

# 저온연소법에 의한 이산화티탄의 합성 및 메틸렌블루의 광촉매 분해반응

백승희 · 정원영 · 이근대 · 박성수 · 홍성수<sup>†</sup>

부경대학교 공과대학 응용화학공학부  
(2009년 3월 23일 접수, 2009년 4월 21일 채택)

## Synthesis of Titanium Dioxides Using Low Temperature Combustion Method and Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue

Seung Hee Baek, Won Young Jung, Gun Dae Lee, Seong Soo Park, and Seong-Soo Hong<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea  
(Received March 23, 2009; accepted April 21, 2009)

저온연소법을 이용하여 이산화티탄과 이트륨 이온이 첨가된 이산화티탄을 합성하였다. 합성조건에 따른 입자의 크기와 모양, 결정성 등에 미치는 영향을 알아보았고, 또한 제조된 촉매의 메틸렌블루의 광분해 활성을 조사하였다. XRD 분석 결과로부터 염기성 조건에서 합성된 경우에는 아나타제형 구조만 나타났으나 산성 및 중성에서는 아나타제와 루틸형이 혼합되어 나타났다. CA/TTIP 비에 관계없이 아나타제형 구조만 나타났으며, CA/TTIP 비가 증가할수록 입자의 크기는 작아지는 것을 볼 수 있다. 소성온도가 600 °C 이상에서는 아나타제 결정구조가 루틸 결정구조로 변환되기 시작하였다. 한편, 입자들의 모양은 소성온도가 높아질수록 구형으로 변화되었으며, 입자의 크기가 증가하였다. 광촉매 반응의 활성은 CA/TTIP 몰비가 증가할수록, 염기성 조건에서 제조한 경우에 더 높게 나타났으며, 500 °C에서 소성시킨 경우에 가장 높은 활성을 보여주었다. 그리고 1 mole% 이트륨 이온을 첨가시킨 것이 가장 높은 광촉매 활성을 보여주었으며, 상업용 촉매인 P-25 경우보다 높은 활성을 보여주고 있다.

Yttrium ions doped TiO<sub>2</sub> particles have been prepared using a low temperature combustion method. The physical properties were investigated, together with the activity of TiO<sub>2</sub> particles as a photocatalyst for the decomposition of methylene blue. From XRD results, the major phase of all the TiO<sub>2</sub> particles prepared under basic condition was an anatase structure but a rutile peak was observed when they are prepared under acidic condition. The crystallite size of TiO<sub>2</sub> particles was decreased as the molar ratio of CA/TTIP increased. The photocatalytic activity increased with an increase of CA/TTIP molar ratio and pH in the solution. In addition, the doping of 1.0 mole% yttrium ion on the TiO<sub>2</sub> enhanced the photocatalytic activity and showed the higher activity than commercial P-25 catalyst.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> particles, yttrium ions, low temperature combustion method, photocatalytic decomposition, methylene blue

### 1. 서 론

인간의 생활환경의 향상과 산업기술의 발달로 인해 날이 갈수록 많이 배출되는 생활하수와 산업 폐수 등에 의한 수질오염, VOCs와 같은 대기오염물질로 인한 대기 오염 등 각종 유해물질과 난분해성 물질을 포함하는 환경오염물질들로 인해 환경오염들이 생성되고 있다. 또한 발달된 생활환경과 산업기술은 더욱 더 많은 에너지를 필요로 하고 있다. 이로 인해 시간이 흐를수록 화석연료의 사용은 증가되고 있지만 반면 사용할 수 있는 화석연료량은 점점 줄어들고 있다. 이러한 환경 문제와 에너지문제를 광촉매를 이용하여 해결할 수가 있다[1-5].

광촉매의 광촉매반응을 이용하면 수질에 포함된 오염물을 제거하여 수질을 향상시키고 대기 중 휘발성 유기화합물을 제거하여 대기를 정화시킬 수가 있기 때문이다. 또한 각종 유해물질과 난분해성물질을 포함한 환경오염물질 제거할 수 있으며 이때 2차 오염을 발생시키지

않고 제거할 수가 있다. 광촉매반응은 태양에너지를 원료로 하여 다른 오염물의 배출이 전혀 없는 청정에너지를 생산이 가능하고 앞에서 말할 것 외에도 항균, 친수성처리에 의한 김서림 방지와 방오, 자정기능 등 각종 분야에서 여러 가지로 인간생활에 이로운 영향을 줄 수가 있다. 이러한 광촉매로는 ZnO, WO<sub>3</sub>, CdS, SiC, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 이산화티탄 등이 있다. 이러한 광촉매 중에서도 이산화티탄이 생활에서 주로 사용이 되고 있다[6,7].

