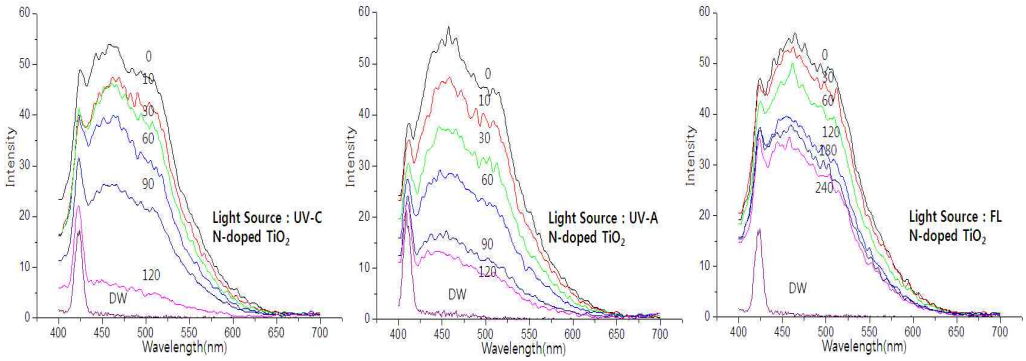


Fig. 8. N-doped TiO_2 Fluorescence Spectrum with reaction time at different light source (UV-C, UV-A, FL : From left)

UV-C의 경우에는 반응시간이 120분이 지났을 경우 증류수 값과 비슷하였다. 증류수의 경우 425~525nm에서 최대 형광파장이 나타나는 것을 보였으며 초기 형광강도는 55정도로 모든 스펙트럼에서 증류수의 형광강도가 나타나는 것을 보였다. UV-C와 UV-A의 경우 N-doped TiO_2의 형광스펙트럼의 감소 크기가 Pure-TiO_2 에 비하여 약간 큰 것을 확인 할 수 있었으며, 형광등의 경우에는 반응 시간이 경과함에도 형광세기 감소가 미미하나 상대적으로 60~120분 사이에서 감소폭이 커진 것으로 나타났다. 이는 Fig. 6에 나타난 TOC 제거율의 증가와 관련이 있는 것으로 판단된다. 광원이 자외선인 UV-C 및 UV-A에서 보다 가시광 영역의 형광램프로 실험하였을 때 형광세기 감소가 낮은 것은 유기탄소의 분해 및 제거율 그리고 방향족 화합물 등 반응 후 잔존하는 난분해성 물질의 양과 종류에 기인하는 것으로 사료된다.

3.6 XRD

Fig. 9은 소성온도에 따른 광촉매의 XRD 분석 결과이다. 소성온도 300℃의 경우 아나타제 피크가 거의 보이지 않으나, 소성온도가 높아질수록 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

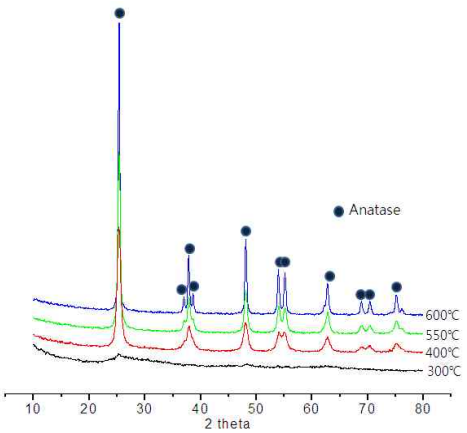
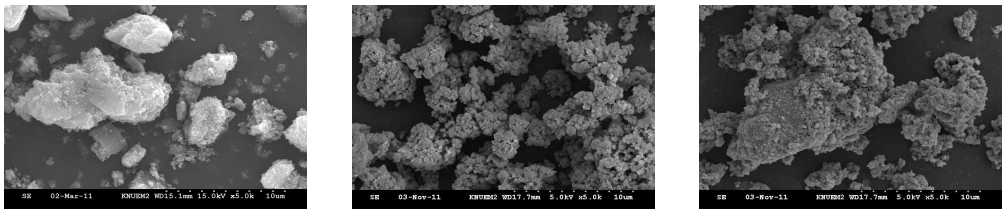
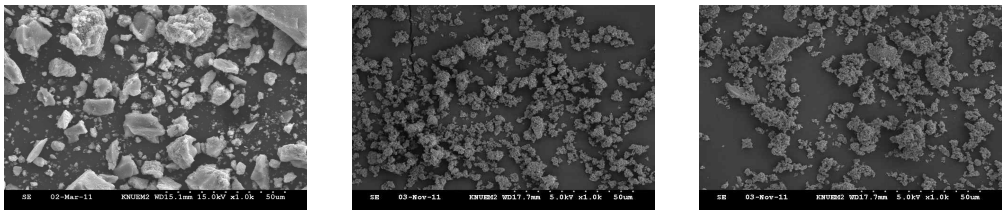


