

Aerosol deposition을 이용한 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 의 고정화에 의한 광촉매 특성에 관한 연구

김지호*, 최덕균*, 황광택**, 고상민****, 조우석**, 김진호**†
*한양대학교 신소재공학과, **한국세라믹기술원, ***한양대학교 화학공학과

Photocatalytic Activity of the $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Thick Film by Aerosol Deposition

JIHO KIM***, DUCKKYUN CHOI†, KWANGTAEK HWANG**, SANGMIN KO****,
WOOSEOK CHO**, JINHO KIM**†

* Department of Material Science & Engineering, Han-Yang Univ., Seoul 133-791, Korea
** Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 467-843, Korea
*** Department of Chemical & Engineering, Han-Yang Univ., Seoul 133-791, Korea

ABSTRACT

A layered perovskite photocatalysts, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), was synthesized by the conventional solid-state reaction method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and UV-visible spectrophotometry. The results showed that the structure of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ is orthorhombic. Diffuse reflectance spectra for calcined and attrition-milled SBN showed the main absorption edges were less 400 nm, that is ultraviolet region. SBN under micron-sized powder was deposited on the Al_2O_3 by room temperature powder spray in vacuum process, so called aerosol deposition (AD), and nano-grained $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ photocatalytic thick film was fabricated. AD-deposited SBN thick films were characterized by XRD, scanning electron microscopy (SEM) and UV-visible spectrophotometry. Moreover, it was found that several nano-sized SBN film by AD process can improve the photocatalytic activity under visible reflectance.

KEY WORDS : Photocatalyst(광촉매), Aerosol deposition(에어로졸 디포지션), Perovskite oxide(페로브스카이트 산화물), $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$), Water splitting(물분해)

1. 서 론

광화학적 반응을 이용하여, 재생 가능한 물과 태양 에너지원으로부터 직접적으로 수소를 얻을 수

있는 광촉매를 이용한 수소제조는 가장 유망한 기술 중의 하나이다. 지구에 도달하는 태양스펙트럼 중 자외선영역은 약 4%를 차지하고, 가시광영역은 46%를 차지하기 때문에 가시광영역이 에너지 이용 측면에서 더 풍부하고, 유용한 영역이다¹⁾.

$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN)은 최근에 많은 이슈가 되고 있

† Corresponding author : jino.kim@kicet.re.kr
[접수일 : 2010.7.29 수정일 : 2010.9.16 게재확정일 : 2010.10.20]

는 페롭스카이트 구조의 광촉매 물질로 밴드갭 에너지가 약 2.35 eV인 자외선영역에서 광반응성이 우수한 물질이다²⁾. 현재 SBN뿐만 아니라 자외선영역에서 반응성 및 광촉매 성능향상을 위하여 불순물 도핑, 입자 형상 변화 등 다양한 연구개발이 활발히 진행되고 있다³⁻⁷⁾.

그리고 분말 상태의 광촉매 물질에 비해 고정화하여 재사용이 가능한 상태의 후막 형성은 경제적인 측면에서 강점을 갖고 있기 때문에 sputtering, chemical vapor deposition(CVD) 등 다양한 후막 증착 방법이 보고되고 있다. 그러나 이와 같은 증착 방법들은 고온에서의 열처리 등으로 인한 상 변화가 일어날 수 있는 단점이 있다⁷⁻¹⁰⁾. 반면, aerosol deposition method(AD)는 room temperature(RT)에서 서브 마이크로미터 크기의 원료 분말을 노즐을 통하여 기판에 고속 충돌시켜 후막을 형성할 수 있는 공정으로 원료 분말의 화학양론비가 후막에도 그대로 유지되는 장점을 가지고 있다. 또한, 고속 충돌로 인해 서브 마이크로미터의 입자가 수집에서 수백나노 입자로 깨지게 되어 입자 미세화를 기대할 수 있다¹¹⁾.

본 연구는 자외선영역에서 광반응성이 우수하고, band gap 에너지가 약 2.35 eV인 페롭스카이트 구조의 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) 분말을 제조한 후 AD를 이용하여 고정화시켜 재사용이 가능한 후막을 제조하고, SBN 후막의 입자 미세화와 고정화에 의한 가시광영역의 광반응성 평가를 실시하였다.

