



텅스텐이 도핑된 티타니아 나노분말의 화학기상합성 및 광촉매 활성

박보인* · 강계명* · 지현석 · 송봉근 · 박종구 · †조소혜

서울과학기술대학교 신소재공학과, *한국과학기술연구원 물질구조제어연구단
(2012년 9월 24일 투고, 2012년 12월 28일 수정, 2012년 12월 28일 채택)

Tungsten-Doped Titania Nanopowders — Their Chemical Vapor Synthesis and Photocatalytic Activity

Bo-in Park* · Kae-Myung Kang* · Hyunseock Jie
Bong-Geun Song · Jong-Ku Park · †So-Hye Cho

Dept. of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Republic of Korea

**Center for Materials Architecturing, Institute of Multidisciplinary Convergence of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Republic of Korea
(Received September 24, 2012; Revised December 28, 2012; Accepted December 28, 2012)*

요약

티타니아(TiO₂) 나노분말의 우수한 광촉매 활성은 이를 친환경 소재로서 많은 주목을 받도록 하였다. 특히, 최근 들어 이러한 TiO₂의 광촉매 활성을 향상시키기 위하여 TiO₂ 나노분말에 금속 혹은 비금속 원소를 도핑하는 방법이 널리 시도되고 있다. 화염법, 화학기상합성법, 졸-겔법, 공침법, 이온 주입법 등 다양한 방법들이 사용되고 있으며 합성법에 따라 원소들의 도핑 거동이 달라지므로 TiO₂의 전자구조 및 표면성질들이 합성법의 영향을 받게 되며 광촉매 활성 역시 달라진다. TiO₂의 광촉매 활성은 합성법 자체에 영향을 받는 것 외에 후속의 열처리에 의해서도 달라질 수 있다. 본 연구에서는 우수한 광촉매 활성을 가진 TiO₂ 나노분말 소재를 제조하기 위하여 화학기상합성법(chemical vapor synthesis, CVS)으로 텅스텐(W) 원소가 도핑된 TiO₂ 나노분말을 제조하고 물성 및 광촉매 특성을 조사하였다. 일부의 TiO₂ 나노분말은 300°C ~ 700°C 범위에서 열처리한 후 물성 및 광촉매 특성의 변화를 조사하였다.

Abstract - Photocatalytic properties of TiO₂ nanopowders has been received much attention due to their high potentials for environmental applications such as remediation of polluted environments. The TiO₂ nanopowders doped with metal or non-metal elements have been synthesized by variety methods such as flame method, chemical vapor synthesis, sol-gel, ion implantation, which affect a doping behavior in different ways resulting in different surface characteristics, leading to different photocatalytic activity. In addition to an effect of synthesis methods, the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders can be improved by subsequent heat-treatments. In this study, to obtain a highly efficient photocatalyst, we synthesized TiO₂ nanopowders doped with tungsten by the chemical vapor synthesis method (CVS) and determined their physical properties and photocatalytic activity, together with subsequent post-treatment in the range of 300°C to 700°C.

Key words : titania, nanopowder, chemical vapor synthesis (CVS), photocatalyst, tungsten

†Corresponding author:sohyec@kist.re.kr

Copyright © 2012 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

TiO₂(티타니아) 소재는 우수한 광촉매 특성, 낮은 제조 원가, 화학적 안정성 및 무독성 등을 지니고 있어, 광촉매, 태양전지와 가스 센서, 화장품, 페인트 등 다양한 분야에 널리 응용되고 있다. 이들 특성 중 TiO₂의 광촉매 활성은 이를 여러 가지 유기물이 포함된 오염물질 혹은 병원균의 효과적인 분해로 공기 혹은 수질정화에 사용할 수 있도록 한다. 특히, TiO₂가 나노크기로 제조되면 높은 비표면적을 보이고 이로 인해 그 광촉매 효율이 증가하므로 우수한 정화 기능을 보인다[1-2].

