

## 1000rpm의 MA 장치로 TiO<sub>2</sub> 합성 시 형성된 분말의 특성

이용복<sup>†</sup>, 권준현<sup>\*</sup>

\*한국원자력연구원

### The Property of TiO<sub>2</sub> Powder Made with a 1000rpm MA Machine

YONGBOK LEE<sup>†</sup>, JUNHYUN KWON<sup>\*</sup>

\*Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 305-353, Korea

#### ABSTRACT

During the process of synthesis of TiO<sub>2</sub> powders using a high-speed planetary milling machine, Fe metallic powders were created which could be dissolved in sulfuric acid solution. With adding NH<sub>4</sub>OH solution to the TiO<sub>2</sub> powder, it was found that the crystal structure of the synthesized powder did not change and the crystal size decreased slightly. However, when the sulfur powder is mixed with TiO<sub>2</sub>, the crystal structure of the MA powder was changed from anatase into rutile phase and its size decreased significantly which is in the order of nm in diameter. In case of mechanical alloying with TiO<sub>2</sub> powder only, the crystal structure of the powder was transformed into rutile phase and its size was greatly reduced into several nm. Because its size becomes fine, the energy band gap of its rutile phase is larger than that of bulk states (3.0eV).

**KEY WORDS** : TiO<sub>2</sub>(티타니아), Photocatalyst(광촉매), Ball milling(볼밀링), Band gap(밴드갭), Absorbance(흡수율), UV-Vis(자외선-가시광선)

#### Nomenclature

E : energy, eV, 1eV=1.602 x 10<sup>-19</sup> J  
h : Planck's constant, 6.63 x 10<sup>-34</sup> J·s  
 $\nu$  : frequency, s<sup>-1</sup>  
c : speed of light, 3.00 x 10<sup>8</sup> m/s  
 $\lambda$  : wave length, nm  
E<sub>g</sub> : band gap, eV

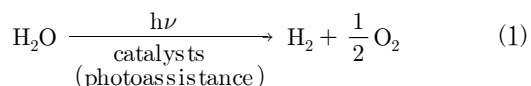
NHE : nominal hydrogen electrode  
EDS : energy dispersive spectroscopy  
BCC : body centered cubic  
 $\theta$  : Bragg angle, degree  
FWHM: full with half maximum

#### 1. 서 론

연구자들은 태양빛을 사용하여 물을 수소와 산소로 분해하는 안정적이고 효율적인 물질을 찾아왔는데

<sup>†</sup>Corresponding author : yong9795@hanmail.net  
[ 접수일 : 2011.4.24 수정일 : 2011.6.17 게재확정일 : 2011.6.20 ]

처음으로 Fujishima와 Honda<sup>1)</sup>에 의해서 TiO<sub>2</sub> 물질이 물을 수소와 산소로 분해하는 광촉매(photocatalysts) 특성이 있다는 것을 알아냈다. 이것을 화학식으로 표현하면 식 (1)과 같다.



TiO<sub>2</sub>의 밴드갭(band gap, E<sub>g</sub>) 에너지는 anatase 상(phase)의 경우 3.2eV이고 rutile의 경우 3.0eV 이다<sup>2)</sup>. 각각 387.5nm와 413.3nm에 해당하며 각 파장은 다음의 관계식으로부터 얻을 수 있다.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E} = 1240 \text{ [nm / eV]} \quad (2)$$

여기서 h는 Planck's constant(6.63 x 10<sup>-34</sup>J·s)이고 c는 진공 속에서 빛의 속도(3.00 x 10<sup>8</sup>m/s)이다. 그리고 1 eV는 1.602 x 10<sup>-19</sup> J에 해당하므로 에너지와 파장의 관계식을 얻을 수 있다.

태양의 복사 스펙트럼은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 가시광은 400nm에서 700nm 영역에 해당하며 태양광선의 에너지 밀도가 가장 높은 부분을 차지하고 있다. TiO<sub>2</sub> 밴드갭 에너지가 3.2 eV와 3.0 eV이므로 광촉매로 이용하기 위해서는 이 값보다 큰 에너지

를 필요로 하므로 대부분 자외선 영역에서 광촉매 반응이 발생하게 된다.

