가시광 활성 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 복합체 광촉매의 제조 및 이의 특성 평가

여인철 · 강인철^{a,*}

인천대학교, 기계시스템 공학부, ^a(재)인천테크노파크, 융복합산업지원센터

Preparation of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ Photocatalyst and Evaluation of Its Photo-activity in the Visible Light Range

In-Chul Yeo and In-Cheol Kang^{a,*}

Department of Mechanical Engineering, Incheon University, Incheon 406-772, Korea

^aTechnology Convergence Center, IncheonTechnopark, Incheon 406-840, Korea

(Received December 2, 2013; Accepted December 16, 2013)

Abstract The most general photocatalyst, TiO_2 and WO_3 , are acknowledged to be ineffective in range of visible light. Therefore, many efforts have been directed at improving their activity such as: band-gap narrowing with non-metal element doping and making composites with high specific surface area to effectively separate electrons and holes. In this paper, the method was introduced to prepare a photo-active catalyst to visible irradiation by making a mixture with TiO_2 and WO_3 . In the $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ composite, WO_3 absorbs visible light creating excited electrons and holes while some of the excited electrons move to TiO_2 and the holes remain in WO_3 . This charge separation reduces electron-hole recombination resulting in an enhancement of photocatalytic activity. Added Ag plays the role of electron acceptor, retarding the recombination rate of excited electrons and holes. In making a mixture of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ composite, the mixing route affects the photocatalytic activity. The planetary ball-mill method is more effective than magnetic stirring route, owing to a more effective dispersion of aggregated powders. The volume ratio of TiO_2 (4) and WO_3 (6) shows the most effective photocatalytic activity in the range of visible light in the view point of effective separation of electrons and holes.

Keywords: WO_3 powder, TiO_2 powder, visible-light, photocatalysts, Planetary milling

서 론

신재생 에너지, 환경 오염, 실내 공기질 개선, 자원 고갈 등에 대한 관심이 증대되면서 광촉매에 대한 관심이 증대되어 왔다. 광촉매는 빛 에너지를 화학적, 전기적 에너지로 바꿀 수 있을 뿐 아니라 수소 에너지를 만드는 매개체로서 큰 매력을 갖고 있다[1-4]. 태양의 광원과 인위적인 광원을 다양하게 활용할 수 있어 에너지 절약이라는 면에서도 그 활용 가치가 높다. 그러나 광 에너지의 대부분은 가시광 영역으로서 광원의 효과적인 활용을 위해서는 가시광에서 활성을 갖는 광촉매의 개발이 중요하다. 그러나 가장 일반적이고도 대표적인 광촉매인 TiO_2 는 광학적 안

정성, 화학적 및 생물학적 불활성 뿐 아니라 경제성 및 친환경적인 소재로서 안정적으로 광촉매 성능을 발휘할 수 있어 넓은 분야에 걸쳐 응용되기 위해 연구되어 왔으나 [5, 6] 자외선 광원에서만 활성을 갖기 때문에 활용에 제한을 받아 왔다.

지금까지 광촉매 효율을 향상시키는 방법으로는 비금속 원소 및 전위원소 도핑을 통한 밴드-갭 에너지를 낮춤[7-9], 전자 받개 또는 홀 받개를 통한 전자와 홀의 재결합 지연 [1, 10, 11], 비표면적 향상을 통한 반응효율 개선[7] 등의 방법이 진행되었다. 그러나 실질적인 가시광 활성 광촉매 제조를 위해서는 밴드-갭 에너지 낮추는 방법과 전자와 홀의 재결합을 저하시키는 복합화 공정 정도가 전부이다. 비

*Corresponding Author : In-Cheol Kang, TEL: +82-32-260-0831, FAX: +82-32-260-0834, E-mail: kic22@itp.or.kr

표면적을 향상시키거나 복합분말의 균질혼합을 통한 방법은 효율을 향상시키는 방안에 불과하다.

