

## Fabrication of M-Doped TiO<sub>2</sub> (M=Co, Cr, Fe) : Its Electronic Band Structure-(1)

Sang Won Bae, Hyun Gyu Kim,<sup>†\*</sup> Sang Min Ji, Jum Suk Jang,  
Euh Duck Jeong,\* Suk Joon Hong, and Jae Sung Lee

Department of Chemical Engineering/School of Environmental Science and Engineering,  
Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang 790-784, Korea

\*Busan Center, Korea Basic Science Institute (KBSI), Busan 609-735, Korea

(Received October 14, 2005; Accepted November 16, 2005)

### M-Doped TiO<sub>2</sub> (M = Co, Cr, Fe)의 제조 : 전자 밴드구조-(1)

배상원 · 김현규<sup>†\*</sup> · 지상민 · 장점석 · 정의덕\* · 홍석준 · 이재성

포항공과대학교 화학공학과/환경공학부

\*한국기초과학지원연구원 부산센터

(2005년 10월 14일 접수; 2005년 11월 16일 승인)

#### ABSTRACT

The electronic band structures of Metal-doped titanium dioxide, M-doped TiO<sub>2</sub> (M = Co, Cr, Fe), have been studied by using XRD, UV-vis diffuse reflectance spectrometer and FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented-Plane-Wave) method. The UV-vis of M-doped TiO<sub>2</sub> (M = Co, Cr, Fe) showed two absorption edges; the main edge due to the titanium dioxide at 387 nm and a shoulder due to the doped metals at around 560 nm. The band gap energies of Co, Cr and Fe-doped TiO<sub>2</sub> calculated by FP-LAPW method were 2.6, 2.0, and 2.5 eV, respectively. The theoretically calculated band gap energy of TiO<sub>2</sub> by using FP-LAPW method was the same as experimental results. FP-LAPW method will be useful for fabrication and development of photocatalysts working under visible light.

**Key words :** TiO<sub>2</sub>, Energy band gap, Visible light, Photocatalysts, Hydrothermal synthesis methods

#### 1. 서 론

산업 혁명 이후 산업의 고도화로 인해 인류는 환경오염이라는 큰 문제에 당면하게 되었다. 환경오염 물질 중에서도 VOC(Volatile Organic Compound) 또는 환경호르몬은 인체에 치명적인 위협<sup>1)</sup>을 줄 수 있기 때문에, 이러한 물질들을 효율적으로 제거하는데 있어서 많은 연구가 진행되고 있으며 그 중에서 TiO<sub>2</sub>(3.2 eV)를 이용하여 VOC를 완전 분해 및 처리하는 방법이 주목 받고 있다.<sup>2)</sup> VOC를 분해하는데 일반적으로 많이 쓰이는 TiO<sub>2</sub>는 UV를 이용한 실험에서 매우 좋은 분해 능력을 보여주지만 실제 태양광의 반 이상을 차지하는 가시광을 흡수하지 못하는 에너지밴드구조로 인하여 가시광을 반응에 이용하지 못하는 것이 단점이다. 따라서 가시광을 흡수하는 band structure를 가진 신소재 개발은 에너지 및 재료 분야에 있어서 주된 관심사중의 하나로 부각되고 있다.<sup>3)</sup> 최근 UV광에서 광촉매 활성을 나타내는 TiO<sub>2</sub>의 산소(O) 대하여

N, C, 그리고 S 등을 일부 치환하는 방법으로 TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>,<sup>4)</sup> TiO<sub>2-x</sub>C<sub>x</sub>,<sup>5,6)</sup> 그리고 TiO<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub><sup>7)</sup> 제조하는데 성공하였고, 또한 이들 재료들은 가시광에서 광촉매 활성을 나타낸다는 사실을 확인하였다. 하지만 이들 광촉매들은 광반응을 하는 동안 치환된 음이온이 불안정하다는 것과 광촉매 활성이 낮은 것이 문제점으로 지적되고 있다. 이와 반대로 TiO<sub>2</sub>에 Mo<sup>5+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Re<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, Rh<sup>3+</sup> 등과 같은 금속 양이온을 도핑 할 경우, 광촉매 활성이 증대되고, 반응 후에도 안정한 상태를 유지한다는 것이 잘 알려져 있다.<sup>8-12)</sup> 또한 가시광을 흡수하는 TiO<sub>2</sub>를 제조하기 위하여 Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>와 같은 전이금속 양이온을 도핑하는 연구<sup>13-17)</sup>도 활발하게 진행되고 있지만 금속이 도핑된 TiO<sub>2</sub>의 전자구조를 실험 및 이론적으로 연구한 결과 보고는 아직 없다.