자외선은 태양광에 약 5%정도를 차지하므로 많은 연구자들은 가시광선 영역에서 광촉매 반응이 발생하도록 하는 방법을 찾아왔으며 Asahi 등<sup>4)</sup>은 TiO<sub>2</sub>에 질소(N)를 도핑 함으로써 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 광촉매 반응이 일어나는 것을 알아냈다(Fig. 2).

이와 같이 TiO<sub>2</sub>에 도핑을 하게 되면 새로운 에너지 준위가 밴드갭 사이에 형성되며 전자(electron)와 정공(hole)의 재결합을 억제시키는 효과를 얻게 된다. 이 처럼 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 특성을 향상시키기 위해서 많은 연구자들은 TiO<sub>2</sub>에 음이온(N, C, S 등)이나 양이온(Fe, Mo, Ru 등)을 도핑하거나 금속(Pt, Au, Ag 등) 또는 반도체(CdS, CdSe 등) 물질을 이용하여 TiO<sub>2</sub>의 표면을 개질하는 방법들을 사용하고 있다.

Zou 등<sup>5)</sup>은 광촉매 반응에 의해서 태양에너지를 전환하고 저장하는 물질은 반드시 3가지 요건을 만족하여야 한다고 하였다. 첫째로, 광촉매 물질은 태양빛을 효율적으로 흡수하여 여기된 전자와 정공을 만들어야 한다. 둘째로, 빛에 의해서 여기된 전자와 정공은 공간적으로 분리되어 다시 결합하지 않아야 한다. 셋째로, 빛에 의해 여기된 전자와 정공은 물을

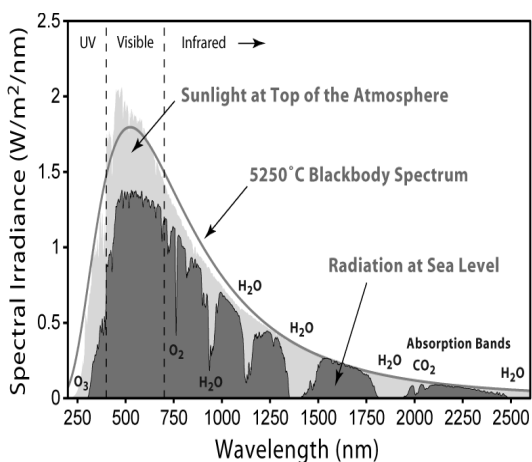


Fig. 1 Solar radiation spectrum<sup>3)</sup>

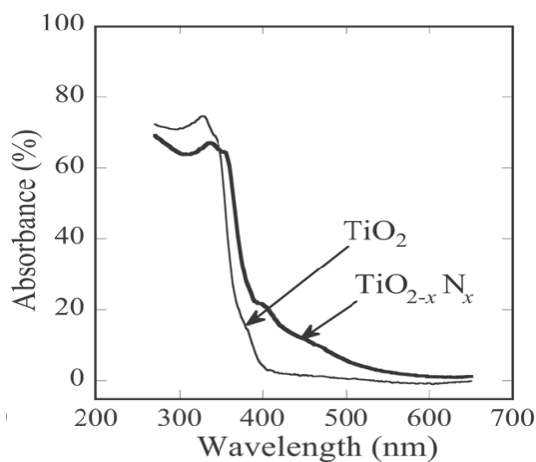


Fig. 2 Optical absorption spectra of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> and TiO<sub>2</sub> film<sup>4)</sup>

분해 할 수 있는 에너지를 가지고 있어야 한다. 첫 번째나 두 번째 조건에 만족하는 물질에는 반도체나 금속산화물 등이 해당된다.

