

나노크기의 Fe/Ti 혼합광촉매의 제조 및 가시광선 활용 타당성 조사

윤우석 · 설용건 · 주현규* · 전명석* · 이태규*†

연세대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소 태양에너지변환연구센터
(1999년 12월 22일 접수, 2000년 4월 3일 채택)

Study on the Preparation of Nano-Sized Fe/Ti Photocatalyst and the Feasibility of Visible Light Utilization

Woo Sug Yoon, Yong Gun Shul, Hyunku Joo*, Myung Seok Jeon* and Tai Kyu Lee*†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

*Photocatalysis and Photoelectrochemistry Research Center, Korea Institute of Energy Research
(Received 22 December 1999; accepted 3 April 2000)

요 약

본 실험에서는 광촉매의 빛의 흡수파장을 가시광선 영역으로 이동시키고, 효율을 향상시키기 위하여 Fe^{3+} 를 2.5-99.5 mol%의 농도범위로 TiO_2 에 첨가한 혼합광촉매인 Fe/Ti를 제조하였다. 제조한 Fe/Ti 혼합광촉매의 특성을 UV/VIS, TEM-EDP, XRD, EDAX, 그리고 XPS를 사용하여 관찰하였으며, dichloroacetic acid(DCA)의 광분해 반응속도와 actinometry를 통한 빛의 세기($2.68 \mu\text{E}/\text{sec}$)측정을 통하여 농도별 혼합광촉매의 photonic efficiency를 조사하였다. TEM-EDP와 XRD pattern의 관찰결과, 입자의 지름이 약 4 nm인 anatase TiO_2 임을 확인하였으며, Fe^{3+} 의 첨가량이 증가할수록 Fe/Ti의 빛의 흡수파장 onset이 순수 TiO_2 와 비교하여 red-shift되는 것이 밝혀졌다(10% Fe/Ti의 경우 순수 TiO_2 보다 약 0.5 eV 감소). EDAX결과로부터 제조된 혼합광촉매가 이론적인 Fe의 농도와 근사함을 확인하였으며, XPS로 Fe(III)의 존재를 관찰할 수 있었다. Photonic efficiency는 본 실험조건하에서 10 mol% Fe/Ti의 경우 0.22로 최대이었는데, 이는 다양한 혼합광촉매에서 공통적으로 나타나는 경향으로 dopant의 함유량이 증가할수록 점진적으로 전자트랩 효과에 의하여 광촉매 효율이 상승하다가, 적정농도 이상이 첨가되는 경우에는 오히려 전자/정공 트랩장소간의 거리 감소와 띠에너지 감소로 인하여 전자-정공의 재결합이 촉진되기 때문이다. 또한 가시광선의 DCA 광화학반응에의 활용정도를 cut-off filter를 사용하여 조사하였다. 385 nm cut-off 필터를 사용하였을 경우 순수 TiO_2 는 분해반응을 유발하지 않았으나, 10 mol% Fe/Ti의 경우에는 320 nm cut-off 필터를 사용한 순수 TiO_2 정도의 분해 속도를 보여주었다. 이 결과로부터, 제조된 Fe/Ti 혼합광촉매의 400 nm 부근 흡수가 광활성을 지닌 띠에너지 전이흡수이며, 이를 이용하여 유기물질을 분해할 수 있다는 결론을 얻었다.

Abstract - In this study, iron-doped $\text{TiO}_2(\text{Fe}/\text{Ti})$ mixed oxide nanoparticles were prepared with the Fe^{3+} content varying from 2.5 up to 99.5 mol% to shift the absorption onset into the visible part, and to enhance the efficiency by retarding the e^- - h^+ recombination. While they were characterized by UV/VIS, TEM-EDP, XRD, EDAX, and XPS, photonic efficiency was also investigated with the degradation rate of dichloroacetate (DCA) and light intensity measured by actinometry ($2.68 \mu\text{E}/\text{sec}$). TEM-EDP and XRD showed that particles were in the form of anatase with the diameter of ca. 4 nm. Appreciable red-shift in UV/VIS absorption spectra was observed with the addition of Fe, starting UV/VIS absorption in the case of 10% Fe/Ti at around 0.5 eV less than in nano-sized pure TiO_2 (around 3.42 eV). EDAX verified that the amount of Fe in the prepared mixed oxides was obtained as wished, and XPS revealed that Fe(III) existed in TiO_2 lattice. Measured photonic efficiency turned out to be increased up to 0.22 at 10 mol% Mo, and then decreased as Fe content kept increasing higher than that. This was explained by the changing prevailing phenomena - electron trapping and recombination - as the amount of dopant increased. While photocatalytic decomposition of DCA was not taken place with pure TiO_2 using a 385 nm cut-off filter, DCA degradation rate with 10% Fe/Ti was the same as that with pure TiO_2 with a 320 nm cut-off filter under the same experimental conditions. From this result, it was concluded that the absorption of light around 400 nm was for the bandgap transition and could be used to degrade the contaminated organics.

