

열처리 온도에 따라 제조된 탄소 코팅된 TiO₂에 대한 광촉매 효과

진명량¹ · 배장순² · 오원춘^{1*}

¹한서대학교, 신소재공학과, ²단국대학교, 공업화학과
(2006. 9. 27. 접수. 2006. 10. 26. 승인)

Photocatalytic effect for the carbon-coated TiO₂ prepared from different heat treatment temperature

Ming-Liang Chen¹, Jang-Soon Bae² and Won-Chun Oh^{1*}

¹Department of Advanced Materials & Science Engineering, Hanseo University, Chungnam 356-706, Korea

²Department of Industrial Chemistry, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(Received September 27, 2006; Accepted October 26, 2006)

요약 : 여러 가지 열처리 온도에서 피치와 TiO₂를 시범화탄소 용해법을 사용하여 탄소 코팅한 TiO₂시료를 제조하였다. 열처리 온도가 탄소 코팅된 TiO₂ 시료들의 광활성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. BET 비표면적은 탄소 코팅된 TiO₂은 순수한 TiO₂보다 상당히 증가함을 보였다. 시료의 표면상태는 SEM를 통하여 피치 첨가에 의한 탄소의 분포상태를 분명하게 관찰할 수 있었다. 원소분석은 EDX를 통하여 분석하였으며, 시료에서 주로 C, Ti 및 O원소가 존재하였다. 또한, 본 연구에서는 XRD 결과값으로부터 PT700과 PT750은 anatase 결정상을 나타내었으며, PT800과 PT850은 rutile 결정상을 관찰할 수 있었다. 이들 결과는 TiO₂ 결정구조가 온도에 따라 변화할 수 있음을 나타내었다. 탄소 코팅된 TiO₂의 광활성은 UV-vis 분광기를 사용하여 특성분석을 하였다. PT700, PT750은 순수한 TiO₂보다 상대적으로 비표면적의 증가와 구조적 상변이의 특성에 따라 광촉매 특성의 증가 요인으로 작용하였음을 알 수 있었다.

Abstract : Carbon-coated TiO₂ was prepared by CCl₄ solvent mixing method with different heat treatment temperature (HTT). Since the carbon layers derived from pitch on the TiO₂ particles were porous, the carbon-coated TiO₂ sample series showed a good adsorptivity and photo decomposition activity. The BET surface area was decreased by the increasing of the heat treatment temperature. The SEM results present to the characterization of surface texture on the carbon-coated TiO₂ sample and carbon distributions on the surfaces for all the materials used. The main elements of C, O and Ti were shown from EDX spectra. And the quantity of these elements is very rich in the samples. From XRD data, the pristine anatase peaks were observed in the X-ray diffraction patterns for the carbon-coated TiO₂ at the different HTTs. However, the rutile peaks were observed for the carbon-coated TiO₂ at HTT of 1073 K and 1123 K. Finally, the excellent photocatalytic activity of carbon-coated TiO₂

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-660-1337 Fax : +82-(0)41-688-3352

E-mail: wc_oh@hanseo.ac.kr

with UV-vis spectra between absorbance and time could be attributed to the homogeneous coated carbon on the external surface and structural phase transform, and the photocatalytic activity was decreased by the increasing of the HTT.

Key words: carbon, SEM, XRD, EDX, photocatalytic activity, HTT

1. 서 론

21세기에 들어 산업이 고도화, 다양화, 특수화되면서 경제가 발전하고 생활수준이 향상되면서 쾌적한 생활환경에 대한 관심이 높아지고 있다. 지구환경오염 문제의 인식이 새로워지면서 대기 및 수질 등의 환경오염문제를 해결하려는 연구가 여러 분야에서 다양하게 이루어지고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위한 하나의 방법으로 빛을 이용한 TiO₂ 광촉매를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁵

TiO₂ 광촉매는 독성이 없고 광활성이 우수하고 화학적으로 안정하며 비교적 값이 저렴한 장점을 갖고 있다. 또한 TiO₂는 미생물 살균기능도 있어서 환경정화용 촉매로 매우 적합한 특성을 갖고 있다. 그러나 밴드갭 에너지가 3.2 eV로 비교적 높기 때문에 TiO₂가 광활성을 갖기 위해서는 에너지가 큰 자외선 부근의 빛(파장, $\lambda \leq 388$ nm)이 요구된다. TiO₂ 광촉매는 이 부근의 빛을 받으면, 반도체의 특성상 가전대의 전자가 전도대로 여기 되어 양전하를 띠는 정공과 음전하를 띠는 전자가 생성된다. 이 전자·정공쌍은 기판에 흡착된 물과 산소를 결합하여 수산화라디칼과 오존이나 염소보다도 강력한 산화제를 생성하여 여러 유해한 물질을 분해하는 것으로 알려져 있다.⁶

