

鄭 美 苑 教授指導  
碩士學位 請求論文

SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말과 박막의  
구조분석 및 광촉매 특성

2007

誠信女子大學校 大學院  
化 學 科  
郭 胤 楨

SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말과 박막의  
구조분석 및 광촉매 특성

鄭美苑 教授指導

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함.

2006년 11월

誠信女子大學校 大學院

化學科

郭胤楨

# 認 准 書

郭胤楨의 碩士學位論文을 認准함.

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

審査委員 \_\_\_\_\_ 印

誠信女子大學校 大學院

## 논문 개요

졸-겔 법에 첨가제(Polyethylene glycol, Pluronic P123, Degussa P25, Quinacridone)를 이용하여 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말과 박막을 제조하였다. 출발 금속산화물로 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution과 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride를 사용하여 산 촉매 하에서 졸 용액을 합성하였다. TiO<sub>2</sub>와 dopant인 SnO<sub>2</sub>의 몰 비를 1 : 0.025 로 고정시키고, 첨가제의 종류를 변화시키면서 복합 산화물의 특성을 살펴보았다. 졸 용액의 반응 진행도는 FT-IR spectroscopy로 관찰하였고, 겔 분말에 대한 열 분석은 TG/DTA를 이용하였다. 분말과 박막의 구조적 특성은 XRD 분석을 통해 알아보았고, FE-SEM을 통해 입자크기와 균일도 및 박막의 두께를 관찰하였다. 박막의 성분은 EDS 분석을 통해 알아보았고, 표면 결합상태는 XPS spectroscopy로 측정하여 Sn과 Ti 모두 +4가의 결합상태를 갖는다는 것을 알았다. 이는 곧 titanium격자 내에 tin이 SnO<sub>2</sub>의 형태로 존재한다는 것을 의미한다. 합성된 분말과 박막의 광분해 효과는 환경오염물질로 Indigo Carmine (IC)을 선택하여 UV lamp 하에서 분해되는 과정을 UV-visible 분광광도계로 관찰하여 비교하였다.

# 목 차

논문 개요

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

I. 서론.....	1
II. 이론적 배경.....	6
1. 광촉매 반응의 원리.....	6
2. 광촉매용 산화티탄소재.....	10
3. 졸-겔 법 (Sol-Gel method).....	13
4. 반도체 광촉매의 조건.....	15
III. 실험.....	17
1. 시약 및 분석기기.....	17
(1) 시약.....	17
(2) 분석기기.....	19
2. 실험 방법.....	21
2-1. SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> .....	21
2-2. SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> with PEG.....	24
2-3. SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> with pluronic P123.....	27
2-4. SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> with Degussa P25.....	30
2-5. SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> with Quinacridone.....	33

<b>IV. 결과 및 고찰</b> .....	36
1. 첨가제에 따른 SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> 졸 용액 합성.....	36
2. 첨가제에 따른 SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> 겔 분말의 열적 특성.....	44
3. 첨가제에 따른 SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> 분말의 특성.....	50
(1) X-선 회절 분광학에 의한 분말의 특성.....	50
(2) FE-SEM을 통한 분말의 미세구조 관찰.....	58
4. 첨가제에 따른 SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> 박막의 특성.....	63
(1) X-선 회절 분광학에 의한 박막의 특성.....	63
(2) FE-SEM을 통한 박막의 미세구조 관찰.....	68
(3) XPS를 통한 박막의 결합상태 관찰.....	73
5. SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> 분말과 박막의 광촉매 특성.....	78
(1) 자외선 조사에 따른 SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> 분말의 광산화 반응.....	78
(2) 가시광선 조사에 따른 SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> 분말의 광산화 반응.....	84
(3) 자외선 조사에 따른 SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> 박막의 광산화 반응.....	85
<b>V. 결론</b> .....	90

참고 문헌

ABSTRACT

## LIST OF TABLES

Table. 1. Structure of anatase and rutile TiO <sub>2</sub> .....	12
Table. 2. Proposed advantages.....	14
Table. 3. Starting materials for experiments.....	18
Table. 4. BET results of powders and thin films heat-treated at 700°C. .....	86

## LIST OF FIGURES

Fig. 1. Procedure of TiO <sub>2</sub> photocatalysis.....	2
Fig. 2. Energy band structure of semiconductor.....	8
Fig. 3. Schematic photoexcitation in a solid.....	8
Fig. 4. Structure of anatase and rutile TiO <sub>2</sub> .....	11
Fig. 5. Electron transfer of metal ion doped TiO <sub>2</sub> .....	15
Fig. 6. Flow chart of experimental procedures.....	21
Fig. 7. Flow chart of experimental procedures.....	24
Fig. 8. Flow chart of experimental procedures.....	27
Fig. 9. Flow chart of experimental procedures.....	30
Fig. 10. Flow chart of experimental procedures.....	33
Fig. 11. FT-IR spectra of precursors (a) tin, (b) titanium, and (c) after mixing.....	38
Fig. 12. FT-IR spectra of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> solutions obtained after refluxing (a) 2h, (b) 4h, and (c) 6h.....	39
Fig. 13. FT-IR spectra of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> solutions obtained after (a) adding PEG, (b) refluxing 2h, and (c) 6h.....	40
Fig. 14. FT-IR spectra of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> solutions obtained after (a) adding P123, (b) stirring 24h, and (c) concentration 24h.....	41
Fig. 15. FT-IR spectra of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> solutions obtained after (a) adding P25 (b) refluxing 2h, and (c) 6h.....	42
Fig. 16. FT-IR spectra of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> solutions obtained after (a) adding quinacridone, (b) refluxing 2h, and (c) 6h.....	43

Fig. 17. TG/DTA curves of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> gel powder. Calcination is completed at ~500 °C giving 6.0 mg weight loss. .....	46
Fig. 18. TG/DTA curves of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> gel powder with PEG400. Calcination is completed at ~550 °C giving 6.0 mg weight loss. .....	47
Fig. 19. TG/DTA curves of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> gel powder with P123. Calcination is completed at ~520 °C giving 10.5 mg weight loss. .....	48
Fig. 20. TG/DTA curves of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> gel powder with P25. Calcination is completed at ~550 °C giving 6.5 mg weight loss. .....	49
Fig. 21. X-ray diffraction patterns of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> powder with (a) non-450, (b) non-700, (c) PEG-450, and (d) PEG-700.....	53
Fig. 22. Small angle X-ray diffraction patterns of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> powder with P123 after heat-treated at (a) 450 and (b) 700 °C. .....	54
Fig. 23. X-ray diffraction patterns of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> powder with (a) P123-450, (b) P123-700, (c) P25-450, and (d) P25-700.....	55
Fig. 24. FT-IR spectra of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> powder with quinacridone after heat-treated at 150 °C.....	56
Fig. 25. X-ray diffraction patterns of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> powder with quinacridone after heat-treated at 150 °C.....	57
Fig. 26. FE-SEM micrographs of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> powder with PEG	

heat-treated at (a) 450, (b) 700, (c) 900, and (d) 1100 °C/1h....	60
Fig. 27. TEM images of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> powder with PEG (a) 100 K and (b) 250 K heat-treated at 700 °C/1h.....	61
Fig. 28. FE-SEM micrographs of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> powder with (a) non (b) P123 (c) P25 heat-treated at 700 °C/1h, and (d) Quinacridone heat-treated at 150 °C/1h.....	62
Fig. 29. X-ray diffraction patterns of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> films with PEG heat-treated at (a) 450 °C and (b) 700 °C.....	65
Fig. 30. X-ray diffraction patterns of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> films with P123 heat-treated at (a) 450, (b) 600, (c) 700, (d) 900, and (e) 1100 °C. ....	66
Fig. 31. X-ray diffraction patterns of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> films with (a) P25, (b) non, (c) PEG, and (d) P123 heat-treated at 700 °C. ....	67
Fig. 32. FE-SEM micrographs of surface (a) non, (c) PEG, and cross section (b) non, (d) PEG of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> thin films heat-treated at 700 °C/1h, respectively.....	70
Fig. 33. FE-SEM micrographs of surface (a) P123, (c) P25, and cross section (b) P123, (d) P25 of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> thin films heat-treated at 700 °C/1h, respectively.....	71
Fig. 34. EDS analysis of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> thin film with pluronic P123 heat-treated at 700 °C/1h.....	72
Fig. 35. XPS spectra of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> thin film with P123 heat-treated at 700 °C.....	74

Fig. 36. XPS spectra of O 1s of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> thin film with P123 heat-treated at 700 °C .....	75
Fig. 37. XPS spectra of Sn 3d of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> thin film with P123 heat-treated at 700 °C .....	76
Fig. 38. XPS spectra of Ti 2p of SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> thin film with P123 heat-treated at 700 °C .....	77
Fig. 39. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> powder heat-treated at (a) 450 °C and (b) 700 °C, depending on the irradiation time.....	80
Fig. 40. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> -PEG powder heat-treated at (a) 450 °C and (b) 700 °C, depending on the irradiation time.....	81
Fig. 41. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> -P123 powder heat-treated at (a) 450 °C and (b) 700 °C, depending on the irradiation time.....	82
Fig. 42. Photodegradation curves of indigo carmine solution with different powders.....	83
Fig. 43. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> -quinacridone powder heat-treated at 150 °C depending on the visible light irradiation time.....	84
Fig. 44. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO <sub>2</sub> -doped TiO <sub>2</sub> thin films (a) no additive, (b) PEG heat-treated at 700 °C, depending on the irradiation time.....	87
Fig. 45. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO <sub>2</sub> -doped	

TiO <sub>2</sub> thin films (a) P123 (b) P25 heat-treated at 700 °C, depending on the irradiation time.....	88
Fig. 46. Photodegradation curves of indigo carmine solution with different thin films.....	89

# I . 서 론

화학 산업은 현대문명을 발달시키는데 있어서 핵심 역할을 수행해왔지만 많은 환경오염 문제들을 야기하여 환경오염의 주범으로 인식되고 있다. 따라서 이들 오염 물질들을 제거하는 연구의 필요성이 대두되고 있다. 오염물질을 제거하기 위한 공정으로는 흡착제를 사용하는 방법, 생물학적인 처리 방법, 촉매를 사용한 방법 등이 있다. 그러나 흡착제의 이용은 유기 오염물질을 흡착한 뒤에 농축된 해로운 고체물질이 남아서 2차적인 오염이 문제가 되고, 생물학적인 처리 방법은 난분해성의 독성물질 제거에는 부적합한 문제점이 있다. 이러한 문제점을 극복하고 오염물질을 제거하기 위한 환경 친화적인 공정의 중심에 광촉매가 있다.

광촉매란 광조사하에서  $O_2$ 나  $H_2O$  등을 산화제로 하여, 유독성 유기물을  $CO_2$ 와  $H_2O$ 로 완벽하게 분해시키는 물질을 말한다. 특히  $TiO_2$ 는 높은 광학적 안정성과 강력한 산화능력을 가진 반도체형 광촉매로 오염물질의 정제에 널리 이용되고 있다.<sup>4</sup> 뿐만 아니라 저렴한 비용과 산업적으로 이용 가능성, 그리고 물에서의 안정성 및 물의 환원성질과 유사한 band energy 때문에 많은 연구의 대상이 되고 있다.<sup>5</sup>

그러나 광촉매 반응의 효율은 일반적으로 매우 낮아 몇 %를 넘지 못한다. 이는 반도체 격자 내에서의 빠른 전자-정공 쌍의 재결합과 가시광선 영역에서의 비활성에 기인한다. 광촉매로 널리 쓰이는 산화물계 반도체는 일반적으로 밴드 갭이 커서 가시광선을 흡수하지 못하는데, 이는 곧 태양광 에너지의 아주 작은 부분만을 이용할 수 있음을 의미한다. 따라서 위와 같은 반도체 광촉매의 제한을 극복하고자 다양한 방법들이 시도되어 왔고, 현재까지 반도체 광촉매의 개질에 대한 연구는 전자-정공의 분리를 증가시켜

재결합을 막아 광촉매의 효율을 향상시키고, 가시광선에 의해 활성을 나타내도록 반도체의 밴드 갭을 좁히는 방향으로 나아가고 있다.

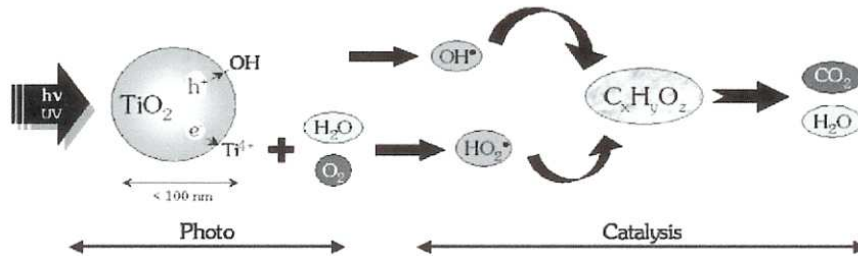


Fig. 1. Procedure of TiO<sub>2</sub> photocatalysis<sup>1</sup>

광촉매 효율을 높이기 위해 전자-정공 쌍의 재결합 속도를 늦추고, 계면에서 전자전이 속도를 높이는 다양한 방법들이 연구되어 왔는데, 전이금속 도핑 연구 및 다른 종류의 반도체 입자를 접합하여 복합 반도체를 제조하는 기술, 그리고 표면 착물을 반도체에 지지하는 기술 등이 대표적이다.<sup>6</sup> 그 중 전이금속이 도핑된 광촉매는 전자-정공의 재결합 속도를 늦춰주는 trap site의 첨가효과, 전자이동거리의 감소로 인한 재결합의 억제, 가시광선의 활용을 도와주는 밴드 갭 에너지(Eg)의 감소, 그리고 나노크기 제조에 의한 비표면적의 증가 등 여러 가지 장점을 갖는다. 실제로 많은 경우에서 첨가물이 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매들이 도핑되지 않은 것들보다 장파장의 빛에너지를 사용할 수 있고, 비교적 높은 광촉매 효율을 나타낸다고 보고되고 있다.<sup>2,3</sup> 그러나 경우에 따라서는 오히려 흡수파장이 단파장으로 이동되거나 효율이 떨어지는 경향도 나타나는데, 이는 도핑된 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 활성이 dopant의 농도, 종류 및 분포, electron-donor의 농도와 빛의 세기 등 복잡한 변수들의 상호작용에 따라 결정되기 때문인 것으로 알려져 있다.

TiO<sub>2</sub>에 밴드 갭이 큰 n-형 반도체 물질인 SnO<sub>2</sub>가 도핑되면 선택성과 민감도를 증가시키기 때문에 오염된 공해물질의 제거에 있어 효율적이다.<sup>6</sup> SnO<sub>2</sub>와 같은 루이스 산의 첨가는 전자-동공 쌍 사이의 밴드 갭을 충분히 분리시켜 재결합 속도를 낮추어주므로 광촉매 효과를 증진시키는 반면, 상전이를 쉽게 일어나도록 하여 열적 안정성을 낮추는 단점이 있다.<sup>7</sup> 따라서 열적으로 안정하고 촉매효과가 높은 SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 복합 산화물의 합성 및 그 특성에 관한 연구는 중요하다.

광촉매 효과는 각 성분의 몰 비, 반응조건, 결정의 크기 및 비표면적 등 여러 조건의 영향을 받기 때문에 제조방법이 변수가 된다. 기존의 방법에는 분말 용융, 공침, 불꽃 산화, 화학 증착 그리고 졸-겔법 등이 있다.<sup>8,9</sup> 특히 출발물질로 금속 알콕사이드를 이용하여 가수분해-축합반응을 통해 무기망목구조를 얻는 공정인 졸-겔법은 낮은 온도에서 기계적 또는 화학적으로 안정한 균일상을 만들 수 있고, 화학적 조성비의 조절도 가능하며, 미세분말의 합성에도 응용할 수 있는 장점이 있어 광촉매 물질의 합성에 주로 이용된다.<sup>10</sup> 그러나 최종물질의 열처리 시 보이는 높은 중량 감소나 박막의 균열 형성 및 표면 조도의 약화 등 여러 가지 결정적인 결점이 존재한다.<sup>11</sup> 이 때 polyethylene glycol (PEG)과 같은 고분자를 첨가시키면 착화제로서 용액 상에서 금속 양이온들과 상호작용하여 금속이온들을 잘 분산시키므로 조성이 균일한 복합 산화물을 만들 수 있고, 용매가 제거될 때 고분자 사슬이 금속이온을 둘러싸 금속염의 결정화를 억제시키므로 미세한 분말을 낮은 온도에서도 합성할 수 있다.<sup>12</sup>

이렇게 형성된 나노 또는 마이크로 크기의 결정인 TiO<sub>2</sub> 분말은 매우 높은 표면적과 높은 양자 수율을 갖는다.<sup>13</sup> 그러나 이 기술은 산업적으로 성공적 응용이 불가능한데, 이는 유기물질의 분해 후 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 제거가

어렵기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 광촉매로서의  $\text{TiO}_2$  막 (film)에 대한 응용 가능성이 광범위하게 연구되고 있으나, 막으로 고정시키면 광촉매의 표면적이 급격히 감소되는 문제점이 있다. 이 문제를 해결하기 위하여 porous 구조의 광촉매 효과가 향상된  $\text{TiO}_2$  막에 대한 연구는 중요하다.<sup>14</sup>

본 연구에서는 출발 금속산화물로 acetylacetonate로 치환된 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution과 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride를 각각  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{SnO}_2$ 의 전구체로 사용하였다. 이러한 물질들은 ROH,  $\text{R}(\text{OH})_2$ , ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ),  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  등에는 잘 용해되지 않는다고 보고되어져,<sup>28</sup> 용해성이 좋은 ethanol과 2-propanol을 용매로 선택하여 산 촉매 하에서 합성하였다. 촉매로 사용된 HCl은 축합반응의 속도를 조절하고, 졸의 빠른 겔화를 막아주는 역할을 한다.<sup>29</sup> 합성 시  $\text{TiO}_2$ 와 dopant인  $\text{SnO}_2$ 의 몰 비는 1 : 0.025 로 고정시켰고, 고분자 첨가제의 종류를 달리하여 복합 산화물의 특성을 살펴보았다. 합성된 졸 용액이 가수분해와 축합반응을 거쳐 무기망목 구조를 형성하는 과정을 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)로 추적하였고, 겔 분말의 유기물 분해온도 및 결정상의 생성을 TG/DTA(Thermogravimetry/Differential thermal analysis)를 통해 알아보았다. 분말의 결정구조와 미세구조를 XRD(X-ray Diffractometer)와 FE-SEM(Field-Emission Scanning Electron Microscopy)으로 관찰하였고, BET(Brunauer-Emmett-Teller surface analyzer)로 표면적을 측정하였다. 합성된 졸 용액을 단결정인 silicon wafer 위에 스핀코팅 (spin coating) 하여 박막을 제조하였고, XRD, FE-SEM을 이용하여 박막의 두께, 결정구조와 입자의 크기 및 형태 등을 관찰하였다. 합성된 분말과 박막의 광분해 효과는 환경오염물질로 Indigo Carmine (IC)을 선택하여 UV

lamp 하에서 분해되는 과정을 UV-visible 분광광도계로 관찰하여 비교하였다.

## II . 이론적 배경

### 1. 광촉매 반응의 원리

광촉매 반응은 1972년 일본의 Fujishima와 Honda가 이산화티타니아 광촉매를 활용한 물 분해 수소제조연구를 기점으로 활발한 광촉매의 활용연구가 시작되었다.<sup>15</sup> 1980년대에 이르러 광촉매의 활용범위가 태양빛에너지를 접목하여 유독물질을 분해·처리하는 환경기술로 확대되기 시작하였다. 1980년대 후반 들어 선진국에서는 고도 산화처리 기술의 일종인 광촉매 산화반응에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고도 산화처리 기술이란 OH 라디칼을 중간물질로 생성하여 오염물인 유기물을 산화 처리하는, 보다 진보된 처리기술을 말한다. 광촉매 산화반응은 peroxone이나 ozone 등을 이용하는 고도 산화법에 비하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 O<sub>3</sub> 등의 산화제를 추가하지 않고 단순히 산소만을 공급해도 충분한 효과를 나타내며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하면 산화력 및 살균효과가 함께 증진되는 장점이 있다.<sup>16</sup>

광촉매가 되기 위해서는 일반적인 촉매의 조건을 모두 만족시켜야만 한다. 즉, 광촉매 반응에 직접 참여하여 소모되지 않아야 하고, 기존의 광반응에 다른 메커니즘을 제공하여 반응속도를 가속시켜야 한다. 반면, 촉매의 양에 따라 반응속도가 변하는 일반적인 촉매반응과는 달리 광촉매 반응에서는 일정량 이상의 촉매에 의해서는 더 이상 반응속도가 증가하지 않는다. 즉, 입사광을 흡수할 수 있는 일정량의 촉매 이외에는 반응에 관여하지 못한다.<sup>20,21</sup> 광촉매는 분자상태로 용액 중에 존재하는 균일계 광촉매와 반도체 물질로서 매질에 입자상으로 분산되어있는 불균일계 광촉매로 분류할 수 있는데, 주로 연구되어지고 있는 부분은 불균일계광촉매이다. 일반적으로 불균

일계 광촉매 반응은 반도체 표면상에서 진행된다. 반도체는 무기 고체 화합물로서 이의 광화학적 활성을 설명하기 위해서는 고체물질의 전자구조를 설명할 때 사용되는 띠 이론(band theory)의 도입이 필요하다.<sup>17</sup>

Fig. 2에 반도체의 에너지 구조를 간략히 나타내었다. 반도체의 에너지띠 중 전자에 의해 가득 차게 점유된 에너지띠를 원자가띠(valence band : VB), 전자에 의해 점유되지 않은 에너지띠를 전도띠(conduction band : CB)라고 한다. 원자가띠와 전도띠 사이의 전자가 점유할 수 없는 금지된 영역을 밴드 갭(band gap)이라고 한다. 원자가띠와 전도띠의 가장 높은 에너지 경계와 가장 낮은 에너지 경계를 각각 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest unfilled molecular orbital)라고 하고, 이들의 차이가 띠 간격 에너지( $E_g$ )에 해당한다.

반도체에 빛이 조사될 경우, 밴드 갭 이상의 빛 에너지( $h\nu \geq E_g$ )를 흡수한 반도체 내에서는 전자여기(electron excitation) 현상이 일어나 반응에 참여할 수 있게 된다. 이 때 원자가띠에는 정공(hole:  $h^+$ )이, 전도띠에는 전자(electron:  $e^-$ )가 생성되는데 이를 전자-정공 쌍 생성(electron-hole pair generation)이라 하고, 생성된 전자-정공 쌍은 반도체의 표면에 흡착된 electron donor(D) 및 electron acceptor(A)와 반응하거나 재결합을 한다. 이러한 반도체의 광여기 현상(photo-excitation)은 빛에너지가 전기나 화학에너지로 전환되는 첫 번째 단계이다. Fig. 3에서 보이듯이 반도체 표면이 띠 간격 에너지( $E_g$ ) 이상의 에너지를 받으면 가전자대의 전자가 전도대로 여기되어 전도대에서 환원반응을 유도하고 가전자대에서는 정공이 생성되어 산화반응을 유도하여 광화학 반응이 일어나게 된다.

