

고분자 첨가법에 의해 SnO₂가 도핑된 TiO₂ 분말의 합성 및 광촉매 특성

정미원[†] · 곽윤정

성신여자대학교 화학과
(2006년 2월 10일 접수, 2006년 8월 30일 채택)

Synthesis and Photoactivity of SnO₂ - Doped Anatase - Type TiO₂ Powder Via Polymerization - Complex Route

Miewon Jung[†] and Yunjung Kwak

Department of Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul, 136-742, Korea
(Received February 10, 2006; accepted August 30, 2006)

SnO₂가 도핑된 아나타제형의 TiO₂ 분말을 tin (IV) bis (acetylacetonate) dichloride와 titanium diisopropoxide bis (acetyl- acet- onate)를 출발물질로, polyethylene glycol (PEG)을 첨가하여 합성하였다. 반응과정에 대한 구조변화를 FT-IR로 추적하였고, 입자의 모양과 형태 및 결정의 구조는 FE-SEM과 XRD 분석기로 관찰하였다. 합성된 분말의 광촉매 효과는 환경오염물질 로 indigo carmine (IC)을 선택하여 UV-visible 스펙트럼으로 관찰하였다.

SnO₂-doped anatase type TiO₂ powder was prepared by the polymerization complex route from tin(IV) bis (acetylacetonate) dichloride, titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) and polyethylene glycol (PEG) as a complexing agent. The structural changes of reaction mixture were monitored by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The microstructure and morphology of gel powder were studied by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffractometry (XRD). The photocatalytic activity of these powders with the anatase structure was investigated by using indigo carmine solution.

Keywords : TiO₂-SnO₂, PEG, XRD, FE-SEM, photoactivity

1. 서 론

TiO₂ 분말은 높은 광학적 안정성과 강력한 산화능력을 지닌 반도체형 광촉매로 오염물질의 정제에 널리 이용되고 있다[1]. 밴드 갭이 큰 n-형 반도체 물질인 SnO₂가 도핑되면 선택성과 민감도를 증가시키기 때문에 오염된 공해물질의 제거에 있어 효율적이다[2]. SnO₂와 같은 루이스 산의 첨가는 전자-동공 쌍 사이의 밴드 갭을 충분히 분리시켜 재결합 속도를 낮추어 주므로 광촉매 효과를 증가시키는 반면, 상전이를 쉽게 일어나도록 하여 열적 안정성을 낮추는 단점이 있다[3]. 따라서 열적으로 안정하고 촉매 효과가 높은 SnO₂/TiO₂ 복합 산화물의 합성 및 그 특성에 관한 연구는 중요하다.

광촉매 효과는 각 성분의 몰비, 반응조건, 결정의 크기, 비표면적 등 여러 조건의 영향을 받기 때문에 제조방법이 변수가 된다. 기존의 방법에는 분말 용융, 불꽃 산화, 공침, 화학 증착 그리고 졸-겔법 등이 있다[4,5]. 특히 졸-겔법은 낮은 온도에서 기계적 또는 화학적으로 안정한 균일상을 만들 수 있고, 화학적 조성비의 조절도 가능하며, 미세 분말의 합성에도 응용할 수 있는 장점이 있다[6]. 이 때 polyethylene

glycol (PEG)와 같은 고분자를 첨가시키면 착화제로서 용액 상에서 금속양이온들과 상호작용하여 금속이온들을 잘 분산시키므로 조성이 균일한 복합 산화물을 만들 수 있다. 또한 용매가 제거될 때 고분자 사슬이 금속이온을 둘러싸 금속염의 결정화를 억제시키므로 미세한 분말을 낮은 온도에서도 합성할 수 있다[7].

본 연구에서는 광촉매 효과가 높고 열적으로 안정한 SnO₂가 도핑된 TiO₂ 분말을 착화제로 고분자물질인 PEG 용액을 첨가시켜 합성하였다. 열처리 온도에 따른 구조변화를 XRD로, 입자의 형태와 크기를 FE-SEM으로 관찰하였다. 환경오염물질로 indigo carmine (IC)을 선택하여 합성된 분말들의 광분해 효과를 UV-visible 분광광도계로 관찰하여 비교하였다.