본 연구에서는 가시광 영역에서 광촉매 활성도가 낮은 아나타제 TiO_2 와 밴드-갭 에너지가 작아 광촉매 활성도가 낮은 WO_3 의 혼합을 통하여 가시광에 대하여 활성을 갖는 광촉매를 제조하고자 한다. WO_3 는 밴드-갭 에너지가 작아 쉽게 전자와 홀이 형성되지만 밴드-갭이 작아 쉽게 재결합하게 되어 광촉매 반응이 불가능하기에 TiO_2 - WO_3 복합화에 대한 연구가 많이 진행되었다[12-14]. 그러나 여기에 TiO_2 를 첨가함으로써 전자 받게 역할을 하게 함으로써 WO_3 에서 여기된 전자를 받아 WO_3 의 홀과 효과적으로 분리시키고자 한 것이다. 또한 여기에 Ag를 첨가함으로써 여기된 전자를 받아 전자 분리 효과를 높여 광촉매 효율을 높이고자 한다[15, 16].

한편, 분말 혼합 공정은 분말의 균일 혼합, 상 조성 제어, 비표면적 향상 등과 밀접한 관계가 있다. 본 연구에서는 마그네틱 자석의 회전을 이용한 혼합과 유성볼밀 공정을 이용한 혼합 공정을 비교하여 광촉매 효율 개선에 적합한 공정에 대하여 연구하였다.

주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscope; SU-8010, Hitachi)을 이용하여 분말의 미세조직 및 혼합 균질 정도를 분석하였고, EDS(Horiba Model Ex-250 X-max)를 통하여 원소 분포를 분석하였으며, XRD(X-ray diffraction; X' Pert-Pro MPD/Phillips)를 통한 상 조성 평가, 가시광 광원(400 nm<, 45W)에 의한 메틸오렌지 분해 정도를 UV-vis 분광기를 이용해 흡광도 측정법으로 광촉매 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 TiO_2 분말(SAMCHUN PUE CHEICAL CO., LTD; anatase form, 98.5%)과 WO_3 분말(자체제작)을 유성볼밀(HAJI ENG. CO.) 공정과 일반 혼합(magnetic stirring) 공정으로 혼합하여 분석하는 전반적인 실험 공정을 나타

Fig. 1. Schematic diagram for preparation and evaluation of TiO_2 - WO_3 photocatalyst.

낸다. 본 실험에 사용된 WO_3 분말은 PWE(Pulsed Wire Evaporation; (주)나노기술) 장비를 이용하여 W wire로부터 제조한 나노 분말을 300°C/hr 의 승온 속도로 900°C 에서 대기 분위기 가운데 1시간 동안 열처리 하여 자체 제작한 분말이다. TiO_2 에 Ag를 코팅한 분말은 AgNO_3 (KOJIMA CHEMICALS CO., LTD, 99.9% 이상)를 출발 원료로 하여 환원침전법으로 1 wt%의 Ag를 TiO_2 분말의 표면에 코팅하여 준비하였다. TiO_2 와 WO_3 분말의 혼합 비율은 0 vol%~100 vol%로 20 vol%의 간격으로 준비하였으며, 준비 방법은 유성볼밀법과 회전혼합법으로 하였다. 유성볼밀의 경우 45 mL 용적의 지르코니아(PSZ) 포트에 3 mm 직경의 지르코니아 볼 80 g을 넣고, TiO_2 와 WO_3 의 총 분말 무게를 4 g으로 하여 혼합 하였다. 균질한 분산을 위하여 20 mL의 에탄올을 넣고, 400 rpm의 회전속도로 15분간 볼밀 작업을 하였다. 회전 혼합법의 경우에는 200 mL의 비이커에 혼합 분말과 에탄올을 넣고 막대 자석을 회전하면서 혼합하였다. 혼합한 분말을 70°C 의 건조기에 넣고 건조 후 미세화 작업을 하였다. 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscope(FE-SEM); Hitachi Co., SU-8010)을 이용해 준비된 분말의 미세 조직 및 분말 크기를 분석하였고, XRD(X-ray diffraction)를 활용하여 혼합 분말의 상분포를 분석하였다. 또한 Ag의 첨가에 따른 광촉매 특성 평가를 위해 TiO_2 -Ag 분말과 WO_3 의 혼합 분말을 같은 방법으로 준비하여 광촉매 특성을 비교하였다. 가시광에서의 광촉매 효율을 평가하기 위해 20 mm × 20 mm의 판에 준비된 광촉매 분말을 고정 시킨 후, 2 ppm 메틸오렌지 25 mL가 담기 용기에 넣었다. 그 후 30분을 유지한 다음 초기 메틸오렌지 시료를 채취하였다. 이로부터 가시광선 광원(400 nm<, 45w)에 노출시키면서 1시간 간격으로 1 mL의 메틸오렌지 용액을 채취한 후, UV-vis 분광기를 이용해 흡광도 측정법으로 광촉매 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 TiO_2 와 WO_3 를 다양한 부피 비로 혼합한 분말에 대해 XRD를 이용해 상 조성을 분석한 결과이다. a)는 W 분말을 산화 열처리하여 만든 WO_3 원료이고, f)는 TiO_2 원료에 대한 결과이다. 이들의 혼합 비율은 20 vol%의 간격으로 준비하였다. 이들 분말은 에탄올 중에서 마그네틱을 회전하면서 혼합한 결과로서 공정 중 제 2상의 형성이나 상의 변화가 일어나지 않고 혼합만 진행되었음을 알 수 있다. 그림 2에 결과로 나타나 있지는 않지만 유성볼밀 공정을 이용해(400 rpm-15분) 혼합한 경우에도 제 2상의 형성이나 상변화와 같은 현상이 일어나지 않고 단지

