

고 에너지 볼밀을 이용한 Blue 텅스텐산화물 나노입자의 제조와 특성

김명재¹ · 이광석² · 김정남^{2†}

¹승실대학교 유기신소재공학과, ²강원대학교 신(기능)소재공학과

Preparation and Properties of Blue Tungsten Oxide Nanopowders by High Energy Ball-Mill

Myung-Jae Kim¹, Kwang-Seok Lee², and Kyung-Nam Kim^{2†}

¹Department of Organic Material & Fiber Engineering, Soongsil University, Dongjakgu, Seoul 06978, Republic of Korea

²Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok, Gangwon 25913, Republic of Korea

(Received October 26, 2020 : Revised December 3, 2020 : Accepted December 15, 2020)

Abstract The purpose of this study is to prepare WO₃ nanopowders by high-energy milling in mixture gas (7% H₂+Ar) with various milling times (10, 30, and 60 min). The phase transformation, particle size and light absorption properties of WO₃ nanopowders during reduction via high-energy milling are studied. It is found that the particle size of the WO₃ decreases from about 30 μm to 20 nm, and the grain size of WO₃ decreases rapidly with increasing milling time. Furthermore, the surface of the particles due to the pulverization process is observed to change to an amorphous structure. UV/Vis spectrophotometry shows that WO₃ powder with increasing milling times (10, 30, 60 min) effectively extends the light absorption properties to the visible region. WO₃ powder changes from yellow to gray and can be seen as a phenomenon in which the progress of the color changes to blue. The characterization of WO₃ is performed by high resolution X-ray diffractometry, Field emission scanning electron microscopy, Transmission electron microscopy, UV/Vis spectrophotometry and Particle size analysis.

Key words blue tungsten oxide, high energy ball milling, nanopowder.

1. 서 론

최근 나노소재는 21세기의 시작과 함께 전 세계적으로 나노기술 개발 경쟁이 가속화되고 있다. 그중 일부 산화물들은 가시광에 감응하는 물질로 광 변색소자, 스마트 윈도우, 가스센서, 광촉매, 유/무기 하이브리드 소재 등에 이용되고 있다. 최근에 WO₃는 전기변색 소자, 가스센서, 유/무기 하이브리드 소재와 태양에너지 전환 등에 연구되고 있다.¹⁻⁴⁾

그 중에서 WO₃는 밴드갭 에너지가 약 2.8 eV로 높은 굴절률과 가시광선 영역에서의 우수한 투과율을 가지고 있어 광범위하게 연구되고 있다. WO₃의 결정구조

는 텅스텐원자를 둘러싸는 산소 팔면체 공유와 같은 페로브스카이트와 유사한 구조를 이루고 있다. 비 화학양론 텅스텐 산화물의 잘 알려진 조성은 WO_{2.9}, WO_{2.72}, WO₂ 등이 있다. 또한 비 화학양론적 구조에서 보면 격자에 산소 결함이 있더라도 견딜 수 있는 구조이나 적은 양의 산소 부족은 전자 밴드 구조에 영향을 미치고 많은 양의 산소부족은 전도도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.⁴⁻⁶⁾

텅스텐 산화물 등의 나노입자는 졸-겔법, 분무열분해법, 공침법, 분쇄 등의 다양한 방법으로 제조되고 있으며,⁷⁻⁹⁾ 그중 고 에너지 볼 밀링(high energy ball milling)을 이용하여 분말을 단순히 분쇄하는 공정을 통하여 기

[†]Corresponding author

E-Mail : knkim@kangwon.ac.kr (K. N. Kim, Kangwon Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

계적 밀링으로 나노입자를 제조하였다.⁹⁾ 분쇄공정에 의한 나노입자의 경우 높은 전위밀도를 함유한 결정립계를 갖게 되어 다른 방법으로 제조한 나노입자에 비해 물성에서 차이를 보인다. 즉 결정립계에 존재하는 원자가 전체 원자의 많은 양을 차지하기 때문에 물리적, 기계적 성질이 변화된다.¹⁰⁾ 분쇄를 통한 기계적 밀링은 과포화 고용체 및 비정질 합금이나 준안정 합금계 등의 다양한 특성을 가진 분말제조가 비교적 용이하며 큰 장점을 가지고 있다.¹¹⁾

