한국지하수토양환경학회지 Vol. 12, No. 3, pp. 29~35, 2007 ≪原著≫

산소플라즈마와 급속열처리에 의해 제조된 티타니아 박막의 휴믹산 제거

장준원 · 박재우*
한양대학교 토목공학과

Removal of Humic Acid Using Titania Film with Oxygen Plasma and Rapid Thermal Annealing

Jun-Won Jang · Jae-Woo Park*
Department of Civil Engineering, Hanyang University

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 : Titania, Photocatalyst, Plasma oxidation, Rapid thermal annealing

요 약 문

본 연구에서는 산소플라즈마로 티타늄을 산화하고 급속열처리하여 티타니아 광촉매 박막을 제조하고 휴믹산 제거실험을 수행하였다. 플라즈마 화학기상증착장치에서의 산소플라즈마는 티타늄 표면을 산화시킴으로써 광촉매 피막을 생성하게 된다. 증착조건에서 RF power는 최대 500 W 이하에서 100 W, 150 W, 300 W, 처리시간은 5분, 10분에서 조절되었다. 박막의 특성은 XPS와 XRD로 측정하였다. 실험으로서 우리는 박막이 높은 성능을 나타내는 최적을 조건을 찾았다. 또한 제조된 박막의 경우 기존 Thermal spray Titania film에 비해 2배정도 우수하였고 분말만큼 광촉매 성능을 갖는다.

주제어 : 티타니아, 광촉매, 산소플라즈마 산화, 플라즈마 화학기상증착, 급속열처리

1. 서 론

Fujishima와 Honda(1972)에 의해 티타니아 전극에서 물이 광촉매 분해되는 것이 발견된 이후 기본적인 반응을 이해하고 티타니아의 광촉매 효과를 증진시키려는 노력들이 화학자, 물리학자 및 화공엔지니어들에 의해 광범위하게 연구되었고 에너지 재생과 저장에 관해서도 꾸준히 연구되었다. 최근에는 오염된 대기와 폐수 속의 유기혼합물을 완전히 분해하는 UV-Titania계를 기본으로 하는 광촉매의 응용에 많은 관심과 연구가 활발하게 진행되고 있다(남은정 등, 2001; 신대용, 2000; 장희동 · 김성길, 2000; Fujishima and Honda, 1972).

산화티타늄(Titania)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

*Corresponding author : jaewoopark@hanyang.ac.kr
원고접수일 : 2007. 3. 23 게재승인일 : 2007. 5. 31
질의 및 토의 : 2007. 8. 31 까지

것이 중요하다. 기존의 산화티타늄을 고정시키는 방법 중에서 티타니아 분말을 바인더와 혼합하여 어떤 기질에 도포시켜 고정하는 분말혼합방법은, 표면에서 바인더 때문에 실제 촉매반응 활성을 나타내는 산화티타늄의 면적이 감소하여 성능이 감소하고, 산화티타늄의 광촉매 작용에 의하여 생성된 강한 산화제에 의하여 바인더가 열화되어 산화티타늄 분말이 탈착되어 촉매가 손상되는 문제점을 가지고 있다. 유기티타늄화합물 또는 티타니아졸 등의 원료에 기재를 딥코팅한 후 열처리를 통하여 티타니아막을 얻는 졸겔법은 현재 티타니아막을 얻는 방법으로 가장 많이 이용되고 있지만, 불순물의 잔존에 의하여 순수한 티타니아막을 얻을 수 없고, 생성된 티타니아에 결정결함이 많아 촉매활성을 저하시키는 전자와 정공의 재결합 현상이 많이 발생하는 문제점을 가지고 있다(최원용, 2003; Fujishima et al., 2000).

금속티타늄을 이용한 연구의 경우 불꽃에 의해 산화시켜 광촉매 피막을 형성하는 Thermal spray에 의한 연구가 많이 진행되어왔다(Liandlshigaki, 2001). 그러나 이러한 방법의 경우 높은 열로 인한 결정형의 손상으로 양질의 피막을 얻을 수 없으며, 광촉매의 효율로서 중요한 인자인 표면적이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 산소플라즈마에 의해 저온에서 금속티타늄을 산화함으로써 결정에 결함이 적고, 순도가 높으며, 조성 조건을 효과적으로 조절할 수 있다는 장점이 있다. 또한 급속열처리법(Rapid Thermal Annealing, RTA)을 이용하여 어닐링 과정에서 커지는 광촉매 결정형을 나노사이즈로 조절함으로서 광촉매의 효율을 극대화 할 수 있으며 이러한 방법의 경우 기존에 연구가 수행되지 않은 새로운 시도라고 할 수 있다. 실험순서는 PECVD에서 RF power와 처리시간을 조절하여 표면적과 티타늄의 산화정도를 측정하였고, RTA에서는 온도를 조절하여 온도대별 결정형을 측정하였다. 또한 광촉매 성능평가를 위하여 분말형 티타니아와 Thermal spray에 의해 제조된 티타니아 등과 휴믹산 제거실험을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 티타니아 제작

