

TiO₂ 및 Ag 스퍼터링-TiO₂ 플라즈마 용사피막의 광전류 및 광분해 특성

강 태 구* · 장 용 호** · 박 경 채*†

*경북대학교 공과대학 금속신소재공학과

**한국전기연구원

Photoelectrical Conductivity and Photodegradation Properties of TiO₂ and Ag Sputtered TiO₂ Plasma Spraying Coatings

Tae-Gu Kang*, Yong-Ho Jang** and Kyeong-Chae Park*†

*Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University,
Daegu 702-701, Korea

**Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-600, Korea

†Corresponding author : kcpark@knu.ac.kr

(Received October 4, 2008, Revised September 9, 2008, Accepted March 9, 2009)

Abstract

In this study, we investigated photocatalytic ability of plasma sprayed TiO₂ and Ag sputtering TiO₂(Ag-TiO₂) coatings. A sputtering processes were adopted to coat the surface of TiO₂ with Ag(99.99%). Ag was sputtered at 10mA, 450V for 1~11 seconds. TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings were heat-treated at 250, 300, 350, 400°C for 0~240seconds. Photoelectrical conductivity was measured by four-point probe, and photodegradation²⁻⁵⁾ was calculated by UV-V is spectrometer. Microstructure observation of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings were investigated by SEM. Crystal structure of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings were investigated by XRD. Qualitative analyses of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings were conducted by EDX. When TiO₂ coatings were heat-treated at 350°C for 30 sec, photoelectrical conductivity and photodegradation were best. And in XRD analysis result, (101)/(110) relative intensity ratio of TiO₂(rutile) was comparably changed with photoelectrical conductivity. When Ag-TiO₂ coatings were heat-treated at 350°C for 30 [sec] after sputtering Ag for 7 sec, Photoelectrical conductivity and photodegradation are best. Surface of coatings in such condition has very small and uniform Ag particles.

Key Words : Photoelectrical conductivity, Photodegradation, TiO₂, Plasma spraying coating

1. 서 론

인류의 문화는 아주 짧은 기간 동안 이루어 말할 수 없는 발전을 이루었다. 하지만 환경오염, 환경파괴라는 원치 않는 부작용도 같이 생겨나게 되었다. 오염의 근원으로 가장 대두되는 것은 자동차 배기가스와 난방 등으로 인해 발생하는 가스에 의한 대기오염과 폐수, 비료 등에 의한 수질오염이다. 최근 환경오염을 해결하는 유용한 방안으로 광촉매 기술이 주목받고 있다.

광촉매(photocatalyst)¹⁾는 화학반응에 필요한 파장대의 광 에너지를 흡수하여 반응이 잘 일어나도록 도와주는 광소재의 일종으로 TiO₂, ZnO, WO₃, CdS 등이 있다. 그러나 TiO₂를 제외한 다른 촉매들은 빛을 흡수함으로써 촉매 자신이 빛에 분해되어 유해한 이온을 발생시킨다는 단점과 특정 물질에만 효율이 좋고 그 외에는 효율이 좋지 않아 사용영역이 매우 제한된다는 단점이 있다. 반면, TiO₂광촉매는 다른 촉매들과 비교하여 빛을 받아도 자신은 변화되지 않아 반영구적으로 사용

할 수 있으며, 자외선 영역(400nm이하)의 빛을 광원으로 하여 강력한 살균력을 보이며 유기물질을 분해할 수 있다는 점, 물리적 그리고 화학적 안정성, 저렴한 가격, 이용의 용이성, 비독성 때문에 많이 사용되어지고 있다²⁻⁵⁾. 더욱이 TiO₂ 표면에 불활성 금속의 코팅은 전자와 이온으로 분리되어 TiO₂에 전자를 제공하게 되고 전자를 제공받은 TiO₂ 표면에서는 광촉매 작용이 증대된다⁶⁾.

본 연구에서는 용사공정을 이용하여 TiO₂ 피막을 형성하였으며, TiO₂의 광전도도와 분해능을 향상시키기 위해 광촉매 작용에 주 영향인자로 평가되는 열처리와 Ag코팅조건을 조사, 분석함으로써 용사 및 Ag 스퍼터링 코팅을 통해 제조된 TiO₂피막의 광전 및 분해능 향상의 제어인자를 검토하고자 하였다. 이러한 시도는 국내외를 통틀어 아직 이루어진 바가 없다.

