

ORIGINAL ARTICLE

초음파 합성 적용 Cu₂O-TiO₂ (P-N 타입) 반도체 나노물질의 가시광 활성 평가

신승호 · 최정학¹⁾ · 김지훈 · 이준엽^{2)*}

대구보건대학교 환경보건과, ¹⁾부산가톨릭대학교 환경공학과, ²⁾㈜켄토피아 생활환경연구센터

Evaluation of Visible-light activation of Cu₂O-TiO₂ (P-N type) Semiconductor Nanomaterials prepared by Ultrasonic-assisted Synthesis

Seung-ho Shin, Jeong-Hak Choi¹⁾, Ji-hoon Kim, Joon Yeob Lee^{2)*}

Department of Environmental & Public Health, Daegu Health College, Daegu 41453, Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

²⁾Life Environmental R&D Center, Chemtopia Co. Ltd., Seoul 08377, Korea

Abstract

This study evaluated the photocatalytic oxidation efficiency of volatile organic compounds by Cu₂O-TiO₂ under visible-light irradiation. Cu₂O-TiO₂ was synthesized by an ultrasonic-assisted method. The XRD result indicated successful p-n type photocatalysts. However, no diffraction peaks belonging to TiO₂ were observed for the Cu₂O-TiO₂. The UV-vis spectra result revealed that the synthesized Cu₂O-TiO₂ can be activated under visible-light irradiation. The FE-TEM/EDS result showed the formation of synthesized nanocomposites in the commercial P25 TiO₂, the undoped TiO₂, and Cu₂O-TiO₂ and component analysis in the undoped TiO₂ and Cu₂O-TiO₂. The photocatalytic oxidation efficiencies of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene with Cu₂O-TiO₂ were higher than those of P25 TiO₂ and undoped TiO₂. These results indicate that the prepared Cu₂O-TiO₂ photocatalyst can be applied effectively to control gaseous BTEX.

Key words : Cu₂O-TiO₂, P-N type photocatalyst, Photocatalytic oxidation efficiency, Visible light

1. 서론

현대인의 실내공간에 체류하는 시간이 길어짐에 따라 실내에서 발생하는 많은 휘발성유기화합물 (Volatile Organic Compounds, VOCs)에 대한 농도와 그에 따른 인체의 위해성에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 또

한 일반인들도 실내공기에 대한 중요성을 인식하고, 실내공기의 정화를 위해 인위적인 환기와 공기청정기 활용을 통해 건강하고 쾌적한 삶을 영위하고자 한다. 하지만 현재 활용되고 있는 공기청정기는 필터를 이용한 오염물질 흡착효과에 기인한 제품이 대부분이며, 영구적 사용이 아닌 일정시간이 지나면 교체하여야 하는 불편성이

Received 2 October, 2019; Revised 5 November, 2019;

Accepted 14 November, 2019

*Corresponding author: Joon Yeob Lee, Life Environmental R&D Center, Chemtopia Co.Ltd., Seoul 08377, Korea
Phone : +82-70-7712-4213
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.

있다. 이러한 불편함을 해소하고, 반영구적으로 활용할 수 있는 유해공기오염 제어 시스템이 더욱 필요하다. 이러한 반영구적 오염물질 처리법 중 환경오염물질의 효율적 처리를 위한 광촉매 산화법은 고급산화법(advanced oxidation methods) 중의 하나로 많이 연구되고 있다 (Fagan et al., 2016).

TiO₂는 n형 반도체로서 ~3.2 eV의 밴드갭을 가지고 있는 소재로 가격 경제성, 저독성, 화학적 안정성 그리고 열적 안정성을 기반으로 광촉매 분야에 가장 널리 사용되고 있지만, 자외선 영역에서만 활성화가 일어난다는 한계점을 가지고 있으며, 전하운반체(charge carrier)에 대한 높은 재결합률(recombination rate)로 인해 낮은 양자수득률(quantum yield)을 나타내는 문제가 있는 것으로 보고되고 있다(Ochiai and Fujishima, 2012). 이러한 문제점을 해결하기 위해 TiO₂ 표면특성을 변화시키는 연구가 진행되어 오고 있다(Chen et al., 2015). 특히, 금속 및 비금속 원소를 도핑하여 가시광 영역에서 활성화가 일어날 수 있도록 촉매의 개질을 변화시킨 연구가 국내·외적으로 많이 시도되고 있다. 그 예로 TiO₂에 란탄(La)을 결합시킨 La/TiO₂를 제조하여 페놀 분해실험을 수행한 결과 월등히 향상된 제거율을 보인 연구가 보고된 바 있으며(Huo et al., 2007), 이는 TiO₂ 표면 개질이 촉매의 광반응을 향상과 열적 안정성 증대에 효과적인 방법임을 보여주는 결과이다.

나노 촉매중 Cu₂O는 2.0~2.2 eV의 밴드갭을 가진 p형 반도체이다. 가시광 활성, 비독성, 제조의 단순성, 낮은 밴드갭, 우수한 촉매 성능, 가격 경제성 및 높은 광흡수능으로 인한 태양 에너지 변환(solar energy conversion) 등에 적용할 수 있는 대표적인 광반응 나노소재로 알려져 있다(Senevirathna et al., 2005). 그러나 일반적인 광반응 나노소재의 경우 광반응 시 생성된 정공(h⁺)과 전자(e⁻)의 재결합으로 인해 제한적인 성능을 나타내는 단점을 가지고 있어 이를 극복하고 광반응 나노소재의 효율을 증대시키기 위해 n형 반도체 소재와 결합시키는 연구가 이루어지고 있다(Li et al., 2011). 그 중 Cu₂O를 이용하여 TiO₂를 도핑할 경우 2.0 eV의 밴드-갭을 가진 광촉매로 개질되어 가시광선 영역에서도 광반응 활성이 유도되는 것으로 보고된 바 있다(Lin et al., 2010). 이는 TiO₂가 가시광선 영역에서 활성화가 일어나지 않는 반면, Cu₂O는 가시광선을 흡수하여 e⁻와 h⁺를 생성하게 되

고 생성된 광전자가 TiO₂의 전도대(Conduction Band, CB)로 전달되기 때문에 e⁻와 h⁺의 재결합이 억제되어 가시광 영역에서 광활성화 효과를 보이게 되는 것이다 (Hosseini Sarvari et al., 2018).

