유성 볼밀법을 이용한 탄소 도핑 가시광 활성 TiO_2 광촉매 제조 및 이의 특성 평가

여인철 · 강인철^{a*}

인천대학교 기계시스템 공학부, ^a(재)송도테크노파크, 나노표면기술실

Preparation of C Doped TiO_2 Photocatalyst Activating to Visible Irradiation and Investigation of Its Photocatalytic Activity

In-Chul Yeo and In-Cheol Kang^a

Department of Mechanical Engineering, Incheon University, Incheon 406-772, Korea

^aDepartment of Nano-Surface Technology, Songdo Technopark, Incheon 406-840, Korea

(Received June 9, 2010; Revised June 24, 2010; Accepted July 2, 2010)

Abstract A carbon doped TiO_2 (C- TiO_2) photocatalyst, which shows good photocatalytic activity to Ultra-violet irradiation and visible irradiation, was successfully prepared by co-grinding of TiO_2 with ethanol or Activated Carbon(C), followed by heat treatment at 200°C in air for 60 min. Ethanol and C were used as a representative agent of liquid and solid for carbon doping. Their influence on improving photocatalytic ability and carbon doping degree was studied with degradation of methyl orange and XPS analysis. The product prepared by co-grinding of TiO_2 with Ethanol had Ti-C and C-O chemical bonds and showed higher photocatalytic activity than the product prepared by co-grinding of TiO_2 with C, where just C-O chemical bond existed. As a result, mechanochemical route is useful to prepare a carbon doped TiO_2 photocatalyst activating to visible irradiation, where the solid-liquid operation is more effective than solid-solid operation to obtain a carbon doped TiO_2 .

Keywords : TiO_2 , Carbon doping, Mechanochemical, Photocatalyst

1. 서 론

TiO_2 는 대기/수질 내 유해물질 분해, 물 분해, 태양광 에너지를 전기 및 화학적 에너지로 변환시키는 매개체로서 오랫동안 관심을 받으며 연구되어 왔으며, 현재도 많은 연구가 진행되고 있다[1-5]. 특히, TiO_2 는 다른 광촉매에 비해 반응성이 우수할 뿐 아니라 내화학적 및 광 안정성이 좋아 광촉매로서 더욱 각광을 받고 있다[1, 6, 7]. 그러나 자외선 광에만 활성을 보이는 TiO_2 는 응용에 많은 제한을 받아 왔다. 자외선은 태양광 중에 약 3-5%를 차지하고 있는 반면 가시광은 48% 정도를 차지하고 있다. 때문에 광촉매가 가시광에 대해 활성을 갖는다면 태양광을 보다 효과적으로 활용할 수 있게 되며, 또한 일상생활

에서 사용하는 광원을 활용할 수 있어 광촉매의 활용 범위가 더욱 확장될 것으로 기대된다. 가시광 활성 광촉매를 만들기 위해 소재의 복합화[8], 표면처리[9], 분말 미세화[10] 등 다양한 방법으로 접근해 왔으며, 특히 비금속 원소나 전이금속 원소를 도핑함으로써 활성도를 높이는 연구가 많이 진행되어 왔다[11-16]. 질소, 탄소, 황과 같은 비금속 원소를 도핑하면 TiO_2 내 있는 O2p 궤도가 C2p/N2p/S3p 궤도와 겹침으로 인해 밴드갭을 줄일 수가 있게 되는데, 이로써 가시광에 의해서도 전자와 홀이 여기되 광촉매의 활성이 가능하게 된다.