2. 실험방법

2.1 사용재료

본 연구에 사용된 모재는 상용 Al 1100 합금을 사용하였고, 용사 실시후 미세조직 관찰과 전기적 특성 및 광촉매능 평가를 위해 10 mm×10 mm×6 mm 크기로 기계 가공하여 사용하였다. 용사분말은 Sulzer Metco사의 TiO₂(Rutile)을 사용하였다. 이 분말은 33.7 μm의 분포를 가지며 원료분말의 순도는 99 %이상이다.

2.2 실험방법

용사분말은 유동성증가를 위해 50℃에서 12시간동안 건조를 실시하였으며, 모재는 용사시 피막과 계면 접합력을 향상시키기 위해 블라스팅(SiC)을 하였고⁷⁾ 탈지처리와 이물질 제거를 위해 아세톤과 알코올로 초음파 세척하였다. TiO₂의 용사피막 형성을 위하여 고온, 고속의 플라즈마 용사를 실시하였다. Table 1은 플라즈마 용사의 조건이다.

용사피막의 열처리 온도는 250, 300, 350, 400℃에서 시간은 30초에서 240초까지, 분위기는 진공(5×10⁻³ torr)에서 실시하였다. 불활성 금속인 Ag가 TiO₂ 용사피막에 미치는 영향을 보기 위하여 용사 표면에 DC-스퍼터링을 실시하였다.

스퍼터링 target은 Ag(99.99%), 진공분위기는 3.0×10⁻⁶ torr였으며 부하전력 조건은 10mA, 450V, 스퍼터링 시간은 1~11초로 실시하였다. 피막층의 전기적 특성을 평가하기 위하여 전기전도도 측정은 4 point probe 방식으로 Mitsubishi(일본)사의 MCP

Table 1 Plasma spraying process parameter

Ar gas pressure (mmHg)	3×10 ³
H ₂ gas pressure (mmHg)	7.5×10 ²
Spraying atmosphere	Air
Spray distance(mm)	175
Spray angle(°)	90
Arc current[A], voltage[V]	400, 64
Powder feed rate (g/min)	45

T600을 사용하였다.

광전도도는 광원이 없을 때의 전기전도도 측정치와 파장이 320~400nm인 15W UV 램프의 광원을 조사했을 때의 전기전도도 측정치와의 차로 하였다.

TiO₂ 용사피막의 광분해능(degradation)은 RB (tetraethylrhodamine)의 분해 실험을 통해 평가 하였다. RB용액은 10⁻⁵M 농도의 수용액으로 희석하여 사용하였다. 분해능 실험에 사용한 광원은 320~400 nm 파장을 가지는 15W UV 램프를 사용하였으며 이때 외부 열에 의해 분해되는 것을 방지하기 위해 수냉을 통해 18℃를 유지하였다. 또한 분해능 시험에서는 시험광 외의 빛에 대한 영향을 차단하기 위해 블랙박스를 이용하여 시험하였다. 분해능은 분광광도계(UV-Vis spectrometer)를 이용하여 광 조사후의 변화된 농도의 차이로 정의하였다. Fig 1은 분광광도계를 이용하여 RB의 농도가 10⁻⁵M, 10⁻⁶M, 10⁻⁷M일 경우의 흡광도를 측정한 결과이다. 기존에 본 실험과 동일한 실험이 실시되어 체계적인 기준이 정립된 적이 없으므로 본 연구에서는 분해가 이루어지기전의 상태인 10⁻⁵M RB 용액의 흡광도를 100%로 가정하였다. 따라서 10⁻⁶M RB 용액의 흡광도는 10%, 10⁻⁷M RB 용액의 흡광도를 1%로 계산하였다. Table 2는 분광광도계 측정결과이다.

