

나노 Ag spot-coated TiO₂-SrO 복합분체의 합성과 광촉매 활성 평가

한재길[†] · 김형철* · 홍원석** · 최성창

송도테크노파크 나노표면기술실

*인천전문대학 컴퓨터응용 기계설계과

**한국기계연구원 청정환경기계연구센터

Synthesis and Photocatalytic Activity of Ag Spot-coated TiO₂-SrO Composite Powders

Jae-Kil Han[†], Hyeong-Chul Kim*, Won-Seok Hong**, Sung-Chang Choi

Department of Surface & Nano Technology, Songdo Techno Park, Get-pearl Tower,
7-50, Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon, 406-130, Korea

*Department of Computer Aided Mechanical Design, Incheon City College, 235 Doowha-dong,
Nam-gu, Incheon, 402-750, Korea

**Environmental System Center, Korea Institute of Machinery and Materials,
Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

(2008년 6월 30일 접수 : 2008년 7월 14일 최종수정 : 2008년 7월 15일 채택)

Abstract Nano-sized TiO₂-60 wt% SrO composite powders were synthesized by a sol-gel method using titanium isopropoxide and Sr(OH)₂ · 8H₂O as precursors. 3, -5, -7 wt%Ag spot-coated TiO₂-60 wt% SrO composite powders were synthesized by a Ag electroless deposition method using TiO₂-60 wt% SrO composite powders calcined at 1050°C, which mainly exhibited the SrTiO₃ phase. However, a small number of rutile TiO₂, Sr₂TiO₄ and SrO₂ phases were also detected. In the Ag spot-coated powders synthesized by electroless deposition, nano-sized particles about 5-25 nm in diameter adhered to the TiO₂-60 wt% SrO composite powders. The photocatalytic activity of Ag spot-coated TiO₂-SrO and TiO₂-SrO composite powders for degradation of phenol showed that all of TiO₂-SrO composite powders were highly active under UV light irradiation. 7 wt%Ag spot-coated TiO₂-60 wt.%SrO composite powders had a relatively higher photocatalytic activity than did TiO₂-SrO composite powders under visible light.

Key words nanoparticle, photoactivity, sol-gel method.

1. 서 론

환경규제 강화와 삶의 질 향상에 따른 실내공기질 및 수질 정화에 관한 수요가 증가하고 있다. 특히 휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compounds)의 방출은 새집증후군, 건물병증후군, 새차증후군 및 복합화학물질 과민증 등을 유발하며 인간에게 신체적, 정신적 고통을 주거나 유해 요소로 작용하고 있다. 금속산화물을 이용한 유기오염원의 광촉매 분해는 많은 경우 환경 오염문제의 해결책을 제공함으로써 많은 연구자의 관심과 연구가 진행되고 있다. 금속산화물중 TiO₂는 강한 산화력, 내화학적, 화학적/생물학적 안정성이 우수한 성질을 가지고 있어 가장 효과적인 대기질 및 수질 정화용 촉매로 알려져 있다. TiO₂ 광촉매는 약 3.2 eV 이상의 빛을 받으면

가전자대(valence band)의 전자가 전도대(conduction band)로 여기하면 정공과 전자를 형성하고 형성된 정공과 전자는 산화 환원 반응을 일으킨다. 그러나 TiO₂의 큰 결함에너지 차 (band energy gap)와 낮은 양자수율(quantum yield)은 실질적인 응용에 제한이 된다.¹⁻³⁾ 이와 같은 단점을 개선하기 위해서 Ag, Au, Pt와 Pd 같은 귀금속을 TiO₂ 표면에 흡착시켜 광촉매 효율 향상에 관한 연구가 진행 중이다. TiO₂에 균질하게 분산된 제2상인 V₂O₅, SnO₂, ZnO₂, CeO 등의 금속 산화물과 광촉매 표면에 흡착 또는 코팅된 귀금속은 TiO₂의 결함에너지차를 줄여주고 광촉매 활성화된 정공과 전자간의 재결합을 억제하는 역할을 한다. 특히, TiO₂에 첨가된 제2상은 아나타이제-루타일 상전이 억제제로 작용을 하여 상대적으로 높은 열적 안정성을 증대시킬 뿐만 아니라 Lewis acid로 작용하여 광자를 쉽게 형성하는 역할을 한다.^{4,12)}

본 연구에서는 티타늄 이소프로폭사이드와 Sr(OH)₂ · 8H₂O를 전구체로 사용하여 졸-겔법으로 TiO₂-SrO 복합

[†]Corresponding author

E-Mail : jkhan@step.or.kr (J. K. Han)

