

광화학 반응에 의한 TiO₂ 나노입자 형성 및 광학특성(I)

Photochemical Synthesis and Optical Properties of TiO₂ Nanoparticles(I)

정재훈*, 문정오*, 문병기***, 손세모**, 정수태*

(Jae-Hoon Jeong*, Joeng-Oh Moon*, Byung-Kee Moon***, Se-Mo Son**, and Su-Tae Chung*)

Abstract

TiO₂ nanoparticles were prepared by photochemical synthesis in the dry toluene. The shape and size of the amorphous TiO₂ nanoparticles were investigated by transmission electron microscope. The particle size was varied by the contents of the titanium (IV) isopropoxide in dry toluene. Especially networked TiO₂ particles were formed from 40 % titanium (IV) isopropoxide solution. The optical absorption spectra, photoluminescence, and PL excitation spectra of TiO₂ in dry toluene were obtained. The spectra were shifted to the short wavelength as the contents of TiO₂ were increased. PL excitation had the peak at the wavelength regions is which the absorption increased steeply.

Key Words : Titanium dioxide, Nanoparticle, TEM, Network

1. 서 론

나노 크기의 TiO₂는 CVD, sol-gel법 등을 통해 쉽게 제조할 수 있으며, 광촉매 및 빛 에너지 변환의 성질이 있어 여러 분야에서 유용한 재료로 널리 인식되어져 왔다[1,2]. 유리나 타일, 수지에 TiO₂ 입자를 코팅 및 분산한 후 자외선을 조사하면 self-cleaning과 항균, 탈취 기능이 있어 그 응용 범위가 매우 크다[3,4].

최근 몇 년 동안 TiO₂ 나노입자를 합성하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 titanium alkoxide를 출발물질로하여 hydrolysis, pyrolysis 과정을 통하여 anatase상의 입자를 형성 또는 산 혹은 염기용액에 titanium alkoxide를 분해하여 TiO₂ 나노입자를 만들고 있다[5-7].

기존의 sol-gel 공정은 건식공정에서는 마이크로, 습식공정으로서 나노크기의 TiO₂를 만들고 있다. 습식 sol-gel 공정에서의 나노입자의 박막형성은 금속화합물, 산 또는 알칼리 그리고 그 외의 첨가물을 혼합하여 spin coating, dip coating을 여러 번 반복하여 박막을 형성한다. 그리고 저온에서 건조하여 유기물을 제거한 후 비정질 필름(amorphous film)을 고온에서 열처리함으로써 결정성 박막을 얻는 것이 일반적인 공정이다.

본 연구에서는 기존의 sol-gel 방법과는 달리 비극성용매인 dry toluene에 출발물질인 titanium alkoxide와 열 또는 광에 의하여 유기산을 발생시키는 산증식제, 광개시제를 혼합하고 상온 또는 저온에서 광을 조사하여 발생된 유기산에 의해서 titanium alkoxide가 분해되어 TiO₂를 생성하는 광화학 반응 메커니즘에 의해 시도되었다. 그림 1에 나타낸 바와 같이 광화학 반응을 이용하여 상온 또는 저온에서 TiO₂ 나노입자를 수 십초 이내에 고상 또는 액상으로 합성은 처음 시도되었다. 특히 액상 반응에서는 균일한 밀도의 colloid 상태를 유지할 수 있으므로 수지나 타일 등, 다른 물질에 첨가 또는 도포 등 금후 여러 분야에 응용되리라 사료되므로

* : 부경대학교 전자공학과
(부산시 남구 대연3동 부경대학교 대연캠퍼스
FAX : 051-620-6450
Corresponding Author : chungst@pknu.ac.kr)
** : 부경대학교 인쇄정보공학과
*** : 부경대학교 물리학과
2002년 9월 4일 접수, 2002년 10월10일 1차 심사완료
2002년 11월 25일 최종 심사완료

우선 본 논문에서는 광화학 반응으로 합성한 TiO₂ 나노입자를 투과전자현미경(transmission electron microscopy : TEM)으로 크기와 상태를 확인하였고, 광흡수스펙트럼(uv/visible spectrophotometer : UV/VIS), 형광스펙트럼(photoluminescence : PL), 광여기(photoluminescence excitation : PLE) 스펙트럼을 측정하여 광학적 성질에 대하여 검토하였다.