이산화티탄은 산과 알칼리에 불용성이므로 화학적으로 안정하고 내마모성이 우수하며 제조하기가 쉽고 가격이 저렴하여 공업적으로 많이 사용되고 있다. 또한 이산화티탄은 가시광선은 흡수하지는 않지만 소량의 자외선만으로도 충분히 활성화되어 다양한 난분해성오염물질을 완전히 분해시킬 수 있으며 대부분 광분해 반응에 있어서 다른 광촉매들보다 높은 활성을 보이는 것으로 알려져 있다. 이산화티탄은 루틸형, 아나타제형, 브룩카이트 3가지 결정구조를 가진다. 이중 광촉매로는 아나타제형이 사용된다. 브룩카이트형은 전이 상태로 관

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: sshong@pknu.ac.kr)

찰만 되기 때문에 공업적으로 사용되지 않고 루틸형은 안료에 주로 사용된다.

이러한 이산화티탄은 여러 가지 방법으로 제조할 수가 있다. 제조 방법으로는 황산법, 염산법, 졸-겔법, 수열합성법, 기상열분해법 등이 있다[8-10]. 이런 다양한 방법 중 저온연소법은 연소법과 화학적 겔화법이 결합된 새로운 방법으로써 다른 합성방법에 비해 준비과정과 설비가 간단하고 균질의 입자를 얻을 수 있으며 따로 열처리과정 없이 바로 결정화된 나노 크기의 입자를 제조할 수가 있다. 타 합성법에 비해서 반응에 소요되는 에너지량이 적은 편이고 이로 인해 연료비가 적게 사용된다. 이를 공업적으로 활용하면 저렴한 가격에 고품질의 이산화티탄을 제조할 수 있다.

이산화티탄의 표면에서 일어나는 광촉매적 분해반응은 여전히 효율이 낮는데, 빛에 의한 정공과 전자의 재결합 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서 정공과 전자의 재결합 속도를 낮추고, 상호 간의 전하전달 효율을 높이기 위한 노력이 행해져 왔다. 즉 전이금속의 doping이 나[9], 귀금속의 담지[11] 혹은 희토류 금속이온의 doping[12] 등이 알려져 있다. 특히 4f 궤도의 전자를 가지고 있는 란타늄족 금속 이온을 첨가시킴으로써 란타늄 이온들이 유기산, 아민, 알데히드 및 알코올을 포함하는 루이스산과 결합함으로써 광촉매 활성을 증가시킬 수 있다는 연구가 많이 보고되고 있다[12,13]. 즉 이산화티탄에  $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Yb}^{+3}$ 을 담지 시킨 이산화티탄은 흡착능력을 증가시킬 뿐만 아니라 살리실산의 광분해속도를 증가시킨다고 보고하고 있다. 이들 란타늄족 금속 이온들은 독특한 4f 전자구조를 가지고 있으며, bulk 상태의 산소 원자에 비해 높은 움직임을 가진 산소결합을 가짐으로써 산화반응에서 촉매활성이 증가하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 저온연소법을 이용하여 이산화티탄과 이트륨이 첨가된 이산화티탄을 합성하였으며, 이들 제조 시 반응물(CA/TTIP) 비율과 반응용액의 pH, 소성온도 등이 입자의 크기와 모양, 결정성 등에 미치는 영향을 알아보고, 또한 제조된 촉매의 광촉매 특성을 알아보기 위해 회분식 반응기를 사용하여 반응물 메틸렌블루에 대한 광촉매 활성을 알아보았다.

## 2. 실험

본 연구에서는 이산화티탄의 전구체로 titanium tetraisopropoxide (TTIP, 97%, Aldrich Chem. Co. Inc. USA) 시약을 구입하여 그대로 사용하였고, citric acid monohydrate (CA, 99%, Junsei, Japan)를 그대로 사용하였다. 용매로 사용되는 물은 탈이온화된 증류수를 사용하였고, pH 조절을 위해 암모니아수(28~30%, Junsei, Japan)를 사용하였다.

저온연소법에 의한 이산화티탄을 제조하기 위해 TTIP와 CA를 일정비(1.5~2.6)로 증류수에 용해시켜 50 °C에 24 h 교반을 한다. 한편 이트륨이 첨가된 이산화티탄의 경우에는 이트륨 이온을 0.5~1.5 mole%를 첨가하였다. 그 후 pH를 조절하기 위해 암모니아수를 사용하는데 산성과 중성인 경우에는 에탄올을 소량 첨가시켰다. 침전물이 생성이 되면 이를 감압 여과시킨 후 18 h 건조시켰다. 제조된 촉매는 건조된 후에 막자사발로 갈아 분말로 만들고 이를 400~800 °C에서 20 h 소성시켜 사용하였다.

