

플라즈마 및 직접 기상 불소화에 의해 제어된 산소결핍 불소화 WO₃ 광촉매의 광분해 특성

이혜련* · 이란은* · 김대섭* · 이영석*,**,†

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2021년 12월 28일 접수, 2021년 1월 14일 수정, 2022년 1월 17일 채택)

Photodegradation Characteristics of Oxygen Vacancy-fluorinated WO₃ Photocatalysts Controlled by Plasma and Direct Vapor Fluorination

Hyeryeon Lee*, Raneun Lee*, Daesup Kim* and Young-Seak Lee*,**,†

*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

**Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received December 28, 2021; Revised January 14, 2022; Accepted January 17, 2022)

초 록

WO₃ 광촉매의 광분해 성능을 증대시키기 위하여 산소결핍자리 생성을 유도하기 위한 불소 도핑을 수행하였다. 불소 도핑을 위하여 플라즈마 불소화와 직접 기상 불소화를 진행하였으며, 두 가지 방법으로 불소화한 WO₃ 광촉매의 광분해 성능을 비교하기 위하여 메틸렌블루 염료 분해 성능을 평가하였다. 플라즈마 불소화한 WO₃ 광촉매와 직접 기상 불소화한 WO₃ 광촉매의 산소결핍자리는 각 14.65 및 18.59%로 미처리 WO₃ 광촉매 대비 각 23, 56% 증가하였으며, WO₃ 광촉매의 산소결핍자리가 증가함에 따라 메틸렌블루 염료분해 성능 역시 미처리 WO₃ 광촉매 대비 각 1.7, 3.4배 증가한 것을 확인하였다. 또한 불소 도핑 후 밴드갭 에너지는 각 2.95 eV에서 2.64, 2.45 eV로 감소한 것을 확인하였다. 이러한 결과로 미루어 보아 직접 기상 불소화 공정이 플라즈마 불소화 공정과 비교하여 WO₃ 광촉매의 활성을 증대시키는 데 유리한 공정인 것으로 사료된다.

Abstract

To enhance the photocatalytic activities of WO₃ photocatalysts, fluorine doping was performed to induce the oxygen vacancies. Both plasma and direct vapor fluorination were carried out for fluorine doping, and photocatalytic activities were examined by using methylene blue dye. Oxygen vacancies of the plasma and direct vapor fluorinated WO₃ photocatalysts were measured to be 14.65 and 18.59%, which increased to about 23 and 56% at pristine WO₃ photocatalysts. The degradation efficiency of methylene blue was also determined about 1.7 and 3.4 times higher than pristine WO₃ photocatalysts, respectively, depending on oxygen vacancies increased. In addition, it was confirmed that the bandgap process energy decreased from 2.95 eV to 2.64 and 2.45 eV after fluorine doping. From this result, it is considered that the direct vapor fluorination has an advantage for increasing the photocatalytic activities of WO₃ compared to that of the plasma fluorination.

Keywords: WO₃ photocatalysts, Fluorination, Photodegradation, Oxygen vacancies

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 다양한 산업분야에서 배출되는 유기 용제가 수질 및 토양에 잔존하여 심각한 환경문제를 유발하고 있다. 특히 섬유염색 공정에서 발생하는 염색폐수는 높은 색도로 인하여 빛의 투과

율이 낮아 수생식물의 광합성에 영향을 미쳐 수질과 수중 생태계에 악영향을 끼친다[1]. 또한 환경부에서 발표한 업종분류별 BOD 배출 부하량 보고 결과 섬유염색 폐수는 최근 10년간 높은 비율의 방류량을 보이고 있다. 방출되는 염색폐수를 최소화하기 위하여 폐수를 재사용하는 무방류공정 및 분리막공정과 같은 처리 시스템에 대한 연구가 진행되고 있으나 고가의 처리비용, 농축수 처리 및 막 성능 저하 등의 문제점이 존재한다[2,3].

이를 극복하기 위하여, 빛을 에너지원으로 사용하는 광촉매를 이용한 재생 가능하고 환경 친화적인 폐수 처리 연구가 활발하게 진행되고 있다[4,5]. 광촉매에 고유의 밴드갭 에너지 이상의 빛을 조사하면 정공 및 전자가 발생하고 이로 인하여 촉매 표면의 유기물을 직접 분

† Corresponding Author: Chungnam National University
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

해하거나 물 분자의 산화에 의하여 생성된 ·OH 라디칼이 오염물질을 분해하게 된다[6]. 그러나 반응에 참여하지 않는 정공 및 전자는 재결합 하게 되며, 광촉매 반응의 효율을 저하시킨다[7]. 따라서 광촉매 반응 효율 저하를 방지하기 위하여 새로운 이중 원소 도핑을 통한 새로운 에너지 준위를 형성하여 정공-전자의 재결합을 억제하는 연구가 진행되고 있다[8]. 도핑에 활용되는 이중 원소는 기타 금속(Al, Mo, Fe, Ti, Cu 등) 비금속(C, N, S, F 등)이온 등이 연구되어 왔다[9-17]. 또한 광촉매 표면의 결함이 광촉매 활성에 긍정적인 영향을 미친다는 연구결과에 따라 이중원소를 도핑하여 산소결핍자리의 생성을 유도하는 선행 연구들이 활발하게 진행되어 왔으나, 어떠한 공정이 산소결핍자리의 생성에 유리한지에 대한 연구는 미흡한 실정이다[19,20,38,41].

도핑 방법으로는 액상 도핑 방법, 플라즈마 방법, 직접 불소화 반응 등이 존재하는데, 기존의 불소 도핑 방법들은 수용액을 이용한 액상 도핑 방법으로 고온에서 장시간 처리함에 따라 공정상의 번거로움과 후처리 공정에 따르는 부식 및 안전상의 문제가 있다[15,18-21]. 또 다른 도핑 방법인 플라즈마 불소화 방법은 F_2 또는 CF_4 와 같은 반응원에 강한 에너지를 가하여 불소 활성종을 형성하여 WO_3 광촉매 표면에 불소를 도핑하는 표면처리법으로, 공정이 간단하다는 장점이 있다[22,23]. 한편, 직접 기상 불소화 방법 역시 공정이 간단하며 반응성이 큰 불소 가스를 재료 표면에 분산시켜 재료 표면에 불소 원소를 삽입하거나, 산소와 치환시켜 표면 특성을 변화시킬 수 있다[24-28]. 선행 연구에서는 WCl_6 전구체로부터 WO_3 광촉매를 제조하기 위한 소결과정 중에 기상 불소화 방법을 이용하여 $WO_{3-x}F_x$ 광촉매를 제조하고 그 특성을 고찰하였다.