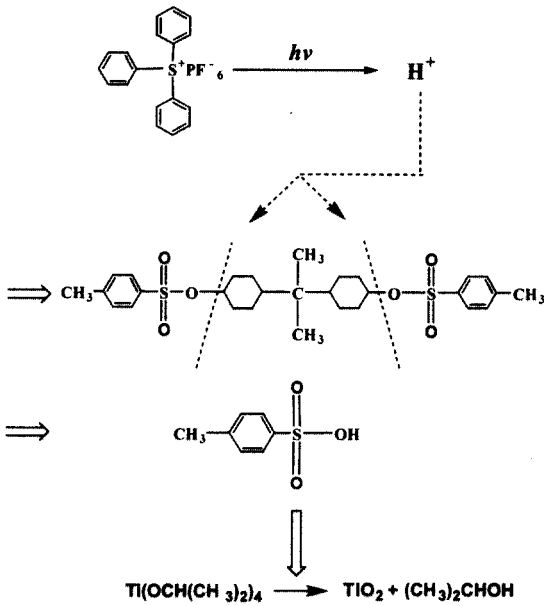


그림 1. 광화학 반응 메카니즘.

Fig. 1. Mechanism of photochemical synthesis.

2. 실험

광에 의한 TiO₂ 나노입자를 합성하기 위하여 유기산을 증식시킬 수 있는 산증식제 bis-(4, 4'-p-toluenesulfonylacidic-isopropylidene)-cyclohexadiol (BTSPC)를 합성하였다[8-11]. 그리고 광개시제로는 UVI 6990(Union Carbide)를 사용하였다. 용매로는 dry toluene(Junsei사)을 사용하였으며 titanium(IV) isopropoxide (TIP)는 Aldrich사의 순도 99.9%를 정제없이 사용하였다. 우선 상온에서 dry toluene에 대하여 산증식제 (BTSPC)를 3 wt%로 혼합한 후 30분간 충분히 교반하였다. 상기 혼합 용액에 대하여 TIP를 각각 10, 20, 30, 40, 50 wt%를 넣어 시료를 제작하였다. 광개시제(UVI 6990)는 산증식제에 대하여 50 wt%

혼합하였다. TIP 첨가시 가수분해를 방지하기 위하여 질소분위기를 유지한 밀폐된 glove box(75×45×40 cm³)에서 혼합하였다. glove box에서 혼합한 용액을 vial 병에 넣어 1시간동안 강하게 교반하고 석영 셀에 혼합용액을 취하여 Xenon광원으로 60초 조사하였다. Xenon광원의 세기는 70 mW/cm²이며 광조사 후 용액의 pH를 측정된 결과 약 3.0 내외로 나타났다. 반응이 끝난 용액은 진한 노란색이었으며, 밀봉한 채로 상온에서 24시간 보관하였다. TEM 측정용 시료를 만들기 위해 8000 rpm, 3분 동안 원심분리 하였다. 원심분리한 용액의 윗부분은 제거하고 아래부분을 측정에 사용하였다. 원심분리한 용액은 노란색이며 상온에서 1주일 동안 보관하여도 상태가 변하지 않았다. 원심분리한 용액은 광화학반응으로 생성된 TiO₂ 입자가 dry toluene에 colloid 상태로 존재하였으며 TIP를 각각 10, 20, 30, 40, 50 wt%를 투입하여 상기 과정을 통하여 만든 시료를 TIP 투입 농도에 따라 시료명을 TIP-10, TIP-20, TIP-30, TIP-40, TIP-50로 나타내었다. TEM 측정용 시료를 만들기 위해 원심분리한 용액을 ethyl alcohol과 dry toluene으로 각각 50배 희석하였다. alcohol로 희석한 용액을 TEM으로 확인한 결과 dry toluene으로 희석한 용액보다 TEM 이미지가 더 선명하였다. 이것은 휘발성인 dry toluene이 증발하면서 시료 표면에 약간의 백화현상이 발생하여 alcohol로 희석한 시료보다 흐리게 나타나 이미지가 선명하지 않았으며, 입자의 크기, 밀도 등은 변화가 없었다.

