

기상 불소화법을 이용한 $WO_{3-x}F_x$ 광촉매의 합성 및 광분해 특성

이혜련* · 임채훈* · 이란은* · 이영석***†

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2021년 10월 7일 접수, 2021년 10월 30일 수정, 2021년 11월 2일 채택)

Synthesis and Photocatalytic Activity of $WO_{3-x}F_x$ Photocatalysts Using a Vapor Phase Fluorination

Hyeryeon Lee*, Chaehun Lim*, Raneun Lee* and Young-Seak Lee***†

*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

**Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received October 7, 2021; Revised October 30, 2021; Accepted November 2, 2021)

초 록

본 연구에서는 WO_3 광촉매의 활성을 증대시키기 위하여 불소 도핑을 수행하고, 메틸렌블루 염료를 이용하여 광분해 특성을 고찰하였다. 본 연구를 통해 제조된 $WO_{3-x}F_x$ 광촉매는 WCl_6 전구체로부터 WO_3 광촉매를 제조하기 위한 소결 과정 중에 기상 불소화 방법을 이용하여 제조하였다. 불소 도핑 후 WO_3 광촉매의 밴드갭이 2.95 eV에서 2.54 eV로 감소하였고, 산소 결핍 자리 영역이 약 55% 증가하였다. 또한 제조한 광촉매의 초기 염료 분해 성능은 불소 도핑 전과 비교하였을 때 10%에서 60%로 불소 도핑 후 6배 증가하였다. 이는 불소가 도핑되어 광촉매의 밴드갭이 감소하여 적은 에너지로 촉매 활성 반응을 가능하게 하고, 또한 산소 결핍이 생성된 표면 결함이 WO_3 광촉매의 가시광선 흡수 영역을 증대시켜 광촉매 활성이 증가한 것으로 사료된다. 본 연구에서는 후처리 공정이 불필요한 원스텝 기상 불소화 반응을 이용하여 손쉬운 방법으로 광촉매활성이 뛰어난 불소가 도핑된 $WO_{3-x}F_x$ 광촉매를 제조할 수 있음을 확인하였다.

Abstract

In this research, fluorine doping was performed to enhance the photocatalytic activities of WO_3 which were measured using methylene blue dye. $WO_{3-x}F_x$ photocatalysts were prepared by a vapor phase fluorination during a sintering for preparing WO_3 photocatalysts from a WCl_6 precursor. The bandgap energy of WO_3 photocatalysts decreased from 2.95 eV to 2.54 eV, and the oxygen vacancies site increased by about 55% after fluorine doping. In addition, the initial degradation efficiency of methylene blue showed that the fluorine doped sample showed a 6-fold increase in photocatalytic activities from 10% to 60% compared to that of the untreated sample. It is believed that fluorine is doped to reduce the band gap of photocatalysts, enabling the catalytic activity with low energy, and that oxygen vacancies-generated surface defects increase the visible light absorption region of WO_3 photocatalysts, thereby increasing photocatalytic activity. In this study, it was confirmed that fluorine-doped $WO_{3-x}F_x$ photocatalysts with an excellent photocatalytic activity can be manufactured easily using a one-step vapor phase fluorination that does not require a post-treatment process.

Keywords: $WO_{3-x}F_x$, Vapor phase fluorination, Photocatalysts, Dye

1. 서 론

다양한 섬유염색 공정 등에서 발생하는 염색폐수는 난분해성 유기 염료를 포함하고 있으며 높은 색도를 띠기 때문에 빛의 투과율이 낮아 수생식물의 광합성에 영향을 미쳐 수질과 수중 생태계에 악영향을 끼친다[1]. 염료의 일반적 처리는 대부분 응집침전법 및 흡착법 등의

화학적 처리 방법에 의존하고 있으나 이들은 염료의 상만을 변화시킬 뿐 완전히 분해하지 못하여 추가적인 처리가 필요하므로 비효율적이고 경제성이 낮은 단점이 있다[2,3]. 이를 극복하기 위하여, 경제적이고 환경 친화적인 광촉매를 이용한 폐수 처리 연구가 활발하게 진행되어 왔다[4,5]. 광촉매는 고유의 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 빛을 조사하면 전자 및 정공이 발생하게 되고 이를 통해 촉매 표면에 흡착된 유기물을 직접 분해하거나 물 분자의 산화에 의하여 생성된 $\cdot OH$ 라디칼이 오염물질을 분해하게 된다[6]. 대표적인 광촉매 물질은 TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3 등이 있으며, 이들은 고유한 밴드갭 에너지를 갖는다. 이 중에서 특히, 광부식에 대한 저항력이 우수하고 밴드갭 에너지가 2.6~3.0 eV 수준으로 낮아 가시광 영역의 파장에서 광촉매 반

† Corresponding Author: Chungnam National University
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

음이 가능한 WO₃을 산업적으로 활용하기 위한 연구가 관심을 받고 있다[7,8]. 그러나 WO₃ 광촉매를 산업적인 폐수 처리에 활용을 넓히기 위해서는 활성이 뛰어난 WO₃ 광촉매를 제조하는 공정 단계의 간소화를 통하여 공정 비용을 절감하여 경제성을 증대시키는 연구가 여전히 필요하다. 광촉매 활성을 향상시키는 방법 중에서 이중 원소의 도핑 방법이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다[35]. 이는 WO₃ 광촉매에 이중 원소를 치환하여 밴드갭에 새로운 에너지 준위를 형성함으로써 전자-정공쌍의 재결합을 억제시켜 광촉매 활성을 증가시킬 수 있다[9]. 도핑에 활용되는 이중 원소는 비금속(C, N, S, F 등)이온 및 기타 금속(Fe, Ti, Cu 등)이온 등이 연구되어 왔다. 이 중에서 금속재료 도핑은 열 안정성과 경제성이 낮은 단점이 있어 이를 보완하기 위하여 비금속 원소에 대한 연구가 특히 주목을 받고 있다[10-16]. 특히, 불소 도핑은 광촉매의 전기저항을 효율적으로 감소시켜 광촉매의 전도성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[14].

기존의 불소 도핑 방법들은 대부분 고온에서 소결이 완료된 광촉매에 NH₄F, H₂TiF₆, HF 등의 수용액을 첨가한 뒤 장시간 고온에서 열처리하는 액상 도핑 방법이 주로 이용된다. 이 방법은 수차례의 소결 공정으로 인한 번거로움과 독성이 강한 물질의 후처리 공정에 따르는 부식 및 안전상의 문제가 있다[14,24,26,27,30].