Grätzel은<sup>6)</sup> 여러 가지 반도체 물질이나 금속산화물 중에서 세 번째 조건에 부합하는 물질을 찾기 위해서 각 물질의 전도대(conduction band)와 가전대(valence band)의 밴드 위치를 계산하여 나타내었다(Fig. 3). Fig. 3에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> 등의 전도대 위치는 물을 수소로 환원시키는 에너지보다 더 양의 위치에 있기 때문에 1기압에서 이 반응은 일어나지 않게 된다. Grätzel은 1 기압에서 물을 전기 분해하는데 필요한 에너지는 약 1.23eV 이므로 광화학적으로 물을 분해하는 물질은 약 1.5~1.6eV의 밴드갭을 갖는 것이 바람직하다고 말하였다. CdSe나 CdS의 밴드갭은 적당하나 수용액에서 광부식(photo corrosion) 현상이 나타나므로 보호막을 필요로 한다<sup>7)</sup>.

광촉매 특성을 향상시키기 위해서 TiO<sub>2</sub> 화합물질을 만드는 방법에는 여러 가지가 존재한다. 본 연구에서는 1000rpm으로 회전하는 ball miller를 이용한 MA(mechanical alloy) 방법으로 TiO<sub>2</sub> 화합물을 만들었다. 합성된 TiO<sub>2</sub>의 조성과 결정구조를 각각 EDS(energy dispersive spectroscopy)와 XRD(X-Ray

Diffractionmeter)로 분석하였으며 TiO<sub>2</sub> 입자의 광 흡수도(absorbance)를 UV-Vis spectrometer로 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 제조

출발물질은 Sigma-Aldrich 사에서 공급하는 TiO<sub>2</sub> powder를 사용하였다. 수용액 속에서 MA 방법으로 질소(N)가 도핑된 TiO<sub>2</sub> 를 얻기 위해서 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)를 TiO<sub>2</sub>에 첨가하여 실험하였으며 생성물은 자석에 끌려왔다. 1000rpm의 MA에 의한 영향을 알아보기 위해서 오직 TiO<sub>2</sub> 입자만 넣고 MA를 실시하여 보았으며 이 경우에도 생성물은 자석에 끌려왔다.

수용액이 아닌 고체 상태에서 질소와 황이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 를 얻기 위해서 각각 NH<sub>4</sub>I와 황(S) 입자를 TiO<sub>2</sub>에 첨가하여 실험하였으며 이 경우의 생성물들은 자석에 거의 끌려오지 않았다.

모든 경우에 TiO<sub>2</sub>는 10g을 기준으로 하였으며 첨가한 반응물들은 TiO<sub>2</sub>의 몰 수 대비 0.5mol 넣었다. MA 조건은 1000rpm에서 2시간 동안 수행하였으며 실험하는 동안에는 물을 흘려주면서 용기를 냉각시켰다. 본 실험에 사용한 MA 장비는 high-speed planetary miller(태명과학(주) 사의 P-100 모델)이며 Fig. 4에 장비의 개략적인 모습을 나타내었다. 중심축이 반시계방향으로 회전하면 powder가 들어있는 용기들은

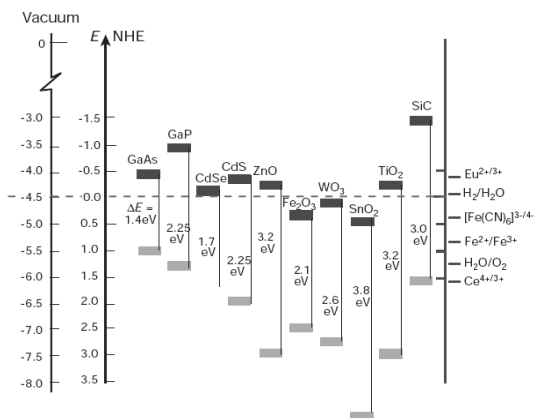


Fig. 3 Band positions of several semiconductors in contact with aqueous electrolyte at pH 1. On the right side the standard potentials of several redox couples are presented against the standard hydrogen electrode potential<sup>6)</sup>

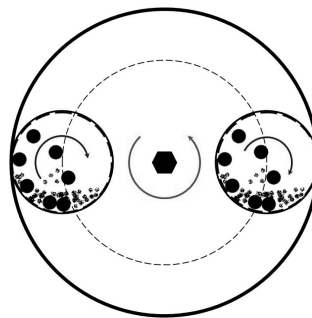


Fig. 4 Schematic diagram of a high-speed planetary mill

시계방향으로 회전하면서 ball milling이 수행된다.