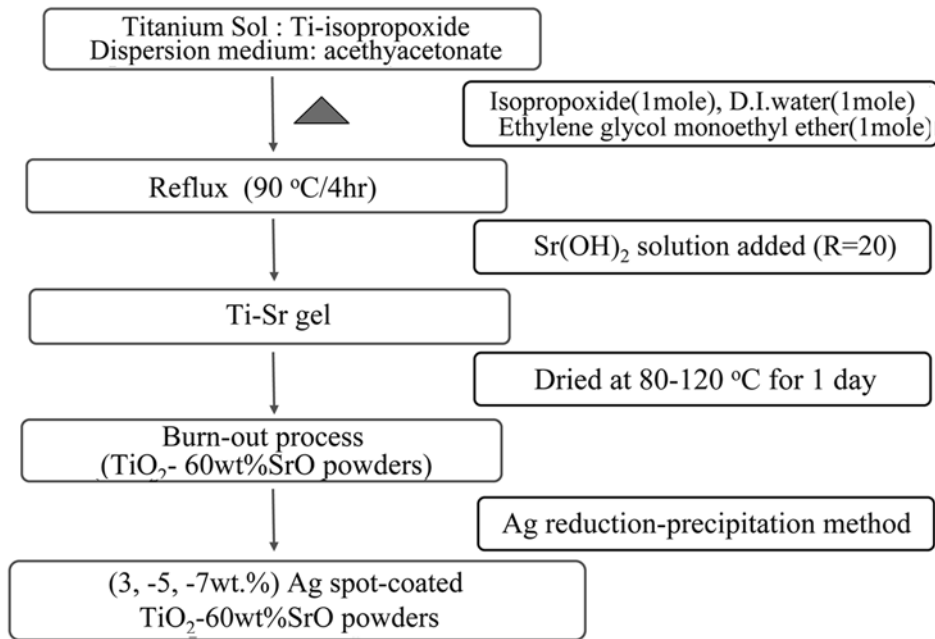


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

분체를 합성하였고 합성된 분체는 은 환원-침전법에 의해서 나노 Ag spot-coated TiO_2 -SrO 복합분체를 합성하였다. 합성된 나노 Ag spot-coated TiO_2 -SrO 복합분체의 하소 온도에 따른 상 변화와 미세조직은 XRD와 FE-TEM을 이용하여 수행하였고 나노 Ag spot-coated TiO_2 -SrO 복합분체의 광촉매 활성을 측정하기 위해서 수용액 상에서 페놀의 제거 효율을 측정하였다.

2. 실험 방법

Ag spot-coated TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체는 졸겔법과 환원-침전법으로 제조하였다(Fig. 1). 0.1 mole 티타늄 이소프로폭사이드($\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$, Aldrich, 99%)를 1,000 ml 반응용기에 넣고 200 ml 이소프로판올($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 동우화인캠, 98%)과 0.1 mole 아세틸아세톤네이트 (acetylacetonate, Junsei, 99%)를 첨가하여 잘 섞는다. 혼합용액은 90°C 에서 2시간 동안 교반 및 환류 시킨다. 티타늄-졸이 형성된 후, 61.5 g의 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 가 녹아 있는 용액을 연동펌프를 이용하여 천천히 첨가하고 혼합용액을 가열하여 겔을 만든다. 형성된 겔은 80°C 에서 24시간 건조한 후 TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체를 얻었다. 복합분체는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 1050°C 에서 30분간 유지하여 하소 처리 하였다. Ag spot 코팅은 4.72, 7.90, 12.0 g의 AgNO_3 를 탈이온수 200 ml에 용해시킨 후, 10 g의 TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체를 넣고 잘 교반한다. 환원제로 포름알데히드(HCHO)를 이용하여 환원-침전시켜 Ag spot 코팅된 3, -5, -7 wt.% Ag spot-coated TiO_2 -60 wt% SrO

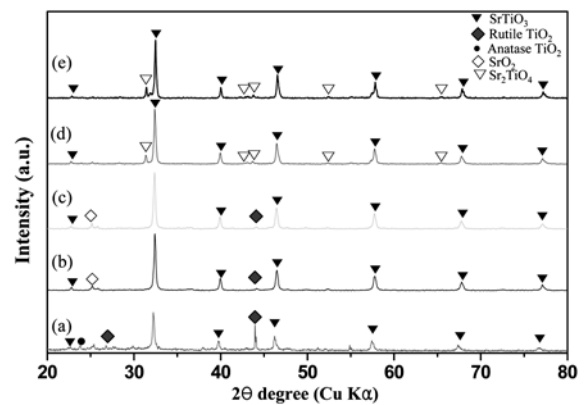


Fig. 2. XRD patterns of TiO_2 -60 wt%SrO composite powders depending on the calcination temperatures; (a) as-received, (b) 600°C , (c) 750°C , (d) 900°C and (e) 1050°C .

