

Preparation of the Titanium Dioxide-Phosphor Composite and its Photocatalytic Reaction under Visible Light

Jin-Woo Park and Jung-Sik Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Received July 17, 2008; Revised September 1, 2008; Accepted September 9, 2008)

이산화티타늄-발광체 복합소재 제조 및 가시광선 광촉매 반응

박진우 · 김정식[†]

서울시립대학교 신소재공학과

(2008년 7월 17일 접수 ; 2008년 9월 1일 수정 ; 2008년 9월 9일 승인)

ABSTRACT

This paper presents a study on the photocatalytic reaction about the composite particles of TiO₂-coated phosphors under visible light irradiation. Nanocrystalline titanium dioxide layers were directly coated on the alkaline earth aluminate phosphor, CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺ particles by an sol-gel processing method. The photocatalytic reaction was analyzed with the degradation of methylene blue (MB) aqueous solution under UV and visible light irradiations. TiO₂-coated phosphor powders showed different photocatalytic mechanism, compared with pure TiO₂ (P-25, Degussa). Under UV-irradiation, TiO₂-coated phosphor powders showed slow photocatalytic reactivity in the early stage and fast in the latter, compared with that of pure TiO₂. However, TiO₂-coated phosphor powders showed much faster photocatalytic reactivity than that of pure TiO₂ under visible irradiation. In addition, the characterizations of the TiO₂-coated phosphor powders were conducted by a X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope (TEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS).

Key words : Titanium dioxide, Sol-gel processing, Photocatalyst, Phosphor, Ceramic composite

1. 서 론

이산화티타늄(TiO₂)은 대표적인 광촉매 물질로서 자외선을 받으면 전자(electron)와 정공(hole)을 생성하여 강한 산화력을 지니게 되고, 수중과 공기 중에 존재하는 각종 환경오염물질을 무해한 이산화탄소와 물 등으로 분해시킨다.¹⁻³⁾ 또한, 빛을 받아도 자신은 변화하지 않고 화학적으로 매우 안정하기 때문에 반영구적으로 사용할 수 있으며, 광반응에 의해 생성되는 활성산소(O²⁻)나 수산화기(OH⁻)는 염소(Cl₂)나 오존(O₃)보다 산화력이 높아 살균력이 뛰어나다.⁴⁾

그러나 TiO₂는 단일성분의 물질로서 우수한 광촉매이나 wide bandgap semiconductor (3.2 eV for anatase)로서 자외선(UV-light, λ≤390 nm)의 흡수에 의해 광촉매 반응이 일어나게 되기 때문에 태양광에 포함되어 있는 약 3~4%의 적은 양의 자외선만 흡수한다. 또한 건축물의 외장재로서 상용되는 유리는 자외선을 잘 흡수하는 대표적

인 물질이기 때문에 실내로 유입되는 태양광 중 자외선의 양은 극히 적어, 실내에서의 광촉매 효율은 더욱 낮아지기 때문에 사용에 많은 제한이 따르게 된다. 따라서, 가시광선 하에서 광촉매 반응을 일으킬 수 있는 새로운 재료를 만들 경우, 환경정화물질로서의 그 사용 용도는 매우 다양할 것으로 예상된다.^{5,7)}

형광체(phosphor)는 태양광이나 실내조명등의 빛 에너지를 흡수하여 여기(excitation) 되고, 다시 낮은 에너지 상태로 탈여기(de-excitation)가 일어나면서 빛을 방출하기 때문에 어두운 곳에서도 발광하는 특성을 지닌다. 특히, Alkaline earth aluminate계 형광체는 장시간 발광하는 특성을 지니기 때문에 따로 촉광체로서 분류되고, violet로부터 green의 넓은 발광 스펙트럼 범위를 가지며, blue: CaAl₂O₄:(Eu²⁺, Nd³⁺), green: SrAl₂O₄:(Eu²⁺, Dy³⁺), yellow-green: BaAl₂O₄:(Eu²⁺, Dy³⁺) 등이 이에 속하는 대표적인 촉광체이다.^{8,9)}