2. 실 험

Tin (IV) bis (acetylacetonate) dichloride 0.4 mmol과 titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) 16 mmol을 에탄올과 2-프로판올에 각각 녹여 혼합한 다음 HCl을 가하여 pH 2.5로 맞추고 실온에서 1 h 동안 교반시켰다. 30 mmol의 PEG (molecular weight = 400) 수용액을 넣은 뒤 80 °C에서 6 h 동안 환류시키면서 반응의 진행정도를 FT-IR

[†] 주 저자 (e-mail: mwjung@sungshin.ac.kr)

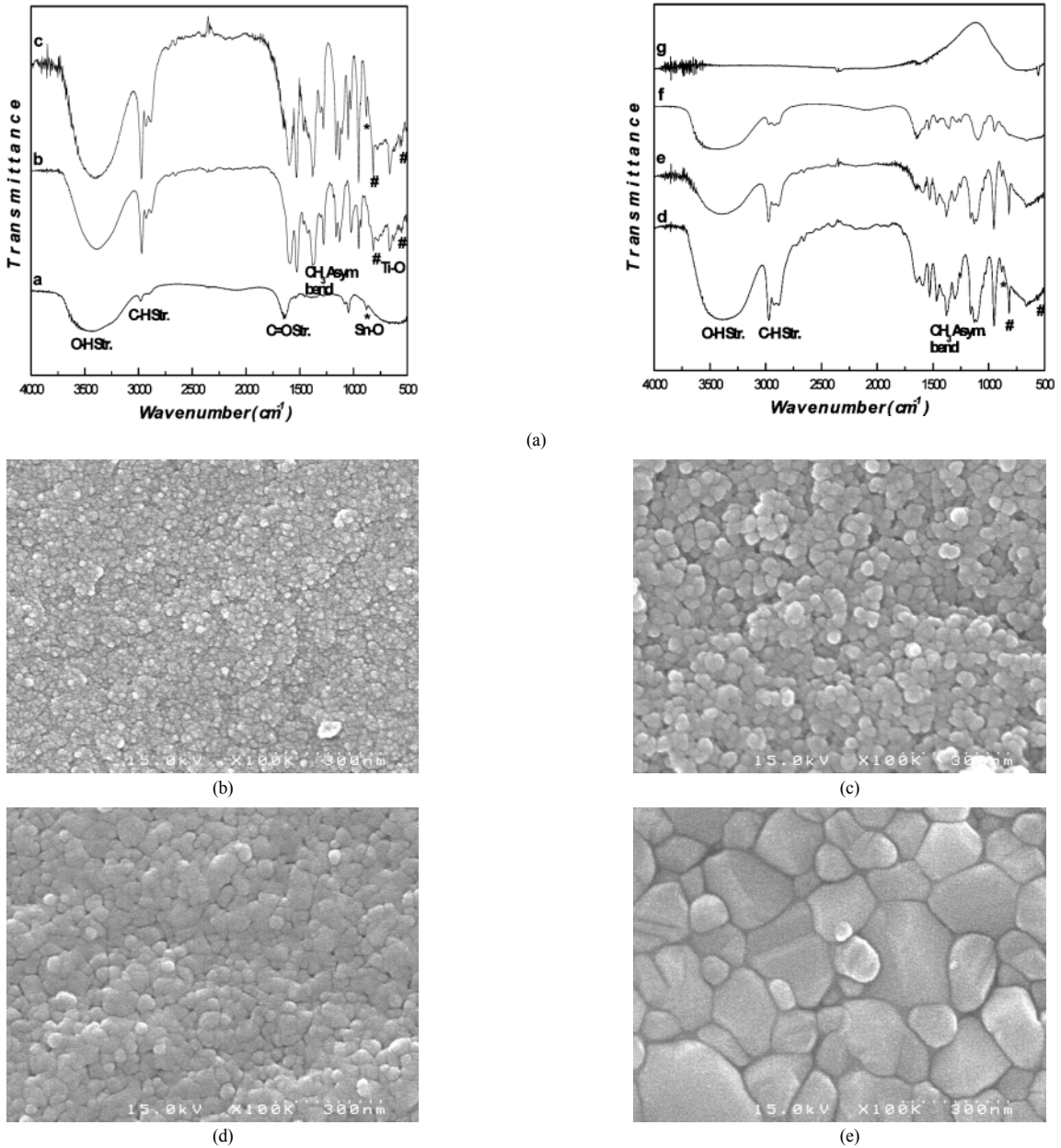


Figure 1. (a) FT-IR spectra of solutions and powder. (b)~(e) FE-SEM micrographs of the powder obtained from heat-treatment at 450, 700, 900 and 1100 °C, respectively.

