

TiO₂ 나노합성물에서 Dye의 광열화 특성

Photodegradation Properties of Dye in TiO₂ Nanocomposite

정재훈*, 조종래*, 문정오*, 양종현**, 문병기***, 손세모**, 정수태*
(Jae-Hoon Jeong*, Chong-Rae Cho*, Joung-Oh Moon*, Jong-Hyun Yang**,
Byung-Kee Moon***, Se-Mo Son**, Su-Tae Chung)

Abstract

The optical properties of TiO₂ thin films dispersed in epoxy film, which were prepared with bis-(4,4'-P-toluenesulfonylacetic isopropylidene) cyclohexadiol(BTSPC) and UVI 6990 in dry sol-gel process, were investigated. In the case of irradiating UV light on TiO₂ thin films, how many nanoparticles of TiO₂ are dispersed in epoxy film was investigated by AFM. The absorption peak of the films was showed at 360nm. Squarylium dye was dispersed in TiO₂-epoxy film. Photodegradation concerned with amount of dye and time of UV light irradiation was investigated. UV light irradiation on the film occurred dramatical photodegradation.

Key Words : TiO₂, Sol-Gel, Photodegradation, Nanocomposite

1. 서론

Titanium dioxide(TiO₂)는 빛 에너지 변환을 위한 기대할 수 있는 재료로 널리 인식 되어져왔다^[1]. TiO₂를 이용하는 광촉매 반응에 관한 연구는 산화티탄 전극을 이용한 물의 광분해 반응의 발견된 뒤부터 수많은 연구가 행하여져 왔다. 대체에너지 관련분야로서 물을 분해하여 수소를 추출해내고자 하는 연구로 대표되는 태양에너지를 화학에너지로 변환시키는 분야이다. Gratzel cell이라고 불리워지고 있는 색소증감 광전지가 주목받게 됨으로써 화학에너지가 아니라 전기에너지로의 변환 연구가 이루어지고 있기도 하다^[2-3]. TiO₂ 반도체는

밴드갭($\approx 3.2\text{eV}$)이상의 에너지(near UV light)가 조사되면 가전자대의 전자가 전도대로 여기된다. 이때 생긴 전자(electron)와 정공(hole)이 TiO₂ 표면으로 이동하여 재결합되거나 흡착된 물질(H₂O, O₂,...등)과 산화-환원반응을 일으키게 된다. 그리고 그림1에서 보는 바와 같이, 가전자대의 정공(H⁺)이 물과 반응하여 수산화(·OH)를 생성하고(H₂O + H⁺ → ·OH + H⁺), 전도대의 광 여기 전자의 환원반응으로 공기 중 산소의 환원이 일어나 활성산소(super oxide anion, O₂⁻)이 생성되어(O₂ + e → O₂⁻), 이것들이 반응 활성종으로서 흡착 유기물과 반응한다는 이론이 지배적이다^[4-6]. 이런 이론을 바탕으로 유리나 타일에 TiO₂를 코팅하여 자외선을 조사하면 self-cleaning과 항균, 탈취 기능을 얻는데 적용할 수 있다.

본 실험에서 Dry sol-gel법에 의한 TiO₂ 박막의 제조하기 위해 TiO₂를 고정화시킬 수 있는 UVR

* : 부경대학교 공과대학 전자공학과

(부산시 대연3동 부경대학교)

TEL : 051-620-6451

E-mail : chungst@mail.pknu.ac.kr)

** : 부경대학교 화상정보공학부 인쇄정보공학과

*** : 부경대학교 자연과학대학 물리학과

6100 cycloaliphatic epoxy를 사용하였다.

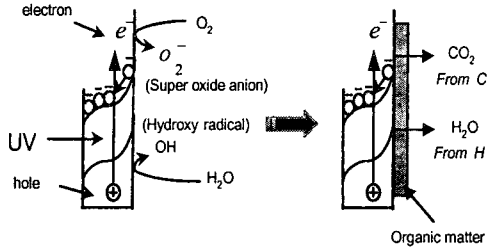


Fig. 1. Schematic diagram for the photocatalytic oxidation decomposition reaction

그리고 여기에 TiO_2 를 증식시킬수 있는 BTSPC를 조제하였으며 UV light에 의해 촉매제 역할을 할 수 있도록 UVI 6990을 첨가하였다. 그리고 Squarylium dye를 도핑하여 TiO_2 와의 관계 및 TiO_2 박막의 구조 및 표면을 광특성으로 연구하였다.

