

전이금속 도핑에 따른 TiO_2 광촉매의 특성분석 및 광분해 효과

박상은[†] · 주현규* · 김영구 · 전명석*

한국가스안전공사 가스기기연구팀
429-712 경기도 시흥시 대야동 332-1
*한국에너지기술연구원 에너지변환·저장연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2003년 2월 7일 접수, 2003년 4월 14일 채택)

Effects of Transition Metal Ion Doping on the Photocatalytic Reactivity and Physical Properties of TiO_2

Sangeun Park[†], Hyunku Joo*, Younggu Kim and Myungseok Jeon*

Gas Instrument Research Team, Korea Gas Safety Corporation, 332-1 Daeya-dong, Shihung, Gyeonggi-do 429-712, Korea

*Energy Conversion and Storage Research Center, Korea Institute of Energy Research,

71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 7 February 2003; accepted 14 April 2003)

요 약

본 연구에서는 주기율표 그룹으로 나누어지는 Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 와 Mo^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} 각각을 TiO_2 에 도핑한 박막 필름의 광촉매 활성과 물성평가를 수행하여, 두 그룹간의 상관관계를 규명하고자 하였다. 제조한 시료의 광활성은 trichloroethylene (TCE)을 통하여 GC-ECD, FTIR 그리고 GC-MS를 사용하였으며, 물성측정은 XRD, SEM, UV-Vis, TG/DSC, FTIR 그리고 XPS로 수행하였다. 모든 시료는 아나타제 결정 구조로 확인되었으며, SEM 분석에 의해 약 20 nm의 두께로 코팅됨을 측정하였다. 활성비교 및 물성측정에서 두 그룹에 의한 일관된 경향이 나타났는데, Mo^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} 의 경우가 결정화도, UV 흡수율, TCE 분해율에서 Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 의 경우보다 높게 나왔으며, 전자의 경우 XPS 분석에 의하여 다양한 산화상태가 나왔으나, 후자의 경우는 산화상태가 확인되지 않았다. 다양한 산화상태는 전자/정공 분리에 도움을 준 것으로 사료되며, 이외 모든 특성분석 값은 광화학적 활성에 도움을 주는 것으로 알려져 있는 것들이다. 전이금속 도핑의 경우 도핑 물질의 선택과 이를 통한 요구되는 물성 취득이 매우 중요한 역할 담당함을 입증하였다.

Abstract – In this study, we investigate the physical properties and photocatalytic activities of TiO_2 thin films doped with low valence (Fe^{3+} , Co^{2+} , and Ni^{2+}) and high valence (Mo^{5+} , Nb^{5+} , and W^{6+}) cations. Photocatalytic activity was measured with trichloroethylene (TCE) degradation, while films were characterized by XRD, SEM, UV-Vis, TG/DSC, FTIR, and XPS. All samples prepared were in anatase phase with 20 nm film thickness. As a result, there existed a consistency that crystallinity, UV absorption at 360 nm and TCE conversion were higher in case of high valence cations than in case of low valence cations. In addition, even though various oxidation states for Mo^{5+} , Nb^{5+} , and W^{6+} were confirmed, those were not identified for Fe^{3+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} thin films. The presence of different oxidation states of dopants and a higher degree of crystallinity seems to be beneficial for retarding charge pair recombination processes in the TiO_2 lattice.

Key words: Transition Metal Doped- TiO_2 , X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), TCE Degradation, FTIR, Physical Properties

1. 서 론

다양한 환경문제에 사회적 관심이 증가되어오고 있으며, 이에 대한 대처 기술로 광촉매 시스템의 적용이 상당히 주목할 만한 것으로 대두되어 오고 있다[1, 2]. 그러나 광촉매를 활용한 분해 반응에서의 광효율은 특정 목적의 상업화된 시스템에서는 매우 낮은 것으로 보고되고 있다.

이렇게 낮은 광효율은 광촉매의 매우 빠른 전하쌍 재결합 때문으로 알려져 있으며[3-5], 한편으로는 상업화를 위한 고정화에 의한 물질전달능의 감소에 기인한다. 이러한 고정된 광촉매를 활용한 시스템의 효율을 증가시키기 위하여 TiO_2 광촉매의 개질은 높은 활성, 광안정성, 이용편이성 때문에 실질적 응용기술에 가장 근접하는 방법 중 하나로 알려져 왔다. 그러므로 이러한 개질이나 새로운 광촉매 개발 등에 과거부터 많은 연구들이 진행되어 오고 있는데, 효과적으로 전하쌍 재결합을 감소시키거나 방지하기 위하여 전이금속을 첨가물(불순물)로 적용하는 방법이 그 하나이다. 따라서 본 연구에서는 광촉매 불순물의 Ti 기준 주기

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkse@kgs.or.kr

율표상의 구분에 따라 3종류씩의 불순물을 선정하여 광촉매 활성, 표면 산화상태, 열적 특성, 광흡수 특성, 결정상, 결정화도의 차이를 비교 연구하였다.

2. 실험

2-1. TiO₂ 용액 및 박막 필름 제조

코팅과정은 titanium isopropoxide(TTIP)를 가수분해시키는 졸겔법에 의해 졸을 제조하고 indium tin oxide(ITO, 100 mm×25 mm×1 mm)를 지지체로 dip 코팅하여 박막 필름을 제조하였다. 도핑 전구체로서 Aldrich사의 molybdenum chloride(MoCl₅), niobium chloride(NbCl₅), tungsten chloride(WCl₆), nickel chloride(NiCl₂), cobalt chloride(CoCl₂), iron chloride(FeCl₃)를 더 이상 정제 없이 사용하였다. 도핑 금속 전구체 양은 각각 0.05 atomic %로 첨가하였다. 에탄올에 도핑 금속의 전구체를 각각 첨가하여 2시간 교반 후에 TTIP를 추가적으로 넣고 10분 교반시킨 후, 가수분해 억제제인 35% HCl을 첨가하고 2시간 다시 교반하여 제조하였다. 35% HCl에 함유된 물만을 계산하여 따로 물은 첨가하지 않았다. Ti[OCH(CH₃)₂]₄:C₂H₅OH:HCl(35 wt%)의 물 비율은 1:40:0.1의 비율로 제조하였다. Dip 코팅에 의한 ITO glass는 10분 동안 500 °C에서 열처리하였으며, 코팅은 광촉매 분해 반응에 사용되기 위한 적절한 필름 두께를 위하여 10회 반복하여 코팅과 열처리를 하였다.

