

폴리피롤 동특성 연구에 대한 개량 순환 전압 측정법

이행자 · 조홍식 · 박진영 · 장상목[†] · 김종민*

동아대학교 화학공학과

*SEIKO 첨단기술연구소

(1999년 10월 21일 접수, 2000년 4월 6일 채택)

An Enhanced Cyclic Voltammetry Method for the Dynamic Property Study of Polypyrrole

Haeng-Ja Lee, Hong-Sig Cho, Jin-Young Park, Sang-Mok Chang[†] and Jong Min Kim*

Dept. of Chem. Eng., Dong-A University, Saha, Pusan 604-714, Korea

Advanced Technology Center, SEIKO Instruments Inc., Matsudo-shi, Chiba 270-2222, Japan

(Received 21 October 1999; accepted 6 April 2000)

요 약

본 연구에서는 수정진동자와 UV/Vis를 동시에 사용하는 새로운 실험법을 소개함과 동시에 그 응용의 예로서 폴리피롤 박막의 전기화학적 산화-환원 반응을 조사하였고, 그 결과 전극 표면에서 일어나는 전기화학적 메커니즘을 이해하는데 용이함을 알 수 있었다. 본 실험법은 전극/용액 계면 현상을 연구하기 위하여 수정진동자의 분석 변수, 전기화학적 분석 변수, 그리고 UV/Vis의 분석 변수를 제공하여 전기화학적 물질 전달에 기인한 산화-환원 반응에 의한 전기화학적, 전기화학적 발광, 점탄성 특성, 질량 변화 그리고 광학적 성질 등에 대한 상관 관계를 제시하였다.

Abstract - In this paper, we introduce a new experiment system of quartz crystal analyzer combined with UV/Vis spectroscopy. As an example of application, the electrochemical redox-process of polypyrrole has been investigated and the system was found to be effective to understand electrochemical mechanism occurred on the electrode surface. The QCA-UV/Vis system can provide plentiful analytical information, for the study of electrode/solution interface phenomena because the system can provide electrochemical, gravimetric and optical variables. In this paper, we suggest analytical relations for investigating the electrochromic, viscoelastic property, mass change and optical property of the film due to electrochemical redox-process induced mass transportation.

Key words: Quartz Crystal, Cyclic Voltammetry, Redox-Process Polypyrrole, Electrochromic

1. 서 론

일반적으로 분석기와 센서는 유사하게 사용되기도 하지만 근본적으로는 서로 다른 개념으로 사용된다. 센서의 목적이 주로 정량적인 측정, 즉 대상 물질을 알고 있는 상태인데 비하여 분석기는 정성적인 목적까지 포함한다. 수정진동자(quartz crystal microbalance; QCM)는 일반적으로 고감도 질량 센서로 사용되어 왔다. 수정진동자를 분석소자로 사용하기 위하여 수정진동자에 공진저항이라는 개념을 도입하여 다양한 외부조건의 공진저항에의 영향을 조사하였다. 액체에서의 공진저항을 이용한 수정진동자 표면에서 일어나는 실제 메커니즘을 이해하기 위하여 많은 연구그룹의 보고[1-14]가 있었고, 현재에 있어서는 공진저항이 수정진동자의 공진특성을 이해하는데 필수적인 요소임은 이들의 연구 결과로 잘 알 수 있다.

공진저항은 전기적 등가회로[Fig. 1(a)]와 기계적 모델[Fig. 1(b)]을 비

교함으로써 유도되었으며, 용액 중의 공진저항은 다음과 같이 유도되었다.

$$R_1 = (2\pi F \rho \eta)^{1/2} A/k^2 \quad (1)$$

여기서 A는 수정진동자 전극 표면적[cm²], F는 공진주파수[Hz], R₁ 공진저항[Ω], η는 점도[g/cm s], ρ는 밀도[cm³/g], k는 전기-기계 변환 계수이다.

공진저항(R₁)은 수정진동자의 진동을 방해하는 기계적인 저항을 나타내며 커패시턴스(C₁)는 탄성, 그리고 인덕턴스(L₁)는 수정진동자와 접해 있는 물질의 질량으로 표현될 수 있다. 등가회로를 이용하여 수정진동자의 공진주파수를 나타내면 다음과 같다.

$$F = 1/[2\pi(L_1 C_1)^{1/2}] \quad (2)$$

이 식에서 공진주파수 변화는 수정진동자의 질량과 탄성의 변화 정보를 포함하고 있다. 또한, 공진주파수 변화와 공진저항 변화를 연관시키는 경우 점탄성이나 표면 조도 등의 동적 전극 상태 변화[4, 12]를

[†]E-mail: smjang@mail.donga.ac.kr

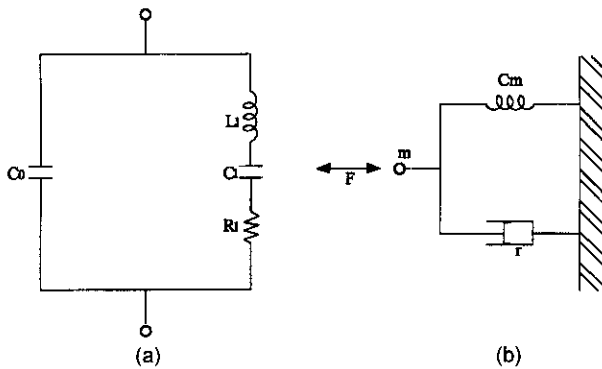


Fig. 1. The electrical equivalent circuit (a) and mechanical model (b) of quartz crystal oscillator.

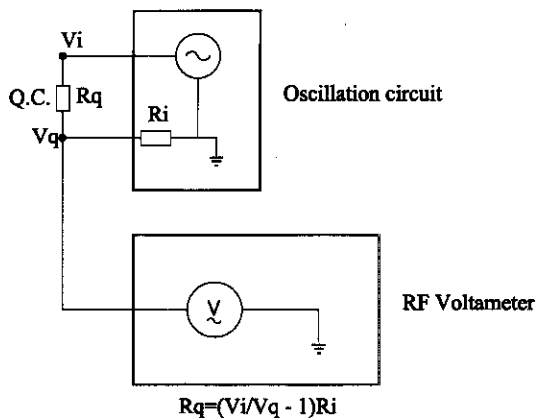


Fig. 2. Measuring principle of resonant resistance.

알 수 있는 유용한 정보가 얻어진다.

공진저항을 측정하는 가장 간단한 방법 중의 하나는 임피던스 분석기를 이용하는 것이다. 그러나, 이 방법은 고속의 반응에서는 적용이 곤란하다. 수치해석적인 알고리즘을 이용하면 임피던스 분석기로 약 30초의 시간간격으로 공진 파라미터를 측정할 수 있다[6]. 그러나, 이러한 속도의 임피던스 분석기를 사용하더라도 고속의 전기화학적 측정이나, 고속의 센서에서의 응용은 불가능하다. 따라서, 고속의 데이터를 얻기 위한 방법으로 Muramatsu 등[4]은 QCA917(SEIKO EG&G)을 소개하였고, 이것을 폴리피롤막의 전기화학적 중합의 분석에 사용하였다. 공진저항 측정을 위한 QCA917의 원리를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서와 같이 수정진동자의 단자 신호의 진폭(V_q)은 수정진동자로 입력되는 교류 신호(V_i)가 입력되고 수정진동자 발진회로의 입력 임피던스(R_i)가 결절되었을 경우 수정진동자의 공진저항(R_q)과는 다음의 관계가 성립한다.

$$R_q = (V_i / V_q - 1) R_i \quad (3)$$

QCA917에서는 교류 신호(V_q)의 피크 전압이 직류 전압으로 바뀐 후 이 바뀐 전압은 공진 어드미턴스의 세기(V_q)로 출력된다. QCA917의 디스플레이 패널에는 어드미턴스 계인이 LOW, MEDIUM 그리고 HIGH의 3가지 범위로 표현된다. 3가지 범위로 표시된 어드미턴스 계인은 적용 가능한 범위를 나타낸다. 이 출력 어드미턴스 값은 공진저항 적용식[3]을 사용하여 공진저항으로 변환할 수 있다. 그러나, 실제의 공진저항을 측정하기 위하여는 이러한 어드미턴스 값을 공진저항의 실제값으로 보정할 필요가 있다. 따라서, 본 연구자들은 글리셀을 수용액에서 포텐시오 스타트가 있을 경우와 없을 경우로 나누어 이들 세 범위에 대하여 보정하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 보정을 위

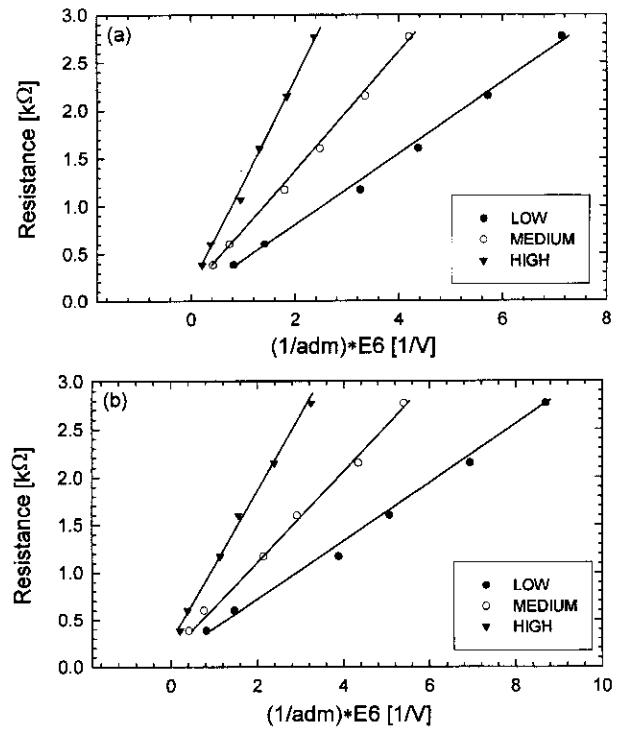


Fig. 3. Resonant resistance calibration results of quartz crystal analyzer(model: QCA917) with respect to without (a) or with (b) a potentiostat.

하여는 임피던스 분석기(HP 4192A)와 QCA917을 동시에 사용하였다. 비록 공진저항의 관점에서 QCA917의 사용 가능한 범위가 제한되어 있지만 결과는 모든 모드에서 단순한 선형성을 나타내고 있다.

