

알코올 첨가와 열처리에 따른 TiO₂ 박막의 형구학적 특성 및 광활성의 변화

윤영진, 안영욱*, 김의정, 한성홍*

울산대학교 생명화학공학부, 수학 및 물리기술학부*

Variation of morphology and photoactivity of TiO₂ films
with addition of alcohol and heat treatment

Young Jin Yun, Young Wook Ahn*, Eui Jung Kim, Sung-Hong Hahn*

School of Chemical Engineering and Bio Engineering
School of Mathematics and Physics*, University of Ulsan

서론

21세기에 들어 산업이 고도화, 다양화, 특수화되면서 일상생활은 매우 편리해졌으나, 환경오염문제는 더욱더 심각해지고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위한 수단으로 광촉매를 이용한 유해물질 제거에 관한 연구가 활발히 이루어져왔다[1]. 광촉매용 세라믹스는 자외선을 에너지원으로 이용하여 유해성분의 분해, 항균, 탈취 및 자기 정화 등의 특성을 지닌 공업재료로서 최근 수년 동안 재료 및 용도의 개발이 급속하게 진행되고 있다[2,3]. TiO₂는 대표적인 광촉매로 독성이 없고 광활성이 우수하며 화학적으로 안정하고 비교적 값이 저렴한 장점 때문에 이미 상품화되어 TiO₂ 박막이 코팅된 항균타일, 자기 정화형 램프, anti-fogging 거울 그리고 탈취 fiber 등으로 시중에 판매되고 있다[4]. TiO₂가 광활성을 갖기 위해서는 TiO₂의 band gap 에너지 (3.2 eV) 보다 높은 자외선 ($\lambda \leq 388\text{nm}$) 광원이 요구되며, 보통 500°C 이상의 온도에서 고온소성 과정이 필요하다[5]. 따라서 지금까지는 고온소성에 견디는 유리, 세라믹 또는 금속 지지체에 코팅하는 연구가 주로 수행되어 왔다. 그러나 스티렌계 수지와 같이 고분자 지지체를 사용하는 경우에는 지지체의 연화점 (약 100°C) 이상에서 고온처리를 할 경우 지지체의 뒤틀림이 발생하는 등의 문제가 발생하기 때문에 저온소성에서 TiO₂결정을 형성하는 연구가 이루어지고 있다[6].

본 연구에서는 저온 코팅용 TiO₂ 졸을 자기정화형 램프에 적용하기 위하여 TiO₂ 박막의 투과율 및 광분해 특성을 측정하였다. 합성된 TiO₂ 졸은 침지 코팅법을 사용하여 slide glass 기판 위에 TiO₂ 박막을 코팅하였으며, TiO₂ 졸/알코올의 혼합비, 소성온도, 인상속도에 따른 TiO₂ 박막의 형구학적 및 광분해 특성의 변화를 조사하였다[7].

실험

본 실험실에서는 몇 가지 종류의 저온 코팅용 TiO₂ 졸을 제조하였다. Type I의 경우에는 촉매로 질산(Oriental Chemical Industries)을, 용매로는 초순수(18M Ω ·cm; Millipore)를 각각 사용하였으며, 출발물질로 titanium tetraisopropoxide(TTIP: Junsei Chemical Co. Ltd.)를 사용하였다. TiO₂ 졸은 TTIP와 Ethanol, 혼합물을 초순수에 적가한 후 질산 수용액을 일정량 첨가하여 환류장치에서 80°C에서 8시간 교반시켜 제조하였다. 제조된 졸은 우유빛의 콜로이드용액이었으며, 수개월동안 겔이 형성되지 않고, 안정한 상태로 유지되었다. 제조된 졸을 사용하여 침지 코팅법에 의해 slide glass위에 TiO₂박막을 코팅하였다. 인상속도(withdrawal speed)는 100 mm/min이었으며 코팅 후, 상온에서 30분간 건조시켰다, 건조된 TiO₂박막은 5°C/min의 속도로 120°C에서 500°C로 가열한 후, 그 온도에서 30분 동안 열처리하였다. Type II의 경우 TiF₄(Aldrich Chemical Company, Inc.)를 사용

하였으며, 초순수에 염산과 수산화암모늄을 이용하여 pH를 1~3.1로 조절한 후 TiF_4 를 첨가하여 제조하였다. Type III의 경우 초순수와 $TiCl_4$ 를 사용하였으며, 수열처리를 하여 졸을 제조하였다. Type II,III의 경우 졸은 수개월동안 안정적이었으나, 기판에 코팅이 불가능하여, 본 연구에서는 Type I 졸을 사용하여 TiO_2 박막을 slide glass 기판 위에 코팅하였다. 코팅된 TiO_2 박막의 결정성은 X-ray diffraction (XRD)에 의해 확인하였다. XRD pattern은 Philips PW3710 Diffractometer (CuK_{α} , 35kV, 20mA)로 측정하였다. 박막의 morphology와 미세구조는 Hitachi S-4200 Field Effect Scanning Electron Microscope를 사용하여 관찰하였다. 그리고, 박막의 투과율과 흡수율은 UV Visible Spectrophotometer (Hewlett Packard 8453)를 이용하여 측정하였다.