2. 실험 방법

2.1 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 제조 및 분석

본 연구에서는 원료 분말은 SrCO_3 (high purity chemicals, 99.9%)와 Bi_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99%) 그리고 Nb_2O_5 (Alfa Aesar, 99.9%)를 사용하였다. 각각의 분말을 조성비에 맞게 평량 한 후 고상 반응법으로 합성하였다. 하소의 경우 SrCO_3 형성 억제제를 위한 3단계 하소하여 SrCO_3 형성 억제를 하였다²⁾.

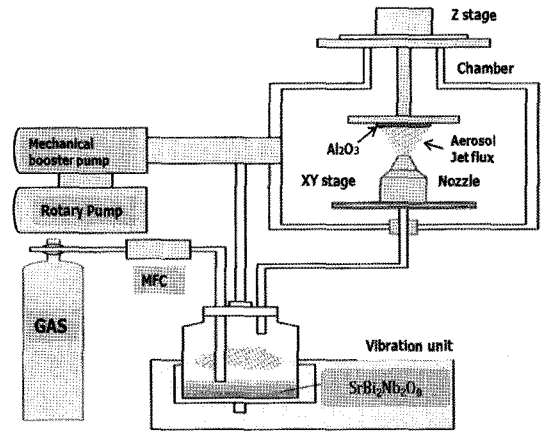


Fig. 1 Schematic diagram of the aerosol deposition.

하소된 SBN 분말은 attrition mill을 이용하여 2시간 과 4시간 동안 분쇄하여 입자 미세화를 실시하였다.

2.2 Aerosol deposition

Fig. 1은 AD 장비의 모식도 이다. Attrition mill로 4시간 동안 분쇄된 SBN 분말로 AD 공정을 실시하였다. 2.5 x 10 mm의 노즐을 사용하고 작업 중 진공은 10 torr 이하로 유지, 헬륨(He)을 캐리어 가스로 사용하여 분말의 줄을 형성 시키고, 바이브레이터로 분말간의 응집되는 것을 방지 하였다. Substrate는 Al_2O_3 기판을 사용하고, 모든 공정은 RT에서 진행 하였다.

2.3 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 특성 평가

고상 반응법으로 만든 SBN 분말과 증착된 후막은 XRD(X-ray diffraction, Rigaku)로 상 분석을 실시하였다. 그리고 SEM(scanning electron microscope, Jeol JSM, 6701F)이용 하여 SBN 분말의 입자 크기를 관찰 하였다. AD공정 후 후막의 표면 및 단층(cross-section) 관찰을 통해 후막의 치밀도와 증착 두께 관찰을 하였다. 그리고 SBN 촉매의 비표면적 측정을 위해 BET(Brunauer, Emmett, and Teller, Micromeritics Tristar II)를 사용하였다.

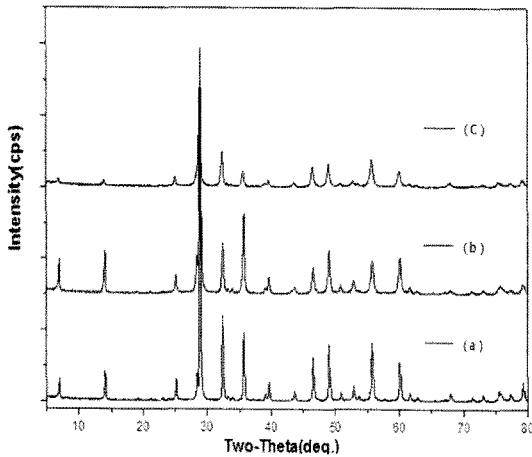
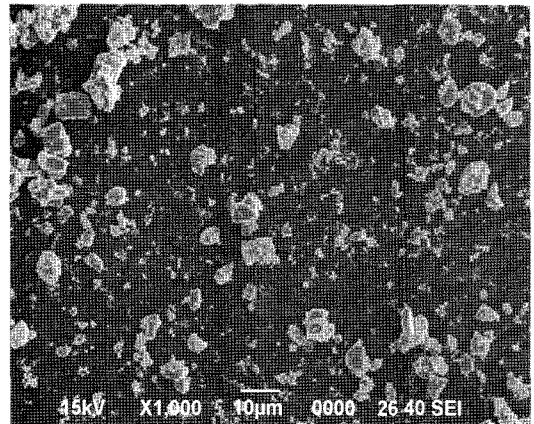


