

화염법에 의한 천이금속 첨가 이산화티타늄 나노분말의 제조

박 훈 · 지현석 · 이승용 · 안재평 · 이덕열^a · 박종구*
한국과학기술연구원 나노재료연구센터, ^a고려대학교 신소재공학부

Fabrication of Transition-metal-incorporated TiO₂ Nanopowder by Flame Synthesis

Hoon Park, Hyunseock Jie, Seung-Yong Lee, Jae-Pyoung Ahn,
Dok-Yol Lee^a and Jong-Ku Park*

Nano-materials research center, Korea institute of science and technology, Seoul, 136-791, Korea

^aDepartment of materials science and engineering, Korea university, Seoul, 136-701, Korea

(Received November 8, 2005; Accepted November 30, 2005)

Abstract Nanopowders of titanium dioxide (TiO₂) incorporating the transition metal element(s) were synthesized by flame synthesis method. Single element among Fe(III), Cr(III), and Zn(II) was doped into the interior of TiO₂ crystal; bimetal doping of Fe and Zn was also made. The characteristics of transition-metal-doped TiO₂ nanopowders in the particle feature, crystallography and electronic structures were determined with various analytical tools. The chemical bond of Fe-O-Zn was confirmed to exist in the bimetal-doped TiO₂ nanopowders incorporating Fe-Zn. The transition element incorporated in the TiO₂ was attributed to affect both Ti 3d orbital and O 2p orbital by NEXAFS measurement. The bimetal-doped TiO₂ nanopowder showed light absorption over more wide wavelength range than the single-doped TiO₂ nanopowders.

Keywords : TiO₂, Co-doped, Nanopowder, Flame synthesis, Electronic structure

1. 서 론

루틸 상(rutile phase) TiO₂ 분말과 달리 아나타제 상(anatase phase) TiO₂ 나노분말은 밴드갭(band gap)이 3.2 eV인 반도체 산화물로서 광촉매 성질이 우수하다¹⁾. TiO₂ 나노분말을 광촉매로 이용하기 위하여 화염법, 솔-젤, 공침법, 수열법, RF 플라즈마, 폭발법, 스퍼터링 등 여러 가지 방법으로 TiO₂ 나노분말을 합성하고 있다^{2,4,8)}. 화염법(flame method)은 기상합성법 중 하나이며 화염조건을 변화시켜 광촉매 특성에 영향을 줄 수 있는 여러 변수를 용이하게 조절할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 화염법으로 만든 나노분말은 고온의 화염으로부터 빠른 냉각에 의해 구형의 형태를 가지며 결정성이 우수하다. 또한 화염법은 분말의 대량 생산에 매우 적합한 것으로 알려

져 있다⁹⁾.

TiO₂ 나노분말을 광촉매로 활용하기 위해서는 상(phase), 크기, 형상 등 일반적인 분말특성이 잘 제어되어야 할 뿐만 아니라 반도체 특성을 갖는 TiO₂ 나노분말의 밴드갭 구조, 표면특성 등에 관한 이해가 있어야 한다. 큰 아나타제상 단결정을 얻기가 힘든 관계로 루틸 상과 달리 아나타제 상 TiO₂의 밴드갭 구조는 아직 연구가 진행 중이다. TiO₂ 나노분말의 광촉매 응용에 있어 가장 중요한 이슈 중의 하나는 아나타제 상 TiO₂의 밴드갭 구조를 제어하는 것이다.

광촉매는 밴드갭 에너지보다 큰 에너지의 빛(밴드갭 파장보다 짧은 파장의 빛)이 들어와 가전자대의 전자를 전도대로 여기시킬 때 형성되는 전자(electron)-정공(hole) 쌍이 산화-환원 반응을 일으켜

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-958-5492; E-mail : jkpark@kist.re.kr]

