

기계적 합금화법과 열처리를 통한 Ni이 도핑 된 광촉매 TiO₂ 나노 복합상 제조

박하성¹⁾, 김동현²⁾, 조재한³⁾, 김선재⁴⁾, 이경섭⁵⁾

Synthesis of photocatalytic Ni-doped nanocomposite TiO₂ by mechanical alloying and heat treatment

Ha Sung Park, Dong Hyun Kim, Jae Han Jho, Sun-Jae Kim* and Kyung Sub Lee

KEY WORDS : Titanium dioxide(이산화티타늄); photocatalyst(광촉매); mechanical alloying(기계적합금화법); titanate(삼산화티타늄); nickel(니켈)

Abstract : In order to effectively utilize visible light in the photocatalytic reaction, nanocomposite of Ni doped TiO₂ and NiTiO₃ powders were synthesized by mechanical alloying and heat treatment. About 5.4 wt% of NiTiO₃ with particle size less than 15nm was uniformly formed in the Ni-doped rutile TiO₂ matrix. The UV/VIS-DRS and PL investigation showed that the nanocomposite TiO₂ powders had a longer absorption wavelength (600-650nm, 2.0-1.9eV) than that of Ni-doped TiO₂ or rutile TiO₂ powder. The carbon decomposition of 4-CP by the nanocomposite TiO₂ powders were higher than other TiO₂ (P-25).

1. 서론

광촉매 (photocatalyst)란, 빛 에너지에 의해 활성화 되는 촉매를 말하며 유해 물질의 분해, 살균 및 항균 작용에 적용 가능한 물질이다. 또한 광촉매는 물을 광분해시켜 수소와 산소를 생산함으로써 차세대 에너지와 환경문제를 동시에 해결할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있다. 광촉매 물질에는 TiO₂, ZnO₂, CdS 등이 있으나 이들 중 TiO₂는 독성이 없고, 광화학적으로 안정하며 가격이 저렴하다는 장점을 가지고 있어 가장 많이 이용되고 있다. 그러나 TiO₂는 큰 밴드갭 에너지 (3.0 eV ~ 3.2 eV)를 가지고 있기 때문에 400nm 이하의 자외선 영역에서만 반응이 가능하다는 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 많은 연구자들이 TiO₂에 전이 금속 (양이온 또는 음이온) 혹은 다른 세라믹 산화물 (WO₃, ZrO₂ 등) 등을

도핑시켜 가시영역에서도 반응 가능한 TiO₂ 제조에 관한 연구를 진행 중에 있다.¹⁻⁶⁾ 그러나 음이온 도핑의 경우, 도핑된 음이온이 TiO₂의 Oxygen 자리에 위치하여 밴드갭 내에 새로운 에너지 준위 형성이 어려워 가시광 흡수에 한계가 있고 (<430 nm) 전자-정공의 빠른 재결합 때문에 광촉매 반응이 장 시간동안 안정하게 유지되지 못하는 단점이 있다.⁷⁾ 한편 세라믹 산화물을 도핑시키는 경우, TiO₂와 세라믹 산화물이 각각의 가전자대 (valence band)와 전도대 (conduction band)를 형성하여, 가시광 반응시 전자와 정공의 재결합을 가속시키는 단점이 있다.⁸⁾ 반면 전이 금속 (양이온)을 도핑시켜 TiO₂의 단점을 보완한 연구는, 도핑된 전이 금속이 빛 조사시 에너지 밴드갭 내에 새로운 에너지 준위가 형성되어 밴드갭 에너지를 감소시켜 가시광 흡수 영역이 크며 (<450 nm), 생성된 에너지 준위가 전자들을 포획하여 전자-정공의 재결합을 지연시킬 수 있다는 장점이 있다.

최근, Lin 등⁹⁾은 전기화학적 재료로 관심을

받아온 NiTiO₃ 가 유기물을 분해 하는 광촉매로서의 특성을 가지고 있다고 보고하였다. NiTiO₃ 의 제조는 NiO 와 TiO₂ 를 고온 소결하여 생산되고 있으나, 공정 중의 고온에서의 소결로 인하여 나노 크기의 NiTiO₃ 를 제조하지 못한다는 단점을 가지고 있다.¹⁰⁾

본 연구 팀에서 나노 크기의 Ni 이 도핑된 TiO₂ 를 기계적합금화법과 저온균일침전법로 제조하여 480 nm ~ 500 nm 의 가시광영역에서의 반응 가능성을 보고 하였다.¹⁷⁾ 그러나 그 반응영역은 아직도 가시광선 영역 (440 nm ~ 770 nm) 에 비해 미비하였다.