본 논문에서는 TiO_2 에 탄소 원소를 도핑하기 위해 mechanochemical(MC) 방법을 도입하였다. MC 방법은 유성볼밀을 통해 화합물에 기계적 에너지를 줌으

*Corresponding Author : [Tel : +82-32-260-0831; E-mail : kic22@step.or.kr]

로써 둘 또는 셋의 화합물 간 화학적 반응을 유도하며, 낮은 온도에서 쉽게 화학 반응이 진행될 수 있도록 전처리하는 공정이다[17]. 저자는 TiO_2 에 탄소 원소를 도핑함으로써 가시광 영역에서 활성을 갖는 광촉매를 제조하기 위해 탄소원소를 갖는 두 가지 화합물을 첨가물로 선정하였다. 하나는 액체인 에탄올과 다른 하나는 고체인 활성탄이다. 두 원료를 각각 TiO_2 와 볼밀 처리함으로써 발생하는 상변화, 미세조직, 비표면적, 광촉매 특성 변화, 탄소 원소의 도핑 여부, 화학 결합의 변화를 비교 분석함으로써 이들이 광촉매 특성 향상에 있어 어떠한 영향을 미치며, 또한 최적의 공정 확립 방안에 대해 평가하고자 한다.

2. 실험방법

그림 1은 실험 공정을 나타낸 그림이다. 볼밀 공정을 위해 유성볼밀(HAJI ENG, Korea)를 사용하였으며, 볼밀을 위해서 내부 부피가 45 cm^3 인 부분안정화 지르코니아 포트(PSZ)와 직경이 15 mm인 지르코니아 볼 7개를 사용하였다. 출발 원료로는 anatase- TiO_2 (a- TiO_2 ; purity-min 98.5%, Wako Pure Chem. Inc., Japan)를 사용하였으며, 탄소 원소를 함유한 화

합물로 각각 에탄올과 활성탄을 사용하였다. 탄소 도핑을 위한 반응을 위해 지르코니아 포트에 지르코니아 볼 7개를 시료(총 4 g)와 함께 넣고 700 rpm의 속도로 15분에서 240분까지 볼밀 하였다. 볼밀한 후 분말을 회수 해 대기 중에서 200°C 로 60분 동안 하소 공정을 실시하여 시료 표면에 잔류하는 불순물을 제거하였다. 온도가 400°C 정도로 높아지면 도핑된 탄소 원소의 산화에 영향을 주기 때문에 200°C 에서 실시하였다[18].

볼밀 시간 및 탄소 화합물의 첨가량에 따른 상변화를 이해하기 위해 Cu-K α 방사를 이용한 XRD (RAD-B, Rigaku Co. Ltd., Japan)을 이용해 상분석을 실시하였으며, 볼밀 시간 및 조건에 따른 비표면적(SSA)을 분석하기 위해 질소 흡탈착량 측정법(ASAP-2010, Micromeritics, Shimadzu Co. Ltd., Japan)을 이용하였다. 탄소의 도핑 여부를 판단하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)(PHI5600 ESCA system, Ulvac-phi. Inc., Japan)을 사용해 탄소의 화학 결합 에너지를 분석하였다.

광촉매 특성 평가를 위해서는 가시광 조건과 자외선 조건에서 각 시료의 메틸오렌지 분해율을 평가하였다[19]. 볼밀 시간, 탄소 화합물의 첨가량 및 탄소

Fig. 1. Experimental flowing chart for preparation of C doped TiO_2 by mechanochemical process.

화합물의 종류별로 각각 준비한 시료 0.2 g을 반응 용기에 각각 넣고, 5 ppm의 메틸오렌지 100 ml씩을 반응용기에 담은 후 가시광선과 자외선 광원에 대해 노출시켜 0분에서 420분까지 메틸오렌지의 농도 변화를 측정하였다. 측정 시간별로 채취한 시료에 대해 UV-Visible Spectrophotometer (DU-800, Beckmn Coulter, USA)를 이용해 메틸오렌지의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 anatase- TiO_2 (a)와 탄소가 도핑된(C- TiO_2)(b)의 밴드갭 구조를 도식화한 그림이다. 탄소가 도핑되지 않은 anatase- TiO_2 원료는 3.2 eV의 밴드갭을 가지며 이는 자외선에 의해서만 전자와 홀이 여