본 연구에서는 장잔광 특성이 우수한 촉광체 중, 칼슘알루미늄이트계 (CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺) 분말을 제조하고, 이를 sol-gel 방법으로 분말 표면을 TiO₂로 코팅시켜 TiO₂-촉광체 복합분말을 제조한 후, 이에 대한 광촉매 특성을 고찰하였다. 또한, 제조된 TiO₂-촉광체 복합분말의 광분해

[†]Corresponding author : Jung-Sik Kim

E-mail : jskim@uos.ac.kr

Tel : +82-2-2210-2758 Fax : +82-2-2215-5863

특성을 상용 광촉매 P-25(Degussa)와 비교 고찰하였다.

2. 실험 방법

CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺ 촉광체 분말은 일반 세라믹 고상반응법으로 제조하였다. 출발원료로서 99.9% 이상 고순도급의 SrCO₃(高純度化學, Japan), Al₂O₃(Aldrich, USA) 분말들을 적정 물비로 칭량하고, 부활제와 공부활제로서 Eu₂O₃와 Dy₂O₃(Aldrich, USA)을 각각 사용하였다. 각 원료의 조성비(molar ratio)는 SrCO₃:Al₂O₃:Eu₂O₃:Dy₂O₃=0.97:1.0:0.005:0.01로 하였다. 또한, 입자성장을 촉진시키고 발광효율을 향상시키는 역할을 하는 용제(flux)로서 3 wt%의 B₂O₃ 분말을 첨가하였다. 기타 자세한 제조방법은 참고문헌에 설명되었다.¹⁰⁾ 이와 같이 고상소결에 의해 합성된 CaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺ 촉광체 분말의 평균 입径의 크기는 약 30~40 μm이었다. 합성된 촉광체 분말은 다음과 같이 따로 준비된 Ti-sol 용액과 혼합하였다.

TBOT (Titanium butoxide, Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, ACROS)를 에탄올 (C₂H₅OH)과 증류수에 혼합한 후 교반시켜서 Ti-sol을 제조하였고, 이때 TBOT의 물비는 0.083~0.25 mol로 각각 다르게 조절하였다. 그리고, Ti-sol에 형광체 분말을 첨가시켜 분말 표면에 Ti-sol이 코팅되게 하였다. Ti-sol의 온도는 50°C로 유지하였다. 수분 흡수에 의한 형광체 열화를 최소화하기 위하여 Ti-sol과 형광체의 혼합시간을 1분으로 짧게 하여 진행하였다. Ti-sol이 코팅된 형광체를 여과공정을 통하여 수용액과 분말을 분리시키고, 약 60°C에서 24시간 동안 진공 건조시켜 잔류 알코올과 수분을 제거하였다. 그리고 최종적으로 코팅된 Ti-sol이 광촉매 특성을 지닌 anatase TiO₂ 상으로 결정화되도록 450°C에서 3시간동안 열처리하였다. Fig. 1에 sol-gel 방법을 이용하여 TiO₂-형광체 복합재료를 제조하는 순서도를 나타내었다.

광분해 반응은 광촉매 시료가 혼합된 methylene blue (MB, C₁₅H₁₈N₃S, Aldrich) 수용액의 표백상태를 측정함으로써 평가하였다. 이때 methylene blue 수용액의 농도는 1.6×10⁻⁵ mol/l로 희석시켜서 사용하였다. 제조된 TiO₂-형광체 분말시료(0.5~0.8 g)를 유리용기에 담긴 MB수용액 20 ml에 암실에서 혼합한 후 광원을 조사하여 광분해 반응이 일어나도록 하였다. 가시광(visible-light)을 조사할 경우, 자외선을 제거하기 위해서 자외선 차단 렌즈 (UV-Filter lens, Edmund)를 사용하여 filtering을 하였다. 광원이 조사되기 시작한 후 일정 시간이 경과될 때 마다(예: 1시간 경과된 후), 각각 MB수용액으로부터 약 1.5 ml을 채취하고 원심분리(centrifugation)를 시켜서 분광스펙트럼을 측정하였다.

