

ORIGINAL ARTICLE

초음파 합성 적용 Cu₂O/TiO₂ 이종접합 소재의 특성 및 활성화도 평가에 관한 연구

최정학 · 이준엽^{1)*}

부산가톨릭대학교 환경공학과, ¹⁾㈜시드파트원

Study on the Photocatalytic Characteristic and Activity of Cu₂O/TiO₂ Heterojunction Prepared by Ultrasonification

Jeong-Hak Choi, Joon Yeob Lee^{1)*}

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

¹⁾SEEDPARTONE Inc., Seoul 07599, Korea

Abstract

In the current study, a Cu₂O/TiO₂ photoinduced nanocomposite materials prepared by ultrasonification method was evaluated the photocatalytic oxidation efficiency of volatile organic compounds (BTEX) under visible-light irradiation. The results of XRD confirmed the successful preparation of photoinduced nanocomposite materials. However, diffraction peaks belonging to TiO₂ were not confirmed for the Cu₂O/TiO₂. The possible reason for the absence of Cu₂O peak is their low content and small particle size. The result of uv-vis spectra exhibited that the fabricated Cu₂O/TiO₂ can be activated under visible light irradiation. The FE-SEM/EDS and TEM showed the formation of synthesized nanocomposites and componential 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 undoped TiO₂. According to light sources, the average oxidation efficiencies for BTEX by Cu₂OT-0.5 were exhibited in the order of 8 W day light > violet LEDs > white LEDs. However, the photocatalytic oxidation efficiencies normalized to supplied electric power were calculated to be in the following order of violet LEDs > white LEDs > 8 W day light, indicating that the LEDs could be a much more energy efficient light source for the photo-oxidation of gaseous BTEX using Cu₂O/TiO₂.

Key words : Cu₂O/TiO₂, Ultrasonification, Photocatalytic oxidation efficiency, Visible-light, LEDs

1. 서론

방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbon)는 종종 실내·외 환경에서 고농도로 검출되며, 노출 시 건강상 위험(health hazards)으로 인해 현대인들에게 큰 관심의 대상

이 되고 있다. 이들 물질의 주된 인위적 발생원으로는 자동차, 산업체, 그리고 석유 및 용제공정 등이 있으며, 대기 중으로 배출된 오염물질은 건물로 침투하여 실내농도를 높일 수 있는 것으로 보고되고 있다(Leuchner and Rappenglück, 2010). 또한, 방향족 탄화수소는 실내

Received 27 November, 2020; Revised 16 December, 2020;

Accepted 22 December, 2020

*Corresponding author: Joon Yeob Lee, SEEDPARTONE Inc., Seoul 07599, Korea

Phone : +82-2-850-2788

E-mail : seedpartone@seedpartone.com

© 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.

발생원으로부터 배출될 수 있으며, 주요 실내 발생원으로는 실내작업, 가구, 그리고 건축마감재 등을 들 수 있다 (Shin and Jo, 2012). 선행 연구에 따르면, 이러한 실내외 오염발생원이 도시지역 대기 중 오염물질 농도보다 높은 실내 농도를 야기할 수 있는 것으로 보고하고 있으며 (Shin and Jo, 2012), 실내에 존재하는 고농도의 방향족 탄화수소는 일상생활의 대부분을 실내에서 보내는 현대인에게 눈자극, 현기증, 두통 및 메스꺼움 등의 빌딩증후군(Sick Building Syndrome, SBS) 증상을 유발할 수 있는 것으로 보고하고 있다(Billionert et al., 2011).

이에 방향족 탄화수소 오염물질에 의한 건강상의 위험을 낮추기 위해 대상 오염물질의 실내농도 제어 연구가 활발히 진행되고 있으며, 최근 이산화티타늄(TiO_2) 기반 광반응 나노소재를 활용한 다양한 환경오염물질 정화 기술들이 각광받고 있다(Schneider et al., 2014). 기존 가스상 오염물질의 처리기술로 많이 적용되어온 흡착/분리 공정과 달리, 광촉매 공정은 하이드록실 라디칼(hydroxyl radical)과 슈퍼 옥사이드(super oxide)에 의해 촉진되는 산화반응을 통해 다양한 유기오염물질을 이산화탄소(CO_2)와 물(H_2O)과 같은 무해한 물질로 전환할 수 있는 효율적인 처리 공정이다. 그러나 TiO_2 광촉매 적용 시, 광자유도 전자(electron, e^-)와 정공(hole, h^+)간 높은 재결합률과 넓은 밴드-갭(~ 3.2 eV, rutile와 anatase)으로 인한 낮은 양자수율(low quantum yield)로 인해 환경적 응용에 한계성을 보이는 단점이 있다. 이에 많은 연구자들이 TiO_2 입자에 전이금속(transition metals) 또는 금속산화물(metal oxides)을 함침(impregnation)시켜 순수 TiO_2 적용 시의 단점을 극복하고자 하였으며, 실제로 TiO_2 에 전이금속과 금속산화물을 함침시킴으로써 순수 TiO_2 가 가지는 전자와 정공간의 높은 재결합률과 넓은 밴드-갭의 단점이 개선되었으며, 광반응 나노소재로서의 성능이 크게 향상된 결과를 보였다(Kment et al., 2010; Nakata et al., 2012). 산화구리(Cu_2O)는 대표적인 p형 반도체로 비독성, 좁은 밴드갭($E_g=1.9-2.2$ eV), 경제성 등과 함께 촉매활성도가 높아 n형 반도체인 TiO_2 와의 결합에 있어 매우 유리한 후보 물질로 각광받고 있다(Liu et al., 2015). Cu_2O-TiO_2 광양극(photoanode)의 활발한 광활성을 일으키기 위해서는 전하분리와 전하이동의 촉진을 위한 큰 계면적(large interfacial area)의 헤테로 나노구조 설계가 필요한데,

Cu_2O 의 얇은 층과 배향된 나노구조는 전하수송 속도를 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 Cu_2O 의 높은 표면밀도는 가시광선 흡수를 향상시킬 수 있다.