로 추적하였다. 이 용액을 증발 건조시킨 뒤 200 °C 진공 오븐에서 48 h 동안 건조시켜 분말을 얻었으며, 450~1100 °C에서 각각 1 h 동안 열처리 하였다. 450 °C와 700 °C에서 각각 건조시킨 분말 0.1 g을 25 ppm의 indigo carmine 수용액에 첨가한 뒤 UV lamp (Philips, 253 nm, 20 W×3) 하에서 광분해 실험을 하였다.

반응과정 및 중간생성물 등을 알아보기 위해 적외선 분광분석기 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Nicolet Impact 410)로 4000 ~400 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다. 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, Bruker D8 Focus)로 CuKα, 40 kV, 40 mA, 주사범위 2θ = 20~80°, scan step은 0.02° 그리고 scan time은 2 s의 조건에서 수행하였다. 제조된 시료의 입자크기, 분포 그리고 입자 형태 등을 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Micro-

scopy, HITACHI S-4200)을 이용하여 100,000 배율로 측정하였다. 오염물질이 분해되는 과정은 자외선 분광광도계(UV-visible spectroscopy, Sinko UV2100)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1(a)는 시간의 변화에 따른 반응의 진행정도를 관찰한 FT-IR 스펙트럼이다. a는 tin 출발물질에 대한, b는 titanium 출발물질, 그리고 c는 두 혼합 용액에 대한 데이터이다. 가수분해 반응과정에서 생긴 O-H 기의 넓은 띠는 3400~3500 cm⁻¹에서 관찰되며, 2800~3000 cm⁻¹ 영역의 피크들은 혼합용액 중에 존재하는 C-H 기의 신축진동에 의해 나타난다. a의 900 cm⁻¹과 b의 551과 819 cm⁻¹의 특징적인 피크들은

