

전이금속원소들이 첨가된 나노 티타니아 졸 및 코팅막 제조

이 강 · 이남희 · 신승한* · 이희균** · 김선재†

세종대학교 나노기술연구소/나노공학과

*한국생산기술연구원 나노표면기술팀

**한국산업기술대학교 신소재공학과

Preparation of Nano Titania Sols and Thin Films added with Transition Metal Elements

K. Lee, N. H. Lee, S. H. Shin*, H. G. Lee** and S. J. Kim†

Sejong Advanced Institute of Nano Technologies/Dept. of Nano Science and Technology, Sejong University

*Nano Surface Technology Team, Korea Institute of Industrial Technology

**Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University

(2004년 8월 9일 받음, 2004년 9월 3일 최종수정본 받음)

Abstract The photocatalytic performance of TiO₂ thin films coated on porous alumina balls using various aqueous TiOCl₂ solutions as starting precursors, to which 1.0 mol% transition metal (Ni²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Nb³⁺, and V⁵⁺) chlorides had been already added, has been investigated, together with characterizations for TiO₂ sols synthesized simultaneously in the same autoclave through hydrothermal method. The synthesized TiO₂ sols were all formed with an anatase phase, and their particle size was between several nm and 30 nm showing ζ-potential of -25~-35 mV, being maintained stable for over 6 months. However, the TiO₂ sol added with Cr had a much lower value of ζ-potential and larger particle sizes. The coated TiO₂ thin films had almost the same shape and size as those of the sol. The pure TiO₂ sol showed the highest optical absorption in the ultraviolet light region, and other TiO₂ sols containing Cr³⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺ showed higher optical absorption than pure sol in the visible light region. According to the experiments for removal of a gas-phase benzene, the pure TiO₂ film showed the highest photo dissociation rate in the ultraviolet light region, but in artificial sunlight the photo dissociation rate of TiO₂ coated films containing Cr³⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺ was measured higher together with the increase of optical absorption by doping.

Key words nano TiO₂, ζ-potential, optical absorbance, benzene, photocatalyst.

1. 서 론

1980년대 후반부터 미국, 유럽, 일본 등에서 환경 분야의 새로운 미래 기술로서 본격적으로 연구되기 시작한 광촉매 관련 기술은 광촉매가 빛을 받을 때 생성되는 수산화 라디칼의 강력한 산화력을 이용한 환경오염 물질 처리 기술 개발에 초점이 맞추어져 왔으나 1990년 후반 광촉매(특히 TiO₂)를 코팅한 재료 표면의 초친수성이 발견되면서 일본을 중심으로 각종 기능성 재료 개발이 매우 활발히 진행되고 있다. TiO₂는 3.0~3.2 eV의 에너지에 대응하는 400 nm 이하의 짧은 파장에 해당하는 에너지가 조사되면 가전자대의 전자(electron)가 전도대로 여기되는 반도체 특성을 가지는 물질이다. 특히 빛의 조사에 의해 생긴 전자와 정공(hole)이 TiO₂ 표면으로 이동하여, 재결합

되거나 흡착된 물질과 산화-환원반응을 일으키게 된다. H₂O와 산화반응은 수산화 라디칼을, O₂와의 환원반응은 슈퍼옥사이드(superoxide)를 만드는데, 이 생성물들은 광촉매 반응에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 또 TiO₂ 광촉매는 2차 부산물의 발생 없이 상업에서 활용이 가능하다는 장점 외에 상온에서 반응이 일어나므로 에너지가 적게 사용된다는 이점이 있기 때문에 다양한 화학물의 오염원을 TiO₂ 코팅막의 광촉매 반응으로 분해하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾ 최근에는 가시광선 영역에서 TiO₂의 광효율을 높이기 위해 전이금속인 V,⁶⁾ Fe,⁷⁾ Nb⁸⁾ 등을 첨가하는 연구들이 활발히 이루어지고 있다.

모재에 다양한 기능성을 제공하려는 TiO₂ 코팅막 제조 방법으로는 일반적으로 수열합성법,⁹⁾ 침전법^{10,11)} 등으로 얻은 분말 또는 슬러리를 이용한 후막코팅법과 졸겔법¹²⁻¹⁴⁾을 이용한 딥 코팅법, 스펀코팅, CVD법,¹⁵⁾ sputtering법¹⁶⁾

†E-Mail : sjkim1@sejong.ac.kr

등의 박막제조법이 있다. 후막코팅법의 경우 얇은 막 두께 조절이 힘들고 균일한 막을 얻기가 힘들며, 막 두께가 두꺼워 투명한 코팅막을 형성하기 어렵다. 진공장치를 이용한 CVD법이나 sputtering법은 균질한 막을 얻을 수 있으나 반응조건이 고온이거나 코팅 후 고온열처리가 필요한 단점이 있으면서 코팅을 위한 모재의 형상이나 품질 등이 코팅체의 성능을 크게 좌우한다. 딥 코팅법, 스펀코팅에 이용되는 졸-겔법은 주 출발물질인 Ti 알콕사이드 등의 가격이 비싸고, 결정형 TiO_2 를 얻기 위해서는 코팅 후 열처리 과정이 요구되어 사용될 수 있는 모재의 종류가 한정 되어진다.¹⁴⁾ 그러나 졸-겔법에서 결정형 졸을 직접 코팅하는 기술은 다양한 형상 및 반복코팅에 의한 두께 조절이 용이하다는 장점이 있다. 특히 이 방법에서 후열처리를 하지 않고도 결정형 졸을 코팅제로 제공하면서 코팅 후 높은 부착력을 제공한다면 고온의 열처리 과정을 생략할 수 있으므로 결정형 TiO_2 층을 쉽게 코팅할 수 있는 방법으로 다양한 응용분야에 적용할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 낮은 온도에서 결정형 TiO_2 졸이 모재에 강한 부착력을 갖는 코팅막을 제조하기 위해 수열합성법과 같은 방법으로 용액의 증발을 억제하여 결정형 TiO_2 졸을 제조하면서 동시에 다공성 알루미늄 불을 함께 장입하여 모재의 표면에 TiO_2 입자가 직접 석출, 성장하면서 코팅이 되도록 하였다. 이와 함께 가시광선 영역에서의 광촉매 성능을 향상시키기 위해 첨가되는 전이금속의 종류에 따른 결정형 TiO_2 졸의 입자크기, 분산성 및 형상 등을 관찰하였으며, 자외선 영역 및 인공태양광에서의 VOCs를 광분해하는 광촉매 특성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 전이금속원소가 첨가된 TiO_2 졸 및 코팅막 제조