따라서, 본 연구에서는 기계적합금화법과 열처리를 통해 가시광 흡수 영역이 개선된 Ni 이 도핑된 TiO₂ 와 NiTiO₃ 가 복합상으로 존재하는 새로운 광촉매를 제조하여 복합상의 미세구조와 가시광 반응성을 조사하고 복합상 형성이 광분해 능력에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 복합상 분말의 제조절 제목

복합상 분말 제조를 위하여 먼저, 루타일 (rutile) 상의 TiO₂ 를 저온균일침전법을 통하여 제조하였다 (이하 HPPLT 분말이라 함). 4.7M Ti 이온농도를 가지는 TiOCl₂ 수용액에 증류수를 첨가하여 Ti 이온 농도가 0.67M 인 TiOCl₂ 수용액을 제조한 후 100℃에서 2시간 열처리하여 침전 반응 후, 분말을 걸러내고 (filter, Micro-Filtration System Co) 60℃에서 8시간 건조하여 분말을 얻었다.

Ni 이 도핑된 TiO₂ 분말의 제조를 위해 금속 Ni 분말 (KOJUNDO Chem, size : 90 μ m, purity : 99.5%) 과 제조된 루타일 분말을, 불순물에 의한 오염이 적은 ZrO₂ 볼 (ball) 과 바울 (bowl) 에 함께 장입하고 플라나터리 볼 밀링기 (Planetary Ball Milling, Fritz mill, P-5)기로 14시간동안 밀링하였다.¹⁷⁾ 이 때 볼과 분말의 비는 15 : 1, 플라나터리 볼 밀링기의 회전 속도는 150rpm 이었다. 볼 밀링 후 제조된 분말을 1000℃ 에서 4시간 동안 대기 중에서 열처리 하여 복합상 분말을 제조하였다. 이것과는 별도로 기계적 합금화 하지 않은 HPPLT 분말, 기계적 합금화법으로 Ni 가 도핑된 TiO₂ 분말, 상용 NiTiO₃ 분말 (KOJUNDO Chem, purity : 3N) 을 준비하여 제조된 복합상 분말과 특성을 비교하여 복합상 형성에 따른 광촉매 특성

(가시광에서의 반응성, 4-CP 용액 내의 탄소함량 감소에 따른 광분해 능력) 을 조사하였다.

2.2 복합상 분말의 물리적 성질 및 광촉매 특성 분석

HPPLT 분말, Ni 를 도핑 한 분말, NiTiO₃ 분말 그리고 기계적 합금화 후 열처리를 통해 제조한 분말을 XRD (X-ray Diffraction, Rigaku D-MAX3000), TEM (Transmission Electron Microscope, JEM-2000EX II) 으로 결정구조를 관찰 하였다. 각각의 분말들의 밴드갭 에너지를 PL (Photoluminescence, PC-1 photon counting fluorescence spectrometer) 로 측정하였으며, 가시광영역에서의 반응성은 UV-DRS (Diffuse Reflectance Spectra, shimadzu, UV-2401PC/2051PC) 를 이용하였다. 광촉매 특성은 4-CP (4-Chlorophenol, C₆H₄ClOH) 분해 실험을 실시한 후, 4-CP 용액 속의 탄소함량의 감소를 TOC (Total Organic Carbon, TOC5000, shimadzu) 로 분석하였다. 4-CP 분해 실험은 500ml 증류수에 0.05g 의 4-CP 를 넣어 교반시키고 각각의 분말 100mg 을 넣어 현탁시킨 후 가시광 파장의 광원 (fluorescent lamp, 380nm ~ 800 nm) 을 조사하며 5분, 20분, 35분이 경과한 후 약 50ml 씩을 추출하여, 광촉매 반응에 의해 분해된 4-CP 용액내의 탄소함량의 감소를 측정하였다.