본 연구에서는 광촉매 표면에 간단하면서도 손쉽게 불소를 도핑할 수 있는 플라즈마 불소화 및 직접 기상 불소화 방법을 이용하여 WO_3 에 불소를 도핑하였다. WO_3 광촉매의 플라즈마 불소화 및 직접 기상 불소화처리 후, 불소화 공정에 따른 표면 화학특성, 광학 특성 및 염료 분해 성능 등을 산소결핍자리의 생성 및 제어를 중심으로 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 WCl_6 (99.9%, Sigma-Aldrich)와 Urea (99.0~100.5%, Sigma-Aldrich)를 이용하여 WO_3 광촉매를 제조하였다. 제조된 WO_3 광촉매에 불소를 도핑하기 위한 플라즈마 불소화 반응 시에 고순도 사불화탄소 가스(99.999%, Deokyang Co., Korea)를 이용하고 직접 기상 불소화 반응에서는 불소가스(99.0%, Messer Griesheim GmbH)와 고순도 질소가스(99.999%)를 이용하여 실시하였다. 또한, 불소가 도핑 된 WO_3 광촉매의 가시광선 하에서의 염료 분해능을 측정하기 위하여 메틸렌블루(Methylene blue, pure, Acros)를 사용하였다.

2.2. WO_3 광촉매 제조

WO_3 광촉매 제조 방법은 다음과 같다. WCl_6 0.4 g과 urea 0.6 g을 40 mL의 에탄올과 혼합한 후 상온에서 40 min 동안 교반한다. 이 용액을 100 mL 용량의 teflon-lined stainless steel autoclave에 투입하여 밀봉하고 180 °C에서 12 h (승온속도 10 °C/min) 동안 반응시킨 후 상온까지 냉각하였다. 제조된 WO_3 광촉매 분말은 원심 분리 장치를 통하여 여액과 분리하여 수득한 후 오븐에서 60 °C에서 4 h 동안 건조하였다. 건조된 WO_3 광촉매 분말은 450 °C에서 3 h 동안 소결하였다[29].

2.3. 불소화 반응

플라즈마 불소화 반응은 상온에서 진행되었으며, 2.2절에서 제조된 WO_3 광촉매 0.20 g을 알루미늄 플레이트에 넣고 진행되었다. 반응기 내부를 진공 상태로 만들기 위하여 감압한 뒤, 사불화탄소 가스의 유량을 조절하며 주입한다. 이때 플라즈마 불소화 시 전력은 80 W, 반응시간은 15 min으로 고정하였다. 한편, 직접 기상 불소화 반응은 회분식 반응기를 사용하여 진행하였으며, 2.2절에서 제조된 WO_3 광촉매 0.20 g을 니켈 보트에 투입 후, 감압 펌프를 이용하여 반응기 내부를 진공 상태로 감압한 후, 전체 반응압력 1 bar기준 불소가스와 질소가스의 분압비를 조절하며 10 min 동안 진행하였다. 반응 종료 후 반응기 내부에 질소 가스를 투입한 후 배기하는 과정을 수차례 반복하여 미반응 불소 가스를 제거하였다. 불소화 반응이 종료된 후 예비실험을 통하여 산소결핍자리의 생성이 가장 원활하였던 사불화탄소 가스 유량 50 sccm과, 불소가스 분압 5:5의 조건에서 불소화가 진행되었던 시료를 각 불소화 방법의 대표 시료로 선택하였다. 불소화 방법에 따라 WO_3 광촉매 시료명은 플라즈마 불소화(plasma fluorination)로 처리된 시료는 PLF50으로 직접 기상 불소화(direct vapor fluorination)로 처리된 시료는 DVF55로 각각 명명하였고, 미처리 WO_3 광촉매 시료는 Raw로 명명하였다. 이 때, 불소화 된 시료 PLF 및 DVF는 각 불소화 처리에 사용된 공정의 영문 명칭인 plasma fluorination 및 direct vapor fluorination의 약어를 사용하였다.

2.4. 불소화 처리된 WO_3 광촉매의 특성 분석

불소화 방법에 따른 WO_3 광촉매의 입자 크기와 형태 특성 변화를 확인하기 위하여 에너지 분산형 X-선 분광기(EDS, Oxford X-Max 50, Oxford, UK)가 장착된 전계방출형 주사현미경(FE-SEM, Hitachi S-4800, Hitachi, Japan)과 X-선 광전자 분광기(XPS, MultiLab 2000 spectrometer, Thermo Escalab, America)를 사용하였으며, 불소화 방법에 따른 WO_3 광촉매의 결정 구조의 변화를 관찰하기 위하여 다목적 X-선 회절분석기(XRD, Empyrean, Netherlands)를 사용하여 $2\theta = 10\sim 70^\circ$ 범위로 분석을 수행하였다. 또한, 불소화 방법에 따른 밴드갭 에너지 변화를 확인하기 위하여 반사-자외/가시선 분광광도계(DRS, Lambda 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometer, PerkinElmer, America)를 사용하였다. 염료분해 성능 특성고찰을 위하여 메틸렌블루 20 ppm 수용액 150 mL에 WO_3 광촉매 시료 0.01 g을 투입한 후 150 W Xe lamp가 장착된 인공 태양광 장치(PEC-L01, Peccell Technologies, Japan)를 통하여 180 min 동안 조사하였다. 그리고 30 min 간격으로 3 mL의 메틸렌블루 염료를 모액으로부터 채취하여 자외선 가시광선 분광광도계(UV/Vis Spectrophotometer, Optizen 2120 UV, Mecasys Co. Ltd., Korea, $\lambda_{max} = 600$ nm)를 이용하여 메틸렌블루 농도 변화를 측정하였고, 이 때 채취된 3 mL의 메틸렌블루 염료는 농도 변화 측정 후 버려졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불소화 WO_3 광촉매의 표면 화학적 특성