Key words: Mixed Photocatalyst, Nano-Sized Particle, Photonic Efficiency

†E-mail: tklee@kier.re.kr

1. 서 론

반도체 성질의 광촉매 연구는 1970년대에 물분해 시도로부터 근래에 고급산화 환경정화를 포함한 다양한 활용기술에까지 활발하게 진행되어 오고 있는데, 이와 같은 최근의 활용연구에는 수처리와 기상처리(배가스, 실내공기정화, 악취제거, 살균 등) 등의 환경개선 이외에도 무적(anti-fogging)과 자정(self-cleaning) 등의 작용을 하는 코팅, 그리고 습식태양 전지에의 적용 등을 광범위하게 포함하고 있다. 이러한 목표를 위한 연구 방향은 고효율이며 가시광선도 이용할 수 있는 광촉매의 제조와 이와 병행된 시스템의 개발이라 할 수 있는데, 이러한 접근에의 핵심 기술이 바로 투명코팅이 가능한 초미세입자 혼합광촉매라 할 수 있다.

초미세입자 혼합광촉매는 전자-정공의 재결합 속도를 늦추는 trap site의 첨가, 가시광선의 활용을 도와주는 띠틈에너지(E_g , bandgap energy)의 감소, 그리고 초미세입자에 기인한 전자이동거리 감소에 의한 표면으로의 빠른 이동, 그리고 비표면적의 증가와 구동력 증가, 투명성 확보, 빛의 산란 감소에 의한 빛의 효율적 이용 등 여러 가지의 장점을 갖는 것으로 판단되는데, 실제로 많은 경우에서 첨가물이 doping된 TiO_2 광촉매들이 doping되지 않은 것들보다 장파장의 빛에너지를 사용할 수 있고, 비교적 높은 광촉매 효율을 나타낸다고 보고되고 있으며[1-4], 이에 대한 객관적 증거로 Choi[5-7] 등은 전자의 life time의 측정으로 V(IV) , Ru(III) 등이 doping된 나노크기 광촉매의 경우(약 50 ms)가 doping되지 않은 촉매(200 μs)보다 월등히 증가한다는 것을 보고한 바 있다. 그러나 경우에 따라서는 오히려 흡수파장이 단파장으로 이동되거나 효율이 떨어지는 경향도 나타나는데, 이는 doping된 TiO_2 의 광반응활성이 dopant의 농도, dopant 종류(TiO_2 격자 안에서의 dopant 에너지 준위와 dopant의 d-electron의 형태), dopant의 분포, electron-donor의 농도와 빛의 세기 등 복잡한 변수들의 상호작용에 좌우되기 때문인 것으로 알려져 있다.

광촉매로서 널리 사용되고 있는 TiO_2 는 bulk상태의 경우 띠틈에너지가 약 3.2 eV로 다소 크지만 무독성, 용액에서의 안정성, 광부식 문제해소 등 광촉매로서 활용하기에 비교적 안정적이므로, 이 금속산화물을 근간으로 효율을 증가시키면서, 자연광, 조명광에서도 활용될 수 있게 하는 개질 노력이 수행되고 있다[8-11]. 따라서 본 실험에서는 나노 크기의 Fe 이온(Fe^{3+})을 첨가물로 하는 Fe/Ti 혼합광촉매를 제조하였으며, 제조된 Fe/Ti의 띠틈에너지의 변화를 관찰하기 위하여 UV/VIS 흡수율을 측정하였다. 이와 함께 혼합광촉매의 입자크기, 결정상태, 치환상태 등의 특성을 분석하였으며, 광촉매적 활성을 파악하기 위해서는 dichloroacetic acid(DCA) 분해율을 통한 photonic efficiency를 측정하였다. 장파장으로 이동된 흡수파장의 분해활성을 알아보기 위하여 적정 cut-off 필터를 사용하여 활성을 비교분석하였다.