전이금속원소가 첨가된 TiO_2 졸을 제조하기 위해 먼저 출발물질인 $TiCl_4$ 에 얼음물을 첨가하여 $TiOCl_2$ 를 제조하였다. 제조된 $TiOCl_2$ 에 적당량의 증류수로 희석한 다음 전이금속계 염화물인 $VOCl_3$, $CrCl_3$, $FeCl_3$, $NiCl_2$, $NbCl_5$ 를 1.0 mol% 첨가한 후 상온에서 약 30분 동안 교반하였다. 전이금속이 첨가된 $TiOCl_2$ 수용액의 중화반응을 위해 10%의 암모니아 수용액을 pH가 7이 될 때까지 첨가한 후 상온에서 약 2시간 동안 교반하였다. 생성된 침전물에 존재하는 여분의 Cl을 제거하기 위해 약 2.5 μm 의 기공크기를 갖는 여과지와 증류수를 사용하여 세척하였다. 이때, 완전한 세척여부는 $AgNO_3$ 수용액을 이용하여 최종적으로 확인하여 결정하였다. 이렇게 세척된 전이금속원소가 첨가된 Ti 수산화물을 과량의 H_2O_2 (Ti 물비의 10배)에 첨가하여 투명한 용액이 될 때까지 교

반하여 전이금속원소가 첨가된 Ti 전구체 용액을 제조하였다. 전이금속원소가 첨가된 TiO_2 졸과 함께 알루미늄 불 표면에 코팅하기 위해 테프론으로 제작된 반응기(내부용량 500 mL)에 Ti 전구체 용액과 다공성 알루미늄 불(Micropore Co., mean diameter: 1 mm)을 동시에 넣은 후 120°C에서 각각 10시간 동안 시효처리 하였다. 이때 반응기 내부압력은 6 bar(5.92 atm)가 되도록 유지 하였으며 장입하기 전 알루미늄 불은 아세톤, 알코올, 증류수 순으로 30분씩 초음파 세척 후 건조하여 사용하였다. 시효처리가 끝난 후 전이금속원소가 첨가된 TiO_2 졸과 코팅된 알루미늄 불을 각각 분리하였다. 코팅막의 두께를 측정하기 위해 동일한 방법으로 알루미늄 불 대신 유리기판(Superior Co., 76×26 mm)을 넣은 후 시효처리 하였다. 알루미늄 불과 유리기판은 증류수로 수세 후 80°C에서 12시간 건조하였다.

전이금속원소첨가에 따른 결정성 및 상 분석을 위해 생성된 졸들을 60°C에서 진공건조한 후 X-선 회절시험(Simens-D50050D)을 실시하였다. 전이금속첨가에 따른 졸 및 코팅막의 입자크기 및 형태의 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(Hitachi S-4700)과 투과전자현미경(JEOL JEM2000)을 사용하였으며, 전기영동법(Photal ELS 8000, Otsuka Electronic Co.)으로 합성 후 한달 동안 상온 보관된 졸의 안정성과 응집성을 측정하였다. 또한 전이금속원소 첨가에 따른 자외선과 가시광선 영역에서의 흡수도 변화는 UV-VIS(Scinco Co. UV S-2100)를 이용하여 측정하였다.

2.2 자외선 및 인공태양광을 이용한 VOCs의 광분해도 측정

알루미늄 불에 코팅된 TiO_2 졸의 자외선 및 인공태양광 조사에 따른 VOCs(Volatile Organic Compounds)의 광분해 특성을 평가하기 위해 본 실험실에서 제작한 순환식 기상광반응장치를 이용하여 측정하였다. 전이금속원소가 첨가된 TiO_2 가 코팅된 알루미늄 불을 10 cm×6 cm 크기의 광반응부에 단층으로 넓게 배열한 후 10 μl 의 벤젠과 메틸알코올의 혼합용액을 주입하였다. 이때 주입된 VOCs의 농도 조절을 위하여 벤젠과 메틸알코올의 혼합비를 1:99로 유지하였다. 주입된 혼합용액을 기화시키기 위하여 반응기에 부착된 마이크로 펌프에 의해 분당 500 sccm의 유량으로 광반응기 내부를 순환토록 하였다. 또한 광원으로는 350~400 nm 영역의 파장을 갖는 F8TBLB(UV-A, Wiko Co. Ltd, 8 watt)램프와 290~380 nm 영역의 자외선(4.5%)과 380~700 nm 영역의 가시광 파장(95.5%)을 갖는 인공자연광(Vitalite™, 32 watt)램프를 광원부에 장착 가능하도록 하였으며, 광원변화에 의한 VOCs의 분해과정은 이온화 에너지 차이를 측정하는 PID(Photo Ionization Detector) 방식의 VOCs Meter(ppbRAE, RAE

system)를 사용하여 실시간으로 모니터링 하였다.