미처리 및 불소화 처리된 WO_3 광촉매의 표면 화학적 특성 변화를 알아보기 위하여 XPS 분석을 수행하였다. 광촉매 활성 증가에 대하여 산소결핍자리의 생성이 중요한 요인임을 선행연구에 의하여 밝혀진 바가 있다[41]. Table 1에 상이한 조건의 사불화탄소 가스 유량 및 불소가스 분압비에 따라 불소화 처리된 WO_3 광촉매의 산소결핍자리 생성 영역을 나타내었다. Table 1에 따르면 사불화탄소가스 유량 50

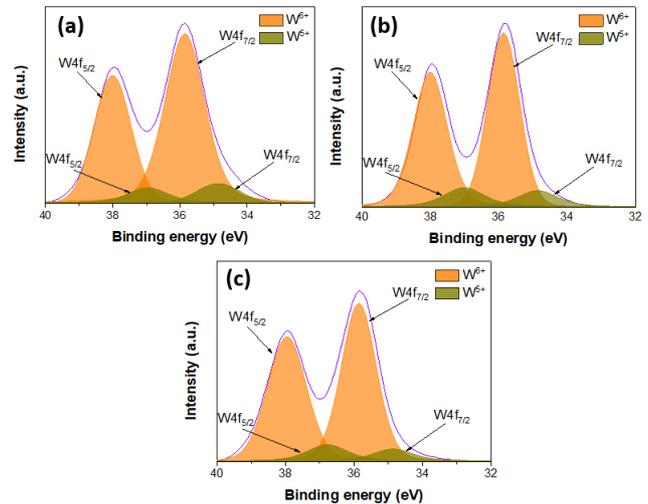
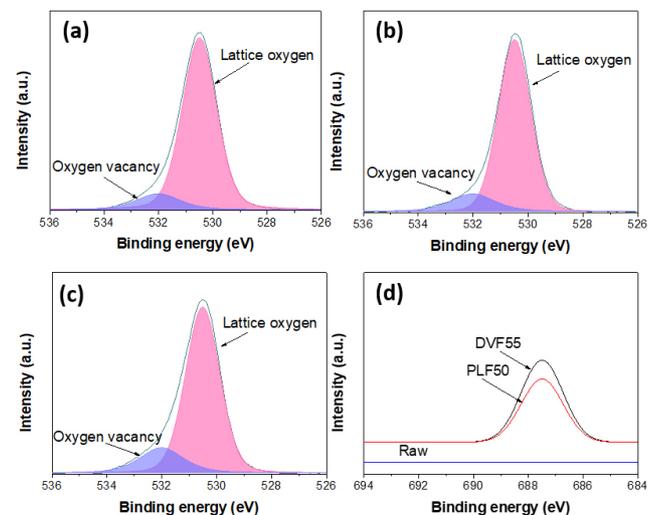
Table 1. XPS Analysis Data of the Oxygen Vacancies Determined by XPS(O_{vac}), with Fluorinated Treated WO₃ Photocatalysts

Sample name	O _{vac} (%)
PLF30	14.23
PLF50	15.79
PLF70	14.65
DVF37	17.14
DVF55	18.59
DVF73	17.52

scm과, 불소가스 분압 5:5의 조건에서 불소화가 진행되었던 WO₃ 광촉매가 산소결핍자리가 가장 많이 생성된 것을 알 수 있으며, 이를 본 실험의 각 불소화 반응의 최적 조건으로 판단하였으며, 고찰을 위한 비교 대상으로 선정하였다. W4f, O1s 및 F1s의 코어 레벨 주사 스펙트럼 피크를 세부 피크로 분할하여 각각의 표면화학적 특성을 조사하여 Figure 1 및 Figure 2에 나타내었고, 각 피크에 대한 원소의 함량을 Table 2에 정리하였다. Figure 1에 의하면 W4f 코어 레벨 피크는 W⁶⁺와 W⁵⁺로 분리될 수 있으며, 모든 시료에서 해당 피크가 관찰되었다. W⁶⁺에 귀속되는 W4f_{5/2}, W4f_{7/2} 피크는 각 38.0 eV 및 35.8 eV 부근에서 관찰되었으며, W⁵⁺에 귀속되는 W4f_{5/2}, W4f_{7/2} 피크는 각 36.9 eV, 34.8 eV 부근에서 확인되었다[33].

Figure 1, Figure 2 및 Table 1에서 보여지는 바와 같이, W⁶⁺와 W⁵⁺의 원소함량비는 서로 반비례하는 경향을 보이며, W⁵⁺의 원소함량비가 증가할수록 산소 결핍 자리(oxygen vacancies) 역시 증가함을 나타낸다. Raw의 경우 W⁵⁺ 원소함량비는 11.38%를 나타내었으나 불소화 처리된 PLF50 및 DVF55의 경우 각각 14.27% 및 11.69%로 증가하는 경향을 보였다. 한편, Figure 2에서는 격자 산소(lattice oxygen)와 산소 결핍 자리를 나타내는 피크가 각 530.5 eV, 532.0 eV 부근에서 생성되는 것을 관찰했다[34,35]. PLF50 및 DVF55의 산소 결핍 자리 영역의 비율은 각 14.65% 및 18.59%로서 Raw의 산소 결핍 자리 영역의 비율이 11.88%인 것과 비교하여 불소화 공정에 따라 산소 결핍 자리가 각 23, 56%로 증가된 것을 알 수 있다. 이를 통하여 직접 기상 불소화 처리를 할 경우 플라즈마 불소화 처리 시와 비교하여 산소결핍자리가 더욱 원활하게 생성되는 것을 알 수 있다. 또한 산소결핍자리의 생성이 불소 도핑의 영향인지 여부를 확인하기 위하여 불소화 반응 전후의 시료에 대한 F1s 코어 레벨 피크를 Figure 2(d)에 나타내었다. PLF50 및 DVF55의 경우 680~695 eV에서 불소가 도핑됨을 나타내는 F1s 피크가 관찰되었으나, Raw 시료에서는 해당 결합에너지 위치에서 피크가 관찰되지 않았다[36]. 이를 통하여 플라즈마 불소화 및 직접 기상 불소화에 의한 불소 도핑이 원활하게 이루어졌음을 확인하였다.

