

Thermal stabilizing effect of Yb³⁺ Er³⁺ codoping into TiO₂ powder prepared by sol-gel method and its upconversion characteristic

Jong Won Eun, Dong Keun Oh, Kwang-Jin Kim*, Tae-Ui Hong*, Seong-Min Jeong*, Bong Geun Choi and Kwang Bo Shim†

Division of advanced materials, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

*Kicet (Korea Institute of ceramic Engineering & Technology) Business Support Division, Seoul 153-801, Korea

(Received July 28, 2010)

(Revised August 12, 2010)

(Accepted August 13, 2010)

Abstract Thermal stabilizing effect of Yb³⁺, Er³⁺ codoping into TiO₂ powder prepared by sol-gel method and its upconversion characteristics were analyzed. The effect of TiO₂:Yb³⁺, Er³⁺ ions on crystallinity and phase transition was studied by X-ray diffraction (XRD). The change of band-gap energy induced from Yb and Er codoping was analyzed by UV-Vis. The band-gap energy of TiO₂ have been slightly narrowed by Yb³⁺, Er³⁺ codoping, which indicated that the Yb³⁺, Er³⁺ ions can enhance the photo-catalytic property of TiO₂. green and red up-conversions of Yb³⁺ and Er³⁺ co-doped Y₂O₃:Yb³⁺, Er³⁺ phosphor were analyzed by PL equipped with 980 nm laser.

Key words TiO₂, Photo-catalyst, Sol-gel method, Up-conversion

Yb³⁺ Er³⁺ ions 동시도핑에 의한 TiO₂ 분말의 열적 안정성 증가효과와 upconversion 특성 연구

은종원, 오동근, 김광진*, 흥태의*, 정성민*, 최봉근, 심광보†

한양대학교 신소재공학부, 서울, 133-791

*한국세라믹기술원 기업협력센터, 서울, 153-801

(2010년 7월 28일 접수)

(2010년 8월 12일 심사완료)

(2010년 8월 13일 게재확정)

요약 Sol-gel method로 합성한 anatase상의 TiO₂와 Yb와 Er를 codoping한 TiO₂:Yb³⁺, Er³⁺ 파우더의 열적안정성과 이에 따른 광촉매 특성의 변화를 비교하였다. XRD 분석을 통하여 TiO₂ 결정성 및 상변화에 Yb³⁺, Er³⁺ ions이 미치는 영향을 온도에서 비교하였으며 anatase TiO₂와 rutile TiO₂의 광학적 성질을 UV-Vis를 통하여 비교하였다. UV-Vis 분석결과 anatase TiO₂:Yb³⁺, Er³⁺ ions도핑에 의하여 TiO₂의 밴드갭이 미세하게 감소함을 확인하였고 이를 통해 광촉매 작용을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. Yb³⁺ 이온과 Er³⁺ 이온이 도핑된 TiO₂:Yb³⁺, Er³⁺ 파우더를 980 nm에서 PL 분석하여 녹색 및 적색 형광을 하는 up-converting 형광특성을 분석하였다.

1. 서론

최근 광촉매를 이용한 광정화작용과 태양광 전지로 쓰이고 있는 TiO₂는 제조 방법이 쉬울 뿐만 아니라 경제적으로 손쉽게 얻을 수 있으므로 차세대 광촉매 물질로 많은 이점을 가지고 있다[1-3]. 그러나 이러한 특성은 주

로 불안정상인 anatase(a-TiO₂)에 국한되어 있으며 a-TiO₂의 band-gap 또한 3.2 eV인 자외선 영역이므로 자연 태양광을 이용할 경우 태양광의 일부분만 쓸 수 있는 점에서 에너지 효율성(태양광의 5%) 해결점들이 요구된다. 그러나 최근 산소 공공과[4, 5] 양이온의[6] 도핑 그리고 음이온의[7-10] 도핑을 이용하여 광촉매 특성발현이 가능한 파장영역의 확대에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 양이온(주로, 전이금속 이온) 도핑에 의한 TiO₂의 광 촉매 영역의 확장일 경우, 금속 이온에 의한 전자 구속력이 TiO₂의 광촉매 작용을 제한시키는 난점

†Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

이 있으나, 음이온의 도핑에 의한 TiO_2 의 광촉매 영역의 확장은 금속과는 달리 음이온(N, C, S, etc.)에 의한 전자 구속력이 없으므로 음이온에 의한(특히 N 도핑에 의한) UV에서부터 가시광선 영역대의 확대 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다[5, 7]. 최근 발표된 논문에 의하면 양이온 도핑에 의한 CBM(conduction band minimum)의 변화가 미미할 경우 양이온과 음이온 동시에 doping된 TiO_2 의 광촉매 능력이 향상됨을 보여주고 있다[11]. 즉 금속이온 도핑에 의하여 CBM이 약간만 내려가게 된다면 TiO_2 의 광 촉매 효율이 증가하게 되고 전자의 localization 문제를 해결할 수 있는 것이다. 또한 전자의 localization 영역이 TiO_2 의 밴드갭(3.2 eV)보다 낮은 금속이온 도핑을 통해 광흡수 영역의 증대를 야기한다면, 앞서 말한 금속 이온에 의한 광촉매 효율문제를 해결할 수 있다. 또한 광촉매 특성을 가지고 있는 준 안정상인 a- TiO_2 는 400~470°C의 좁은 영역에서 결정화가 일어나고 500°C 이상의 온도에서는 rutile상으로 변하기 때문에 광촉매 응용에 있어서 제한적일 수 있다. 그러나 이러한 문제는 TiO_2 격자구조 내에 Yb^{3+} , Er^{3+} 와 같은 금속 이온 도핑을 이용하여 안정상인 rutile상으로의 전이를 제어하여 준 안정상인 a- TiO_2 상의 존재 범위를 확장함으로써 a- TiO_2 의 열적 안정성 향상 및 높은 온도에서의 a- TiO_2 제조가 가능하다[12, 13].

본 연구에서는 TiO_2 파우더에 란탄 급속인 Yb^{3+} 이온과 Er^{3+} 이온을 co-doping 하여 a- TiO_2 의 열적 안정성이 향상됨을 보이고, 음이온 치환을 통하여 가시광 영역의 광 촉매 특성을 향상시킨 N- TiO_2 와 Yb^{3+} 이온과 Er^{3+} co-doping에 의한 광 촉매특성 향상간의 상호작용에 대한 논의를 진행할 예정이다.

2. 실험방법

초기 원료인 TTIP(titanium tetra isopropoxide)를 acetic acid 용액과 에탄올의 부피비 1:1:2로 섞은 후, magnetic stirrer를 이용하여 약 1시간 가량 상온에서 혼합하였다. $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, Citric acid를 미량의 DI water에 섞은 용액을 TTIP 혼합 용액에 주입한 후 약 12시간 가량 gel 상태가 될 때까지 혼합하였다. 이후 gel 상태로 된 $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 혼합액을 진공 오븐에 70°C로 12시간 건조한 후 얻은 분말을 10~15분 가량 사발에서 milling한 후 400~700°C까지 5°C/min 속도로 승온한 후 1시간 동안 하소하였다. 하소한 $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 분말의 결정성과 미세구조를 X선 회절분석기 및 주사전자 현미경을 이용하여 분석하였다. TiO_2 의 광촉매 흡광도를 분석하기 위하여 자외선-가시광선 분광광도계(UV-visible

