광환원반응을 통한 TiO₂/Pd 복합광촉매 제조와 광촉매 특성

이종호¹ · 안홍주² · 윤정일³ · 김영직³ · 서수정³ · 오한준^{4,*}

¹한서대학교 화학과

²한국원자력연구원

³성균관대학교 신소재공학부

⁴한서대학교 항공신소재공학과

Photocatalytic Characterization of TiO₂ Nanotubes with Pd Particles Synthesized by Photoreduction Process

Jong-Ho Lee¹, Hong-Joo Ahn², Jeong-Il Youn³, Young-Jig Kim³, Su-Jeong Suh³, and Han-Jun Oh^{4,*}

¹Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 31962, Republic of Korea

²Nucl. Chem. Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Republic of Korea

³School of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Republic of Korea

⁴Department of Materials Science, Hanseo University, Seosan 31962, Republic of Korea

Abstract: To decompose dye in aqueous solution, Pd nanoparticle-decorated TiO₂ nanotube photocatalysts were fabricated through electrochemical anodization and photoreduction processes. Morphological and surface characterization of the TiO₂/Pd heterojunction photocatalyst, as well as photoelectrochemical behaviors, were investigated by X-ray diffraction, UV/Vis diffuse reflectance and photocurrent response. It was found that the precipitated Pd particle size and distribution on TiO₂ surface were affected by the photoreduction time. As the photoreduction time increased from 10 min to 180 min, the corresponding average diameter of the precipitated Pd particles on TiO₂ photocatalyst increased from 4.35 nm to 9.29 nm. From the Aniline blue degradation results, the Pd decorated TiO₂ catalysts enhanced photocatalytic activity compared to bare TiO₂ catalyst, and the rate constant for dye degradation was dependent on the Pd particle size on the TiO₂ surface. For an average Pd particle size lower than 7.80 nm, the particles were uniformly precipitated on the surface of the TiO₂ nanotubes, and the dye degradation rate constants increased with increasing Pd particle size. However, for an average Pd particle size of more than 7.80 nm, the particles were agglomerated on the TiO₂ surface, and the dye degradation rate constants gradually decreased. With an optimum Pd particle size of 7.80 nm, the TiO₂/Pd photocatalyst showed higher photocatalytic activity and Aniline blue degradation rate, due to high photo absorbance response, and more efficient charge separation through electron transfer from the conduction band of the TiO₂ to the Pd particles.

(Received May 9, 2019; Accepted June 11, 2019)

Keywords: photoreduction, Pd nanoparticles, dye degradation, photocatalytic rate constant

1. 서 론

광촉매를 이용하여 수용액 중의 유기물질을 분해하는 수질정화 처리방법은 경제적인 뿐 아니라 취급이 용이하고 안전하기 때문에, 친환경적 폐수처리를 하기 위한 방안으

로 많은 관심을 받고 있는 것으로 알려져 있다. 특히 재료적인 측면에서 TiO₂는 무독성이며 화학적인 안정성과 광촉매에 적합한 전자 및 광학적인 특성을 나타내므로 광촉매 재료로서 가장 적절한 소재로 인식되어 지금까지 활발하게 연구되고 있다. 또한 TiO₂ 광촉매를 나노튜브 형태로 제조할 경우 광촉매 반응이 일어나는 표면적이 증가되기 때문에 광촉매 효율을 개선시킬 수 있으며, 튜브형상에 의해 광여기된 전자와 정공 등의 전하가 빠른 속도로 이동할 수 있을 뿐 아니라 간단하고 경제적으로 제조가 가능하기

- 이종호·김영직·서수정·오한준:교수, 안홍주·윤정일: 연구원

*Corresponding Author: Han-Jun Oh

[Tel: +82-41-660-1442, E-mail: hanjun58@hanseo.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

때문에, 염료 등의 유기물 분해 분야 [1,2] 뿐 아니라, Battery 분야 [3,4] 수소발생 [5,6] 센서분야 [7], 태양광전지 [8,9] 분야에서 다양하게 활용될 수 있다.

그러나 이와 같은 다양한 장점에도 불구하고 TiO_2 광촉매에서 나타나는 비교적 높은 에너지 밴드갭과 광여기에 의해 발생된 전자와 정공의 빠른 재결합율의 문제점들은 광촉매 반응 효율을 제약하는 단점으로 작용하기 때문에 이를 개선시키기 위하여 다양한 방법들이 연구되어 왔으며, 그 중 특히 TiO_2 표면에 귀금속 입자들을 석출시킨 복합 광촉매를 이용하는 경우는 광촉매 반응효율을 높이는 유용한 방법으로 알려져 왔다. 이 방식에서는 높은 일함수 (work function)를 갖는 귀금속 나노입자와 TiO_2 를 결합시켜 결합계면에서 전자를 포획할 수 있는 역할을 하는 Schottky 장벽이 형성되면서 TiO_2 로 부터 귀금속 나노입자로 전자의동이 촉진되기 때문에 광여기된 전자와 정공을 이주 효과적으로 분리시킬 수 있으며 이로 인해 전자와 정공의 재결합을 억제하는 효과를 나타내게 된다. 이 결과 TiO_2 광촉매와 귀금속 나노입자 표면에는 재결합에 참여하지 않고 남아있는 전자와 TiO_2 의 valence band에서 남아있던 정공들이 재결합에 관여하지 않고 유기물을 분해하기 위한 산화환원반응에 참여하기 때문에 광촉매 반응효율을 높일 수 있다. 특히 TiO_2 광촉매 표면에 Pt [10], Au [11] 및 Pd [12]등의 귀금속 나노입자들이 형성된 경우 광촉매 효율은 현저하게 증가된다고 보고되고 있으나, Pt와 Au의 경우는 높은 가격 때문에 광촉매 분야에서 광범위하게 적용시키기에는 많은 제약이 따르는 것으로 알려져 있다. 그러나 Pd의 경우 광활성과 광안정성이 매우 우수하며, 특히 유기용매와의 광반응 [13]에서는 광반응 효율이 매우 탁월할 뿐 아니라 Pt와 Au등과 비교하여도 귀금속으로서 가격이 저렴하고 매장량이 풍부 [14,15] 하기 때문에 Pd입자들이 분포된 복합 TiO_2 광촉매의 경우가 경제적으로 유리하고 다양한 광촉매 산업분야로의 적용도 매우 활발하게 진행되고 있는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 염료분해 반응의 개선을 위해 Pd 나노입자들이 TiO_2 나노튜브 표면에 형성되어 있는 TiO_2 /Pd 복합 광촉매를 제조한 후 TiO_2 표면에 형성된 Pd 나노입자들의 크기가 광촉매 반응 효율에 미치는 영향에 대하여 조사했다. 이때 TiO_2 광촉매의 경우 전기화학적 방법으로 제조한 후 열처리를 실시했으며, Pd 나노입자들은 Pd 이온들이 함유된 수용액에 TiO_2 광촉매를 침지한 후 수은 램프를 조사했다. 이때 TiO_2 표면에서 발생된 광여기된 전자들과 용액속에 존재하는 Pd 이온들이 광촉매 표면에서 환원에 의해 Pd 나노입자들이 형성되는 광환원 방식을 이