광분해 반응기는 재질이 석영으로 40ml의 cylinder형태로 제작하였다. 반응 중에는 fan을 사용하여 반응온도를 일정하게 유지하였다. 광원으로는 출력피크가 352 nm에서 형성되는 BLB (blacklight blue) lamp를 사용하였다. 광분해되는 유기물질로는 비교적 분해가 용이한 ethanol(초기 농도= 450ppm)과 난분해성 물질로 알려진 benzene(초기 농도= 190ppm)을 선택하였다. 광분해 반응 온도는 약 24~27°C이었다. 유기물의 농도 분석은 Gas Chromatograph(M-680D, Young-In Scientific Co., LTD)로 실시하였으며, FID detector를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 Carbowax-20M packed column (1/8mm)이었다. 분석조건은 injector temp.=120°C, oven temp.=100°C, detector temp.=210°C이고, carrier gas는 질소(99.999%; 20ml/min), auxiliary gas는 압축공기와 수소를 10:1 비율로 사용하였다.

결과 및 고찰

TiO_2 박막의 결정구조는 출발물질, 제조방법, 코팅방법 그리고 열처리온도 등에 좌우되며, 일반적으로 준 안정한 상태인 anatase 결정상이 광분해 활성이 가장 우수하다고 알려져 있다[8]. 본 실험실에서 제조한 Type I 졸을 slide glass위에 2회 코팅한 다음 우선적으로 저온 열처리 (115°C, 15min, 5°C/min) 하여 광분해 실험을 실시하였다. XRD 측정에서 anatase 결정임을 확인 할 수 있었고, 우수한 광분해 활성을 보였지만, 투과율이 매우 낮았다. 박막의 투과율을 향상시키기 위하여 졸에 에탄올을 혼합하여 혼합비를 변화시켜 코팅한 결과 투과율이 70% 상회하였다. 혼합비를 달리하여 제조한 TiO_2 박막을 slide glass 위에 3회 코팅한 다음 벤젠의 광분해 성능을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보이듯이 저온소성 (120°C, 200°C) 에서 Type I 졸 중 1.0:0.8의 혼합비일 때 광분해능이 우수하였다. 고온소성 (300°C 이상) 의 경우에는 1.0:1.0의 혼합비일 때 광분해능이 우수하였다. 1.0:1.2의 경우는 저온과 고온에서도 벤젠의 광분해는 3시간동안 70%의 광분해 성능을 보였다. Fig. 2 (a),(b),(c) 에서는 광분해능이 우수한 1.0:0.8, 1.0, 1.2를 소성온도에 따른 투과율을 나타냈다. 1.0:1.0, 1.0:1.2의 경우 투과율이 80% 이상이 나왔고, 1.0:0.8의 경우는 투과율이 70%로 나왔다. 에탄올 함량이 증가할수록 박막의 형구학적 특성이 향상되었다. 박막의 경도는 연필 경도로 4H로 측정되었다. 제조된 졸의 안정성과 박막의 투과율 및 경도, 광분해 활성을 고려해 볼때 1.0:1.2의 혼합비일 때 경우가 우수함을 알 수 있었다.

본 연구에서 제조한 혼합비와 소성온도에 따른 졸을 비교해보면, Type I의 경우는 1회 코팅시 100nm정도였으며, 박막 표면은 상업용 졸처럼 매끈하고 투명하였고, 투과율이 70%를 상회하였다. Type I의 경우 에탄올과 혼합하지 않을 경우는 광분해능이 매우 우수하였으나, 박막 표면이 매끈하지 못하였고, 막 두께의 구배가 일정하지 않았으며, 간섭색의 영향을 많이 받았다. 본 실험실에서 제조된 저온 코팅용 TiO_2 졸은 anatase 결정 형성을 위해 별도의 고온소성과정이 필요 없고, 에탄올과 혼합하여 코팅을 하였을 경우 보다 우수한 박막을 제작할 수 있었다. 경제적으로 가치가 있으며, 고분자 물질과 같이 열에 약한 시편에 코팅할 수 있어 광범위한 분야에 응용할 수 있다.

