

## PA50) 가시광 감응형 TiO<sub>2</sub> 광촉매 제조 및 NO저감 평가 Synthesis of Visible-light Responsive TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Evaluation of NO Degradation

임희수 · 차지안 · 조은희 · 김찬수<sup>1)</sup> · 김태오

금오공과대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>서울대학교 재료공학부

### 1. 서 론

최근 산업화에 따른 에너지 고갈 및 환경오염 문제의 해결을 위해 친환경에너지 개발이 주요 관심사로 대두되면서 광촉매 반응을 이용한 유기오염물질 처리기술이 차세대 환경정화기술로 각광받고 있다. 반도체 특성을 지닌 물질 중에서 광촉매로 활용하기 위해서는 처리대상 물질의 산화능력, 유독성, 화학적 비활성, 광활성 등의 조건을 만족시켜야하는데 이러한 조건을 만족시키는 물질은 TiO<sub>2</sub>가 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 하지만 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 400nm 이하의 자외선 영역의 빛에 의해서만 광활성이 일어나며 태양광인 백색광원 중에서 3.2eV 이상에 해당하는 자외선은 4% 이내로 태양광 이용에는 제한을 받기 때문에 광촉매의 효율을 증가시키기 위해서는 가시광선 및 태양광에서의 광활성화가 필요하다.

가시광선 영역으로의 광활성화 및 전자 전공쌍의 재결합 방지를 통한 광촉매의 효율 증대를 위해 진이 금속 이온의 도핑, 리간드의 첨가 등 여러 가지 개선방법들을 사용하여 혼합 광촉매를 제조하고 있다. 이러한 혼합 광촉매는 밴드갭 에너지를 감소시키고 광촉매의 비표면적을 증가시키며 빛의 산란 감소 및 전자 전공쌍의 재결합을 막아주는 등 여러 가지 장점을 가진다. 실제로 첨가물이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 도핑되지 않은 것들보다 장파장의 빛에너지를 사용할 수 있고 비교적 높은 광촉매 효율을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 가시광 응답형 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 제조하기 위해 TTIP를 전구체로 사용하여 질소의 첨가량에 따른 NO 저감효율 및 가시광 영역에서의 활성을 비교분석 하였다.

### 2. 연구 방법

본 실험에서는 가시광 감응형 광촉매를 제조하기 위해 졸겔법을 사용하였으며 티타늄의 전구물질로 TTIP를 사용하였다. 첨가물질로는 hexadecyl trimethylammonium bromide(HDTMA, Aldrich Chemicals, 99%)와 zirconium oxynitrate 2-hydrate(Kisita Chemical, 99%)를 사용하였으며 용매로는 isopropyl alcohol(IPA, Daejung chemical, 99%), 첨가제로는 poly ethylene glycol(PEG, Fluka, M.W = 20,000)을 사용하여 입자를 합성하였다. N-doped ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 광촉매 제조 실험은 HDTMA의 양을 0.25M, 0.5M, 0.75M, 1M까지 변화시켜 가면서 N첨가량에 따른 입자의 특성 및 NO저감 효율을 평가하였다. 제조한 분말의 NO 저감특성 평가 위한 실험 장치는 시험용 가스 공급장치, 광조사 반응장치, NO<sub>x</sub> Analyzer로 구성되며 광조사 반응부에 N-doped ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 분말을 넣고 NO표준가스(100ppm)를 N<sub>2</sub>가스를 이용하여 희석하여 농도를 낮춘 다음 550ml/min 유량으로 반응기 내부로 공급하였다. 유입가스를 일정시간 흘려보내어 NO농도를 일정하게 한 다음 광조사 반응부에 빛을 차단한 상태에서 광원을 안정화시킨다. 30분정도 광원을 안정화시킨 후 반응기 온도 25℃에서 10분마다 NO<sub>x</sub> analyzer를 이용하여 NO 저감효율을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

