

대기압 플라즈마를 이용한 TiO₂ 광촉매의 효율향상을 위한 표면 개질 연구

조상진^a · 정충경^a · 김성수^b · 부진효^{a*}

^a성균관대학교 화학과, 수원 440-746

^b백제대학교 나노고분자재료공학과, 대전 302-735

(2009년 12월 17일 받음, 2009년 12월 30일 수정, 2010년 1월 5일 확정)

TiO₂의 표면의 친수성을 증가시키기 위하여 dielectric barrier discharge (DBD)에 의해 발생된 대기압 플라즈마 (atmospheric pressure plasma: APP)를 이용 RF power 50~200 W 범위에서 Ar과 O₂ 가스를 사용 대기압 플라즈마로 광촉매 표면을 개질하였다. Ar 가스 단독으로 처리한 시료의 접촉각은 20도에서 10도로 감소하였으며, O₂ 가스를 반응성 가스로 하여 처리한 경우에는 접촉각이 20도에서 1도 미만으로 감소하였다. 동일한 RF power에서 O₂ 플라즈마 처리 시 더 낮은 접촉각을 확인하였는데, 이는 TiO₂ 표면과 산소원자의 결합으로 인하여 표면의 polar force의 증가에 의한 것으로 판단되어 대기압 플라즈마로 처리된 시료의 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)의 스펙트럼 분석결과 OH 작용기의 증가로 표면의 친수성이 증가됨을 확인하였다. 대기압 플라즈마로 처리된 시료와 처리하지 않은 시료의 접촉각은 모두 시간이 지남에 따라 증가하지만 플라즈마 처리된 시료의 접촉각 증가는 플라즈마 처리하지 않은 시료의 접촉각 보다 작은 것을 확인하였다. 또한, 폐놀 분해 실험을 통하여 플라즈마 표면처리를 통하여 TiO₂ 광촉매의 분해 효율이 크게 향상되는 것을 확인하였다.

주제어 : 대기압 플라즈마, 표면개질, 접촉각, TiO₂ 광촉매

I. 서 론

일반적으로 플라즈마 표면처리 공정은 진공 챔버 안에서 저압 플라즈마 공법으로 이루어진다. 이 방법은 고가의 진공 챔버와 펌프 등과 진공 상태를 만들기 위한 시간이 필요하여 처리에 필요한 시스템을 구축하고 사용하는데 드는 비용이 증가하게 된다. 반면 대기압 플라즈마(Atmospheric pressure plasma: APP)는 균일한 방전을 유지시킬 수만 있다면 간단한 시스템 구축이 가능하고 경제성과 생산성을 향상시킬 수 있다 [1,2].

표면개질 기술에는 일반적으로 다음과 같은 기술이 사용되는데 진공 하에서의 플라즈마 또는 이온빔 공법이 있으며 대기 중에서 고전압을 발생시키는 코로나, 아크 방전, 토치법 등을 사용하여 표면개질 연구가 진행되어 왔다. 그러나 이러한 방법은 고가의 장치 또는 처리 가능한 시료의 종류 제한 등의 많은 문제점을 가지고 있다. 현재 많은 연구가 진행 중인 dielectric barrier discharge (DBD)를 이용한 대기압 플라즈마 공법은 플라즈마가 안정적으로 발생

하며 대면적으로 균일한 저온의 플라즈마가 발생된다. 저온이기 때문에 시료의 변형을 걱정할 필요가 없다. 간혹 시료에 흡착된 유기물 등이 진공상태를 유지하는데 방해가 될 만큼 흡착되어 진공 상에서 방출되는 경우가 있다. 그러나 대기압 플라즈마는 진공 챔버를 이용하지 않으므로 흡착된 물질을 내뿜을 염려가 없다. 따라서 판상 형태의 시료 표면처리에 있어서 DBD APP는 재료의 종류와 무관하게 우수한 표면처리 성능을 기대할 수 있으며 뛰어난 양산성을 가질 수 있다 [3-8].