티타니아 박막을 형성시키기 위하여 titanium sheet (purity 99.9%, 두께 0.25 mm)을 1 cm × 1 cm 절삭하여 사용하였으며, 대기 중에서 형성된 산화피막을 제거하기 위하여 티타늄 필름을 HF, HNO_3, H_2O가 1:4:5의 부피비로 섞인 용액에서 약 0.5~1분간 화학에칭한 후, 증류수로 세척하였으며 불순물과 표면의 유기물을 제거하기 위하여 acetone과 isopropanol 용액에 각각 약 20분간 초음파 세척을 행하였다. 이 때 에칭시간이 1분 이상일 경우 티타늄의 판재면에 수소취성 등의 금속결함이 발생하므로 장시간의 에칭은 하지 않는 것이 좋다. 이 후 샘플은 외부와의 차단을 위해 vaccum tank에 보관하였다(김영만, 1992; 이상조 등, 2003).

플라즈마 화학기상증착장치(이하 PECVD는 플라즈마를 이용하여 박막에 원하는 매질을 증착하는 장치로서 반응기체 공급계, 반응관, 진공장치, RF(Radio Frequentcy)전원공급장치로 구성되어있고, 비교적 저온에서 고순도의 박막을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 본 실험에서 사용한 PECVD는 자체제작된 것으로 RF power는 최대 400 W까지 공급할 수 있고, Electrode to substrate distance는 15 cm며 XPS와 연결되어있다. Deposition conditions은 Table 1에 나타내었고, RF power와 처리시간을 조절하여 실험을 수행하였으며, 플라즈마 산화실험 1시간 뒤에 XPS를 측정하였다.

2.2. 급속열처리(Rapid Thermal Annealing, RTA)

금속티타늄을 기판으로 표면산화에 의한 광촉매 피막의 경우 비결정질이고, 광촉매로서의 작용을 할 수 없게 된다. 결정형성을 위해 어닐링 작업을 수행하였으며, 피막의 크기와 두께 및 결정형의 크기를 고려하여 1분간 수행하였다. 또한 공기 중의 산소에 의한 산화를 방지하기 위하여 어닐링 후에 80°C 이하로 떨어질 때까지는 외부와 차단한 상태로 유지하였으며 이후 꺼내어 진공상태에서 보관하였다. 온도별 결정형을 알아보기 위해 어닐링 온도는 200°C~800°C까지 100°C 간격으로 수행하였으며, carrier gas는 N_2를 사용하였다.

2.3. 광촉매 박막의 성능평가

2.3.1. 휴믹산 제조 및 반응기 제작

수질오염공정시험법에 따라 humic acids(Aldrich)를 각

Table 1. Deposition conditions in PECVD

Materials	Titanium (99.9%)
Pre treatment gas (sccm)	O_2, 80
Deposition gas (sccm)	O_2, 10
Pre working pressure (10^{-2}mb)	1.0~2.0
Working pressure (10^{-2}mb)	6.0~9.0
RF power (W)	100, 150, 300
Electrode to substrate distance (cm)	15
Treatment time (min)	5, 10

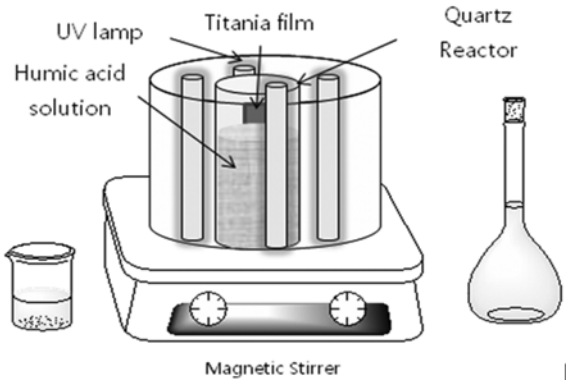

Fig. 1. Shematic diagram of the photocatalytic reactor system.

