



&lt;연구논문&gt;

한국표면공학회지  
J. Kor. Inst. Surf. Eng.  
Vol. 44, No. 3, 2011.

doi: 10.5695/JKISE.2011.44.3.089

## 전이금속을 첨가한 플라즈마 TiO<sub>2</sub> 복합 용사피막의 광전류 특성

고병천<sup>a</sup>, 고영봉<sup>b</sup>, 박경채<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>경북대학교 금속신소재공학과, <sup>b</sup>한국화학융합시험연구원

### Photocurrent Characteristics of Plasma Sprayed TiO<sub>2</sub> Composite Coatings according to Additive Transition Metal

Byung-Chun Ko<sup>a</sup>, Young-Bong Ko<sup>b</sup>, Park Kyeong Chae<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>School of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University

<sup>b</sup>Korea Testing & Research Institute

(Received June 15, 2011 ; revised June 28, 2011 ; accepted June 29, 2011)

#### Abstract

In this study, the photocurrent characteristics of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings have been investigated according to additive transition metal (Fe, Mn, Nb powder) and heat treatment conditions. The plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings by heat treatment at 400°C and 90 min had the higher photocurrent at ultraviolet light, no photocurrent at visible light. The photocurrent of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings added by Fe, Mn, Nb (named by plasma sprayed TiO<sub>2</sub> composite coatings) was lower than that of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings at ultraviolet light, as was low in intensity ratio of XRD(101)/(110), and the atomic percentage of oxygen by plasma sprayed TiO<sub>2</sub> composite coatings was higher than that by plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings. The photocurrent of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> composite coatings in heat treatment at 400°C and 90 min was higher than that of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings in same heat treatment conditions at ultraviolet and visible light, as was high in oxygen affinity by heat treatment.

*Keywords* : Plasma spray, TiO<sub>2</sub> composite coating, Ultraviolet light, Oxidation, Heat treatment

## 1. 서 론

TiO<sub>2</sub> 반도체는 고급산화법의 일종으로 광에너지에 의해 여기된 전자와 정공의 반응을 이용하여 기존의 산화제보다 월등한 산화력을 가져 오염물질을 제거하는 대표적인 광촉매 물질이다. 하지만 TiO<sub>2</sub> 반도체 광촉매는 높은 밴드갭(band gap:  $E_g \geq 3.2$  eV)을 가지고 있어 자외선보다 짧은 파장의 광원에 의해 가전자대의 전자가 전도대로 여기된다. 이로 인해 사실상 태양광 또는 가시광선을 사용한 경우는 광효율이 낮으며 전자-정공간의 재결합 속도가 빨라 광효율이 낮다는 단점을 가지고 있다<sup>1)</sup>. 높은 밴드갭 에너지를 낮추기 위하여 첨가물<sup>2)</sup> 등을 통해

자외선 영역에서만 반응하는 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 가시광선 영역에서도 잘 반응하도록 하는 연구가 진행되고 있다<sup>3)</sup>. 이러한 광촉매 물질 TiO<sub>2</sub>를 표면처리로서 표면 광촉매 특성을 부여할 수 있다. 그 방법으로는 유기물을 함유한 TiO<sub>2</sub> 분말을 도포하는 방법 또는 용사공정에 의한 TiO<sub>2</sub> 피막을 형성하는 방법 등이 있다. 광촉매 특성을 향상하기 위해서는 코팅표면의 면적 증대가 매우 중요하다. 이러한 과정에서 유기물을 함유하는 도포방법 보다는 용사 공정에 의한 피막형성 방법이 매우 유리하다.