주위의 유기물을 분해한다¹⁾. TiO₂ 나노분말의 밴드갭을 조절한다는 의미는 두 가지로 나누어 생각할 수 있다. 첫째, 주개(donor)나 받개(acceptor) 준위를 형성시켜 흡수파장을 장파장 영역으로 확장시킨다는 점이다. 이럴 경우 가시광 영역에서도 광촉매로의 응용이 가능해진다. 두 번째는 도입된 주개나 받개 준위가 여기된 전자나 정공을 포획(trap)하는 점으로 작용한다는 것이다. 이 경우 여기로 형성된 전자-정공 쌍의 재결합을 막아 성능이 우수한 광촉매 특성을 나타낸다. 이 두 가지 관점은 태양빛의 5%만을 이용하는 TiO₂ 광촉매의 작용영역을 확장시킨다는 점과 전자-정공 쌍이 산화-환원반응에 참여하는 전자-정공쌍의 개수보다 훨씬 많게 한다는 점에서 우수한 TiO₂ 광촉매가 갖추어야 할 점과 같다.

두 가지 장점을 모두 얻기 위하여 천이금속인 철(Fe)과 아연(Zn)을 동시에 첨가(Fe-Zn)하여 높은 광촉매 특성을 얻음과 동시에 흡수파장이 가시광 영역으로 확장되는 것을 확인한 바 있다⁶⁾. 천이금속이 첨가된 TiO₂ 나노분말이 나타내는 광촉매 특성을 밴드갭 구조의 측면에서 이해할 필요가 있다. 본 연구에서는 단일성분의 천이금속 또는 복합성분의 천이금속이 첨가된 TiO₂ 나노분말의 밴드갭 구조를 조사하였다.

2. 실험방법

TiO₂ 나노분말의 합성을 위하여 TTIP(tetra-titanium isopropoxide, Junsei)를 전구체로 이용하였다. 천이금속 성분의 효율적인 첨가를 위하여 Fe(III), Cr(III), Zn(II)의 아세틸아세토네이트(acetylacetonate, Aldrich)를 첨가제로 이용하였다. TTIP에 대하여 5 mol%가 되도록 20 ml의 아세틸아세톤(acetylacetone)에 첨가제를 녹인 다음 미리 혼합된 용매(tert-부틸알콜 20 ml(tert-butyl alcohol)+TTIP 20 ml)에 조금씩 섞은 후 두 시간 동안 상온에서 교반하였다. TTIP는 분위기 중의 수분에 매우 민감하므로 마개가 있는 병을 이용하여 완전히 외부와 차단한 상태에서 교반하였다. 에어로졸법을 이용한 화염법의 구성장치는 전보에서 소개하였다. 연료로는 메탄(CH₄), 산화제로는 산소(O₂) 가스를 각각 0.5 slm, 2.0 slm 공급하였다. 전구체는 3 slm 유량의 질소(N₂) 가스를 이

송가스로 이용하여 공급하였다. 모든 가스의 공급은 MFC를 이용하여 정밀하게 제어하였다.

TiO₂ 나노분말의 상, 결정성, 입자크기 등을 평가하기 위하여 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, Bruker D8 Advance)를 이용하였다. 40 kV, 40 mA의 조건으로 Cu K α 방사선을 니켈(nickel) 필터에 통과시켜 단색 파장화한 후 측정하였다. 2 θ =0.02도의 step scan 조건에서 스텝당 2초의 유지시간을 주어 측정하였다. 투과전자현미경(transmission electron microscopy(TEM), Technai G², FEI)을 이용하여 합성된 분말의 형상을 관찰하였다. TiO₂ 나노분말의 팔면체 O 대칭성을 조사하기 위하여 Raman 분광기(Perkin-Elmer)를 이용하였다.