2. 실험장치 및 제조/분석방법

2-1. Fe/Ti 혼합광촉매 제조

Milli-Q plus system을 이용하여 제조한 초순수(저항>18 M Ωcm) 600 ml를 1°C 이하로 냉각시킨 후 격렬하게 교반시키면서 FeCl_3 (Aldrich, Co)를 0.99.5 mol%의 비율로 각각 섞어준 후, 이 용액에 -20°C 이하에서 보관된 TiCl_4 (Junsei, Co)를 천천히 한 방울씩 첨가시켜서 콜로이드 상태의 원액을 제조하였다. 이 과정에 사용한 모든 시약들은 전처리 없이 그대로 사용하였다. 최종 콜로이드 상태의 입자들의 급격한 성장을 가급적 억제하고 안정화시키기 위하여 ionic strength를 감소시켰는데, 이를 위하여 원액 내에 존재하는 Cl^- 을 Spectra/Por Membrane(MWCO: 6-8000)을 사용하여 원액의 pH가 약 2.5-3.5 정도가 될 때까지 상온에서 dialyzing시켰다. Dialyzing을 종료한 후의 원액을 건조시키기 위하여 rotary evaporator(BUCHI Rotavapor R-114)와 aspirator(EYELA, Tokyo Rikakikai Co. Ltd)를 사용하였으며, cold trap으로는 액체질소를 사용하

였다. 냉각수의 온도는 약 15-20°C, 그리고 water bath의 온도는 상온으로 유지하면서 rotary evaporator 내의 압력을 약 25-30 mb 정도로 조절하며 건조시키다가 최종적으로는 압력을 약 1 mb가 되도록 진공을 만들어 주어 각각 0.99.5 mol%의 나노크기 Fe/Ti 혼합광촉매 분말을 제조하였다[9].

2-2. Fe/Ti 혼합광촉매의 분석

Fe가 첨가된 TiO_2 즉, Fe/Ti 혼합광촉매의 흡수 onset이 장파장 영역으로 red-shift 되는지의 여부를 관찰하기 위하여 제조분말의 빛의 흡수율을 UV/VIS spectrometer(Perkin-Elmer, Ramda II)를 사용하여 200-800 nm의 파장범위에서 측정하였다. 그리고 E_g 의 변화를 확인하기 위하여 이 데이터는 각 파장별 absorption coefficient α 로 계산한 후 $\ln(\alpha)$ 와 photon energy(E_λ)로 재구성하였다[12]. Absorption coefficient α 는 다음의 식 (1)과 변수값을 활용하여 계산하였다.

$$\alpha = \frac{2.303 \times \rho \times 1000}{c \times d} \times A(\lambda) \quad (1)$$

여기서 $A(\lambda)$ 는 각 파장에서 측정된 흡수율, 시료밀도 $\rho=3.9 \text{ g/cm}^3$, colloid 농도 $c=0.5 \text{ g/L}$, 그리고 optical path length $d=1 \text{ cm}$ 를 사용하였다.

제조된 Fe/Ti의 입자크기는 TEM(Philips EM430, 200 kV, $L=600$, $\lambda=0.025 \text{ \AA}$)을 작동하여 관찰하였으며, 결정구조는 electron diffraction(EDP)과 X-ray diffraction(XRD) pattern으로서 확인하였다. 또한 제조한 혼합광촉매에서 Fe의 분산 정도와 Fe/Ti의 열처리 전과 후의 상태를 관찰하기 위하여 energy dispersive x-ray spectrometer(EDAX, Philips PV99)를 사용하였다. 치환된 Fe의 존재 상태 확인은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Fisons, ESCALAB220I-XL, Al K α , 10 kV, 15 mA, $2.8 \times 10^{-8} \text{ mbar}$)를 사용하였으며, 얻어진 데이터는 C_{1s} (284.6 eV)를 기준으로 charge effect 및 work function에 의한 shift를 보정하였다.

최종적으로 제조된 촉매의 광화학적 활성도를 파악하기 위하여 photonic efficiency를 측정하였는데, 분해 대상물질로는 1 mM DCA(Aldrich Chemical Co. Inc.)를 선정하였다. 이 용액 50 mL를 취해 65 mL 부피의 quartz 반응기에 Fe/Ti 혼합광촉매 5 g/L와 함께 혼합한 후, 10 ml/min로 산소를 주입하며 10 mm길이의 magnetic bar로 stirring하며 제논램프(500 W)를 활용하여 DCA의 광반응 분해속도를 측정하였다. DCA 분해속도는 614 Impulsemat, 713 pH meter와 665 Dosimat(Metrohm Co.)를 사용한 'pH-stat' 방법으로 측정하였으며, aberchrome 용액을 사용하여 actinometry 방법으로 측정된 결과 광원의 세기는 2.68 $\mu\text{E/sec}$ 이었다. 조사되는 광에너지만에 의한 직접적인 광분해를 방지하기 위하여 320 nm cut-off 필터를 통하여 빛이 조사되었고, red-shift된 Fe/Ti와의 비교를 위해서는 385 nm cut-off 필터를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. UV/VIS 흡수율, TEM-EDP, EDAX, 그리고 XPS 분석

