

TiO₂ 광촉매 활성에서 Rutile 구조의 영향

김승민 · 윤태관 · 홍대일*
계명대학교 화학과
(2005. 8. 25 접수)

Effect of Rutile Structure on TiO₂ Photocatalytic Activity

Seung-Min Kim, Tae-Kwan Yun, and Dae-Il Hong*

Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received August 25, 2005)

요약. TiCl₄를 가수분해하여 anatase, rutile 및 이들 구조가 혼합된 TiO₂ 광촉매를 제조하였다. XRD, BET, TEM, XPS 및 UV-Vis DR(Diffuse Reflectance) 측정을 통해 제조된 촉매의 물성을 확인하였다. UV-Vis DR 스펙트럼에서 rutile 및 rutile과 anatase 구조가 혼합된 TiO₂는 anatase TiO₂보다 광흡수 영역이 장파장으로 이동하여 가시광선을 흡수하였다. 자외선 및 가시광선 조사 하에서 불속에 녹아 있는 congo red의 광분해실험을 통해 rutile 분율에 따른 촉매활성을 평가하였다. Congo red를 광분해할 때 rutile과 anatase 구조가 혼합된 촉매가 순수한 rutile 및 anatase 촉매보다 활성이 뛰어난 것으로 나타났다. 특히 가시광선 조사 하에서 congo red를 분해할 때 rutile 분율이 촉매활성에 영향을 주는 중요한 인자로 작용하며, rutile 분율을 적절히 조절하여 촉매활성을 개선시킬 수 있었다.

주제어: 이산화티타늄, Rutile Fraction, Congo Red

ABSTRACT. The TiO₂ photocatalysts in the anatase, rutile, and both phases were prepared by the hydrolysis of TiCl₄. The prepared samples have been characterized by powder x-ray diffraction(XRD), BET, TEM, XPS, and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. UV-Vis diffuse reflectance spectra show a slight shift to longer wavelengths and an extension of the absorption in the visible region for rutile and rutile/anatase mixtures compared to the anatase catalyst. The photoactivity of these catalysts was tested in the photocatalytic degradation of congo red diluted in water under UV and Visible irradiation. It was found that catalysts of both phases have better catalytic activity for degradation of congo red than anatase and rutile catalysts. The fraction of rutile plays a significant role in affecting its photoactivity for photodegradation of with optimum fraction can enhance photoactivity, especially under visible light irradiation.

Keywords: TiO₂, Rutile Fraction, Congo Red

서론

수계에 유입되는 폐수 중 산업폐수와 함께 난분해성 염색염료에 의한 수질오염이 심각한 환경문제로 대두되고 있다. 최근 이와 같은 난분해성 오염원을 제거하기 위한 방법으로 고급산화법(AOP: Advanced Oxidation Process)에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.^{1,2} 고급산화법은 강력한 산화력을 가진 OH·라디칼

을 생성시켜 난분해성 유기물을 분해하는 반응이다. 대표적인 고급산화법에는 자외선을 조사하면서 O₃ 및 H₂O₂를 사용하는 O₃/UV 및 H₂O₂/UV공정³, 철염(II)과 H₂O₂를 사용하는 Fenton 산화법⁴ 그리고 TiO₂ 광촉매를 이용한 TiO₂/UV공정¹ 등이 있다.

고급산화법 중에서 TiO₂/UV 공정은 저렴한 비용, 인체의 무해성, 살균, 각종 유기물의 효과적 분해력, 안정성 및 지속적인 내구성 등의 많은 장점을 갖고

있다.¹⁰ 이러한 장점에도 불구하고 광촉매로 가장 많이 사용되고 있는 anatase 구조의 TiO_2 는 385 nm(3.2 eV) 이상의 에너지를 가진 빛이 조사되어야 활성을 나타냄으로 산업현장에 적용하는 것은 어려움이 있다.⁹ 이러한 문제점을 개선하기 위해 최근 많은 연구자들이 마나툼¹¹, 크롬¹¹ 및 철¹²과 같은 전이금속을 TiO_2 에 도핑하여 가시광을 흡수하는 촉매 제조 기술을 연구하였다. 그러나 전이금속을 도핑하게 되면 촉매의 띠틈 에너지(band gap energy)는 줄어들어 가시광을 흡수하지만 촉매의 열적안정성이 떨어져 전자 홀 재결합(electron hole recombination) 속도를 촉진시켜 가시광선 조사 하에서 순수한 TiO_2 에 비해 활성이 저하되는 것으로 보고되고 있다.^{10, 15} Hoffmann은 TiO_2 에 마나툼을 도핑 시 마나툼 농도가 증가할수록 촉매의 열적안정성이 떨어져 촉매활성이 저하됨을 보고하였다.¹⁴ 이와 달리 Zhang은 TiO_2 에 Fe를 0.09% 도핑하여 가시광선 조사 하에서 아조 염료를 분해할 때 순수한 TiO_2 에 비해 촉매활성이 100%이상 개선됨을 보고하였다.¹² 이와 같이 TiO_2 에 전이금속을 도핑 시 금속의 종류, 도핑 농도 및 합성방법에 따라 가시광선 조사 하에서 촉매활성은 큰 차이를 나타내는 것으로 보고되고 있다.^{10, 12} 향후, 열적 안정성을 가지며 가시광에서 촉매 활성을 나타내는 TiO_2 제조 기술이 개발된다면 환경 분야뿐만 아니라 대체에너지로서의 상용화 가능성이 기대된다.

