

## 산소 결함형 TiO<sub>2</sub> 분말의 가시광에 대한 광촉매 활성

양천회<sup>†</sup>

한밭대학교 공과대학 화학공학과  
(2006년 11월 10일 접수 ; 2007년 2월 28일 채택)

### Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Powder with an Oxygen Deficiency in the Visible-Light Region

Chun-Hoe Yang<sup>†</sup>

*Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea  
(Received Nov. 10, 2006 ; Accepted Feb. 28, 2007)*

**Abstract** : It prepared the TiO<sub>2</sub> powder which has photo-catalytic activity in the visible-light by the wet process with titanium oxysulfate. The titanium dioxide(TiO<sub>2</sub>) by the wet process creates a new absorption band in the visible light region, and is expected to create photocatalytic activity in this region. Anatase TiO<sub>2</sub> powder which has photocatalytic activity in the visible light region, is treated using microwave and radio-frequency(RF) plasma. But, the TiO<sub>2</sub> powder for the visible light region, which also can be easily produced by wet process. The wet process TiO<sub>2</sub> absorbed visible light between 400nm and 600nm, and showed a high activity in this region, as measured by the oxidation removal of acetone from the gas phase. The AH-380 sample appears the yellow color to be strong, the catalytic activity in the visible ray was excellent in comparison with the plasma-treated TiO<sub>2</sub>. The AH-380 TiO<sub>2</sub> powder, which can be easily produced on a large scale, is expected to have higher efficiency in utilizing solar energy than the plasma-treated TiO<sub>2</sub> powder.

*Keywords* : titanium oxysulfate, wet process, photocatalytic activity, plasma.

### 1. 서론

최근에 광촉매를 이용한 고도 산화처리 기술은 2차 오염원의 배출없이 빠른 시간내에 유기물을 분해할 수 있으며, 광촉매를 반영구적으로 사용할 수 있는 등의 장점 때문에 미래의 처리 기술로 기대를 모으고 있다. 실제로 광촉매 물질의 활용에 있어서 높은 광학적 활성, 가시광

선이나 자외선 영역에서의 높은 광 흡수능, 반응에 적당한 에너지 영역, 생물학적, 화학적으로 비활성, 광학적 안정성, 저렴한 가격 등의 여러 가지 조건들이 요구되는데 이러한 광촉매로 사용될 수 있는 물질 중에서 TiO<sub>2</sub>가 가장 효과적인 물질로 알려져 있다. 특히, TiO<sub>2</sub> 광촉매의 산화력은 기존의 수처리에 사용되는 염소나 오존보다 강하여 유기물질, 질소산화물 등을 완전 산화 분해할 수 있는 것으로 보고 되고 있다[1].

<sup>†</sup>주저자 (e-mail : chyang@hanbat.ac.kr)

광촉매는 자외선 또는 가시광에 의해 활성화되어 수산기가 유기화합물 등을 산화시켜 물과 이산화탄소로 분해시키게 된다. 광촉매는 일반적인 촉매와는 달리 상온에서도 활성이 있으며, 반응장치가 간단하고, 소규모로 사용이 가능한 특징을 가지고 있다. 최근에 환경오염 문제가 점차 심각해지면서 실내공기정화, 공장 배기가스 중의 유기 오염물질 제거, 폐수정화, 음료수의 정화 등의 분야에 광촉매를 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[2].

현재까지 알려진  $TiO_2$ 는 300~400nm의 자외선 영역 하에서만 광촉매 활성을 나타내고 있다. 그러나 일반 가정용 형광등은 300~400nm 이하의 자외선 광량이 약 1/30 lumens 로 전체 광량의 3%이하이고, 특히 색깔이 있는 형광등에서는 더욱 작아 1/40 lumens 밖에 되지 않으므로, 실제로 실내 조명 하에서 효과를 나타내는 광촉매 물질은 보기 드문 실정이다. 따라서 우리 주변에 문제가 되고 있는 1ppm 이하의 유기오염 물질을 태양광 또는 실내 조명등으로 부터 충분히 제거 효과를 기대할 수 있는 광촉매에 대한 연구가 필요하다고 본다. 실제로 태양광 에너지의 45%는 가시광 영역이기 때문에, 가시광 영역에서 활성이 큰  $TiO_2$  광촉매를 개발하기 위한 노력이 꾸준히 시도되고 있다[3].

Wakamura등[4-5]은  $TiO_2$ 의 띠 간격을 낮추기 위하여  $TiO_2$ 에 여러 가지의 전이금속 물질을 첨가하여 효율을 높이고자 하였으나, 전자 또는 정공의 재결합 지연으로 만족할 만한 결과를 얻지는 못하였다.