일반적으로 광촉매 성능에 영향을 미치는 인자들로 표면특성, 입자의 형태 및 크기, 전하전송 효율(charge transfer efficiency) 등과 같은 요소를 들 수 있는데, 특히 전하전송 효율을 높여 촉매 성능을 향상시키기 위해서는 두 반도체 사이의 강한 결합력이 필요하며 이는 나노복합소재의 합성 방법에 크게 의존하는 것으로 보고되고 있다(Robert, D., 2007). 오늘날 광반응 나노소재를 합성하기 위한 다양한 방법들이 제시되고 있다. 그 중에서 solvothermal법, sol-gel법, hydrothermal법, sonochemical 합성법 등이 대표적인 나노소재를 합성하는데 사용되는 방법이다(Ghows and Entezari, 2012). 이들 중 초음파 합성법은 다른 합성법과 달리 친환경 청정 합성법으로 알려져 있을 뿐만 아니라 합성 시간을 크게 단축할 수 있는 장점을 가지고 있다. 합성에 사용되는 초음파기는 나노소재 합성시 초음파에서 발생하는 국소적인 극한의 환경을 이용하게 되며 이때 발생하는 마이크로 버블의 형성과 파괴의 반복적인 과정 즉, 공동화현상(acoustic cavitation)을 통해 높은 압력(81,060 kPa)과 온도(5,000 K)의 환경이 발생되며 이를 활용하여 나노소재 합성에 최근 많은 연구자들에 의해 활용되고 있다(Flannigan and Suslick, 2005).

이에 본 연구에서는 초음파 합성법을 이용한 Cu₂O-TiO₂ 복합 광반응 나노소재를 제조하여 물리화학적 특성 분석과 함께 대표적인 휘발성 유기화합물인 benzene, toluene, ethylbenzene 및 o-xylene (BTEX)에 대한 가시광 조사 조건에서의 광분해 효율을 알아보하고자 하였다. 또한, 농도, 유량, 습도 등의 조건 변화에 따른 제거효율을 평가하고 최적의 운전 조건을 도출하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 광반응 나노소재 합성

본 연구에서는 초음파 합성법을 이용하여 p-n형 복합 광반응 나노소재인 Cu₂O-TiO₂를 제조하였다. 250 ml 비이커에 0.5 g 계면활성제 P123 (Sigma Aldrich)과 Cu₂O의 전구물질인 copper(II) acetate monohydrate

(Sigma Aldrich)를 0.06 g을 첨가하였다. 그런다음 초순수 100 ml를 첨가하여 약 10분간 강하게 교반한 후 TiO₂의 전구물질인 titanium IV isopropoxide (TTIP, Sigma Aldrich) 25 ml를 천천히 한 방울씩 첨가한 후 추가 교반을 수행하였다. 초음파 처리를 위해 초음파기 (VCX750, Sonic&Materials, USA)를 이용하여 90분 간 초음파 처리 후 하루동안 실온에서 aging을 수행하였다. Aging 후 최종 복합 광반응 나노소재를 얻기 위해 원심분리기 (10,000 rpm, 5분)를 이용하여 파우더를 분리 한 후 80℃에서 12시간 동안 건조오븐(dry oven)에서 건조시킨 후 400℃ 조건으로 회화로에서 1시간 동안 소성하여 최종 p-n형 복합 광반응 나노소재인 Cu₂O-TiO₂를 합성하였다. 이때 undoped TiO₂는 Cu₂O 전구물질을 제외한 후 같은 방법으로 합성되었다.

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 적색 이동(red shift)을 확인하기 위해 Uv-vis spectra (Varian CARY 5G) 사용하였다. FE-TEM/EDS (Field Emission Transmission Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, FEI Company)분석은 합성된 복합소재의 형태적인 특성뿐만 아니라 성분을 확인하기 위해 사용되었으며, e⁻와 h⁺간 재결합률을 확인하기 위해 PL (photoluminescence emission spectroscopy, Acton Research SpectraPro 2150i)분석기를 이용하여 소재의 특성을 분석하였다. 그리고, 비표면적 분석기인 BET (Surface area & pore size analyzer, Quantachrome)를 활용하여 합성된 복합소재의 표면적과 세공 특성을 확인하였다.

2.3. 광반응 나노소재 활성 시험

광반응 나노소재 활성 시험을 위하여 제조된 Cu₂O-TiO₂를 pyrex재질의 투명 원형 반응기에 코팅한 후 BTEX에 대한 분해효율 시험을 수행하였다. 원형 반응기 내부에 광원을 적용할 수 있도록 빈 공간을 두었다. 가시광원으로 8-W daylight을 코팅된 원형반응기 내부에 적용한 후 외부에 알루미늄 호일로 감싸 내부로부터의 광원손실과 외부 빛을 차단하여 광반응 활성 시스템을 구축하였다. 대상오염물질인 BTEX는 마이크로 실린지

펌프(KDS210, KD Scientific)를 이용하여 1차 혼합조(mixing chamber)에 직접 주입한 후 습식공기와 혼합하고, 2차 완충조(buffering chamber)에서 시험을 위한 대상오염물질의 농도, 상대습도 및 유량을 결정한 후 코팅된 원형반응기 내부를 연속적으로 흐르게 하였다. 이때 광반응 나노소재의 활성 시험은 공기유량 1.0 L/min을 대표유량으로 설정하였고, 주입농도는 0.1 ppm, 상대습도는 45±5%의 대표조건에서 8 W daylight를 광원으로 사용하여 Cu₂O-TiO₂ 광반응 나노소재의 활성화 시험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광반응 나노소재 특성평가