TiO₂의 결정구조에는 anatase, rutile, brooklite의 세 가지 결정 구조를 가지고 있는데, brooklite는 비교적 불안정한 물질이기 때문에 주로 정방형구조로 존재하는 준안정한 anatase상과 안정한 rutile상으로 존재한다. 최근 들어 청정에너지를 이용한 유기 오염물의 제거에 대한 기술로서 TiO₂ 등과 같은 광촉매 분말을 이용한 광분해처리 연구가 주목을 받고 있다.^{7,8} TiO₂ 광촉매는 2차 부산물의 발생 없이 상업적으로 이용이 가능하며 상온에서 반응이 일어나므로 소모되는 에너지가 절약되는 이점도 있기 때문에 다양한 화합물의 오염원을 광촉매 반응으로 분해하려는 연구가 상당히 진행되어지고 있다.^{9,10}

본 실험에서는 CCl₄용해 탄소피치 코팅된 TiO₂은 열처리 온도에 따른 BET 비표면적, SEM, EDX 및

XRD분석을 통하여 피치 코팅된 TiO₂의 표면상태, 원소성분 및 결정성 변화를 측정하였다, MB용액의 농도에 따른 변화를 통하여 피치 코팅된 TiO₂의 MB용액에 대한 UV-vis 분광기를 사용하여 광촉매특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 원료물질

탄소 코팅된 광촉매를 제조하기 위하여 입상형 피치(Jungwoo Chemical Co. Korea)와 anatase형 TiO₂(Duksan Pure Chemical Co., LTD)를 사용하였다. 먼저 비이커에 피치를 CCl₄용액에서 완전히 용해한 후 TiO₂를 혼합하여 교반기(DMS Co. DS-201HS, Korea)를 이용해 온도는 343-353 K를 유지하면서 균일하게 교반-용해 하였으며, 용액에서 CCl₄가 증발할 때까지 피치와 TiO₂ 혼합물을 교반-가열하였다. 이와 같이 얻어진 피치-TiO₂ 혼합물은 973 K, 1023 K, 1073 K 그리고 1123 K에서 1 시간 열처리를 통해서 탄소 코팅된 TiO₂ 분말을 얻었다. 이와 같이 얻어진 탄소 코팅된 TiO₂ 분말 0.05 g를 농도가 5.0×10^{-5} mol/L인 MB 용액 70-80 mL에 분산시켰다. 탄소 코팅된 TiO₂를 혼합 분산한 용액을 UV 램프를 이용하여 365 nm의 파장으로 조사하였으며 10 분, 30분, 40 분, 50 분 간격으로 얻은 용액을 원심분리기를 이용하여 용액 속의 고체입자를 분리하였다. 고체입자를 분리한 용액을 분광광도계(UV-vis Spectrophotometer)로 550-750 nm의 파장 영역에서 광분해 효과를 측정하였다. 본 연구에서 피치와 TiO₂의 혼합비율을 5:5로 하였고 시료들

Table 1. Nomenclatures of Carbon-coated TiO₂ samples Prepared with Different HTTs

Sample	Heat Treatment Temperature	Nomenclatures
Pitch : TiO ₂ = 5 : 5	700	PT700
	750	PT750
	800	PT800
	850	PT850

에 대한 명명을 열처리 온도에 따라 PT700, PT750, PT800, PT850로 명명하였다. 이에 관한 내용을 정리하여 Table 1에 나타내었다.