2-2. 분석

6가지 금속도핑 촉매의 결정구조 분석은 500 °C에서 10분씩 10회 코팅과 열처리 과정을 거친 박막 필름에 대해서 X선 회절분석기(XRD, Rigaku, D/MAX-IIIIC, Japan)를 이용하였다. 2θ 범위는 20°-80°에서 스캔 속도는 분당 3°로 설정하였다. 각각의 금속이 도핑된 박막 필름의 두께와 표면 상태 이미지는 SEM(Topcon SM-720, Japan)으로 분석하였다. 제조된 샘플에 대해서 무정형에서 아나타제 및 루타일 구조로의 상전이 온도, 잔존 유기물 제거 및 최적의 결정성장 온도를 결정하기 위한 열처리 소요시간, 온도영역별 무게감량 등 열분석자료는 differential scanning calorimeter(DSC, Mettler Toledo, DSC821e)와 TG-DTA(Mettler Toledo, TGA/SDTA851e)를 이용하여 분석하였다. 기기의 온도와 발열량은 indium으로 보정하였다. FTIR(Bomem MB-series)분석을 위하여 졸 상태에서 겔상태로 건조하여 분말상태로 만든 후, KBr과 질량비로 혼합하여 pellet 형태의 디스크로 만들어 온도 열처리에 따른 유기물질의 제거 경향, Ti-OH 존재 여부, Ti의 확인을 위하여 실시하였다. 또한, trichloroethylene의 광분해 반응을 위하여 실시간 분석이 가능한 FTIR 반응기를 제작하여 GC/MS 분석과 더불어 부산물의 정성확인에 이용하였다. 각각의 도핑된 박막필름의 광흡수 특성은 UV-vis(Perkin Elmer Ramda, USA)로 분석하였다. 도핑된 광촉매의 광분해 성능의 비교를 위해 TCE를 선택하였으며, TCE 분해반응 초기농도는 200 ppmv로 설정하였다. 원통형 회전식 반응기를 이용하였고, UVA 램프(black light fluorescent, 15 W, GE Co., USA)를 광원으로 이용하였다. 광세기는 주파장 360 nm에서 UV intensity meter(Minolta Co. Ltd., Japan)로 측정하였다. 분석은 ECD(electron capture detector)가 장착된 가스크로마토그래피(GC, HP-5890 series II)로 분석하였다. 칼럼은 극성 칼럼인 HP-5 (25 m×0.32 mm, 0.50 μm film thickness)를 사용하였으며, 반응 부산물의 정성확인인 HP-5MS(50 m×0.2 mm, 0.4 μm film thickness)를 사용하여 GC/MS(GC-6890, MS-5973, HP/Co.)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전이금속이 도핑된 TiO₂의 열적 특성 및 결정구조

졸상태에서 겔화된 파우더는 24시간 상온에서 건조하였으며, 10-16 g

의 샘플 시료는 질소 분위기에서 TGA-SDTA, DSC분석을 하였다(Table 1). 6가지 종류의 도핑된 촉매에서 모두 분말에 흡착된 물의 탈수(dehydration)의 결과로 120 °C에서 발열피크가 나타났고, 온도가 올라갈수록 250 °C (Ni-TiO₂는 290 °C) 근처에서 5가지 도핑촉매 모두 Ti 전구체인 TTIP의 isopropoxide 및 도핑 촉매의 잔존 유기물 분해에 의한 발열피크를 보이고 있으며, 300 °C 근처에서는 도핑금속의 전구체인 chloride의 탈염소화가 흡열피크로 나타났다. 결정상 전이 온도를 확인하기 위한 분석에서는 각각 도핑 물질의 종류에 따라 아나타제 결정으로의 전이가 각각 다른 온도에서 나타났는데, 무정형에서 아나타제로의 결정 변형을 360-400 °C 범위에서 일어나고 있다. 발열피크의 면적(ΔH: J/g)은 Mo>Nb>W>undoped-TiO₂>Ni>Fe>Co의 순서로 나타났으며, 높은 원자가 양이온(high valence cation: Mo, Nb, W)이 도핑된 TiO₂가 낮은 원자가 양이온(low valence cation: Fe, Co, Ni)이 도핑된 것 보다 아나타제로의 결정 변형되는 온도가 약 20 °C 더 먼저 나타나는 뚜렷한 경향을 보여주고 있다. 이는 기존의 연구결과에서처럼, 전자주개로서 도핑된 Mo, Nb, W는 순수 TiO₂의 상전이 온도를 약 20 °C 낮출 수 있다고 알려져 있으며 [6], 또한 전자받개 물질 중 Ti 격자안의 Fe는 아나타제 결정에서 루타일 결정으로의 온도가 낮아지는 것으로 보고된 바 있다[7]. 덧붙여 말하면 결정상 전이온도는 도핑된 촉매에 의한 영향뿐만 아니라 Ti 전구체의 종류, 도핑된 전이금속과의 원자비, 가수분해에 사용된 촉매의 종류, 겔화 온도, 각각의 다른 제조과정에 따라 달라진다고 보고되었다[8, 9]. 위의 결과대로 TiO₂는 400 °C [10], 400-450 °C 및 400-500 °C [11]에서 무정형에서 아나타제로 결정변화가 일어나며, 아나타제에서 루타일로 상전이는 600-800 °C [12], 730 °C [13], 800 °C [14]에서 일어난다는 것은 잘 알려진 사실이나, 25-650 °C 범위에서의 DSC 분석 및 25-1,000 °C 범위에서의 DTA(data not shown)분석 결과에서는 루타일 변형에 따른 어떠한 발열 피크도 나타나지 않았다. 또한, Fig. 1의 XRD 분석에서도 어떠한 루타일 피크도 확인되지 않았으며, TiO₂의 아나타제 결정구조(JCPDS File No. 21-1272)를 나타내는 25.38(101), 38.14(004), 48.04(200), 55.02(105)의 2θ 각에서 뚜렷한 피크로 보여주고 있다. Table 1에 나타난 각 도핑 촉매의 상대적 결정화도(crystallinity)는 도핑하지 않은 TiO₂의 열광값을 기준으로 계산되었다. Nb, Mo, W-TiO₂의 상대적 결정화도는 도핑되지 않은 TiO₂ 뿐만 아니라, Fe, Co, Ni-TiO₂ 보다 더 높은 결과가 나타났다. 결정화도의 크기 순서는 Fig. 4와 5에서 보여주고 있는 TCE 광분해 효율의 순서와 일치하고 있다.