Robert et al.(2007)은 광반응 나노소재의 표면특성, 형태와 크기, 그리고 전하전송 효율(charge transfer efficiency)과 같은 인자들이 광활성도에 미치는 영향이 큰 것으로 보고하였으며, 나노복합소재의 합성법에 따라 소재의 특성이 변하기 때문에 합성방법의 중요성을 함께 주장하였다.

광반응 나노소재를 합성하는 대표적인 방법으로는 sol-gel synthesis, hydrothermal synthesis, solvothermal synthesis, ultrasonic-assisted synthesis (ultrasonification) 등이 있다. 이들 합성방법 중 초음파 합성법 (ultrasonification)은 국소적인 극한의 공동화 현상인 마이크로 버블의 형성과 파괴의 연속적인 과정에서 발생하는 826 kg/cm²의 압력과 $4,726^\circ C$ 의 온도 환경을 이용하여 나노소재를 합성하는 방법으로 최근 많은 연구자들에 의해 활용되고 있다(Flannigan and Suslick, 2005). 초음파를 이용한 합성법은 빠른 체적가열, 반응속도의 증가 및 반응시간 단축, 선택적 반응 향상, 에너지 절감 등의 장점을 보이고 있으며, 대부분의 초음파 조사조건에서의 합성은 소량의 용매를 사용하고 에너지를 덜 소비하는 환경친화적 합성법으로서 응용분야가 빠르게 성장하고 있는 유망기술로 각광받고 있다(Zang et al., 2010 and Zbancioc et al., 2012).

이에 본 연구에서는 단순 초음파 합성법을 적용한 Cu_2O/TiO_2 광반응 복합 나노소재를 제조하여 소재의 표면특성 분석과 함께 대표적인 휘발성 유기화합물인 benzene, toluene, ethylbenzene 및 o-xylene (BTEX)에 대한 가시광 조사 조건에서의 광분해 효율을 알아보고자 하였다. 또한, 광원별 대상 오염물질에 대한 분해효율을 평가하기 위해 저에너지 고효율성을 가지는 것으로 알려져 있는 발광다이오드(Light Emitting Diodes, LEDs)를 광원으로 적용하여 BTEX의 제거율을 비교 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 소재 합성

본 연구에서는 probe-type의 초음파기를 이용하여

광반응 복합 나노소재인 Cu₂O/TiO₂를 Cu₂O 함량별 (0.25, 0.5, 1.0, 1.25, 1.5 wt%)로 제조하였다. 계면활성제 P123 (Sigma Aldrich) 0.5 g과 0.06 g Cu₂O의 전구물질인 copper (II) acetate monohydrate (Sigma Aldrich)를 200 mL 비이커에 첨가한 후, 초순수 100 mL를 첨가하여 교반기를 이용하여 약 10분간 강하게 교반하였다. 여기에 TiO₂의 전구물질인 titanium IV isopropoxide (TTIP, Sigma Aldrich) 25 mL를 천천히 첨가하면서, 동시에 probe-type의 초음파기(VCX750, Sonic & Materials, USA)를 작동하여 60분 간 초음파 처리 후 24시간 실온상태에서 aging 하였다. Aging 후 최종 광반응 복합 나노소재를 얻기 위해 원심분리기 (10,000 rpm, 5분)를 이용하여 합성된 파우더를 분리하였다. 상등액과 분리된 합성 파우더를 비이커에 옮겨 담은 후 전기건조오븐(80°C 조건)에서 12시간 건조시키고, 회화로(400°C 조건)에서 1시간 동안 소성한 후 최종 광반응 복합 나노소재인 Cu₂O/TiO₂를 획득하였다. 이때 undoped TiO₂는 Cu₂O 전구물질을 제외한 같은 방법으로 제조되었다. 합성된 소재는 TiO₂에 도핑된 Cu₂O의 함량에 따라 Cu₂O-TiO₂-0.25, 0.5, 1.0, 1.25, 1.5로 나타내었다.

2.2. 소재 특성 분석

합성된 광반응 복합 나노소재인 Cu₂O/TiO₂의 표면특성을 다음과 같이 분석하였다. Cu₂O/TiO₂의 결정상태 분석을 위해 XRD (X-ray diffraction, Rigaku D/Max-2500)를 사용하였고, 가시광 흡수에 따른 적색이동(red shift) 현상을 확인하기 위해 uv-vis spectra (Varian CARY 5G)를 사용하였다. FE-SEM/EDX (Field Emission Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray spectroscopy, HITACHI)와 TEM (Transmission Electron Microscope, HITACHI) 분석은 합성된 Cu₂O/TiO₂의 형태적인 특성뿐만 아니라 도핑된 성분을 분석하기 위해 사용되었으며, PL (photoluminescence emission spectroscopy, Acton Research SpectraPro 2150i)분석기를 이용하여 합성된 소재의 광여기 전자(e⁻)와 정공(h⁺) 간 재결합률을 확인하였다.

