

Aerosol Deposition 법을 이용한 광촉매 TiO₂ 박막 제조

최병규^a · 민석홍^a · 김종오^b · 강경태^c · 최원열^{a,*}

^a강릉대학교 금속재료공학과, ^b강릉대학교 토목공학과,
^c한국과학기술원 신소재공학과

Fabrication of Photocatalytic TiO₂ Thin Film Using Aerosol Deposition Method

Byung-Kyu Choi^a, Seok-Hong Min^a, Jong-Oh Kim^b, Kyong-Tae Kang^c and Won-Youl Choi^{a,*}

^aDept. of Metal and Materials Engineering, Kangnung National University

^bDept. of Civil Engineering, Kangnung National University

^cDept. of Materials Science and Engineering, KAIST

초 록: 본 논문은 광 활성도가 가장 좋은 아나타제(anatase) 상의 광촉매 TiO₂ 분말을 상온에서 aerosol deposition 법을 사용하여 박막을 제조하였다. 이런 제조 방법은 aerosol 분말을 초음속으로 분사하여 기판에 증착시키는 방법으로, 저온에서 박막 증착이 가능하여 thermal stress를 줄일 수 있고, 공정 단가를 낮출 수 있다는 장점이 있다. 박막 제조시 aerosol bath의 압력은 500 torr이고, chamber의 압력은 0.4 torr였다. 이런 압력차는 0.4 mm×10 mm의 크기의 노즐을 통해 TiO₂ 나노 분말을 초음속으로 가속하여 기판에 증착시켰다. 박막 제조를 위해 사용한 기판은 수질정화에 응용하기 위해 직경 50 mm인 원판 SUS mesh를 사용하였다. TiO₂ 분말의 고른 분포를 위해 TiO₂ 분말에 함유되어 있는 수분을 제거 하고 이차 입자의 생성을 억제하기 위해서 알코올 bath 속에서 90분간 초음파 세척을 한 후 건조 하였다. SUS mesh 위에 증착되어 있는 TiO₂ 박막의 입자 크기를 알아보기 위해 주사 현미경(SEM)으로 분석하였으며, 1 μm 정도의 입자 크기를 관찰 할 수 있었다. X-ray diffraction (XRD)분석 결과 aerosol deposition 후에도 분말의 anatase상은 그대로 유지되었으며, 이런 결과는 광촉매 작용을 이용한 수처리용 필터로 활용이 가능하다.

Abstract: We fabricates the TiO₂ thin film from anatase phase TiO₂ powder having good photocatalytic property using aerosol deposition method at room temperature. Aerosol deposition method, which sprays an aerosol powder with ultrasonic velocity and deposits a thin film on substrate at low temperature, has the advantages of low thermal stress and low cost. To fabricate the TiO₂ thin film, the aerosol bath pressure and chamber pressure were 500 torr and 0.4 torr, respectively. The difference of aerosol bath pressure and chamber pressure accelerated the TiO₂ nano powder to ultrasonic velocity through the nozzle of 0.4 mm×10 mm and TiO₂ thin film was finally formed. SS mesh with diameter of 50 mm was used as a substrate to apply the TiO₂ thin film to water quality purification. The raw powder was dehydrated for the good dispersion of TiO₂ powder. To suppress the formation of second particle, the powder was dispersed for 90 min in alcohol bath by ultrasonic treatment and desiccated. The grain size of 1 μm was observed in TiO₂ thin film deposited on SUS mesh by scanning electron microscopy (SEM). The anatase phase of TiO₂ thin film was also observed by X-ray diffraction (XRD) and the anatase phase of raw powder was nicely maintained after aerosol deposition. The results are applicable to water treatment filter having photocatalytic reaction.

Keywords: TiO₂ powder, Aerosol deposition, Photocatalytic, Low temperature, Filter