최초에 백금전극에 전기화학적으로 중합된 폴리피롤(polypyrrole; Ppy) [16-23]은 공기와 열에 대한 높은 안정성으로 많은 관심을 불러 일으켰다. Ppy는 재충전 배터리[24, 25], 전기 발광 소자[19, 26, 27], 센서[28-30], 전기화학적 촉매 응용[31, 32]에 있어서도 각광 받는 물질로서 응용의 분야가 실로 광범위하다 할 수 있다. 이들 응용에서 중요한 성질의 하나는 전위인가에 의한 전도 상태와 절연 상태 사이의 가역적 변환 성질인 산화-환원 반응의 동특성의 변화이다. 산화-환원 반응의 전기적 활성도는 전자의 전달과 이온의 도핑(doping), 이온의 확산 또는 벌크 상의 Ppy막에서의 전하-이온 보상의 결과로 나타난다. 산화-환원 반응의 동역학적 전기화학 반응을 하는 동안 벌크 상의 Ppy 막의 동특성은 이온의 느린 확산 속도로 일차적으로 제어됨이 밝혀졌고[33, 34], 특히 전기화학적 수정진동자(electrochemical quartz crystal microbalance; EQCM)의 도입은 Ppy의 전기화학적 중합과 Ppy/고분자 혼합막[35-38]에서의 이온 도핑/디도핑(dedoping) 과정의 해석에 있어 많은 가능성을 시사하였다. 이러한 연구 보고에서는 Ppy막이 중합되는 과정 동안의 이온 도핑률과 다양한 수용액과 비수용성 용액에서의 막의 전기화학적 산화-환원 반응의 양이온과 음이온의 도핑/디도핑의 양적인 관계가 주 관심이었다. 한편, UV/Vis는 산화-환원 상태와 성장 거동의 측정에 다양하게 이용된 바 있으며[39], Shimazu 등[40]은 EQCM-UV/Vis 측정 시스템의 가능성을 보고한 바 있으나, 질량 소자적인 개념만으로 수정진동자를 이용하였기 때문에 고분자 막의 동적, 유동학적 변화에 대한 풍부한 정보를 얻을 수는 없었다. 이러한 전기화학적 담보를 계속한 지금, 복잡한 전하 보상 메커니즘과 동적 유동학적 변화의 해석을 위하여는 새로운 실험적 접근이 필요하다 사료된다.

따라서 본 연구에서는 수정진동자와 UV/Vis 분광기를 결합한 개량된 전기화학적 방법을 도입하여, 이 실험방법을 통하여 순환 전위 주사로

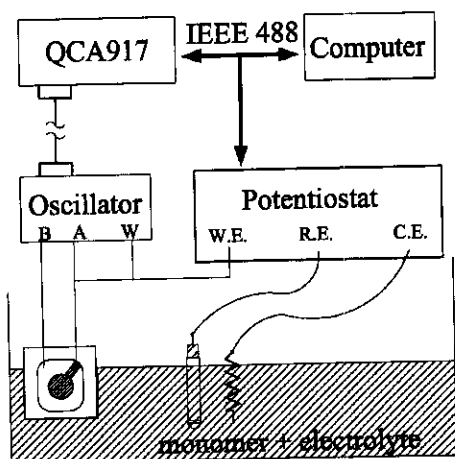


Fig. 4. Schematic diagram of measuring system for the electrochemical deposition of polypyrrole.

인한 전기화학적 물질 전달 중의 전기화학적, 전기화학적 발광, 점탄성 특성, 질량 변화 그리고 광학적 성질에 대하여 살펴보았다.

2. 실험

피롤 단량체(Wako. Chem. Co.)는 진공 증류에 의해 정제되었고, 저온의 암실에서 보관하였다. 본 실험에서 사용한 전해질(Wako Chem. Co.) 용액은 분석용 1급 시약을 그대로 사용하였다. 증류수는 Yamato Auto Still(model WG-55)로 탈 이온수를 사용하였고, 수정진동자에 indium tin oxide(ITO)와 Au/ITO를 피복한 전극을 수정진동자의 한면만이 용액과 접하게 하여 작용 전극으로 사용하였다. ITO를 전극으로 선택한

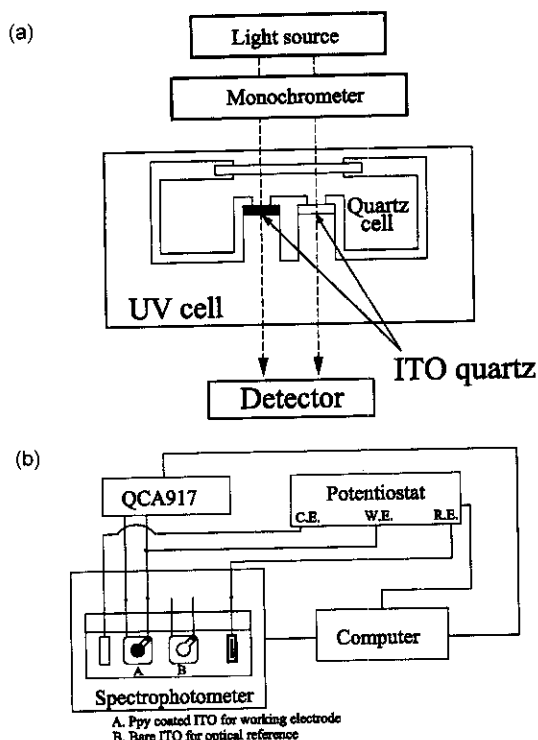


Fig. 5. The cell structure of quartz crystal (a) and overall experimental layout (b) for opto-electrochemical measurements.

이유는 높은 투광도와 스퍼터링법에 의해 쉽게 피복되기 때문이다. ITO 전극 고유의 공진저항을 줄이기 위하여 ITO 수정진동자를 500 °C에서 120분간 가열 처리하였고, 결과적으로 공진저항은 약 1,000 Ω 정도 감소하여, 최종 공진저항은 약 30 Ω 정도였다. Ag/AgCl과 백금판(면적: $2.5 \times 4.5 \text{ cm}^2$)을 각각 기준 전극과 상대 전극으로 사용하였다.

0.1 M KClO_4 와 0.1 M $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 을 포함하고 있는 셀에 ITO 수정진동자를 넣어 정전류법(0.1 mA/cm^2 , 250 s)으로 Ppy를 ITO 전극 표면에 합성하였다. 실험에서 사용한 Ppy 전기중합 장치를 Fig. 4에 나타내었다. QCA917, 포텐시오 스타트(Solartoron 1286) 그리고 개인용 컴퓨터(NEC PC9801, 286LS)를 사용하였고 GPIB로 인터페이스하였다.

순환 전위 주사하는 동안 Ppy막의 광학적, 전기화학적 특성 변화를 측정하기 위하여 자체 제작한 UV/Vis(Hitachi 340) 셀(a)과 실험장치(b)를 Fig. 5에 표시하였다. 수정진동자는 두 종류의 것을 사용하였다. 하나는 중합막이 코팅되지 않은 ITO 수정을 광학적 기준으로, Ppy막으로 코팅된 ITO 수정진동자를 작용 전극으로 사용하였다. 즉, 본 실험장치는 1개의 광학적 참조, 1개의 전기적 참조, 전기적 대극, 그리고 전기-광학적 작용 전극을 가진 4전극 시스템으로 구성되어 있다. 순환 전

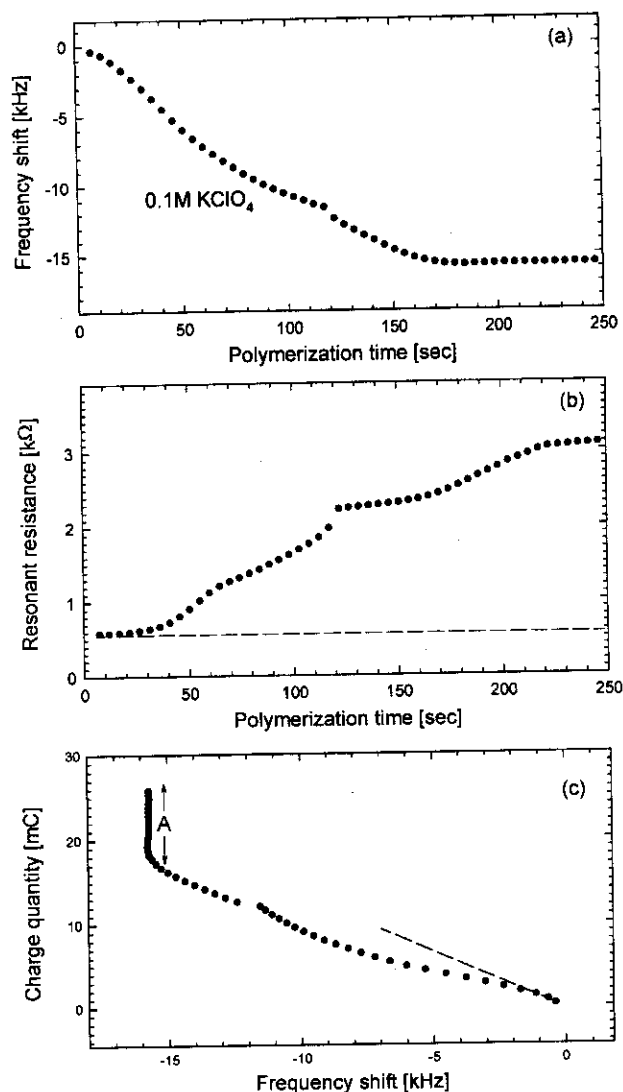


Fig. 6. Typical responses of frequency shift (a), resonant resistance (b) and the relation between frequency shift and charge quantity (c) during the polymerization of pyrrole with a constant current of 0.1 mA/cm^2 .

압 측정(cyclic voltammogram; CV)은 순환 전위 주사 속도 50 mV/sec에서 void 주사를 2회 실시 후 측정하였으며, Ppy막의 점탄적 성질과 광학적 성질의 변화를 실험하기 위하여 UV의 파장을 400-800 nm 사이의 단일 파장으로 고정하여 측정하였다. 산화-환원 과정에서의 전해질 농도에 대한 영향을 확인하기 위하여 전해질의 농도를 0.1 M, 0.075 M, 0.05 M 그리고 0.025 M로 바꾸어 순환 전위 주사 특성을 측정하였다. 마지막으로 다른 두 수용성 전해질 용액 0.1 M NaCl과 0.1 M NaClO₄를 음이온의 영향에 대한 Ppy막의 특성 변화를 조사하기 위하여 순환 전위 주사와 정전류 중합 과정에서 KClO₄ 대신에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Ppy의 전기화학적 중합 코팅

0.1 M의 피롤 단량체와 0.1 M KClO₄의 혼합 용액에 전류 밀도를 0.1 mA/cm²로 약 250초 주입할 때, Ppy의 전기화학적 중합에 의한 공진주파수와 공진저항 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 0.1 M KClO₄를 사용한 경우, 예상대로 중합 시간동안 공진주파수는 감소하지만, 공진 저항은 증가한다. 0.1 M KCl 용액에서 Ppy는 탄성막을 형성하는 것에 비하여 0.1 M KClO₄ 전해질 용액에서의 Ppy는 점탄적 고분자막이 형성됨을 의미한다. 전극 표면에서 Ppy막의 질량 증가를 나타내는 주파수 감소는 Buttry와 Ward[41]에 의해 잘 설명되고 있다. 공진주파수는 180초 이후 거의 없는데, 이는 Sauerbrey[42]의 공진주파수 취급법을 도입하면