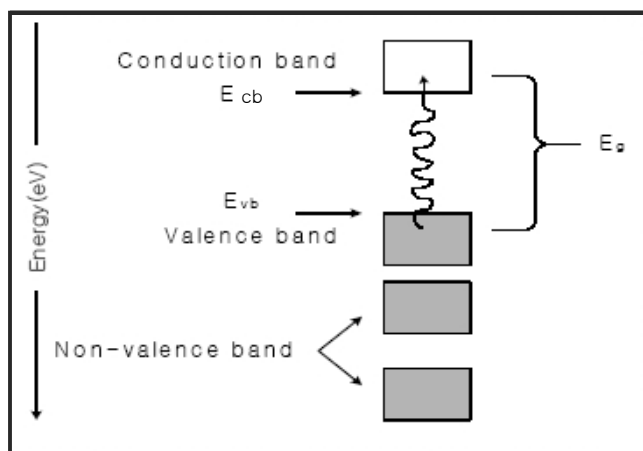


Fig. 2. Energy band structure of semiconductor

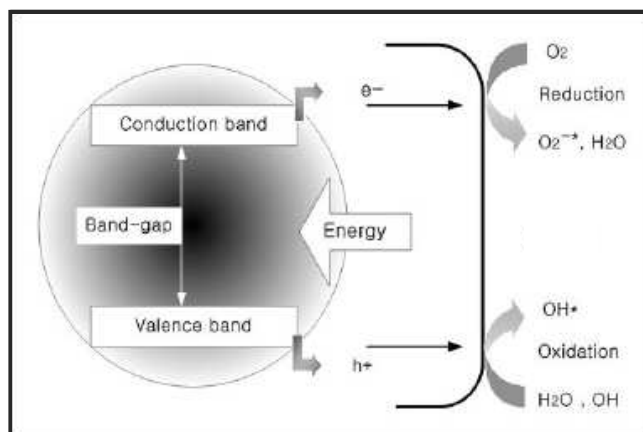


Fig. 3. Schematic photoexcitation reaction in a solid

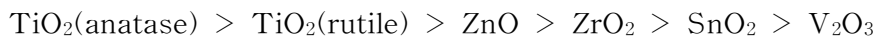
대표적 불균일계 광촉매인  $\text{TiO}_2$ 에 의한 광분해반응은 태양광을 이용하여 경제적으로 산화-환원 반응을 유도하는 것으로서 다음과 같은 과정을 통하여 이루어진다.

- (1) 광에 의한 촉매의 활성화 (정공과 전자의 생성)
- (2) 반응물이 촉매 표면으로 확산 (외부확산)
- (3) 생성된 정공이 촉매 내부에서 촉매 표면으로 확산 (내부확산)
- (4) 정공과 반응물이 반응 (환원형-산화형)
- (5) 생성된 전자가 촉매 내부에서 촉매 표면으로 확산 (내부확산)
- (6) 전자와 반응물이 반응 (산화형-환원형)
- (7) 생성물이 촉매 표면에서 주 반응 흐름으로 확산 (외부확산)

$\text{TiO}_2$ 와 같이 밴드 갭이 큰 반도체는 짧은 파장의 빛만을 흡수하고 태양 에너지의 대부분을 차지하는 가시광선은 흡수하지 못하는 반면, Si와 같이 밴드 갭이 작은 반도체는 가시광선을 흡수하여 여기될 수 있다. 그러므로 최근에는 낮은 밴드 갭 에너지와 높은 비표면적을 갖는 물질이 우수한 복합 물질을 합성하여 광촉매로 활용하려는 노력이 증가되고 있는 추세이다. Cr 등을 doping하거나 전이금속 착화합물을 도입하는 것도  $\text{TiO}_2$ 의 광촉매 반응을 가시광선 영역까지 넓히기 위한 방법 중의 하나이다.<sup>18,19</sup>

## 2. 광촉매용 산화티탄소재

현재 개발되어 있거나 실제 응용 및 상업화에 이용되고 있는 광촉매의 대부분은 반도체 광촉매이다. 광촉매에 사용할 수 있는 것으로는  $\text{TiO}_2$  (3.2eV),  $\text{WO}_3$ (2.8eV),  $\text{SrTiO}_3$ (3.2eV),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (3.1eV),  $\text{ZnO}$ (3.2eV), 그리고  $\text{ZnS}$ (3.6eV) 등 다양하다. 이들 중 화학적 안정성, 취급의 용이성, 안전성, 가격 등 모든 면에서 가장 효율적인 소재는  $\text{TiO}_2$ 이다.<sup>25</sup>  $\text{ZnO}$ 와  $\text{CdS}$ 는 촉매가 빛을 흡수함으로써 자신이 빛에 의해 분해되어 유해한  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ 이온을 발생하는 단점을 갖고 있다. 반면  $\text{TiO}_2$ 는 입수가 용이하고, 내마모성이 우수하며, 화학적으로 안정하고, 염소( $\text{Cl}_2$ )나 오존( $\text{O}_3$ )보다 높은 산화력을 갖고 있어 강력한 살균력과 분해력을 갖는다. 뿐만 아니라  $\text{TiO}_2$ 는 산화물 반도체의 광산화 반응 활성도도 가장 크다.



광촉매로 사용되는  $\text{TiO}_2$ 는 anatase와 rutile 그리고 brookite의 세 가지 동질 이성 구조를 지니는데, 이들 중 anatase와 rutile의 구조를 Fig. 4에 나타내었다. anatase와 rutile은 공통적으로  $\text{Ti}^{4+}$ 이온 주위에 6개의  $\text{O}^{2-}$ 이온이 둘러싸고 있는  $\text{TiO}_2$  팔면체의 체인으로 표현되어지며, 두 결정구조의 차이는 이 팔면체의 뒤틀림과 반복 구조의 차이로 특징 지워진다. rutile의 팔면체는 규칙적이지 않고 미세하게 뒤틀린 사방정계로 표현되나, anatase에서는 팔면체가 매우 심하게 뒤틀려 사방정계보다 대칭성이 크게 떨어진다. Ti-Ti의 거리는 anatase(3.79Å, 3.04Å)가 rutile(3.57Å, 2.96Å)보다 크지만, Ti-O의 거리는 anatase(1.93Å, 1.98Å)가 rutile(1.95Å, 1.98Å)보다 짧다. 또한 rutile 구조에서는 각 팔면체가 10개의 다른 팔면체와 접하고 있는 반면에, anatase 구조에서는 각 팔면체가 8개의 다른 팔면체에 접하고 있다. 이

러한 구조적 차이가 anatase와 rutile의 밀도와 전기적 결합의 차이에 영향을 미친다.<sup>26</sup>

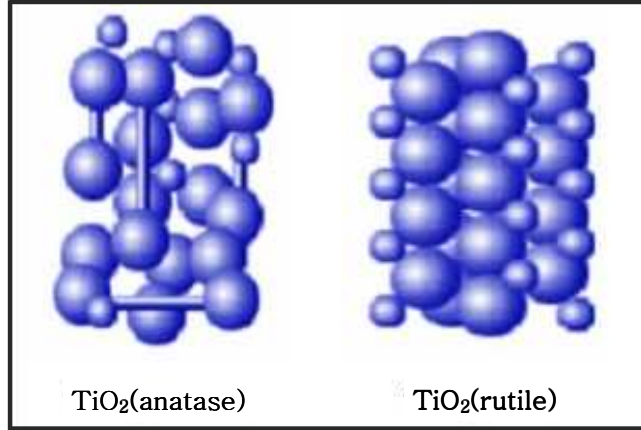


Fig. 4. Structure of anatase and rutile TiO<sub>2</sub>

상업적으로 이용 가능한 anatase는 전형적으로 50 nm이하의 크기와 3.2eV의 band gap을 갖는다. 반면, 열역학적으로 안정한 rutile은 200 nm이상의 크기를 갖고 band gap은 3.0eV로 더 작으며, 가시광선 영역인 410 nm의 빛에 의해 여기 된다. anatase는 rutile보다 유기화합물에 대한 흡착능력은 크고, 10배 더 큰 hole trapping 속도로 인해 재결합 속도는 더 작다. 즉, 낮은 재결합 속도와 높은 표면흡착 때문에 anatase 구조의 광효율이 더 높다.<sup>30</sup> 그러나 R. P. Bacsa는 mixed-phase의 TiO<sub>2</sub>가 순수한 상일 때보다 높은 광촉매 활성을 보인다고 주장하였고,<sup>31</sup> Deanna C. Humm은 이를 실험적으로 증명하였다.<sup>30</sup> Deanna C. Humm에 따르면 rutile의 작은 band gap이 광촉매 능력의 범위를 가시광선 영역까지 확장시키고, rutile에서 anatase로의 전자이동에 의해 재결합 속도가 감소하여 mixed-phase TiO<sub>2</sub> 광촉매가 더 큰 광활성을 보인다고 보고하였다. 뿐만 아니라 TiO<sub>2</sub>의 광활성 능력은

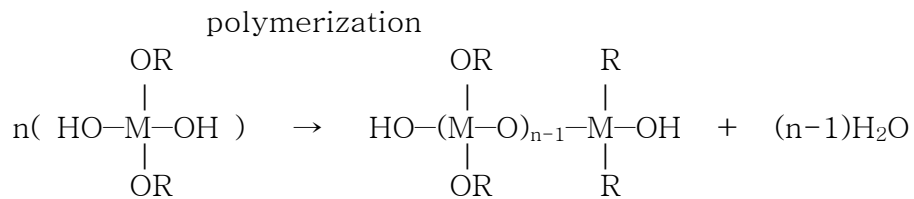
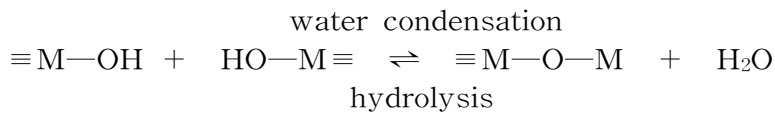
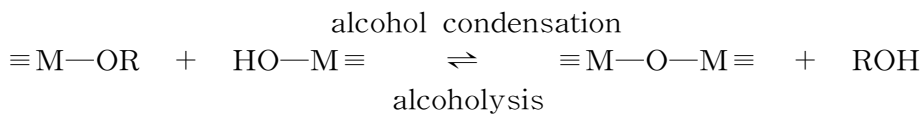
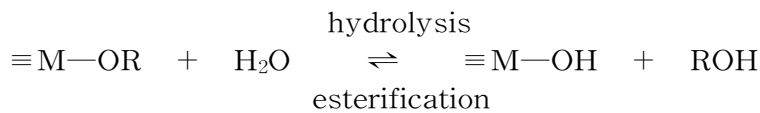
TiO<sub>2</sub>의 상과 입자크기에 의존하는데, mixed-phase의 TiO<sub>2</sub>에서는 특이하게도 rutile의 크기가 작아 anatase와 접촉한 표면이 증가하였고, 이것이 광촉매 활성 증가의 결정적 요인이라고 설명하였다.

Table 1. Structure of anatase and rutile TiO<sub>2</sub>

Division	Anatase	Rutile
색	흑갈색, 노랑, 파랑	검정, 붉은갈색 (얇은 결정) 노랑 (얇은 결정)
투명도	불투명	투명
결정	tetragonal	tetragonal
줄무늬색	흰색	갈색
band gap 에너지	3.28 (eV)	3.02 (eV)
비중	3.8 ~ 3.9	4.2
사용처	광촉매 재료	백색도료, 안료
결정계	정방정계	정방계
격자상수 a	4.58 (Å)	3.78 (Å)
격자상수 c	2.95 (Å)	9.49 (Å)
굴절률	2.71	2.52
유전률	114	31
응점	1858	고온에서 Rutile상으로 전이
Ti-Ti 거리	3.57 (Å) 3.79 (Å)	2.94 (Å) 3.04 (Å)
Ti-O 거리	1.949 (Å) 1.934 (Å)	1.980 (Å) 1.980 (Å)

### 3. 졸-겔 법 (Sol-Gel method)

광촉매를 용액 상에서 제조할 때는 주로 졸-겔 법을 이용한다. 졸-겔 법은 유기 및 무기 금속 화합물로부터 출발하여 용액 중에서 가수분해와 중합 반응을 거쳐 금속산화물 또는 수산화물의 미립자가 용해된 졸 용액을 만든 후, 연속적인 반응에 의해 균일한 조성의 겔 용액을 만드는 방법이다. 이 겔 용액을 소성처리하거나 기판에 입히면 각각 겔 분말과 박막을 얻을 수 있고, 후속 열처리 과정을 통하여 다양한 구조의 분말과 박막을 얻을 수 있다. 졸-겔 과정은 가수분해, 알코올 축합, 물 축합, 중합반응으로 이루어지는데 이 과정을 도식화하면 다음과 같다.<sup>32</sup>



졸-겔 법의 출발물질로는 가용성의 알콕사이드(alkoxide), 염, 산화물, 수산화물 및 착물 등이 있지만 주로 금속 알콕사이드를 사용한다. 금속 알콕사이드는 쉽게 가수분해 되고 연이어 중합되어 겔을 형성하며, 일반적인 유기용매에 잘 녹고, 입자가 성장할 때 화학 반응속도를 조절할 수 있는 장점이 있다.<sup>27</sup> 그러나 대부분의 알콕사이드 화합물은 가수분해가 빨라 반응속도를 조절해야 하고, 또 가격이 비싼 것이 단점이다. 가수분해 반응을 조절하면 입도 분포가 균일한 구형의 분말 입자를 합성할 수 있다.

Table 2. Proposed advantages

Advantages	Disadvantages
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Better homogeneity</li> <li>2. Better Purity</li> <li>3. Low temperature preparation: Savings in energy. Minimize evaporation losses. Minimize air pollution. No reaction with container. Bypass phase separation.</li> <li>4. New non-crystalline solids.</li> <li>5. New crystalline phases from new non-crystalline solids.</li> <li>6. Better glass products from the special properties of gels.</li> <li>7. Special products, e.g., films and fibers.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. High cost of raw materials.</li> <li>2. Large shrinkage during processing.</li> <li>3. Residual microporosity.</li> <li>4. Residual hydroxyl and carbon.</li> <li>5. Health hazards of organic solution.</li> <li>6. Long processing times.</li> <li>7. Difficulty in producing large amounts.</li> </ol>

#### 4. 반도체 광촉매의 조건

반도체 광촉매의 조건으로 다음 세 가지를 꼽을 수 있다.

첫 번째 조건은 계면 전자전이의 열역학적 가능성이다. 반도체 광촉매 표면에서 전자전이가 일어나려면, 띠 가장자리와 용액 속 산화 환원 전위의 상대적 위치가 매우 중요하다. Fig. 5에 보인 바와 같이 전자받개 분자(A)의 환원전위는 보다 양전위를 가져야 하며 전자주개 분자(D)의 산화전위는 보다 음전위를 가져야 한다. 일반적으로 밴드 갭이 클수록 정공과 전자의 산화-환원반응에 대한 구동력이 커지는 장점이 있으나, 높은 에너지의 광자가 요구되므로 태양광을 효율적으로 이용할 수 없다는 단점이 뒤따른다. 이와는 반대로 밴드 갭이 작으면 태양광을 좀 더 많이 흡수할 수 있으나 산화-환원 반응에 대한 구동력이 떨어진다.

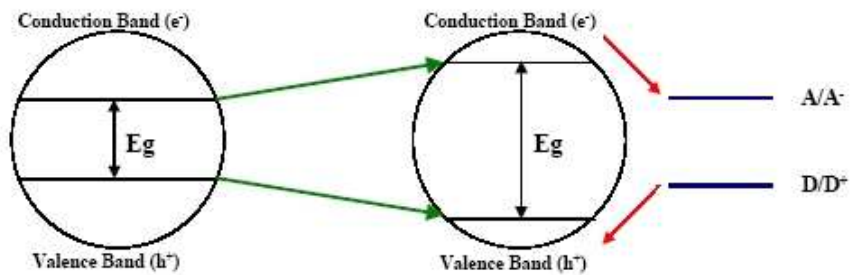


Fig. 5. Electron transfer of metal ion doped TiO<sub>2</sub>

두 번째 조건은 반도체의 화학적, 광화학적 안정성이다. 몇몇 반도체는 산 또는 염기에 대해 화학적으로 매우 불안정하여 광촉매로 쓰이기에 부적절하다. 또한 반도체 격자 내에 생성된 전자와 정공이 때로는 격자를 이루

는 양이온이나 음이온과 반응하여 반도체를 광화학적으로 부식(photocorrosion) 시킨다.

세 번째 조건은 광촉매가 태양광을 이용할 수 있는가 하는 점이다. 일반적으로 광촉매로 널리 쓰이는 산화물계 반도체는 밴드 갭이 넓어 태양광을 효율적으로 이용할 수 없으므로 가시광선 영역의 빛에 광학적 활성을 보이는 광촉매의 개발은 이 분야 연구의 핵심이라 할 수 있다.

### Ⅲ . 실 험

#### 1. 시약 및 분석기기

##### (1) 시약

출발물질로 금속 알콕사이드인 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride와 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) 용액을, 용매로는 ethanol과 2-propanol을 정제 없이 사용하였다. 실험에 사용한 시약들은 Table 3.에 나 타내었다.

Table 3. Starting materials for experiments.

Starting materials	Chemical formular	M.W.	Purity(%)	Source
Tin(IV) bis (acetylacetonate) dichloride	$[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3]_2$ $\text{SnCl}_2$	387.82	98	Aldrich. Chem. Co., Inc.
Titanium diisoproxide bis (acetylacetonate)	$[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3]_2$ $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$	364.30	75wt% in 2-propanol	Aldrich.
Ethyl alcohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	95	Aldrich.
2-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	61.10	99.5	Aldrich.
Poly(ethylene glycol)	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	400	99	Aldrich.
Poly(ethylene glycol) -block- poly(propylene glycol) -block- poly(ethylene glycol)	$\text{H}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_x$ $[-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_y$ $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_z\text{OH}$ EO:PO:EO=20:70:20	5,800	99	Aldrich.
Quinacridone	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	312.32	>93%	TCI

## (2) 분석기기

### \* FT-IR Spectroscopy 측정 :

분자운동에 따른 화합물의 구조변화와 반응의 중간단계를 알아보기 위해 적외선 분광분석(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Nicolet Impact 410)을 수행하였다. 분말 분석 시 KBr과 시료는 각각 30대 1로 혼합하여 디스크형으로 만들어 4000~500  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 측정하였다.

### \* Thermal Analyzer (TG/DTA) 측정 :

분말의 조성변화에 의한 상의 형성과 유기물의 분해과정에 따른 시편의 중량 및 열량변화를 측정하기 위하여 TG/DTA(Thermogravimetry/Differential thermal analysis, SDT 2960)를 사용하였다. 시료의 양은 약 10mg, 온도는 상온에서부터 1100  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온율 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  으로 변화시켰으며, 공기 중에서 수행하였다.

### \* XRD 측정 :

분말 및 박막에 대한 결정상을 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, Bruker D8 Focus)를 사용하여  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 40 mA, 주사범위  $2\theta = 20\sim 80^{\circ}$ , scan step은  $0.02^{\circ}$  그리고 scan time은 2 s의 조건에서 수행하였다.

### \* FE-SEM 측정 :

분말과 박막의 입자크기, 분포, 입자형태 등을 알아보기 위해서 주사 전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-6700F

HITACHI S-4200)을 사용하여 가속전압 10~15 kV에서 100,000 배율로 측정하였다.

\* XPS 측정 :

박막 표면의 조성, 화학결합 상태 및 구성원소를 알아보기 위하여 X-선 광전자 분광계(X-ray Photoelectron Spectroscopy, PHI 5800 ESCA System)를 사용하여 측정하였다.

\* BET 측정 :

분말 및 박막의 표면적 및 pore size를 알아보기 위하여 BET(Brunauer-Emmett-Teller surface analyzer)를 사용하여 측정하였다.

\* UV-visible spectroscopy 측정 :

광촉매 반응 전후 오염물질의 분해정도를 알아보기 위하여 자외선 분광광도계(UV-visible spectroscopy, Sinko UV 2100)를 이용하여 관찰하였다.

\* Viscosity 측정 :

합성된 졸 용액의 점도를 알아보고 코팅의 최적조건을 알아보기 위해 점도계(viscometer, Fungilab V60003)를 사용하여 측정하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub>

실험에 대한 개략적인 과정을 Fig. 6에 도시하였다.

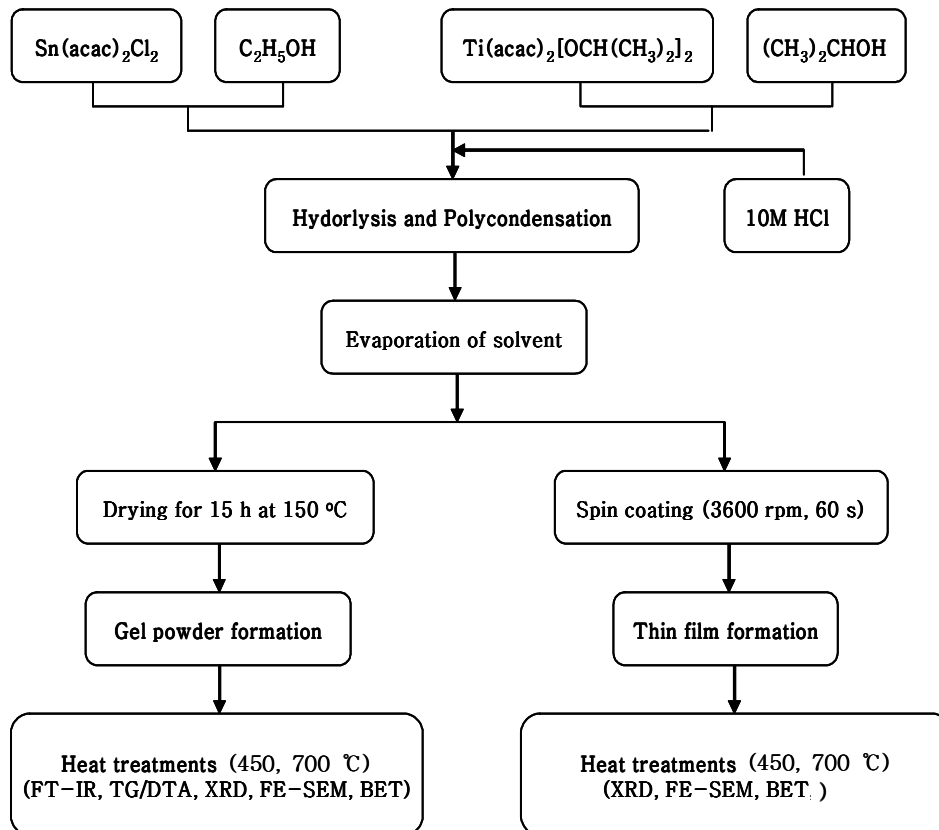


Fig. 6. Flow chart of experimental procedures.

