

Preparation and Photocatalytic Effect of Brookite Phase TiO₂ Colloidal Sol for Thin Film Coating

Sun-Jae Kim, Nam Hee Lee, Kang Lee, and Chang-Joo Choi*[†]

Department of Nano Science and Technology/SAINT, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

*Department of Electrical Engineering Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received March 11, 2005; Accepted June 8, 2005)

Brookite TiO₂ 코팅용 졸의 제조 및 광촉매 효과

김선재 · 이남희 · 이 강 · 최창주*[†]

세종대학교 나노공학과/나노신소재공학연구소

*조선대학교 전기공학과

(2005년 3월 11일 접수; 2005년 6월 8일 승인)

ABSTRACT

Transparent TiO₂ sols were prepared by hydrothermal synthesis to heat Ti precursor solutions, from Ti hydroxides obtained with neutralizing aqueous TiOCl₂ solutions having various concentrations of NaCl by aqueous NaOH solution, in the autoclave at 120°C. The photocatalytic abilities of glass beads coated with the sol for gaseous benzene were evaluated. As a result, it was found that due to the increase of brookite phase in TiO₂ by controlling the concentration of Na ion the optical absorption of TiO₂ increases toward long wavelength but that in the area of short wavelength becomes relatively low and consequently the photocatalytic performance of TiO₂ thin film for benzene gas rather decreases, compared to that of composite film of anatase and brookite phases. These results suggest that in order for coated TiO₂ thin film to have high dissociation performance for benzene gas it is effective to form anatase and brookite phases compositely in TiO₂.

Key words : TiO₂, Brookite, Photocatalyst, Colloidal sol, Thin film

1. 서 론

1972년 Fujishima-Honda¹⁾의 광전기 화학적 방법에 의한 물분해 현상 보고 이후 반도체의 광촉매 특성을 이용한 오염방지,²⁻⁶⁾ 공기정화^{7,8)} 등과 같은 환경 분야와 수소제조^{9,10)}와 태양전지^{11,12)} 등의 대체에너지 분야에 많은 응용 연구가 수행되어 왔다. 반도체들 중 이 분야에서 가장 많이 연구되어지고 있는 재료는 TiO₂로서 결정구조에 따라 아나타제, 브룩카이트, 루틸의 세 가지 결정상으로 구분된다. 결정학적으로 아나타제상과 루틸상 TiO₂는 정방정계의 결정구조를, 브룩카이트상 TiO₂는 사방정계의 결정구조를 가지면서 Ti 이온과 산소원자와의 결합 방식에 따라 각기 다른 결정상 및 물리화학적 특징을 갖는다. 아나타제상이나 루틸상 TiO₂는 1종류 즉 상호 대칭적인 구조에 있는 산소와 결합하는 반면 준안정상인 브룩카이트상 TiO₂는 비대칭적인 구조의 산소원자와 결합하는 결정구조를 갖는다.^{13,14)} 이중 광촉매적인 특성은 루틸상보다 아

나타제상 TiO₂에서 효과적인 것으로 보고되고 있고 상대적으로 브룩카이트상의 제조가 어렵기 때문에 이의 광촉매로서 제조나 응용에 대한 연구는 미미한 상태이다.

최근에 Pottier 등¹⁵⁾은 Cl⁻ 이온의 총 농도가 Ti⁴⁺ 이온에 비해 17-35배가 많은 조건에서 침전반응을 수행하면 브룩카이트상 TiO₂가 생성된다고 보고하였다. Li 등^{16,17)}은 TiCl₃를 urea 수용액에 넣어 단순히 가열함으로써 브룩카이트상 TiO₂ 분말을 합성하였고, 합성된 분말을 500-600°C로 열처리한 결과 브룩카이트상에서 루틸상 TiO₂로의 직접적인 상변화 특성을 보고하였다. 또한, Zheng와 Kominami 등^{18,19)}은 수열합성 과정에서 용액의 pH와 sodium 양이온에 의해 브룩카이트상이 생성됨을 보고하였다. 이상과 같이 현재까지 보고된 광촉매로서 브룩카이트상 TiO₂ 제조 방법은 분말상에 국한된 것으로 콜로이드 형태의 졸 제조 및 특성평가에 관한 연구논문들은 아직 발표되지 않은 실정이다. 한편 브룩카이트상 TiO₂ 분말을 이용한 광촉매의 효율평가 연구는 아나타제상이나 루틸상 분말연구에 비해 비교적 수적으로 적지만 최근 Ohtani²⁰⁾ 등에 의하면 silver의 흡착과 2-propanol의 탈수소 성능 비교 평가에서 아나타제상 TiO₂에 비해 우수한 광촉매 특성을 나타낸다고 보고하였으며, Li¹⁷⁾도 acetylaldehyde 분해 결과

[†]Corresponding author : Chang-Joo Choi

E-mail : cjchoi@chosun.ac.kr

Tel : +82-62-230-7026 Fax : +82-62-230-7020

P-25 분말에 비해 우수한 광활성을 나타냄을 보고하였다. 한편, Yu 등²¹⁾은 아나타제-브룩카이트 복합상 TiO₂의 광효율이 아나타제상, 루틸상과 같은 단일상 광촉매보다 우수하다고 보고하였으며, 이는 복합상 광촉매가 광조사에 의해 여기된 전자와 정공의 재결합을 억제하는 효과가 크기 때문이라고 설명하였다. 그러나 광촉매의 광효율은 결정상, 입자크기 및 형상, 밴드갭, 비표면적과 같은 다양한 변수에 의해 결정되어지므로 정확한 반응기구를 제시하기에는 아직은 불완전하다.

