

광촉매용 나노 TiO₂ 용사코팅층 특성

이수환[†] · 김학수 · Yi Zeng · Bernard Hockey*

선문대학교 재료화학공학과
*NIST

Characterization of Thermal Spray Coating Layers of Nano Crystalline TiO₂ for Photocatalyst

Soo W. Lee[†], Hak Soo Kim, Yi Zeng, Bernad Hockey*

Division of Matreials and Chemical Engineering, Sun Moon University

*Ceramics Division, National institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA

(2002년 9월 27일 받음, 2002년 10월 15일 최종수정본 받음)

Abstract Commercial nano crystalline TiO₂ powders were used to characterize photocatalyst, using thermal spray coating technique. The microstructure of coating layers were examined by SEM, FE-SEM and TEM. Also the cross sectional areas of TiO₂ coating layers were observed by SEM. The phases were analyzed by X-ray diffraction method. Surface roughness and hardness were measured. It was found that phase transformation from anatase to rutile occurred, and the melted splats are all rutile, and unmeted nano particles were anatase. These unmelted anatase phase may enhance to play a role of photocatalyst.

Key words: TiO₂, nano powder, thermal spray, anatase, rutile, phase transformation

1. 서 론

환경문제가 심각해짐에 따라 세계 각국에서는 환경오염 물질의 배출을 규제하기에 이르렀으며, 특히 화석연료에서 나오는 배기 가스 내에는 NO_x 및 SO_x, hydrocarbon 등의 유해물질이 다량 포함되어 있어 환경 오염에 심각한 문제가 제기되고 있다. 이 문제를 선진 각국에서는 이미 오래 전부터 배기가스 정화용 촉매물질 개발 및 honeycomb 개발을 해 왔다. 그러나 광촉매에 의한 유해물질의 분해는 TiO₂의 광촉매 작용이 확인된 후로 광촉매의 유해물질 분해 작용에 대한 관심이 높아지고 현재는 매우 많은 보고가 나오고 있다.¹⁻⁴⁾ 광촉매의 특성은 유기물에 의한 오염, 더러워짐을 방지하며, 살균 및 방취효과를 나타내며 광촉매를 코팅한 표면에 초친수성이 있어 표면에 김이 서리지 않는다. 일반적으로 TiO₂의 용도는 페인트, 잉크, 플라스틱, 제지, 고무와 섬유에 광택도 조절과 화학섬유 및 합성섬유 내구성 향상, 화장품에서 자외선 차단제로 널리 사용되고 있다. 광촉매는 여러가지 방법에 의해 응용이 되어지고 있다.

현재 광촉매로 사용되고 있는 반도체 재료로는 TiO₂, SiO₂, ZnO, CdS, WO₃ 등이 있다. 이중 TiO₂가 가장 각광받는 이유는 활성도가 높고 가격이 저렴하며 인체에 무해한 물질이며 화학적 안정성을 지니고 있기 때문이다.^{5,6)} TiO₂는 결정구조에 따라 anatase와 rutile타입으로 구분한다. rutile은 anatase에 비해 결정구조가 안정되어 있어 경도,

비중이 높다. anatase와 rutile은 결정구조의 차이로 광학적 특성과, 빛의 굴절정도가 달라, 시각적으로 볼 때 색의 차이를 나타낸다.

광촉매 TiO₂ 피막의 제조공정으로는 일반적으로 광촉매를 유리질 기판 위에 코팅하였다. 특히 미립 TiO₂을 유기질 결합체가 포함된 용액에 분산시키거나, TiO₂의 유기전구체를 출발물질로 친수성 특성을 나타내는 입자 크기를 20nm 이하의 sol제조에 노력해 왔다. 졸겔 공정⁶⁾ 이 외에 화학기상증착법 (chemical Vapor Deposit)⁷⁾, 직류반응 마그네트론 스퍼터링⁸⁾, RF반응 마그네트론 스퍼터링⁹⁾, 전기화학증착¹⁰⁾이 있다. 최근에, 용사방법이 사용되어 왔다.¹¹⁾

용사방법은 나노구조 재료 피막제조 방법의 새로운 분야로 연구개발되어 가고 있다. 특히 Karthikeyan 등¹²⁾ 용사 기술에 의한 나노세라믹의 분말 증착을 보고하였다. 또한 Tellkamp 등은 나노결정 Inconel 718의 분말을 HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) 열분사 설비를 사용하여 코팅하였다.¹³⁾ 최근의 연구에서, 나노구조 TiO₂ 용사층의 SEM, XRD, XPS로 미세구조 및 상분석이 보고 되었고, 물의 분해에 대한 광반응도 보고되었다.¹⁴⁾ 본 연구에서는 3 종류의 나노 크기의 초미립 TiO₂ 상용분말들을 용사공정 (plasma spray coating) 방법으로 금속판체에 코팅하여 광촉매를 제조한후 피막의 특성을 조사하는 연구를 수행하였다.