3. 결과 및 토론

TiO₂ 졸 합성과 동시에 졸의 코팅막 형성을 위해 본 연구에서 사용된 다공성 알루미나 볼의 주사전자현미경 관찰결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 알루미나 볼의 표면에는 다양한 크기를 갖는 기공들이 불규칙적으로 분포되어 있으며 Fig. 1(a)의 표면을 확대하여 나타낸 Fig. 1(b)의 전자현미경 관찰결과에서도 1~10 μm의 다양한 크기를 갖는 판상의 구형 입자들이 표면에 존재하고 있음을 보여준다. 따라서 알루미나 볼이 가지고 있는 다양한 크기의 기공들로 인하여 볼 표면에 TiO₂를 코팅할 경우 넓은 비표면적을 갖는 코팅막의 형성이 가능하며 불규칙적인 입자들로 인한 표면 요철 때문에 수열합성에 의해 TiO₂ 입자들이 알루미나 표면에 쉽게 석출 및 성장 되어 높은 부착력을 부여할 수 있을 것으로 사료된다. 이와 같은 다공성 알루미나 볼 위에 TiO₂ 코팅막을 형성하기 위해 테프론 반응기에 앞질의 실험방법에서 설명한 것처럼 투명한 전구체 용액과 알루미나 볼을 동시에 넣은 후 120°C에서 10시간 시효 처

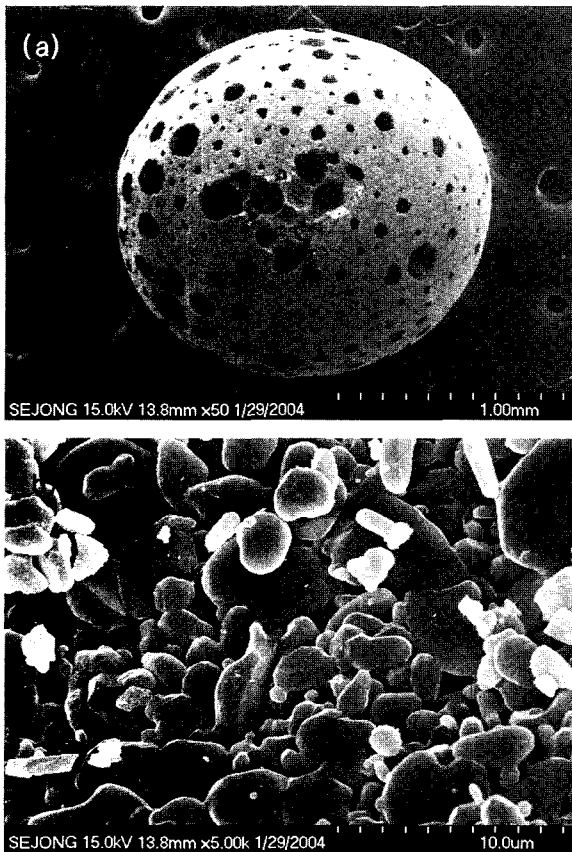


Fig. 1. SEM images for Al₂O₃ ball (a) and its enlarged surface (b)

리하여 제조한 졸이 코팅된 알루미나 볼의 X-선 회절시험 결과와 표면 코팅막의 단면관찰을 위해 유리기관에 코팅한 후 실시한 X-선 회절시험 결과, 그리고 주사전자현미경을 이용한 단면관찰 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 시효처리 이전의 알루미나 볼과 시효처리 이후의 알루미나 볼의 결정상은 모두 corundum 구조로 결정상의 차이가 나타나지 않음을 알 수 있다. 이 때 코팅막의 결정구조 확인을 위한 모델실험으로서 유리기관에 코팅한 TiO₂에 대해 low-angle XRD로 측정된 회절결과로서 뚜렷한 결정질 피크(peak)은 나타나지 않았으나 (101)면에서 가장 높은 peak을 가지고 있는 것으로 보아 아나타제상의 TiO₂ 코팅막이 형성된 것으로 생각할 수 있다. Fig. 2(b)의 코팅된 유리기관의 단면을 보면 30 nm 이하의 크기를 가진 TiO₂ 입자들이 200 nm 정도의 두께로 성장하여 코팅된 것을 볼 수 있다.

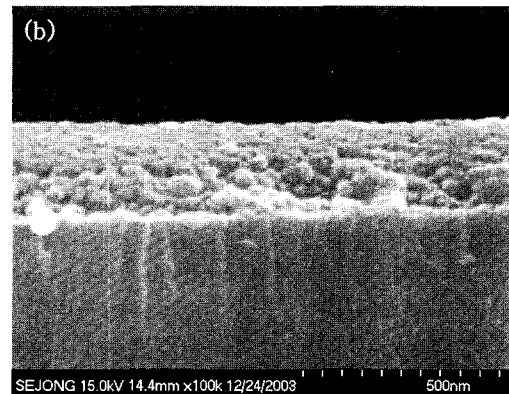
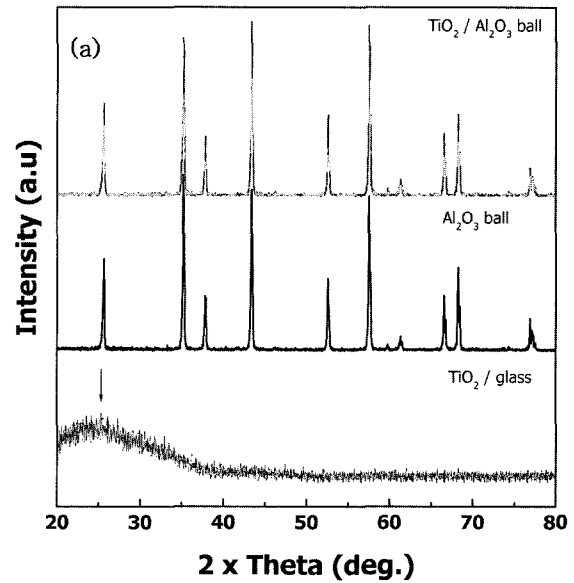


Fig. 2. (a) XRD patterns for alumina balls and glass coated with TiO₂ and (b) SEM image for the cross-sectional surface of glass coated with TiO₂.