### (1) 안정한 졸 상태의 복합 산화물 용액 합성

SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 용액을 제조하기 위해서 N<sub>2</sub> 분위기에서 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution 7.73 mL (16 mmol)과 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride 0.15513 g (0.4 mmol)을 2-propanol 30 mL와 ethanol 15 mL에 각각 녹인 뒤, tin 용액에 titanium 용액을 한 방울씩 떨어뜨리며 혼합한 후 10 M HCl을 가하여 pH 2.5로 맞추고 실온에서 1 h 동안 교반시켰다. 용매로 2-propanol 100 mL를 가하여 80 °C에서 6 h 동안 환류 시킨 용액을 실온까지 냉각 시킨 뒤, 용매를 증발시켜 진한 노란색의 점도가 있는 졸 용액을 얻었다. 이에 대한 반응의 진행정도를 FT-IR spectroscopy로 추적하여 알아보았다.

### (2) SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말 제조

안정한 졸 용액의 용매를 증발시켜 겔로 만든 후, 150 °C vacuum oven에서 15 h 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온속도 5 °C/min으로 하여 450, 700 °C에서 1 h 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 열적특성, 결정상, 표면적 및 미세구조를 알아보기 위하여 TG/DTA, XRD, BET, FE-SEM등을 이용하였다.

### (3) SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막 제조

10×10×1 mm<sup>3</sup> silicon wafer를 끓는 TCE(trichloroethylene), 끓는 아세톤, 끓는 메탄올 순으로 각각 3분 동안 세척한 뒤, 증류수에서 초음파 세척을 3분간 하였다. 끓는 혼합용액(H<sub>2</sub>O : NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 : 1 : 1)에서 10분간 세척하고 증류수에서 5분 동안 초음파 세척을 한 후 건조하여 사용하

었다. 3 mL 주사기를 사용하여 코팅 용액을 뽑아낸 후, 0.2  $\mu\text{m}$ 의 pore size 를 갖는 필터를 통과시킨 뒤 silicon(100) wafer에 3600 rpm의 회전속도로 1 분 동안 분사하였다. 코팅한 wafer를 275  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 동안 pre-heating한 뒤, 다시 스핀코팅을 하여 최종적으로 4층이 코팅된 박막을 제조하였다. 450, 700  $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 1 h 동안 열처리 한 뒤, 박막의 결정상, 표면적 및 미세구조를 알아보기 위하여 XRD, BET, FE-SEM등을 이용하였다.

## 2-2. SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> with PEG

실험에 대한 개략적인 과정을 Fig. 7에 도시하였다.

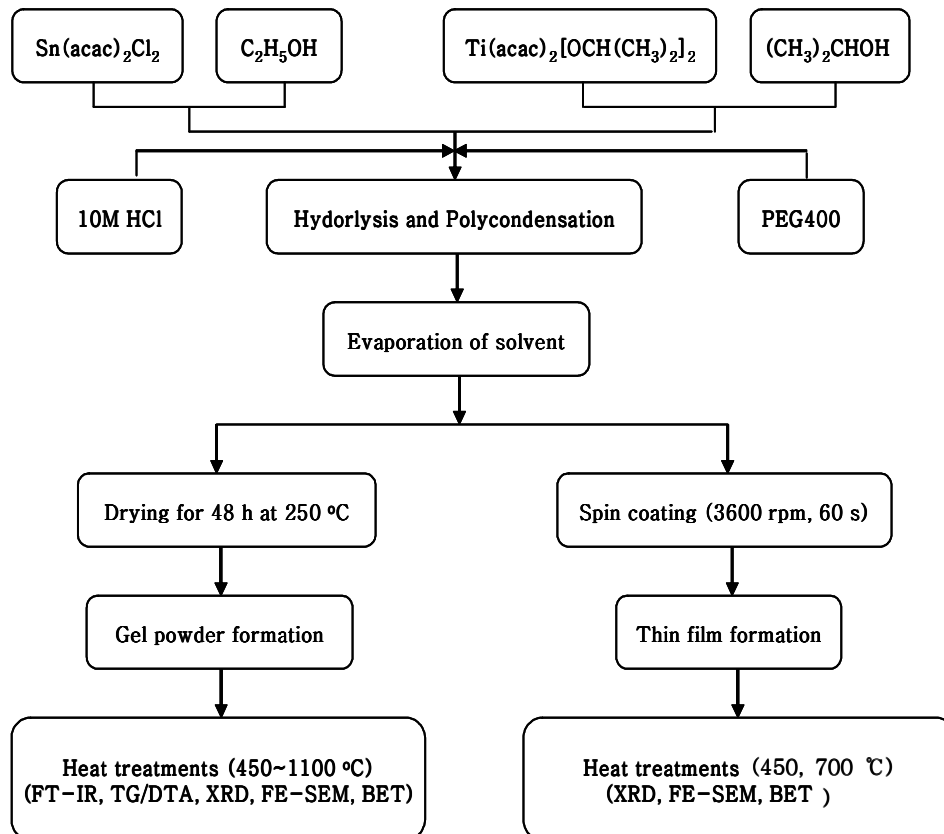


Fig. 7. Flow chart of experimental procedures.

### (1) PEG(poly ethylene glycol)가 첨가 된 복합 산화물 용액 합성

PEG가 첨가 된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 용액을 제조하기 위해서 N<sub>2</sub> 분위기에 서 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride 0.15513 g (0.4 mmol)과 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution 7.73 mL (16 mmol)를 ethanol 15 mL와 2-propanol 30 mL에 각각 녹인 뒤, tin 용액에 titanium 용액을 한 방울씩 떨어뜨리며 혼합한 후 10 M HCl을 가하여 pH를 2.5로 맞추었다. 10 mL (30 mmol)의 PEG (molecular weight = 400)를 용매인 2-propanol 100 mL에 녹여 위의 합성용액에 첨가하고 실온에서 1 h 동안 교반시킨 후, 80 °C에서 6 h 동안 환류 시킨 용액을 실온까지 냉각 시킨 뒤, 용매를 증발 시켜 진한 노란색의 점도가 있는 졸 용액을 얻었다. 이에 대한 반응의 진행 정도를 FT-IR spectroscopy로 추적하여 알아보았다.

### (2) PEG가 첨가 된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말 제조

안정한 졸 용액의 용매를 증발시켜 겔로 만든 후, 250 °C vacuum oven 에서 48 h 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온속도 5 °C/min으로 하여 450과 700 °C에서 1 h 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 열적특성, 결정상, 표면적 및 미세구조를 알아보기 위하여 TG/DTA, XRD, BET, FE-SEM등을 이용하였다.

### (3) PEG가 첨가 된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막 제조

세척한 silicon wafer에 3 mL 주사기를 사용하여 코팅 용액을 뽑아낸 후, 0.2 µm의 pore size를 갖는 필터를 통과시켜 3600 rpm의 회전속도로 1 분 동안 분사하였다. 코팅한 wafer를 275 °C에서 10분 동안 pre-heating한

뒤, 다시 스핀코팅을 하여 최종적으로 4층이 코팅된 박막을 제조하였다. 450  
과 700 °C에서 각각 1 h 동안 열처리 한 뒤, 박막의 결정상, 표면적 및 미세  
구조를 알아보기 위하여 XRD, BET, FE-SEM등을 이용하였다.

### 2-3. SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> with pluronic P123

실험에 대한 개략적인 과정을 Fig. 8에 도시하였다.

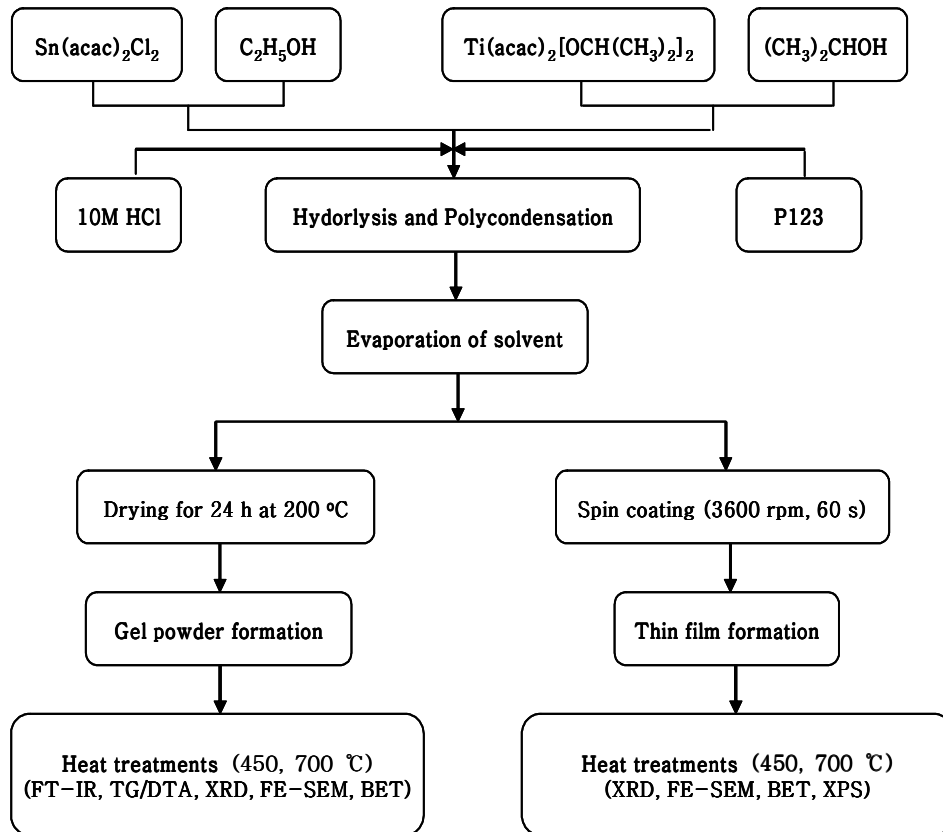


Fig. 8. Flow chart of experimental procedures.

(1) P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>)가 첨가 된 복합 산화물 용액 합성

P123가 첨가 된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 용액을 제조하기 위해서 N<sub>2</sub> 분위기에 서 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride 0.15513 g (0.4 mmol)과 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution 7.73 mL (16 mmol)를 ethanol 15 mL와 2-propanol 30 mL에 각각 녹인 뒤, 10 M HCl을 가하여 pH를 2.5 로 맞추고 실온에서 1 h 동안 교반시켰다. 2 g (0.34 mmol)의 pluronic P123 (molecular weight = 5,800)를 2-propanol 60 mL에 녹여 40 °C로 유지시키며 산화물 용액을 가해주었다. 산화물 용액과 고분자 용액이 혼합된 뒤 24 h 동안 실온에서 교반하고, 겔화 시켰다. 용매를 증발시켜 진한 노란 색의 점도가 있는 용액을 얻은 뒤, 이에 대한 반응의 진행정도를 FT-IR spectroscopy로 추적하여 알아보았다.

(2) P123가 첨가 된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말 제조

안정한 졸 용액의 용매를 증발시켜 겔로 만든 후, 200 °C vacuum oven 에서 24 h 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온속도 5 °C/min으로 하여 450과 700 °C에서 1 h 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 열적특성, 결정상, 표면적 및 미세구조를 알아보기 위하여 TG/DTA, XRD, BET, FE-SEM등을 이용하였다.

(3) P123가 첨가 된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막 제조

세척한 silicon wafer에 3 mL 주사기를 사용하여 코팅 용액을 뽑아낸 후, 0.2 µm의 pore size를 갖는 필터를 통과시켜 3600 rpm의 회전속도로 1 분 동안 분사하였다. 코팅한 wafer를 275 °C에서 10분 동안 pre-heating한

뒤, 다시 스핀코팅을 하여 최종적으로 4층이 코팅된 박막을 제조하였다. 450  
과 700 °C에서 각각 1 h 동안 열처리 한 뒤, 박막의 결정상, 표면적 및 미세  
구조를 알아보기 위하여 XRD, BET, FE-SEM, XPS 등을 이용하였다.

## 2-4. SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> with Degussa P25

실험에 대한 개략적인 과정을 Fig. 9에 도시하였다.

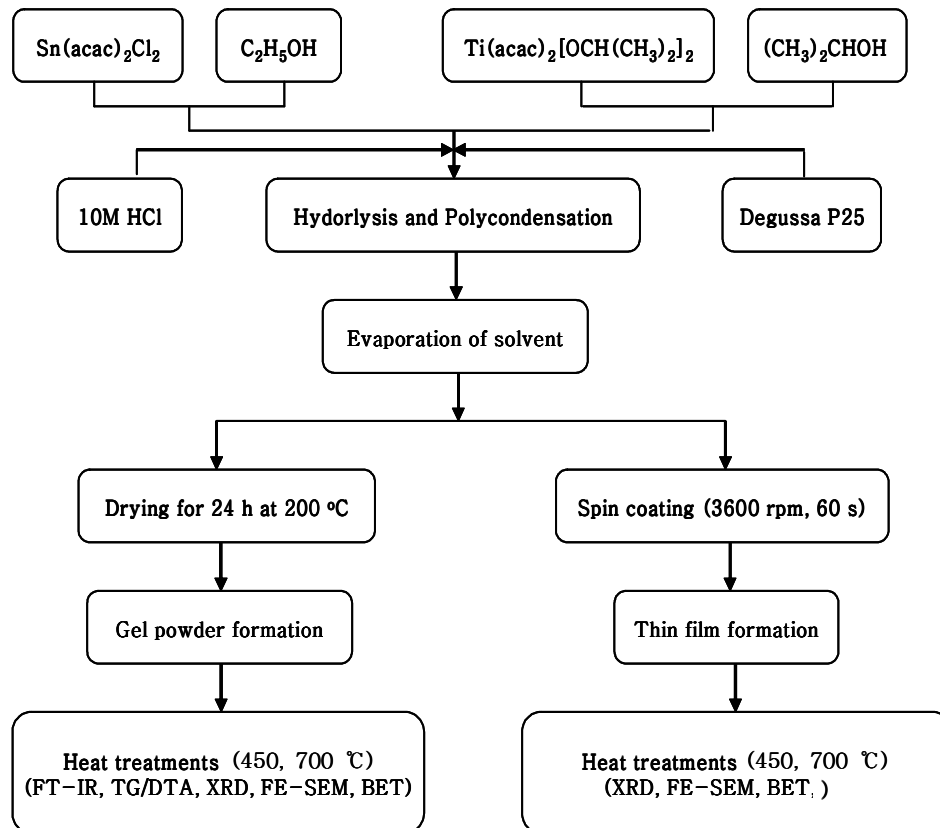


Fig. 9. Flow chart of experimental procedures.

(1) Degussa P25가 첨가 된 복합 산화물 용액 합성

P25가 첨가 된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 용액을 제조하기 위해서 N<sub>2</sub> 분위기에 서 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride 0.15513 g (0.4 mmol)과 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution 7.73 mL (16 mmol)를 ethanol 15 mL와 2-propanol 30 mL에 각각 녹인 뒤, 10 M HCl을 가하여 pH를 2.5로 맞추고 실온에서 1 h 동안 교반시켰다. 3 g의 P25를 2-propanol 100 mL에 녹여 합성용액에 첨가하고 실온에서 강하게 교반시킨 후, 80 °C에서 6 h 동안 환류 시킨 용액을 실온까지 냉각 시킨 뒤, 용매를 증발시켜 진한 노란색의 점도가 있는 졸 용액을 얻었다. 이에 대한 반응의 진행정도를 FT-IR spectroscopy로 추적하여 알아보았다.

(2) P25가 첨가 된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말 제조

안정한 졸 용액의 용매를 증발시켜 겔로 만든 후, 200 °C vacuum oven에서 24 h 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온속도 5 °C/min으로 하여 450과 700 °C에서 1 h 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 열적특성, 결정상, 표면적 및 미세구조를 알아보기 위하여 TG/DTA, XRD, BET, FE-SEM등을 이용하였다.

(3) P25가 첨가 된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막 제조

세척한 silicon wafer에 3 mL 주사기를 사용하여 코팅 용액을 뽑아낸 후, 0.2 μm의 pore size를 갖는 필터를 통과시켜 3600 rpm의 회전속도로 1 분 동안 분사하였다. 코팅한 wafer를 275 °C에서 10분 동안 pre-heating한 뒤, 다시 스핀코팅을 하여 최종적으로 4층이 코팅된 박막을 제조하였다. 450

과 700 °C에서 각각 1 h 동안 열처리 한 뒤, 박막의 결정상, 표면적 및 미세 구조를 알아보기 위하여 XRD, BET, FE-SEM등을 이용하였다.

## 2-5. SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> with Quinacridone

실험에 대한 개략적인 과정을 Fig. 10에 도시하였다.

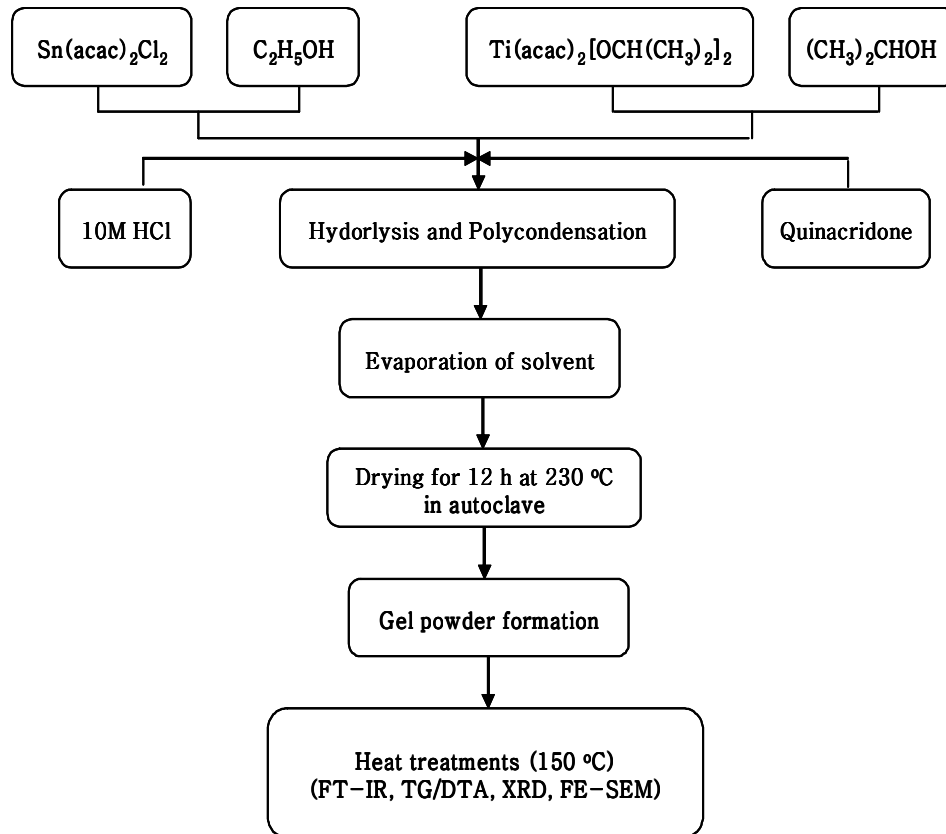


Fig. 10. Flow chart of experimental procedures.

(1) Quinacridone (QC)이 첨가 된 복합 산화물 용액 합성

QC가 첨가 된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 용액을 제조하기 위해서 N<sub>2</sub> 분위기에서 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride 0.15513 g (0.4 mmol)과 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution 7.73 mL (16 mmol)를 ethanol 15 mL와 2-propanol 30 mL에 각각 녹인 뒤, tin 용액에 titanium 용액을 한 방울씩 떨어뜨리며 혼합한 후 10 M HCl을 가하여 pH를 2.5로 맞추고 실온에서 30분 동안 교반시켰다. 0.031 g (0.1 mmol)의 QC를 2-propanol 10 mL에 녹여 합성용액에 첨가하고 실온에서 강하게 교반시킨 후, 80 °C에서 6 h 동안 환류 시킨 용액을 실온까지 냉각 시킨 뒤, 용매를 증발시켜 연한 보라색의 점도가 있는 졸 용액을 얻었다. 이에 대한 반응의 진행정도를 FT-IR spectroscopy로 추적하여 알아보았다.

(2) QC가 첨가 된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말 제조

안정한 졸 용액의 용매를 증발시켜 겔로 만든 후, autoclave에 넣어 230 °C vacuum oven에서 12 h 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 150 °C에서 1 h 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 열적특성, 결정상, 표면적 및 미세구조를 알아보기 위하여 XRD, BET, FE-SEM등을 이용하였다.

## 2-6. Photoactivity of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> Powders and Thin Films

### (1) 자외선 조사에 의한 유기물의 광분해

각각의 첨가제를 넣은 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말 50 mg과 박막(10×10 mm × 12 ea)을 각각 유기오염 물질인 25 ppm의 indigo carmine 수용액에 첨가한 뒤 UV lamp (Philips, 253 nm, 20 W×3) 하에서 광분해 실험을 하였다. 오염물질이 분해되는 과정은 자외선 분광광도계 (UV-visible spectroscopy, Sinko UV 2100)를 이용하여 관찰 하였다.

### (2) 가시광선 영역의 빛에 의한 유기물의 광분해

Quinacridone을 첨가한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말 50 mg을 유기오염 물질인 25 ppm의 indigo carmine 수용액에 첨가한 뒤 fluorescent lamp 하에서 광분해 실험을 하였다. 오염물질이 분해되는 과정은 자외선 분광광도계 (UV-visible spectroscopy, Sinko UV 2100)를 이용하여 관찰 하였다.

