

균일침전시 여러가지 금속염화물들을 첨가하여 제조된 TiO₂ 나노 분말들의 광산화 능력 평가

황두선 · 이남희 · 이희균* · 김선재†

세종대학교 나노기술연구소/나노공학과

*한국산업기술대학교 신소재공학과

Characterizations of Photo-Oxidative Abilities of Nanostructured TiO₂ Powders Prepared with Additions of Various Metal-Chlorides during Homogeneous Precipitation

D. S. Hwang, N. H. Lee, H. G. Lee* and S. J. Kim†

Sejong Advanced Institute of Nano Technologies/ Department of Nano Science and Technology,
Sejong University, Seoul 143-747, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University,
Jeongwang 1-dong Siheung-si, Gyeonggi-do 429-793, Korea

(2004년 3월 11일 받음, 2004년 4월 16일 최종수정본 받음)

Abstract Transition metal ions doped TiO₂ nanostructured powders were prepared with simply heating aqueous TiOCl₂ solutions, contained various metal ions (Ni, Al, Fe, Zr, and Nb) of 1.47 mol% added as metal-chlorides, at 100°C for 4 hrs by homogeneous precipitation process under suppressing conditions of water vaporization. The characterizations for prepared TiO₂ powders were carried out to observe doping of metal ions, their concentrations and microstructures using XRD, UV-VIS (DRS), XPS, SEM, TEM and ICP. Also, photo-oxidative abilities were evaluated by decomposition of 4-chlorophenol (4CP) under ultraviolet light irradiations. No secondary oxide phases were formed in all the TiO₂ powders, showing doping with various transition metal ions. When adding ions (Ni²⁺ or Al³⁺ and Zr⁴⁺) having valance states or ionic radii greatly different from those of Ti⁴⁺, the TiO₂ powders of mixed anatase and rutile phases were formed, whereas in the case of additions of Fe³⁺ and Nb⁵⁺ as well as no addition of metal ion the powders with pure rutile phase alone were formed. Among the prepared TiO₂ powders, Ni²⁺ doped TiO₂ powders, containing a small amount of anatase phase, showed excellent photo-oxidative ability in 4CP decomposition because of relative decreases in electron-hole recombination and poisoning of TiO₂ surface during the photoreaction.

Key words TiO₂ powder, Positive ion radius, Phase transition, Metal-chlorides, Photocatalysis

1. 서 론

광촉매는 가시광선 또는 자외선에 의해 활성화되어 산화반응을 일으키기 때문에 일반적인 촉매와는 달리 상온에서도 반응활성이 있으며, 반응장치가 간단하고 소규모로 사용이 가능한 특징을 갖고 있다. 이를 이용하면 근래 산업기술의 발달과 더불어 날로 증가되고 있는 유해물질과 난분해성 물질을 포함하는 환경 오염물질들을 2차 오염을 발생시키지 않고 제거하는데 사용될 수 있다. 그러나 순수한 TiO₂를 이용한 광촉매 반응에는 일반적으로 세 가지 결점들이 있다. 첫 번째는 TiO₂의 밴드 갭은 3.0~3.2 eV를 가지고 있어서 이에 해당하는 에너지 영역(자외선 영역)이 태양광 중에서 5% 정도의 비율을 가지므로 광 에너지 전환효율이 매우 낮다는 점

다.^{1,2)} 두 번째는 적은 양자효율의 결과로 여기된 전자와 이온 인해 생성된 정공과의 재결합 때문에 제한된 광산화현상이 나타난다. 그리고 전자들이 TiO₂ 표면에 흡착되어 있는 산소와 반응하여 슈퍼옥사이드이온(O₂⁻)을 원활하게 생성하지 않는 현상이 나타나 광촉매 효과가 줄어든다.^{3,4,5)} 마지막으로 이론적으로 촉매는 화학 반응을 일으켜도 자기 자신은 변화하지 않지만 분해반응이 진행되고 있는 대상물질 또는 중간물질이 촉매의 표면에 흡착하여 반응을 방해하는 것이 자주 보고되고 있으며, 이것을 촉매의 피독이라 하며 이 경우 촉매의 표면을 세정하여 촉매를 재생시키는 작업이 필요하다.⁶⁾

최근에 이러한 결점들을 해소시키기 위해 전이금속을 TiO₂에 첨가하여 가시광선에 의한 광 반응성을 높인 결과들이 보고 되고 있다. Yamashita 등⁷⁾은 V과 Cr 등과 같은 전이금속을 첨가하여 광흡수 영역 대를 가시광선 영역으로 이동시켰으며, 그 영역에서 광활성을 증가시켰다.

†E-Mail : sjkim1@sejong.ac.kr

Bpokelmann⁸⁾은 전이금속인 Fe(III)을 고용한 TiO₂ 분말을 사용하여 methyl violet의 광환원 반응에서 양자수율을 증가시켰고, 또한 Ti/Fe 혼합 산화물에서 순수한 TiO₂ 분말보다 넓은 파장대의 빛 이용이 가능하였으며, DCA(dechloroacetic acid) 광분해에 광활성에 있어서 순수 TiO₂ 분말의 경우보다 4배나 증가시켰다. 또한, Hoffman과 Choi 등^{9,10)}은 서로 다른 21개의 금속 이온이 양자 크기의 TiO₂ 분말에 고용 되었을 때의 클로로폼(CHCl₃) 산화와 사염화탄소(CCl₄)가 광환원반응에 미치는 영향을 연구하였으며 Fe(III), Ru(III), Os(III), Rh(III), Mo(IV), V(IV), 그리고 Re(V)이 TiO₂ 분말에 0.5 at% 고용 되었을 때 최대의 광활성을 보였다고 보고하였다. 특히, 여러 금속이온들 중 Fe(III)가 고용 되었을 때 가장 큰 활성을 보였다. 이러한 광활성의 증가는 일반적으로 금속이온은 격자 내에서 전자 trap site로 작용함으로써 광촉매 표면에서 전자전이의 증계자로 작용하기 때문인 것으로 알려져 있다.

