

기계적 합금화법을 이용한 전이금속 도핑에 따른 TiO₂ 분말의 광촉매 특성

우승희 · 김흥희 · 김선재^a · 이창규*

한국원자력연구소, 원자력재료기술개발부, ^a세종대학교 나노기술연구소/나노공학과

Photocatalytic Behaviors of Transition Metal Ions Doped TiO₂ Synthesized by Mechanical Alloying

S. H. Woo, W. W. Kim, S. J. Kim^a and C. K. Rhee*

Dept. of Nuclear Materials Technology Development,

Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon, 305-353, Korea

^aDepartment of Nano Science and Technology, Sejong University Seoul, 143-747, Korea

(Received July 11, 2005; Accepted August 10, 2005)

Abstract Transition metal ions(Ni²⁺, Cr³⁺ and V⁵⁺) doped TiO₂ nanostructured powders were synthesized by mechanical alloying(MA) to shift the adsorption threshold into the visible light region. The synthesized powders were characterized by XRD, SEM, TEM and BET for structural analysis, UV-Vis and photoluminescence spectrum for the optical study. Also, photocatalytic abilities were evaluated by decomposition of 4-chlorophenol(4CP) under ultraviolet and visible light irradiations. Optical studies showed that the absorption wavelength of transition metal ions doped TiO₂ powders moved to visible light range, which was believed to be induced by the energy level change due to the doping. Among the prepared TiO₂ powders, Ni²⁺ doped TiO₂ powders, showed excellent photo-oxidative ability in 4CP decomposition.

Keywords: TiO₂, Mechanical alloying, Photocatalytic activity

1. 서 론

다양한 환경문제에 사회적 관심이 증가되고 있으며, 이에 대한 대처 기술로 광촉매 시스템의 적용이 상당히 주목할 만한 것으로 대두되어 오고 있다¹⁾. 광촉매는 가시광선 또는 자외선에 의해 활성화되어 산화반응을 일으키기 때문에 일반적인 촉매와는 달리 상온에서도 반응활성이 있어 이를 이용하면 유해물질과 난분해성 물질을 포함하는 환경 오염물질들을 2차 오염을 발생시키지 않고 제거하는데 사용될 수 있다. 그러나 순수한 TiO₂를 이용한 광촉매 반응에는 일반적으로 몇 가지 결점들을 가지고 있다. 우선, TiO₂ 밴드 갭은 3.0~3.2 eV를 가지고 있어서 이에 해당하는 에너지 영역(자외선)이 태양광 중에서 5% 정도의 비율을 가지므로 광 에너지 전환효율이 매우 낮

다는 점이다. 다음으로 적은 양자효율의 결과로 여기된 전자와 이로 인해 생성된 정공과의 재결합 때문에 제한된 광산화현상이 나타난다²⁻⁴⁾. 그리고 전자들이 TiO₂ 표면에 흡착되어 있는 산소와 반응하여 슈퍼옥사이드이온(O₂⁻)을 원활하게 생성하지 않는 현상이 나타나 광촉매 효과가 줄어든다. 이러한 광촉매를 활용한 시스템의 효율을 증가시키기 위하여 TiO₂ 광촉매의 개질은 높은 활성, 광안정성, 이용편이성 때문에 실질적 응용기술에 가장 근접하는 방법 중 하나로 알려져 왔다⁵⁻⁷⁾. 그러므로 이러한 개질이나 새로운 광촉매 개발 등에 과거부터 많은 연구들이 진행되어 오고 있는데, 효과적으로 전하쌍 재결합을 감소시키거나 방지하기 위하여 전이금속을 첨가물(불순물)로 적용하는 방법이 그 하나이다⁸⁾. Yamashita⁹⁾ 등은 V과 Cr등과 같은 전이금속을 첨가하여 광흡수 영역

*Corresponding Author : [Tel : +82-042-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

대를 가시광선 영역으로 이동시켰으며, 그 영역에서 광활성을 증가시켰다. 광활성의 증가는 일반적으로 금속이온을 격자 내에 전자 trap site로 작용함으로써 광촉매 표면에서 전자전이의 중계자로 작용하기 때문인 것으로 알려져 있다¹⁰⁾.

