열플라즈마를 이용한 금속이온 도핑 나노사이즈 TiO_2 분말의 합성

박용태, 이지은, 박동화*
인하대학교 화학공학과
(dwpark@inha.ac.kr*)

Synthesis of Nano-sized Metal ion-doped TiO_2 using Thermal Plasma

Yong-Tae Park, Ji-Eun Lee, Dong-Wha Park*
Dept. of Chemical Engineering, Inha University
(dwpark@inha.ac.kr*)

서론

21세기 각광받고 있는 기술 중 하나인 광촉매는 유독약품이나 화석연료를 사용하지 않고 태양과 같은 광에너지 만을 사용함으로써 난분해성 화학물질을 안전하고 용이하게 분해하고 살균도 할 수 있어 환경친화적인 정화재료로서 각광을 받고 있다. 광촉매란 반도체 세라믹의 일종으로 자외선이 조사되면 표면에서 전자가 발생하고 전자가 발생한 자리에 정공이 생기는데 이 정공이 공기 중의 수분을 산화시켜 일반산화제로 쓰이는 과산화수소나 염소, 오존보다 강한 산화력을 가지는 수산화라디칼을 생성하는 물질이다[1]. 반도체 성질의 나노크기의 금속 산화물 광촉매 반응은 반응성이 우수하고 활용범위가 광범위하며 시스템 구성이 간편하다는 장점이 있다. 광촉매를 활용하여 폐수, 지하수, 표면수, 음용수의 처리 및 정화를 위한 연구가 진행되었으며 탈취, 대기 오염물질제거, VOC 처리 등의 기상 처리 연구가 활발하게 진행되고 있다[2].

현재 개발되어 있는 대부분의 금속산화물 계통으로서는 TiO_2, WO_2, $SrTiO_2$, Fe_2O_3, SnO_2, ZnO 등이 있다. 이 중 TiO_2 광촉매는 독성이 없고, 화학적·광화학적으로 안정하며, 자체적으로 산화·환원하는 성질을 가지고 있어 가스센서, 광택제, 세라믹, 안료, 유전물질, 자외선 차단재, 첨가제, 촉매, 화장품 등으로 폭넓게 사용되고 있으며 환경 기술 전반에 활용이 가능하다. TiO_2 광촉매는 anatase, rutile 그리고 brookite 의 세 가지 구조를 가지고 있으며 이 중 anatase 구조가 다른 두 구조에 비해 광촉매 반응의 광효율이 높다는 것이 알려져 있다[2-4].

본 연구는 열플라즈마를 이용하여 나노크기의 금속이온이 도핑된 TiO_2를 합성하고 분말의 크기, TiO_2 분말에 도핑된 금속이온의 함량에 따른 상조성과 UV-visible light의 흡수 정도를 측정하여 광촉매적 활성을 알아보고자 한다.

실험

다양한 금속이온이 도핑된 TiO_2를 합성하는 장치를 Fig.1로 나타내었다. 장치는 원료물질 주입부, 반응관, 플라즈마 발생부, 챔버, 배기부로 구성된다. 플라즈마 토치는 텅스텐 음극봉과 동 양극으로 구성되어 있고 플라즈마 발생 가스로는 10~15 l/min의 알곤 가스를 사용하였다. 반응관과 챔버는 이중관으로 수냉되고 있고, 합성된 분말는 반응관에서 포집하였다. 챔버내의 압력은 가압되는 것을 방지하기 위해 750 torr로 유지하였다.

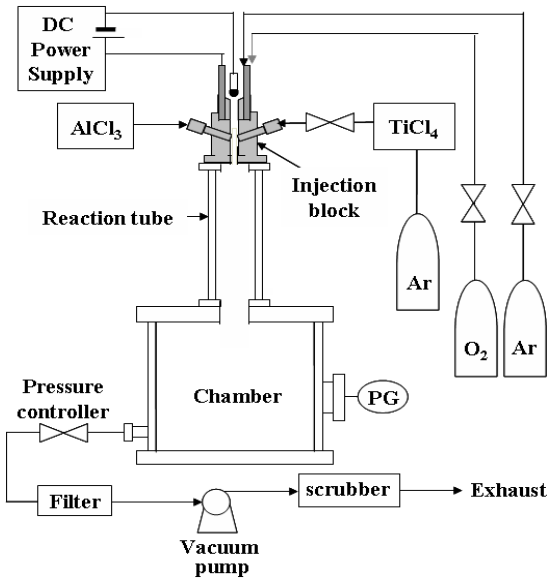


Fig.1 Schemetic diagram of thermal plasma reactor

Table.1 Experimental conditions

plasma power	120~300 A, 4.8~8.7 kW
pressure(torr)	750 torr
plasma gas(Ar)	10~15 l/min
reaction gas(O_2)	1~4 l/min
reaction time	10 min
raw materials	$TiCl_4$ (Ar bubbling) Iron(Ⅲ) acetylacetonate $ZnCl_2$ $AlCl_3$