최근에 Kim 등은 TiCl₄를 가수분해해서 얻은 TiOCl₂ 용액을 저온에서 단순 가열하는 저온균일침전법(HPLT)을 통해 일차입자가 3~7 nm 정도의 두께를 가지고, 길이가 약 150 nm이며, 비표면적이 150 m²/g 이상인 침상형의 순수한 루틸상 TiO₂ 분말을 제조하였다.^{11,12)} 이 분말은 침상형의 입자형상을 하고 있어서 광을 흡수하는 면적이 넓어 광촉매 효과가 우수했으며, 중금속회수 반응에서도 매우 우수한 효과를 보였다.¹³⁾ 이에 본 연구에서는 저온균일침전법으로 전이금속이 고용된 TiO₂ 분말에 대한 가시광선 영역에서 광흡수율의 변화를 확인하고 또한, 분말에 대한 재료학적특성평가와 광산화 능력을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

TiCl₄을 0°C 이하로 유지되는 반응용기에 증류수를 얼린 얼음 또는 얼음물을 천천히 떨어뜨려 불안정한 수산화물을 먼저 제조하였다. 여기에 증류수를 첨가하여 Ti⁴⁺ 이온의 농도가 4.7 M인 TiOCl₂ 수용액을 제조하였다. 이 TiOCl₂ 수용액의 가수분해를 촉진시키기 위해 Ti⁴⁺ 이온의 농도가 0.67 M이 되도록 희석하였다. 전이금속이 고용된 분말을 얻기 위해 Ti⁴⁺ 이온농도에 대해 금속염화물인 NiCl₂, AlCl₃, FeCl₃, ZrOCl₂, NbCl₅를 0.01 M (1.47 mol%) 첨가하여 20분 이상 교반한 후 테프론 반응기에 넣고 수용액의 증발을 억제하여 가압이 되는 조건(~4 bar)으로 4시간 동안 가열하여 침전체를 형성시켰다. 그리고, 강산성의 침전체를 0.0125 M의 NaOH 수용액을 이용하여 pH를 7~8로 중화시켰다. 또한, 중화반응에서 생성된 Na⁺ 및 Cl⁻ 이온의 제거를 위해 2.5 μm의 기공을 갖는 여과지를 사용하여 증류수를 부어가면서 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 여러 번 세척한 후 105°C에서 24시간 동안 건조하였다.

건조된 분말의 결정상을 관찰하기 위해 X-선 회절시

험(PW1877, Philips)을 실시하였으며, 전이금속에 의한 입자들의 결합특성 변화를 확인 하기위해 성형체를 제조한 후 X-선 광전자 분광분석기(VG Microtech, Microtech Co.)로 측정하였다. 분말들의 입자형태는 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL)과 투과전자현미경(EM-2000EXII, JEOL)을 이용하여 관찰하였으며 분말들의 비표면적은 BET 표면적 측정장치(ASA2010 Micopore, Micromeritics)를 이용하여 측정하였다. 제조된 분말들의 발광(photoluminescence)특성은 분말을 isopropyl alcohol에 희석하고 초음파를 사용하여 분산시킨 후 여기파장이 325 nm인 He-Cd laser를 사용하여 확인하였으며, 분말의 광흡수율 변화는 UV-VIS(DRS) spectroscopy(AIS Model DT 1000, Analytical Instrument Systems, Inc.)를 사용하여 조사하였다. 또한, 분말에 첨가된 금속 양이온의 정량 및 정성분석을 위해 ICP(ICPS-1000, Shimadzu)를 사용하였다. 제조된 TiO₂ 분말들에 대한 UV를 이용한 광촉매 반응에 대한 평가는 회분식 반응기를 이용한 4CP의 분해 실험을 통해 비교하였다. 이 광촉매 반응을 위해 소비전력이 80 W이며 380 nm에서 가장 큰 피크를 갖는 수은광원(250~580 nm)을 사용하여 30 cm 떨어진 거리에서 석영재질의 비커(외경 37 mm×두께 2 mm×높이 120 mm)의 외부를 광 조사함으로써 실험을 수행하였다. 이때, 정확한 광촉매 반응의 기준을 확보하기 위해 상용분말인 P25(Degussa Co.) 분말, 저온균일침전법으로 제조된 순수한 루틸상의 분말, 그리고 전이금속이 첨가된 분말을 이용하여 비교하였다. 4CP의 초기농도는 100 ppm이며, 시료량은 증류수를 첨가하여 똑같이 500 ml로 사용하였다. 광촉매 반응 중에 TiO₂ 분말과 4CP의 균일한 반응을 위해 자력교반기를 이용하여 계속 교반이 되도록 하였다. 광촉매 반응에 따라 분해된 총유기탄소량(TOC, Total Organic Carbon) 분석은 TOC 분석기(Shimadzu 5000)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

최근에 보고된 저온균일침전법은 TiCl₄로부터 제조된 액상의 TiOCl₂를 100°C 이하의 저온에서 단순 가열하면 저온에서 안정한 아나타제상 대신에 고온 안정상인 루틸상의 TiO₂ 분말을 제조할 수 있었으며, 또한 이 분말은 기존의 상용분말인 P25보다 4CP 분해가 우수하였다.¹³⁾ 본 연구에서는 먼저 저온균일침전법을 사용하여 액상의 TiOCl₂에 금속염화물을 첨가하여 저온균일침전법과 동일한 방법으로 전이금속이 고용된 복합분말을 제조하였다. Fig. 1은 액상의 TiOCl₂에 Ti⁴⁺ 농도에 대해 금속이온을 염화물형태로 1.47 mol%를 첨가하여 100°C에서 4시간동안 가열, 침전시킨 후 TiO₂ 분말의 결정상 변화를 X-선 회절 시험으로 관찰한 결과이다. 이미 보고한 것과 Fig. 1(f)에 보여준 것처럼 저온균일침전법에서 100°C, 4시간의 침전반응은 수용액의 증발을 억제시켜 가압하면 순수한 루틸상이 형성되는 조건이다.¹²⁾ 이와 같은 가압반응

