

Synthesis and Photoactivity of SnO₂-Doped TiO₂ Thin Films

Miewon Jung^{*,**†} and Yunjung Kwak^{*,**}

^{*}Department of Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul 136-742 Korea

^{**}Institute of Basic Science, Sungshin Women's University, Seoul 136-742 Korea

(Received October 1, 2007; Accepted November 23, 2007)

SnO₂가 도핑된 TiO₂ 박막의 합성 및 광촉매 효과

정미원^{*,**†} · 곽윤정^{*,**}

^{*}성신여자대학교 화학과

^{**}기초과학연구소

(2007년 10월 1일 접수; 2007년 11월 23일 승인)

ABSTRACT

SnO₂-doped TiO₂ thin films were prepared from tin (IV) bis (acetylacetonate) dichloride and titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) with pluronic P123 or degussa P25 as a structural-directing agent. These hydrolyzed sol were spin coated onto Si(100) wafer substrate. The microstructure, morphology and bonding states of thin films were studied by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffractometry (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photocatalytic activity of these films was investigated by using indigo carmine solution.

Key words : SnO₂-doped TiO₂, Pluronic P123, Degussa P25, XPS, Photoactivity

1. 서 론

환경오염 및 유독성 공해물질의 정제에 널리 쓰이는 반도체형 광촉매 물질인 TiO₂에 밴드 갭이 큰 SnO₂를 도핑시키면 상전이 온도와 열적 안정성에 대한 영향 뿐 아니라, 양자역학적 효율성을 높이는 장점이 있다.¹⁾ 광촉매로 널리 쓰이는 산화물계 반도체는 밴드 갭이 커서 가시광선을 흡수하지 못하는데, 반도체 광촉매의 개질의 향상을 위하여 전자-정공의 분리를 증가시켜 광촉매의 효율을 향상시키고, 가시광선에 의해 활성을 나타내도록 밴드 갭을 조절하는 연구는 다각적으로 진행 중이다.

TiO₂에 SnO₂를 도핑시키면 전자-정공의 재결합 속도를 늦춰주는 효과 및 가시광선의 활용을 도와주는 밴드 갭 에너지(Eg)의 감소, 그리고 나노크기 제조에 의한 비표면적의 증가 등 여러 가지 장점을 갖는다. SnO₂와 같은 루이스 산의 첨가는 재결합 속도를 낮추어 광촉매 효과를 증진시키는 반면, 상전이를 쉽게 일어나도록 하여 열적 안정성을 감소시키는 단점이 있다.²⁾ 그러나, 다른 에너지 갭을 가진 반도체 간의 커플링은 표면에 흡착된 산화-환원 종 사이에서 전자-정공 간의 동시적인 이탈이 일

어나 표면 간의 전하 이동의 효율성을 증가시킬 수 있다.

광분해 능력은 결정의 크기, 비 표면적, 각 성분의 몰비 그리고 열처리 온도 등에 의존하므로 제법이 중요하며 증착된 박막의 두께와 균일성 및 입자 크기 또한 변수로 작용한다. 기존의 증착 방법에는 플라즈마 진공 증착, 불꽃 산화, 이온 주입, 화학증착, 그리고 졸-겔 공정을 이용한 코팅 법 등이 있다.³⁾ 특히 졸-겔 공정은 낮은 온도를 유지하면서 졸 상태에서 미세구조의 조성을 상호 조절하여 나노사이즈 입자 크기의 졸 상태에서 증착시키므로 균일하고 결정성이 높은 상태에서 조밀하게 제조할 수 있다.⁴⁾ 또한 코팅 공정은 기판의 종류, 크기 및 모양뿐 아니라 코팅 박막의 특성에 따라 다양한데 증착방법으로는 딥, 스핀, 스프레이 그리고 페인트 코팅 등이 있다. 이 중 스핀코팅은 장치가 간단하며 용액의 점도 및 기판의 회전속도와 횟수를 조절함으로써 두께를 제어할 수 있다. 또한 기공의 크기 및 부피, 표면적과 같은 미세구조를 제어하기가 용이하기 때문에 널리 이용되고 있다.⁵⁾

