

## B, C, N, F 원소 다중도핑된 TiO<sub>2</sub>의 가시광 광촉매 분해 반응

배병철 · 임지선 · 김종구 · 이영석<sup>†</sup>

충남대학교 공과대학 정밀응용화학과  
(2009년 8월 7일 접수, 2009년 10월 7일 채택)

### Photo-catalytic Degradation on B-, C-, N-, and F Element co-doped TiO<sub>2</sub> under Visible-light Irradiation

Byong Chol Bai, Ji Sun Im, Jong Gu Kim, and Young-Seak Lee<sup>†</sup>

Department of Fine Chemical Engineering Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 303-764, Korea  
(Received August 7, 2009; Accepted October 7, 2009)

본 연구에서는 여러 가지 열처리 온도에서 다성분 도핑에 의한 광촉매의 밴드갭 저감 및 가시광 광분해 효과를 알아보고자 tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEATFB)로 B, C, N, F 등이 동시에 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 제조하였다. 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 가시광선영역에서 분해되는 정도를 확인하기 위해서 태양광에 조사하여 rhodamine B와 acridine orange로 염료분해 실험을 수행하였다. XRD 결과 800 °C 이하에서 열처리된 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 anatase 구조가 존재하고 있음을 알 수 있었다. XPS 분석을 통하여 광활성에 영향을 미치는 B, C, N, F의 결합구조를 확인하였고 UV-DRS 결과로부터 다성분 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 밴드 갭이 2.98 eV로 줄어든 것을 알 수 있었다. 다성분 도핑 TiO<sub>2</sub>의 태양광 조사에 의한 UV-Vis 결과에서 acridine orange에 대한 광분해 효과가 도핑되지 않은 샘플에 비해 1.61배 증가함을 알 수 있었다. 특히, 다성분이 동시에 도핑되고 700 °C에서 열처리된 샘플이 acridine orange과 rhodamine B 두 가지 염료 모두에서 가장 좋은 광분해 효과를 보여 주었다.

In this study, boron, carbon, nitrogen and fluorine co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts using tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEATFB) have been prepared by different heat treatment temperatures to decrease the band gap. To explore the visible light photocatalytic activity of the novel low-band gap TiO<sub>2</sub> photocatalyst, the removal of two dyes was investigated, namely, acridine orange and rhodamine B. XRD patterns demonstrate that the samples calcined at temperatures up to 800 °C clearly show anatase peaks. The XPS results show that all the doped samples contain N, C, B and F elements and the doped TiO<sub>2</sub> shows the shift in the band gap transition down to 2.98 eV as UV-DRS results. In these UV-Vis results, photocatalytic activity of the doped TiO<sub>2</sub> is 1.61 times better than undoped TiO<sub>2</sub>. Specially, excellent photoactivity results were obtained in the case of samples treated at 700 °C.

**Keywords:** titania, co-doping, photocatalysts, solar light, band gap

## 1. 서 론

TiO<sub>2</sub> 광촉매는 태양에너지에 대한 연구 중의 하나로 독성이 없고 광활성이 우수하며 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 값이 저렴한 장점을 가지고 있기 때문에 그 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4]. 이러한 장점을 가지고 있는 TiO<sub>2</sub>는 물, 공기정화에 우수한 광촉매 효과를 보일 뿐만 아니라 강한 산화 활동 및 super hydrophilicity[5]로 항균 작용으로 사용될 수 있다.

또한 TiO<sub>2</sub>는 미생물 살균기능도 있어서 환경정화용 촉매로 매우 적합한 특성을 갖고 있다. 그러나 밴드갭 에너지가 3.2 eV로 비교적 높기 때문에 TiO<sub>2</sub>가 광활성을 갖기 위해서는 에너지가 큰 자외선 부근의 빛(파장,  $\lambda \leq 388$  nm)이 요구된다. 또한 태양광에 포함된 자외선의

양은 5%뿐이므로, TiO<sub>2</sub> 광촉매의 이용을 증진시키기 위해서는 가시광선에서 광활성이 필요하다. 이러한 가시광선에서의 광활성화 방법에 대해 여러 연구가 진행되고 있다[6]. TiO<sub>2</sub> 광촉매에서 도핑이란 TiO<sub>2</sub>에 불순물 원소를 치환시켜 에너지 밴드갭에 새로운 에너지 준위를 형성하여 전자-정공쌍의 재결합을 억제시키는 것을 말한다. 현재 도핑 방법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 재료의 광촉매 활성을 증가시키는 여러 가지 방법으로는 음이온(N, C, S 등)과 양이온(Fe<sup>3+</sup>, Mo<sup>5+</sup>, Ru<sup>3+</sup> 등)의 도핑, 금속(Pt, Au, Ag 등)이나 반도체 물질(Cds, CdSe 등)에 의한 표면 개질 등이 주로 연구되고 있다.