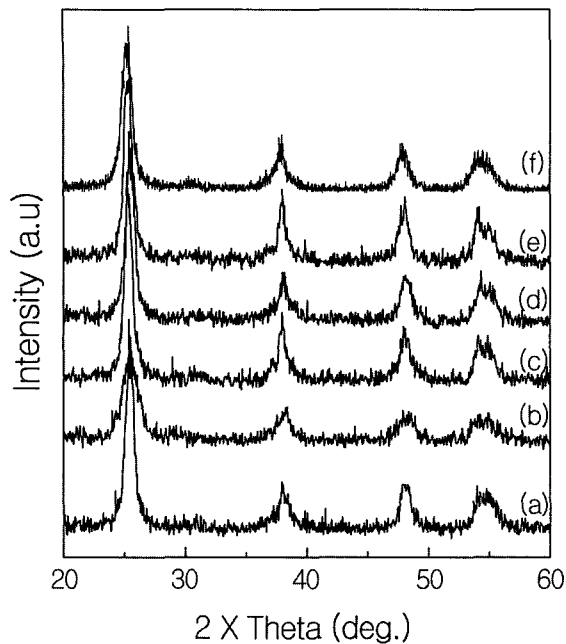


Fig. 3. XRD patterns for the Vacuum-dried powder from the TiO₂ sol prepared after adding with various transition metal ions of (a) no additives, (b) V⁵⁺, (c) Cr³⁺, (d) Fe³⁺, (e) Ni²⁺ and (f) Nb⁵⁺.

그러나 코팅막과 함께 부산물로 얻어진 졸의 결정성을 관찰하기 위해 실시한 Fig. 3의 X-선 회절시험 결과 첨가된 전이금속원소의 종류에 관계없이 모두 뚜렷한 아나

타제상을 관찰할 수 있으며 전이금속 첨가에 의한 제 2상은 발견되지 않았다. 이 때 용액상태인 졸의 X-선 회절시험 분석을 위해 졸을 분말상태로 건조하여 사용하였다. 졸의 건조는 비교적 낮은 온도에서 입자의 상변화를 억제하기 위한 조건으로 60°C에서 진공에서 진행하였다. 한편 Fig. 3(b)의 V⁵⁺를 첨가한 경우에는 다른 금속원소 첨가에 비하여 상대적으로 낮은 결정성을 나타내고 있는데, 뒤에 보인 Fig. 4(b)의 투과전자현미경 관찰결과에서 볼 수 있는 것처럼, 수 nm 크기의 미세한 입자들로 인하여 결정성이 낮게 나타난 것으로 사료된다. 참고로 Ti 전구체 용액을 상압 60°C에서 건조하여 얻은 분말은 무정형이었고 가압이 되는 테프론 반응기의 반응온도가 80°C에서부터 결정화가 형성되기 시작하나 결정성이 매우 낮고 120°C를 초과할 경우에는 높은 결정성을 얻었으나 입자 성장에 따른 침전이 빠르게 이루어짐을 확인하였다.

Fig. 4는 전이금속원소 첨가에 따른 TiO₂ 입자의 형상 및 크기 측정을 위해 투과전자현미경을 이용하여 관찰한 결과이다. Fig. 4(a)는 순수한 TiO₂ 졸의 투과전자현미경 관찰결과로서 약 10~20 nm 크기를 갖는 구형의 입자들이 비교적 잘 분산된 형태로 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 전이금속 첨가에 의해 합성된 졸은 수 nm에서 약 50 nm의 크기의 입자와 다양한 형태의 입자로 형성되었음을 확인할 수 있다. 특히 Fig. 3에서 X-선 회절시험 결과 낮은 결정성을 보인 V⁵⁺를 첨

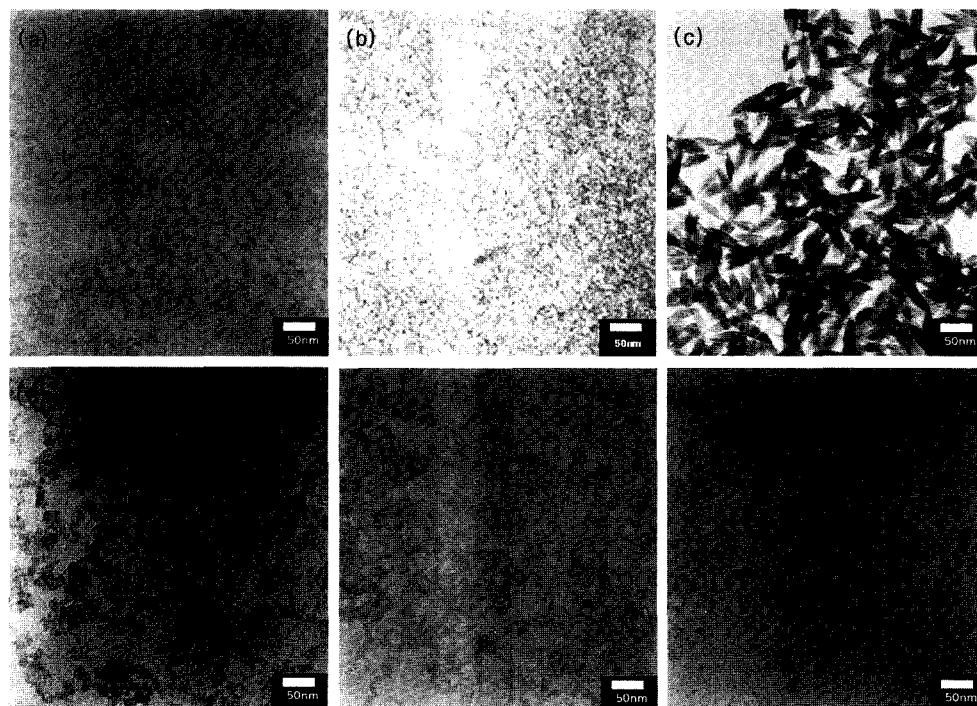


Fig. 4. TEM images for the TiO₂ sols prepared after adding various transition metal ions of (a) no additives (b) V⁵⁺, (c) Cr³⁺, (d) Fe³⁺, (e) Ni²⁺ and (f) Nb⁵⁺.