TTIP의 농도를 2M, Zr의 농도를 0.1M, PEG의 주입량을 2g로 고정하고 HDTMA의 농도를 변화시켜 제조한 N-doped ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 광촉매 입자의 XRD결과를 그림 1에 나타내었다. HDTMA의 농도가 0.25M, 0.5M, 0.75M, 1M에서 로 증가할수록 루타일의 비율이 감소하였다. 보통 TiO<sub>2</sub>는 600℃에서 아나타제 상에서 루타일상으로의 전이가 일어나는 것으로 알려져 있으나 HDTMA를 첨가함으로써 촉매로서의 열적 안정성이 증가되어 아나타제에서 루타일로의 상전이를 막은 것으로 분석되었다. HDTMA 첨가량을 변

수로 하여 만든 광촉매의 가시광 영역에서 NO 저감 실험 결과는 그림 2와 3에 나타내었다. 가시광 램프에서 HDTMA 첨가량이 1M일 때 최고 91%의 NO 저감효율을 나타내었다. 제조한 TiO<sub>2</sub> (PEG만 첨가)와 N-doped ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>의 NO저감 실험을 비교하면 자외선 영역에서는 저감효율 비슷하였지만 가시광선영역에서는 Zr과 HDTMA를 첨가한 결과 첨가하지 않았을 때 보다 지속적인 NO 저감효율을 나타내었으며 제조한 TiO<sub>2</sub>(PEG만 첨가)보다 최고 30.2%까지 높게 나타났다.

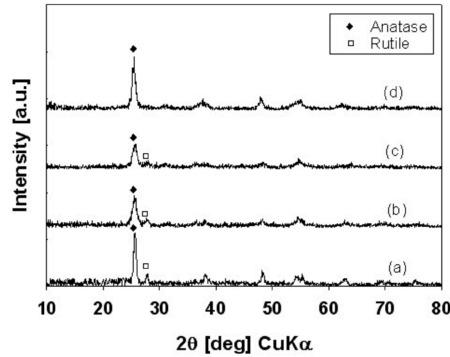


Fig. 1. XRD patterns of N-doped ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> powders synthesized with HDTMA addition; (a) 0.25M (b) 0.5M (c) 0.75M (d) 1M.

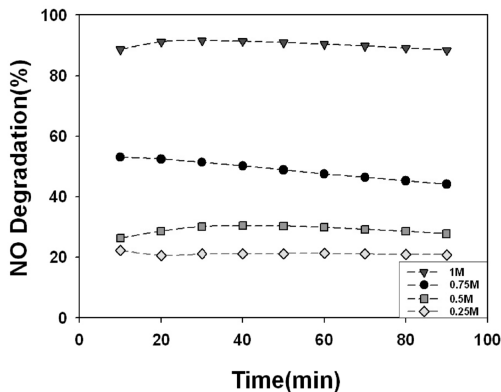


Fig. 2. NO degradation(%) by N-doped ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> powders under irradiation of fluorescent lamp(NO: 4ppm, temperature: 25°C, photocatalysts amount: 0.8g).

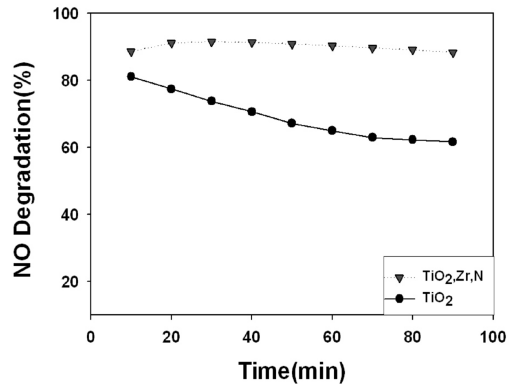


Fig. 3. NO degradation(%) by TiO<sub>2</sub> and N-doped ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> powders under irradiation of fluorescent lamp(NO: 4ppm, temperature: 25°C, photocatalysts amount: 0.8g).

### 참고 문헌

- Fuerte, A. et al. (2002) Nanosized T-W Mixed Oxides: Effect of doping level in the Photocatalytic degradation of toluene using sunlight-type excitation. *J. Catalysis.*, 212, 1-9.
- Martin, S.T., C.L. Morrison, and M.R. Hoffman (1994) Photochemical mechanism of size-quantized vanadium-doped TiO<sub>2</sub> particles, *J. Phys. Chem.*, 98, 13659-13704.