Fig. 1은 상업적으로 많이 이용되는 P25 TiO₂(P25), 금속산화물인 Cu₂O가 도핑되지 않은 TiO₂ (undoped TiO₂) 그리고 Cu₂O가 도핑된 TiO₂(Cu₂O-TiO₂)에 대한 결정상과 결정상 회절패턴을 확인하기 위해 엑스선 회절 분석기(XRD)를 사용한 결과이다. P25, undoped TiO₂ 그리고 Cu₂O-TiO₂에서는 TiO₂의 주요 피크인 2theta =25.1°에서 anatase를 확인 할 수 있었다. 하지만 P25와 달리 초음파 합성법을 이용하여 제조된 undoped TiO₂와 Cu₂O-TiO₂에서는 anatase와 brookite (2theta=30.8°) 2가지 결정상 피크만을 확인 할 수 있었다. 광반응 나노소재의 주요 피크로는 anatase로 25.1°에서 확인되었다. Fig. 1에서 주목할 부분은 P25에 비해 초음파 합성법으로 제조된 undoped TiO₂와 Cu₂O-TiO₂에서 낮은 강도와 다소 넓은 회절 피크를 나타내고 있다. 이는 결정상의 공핍결정화(depletion crystallization)와 결정크기의 감소로 인해 나타나는 것으로 판단된다(Xia et al., 2010). Cu₂O-TiO₂에서는 Cu₂O에 대한 회절 피크를 확인할 수 없었다. 이는 미세한 입자크기와 낮은 함량에 의해 XRD에서 검출이 되지 않은 것으로 사료되지만, Fig. 4에서 제조된 Cu₂O-TiO₂에 Cu원소가 존재하는 것을 확인할 수 있는 것으로 보아 성공적으로 합성이 이뤄진 것으로 판단된다.

P25, undoped TiO₂, Cu₂O-TiO₂의 적색이동(red shift) 결과를 비교하기 위하여 UV-vis spectra 파장범위 200~800 nm로 설정하여 자외선(UV-B)영역에서 가시광선 영역까지 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

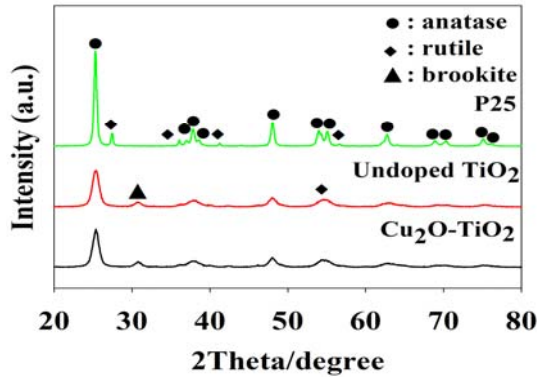


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of P25 TiO₂, undoped TiO₂, and Cu₂O-TiO₂.

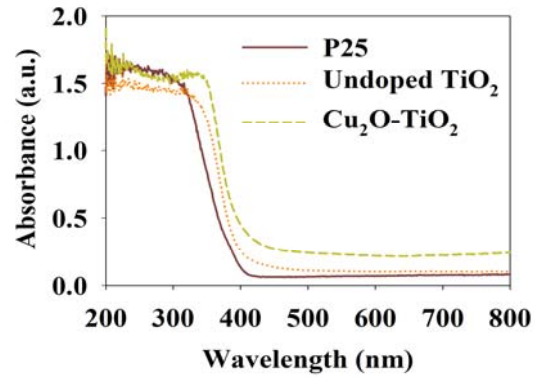


Fig. 2. UV-visible spectra of P25 TiO₂, undoped TiO₂, and Cu₂O-TiO₂.

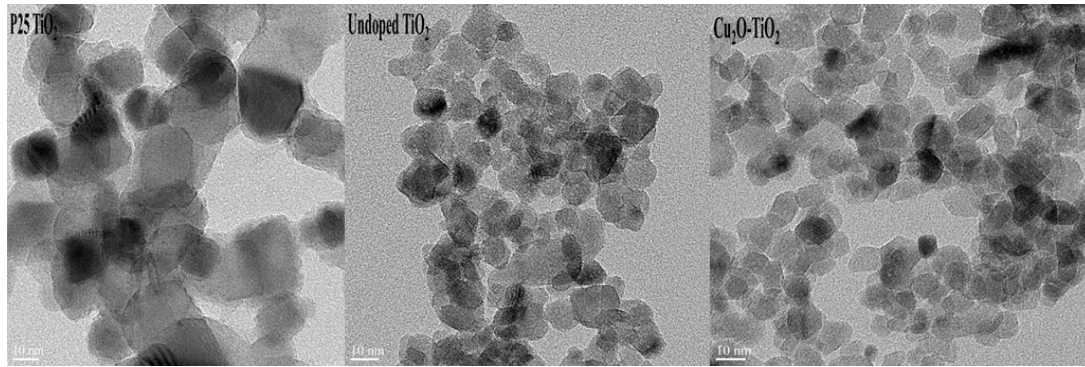


Fig. 3. High-resolution TEM images of P25, undoped TiO₂ and Cu₂O-TiO₂.

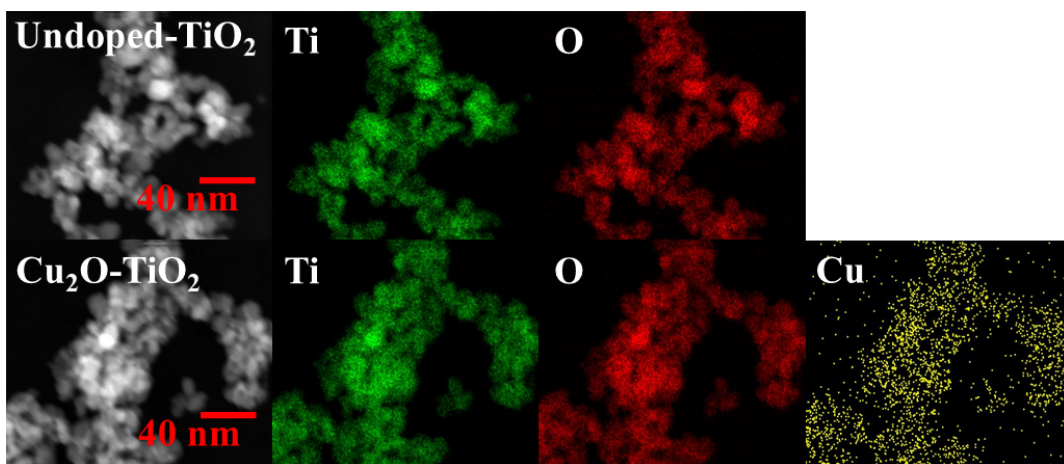


Fig. 4. Elemental mapping images of undoped TiO₂, and Cu₂O-TiO₂.