TiO₂ 나노분말은 화염법(flame pyrolysis), 화학기상합성법(chemical vapor synthesis, CVS), 졸-겔법(sol-gel), 공침법(co-precipitation), 이온주입법(ion implantation) 등의 공정으로 제조할 수 있다[3-6]. 그 중 화학기상합성법(CVS)은 기상법의 하나로 액상 및 고상법에 비하여 다양한 원소의 도핑이 가능하며, 도핑 원소의 분산도 또한 우수하다는 장점이 있다. 특히 나노분말 합성에 많이 사용되는 액상법에 비하면 결정성이 우수하며, 다양한 전구체의 사용이 가능하여 분말의 형상, 크기의 제어가 용이하고 높은 재현성 등의 장점을 가지는 것으로 보고되고 있다[1,3].

일반적으로 TiO₂ 나노분말은 태양광의 5% 미만을 차지하는 자외선 영역에서 광촉매 특성을 발휘한다. 이는 수질정화, 터널오염물 제거, 병원 환기구 공기정화 등의 목적으로 사용되는 제품들을 UV 램프와 함께 사용하여야 하는 불편함을 제공한다. 따라서, 가시광 영역을 포함하는 넓은 파장 영역에서 우수한 광촉매 활성을 보이는 TiO₂ 광촉매 개발이 요구된다[7].

TiO₂의 광촉매 활성을 향상시키기 위하여 결정상의 제어, 나노분말의 크기나 형상의 제어, 첨가 원소의 도핑 등이 시도되고 있다. 특히 TiO₂ 나노분말에 금속 혹은 비금속 원소를 미량 첨가하여 광촉매 성능을 향상시키는 연구가 큰 주목받고 있다[4,5]. 이는 제조(합성)공정에 미량 첨가된 원소들에 의하여 TiO₂ 전자구조 및 표면성질이 변화하여 광촉매 활성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 특히, TiO₂ 나노분말 생성 후 열처리를 통해 결정성 및 표면특성을 향상시켜 광촉매 활성을 향상시킨 예를 본 연구팀이 제시한 바 있다[8].

본 연구에서는 텅스텐(tungsten, W)을 도핑시킨 TiO₂ 나노분말(W-TiO₂)을 화학기상합성법(CVS)으로 합성하고, 이의 물적, 광학적 특성에 관하여 분석하고자 한다. W⁶⁺ 이온의 경우 TiO₂에 도핑될 때 주로 입자 표면에 존재하며 광촉매 활성을 증진시킬 뿐 아니라 여기과장을 가시광 영역으로 확장시키는 역

할을 한다. Tungsten(VI) isopropoxide와 titanium(IV) isopropoxide 전구체의 혼합액을 사용하여 W-TiO₂를 합성하고 W-TiO₂ 나노분말의 결정성 및 상비, 미세구조 등을 XRD와 TEM을 이용하여 확인하고자 한다. 또한 분광학적인 방법(UV/Vis photospectroscopy)으로 W-TiO₂ 나노분말의 광학적 특성을 알아보고, 이의 광촉매 활성을 2-propanol의 분해능으로 관찰하고자 한다.

II. 실험방법

텅스텐이 첨가된 TiO₂ 나노분말을 제조하기 위하여 텅스텐의 전구체는 tungsten(VI)isopropoxide, W [OCH(CH₃)₂]₆ (Alfa Aesar)를 사용하였고 티타늄의 전구체는 titanium(IV)isopropoxide, Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (Aldrich)를 사용하였다. 액체 상태의 W의 전구체를 액체 상태의 Ti 전구체의 1.0 mol%가 되도록 넣어 상온에서 교반하여 균질용액을 형성하였다. 이 용액을 이용하여 자체 개발된 화학기상합성법으로 합성하기 위하여 자체 개발된 기상합성장비를 사용하였다. Fig. 1은 실험에 사용된 기상합성장비(CVS) 공정의 개략도이다.