본 연구에서는 플라즈마 용사 공정을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 분말에 전이금속(Fe, Nb, Mn 분말)을 첨가한 복합 용사피막을 만든 후 저진공 열처리 공정을 통해 광원에 따른 광반응을 살펴보고자 하였다. 첨가물에 따라 자외선 영역에서 가시광선 영역으로의

\*Corresponding author. E-mail : kcpark@knu.ac.kr

광반응 확장을 조사하였으며, 더 높은 광촉매 효율을 갖는 열처리 조건을 찾고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 모재 및 복합 용사 분말 제조

모재는 상용 Cu 합금을 사용하였다. 첨가물을 넣지 않은 TiO<sub>2</sub>(rutile) 용사 분말과 TiO<sub>2</sub> 용사 분말에 Fe, Mn, Nb 금속 분말을 각각 0.5 wt%로 첨가하여 제조하였다. 제조된 원재료 TiO<sub>2</sub> 용사 분말과 복합 용사 분말은 유동성 증가를 위해 50°C에서 12시간 동안 건조를 실시하였으며, 모재는 용사 시 피막과 계면접합력을 향상시키기 위해 블라스팅(blasting)을 하였고<sup>4)</sup>, 탈지처리와 이물질 제거를 위해 아세톤과 알코올로 초음파 세척을 실시하였다.

### 2.2 용사피막 제조 및 열처리

제조된 TiO<sub>2</sub> 분말 및 TiO<sub>2</sub> 복합 용사 분말을 대기 플라즈마 용사 공정을 적용하여 용사피막을 제작하였다. 플라즈마 용사 공정 조건은 표 1과 같다.

이후 광촉매 효율을 극대화 시킬 수 있도록 저진공(10<sup>-3</sup> Torr) 열처리를 실시하였으며, 열처리 조건은 표 2에 나타내었다.

### 2.3 광전류 측정

용사피막은 실리콘 고무를 사용하여 5×5 mm<sup>2</sup>의 면적을 제외하고 실링 처리하였다. 광 전해조 장치에서 노출된 면적에 광을 조사하여 광전류를 측정했다. 광 전해조 장치에서 전해액은 0.1 N NaOH

Table 1. Plasma spray conditions

Parameter	Conditions
Spray gun	Metco 9MB
Plasma gas	Ar
Plasma gas flow rate (l/min)	38
Spray distance (mm)	90
Spray angle (°)	90
Arc current (A)	500
Arc voltage (V)	50
Powder feed rate (g/min)	30
Carrier gas flow rate (cm <sup>3</sup> /s)	8

Table 2. Heat treatment conditions

Parameter	Conditions
Time (min)	85, 90, 95
Temperature (°C)	350, 400, 450
Atmosphere	low vacuum (10 <sup>-3</sup> Torr)

수용액, 대극은 Pt 전극, 기준전극은 포화칼로멜 전극(Saturated Calomel Electrode; SCE)으로 하였다. 광원은 30 W의 블랙 램프를 통한 자외선(315~380 nm) 및 150 W의 할로겐램프를 통한 가시광선(430 nm 이상)으로 하였다.

### 2.4 EDS, XRD, XPS 분석

EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 장비는 Hitachi사의 S-430을 사용하여 산소 농도를 측정하였으며, XRD(X-ray Diffraction) 장비는 RIGAKU사의 D/MAX-2500(Cu target, 가속전압: 18 kW, 주사속도: 2°/min, 2θ: 20°~50°)을 사용하여 회절강도비를 측정하였으며, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 장비는 ULVAC-PHI사의 Quantera SXM을 사용하여 결합에너지를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 열처리에 따른 TiO<sub>2</sub> 용사피막의 광전류 특성

그림 1은 자외선 파장에서 열처리에 따른 TiO<sub>2</sub> 용사피막의 광전류를 측정한 결과이다. 열처리를 실시하지 않은 용사피막의 광전류는 3.0 μA이었고, 400°C에서 90분간 열처리를 실시하였을 때 4.8 μA로 가장 높았다. 이것은 용사공정 중에 발생한 고온과 높은 압력으로 인해 산소 탈리가 발생하였다가 열처리를 실시하는 동안 산화가 진행되어 반도체의 생성이 증가하였기 때문이다<sup>8-10)</sup>. 가시광선 파장에서는 열처리의 실시 유무와 관계없이 광전류가