Table 1. Specific surface area (S_{BET}), total pore volume, and pore size of P25 TiO₂, undoped TiO₂ and Cu₂O-TiO₂ photocatalyst

Photocatalyst	$S_{BET}, m^2 g^{-1}$	Total pore volume, $cm^3 g^{-1}$	Pore size, nm
P25 TiO ₂	67.0	0.41	16
Undoped TiO ₂	127.1	0.33	39
Cu ₂ O-TiO ₂	121.1	0.32	47

Cu₂O가 도핑된 TiO₂와 P25를 비교분석한 결과 Cu₂O 도핑으로 인하여 적색이동 현상이 나타났으며, Cu₂O를 도핑하지 않았지만, Cu₂O-TiO₂ 합성법에 의하여 합성한 undoped TiO₂도 다소 적색이동이 나타났다. 이때 P25의 밴드-갭(band-gap)은 3.2 eV로 나타났으며, undoped TiO₂의 경우 3.11 eV 그리고 Cu₂O-TiO₂의 경우 3.0 eV로서 합성된 Cu₂O-TiO₂의 경우 자외선 영역에서 활성화되는 P25와 undoped TiO₂의 달리 가시광선 영역에서 활성화가 일어날 수 있음을 확인하였다.

Fig. 3과 Fig. 4에서는 FE-TEM/EDS를 이용하여 P25, undoped TiO₂ 및 Cu₂O-TiO₂의 형태적 그리고 나노복합체의 성분에 대한 분석결과를 나타내고 있다. Fig. 3에서 P25와 합성된 소재에 대한 형태적인 분석결과 무차원의 형태를 가진 것으로 확인되었지만, 입자의 크기에서는 초음파 합성법을 통해 제조된 광반응 나노소재에서 훨씬 작은 크기의 입자로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이때 입자의 크기는 P25에서는 30 nm 이상의 크기를 나타내는 반면 초음파 합성법에 의해 제조된 undoped TiO₂와 Cu₂O-TiO₂에서는 20 nm이하의 크기로 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 4에서는 EDS를 통해 합성된 소재의 성분을 확인할 수 있었으며, Cu₂O-TiO₂에 대한 분석결과 Cu원소가 성공적으로 도핑되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

Table 1에서는 P25, undoped TiO₂ 그리고 Cu₂O-TiO₂의 비표면적 분석(BET)를 이용하여 소재의 표면적에 대한 분석을 나타낸 결과이다. 그 결과 P25는 67.0 m²/g의 비표면적을 가지는 것으로 확인되었으며 이에 비하여 초음파 합성법을 이용하여 합성된 undoped TiO₂와 Cu₂O-TiO₂의 비표면적은 각각 127.1 m²/g과 121.1 m²/g의 비표면적을 가지는 것으로 확인되었으며 이는 P25에 비해 약 2배 넓은 비표면적을 가지는 것으로 확인 되었다. 이러한 결과는 초음파 합성법을 통한 나노

크기의 소재를 합성하는데 적합한 것으로 판단되며 환경 오염물질을 제어하는데 있어 P25에 비해 제조된 TiO₂가 더 높은 표면적과 공극 활용이 가능한 것으로 판단된다. 한편, Cu₂O-TiO₂의 비표면적이 undoped TiO₂에 비해 약 6 m²/g 가량 낮게 나타났는데, 이는 Cu₂O가 합성 TiO₂에 도핑됨에 따라 TiO₂ 공극 일부에 blockage 현상이 생겨 비표면적이 소폭 감소된 것으로 사료된다.

P25와 합성 제조된 undoped TiO₂ 및 Cu₂O-TiO₂에 빛을 조사하여 e⁻와 h⁺간의 재결합(recombination) 정도를 확인할 수 있는 PL spectroscopy 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. PL spectroscopy를 통해 광반응 나노소재를 광원에 노출시키게 되면 여기상태(excited state)의 e⁻가 다시 바닥상태로 진행되면서 방출되는 에너지 강도를 분석하여 e⁻와 h⁺간의 재결합 정도를 확인할 수 있게 된다. 그 결과 Cu₂O-TiO₂에 e⁻와 h⁺간의 재결합이 가장 낮고, undoped TiO₂, P25의 순서로 나타남에 따라 Cu₂O-TiO₂의 광반응 활성도가 가장 높을 것으로 판단되었다(Singh and Pal, 2013).

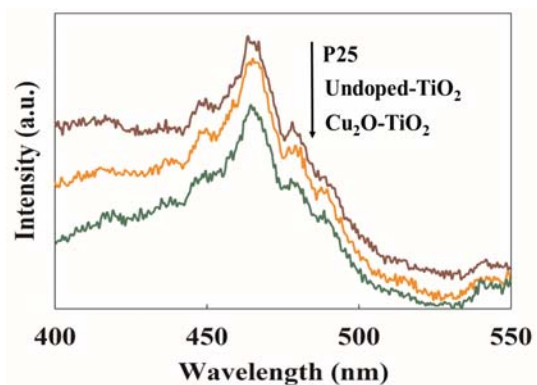


Fig. 5. Photoluminescence emission spectroscopy of P25 TiO₂, undoped TiO₂, and Cu₂O-TiO₂.