광촉매는 빛을 흡수하고 여러 가지 화학반응을 일으킨다. 일반적으로 금속 산화물 또는 금속 황화물이 광촉매로 알려져 있다. 특히, TiO₂가 높은 광촉매 효율, 화학적 안정성 등의 이유로 폭넓게 상용화 되고 있다. TiO₂는 환경 오염원의 산화 감쇄에 있어서 뛰어난 광촉매 활성을 보인다 [9,10]. TiO₂ 광촉매의 효율향상을 위하여 다양한 제조방법(분무법, 화학기상증착, 졸겔법 등)으로 TiO₂가 제조되는데 앞서 소개한 플라즈마 표면처리를 이용하면 제조방법에 상관없이 원하는 표면 상태를 얻을 수 있다. 왜냐하면 광촉

* [전자우편] jhboo@skku.edu

때 반응은 광촉매의 표면에서만 일어나므로 표면처리만으로도 충분한 광촉매 성능 향상 효과를 얻을 수 있기 때문이다 [11-13].

본 연구에서는 플라즈마트(PLASMART)사의 대기압 DBD 플라즈마 처리장치인 mini plasma 장치를 이용하여 플라즈마 처리조건에 따른 TiO₂ 표면의 친수성과 광촉매 효율의 변화를 관찰하였다. Ar과 O₂ 가스를 이용하여 TiO₂ 졸 코팅 면을 플라즈마로 처리하여 TiO₂ 표면의 친수성을 증가시킬 수 있었으며, 처리 RF power에 따라 낮은 접촉각을 확인하였다. 또한, 플라즈마 처리된 TiO₂ 광촉매가 단순히 코팅된 광촉매보다 페놀 분해에 있어서 더 높은 분해능력을 보였다.

II. 실험방법

TiO₂ 박막의 코팅은 Titanium (IV) isopropoxide (TTIP: Ti(OiC₂H₅)₄)를 전구체로 사용하여 만든 TiO₂ 3% 졸을 이용하여 딥코팅(dip coating)법을 통하여 만들었다. TiO₂ 박막 딥코팅을 위하여 사용된 슬라이드 글라스는 묽은 염산, 알코올 등의 용액으로 세척한 후 질소가스를 이용하여 건조하였다. 기판을 TiO₂ 졸에 담근 후 5 mm/s의 속력으로 꺼내어 실온에서 건조하였다. 건조된 TiO₂ 샘플은 단순 딥코팅 한 것, Ar 플라즈마를 사용한 것, 그리고 O₂ 플라즈마를 사용한 것으로 크게 세 가지로 나누어 비교실험 하였다. 플라즈마 표면처리는 라디오파주파수(radio frequency: RF 13.56 MHz)에 의해 발진된 플라즈마에 의해 이루어지며, 처리조건은 Table 1과 같다(처리조건의 단위 sccm은 분당 단위 부피를 의미하며 standard cubic centimeter per minute의 약어임). 또한, Fig. 1에 대기압 DBD 플라즈마 처리장치의 개략도를 나타내었다. 최대 20×20 cm의 샘플을 처리할 수 있으며, 샘플스테이지의 높낮이 조절을 통하여 샘플과 발진된 플라즈마 사이의 거리를 조절 할 수 있다. 또한 샘플스테이지의 왕복 운동을 통해 처리시간을 조

Table 1. Condition of atmospheric pressure plasma treatment.

| Gas/Flux | RF Power (W) | Running time (min) |
|------------------------|--------------|--------------------|
| O ₂ 50 sccm | 50~200 | 5 |
| Ar 8,000 sccm | | |

절 할 수 있다. 왕복운동의 거리와 속도 또한 설정가능하다. 가스의 유량은 mass flow controller (MFC)에 의해 조절되며, DBD 플라즈마 처리장치의 가스 노즐을 통하여 섞여진 가스가 분사되며, RF 제너레이터에 의해 DBD 유닛과 샘플 사이에 발생된 플라즈마가 시료의 표면을 플라즈마 처리한다.

