

볼밀을 이용한 TiO_2/WO_3 복합체 제조 및 광촉매 특성

유수열^a · 남충희^{a,b,*}

^a한남대학교 광전자물리학과, ^b한남대학교 광·센서공학과

Photocatalysis of TiO_2/WO_3 Composites Synthesized by Ball Milling

Su-Yeol Yu^a and Chunghee Nam^{a,b,*}

^aDepartment of Applied Physics, Hannam University, Daejeon 34430, Republic of Korea

^bDepartment of Photonics and Sensors, Hannam University, Daejeon 34430, Republic of Korea

(Received July 24, 2018; Revised August 7, 2018; Accepted August 14, 2018)

Abstract Composites of P25 TiO_2 and hexagonal WO_3 nanorods are synthesized through ball-milling in order to study photocatalytic properties. Various composites of TiO_2/WO_3 are prepared by controlling the weight percentages (wt%) of WO_3 , in the range of 1–30 wt%, and milling time to investigate the effects of the composition ratio on the photocatalytic properties. Scanning electron microscopy, x-ray diffraction, and transmission electron microscopy are performed to characterize the structure, shape and size of the synthesized composites of TiO_2/WO_3 . Methylene blue is used as a test dye to analyze the photocatalytic properties of the synthesized composite material. The photocatalytic activity shows that the decomposition efficiency of the dye due to the photocatalytic effect is the highest in the TiO_2/WO_3 (3 wt%) composite, and the catalytic efficiency decreases sharply when the amount of WO_3 is further increased. As the amount of WO_3 added increases, dye-removal by adsorption occurs during centrifugation, instead of the decomposition of dyes by photocatalysts. Finally, TiO_2/WO_3 (3 wt%) composites are synthesized with various milling times. Experimental results show that the milling time has the best catalytic efficiency at 30 min, after which it gradually decreases. There is no significant change after 1 hour.

Keywords: Tungsten oxide, Titanium dioxide, Composite, Photocatalyst

1. 서 론

수질 오염 등의 환경오염과 청정에너지 자원의 부족은 현재 지구가 직면한 가장 심각한 문제 중 하나이다. 원인으로서는 세계 인구는 계속 증가하고 있으며 산업 성장이 통제되지 않아 에너지 소비가 가속화 되고, 유독성 산업 폐기물이 공기와 수로로 방출되어 오염으로 인한 질병과 지구 온난화, 예측하기 힘든 기후 변화 등이 발생하고 있다[1]. 따라서 최근 연구에서 생태학적으로 깨끗하고 안전하며 지속 가능하고 에너지 효율적인 화학 기술 개발에 관심을 가지고 있다[2, 3].

태양에너지의 무한하며 깨끗한 에너지를 지속적으로 활용할 수 있는 광촉매는 이러한 문제에 대한 해결책으로

제시되고 있다. 대표적인 광촉매 재료인 TiO_2 는 높은 광촉매 활성, 생물학적 및 화학적 안정성, 저비용 소재, 무독성 및 긴 수명 때문에 광범위하게 사용되어왔다[4-6]. 그러나 3.2 eV의 높은 밴드갭은 자외선 영역 파장에서 전자-정공 생성을 이루어지므로 태양 에너지 전체 스펙트럼의 약 3~5%에서만 제한적으로 광촉매 활성이 이루어지는 단점이 있다. 그렇기 때문에 가시광선 영역에서의 전자-정공 쌍의 형성을 위한 여러 응용 연구가 이루어지고 있다. 이 중에 하나인, 복합체를 이용한 방법은 광촉매 활성을 높이기 위한 방법으로 비표면적을 높이거나 전자 수용이 용이한 재료와 합성하여 복합체의 밴드갭을 낮추는 연구가 활발히 진행되고 있다[7].