시편의 결정구조와 형광체의 발광특성은 X-ray diffractometer (DMAX-III A, Rigaku)와 Fluorescence spectro-

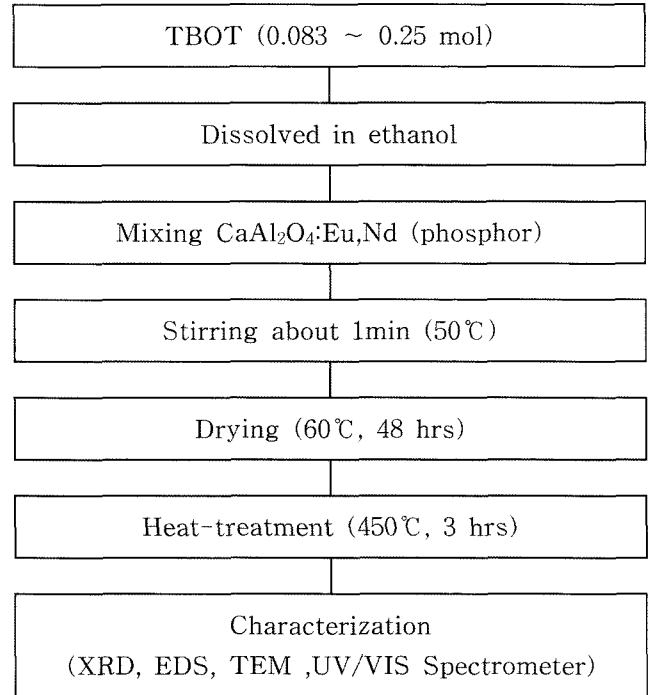


Fig. 1. Schematic diagram of the sample preparation.

scopy (F4500, Hitachi)를 이용하여 측정하였다. 미세구조와 성분분석은 Transmission electron microscopy (CM-20, Philips)과 Energy dispersive spectroscopy (EDS, Oxford)를 사용하여 수행하였고, 광분해 반응은 UV/Vis spectroscopy (UV-3150, Shimadzu)를 사용하여 분광스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Sol-gel 방법으로 제조된 TiO₂-촉광체 분말에 대하여 X-선 회절분석을 하였다. Fig. 2는 TiO₂의 전구체 물질인 TBOT의 함량을 0.167 M로 고정하여 제조된 TiO₂-촉광체 복합재료의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴이다. 열처리 온도가 350°C 이상이 되면 광촉매 특성을 지닌 anatase 상이 생성되었다(JCPDS 21-1272). Fig. 3은 열처리온도를 450°C로 고정하고 TBOT의 함량을 변화시켜(0.083 M~0.25 M) 제조된 TiO₂-촉광체 분말에 대한 XRD 분석 결과이다. 전구체 TBOT의 함량이 증가될수록 TiO₂에 해당되는 피크 세기가 증가되며, 이는 전구체의 농도가 증가하면 코팅된 TiO₂의 양이 증가됨을 의미한다.

Fig. 4(a)는 TiO₂-촉광체 분말을 TEM으로 관찰한 사진으로서 촉광체 분말 표면에 밝게 나타나는 미세한 분말층이 불규칙하게 분포되었음을 보여준다. Fig. 4(b)는 (a) TEM 사진의 밝은 부분(로 표기됨)에 대해서 측정한 EDS spectrum으로서, 4.5~5.0 keV 영역에서 Ti 원소에 해당되는 피크가 나타남을 보여준다. 따라서 촉광체 표면을 따