만약 금속양이온들을 TiO<sub>2</sub>에 도핑시켜 제조할 경우, 금속양이온들은 rutile 결정보다 anatase결정에 도핑하여 제조하는 것이 더 효과적이라고 할 수 있다. 그 이유는 rutile의 conduction band위치가 수소 환원전위(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O)보다 약 0.1 V 정도 양(+)의 값을 가지기 때문에 환원력이 떨어지지만, anatase는 수소 환원전위 값이 음(-)의 값을 가지므로 산화-환원반응이 용이하여 일반적으로 rutile 보다 광촉

<sup>†</sup>Corresponding author : Hyun Gyu Kim  
E-mail : hhgkim@kbsi.re.kr  
Tel : +82-51-510-1903 Fax : +82-51-517-2497

매활성이 높다고 보고되고 있다.<sup>18)</sup> 따라서 M-doped anatase TiO<sub>2</sub>의 제조와 전자구조를 명확하게 하는 것은 가시광 광촉매개발에 있어서 매우 중요하다.

본 연구는 sol-gel법으로 비정질의 M-doped TiO<sub>2</sub>(M = Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)를 제조한 후, 이것을 다시 열처리하여 anatase결정의 생성거동과 광학적 성질을 조사하였다. FP-LAPW(Full Potential Linearized Augmented Plane Wave)법으로 M-doped anatase TiO<sub>2</sub>의 전자밴드구조(Electronic band structure)와 금속양이온의 energy level를 이론적으로 계산하였고, 또한 실험적으로 얻은 M-doped anatase TiO<sub>2</sub>의 band gap energy의 값과 비교하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 기존에 잘 알려져 있는 sol-gel법을 4가지의 변형된 방법으로 M-doped TiO<sub>2</sub>를 제조하였다. Ti의 전구체로는 Ti(O-Bu)<sub>4</sub>(Aldrich, 97.99%)를 사용하였고, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 등의 금속 양이온의 전구체로는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(Aldrich, 99.99%), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(Aldrich, 99.99%), Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(Aldrich, 99.99%) 등 nitrate를 사용하였다. TiO<sub>2</sub>에 금속양이온의 도핑량은 1 wt%이다. 첫번째 방법은 Ti(O-Bu)<sub>4</sub>와 HCl로 pH를 조절한 EtOH를 잘 섞은 뒤 금속 nitrate를 첨가하고 하루동안 계속 혼합한 후 질소 상태에서 자연적으로 졸에서 겔로 변형되기를 기다린 후 완전히 겔로 변형된 것을 500°C에서 5시간 열처리하여 촉매를 제조하였다(이 방법을 SG1이라 한다). 두번째 방법은 EtOH에 glycerin을 계면활성제로 첨가하고 잘 섞은 뒤, Ti(O-Bu)<sub>4</sub>와 금속 nitrate를 차례로 첨가하여 잘 혼합한 후 증류수를 첨가하여 hydrolysis 반응을 하였다. 반응 후 110°C에서 겔로 변형시킨 후 이것을 다시 washing을 한 후 완전히 말렸다. 최종적으로 얻은 시료를 500°C에서 5시간 열처리하여 촉매를 제조하였다(이 방법을 SG2라 한다). 세번째 방법은 EtOH에 glycerin을 계면활성제로 첨가하고 잘 섞은 뒤, Ti(O-Bu)<sub>4</sub>와 금속 nitrate를 차례로 첨가하여 잘 혼합하였다. 그 뒤 증류수를 첨가하여 hydrolysis 반응을 일으키고, hydrothermal 반응을 3일간 100°C에서 진행하였다. 반응을 한 시료에 대하여 filtering과 washing을 한 후, 잘 말려서 500°C에서 4시간 열처리하여 촉매를 제조하였다(이 방법을 SG3이라 한다). 네번째 방법은 유기 용매를 사용하지 않고, Ti(O-Bu)<sub>4</sub>에 직접 계면활성제로 cetyltrimethylammoniumbromide를 섞고, 금속 nitrate를 첨가하여 잘 혼합하였다. 그 뒤 증류수를 첨가하여 hydrolysis 반응을 하고 난 후, 이 시료를 다시 hydrothermal 반응을 3일간 150°C에서 진행하였다. 반응 후에 얻은 시료에 대하여 filtering과 washing을 한 후, 잘 말려서 500°C에서 4시간 열처리하여 촉매를 제조하였다(이 방법을 SG4라 한다).

금속양이온이 도핑된 TiO<sub>2</sub>의 energy band gap은 UV-

visible Diffuse Reflectance Spectra(UV-DRS, Simadzu, UV 525)를 이용하여 조사하였다. 구조해석에 사용한 기기는 MAC Science Co.사의 M18XHF모델로 광원은 CuKα (λ = 1.5405)를 사용하였고, 40 kV, 200 mA의 X-ray gun으로 10-90° 범위에서 4°/min의 scanning speed로 X-ray를 조사하여 XRD pattern을 얻었다. 전자 구조의 계산은 결정에서의 다수 전자 문제를 해결하는데 있어서 효율적이고 정확하다고 알려진 밀도 함수 이론의 지협적 스핀 밀도 근사(Local-Spin-Density Approximation, LSDA)에서 개선된 일반화된 기울기 근사(Generalized Gradient Approximation, GGA)를 사용하는 FP-LAPW(Full-Potential Linearized Augmented-Plane-Wave)방법에 근거로 하였고, 본 연구에서는 Wien97 패키지가 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 sol-gel법으로 제조한 비정질의 M-doped TiO<sub>2</sub>(M = Co, Cr, Fe)를 재가열하여 생성되어지는 결정들의 거동을 조사하였다. Fig. 1에 SG1법으로 제조한 M-doped TiO<sub>2</sub>를 500°C에서 4시간 열처리한 시료의 분말 XRD pattern을 나타내었다. M-doped TiO<sub>2</sub>와 도핑되지 않은 TiO<sub>2</sub>는 anatase와 rutile 결정이 동시에 성장해 있는 것을 알 수 있으며, anatase와 rutile의 비율은 3:2 정도이고, 4개의 시료 모두 anatase와 rutile의 결정화거동이 거의 비슷하게 나타났다.