본 연구에서는 기계적 합금화법(mechanical alloying: MA)을 통해 출발원료인 TiOCl₂를 High energy ball milling의 일종인 planetary mill(FRITSCH Pulverisette 6, Germany)을 이용하여 결정성 TiO₂를 직접 제조하고 기계적 합금화 과정 중에 Ni, Cr, V과 같은 금속 원소를 치환시켜 전이금속이 고용된 TiO₂ 분말에 대한 광흡수율의 변화를 확인하고 또한, 분말의 재료학적 특성평가를 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. Ti_{1-x}M_xO₂ 초미분체 분말의 제조(M=Ni, Cr, V)

기계적 합금화법으로 TiO₂를 제조하기 위한 출발 물질로서 TiCl₄ 원액에 화학적 정량보다 적은 양의 물을 첨가하여 TiCl₄+H₂O=TiOCl₂+2HCl반응을 일으켜 TiOCl₂ 수용액을 제조하였다. 이렇게 만든 TiOCl₂ 수용액에 과량의 증류수를 첨가하여 최종적으로 0.67M의 농도를 갖는 TiOCl₂ 수용액을 제조하였다. 용액 내 과포화도 변화에 의한 TiOCl₂ 수용액의 침전반응을 수행하기 위해 1M의 NaOH의 염기성 용액을 사용하여 Magnetic stirrer를 이용하여 용액을 교반함과 동시에 pH가 10이 될 때까지 염기성 용액을 조금씩 침적시켜 하얀색의 침전체를 제조하였다. 이때 용액의 pH를 10으로 유지시킨 이유는 TiO₂의 가시광 활성을 증가시키기 위해 첨가된 금속염화물(Ni, Cr, V)의 용해성능을 향상시키기 위한 것이다. 전이금속이 고용된 분말을 얻기 위해 Ti⁴⁺이온농도에 대해 금속염화물인 NiCl₂, CrCl₃, VOCl₃(Aldrich, 99%)를 1~8 wt%로 첨가하였다. 제조된 침전체의 이온 세척을 위하여 증류수를 이용하여 Cl⁻이온 및 기타 이온들이 완전히 세척될 때 까지 3~5회 세척한 후 세척된 용액에 AgNO₃를 투입하여 최종적으로 이온들의 세척여부를 확인하였다. 이런 방법으로 침전체를 결정화시키기 위해 planetary mill을 이용하여 밀링시간 변화에 따른 결정상 특성을 관찰하였다. 이 때 planetary mill의 분쇄효과를 높이기 위하여 80 ml의 지르코니아 사발에 1 mm의 지르코니아 볼 40 g과

침전체 10 g을 혼합하여 사용하였다. Milling이 끝난 침전체는 건조과정 중 입자 표면에 존재하는 수분의 증발에 따라 발생하는 입자간 응집 현상을 방지하기 위하여 액체질소를 이용하여 냉동시킨 후 동결건조장치(CHRIST Alpha 1-2 LD)를 이용하여 Ti_{1-x}M_xO₂ 초미분체를 얻었다.

2.2. Ti_{1-x}M_xO₂ 초미분체 분말의 분석

밀링시간과 회전속도를 변수로 하여 합성된 분말 상의 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절시험을 실시하였으며, 입자형상의 관찰은 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 또한, 건조 분말의 비표면적 측정을 위해 N₂가스의 표면흡착원리를 이용한 BET를 사용하였다. 가시광 활성을 증가시키기 위해 첨가한 불순물 원소의 일종인 금속 이온의 존재를 확인하기 위하여 유도결합플라즈마(ICP, Inductive Coupling Plasma)분석을 실시하였고, 가시광영역에서의 반응성은 UV-Vis를 이용하고, 분말의 밴드갭 에너지를 형광스펙트럼(photoluminescence, ISSI Inc.)로 측정하였다. 분말의 광촉매 특성을 평가하기 위하여 1 mM의 4-chlorophenol 분해시험을 실시한 후 TOC(Total Organic Carbon)분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

