

열플라즈마를 이용한 질소 도핑된 나노사이즈 TiO₂의 광분해 특성

김민희, 박동화*

인하대학교 화학공학과

(dwpark@inha.ac.kr*)

Photocatalytic Characteristics of N Doped TiO₂ Nano-sized powder using Thermal Plasma.

Min-Hee Kim, Dong-Wha Park*

Inha University

(dwpark@inha.ac.kr*)

서론

최근 나노기술은 물리학, 화학, 공학 및 생물학의 여러 분야에 걸쳐 매우 중요한 기술로 각광받고 있다. 나노는 1×10^{-9} 을 나타내는 접두어이지만, 일반적으로 나노라는 말은 나노기술을 의미하며, 입자를 구성하는 1차입자의 직경의 크기가 100 nm 이하인 분말을 나노 분말이라 부른다. 물질의 크기가 나노화되면 그 물질은 벌크상태에서 가지고 있던 성질과는 상이한 특성을 나타낸다[1,2]. TiO₂ 분말은 화학적으로 불활성이고, 부식에 대해 안정하며 무엇보다 다른 분말에 비해 값이 저렴하다는 강점을 가지고 있다. 그러나 TiO₂(3.2 eV)와 같이 띠틈격이 큰 반도체는 짧은 파장의 빛만을 흡수하고 태양에너지의 대부분을 차지하는 가시광선을 흡수하지 못하는 어려움이 있다[3]. 반도체 표면 개질(surface modification)은 이와 같은 반도체 광촉매의 제한을 극복하고자 하는 일련의 개선 기술이다. 반도체 표면 개질은 전자-정공의 분리를 증가시켜 재결합을 막아 결과적으로 광촉매의 효율을 향상시키고, 가시광선에 의해 띠틈격을 극복할 수 있도록 띠틈 반응영역을 넓히는데 목적을 두고 있다[4].

본 연구에서는 고온, 고효성의 성질을 갖는 열플라즈마 공정을 이용하여 비금속물질인 질소를 도핑된 TiO₂를 합성하였다[5]. 합성된 분말을 분석하기 위해 X-Ray 회절 분석(XRD), 질소가 도핑된 TiO₂의 광흡수 영역을 관찰하기 위해 UV/Vis.를 이용하였다.

질소 도핑된 TiO₂의 살균 특성과 광촉매적 활성 확인을 위해 곰팡이를 분해하는 실험을 하였다. 곰팡이 배지는 glucose 10g, YE 5g, agar 15g이다. 배양온도는 37°C에서 자란 환모양의 곰팡이이다. 이 환모양의 곰팡이를 UV영역과 가시광선 영역의 빛에 노출하여 곰팡이 분해 광촉매 실험을 실시하였다. 분해 결과 확인을 위해 광학 현미경(OLYMPUS BX60, X100/0.95), 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 확인하였다. 그 결과 곰팡이의 Size가 감소하였고, 소멸을 확인 할 수 있었다.

본론실험 장치 및 조건

실험에 이용된 장치는 DC 전원, 플라즈마 토치, 반응 물질 주입부, 반응관 및 챔버 그리고 필터와 배기부로 구성된다. Fig.1은 질소가 도핑된 TiO₂ 분말을 합성하기 위한 DC 플라즈마 장치도를 개략적으로 나타낸 것이다. 플라즈마 발생 토치는 수냉시킨 텅스텐 음극봉과 노출출구가 6mm인 동양극으로 이루어졌다. 플라즈마는 15l/min. 의 알곤 가스로 방전하였다. 반응관은 길이가 160mm이고 내부 지름이 47mm이다. 반응관은 챔

버와 같이 스테인레스 이중관으로 제작되었으며, 토치와 함께 냉각수에 의해 냉각되었다. 실험 조건은 Table1에 나타내었다. 원료 물질인 $TiCl_4$ 는 0.2 ml/min,의 유량으로 주입하기 위해 70°C의 물에서 버블링 한 후 2.0 l/min,의 알곤 gas와 함께 주입부로 주입하였다. 반응 가스인 산소는 플라즈마 토치의 상부를 통해 0.1~5l/min,의 유량으로 주입되어 주입부에서 원료물질과 반응한다. 반응 시간은 10분이며 반응기 내부의 압력은 자동 압력 조절장치를 이용하여 가압되는 것을 방지하기 위하여 약 750 torr (kPa)로 유지하였다. 합성된 분말은 반응관의 벽에서 포집하였다. 배출가스 중의 염산 또는 염소 가스는 scrubber를 이용하여 처리하였다.