Fig. 2에 SG2법으로 제조한 M-doped TiO<sub>2</sub>를 500°C에서 4시간 열처리한 시료의 분말 XRD pattern을 나타내었다. SG2법으로 제조한 M-doped TiO<sub>2</sub>의 결정화거동은 SG1법으로 제조한 것과 약간의 차이가 있음을 나타내고 있다. 즉 Cr과 Co가 도핑된 TiO<sub>2</sub>에서 anatase와 rutile은 Fig. 2의 결과와 같은 3:2 정도의 비율로 성장하고 있으나, Fe가 도핑된 TiO<sub>2</sub>와 금속 양이온이 도핑되지 않은 TiO<sub>2</sub>에

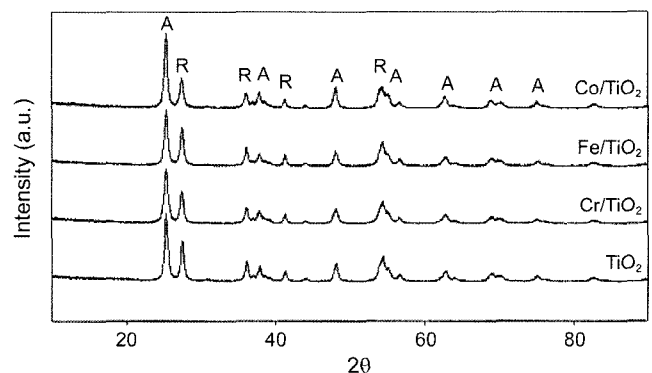
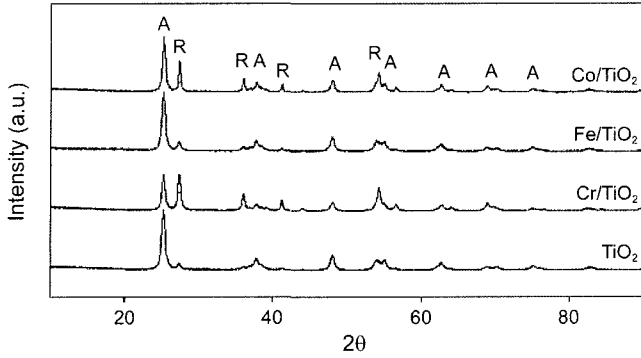
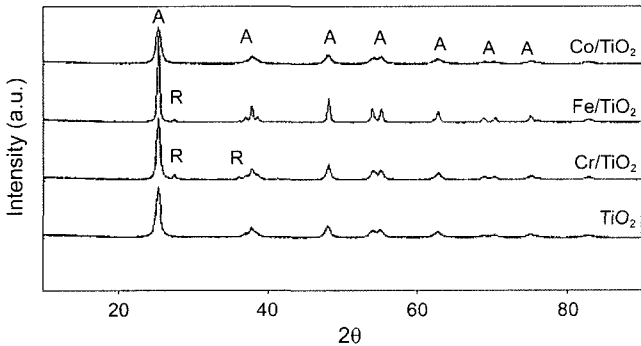


Fig. 1. Powder XRD patterns of a precursor sample prepared by the SG1 method, and of M-doped TiO<sub>2</sub>(M = Co, Cr, Fe) heat-treated at 500°C for 4 h. A : Anatase phase, R : Rutile phase.



**Fig. 2.** Powder XRD patterns of a precursor sample prepared by the SG2 method, and of M-doped TiO<sub>2</sub> (M = Co, Cr, Fe) heat-treated at 500°C for 4 h. A : Anatase phase, R : Rutile phase.

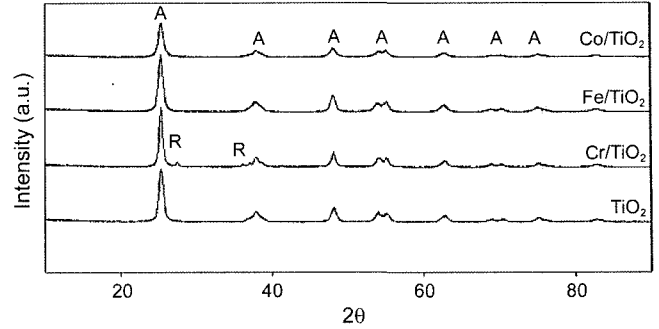


**Fig. 3.** Powder XRD patterns of a precursor sample prepared by the SG3 method, and of M-doped TiO<sub>2</sub> (M = Co, Cr, Fe) heat-treated at 500°C for 4 h. A : Anatase phase, R : Rutile phase.