TiCl₄를 가수분해하여 얻은 0.67M의 TiOCl₂ 수용액에 0.1 M NaOH 수용액을 천천히 떨어뜨려 pH값이 10이 되도록 한 후 증류수로 세척하여 중성상태로 준비한 것이다. pH를 10으로 유지시킨 이유는 가시광 활용성을 높이기 위하여 첨가되는 금속 염화물들의 완전한 용해를 위해서이다. 이는 금속염화물의 경우 중성부분에서의 용해량이 높지 않아 침전체를 수세하는 과정에서 대부분의 이온이 수세수와 함께 외부로 유출되기 때문이다. 그림 1은 밀링시간의 증가에 따른 결정상 변화를 살펴보았다. 그림에서 보듯이 밀링 시간이 4시간 이전까지는 아나타제 상이 우세한 TiO₂ 결정상이 생성되고 있음을 확인하였으나, 8시간 이후부터는 루틸 상이 우세한 TiO₂ 결정상이 생성되고 있음을 알 수 있다. 이는 planetary mill에 장입된 볼의 운동에너지 효과로 설명되어질 수 있는데, 회전속도가 증가하면 볼과 볼 사이의 운동에너지는 속도의 제곱에 비례하여 증가하게 되며 볼과 볼

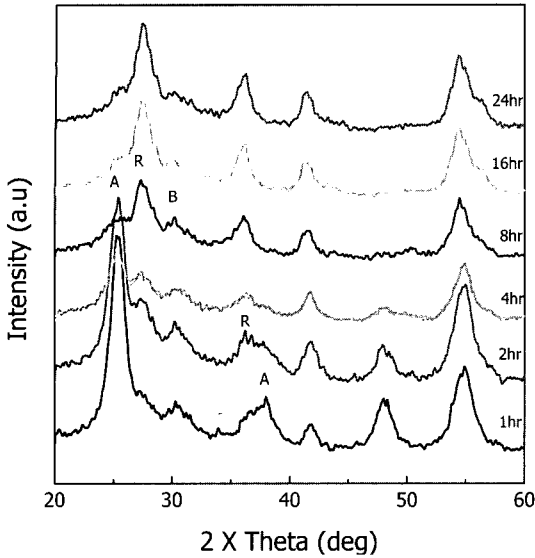


Fig. 1. XRD patterns for TiO₂ powders at various milling time by mechanical alloying.

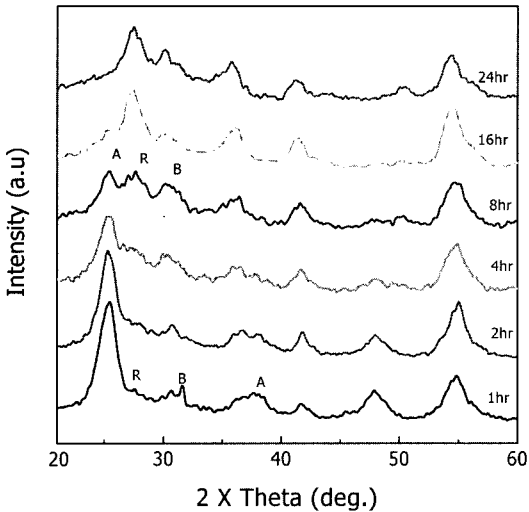
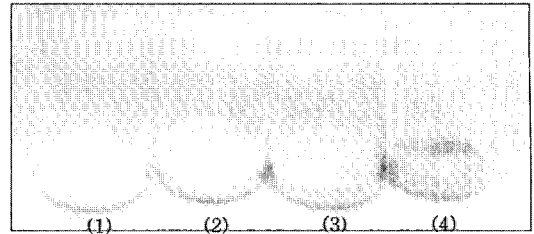


Fig. 2. XRD patterns for Ni-8 wt% doped TiO₂ powders at various milling time by mechanical alloying.

사이의 충돌에 의한 에너지는 열에너지로 변환되어 지르코니아 사발 내부의 온도를 증가시키게 된다. 이러한 역학적인 관계로 인하여 밀링시간이 증가되면 내부의 온도는 점차 증가되어 고온 안정상인 루틸상의 분말이 우세하게 생성되는 것으로 판단된다. 따라서 각 결정상 생성에 필요한 에너지를 적절하게 조절한다면 원하는 결정상 또는 혼합상을 갖는 분말의



- (1) pure TiO₂ powder
- (2) Ni-1wt% doped TiO₂ powder
- (3) Ni-4wt% doped TiO₂ powder
- (4) Ni-8wt% doped TiO₂ powder

Fig. 3. Color change in the powder following Ni content.

합성이 가능할 것으로 여겨진다. 또한, 1~8시간까지의 결정상의 변화는 급격하게 달라짐을 볼 수 있으나, 8~24시간까지의 결정상의 변화는 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있다.