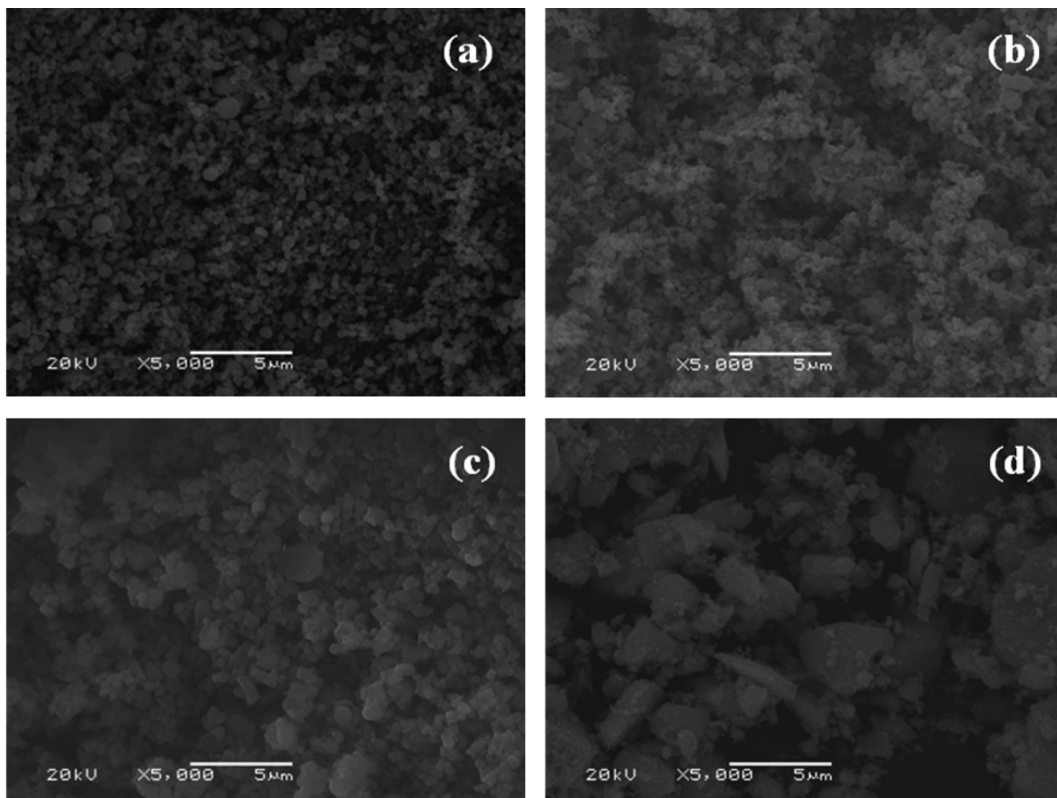


Fig. 1. SEM image of $\text{TiO}_2:\text{Yb}(8\%)\text{Er}(2\%)$ powder synthesized by sol-gel method calcined at (a) 500°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C for 1 hour.

spectrometer)를 이용하여 300~1100 nm의 파장 영역에서 분석하였으며, TiO₂: Yb³⁺, Er³⁺의 up-converting luminescence 특성을 980 nm diode laser를 장착한 photoluminescence spectroscopy(PL)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 sol-gel법으로 제조한 분체를 400~700°C까지 하소한 이후 SEM으로 관찰한 이미지이다. 500°C 온도까지는 균일한 구형의 형태를 이루고, 약 수백 nm에서 수 μm 크기의 분말임을 확인 할 수 있다. 그러나 600°C 이상의 온도에서는 파우더의 입자 크기가 급격히 변함과 동시에 입자모양 또한 결정화된 모양을 띄고 있다. 이는 600°C 이상의 온도에서 TiO₂ 파우더의 상 변위와 같은 TiO₂상의 특정 입체점임을 나타내고 있는 것이다.

Fig. 2는 sol-gel법으로 합성한 순수한 TiO₂와 TiO₂:

Yb(8%), Er(2%) 분말을 XRD 분석한 그래프이다. (a)에서 볼 수 있듯이 Pure TiO₂의 경우 500°C부터 anatase 상에서 rutile 상으로의 상전이를 시작하여 700°C로 하소하였을 경우엔 rutile phase로 상전이가 완료 됨을 알 수 있다. 그러나 란탄족 Yb³⁺, Er³⁺ 이온들을 도핑하였을 경우는 anatase상이 약 700°C까지 안정하고, 약 800°C에서 rutile 상으로의 전이되었음을 알 수 있다. 이는 doping한 금속 이온이 Ti 자리에 치환됨으로써, 이 온도 영역에서 안전상 결정상인 rutile상으로의 상전이를 방해 하기 때문인 것으로 생각된다[12]. 그 결과 준 안전상인 anatase 상이 안정적으로 존재 할 수 있는 영역이 확장 됨에 따라 고온에서의 광 촉매제의 응용을 기대 할 수 있다.