2.3. 광반응 나노소재 활성화 시험

Fig. 1에서는 본 시험을 위한 광반응 나노소재 적용 시스템을 나타내고 있다. 광반응 복합 나노소재의 활성화

시험을 위하여 제조된 Cu₂O/TiO₂를 투명 원형 반응기(pyrex)에 코팅한 후 BTEX에 대한 Cu₂O 함량별 분해 효율 시험을 수행하였다. 원형반응기(volume=133 cm³) 내부에 광원을 적용할 수 있도록 빈 공간을 두었다. 가시광원으로 8-W daylight ($\lambda=400-700$ nm)를 광반응 복합 나노소재로 코팅된 원형반응기 내부에 적용한 후, 원형반응기 외부에 알루미늄 재질의 호일로 감싸 내부 광원 손실과 외부 광원을 차단하여 광반응 복합 나노소재 활성화 시스템을 구축하였다. 대상 오염물질인 BTEX는 마이크로 실린지펌프(KDS210, KD Scientific)를 사용하여 1차 혼합조(mixing chamber)에 직접 주입한 후 건식 및 습식공기와 혼합하고, 2차 완충조(buffering chamber)에서 대표 실험조건인 대상 오염물질의 농도, 상대습도 및 유량을 결정한 후 코팅된 원형반응기 내부를 연속적으로 흐르게 하였다. 이때 광반응 복합 나노소재의 활성화 시험은 주입 공기유량 1,000 mL/min을 대표 유량으로 설정하였고, 주입 농도는 100 ppb, 상대습도는 45±5%의 조건에서 8 W daylight를 광원으로 적용하여 함량별 Cu₂O/TiO₂ 광반응 복합 나노소재의 촉매 활성화 시험을 수행하였다. 이후 대표 Cu₂O/TiO₂를 선정하여 광원별(0.32 W Violet; White LEDs) BTEX 분해효율을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광반응 나노소재 특성 평가

합성된 광반응 복합 나노소재의 결정구조를 파악하기 위해 XRD를 활용하였다. Fig. 2의 XRD 회절패턴 결과를 보면 undoped TiO₂는 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.8°, 55.0°, 62.7°의 2theta에서 주요 회절피크가 나타났으며, (101), (004), (200), (105), (211), (204) 피크는 TiO₂의 전형적인 anatase 표준 XRD 패턴(JCPDS #21-1272)과 일치하는 것으로 확인되었다. 또한 주요 XRD 피크와 함께 rutile과 brookite 결정상과 관련된 2개의 추가적인 저강도 피크로 구성된 것을 확인할 수 있었다. 함량별 Cu₂O/TiO₂ 광반응 복합 나노소재의 경우 전반적으로 undoped TiO₂와 유사한 XRD 회절패턴을 보이고 있는데, 특이한 점은 undoped TiO₂보다 주요 anatase 피크의 강도가 다소 낮으면서 넓은 회절패턴을 나타내고 있다. 이는 광반응 복합 나노소재 결정상의 공핍결정화와

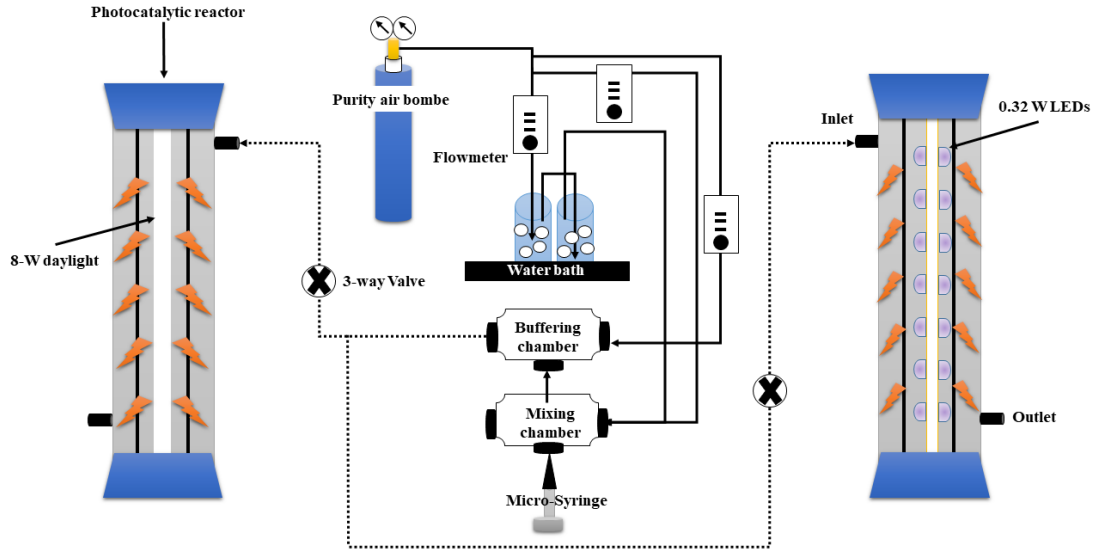


Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic oxidation system.

결정상의 크기 감소로 인해 나타나는 현상으로 사료된다 (Xia et al., 2010). XRD 회절패턴에서 Cu_2O 의 결정상은 확인할 수 없었다. 이는 도핑된 Cu_2O 의 함량이 낮아 검출되지 않는 것으로 판단되며, 추가적인 소재분석 (FE-SEM/EDX)을 통해 Cu_2O 의 존재 여부를 확인할 수 있을 것으로 판단된다.

이에 uv-vis DRS 파장 범위를 200~800 nm로 설정하여 자외선 (UV-B)~가시광선 영역에서의 undoped TiO_2 와 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 의 흡광도 분석 결과를 fig. 3에 나타내었다. Uv-vis DRS 결과로부터 아래의 식 (1)을 이용하여 합성된 광반응 복합 나노소재의 밴드갭 에너지(E_g)를 쉽게 추정할 수 있다.

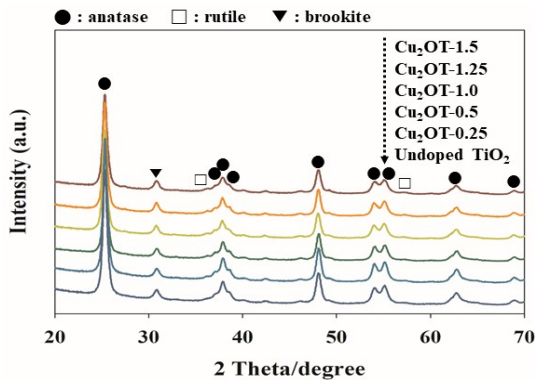


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of undoped TiO_2 , $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ (0.25, 0.5, 1.0, 1.25, and 1.5).