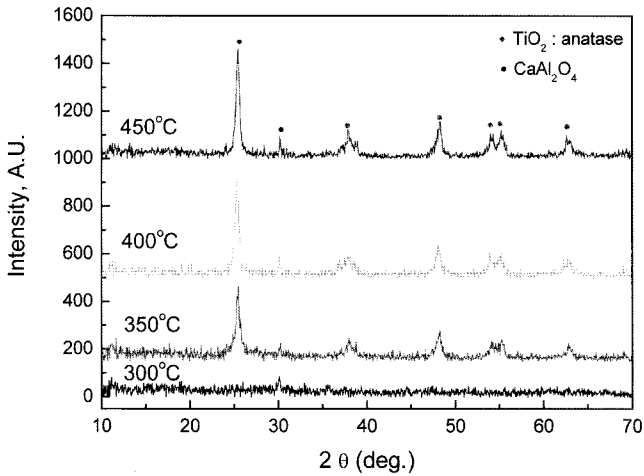


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiO₂-coated CaAl₂O₄ powders with various annealing temperatures. The concentration of TBOT in Ti-sol was fixed as 0.167 mole.

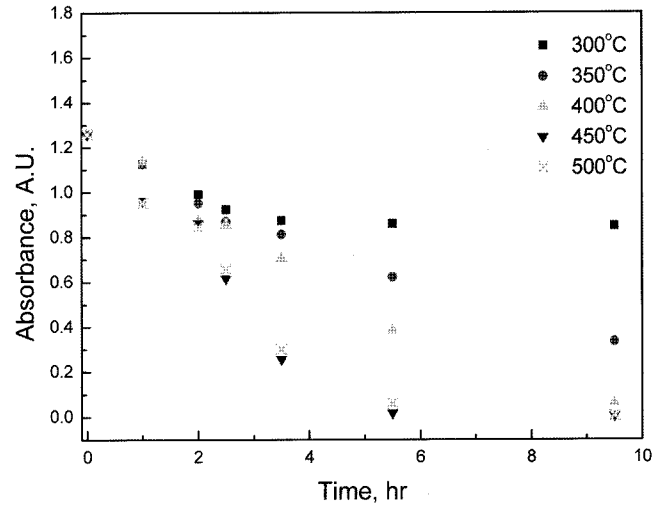


Fig. 5. Variation of absorption peaks with various annealing temperatures for MB aqueous solution sensitized by TiO₂-coated CaAl₂O₄ under visible light.

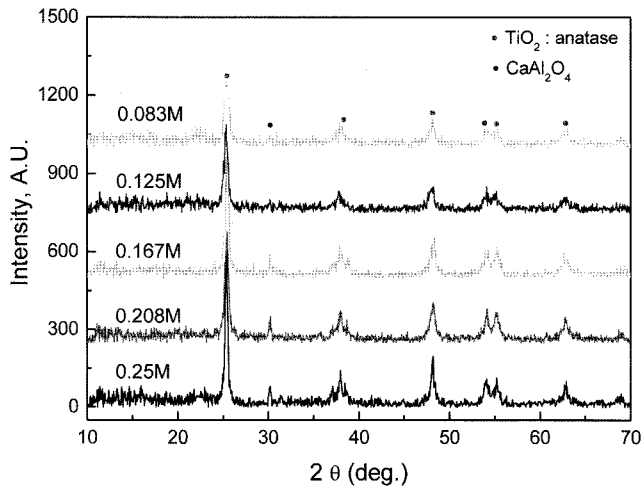
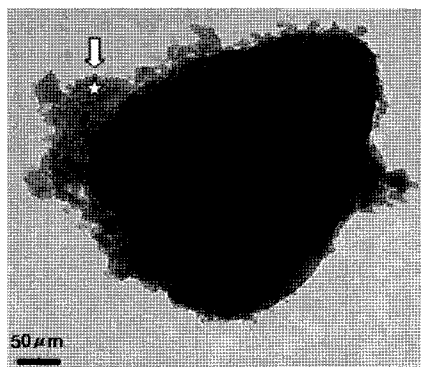


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiO₂-coated CaAl₂O₄ powders annealed at 450°C with various concentration of TBOT in Ti-sol.