[†] E-mail: swlee@sunmoon.ac.kr

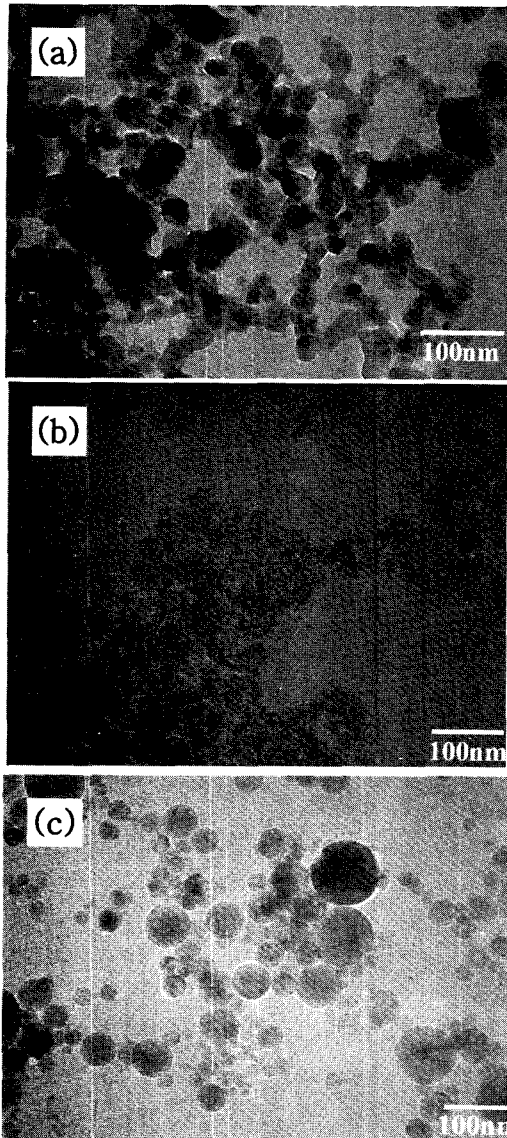


Fig. 1. TEM micrographs of starting TiO₂ powders: (a) P-25, (b) ST, and (c) NK.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 분말은 상업용 광촉매 TiO₂로서 가장 효과적인 40 nm의 독일 Degusa 제품인 P25 powder TiO₂를 이용하였다. 본 연구는 Plasma spray coating 공정을 이용하여 광촉매 특성을 지니는 TiO₂ 코팅층을 제조한 후 그 특성을 평가하였다. Stainless steel A4 크기의 판상위에 TiO₂ 나노분말을 스위스의 Sulzer Metco AG사의 A-2000을 이용하여 plasma spray coating 하였으며, 코팅층의 미세구조, 상, 표면조도, morphology 등의 특성을 평가하였다. 용사에 사용된 분말의 형태를 투과전자현미경으로 관찰하였고 그 결과를 Fig. 1.에 나타내었다. 그리고 위의 분말에 대한 광촉매 특성을 비교하기 위하여 다른 두 종류의 상업용을 비교하였다. 일본의 Ishihara 회사에서 제조한 분말 (ST)을 이용하였고, 또다른 일본 Nanotek 회사의 분말 (NK) 분말을 이용하여 P-25분말과의 용사층의

특성을 비교하였다.

본 실험에 사용된 plasma spray coating 장치는 스위스의 Sulzer Metco AG사의 A-2000 모델을 이용하여 대기속에서 수행하였으며, plasma spray coating은 불활성 가스가 전기 arc에 의해서 고온 plasma가 발생하여 초고온 (약 10,000°C), 초고속 (마하 2 이상)의 화염에 의해서 세라믹 및 금속의 용재를 녹여서 코팅을 한다. Plasma 토치는 부분적으로 고온을 유지시키는 장치와 분말을 빨리 분사시킬 수 있는 장치를 합친 것으로, 고온의 유지는 전기 arc에 의해 이루어지고 고속의 분사는 노즐의 설계에 의해 이루어진다.

