Journal of Environmental Science International
27(11); 967~974; November 2018

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
https://doi.org/10.5322/JESI.2018.27.11.967

ORIGINAL ARTICLE

초음파-수열합성 적용 가시광 활성 일차원 금속산화물 도핑 반도체 나노소재를 이용한 방향족 휘발성 탄화수소 제어효율 평가

조완근 · 신승호[1] · 최정학[2] · 이준엽[3]*

경북대학교 환경공학과, [1]대구보건대학교 보건환경과, [2]부산가톨릭대학교 환경공학과,
[3]㈜켐토피아 기업부설 생활환경연구소

Evaluation of Oxidation Efficiency of Aromatic Volatile Hydrocarbons using Visible-light-activated One-Dimensional Metal Oxide Doping Semiconductor Nanomaterials prepared by Ultrasonic-assisted Hydrothermal Synthesis

Wan-Kuen Jo[1], Seung-Ho Shin[2], Jeong-Hak Choi[3], Joon Yeob Lee*

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 47514, Korea
[1]Department of Health Environment, Daegu Health College, Daegu 41453, Korea
[2]Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Pusan 46252, Korea
[3]Life Environmental R&D Center, Chemtopia Co. Ltd., Seoul 08377, Korea

Abstract

In this study, we evaluated the photocatalytic oxidation efficiency of aromatic volatile hydrocarbons by using WO_3–doped TiO_2 nanotubes (WTNTs) under visible-light irradiation. One-dimensional WTNTs were synthesized by ultrasonic-assisted hydrothermal method and impregnation. XRD analysis revealed successful incorporation of WO_3 into TiO_2 nanotube (TNT) structures. UV-Vis spectra exhibited that the synthesized WTNT samples can be activated under visible light irradiation. FE-SEM and TEM images showed the one-dimensional structure of the prepared TNTs and WTNTs. The photocatalytic oxidation efficiencies of toluene, ethylbenzene, and o-xylene were higher using WTNT samples than undoped TNT. These results were explained based on the charge separation ability, adsorption capability, and light absorption of the sample photocatalysts. Among the different light sources, light-emitting-diodes (LEDs) are more highly energy-efficient than 8-W daylight used for the photocatalytic oxidation of toluene, ethylbenzene, and o-xylene, though the photocatalytic oxidation efficiency is higher for 8-W daylight.

Key words : TiO_2 nanotube, WO_3, Photocatalytic oxidation efficiency, Light source

1. 서 론

방향족 휘발성 화합물(aromatic volatile hydrocarbons)에 대한 실내환경에서의 노출은 실내에서 주로 생활하는 현대인들에게 건강위해성(health risk)을 야기할 수 있는 중요한 환경적 이슈가 되고 있다. 실내 방향족 오염물질의

Received 8 June, 2018; **Revised** 26 July, 2018;
Accepted 1 August, 2018
***Corresponding author**: Joon Yeob Lee, Life Environmental R&D Center, Chemtopia Co.Ltd., Seoul 08377, Korea
Phone : +82-70-4361-3054
E-mail : jlee@chemtopia.net

ⓒ The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

주발생원은 건축마감재, 가구, 그리고 거실 바닥재 등으로 다양하며, 이로 인해 실내에서의 농도가 실외보다 높은 결과를 초래하고 있다(Su et al., 2013). 대부분의 방향족 휘발성 화합물은 높은 발암성의 만성효과와 비발암성의 만성효과를 나타내는 것으로 알려져 있으며, 주된 증상으로는 신장, 간, 중추신경계와 호흡기계통에 건강상 부작용을 일으킬 수 있는 것으로 보고되고 있다(IARC).

탄소나노튜브(carbon nanotubes)가 발견된 이후, 무기물질(inorganic materials)의 나노튜브(nanotubes), 나노로드(nanorods), 나노와이어(nanowires), 나노벨트(nanobelts) 및 나노섬유(nanofibers)와 같은 일차원 구조체에 대한 관심이 증대되었으며, 이는 다양한 분야에서 활용 가능한 잠재성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다(Remskar, 2004). 특히, 환경오염물질 제어 측면에서 TiO_2를 활용한 나노튜브 개발에도 많은 연구가 진행되고 있으며, TiO_2 나노튜브(titania nanotubes)를 합성/제조하기 위한 다양한 방법들이 제시되고 있다. 그 중에서 sol-gel법, 전기화학적 양극산화법, 그리고 템플릿 기반법을 이용하여 제조된 나노튜브의 경우는 TiO_2 입자들로 구성되어 있을 뿐만 아니라 큰 직경을 가지고 있다. 반면, NaOH 기반 수열합성법을 이용할 경우 10 nm 내외의 직경을 가진 일정한 형태의 TiO_2 나노튜브로 합성이 가능한 것으로 보고되고 있다(Kasuga et al., 1999). 이렇게 합성된 TiO_2 나노튜브는 TiO_2 입자들로 구성된 기존의 나노튜브와 달리 이차원 형태의 나노시트(nanosheet)가 밴딩(banding)과 롤링(rolling)을 통해 형성될 수 있음이 보고되고는 있지만(Yao et al., 2003), 아직까지 수열합성법을 통해 합성된 TiO_2 나노튜브의 명확한 성장 메카니즘에 대한 논쟁은 계속되고 있다.