기된다. 여기된 전자(excited electron)는 전도대(conduction band) 영역으로 이동한 후 일부는 홀과 재결합을 하고 나머지는 분말의 표면으로 이동해 환원 반응을 일으킨다. 반면 여기된 홀(hole)은 가전대(valence band)에 남아 일부는 전자와 재결합을 하고 일부는 표면으로 이동해 산화 반응을 유도한다. 탄소가 도핑된 TiO_2 의 경우는 C2p 에너지 준위가 형성됨으로 인해 O2p 궤도와 겹쳐 밴드갭이 감소한다. 이로써 보다 적은 광에너지인 가시광에 의해서도 전자와 홀이 쉽게 여기된다. 이와 같이 탄소가 도핑된 TiO_2 는 가시광에 대해서도 전자와 홀을 여기시킬 수 있어 가시광을 보다 효율적으로 이용할 수 있게 하며 광촉매의 응용 범위를 다양화하는데 기여한다.

그림 3은 TiO_2 +에탄올(A)과 TiO_2 +C(B)을 시간에 따라 유성볼밀 처리를 한 후 상변화를 XRD로 분석

Fig. 2. Schematic diagrams for band-gap structure of raw- TiO_2 (a) and C doped TiO_2 (b).

Fig. 3. Phase constitution with period of grinding time for TiO_2 +ethanol (A) and TiO_2 +C (B).

한 결과이다. 그림 3에서 A, R, S는 각각 anatase, rutile 및 srilankite형 TiO_2 를 나타내며, Z는 ball과 pot의 마모로 인해 생긴 ZrO_2 를 나타낸다. 그림 3(A)에서 (a)는 볼밀 전의 초기 분말로서 anatase임을 나타낸다. 볼밀 시간이 15분이 경과하면서 고압에서 형성되는 srilankite (high pressure phase) 준안정상이 형성되었으며, 볼밀 시간이 길어질수록 안정상인 Rutile 상으로 변해갔으며, 240분간 볼밀이 진행되었을 때 대부분의 anatase와 srilankite 상은 rutile 상으로 변했다. 이는 기계적 에너지가 상변화를 위한 활성화 에너지로 작용했음을 보여주며, 볼밀 공정은 준안정상을 안정상으로 유도함을 알 수 있다 [19]. $\text{TiO}_2 + \text{C(B)}$ 의 경우도 마찬가지로 볼밀 공정 시간이 길어질수록 rutile 상으로 변했으며, (A)와는 다르게 ZrO_2 가 검출되지 않았다. 이는 고상+고상 간 볼밀 보다는 고상+액상 볼밀의 경우 ball과 pot의 부딪힘이 커 마모가 더 많이 발생했기 때문으로 사료된다. 참고문헌 12의 경우, TiO_2 를 NH_3 분위기에서 볼밀 하였을 경우에도 ZrO_2 가 검출되지 않았다. 이 역시 고체의 볼밀링 시 ZrO_2 ball 사이에 분말이 존재하면서 ball 사이의 충격을 완충함으로써 ZrO_2 ball 또는 ZrO_2 pot 간의 직접적인 부딪힘을 줄였기 때문으로 판단된다. 그러나 액체가 소량 또는 다량 첨가될 경우 분말의 유동성이 향상돼 ball 간의 충돌 시 분말이 이동함으로써 ZrO_2 ball 간의 충돌에 의한 충격이 커져 상대적으로 큰 마모가 발생한 것으로 사료된다.

그림 4는 TiO_2 와 에탄올(5 wt%)를 혼합 볼밀한 시

Fig. 4. Specific surface of TiO_2 +ethanol(5 wt%) ground by 700 rpm with change of period of grinding time.