그림 3은 도핑하지 않은 분말과 기계적 합금화법을 이용하여 제조된 분말들의 색깔변화를 보여주고 있다. 분말 색깔의 경우, 태양빛을 받았을 때 자신이 가지고 있는 에너지만큼을 흡수하고 반사되는 빛을 색깔로 표현할 수 있는데, 본 연구를 통해 제조된 분말의 경우 도핑하지 않은 TiO₂는 상용분말과 같은 백색을 띄고, Ni-1 wt% 도핑한 경우 연한 초록색을 띄고, 도핑양이 증가할수록 밝은 노란색에서 진한 노란색을 띄고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 본래 TiO₂가 가지고 있는 밴드갭 에너지의 변화가 있음을 확인할 수 있었다. 또한 ICP 분석을 통해 기계적 합금화법으로 제조한 금속이온 도핑 TiO₂ 분말 측정결과 450 rpm, 4 hr, Ni 8 wt%첨가한 경우, Ni 7.8 wt%가 나타남을 확인할 수 있었다.

그림 4는 밀링시간 변화에 따른 합성된 분말의 입자크기 및 형상변화를 관찰하기 위하여 밀링속도를 450 rpm으로 고정한 수 밀링시간을 1~24시간으로 변화시켜 합성된 분말의 주사전자현미경(Hitachi S-4700) 관찰결과를 나타내었다. 밀링 1시간 후 관찰된 입자입자는 약 100~300 nm의 크기를 가지는 응집을 이루고 있음을 확인하였다. 또한 밀링 시간이 증가함에 따라 응집입자의 크기가 커짐을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 밀링시간이 증가함에 따라 입자표면에 불과 불 사이의 충돌에 의한 표면에너지가 높아져 표면에너지를 낮추기 위해 입자간 응집이 발생하는 것