TiO₂ 박막 시료 표면에 증류수를 3 μl씩 3개소 이상 떨어뜨려 평균값을 취하여 접촉각을 측정하였으며, 시간의 aging 현상을 확인하기 위하여 암실에서 한 달간 보관한 후 동일한 방법으로 접촉각을 측정하였다. TiO₂ 박막 시료의 플라즈마 처리에 따른 화학적 상태 변화를 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)로 분석하였다. 또한, 페놀 분해 실험을 통하여 플라즈마 처리가 광촉매 활성화에 미치는 영향을 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 Table 1에서 제시한 처리 조건을 통해 얻은 접촉각 결과이다. 일반적으로 유리의 접촉각은 25~30°로 알려져 있는데, TiO₂ 졸을 코팅한 결과 친수성이 다소 향상된 값(20°)을 얻을 수 있었다. Ar 가스만 사용하여 Ar 플라즈마를 사용한 경우 RF power가 증가함에 따라 친수성이 증가하는 것을 접촉각의 감소로부터 확인 할 수 있었는데, 이는 Ar 가스 자체는 불활성 기체로서 반응성이 없으므로 Ar 플라즈마 처리된 시편의 친수성 증가는 Ar 플라즈마 스퍼터링(sputtering) 효과에 의한 것으로 보인다. 반면, O₂ 플라즈마를 사용했을 때 RF power가 50 W 에서부터 접촉

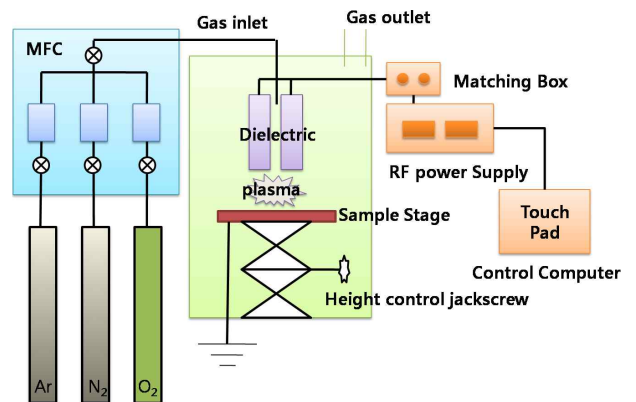


Figure 1. Schematic diagram of atmospheric pressure plasma treatment system.

각이 급격하게 감소하는 것을 관찰 할 수 있었는데, 이는 TiO₂ 표면에너지(즉, 친수성)가 급격하게 증가함을 의미한다. 그러므로 플라즈마 표면처리에 의한 친수성의 증가는 플라즈마 스퍼터링 효과와 플라즈마에 의해 생성된 반응성 높은 산소이온, 라디칼 등이 결합하는 것에 기인한 것으로 볼 수 있다. 또한, Fig. 2(a)는 TiO₂의 표면에 O₂ 플라즈마에 의한 산소원자 또는 물 분자의 해리흡착에 기인한 산소 종 (O₂⁻, OH⁻ 등)이 표면에 더해져 표면의 상태가 TiO(OH)_x 또는 TiO_{2+x}로 변함에 따라 지속적으로 접촉각이 감소하였음을 의미한다. Fig. 2(b)는 RF power에 따른 aging 효과를 보여 준다. 한 달간 암실에 보관한 후의 측정 결과는 전체의 경우에서 18도 내외의 접촉각 증가가 관찰되었는데 200 W에서 처리한 샘플이 약 18°의 접촉각을 유지하였다. 이 값은 200 W로 처리한 TiO₂ 시편 최초의 접촉각 (<1°)에서 한 달 동안의 aging에 의해서 증가된 결과이

만 TiO₂ 졸 코팅이 만들어진 직후의 접촉각 보다 작은 값을 가짐을 확인하였다. 플라즈마 처리가 aging 효과를 감소시키지는 못하였으나 합성된 TiO₂ 광촉매의 접촉각 보다 낮은 접촉각을 갖는 초친수성 박막으로 개질하여 결과적으로 합성된 TiO₂ 광촉매 보다 낮은 접촉각을 한 달 간의 aging 실험 후에도 얻을 수 있었다. 즉, 플라즈마 표면처리에 의해 개질된 TiO₂ 광촉매의 내구성이 다소 증가될 수 있음을 알 수 있었다. 이는 짧은 시간의 대기압 플라즈마 처리를 통해 일정 수준 이상의 광촉매 활성을 장시간 유지할 수 있음을 암시한다.