2. 실험

2.1 박막의 제조 및 측정방법

Dry sol-gel법에 의한 nanopatical의 TiO_2 박막의 제조하기 위해 먼저 산을 증식시킬수 있는 Bis-(4,4'-p-toluenesulfonylacidicisopropylidene)-cyclohexadiol(BTSPC)를 합성하였다. 그리고 바인더 역할을 하는 Union Carbide사의 UVR 6100 cycloaliphatic Epoxide에 BTSPC를 충분한 양으로 혼합한후 Epoxide의 양을 기준으로 하여 Titanium(IV) isopropoxide 0, 40, 50, 80%의 TiO_2 -sol 시료를 만들었다. 여기에 백색광을 주사할 경우 TiO_2 가 증가될 수 있도록 도와주는 광개시제(Union Carbide사)를 첨가한 후 색소의 특성을 조사하기 위해 Squarylium dye를 넣어 혼합하였다. 여기서 TiO_2 0, 40, 50, 80%라는 것은 Epoxy 양에 대한 Titanium(IV) isopropoxide $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ 의 양을 말한다. TiO_2 -sol 시료를 만들어 박막을 형성하기 위하여 일반적인 spin-coating process을 통해 준비되었다. ITO(Indium tin oxide)glass 와 pyrex glass에 뿌린 졸의 부피는 약0.3ml로 하였다. 코팅한 후에 XENON LAMP을 사용하여 3분 정도 쬐어 주고, 실온에서 하루 정도 건조시켰다.

Titanium(IV) isopropoxide 첨가시 일어나는 가수분해를 방지하기 위해서 밀폐된 Glover box(75×45×40cm)내에서 이루어졌다. 밀폐된 Glover box 안의 산소를 제거하기 위해 Aspirator A-3S를 사용 가수분해 방지를 위해 충분한 N_2 를 주입하였다. 이런 여러번의 반복을 한 후에 TiO_2 -sol 시료를 만들었다. 만들어진 Sol 시료는 ITO glass와 pyrex glass에 뿌린후 spin coating을 한다. 그리고 UV light로 TiO_2 thin films을 완성하였다. TiO_2 표면과 구조를 관찰하기 위해 AFM(Atomic Force Microscope)를 사용했으며, 박막의 두께는 Surface Profiler(Tencor, AS-500)로 측정하고, 흡수 스펙트럼을 측정하기 위해 UV-Visible Spectrophotometer(HITACHI U-2001)사용하였다.

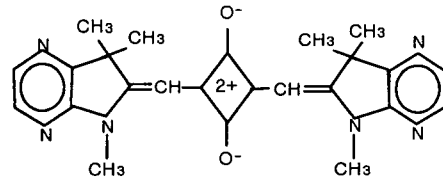
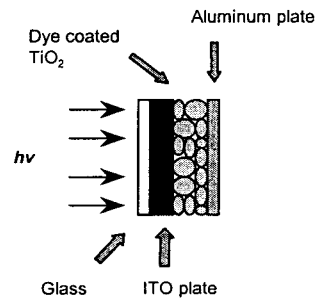


Fig 2. Construction of dye-coated TiO_2 thin films and Squarylium dye

3. 결과 및 고찰

먼저 실험에 일관성을 주기 위해 박막의 두께를 일정하게 하였다. 여러 번의 실험을 통해 spin rate를 1500rpm, spin time을 40sec로 고정하여 약 $4\mu\text{m}$ 의 균일한 막을 얻었다. Dry sol-gel법에 의해 만들어진 박막에 UV light를 조사할 경우 얼마나 많은 nanoparticle의 TiO_2 가 분산되며 UV-Vis Spectrophotometer를 통해 파장에 따른 흡수 피크를 알수 있었다. 그리고 Squarylium dye를 도핑할

경우 dye 와 nanoparticle의 TiO_2 와의 관계를 조사하였다.

그림 3은 Epoxy 와 BTSPC가 혼합된 Sol 시료에 TiO_2 양을 변화시킨 박막을 만들어 UV-Vis를 통해 흡수 피크를 관찰하였다. (a)는 TiO_2 를 첨가하지 않았을 때이고 (b)(c)는 각각 40%, 80%의 TiO_2 를 첨가한 경우이다.