가한 TiO_2 졸의 투과전자현미경 관찰결과 수 nm 크기를 갖는 입자들이 단분산된 형태로 존재하고 있음을 알 수 있고, Cr^{3+} 을 첨가한 Fig. 4(c)의 경우 약 50 nm의 크기를 갖는 쌀알모양의 입자들이 복잡하게 얽혀있는 구조를 나타내고 있다. 또한, Fe^{3+} , Ni^{2+} 그리고 Nb^{5+} 의 경우 합성된 졸 입자크기는 순수한 TiO_2 졸과 크게 차이가 나지 않지만 구형, 다각형 그리고 화살촉 모양을 갖는 입자들로 이루어져 있음을 확인하였다. 이러한 다양한 입자형상 및 입자크기의 차이는 첨가원소에 의한 입성장 촉진 또는 억제에 기인하며, 특히 TiO_2 입자가 다른 첨가원소보다 훨씬 크게 관찰된 Cr^{3+} 첨가의 경우 이온반경이 서로 비슷한 Ti^{4+} (0.64Å)와 치환된 Cr^{3+} (0.69Å)가 TiO_2 격자 내에 0.4 mol% 밖에 치환되지 않으므로¹⁸⁾ 미처 치환되지 못한 Cr^{3+} 이온들이 별도로 분리, 침전되는 않지만 TiO_2 입자 표면에 흡착되어 입자의 성장을 촉진시키는 활성점 역할을 하기 때문으로 사료된다. 실제 앞서 설명한 다른 전이금속원소를 첨가한 졸 합성과 같은 조건에서 시효 처리한 Cr^{3+} 가 첨가된 졸의 경우에 안정한 졸을 형성하지 못하고 이미 침전체가 형성되어 있음을 확인하였다.

이와 같은 입자의 형상과 크기가 졸에 미치는 영향을 Fig. 5의 ζ -potential 결과에 의해 설명할 수 있다. 순수한 TiO_2 졸의 ζ -potential 값은 -25 mV 정도로 측정된 반면 Cr^{3+} 를 첨가한 졸의 경우 +4 mV 정도의 ζ -potential 값을 나타내었다. 이는 투과전자현미경 관찰결과와 같이 쌀알모양의 입자들이 서로 복잡하게 얽혀있는 구조를 이루고 있어 용액 내에서 입자의 거동이 쉽지 않기 때문으로 사료된다. 또한 입자의 크기가 순수한 TiO_2 와 비슷하지만 입자의 형상이 구형이 아닌 Fe^{3+} , Ni^{2+} 그리고

Nb^{5+} 의 경우 순수한 TiO_2 졸에 비해 약간 높은 ζ -potential 값을 나타낸 반면 투과전자현미경 관찰결과 5nm 정도 크기의 미세한 입자로 이루어진 V^{5+} 가 첨가된 졸의 경우 -34 mV 이상의 높은 ζ -potential 값이 측정되었다. 또한 합성된 TiO_2 졸을 6개월 이상 상온에서 방치하였을 경우 Cr^{3+} 를 첨가한 TiO_2 졸을 제외하고 용액 내에서 침전이 발생되지 않은 안정한 졸 상태를 유지하고 있음을 확인하였다.

전이금속 첨가에 따른 TiO_2 졸의 자외선 및 가시광선 영역에서의 빛의 흡수도 변화를 관찰하기 위해 실시한 UV-VIS 측정결과를 다음 Fig. 6에 나타내었다. 약 340 nm 보다 짧은 파장의 자외선 영역에서는 전이금속을 첨가하지 않은 순수한 TiO_2 졸이 약 388 nm에 해당하는 밴드 갭 에너지를 가지면서 제일 높은 흡수도를 보이고 있다. 그러나 V^{5+} 과 Nb^{5+} 를 첨가한 경우에는 순수한 TiO_2 의 스펙트럼에 비해 단파장 쪽으로 스펙트럼이 이동하였고, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} 를 첨가한 경우에는 순수한 TiO_2 의 스펙트럼에 비해 오히려 장파장 쪽으로 이동하였음을 볼 수 있다. V^{5+} 의 경우는 Fig. 3의 X-선 회절결과와 Fig. 4의 투과전자현미경 관찰에서 볼 수 있듯이 낮은 결정성과 수 nm의 입자크기에 따른 양자효과 때문에 순수한 TiO_2 에 비하여 광흡수도 낮아지고 단파장 쪽으로 이동한 것으로 생각된다. 안정한 졸을 유지하기 어려운 Cr을 첨가한 경우보다 Ni과 Fe를 첨가한 경우가 단파장 영역에서의 흡수도 차이가 있지만 장파장 쪽으로는 거의 비슷하게 이동한 것으로 보인다. 이처럼 전이금속의 첨가에 따라 광흡수 스펙트럼이 이동하는 것은 Yoon¹⁷⁾ 등이 보고한 바와 같이 아나타제상 TiO_2 (E_g : 3.2 eV) 격자 내에 치환된 첨가원소에 의해 redox potential이 TiO_2 의 전도띠(conduction band,