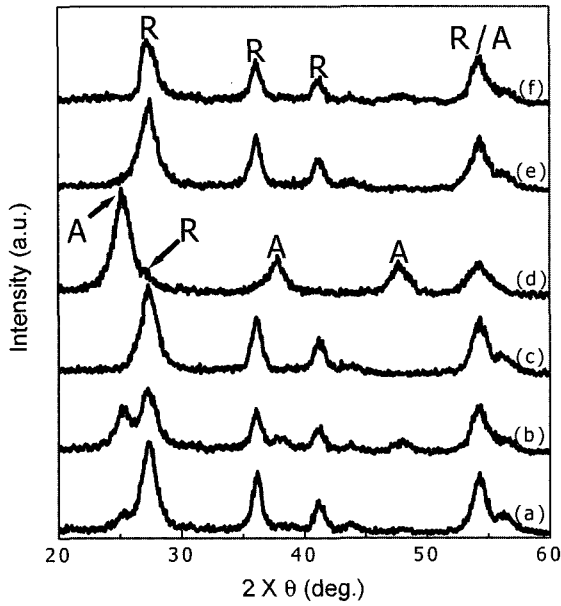


Fig. 1. XRD patterns for the TiO₂ powder prepared from aqueous TiOCl₂ solution added with various transition metal-chlorides of (a) NiCl₂, (b) AlCl₃, (c) FeCl₃, (d) ZrOCl₂ and (e) NbCl₅, compared to that (f) without any additive.

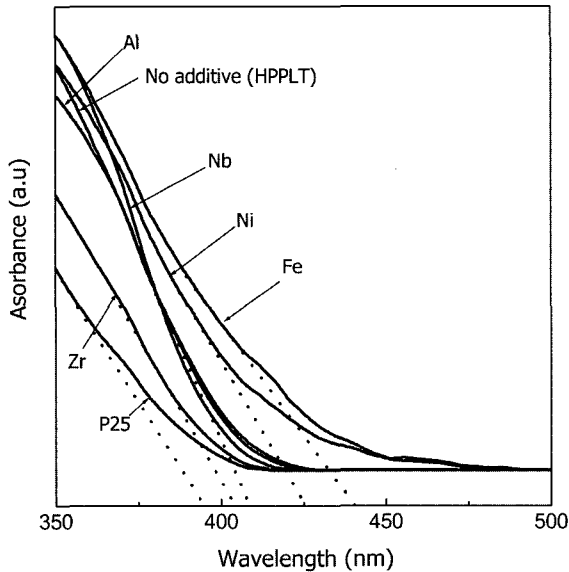


Fig. 2. UV-VIS (DRS) spectra for TiO₂ powders prepared from aqueous TiOCl₂ solution added with various metal-chlorides.

조건에서 전이금속을 첨가하여 침전시킨 후 얻은 분말에 대한 X-선 회절결과에서 Fe³⁺와 Nb⁵⁺가 고용된 분말은 순수한 루틸상, Zr⁴⁺이 고용된 분말은 약 5 vol% 루틸상이 포함된 아나타제상, 그리고 Ni²⁺와 Al³⁺이 고용된 분말은 약 20~40 vol% 정도의 아나타제상이 포함된 루틸상이 형성되는 것을 볼 수 있다. 그러나 전이금속들의 첨가로 인한 NiO, Al₂O₃, Fe_xO_y, ZrO₂, 그리고 Nb₂O₅ 등과 같은 산화물 형태의 이차상은 관찰되지 않았다는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 저온균일침전법에 의해 전이금속을 첨가된 분말과 순수한 루틸상 분말, 그리고 P25 분말의 UV-VIS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이것들은 분말에 대하여 직접 측정된 것으로서 P25 분말과 저온균일침전법에 의한 순수한 분말(HPPLT, no additive)은 각각 순수한 아나타제상과 루틸상과 밴드 갭에 해당하는 광흡수 영역의 차이를 보이고 있다. Zr⁴⁺이 첨가된 분말은 405 nm 부근의 밴드 갭을 가지고 있고 Al³⁺와 Nb⁵⁺이 첨가된 분말들 또한 순수한 루틸상 분말보다 약간 짧은 파장대에서 광을 흡수한다는 것을 알 수 있다. 그러나 Ni²⁺와 Fe³⁺이 첨가된 분말은 425 nm 이상에서도 광을 흡수하는 것으로 나타나 긴 파장대(가시광선영역)로 밴드 갭이 이동(red shift)을 하였음을 볼 수 있다. 이와 같은 밴드 갭의 이동으로부터 Ti-O 격자 안으로 전이금속이온들이 고용화 되었다는 것을 간접적으로 알 수 있었으나, 고용에 의한 TiO₂ 결합형태의 변화를 정확하게 확인하기 위해 X-선 광전자 분광분석기를 사용하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 저온균일침전법으로 제조한 순수한 루틸상 분말의 peak은 참고자료¹⁴⁾에 의하면 TiO₂ 분말의 2p_{3/2}에서 458.5 eV 결합에너지 값을 가지며 2p_{1/2}와 2p_{3/2}는 5.7 eV의 차이를 가지고 있다. 저온균일침전법으로 제조한 분말은 2p_{3/2}의 결합에너지가 다소 낮은 456.9 eV에서 피크 존재하나 2p_{1/2}와 2p_{3/2}는 5.7 eV의 차이가 나는 것으로 측정되므로 TiO₂ 분말이라는 것을 명백히 확인할 수 있다. 그러나 전이금속이 고용된 다른 TiO₂ 분말들은 Table 1에 나타난 것처럼 매우 소량이 고용되어 전이금속의 결합에너지에 해당하는 광전자 스펙트럼을 정확히 확인하지 못하였지만, 순수한 금속에 해당하는 스펙트럼은 관찰되지 않았다. 또한, 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography) 분석기를 이용하여 Cl⁻ 이온을 측정하였으나 1 ppm 이하의 Cl⁻ 이온이 관찰됨을 확인하였다. 이것은 Ti-O의 격자 안에 전이금속이 고용되어 TiO₂ 분말의 결합에너지가 전이금속 고용에 의해 변화하였음을 보여준다. 한편, Li 등¹⁵⁾은 불순물 또는 전이금속이 Ti-O 격자에 고용된 경우 광전자 스펙트럼 피크의 강도가 다른 분말에 비해 감소한다고 보고하였으나, Fig. 3의 Al³⁺와 Nb⁵⁺가 고용된 피크의 강도가 상대적으로 높은 이유는 분말의 성형체에 빛이 상대적으로 안정한 Ti-O 결합부분에 국부적으로 조사되어 일어난 현상이라 생각되어진다. 고용된 전이금속의 조성 및 비표면적을 확인하기 위해 TiO₂ 입자가 침전된 후 남은 용액에 존재하는 Ti 금속 이온, 전이금속이온 그리고 건조된 분말에 포함된 전이금속이온을 ICP 분석을 통한 정량 및 정성 분석 결과와 BET 측정기로 분말의 비표면적을 측정하여 Table 1에 나타내었다. Fe³⁺의 경우 Ti⁴⁺와 이온반경이 같아 약 75 wt%의 완전고용을 이루면서 분말의 수득률이 90 wt% 이상 되었다. 배위수가 크게 다른 Ni²⁺와 이온반경이 매우 적은 Al³⁺ 이온인 경우 건조된 분말에 포함된 금속이온이 약 6 wt% 정도의 적은 양이 고용되어 수득률에는 영향을 미치지 못했고, 분말침전 후 액상 용액에 남