콜로이드의 제조과정에서의 단계별 흡수율 측정치를 관찰하여 보면, dialyzing 시간이 경과함에 따라서 분자궤도모델에 의한 입자성장에 따른 red-shift가 나타나는데[13], 본 실험실에서는 1시간 이후부터 흡수 파장이 일정한 것으로 보아 성장이 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 또한 합성 후 순수 TiO_2 의 경우에서의 흡수파장이 bulk상태의 ca. 385 nm보다 단파장으로 이동한 것으로 보아, 제조된 입자크기가 quantum confinement효과를 나타내는 크기임을 증명하는 또 하나의 단서가 될 수 있으며, 다른 문헌에 나타난 수치인 3.37 eV와도 유사한 결과를 얻었다[14].

Fig. 1은 혼합된 Fe mol% 변화에 따른 콜로이드 용액의 흡수파장 변화를 식 (1)의 $\ln(\alpha)$ 와 photon energy(E_λ)간의 관계식을 나타낸 것이

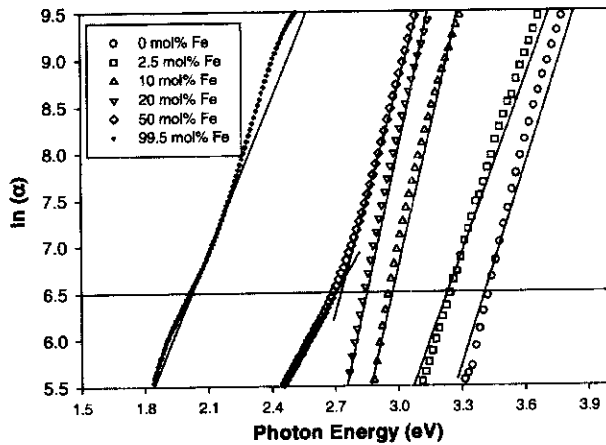
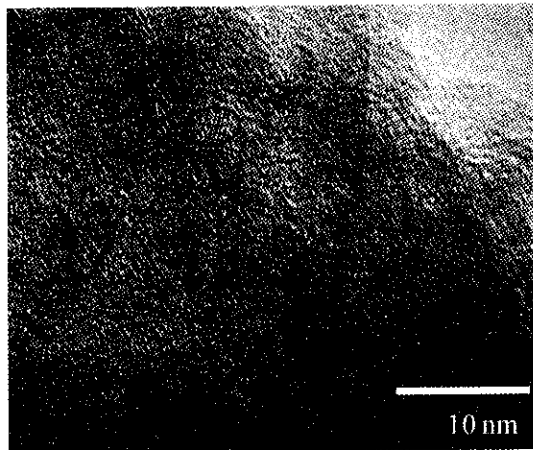
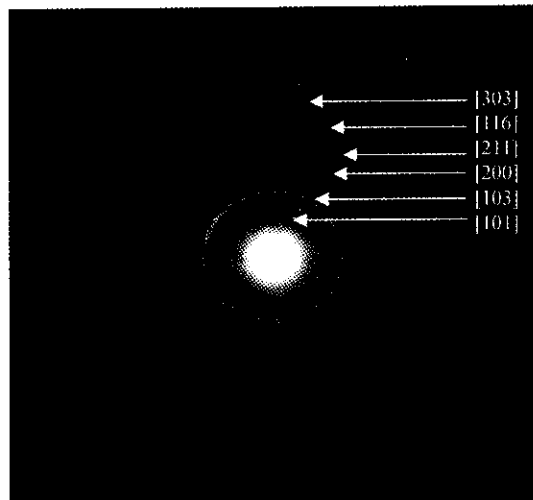


Fig. 1. Plot of $\ln(\alpha)$ vs. photon energy for various Fe/Ti.