본 연구에서는 밴드갭이 낮은 WO_3 를 수열합성 방법으

*Corresponding Author: Chunghee Nam, TEL: +82-42-629-7472, FAX: +82-42-629-8313, E-mail: chnam@hnu.ac.kr

로 제작하고 상용화된 P25 TiO₂와 함께 불밀을 이용하여 혼합한 후 기존의 TiO₂의 광촉매 활성을 높이는데 중점을 두고 있다. 연구에 사용된 WO₃는 Na₂WO₄+H₂O를 전구체로 사용하여 수열합성법으로 제조한 나노막대 형상의 WO₃ 분말을 사용하였다[8]. 수열합성으로 제조된 WO₃는 막대모양의 밤송이 형태를 가지며, 작은 밴드갭에도 불구하고 광촉매 특성보다 흡착에 의한 염료제거 특성이 뛰어나다는 결과가 최근에 보고되었다[8]. 광촉매는 표면에서 일어나는 화학반응으로 흡착이 1차적으로 중요하며, 이후 광반응에 의한 염료분해는 TiO₂ 표면에서 일어나는 전자-정공 생성에 의해서 일어나게 된다. 첨가된 WO₃ 비율과 불밀 합성시간을 조절하여 복합체의 특성 변화와 광촉매 활성의 변화를 확인하여 최적의 조건을 찾는 실험을 진행하였다. 이전의 연구에서 고에너지 불밀에 의한 TiO₂의 특성 변화와 그에 따른 광촉매 활성에 끼치는 영향에 대한 보고가 있다[9]. 이번 연구에서는 습식불밀을 진행하여 복합체의 결정 구조의 변화와 광촉매 특성을 확인하기 위한 실험을 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1. TiO₂/WO₃ 제조에 필요한 재료

혼합에 사용한 TiO₂는 sigma Aldrich사의 P25를 사용했으며, WO₃ 나노막대 분말은 시트르산을 구도유도제로 사용하여 수열합성으로 제조되었다[8]. 광촉매 실험에 사용된 유기염료는 메틸렌블루이다.

2.2. 불밀을 이용한 TiO₂/WO₃ 복합체 합성

P25 TiO₂와 WO₃(1~30 wt%)를 1.0 g 측정된 뒤, 금속 ball과 혼합물을 20:1 비율로 맞추어 용기에 넣었다. 이후 isopropyl alcohol을 채워 현탁액을 만든 후 불밀 장비를 사용하여 12시간 동안 300 rpm으로 복합체를 제조하였다. 불밀에 합성된 혼합물과 ball을 분리한 뒤, 공기중에서 60°C에서 12시간 동안 건조기를 이용하여 건조하였다.

불밀 합성시간의 변화에 따른 광촉매 활성을 알아보기 위해 WO₃(3 wt%)를 첨가한 복합체의 합성시간에 변화를 주어 15~1080분의 다양한 범위에서 합성하였다.

2.3. 분석기기

복합체 TiO₂/WO₃ 분말의 형상 확인을 위해 주사전자현미경(UHR FE-SEM, Hitachi-SU8230)을 이용하여 확인하였다. 또한 투과전자현미경(200 kV FE-TEM, JEM-2100F HR)을 촬영하여 고배율의 나노복합체를 확인 하였고, Energy-dispersive x-ray spectroscopy(EDX)를 통해 복합체 분말의 조성비를 확인하였다. X-ray 회절무늬(XRD)를 통

해 복합체가 결정구조를 확인하였으며, 광촉매 특성 실험은 흡광광도계 EMC-11-UV를 사용하여 염료의 농도변화를 Beer's Law를 이용하여 관찰하면서 분석하였다.

2.4. 광촉매 실험

메틸렌블루 염료를 증류수에 현탁하여 14.0 ppm 농도의 메틸렌블루 용액을 제조한다. TiO₂/WO₃를 0.2 g/liter 의 양만큼 측정하여 메틸렌블루 용액에 넣고 균질화를 위해 30분 동안 암실에서 교반하였다. 이후 다양한 시간 동안(1~120분) 암실에서 교반과 동시에 자외선 조사를 통해서 광촉매 반응을 진행하였다. 염료의 농도변화를 확인하기 위해서 정해진 시간만큼 교반한 다음 일정량의 용액을 추출해 원심분리 후 흡광광도계를 사용해서 염료의 농도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 불밀 장비로 혼합된 TiO₂/WO₃ 복합체 분말에서 WO₃의 비율을 달리한 결과의 SEM사진이다. 고에너지 불밀 과정을 거쳤음에도 불구하고 초기 입자의 크기가 작아서 분말의 크기는 별로 차이가 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 그림 2는 TiO₂/WO₃(3 wt%)와 복합체 혼합에 사용한 나노막대 형상을 가지는 WO₃의 XRD 회절무늬를 비교하여 나타낸 것이다. 분석에 사용된 복합체는 TiO₂/WO₃(3 wt%)를 불밀을 통하여 혼합한 분말이며 혼합 시간