Table 1. Composition of dried powders ($Ti_{1-x}M_xO_2$) obtained after precipitation at 100°C, and the contents of Ti and transition metal in aqueous solution or dried powders by ICP.

Properties		Composition of dried compounds obtained after precipitation at 100°C for 4 hr	Content of Ti metal remained in the aqueous solution after precipitation (wt%)	Transition metal contents contained in the dried powders (wt%)	Transition metal contents remained in the aqueous solutions after precipitation (wt%)	Specific surface area (m^2/g)
Adding forms						
No additive	Ti ⁴⁺ (64 pm)	TiO ₂	4~7	-	-	193
NiCl ₂	Ni ²⁺ (69 pm)	Ti _{0.9990} Ni _{0.0010} O ₂	7~10	5.4~6.7	25.1~25.4	194
AlCl ₃	Al ³⁺ (53 pm)	Ti _{0.9987} Al _{0.0013} O ₂	5~7	8.9~11.3	25.1~25.4	205
FeCl ₃	Fe ³⁺ (64 pm)	Ti _{0.9866} Fe _{0.0134} O ₂	5~8	74.6~75.6	21.5~21.9	212
ZrOCl ₂	Zr ⁴⁺ (79 pm)	Ti _{0.9859} Zr _{0.0141} O ₂	37~42	88.5~90.3	5.7~5.9	283
NbCl ₅	Nb ⁵⁺ (69 pm)	Ti _{0.9721} Nb _{0.0279} O ₂	27~30	85.6~87.4	7.5~7.7	159

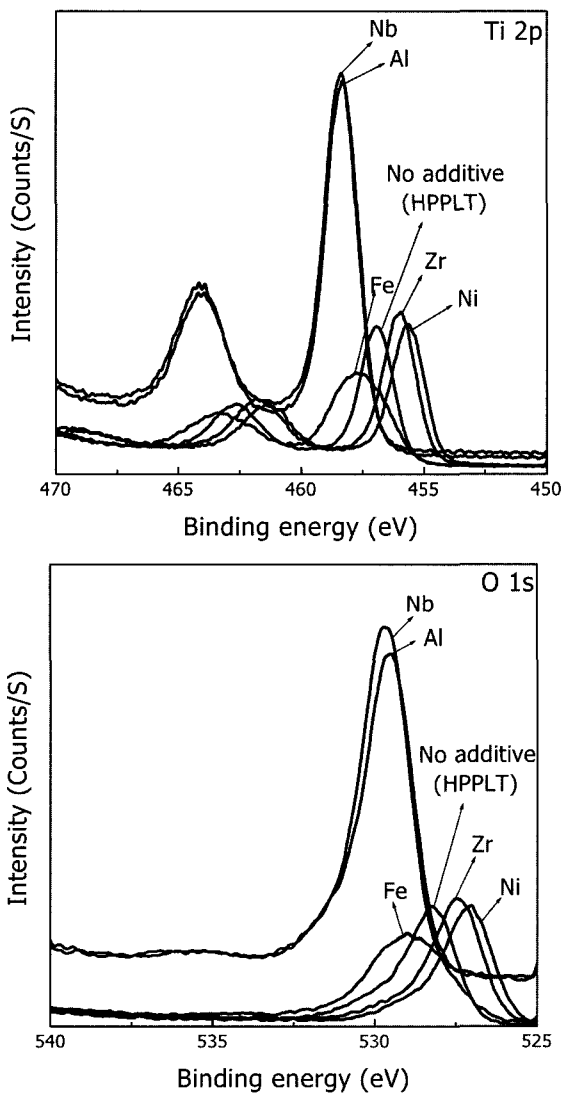


Fig. 3. XPS for the TiO₂ powders prepared from aqueous TiOCl₂ solutions added with various metal-chlorides.