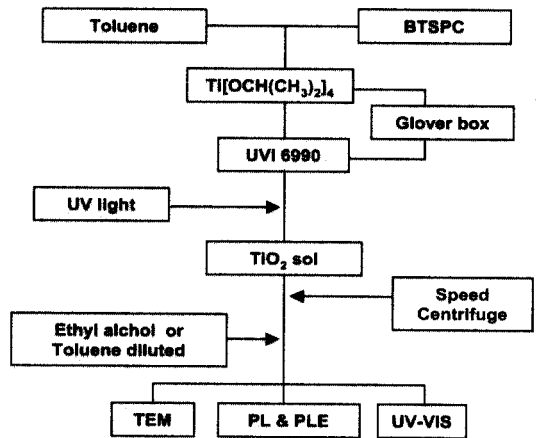


그림 2. 광에 의한 TiO₂ sol의 제조공정.

Fig. 2. Manufacturing process of TiO₂ sol by UV light.

그림 3. TiO₂ 농도에 따른 TEM 사진 (a)TIP-10 (b)TIP-20 (c)TIP-30 (d)TIP-40 (e)TIP-50.

Fig. 3. TEM photograph vs. contents of TiO₂ (a)TIP-10 (b)TIP-20 (c)TIP-30 (d)TIP-40 (e)TIP-50.

TiO₂ 입자의 크기, 모양, EDX 측정은 TEM (JEOL, JEM-2010)으로 하였으며, UV/VIS 분광광도계(HITACHI, U-2001)로는 흡수스펙트럼을 측정하였다. PL, PLE 스펙트럼은 형광광도계(Perkin-Elmer, LS50B)로 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정할 때 여기광에 의한 잡음을 제거하기 위해 delay time을 0.01 ms로 하여 측정하였다. 그림 2에 광화학 반응에 의한 TiO₂ sol의 제조공정을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광화학반응

본 실험에 응용된 광화학반응은 그림 1에 나타낸 바와 같이 Xenon광원의 노광에 의하여 광개시제로부터 강산인 HPF₆가 발생하며 HPF₆의 프로톤

이 산중식체를 공격하여 다량의 유기산인 p-toluene sulfonic acid (PTSA) 생성과 동시에 PTSA가 Ti[OCH(CH₃)₂]₄를 가수분해시키므로서 TiO₂가 얻어지게되는 메카니즘이다. 이때의 pH는 약 2.0 - 3.0 내외였으며 본 반응에 대한 구체적인 것은 후속 논문에 발표하기로 한다.

3.2 구조분석

TIP를 각각 10, 20, 30, 40, 50 wt%를 투입하여 상기 제 과정을 통하여 만든 시료 즉 TIP-10, TIP-20, TIP-30, TIP-40, TIP-50에 대하여 TEM으로 측정된 결과를 그림 3에 나타내었다. 본 그림은 TiO₂의 농도가 10, 20, 40, 50 wt%인 시료에 대하여 120K 배로 측정된 결과의 사진이며, 30 wt% 입자는 60K 배로 측정된 사진이다. 그림 3에서 나타난 입자들은 모두 구형이었고 EDX로 Ti와

O의 존재를 확인하였으나 TEM 측정에서 전자회절무늬가 나타나지 않는 비정질(amorphous)상태임을 알 수 있었다. 또한 상기 용액들을 상온에서 진공으로 건조하여 얻은 분말을 XRD로 측정한 결과도 비정질상태로 나타났다. 선행 연구 결과에 의하면 비정질의 TiO₂를 80 ℃이상의 온도에서 가열하면 anatase의 결정상으로 된다고 보고되고 있다 [12]. 본 연구의 결과도 상온에서 광화학 반응으로 TiO₂를 합성한 결과 비정질의 TiO₂가 합성된 것으로 판단되며, 80 ℃의 열처리로 결정상으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다.