TiO_2 광촉매는 다양한 환경오염물질의 효율적인 처리를 위한 고급산화법(advanced oxidation methods) 중의 하나로서 널리 적용되고 있다. 하지만, TiO_2가 자외선 영역의 빛을 조사받았을 경우에 활성화가 일어난다는 단점을 가지고 있으며, 또한 전하운반체(charge carrier)에 대한 높은 재결합률로 인해 낮은 양자수율(quantum yield)의 결과를 초래하는 문제점이 있다(Ochiai and Fujishima, 2012). 이러한 문제점을 해결하기 위해 TiO_2 표면특성을 변화시키는 다양한 기술들이 개발 적용되고 있는데(Chen et al., 2015), 특히 텅스텐 산화물(WO_3)와 함께 TiO_2의 표면특성을 변화시키게 되면 2.4~2.8 eV의 좁은 밴드-갭(band-gap)을 가진 반도체로서 광흡수 능력을 증가시켜 가시광선 영역에서 광촉매 활성도를 일으키게 된다(Kumar and Rao, 2015). 또한 WO_3는 전자받게(electron acceptor)로서의 역할을 함으로써 TiO_2 표면에서 광유도 전자와 정공간의 재결합을 낮추어 광촉매 활성을 증가시킬 수 있다(Riboni et al., 2013).

이러한 광반응 나노소재를 합성하기 위한 방법들 중 초음파 합성법은 용매열 합성(solverthermal synthesis)법, sol-gel법, 그리고 수열합성(hydrothermal synthesis)법과 같은 고전적인 합성법을 대체할 수 있는 청정 합성법으로 인식되고 있다. 일부 연구자들은 초음파 합성법을 이용하여 다양한 나노구조체의 촉매를 효과적으로 합성하여 소개하고 있다(Deosarkar et al., 2013; Feng et al., 2013; Patel et al., 2013; Deosarkar et al., 2014).

이에 본 연구에서는 초음파에서 발생되는 극한의 국소적인 합성 환경 조건을 이용하여 1차적으로 무차원의 TiO_2를 제조한 후, 수열합성 과정을 통해 일차원의 가시광 활성 WO_3 도핑 이산화티타늄(WO_3/TiO_2) 나노튜브를 합성하여 물리·화학적 특성 분석과 함께 방향족 휘발성 탄화수소인 toluene, ethylbenzene, 그리고 o-xylene에 대한 분해 효율을 확인하고자 하였다. 또한, 광원에 따른 영향을 알아보기 위하여 일반램프(daylight lamp)와 발광다이오드(Light Emitting Diodes, LEDs)를 광원으로 적용하여 광분해 효율을 비교 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 텅스텐 산화물 함량에 따른 일차원 금속산화물 도핑 이산화티타늄의 합성을 위해 우선적으로 초음파 합성법을 이용하여 순수 이산화티타늄을 합성한 후 초음파 적용 수열합성법을 이용하여 1차원의 TiO_2 나노튜브를 제조하였다. 순수 이산화티타늄 합성은 0.5 g의 계면활성제 P123 (Sigma Aldrich)와 초순수 100 ml를 첨가하여 교반을 한 후 이산화티타늄의 전구물질인 titanium Ⅳ isopropoxide (TTIP, Sigma Aldrich) 25 ml를 한 방울씩 첨가한 후 추가적으로 교반을 하였다. 그 후, 초음파기 (VCX750, Sonic&Materials, USA)를 이용하여 60 min 처리 후 24시간 실온에서 숙성하였다.

숙성 후 원심분리기를 이용하여 파우더를 분리 한 후 12시간 동안 건조오븐에서 건조한 후 400℃ 조건으로 회화로에서 1시간 동안 소성하여 순수 이산화티타늄을 합성하였다. 합성된 순수 이산화티타늄 1.5 g과 10 M의 NaOH (Merck, >99%) 150 ml를 테프론(PTFE, polytetrafluoroethylene) 재질의 용기에 넣고 10분간 강하게 교반시킨 다음 초음파기를 이용하여 8분간 초음파 처리 후 수열합성 반응기에 넣고 오븐에서 120℃의 온도 조건으로 24시간 동안 열처리를 수행하였다. 24시간 후 진공여과기를 이용하여 0.1 M의 HCl로 5회 반복 여과 세척 후 초순수를 이용하여 추가적으로 10회 반복 여과 세척한 후 70℃ 건조오븐에서 12시간 건조하여 순수 일차원 이산화티타늄(undoped TNT)을 획득하였다. 획득한 일차원 이산화티타늄 1 g에 함량별 WO_3를 도핑하기 위하여 pentahydrated ammonium paratungstate ($(Na_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O$, Sigma Aldrich, >99.9)를 함량에 따라 10 ml 에탄올과 30 ml 초순수에 첨가하여 15시간 이상 용매제가 증발할 때까지 교반하였고, 이 후 110℃ 온도조건으로 2시간 건조하여 최종 일차원 WO_3 도핑 TiO_2 나노튜브를 함량별 (6, 8, 10, 12, 16 wt.%)로 제조하였다. 이때 비도핑된 일차원의 TiO_2 나노튜브는 undoped TNT로 표현되며, WO_3가 도핑된 일차원의 TiO_2 나노튜브는 함량에 따라 WTNT-6, 8. 10, 12, 16으로 표현하였다.

