초음파화학 반응에 의한 Ag 도핑 광촉매용 나노 TiO₂ 분말의 합성

조성훈* · 이수완†

선문대학교 전자재료공학과, *선문대학교 친환경계면공학 연구실

Synthesis of Nano-Scale Photocatalytic TiO₂ Powder Doped with Ag by Sonochemistry Reaction

Sung Hun Cho* and Soo Whon Lee†

Department of Chemical Engineering, Sunmoon University, Asan, ChungNam, Korea

*Department of Environmental Engineering, Sunmoon University Ecointerface LAB

(2009년 1월 6일 접수 : 2009년 3월 2일 최종수정 : 2009년 3월 5일 채택)

Abstract In chemistry, the study of sonochemistry is concerned with understanding the effect of sonic waves and wave properties on chemical systems. In the area of chemical kinetics, it has been observed that ultrasound can greatly enhance chemical reactivity in a number of systems by as much as a million-fold. Nano-technology is a super microscopic technology in which structures of 100 nanometers or smaller can be investigated. This technology has been used to develop TiO₂ materials and TiO₂ devices of that size. Thus far, electrochemistry methods and photochemistry methods have generally been used to create TiO₂ nano-size particles. However, these methods are complicated and create pollutants as a by-product. In the present study, nano-scale silver particles (5 nm) were prepared in a sonochemistry method. Sonochemistry deals with mechanical energy that is provided by the collapse of cavitation bubbles that form in solutions during exposure to ultrasound. TiO₂ powders 25 nm in size doped with Ag were formed using an ultrasonic sound technique. The experimental results showed the high possibility of removing pollution through the action of a photocatalyst. This powder synthesis technique can be considered as an environmentally friendly powder-forming processing owing to its energy saving characteristics.

Key words Sonochemistry, Ultrasonic sound, TiO₂, Nano silver.

1. 서 론

나노기술은 나노미터 크기를 갖는 분자나 원자수준에서 물질을 제어하는 초미세 극한 기술이다. 기존 나노 입자를 만드는 공정은 알코올 환원, 수소 환원, Sodium borohydride 환원과 같은 화학적 환원법과 전기화학적 방법, 광화학적 방법 등이 콜로이드 형태의 금속 나노입자를 합성하는데 주로 사용되는 방법이다.¹⁾ 하지만 공정이 복잡하고 환경오염이 많이 발생하는 공정들이 주를 이루기 때문에 이를 개선하기 위해 지금도 많은 연구자들이 연구를 계속하고 있다. 초음파화학(Sonochemistry)은 위의 방법들에 비해 현재까지 활용되어지지 않고 있는 방법 중의 하나로 적은 에너지로 높은 효과를 얻을 수 있어 친환경 적이고 에너지를 적게 사용하기 때문에 요즘 주목되고 있는 분야 이다.²⁾ 또한 TiO₂ 나노-분말은 친환경 촉매로 최근 지대하게 주목받고 있는 소재로 자외

선을 받아 산화 및 환원을 촉진하여 공기정화 및 기타 오염물 제거용으로 주목 받고 있다.

은(Ag)은 나노 사이즈로 존재할 때 전자파 차단, 항균, 살균, 방취 기능이 우수한 특성을 지니고 있으며 특히 650nm 이상의 세균을 죽이는 것으로 알려져 있다.²⁾ 나노화로 작게 쪼개진 은 나노는 인체에 무해하고 대량 생산이 가능하다. 즉 염소계열 보다 수십 배 강력한 살균력을 가지면서도 인체에는 전혀 무해하기 때문에 이를 바탕으로 가전제품과 생활용품에 적용되는 것이 가능하다.

본 연구에서는 초음파를 이용하여 나노크기 분말 은을 제조하고 이를 나노 TiO₂ 표면에 도핑 하여 광 효율이 높은 광촉매분말을 제조하는 것이 목표이다.