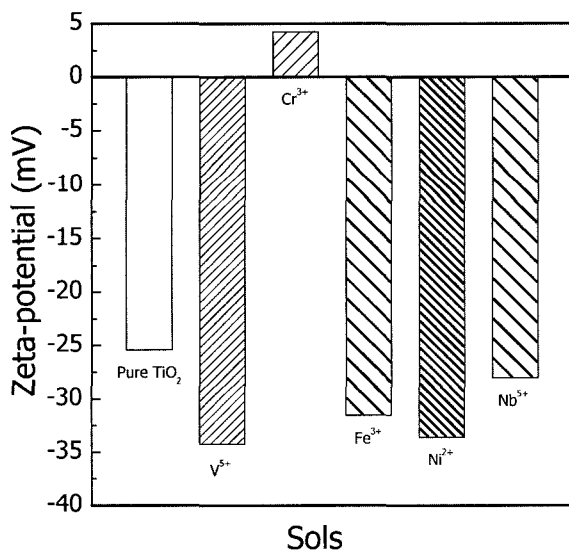


Fig. 5. ζ -potential for the TiO_2 sols prepared after adding with various transition metal ions.

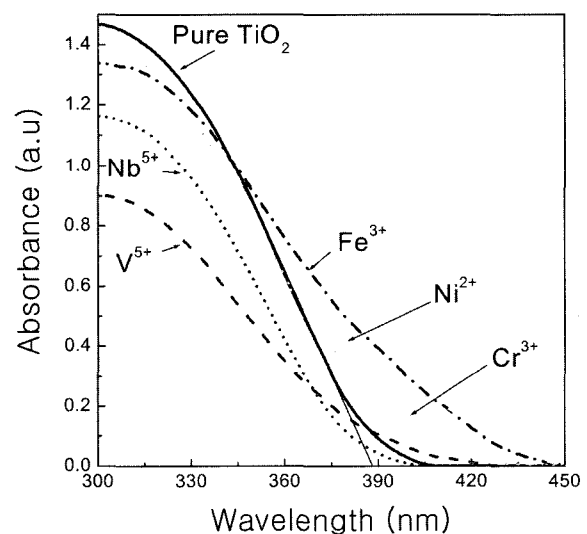


Fig. 6. UV-VIS spectra of TiO_2 sols prepared after adding with various transition metal ions.

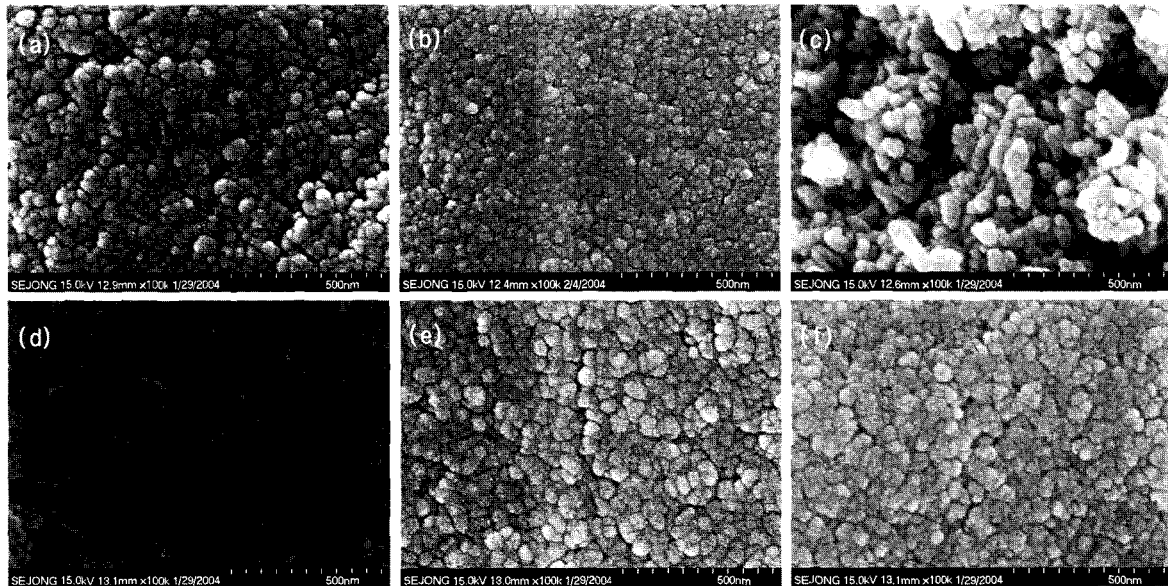


Fig. 7. SEM images for the surface of alumina balls coated with TiO_2 added with various transition metal ions (a) no additives (b) V^{5+} , (c) Cr^{3+} , (d) Fe^{3+} , (e) Ni^{2+} and (f) Nb^{5+} .

CB) 아래 존재하여 순수한 TiO_2 의 E_g 보다 낮은 에너지로도 전자가 여기될 수 있으며, 또한 첨가원소와 TiO_2 의 CB 사이의 전하이동을 통하여 가시광선의 흡수를 유발하는 charge-transfer transition이 발생하는 것으로 설명될 수 있다. 일반적으로 광촉매의 능력은 광흡수 능력과 함께 빛에 의해 여기된 전자-정공 쌍의 재결합이 최소화되어야 그 활성이 높아진다고 할 수 있다. 따라서 전이금속원소 첨가에 의한 순수 TiO_2 졸의 밴드 갭 에너지를 변화시킴으로 가시광 또는 태양광 아래에서 의미 있는 광흡수도를 갖는 광촉매 졸로부터 얻은 코팅체의 성능을 평가하기 위해 표면미세구조의 관찰과 함께 자외선 및 인공태양광하에서 VOCs 분해성능을 비교하여 Fig. 7과 8에 나타내었다.