료에 대해 볼밀 시간에 따른 비표면적 변화를 나타낸 결과이다. 볼밀 전에는 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 값을 보였는데 볼밀 시간이 길어지면서 비표면적 값도 증가해 120분 볼밀을 했을 경우에는 약 $53 \text{ m}^2/\text{g}$ 까지 증가했다. 이는 볼밀로 인한 분말의 미세화에 의한 결과로 보기 보다는 볼밀 공정으로 인한 탄소 도핑에 의한 결과로 볼 수 있다. 참고문헌 18에서 보고한 바에 의하면 [18], TiO_2 만 120분간 밀링한 시료와 TiO_2 를 에탄올과 함께 120분간 밀링한 시료의 비표면적과 결정립 사이즈를 비교한 결과, 두 시료는 비슷한 결정립 크기를 보였지만 에탄올과 함께 볼밀링한 TiO_2 의 비표면적 값은 TiO_2 만 볼밀링한 시료에 비해 무려 5배나 더 큰 값을 보인다. 이는 에탄올의 첨가로 인한 결과인데, 이는 i) 에탄올 첨가로 인한 탄소 도핑에 의한 결과와, ii) 에탄올 첨가로 인해 볼밀링 동안 분말들 간의 응집을 저지시킨 결과로 판단된다. 일반적으로 오랜 볼밀 공정은 분말들 간의 응집현상을 일으켜 비표면적을 감소시킨다. 그러나 본 결과에서는 볼밀 시간이 240분까지 길어졌음에도 불구하고 도핑에 의해 증가된 비표면적이 감소하지 않고 유지되고 있는데 이는 첨가된 에탄올이 분말의 표면에 잔류하면서 분말들 간의 응집을 막아주는 역할을 했기 때문으로 사료된다 [18].

그림 5는 TiO_2 와 에탄올을 700 rpm으로 120분 동안 볼밀 한 시료의 비표면적 변화를 에탄올의 첨가량에 따라 나타낸다. 이는 그림 4 결과에 대해 잘 보충 설명해 주고 있다. (a)의 경우는 에탄올을 첨가하지 않고 TiO_2 만 120분 동안 볼밀한 경우이다. 이

Fig. 5. Specific surface area of TiO_2 +ethanol ground by 700 rpm for 120 min with change of added ethanol amount.

값은 불밀 하기 전인 초기 분말의 비표면적 값과 거의 같았다. 이는 비표면적의 증가는 불밀에 의한 분말의 미세화 보다는 탄소 도핑으로 인한 표면 개질에 의해 비표면적이 증가하는 것임을 잘 설명해 준다. 첨가되는 에탄올의 양이 증가하면서 비표면적의

값이 증가하는 양상을 잘 보여준다. 9 wt%의 에탄올을 첨가했을 경우 약 $59 \text{ m}^2/\text{g}$ 까지 비표면적이 증가했으나 10 wt% 이상의 에탄올을 첨가한 경우에는 과다 첨가로 인해 불밀이 진행되기 어려울 정도로 분말들간의 응집 현상이 일어났다.

Fig. 6. SEM images of raw- TiO_2 (a) and samples(b-d) ground by 700 rpm for 120 min with change of added ethanol amount.

Fig. 7. Photocatalytic activity of TiO_2 +ethanol(5 wt%) ground by 700 rpm with change of grinding period of time to visible (A) and UV (B) irradiation; Horizontal axial (the period of irradiation), Vertical axial (a residual amount of methylene blue); (a) ethanol(5 wt%)-15 min grinding, (b) ethanol(5 wt%)-30 min grinding, (c) ethanol(5 wt%)-60 min grinding, (d) ethanol(5 wt%)-120 min grinding and (e) as received TiO_2 .

그림 6은 에탄올의 첨가량에 따른 분말의 SEM 이미지이다. (a)는 초기 분말로써 약 30 μm 의 응집 분말 형태를 보이고 있다. (b)-(d)는 각각 0 wt%, 3 wt%, 5 wt%를 첨가해 700 rpm으로 120분 간 볼밀을 실시한 후의 SEM 이미지이다. (b)-(d)의 분말 사이즈는 큰 차이를 보이지 않고 있다. 대신 에탄올을 첨가한 (c)와 (d)는 (b)에 비해 응집 현상이 덜 일어났음을 시각적으로 알 수 있다. 하지만 분말의 응집성 여부에 따라 비표면적이 10 m^2/g 과 53 m^2/g 으로 큰 차이를 보이기도는 탄소의 도핑 여부로 인한 결과라 사료된다. 참고문헌 23에서 보면 탄소가 도핑된 TiO_2 는 그렇지 않은 TiO_2 에 비해 비표면적이 증가했다고 보고하고 있는데, 이는 탄소가 도핑됨으로 인해 그 자리가 활성을 갖게 되면서 흡착력이 향상되었기 때문이라고 보고한다[23].