TiO<sub>2</sub> 광촉매에 대한 연구는 초기에 TiO<sub>2</sub>에 금속재료를 도핑을 하는 것이 대부분이었다[7]. 하지만 이런 금속 도핑은 높은 열적 불안정성과 활성화되면서 광활성이 떨어질 뿐만 아니라 값이 비교적 저렴한 TiO<sub>2</sub>에 비해 더 비싸다는 문제점이 있다[8]. 그 후 이러한 문제점을 해결하기 위해서 연구를 통해 비금속 이온이 도핑이 된 TiO<sub>2</sub>가 금속

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

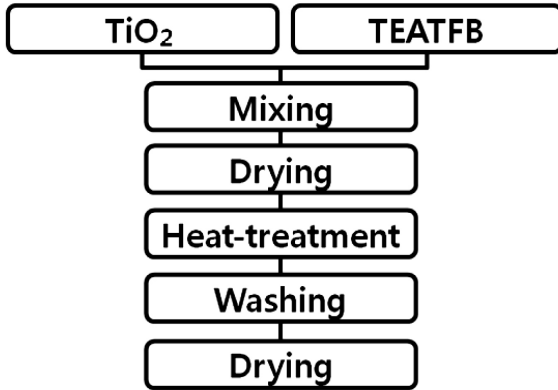


Figure 1. The schematic diagram of multi-component doped TiO<sub>2</sub>.

이온보다 밴드갭을 줄이는 데 더 효과가 크다는 것을 알게 되었다. 예를 들어 C[9], N[10], B[11,12], F로 도핑이 된 광촉매에 대해 최근에 수많은 연구가 보고되고 있다[13-15].

최근에 하나의 이온으로 도핑이 된 TiO<sub>2</sub>보다 두 개의 이온으로 도핑이 된 TiO<sub>2</sub>가 가시광선 영역에서 도핑이 더 잘 이루어진다는 보고가 있다. Li 등[16]에 따르면 TiCl<sub>3</sub>와 NH<sub>4</sub>F를 이용하여 분사 열분해 방법으로 N, F 도핑이 된 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 가시광선 영역에서의 활성에 대한 연구를 보고하였다. 비슷한 방법으로 Balek 등[21]에 따르면 TiCl<sub>4</sub>와 NH<sub>4</sub>F에 의해 N, F의 도핑에 대한 연구가 보고되고 있다. 이처럼 두 개의 이온으로 도핑이 된 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 높은 효율에 대한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다[13,17-19].

이와 같이 두 개의 이온으로 도핑이 된 TiO<sub>2</sub>에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만 단지 한 개의 용액을 이용하여 광활성을 높이는 C, B, N, F 성분을 동시에 도핑한 것에 대한 시너지효과에 대한 연구는 이제까지 없었다. C, B, N, F 이온 도핑은 많은 논문에서 알려진 바와 같이 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭을 효과적으로 낮추주기 때문에 단지 한 가지의 용액을 이용하여 상기 이온을 모두 도핑시키는 것은 공정의 간편성과 가시광에서 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 효과를 높이는 장점을 모두 포괄한다는 점에서 의미가 있다. 또한 도핑이 된 여러 이온들에 대한 각각의 정확한 역할을 설명한 연구도 아직까지 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 밴드 갭을 저감시키기 위하여 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 B, C, N, F 등의 음이온을 함유한 tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEATFB)를 이용하여 소성온도를 변수로 하여 도핑을 수행하였다. 이렇게 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 구조 및 각각의 원소가 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 미치는 광활성 영향을 평가하고, 태양광조사를 통하여 제조된 광촉매의 rhodamine B, acridine orange 염료에 대한 광분해 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 실험에서는 200 nm의 평균 입자 크기를 가지는 anatase titanium dioxide (99%, Acros-USA)와 TEATFB ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, TEATFB, 99%, Aldrich-USA)를 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 또한, 광분해 실험을 위하여 Acros (USA)에서 제조된 acridine orange (순도 99%, CI number-46005)와 rhodamine B (순도 99%, CI number-45170) 등의 염료를 사용하였다.