액체상태의 TW 혼합액(W이 Ti의 약 1.0 mol%)을 atomizer aerosol generator로 상온에서 에어로졸화시켜 5 l/min의 속도의 질소가스(99.9%)를 사용하여 250℃로 예열된 스테인리스 관으로 수송되었다. 스테인리스 관에서 4 l/min의 속도로 제공되는 산화제인 산소(99.9%)와 함께 혼합되어 반응구간으로 공급되었다. 이때 반응구간의 온도는 1350℃로 설정되었다. 반응구간에서 열분해 합성된 나노분말은 열영동 포집기를 사용하여 포집하였다. 열영동 포집기의 내부 온도는 200℃로 할로젠 램프를 이용하여 가열하였고 포집기 외벽은 25℃로 수냉(水冷)시켰다. 내부 반응구간 및 열영동 장치는 로터리 펌프와 자동 스톱 밸브를 사용하여 10~20 torr 정도의 낮은

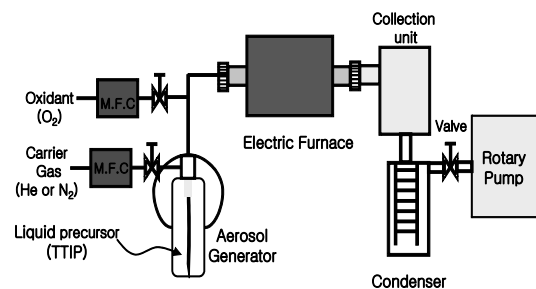


Fig. 1. CVS (chemical vapor synthesis) process

진공도를 유지하도록 하였다.

합성된 나노분말 W-TiO₂의 열처리에 따른 특성을 비교하기 위하여 전기로(muffle furnace)에서 대기 중에서 400, 500, 600, 700, 800°C의 온도로 각각 열처리하였다.

W-TiO₂ 나노분말의 결정성 및 상비를 X-선 회절법(XRD, Bruker D8 Advance, USA)으로 상온에서 측정하였다. 투과전자현미경(Tecnai G2, FEI, 200 kV acceleration)을 이용하여 W-TiO₂ 나노분말과 열처리된 분말의 미세구조 차이를 확인하였고, UV/Vis Photospectroscopy(DRS, Varian Cary 100)를 이용하여 광흡수 스펙트럼을 측정하였다. W-TiO₂ 나노분말의 광촉매 활성을 조사하기 위하여 W-TiO₂ 5 mg과 2-propanol 수용액(2.6x10⁻³ mol · dm⁻³) 25 mL을 잘 교반하여 석영관에 옮기고 상온에서 UV 빛(Hg UV lamp, 254 nm, 100 W)을 조사하며 시간에 따른 2-propanol의 분해도를 측정하였다. 분해도는 기체 크로마토그래피(HP 5890)에 의해 측정되었고 시료는 원심분리 후 W-TiO₂ 분말을 제거하고 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

W-TiO₂ 합성분말과 400°C부터 800°C까지 열처리한 각각의 분말을 XRD로 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 도핑된 텅스텐에 의한 이차상의 출현은 관찰되지 않았고 열처리에 따라서 400°C에서 아나타제상(anatase)(101)에 해당하는 25.4°의 회절각(점선으로 표시)이 고각 방향으로 0.4° 이동함을 확인하였다. 이 회절각은 더 높은 온도로 열처리함에 따라 서서히 25.4°로 돌아왔다. 이는 TiO₂ 격자 사이에 있던 텅스텐 원자가 열처리에 따라 재배치될 때 나타나는 현상으로 400°C까지 TiO₂의 Ti⁴⁺ 치환형(substitutional)으로 위치하다가, 600°C~800°C의 고온에서 TiO₂의 격자 밖으로 이동하여 TiO₂ 회절각에 영향을 미치지 않는 것으로 해석할 수 있다[9,10]. 600°C 이상에서 나타나는 이러한 현상은 아나타제상에서 루틸상(rutile)으로 상변이가 일어나는 현상과 밀접한 관계가 있는데 도핑되어 있던 텅스텐이 TiO₂ 상변이 과정에서 판면체구조가 회전하면서 TiO₂ 표면으로 빠져나온 것으로 해석된다.