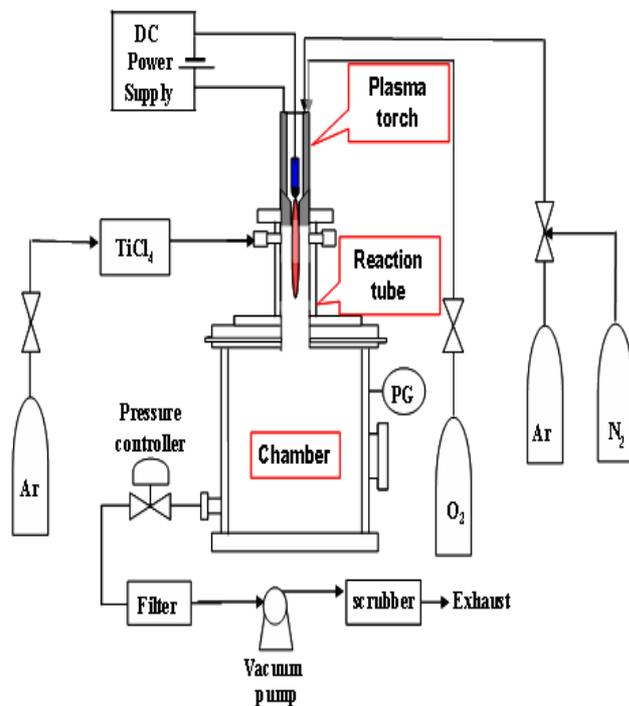


Table.1 Experimental conditions for preparation nano-sized powders.

Plasma power	300, 10kw
plasma gas	Total flow 15l/min (Ar+N ₂ mixture) (N ₂ : 0~3l/min)
Reacting gas	O ₂ (0.1~5l/min)
Raw materials	TiCl₄ (99.9%, Aldrich co.) Feeding: 0.2g/min. (Carrier gas: 2l/min)

Fig.1 The experimental apparatus for preparation of N-doped TiO₂.

실험 결과

포집한 분말의 상조성은 X-ray diffractometer (PW3123, Philips Co.)로 분석하였으며 UV-Vis. Spectrometer (Lambda 25, Perkin Elmer)를 이용하여 UV 및 가시광선 영역에서의 광흡수 파장과 흡수량을 알아보았다. Fig.3은 산소의 유량을 일정하게 유지하고 질소의 유량 변화에 따른 TiO_2 상을 나타내었다. 질소의 유량이 증가할수록 아나타제상의 비율이 약간 높아지지만 두드러진 변화 값을 보이지 않는다. Fig.4는 UV-Vis. Spectrometer를 사용하여 질소의 유량에 따른 광흡수율의 변화를 나타낸 것이다. 질소의 유량이 증가함에 따라 장파장으로 이동하는 경향이 보인다. 특히 질소의 유량이 2.5L/min인 (a)의 경우는 다른 실험결과에 비해 확연히 광흡수량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. Fig.5는 TiO_2 와 질소를 도핑한 TiO_2 를 빛에 노출된 시간에 따른 분해율을 나타낸 것이다. Fig.6은 주사 전자 현미경(SEM)을 이용한 곱팡이의 변화를 나타낸 것이다.

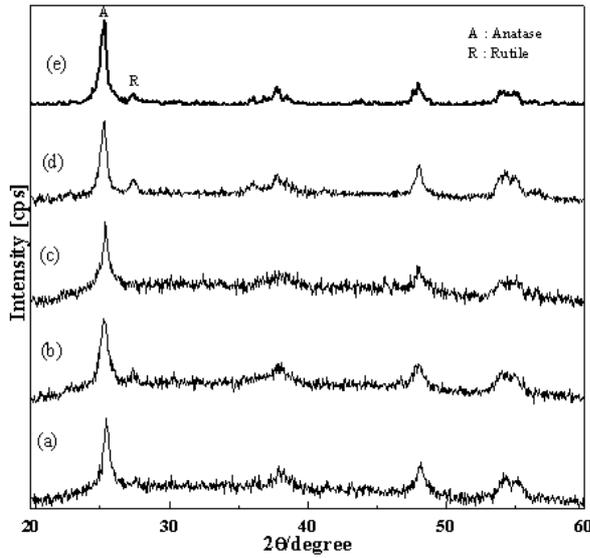


Fig. 3. XRD patterns of N doped TiO₂ at different amounts of N₂.
 (a) 0.1 l/min. (b) 0.25 l/min. (c) 0.5 l/min. (d) 1 l/min. (e) 2.5 l/min.