은 금속이온의 양이 적게 검출되는 것으로 보아 분말주위에 존재한 다량의 이온이 TiO₂ 침전체의 세척시 씻겨 나갔음을 알 수 있다. Ti⁴⁺와의 이온반경이 비교적 다른 Zr⁴⁺와 Nb⁵⁺은 분말이 침전되면서 전이금속이 약 86 wt%

이상 고용이 되지만 침전에 참여하지 못한 Ti 이온이 다량 발생하여 수득률은 좋지 않았다. 비표면적을 측정하였을 경우 순수한 루틸상 분말, Ni²⁺, Al³⁺, 그리고 Fe³⁺이 고용된 분말들은 거의 비슷한 값을 나타내고 있지만, Zr⁴⁺이 고용된 분말은 매우 크게 나타나고, Nb⁵⁺이 고용된 분말은 비교적 작은 비표면적 값을 가지고 있다.

Fig. 4은 액상의 TiOCl₂에 (a) NiCl₂, (b) AlCl₃, (c) FeCl₃, (d) ZrOCl₂, (e) NbCl₅ 형태로 전이금속을 첨가하여 제조된 TiO₂ 분말과 (f) 순수한 루틸상 TiO₂ 분말의 입자형상을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 것이다. Fe³⁺와 Nb⁵⁺이 첨가된 분말은 (f)에서와 같이 저온균일침전법으로 제조된 순수한 루틸상 분말의 이차입자의 형상은 구형의 형태로 매우 균질하게 분포하고 있다. 그러나, Ni²⁺와 Al³⁺이 첨가된 경우 미세한 입자들이 침상입자 주위에 분포하고 있어 입자가 매끄럽지 못하나 비교적 균질하게 분포하고 있으며, Zr⁴⁺이 첨가된 경우에는 불규칙하면서 응집이 심한 형태로 관찰되어진다. 자세한 일차입자의 형태를 관찰하기위해 이들에 대한 투과전자현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fe³⁺와 Nb⁵⁺이 첨가된 경우에는 침상의 두께가 약 3~7 nm를 갖는 형태를 갖고 있고, 이차입자의 크기는 약 250~350 nm를 갖는 밤송이 모양의 입자 형태를 보이고 있다. 그러나 Ni²⁺와 Al³⁺이 첨가된 경우에는 침상모양의 입자 외에도 일차입자가 약 3~5 nm인 구형의 입자가 존재하고 있으며 여기에 보이지 않았지만 SAD 패턴으로부터 이 입자들은 아나타제상 이라는 것을 확인하였다. 또한, Zr⁴⁺이 첨가된 경우 약 3~5 nm인 구형의 미세한 입자만 확인된다. 이는 저온균일침전법에서 생성된 침상형의 루틸 TiO₂ 입자와 매우 다르다. 이러한 입자 형태 변화는 Ti-O 격자안으로 첨가된 전이금속이 Ti⁴⁺ 이온과 valence states가 크게 다르고, 그 크기보다 크거나 작을 때, 즉 그 차이가 큰 경우 아나타제상이 동시에 침전되는 것으로 생각할 수 있다. 즉, Fig. 1의 X-선 회절분석결과 Ni²⁺와 Al³⁺ 첨가시 각각 25 vol% 와 33 vol% 정도의 아나타제상이 포함된 TiO₂ 복합분말이 제조되었고, 특히, Zr⁴⁺ 첨가시 5 vol% 정도의 루틸상이 소량 포함된 아나타상이 제조되었다(Table 2 참조).

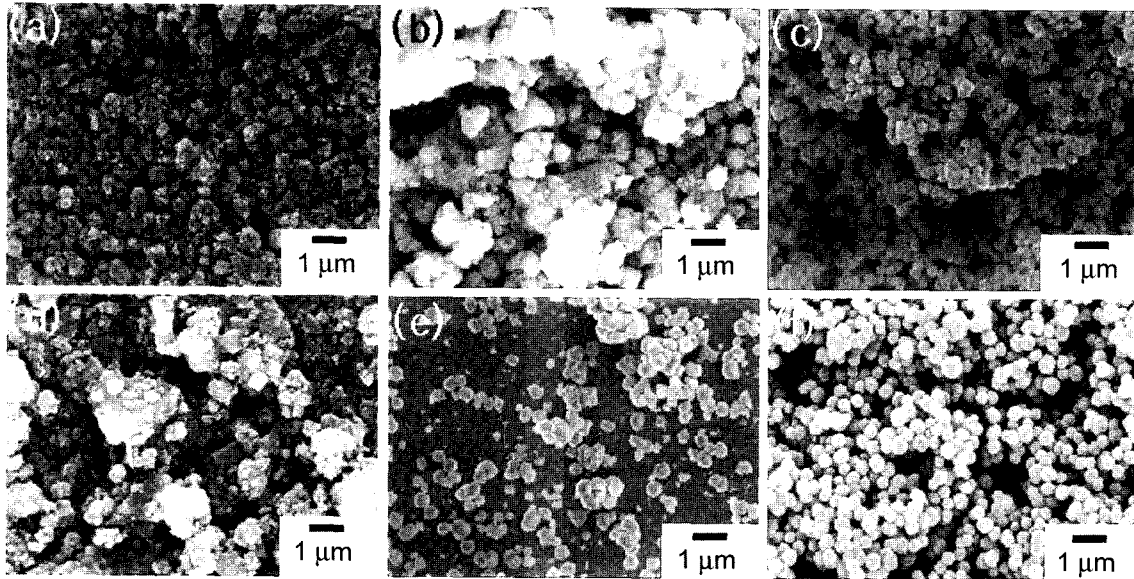


Fig. 4. SEM photos for the TiO₂ powders prepared from aqueous TiOCl₂ solutions added with various transition metal-chlorides of (a) NiCl₂, (b) AlCl₃, (c) FeCl₃, (d) ZrOCl₂, (e) NbCl₅, and (f) no additive.