2.2. 측정

시료의 비표면적을 측정하기 위해 각 시료들을 573 K에서 상대 압력을 유지하며 약 5-6 h 동안 탈기 시킨 후, ASAP 2010(Micromeritics, USA)을 이용하여 77 K에서 상대 압력(P/P_0)에 따른 N_2 기체의 흡착량을 측정하였다. BET 식과 t-plot을 이용하여 비표면적(S_{BET}) 및 총 기공부피 및 평균 기공크기를 구하였다. 주사 전자 현미경 (SEM) (JSM5200, JOEL, JAPAN)은 탄소 코팅된 TiO_2 의 코팅형태와 TiO_2 의 표면상태 및 동공구조를 관찰하기 위하여 사용되었다. TiO_2 에 포함된 탄소의 양을 분석하기 위하여 SEM과 같은 제조사 제품의 EDX를 사용하였다. 시료의 결정구조는 X-선 회절법(Shimadzu XD-D1, Japan)을 통해 연구하였으며, X-선 source로는 Cu Ka로 하였다. 탄소 코팅된 TiO_2 분말을 MB용액에 대한 색도 제거능력을 간단한 분광분석법(Beer-Lambert's Law)에 의하여 분석하였다. 이들을 분석하기 위하여 UV-vis 분광기(Genspec III(Hitachi, Japan)를 사용하여 가시광선 550-750 nm 영역에서 광분해 효력을 측정하였다.

2.3. 광촉매 특성

본 연구에서 TiO_2 은 지지체로 사용하였으며, 피치를 코팅시킨 시료를 제조하였다. 광촉매 특성은 탄소 코팅한 TiO_2 시료에 UV 램프를 사용하여 적외선을 조사하고 Methylene blue ($C_{16}H_{18}N_3S$, MB)용액에 대하여 색도 제거능력을 통해서 광촉매 효과를 측정하였다. 탄소 코팅된 분말 0.05 g를 농도가 5.0×10^{-5} mol/L인 MB용액 70-80 mL에 혼합하고 용액을 UV 램프 파장 365 nm에서 일정시간 10 분, 30 분, 40 분, 50 분 간격으로 조사하였다. 마지막으로 제조한 탄소 코팅한 TiO_2 와 순수한 TiO_2 와의 광활성을 비교하기 위해 UV-vis 분광기를 사용하여 550-750 nm의 가시광선 영역에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면특성 및 성상 분석

Table 2는 BET법을 이용한 각각 시료의 비표면적, 전체 기공부피, 그리고 기공의 직경 등을 나타내었다. 이 값들을 통해 탄소 코팅한 TiO_2 의 비표면적은 탄소

Table 2. Textural Properties of Pristine Materials and Carbon-coated TiO_2 samples Prepared with Different HTTs

Sample	Parameter		
	S_{BET} (m^2/g)	Total Pore Volume (cm^3/g)	Average Pore Diameter (Å)
As-received TiO_2	132	-	-
PT700	326	0.0481	5.88
PT750	317	0.0591	4.24
PT800	354	0.0427	4.51
PT850	299	0.0404	4.27

를 처리하지 않는 TiO_2 보다 많이 증가 함을 알 수 있었다. TiO_2 에 처리된 탄소는 기공을 생성시켰을 뿐만 아니라 열처리 하는 과정에서 이에 포함된 수분이 제거되어 이 과정 중에 부분적으로 뭉쳐져 있던 입자들이 고르게 분동하여 비표면적이 증가하는 원인이었다고 여겨진다. 열처리 온도 973 K에서 제조된 시료 PT700은 아주 높은 비표면적 값 326 m^2/g 이 관찰되었다. 그러나 1023 K에서 제조된 시료 PT750의 비표면적은 입자 소성 때문에 317 m^2/g 까지 감소하여 나타났다. 또한 시료에서 TiO_2 입자의 성장으로 인하여 1123 K에서 제조된 시료 PT850의 비표면적은 299 m^2/g 까지 감소함을 알 수 있었다. 따라서 열처리 온도가 증가함에 따라 시료의 비표면적은 감소함을 예상할 수 있다.

결정구조 변이에 따라 TiO_2 표면에 탄소의 분포상태와 구조를 SEM에 의하여 관찰하였다. Fig. 1은 각각 제조된 시료들의 표면성상을 2000, 5000의 배율로 관찰한 것으로, TiO_2 위에 코팅한 피치의 분포는 분명하게 볼 수 있었다. 열처리 온도 증가함에 따라 입자 크기가 감소하는 것을 볼 수 있다. TiO_2 위에 코팅된 탄소는 다공성을 형성시켜 주기 때문에 시료의 비표면적이 증가할 것을 알 수 있었으며, 이는 BET비표면적 결과와 일치하는 결과로 판단된다. 따라서 제조된 시료는 좋은 흡착성 및 광촉매 특성을 나타낼 것으로 예상된다. 광촉매 특성은 뒤에 UV광분해 특성을 측정하여 나타낼 것이다. 또한 본 연구에서 CCl_4 용해 방법을 이용하여 탄소 코팅한 시료에 TiO_2 대한 SEM 사진 결과를 보면 불순물과 중간물이 거의 없다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 원소 및 구조 분석