각 증류수 1 L에 녹여 1000 mg/L로 표준용액을 제조한 뒤 적절히 희석하여 사용하였으며, pH는 특별히 조절하지 않았다. 분말 이산화티타늄(SHOWA Co.)은 아나타제형을 사용하였고 반응조는 석영으로 제작되었다.

광촉매 반응기는 Fig. 1에서처럼 UV램프와 광촉매 반응조를 고정할 수 있는 고정틀과 지름 10 cm에 높이가 15 cm인 원기둥형의 석영반응조, 광촉매 산화반응시 섞어 줄 수 있는 Magnetic Stirrer로 구성되어 있다. UV 램프는 8 W로 총 4개를 사용하였으며, 석영반응조와의 거리는 각각 15 cm를 유지하였다. 샘플은 15분 간격으로 측정하였으며, 샘플채취 후 외부의 빛에 의한 광분해를 막기 위해 검은색의 박스를 이용하였다.

2.3.2. 제작된 광촉매 박막에 의한 휴믹산 제거실험

광촉매 반응기를 이용하여 제조된 휴믹산을 100 ml씩 나누어 빛이 들어오지 않게 보관하였다. 실험은 UV만을 조사한 광분해실험, UV와 아나타제형 티타니아 분말을 첨가한 광촉매 산화실험, UV와 산소플라즈마와 급속열처리를 이용하여 제조된 티타니아 박막을 이용한 광촉매 산화실험, 금속티타늄을 600°C에서 Thermal spray 산화하여 제조된 티타니아 박막을 이용한 광촉매 산화실험 등으로 구분하여 각각 120분 동안 실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. PECVD의 RF power와 처리시간에 따른 영향

본 실험에서는 기기 안에 의한 오염을 방지하기 위하여 PECVD의 내부를 질소와 산소를 이용하여 충분한 circulation을 하였다. 또한 플라즈마에 의한 산화 후에 바로 XPS측정을 수행하였고, 이 후 외부와의 차단을 위해 진공상태로 보관하였다. Fig. 2는 RF power 150 W, 300 W 조절했을 때 피막을 전자현미경으로 관찰한 것이다. 100 W에서는 거의 표면에 변화를 관찰하기 어려웠으나, 이 후 150 W와 300 W에서는 눈에 띄게 표면이 거칠어진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 전압이 증가할 때 피막의 표면적이 증가하였으며, 이러한 표면적의 증가는 광촉매로서의 효율을 증가시킨다.

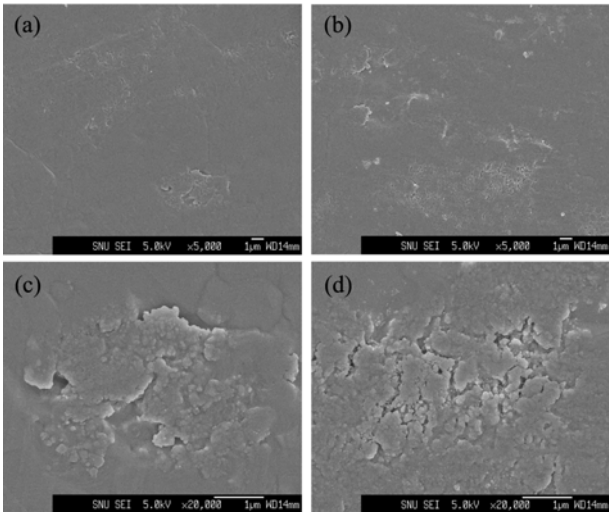

Fig. 2. SEM of the Titania film surface with RF power control in PECVD. (a) ×5,000, RF power 150 W, (b) ×20,000, RF power 150 W, (c) ×5,000 RF power 300 W, (d) ×20,000, RF power 300 W.