Fig. 3은 TiO₂ 졸의 딥코팅을 통해 얻어진 TiO₂ 박막과 대기플라즈마 표면처리를 통해 얻어진 TiO₂ 박막의 XPS 측정결과이다. Fig. 3(a)는 Ti 2p의 피크 변화를 보여주는 데, 플라즈마 표면처리의 RF power가 증가함에 따라 피크의 세기가 줄어들며 높은 결합에너지 쪽으로 이동한다. 이

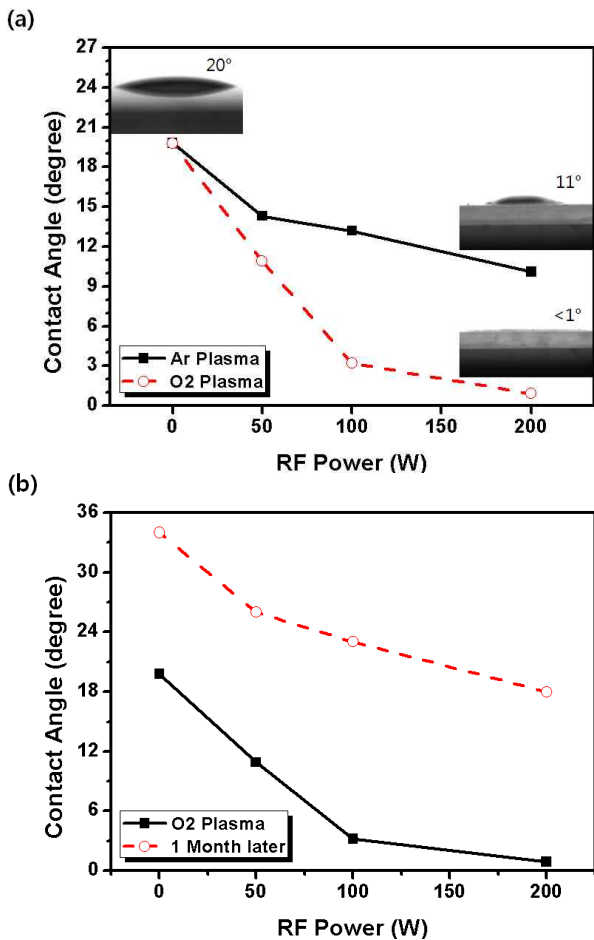


Figure 2. Changes of water contact angles with/without Ar or O₂ APP treatment.

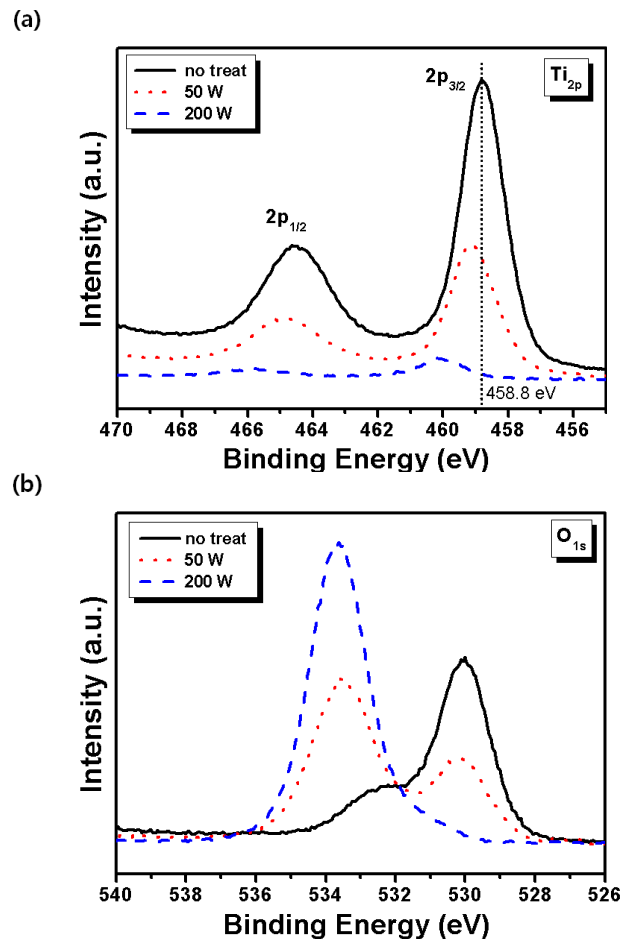


Figure 3. XPS spectra of TiO₂ thin films treated with/without O₂ APP.