복합분체를 합성하였다. 합성된 복합분체는 감압필터를 이용하여 분리 후 건조하였다.

3, -5, -7 wt.% Ag spot-coated TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체의 광촉매 활성은 페놀(phenol)의 제거효율로 측정하였다. Pyrex로 제작된 용기에 0.2 wt% 비율이 되도록 Ag spot-coated TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체를 반응용액에 넣고 잘 분산 시켰다. 자외선 광원으로는 250-390 nm의 파장을 갖는 40 W 수은 램프(medium-pressure mercury lamp)를 사용하였고 자외선 조사에 따른 페놀 농도의 변화는 UV-vis 분광계를 이용하여 측정하였다. 하소 온도와 환원-침전법에 따른 Ag spot-coated TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체 상변화, 미세조직은 XRD (D/MAX2500H,

Rigaku, Japan)과 FE-TEM (Technai G2F3S-Twin, FEI, the Netherlands)를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 TiO₂-60 wt% SrO 복합분체의 하소 온도에 따른 XRD 측정 결과를 나타내고 있다. TiO₂ 함유량이 2상인 SrO 보다 많은 복합분체의 경우 as-received 분체는 결정화가 되지 않은 비정질로 존재하고 하소온도가 증가하면 결정화되어 아나타제 TiO₂상이 출현하고 좀 더 높은 하소온도에서는 아나타제-TiO₂가 루타일-TiO₂로 상변태하고 새로운 복합분체를 형성한다. 그러나 SrO의 함유량이 60 wt%로 높은 경우, As-received TiO₂-60 wt% SrO 복합분체는 주상으로 SrTiO₃의 피이크가 강하게 나타나고 작은 양의 아나타제 TiO₂와 루타일 TiO₂의 피이크가 검출되어 높은 결정화도를 보이고 있다. 하소 온도와 관계없이 SrTiO₃가 주상으로 나타나며 하소 온도가 증가할수록 루타일-TiO₂ 상과 SrO₂ 상은 감소하고 소량의 Sr₂TiO₄가 검출되었다. 이와 같은 결과는 졸-겔법으로 티타늄 알콕사이드와 Sr(OH)₂의 중합반응에 의해서 TiO₂-SrO 복합분체를 형성한다. TiO₂가 많은 경우는 티타늄 전구체 내에 유기물을 다량 포함하고 있어 합성된 복합분체가 비정질 형태로 형성되지만 Sr 함유량이 많은 경우는 Sr(OH)₂의 용해도가 낮아 용해를 위해서는 많은 양의 탈이온수가 필요하여 Ti 원소와 Sr 원소 합성시 유기상보다는 수용액상에서 반응이 이루어지고 반응, 침전,

결정화 되어 결정화도가 높은 것으로 사료된다.¹³⁾

Fig. 3은 Ag 함유량에 따른 TiO₂-60 wt% SrO 복합분체의 XRD 측정 결과를 나타내고 있다. 1050°C에서 하소된 TiO₂-60 wt% SrO 복합분체를 이용하여 환원-침전법을 이용하여 3, 5, 7%의 Ag을 복합분체 표면에 spot 코팅 하였다. 은의 함유량이 3~7 wt%로 증가할수록 Ag의 피이크가 비례하여 증가됨을 관찰 하였다. ICP-AES를 이용하여 측정한 결과 3, -5, -7 wt%TiO₂-60 wt% SrO 복합분체의 Ag 함유량은 각각 2.92, 5.03 그리고 7.18%로 측정 되었다.