따라서 본 연구에서는 상기한 기존 불소 도핑 방법의 단점을 해결하고자 액상 도핑 방법이 아닌 기상 불소화 방법을 이용하여 WO₃ 광촉매의 소결 반응 전에 불소 가스를 원스텝(one-step)으로 직접 반응시켜 WO_{3-x}F_x 광촉매를 제조하였다. 이 때 불소 가스 분압비에 따라 제조된 WO_{3-x}F_x 광촉매의 결정구조 및 표면 화학 구조 특성의 변화를 관찰하고 불소 도핑 함량이 광촉매 활성에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 광촉매 활성을 평가하기 위하여 메틸렌블루 염료에 대한 염료 광분해 효율 평가를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

WO₃ 광촉매를 제조하기 위하여 WCl₆ (99.9%, Sigma-Aldrich)와 Urea (99.0~100.5%, Sigma-Aldrich)를 이용하였다. 불소 도핑을 위한 기상 불소화 반응은 불소가스(99.0%, Messer Griesheim GmbH)와 고순도 질소가스(99.999%)를 이용하여 실시하였다. 또한, 불소가 도핑된 WO₃ 광촉매의 가시광선 하에서의 염료 분해능을 측정하기 위해서 메틸렌블루(Methylene blue, pure, Acros)를 사용하였다.

2.2. WO₃ 광촉매 전구체 분말 제조

WO₃ 광촉매 전구체 분말의 제조는 이전의 연구에서[17] 사용된 방법에 따라 제조하였으며 간략한 제조 방법은 다음과 같다. 우선 WCl₆ 0.4 g과 urea 0.6 g을 40 mL의 에탄올과 혼합한 후 상온에서 40 min 동안 교반하였다. 이 때 용액의 색깔이 연두색에서 진한 파랑색으로 변화되었다. 이 용액을 100 mL 용량의 teflon-lined stainless steel autoclave에 투입하여 밀봉하고 180 °C에서 12 h (승온속도 10 °C/min) 동안 반응시킨 후 상온까지 냉각하였다. 제조된 WO₃ 광촉매 전구체 분말은 원심 분리 장치를 통하여 여액과 분리한 후 오븐에서 60 °C에서 4 h 동안 건조하였다.

2.3. 기상 불소화 반응

기상 불소화 반응은 회분식 불소화 장비를 이용하여 진행하였다.

WO₃ 광촉매 전구체 분말 0.20 g을 니켈 보트에 투입 후 감압 펌프를 이용하여 반응기 내부를 진공 상태로 감압한 후 반응기 내부 온도를 상온에서 100 °C까지 승온하였다. 반응기 내부 온도가 100 °C에 도달하였을 때, 불소 가스와 질소 가스의 압력 비를 각 3:7, 5:5, 7:3이 되도록 주입하여 총 반응압력 1 bar가 유지되도록 한 후 10 min 동안 불소화 반응을 수행하였다. 반응 종료 후 반응기 내부에 질소 가스를 투입한 후 배기하는 과정을 수차례 반복하여 미반응 불소 가스를 제거하였고, 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 승온율로 450 °C까지 가열한 후 3 h 동안 소결하였다. 제조된 WO_{3-x}F_x 광촉매 시료명은 불소 가스와 질소 가스 분압비에 따라 FN37-100-WO₃, FN55-100-WO₃ 및 FN73-100-WO₃로 각각 명명하였으며, 불소 도핑 전 후의 광촉매 특성 비교를 위하여 불소화 반응 처리 없이 동일 조건하의 450 °C에서 질소 분위기로 소결한 시료명을 WO₃-450으로 명명하였다.

2.4. WO_{3-x}F_x 광촉매의 특성 분석

WO_{3-x}F_x 광촉매 분말 입자의 형태학적 변화와 조성 성분을 확인하기 위하여 에너지 분산형 X-선 분광기(EDS, Oxford X-Max 50, Oxford, UK)가 장착된 전계방출형 주사현미경(SEM, Hitachi S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하였다. 그리고 기상 불소화 전후의 표면 화학 결합 구조 변화를 관찰하기 위하여 X-선 광전자 분광기(XPS, MultiLab 2000 spectrometer, Thermo Escalab, America)를 사용하였다. 또한 제조된 WO_{3-x}F_x 광촉매 결정구조의 확인 및 변화를 관찰하기 위하여 다목적 X-선 회절분석기(XRD, Empyrean, Netherlands)를 사용하여 2θ = 10~70° 범위로 분석을 수행하였다. 불소화에 따른 밴드갭 에너지 변화를 확인하기 위하여 반사-자외/가시선 분광광도계(DRS, Lambda 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometer, PerkinElmer, America)를 사용하였다.

2.5. WO_{3-x}F_x 광촉매의 염료 분해 특성

제조된 WO_{3-x}F_x 광촉매 시료의 메틸렌블루 염료에 대한 광분해 성능 평가는 다음과 같이 수행하였다. 메틸렌블루 20 ppm 수용액 150 mL에 WO_{3-x}F_x 광촉매 시료 0.01 g을 투입한 후 150 W Xe lamp가 장착된 인공 태양광 장치(PEC-L01, Peccell Technologies, Japan)를 통하여 180 min 동안 조사하였다. 그리고 30 min 간격으로 3 mL의 메틸렌블루 염료를 모액으로부터 채취하여 자외선 가시광선 분광광도계(UV/Vis Spectrophotometer, Optizen 2120 UV, Mecasys Co. Ltd., Korea, λ_{max} = 600nm)를 이용하여 메틸렌블루 농도 변화를 측정하였고, 이 때 채취된 3 mL의 메틸렌블루 염료는 농도 변화 측정 후 버려졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. WO_{3-x}F_x 광촉매의 형태 및 결정구조 특성

제조된 WO₃ 광촉매 및 WO_{3-x}F_x 광촉매 분말의 형태학적 변화를 관찰하기 위하여 FE-SEM 분석을 수행하였고, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure. 1(a)와 (b)에서 보는 바와 같이, WO₃-450와 FN37-100-WO₃의 경우 기상 불소화 반응 전후에 형태학적 변화가 크게 관찰되지 않았다. 그러나 불소 가스 분압이 좀 더 증가한 경우[Figure 1(c) 및 (d)], 1차 입자들의 집합체(aggregation) 형성이 관찰되었고 불소 가스 분압이 증가할수록 더 많은 입자들이 집합체를 이루고 있는 경향을 보였다. 이 결과는 입자들 표면이 불소화됨에 따라 입자 표면에 생성되는 W-F 결합이 증가하게 되고, 이로 인한 입자간의 결합력 증가에 기인한 결과로 사료된다[31].