촉매의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위해 X-선 회절분석기(XRD, Philips X'pert diffractometer/Cu K $\alpha$  radiation)를 사용하였다. 또한 X-선 회절피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기를 Scherrer 식을 사용하여 구하였다[14]. 촉매의 미세구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등은 LaB $_6$  필라멘트에 의한 가속전압 120 kV로 사용

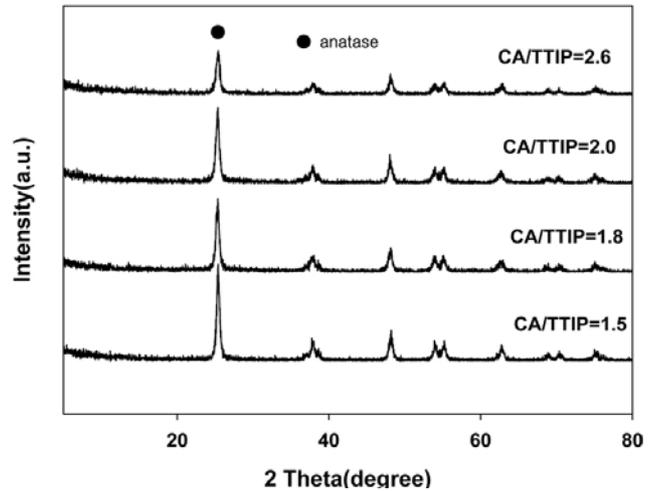


Figure 1. XRD patterns of nanosized  $\text{TiO}_2$  powder prepared at different CA/TTIP ratio.

하는 Transmission Electron Microscope (Jeol, JEM-2010)를 사용하여 관찰하였다. 제조된 촉매의 화학적 결합 상태 및 구조를 알아보기 위해 FT-IR spectrophotometer (Jasco FT/IR-5300)를 이용하여 600~4000  $\text{cm}^{-1}$ 의 주파수 범위의 IR spectra를 분석하였다. 또한, 제조된 촉매의 광학적 특성을 알아보기 위해 Photoluminescence spectrometer (PL, Hitachi F-4500, Fluorescence spectrophotometer)를 사용하였다.

제조된 촉매의 광촉매 활성 특성을 알아보기 위해 반응물 메틸렌블루에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 반응물의 초기농도는 20 ppm, 촉매 첨가량을 0.1 g/mL, 반응액 양을 150 mL로 동일하게 하였다. 반응장치는 회분식 반응기, Xe램프 조절기, Xe램프, 냉각필터, 석영렌즈, 교반기 등으로 이루어져 있으며, 반응기는 내열유리로 제작되었으며 반응기 아래에 교반기를 설치한다. 이는 광촉매반응시 반응기에 spin bar를 넣어 촉매가 침전하는 것을 막고 골고루 교반시키기 위해서이다. 광원으로는 Xe램프를 사용하였으며 광원의 효율을 높이기 위해 반응기와 water filter를 알루미늄호일로 감싸 광원이 주변으로 누출되는 것을 차단시켰다. 반응물은 일정 시간마다 3.5~4.5 mL/cc를 채취하였고, UV (Shimadzu, UV-240)를 이용하여 분석하였다. 이때 반응물의 흡광과장은 664 nm에서 흡광도를 측정하여 시간에 따른 농도변화를 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. X-선 회절분석

일반적으로 이산화티탄 입자의 아나타제에서 루틸로의 전환 온도는 450 °C에서 1200 °C까지인데, 전구체의 성질과 구조 및 입자제조 조건에 의존하는 것으로 알려져 있다[15]. 대부분의 화학적인 방법으로 제조된 이산화티탄은 준 안정한 아나타제의 결정구조를 가지며 열처리를 하면 루틸 상으로 변한다[16].

Figure 1에 CA/TTIP의 비율에 따른 이산화티탄 입자의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. CA/TTIP비를 최대 2.6으로 하여 이산화티탄 입자를 제조하였다. 이것은 더 이상의 CA/TTIP비에서 이산화티탄 입자를 만드는 것은 너무 많은 양의 암모니아수를 필요로 하므로 별로 효율적이지 못하기 때문이다. 그림에서 나타나듯이 CA/TTIP의 비율에 관계없이 500 °C에서 소성시킨 입자들은 아나타제 구조를 보여주

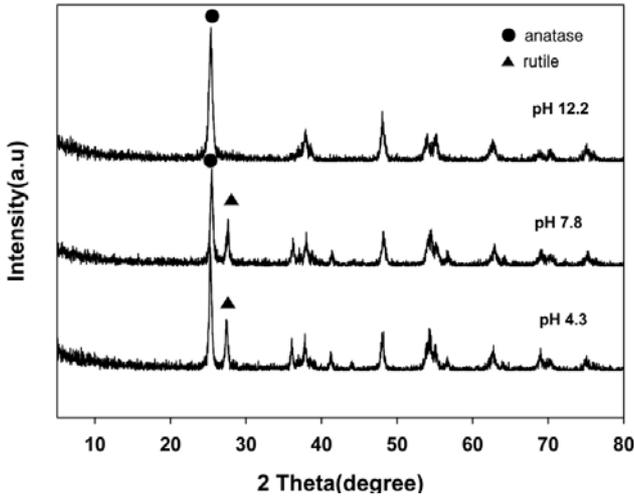


Figure 2. XRD patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powder prepared at different pH of initial solution : CA/TIIP = 2.6.