시료의 잔존유기물과 흡착된 수분의 분율에 대한 DTA와 TG 그래프

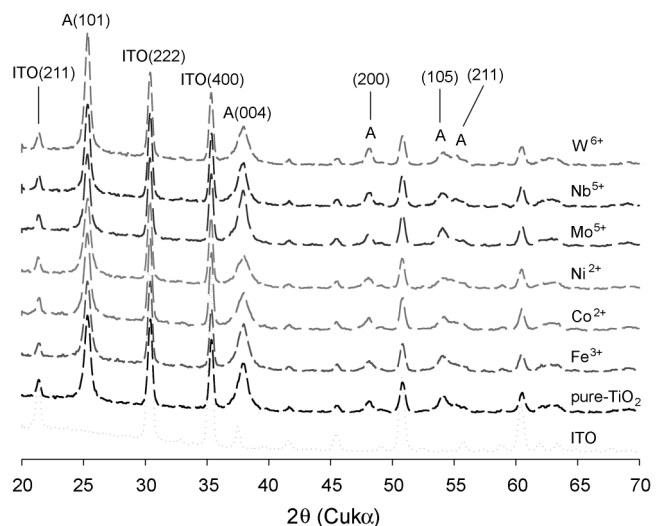


Fig. 1. XRD patterns of the various metal doped-TiO₂ thin films for 10 min calcination at 500 °C.

Table 1. DSC, DTA and TG results of transition metal doped TiO₂ with 0.05 atomic %

Analysis	Dopant	Undoped TiO ₂	Fe	Co	Ni	Mo	Nb	W
DSC	ΔH (J/g)	228.89	211.36	206.98	214.40	258.40	259.90	242.33
	Peak (°C)	397.68	393.04	396.55	405.95	377.73	381.93	379.07
	Crystallinity (%)	100.00	92.34	90.42	93.85	112.89	113.54	105.87
DTA	°C/g	39.11	23.56	24.95	8.25	39.12	42.06	36.53
	Onset (°C)	383.49	400.14	389.26	508.65	359.79	359.58	363.30
	Endset (°C)	416.30	425.62	431.79	615.39	393.00	394.96	406.63
	Integral (s °C)	253.33	311.73	327.58	65.78	410.29	367.30	403.53
TG	Weight loss (%)	52.88	39.55	38.19	36.47	55.94	66.57	56.19

와 수치적 데이터를 Table 1에 나타냈다. 무게 감량 분율은 Nb>W>Mo>pure-TiO₂>Fe>Co>Ni가 도핑된 TiO₂의 순서로 각각 66.57, 56.19, 55.94, 52.88, 39.55, 38.19, 36.47%였다. 300 °C 부근에서 탈염소화에 의한 무게감량은 Mo, Nb, W의 도핑전구물질의 chlorine의 몰 양이 Fe, Co, Ni 보다 더 높기 때문에 5, 6가와 같이 Ti 보다 높은 원자가 양이온이 도핑된 TiO₂에서 높은 탈염소화 분율을 나타내고 있으며, DSC 분석 결과와 일치하는 결과를 보여주고 있다.

3-2. FTIR 결과

FTIR 분석을 위하여 25 °C에서 24시간 건조시킨 금속도핑 촉매는 적외선의 흡수를 거의 하지 않는 KBr과 질량비로 혼합하여 디스크형태의 샘플로 만들었다. 촉매 표면에 H₂O 분자의 약한 화학흡착을 3,000-3,400 cm⁻¹에서 수산기들의 신축진동으로 나타나고 있다[15, 16]. 1,621 cm⁻¹의 피크는 hydroxyl 그룹(OH⁻)의 진동을 나타내며[17], TTIP의 -CH₂와 -CH₃의 피크는 대칭 및 비대칭 진동으로 2,969, 2,927, 2,865 cm⁻¹에서 보여주고 있다. 1,441 cm⁻¹의 피크는 isopropoxide의 대칭 dimethyl 기와 -CH의 비대칭 진동의 결과 때문이다. 이외에도 1,383 cm⁻¹과 1,278 cm⁻¹은 isopropyl 기, 1,125 cm⁻¹은 isopropyl alcohol의 C-O 신축진동(>CH-OH), 1,087 cm⁻¹과 1,040 cm⁻¹은 ethanol의 C-O 신축진동(-CH₂-OH)을 나타내는 뚜렷한 특성피크가 나타난다[18]. 200 °C 열처리 후, isopropanol과 ethanol의 특성 피크로서 강하게 흡착된 C-C and C-OH group들의 1,125, 1,087, 1,040 cm⁻¹, 1,085-1,030 cm⁻¹에서의 피크는 거의 줄어들었다[16]. 300 °C 열처리 후, 전구체로서 TTIP의 피크들은 모두 사라졌으며, 이는 DSC 열분석에서 250-300 °C 근처에서 발열피크는 유기잔존물의 분해에 의한 결과를 뒷받침 해주고 있다. Ti-O의 신축진동 피크는 550 cm⁻¹ [9], 624 cm⁻¹ [10], 653-550 cm⁻¹ [15], 687 cm⁻¹ [19], 511.9 cm⁻¹ [20]에서 나타난다고 보고하고 있다. KBr(a)을 바탕실험으로 한 것과 KBr+pure-TiO₂(b) 바탕실험을 통해 Nb_{0.005}Ti_{0.995}O₂의 Ti-O 특성피크를 Fig. 2에서 보여주고 있다. Fig. 2(b)에서는 891 cm⁻¹아래 A 구간에서 나타나지 않았다. 따라서 A 구간의 717과 810 cm⁻¹는 Nb_{0.005}Ti_{0.995}O₂의 Ti-O 특성 피크로 사료된다. 공기 분위기에서 Nb_{0.005}Ti_{0.995}O₂의 열처리 온도에 따라 Ti-OH, 용매의 알코올그룹, Ti 전구체의 특성피크를 확인하였다. 200 °C에서 10분간 열처리한 경우 나타나지 않은 isopropoxide 피크는 DSC에서의 잔존유기물 분해를 나타내는 발열피크의 결과를 증명해주었으며, -CH₂-CH₃- (2,969, 2,927, 2,865 cm⁻¹), Ti-OH (1,621 cm⁻¹), alcohol (1,125, 1,087, 1,040 cm⁻¹)의 나머지 피크들은 300 °C 열처리 후에는 전혀 보이지 않았다.