Fig. 2는 여러 가지 열처리 온도에서 탄소 코팅한 TiO_2 시료의 EDX 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 2

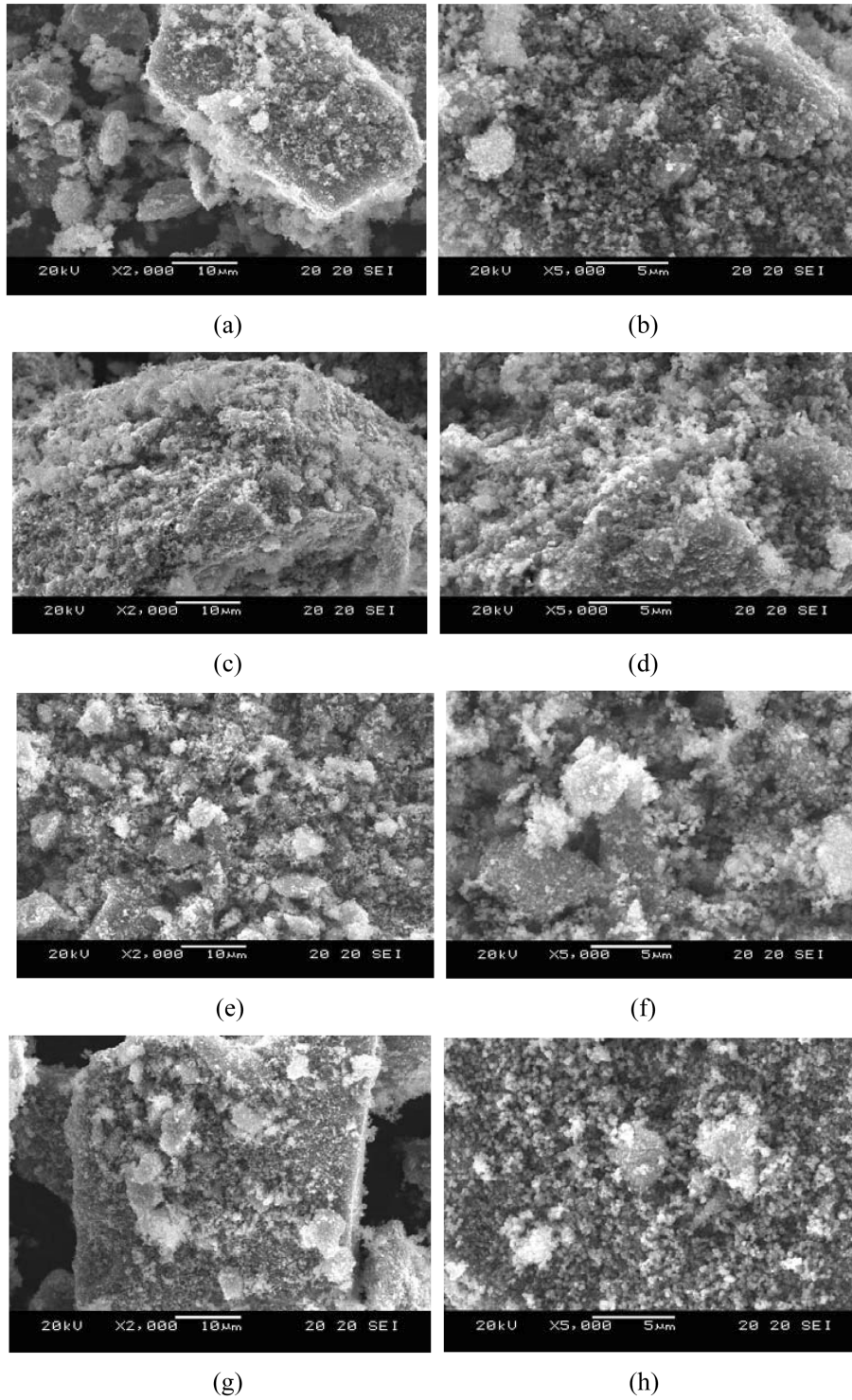


Fig. 1. SEM images obtained from carbon-coated TiO₂ prepared from different HTTs; (a) PT700 (×2000), (b) PT700 (×5000), (c) PT750 (×2000), (d) PT750 (×5000), (e) PT800 (×2000), (f) PT800 (×5000), (g) PT850 (×2000), (h) PT850 (×5000).