그림 7은 TiO_2 +에탄올(5 wt%)을 700 rpm으로 여러 시간 볼밀링한 후 가시광선과 자외선 광원에의 노출시간에(X축) 따른 메틸오렌지의 잔류량(광촉매 특성, Y축) 변화를 측정한 결과이다. (A)는 가시광 영역에 대한 메틸오렌지의 잔류량 변화이고 (B)는 자외선 영역에 대한 결과이다. (a)-(d)는 각각 15분, 30분, 60분, 120분 볼밀한 시료에 대한 결과를 나타내며, (e)는 초기 원료인 anatase- TiO_2 에 대한 결과이다. 가시광 영역에서의 광촉매 특성은 볼밀 시간이 증가할수록 향상되었음을 알 수 있다. 특히, 60분, 120분 볼밀한 경우는 15분, 30분 간 볼밀한 경우보다 현저

히 향상된 광촉매 분해능을 보여준다. 반면 anatase- TiO_2 (e)는 분해능을 거의 보이지 않고 있다. 자외선 영역에서의 분해능 결과(B)는 가시광 영역(A)에서의 분해능 보다 우수함을 알 수 있으며, 볼밀 시간이 길수록 분해능이 우수함을 알 수 있다. 이는 볼밀 시간이 길어질수록 탄소 도핑의 효과가 향상되었기 때문으로 사료된다.

그림 8은 TiO_2 +에탄올을 700 rpm으로 120분간 볼밀하는 조건에서, 에탄올의 첨가량(5 wt% (a), 7 wt% (b), 9 wt% (c))에 따른 메틸오렌지의 잔류량(광촉매 분해능; Y축)을 광원에 노출시킨 시간(X축)에 따라 나타낸 결과이다. 가시광과 자외선의 모든 영역에서 에탄올을 5 wt% (a) 첨가 하였을 때 광촉매 특성이 가장 좋았으며, 7 wt% (b)와 9 wt% (c)의 경우에는 보다 낮은 분해능을 보였다. 이는 7 wt% (b)와 9 wt% (c)가 5 wt% (a)에 비해 비표면적 값이 더 컸던 결과(그림 5)와 불일치하는 듯하다. 첨가된 에탄올의 양이 증가할수록 탄소 도핑에 의한 표면 개질로 비표면적은 증가한다. 그러나 너무 많은 양의 탄소 도핑은 오히려 밴드갭 값의 감소로 인해 여기되었던 전자와 홀의 재결합 속도를 가속시켜 오히려 광촉매 특성을 낮추게 되는 원인이 된다[20, 21]. 따라서 위 결과를 요약하면 에탄올을 5 wt% 첨가했을 경우 최고의 광촉매 특성 향상을 위한 최적의 밴드갭 좁힘을 가능케 하는 최적의 에탄올 첨가량이라 볼 수 있다.

Fig. 8. Photocatalytic activity of TiO_2 +ethanol ground by 700 rpm with change of added ethanol amount to visible (A) and UV (B) irradiation; Horizontal axial (the period of irradiation), Vertical axial (a residual amount of methylorange); (a) ethanol(5 wt%)-120 min grinding, (b) ethanol(7 wt%)-120 min grinding, (c) ethanol(9 wt%)-120 min grinding and (d) as received TiO_2 .

Fig. 9. Photocatalytic activity of TiO_2 +C ground by 700 rpm with change of grinding period of time and added C amount to visible(A) and UV(B) irradiation; Horizontal axial (the period of irradiation), Vertical axial (a residual amount of methylorange); (a) C(5 wt%)-15 min grinding, (b) C(5 wt%)-30 min grinding, (c) C(5 wt%)-60 min grinding, (d) C(5 wt%)-120 min grinding, (e) C(1 wt%)-120 min grinding, (f) C(3 wt%)-120 min grinding and (g) As received Carbon.

