

졸-겔법을 이용한 TiO₂ 박막의 광촉매 특성

최규만¹, 김여환¹, 임해진^{2*}

¹관동대학교 전자정보통신공학부, ²강원대학교 전자정보통신공학부

Photo-catalytic Characteristics of Sol-Gel Synthesized TiO₂ Thin Film

Kyu-Man Choi¹, Yeo-Hwan Kim¹ and Hae-Jin Lim^{2*}

¹School of Electronics & Information Communication Engineering, Kwandong University,

²Division of Electronic and Information Communication Engineering, Kangwon National University

요 약 TiO₂ 박막을 저온 열처리 졸-겔 법으로 합성하였다. 박막의 기판은 면적이 100mm²인 붕규산염 유리를 사용하여 시료를 300 °C부터 1100C까지 열처리하였고, 이때 제조된 박막의 두께는 약 1.5μm 정도였다. 300 °C에서 2시간 동안 열처리한 TiO₂ 박막은 아나타제 상을 나타내었고 열처리 온도가 증가함에 따라 비정질 상태에서 아나타제 상과 루타일 상이 공존하면서 각 상의 분율이 변화하였다. SEM 분석에 의하면 박막의 입자 크기는 0.1~0.54μm이었으며 UV-visible 반사특성에 있어서 390nm 부근에서 광흡수가 되는 것을 알 수 있었다. 따라서 낮은 열처리 온도에서 생성된 TiO₂ 박막은 주로 아나타제 상을 가지며 광촉매 특성을 2.4배 증가시키는 것으로 나타났다.

Abstract Thin film of TiO₂ was obtained by the sol-gel dip method on the brosilicate glass substrate. It was found that the film was about 1.5μm thick as obtained by 4 successive coatings and annealed at varied temperatures ranged from 300 °C to 1100 °C for 2 hrs. The substrate used was having the surface area of 100mm². Increasing the annealing temperature caused to change in mineralogical phase of titanium oxide i.e., amorphous, crystalline antase to rutile phases. The particle size of the titanium oxide film were ranged from 0.1~0.54μm estimated by the SEM analysis. The material showed an absorbance maximum at the wavelength 390nm obtained by UV-visible spectrophotometer. These results therefore, indicated that the TiO₂ film obtained relatively at low annealing temperature consisted predominantly with anatase phase; possessed higher photocatalytic behavior i.e., 2.4 times higher than that of only UV lamp irradiation.

Key Words : Anatase, photo catalytic, amorphous, titanium oxide

1. 서론

광촉매(Photo-catalytic) 물질은 전형적으로 넓은 밴드 갭(Band gap)을 가진 반도체로서 밴드 갭을 초과하는 자외선(UV)에 노출되면 활성화되는 특성을 가진다. 광촉매 물질이 활성화될 때, 전자와 정공의 쌍이 생성되고 생성된 전송자가 산화와 환원 반응에 참여하여 광촉매 작용을 한다고 알려져 있다. 그 중 TiO₂는 광반응성이 매우 좋고, 안정성이 높으며 특히 가격이 저렴하여 광촉매로서

활용에 적합하다. 따라서 오염된 환경을 개선하는데 있어서 효과적이고 저비용의 물질을 위한 연구에 있어서 TiO₂는 중요한 물질[1]이며 TiO₂를 기본으로 한 광촉매가 오염된 환경에 있는 유기화합물의 분해에 기대할만한 잠재력을 보여주었다[2].

난분해성 오염물을 제거하는 방법으로 고급 산화법(Advanced Oxidation Process, AOP)을 사용하는데 그 중 UV/TiO₂ 공정은 저렴한 비용, 인체의 무해성, 살균, 각종 유기물의 효과적 분해력, 안정성 및 지속적인 내구성 등

*Corresponding Author : Hae-Jin Lim (Kangwon National University)

Tel: +82-11-368-5653 email: lhjin@kangwon.ac.kr

Received November 5, 2012 Revised January 23, 2013 Accepted February 6, 2013

의 많은 장점을 가지고 있어 광촉매로 많이 사용하고 있다[3].

TiO₂는 3개의 주된 상(phase)을 가지는데, 그것은 아나타제(anatase), 루타일(rutile) 그리고 브루카이트(brookite)이다. 아나타제 상의 밴드갭은 3.2 eV이며, 루타일상의 밴드갭은 3.02 eV으로 장파장에도 반응하지만 빠른 전자 정공의 결합으로 인하여 광촉매 활성이 아나타제 상보다 활성화가 낮다[4]. 따라서 아나타제 상의 밴드갭보다 큰 에너지를 갖는 UV를 조사하거나 전이금속을 첨가하여 밴드갭을 낮추는 등의 방법[5]을 사용하여 광촉매로 많이 사용하는 경우 밴드갭이 적은 루타일 상보다는 아나타제 상이 훨씬 더 효과적인 광촉매특성을 갖는다[6, 7].