첨가된 천이금속의 산화 상태는 X-band EPR(electron paramagnetic resonance, Bruker) 측정을 통하여 확인하였다. 액체질소를 이용하여 분말을 냉각시킨 후 100~6000 가우스(gauss) 범위에서 마이크로파 주파수 9.7 GHz 조건을 이용하여 측정하였다. TiO₂ 나노분말의 빛 흡수거동은 분말시료를 석영(quartz)셀 내에 충전한 후 확산반사구가 장착된 UV/Vis 확산반사분광기(diffused reflectance spectroscopy, Cary 100)를 이용하여 측정하였다. (각 측정자료는 표준물질의 자료를 이용하여 보정하였다.) TiO₂ 나노분말의 Ti L-edge와 O K-edge는 NEXAFS(near-edge x-ray absorption fine structure)를 사용하여 측정하였다(포항가속기연구소 7B1 KIST 빔라인). TiO₂ 나노분말을 결합제(binder) 없이 매우 얇게(두께 <0.5 mm) 성형한 다공성 성형체를 구리(Cu) 테이프를 이용하여 홀더에 부착시켰다. 빔의 크기를 내부 카메라로 확인한 후 충분히 넓은 면적(직경 12 mm)에 방사선을 조사하였다. 얻은 스펙트럼은 빛이 없는 상태에서 측정된 표준 피크를 같은 영역에서 측정한 후 보정하였다.

3. 결 과

그림 1은 같은 화염조건에서 단일성분 및 복합성분의 천이금속이 첨가된 TiO₂ 나노분말의 X선 회절시험 결과이다. 아나타제 (101) 피크의 반가폭(FWHM, full width half maximum)을 이용하여 Scherrer 법을 써서 계산한 순수 TiO₂ 나노분말의 크기(직경)는 약 50 nm이었다. 단일성분의 천이금

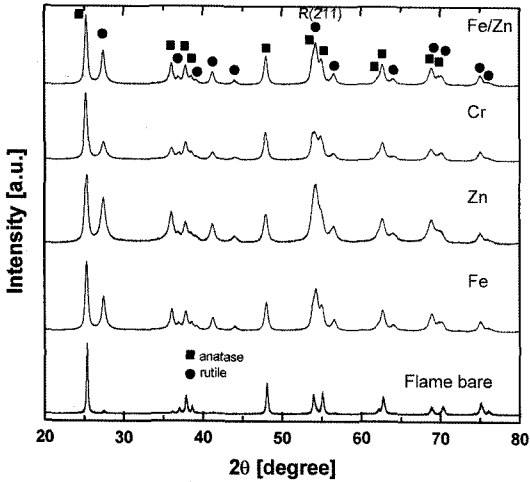


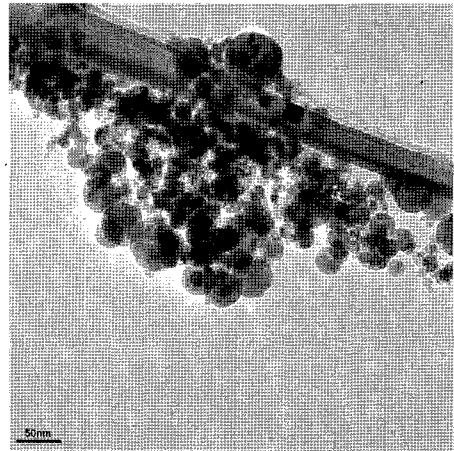
Fig. 1. XRD patterns of flame bare, single(Fe, Zn, Cr)- and bimetal (Fe-Zn)-doped TiO₂ nanopowders synthesized by flame method.

속을 첨가했을 때는 30~40 nm, Fe-Zn 성분이 첨가되었을 때는 20~30 nm로 분말입자의 크기가 감소하였다. 이는 그림 2의 TEM 관찰결과에서도 확인된다.

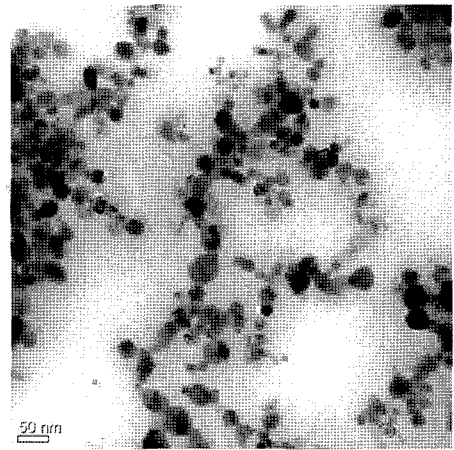
화염법으로 천이금속을 첨가한 경우 루틸상 (211) 피크의 강도가 비정상적으로 크게 나타났으며 루틸상의 주 피크인 (110)의 강도와 비례하여 커졌다. Zn(II)가 첨가된 경우 Fe(III), Cr(III), Fe/Zn가 첨가되었을 때보다 강도가 높게 나타났다. Fe-Zn을 첨가한 경우 Fe만을 첨가하는 경우에 비하여 루틸상 피크의 강도가 높게 나타나지 않았다.