3. 3장 제목

그림 1은 HPPLT 분말, 기계적 합금화법으로 Ni 을 도핑 시킨 분말, NiTiO₃ 분말 그리고 기계적 합금화법에 의해 Ni 을 도핑 한 후 열처리 한 분말들의 XRD 패턴이다.

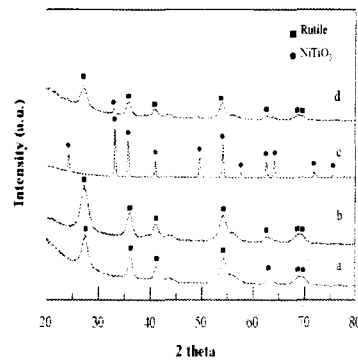


Fig. 1 XRD patterns of powders (a) HPPLT

powder (b) Ni - doped powder (c) NiTiO₃ powder (d) nano-composite powder

HPPLT 분말과 Ni 를 도핑시킨 분말의 결정구조는 루타일상으로만 존재하였다. 그러나 불 밀링한 분말은 밀링 과정에서 결정립의 미세화 및 밀링과정 중 발생된 기계적 변형으로 인한 내부 변형 에너지의 증가에 의해 peak broadening 현상이 나타남을 알 수 있다. 또한 Ni을 도핑시킨 분말의 경우, Ni 의 첨가에도 불구하고 Ni 이 TiO₂ 내에 도핑되어 Ni 의 peak 이 검출되지 않았음을 볼 수 있다.¹¹⁾ 한편, 기계적 합금화 후 열처리 한 분말의 경우 루타일 (rutile) TiO₂ 와 롬보히드랄 (rhombohedral) NiTiO₃의 복합상이 공존하였다. 이때의 NiTiO₃ 의 양은 약 5wt% 이며, NiTiO₃ 의 양은 다음의 식을 통해 계산하였다.¹²⁾ 이 식에서 I_{NiTiO_3} 와 I_R 은 XRD 분석으로 얻은 peak의 intensity이다.

$$\text{Content of NiTiO}_3 = \left\{ \frac{I_{NiTiO_3}}{I_{NiTiO_3} + 1.265 I_R} \right\} \times 100$$

특히, 열처리 한 후 분말에서는 나노 분말의 열처리시 결정립성장에 따른 XRD peak 의 intensity 증가가 나타나지 않았다. 이것은 세라믹 분말들의 소결 과정 중 비정상결정립 성장을 막기 위해 소결 촉진제를 첨가하는 것과 동일한 원리로 설명되어진다. 즉, 열처리 과정 중 Ni 이 도핑된 TiO₂ 분말의 결정립이 성장할 때, 열처리에 의해 생성된 NiTiO₃ 상이 결정립계에 pinning 효과를 일으켜 결정립성장을 저지 또는 지연하였기 (drag effect) 때문이다.²⁰⁾

Debye-Scherrer 식을 이용하여 계산한 기계적 합금화 후 열처리 한 분말의 결정립 크기는 약 5~15nm 였다.

HPPLT 분말, Ni 이 도핑된 분말, NiTiO₃ 분말, 기계적합금화법으로 Ni을 도핑 한 후 열처리 한 분말의 TEM 과 SAD (Selected Area Diffraction Pattern) 분석 결과를 그림 2에 나타내었다.

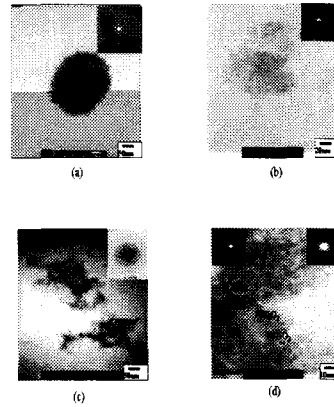


Fig. 2 TEM micrographs of the powders (a) HPPLT powder (b) Ni - doped powder (c) NiTiO₃ powder (d) nano-composite powder