Fig. 2 X-ray diffraction patterns for the SBN powders. [(a) after calcination powder, (b) 2 hours attrition milled, (c) 4 hours attrition milled]

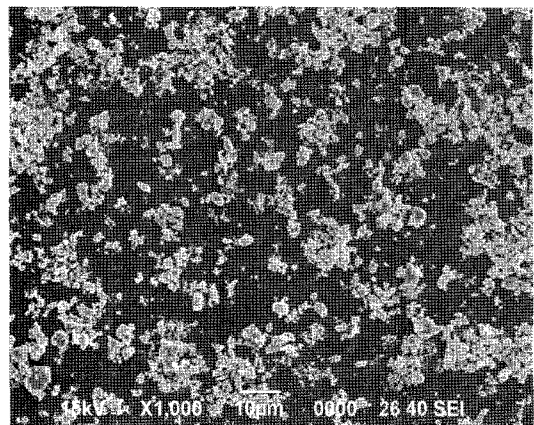
SBN 분말과 후막의 광반응 특성 평가는 UV-vis (UV-visible spectrophotometer, Varian) 측정 및 RhB(Rhodamine B) 광분해 실험을 통하여 진행하였다. Rh B 분해실험은 20mg/L(4.0×10^{-5} M) 농도의 Rh B 용액에 SBN 분말을 주입 후 stirring을 하면서 150W 할로겐 램프를 수직으로 조사(irradiation)하면서 시간에 따른 농도 변화를 측정하였다¹²⁾. 또한 SBN 후막은 Rh B 용액의 중심에 위치시키고, 역시 stirring을 해주면서 시간에 따른 농도변화를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

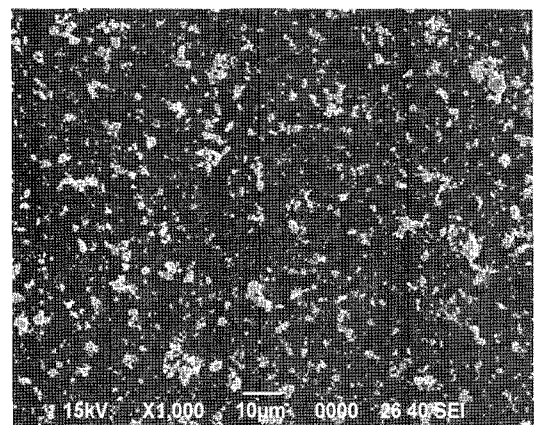
Fig. 2는 SBN (a) 하소 후 분말과 (b) 2 시간 attrition mill 분말, (c) 4 시간 attrition mill로 분쇄한 분말들의 XRD 측정 결과이다. 하소(calcination)를 통해 제조된 SBN 분말은 $A2_1am$ space group (PDF#49-0608)의 orthrombic 단상구조임을 확인하였다. XRD 결과에서 볼밀 공정 시간의 증가는 SBN의 intensity 감소를 보여주고 있지만, 제 2상의 형성은 관찰되지 않고 있다. 이와 같은 XRD intensity의 감소는 볼밀 공정의 기계적 분쇄화에 따른 결정 구조 붕괴 및 입계의 감소에 의한 것으로 판단된다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 SEM micrographs of the SBN powders. [(a) after calcination powder, (b) 2 hours attrition milled, (c) 4 hours attrition milled]

