

TiO₂ 광촉매 입자 내부에서의 UV광에너지 분포

최문규

홍익대학교 신소재화학시스템공학부

UV light energy distribution in a TiO₂ photocatalyst particle

Moon Kyu Choi

Division of Chemical Engineering and Materials Science, Hongik University

서론

액상광화학반응이 대기 중 여러 물질의 농도를 결정하는데 중요 역할을 수행한다고 알려져 있다[1]. 안개방울 및 산성비에 대한 광화학모델이 대기 중의 물질 농도의 예측에 필요하다. 광촉매산화법은 폐수 속의 많은 오염물질들에 대한 정화에 매우 효과적이다[2]. 이는 반도체 광촉매가 근자외선을 조사받을 때 산출하는 하이드록실 라디칼의 높은 산화전위를 이용한다. 또한 광촉매는 많은 금속 이온들을 광촉매 표면에서 환원시킴으로써 폐수로부터 중금속을 걸러 내는 데 좋다.

광촉매 반응에서 빛의 강도(intensity)는 일종의 반응물로서 작용한다. 촉매입자는 다공성 물질이므로 반응물이 기공 확산을 통하여 입자 내부로 침투한다. 빛이 입자 속을 통과할 때 굴절효과에 의하여 그 일부나 전부가 입자 내에서 축적되는 ‘광학적 공명’이 일어나면 입자 내의 광강도가 입사광의 강도보다 몇 배나 심지어 수십 배까지 커질 수 있다. 이와 같이 자외선광(UV)이 입자 내부로 침투한다면 그 내부에서의 광강도와 반응물농도의 곱에 의하여 반응속도가 결정된다. 특히 반응실험을 통하여 광촉매 반응의 반응식(reaction kinetics)을 결정하고자 할 때 이는 대단히 중요하다.

빛은 어떤 매체 속을 진행할 때 파동과 입자의 성질을 동시에 갖는다. 이 두 가지 특성 중 어느 쪽이 보다 강하게 나타나는가는 그 매체의 크기에 따라 다르다. 본 연구의 광촉매입자와 같이 미립자가 빛의 진로에 포함되는 경우, 빛의 파장에 대한 미립자의 상대적 크기에 의존하여 그 빛은 입자성 또는 파동성을 보다 강하게 나타낸다. 만일 빛의 파장이 미립자의 크기(즉, 직경)보다 매우 작으면 입자성을 보다 강하게 나타내므로 본 연구의 광촉매입자의 경우에는 UV광이 광촉매입자 내부로 침투하지 못한다. 이 경우 광촉매입자의 표면만이 반응에 참여할 수 있고 촉매내부는 반응과 무관하다. 반대로 미립자의 크기가 광의 파장보다 매우 작으면 광은 파동성을 보다 강하게 나타내므로 본 연구의 경우에는 UV광이 광촉매 입자 내부로 거의 균일하게 침투한다. 이 두 가지 극단적 경우들 사이의 중간 크기의 입자인 경우에 광은 미립자의 표면 하부 일부분에만 침투하며 그 에너지량도 공간적으로 변화한다.

미립자가 구형의 균일(굴절률이 입자 내부에서 동일)한 입자이고 광이 단일 파장의 평면파인 경우에, 광의 진행경로에 위치한 미립자 내부에서의 광에너지 분포는 Mie의 해로서 이미 알려져 있다. 이 Mie의 해는 급수형태로서 이미 100년 전에 알려졌지만 그 계산이 매우 어려워 그 해를 실질적으로 이용할 수 있게 된 것은 1980년대 부터이다. 미립자가 두 개의 다른 굴절률을 가진 두 층으로 구성되어 있으면 미립자 내부의 광에너지 분포가 위의 Mie의 해와 유사한 급수형태의 해가 알려져 있다[3]. 그러나 이 해는 Mie의 해보다 그 계산이 훨씬 더 어려워 아직 정확한 계산법이 개발되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 수치해법의 일종인 경계요소법을 적용하여 TiO₂층으로 입혀진 SiO₂ 이층구의 내부 광에

너지 분포를 계산하여 예측하는 방법[4,5]을 제시하고자 한다. 광에너지량은 촉매입자크기, 입사광파장, 코팅층의 두께 등에 의존해서 변화하므로 촉매내부의 광강도예측이 최적의 공정 설계 및 조작에 도움이 될 것이다.

이론

일반적으로 본 문제는 입자의 크기, 모양, 조성을 가진 한 입자가 입의 조성의 매체 속에서 위치해 있을 때 특정 파장의 빛이 이 입자에 조사되는 경우이다. 문제를 간략히 하기 위하여 입사광은 평면조화파이고 입자의 모양은 구형이며 입자의 성분은 두 층으로 구성되어 있다고 가정한다. 입자 주위의 매체는 무한히 크고 광을 흡수하지 않는다고 가정한다.