2.2. 광반응 나노소재 특성 분석

합성된 광반응 나노소재의 특성분석을 위해 우선 결정상 분석을 위해 XRD (X-ray diffraction, Rigaku D/Max-2500)를 사용하였고, 가시광 흡수에 따른 적색이동(red shift)을 확인하기 위해 Uv-vis spectra (Varian CARY 5G) 사용하였다. SEM (Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4300)과 TEM (Ttransmission Electron Microscopy, Hitachi HT7700)분석을 합성된 소재의 형태적인 특성을 확인하기 위해 사용하였으며, 비표면적 분석기인 BET (Brunauer Emmett Teller, Micrometrics ASAP 2020)를 활용하여 소재의 표면적을 확인하였다. 마지막으로, 전자와 정공간 재결합률을 확인하기 위해 PL (photoluminescence emission spectroscopy, Acton Research SpectraPro 2150i)분석기를 이용하여 소재의 특성을 분석하였다.

2.3. 광반응 나노소재 활성 시험

광반응 활성 시험은 일차원 WO_3 도핑 이산화티타늄이 적용된 pyrex재질의 투명 원형 반응기에서 시험을 수행하였다. 원형 반응기의 직경은 4.5 cm, 길이는 26.5 cm이며, 내부에 광원을 적용할 수 있도록 빈 공간을 두었다. 광반응 나노파우더를 원형 반응기에 코팅하기 위해 먼저 막자사발에 일정량의 나노파우더를 넣고, 여기에 EDTA 용액 0.1 M과 초순수를 주입하여 혼합하였다. 이 혼합물에 Triton X-100 일정량을 첨가하여 추가적으로 혼합한 다음 제조된 혼합 용액을 원형반응기 내부에 넣어 코팅한 후 건조오븐(100℃, 30분간)에서 건조시켰다.

일반 가시광원(8-W daylight)을 코팅된 원형반응기 내부에 적용한 후 외부에 알루미늄 호일로 감싸 내부로부터의 광원손실과 외부 빛을 차단하여 광반응 활성 시스템을 구축하였다. 가스상 대상오염물질(toluene, ethylbenzene 및 o-xylene)은 syringe 펌프(KDS210, KD Scientific)를 이용하여 1차 혼합조에 주입한 후 습식공기와 혼합하고, 2차 완충조에서 시험을 위한 대상오염물질의 농도, 상대습도 및 유량을 결정한 후 코팅된 원형반응기 내부를 연속적으로 흐르게 하였다. 습도는 고순도 공기를 활성탄 필터에 통과시킨 후 항온수조 내 초순수가 담겨진 임핀저를 통과시켜 상대습도를 조절하였으며, 공기유량은 로터미터와 질량유량계를 이용하여 조절하였다.

광반응 나노소재의 활성 시험은 공기유량 1 L/min을 대표유량으로 설정하였고, 대상오염물질 주입농도는 0.1 ppm, 상대습도는 45±5%의 조건 하에서 8 W 일반램프를 광원으로 사용하여 텅스텐 산화물 도핑 함량별(6, 8, 10, 12, 16 wt.%) 광분해 시험을 수행하였다. 추가적으로 광원에 따른 광반응 효율을 평가하기 위하여 8 W 일반램프, 백색 LEDs, 그리고 보라색 LEDs를 광원으로 사용하여 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성평가

Fig. 1은 비도핑된 일차원 TiO_2 나노튜브(undoped TNT)와 금속산화물인 WO_3 도핑 TiO_2 나노튜브의 도핑 함량별(WTNT-6, 8, 10, 12, 16) 광촉매 나노물질에 대한

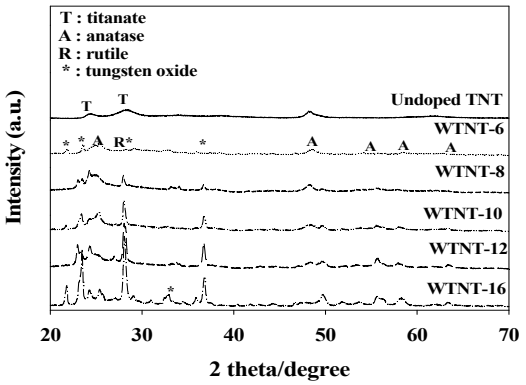

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of undoped TNT and WTNT with different tungsten oxide loadings (WTNT-6, 8, 10, 12 and 16).

