

고도처리를 위한 금속티타늄 고정화광촉매기술평가

Evaluation of Photocatalysis-Fixed Using Titanium for Advanced Wastewater Treatment

장준원* · 민지은** · 박재우***

Jang, Jun Won · Min, Jee Eun · Park, Jae Woo

Abstract

Titanium was oxidized with oxygen plasma and calcinated with rapid thermal annealing for degradation of humic acid dissolved in water. Titania photocatalytic plate was produced by titanium surface oxidized with oxygen plasma by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(PECVD). RF-power and deposition condition is controlled under 100 W, 150 W, 300 W and 500 W. Treatment time was controlled by 5 min and 10 min. The film properties were evaluated by the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-Ray Diffraction (XRD). From the experimental results, we found the optimal condition of titania film which exhibited good performance. Moreover photocatalytic capacity was about twice better than thermal spray titania film, and also as good as titania powder.

key words : Titanium, Photocatalysis

1. 서 론

휴믹산은 0.1 ~ 200mg/L의 농도로 자연수계내에 존재하여(David et al., 1996) 중금속과 상화결합작용에 의해 착화합물을 형성하여 지표수 뿐만 아니라 지하수를 오염시키고 정수과정에서 생성되는 트리할로메탄(Trihalomethane, THM)의 전구물질로 대부분을 차지하는 것으로 알려져 있다(Kim et al., 1999). 부수적인 장치가 필요 없고 상온 및 상압에서 운전이 가능하며, 다른 이물질의 첨가 없이 원폐수 물질을 수중에서 직접 제거 할 수 있는 고급산화법(Advanced Oxidation Processes, AOPs)이 수중 휴믹산제거에 주로 사용되고 있다. 산화티타늄(TiO_2)은 분말 상태로도 광촉매로 많이 응용되고 있으나, 대기 중에서는 바람에 날려가고 수중에서는 처리 후 다시 회수하여야 하는 불편함 때문에, 어떤 기질에 고정하여 사용하기 편리한 촉매형태로 제조하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 금속티타늄을 사용하여 치밀하고 내구성이 우수할 뿐만 아니라, 플라즈마 화학기상증착법(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)의 산소플라즈마에 의해 금속티타늄을 산화시킴으로써 양질의 막을 균일하게 증착시킬 수 있다. 또한 급속열처리법(Rapid thermal annealing, RTA)를 이용하여 풀림공정과정에서 커지는 광촉매 결정형을 조절할 수 있을 것으로 기대한다. 실험은 PECVD에서 RF power와 current time을 RTA에서는 온도를 조절하여 각각 박막제조 시 어떠한 영향을 주는지 비교검토했다.

2. 연구방법 및 제한사항

2.1. 시약 및 티타니아 제작방법

티타니아 박막을 형성시키기 위하여 titanium film(purity 99.9%, 두께 0.5mm)을 1cm×1cm 절삭하여 사용

* 한양대학교 토목공학과 · 박사과정 · E-mail: junun79@hanyang.ac.kr

** 한양대학교 토목공학과 · Post Doc.

*** 정회원 · 한국대학교 토목공학과 · 교수

하였으며, 대기중에서 형성된 산화피막을 제거하기 위하여 티타늄 필름을 HF, HNO₃, H₂O가 1:4:5의 비율로 섞인 용액에서 약 0.5 ~ 1 분간 화학에칭 한 후, 증류수로 세척하였으며 불순물과 표면의 유기물을 제거하기 위하여 acetone과 isopropanol 용액에 각각 약 20분간 초음파 세척을 행하였다. 이 때 에칭시간이 1분이상 일 경우 티타늄의 판재면에 수소취성 등의 금속결합이 발생하므로 장시간의 에칭은 하지 않는 것이 좋다. 이후 샘플은 외부와의 차단을 위해 vaccum tank에 보관하였다. 티타니아 박막은 PECVD를 이용하여 산소플라즈마 산화법을 이용하였다. PECVD 장치는 반응기체 공급계, 반응관, 진공장치, RF(radio frequency)전원공급장치로 구성되어있고, Deposition conditions.은 표 1에 나타내었다. RF power와 Deposition time을 조절하여 실험을 수행하였고 Electrode to substrate distance는 15cm며 XPS와 연결되어있다.