Sato등[6]은 1000°C 또는 그 이상의 온도에서 얻어진  $TiO_2$  루틸형 단결정을 환원시켜 얻은 n-형  $TiO_{2-x}$ 가 가시광 영역에서도 폭넓은 흡수대 파장을 갖는다는 사실을 확인하였다. 특히,  $TiO_{2-x}$ 를 광양극(photoanode)으로 사용했을 때 x의 값에 따라 광촉매 활성이 현저하게 차이가 나타났으며, 이것은 루틸형  $TiO_2$  단결정을 환원시켰을 경우 나타나는 산소 결함 자리가 중요한 역할을 한다고 하였다. 그러나  $TiO_{2-x}$ 가 가시광 영역에서 광촉매 활성이 두드러진 것은 사실이지만 이것이 광촉매 활성과  $TiO_2$ 의 산소 결함과의 관련에 대해서는 아직까지 명확하게 밝혀진 바 없다. 그 동안 알려진  $TiO_2$  광촉매의 전자와 정공의 재결합은 루틸형 보다는 아나타제형에서 잘 일어나기 때문에 가시광에 대한 촉매

활성이 큰 아나타제형  $TiO_{2-x}$ 를 얻기 위한 노력이 꾸준히 진행되고 있다[7].

Ito등[8]은 아나타제형  $TiO_{2-x}$ 를 얻기 위해 800°C 정도에서 마이크로파  $H_2$  플라즈마 장치를 적용시켰는데, 이 장치가  $TiO_2$ 를 환원시키는 데 매우 효과적임을 알았다. 그 후 일본의 Ecodevice사는 긴기대학 Ihara 교수 등[9]과 공동으로 저온에서  $H_2$  플라즈마에 의한 환원 분위기에서 아나타제형 산소 결함  $TiO_2$ 의 가시광 응답 광촉매 개발을 수행하여 성공하였지만, 이 방법은 공업화를 염두에 둔 기술로서는 부적합한 것으로 확인되었다. 따라서 본 연구에서는 습식법으로 황산티탄올(Titanium Oxysulfate)을 가수분해시켜 가시광 응답형  $TiO_2$  광촉매 분말을 제조하여 가시광에 의한 촉매활성을 조사하였다. 특히 습식법으로 얻어진 시료와  $H_2$  플라즈마 처리로 제조된 시료의 가시광에 대한 촉매 활성을 상호 비교하여, 보다 제조공정이 간단하고 가시광에 대한 흡수능이 큰 촉매재료를 개발하는데, 기초자료로 삼고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 습식법에 의한 $TiO_2$ 제조

상온에서 Titanium oxysulfate( $TiOSO_4$ , 97%, Aldrich Co., U.S.A.)과 2-propanol [ $(CH_3)_2CHOH$ , 99%, Aldrich Co., U.S.A.]의 몰비가 1:10이 되도록 한 후 자석교반기를 사용하여 30분간 혼합하였다. 여기에 증류수를 넣어 최종 부피가 1000mL가 되도록 하였다. 이 혼합용액에 완충용액 pH:4 과 pH:7 을 이용하여 pH-meter로 보정한 후 1N-NaOH와 1N-NH<sub>4</sub>OH 용액을 사용하여 pH:8로 조정하였다. 1N-NaOH는 강알칼리성 용액으로서 pH:8로 만드는데 약 90~100mL 가 소요되었으며, 1N-NH<sub>4</sub>OH는 약알칼리성 용액으로서 약 250mL가 소요되었다. 이 때 생성되는 침전물은 원심분리기를 통하여 회수하고, 증류수로 수회 세척한 후 120°C 건조기 속에서 3시간 건조시켰다. 건조된 시료는 소결로 속에 넣어 180~480°C 범위에서 열처리 시킨 후 분쇄하여 광촉매 분말 재료로 사용하였는데, 시료별 소결조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Sintering Condition of Raw Materials

Samples name	pH control solution	Sintering temperature
NH-280	NaOH	280°C
NH-380	NaOH	380°C
NH-480	NaOH	480°C
AH-280	NH <sub>4</sub> OH	280°C
AH-380	NH <sub>4</sub> OH	380°C
AH-480	NH <sub>4</sub> OH	480°C
P-25	Commercial catalyst (Degusa Co.,Germany)	

NH-280, 380, 480시료는 NaOH로 pH를 조절하여 만들었고, AH-280, 380, 480 시료는 NH<sub>4</sub>OH로 pH를 조절하여 습식공정으로 만들었다. 가시광에 대한 광촉매 활성 비교실험은 습식공정으로 제조된 시료와 P-25(Degusa Co., Germany) 및 RF(Radio-Frequency) 플라즈마 처리 시료를 대상으로 실시하였다. 플라즈마는 13.56 MHz, 500W 급 RF발생기로, 130-Pa 수소 분위기에서 400°C로 10분간 처리하여 만든 시료로 현재 시판 중인 JRC-3 (Seokwon Co., Japan)을 별도로 구입하여 수행하였다.