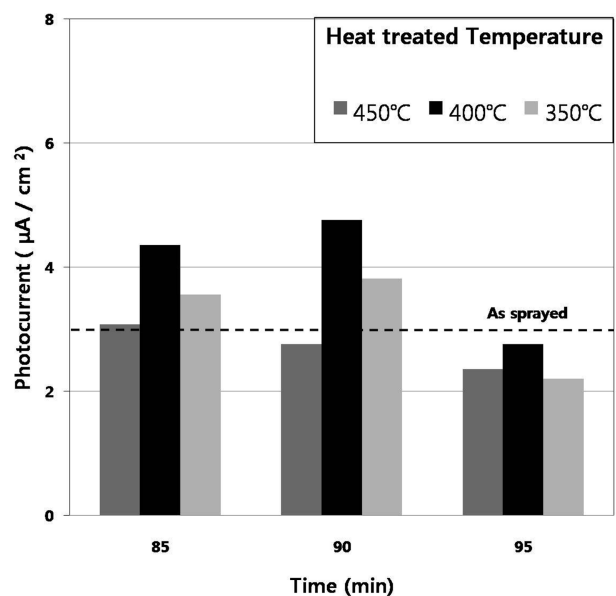


Fig. 1. Photocurrent of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> coatings according to heat treatment conditions at ultraviolet light.

측정되지 않았다. 이는 가시광선 영역의 파장범위인 430 nm 이상의 할로겐램프에서는 가전자대의 전자가 전도대로 여기될 수 있을 만큼의 충분한 광에너지가 흡수되지 못해 광전류가 생성되지 않았다. 이에 비해 자외선 영역의 파장범위인 315~380 nm의 블랙램프에서는 가전자대의 전자를 전도대로 여기될 만큼 광반응이 발생함으로써 광전류가 측정되었다.

### 3.2 TiO<sub>2</sub> 복합 용사피막의 광전류 특성

그림 2는 복합 용사피막에 대한 자외선 영역의 파장에서 발생하는 광전류를 측정한 값이다. 열처리를 실시하기 전에는 첨가물을 넣지 않은 용사 피막의 경우보다 더 낮은 광전류를 나타내었다. 첨가물의 종류에 따라 광전류의 차이가 발생하였으며, 첨가원소 Fe, Mn, Nb의 순으로 복합용사피막의 광전류가 낮았다.

그림 3은 복합 용사피막의 열처리 전 XRD 분석 결과를 나타내었다.

첨가물을 넣지 않았을 때와 동일하게, 원래 용사 분말인 루타일 상의 회절 피크와 용사 공정으로 인해 생성된 마그넬리 상의 회절 피크가 나타났다. 이는 용사공정 적용한 TiO<sub>2</sub>는 루타일(rutile)상뿐만 아니라 플라즈마 용사공정의 높은 온도와 환원 분위기에 의해 발생한 산소 탈리<sup>5,6</sup>로 인해 마그넬리상(Magneli : Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>)의 형성을 확인할 수 있었다<sup>7</sup>.

그림 4는 열처리 전의 복합용사피막에 대하여 각 첨가원소에 따른 rutile 상의 (101)면과 (110)면의 회절강도 비를 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 용사피막의 광전특

성은 rutile 상의 (101)면과 (110)면의 상대적인 강도 비에 영향을 받으며, 열적 불안정상으로 고전도성을 가지는 (101)면의 성장이 상대적으로 발달하면서 열적 안정상으로 저전도성을 가지는 (110)면의 성장이 상대적으로 낮은 조건에서 우수한 광전특성이 나타났다<sup>11,12</sup>. 열처리 전 복합 용사피막의 rutile 상의 (101)면과 (110)면의 회절강도 비는, 첨