중합도는 약 100%이고, Ppy막의 양은 17,000 ng정도이다. 그러나 더 흥미가 있는 것은 공진저항은 시간에 따라 계속적으로 증가하지 않으며, 어느 시간 이후에는 변화가 없는 정체 상태가 되며, 또한 주파수 변화가 없는 약 160초 이후에도 계속적인 변화를 보이고 있다는 것이다. 즉 중합이 50초 정도 진행되었을 때까지의 첫 번째 정체 부분과 120초 정도 진행되었을 때 관찰되는 두 번째 정체 부분 이외에는 시간에 따라 공진저항은 계속 증가한다. 비록 모든 결과를 여기에 나타내지 않았지만, 음이온을 ClO₄⁻로 사용한 경우, 또한 다른 전류 밀도를 인가했을 경우 모두 이러한 저항의 거동을 나타내었다. 초기 도핑이 일어나는 50초 이전에서의 정체 부분은 탄성적인 중합막의 형성, 50초 이후의 변화는 중합된 Ppy막의 일부로 전해질 용액의 침투로 인한 현상이며, 120초 이후의 정체 부분은 Ppy막이 탄성 상태에서 점성 상태로 변화하는 것을 의미한다[12]. 주파수 변화와 공진 저항을 비교해 보면 막이 점탄성이기 때문에 Sauerbrey적인 주파수 취급법이 적당하지 않음을 알 수 있다. 즉 0.1 M KClO₄ 전해질 용액을 사용한 경우에 중합되는 동안의 $\Delta R/\Delta F$ [6]는 약 $0.2 \Omega \text{Hz}^{-1}$ 이었고, 이 값은 Sauerbrey의 주파수 취급 범위[43] 이상의 것이다. 최근 Kanazawa[44]는 저항 값의 분포에 대한 수정진동자의 주파수 변화를 관찰한 바 있다. 이 보고에서는 막의 두께가 1 μm 이상이면 주파수 응답은 예상하지 못한 감소를 나타내며, 이 경우 막의 두께의 증가는 공진저항만으로 측정할 수 있다고 주장하였다. 이 경우에도 공진 저항은 계속 증가하고 있기 때문에 Fig. 6(a)에 중합 시간 160초 후의 안정한 주파수는 중합이 끝

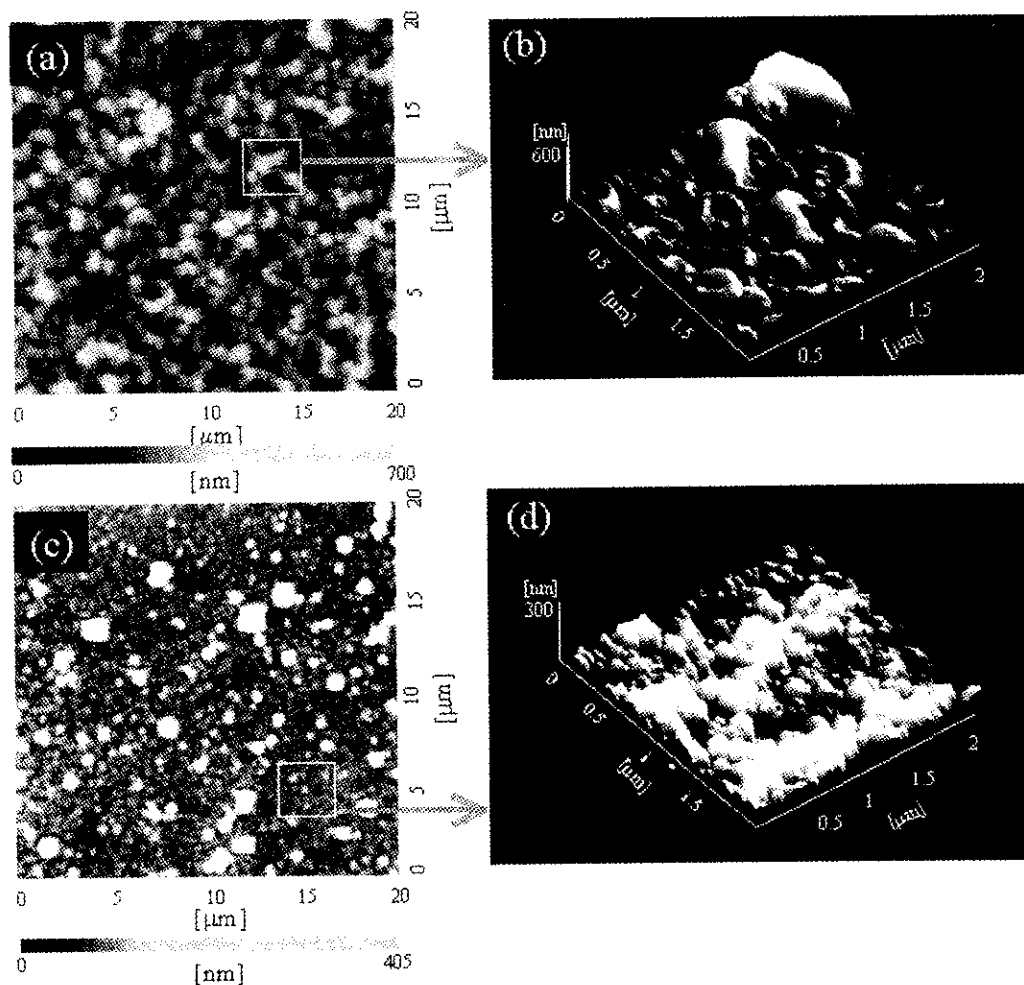


Fig. 7. The AFM topography changes by the use of different anion.

(a), (c) are typical topography image after deposition using 0.1 M KClO₄ electrolyte solution in the scan ranges $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ and $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, respectively.
(c), (d) are typical topography image after deposition using 0.1 M KCl electrolyte solution with scan ranges $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ and $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, respectively.

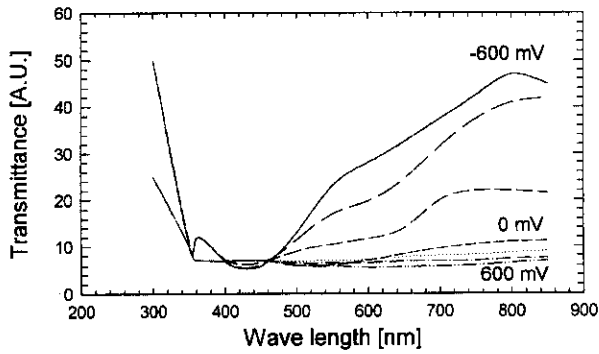


Fig. 8. Transmittance changes of Ppy film for the constant potential from -600 mV to 600 mV(vs. Ag/AgCl).

났음을 의미하는 것은 아니다. Fig. 6(c)의 전하량과 공진주파수 변화 사이의 관계를 이 관점에서 살펴 보면 Fig. 6(c)의 A부분은 계속적으로 통과하는 전하량이 증가함을 알 수 있고, 또한, 0.1 M KClO_4 전해질 용액에서는 전하량과 주파수 변화 사이의 관계는 일반적인 피롤의 중합과 같은 간단한 선형 관계를 나타내지 않는다. 즉, 0.1 M KClO_4 를 사용한 경우, 공진저항 응답과 연관하여 보면 용매 전달과 음이온 도핑이 매우 불규칙하며 이는 막의 팽윤 현상에 영향을 준다고 사료된다.

이 두 중합 과정의 표면 형상 변화를 확인하기 위하여 AFM(SPI3700, SEIKO Instruments Inc.)을 사용한 표면 형상을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)와 (b)에서 중합막의 표면 형상은 Fig. 7(c)와 (d)와 비교할 때 매우 평탄되어 있음을 알 수 있고, 반면 아주 치밀한 막이 0.1 M KCl을 사용한 Fig. 7(c)와 (d)에서 관찰되었다.

3-2. 광학-전기화학적 전위주사

Fig. 8은 -600에서 600 mV(vs. Ag/AgCl)의 전위 영역에서 Ppy막에 정 전위를 -600, -400, -200, 0, 200, 400, 600 mV(vs. Ag/AgCl)로 각각 인가할 때의 Ppy막의 UV 투과도 변화를 나타내었다. 투과도는 -600 mV일 때 최대값을, 600 mV의 전위를 인가했을 때 최소값을 나타내고 있다. 600 mV에서 최소 투과도는 Ppy막의 산화 결과로서 음이온의 침투에 의한 결과이며, -600 mV에서의 최대 투과도는 음이온의 디도핑에 의한 결과이다. 이 과정에서의 주파수 변화는 약 3 kHz정도(산화 과정, +600 mV)이고, 환원 과정 동안은 2 kHz(-600 mV)이었다. 비록 모든 공진

주파수 변화가 이온 전달과 관계된 것은 아니지만, 주파수 변화의 일부는 산화하는 동안의 음이온의 도핑과 환원하는 동안의 음이온 디도핑의 이온 이동과 관계가 있으며, 환원 과정에서의 갈색으로의 색깔 변화를 육안으로도 확인할 수 있다. 0.1 M KClO_4 수용액 전해질 용액에서 파장을 800 nm로 고정하고, 50 mV/s의 주사 속도로 Ppy막의 전위주사를 행할 때의 일반적인 전기화학적 관계를 Fig. 9에 나타내었다. 이 실험에서는 -600 mV에서 Ppy막이 불안정한 거동이 Fig. 8의 실험 중 관찰되어, -400에서 600 mV 범위에서의 전위주사를 하였다. 별다른 언급이 없는 경우 본 연구에서는 이 전위창을 인가하였다.

Fig. 9(a)에서는 전기화학계와 전해질의 비활성 특성으로 인하여 순환 전위 주사에서 전형적인 Ppy막의 특성인 명확한 산화-환원 피크 전위가 나타나지 않았다. 공학적 목적에서 볼 때 이러한 전위-전류 응답은 이상적인 수주도 커패시터[45, 46]와 유사하다. 몇몇의 보고서[45-48]에 의하면 전도성 고분자 막에서의 물의 비율은 고분자 커패시터의 응용에 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 0.1 M KClO_4 에서 Ppy 중합막의 경우 건조한 막과 습한 막 사이의 주파수 차이는 약 12,000 Hz정도였으나, 0.1 M KCl의 경우에는 단지 2,000 Hz정도였다. 이러한 주파수의 차이에 대하여 다양한 영향을 고려하여야 하겠지만, Ppy막과 건조한 막의 주파수 변화에서 주된 의미는 각 막에서의 물의 비율이라고 사료된다. 이러한 전위-전류 곡선과 같은 커패시터 특성은 UV를 인가하지 않았을 때 동일한 전위 주사 조건에서 약 300 사이클 동안 계속되어 커패시터의 응용에 안정함을 알 수 있었다. Fig. 9(b)의 산화 과정의 공진주파수 변화는 음이온의 도핑과 용매 유입에 의한 질량 증가로 인한 것이고, 환원 과정은 음이온 디도핑과 막에서 용매의 제거에 의한 주파수 증가이다. Fig. 9(c)에서의 공진저항은 전위가 마이너스에서 제로 포텐셜에 가까워질 때까지 천천히 변화하다가 전위가 양의 전위로 이동하면 급격히 증가하는데 이는 Ppy막의 산화 과정에서 점성이 증가함을 의미한다. Fig. 9(d)에서의 공진저항은 산화-환원 반응에서의 주파수 변화에 따른 점탄성 특성의 변화를 나타낸다. 즉, 환원 과정에 비하여 산화 과정에서 질량 계인의 증가와 함께 공진저항이 증가하는 것을 나타낸다. 전위 주사에 따른 전위-흡광도 그래프를 Fig. 9(e)에 나타내었다. Ppy막의 전위-UV/Vis 흡광도 그래프 Fig. 9(e)에서 0.1 mV 부근에서 일어나는 기울기 변화는 산화와 환원의 변화에 의해 일어나는 색깔의 변화를 의미한다. Fig. 9(c)와 (e)를 비교해 보면 이 변곡 전위는 약간 다르지만, 이것은 실험적 에러의 범위에 속한다고 생각할 수 있다. 전하량에 따른 UV 흡광도 그래프 Fig. 9(f)에서, 발광의 변화는 전하의 축