졸-겔 딥 코팅 방법으로 제작된 박막의 결정구조, 밀도 그리고 접착력은 졸에서의 화학적 전구체의 몰비와 졸-겔 제작과정 그리고 이어지는 열처리 과정에 의해 크게 달라진다[6]. 본 논문은 졸-겔법을 이용하여 저온 열처리로 제작된 박막 TiO₂ 아나타제 상의 광촉매 특성에 대해 논하였다. 열처리 온도를 300°C에서 1100°C까지로 하여 제조된 시료의 특성을 분석하였다. 어닐링에 따른 시료의 구조, 구성 그리고 광학적 성질은 엑스레이 회절, SEM 및 UV 분광 방법 등을 이용하여 조사했다. 그리고 이 박막 시료에 대한 광촉매 특성을 비교했다.

2. 재료와 제조방법

TiO₂ 박막을 제조하기 위하여 졸-겔 방법을 사용하였다. 100 mm²의 표면적을 가지는 붕규산 유리를 5분 동안 초음파를 사용하여 세척하고 아세톤으로 유기물질을 완전히 제거시킨 다음 탈이온수(deionized water)를 이용하여 행구어 기판으로 사용하였다. TiO₂의 전구체로 Titanium isopropoxide(TIP, Ti(OCH(CH₃)₂)₄)를 TiO₂의 전구체로 사용하였다. TIP용액 제조는 에타놀 10mL에 TIP 1.1g을 첨가하고 지속적으로 교반하였으며 산성을 유지하고 촉매로 사용하기 위하여 아세트산(acetic acid, CH₃COOH)을 소량 첨가하였다. 이 TIP 용액을 12분 동안 초음파 교반하고 실온에서 12시간 동안 숙성시켰으며 최종적으로 투명한 상태가 되었다. 기판에 박막 형성을 위하여 TIP용액에 기판을 60분 동안 담가두었다가 분당 1cm의 속도로 들어 올렸으며 이 과정을 4번 반복하여 두께가 1.5μm 정도인 TiO₂ 박막을 얻었다[8]. 박막이 형성된 기판은 100°C에서 15min 동안 건조시킨 후 온도를 분당 5°C의 속도로 상승시켜 일정 온도(300, 500, 700, 900, 및 1100 °C)에서 소결하였다.

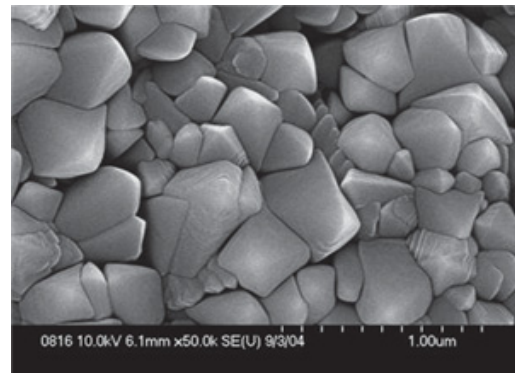
시료의 결정구조를 판단하기 위하여 XRD (Phillips

model PW1830)를 사용하였으며, 표면 형상(surface morphology)은 SEM (JOEL JSM-6330F)을 사용하여 관찰하였고 암모니아농도는 ToxiRAE 사의 휴대용측정기로 측정하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 입자 형상

제조된 박막의 입자크기를 SEM 영상을 사용하여 관찰했다. Fig. 1은 제조된 시료의 입자를 보여주는 사진이며 입자크기를 측정한 결과 0.1~0.54μm의 분포를 가지며 평균 입자크기는 0.18μm이었다.



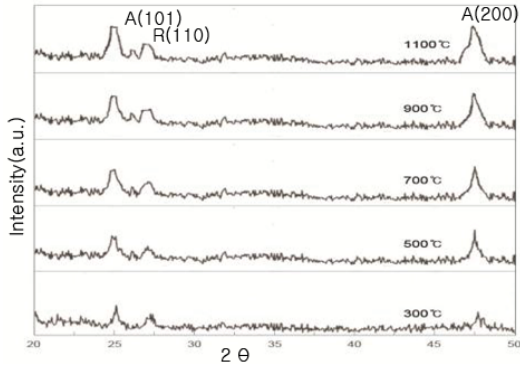
[Fig. 1] SEM images of TiO₂ thin film.