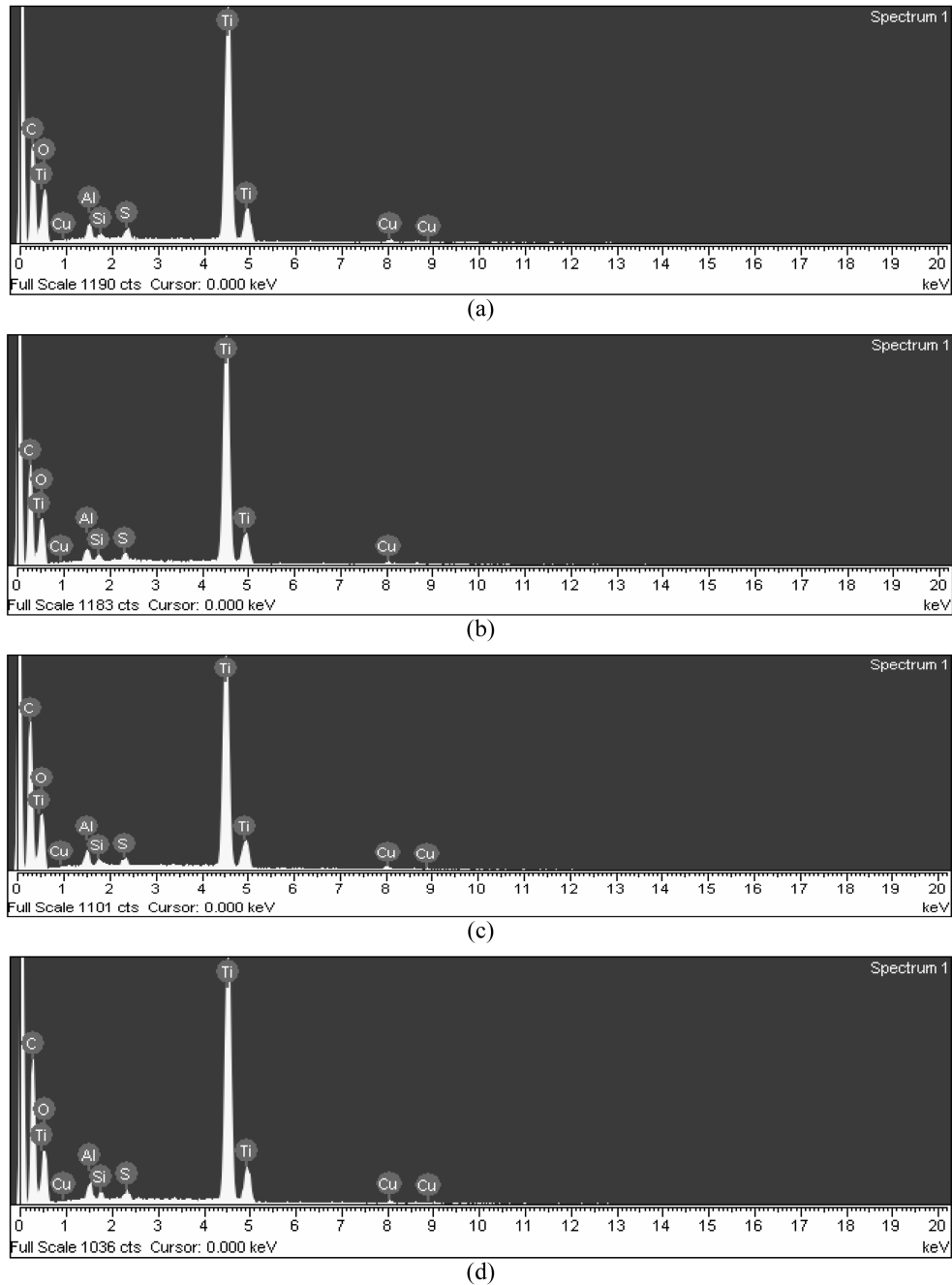


Fig. 2. EDX microanalysis for carbon-coated TiO_2 from the different HTTs; (a) PT700, (b) PT750, (c) PT800 and (d) PT850.