입자 내부와 외부의 전기장과 자기장 벡터는 거시적인 Maxwell식을 만족시켜야 한다. 이 Maxwell식이 전자기장의 행동에 대한 지배방정식이다. 전자기장이 시간에 대하여 조화적인 의존을 보인다고 가정하면 Maxwell식은 다음의 벡터파동방정식이 된다.

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (1)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0 \quad (2)$$

입자의 표면과 입자 내의 두 층간의 경계면에서 다음의 경계조건을 만족해야 한다.

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{E}^i - \mathbf{E}^j) = 0 \quad (3)$$

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{H}^i - \mathbf{H}^j) = 0 \quad (4)$$

위의 지배방정식과 경계조건 및 무한대에서의 Sommerfeld복사조건이 만족되도록 하면 우리는 입자내부와 외부에서의 전자기장을 계산할 수 있다.

위 문제를 보다 쉽게 다루기 위하여 우리는 Debye전위를 도입함으로써 벡터형태의 지배방정식을 다음과 스칼라 파동방정식으로 변환할 수 있다.

$$\nabla^2 u + k^2 u = 0 \quad (5)$$

$$\nabla^2 v + k^2 v = 0 \quad (6)$$

이 변환된 지배방정식과 적절한 경계조건 및 무한대조건에 경계요소법을 적용함으로써 우리는 입자 내부의 경계면에서 Debye전위를 구할 수 있고 이로부터 광의 강도를 계산할 수 있다. 입자의 코팅층이 충분히 얇으면 이 코팅층의 외부면과 내부면의 광강도로부터 전체 코팅층의 광강도를 유추할 수 있다.

결과 및 토론

본 연구의 주목적은 이층구조로 된 TiO₂광촉매 내부의 광강도를 예측하는 한 방법을 제시하는 것이다. 따라서 다음의 전형적인 경우에 대하여 광강도의 내부 분포를 구하였다.

UV 광파장: 500 nm

광촉매 반경: 300 nm, 500 nm, 700 nm

코팅 두께: 100 nm

SiO₂ 굴절률: 1.48

TiO₂ 굴절률: 2.43

광의 입사방향: +z-축

위 데이터는 결과를 보여 주기 위한 한 가지 예일 뿐이며 그 이상의 의미는 없다.

위 데이터를 서서 구한 결과가 아래의 세 그림으로서 주어진다. 위로부터 차례로 반경이 300 nm, 500 nm, 700 nm인 경우로서 코팅층의 외부면과 내부면의 광강도가 각각 실선과 파선으로서 그려져 있다. 그림들에서 x-축은 극각의 코사인 값에 -1을 곱한 값이다. 따라

서 이 값이 -1인 위치가 입자가 입사광을 정면으로 받는 부분이며 반대로 +1인 위치는 정반대의 부분이다. y-축의 값은 내부광강도의 입사광강도에 대한 비율이다.

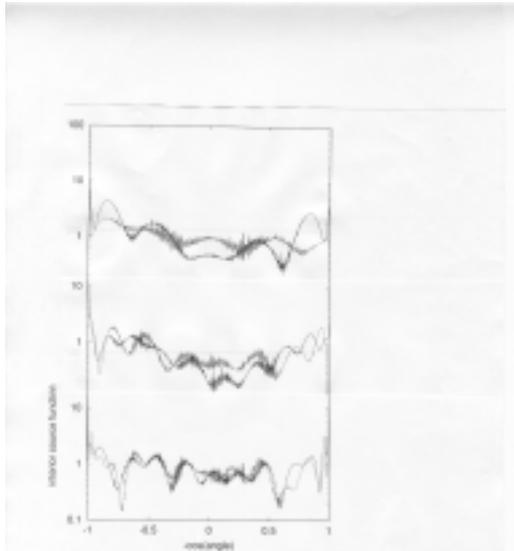


Fig. 1. TiO2 광촉매 코팅층 외부면 및 내부면의 광강도 분포

결론

이층구조로 된 TiO₂ 광촉매 입자의 코팅층의 광강도 분포를 예측하는 방법을 수치해법의 일종인 경계요소법을 써서 제시하였다. 광촉매 반응을 모델하거나 반응속도식을 구하고자 할 때 본 연구의 광강도 예측법이 유용하리라고 기대한다.

참고문헌

1. Ray, A. K. and Bhanti, D. D.: *Appl. Opt.*, **36**, 2663 (1997).
2. Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., and Beenackers, A. *ACM: J Chem Technol Biotechnol*, **77**, 102 (2001).
3. Arden, A. L. and Kerker, M.: *J. Appl. Phys.*, **22**, 1242 (1951).
4. Choi, M. K.: *J. Opt. Soc. Am. A*, **18**, 577 (2001).
5. Choi, M. K.: *J. Opt. Soc. Am. A* (submitted).