2.2. TiO<sub>2</sub> 분말 측정

분말의 결정구조는 X-ray diffraction-meter (Rikagu Co., DMAX 2400, Japan)로 확인하였으며, 가시광선 스펙트럼은 UV-visible

spectrometer(Tokyo Denshoku Co., Tc-180, Japan)로 측정하였고, 분말의 색도도 같은 회사제 Color analyzer로 측정했는데, 측정기구는 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. 광분해 실험

광분해 실험은 아세톤이 광분해될 때 발생하는 CO<sub>2</sub>의 농도를 측정하였다. 광분해 실험에 이용된 장치는 Fig.2와 같이 빛이 차단된 반응용기(30cm×30cm×30cm)를 유리로 제작하여 사용하였다.

광촉매 1g을 취하여 소량의 증류수에 넣어 슬러리로 하여 시료 지지체 유리판(6cm×6cm)에 일정한 면적(6cm×6cm=36cm<sup>2</sup>)이 되도록 균일하게 도포하고 건조시킨 후 반응용기의 중심부에 설치하였다. 반응용기 내의 공기를 먼저 제거한 후 새로운 공기로 치환시켰다. 분해 대상물로서는 아세톤을 선택하고 반응용기에 아세톤의 농도가 500ppm이 되도록 주입한 후, 20°C에서 흡착 평형에 도달할 때까지 어두운 곳에 12시간 이상 흡착시켰다. 가시광광원으로 사용한 visible lamp(Spectronic Co., CX-20, U.S.A.)에서 방출되는 빛의 파장은 Fig.3에 나타낸 것과 같이 400~650nm 범위의 파장을 가졌으며, 이 lamp를 반응용기 상단에 그림과 같이 장착시킨 후 아세톤이 분해되어 생성되는 CO<sub>2</sub>농도를 측정하였다. CO<sub>2</sub>측정은 NDIR(non-dispersive Infra-red) 방식으로 4,200-4,320nm 범위의 흡수선량을 측정하는 EMWUS(EMWUS Co.,

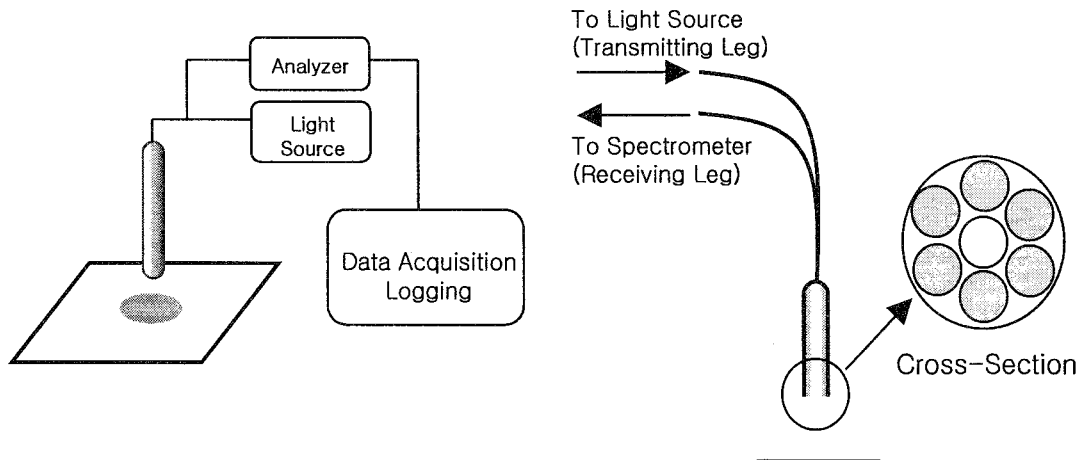


Fig. 1. Apparatus for measurement of color degree.

TMOCS-CO<sub>2</sub>, Korea) 장치로 측정하였다.

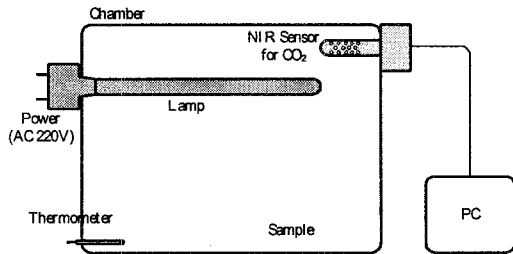


Fig. 2. Experimental equipment for photocatalytic degradation.