따라서 본 연구에서는 고 에너지 볼 밀링을 이용하여 텅스텐산화물의 나노분말을 제조하였으며, 분쇄과정에서 대기와 혼합가스(7% H₂+Ar) 분위기에서 분쇄하고 그에 따른 입자와 결정구조, 미세구조 및 색차의 변화를 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 WO₃ 나노분말의 제조

원료분말은 30 μm의 WO₃ (99% purity, Kanto chemical Co., Inc)이고, 고 에너지 볼 밀링(Fritsch, pulverisette 7)은 지르코니아 용기(80 mL)와 지르코니아 볼(직경 1 mm, 5 mm)을 이용하였다. 그리고 밀링 시 볼의 운동에너지로 생기는 용기내부의 온도가 상승하기 때문에 이로 인한 영향을 최소화하기 위해 5분 밀링 후 1분간 공냉하고 역방향으로 회전하는 사이클로 밀링을 하였다. 볼과 분말의 무게비는 10:1로 하였으며, 출발 원료분말은 산화와 환원가스 분위기(7% H₂+Ar)를 이용하여 각각 진행하였다. 밀링 시 회전속도는 1,000 rpm, 밀링시간은 10분, 30분, 60분으로 각각 분쇄하였다. 분쇄된 분말을 vibratory sieve shaker (Fritsch, Analysette 3)를 이용하여 5분간 규칙적인 상하진동으로 ball과 분말을 분리시킨 후 건조 오븐에서 70 °C 온도로 1시간동안 건조하여 텅스텐 나노분말을 제조하였다. Fig. 1은 실험공정에 관한 모식도를 나타내었다.

2.2 특성분석

텅스텐산화물 분말의 결정상을 알아보기 위하여 고분해능 엑스선회절분석기(HR-XRD, D/Max-2500V, Rigaku,

Japan)를 이용하여, 스캔속도 1.2°/min, 타겟: Cu Kα, 가속전압: 40 kV, 200 mA, 스캔 범위: 5°~80°로 하였다. 분말의 결정크기는 Debye-Scherrer 식을 이용하여 결정입자 크기를 확인하였다.¹²⁾

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_1 \cos\theta}$$

여기서, D_p는 평균 결정입자크기(average crystallite size), β는 반가폭(line broadening at full width at half maximum), θ는 Bragg's 회절각, λ는 Cu-K_α (1.54059 Å) 선의 파장이다.

텅스텐산화물 입자의 크기와 구조는 전자현미경(FE-SEM, JSM-6701F, JEOL, Japan)을 이용하였으며, 시료의 전처리 작업은 750 Watt 고주파 초음파(VCX-750, SONICS, USA)를 이용하여 에탄올에 분산하였다.

입자의 비정질상과 결정구조를 관찰하기 위하여 투과전자현미경(Fe-TEM, JEM-2100F, JEOL, Japan)을 이용하였으며, 시료의 전처리는 에탄올에 초음파 분산시킨 나노텅스텐 분말을 구리메쉬 그리드(Cu mesh grid) 표면에 코팅을 하였다.

텅스텐산화물 분말의 입도분포와 입자크기를 확인하기 위하여 입도분석기(particle size analyzer, Analysette-22 Nano Tec, Fritsch, Germany)를 이용하였으며 시료는 밀

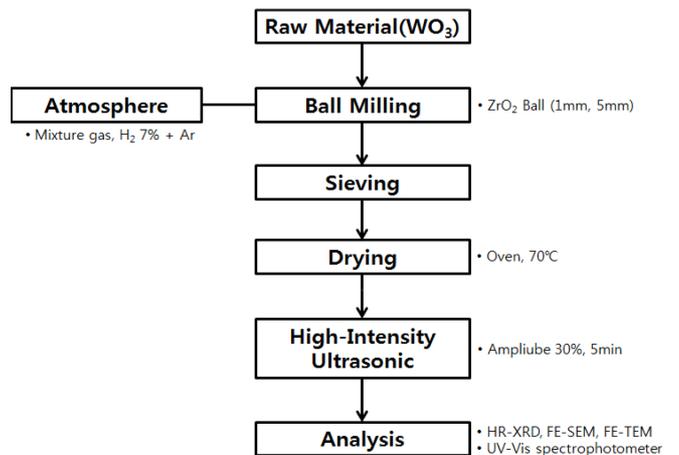


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

Table 1. Milling conditions in the high energy ball mill.