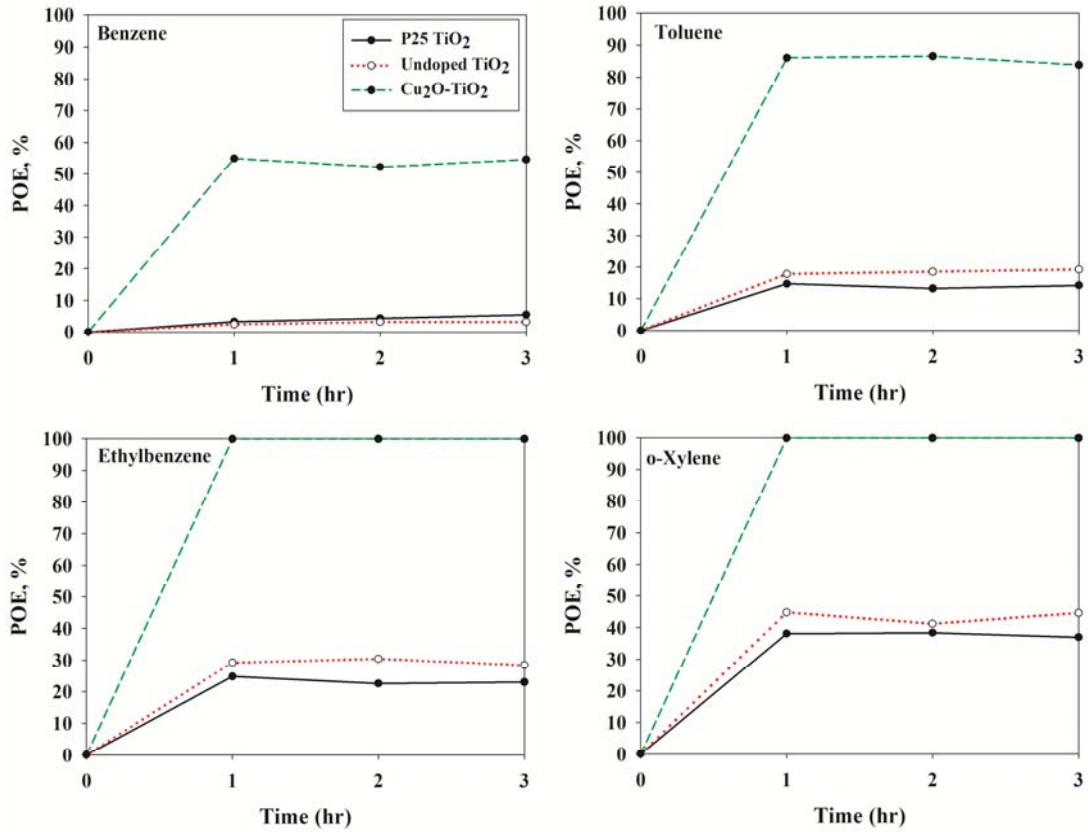


Fig. 6. Photocatalytic oxidation efficiencies (POE, %) of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene as determined using P25 TiO₂, undoped TiO₂ and Cu₂O-TiO₂.

3.2. 광반응 나노소재 활성도 평가

상업적 판매가 이뤄지고 있는 P25 TiO₂와 초음파 합성법을 통해 제조된 undoped TiO₂와 Cu₂O-TiO₂ 광반응 나노소재를 이용하여 분해실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 공기유량은 1.0 L/min, BTEX 주입농도는 0.1 ppm, 상대습도는 45±5%의 대표조건에서 8 W daylight를 조사조건에서 광반응 나노소재의 활성화 시험을 수행하였다. 분해효율은 Cu₂O-TiO₂의 경우 benzene 평균 55%, toluene 평균 84%, ethylbenzene 및 o-xylene 평균 99%로 나타났으며, undoped TiO₂와 P25의 경우 benzene 평균 4%, toluene 평균 16%, ethylbenzene 평균 26% 및 o-xylene 평균 40%로 분해효율이 나타나 가시광 조사조건에서 광반응 나노소재로

서의 역할에는 한계점이 있는 것으로 확인되었다. 하지만, p타입 금속산화물인 Cu₂O가 TiO₂와 결합을 통한 나노복합체의 개질변형으로 가시광 조사조건에서 BTEX에 대한 높은 제어효율을 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 상대적으로 큰 비표면적으로 인해 대상 오염물질의 흡착이 유리하게 진행되고 Cu₂O-TiO₂의 광반응에 의한 분해가 더 활발히 일어났기 때문이며(Lee et al., 2017), 또한 Cu₂O-TiO₂의 낮은 PL emission intensity로 인해 e⁻와 h⁺간 재결합률이 상대적으로 낮아짐에 따라 산화 분해반응의 활성도가 증가함에 기인한 것으로 판단된다.

대상오염물질의 반응기 주입농도별 테스트는 대표물질 0.1, 0.5, 1.0, 3.0 ppm으로 각각 주입하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이때 공기유량은 1.0 L/min,