표 1. Deposition conditions.

substrate	Titanium (99.9%)
Pre treatment gas	O ₂ : 80 sccm
Deposition gas	O ₂ : 10 sccm
Pre working pressure	1.0 ~ 2.0×10 ⁻² mb
Working pressure	6.0 ~ 9.0×10 ⁻² mb
RF power	100W ~ 300W
Electrode to substrate distance	15 cm
Deposition time	10 min
Substrate temperature	Room Temperature

RF power와 current time을 조절하여 실험을 수행하였을 때 XPS로 피막의 표면을 측정 한 결과를 나타낸 것이다. RF power를 300W로 고정하고 current time을 각각 5min과 10min으로 조절하였을 때 결정상태에 별다른 차이를 보이지 않았다. 그러나 Current time을 10분으로 고정시키고 150W와 300W로 조절하였을 때 금속원소상태의 Ti가 TiO₂로 산화될 때 나타나는 화학적 이동현상이 나타났다. 따라서 150W에서 완전한 산화가 일어나지 않았고, 300W에서 금속티타늄이 티타늄다이드록사이드로 산화가 되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 산화에 의한 결합에너지는 약 5eV정도이며 TiO₂로의 산화 참고문헌과 일치하는 결과이다.

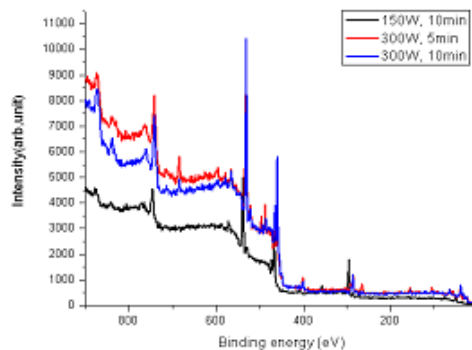


그림 1. XPS of TiO₂ film with annealing with RF power and current time control in PECVD

2.2. 급속열처리(RTA, Rapid Thermal Annealing)에 의한 영향

급속티타늄을 기판으로 표면산화에 의한 광촉매 피막의 경우 비결정형을 가지게 되고, 광촉매로서의 작용을 할 수 없게 된다. 이로 인해 annealing공정을 수행하였으며 피막의 크기와 두께 및 결정형의 크기를 고려하여 1분간 수행하였다. 공기 중의 산소에 산화를 방지하기 위하여 annealing이후 80 °C이하로 떨어질 때까지는 외부와 차단한 상태로 유지하였으며 이후 진공상태에서 보관하였다. 또한 광촉매로서의 역할이 가능한 아나타제 결정형을 위

해 annealing temperature는 200~800 °C로 간격은 100 °C로 수행했으며, carrier gas는 N₂를 사용하였다.