에서 C, O와 Ti원소만의 피크 뿐만 아니라 S, Al, Si 원소의 피크도 볼 수 있었다. 각각 시료에서 Ti원소 양의 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 이들 결과로부터 여러 가지 열처리 온도에서 탄소 코팅된 TiO_2 시

료들은 Ti 함량이 43.74-48.44 wt% 사이에 존재함을 확인할 수 있었다. Shoji¹³와 그의 공동연구자들은 담지된 광촉매의 경우 담지체의 표면에 담지된 촉매의 양이 증가할수록 직접적인 광산화 반응이 일어나는

Table 3. EDX Results Obtained in Each Carbon-Coated TiO₂ Sample Prepared with Different HTTs

Element	PT700	PT750	PT800	PT850
Ti (%)	46.5	48.44	43.74	45.86

광촉매의 표면적이 상대적으로 증가하기 때문에 그 광촉매의 광활성이 증가한다고 보고하였다. 그러므로 EDX결과에 나타난 PT700과 PT750에서 TiO₂ 함량은 증가하며, 이는 광촉매의 광활성 증대를 돕는 인자로 작용할 것으로 사료된다.

열처리하지 않은 TiO₂의 XRD 회절패턴은 전형적인 anatase 결정성을 보였으며,¹⁴ 다양한 열처리 온도에 약 1 시간 동안 가열처리하여 제조된 탄소 코팅된 TiO₂의 XRD 회절패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 anatase 결정성이 rutile보다 광분해 활성이 우수하다고 알려져 있다.¹⁵ Anatase 결정은 973~1173 K에서 rutile상으로 변하는데, 변화온도는 전구체의 성질과 구조 및 입자 제조 조건에 의존한다.^{16,17} 대부분

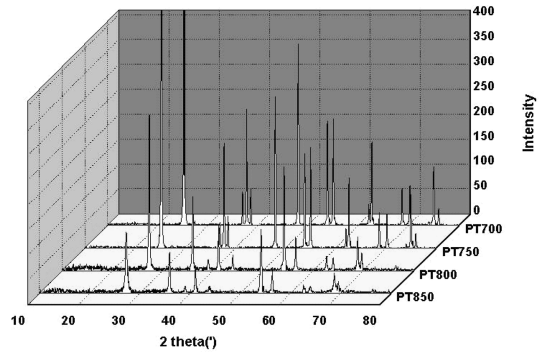


Fig. 3. XRD patterns of carbon-coated TiO₂ treated at 973 K, 1023 K, 1073K and 1123 K.

의 화학적인 방법으로 제조된 TiO₂는 준 안정한 anatase의 결정구조를 가지며 열처리에 의해 고온에서 rutile상으로 변한다.¹⁸ 본 연구에서는 XRD 결과 값으로부터 PT700과 PT750은 anatase 결정상을 나타내고 PT800과 PT850은 rutile 결정상을 나타내고 있다. 본