그림 3(a)는 TIP-10의 결과이며 TiO₂ 입자 크기가 10 nm ~ 50 nm의 분포이었다. 입자평균 크기는 24 nm이었으며 입자가 구형 나타났다. TiO₂ 용액의 농도에 따른 입자의 크기와 크기의 분산은 표 1에 나타내었다. TiO₂의 농도가 커질수록 입자의 평균적인 크기가 증가하였으며 농도가 30 wt% 일 때 입자의 평균크기가 약 140 nm 정도이었다. TiO₂의 농도가 40 wt%일 때는 크기가 73 nm, 50 wt%일 때는 49 nm로 TiO₂의 농도가 30 wt% 보다 높을 때는 생성된 TiO₂ 입자의 크기가 작아졌다. 입자크기에 대한 분산(표준편차)의 상대적인 비는 농도가 30 wt%, 40 wt%일 때가 가장 작았으며 용액에서 TiO₂의 농도가 40 wt%인 TiO₂ 입자(그림 3(d))는 서로 연결된 모양으로 나타났다. 이것은 생성된 TiO₂ 입자가 차례로 연결된 network를 형성된 것으로 사료된다.

특히 network형성에 대하여 TIP농도를 변화시키면서 수회 반복 실험을 한 결과 TIP농도가 40 wt%인 TIP-40시료에서 network가 안정되게 관측되었다. 즉 dry toluene에 대한 TIP의 무게비가

40 wt%인 용액에서 광화학 반응으로 생성된 TiO₂ 입자들이 분리된 구형입자로 존재하는 것이 아니라 서로 연결된 비정질 상태의 구형입자로 나타난 것으로 사료된다. TiO₂ network 현상에 대한 선행 보고에 의하면 결정상의 anatase나 rutile 상에서 나타나는 것으로 보고되고 있으나 본 연구에서는 비정질 상태에서도 network가 형성되고 있음을 확인할 수 있었다[13].

3.3 광학특성

TiO₂ 용액의 농도별 흡수스펙트럼은 그림 4과 같다. 광화학 합성에 의한 농도별 TiO₂ 흡수스펙트럼을 측정하기 위해서 광화학 반응으로 합성한 용액 속에 남아있는 잔존물질을 원심분리하여 제거하고 용액의 아래부분만 취하여 dry toluene으로 적당량 희석하여 측정하였다. dry toluene의 흡수스펙트럼과 dry toluene에 TIP를 농도별로 혼합한 흡수스펙트럼을 각각 측정하여 비교한 결과 이 두 용액의 흡수스펙트럼은 TiO₂ 용액의 흡수스펙트럼보다 파장이 짧은 자외선 영역에서 포화(saturation)되었다. 이러한 방법으로 TiO₂ 용액의 흡수스펙트럼 측정에서 출발물질이나 반응에서 생겨난 잔존물질의 영향을 제거하였다. 측정한 TiO₂ 용액의 흡수스펙트럼으로부터 TiO₂가 생성되었음을 확인하였으며 다른 연구자들의 결과와 비교하였다[14,15]. 그림과 같이 350 nm(3.5 eV) 에서 흡수가 급격하게 증가하였으며 TiO₂의 농도에 따른 흡수의 세기는 크게 차이가 없었으나 TiO₂의 농도가 높을때 흡수단의 파장이 짧아졌다.

표 1. TiO₂ 용액에서 입자의 크기와 분산.

Table 1. Particle size and distribution in TiO₂ solution.

Sample	입자의 크기 (nm)	표준편차 (nm)	표준편차/크기 (%)
TIP-10	24	8	33
TIP-20	53	8	16
TIP-30	130	15	12
TIP-40	73	9	13
TIP-50	49	11	21

그림 4. TiO₂ 농도에 대한 흡수스펙트럼.

Fig. 4. Absorption spectra vs. contents of TiO₂.

TiO₂ 용액의 PL스펙트럼과 PLE 스펙트럼은 그림 5와 같다. 여기광의 파장은 280 nm이며, 여기광을 조사하고 0.01 ms 후에 측정하였다. 용매인 dry toluene의 형광스펙트럼과 출발물질인 dry toluene에 TIP를 20 wt% 혼합한 용액의 형광스펙트럼을 각각 측정하여 비교하였다. TiO₂ 용액의 형광스펙트럼은 용매와 출발물질의 형광스펙트럼과 달랐다. 측정된 형광스펙트럼을 규격화하여 그림 5(a)과 같이 나타내었다. 여기광의 파장은 280 nm, 여기광을 조사하고 0.01 ms에 측정하였다. 형광의 세기가 최대인 파장이 375 nm ~ 395 nm 이고 TiO₂의 농도가 커질수록 최대세기의 파장이 짧아지는 것을 볼 수 있다. TiO₂ 용액의 PLE 스펙트럼은 그림 5(b)와 같다. 410 nm에서 monitor하였으 며 여기광을 조사하고 0.01 ms 후에 측정하였다.