TiO_2의 원료 물질로는 액상 $TiCl_4$를(99.9%, Aldrich Co.)사용하였으며, 운반 기체로는 알곤 가스를 사용하여 버블링한 후 0.2 ml/min의 유량으로 원료물질 주입부 상부로 주입하였다. 금속이온의 원료물질인 Iron(Ⅲ) acetylacetonate(99.9%, Aldrich Co.), Zinc chloride (98+%, Aldrich Co.), Aluminum chloride(98+%, Aldrich Co.)을 metering pump를 이용하여 원료물질 주입부의 상부로 주입하였다. 또한 반응 가스인 산소는 플라즈마 발생부의 상부로 1~4 l/min의 유량으로 주입하였다. 산소는 탄소를 산화시켜 이산화탄소 형태로 처리하고 Ti를 산화시켜 TiO_2를 합성하기 위해 사용되었다. 그리고 배출가스 중 염산 또는 염소가스는 스크러버를 사용하여 처리하였다. Table.1에서 분말의 합성 실험 조건을 나타내었다. 제조된 분말의 상조성과 입자 크기 분포를 분석하기 위하여 X-ray Diffractometer (XRD(PW 1710, Philips co.)), Transmission Electron Microscope (TEM(Philips CM200))를 이용하였다. 또한 분말의 정성·정량분석을 위하여 TEM-EDS DX-4 (EDAX)와 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy(ICP-MS(ELAN 6100))를 사용하였고 금속이온의 함량에 따른 powder의 광활성 측정은 UV-Vis. spectroscopy(Varian CARY 3E duoble beam spectrometer)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

Fig.2는 TEM 분석 결과를 나타내었다.

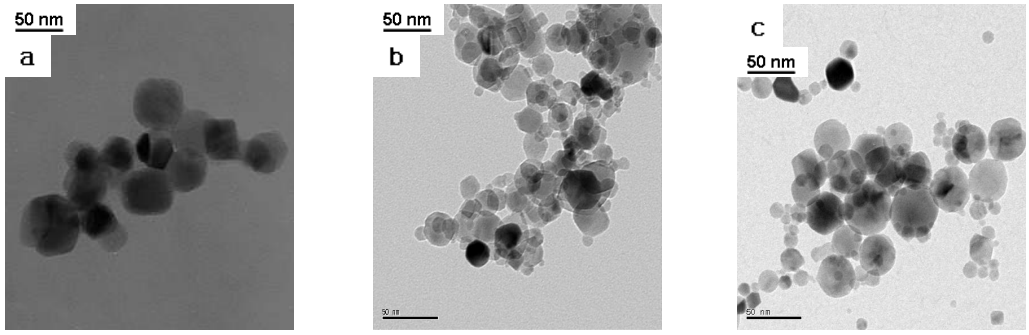
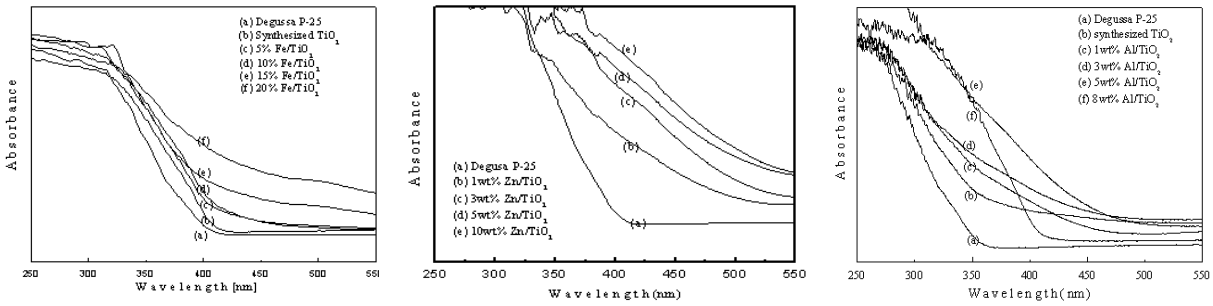


Fig. 2 TEM images of the powders (a) 5% Fe(Ⅲ) doped TiO_2 ; (b) 5% Zn doped TiO_2 ; (c) 5% Al doped TiO_2

금속이온이 도핑된 TiO_2 입자는 구형의 모양으로 입자의 크기는 50 nm 미만의 미세한 분말임을 알 수 있다. 입자의 크기가 작을수록 표면적이 증가하는 등의 효과가 생겨 광촉매적으로 응용될 수 있는 가능성을 보여준다.
Fig.3는 UV-Vis. spectroscopy 측정 결과를 나타내고 있다.



(a) (b) (c)

Fig.3 UV-Vis. spectra of (a) Fe(Ⅲ) doped TiO_2 ; (b) Zn doped TiO_2 ; (c) Al doped TiO_2 synthesized in different ratios

금속이온이 도핑된 TiO_2분말이 상용되고 있는 Degussa P-25보다 흡수량이 더 많고 가시광선 영역에서도 흡수를 할 수 있음을 알 수 있다. 금속이온이 도핑된 분말은 일정량까지는 도핑된 금속이온의 양이 증가할수록 흡수량이 증가하여 최고점에 다다른다. 최고점을 지나면 오히려 감소하는 경향이 있다.

결론

열플라즈마를 이용하여 나노 사이즈의 금속이온이 도핑된 TiO_2분말을 합성하였다. 금속이온을 도핑한 경우가 순수한 TiO_2에 비해 가시광선 영역에서 흡수가 일어나고 UV-Vis. light의 흡수량도 증가하는 결과가 나타났다. 따라서 광촉매로써 가시광선 영역에서 응용이 가능하다는 가능성을 보여준다.

참고문헌

1. 정상철, 김상채, 서성규, “화학기상증착법으로 제조한 TiO_2 막의 광촉매 활성”, *HWAHAK KONGHAK*, 39, 4, 385-389(2001)
2. 이태규, 김종순, 최원용, “나노 광촉매의 제조와 전망”, *공업화학 전망*, 제4권 제6호, 28-43(2001)
3. Ron Dagani, "Putting The 'Nano' into Composites", *C&EN.*, 25-37(1999)
4. 신동우, 김법진, 김용태, “나노입자 이산화티탄(TiO_2) 광촉매의 개발 및 상용화”, *공업화학 전망*, 제4권 제6호, 18-27(2001)