용하여 제조하였다. 이때 광조사 시간이 길어지면 광환원에 의해 TiO_2 표면에서 석출되는 Pd 입자들의 크기도 성장하게 되며 분포형태도 변화된다. 본 연구는 이러한 광환원 반응 결과에 의해 나타나는 Pd 입자들의 형태 변화가 TiO_2 /Pd 복합 광촉매의 광촉매 효율에 미치는 영향에 대해 조사를 실시했으며, 광촉매 효율은 Aniline blue 염료의 분해 효율을 통하여 평가했다.

2. 실험 방법

2.1 광촉매 제조 및 특성분석

본 실험에서는 다양한 크기와 분포를 나타내는 Pd 나노입자들이 TiO_2 nanotube (TNT) 표면에 분산되어 있는 TNT/Pd 복합 광촉매를 제조한 후, TiO_2 광촉매 표면의 Pd 나노입자들의 크기가 광촉매 효율에 미치는 영향에 대하여 조사를 실시했다. TiO_2 나노튜브 형태의 광촉매는 일반적인 순수 한 판상의 Ti 재료 (commercial grade, 99.6 wt%)를 탈지, 수세 등의 전처리를 실시한 후, 0.5 wt% NH_4F , 5 wt% H_2O 그리고 에틸렌글리콜 (ethylene glycol)의 혼합용액에서 30 V의 양극전압을 10분간 인가하여 제조하였다. 이 양극 산화 방식에 의해 제조된 TiO_2 나노튜브 광촉매를 결정화시키기 위하여 500 °C에서 1 시간 열처리를 실시하였다. 이렇게 제조된 TiO_2 나노튜브 광촉매의 표면에 다양한 크기와 분포의 Pd 나노입자들을 형성시키기 위해 Hg 램프를 이용한 광환원 방식을 이용하였으며, 이 방식에 의해 Pd 나노입자들이 생성되는 과정을 그림 1에 나타냈다.

그림 1에서 광환원 방법을 사용하기 위한 수용액으로는, palladium acetate ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, sigma-aldrich)를 DI water/ethyle alcohol (50:50 vol%)의 혼합용액으로 용해한 후 0.02 M palladium acetate 용액을 제조하여 사용하였다. Pd 나노입자들이 분포하는 TiO_2 광촉매 (TNT/Pd)를 만들기 위하여, TiO_2 나노튜브 광촉매를 0.02 M palladium acetate 용액속으로 침지 시켰으며, Hg 램프를 조사한 후 세척, 건조를 실시했다. 그림 1에서 알수 있듯이, Hg 램프가 조사되는 동안 TiO_2 광촉매 표면에서는 광촉매 반응에 의해 광전자들이 생성되며 이러한 광전자들은 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 용액 속에 존재하는 Pd^{2+} 이온들과 광환원 반응을 통하여 Pd 나노 금속입자들이 광촉매 표면에서 형성된다. 또한 광환원 반응 과정에서 Hg 램프가 조사되는 시간을 통해 광환원 반응 시간을 조절할 수 있으며, 광촉매 표면에서 형성되는 Pd 나노입자들의 크기와 분포를 변화시킬 수 있다. 이와 같이 제조된 TiO_2 나노튜브/Pd 복합 광촉매의 표면조

Fig. 1. Schematic illustration of synthesis of TiO_2 nanotube/Pd photocatalyst by anodizing and photoreduction.

직은 FESEM (JEOL-JSM5410)을 통하여 관찰하였으며, 결정구조는 X-선 회절분석기(Phillips, Model PW1710)를 사용하여 측정하였다. 또한 TNT/Pd 복합 광촉매의 흡광특성은 UV-vis spectrometer (Cary 500 Scan UV-vis-NIR spectrophotometer)을 이용하여 관찰했다.

2.2 전기화학적 특성 분석

TNT/Pd 복합 광촉매의 전기화학적 특성은 linear sweep voltammetry와 광전류의 변화반응(photocurrent response)을 통하여 조사했다. 이때 전기화학적 측정은 potentiostat (CHI600C, USA) 장비를 이용하였으며, 측정시 3극계(three-electrode system) 셀을 사용하였다. 전기화학셀의 기준전극으로는 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 상대전극으로는 백금전극을 이용했다. 특히 광전류의 측정을 위한 전극셀의 내부에는 석영 유리로 된 튜브를 연결하여, 외부에서 공급되는 광원이 TiO_2 복합 광촉매 표면에 도달될 수 있도록 하였다. 외부에서 공급되는 광원으로는 LED 광원(LED illuminator, B&B Opto)을 사용하고 내부필터를 이용하여 400 nm 이하의 광원은 제거한 후 사용했다. 전기화학적 실험을 위한 전해액으로는 0.5 M K_2SO_4 용액이 사용되었다.