## IV . 결과 및 고찰

### 1. 첨가제에 따른 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 졸 용액 합성

Fig. 11에서 Fig. 16은 시간의 변화에 따른 반응의 진행정도를 관찰한 FT-IR spectra이다. Fig. 11의 (a)는 혼합하기 전 tin 용액의 스펙트럼을 (b)는 혼합하기 전 titanium 용액의 스펙트럼을 (c)는 반응 초기 혼합용액의 스펙트럼을 나타낸다. 3460 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 강한 흡수 띠는 가수분해 과정에서 생긴 O-H기의 신축진동 피크이며 2800~3000 cm<sup>-1</sup>에서는 C-H 피크가 공통적으로 관찰된다. (a)의 900 cm<sup>-1</sup>과 (b)의 551과 819 cm<sup>-1</sup>의 특징적인 피크들은 각각 Sn-O(\*)와 Ti-O(#) 기에 해당되는데, Fig. 12의 환류시간에 따른 스펙트럼을 살펴보면 반응이 진행될수록 이들 피크들은 점점 감소한다는 것을 알 수 있다.<sup>33,34</sup> Fig. 12의 (a)는 2 h 동안 환류 시킨 후 관찰한 결과로 Fig. 11(c)에서 관찰되던 Sn-O기에 의한 900 cm<sup>-1</sup>의 피크가 크게 감소하였고, 551 cm<sup>-1</sup> 부근의 Ti-O 피크 또한 줄어들었음을 알 수 있다. 환류시간이 증가함에 따라 초기 출발물질의 피크는 점점 줄어들어 6 h 동안 환류 시킨 (c)에서는 거의 사라졌다. 환류시간을 12 h 까지 늘여보면 (c)와 비교하여 반응이 더 이상 진행되지 않았고, 24 h 까지 늘여보면 오히려 출발물질의 피크가 증가하는 역반응이 일어났다. 따라서 환류시간을 6 h 으로 고정시키고 다음 단계로 진행했다. Fig. 13에서 Fig. 16은 tin 과 titanium의 혼합용액을 합성하는 과정에 여러 첨가제를 사용한 뒤 관찰한 FT-IR spectra이다. 이를 첨가제가 쓰이지 않은 용액의 FT-IR spectra인 Fig. 12와 비교해 보면 나타나는 피크들에 대해 큰 차이점을 발견할 수는 없다. 그러나 PEG의 첨가 후, 6 h 환류 시킨 용액의 FT-IR spectra인 Fig. 13(c)를

보면 출발물질의 피크가 완전히 사라졌음을 관찰할 수 있는데, 이는 PEG가 가해 졌을 때 가수분해 및 축합반응이 더 빨리 일어나 무기 망목구조를 형성함을 의미한다. P123를 첨가한 용액의 FT-IR spectra인 Fig. 14를 보면 합성 후 24 h 동안 교반한 용액(b)과 24 h 동안 겔화시킨 용액(c)의 반응 진행정도가 크게 다르지 않음을 관찰할 수 있는데, 이를 통해 겔화 과정은 성분보다는 점도의 변화만을 야기함을 알 수 있다. Fig. 15는 상업용 titanium 분말인 P25를 첨가시켜 합성한 졸 용액의 FT-IR spectra로 다른 첨가제를 가해준 것에 비해 Ti-O기의 피크(#)가 아주 큰 것이 관찰된다. 마지막으로 유기 염료 성분의 quinacridone을 첨가한 졸 용액의 FT-IR spectra인 Fig. 16에서도 역시 반응이 진행됨에 있어 출발물질의 피크가 감소함을 알 수 있었다.

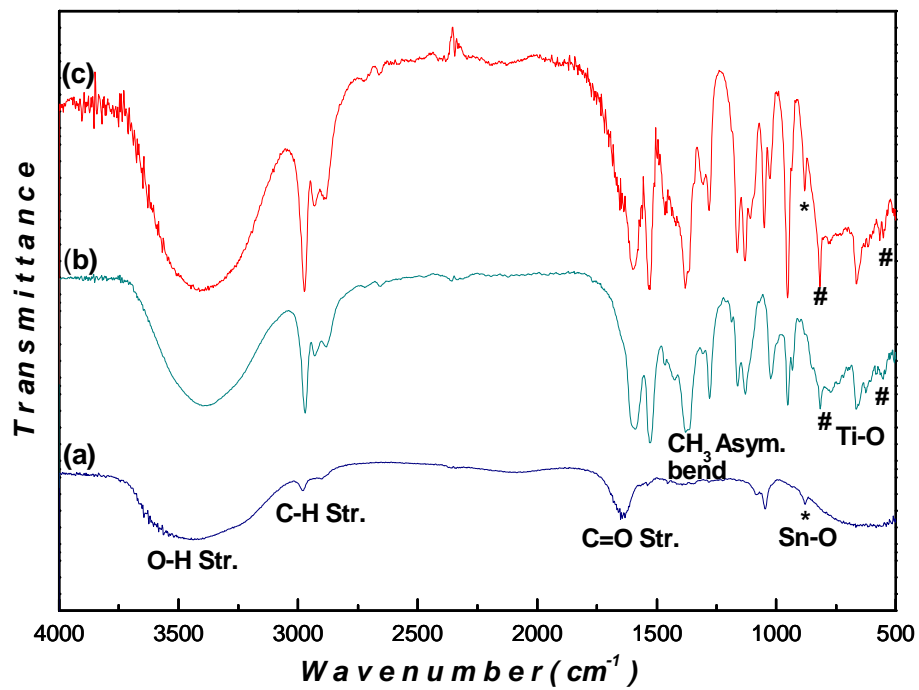


Fig. 11. FT-IR spectra of precursors (a) tin, (b) titanium, and (c) after mixing.

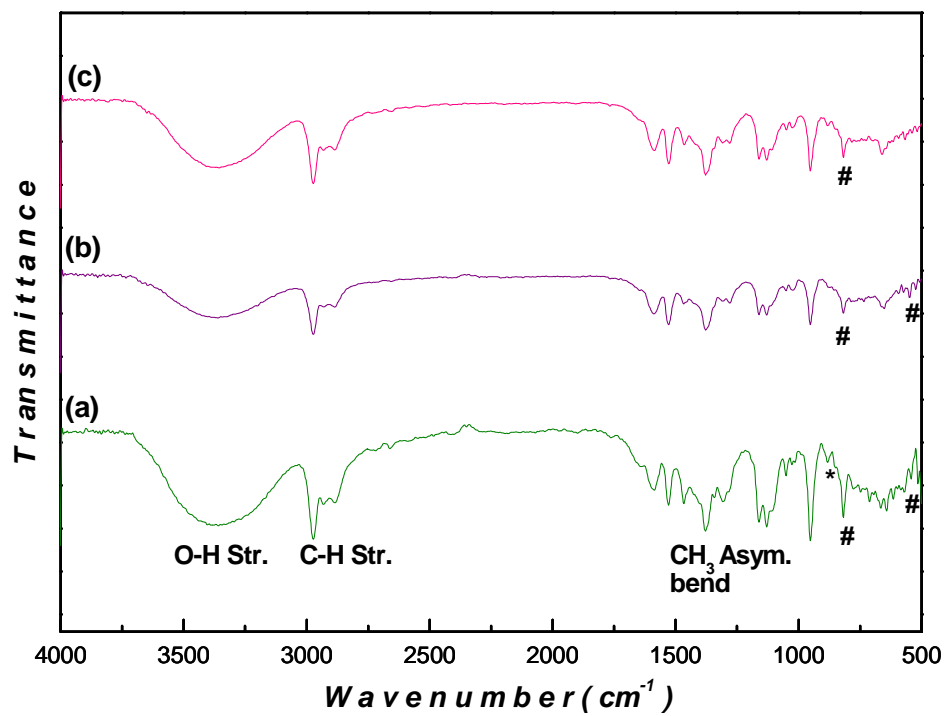


Fig. 12. FT-IR spectra of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> solutions obtained after refluxing (a) 2h, (b) 4h, and (c) 6h.

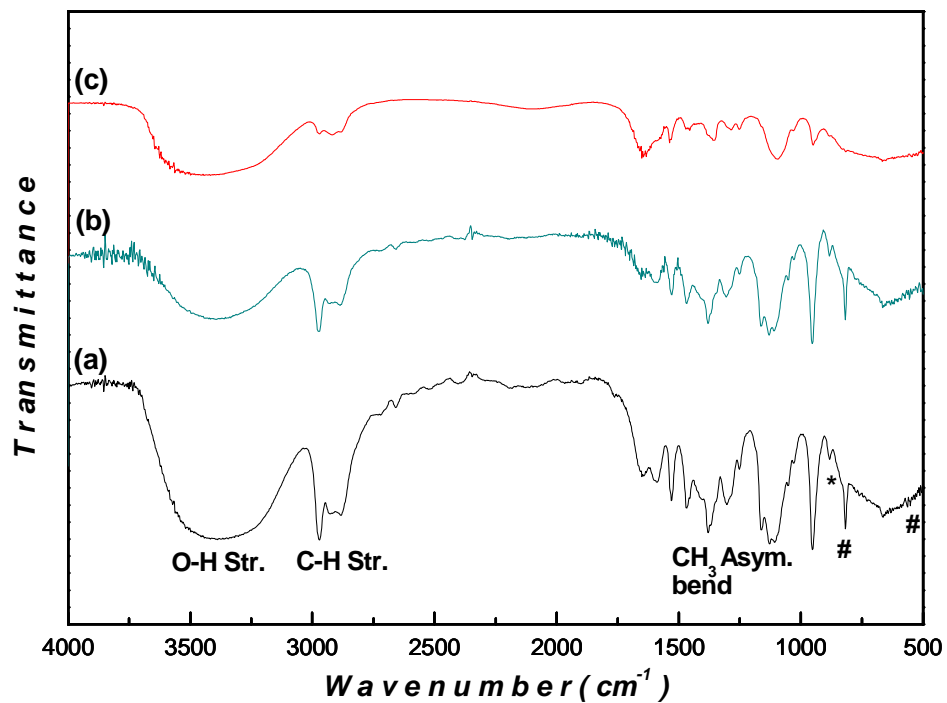


Fig. 13. FT-IR spectra of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> solutions obtained after (a) adding PEG, (b) refluxing 2h, and (c) 6h.

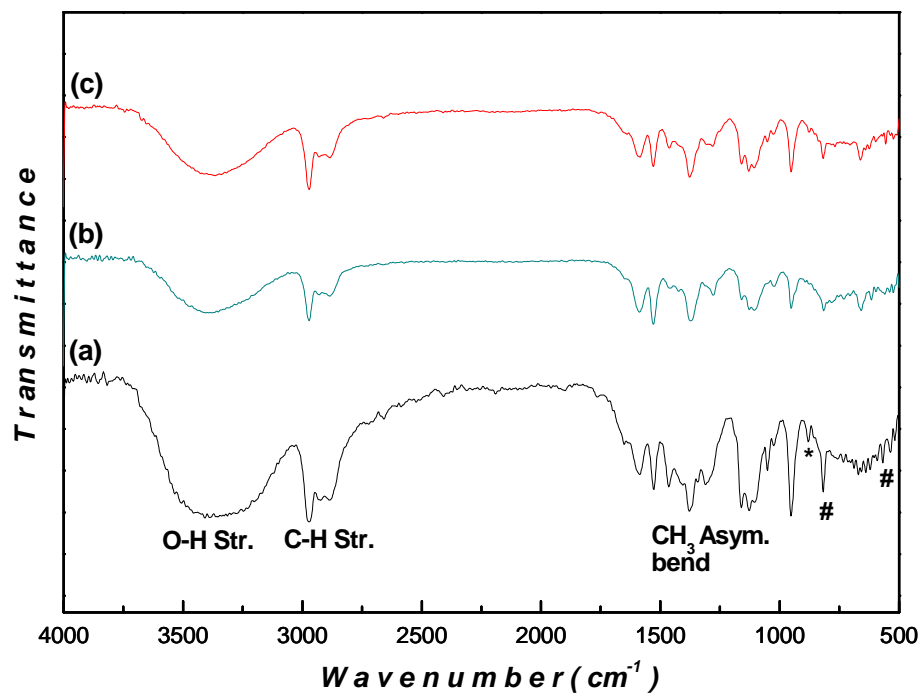


Fig. 14. FT-IR spectra of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> solutions obtained after (a) adding P123, (b) stirring 24h, and (c) concentration 24h.

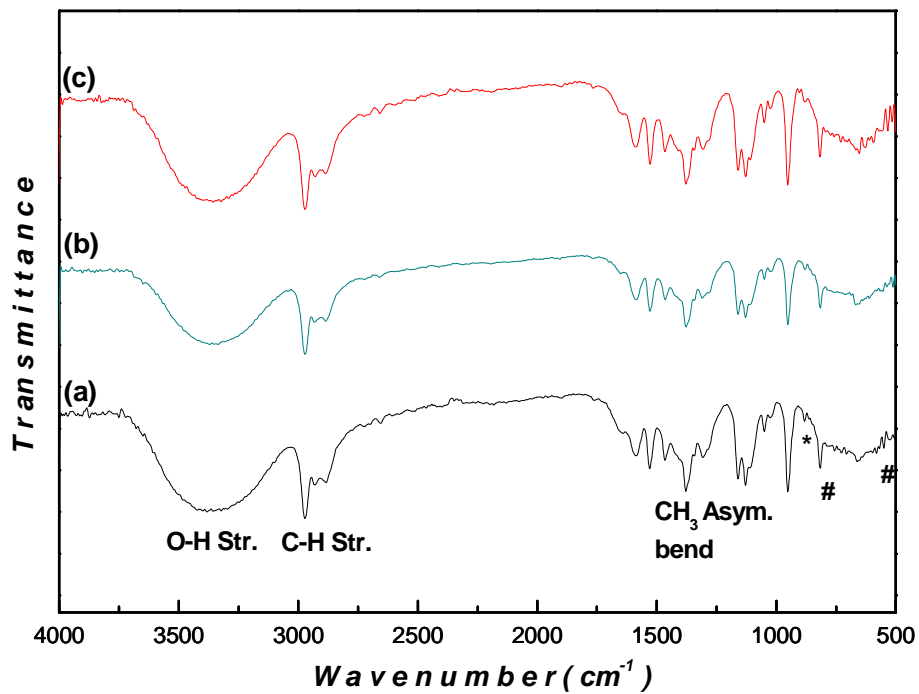


Fig. 15. FT-IR spectra of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> solutions obtained after (a) adding P25 (b) refluxing 2h, and (c) 6h.

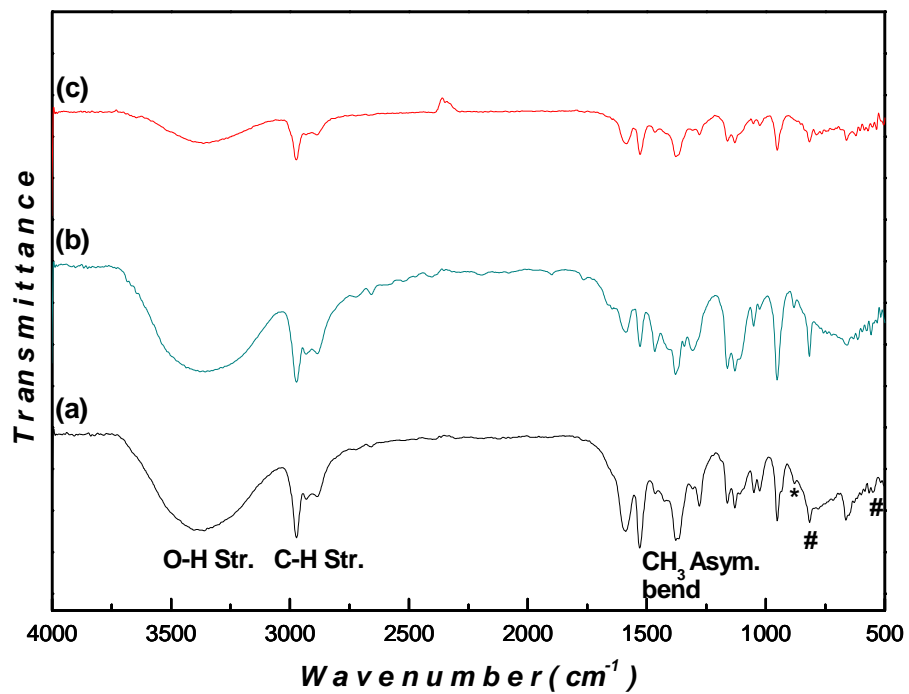


Fig. 16. FT-IR spectra of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> solutions obtained after (a) adding quinacridone, (b) refluxing 2h, and (c) 6h.

## 2. 첨가제에 따른 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 겔 분말의 열적 특성

합성된 졸 용액을 증발과정을 거쳐 겔로 만든 후 150~250°C vacuum oven에서 15~48 h 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조시킨 겔 분말의 상형성과 유기물들의 분해에 따른 시편의 중량 및 시차 열분석 결과를 Fig. 17에서 Fig. 20까지에 나타내었다. 측정된 시료의 양은 약 10~25 mg, 승온율은 10 °C/min, 온도구간은 상온으로부터 1100 °C까지 공기 중에서 수행하였다. Fig. 17은 첨가제를 가해주지 않은 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 겔 분말의 TG/DTA 분석 결과이다. 이 시료에서는 약 6 mg의 중량감소를 보이는데, 200~300 °C 근처에서 나타나는 약간의 중량 감소는 건조 시 겔 내부에 존재하고 있던 용매와 겔에 부착된 물 분자의 탈착과 유기물의 분해에 의한 것으로 판단된다. TG 곡선의 300~500 °C 부근에 나타나는 중량감소 현상은 DTA 곡선에서의 발열피크와 일치하며, 유기물이나 리간드의 증발과 분해에 의한 것들이다. 500 °C 이상의 TG 곡선에서는 650 °C 근처에서 상전이 일어남을 보여주는 변곡점 이외의 큰 변화는 관찰되지 않는다. Fig. 18은 첨가제로 PEG를 가해 준 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 겔 분말의 TG/DTA 분석 결과로 Fig. 17의 곡선과는 다른 양상을 보인다. 가장 뚜렷한 차이점은 Fig. 18의 일차적인 중량감소 온도가 전체적으로 높은 온도로 이동되었다는 것인데, 이는 고분자를 이루고 있는 유기물의 높아진 분해온도에 기인한다. 고분자 물질인 P123을 첨가한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 겔 분말의 TG/DTA 분석 결과인 Fig. 19를 보면 대부분의 유기물이나 고분자 물질이 300~500 °C사이에서 분해되어 약 10.5 mg의 큰 중량 감소가 일어나는데, 이는 분자량이 큰 고분자 물질의 분해와 상응한다. Fig. 20에는 상업용 titanium 분말인 P25를 첨가한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 겔 분말의 TG/DTA를 나타내었다. 이 시료에서는

370 °C와 430 °C의 가까운 온도에서 두개의 발열피크가 나타나고, 300~500 °C 사이에서 유기물과 리간드의 분해에 의해 전체적으로 6.5 mg의 중량 감소를 보인다.

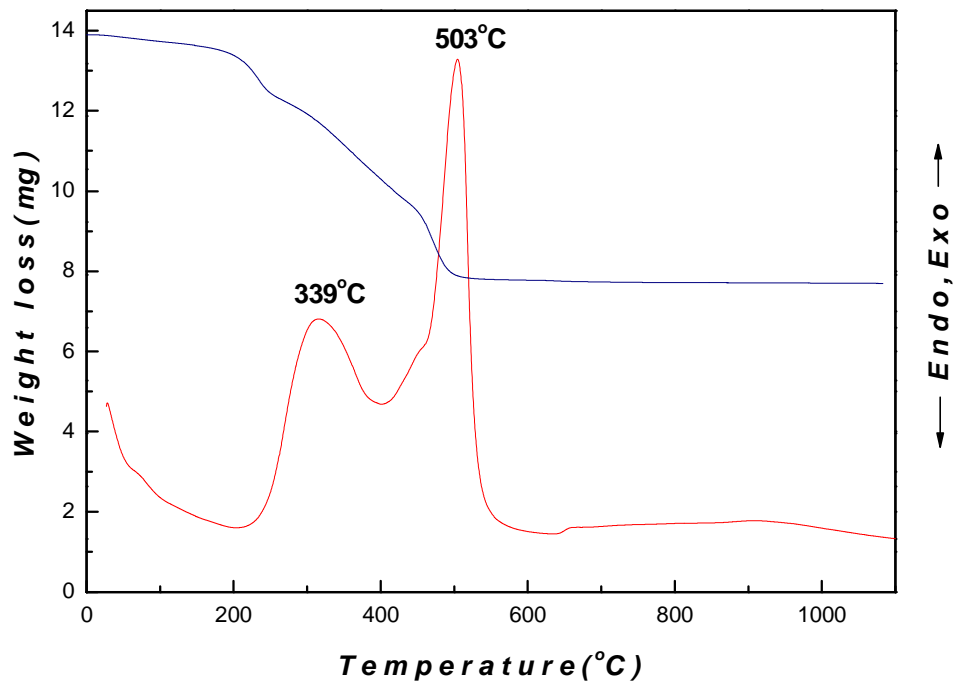


Fig. 17. TG/DTA curves of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> gel powder.

Calcination is completed at ~500 °C giving 6.0 mg weight loss.

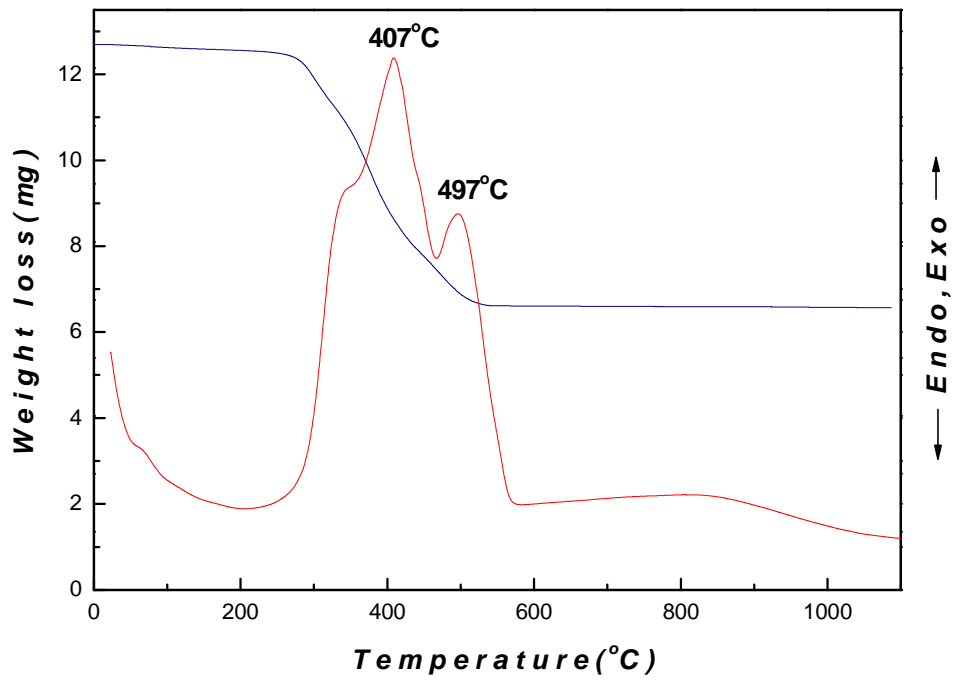


Fig. 18. TG/DTA curves of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> gel powder with PEG.  
Calcination is completed at ~550 °C giving 6.0 mg weight loss.

