

## 변조된 TiO<sub>2</sub> 물성분석과 광촉매 효과

권태리, 류완호, 이철우, 이원목\*  
 한밭대학교 화학공학과, 에너지 청정기술 연구소  
 (wmlee@hanbat.ac.kr\*)

### The Characterization of modified TiO<sub>2</sub> and their photocatalytic effects

Tae Ri Kwon, Wan Ho Roo, Chul Woo Lee, Won Mook Lee\*  
 Department of Chemical Engineering, Research Institute of Energy & Clean  
 Technology, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea.  
 (wmlee@hanbat.ac.kr\*)

#### 서론

TiO<sub>2</sub>는 반도체로서 광화학반응 촉매로 사용되고 있으며, 최근에는 졸-겔법과 수열합성법에 의하여 나노크기의 광촉매를 제조함으로써, 광촉매의 성능을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행중이다[1-3]. 본 연구에서는 졸-겔법으로 제조한 TiO<sub>2</sub>와 상업용 광촉매인 TiO<sub>2</sub>(P-25, Degussa Co.)에 자동차 촉매전환기에서 회수한 Pt를 포함한 금속용액과 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(小島 Co.)시약 용액을 농도별로 함침시켜, 변형된 광촉매를 제조하였다. 그리고 제조된 촉매 표면의 구조, 조성, 띠틈격 에너지와 위치, 표면적, 그리고 입자크기 등을 측정하였다. 또한 제조된 광촉매의 성능을 알아보기 위하여 대기오염물질인 일산화탄소(CO)를 반응모델 물질로 선정하여 회분식 반응기에서 광산화반응 실험을 하였다.

#### 실험

Fig. 1은 자동차 촉매전환기에서 추출한 용액을 이용한 광촉매 제조과정으로 분쇄-하소-세척-침출-분리의 공정을 거쳐 Pt를 포함한 금속을 추출한 다음 졸-겔법으로 제조한 광촉매 TiO<sub>2</sub>와 상업용 광촉매TiO<sub>2</sub>(P-25, Degussa Co.)에 추출용액을 함침시켜 변형된 광촉매를 제조하는 공정이다. 제조된 광촉매는 Pt의 함침량과 추출용액의 함침량에 따라서 Table 1과 같이 명명하였다. UV-DRS spectra(Hewlett Parkard, HP8453)를 이용, adsorption edge wavelength( $\lambda=1,240Eg(eV)$ )의 관계식에 의해 각 촉매의 band-gap 에너지를 계산하였다. 비표면적과 porosity의 측정은 BET(Micromeritic, ASAP 2010)를 이용하였고, XRD(Rigaku, Miniflex)분석은 Bragg법칙을 이용하여 면사이의 간격을 측정하였으며, 이를 식(2)의 Debye-Scherrer방법에 대입하여 입자크기를 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{Bragg equation : } \quad \lambda &= 2d\sin\theta & (1) \\ \sin\theta &= (h^2+k^2+l^2)^{1/2} \lambda/2a \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Scherrer Formular : } \quad T &= (0.89\lambda)/(B\cos \theta B) & (2) \\ T &: \text{particle size, } \lambda : \text{wavelength} \\ B &: \text{FWHM, } \theta B : \text{Bragg angle} \end{aligned}$$

XANES(Pohang Accelerator Laboratory)은 Ti-K edge에서 titanium foil로 calibration한 다음 측정하였다(저장링 전자에너지 2.5GeV, 평균저장전류세기 200mA). 또한 이렇게 제조된 광촉매의 광자효율과 반응성을 측정하기 위해서 반응모델 물질로 일산화탄소(CO in He)를 선택, 광촉매 반응 system으로 광산화 반응을 수행하였다.