Rutile 구조의 TiO_2 의 띠틈 에너지가 415 nm(3.02 eV)로 가시광선에 감응하지만 빠른 전자 홀 재결합 속도로 인해 anatase 구조의 TiO_2 와 비교해 활성이 낮은 것으로 보고되고 있다.⁹ 본 연구에서는 이러한 점을 착안하여 congo red를 분해대상 물질로 하여 자외선 및 가시광선을 조사하면서 결정구조 중 rutile 분율에 따른 TiO_2 의 광촉매 거동을 설명하고 가시광선에서 활용 가능성을 논의하고자 한다.

실험방법

촉매제조. 본 연구에서는 TiCl_4 (Aldrich, 99%)를 출발물질로 가수분해법으로 TiO_2 를 제조하였다. TiCl_4 는 대기 중의 산소와 격렬히 반응함으로 반응기 내의 산소를 제거하기 위해 아르곤 가스 분위기를 유지하였다. TiCl_4 가수분해반응 과정에서 발생하는 열을 억제하여 나노 크기의 TiO_2 를 제조하기 위해 저온 항온조

를 이용하여 반응용액의 온도를 4°C 이하로 내린 다음 TiCl_4 를 0.25 M에서 2.0 M이 되도록 증류수에 적하시켰다. 이 반응용액에 암모니아수를 첨가하여 중화시키고, 2시간동안 반응시켜 TiO_2 침전물을 얻었다. TiO_2 침전물을 분리하기 위해 감압 여과 후 암모니아수 및 증류수로 여러 번 세척하여 TiO_2 표면의 염소이온을 제거하였다. TiO_2 침전물에 함유된 수분 및 유기물을 제거하기 위해 진공 배시게이터에서 24시간동안 진

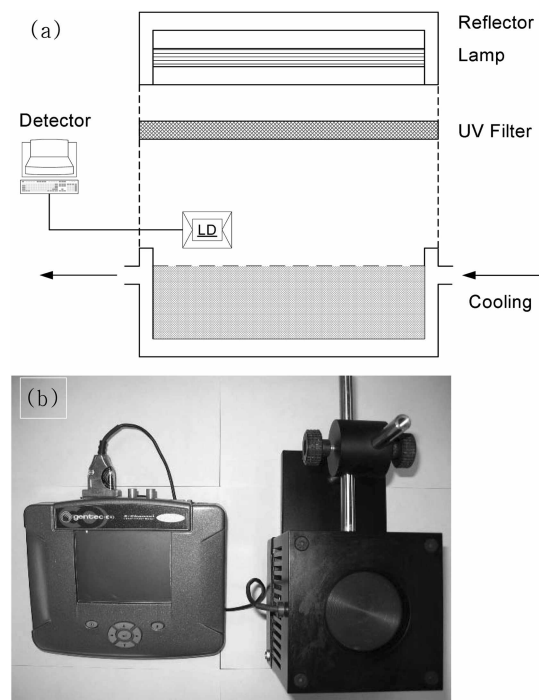


Fig. 1. (a) Photoreaction system and (b) actinometer.

조 후 산소기류의 관형 전기로를 사용하여 200°C에서 900°C 범위에서 3시간동안 소성하여 제조하였다.

활성실험. 결정구조에 따른 TiO_2 활성을 평가하기 위해 유기 염료로 사용되는 congo red($\lambda_{\text{max}}=496.7$ nm)를 제거 대상 물질로 하여 회분식으로 분해실험 하였고, 반응계는 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서는 직경이 27 cm이며 유효 용적이 1.5 l인 원통형 유리 반응기를 사용하였다. 광원으로 고압수은등(high pressure mercury lamp, Force, 300 W)을 사용하였고, 파장별 출력은 Fig. 2에 나타내었다. 광원의 발열로 인한 용액의 온도상승을 억제하기 위해 반응기 외부에 순환식 냉각장치를 설치하여 25°C로 유지하였다.