Fig. 4는 Ag 점 코팅 전후의 미세조직과 7 wt% Ag

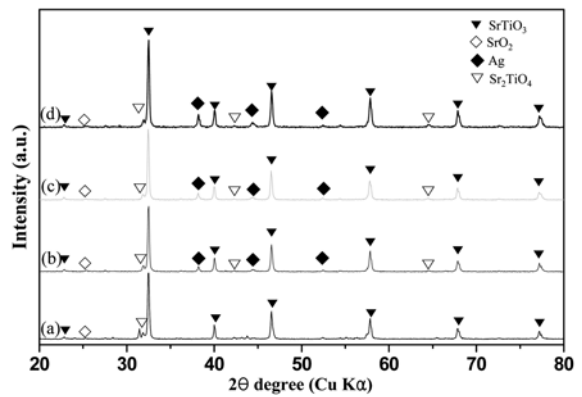


Fig. 3. XRD patterns of TiO₂-60 wt%SrO composite powders depending on the Ag contents; (a) 0 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt% and (d) 7 wt%.

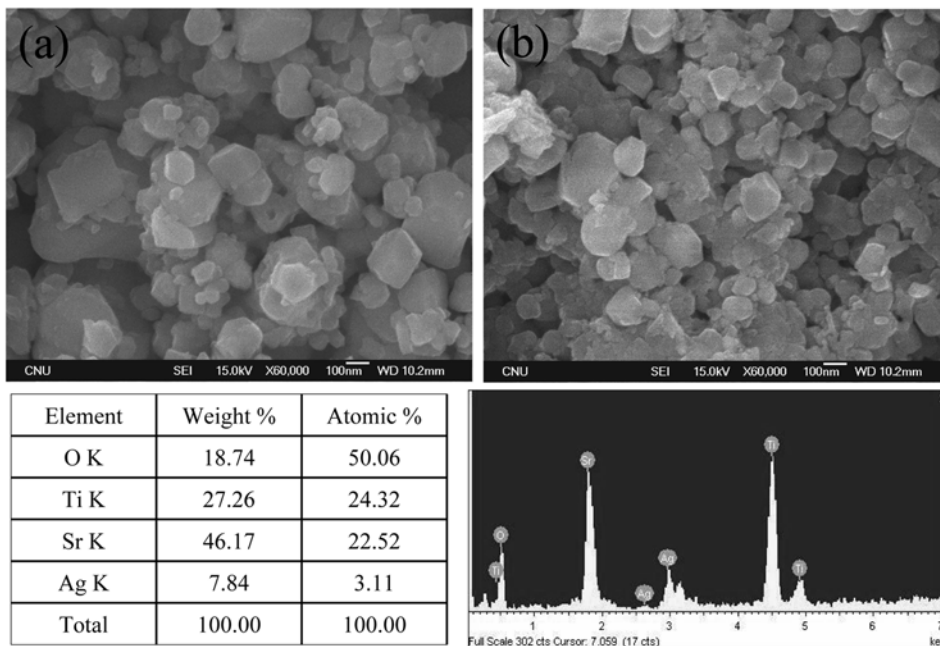


Fig. 4. SEM images of (a) before coating and (b) after coating and EDS profiles of 7 wt.%Ag spot-coated TiO₂-60 wt.%SrO composite powders.

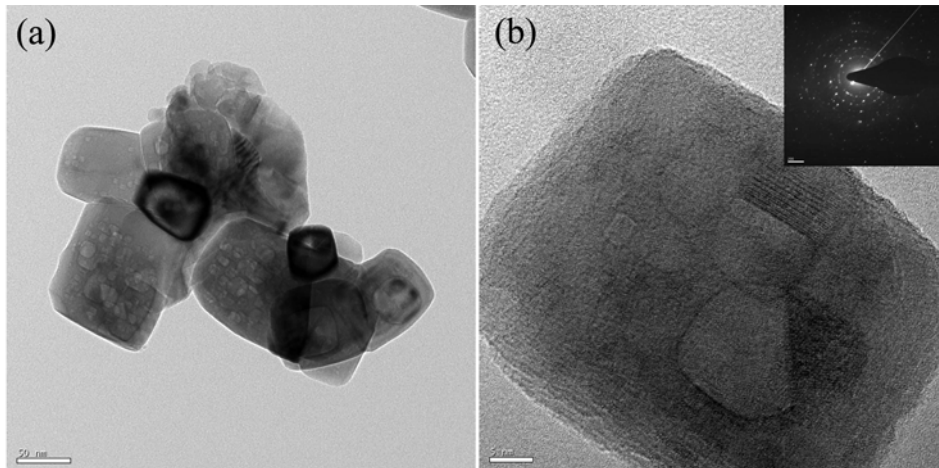


Fig. 5. (a) TEM and (b) HRTEM images of TiO_2 -60 wt% SrO powders calcined at 1050°C .