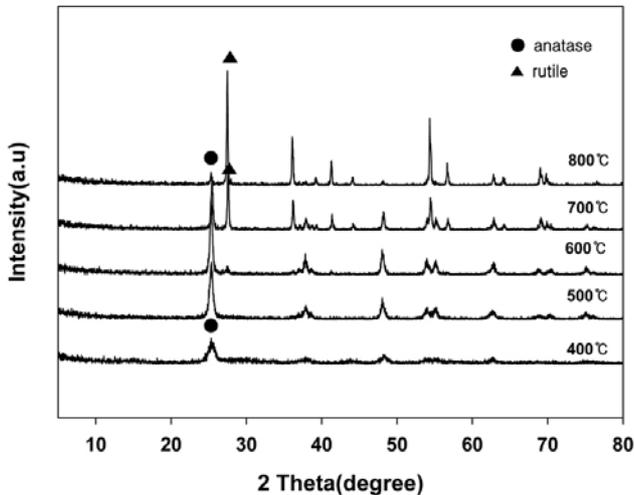


Figure 3. XRD patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powder calcined at different temperature : CA/TIIP = 2.6.

고 있으며 루틸 구조는 나타나지 않았다.

Figure 2에 반응용액의 pH에 따른 이산화티탄 입자의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 염기성 조건에서 이산화티탄이 합성되는 경우에는 아나타제 구조만이 나타났으며, 반응액의 pH가 낮아져서 산성과 중성 일 때는 아나타제 구조와 루틸 구조가 혼합된 상태 화합물이 얻어졌다.

Gopal 등[17]에 의하면 이산화티탄의 아나타제 및 루틸 구조는 이산화티탄 클러스터의 성장과 핵반응에 의해서 결정된다. 가수분해반응이 종결되기 전에 축중합 반응이 시작되었다면, 이산화티탄은 비정질 형태이거나 준 안정한 형태를 가질 것이다. 산성 분위기에서의 가수분해 속도는 축중합반응속도에 비해 상당히 빠른 속도로 진행된다. 강산 용액에서 축중합속도는 매우 느려서 루틸 형태가 생성된 것으로 알려져 있다. 반면에 염기성 조건에서는 축중합속도가 빨라져 루틸 구조까지 형성되지 못하고 아나타제 구조만을 가지는 것으로 생각된다.

Figure 3에 소성온도에 따른 이산화티탄 입자의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 일반적으로 소성은 TiO<sub>2</sub> 입자의 결정성을 개선하는데 사용되고, 소성온도가 증가하면서 TiO<sub>2</sub> 입자는 비결정성 구조에서 아

Table 1. Crystallite Size of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders by XRD

Calcination temperature (°C)	Crystal structure	Crystallite size (nm)
400	anatase	14.7
500	anatase	22.9
600	anatase/rutile	25.7/21.0
700	anatase/rutile	27.4/41.3
800	anatase/rutile	51.4/59.0

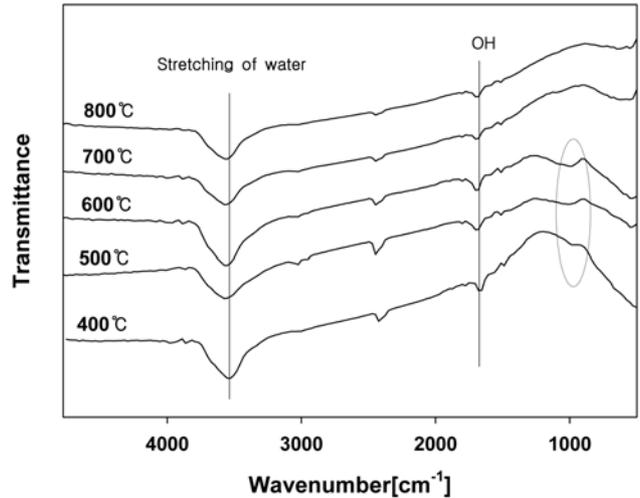


Figure 4. FT-IR spectra of nanosized TiO<sub>2</sub> powder prepared at different pH of initial solution : CA/TIIP = 2.6.

나타제 구조로, 아나타제 구조에서 루틸 구조로 점차 변환된다. 아나타제의 결정구조는 500 °C까지 유지 하였으나, 600 °C에서 루틸 구조가 나타나기 시작하였으며 800 °C에서는 완전한 루틸 구조로 전환되었다.