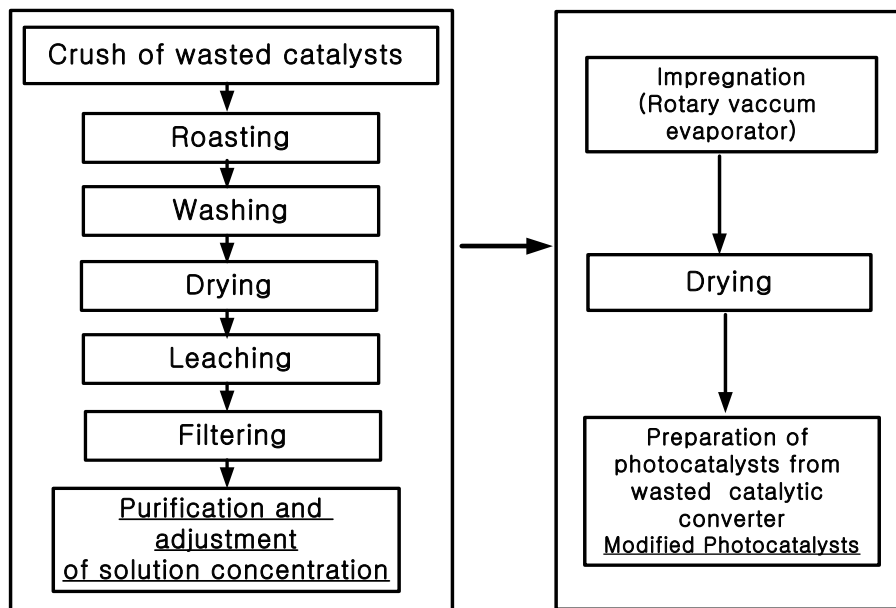


Fig. 1. Procedures for preparation of modified photocatalysts from wasted catalytic converter.

Table 1. Notations of prepared catalysts on condition of parent catalyst used and composition

Notations of catalysts	Pt conc.(wt%)	Parent catalysts	Pt source
P-25	-	Commercialized TiO <sub>2</sub> (P-25)	
P-25(1.0)	1.0	Commercialized TiO <sub>2</sub> (P-25)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
P-25(3.0)	2.0	Commercialized TiO <sub>2</sub> (P-25)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
P-25(w)	0.05	Commercialized TiO <sub>2</sub> (P-25)	leached solution
TiO <sub>2</sub>	-	Nanosized TiO <sub>2</sub>	
TiO <sub>2</sub> (1.0)	1.0	Nanosized TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
TiO <sub>2</sub> (2.0)	2.0	Nanosized TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
TiO <sub>2</sub> (W)	0.05	Nanosized TiO <sub>2</sub>	leached solution

### 결과 및 토론

자동차 촉매전환기의 추출용액을 이용해서 제조한 변조된 광촉매의 ICP 분석결과 주성분인 TiO<sub>2</sub> 외에 Al, Si, Mg, Fe, Pt, Ce 등의 금속이 함침된 것을 확인하였으며, 이를 Table 2에 나타내었다. Table 3은 UV-DRS의 결과로 자동차 촉매전환기에서 추출한 금속이 함침되면서 이러한 금속에 의해 TiO<sub>2</sub> band-gap 에너지인 3.05eV 보다 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다. Table 4는 변조된 광촉매들의 비표면적(m<sup>2</sup>/g), Pore size(Å), 입자 크기를 나타낸 것이다. 입자크기는 XRD에 입사각에 의해 나타내는 peak를 위의 (2)식에 의해 계산하였다. 이 결과 금속을 함침시켜도 이러한 물성들에는 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다[4].

**Table 2. Chemical composition of catalysts prepared using waste solution**

Components(wt%)	Al	Ce	Fe	La	Li	Mg	Pd	Pt	Rh	Si	Zr
Wasted catalysts	16.00	1.70	1.20	0.0034	0.0029	7.1	ND	0.052	-	2.01	0.065
P-25(w)	3.80	0.32	0.73	-	-	2.10	ND	0.05	-	0.08	-
TiO <sub>2</sub> (w)	2.70	0.24	0.57	-	-	1.40	ND	0.05	-	0.07	-