것은 표면위의 Ti 원자에 산소가 결합하여 표면의 Ti 원자 수가 감소하고 산화상태도 증가됨을 나타낸다. 이때 산소의 피크 세기는 표면에 노출된 Ti와 산소원자 간의 결합 이외에 더 많은 산소종(O₂⁻, OH⁻ 등)들이 광촉매 표면을 덮으므로 당연히 증가하는 결과를 보인다. 이는 Fig. 3(b)와 같이 산소 처리 전 산소 피크는 530 eV 위치에서 나타나는데, 이 피크는 플라즈마 표면처리의 RF power 세기에 따라 감소하고 532~534 eV 위치에서 새로운 산소 피크가 증가하는 것으로 부터 확인이 가능 하였다. 따라서 532~534 eV 위치에서 얻어진 산소 피크는 TiO-O₂⁻, TiO-(OH)_x 생성에 기인된 것으로 해석할 수 있다. 즉, 대기압 O₂ 플라즈마 처리에 따라 TiO₂ 표면에 결합되는 산소는 Ti 과 결합되며 RF power에 따라 그 정도가 달라진다. 그러므로 대기압 O₂ 플라즈마 처리의 RF power에 따라 표면에 hydroxyl group의 양을 증가시킬 수 있으며, 따라서 TiO₂는 강산화제로 알려져 있는 OH⁻기의 증가에 의해 광촉매 특성이 향상될 수 있음을 암시한다.

본 연구에서는 광촉매 표면에 존재하는 산소종 (O₂⁻, OH⁻ 등)들이 광촉매력에 미치는 영향을 확인하기 위하여 TiO₂ 광촉매를 O₂ 플라즈마 표면 처리한 후 광촉매력에 미치는 영향을 조사해 보았다. Fig. 4는 TiO₂에 의해 분해되어 줄어드는 페놀 농도의 변화량을 보여준다. 플라즈마 표면 처리를 한 경우가 TiO₂만 코팅한 경우보다 약 30% 향상된 처리율을 얻었다. 줄 코팅만 된 경우보다 O₂ 플라즈마 처리된 코팅에서 OH⁻가 표면에 더해져 표면의 상태가 높은 친수성을 가진 TiO(OH)_x 또는 TiO_{2+x}로 변하여 오염원의 산화 감소에 있어서 분해 성능이 향상됨을 확인하였다.

IV. 결론

딥코팅을 통해 얻어진 박막의 표면을 대기압 플라즈마를 통해 처리 한 후 짧은 시간 이내에 높은 친수성을 가지는 박막으로 개질되는 것을 확인하였다. 또한 RF power의 증가에 따라 친수성 향상을 얻을 수 있다. 이러한 높은 친수성은 TiO₂ 광촉매의 효율을 향상시켜 오염원의 산화 감소에 있어서 탁월한 분해능을 보인다. 200 W의 산소 플라즈마 처리로 개질된 TiO₂ 시편의 접촉각이 1도 미만에서 합성된 직후의 TiO₂ 접촉각으로 돌아오는데 한 달의 시간이 걸렸으며, 이는 합성 직후의 TiO₂ 광촉매의 성능을 산소 플라

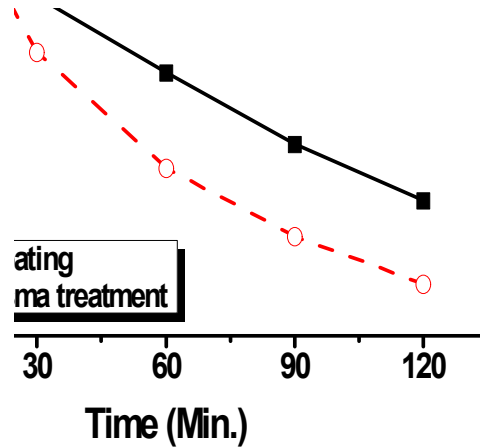


Figure 4. Phenol degradation by TiO₂ photocatalysts treated with/without O₂ APP.