Table 1. TiO<sub>2</sub> Samples Used in this Study and Heat-treatment Temperature

| Sample name | Heat-treatment temperature (°C) |
|-------------|---------------------------------|
| PC          | —                               |
| PC7         | 700                             |
| PC8         | 800                             |
| PC9         | 900                             |

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. TiO<sub>2</sub> 광촉매의 음이온 도핑 방법

TiO<sub>2</sub>에 B, C, N, F를 동시에 도핑시키기 위하여 TiO<sub>2</sub> 분말 10 g과 TEATFB 25 mL (0.1 M)를 혼합하고 상온에서 24 h 동안 교반한 후 정제를 거쳐 110 °C에서 건조하였다. 건조된 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 각각 700, 800, 900 °C로 열처리하기 위하여 상기 온도까지 승온 속도를 분당 10 °C로 조절하고, 설정 온도에서 2 h 동안 유지하도록 하였다. 열처리된 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 미반응된 물질을 제거하기 위하여 증류수에 세척한 후 다시 110 °C에서 건조하였다. 상기 다성분 원소 도핑에 대한 계략도를 Figure 1에 나타내었다. 정제된 기준원료 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 PC로 명하기로 하고 도핑된 TiO<sub>2</sub> 시료는 소성 온도에 따라 각각 PC7, PC8, PC9 등으로 명하였다(Table 1).

#### 2.2.2. 특성 평가

TiO<sub>2</sub> 광촉매 입자의 결정성을 평가하기 위하여 X선 회절장치(X-ray Diffractometer; XRD)를 사용하였고, 화학성분 및 결합 구조를 분석하기 위하여 X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)를 사용하였다. 가시광 영역에서의 반응성은 UV-Vis 확산반사 분광법(UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy; UV-DRS)을 통해 관찰하였다.

#### 2.2.3. 광분해 측정

각 조건별로 제조된 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 밴드갭 저감 효과를 알아 보기 위해서 50 mL의 염료용액에 각각의 샘플 100 mg를 첨가시킨 후 태양광으로 조사하였다. 이 때 조사된 태양광의 세기는 조도측정기(digital illumination meter; INS, DX-200)를 이용하여 측정하였다. 태양광으로 조사하면서 일정한 시간 간격으로 반응액을 채취하였고 자외선 가시광선 분광광도계(UV-Visible spectrophotometer; UV-Vis)를 이용하여 반응시간에 따른 염료의 농도를 관측하여 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매와 각각의 소성온도에 따른 광활성의 상관관계를 고찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. SEM 관찰 및 XRD에 의한 결정성 분석

Figure 2는 도핑하지 않은 TiO<sub>2</sub>와 다성분 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 대한 SEM 결과를 보여주고 있다. 기준원료 TiO<sub>2</sub>보다 도핑된 샘플에서 더 큰 입자구조가 관찰되는데, 이는 열처리 온도에 의하여 도핑된 TiO<sub>2</sub>의 격자 구조가 변한 것으로 생각된다. 이러한 변화는 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 열처리되면서 TiO<sub>2</sub> 격자구조 표면에 C로 구성된 층이 형성된 것으로 보여진다[25]. 또한 SEM 결과를 통하여 TiO<sub>2</sub> 광촉매와 소성 온도 사이의 관련성은 알 수 있었는데, 다음에 구체적으로 설명된 XRD 분석결과와 연관을 지어 보면 700 °C와 800 °C에서 열처리된 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 비슷한 구조를 보인 반면에 900 °C에서 열처리된 TiO<sub>2</sub> 광촉매

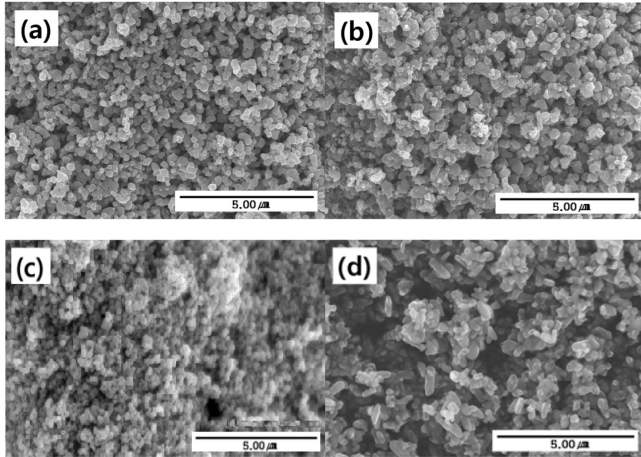


Figure 2. SEM images of samples; (a) PC, (b) PC7, (c) PC8, and (d) PC9.