Fig. 3는 RF power와 처리시간을 조절하여 실험을 수행하였을 때 XPS로 피막의 표면을 측정한 결과를 나타낸 것이다. RF power를 300 W로 고정하고 처리시간을 각각 5분과 10분으로 조절하였을 때 결정상태에 별다른 차이를 보이지 않았다. 그러나 처리시간을 10분으로 고정시키고

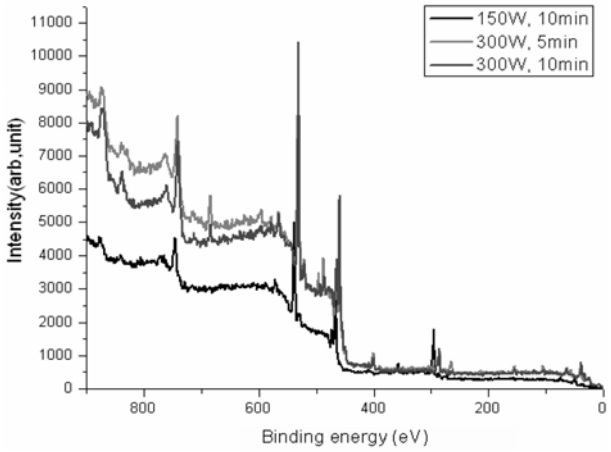

Fig. 3. X-ray Photoelectron Spectrometer of Titania film controlled RF power and current time in PECVD (top : 300 W-5 min, middle : 300 W-10 min, bottom : 150 W-10 min).

150 W와 300 W로 조절하였을 때 금속원소상태의 티타늄이 티타니아로 산화될 때 나타나는 화학적 이동현상이 나타났다. 따라서 150 W에서 완전한 산화가 일어나지 않았고, 300 W에서 금속티타늄이 티타늄다이옥사이드로 산화가 되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 산화에 의한 결합에너지는 약 5 eV 정도이며 이것은 금속티타늄이 티타니아로 산화될 시에 필요한 에너지로 참고문헌과 일치하는 결과이다(김영만, 1992; 최승동 and Champaneria., 1989).

3.2. 급속열처리(RTA, Rapid Thermal 어닐링)에 의한 영향

급속열처리를 이용하여 어닐링을 진행하였으며 크기를 고려하여 1분간 유지하였다. 이후 실내온도까지 떨어뜨렸으며, 외부와의 접촉되지 않은 상태에서 XPS를 측정하였다. 또한 공기와의 접촉 시 산화를 방지하기 위하여 플라즈마 처리 후 1시간동안 N_2로 Circulation 하였으며, 이후 진공상태를 유지하였다.