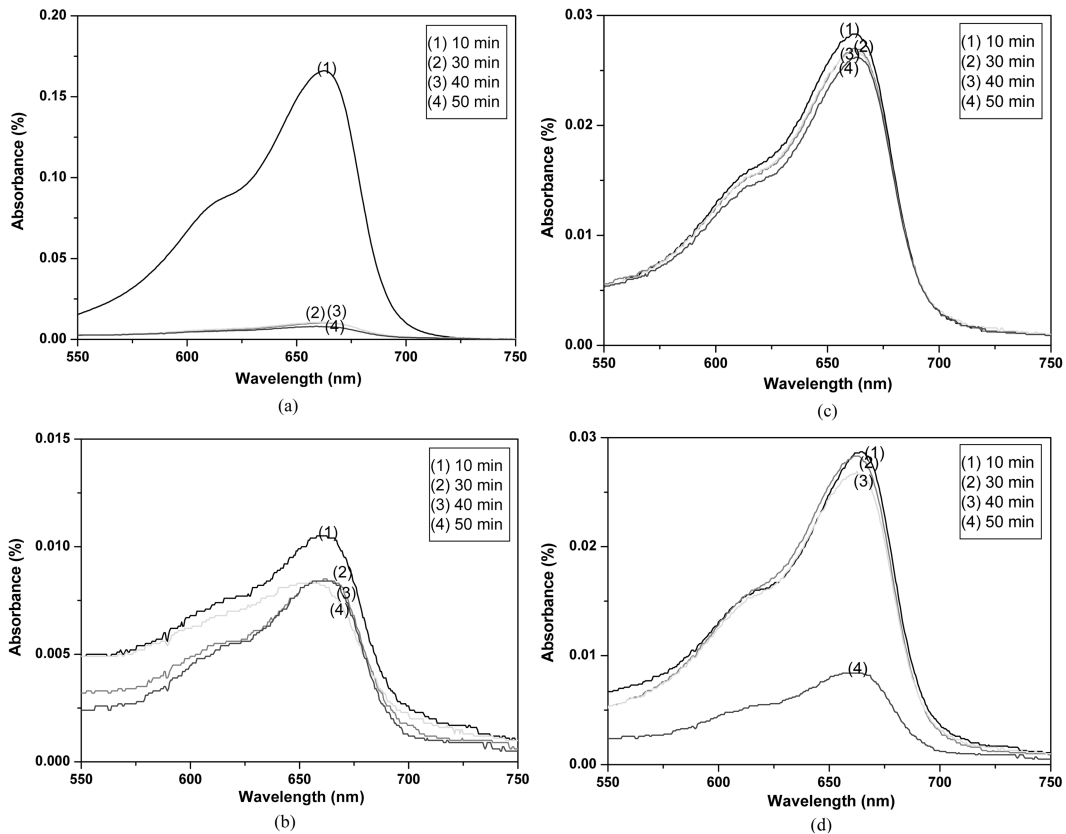


Fig. 4. UV-vis spectra of carbon-coated TiO₂ on methylene blue (MB) solution concentration of 5.0×10^{-5} mol/L; (a) PT700, (b) PT750, (c) PT800 and (d) PT850.

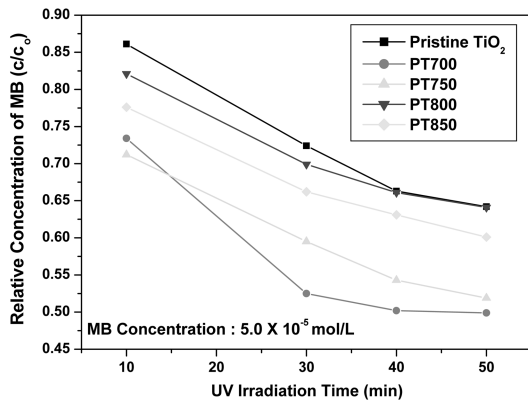


Fig. 5. Dependence of relative concentration c/c_0 of MB in the aqueous solution on time of UV irradiation for the carbon-coated TiO_2 prepared from the different HTTs; MB concentration : 5.0×10^{-5} mol/L.

연구결과에 의하면, PT700과 PT750의 광촉매 특성이 PT800과 PT850 보다 우수할 것으로 여겨진다.

3.3. 광촉매 특성의 결과

탄소 코팅한 TiO_2 를 사용하여 MB용액의 농도에 따른 색도 제거 효율에 관한 연구 결과들을 Fig. 4에 나타내었다. 탄소 코팅한 TiO_2 분말을 용액에 분산시킨 후 UV 램프를 사용하여 10 분(a), 30 분(b), 40 분(c), 50 분(d) 조사한 후, UV-vis 분광기를 사용하여 가시광선 550-750 nm영역에서 흡수대가 형성되는 특성이 나타났다. 대부분의 광촉매의 활성이 660 nm부근에서 나타남을 보였다. Fig. 4로부터 조사시간 10 분, 30 분, 40 분, 50 분에 따라서 흡광도가 감소하는 것을 볼 수 있었다. Fig. 5는 제조한 탄소 코팅된 TiO_2 시료들은 광분해 실험을 통해 광활성에 따른 상대농도 변이(c/c_0), 결과에 의하면 1073 K, 1123 K온도에서 열처리된 시료의 경우는 순수한 TiO_2 의 경우와 거의 같은 광활성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 주로 PT800, PT850시료에서 TiO_2 는 열처리에 의하여 anatase에서 rutile형으로 변형되었기 때문으로 여겨진다. 또한 Table 2에 나타낸 바와 같이, PT800, PT850의 경우 순수한 TiO_2 에 비해 상대적으로 작은 양의 TiO_2 를 가지고 있지만 구조적 상 변이에 따라 흡광도에 영향을 준 것으로 예상되며, Table 2에 나타낸 바와 같이, PT800과 PT850은 순수한 TiO_2 에 비해 상대농도 값은 감소하였으며, 이러한 현상은 기공성의 증가에 의한 비표면적의 증가 때문으로 예상된다. 본 연구결과에 의하면 제조한 PT700, PT750의 경우는 다른