다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Fe^{3+} 의 양이 증가하면 흡수파장은 점진적으로 red-shift되고 있는데(순수 TiO_2 : 3.42 eV, 2.5% Fe/Ti: 3.2 eV, 10% Fe/Ti: 2.9 eV), 이는 Fe/Ti 혼합광촉매를 제조할 때 순수 TiO_2 격자 내에 치환된 Fe^{3+} 의 $\text{Fe}^{3+/2+}$ redox potential이 TiO_2 전도띠(conduction band, CB) 아래 존재하여 순수한 TiO_2 의 띠간격에너지보다 낮은 에너지로도



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Electron micrograph of 2.5% Fe/Ti and (b) Electron diffraction pattern of 2.5% Fe/Ti.

전자가 여기(excitation)될 수 있으며, 또한 dopant Fe^{3+} 와 TiO_2 의 CB 사이의 전하이동을 통하여 가시광선의 흡수를 유발하는 전하의 전이(charge transition)도 일어나는 것으로 설명될 수 있다. 이러한 $\text{Fe}^{3+/2+}$ redox 반응으로 여기된 전자가 trap되어 e^-/h^+ 쌍의 재결합 속도를 늦춰 주게 되며 광효율에 영향을 주기도 하는 것이다[12, 15].

Fig. 2는 TEM-EDP 분석결과를 보여주는 사진이다. Fig. 2(a) 사진 상에 표시된 타원 안에 Fe/Ti 입자가 보이며, 이 타원과 사진 상의 크기표시를 비교하면 입자의 지름이 약 3-4 nm 이고 격자 간격이 대략 3.57 Å임을 알 수 있다. Fig. 2(b)의 EDP에서도 다음 식 (2)에서 결정된 d 값에 의해 (101), (103), (200), (211), (116), 그리고 (303) anatase결정구조의 TiO_2 가 확인되었다.

$$\lambda \cdot L = R_f \cdot d \quad (2)$$

EDP에서 Scherrer선이 넓게 퍼져있는 것은 초미세 결정상을 의미하며 TEM과 EDP에서 순수 TiO_2 와 Fe/Ti와의 차이점은 없었다[16, 17]. EDAX 분석으로 실제 Fe의 농도를 확인해 본 결과 이론적으로 계산한 Fe의 농도와 일치함을 확인하였으며, XPS로 치환된 형태가 Fe(III)임을 확인하였다(Fig. 3).

Fig. 4는 10% Fe/Ti의 온도별 열처리 후 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 처리온도가 증가하면서 anatase는 증가하다가 감소하고, rutile은 계속 증가함을 나타내어 고온으로 갈수록 amorphous \rightarrow anatase \rightarrow rutile로 상전이(phase transition)가 일어남을 알 수 있다. 그리고 이와 같은 열처리 후의 photonic efficiency를 측정한 결과 열처리 온도가 증가할수록 효율이 점차적으로 줄어드는 현상이 관찰되었는데(Fig. 5), 이는 활성이 적은 rutile로의 상전이와 SEM분석 결과로 확인된 열처리 후 입자들의 agglomeration이 주된 원인이라 설명할 수 있다.

Fig. 6은 50% Fe/Ti 까지의 농도별 XRD 결과(500 °C 열처리 후)로

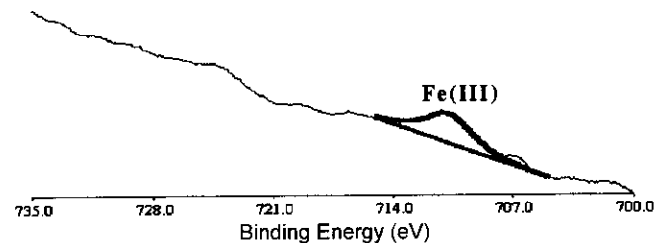


Fig. 3. X-ray photoelectron spectra of Fe 2p level for Fe/Ti.

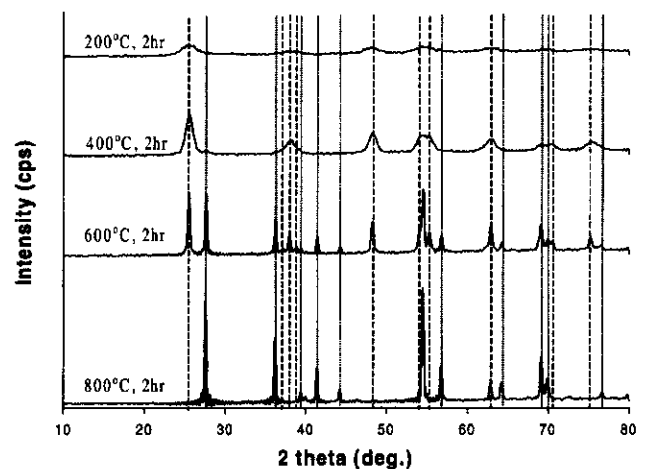


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of 10% Fe/Ti by different treatment temperatures(dotted: anatase TiO_2 , solid: rutile TiO_2)