Table 3 및 Figure 3은 불소화 처리된 WO₃ 광촉매의 원소 조성 및 불소화에 따른 원소함량 변화를 알아보기 위한 것으로, Table 3에는 XPS 분석 결과 원소 조성 변화를 나타내었으며, Figure 3(a)와 Figure 3(b)는 EDS 분석을 통한 각 원소 함량비와 원소 분석 매핑(mapping) 결과를 각 나타내었다. Table 3에 나타난 바에 따르면, 불소화 처리 후 불소 원소 함량이 증가함에 따라 산소 원소 함량이 감소하는 결과를 보였으며, 이를 통하여 도핑된 불소 원소는 WO₃ 광촉매의 격자를 이루고 있는 산소 원소와 치환되었음을 알 수 있다. 이는 앞서 고찰한 산소결핍자리 영역 증가와도 동일한 경향을 보이고 있다. 이러한 결과를 통하여 불소 도핑이 산소결핍자리 영역의 생성에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 또한 불소화 공정에 따라 도핑되는 불소의 양이 상

**Figure 1. W4f XPS spectra of (a) Raw, (b) PLF50 and (c) DVF55.****Figure 2. O1s XPS spectra of (a) Raw, (b) PLF50 and (c) DVF55 and XPS spectra of (d) F1s of untreated and fluorinated treated WO₃ photocatalysts.****Table 2. XPS Analysis Data of the Untreated and Fluorinated Treated WO₃ Photocatalysts W4f, O1s Peak Parameters**

Component	Peak position (eV)	Content ratio (%)		
		Raw	PLF50	DVF55
W ⁵⁺	W4f _{7/2}	34.85	5.97	6.51
	W4f _{5/2}	36.95	5.42	7.76
		11.38	14.27	11.69
W ⁶⁺	W4f _{7/2}	35.85	54.55	45.43
	W4f _{5/2}	38.05	34.06	40.30
		88.62	85.73	88.31
O1s	Oxygen vacancy	532	11.88	14.65
	Lattice oxygen	530.5	88.12	85.35
			81.41	

이한 것을 알 수 있는데 직접 기상 불소화 공정의 경우 플라즈마 불소화보다 더 많은 양의 불소가 도핑되는 것을 알 수 있었다.

Table 3. Atomic Percent of Compositions of Untreated and Fluorinated Treated WO₃ Photocatalysts Analyzed by XPS

Sample name	Atomic percent (%)		
	W4f	O1s	F1s
Raw	25.42	74.58	
PLF50	26.68	59.13	14.19
DVF55	26.66	53.95	21.46

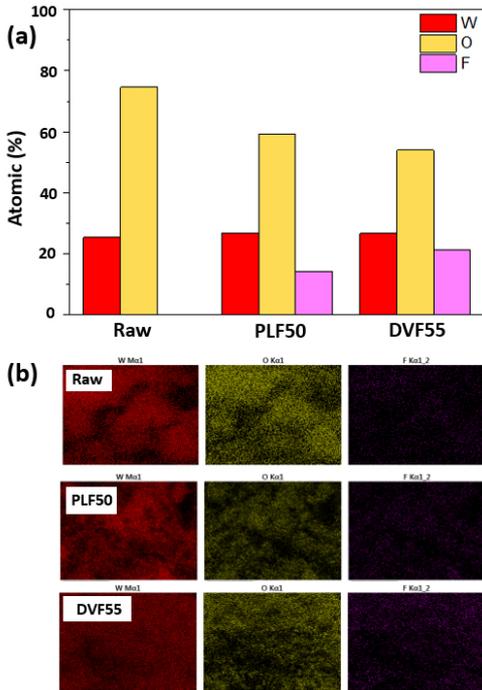


Figure 3. (a) Atomic percentages and (b) EDS images of untreated and fluorinated treated WO₃ photocatalysts.

3.2. 불소화 WO₃ 광촉매의 결정구조 및 입자형태 특성

미처리 및 불소화 처리된 WO₃ 광촉매의 불소화 방법에 따른 도핑 전후의 WO₃ 광촉매의 결정 구조의 변화를 확인하기 위한 XRD 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. Raw 및 PLF50의 경우 2θ = 15.02°, 28.99°, 30.31°, 35.14°, 38.42°, 46.18°, 50.55°, 53.04°, 및 60.09° 부근에서 (111), (131), (222), (040), (133), (151), (044), (153), 및 (262)의 회절 피크가 관찰되었고, 이는 입방정계(cubic)의 WO₃ 광촉매 결정구조(JCPDS: 46-1096)를 가지고 있음을 알 수 있었다. 이와 함께 2θ = 24.37°, 28.22°, 및 35.57° 부근에서 (110), (200), 및 (201)의 회절 피크가 함께 관찰되는 것으로 나타났는데 이는 육방정계(hexagonal) 결정구조(JCPDS: 85-2460)를 나타내는 특정 피크를 나타낸다[31]. 이 결과로서 Raw 및 PLF50 시료의 입방정계 결정구조와 육방정계 결정구조를 함께 갖는 결정구조로 서로 동일한 것을 알 수 있다. 따라서 플라즈마 불소화는 WO₃ 광촉매 결정구조에 영향을 미치지 않는 것으로 보여진다. 이와 달리 직접 기상 불소화 처리된 DVF55의 경우 2θ = 14.00°, 24.37°, 28.22°, 33.61°, 36.57°, 49.94°, 및 57.61° 부근에서 (100), (110), (200), (111), (201), (220), 및 (311) 부근에서의 회절 피크가 관찰되었으며, 이는 육방정계(hexagonal) WO₃ 광촉매 결정 구조(JCPDS: 85-2460)를 보여주는 회절 피크를 나타낸다. 이 결과는 불소화 처리 후 WO₃ 광촉매의 결정 구조가 변화되었던 선행 연구결과와

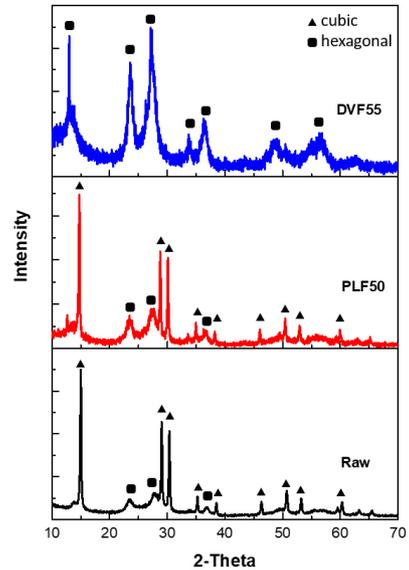


Figure 4. XRD patterns of untreated and fluorinated treated WO₃ photocatalysts.