용사 층의 표면은 Rank Taylor Hobson사의 표면조도기를 이용하여 코팅 층의 평균 거칠기 (Ra)를 측정하였다. 용사 코팅 층의 결정 구조를 조사하기 위하여 일본 Rigaku사의 분석기로 Cu를 target으로 하여 X선 회절실험을 하였다. 이때 가속 전압은 40kV, 사용전류는 100mA로 사용하였으며 4°/min로 하여 10°에서 70°범위에 걸쳐 분석하였다. 용사 층의 표면을 Zwick사의 비커스 경도계로 경도를 측정 하였다. 용사 층의 표면과 단면을 JEOL사의 JSM-6400 모델로 용사 층의 미세구조를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1는 투과전자현미경을 이용하여 나노 크기의 TiO₂ 분말들을 관찰한 사진들이다. Fig. 1(a)의 P25의 경우 분말들의 크기가 20nm로 균질한 것을 볼수 있다. Fig. 1(b)의 ST는 분말의 크기가 아주 미세하며, 분말들이 뭉쳐 있는 것을 볼수 있다. Fig. 1(c)의 NK는 분말의 크기가 10-100nm로 불균일한 것을 볼수 있으며, 특히 구형을 이루고 있다.

TiO₂의 상은 광촉매로 이용하는데 중요하다. 앞에서 설명하였듯이 TiO₂의 경우 anatase, rutile 및 brookite상이 존재하며, 이때 광촉매 재료로 이용되는 상은 anatase로 알려졌다. 그러나 그 이유는 아직은 확인되지 않았다. 따라서, 고온에서 plasma spray coating을 하였을 때, 상전이는 매우 중요하게 작용을 하게 된다. Fig. 2은 상업용 나노 TiO₂분말에 대한 X-ray 회절분석 결과를 나타내었다. ST

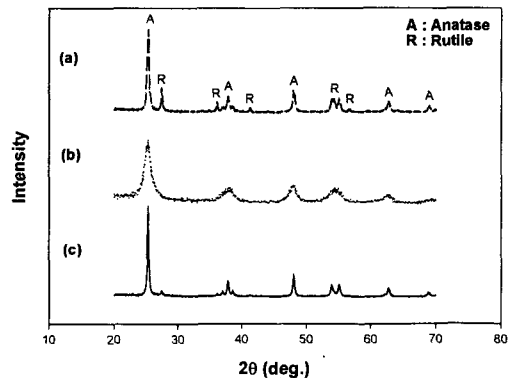


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of starting TiO₂ powders: (a) P25, (b) ST, and (c) NK.

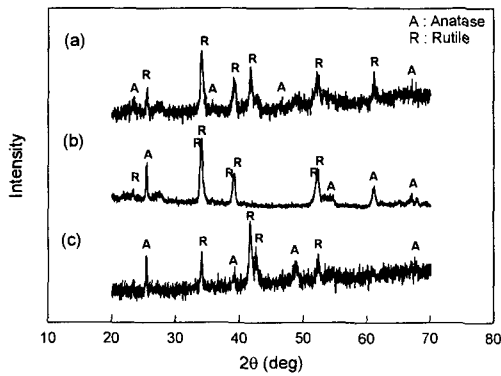


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiO₂ coating layers: (a) P25, (b) ST, and (c) NK.

TiO₂분말은 X-선회절 분석결과 매우 미세한 분말을 가지는 것으로 보여지며, 이때 TiO₂은 anatase 상으로 나타났다. 그러나 NK와 P25 TiO₂분말은 rutile을 포함하는 것으로 나타났다.

Fig. 3(a)은 P25 TiO₂ 분말을 이용하여 용사 후, anatase와 소량의 rutile을 나타냈지만, 용사코팅 후 나타나는 상을 보면 rutile이 많이 형성되는 것을 볼 수 있었다. Fig. 3(c)은 NK TiO₂ 분말의 용사 후, 시작분말 경우 anatase와 소량의 rutile을 나타냈지만, 용사코팅 후 rutile이 많이 형성 되는 것을 볼 수 있다. Fig. 3(b)는 ST TiO₂ 분말의 용사 후, 원료분말의 경우 anatase만 있던 것이 용사코팅 후 rutile이 많아 지는 것을 볼 수 있다. 용사 코팅층의 anatase의 양과 rutile의 양은 $Ra = I_A / (I_A + I_R)$ 로 구할 수 있다. P25 코팅층의 경우 anatase:29.87%, rutile:70.13% 이고, NK 코팅층은 anatase:21.70% rutile:78.3% 그리고 ST 코팅층은 anatase:45.47% rutile:54.53% 이다.