Figure 2에는 불소 도핑 전후의 WO₃ 광촉매의 결정구조의 변화를

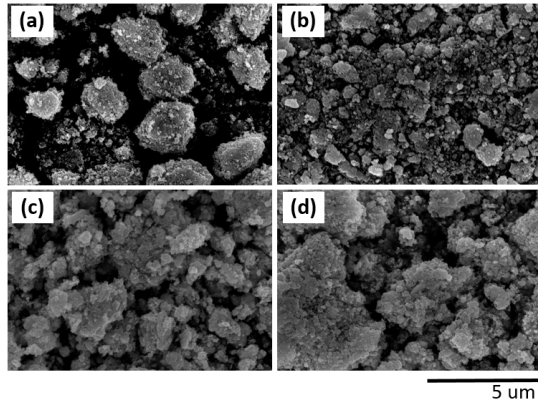


Figure 1. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) image of (a) $\text{WO}_3\text{-450}$, (b) FN37-100-WO_3 , (c) FN55-100-WO_3 , (d) FN73-100-WO_3 .

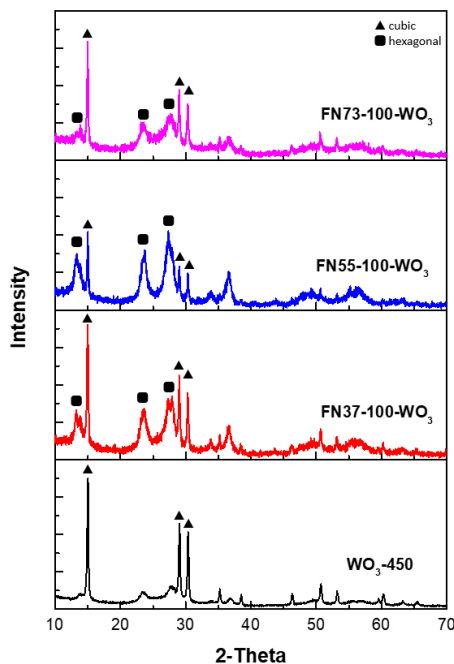


Figure 2. XRD patterns of $\text{WO}_{3-x}\text{F}_x$ photocatalysts prepared with different fluorine pressure ratio.

확인하기 위한 XRD 분석결과를 나타내었다. $\text{WO}_3\text{-450}$ 의 경우 $2\theta = 15, 29, 31^\circ$ 부근에서의 회절 피크가 관찰되었고, 이 결과로서 $\text{WO}_3\text{-450}$ 시료의 결정구조는 입방정계(cubic)의 WO_3 광촉매 결정구조(JCPDS: 46-1096)를 가지고 있음을 알 수 있었다. 이와 달리 불소 도핑된 모든 $\text{WO}_{3-x}\text{F}_x$ 광촉매 시료의 경우 $2\theta = 15, 29, 31^\circ$ 부근에서의 회절 피크뿐만 아니라 $2\theta = 14, 24, 28^\circ$ 부근에서 새로운 회절 피크가 생성되는 것이 관찰되었다. 후자의 특성 피크는 육방정계(hexagonal) WO_3 광촉매 결정구조(JCPDS: 85-2460)를 보여주는 회절 피크이다[33]. 이 결과는 불소화 처리가 WO_3 광촉매의 결정구조 변화에 영향을 미친다는 선행 연구결과로 미루어 보았을 때, 기상 불소화 반응에 의하여 입방정계의 WO_3 광촉매 결정구조와 함께 육방정계의 WO_3 광촉매 결정구조가 새롭게 형성됨을 시사한다[31]. 한편, 입방정계 결정구조를 나타내는 $2\theta = 15, 29, 31^\circ$ 에서의 피크 세기 변화를 관찰하면 $\text{WO}_3\text{-450}$ 와 비교하여 FN37-100-WO_3 의 경우는 피크 세기 변

화가 거의 없으나 FN55-100-WO_3 에서 감소하여 가장 작은 값을 보였으며, FN73-100-WO_3 의 경우 FN55-100-WO_3 의 값보다 증가하는 경향을 보였다. 또한 육방정계 결정구조의 존재를 나타내는 $2\theta = 14, 24, 28^\circ$ 부근에서 나타나는 특성 피크의 세기 변화를 관찰할 경우, 불소 도핑된 FN37-100-WO_3 및 FN55-100-WO_3 의 경우 해당 피크 세기가 증가하지만 불소 가스 분압이 가장 높은 FN73-100-WO_3 의 경우에서 오히려 피크 세기가 작아지는 것을 관찰할 수 있었다. 상기한 결과들을 통하여 불소 가스 분압이 증가할수록 육방정계 WO_3 광촉매 결정구조가 증가하지만 오히려 과량의 불소 가스가 주입되면 다시 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 과량 주입된 불소 가스에 의하여 형성된 다량의 불소 라디칼이 결정화 과정에서 육방정계 WO_3 광촉매 결정 형성을 방해하기 때문인 것으로 사료된다.