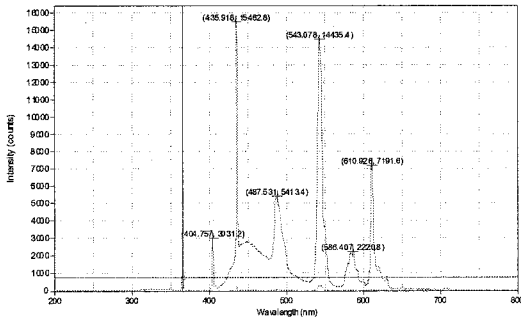


Fig. 3. Spectrum of common fluorescent lamp.

### 3. 결과 및 고찰

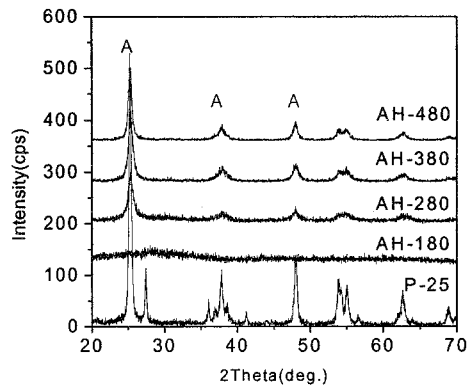
#### 3.1. TiO<sub>2</sub>의 물성 분석

Titanium oxysulfate 원료에 하여 NaOH와 NH<sub>4</sub>OH 용액을 가해 가수분해 및 중화 반응으로 얻어진 침전물을 세정 → 여과 → 건조 공정 등을 거쳐 공기 중에서 소성하는 방법을 기본으로 하고, 그것을 다시 정제하는 방법을 사용하였다. 과거에 보고된 보통의 습식방법에 의한 조제법과 거의 다르지 않지만 미묘한 차이에 의해 물성 및 활성이 크게 변화하는 특징을 가지고 있음을 알 수 있었다.

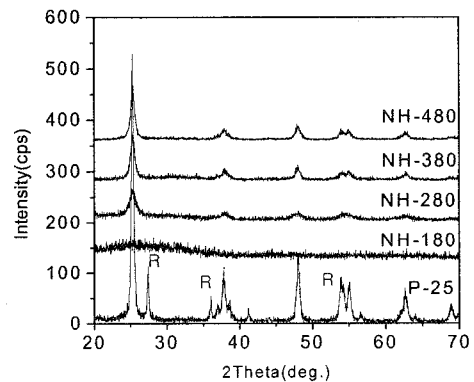
##### 3.1.1. X-선 회절분석

시료의 X-선 회절 분석 결과를 Fig.4에 나타내었는데, 소결온도 200°C 이하에서는 결정 형성이 나타나지 않고, 280°C 이상에서 결정이 나타남을 알 수 있었다. XRD(X선 회절분석) 측정 결과 380°C 부근에서 아나타제(001)면의 회절

피크가 현저하게 나타나기 시작하였으며, 480°C 부근에서는 초기의 결정 성장이 종료되었다. 이것은 광촉매 활성이 좋은 아나타제 결정구조 형성을 수반하고 현저한 구조변화가 일어나는 전이온도로 추측할 수 있으며, 그에 따라 다량의 산소 결핍도 동시에 형성되는 것으로 판단된다 [10].



(a)



(b)

Fig. 4. XRD data of photo-catalysts manufactured by various conditions.

(a) pH control with NH<sub>4</sub>OH

(b) pH control with NaOH

그 동안 여러 연구자들에 의해 밝혀진 바에 의하면 아나타제 결정상은 소결온도 500°C 이하에서 이루어지며, 그 이상의 온도에서는 안정한 루틸 상이 생성되는 것으로 알려져 있다. 광촉매 활성도 아나타제 상 TiO<sub>2</sub>에서 그 활성이 더욱 우수하게 나타났다고 하는 보고에 따라 본 연구에서는 소결온도가 500°C를 넘지 않도록 최대 480°C 이내에서 소결시켰다. 따라서 광촉매

로 이미 시판 되고 있는 P-25는 아나타제 상과 루틸 상이 혼재되어 있는 반면, 본 실험에서 얻어진 시료들은 루틸 상은 거의 나타나지 않고, 오직 아나타제 상으로만 되어 있는 것을 볼 수 있다[11].

그림 (a)와 (b)를 비교해 보면 NaOH와 NH<sub>4</sub>OH로 가수분해 한 시료의 경우 P-25와는 완전히 다른 현상을 보이고 있으며, 특히 NH<sub>4</sub>OH로 가수분해 한 경우 강도가 더 강하게 나타남을 알 수 있었다.