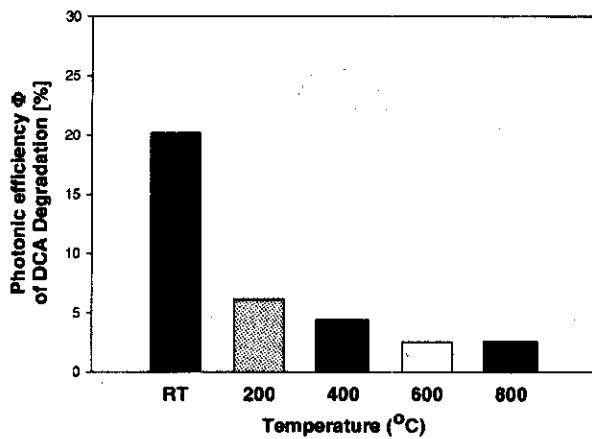
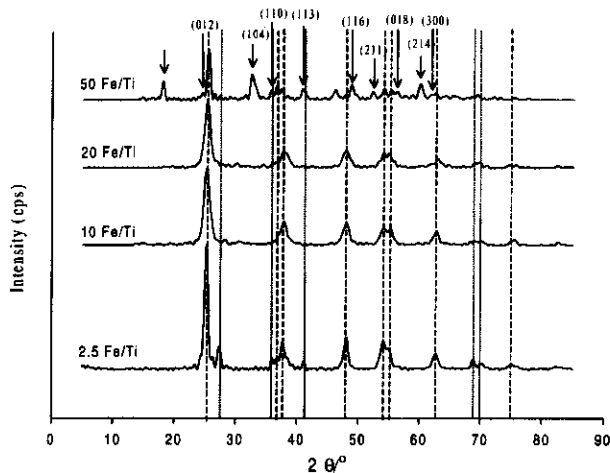


Fig. 5. Photonic efficiencies of thermally treated 10% Fe/Ti.

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of Fe/Ti with various doping amounts (dashed: anatase, dotted: rutile TiO_2 , arrows: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

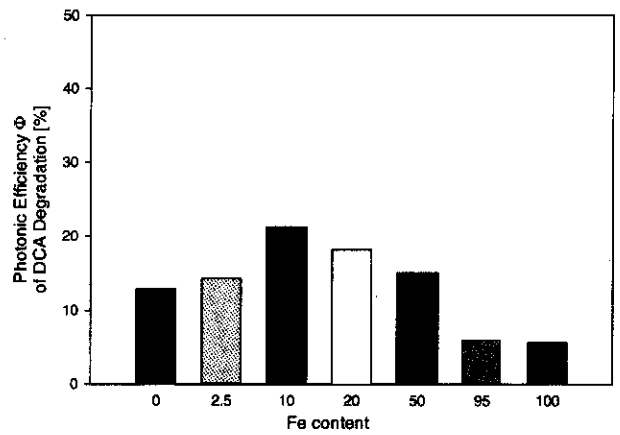
서, ~20% Fe/Ti에서 나타나지 않던 Fe_2O_3 가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 이는 고농도의 dopant 첨가의 경우에 2성분의 solid solution이 형성됨을 나타낸다. 문헌에 의하면 불균일상인 hematite(Fe_2O_3)가 존재할 때에는 전자/정공이 hematite로 전이된 후 collapse되어 광활성이 떨어지는 것으로 알려져 있다[5].

3-2. Photonic Efficiency

Fig. 7은 385 nm cut-off 필터를 사용하여 Fe 첨가에 따라 photonic efficiency를 측정된 결과로 10%에서 최대를 나타내고, 그 이후의 농도 증가에서는 오히려 photonic efficiency가 감소하는 경향을 나타내는데 (속도상수 $k_{10\%}=4.16 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $k_{20\%}=2.82 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $k_{50\%}=2.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$), 이와 같은 감소경향은 다른 dopant첨가에 관한 연구에서도 흔히 관찰되며[7], 이유는 첨가된 dopant의 양의 증가에 따라 trap된 전자-정공 사이의 거리가 감소하고 띠간격이 감소하여, 결과적으로 재결합속도가 증가하는 것으로 설명될 수 있다. 다음과 같은 식 (3)에 의해서도 설명될 수 있다[18].

$$k_{\text{recomb}} \propto \exp(-2R/a_0) \quad (3)$$

여기서 a_0 는 trap된 전자들의 hydrogenic wave function이고 R은 trap된 전자-정공 사이의 거리이다. 이 식에서 알 수 있듯이 dopant농도가 증가함에 따라 입자내에 dopant의 수가 증가하므로 trap site의 평균 거리가 감소하여 재결합속도를 증가시키게 된다. 결론적으로 trap site

Fig. 7. Photonic efficiencies with Fe/Ti mixed oxide colloids at different iron contents(1 mM DCA, O_2 , at pH=3).