3.2. $\text{WO}_{3-x}\text{F}_x$ 광촉매 표면 화학적 특성

기상 불소화 반응에 따른 표면의 화학적 특성의 변화를 알아보기 위하여 XPS 분석을 수행하였다. W4f 및 O1s의 코어 레벨 주사 스펙트럼 피크를 분할하여 Figure 3 및 Figure 4에 각각 나타내었고, 각 피크에 대한 원소 함량을 Table 1에 정리하였다. Figure 3과 Table 1에 의하면, W^{6+} 와 W^{5+} 로 분리될 수 있는 W4f 코어 레벨 피크가 모든 시료에서 관찰되었다. 38.0 eV 및 35.8 eV 부근에서 발견된 W^{6+} 에 귀속되는 $\text{W}4f_{5/2}$, $\text{W}4f_{7/2}$ 피크와 36.9 eV, 34.8 eV 부근에서 발견된 W^{5+} 에 귀속되는 $\text{W}4f_{5/2}$, $\text{W}4f_{7/2}$ 피크가 확인되었다[18]. Figure 3에서 보여지는 바와 같이, W^{6+} 원자함량비가 감소할 때 W^{5+} 원자함량비가 증가하는 경향을 보이며 이는 산소 결핍 자리(oxygen vacancies)가 증가함을 나타낸다[19]. 이는 Table 1의 W^{5+} 원자함량비 변화와 동일한 경향을 나타내며, $\text{WO}_3\text{-450}$ 의 경우 W^{5+} 원자함량비가 11.38%를 나타내었으나 불소 가스 분압이 증가하는 FN37-100-WO_3 , FN55-100-WO_3 의 경우 각각 15.66% 및 17.75%로 증가하는 경향을 보였다. 그러나 불소 가스 분압이 가장 높은 FN73-100-WO_3 의 경우, 10.36%로서 오히려 감소하였다. 한편, Figure 4에서는 530.5 eV, 532.0 eV 부근에서 두 개의 피크가 생성되는 것을 관찰할 수 있으며 이는 각각 격자 산소(lattice oxygen)와 산소 결핍 자리를 나타낸다[20,21]. FN37-100-WO_3 와 FN55-100-WO_3 의 산소 결핍 자리 영역의 비율은 각 16.76% 및 18.41%로서 $\text{WO}_3\text{-450}$ 의 산소 결핍 자리 영역의 비율이 11.88%인 것과 비교하여 불소 가스 분압 증가에 따라 산소 결핍 자리가 약 41~55% 범위로 증가된 것을 알 수 있다. 그러나 앞선 W4f 피크 분할 결과와 마찬가지로 FN73-100-WO_3 의 경우는 산소 결핍 자리 영역의 비율이 11.83%로 미처리 시료와 유사한 결과를 보였다.

이러한 결과들로 미루어 볼 때 $\text{WO}_{3-x}\text{F}_x$ 광촉매 결정 형성에 의해 치환된 불소 원자가 증가함에 따라 텅스텐 원자의 산화수가 감소하게 되고 동시에 산소 결핍 자리가 증가함에 기인한 결과로 사료된다. 또한 기상 불소화 반응에 의한 불소 결합 형성 여부를 확인하기 위하여 불소화 반응 전후의 시료에 대한 F1s 코어 레벨 피크를 Figure 4 (c)에 나타내었다. 불소화 처리된 시료의 경우 모두 680~695 eV에서 불소 도입 여부를 나타내는 F1s 피크가 관찰되었으나, $\text{WO}_3\text{-450}$ 시료에서는 해당 결합에 너지 위치에서 피크가 관찰되지 않았다[22]. 이러한 결과들을 통하여 기상 불소화에 의한 불소 도핑이 이루어졌음을 확인하였다. 또한 Table 2에 나타난 바와 같이, XPS분석 결과로부터 나타난 각 텅스텐, 산소, 불소 원자함량비를 기반으로 각 불소 가스 분압비에 따라 제조된 $\text{WO}_{3-x}\text{F}_x$ 광촉매 구조의 x값을 결정하였고, 그 값은 FN37-100-WO_3 , FN55-100-WO_3 및 FN73-100-WO_3 시료에 대하여 각각 $\text{WO}_{2.87}\text{F}_{0.13}$, $\text{WO}_{2.77}\text{F}_{0.23}$ 및 $\text{WO}_{2.62}\text{F}_{0.38}$ 이었으며 불소 가스 분압비

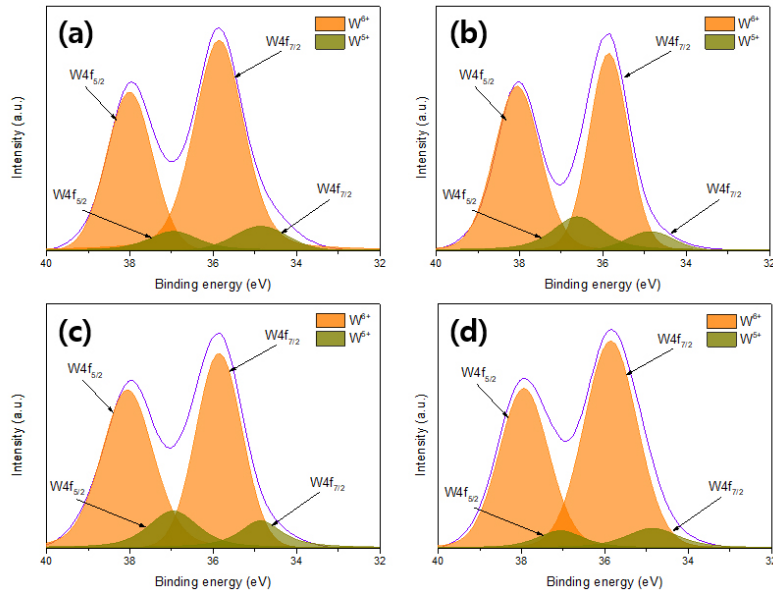


Figure 3. W4f XPS spectra of (a) WO_3 -450, (b) FN37-100- WO_3 , (c) FN55-100- WO_3 , (d) FN73-100- WO_3 .