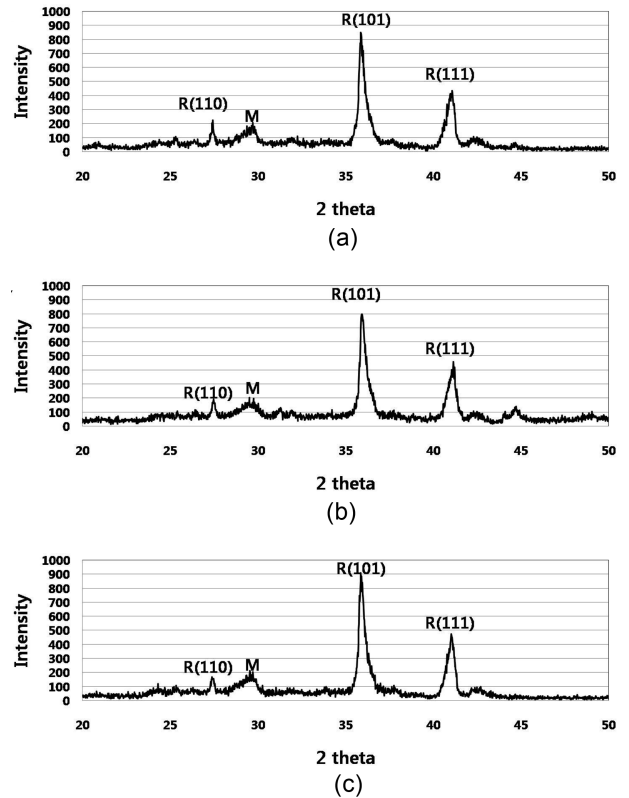


Fig. 3. XRD analysis of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> composite coatings before heat treatment according to additive transition metal of (a) Fe, (b) Mn, (c) Nb.

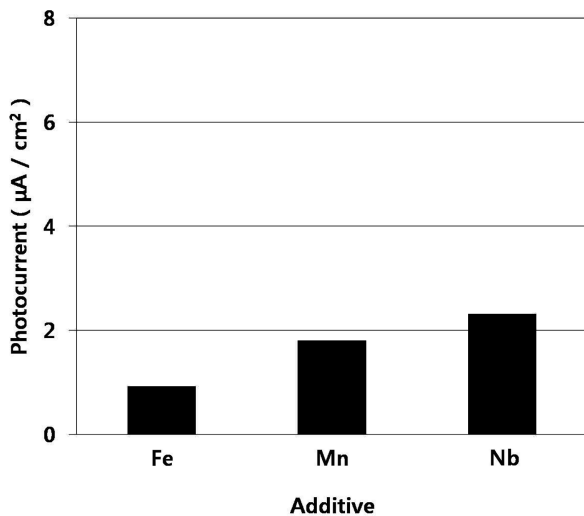


Fig. 2. Photocurrent of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> composite coatings at ultraviolet light according to additive transition metal (Fe, Mn, Nb) before heat treatment.

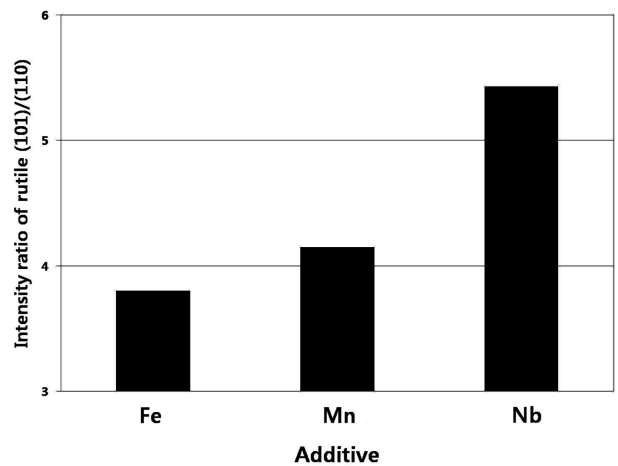


Fig. 4. Rutile (101)/(110) Intensity ratio of plasma sprayed TiO<sub>2</sub> composite coatings according to additive transition metal.