서는 rutile의 성장이 다른 재료에 비하여 매우 느리게 성장하고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에 SG3법으로 제조한 M-doped TiO<sub>2</sub>를 500°C에서 4시간 열처리한 시료의 분말 XRD pattern을 나타내었다. SG3법의 특징은 혼합된 전구체를 sol-gel 및 hydrolysis 반응을 한 후, 이것을 다시 100°C에서 hydrothermal 처리를 하여 얻은 분말을 500°C에서 4시간동안 열처리한 것이다. SG3법으로 제조한 시료의 결정화거동은 SG2법으로 제조한 것과 많은 차이가 나는 것을 알 수 있다. Co가 도핑된 TiO<sub>2</sub>와 도핑되지 않은 TiO<sub>2</sub>에서는 rutile이 생성되어 있지 않고 anatase만이 생성되어 있다는 것을 알 수 있다. 또한 Fe과 Cr이 도핑된 TiO<sub>2</sub>도 대부분 anatase만으로 이루어져 있으며 rutile의 결정성장이 매우 느린 것이 특징이다.

Fig. 4에 SG4법으로 제조한 M-doped TiO<sub>2</sub>를 500°C에서 4시간동안 열처리하여 얻은 시료의 분말 XRD pattern을 나타내었다. SG4법으로 제조한 M-doped TiO<sub>2</sub>는 SG1과 SG2방법으로 제조한 것과 결정화 거동이 다르게 나타나고 있다. 즉 Co와 Fe이 도핑된 TiO<sub>2</sub>에서는 anatase만이 생



**Fig. 4.** Powder XRD patterns of a precursor sample prepared by the SG4 method, and of M-doped TiO<sub>2</sub> (M = Co, Cr, Fe) heat-treated at 500°C for 4 h. A : Anatase phase, R : Rutile phase.

성되어져 있고 rutile은 생성되어져 있지 않고 있다. Cr-doped TiO<sub>2</sub>는 SG3법으로 제조된 결과와 비슷한 결정상태를 나타내고 있다. SG1, SG2, SG3, 그리고 SG4법으로 M-doped TiO<sub>2</sub>를 제조하여 결정화 거동을 조사한 결과 hydrothermal처리의 결과에 따라 anatase와 rutile의 성장이 다르게 나타났으며, SG3과 SG4 방법으로 제조한 재료에서는 대부분 anatase이 성장한다는 사실을 알 수 있었고, Co, Cr, Fe 등과 같은 금속 또는 혼합불순물은 석출되지 않았다.

생성되어진 anatase의 crystallite size는 Scherrer equation을 이용하여 계산하였다.

$$L = K\lambda / (FWHM) \cos \theta$$

여기서 L은 Crystallite size(Å), K는 Scherrer 상수, λ는 X-ray radiation(λ = 0.154 nm), (FWHM)는 회절선의 Half maximum intensity, 그리고 θ는 Bragg angle이다. Table 1에 SG1, SG2, SG3, 그리고 SG4법으로 제조한 M-doped TiO<sub>2</sub>에서 성장한 anatase의 crystallite size를 나타내었다.

SG1과 SG2 방법으로 제조한 M-doped TiO<sub>2</sub>와 도핑되지 않은 TiO<sub>2</sub>의 crystallite size를 계산한 결과, 도핑된 Co, Cr, Fe에 따라 anatase 결정의 크기는 조금 다르게 나타났지만 대략 19 – 24 nm이었다. SG3 방법으로 제조한 M-doped TiO<sub>2</sub>의 경우 Cr과 Fe가 도핑된 anatase 결정의 크기는 21 nm이었지만 Co가 도핑된 anatase 결정의 크기는

**Table 1.** Particle Size(nm) of M-Doped TiO<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, and Co) Prepared by Each Method

	SG1	SG2	SG3	SG4
TiO <sub>2</sub>	20.92	20.91	18.23	13.75
Cr/TiO <sub>2</sub>	20.91	23.12	21.96	13.73
Fe/TiO <sub>2</sub>	20.91	21.96	31.38	13.56
Co/TiO <sub>2</sub>	19.96	24.40	14.65	