*Corresponding author

E-mail: cwyo@kangnung.ac.kr

1. 서 론

오늘날 문명이 발달하고 환경오염이 대두되면서 깨끗함에 대한 관심이 많아지게 되었다. 그로 인해서 인체에는 무해하면서 해로운 유해물질들을 만을 정화 시켜줄 수 있는 물질을 찾게 되었고, 그 결과 TiO_2 분말이 인간에게 무해하면서 환경오염 물질들을 분해하는 성질을 가지고 있다는 것을 발견하게 되었다. 특히 TiO_2 는 아나타제(anatase), 루틸(rutile), 브룩카이트(brookite) 상을 가지며 그 중에서 아나타제 상이 가장 광 활성도가 좋아 아나타제 상의 분말을 이용한 연구가 많이 진행되어지고 있다.¹⁻⁵⁾ 그래서 요즘은 TiO_2 분말을 이용한 연구가 많이 진행되고 있으며⁵⁻⁷⁾ 그 중의 하나인 aerosol deposition 법을 이용하여 박막 제조 방법으로서 실험을 실행하였다. 이 aerosol deposition 법은 금속 재료의 증착에 많이 사용되어졌던 cold spray 법을 산화물에 응용한 것으로, 최근 일본의 산업 기술 종합 연구소를 비롯해 여러 연구자들에 의해 연구가 시작되고 있는 박막 증착 방법이다.⁸⁻¹⁰⁾ 이러한 박막 증착 기술은 미립자의 충돌 및 부착 현상을 이용한 방법으로, 오래전부터 흥미를 갖고 전계에 의한 입자 가속이나 가스 전송에 의한 입자 가속을 이용한 증착 방법으로써 연구되어 왔지만, 메커니즘은 충분히 규명되어 있지 않다.¹⁰⁾

본 연구에서는 고온 소결에 따른 thermal stress에 의한 문제점을 해결하고, 공정 단가를 감소시키고자, 새로운 박막 증착법인 저온 aerosol deposition 방법을 이용하여 최초로 SUS mesh기판 측

에 TiO_2 박막을 제조하였다. 이런 TiO_2 박막은 수처리용 필터로의 활용성이 기대된다.

2. 실험방법

저온 에어로졸 분사 성형 방법은 고온 소결이 불필요하게 되어 열팽창계수 차이에 의한 SUS mesh 기판 측과 TiO_2 박막층간의 균열발생을 억제할 뿐 아니라, 초음속의 속도로 TiO_2 분말이 기판에 증착됨으로써 결합력을 크게 향상시킬 수 있다. Fig. 1은 본 연구에 사용될 aerosol deposition 증착 장비의 개략도 및 aerosol deposition 법의 개념도로, 광축매 TiO_2 원료 분말이 전송 가스와 함께 수 torr 정도로 감압된 챔버 내에 노즐을 통해 가속되며, 400~1500 m/s의 초음속으로 광축매 TiO_2 분말이 분사되어 세라믹 기판이나 mesh에 충돌하고, 충돌시의 광축매 TiO_2 분말의 운동에너지는 박막 형성을 위한 열에너지로 전환되어 원료 입자를 소성 성형시킴으로써 원료 분말과 같은 특성을 지닌 파인 세라믹스 박막을 상온에서도 얻을 수 있는 것이다.

먼저 나노 분말을 aerosol 형태로 유지하기 위해, TiO_2 분말에 함유되어 있는 수분을 제거하여 이차 분말의 형성을 억제하고, aerosol 형태로 분산되는 것을 촉진시켜야 했고, 이미 생성된 이차 분말을 분쇄 및 일차 입자의 분산을 고르게 하기 위해서 알코올 bath 속에서 90분간 초음파 세척 후 150°C에서 12시간 이상 건조 시킨 후 aerosol deposition 법을 이용하여 TiO_2 박막을 형성하였다. 진공 챔버

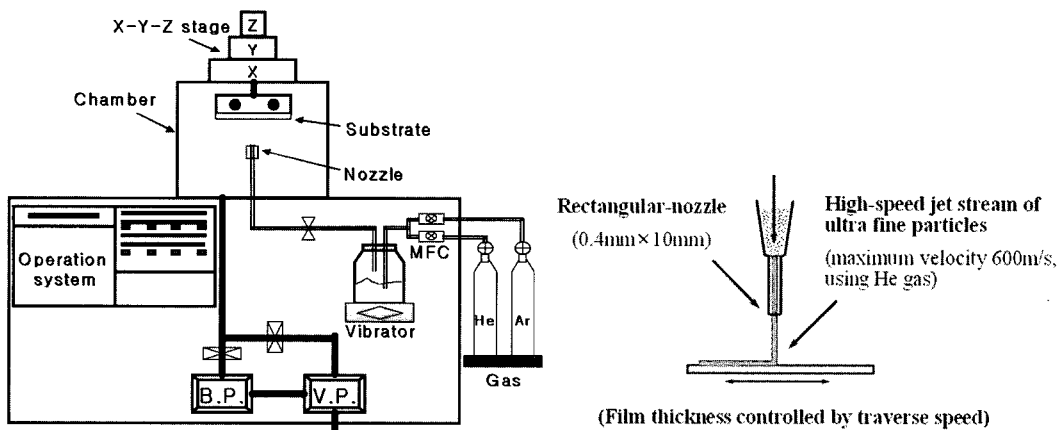


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the aerosol deposition equipment, (b) principle of the aerosol deposition method.