그림 3은 합성한 TiO₂ 분말들의 Raman 분광 스펙트럼이다. 아나타제상의 경우 6개, 루틸상의 경우 4~5개의 활성모드(active mode)가 존재하였는데 XRD 회절곡선의 아나타제상과 루틸상의 비율과 같은 강도로 결과가 나왔다. 피크의 위치이동은 관찰되지 않았으나 Zn(II)가 첨가되었을때 639 cm⁻¹의 Eg의 폭이 약간 넓어졌다. Fe-Zn가 첨가된 경우 Fe(III), Cr(II), Zn(II)가 첨가된 경우에 비하여 배경강도(background intensity)가 높게 나타났다.

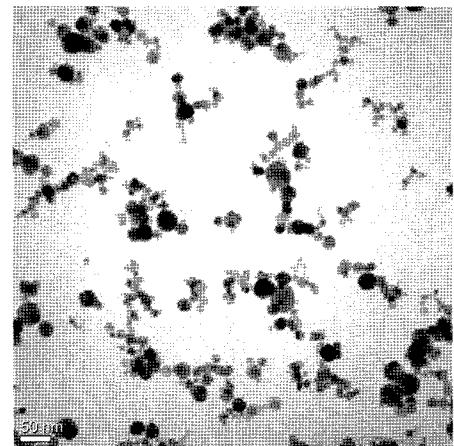
천이금속이 첨가된 TiO₂ 나노분말의 O K-edge를 그림 4에 나타내었다. *t*_{2g}와 *e*_g 피크의 강도비가 아나타제-루틸에 관계없이 거의 일정함을 표본으로 측정된 그림 4(a)에서 확인할 수 있다. 그러나 천이금속이 첨가될 경우 *t*_{2g}의 상대강도가 약간 감소하였고,



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Morphologies of TiO₂ nanopowders: (a) flame bare, (b) Zn-doped TiO₂, and (c) Fe-Zn-doped TiO₂.

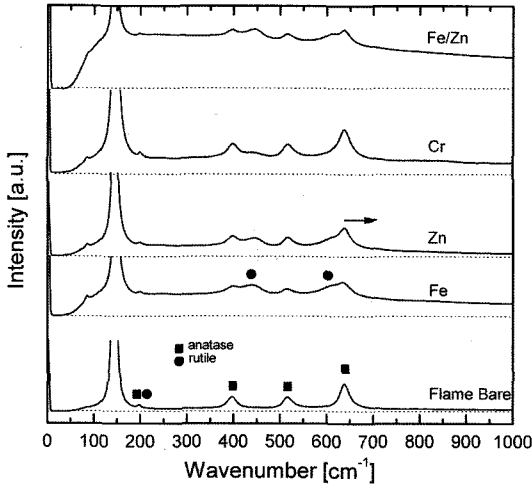


Fig. 3. Raman spectra of doped TiO₂ nanopowders with undoped TiO₂ nanopowder.

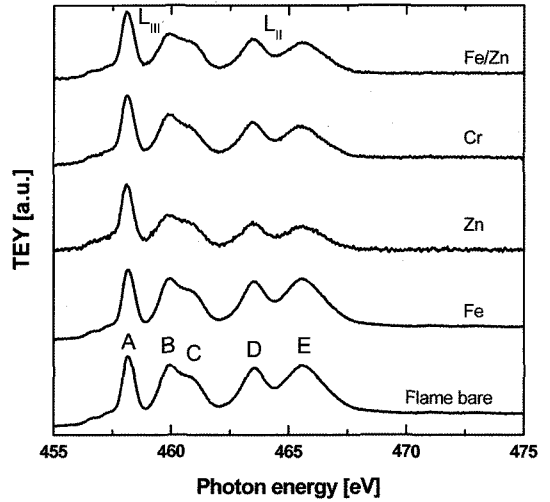


Fig. 5. NEXAFS Ti L-edge spectra of transition-metal-doped TiO₂ nanopowders synthesized by flame method with undoped TiO₂ nanopowder (flame bare).