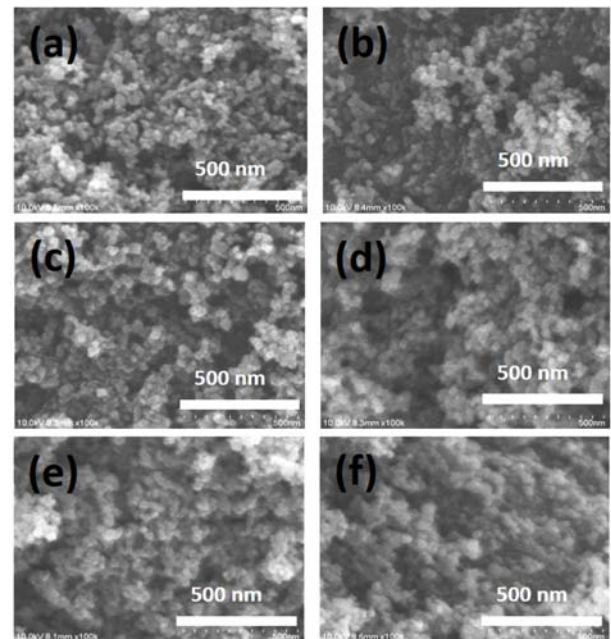


Fig. 1. SEM images of TiO₂/WO₃ composites with different WO₃ contents during synthesis for ball milling time of 30 min: (a) 0 wt %, (b) 1 wt %, (c) 3 wt %, (d) 5 wt %, (e)10 wt %, and (f) 20 wt %.

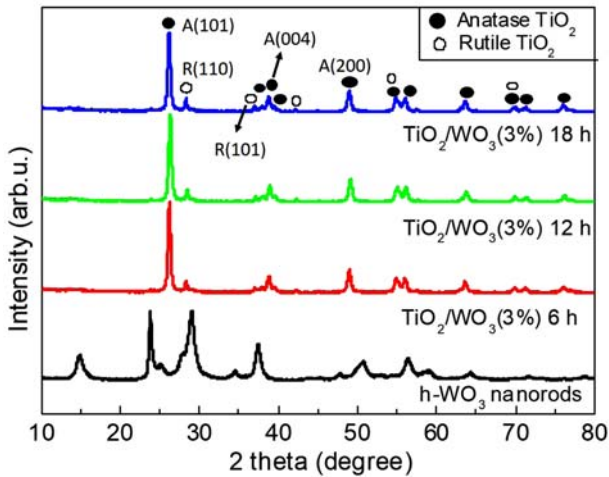


Fig. 2. XRD patterns of pure WO_3 nanorods and TiO_2/WO_3 (3 wt%) with different ball-milling times.

을 조절하여 제조되었다. 이유는 후에 다루겠지만, 다양한 WO_3 조성비율중에서 3 wt% 비율이 가장 높은 광촉매 효율을 가지므로 이 시료를 선택하였다. 광촉매 실험에서 시간과 관계없이 30분 이상의 혼합시간일 경우 결정 크기에 영향을 주지 않았다. 불밀 혼합시간을 달리한 실험 및 결과 내용은 논문 후반부에 자세히 논의하기로 한다.

$\text{P}25$ TiO_2 의 anatase와 rutile의 비율은 80:20로 알려져 있다[11]. 그림 2에 나타나 있는 TiO_2/WO_3 의 XRD 데이터와 비교하여 보면 대체로 $\text{P}25$ TiO_2 와 일치함을 확인할 수 있다. 그림 2의 XRD 회절무늬에서 WO_3 분말을 단독으로 측정된 결과와 TiO_2/WO_3 복합체를 비교하여 보면, 복합체에서 WO_3 회절무늬가 확인되지 않는 것을 볼 수 있다. 복합체의 경우 3 wt%의 WO_3 가 첨가 되어져 있으나 은 양이기에 실험에서 사용한 XRD 장비의 해상도로는 확인되지 않았다.