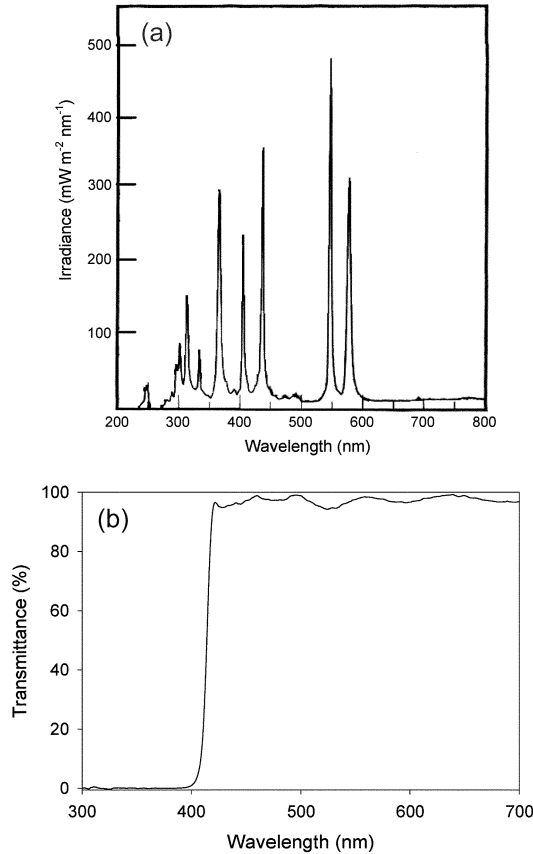


Fig. 2. (a) Emission spectrum of the high pressure mercury lamp and (b) UV-Vis transmission spectrum of UV-filter.

실험에서 반응용액의 양은 매 실험마다 1 L로 일정하게 하였고, congo red의 초기 농도는 50 mg/L로 TiO₂는 1.0 g/L의 농도로 하였다. 흡착에 의한 congo red 농도 감소를 최소화하기 위해 암실에서 60분 동안 반응용액을 교반하여 흡착평형상태에서 분해실험을 하였다. 촉매활성 실험은 자외선 및 가시광선 조사 하에서 하였고, 가시광선 광원에서 실험하기 위해 수은등으로부터 방출되는 400 nm 이하의 자외선을 Fig. 2와 같은 광흡수 특성을 가지는 자외선 필터를 통과시켜 제거하였다. 광원은 반응 용기로부터 30 cm 거리에서 조사할 수 있도록 설치한 후 Fig. 1의 광량계로 빛이 안정화 되는 것을 확인한 후 분해실험을 하였다.

반응 후 congo red의 농도 변화를 확인하기 위해 일정한 시간 간격으로 5 mL의 반응용액을 채취 하였고, TiO₂ 입자가 혼합되지 않은 순수한 용액을 얻기 위하여 0.2 µm 어과막(membrane filter)을 사용하여 용액을

분리하였다. UV-Vis 분광기로 반응시간에 따른 congo red의 농도를 측정하였다.

물성확인. TiO₂의 결정성 및 입자크기는 XRD(X-ray Diffractometer, Philips, X PERT)로 측정하였으며, Cu Kα선(0.154 nm)을 X선 광원으로 사용하여 회절각을 2θ에서 80° 범위에서 분석하였다. XRD 측정결과로부터 TiO₂ 결정구조에 따른 입자크기를 분석하기 위해 고순도 Si(99.9999%) 표준시료를 사용하여 기계적인 원인에 의해 발생하는 선폭확대(line width broadening) 값을 보정해 주었다. TiO₂의 입자크기 및 균일성을 확인하기 위해 100 kV의 가속전압으로 TEM(Transmission Electron Microscope, Hitachi, H-7100)측정을 하였고, TEM 측정에서 TiO₂를 에탄올 용매에 분산시킨 콜로이드용액으로 실험하였다. 촉매의 BET 표면적을 측정하기 위해 비표면적 분석기(Surface Area Analyzer, Nova 2000)를 사용하였고, 질소기체를 사용하여 포화증기압 분석을 수행하였다. 결정구조에 따른 촉매의 띠 간격 에너지를 측정하기 위해 BaSO₄를 표준 반사체로 하여 UV-Vis 분광기(Varian, Cary-50)로 DR(Diffuse Reflectance)을 측정하였다. 결정구조에 따른 TiO₂의 산화상태를 확인하기 위해 Mg Kα선(1256.6 eV)을 X선 광원으로 탄소의 1s(284.6 eV) 피크를 기준피크로 하여 10⁻⁹ torr의 압력에서 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, VG Microtech, MI 500)를 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 3은 산소기류 하에서 200 °C에서 900 °C까지 소성한 촉매의 XRD 패턴이다. Fig. 3에서 400 °C 이하에서 소성한 촉매는 2θ =25.3°에서 anatase(101)면의 특성피크가 측정되지만 피크 감도가 낮았고, 이는 무정형 TiO₂가 함유되어 있음을 나타낸다. 소성온도가 400 °C 이상에서 anatase 특성피크의 감도가 점차 증가하였고, 소성온도가 750 °C에서 2θ=27.5°인 rutile(110)면의 특성피크가 측정되었다. 이는 TiO₂가 anatase에서 rutile 결정구조로 약 750 °C에서 상전이 함을 나타낸다. 900 °C 이상의 소성온도에서는 TiO₂의 준안정 상태인 anatase 피크는 전혀 관측되지 않고, 열적안정 상태인 rutile 피크만 측정되었다.