HPPLT 분말은 밤송이 모양의 형상이며, 응집된 입자의 크기가 약 200 nm ~ 300 nm, Ni이 도핑된 분말의 경우 구형과 함께 6 nm 이하의 입자크기를 가지고 있었다. NiTiO₃ 분말과 기계적합금화법으로 Ni을 도핑 한 후 열처리 한 분말의 경우, 입자의 형상은 모두 구형이며, 입자의 크기는 NiTiO₃ 분말이 50 nm ~ 100 nm, 기계적합금화법으로 Ni을 도핑 한 후 열처리 한 분말은 15 nm 로 관찰되었다. 한편, 복합상 분말의 SAD 패턴 분석 결과 ring pattern 과 spot pattern 을 가지는 회절패턴을 동시에 가지고 있었다. Ring pattern 에서는 루타일 (rutile) 의 결정구조를, spot pattern 분석 결과 롬보히드랄 (rhombohedral) 결정구조를 확인 할 수 있었다. 이는, 기계적합금화법으로 Ni 을 도핑한 후 열처리한 분말이 두개의 상을 나타내는 (이후 복합상 분말 이라함) XRD 분석 결과와 일치하였다.

그림 3은 HPPLT 분말, Ni이 도핑 된 분말, NiTiO₃ 분말, 그리고 복합상 분말의 UV-DRS (Diffuse Reflectance Spectra) 의 분석결과이다. HPPLT 는 410nm, Ni이 도핑된 분말은 450nm, NiTiO₃ 분말은 580nm, 복합상 분말은 650nm 의 확산반사 스펙트럼 (diffuse reflectance spectrum) 을 나타낸다. HPPLT 분말에서는 루타일상 TiO₂의 확산반사 스펙트럼이 관찰되며, Ni 이 도핑 된 분말과 복합상 분말의 확산반사 스펙트럼은 루타일상 TiO₂ 의 것에 비해 가시광영역으로 이동 (redshift) 되어 있음을 알 수 있다.

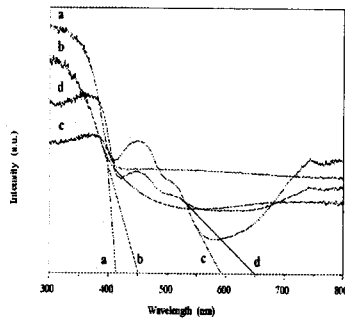


Fig. 3 UV/VIS-DRS data (a) HPPLT powder (b) Ni - doped powder (c) NiTiO₃ powder (d) nano-composite powder

한편, NiTiO₃ 분말은 가시광영역에서의 확산반사 스펙트럼을 나타낸다. 특히 복합상 분말의 확산반사 스펙트럼의 경우, 자외선 영역 (<420nm)에서는 Ni 이 도핑된 TiO₂, 가시광영역 (420 < X < 800)에서는 NiTiO₃의 확산반사 스펙트럼을 합쳐 놓은 형상의 것을 보이며, 다른 분말들 (HPPLT 분말, Ni이 도핑 된 분말, NiTiO₃ 분말) 과 비교하였을 때 가장 넓은 가시광영역의 확산반사 스펙트럼을 보인다. 이는 장파장 (650 nm = 1.89eV)의 빛을 흡수 할 수 있음을 의미한다.¹⁸⁾

그림 4는 각 분말들의 밴드갭 측정을 위한 PL (Photoluminescence) 분석 결과이다.

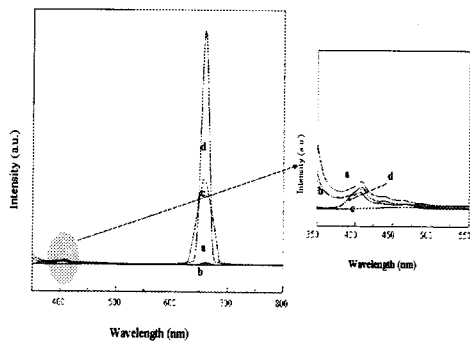


Fig. 4 Photoluminescence data (a) HPPLT powder (b) Ni - doped powder (c) NiTiO₃ powder (d) nano-composite powder

HPPLT 분말은 약 410nm (3.02eV), Ni이 도핑된 분말은 454nm (2.72eV), NiTiO₃ 분말은 662nm (1.87eV), 복합상 분말은 454nm (2.72eV) 와