## 2.2 TiO<sub>2</sub> 분석

1000rpm의 MA 장비에서 형성된 상을 확인하기 위해서 XRD 분석을 실시하였다. 사용한 장비는 RIGAKU 사의 D/MAX-2500 모델이며 실험조건은 2θ 각도가 20~100°, 측정 속도는 4°/min, 0.01°/step 그리고 전압과 전류는 각각 40kV, 300mA 이었다.

1000rpm의 MA 장비에서 형성된 상의 화학적인 조성은 JEOL 사의 모델 JEM-5200(가속전압 20kV) SEM에 부착된 Oxford 사의 EDS를 이용하여 분석하였다.

1000rpm의 MA 장비에서 형성된 상의 광 흡수도를 관찰하기 위해서 UV-Vis Spectrometer (SHIMADZU 사, UV-2550 모델)를 이용하였다. 고체 입자의 UV-Vis 를 측정하기 위해서 먼저 BaSO<sub>4</sub> 입자를 이용하여 base line을 측정한 다음에 MA로 얻은 TiO<sub>2</sub> 입자들을 BaSO<sub>4</sub> 입자 위에 놓고 파장 200nm~900nm 구간에서 반사율(reflectance)로 측정한 다음에 흡수율(absorbance)로 변환하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 XRD

Fig. 5에는 출발물질 TiO<sub>2</sub> 입자, TiO<sub>2</sub>에 암모니아수를 첨가하여 1000rpm의 MA 장치로 합성한 입자, 그리고 이렇게 합성된 입자를 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)으로 처리한 것에 대한 XRD 결과를 나타내고 있다.

출발물질 TiO<sub>2</sub>는 대부분 anatase 상으로 이루어져 있으며 약간의 rutile 상과 함께 존재하는 것으로 나타났다. 암모니아수를 첨가한 경우에는 출발물질 이외에 별표(\*)로 나타낸 2θ = 44.66° 위치에 새로운 peak가 나타났으며 이것은 BCC 구조의 Fe {110} 면에 해당하는 것으로 확인되었다. 이러한 Fe는 MA 과정에서 사용된 ball끼리 또는 ball과 MA 용기벽면의 충돌에 의해서 생성된 것으로 판단된다.

수용액 속에서 MA를 수행한 경우에 TiO<sub>2</sub>의 결정구조는 대부분은 anatase 상이고 일부분만 rutile 상

으로 존재하므로 출발물질과 크게 다르지 않은 것을 알 수 있다. 수용액 속에서 MA를 수행한 TiO<sub>2</sub> 입자를 황산용액으로 처리한 경우에 Fe {110}에 해당하는 peak가 사라진 것을 확인 할 수 있다. 이것은 황산에 의해서 Fe 금속이 용해된 것으로 판단된다.

TiO<sub>2</sub> 입자의 크기는 Scherrer<sup>8)</sup>에 의해서 제안된 관계식을 이용하였으며 이 관계식에서 사용된 변수는 측정된 x-선의 파장(λ), 회절피크가 나타난 브래그 각도(θ), 그리고 회절피크 폭(B)의 radian 값이다. 이러한 변수들의 값을 알고 있다면 결정립자의 평균크기(D)는  $D = K\lambda / B \cos\theta$  관계식으로부터 예측할 수 있다. 여기서 K 값은 반가폭(FWHM : full with half maximum)을 사용하는 경우에 0.9로 사용하는 상수다. Scherrer 관계식을 이용하여 anatase 상의 (101) peak로부터 결정립자의 크기를 계산하면 출발물질의 경우 약 48nm이며, 암모니아수를 이용한 경우에 TiO<sub>2</sub> 입자는 약 47nm 이었으며 Fe 입자는 (110) peak로부터 계산하면 약 6nm 이었다. 따라서 암모니아수를 첨가하여 MA로 만든 TiO<sub>2</sub> 입자는 결정구조와 크기가 거의 변하지 않은 것을 알 수 있다.