또한 용사코팅 층에서는 rutile의 형성뿐만 아니라 고온의 화염을 지나 기관에 코팅 될 때 액상이 소량 남는 것으로 보여진다. anatase의 TiO₂는 1300°C 이상의 고온에서 rutile상으로 상전이가 일어난다고 보고되었으며, Fig. 2와 Fig. 3을 비교한 결과 고온의 plasma flame으로 인해 anatase상에서 rutile상으로 상전이가 일어나는 것을 볼 수 있었다. 하지만 3000°C 이상의 고온의 화염에서 anatase가 전부 rutile로 상전이가 이루어지지 않는 것은 plasma spray coating이 짧은 시간에 이루어지는 공정이기 때문에 많은 양의 anatase가 남는 것으로 보여진다. 따라서, anatase에서 rutile로 상전이가 일어나기 때문에 광촉매 특성을 고려하여야 한다. TiO₂의 여러 상들 중에서 광촉매 특성을 나타내는 상은 anatase으로 존재하는 TiO₂로 알려져 있기 때문에 anatase로 존재할 때 광촉매 역할이 용이하며, 따라서 고온에서의 rutile의 형성은 광촉매 작용에 미치는 특성을 저하시킬 것으로 사료 된다.

Fig. 4는 P25 TiO₂, ST TiO₂, NK TiO₂, 분말을 이용하여 plasma spray coating을 한 코팅표면의 표면 조도 및 경도를 측정된 결과를 나타내고 있다. P25 TiO₂, 용사 층

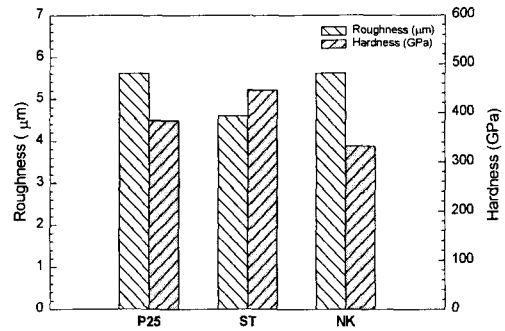


Fig. 4. Surface roughness and hardness of TiO₂ coating layers.

의 표면조도 Ra값은 5.61μm를 나타냈으며, ST TiO₂, 용사 층의 표면조도 Ra값은 4.60μm, 그리고 NK TiO₂, 용사 층의 표면조도 Ra값은 5.61μm으로 나타났다. 나노 분말의 크기가 작은 분말이 용사 층의 표면 조도 값을 낮게 하는 것으로 판단 된다. 따라서 나노크기의 입자들이 고르게 분산되어 코팅이 된 것일수록 표면조도는 좋아지고, 부분적으로 응집덩어리 입자들로 코팅이 되면 표면 조도는 국부적으로 나빠지는 것으로 보여진다. 또한 표면조도에 영향을 미치는 인자는 plasma spray coating의 조건에 따라 변화하는 특성이므로 용사 gun의 거리, 가스의 조성 및 유속 등의 조건을 변화하면 더 좋은 특성을 찾을 수 있다. 경도 값은 P25는 384.36, ST 447.0 그리고 NK는 333.04GPa가 나왔다. ST 코팅층의 경도 값이 가장 높게 나왔음을 알 수 있다. 따라서 나노 분말의 입자 크기가 작을수록 표면조도 값이 낮으며, 용사 층의 경도 값은 높아지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5은 3종류의 상업용 나노 입자 TiO₂ 용사 표면층의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 5(a)으로부터 알 수 있듯이 크기가 P25 TiO₂의 경우는 다양한 구형의 입자들이 용사 층에 붙어 있고, 용융된 splat들이 존재하였다. splat의 주변으로 기공이 존재하는 것을 볼 수 있으며, splat의 크기에 따라 기공의 크기도 크게 변하는데, 큰 splat 주변에 큰 기공이 존재하는 것을 볼 수 있었다. 또한 입자가 용사 될 때 완전 용융된 용사분말 입자가 전달되어 기관에 액적처럼 응축된 splat (또는 molten droplet)가 형성되지만 일부는 불완전 용융되어 다양한 크기의 구형 입자가 splat 등에 얹혀있는 것을 발견할 수 있었다. 이는 표면조도 측정으로도 확인 할 수 있었다. 하지만, 용사피막에서 splat 주변에 다양한 크기의 입자들이 존재하며, splat도 크게 확대해 보면 시작분말과 같은 크기의 입자들이 존재하는 것을 볼 수 있었다 (Fig. 5(b)). 즉, 나노 크기의 입자들이 용사 후에도 유지되어 나타나는 것으로 나타났다. 용사 피막 층의 사진으로 국부적으로 표면조도가 거칠게 나온 것은 splat주변에 생성된 기공의 기기에 의한 것으로 나타났으며, 대부분의 구역에서는 비교적 평활한 면을 갖는 것을 볼 수 있었다. 따라서 용사조건의 변화에 따라 표면층의 기공이 적은 평평한 면을 얻을 수 있을 것으로 사료 되어진다.