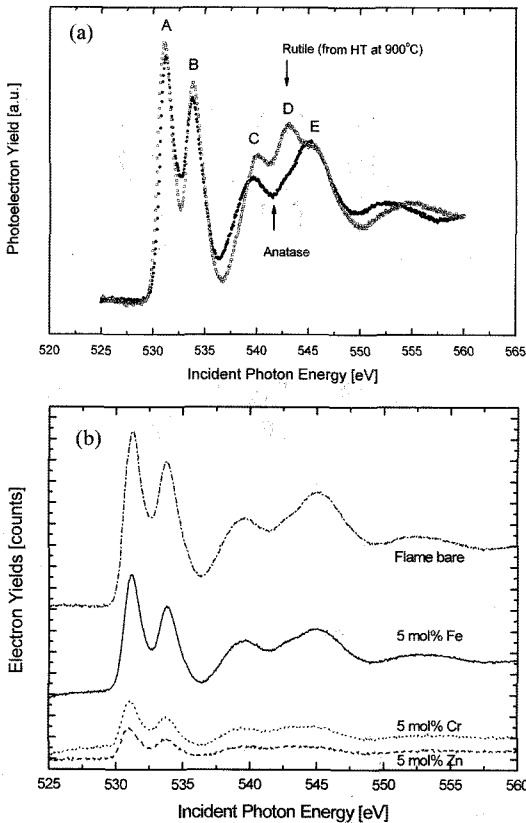


Fig. 4. (a) NEXAFS O K-edge spectra of undoped TiO₂ and (b) Fe-, Cr- and Zn-doped TiO₂ nanopowders.

O h 대칭성을 나타내는 535~560 eV 부근은 XRD 와 Raman 분광측정에서 관찰된 아나타제-루틸 상비에 맞게 변화되었다^{12,13}.

그림 5는 NEXAFS로 측정한 Ti L-edge이다¹⁴. Zn(II)를 첨가한 경우 L_{III}와 L_{II} 궤도에 상관없이 e_g 강도가 현저히 감소하였다. Fe-Zn을 첨가한 경우 Fe만을 첨가한 경우에 비하여 e_g가 감소하였다. Cr(III) 첨가의 경우 Fe(III)과 같은 산화수 +3을 가지며 Ti⁴⁺와 거의 크기가 같음에도 불구하고 e_g의 강도가 Fe(III)의 경우에 비하여 감소하였다. L_{III} 궤도에서의 e_g 내 B와 C의 상대강도는 아나타제상의 분율이 큰 순서인 Cr>Fe>(Fe-Zn)>Zn의 순으로 B의 상대강도가 높았다.

그림 6은 Fe와 Fe-Zn를 첨가한 각 분말의 EPR 측정결과이다. Fe만을 첨가한 경우 g=2.065이었으며 이는 첨가된 Fe의 산화수가 +3임을 뜻한다¹⁵. Fe-Zn를 첨가한 경우 Fe만을 첨가된 경우와 같이 g₁=2.065를 나타내었으나 g₂=2.055인 또 하나의 피크를 나타내었다. Cr을 첨가한 경우 g₁=2.036, g₂=2.044로 역시 산화수는 +3이었다.