Fig. 6에는 TiO<sub>2</sub> 고체 입자만 넣고 1000rpm의

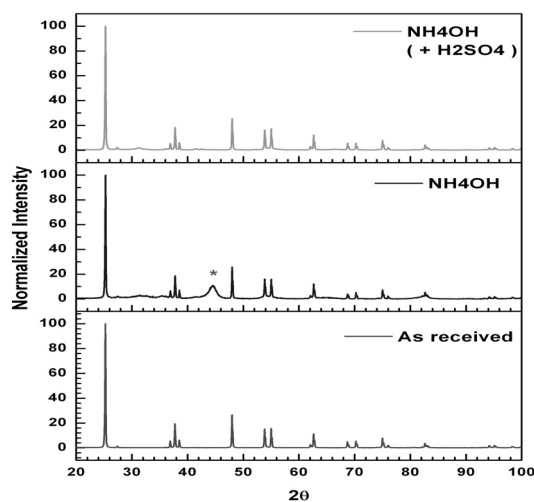


Fig. 5 XRD results of the as received TiO<sub>2</sub> (bottom), TiO<sub>2</sub> made in NH<sub>4</sub>OH solution (middle) by high-speed planetary milling machine, and TiO<sub>2</sub> dissolved with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (top)

MA 장치로 합성된 입자와 이것을 황산으로 처리한 후에 얻어진 입자에 대한 XRD 결과를 나타내고 있다. 암모니아수를 사용한 경우에 나타났던 BCC 구조의 Fe peak는 TiO<sub>2</sub> 고체 입자만 사용한 경우에도 나타났다. 별표(\*)로 나타낸 2θ = 44.66°, 65.05°, 82.36°의 위치는 각각 Fe {110}, {200}, {211} 면에 해당한다. 그러나 고체 입자만 넣고 MA한 TiO<sub>2</sub>의 결정구조는 anatase 상은 없고 rutile 상만 존재하는 것으로 나타났다. 고체 입자만 넣고 1000rpm의 MA 장비로 만든 TiO<sub>2</sub> 입자를 황산용액으로 처리한 경우에는 Fe peak들이 모두 사라진 것을 확인할 수 있다. 이것은 황산에 의해서 Fe 금속이 용해된 것으로 판단된다.

Scherrer 관계식을 이용하여 rutile 상의 (101) peak로부터 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기를 계산하면 약 7nm 이었다. 그러므로 1000rpm의 MA 장비로 만든 TiO<sub>2</sub> 입자는 결정구조가 바뀌었을 뿐만 아니라 입자의 크기도 크게 감소한 것을 알 수 있다. Fe 결정립의 크기는 (211) peak로 계산하면 약 5nm 이었다. 이것은 암모니아수에서 생성된 Fe 결정립의 크기와 비슷한 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 다른 고체 상태에서 MA를 실시하기 위

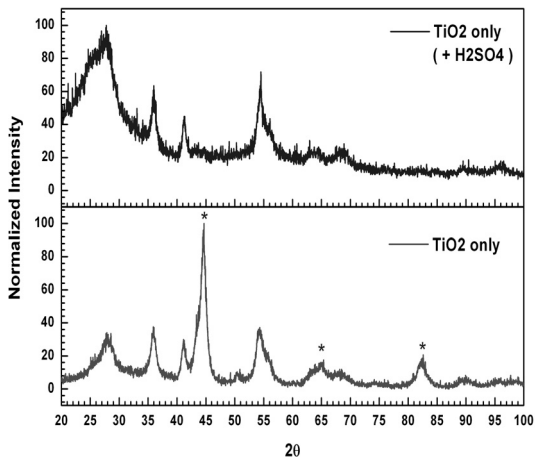


Fig. 6 XRD results of the TiO<sub>2</sub> powder made by high-speed planetary milling machine and followed by dissolving in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