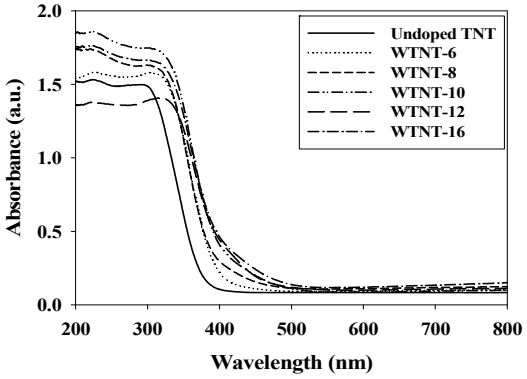

Fig. 2. UV-visible spectra of undoped TNT and WTNT with different tungsten oxide loadings (WTNT-6, 8, 10, 12 and 16).

결정상과 결정상 회절패턴을 확인하기 위해 엑스선 회절 분석기(XRD)를 사용한 결과를 나타내고 있다. 그 결과 주요 피크는 대략 24°와 48°에서 나타났다. 이와 같은 엑스선 회절 패턴은 anatase 이산화티타늄의 주요 피크인 25° 및 48°와 매우 유사한 패턴을 보이고 있는데, 비록 회절 패턴이 넓게 나타나고는 있지만 전체적으로 anatase 이산화티타늄 회절 패턴과 비슷한 양상임을 확인할 수 있었다. WO_3 결정상은 비도핑 TiO_2 나노튜브를 제외하고 전체적으로 WO3 함량별(WTNT-6, 8, 10, 12, 16)로 결정 회절패턴을 보여주고 있으며, 주요 회절 피크는 23.6°, 24.4°, 28° 및 38°에서 나타나고 있음에 따라 TiO_2 나노튜브에 WO_3가 성공적으로 도핑되었음을 확인할 수 있었다. 또한 WO_3의 함량이 증가할수록 WO_3 회절 피크의 강도가 강하게 나타났다.

Fig. 2는 UV-Vis spectra를 이용하여 합성된 광반응 나노소재에 대한 자외선-가시광선의 흡수율을 나타낸 결과이다. 금속산화물이 도핑된 TiO_2의 적색이동(red shift)을 확인하기 위하여 측정파장 범위는 200~800 nm로 측정하였으며, 분석 조건은 자외선의 UV-B 영역을 포함한 가시광선 영역까지 분석이 가능하도록 하였다. 분석 결과, 금속산화물인 WO_3 도핑에 의해 적색이동이 일어나는 것으로 나타났으며, WO_3 도핑 함량이 증가할수록 적색이동의 정도가 증가하는 경향을 보였다. 이때 비도핑 TiO_2 나노튜브의 밴드-갭(band-gap)은 3.28 eV로 나타났으며, WO_3의 함량이 증가함에 따라 밴드-갭은 3.15~2.98 eV 범위로 점차 좁아지는 결과를 보여 도핑된 TiO_2 나노튜브가 가시광선 영역에서 활성화가 일어날 것으로 예측되었다.

Fig. 3과 Fig. 4는 합성된 광반응 나노소재의 형태적인 특성을 나타내고 있다. SEM 분석결과(Fig. 3)로부터 일차원의 형태로 성공적인 합성이 이루어진 것을 확인할 수 있었으며, 도핑된 금속산화물과 함량에 따른 특이점은 발견되지 않았다. SEM 분석을 통해 일차원의 형태를 확인한 후, TEM 분석결과(Fig. 4)를 통해 비도핑 TiO_2 나노튜브와 WTNT-10에 대한 일차원의 TiO_2 나노튜브(hollow open-ended)를 확인할 수 있었다.

Table 1에는 합성된 TiO_2 나노튜브의 비표면적 분석(BET) 결과를 나타내었다. 비도핑 TiO_2 나노튜브의 비표면적은 112.5 m^2/g 으로 나타났으며, WO_3 금속산화물이 도핑됨에 따라 비표면적은 증가하는 결과를 보였다. WO_3 함량별(WTNT-6, 8, 10, 12, 16) 비표면적은 각각 190.0, 247.6, 251.0, 212.0, 143.7 m^2/g으로 나타났으며, 이러한 결과로부터 WO_3 도핑이 TiO_2 나노튜브의 높은 공극 활용을 유도해 내는 것으로 사료된다. 유사한 선행연구로 Wei et al.(2013)의 연구에서는 Fe를 함량별로 TiO_2 나노튜브에 도핑한 결과 비표면적이 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 WO_3 함량 10 wt.% 도핑을 정점으로 함량이 증가함에 따라 비표면적이 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 WO_3가 일정량 이상 도핑됨에 따라 TiO_2 나노튜브 공극에 폐색(blockage)을 일으켜 비표면적이 감소된 것으로 판단된다.

