

열플라즈마를 이용한 질소 도핑 TiO₂ 나노 분말의 합성

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

Synthesis of Nitrogen Doped TiO₂ Nano Powder Using Thermal Plasma

Yong-Tae Park, 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. 광촉매는 반도체성의 물질로 밴드갭 에너지 이상의 광을 조사하면, 음전하를 가지는 전가와 양전하를 갖는 정공을 생성하고 이들의 강한 환원작용과 산화작용에 의해 이온종이나 분자종을 분해시키는 다양한 반응을 일으킨다[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, VOC처리 등의 기상 처리 연구가 활발하게 진행되고 있다[2].

현재 개발되어 있는 대부분의 금속산화물 계통으로서는 TiO₂, WO₂, SrTiO₂, Fe₂O₃, SnO₂, ZnO 등이 있다. 이 중 TiO₂ 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. TiO₂ 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 질소가 도핑된 TiO₂를 합성하고 분말의 크기, TiO₂ 분말에 도핑된 질소의 함량에 따른 상조성과 UV-visible light의 흡수 정도를 측정하여 광촉매적 활성을 알아보고자 한다.

실험

질소가 도핑된 TiO₂를 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 14~15 l/min의 알곤 가스를 사용하였

다. 반응관과 챔버는 이중관으로 수냉되고 있고, 합성된 분말은 반응관에서 포집하였다. 챔버내의 압력은 가압되는 것을 방지하기 위해 750 torr로 유지하였다.

Table.1 Experimental conditions

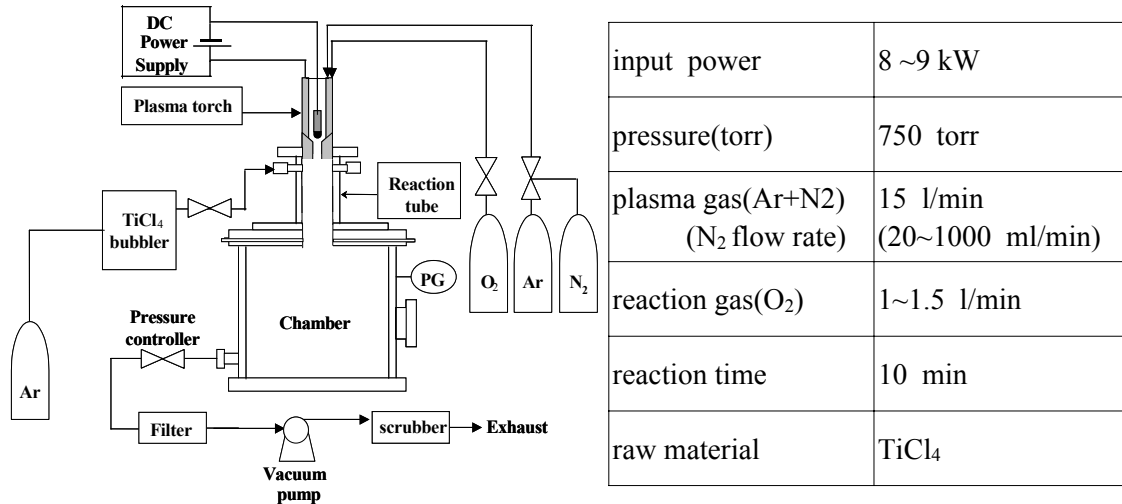


Fig.1 Schematic diagram of thermal plasma reactor

TiO₂의 원료 물질로는 액상 TiCl₄를(99.9%, Aldrich Co.)사용하였으며, 운반 기체로는 알곤 가스를 사용하여 버블링한 후 0.2 ~ 0.5 ml/min의 유량으로 원료물질 주입부 상부로 주입하였다. 반응 가스인 산소는 플라즈마 발생부의 상부로 1~1.5 l/min의 유량으로 주입하였다. 도핑물질인 질소는 플라즈마 발생 가스인 알곤과 함께 토치 상부로 주입하였다. 그리고 배출가스 중 염소가스는 스크리버를 사용하여 처리하였다. Table.1에서 분말의 합성 실험 조건을 나타내었다. 제조된 분말의 상조성과 입자 크기 분포를 분석하기 위하여 X-ray Diffractometer (PW 1710, Philips co.)와 Scanning Electron Microscope(S-4300,Hitach)를 이용하였다. 질소의 함량에 따른 r의 광활성 측정은 UV-Vis. spectroscopy(Lambda 25,Perkin Elmer co.)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 토론

Fig.2는 SEM 분석 결과를 나타내었다.