균열이 없는 다공성의 투명한 막의 제작하기 위하여 무기 산화물에 자기 조합 표면 활성제나 고분자 중합체의 첨가에 대한 연구는 구조사 구멍의 크기 조절 뿐 아니라 전-자기 응용 장치로의 발전 가능성 때문에 많은 연구가 진행 중이다.⁶⁾ 졸-겔 전구체에 고분자 중합체를 첨가시키면 착화제로써 용액 상에서 금속 양이온들과 상호 작용

[†]Corresponding author : Miewon Jung

E-mail : mwjung@sungshin.ac.kr

Tel : +82-2-920-7191 Fax : +82-2-920-7191

하여 금속 양이온들을 잘 분산시키므로 조성이 균일한 복합 산화물을 만들 수 있다. 그러나 분말의 경우는 광분해 물질로 이용될 때 현탁액으로 부터 제거가 어려운 문제점이 있다. 따라서 열적으로 안정한 상태의 복합 산화물을 나노 크기로 증착시킨 박막의 제조 방법과 이들의 광분해 효과에 대한 연구는 응용 가능성이 다양하다. 특히 다공성을 조절한 막의 제조를 위해서는 분자의 구조, 첨가되는 물질의 종류 및 농도, 용매의 성질, 반응 온도 및 조건 등이 중요하다.

본 연구에서는 유기 첨가제로 고분자물질인 삼중합체 사슬 구조의 pluronic P123 (P123) 또는 무기 첨가제로 나노크기의 TiO₂ 분말인 degussa P25 (P25)를 각각 선택하여, 열적으로 안정한 SnO₂가 도핑된 TiO₂ 박막을 제조하였다. 열처리 온도에 따른 구조변화와 결합 상태를 XRD와 XPS 분석기로, 박막의 형태와 두께를 FE-SEM으로 관찰하였다. 환경오염물질로 indigo carmine (IC)을 선택하여 UV-visible 분광광도계로 광분해 효과를 살펴보았다.

2. 실험 방법

Tin(IV) bis (acetylacetonate) dichloride 0.4 mmol과 titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) 16 mmol을 에탄올과 2-프로판올에 각각 녹여 혼합한 다음 HCl을 가한 뒤 (pH 2.5), 실온에서 1 h 동안 교반시켰다. 3 g의 TiO₂ 분말인 degussa P25 (50±15 m²/g; 10~20% rutile+80~90% anatase; 평균 입자크기 21 nm) 또는 0.34 mmol의 P123 (H(-OCH₂CH₂)₂₀[-OCH(CH₃)CH₂]₇₀(-OCH₂CH₂)₂₀OH) (molecular weight 5,800)를 각각 2-프로판올 100 ml에 녹여 첨가한 뒤, 80°C에서 6 h 동안 환류 시켜 균질한 졸 용액을 얻었다. 세척한 Si(100) wafer 위에 3600 rpm의 회전 속도로 1분 동안 이 용액을 분사한 뒤, 275°C에서 10분 동안 말리는 과정을 총 4회 반복하여 박막을 제조하였다. 제조된 박막을 승온 속도 5°C/min의 전기로에서 700°C로 각각 1 h 동안 열처리 한 후, 박막 12개를 (10×10 mm) 25 ppm의 indigo carmine 수용액에 첨가한 뒤, UV lamp (Philips, 253 nm, 20 W×3)하에서 광분해 실험을 하였다.

결정상의 확인은 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. 박막 표면의 조성, 화학결합 상태 및 구성원소를 알아보기 위하여 X-선광전자 분광계(X-ray Photoelectron Spectroscopy, PHI 5800 ESCA)를 사용하여 측정하였다. 제조된 박막의 입자크기, 분포도 그리고 두께 등을 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscopy, HITACHI S-4200)을 이용하여 100,000 배율로 측정하였고, 오염물질이 분해되는 과정은 자외선 분광광도계(UV-visible spectroscopy, Sinko UV 2100)를 이용

하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

TiO₂는 아나타제와 브루카이트 그리고 루틸 구조를 갖게 되는데, 열처리 온도에 따라 아나타제에서 루틸로의 비가역 상전이 발생이 일어난다. 아나타제에서 루틸로의 상전이 온도는 400°C에서 1200°C정도로 다양한데 이는 합성 방법, 결정의 정도, 열처리 온도 및 존재하는 각종 이온에 의해 크게 영향을 받는다.⁷⁾ 첨가제를 넣지 않은 Non 및 P25와 P123를 첨가시킨 박막의 결정구조를 XRD로 분석하여 Fig. 1(a)에 나타내었으며, 이미 발표된 논문에서 사용된 PEG(polyethylene glycol)의 결과와도 함께 비교해 보았다.⁸⁾ 첨가제를 사용하지 않거나 P25를 첨가시킨 경