Fig. 5(c)와 Fig. 5(d)는 ST 분말의 용사 피막 층의 주사전자 현미경 사진이다. 용사된 층이 넓게 퍼진 것이 아니

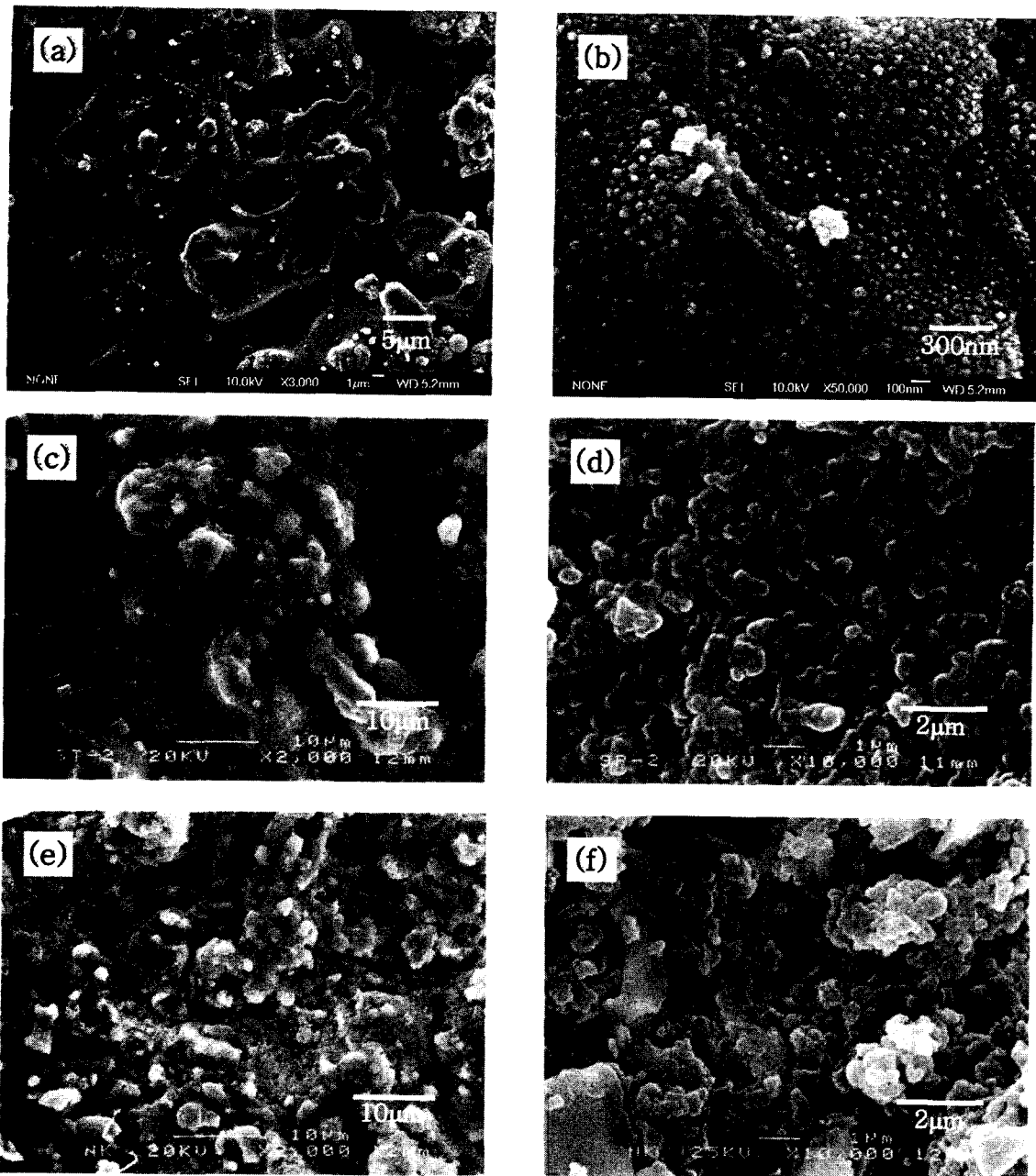


Fig. 5. SEM micrographs of TiO_2 coating layers: (a) and (b) P25, (c) and (d) ST, and (e) and (f) NK.

라 쌓여 있는 것을 볼 수 있다. 용사 될 때 녹았던 분말들이 표면에 쌓이기 전에 식어서 덩어리로 쌓인 것으로 사료된다.

Fig. 5(d)는 덩어리 부분과 고운 입자 부분을 고배율로 관찰한 미세구조이다. 나노 크기의 입자들이 분사되어 적층되었으며, 이것은 anatase상의 입자들이 상전이 없이 그대로 입혀진 것이다. 분사된 분말들이 용융돼서 뭉쳐져 있는 경우는 anatase 상의 입자들이 용융되면서 rutile상으로 상전이 되어 뭉쳐진 것이다. Fig. 5(e) 및 Fig. 5(f)는 NK의 용사피막층의 주사전자 현미경 사진이다. NK분말의 경우는 다양한 크기의 입자들이 붙어 있고, 용융된 splat들이 존재하는 것을 확인할 수 있으며 나노 크기의 입자가 그대로 붙어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 나노 크기의 입자들 사

이로 기공을 확인할 수 있었고, 용융되어 뭉쳐진 입자들 위에 나노 크기의 입자들이 보인다.

Fig. 6은 용사 층의 cross-section을 주사전자 현미경으로 촬영한 사진이다. P25 분말을 이용한 용사층의 경우는 (Fig. 6(a)) 코팅층 두께가 약 $5\mu\text{m}$ 로 판단되며, 이 두껍게 쌓인 것을 확인할 수 있었으며 비교적 기공이 적은 것을 볼 수 있었다. ST 분말을 이용한 용사층의 경우는 (Fig. 6(b)) 코팅층 두께가 약 $20\mu\text{m}$ 로 판단되며, 코팅층이 상대적으로 두껍게 쌓인 것을 확인할 수 있었다. 초기 용사 층은 비교적 기공이 적은 것을 확인 되었지만 표면에 가까운 층은 다수의 기공이 관찰 되었다. Fig. 6(c)의 NK 분말의 경우에는 코팅층이 얇아서 마운팅을 해서 cross-section을 가공 및 미세구조를 조사하였는데, 입자들이 덩어리진 그대