Fig. 3 및 Fig. 4의 XRD 측정결과로부터 TiO₂의 rutile 분율을 식 (1)에 의해 계산하였다. 식 (1)에서 X는 TiO₂에서 rutile 구조의 분율을 나타내고 I_r 및 I_a은 각각

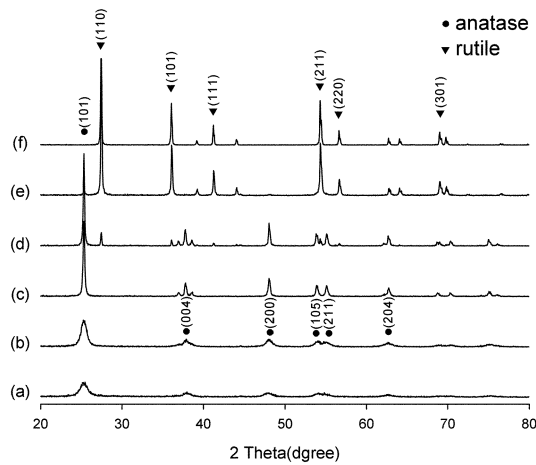


Fig. 3. XRD patterns of TiO_2 particles calcined at (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 700 °C, (d) 750 °C, (e) 800 °C, and (f) 900 °C.

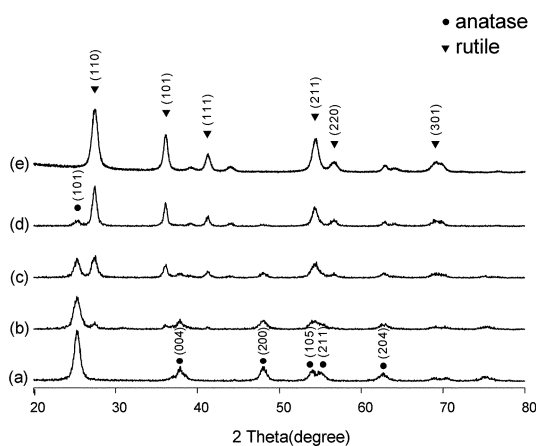


Fig. 4. XRD patterns of TiO_2 particles calcined at 400 °C: (a) Ti21, (b) Ti22, (c) Ti23, (d) Ti24, and (e) Ti25.

$2\theta=25.3^\circ$ 에서 anatase 및 $2\theta=27.5^\circ$ 에서 rutile 구조의 XRD 특성피크 감도를 나타낸다.¹⁴

$$X = \left(1 - \frac{0.8I_A}{I_R}\right)^{-1} \quad (1)$$

$$L = \frac{K\lambda}{(\beta \cos\theta)} \quad (2)$$

촉매의 결정구조에 따른 입자크기는 Fig. 3 및 Fig. 4의 anatase 및 rutile 피크 선폭을 식 (2)와 같은 Scherrer 방정식을 도입하여 계산하였다. 식 (2)에서 L 은 TiO_2 의 입자크기이며, λ 는 실험에 사용된 X-ray의 파장($\text{Cu K}\alpha$ 0.154 nm)이고 K 는 상수 값으로 0.9이며, β 는 XRD 피크의 반치폭에서 기계적인 원인에 의해 발생한 선 폭확대 값을 차감한 값이다. 식 (1) 및 (2)에 의해 계산된 소성온도별 TiO_2 광촉매의 rutile 분율 및 입자크기를 Table 1에 나타내었다. Table 1과 같이 촉매의 입자크기 및 rutile 분율은 소성온도에 비례하여 증가하고, BET 표면적은 소성온도가 높아질수록 감소하는 경향성을 확인하였다.

소성온도를 변수로 제조한 TiO_2 는 Table 1과 같이 결정구조에 따라 입자크기 및 BET 표면적이 큰 차이를 보였다. 본 연구에서는 광반응에서 촉매의 입자크기 및 BET 표면적의 영향을 최소화하고 자외선 및 가시광선 광원에서 결정구조가 촉매활성에 어떠한 영향을 주는지 확인하고자 400 °C의 소성온도에서 TiCl_4 의 농도 및 반응시간을 변수로 다양한 rutile 분율을 가지는 TiO_2 를 제조하였다. Fig. 4와 같이 출발물질인 TiCl_4 농도 및 반응시간에 비례하여 rutile 분율이 증가함을 확인하였다. TiCl_4 의 농도가 증가할수록 반응

Table 1. Summary of the properties and calcination conditions of TiO_2 .

Sample	Calcination temperature(°C)	Rutile fraction(%)	Crystallite size(nm)		BET Surface area (m^2/g)	Degradation of congo red(%)*	
			Rutile	Anatase		UV	Visible
Ti11	200	0	-	7.7	260.1	-	-
Ti21	400	0	-	11.0	137.9	74.1	31.7
Ti22	400	17	12.0	9.3	126.6	89.3	56.3
Ti23	400	59	12.2	11.9	75.7	86.0	44.6
Ti24	400	91	16.2	11.4	78.3	75.0	37.8
Ti25	400	100	12.8	-	78.9	72.4	37.6
Ti12	700	0	-	58.7	21.5	-	-
Ti13	750	17	160.3	93.3	5.7	21.7	10.9
Ti14	800	98	185.5	127.6	1.4	16.8	9.2
Ti15	900	100	257.1	-	1.1	15.8	9.4

*After photodegradation of congo red for 60 min, exclusive of equilibrium adsorption.