Fig. 7은 졸 합성과 함께 다공성 알루미늄 볼 표면에 전이금속원소가 첨가된 코팅막을 형성시킨 알루미늄 볼의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 7(a)는 알루미늄 볼에 전이금속원소를 첨가하지 않은 순수한 TiO_2 가 코팅된 알루미늄 볼의 표면을 관찰한 결과로 Fig. 1(b)에서 관찰한 것과 같은 판상의 알루미늄 볼 구성입자들 위에 30 nm 이하의 크기를 갖는 TiO_2 입자들로 코팅막을 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 7(b)는 V^{5+} 을 첨가한 졸 코팅된 표면을 관찰한 결과 전이금속원소를 첨가하지 않은 순수한 TiO_2 의 입자보다 훨씬 작은 입자들이 코팅되어 있는 것을 관찰할 수 있으며 이는 Fig. 4에서 관찰한 졸 입자의 투과전자현미경 결과와 같은 경향을 가짐을 알 수 있다. Fig. 7(c)는 Cr^{3+} 이 첨가된 TiO_2 졸이 코팅된 표면을 관찰한 것으로 Fig. 4(c)의 투과전자현미경 관찰결과와 같

이 쌀알모양을 가진 입자를 확인할 수 있다. Fig. 7(d) (e) (f)는 각각 Fe^{3+} , Ni^{2+} 그리고 Nb^{5+} 를 첨가하여 제조한 졸이 코팅된 표면을 관찰한 것으로 순수한 TiO_2 가 코팅된 알루미늄 볼의 표면과 유사한 코팅조직을 형성함을 알 수 있다. 따라서 시효처리 중 전구체 용액에서의 핵생성은 용액 내부와 알루미늄 볼의 표면에서 동시에 발생되며 석출된 입자의 성장은 동일한 조건으로 균일하게 성장됨을 유추할 수 있다.

Fig. 8은 벤젠가스에 대한 기상광분해장치를 이용하여 전이금속원소들이 첨가한 TiO_2 가 코팅된 알루미늄 볼의 광분해 효율을 측정된 결과이다. 시간이 0으로 된 시점은 암반응을 30분간 행한 후 광을 조사하기 시작한 시점의 시간이며, 광조사와 동시에 초기단계에서 VOCs의 급격한 농도 증가가 발생하다가 다시 감소하는 현상을 관찰할 수 있다. 이것은 TiO_2 가 코팅된 알루미늄 볼에 흡착되어있던 VOCs가 광조사에 의해 탈착되어 분해되는 과정으로 사료된다. Fig. 8(a)에서 보는 바와 같이, 350~380 nm의 파장대를 가진 UV-A를 조사하여 기상의 벤젠을 분해한 결과 순수한 TiO_2 가 코팅된 다공성 알루미늄 볼의 광분해 효율이 가장 우수하였으며, 이는 Fig. 4의 UV-VIS 결과와 같이 자외선 영역에서는 순수한 TiO_2 의 광흡수율이 상대적으로 가장 높기 때문에 다른 전이금속원소가 첨가되어 광흡수율이 낮아진 TiO_2 코팅층에 비해 광분해효율이 높게 측정되었을 것으로 사료된다. Fig. 8(b)는 380~700 nm의 주파장대를 가진 인공태양광을 이용하여 Fig. 8(a)와 같은 조건하에서 벤젠의 분해를 실시한 결과이다. 전체적인 분해율은 UV-A를 조사한 Fig. 8(a)에 비해 대부분 느린 광분해율을 나타내고 있지만, 그

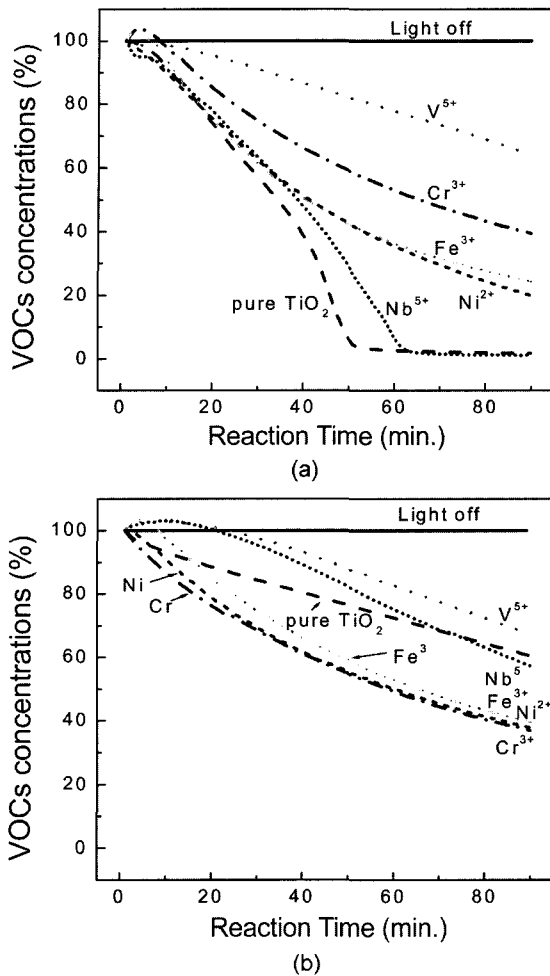


Fig. 8. The VOCs concentration measured in the home-made reactor equipped with different light sources (a) UV-A and (b) artificial solar light.