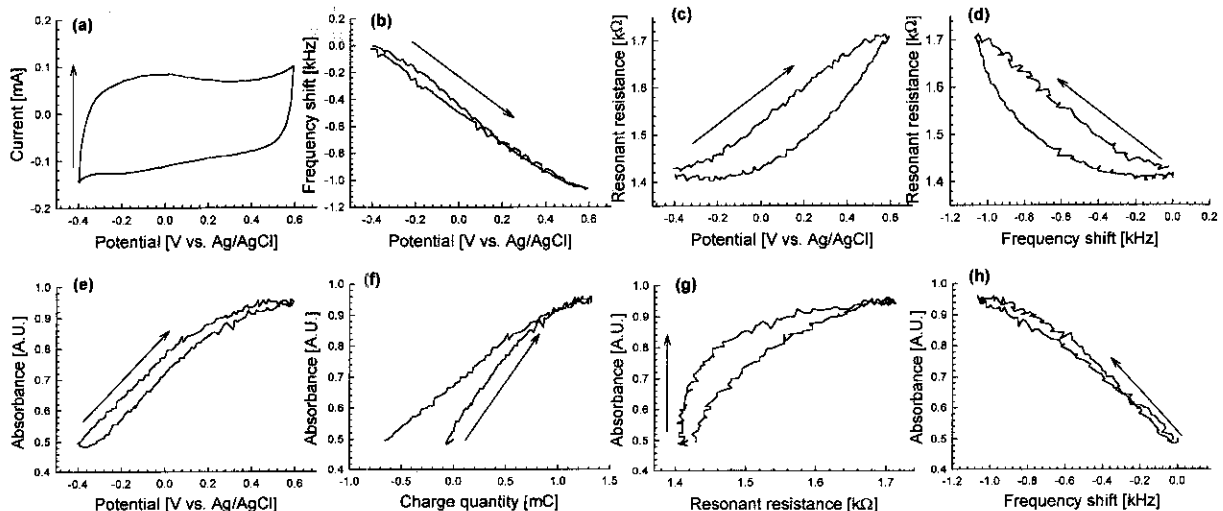


Fig. 9. Analytical relations of QCA/UV electrochemical measurement system produced during a cyclic voltammetry.

Potential-current (a), potential-frequency shift (b), potential-resonant resistance (c), F-R (d), Potential-absorbance (e), charge quantity-absorbance (f), resonant resistance-absorbance (g) and frequency shift-absorbance (h).

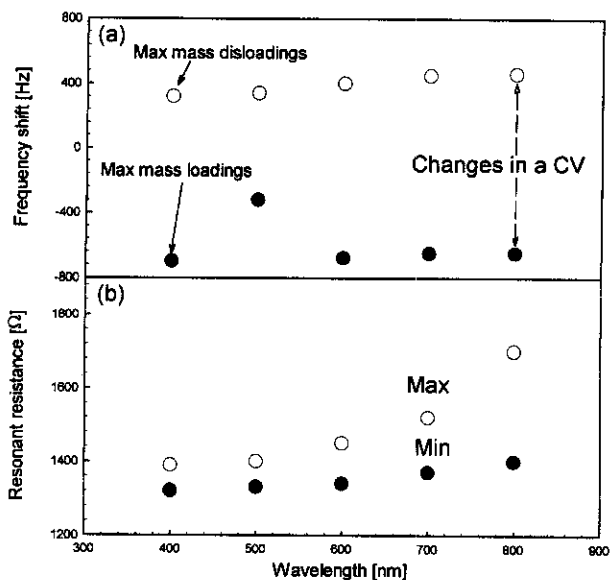


Fig. 10. Wavelength effect on the maximum and minimum values of resonant frequency (a) and resonant resistance (b). The arrow means changed range during a CV in the fixed wavelength.

적에 선행적 응답을 가진다고 생각할 수 있다. Fig. 9(g)에서 공진저항은 UV 흡광도 변화와 함께 변화함을 알 수 있다. Fig. 9(h)의 주파수와 흡광도 그래프에서 발광 변화가 전해질 용액과 결합된 이온의 도핑/디도핑과 같은 질량 부하와 선행적인 관계가 있음을 나타낸다.

Fig. 10에 Fig. 9에서와 같은 순환 전위 주사를 행할 경우, 분광기의 파장의 영향을 공진주파수 변화와 공진저항에 대하여 나타내었다. Fig. 10(a)에서 주파수 변화의 최대치와 최소치는 각각의 파장에 있어서 600 mV와 -400 mV의 값으로 파장 500 nm를 제외하면 전위주사에 따른 물질 이동의 경향이 거의 같음을 알 수 있다. 순환 전위 주사 시 파장 변화에 따른 공진저항의 영향을 나타낸 Fig. 10(b)를 보면 각각의 공진저항의 최대, 최소값이 장파장이 될수록 증가함을 알 수 있다. Fig. 10(a)와 비교하여 생각하면, 거의 비슷한 양의 이온이 피를 중합막으로 이동되지만 장파장에서 공진저항의 변화폭이 커진다는 사실은, 파장이 자외선 영역으로 접근하게 되면 광에 의하여 막의 구조가 보다 탄성적으로 변하여 같은 양의 물질이동에도 불구하고 막의 구조 변화에 영향을 적게 주기 때문으로 사료된다.

Fig. 11은 800 nm의 UV 파장에서 순환 전위 주사 속도를 50 mV/s로 하여 전해질의 농도에 따른 순환 전위 주사한 결과로 전위에 따른 전류 응답(a), 공진주파수(b), 공진저항(c)과 UV 흡광도(d)에 관하여 나타내었다. 사용된 전해질 농도는 0.1 M과 0.025 M의 KClO_4 용액이다. 전류 응답, 공진주파수와 UV 흡광도는 약간의 변화를 제외하고는 주어진 농도에 따른 큰 차이를 나타내지는 않았다. 고농도 전해질의 경우 산화 피크 전위가 좀더 낮은 쪽으로 이동했고, 주파수 감소는 더욱 크게 나타났다. 그러나 공진저항은 Fig. 11(d)에서와 같이 명확하게 전해질 농도에 따라 영향을 받고 있다. 즉, 전해질 농도가 높을 경우 공진저항의 변화는 커지고 있는데 이러한 공진저항의 변화는 단지 이온 이동의 대소에 의해서만 아니라, 막/액 계면[10]과 전해질의 전도도[14]에 의해서도 영향 받을 수 있기 때문으로 사료된다.

Ppy막의 전기화학적 특성에 대한 음이온의 영향은 이미 잘 보고[6, 48, 49]되어 있다. 그러나 UV/Vis와 연관된 음이온의 영향에 대한 전류, 점탄성 그리고 주파수 변화는 거의 취급되지 않았다.

Fig. 12에 순환 전위 주사 속도 50 mV/s와 800 nm의 파장에 Ppy막이 전위에 따른 전류(a), 공진주파수(b), 공진저항(c) 그리고 UV 흡광

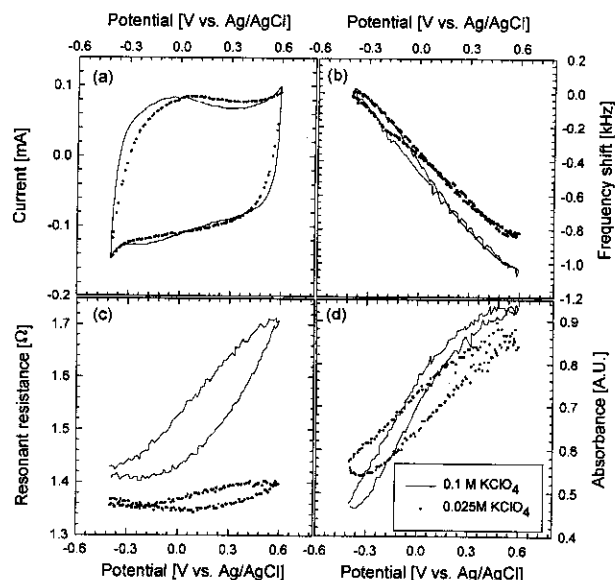


Fig. 11. The changes of redox property by the applied electrolyte concentration (0.1, 0.025 M KClO_4) at a fixed UV wavelength (800 nm). Potential-current (a), potential-frequency shift (b), potential-resonant resistance (c) and potential-absorbance (d).

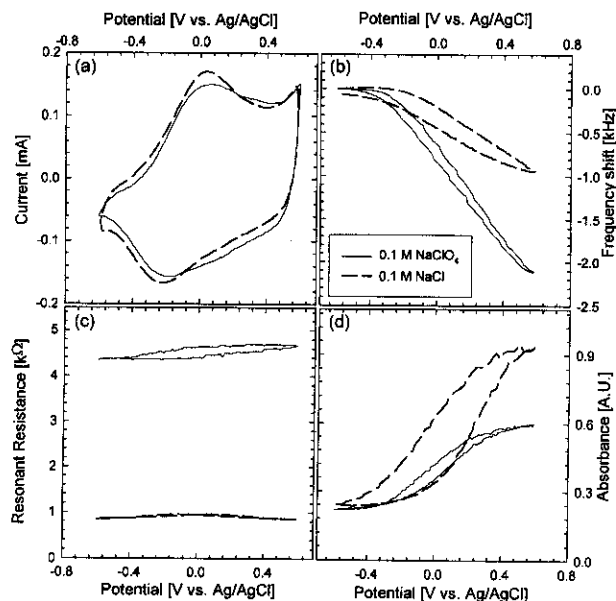


Fig. 12. The changes of redox property by using different anions during (0.1 M NaCl , 0.1 M NaClO_4) depositions and redox processes. Potential-current (a), potential-frequency shift (b), potential-resonant resistance (c) and potential-absorbance (d).

도(d)의 결과를 나타내었다. 서로 다른 두 음이온 Cl^- 과 ClO_4^- 를 전위 주사와 중합시 사용하였고, Na^+ 을 공통 양이온으로 사용하였다. 0.1 M NaCl 과 0.1 M NaClO_4 를 적용한 중합 응답은 각각 Fig. 6에 표시한 KCl 과 KClO_4 를 사용할 때와 유사한 중합 응답을 표시하였다. 이 실험에서 전기화학적으로 활성이 강한 중합막의 특성을 얻기 위해서 스퍼터링 기법을 이용해, 증착된 ITO 전극 위에 Au 전극을 증착하여 작용 전극과 광학적 기준으로 사용하였으며, 이때 ITO 층과 금의 두께는 2,500 nm와 5 nm였다.