Sample	Materials of bowl & balls	Ball to powder weight ratio	Ball diameters	Speed [rpm]	Milling time	Atmosphere
W60					60 min	air
WG10	Zirconia oxide	10 : 1	1 : 1 (1mm, 5mm)	1000	10 min	mixture
WG30					30 min	gas
WG60					60 min	(7% H ₂ +Ar)

링 후 텡스텐분말을 증류수에 초음파 분산하여 사용하였다.

텡스텐산화물 입자를 환원가스 분위기에서 밀링 분쇄에 따른 흡광도와 색도 변화를 측정하기 위하여 자외선/가시광선분광광도계(UV/Vis spectrophotometer, JASCO, V-550, Japan)를 이용하였다. 이를 위해 나노텡스텐산화물 분말을 에탄올에 초음파 분산시킨 후 그라스 표면에 코팅을 하였다. CIE Lab값을 이용한 측정방법으로 L*, a*, b*값으로 나타내었다.¹³⁾

3. 결과 및 고찰

텡스텐산화물 분말의 결정상을 알아보기 위하여 엑스선 회절분석기를 이용하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 텡스텐산화물 분말의 출발 원료는 Fig. 2(a)에서 보는바와 같이 회절피크는 sharp한 결정구조의 형태를 보이고 있으며 JCPDS와 비교한 결과 WO₃와 일치하는 것을 알 수 있었다. 출발 원료의 WO₃ 분체를 환원가스 분위기에서 시간 변화에 따라 분쇄한 시료의 결정상들에 대한 결과를 Fig. 2의 (b), (c), (d), (e)에 각각 보이고 있다.

텡스텐산화물 분말을 혼합가스(7% H₂+Ar) 분위기에서 밀링시간을 10분, 30분, 60분을 각각 하였고, 그리고 산소 분위기에서 60분 밀링한 텡스텐산화물 나노입자의 결정구조를 나타내고 있다. 밀링시간에 따라 회절피크의 높이가 작아지고 피크에 대한 반가폭이 넓어지는 것을 볼 수가 있으며, 이는 결정립크기가 감소하고 격자에 대한 변형이 일어난 것으로 생각된다. 이러한 현상은 응력으로 인한 준안정상에 대한 시료의 결정상에서 관찰되고 있다. 또한, 밀링시간에 따라 WO₃ 분말 피크가 20°~30° 사이에서 관찰되지 않거나 합쳐진 부분은 결정질 피크가 밀링으로 인하여 물리적인 힘과 용기내부의 마찰열로 인해 텡스텐산화물의 결정형태 변화와 비정질화가 진행 된 것으로 생각된다. WO₃ 분말을 볼 밀링 시간에 따른 입자 변화는 회절면이 (120), (220)의 FWHM값을 Debye-Scherrer식을 이용하여 crystallite 크기를 계산하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. WO₃는 초기의 밀링에서 입자크기는 급격히 감소하였으며 그 후 밀링 시간이 경과 할수록 결정립 크기는 서서히 작아지는 경향을 나타냈으며 결정립 크기는 10.88(8.57) nm로 감소하는 것으로 관찰되었다.

텡스텐산화물 분말의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰한 것을 Fig. 3에 나타내었으며 (a)는 텡스텐산화물 분말의 밀링 전으로 입자의 크기는 20~30 μm 정도이다. (b), (c), (d)는 혼합가스(7% H₂+Ar)분위기 하에서 10분, 30분, 60분 각각 볼-밀로 분쇄한 입자로 시간 증가와 함