브룩카이트상 TiO₂는 특별히 TiO₆의 팔면체 중 중심의 Ti 이온이 비대칭적인 6개의 산소원자와 결합하고, 각각의 팔면체는 이웃하는 3개의 팔면체의 edge와 결합하여 [100] 방향으로 성장하게 되어 결정축을 기준으로 c축으로 긴 터널을 갖는 구조를 이룬다.²²⁾ 이러한 구조적 특징으로 수소원자나 리튬원자와 같은 비교적 원자 반경이 작은 이온들의 포획에 유리할 뿐만 아니라¹³⁾ 광촉매 반응을 위한 넓은 면적의 반응 장소의 제공에 훨씬 더 유리할 것으로 여겨진다. 따라서 본 연구에서는, 새로운 시도로서, TiO(OH)₂를 과산화수소에 용해하여 얻은 titanium peroxo를 장시간 수열처리하여 얻어지는 일반적인 TiO₂의 졸 제조공정²³⁾에 외부압력을 추가로 제공하거나, 졸 제조 공정 중에 titanium peroxo의 결정화와 함께 자체적으로 발생하는 기체의 압력을 첨가원소의 양을 이용하여 조절함으로써 브룩카이트 결정상 TiO₂ 콜로이드를 쉽게 제조하고자 하였고 그 결정상 졸이 코팅된 glass bead의 광촉매적 특성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

먼저, 0.1 M의 TiOCl₂ 수용액에 시효처리 중 용기내부의 압력변화를 유도하기 위해서 각기 다른 몰수를 갖는 NaCl(0.5, 1.0, 5.0 M)을 첨가한 후 1 M의 NaOH을 pH가 10이 될 때까지 30분 동안 천천히 침적시킨 후 1시간동안 교반하였다. 이렇게 얻은 수용액에 Ti 수산화물과 함께 생성된 부산물인 NaCl을 완전히 제거하기 위하여 진공여과기를 이용하여 증류수로 세척하였으며, 세척 후 여과기에 남은 용액에 AgNO₃ 적정법을 이용하여 AgCl 반응이 생성되지 않을 때까지 반복적으로 세척하였다. 세척 후 여과지 위에 생성된 Ti 수산화물을 1 M의 과산화수수에 녹여 노란색 전구체(titanium peroxo) 용액을 제조하였다. 이 전구체를 STS 316 재질의 내부가 테플론으로 코팅된 오토클레이브에 주입한 후 120°C, 10시간동안 가열하여 결정상 TiO₂ 졸을 제조하였다. 또한, 압력변화에 따른 결정상 생성의 비교를 위해 NaCl이 첨가되지 않은 순수한 Ti 수산화물을 1 M의 과산화수수에 녹인 전구체 용액을 오토클레이브에 주입한 후 용기내부의 압력을 N₂ 가스를 이용하여 70 bar로 조절하여 같은 시효온도 조건으

로 제조하였다. 합성된 졸의 결정상 및 광흡수도 변화특성을 측정하기 위해 동결 건조하여 얻은 분말에 대해 X-선 회절분석기(Rigaku D/MAX 2500)와 UV-VIS 분광기(Scinco Co. UV S-2100)를 사용하여 분석하였으며, 입자 크기와 입자형태를 관찰하기 위해 투과전자현미경(JEOL JEM2000, Japan)과 주사전자현미경(Hitachi S4700, Japan)을 이용하였다.

VOCs의 광분해 특성을 평가하기 위해 합성된 TiO₂ 졸을 glass bead(SiLibeads, Germany)에 5번 코팅하여 약 200 - 300 nm의 두께를 갖는 광촉매 박막을 제조하였다. 코팅 층은 제조된 졸에 에탄올을 1:1로 섞은 용액과 glass bead와의 부피비를 1:5로 유지한 후 90°C에서 5시간 건조하는 방법으로 5회 코팅하여 얻었다. 코팅된 박막의 표면적은 Kr 가스의 흡착을 이용하는 BET 방법(BELSORP-18plus, Japan)으로 측정하였다. 광분해용 VOCs의 원료로 벤젠을 사용하였으며, 농도조절을 위해 메탄올로 99배 희석된 용액을 기화시켜 약 130 ppm의 농도로 반응기에 주입하였으며 이때 STS 316 재질의 광 반응기는 TiO₂가 코팅된 5 g의 glass bead를 미리 장입하고 quartz window를 통해 빛이 입사되도록 하였다. 반응 중의 벤젠의 잔류농도는 ppbRAE meter (RAE system Inc.)를 반응기에 연결시켜 500 cc/min의 속도로 순환되도록 하면서 photo ionization 방식을 이용하여 측정하였다. 광원으로는 200 W의 소비전력을 갖는 수은-제논 램프를 사용하였으며, 광원과 시편과의 거리는 조사받는 시편의 표면에서 광량측정기(NANOTEK NLS-OP01, Korea)로 측정되는 360 nm의 파장에서 빛 에너지가 약 120 mW/cm²가 되도록 조절하였다. 또한 광반응은 VOCs 가스가 광촉매가 코팅된 비드에 충분히 흡착하도록 1시간동안 암반응을 실시한 후 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 120°C에서 Ti peroxo 전구체를 10시간 가열하였을 경우 제조된 중성 졸에 대한 입자의 결정상 분석결과이다. 참고로, 밀폐된 반응용기에서 과산화수소수와 Ti 수산화물을 반응시켜 얻은 약 산성의 Ti peroxo 전구체를 이용하여 안정한 TiO₂ 아나타제 결정상 졸을 제조하기 위해서는 80~130°C의 온도범위에서 오랜 시간이상 가열해 주어야 한다. 이때 가열온도가 높을수록 상대적으로 형성되는 높은 압력에 의해 안정한 결정질 졸이 빠르게 제조된다는 것을 본 저자의 이전 논문에서 보고하였다.²³⁾