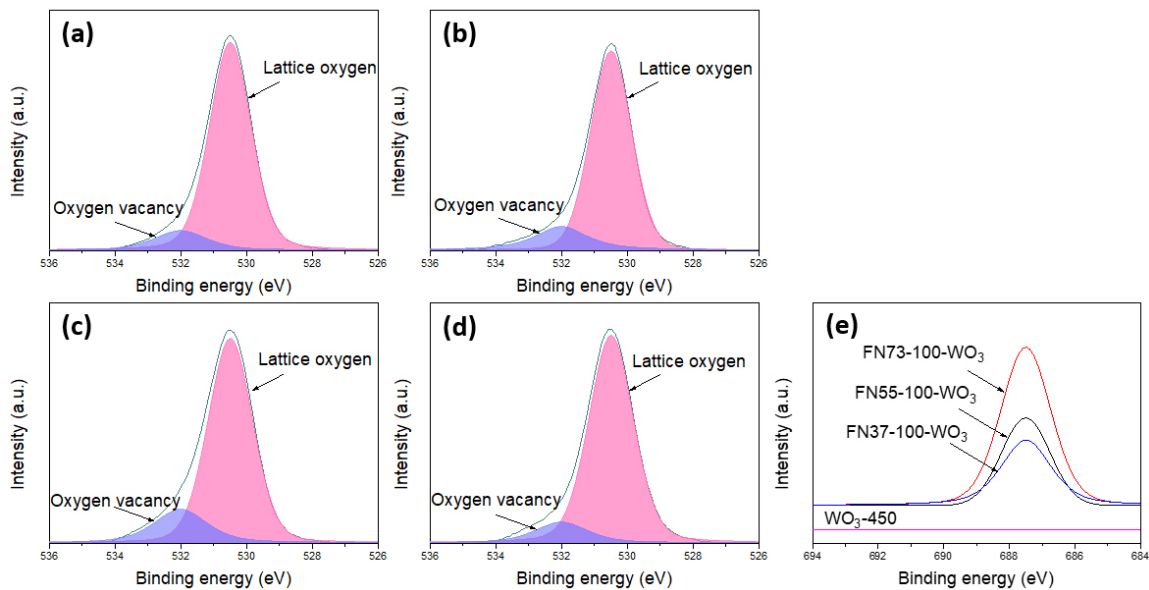


Figure 4. O1s XPS spectra of (a) WO_3 -450, (b) FN37-100- WO_3 , (c) FN55-100- WO_3 , (d) FN73-100- WO_3 and XPS spectra of (e) F1s of all samples.

Table 1. XPS Analysis Data of the Untreated and Treated $WO_{3-x}F_x$ W4f, O1s Peak Parameters

Component	Peak position (eV)	Content ratio (%)				
		WO_3 -450	FN37-100- WO_3	FN55-100- WO_3	FN73-100- WO_3	
W^{5+}	$W4f_{7/2}$	34.85	5.97	4.66	7.33	5.89
	$W4f_{5/2}$	36.95	5.42	11.00	10.42	4.47
	W^{5+} content ratio (%)		11.38	15.66	17.75	10.36
W^{6+}	$W4f_{7/2}$	35.85	54.55	42.01	41.19	51.62
	$W4f_{5/2}$	38.05	34.06	42.33	41.06	38.02
	W^{6+} content ratio (%)		88.62	84.34	82.25	89.64
Oxygen vacancy	532	11.88	16.76	18.41	11.83	
Lattice oxygen	530.5	88.12	83.24	81.59	88.17	

Table 2. Atomic Percent of Compositions of Untreated and Treated $WO_{3-x}F_x$ Analyzed by XPS

Sample name	Atomic percent (%)		
	W4f	O1s	F1s
WO_3 -450	17	52	
FN37-100- WO_3	15	45	7
FN55-100- WO_3	14	40	12
FN73-100- WO_3	15	33	19

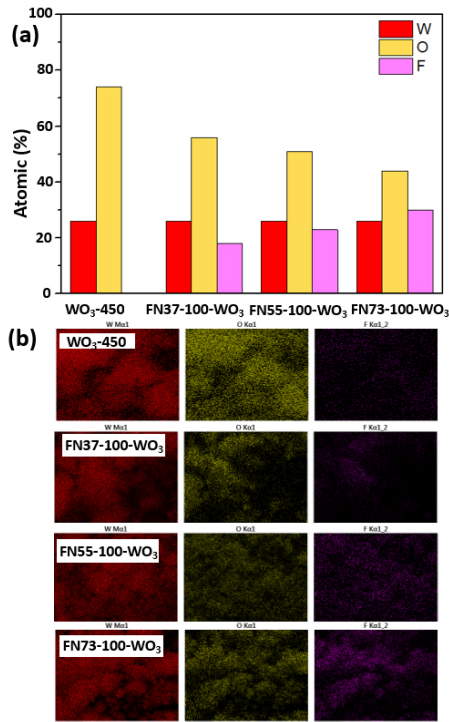


Figure 5. (a) Atomic percentages and (b) EDS images of $WO_{3-x}F_x$ photocatalysts prepared with different fluorine pressure ratio.

증가에 따라 도핑된 불소 함량도 증가함을 알 수 있었다. Figure 5는 불소 가스 분압비 증가에 따른 성분원소들의 함량 변화를 알아보기 위한 EDS 분석 결과로, 각 원소 함량비와 원소 분석 매핑(mapping) 결과를 각 Figure 5 (a)와 Figure 5 (b)에 나타내었다. 불소 가스의 분압비가 증가함에 따라 도핑된 불소 원자 함량이 증가하였으며, 이는 앞서 언

급한 Figure 4(e)의 F1s 피크 결과와 동일한 경향을 보인다. 한편, 산소 함량의 경우는 불소 가스 분압비가 증가함에 따라 감소하는 결과를 나타내었다. 그러나 불소의 도핑량이 증가한 FN73-100- WO_3 의 경우는 불소 가스 분압비가 증가할수록 불소의 도핑량은 증가하나, 3.1절에 설명한 것처럼 광촉매 활성 증대에 관여하는 $WO_{3-x}F_x$ 광촉매 결정 형성에는 기여하지 못하고 불소와 텅스텐원소의 비결정성 결합이 형성되기 때문인 것으로 사료된다.

3.3. $WO_{3-x}F_x$ 광촉매의 광흡수 특성

UV 혹은 가시광선 흡수끝(absorption edge)이 광촉매의 밴드갭 에너지와 관련되기 때문에 광촉매 활성을 평가하기 위해서는 광흡수 스펙트럼의 관찰이 필요하다. 기상 불소화 반응에 따른 시료들의 UV-vis 흡수 스펙트럼 변화를 관찰하기 위하여 얻은 DRS 분석 결과와 그 결과로 계산된 밴드갭 에너지를 각각 Figure 6(a) 및 (b)에 나타내었다. Figure 6(a)의 흡수 스펙트럼 곡선에서 보는 바와 같이, 불소가 도핑된 시료들이 WO_3 -450보다 266~470 nm범위에서 자외선 및 가시광선 파장 영역에서 많은 양의 빛을 흡수하는 것을 알 수 있었다. 그리고 WO_3 -450 시료의 흡수끝은 437 nm인데 반해 불소화된 FN37-100- WO_3 , FN55-100- WO_3 및 FN73-100- WO_3 시료의 경우 흡수끝은 각각 약 465, 470 및 461 nm 값을 나타내었다. 이는 불소 도핑하면서 적색 편이(red shift)가 일어나 파장이 길어진 것으로 사료된다. 한편, 광촉매의 밴드갭 에너지는 식(1)에서 나타낸 것처럼 광자 에너지에 대한 Kubelka-Munk 함수 $F(R)$ 변환값의 제곱근 그래프를 이용하여 예측할 수 있다[32].