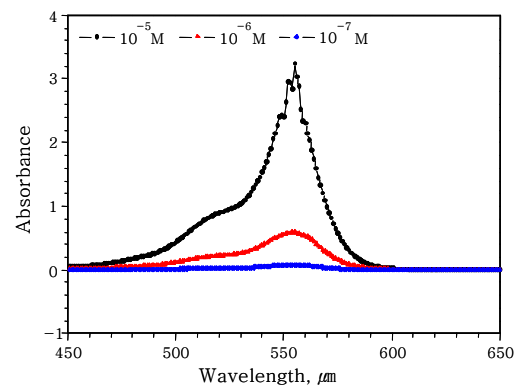


Fig. 1 UV-spectrometry results as a function of RB solution concentration

Table 2 UV-Vis spectrometry results of RB solutions

Concentration	Absorbance	%
10 ⁻⁵ M	3.5	100
10 ⁻⁶ M	0.6	10
10 ⁻⁷ M	0.3	1

XRD시험은 RIGAKU(일본)사의 D/MAX-2500을 사용하였다. 조건은 Cu target을 사용하였으며, 가속 전압은 40kV, 주사속도는 2°/min, 2θ값은 20°~50°였다. EDX 장비는 HITACHI(일본)사의 S-4100, SEM 장비는 HITACHI(일본)사의 S-570을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 용사피막의 열처리 조건에 따른 광전 및 광분해 특성변화

Fig. 2는 각 열처리 온도에 대해 열처리 시간에 따른 TiO₂ 용사피막의 광전도도를 나타낸 것으로 350 °C, 30초 간 열처리 했을 때 가장 높은 분해능을 나타냈다.

Fig. 3은 각 열처리 온도 시간에 대해 8시간까지 분

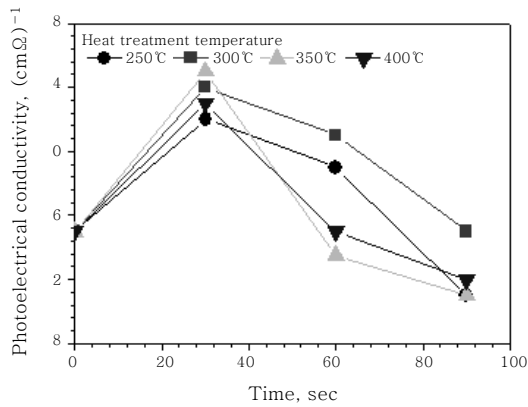


Fig. 2 Photoelectrical conductivity of TiO₂ coatings as a function of heat treatment conditions

해실험을 실시한 결과이다. 앞서 광전도도 시험결과에서와 같이 열처리 온도(350°C)에서 30초 간 열처리 했을 때 가장 높은 분해능을 나타냈다.

이 결과는 350°C에서 30초 열처리한 경우가 TiO₂ 용사 피막의 광전도도와 RB 분해능을 가장 향상시킬 수 있는 조건임을 나타낸다.

Fig. 4는 300, 350, 400°C에서 30초간 열처리 했을 때의 TiO₂ 용사피막의 표면조직이다. 전형적인 용사 조직인 스플랫이 잘 확산되어 있음을 확인할 수 있었으며, 400°C까지의 열처리 조건에서는 부풀음이나 변형의 흔적은 발견할 수 없었다.

Fig. 5는 열처리에 따른 TiO₂ 용사피막의 XRD시험 결과를 나타낸 것으로 용사 전과 후의 분말상태를 나타냈다. 용사 전 TiO₂ 분말은 전형적인 Rutile상을 나타냈다. 이것과 비교하여 용사 직 후의 용사피막은 Magneil 상의 출현과 Rutile(110)면의 강도가 낮아진 특징을 나타냈다. 이 거동은 350°C에서 30초간 열처리한 경우에도 거의 같은 특징을 나타냈다. 그러나 400°C에서 4시간 열처리한 경우는 용사 전 분말상태와 같이 Rutile 상의 피크만이 관찰되었다. 다만, 분말상태에 비해 결정면 (101) 및(210)의 강도가 상대적으로 커진 차이만이 관찰되었다. 각 피크를 기준으로 하여 거시적으로

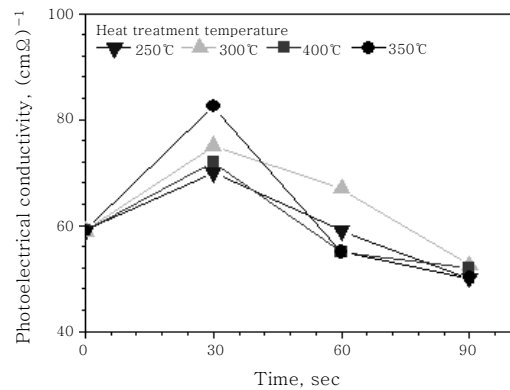


Fig. 3 Degradation for 8 hours on TiO₂ coatings as a function of heat treatment conditions