시료와 동일하게 순수한 TiO_2 보다 적은 양의 TiO_2 를 함유하고 있음에도 불구하고, 순수한 TiO_2 보다 높은 광활성을 보이는 것으로 나타났다. 이는 주로 PT700, PT750에서 TiO_2 는 결정구조상으로 처리된 anatase 형을 나타내며, 탄소 기공성의 증가 때문에 상대 농도 값을 현저히 감소하여 나타냈음을 알 수 있었다. 또한 이들 시료들은 순수한 TiO_2 에 비해 비표면적이 약 2.5 배로 증가되었기 때문에 상대적으로 MB 입자들이 담지체와 접촉하는 면이 많아지고 이에 따라 피담지체 입자와 만나는 확률 역시 증가되었기 때문으로 여겨진다. 이러한 연구 결과는 Ahuja 등이¹⁹ 지적한 것과 같은 경향으로 상대적으로 증가된 비표면적이 PT700, PT750의 광활성 증대에 중요한 인자로 작용되었다고 볼 수 있다.

4. 결 론

피치와 TiO_2 를 5:5 비율로 사염화탄소 용해법을 사용하여 여러 가지 열처리 온도에서 탄소 코팅한 TiO_2 시료를 제조하였다. TiO_2 입자 위에 코팅된 탄소는 비표면적을 증가시키는 결과를 가져오며, 순수한 TiO_2 보다 더 좋은 흡착성과 광촉매 특성을 나타내었다. 탄소 코팅한 TiO_2 의 비표면적은 순수한 TiO_2 보다 많이 증가하였고 열처리 온도가 증가함에 따라 시료의 비표면적은 감소함을 알 수 있었다. SEM사진으로부터 탄소 코팅한 TiO_2 광촉매의 다공성 특성과 TiO_2 입자 위에 코팅한 탄소의 분포를 관찰할 수 있었다. EDX 분석에서 C, O와 Ti원소만의 피크를 볼 수 있을 뿐만 아니라 S, Al, Si원소의 피크도 볼 수 있었다. XRD 값으로서 PT700과 PT750은 대표적인 anatase 결정상을 나타냈지만 PT800과 PT850은 rutile 결정상을 볼 수 있었다. PT700, PT750은 순수한 TiO_2 보다 상대적으로 비표면적의 증가와 구조적 상변이의 특성에 따라 PT700, PT750의 광촉매 활성 증대에 중요한 요인으로 작용함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. N. Negishi, K. Takeuchi and T. Ibusuki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 515 (1999).
2. K. kato, A. Tsuzuki, Y. Tori and H. Taoda, *J. Mater. Sci.*, **30**, 837 (1995).
3. I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa and K. Hashimoto, *J. Photoche., Photobio. A: Chem.*, **98**, 79 (1996).

4. J. Yu and X. Zhao, *Mater. Res. Bull.*, **69**, 25 (2001).
5. K. Kajihara and T. Yao, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, **17**, 173, (2000).
6. S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnerman, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
7. Roberta L. Ziolli and Wilson F. Jardim, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem*, **147**, 205-212 (2002).
8. D. Y. Shin, S. M. Han and K. N. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**, 1097 (2001).
9. X. Fu, W. A. Zeltner and M. A. Anderson, *Appl. Catal. B*. 209 (1995).
10. Z. Ding, X. Hu, P. L. Yue, G. Q. Lu, and P. F. Greenfield, *Catal. Today*, **68**, 173 (2001).
11. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
12. B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. Catal.*, **4**, 319 (1965).
13. N. Negishi and K. Takewchi, *Mater. Lett.*, **38**, 150 (1999).
14. M. L. Chen, J. S. Bae and W. C. Oh, *Analytical Science & Technology*, **4**, 301 (2006).
15. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
16. P. N. K. Kumar, Ph. D. Thesis, University of twente, the Netherlqands., (1993).
17. X. W. Zhang, M. H. Zhou and L. C. Lei, *Carbon*, **43**, 1700 (2005).
18. V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra and D. O. Shah, *Langmuir*, **11**, 3307 (1995).
19. S. Ahuja and T. R. N. kutty, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **97**, 99 (1996).