3.2 XRD 분석

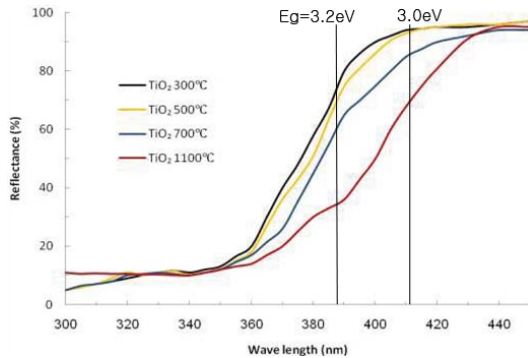
그림 2는 박막시료의 소결온도에 따른 XRD결과이다. TiO₂ 박막에서 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성장이 이루어지는 것을 알 수 있었다. 피크치가 25°, 27° 그리고 48°에서 나타났으며 27°는 루타일상의 (110)면 회절 피크이며 25°와 48°의 피크는 아나타제의 (101), (200)면의 피크이다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 결정성장이 이루어지는 것을 알 수 있으며 루타일상의 변화에 비하여 아나타제 상의 성장이 크게 나타났으며 700°C 이상에서는 상 분포의 변화가 크게 나타나지는 않았다.

박막의 두께와 상의 분포에 대한 연구에 의하면 도포 회수(coating cycle)에 따라 아나타제상의 무게분율(Wt%)이 감소하며 본 실험과 같은 조건으로 도포회수가 3회이면 100%, 4회이면 85%, 그리고 8회 이상이면 0%가 된다고 알려져 있다[1]. 본 실험에는 4회 도포하였으므로 아나타제 분율이 크게 나타날 것으로 예상되며 이때 측정된 박막의 두께가 1.5μm이었다. XRD 실험 결과에 의하면 아나타제 상이 루타일상 보다 더 많이 분포한다는 것

을 알 수 있었으며 700°C 이상에서는 어닐링 온도에 크게 영향을 받지 않았다.



[Fig. 2] XRD pattern of TiO₂ thin film.



[Fig. 3] Reflection characteristics of the TiO₂ powder at varied annealing temperatures.

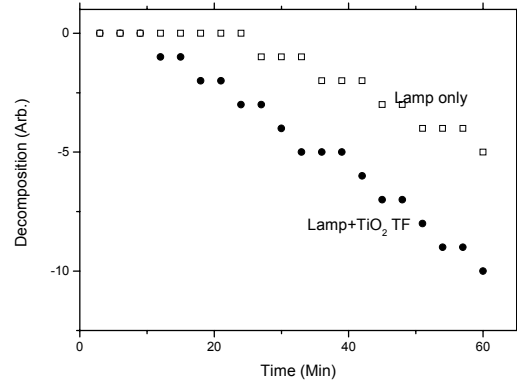
그림 3은 어닐링 온도에 따른 TiO₂ 입자들의 UV-visible 반사특성을 보인 것이다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 적색편이를 보였다. 분말상태의 TiO₂시료에서는 어닐링 온도가 증가함에 따라 아나타제 상에서 루타일 상으로 전이하며 루타일의 분율이 증가할수록 적색편이가 나타난다는 연구와 일치하고 있다[9]. TiO₂는 결정 구조에 따라 아나타제 상의 밴드갭 (band gap) 에너지는 3.20eV(385nm)이며 루타일 상은 3.02eV (415 nm)로 알려져 있다[4]. 따라서 어닐링 온도가 700°C 이상인 TiO₂ 분말에 대한 밴드갭은 어닐링 온도 증가와 함께 감소되는데 비하여 TiO₂ 박막의 경우 1100°C의 어닐링 온도에서도 크게 감소하지 않아 아나타제 상의 분율이 큰 것으로 판명되었다.

3.3 광촉매 특성

TiO₂ 박막의 광촉매 분해 능력을 비교하기 위하여 대

기 오염물질의 하나인 암모니아(NH₃) 기체와 액체 상태의 콩고레드(Congo red)염료를 UV-C lamp(Lighttech, G12T5L, 10W, 254nm)를 사용하여 광촉매분해 특성을 측정하였다. 기체시료는 1m³체적의 정용면체 내부에 0.1mL의 25%암모니아 용액을 24°C에서 1시간 확산시켜 만들었다.

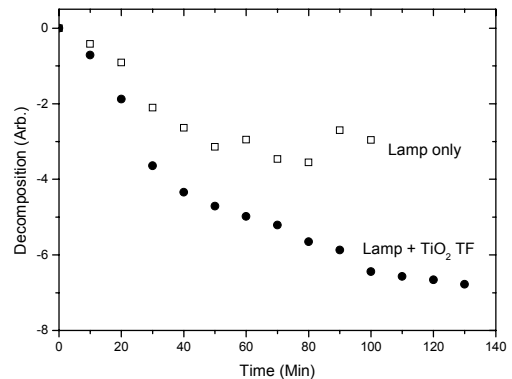
그림 4는 TiO₂ 박막의 광촉매에 의한 암모니아 오염물질의 분해 결과를 보인 것이다.