Table 1에 CA/TIIP의 비가 2.6/1일 때 염기성 조건에서 20 h동안 각각 다른 소성온도에서 제조된 입자의 결정성 및 Scherrer 식에 의해 계산된 입자의 크기를 나타내었다. 이 때 입자의 크기는 소성온도가 높아질수록 점점 커지는 것을 확인할 수 있었다. 400 °C에서 소성된 입자는 약 14.7 nm의 결정크기를 가지고 같은 조건에서 제조된 입자를 800 °C로 소성하였을 경우 약 59 nm로 약 4배 정도 입자크기가 증가하였다.

### 3.2. FT-IR 분석

TiO<sub>2</sub>의 구조는 아나타제, 루틸, 브룩사이트로서 크게 세 가지의 구조로 구분되어지며, 이러한 결정구조는 전구체의 성질과 제조 조건 및 소성온도 등에 의존 한다[16]. 이들의 변수 중 소성온도는 결정구조, 기공 및 입자 크기, 표면적 등과 같은 성질에 크게 영향을 주며, 이에 따라 촉매반응의 활성이 결정되기 때문에 중요한 변수로서 촉매 제조에 작용한다.

CA/TIIP = 2.6일 때 염기성 조건에서 제조한 이산화티탄의 소성온도에 따른 화학적 구조와 분자 결합을 알아보기 위하여 FT-IR을 분석 하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

소성온도가 낮을수록 900~1300 cm<sup>-1</sup> 범위의 영역에서 유기물에 의한 흡수피크가 강하게 나타났다. 그러나 700 °C 이상에서는 유기물에 의한 피크가 거의 나타나지 않아 잔류된 유기물이 모두 제거되었음을 알 수 있다. 3400 cm<sup>-1</sup> 부근의 넓은 밴드와 1620 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡

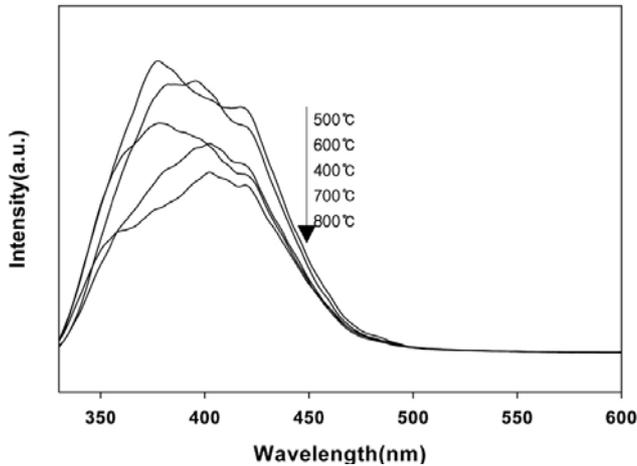


Figure 5. PL spectra of nanosized  $\text{TiO}_2$  powder calcined at different temperature : CA/TTIP = 2.6.

수 밴드는 수소결합을 갖고 있는 물분자와 결합한 Ti-OH결합의 O-H 신축진동에 연관된다. 실제로 소성온도가 높아지더라도  $1620\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수피크들은 강한 강도로 나타내는데, 표면 수산기는 원자가띠의 정공을 포획하여, 생성된 전자와 정공의 생존기간을 증가시키고 전도띠에서 산소분자의 화학흡착을 증가시키는 것으로 알려져 있다 [18]. 따라서 물리적 흡착수는 쉽게 제거가 가능하나 화학적 흡착수 또는 Ti와 결합된 수산기는 비교적 높은 온도에서도 제거가 되지 않는 것을 알 수 있다.

### 3.3. Photoluminescence 분석

PL 분광계는 전하 운반체의 포집 효율 및 반도체 입자내부에서 생기는 전자/전공쌍의 거동 등을 조사하기 위해 이용되는 분석방법이다. 여기광의 파장은  $260\text{ nm}$ 로 조사하였다. 촉매가 방출되는 빛의 발광에너지는  $330\sim 600\text{ nm}$  범위에서 측정하였다. Figure 5에 CA/TTIP의 비율이 2.6일 때 염기성 조건에서 20 h 동안 각기 다른 온도에서 소성하여 제조한 이산화티탄 입자의 PL 분석 결과를 나타내었다. 이때 최대 발광피크는  $380\sim 410\text{ nm}$ 이고, 최대 발광피크의 파장은 소성온도가 낮을수록 짧아지는 것을 확인 할 수 있다. 또한 발광피크의 세기는 소성온도가 높아질수록 적어지는 것을 볼 수 있다.