Fig. 9(a)보다는 뚜렷한 산화-환원 피크를 Fig. 10(a)에서와 같이 얻을

수 있었으며, 전기화학적 특성으로 볼 때, ClO_4^- 보다 Cl^- 을 사용할 때가 도핑이 조금 더 큼을 알 수 있는데 이는 상대적으로 작은 Cl^- 이온의 도핑이 용이함을 나타낸다. Cl^- 의 도핑이 용이한 것은 주파수 응답에서 알 수 있다. 즉 ClO_4^- 이온의 경우 주파수의 총 변화는 Cl^- 의 2배 정도이지만, 각각의 이온 질량을 고려한다면 이온 질량이 작은 Cl^- 의 경우가 오히려 약 2배 정도 도핑이 크다는 것을 알 수 있다. Fig. 12(c)의 전위에 따른 점탄성 변화는 좀더 흥미있는 사실을 나타낸다. ClO_4^- 을 사용하여 중합과 전위 주사를 행하면, 공진저항이 4,000-5,000 Ω 의 범위에서 분산되고, Cl^- 이온을 이용할 때에는 0-1,000 Ω 의 범위에서 분산한다. 비록 ClO_4^- 이온의 축적은 쉽지 않지만, 상대적으로 이온 반경이 큰 ClO_4^- 음이온은 축적되고, 또한 중합시 용매의 도입으로 막은 팽윤하기 쉽다. 한편 탄성적 막이 형성되는 Cl^- 이온을 사용할 경우에도 지속적인 순환 전위 주사를 행하면, 지속적으로 점탄성의 변화가 일어나며[49], 비록 그 영향은 작지만, 서로 다른 전해질 용액의 점도는 이 결과에 어느 정도 영향을 주었다고 사료된다. 한편 다른 문헌[8, 10]에서도 액의 점탄성과 주파수 변화에 관해 자주 거론되고 있다. 그러한 내용 중 상당수는 막의 두께와 점탄성이 주파수 변화에 미치는 영향에 대하여 나타내었다. Fig. 12(d)는 ClO_4^- 을 사용할 때보다 Cl^- 을 사용할 때의 UV 흡광도 변화가 폭 넓게 변화함을 알 수 있다. 전위에 따른 폭 넓은 흡광도 변화는 산화-환원 과정을 연속적으로 진행하는 경우 Ppy막의 동적 특성이 매우 급격한 변화를 가질 수 있음을 암시하며, 또한 Fig. 12(d)는 흡광도 변화 즉 전기화학적 발광 특성이 단지 전기화학적 특성뿐만 아니라, 막 특성에 따라 다른 영향을 받음을 나타낸다. 즉, 전자 전달 메커니즘이 전기화학적 발광 특성 변화에 영향을 줌을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ppy막의 in-situ 광학/점탄성 거동을 여러 실험조건에서 개량된 QCA-UV/Vis의 동시 분석 장치를 이용하여 조사하고, Ppy막의 동적 특성 변화를 이온의 도핑과 디도핑에 따라 관측하였다. 본 연구에서 사용한 QCA/UV 시스템에서 서로 다른 두 음이온 ClO_4^- 와 Cl^- 을 사용했을 때, ClO_4^- 에 비하여 Cl^- 이 전위에 따라 많은 양이 쉽게 도핑되었고, UV 흡광도 변화는 ClO_4^- 보다 Cl^- 을 사용했을 때 폭 넓은 범위에서 흡광도 변화를 얻을 수 있었다. 저자들은 이 QCA/UV 시스템이 전하, 주파수, 저항 그리고 흡광도와 같은 풍부한 분석적 정보를 제공해 주고, 전하 보상 메커니즘과 동적 유동학적 변화의 해석을 적용함으로써 전기화학적 계면/표면 메커니즘 연구에 적당한 실험 방법을 제안할 수 있었다.

참고문헌

1. Muramatsu, H., Dicks, J. M., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chem.*, **59**, 2760(1987).
2. Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chem.*, **60**, 2142 (1988).
3. Muramatsu, H., Tamiya, E., Suzuki, M. and Karube, I.: *Anal. Chim. Acta*, **215**, 91(1988).
4. Muramatsu, H., Ye, X., Suda, M., Sakuhara, T. and Ataka, T.: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **322**, 311(1992).
5. Chang, S. M., Kim, J. M., Muramatsu, H., Ataka, T., Cho, W. J. and Ha, C. S.: *Polymer*, **37**(16), 3757(1996).
6. Kim, J. M., Chang, S. M. and Muramatsu, H.: *Polymer*, **40**(12), 3291 (1999).
7. Kim, J. M., Chang, S. M. and Muramatsu, H.: *Applied Physics Letters*, **74**(3), 466(1999).

8. Benes, E.: *J. Appl. Phys.*, **56**(3), 608(1984).
9. Beck, R., Pittmann, U. and Weil, K. G.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92**, 1363(1988).
10. Martin, S. J., Granstaff, V. E. and Frye, G. C.: *Anal. Chem.*, **63**, 2272 (1991).
11. Johannsmann, D., Mathauer, K., Wegner, G. and Knoll, W.: *Physical Review*, **B46**(12), 7808(1992).
12. Glidle, A., Hillman, A. R. and Bruckstein, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **318**, 411(1991).
13. Takada, K., Tatsuma, T. and Oyama, N.: *J. Electroanal. Chem.*, **370**, 103 (1994).
14. Rodahl, M., Hook, F. and Kasemo, B.: *Anal. Chem.*, **68**, 2219(1996).
15. Pei, Q. and Qian, R.: *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 153(1992).
16. Ohtsuka, T., Wakabashi, T. and Einaga, H.: *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 104(1994).
17. Maria, H., Davis, Y. and Janos, H. F.: *Chem. Mater.*, **4**, 209(1992).
18. Yamato, H., Ohwa, M. and Wernet, W.: *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 163(1995).
19. Macro, D. A. F., Stefania, P., Paola, P. and Scrosati, B.: *Electrochim. Acta*, **35**(7), 1145(1990).
20. Iseki, M., Ikematsu, M., Sugiyama, Y., Tago, I. and Mizukami, A.: *J. Electroanal. Chem.*, **386**, 253(1995).
21. Gros, P. and Bergel, A.: *J. Electroanal. Chem.*, **386**, 65(1995).
22. Rosa, C. D. P. and Macro, D. A. F.: *Synthetic Metals*, **48**, 259(1992).
23. Diaz, A. F., Castillo, J. L., Logan, J. A. and Lee, W. Y.: *J. Electroanal. Chem.*, **129**, 115(1981).
24. Street, G. B.: in "Handbook of Conducting Polymers," edited by T. A. Skotheim, Marcel Dekker, N. Y. and Basel, **1**, 265(1986).
25. Kaneto, K. and Yoshino, K.: *Kino Zairyo(Japanese)*, **4**, 8(1984).
26. Aramemiya, T., Ito, K. and Fujishima, A.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93**, 682(1989).
27. Chiu, H. T., Lin, J. S. and Shiau, J. N.: *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 522 (1992).
28. Marchesiello, M. and Genies, E. M.: *Electrochim. Acta*, **37**, 1987(1992).
29. Koopal, C. G. J., Feiters, M. C., Nolte, R. J. M., Ruiter, B. D. and Schasfoort, R. B. M.: *Biosensors & Bioelectron.*, **7**, 461(1992).
30. Bartlett, P. N. and Ling-Chung, S. K.: *Sensors & Actuators*, **20**, 287 (1989).
31. Fabjjan, Ch., Frithum, G. and Hartl, H.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 937(1990).
32. Cosnier, S. and Derozier, A.: *J. Mol. Catal.*, **71**, 203(1992).
33. Diaz, A. F. and Kanazawa, K. K.: in "Extended Linear Chain Compounds," edited by J. S. Miller, Plenum Press, N. Y., **3**, 265(1981).
34. Schlenoff, J. B. and Chien, C. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(21), 6269 (1987).
35. Backer, C. K., Qiu, Y. J. and Reynolds, J. R.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 4446(1991).
36. Naoi, K., Lien, M. M. and Smyrl, W. H.: *J. Electroanal. Chem.*, **272**, 273(1989).
37. Naoi, K., Lien, M. M. and Smyrl, W. H.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 440(1991).
38. Reinolds, J. R., Sundaresan, N. S., Pomerantz, M., Basak, S. and Baker, C. K.: *J. Electroanal. Chem.*, **250**, 355(1988).
39. Pei, Q. and Renyuan, Q.: *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 153(1992).
40. Shimazu, K., Yanagida, M. and Uosaki, K.: *J. Electroanal. Chem.*, **350**, 321(1993).

41. Buttry, D. A. and Ward, M. D.: *Chem. Rev.*, **92**, 1355(1992).
42. Sauerbrey, G.: *Z. Phys.*, **115**, 206(1959).
43. Muramatsu, H., Egawa, A. and Ataka, T.: *J. Electroanal. Chem.*, **388**, 89(1995).
44. Kanazawa, K. K.: Biomolecular Mechanism & Design Workshop '99 (Japan), 0-1-7(1999).
45. Sarangapani, S., Tilak, B. V. and Chen, C.-P.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**(11), 3791(1996).
46. Barsukov, V. and Chivikov, S.: *Electrochim. Acta*, **40**(11), 1773(1996).
47. Mermilliod, N., Tanguy, J. and Petiot, F.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(6), 1073(1986).
48. Chang, S. M., Kim, J. M., Park, J. S., Son, T. I. and Muramatsu, H.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry(Korea)*, **9**(1), 44(1998).
49. Chang, S. M., Kim, J. M., Song, S. H., Chang, Y. K. and Muramatsu, H.: *HWAHAK KONGHAK(Korea)*, **36**, 189(1998).

나노크기의 Fe/Ti 혼합광촉매의 제조 및 가시광선 활용 타당성 조사

윤우석 · 설용건 · 주현규* · 전명석* · 이태규*†

연세대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소 태양에너지변환연구센터

(1999년 12월 22일 접수, 2000년 4월 3일 채택)

Study on the Preparation of Nano-Sized Fe/Ti Photocatalyst and the Feasibility of Visible Light Utilization

Woo Sug Yoon, Yong Gun Shul, Hyunku Joo*, Myung Seok Jeon* and Tai Kyu Lee*†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

*Photocatalysis and Photoelectrochemistry Research Center, Korea Institute of Energy Research

(Received 22 December 1999; accepted 3 April 2000)

요 약

본 실험에서는 광촉매의 빛의 흡수파장을 가시광선 영역으로 이동시키고, 효율을 향상시키기 위하여 Fe^{3+} 를 2.5-99.5 mol%의 농도범위로 TiO_2 에 첨가한 혼합광촉매인 Fe/Ti를 제조하였다. 제조한 Fe/Ti 혼합광촉매의 특성을 UV/VIS, TEM-EDP, XRD, EDAX, 그리고 XPS를 사용하여 관찰하였으며, dichloroacetic acid(DCA)의 광분해 반응속도와 actinometry를 통한 빛의 세기($2.68 \mu\text{E}/\text{sec}$)측정을 통하여 농도별 혼합광촉매의 photonic efficiency를 조사하였다. TEM-EDP와 XRD pattern의 관찰결과, 입자의 지름이 약 4 nm인 anatase TiO_2 임을 확인하였으며, Fe^{3+} 의 첨가량이 증가할수록 Fe/Ti의 빛의 흡수파장 onset이 순수 TiO_2 와 비교하여 red-shift되는 것이 밝혀졌다(10% Fe/Ti의 경우 순수 TiO_2 보다 약 0.5 eV 감소). EDAX결과로부터 제조된 혼합광촉매가 이론적인 Fe의 농도와 근사함을 확인하였으며, XPS로 Fe(III)의 존재를 관찰할 수 있었다. Photonic efficiency는 본 실험조건하에서 10 mol% Fe/Ti의 경우 0.22로 최대이었는데, 이는 다양한 혼합광촉매에서 공통적으로 나타나는 경향으로 dopant의 함유량이 증가할수록 점진적으로 전자트랩 효과에 의하여 광촉매 효율이 상승하다가, 적정농도 이상이 첨가되는 경우에는 오히려 전자/정공 트랩장소간의 거리 감소와 띠에너지 감소로 인하여 전자-정공의 재결합이 촉진되기 때문이다. 또한 가시광선의 DCA 광화학반응에의 활용정도를 cut-off filter를 사용하여 조사하였다. 385 nm cut-off 필터를 사용하였을 경우 순수 TiO_2 는 분해반응을 유발하지 않았으나, 10 mol% Fe/Ti의 경우에는 320 nm cut-off 필터를 사용한 순수 TiO_2 정도의 분해 속도를 보여주었다. 이 결과로부터, 제조된 Fe/Ti 혼합광촉매의 400 nm 부근 흡수가 광활성을 지닌 띠에너지 전이흡수이며, 이를 이용하여 유기물질을 분해할 수 있다는 결론을 얻었다.