그림 7은 확산반구를 이용하여 측정한 UV/Vis 흡수 스펙트럼이다. 천이금속을 첨가하였을 경우 모두 빛의 흡수영역이 가시광 영역쪽으로 넓어졌다. 가장 많이 넓어진 시료는 Cr을 첨가한 경우였으며 Cr>

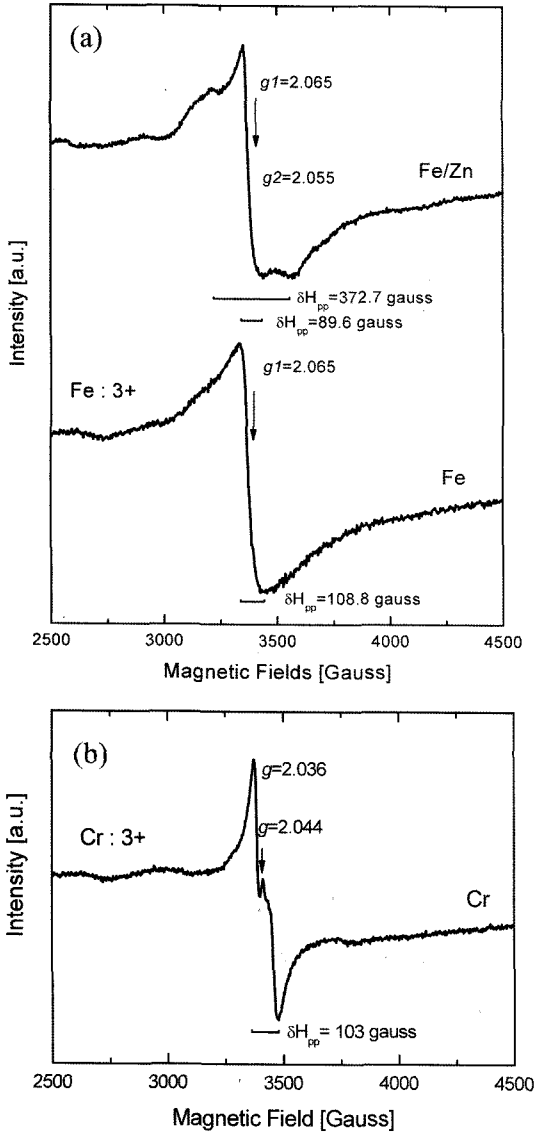


Fig. 6. X-band EPR spectra of (a) Fe- and Fe-Zn-doped TiO₂ nanopowders and (b) Cr-doped TiO₂ nanopowder measured at 77K.

(Fe-Zn) > Zn > Fe의 순서로 넓어졌다.

4. 고 찰

화염법으로 TiO₂ 나노분말을 합성할 경우 화염 내에서 루틸상으로의 상변태와 아나타제상 분말의 입자성장이 동시에 일어나는 것으로 보고된 바 있다^{9,10}. Fe가 첨가된 TiO₂ 나노분말을 합성할 때 분말입자

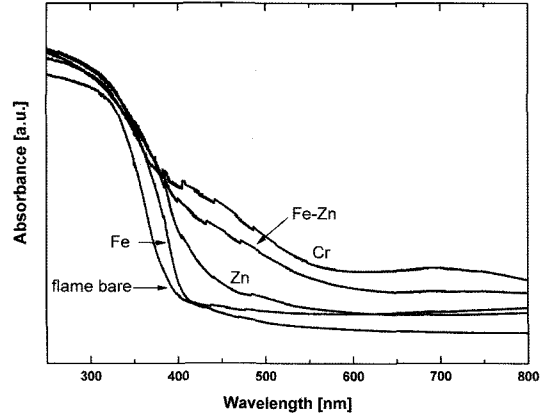


Fig. 7. Diffused reflectance spectra of transition-metal-doped TiO₂ nanopowders synthesized by flame method with monolithic TiO₂ nanopowder (flame bare).

크기가 줄어드는 것은 보고되어 있으나⁷) 천이금속의 첨가가 입자성장에 미치는 영향을 조사한 연구는 없다. 또한 그림 2에서 관찰된 두 성분(Fe-Zn)의 천이금속이 동시 첨가된 경우 단일성분의 천이금속을 첨가했을 때보다 크기가 더욱 작아지는 결과는 아직 보고된 바 없다. (본 연구에서도 복합성분의 천이금속이 첨가될 때 TiO₂ 나노분말 입자의 크기가 작아지는 결과를 얻었으나 그 원인을 밝히지는 못하였다.)