그림 9는 TiO_2 +C를 볼밀 시간 및 첨가된 탄소량에 따라 가시광 (A)과 자외선 (B) 광원에 대한 노출 시간에 따라(X축) 광촉매 특성(Y축: 메틸오렌지 잔류량)을 평가한 결과이다. (a)-(d)는 탄소 5 wt%를 첨가 후 700 rpm으로 15분, 30분, 60분, 120분 간 볼밀한 시료에 대한 결과이고, (e)와 (f)는 1 wt%, 3 wt%의 탄소를 첨가한 상태에서 700 rpm으로 120분 간 볼밀한 시료에 대한 결과이다. 결과 (g)는 탄소 도핑을 위해 첨가제로 사용한 탄소 분말에 대한 결과이다. 볼밀 시간이 길어질수록 메틸오렌지의 잔류량이 증가하는 경향을 보이고 있다. 한편, 초기 원료인 탄소에 대해서는 30분 이내에 대부분의 메틸오렌지가 제거되었다. 이는 초기원료인 탄소는 그 자체만으로도 메틸오렌지를 잘 흡착함을 알 수 있고, 이로써 탄소의 첨가량과 메틸오렌지의 잔류량이 반비례를 보였다. 이는 (A)에서 시료 (d), (e), (f)를 비교한 결과에서 잘 설명해 주고 있다. 그리고 볼밀 시간이 길어질수록 메틸오렌지의 잔류량이 증가하는 것은 볼밀로 인한 탄소의 미세화로 인해 메틸오렌지를 흡착할 수 있는 탄소의 다공성 구조가 파괴되었기 때문으로 사료된다. 이런 현상은 가시광 영역에서 뿐 아니라 자외선 영역에서도 보이고 있다. 그러나 그림 9의 결과에서 TiO_2 내에 탄소의 도핑으로 인한 광촉매 개선 효과에 대해 확실하게 설명해 줄 수 없고, 그림 10에서 자세히 설명해 준다.

그림 10은 C1s에 대한 시료 표면의 화학결합에

Fig. 10. Chemical binding energy of C1s; (a) TiO_2 +ethanol(5 wt%), (b) TiO_2 +C(5 wt%) and (c) as received TiO_2 .

너지를 나타낸 결과이다. 시료 (a)와 (b)는 각각 TiO_2 +에탄올(5 wt%)와 TiO_2 +C(5 wt%)를 700 rpm으로 120분 간 볼밀 후 200°C 에서 60분 간 열처리한 것이다. 출발원료인 anatase- TiO_2 (c)는 284.5 eV 부근에 C-C 결합 에너지를 보이고 있는데 이는 대기 중의 탄소 원소가 표면에 임의로 흡착된 것이다[22].

TiO₂+탄소를 700 rpm으로 120분 간 볼밀한 시료 (b)에서는 C-C와 더불어 286.5 eV에 새로운 결합에너지를 형성됨을 볼 수 있다. 이는 C-O 화학결합 에너지로서 TiO₂ 내 Ti 자리에 탄소가 대체됨으로 인해 생긴 결합이다[23]. C-O 결합은 Ti-C 결합보다 안정하며, 광촉매 특성 향상에 있어서도 개선 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다[18]. TiO₂+에탄올을 700 rpm으로 120분 간 볼밀한 시료 (a)에서는 C-C와 C-O는 물론 282 eV에 Ti-C 화학 결합 에너지도 갖고 있다. 이는 TiO₂ 내 O 자리에 C가 대체됨으로써 형성된 화학 결합이다. 이 결합은 고온에서는 불안정해 쉽게 산화된다. 이 Ti-C 결합은 광촉매 특성 향상에 많은 기여를 하는 것으로 알려져 있다[7]. 그림 10의 XPS 결과를 통하여 TiO₂를 에탄올(고체-액체 반응)과 볼밀 할 때 탄소 도핑이 가장 효과적으로 진행되었음을 알 수 있다. 한편, TiO₂를 황성탄(고체-고체 반응)과 볼밀 할 때 탄소 도핑이 가능하긴 했지만 고체-액체 반응에 비해서는 효과적이지 않은 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 가시광 광촉매 특성을 보이는 C-O 결합을 갖고 있는 TiO₂+C 볼밀 된 시편도 어느 정도의 메틸오렌지 분해능을 갖고 있기에 그림 9에서도 탄소 도핑으로 인해 가시광 영역에서의 광촉매 특성이 어느 정도 향상되었을 것으로 판단된다.