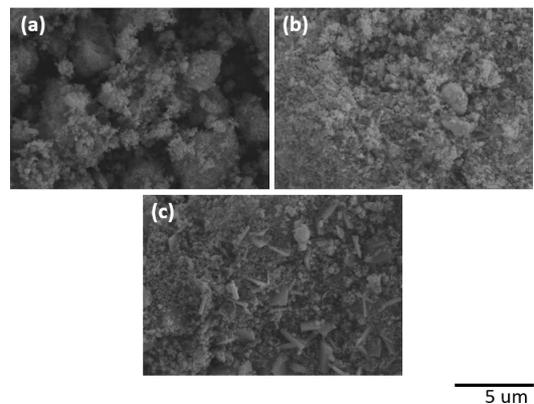


Figure 5. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) image of (a) Raw, (b) PLF50 and (c) DVF55.

미루어 보았을 때, 직접 기상 불소화 반응은 입방정계와 육방정계가 공존했던 WO₃ 광촉매 결정구조가 육방정계의 WO₃ 광촉매 결정구조로 변화함에 영향을 미쳤음을 보여준다[32].

Figure 5에 WO₃ 광촉매의 표면 형상 변화를 알아보기 위하여 FE-SEM 분석결과를 나타내었다. Figure 5(a)와 (b)에서 보는 바와 같이, Raw와 PLF50의 경우 플라즈마 불소화 반응 전후에 형태학적 변화가 크게 관찰되지 않았다. 그러나 직접 기상 불소화 반응 후[Figure. 5(c)]의 경우 납작한 침의 주변에 작은 알갱이들이 붙어있는 형태학적 변화가 관찰되었다. 이 결과는 TiO₂ 광촉매에 불소 도핑을 할 경우 입자의 형태가 구형에서 얇은 직사각형 형태로 변화가 관찰된다는 선행 논문의 연구결과와 유사한 변화를 보인다[30]. 따라서 플라즈마 불소화의 경우 WO₃ 광촉매의 형태 특성에 영향을 미치지 않으나 직접 기상 불소화의 경우 영향을 미치는 것으로 보여진다.

3.3. 불소화 WO₃ 광촉매의 광학적 특성

미처리 및 불소화 처리된 WO₃ 광촉매의 광촉매 활성을 평가하기 위하여 가시광선 흡수끝(absorption edge) 변화 확인 및 광촉매의 밴드

갭 에너지 계산을 위하여 DRS 분석을 통한 광흡수 스펙트럼 관찰을 수행하였다. 플라즈마 및 직접 기상 불소화 반응에 따른 WO₃ 광촉매의 UV-vis 흡수 스펙트럼 변화를 관찰하기 위하여 얻은 DRS 분석 결과와 그 결과로 계산된 밴드갭 에너지를 각각 Figure 6(a) 및 (b)에 나타내었다. Figure 6(a)의 흡수 스펙트럼 곡선에서 나타나는 바와 같이, 자외선 및 가시광선 파장 영역인 266~470 nm 범위에서 불소화 처리된 PLF50 및 DVF55이 Raw보다 다량의 빛을 흡수 하는 것을 알 수 있었다. 한편, 적색편이(red shift) 여부를 확인하기 위한 흡수끝을 고찰한 결과 Raw의 흡수끝은 437 nm인데 비해 PLF50 및 DVF55의 경우 각각 약 481 및 513 nm으로 파장이 길어져 불소화 후 적색편이가 일어난 것을 알 수 있었다. 그 중 직접 기상 불소화의 경우 플라즈마 불소화와 비교하여 더 큰 변화가 일어난 것으로 보여진다. 한편, 광촉매의 밴드갭 에너지는 식(1)의 광자 에너지에 대한 Kubelka-Munk 함수 F(R) 변환값의 제곱근 그래프를 이용하여 계산되었다[37].

$$[F(R) \cdot h\nu]^{1/2} \quad (1)$$

식(1)에서 F(R)은 Kubelka-Munk 함수값을 나타내며, $h\nu$ 는 광자가 가지는 에너지를 나타낸다. $h\nu$ 의 값을 x축으로 하고 식(1)로부터 얻어진 값을 y축으로 그린 그래프에 외삽된 접선으로부터 밴드갭 에너지를 계산하였다.

Figure 6(b)에서 나타난 바와 같이, Raw, PLF50 및 DVF55의 밴드갭 에너지는 각각 2.95, 2.64 및 2.45 eV로서 불소화 후 WO₃ 광촉매의 밴드갭 에너지가 감소한 것을 알 수 있었다. 이는 상기한 Figure 6(a)의 흡수 스펙트럼 분석 결과 PLF50 및 DVF55의 흡수끝 파장이 Raw와 비교하여 적색 편이가 이루어진 것에 기인한 결과인 것으로 사료된다. 또한 PLF50 및 DVF55의 밴드갭 에너지를 비교하면 직접 기상 불소화 처리된 DVF55의 경우 밴드갭 에너지가 더 큰 감소폭으로 감소한 것을 알 수 있다. 이는 앞서 3.2절에서 언급한 불소 도핑량과 비례하는 경향을 보이며, ZnO, TiO₂, WO₃ 등의 광촉매에 불소를 도핑하여 산소 결핍 자리를 증가시켜 밴드갭 에너지를 감소시키는 이전의 연구결과와도 일치하는 경향을 보였다[38-40]. 따라서 광촉매에 불소를 도핑하면 밴드갭 감소의 결과를 나타내는 것을 알 수 있다.