Abstract - In this study, iron-doped TiO_2 (Fe/Ti) mixed oxide nanoparticles were prepared with the Fe^{3+} content varying from 2.5 up to 99.5 mol% to shift the absorption onset into the visible part, and to enhance the efficiency by retarding the e^- - h^+ recombination. While they were characterized by UV/VIS, TEM-EDP, XRD, EDAX, and XPS, photonic efficiency was also investigated with the degradation rate of dichloroacetate (DCA) and light intensity measured by actinometry ($2.68 \mu\text{E}/\text{sec}$). TEM-EDP and XRD showed that particles were in the form of anatase with the diameter of ca. 4 nm. Appreciable red-shift in UV/VIS absorption spectra was observed with the addition of Fe, starting UV/VIS absorption in the case of 10% Fe/Ti at around 0.5 eV less than in nano-sized pure TiO_2 (around 3.42 eV). EDAX verified that the amount of Fe in the prepared mixed oxides was obtained as wished, and XPS revealed that Fe(III) existed in TiO_2 lattice. Measured photonic efficiency turned out to be increased up to 0.22 at 10 mol% Mo, and then decreased as Fe content kept increasing higher than that. This was explained by the changing prevailing phenomena - electron trapping and recombination - as the amount of dopant increased. While photocatalytic decomposition of DCA was not taken place with pure TiO_2 using a 385 nm cut-off filter, DCA degradation rate with 10% Fe/Ti was the same as that with pure TiO_2 with a 320 nm cut-off filter under the same experimental conditions. From this result, it was concluded that the absorption of light around 400 nm was for the bandgap transition and could be used to degrade the contaminated organics.

Key words: Mixed Photocatalyst, Nano-Sized Particle, Photonic Efficiency

† E-mail: tklee@kier.re.kr

1. 서 론

반도체 성질의 광촉매 연구는 1970년대에 물분해 시도로부터 근래에 고급산화 환경정화를 포함한 다양한 활용기술에까지 활발하게 진행되어 오고 있는데, 이와 같은 최근의 활용연구에는 수처리와 기상처리(배가스, 실내공기정화, 악취제거, 살균 등) 등의 환경개선 이외에도 무적(anti-fogging)과 자정(self-cleaning) 등의 작용을 하는 코팅, 그리고 습식태양 전지에의 적용 등을 광범위하게 포함하고 있다. 이러한 목표를 위한 연구 방향은 고효율이며 가시광선도 이용할 수 있는 광촉매의 제조와 이와 병행된 시스템의 개발이라 할 수 있는데, 이러한 접근에의 핵심 기술이 바로 투명코팅이 가능한 초미세입자 혼합광촉매라 할 수 있다.

초미세입자 혼합광촉매는 전자-정공의 재결합 속도를 늦추는 trap site의 첨가, 가시광선의 활용을 도와주는 띠틈에너지(E_g , bandgap energy)의 감소, 그리고 초미세입자에 기인한 전자이동거리 감소에 의한 표면으로의 빠른 이동, 그리고 비표면적의 증가와 구동력 증가, 투명성 확보, 빛의 산란 감소에 의한 빛의 효율적 이용 등 여러 가지의 장점을 갖는 것으로 판단되는데, 실제로 많은 경우에서 첨가물이 doping된 TiO_2 광촉매들이 doping되지 않은 것들보다 장파장의 빛에너지를 사용할 수 있고, 비교적 높은 광촉매 효율을 나타낸다고 보고되고 있으며[1-4], 이에 대한 객관적 증거로 Choi[5-7] 등은 전자의 life time의 측정으로 V(IV) , Ru(III) 등이 doping된 나노크기 광촉매의 경우(약 50 ms)가 doping되지 않은 촉매(200 μs)보다 월등히 증가한다는 것을 보고한 바 있다. 그러나 경우에 따라서는 오히려 흡수파장이 단파장으로 이동되거나 효율이 떨어지는 경향도 나타나는데, 이는 doping된 TiO_2 의 광반응활성이 dopant의 농도, dopant 종류(TiO_2 격자 안에서의 dopant 에너지 준위와 dopant의 d-electron의 형태), dopant의 분포, electron-donor의 농도와 빛의 세기 등 복잡한 변수들의 상호작용에 좌우되기 때문인 것으로 알려져 있다.

광촉매로서 널리 사용되고 있는 TiO_2 는 bulk상태의 경우 띠틈에너지가 약 3.2 eV로 다소 크지만 무독성, 용액에서의 안정성, 광부식 문제해소 등 광촉매로서 활용하기에 비교적 안정적이므로, 이 금속산화물을 근간으로 효율을 증가시키면서, 자연광, 조명광에서도 활용될 수 있게 하는 개질 노력이 수행되고 있다[8-11]. 따라서 본 실험에서는 나노 크기의 Fe 이온(Fe^{3+})을 첨가물로 하는 Fe/Ti 혼합광촉매를 제조하였으며, 제조된 Fe/Ti의 띠틈에너지의 변화를 관찰하기 위하여 UV/VIS 흡수율을 측정하였다. 이와 함께 혼합광촉매의 입자크기, 결정상태, 치환상태 등의 특성을 분석하였으며, 광촉매적 활성을 파악하기 위해서는 dichloroacetic acid(DCA) 분해율을 통한 photonic efficiency를 측정하였다. 장파장으로 이동된 흡수파장의 분해활성을 알아보기 위하여 적정 cut-off 필터를 사용하여 활성을 비교분석하였다.

2. 실험장치 및 제조/분석방법

2-1. Fe/Ti 혼합광촉매 제조

Milli-Q plus system을 이용하여 제조한 초순수(저항>18 M Ωcm) 600 ml를 1°C 이하로 냉각시킨 후 격렬하게 교반시키면서 FeCl_3 (Aldrich, Co)를 0.99.5 mol%의 비율로 각각 섞어준 후, 이 용액에 -20°C 이하에서 보관된 TiCl_4 (Junsei, Co)를 천천히 한 방울씩 첨가시켜서 콜로이드 상태의 원액을 제조하였다. 이 과정에 사용한 모든 시약들은 전처리 없이 그대로 사용하였다. 최종 콜로이드 상태의 입자들의 급격한 성장을 가급적 억제하고 안정화시키기 위하여 ionic strength를 감소시켰는데, 이를 위하여 원액 내에 존재하는 Cl^- 을 Spectra/Por Membrane(MWCO: 6-8000)을 사용하여 원액의 pH가 약 2.5-3.5 정도가 될 때까지 상온에서 dialyzing시켰다. Dialyzing을 종료한 후의 원액을 건조시키기 위하여 rotary evaporator(BUCHI Rotavapor R-114)와 aspirator(EYELA, Tokyo Rikakikai Co. Ltd)를 사용하였으며, cold trap으로는 액체질소를 사용하

였다. 냉각수의 온도는 약 15-20°C, 그리고 water bath의 온도는 상온으로 유지하면서 rotary evaporator 내의 압력을 약 25-30 mb 정도로 조절하며 건조시키다가 최종적으로는 압력을 약 1 mb가 되도록 진공을 만들어 주어 각각 0.99.5 mol%의 나노크기 Fe/Ti 혼합광촉매 분말을 제조하였다[9].

2-2. Fe/Ti 혼합광촉매의 분석

Fe가 첨가된 TiO_2 즉, Fe/Ti 혼합광촉매의 흡수 onset이 장파장 영역으로 red-shift 되는지의 여부를 관찰하기 위하여 제조분말의 빛의 흡수율을 UV/VIS spectrometer(Perkin-Elmer, Ramda II)를 사용하여 200-800 nm의 파장범위에서 측정하였다. 그리고 E_g 의 변화를 확인하기 위하여 이 데이터는 각 파장별 absorption coefficient α 로 계산한 후 $\ln(\alpha)$ 와 photon energy(E_λ)로 재구성하였다[12]. Absorption coefficient α 는 다음의 식 (1)과 변수값을 활용하여 계산하였다.

$$\alpha = \frac{2.303 \times \rho \times 1000}{c \times d} \times A(\lambda) \quad (1)$$

여기서 $A(\lambda)$ 는 각 파장에서 측정된 흡수율, 시료밀도 $\rho=3.9 \text{ g/cm}^3$, colloid 농도 $c=0.5 \text{ g/L}$, 그리고 optical path length $d=1 \text{ cm}$ 를 사용하였다.

제조된 Fe/Ti의 입자크기는 TEM(Philips EM430, 200 kV, $L=600$, $\lambda=0.025 \text{ \AA}$)을 작동하여 관찰하였으며, 결정구조는 electron diffraction(EDP)과 X-ray diffraction(XRD) pattern으로서 확인하였다. 또한 제조한 혼합광촉매에서 Fe의 분산정도와 Fe/Ti의 열처리 전과 후의 상태를 관찰하기 위하여 energy dispersive x-ray spectrometer(EDAX, Philips PV99)를 사용하였다. 치환된 Fe의 존재 상태 확인은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Fisons, ESCALAB220I-XL, Al K α , 10 kV, 15 mA, $2.8 \times 10^{-8} \text{ mbar}$)를 사용하였으며, 얻어진 데이터는 C_{1s} (284.6 eV)를 기준으로 charge effect 및 work function에 의한 shift를 보정하였다.

