

화염법에 의해 전이금속이 도핑된 TiO₂ 나노분말의 전자 및 구조특성

Electronic and structural characteristics of transition metal-doped TiO₂ nanopowder using flame method

박훈*^{1,3}, 지현석¹, 이승용¹, 안재평¹, 채근화², 이덕열³, 박종구¹

Hoon Park*^{1,3}, Hyunseock Jie¹, Seung-Yong Lee¹, Jae-Pyoung Ahn¹,
Keun-Hwa Chae², Dok-Yol Lee³ and Jong-Ku Park¹

¹한국과학기술연구원 나노재료연구센터

²한국과학기술연구원 재료연구부

³고려대학교 재료공학부

서 론

TiO₂ 나노분말은 넓은 밴드갭(아나타제 : 3.2eV)을 가진 산화물 반도체로서 광촉매, 센서, 태양전지의 전극 등으로 널리 이용되고 있는 물질이다. 광촉매로 응용하는데 있어 TiO₂ 나노분말의 전자 및 결정구조는 그 특성과 매우 밀접한 관계를 보인다. 본 연구에서는 화염법을 이용한 TiO₂ 나노분말에 각종 전이금속을 도핑한 TiO₂ 나노분말을 제조하였으며 구조특성 및 전자특성에 대해 고찰하였다.

실험방법

TiO₂ 제조를 위해 TTIP(Tetra-Titanium Isopropoxide) 및 각종 금속(Fe, Cr, Zn, Co)을 함유한 acetylacetonate를 acetyl acetone에 녹인 상태에서 TTIP와 같이 교반한 전구체를 준비하였다. 화염조건은 2.0/0.5/1.0 slm (O₂/CH₄/N₂)로 고정하였으며 백필터 방식의 포집기로 포집을 실시하였다. 분말의 구조분석을 위해 하나로의 중성자회절(HRPD)을 수행하였고 XRD의 step scan, Raman spectroscopy을 통해 도핑원소의 영향을 조사하였다. 전자구조와 광학적 특성은 포항방사광가속기 7B1 line을 이용하여 NEXAFS와 함께 EPR, Diffused reflectance를 통해 분석하였다.

결 과

그림 1은 여러 가지 원소가 도핑된 분말의 XRD 회절결과이다. 전이금속의 첨가에 의한 반가폭(FWHM)의 증가로 미루어 보아 도핑되기 전 분말크기가 매우 작아졌음을 알 수 있으며 (약 50 nm), 전이금속의 첨가는 같은 화염조건에서 아나타제상보다는 루틸상의 생성을 촉진시키는 역할을 하였다. 하지만 대부분의 도핑원소와는 다르게 Cr은 상대적으로 루틸상을 덜 생성시켰다.

DRS(Diffused Reflectance Spectroscopy)로 측정된 흡수 스펙트럼을 그림 2에 나타내었다. Fe의 경우 전반적으로 가시광선 영역으로 흡수스펙트럼을 이동시키는 반면, co-doped된 경우와 Co의 경우 흡수스펙트럼의 에지의 모양을 변화시켰으며, Co의 경우 가시광선 영역의 550-700nm사이의 새로운 흡수밴드를 나타내었다.

그림 3은 합성된 분말을 저온(77K)에서 측정한 X-band EPR 스펙트럼이다. Fe의 경우 TiO₂ 내에 Ti를 치환한 +3가의 전자수를 갖는 것으로 확인되었으며 co-doping된 Fe/Zn 및 Fe/Cr의 경우 Cr과 Zn에 의한 전자스핀구조가 다르게 나타남을 확인할 수 있었다.

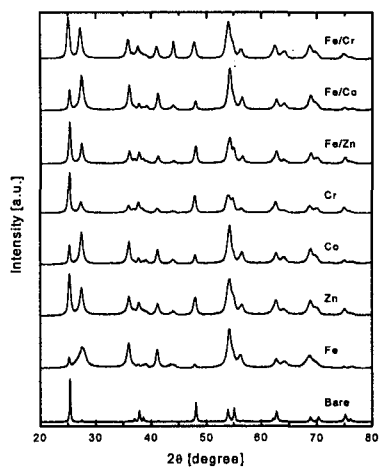


Fig. 1 XRD spectra of various cation-doped TiO₂ nanopowders

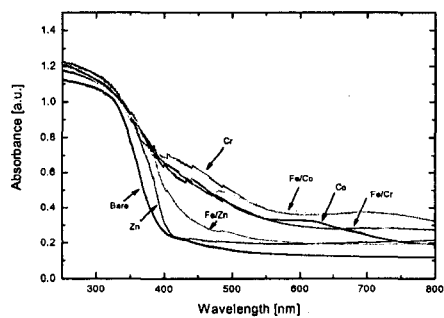


Fig. 2 Shape changes of absorbance spectra as a function of doping metals.

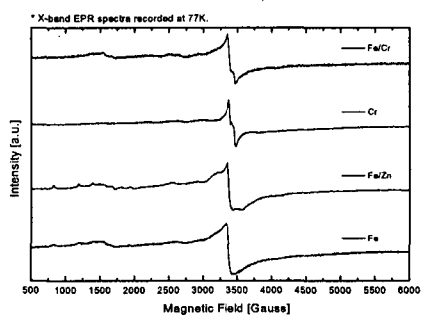


Fig. 3 X-band EPR spectra of Fe, Cr, Fe/Zn, and Fe/Cr-doped TiO₂ nanopowders