TiO₂의 band-gap 에너지는 anatase상과 rutile상의 결정구조의 차이에 의해 발생하며, anatase상의 TiO₂ band-gap energy는 3.2 eV(400 nm)이며 rutile상의 TiO₂ band-gap energy는 3.0 eV(450 nm)이다. Fig. 3은 pure TiO₂

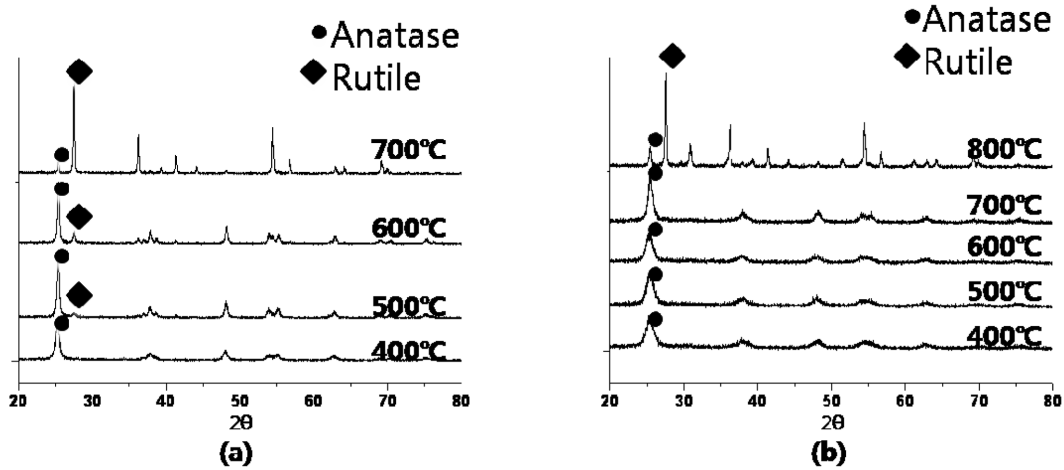


Fig. 2. XRD data of (a) pure TiO₂ and (b) TiO₂: Yb(8%)Er(2%).

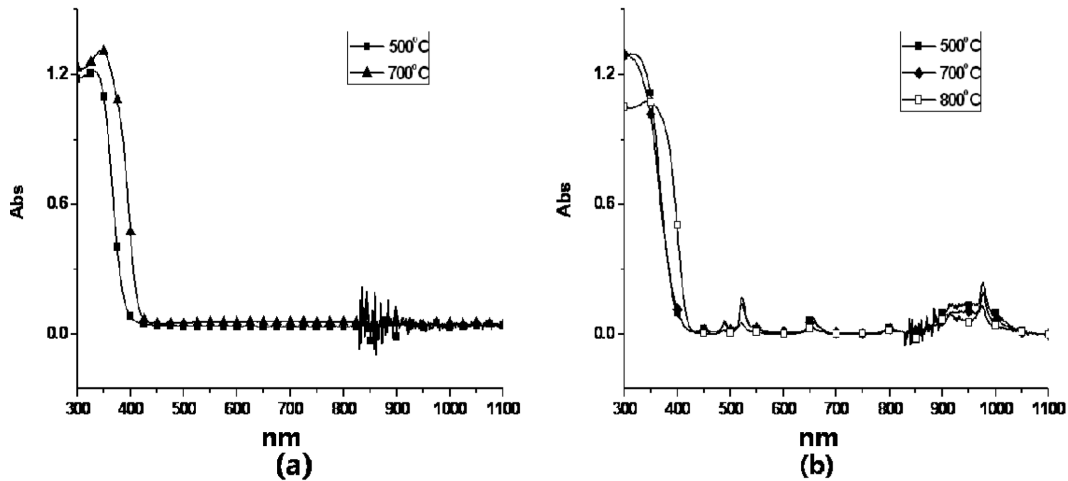


Fig. 3. UV-Vis data of (a) pure TiO₂ and (b) TiO₂: Yb(8%)Er(2%).