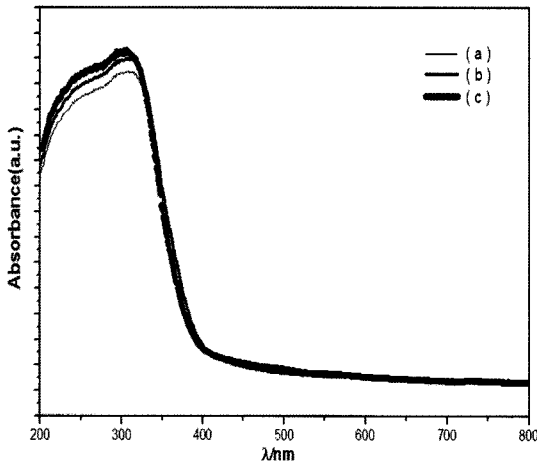


Fig. 4 UV-vis diffuse reflectance spectra for the SBN powders ((a) calcination, (b) 2 h attrition mill, (c) 4 h attrition mill).

그리고 4 시간 attrition mill로 분쇄한 분말의 BET 측정 결과 $0.2186\text{m}^2/\text{g}$ 으로 오차범위 (\pm)0.0007로 측정되었다.

Fig. 3은 SBN의 (a) 하소 후 분말과 (b) 2 시간 attrition mill 분말, (c) 4 시간 attrition mill로 분쇄한 분말들 각각의 SEM 결과이다. SEM 3(a) 측정 결과에서, 하소 후 SBN 분말의 평균입도는 약 $4\mu\text{m}$ 임을 확인하였다. 반면 불필 시간의 증가에 따라 SBN 분말은 미분화가 시작되어 2시간 attrition mill(Fig. 3(b))에서는 약 $2\mu\text{m}$, 그리고 4시간 attrition mill(Fig. 3(c))에서는 700nm 의 평균 입도를 확인하였다.

Fig. 4는 SBN의 (a) 하소 후 분말과 (b) 2 시간 attrition mill 분말, (c) 4 시간 attrition mill로 분쇄한 분말들 각각의 UV-vis 측정 결과이다. UV 측정 결과에서 하소 분말 및 attrition mill 후의 SBN 분말에서 모두 자외선 영역인 400nm 이하 일 때 광흡수 피크가 관찰되고 있다. 광촉매 입자의 입도변화는 밴드갭(band gap) 크기 변화를 통한 광반응성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다¹³⁾. 본 연구에서 사용한 SBN은 자외선 영역에서 반응하는 광촉매 물질로 알려져 있으며²⁾, attrition mill을 이용하여 입도 감소가 이루어졌음을 확인하였지만 UV-vis. 측정에서의 변화는 관찰되지 않았다. 이와 같은 이유는

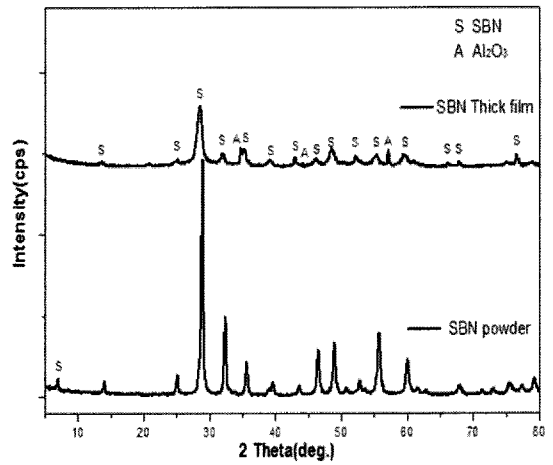
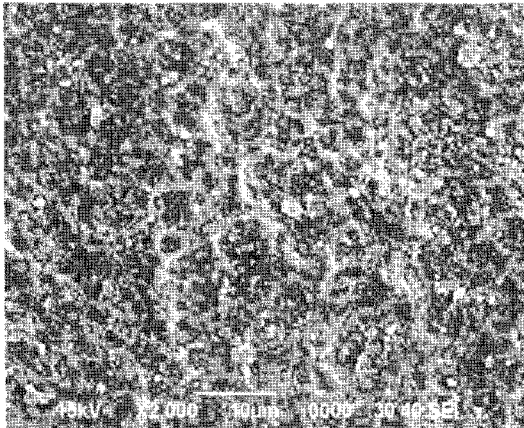


Fig. 5 X-ray diffraction patterns for the SBN powder and thick film.