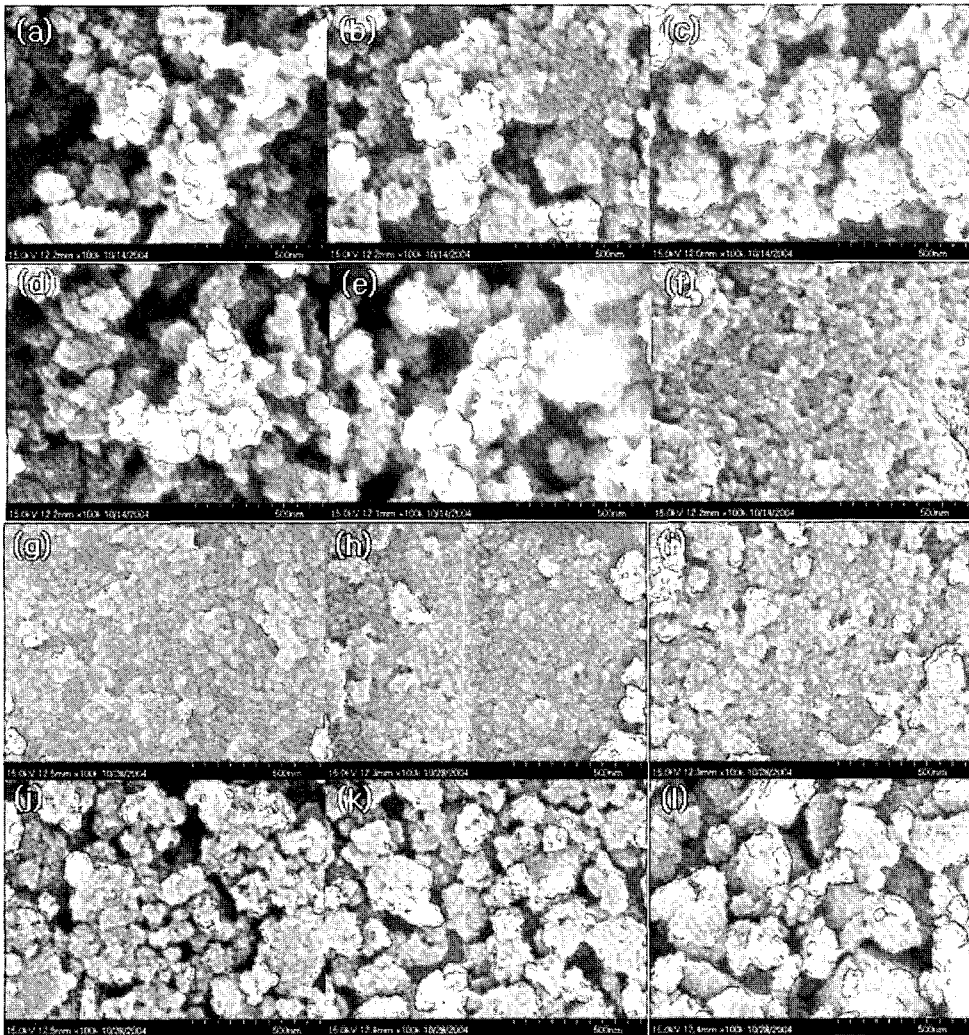


Fig. 4. SEM image of prepared TiO₂ powders by mechanical alloying. Non-doped TiO₂ powder (a) 1hr, (b) 2hr, (c) 4hr, (d) 8hr, (e) 16hr, (f) 24hr, Ni 8 wt% doped TiO₂ powder (g) 1hr, (h) 2hr, (i) 4hr, (j) 8hr, (k) 16hr and (l) 24hr.

으로 사료된다. Ni²⁺를 8 wt% 첨가하여 합성한 TiO₂ 분말의 미세구조 관찰결과도 순수한 TiO₂ 분말과 같이 시간이 증가함에 따라 입자간 응집이 증가됨을 확인하였다. 이러한 결과로부터 밀링시간의 변화 즉, 입자형성에 필요한 에너지가 변화됨에 따라 최종 생성 입자의 결정상 변화에는 영향을 미치지만 입자입자 크기 변화에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 그림 5는 Ni-8 wt%를 첨가한 후 450 rpm으로 4시간 동안 밀링을 하여 제조한 TiO₂ 분말의 투과전자현미경 관찰결과이다. 평균 6 nm결정립 크기를 가지고, 112 m²/g의 비표면적을 보였다.

Umeno등은 광촉매의 UV-Vis 투과도 경향은 TiO₂ 촉매의 밴드갭 에너지의 지표가 될 수 있다고 하였다¹²⁾. 그림 6은 밀링시간 변화에 따른 순수한 TiO₂ 분말의 UV-Vis 측정 결과이다. 16시간 이상의 밀링 조건에서 입자간 응집과 비표면적 감소 현상이 발생되어 단파장 쪽으로 이동 되는 것을 확인할 수 있었다. 그림 7은 밀링시간 변화에 따른 Ni 8 wt%가 첨가된 TiO₂ 분말의 UV-Vis 측정결과이다. Ni²⁺을 치환시킨 분말의 경우 1~4시간의 밀링조건에서는 단파장 쪽의 흡수도는 낮아진 반면 장파장 쪽의 흡수도가 증가되어 가시광쪽의 흡수도가 크게 증가한 반면

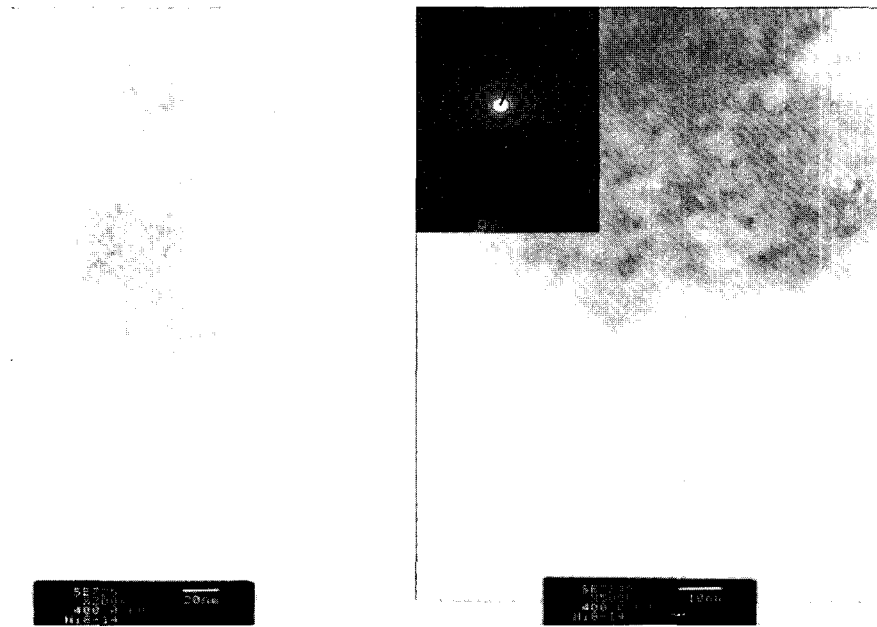


Fig. 5. TEM image of prepared Ni-8 wt% TiO₂ powders by mechanical alloying.