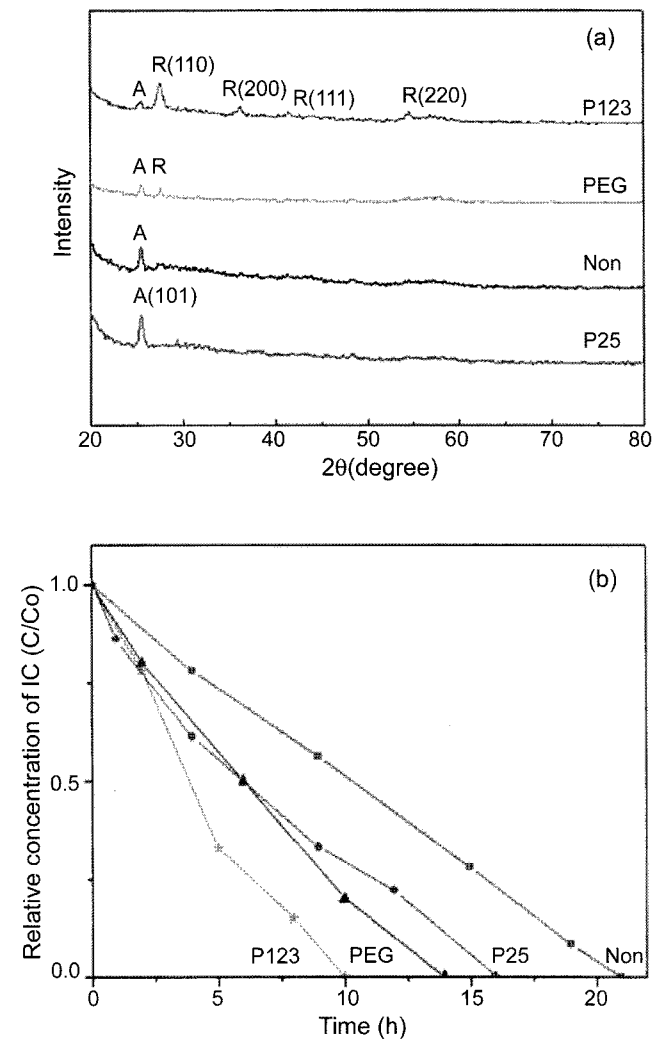


Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns of SnO₂-doped TiO₂ films with Non, P25, PEG, and P123 obtained after heat-treated at 700°C and (b) photodegradation curves of indigo carmine solution with different thin films.

