

UV 조사에 따른 기상합성 TiO₂ 나노분말의 전도대 구조변화 관찰Variation of conduction band structure of flame-synthesized TiO₂ nanopowders under UV irradiation박훈^{*1,3}, 지현석¹, 이호범^{1,3}, 채근화², 이덕열³, 박종구¹Hoon Park^{1,3}, Hyunseock Jie¹, Hobum Lee^{1,3}, Keun-Hwa Chae²,Dok-Yol Lee³ and Jong-Ku Park¹

1. 한국과학기술연구원 나노재료연구센터
2. 한국과학기술연구원 재료연구부
3. 고려대학교 신소재공학부

서 론

TiO₂ 나노분말은 넓은 밴드갭(아나타제 : 3.2eV)을 가진 산화물 반도체로서 광촉매, 센서, 태양전지의 전극 등으로 널리 이용되고 있다. 광촉매로서의 응용에 있어 TiO₂ 나노분말의 전자구조는 그 특성과 매우 밀접한 관계가 있다. 본 연구에서는 CVS(Cheical Vapor Synthesis)에 의해 합성한 TiO₂ 나노분말을 다양한 온도에서 열처리 후 UV를 조사하여 전자구조를 조사하였다.

실험방법

TiO₂ 합성을 위한 전구체로는 TTIP(Tetra-Titanium Isopropoxide)를 사용하였다. 자체 제작된 CVS장치를 이용하여 TiO₂ 나노분말을 합성하였다. 합성된 분말은 XRD 및 HRTEM(Technai G²)을 이용하여 관찰하였다. 포항방사광가속기 7B1 KIST NEXAFS B/L에서 합성한 TiO₂ 나노분말의 O K-edge, Ti L-edge를 측정하였다. 챔버 내 8W급 UV-A (320-400nm), B(280-320nm)를 시료에 가까이 위치시킨 후 램프를 켜지 않았을때와 켜었을 때의 전자구조의 변화를 확인하였다. 램프를 켜 후 30분 간격으로 측정하였고, 램프를 끈 직후와 30분이 지난 후 각각 측정하였다.

결과 및 고찰

광반응은 빛을 조사하는 것만으로 일어나는 현상은 아니다. 광촉매반응이란 빛의 조사와 더불어 광자(photon)이 조사되었을 때 촉매적 활성을 갖는 전자(e⁻)-공공(h) 쌍등이 생성되어야 한다. 반도체의 밴드갭과 같은 파장의 빛이 조사되면 가전자대에서 전도대로 전자가 여기되고 가전자대에는 공공을 남기게 되며 전도대에는 전자가 위치하게 된다. 전자와 공공은 각각 반도체의 표면에 흡착된 물질들과 산화 혹은 환원 반응을 통해 분해하게 된다. 한번 생성된 전자-정공 쌍은 서로 다시 결합등에 의해 안정화되려고 한다. 따라서 전자-정공 쌍을 그대로 유지하려는 노력이 필요하다.

그림 1은 합성한 분말과 열처리한 분말의 X-선 회절결과이다. 600°C부터는 아나타제-루틸의 상변태가 일어났다. 그림 2는 합성된 분말을 각 온도에서 열처리한 후 측정한 O K-edge 스펙트럼이다. O K-edge의 측정은 UV-A 조사 즉시, 30분 후, UV-B 조사 즉시, 30분 후, OFF직 후, OFF 30분 후로 측정하였다. UV-A 조사 시에는 t_{2g}의 감소가 두드러졌으며 e_g에는 강도의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 그러나 UV-B조사 시 t_{2g}의 감소 외에 e_g 피크가 고에너지 영역으로 0.1 eV 정도 움직이는것이 관찰되었다. 600°C 이상에서 많은 양의 루틸이 생성되었을때는 UV-B에 의해 e_g peak의 감소가 600°C 이전 샘플보다 많이 일어났는데 이는 루틸의 e_g가 광흡수를 더 많이 할 수 있는 역할을 하는 것으로 판단된다.

OFF 시에는 전도대 내 광여기된 전자와 가전자대의 홀이 다시 만나면서 재결합하는 것으로 판단되는데, t_{2g} 및 e_g 의 피크 강도가 살아나는 것을 확인할 수 있었다. 아나타제-루틸의 계면이 존재하는 HT600 샘플의 경우가 재결합속도가 느린 것으로 확인되었다.

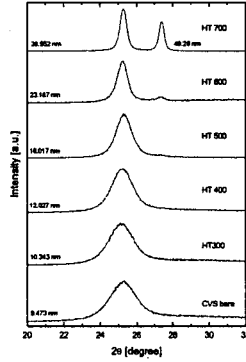


Fig. 1. XRD spectra of flame-synthesized TiO_2 nanopowders : as-synthesized and heat-treated in the range of 300~700 degrees celsius.

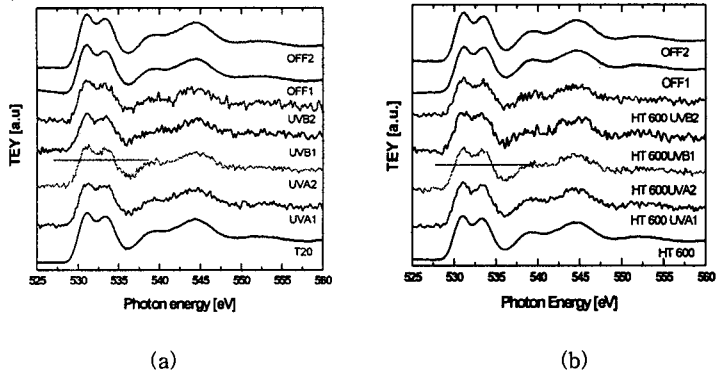


Fig. 2. Changes of O K-edge spectra of TiO_2 nanopowders : (a) Under UV irradiation as-synthesized and (b) Under UV irradiation at annealed 600 degrees celsius.

감사의 글

포항방사광가속기에서의 실험은 과학기술처와 포항공대의 지원을 받았음