광반응 나노소재는 빛을 흡수하는 능력에 따라 광전하 생성 정도와 활성도가 달라지는 것으로 알려져 있다.

$$E_g = 1240/\lambda \quad (1)$$

여기서 λ 는 파장(nm)을 나타낸다. 제조된 undoped TiO_2 의 파장(sharp absorbance edge)은 400 nm로 위의 식을 통해 3.1 eV의 밴드갭 에너지를 확인할 수 있으며, 이는 TiO_2 가 가지는 고유한 밴드갭 에너지(3.2 eV)와 잘 일치하는 것으로 확인되었다(Jo et al., 2020). 합성된 함량별 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 의 경우 undoped TiO_2 와 유사한 흡광 패턴을 나타내고 있지만, Cu_2O 가 도핑된 모든 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ($E_g=3.0-2.9$ eV)는 가시광선 영역에서 undoped TiO_2 보다 상대적으로 높은 광흡수율과 Cu_2O 함량 증가에 따른 흡광도 증가 양상을 보였으며, 자외선 영역에서 적색이동(red shift)을 보이고 있다. 이러한 적색이동은 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 합성물의 구성요소 사이에 헤테로 접합이 생성되었기 때문인 것으로 사료되며(Wang et al., 2017),

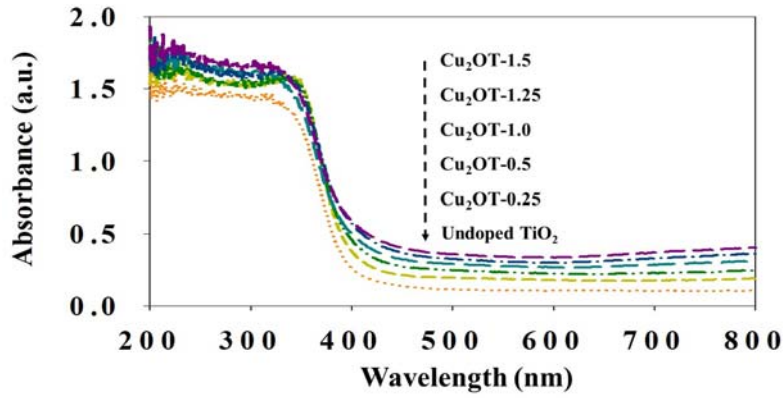


Fig. 3. Uv-visible spectra of undoped TiO₂, Cu₂OT-0.25, 0.5, 1.0, 1.25, and 1.5.

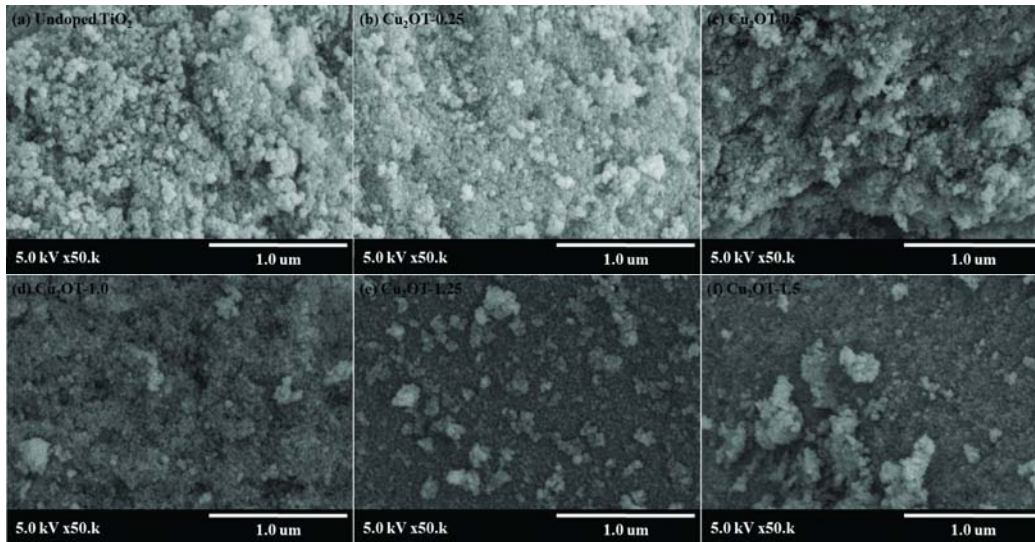


Fig. 4. Scanning electron microscopy images of undoped TiO₂, Cu₂OT-0.25, 0.5, 1.0, 1.25, and 1.5.

이는 가시광 조사조건에서 Cu₂O/TiO₂의 광반응 활성화도가 undoped TiO₂보다 높게 나타날 수 있음을 보여주는 결과이다.

합성된 광반응 복합 나노소재의 형태 확인을 위한 FE-SEM 이미지를 Fig. 4에 나타내었다. 합성된 모든 undoped TiO₂와 함량별 Cu₂O/TiO₂ 소재는 응집현상이 크게 나타나지 않은 구형에 가까운 입자의 형태를 보이고 있다. Cu₂O/TiO₂ 광반응 복합 나노소재에서 Cu₂O의 함침 여부를 확인하기 위하여 EDX 분석을 수행하고 그

결과를 Fig. 5에 나타내었다. EDX 분석 결과로부터 Cu₂O/TiO₂ 소재는 Ti, O, Cu 원소로 구성되어 있음을 확인할 수 있었으며, Cu₂O의 함량이 증가할수록 Cu 원소의 피크가 강하게 나타남을 알 수 있었다. 합성된 소재의 세부적인 형태 및 크기를 확인하기 위해 HRTEM을 이용하여 분석하였으며, 그 결과 이미지를 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 상용 P25 TiO₂의 경우 입자의 크기가 30 nm 이상인 것으로 알려져 있지만, 본 연구에서 초음파 합성법을 이용하여 제조된 undoped TiO₂와 함량별