최종적으로 제조된 촉매의 광화학적 활성도를 파악하기 위하여 photonic efficiency를 측정하였는데, 분해 대상물질로는 1 mM DCA(Aldrich Chemical Co. Inc.)를 선정하였다. 이 용액 50 mL를 취해 65 mL 부피의 quartz 반응기에 Fe/Ti 혼합광촉매 5 g/L와 함께 혼합한 후, 10 ml/min로 산소를 주입하며 10 mm길이의 magnetic bar로 stirring하며 제논램프(500 W)를 활용하여 DCA의 광반응 분해속도를 측정하였다. DCA 분해속도는 614 Impulsemat, 713 pH meter와 665 Dosimat(Metrohm Co.)를 사용한 'pH-stat' 방법으로 측정하였으며, aberchrome 용액을 사용하여 actinometry 방법으로 측정된 결과 광원의 세기는 2.68 $\mu\text{E/sec}$ 이었다. 조사되는 광에너지만에 의한 직접적인 광분해를 방지하기 위하여 320 nm cut-off 필터를 통하여 빛이 조사되었고, red-shift된 Fe/Ti와의 비교를 위해서는 385 nm cut-off 필터를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. UV/VIS 흡수율, TEM-EDP, EDAX, 그리고 XPS 분석

콜로이드의 제조과정에서의 단계별 흡수율 측정치를 관찰하여 보면, dialyzing 시간이 경과함에 따라서 분자궤도모델에 의한 입자성장에 따른 red-shift가 나타나는데[13], 본 실험실에서는 1시간 이후부터 흡수 파장이 일정한 것으로 보아 성장이 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 또한 합성 후 순수 TiO_2 의 경우에서의 흡수파장이 bulk상태의 ca. 385 nm보다 단파장으로 이동한 것으로 보아, 제조된 입자크기가 quantum confinement효과를 나타내는 크기임을 증명하는 또 하나의 단서가 될 수 있으며, 다른 문헌에 나타난 수치인 3.37 eV와도 유사한 결과를 얻었다[14].

Fig. 1은 혼합된 Fe mol% 변화에 따른 콜로이드 용액의 흡수파장 변화를 식 (1)의 $\ln(\alpha)$ 와 photon energy(E_λ)간의 관계식을 나타낸 것이

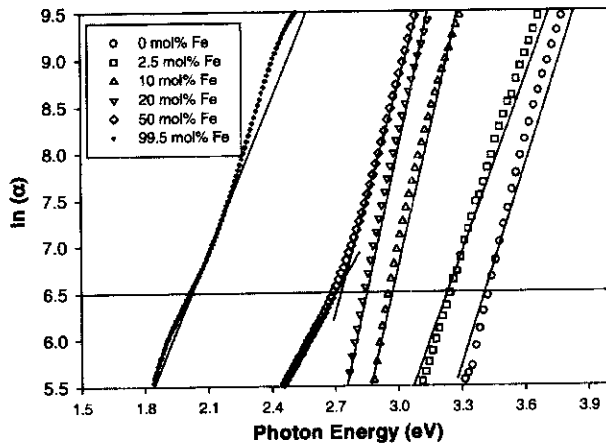
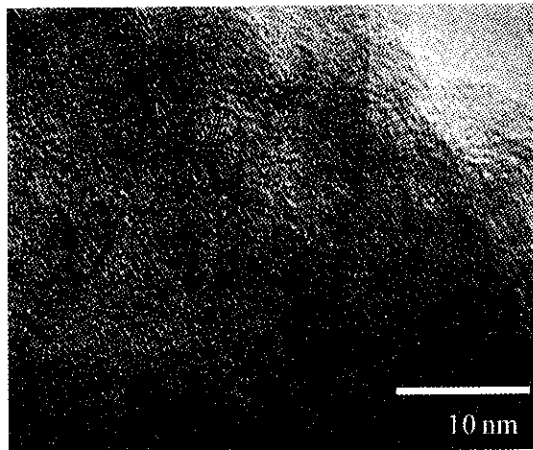
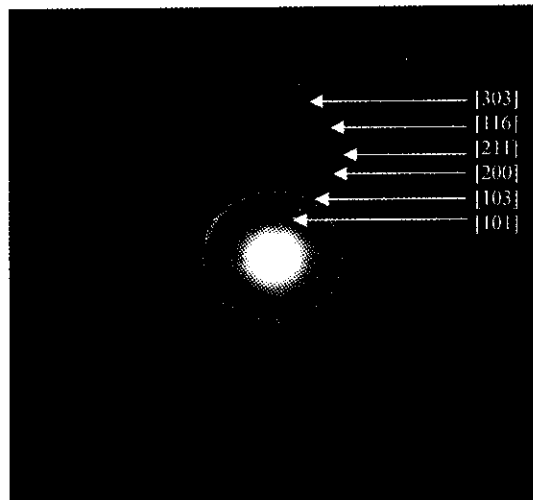


Fig. 1. Plot of $\ln(\alpha)$ vs. photon energy for various Fe/Ti.

다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Fe^{3+} 의 양이 증가하면 흡수파장은 점진적으로 red-shift되고 있는데(순수 TiO_2 : 3.42 eV, 2.5% Fe/Ti: 3.2 eV, 10% Fe/Ti: 2.9 eV), 이는 Fe/Ti 혼합광촉매를 제조할 때 순수 TiO_2 격자 내에 치환된 Fe^{3+} 의 $\text{Fe}^{3+/2+}$ redox potential이 TiO_2 전도띠(conduction band, CB) 아래 존재하여 순수한 TiO_2 의 띠간격에너지보다 낮은 에너지로도



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Electron micrograph of 2.5% Fe/Ti and (b) Electron diffraction pattern of 2.5% Fe/Ti.

전자가 여기(excitation)될 수 있으며, 또한 dopant Fe^{3+} 와 TiO_2 의 CB 사이의 전하이동을 통하여 가시광선의 흡수를 유발하는 전하의 전이(charge transition)도 일어나는 것으로 설명될 수 있다. 이러한 $\text{Fe}^{3+/2+}$ redox 반응으로 여기된 전자가 trap되어 e^-/h^+ 쌍의 재결합 속도를 늦춰 주게 되며 광효율에 영향을 주기도 하는 것이다[12, 15].

Fig. 2는 TEM-EDP 분석결과를 보여주는 사진이다. Fig. 2(a) 사진 상에 표시된 타원 안에 Fe/Ti 입자가 보이며, 이 타원과 사진 상의 크기표시를 비교하면 입자의 지름이 약 3-4 nm 이고 격자 간격이 대략 3.57 Å임을 알 수 있다. Fig. 2(b)의 EDP에서도 다음 식 (2)에서 결정된 d 값에 의해 (101), (103), (200), (211), (116), 그리고 (303) anatase결정구조의 TiO_2 가 확인되었다.

$$\lambda \cdot L = R_f \cdot d \quad (2)$$

EDP에서 Scherrer선이 넓게 퍼져있는 것은 초미세의 결정을 의미하며 TEM과 EDP에서 순수 TiO_2 와 Fe/Ti와의 차이점은 없었다[16, 17]. EDAX 분석으로 실제 Fe의 농도를 확인해 본 결과 이론적으로 계산한 Fe의 농도와 일치함을 확인하였으며, XPS로 치환된 형태가 Fe(III)임을 확인하였다(Fig. 3).

Fig. 4는 10% Fe/Ti의 온도별 열처리 후 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 처리온도가 증가하면서 anatase는 증가하다가 감소하고, rutile은 계속 증가함을 나타내어 고온으로 갈수록 amorphous \rightarrow anatase \rightarrow rutile로 상전이(phase transition)가 일어남을 알 수 있다. 그리고 이와 같은 열처리 후의 photonic efficiency를 측정한 결과 열처리 온도가 증가할수록 효율이 점차적으로 줄어드는 현상이 관찰되었는데(Fig. 5), 이는 활성이 적은 rutile로의 상전리와 SEM분석 결과로 확인된 열처리 후 입자들의 agglomeration이 주된 원인이라 설명할 수 있다.

Fig. 6은 50% Fe/Ti 까지의 농도별 XRD 결과(500 °C 열처리 후)로

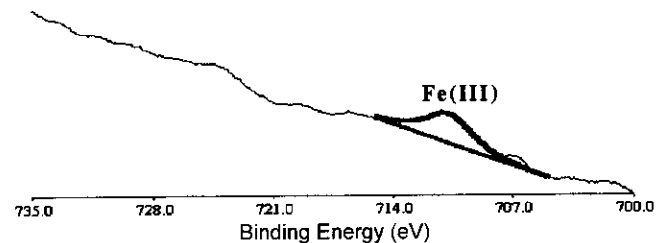


Fig. 3. X-ray photoelectron spectra of Fe 2p level for Fe/Ti.

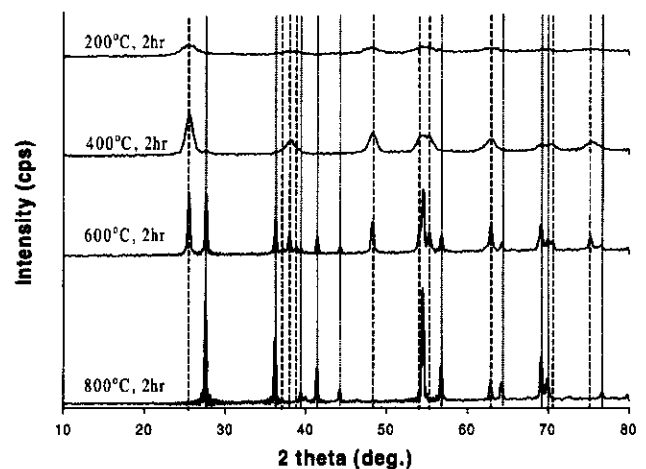


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of 10% Fe/Ti by different treatment temperatures(dotted: anatase TiO_2 , solid: rutile TiO_2)

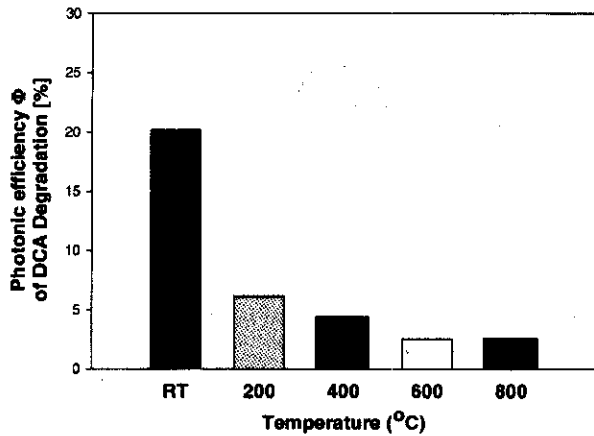
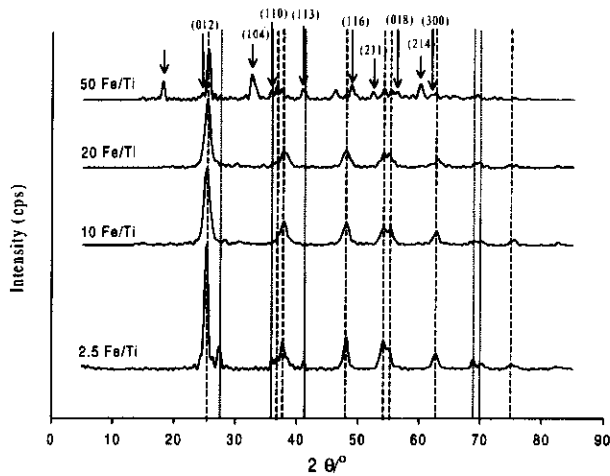


Fig. 5. Photonic efficiencies of thermally treated 10% Fe/Ti.