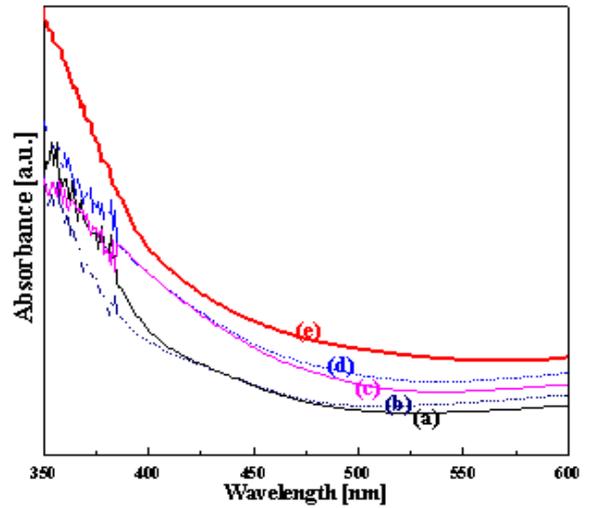


Fig. 4. UV/Vis. Spectra of N doped TiO₂ at different amounts of N₂.
 (a) 2.5 l/min. (b) 1 l/min. (c) 0.5 l/min (d) 0.25 l/min (e) 0 l/min

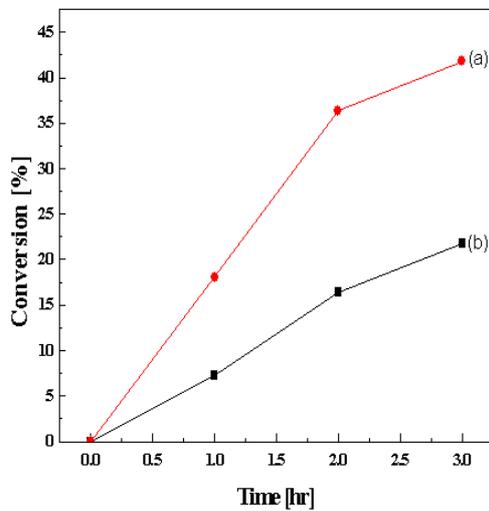


Fig. 5. Conversion of acetaldehyde as irradiation time under the visible light.
 (a) N-doped TiO₂ (b) TiO₂

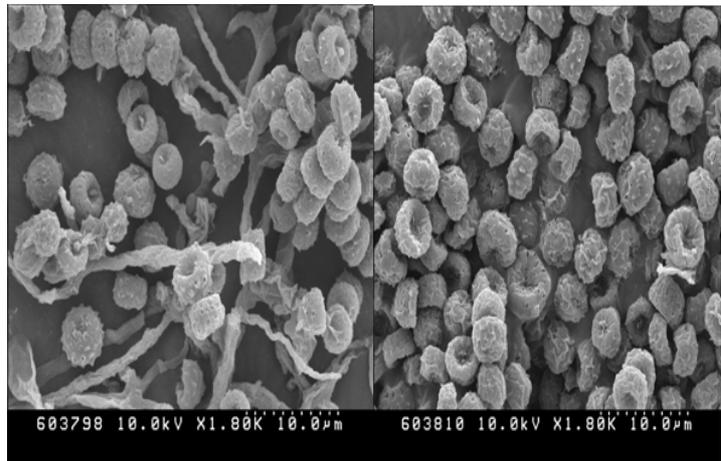


Fig. 6. SEM image of a disk mold.
 (a) Before the photocatalytic reaction
 (b) After the photocatalytic reaction

결 론

열플라즈마를 이용하여 비금속 이온인 질소가 도핑된 TiO₂ 나노 분말을 합성하였다.

플라즈마를 이용하여 평균 30 nm 의 미세분말을 성공적으로 합성하였으며 비금속 이온을 도핑함으로써 순수한 TiO₂의 광촉매적 특성을 높이고자 하였다. TiO₂의 광촉매적 활성과 살균 특성을 확인하기 위해 곰팡이를 분해하는 실험을 하였다. 그 결과 환모양의 곰팡이가 분해되는 것을 확인 할 수 있었다. 빛에 노출되는 시간이 길 수 록 분해가 잘 되는 것을 확인할 수 있었다. 환모양의 곰팡이가 광분해 반응을 할 수 록 모양이 변하였다. 곰팡이의 사이즈도 줄어든 것을 확인 할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 김경호, 이일형, 이호신, 박종구, "나노 분말 소재의 연구개발 동향", 공업화학 전망, 6(6),46(2003).
2. Charles P. Poole Jr. and Frank J. Owens, "Introduction to nanotechnology", Wiley-Interscience, 1-7(2003).
3. Tomoka Kasuga et al., J. Mater. Res., 12(3), 607(1997).
4. Juan Yang, Dan Li, Xin Wang, XuJie Yang and LuDe Lu, J. solid state chem., 165, 193-198(2002).
5. 박동화, 오성민, "열플라즈마 공정과 응용", 인하대학교 출판부, 124(2004).