2.3 염료의 분해효율 및 반응상수

염료분해 실험에 사용한 시약은, 염료로서 Aniline blue (Fulka)를 사용하였으며, 용매로는 모두 3차 증류수를 이용하였다. TNT 또는 TNT/Pd 광촉매의 반응효율은 염료의 분해 효율을 통해 평가하였으며, 염료분해 반응을 측정하기 위해서는, 원통형 반응기 안으로 제조된 광촉매 ($3\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 크기) 시편을 넣은 후, 85 μM Aniline blue 용액(pH 4)을 첨가하고, 광촉매 종류에 따른 염료분해 효율을 조사했다. 또한 반응 용액으로부터 60 cm 위에 100 W의 고압 수은등을 장치한 후 조사 시간에 따른 광촉매 반응을

측정하였으며, 이때 광촉매 표면으로 조사된 광량은 1.85 mW/cm^2 (UV LIGHT METER, Lutron UVA-365)로 측정되었다. 또한 반응시간에 따른 Aniline blue의 분해 농도를 관찰하기 위하여 600 nm에서 자외선 분광 광도계(Unicam 8700)를 사용하여 흡광도의 변화를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 광촉매 표면특성

그림 2는 Hg 램프를 이용한 광환원 방식을 통해, TiO_2 나노튜브 광촉매의 표면에 Pd 나노입자들이 형성된 광촉매의 표면을 FESEM을 통하여 관찰한 결과를 나타냈다. 그림 2(a)는 0.5 wt% NH_4F , 5 wt% H_2O 그리고 ethylene glycol의 혼합용액에서 양극전압을 인가하여 TiO_2 나노튜브 형태의 시편을 제조한 후, 결정화를 위하여 500 $^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리를 실시한 광촉매 표면을 나타낸 사진이며, 이 TNT 광촉매 표면에 Hg lamp를 이용하여, 광환원을 10, 20, 30, 60, 90, 120, 그리고 180 분간 실시하여 Pd 나노입자들을 형성시킨 TNT/Pd 광촉매 표면은 그림 2(b) - (h)에 나타났다. 그림 2에서 알수 있듯이, 결정형의 TiO_2 나노튜브를 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 용액속에 침지한 후 Hg lamp의 조사를 통한 광환원반응을 이용하면, 용액내의 Pd^{2+} 이온들과 TiO_2 광촉매 표면에서 발생하는 광전자들의 반응에 의해 TiO_2 표면으로 Pd 나노입자 침착을 효율적으로 생성시킬 수 있다는 것을 보여주고 있다. 또한 TiO_2 표면에서 석출된 Pd 입자들은 크기와 분포특성은 Hg lamp 조사를 통한 광환원 반응시간과 관련이 있는 것으로 나타났다. 즉, 광환원 시간이 길어질수록 광촉매 표면에서 생성되는 Pd 입자들의 크기가 증가하고 있으며, 광촉매 표면에 점차적으로 조밀하게 분포되는 형태로 나타났다. 그러나 180 분의 광환원 반응을 통해 TiO_2 표면에서 Pd 입자들이 석출되어 있는 광촉매의 경우(그림 2(h)), 형성된 Pd 나노입자들의 크기 편차가 심하게 나타났을 뿐 아니라 석출물들의 분포도 불균일하게 변한 것으로 나타났다.

또한 광환원 반응과정이 진행됨에 따라 TiO_2 광촉매 표면에서 발생된 광전자들과 수용액에서 존재하는 Pd 이온들의 환원 반응에 의해 광촉매에서 생성 성장되는 Pd 나노입자들의 크기 변화는 그림 3에 나타났다. 그림 3에서 환원반응에 의해 Pd 나노 입자들이 생성되고 성장되는 과정은 2단계로 구별되어 나타났다. Hg lamp 조사 시간이 비교적 짧은 초기 단계에서는 경우, 광촉매 표면에서 생성된 Pd 나노 입자들의 직경크기는 0.189 nm/min의 속도로 성장하였으며, 30 분이 지난 후의 성장속도는 0.020 nm/

Fig. 2. FESEM images exhibit surface of TiO₂ nanotube (TNT) photo-reduced in 0.02 M palladium acetate solution under 20 W Hg lamp for (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 60 min, (f) 90 min, (g) 120 min and (h) 180 min.

Fig. 3. Growth rate of Pd particle on TiO₂ nanotube (TNT). The Pd particle was deposited by photo-reduction process for 180 min in Pd(OAc)₂ solution.

min를 나타냈다. 초기단계에서는 매우 미세한 Pd 입자들이 순간적으로 급격하게 생성되고 성장되며, 일정시간이 지난 후 Pd 입자들의 크기는 서서히 성장되는 것을 알 수 있다. 또한 일정시간이 지난 경우 Pd 입자들의 성장속도가 느려지는 것은 초기 단계에서 Pd 입자들의 생성과 성장이 어느

정도 진행되었기 때문에 환원 반응에 참여하는 Pd 이온의 농도가 수용액 내에서 감소되었기 때문이거나, 표면에서 이미 생성된 Pd 입자들이 TiO₂ 광촉매 표면에서 Hg lamp의 광과 접촉되는 면적을 축소시키기 때문에, 광촉매 표면에서 광전자의 발생효율이 감소되고 따라서 수용액 내부의 Pd 이온들이 광전자와 결합되면서 Pd 금속입자로 환원되는 반응속도가 감소되는 것도 영향을 주는 것으로 판단된다.

3.2 광촉매의 XRD 분석결과

광환원 방식을 이용하여 Pd 나노입자들이 형성되어 있는 TNT/Pd 광촉매의 결정구조를 조사하기 위해 EDX 분석과 XRD 측정을 실시하고 그 결과를 그림 4와 그림 5에 나타냈다. 일반적으로 광촉매 표면에 석출되어 있는 금속입자의 크기가 너무 미세할 경우 EDX와 XRD를 통해 검출이 되지 않는 경우가 나타나기 때문에, 본 측정을 위해서는 180 분 Hg lamp 조사를 통해 어느 정도의 크기의 Pd 입자들이 형성되어 있는 TNT/Pd 광촉매 시편을 사용했다. 그림 4에서 나타난 TNT/Pd 광촉매 표면의 EDX 분석결과에서 TiO₂와 Pd 입자들에 의한 Ti, O, Pd 등의 성분들이 나타났으며 또한 TNT 나노튜브 내부에서도 Pd 입자들이 형성되어 있음을 보여주고 있다. 또한 확실한 결정구조를 조사하기 위해 실시한 XRD 측정결과를 그림 5

Fig. 4. SEM image of (a) surface area, (b) energy dispersion X-ray (EDX) spectra, and (c) magnified cross-sectional area of the TNT with Pd particles reduced for 180 min.

Fig. 5. XRD patterns of (a) bare TNT and (b) TNT with Pd particles reduced for 180 min.