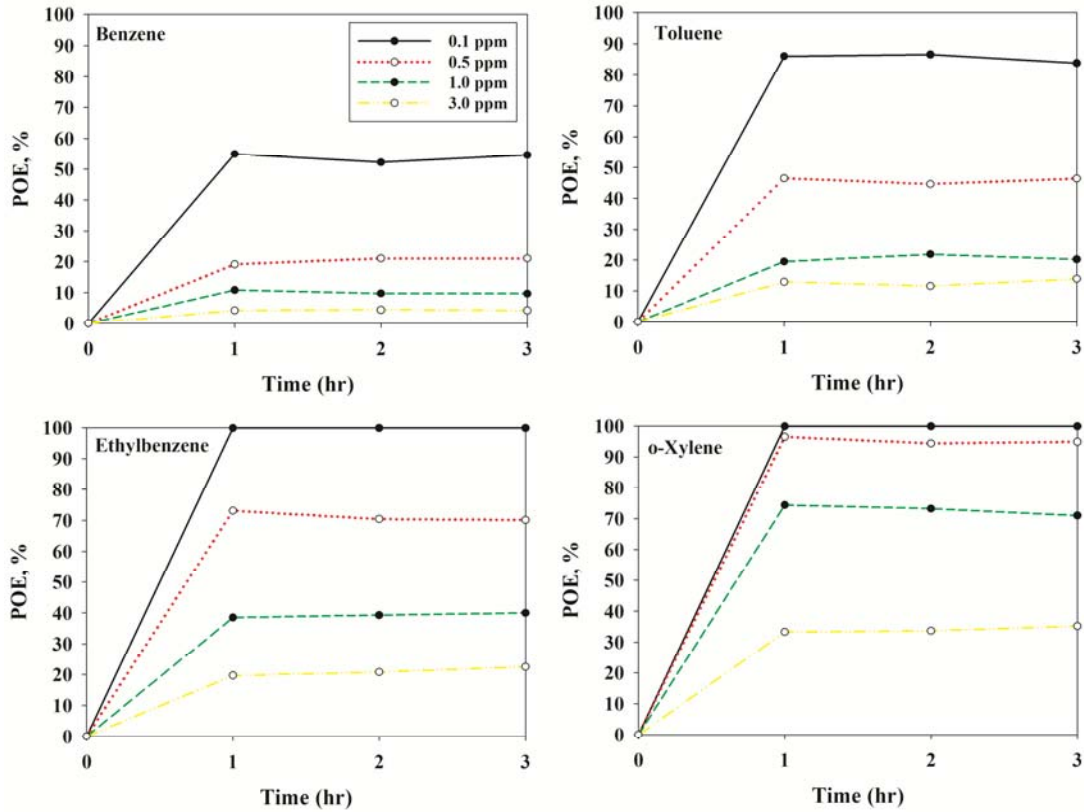


Fig. 7. Photocatalytic oxidation efficiencies (POE, %) of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene as determined using Cu₂O-TiO₂ according to input concentration (ppm).

상대습도는 45±5%로 설정하였다. 0.1 ppm에서 benzene은 평균 54%, toluene은 평균 86%, ethylbenzene과 o-xylene 평균 99%로 가장 높은 제어효율이 나타났으며, 3.0 ppm에서 benzene은 평균 4%, toluene은 평균 12%, ethylbenzene은 평균 21%, o-xylene은 평균 33%로 4가지 대표물질 모두 낮은 농도에서 제어효율이 높았으며 주입농도가 높아질수록 제어효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 유입 농도가 높을수록 다량의 유기화합물이 Cu₂O-TiO₂ 표면에 경쟁적으로 분포함에 따라 광반응 활성도가 저하되고, 흡착되지 않은 과잉의 유기오염물질이 배출됨으로써 제거효율이 낮아지는 것으로 사료된다(Henderson, 2011). Jeong et al.(2005)의 연구에서도 톨루엔의 유입 농도가 증가할수록 제거효율이 낮아

지는 결과를 보여 본 연구 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

대상오염물질의 반응기 내 유량별 제어효율 테스트는 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 L/min에서 실시하였고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이때 BTEX 주입농도는 0.1 ppm, 상대습도는 45±5%로 설정하였다. 1.0 L/min에서 benzene은 평균 54%, toluene은 평균 85%, ethylbenzene, o-xylene 평균 99%로 가장 높은 제어효율이 나타났으며, 4.0 L/min benzene은 평균 10%, toluene은 평균 30%, ethylbenzene은 평균 42%, o-xylene은 평균 52%로 가장 낮은 제어효율을 보였다. 이러한 결과는 유량이 높을수록 반응기 내부로 유입된 대상 오염물질의 대류 및 확산이 빠르게 진행되어 Cu₂O-TiO₂ 소재에 흡착 후

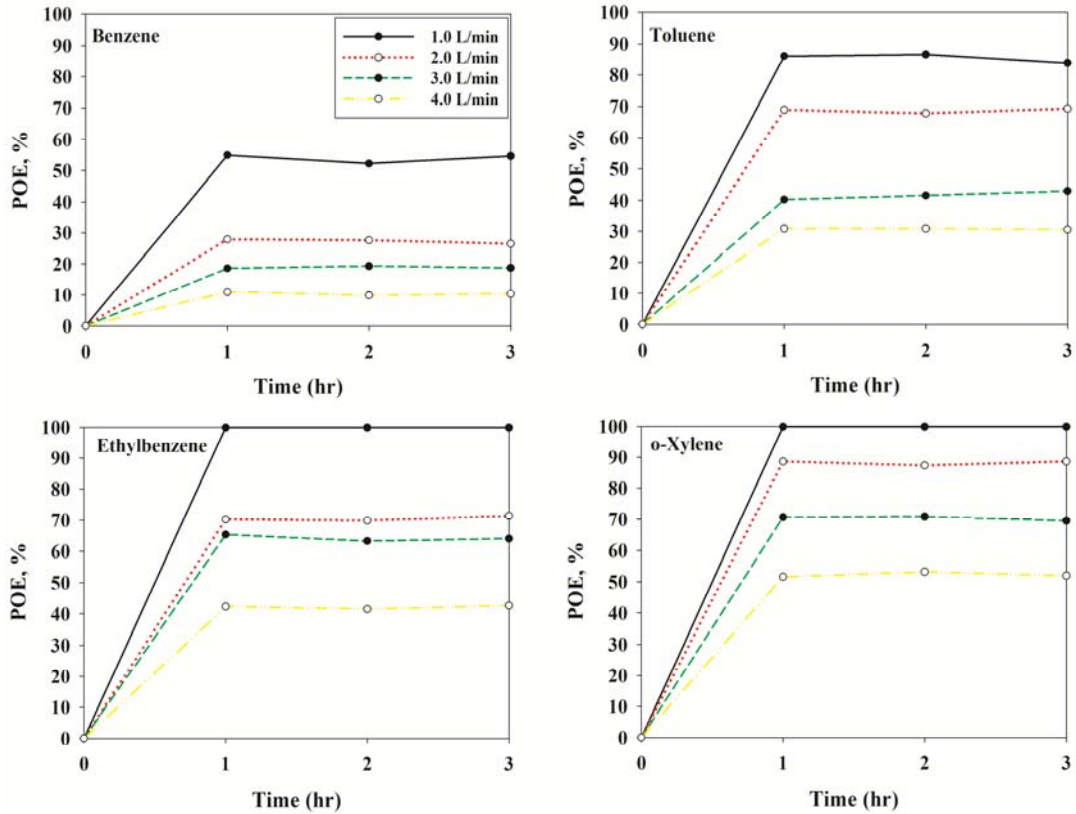


Fig. 8. Photocatalytic oxidation efficiencies (POE, %) of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene as determined using $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ according to flow rate (L/min).