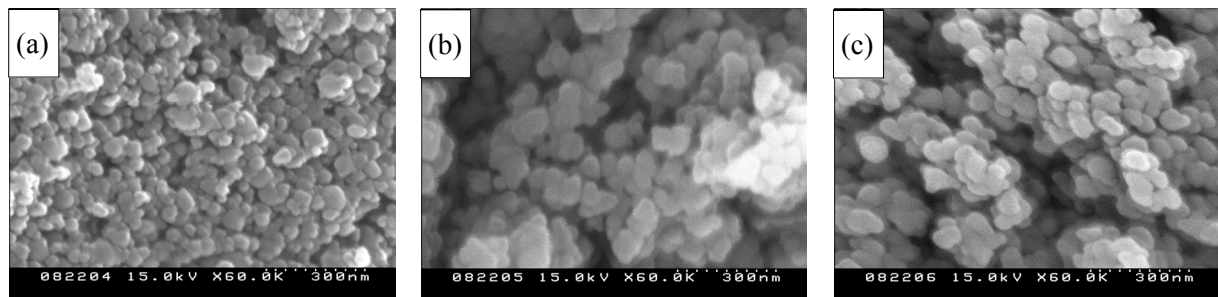


Fig.2 SEM graph of synthesized powder:(a) TiO₂ ;(b) N₂/O₂ = 1/60 ;(c) N₂/O₂ = 1/40

입자의 크기가 30~60 nm 정도이며, 입자의 모양은 구형이다.
Fig.3는 XRD 분석 결과를 나타내었다

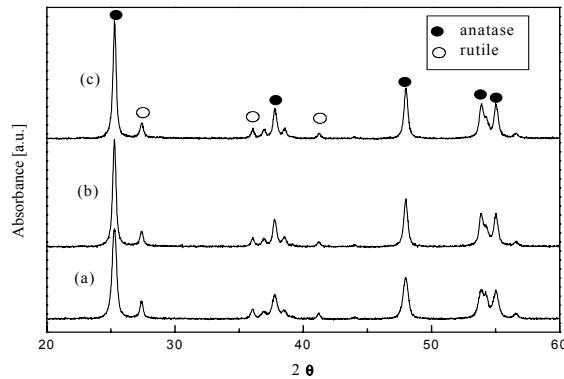
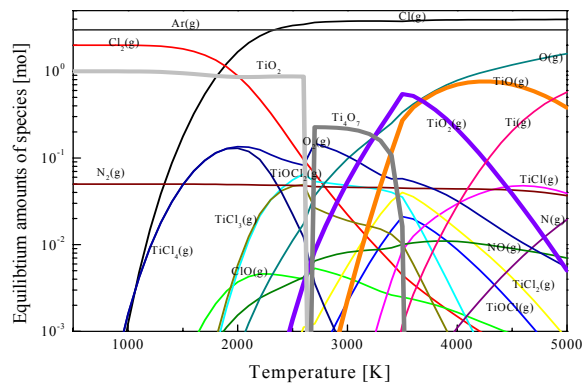


Fig. 3 XRD images of the powders : (a) Degussa P-25 ; (b) $N_2/O_2 = 1/60$; (c) $N_2/O_2 = 1/40$

상용화되고 있는 TiO_2 와 질소를 도핑한 TiO_2 가 큰 차이를 보이지 않았다.
Fig.4는 열역학적인 화학 평형 계산을 프로그램을 통해 계산한 것이다.



**Fig.4 Chemical equilibrium calculation in the reaction of system
 $TiCl_4 : O_2 : N_2 = 1 : 1 : 0.05$**

컴퓨터 프로그램인 Chemsage로 살펴본 열역학적 화학 평형 계산을 통해 고온에서 $TiO_2(g)$ 와 $TiO(g)$ 가 생성된다는 것을 알 수 있다. 고온에서 생성된 $TiO_2(g)$ 와 $TiO(g)$ 가 반응관에서 급격한 온도구배에 의해 나노 크기의 분말이 생성된다. 이때 기체상태에서 분말이 될 때 충분한 환원분위기가 형성될수 없기 때문에 양론적인 결함이 생길수도 있다. 이때 주위에 질소가 존재하게 되면 그 양론적인 결함을 채울수 있기 때문에 질소도핑 TiO_2 가 생성될 수 있다.

Fig.5는 UV/Vis. spectroscope 측정 결과를 나타내고 있다.

상용화되고 있는 degussa P-25와 비교하여 질소가 도핑되면 400 nm이상에서 약간의 red shift가 일어남을 확인할 수 가있었다.

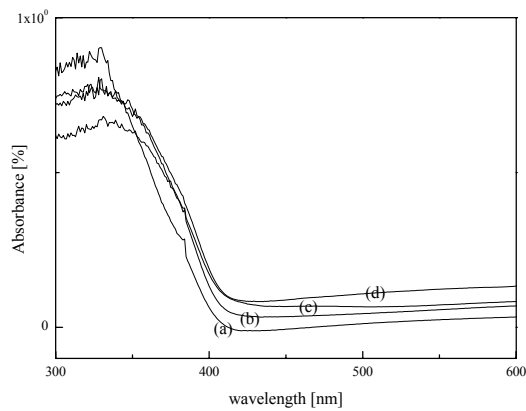


Fig.5 UV-vis. Spectra of synthesized powder
(a) Degussa P-25 (b) TiO₂ (c) N₂/O₂ = 1/60 (d) N₂/O₂ = 1/40

참고문헌

1. 정상철, 김상채, 서성규, “화학기상증착법으로 제조한 TiO₂ 막의 광촉매 활성”, *화학공학*, 39, 4, 385-389(2001)
2. 최원용, “TiO₂ 광촉매 반응 연구”, *공업화학*, 14, 8, 1011-1022(2003)
3. Ron Dagani, "Putting The 'Nano' into Composites", *C&EN*, 25-37(1999)
4. 고경현, “광촉매를 이용한 환경 정화 기술”, *세라미스트*, 4, 2, 69-78(2001)