Fig. 5에 비도핑 TiO_2 나노튜브와 WO_3 도핑 TiO_2

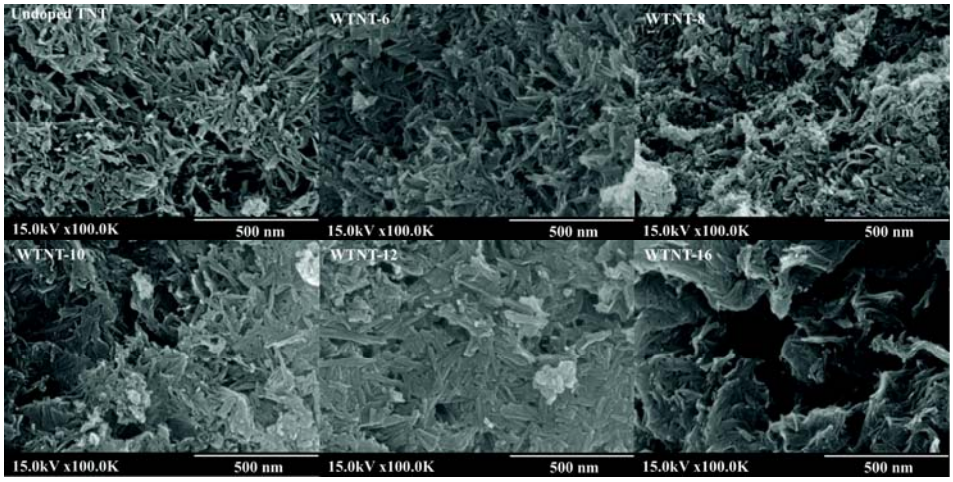

Fig. 3. Scanning electron microscopy images of undoped TNT and WTNT with different tungsten oxide loadings (WTNT-6, 8, 10, 12 and 16).

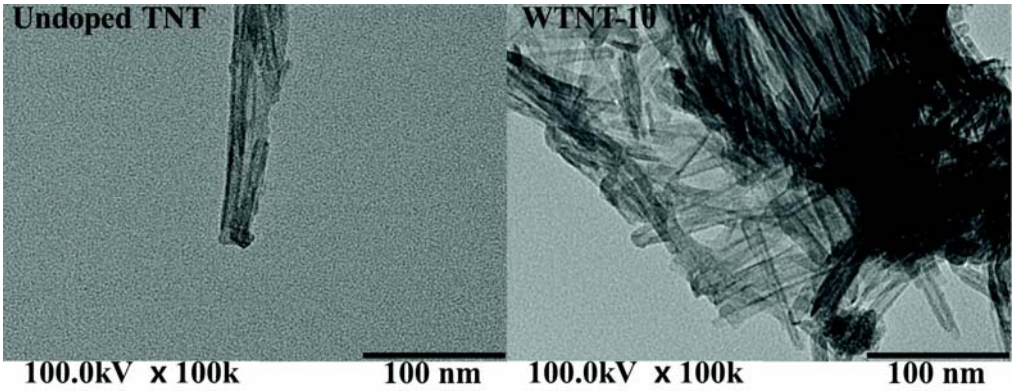

Fig. 4. Transmission electron microscopy images of undoped TNT and WTNT-10.

나노튜브에 대한 PL spectroscopy 분석 결과를 나타내었다. 광반응 나노소재에 빛을 노출시키게 되면 가장 바깥쪽에 위치한 최외각 전자대에서 전도대로 여기상태(excited state)가 되는데, 이 여기상태의 전자(e^-)가 다시 바닥상태로 진행되면서 방출되는 에너지 강도를 측정함으로써 전자와 정공(h^+) 간의 재결합(recombination) 정도를 확인할 수 있게 된다. PL spectroscopy 분석 결과 WO_3 도핑 TiO_2 나노튜브가 비도핑 TiO_2 나노튜브보다 여기된 전자와 정공 간 재결합이 낮은 것으로 나타났으며, 재결합이 가장 낮은 광반응 나노소재는 WTNT-10이었고, 그 다음으로 WTNT-8, 12, 6, 16순이었다. 상기 결과로부터 WTNT-10의 광반응 활성도가 가장 높을 것으로 예측할 수 있었다.

