

가시광 응답형 질소 도핑된 TiO₂ 및 PbMoO₄의 제조 및 특성평가

Preparation and characterization of silver N-TiO₂ co-doped PbMoO₄ photocatalytic reduction of under visible light

조용현^{a*}, 김태호^b, 이수원^c

^{a*}선문대학교 재료금속공학과(E-mail:yung890511@naver.com), ^b선문대학교 정보디스플레이학과,
^c선문대학교 환경생명화학공학과

초 록: 이산화티타늄(TiO₂)의 띠허격(Band-Gap) 에너지를, 자외선 영역에서 질소와 Ag-PbMoO₄를 이용하여 가시광 응답형 광촉매를 제조하기 위하여 실험하였다. 이와 함께 제조한 “AgPbMoO₄+N-TiO₂”가 TiO₂, N-TiO₂, PbMoO₄, AgPbMoO₄에 비해 에너지 흡수 파장대의 향상을 확인하고 XRD, XPS, FE-SEM, UV-vis-DRS diffuse reflectance spectroscopy 분석을 통해 특성평가 및 분말의 광촉매 활성을 염료의 광촉매 분해반응으로 규명하였다.

1. 서론

광촉매란, 태양 빛(자외선, 가시광선)을 에너지로 이용하여 촉매 작용을 하여, 광화학 반응을 하는 물질이라고 한다. 다양한 광촉매 중 이산화티타늄(TiO₂)은 안정하며, 산화력이 크고 생물체에 영향을 주지 않는 무독성이라는 큰 장점이 있다. TiO₂은 기술적, 산업적 가치가 크며 환경, 에너지, IT와 같은 분야들에 이용이 가능하다. TiO₂는 3.2eV의 넓은 Band-Gap을 가지고 있어 흡수하는 영역이 380nm 이하이다. 이 자외선 영역은 태양 광 전체의 3% 밖에 되지 않으며, 반면에 가시광선 영역은 약 52%정도를 차지하고 있다. 그러므로 TiO₂의 단점 보완과 높은 효율을 위하여 가시광을 흡수할 수 있는 가시광 응답형 TiO₂에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

2. 본론

본 연구는 다양한 광촉매 중 TiO₂을 사용하여 질소를 도핑하여 가시광 응답형 광촉매를 제조한 “N-TiO₂”에 “Ag-PbMoO₄”를 결합시켜 에너지 흡수 파장대의 향상시키고 AgPbMoO₄+N-TiO₂, TiO₂, N-TiO₂, PbMoO₄, AgPbMoO₄ 각각 5가지 분말의 에너지 흡수 파장대와 특성평가를 하였으며, 5가지 분말의 광촉매 활성을 광촉매 분해 반응으로 확인하였다. Fig. 1.에서 보면 (a)TiO₂, (c)PbMoO₄, (d)Ag-PbMoO₄는 자외선 영역에서의 좋은 흡수율을 보여주고 있지만 반면 가시광에서의 흡수율은 좋지 않다는 것을 알 수 있다. 하지만 500nm 부분의 (d)Ag-PbMoO₄의 peak를 보면 흡수율을 볼 수 있는데, 그것은 금속 내의 자유전자가 표면에서 집단적으로 진동하는데, 이것과 가시광선~근적외선 대역의 빛의 전기장과 만나면서 광흡수가 일어나는데 이것을 Plasmon 효과라고 한다. 즉, 다시 말하자면 (d)Ag-PbMoO₄의 Ag 내부에서 진동하는 자유전자가 가시광선~근적외선 대역의 빛을 만나면서 가시광선 부분에서도 광흡수를 일으킨 Plasmon 효과를 확인 할 수 있었다. 그리고 (b)N-TiO₂와 (e)AgPbMoO₄+N-TiO₂의 600nm까지의 가시광의 흡수율을 확인 할 수 있다. 위의 결과를 바탕으로 (a)TiO₂, (b)N-TiO₂, (c)PbMoO₄, (d)Ag-PbMoO₄, (e)AgPbMoO₄+N-TiO₂의 띠허격(Band-Gap) 에너지를 계산해 본 결과 왼쪽부터 순서대로 (a) 3.34 eV, (b) 2.91 eV, (c) 3.30 eV, (d) 3.2 8eV, (e) 3.00 eV의 띠허격(Band-Gap) 에너지 값을 나타내었다. 그리고 가시광에서도 흡수율을 보이는 (b)N-TiO₂와 (e)AgPbMoO₄+N-TiO₂가 더 낮은 띠허격(Band-Gap) 에너지를 가진다는 것도 확인할 수 있었다. Fig. 2.은 모의 태양광 조사를 통하여 0분부터 30분 간격으로 총 2시간 동안 TiO₂, N-TiO₂, PbMoO₄, Ag-PbMoO₄, AgPbMoO₄+N-TiO₂의 인디고 카민(Indigo carmine)의 분해 정도를 UV-vis spectrophotometer을 사용하여 분석하여 나타내었으며 (b)TiO₂는 53.5%, (c)N-TiO₂는 67.5%, (d)PbMoO₄는 82.2%, (e)Ag-PbMoO₄는 90.5%, (f)AgPbMoO₄+N-TiO₂는 95.4%의 분해율을 확인할 수 있었다. 특히 95.4%의 높은 분해율을 보여준 AgPbMoO₄+N-TiO₂은 재 활용성(광분해 능력 보존성)에서도 높은 효과를 확인할 수 있었는데, AgPbMoO₄+N-TiO₂을 인디고 카민에서 3시간동안 광촉매 반응하게 한 후 분말을 회수하여 총 4차례의 실험을 했을 때의 분해율이 거의 감소 하지 않았다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 다른 염료 메틸렌 블루(Methylene blue), 로다민 비(Rhodamine b), 메틸 오렌지(Methyl orange)에서도 분해율을 확인 하였을 때, 인디고 카민(Indigo Carmine), 메틸렌 블루(Methylene blue), 로다민 비(Rhodamine b), 메틸오렌지(Methyl orange)의 순서대로 높은 분해율을 나타내었다.