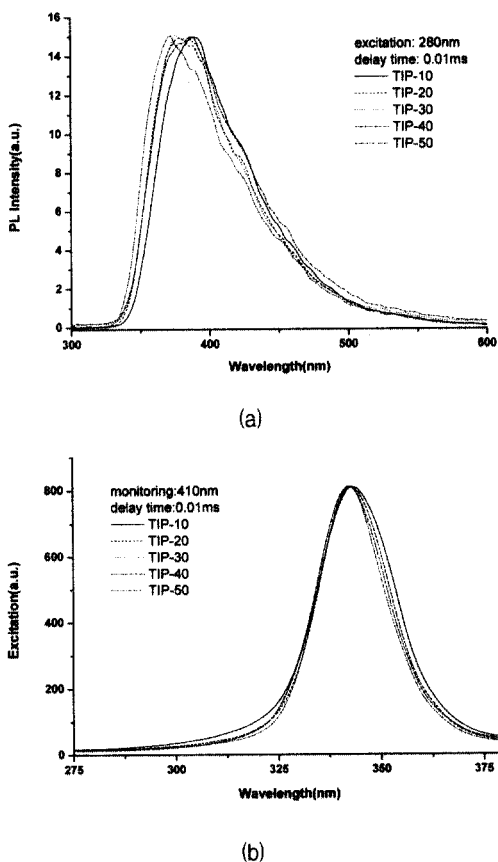


그림 5. TiO₂ 농도에 대한 (a) PL (b) PLE 스펙트럼.
Fig. 5. (a)PL and (b)PLE spectra vs. contents of TiO₂.

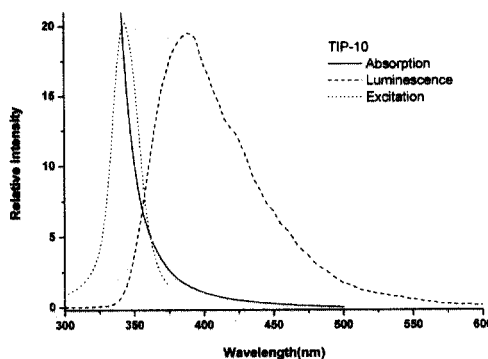


그림 6. TiO₂ 10 wt% 용액의 광흡수, PL, PLE 스펙트럼.
Fig. 6. Absorbance, PL and PLE spectrum of solution of TiO₂ 10%.

흡수스펙트럼, 형광스펙트럼과 마찬가지로 TiO₂ 농도가 높을수록 PLE 스펙트럼도 짧은 파장영역으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

흡수스펙트럼, 형광스펙트럼, PLE 스펙트럼을 동시에 그리면 그림 6와 같다. PLE 스펙트럼은 광흡수가 급격히 증가하는 부분에서 나타나며 PL 스펙트럼은 광흡수가 증가하는 파장보다 긴 파장영역에서 나타난다. TiO₂는 넓은 밴드갭을 가지는 반도체로 알려져 있으며 TiO₂용액의 분광스펙트럼도 반도체의 스펙트럼과 비슷하여야 한다.

일반적인 반도체에서의 밴드갭에서 광흡수가 급격히 증가하여, 밴드갭 이상의 에너지에서는 광흡수가 포화되고, PLE 스펙트럼도 같은 경향을 보인다. 그러나 본 연구에서 측정된 TiO₂ 용액의 PLE 스펙트럼은 일반적인 반도체와 다른 성질을 가진 것을 볼 수 있다[16]. 본 연구에 사용한 TiO₂ 입자는 비정질이며 크기가 20 nm ~ 130 nm인 입자이므로 덩어리(bulk)상의 반도체가 나타내는 분광학적 성질과 다를 것이라고 추측한다.