662nm (1.87eV) 에서 발광현상 (luminescence) 이 관찰되었다. 454nm 부근에서 Ni 이 도핑된 TiO₂ 분말과 복합상 분말의 발광 (luminescence) 과장의 intensity 는 HPPLT 분말과 비교하여 볼 때 감소되었고, 이것은 TiO₂의 밴드갭 내에 Ni 과 NiTiO₃ 이 첨가되었기 때문이다.¹⁵⁾ 한편, 662nm 부근에서 NiTiO₃ 분말과 복합상 분말의 발광현상이 나타나며, 이는 NiTiO₃ 분말과 복합상의 NiTiO₃ 가 가시광영역 (3.0eV < X < 1.3eV) 에서 반응 가능한 크기의 밴드갭 에너지를 (1.89 eV) 를 가지고 있기 때문이다. 또한, 복합상 분말의 발광 과장의 intensity 가 NiTiO₃ 과 비교하여 높게 관찰되는데, 이는 광조사에 의해 생성된 전자-정공쌍의 life time 이 증가되었음을 의미한다.¹⁶⁾

가시광영역에서의 HPPLT 분말, Ni이 도핑 된 분말, NiTiO₃ 분말 그리고 복합상 분말의 4-CP 분해 실험을 통한 탄소 함량 감소의 결과를 그림 5에 나타내었다.

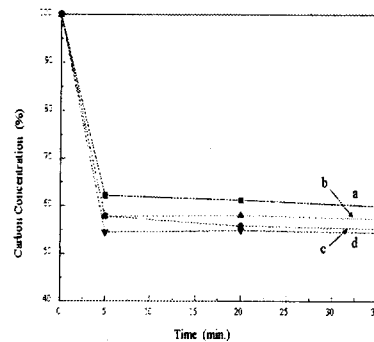
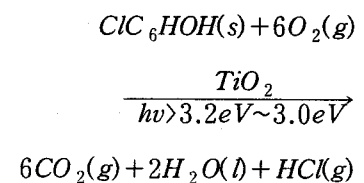


Fig. 5 Carbon concentration decomposition in 4-CP solution (a) HPPLT powder (b) Ni - doped powder (c) NiTiO₃ powder (d) nano-composite powder

TiO₂ 에 의한 4-CP 분해과정을 아래의 식에 나타내었다.



O₂는 용액 중에 존재하는 산소이며, 4-CP 의 탄소는 TiO₂ 에 의해 CO₂ 가스로 변환 되어 대기 중으로 흩어진다. 가시광 조사 시,

모든 분말이 초기 5분 동안 가장 큰 폭의 4-CP 용액 내에서의 탄소 함량의 감소를 보였으며, 그 이후의 시간에서는 탄소 함량의 감소가 초기 5분에 비해 상대적으로 적었다. 복합상 분말의 경우 다른 분말들과 비교할 때, 가장 많은 4-CP 용액내에서의 탄소함량 감소를 관찰되었으며, 이러한 결과는 TiO₂ 밴드갭 내에 Ni 와 NiTiO₃ 가 새로운 trapping level 을 형성되어 빛 조사시 전자-정공 쌍의 분리가 길어져 광촉매 능력이 증가되었기 때문이다.^{13,14,16)}

4. 결론

기계적 합금화 법과 열처리를 통해 Ni이 도핑된 TiO₂ 와 NiTiO₃ 복합상을 제조하였으며 분말의 입자 크기는 15nm 이하였다. 기계적 합금화 한 후 열처리에 의해 제조된 Ni 이 도핑된 TiO₂ 분말 (rutile) 과 NiTiO₃ 분말 (rhombohedral) 의 복합상 분말은 장범위의 가시 영역에서 반응성을 가지고 있으며, UV-DRS 분석 결과 Ni이 도핑된 분말 (480nm ~ 500nm) 보다 더 넓은 파장의 영역 (650nm ~ 700nm) 에서 반응성을 보였다. PL 분석을 통한 밴드갭 에너지는 약 1.87eV 이었으며, 가시광영역에서의 탄소 함량 감소 실험 결과 Ni 이 도핑 한 분말보다 약 2배의 분해 능력을 가지고 있음을 확인하였다.