해서 각각 NH<sub>4</sub>I 입자와 황(S) 입자를 TiO<sub>2</sub>에 첨가한 것을 1000rpm의 MA 장치로 합성한 입자의 XRD 결과를 보여준다. NH<sub>4</sub>I를 첨가한 경우 Fe peak는 나타나지 않았으며 anatase와 rutile 상이 함께 존재하는 것을 알 수 있다. 그러나 S를 첨가한 경우에는 Fe peak가 아주 약하게 나타났으며 TiO<sub>2</sub>는 rutile 상만 존재하였다. TiO<sub>2</sub> 입자의 크기는 (101) peak로부터 계산하면 약 9nm 인 것을 알 수 있다. 따라서 S를 첨가한 경우에 1000rpm의 MA 장비로 만든 TiO<sub>2</sub> 입자는 결정구조가 바뀌었을 뿐만 아니라 입자의 크기도 크게 감소한 것을 알 수 있다. 역삼각형(▽)으로 표시한 것은 S에 해당하는 peak 이다.

### 3.2 SEM-EDS

Table 1에는 TiO<sub>2</sub> 입자를 MA 전과 후 그리고 황산으로 처리한 후에 SEM의 EDS로 측정된 결과를 at%로 나타내고 있다. 출발물질 TiO<sub>2</sub>에는 Ti와 O 이외의 원소는 검출되지 않았다. 액체 시료인 암모니아수를 첨가한 후 1000rpm의 MA 장비로 얻은 시편에서는 다량의 Fe가 검출되었다. 이러한 Fe는 MA 과정에서 사용된 ball끼리 또는 ball과 MA용기 벽면의 충돌에 의해서 생성된 것으로 판단된다. Fe는 황산으로 처리한 후에는 아주 소량만 검출되었

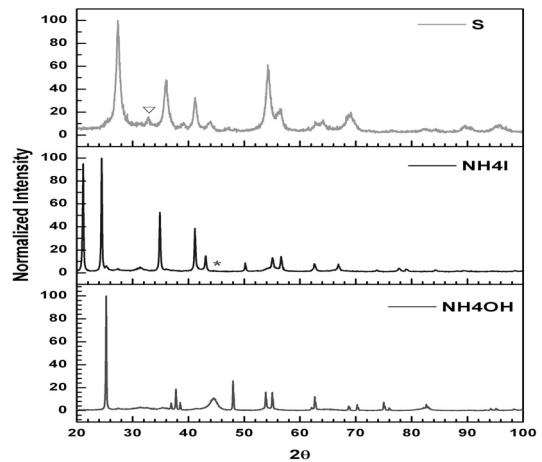


Fig. 7 XRD results of the TiO<sub>2</sub> powder made with solid powder by high-speed planetary milling machine

Table 1 EDS results of TiO<sub>2</sub> powders made by high-speed planetary milling machine [at%]

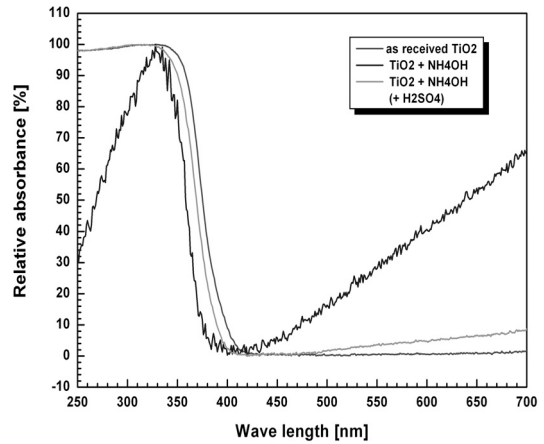
	O	S	Ti	Cr	Fe
TiO <sub>2</sub>	68.26	-	31.74	-	-
NH <sub>4</sub> OH	57.76	-	20.61	0.62	21.02
NH <sub>4</sub> OH (+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	56.47	3.73	33.39	0.28	0.39
TiO <sub>2</sub> MA	53.74	-	27.57	0.32	18.37
TiO <sub>2</sub> MA (+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	77.46	10.27	11.16	-	1.11
NH <sub>4</sub> I	63.04	-	24.56	-	1.48
S	67.48	3.83	25.13	0.40	3.15