Fig. 2. Phase constitution results of TiO₂-WO₃ composite with mixing ratio.

혼합만 진행되었다. 일반적으로 유성볼밀 공정은 기계적 에너지에 의한 혼합, 분쇄, 반응이 진행되기 때문에 임계 에너지 이상에서는 아나타제 TiO₂가 루타일 TiO₂로 상변화 하는 것이 일반적이다[7, 8]. 그러나 본 혼합 공정에서는 유성볼밀에 의한 에너지가 작고, 작업 시간이 짧아 상변화에 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 한편, 액 중에서 유성볼밀 작업 시 분말에 전달되는 기계적 에너지는 건조 상태에서 유성볼밀 작업이 진행되는 경우보다 더 낮아 상변화 속도가 느리다[8].

그림 3은 TiO₂-WO₃ 혼합 분말의 시간에 따른 광촉매 분해 효율을 나타낸 결과이다. 원료 TiO₂와 WO₃는 대체적으로 낮은 효과를 나타내었으나, 이들의 혼합 시료에 있어서는 현저히 향상된 효과를 나타내고 있다. TiO₂와 WO₃가 4 vol%:6 vol%의 비율로 혼합된 경우 가장 우수한 광촉매 특성을 나타냈고, TiO₂와 WO₃가 6 vol%:4 vol%,

Fig. 3. Photo-activity of TiO₂-WO₃ composites with change of irradiation time.

2 vol%:8 vol%, 8 vol%:2 vol%인 경우의 순으로 가시광 광촉매 효율을 나타냈었다. 원료 TiO₂가 낮은 광촉매 효율을 나타낸 것은 아나타제 TiO₂의 밴드-갭 에너지(band-gap energy)가 넓어(3.2 eV) 가시광에 대하여 활성도가 낮기 때문이다[7, 8]. 한편, WO₃의 경우는 밴드-갭 에너지가 좁은 경우 가시광에 대하여 활성도가 높기는 하나 가시광에 의해 여기된 전자와 홀이 빠른 속도로 재결합함으로써 광촉매 활성을 발휘하지 못하기 때문이다[10, 11].

반면에 TiO₂와 WO₃가 혼합한 경우에는 WO₃에서 여기된(excited) 전자의 일부는 TiO₂로 이동하게 되고, 여기된 홀의 일부는 WO₃로 이동하게 됨으로써 여기된 전자와 홀이 효과적으로 분리되어 이들의 재결합의 확률을 낮추게 된다. 이는 결과적으로 광촉매의 효과와 연관이 있는 여기된 전자와 홀의 잔류량을 높이게 됨으로써 광촉매 효율을 향상시키게 된다[1, 10, 11]. 위 시료 중 TiO₂와 WO₃가

Fig. 4. EDS results of Ag coated on TiO₂ powder by reduction-deposition method.