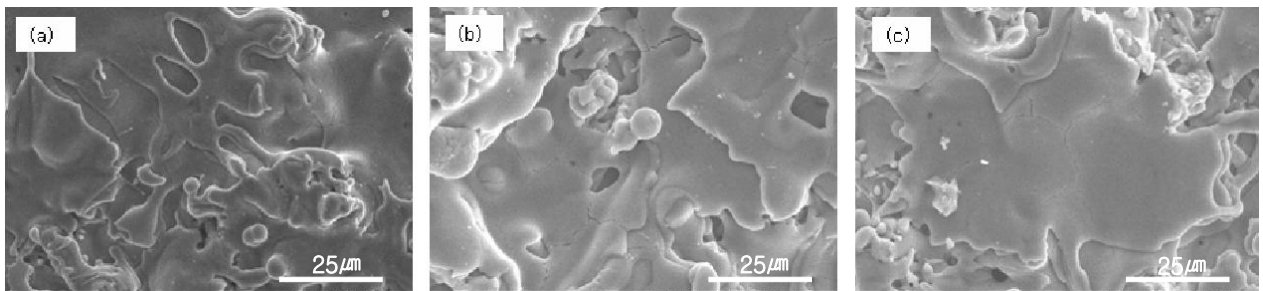


Fig. 4 Surface microstructures SEM images of heat treated TiO₂ coatings at (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C during 30 s

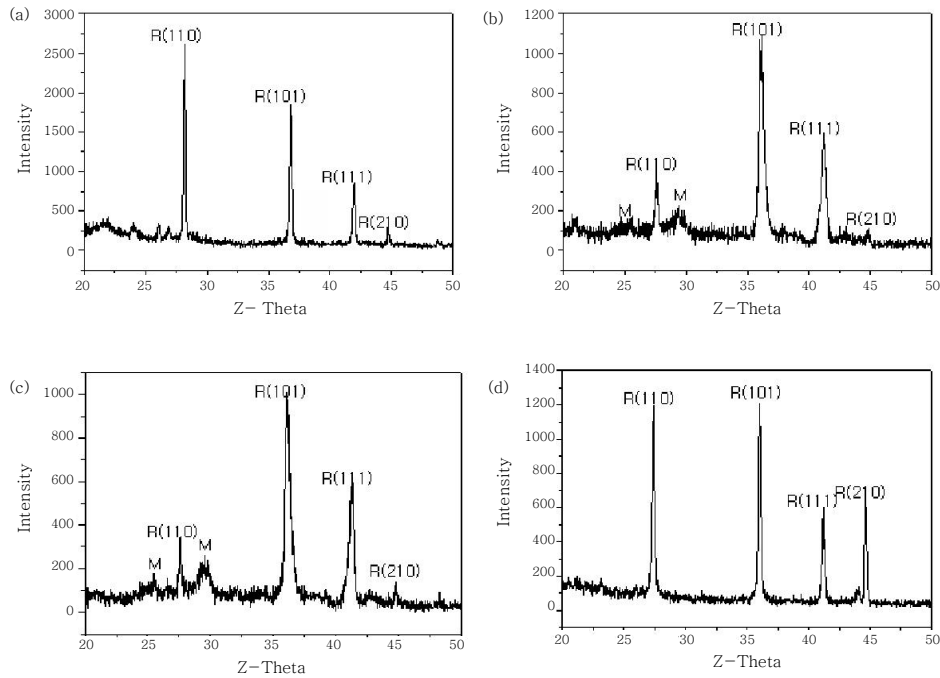


Fig. 5 XRD analysis : (a) powders and (b) as sprayed, (c) 350°C, 30s heat treatment, (d) 400°C, 4h heat treated coatings (R : rutile, M : magneli)

분석하면 Rutile상의 경우, 용사 전 분말은 (110)면이 (101)면보다 큰 강도를 나타내고 있으나, 열처리 전의 용사피막과 350°C에서 30초 동안 열처리한 조건에서는 (101)면이 (110)면보다 큰 강도를 나타냈다. 400°C에서 4시간동안 열처리한 용사피막의 경우는 다시 (110)면의 강도가 크게 변화하였는데 이것은 열처리 온도와 시간이 증가할수록 용사피막은 원래의 용사분말과 같은 결정구조로 변화하고 있음을 나타낸다.