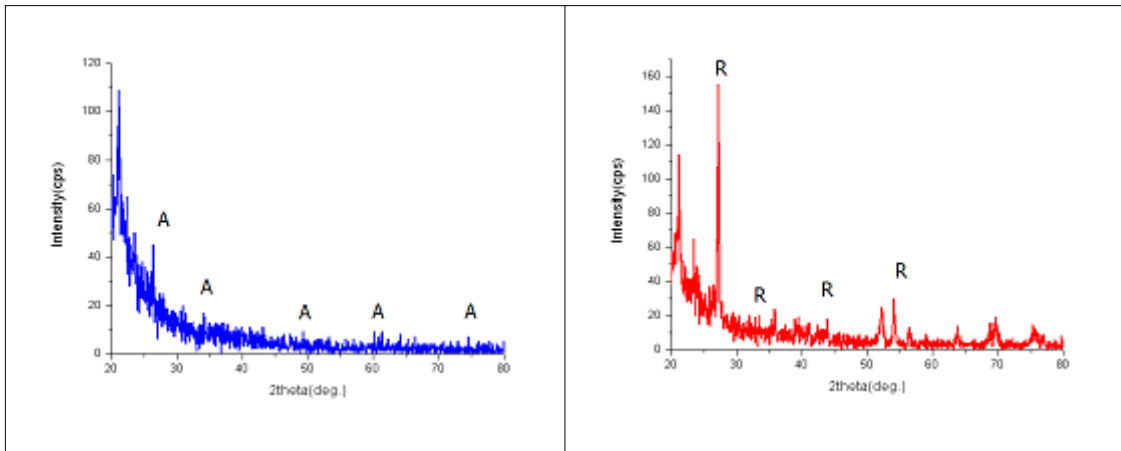


그림 2. XRD of TiO₂ film with annealing temperature control in RTA
 (좌) XRD of the film with annealing at 400~600 °C
 (우) XRD of the film with annealing at 600~800 °C

급속열처리에 의한 영향을 보기 위하여 열처리를 하지 않은 것과 시간을 1분으로 고정하고 온도를 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C에서 열처리한 것을 XRD로 측정된 결과이다. 열처리한 박막을 XRD분석결과 온도가 300 °C 이하에서는 Ti₂O₃와 TiO₂의 peak이 동시에 존재하였으며, 온도가 400 ~ 500 °C에서 광촉매로서의 성질을 갖는 아나타제형을 나타냈고, 600 °C 이상의 온도에서는 루틸형을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 브루카이트형은 나타나지 않았으며, annealing 수행이후 급속티타늄의 peak이 나타나지 않는 것으로 미루어 TiO₂와 산화가 일어난 것을 확인할 수 있었다.

3. 결론

광촉매 박막은 플라즈마 화학증착(Plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)에 의해 제작되었으며 RF power는 150W, 300W의 두 조건에서 수행하였다. 산소플라즈마는 티타늄 10min . 표면을 산화시킴으로써 광촉매 피막을 생성하게 된다. 높은 RF power는 광촉매 피막의 표면적을 증가시켰으며 SEM에 의해 확인하였다. 또한 XPS측정 결과 150W에 의해 제작된 광촉매 필름에 비해 300W로 수행시 표면에 남은 티타늄을 완전히 산화시키는 것으로 나타났다. 급속열처리(rapid thermal annealing, RTA)를 이용하였을때, 나노 사이즈의 결정형을 얻을 수 있으며 박막의 두께를 고려하여 시간은 1분간 수행하였다. 200 ~300 °C에서 TiO₂가 생기지 않았다. 400~ 500 °C에서 anatase의 광촉매 결정형이 생성되었고, 600~800 °C에서 rutile의 결정형이 생겼다.

참고문헌

1. Fujishima. A., and Honda. K. (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode." *Nature*, 37, 238.
2. Fox. M. A. and Dulay. M. T. (1993), "Heterogeneous photocatalysis." *Chem. Rev.*, 93, 341~357.
3. Xu. Y. and Langford. C. H. (1997), "Photoactivity of titanium dioxide supported on MCM41, Zeolite X, and Zeolite Y." *J. Phys. Chem. B*, 101, 3115~3121.
4. Ibusuki. T. and Takeuchi. K. (1994), "Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis." *J. Mol. Catal.*, 88, 93 ~102.
5. Choi. W. Y. and Hoffmann. M. R. (1995), "Photoreductive mechanism of CCl₄ degradation on TiO₂ particles and effects of electron donors." *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1646~1654.
6. Tada. H. Salto, Y., and Kawahara. H. (1991), "Photodeposition of Prussian blue on TiO₂ particles." *J. Electrochem. Soc.*, 138(1), 140~144.
7. Min, H., Erwin, T., Abhaya, K. D., Michael, R. P. (1996), and Bertha, M. S., "Removal of silver in photographic processing waste by TiO₂-based photocatalysis." *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3084~3088.
8. Kyriaki, K. and Xenophon, E. V. (1995), "Definition of the intrinsic rate of photocatalytic cleavage of water over Pt-RuO₂/ TiO₂ catalysts." *J. Catalysis*, 152, 360~367.
9. Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A., "Titanium dioxide photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2000, 1, (1), 1-21.