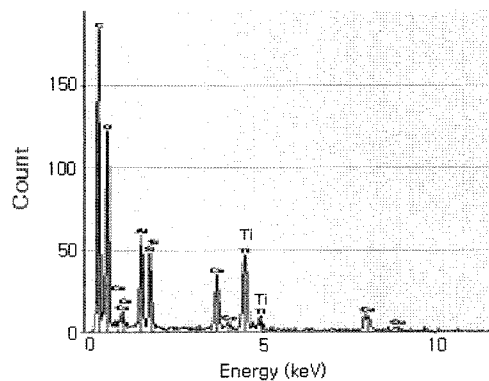
라 불규칙하게 분포되어 밝게 나타나는 부분이 TiO₂ 코팅 층임을 말해준다.

Fig. 5는 전구체 TBOT의 양을 0.167 M로 고정시켜 제조된 TiO₂-형광체 분말에 대해서 열처리온도에 따른 광분해 특성을 가시광원(자외선은 filtering 됨) 하에서 측정할 결과이다. 450°C에서 열처리된 시편의 광분해 반응이 가장 우수하게 나타났으며, 그 이상의 온도 500°C에서는 더 이상 증가되지 않는다. 이는 Fig. 2의 XRD 패턴에서 알 수 있듯이 약 450°C에서 광촉매 특성을 지닌 anatase-TiO₂ 상의 결정화도가 완성되는 온도영역이기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6은 가시광원 하에서 전구체 TBOT의 양을 변화시키고 450°C에서 각각 열처리된 TiO₂-형광체 분말에 대해서 광분해 특성을 측정할 결과이다. 상용 TiO₂ 분말(P-25, Degussa)은 거의 반응하지 않았으나, 본 실험에서 제조된 TiO₂-촉광체 분말은 광분해 반응이 잘 일어나는 현상을



(a)



(b)

Fig. 4. (a) TEM micrograph of the TiO₂-coated phosphor particle, and (b) EDS spectrum at the edge of particle symbolized as ☆ in (a).

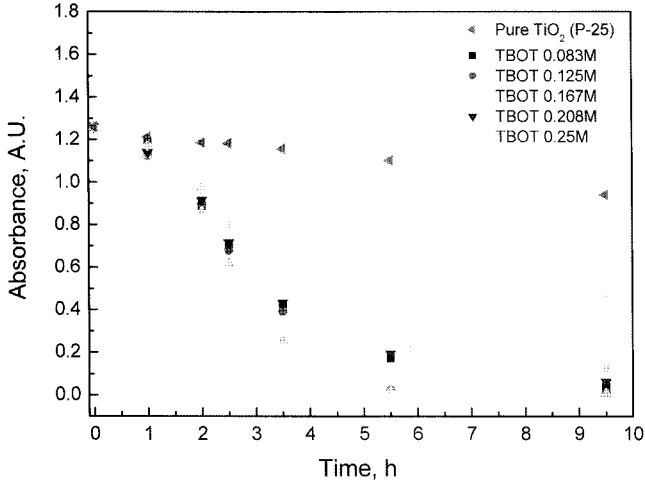


Fig. 6. Variation of absorption peaks with various concentrations of TBOT for MB aqueous solution sensitized by TiO_2 -coated CaAl_2O_4 under visible light irradiation. Also, absorption peaks of pure TiO_2 was superimposed for comparison.

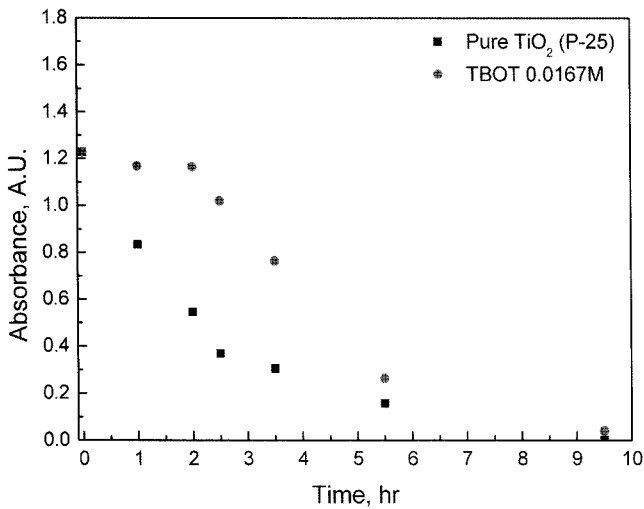


Fig. 7. Variation of absorption peaks for MB solution sensitized by pure TiO_2 and TiO_2 -coated CaAl_2O_4 under UV-light irradiation. “TBOT 0.0167 M” indicates the TiO_2 -coated CaAl_2O_4 sample prepared with a TBOT concentration of 0.0167 mole.