의 효율적 이용과 재결합 가능성과의 조화에 의해 최적의 dopant농도는 결정된다 할 것이다. 그러나, 경향은 같으나, 최고 효율을 나타내는 절대적 농도가 문헌에 따라 약간씩 차이가 나는 이유는, 실험방법이 완전히 일치하지 않는 제조과정에서의 차이로 설명할 수 있다.

3-3. 가시광선 활용 타당성 조사

Fe/Ti의 흡수파장이 red-shift하여 400 nm 부근에서 빛을 흡수하므로, 이 영역에서의 광촉매 활성을 알아보기 위하여 Fig. 8(a)에서와 같이

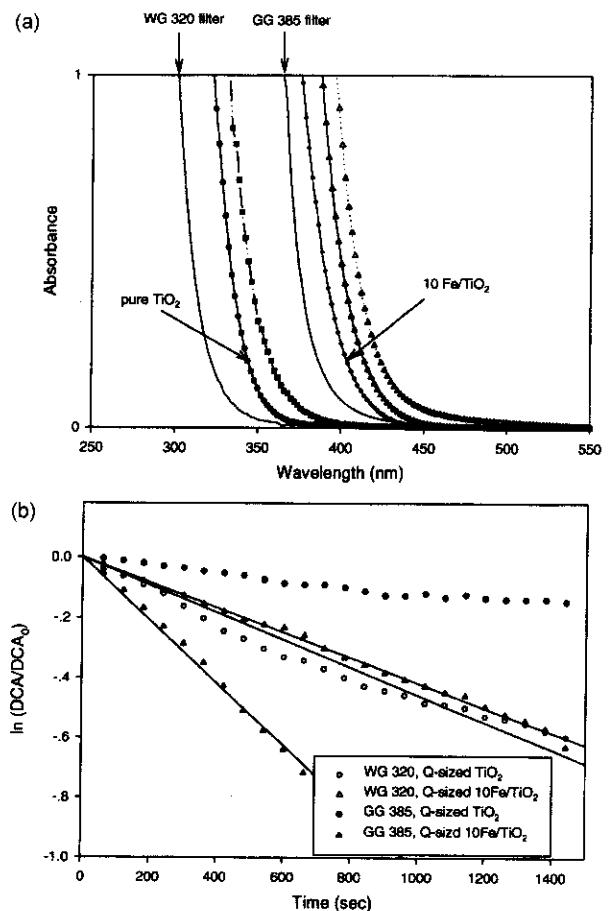


Fig. 8. (a) The relative position of used cut-off filters and (b) The feasibility of 385 nm cut-off filter with 10% Fe/Ti on photocatalytic degradation of DCA.

385 nm 이하의 자외선을 차단하는 필터를 이용하여 Fe^{3+} 의 농도별로 도핑한 TiO_2 광촉매로 DCA분해실험을 행하였다. Fig. 8(b)와 같은 일련의 결과에서와 같이 10 mol% Fe/Ti > 20 mol% Fe/Ti > 50 mol% Fe/Ti > 2.5 mol% Fe/Ti > 순수 TiO_2 순으로 분해반응속도가 나타났는데, 이와 같은 결과는 순수 TiO_2 와 2.5% Fe/Ti 는 385 nm cut-off 필터에서는 빛을 전혀 흡수 못하는 반면 10% Fe/Ti 이상의 Fe^{3+} 도핑된 TiO_2 는 빛의 흡수가 일어날 수 있기 때문이다. 그리고 10% Fe/Ti 촉매의 경우 가시광선 영역인 385 nm 이상의 빛으로 320 nm 이상을 활용하는 순수 TiO_2 와 거의 유사한 분해반응속도를 나타내었는데, 이는 Fe/Ti 의 가시광선 활용 타당성을 뒷받침해 주는 중요한 결과라 할 수 있다.