[Fig. 4] Photocatalytic decomposition of the ammonia gas using the TiO₂ thin film and UV-C lamp as a function of time.

기체 시료의 경우 시간에 따라 일정한 기울기를 가지며 UV-C 램프와 TiO₂ 박막이 있는 경우 램프만 있는 경우에 비하여 2.5배 정도 분해 속도가 빠른 것으로 나타났다.

Fig. 5는 40mg/L의 농도를 가지는 액체상태의 congo red 염료에 대하여 UV-C를 조사하면서 측정된 것으로 기체 상태와 유사하게 TiO₂ 박막이 있는 경우 2.4배 정도로 분해 속도가 빠른 것으로 나타났다.



[Fig. 5] Photocatalytic decomposition of the Congo red dye using the TiO₂ thin film and UV-C lamp as a function of time.

4. 결론

졸-겔 방법으로 TiO₂ 봉규산업 유리 기관에 증착된 박막을 저온 열처리 방법으로 제조하였으며 이들에 대한 광촉매 특성을 측정했다. 광촉매 특성은 두 종류의 결정상 즉, 아나타제(주 결정상)와 루타일(부 결정상)의 비율과 표면 형태 등과 밀접한 연관 관계가 있으며 1.5μm의 얇은 박막에서는 열처리 온도에 따라 결정상의 비율이 크게 변화하지 않음을 확인하였다.

UV-C lamp와 TiO₂ 박막의 광촉매 활동은 램프만 사용했을 때 보다 기체와 액체 시료에 대하여 2.4배 증가하였다.

References

- [1] P. Kajitvichyanukul et al. "Sol - gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process," Science and Technology of Advanced Materials, 6 (2005) 352 - 358
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.stam.2005.02.014>
- [2] Doh, S.J., Kim, C., Lee, S.G., Lee, S.J., Kim, H.Y., 2007. Immobilization study of TiO₂ photocatalyst for the treatment of organic pollutants. Theories and Applications of Chem. Eng.,13,1168-1171.
- [3] Kim, S. M., Yun, T. K., and Hong, D. I., "Effect of Rutile Structure on TiO₂ Photocatalytic Activity," Journal of the Korean Chemical Society 2005, Vol. 49, No. 6
- [4] Boschloo, G. K.; Goossens, A.; Schoonman, J. J. Electroanal. Chem. 1997, 428, 25.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00037-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00037-5)
- [5] S. M. Kim, et al, "Effect of Rutile Structure on TiO₂ Photocatalytic Activity," Journal of the Korean Chemical Society, Vol. 49, No. 6, 2005.
- [6] Nguyen, H.T., Tanemura S., Tanemura, M., Toh, S., Kaneko, K., Kawasaki, M., 2004. Structural and morphological characterization of anatase TiO₂ coating on α -Alumina scale fiber fabricated by sol - gel dip-coating method. Journal of CrystalGrowth, 271, 245-251.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.07.038>
- [7] Segota, S., Curkovic, L., Ljubas, D., Svetlicic, V., Houra, I.V., Tomasic, N., 2010. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films. Ceramics International, Article in press.
- [8] D. Tiwari, et al, "Synthesis of TiO₂ using Sol-Gel method and Comparison of photo catalytic Characteristics, Proc. of the 3rd Intl. CEMEPE &

SECOTOX conf., Skiathos, June, 2011, ISBN 978-960-6865-43-5.

- [9] Seung-Min Kim, et al, "Effect of Rutile Structure on TiO₂ Photocatalytic Activity," Journal of the Korean Chemical Society, Vol. 49, No. 6, 2005.

김 여 환(Yeo-Hwan Kim)

[정회원]



- 1981년 2월 : 경북대학교 (공학 석사)
- 1981년 ~ 1988년 : 한국전자통신연구소 선임연구원
- 1993년 2월 : 서울대학교 공학 박사
- 1995년 3월 ~ 현재 : 관동대학교 전자정보통신공학부 교수

<관심분야>
전자응용, 신소재

최 규 만(Kyu-Man Choi)

[정회원]



- 1983년 2월 : 부산대학교 물리학과(이학사)
- 1991년 2월 : 경북대학교 전자공학과 (공학박사)
- 1989년 3월 ~ 현재 : 관동대학교 전자정보통신공학부 교수

<관심분야>
전자재료, 신소재

임 해 진(Hae-Jin Lim)

[정회원]



- 1993년 8월 : 성균관대학교 전자공학과 (공학박사)
- 1983년 3월 ~ 2006년 2월 : 삼척대학교 전자공학과 교수
- 2006년 3월 ~ 현재 : 강원대학교 공학대학 전자정보통신공학부 교수

<관심분야>
전자응용, 디지털시스템, USN