3.1.2. 시료의 반사율 분석

습식법에 의해 제조된 시료의 반사율 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. AH-380 시료를 제외한 대부분의 시료들이 350nm 이상의 파장에서 반사율이 높아지며, 400~450nm 정도의 파장은 흡수가 거의 일어나지 않은 것으로 나타났다. 그러나 AH-380 시료에서는 다른 시료들의 반사율 곡선과는 달리 가시광선 영역인 400~500nm 파장의 빛에 특히 선택적으로 잘 흡수되고 있다. 400nm 이상 파장의 흡수가 비교적 큰 것은 시료의 색이 가시광선의 흡수가 잘 될 수 있는 황색을 띠고 있는데, 이것은 소결과정에서 낮은 차수 TiO<sub>2</sub>가 생기게 때문으로 판단된다.

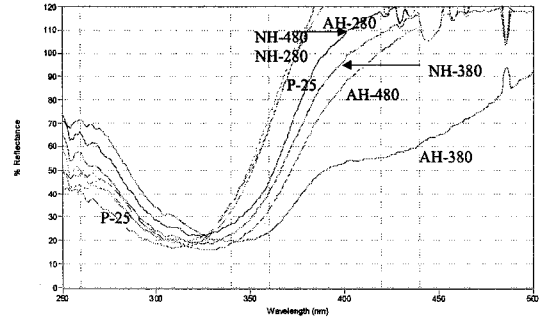


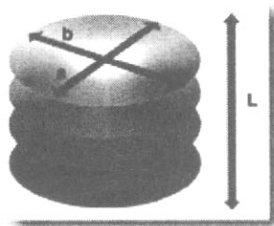
Fig. 5. Reflection spectra of photo-catalysts treated with the different neutralizing agents.

3.1.3. 시료의 색도 분석

시료의 색도 분석결과를 표 2에 나타내었다. Fig.5 에서 나타난 결과를 보면 반사율이 크면 청색광의 흡수가 크고, 반사비율이 낮아짐에 따라 시료의 색이 점차 황색을 띤다. 특히 AH-380 시료의 경우 황색이 짙게 나타났으며, 400℃ 이상에서는 색이 점점 쇠퇴 해지는 것을 볼 수 있었다. 이처럼 색의 강도가 다르게 나타나는 것은 AH-380의 경우 TiO<sub>2</sub>의 산소결함에 산소결함으로 인한 낮은 차수인 TiO<sub>2</sub>가 생기게 되지만, 온도 상승으로 산화가 일어나게 되면 Ti의 산화수가 증가되기 때문으로 생각된다

Table 2. Color Data of Photo-Catalysts Treated by Various Conditions

Samples	CIE L*a*b*	Yxy	XYZ	RGB
NH280	25.5634 : -0.9911 : 2.5128	4.6 : 0.3183 : 0.3424	4.3 : 4.6 : 4.5	254 : 255 : 231
NH380	24.3219 : 0.1164 : 5.3290	4.2 : 0.3367 : 0.3574	4.0 : 4.2 : 3.6	255 : 233 : 191
NH480	27.2971 : -0.5358 : 2.5561	5.2 : 0.3209 : 0.3430	4.9 : 5.2 : 5.1	255 : 251 : 229
P-25	29.4125 : -0.0323 : -0.2668	6.0 : 0.3093 : 0.3296	5.7 : 6.0 : 6.6	252 : 253 : 255
AH280	26.7348 : -0.6789 : 2.5415	5.0 : 0.3196 : 0.3435	4.7 : 5.0 : 4.9	255 : 252 : 230
AH380	22.3024 : -0.3496 : 9.1938	3.6 : 0.3559 : 0.3835	3.4 : 3.6 : 2.5	255 : 225 : 150
AH480	23.6714 : -0.0282 : 6.6789	4.0 : 0.3453 : 0.3635	3.8 : 4.0 : 3.2	255 : 230 : 177



L\*a\*b\* 개념도

L : 광도

a : 녹색부터 빨강 a축은 녹색(-a)에서 빨강(+a)

b : 파랑부터 노랑 b축은 녹색(-b)에서 노랑(+b)

컬러의 명도, 광도(L), 색상(a,b)과 채도

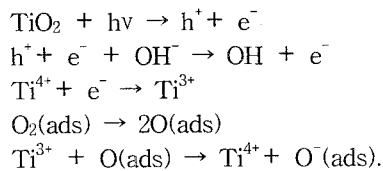
[12-13].

### 3.2. 시료의 광촉매 활성

습식법에 의한 시료의 광촉매 활성을 조사하기 위해 아세톤이 분해되어 발생하는 CO<sub>2</sub>의 생성량으로 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 나타난 것을 보면 NH계열보다 AH계열에서 CO<sub>2</sub>활성이 더 우수하게 나타났다. 특히, AH계열 중 AH-380 시료가 CO<sub>2</sub> 활성이 가장 높게 나타났는데, 이 시료의 황색 강도와 가시광 활성은 상호 관련이 있는 것으로 확인 되었다. 즉, 황색의 색도가 강할수록 가시광 활성이 높게 나타났다. 더욱이 400℃ 이상에서 황색의 색도가 점점 쇠퇴해 지는 것과 함께 가시광 활성도 낮아지는 것이 관측되었는데, 이것은 산소결핍의 감소와 관련이 있는 것으로 판단되었다. 특히 AH-380 시료와 P-25 시료의 활성만을 단순 비교 했을 때, Fig. 7에 나타난 것과 같이 AH-380 시료가 훨씬 우수하게 나타났다.