$$[F(R) \cdot h\nu]^{1/2} \quad (1)$$

식(1)에서 $F(R)$ 은 Kubelka-Munk 함수값이고, $h\nu$ 는 광자가 가지는 에너지를 나타낸다. $h\nu$ 의 값을 x축으로 하고 식(1)로부터 얻어진 값을 y축으로 그린 그래프에 외삽된 접선으로부터 밴드갭 에너지를 추정할 수 있다. Figure 6(b)에서 보는 바와 같이, FN37-100- WO_3 , FN55-100- WO_3 및 FN73-100- WO_3 의 밴드갭 에너지는 각각 2.60, 2.54 및 2.65 eV로서 FN55-100- WO_3 시료가 가장 작은 값을 나타내었다. WO_3 -450의 밴드갭 에너지는 2.95 eV로 이는 상기한 Figure 6(a)의 흡수 스펙트럼 분석 결과에서 불소 도핑된 시료들이 WO_3 -450 시료와 비교하여 적색 편이(red shift)가 이루어졌음을 고려하여 유추한 결과이며, 이 결과는 이전의 연구 결과에서 불소화 되지 않은 WO_3 광촉매의 밴드갭 에너지 값이 2.6~3.0 eV 범위에 있다는 결과와 일치하였다 [7]. 따라서, 불소화된 시료들과 WO_3 -450의 밴드갭 에너지를 비교하였을 때 14% 감소한 FN55-100- WO_3 시료를 포함한 모든 시료들의 밴

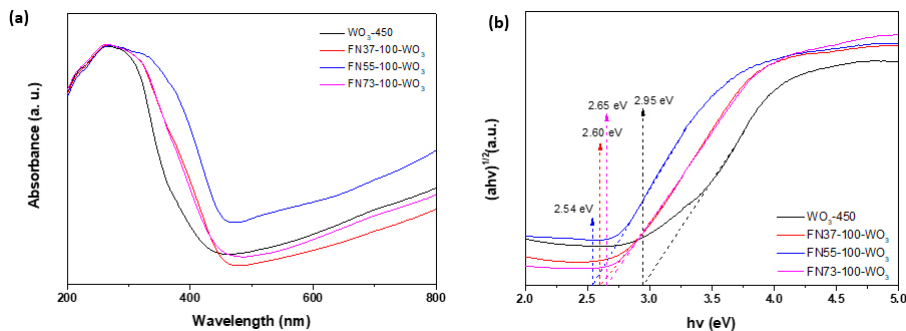


Figure 6. (a) UV-vis absorption spectrum and (b) Band gap of $WO_{3-x}F_x$ photocatalysts prepared with different fluorine pressure ratio.

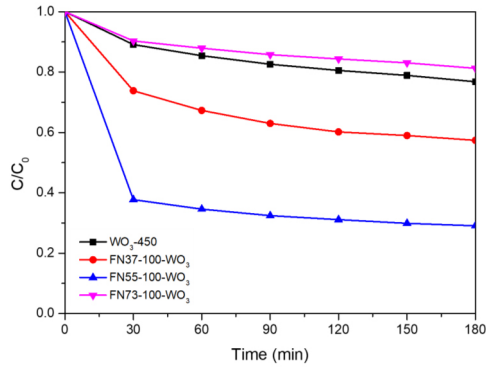


Figure 7. Methylene blue photo degradation curve.

드갭 에너지가 감소했음을 알 수 있었다. 이는 불소 도핑량이 증가할수록 산소 결핍 자리가 증가하고 이에 따라 밴드갭 에너지가 감소한다는 이전의 연구결과와 일치하는 경향을 보였다[23-25]. 반면, FN73-100-WO₃ 시료의 경우 불소 도입량이 가장 많음에도 불구하고 밴드갭 에너지 감소가 다른 불소가 도핑된 시료들과 비교하여 다소 작게 나타났다. 이는 육방정계 WO₃ 광촉매 결정구조를 이루는 경우 다른 상의 결정구조를 가지는 WO₃ 광촉매보다 밴드갭이 작아 염료 분해 성능 증가에 영향을 미친다는 선행 연구결과와 앞서 언급한 3.1절의 XRD 분석 결과를 종합하였을 때, 불소가 과량으로 도입된 FN73-100-WO₃ 시료는 결정화 과정에서 육방정계 WO₃ 광촉매의 형성이 원활하지 않아 밴드갭 감소가 작게 이루어진 것으로 사료된다[34].

3.4. WO_{3-x}F_x 광촉매의 염료 분해 성능 평가

제조된 WO_{3-x}F_x 광촉매 시료의 가시광하에서의 광촉매 성능을 확인하기 위하여 메틸렌블루 염료를 대상으로 성능 평가를 수행하였고 그 결과를 Figure 7(a)에 나타내었다. Figure 7(a)에 의하면 불소 도핑된 시료들의 염료 분해 성능이 WO₃-450 시료와 비교하여 불소화 조건에 따라 경향이 완전히 다름을 확인할 수 있었다. 염료 분해 성능이 가장 우수한 FN55-100-WO₃ 시료의 경우 초기 분해율이 높아 반응 시작 후 30 min 동안의 분해율이 60%에 달하고 최종적으로 71%의 염료가 분해된 것을 확인할 수 있었다. 이와 비교하여 불소가 도핑되지 않은 WO₃-450 시료의 초기 분해율은 10%로 나타나며, 최종 분해율은 23%로 다소 낮은 것으로 나타났다. 불소 도핑 후 초기분해율이 6배 증가한 것으로 미루어 보아 이는 단시간 내에 효과적인 염료 분해 성능을 보이는 것으로 사료된다. 그러나 FN73-100-WO₃ 시료의 경우는 오히려 메틸렌블루 분해능도 미처리 시료에 비하여 좋지 않은 것으로 나타나 광촉매 표면에 과불소화가 일어나게 되면 오히려 그 효과가 떨어지는 것으로 판단된다. Table 3에는 Figure 7의 염료 분해 성능 결과로부터 나타난 각 시료들의 광분해 효율과 앞서 XPS O1s 및 DRS 분석 결과로부터 얻은 산소 결핍 자리 및 밴드갭 에너지 값을 함께 비교하여 나타내었다. 이전의 연구 결과에 따르면, WO₃ 광촉매의 산소 결핍 자리가 증가할수록 밴드갭 에너지가 감소하게 되고 이에 따라 광분해 성능이 증대된다고 보고된 바 있다[29]. Table 3에서 보는 바와 같이 시료들의 산소 결핍 자리 비율이 높을수록 밴드갭 에너지가 감소하고 광분해 효율이 증가하는 경향을 보였다. 이 결과는 불소 도핑에 의하여 산소 결핍 자리 생성이 촉진되고 그로 인해 밴드갭 에너지가 낮아지는 것에 기인한 결과로 사료되며 이전 연구 결과와도 일치하였다[26-28]. 그러나 과불소화된 FN73-100-WO₃ 시료의 경우 오히려 광분해 효율이 미처리 시료보다도 증가하지 않았는데, 그 이