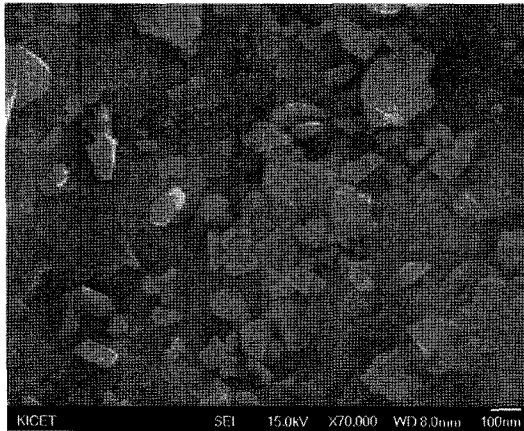
attrition mill 후 SBN분말의 입도가 수백 나노크기를 갖고 있으며, 기존 보고에서의 나노 분말까지의 입도에 도달하지 못하여 광반응 특성에 영향을 주지 못한 것으로 판단된다.

Fig. 5는 4시간 동안 attrition mill로 분쇄한 분말로 AD를 실시한 후 증착된 후막의 XRD 측정 결과이다. AD 공정은 RT에서 증착하였기 때문에 AD 후 후막은 처음 분말과 비교 하여 상변화 없는 SBN임을 알 수 있다. 제조된 광촉매 후막의 XRD 패턴은 분말의 결정상과 같으나, 분말에 비하여 상대적으로 낮은 강도와 넓은 피크폭을 가지는 것으로 측정되었다. 이러한 이유는 일반적인 상온 진공 분위기의 분말 분사 공정에서 흔히 나타나는 현상으로서¹⁴⁾, 제조된 광촉매 막이 나노미터 크기의 다결정으로 이루어 졌음을 나타낸다.

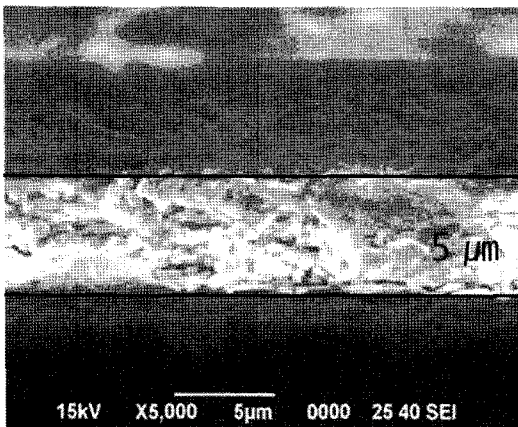
Fig. 6(a), (b)는 AD 공정 후의 SBN 후막의 표면과 (c)는 단층면의 SEM 이미지이다. Fig. 6(a)에서 증착된 후막이 크랙과 기공의 형성 없이 치밀하게 Al_2O_3 기판 위에 증착되었음을 알 수 있으며, Fig. 6(b)의 고배율 관찰에서 SBN 후막의 증착 입자의 크기는 약 $50\sim 200\text{nm}$ 크기임을 알 수 있다. 따라서 AD 공정을 통하여 SBN 입자가 기판과 충돌하면서 수십 나노미터 크기의 미분화된 입자가 증착되었음을



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 SEM micrographs of the SBN thick film: (a) low and (b) high magnification images and (c) cross-section.

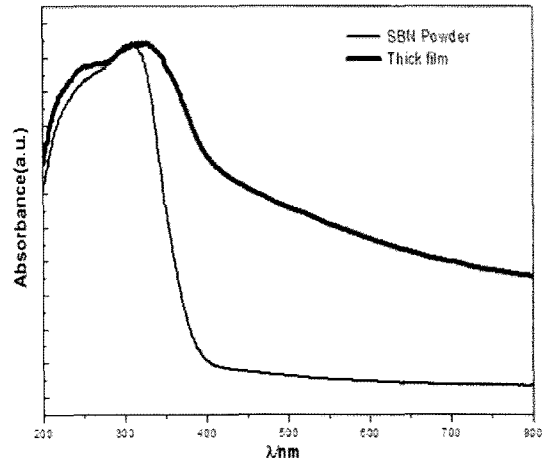


Fig. 7 UV-vis diffuse reflectance spectra for the SBN powder and thick film.