의 압력은 10⁻² torr이고, 박막 제조시 aerosol bath의 압력은 500 torr이고, chamber의 압력은 0.4 torr였다. 이런 압력차는 구멍의 크기가 0.4 mm×10 mm인 노즐을 통해 TiO₂ 나노 분말을 초음속으로 가속하여 기판에 증착시켰다. 박막 제조를 위해 사용한 기판은 수질정화에 응용하기 위해 직경 50 mm인 원판 SS mesh를 사용하였다. 운반가스로 He를 사용하였으며, 대 면적의 기판에 박막을 증착시키기 위해 X, Y 축으로 기판을 주기적으로 이동시켰다. 증착 후 TiO₂ 나노 분말의 상 형성을 알아보기 위해서 X-ray diffraction을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

광촉매 TiO₂ 나노 분말을 aerosol deposition 방법을 이용하여 증착시켰다. 먼저 분말을 aerosol 형태를 유지하기 위해, TiO₂ 분말에 함유되어 있는 수분을 제거하여 aerosol 형태로 분산되는 것을 촉진시켜야 했다. Fig. 2는 알코올 및 초음파를 이용해 분산된 광촉매 TiO₂ 분말을 mesh위에 증착한 박막의 표면 사진이다. 그림에서 보는 것처럼 노즐 크기에 따른 패턴은 관찰되나, 비교적 균일한 박막을 얻을 수 있었다. Aerosol deposition의 장점 중에 하나인 우수한 기판과의 결합력을 위해서는 적절한 노즐 크기, 분말 입자 크기, He 가스 유량을 제어해야 했다.

Fig. 3은 증착전의 raw powder와 전 처리를 수행한 분말을 사용하여 aerosol deposition법으로 mesh

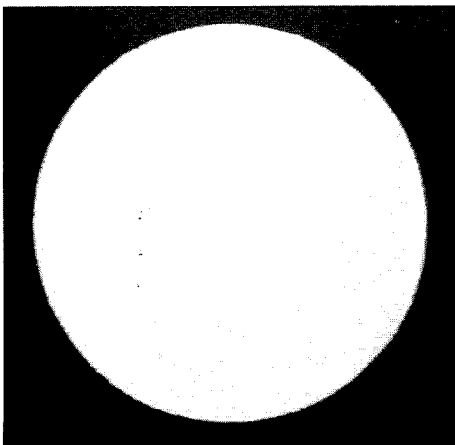


Fig. 2. TiO₂ thin film from photocatalytic TiO₂ raw powder obtained by ultrasonic and drying treatment.

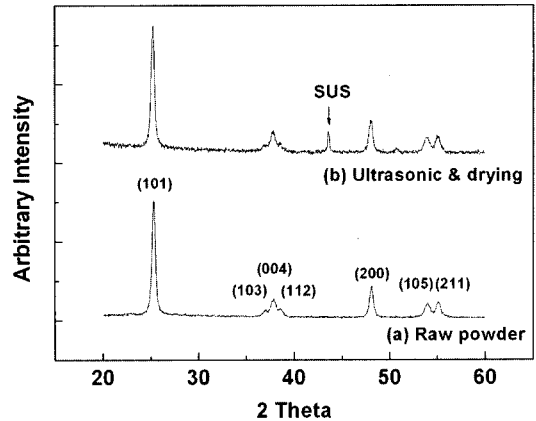


Fig. 3. XRD patterns of (a) TiO₂ raw powder and (b) TiO₂ thin film from photocatalytic TiO₂ raw powder obtained by ultrasonic and drying treatment.