TiO<sub>2</sub>/UV 조사공정은 자외선인 300~400nm 정도의 광에너지를 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 조사하면 물 분자 중의 OH 이온이나 물분자가 TiO<sub>2</sub> 표면에서 OH 기로 변화되어 유기물을 산화하여 제거하는 방법이다. 따라서 가능한 많은 양의 OH 기를 생성시키는 것이 중요하다.

El-Maazawi등[18]은 TiO<sub>2</sub> 표면에 아세톤을 흡착시켜 *in-situ* FT-IR로 중간체를 규명하고 광산화반응 메커니즘을 다음과 같이 보고한 바 있다.



O<sup>-</sup>(ads)와 같은 반응 종이 아세톤과 반응하여 아래와 같이 최종적으로 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 전환된다.

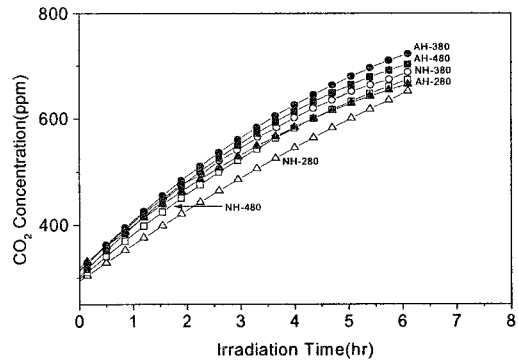
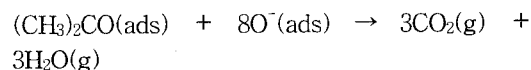


Fig. 6. Concentration change of formed CO<sub>2</sub> as a final product when the visible-light was applied to the photo-catalysts loading acetone.

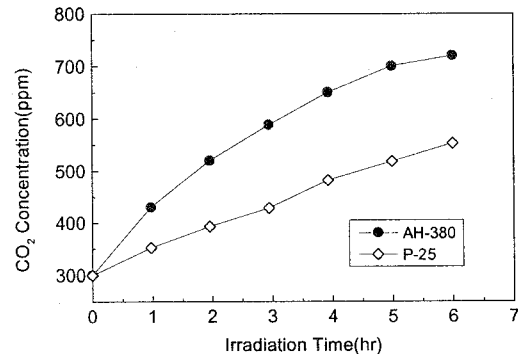


Fig. 7. Concentration change of formed CO<sub>2</sub> on AH-380 and P-25 photo-catalysts as a final product by visible-light.

TiO<sub>2</sub> 표면에 빛 에너지의 조사가 이루어지면 원자가 띠에 있는 전자가 전도띠로 전이되고 원자가 띠에는 전자가 비어있는 정공(h<sup>+</sup>)이 생성된다. 이 때 전자가 전이되기 위해서는 띠간격 (band gap)에 해당하는 약 3.2eV 정도의 에너지가 필요한데 이에 해당하는 파장은 400nm 이하이다. 그러므로 400nm 이하의 자외선을 조사하면 반응이 진행된다[17]. 그러나 400nm 이상의 빛에서는 반응하지 못하기 때문에 TiO<sub>2</sub>의 띠 간격을 낮추어 가시광 영역(400~600nm)에서도 활성을 띠는 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 개발하는 것이 과제이다.

Cronemeyer등[14]은 TiO<sub>2</sub> 단결정을 수소로 환원시켜 산소결함을 만들어 주므로써 그것의 이온화 에너지 즉, 전도 띠와 산소결함 상태 사이의 띠 간격 에너지는 0.75-1.18eV정도이며, 이것을 기본으로 산소결함을 갖는 아나타제 상 TiO<sub>2</sub>에 대한 띠 구조 모델은 Fig.8에 나타내었다[15]. Fig. 8에서 산소결함 상태의 에너지 띠는 원자가 띠에서 2.02eV에 위치하게 되는데, 이 띠 간격 에너지는 614nm 파장의 에너지와 일치한다. 따라서 많은 학자들은 3.2eV 띠 간격을 갖는 아나타제 TiO<sub>2</sub>의 띠 간격을 2.02eV정도로 낮추기 위한 일환으로 수소 환원 이외에 여러 가지 원소를 도입시켜 인위적 결합 구조를 만들거나 마이크로파 또는 RF-플라즈마에 의한 산소결함 띠 구조를 만들려는 노력이 꾸준히 연구되고 있다.