확인하였다. Fig. 6(c)의 SBN 후막의 단층면(cross-section) 관찰에서 후막의 두께는 약 5 μm 이며, 기판과 SBN 증착층 사이의 완전한 결착이 이루어졌음을 알 수 있다.

Fig. 7은 SBN 분말에 대한 4시간 attrition mill 이 후와 AD 공정 후의 SBN 후막의 UV-vis의 측정 결과이다. 앞서의 결과(Fig. 4)에서 알 수 있는 것처럼, attrition-milled SBN 분말의 경우 약 400 nm 이하의 자외선 영역에서 광흡수 피크가 관찰되었다. 그러나 AD 공정 후의 후막은 가시광영역인 800nm부터 조금씩 광흡수 피크가 관찰되고, 약 450nm 일 때 광흡수가 급격히 상승하는 것을 알 수 있다. Ryu 등의 결과에서 AD 공정 후의 TiO_2 film 은 가시광 영역의 광반응성 향상을 보고하고 있다¹⁵⁾. Ryu 등은 그와 같은 원인에 대하여 AD 공정에서 높은 에너지의 입자충돌이 국부적으로 비정질상을 갖는, 즉 localized Anderson state의 flim을 형성하게 된다. 따라서 photo-excited electron-hole의 주기를 증가시키고 밴드갭(band gap)의 감소를 가져오기 때문으로 보고하였다. 앞서 Fig. 5에서 확인할 수 있는 것처럼 AD 공정을 통한 SBN flim은 X-ray 회절강도가 현저하게 낮아진다. 이러한 경향은 flim 내 국부적인 비정질상이 존재할 수 있음을 예상할 수 있다.

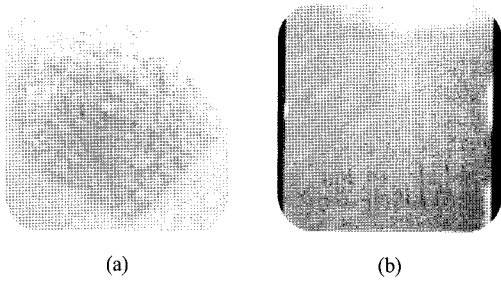
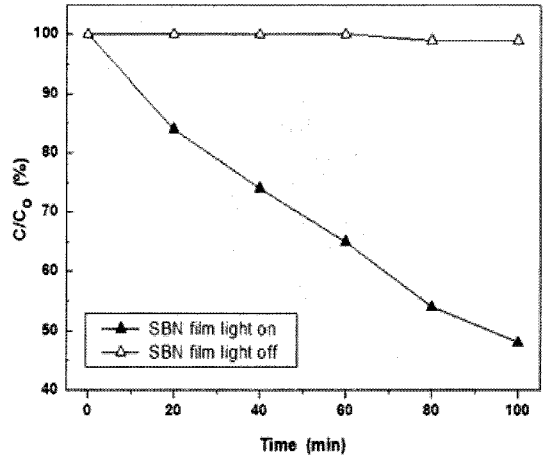


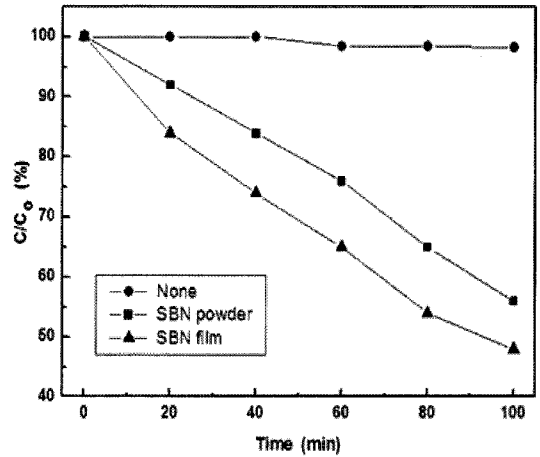
Fig. 8 Image of the SBN powder and thick film.