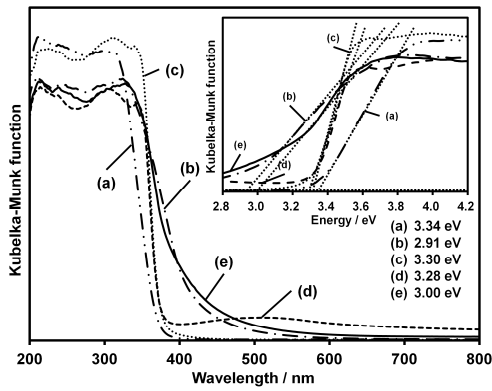


Fig. 1. Diffuse reflectance UV-vis spectra of (a)TiO₂, (b)N-TiO₂, (c)PbMoO₄, (d)Ag-PbMoO₄, (e)AgPbMoO₄+N-TiO₂.

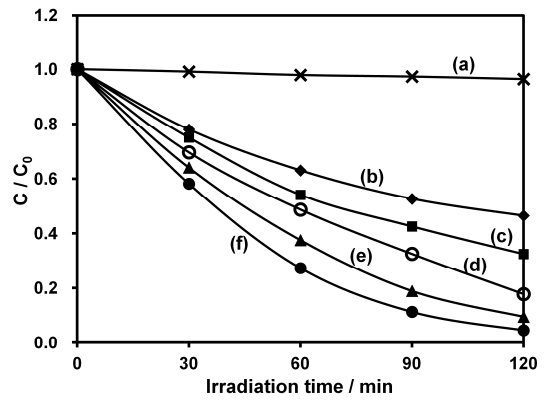


Fig. 2. Photocatalytic degradation of the indigo carmine dye(20ppm) for different photocatalysts under solar light : (a)Blank, (b)TiO₂, (c)N-TiO₂, (d)PbMoO₄, (e)Ag-PbMoO₄, (f)AgPbMoO₄+N-TiO₂.

3. 결론

본 연구에서는 광촉매 TiO₂가 자외선 영역에서만 활동한다는 단점을 보완하기 위하여 질소 도핑 및 Ag-PbMoO₄의 결합으로 가시광 응답형 광촉매로 제조하였다. 이에 대한 특성평가를 통하여 질소 및 Ag-PbMoO₄의 결합 존재 형태와 구조 그리고 Plasmon 효과 및 띠 간격(Band-Gap) 에너지의 감소로 인한 가시광에서의 광촉매 반응 확인하고, 최종적으로 개질된 AgPbMoO₄+N-TiO₂분말이 TiO₂, N-TiO₂, PbMoO₄, Ag-PbMoO₄분말들에 비해 높은 효율과 광분해 보존성 및 다양성을 규명하였다.

참고문헌

1. fujishima, A.; Honda, k. *Nature* **1972**, 238, 37.
2. Lee, G.-D.; Lee, H-I. *J. Kor. Ind. Eng. Chem.* **1992**, 3, 35.
3. Bickley, R. I. *Catalysis* **1982**, 5, 308.
4. Childs, L. P.; Ollis, D. F. *J. catal.* **1980**, 66, 383.
5. Somorjai, G. A. *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*; Baker, G. F., Ed.; Cornell University Press: Ithaca, U. S. A., **1981**; p551-554.
6. Mills, A. ; Lehnente, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 108, 1.