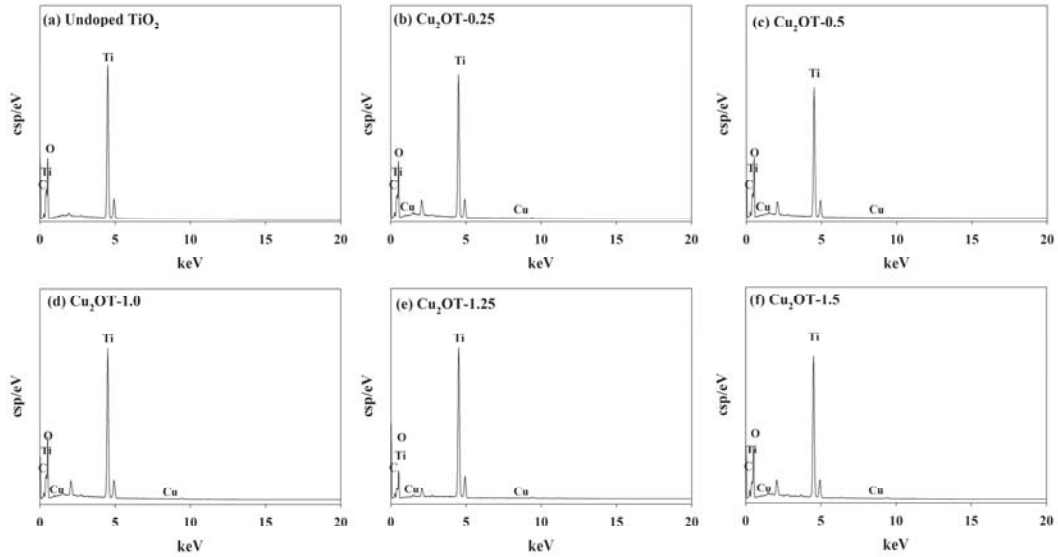


Fig. 5. Energy dispersive X-ray spectra of undoped TiO₂, Cu₂O/TiO₂-0.25, 0.5, 1.0, 1.25, and 1.5.

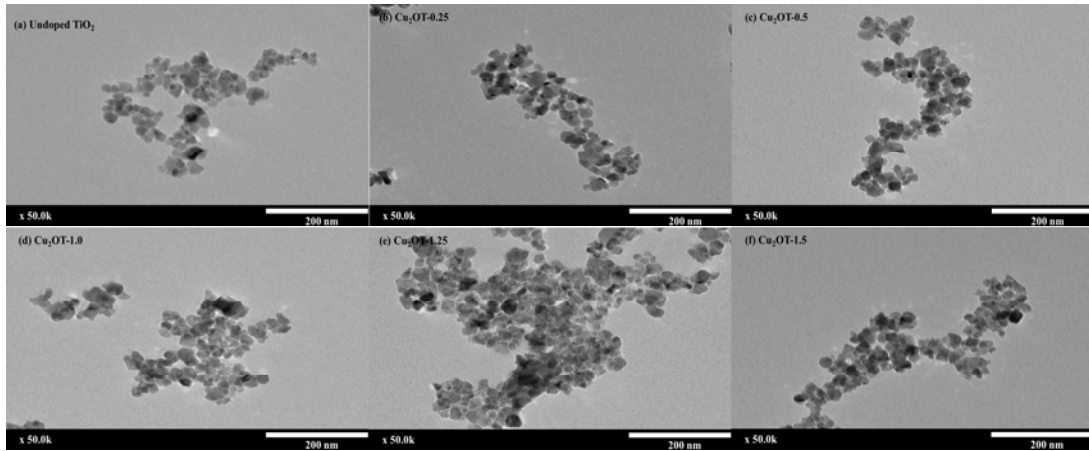


Fig. 6. Transmission electron microscopy images of undoped TiO₂, Cu₂O/TiO₂-0.25, 0.5, 1.0, 1.25, and 1.5.

Cu₂O/TiO₂의 경우 개별 입자의 크기가 20 nm 이하의 크기로 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

3.2. 광반응 나노소재 활성도 평가

초음파 합성법을 통해 제조된 undoped TiO₂와 Cu₂O 함량별 Cu₂O/TiO₂ 광반응 복합 나노소재(Cu₂O/TiO₂-0.25, 0.5, 1.0, 1.25, 1.5)의 BTEX에 대한 광촉매 분해능 시

험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 공기유량 1,000 mL/min, BTEX 주입 농도 100 ppb, 상대습도 45±5%의 대표조건에서 8 W daylight를 3시간 동안 조사한 결과, undoped TiO₂의 BTEX에 대한 분해효율은 3시간 평균 각각 2.9%, 18.5%, 29.3%, 43.5%로 나타났다. 한편 Cu₂O/TiO₂-0.25의 BTEX 분해효율은 각각 33.7%, 74.1%, 89.1%, 97.3%였으며, Cu₂O/TiO₂-0.5의 경우는 각각