전술한 광전도도와 분해능 실험결과와 XRD분석결과를 비교하면, 가장 좋은 광전도도와 분해능을 나타낸 350°C에서의 용사피막은 400°C에 비해 {110}면의 상대적 발달억제로 특징지을 수 있다. 따라서 용사 후 열처리된 TiO₂ 용사피막의 광전특성과 광분해능은 Rutile형 TiO₂의 (101)면과 (110)면의 상대적 발달 비에 영향을 받으며 (101)면의 성장이 상대적으로 발달하지 않은 조건에서 우수한 광전특성을 나타냈다. 이것은 TiO₂의 산소 탈리현상이 전단면에 의해 이루어지기 때문으로 판단된다.

3.2 Ag를 스퍼터링한 TiO₂ 용사피막의 광전도 및 광분해 특성과 미세조직

Fig. 6은 Ag스퍼터링 시간에 따른 Ag-TiO₂용사피막의 광전도도를 나타낸 것이다. TiO₂ 피막의 열처리 조건은 가장 광전도도가 높이 나타난 350°C, 30초였다.

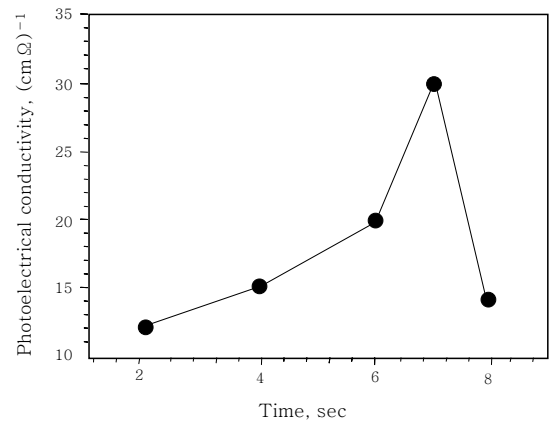


Fig. 6 Photoelectrical conductivity of Ag-TiO₂ coatings as a function of sputtering time

Ag-TiO₂용사피막의 광전도도는 스퍼터링 시간에 따라 서서히 증가하여 약 7초가 경과한 후 감소하기 시작하였다. 가장 높은 광전도도를 보였던 7초 스퍼터링 조건에서는 다른 결과보다 약 50%이상 향상되어진 결과를 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 스퍼터링한 Ag-TiO₂ 용사피막을 350 °C에서 30초간 열처리한 후 스퍼터링 시간에 따라 4시간 까지 분해 실험한 결과로서 전술한 광전도도 실험결과와 같이 7초 동안 Ag 스퍼터링한 조건에서 Ag-TiO₂ 용사피막의 RB에 대한 분해능이 가장 높게 나타났다.

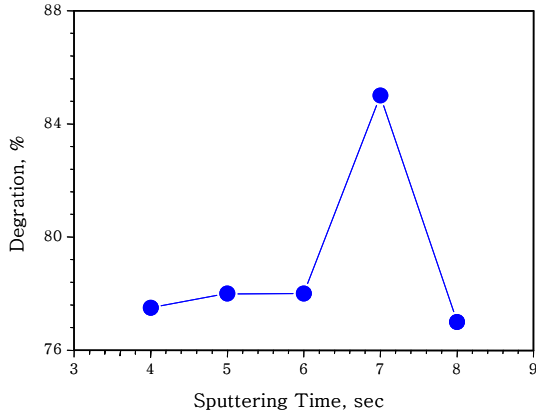


Fig. 7 Degradation for 4 hours on Ag-TiO₂ coatings as a function of sputtering time