Table 3. Comparison of Oxygen vacancies determined by XPS(O_{vac}), Band gap energy(E_g), and Photodegradation Efficiency (E) between WO_{3-x}F_x Photocatalysts Prepared with Different Fluorine Pressure Ratio.

Sample name	O _{vac} (%)	E _g (eV)	E (%)
WO ₃ -450	11.88	2.95	23
FN37-100-WO ₃	16.76	2.60	43
FN55-100-WO ₃	18.41	2.54	71
FN73-100-WO ₃	11.83	2.65	19

유는 앞서 3.3절에서 고찰한 바와 같이 광촉매 활성을 증대시키는 육방정계 WO_{3-x}F_x 광촉매 결정 형성이 이루어질 때 밴드갭이 감소하며 염료 분해 성능 또한 증대된다. 그러나 FN73-100-WO₃ 시료는 불소가 과량으로 도입되었기 때문에 육방정계 WO₃ 광촉매 결정구조의 생성이 원활하지 않았던 것으로 보여진다. 또한 육방정계 WO₃ 광촉매 결정구조를 이루는 최적 불소화 조건이 존재하는 것으로 사료되며, 최적 불소화 조건은 불소 가스와 질소 가스의 분압이 5:5를 이루는 조건인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 WO₃ 광촉매의 불소 도핑에 따른 가시광 영역에서의 활성 증대를 도모하고자 기존의 방법보다 경제적이고 간편한 기상 불소화 방법에 의해 WO_{3-x}F_x 광촉매를 제조하였다. 불소 도핑된 WO_{3-x}F_x 광촉매의 밴드갭 에너지는 2.54 eV로서 미처리 WO₃ 광촉매와 비교하여 약 14% 감소하였다. 제조된 WO_{3-x}F_x 광촉매의 가시광 영역에서 광촉매 초기 분해율은 불소가 도핑되지 않은 WO₃ 광촉매와 비교하였을 때 6배 증가하였다. 이와 같은 광촉매 활성 증가는 WO₃ 광촉매 표면에 불소 도핑에 의해 생성된 산소 결핍 자리 촉진에 의한 표면 결합형성과 밴드갭 에너지 감소에 기인하는 것으로 여겨진다. 그러나 불소가 과량으로 도입되면 육방정계 WO₃ 광촉매 결정구조의 생성이 원활하지 않으며, 이 결과로 인하여 밴드갭 감소폭이 작아지고 이에 따라 염료 분해 성능도 감소한다.

Acknowledgment

본 연구는 산업통상자원부/한국산업기술평가관리원의 핵심소재원천기술개발사업 (새집증후군 원인 가스제거용 초저가 고기능 활성탄소섬유 소재개발: 10077357)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. R. Ebrahimi, A. Maleki, Y. Zandsalimi, R. Ghanbari, B. Shahmoradi, R. Rezaee, M. Safari, S. W. Joo, H. Daraci, and S. H. Puttaiah, Photocatalytic degradation of organic dyes using WO₃-doped ZnO nanoparticles fixed on a glass surface in aqueous solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, **73**, 297-305 (2019).
2. C. H. Nguyen and R.-S. Juang, Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption-photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse, *J. Ind. Eng. Chem.*, **76**, 296-309 (2019).
3. S.-M. Yun, J. Kim, E. Jeong, J. S. Im, and Y.-S. Lee, Methylene