즈마 200 W로 처리한 시편에서 한 달 후에도 기대할 수 있음을 의미한다. 이러한 DBD 대기압플라즈마 표면처리 방법은 전체 공정에 변화를 줄 필요가 없는 후처리 공정이며 건식공정으로서 친환경적인 방법으로 환경에 영향을 거의 주지 않으면서 효율 개선 효과를 얻을 수 있는 친환경적인 공정이다.

감사의 글

이 논문은 교육과학기술부 한국연구재단의 재원(2009 0094025 및 20090077534)의 연구비 지원으로 수행되었음을 밝힙니다.

참고문헌

- [1] H.S. Uhm, J. Kor. Vac. Soc. **15**, 117 (2006).
- [2] J.-S. Lee, H.-S. Shin, J.-W. Seok, G.-W. Jang, and Y.-H. Beag, J. Kor. Vac. Soc. **18**, 1 (2009).
- [3] D.W. Fakes, J.M. Newton, J.F. Watts, and M.J. Edgell, Surface and Interface Analysis **10**, 416 (1987).
- [4] D. Briggs, D.G. Rance, C.R. Kendall, and A.R. Blythe, Polymer **21**, 895 (1980).
- [5] Y. Ikada, M. Mori, and Y. Uyama, J. Polym. Sci.

- A **32(9)**, 1683 (1994).
- [6] S. Kuniyoshi, K. Kudo, and K. Tanaka, *Appl. Surf. Sci.* **43**, 447 (1989).
- [7] J. Amouroux, M. Goldman, and M.F. Revoil, *J. Polym. Sci.* **19**, 1973 (1982).
- [8] S. Jacobson, B. Jonsson, and B. Sundqvist, *Thin Films* **107**, 89 (1983).
- [9] M. H. Habibi, S. Tangestaninejad, and B. Yadollahi, *Applied Catalyst B: Environmental* **33**, 57 (2001).
- [10] K. T. Ranjit, E. Joselevich, and I. Willner, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **99**, 185 (1996).
- [11] L. Kavan, A. Ray, and M. Gratzel, *Electroanal. Chem.* **346**, 291 (1993).
- [12] L. Kavan and M. Gratzel, *Electrochem. Acta* **40**, 643 (1995).
- [13] A. Yasumori, H. Shinoda, and K. Okada, *J. Mater. Chem.* **11**, 1253 (2001).

Surface Modification of TiO₂ by Atmospheric Pressure Plasma

S.-J. Cho^a, C.-K. Jung^a, S. -S. Kim^b, and J.-H. Boo^{a*}

^a*Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746*

^b*Department of Nano-polymer Materials Engineering, Paichai University, Daejeon 302-735*

(Received December 17, 2009, Revised December 30, 2010, Accepted January 5, 2010)

To improve surface wettability, each sample was treated by atmospheric pressure plasma (APP) using dielectric barrier discharge (DBD) system. Argon and oxygen gases were used for treatment gas to modify the TiO₂ surface by APP with RF power range from 50 to 200 W. Water contact angle was decreased from 20° to 10° with argon only. However, water contact angle was decreased from 20° to <1° with mixture of argon and oxygen. Water contact angle with O₂ plasma was lower than water contact angle with Ar plasma at the same RF power. It seems to be increasing the polar force of TiO₂ surface. Also, analysis result of X-ray photoelectron spectra (XPS) shows the increase of intensity of O1s shoulder peak, resulting in increasing of surface wettability by APP. Moreover, each water contact angle increased according to increase past time. However, contact angle increase with plasma treatment was lower than without plasma treatment. Additionally, the efficiency of TiO₂ photocatalyst was improved by plasma surface-treatment through the degradation experiment of phenol.

Keywords : Atmospheric pressure plasma, Contact angle, Surface modification, TiO₂ photocatalyst

* [E-mail] jhboo@skku.edu