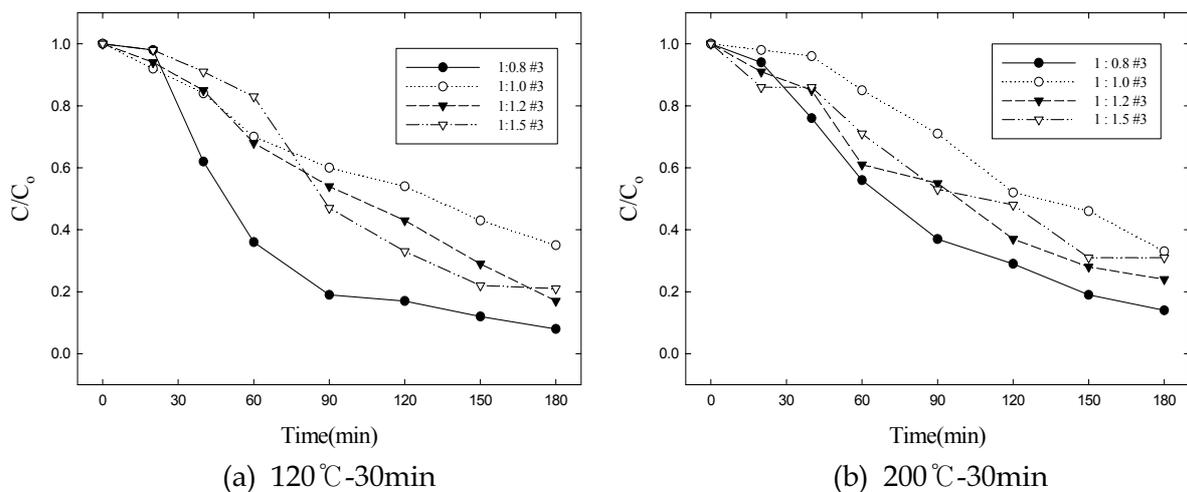
결론

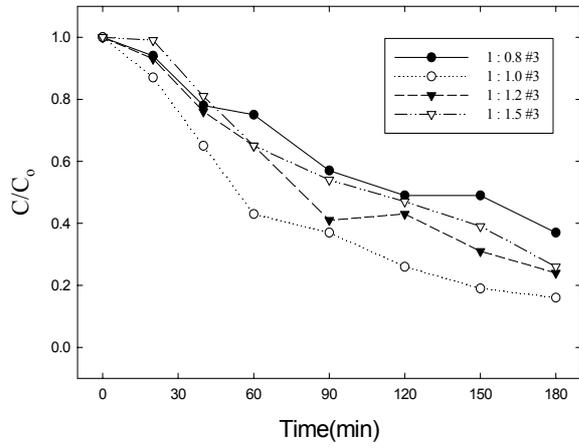
본 연구에서는 몇 가지 제조된 저온 코팅용 졸 중에서 광분해 및 투과율이 우수한 Type I 졸을 에탄올과 (1:0.8~1:1.5) 혼합하여 (120°C~500°C)-30분간 소성 하여 3회 침지 코팅하였으며, 여러 조건 중 1.0:1.2로 코팅된 TiO₂ 박막 표면은 균일하고 매끈하였으며, 유리 및 석영뿐만 아니라 고분자 기판 위에 코팅이 가능하였다. 고온소성을 거치지 않아도 anatase 결정이 형성되었고, 투과율이 70% 상회하였으며, 에탄올을 1시간 이내에 완전히 광분해하였고, 벤젠의 경우 3시간 후 70%의 분해 효과를 보였다.

참고문헌

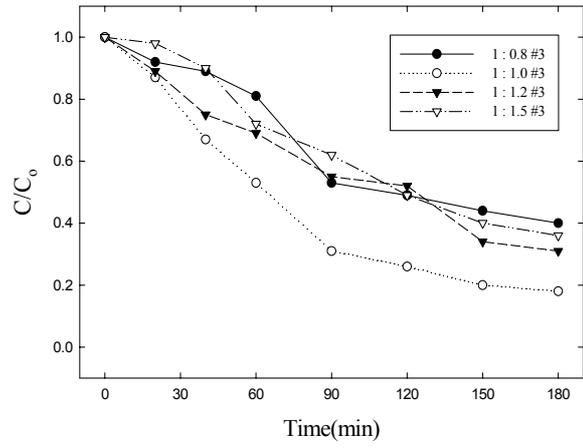
- [1] M. Takahashi, K. Mita and H. Toyuki, *J. Mater. Sci.*, **24**, 243 (1989).
- [2] R. W. Rice, *AIChEJ*, **36**, 481 (1990).
- [3] M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahneman, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
- [4] N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, *Chem. Lett.*, 841 (1995).
- [5] K. Kajihara and T. Yao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **17**, 173 (2000).
- [6] N. Uekawa, J. Kajiwara, K. Kakegawa and Y. Sasaki, *J. Colloid Interface Sci.*, **250**, 285 (2002).
- [7] K. Kajihara and T. Yao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **16**, 257 (1999).
- [8] H. Harada and T. Ueda, *Chem. Phys. Lett.*, **106**, 229 (1984).