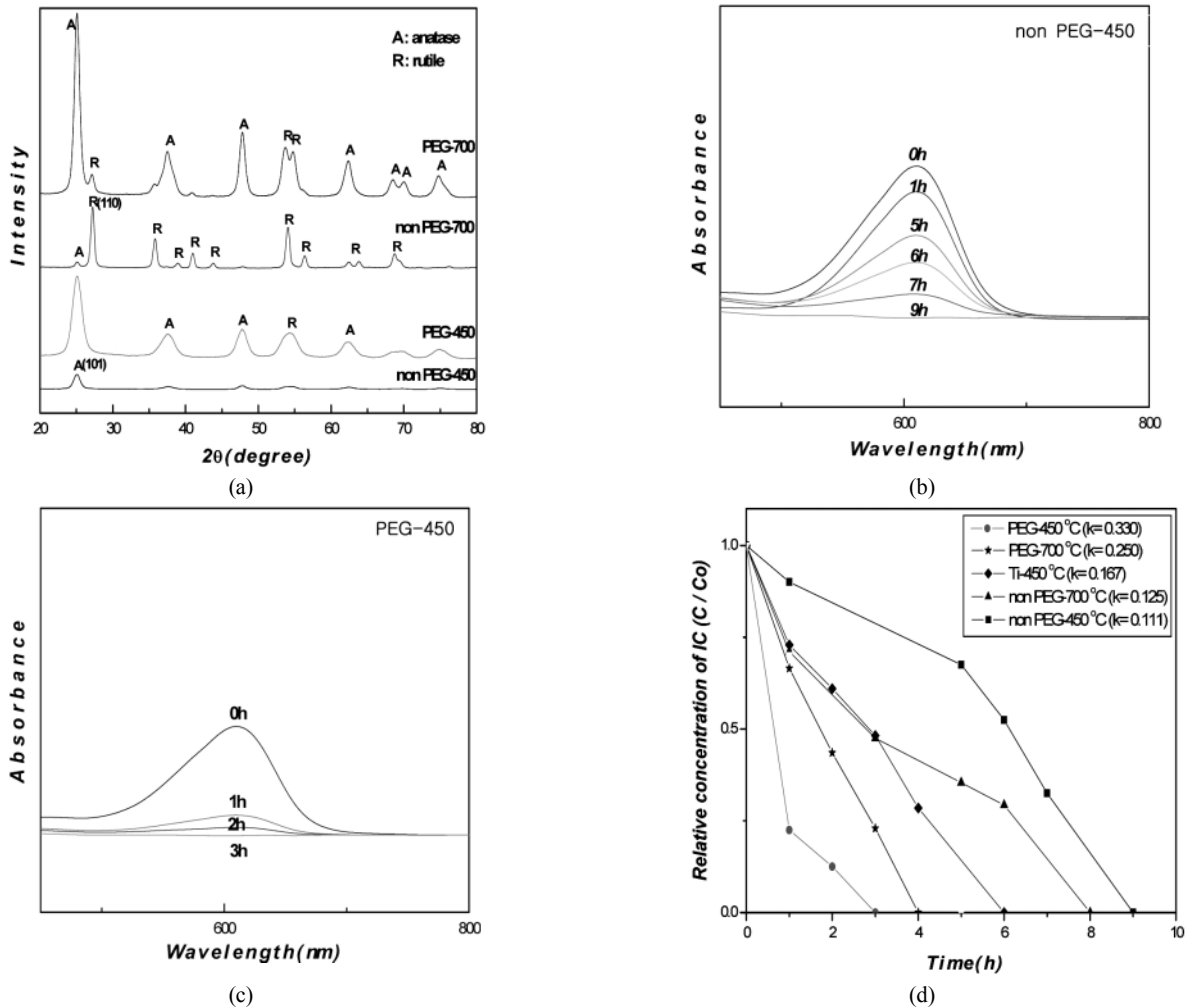


Figure 2. (a) X-ray diffraction patterns of Sn-doped TiO₂ powders. (A: anatase, R: rutile) (b)(c) The UV-visible absorption spectra of indigo carmine solutions with non and PEG-450 powder. (d) Photodegradation curves of IC solution with different powders (The slopes were indicated in a box.).

각각 Sn-O(*)와 Ti-O(#) 기에 해당되는데[8], PEG 용액을 가한 후 얻어진 d와 그 후 2 h 동안 환류시켜 얻어진 e에서도 보인다. 혼합용액을 6 h 동안 환류시킨 후 얻어진 f에서는 이들 피크가 더 이상 보이지 않았으며, 이로써 반응이 종결됨을 알 수 있었다. g는 450 °C에서 열처리 한 분말의 스펙트럼으로, 유기물질들은 분해되어 다른 피크들은 더 이상 나타나지 않으나 무기 망상구조의 밀집화에 의한 Ti-O-Ti의 신축진동 피크는 500 cm⁻¹ 근처에서 관찰된다.

PEG를 첨가시켜 합성한 분말을 열처리하여 100,000 배율로 관찰한 FE-SEM을 Figure 1(b)~(e)에 나타내었다. (b)의 450 °C에서는 비정질의 형태가 관찰되나 700 °C에서 얻어진 (c)부터는 입자의 경계가 명확하고 조밀해진다. 온도가 높아질수록 입자들 사이의 회합이 일어나 (d)에서는 결정이 점차 둥글게 성장하는데, 1100 °C의 (e)를 보면 완전히 성장하여 입자의 크기가 커지고 조밀해진 결정을 관찰할 수 있다.

TiO₂는 아나타제와 브루카이트 그리고 루틸 구조를 갖게 되는데, 열처리 온도에 따라 아나타제에서 루틸로의 비가역 상전이 발생한다[9]. 아나타제에서 루틸로의 상전이 온도는 400 °C에서 1200 °C 정도로 다양한데 이는 합성방법, 결정의 정도, 열처리 온도 및 존재하는 각종 이온에 의해 크게 영향을 받는다. PEG의 첨가 유·무에 따른 분