초음파 조사 하에서 일어나는 화학반응을 초음파화학(Sonochemistry)이라 부른다, 새롭게 각광을 받게 된 것도 화학반응을 제어하는 신규 수단으로 기대되기 때문이다. 초음파의 화학적 이용이 학술적으로나 기술적으로 늦어진 이유 중 하나는 초음파가 역학적 에너지이므로 화학반응을 직접 구동하는 데 불충분하다는 인식이 크기 때문이다. 그러나 초음파는 화학반응의 제어 에너지로 매

†Corresponding author

E-Mail : swlee@sunmoon.ac.kr (S. W. LEE)

우 많은 특징이 있다. 초음파를 이용하여 세라믹 분체나 금속 콜로이드를 분쇄 또는 결합시키는 용도로 활용할 수 있는데, 초음파가 발생하는 파장으로 인하여 기포(cavitation)가 발생하게 되고 캐비테이션에 의해 기포가 붕괴될 때 단수명의 고온-고압의 국소장(hot spot)이 형성이 된다, 이때의 국소장은 5,000~수만 도(K) 및 1,000~수백 기압의 고온-고압을 형성한다.⁵⁾ 이 반응 장은 일종의 극한 반응 장으로 주목되며 다양한 응용 가능성이 크다.

이는 실험실에서는 가질 수 없는 특수한 조건을 가져와 화학적 반응을 도와주고 세라믹 및 금속 콜로이드의 결합 및 분해를 가능하게 한다. 즉 충격파괴작용, 응집작용, 건조작용, 가열작용, 교반작용등의 물리작용과 캐비테이션에 의한 고온-고압의 반응장을 이용한 화학작용

등을 이용 하여 광촉매의 Band gap을 낮추기 위해 첨가되는 물질들과 이산화티탄의 합성에 이용하는 것이다.^{6,7)} 예전부터 무기화학 분야에서는 촉매의 활성화, 신규 금속 촉매의 합성 등에서 오래전부터 초음파를 이용하고 있다. 1980년대 Suslick등 에 의해 철-카보닐 착체의 합성을 초음파 조사 하에서 행하여 열이나 광을 이용한 경우와는 다른 착제를 얻는데 성공한 경우도 있다.³⁾ 본 연구에서도 이산화티탄과 첨가물의 합성에 큰 기대를 하고 있다.

Fig. 1에서와 같이 짧은 시간에 기포가 생성되어 소멸이 되면서 높은 에너지를 발생하게 되는데 이를 이용하여 세라믹 및 금속분말을 결합 또는 분쇄할 수 있는 효과가 있다.

Fig. 1. Effect of ultrasonic wave length.

Fig. 2. Formation of cavitation depending on ultrasonic wave length.⁵⁾

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 TiO₂분말은 P-25 독일 Degussa社 제품으로 평균 입자 크기 20~40 nm 정도를 가지는 분말이다. 70:30정도로 anatase상과 rutile상을 가지고 있으며 분자량 79.9의 백색분말로 녹는점 1858 °C을 가진다. 용매로는 ethanol (Ayman Limited社) 99.5%를 사용하였다. 나노 은을 제작하기 위해서는 Junse社의 Silver Oxide 99.0%(CAS No.20667-12-3)을 이용하였다. 평균 입자 크기 20 µm이며 진한회색의 고운 분말로 되어 있다. 표면 특성을 변화시키기 위해서 계면활성제를 이용하였다. 초음파 기계는 아시아초음파에서 주문제작한 제품으로 22.3 khz, 24 khz, 43.3 khz, 80 khz의 주파수와 2400 W까지의 출력을 낼 수 있는 제품으로 분말을 합성하였다.

분말 특성 측정은 UV-VIS(SHIMADZU Multi-spec-1500)으로 자외선 및 가시광 흡수율을 측정하였으며, XRD(Rikaku, RINT-2200)으로 결정구조를 파악하였다. 그리고 TEM(Hitachi社-HF-2000) 및 FE-SEM(JEOL社)을

이용하여 EDX 및 제조된 분말의 모양을 관찰하였다.