TiO₂ 결정 내에서 첨가된 첨이금속 원자(이온)의 위치는 광촉매 특성 해석에 매우 중요하다. 기존 연구에 따르면 Fe(III)과 Cr(III)의 경우 치환형으로 Ti⁴⁺를 대체하기에 충분한 조건을 지니고 있는 것으로 판단된다¹⁷). Fe³⁺(0.79Å)와 Cr³⁺(0.75Å) 이온은 그 크기가 Ti⁴⁺(0.75Å)와 매우 비슷하다¹⁸). 그림 1의 XRD 분석 결과, Cr(III)의 경우 아나타제 (101) 피크가 고각(high angle) 쪽으로 0.4° 이동했음이 확인되었다. 이는 Cr이 Ti⁴⁺를 대체한 결과로 보인다. 그러나 Zn, Fe, Fe-Zn을 첨가한 경우 피크 이동은 관찰할 수 없었다. 단지 그림 3의 Raman 분광 결과에서 아나타제상 피크들의 폭이 넓어진 것은 Zn가 첨가됨에 따라 Ti-O-Ti 간의 거리가 줄어들었음을 나타내는 하나의 증거로 볼 수 있다¹⁹).

천이금속을 첨가함에 따라 TiO₂ 나노분말 내에 생성되는 결함은 Raman 분광곡선의 배경강도가 올라가는 것으로부터 설명될 수 있다. Fe-Zn이 첨가된 경우 배경강도가 급격히 증가하였다. Chan은 기상 가수분해법을 통한 TiO₂ 나노분말 합성실험에서 TiO₂

의 결정성을 Raman 분광곡선의 배경강도를 이용하여 설명한 바 있다¹¹⁾. 결정성이 좋은 TiO₂ 시료의 배경강도는 낮으나 결정성이 좋지 않은 TiO₂ 분말의 경우 배경강도가 높아지는 것으로 해석하였다. 일반적으로 화염법으로 합성한 TiO₂ (나노) 분말은 결정성이 매우 양호한 것으로 알려져 있는 것을 고려하면 Fe-Zn를 첨가한 경우 TiO₂ 결정 내에 광학적 결합에 해당하는 많은 결합들이 존재한다고 생각할 수 있다.

EPR 측정결과 Fe를 첨가한 경우 +3으로 확인되었지만 Fe-Zn를 첨가한 경우 또 하나의 g 값을 갖는 것으로 나타났다. 이는 TiO₂ 결정 내 Fe-O-Zn의 결합이 존재하기 때문으로 판단된다. 이 결과는 화염법에 의한 천이금속 첨가 시 나타나는 특징에 해당한다. Zn²⁺는 d¹⁰이므로 여분의 스핀이 존재하지 않기 때문에 Zn를 첨가함에 따라 Fe³⁺가 두 가지 형태를 갖는 것으로 생각할 수 있다. g²=2.055 피크의 경우 피크 폭이 372.7 gauss로 역스피넬구조인 ZnFe₂O₄의 경우보다 훨씬 커서 스피넬상의 형성에 기인한 것이 아니라는 것을 알 수 있다¹⁶⁾.

그림 5의 O K-edge에서 t_{2g}의 상대강도가 천이금속 첨가에 따라 저하되는 것은 Ti 3d의 t_{2g} 궤도가 첨가된 천이금속과 결합하기 때문으로 판단된다. 이때의 강도는 해당 준위에 해당하는 홀의 개수를 의미하므로 산소(O) 이온 쪽으로 전자가 몰려있음을 뜻한다. 천이금속 첨가에 따른 효과는 O K-edge보다 Ti L-edge에서 좀 더 명확하게 나타났다. Zn가 첨가됨에 따라 L_{III}, L_{II} 궤도에 관계없이 e_g의 상대강도가 매우 낮아짐을 확인할 수 있었는데 이는 EPR 측정 결과에서 확인된 Fe-O-Zn에 기인한 것으로 생각된다.