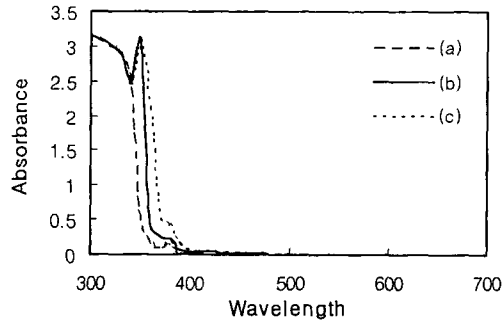


Fig. 3. Absorbance spectrum of thin films with different amount of TiO_2 (a)0% (b)40% (c)80%

TiO_2 양이 첨가될수록 흡수 파장이 장파장으로 이동 하였으며, TiO_2 의 흡수피크는 다음과 같이 360 nm 파장에서 일어났다^[7].

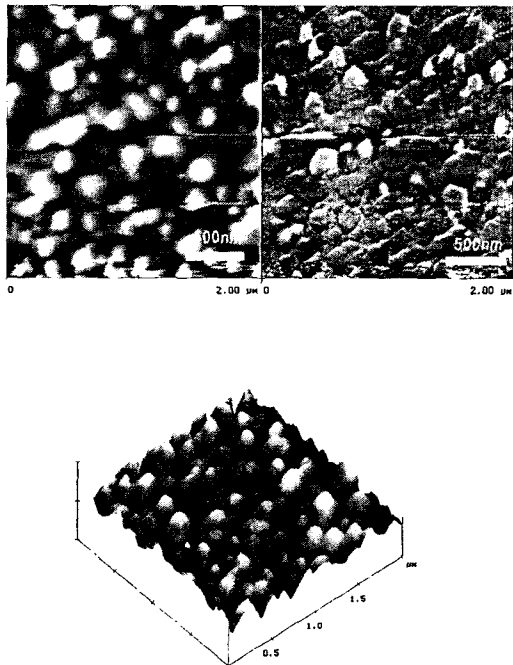


Fig. 4. AFM images of TiO_2 thin films

그림 4는 dry sol-gel 방법으로 만든 TiO_2 박막의 구조 및 표면을 AFM을 통해 관찰하였다. 그림 (a)에서 흰색 부분이 nanoparticle의 TiO_2 를 나타낸 것이며, 어두운 부분이 epoxy이다. 그리고 TiO_2 의 크기는 약 100~200nm임을 알수 있다. 그림(c)는 박막의 표면을 3차원적으로 나타낸 것이며, TiO_2 의 분포가 균일하게 퍼져 있음을 알수 있다.

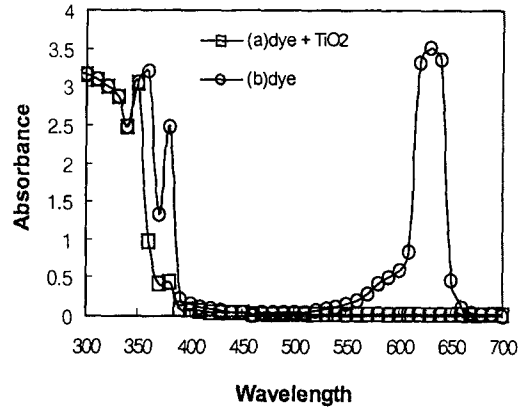


Fig. 5. Comparative absorbance spectrums of dye-coated TiO_2 and dye

그림 5은 색소와 nanoparticle의 TiO_2 사이의 관계를 흡수스펙트럼을 통해 관찰하였다. (b)는 TiO_2 가 첨가되지 않은 시료이고 (a)는 색소와 TiO_2 가 함께 도핑된 시료이다. (b)에서 색소의 흡수 피크는 635nm에서 나타났지만 TiO_2 와 색소가 함께 도핑된 박막의 흡수 피크는 나타나지 않았다. 이것은 UV light에 의한 TiO_2 의 광촉매 현상으로 색소의 파괴가 일어났다.

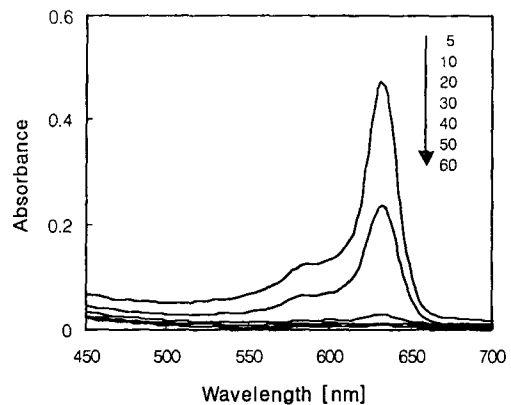


Fig. 6. Absorbance spectrum of dye-coated TiO_2 thin films vs. time of irradiation

그림 6은 앞에서 확인한 광열화 현상을 좀더 알아 보기 위해 색소와 nanoparticle의 TiO₂가 도핑된 박막을 만들어 7개의 시료에 각각 시간별로 UV light 조사하여 흡수 스펙트럼을 조사하였다. 그 결과 UV light를 5sec로 조사한 샘플의 흡수가 가장 높았으며 조사 시간이 길수록 색소의 광열화가 일어나 흡수가 점점 낮아졌다. 30초이상 조사한 경우 색소의 파괴가 일어나 앞에서 보았던 그림 3에 색소를 첨가하지 않았던 TiO₂ 흡수 피크와 같았다.