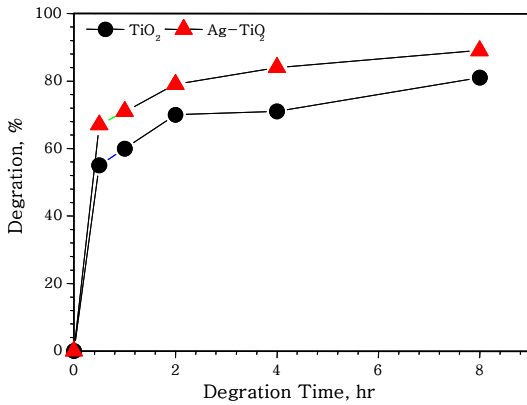


Fig. 8 Degradation of TiO₂ and 7 seconds sputtered Ag-TiO₂ coating as a function of degradation time

광분해 작용은 TiO₂의 표면적에서의 광조사에 의해 발생하며 따라서 스퍼터링 한 Ag가 차지하는 표면적과 반도체 TiO₂가 차지하는 표면적이 가장 이상적으로 조합될 때 분해능이 크게 될 것이다. 따라서 Ag코팅시의 이상적 Ag 분포조건을 도출이 매우 중요한 것이다.

Fig. 8은 TiO₂ 용사피막 및 7초 동안 스퍼터링한 Ag-TiO₂ 용사피막을 350 °C에서 30초간 열처리 했을 때 분해시간에 따른 분해능을 나타낸 것이다. Ag-TiO₂ 용사피막의 경우를 TiO₂ 용사피막의 경우와 비교할 때, 분해능 역시 분해시간에 관계없이 약 9%정도 높게 나타나 Ag코팅이 TiO₂의 광촉매능을 향상시켰음을 알 수 있다. 이것은 Ag가 광촉매층위에서 환원·고정화하기 때문이다.

Fig. 9는 스퍼터링 시간에 따른 Ag-TiO₂ 용사피막을 350°C에서 30초 동안 열처리 한 표면조직이다. 스퍼터링한 표면조직에서는 흰 점의 Ag의 입자가 스퍼터링 시간이 길어짐에 크기가 커지며 수가 줄어드는 전형적 입자 조대화 거동을 나타냈다.

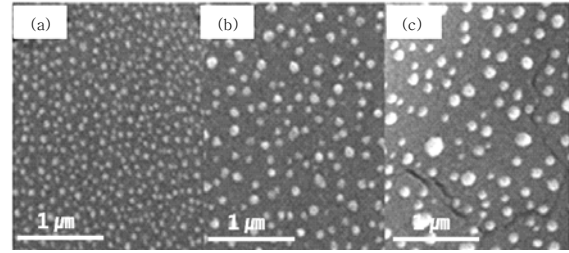


Fig. 9 SEM image of 350°C, 30 sec heat treated Ag-TiO₂ coating as a function of sputtering time. (a) 5s, (b) 7s, (c) 9s

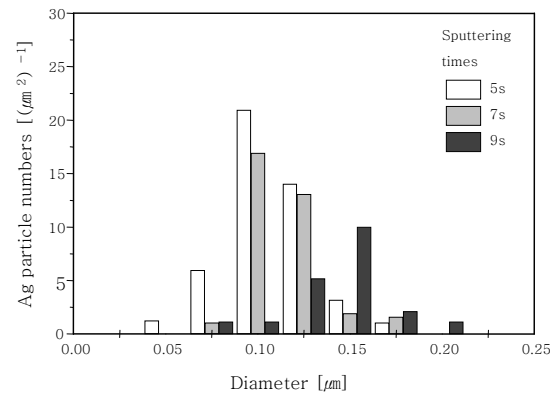


Fig. 10 Ag particle numbers in surface of Ag-TiO₂ coatings

Fig. 10은 Ag 스퍼터링 시간에 따른 Ag-TiO₂ 용사피막을 350°C에서 30초 동안 열처리 한 후 영상 분석기로 Ag입자를 분석한 결과이다. 5초 스퍼터링한 Ag-TiO₂ 용사피막의 입자지름은 0.068~0.122μm였다. 입자지름은 0.095μm 보다 작은 것이 약 70%, 0.095~0.122μm인 경우가 약 30%였다. 7초 동안 스퍼터링한 Ag-TiO₂ 용사피막의 입자지름 범위는 0.068~0.149μm였으나 거의 대부분의 입자는 0.095~0.122μm의 크기였다. 9초 동안 스퍼터링한 Ag-TiO₂ 용사피막의 입자지름은 0.068~0.23μm의 분포를 보였고 입자지름이 0.122~0.149μm인 경우가 대략 50%, 0.095~0.122μm인 경우가 25%였다.