에 나타났다. 그림 5에서 TiO_2 나노튜브의 경우 XRD 분석 결과 [16]를 통해 titanium (JCPDS No. 44-1294), anatase (JCPDS No. 21-1272), rutile (JCPDS No. 21-1276)의 피크들이 나타났으며, TiO_2 나노튜브의 TiO_2 나노튜브의 결정구조로는 대부분은 anatase결정이며 부분적으

로는 rutile 구조가 혼합되어 생성된 것으로 나타났다. 이때 그림 5에서 나타난 Ti 피크는 TiO_2 피막의 기저부분인 Ti 금속부분에서 유래된 것임을 알 수 있다. 또한 180 분의 환원 반응을 통해 Pd가 석출되어 있는 TNT/Pd 광촉매의 경우, TiO_2 나노튜브 광촉매와 비교하여 anatase 결정의 (004) 피크강도가 증가되어 나타났으며, 추가로 46.96° 와 68.59° 에서 약한 피크가 나타났다. 그림 5(a)와 (b)의 비교에서 anatase 결정의 (004) 피크강도의 차이는 TiO_2 나노튜브를 제조하기 위해 각각의 양극산화와 열처리 공정을 거치면서 형성되는 anatase 결정의 우선 성장면들의 분포 편차에 의해 나타난 것으로 사료된다. 그러나 전체적으로 볼 때 TNT/Pd 광촉매의 결정구조는 TiO_2 나노튜브의 경우와 같이 anatase결정과 일부 rutile 구조가 혼합된 형태로 나타났다. 또한 TNT/Pd 광촉매의 결정구조에서 추가되어 46.96° 와 68.59° 에서 보여지는 약한 피크는 (200) 그리고 (220) Pd 금속의 결정면 (JCPDS No. 05-0681)과 잘 일치하고 있다. 따라서 그림 5의 결과는 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 용액에 존재하는 Pd(II) 이온들이 Hg lamp 조사를 통하여 TiO_2 나노튜브 표면에서 광환원반응을 통해 Pd 나노입자들로 생성되고 성장한 것을 나타내고 있다.

3.3 광촉매의 흡광특성

Palladium acetate 용액 속에 침지된 TiO_2 nanotube 광촉매는 Hg lamp를 통한 광환원 반응 시간에 의해 TNT시편의 표면에 석출된 Pd 나노입자들의 크기와 분포형태의 차이가 나타난다. 그림 6는 TNT 표면에 석출된 Pd 나노입자의 크기와 분포형태가 TNT/Pd 복합광촉매의 광흡수 효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 reflectance absorption spectra를 측정한 결과를 나타냈다. 일반적으로 TiO_2 광촉매의 경우, 가시광 영역에서의 광을 활용하기 힘든 특성을 가지고 있으나, 적절한 표면개질 등을 통해 가시광 영역의 광을 흡수하여 광반응에 이용할 수 있을 경우 광촉매 반응 효율은 현저히 증가될 수 있다. 그림 6(a)와 같이 Pd 입자가 침지되지 않은 TiO_2 나노튜브의 경우, 400 nm 이상의 가시광 영역에서 흡광효율은 가장 낮은 것으로 나타났다. 그러나 광 조사를 통한 광환원 시간이 길어질수록, 즉 TiO_2 나노튜브 표면으로 Pd 나노입자의 생성과 성장이 진행될수록, 가시광 영역의 광 흡수효율도 같이 증가되고 있는 것을 보여준다. 또한 120 분의 광조사를 통하여 TiO_2 나노튜브 표면에 평균직경 7.80 nm의 Pd 나노입자들이 균일하게 생성되어 있는 경우 (그림 6(e)) 가시광 영역에서의 광 흡수효율은 가장 높은 것으로 나타났다.

그러나 180 분의 환원시간을 통해 Pd 나노입자들이 형

Fig. 6. UV-vis diffuse reflectance absorption spectra of TiO_2 photocatalysts: (a) TNT and TNT with Pd particles reduced for (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 90 min, (e) 120 min and (f) 180 min.

성되어 있는 TiO_2 광촉매의 경우, 환원반응시간 120 분 경우와 비교하여 TiO_2 표면에 생성된 나노입자들의 크기는 계속 성장된 상태이며 분포 형태도 점차 불균일하게 변해가기 때문에 가시광 영역에서의 광흡수율은 오히려 약간 감소되는 경향을 나타내고 있다. 따라서 120 분의 광환원 과정을 통해 Pd입자들이 생성된 TNT/Pd 광촉매의 경우가 가장 가시광 흡수효율이 높은 것으로 나타났다. 따라서 이 경우 광활성 반응과 광촉매의 효율이 가장 높을 것으로 예상된다.

3.4 전기화학적 특성 분석

그림 7은 광이 조사되고 있거나 또는 광을 차단시킨 상태에서 TNT와 TNT/Pd 광촉매의 linear sweep voltammogram을 나타냈다. 이러한 선형 전류전압 곡선의 측정은 25°C 의 $0.5\text{ M K}_2\text{SO}_4$ 용액을 사용하고, 전압의 주사속도는 50 mV/s , 측정 범위는 -0.4 에서 2.0 V (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) 사이에서 실시하였다. 그림 7(a)와 (b)에서 나타난 TiO_2 나노튜브의 경우, 광이 차단되어 있는 경우에 비해 광이 조사되고 있는 조건 하에서 나노튜브의 광전류 밀도는 현저하게 증가되었다. 이러한 광전류의 증가는, TiO_2 광촉매가 전해질 용액의 산화반응에 관여하여 나타나는 현상으로, 가시광에 의해 양극 광전류의 증가율이 클수록 높은 광촉매 효율을 나타내게 된다. 또한 광이 조사되고 있는 조건에서 광전류의 증가율은 TNT시편에 비하여 TNT/Pd시편의 경우 현저하게 높게 나타났으며, 광환원 반응에 의해 생성된 Pd입자의 크기가 크고 균일하게 분포된 TNT/Pd 광촉매

Fig. 7. Linear-sweep voltammograms (LSV) of photocatalysts: (a) TNT and TNT with Pd particles photo-reduced for (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 90 min, (e) 120 min and (f) 180 min. The LSV of photocatalysts was measured with scanning rate of 50 mV/s in $0.5\text{ K}_2\text{SO}_4$ solution under visible light irradiation.