에 증착한 TiO₂ 박막의 X-ray diffraction (XRD) 패턴이다. 이때 전 처리는 알코올 bath속에서 초음파 분산 후 일반건조 처리하였다. 그림에서 보는 것처럼 초기 raw powder는 기존에 보고 되어진 anatase상 광촉매 TiO₂ 분말의 전형적인 XRD pattern을 보여 주고 있다. 또한 초음파/일반건조와 같은 전처리를 수행한 분말을 이용해 얻은 박막에서도 기존의 raw powder에서 얻을 수 있는 anatase상 광촉매 TiO₂ 분말의 XRD pattern을 얻을 수 있었다. 이는 TiO₂ 입자가 초음속으로 기판과 충돌하여 운동에너지가 열에너지로 변환 시, 기존에 갖고 있던 anatase 광촉매 상을 그대로 유지하고 있음을 보여 주고 있는 것이다. 이런 TiO₂ 광촉매 박막 제조 결과는 멤브레인 기판을 이용한 정수 처리 시스템이나 다공성 담체를 이용한 유해 가스 제거 필터와 같은 환경 분야로의 응용이 가능하며, 패키징 분야에서는 결합력 증대를 위한 박막 제조 방법으로 활용이 가능하다.

Fig. 4는 후 열처리된 광촉매 TiO₂ 박막의 주사 전자현미경(SEM) 표면사진으로 초음파 분산 및 일반 건조된 분말을 사용한 시편이다. 후 열처리 조건은 300°C, 400°C, 500°C, 600°C의 온도에서 1 hr 동안 유지하고 바로 로냉시키는 열처리 공정을 사용하였다. 그림에서 보여주는 것처럼, 이차입자의 출현이 감소하였고 이에 따라 다소 미소한 입자크기를 관찰할 수 있었으며, 후 열처리 조건에 따른 입자크기의 변화는 관찰할 수 없었다. 이

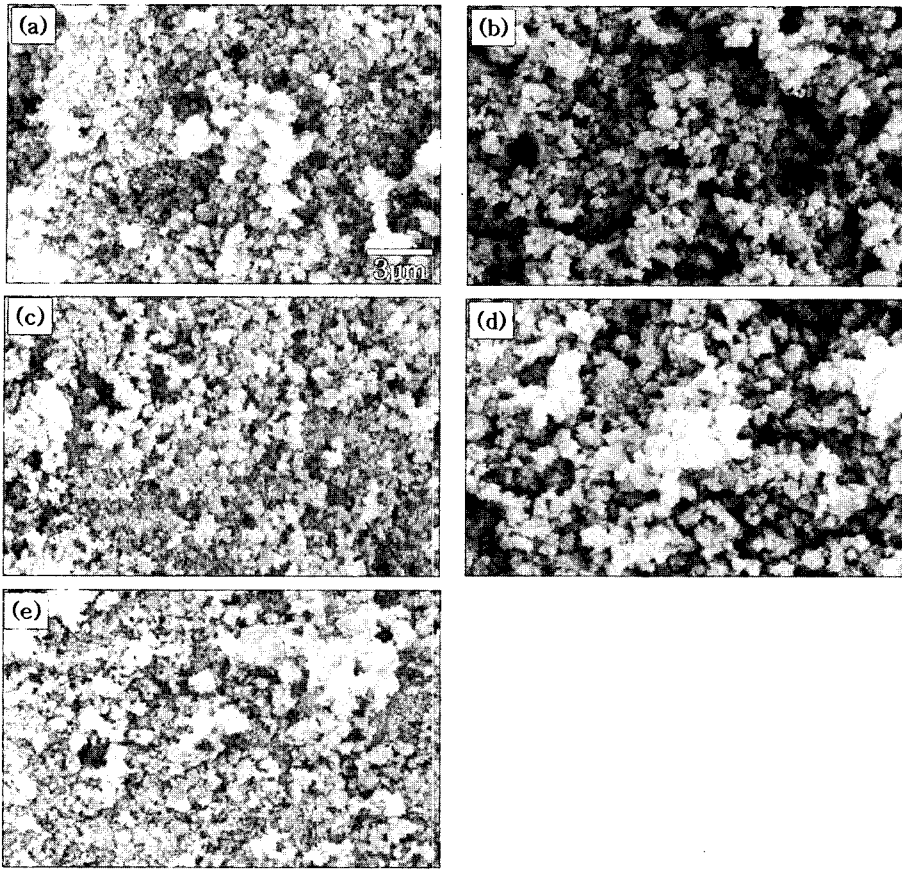


Fig. 4. SEM images of TiO_2 thin film with various annealing temperatures. (a) as-deposited, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C.

린 결과는 TiO_2 분말을 박막화 하기 전에 초음파 분산 및 일반 건조와 같은 분산 처리를 함으로써 이차 입자의 생성을 억제하고 비교적 균일한 박막을 얻을 수 있음을 보여 준다.