4. 결 론

Fe^{3+} 를 0-99.5%의 농도범위로 TiO_2 에 첨가한 Fe/Ti 는 UV/VIS spectrometer 측정결과, 광촉매의 빛의 흡수파장을 가시광선 영역으로 이동시키고 동시에 광촉매의 효율을 향상시킴을 관찰할 수 있었다. TEM, EDP와 XRD pattern의 조사결과 입자의 지름이 약 4 nm인 anatase TiO_2 임을 확인하였으며, EDP에서도 anatase 결정구조의 TiO_2 를 확인하였다. EDAX결과 제조된 Fe/Ti 혼합광촉매 내의 Fe의 함량은 제조하고자 하는 이론값과 근사하였으며, XPS로 $\text{Fe}(\text{III})$ 의 존재를 확인하였다. Fe^{3+} 의 첨가량이 증가할수록 Fe/Ti 의 빛의 흡수파장대가 red-shift되는 것이 밝혀졌으며 99.5% Fe가 첨가된 Fe/Ti 광촉매의 경우 흡수파장의 onset이 2.0 eV 정도로 이동하였으나, photonic efficiency는 10% Fe/Ti 의 경우 0.22로 최대이었다. 이는 Fe의 함유량이 증가할수록 점진적으로 전자트랩 효과에 의하여 광촉매 효율이 상승하다가, 10% 이상이 첨가되는 경우에는 오히려 전자-정공 트랩거리의 감소와 띠간격에너지 간격 감소로 인하여 전자-정공의 재결합이 증진되기 때문으로 여겨진다. 385 nm cut-off 필터/10% Fe/Ti 를 사용한 DCA분해 반응의 경우에 320 nm cut-off 필터/순수 TiO_2 의 경우와 거의 같은 분해반응속도를 나타냈으며, 이는 제조된 Fe/Ti 의 가시광선 활용 가능성을 뒷받침해 주는 중요한 결과로 평가되었다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실사업의 일부 결과로, 과학기술부의 재정지원에 감사드리며, TEM-EDP분석에 도움을 주신 한국과학기술원 재료공학과 이정용 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, T. K., Joo, H. K., Shul, Y. K. and Choi, J. H.: "98 Research Trends in Energy Technology Development -Photoenergy Conversion and Utili-

- zation-," Aub, C. M. and Lee, K. W. ed., KISTEP, 1999.
2. Joo, H. K., Jeon, M. S. and Lee, T. K.: *J. of KSEE*, **21**(6), 1231(1999).
3. Kim, D. H., Lee, T. K., Kim, K. B. and Lee, S. W.: *Korean Journal of Materials Research*, **6**(3), 282(1996).
4. Yoon, J. K., Kang, J. W., Lee, T. K., Jeon, M. S. and Joo, H. K.: *J. of KSEE*, **21**(5), 1003(1999).
5. Choi, W., Termin, A. and Hoffmann, M. R.: *J. Phys. Chem.*, **98**, 13669 (1994).
6. Choi, W., Termin, A. and Hoffmann, M. R.: *Angew. Chem.*, **106**, 1148 (1994).
7. Choi, W.: Ph.D. dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, USA(1996).
8. Bahnemann, D. W.: "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy," E. Pellizzetti and M. Schiavello, Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands(1991).
9. Bahnemann, D. W.: *Israel Journal of Chemistry*, **33**, 115(1993).
10. Jeon, M. S., Lee, T. K., Kim, D. H., Joo, H. K. and Kim, H. T.: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **57**(1999).
11. Bahnemann, D. W., Cunningham, J., Fox, M. A., Pelizzetti, E., Pichat, P. and Serpone, N.: "Aquatic and Surface Photochemistry," G. R. Helz, R. G. Zepp and D. G. Crosby Eds., Lewis Publishers(1994).
12. Bockelmann, D., Lindner, M. and Bahnemann, D.: "Fine Particles Science and Technology," E. Pellizzetti ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 675(1996).
13. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W.: *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995).
14. Kormann, C., Bahnemann, D. W. and Hoffmann, M. R.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 5196(1988).
15. Kikkawa, H., O'Regan, B. and Anderson, M. A.: *J. Electroanal. Chem.*, **309**, 91(1991).
16. Powder Diffraction File. Setd 21-22; JCPDS: Swarthmore, Vol. PDIS-22iRB, 21-1272(1980).
17. Cullity, B. D.: "Elements of X-Ray Diffraction," 2nd ed; Addison Wesley, Reading, MA(1978).
18. Grätzel, M.: "Heterogeneous Photochemical Electron Transfer Reaction," CRC Press, Boca Ration, Florida, USA(1987).