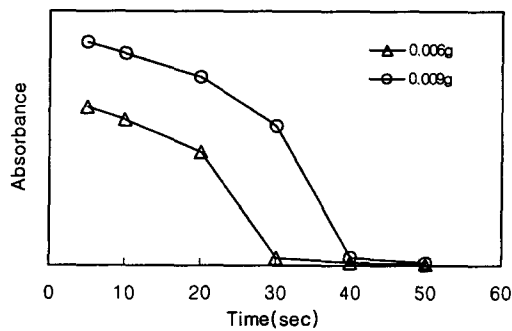


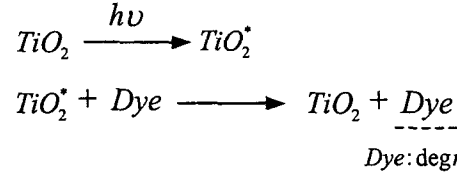
Fig. 7. Absorbance spectrum of dye-coated TiO₂ thin films with different amount of dye vs time of irradiation

그림 7은 nanoparticles의 TiO₂에 색소의 농도를 변화시킨 샘플을 각각 만들어 시간 별로 UV light를 조사하였다. 그 결과 농도가 낮은 박막일수록 흡수가 낮아졌으며, 색소의 파괴가 빨리 일어났다. 색소의 첨가량이 0.006g이 도핑된 박막은 색소의 완전한 파괴가 30초 이후부터 일어나고 0.009g 도핑된 박막은 40초 이후부터 일어났다.

4. 결론

본 연구에서는 dry sol-gel법으로 nanocomposite TiO₂ 박막을 제조하여 광학 특성을 연구하였다. 그 결과 TiO₂양이 증가할수록 흡수 피크가 장파장으로 이동함을 알 수 있었고, TiO₂ 흡수 파장은 360nm에서 나타났다^[8]. 박막의 표면 및 구조를 관찰한 결과 TiO₂양이 50%로 첨가되었을 때의 TiO₂ 크기가 약150nm임을 알 수 있었고 균일한 분포를 가지고 있었다. 마지막으로 TiO₂와 색소의 관계를 조사하기 위해 TiO₂-sol에 색소를 도핑하여 박막을 만들었지만 UV light에 의해 색소의

광열화 현상이 나타남을 보였다. 다음은 색소와 TiO₂와의 관계를 메카니즘으로 나타낸 것이다.



이런 관점에서 UV light 주사 시간에 따른 흡수 스펙트럼을 조사한 결과 주사 시간에 따라 색소의 광열화 현상이 뚜렷이 나타났다. 그리고 색소의 농도를 증가시킨 결과 높은 농도에서는 색소의 광열화 현상을 좀더 지연 시킬 수 있었다. 이것은 TiO₂의 광촉매로 인한 색소의 광열화 현상임을 알 수 있었다^[9].

참고 문헌

- [1] A. Fujishima and K. Honda, Nature 238 (1972)
- [2] O'Regan and M. Gratzel, Nature 353 (1991)
- [3] M. K. Nazeeruddin, A. Key, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993)
- [4] K. Hashimoto, T. Kawai, T. Sakata, J. Phys. Chem., 88, 4083-4088 (1984)
- [5] S. Tunesi, M. Gratzel, Nature, 353, 737-740 (1991)
- [6] K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Phys. Chem., B., 102, 2117-2120 (1998)
- [7] Pierre Bonhote, Eric Gogniat, Michael Gratzel, Thin Solid Films, 350, 269-275, 199.
- [8] 정재훈, 조종래, 손세모, 정수태, "Dry sol-gel 법에 의한 TiO₂ hybrid 박막의 광학특성 및 유전특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집, Vol. 2. No. 1. (2001)
- [9] K. Tennakone, G. R. R. Kumara, K. G. U. Wijayantha, I. R. M. Kottegoda, V. P. S. Perera, G. M. L. P. Aponsu, J. Photochemistry and Photobiology A. Chem 108 (1997) 175-177