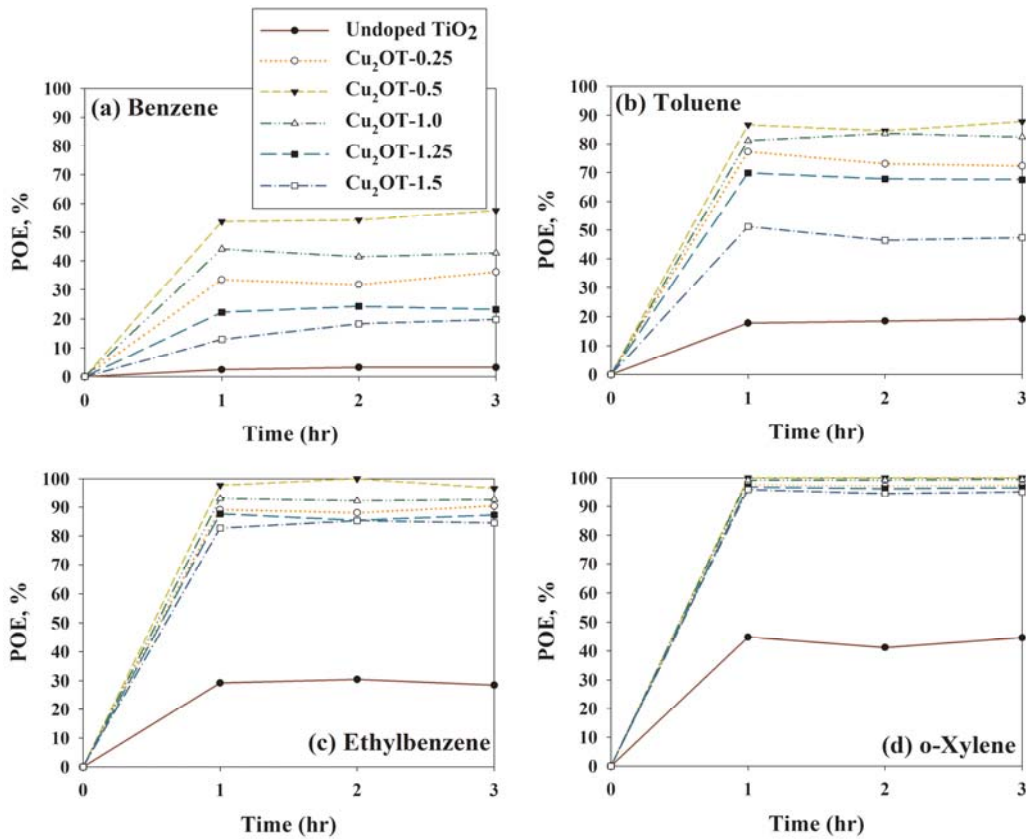


Fig. 7. Photocatalytic oxidation efficiencies (POE, %) of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene as determined using undoped TiO₂, Cu₂OT-0.25, 0.5, 1.0, 1.25, and 1.5.

55.1%, 86.3%, 98.1%, 100%, Cu₂OT-1.0의 경우는 각각 42.7%, 82.4%, 92.6%, 99.2%, Cu₂OT-1.25의 경우는 각각 23.2%, 68.3%, 86.7%, 96.5%, Cu₂OT-1.5의 경우는 각각 16.9%, 48.2%, 84.1%, 95.1%로 나타나 Cu₂O/TiO₂의 BTEX 광분해 효율이 undoped TiO₂보다 월등히 우수한 결과를 보였으며, 특히 ethylbenzene과 o-xylene에 있어서 분해효율 향상이 현저하게 나타났다. 함량별 Cu₂O/TiO₂ 광반응 복합 나노소재의 BTEX에 대한 분해효율은 Cu₂OT-0.5 > Cu₂OT-1.0 > Cu₂OT-0.25 > Cu₂OT-1.25 > Cu₂OT-1.5 순으로 나타나 Cu₂OT-0.5에서의 분해효율이 가장 높았으며, Cu₂O의 함량과 분해효율이 비례하는 결과를 보이지 않았다. 하지만 상기 결과는 Fig. 8에 나타난 PL emission 강도의 순서와 일치하는 것으로 확인되었다. 이는 합성 Cu₂OT-0.5 복합소

재의 적색이동이 Cu₂OT-1.0, 1.25, 1.5보다 작고 밴드갭 역시 더 넓게 나타났지만, 낮은 PL emission 강도로 인해 광반응 나노소재에서 발생된 전자와 정공 간 재결합률이 상대적으로 낮아 대상 오염물질에 대한 산화분해 활성이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다(Lee et al., 2019). 따라서, 본 연구에서 합성된 광반응 복합 나노소재의 광반응성은 적색이동과 밴드갭보다 전자와 정공간의 재결합률에 의한 영향을 더 크게 받는 것으로 사료된다.

8 W daylight 조사 조건에서 BTEX에 대한 분해효율이 가장 높았던 Cu₂OT-0.5를 대표소재로 선정하여 3가지 유형의 광원에 따른 BTEX 분해효율을 평가하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 광원으로는 8 W daylight를 포함하여 0.32 W Violet, White LEDs를 사용하였다.