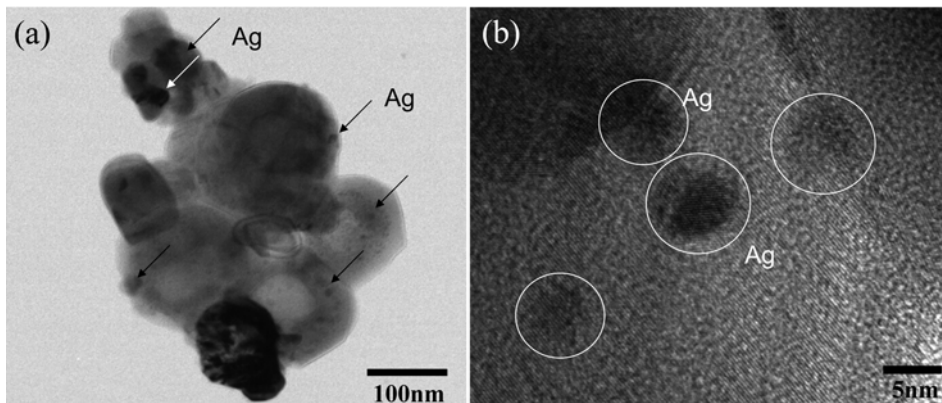


Fig. 6. (a) TEM and (b) HRTEM images of 7 wt% Ag spot-coated TiO_2 -SrO composite powders.

spot-coated TiO_2 -60wt% SrO 복합분체의 EDS profile를 나타내고 있다. Spot 코팅 전의 TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체의 모양은 사각형 및 다각형의 구조를 보이고 있고 미세한 구형의 분체가 측정되었다. Spot 코팅 후의 미세조직은 분체 표면에 작은 입자에 의해서 표면이 약간 거칠게 보이고 EDS를 측정한 결과 Sr, Ti, O 그리고 Ag가 검출되었다.

1050°C 에서 하소된 TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체의 미세조직을 좀 더 자세히 관찰하기 위해서 TEM을 수행하였다(Fig. 5a). TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체는 SrTiO_3 , SrO_2 와 루타일- TiO_2 로 구성되어 있고 SrTiO_3 는 사각형 구조를 보이며 입자의 크기는 50~250 nm 범위로 관찰되었다. 분체의 미세조직을 좀 더 자세히 측정한 결과(Fig. 5b), 사각형 구조 내부에 많은 결함과 나노 결정립이 관찰되었고 전자회절패턴을 보면 많은 spot을 함유한 샤프한 ring 패턴을 보인다.

Fig. 6는 7 wt%Ag spot-coated TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체의 TEM 이미지를 나타내었다. Ag 입자는 복합분

체 입자 표면에 dark contrast로 보이고 매우 미세한 Ag 입자가 TiO_2 -SrO 복합분체 표면에 균질한 spot 코팅됨과 약 50 nm 크기의 Ag가 복합분체 표면에 코팅됨을 관찰하였다(Fig. 5a). HRTEM 이미지의 경우(Fig. 6b), 복합분체 표면에 약 5 nm 크기를 갖는 구형의 Ag 나노 결정립이 spot 코팅됨을 확인하였고 Ag 나노 결정립과 복합분체 계면의 크랙이 없이 spot 코팅이 잘 이루어졌음을 관찰하였다. Fig. 6의 결과로부터 환원-침전법에 의해서 균질하고 나노 크기의 Ag spot 코팅된 복합분체를 쉽게 얻을 수 있는 방법으로 사료된다.

TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체의 Ag 함유량에 따른 광촉매 활성을 측정하기 위해서 자외선 광원을 이용하여 페놀 반응 용액의 잔류농도를 측정하였다(Fig. 7). Ag 함유량에 상관없이 TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체는 4시간 이내에 10 ppm의 페놀을 광촉매 산화분해 하여 잔류농도가 약 0 ppm으로 우수한 광촉매 효율을 보인다. TiO_2 -60 wt% SrO 복합분체는 초기에 가장 우수한 광촉매 효율을 보이고 1시간 이후에는 3, -5 wt%Ag spot-coated TiO_2 -