3.4. 불소화 WO₃ 광촉매의 염료 분해 성능 평가

미처리 및 불소화 처리된 WO₃ 광촉매의 가시광하에서의 광촉매 성능을 확인하기 위하여 메틸렌블루 염료를 대상으로 염료분해 성능 평가를 수행하였고, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에 나타난 바에 따르면 불소 도핑 후 WO₃ 광촉매의 염료 분해 성능이 Raw와 비교하여 향상된 것을 확인할 수 있었다. 직접 기상 불소화 처리된 DVF55의 경우 염료 분해 성능이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 반응 초기 30 min 동안 60%의 분해율을 보이며, 최종적으로 80%의 염료가 분해된 것을 확인할 수 있었다. 이와 비교하여 플라즈마 불소화 처리된 PLF50의 경우 Raw보다는 염료분해 성능이 향상된 것으로 나타나고 있으나 그 정도가 약 1.7배로 다소 증가율이 크지 않은 것으로 나타났다. 이를 통하여 직접 기상 불소화 처리가 WO₃ 광촉매의 염료 분해 성능향상에 더욱 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 앞서 3.2절에서 고찰한 바와 같이 직접 기상 불소화 처리된 DVF55의 결정구조가 입방정계와 육방정계가 공존하는 구조에서 육방정계 구조로 변화하였으며, 염료 분해 성능 역시 향상된 것으로 미루어 보아, WO₃ 광촉매의 결정구조 변화가 염료 분해 성능에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이는 WO₃ 광촉매의 육방정계 구조의 비율이 증가

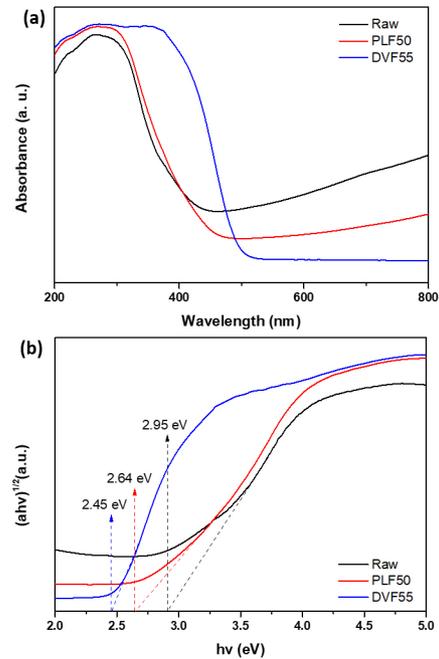


Figure 6. (a) UV-vis absorption spectra and (b) Band gap of untreated and fluorinated treated WO₃ photocatalysts.

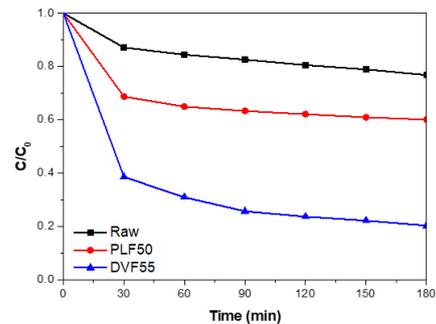


Figure 7. Photocatalytic degradation of methylene blue untreated and fluorinated treated WO₃ photocatalysts.

할수록 로다민비 염료의 분해 성능이 증가되었던 선행 연구와 동일한 경향을 나타내고 있으며, 이러한 결과로 미루어 볼 때 육방정계 구조가 우세할수록 WO₃ 광촉매의 염료 분해 성능이 우수해지는 것으로 판단된다[43]. Table 4에는 Figure 7의 염료 분해 성능 결과로부터 나타난 각 WO₃ 광촉매의 광분해 효율과 앞서 고찰한 XPS의 O1s 피크 분석 결과 및 DRS 분석 결과로부터 계산된 산소 결핍 자리 및 밴드갭 에너지 값을 함께 비교하여 나타내었다. 이전의 연구 결과에 따르면, WO₃ 광촉매의 산소 결핍 자리가 증가할수록 광촉매 표면의 결함이 발생하며, 이로 인하여 광촉매 활성이 증대된다고 보고된 바 있으며, 밴드갭 에너지가 감소할수록 염료분해 성능이 증가한다고 보고되었다[41,42]. Table 4에서 보는 바와 같이 WO₃ 광촉매들의 산소결핍자리 영역의 비율이 높을수록 밴드갭 에너지는 감소하고 염료분해 효율이 증가하는 경향을 보였다. 이 결과는 불소 도핑에 의하여 격자 구조를 이루고 있는 산소가 도핑된 불소원소와 치환되며 생성된 산소 결핍 자리 생성으로 인하여 밴드갭 에너지가 낮아지는 것에 기인한 결과로 사료되며 이전 연구 결과와도 일치하였다[19,20,43]. 앞서 연구되었던 소결과정 중 불소를 도핑하여 광촉매 활성을 증대시킨 연구는

Table 4. Comparison of Oxygen Vacancies Determined by XPS(O_{vac}), Band Gap Energy(E_g), and Photodegradation Efficiency (E) between Untreated and Fluorinated Treated WO_3 Photocatalysts

Sample name	O_{vac} (%)	E_g (eV)	E (%)
Raw	11.88	2.95	23
PLF50	14.65	2.64	40
DVF55	18.59	2.45	80

소결과 불소 도핑을 동시에 진행함에 있어서 원스텝 불소 도핑이 가능한 공정상의 편리함이 존재하나, 산소결핍자리 생성 및 불소 도핑량이 적다는 측면에서 단점이 존재한다[28]. 이를 개선하기 위하여 직접 기상 불소화 반응 및 플라즈마 불소화 반응을 이용하여 불소를 도핑한 후 WO_3 광촉매의 산소결핍자리 생성 및 염료분해 성능을 평가한 결과 직접 기상 불소화 반응의 경우 가장 많은 불소 도핑이 가능하고, 이에 따라 산소결핍자리 영역의 생성 및 밴드갭 에너지 감소가 일어남에 따라 염료분해 성능이 증대된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 직접 기상 불소화 반응은 WO_3 광촉매 성능이 증대에 더욱 유리한 공정한 것으로 판단된다.