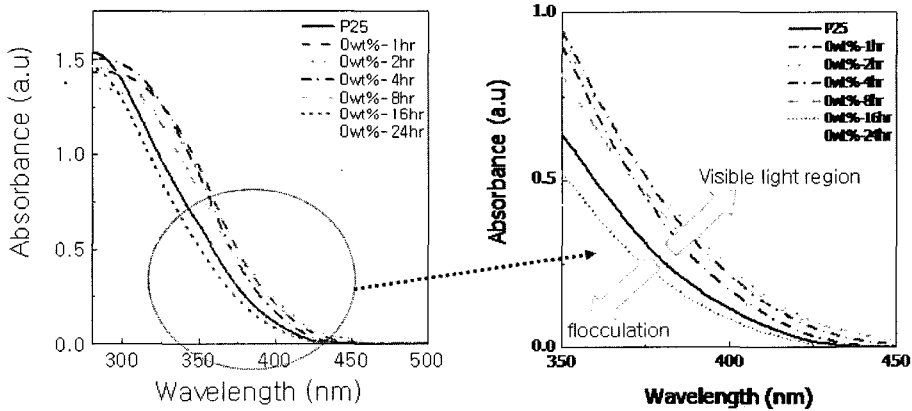


Fig. 6. UV-Vis spectra for TiO₂ powders.

4시간 이후의 밀링 시간에서는 오히려 단파장 쪽으로 점점 이동되는 것을 알 수 있었다. 따라서 X-선 회절 결과와 밀링시간 변화에 따른 전자현미경 관찰 결과로부터 루틸상이 우세하게 형성되기 시작한 8시간 이후에서는 분말 표면의 스트레인 발생되어 입자간 응집이 심해지고 이 때문에 광흡수도가 전 영역에서 낮아지는 것으로 판단된다. 순수한 TiO₂ 분말의 경우 밀링시간이 8시간까지 가시광쪽의 흡수도가 증가한 반면 Ni²⁺가 도핑된 분말의 경우 밀링 4시간에서 가장 우수한 가시광 반응성을 나타냄을 관찰 할

수 있었다.

그림 8은 도핑된 TiO₂ 분말들의 형광스펙트럼을 측정된 것이다. 분말을 isopropyl alcohol에 희석하고 초음파를 사용하여 분산시킨 후 여기파장이 325 nm 인 He-Cd laser를 사용하여 확인하였다. 그림에서 보는 바와 같이 아나타제상과 루틸상이 70:30으로 혼합된 P25는 413 nm와 430 nm에서 emission peak이 관찰되었으며, 전이금속이 도핑된 TiO₂ 분말은 435 nm미만의 형광peak은 관찰되지 않았다. 이는 Md. Mosaddeq-ur-Rahman¹²⁾등이 보고한 바와 같이

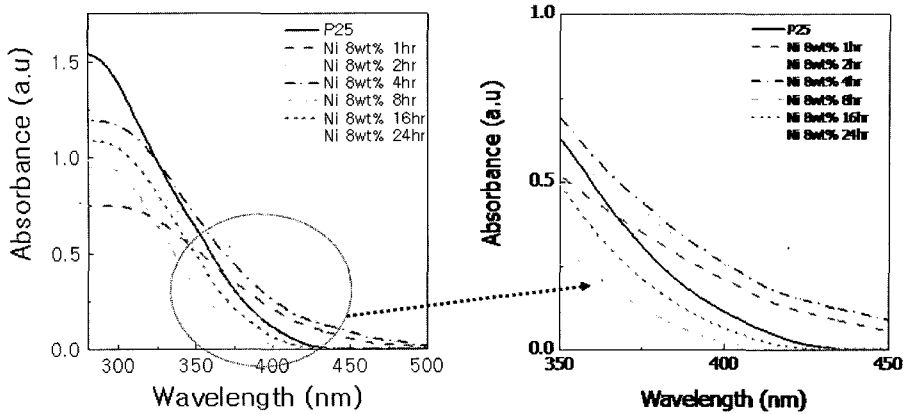


Fig. 7. UV-Vis spectra for Ni 8 wt% doped TiO₂ powders.