3.2. 광반응 나노소재 활성도 평가

합성된 각각의 광반응 나노소재를 이용한 방향족 휘발성 탄화수소(toluene, ethylbenzene 및 o-xylene)의 분해 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 가시광 조사조건에서 3가지 대상 오염물질에 대해 WO_3가 10 wt.%로 도핑된 WTNT-10의 경우에서 분해효율이 가장 높게 나타났으며, 각 대상 오염물질별 평균 분해효율은 68, 88, 99%로 나타났다. 그 다음으로 높은 광촉매 분해효율을 나타낸 WTNT-8에서는 55, 78, 96%로

Table 1. Specific surface area (S_{BET}), total pore volume, and pore size of one-dimensional photocatalyst

Photocatalyst	S_{BET}, $m^2\ g^{-1}$	Total Pore Volume, $cm^3\ g^{-1}$	Pore size, nm
Undoped TNT	112.5	0.75	17.0
WTNT-6	190.0	0.94	19.8
WTNT-8	247.6	0.84	13.7
WTNT-10	251.0	0.88	14.1
WTNT-12	212.0	0.81	15.3
WTNT-16	143.7	0.59	16.6

나타났으며, WTNT-12에서는 42, 72, 94%의 분해효율, WTNT-6의 경우 35, 62, 87% 그리고 WTNT-16의 분해효율은 15, 44, 56%로 나타났다. 이는 WO_3 함량에 따른 대상오염물질 분해효율 평가 실험조건에서 10 wt.%가 최적의 함량임을 알 수 있다. 또한, Table 1에서의 비표면적 크기와 Fig. 5에서 나타내고 있는 전자와 정공 간 재결합을 나타내는 에너지 강도와 일치하는 결과로, 상기 특성들이 광반응 나노소재의 활성도와 매우 밀접한 관계가 있음을 보여주고 있다. 즉, 비표면적이 증가할수록 대상 오염물질에 대한 흡착능력이 커져 이후 광반응의 효율을 증가시킬 수 있으며(Lee et al., 2017), 낮은 PL spectrometer 에너지 강도 결과 또한 전자와 정공 간 재결합률을 낮추어 광반응 나노소재의 활성도를 증가시킬 수 있다.

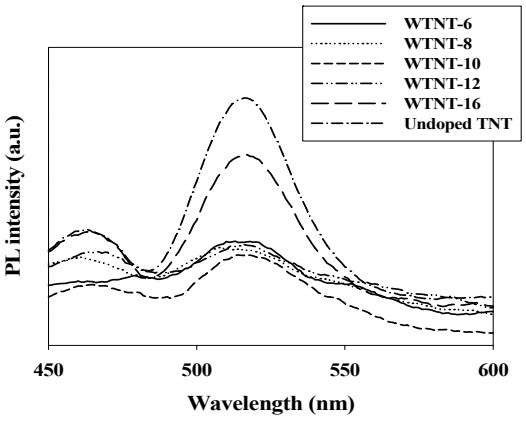

Fig. 5. Photoluminescence emission spectroscopy of undoped TNT and WTNT with different tungsten oxide loadings (WTNT-6, 8, 10, 12 and 16).

가시광 조사 조건에서 비도핑 TiO_2 나노튜브보다 WO_3 도핑 TiO_2 나노튜브의 경우 WO_3 함량과 관계없이 toluene, ethylbenzene, o-xylene에 대한 높은 분해효율을 확인할 수 있었다. 이는 WO_3가 TiO_2 나노튜브에 도핑됨으로써 WO_3가 전자받게 역할을 하게 되어 전자와 정공 간 재결합률을 낮출 수 있고, 밴드-갭을 좁혀 가시광선 영역에서도 활성을 유발함으로써 비도핑된 TiO_2 나노튜브보다 가시광 조사 조건에서 높은 분해효율을 나타낸 것으로 판단된다. 비도핑 TiO_2 나노튜브의 경우, 기존 TiO_2와 달리 형태적인 변화를 통해 일차원의 나노튜브로 합성되었지만, TiO_2가 자외선 영역에서 광반응 활성도를 보이는 한계점을 극복하지는 못한 것으로 사료된다.

광원의 종류에 따른 광반응 효과를 비교하기 위해 대상 오염물질에 대한 분해 효율이 가장 높은 WTNT-10을 광반응 소재로 선택한 후, 8 W 일반램프, 백색 LEDs, 그리고 보라색 LEDs를 광원으로 각각 적용하여 toluene, ethylbenzene 및 o-xylene에 대한 광분해 효율을 평가하였다(Fig. 7). 대상 오염물질에 대한 분해능은 8 W 일반램프를 적용한 경우에서 백색 LEDs와 보라색 LEDs보다 높게 나타났다. 이는 8 W 일반램프의 경우 파장대가 400~750 nm의 풍부한 파장을 가지고 있는 반면, 백색 LEDs의 경우 0.32 W와 450 nm의 특정 파장대를 가지고, 보라색 LEDs의 경우 0.32 W와 400 nm의 특정 파장대와 낮은 광세기를 가지고 있기 때문인 것으로 사료된다. 그러나, 전력에 따른 광촉매 산화분해 효율에 있어서는 8 W 일반램프의 경우 toluene, ethylbenzene, o-xylene에 대하여 각각 0.09, 0.11, 0.12%/W, 백색 LEDs의 경우 0.09, 1.03, 1.46%/W, 그리고 보라색 LEDs의 경우 0.68, 2.03, 2.71%/W로 나타났다. 상기 결과로부터 대상 오염물질에 대한 광분해 효율은 8 W 일반램프에서 높게 나타났지만, 에너지 효율성 측면에서