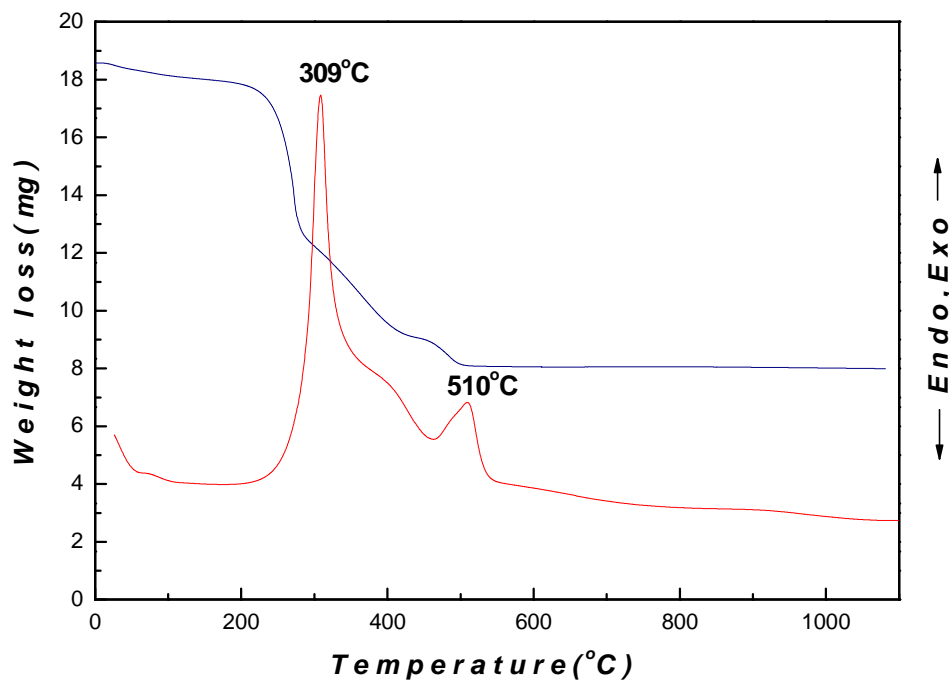


Fig. 19. TG/DTA curves of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> gel powder with P123.

Calcination is completed at ~520 °C giving 10.5 mg weight loss.

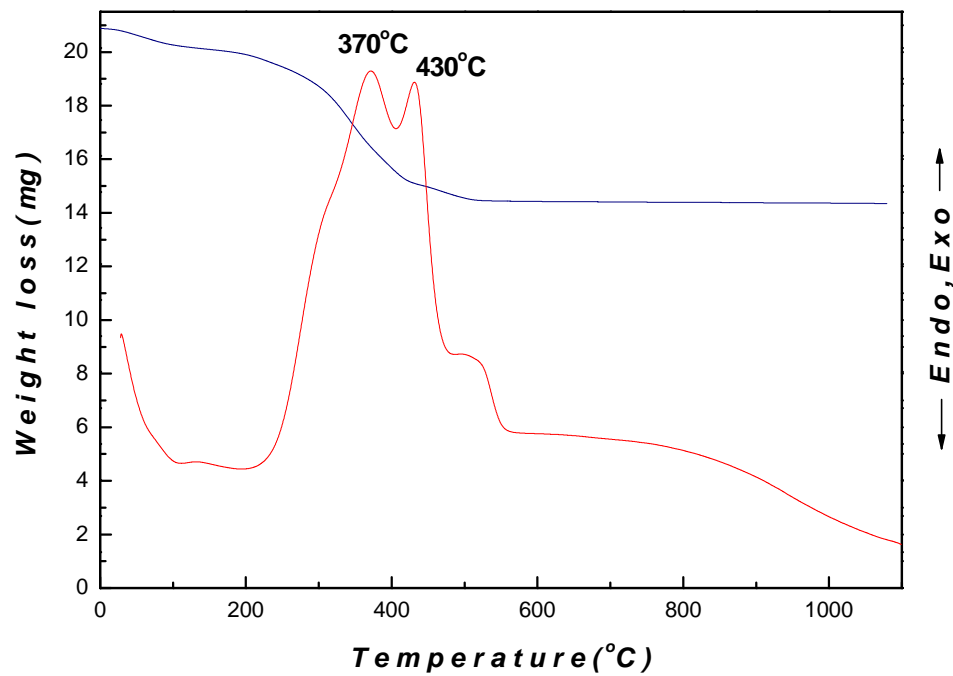


Fig. 20. TG/DTA curves of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> gel powder with P25.

Calcination is completed at ~550 °C giving 6.5 mg weight loss.

### 3. 첨가제에 따른 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말의 특성

#### (1) X-선 회절 분광학에 의한 분말의 특성

첨가제에 따른 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말에 대한 결정의 구조를 분석하기 위하여 450과 700 °C에서 1 h 동안 열처리한 분말을 Bruker 사의 D8 focus X-선 회절분석기로 CuKα, 40 kV, 40 mA, 주사범위 2θ = 20~80°, scan step = 0.02°, 그리고 scan time = 2 sec의 조건에서 측정하여 Fig. 21에서 Fig. 24까지에 나타내었다. TiO<sub>2</sub>는 아나타제와 브루카이트 그리고 루틸 구조를 갖게 되는데, 열처리 온도에 따라 아나타제에서 루틸로의 비가역 상전이 이가 일어난다.<sup>40</sup> 아나타제에서 루틸로의 상전이 온도는 400 °C에서 1200 °C 정도로 다양한데 이는 합성방법, 결정의 정도, 열처리 온도 및 존재하는 각종 이온에 의해 크게 영향을 받는다. Fig. 21은 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말(non)과 첨가제로 PEG를 가해준 분말(PEG)의 결정구조를 XRD로 분석하여 나타낸 X-선 회절패턴이다. 첨가제를 가하지 않고 450 °C에서 열처리 한 분말인 (a)는 대부분의 피크가 성장하지 않은 무정형 상태이며, 아나타제 구조를 나타내는 (101) 피크의 세기도 아직 약하다. 그러나 PEG를 첨가시킨 (c)의 경우에는 같은 온도에서 열처리 했음에도 불구하고 아나타제 구조를 좀 더 뚜렷하게 볼 수 있다. 700 °C에서 열처리 한 분말인 (b)와 (d)를 비교해보아도 첨가제를 사용하지 않은 분말인 (b)의 90 %가 루틸 구조인 반면, 첨가제로 PEG를 사용한 분말인 (d)는 90 %가 아나타제 구조로, PEG를 첨가시켜 합성한 분말의 경우가 아나타제에서 루틸 구조로의 상전이 온도가 높아져 아나타제 구조의 비율이 더 많았다. 아나타제와 루틸 구조의 주 피크들로부터 Scherrer의 등식을 이용해 결정의 크기를 계산한 결과, 결정의 평균크기는

Fig. 21의 (a)는 38 nm (c)는 25 nm 이며, (b)는 77 nm (d)는 50 nm로 계산된다.<sup>41</sup> 즉, 450과 700 °C에서 열처리 한 분말의 XRD 결과를 비교해 보면 PEG를 첨가시킨 분말에서는 피크의 세기가 뚜렷하게 증가하며 아나타제 분율이 많아지고, 결정의 크기도 감소하는 경향을 보인다. 그러나 PEG를 첨가한 졸 용액을 박막으로 응용하는 것은 PEG 400의 높은 점도 때문에 어려워, 박막의 형성이 용이하고 표면적을 증가시켜 줄 새로운 고분자 물질로 pluronic P123을 선택하게 되었다. P123(EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>)은 mesoporous 구조를 합성할 때 주로 사용하는 block copolymer로서 분자량이 매우 크고 긴 사슬구조를 이루고 있다. D. Zhao는 사용하는 block copolymer의 농도가 6 wt% 보다 크거나 0.5 wt% 보다 작으면 무정형 상태가 된다고 보고하였다.<sup>37</sup> 이에 따라 P123의 농도를 변화시키며 분말을 제조하였고, 각 분말의 구조를 XRD로 분석한 결과 농도가 3.3 wt%일 때의 결정성이 가장 좋았다. P123의 농도를 3.3 wt%로 고정시켜 합성한 분말의 구조는 small angle XRD 분석을 통해 mesoporous 구조임이 밝혀졌고, 이를 Fig. 22에 나타내었다. Fig. 22를 보면 450 °C와 700 °C에서 열처리 한 분말의 회절패턴인 (a)와 (b) 모두 피크가 2 $\theta$ =1.0~1.5°에 나타나며 이로서 mesoporous 구조임을 확인할 수 있었다. 이러한 SAXRD 상의 피크는 Q. Dai의 보고와 같이 surfactant와 Ti의 비율, pH 및 template의 체인 길이에 따라 변화될 수 있다.<sup>44</sup> Fig. 23은 첨가제로 P123과 P25를 사용한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말의 X-선 회절패턴이다. P123을 첨가하여 450 °C와 700 °C에서 각각 열처리한 분말의 회절패턴인 (a)와 (b)를 보면, (a)는 모두 아나타제 구조를 나타내고 (b)도 루틸보다 아나타제 구조의 분율이 많다. 그러나 (101) 피크를 포함한 모든 피크들의 세기가 약하여 결정성이 좋지 않음을 알 수 있다. 반면, P25를 첨가하여 합성한 분말의 경우 450 °C에서 열처리 한 (c)에서도 루틸 구

조의 (110) 피크가 나타나기 시작하여, 700 °C로 열처리 한 분말의 패턴인 (d)에서는 아나타제 보다 루틸 구조의 분율이 더 많아지게 된다. 이는 다른 고분자 첨가제를 가했을 때와는 반대로 상전이 온도가 낮아지게 되는 양상을 보이거나 주 피크의 반가폭이 작은 것으로 미루어 보아 결정성이 좋음을 알 수 있다. Fig. 24는 광촉매의 활성을 가시광선 영역까지 넓힐 수 있는 유기 염료물질인 quinacridone (QC)을 첨가시켜 합성한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말의 FT-IR spectra이다. (a)의 3735 cm<sup>-1</sup>와 1582 cm<sup>-1</sup>의 피크는 각각 quinacridone의 N-H기와 C=O기의 신축진동 피크이며, 1300~1500 cm<sup>-1</sup>사이에서 나타나는 여러 피크들은 aromatic 구조의 C=C와 C-H 신축진동에 의한 것이다. (b)는 합성된 QC-SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말의 스펙트럼을 나타내는데, 합성 후에도 여전히 1537, 1490, 1446, 그리고 1370 cm<sup>-1</sup>에서 quinacridone의 진동 피크들을 관찰할 수 있어, QC의 구조가 남아있음을 확인하였다.<sup>38</sup> 그러나 QC를 첨가하여 합성한 분말이 광촉매로 응용되기 위해서는 유기 염료가 분해되지 않을 정도의 저온에서 TiO<sub>2</sub>가 아나타제 구조를 가져야 했으므로 autoclave에서 고압으로 핵을 성장 시키는, plastic-type DSSCs(Dye-Sensitized Solar Cells)를 만드는 방법을 응용하였다.<sup>39</sup> 그 결과 보라색의 미세한 분말을 얻었는데, XRD 분석 결과인 Fig. 25를 통해 QC가 첨가된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말은 150 °C에서 열처리 했음에도 불구하고 결정성이 좋고, 대부분이 아나타제 구조임을 알 수 있었다.

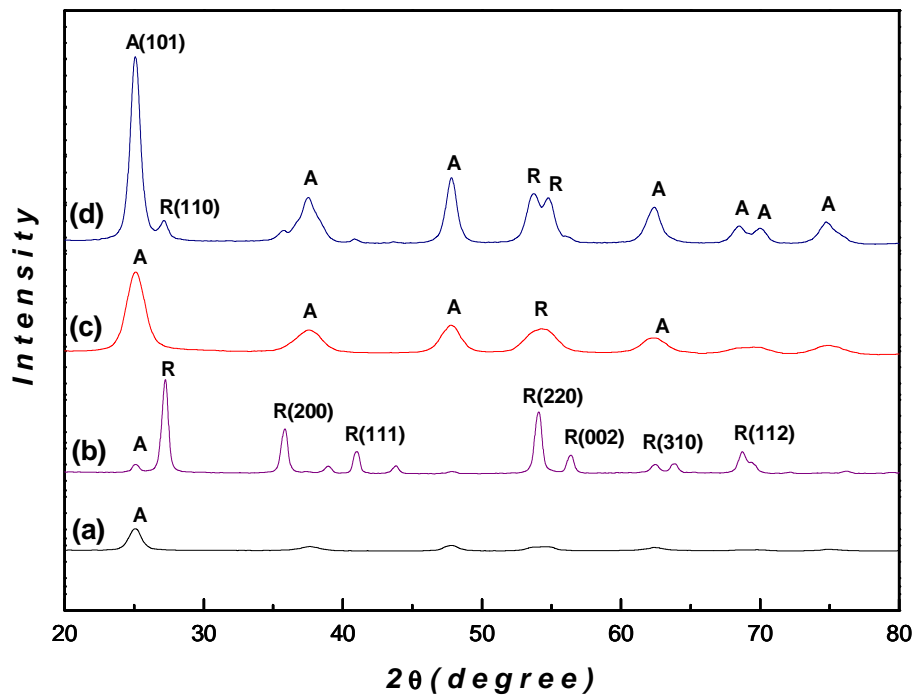


Fig. 21. X-ray diffraction patterns of  $\text{SnO}_2$ -doped  $\text{TiO}_2$  powder with (a) non-450, (b) non-700, (c) PEG-450, and (d) PEG-700.

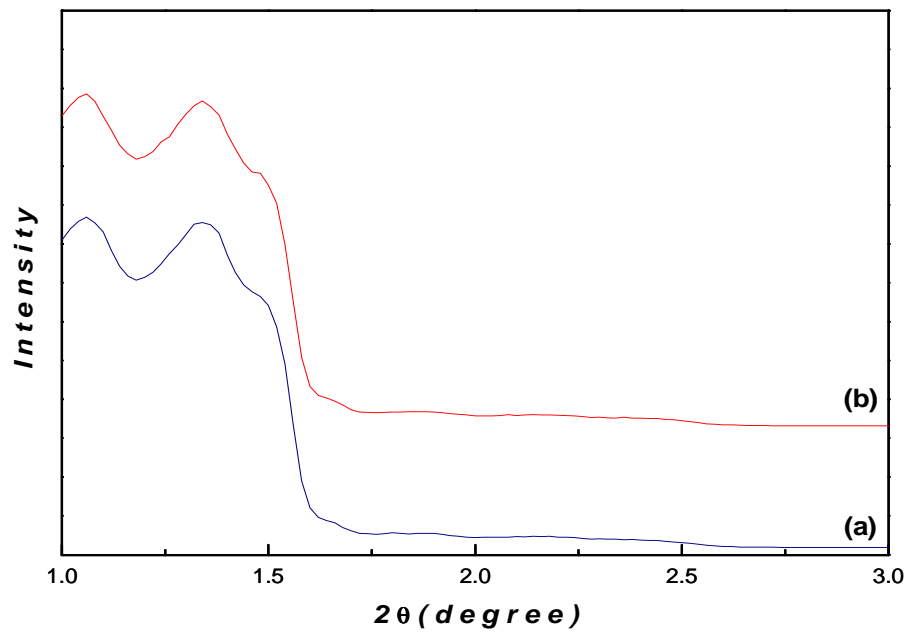


Fig. 22. Small angle X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> powder with P123 after heat-treated at (a) 450 and (b) 700 °C.

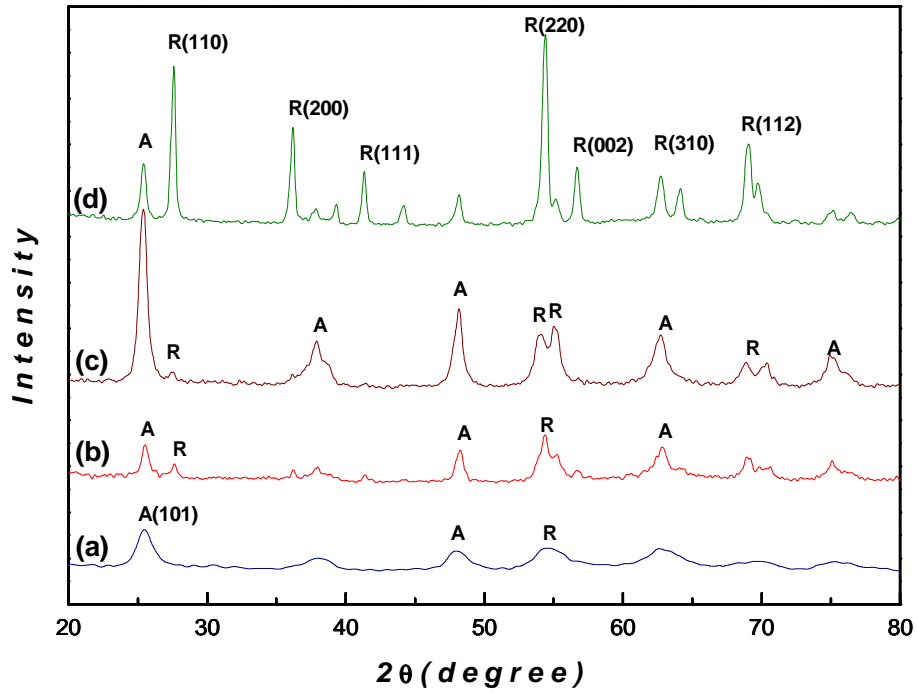


Fig. 23. X-ray diffraction patterns of  $\text{SnO}_2$ -doped  $\text{TiO}_2$  powder with (a) P123-450, (b) P123-700, (c) P25-450, and (d) P25-700.

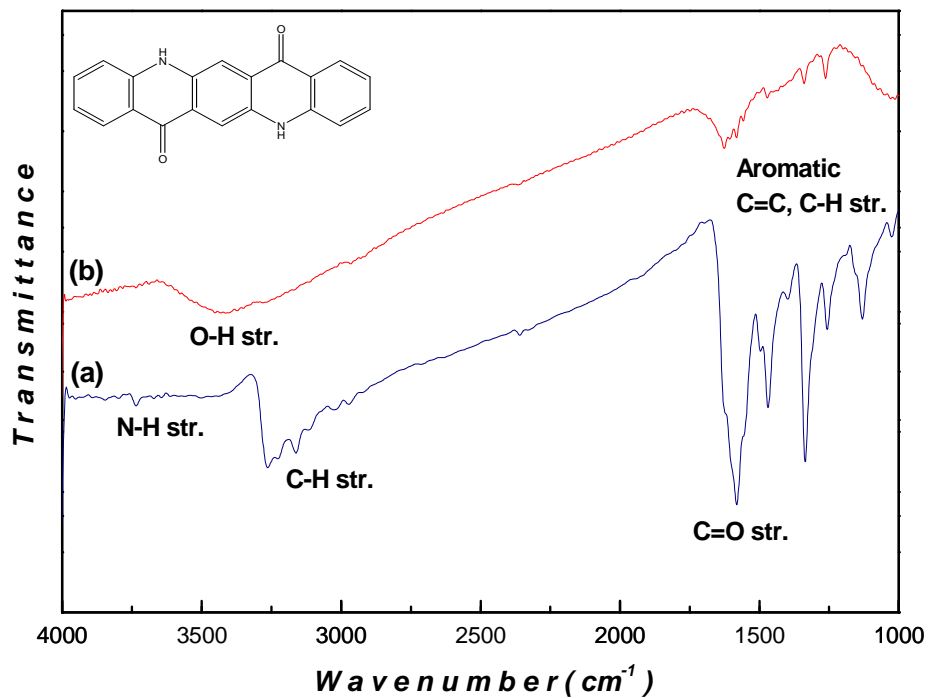


Fig. 24. FT-IR spectra of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> powder with quinacridone after heat-treated at 150 °C.

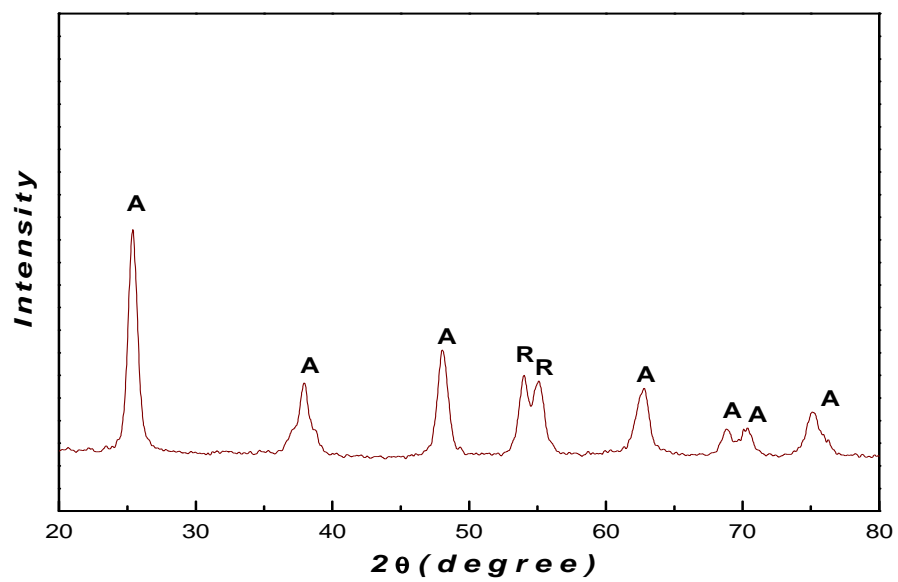


Fig. 25. X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> powder with quinacridone after heat-treated at 150 °C.