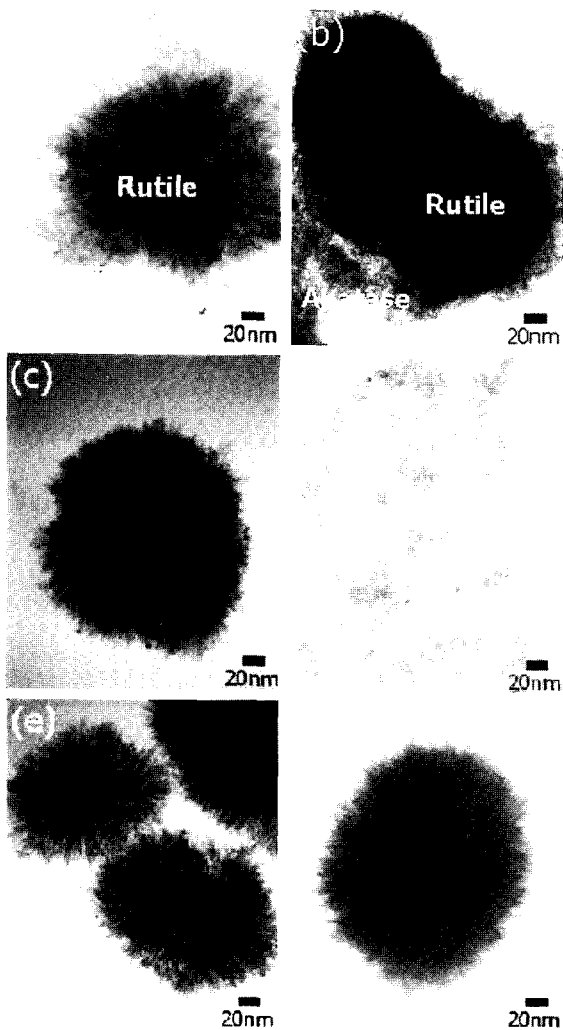


Fig. 5. TEM photos for the TiO₂ powders prepared from aqueous TiOCl₂ solutions added with various transition metal-chlorides of (a) NiCl₂, (b) AlCl₃, (c) FeCl₃, (d) ZrOCl₂, (e) NbCl₅ and (f) No additive.

Table 2. Analysis results for crystalline phase for the TiO₂ powders precipitated at 100°C in aqueous TiOCl₂ solution added with various doping sources.

Properties	Valence states (ionic radii) of transition metal ions to be expected in TiO ₂	Crystalline	Shape of primary particle
No additive	Ti ⁴⁺ (64 pm)	Rutile	Acicular
NiCl ₂	Ni ²⁺ (69 pm)	Rutile +25% anatase	Acicular
AlCl ₃	Al ³⁺ (53 pm)	Rutile +33% anatase	Spherical
FeCl ₃	Fe ³⁺ (64 pm)	Rutile	Acicular
ZrOCl ₂	Zr ⁴⁺ (79 pm)	Anatase +5% rutile	Spherical
NbCl ₅	Nb ⁵⁺ (69 pm)	Rutile	Acicular

TiO₂ 결정격자에 전이금속 첨가에 따른 광촉매로서의 광산화 성능을 평가하기 위해 80 W의 수은광원에 의한 자외선을 조사하여 4CP 분해실험을 실시하였다. 전이금속들이 첨가된 분말들, 순수한 루틸상 TiO₂ 분말, 그리고 P25 분말을 사용하여 광조사 전 초기농도를 1로 하여 광조사 후 반응기 내에 남아있는 TOC(Total Organic Carbon)양을 Fig. 6에서 나타내었다. 광촉매 반응실험에 사용된 TiO₂ 양은 1.0 g/L로 고정시켰는데 이것은 1.0 g/L 보다 적은 양을 사용하였을 경우에는 광반응이 잘 일어나지 않았고, 그 이상이 되면 촉매 량이 증가하면서 빛의 산란(scattering) 현상도 증가하여 오히려 제거율이 감소하였기 때문이었다.^{16,17)} P25의 경우 일반적으로 알려진 것과 같이 40% 정도의 분해효율을 나타내고 있고, 순수한 루틸상 분말은 70% 정도의 분해효율을 나타내고 있다. 특히 Ni²⁺이 첨가된 분말은 80% 정도의 분해를 보

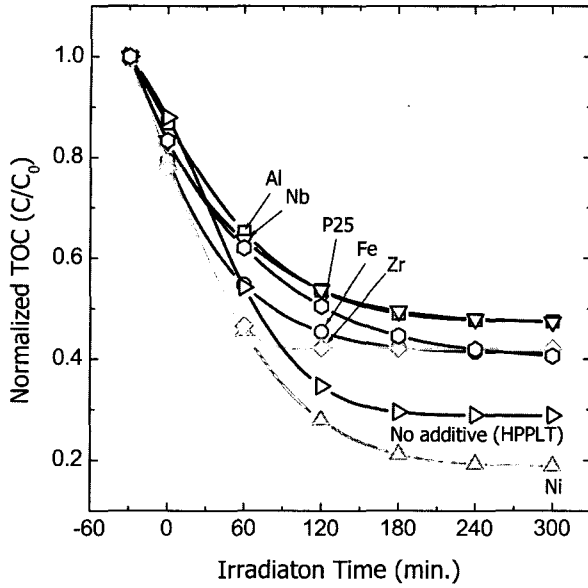


Fig. 6. The amount of TOC(Total Organic Carbon) with the irradiation time for decomposition of 4-chlorophenol by photocatalytic processes on various TiO₂ powders.