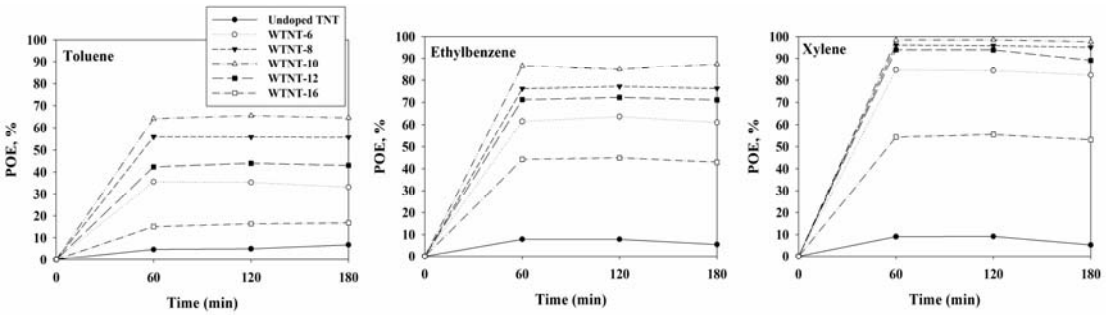

Fig. 6. Photocatalytic oxidation efficiencies (POE, %) of (a) toluene, (b) ethyl benzene, and (c) o-xylene as determined using undoped TNT and WTNT with different tungsten oxide loadings (WTNT-6, 8, 10, 12 and 16).

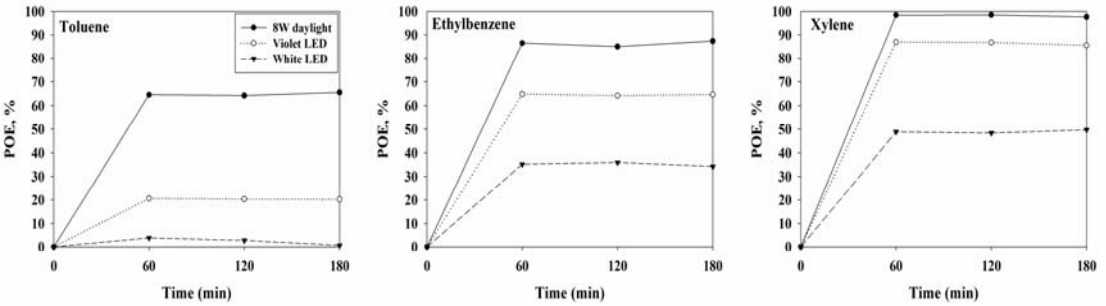

Fig. 7. Photocatalytic oxidation efficiencies (POE, %) of of (a) toluene, (b) ethyl benzene, and (c) o-xylene as determined using WTNT according to light sources.

볼 때 LEDs 광원을 적용한 경우에서 각 대상 오염물질에 대한 분해효율이 더 우수함을 알 수 있었다.

본 연구에서 수행된 시험인자인 WO_3 함량별 그리고 광원 종류에 따른 시험에 적용된 대상오염물질인 toluene, ethylbenzene 및 o-xylene의 분해효율에서 o-xylene의 분해효율이 가장 높은 것으로 나타났으며 그 다음으로 ethylbenzene, toluene 순으로 나타났다. 이는 물질에 따라 촉매표면에 흡착되는 정도가 다를 뿐 만 아니라(Larson and Falconer, 1997), 강력한 산화제로 알려진 하이드록실 라디칼(OH^-)과의 반응이 o-xylene, ethylbenzene, toluene 순으로 반응하기 때문으로 판단된다(Ao and Lee, 2003; Ao et al., 2003b).