불밀을 이용하여 제조된 TiO_2/WO_3 복합체 결정구조의 특성은 TEM 분석에 의해 알 수 있다. 그림 3의 TEM 결과에서 보는 것처럼 복합체 분말은 균일한 구형을 가지는 것을 알 수 있다. 그림 3(a)와 (b)는 제조된 TiO_2/WO_3 (3 wt%) 복합체의 TEM 이미지를 저배율과 고배율로 구분한 것이다. 그림 3(a)의 저배율에서는 Selected Area Electron Diffraction(SAED)를 통해 TiO_2/WO_3 복합체의 결정면을 확인하였다. 가장 잘 나타난 결정면은 XRD 데이터에서 확인한 것과 같이 TiO_2 의 anatase와 rutile 구조로서 여러 초점들이 형성한 원을 통해 그 존재를 확인할 수 있었다. 확인된 결정면은 안쪽에서부터 (101), (110), (004), (200)이며 화살표를 통해 나타난 벗어난 초점은 WO_3 의 격자패턴으로 이해할 수 있다[11].

그림 3(b)의 고배율의 사진에서는 TiO_2 의 면간거리를 확

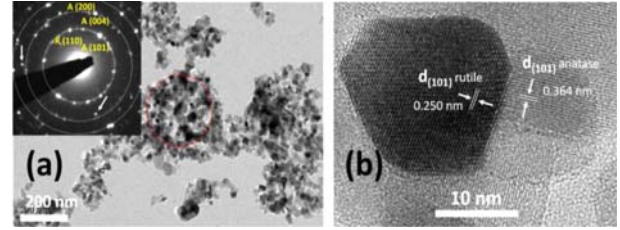


Fig. 3. TEM images of TiO_2/WO_3 (3 wt%) composites with ball milling time of 12 h, showing (a) composite powders with low magnification and SAED patterns, and (b) a high-resolution image of $\text{P}25$ TiO_2 nanoparticles.

인할 수 있었다. 먼저 확인된 anatase의 거리는 0.250 nm 면간거리를 가지는 (101) 면이며, rutile과 관련해서는 0.364 nm의 면간거리를 가지는 (101)면이 확인되었다. 마찬가지로 WO_3 의 비율이 매우 적기 때문에 국부적인 TEM 이미지에서는 그 존재를 확인하기 어려웠다.

그림 4에서는 Energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDX) 분석을 통하여 복합물의 조성비를 확인하였다. TEM 촬영 중 전자총에 의해 시료의 변형이 간간히 발생함에 따라 전체를 스캔하는 것이 불가능하여 샘플의 부분적 측정을 하였으며 여러 영역을 스캔하여 EDX 분석이 이루어졌다. EDX를 통해서 분석된 샘플은 TiO_2/WO_3 (3 wt%) 복합체로서 O가 67 wt%, Ti가 32 wt%, W이 1 wt% 로 확인되었다. 이를 통해서 3 wt% WO_3 가 적절히 분포함을 알 수 있었다.

광촉매 분해 실험은 복합체 제조과정에서 WO_3 의 wt%를 달리하여 다음과 같이 중량비(0, 1, 3, 5, 10, 20, 30 wt%)로 혼합한 복합체에 대하여 우선 이루어졌다. 실험에 사용된 염료는 메틸렌블루의 양이온 염료이며, 암실에서 UV 조사 하에 광촉매 실험이 진행되었다. 복합체의 염료제거 경향성을 알아보기 위해서 광촉매 중 실험에서 일정한 시간

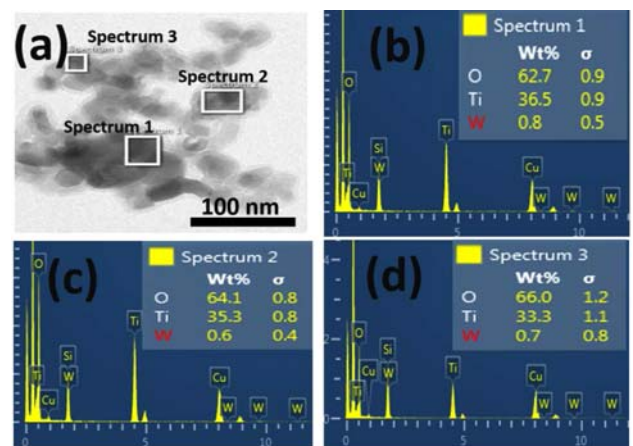


Fig. 4. (a) TEM image of TiO_2/WO_3 (3 wt%) composites with ball milling time of 12 h and (b)-(d) selected EDX analysis.