시편의 경우 일수록 광전류 증가율이 증가했으며 (그림 7(b)에서 (f)까지), TNT 광촉매 표면에서 Pd 입자의 일정 크기를 넘어서거나 불균일하게 분포되어 있는 경우 (그림 7(g)부터는 약간 감소되기 시작하였다. 이 현상은 anodic photocurrent의 개시전압 (onset potential)이 -0.25 V 에서 -0.40 V (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)로 negative potential shift 되는 현상과 일치하고 있다. P. Yilmaz [17] 등에 의하면 negative potential shift 현상은 광촉매 표면에 생성된 charge carrier 밀도와 깊은 관계가 있으며, charge carrier 밀도가 증가될수록 Mott Schottky plot의 기울기는 감소되고 이로 인해 광촉매 표면과 용액과의 계면에서 band bending이 감소되기 때문에 negative shift 현상이 나타나는 것으로 보고하였다. 이러한 현상은 그림 7에서 잘 나타나 있으며, 적절한 크기와 분포를 나타내는 Pd 나노입자들이 TNT 광촉매 표면에 분산되어 있을수록, 광조사에 따른 광촉매의 활성이 상승하고 광촉매 표면에 광여기된 전자와 정공들의 밀도가 증가하기 때문에 negative potential shift 현상이 크게 나타나는 것을 보여준다. 따라서 이러한 양극 전류밀도의 증가와 negative potential shift 현상은 광촉매의 광활성과 깊은 관계가 있으며, 적절한 크기와 분포의 Pd 나노입자들이 분산되어 있는 TNT/Pd 광촉매의 경우가 가장 높은 광촉매 효율을 예상할 수 있다.

광촉매 반응에 참가하는 광전자의 거동과 광촉매 효율과의 관계를 조사하기 위해 TiO_2 광촉매 표면에서 가시광의 조사여부에 의해 발생하는 광전류를 측정하고 그 결과를

Fig. 8. Photocurrent response of (a) bare TiO_2 nanotube and TiO_2 nanotube with Pd particles reduced for (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 90 min, (e) 120 min and (f) 180 min. The photocurrent of catalysts was measured in 0.5 M K_2SO_4 solution under the visible light impulse irradiation.

그림 8에 나타났다. 광전류의 측정을 위해서 정전류 전압 (open circuit potential)을 유지한 후 on-off 사이클 모드로 가시광을 조사했다. 그림 8에서 나타나는 광전류의 변화로는, 초기 광전류의 흐름이 거의 없는 상태에서 가시광을 조사하면 순간적으로 광여기된 전자와 정공이 갑자기 발생되면서 양극 광전류가 급격히 증가하게 된다. 이후 광전류는 여기된 광전하들이 광촉매 표면으로 이동하거나 내부에서 재결합되기 시작하면서 서서히 광전류가 감소하기 시작하며 일정시간이 지남에 따라 광전하들의 생성되는 비율과 이동확산에 의해 재결합되어 감소되는 비율이 어느 정도 평형이 되면 전기화학 셀에서 이동되는 광전류의 흐름이 일정하게 된다. 마지막으로 인가된 광을 off시켜 차단시켰을 경우 (dark상태), 분리되어 있던 광 전하들이 재결합되면서 광전류는 다시 0으로 나타나게 된다 [18]. 그림 8의 경우, 초기에 가시광을 조사한 후 약 30 초 경과하는 동안 급격하게 상승했던 광전류가 서서히 감소하게 되며 이때 순수한 TNT의 양극 광전류는 $14.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 나타났다. 그러나 10, 30, 90, 120 그리고 180 분간의 광환원 반응에 의해 Pd가 형성되어 있는 TNT/Pd 시편의 경우는 20.6, 27.9, 35.6, 45.5 그리고 $40.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 양극 광전류가 생성되었으며 순수한 TNT의 양극 광전류에 비해 높게 나타났다.

이러한 광전류들은 조사된 가시광을 차단한 경우 다시 광전류는 사라지기 된다. 따라서 광촉매 표면에서는 광조사에 의해 나타나는 광전류의 크기는, 조사된 광에 의해

전자와 정공쌍의 생성과정, 전자와 정공의 이동효율 그리고 전자 정공의 분리되어 나타나는 반응효율에 크게 의존 [19,20] 된다.

또한 그림 8에서 광촉매 표면에 광조사와 광차단을 연속적으로 4회 반복하면서 측정한 광전류의 재현성은 TNT 광촉매의 경우, 초기 측정한 광전류와 연속 4회 측정 결과와의 차이가 별로 나타나지 않았다. 그러나 가장 높은 광전류를 나타내는 TNT/Pd 광촉매 (그림 8(e))의 경우는 초기 광조사에 의해 생성된 광전류와 비교하여 연속 4회 측정된 광전류는 약간 감소된 결과를 나타내고 있다. 이것은 광촉매 표면으로 광을 조사할 경우, 전해조내에서 광촉매 표면과 상대전극인 백금전극의 표면에서 전해용액중의 화학종과 전하이동반응이 일어나며, 이때 전극표면의 계면근처에서는 전해액중의 화학종이 소모되기 시작한다. 이때 짧은 주기로 연속적으로 반복하여 측정을 실시하거나 또는 용액내의 화학종들이 확산에 의해 빠르게 이동하지 못해 확산이동의 한계가 나타날 경우에는 측정되는 광전류는 점차 감소하게 된다. 따라서 이런 경향은 TNT 광촉매에 비해 높은 효율을 나타내는 TNT/Pd 광촉매일수록 현저하게 나타났다. 이와 같은 현상에도 불구하고 그림 8에서 나타난 측정결과를 통해 여러 광촉매들의 광반응 효율에 대한 상대적 비교는 예상할수 있다. 즉 그림 8에서 광을 조사할 경우 생성되는 광전류의 크기가 크게 나타날수록, 광촉매 표면에서 광여기에 의해 많은 전자들이 발생되고, 전기화학셀의 상대 전극인 백금전극까지 효율적으로 이동하고 있다는 것을 의미한다. 따라서 120 분의 환원 반응에 의해 생성된 Pd가 침적되어 있는 TNT/Pd 시편의 경우는 광반응 전류밀도가 가장 높게 나타났으며 가장 높은 광촉매 반응 효율이 나타날 것으로 예상된다.