말의 결정구조를 XRD로 분석하여 Figure 2(a)에 나타내었다. PEG가 첨가된 분말의 경우, 아나타제에서 루틸로의 상전이 속도가 느려짐을 관찰할 수 있다. 450 °C에서 열처리 한 분말 중 PEG가 첨가되지 않은 (non-PEG-450) 경우가 첨가된(PEG-450) 것에 비해 대부분이 피크의 성장도 뚜렷하지 않은 무정형 상태로, 아나타제 구조를 나타내는 (101) 피크의 세기도 아직 약하다. 700 °C의 경우를 비교해보아도 non-PEG-700은 90%가 루틸 구조인 반면, PEG-700은 90%가 아나타제 구조이다. 같은 온도에서 열처리했음에도 불구하고 PEG를 첨가시켜 합성한 분말의 경우가 아나타제 구조의 분율이 많았으며 상전이 온도도 높아졌음을 알 수 있었다. 아나타제와 루틸 구조의 주 피크들로부터 Scherrer의 등식을 이용해 결정의 크기를 계산하였다[10]. 결정의 평균 크기는 Figure 2(a)의 아래쪽에서부터 38, 25, 77 그리고 50 nm로 계산된다. PEG를 첨가시키면 피크의 세기가 뚜렷하게 증가하며 아나타제 분율이 많아지고 결정의 크기도 감소하는 경향을 보인다.

Figure 2의 (b)와 (c)는 indigo carmine 수용액에 나노사이즈의 SnO₂가 도핑된 아나타제형 TiO₂ 분말을 분산시켜 시간의 변화에 따른 광촉매 효과를 관찰한 흡수 스펙트럼이다. IC의 주된 흡수 피크는 600 nm로 화합물에 존재하는 공액 이중결합을 갖는 발색단에 의한 것인데[11], 주사시간에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 완전히 분해되는

데 걸린 시간은 non PEG-450인 (b)는 9 h, PEG-450인 (c)는 3 h으로 고분자효과를 관찰할 수 있었으며, 초기 1 h 동안에 분해되는 속도에도 큰 차이가 있었다. 이를 비교하기 위해 주사시간에 따른 IC 농도의 변화를 Figure 2(d)에 나타내었다. PEG가 첨가된 450 °C에서 열처리 한 분말의 경우가 기울기 값이 $k = 0.330$ 으로 가장 가파르게 변했으며 이는 광분해 효과가 가장 효율적이었음을 의미한다. 광분해 효율성은 PEG를 첨가시켜 합성한 분말 중 아나타제 구조의 함량이 많을수록 증가하였는데, 그 순서는 PEG-450 > PEG-700 > TiO₂-450 > non PEG-700 > non PEG-450 이었다. 광촉매 효과는 XRD 상의 구조와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. Y. Djaoued 등의 연구결과에서와 같이 착화제로 PEG 용액을 첨가시키면 높은 열처리 온도에서도 아나타제 구조가 안정화되며 촉매효과도 증진시킬 수 있다[12].

4. 결 론

광촉매 활성을 증가시킨 SnO₂가 도핑된 아나타제 구조의 TiO₂ 분말을 고분자(PEG)를 첨가시켜 합성하였다. 같은 열처리 온도에서도 이들 분말의 경우가 루틸 구조로의 상전이 속도가 느려 아나타제 구조의 분율이 많았으며, 조밀한 나노사이즈의 입자를 얻을 수 있었다. 광분해의 효과는 아나타제 분율이 높은 분말을 사용하였을 때가 효율적이었다.

감 사

이 연구는 2005학년도 성신여자대학교 학술 연구 조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. C. Yu, L. Zhang, and W. Ho, *J. Photochem. Photobio.*, **A148**, 263 (2002)
2. J. Lichtenberger and M. D. Amiridis, *Catal.*, **223**, 296 (2004)
3. D. Das, H. K. Mishra, and A. K. Dalai, *J. Mol. Catal.*, **A189**, 271 (2002)
4. J. C. Yu, H. Y. Tang, and S. P. Wong, *J. Photochem. Photobio.*, **A153**, 211 (2002)
5. B. Li, X. Wang, and L. Li, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 187 (2002)
6. H. J. Hwang, J. H. Moon, and K. Maeda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2852 (2000)
7. M. W. Jung, J. Y. Lee, and H. J. Kim, *J. Korea Ind. Chem.*, **16**, 150 (2005)
8. a) J. Zhang, L. Gao, *J. Solid State Chem.*, **177**, 1425 (2004)
b) K. Chhor, J. F. Bocquet, and C. Pommier, *Mater. Chem. Phys.*, **32**, 249 (1992)
9. R. A. Eppler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C64 (1987).
10. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, p. 276 Adison-Wesley, Philippines (1978).
11. M. Vautier, C. Guillard, and J. M. Herrmann, *Journal of Catalysis*, **201**, 46 (2001)
12. Y. Djaoued, S. Badilescu, P. V. Ashrit, and J. Robichaud, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **24**, 255 (2002)