따라서 최근에는 아나타제 형 TiO<sub>2</sub>분말을 수소분위기에서 RF-플라즈마 처리를 하여 산소결함 가시광 활성촉매가 제조되어 판매되고 있는 실정이지만 위의 방법은 공정이 복잡하고, 대량생산이 어려워 상업화 하는데는 한계가 있는 실정이다.

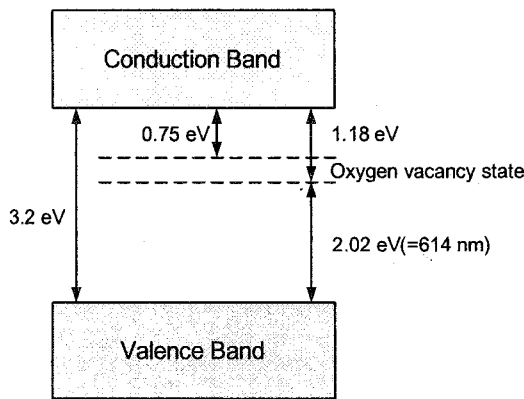


Fig. 8. Band structure model for the anatase TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancy.

### 3.3. 가시광 응답 비교

Fig. 9와 Fig. 10은 습식법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 분말 시료 중에서 가시광 흡수가 가장 높게 나타난 AH-380과 현재 시판 중인 RF-플라즈마 처리 시료 JRC-3로 가시광에 대한 반사율과 촉매활성을 단순 비교 평가해 보았다. Fig. 10에서 보면 370nm이하의 자외선 영역에서는 습식법

시료인 AH-380의 반사율이 플라즈마 처리 시료에 비해 낮으나 가시광 영역에서 플라즈마 처리 시료는 완만한 상승의 반사율을 나타낸 반면 AH-380시료는 급한 경사를 나타내었다. 플라즈마 처리 시료나 AH-380 시료 모두 황색의 분말로 가시광 흡수의 좋은 조건을 가지고 있었으나 황색의 강도는 플라즈마 시료가 조금 강한 것으로 조사되었다. 두 시료의 반사율 차이는 황색 강도에 영향이 있는 것으로 판단된다.

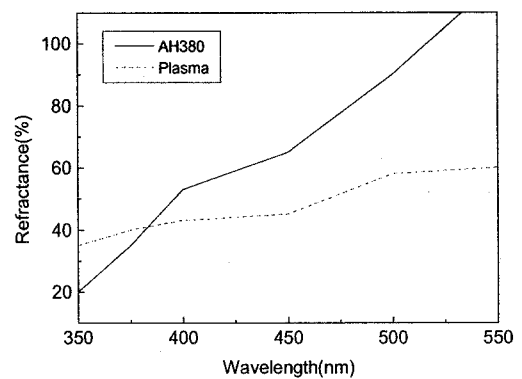


Fig. 9. Refraction spectra of photo-catalysts with the different methods treated plasma and AH-380 samples.

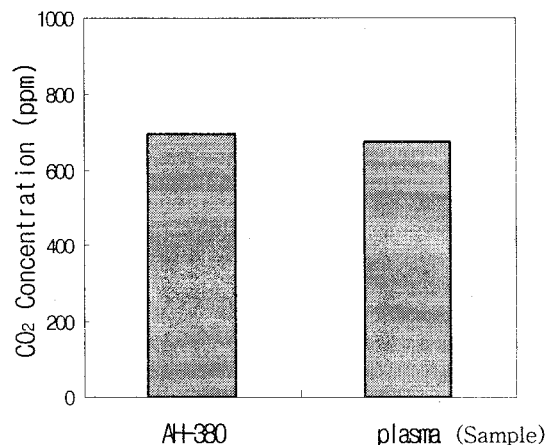


Fig. 10. Concentration change of formed CO<sub>2</sub> as a final product when visible ray was applied to the treated-plasma and AH-380 photo-catalysts loading acetone after 6hrs.

Fig. 10에서 나타난 아세톤의 분해 실험(분해 시간 : 6시간)에서 CO<sub>2</sub>농도는 두 시료(AH-380, 플라즈마) 모두 700ppm 정도로 거의 유사하게 나타났다. 오차 범위 내에서 AH-380 시료가 약간 더 우수해 보이지만 측정 시간을 6시간 이내로 한정되었기 때문에 그 이후의 상황은 확인할 수 없었다. 이처럼 습식법에 의해 제조된 가시광 활성 광촉매 시료가 플라즈마 처리를 한 시료에 대응할 수 있는 것을 이번 단순 실험을 통하여 평가를 단정 하기는 어렵지만 다른 연구자들의 결과를 눈여겨 볼 필요가 있는 것으로 사료된다.