Fig. 9. XRD patterns of different calcined temperature



(a) Pure TiO_2 (×500) (c) N-doped TiO_2 (×500) (e) N-doped TiO_2 (×1000)



(b) Pure TiO_2 (×1000) (d) N-doped TiO_2 (×1000) (f) N-doped TiO_2 (×1000)

Fig. 10. SEM Figure

3.7 SEM

순수티타니아와 질소를 도핑한 티타니아의 표면을 비교하기 위하여 SEM 분석을 하였고, 질소를 도핑한 경우 소성 전 후의 결과를 Fig. 10에 나타내었다. (a)(b)는 순수티타니아이며, (c)(d)는 암모니아수 5.0M을 이용하여 합성하였을 때 소성전의 사진이며 (e)(f)는 소성 후의 모습이다. 순수티타니아의 경우 입자들이 개별적으로 분포되어 있으며 표면이 매끄러운 것을 볼 수 있으나 암모니아수를 도핑한 경우 작은 입자들이 표면에 뭉쳐져 있는 것을 볼 수 있다. 또한 전체적인 입자의 모양이 순수티타니아의 경우 각이 져 모난 부분이 많고 도핑한 경우 대체적으로 둥근 형태로 나타났다.

소성 전, 후를 비교하여 보면 특별히 다른 모습을 나타내지는 않았지만 소성 후의 표면에 소성 전 보다 더 작은 입자들이 붙어 있는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론 및 고찰

1. 암모니아수를 이용하여 저렴한 비용으로 자외선 및 가시광 영역에서 광학활성을 갖는 질소 도핑 이산화티타늄을 합성하고 부식산 분해 실험을 하였다.
2. 광원에 따른 부식산의 광촉매 산화 실험 결과 부식산 분해율은 UV-C > UV-A > FL 의 순서로 나타났다.
3. 질소를 도핑한 티타니아가 순수티타니아에 비하여 부식산의 분해율이 높았으며, 특히 가시광 영역의 광원에서 그 차이가 큰 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

[1] 정혜주 외 5, “수중 유기물 분해를 위한 광촉매 개발 및 적용”, *환경공동학술대회,* 2007.
[2] 소지양, “금속 및 비금속 도핑한 TiO_2의 부식산 분해에 관한 연구”, *강원대학교 석사논문*, 2011.
[3] 이규환, “금속이온 치환법으로 제조된 티타니아를 이용한 유기물 분해에 대한 연구”, *강원대학교 석사학위 논문*, 2008
[4] 권구문 외3, “POF를 이용한 유기화합물의 광촉매 분해”, *대한화학공학회,* 제7권, 제2호, pp.4187, 2001.
[5] 이경주, “N과 C가 치환된 TiO-(2) 박막의 가시광 광촉매의 특성”,*수원대학교 대학원 석사학위논문*, 2005.
[6] 전주원, “초임계 조건에서 합성된 N-도핑 타이타니아의 가시광활성에 대한 연구,” *KAIST 석사논문*, 2009.
[7] Sato, S., “Photocatalytic activity of NOx-doped TiO_2 in thevisible light region,” *Chem. Phys. Lett.,* 123(1-2), pp.126-128, 1986.
[8] 윤태관 외 1, “가시광 활성을 갖는 광촉매용 TiO2-xNx 나노입자의 제조 및 특성”, *대한환경공학회*, pp1019, 2009.
[9] Peng,F., 외 4, “Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method.”, *J. Phy. Chem. Soilds* 60, pp.1657-1664, 2008.
[10] 백미화 외3, “질소 도핑 TiO_2의 Methylene

Blue 광분해 제거에의 적용", *물환경학회,* 제 26권, 제4호, pp.707-712, 2010.
[11] 박민혜, "수 처리 공정 및 생분해 과정 중 유기물 성상 변화 모니터링", *세종대학교 석사학위논문,* 2010.
[12] Claire Richard 외 5, "Fluorescence properties of the <5kDa molecular size fractions of a soil humic acid" *Geoderma*, 2011.