티타니아 입자는 여기광 파장이  $300\text{ nm}$ 에서는  $400\sim 450\text{ nm}$  부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드를 나타내는 것으로 알려져 있다 [19]. 또한 엑시톤 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결합의 정도가 커진다. 또한 광촉매반응이 진행되는 동안 산소 결합은 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하기 위해서 빛에 의해 얻어진 전자를 포획하게 된다. 더구나 산소결합은 산소의 흡착을 증가시켜 산소결합과 결합된 전자와 흡착된 산소 간의 강한 상호작용이 생성된다. 이와 같은 결과는 산소결합의 광유도된 전자들의 결합이 동시에 생성된 흡착된 산소나 산소라디칼의 광유도된 전자들을 포획하게 된다. 따라서 산소결합은 광촉매 반응에서 유기화합물의 산화반응을 촉진시키는데 강한 활성점으로 작용하게 된다. 결국 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결합의 정도가 커지면서 광촉매 활성도 증가하게 된다.

### 3.4. TEM 분석

CA/TTIP = 2.6일 때 염기성 조건에서 제조한 이산화티탄의 소성온도에 따른 결정입자의 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위해 TEM

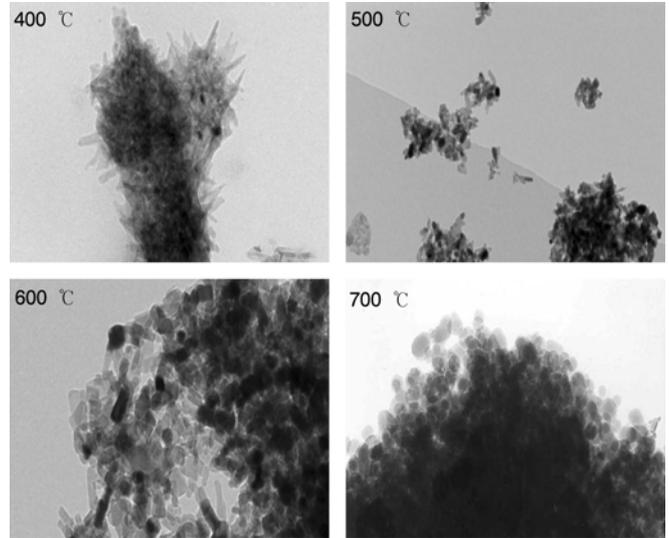


Figure 6. TEM images of nanosized  $\text{TiO}_2$  powder calcined at different temperature: CA/TTIP = 2.6.

분석한 결과를 Figure 6에 나타내었다.

입자는 소성온도가 높아질수록 완전한 구형에 가까워지는 것을 관찰할 수 있다.  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성된 이산화티탄 입자는 가늘고 긴 바늘 형태를 보여주었으나,  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성시킨 경우에는 각이 많이 진 불균일한 표면을 가진 구형을 나타내었다. 또한  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성시킨 경우에는 완전한 형태의 구형과 한쪽 지름이 긴 타원형을 두 가지 형태를 동시에 가지며,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성시킨 경우에는 완전한 구형에 가까운 것을 관찰할 수 있다. 또한, 소성온도가 증가할수록 입자의 크기가 커지는 것을 볼 수 있다.

### 3.5. 광촉매 활성

각 조건에 따라 제조된 촉매의 광분해 활성을 알아보기 위해 반응물 메틸렌블루에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, CA/TTIP 비, 반응액의 pH 및 소성온도에 따라 제조된 촉매들의 광촉매적 활성에 대한 결과는 UV를 조사하기 전 단계에서 확인한 촉매 흡착실험에서 흡착은 거의 일어나지 않았다.

일반적으로 오염물의 처리에 있어서 광촉매 반응은 1차 반응을 떠먼서 Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 따른다고 알려져 있다 [20,21].

즉 이 반응은 다음과 같은 속도식으로 표시 될 수 있으며,

$$-\frac{dc}{dt} = kC$$

또한 위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$C = C_0 \exp(-kt)$$

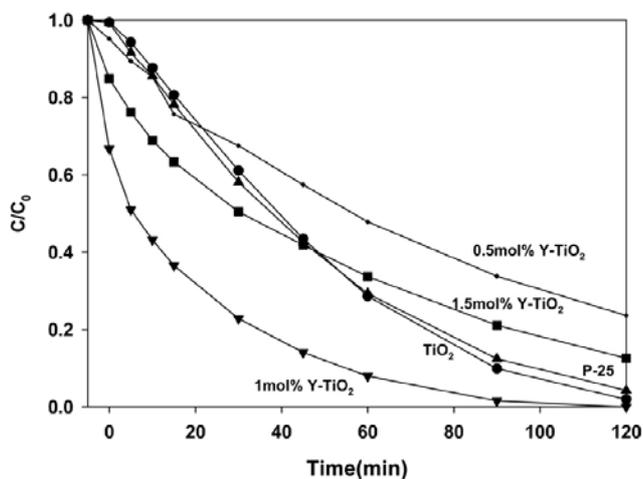
여기서  $C_0$ 는 p-nitrophenol의 초기 농도이고,  $k$ 는 속도상수이다.  $k$ 는 반응조건 즉, 반응온도, 빛의 성질, pH 등에 따라서 달라지며, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

Table 2에 서로 다른 CA/TTIP의 비, pH 및 소성온도에 따라 제조한 이산화티탄에서의 광촉매 활성을 나타내었다.