Fig. 1(a)의 투과전자현미경 SAD 패턴은 나노입자들이 다결정체로 구성될 때 흔히 관찰되는 전형적인 링 패턴(ring pattern)으로, 이 졸을 동결 건조하여 얻은 분말에 대한 XRD 결과(b)로부터 순수한 아나타제상 결정구조를 갖는 나노 TiO₂ 입자가 형성되었음을 알 수 있다. 한편 졸 제조를 위한 가열 중에 반응용기의 압력을 해제하여 물

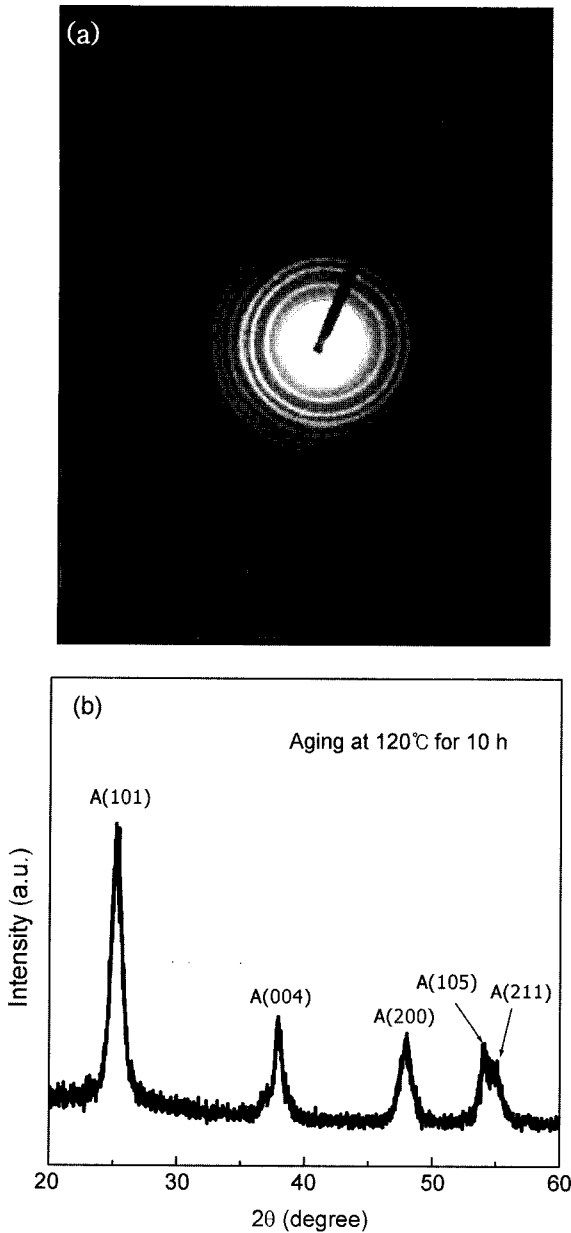


Fig. 1. (a) SAD and (b) XRD results for TiO₂ powder from prepared by freeze-drying of TiO₂ sol after heating Ti precursor solution in the autoclave at 120°C for 10 h.

의 증기압 상태로 유지하면 TiO₂ 입자핵의 생성 및 성장은 24시간 이내에는 거의 관찰되지 않았다. 즉, 졸의 제조온도인 120°C에서는 반응용기 내부에 물의 증기압보다 5배 이상 높은 압력(~10 bar)이 형성됨을 확인하였는데 이것은 전구체가 가열온도에서 축중합에 의해 TiO₂ 입자의 핵이 생성 및 성장하면서 발생하는 물의 분해로부터, 산소 또는 수소 기체가 발생되어 내부압력을 증가시키는데 이러한 압력증가가 TiO₂의 입자의 핵생성 및 성장과 같은 결정화를 쉽게 되도록 유도하는 것으로 사료된다.

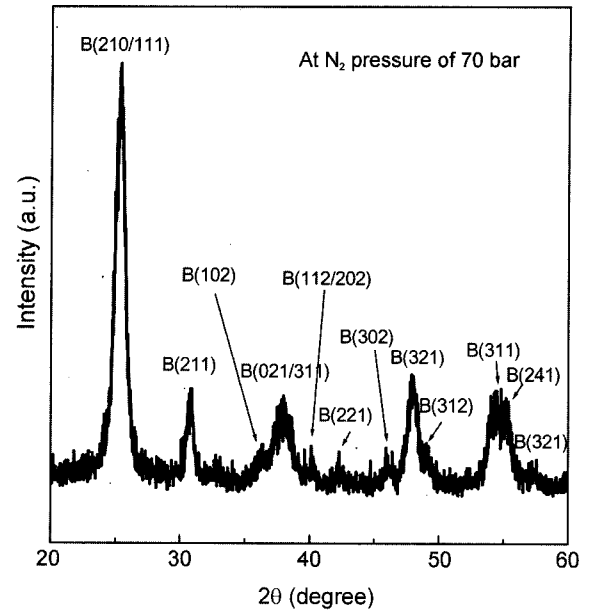


Fig. 2. XRD pattern for TiO₂ powder prepared by freeze-drying of TiO₂ sol after heating Ti precursor solution in the autoclave, externally pressurized with N₂ gas of 70 bar, at 120°C for 10 h.