와 $\text{TiO}_2:\text{Yb}(8\%)\text{Er}(2\%)$ 의 자외선-가시광선 영역에서의 광흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. Pure TiO_2 는 700°C 에서의 밴드갭이 $3.0\text{ eV}(420\text{ nm})$ 로 낮아짐을 보여주고, $\text{TiO}_2:\text{Yb}(8\%),\text{Er}(2\%)$ 의 경우 700°C 에서는 아직 $3.2\text{ eV}(400\text{ nm})$ 를 가지고 있으나 800°C 에서 $3.0\text{ eV}(420\text{ nm})$ 로 낮아짐을 볼 수 있다. 이러한 UV-Vis data를 통하여 pure TiO_2 에서는 700°C 에서 rutile dominant TiO_2 로 상전이 하였으나 $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 이온들이 도핑 되었을 경우 anatase상이 700°C 까지는 안정하다가 800°C 에서 rutile상으로 상전이 하였음을 나타내고, 이는 XRD 결과와 일치하는 결과이다. 이를 통하여 co-doping에 의해서 anatase상의 열적안정성이 향상되었음을 보여주고 있다. 또한 $\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 이온들이 도핑되었을 경우 anatase TiO_2 의 밴드갭이 미세하게 작아지는 반면, rutile 상의 밴드갭은 거의 변화가 없음을 나타내고 있다. 이는 최근 활발히 연구 되고 있는 양이온(transition metals, rare earth metal, etc.)과 음이온과(N, C, S, etc.)의 co-doped TiO_2 의 광흡수의 효율개선을 예상할 수 있다. 이러한 이유는 우선 양이온이 도핑된 TiO_2 의 경우 도핑된 양이온이 TiO_2 의 conduction band를 낮춰 줌으로써 광 흡수 효율을 높이는 것으로 알려져 있다. 그러나 conduction band가 낮아질 경우 물의 분해 및 수소이온의 산화 반응 에너지 조건보다 낮아질 경우 TiO_2 의 광분해 특성을 저해하는 요인으로 많은 어려움을 지니고 있다. 그러나 위 데이터에서 보듯이 양이온의 도핑에 의한 conduction band의 이동이 미세하게($0.3\sim 0.4\text{ eV}$ 이내) 낮아질 경우 TiO_2 의 광분해 특성의 저하가 없음을 알 수 있다. 즉,

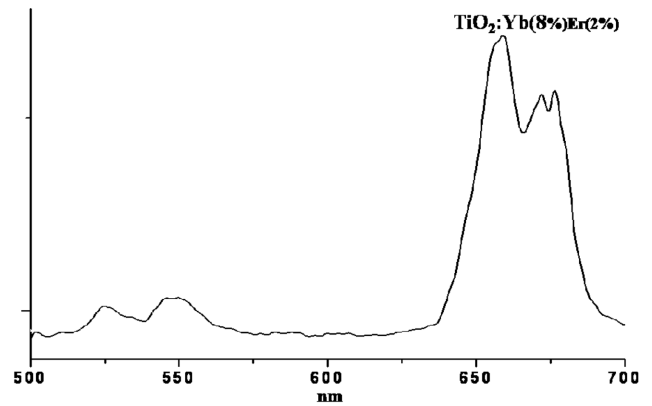


Fig. 4. PL data of $\text{TiO}_2:\text{Yb}(2\%)\text{Er}(2\%)$ $\text{TiO}_2:\text{Yb}(8\%)\text{Er}(2\%)$ at 980 nm .

$\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ doped TiO_2 는 여러 금속 이온들이 지니고 있는 광 촉매 특성 저해문제를 해결 할 수 있을 뿐만 아니라 N- TiO_2 와 같이 음이온과의 co-doped N- $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 광 촉매제로써 쓰일 수 있음을 나타내고 있다[11].

또한 pure TiO_2 와 $\text{TiO}_2:\text{Yb}(8\%)\text{Er}(2\%)$ 의 흡광특성의 차이점으로 550 nm 와 $900\sim 1000\text{ nm}$ 영역대의 흡광도 peaks 들을 확인할 수 있는데 이는 TiO_2 의 에너지 밴드에 의해서 발생 하는 것이 아닌 $\text{Er}^{3+}(550\text{ nm}, 660\text{ nm}, 980\text{ nm})$ ions과 $\text{Yb}^{3+}(900\sim 1000\text{ nm})$ ions에 의해서 발생하는 것으로[12] 다음과 같이 photoluminescence (PL) 데이터를 통하여 설명할 수 있다.

Fig. 4는 980 nm 의 laser diode를 excitation source로 이용하여 anatase $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 분말의 up-converting