다. 또한 TiO<sub>2</sub> 고체 입자만 넣고 1000rpm의 MA 장비로 만든 시편에서도 다량의 Fe가 검출되었으며 황산으로 처리한 후에는 아주 소량만 검출되었다. 소량의 Fe가 검출된 것은 황산으로 처리한 후에 충분히 세척되지 않았기 때문에 황 성분과 함께 잔존하는 것으로 판단된다. 그러나 고체 시료인 NH<sub>4</sub>I 또는 S를 첨가한 후 1000rpm의 MA 장비로 만든 시편에서는 Fe가 매우 소량 검출된 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 XRD 분석결과와도 잘 일치한다. 즉, 액체 시료를 첨가하거나 아무것도 첨가하지 않은 경우에는 XRD 분석에서 Fe peak가 존재하였으나 고체 시료를 첨가한 경우에는 Fe peak가 거의 나타나지 않았다.

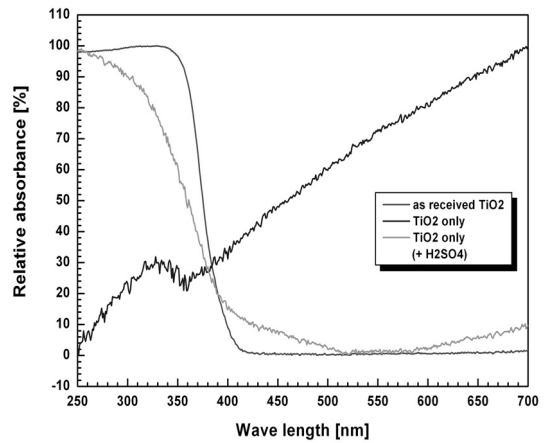
### 3.3 UV-Vis spectrometer

Fig. 8은 1000rpm의 MA 장치로 합성한 TiO<sub>2</sub> 입자들의 자외선(UV)-가시광선(Vis) 스펙트럼 실험 결과들을 나타내고 있다.

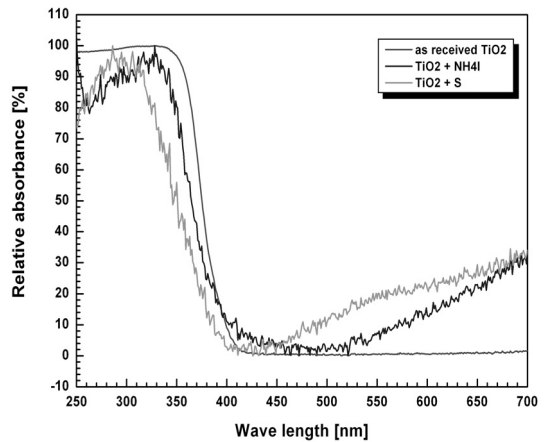
Fig. 8(a)에서 출발물질에 대한 스펙트럼과 암모니아수를 첨가한 경우와 황산으로 처리한 경우에 대한 흡수스펙트럼을 나타내고 있다. 암모니아수를 첨가한 경우에 파장이 긴 영역에서 흡수율이 증가하는 것은 1000rpm으로 MA되는 과정에서 생성된 Fe에 의한 것으로 판단된다. 이러한 경향은 황산으로 처리한 경우에 Fe가 거의 없어지게 되므로 Fe에 의한 흡수율의 증가는 실험결과에서 나타난 것처럼



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 The absorbance of TiO<sub>2</sub> powders made by high-speed planetary milling machine

Table 2 Cut-off edge and band gap of the samples obtained from UV-Vis spectrometer data

	Cut-off Edge [ nm ]	Band Gap [ eV ]
TiO <sub>2</sub> (as received)	391.7	3.17
NH <sub>4</sub> OH	374.9	3.31
NH <sub>4</sub> OH (+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	387.3	3.20
TiO <sub>2</sub> only	-	-
TiO <sub>2</sub> only (+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	406.3	3.05
NH <sub>4</sub> I	392.2	3.16
S	391.0	3.17

줄어들게 나타난다. 암모니아수를 첨가한 시편의 밴드갭은 anatase 상의 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭 에너지보다 약간 증가한 것으로 나타났다.