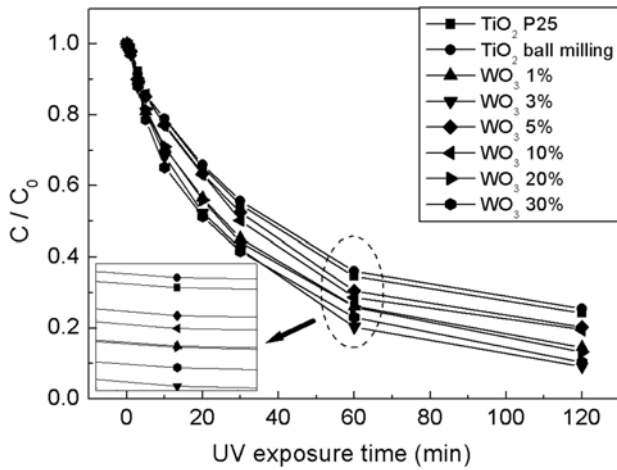


Fig. 5. Photocatalytic degradation of MB dyes in terms of UV exposure time for TiO₂/WO₃ composites with different WO₃ contents and ball milling time of 12 h.

이 지난후에 샘플을 추출하여 총 2시간 동안 염료분해 결과를 지속적으로 확인하였다.

그림 5는 TiO₂/WO₃ 복합체 제조시 변인으로 둔 WO₃의 wt%를 조절하여 제조한 복합체의 UV 조사시간에 따른 광촉매 실험 결과를 나타낸 것이다. 그림 5에서 나타난 것처럼 시간의 흐름에 따라 점차적으로 염료가 제거됨을 확인할 수 있다. 다만 시간이 흐르면서 용액의 염료가 복합체 표면에서 광촉매 반응이 일어날 확률이 낮아지므로 광촉매 효율이 감소하게 된다. 그러므로 그림 5의 농도-시간 그래프에서 시간의 경과에 따라 기울기가 점점 작아지는 것을 확인할 수 있다.

First-order rate law를 이용한 1차 반응식에 따르면 $\ln C_0/C(t)$ 는 반응상수인 기울기와 반응 시간의 곱으로 나타내어 진다[15]. 여기에서 C₀는 염료의 초기농도이며 C(t)는 일정한 시간후(t)의 농도이다. 참고논문 [15]에서 제시한 1차반응식을 이용하여 그림 6(a)의 결과를 얻을 수 있었다. 그림 6(a)에서 기울기는 광촉매효율과 관련된 반응상수를 나타낸다[15]. 가장 큰 기울기를 가진 시료는 WO₃(3 wt%)를 이용한 TiO₂/WO₃의 복합체이며 그 기울기는 $0.332 \times 10^{-3} (s^{-1})$ 으로 가장 큰 광촉매 효율을 가지는 것으로 확인되었다.

반응 상수를 정리하여 그림 6(b)의 (광촉매효율) vs (wt%) 그래프를 얻을 수 있었다. 그림 6(b)의 그림에서 확인 되듯이 복합체의 3 wt%의 WO₃가 첨가된 복합체의 염료제거 특성이 월등히 높게 나타남을 확인할 수 있었다. 하지만 WO₃의 wt% 비율이 10%에서 30%로 증가할수록 염료제거가 다시 증가하는 경향을 보이는데, 이것은 광촉매 효과가 아닌 염료의 WO₃ 표면흡착에 의해 나타난 염료제거로 이해될 수 있다[8]. 그림 6(b) 그래프에서 염료제거 특성의 경향성이 볼밀 합성시 첨가된 WO₃의 질량비