Fig. 3은 W-TiO₂ as-synthesized 분말과 이를 400°C와 600°C에서 열처리한 분말의 UV-Vis 흡수스펙트럼을 텅스텐을 도핑하지 않은 TiO₂ 분말과 비교 측정한 결과를 나타낸다. 400 nm이하에서 나타나는 강한 흡수밴드는 O²⁻에서 Ti⁴⁺로의 전하이동 전이(charge transfer transition)에 의한 것으로서 모든 분말에서 나타나고 있다. 그러나 텅스텐이 도핑 되지

않은 TiO₂ 분말에 비해 W-TiO₂ 분말이 약 10 nm정도 적색변이(red shift)를 보이고 이는 열처리 후에서 변하지 않음을 알 수 있다. 또한 400 nm 이상의 가시광 영역에서 텅스텐이 도핑 되지 않은 TiO₂ 분말에 비해 W-TiO₂ 분말이 상당한 흡수를 보이는데 이는 텅스텐 도핑에 의해 TiO₂의 흡수가 가시광 영역으로 확장되었으며, O²⁻에서 W⁶⁺으로의 전하이동

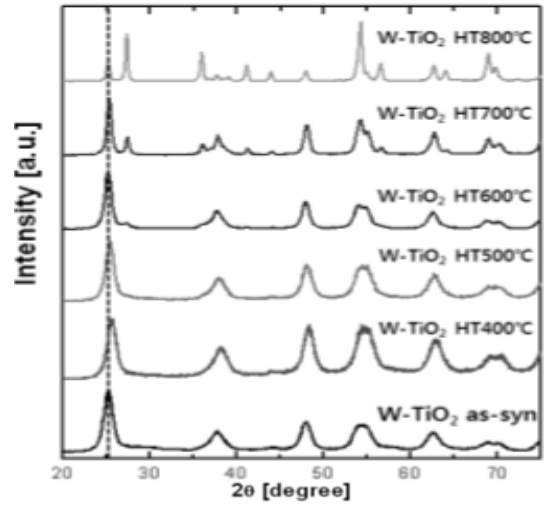


Fig. 2. XRD results of TiO₂ nanpowders doped with 1.0 wt% tungsten and subsequently heat-treated in the range of 400°C~800°C (from bottom to top).

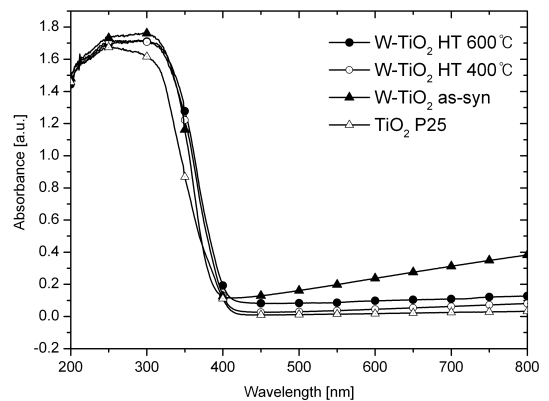
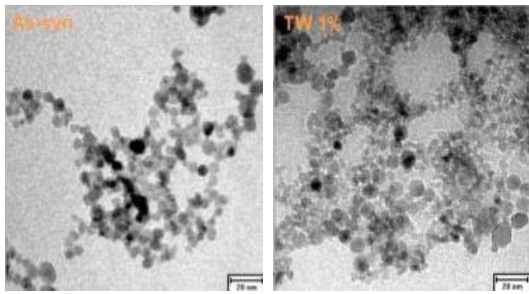
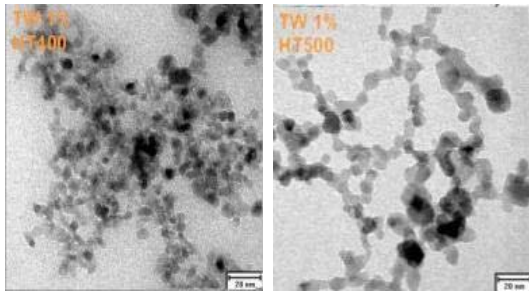