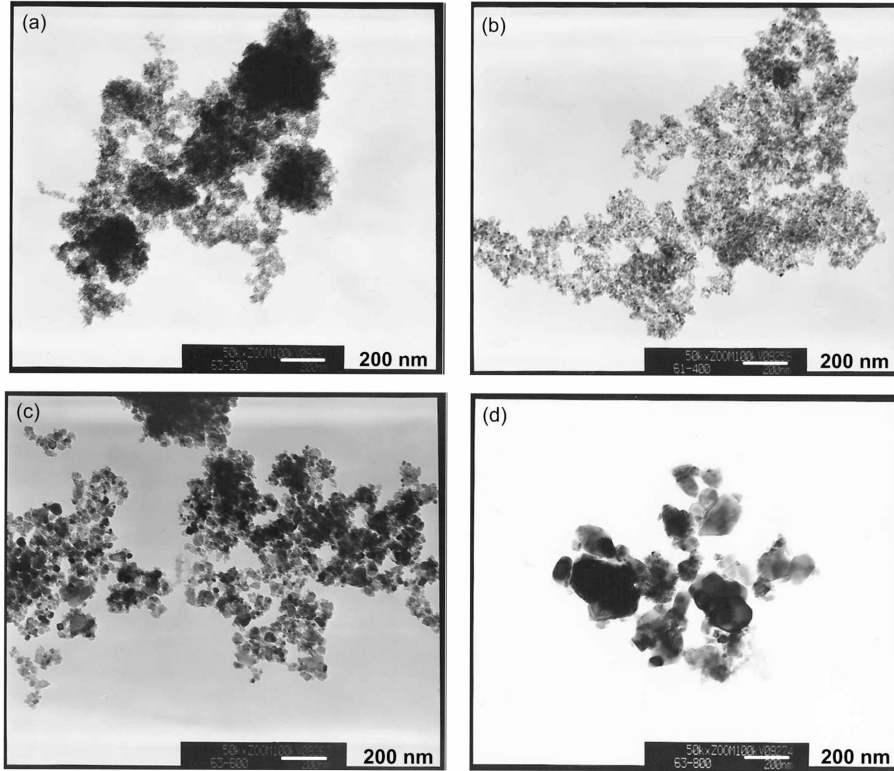
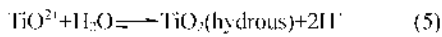
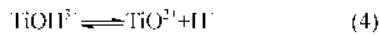
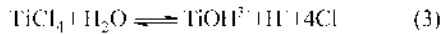


Fig. 5. TEM images of TiO₂ particles calcined at (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C, and (d) 800 °C.

식 (3), (4) 및 (5)와 같이 부산물로서 H⁺가 생성되며, H⁺의 농도가 높아지면 700 °C이상의 열을 가해주지 않아도 anatase 구조가 재배열하여 rutile 구조로 상전이하게 된다.^{15,16} Table 1에 TiCl₄ 농도에 따른 TiO₂의 입자크기, rutile 분율 및 BET 표면적을 나타내었다.



소성온도 및 TiCl₄ 농도에 따른 TiO₂의 입자크기 및 분포를 확인하기 위해 TEM을 측정하였고, Fig. 5에 나타내었다. XRD 측정에서와 같이 소성온도가 높아질수록 입자크기가 증가하였다. 그러나 동일한 소성 온도에서 제조한 촉매는 rutile 분율에 따른 입자크기 및 분포의 변화가 TEM 측정에서 구별되지 않았다. 결정구조에 따른 TiO₂의 결합상태를 확인하기 위해 XPS를 측정하였고 Fig. 6에 나타내었다. 결정구조와 관계없이 티타늄의 2p_{1/2} 및 2p_{3/2} 피크는 각각 463.6 eV 및 457.6 eV에서 나타났고 산소의 1s 피크는 529.0 eV

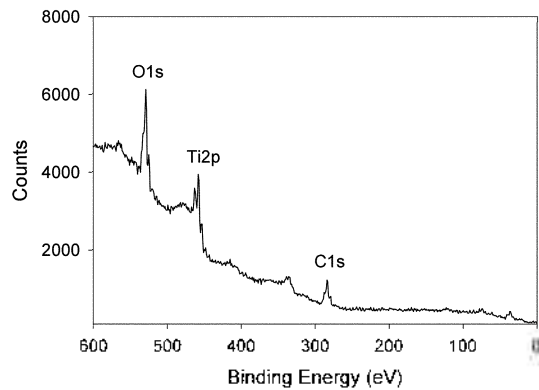


Fig. 6. XPS spectrum of TiO₂ calcined at 400 °C.

에서 나타났다.