14.64 nm로 다른 것에 비하여 매우 작게 나타났다. SG4 방법으로 제조된 M-doped TiO<sub>2</sub>의 경우 anatase 결정의 평균 크기는 13 nm로 나타났으며, 다른 sol-gel(SG1과 SG2) 방법으로 제조된 것보다 결정크기가 매우 작은 것으로 나타났다. Sol-gel 방법으로 M-doped TiO<sub>2</sub>를 제조하여 결정 화거동을 조사한 결과, SG1과 SG2 방법으로 제조한 M-doped TiO<sub>2</sub>에서는 anatase와 rutile 결정이 동시에 성장하는 것으로 나타났다. Anatase와 rutile 결정이 동시에 성장할 경우 Co, Cr, Fe이 anatase와 rutile 결정 중에서 어디에 도핑된 것인지 구별하기 어렵고, 또한 FP-LAPW법으로 구조해석을 하는 것도 불가능하다. 따라서 anatase 결정만이 생성되어 있는 시료를 얻는 것이 본 연구에 있어서 매우 중요한데, SG3 방법으로 제조한 Co-doped TiO<sub>2</sub>에서 순수한 anatase 결정만이 성장한다는 사실을 확인되었고, SG4 방법에서는 Co와 Fe이 도핑된 TiO<sub>2</sub>에서는 anatase 결정만이 성장하였으며, Cr-doped TiO<sub>2</sub>의 XRD pattern은 anatase 결정으로 구성되어 있는 것으로 나타났다. 결과적으로 M-doped anatase TiO<sub>2</sub>를 제조하는데 있어

서 SG3과 SG4 방법이 가장 적합한 것으로 나타났다.

M-doped anatase TiO<sub>2</sub>의 광학적 성질 및 energy band gap을 UV-DRS로 조사하였다. 만약 anatase 결정에 금속 양이온들이 도핑되어 있다면 광에너지 흡수가 다르게 나타날 것이다. Figs. 5와 6에 SG3과 SG4 방법으로 제조한 M-doped anatase TiO<sub>2</sub>의 UV-DRS 결과를 나타내었다. SG3 방법으로 제조된 anatase TiO<sub>2</sub>의 band edge는 387 nm (3.2 eV) 부근에서 관찰되었다. 이 결과는 지금까지 보고된 anatase TiO<sub>2</sub>의 energy band gap과 일치한다. Co-doped anatase TiO<sub>2</sub>의 UV-DRS에서는 anatase 자체의 band edge (387 nm)와 450 - 550 nm에서 에너지 흡수 Shoulder가 관찰되었다. 이 흡수 Shoulder는 anatase 결정에 도핑되어진 Co에 의한 것으로 생각된다. SG4의 UV-DRS의 결과는 전체적으로 SG3의 결과와 비슷하며, M-doped anatase TiO<sub>2</sub>에서는 440 - 560 nm에서 에너지 흡수 Shoulder가 관찰되고 있다. 440 - 560 nm에서 에너지 흡수 Shoulder는 anatase에 도핑된 금속양이온에 의한 것으로 판단되며, 이들 금속양이온들은 anatase 결정의 valence band와 conduction band 사이에 존재하는 것으로 예상 된다.

Anatase의 energy band gap 중에 존재하는 금속양이온들의 에너지 level를 해석하기 위하여, 먼저 FP-LAPW법으로 순수한 anatase TiO<sub>2</sub>의 전자구조를 해석하였다. Fig. 7에 anatase TiO<sub>2</sub>의 결정구조(A)와 density of states (B)를 나타내었다. Anatase TiO<sub>2</sub>는 tetragonal crystal type을 하고 있으며, lattice constant a와 b는 각각 3.78 Å과 9.49 Å이며, energy band gap은 3.2 eV이다. 이러한 결정구조 data를 이용하여 tetragonal crystal의 상대밀도를 계산하였다. Fig. 7(B)의 density of states 결과에 의하면 anatase TiO<sub>2</sub>의 valence band는 O의 영향이 크고, conduction band는 Ti의 영향이 크게 나타나 O의 2p level과 Ti의 4d level의 사이가 TiO<sub>2</sub>의 energy band gap이 되며, 그 값은 3.2 eV(387 nm)이고, TiO<sub>2</sub>의 valence band와 conduction band 사이에는 다른 에너지 level도 없는 것을 알 수가 있다. 본 연구에서 FP-LAPW법으로 TiO<sub>2</sub>의 energy band gap을 이론적으로 계산한 결과 실험적으로 증명된 결과와 일치한다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8에 SG4 방법으로 제조된 M-doped anatase TiO<sub>2</sub>의 density of states를 나타내었다. Co가 도핑된 anatase TiO<sub>2</sub>의 경우, Co3d orbital의 t<sub>2g</sub> level은 TiO<sub>2</sub>의 valence band와 같은 위치에 하나 존재하며, 다른 두개의 t<sub>2g</sub> level은 TiO<sub>2</sub>의 band gap 중간에 위치하고 있는 것을 알 수 있으며, Cr이 도핑된 anatase TiO<sub>2</sub>의 경우, TiO<sub>2</sub>의 band gap 중간에 Cr3d orbital의 t<sub>2g</sub> level이 존재하고 있다. Fe은 anatase TiO<sub>2</sub>의 valence band 가까운 곳에 Fe3d orbital의 t<sub>2g</sub> level이 하나 존재하고, 나머지 두개의 t<sub>2g</sub> level은 conduction band와 매우 가까운 위치에 존재하는 것을 알 수 있다. Fig. 7의 결과에 의하면, anatase TiO<sub>2</sub>에 도핑된