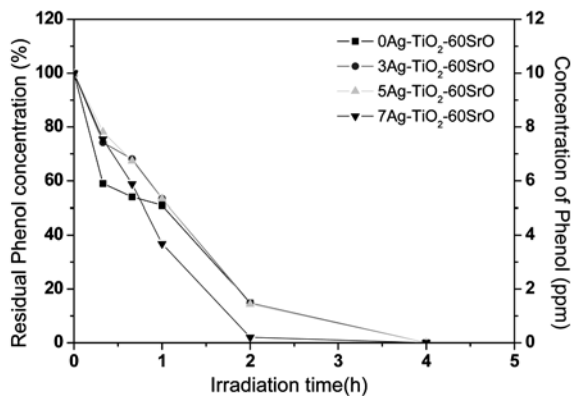


Fig. 7. The photodegradation of phenol by the Ag spot-coated TiO₂-60 wt.% SrO composite powders with different Ag contents under UV light.

60 wt% SrO 복합분체와 동등한 광촉매 효율이 측정되어 Ag spot 코팅된 양이 5% 이하로 작은 경우에는 spot 코팅하지 않은 TiO₂-60 wt% SrO 복합분체와 비교하여 광촉매 효율 증가 효과가 발견되지 않았다. 그러나 7 wt%Ag spot-coated TiO₂-60 wt% SrO 복합분체의 광촉매 효율은 시간이 지나면서 효율이 감소하지 않고 우수한 광촉매 효율을 보여 10 ppm의 잔류 페놀 농도가 2시간 후에 약 0.2 ppm로 측정되었다. 이와 같이 7 wt%Ag spot-coated TiO₂-60 wt% SrO 복합분체의 spot 코팅된 Ag는 광촉매 분해과정 중 광촉매 활성화된 정공과 전자간의 재결합을 억제 하는 효과를 갖는 것으로 사료된다.

4. 결 론

전구체로 티타늄 이소프로폭사이드와 Sr(OH)₂·8H₂O 를 졸-겔법에 의해서 TiO₂-60 wt% SrO 복합분체를 합성하였다. 1050°C에서 하소한 TiO₂-60 wt% SrO 복합분체의 경우, 주상은 50~250 nm의 입자 크기를 갖는 사각형

형태의 SrTiO₃ 나노 결정립과 소량의 루타일 TiO₂, SrO₂ 와 Sr₂TiO₄상으로 구성되어 있다. Ag 환원-침적법을 이용하여 3, -5, -7 wt%Ag spot-coated TiO₂-60 wt% SrO 복합분체를 합성하였고 Ag는 구형으로 약 5~20 nm 크기로 복합분체 표면에 균질하게 spot 코팅되었다. TiO₂-SrO와 Ag spot-coated TiO₂-SrO 복합분체의 자외선 조사에 따른 광촉매 효율을 측정한 결과, 모든 복합분체는 자외선 광원에서는 우수한 광촉매 효과를 보이고 7 wt%Ag spot-coated TiO₂-60 wt% SrO 복합분체가 가장 우수한 광촉매 효율을 보인다.

참 고 문 헌

1. A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol.*, **C1**, 1 (2000).
2. S. Raun, F. Wu, T. Zhang, W. Gao, B. Xu and M. Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, **69**, 7 (2001).
3. M. Hirano, K. Ota, O. Tanike and M. Inagaki, *J. Solid State Chem.*, **170**, 39 (2003).
4. C. Belver, R. Bellod, A. Fuerte and M. Fernandez-Garca, *Appl. Catal.*, **B65**, 301 (2006).
5. C. H. Chang, Y. H. Shen, *Mater. Lett.*, **60**, 129 (2006).
6. B. T. Lee, J. K. Han and F. Saito, *Mat. Lett.*, **60**, 2101 (2006).
7. J. K. Han, S. M. Choi and G. H. Lee, *Mat. Lett.*, **61**, 3798 (2007).
8. D. Das, H. K. Mishra, K. M. Parida and A. K. Dalai, *J. Mol. Catal.* **189**, 271 (2002).
9. B. Liu, X. Zhao, N. Zhang, Q. Zhao, X. He and J. Feng, *Sur. Sci.* **595**, 203 (2005).
10. J. Wang, S. Yin, Q. Zhang, F. Saito and T. Sato, *Solid State Ionics* **172**, 191 (2004).
11. M. Ueda, S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Sci. Tech. Adv. Mat.* **5**, 187 (2004).
12. M. Inagaki, Y. Nakazawa, M. Hirano, Y. Kobayashi and M. Toyoda, *Int. J. Inorg.* **3**, 809 (2001).
13. J. K. Han, S. M. Choi, W. S. Hong and B. T. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **45**(8), 484 (2007).