4. 결 론

TiO₂에 에탄올 또는 탄소 분말을 넣고 볼밀 함으로써 성공적으로 TiO₂ 내 탄소 원소를 도핑하여 가시광 영역에서의 광촉매 특성을 향상시켰다. TiO₂+에탄올(고체-액체) 반응의 경우 Ti-C, C-O 결합이 형성되었으나 TiO₂+탄소(고체-고체) 반응의 경우에는 C-O 결합만 형성되었다. 광촉매 특성 평가 결과 Ti-C와 C-O 결합을 갖는 TiO₂+에탄올 볼밀된 시료는 가시광 영역과 자외선 영역에 걸쳐 더 우수한 광촉매 특성을 보였다. 또한, 볼밀 시간이 120분, 에탄올의 첨가량이 5 wt% 일 때 가장 우수한 광촉매 특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 인천대학교(구 인천전문대학) 학술 연구

비 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] A. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates Jr.: Chem. Rev., **95** (1995) 735.
- [2] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi and D. W. Bahnemann: Chem. Rev., **95** (1995) 69.
- [3] N. Serpone and E. Pilezzetti (Eds.): Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Wiley/Interscience, New York (1989).
- [4] A. Fujishima and K. Honda: Nature, **238** (1972) 37.
- [5] B. Öregan and M. Grätzel: Nature, **353** (1991) 737.
- [6] K. I. Hadjiivanov and D. K. Klissurski: Chem. Soc. Rev., **25** (1996) 61.
- [7] A. Heller: Acc. Chem. Res., **28** (1995) 503.
- [8] I. C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato and F. Saito: Environ. Sci. Technol., **42** (2008) 3622.
- [9] E. Ukaji, T. Furusawa, M. Sato and N. Suzuki: Appl. Sur. Sci., **254** (2007) 563.
- [10] D. W. Bahnemann, S. N. Kholuiskaya, R. Dillert, A. Kulak and A. Kokorin: Appl. Catal. B; Environ., **36** (2002) 161.
- [11] S. U. M. Khan, M. Al-shahry and W. B. Ingler Jr.: Science, **297** (2002) 2243.
- [12] I. C. Kang, Q. Zhang, J. Kano, S. Yin, T. Sato and F. Saito: J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **189** (2007) 232.
- [13] J. Wang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato and F. Saito: J. Phys. Chem. Solid, **68** (2007) 189.
- [14] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga: Science, **293** (2001) 269.
- [15] L. Lin, W. Lin, J. L. Xie, Y. X. Zhu, B. Y. Zhao and Y. C. Xie: Appl. Catal. B: Environ., **75** (2007) 52.
- [16] X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y. Yang, N. Ma and Y. Liu: Chem. Mater., **17** (2005) 1548.
- [17] M. S. ElEskandarany, K. Aoki, K. Sumiyama and K. Suzuki: Appl. Phys. Lett., **70** (1997) 1697.
- [18] I. C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato and F. Saito: Appl. Catalysis B: Environ., **80** (2008) 81.
- [19] Q. Zhang, J. Kano and F. Saito: Handbook of Power Techn., **12** (2007) 509.
- [20] H. Irie, Y. Watanabe and K. Hashimoto: J. Phys. Chem. B, **107** (2003) 5483.
- [21] M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada and S. Ito: J. Colloid Interface Sci., **224** (2000) 202.
- [22] J. Yang, H. Bai, X. Tan and J. Lian: Appl. Sur. Sci., **253** (2006) 1988.
- [23] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan and Z. Zou: Appl. Catal. C, **69** (2007) 138.