3-3. UV-Vis 결과

자외선 영역만을 사용해야하는 TiO₂의 단점을 극복하려는 많은 연구 결과들이 발표되었다. 가시광 영역으로의 확대를 위한 노력중의 하나인 Fe, Cr, Ru, V, Mo, Mn, Rh [21]와 같은 전이금속을 불순물(dopant)로 이용하는 것이다. Fe의 경우, 도핑되는 Fe원자농도가 1 atomic %를 넘

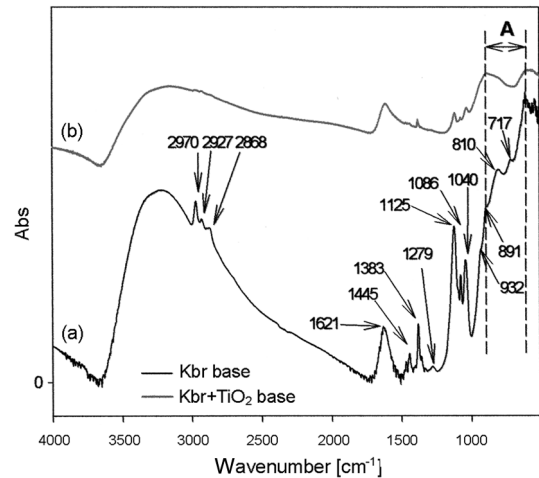


Fig. 2. FTIR spectra of Nb_{0.005}Ti_{0.995}O₂ without calcination: (a) KBr blank, (b) KBr+pure-TiO₂ blank.

을 경우 혼합산화물(Fe₂TiO₅)의 형태나 철산화물(hematite)을 생성하게 된다는 보고에 의해 흡수 파장 영역을 가시광으로 옮길 수 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. 0.05 atomic %의 농도로 6가지 전이금속이 도핑된 TiO₂의 UV-Vis 흡수파장을 Fig. 3에 나타냈다. 뚜렷한 차이를 나타낼 만큼의 많은 코팅횟수나 높은 도핑 농도가 아니라 할지라도, Fe³⁺ (430 nm), Co²⁺ (415 nm), Ni²⁺ (450 nm)와 같은 전자받개 불순물들이 전자주개 역할을 하는 Nb, Mo, W 보다 더 red-shift한 결과를 보였다. 그러나 광분해 반응에 사용되는 UV-A 램프의 최대 파장세기인 360 nm에서의 UV-Vis 흡광도는 Nb- (0.6504), W- (0.6026), Mo- (0.4867), Co-

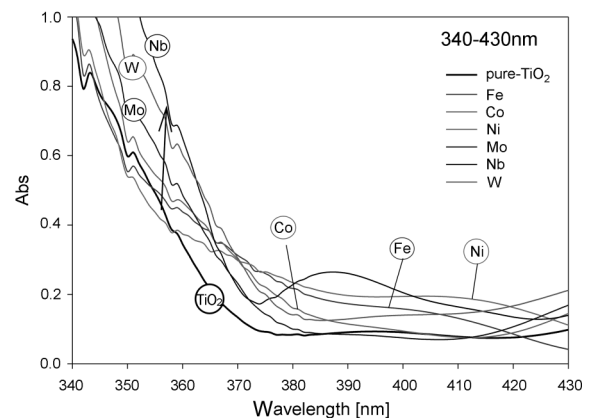


Fig. 3. UV-Vis spectrum of various metal-doped TiO₂ thin films with 500 °C calcination for 10 min.

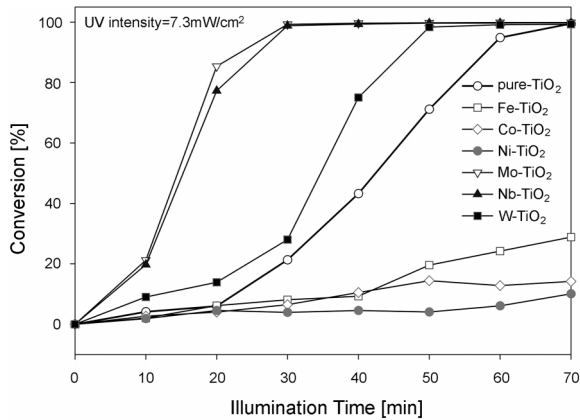


Fig. 4. TCE photocatalytic degradation as a function of illumination time for various metal-doped TiO₂ thin films (Initial Conc.=200 ppmv, UV intensity=7.3 mW/cm²@360 nm).

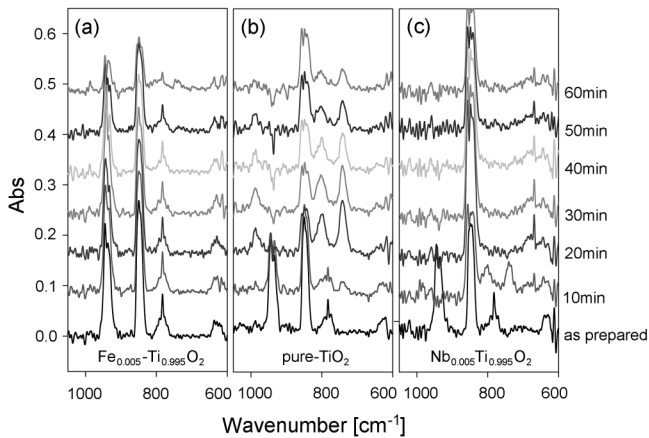


Fig. 5. Comparison of TCE degradation by *In-situ* FTIR analysis of thin films coated with (a) Fe_{0.005}Ti_{0.995}O₂, (b) pure-TiO₂ and (c) Nb_{0.005}Ti_{0.995}O₂ (UV intensity=8 mW/cm², initial TCE Conc.=2,000 ppmv).

(0.4652), Fe- (0.4380), Ni- (0.3739)가 도핑된 TiO₂ 그리고 도핑하지 않은 TiO₂ (0.3451)의 순으로 나타났다. 이러한 경향을 TCE 광분해 반응 (Fig. 4)과 비교하면 각각의 박막필름 흡광도세기(Nb>W>Mo>pure-TiO₂>Co>Fe>Ni)와 TCE 제거효율(Mo>Nb>W>pure-TiO₂>Fe, Co, Ni)의 순서에는 차이가 있지만, 높은 원자의 양이온들이 도핑된 TiO₂그룹이 낮은 원자의 양이온들이 도핑된 TiO₂그룹보다 더 높은 TCE 제거 효율을 나타내고 있다. Red-shift에 의해 상대적으로 Mo, Nb, W-TiO₂보다 더 많은 가시광 영역의 빛 흡수로 Fe, Co, Ni-TiO₂의 광분해 성능은 좋아져야하지만, UVA 램프(주파장 360 nm) 사용으로 360 nm 이상에서 나오는 가시광파장은 거의 없기 때문에 낮은 TCE 제거효율을 보이는 이유 중의 하나라고 사료된다.