한편, 동일한 결정화 조건에서 반응용기 내로 외부에서 질소 기체를 가하여 70 bar의 압력을 가해주었을 때 얻어진 졸을 분말로 동결 건조시켜 실시한 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 가해진 질소기체의 높은 압력에 의해 결정상 졸은 Ti peroxo의 축중합이 진행되면서 아나타제에서 브룩카이트 결정상으로 완전하게 변환되어 형성되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 3의 SEM 사진들은 120°C에서 10시간동안 제조된 아나타제상 졸과 동일한 조건에서 70 bar의 질소가스의 압력을 추가로 가하였을 때 얻은 브룩카이트상의 졸을 glass bead에 코팅하여 얻은 TiO₂ 박막의 표면을 각각 관찰한 것이다. 아나타제상 TiO₂ 입자의 형태는 거의 구형으로 약 20~50 nm 입자크기 범위에 있으나 응집이 비교적 심하게 형성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 질소가스의 추가압력에 의해 얻어진 브룩카이트상 입자는 수 nm에서 30 nm 범위까지 매우 미세한 크기를 갖고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 외부에서 제공되는 질소가스의 추가압력이 TiO₂의 입자의 성장을 억제하면서 상변화를 일으켰다는 것을 알 수 있다. 코팅된 TiO₂ 박막의 단분자층 흡착량으로 측정된 표면적은 두 제조조건에서 거의 비슷하지만 박막표면이 더 거친 아나타제상의 경우 0.0192 cm²/g 이었고 브룩카이트상의 경우는 약간 작은 0.0183 cm²/g이었다.

위의 실험결과들로부터 반응용기 내의 압력을 크게 증가시키면 아나타제상 대신 브룩카이트상 TiO₂ 졸이 형성

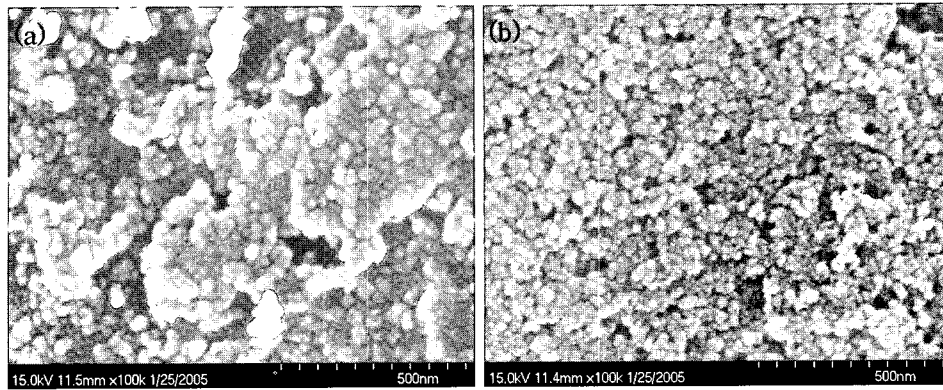


Fig. 3. SEM images for TiO_2 powders prepared by freeze-drying of TiO_2 sol after heating Ti precursor solution in the autoclave, externally pressurized with N_2 gas of 0 bar (a) and 70 bar (b), at 120°C for 10 h.

될 수 있음을 확인하였다. 브룩카이트상 TiO_2 는 약한 빛이나 가시광선 영역에서 아나타제상 보다 효과적인 광촉매로서 작용할 수 있다고 보고되고 있다.²⁴⁾

효과적인 브룩카이트상 TiO_2 졸의 제조를 위해 보다 경제적으로 반응용기 내의 압력을 증가시키는 방법을 조사한 결과, 상온 용해도가 약 5.9 M인 NaCl (ionic radius $r = 0.93 \text{ pm}$ for Na^+)을 TiOCl_2 수용액에 첨가하여 Ti peroxy 용액을 제조하면 졸 합성시 외부에서 추가압력을 주는 것보다 내부압력이 상당히 증가하는 것을 실험적으로 발견하였다. 따라서, 본 연구에서는 전구체 제조과정 중 중화반응에 의해 TiOCl_2 수용액으로부터 제조된 Ti 수산화물을 과산화수소에 녹이기 전, 첨가되거나 중화제에 의해 생성된 NaCl 은 증류수에 의해 세척한 후 AgNO_3 적정법을 이용하여 AgCl 이 형성되지 않을 때까지 반복적으로 세척하였다. 세척이 완료된 상태에서 세척폐수에는 Cl^- 이온이 검출되지는 않았으나 Ti 수산화물에는 잔류 Na 양이 ICP 분석으로 최대 11 wt%가 검출됨을 확인하였다. 이것은 Na 이온이 Ti 이온과 결합하여 TiO_6 의 octahedra 사이의 빈 공간에 침투하여 O-Ti-O 결합을 부분적으로 O-Na-O로 변환시켰다는 것을 의미한다고 생각한다. 미량의 Na^+ 이온이 들어 있는 Ti 수산화물을 과산화수소에 녹여 제조한 전구체를 압력이 유지되는 반응용기에 넣고 가열하면 반응용기 내의 압력이 1시간 이내에 35~70 bar로 증가함을 확인하였다. 이는 NaCl 로부터 공급된 Na^+ 이온이 Ti 수산화물의 비정질 격자내로 침입한 후 H_2O_2 의 분해에 의해 생성되는 물과 반응하면서 산소 또는 수소 기체를 방출하는 것으로 생각된다. 그러나 LiCl ($r = 0.6$ for Li^+), KCl ($r = 1.33$ for K^+), NH_4Cl ($r = 1.45$ for NH_4^+)을 NaCl 대신 첨가하였을 경우에는 전혀 압력변화에는 영향을 주지 않음을 확인하였다. 즉, Ti^{4+} 이온의 크기와 거의 비슷하거나 너무 크면 O-Ti와 결합하지 못해 증류수 세척시 완전히 제거되거나, 존재하더라도 분해반응에 의한 가스를 방출하지 않는 것으로 생각된다.