References

- [1] X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang, W. K. Ge, 2001, "Photocatalytic activity of WO₃-TiO₂ under visible light irradiation" J. Photoch Photobio.A 141 pp. 209-217
- [2] Jeffrey C. S., Wu, Shih Hsien Chen, 2004, "A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol - gel method " J. Photoch Photobio A 163 pp.509-515
- [3] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwake, K. Aoke, Y. Taga, 2001. "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides" science 293 pp.269-271
- [4] Xiaoxiang Han, Renxian Zhou, Guohua Lai, Baohua Yue, Xiaoming Zheng, 2004. "Effect of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) on the hydrogenation properties of chloronitrobenzene over Pt/TiO₂ catalysts" J.Mol Catal A-Chem 209 pp.83-87
- [5] Masanori Hirano, Chiaki Nakahara, Keisuke Ota, Osamu Tanaike, Michio Inagaki, 2003, "Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions" J. Solid State Chem. 170 pp.39-47
- [6] Myung Seok Jeon, Woo Sug Yoon, Hyunku Joo, Tai Kyu Lee, Huen Lee, 2000, "Preparation and characterization of a nano-sized Mo/Ti mixed photocatalyst" Appl. Surf. Sci. 165 pp.209-216
- [7] Teruhisa Ohno, Miyako Akiyoshi, Tsutomu Umebayashi, Keisuke Asai, Takahiro Mitsui, Michio Matsumura, 2004, "Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light" Appl. Catal. A-Gen. 265 pp.115-121
- [8] J. Bandara, C.C. Hadapangoda, W.G.Jayasekera, 2004 "TiO₂/MgO composite photocatalyst: the role of MgO in photoinduced charge carrier separation" Appl. Catal. B-Environ 50 pp.83-88
- [9] Y. J. Lin, Y. H. Chang, Y. S. Chang, Abs. 105, 204th Meeting, The Electrochemical Society, Inc.
- [10] L. Zhou, S.Y. Zhang, J.C. Cheng, L.D. Zhang, and Z. Zeng, 1997, "Optical absorptions of nanoscaled CoTiO₃ and NiTiO₃" Materials Science & Engineering B 49 (1997) 117-122
- [11] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction. 2nd ed., p. 101, Addison-Wesley, Reading, MA (1978)
- [12] R.A. Spurr, H. Myers, 1957, "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer" Anal. Chem. 29 pp. 760-762
- [13] D.C. Cronemeyer, 1959, "Infrared Absorption of Reduced Rutile TiO₂ Single Crystals " Phys. Rev. 113, pp. 1222-1226
- [14] K.Y. Jung, S.B. Park, 2004. "Synthesis of B - C - N nanotubes by means of gas arc discharge with a rotating anode" Materials Letters, 58 pp.2878-2881
- [15] D.H. Kim, H.S. Hong, S.J. Kim, and K.S. Lee, 2004. "Photocatalytic behaviors and structural characterization of nanocrystalline Fe-doped TiO₂ synthesized by mechanical alloying" J. Alloys & Comps. 375 pp. 259-264
- [16] J. Moser, M. Gratzel and R. Gally. 1987. "Inhibition of Electron-Hole Recombination in Substitutionally

- Doped Colloidal Semiconductor Crystallites",
Helv. Chim. Acta, 70 pp.1596
- [17] D. H. Kim, H. S. Park, S. J. Kim and K. S. Lee,
2005, " characteristics of M_i 8wt% -doped titanium
dioxide photocatalyst synthesized by mechanical
alloy" Catal. Lett 100 pp. 49-52
- [18] Zhigang Zou, Jinhua Ye, Kazuhiro Szyma, Hirnore
Arakawa, 2001, "Photocatalytic and photophysical
properties of a novel series of solid photocatalysts,
 $BiTa_{1-x}Nb_xO_4$ (0<x1)" Chem. Phys. Lett. 343 pp.
303 -308
- [19] W. D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann,
Introduction to Ceramics, 2nd edition
- [20] P. L. Chen, I. W. Chen,1996, "Grain Growth in
 CeO_2 : Dopant Effects, Defect Mechanism, and
Solute Drag" J. Am. Ceram. Soc 79(7)
pp.1793-1800