3.4. XPS 결과

도핑된 박막 필름의 모든 결속에너지는 내부표준물질로서 C 1s의 결속 에너지인 284.8 eV를 기준으로 하였다. 각각의 Fe, Co, Ni, Mo, Nb, W-TiO₂와 pure-TiO₂ 박막 필름에 대한 표면 산화상태를 비교하였다. Fig. 6(d)에서 Mo-TiO₂의 고분해능 XPS 스펙트럼은 여러 개의 Mo 3d 스핀각을 가지는 매우 복잡한 형태를 보여주고 있다. 쌍을 형성하는 스핀각 분리 에너지는 모두 3.2 eV이다[22]. 첫 번째, 피크 A(Mo 3d_{5/2})와 B(Mo 3d_{3/2})는 Mo⁵⁺의 산화상태를 나타내며 231.1 eV와 234.3 eV에 위치해 있다. 두 번째로 MoO₂의 형태로 Mo⁴⁺의 산화상태를 보여주는 피크

C(Mo 3d_{5/2})와 D(Mo 3d_{3/2})의 결속에너지는 각각 230.1 eV와 233.3 eV이다. 232.6 eV와 235.6 eV에 위치한 피크 E(Mo 3d_{5/2})와 F(Mo 3d_{3/2})는 정팔면체 MoO₃의 형태로 Mo⁶⁺의 산화 준위를 보이고 있다[22, 23-25]. Mo⁰의 산화준위는 228.8 eV와 232.0 eV에서 각각 피크 G(Mo 3d_{5/2})와 H(Mo 3d_{3/2})로 나타난다. 따라서 Mo가 도핑된 TiO₂ 박막필름에서 Mo의 표면 산화상태는 0, 4+, 5+, 6+로 존재한다[23-25].

Fig. 6(e)는 NbO₂의 산화물형태로 Nb⁴⁺의 산화상태는 피크 A(Nb 3d_{5/2}: 205.0 eV)와 B(Nb 3d_{3/2}: 207.8 eV)에 해당한다. 과거 연구결과에는 Nb²⁺, Nb⁴⁺, Nb⁵⁺ 상태에 대한 Nb 3d_{5/2} 결속에너지가 각각 203.9 eV, 205.9 eV, 207.2 eV라 보고되었는데[22, 26] 본 연구에서도 이와 큰 차이 없이 Nb⁵⁺의 산화상태가 C(Nb 3d_{5/2}: 206.6 eV)와 D(Nb 3d_{3/2}: 209.4 eV)피크에 대응한다. 결속에너지의 이동에 의해 Nb⁴⁺(NbO₂)에 대한 Nb 3d_{5/2}, 205.0 eV(피크 A)는 표준 결속에너지보다 0.9 eV 높은 결과를 보이며, NbO에 해당하는 피크 E(204.7 eV)는 피크 C(206.6 eV)보다 매우 작기 때문에 Nb⁵⁺가 Nb²⁺보다 더 많은 형태로 존재하리라 사료된다. 결과적으로, Nb-TiO₂ 박막필름은 대부분 Nb⁵⁺와 Nb⁴⁺이며 Nb²⁺형태도 존재하고 있다[27, 28].

W가 도핑된 TiO₂(Fig. 6(f))의 경우, 35.7 eV와 38.1 eV에서 피크 A(W 4f_{7/2})와 B(W 4f_{5/2})는 W⁶⁺ 산화상태를 나타내며[29], 이는 tungsten(VI) trioxide power(WO₃)의 결속에너지와 잘 일치하고 있다. W⁵⁺ and W⁴⁺의 산화상태를 보이는 피크 C와 D는 34.6 eV와 33.9 eV에 위치하고 있다[22, 30-32]. 이러한 결과는 본 연구에서의 W-TiO₂는 W⁴⁺, W⁵⁺, W⁶⁺의 혼합된 산화상태로 구성되어 있는 것으로 판단된다.

반면, Fe-, Co-, Ni-TiO₂ 박막 필름의 XPS 분석에서는 Fe 2p, Co 2p, Ni 2p에 대한 금속이온 산화상태로 구별되는 뚜렷한 피크는 나타나지 않았다. 이러한 현상은 high valence cation이 도핑된 촉매의 XPS 결과와 완전히 상반되는 결과를 보이고 있다. 따라서 촉매 표면의 이온산화 상태의 부재는 광촉매반응에서 재결합 방지를 위한 전자-정공을 트랩하기 힘들고 결과적으로 낮은 광분해 효율의 결과를 가져오게 된다. 반면, 전자주개 역할을 하는 5, 6가 전이금속들이 도핑된 촉매와 같이 표면에 다양한 산화상태가 존재하면, 재결합 방지를 위한 트랩작용뿐 만 아니라 각각 산화준위에 따른 금속 이온의 전자 트랩에 의한 전자/정공 전달 기능을 향상시키게 되어 전반적으로 광촉매 활성을 증가시키는 원 인중의 하나라고 사료된다. 이에 대한 액상실험에서 유사한 결과도 발표되었다[33, 34].

3.5. TCE 광분해 반응

도핑된 촉매의 광활성은 TCE의 광분해 반응에 의한 전환율로 평가하였다(Fig. 4). Nb-TiO₂와 Mo-TiO₂는 30분, W-TiO₂는 50분 후에 TCE의 100% 전환율을 얻은 반면, Fe-, Co-, Ni-가 도핑된 TiO₂ 경우는 빛조사 70분 후에도 30%의 전환율에도 미치지 못하고 있다. 반응물과 부산물의 정량, 정성적 분석은 반응시간에 따라 W-TiO₂ 박막 필름에 대해서 *in-situ* 반응기를 이용해 FTIR로 분석한 결과는 TCE 뿐만 아니라 dichloroacetyl chloride(DCAC), carbonyl dichloride(COCl₂), CO, CO₂에 대하여 Table 2에 표준 데이터와 함께 요약하였다. 추가적으로, Fe-TiO₂, undoped-TiO₂와 Nb-TiO₂의 FTIR 흡수율을 Fig. 5에서 나타냈다. Fig. 5(a)의 Fe_{0.005}Ti_{0.995}O₂는 TCE의 주 피크인 C-Cl 신축진동(630, 788, 845 cm⁻¹), C-Cl 비대칭 신축진동(939 cm⁻¹)피크는 광조사 60분 후에도 거의 변화가 없었고, DCAC를 나타내는 C-Cl 신축진동(738 cm⁻¹) 피크도 Fig. 5(c)의 DCAC 피크에 비해 매우 작다. 반면, Nb_{0.005}Ti_{0.995}O₂ Fig. 5(c)에서는 단 10분 동안의 광반응에 TCE 주 피크가 완전히 사라지고 부산물인 DCAC(738, 805, 981, 1,073, 1,213 cm⁻¹)의 주 피크 모두 뚜렷이 나타나고 있다. 반응 20분 후에는 DCAC의 어떠한 피크도 보이지 않으며 새로운 phosgene 피크인 C=O(1,815, 1,827 cm⁻¹)과 C-Cl₂(856 cm⁻¹)가 생성된다. 도핑하지 않은 순수 TiO₂ (b)의 부산물 생성 경로는 Fig. 5(c)와 동일하다. 그