Fig. 11은 표면에 존재하는 TiO₂기지에 대한 Ag 입자 표면적의 분율(%)을 구한 것이다. 스퍼터링 시간이 길어짐에 따라 TiO₂ 표면에 Ag가 차지하는 면적은 점점 커지고 있다. Ag 입자의 표면적은 앞에서 언급한 Fig. 10과 비교·검토하면 광전도도 및 광분해능이 가장 양호한 조건에서는 1.09%였다. 이것은 TiO₂ 기지에 가장 합리적으로 Ag 입자가 분포되어있다는 의미이다.

따라서 본 연구에서 광전도도와 광분해능이 가장 우

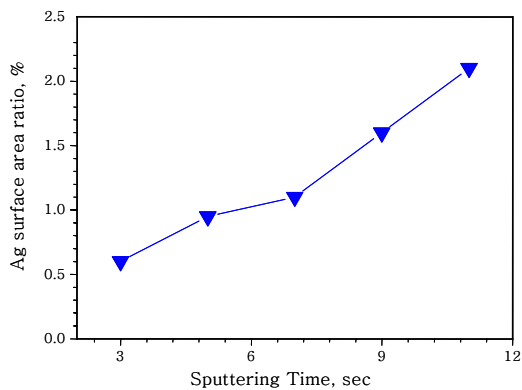


Fig. 11 Area ratio of Ag in surface of Ag-TiO₂ coatings

수한 Ag-TiO₂용사피막의 조건은 7초 스퍼터링 후 350 °C에서 30초간 열처리한 것으로 평균 지름 크기가 약 0.1 μ m인 Ag입자가 표면적비 1.09%내외로 분포하는 경우라고 판단된다.

4. 결 론

열처리된 TiO₂ 용사피막과 Ag를 스퍼터링 후 열처리한 Ag-TiO₂ 용사피막에 대해 광전도도 및 광분해능을 조사한 결과,

1) TiO₂ 용사피막이 가장 우수한 광전도 및 광분해능을 나타내는 열처리 조건은 350°C에서 30초 열처리한 것이다.

2) Ag를 스퍼터링에 의해 TiO₂ 용사피막에 코팅할 경우, 7초간 스퍼터링을 하고 350°C에서 30초간 열처리한 조건이 가장 우수한 광전도도와 광분해능을 나타냈고 Ag를 코팅하지 않은 경우에 비해 9%정도 성능이 향상되었다.

3) 광전도도와 광분해능이 가장 우수한 Ag-TiO₂용사피막(7초 스퍼터링 후 350 °C에서 30초간 열처리)은 평균 지름 크기가 약 0.1 μ m인 Ag입자가 표면적비 1.09%내외로 분포하였다.

참 고 문 헌

1. Dakeuji Gouji : The World of Photocatalyst, (2000), 26-30
2. Joon Wun Kang, "Hoon Soo Park, Kwang Ho Choi : Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants over a TiO₂ Semiconductor", Journal of KSEE, 17-3 (1995), 283-294, (in Korean)
3. T.T.Y.Tan, C.K.Yip : Effects of Nano-Ag Particles Loading on TiO₂ Photocatalytic Reduction of Selenate Ions", Chemical Engineering Journal, No. 95 (2003), 179-186, in English
4. Ho In Lee, Gun Dae Lee : "Photocatalytic Reaction and Application", Journal of the Korean Chemical Society, 41-21 (1997), (in Korean)
5. Hyung Mi Sung-Suh, Jae Ran Choi : "Comparison of Ag Deposition Effects on the Photocatalytic Activity of Nano particulate TiO₂ under Visible and UV Light Irradiation", Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry 163 (2004), 37-44
6. Chang Hoon Lee, Han Shin Choi, Chang Hee Lee, Hyung Jun Kim, Dong Woo Shin : "Photocatalytic Property of Nano-structured TiO₂ Thermal Sprayed Coating - Part I : TiO₂ Coating", Journal of Korean Welding Society, 21-4(2003), 39-45, (in Korean)