탈착이 빨리 이루어지고(Gerven et al., 2007), 이와 함께 반응기 내부에서의 체류시간이 짧아짐에 따라 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 표면에서의 흡착과 광분해 반응에 필요한 시간이 충분히 제공되지 않음에 기인한 결과라 사료된다 (Yang et al., 2007; Lee et al., 2012).

대상오염물질의 반응기 내 상대습도별 제어효율 테스트는 20, 45, 70, 90%에서 실시하였고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이때 BTEX 주입농도는 0.1 ppm, 공기 유량은 1.0 L/min으로 설정하였다. 상대습도 45%일 경우 가장 높은 제어효율이 나타났고, 95%의 상대습도에서 가장 낮은 제어효율이 나타났다. 상대습도가 45%일 경우 benzene은 평균 53%, toluene은 평균 80%, ethylbenzene, o-xylene 평균 99%로 나타났으며, 95%

에서는 benzene은 평균 11%, toluene은 평균 53%, ethylbenzene은 평균 61%, o-xylene은 평균 76%의 제거율을 보여 상대습도 45%의 경우에서 효율이 가장 높았고, 95% 상대습도에서 효율이 가장 낮게 나타났다. 반응기 내부로 유입되는 공기 중의 물 분자는 OH 라디칼로 활성화되어 광촉매 표면에 흡착된 대상 오염물질을 분해시킨다. 하지만 상대습도가 지나치게 높은 공기가 유입될 경우 공기 내부의 다량의 물 분자가 $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ 에 먼저 흡착되고, 그로 인해 대상 오염물질의 흡착률이 낮아져 제거효율이 감소하게 된다(Zhao and Yang, 2003). 반면, 상대습도가 매우 낮은 공기가 유입될 경우 물 분자의 함량이 적어 OH 라디칼의 형성이 상대적으로 부족하게 됨으로써 대상 물질의 제거율이 낮아지게 된다

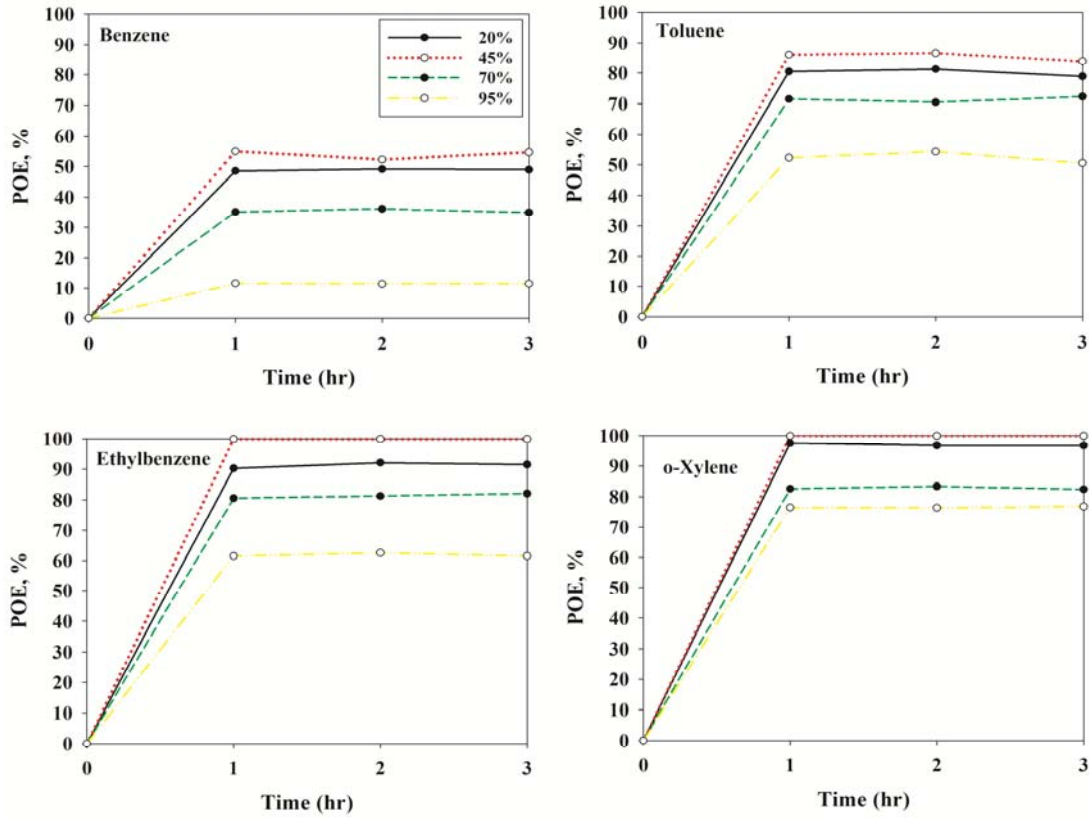


Fig. 9. Photocatalytic oxidation efficiencies (POE, %) of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene as determined using Cu₂O-TiO₂ according to relative humidity (%).

(Luo and Ollis, 1996; Jo et al., 2012).