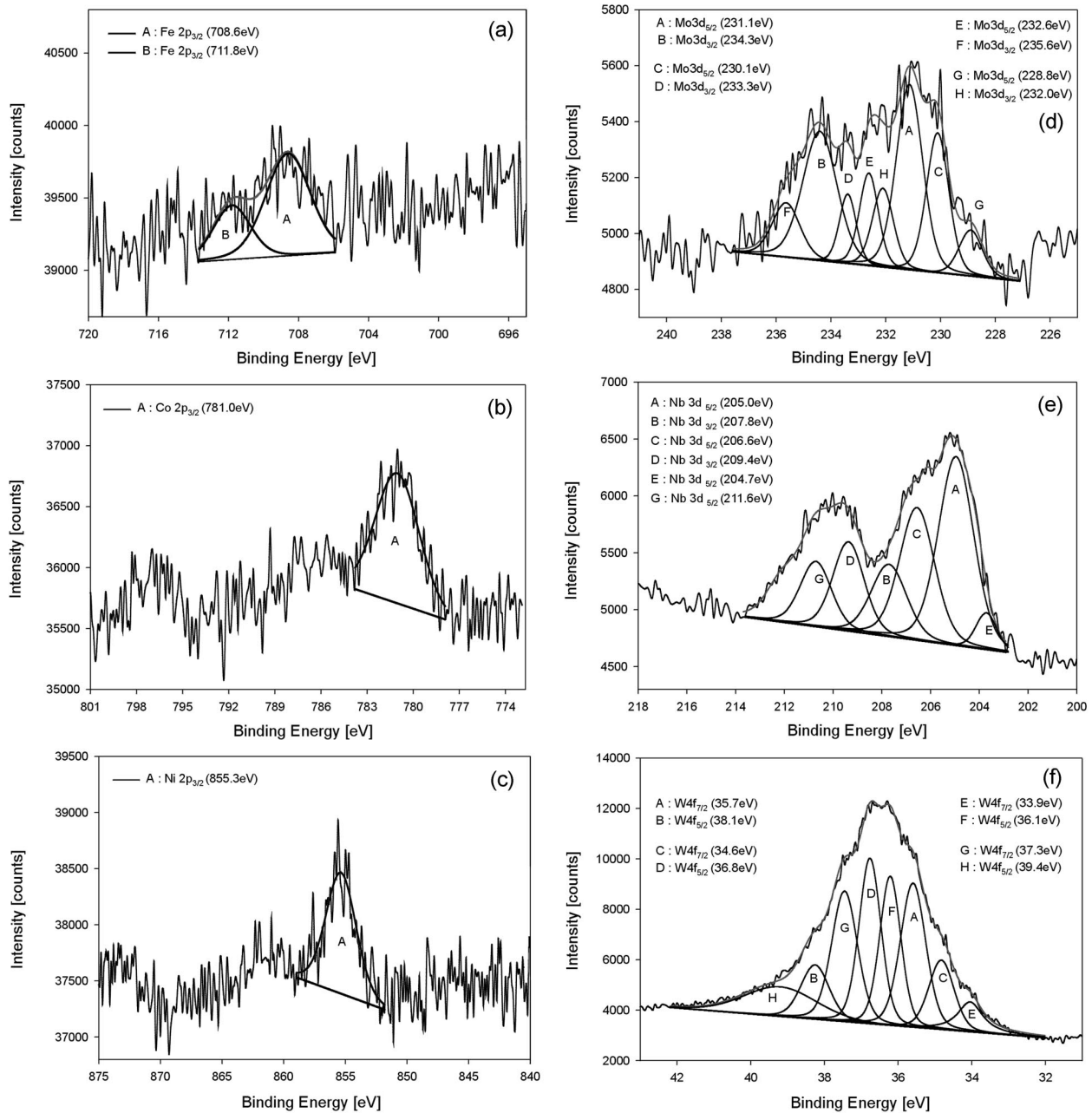


Fig. 6. The high resolution XPS spectra of various metal doped-TiO₂ thin films: (a) Fe 2p (b) Co 2p (c) Ni 2p (d) Mo 3d (e) Nb 3d (f) W 4f spectra.

러나 분해 반응속도는 Nb_{0.005}Ti_{0.995}O₂ Fig. 5(c)보다는 더 느리지만, Fe_{0.005}Ti_{0.995}O₂ Fig. 5(a)보다는 매우 빠르다는 것을 알 수 있다. Co-와 Ni-TiO₂의 경우는 Fe-TiO₂와 비슷한 경향을 보여주었다. 광분해 평가 결과 높은 원자가 양이온들이 도핑된 TiO₂가 원자가가 낮은 양이온들이 도핑된 것 보다 TCE 광분해 효율이 매우 높다는 것을 GC와 FTIR 분석으로 확인하였다.

3-6. 도핑 효과

광촉매에서 상대적으로 낮은 광효율의 원인이 되는 재결합을 막기 위하여, 전이금속의 도핑을 이용하고 있다. Mo⁵⁺, Nb⁵⁺, W⁶⁺와 같은 Ti⁴⁺의 이온 수보다 더 많은 high valence cation은 TiO₂ 격자내의 Ti⁴⁺ 자리에 치환되며, dopant 중심과 약하게 결합되어 있는 잉여전자를 만들게 된다. 전도띠의 전자는 재결합 없이 Ti와 격자 치환된 도핑금속들에 의해 트랩되고 이 결과로 공유띠에는 더 많은 정공이 남아있게 된다. 이

렇게 하여 감소된 재결합은 super oxide 라디칼(O₂·)을 생성시키기 위한 표면전하이동 능력을 더 많이 향상시키게 되어 결과적으로 전하쌍이 의도된 목적으로 사용되게 되어 효율이 증가하게 된다.