우선 CA/TTIP의 물비가 증가할수록 광촉매 활성이 증가한다. XRD

**Table 2. Photocatalytic Activity of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders (CA/TTIP = 2.6, pH of the initial solution = 12.2)**

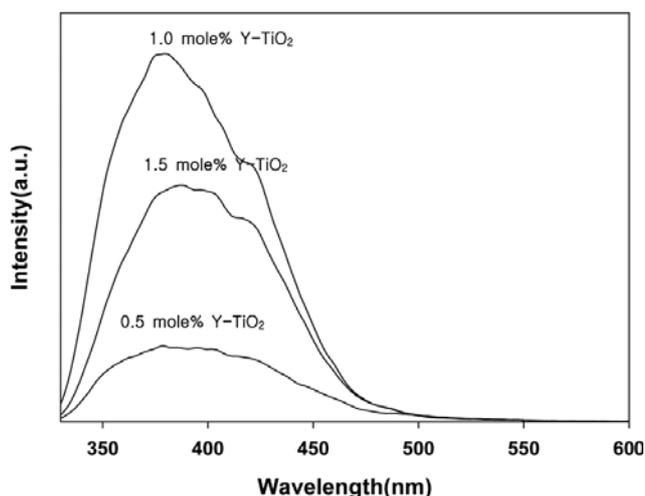
Catalysts	k' [ $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ]	
CA/TTIP mole ratio	1.5	4.8
	1.8	7.2
	2.0	8.7
	2.6	30.0
pH	4.3	4.2
	7.8	4.9
	12.2	30.0
Calcination temperature (°C)	400	8.2
	500	30.0
	600	22.0
	700	5.9
	800	2.9

**Figure 7. Photocatalytic activity of various titanium dioxides.**

분석 결과(Figure 1)에서 CA/TTIP의 비에 관계없이 아나타제형 결정 구조를 보였으나, CA/TTIP의 비율이 증가할수록 XRD 회절피크의 강도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 CA/TTIP의 비율이 증가할수록 입자의 크기가 작아진다는 것을 의미한다. 일반적으로 광촉매의 활성은 입자의 크기가 작아질수록 광촉매반응의 활성이 좋아진다는 “미립자 효과”가 널리 알려져 있다[22]. 따라서 CA/TTIP의 비율이 증가할수록 입자의 크기가 작아짐으로써 광촉매의 활성이 증가하는 것으로 생각된다.

또한, 초기 용액의 pH가 증가할수록 광촉매 활성은 좋아지는 것을 볼 수 있다. Figure 2의 XRD 분석결과로부터 산성과 중성일 때는 아나타제와 루틸형 결정구조가 혼합된 상태인데 반면에 염기성일 때는 아나타제형 결정구조만 나타났다. 일반적으로 아나타제 구조를 가지는 경우가 더욱 우수한 광촉매로 알려져 있는데, 이것은 아나타제에 비해 루틸 구조에 있어서 빛에 의해 생성된 전자와 정공이 쉽게 재결합하기 때문이다. 따라서 염기성 조건에서 제조된 아나타제형 결정구조를 가진 경우가 광촉매 활성이 큰 것으로 생각된다.

CA/TTIP의 비가 2.6일 때 염기성 조건에서 제조된 촉매를 20 h 동안 다른 온도에서 소성시킨 이산화티탄의 광촉매 활성을 측정한 결과,

**Figure 8. PL spectra of yttrium ion doped TiO<sub>2</sub> powders.**

500 °C에서 소성한 것이 활성이 가장 좋았고, 소성온도가 증가할수록 활성이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 500 °C에서 소성된 경우에는 순수한 아나타제 구조만 가지고 있는 반면에 400 °C에서 소성된 경우에는 결정성이 다소 낮으며, 700 °C 이상에서 소성된 촉매는 루틸 구조를 함께 가지고 있으므로 광촉매 활성이 떨어지는 것으로 생각된다. 그리고 PL의 분석 결과(Figure 5)로부터 광촉매 활성의 순서는 PL 피크의 강도의 순서와 일치하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 앞서서도 언급한 것처럼 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결함의 정도가 커지면서 광촉매 활성도 증가하기 때문으로 생각된다.