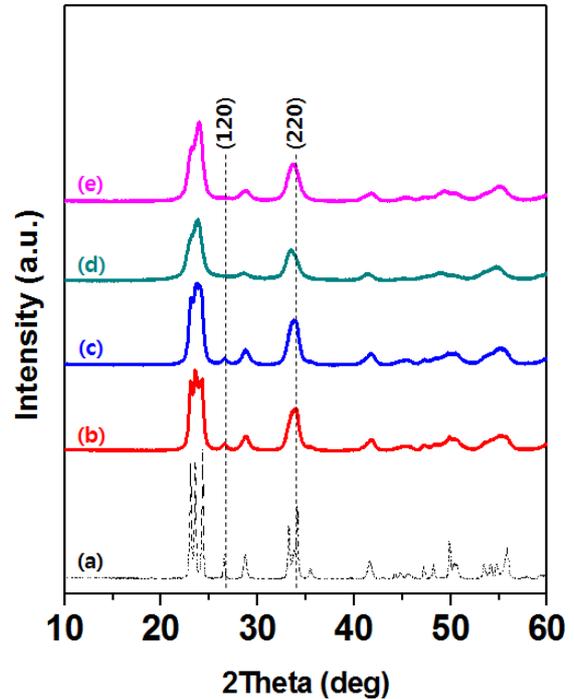


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) raw material, (b) WG10, (c) WG30, (d) WG60 and (e) W60 nanopowders for milling time.

Table 2. Crystallite size of the WO₃ nanopowders.

Sample	FWHM(deg) (120)	Crystallite size (nm)	FWHM(deg) (220)	Crystallite size (nm)
WO ₃	0.164	49.52	0.184	45.11
WG10	0.351	23.22	1.049	7.91
WG30	0.461	17.68	0.480	16.69
WG60	0.752	10.88	0.966	8.57
W60	0.966	10.41	0.954	8.68

께 분말의 크기가 감소하는 것을 볼 수 있으며, 고상반응으로 인한 비정질상의 작은입자들이 응집현상으로 수백 나노크기로 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이는 텡스텐산화물 분말의 나노화 과정에서 Coulomb's law으로 인해 입자 표면에 전하들이 서로 안정되기 위해 끌어당기거나 높은 기계에너지와 열에너지로 인한 입자의 응집이 이루어진 것으로 보인다.

Fig. 4는 분말을 초음파 분산기로 분산시켜 HR-TEM으로 입자들을 관찰하였다. 밀링시간에 따른 텡스텐산화물의 입자 크기는 밀링 시간이 증가와 함께 수십 nm의 입자 크기까지 작아진 것을 볼 수가 있으며 입자들은 모두 구형의 형태를 하고 있다. Fig. 5는 분위기 하에서 60분 밀링한 텡스텐산화물의 입자를 HR-TEM으로 관찰한것이다. 입자의 내부는 결정질이나 표면은 약 0.7 nm 두께의 비정질 형태를 나타내고 있으며, 이는 밀링에 따른 기계적 에너지와 용기 내부 마찰열로 인한 것