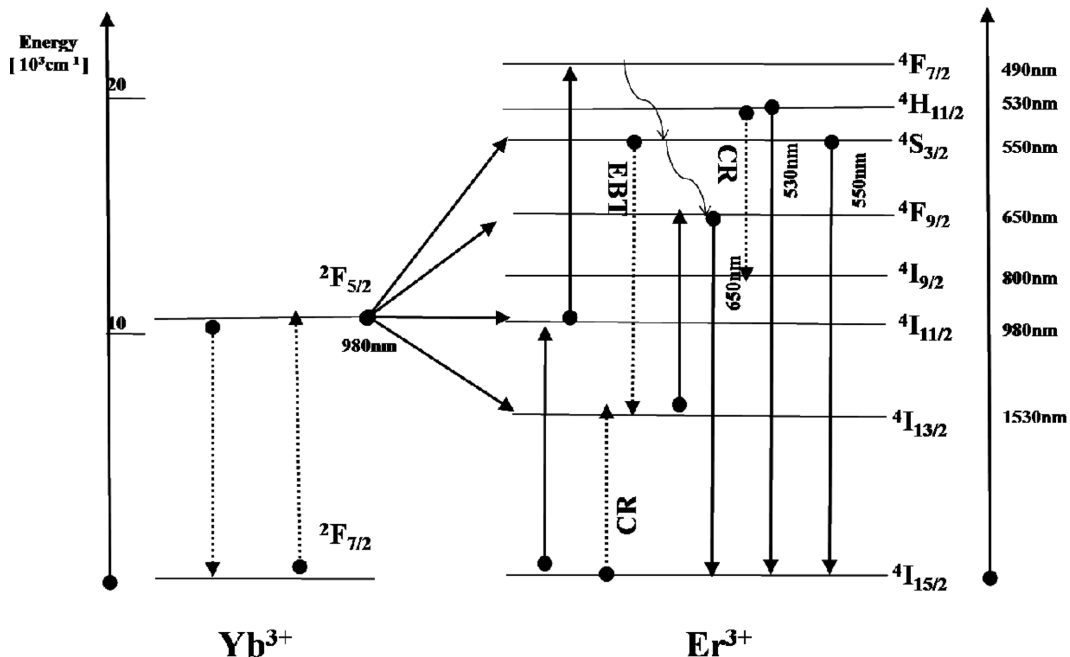


Fig. 5. Energy diagram of Yb^{3+} ions and Er^{3+} ions.

형광 특성을 나타내고 있다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 TiO₂: Yb³⁺, Er³⁺ 분말의 경우 520~570 nm 및 650~700 nm 영역에서 형광을 하고 있음을 보여주고 있다. Yb³⁺ Er³⁺ ions doped UC 형광체의 가장 큰 특징중의 하나는 Yb³⁺ ions 도핑 concentration에 따라 녹색에서부터 적색으로의 다양한 색의 형광특성을 갖는 것이다. 우선 Er 이온만 도핑되어있을 경우에는 Fig. 5에서 알 수 있듯이 excited state absorption(ESA) process를 통하여 ⁴F(7/2)로 여기되었다가 phonon relaxation으로 인하여 ⁴H_{11/2}, ⁴S_{3/2} 레벨로 떨어져서 그린 발광을 하게 되는 것이다. 한편, Yb 이온이 증가하면서 ²F_{5/2}에 첫 포톤의 농도가 커짐에 따라 ⁴I_{13/2}의 여기농도가 커지고 ⁴I_{13/2}에서 ⁴F_{9/2} 레벨로 올라감에 따라 붉은색 발광이 증가한다. 이러한 원리로 Fig. 4에서와 같이 낮은 에너지인 적외선에서 높은 에너지인 녹색 및 적색 발광을 할 수 있는 것이다[12]. Fig. 3에서 순수 anatase에서는 가시광 영역에서 특이한 흡수 peak 들을 나타내지 않는 것으로 판단할 때 Fig. 3(b)의 TiO₂: Yb³⁺, Er³⁺ 분말의 UV-Vis 데이터 및 Fig. 4의 PL에서 나온 peak들이 TiO₂에 도핑된 Yb³⁺, Er³⁺ 이온들에 의하여 980 nm의 광을 흡수하여 up-converting process에 의하여 발생하였음을 알 수 있다. 이는 기존의 금속 이온들에 의한 전자들의 trapping 현상인 localization of electron on metal ions의 현상이 TiO₂의 밴드갭 영역인 400 nm 영역대가 아닌 980 nm인 영역에 존재하기 때문에 광 촉매 특성에 영향을 주지 않음을 시사한다. 즉 TiO₂에 란탄 금속 Yb³⁺, Er³⁺ 이온의 도핑을 통하여 TiO₂의 광 촉매 현상을 증대할 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