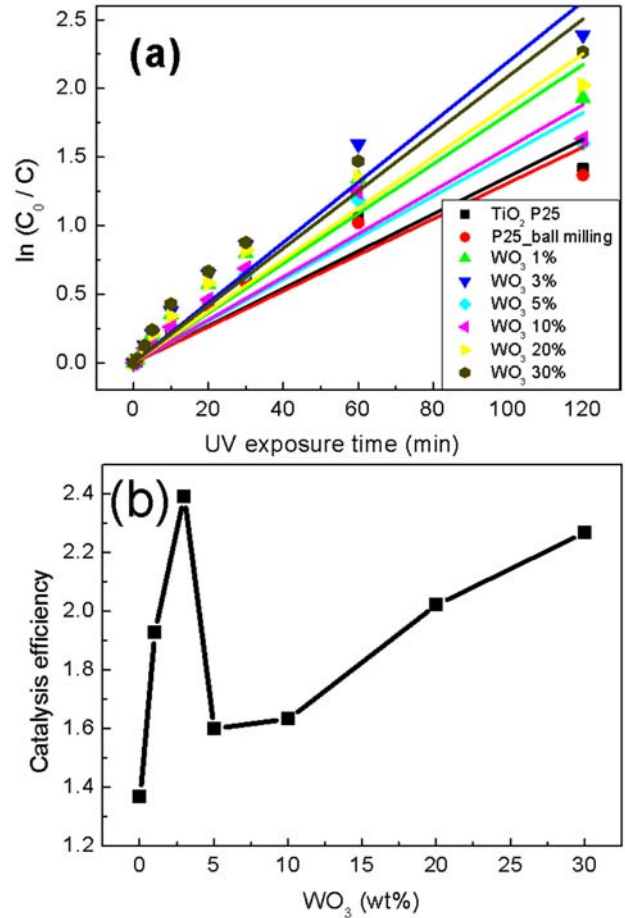


Fig. 6. (a) Linear behavior based on the first-order rate of dye-degradation and (b) photocatalytic efficiency of TiO₂/WO₃ composites with different WO₃ contents and ball milling time of 12 h.

(10~30%)와 비례하게 나타나는 것으로 확인되었는데, 이는 WO₃의 양이 증가함에 따라 WO₃ 표면에 흡착되는 염료가 많아지기 때문에 염료제거 효과가 나타나는 것이다[8].

볼밀 혼합시간이 광촉매에 미치는 영향을 알아보기 위해서 WO₃의 질량비를 3 wt%로 고정시키고 볼밀 혼합시간을 달리하여 실험을 진행하였다. 이전 실험과 마찬가지로 UV조사 시간은 2시간으로 일정하게 하였다.

그림 7의 SEM 이미지를 통하여 혼합시간의 증가로 인한 입자 크기의 변화는 나타나지 않는 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 다른 문헌의 고에너지 볼밀실험에서도 찾아볼 수 있으며[12, 13] 볼밀 혼합시 분쇄될 정도의 강도가 되지 않는다는 것을 나타낸다.

그림 8에서 보는 것처럼 혼합시간이 증가할수록 일정시간까지는 광촉매 특성이 증가하는 것으로 확인할 수 있지만 이후에는 점차 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 분쇄시간의 증가로 TiO₂의 광촉매 비활성화가 일어나는 것으로 이해될 수 있다[14]. 이러한 이유로는 오랜시간

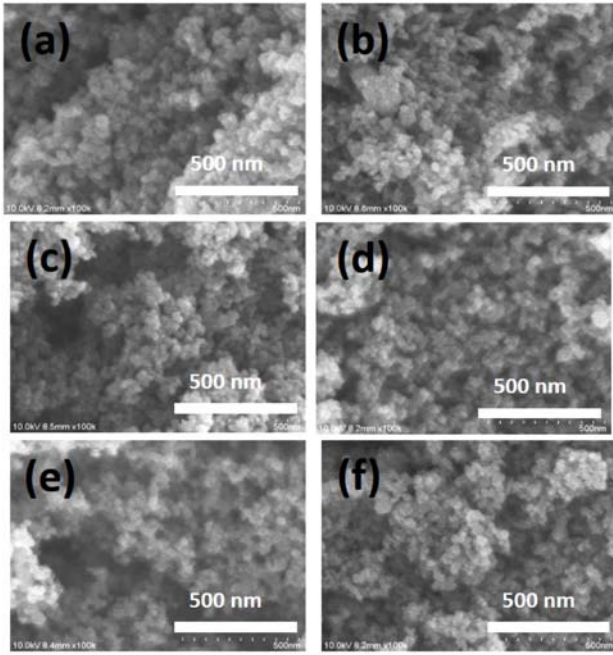


Fig. 7. SEM images of TiO_2/WO_3 (3 wt %) composites with different ball-milling time during synthesis: (a) 15, (b) 30, (c) 60, (d) 180, (e) 360, and (f) 1080 min.