TiOCl_2 수용액에 NaCl 첨가량에 따라 과산화수소에 녹인 Ti 수산화물에서 나오는 기체의 발생에 의해 반응용기의 압력 증가와 함께 TiO_2 졸의 결정상 변화를 관찰하였다. NaCl 의 첨가량을 0.5, 1.0, 5.0 M로 증가시키면 실제로 질소가스를 이용하여 가압하였을 때와 마찬가지로 반응용기의 내부압력이 증가하게 되고 그 결과 브룩카이트상이 형성되는 것을 XRD 결과로 알 수 있다.

Fig. 4는 NaCl 첨가량을 변화시켜 제조된 TiO_2 결정화 졸을 액체질소를 이용하여 동결 건조시켜 얻은 분말에 대해 XRD 분석을 실시한 결과이다. NaCl 을 첨가하지 않은 경우에는 전형적인 아나타제 TiO_2 상을 나타내었으나 NaCl 의 첨가량이 0.5 M 이상으로 증가함에 따라 아나타제상

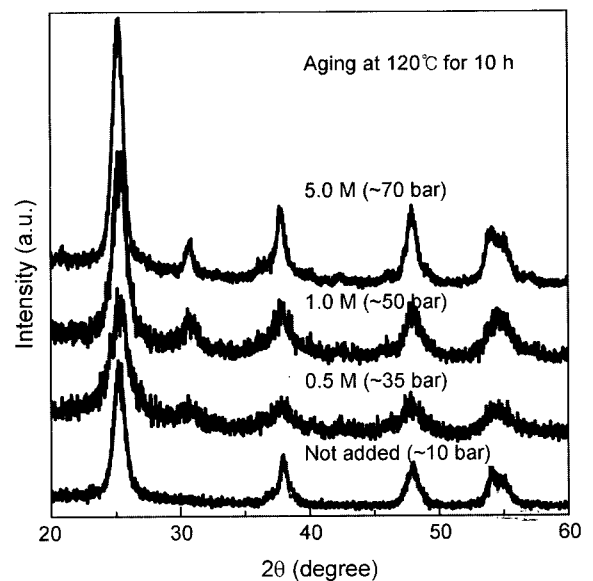


Fig. 4. XRD patterns for TiO_2 powders prepared by freeze-drying of TiO_2 sol after heating the Ti precursor solutions, from the reaction between H_2O_2 and the Ti hydroxides with various concentrations of NaCl , in the autoclave at 120°C for 10 h.

이 줄어들고 brookite 상이 점차로 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉 NaCl의 첨가량에 따라, Fig. 4의 그림 내부에 표시한 것처럼, 반응용기의 압력이 증가하고 그에 따라 형성되는 아나타제상(대표적으로 ~25°)에 해당하는 피크의 강도가 감소하지만 브룩카이트상(대표적으로 31.5°) 특성 피크의 강도변화로부터 브룩카이트상의 양이 증가하는 것을 추측할 수 있다. 실제 XRD 결과로부터 31.5°의 (211)에 해당하는 강도로부터 브룩카이트의 존재를 분석할 수 있는 양은 0.5 M 이상의 NaCl을 첨가하였을 경우였다. 따라서 이와 같은 현상은 기체의 방출이 전구체로부터 TiO₂ 입자의 생성 및 성장시에 격자에 압력으로 작용하여 브룩카이트 상의 형성을 돕는 것으로 생각된다.

NaCl의 첨가량에 따라 제조된 TiO₂ 졸을 글라스 비드에 코팅한 후 얻은 박막에 대해 희석된 벤젠가스의 분해 실험을 실시하기 위해 앞서 실험방법에서 서술한 바와 같이 슬라이드글라스 기판에 박막을 코팅하였으며, 코팅된 박막의 두께를 전자현미경으로 관찰한 결과 200~300 nm 였다. 한편 질소가스를 가압하여 제조한 브룩카이트상 TiO₂ 박막의 경우는 5.0 M NaCl을 첨가하여 제조한 박막의 특성과 거의 유사한 결과를 보여 그림에 나타내지 않았다.

광촉매 반응을 위한 광원으로는 UV 영역과 가시광선 영역 모두에서의 광반응 효과를 평가할 수 있는 200 W의 수은-제논 광원을 사용하였다. 희석된 벤젠가스를 주입한 후 1시간동안 암반응을 실시하여 측정된 1.0 M NaCl을 첨가하여 제조한 TiO₂ 박막의 VOCs 분해결과 광촉매반응이 시작된 후 50분 정도에 약 80%의 분해능력을 보일 정도로 가장 빠른 분해속도를 나타내었다. 그러나 거의 완전한 브룩카이트상을 가지고 있는 박막들은 오히려 순수한 아나타제상을 갖는 박막보다도 2배 정도 더 느린 분해속도를 보이고 있음을 확인하였다. 따라서, 박막의 광흡수도가 광촉매 성능에 미치는 영향을 평가하기 위하여 1.0 M과 5.0 M의 NaCl을 첨가하여 제조된 TiO₂ 졸을 동결건조하여 얻은 분말과 일반적인 수열합성법으로 제조한 순수한 TiO₂ 졸에 대한 광흡수도를 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. 1.0 M의 NaCl을 첨가시켜 브룩카이트상 TiO₂를 형성시켰을 경우 광흡수도가 장파장 영역으로 상당히 이동하였음을 볼 수 있다. 그러나 브룩카이트상이 확실하게 형성된 5.0 M NaCl 첨가의 경우 오히려 1.0 M의 경우보다도 스펙트럼의 꼬리부분이 단파장 쪽으로 이동하면서 340~380 nm 범위의 흡수성능은 증가하지만 그보다 짧은 영역에서는 광 흡수능력이 상당히 떨어짐을 볼 수 있다. 따라서 Figs. 5와 6의 결과로부터 전 파장범위에서 광촉매로서 높은 분해성능을 나타내기 위해서는 단파장영역에서 광 흡수능력을 유지하면서 장파장으로 밴드 갭의 이동이 필요하다는 것을 알 수 있다. 이는 브룩카이트상 TiO₂를 형성시켰을 경우 광촉매의 성능을 변화시킬 수 있다는걸 의미한다.