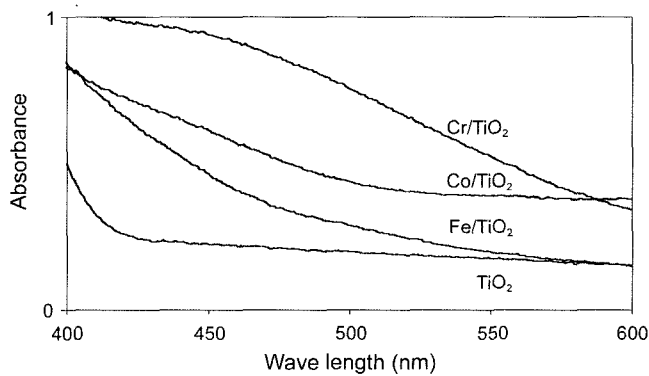


Fig. 5. The UV-DRS patterns of a precursor sample prepared by the SG3 method, and of M-doped TiO<sub>2</sub>(M = Co, Cr, Fe) heat-treated at 500°C for 4 h.

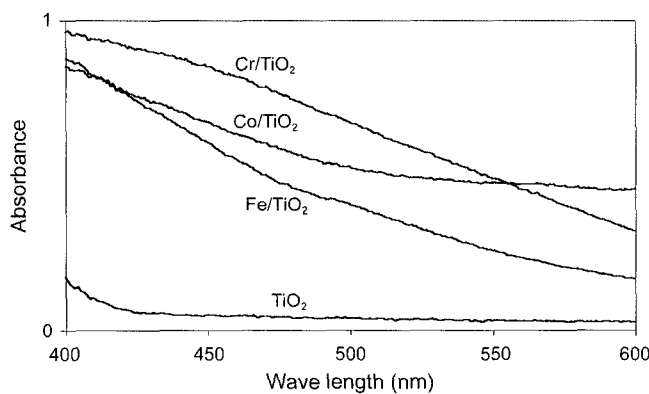


Fig. 6. The UV-DRS patterns of a precursor sample prepared by the SG4 method, and of M-doped TiO<sub>2</sub>(M = Co, Cr, Fe) heat-treated at 500°C for 4 h.

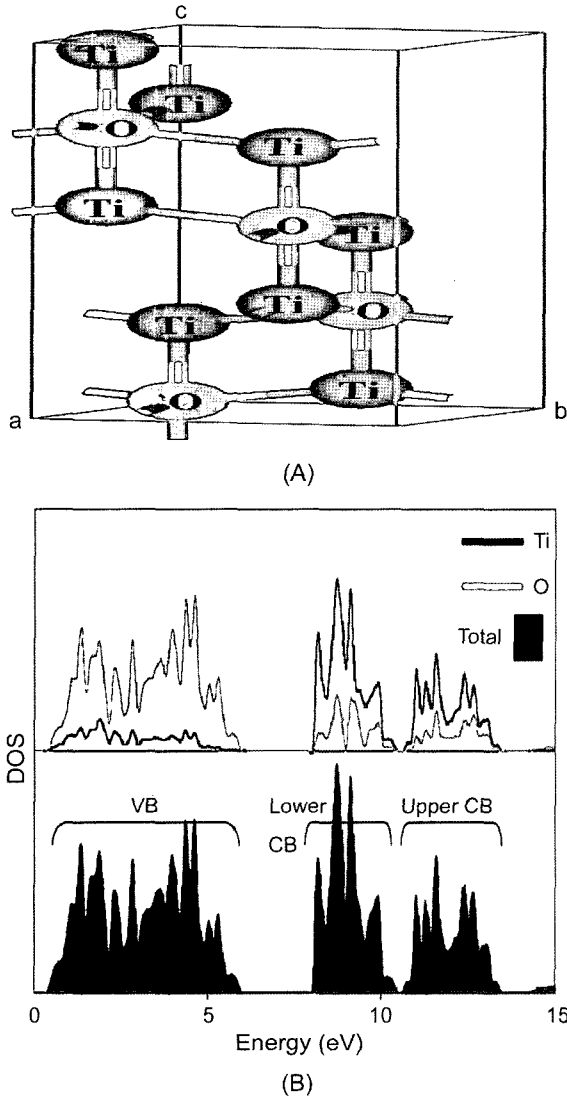


Fig. 7. (A) the crystal model of anatase  $\text{TiO}_2$  and (B) the total and projected density of states(DOS) of the anatase  $\text{TiO}_2$  perfect crystal : The DOS is divided into the Ti(black solid line) and O(gray solid line) component.

금속양이온에 따라 양이온의  $t_{2g}$  level의 위치가 다르게 나타난다는 사실이 확인되었고, 이들 금속양이온의 energy band level은 가시광을 흡수하는 영역에 존재하며, 이 결과는 Fig. 5에서 나타나는 가시광 흡수 Shoulder의 결과와 일치하는 것으로 나타났다.