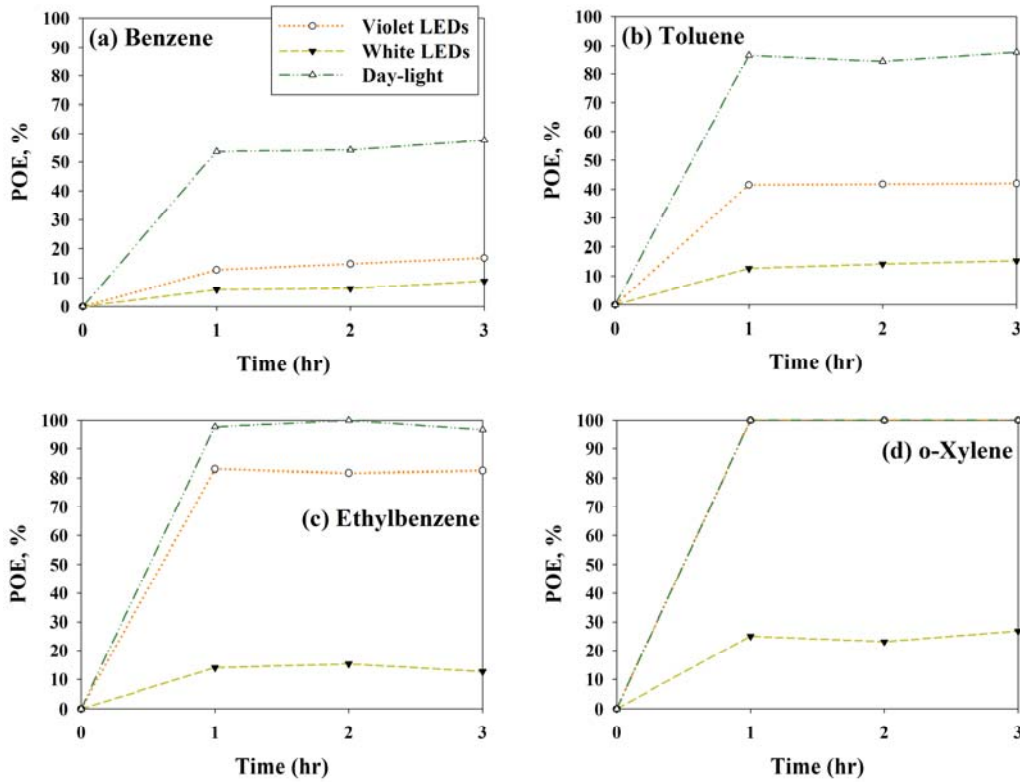


Fig. 8. Photocatalytic oxidation efficiencies (POE, %) of benzene, toluene, ethylbenzene, and o-xylene with Cu₂OT-0.5 according to light sources.

Cu₂OT-0.5 소재의 광원별 BTEX에 대한 평균 분해효율은 8 W daylight 조사 하에서 각각 55.1%, 86.3%, 98.1%, 100%였고, Violet LEDs의 경우에는 각각 14.8%, 41.7%, 82.3%, 100%, White LEDs에서는 각각 7.0%, 14.0%, 14.0%, 24.9%의 분해효율을 보였다. 상기 결과에서 광원별 BTEX에 대한 분해효율은 8 W daylight > Violet LEDs > White LEDs 순으로 나타나, 8 W daylight가 2가지 LEDs 광원에서보다 높은 분해효율을 나타내었다. 하지만 사용된 광원의 전력량 차이가 큰 점을 고려할 때, 단위 전력량 당 효율 평가가 필요하다. 이에 전력량 대비 광촉매 산화분해 효율 즉, 분해효율(%) / 전력량(W)을 산정하여 비교해 보면, 8 W daylight의 경우 BTEX 각각에 대해 0.06%/W, 0.10%/W, 0.12%/W, 0.12%/W의 단위 전력량 당 분해효율을 보였고, Violet LEDs의 경우는 각각 0.46%/W, 1.30%/W,

2.57%/W, 3.12%/W, White LEDs에서는 0.21%/W, 0.43%/W, 0.43%/W, 0.77%/W로 나타났다. 상기 결과로부터 BTEX에 대한 분해효율에 있어서는 8 W daylight가 LEDs보다 우수한 광원이지만, 경제성과 에너지 효율성 측면을 함께 고려한다면 0.32 W LEDs가 훨씬 효과적인 광원임을 확인할 수 있었다.

광반응에서 광여기 전자(e⁻)와 정공(h⁺) 간 재결합률을 확인하기 위해 PL emission을 분석하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 각 합성 소재들의 PL emission spectra를 비교해 보면, undoped TiO₂ 및 Cu₂O 함량 (0.25, 0.5, 1.0, 1.25, 1.5 wt%) 별 Cu₂O/TiO₂ 소재의 PL emission 패턴은 유사하지만 emission 강도에서는 undoped TiO₂에 비해 Cu₂O가 도핑된 Cu₂O/TiO₂ 소재들에서 PL emission 강도가 전반적으로 낮은 것을 확인할 수 있다. PL emission 강도는 전자와 정공 간의 재결합

를 나타내므로(Lee and Jo, 2017), 상기 결과는 Cu₂O/TiO₂ 소재에서 광유도 전하(photoinduced charge)의 재결합률이 낮고 Cu₂O와 TiO₂ 간의 전하이동(charge transfer)이 undoped TiO₂ 보다 활발히 일어남을 의미한다. TiO₂ 구조에 Cu₂O 나노입자가 도핑되면서 PL emission 강도가 감소하는 것은 Cu₂O가 광생성 전하(photogenerated charge)의 분리를 용이하게 하는 것으로 판단된다(Ding et al., 2016). Cu₂O 함량에 따른 PL emission 강도는 Cu₂OT-1.5 > Cu₂OT-1.25 > Cu₂OT-0.25 > Cu₂OT-1.0 > Cu₂OT-0.5의 순으로 나타나 Cu₂OT-0.5에서의 PL emission 강도가 가장 낮게 나타났으며, 이는 함량별 Cu₂O/TiO₂ 소재의 BTEX 분해효율 순서와 일치하는 결과를 보였다. Cu₂OT-1.5와 Cu₂OT-1.25의 경우에서 PL emission 강도가 높게 나타나고, BTEX에 대한 분해효율이 상대적으로 낮게 나타났다. 이러한 결과에 대한 가능성으로 TiO₂에 도핑된 Cu₂O의 광촉매 활성을 촉진할 수 있는 적정 함량을 초과하게 되어 Cu₂O가 전하운반체(charge carrier)에 대한 즉, 전자와 정공간 재결합률의 중심적 기능을 하게 되었기 때문으로 사료된다(Lee et al., 2017). 상기 결과로부터 본 연구에서 합성된 광반응 복합 나노소재의 광반응 활성화도는 전자와 정공 간의 재결합률에 가장 크게 의존함을 알 수 있었다.

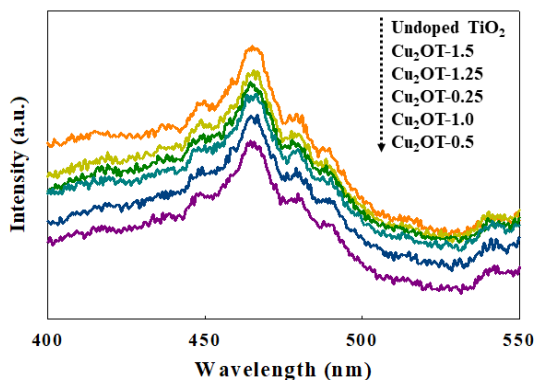


Fig. 9. Photoluminescence emission spectra of undoped TiO₂, Cu₂OT-0.25, 0.5, 1.0, 1.25, and 1.5.