4. 결 론

불소화 반응에 따라 WO_3 광촉매의 표면에 생성되는 산소결핍자리의 양상을 파악하기 위하여 WO_3 광촉매에 플라즈마 불소화 및 직접 기상 불소화 반응을 수행하였다. 가장 많은 영역의 산소결핍자리가 생성되었던 직접 기상 불소화 반응을 통하여 불소가 도핑된 WO_3 광촉매의 경우, 미처리 WO_3 광촉매와 비교하여 메틸렌블루 염료 분해 성능이 3.4배 증가되어 플라즈마 불소화 처리된 WO_3 광촉매와 비교하여 염료분해 성능이 더 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 불소화 공정 후 WO_3 광촉매의 밴드갭이 감소하였고, 염료분해 성능 또한 증가된 것으로 미루어 보아 불소 도핑은 WO_3 광촉매의 성능 증대에 긍정적인 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 직접 기상 불소화 반응을 통해 불소가 도핑된 WO_3 광촉매가 염료분해 성능도 가장 우수하고 밴드갭 역시 가장 크게 감소한 것으로 미루어 보아 산소결핍자리가 많이 생성될수록 WO_3 광촉매의 성능 증대가 원활한 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 한국산업기술평가관리원의 핵심소재원천기술개발사업(산업폐수 처리용 석유계 잔사유 기반 다공성 흡착소재 개발: K_G012001276302)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

- J. Lee, S. Seong, S. Jin, Y. Jeong, and J. Noh, Synergetic photocatalytic-activity enhancement of lanthanum doped TiO_2 on halloysite nanocomposites for degradation of organic dye, *J. Ind. Eng. Chem.*, **100**, 126-133 (2021).
- S.-K. Chun, Construction method of zero discharge system for environmental energy complex in landfill, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **27**, 581-590 (2013).
- M. R. Bilad, N. I. M. Nawi, D. D. Subramaniam, N. Shamsuddin, A. L. Khan, J. Jaafar, and A. B. D. Nandiyanto, Low-pressure sub-

merged membrane filtration for potential reuse of detergent and water from laundry wastewater, *J. Water Process Eng.*, **36**, 101264 (2020).

- A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niaz, M. Khan, Q. Khan, and M. Maqbool, Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution, *J. Ind. Eng. Chem.*, **97**, 111-128 (2021).
- V. T. Quyen, J. Kim, P.-M. Park, P. T. Huong, N. M. Viet, and P. Q. Thang, Enhanced the visible light photocatalytic decomposition of antibiotic pollutant in wastewater by using Cu doped WO_3 , *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 104737 (2021).
- A. A. P. Khan, P. Singh, P. Raizada, and A. M. Asiri, Converting $Ag_3PO_4/CdS/Fe$ doped C_3N_4 based dual Z-scheme photocatalyst into photo-Fenton system for efficient photocatalytic phenol removal, *J. Ind. Eng. Chem.*, **98**, 148-160 (2021).
- A. M. Elgorban, A. A. Al Kheraif, and A. Syed, Construction of Ag_2WO_4 decorated $CoWO_4$ nano-heterojunction with recombination delay for enhanced visible light photocatalytic performance and its antibacterial applications, *COLLOID SURF. A-PHYSICOCHEM. ENG. ASP.*, **629**, 127416 (2021).
- K.-M. Kang, J.-H. Jeong, G.-I. Lee, J.-M. Im, H.-J. Cheon, D.-H. Kim, and Y.-C. Nah, Photocatalytic properties of WO_3 thin films prepared by electrodeposition method, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **26**, 40-44 (2019).
- J. Zhang, K. Zhu, Y. Zhu, C. Qin, L. Liu, D. Liu, Y. Wang, W. Gan, X. Fu, and H. Hao, Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by Al-doped $BiOCl$ microspheres under simulated sunlight irradiation, *Chem. Phys. Lett.*, **750**, 137483 (2020).
- P. Manojkumar, E. Lokeshkumar, A. Saikiran, B. Govardhanan, M. Ashok, and N. Rameshbabu, Visible light photocatalytic activity of metal (Mo/V/W) doped porous TiO_2 coating fabricated on Cp-Ti by plasma electrolytic oxidation, *J. Alloys Compd.*, **825**, 154092 (2020).
- S. Mohammadi, M. Sohrabi, A. N. Golikand, and A. Fakhri, Preparation and characterization of zinc and copper co-doped WO_3 nanoparticles: Application in photocatalysis and photobiology, *J. Photochem. Photobiol. B*, **161**, 217-221 (2016).
- N. L. M. Tri, J. Kim, B. L. Giang, T. Al Tahtamouni, P. T. Huong, C. Lee, and N. M. Viet, Ag-doped graphitic carbon nitride photocatalyst with remarkably enhanced photocatalytic activity towards antibiotic in hospital wastewater under solar light, *J. Ind. Eng. Chem.*, **80**, 597-605 (2019).
- Y. Zheng, G. Chen, Y. Yu, Y. Zhou, and F. He, Synthesis of carbon doped $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ hierarchical photocatalyst with improved photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.*, **362**, 182-190 (2016).
- H. Lee, H. S. Jang, N. Y. Kim, and J. B. Joo, Cu-doped TiO_2 hollow nanostructures for the enhanced photocatalysis under visible light conditions, *J. Ind. Eng. Chem.*, **99**, 352-363 (2021).
- G. Jin, and S. Liu, Preparation and photocatalytic activity of fluorine doped WO_3 under UV and visible light, *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, **4**, 1179-1188 (2016).
- S. Singh, V. C. Srivastava, and S. L. Lo, Surface modification or doping of WO_3 for enhancing the photocatalytic degradation of organic pollutant containing wastewaters: A review, *Mater. Sci. Forum*, **855**, 105-126 (2016).
- M. Liao, L. Su, Y. Deng, S. Xiong, R. Tang, Z. Wu, C. Ding, L. Yang, and D. Gong, Strategies to improve WO_3 -based photocatalysts