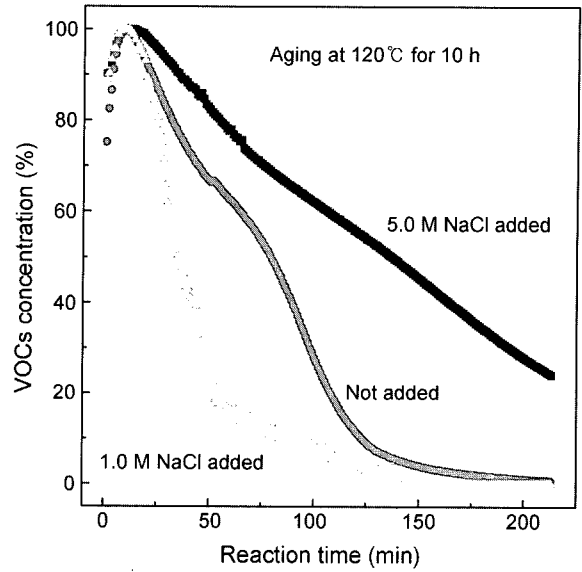


Fig. 5. VOCs concentrations of gas-phase benzene with reaction time under irradiation by Hg-Xe lamp on TiO₂ films coated on glass beads using TiO₂ sols obtained from Ti hydroxides with various concentrations of NaCl.

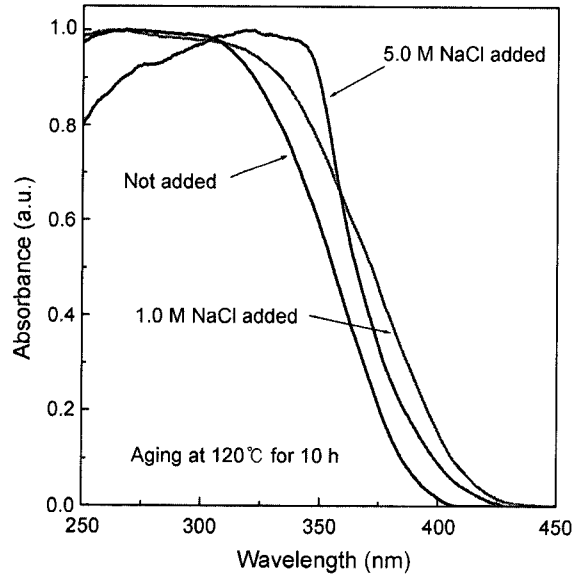


Fig. 6. UV-Vis spectra of the TiO₂ powders prepared by freeze-drying of TiO₂ sol after heating the Ti precursor solutions, from the reaction between H₂O₂ and the Ti hydroxides with various concentrations of NaCl, in autoclave at 120°C for 10 h.

Figs. 7과 8은 벤젠가스에 대한 가장 높은 광분해성능을 보이는 1.0 M NaCl을 첨가하여 제조한 TiO₂ 분말의 상변화를 통해 안정한 브룩카이트상 TiO₂의 존재를 확인하기 위해 고온에서 열처리를 실시한 결과를 나타내었다. 500°C로 열처리온도를 증가시키면 A+B로 표시한 아나

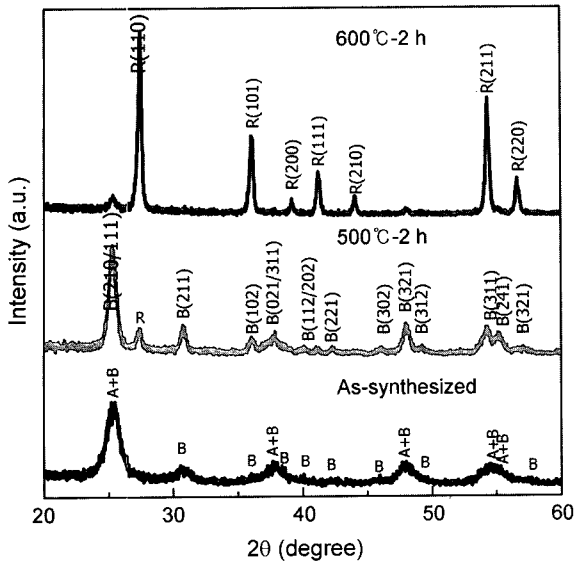


Fig. 7. XRD patterns for the TiO₂ powders after heat treatment of various temperatures for 2 h, where the TiO₂ powder was prepared by freeze-drying of TiO₂ sol after heating the Ti precursor solutions, from the reaction between H₂O₂ and the Ti hydroxides with 1.0 M NaCl, in autoclave at 120°C for 10 h (A : anatase, B : brookite, R : rutile).