TiO₂는 결정구조에 따라 anatase의 띠 간격 에너지는 385 nm(3.20 eV)이며 rutile은 415 nm(3.02 eV)로 알려져 있다.” 본 연구에서는 rutile 분율에 따른 촉매의 띠 간격 에너지 변화를 확인하기 위해 순수한 anatase 및 rutile 분율이 17%에서 100%인 TiO₂의 UV-Vis DR

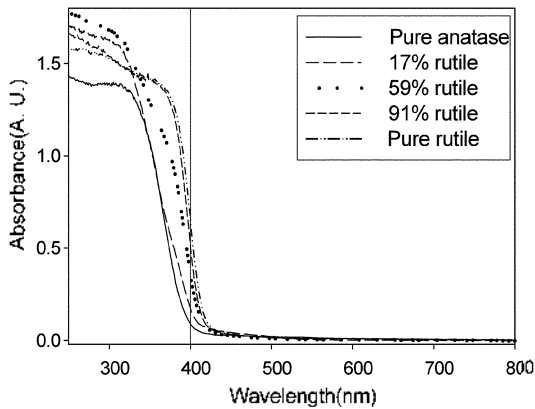


Fig. 7. UV-Vis diffuse reflectance spectra of TiO_2 with different rutile fraction.

을 측정하였다. Fig. 7에서 rutile 분율이 증가할수록 촉매의 광흡수 영역이 장파장으로 적색이동(red shift)함을 확인하였고, 이러한 거동은 촉매의 rutile 분율에 비례하였다. 본 연구에서 소성온도 및 반응조건을 변수로 다양한 rutile 분율을 가지는 TiO_2 를 제조하여 촉매 결정구조에 따른 광흡수 특성을 확인하였고, 결정 구조에 따라 광흡수 파장이 최고 30 nm까지 차이를 보였다.

소성온도를 변화시켜 제조한 TiO_2 를 촉매로 하여 50 mg/L의 congo red를 자외선 및 가시광선 조사 하에서 분해실험을 하였다. Fig. 8 및 Fig. 9에서 나타낸 바와 같이 촉매의 소성온도가 증가할수록 촉매활성이 저하되었다. 이러한 현상은 촉매의 rutile 조성의

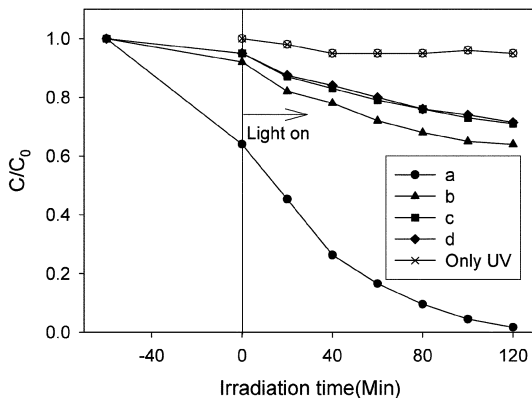


Fig. 8. Photodegradation of congo red over TiO_2 with different rutile fraction calcined at (a) 400 °C (pure anatase), (b) 750 °C (17% rutile), (c) 800 °C (98% rutile), and (d) 900 °C (100% rutile) under UV illumination.

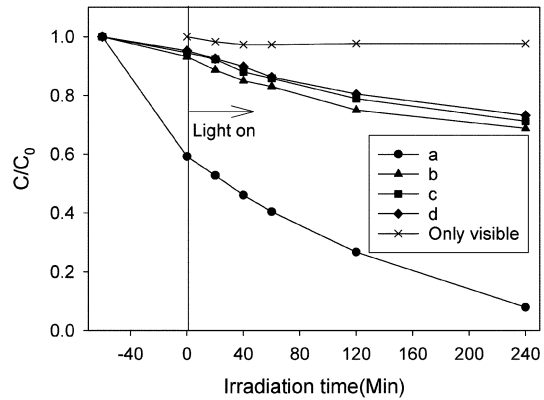


Fig. 9. Photodegradation of congo red over TiO_2 with different rutile fraction calcined at (a) 400 °C (pure anatase), (b) 750 °C (17% rutile), (c) 800 °C (98% rutile), and (d) 900 °C (100% rutile) under visible illumination.

영향이라기보다는 Table 1과 같이 소성온도 증가에 따른 인접한 입자들 간에 상호 문침에 의한 입자크기 증가 및 BET 표면적 감소에 기인한다. TiO_2 는 외부에서 빛이 조사되면 원자가띠(valence band)에서 전도띠(conduction band)로 전자들이 들떠 홀(h^+) 및 전자(e^-)를 생성한다. TiO_2 에 의한 광반응은 빛에 의해 생성된 홀 및 전자에 의한 표면반응이며, 촉매활성은 BET 표면적에 비례한다. 따라서 소성온도를 높여 rutile 구조의 TiO_2 를 제조하면 BET 표면적 감소로 인해 촉매활성이 급격히 저하됨으로 rutile 분율에 의한 촉매활성 변화를 확인할 수 없었다.