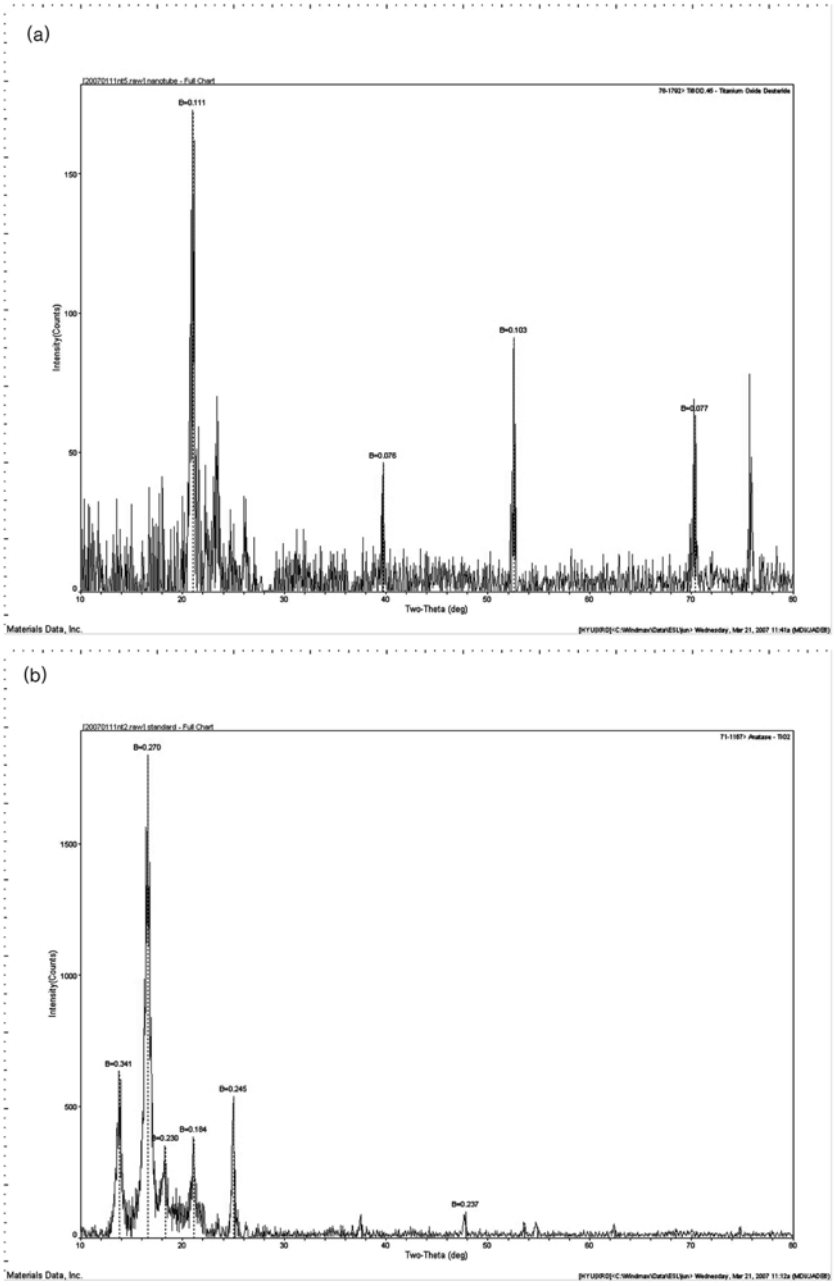

Fig. 4. X-ray diffractions of Titania film controlled annealing temperature in Rapid Thermal Annealer. (a) XRD of the film with annealing temperature at 200°C, (b) XRD of the film with annealing temperature at 500°C, (c) XRD of the film with annealing temperature at 800°C.

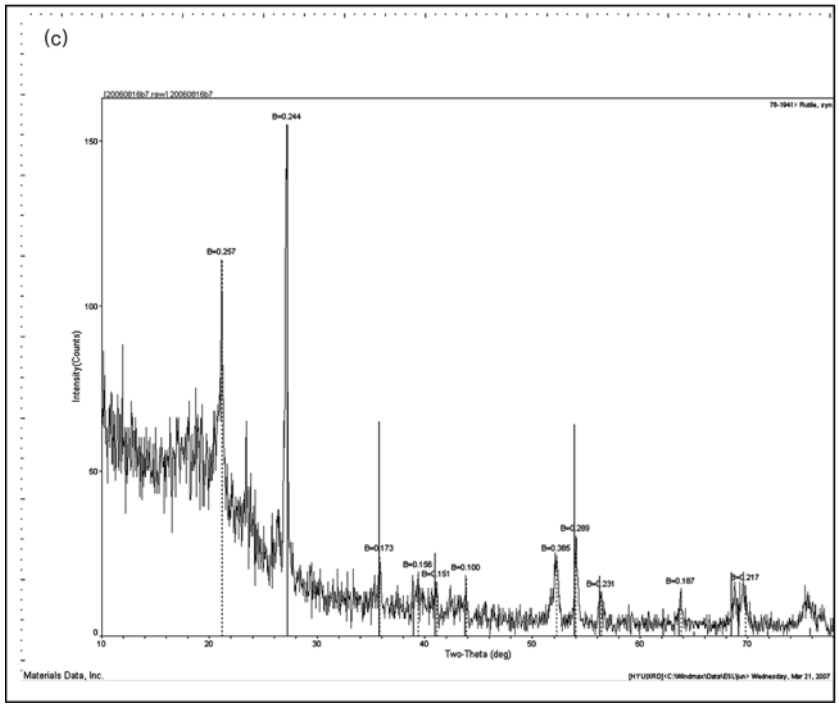

Fig. 4. Continued.

Fig. 4는 급속열처리에 의한 영향을 보기 위하여 열처리를 하지 않은 것과 시간을 1분으로 고정하고 온도를 200°C~800°C로 100°C 간격으로 열처리한 것을 XRD로 측정한 결과이다. 열처리한 박막을 XRD분석결과 온도가 300°C 이하에서는 Ti_6O_3형 peak 나타났으며, 온도가 400°C과 500°C에서 광촉매로서의 성질을 갖는 아나타제형을 나타냈고. 600°C 이상의 온도에서는 루틸형을 갖는 것으로 나타났다(Oliver et al., 2004; Tads et al., 1991; Xu and Langford, 1997).