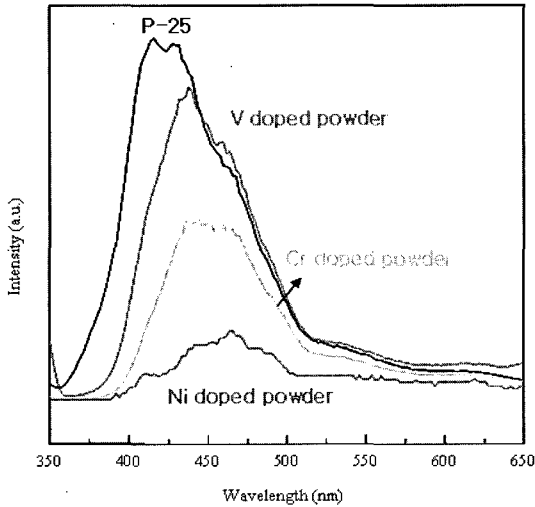


Fig. 8. Photoluminescence spectra of prepared TiO₂ powders by mechanical alloying with various transition metal.

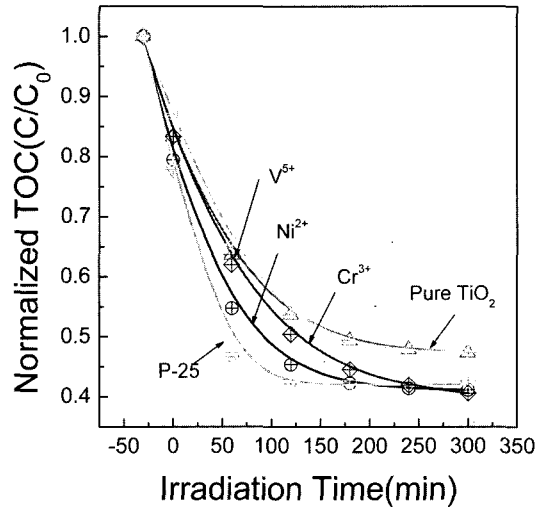


Fig. 9. Variations in the amount of total organic carbon (TOC) during the degradation of 4-chlorophenol by photocatalytic reaction on doped TiO₂ powders under UV light irradiation.

기계적 합금화하는 동안, 전이금속이 TiO₂ 격자에 침입 또는 치환되어 원래의 밴드갭내에 주개 준위 (donner level) 또는 받개 준위 (accepter level) 등의 새로운 에너지 주위를 형성하여 TiO₂의 밴드갭이 감소되었기 때문이다.

그림 9는 유기물 분해에 대한 광촉매 효율을 평가하기 위하여 250~380 nm 파장을 가지는 100W의 수은광원(Intensity: 7 watt/cm²)에 의한 자외선을 조사하여 4-chlorophenol 분해실험을 실시하였다. 전이금속들이 첨가된 분말들, 순수한 TiO₂ 분말, 그리고 상업용 P-25 분말을 사용하여 광조사 전 초기농도를

1로 하여 광조사 후 반응기 내에 남아 있는 TOC (Total Organic Carbon) 양을 나타내었다. P-25의 경우 일반적으로 알려진 것과 같이 40%정도의 분해효율을 나타내었고, 전이금속이 첨가되지 않은 순수한 TiO₂ 분말은 36%정도의 분해효율을 나타내고 있다. 특히 Ni²⁺이 첨가된 분말은 38%정도의 분해성능을 나타내고 있다. 그러나 Cr³⁺의 경우, 초기 광효율은 좋지 않았으나 시간이 지남에 따라 점차적으로 광분해율이 향상되는 것을 알 수 있었다. V⁵⁺가 첨가된 분말들은 비표면적이 대부분 증가했음에도 불구하고