## (2) FE-SEM을 통한 분말의 미세구조 관찰

분말의 미세구조를 알아보기 위해 FE-SEM(Field-Emission Scanning Electron Microscope)을 측정하여 Fig. 26에서 Fig. 28에 나타내었다. Fig. 26은 PEG를 첨가하여 합성한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말의 입자크기 및 미세구조의 변화를 각각의 열처리 온도에 따라 100,000 배율로 관찰한 사진이다. 450 °C에서 열처리한 (a)에서는 비정질의 형태가 관찰되나 700 °C에서 열처리 한 (b)부터는 입자의 경계가 명확하고 조밀해 진다. 온도가 높아질수록 입자들 사이의 회합이 일어나 (c)에서는 결정이 점차 둥글게 성장하는데, 1100 °C의 (d)를 보면 완전히 성장하여 입자의 크기가 커지고 조밀해진 결정을 관찰할 수 있다. 이로써 열처리 온도가 낮을수록 입자는 평균크기가 10 nm정도로 작으며, 열처리 온도가 증가할수록 성장하여 평균크기가 200 nm까지 증가함을 알 수 있었다. 분말의 구조를 더 자세히 알기 위하여 700 °C에서 열처리 한 분말의 TEM 사진을 Fig. 27에 나타내었다. 그 결과 100,000 배율로 관찰한 (a)와 250,000 배율로 관찰한 (b)의 사진에서 입자의 모양이 균일한 구형임을 확인할 수 있었다. Fig. 28에는 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub>에 첨가제를 넣어 합성한 분말을 700 °C에서 1 h 동안 열처리 한 뒤, 100,000 배율에서 관찰한 FE-SEM 사진을 나타내었다. 첨가제가 들어가지 않은 순수한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말인 (a)는 평균입자크기가 40 nm이고, 구형의 균일하고 조밀한 형태를 갖는다. 반면 첨가제가 가해진 (b)와 (c)를 보면 분말의 크기와 형태가 (a)와는 다른 양상을 보인다. P123을 첨가하여 합성한 분말인 (b)의 경우, P123의 긴 고분자 사슬의 영향으로 인해 입자의 크기가 10 nm로 매우 작고, 상업용 Titanium 분말인 P25를 가해 합성한 (c)는 (a)와 크기와 구조면에서 유사하나 균일하지는 않다. Quinacridone을 첨가하여

autoclave 안에서 핵을 형성시킨 (d)는 평균크기가 20 nm로 (a)보다 작고 조밀한 구조가 관찰된다. 이 분말이 상대적으로 저온인 150 °C에서 열처리 하였음에도 조밀한 나노 사이즈를 갖는 것은 autoclave 내부의 높은 압력과 관계가 있다.

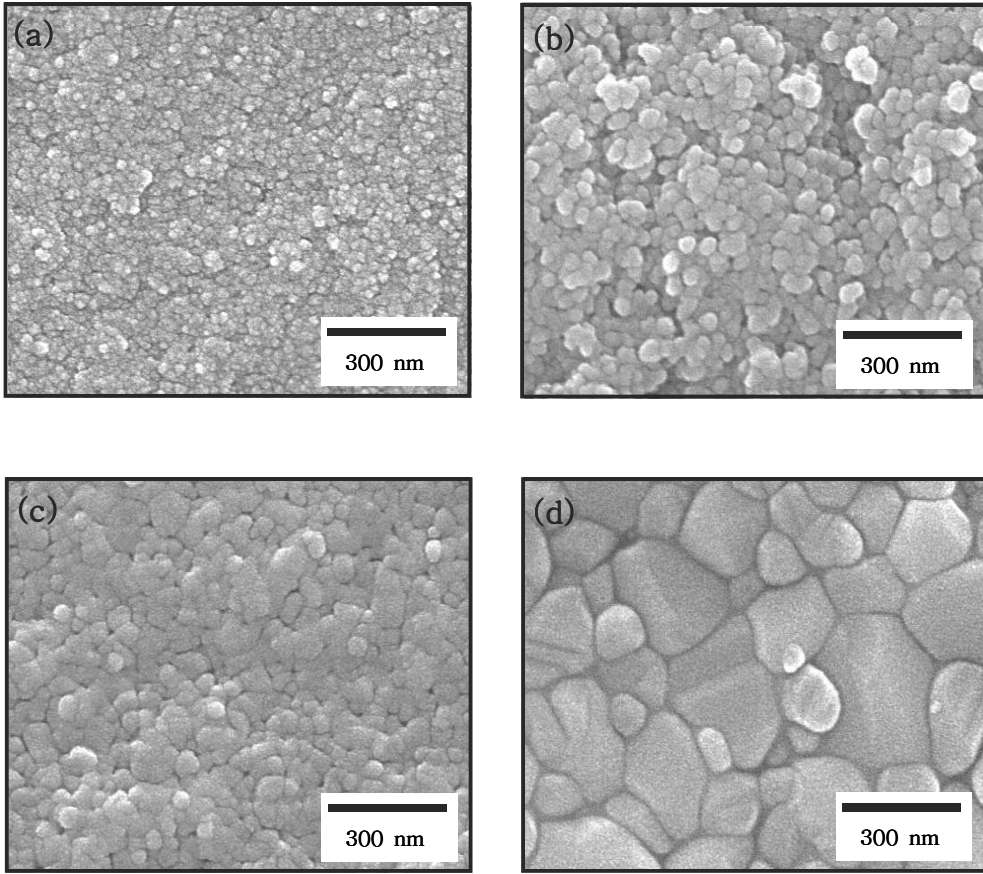


Fig. 26. FE-SEM micrographs of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> powder with PEG heat-treated at (a) 450, (b) 700, (c) 900, and (d) 1100 °C/1h.

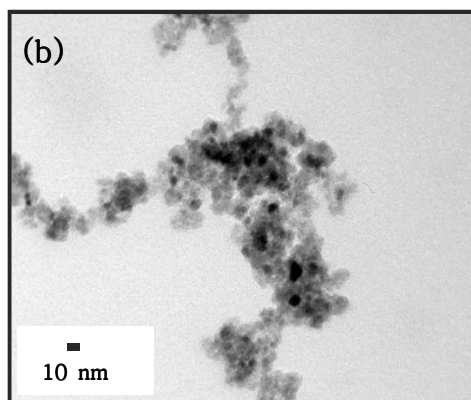
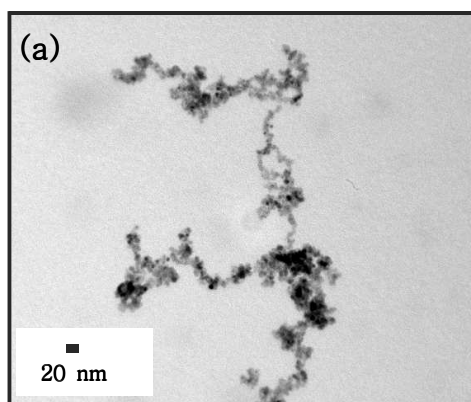


Fig. 27. TEM images of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> powder with PEG (a) 100 K and (b) 250 K heat-treated at 700 °C/1h.

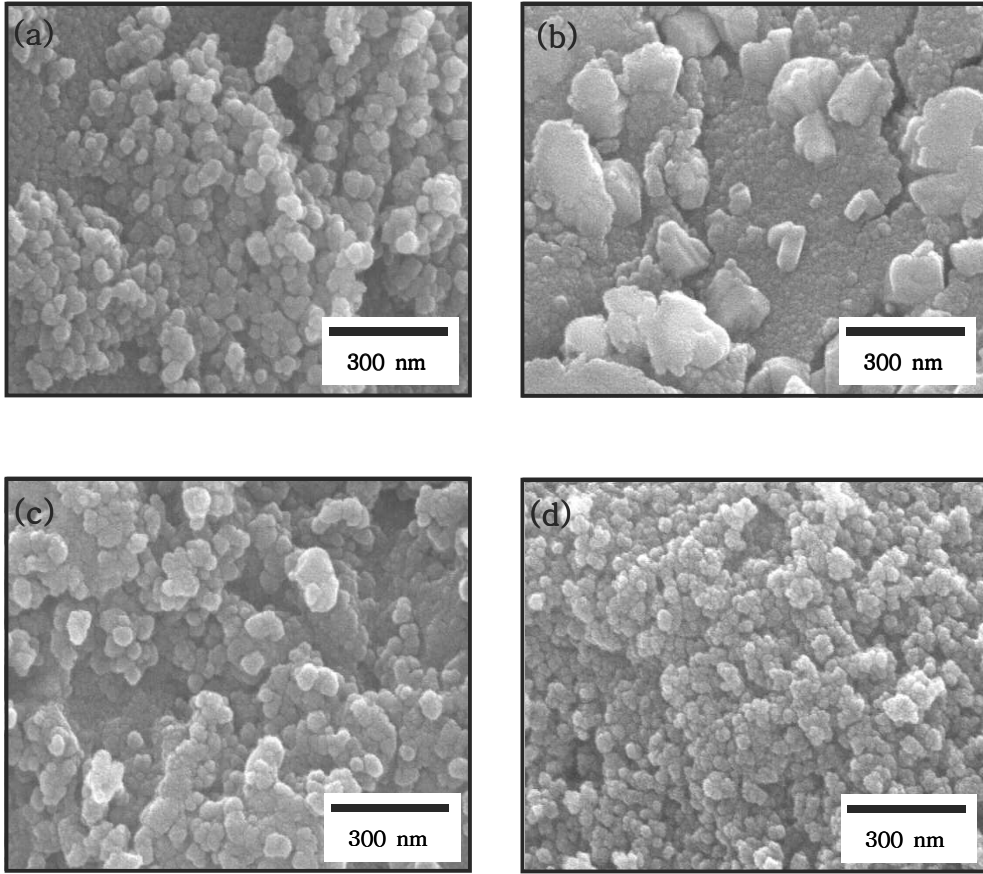


Fig. 28. FE-SEM micrographs of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> powder with (a) non (b) P123 (c) P25 heat-treated at 700 °C/1h, and (d) Quinacridone heat-treated at 150 °C/1h.

#### 4. 첨가제에 따른 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막의 특성

##### (1) X-선 회절 분광학에 의한 박막의 특성

SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막의 결정구조 분석을 위하여 scan step = 0.02°, scan time = 2 sec, 2θ = 20~80° 범위에서 CuKα 단일파장으로 X-선 회절 분석기를 이용하였다. Si(100) wafer에 스핀 코팅하여 450 °C와 700 °C에서 각각 1 h 동안 열처리 한 박막의 구조분석 결과를 Fig. 29에서부터 Fig. 31까지에 나타내었다. Fig. 29는 PEG를 첨가하여 제조한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막의 X-선 회절패턴이다. (a)와 (b)는 각각 450 °C와 700 °C에서 열처리 한 박막의 피크들로서, (a)에서는 아나타제 구조의 주 피크인 (101) 피크만 관찰되나 (b)에서는 아나타제와 루틸 구조의 피크가 3 : 2 정도의 세기로 관찰된다. 첨가제로 PEG를 사용하면 루틸 구조로의 상전이 온도를 높일 수 있었지만, 점도가 높아져 균일한 박막의 제조가 힘들었다. 이러한 단점을 극복하기 위해 막(film)형성이 용이하다고 알려진 고분자 P123을 첨가하여 박막을 제조하였고, 이 박막의 온도별 X-선 회절분석 결과를 Fig. 30에 나타내었다. 그 결과 450 °C에서 열처리 한 (a)는 아나타제 구조를 나타내고, 600 °C에서 열처리 한 (b)는 A/R의 비가 1 정도를 나타낸다. 열처리 온도가 증가할수록 아나타제에서 루틸 구조로의 상전이가 일어나며, 피크의 세기도 뚜렷해짐을 관찰할 수 있었다. 같은 열처리 온도에서 제조한 박막들인 Fig. 29의 (b)와 Fig. 30의 (c)를 비교해 보면 동일한 온도에서 열처리 했음에도 불구하고 PEG를 가해준 박막은 A/R = 3/2 이고, P123을 가해준 박막은 A/R = 1/3 로 첨가제의 종류에 따라서 상전이 정도가 달라짐을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 첨가제의 종류를 변수로 700 °C에서 열처리 한 박막

에 대한 회절패턴인 Fig. 31에서도 분명하게 관찰된다. 아나타제 구조에서 루틸 구조로의 상전이 온도는  $P25 > \text{non} > \text{PEG} > P123$  순으로, P25를 첨가제로 사용했을 때 가장 높고 P123을 사용했을 때 가장 낮다는 것을 알 수 있었다.

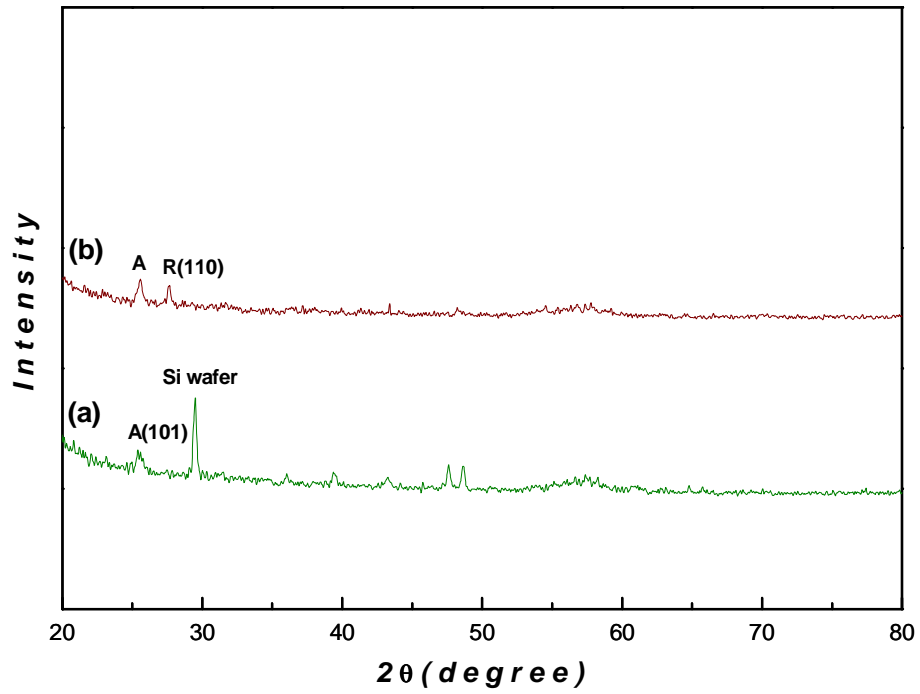


Fig. 29. X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> films with PEG heat-treated at (a) 450 °C and (b) 700 °C.

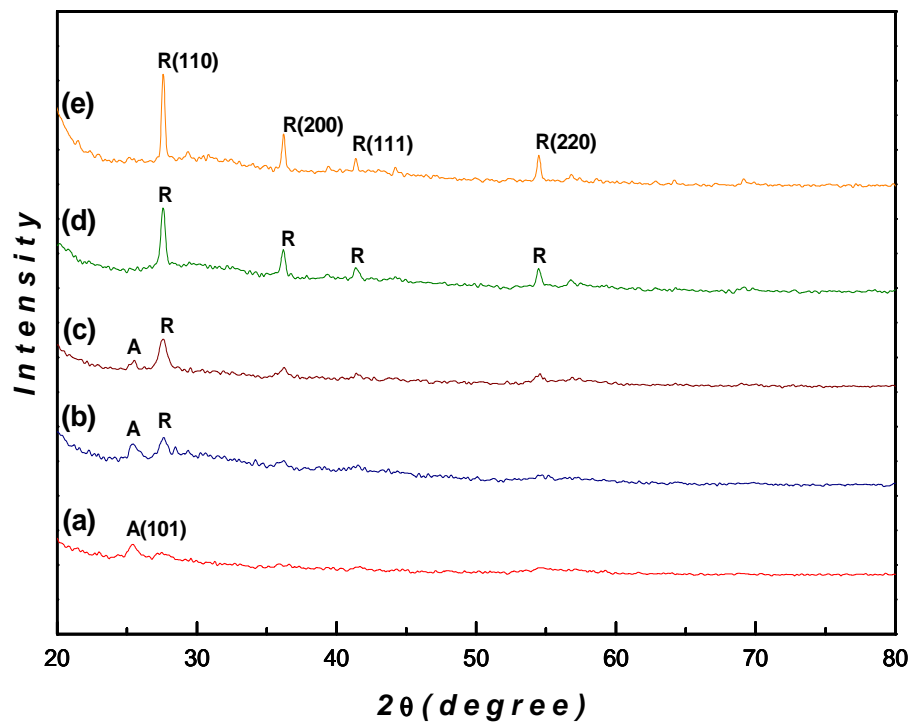


Fig. 30. X-ray diffraction patterns of  $\text{SnO}_2$ -doped  $\text{TiO}_2$  films with P123 heat-treated at (a) 450, (b) 600, (c) 700, (d) 900, and (e) 1100  $^\circ\text{C}$ .

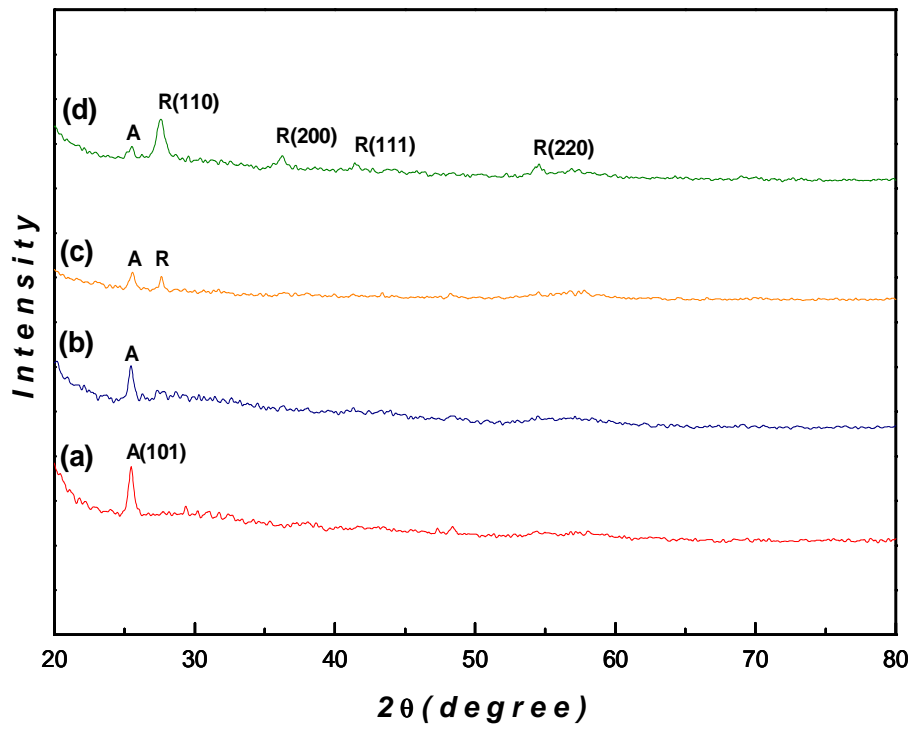


Fig. 31. X-ray diffraction patterns of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> films with (a) P25, (b) non, (c) PEG, and (d) P123 heat-treated at 700 °C.

## (2) FE-SEM을 통한 박막의 미세구조 관찰

Fig. 32와 Fig. 33은 Si(100) wafer에 스핀 코팅으로 증착시킨 박막을 700 °C에서 1 h 동안 열처리 한 후 박막의 입자성장과 미세구조를 알아보기 위하여 FE-SEM (Field-Emission Scanning Electron Microscope)으로 측정 한 사진이다. Fig. 32의 (a)와 (b)는 첨가제를 사용하지 않은 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막의 표면과 단면의 미세구조를 100,000 배율로 관찰한 사진으로 평균입자 크기는 30 nm, 두께는 100 nm였다. Fig. 32의 (c)와 (d)는 첨가제로 PEG를 사용한 박막의 표면과 단면 사진으로 평균입자 크기는 20 nm로 감소하였지만 두께는 100 nm로 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 박막 형성 시 사용된 졸 용액의 점도와 관계가 있는데, 첨가제의 점도가 높아 산화물의 농도가 낮음에도 불구하고 묽은 졸 용액을 코팅에 사용하였기 때문에 두께의 변화가 없다고 여겨진다. Fig. 33의 (a)와 (b)는 첨가제로 P123을 사용한 박막의 표면과 단면을 관찰한 사진으로 평균 입자 크기는 10 nm, 두께는 350 nm로 관찰된다. 이는 첨가제를 사용하지 않은 경우의 입자크기 30 nm와 두께 100 nm, 그리고 PEG를 첨가한 박막의 입자크기 20 nm와 두께 100 nm보다 작고 균일한 입자를 가지며, 두꺼운 박막을 제조할 수 있었다. 입자의 크기는 사용한 첨가제의 종류 및 겔화 시간의 영향을 받았으며, 분자량이 크고 점도가 낮은 고분자를 사용하면 산화물의 농도가 진한 상태에서 졸 용액을 만들 수 있었고, 따라서 박막의 두께를 증가시킬 수 있었다. Fig. 33의 (c)와 (d)는 첨가제로 titanium 분말인 P25를 사용하여 제조한 박막의 표면과 단면의 사진으로 평균 입자 크기는 20 nm이고, 두께는 170 nm이다. 이때에는 titanium 분말을 직접 첨가하여 졸 용액 내의 산화물의 농도가 높기 때문에 P123와 같은 이유로 박막의 두께를 증가시킬 수 있었다.

Fig. 34는 P123를 첨가한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막의 성분을 EDS 분석을 통하여 알아본 결과이다. Sn과 Ti의 atomic %는 평균 0.16과 4.99로 0.032 : 1의 비율이며, 이는 초기에 사용한 전구체의 몰 비 0.025 : 1과 유사하다.

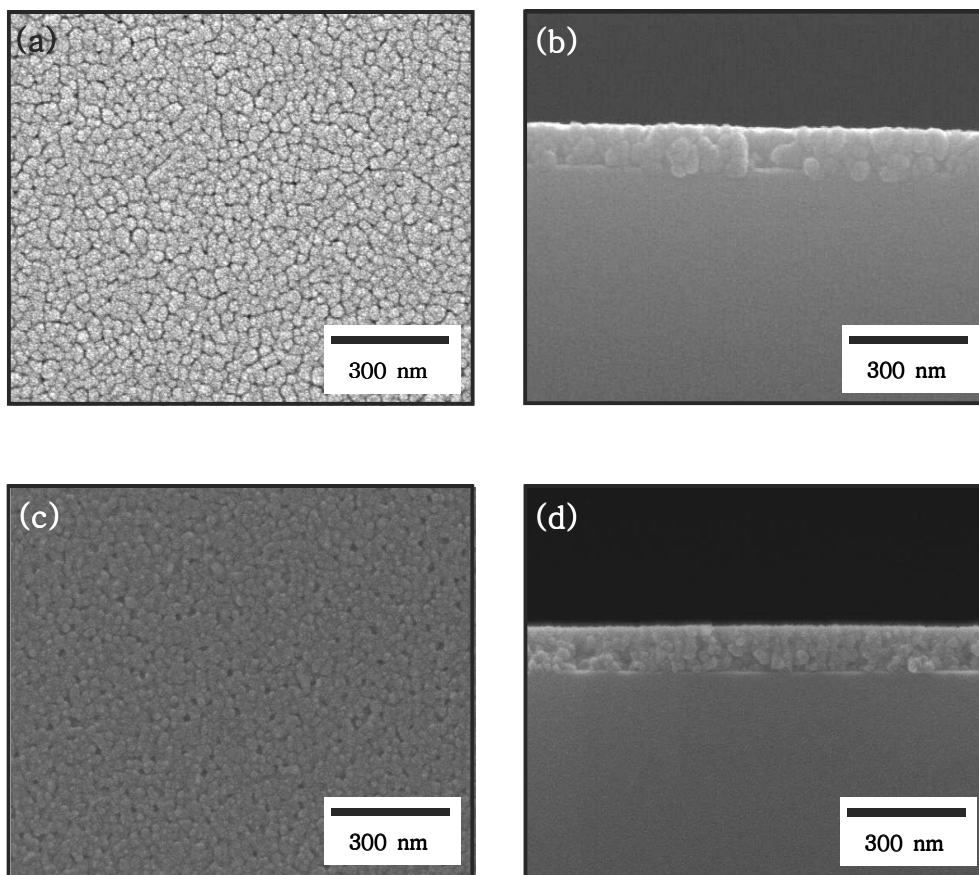


Fig. 32. FE-SEM micrographs of surface (a) non, (c) PEG, and cross section (b) non, (d) PEG of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> thin films heat-treated at 700 °C/1h, respectively.