3.5 염료분해효율

그림 9는 TNT와 TNT/Pd 광촉매를 이용하여, Aniline blue 염료의 분해 효율을 평가한 결과이며, 이 측정 결과를 통해 광촉매 효율을 비교하였다. 염료분해 효율의 정확한 평가를 위해서 광이 차단된 공간에서 농도와 pH가 유지된 염료 수용액속으로 각각의 광촉매 시편을 침지 한 후 20 분간을 유지했다. 이때 광촉매들의 표면특성 차이에 의해 시편에 염료가 흡착되는 비율의 차이가 나타나며 이로 인해 염료의 농도가 미세하게 변하게 된다. 이렇게 미세하게 변한 상태의 염료농도를 염료분해반응의 초기농도 C_0 로 설정한 후 광을 조사하면서 염료분해반응을 진행했다. 이때 광촉매 효율은 염료의 흡착 또는 순수한 광촉매 이외의 미세한 분해반응은 모두 보정한 후 순수한 광촉매 반응

Fig. 9. Variations of Aniline blue concentration as a function of irradiation time under visible light with different photocatalysts: (a) bare TNT and TNT with Pd particles, which were participated by photo-reduction for (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 90 min, (e) 120 min and (f) 180 min. C is the Aniline blue concentration at time t, and C₀ that in the initial solution.

에 의해 나타나는 염료분해 결과를 통해 평가했다. 분해효율의 평가방법으로는 염료의 초기 반응시 농도가 C₀이며, t 시간의 분해반응이 진행된 후 측정된 염료의 농도가 C로 나타났을 경우 분해효율을 C/C₀로 나타냈다. 따라서 C/C₀가 감소할수록 높은 염료분해효율을 나타낸다.

그림 9에서 270 분의 Aniline blue 분해반응을 통한 광촉매 시편들의 염료분해 효율은 TiO₂ 나노튜브의 경우 55.6 %의 분해효율을 나타냈으며, 10, 30, 90, 120 그리고 180 분간의 광환원 반응을 통해 생성된 Pd 나노입자가 형성되어 있는 TNT/Pd 시편의 경우는 61.1, 69.5, 79.8, 86.9, 그리고 83.4 %의 염료분해 효율을 나타냈다. 따라서 TiO₂ 나노튜브 광촉매 표면에 Pd 나노입자들이 존재할 경우 광촉매 효과는 상승하였으며, 균일한 분포로 적절한 크기로 성장될 때까지 광촉매 효율은 계속 증가했다. 그림 9의 염료분해 결과에서 120 분의 광환원 반응을 통해 생성된 Pd 나노입자가 형성되어 있는 TNT/Pd 시편의 경우는 최대의 광촉매 효율은 나타냈다. 그러나 180 분의 환원반응을 통해 TNT 표면에 Pd 입자가 생성되었을 경우는, 그림 2에서 보여지듯 Pd 입자들의 크기가 적절한 크기 이상으로 성장했으며 분포도 불균일하게 형성되기 때문에 광촉매의 염료분해효율은 다시 약간 감소한 것으로 나타났다.

일반적으로 광촉매를 이용하여 염료를 분해할 경우, 광조사에 의해 TiO₂ 광촉매 표면에서 여기된 전자와 정공은 광촉매와 수용액의 경계면에서 각각 산화와 환원 반응에

참여한다. 이때 광여기된 전자와 정공들이 광촉매 반응에 참여하기 위해 이동하는 과정에서 전자와 정공이 도중에 재결합하게 되면 광촉매 반응에 참여하는 전자와 정공의 수가 감소하게 되기 때문에 광촉매 반응 효율이 저하되는 현상이 나타난다. 그러나 본 연구에서와 같이 티타니아 나노튜브의 표면에 Pd 나노입자들이 형성되어 있을 경우, 이러한 Pd 입자들은 광전자와 정공들이 광촉매 반응을 위해 티타니아 표면으로 이동할 때 전자들을 포획하여, 전자와 정공의 재결합을 억제시켜 주기 때문에 광촉매 효율이 증가하게 된다. 즉 Pd의 페르미 레벨 [21,22] E_F (E_F = -5.12 eV vs vacuum)는 TiO₂의 conduction energy level [23,24] (E_{CB} = -4.21 eV vs vacuum) 보다 낮기 때문에 Pd 나노입자와 TiO₂의 경계면에서는 Schottky barrier가 형성이 되면서 이때 TiO₂의 conduction band에 있던 전자들이 Pd 입자들로 이동하게 된다. 이때 따라서 Pd 입자로 이동되는 전자들 때문에 TiO₂ 광촉매 내부에서는 광여기에 의해 생성된 정공들과 전자들의 재결합이 억제되고 따라서 Pd 입자와 TiO₂ 표면에서는 상대적으로 많은 전자들이, TiO₂ 표면에서도 비교적 높은 비율의 정공들이 존재하게 된다. 이때 TNT/Pd 광촉매 표면에 남아있는 전자와 정공들이 염료분해 반응에 참여할 수 있기 때문에 광촉매 반응효율이 상승 [25] 하게 되며, 이 경우의 반응기구는 그림 10에 나타났다. 그림 10에서 알 수 있듯이, TiO₂ 계면에서 직접 광여기에 의해 생성된 전자 또는 TiO₂로부터 Pd입자의 계면으로 이동한 전자들은 수용액중의 산소를 환원반응을 통해 superoxide radical 음이온으로 변화시키며 식 (1)의 반응이 진행된다. 또한 광여기에 의해 발생된 정공의 경우는, 물 또는 OH⁻ 이온과 반응하여 식 (2)와 같이 hydroxyl radical을 형성시키게 되며 이러한 radical 이온들에 의해 염료들이 식 (3)과 같이 분해하거나, 식 (4)와 같이 TiO₂ 계면에 존재하는 정공과 직접 반응하여 염료분해 반응이 진행된다.

이와 같이 TiO₂ 나노튜브 광촉매 표면에 Pd 나노입자들이 존재할 경우 광촉매 효과는 그림 9의 결과처럼 상승하였으며, Pd 입자들이 균일하게 분포되면서 적절한 크기로 성장될 때까지 광촉매 효율을 계속 증가했다. 그러나 TiO₂

Fig. 10. (a) An energy diagram and photocatalytic performances of TNT/Pd photocatalyst, and (b) electron transfer mechanism via Schottky barrier.