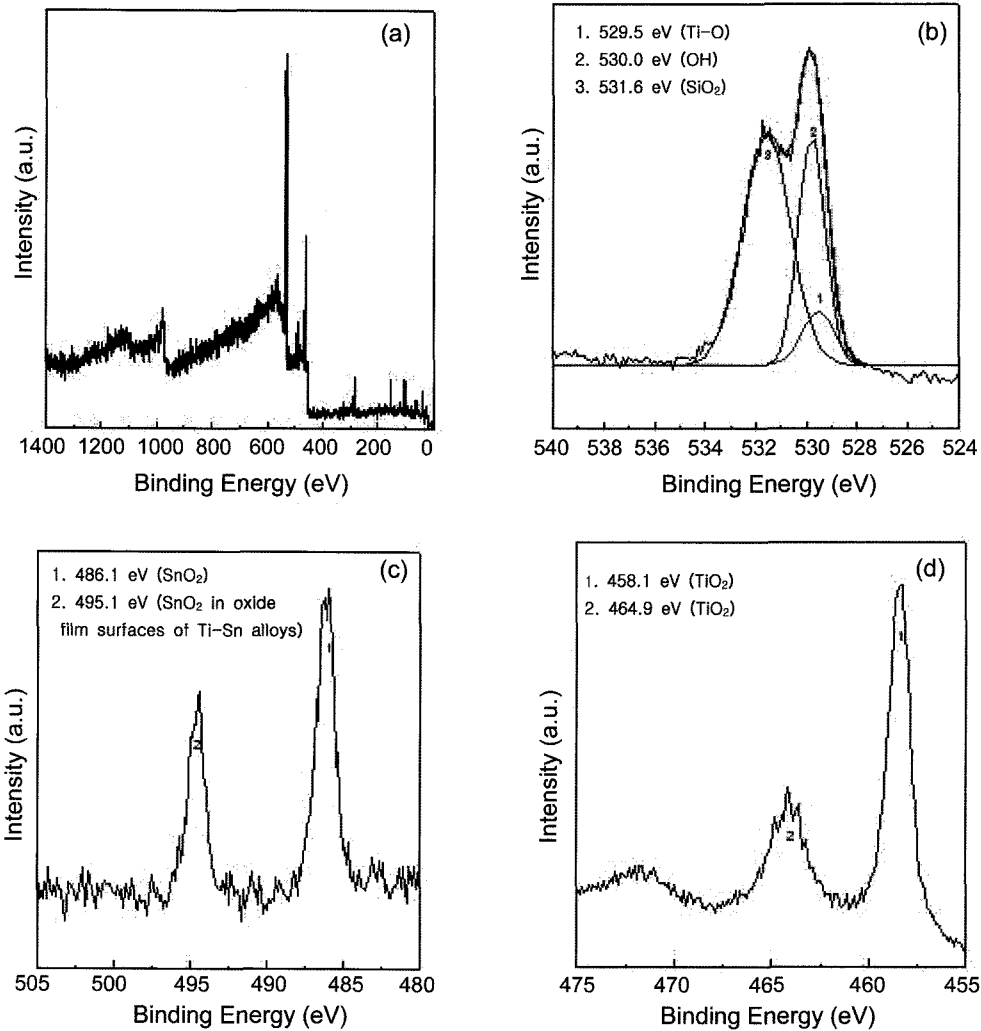


Fig. 2. XPS spectra of (a) total (b) O (c) Sn and (d) Ti-binding energies of SnO₂-doped TiO₂ thin films with P123.

우는 단일 상인 아나타제의 (101) 피크만 관찰되는 반면, PEG와 P123를 첨가시켜 얻은 박막은 아나타제와 루틸 구조가 혼합되어 나타난다.

Fig. 2(a), (b), (c)와 (d)는 P123를 첨가시킨 박막을 열처리 한 뒤 얻은 XPS 스펙트라이다. (a)에서 보면, O의 넓고 비대칭적인 스펙트럼으로부터 얻어진 결합에너지 값은 528~532.5 eV이며 적어도 두 종류 이상의 화학결합 상태가 존재함을 알 수 있는데, 피팅 한 결과 인 (b)를 살펴보면 529.5, 530.0 그리고 531.6 eV에서 3가지 종류의 피크가 얻어진다. 529.5 eV의 피크는 TiO₂ 결정격자 사이의 산소(O_L:Ti-O)에 의해 나타나며, 530.0 eV의 피크는 흡착된 물 분자에 의한 하이드록시기 산소(OH)에 의해, 그리고 531.6 eV의 피크는 기질인 Si wafer와 결합하고 있는 산소 결합에 의해 나타난다.⁹⁾ Fig. 2(c)와 (d)에서는 Sn 3d와 Ti 2p에 의한 피크들이 각각 486.1과 458.1 eV에서 관찰되는데, Sn과 Ti들이 +4 상태로 결합되어 있음을 의미한다. 이는 Sn의 주 결합이 Sn⁴⁺인 SnO₂ 클러스터 상

태로 TiO₂ 결정 사이에 균일하게 분포되어 있기 때문이다.