Fig. 5는 후 열처리 온도 변화에 따른 광촉매 TiO_2 박막의 XRD (X-ray diffraction) pattern이다. 600°C까지의 후 열처리에 의한 루틸(rutile)로의 상전이나 다른 상(phase)은 발생하지 않았으며, anatase 상은 잘 유지되고 있음을 보여 준다. 또한 후 열처리 온도가 증가할수록 결정성이 다소 향상됨을 관찰 할 수 있다. 이는 SUS mesh 기판을 사용하여 고온으로 열처리 온도를 올릴 수 없음을 감안할 때, SS mesh 기판위에 TiO_2 박막의 열처리 온도를 600°C까지 승온하여, 박막의 고정화 및 결정성 향상에 기여할 수 있다.

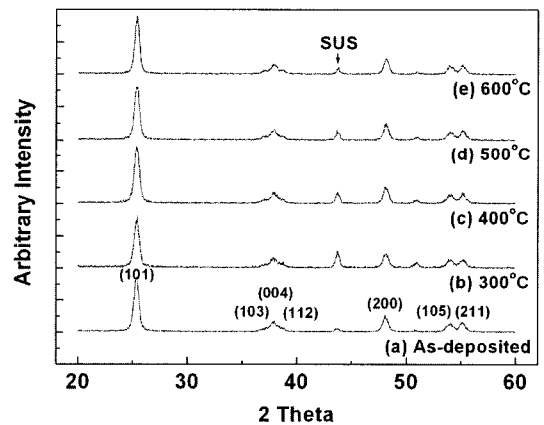


Fig. 5. XRD patterns of TiO_2 thin film with various annealing temperatures. (a) as-deposited, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C.

4. 결 론

광촉매 TiO₂를 aerosol deposition 방법을 사용하여 SUS mesh 위에 TiO₂ 박막을 제조하였다. 이를 위해 TiO₂ 분말을 초음파 처리 후 일반 건조하여 일차 입자의 분산을 촉진 시켰다. 초음파 처리 후 건조한 TiO₂ 분말을 사용해서 얻은 박막의 경우, 미세한 입자 분포를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰 할 수 있었다. XRD 분석 결과 초기의 raw powder에서 갖고 있는 anatase상을 잘 유지하고 있음을 알 수 있었고, 후 열처리 온도가 증가할수록, 결정성이 다소 향상되었다. 이런 결과로부터, 기존 수처리 시스템 필터인 SS mesh 기판에 광촉매 반응을 부가하여 고기능성 수처리 시스템용 필터로의 응용성이 클 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지역혁신 인력양성 사업에 의해 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Harada, "Sonophotocatalytic decomposition of water using TiO₂ photocatalyst", *Ultrason. Sonochem.*, 8, 55 (2001).
2. D. Dionysiou, A. Khodadoust, A. Kern, M. Suidan, I. Baudin, and J. Laine, "Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a benchscale TiO₂ rotating disk reactor", *Appl. Catal. B-Environ.*, 24(314), 139 (2000).
3. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, and H. Arakawa, "Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst", *Nature*, 414(6864), 625 (2001).
4. L. Zhang, T. Kanki, N. Sano, and A. Toyoda, "Development of TiO₂ photocatalyst reaction for water purification", *Separation and Purification Tech.*, 31, 105 (2003).
5. J. Kim, K. Song, O. Wilhelm, and S. Pratsinis, "Sol-Gel synthesis and spray granulation of porous titania powder", *Chemie Ingenieur Technik*, 73(5), 461 (2000).
6. H. Liu, H. Ma, X. Li, M. Wu, and X. Bao, "The enhancement of TiO₂ photocatalytic activity by hydrogen thermal treatment", *Chemosphere*, 50, 39 (2003).
7. K. Jung and S. Pack, "Photoactivity of SiO₂/TiO₂ and ZrO₂/TiO₂ mixed oxides prepared by sol-gel method", *Materials Letters*, 58, 2897 (2004).
8. J. Akedo and M. Lebedev, "Powder preparation in aerosol deposition method for lead zirconate titanate thick films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 6980 (2002).
9. M. Nakada, K. Ohashi, M. Lebedev, and J. Akedo, "Electro-optical properties of (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ films prepared by aerosol deposition method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 5960 (2003).
10. M. Ichiki, J. Akedo, A. Schroth, R. Maeda, and Y. Ishikawa, "X-ray diffraction and scanning electron microscopy observation of lead zirconate titanate thick film formed by gas deposition method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 5815 (1997).