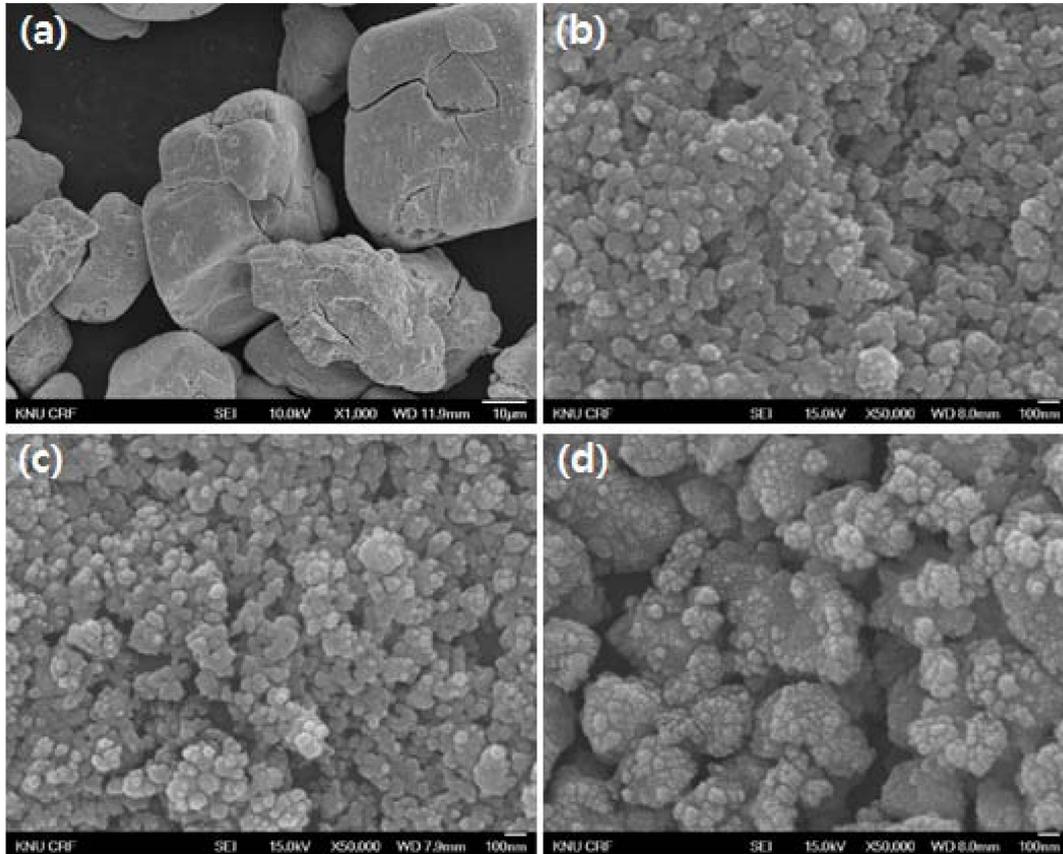


Fig. 3. FE-SEM micrographs of WO_3 nanoparticles for (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) 60 min milling time in 7% H_2 +Ar mixture gas.

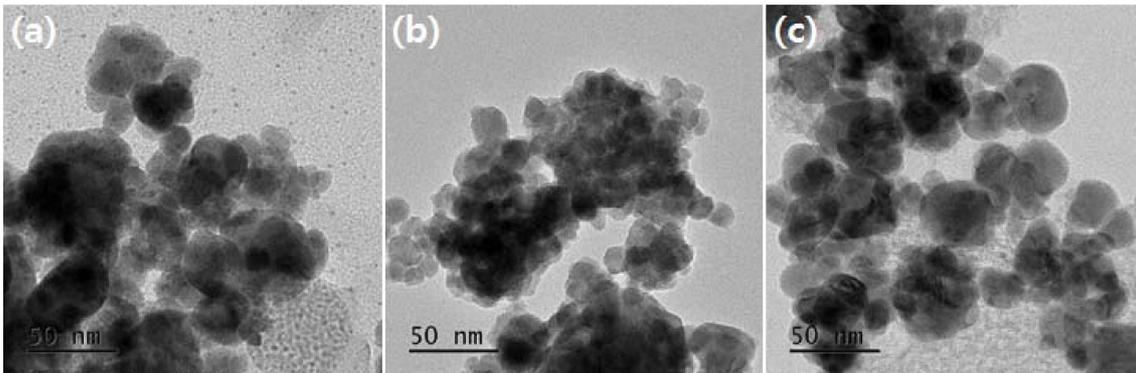


Fig. 4. FE-TEM images of WO_3 nanoparticles for (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 60 min milling time in 7% H_2 +Ar mixture gas.

으로 생각된다.^{9,14-15)}

Fig. 6은 밀링 시간 변화에 따른 텅스텐산화물의 입자 크기를 입도 분석기를 이용한 결과를 나타내었다. 밀링 전 텅스텐산화물 분말의 입자크기는 20~30 μm 이며, 밀링 시간이 증가할수록 텅스텐산화물의 입자크기는 수백 nm 크기 입자까지 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 3과 Fig. 4에서 전자현미경의 결과에서 볼 수 있듯이 작은 입자들이 서로 응집된 형태를 보이는 것과 일치하고

있다. 분쇄 초기부터 급격한 입자크기의 감소를 보이고 있으나 일정시간 후부터는 입자크기의 감소가 느린 것을 알 수가 있으며, 이는 밀링으로 인한 분말의 비표면적이 크게 증가하고 입도크기에 영향을 주는 것을 알 수가 있다.