Fig. 8의 결과를 바탕으로 이론적인 M-doped anatase  $\text{TiO}_2$ 의 energy band structure를 Fig. 9에 나타내었다.  $\text{Co}3d$  orbital의  $t_{2g}$  level은  $\text{TiO}_2$ 의 valence band와 같은 위치에 있고 NHE(Normal Hydrogen Electrode)의 전기화학적 전위 값은 +2.64 eV이며, 나머지 2개의  $t_{2g}$  level은 anatase  $\text{TiO}_2$ 의 band gap 중간에 존재하는데 이 값은 각각 +1.9 eV와 +2.1 eV인 것으로 나타났다. Cr의  $t_{2g}$  level은 +2.0 eV에 해

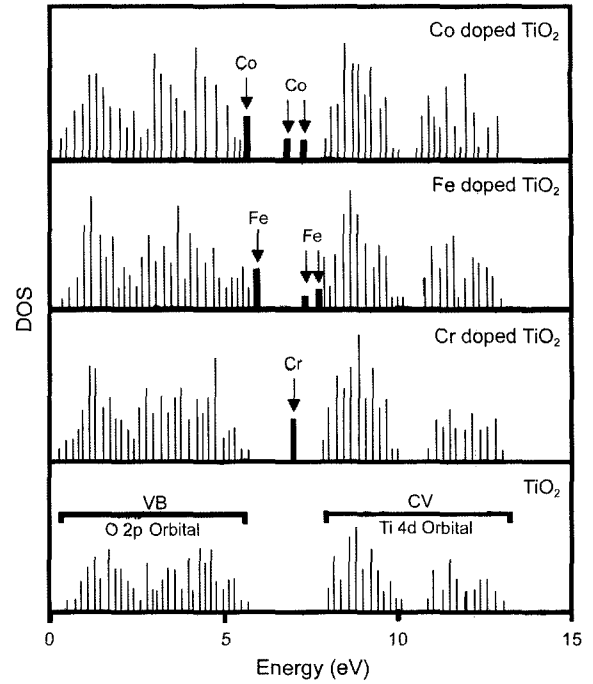


Fig. 8. The DOS of the metal-doped  $\text{TiO}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2 : \text{A} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{and Co})$ .

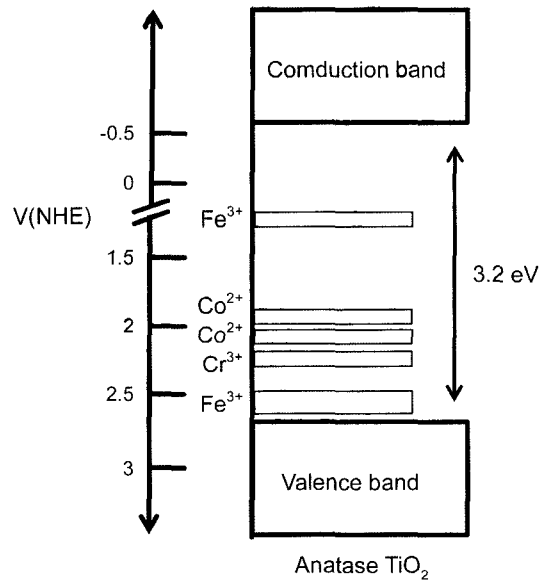


Fig. 9. Schematic band structure of M-doped  $\text{TiO}_2(\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{and Co})$ .

당하는 곳에 위치하고 있으며, Fe의  $t_{2g}$  level은 각각 +2.5 eV와 +1.25 eV의 위치에 존재하는 것으로 나타났다.

Band gap이 3.2 eV인 anatase  $\text{TiO}_2$ 는 UV 광하에서 oxidation potential이 매우 커서 유독성화합물과 전염성 균들을 잘 분해하는 것과 동시에 물에 대하여 친수성효과를 나타내므로 여러 산업분야에 적용되고 있다.<sup>18)</sup> 만약 anatase  $\text{TiO}_2$ 가 가시광 영역의 빛을 흡수하는 energy band

structure를 가진다면, 태양광을 효율적으로 이용하여 유독성 화학합물분해하는 것이 가능할 것이며, 상업적으로 여러 분야에 적용가능하리라 생각된다. 본 연구에서 FL-LAPW 법으로 M-doped anatase TiO<sub>2</sub>(M = Co, Cr, Fe)의 energy band structure를 이론적으로 계산한 결과, TiO<sub>2</sub>에 도핑된 금속양이온들의 t<sub>2g</sub> level은 TiO<sub>2</sub>의 valence band와 conduction band 사이에 존재하는 것으로 나타났으며, 이러한 energy band structure는 가시광하에서 금속양이온의 t<sub>2g</sub> level에 있는 전자가 TiO<sub>2</sub>의 conduction band 위치로 여기(excite)되는 것이 가능하며, 최종적으로 생성되어진 electron(e<sup>-</sup>)과 hole(h<sup>+</sup>)은 광촉매반응에 필요한 chemical potential을 가지는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1. Sol-gel방법으로 Ti의 전구체(Ti(O-Bu)<sub>4</sub>)와 금속 양이온 전구체(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)를 합성한 후 얻어진 Sol에 대하여 Hydrothermal 처리를 하여 M-doped anatase TiO<sub>2</sub>(M = Co, Cr, Fe)를 제조하는데 성공하였고, anatase 결정의 크기는 13 - 14 nm이었다.