BET 표면적 감소에 의한 촉매활성 저하를 최소화하고 rutile 분율이 자외선 및 가시광선에서 촉매활성에 어떠한 영향을 주는지 확인하기 위해 400 °C의 소성온도에서 출발물질의 농도 및 반응시간을 달리하여 rutile 분율이 0%, 17%, 59%, 91% 및 100%인 TiO_2 를 제조하였다. 이렇게 제조된 TiO_2 를 촉매로 자외선 조사 하에서 50 mg/L의 congo red 분해실험을 하였다. Fig. 10과 같이 순수한 anatase보다 rutile 구조를 적당량 포함하는 TiO_2 의 활성이 뛰어나고, 60분 동안 광반응시킨 경우 rutile을 17% 및 59% 함유하고 있는 촉매가 순수한 anatase 촉매에 대한 상대적 congo red 제거율이 각각 20.5% 및 16.1% 뛰어나었다. 반면 자외선 광원에서 rutile이 91%인 촉매는 순수한 anatase형 촉매와 비교해 활성에 있어서 차이를 보이지 않았고, rutile이 100%인 촉매는 오히려 순수한 anatase형 촉

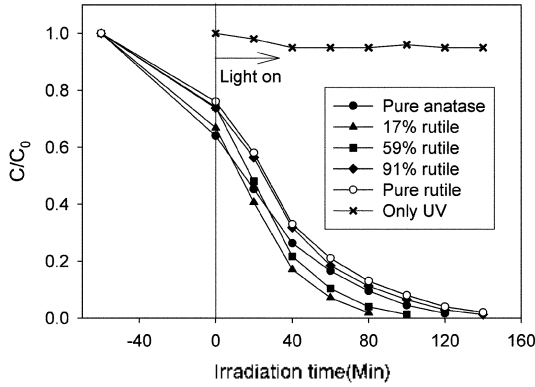


Fig. 10. Photodegradation of congo red over TiO₂ with different rutile fraction calcined at 400 °C under UV illumination.

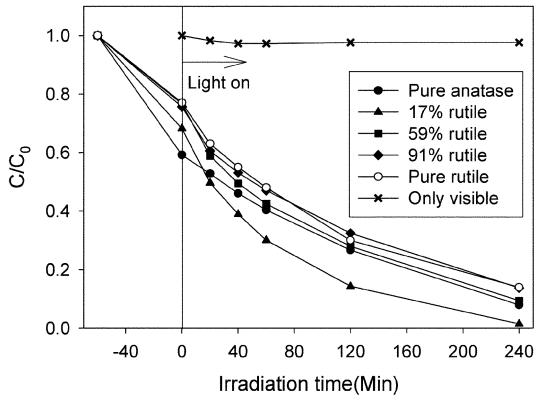


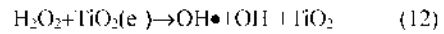
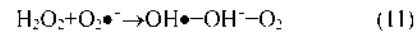
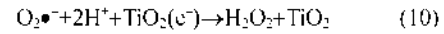
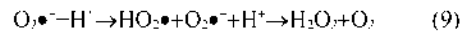
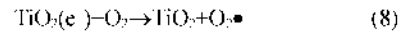
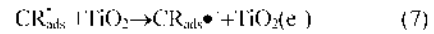
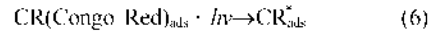
Fig. 11. Photodegradation of congo red over TiO₂ with different rutile fraction calcined at 400 °C under visible illumination.

배보다 활성이 떨어지는 것으로 나타났다.

자외선 필터를 설치하여 가시광선 조사 하에서 동일한 촉매로 50 mg/L congo red 분해실험을 하였고, Fig. 11에 나타내었다. 자외선을 조사하여 실험한 결과와 유사하게 rutile를 함유한 촉매의 활성이 순수한 anatase형 촉매보다 뛰어난 것으로 나타났다. 그러나 가시광선 조사 하에서 50 mg/L의 congo red를 60분 동안 광분해 시키면 순수한 anatase 촉매에 대한 rutile 분율이 17%인 촉매의 상대적 활성 차이는 자외선 및 가시광선 조사 하에서 각각 20.5% 및 77.6%로써 광원에 따라 촉매활성이 큰 차이를 보였다. Table 1과 같이 rutile 구조를 포함하는 촉매가 순수한 anatase 촉매에 비해 BET 표면적이 작지만 광촉매활성은 개선되었다. 특히 가시광선 광원에서 rutile 구조를 일정량

포함한 촉매와 anatase 촉매의 상대적 활성도는 더 큰 차이를 보였다. 그러나 촉매활성이 TiO₂ 결정구조 중 rutile 분율에 정비례하지는 않았고, rutile 분율이 적정치 이상이 되면 오히려 촉매활성이 저하되는 경향성을 확인하였다.

순수한 anatase형 TiO₂는 띠 간격 에너지가 385 nm이지만, Fig. 11과 같이 가시광선 조사 하에서도 촉매 활성을 나타냈다. 이러한 현상은 TiO₂ 표면에 흡착되어 있던 congo red의 바닥상태에 있던 전자가 가시광원에 의해 들뜬상태로 들며 TiO₂의 전도대로 전이하게 되고 이 전자가 용액 중에 산소를 환원시켜 몇 단계의 반응을 거쳐 반응식 (11) 및 (12)와 같이 OH·라디칼을 생성하여 용액중의 congo red를 분해시키기 때문이다.^{17, 18} 즉 순수한 anatase TiO₂는 가시광선 조사 하에서 활성을 띠지 않지만 흡착되어 있던 congo red가 감광제 (photosensitizer)로 작용하여 촉매활성을 나타낸다.