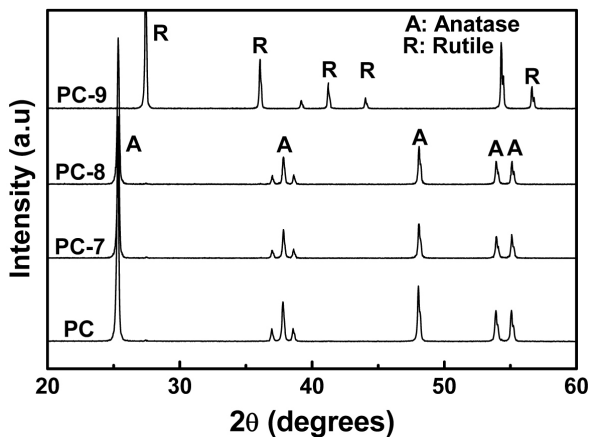


Figure 3. XRD patterns of samples.

의 경우 결정구조가 anatase에서 rutile상으로 변화되면서 그 크기가 커지는 것을 알 수 있었다[20].

Figure 3은 다양한 온도조건에서 열처리된 TiO<sub>2</sub> 광촉매와 도핑이 되지 않은 기준 원료 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 대한 XRD 데이터이다. Figure 1로부터 관찰할 수 있는 것처럼 샘플 PC7과 PC8에서는 뛰어난 균질의 결정상을 가지는 anatase ( $2\theta = 25.25^\circ$ ) 상이 보이는 반면 샘플 PC9에서는 anatase와 rutile ( $2\theta = 27^\circ$ ) 상이 동시에 나타남을 확인할 수 있었다. Chen 등[20]은 B도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 900 °C 이상에서 anatase에서 rutile로 상전이가 일어난다고 보고하였다. 본 연구에서 B, C, N, F 등 여러 가지 성분으로 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매도 900 °C 이상에서 anatase에서 rutile로 상전이가 일어나는 것이 확인되었다. 따라서, 다성분 원소 도핑된 광촉매 제조에 대한 본 연구도 Chen 등의 결과와 유사한 결과를 보여주고 있다. 또한, 800 °C 이하에서는 기준원료 PC와 동일한 anatase 상을 보여주고 있는데, 이는 Grey 등이 단일 성분이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매 표면에 균등하게 분포되어 있다고 보고한 것처럼 [21] 본 연구에서 열처리 시료가 B, C, N, F 도핑에 의해 상전이가 나타나지 않는 것은 다성분 물질이 표면에 균등하게 분포되어 있어 이 온도 이하에서 상전이에 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

Table 2. Elemental Composition of the Prepared Samples Determined by XPS

| Elemental composition (%) | Samples |      |      |      |
|---------------------------|---------|------|------|------|
|                           | PC      | PC7  | PC8  | PC9  |
| Oxygen                    | 66.4    | 58.6 | 59.6 | 56.3 |
| Titanium                  | 33.6    | 21.8 | 23.4 | 16.9 |
| Nitrogen                  | 0       | 2.3  | 0.5  | 0    |
| Carbon                    | 0       | 11.7 | 13.9 | 20.5 |
| Fluorine                  | 0       | 2.8  | 0.5  | 0.1  |
| Boron                     | 0       | 1.8  | 2.1  | 6.2  |

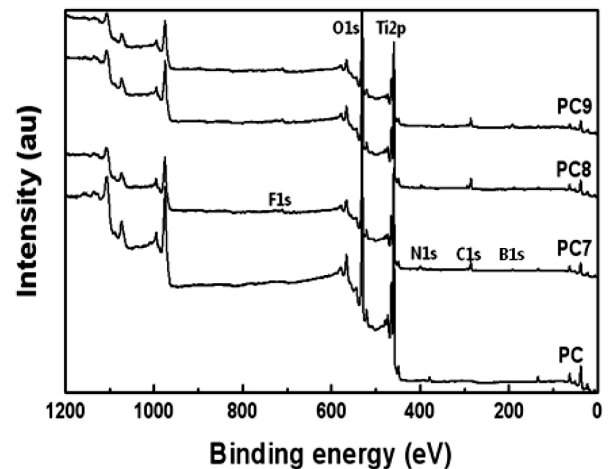


Figure 4. Elemental analysis by XPS survey spectrum for the prepared samples.