나노튜브 광촉매 표면에서 Pd 입자들의 크기가 적정한 크기 이상으로 성장하고 분포도 불균일하게 형성되어 있는 경우는 광촉매의 염료분해효율은 다시 약간 감소한 것으로 나타났다. 이것은 Pd 입자들이 TiO₂ 광촉매 표면상에서 적정한 크기 이상으로 성장했을 경우 광 반응을 할 수 있는 TiO₂ 광촉매 표면의 면적이 감소되어 광여기에 의해 전자와 정공의 발생비율이 감소되기 때문이며, 또한 적정크기 이상의 Pd 입자들은 과도한 광전자들의 유입을 통해 높은 negative 전하 상태가 유지되기 때문에 positive 전하의 정공을 끌어들이는 효과가 나타나게 된다. 이러한 현상이 나타날 경우 Pd 입자들은 오히려 전자와 정공의 재결합 장소로 작용하게 된다. 이와 같이 실험 결과는 TiO₂ 광촉매 표면에 형성된 금속나노 입자들의 크기가 적절하지 않은 경우 오히려 광촉매 효율을 감소시킨다는 연구결과 [26,27]와 잘 일치하고 있다.

또한 Aniline blue 염료의 분해반응에서 광촉매 반응시간에 따른 염료농도의 변화와 염료 분해반응에 대한 반응상수의 비교를 그림 11(a)와 (b)에 나타냈다. 일반적으로 TiO₂를 통한 광촉매 반응의 경우 많은 연구결과에서 1차식의 반응속도로 진행된다고 보고 [28-30] 되었다. 따라서 Aniline blue 염료의 분해반응에 대한 TNT와 TNT/Pd 광촉매들의 반응상수는 1차식을 이용하여 계산할 수 있다. 즉 광촉매 반응시간에 따른 염료농도의 변화는 아래의 식 (5)으로 나타낼 수 있다.

$$-(dC/dt) = k \times C \quad (5)$$

위 식에서 C는 용액내의 염료농도이며 식 (5)로부터 반응상수는 식 (6)로 나타낼 수 있다.

Fig. 11. (a) Dependence of $\ln(C_0/C)$ vs time for Aniline blue decomposition, and (b) photocatalytic rate constant on various photocatalysts: bare TNT and TNT with Pd particles participated by photo-reduction for 10 min, 30 min, 90 min, 120 min and 180 min.

$$\ln(C_0/C) = k \times t \quad (6)$$

이때 C_0 는 초기의 염료농도이며, C는 일정시간 광촉매 반응이 진행된 후의 변화된 농도이다. 이러한 반응시간과 $\ln(C_0/C)$ 의 관계를 그림 11(a)에 나타냈으며 이때 직선의 기울기를 통하여 염료분해반응의 반응상수는 계산될 수 있

다. 또한 각 광촉매 종류에 따른 반응상수들의 차이는 그림 11(b)에 나타났다. 그림 11(b)에서 TiO_2 나노튜브의 경우, Aniline blue 염료의 분해반응에 대한 반응상수는 $2.80 \times 10^{-3}/\text{min}$ 으로 나타났으며, 이 TNT 시편 표면에 10 분의 광환원을 통해 Pd 나노입자가 형성되어있는 TNT/Pd 광촉매의 경우는 반응상수가 $3.33 \times 10^{-3}/\text{min}$ 으로 상승되었다. 이후 광환원 반응의 진행과 더불어 TNT 광촉매 표면에서 Pd 나노입자가 조밀하게 분포되면서 성장됨에 따라 TNT/Pd 광촉매의 반응상수는 계속 증가하였으며, 120 분의 광환원 반응을 통해 Pd 나노입자가 형성되어있는 TNT/Pd 광촉매의 경우, 반응상수는 $9.04 \times 10^{-3}/\text{min}$ 까지 증가되는 것으로 나타났다. 이는 10 분의 광환원을 통한 TNT/Pd 광촉매와 비교해 볼 때 약 3배 정도의 반응상수가 증가했다. 이와 같이 TNT 광촉매 표면에 적절한 크기와 분포 형태를 조절하여 Pd 나노입자를 형성시킨 TNT/Pd 광촉매의 경우 광촉매의 효율성이 현저하게 증가되는 것을 보여주고 있다. 그러나 180 분의 광환원을 통해 Pd 나노입자가 형성되어있는 TNT/Pd 광촉매의 경우, 반응상수는 $6.26 \times 10^{-3}/\text{min}$ 으로 나타나 최고값에 비해 약간 감소된 것으로 나타났다. 이는 분포된 Pd 입자들의 크기가 적절하지 않거나 분포된 Pd 입자들의 형태가 균일하게 형성되지 않는 경우에, 광촉매 효율이 감소되는 것을 나타내고 있다. 따라서 염료분해 반응의 결과 120 분의 광환원 반응을 통해, Pd 나노입자들의 평균직경이 7.80 nm로 생성되어 있는 TNT/Pd 광촉매의 경우 최대의 광분해 효율은 나타났다.

4. 결 론

염료분해 반응의 효율을 향상시키기 위해 전기화학적 방법으로 TiO_2 나노튜브 광촉매를 제조한 후, 광환원 반응을 이용하여 TiO_2 나노튜브 광촉매 표면에 미세한 Pd 입자를 형성시킨 TiO_2/Pd 복합 광촉매를 제조하였다. 이때 광환원 반응 시간에 의해 TNT 광촉매 표면에 형성된 Pd 나노입자들의 크기와 분포는 차이가 나타났으며, 이러한 표면 특성의 차이로 인한 광촉매 반응효율의 변화와 그 결과는 다음과 같다.

1) palladium acetate 용액에 침치된 TiO_2 광촉매의 경우, Hg lamp 조사를 통한 광환원 반응시간이 길어질수록 TiO_2 표면에서 생성된 Pd 입자들의 크기는 증가되면서 균일한 분포 형태를 나타냈으나, 일정시간 이상의 광환원 과정이 진행되었을 경우, 생성된 Pd 입자들의 크기 편차가 심하게 나타났을 뿐 아니라 생성된 Pd 입자들의 분포도

점차 불균일하게 나타났으며, 180 분의 환원반응의 결과 생성된 Pd 입자의 평균 직경은 9.29 nm로 나타났다. 또한 환원반응에 의해 Pd 나노 입자들이 생성되고 성장되는 과정은 2단계로 구별되어 나타났으며 초기 단계에서 Pd 나노 입자들의 직경크기는 0.189 nm/min의 속도로 성장하였으며, 30 분이 지난 후의 성장속도는 0.020 nm/min를 나타냈다.