나타내며, 전구체 TBOT가 0.167 M 첨가된 시료가 가장 높은 광분해 특성을 나타내고 있다. 특히, 0.167 M에서는 가시광을 3.5시간 조사 후 70%에 가까운 분해율을 보였으며, 5.5시간 조사 후 거의 모든 분해가 다 이루어졌음을 알 수 있다.

Fig. 7은 자외선 광원을 사용하여 상용 TiO_2 분말과 전구체 TBOT 0.167 M이 첨가된 TiO_2 -촉광체 분말에 대한 광분해 특성을 측정된 데이터를 비교한 그래프이다. P-25는 자외선 광이 조사된 후 초기 2.5시간까지 빠른 속도로 반

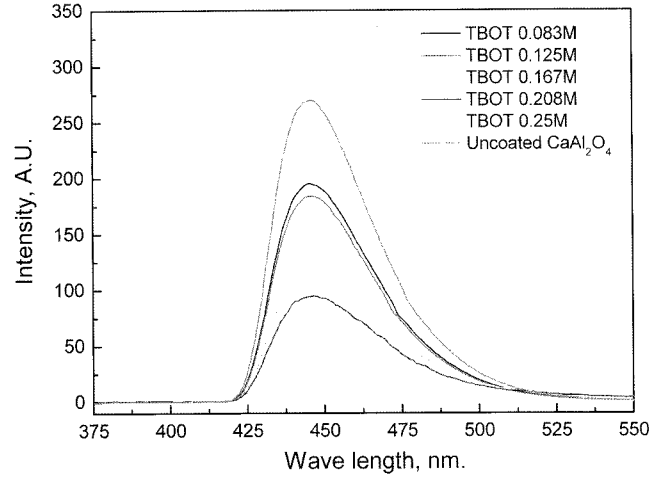


Fig. 8. Emission spectra of the TiO_2 -coated CaAl_2O_4 with various concentrations of TBOT in Ti-sol.

응을 하며, 5.5시간 전에 거의 모든 분해가 이루어졌다. 이에 반해 전구체 TBOT가 0.167 M 첨가된 TiO_2 -촉광체 분말의 경우, 초기 2시간까지는 광분해 속도가 P-25보다 느리고, 2.5시간 이후부터는 비슷한 광분해 속도로 진행되었다. 이는 촉광체 표면에 코팅된 TiO_2 의 양이 P-25 TiO_2 분말보다 상대적으로 적기 때문에 광반응에 관계된 전체 비표면적이 작기 때문에 일어나는 차이라고 생각된다.