### 3.2. XPS에 의한 표면분석

제조된 샘플의 표면조성 및 성분 비율에 대한 값은 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 원소구성은 XPS 분석 결과를 통해 나온 데이터의 각 원소의 피크면적을 백분율로 계산하는 컴퓨터 프로그램을 이용하여 나타낸 것이다. 이 결과로부터 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 도핑이 된 성분 비율은 C > B > F > N순임을 알 수 있었다. TEATBF용액의 성분 비율은 C > F > N > B인데, 제조된 샘플의 다성분 원소의 성분 비율이 다른 이유는 700 °C 이상의 온도에서 열처리가 진행됨에 따라서 고온에서 N, F 등이 휘발되기 때문인 것으로 생각된다. Figure 4는 본 실험에 사용된 다성분 도핑된 샘플의 XPS 스펙트럼을 보여주고 있다. Figure 5는 이중 시료의 Ti 2p에 대한 코어레벨(core level)의 XPS 결과이다. Figure 5로부터 XPS 결합에너지는 격자에 도핑제가 잘 결합된 것을 알 수 있다. 또한, Figure 4에서는 성분원소에 대한 화학조성을 모두 분석하여 나타내지는 않았지만 본 저자 등은 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 표면 분석한 결과 대략 402 eV 부근과 400 eV 부근에서 N 1s 피크가 나타난 것을 확인하였고, 여기서 N원소는 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 활성을 증가시키는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다[22].

Table 2의 결과로부터 본 연구에서 소성 온도가 증가하게 되면서 N 성분이 줄어드는 것이 관찰되는데 이는 N성분이 온도가 높아질수록 손실되기 때문으로 여겨진다[23]. 또한, 결합에너지가 191.1 eV인 B 1s영역에서 오직 하나의 피크만 나타난다. 이것은 Ti-B 결합 구조가 약하다는 것과 다른 성분이 Ti와 B가 결합하는 것을 방해한다는 두 가지 의미로 해석할 수 있다. 이 결과를 통해 알 수 있는 것은 TiB<sub>2</sub>의

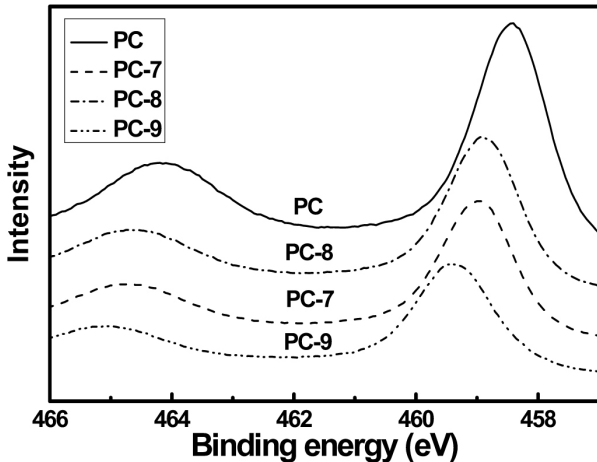


Figure 5. XPS spectra of Ti 2p for co-doped titania used in this study.

화학적 요소와 결합구조가 B 1s의 표준 결합에너지를 고려해 볼 때 B도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매와 비슷하다는 것을 알 수 있다. 또한 B는 전자의 움직임을 유도하는 개시제로서 활동을 하여 TiO<sub>2</sub>의 전자들의 움직임을 활발히 하여 광활성을 높이는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다[21].

XPS spectra의 데이터를 통해 685 eV 부근에서 F 1s 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이것을 통해 F-Ti 결합구조가 형성된 것을 알 수 있다[14,15,24]. F는 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 결합되면서 TiO<sub>2</sub>-xFx 구조를 형성하고 여기서 TiO<sub>2</sub>-xFx 구조는 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 결정도를 높이는 데 영향을 주며 anatase에서 rutile로의 상전이를 막는 역할을 한다[25-27]. 그리고 285 eV 부근에서 C 1s 피크가 나타나는 데 C는 Ti와 강한 결합을 이루고 있으며 온도가 높아질수록 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 도핑되는 C의 양이 증가함을 Table 2를 통해 알 수 있었다. C 원소는 많이 알려진 바와 같이 전자의 이동이 쉬운 물질이며 Lettmann 등이 보고한 것과 같이[28] 본 실험을 통해 C가 도핑되면서 밴드갭에서의 전자가 이동하는 것을 원활하게 해주는 역할을 하는 것으로 생각된다.