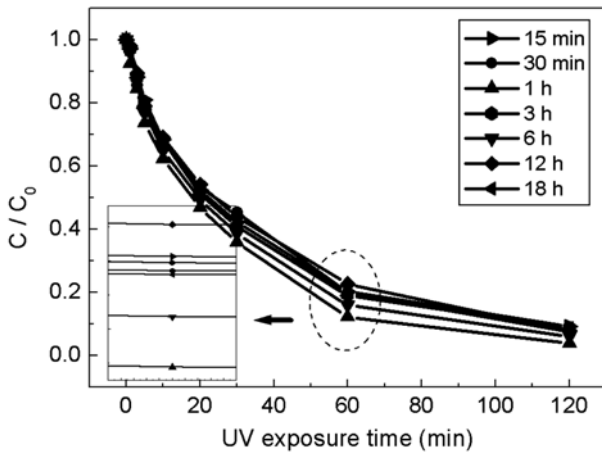


Fig. 8. Photocatalytic degradation of MB dyes in terms of UV exposure time for TiO_2/WO_3 (3 wt %) composites with different ball-milling times.

의 불밀과정에서 TiO_2 의 전자구조 변화 및 복합체표면의 불균일한 비정질화때문으로 이해할 수 있다[14].

광촉매 활성에 대해 알아보기 위해 앞에서 사용한 1차 반응식을 사용하여 반응상수를 확인하였다. 그림 9(a)에서 볼 수 있듯이 가장 높게 나타난 반응상수는 분쇄시간 30분으로 $0.449 \times 10^{-3}(\text{s}^{-1})$ 의 기울기 값을 가진다. 혼합시간과 반응상수의 변화에 대한 그래프로 나타내 보면 그림 9(b)의 결과를 얻을 수 있다. 광촉매에 의한 염료분해는 혼합

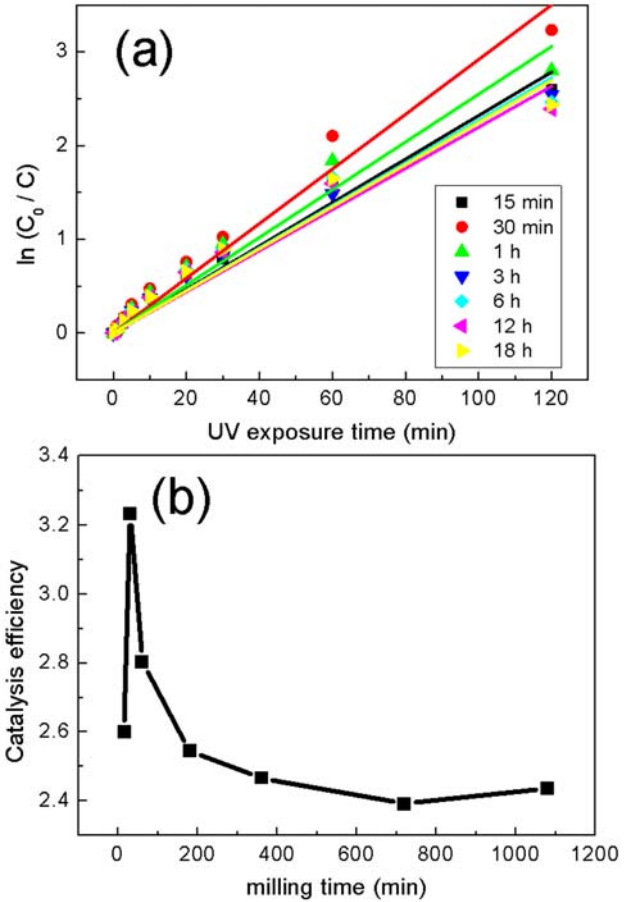


Fig. 9. (a) Linear behavior based on the first-order rate of dye-degradation and (b) photocatalytic efficiency of TiO_2/WO_3 (3 wt %) composites with different ball-milling time.