또한 Fig. 8에서 알 수 있는 것처럼, 기존 SBN분말이 흰색을 보이는 것과 비교하여(Fig. 8(a)) AD 공정 후의 SBN 후막은 노란색을 띤 어두운 회색(yellowish dark grey)을 나타내고 있다(Fig. 8(b)). Asahi 등의 보고에 의하면 yellowish dark grey 색을 갖는 광촉매 분말 혹은 후막은 400nm~700nm 파장 영역에서 광흡수 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다^{16,17}. 그리고 이와 같은 후막의 색변화는 국부적으로 존재하는 비정질 상에 의한 것이므로 앞서 UV-vis. 측정결과와 일치하는 것으로 판단된다.

Fig. 9는 SBN 하소분말과 AD 증착 후막에 대한 Rhodamine B(Rh B) 분해실험 결과이다. Rh B는 수용성 유기물로서 광분해 특성에 널리 이용되는 물질이다¹². Rh B 분해실험은 303 K 온도에서 진행되었다. 결과에서 알 수 있는 바와 같이 (a)는 SBN film에 자외선이 조사 유무의 결과로써 SBN film은 자외선이 조사되지 않으면 Rh B의 농도 변화가 전혀 일어나 지 않는다. 자외선이 조사된 경우 Rh B의 농도가 100 분 후에 약 50%로 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 SBN film은 자외선이 조사되어야 광화학반응을 나타내는 것을 알 수 있다. (b)의 경우Rh B 용액은 오랜 시간동안 자외선이 조사되어도 농도의 변화가 거의 관찰되지 않는다. 반면에 SBN 이 존재하는 경우에는 농도가 감소하는 것을 알 수 있다. 특히, AD 증착을 통한 SBN 후막의 경우 가장 우수한 광분해 효과를 보여주고 있으며, 이러한 결과는 앞서의 UV-vis.에서 나타난 결과와 일치함을 확인할 수 있다. 향 후 AD 후



(a)



(b)

Fig. 9 Photocatalytic destruction of Rhodamine B by SBN powder and AD-deposited film. [(a) SBN film at UV light on and off, (b) Rh B, SBN powder and SBN film at UV light]

SBN 후막의 가시광영역에서 광흡수에 의한 Rh B의 분해에 관한 연구를 진행할 예정이다.

4. 결 론

밴드갭 에너지가 2.35eV이고, 페롭스카이트 구조를 갖는 SBN은 자외선영역에서 광반응 하는 물질로 알려져 있다. 본 연구에서는 볼필과 AD 공정을

통한 SBN 분말의 미분화가 가시광영역에서 광활성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. UV-vis 측정에서 하소 후 SBN 분말은 400nm 이하의 자외선 영역에서 광흡수가 일어나며, Attrition mill 을 이용한 입도감소(4 μm \rightarrow 700nm)에서는 광흡수에 대한 변화가 관찰되지 않았다. Aerosol deposition(AD)공정을 통하여 SBN은 상온에서 기판위에 원료 분말과 비교 상변화 없이 증착되었고, 50~200nm의 SBN 입자가 증착된 약 5 μm 의 치밀질 후막을 형성하였다. AD 공정 후 노란색을 띤 어두운 회색 SBN 후막이 형성되었으며, UV-vis결과 가시광영역에서 광흡수 특성이 향상되었음을 확인하였다.

Rh B 실험 결과 자외선이 조사되어도 농도변화가 거의 없는 반면에, SBN 이 존재하는 경우에는 농도가 감소하는 것을 알 수 있다. 특히, AD 증착을 통한 SBN 후막의 경우 가장 우수한 광분해 효과를 보였다.

향 후 염기성 염료인 Rhodamine B(Rh B)를 이용하여 AD 후 SBN 후막의 가시광영역에서 광흡수에 의한 Rh B의 분해에 관한 연구를 체계적으로 진행할 예정이다.