### 3.3. UV-DRS에 의한 밴드갭 분석

광촉매 반응에서 반응성에 영향을 줄 수 있는 것은 촉매가 에너지를 얼마나 잘 흡수할 수 있는가를 나타내는 흡광용량(light-absorption capacity)과 전자와 정공의 재결합 속도가 결정되는 밴드갭이다[29]. 따라서 에너지 흡수율과 밴드갭을 알아보기 위해 UV-DRS로 흡광도를 측정하였다. Figure 6은 TEATBF에 도핑이 된 것과 도핑이 되지 않은 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 UV-DRS 분석 결과를 나타낸 것이다. 분석은 3 h 동안 이루어졌고 평균값의 오차 값은 ±2% 정도이다. 분석 결과를 통해 도핑이 된 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 밴드갭이 전이된 것을 확인할 수 있는데 이것은 도핑이 된 TiO<sub>2</sub> 광촉매와 이온의 사이의 상변화에 의해 나타난 결과이다[30]. 제조된 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 광흡수 파장과 이를 absorption edge wavelength 관계식에 대입하여 밴드갭 에너지를 계산하였다.

$$E_{bg} = hc / \lambda (\text{eV})$$

$h$ 는 Planck's constant ( $4.135667 \times 10^{-15}$  eVs)를 나타내는 것이고,  $c$ 는 광속도( $3 \times 10^8$  m/s),  $\lambda$ 는 wavelength (nm)를 각각 나타낸다. 위 공식을 이용하여 각 샘플의 밴드갭을 구하였다[31]. PC, PC7, PC8의 밴드갭은 각각 3.20, 2.98, 3.06 eV가 나타났고 원래의 아무것도 도핑

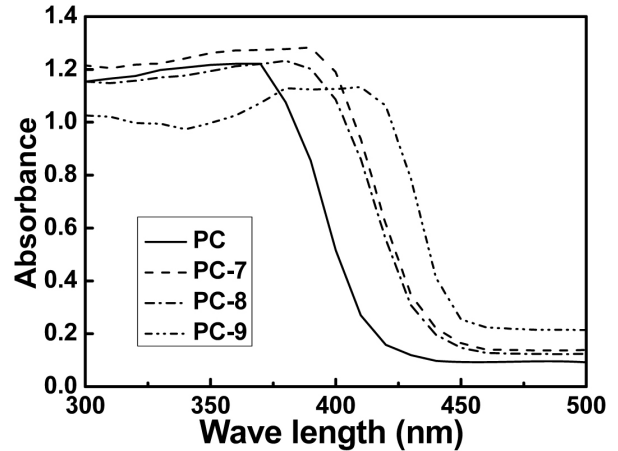


Figure 6. UV diffuse reflectance spectra of co-doped titania used in this study.

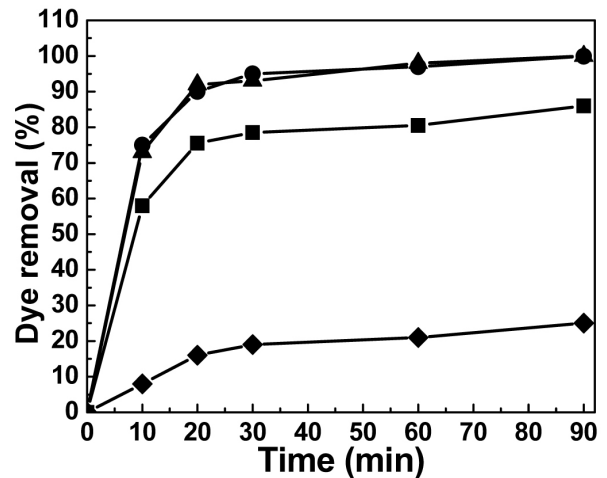


Figure 7. Photomineralization of acridine orange by solar light; ■ : PC, ● : PC-7, ▲ : PC-8, and ◆ : PC-9.

하지 않은 TiO<sub>2</sub> 광촉매 밴드갭보다 약 7% 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 다른 것과 다르게 PC9의 경우 photo-inactive rutile상이 관찰되었다.