타제상과 중복이 되는 피크들(~25, ~38°)의 강도가 증가하면서 브룩카이트상에 해당하는 피크들도 증가하였다. 또한, 이 온도에서 루틸상의 특성피크(~27.5°)가 나타나기 시작하는 것을 알 수 있다. 열처리를 600°C에서 시행하면 거의 완전한 루틸상으로 변태가 이루어짐을 볼 수 있다. 온도증가에 따라 브룩카이트상의 강도증가는 입자성장과 같은 결정성 향상을 생각해서 아나타제상이 존재하지 않는다고 할 수 있으나, Fig. 8의 SEM 사진을 살펴보면, 오히려 500°C로 열처리 하였을 경우 열처리 전에 비해 입자가 미세하게 변화했음을 관찰할 수 있다. 1.0 M의 NaCl을 첨가하여 얻은 TiO₂ 졸로부터 바로 얻은 분말은 아나타제와 브룩카이트상의 XRD 피크들이 겹치기 때문에 각 상의 양은 정확히 알 수는 없으나 100% 브룩카이트 상이 형성되었다고 할 수는 없다. 또한 브룩카이트상의 강도 증가와 함께 루틸상의 강도가 증가하였으므로 일반적인 A→B→R 과정에 의해 변태가 진행됨을 알 수 있다. 결론적으로 일반적인 변태과정과 입자의 미세화가 진행된 것으로 보아 1.0 M NaCl을 첨가하였을 경우에는 졸 형성 시 아나타제와 브룩카이트상의 복합상이 형성되었다고 생각된다. Fig. 8(d)는 글라스비드에 졸을 코팅하였을 경우의 표면사진으로 동결건조된 분말에 비해 상당히 미세한 입자들로 구성됨을 볼 수 있다. 이것은 코팅과 건조시 용

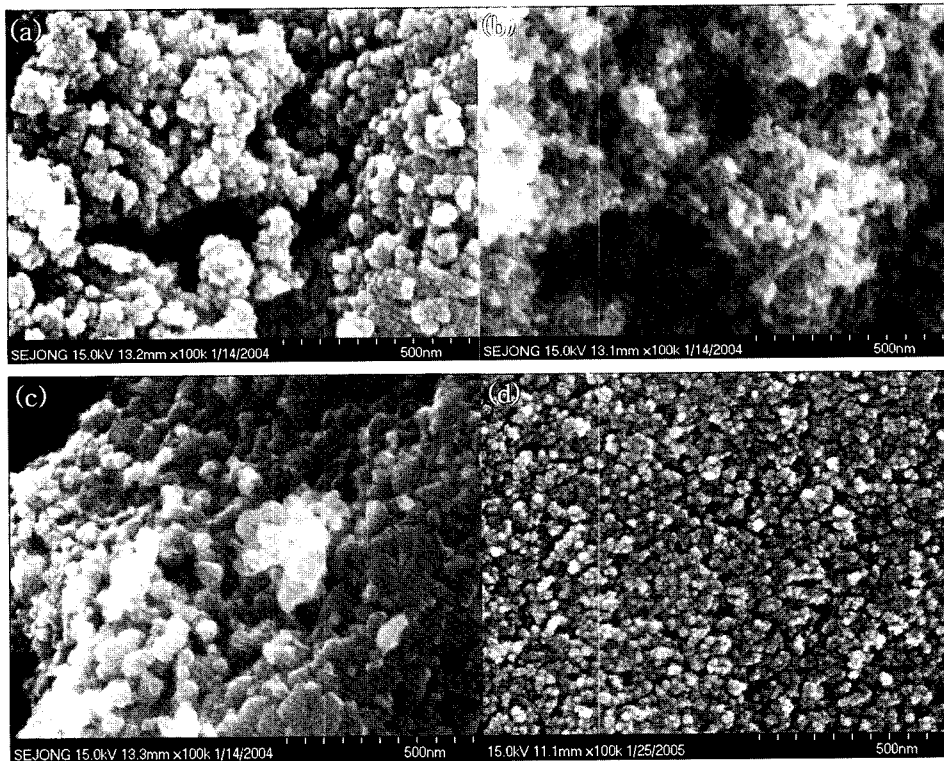


Fig. 8. SEM images for the TiO₂ powders (a) prepared by freeze-drying of TiO₂ sol obtained from the Ti hydroxide with 1.0 M NaCl before and after heat treatments at the temperatures of (b) 500°C and (c) 600°C for 2 h, compared with the powders (d) obtained with the external pressurization of N₂ gas of 70 bar.

집되고 큰 입자들은 기관 바닥쪽으로 가라앉았기 때문에 생각된다. 한편 5.0 M의 NaCl을 첨가하거나 70 bar의 질소압력을 가해주면서 졸을 제조하였을 경우에는 XRD 결과에서 열처리 온도변화에 따라 브룩카이트상의 강도가 증가하면서 형성된 입자도 성장을 계속하는 것을 관찰하였다.

4. 결 론

과산화수소수에 녹인 Ti 수산화물로부터 TiO₂ 입자 핵이 생성되고 성장하여 졸이 형성되는 공정을 이용하여 브룩카이트상 TiO₂ 졸을 제조하고 글라스 비드에 코팅하여 기상 벤젠의 광분해 특성을 평가하였다. 보통의 반응조건에서는 아나타제상의 졸이 형성되지만 Ti 수산화물 격자 내에 Na 이온을 포획시키고 동일한 공정을 수행하면 반응 중에 발생하는 기체가 용기내부의 압력을 크게 하여 브룩카이트 결정상 TiO₂ 졸이 형성되었다. TiO₂ 박막내에 브룩카이트상이 증가하면 장파장 쪽으로 광흡수가 증가하지만 단파장영역의 흡수능이 상대적으로 떨어져 벤젠 가스의 광분해성능을 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 전 파장범위에서 광촉매로서 높은 분해성능을 나타내기 위해서는 단파장영역에서 광 흡수능력을 유지하면서 장파장으로 밴드 갭의 이동이 필요하다는 것을 알 수 있고 이를 위해 TiO₂ 내에 아나타제상과 브룩카이트상이 혼합하여 형성되는 것이 효과적이라고 할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 조선대학교 학술연구비 지원을 받아 연구되었음.