4. 결론

본 연구에서는 초음파 합성법을 이용하여 p타입 반도체의 대표적 금속산화물인 Cu₂O를 n타입 TiO₂에 도핑함으로써 기존의 상업용 TiO₂의 단점인 자외선 조사 조건에서만 발생하는 광산화반응을 가시광선 영역으로 확대하고자 하였다. 합성된 Cu₂O-TiO₂의 특성분석 결과, 상업용 TiO₂에 비해 적색이동 현상이 나타남과 e⁻와 h⁺간 재결합률이 낮아짐을 확인하였고, SEM과 TEM 분석을 통해 상업용 TiO₂에 비해 전하이동이 쉽게 이루어지도록 합성되었음과 Cu₂O가 도핑됨에 따라 가시광선 조사 조건에서 광활성 반응을 예상할 수 있었다. 또한, BET

를 통한 합성된 TiO₂의 표면적이 상업용 TiO₂에 비해 커짐에 따라 흡착표면이 확장된 것도 확인할 수 있었다. 합성된 Cu₂O-TiO₂를 가시광선 조사 조건에서 대표물질 4개(benzene, toluene, ethylbenzene 및 o-xylene)에 대한 분해 효율을 확인한 결과, 상업용 TiO₂와 비도핑 합성 TiO₂보다 높은 제어효율이 나타났었고, 주입농도가 낮을수록 제어효율이 높게 나타났다. 또한 유량이 낮을수록 합성된 Cu₂O-TiO₂의 체류시간의 장기화로 제어효율이 높아지고, 상대습도가 45% 조건에서 많은 OH 라디칼형성으로 인해 가장 높은 제어효율이 나타난 것으로 확인되었다. 이러한 본 연구결과는 추후 Cu₂O 뿐만 아니라 다양한 금속산화물에 대한 광산화 활성화 반응을 점진적으로 향상시켜 유해오염물질을 다양한 조건에서 높은 효율로 제어할 수 있는 기초연구로 사료되며 추후 다

양한 환경적 응용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

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

REFERENCES

- Chen, J., Qiu, F., Xu, W., Cao, S., 2015, Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials, *Appl. Catal. A*, 495, 131-140.
- Fagan, R., McCormack, D. E., Dionysiou, D. D., Pillai, S. C., 2016, A Review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 42, 2-14.
- Flannigan, D. J., Suslick, K. S., 2005, Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation, *Nature*, 434, 52-55.
- Ghows, N., Entezari, M. H., 2012, Sono-synthesis of core-shell nanocrystal (CdS/TiO₂) without surfactant, *Ultrason. Sonochem.*, 19, 1070-1078.
- Henderson, M. A., 2011, A Surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, *Surf. Sci. Rep.*, 66(6), 185-297.
- Hosseini-Sarvari, M., Jafari, F., Mohajeri, A., Hassani, N., 2018, Cu₂O/TiO₂ nanoparticles as visible light photocatalysts concerning C(sp²)-P bond formation, *Catal. Sci. Technol.*, 8, 4044-4051.
- Huo, Y., Zhu, J., Li, G., Li, H., 2007, An Active La/TiO₂ photocatalyst prepared by ultrasonication-assisted -sol-gel method followed by treatment under supercritical conditions, *J. Mol. Catal. A*, 278(1-2), 237-243.
- Jeong, J., Sekiguchi, K., Lee, W., Sakamoto, K., 2005, Photodegradation of gaseous Volatile Organic Compounds (VOCs) using TiO₂ photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and watersoluble organic intermediates, *J. Photoch. Photobio. A*, 169(3), 279-287.
- Jo, W. K., Kang, H. J., Kim, K. H., 2012, Application of Light-emitting-diodes to annular-type photocatalytic reactor for removal of indoor-level benzene and toluene, *J. Environ. Sci.*, 21(5), 563-572.
- 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, *Mater. Res. Bull.*, 94, 313-321.
- Lee, J. Y., Jo, W. K., 2012, Control of methyl tertiary-butyl ether via carbon-doped photocatalysts under visible -Light irradiation, *Environ. Eng. Res.*, 17(4), 179-184.
- Li, D., Chien, C., Deora, S., Chang, P., Moulin, E., Lu, J. G., 2011, Prototype of a scalable core-shell Cu₂O/TiO₂ solar cell, *Chem. Phys. Lett.*, 501, 446-450.
- Lin, X., Zhou, R., Zhang, J., Sheng, X., 2010, Preparation and photocatalytic activity of Cu₂O nanoparticles, *Mater. Sci.-Pol.*, 28, 504-511.
- Luo, Y., Ollis, D. F., 1996, Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity, *J. Catal.*, 163, 1-11.
- Ochiai, T., Fujishima, A., 2012, Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification, *J. Photochem. Photobiol. C*, 13, 247-262.
- Robert, D., 2007, Photosensitization of TiO₂ by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications, *Catal. Today*, 122, 20-26.
- Senevirathna, M. K. I., Pitagala, P. K. D. P., Tennakone, K., 2005, Water photoreduction with Cu₂O quantum dots on TiO₂ nano-particles, *J. Photochem. Photociol. A: Chem.*, 171, 257-259.
- Singh, R., Pal, B., 2013, Study of excited charge carrier's lifetime for the observed photoluminescence and photocatalytic activity of CdS nanostructures of different shapes, *J. Mole. Catal. A*, 371, 77-85.
- Yang, R., Zhang, Y., Xu, Q., Mo, J., 2007, A mass transfer method for measuring the reaction coefficients of a photocatalyst, *Atmos. Environ.*, 41, 1221-1229.
- Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A., 2007, A Review of intensification of photocatalytic processes, *Chem. Eng. Process*, 46, 781-789.
- Xia, J., Jiang, D., Chen, M., Li, D., Zhu, J., Lu, X., Yan, C., 2010, Preparation and characterization of monodisperse Ce-doped TiO₂ microspheres with visible light photocatalytic activity, *Colloids Surf. A*,

372, 107-114.

Zhao, J., Yang, X., 2003, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, Build. Environ, 38, 645-654.

-
- 신승호, 대구보건대학교 환경보건과 교수
ssh037@naver.com

-
- 최정학, 부산가톨릭대학교 환경공학과 교수
jhchoi@cup.ac.kr
 - 김지훈, 대구보건대학교 환경보건과 교수
jhkim@dhc.ac.kr
 - 이준엽, ㈜캠토피아 생활환경연구센터 책임연구원
jlee@chemtopia.net