### 3.4. TiO<sub>2</sub>의 광활성 평가

본 연구를 통해 제조된 다성분 원소 도핑 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 염료 분해 효과를 확인하기 위하여 acridine orange과 rhodamine B 두 가지 염료를 사용하였다. Figure 7과 8은 태양광으로 조사된 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 대한 초기 농도 25 ppm을 갖는 두 염료의 광분해효과를 보여주고 있다. Figure 7은 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 acridine orange를 사용하여 1 h 동안 태양광에 조사하여 나온 광분해 염료제거 결과이다. PC7과 PC8 샘플에서는 초기 제거율이 빨라서 20 min 동안의 제거율이 90%에 달하고 최종적으로 95% 이상 염료가 분해된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도핑되지 않은 PC 샘플은 역시 초기 분해율이 우수하나 다소 낮은 83% 정도를 나타내었다. 이에 반하여 다성분 원소가 도핑이 되었지만 900 °C에서 열처리된 샘플은 초기 분해율도 20%에 미치지 못하고 최종적으로도 25%를 넘지 못하는 낮은 제거율을 보였다. 이는 Chen 등 [20]이 보고한 것처럼 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 900 °C 이상에서 anatase에서

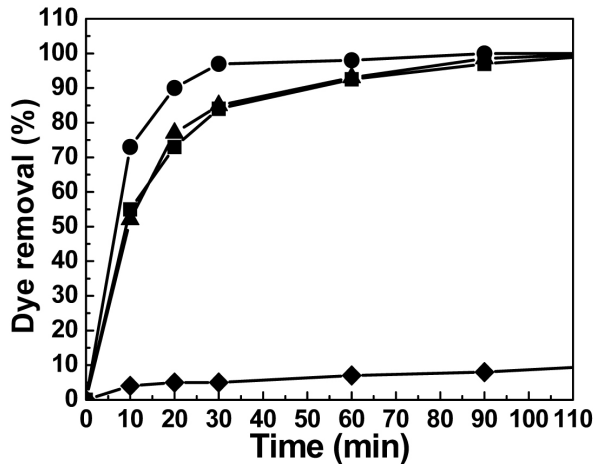


Figure 8. Photomineralization of rhodamine B by solar light; ■ : PC, ● : PC-7, ▲ : PC-8, and ◆ : PC-9.

rutile로 상전이가 일어나게 됨에 따라 그 광분해 효과가 미비한 것으로 생각된다.

Figure 8은 다성분 원소 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 rhodamine B를 사용하여 1 h 동안 태양광에 조사하여 얻은 광분해제거율 결과이다. 이 결과로부터 PC7은 acridine orange의 염료분해 특성과 유사하게 초기 분해율이 95%로 우수하고 최종적으로는 약 98%의 염료 분해율을 보여주고 있다. 그리고 PC8샘플에서는 초기 제거율이 PC7샘플에 비하여 다소 낮지만 최종적(1 h)으로는 역시 98% 이상의 염료가 분해된 것을 확인할 수 있었다. 또한 도핑하지 않은 PC샘플도 PC8샘플과 거의 흡사한 rhodamine B 염료분해 거동을 보여주고 있다. 한편, 다성분 원소가 도핑이 되었지만 900 °C에서 열처리된 샘플은 acridine orange의 염료분해 특성에서 나타난 것처럼 초기 분해율도 5%에 정도이고 10%를 넘지 못하는 낮은 제거율을 보였다. 이것은 또한 앞 절에서 설명한 결정성 분석으로부터 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 900 °C 이상에서 anatase에서 rutile로 상전이가 일어나게 됨에 따라 그 광분해 효과가 미비한 것으로 생각된다[22].

#### 4. 결 론

B, C, N, F의 다성분 원소를 함유한 TEATFB를 이용하여 열처리 방법으로 도핑한 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 제조한 후 태양광에 조사하여 염료분해 실험을 실시하였다.

TEATFB에 있는 이온들이 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 도핑되면서 N원소는 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 활성을 증가시키는 역할을 하고 F원소의 경우 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 결정도를 높이는 데 영향을 주며 anatase에서 rutile로의 상전이를 막는 역할을 하였다. B원소는 전자의 움직임을 유도하는 개시제로서 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭 내 전자들의 움직임을 활발히 하여 광활성을 높이는 역할을 하고 C원소가 TiO<sub>2</sub>에 도핑되면서 밴드갭 내 전자가 이동하는 것을 원활하게 해주는 역할을 함으로 인해 광활성에 도움을 주었다.