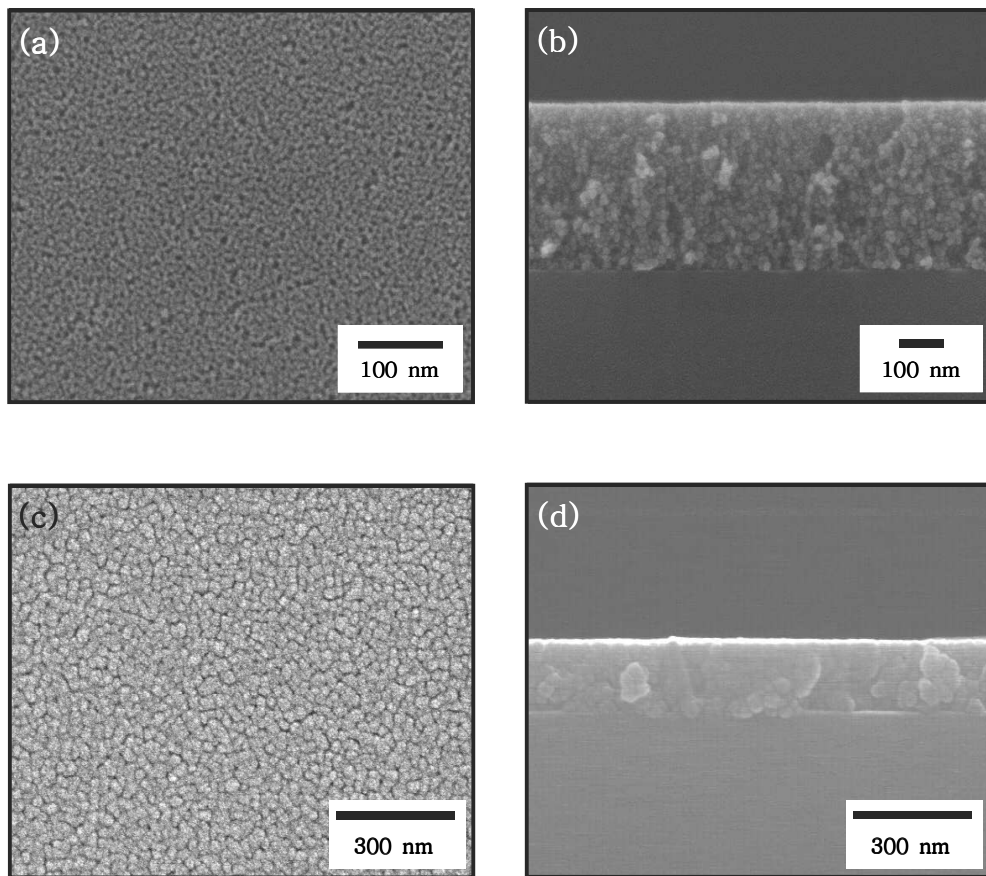
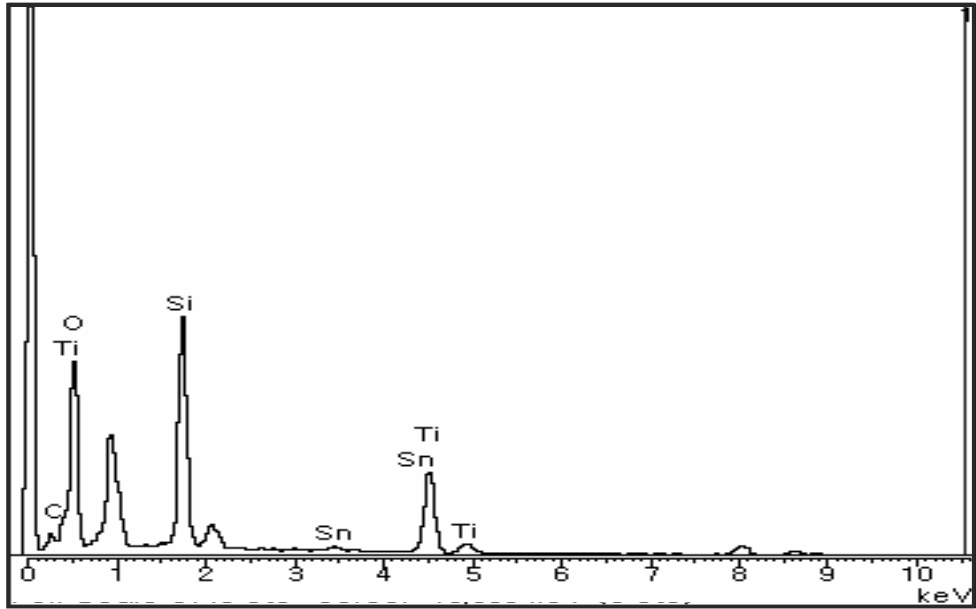


Fig. 33. FE-SEM micrographs of surface (a) P123, (c) P25, and cross section (b) P123, (d) P25 of  $\text{SnO}_2$ -doped  $\text{TiO}_2$  thin films heat-treated at  $700\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ , respectively.



Element	C	O	Si	Ti	Sn
Atomic(%)	15.74	70.81	8.31	4.99	0.16

Fig. 34. EDS analysis of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> thin film with pluronic P123 heat-treated at 700 °C/1h.

### (3) XPS를 통한 박막의 결합상태 관찰

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)는 고체 물질의 표면조성 및 결합상태를 관찰하는 방법이다. P123을 첨가한 박막을 700 °C에서 1 h 동안 열처리 한 뒤 측정한 XPS spectra를 Fig. 35에서 Fig. 38까지에 나타내었다. Fig. 36을 보면, O의 넓고 비대칭적인 1s spectra로부터 binding energy 값 528~532.5 eV 사이에 적어도 두 종류 이상의 화학결합 상태가 존재함을 알 수 있다. 이 XPS 스펙트럼을 오리진(origin) 소프트웨어의 가우시안 규칙(Gaussian rule)을 이용하여 피팅한 결과 529.5, 530.0, 그리고 531.6 eV에서 3가지 종류의 피크를 볼 수 있었다. 529.5 eV의 피크는 TiO<sub>2</sub> 결정격자 사이의 산소(O<sub>L</sub> : Ti-O)를 나타내고, 530.0 eV의 피크는 흡착된 물 분자로부터 발생한 hydroxyl oxygen (O<sub>H</sub>)을 의미하며, 531.6 eV의 피크는 기질인 Si wafer와 결합하고 있는 산소를 나타낸다.<sup>42,43</sup> Fig. 37과 Fig. 38에서보면, Sn 3d<sub>5</sub>와 Ti 2p<sub>3</sub>의 피크들은 각각 486.1과 458.1 eV에서 나타나는데, 이들로부터 Sn과 Ti의 화학결합 상태가 +4가임을 알 수 있다. Sn의 주 결합상태가 Sn<sup>4+</sup>라는 것은 대부분의 Sn이 SnO<sub>2</sub> cluster로 존재한다는 것과 이들이 TiO<sub>2</sub> 결정 사이에 균일하게 분포하고 있음을 의미한다.

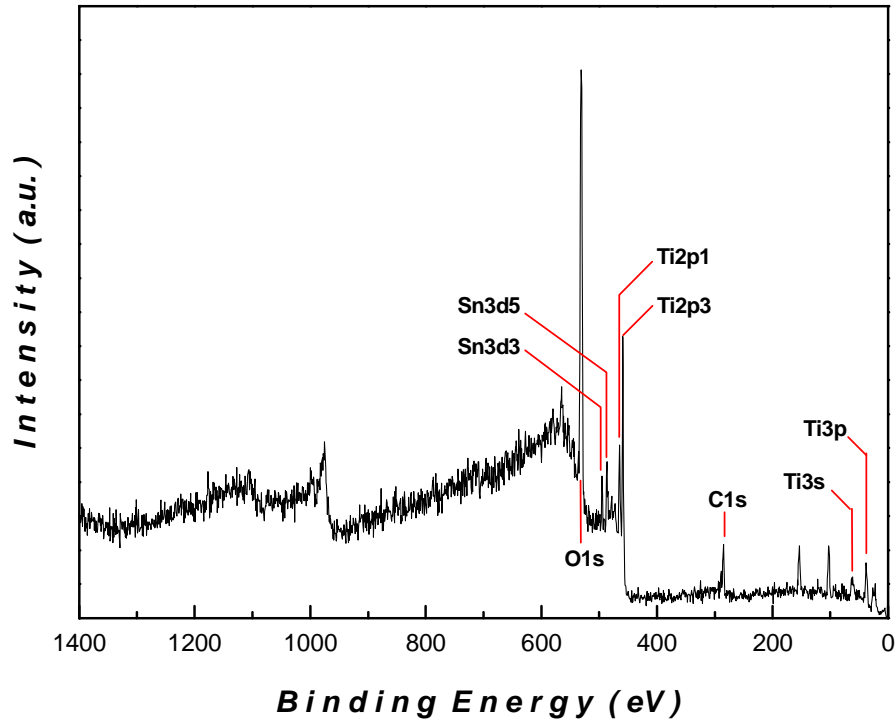


Fig. 35. XPS spectra of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> thin film with P123 heat-treated at 700 °C.

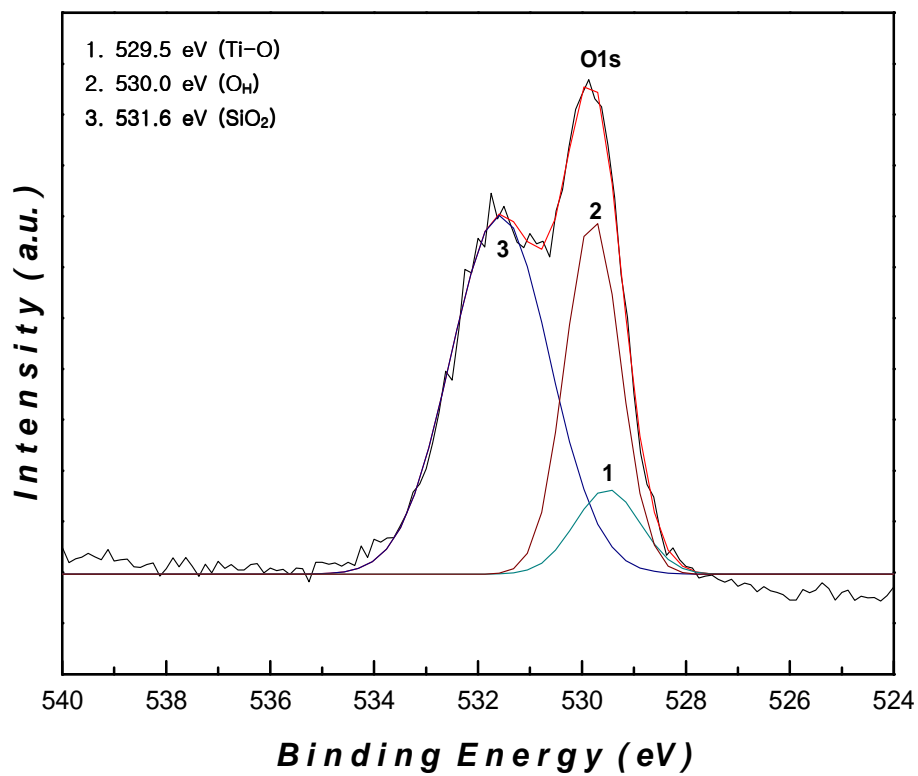


Fig. 36. XPS spectra of O 1s of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> thin film with P123 heat-treated at 700 °C.

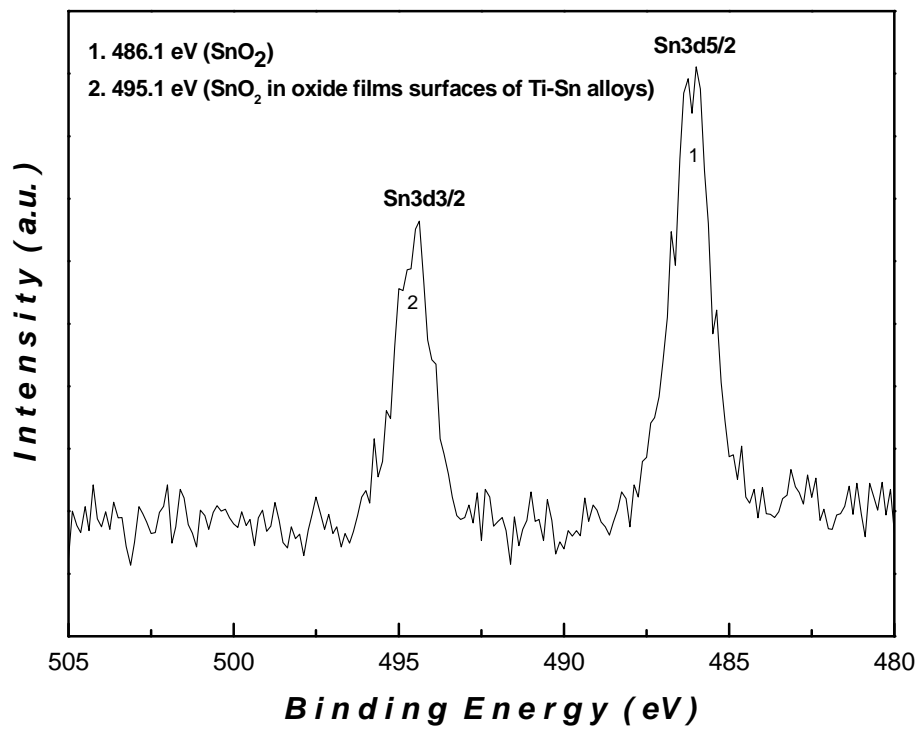


Fig. 37. XPS spectra of Sn 3d of  $\text{SnO}_2$ -doped  $\text{TiO}_2$  thin film with P123 heat-treated at 700 °C.

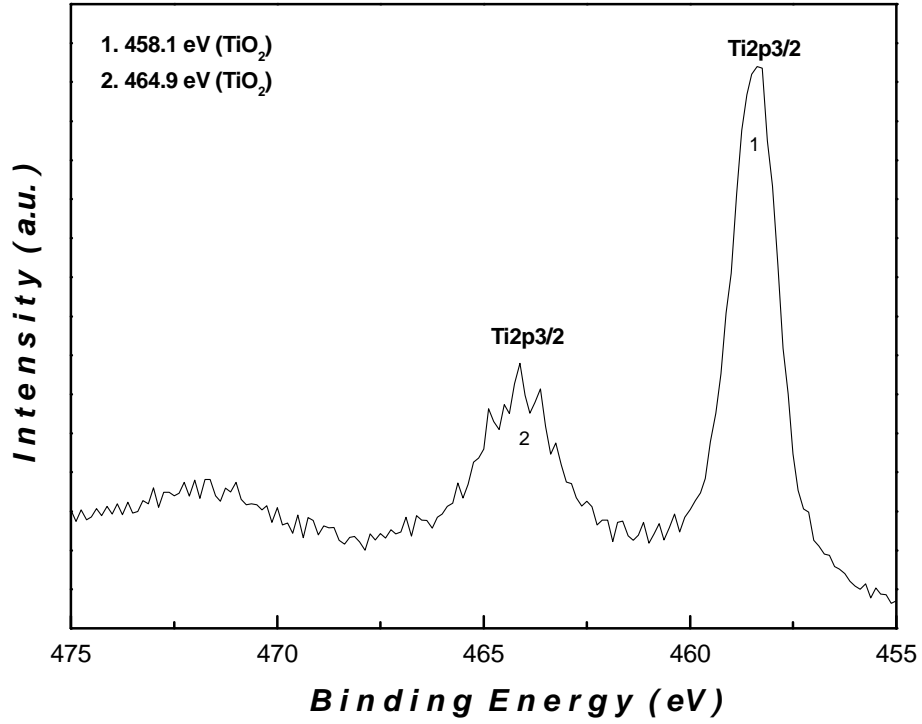


Fig. 38. XPS spectra of Ti 2p of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> thin film with P123 heat-treated at 700 °C.

## 5. SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말과 박막의 광촉매 특성

### (1) 자외선 조사에 따른 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말의 광산화 반응

Fig. 39에서 Fig. 41은 25 ppm의 indigo carmine 수용액에 나노사이즈의 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말을 분산시켜 시간의 변화에 따른 광촉매 효과를 관찰한 흡수 spectra이다. 자외선의 광원으로는 UV lamp (Philips, 253 nm, 20 W×3)를 사용하였고, 합성된 촉매 50 mg을 가하여 분해실험을 수행하였다. IC의 주된 흡수 피크는 600 nm로 화합물에 존재하는 하나의 C=C 이중결합과 2개의 NH donor group 및 2개의 CO acceptor group을 포함하는 H-chromophore 구조의 발색단에 의한 것인데,<sup>35</sup> 조사시간에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 39는 첨가제를 사용하지 않은 분말을 촉매로 사용하여 UV의 조사시간에 따른 IC의 흡수 spectra를 나타낸다. 450 °C에서 열처리한 분말인 (a)는 오염물질이 완전히 분해되는데 8 h이, 700 °C에서 열처리한 분말인 (b)는 9 h이 소요되었다. Fig. 40의 첨가제로 PEG를 넣은 분말의 경우, 분해시간이 450 °C에서는 3 h, 700 °C에서는 4 h으로 분해속도가 약 2배 증가했고, Fig. 41의 첨가제로 P123를 넣은 분말의 경우는 450 °C에서의 분해시간이 10 h, 700 °C에서는 7 h로 첨가제를 사용하지 않은 경우와 비슷한 양상을 보였다. 이와 같이 오염물질의 분해시간은 촉매에 사용된 첨가제의 종류 및 열처리 온도의 영향을 받았으며, 초기 1 h 동안에 분해되는 속도에도 큰 차이가 있었다. 이를 비교하기 위해 조사시간에 따른 IC 농도의 변화를 Fig. 42에 나타내었다. 첨가제로 PEG를 사용하고 450 °C에서 열처리한 분말의 경우가 기울기 값이  $k = 0.330$ 으로 가장 가파르게 변했으며 이는 광분해 효과가 가장 효율적이었음을 의미한다. 반면, 첨가제로

P123를 사용하면 광분해 효율이 증가하지 않았는데, 이는 XRD 분석결과인 Fig. 23의 (a)와 (b)에서처럼 분말의 결정성이 좋지 않기 때문이다. 즉, 광분해 효율성은 첨가제의 종류뿐만 아니라 결정 내 아나타제 구조의 함량 및 결정성에도 영향을 받는다. 분말의 아나타제 구조의 함량과 결정성은 X-선 회절분석을 통해 알 수 있고, XRD 결과 역시 PEG > non > P123 임을 보인다. 합성된 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말을 광촉매로 응용하면 수용액 내에 분산이 잘 되고, 비표면적이 높아 적은 양을 사용해도 광분해 반응이 원활하게 일어난다. 그러나 나노사이즈의 입자는 분해반응에 참여한 뒤 제거가 어렵다는 단점이 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막을 제조 하였다.

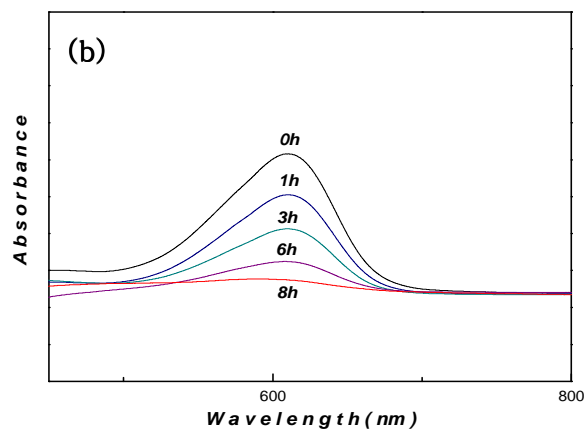
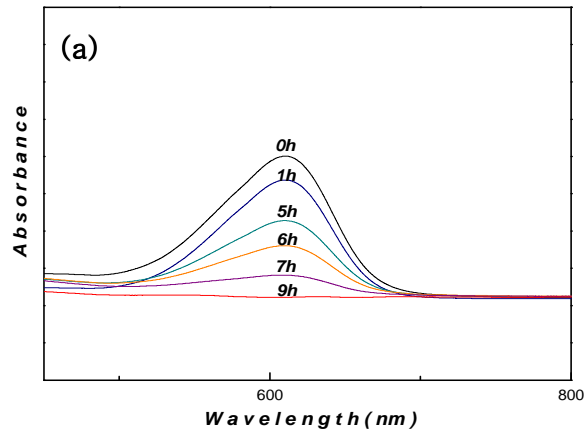


Fig. 39. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> powder heat-treated at (a) 450 °C and (b) 700 °C, depending on the irradiation time.

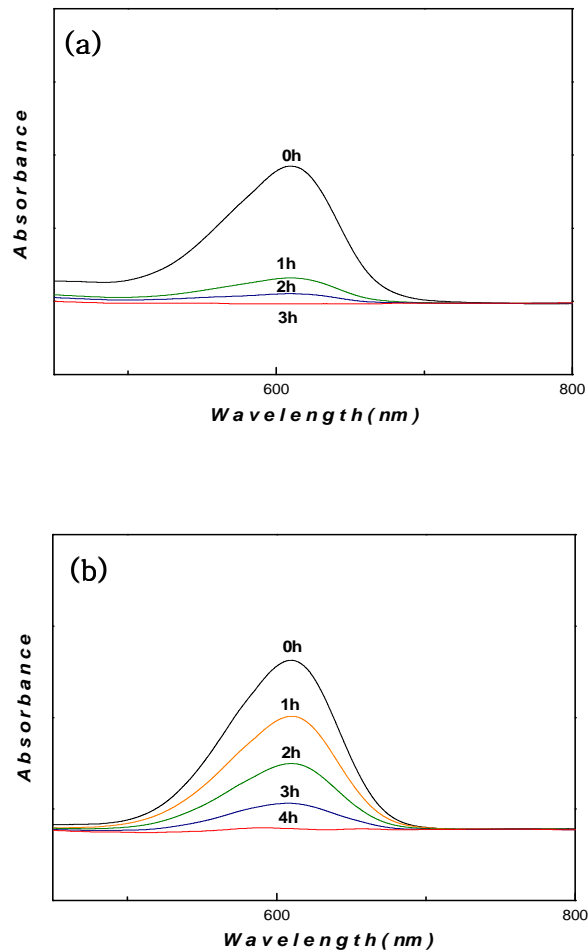


Fig. 40. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub>-PEG powder heat-treated at (a) 450 °C and (b) 700 °C, depending on the irradiation time.