Fig. 8은 전구체 TBOT의 양을 달리하여 제조된 시료들의 발광 스펙트럼이다. TiO_2 가 코팅되어진 시료는 순수한 촉광체 분말에 비하여 낮은 발광 세기를 보이며, TBOT의 양이 증가될수록 코팅되는 TiO_2 의 양이 많아지게 되어 발광강도가 비례하여 감소함을 알 수 있다. 그러나, TiO_2 층이 코팅되더라도 형광체가 일정한 정도의 발광 세기를 유지할 수 있고, 이는 촉광체로부터 발광되는 빛이 표면에 코팅된 TiO_2 를 여기시켜 광분해 반응을 촉진시킨다는 것을 말해준다. 즉, Fig. 9에 나타난 바와 같이 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 촉광체는 외부 광원(여기서는 자외선은 filtering되고 가시광선만 허용됨)에 의해서 여기가 일어나고 다시 390~540 nm의 넓은 파장대의 빛을 발광하게 되며, 이 발광된 빛이 다시 코팅된 TiO_2 를 활성화하게 되면 electron-hole pair(EHP)가 생성되어 MB 용액을 분해하게 되는 광반응이 일어난다. Fig. 6에서 설명되었듯이 전구체 TBOT의 양이 0.167 M 이상이 되면 오히려 광분해율이 떨어지게 되며, 그 이유는 TiO_2 를 코팅 층이 증가되면 형광체로부터 발광되는 빛의 세기가 감소하기 때문인 것으로 해석될 수 있다. 따라서 코팅 층 TiO_2 의 양과 촉광체로부터 발광되는 빛의 세기가 서로 보완관계를 유지할 수 있는 적정 TBOT의 양(0.167 M)에서 가장 높은 광분해 특성이 나타날 수 있다.

TiO_2 -촉광체 복합재료가 가시광원 하에서 광반응을 일으키는 또 다른 mechanism으로서 서로 다른 에너지 밴드

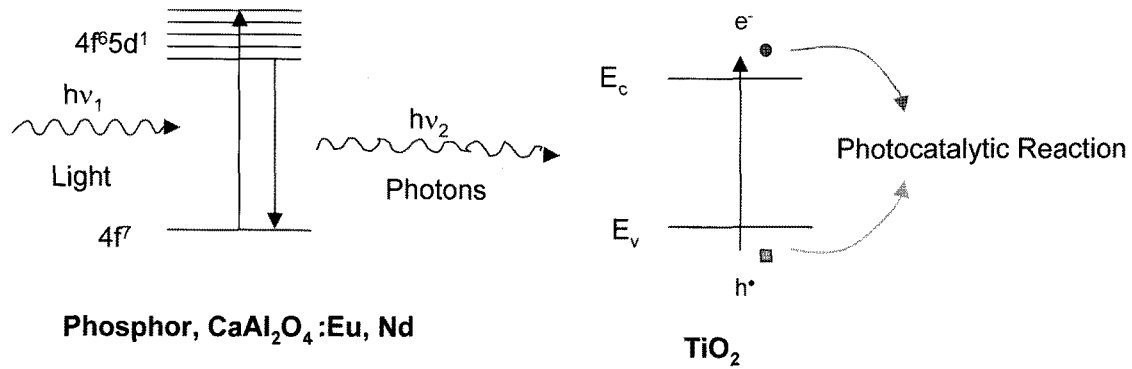


Fig. 9. Enhancement of photocatalytic reaction in the coupling of TiO_2 with phosphors.

갭을 가진 두 가지 산화물 사이의 이종접합(heterojunction)에 따른 흡수파장대의 확대현상을 들 수 있다. Bessekhouad *et al.*⁶⁾은 이종접합 CdS/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ 이 가시광원 파장대에서도 광분해 반응이 잘 일어난다는 사실을 고찰하였다. 또한, Otsuka-Yao-Matsuo *et al.*¹¹⁾은 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_{3+\delta}-\text{TiO}_2$ 복합분말에 의해 MB 용액이 가시광선에서 광분해되는 현상을 관찰하였으며, 그 원인을 이종접합 계면에서 일어나는 에너지밴드 bending 현상으로 설명하였다. 즉, TiO_2 의 에너지밴드가 up-hill bending 되면서 가시광선 ($\lambda > 420 \text{ nm}$)에 의해 활성화가 가능하다고 하였다. 이와 마찬가지로 본 연구에서 다룬 $(\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+})-\text{TiO}_2$ 복합분말의 경우, 열처리 과정에서 $(\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+})$ 와 TiO_2 와 접합계면에서 계면화합물(CaTiO_3 , perovskite structure)이 생성될 수 있다. 그리고, 이 계면화합물이 TiO_2 결정과 이종접합 에너지밴드 구조를 형성하게 되면서 TiO_2 의 에너지밴드 구조가 변형되어 가시광원에 의해서도 TiO_2 의 활성화가 일어날 수 있고 광분해 반응이 가능하게 된다.