이번 연구에서는 이산화티탄 나노분말의 광촉매 사용시의 고효율과 나노사이즈를 유지하기 위하여 계면활성제를 사용한 sample과 사용하지 않은 sample로 실험하였다. 그리고 2차적으로 초음파의 주파수 변화와 에탄올의 변화에 따른 초음파 전달변화에 따른 합성의 변화를 확인 하였다. 은 나노를 제작하기 위해서 기초실험에서 진행한 최적의 초음파의 주파수와 시간을 기초로 TiO₂-Ag 반응시의 시간과 주파수를 결정하였다.

각 조성은 TiO₂ 분말의 wt%로 혼합 하였으며, Sonochemistry를 이용한 합성 도를 측정하기 위하여 Ag₂O분말을 ballmill과정도 병행 하였다.

3. 결과 및 고찰

Ag₂O의 나노 화를 위해 각 주파수를 이용하여 기초 실험을 진행한 결과 주파수와 시간과의 관계와 출력에 따라 입자의 크기가 변화하는 것을 표로 작성하고 실험에서 사용할 주파수와 출력을 결정하였다. 22.3 khz 의 주파수에서 150 W의 출력으로 2시간을 진행하였을 때 최적의 분쇄 능력을 보여주었다(Fig. 3 참조).

금속 나노은의 입자는 나노상태에 있을 때 매우 불안한 상태를 보인다. 이로 인해 SEM관찰을 할 때 발생하는 전자에 의해서 은 입자들이 서로 뭉치게 되는 현상이 발생하였다. 이로 인하여 입자성장이 일어나 200 nm 정도의 은 콜로이드들이 생성 되었다. 이를 각 약 5 nm의 은 나노 입자로 존재하게 하기위하여 surfactant를 사용하여 입자 안정화 및 TiO₂와의 결합력을 높여주었다.

첫 실험으로 300 ml 에탄올을 150 w, 22.3 khz, 2시간에이징 하여 에탄올에 존재하는 기체를 제거해 주고 이

Fig. 3. SEM micrographs of Ag particle (a) before ultrasound and (b) 2hr ultrasound.

Fig. 4. TEM morphology of TiO₂-Ag₂O powder treated by sonochemistry reaction for 6hr.

후 TiO_2 분말 10 g과 Ag_2O 분말 5 wt%를 넣어주고 6시간 동안 23.3 khz 150 w로 반응을 진행하였다. 이를 건조시켜 TEM으로 관찰 하였으나 Ag 입자는 발견할 수 없었다(Fig. 4참조).

계면활성제를 첨가하지 않고 TiO_2 - Ag_2O 만을 넣고 반응한 결과 예서는 Ag_2O 만을 이용한 실험과 같이 은 입자들이 aggregation되어 한곳에 몰려져 있는 현상을 발견할 수 있었다. 이를 보완하기 위해서 surfactant로 citric acid를 첨가하여 표면 개질을 변화시켜 aggregation을 방지하는 효과를 기대하였다.

이를 위해 surfactant를 첨가 하여 동일한 시간으로 초음파를 조사하여 반응을 진행하였다. surfactant를 넣은 후의 반응은 눈에 띄게 다르게 진행이 되었다. 계면활성제를 넣기 전 반응은 진한 보라색으로 변하였으나 첨가한

후에는 갈색으로 변한 것 또한 확인할 수 있었다. 계면활성제를 넣은 후 TEM으로 관찰한 TiO_2 - Ag_2O 분말의 미세조직은 Fig. 5에 나타내었다.

TiO_2 의 표면에 5 nm 정도의 크기로 고르게 분포 되어 있는 Ag의 입자를 Fig. 5에서 확인할 수 있었다. 계면활성제를 첨가함으로써 은 나노 입자들이 서로 결합하지 않고 개별적 입자크기(약 5 nm)로 존재하고 TiO_2 와의 결합에 있어서도 도움을 준다는 것을 계면활성제의 유무 확인 시험에서 확인할 수 있었다.

합성된 분말의 특성을 확인하기 위하여 EDX측정을 실시하였다. 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

TEM Hitachi-HF-(2000)을 사용한 EDX확인 결과를 통해 TiO_2 와 Ag를 확인하였다. 이후 광촉매 효과를 확인하기 위하여 UV-VIS 및 XRD를 통하여 이후 특성을 평가 하였다.