Asahi¹⁹ 및 Zhang¹²의 연구에 의하면 TiO₂에 질소 빛 철을 도핑하면 가시광선 흡수파장은 도핑 농도에 비례하여 장파장 영역으로 적색이동 하지만 기준치 이상의 농도로 질소 및 철이 도핑되면 오히려 촉매활성을 저하시키는 원인이 됨을 보고하였다. 본 연구에서도 rutile를 함유한 TiO₂가 Fig. 7과 같이 rutile 함유량에 비례하여 400 nm에서 415 nm까지의 가시광에 감응하였고 순수한 anatase형 TiO₂에 비해 가시광선 조사 하에서 촉매활성이 훨씬 뛰어났다. 그러나 Fig. 11과 같이 가시광선 조사하에서 rutile 분율과 촉매활성은 정비례하지 않았는데 이는 rutile 분율이 증가할수록 보다 장파장에서 감응할 수 있지만 BET 표면적이 감소하고 전자와 홀 재결합 속도가 빨라지기 때문인 것으로 판단된다.

결론

TiO₂ 광촉매 활성에서 rutile 분율의 영향을 고찰하기 위해 다양한 rutile 분율의 TiO₂를 촉매로 자외선

및 가시광선 조사 하에서 물속에 녹아 있는 congo red 분해실험을 하였다. 소성온도를 높여 제조한 촉매는 rutile 분율이 증가할수록 가시광선 및 자외선 광원에서 활성이 떨어졌다. 이는 소성온도 상승에 의해 촉매의 입자크기가 급격히 커져 congo red가 흡착할 수 있는 흡착점이 줄어들었기 때문이다. 이와 같이 소성온도를 높여 제조한 촉매는 BET 표면적에 의해 활성이 지배됨으로 rutile 분율에 따른 활성차이를 확인할 수 없었다.

반면 400 °C의 동일한 소성온도에서 제조된 촉매는 자외선 및 가시광선에서 rutile 분율이 17%일 때 순수한 anatase 촉매에 비해 각각 활성이 20.5% 및 77.6% 개선되었다. 특히 가시광선 조사 하에서 rutile 구조를 일정량 포함하는 촉매와 순수한 anatase 촉매의 상대적 활성도는 자외선 광원일 때 보다 더 큰 차이를 보였다. 이는 rutile 구조를 포함하는 촉매가 400 nm 이상의 가시광선에서 감응하기 때문이다. 하지만 가시광선 조사 하에서 촉매활성이 rutile 분율에 선형적으로 비례하지 않았으며, rutile 분율이 17%이상일 때 촉매의 BET 표면적 감소 및 전자 홀 재결합 속도 증가로 인해 촉매활성이 저하되는 것으로 판단된다. 본 연구결과와 같이 TiO₂의 결정구조를 적절히 조절하면 자연광에서 촉매활성을 나타내는 친환경 소재로써 응용 가능성이 기대된다.

본 연구는 2005년도 산업자원부 한국산업기술재단 연구비 지원으로 지역전략산업 석·박사 연구인력 양성사업비 의해 수행되었음.

인용문헌

1. Wang, Y.; Hong, C. S. *Wat. Res.* **1999**, *33*, 2031.
2. 전희동 *대한환경공학회지* **1994**, *16*, 809.
3. Yeber, M.; Rodriguez, J.; Freer, J.; Baeza, J.; Dum, N.; Mansilla, H. D. *Chemosphere* **1999**, *33*, 1679.
4. Roberto, A.; Vincenzo, C.; Amedeo, I.; Raffaele, M. *Catal. Tod.* **1999**, *53*, 51.
5. Teel, A. L.; Warberg, C. R.; Atkinson, D. A.; Watts, R. J. *Wat. Res.* **2001**, *35*, 977.
6. Fernandez, A.; Lassaletta, G.; Jimenez, V. M.; Justo, A.; Elipe, A. R. G.; Herrmann, J. M.; Tahiri, H.; Ichou, Y. A. *App. Catal. B* **1995**, *7*, 49.
7. Byrne, J. A.; Eggins, B. R.; Brown, N. M. D.; McKinney, B.; Rouse, M. *App. Catal. B* **1998**, *17*, 25.
8. Herrmann, J. M.; Tahiri, H.; Guillard, C.; Pichat, P. *Catal. Tod.* **1999**, *54*, 131.
9. Boschloo, G. K.; Goossens, A.; Schoonman, J. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *428*, 25.
10. Martin, S. T.; Morrison, C. L.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13695.
11. Palmisano, L.; Augugliaro, V.; Sclafani, A.; Schiavello, M. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6710.
12. Zhu, J.; Zheng, W.; He, B.; Zhang, J.; Anpo, M. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *216*, 35.
13. Anpo, M. *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, *1*, 169.
14. Spurr, R. A.; Myers, H. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 760.
15. Zhang, R.; Gao, L. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 1957.
16. Zhang, Q.; Gao, L.; Guo, J. *Appl. Catal. B* **2000**, *26*, 207.
17. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. *J. Chem. Edu.* **1993**, *70*, 861.
18. Epling, G. A.; Lin, C. *Chemosphere* **2002**, *46*, 561.
19. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *SCIENCE* **2001**, *293*, 269.