4. 결 론

전구체로서 TBOT를 이용하여 Ti-sol을 제조하고 촉광체 $(\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+})$ 분말에 TiO_2 를 코팅시켜 새로운 광촉매, TiO_2 -촉광체 복합재료를 제조하였다. X-선 회절 분석에 의해 열처리온도가 350°C 이상이 되면 광촉매 특성을 지닌 anatase- TiO_2 상이 생성되고 TEM/EDS 분석에 의하여 형광체 분말 표면을 따라 TiO_2 층이 불규칙하게 코팅되었음을 고찰하였다.

MB 수용액을 이용하여 자외선 광원 하에서 광분해 반응을 고찰한 결과, sol-gel 방법으로 제조된 TiO_2 -촉광체 복합재료가 상용 P-25 TiO_2 에 비하여 광분해율이 다소 낮았으나, 이는 반응에 관계되는 TiO_2 의 양이 상대적으로 적기 때문에 일어나는 차이로서 판단된다. 그러나, 가시광원 하에서는 상용 P-25 TiO_2 는 거의 광분해 반응이 일어나지 않았지만, TiO_2 -형광체 분말은 조사시간에 따라 지속적으로 광분해 반응이 잘 일어났다. 특히, 전구체 TBOT

의 양이 0.167 M 일 때 적당한 두께의 TiO_2 층이 형성되고 적당한 세기의 발광 강도가 유지되기 때문에 가장 높은 광분해 반응이 나타났다.

TiO_2 -형광체 복합재료가 가시광원 하에서도 광반응이 잘 일어나는 원인은 에너지 밴드갭이 서로 다른 TiO_2 와 형광체의 이종접합에 의해서 광흡수 파장이 가시광원대로 확장되고, 또한 형광체로부터 발광되는 빛에 의해 TiO_2 가 여기되어 광촉매 반응을 촉진시키기 때문인 것으로 결론된다.

Acknowledgment

본 연구는 한국에너지자원기술기획평가원의 2006년도 에너지기술 학술진흥사업 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Anpo and M. Takeuchi, "The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photocatalysts Operating under Visible Light Irradiation," *J. Catalysis*, **216** 505-16 (2003).
2. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44** 1148-50 (1971).
3. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, **238** 37-8 (1972).
4. M. D. Driessen and V. H. Grassian, "Photooxidation of Trichloroethylene on Pt/TiO_2 ," *J. Phys. Chem. B*, **102** 1418-23 (1998).
5. U. Backman, A. Auvinen, and J. K. Jokiniemi, "Deposition of Nanostructured Titania Films by Particle-Assisted MOCVD," *Surface & Coating Tech.*, **192** 81-7 (2005).
6. Y. Bessekhouad, D. Robert, and J. V. Weber, " $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ and CdS/TiO_2 Heterojunctions as an Available Configuration for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant," *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **163** 569-80 (2004).
7. V. Keller and F. Garin, "Photocatalytic Behavior of a New

- Composite Ternary System,” *Catalysis Communications*, **4** 377-83 (2003).
8. H. Yamamoto and T. Matsuzawa, “Mechanism of Long Phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$,” *J. Luminescence*, **72-74** 287-89 (1997).
9. D. Ravichandran, S. T. Johnson, S. Erdei, R. Roy, and W. B. White, “Crystal Chemistry and Luminescence of the Eu^{2+} -activated Alkaline Earth Aluminate Phosphors,” *Display*, **19** 197-203 (1999).
10. J.-W. Park and J.-S. Kim, “Synthesis and Photoluminescence of the $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Long Phosphorescence Phosphor,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [6] 333-37 (2006).
11. S. Otsuka-Yao-Matsuo and M. Ueda, “Visible Light-induced Photobleaching of Methylene Blue Aqueous Solution Using $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_{3+\delta}\text{-TiO}_2$ Composite Powder,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **168** 1-6 (2004).