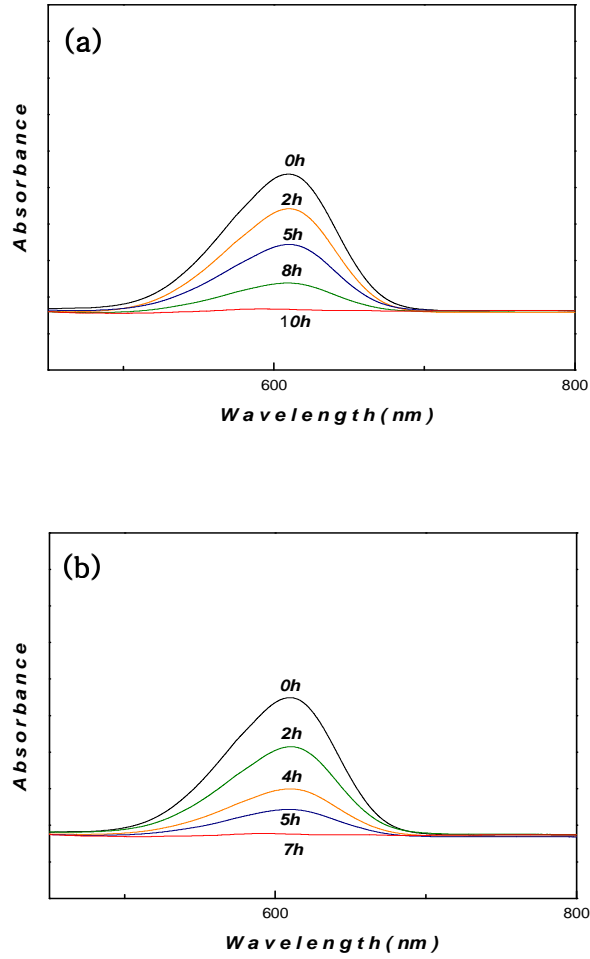


Fig. 41. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub>-P123 powder heat-treated at (a) 450 °C and (b) 700 °C, depending on the irradiation time.

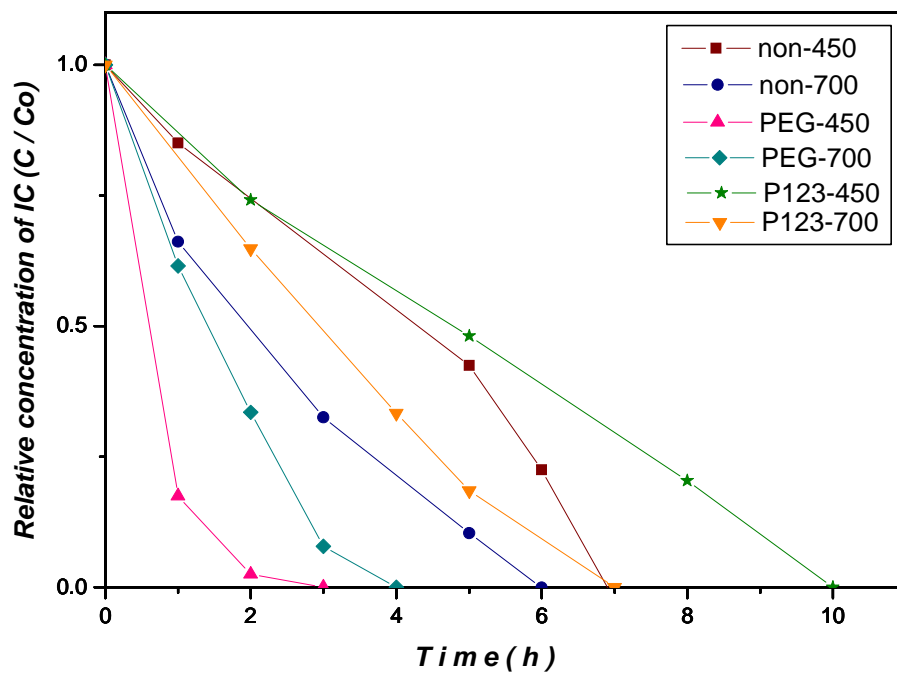


Fig. 42. Photodegradation curves of indigo carmine solution with different powders.

(2) 가시광선 조사에 따른 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말의 광산화 반응

가시광선 영역에서도 활성을 보이는 광촉매를 합성하기 위하여 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub>에 quinacridone을 첨가하여 합성하였다. 합성된 분말 50 mg을 25 ppm indigo carmine 수용액에 분산시켜 420 nm의 fluorescent lamp 하에서 분해실험을 수행하였다. 분해 시간에 따른 흡수 spectra를 UV-visible spectroscopy로 측정하여 Fig. 43에 나타내었다. Fig. 43을 보면 QC-SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말을 사용하여 가시광선 영역에서 분해시켜도 자외선을 조사한 경우와 마찬가지로 조사 시간에 따른 indigo carmine 용액의 주 피크가 감소되는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 완전히 분해되는데 15 h가 소요되어 광분해 효율성은 자외선이 조사되는 경우보다 낮았다.

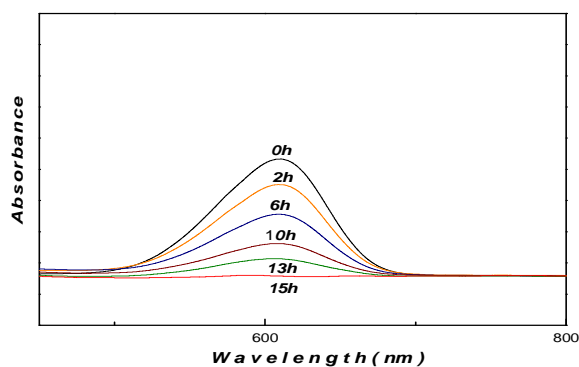


Fig. 43. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub>-quinacridone powder heat-treated at 150 °C depending on the visible light irradiation time.

### (3) 자외선 조사에 따른 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막의 광산화 반응

Fig. 44와 Fig. 45는 25 ppm의 indigo carmine 수용액에 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 박막을 첨가하여 시간의 변화에 따른 광촉매 효과를 관찰한 흡수 spectra이다. 이 때 자외선의 광원으로 UV lamp를 사용하였고, 10 mm × 10 mm 크기의 박막 12 ea를 첨가 하였다. 완전히 분해되는데 걸리는 시간은 non-700인 Fig. 44(a)는 21 h, PEG-700인 Fig. 44(b)는 14 h, P123-700인 Fig. 45(a)는 10 h, P25-700인 Fig. 45(b)는 16 h로 첨가제의 종류에 따라 달라졌다. 이 결과를 첨가제의 종류에 따른 박막의 XRD 분석결과인 Fig. 31과 연결시켜 보면, 박막의 경우는 분말과는 다르게 루틸 구조가 존재하는 경우에 광분해 효율이 좋았다. 이는 순수한 아나타제 구조일 때보다 mixed-phase일 때 광분해 효율이 높다는 Deanna C. Humm의 주장과 일치한다. Humm은 mixed-phase에서 루틸 구조는 광촉매 활성을 가시광선 영역까지 연장시켜주는 안테나의 역할과 동시에 유사한 크기를 갖는 TiO<sub>2</sub> 결정의 구조적 배열 사이에 'catalytic hot spot' 을 만들어 내는 역할을 한다고 보고하였다.<sup>30</sup> 제조한 분말과 박막의 BET 결과인 Table 4.를 보면 박막의 비표면적은 아주 작음을 알 수 있다. 비표면적이 커서 상대적으로 많은 빛 에너지를 흡수할 수 있는 분말과는 달리, 박막은 조사되는 빛의 일부를 반사시켜 100 % 흡수할 수 없으므로 더 작은 에너지의 빛, 즉, 더 큰 파장의 빛을 조사하는 것과 마찬가지로의 결과를 낸다. 따라서 박막의 광분해 효율은 루틸 구조의 함량에도 영향을 받게 된다. Fig. 46의 조사시간에 따른 IC 농도의 변화를 보면, 루틸 구조의 함량이 가장 높은 P123가 첨가된 박막이 광분해 효율성 또한 가장 높다는 것을 알 수 있었다.

Table 4. BET results of powders and thin films heat-treated at 700 °C

		surface area (m <sup>2</sup> /g)	pore diameter (Å)
Powder	non	48.00	113.22
	PEG400	108.77	78.19
	PEG400(O <sub>2</sub> )	168.61	57.99
	P123	68.87	105.74
Thin film	non	4.46	51.36
	PEG400	4.36	28.43
	P123	3.83	35.85
	P25	6.76	40.53

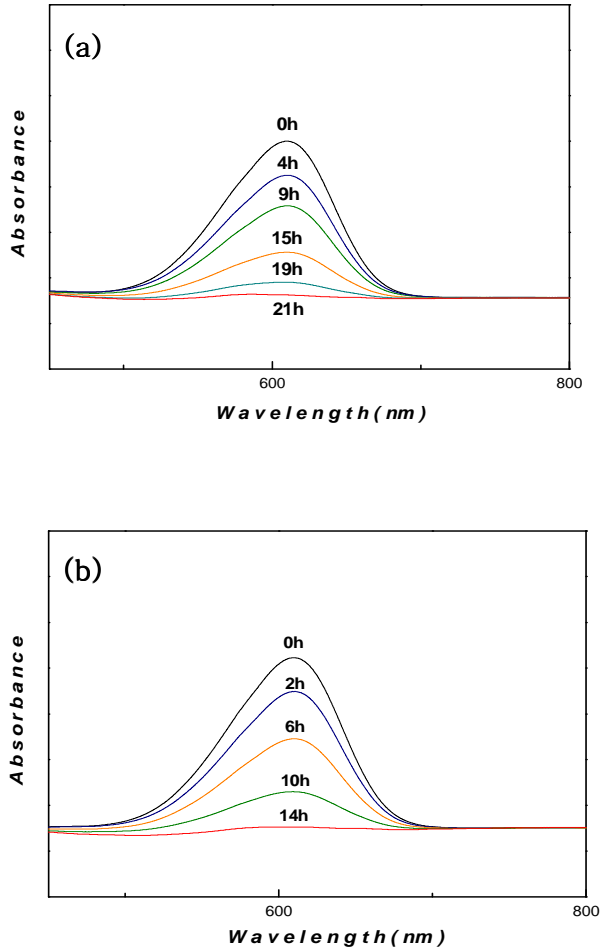


Fig. 44. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> thin films (a) no additive, (b) PEG heat-treated at 700 °C, depending on the irradiation time.

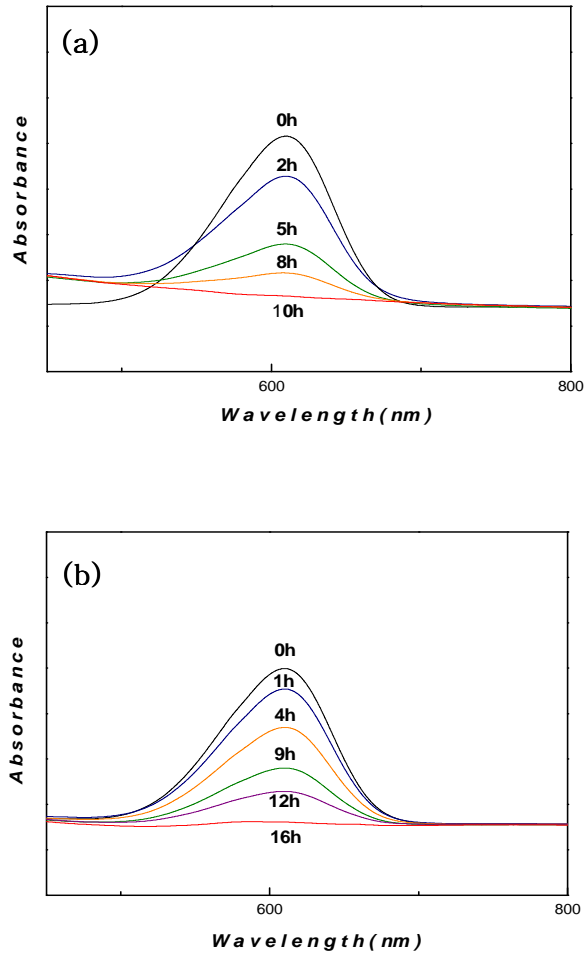


Fig. 45. Absorption spectra of indigo carmine solution with SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> thin films (a) P123 (b) P25 heat-treated at 700 °C, depending on the irradiation time.

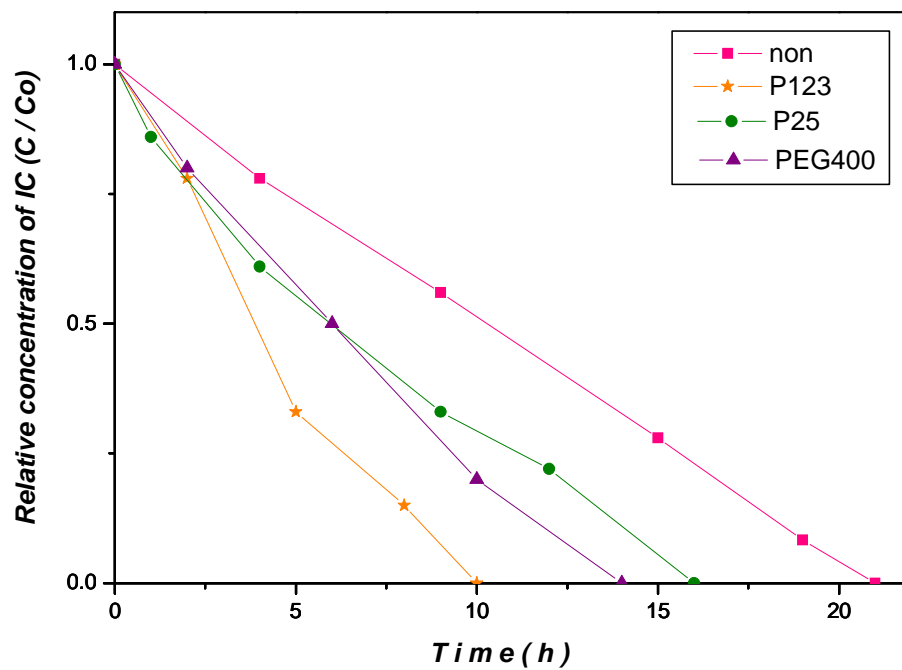


Fig. 46. Photodegradation curves of indigo carmine solution with different thin films.

## V . 결 론

첨가제(PEG, P123, P25, Quinacridone)를 변화 시키면서 졸-겔 법으로 합성한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 졸 용액으로부터 분말과 박막을 제조하기 위한 최적 조건을 찾고, 그 구조의 변화를 분석했다. 광촉매 반응에 분말과 박막을 응용한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TG/DTA의 분석결과 첨가제를 사용하지 않은 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 겔 분말과 PEG를 사용한 겔 분말은 약 6.0 mg, P123를 사용한 겔 분말은 약 10.5 mg, P25를 사용한 분말은 약 6.5 mg의 중량감소가 나타났다.
2. X-선 회절분석 결과 분말과 박막 모두 가해진 첨가제에 따라 아나타제 구조에서 루틸 구조로의 상전이 온도가 달라짐을 보였다. 분말의 경우, PEG를 첨가하여 주었을 때 상전이 온도가 가장 높았고, 700 °C에서도 아나타제 구조를 많이 함유하고 있었다. 박막의 경우, 분말과는 달리 P25를 첨가해 주었을 때 상전이 온도가 가장 높았다.
3. FE-SEM의 분석결과 열처리 온도가 높아짐에 따라 입자성장이 일어나 평균입자 크기가 증가하고 입자간 연결도와 균질성이 양호하였다. 열처리 한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> 분말과 박막의 미세구조를 관찰한 결과 첨가제로 분자량이 큰 고분자를 사용한 경우의 평균입자 크기가 더 작았다. 또한 졸 용액 내의 산화물의 농도가 높을수록 박막의 두께가 증가하였다.
4. 제조된 분말과 박막의 광촉매 효과를 알아보기 위해서 오염물질로 indigo

carmine을 선택하여 자외선과 가시광선의 조사시간에 따른 오염물질의 분해도를 UV-visible 분광광도계로 관찰하여 비교하였다. 분말의 경우, PEG를 첨가해 합성한 SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub>의 광분해 효율이 가장 높았다. 반면, 비표면적이 상대적으로 작은 박막은 분말보다 광분해 효율이 낮았고, 첨가제로 P123을 사용한 경우가 가장 좋은 촉매활성을 보였다. 이는 X-선 회절분석의 결과와도 상응한다.

## 참 고 문 헌

1. S. Boujday, F. Wunsch, P. Portes, *Solar Energy Materials & Solar cells*, **83** 421 (2004).
2. 이태규, 주현규, 설용건, 최원용, 최재훈, 98 에너지 기술 개발동향 - 광화학 에너지 변환 및 활용기술, 한국과학기술평가원 (KISTEP) (1999).
3. 주현규, 전명석, 이태규, *대한환경공학회지*, **21** [6] (1999).
4. J. C. Yu, L. Zhang and W. Ho, *J. Photochem. Photobio.*, **A148** 263 (2002).
5. D. C. Hurum, A. G. Agrios and K. A. Gray, *J. Phys. Chem. B*, **107** 4545 (2003).
6. J. Lichtenberger and M. D. Amiridis, *Catal.*, **223** [2] 296 (2004).
7. D. Das, H. K. Mishra and A. K. Dalai, *J. Mol. Catal.*, **A189** 271 (2002).
8. J. C. Yu, H. Y. Tang and S. P. Wong, *J. Photochem. Photobio.*, **A153** 211 (2002).
9. B. Li, X. Wang and L. Li, *Mater. Chem. Phy.*, **78** 187 (2002).
10. H. J. Hwang, J. H. Moon and K. Maeda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 2852 (2000).
11. G. W. Scherer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** 3 (1990).
12. M. W. Jung, J. Y. Lee and H. J. Kim, *J. Korea Ind. Chem.*, **16** [1] 150 (2005).
13. M. Keshmiri, M. Mohseni, T. Troczynski, *Applied Catalysis B*, **53** 209 (2004).

14. L. Zhang, Y. Zhu, and W. Li, *Applied Catalysis B*, **40** 287 (2003).
15. D. H. Kim, T. K. Lee, K. B. Kim and S. W. Lee, *Korean Journal of Materials Research*, **6** [3] (1996).
16. 윤재경, 강준원, 이태규, 전명석 *대한환경공학회지*, **21** [5] (1999).
17. P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids* :  
*Oxford Science Publications*, Oxford, (1986).
18. D. Bahnemann, D. Bockelmann and R. Goslich, *Solar Energy material*, **24** 564 (1991).
19. M. R. Prairie, L. R. Evance, B. M. Stange and S. L. Martinez, *Envir. Sci. Technol.*, **27** 1776 (1993).
20. C. Minero, F. Catozzo and E. Pelizzetti, *Langmuir.*, **8** 481 (1992).
21. J. Peral and D. F. Ollis, *Catal.*, **136** 554 (1992).
22. P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, **93** 267 (1999).
23. L. Brus, *Appl. Phys. A*, **53** 465 (1991).
24. H. Weller, *Adv. Mater.*, **5** 88 (1993).
25. Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Lyoda, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobio. A*, **106** 51 (1997).
26. J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** 3639 (1987).
27. R. W. Matthews, S. R. Mcevoy, *J. Photochem. Photobio. A*, **64** 231 (1992).
28. Y. Shimizu and T. Murata, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [10] 2702 (1997).
29. M. Keshmiri, T. Troczynski and M. Mohseni, *J. Hazardous Materials* (2005).

30. D. C. Hurum, A. G. Agrios and K. A. Gray, *J. Phys. Chem. B*, **107** 4545 (2003).
31. R. P. Bacsa, Kiwi, *J. Appl. Catal. B*, **16** 19 (1998).
32. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.
33. J. Zhang, L. Gao, *J. Solid state Chem.*, **177** 1425 (2004).
34. K. Chhor, J. F. Bocquet and C. Pommier, *Mater. Chem. Phys.*, **32** 249 (1992).
35. M. Vautier, C. Guillard and J. M. Herrmann, *J. Catal.* **201** 46 (2001).
36. X. Wang, B. I. Lee, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22** 557 (2003).
37. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh and G. D. Stucky, *Science* **279** 548 (1998).
38. H. Ding, H. Sun and Y. Shan, *J. Photochem. Photobio. A:Chem.*, **169** 101 (2005).
39. N. G. Park, K. M. Kim, M. G. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang and Y. J. Shin, *Adv. Mater.*, **17** 2349 (2005).
40. R. A. Eppler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [4] C64 (1987).
41. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, P.276, Adison-Wesley, Philippines (1978).
42. J. Liqiang, F. Honggang, W. Baigi and W. Dejun, *Appl. Catal. B*, **62** 282 (2006).
43. <http://www.lasurface.com>
44. Qing Dai, Zhenglin Zhang, Nongyue He, Ping Li and Chunwei Yuan, *Mater. Sci. Eng.*, **C 8-9** 417 (1999)

# Abstract

## Synthesis and Characterization of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> by Sol-Gel route and their Photocatalytic Activities

Yunjung Kwak

Department of Chemistry

Graduate school of

Sungshin Women's University

The powders and thin films of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> with adding various structure-directing agents (Polyethylene glycol, Pluronic P123, Degussa P25, Quinacridone) were prepared by sol-gel process. Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution and tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride were used as precursors with HCl catalyst. The structure evolution of the reaction mixture was monitored by FT-IR spectroscopy. Hydrolyzed sol were spin coated onto Si(100) wafer and it was pyrolyzed. The SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> powders and thin films were annealed in air with different heat treatments. The thermal analysis of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> gel powders were studied by TG/DTA. The surface morphology, crystal structure, chemical composition and states of the powders and thin films has been observed by FE-SEM, XRD and XPS. The photocatalytic activity of powders and thin films were investigated by using indigo carmine solution as an unconsumed dye in the wastewater.