광촉매로 널리 쓰이고 있는 100 nm~수 μm의 anatase TiO₂와 열적 안정성이 향상된 anatase TiO₂: Yb³⁺, Er³⁺ 분말을 sol-gel법을 통하여 성공적으로 제조 하였다. UV-VIS 광흡수도 분석을 통하여 Yb³⁺, Er³⁺ 이온들의 도핑에 의하여 TiO₂의 밴드갭이 미세하게 감소함을 확인하였고 이는 질소와 같은 음이온과의 co-doped TiO₂에서의 광 촉매 작용을 향상시키는 것으로 확인되었다. 또한 anatase TiO₂에 Yb³⁺, Er³⁺ 이온들을 도핑한 결과 TiO₂ 밴드갭에서 뿐만 아니라 가시광선 영역과 적외선 영역에서의 흡광도를 볼 수 있었으며, 이는 TiO₂ 밴드갭의 변화에서 초래한 것이 아니라 Yb³⁺, Er³⁺ 이온들의 에너지 준위에서 야기된 것이면 이 영역을 통하여 up-converting TiO₂ 형광체를 제조할 수 있음을 보여주었다. 이는 anion과의 codoped-TiO₂의 cation도핑 소스로써 장파장대 에너지준위를 갖는 Yb³⁺, Er³⁺ ions을 도핑 함으로

써 anatase TiO₂의 열적 안정성을 증대시켰으며, TiO₂의 광촉매 효율증가에 새로운 접근법을 제시할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] A. Fujishima and K. Honsa, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", Nature 238 (1972) 37.
- [2] A.L. Linsebigler, G. Lu and J.T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results", Chem. Rev. 95 (1995) 735.
- [3] X. Qui and C. Burda, "Chemically synthesized nitrogen-doped metal oxide nanoparticles", Chem. Phys. 339 (2007) 1.
- [4] S. Wendt, P.T. Sprunger, E. Lira, G.K.H.M. Madsen, Z. Li, J. Hansen, J. Mathiensen, A. Blekinge-Rasmussen, E. Laegsgaard, B. Hammer and F. Besenbacher, "The role of interstitial sites in the Ti3d defect state in the band gap of titania", Science 320 (2008) 1755.
- [5] M.A. Henderson, J.M. White, K. Uetsuka and H. Onishi, "Photochemical charge transfer and trapping at the interface between an organic adlayer and an oxide semiconductor", J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 14974.
- [6] Clemens Burda, Yongbing Lou, Xiaobo Chen, Anna C. S. Samia, John Stout and James L. Gole, "Enhanced nitrogen doping in TiO₂ Nanoparticles", Nitrogen-Doped Nanostructured Titania Electrode" Nano Letter 3(8) (2003) 1049.
- [7] Tingli Ma, Morito Akiyama, Elichi Abe and Isao Imai, "High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode", Nano Letter 5(12) (2005) 2543.
- [8] Cristiana Di Valentin, Gianfranco Pacchioni and Annabella Selloni, "Reduced and n-type doped TiO₂: Nature of Ti³⁺ species", J. Phys. Chem. C 113 (2009) 20543.
- [9] Tushar C. Jagdale, Shrikant P. Takale, Ravindra S. Sonawane, Hrushikesh M. Joshi, Shankar I. Patil, Bharat B. Kale and Satishchandra B. Ogale, "N-Doped TiO₂ nanoparticle based visible light photocatalyst by modified peroxide sol-gel method" J. Phys. Chem. C 112 (2008) 14595.
- [10] Qi Li, Trongcai Xie, Yin Wai Li, Eric A. Mintz and Jian Ku Shang, "Enhanced visible-light-induced photocatalytic disinfection of *E. coli* by carbon-sensitized nitrogen-doped titanium oxide", Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 5050.
- [11] Yanqin Gai, Jingbo Li, Shu-Shen Li, Jian-Bai Xia and Su-Huai Wei, "Design of narrow-gap TiO₂: A passivated codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity", PRL 102 (2009) 036402.
- [12] Qingkun Shang, Hui Yu, Xianggui Kong, Hongdan Wang, Xin Wang, Yajuan Sun, Youlin Zhang, Qinghui Zeng, "Green and red up-conversion emissions of Er³⁺, Yb³⁺ Co-doped TiO₂ nanocrystals prepared by sol-gel method", Journal of Luminescence 128 (2008) 1211.
- [13] G.B. Song, J.K. Liang, F.S. Liu, T.J. Peng and G.H. Rao, "Preparation and phase transformation of anatase-rutile crystals in metal doped TiO₂/muscovite nanocomposites", Thin Solid Films 491 (2005) 110.