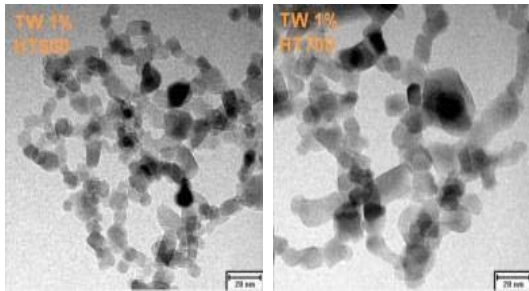
Fig. 3. UV/Vis spectroscopy data of nanpowders of undoped TiO₂(△), W-TiO₂(▲), and W-TiO₂ heat-treated at 400°C(○), and 600°C(●).



(a) undoped-TiO₂ / W-TiO₂ (as-synthesized)



(b) W-TiO₂ treated at 400°C / 500°C



(c) W-TiO₂ treated at 600°C / 700°C

Fig. 4. TEM images of (a) undoped- and W-TiO₂ (as-synthesized), W-TiO₂ heat-treated at (b) 400°C and 500°C and (c) 600°C and 700°C (scale bar = 20 nm).

전이(charge transfer transition)에 의한 것으로 판단된다. 이러한 텅스텐에 의한 TiO₂ 분말의 흡수 거동은 다른 방법에 의해 합성된 텅스텐 도핑된 TiO₂에서도 보고된 바 있다[11].

W-TiO₂ 나노분말의 형상과 열처리 후 변화를 관찰하기 위하여 각 분말을 도핑하지 않은 TiO₂ 나노분말을 TEM으로 관찰하였다. Fig. 4(a)에서와 같이 텅스텐이 첨가되더라도 불구하고 미세구조는 크게 변하지 않았으며 평균직경 10 nm 이하의 구형분말입

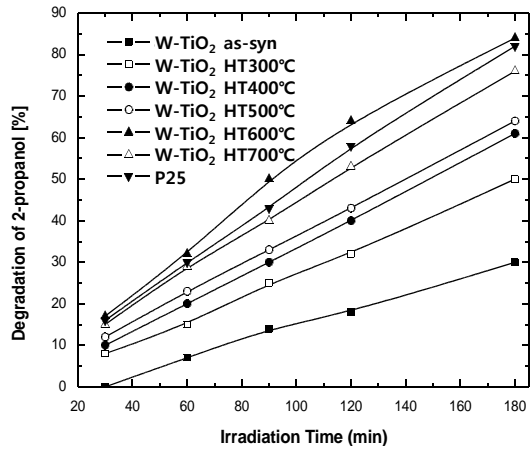


Fig. 5. Photocatalytic activity of W-TiO₂ nanopowders under 254 nm illumination: as-synthesized, heat-treated at 300~700°C, and P25.

을 확인할 수 있었다. 그러나 열처리 온도가 올라갈수록 분말이 성장하였고 각짐이 나타났으며 루틸상이 아나타제상보다 많아지는 700°C에서는 다면체 형상을 나타내었다.

W-TiO₂의 광촉매 활성을 2-propanol의 분해능으로 측정하였다(Fig. 5). 300°C~700°C 범위에서 열처리된 W-TiO₂ 나노분말의 광촉매 특성을 광촉매용 TiO₂ 제품인 P25(Degussa)와 비교하였다.

합성된 W-TiO₂ 나노분말을 열처리함에 따라 600°C까지 광촉매 효율이 지속적으로 증가하였고 600°C에서 열처리한 분말은 P25보다도 높은 광촉매 효율을 나타냄을 확인할 수 있었다. 그러나 700°C 이상에서는 광촉매 효율이 다소 감소되는 것으로 관찰되었다. 이는 600°C이상의 고열로 열처리 할수록 광촉매 활성이 약한 루틸상으로의 상변태가 진행됨에 따라 나타나는 현상으로 해석된다[12]. Fig. 2에서 600°C에서 열처리한 분말에는 소량의 루틸상이 포함되어 있었으나 700°C에서는 루틸상의 크게 늘어난 것으로부터 확인할 수 있다. 600°C에서 열처리한 W-TiO₂ 분말이 P25보다도 높은 광촉매 효율을 보이는 것은 XRD(Fig. 2)에서 관찰된 바와 같이 고온에서 텅스텐이 TiO₂ 표면으로 이동하는 것과 연관된다. TiO₂ 표면으로 이동된 텅스텐은 표면의 산성도(acidity)를 높이는 역할을 하게 되고 이에 전하균형(charge balance)을 맞추기 위하여 수산화이온(OH⁻)의 농도 또한 증가하게 되며, 이는 O² 라디칼(radical) 형성을 용이하게 하기 때문이다[11].