후 기

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2008-C-CD11-P-10-0-0000)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 이현미, 소원옥, 백진옥, 공기정, 문상진, "CdS/Titania-나노튜브 복합 막을 이용한 광촉매적 수소제조" 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 3, 2009, pp. 230-237.
- 2) Y. Li, G. Chen, H. Zhang, and Z. Lv "Band structure and photocatalytic activities for H₂ production of ABi₂Nb₂O₉ (A=Ca, Sr, Ba)", Int. J. of Hydrogen Energy Vol. No. 7, 2010, pp. 2652-2656.
- 3) M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, and Anpo, "Recent Development s in Titanium Oxide-based Photocatalysts", Appl. Catal. A, Vol. 325, No. 1, 2007, pp. 1-14
- 4) M. R. Elahifard, S. Rahimnejad, S. Haghghi, and M. R. Gholami, "Apatite-Coated Ag/AgBr/TiO₂ Visible-Light Photocatalyst for Destruction of Bacteria," J. Am. Chem. Soc., Vol. 129, No. 31, 2007, pp. 9552-53.
- 5) K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and T. Watanabe, "A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide," J. Am. Chem. Soc., Vol. 130, No. 5, 2008, pp. 1676-80.
- 6) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," Science, Vol. 293, No. 5528, 2001 pp. 269-271.
- 7) J. O. Carneiroa, V. Teixeiraa, A. Portinhaa, A. Magalhessa, P. Coutinhob, C.J. Tavares and R. Newton, "Iron-doped Photocatalytic TiO₂ Sputtered Coatings on Plastics for Selfcleaning Applications," Mat. Sci. Eng: B, Vol. 138, No. 2, 2007, pp. 144-150.
- 8) S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich, M. Tanemura, Y. Mori, S. Toh, and K. Kaneko, "Fabrication and Characterization of Anatase/Rutile-TiO₂ Thin Films by Magnetron Sputtering: A Review," Sci. Tech. Adv. Mater., Vol. 6, No. 1, 2005, pp. 11-17.
- 9) D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J. K. Lee, and D. Park, "Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition," J. hazardous materials, Vol. 73, No. 2, 2000, pp. 199-206.
- 10) S.-C. Jung and N. Imaishi, "Preparation, Crystal Structure, and Photocatalytic Activity of TiO₂ Films by Chemical Vapor Deposition," Kor. J. Chem. Eng., Vol. 18, No. 6, 2001, pp. 867-872.
- 11) 박영수, 변명섭, 최진섭, 김진호, 황광택 "에어

- 로졸 증착법에 의한 $\text{Ba}[\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}]\text{O}_{3-\delta}$ - Ni 수소분리막제조”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 21, No. 2, 2010, pp. 117-22.
- 12) F. SAYILKAN, M. ASILTURK, S. SENER, S ERDEMOGLU, M. ERDEMOGLU and H. SAYILKAN, “Hydrothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO_2 Based Catalysts for Rhodamine B Degradation”, Turk J Chem, Vol. 31, 2007, pp. 211-221.
- 13) P. H. Borse, J. S. Jang, S. J. Hong and J. S. Lee, T. E. Hong, C. W. Ahn, E. D. Jeong, K. S. Hong, J. H. Yoon and H. G. Kim “Photocatalytic Hydrogen Generation from Water-methanol Mixtures Using Nanocrystalline ZnFe_2O_4 under Visible Light Irradiation”, J. Korean Physical Society, Vol. 55, 2009, pp. 1472-1477.
- 14) J. Akedo, “Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature : Densification Mechanism of Ceramic Layer,” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, No. 6, 2006, pp. 1834-1839.
- 15) JH. Ryu, DS. Park, BD. Hahn, and JJ. Choi “Photocatalytic TiO_2 thin films by aerosol-deposition: From micron-sized particles to nano-grained thin film at room temperature”, Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 83, 2008, pp. 1-7.
- 16) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga “Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides”, Science, Vol. 293, 2001, pp. 269-271.
- 17) T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, 2001, pp. 561-563.