4. 결론

본 연구에서는 비극성 용매인 dry toluene에서 광화학반응을 통하여 TIP를 분해하여 크기가 24 nm ~ 140 nm인 TiO₂ 나노입자를 만들었다. 상온에서 반응하였으며 비정질의 구형입자를 확인하였다. 출발물질의 농도에 따라 생성된 입자의 크기가 달랐으며 TiO₂의 농도가 40 wt%일 때는 network

을 형성하였다. 광흡수스펙트럼, PL, PLE 스펙트럼을 각각 측정하였다. 각각의 스펙트럼은 TiO₂의 농도가 클수록 짧은 파장으로 이동하였다. PLE 스펙트럼은 광흡수가 급격히 증가하는 파장영역(330 nm ~ 380 nm)에서 최대세기를 나타내었다.

참고 문헌

- [1] D. Zhang, W. Wang, Y. Liu, X. Xiao, W. Zhao, Baowen Zhang, and Yi Cao, "Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ electrodes by squarylium cyanine incorporated with a ruthenium bipyridyl complex", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., Vol. 135, p. 235, 2000.
- [2] Jing Zhang, Bo-jie Wang, Xin Ju, Tao Liu, and Tian-dou Hu, "New observations on the optical properties of PPV/TiO₂ nano composites", Polymer, Vol. 42, p. 3697, 2001.
- [3] K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Time-dependent behavior of active oxygen species formed on photo-irradiated TiO₂ films in air", J. Phys. Chem. B, Vol. 102, No. 12, p. 2117, 1998.
- [4] Jiaguo yu and Xiujian Zhao, "Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films", Mater. Res. Bull., Vol. 35, p. 1293, 2000.
- [5] X. Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro, "Effect of copper precursor on the stabilization of titania phases, and the optical properties of Cu/TiO₂ prepared with the sol-gel technique", Chem. Mater., Vol. 9, No. 11, p. 2616, 1997.
- [6] H. Kominami, M. Kohno, and Y. Kera, "Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media", J. Mater. Chem., Vol. 10, p. 1151, 2000.
- [7] J. Ovenston and K. Yanagisawa, "Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination", Chem. Mater., Vol. 11, No. 10, p. 2770, 1999.
- [8] 정재훈, 조종래, 손세모, 정수태, "Dry sol-gel 법에 의한 TiO₂ hybrid 박막의 광학특성 및 유전특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 2001하계학술대회 논문집, 2권, 1호, p. 315, 2001.
- [9] J. H. Jeong, C. R. Cho, J. O. Moon, J. H. Yang, B. K. Moon, S. M. Son, and S. T. Chung, "Photodegradation of dye caused by characteristics of TiO₂ nanocomposite", 한국화학학회 제16회 학술발표회 및 2001년도 한일 화학재료 및 기술 공동 심포지움, p. 95, 2001.
- [10] 정재훈, 조종래, 문정오, 양종현, 문병기, 손세모, 정수태, "TiO₂ 나노합성물에서 dye의 광열화 특성", 한국전기전자재료학회 2001년도 추계학술대회 논문집, 14권, 1호, p. 517, 2001.
- [11] 정재훈, 문정오, 문병기, 손세모, 정수태, "광화학 합성에 의한 TiO₂ 나노입자 형성(III)", 전기전자재료학회 2002하계학술대회 논문집, 3권, 2호, p. 756, 2002.
- [12] Y. Djaoued, S. Badilescu, and P.V. Ashrit, "Low temperature sol-gel preparation of nanocrystalline TiO₂ thin films", J. Sol-gel Sci. and Tech., Vol. 24, p. 247, 2002.
- [13] R. A. Caruso, M. Antonietti, M. giersig, H-P. Hentze, and J. Jia, "Modification of TiO₂ network structures using a polymer gel coating technique", Chem. Mater., Vol. 13, No. 3, p. 1114, 2001.
- [14] P. Madhu Kumar, S. Badrinarayanan, and Murali Sastry, "Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states", Thin Solid Films, Vol. 358, p. 122, 2000.
- [15] T. Matsumoto, Y. Murakami, and Y. Takasu, "Size control of titanium oxide sheets by regulating catalysis in a catalytic sol-gel process and their UV absorption properties", J. Phys. Chem. B, Vol. 104, No. 9, p. 1916, 2000.
- [16] B. Zou, L. Xiao, and T. Li, "Absorption red shift in TiO₂ ultrafine particles with surficial dipole layer", Appl. Phys. Lett., Vol. 59, No. 15, p. 1826, 1991.