본 연구에서 여러 소성 온도에 따라 제조된 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 광분해 실험에서 700 °C에서 소성된 PC7 샘플이 anatase에서 rutile상으로 변화되지 않으면서 가장 좋은 광촉매 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 또한 이렇게 다성분 원소가 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 자외선뿐만 아니라 가시광선 영역에서 더 효과적으로 acridine orange과 rhodamine B 염료를 분해한다는 사실을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Mishra, J. Hait, N. Aman, M. Gunjan, B. Mahato, and R. K. Jana, *J. Colloid Interface Sci.*, **327**, 377 (2008).
2. S. M. Yun, K. Palanivelu, Y. H. Kim, P. H. Kang, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 667 (2008).
3. S. H. Song and M. Kang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 785 (2008).
4. M. Schiavello and H. Dordrecht, *Photoelectrochemistry, Photocatalysis, and Photoreactors: Fundamentals and Developments*, Kluwer Academic, Boston, MA, (1985).
5. D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. Beenackers, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**, 102 (2001).
6. J. Moon, C. Y. Yun, K. W. Chung, M. S. Kang, and J. Yi, *Catal. Today.*, **87**, 77 (2003).
7. C. H. Chiou and R. S. Juang, *J. Hazard. Mater.*, **149**, 1 (2007).
8. H. Yamashita, M. Honda, M. Harada, Y. Ichihashi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, and N. Iwamoto, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10707 (1998).
9. K. Palanivelu, J. S. Im, and Y. S. Lee, *Carbon Sci.*, **8**, 214 (2007).
10. X. Qiu and C. Burda, *Chem. Phys.*, **339**, 1 (2007).
11. T. H. Xu, C. L. Song, Y. Liu, and G. R. Han, *J. Zhejiang Univ. Sci. B*, **7**, 299 (2006).
12. V. Gombac, L. De Rogatis, A. Gasparotto, G. Vicario, T. Montini, D. Barreca, G. Balducci, P. Fornasiero, E. Tondello, and M. Graziani, *Chem. Phys.*, **339**, 111 (2007).
13. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, and N. Ohashi, *Chem. Mater.*, **17**, 2588 (2005).
14. J. Yu, X. Zhao, and G. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **68**, 253 (2001).
15. H. Park and W. Choi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4086 (2004).
16. D. Li, H. Haneda, S. Hishita, and N. Ohashi, *Chem. Mater.*, **17**, 2596 (2005).
17. V. Balek, D. Li, J. Subrt, E. Vecernikova, S. Hishita, T. Mitsuhashi, and H. Haneda, *J. Phys. Chem. Solids.*, **68**, 770 (2007).
18. D. Chen, Z. Jiang, J. Geng, Q. Wang, and D. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2741 (2007).
19. K. M. Reddy, B. Baruwati, M. Jayalakshmi, M. M. Rao, and S. V. Manorama, *J. Solid State Chem.*, **178**, 3352 (2005).
20. D. Chen, D. Yang, Q. Wang, and Z. Jiang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 4110 (2006).
21. I. E. Grey, C. Li, and C. C. Macrae, *J. Solid State Chem.*, **127**, 240 (1996).
22. C. Chen, H. Bai, S. Chang, C. Chang, and W. Den, *J. Nanopart. Res.*, **9**, 365 (2006).
23. S. Sakthivel and H. Kisch, *Chem. Phys. Chem.*, **4**, 487 (2003).
24. R. Swanepoel, *J. Phys. E*, **16**, 1214 (1983).
25. T. Giannakopoulou, N. Todorova, C. Trapalis, and T. Vaimakis, *Mater. Lett.*, **61**, 4474 (2007).
26. T. Yamaki, T. Shumita, and S. Yamamoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 33 (2002).
27. F. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1771 (1978).
28. C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, and W. F. Maier, *Appl. Catal. B Environ.*, **32**, 215 (2001).
29. M. S. Lee, G. D. Lee, C. S. Lim, and S. S. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 216 (2002).
30. V. Štengl, S. Bakardjieva, and N. Murafa, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 217 (2009).
31. X. Yang, C. Cao, L. Erickson, K. Hohn, R. Maghirang, and K. Klabunde, *J. Catal.*, **260**, 128 (2008).