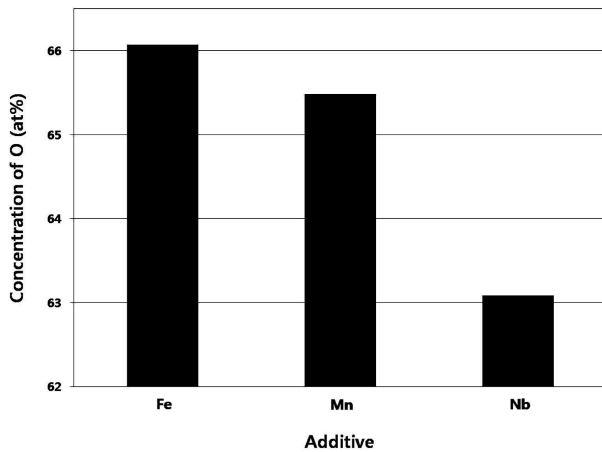


Fig. 5. Concentration of Oxygen of plasma sprayed  $\text{TiO}_2$  composite coatings according to additive transition metal.

가원소 Fe, Mn, Nb의 순으로 낮게 나타났다. 이는 광전특성에 영향을 미치는 회절면의 강도 비는 광전류와 비례 관계이며, 이로 인해 광전류 차이에 영향을 주었다고 사료된다.

그림 5는 열처리 전 첨가 원소에 따른 복합 용사피막의 EDS 분석결과 산소 원자 농도를 나타낸 것이다. 산소 원자의 농도는 첨가원소 Fe, Mn, Nb의 순으로 높게 나타났다. 용사공정 중의 높은 온도와 환원 분위기로 인해 첨가 물질들은  $\text{TiO}_2$  결정구조에서 Ti의 자리로 치환해 들어가서 전이금속화합물을 형성한다. 첨가원소 Nb, Mn, Fe의 산소 친화력의 순서로 산소 농도가 커지는 것을 알 수 있다. 첨가한 원소들은 모두 Ti보다 산화력이 낮은 것들로 Ti와 산소간의 산화 환원 반응에 크게 관여하지 못하고 표면에 용융되어 덮여지는 상태로 존재하게 된다. 이렇게 첨가물질이 표면에 용융된 상태로 존재할 경우  $\text{TiO}_2$  반도체의 광활성을 방해하는 역할을 하게 됨으로서 첨가물질을 넣지 않았을 때보다 더 낮은 광전류가 발생한 것으로 사료된다.

### 3.3 열처리한 복합 용사피막의 광전류 특성

그림 6은  $400^\circ\text{C}$ 에서 90분 동안 열처리를 실시한 후 자외선 파장에 따른 복합 용사피막의 광전류이다. 열처리를 실시한 후 복합 용사피막의 광전류는 첨가물질을 넣지 않고 열처리를 실시한 용사피막보다 모두 증가하였으나 열처리를 실시하기 전과는 반대로 첨가원소 Fe, Mn, Nb의 순으로 광전류가 높았다.

그림 7은  $400^\circ\text{C}$ 에서 90분 동안 열처리를 실시한 후 복합 용사피막의 XPS 분석에서 산소 1s의 원자 비율을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 산소 친화도가 Nb > Mn > Fe 순으로 산소와 많이 결합함으로써

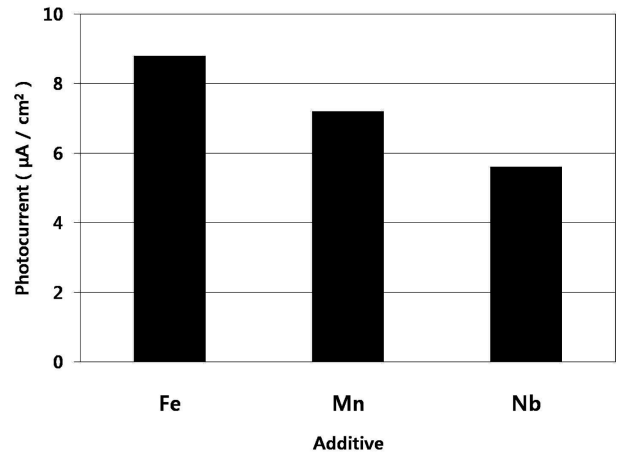


Fig. 6. Photocurrent of plasma sprayed  $\text{TiO}_2$  composite coatings at ultraviolet light according to additive transition metal (in heat treatment at  $400^\circ\text{C}$ , 90 min).