Fig. 8(b)는 TiO<sub>2</sub> 입자만 넣고 MA한 것과 이것을 황산으로 처리한 경우에 대한 스펙트럼을 나타내고 있다. 모니아수를 첨가한 경우와 마찬가지로 TiO<sub>2</sub> 입자만 넣은 경우에 파장이 긴 영역에서 흡수율이 증가하는 것으로 나타났으며 황산으로 처리한 경우에 흡수율이 줄어드는 것으로 나타났다. XRD 분석으로 TiO<sub>2</sub>의 상은 rutile 상만 존재하는 것으로 나타났기 때문에 rutile 상의 밴드갭 에너지(3.0eV)와 비교하면 1000rpm의 MA로 만든 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭은 약간 큰 에너지 값을 갖는 것으로 나타났다(Table 2).

Fig. 8(c)는 고체 입자를 첨가하고 1000rpm의 MA 장치로 합성한 경우에 흡수스펙트럼을 나타내고 있다. EDS 분석에서 약간의 Fe가 함께 존재하는 것에서 알 수 있듯이 긴 파장영역에서 약간의 흡수율이 증가하는 것을 알 수 있다. 황을 첨가한 경우에도 rutile 상만 존재하기 때문에 rutile 상의 밴드갭 (3.0eV)과 비교하면 더 큰 밴드갭 에너지를 갖는 것으로 나타났다(Table 2). 나노입자의 크기가 감소하면 이것의 밴드갭은 증가하는 것으로 알려져 있으므로<sup>9)</sup> MA로 만든 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭 에너지 증가는 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기가 감소하였기 때문으로 판단된다.

## 4. 결 론

1000rpm의 MA 장치를 이용하여 TiO<sub>2</sub>를 합성하여 XRD, EDS, 그리고 UV-Vis 분석을 통해서 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 수용액 상태에서 1000rpm의 MA로 합성한 경우, TiO<sub>2</sub>의 결정구조와 입자의 크기는 바뀌지 않았다.
- 2) 고체 입자만 혼합하여 1000rpm의 MA로 합성한 경우, TiO<sub>2</sub>의 결정구조는 anatase 상에서 rutile 상으로 상온에서 쉽게 바뀌었다. 또한 입자의 크기는 짧은 시간에 약 50nm에서 10nm 이하의 크기로 크게 감소하였다. 그리고 밴드갭 에너지는 rutile 상이지만 3.0eV보다 크게 나타났다.
- 3) 1000rpm의 MA 과정에서 생성된 Fe 금속은 황산용액을 이용하여 제거할 수 있었다.

## 후 기

TiO<sub>2</sub>를 합성하는데 도움을 주신 박은광 연구원(KAERI)과 UV-Vis 실험하는데 도움을 주신 정명환 연구원(KAERI)에게 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) Fujishima A, Honda K, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature, Vol. 238, 1972, pp. 37-38.
- 2) D. Reyes-Coronado, G. Rodriguez-Gattorno, M.E. espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss and G. Oskam, "Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles : anatase, brookite and rutile", Nanotechnology, Vol. 19, 2008, pp. 145605-145614.
- 3) Web page : [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar\\_Spectrum.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png)
- 4) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", Science, Vol. 293, 2001, pp. 269-271.
- 5) Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, and H. Arikawa,

- “Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst”, *Nature*, Vol. 414, 2001, pp. 625-627.
- 6) M. Gratzel, “Photoelectrochemical cells”, *Nature*, Vol. 414, 2001, pp. 338-344.
- 7) 이은호, 정광덕, 주오십, “태양광과 물로부터 수소생산을 위한 광전기화학전지의 CdSe/TiO<sub>2</sub> 전극”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 16, 2005, pp. 130-135.
- 8) 김유택, “X-선 회절 -실질적인 접근-”, 홍릉과학출판사, 서울, 2006, pp. 205-222.
- 9) V.I. Klimov, “Semiconductor and Metal Nanocrystals”, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004, pp. 1-2.