4 vol%:6 vol%의 비율로 혼합된 경우가 가장 효과적인 여기된 전자와 홀의 분리가 가능한 복합화 비율로 판단된다.

그림 4는 TiO_2 에 Ag를 균일하게 분산시켜 금속입자의 첨가에 따른 광촉매 효율의 변화를 평가하고자 환원-침전법을 통하여 TiO_2 -Ag 분말을 준비하였고, EDS 분석을 통하여 이의 분말 내 원소들의 분포를 검토하였다. TiO_2 -Ag 분말에는 C, O, Ti, Ag 원소들이 분포검출 되었으며, C는 대기 중 CO_2 가스의 흡착으로 말미암은 결과로 판단된다. 그 외 Ti와 O는 TiO_2 분말로부터 말미암은 원소들이다.

Fig. 5. Effect of the powder mixing route and addition of Ag on photocatalytic activity results.

Ag는 약 1.06 wt% 정도로 c)의 이미지에서 보는 바와 같이 전반적으로 균질하게 분포되어 있다. 이는 화학적 방법에 의한 분산법으로서 물리적 방법으로 혼합한 경우에 비해 균일한 분포를 보인다. d)의 O 분포 이미지에서 좌측 부분은 경사면이어서 O의 검출이 잘 안되었다.

그림 5는 분말의 혼합 방법 및 Ag 첨가에 따른 광촉매 효율의 변화에 대한 평가 결과이다. 시료 a), b), c)는 TiO_2 와 WO_3 가 4 vol%:6 vol%의 비율로 혼합되었다. a)는 TiO_2 와 WO_3 의 혼합이 마그네틱 회전에 의해 혼합되었고, b)와 c)는 유성볼밀법으로 혼합된 분말이다. 또한 b)는 Ag가 없는 TiO_2 와 WO_3 가 혼합된 반면 c)는 Ag가 첨가된 TiO_2 - WO_3 혼합 분말이다.

시료 a)와 b)의 광촉매 효율을 비교한 결과 마그네틱 회

Fig. 6. Schematic diagram for effective separation of excited electrons and holes; a) rolling of Ag as an electron acceptor, b) rolling of metal oxide as an electron acceptor.

Fig. 7. SEM results of starting powder; a)anatase- TiO_2 , b) WO_3 , c) TiO_2 - WO_3 powder mixed by magnetic stirring, d) TiO_2 - WO_3 powder mixed by planetary ball-mill.

전에 의해 혼합한 시료에 비해 유성볼밀 공정에 의해 혼합된 분말이 더 우수한 광촉매 효율을 나타냈다. 이는 유성볼밀 공정 중 회전에 의한 기계적 에너지로 말미암아 TiO₂와 WO₃가 균일하게 혼합되었기 때문으로 판단된다. 한편 b)와 c)를 비교한 결과 동일한 유성볼밀 혼합한 경우 Ag가 첨가된 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 더 우수한 광촉매 효율을 나타내고 있다. 이는 Ag의 첨가에 의한 여기 전자를 받음으로 인해 여기된 전자와 홀의 효과적인 분리가 가능했기 때문으로 판단된다[15, 16].

그림 6은 TiO₂와 WO₃의 혼합과, Ag 첨가에 따른 광촉매 특성 향상에 대한 개념도를 나타낸다. a)의 경우는 첨가된 금속 입자가 여기된 전자를 받음으로써 여기된 홀과의 재결합을 저지시켰기 때문이다. 또한 b)의 경우는 여기된 전자가 혼합된 또 다른 광촉매 분말로 이동되면서 여기된 홀과의 재결합을 저지시킴으로써 광촉매 반응에 참여할 수 있는 여기된 전자와 홀의 수를 많이 잔류하도록 하였기 때문이다[15, 16]. 이들 메카니즘은 가시광에서 촉매 활성도가 낮은 둘 또는 셋의 촉매들의 혼합으로 인하여 효과적인 광촉매 특성을 발휘하도록 하였다.