3.3. 휴믹산의 제거실험과 효율비교

광반응조에 120분간 실험을 수행하였고, 외부의 빛과 차단하였다. Fig. 5는 UV만을 사용한 광분해, UV와 분말형 티타니아, UV와 플라즈마 산화와 급속열처리에 의한 티타니아, UV와 Thermal spray에 의한 티타니아의 4가지 실험을 수행하고 TOC로 측정한 결과이다. 0.1 g의 분말은 사용한 광촉매 박막들의 부피비를 일치시킨 것이며, 가장 우수한 결과를 보였다. 단지 UV만을 이용한 광분해의 경우 거의 제거가 이루어지지 않았으며, 분말형의 경우 같은 부피비에 비해 가장 우수한 결과를 나타내었다. 그러나 기존에 많이 사용되고 있는 Thermal spray에 의한 티타니아에 비해 120분의 실험완료 후 약 2배의 제거효율을 보였으며, 분말형이 비표면적이 더 크다는 장점

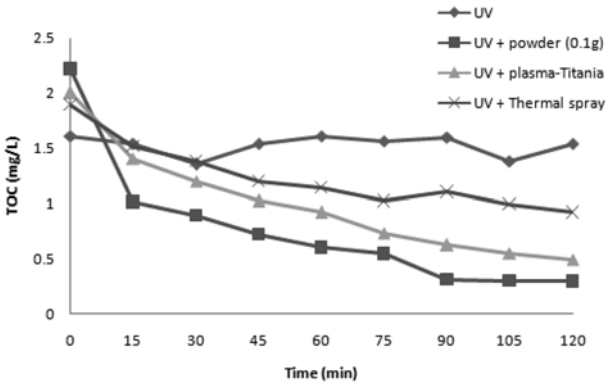

Fig. 5. Comparison of Humic acid degradation by TOC analysis of photocatalytic reactor system with a) Only UV, b) UV + Titania powder (0.1 g), c) UV + treated Oxygen plasma and RTA, d) UV + Thermal spray Titania film.

에 비하면 매우 우수한 제거율을 보였다.

Fig. 6의 경우 시간에 따른 휴믹산의 제거율을 나타낸 것으로 120분의 실험수행을 완료한 후에 Thermal spray에 의한 티타니아는 40%가 제거되었고, 플라즈마 산화와 급속열처리법에 의한 방법은 70%, 분말형의 티타니아의 경우 82%가 제거되었다. 기존 광촉매의 효율이 비표면적에 비례하는 것으로 예상해보면 플라즈마 산화와 급속열처리에 의한 티타니아 광촉매의 경우 매우 우수한 효율을 가지는 것으로 나타났다.

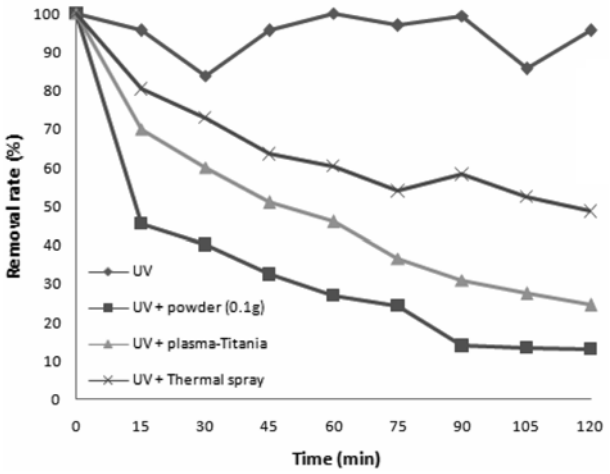

Fig. 6. Comparison of removal rate by photocatalytic reactor system with a) Only UV, b) UV + Titania powder (0.1 g), c) UV + treated Oxygen plasma and RTA, d) UV + Thermal spray Titania film.

4. 결 론

본 연구에서 제작된 티타니아 박막은 플라즈마 화학증착(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)에 의한 산소플라즈마 산화법에 의해 제작되었으며 RF power는 150 W, 300 W에서 산화처리시간은 5분과 10분에서 각각 수행되었다. 높은 RF power는 광촉매 피막의 표면적을 증가시켰으며 SEM에 의해 확인하였다. 또한 XPS측정 결과 150 W에서 제작된 광촉매 박막에 비해 300 W로 수행 시 표면에 남은 티타늄을 완전히 산화시키는 것으로 나타났다. 급속열처리(Rapid Thermal Annealing, RTA)를 이용하였을때, 나노사이즈의 결정형을 얻을 수 있으며 박막의 두께를 고려하여 시간은 1분간 수행하였다. 급속열처리 시 200°C, 300°C에서는 Ti_6O_2가 형성되어 산화가 덜 진행되는 것을 확인하였다. 처리온도가 400°C, 500°C에서는 아나타제형인 광촉매 결정형이 형성되었고, 600°C, 700°C, 800°C에서 루틸의 결정형이 생겼다. 휴믹산 제거실험에서는 기존에 이용되고 있는 Thermal spray 티타니아 광촉매 박막에 비하여 2배 이상의 우수한 성능을 나타냈으며 분말형 티타니아와는 정량적인 비교는 어렵지만 근접한 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