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of Fe/Ti with various doping amounts (dashed: anatase, dotted: rutile TiO_2 , arrows: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

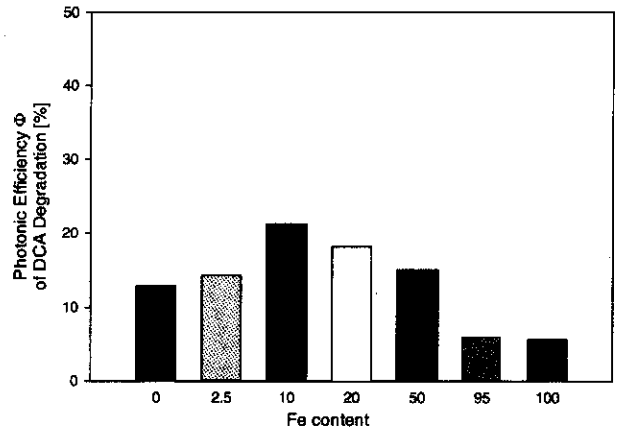
서, ~20% Fe/Ti에서 나타나지 않던 Fe_2O_3 가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 이는 고농도의 dopant 첨가의 경우에 2성분의 solid solution이 형성됨을 나타낸다. 문헌에 의하면 불균일상인 hematite(Fe_2O_3)가 존재할 때에는 전자/정공이 hematite로 전이된 후 collapse되어 광활성이 떨어지는 것으로 알려져 있다[5].

3-2. Photonic Efficiency

Fig. 7은 385 nm cut-off 필터를 사용하여 Fe 첨가에 따라 photonic efficiency를 측정한 결과로 10%에서 최대를 나타내고, 그 이후의 농도 증가에서는 오히려 photonic efficiency가 감소하는 경향을 나타내는데 (속도상수 $k_{10\%}=4.16 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $k_{20\%}=2.82 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $k_{50\%}=2.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$), 이와 같은 감소경향은 다른 dopant첨가에 관한 연구에서도 흔히 관찰되며[7], 이유는 첨가된 dopant의 양의 증가에 따라 trap된 전자-정공 사이의 거리가 감소하고 띠간격이 감소하여, 결과적으로 재결합속도가 증가하는 것으로 설명될 수 있다. 다음과 같은 식 (3)에 의해서도 설명될 수 있다[18].

$$k_{\text{recomb}} \propto \exp(-2R/a_0) \quad (3)$$

여기서 a_0 는 trap된 전자들의 hydrogenic wave function이고 R은 trap된 전자-정공 사이의 거리이다. 이 식에서 알 수 있듯이 dopant농도가 증가함에 따라 입자내에 dopant의 수가 증가하므로 trap site의 평균 거리가 감소하여 재결합속도를 증가시키게 된다. 결론적으로 trap site

Fig. 7. Photonic efficiencies with Fe/Ti mixed oxide colloids at different iron contents(1 mM DCA, O_2 , at pH=3).

의 효율적 이용과 재결합 가능성과의 조화에 의해 최적의 dopant농도는 결정된다 할 것이다. 그러나, 경향은 같으나, 최고 효율을 나타내는 절대적 농도가 문헌에 따라 약간씩 차이가 나는 이유는, 실험방법이 완전히 일치하지 않는 제조과정에서의 차이로 설명할 수 있다.

3-3. 가시광선 활용 타당성 조사

Fe/Ti의 흡수파장이 red-shift하여 400 nm 부근에서 빛을 흡수하므로, 이 영역에서의 광촉매 활성을 알아보기 위하여 Fig. 8(a)에서와 같이

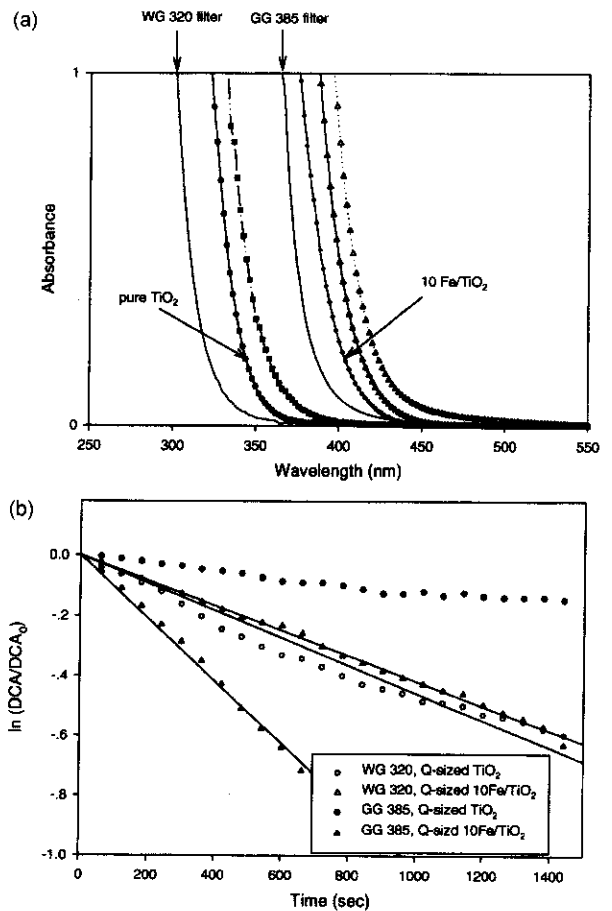


Fig. 8. (a) The relative position of used cut-off filters and (b) The feasibility of 385 nm cut-off filter with 10% Fe/Ti on photocatalytic degradation of DCA.

385 nm 이하의 자외선을 차단하는 필터를 이용하여 Fe^{3+} 의 농도별로 도핑한 TiO_2 광촉매로 DCA분해실험을 행하였다. Fig. 8(b)와 같은 일련의 결과에서와 같이 10 mol% Fe/Ti > 20 mol% Fe/Ti > 50 mol% Fe/Ti > 2.5 mol% Fe/Ti 순수 TiO_2 순으로 분해반응속도가 나타났는데, 이와 같은 결과는 순수 TiO_2 와 2.5% Fe/Ti 는 385 nm cut-off 필터에서는 빛을 전혀 흡수 못하는 반면 10% Fe/Ti 이상의 Fe^{3+} 도핑된 TiO_2 는 빛의 흡수가 일어날 수 있기 때문이다. 그리고 10% Fe/Ti 촉매의 경우 가시광선 영역인 385 nm 이상의 빛으로 320 nm 이상을 활용하는 순수 TiO_2 와 거의 유사한 분해반응속도를 나타내었는데, 이는 Fe/Ti 의 가시광선 활용 타당성을 뒷받침해 주는 중요한 결과라 할 수 있다.

4. 결 론

Fe^{3+} 를 0-99.5%의 농도범위로 TiO_2 에 첨가한 Fe/Ti 는 UV/VIS spectrometer 측정결과, 광촉매의 빛의 흡수파장을 가시광선 영역으로 이동시키고 동시에 광촉매의 효율을 향상시킴을 관찰할 수 있었다. TEM, EDP와 XRD pattern의 조사결과 입자의 지름이 약 4 nm인 anatase TiO_2 임을 확인하였으며, EDP에서도 anatase 결정구조의 TiO_2 를 확인하였다. EDAX결과 제조된 Fe/Ti 혼합광촉매 내의 Fe의 함량은 제조하고자 하는 이론값과 근사하였으며, XPS로 Fe(III) 의 존재를 확인하였다. Fe^{3+} 의 첨가량이 증가할수록 Fe/Ti 의 빛의 흡수파장대가 red-shift되는 것이 밝혀졌으며 99.5% Fe가 첨가된 Fe/Ti 광촉매의 경우 흡수파장의 onset이 2.0 eV 정도로 이동하였으나, photonic efficiency는 10% Fe/Ti 의 경우 0.22로 최대이었다. 이는 Fe의 함유량이 증가할수록 점진적으로 전자트랩 효과에 의하여 광촉매 효율이 상승하다가, 10% 이상이 첨가되는 경우에는 오히려 전자-정공 트랩거리의 감소와 띠간격에너지 간격 감소로 인하여 전자-정공의 재결합이 증진되기 때문으로 여겨진다. 385 nm cut-off 필터/10% Fe/Ti 를 사용한 DCA분해 반응의 경우에 320 nm cut-off 필터/순수 TiO_2 의 경우와 거의 같은 분해반응속도를 나타냈으며, 이는 제조된 Fe/Ti 의 가시광선 활용 가능성을 뒷받침해 주는 중요한 결과로 평가되었다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실사업의 일부 결과로, 과학기술부의 재정지원에 감사드리며, TEM-EDP분석에 도움을 주신 한국과학기술원 재료공학과 이정용 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, T. K., Joo, H. K., Shul, Y. K. and Choi, J. H.: "98 Research Trends in Energy Technology Development -Photoenergy Conversion and Utili-

- zation-," Aub, C. M. and Lee, K. W. ed., KISTEP, 1999.
2. Joo, H. K., Jeon, M. S. and Lee, T. K.: *J. of KSEE*, **21**(6), 1231(1999).
3. Kim, D. H., Lee, T. K., Kim, K. B. and Lee, S. W.: *Korean Journal of Materials Research*, **6**(3), 282(1996).
4. Yoon, J. K., Kang, J. W., Lee, T. K., Jeon, M. S. and Joo, H. K.: *J. of KSEE*, **21**(5), 1003(1999).
5. Choi, W., Termin, A. and Hoffmann, M. R.: *J. Phys. Chem.*, **98**, 13669 (1994).
6. Choi, W., Termin, A. and Hoffmann, M. R.: *Angew. Chem.*, **106**, 1148 (1994).
7. Choi, W.: Ph.D. dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, USA(1996).
8. Bahnemann, D. W.: "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy," E. Pellizzetti and M. Schiavello, Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands(1991).
9. Bahnemann, D. W.: *Israel Journal of Chemistry*, **33**, 115(1993).
10. Jeon, M. S., Lee, T. K., Kim, D. H., Joo, H. K. and Kim, H. T.: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **57**(1999).
11. Bahnemann, D. W., Cunningham, J., Fox, M. A., Pelizzetti, E., Pichat, P. and Serpone, N.: "Aquatic and Surface Photochemistry," G. R. Helz, R. G. Zepp and D. G. Crosby Eds., Lewis Publishers(1994).
12. Bockelmann, D., Lindner, M. and Bahnemann, D.: "Fine Particles Science and Technology," E. Pellizzetti ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 675(1996).
13. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W.: *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995).
14. Kormann, C., Bahnemann, D. W. and Hoffmann, M. R.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 5196(1988).
15. Kikkawa, H., O'Regan, B. and Anderson, M. A.: *J. Electroanal. Chem.*, **309**, 91(1991).
16. Powder Diffraction File. Setd 21-22; JCPDS: Swarthmore, Vol. PDIS-22iRB, 21-1272(1980).
17. Cullity, B. D.: "Elements of X-Ray Diffraction," 2nd ed; Addison Wesley, Reading, MA(1978).
18. Grätzel, M.: "Heterogeneous Photochemical Electron Transfer Reaction," CRC Press, Boca Ration, Florida, USA(1987).