Morikawa등[16]은 습식법에 의해 TiO<sub>2</sub>를 제조할 때 질소원소 또는 질소화합물을 미량 첨가시켜 산소결합을 만들 수 있다고 하였고, 또 원료와 조제방법의 미묘한 차이에 의해서도 TiO<sub>2</sub>의 물성과 활성이 크게 변화하는 특징을 가지고 있다고 하였다. 특히, 습식합성법에 의한 시료의 O/Ti 비를 XPS(광전자 분광법)에 의해 측정된 결과 JRC-3 (plasma 처리를 하여 제조한 TiO<sub>2-x</sub>)가 2.0을 보인 반면 습식법에 의한 시료는 1.7이라는 수치가 나타나 화학 양론비가 현저하게 벗어나는 것으로 확인한 바도 있다. 따라서 본 실험에서 나타난 결과는 제조하는 과정에서 첨가해 주는 물질에 따라 물성이 변화하는 것 이외에 산소결합이 가수분해 방법과 소성 분위기와도 관련이 있는 것으로 판단되어 진다.

#### 4. 결론

Titanium oxysulfate를 원료로 습식법에 의해 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분말을 제조하여 그 시료의 물성과 가시광에 대한 광촉매 활성을 조사 하였다. 또 습식법으로 얻어진 시료와 H<sub>2</sub> 플라즈마 처리로 제조된 시료의 가시광에 대한 촉매 활성을 비교 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

습식법으로 얻은 시료는 소결온도 480°C 이하에서 아나타제 상 만이 나타났으며, NaOH 보다 NH<sub>4</sub>OH로 가수분해 하여 얻은 시료가 가시광에 대한 반사율이 더욱 낮고 광촉매 활성도 우수하였다.

색도 실험에서 AH-380시료는 황색 강도가 가장 강하게 나타난 반면 NH계열 시료는 백색을 띠었다. 특히 P-25 촉매는 백색광의 강도가 가장 강하게 나타났다. AH-380시료와 플라즈마

처리 시료의 가시광에 대한 촉매활성 실험에서 두 시료 모두 700ppm 정도로 오차범위 안에서 거의 유사하게 나타났다.

AH-380 시료가 가시광에 대한 광촉매 활성이 좋은 것은 400~500nm 파장의 빛을 선택적으로 잘 흡수하는 황색일 뿐만 아니라, 소결과정에서 산소결자에 결함이 생겨 낮은 차수 TiO<sub>2</sub>가 생기기 때문으로 판단되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2005년 한밭대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. S. J. Teichner and M. Formenti, *Fundamentals and Developments of Photocatalytic and Photoelectrochemical Processes*, edited by M. Schiavello, NATO ASI Series, Series C, **Vol.146**, p.457 (1985).
2. Y. J. Chung, W. H. Roo, and C. H. Yang, *J. of Korean Oil Chem. Soc.*, **21**, 140 (2004).
3. T. Ohno, D. Haga, K. Fujihara, K. Kaizaki, and M. Matsumura, *J. Phys. Chem.*, **101**, 6415 (1997).
4. M. Wakamura, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Langmuir*, **19**, 3428 (2003).
5. T. Suzuki and Y. Hayakawa, *Proceedings of the International Congress on Phosphorus Compounds, IMPHOS, Paris*, 381 (1977).
6. S. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **123**(1), (1986).
7. K. Iseda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1160 (1991).
8. S. Ito, T. Ihara, Y. Miura and M. Kiboku, *Proceeding of Proc. Fourth Annual Int. Conf. of Plasma Chem. and Technology, San Diego, U.S.A., November*, 157 (1987).
9. T. Ihara, Y. Iriyama, S. Sugihara, M. Ando, and M. Miyoshi, *J. of Mat. Sci.*,



- 36, 4201 (2001).
10. H. K. Klug and L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, *Wiley-Interscience*, New York, 2nd ed., 687 (1973).
  11. K. Tanaka, M. F. V. Capulr, and T. Hisanage, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 73 (1991).
  12. M. Jansen and H. P. Letschert, *Nature*, **404**, 980 (2000).
  13. J. Fang, L. Su, J. Wu, Y. Shen, and Z. Lu, *New J. Chem.*, **21**, 839 (1997).
  14. D. C. Cronemeyer, *Phys. Rev.*, **113**, 1222 (1959).
  15. I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, and K. Takeuchi, *J. of Molecular Catalysis A*, **161**, 205 (2000).
  16. T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(6A), part 2, 561 (2001).
  17. H. Al-Ekabi and A. Safarzadeh-Amiril, Advanced Technology for Destructuon of Organic Pollutants by Photocatalysis, Toronto, Canada, June, 4 (1990).
  18. M. El-Maazawi, A. N. Finken, A. B. Nair, and V. H. Grassian, *J. of Catalysis*, **191**, 138 (2000).