2. M-doped anatase TiO<sub>2</sub>(M = Co, Cr, Fe)의 band structure를 FP-LAPW법으로 계산한 결과, 실험적으로 계산된 anatase TiO<sub>2</sub>의 energy band gap(3.2 eV)과 일치하는 것으로 나타났고, Co, Cr, 그리고 Fe은 TiO<sub>2</sub>의 valence band와 conduction band 사이에 존재하며 이들에 의하여 가시광을 흡수하는 것으로 나타났다.

3. 본 연구를 통하여 M-doped anatase TiO<sub>2</sub>의 electronic band structure을 FP-LAPW법으로 계산하는 것이 가능하였고, 이러한 이론적인 계산방법은 가시광 광촉매를 개발하는데 있어서 매우 유용하게 사용될 것으로 기대된다.

#### Acknowledgment

본 연구는 Hydrogen Energy R&D Center, National R&D Center for Nano Science and Technology, 국가지정연구실 Program, KRF-2001-050-D00024와 MOCIE-RTI04-02-01의 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), <http://www.epa.gov/iris/index.html>.
2. W. Choi, S. J. Hong, and Y. S. Chang, "Photocatalytic Degradation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins on TiO<sub>2</sub> Film Under UV or Solar Light Irradiation," *Environ. Sci. Tech.*, **34** 4810-15 (2000); D. Vasudenvan and A. T. Stone, "Adsorption of Catechols, 2-Aminophenols and 1,2-Phenylenediamines at the Metal (Hydr)Dxide/Water Interface : Effect of Ring Substitutes on the Adsorption Onto TiO<sub>2</sub>," *Environ. Sci. Tech.*, **30**, 1604-13 (1996); A. Hattori, H. Tada, and S. Ito, "A Promoting Effect of NH<sub>4</sub>F Additin on the Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Films," *Chem. Lett.*, 707-08 (1998).
3. H. G. Kim, D. W. Hwang, and J. S. Lee, "An Undoped, Single-Phase Oxide Photocatalyst Working Under Visible Light," *J. Am. Chem. Soc.*, **126** 8912-13 (2004); H. G. Kim, P. H. Borse, W. Choi, and J. S. Lee, "Photocatalytic Nanodiodes for Visible-Light Photocatalysis," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** 4585-89 (2005).
4. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science*, **293** 269-71 (2001).
5. S. U. M. Khan, M. Al-Shahr, and W. B. Jr. Ingler, "Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub>," *Science*, **297** 2243-45 (2002).
6. S. Sakthivel and H. Kisch, "Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** 4908-11 (2003).
7. G. Hitoki and K. Domen, "An Oxynitride, TaON, as an Efficient Water Oxidation Photocatalyst Under Visible Light," *Chem. Commun.*, 1698-99 (2002).
8. K. Wilke and H. D. Breuer, "The Influence of Transition Metal Doping on the Physical and Photocatalytic Properties of Titania," *J. Photo. and Photo. A*, **121** 49-53 (1999).
9. M. Klare and J. A. C. Broekaert, "Degradation of Short-chain Alkyl- and Alkanolamines by TiO<sub>2</sub>- and Pt/TiO<sub>2</sub>-Assisted Catalysis," *Chemosphere*, **41** 353-62 (2000).
10. J. Yang, D. Li, Z. Zhang, Q. Li, and H. Wang, "A Study of the Photocatalytic Oxidation of Formaldehyde on Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>," *J. Photo. and Photo. A*, **137** 197-202 (2000).
11. G. N. Schrauzer and T. D. Guth, "Photocatalytic Reactions. 1. Photolysis of Water and Photoreduction of Nitrogen on Titanium Dioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **99** 7189-93 (1977).
12. J. Soria, J. C. Conesa, and A. Sclafani, "Dinitrogen Photoreduction to Ammonia over Titanium Dioxide Powders Doped with Ferric Ions," *J. Phy. Chem.*, **95** 274-82 (1991).
13. D. Beydoun and S. McEvoy, "Effect of Copper(II) on the Photocatalytic Degradation of Sucrose," *J. Mole. Cat. A: Chem.*, **177** 265-72 (2002).
14. Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li, and S. Cai, "Photoelectrochemical Properties of Metal-Ion-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Electrodes," *Thin Solid Films*, **349** 120-25 (1999).
15. C. Wang and J. Dohrmann, "A Novel Preparation of Iron-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity," *Chem. Comm.*, 1539-40 (2000).
16. V. Vamathevan, R. Amal, and S. McEvoy, "Photocatalytic Oxidation of Organics in Water Using Pure and Silver-Modified Titanium Dioxide Particles," *J. Photo. and Photo. A*, **148** 233-45 (2002).
17. M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, and S. Ito, "Cobalt Ion-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Response to Visible Light," *J. Colli. Inter. Sci.*, **24** 202-04 (2000).
18. A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamentals and Applications," Bkc, Inc. : Tokyo, Chapter1-8 (1999).