Fig. 1. Photocatalytic activities of TiO₂ films calcined

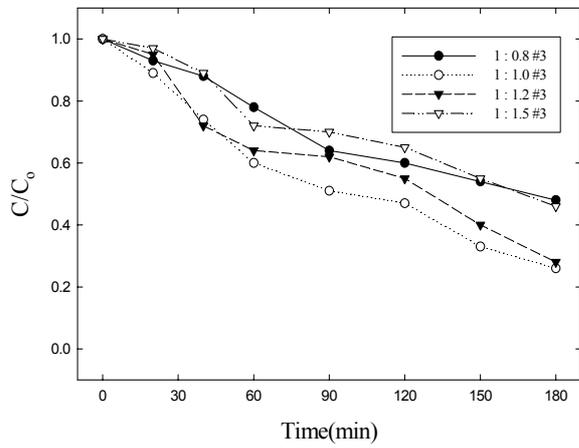




(c) 300°C-30min



(d) 400°C-30min



(e) 500°C-30min

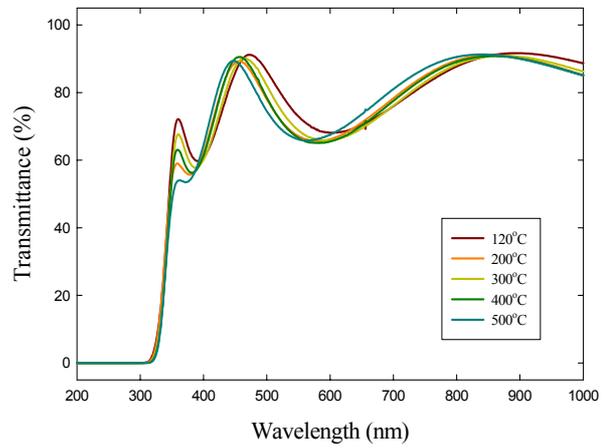
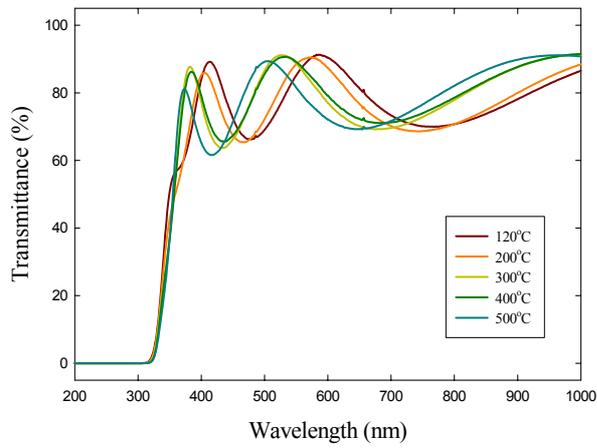
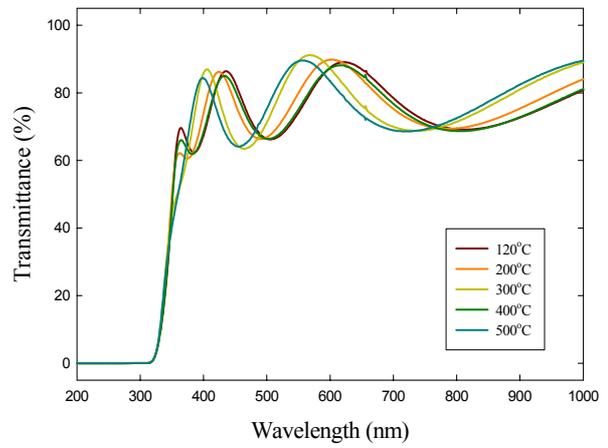


Fig. 2.(a) Transmittance of TiO₂ films (1 : 0.8)



(b) Transmittance of TiO₂ films (1:1.0)



(C) Transmittance of TiO₂ films (1:1.2)