그림 7의 UV/Vis 흡수 스펙트럼에서 Cr(III)를 첨가한 경우 Cr₂O₃ 벌크특성인 Cr³⁺의 d-d 전이에 의한 550 nm의 흡수 스펙트럼이 관찰되지 않았다. 이는 Cr(III)이 별도의 이차상으로 석출되어 있지 않았음을 뜻한다. Fe-Zn를 첨가한 경우 루틸상의 분율이 크게 늘지 않았음에도 불구하고 Fe만을 첨가한 경우보다 더욱 가시광 영역으로 흡수영역이 확장되었다. Zn를 첨가한 경우 루틸상의 분율이 높아져 직접적인 비교가 불가능하였다.

5. 결 론

화염법을 이용하여 TiO₂ 나노분말에 단일성분(Fe,

Zn, Cr) 및 복합성분(Fe-Zn)의 천이금속을 효과적으로 첨가할 수 있었다. Fe-Zn를 첨가한 TiO₂ 나노분말 내에는 Fe-O-Zn의 화학결합이 존재하는 것을 확인하였다. NEXAFS 분석을 통해 첨가된 각각의 천이금속은 광촉매 물성과 관련이 있는 Ti의 3d 궤도와 O 2p 궤도에 영향을 주는 것으로 해석되었다. UV/Vis 흡수측정 결과 단일성분(Fe, Zn) 첨가 때보다 복합성분(Fe-Zn)을 첨가한 경우 더 넓은 영역의 빛을 흡수하였다. Cr 첨가의 경우 상당히 가시광을 흡수하는 것으로 나타났으며 Fe(III)를 첨가한 TiO₂ 나노분말과 더불어 가시광흡수용 TiO₂ 광촉매로서의 응용이 기대된다.

감사의 글

포항방사광가속기에서의 실험은 과학기술처와 포항공대의 지원을 받았습니다.

참고문헌

1. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann: Chem Rev., **95** (1995) 69.
2. Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li and S. Cai: J. Mat. Sci., **34** (1999) 3721.
3. K. Wilke and H. D. Breuer: J. Photo. and Photobio. A: Chem., **121** (1999) 49.
4. N. Serpone and D. Lawless: Langmuir, **10** (1994) 643.
5. S. Tsantilis and S. E. Pratsinis: Aerosol Science, **35** (2004) 405.
6. B. Neppolian, H. S. Jie, J. P. Ahn, J. K. Park and M. Anpo: Chem. Lett., **33** (2004) 1562.
7. Z-M. Wang, G. Yang, P. Biswas, W. Bresser and P. Boolchand: Powder Technology, **114** (2001) 197.
8. B. Tryba, A. W. Morawski, T. Tsumura, M. Toyoda and M. Inagaki: J. Photo. and Photobio A : Chem, **167** (2004) 127.
9. H. K. Kammler, L. Madler and S. E. Pratsinis: Chem. Eng. Technol., **24** (2001) 583.
10. W. J. Stark and S. E. Pratsinis: Powder Tech., **126** (2002) 103.
11. C. K. Chan, J. F. Porter, Y-G Li, W. Guo and C-M Chan: J. Am. Ceram. Soc., **82**[3] (1999) 566.
12. J. G. Chen: Surf. Sci. Rep., **30** (1997) 1.
13. V. S. Lusvardi, M. A. Barteau, J. G. Chen, J. Eng, Jr., B. Fruhberger, and A. Teplyakov: Surf. Sci., **397** (1998) 237.
14. D. W. Fischer: J. Appl. Phys., **41** (1970) 3561.

15. D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazur and M. A. Malati: *Appl. Catal. B: Environ.*, **37** (2002) 91.
16. G-g. Liu, X-Z. Zhang, Y-J. Xu, X-S. Niu, L-Q. Zheng and X-J. Ding: *Chemosphere*, **55** (2004) 1287.
17. J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang and M. Anpo: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **216** (2004) 35.
18. N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier and J-M Herrmann: *Langmuir*, **10** (1994) 643.
19. A. Li Bassi, D. Cattaneo, V. Russo, C. E. Bottani, E. Barborini, T. Mazza, P. Piseri, P. Milani, F. O. Ernst, K. Wegner, S. E. Pratsinis: *J. Appl. Phys.*, **98** (2005) 074305.