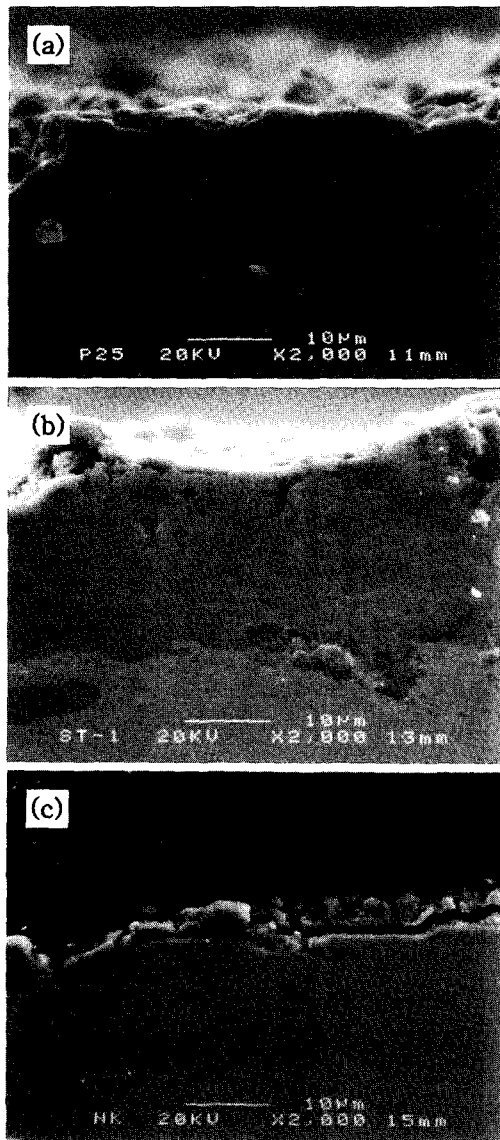


Fig. 6. SEM micrographs of cross-sectional area of TiO₂ coating layers: (a) P25, (b) ST, and (c) NK.

로 쌓여 있는 것을 볼수 있다. 따라서 Fig. 6(b)에 비해 상대적으로 기공이 많은 것으로 판단 된다. 또한 상대적으로 밀착성이 불량하여 용사 층과 모재사이에 파단이 일어났음을 알수 있었다. 그러나 ST의 경우는 상대적으로 우수한 밀착성을 나타내고 있다.

4. 결 론

본 연구는 광촉매용 나노 크기의 TiO₂ 분말을 이용한 용사코팅 기술공정을 연구하였다. 특히 광촉매로 사용되는 TiO₂분말의 경우 anatase상으로 이루어져 있을 때 광촉매 특성을 가진다고 알려져 anatase상을 갖는 대량 공급이 가능한 상업용 나노 크기의 TiO₂ 분말을 이용하였다. 나노 크

기의 TiO₂ 분말인 P25, ST 그리고 NK TiO₂분말들에 대한 용사 전의 분말 특성과 용사 층에 대해 특성 조사를 하였다. 용사 후, anatase의 TiO₂분말은 고온의 plasma flame을 지나 rutile이 형성되었다. 또한 splat주변에 기공이 발생되었으며, splat의 크기가 커짐에 따라 기공의 크기도 커지는 것을 보였다. 나노크기의 입자를 이용하여, 나타난 용사피막층을 보면 출발원료분말 크기가 작을수록 용사공정이 용이하며, 표면조도 및 경도 값도 높아 지는 것을 나타내었다. 아울러 모재와의 밀착력도 원료 분말의 크기에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 나노크기의 입자를 이용하여, 용사피막층에 출발원료분말 크기의 TiO₂ 입자가 유지하는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 산학협동재단 2001년도 과제번호 10과제의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato, J. Mater. Sci., **29**, 5911 (1994).
2. K.J. Kim, G.S. Kim, J.S. Hong, D. Kim, Solar Energy Materials and solar cells, **64**, 61 (1998).
3. N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Gratzel, and J.Z. Jang, J. Phys. Chem., B **101**, 9342 (1997).
4. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Waranabe, "TiO₂ photocatalysis Fundamentals and Applications," BKC, Inc. Tokyo (1999).
5. United States Patent, No. 5827489, October 27, (1998).
6. M. Shirthikeyan, Nanostructured Mater., **5**, 33 (1995).
7. H. Ha, S. Nam, T. Lim, I. Oh, S. Hong, Journal of Membrane Science **111**, 82 (1997)
8. F. Perry, A. Billard, C. Frantz, Surface Coating Technology **94**, 681 (1997).
9. M.H. Sugail, G.M. Rao, and S. Mohan, J. Appl. Phys., **71**, 1421 (1992).
10. M. Jang, S.K. Kim, H.J. Oh, J.H. Lee, C.S. Chi, Korea Journal of Materials Research **11**, 61 (2001).
11. Y. Zhu, M. Huang, J. Huang, and C. Ding, J. Therm. Spray Technol., **8**, 219 (1998).
12. J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Tikkanen, J.Y. Wang, A. H. King, and H. Herman, Nanostructured Mater., **9**, 137 (1997).
13. V.L. Telkamp, M.L. Lau, A. Fabel, and E.J. Lavernia, Nanostructured Mater., **9**, 489 (1977).
14. S. Matsusaka, A. Omori, Y. Toki, Thermal Spray 2001, Materials Park 87, Ohio, USA, (2001).