김영만, 1992, ESCA(XPS)를 이용한 표면 분석, *Journal of the Korean Society of Analytical Sciences*, **5**(2), 67A-82A.

남은정, 조일형, 최종욱, 이민환, 이홍근, 2001, TiO_2광촉매를 이용한 Humic Acid와 중금속 동시 제거, 한국물환경학회지, **17**(2), 179-190.

백재호, 이정환, 이현우, 문명준, 곽삼탁, 2006, 초경질 알루미늄 피막 제작 및 특성연구, *Journal of Korean Society for Imaging Science & Technology*, **12**(1), 10-17.

신대용, 2000, 대기 수질정화용 Titania광촉매 제조, *Journal of Advanced Mineral Aggregate Composites*, **5**, 185-194.

신동우, 김법진, 김용태, 2001, 나노입자 이산화티탄(Titania) 광촉매의 개발 및 상용화, *Prospective of Industrial Chmistry*, **4**(6), 18-27.

이상조, 권효석, 김두영, 2003, 타이타늄 금속의 전기화학적 산화반응과 타이타늄 산화물 피막의 부식에 관한 연구, *Bull. Sci. Ed.*, **19**(1), 63-87.

장희동, 김성길, 2000, 이산화티타늄 광촉매의 특성과 응용, *Prospective of Industrial Chmistry*, **3**(6), 41-47.

조승동, Champaneria, R. K., 1989, 금속재료의 표면분석에 활용되는 XPS의 성능에 관하여, *Bull. of the Koran Inst. of Metals*, **2**(4), 315-321.

최원용, 2003, Titania 광촉매 반응 연구, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(8), 1011-1022.

Adán, C., Bahamonde A., Fernández-García, M., and Martínez-Arias, A., 2007, Structure and activity of nanosized iron-doped anatase Titania Catalysts for phenol photocatalytic degradation, *Applied Catalysis B : Environmeantal*, **72**, 11-17.

Choi, W.Y. and Hoffmann. M.R., 1995, Photoreductive mechanism of CCl4 degradation on Titania particles and effects of electron donors, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1646-1654.

Fox, M.A. and Dulay. M.T., 1993, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.*, **93**, 341-357.

Fujishima, A. and Honda, K., 1972, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, **37**, 238.

Fujishima, A., Rao, T.N., and Tryk, D.A., 2000, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**(1), 1-21.

Ibusuki, T. and Takeuchi, K., 1994, Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, *J. Mol. Catal.*, **88**, 93-102.

Kyriaki, K. and Xenophon, E. V., 1995, Definition of the intrinsic rate of photocatalytic cleavage of water over Pt-RuO2 Titania catalysts, *J. Catalysis*. **152**, 360-367.

Lin, C.J. and Lo, S.L., 2005, Effects of iron surface pretreatment on sorption and reduction kinetics of thrichloroethylene in a closed batch system, *Water Research*, **39**, 1037-1046.

Li, Y.L. and Ishigaki, T., 2001, Synthesis of crystalline micron spheres of Titanium Dioxide by Thermal plasma Oxidation of

Titanium Carbide, *Chem. Mater.*, **13**, 1577-1584.

Min, H., Erwin, T., Abhaya, K. D., Michael, R. P., and Bertha, M. S., 1996, Removal of silver in photographic processing waste by Titania-based photocatalysis, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3084-3088.

Oliver, D., Tracy, L. Thompson, Goralski, E. D., Walck, S. D. and John, T. Y. jr., 2004, The Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Photoactivity of Titania Rutile Single Crystals, *J. Phys. Chem B.*, **108**, 52-57.

Tads, H., Salto, Y., and Kawahara, H., 1991, Photodeposition of Prussian blue on Titania particles, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1), 140-144.

Xu, Y. and Langford, C. H., 1997, Photoactivity of titanium dioxide suppored on MCM41. Zeolite X. and Zeolite Y, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 3115-3121.