4. 결 론

본 연구에서는 친환경 합성법으로 알려져 있는 초음파 합성법을 이용하여 무차원의 비도핑 TiO_2를 제조한 뒤 초음파 적용 수열합성법을 이용하여 일차원의 TiO_2 나노튜브를 합성하였다. 이 비도핑 TiO_2 나노튜브는 자외선 영역에서만 광반응 활성도를 나타내는 한계점을 가지고 있어 이를 극복하기 위해 WO_3를 도핑하여 가시광선 영역에서도 광반응 활성을 띠도록 하였다. 합성된 WO_3 도핑 TiO_2 나노튜브의 물리화학적 특성분석 결과, 적색이동과 전자와 정공 간 재결합률이 낮은 에너지 강도를 확인할 수 있었으며, 이를 통해 가시광 조사 조건에서의 광반응 활성도를 예측할 수 있었다. 또한, SEM과 TEM 분석을 통해 일차원의 나노튜브 형태로 합성되었음을 확인할 수 있었으며, WO_3를 도핑함으로써 비도핑 TiO_2 나노튜브보다 더 큰 비표면적을 가지는 광반응 나노소재를 합성할 수 있었다. 합성된 광반응 나노소재를 활용하여 가시광 조사 조건에서 대상 오염물질인 가스상의 toluene, ethylbenzene 및 o-xylene에 대한 분해 효율을 확인한 결과, WO_3 도핑 TiO_2 나노튜브를 적용한 경우에서 분해효율이 훨씬 높은 것으로 나타났다. 광원에

따른 분해효율을 평가한 결과, 8 W 일반램프의 경우에서 LEDs보다 높은 분해효율을 나타내었지만, 에너지 효율성 측면에서는 LEDs가 전력량(watt) 대비 높은 분해효율을 보였다. 본 연구결과를 토대로 향후 WO_3 도핑 TiO_2 나노소재의 실내공기질 개선을 위한 환경적 응용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2017R1C1B2002709)

REFERENCES

Ao, C. H., Lee, S. C., 2003, Enhancement effect of TiO_2 immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level, Applied Catalysis B: Environmental, 44, 191-205.

Ao, C. H., Lee, S. C., Mak, C. L., Chan, L. Y., 2003b, Photocatalyst TiO_2 supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO_2, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 156, 171-177.

Chen, J., Qiu, F., Xu, W., Cao, S., 2015, Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO_2-based materials, Applied Catalysis A, 495, 131-140.

Deosarkar, P., Pawar, S. M., Sonawane, S. H., Bhanvase, B.A., 2013, Process intensification of uniform loading of SnO_2 nanoparticles on graphene oxide nanosheets using a novel ultrasound assisted in situ chemical precipitation method, Chemical Engineering and Processing, 70, 48-54.

Deosarkar, M. P., Pawar, S. M., Bhanvase, B. A., 2014, In-situ sonochemical synthesis of Fe_3O_4 - graphene nanocomposite for lithium rechargeable batteries, Chemical Engineering and Processing, 83, 49-55.

Feng, H., Yu, L. E., Zhang, M. H., 2013, Ultrasonic synthesis and photocatalytic performance of metal-ions doped TiO_2 catalysts under solar light irradiation, Materials Research Bulletin, 48, 672-681.

IARC (International Agency for Research on Cancer), 2018, Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Human, http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php.

Kumar, S. G., Rao, K. S. R. K., 2015, Tungsten-based nanomatrials(WO_3&Bi_2WO_6): Modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photcatalytic applications, Applied Surface Science, 355, 939-958.

Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., Niihara, K., 1999, Titania nanotubes prepared by chemical processing, Advanced Materials, 11, 1307.

Larson, S. A., Falconer, J. L., 1997, Initial reaction steps in photocatalytic oxidation of aromatics, Catalysis Letters, 44, 57-65.

Lee, J. Y., Hong, W. H., Kim, W., Park, S. H., Jo, W. K., 2017, Visible light-driven decomposition of α-pinene and toluene over N and Fe dual-doped one-dimensional titania nanostructures with improved efficiency, Materials Research Bulletin, 94, 313-321.

Ochiai, T., Fujishima, A., 2012, Photoelectrochemical properties of TiO_2 photocatalyst and its applications for environmental purification, Journal of Photochemistry and Photobiology C, 13, 247-262.

Patel, M. A., Bhanvase, B. A., Sonawane, S. H., 2013, Production of cerium zinc molybdate nano pigment by innovative ultrasound-assisted approach, Ultrasonics Sonochemistry, 20, 906-913.

Remskar, M., 2004, Inorganic Nanotubes, Advanced Materials, 16, 1497.

Riboni, F., Bettini, L. G., Bahnemann, D. W., Selli, E., 2013, WO_3-TiO_2 vs. TiO_2 photocatalyst: Effect of th W precursors and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides, Catalysis Today, 209, 28-34.

SU, F. C., Mukherjee, B., Batterman, S., 2013, Determinations of personal, indoor and outdoor VOC concentrations: An analysis of the RIOPA data, Environmental Research, 126, 192-203.

Wei, X., Wang, H., Zhu, G., Chen, J., Zhu, L., 2013, Iron-doped TiO_2 nanotubes with high photocatalytic activity under visible light synthesized by an ultrasonic-assisted sol-hydrothermal method, Ceramics International, 39, 4009-4016.

Yao, B. D., Chan, Y. F., Zhang, X. Y., Zhang, W. F., Yang, Z. Y., Wang, N., 2003, Applied Physics Letters, 82(2), 281.