Nb, Mo, W가 도핑된 TiO₂ 박막필름의 다양한 산화상태는 공유띠에서 정공트랩, 전도띠에서 전자트랩 모두 가능하다. 이러한 현상은 Grätzel 그룹에서 ESR분석에 의해 밝혔으며, TiO₂ 격자안에 Mo⁶⁺와 Mo⁵⁺가 동시에 존재한다고 보고하였다[34]. 본 연구에서도 Nb⁵⁺와 Mo⁵⁺의 산화상태가 존재하는 TiO₂는 기상 TCE 광분해 반응에서 상대적으로 높은 광분해 결과를 얻었으며, 분해물질은 다르지만 보고된 연구결과[35-36]와도 잘 일치한다. 기존 연구결과에서도 금속도핑 물질의 종류에는 차이가 있지만 W⁶⁺, Ta⁵⁺, Nb⁵⁺가 도핑된 TiO₂의 수소발생 속도가 In³⁺, Zn²⁺, Li⁺가 도핑된 것보다 훨씬 더 높다는 것도 보고되었다[36].

반면, 본 연구에서 Fe³⁺ 도핑된 TiO₂의 분해효율은 매우 낮게 나타났다. 이 결과는 다른 연구그룹의 실험 결과와는 다른 경향을 보이고 있다[33].

Table 2. Main FT-IR peaks of reactant and by-products

Compounds		Group and Class	Peak from our experiment	Reference peak wavenumber (cm ⁻¹)
reactant	TCE	C-Cl str.	630 (m)	629 (a,b,d)
		C-Cl str.	788 (s)	782 (a,b,c,d)
		C-Cl str. C-H def.	845 (s)	845 (a,b,c,d)
		C-Cl a.-str.	939 (s)	942 (a,b,c,d)
		C=C str.	1,255 (w)	1,253 (a,b), 1,242 (d)
		CH-Cl bending	1,585 (w)	1,556 (a,b), 1,580 (d)
		C-H a.-str.	-	3,097 (c), 3,070 (d)
by-products	DCAC	C-Cl ₂ sym.-str.	665 (w)	665 (a)
		C-Cl str.	738 (s)	739 (b)
		C-Cl a.-str.	805 (s)	803 (b)
		C-Cl ₂ str.	981 (s)	991 (b,c)
		C-C str.	1,073 (m)	1,077 (b)
		C-H bending	1,213 (w)	1,218 (b,c)
	COCl ₂	C-Cl ₂ str.	856 (s)	858 (a)
		C=O str.	1,827 (s)	1,827 (a), 1,835 (b)
	CO	C=O a.-str.	2,130 (s)	2,112 (a,b)
		C=O sym.-str	2,170 (s)	2,140 (b,c)
	CO ₂	O=C=O str.	2,332, 2,362 (s)	2,330, 2,370 (a), 2,353 (d)

(a) library data from Nist Webbook (<http://webbook.nist.gov>)

(c) library spectra supplied by Nicolet

(b) from chemosphere 36, 1998, 483-495

(d) from J. Molecular Catalysis, 77, 1992, 297-311

w: weak, m: medium, s: strong

하지만 본 연구에서 Fe³⁺의 XPS 피크는 high valence cation에 비해 피크라 할 수 없을 만큼 매우 작고, 또한 Fe가 도핑된 TiO₂의 경우 Fe³⁺, Fe²⁺, Fe⁴⁺ 산화 상태는 전혀 나타나지 않았기 때문에 전하 재결합 방지의 역할을 하지 못한 것이 낮은 광분해효율의 원인으로 판단된다.

4. 결 론

전자 주개 역할을 하는 높은 원자가 양이온인 Mo⁵⁺, Nb⁵⁺, W⁶⁺가 도핑된 TiO₂ 박막 필름의 기상 TCE 광분해 효율은 전자받개로서 낮은 원자가 양이온인 Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺가 도핑된 TiO₂보다 훨씬 더 높은 결과를 나타냈다. 광촉매 효율의 증가와 감소는 도핑된 금속의 원자가전자에 따라 좌우되었다.

(1) Mo, Nb, W가 도핑된 TiO₂ 박막필름 표면의 다양한 산화상태는 TiO₂ 내부와 표면에서 광여기된 전자와 정공을 분리하고 이동시키는데 도핑하지 않은 TiO₂나 Fe, Co, Ni-TiO₂보다 더 효과적인 역할을 하였다. W⁴⁺, W⁵⁺, W⁶⁺(W-TiO₂) Nb-TiO₂의 산화상태는 Nb²⁺, Nb⁴⁺, Nb⁵⁺, Mo-TiO₂는 Mo⁴⁺, Mo⁵⁺, Mo⁶⁺, W-TiO₂는 W⁴⁺, W⁵⁺, W⁶⁺임을 XPS 분석을 통하여 확인하였다. 그러나 Fe, Co, Ni-TiO₂의 XPS 피크 세기는 매우 작았으며, 산화상태 역시 나타나지 않았다.

(2) Nb>Mo>W>prue-TiO₂>Ni>Fe>Co-TiO₂의 결정화도 순서는 TCE 광분해 효율의 순서와 일치하며, Mo, Nb, W-doped TiO₂의 Fe, Co, Ni-doped TiO₂보다 더 높은 결정화도, 360 nm에서의 흡광도는 광촉매 활성 증가의 원인으로 사료된다.

참고문헌

- Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H. (Eds.), Photocatalyzed Purification of Water and Air, Elsevier, Amsterdam(1993).
- Serpone, N. and Pelizzetti, E., Photocatalysis (Fundamental and Applica-

tions), John Wiley Sons, New York(1989).

- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, **95**, 69-96(1995).
- Fox, M. A. and Dulay, M. T., "Heterogeneous Photocatalysis," *Chem. Rev.*, **93**, 341-357(1993).
- Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T. and Jr., "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, **95**, 735-758(1995).
- Bickley, R. I., Gonzalez-Carreno, T. and Palmisano, L., "A Study of the Interaction between Iron(III)oxide and Titanium(IV)oxide at Elevated Temperatures," *Materials Chem. Phys.*, **29**, 475-478(1991).
- Bonamali, P., Tomohiro, H., Kouichi, G. and Gyoichi, N., "Photocatalytic Degradation of o-Cresol Sensitized by Irontitania Binary Photocatalysts," *Journal of Molecular Catalysis A: Chem.*, **169**, 147-155 (2001).
- Brinker, C. J. and Scherer, G. W., Sol-gel science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing., John Wiley Sons(1990).
- Pecchi, G., Reyes, P., Sanhueza, P. J. and Villasenor, "Photocatalytic Degradation of Pentachlorophenol on TiO₂ Sol-Gel Catalysts," *Chemosphere*, **43**, 141-146(2001).
- Gao, Y., "In-situ IR and Spectroscopic Ellipsometric Analysis of Growth Process and Structural Properties of Ti_{1-x}Nb_xO₂ Thin Films by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid films*, **346**, 73-81(1999).
- Yu, J., Zhao, X. and Zhao, Q., "Photocatalytic Activity of Nanometer TiO₂ Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method," *Materials Chem. and Phys.*, **69**, 25-29(2001).
- Xie, H., Zhang, Q., Xi, T., Wang, J. and Liu, Y., "Thermal Analysis on Nanosized TiO₂ Prepared by Hydrolysis," *Thermochimica Acta*,