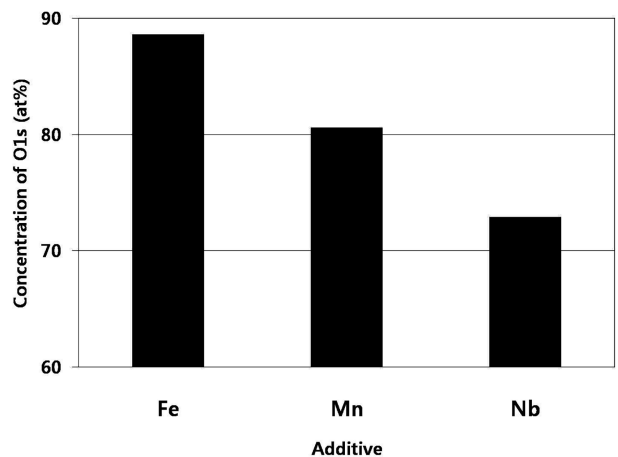


Fig. 7. Concentration of Oxygen of plasma sprayed  $\text{TiO}_2$  composite coatings at ultraviolet light according to additive transition metal (in heat treatment at  $400^\circ\text{C}$ , 90 min).

산소 농도가 상대적으로 낮으며, 이에 따라 반도체 상의 Nb > Mn > Fe 순으로 적게 생성되어 상대적으로 가장 낮은 광전류가 나타났다. 이는 용사공정을 통해 탈리된 산소가 열처리 공정 동안 산화가 진행되면서 첨가물의 산소 친화력의 차이에 따라 반도체 상의 생성량의 차이로 인한 것으로 사료된다.

그림 8은  $400^\circ\text{C}$ 에서 90분 동안 열처리를 실시한 후 복합 용사피막의 산소 1s의 결합 에너지를 비교하였다. 첨가원소에 따라 산소 소비가 많은 Nb > Mn > Fe 순으로 산소간의 결합을 유지하기 위해 더 많은 결합에너지를 필요로 한 것으로 사료된다.

그림 9는 가시광선 파장의 광원에서 열처리한 복합 용사피막의 광전류를 나타낸 것이다. 열처리 전의 복합 용사피막은 가시광선 영역의 파장에서 광

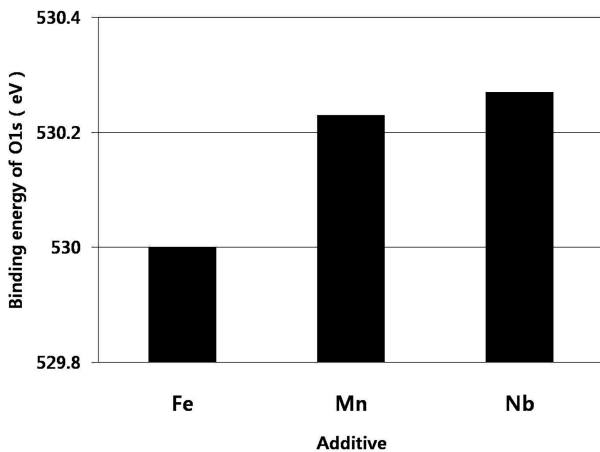


Fig. 8. Binding energy of Oxygen of plasma sprayed  $\text{TiO}_2$  composite coatings at ultraviolet light according to additive transition metal (in heat treatment at  $400^\circ\text{C}$ , 90 min).