Table 3은 UV-Vis spectrum을 이용하여 CIE $L^*a^*b^*$ 의 값을 나타내었다. 혼합가스 분위기에서 밀링시간에 따른 색의 변화는 텅스텐산화물이 환원반응으로 인하여 밝

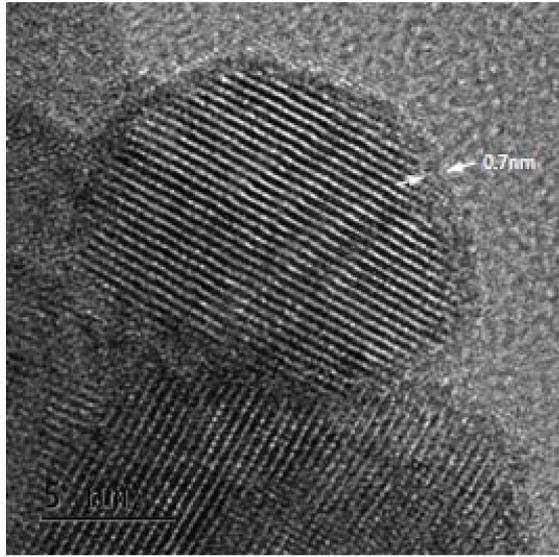


Fig. 5. HR-TEM image of WO₃ nanoparticle for 60min milling in 7% H₂+Ar mixture gas.

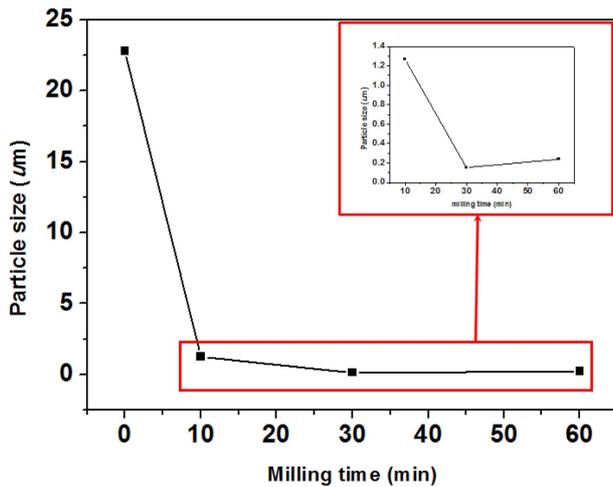


Fig. 6. Particle size of WO₃ nanopowders for various milling times.

Table 3. CIE L*a*b* chromaticity coordinate of WO₃ nanopowders.

Sample	L*	a*	b*
WO ₃	36.92	0.26	8.73
WG10	34.52	0.08	4.4
WG30	35.12	3.42	-0.21
WG60	30.97	0.1	-0.3

은 노란색에서 회색, 푸른색으로 색의 변화가 나타났으며¹⁶⁾ 이는 결정구조 변화와 밀접한 관련이 있다. 출발원료인 WO₃는 L*값은 36.92, a*값은 0.26, b*값은 8.73의 밝은 노란색이나, 이것을 환원 분위기에서 밀링시간 변화에 따른 입자는 WG10은 L* 34.52, a* 0.08, b* 4.4이고 WG30은 L* 35.12, a* 3.42, b* -0.21으로 그

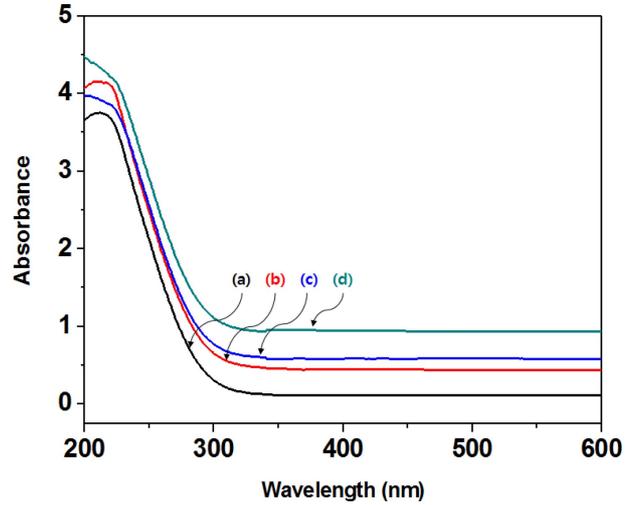


Fig. 7. UV/Vis spectra of WO₃ powder for (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) 60 min milling time in 7% H₂+Ar mixture gas.