2) TNT/Pd 복합 광촉매의 EDX와 XRD 분석결과를 통해 TiO_2 나노튜브는 대부분 anatase 결정구조와 부분적으로 rutile 결정구조가 혼합되어 형성되어 있으며, 광환원반응을 통해 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 용액에 존재하는 $\text{Pd}(\text{II})$ 이온들은 TiO_2 나노튜브 표면에서 광여기된 전자들과 반응하여 다양한 크기의 Pd 입자들로 석출되었으며, 이를 통하여 수용액 중의 염료분해를 위한 적절한 TNT/Pd 복합광촉매를 제조할 수 있었다.

3) TiO_2 나노튜브 광촉매 표면에 Pd 나노입자들이 존재할 경우 광촉매 효율은 현저하게 상승하는 것으로 나타났다. 또한 TNT/Pd 광촉매의 경우 광환원 반응을 통해 TiO_2 광촉매 표면에서 Pd 입자들이 균일하게 분포되면서 적절한 크기로 성장될 때까지 광촉매 효율을 계속 증가했으며 120 분의 광환원 반응을 통해 Pd 나노입자들의 평균 직경은 7.80 nm로 생성되어 있을 때 최대의 광분해 효율은 나타났다. 이때 Pd 나노입자들이 형성되기 시작한 초기 단계에서 TNT/Pd 광촉매의 염료분해 반응의 반응상수는 $3.33 \times 10^{-3}/\text{min}$ 이며 최대 염료분해 효율을 나타낼 경우 $9.04 \times 10^{-3}/\text{min}$ 까지 증가되는 것으로 나타났다. 그러나 TiO_2 나노튜브 광촉매 표면에서 Pd 입자들의 크기가 적절한 크기 이상으로 성장하고 분포도 불균일하게 형성되어 있는 경우는 광촉매의 염료분해 효율은 다시 약간 감소한 것으로 나타났으며 염료분해 반응의 반응상수는 $6.26 \times 10^{-3}/\text{min}$ 감소되어 나타났다. 이러한 경향은 가시광 영역에서의 광 흡수효율과 광조사에 의해 발생하는 광 전류의 크기를 분석한 결과에서도 같은 경향을 나타냈다.

감사의 글

This work was supported by the 2018 research program of Hanseo University in Korea.

REFERENCES

1. Y. Wu, Z. Liu, Y. Li, J. Chen, X. Zhu, and P. Na, *Mater. Lett.* **240**, 47 (2019).

2. C. Fu, M. Li, H. Li, C. Li, X. Wu, and B. Yang, *J. Alloy. Compd.* **692**, 727 (2017).
3. G. Zu, H. Li, S. Liu, D. Li, J. Wang, and J. Zhao, *Sustain. Mater. Technol.* **17**, e00079 (2018).
4. W. Zhang, Y. Liu, W. Li, W. Liang, and F. Yang, *Appl. Surf. Sci.* **476**, 948 (2019).
5. Z. Dong, D. Ding, T. Li, and C. Ning, *Appl. Surf. Sci.* **436**, 125 (2018).
6. Y. Sun, Q. Zhao, G. Wang, and K. Yan, *J. Alloy. Compd.* **711**, 514 (2017).
7. X. Wei, X. Yang, T. Wu, S. Wu, W. Li, X. Wang, and Z. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 24580 (2017).
8. X. Gao, C. P. Kong, R. Jia, W. Jian, J. Wang, F. Q. Bai, and H. X. Zhang, *Solar Energy* **176**, 545 (2018).
9. W. Zhu, Y. Liu, A. Yi, M. Zhu, W. Li, and N. Fu, *Electrochim. Acta* **299**, 339 (2019).
10. N. Guo, Y. Zeng, H. Li, X. Xu, and H. Yu, *Mater. Lett.* **221**, 183 (2018).
11. A. Rismanchian, Y. W. Chen, and S. S. C. Chuang, *Catal. Today* **264**, 16 (2016).
12. X. Cheng, H. Liu, Q. Chen, J. Li, and P. Wang, *J. Hazard. Mater.* **254–255**, 141 (2013).
13. Y. Bai, L. M. H. Kim, H. Liao, and X.-W. Liu, *Org. Chem.* **78**, 8821 (2013).
14. O. T. Alaoui, A. Herissan, C. L. Quoc, M. M. Zekri, S. Sorgues, H. Remita, and C. Colbeau-Justin, *J. Photochem. Photobiol. A* **242**, 34 (2012).
15. J. C. Colmenares, A. Magdziarz, D. Łomot, O. Chernyayeva, and D. Lisovyt'skiy, *Appl. Catal. B* **147**, 624 (2014).
16. X. Cheng, H. Liu, Q. Chen, J. Li, and P. Wang, *J. Hazard. Mater.* **254–255**, 141 (2013).
17. P. Yilmaz, A. M. Lacerda, I. Larrosa, and S. Dunn, *Electrochim. Acta* **231**, 641 (2017).
18. H. Li, Z. Xia, J. Chen, L. Lei, and J. Xing, *Appl. Catal. B* **168–169**, 105 (2015).
19. B. Tan, and Y. Wu, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15932 (2006).
20. H. Choi, H. Ryu, and W.-J. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **55**, 46 (2017).
21. M.-C. Wu, K.-C. Hsiao, Y.-H. Chang, and S.-H. Chan, *Appl. Surf. Sci.* **430**, 407 (2018).
22. P. Gomathisankar, D. Yamamoto, H. Katsumata, T. Suzuki, and S. Kaneco, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 5517 (2013).
23. Y. Xu and M. A. A. Schoonen, *Am. Mineral.* **85**, 543 (2000).
24. J.-H. Lee, H.-J. Ahn, J.-I. Youn, Y.-J. Kim, S.-J. Suh, and H.-J. Oh, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 900 (2018).
25. M. Li, Z. Yu, Q. Liu, L. Sun, and W. Huang, *Chem. Eng. J.* **286**, 232 (2016).
26. L. G. Devi and K. M. Reddy, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 6821 (2011).
27. X. Meng and Z. Zhang, *Appl. Catal. B* **209**, 383 (2017).
28. S. N. Hosseini, S. M. Borghei, M. Vossoughi, and N. Taghavinia, *Appl. Catal. B* **74**, 53 (2007).
29. J.-H. Lee, J.-I. Youn, Y.-J. Kim, I.-K. Kim, K.-W. Jang, and H.-J. Oh, *Ceram. Int.* **41**, 11899 (2015).
30. H.-J. Oh, R. Hock, R. Schurr, A. Hölzing, and C.-S. Chi, *J. Phys. Chem. Solids* **74**, 708 (2013).