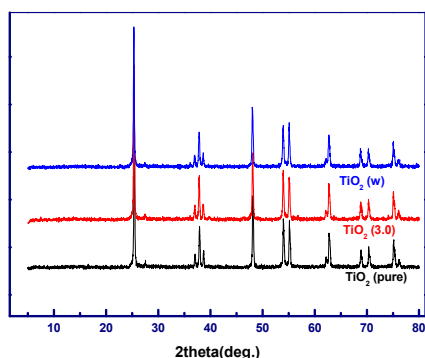
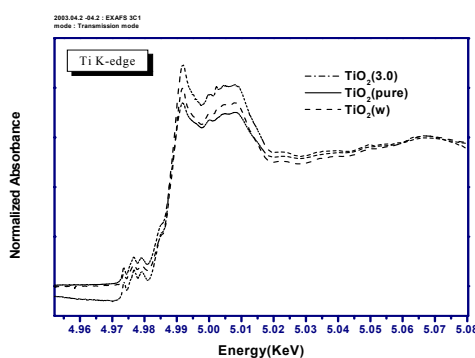
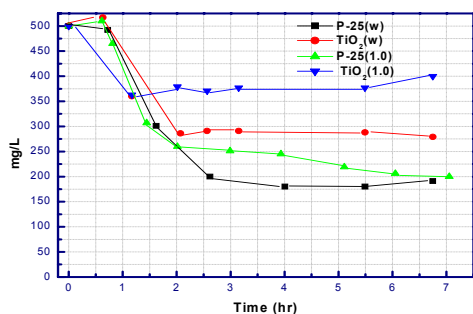
**Table 3. Band-gap energy of prepared photocatalysts**

Photocatalysts	Band gap energy(eV)	Wavelength(nm)
P-25	3.05	407
P-25(1.0)	2.60	478
P-25(w)	1.76	705
TiO <sub>2</sub>	3.07	403
TiO <sub>2</sub> (1.0)	2.51	495
TiO <sub>2</sub> (w)	1.80	690

**Table 4. Physical properties of TiO<sub>2</sub> catalysts used in this study**

Photocatalysts	Particle size(nm)	BET surface area(m <sup>2</sup> /g)	Pore size(Å)
P-25	22	52	250
P-25(1.0)	22	52	203
P-25(3.0)	24	37	270
P-25(w)	22	52	160
TiO <sub>2</sub>	30	10	120
TiO <sub>2</sub> (1.0)	31	10	118
TiO <sub>2</sub> (2.0)	30	10	81
TiO <sub>2</sub> (W)	30	18	79

TiO<sub>2</sub>에 자동차 촉매전환기에서 회수한 추출용액과 Pt를 포함시킨 광촉매의 구조를 알아보기 위하여 XRD를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 순수한 TiO<sub>2</sub>와 함침시킨 TiO<sub>2</sub>는 구조적으로 차이가 나타나지 않았다. 따라서 다양한 이온과 결정구조에 의한 K-edge에서의 XANES spectra를 이용하여 분석된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 보면 강한 X-ray와 전자를 가속시킴에 따라 Fig. 2의 XRD peak에서 나타나지 않았던 structure의 변화가 나타낸 것을 알 수 있었다[5]. Fig. 4는 FBR(flow bed reactor)반응조건으로 자동차 촉매전환기에서 추출된 금속의 함침량과 순수한 Pt시약 함침량에 따른 CO의 광촉매 반응의 결과이다. 그 결과 P-25(w)가 CO 제거율이 가장 우수함을 나타내었다.

Fig. 2. XRD peak of the modified TiO<sub>2</sub>.Fig. 3. XANENS spectra of the K-edge titanium for the modified TiO<sub>2</sub>.Fig. 4. Photocatalytic oxidation of CO on loading value of Pt on TiO<sub>2</sub> (0.284g/m<sup>2</sup>)

## REFERENCE

1. Lee T. K., Kim J. S., Choi. W. Y., "Nano Photocatalysts Theory and Applications", *Prosp. Indus. Chem*, Volume 4(2001) No. 6.
2. Kim, D. J., Jung, W. J., Lyu, J. W., Kim, Y. J., "Charaterization of Photocatalysts Prepared by Hydrothermal Reaction and Their Photocatalytic Activity for Decomposition of Organic Compounds", *Theo. Appl. of Chem. Eng.*, pp.2769.(2001).
3. Kim D. J., Roo W. H., Lee C. W., Hong S. B., W. M. Lee, " Characterization of platinumized TiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared from wasted Catalysts and the Photocatalytic Effects for Decomposition of TCE", 9th APPCChE Cong. CHEMECA 2002, Paper#296(2002).
4. J. R. Grzechowiak, I. Szyszka, J. Rynkowski, D. Rajska, "Preparation, characterization and activity of nickel supported on silica-titanium ", *J. Catal.* 247(2003)193-206.
5. D. Lutzenkirchen-Hear, M. Wagemaker, P. Keil, A.A. van Well, R. Frahm, "Ex situ reflection mode EXAFS at the Ti K-edge of lithium interacted TiO<sub>2</sub> rutile", *Surf. Scie.* 538(2003)10-22.