V. 결론

TiO₂ 전구체에 텅스텐 전구체를 1.0mol% 첨가한 용액을 사용하여 CVS법으로 텅스텐이 포함된 이차상이 없는 W-TiO₂ 나노입자를 합성하였다. W-TiO₂ 나노분말의 분광학적 분석을 통하여, 가시광 영역에서 텅스텐의 도핑으로 O²에서 W⁶⁺으로 전하이동 전이가 나타남을 알 수 있었다. 광촉매 활성에서는 W-TiO₂ 나노분말의 열처리 온도 중 600℃에서 열처리 한 분말이 최고의 광촉매 활성을 보여주었고, 그 활성은 P25 분말보다 우수하였다. 이러한 우수한 광촉매 활성은 분말표면으로 이동한 텅스텐의 영향으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업(10030809)의 지원을 받아 진행되었으며, XRD 및 TEM 분석을 의뢰받아 진행해주신 KIST 나노소재기술개발센터에 감사드립니다.

참고문헌

[1] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", Chem. Rev. 95, 69 (1995)

[2] E. Pelizzetti, N. Serpone (Eds.), Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis, Reidel, Dordrecht, (1986)

[3] H. Park, H.S. Jie, B. Neppolian, K. Tsujimaru, J. P. Ahn, D. Y. Lee, J. K. Park, M. Anpo, "Preparation of Highly Active TiO₂ Nano-particle Photocatalysts by a Flame Aerosol Method for the Complete Oxidation of 2-Propanol", Top. Catal. 47, 166 (2008)

[4] K. Wilke and H. D. Breuer, "The Influence of

Transition Metal Doping on the Physical and Photocatalytic Properties of Titania", J. Photo. and Photobio. A: Chem., 121, 49 (1999)

[5] Y. Wang, H. Cheng, L. Zhang, Y. Hao, J. Ma, B. Xu, W. Li, "The Preparation, Characterization, Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of Lanthanide Metal-Ion-Doped TiO₂ Nanoparticles", J. Mol. Catal. A: Chem. 151, 205 (2000)

[6] C.B. Almquist, P. Biswas "Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity", J. Catal. 212, 145 (2002)

[7] E. Pelizzetti, N. Serpone (Eds.), Photocatalysis and Environment: Trends and Applications, Wiley, New York (1989)

[8] H. Park, H.S. Jie, K.-H. Chae, J.-K. Park, M. Anpo, D.-Y. Lee, "Improvement of Photocatalytic Behavior of Chemical-Vapor-Synthesized TiO₂ Nanopowders by Post-Heat Treatment", Curr. Appl. Phys. 8, 778 (2008)

[9] C.H. Cho, D.K. Kim, D.H. Kim, "Photocatalytic Activity of Monodispersed Spherical TiO₂ Particles with Different Crystallization Routes", J. Am. Ceram. Soc. 86, 1138 (2003)

[10] J.F. Porter, Y. Li, C.K. Chan, "The Effect of Calcination on the Microstructural Characteristics and Photoreactivity of Degussa P-25 TiO₂", J. Mater. Sci. 34, 1523 (1999)

[11] J. Papp, S. Soled, K. Dwight, A. Wold, "Surface Acidity and Photocatalytic Activity of TiO₂, WO₃/TiO₂, and MoO₃/TiO₂ Photocatalysts" Chem. Mater. 6, 496 (1994)

[12] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley. "A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts", J. Solid State Chem. 92, 178-190 (1991)