REFERENCES

1. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, **238** 37-8 (1972).
2. S. J. Kim, C. H. Jung, S. D. Park, S. C. Kwon, and S. Park, "Preparation of Crystalline TiO₂ Ultrafine Powders from Aqueous TiCl₄ Solution by Precipitation Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [4] 325-32 (1998).
3. A. A. Khodja, T. Sehili, J. F. Pilichowski, and P. Boule, "Photocatalytic Degradation of 2-Phenylphenol on TiO₂ and ZnO System," *J. Photoch. Photobio. A*, **141** 231-39 (2001).
4. I. S. Chun, S. H. Hwang, S. J. Park, H. S. Kil, S. B. Cho, M. S. Jeon, and D. Y. Lim, "Photocatalyst and Decomposition Properties of TiO₂ and TiO₂-CdS Powders Prepared by Supercritical Fluid Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [6] 481-84 (2004).
5. S. J. Kim, J. K. Lee, E. G. Lee, H. G. Lee, S. J. Kim, and K. S. Lee, "Photocatalytic Properties of Rutile TiO₂ Acicular Particles in Aqueous 4-Chlorophenol Solution," *J. Mater. Res.*, **18** [3] 729-32 (2003).
6. N. H. Lee, S. C. Jung, I. S. Sun, D. H. Cho, S. H. Shin, and S. J. Kim, "Decomposition of Gas-Phase Benzene on TiO₂ Coated Alumina Balls by Photocatalytic Reaction," *Kor. J. Mater. Res.*, **14** [6] 407-12 (2004).
7. Y. Li, N. H. Lee, E. G. Lee, J. S. Song, and S. J. Kim, "The Characterization and Photocatalytic Properties of Mesoporous Rutile TiO₂ Powders Synthesized through Self-Assembly of Nano Crystals," *Chem. Phys. Lett.*, **389** 124-28 (2004).
8. L. W. Miller, M. I. Tejedor, and M. A. Anderson, "Titanium Dioxide-Coated Silica Waveguides for the Photocatalytic Oxidation of Formic Acid in Water," *Environ. Sci. Tech.*, **33** 2070-75 (1999).
9. H. Harada, C. Hosoki, and A. Kudo, "Overall Water Splitting by Sonophotocatalytic Reaction: The Role of Powdered Photocatalysts and an Attempt to Decompose Water Using a Visible Light Sensitive Photocatalyst," *J. Photoch. Photobio. A*, **141** 219-24 (2001).
10. K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, and H. Arakawa, "A New Photocatalytic Water Splitting System Under Visible Light Irradiation Mimicking a Z-Scheme Mechanism in Photosynthesis," *J. Photoch. Photobio. A*, **148** 71-7 (2002).
11. T. S. Kang, K. H. Chun, J. S. Hong, S. H. Moon, and K. J. Kim, "Enhanced Stability of Photocurrent-Voltage Curves in Ru(II)-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Electrodes with Carboxylic Acid," *J. Electrochem. Soc.*, **147** 3049-53 (2000).
12. M. Gratzel, "Sol-Gel Processed TiO₂ Films for Photovoltaic Application," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **22** 7-13 (2001).
13. X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonia, and F. Pedraza, "Local Order in Titania Polymorphs," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **26** 1279-87 (2001).
14. H. Zhang and J. F. Banfield, "Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania," *J. Mater. Chem.*, **8** 2073-76 (1998).
15. A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc, L. Mazerolles, and J. Jolivet, "Synthesis of Brookite TiO₂ Nanoparticles by Thermolysis of TiCl₄ in Strongly Acidic Aqueous Media," *J. Mater. Chem.*, **11** 1116-21 (2001).
16. J. G. Li and T. Ishigaki, "Brookite-Rutile Phase Transformation of TiO₂ Studied with Monodispersed Particles," *Acta Mater.*, **52** 5143-50 (2004).
17. J. G. Li, C. Tang, D. Li, H. Haneda, and T. Ishigaki, "Monodispersed Spherical Particles of Brookite Type TiO₂: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Property," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** 1358-61 (2004).
18. Y. Zheng, E. Shi, S. Cui, W. Li, and X. Hu, "Hydrothermal Preparation of Nanosized Brookite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 1151-54 (2000).
19. H. Kominami, M. Konho, and Y. Kera, "Synthesis of Brookite-Type Titanium Oxide Nanocrystalline in Organic Media," *J. Mater. Chem.*, **10** 1151-56 (2000).
20. B. Ohtani, J. Handa, S. Nishimoto, and T. Kagiya, "Highly Active Semiconductor Photocatalyst: Extra-Fine Crystallite of Brookite TiO₂ for Redox Reaction in Aqueous Propan-2-

- ol and/or Silver Sulfate Solution," *Chem Phys. Lett.*, **120** 292-94 (1985).
21. J. Yu, J. C. Yu, M. K.-P. Leung, W. Ho, B. Cheng, X. Zhao, and J. Zhao, "Effects of Acidic and Basic Hydrolysis Catalysts on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Bimodal Mesoporous Titania," *J. Catal.*, **217** 69-78 (2003).
22. U. Diebold, "The Surface Science of Titanium Dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, **48** 53-229 (2003).
23. K. Lee, N. H. Lee, S. H. Shin, H. G. Lee, and S. J. Kim, "Preparation of Nano Titania Sols and Thin Films Added with Transition Metal Elements(in Korean)," *Kor. J. Mat. Res.*, **14** 634-41 (2004).
24. O. Masahiro, N. Hidenori, Int. Patent Applied WO 2000025919 A1, 11, May, 2000.