리고 WG60은 L* 30.97, a* 0.1, b* -0.3의 blue색으로 변화하는 것을 알 수가 있었다. 이는 WO₃가 분위기 밀링 시 환원에 의해 산소 결핍으로 상전이가 진행되는 것으로 생각되며⁹⁾ 이같은 결정구조 변화가 입자의 색차 변화에 영향을 준다는 것을 알 수가 있었다.

Fig. 7은 UV-vis spectrum을 이용하여 출발 물질의 WO₃와 혼합가스(7% H₂+Ar) 분위기에서 10분, 30분 그리고 60분 동안 밀링을 진행 한 입자에 대한 흡광도를 측정 한 결과를 나타내었다. 출발원료인 WO₃는 전체적으로 흡광이 낮게 나타나며 분쇄 시간이 증가할수록 자외선영역의 흡광 능력이 오른쪽으로 이동하는 것을 확인 하였다. 초기의 분쇄 하였을 경우 흡광피크의 차이가 미세하였으나, 분쇄가 60분 하였을 경우 자외선영역에서 흡광도가 가장 우수한 것을 볼 수가 있다. 이는 텅스텐 산화물의 입자크기 감소함으로써 밴드갭에너지의 증가와 함께 산소 결핍에 따른 결정구조변화에 따른 것으로 생각 된다.¹⁷⁻¹⁸⁾

4. 결 론

텅스텐산화물 분말의 약 20 ~ 30 µm의 입자크기를 고 에너지 밀링을 이용하여 약 10 nm의 크기의 나노 입자로 하였으며, 밀링에 의한 미세화와 입자표면의 비정질상이 형성되었다.

텅스텐산화물은 밀링시간이 증가 할수록 흡광능력이 우수하였으며, 텅스텐산화물 입자의 감소에 의한 영향으로 생각된다. 또한, 텅스텐산화물(WO₃) 분말은 초기 노란색에서 환원분위기로 분쇄 시간이 증가와 함께 산소 결핍에 구조변화로 푸른색 변화되었다.

References

1. R. Baetens, B. P. Jelle and A. Gustavsen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **94**, 87 (2010).
2. M. Barawi, L. D. Trizio, R. Giannuzzi, G. Veramonti, L. Manna and M. Manca, ACS Nano, **11**, 3576 (2017).
3. H. Long, W. Zeng and H. Zhang, J. Mater. Sci. Mater. Electron., **26**, 4698 (2015).
4. K. R. Locherer, J. Chrosch and E. K. H. Salje, Phase Transitions, **67**, 51 (1998).
5. R. Hurditch, Electrocomp. Sci. Tech., **3**, 247 (1997).
6. C. J. Howard, V. Lica and K. S. Knight, J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 377 (2002).
7. M. C. Pantilimon, T. S. Kang and S. J. Lee, Sci. Adv. Mater., **9**, 280 (2017).
8. K. Hong, W. Yiu, H. Wu, J. Gao and M. Xie, Nanotechnology, **16**, 1608 (2005).
9. A. A. Mohammad, Acta Phys. Pol. A, **116**, 240 (2009).
10. D. L. Zhang, Prog. Mater. Sci., **49**, 537 (2004).
11. H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W. L. Johnson, Metall. Trans. A., **21**, 2333 (1990).
12. B. D. Hall, D. Zanchet and D. Ugarte, J. Appl. Cryst. **33**, 1335 (2000).
13. D. T. Gillaspie, R. C. Tenent and C. Dillon, J. Mater. Chem., **20**, 9585 (2010).
14. Y. Huang, J. Q. Dai, Z. P. Xie, T. Ma, J. L. Yang and J. T. Ma, J. Eur. Ceram. Soc., **23**, 985 (2003).
15. V. Sepelak and K. D. Becker, J. Korean Ceram. Soc., **49**, 19 (2012).
16. Y. Li, D. Chen and R. A. Caruso, J. Mater. Chem. C, **4**, 10500 (2016).
17. H. Takeda and K. Adachi, J. Am. Ceram. Soc., **90**, 4059 (2007).
18. A. Ikehata, T. Itoh and Y. Ozaki, Anal. Chem., **76**, 6461 (2004).

<저자소개>

김명재

숭실대학교 유기신소재공학과 박사과정 학생

이광석

강원대학교 기능소재공학과 박사과정 학생

김경남

강원대학교 신소재공학과 교수