시간 30분 동안 증가하며 이후 서서히 감소하여 평형상태를 이루게 된다. 이러한 현상은 앞에서 설명했듯이 합성으로 인한 분쇄로 인해 광촉매의 비활성화 상태에 이르기 때문이다.

4. 결 론

이번 연구에서 P25 TiO_2 와 $\text{Na}_2\text{WO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 를 전구체로 사용하여 수열합성법으로 제조한 나노막대 구조의 WO_3 를 불밀 장비를 통해 복합체를 제조하고, 혼합된 TiO_2/WO_3 복합체의 구조적 특성 및 광촉매 특성을 분석하였다. SEM과 TEM의 이미지를 확인한 결과 복합체 제조 과정에 상관없이 대략 10~50 nm 크기의 결정이 형성된 것을 확인할 수 있었고, 불밀에 의한 입자 크기의 변화는 확인할 수 없었다. 또한 XRD를 통하여 결정 구조를 확인한 결과 P25 TiO_2 의 결정상을 확인할 수 있었고 기존의 연구와 마찬가지로 불밀의 실험 결과에서 결정상의 변화는 확인할 수 없었다. 광촉매 특성을 위한 실험 결과 복합체의

WO₃의 첨가비율이 3 wt%일 때의 광촉매 효율이 가장 좋은 것으로 나타났으며, 그 이상 WO₃를 첨가하였을 때 광촉매 효과보다는 WO₃의 흡착효과가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 불빛 혼합시간을 달리하여 실험하였을 경우, 혼합시간이 30분 일 때 최대의 광촉매 효율을 보였고 이후 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

감사의글

본 연구는 2018년 한남대학교 학술연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] G. Lee, J. Kim, J. Lim, J. Lee, J. Park, S. Lee, J. Nam and Y.-W. Lee: J. Korean Soc. Water Environ., **31** (2015) 42.
- [2] P. Basnet and Y. Zhao: J. Mater. Chem. A, **2** (2014) 911.
- [3] C. Byrne, G. Subramaniam and S. C. Pillai: J. Environ. Chem. Eng., **6** (2017) 3531.
- [4] A. J. Haider, R. H. AL-Anbari, G. R. Kadhim and C. T. Salame: Energy Procedia, **119** (2017) 332.
- [5] M. R. D. Khaki, M. S. Shafeeyan, A. A. A. Raman and W. M. A. W. Daud: J. Mol. Liq., **258** (2018) 354.
- [6] K. D. Kumar, G. P. Kumar and K. S. Reddy: Mater. Today Proc., **2** (2015) 3736.
- [7] T. Peng, S. Ray, S. S. Veeravalli, J. A. Lalman and F. Arefi-Khonsari: Mater. Res. Bull., **105** (2018) 104.
- [8] S. Yu and C. Nam: J. Korean Powder Metall. Inst., **24** (2017) 483.
- [9] C. Shifu, C. Lei, G. Shen and C. Gengyu: Powder Technol., **160** (2005) 198.
- [10] V. Navarro, O. Rodríguez de la Fuente, A. Mascaraque and J. M. Rojo: Phys. Rev. B, **78** (2008) 224107.
- [11] G. Zerjava, M. S. Arshad, P. Djinovic, J. Zavasnik and A. Pintar: Appl. Catal. B- Environ., **209** (2017) 273.
- [12] S. Bégin-Colin, A. Gadalla, G. L. Caër, O. Humbert, F. Thomas, O. Barres, F. Villiéras, L. F. Toma, G. Bertrand, O. Zahraa, M. Gallart, B. Hönerlage and P. Gilliot: J. Phys. Chem. C, **113** (2009) 16589.
- [13] S. Indris, R. Amade, P. Heitjans, M. Finger, A. Haeger, D. Hesse, W. Grünert, A. Böllrger and K. D. Becker: J. Phys. Chem. B, **109** (2005) 23274.
- [14] X. Fu, Y. Hu, Y. Yang, W. Liu and S. Chen: J. Hazard. Mater., **244** (2013) 102.
- [15] Y. Li, X. Li, J. Li and J. Yin: Water Res., **40** (2006) 1119.