- 381**, 45-48(2002).
13. Quin, D., Chang, W., Zhou, J. and Chen, Y., "An Investigation of the Preparation of TiO_2 -based Catalysts Using Methods of Thermal Analysis," *Thermochimica Acta*, **236**, 205-216(1994).
 14. Hariaznov, O. and Harizanova, A., "Development and Investigation of Sol-Gel Solutions for the Formation of TiO_2 Coatings," *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, **63**, 185-195(2000).
 15. Music, S., Gotic, M., Ivanda, M., Povovic, S., Turkocvic, A., Trojko, R., Sekulic, A. and Furic, K., "Chemical and Microstructural Properties of TiO_2 Synthesized by Sol-Gel Procedure," *Materials Sci. Eng.: B*, **47**, 33-40(1997).
 16. Kaliwoh, N., Zhang, J. Y. and Boyd, I. W., "Titanium Dioxide Films Prepared by Photo-Induced Sol-Gel Processing Using 172 nm Excimer Lamps," *Surface and Coatings Technol.*, **125**, 424-427(2000).
 17. Djaoued, Y., Taj, R., Bruning, R., Badilescu, S., Ashrit, P. V., Bader, G. and Vo-Van, T., "Study of the Phase Transition and the Thermal Nitridation of Nanocrystalline Sol-Gel Titania Films," *J. Non-Crystal. Solids*, **297**, 55-66(2002).
 18. Socrates, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York(1980).
 19. Pal, B., Sharon, M. and Nogami, G., "Preparation and Characterization of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Binary Mixed Oxides and Its Photocatalytic Properties," *Materials Chem. and Phys.*, **59**, 254-261(1999).
 20. Ivanova, T. and Harizanova, A., "Characterization of TiO_2 and TiO_2 -MnO Oxides Prepared by Sol-Gel Method," *Solid State Ionics*, **138**, 227-232(2001).
 21. Palmisano, L., Augugliaro, V., Sclafani, A. and Schiavello, M., "Activity of Chromium-Ion-Doped Titania for the Dinitrogen Photoreduction to Ammonia and for the Phenol Photodegradation," *J. Phys. Chem.*, **92**, 6710-6713(1988).
 22. Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulders, J. F. and Mullenberg, G. E., *Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy*, edited by Mullenberg, G. E., Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN(1979).
 23. Spevack, P. A. and McIntyre, N. S., "A Raman and XPS Investigation of Supported Molybdenum Oxide Thin Films. 1. Calcination and Reduction Studies," *J. Phys. Chem.*, **97**, 11020-11030(1993).
 24. Galtayries, A., Wisniewski, S. and Grimblot, J., "Formation of Thin Oxide and Sulphide Films on Polycrystalline Molybdenum Foils: Characterization by XPS and Surface Potential Variations," *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **87**, 31-44(1997).
 25. Jong, A. M., Borg, H. J., IJzendoorn, L. J., Soudant, V. G. F. M., Beer, V. H. J., Veen, J. A. R. and Niemantsverdriet, J. W., "Sulfidation Mechanism of Molybdenum Catalysts Supported on a $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ Model Support Studied by Surface Spectroscopy," *J. Phys. Chem.*, **97**, 6477-6483(1993).
 26. Murata, Y., Fukuta, S., Ishikawa, S. and Yokoyama, S., "Photoelectrochemical Properties of TiO_2 Rutile Microalloyed with 4d and 5d Transition Elements," *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, **62**, 157-165(2000).
 27. Gao, Y., Thevuthasan, S., McCready, D. E. and Engelhard, M., "MOCVD Growth and Structure of Nb- and V-doped TiO_2 Films on Sapphire," *J. Crystal Growth*, **212**, 178-190(2000).
 28. Atashbar, M. Z., Sun, H. T., Gong, B., Wlodarski, W. and Lamb, R., "XPS Study of Nb-Doped Oxygen Sensing TiO_2 Thin Films Prepared by Sol-Gel Method," *Thin Solid Films*, **326**, 238-244(1998).
 29. Colton, R. I. and Rabalais, J. W., "Electronic Structure of Tungsten and Some of Its Borides, Carbides, Nitrides and Oxides by X-ray Electron Spectroscopy," *Inorganic Chem.*, **15**, 236-238(1976).
 30. Su, L., Dai, Q. and Lu, Z., "Spectroelectrochemical and Photoelectrochemical Studies of Electrodeposited Tungsten Trioxide Films," *Spectrochimica Acta*, **55**, 2179-2185(1999).
 31. Siokou, A., Leftheriotis, G., Papaefthimiou, S. and Yianoulis, P., "Effect of the Tungsten and Molybdenum Oxidation States on the Thermal Coloration of Amorphous WO_3 and MoO_3 Films," *Surface Science*, **482-485**, 294-299(2001).
 32. Colton, J. and Wayne, J., "Electronic Structure of Tungsten and Some of Its Borides, Carbides, Nitrides, and Oxides by X-Ray Electron Spectroscopy," *Inorganic Chemistry*, **15**, 236-238(1976).
 33. Choi, W. Termin, A. and Hoffmann, M. R., "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2 : Correlation Between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics," *J. Phys. Chem.*, **98**, 13669-13679(1994).
 34. Gratzel, M. and Howe, R. F., "Electron Paramagnetic Resonance Studies of Doped TiO_2 Colloids," *J. Phys. Chem.*, **94**, 2566-2572(1990).
 35. Serpone, N. and Lawless, D., "Spectroscopic, Photoconductivity, and Photocatalytic Studies of TiO_2 Colloids: Naked and with the Lattice Doped with Cr^{3+} , Fe^{3+} , and V^{5+} Cations," *Langmuir*, **10**, 643-652(1994).
 36. Karakitsou, K. E. and Verykios, X. E., "Effects of Altrivalent Cation Doping of TiO_2 on Its Performance as a Photocatalyst for Water Cleavage," *J. Phys. Chem.*, **97**, 1184-1189(1993).