- for wastewater treatment: a review, *J. Mater. Sci.*, **56**, 14416-14447 (2021).
18. E. M. Samsudin and S. B. Abd Hamid, Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO₂ photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.*, **391**, 326-336 (2017).
 19. X. Wang, X. Wang, Q. Di, H. Zhao, B. Liang, and J. Yang, Mutual effects of fluorine dopant and oxygen vacancies on structural and luminescence characteristics of F-doped SnO₂ nanoparticles, *Materials*, **10**, 1398 (2017).
 20. J. Yin, Z. Xing, J. Kuang, Z. Li, Q. Zhu, and W. Zhou, Dual oxygen vacancy defects-mediated efficient electron-hole separation via surface engineering of Ag/Bi₂MoO₆ nanosheets/TiO₂ nanobelts ternary heterostructures, *J. Ind. Eng. Chem.*, **78**, 155-163 (2019).
 21. C. Gao, J. Zhou, G. Liu, and L. Wang, Synthesis of F-doped LiFePO₄/C cathode materials for high performance lithium-ion batteries using co-precipitation method with hydrofluoric acid source, *J. Alloys Compd.*, **727**, 501-513 (2017).
 22. Y. Tian, X. Zhang, Y. Wang, and Z. Cui, SF₆ abatement in a packed bed plasma reactor: Role of zirconia size and optimization using RSM, *J. Ind. Eng. Chem.*, **94**, 205-216 (2021).
 23. R. Lee, C. Lim, M.-J. Kim, and Y.-S. Lee, Acetic acid gas adsorption characteristics of activated carbon fiber by plasma and direct gas fluorination, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 55-60 (2021).
 24. M.-J. Kim, M.-J. Jung, M. I. Kim, S. S. Choi, and Y.-S. Lee, Adsorption characteristics of toluene gas using fluorinated phenol-based activated carbons, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 587-592 (2015).
 25. M.-J. Kim, M.-J. Jung, S. S. Choi, and Y.-S. Lee, Adsorption characteristics of chromium ion at low concentration using oxygen-fluorinated activated carbon fibers, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 432-438 (2015).
 26. E. Jeong, M.-J. Jung, S. G. Lee, H. G. Kim, and Y.-S. Lee, Role of surface fluorine in improving the electrochemical properties of Fe/MWCNT electrodes, *J. Ind. Eng. Chem.*, **43**, 78-85 (2016).
 27. K. M. Lee, S.-E. Lee, and Y.-S. Lee, Effect of fluorination on thermal and mechanical properties of carbon nanotube and graphene nanoplatelet reinforced epoxy composites, *Polym. Korea*, **40**, 553-560 (2016).
 28. H. Lee, C. Lim, R. Lee, and Y.-S. Lee, Synthesis and photocatalytic activity of WO_{3-x}F_x photocatalysts using a vapor phase fluorination, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 632-639 (2021).
 29. C. Song, C. Li, Y. Yin, J. Xiao, X. Zhang, M. Song, and W. Dong, Preparation and gas sensing properties of partially broken WO₃ nanotubes, *Vacuum*, **114**, 13-16 (2015).
 30. T. K. Le, D. Flahaut, D. Foix, S. Blanc, H. K. H. Nguyen, T. K. X. Huynh, and H. Martinez, Study of surface fluorination of photocatalytic TiO₂ by thermal shock method, *J. Solid State Chem.*, **187**, 300-308 (2012).
 31. B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, and M. Figlarz, Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide, *J. Solid State Chem.*, **29**, 429-434 (1979).
 32. M. A. Lange, Y. Krysiak, J. Hartmann, G. Dewald, G. Cerretti, M. N. Tahir, M. Panthöfer, B. Barton, T. Reich, and W. G. Zeier, Solid state fluorination on the minute scale: synthesis of WO_{3-x}F_x with photocatalytic activity, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1909051 (2020).
 33. S. Ge, K. W. Wong, S. K. Tam, C. H. Mak, and K. M. Ng, Facile synthesis of WO_{3-x} nanorods with controlled dimensions and tunable near-infrared absorption, *J. Nanopart. Res.*, **20**, (2018).
 34. T. Kim, G. Baek, S. Yang, J. Y. Yang, K. S. Yoon, S. G. Kim, J. Y. Lee, H. S. Im, and J. P. Hong, Exploring oxygen-affinity-controlled TaN electrodes for thermally advanced TaOx bipolar resistive switching, *Sci. Rep.*, **8**, 8532 (2018).
 35. X. Zhang, Y. Han, W. Liu, N. Pan, D. Li, and J. Chai, A novel synthesis of hexagonal cylinder-like ZnO with an excellent performance by a surfactant-free microemulsion-hydrothermal method, *J. Ind. Eng. Chem.*, **97**, 326-336 (2021).
 36. K. H. Kim, J. H. Cho, J. U. Hwang, J. S. Im, and Y.-S. Lee, A key strategy to form a LiF-based SEI layer for a lithium-ion battery anode with enhanced cycling stability by introducing a semi-ionic CF bond, *J. Ind. Eng. Chem.*, **99**, 48-54 (2021).
 37. B.-G. Park and K.-H. Chung, Visible Light Photocatalytic Properties of Bismuth Ferrite Prepared By Sol-Gel Method, *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**, 486-492 (2020).
 38. J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, and Y. Dai, Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 4024-4030 (2012).
 39. E. M. Samsudin and S. B. Abd Hamid, Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO₂ photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.*, **391**, 326-336 (2017).
 40. Y. Kang, X. Wu, and Q. Gao, Plasmonic-enhanced near-infrared photocatalytic activity of F-doped (NH₄)_{0.33}WO₃ nanorods, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 4210-4219 (2019).
 41. H. Lee, O. Gwon, K. Choi, L. Zhang, J. Zhou, J. Park, J.-W. Yoo, J.-Q. Wang, J. H. Lee, and G. Kim, Enhancing bifunctional electrocatalytic activities via metal d-band center lift induced by oxygen vacancy on the subsurface of perovskites, *ACS Catal.*, **10**, 4664-4670 (2020).
 42. L. Gan, L. Xu, S. Shang, X. Zhou, and L. Meng, Visible light induced methylene blue dye degradation photo-catalyzed by WO₃/graphene nanocomposites and the mechanism, *Ceram. Int.*, **42**, 15235-15241 (2016).
 43. Y. Lu, J. Zhang, F. Wang, X. Chen, Z. Feng, and C. Li, K₂SO₄-assisted hexagonal/monoclinic WO₃ phase junction for efficient photocatalytic degradation of RhB, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 2067-2077 (2018).

Authors

Hyeryeon Lee; M.Sc., Researcher, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; hyeryeon13@o.cnu.ac.kr

Raneun Lee; M.Sc., Researcher, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; fksdms423@o.cnu.ac.kr

Daesup Kim; M.Sc., Researcher, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; dskim5123@o.cnu.ac.kr

Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; youngslee@cnu.ac.kr