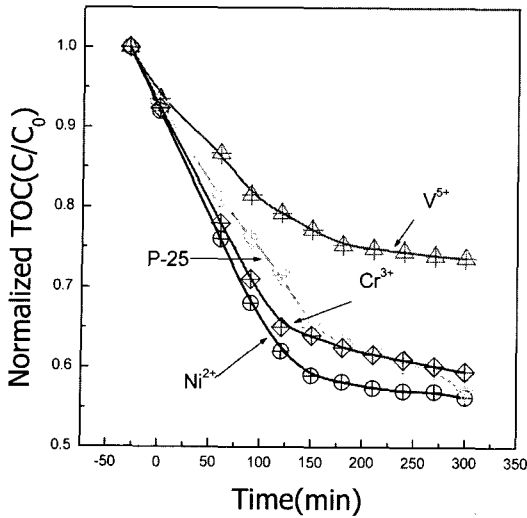


Fig. 10. Variations in the amount of total organic carbon (TOC) during the degradation of 4-chlorophenol by photocatalytic reaction on doped TiO₂ powders under Visible light irradiation.

오히려 광분해 성능이 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다. 4-chlorophenol 분해실험 결과 P-25>Ni²⁺>Cr³⁺>V⁵⁺>Pure TiO₂ 순으로 분해율이 측정되었다. UV영역에서 P-25에 비해 분해율이 낮은 이유는 UV 영역의 흡수도가 감소하기 때문으로 판단된다. 그림 10은 유기물 분해에 대한 광촉매 효율을 평가하기 위하여 200~800 nm 파장을 가지는 500W의 Hg-Xe 광원에 의한 가시광을 조사하여 4-chlorophenol 분해 실험을 실시하였다. Solar simulator를 이용한 4-chlorophenol 분해실험결과 Ni²⁺>Cr³⁺>P-25>V⁵⁺순으로 분해율이 측정되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 기계적 합금화법(mechanical alloying: MA)을 통해 출발원료인 TiOCl₂를 High energy ball milling의 일종인 planetary mill(FRITSCH Pulverisette 6, Germany)을 이용하여 전이금속(Ni, Cr, V)이 고용된 TiO₂ 분말을 제조하였다. 밀링시간 변화에 따라 TiO₂는 아나타제-루틸-브룩카이트의 혼합상 생성을 확

인할 수 있었다. 밀링시간 변화에 따른 TiO₂ 분말의 UV-Vis 측정결과 순수한 TiO₂ 분말의 경우 밀링시간이 8시간까지 가시광쪽의 흡수도가 증가한 반면 Ni²⁺가 도핑된 분말의 경우 밀링 4시간에서 가장 우수한 가시광 반응성을 나타냄을 관찰 할 수 있었다. 자외선 광원에서 4-chlorophenol 분해실험 결과 P-25>Ni²⁺>Cr³⁺>V⁵⁺>Pure TiO₂순으로 분해율이 측정되었으며, Solar simulator를 이용한 4-chlorophenol 분해실험결과 Ni²⁺>Cr³⁺>P-25>V⁵⁺순으로 분해율이 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업(과제번호: 022-051-009)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. J. Kim and S. D. Park: J. Kor. Inst. Met & Mater. **39** (2001) 214.
2. F. Y. Sun, M. Wu and W. G. Li, Chin: J. Catal., **19** (1998) 229.
3. L. Spanhel, H. Weller and A. Henglein: J. Am. Chem. Soc., **109** (1984) 6632.
4. K. R. Gopidas, M. Bohorquez and P/V. Kamat: J. Phys. Chem., **94** (1990) 6435.
5. X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang and W. K. Ge: J. Photoch Photobio. A. **141** (2001) 209.
6. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwake, K. Aoke and Y. Taga: Science **293** (2001) 269.
7. M. S. Jeon, W. S. Yoon, H. K. Joo, T. K. Lee and H. Lee: Appl. Surf. Sci. **165** (2000) 209.
8. J. Yang, J. M. F. Ferreira: Mater. Res. Bull., **33** (1998) 389.
9. H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, S. Kishiguchi and M. Anpo: J. Synchrotron Rad., **6** (1999) 451.
10. D. H. Kim, H. S. Hong, S. J. Kim, J. S. Song and K. S. Lee: J. Alloys & Comp. **375** (2004) 259.
11. Md. Mosaddeq-ur-Rahman, K. M. Krishna, T. Miki, T. Soga, k. Igarash, S. Tanemura and M. Umeno: Sol. Energ. Mat. Sol. C **48** (1997) 123.
12. M. Umeno et. al.: Mat. Sci & Eng. B **41** (1996) 67.