4. 결론

본 연구에서는 초음파 합성법을 이용하여 p형 반도체

인 Cu₂O를 함량별로 n형 반도체인 TiO₂에 도핑하여 Cu₂O/TiO₂ 광반응 복합 나노소재를 제조하고, 가시광 및 LEDs 조사 하에서 실내공기오염 농도 수준의 BTEX에 대한 분해효율을 평가하였다. 제조된 Cu₂O/TiO₂ 소재는 undoped TiO₂에 비해 적색이동 현상이 나타났으며, Cu₂O가 도핑됨으로써 전자와 정공 간 재결합률이 undoped TiO₂보다 낮아짐을 확인할 수 있었다. 가시광 조사 하에서 Cu₂O/TiO₂의 BTEX 광분해 효율이 undoped TiO₂보다 월등히 우수한 결과를 보였으며, ethylbenzene과 o-xylene에 대한 분해효율 향상이 현저하게 나타났다. 함량별 Cu₂O/TiO₂ 소재 중 Cu₂OT-0.5의 전자와 정공 간 재결합률이 가장 낮게 나타났으며, BTEX 분해효율 또한 가장 우수한 결과를 보여 본 연구에서 최적의 Cu₂O 함량 조건은 0.5 wt%였다. 특히, Cu₂O 함량에 따른 BTEX 분해효율이 PL emission 강도와 일치하는 것으로 나타나 본 연구에서 제조된 광반응 복합 나노소재의 광반응 활성화도는 전자와 정공 간의 재결합률에 가장 크게 영향을 받는 것으로 확인되었다. 광원에 따른 BTEX의 분해효율에 있어서는 8 W daylight가 LEDs보다 우수한 결과를 보였지만, 경제성과 에너지 효율성 측면을 고려할 때 0.32 W LEDs가 보다 효과적인 광원임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

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

REFERENCES

- Billionnet, C., Gay, E., Kirchnet, S., Leynaert, B., Annesi-Maesano, I., 2011, Quantitative assessments of indoor air pollution and respiratory health in a population-based sample of french dwellings, Environ. Res., 111, 425-434.
- Chen, J., Qiu, F., Xu, W., Cao, S., 2015, Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials, Appl. Cata. A, 495, 131-140.
- Ding, Q., Chen, S., Chen, D., Liang, J., Liu, C., 2016, Preparation and photocatalytic property of Cu₂O-TiO₂ compositenanotube arrays film by the anodic oxidation,

- Surf. Interfaces, 4, 35-41.
- Jo, W. K., Moru, S., Tonda, S., 2020, Magnetically responsive SnFe₂O₄/g-C₃N₄ hybrid photocatalysts with remarkable visible-light-induced performance for degradation of environmentally hazardous substances and sustainable hydrogen production, *Appl. Surf. Sci.*, 506, 144939.
- Kment, S., Kmentova, H., Kluson, P., Krysa, J., Hubicka, Z., Cir kva, V., Gergoa, I, Solcova, O., Jastrabik, L., 2010, Notes on the photo-induced characteristics of transition metal-doped and undoped titanium dioxide thin film, *J. Colloid Interface Sci.*, 348, 198-205.
- Lee, J. Y., Choi, J. H., 2019, Sonochemical synthesis of Ce-doped TiO₂ nanostructure: A visible-light-driven photocatalyst for degradation of toluene and o-xylene, *Materials*, 12, 1265.
- Lee, J. Y., Jo, W. K., 2017, Three-dimensional TiO₂ structures incorporated with tungsten oxide for treatment of toxic aromatic volatile compounds, *Catalysts*, 7, 97.
- 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.
- Leuchner, M., Rappengluck, B., 2010, VOC source-receptor relationships in houston during TexAQS-II, *Atmos. Environ.*, 44, 4056-4067.
- Liu, L., Yang, W., Li, Q., 2015, Synthesis of Cu₂O nanospheres decorated with TiO₂ nanoislands, their enhanced photoactivity and stability under visible light illumination, and their post-illumination catalytic memory, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 5629-5639.
- Nakata, K., Ochiai, T., Murakami, T., Fujishima, A., 2012, Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications, *Electrochim Acta.*, 84, 103-111.
- Robert, D., 2007, Photosensitization of TiO₂ by MxOy and MxSy nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications, *Catal. Today*, 122, 20-26.
- Shin, S. H., Jo, W. K., 2012, Volatile organic compound concentrations, emission rates, and source apportionment in newly-built apartments at pre-occupancy stage, *Chemosphere*, 89, 569-578.
- Schneider, J., Matsuoke, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D. W., 2014, Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials, *Chem. Rev.*, 114, 9919-9986.
- Wang, X., Dong, H., Hu, Z., Qi, Z., Li, L., 2017, Fabrication of a Cu₂O/Au/TiO₂ composite film for efficient photocatalytic hydrogen production from aqueous solution of methanol and glucose, *Mater. Sci. Eng. B.*, 219, 10-19.
- 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.
- Zang, H., Zhang, Y., Cheng, B. W., 2010, An Efficient ultrasound-promoted method for the one-pot synthesis of 7,10,11,12-tetrahydrobenzo[c]acridin-8(9H)-one derivatives, *Ultra. Sonochem*, 17, 495-499.
- Zbancioc, G., Florea, O., Jones, P. G., Mangalagiu, I. I., 2012, An Efficient and selective way to new highly functionalized coronands or spiro derivatives using ultrasonic irradiation, *Ultrasonics. Sonochem.*, 19, 398-403.

• Professor. Jeong-Hak Choi
Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan
jhchoi@cup.ac.kr

• CEO. Joon-Yeob Lee
SEEDPARTONE Inc.
seedpartone@seedpartone.com