중에서 Cr³⁺, Ni²⁺, Fe³⁺를 첨가한 TiO₂ 코팅막이 가장 빠른 분해율을 나타내었다. 이는 첨가원소의 영향에 의해 TiO₂의 밴드 갭 에너지가 작아져 가시광 영역에서도 높은 효율을 나타내는 것으로 사료된다. 다만 가장 작은 입자크기를 나타낸 V⁵⁺의 경우 자외선과 가시광선 영역 모두에서 가장 낮은 광분해 효율을 나타내었는데 이는 V⁵⁺의 첨가에 의해 TiO₂의 입성장을 억제하여 결정성이 낮은 입자의 형성과 함께 광흡수율이 오히려 감소하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

TiOCl₂ 수용액에 전이금속계 염화물을 1.0 mol% 첨가하여 수열합성법으로 TiO₂ 졸을 합성하고 동시에 함께 장입된 다공성 알루미늄아 볼 표면에 TiO₂ 입자를 석출 및 성장시켜 코팅막을 형성하도록 하였다. 전이금속원소가 첨가된 TiO₂는 모두 아나타제상을 나타내었고, Cr³⁺을 첨

가한 것을 제외하고 모두 수 nm~30 nm의 크기를 갖는 안정한 졸로 합성되었다. 합성된 졸의 UV-VIS 분석결과, 순수한 TiO₂ 졸은 자외선 영역에서 가장 높은 흡수도를 나타내었고, Cr³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺가 첨가된 TiO₂ 졸은 가시광선 영역에서 더 높은 광흡수도를 나타내었다. 또한 시효처리 중 용액 내에서의 입자의 성장과 형상은 알루미늄아 볼 표면에서의 코팅막에서도 거의 동일하게 관찰되었다. 자외선 및 인공태양광에서 벤젠의 광분해시 자외선 영역에서는 전이금속원소를 첨가하지 않은 순수한 TiO₂를 코팅한 알루미늄아 볼의 광분해효율이 높았다. 그러나, 인공태양광 영역에서는 전이금속 중 Cr³⁺, Fe³⁺ 그리고 Ni²⁺를 첨가한 TiO₂ 코팅층의 분해효율이 이 영역에서의 광흡수도 증가와 함께 높게 측정되었다.

참 고 문 헌

1. K. Domen, S. N. Natio, T. Onishi and K. Tamaru, "Photocatalytic decomposition of liquid water on a NiO-SrTiO₃ catalyst," *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 423 (1982).
2. J. Kiwi and M. Gratzel, "Optimization of conditions for photochemical water cleavage. Aqueous platinum/TiO₂(anatase) dispersions under ultraviolet light," *J. Phys. Chem.*, **88**, 1302 (1984).
3. X. Fu, W. A. Zeltner and M. A. Anderson, "The Gas-Phase Photocatalytic Mineralization of Benzene on Porous Titania Based Catalysis," *Appl. Catal. B*, **209** (1995).
4. R. J. Berry and M. R. Mueller, "Photocatalytic Decomposition of Crude Oil Slicks Using TiO₂ on A Floating Substrate," *Microchem. J.*, **50**, 28 (1994).
5. C. S. Turichi and D. F. Oills, "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants : Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack," *J. Catal.*, **82**, 404 (1994).
6. Q. Chem, Y. Qian, Z. Chen, G. Zhou and Y. Zhang, "Preparation of TiO₂ Powder with Different Morphologies by An Oxidation-Hydrothermal Combination Method," *Mat. Lett.*, **22**, 77(1995).
7. S. K. Ellis and E. P. Mc. Namara Jr., "Powder Synthesis Research at CAMP," *AM, Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 988 (1989).
8. N. M. Lee, D. Y. Shin and S. M. Han, "Synthesis of Hydrous TiO₂ Powder by Dropping Precipitant Method and Photocatalytic Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 308 (2000).
9. X. Z. Ding, Z. Z. Qi and Y. Z. He, "Effect of Hydrolysis Water on the Preparation of Nano-crystalline Titania Powder via A Sol-gel Process," *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, 21 (1995).
10. D. W. Johnson Jr., "Sol-gel Processing of Ceramics and Glass," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1597 (1995).
11. K. S. Hwang and B. H. Kim, "A study on the Characteristics of TiO₂ Thin Films by Sol-gel Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**, 281 (1995).
12. H. Y. Lee, Y. H. Park and K. H. Ko, "Photocatalytic Characteristics of TiO₂ Films by LPMOCVD," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**, 1303 (1999).

13. J. H. Choi, D. H. Shin, K. P. Jang, K. C. Namgung, J. K. Kim and W. J. Lee, "A Study on the Photocatalytic Properties of Sputtered TiO₂ Films," *Met. & Mater. Kor.*, **36**, 1477(1998).
14. A. Makishima, M. Asami and K. Wada, "Preparation of CeO₂-TiO₂ Coating by the Sol-Gel Process," *J. Non-crystalline solids*, **100**, 321 (1988).
15. G. Cristallo, E. Roncari, A. Rinaldo and F. Trifiro, "Study of anatase-rutile transition phase in monolithic catalyst V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅-WO₃/TiO₂," *Appl. Catal. A.*, **209**, 249, (2001).
16. J. A. Navio, G. Colon, M. Macias, C. Real and M. I. Litter, "Iron-doped titania semiconductor powder prepared by a sol-gel method. Part I: Synthesis and chracterization," *Appl. Catal. A.*, **177**, 111 (1999).
17. W. S. Yoon, Y. G. Shul, H. K. Joo, M. S. Jeon and T. K. Lee, "Preparation and characterization of nano-sized Mo/Ti photocatalyst," *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **38**, 3, (2000).
18. F. Chojnowski, P. Clechet and J. R. Martin, "Hydrogen production by water photoelectrolysis with a powder semiconductor anode," *Chem. Phys. Letter.*, **84**, 555, (1981).