여 매우 우수한 성능을 나타내고 있다. 그러나 Al³⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺, 그리고 Nb⁵⁺이 첨가된 분말들은 비표면적이 대부분 증가했음에도 불구하고 오히려 광분해 성능이 떨어지고 있다. 이러한 이유를 Table 3과 Fig. 7으로 설명할 수 있다.

Fig. 7은 TiO₂ 분말들의 형광 스펙트럼을 측정하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 아나타제상과 루틸상이 70:30으로 혼합된 P25는 395.4 nm와 408.6 nm에서, 주상이 아나타제상인 Zr⁴⁺을 첨가한 TiO₂ 분말은 390.9 nm와 406.3 nm에서 아나타제와 루틸상에 해당하는 강한 형광특성들을 보이고 있다. Zr⁴⁺이 첨가된 TiO₂ 분말은 400 nm 미만에서 나오는, 아나타제상에 해당하는, 픽이 더 짧은 파장대로 이동하여 나타나고 있는데 이것은 입자의 크기가 수 나노미터이기 때문에 quantum effect가 작용한 것으로 생각된다.¹⁸⁾ 한편, 주로 루틸상으로 이루어진 TiO₂ 분말은 400 nm 미만의 형광픽은 관찰되지 않는다. 모든 분말들이 긴 파장영역(408.6 nm 이

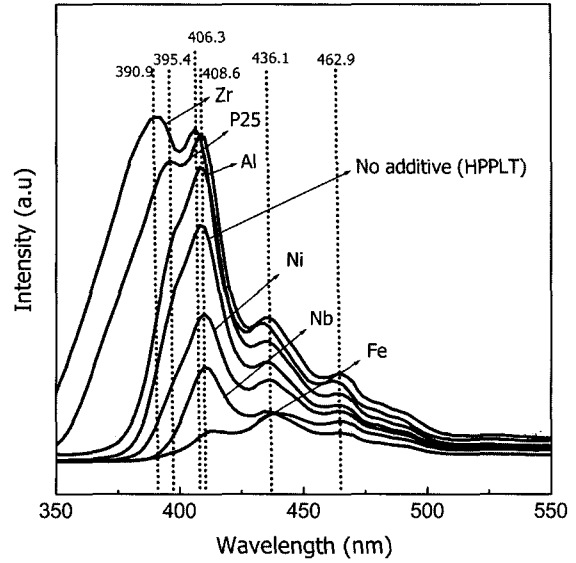


Fig. 7. Photoluminescence spectra of the TiO₂ powders prepared from aqueous TiOCl₂ solutions added with various transition metal-chlorides. The spectra were measured with fluorescence spectrophotometer by excitation at 325 nm.

상)에서 보이는 특성스펙트럼들은 주로 어떤 결합들 근처에서 Ti³⁺+e⁻→O⁻로의 전하전달이 발생하여 나타나는 형광특성들을 보이고 있다.^{19,20)} Fig. 2의 장파장영역에서 광흡수량이 많았던 분말들은 408.6 nm에 해당하는 픽이 점차로 감소하고 있다. 그러나 Nb⁵⁺을 첨가한 경우에는 광흡수 스펙트럼이 순수한 루틸상 분말과 비슷함에도 불구하고 상대적으로 낮은 형광픽이 관찰된다. 형광특성 스펙트럼은 어떤 물질에 특정파장의 에너지를 주면 물질을 구성하는 전자가 그 에너지를 얻어 바닥상태에서 들뜬상태로 상승되고 다시 바닥상태로 되돌아오면서 전자와 정공의 결합에 의해 빛을 방출하는 성질을 이용하여 얻은 것이다. 그래서 4CP와 같은 유기물의 분해를 위해서는 빛의 조사에 의해 생성된 전자와 정공이 광반응에 참여하여야 한다. 그런데 강한 형광픽은 전자와 정공의 재결합이 이루어져서 나타나므로 강한 픽들을 갖는 분말들은 상대적으로 4CP의 분해효과가 떨어질 수 있는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 7의 결과 전자와 정공의 재결합이 많

Table 3. The color of powders and TOC (Total Organic Carbon) contents after the decomposition of 4-chlorophenol by photocatalytic processes on various TiO₂ powders under UV light irradiation.

Powders	Color of powders and total decomposition contents	Color of powders before decomposition	Color of powders after decomposition	TOC contents remained after decomposition during 5 hr (C/C ₀)
P25		White	Light brown	0.38
No additive		White	Light brown	0.30
Ni-doped powder		Light green	Light brown	0.20
Al-doped powder		White	Dark brown	0.47
Fe-doped powder		Yellowish	Dark brown	0.41
Zr-doped powder		White	Dark brown	0.43
Nb-doped powder		White	Dark brown	0.45