700°C에서 열처리하여 100,000 배율로 이들 박막을 관찰한 FE-SEM 사진을 Fig. 3(a)에서 (f)까지 나타내었다. 박막의 표면인 (a)와 (b), 그리고 (c)를 보면 균열 없이 모두 입자가 둥글고 경계가 명확하며 조밀한 구조를 갖고 있다. 평균 입자 크기를 살펴보면, Non 일 때가 30 nm, P25는 20 nm, 그리고 P123를 첨가시킨 박막은 10 nm로써, P123를 첨가시켰을 때가 입자의 크기가 가장 작고 조밀하게 얻어졌다. 박막의 단면 사진인 (d)와 (e), 그리고 (f)를 보면, 첨가제를 사용하지 않은 경우는 100 nm, P25를 사용한 경우는 150 nm 그리고 P123를 사용한 박막의 두께는 350 nm이었다. P123 고분자를 사용했을 때가 가장 두껍고 균일하게 코팅되었음을 관찰할 수 있다. 분자량이 크고 점도가 낮은 고분자 P123를 사용하여 농도가 진한 상태의 졸 용액을 만들 수 있었고, 박막의 두께 또한 증가시킬 수 있었다. 초기 입자 표면에서 핵 성장 자리를 제공하므로 빠르게 조밀화 되어 두껍게 증착되며, 열처리

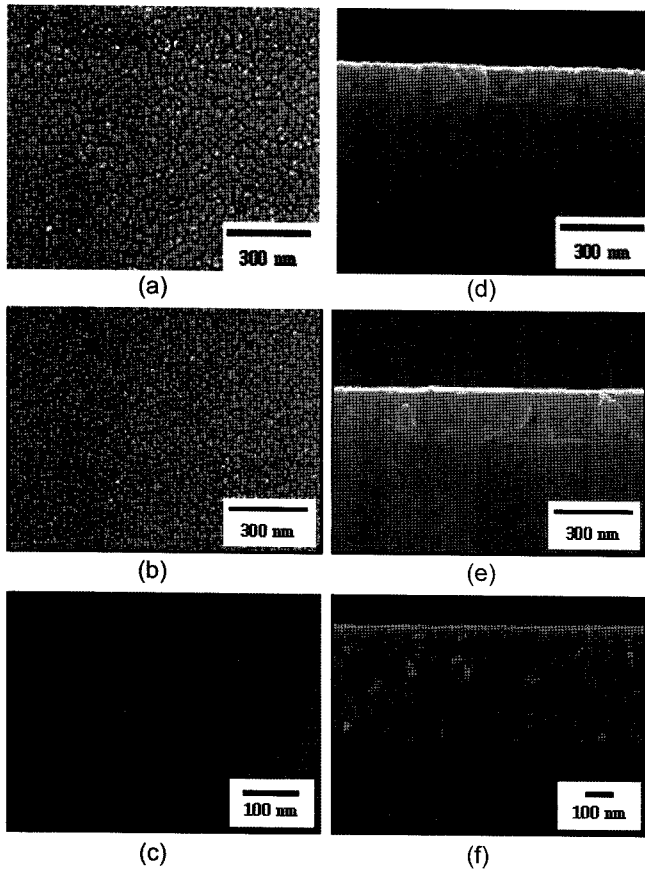


Fig. 3. FE-SEM micrographs of surface (a) Non (b) P25 (c) P123 and cross section of (d) Non (e) P25 (f) P123, respectively.

후에도 조밀하게 결정화되어 균열 없는 박막을 얻을 수 있었다.⁴⁾

25 ppm의 indigo carmine (IC) 용액에 각각의 박막들을 첨가하여 광분해 효과를 관찰한 뒤, 분해 시간에 따른 상대 농도의 변화를 Fig. 1의 (b)에 나타내었다. IC의 주된 흡수 피크는 600 nm 근처에서 나타나는데, 화합물에 존재하는 하나의 C=C 이중결합과 2개의 NH 및 2개의 CO 기능기를 포함하는 발색단에 의한 것으로, 조사시간에 따라 광분해가 일어나 피크의 세기가 감소하게 된다. Non, P25 그리고 P123의 순서로 분해 효과가 높았으며, P123를 첨가제로 사용한 박막이 가장 효율적이었다. Fig. 1의 XRD 결과를 보면 P123를 첨가시킨 박막은 아나타제와 루틸의 혼합된 상이 나타나는데, 결정의 크기와 상전이도 뿐 아니라 여러 변수에 의해 광촉매 활성도가 조절되지 만, 아나타제 구조의 단일 상보다는 아나타제와 루틸의 혼합 상을 지니는 박막의 광분해 효율이 높다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 혼합된 상을 지닐 때의 향상된 광촉매 활성도에 대해서는 아직 논의 중이지만, 혼합된 상에서의 루틸구조는 광촉매 활성을 가시광선 영역까지 연장시켜주는 안테나 역할을 하며, 동시에 유사한 크기를 갖는 TiO₂ 결정 구