Figure 7에 CA/TTIP의 비가 2.6일 때 염기성 조건에서 서로 다른 양의 이트륨 이온이 첨가되어 제조된 이산화티탄 입자들의 광촉매 활성을 나타내었다. 여기서 1 mol% 이트륨 이온을 첨가 시킨 것이 가장 높은 광촉매 활성을 보여주었는데, 이 결과는 광촉매 반응에서 높은 활성을 보여주는 것으로 알려져 있는 P-25 경우보다 높은 활성을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 이트륨과 같은 란타늄 금속이온은 독특한 4f 전자구조를 가지고 있으며, bulk 상태의 산소원자에 비해 높은 움직임을 가진 산소결함을 가짐으로써 산화반응에서 촉매활성이 증가하는 것으로 알려져 있다[13]. 그러나 이트륨 이온의 농도가 0.5 혹은 1.5 mole% 인 경우에는 활성이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Figure 8에 나타난 것처럼 PL 분석 결과와도 잘 일치하고 있는데, PL 피크의 강도의 순서와 광촉매 활성의 순서가 일치하는 것을 볼 수 있다.

## 4. 결 론

저온연소법을 이용하여 이산화티탄과 이트륨이 첨가된 이산화티탄을 합성하였으며 합성조건에 따른 입자의 크기와 모양, 결정성 등에 미치는 영향을 알아보았고, 또한 제조된 촉매의 광촉매 특성을 알아보기 위해 회분식 반응기를 사용하여 반응물 메틸렌블루에 대한 광촉매 활성을 알아보았다.

XRD 분석 결과로부터 염기성 조건에서 합성된 경우에는 아나타제형 구조만 나타났으나 산성 및 중성에서는 아나타제와 루틸형이 혼합되어 나타났다. CA/TTIP 비에 관계없이 아나타제형 구조만 나타났으며, CA/TTIP 비가 증가할수록 입자의 크기는 작아지는 것을 볼 수 있다. 소성온도가 600 °C 이상에서는 아나타제 결정구조가 루틸 결정구

조로 변환되기 시작하였다. FT-IR 분석결과로부터 유기물에 의한 흡수피크는 소성온도가 높아지거나 소성시간이 길면 나타나지 않았다. 화학적 흡착수 또는 Ti와 결합한 수산기는 비교적 높은 소성온도에서도 제거가 되지 않았다. 한편, 입자들의 모양은 소성온도가 높아질수록 구형으로 변화되었으며, 입자의 크기가 증가하였다. 광촉매 반응의 활성은 CA/TiP의 몰비가 증가할수록, 염기성 조건에서 제조한 경우에 더 높게 나타났으며, 500 °C에서 소성시킨 경우에 가장 높은 활성을 보여주었다. 그리고 1 mole% 이트륨 이온을 첨가 시킨 것이 가장 높은 광촉매 활성을 보여주었으며, 상업용 촉매인 P-25 경우보다 높은 활성을 보여주고 있다.

## 사 사

이 논문은 2008 학년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었음(PK-2008-042).

## 참 고 문 헌

1. S. Matsuda and A. Kato, *Appl. Catal.* **8**, 149 (1983).
2. S. A. Larson and J. L. Falconer, *Appl. Catal. B: Env.*, **4**, 325 (1994).
3. P. V. Kamat and N. M. Dimitrijevic, *Solar Energy*, **44**, 83 (1990).
4. J. M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Icho, G. Lassaletta, A. R. Gonzalez-Elipse, and A. Fernandez, *Appl. Catal. B*, **13**, 219 (1997).
5. M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93**, 341 (1993).
6. A. W. Zzanderna, C. N. R. Rao, and J. M. Honig, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1069 (1958).
7. S. R. Yoganarasimhan and C. N. R. Rao, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1579 (1962).
8. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1856 (1986).
9. C. Anderson and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **101**, 2611 (1997).
10. S. Ogawa, K. Hu, and A. J. Band, *J. Phys. Chem.*, **101**, 5707 (1997).
11. D. Kim and S. I. Woo, *Solid State Commun.*, **136**, 554 (2005).
12. V. Iliev and D. Tomova, *Appl. Catal. B*, **63**, 266 (2006).
13. X. Yan and J. He, *Appl. Catal. B*, **55**, 243 (2005).
14. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Adison-Wesley, Reading, MA (1978).
15. P. N. K. Kumar, Ph. D. Thesis, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands (1993).
16. V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, and D. O. Shah, *Langmuir*, **11**, 33 (1995).
17. M. Gopal, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *J. Mater. Sci.*, **32**, 6011 (1997).
18. A. Larbot, J. A. Alary, J. P. Fabre, C. Guizard, and L. Cot, *Better Ceramics Through Chemistry II*, 659 (1986).
19. M. Uno, A. Kosuga, M. Okui, K. Horisaka, and S. Yamanaka, *Journal of Alloys and Compounds*, **400**, 270 (2005).
20. K. Wolf, A. Yazdani, and P. Yates, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1055 (1991).
21. C. S. Turchi and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **122**, 178 (1990).
22. M. S. Lee, G. D. Lee, C. S. Ju, K. T. Lim, and S. S. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 216 (2002).