그림 7은 a)아나타제-TiO₂, b)WO₃, c)마그네틱 회전에 의해 혼합된 분말, d)유성볼밀에 의해 혼합된 분말의 미세조직을 SEM으로 분석한 결과이다. TiO₂ 원료는 약 200 nm의 입자 분포를 보이나, WO₃는 열처리 공정에 의해 제조된 분말로서 1~3 μm의 크기를 가지며 일부 입자들의 응집 현상이 발견되었다. c)의 결과는 TiO₂와 WO₃를 마그네틱 회전에 의한 방법으로 혼합한 분말로서 일부 WO₃의 응집된 덩어리에 TiO₂가 박혀있는 형태로 존재하였다. 반면에 d)의 경우 유성볼밀로 혼합한 경우에는 응집된 WO₃가 분산되면서 TiO₂와 균일하게 혼합되어 있음을 볼 수 있다. 이런 c)와 d)를 비교한 결과 그림 5의 a)와 b)의 광촉매 효율에서 b)의 광촉매 효율이 우수한 이유에 대하여 설명이 가능하다[7].

4. 결 론

1. TiO₂와 WO₃는 가시광에 대하여 낮은 광촉매 특성을 나타내었으나 이들 둘을 혼합하였을 경우에는 가시광에서 광촉매 효과가 향상되었다. 이는 WO₃의 여기된 전자와 홀이 재결합하여 소멸되는 것이 아니라 여기된 전자가 첨가된 TiO₂로 이동하면서 여기 전자와 홀을 효과적으로 분리되었기 때문이다.

2. TiO₂와 WO₃의 혼합에 있어서 마그네틱 회전에 의한

혼합보다는 유성볼밀에 의해 혼합할 경우 응집된 분말이 효과적으로 분산되면서 두 분말이 균일하게 혼합되어 여기된 전자와 홀의 효과적인 분리를 통해 광촉매 효율 향상이 가능하였다.

3. Ag를 첨가한 경우는 그렇지 않은 경우에 비해 광촉매 효율이 향상되었는데 이는 Ag가 여기된 전자를 받아들임으로써 여기된 전자와 홀의 재결합을 효과적으로 저지시켰기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 인천대학교 자체 연구과제 연구비 지원을 받아 수행 되었습니다.

참고문헌

- [1] J. A. Turner: Science, **305** (2004) 972.
- [2] C. Khare, K. Sliozberg, R. Meyer, A. Savan, W. Schuhmann and A. Ludwig: www.elsevier.com/locate/he(international).
- [3] A. B. Murphy, P. R. F. Barnes, L. K. Randeniya, I. C. Plumb, I. E. Grey and M. D. Horne: Int. J. Hydrogen Energy, **31** (2006) 1999.
- [4] R. V. D. Krol, Y. Q. Liang and J. Schoonman: J. Mater. Chem., **18** (2008) 2311.
- [5] J. F. Wager: Thin Solid Films, **516** (2008) 1755.
- [6] J. Sa, M. Fernandez-Garcia and J. A. Anderson: Catal. Commun., **9** (2008) 1991.
- [7] I. C. Kang, Q. Zhang, J. Kano, S. Yin, T. Sato and F. Saito: J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **189** (2007) 232.
- [8] I. C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato and F. Saito: Appl. Catal. B: Environmental, **80** (2008) 81.
- [9] M. Anpo and M. Takeuchi: J. Catal., **216** (2003) 505.
- [10] I. C. Kang, Q. Zhang, S. Yin, T. Sato and F. Saito: Environ. Sci. Technol., **42** (2008) 3622.
- [11] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida and M. Matsumura: Appl. Catal. A: General, **244** (2003) 383.
- [12] V. Puddu, R. Mokaya and G. L. Puma: Chem. Commun., **45** (2007) 4749.
- [13] W. Smith, A. Wolcott, R.C. Fitzmorris, J. Z. Zhang and Y. P. Zhao: J. Mater. Chem., **21** (2011) 10792.
- [14] X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang and W. K. Ge: J. Photochem. Photobiol. A, **141** (2001) 209.
- [15] C. H. Li, Y. H. Hsieh, W. T. Chiu, C. C. Liu and C. L. Kao: Separation and Purification Technol., **58** (2007) 148.
- [16] I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M. C. Bernard, D. Labou, S. G. Neophytides and P. Falaras: Appl. Catal. B: Environ., **42** (2003) 187.