Fig. 5. TEM morphologies of sonocemistry reaction sample. 6hr TiO_2 - Ag_2O -Surfactant.

Fig. 6. EDX Spectrum of Sonocemistry reaction sample.

Fig. 7. XRD spectrum of sonocemistry reaction powder. (6hr TiO_2 - Ag_2O -Surfactant).

Fig. 8. UV-VIS spectrum of sonocemistry reaction sample.

본 실험에서 사용한 TiO₂ (P-25)는 anatase상으로 높은 자외선 활성도를 보여 광촉매로 활용성이 주목되고 있다. P-25 TiO₂분말에 금속 산화물이나 나노금속을 도핑, 첨가하여 기존 300 nm 정도에서 최대 활동을 보여주는 P-25의 UV활성도를 300 nm 이상 및 가시광선 영역에서도 높은 활성도를 보이는 고 효율성을 가지는 분말을 합성하는 것이 목표이다. 이를 확인하기 위하여 광 흡수성을 측정할 수 있는 UV-VIS로 측정을 하였다. 조사영역은 230 ~ 780 nm로 광파장을 흡수하는 영역일수록 그래프가 높게 나타나게 되는데 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 8을 통해 각 분말의 광 활성도를 확인할 수 있다. 기존 P-25가 그래프에서 아래에 위치한 선으로 기준이 되는 선이며 위쪽의 선이 초음파를 이용하여 은을 도핑한 TiO₂-Ag선이다. 330 nm 파장이후에도 기존의 P-25보다 두 배 이상의 흡수율을 나타내고 있다.

이후 실험에서 22.3 khz, 24 khz, 43.3 khz, 80 khz의 주파수에서도 같은 실험을 진행하였다. 주파수의 파장 길이가 짧을수록 반응속도가 빠르게 진행되는 것을 확인할 수 있었는데 이는 초음파를 액 중에 조사하면서 액 중에 주파수에 따른 정재파가 생겨 $\lambda/2$ (λ 는 1파장, 1파장은 음속/주파수)의 정수배로 cavitation이 많이 생성되게 되는 곳이 발생한다. 이로 인하여 주파수가 짧을수록 cavitation의 생성구간이 많아지게 되어 그만큼 반응속도가 빨라지게 되는 것이다.

4. 결 론

최종적으로 sonochemistry를 이용하여 TiO₂표면에 계면 활성제를 이용하여 안정화 시킨 5 nm 크기의 Ag입자를

도핑 하여 광활 성도가 높아지는 것을 확인하였다. 적은 에너지를 가지고 높은 효과를 가능하게 하는 초음파를 이용하여 합성을 진행할 때 기존의 합성 화학반응에 사용되는 기타 화학물질들을 사용하지 않고 반응을 진행하기 때문에 초음파만을 이용한 공정은 산업현장에서의 공정 단축과 친환경적인 공법으로 환경보호에 엄청난 효과를 가능하게 할 것이라 생각된다. 친 환경적인 초음파화학으로 만든 오염물질을 줄이는 촉매제로서의 가능성을 보여준다.

감사의 글

본 논문은 한국학술진흥재단의 (과제번호 2008-D00004)의 지원에 의해 이루어 졌습니다.

MRS_K 2008 우수포스터상 수상 논문으로 수상하였습니다.

참 고 문 헌

1. Y. Hayashi, H. Takizawa and M. Inoue, Material integration, **18**(4) (2005).
2. Korea Institute of Science and Technology Information,, Nano Silver, Information Analysis Reports, **48**, 15 (2004).
3. L. A. Crum, New Scientist, **146**, 36-40 (1995).
4. N. Enomoto and Z. Nakagawa, Ultrasonic TECHNO, **9**(7), 28 (1997).
5. J. David and N. Cheek, Fundamentals and applications of ultrasonic waves, CRC Press, USA (2002).
6. S. Yin, K. Ihara and M. Komatsu, Solid State Commun., **137**, 132 (2006).
7. S. Yin, Q. Zhang, F. Saito and T. Sato, Chem. Lett., **32**(4), 358 (2003).