조 내에서 ‘촉매 개시 점’을 만들기 때문이라고 하였다. 또한 코팅 전에 알콕사이드 졸에 다공성 자리를 제공할 수 있는 고분자를 가하면, 열처리 시 고분자가 태워지면서 입사광을 효율적으로 함유할 수 있는 빈자리를 만들어 광촉매 효과를 증진시킨다.¹¹⁾ TiO₂가 함유된 복합 산화물 박막의 광학 활성도는 입자 크기, 빈 구멍, 결정상의 구조, 표면적 및 표면의 거칠기 등 그 변수가 다양하며 복합적으로 작용하므로 이에 대한 다각적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

고분자 첨가제로 pluronic P123를, 무기 첨가제로 degussa P25를 사용하여 균일하고 조밀하게 증착된, SnO₂가 도핑된 TiO₂ 박막을 제조하여 광촉매 활성을 비교하였다. 첨가제를 이용하면 박막을 균일하고 두껍게 제조할 수 있어 광촉매로서의 활성도가 증가하는데, 특히 분자량이 큰 P123를 사용했을 때 더 효율적이었다. 이들 박막 내의 결합 상태는 Sn의 주 결합이 Sn⁴⁺로써, SnO₂ 클러스터 상태로 TiO₂ 결정 사이에 균일하게 분포되어있음을 알 수 있었다.

Acknowledgement

이 연구는 2006학년도 성신여자대학교 학술 연구 조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. C. Yu, L. Zhang, and W. Ho, "Enhancing Effects of Water Content and Ultrasonic Irradiation on the Photocatalytic Activity of Nano-sized TiO₂ Powders," *J. Photochem. Photobiol.*, **A148** 263-71 (2002).
2. L. Zhang, Y. Zhu, Y. He, and W. Li, "Preparation and Performances of Mesoporous TiO₂ Film Photocatalyst supported on Stainless Steel," *Appl. Catalysis B*, **40** 287-92 (2003).
3. Y. Takahashi and Y. Matsuoka, "Dip-coating of TiO₂ Films using a Sol derived from Ti(O-i-Pr)₄-diethanolamine-H₂O-i-PrOH System," *J. Mater. Sci.*, **23** 2259-66 (1988).
4. G. A. Battiston, R. Gerbasi, and G. A. Rizzi, "PECVD of Amorphous TiO₂ thin Film: Effect of Growth Temperature and Plasma Gas Composition," *Thin Solid Films*, **371** 126-31 (2000).
5. Y. K. Ree and J. C. Cha, "Glass Transition Temperature of Poly (tert-butyl methacrylate) Langmuir-Blodgett Film and Spin-Coated Film by X-ray Reflectivity and Ellipsometry," *Langmuir*, **16** [5] 2351-55 (2000).
6. D. Zao, J. Feng, Q. Huo, N. Melsh, and G. D. Stucky, "Tri-block Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, **279** 548-52

- (1998).
7. R. A. Eppler, "Effect of Antimony Oxide on the Anatase-Rutile Transformation in Titanium Dioxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [4] C64-6 (1987).
 8. M. W. Jung and Y. J. Kwak, "Synthesis and Photoactivity of SnO₂-doped Anatase Type TiO₂ Powder via Polymerization-Complex Route (in Korean)," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **17** [5] 561-64 (2006).
 9. D. C. Hurum, A. G. Agrios, and K. A. Gray, "Explaining the Enhanced Photocatalytic activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ using EPR," *J. Phys. Chem. B*, **107** 4545-49 (2003).
 10. G. Balasubramanian, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, J. M. Laine, and I. Baudin, "Evaluating the Activities of Immobilized TiO₂ Powder Films for the Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water," *Appl. Catalysis B*, **47** 73-84 (2004).
 11. N. G. Park, K. M. Kim, M. G. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang, and Y. J. Shin, "Chemical Sintering of Nanoparticles: A Methodology for Low Temperature Fabrication of Dye-Sensitized TiO₂ Films," *Adv. Mater.*, **17** 2349-53 (2005).