은 순서는 Zr⁴⁺>P25>순수한 루틸상 TiO₂ 분말>Al³⁺>Ni²⁺>Nb⁵⁺>Fe³⁺ 순으로 나타났다. 그러나 4CP를 수용액 중에서 광반응을 하는 동안 연갈색(P25, 순수한 루틸상 TiO₂ 분말, Ni²⁺가 첨가된 분말) 또는 진갈색(Al³⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺가 첨가된 분말)으로 분말의 색이 변하는 것을 관찰하였다. 이것은 광분해중에 생성된 중간반응물이 입자의 표면에 흡착이 되는 현상으로 분말의 피독을 유발시키는 것으로 생각할 수 있다. 실제로 반응을 멈추고 색이 변한 분말들을 증류수를 사용하여 여러 번 세척하였을 경우 입자에 흡착된 중간반응물이 쉽게 떨어지지 않았음을 확인하였다. 결과적으로, Fe³⁺이 첨가된 경우 전자와 정공의 재결합현상이 줄고 Zr⁴⁺이 첨가된 경우 재결합 현상은 있지만 비표면적이 매우 높아 두 시편들은 모두 초반 60분 동안 높은 분해를 보였으나 반응생성물이 표면에 잔류하는 피독현상을 초래해서 조사시간이 길어짐에 따라 광분해 효과가 오히려 떨어지는 것으로 사료된다. 그러나, 벤젠 기상분해 실험결과 액상반응보다 피독현상이 적어 인공태양광(Vita-light)을 사용하는 경우에는 Fe³⁺을 첨가한 TiO₂ 분말이 제일 높은 광분해 특성을 보이는 것을 확인하였다. 또한, 비교적 약한 형광피크와 작은 비표면적을 갖는 Nb⁵⁺이 첨가된 분말과 상대적으로 강한 형광피크를 가지고 있는 Al³⁺이 첨가된 분말은 초반 분해량이 떨어졌으며, 피독현상이 발생하여 광분해 효과가 매우 떨어지는 것으로 확인되었다. 그러나 Ni²⁺가 첨가된 분말, 순수한 루틸상 분말, 그리고 P25는 피독현상이 적어 광분해에 큰 악영향을 주지 않았다. 특히 Ni²⁺이 첨가된 분말은 여기된 전자와 정공의 재결합이 상대적으로 적어, 생성된 전자와 정공으로부터 많은 양의 OH 라디칼과 O₂ 이온이 반응에 참여할 수 있어 4CP 분해를 향상시킨 결과라 사료된다.^{21,22,23} 5시간 동안 광 조사 후 총 유기물 분해량은 Ni²⁺>순수한 루틸상 TiO₂ 분말>P25>Fe³⁺>Zr⁴⁺>Nb⁵⁺>Al³⁺ 순으로 나타났다.

4. 결 론

금속염화물을 첨가하여 저온균일침전법으로 전이금속이 첨가된 TiO₂ 분말을 제조하였다. 이 분말들의 재료학적 특성평가 결과 이차상이 생성되지 않으며, Ti⁴⁺와 이온 크기 또는 valence 상태가 크게 다른 전이금속이 첨가되면 침상의 루틸입자와 구형의 아나타제상 입자가 동시에 생성됨을 확인 할 수 있었다. 4CP의 광분해 결과로부터 전이금속을 첨가함으로써 광반응시 생성된 정공과 전자들의 재결합 현상을 줄일 수 있었으나, Fe³⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, 그리고 Al³⁺이 첨가된 분말은 오히려 분말의 피독현상이 심하게 발생하여 광분해 효과가 떨어지는 것으로 확인되었다. 그러나 Ni²⁺이 첨가된 분말의 경우 기존의 분말 보다 4CP의 광분해율이 가장 우수한 것으로 확인되었는데, 이것은 Ni²⁺의 첨가로 인해 광분해에 참여하는 OH 라디칼과 O₂ 이온을 계속적으로 생성하고, 피독현상이 심하게 일어나지 않아 4CP를 보다 더 효과적으로 분해 하

는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구과제(R01-2002-000-00338)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. E. Fredrick, H. E. Snell and E. K. Haywood, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., **50**, 443 (1989).
2. J.-F. Reber, In Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors; Schiavello, M., Ed.; Reidel:Dordrecht, Holland, 321 (1985).
3. F. Y. Sun, M. Wu and W. G. Li, Chin. J. Catal., **19**, 229 (1998).
4. L. Spanhel, H. Weller and A. Henglein, J. Am. Chem. Soc., **109**, 6632 (1987).
5. K. R. Gopidas, M. Bohorquez and P. V. Kamat, J. Phys. Chem., **94**, 6435 (1990).
6. K. Takeuchi, S. Murasawa and T. Ibusuki, Published in Japan by Kogyo chosa kai, Tokyo (1998).
7. H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, S. Kishiguchi and M. Anpo, J. Synchrotron Rad., **6**, 451 (1999).
8. D. Bpokelmann, R. Goslich and D. Bahnemann, In Solar Thermal Energy Utilization, M. Becker, K.-H. Funken, G. Schneider, Eds.; Springer Verlag GmbH : Heidelberg, **6**, 397 (1992).
9. M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, Chem. Rev., **95**, 69 (1995).
10. W. Choi, A. Termin and M. R. Hoffman, J. Phys. Chem., **98**, 13669 (1994).
11. S. J. Kim, S. D. Park, Y. H. Jeong, and S. Park, J. Am. Chem. Soc., **82**(4), 927 (1999).
12. S. D. Park, Y. H. Cho, W. W. Kim and S. J. Kim, J. Solid State Chem., **146**(1), 230 (1999).
13. S. J. Kim, H. G. Lee, S. J. Kim, J. K. Lee and E. G. Lee, Applied Catalysis A: General, **242**, 89 (2003).
14. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, published in USA by Perkin-Elmer Co., Minnesota (1978).
15. X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang and W. K. Ge, J. Photoc. Photobio A, **141**, 209 (2001).
16. A. P. Hong, D. W. Bahnemann and M. R. Hoffman, J. Phys. Chem., **91**, 6245, (1987).
17. A. J. Hoffman, E. R. Carraway and M. R. Hoffman : Environ. Sci. Technol., **28**, 776 (1994).
18. M. Anpo, T. Shima, S. Kodama and Y. Kubokawa, J. Phys. Chem., **91**, 4305 (1987).
19. K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno and M. Matsumura, J. Photoc. Photobio A, **132**, 99 (2000).
20. N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov, J. Phys. Chem., **99**, 16646 (1995).
21. A. Amtout and R. Leonelli, Solid state Commun., **84**, 349 (1992).
22. H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy and G. Burri, Solid State Commun., **87**, 847 (1993).
23. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Levy, J. Appl. Phys., **75**, 2042 (1994).