- Blue Photodegradation Properties of Anatase/brookite Hybrid TiO₂ Photocatalyst Prepared with Different Acid Catalysts, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 21-25 (2011).
4. A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niaz, M. Khan, Q. Khan, and M. Maqbool, Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution, *J. Ind. Eng. Chem.*, **97**, 111-128 (2021).
 5. V. T. Quyen, J. Kim, P.-M. Park, P. T. Huong, N. M. Viet, and P.Q. Thang, Enhanced the visible light photocatalytic decomposition of antibiotic pollutant in wastewater by using Cu doped WO₃, *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 104737 (2021).
 6. M. Ohtaki, H. Sato, H. Fujii, and K. Eguchi, Intramolecularly selective decomposition of surfactant molecules on photocatalytic oxidative degradation over TiO₂ photocatalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **155**, 121-129 (2000).
 7. P. P. González-Borrero, F. Sato, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, A. Ferreira da Silva, Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 061909 (2010).
 8. K.-M. Kang, J.-H. Jeong, G.-I. Lee, J.-M. Im, H.-J. Cheon, D.-H. Kim, and Y.-C. Nah, Photocatalytic Properties of WO₃ Thin Films Prepared by Electrodeposition Method, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **26**, 40-44 (2019).
 9. M. M. Obeid, C. Stampfl, A. Bafekry, Z. Guan, H. Jappor, C. Nguyen, M. Naseri, D. Hoat, N. Hieu, and A. Krauklis, First-principles investigation of nonmetal doped single-layer BiOBr as a potential photocatalyst with a low recombination rate, *PCCP*, **22**, 15354-15364 (2020).
 10. S. Mohammadi, M. Sohrabi, A. N. Golikand, and A. Fakhri, Preparation and characterization of zinc and copper co-doped WO₃ nanoparticles: Application in photocatalysis and photobiology, *J. Photochem. Photobiol. B*, **161**, 217-221(2016).
 11. H. Yamashita, M. Honda, M. Harada, Y. Ichihashi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, and N. Iwamoto, Preparation of titanium oxide photocatalysts anchored on porous silica glass by a metal ion-implantation method and their photocatalytic reactivities for the degradation of 2-propanol diluted in water, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10707-10711 (1998).
 12. Y. Zheng, G. Chen, Y. Yu, Y. Zhou, and F. He, Synthesis of carbon doped WO₃·0.33H₂O hierarchical photocatalyst with improved photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.*, **362**, 182-190 (2016).
 13. Y. Liu, Y. Li, W. Li, S. Han, and C. Liu, Photoelectrochemical properties and photocatalytic activity of nitrogen-doped nanoporous WO₃ photoelectrodes under visible light, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 5038-5045 (2012).
 14. G. Jin and S. Liu, Preparation and photocatalytic activity of fluorine doped WO₃ under UV and visible light, *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, **4**, 1179-1188 (2016).
 15. S. Singh, V. C. Srivastava, and S. L. Lo, Surface modification or doping of WO₃ for enhancing the photocatalytic degradation of organic pollutant containing wastewaters: A review, *Mater. Sci. Forum*, **855**, 105-126 (2016).
 16. M. Liao, L. Su, Y. Deng, S. Xiong, R. Tang, Z. Wu, C. Ding, L. Yang, and D. Gong, Strategies to improve WO₃-based photocatalysts for wastewater treatment: a review, *J. Mater. Sci.*, 1-32 (2021).
 17. C. Song, C. Li, Y. Yin, J. Xiao, X. Zhang, M. Song, and W. Dong, Preparation and gas sensing properties of partially broken WO₃ nanotubes, *Vacuum*, **114**, 13-16 (2015).
 18. S. Ge, K. W. Wong, S. K. Tam, C. H. Mak, and K. M. Ng, Facile synthesis of WO_{3-x} nanorods with controlled dimensions and tunable near-infrared absorption, *Journal of Nanoparticle Research*, **20**, (2018).
 19. S. S. Kalanur, Structural, Optical, Band Edge and Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting Properties of Tin-Doped WO₃, *Catalysts*, **9**, 456 (2019).
 20. T. Kim, G. Baek, S. Yang, J. Y. Yang, K. S. Yoon, S. G. Kim, J. Y. Lee, H. S. Im, and J. P. Hong, Exploring oxygen-affinity-controlled TaN electrodes for thermally advanced TaOx bipolar resistive switching, *Sci. Rep.*, **8**, 8532 (2018).
 21. H. Kim, J. Kim, and S. H. Ahn, Monitoring oxygen-vacancy ratio in NiFe-based electrocatalysts during oxygen evolution reaction in alkaline electrolyte, *J. Ind. Eng. Chem.*, **72**, 273-280 (2019).
 22. K. H. Kim, J. H. Cho, J. U. Hwang, J. S. Im, and Y.-S. Lee, A key strategy to form a LiF-based SEI layer for a lithium-ion battery anode with enhanced cycling stability by introducing a semi-ionic CF bond, *J. Ind. Eng. Chem.*, **99**, 48-54 (2021).
 23. J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, and Y. Dai, Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO, *ACS Appl Mater Interfaces*, **4**, 4024-4030 (2012).
 24. E.M. Samsudin and S. B. Abd Hamid, Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO₂ photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.*, **391**, 326-336 (2017).
 25. Y. Kang, X. Wu, and Q. Gao, Plasmonic-Enhanced Near-Infrared Photocatalytic Activity of F-Doped (NH₄)_{0.33}WO₃ Nanorods, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 4210-4219 (2019).
 26. X. Wang, X. Wang, Q. Di, H. Zhao, B. Liang, and J. Yang, Mutual Effects of Fluorine Dopant and Oxygen Vacancies on Structural and Luminescence Characteristics of F Doped SnO(2) Nanoparticles, *Materials (Basel)*, **10**, 1398 (2017).
 27. D. Li, H. Haneda, N. K. Labhsetwar, S. Hishita, and N. Ohashi, Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 579-584 (2005).
 28. J. C. González-Torres, E. Poulain, V. Domínguez-Soria, R. García-Cruz, and O. Olvera-Neria, C-, N-, S-, and F-Doped Anatase TiO₂ (101) with Oxygen Vacancies: Photocatalysts Active in the Visible Region, *Int. J. Photoenergy*, **2018**, 1-12 (2018).
 29. L. Gan, L. Xu, S. Shang, X. Zhou, and L. Meng, Visible light induced methylene blue dye degradation photo-catalyzed by WO₃/graphene nanocomposites and the mechanism, *Ceram. Int.*, **42**, 15235-15241 (2016).
 30. A. W. Sleight, Tungsten and molybdenum oxyfluorides of the type MO_{3-x}F_x, *Inorg. Chem.*, **8**, 1764-1767 (1969).
 31. M. A. Lange, Y. Krysiak, J. Hartmann, G. Dewald, G. Cerretti, M. N. Tahir, M. Panthöfer, B. Barton, T. Reich, and W. G. Zeier, Solid State Fluorination on the Minute Scale: Synthesis of WO_{3-x}F_x with Photocatalytic Activity, *Adv. Func. Mater.*, **30**, 1909051 (2020).
 32. B.-G. Park and K.-H. Chung, Visible Light Photocatalytic Properties of Bismuth Ferrite Prepared By Sol-Gel Method, *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**, 486-492 (2020).
 33. B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, and M. Figlarz, Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide, *J. Solid State Chem.*, **29**, 429-434 (1979).

34. W. Li, T. Wang, D. Huang, C. Zheng, Y. Lai, X. Xiao, S. Cai, and W. Chen, Hexagonal $WO_3 \cdot 0.33 H_2O$ Hierarchical Microstructure with Efficient Photocatalytic Degradation Activity, *Catalysts*, **11**, 496 (2021).
35. J. Zhang, D. Fu, S. Wang, R. Hao, and Y. Xie, Photocatalytic removal of chromium (VI) and sulfite using transition metal (Cu, Fe, Zn) doped TiO_2 driven by visible light: Feasibility, mechanism and kinetics, *J. Ind. Eng. Chem.*, **80**, 23-32 (2019).

Authors

Hyeryeon Lee; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; hyeryeon13@o.cnu.ac.kr

Chaehun Lim; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; 201502629@o.cnu.ac.kr

Raneun Lee; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; fksdms423@o.cnu.ac.kr

Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea, Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; youngslee@cnu.ac.kr