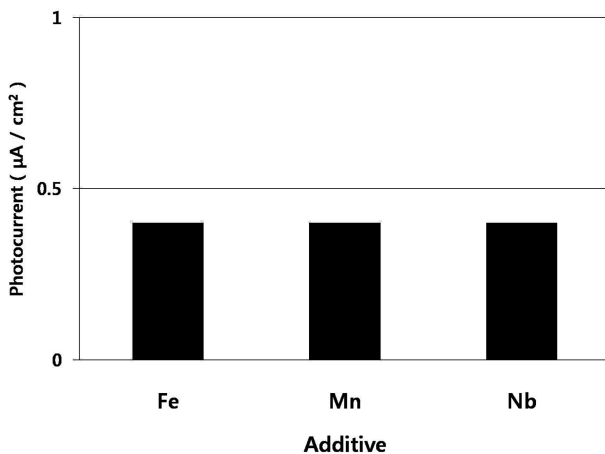


Fig. 9. Photocurrent of plasma sprayed  $\text{TiO}_2$  composite coatings at visible light according to additive transition metal (in heat treatment at  $400^\circ\text{C}$ , 90 min).

전류가 발생하지 않았다. 이것은 열처리를 실시하기 전 용사공정 중에 산소 탈리로 인해 형성된 산소 결함이 가전자대에서 여기된 전자가 더 긴 파장의 광에너지를 흡수하여 전도대로 여기되는 위치로 작용하기보다 전자와 정공이 빠르게 재결합하는 위치로서 작용하여<sup>13)</sup> 가전자대의 전자가 전도대로의 여기되지 않은 것으로 사료된다. 그러나  $400^\circ\text{C}$ 에서 90분간 열처리를 실시하였을 때 광전류가 발생하였다. 이는 열처리를 통한 산화가 진행되면서 산소 결함의 위치에서 sub-band가 생성되었다. 또한 자외선 파장보다 긴 가시광선 파장의 광에너지 흡수로 인해 가전자대의 전자가 전도대로 여기되어서 낮은 광전류가 발생한 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 광촉매  $\text{TiO}_2$  복합 용사분말을 대기 플라즈마 용사하여 복합용사피막을 제조하고, 열처리를 통해 광촉매 효율성을 증대시킬 수 있는 조건을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $\text{TiO}_2$  용사피막은 자외선 파장의 광원에서  $400^\circ\text{C}$ 에서 90분의 열처리를 실시하였을 때 가장 높은 광전류가 발생하였으며, 가시광선 파장의 광원에서는 열처리 유무와 관계없이 광전류가 측정되지 않았다.

2. 복합 용사피막은 자외선 파장의 광원에서 첨가원소 Fe, Mn, Nb의 순으로 광전류가 낮았다. 이것은 용사피막의 광전특성에 영향을 미치는 열적 불안정상인 고전도성 rutile (101) 면과 열적 안정상으로 저전도성 rutile (110) 면의 회절 강도비를 비교하였을 때 첨가원소 Fe, Mn, Nb의 순으로 낮았고, 용사공정 중 발생한 높은 온도와 환원 분위기로 인해 산소 탈리 및 첨가물질에 따른 산소 친화도의 차이로 인해 산소 농도가 첨가원소 Fe, Mn, Nb의 순으로 높아졌기 때문이라 판단된다.

3. 열처리를 한 복합 용사피막은 자외선 영역의 파장에서 첨가원소 Fe, Mn, Nb의 순으로 광전류가 높았다. 이것은 열처리를 통한 산화과정이 진행되면서 첨가물질의 산소 친화도 차이로 인해 산소 1s의 농도는 첨가원소 Fe, Mn, Nb의 순으로 높아졌고, 산소 1s의 결합에너지는 첨가원소 Fe, Mn, Nb이 순으로 낮아졌기 때문이라 판단된다.

4. 열처리를 하면 복합 용사피막은 산화 과정을 통해 산소 결함이 줄어들면서 서브밴드 준 위가 형성되어 자외선보다 긴 파장인 가시광선의 광에너지를 흡수하여 산소 결함의 전자가 전도대로 여기됨으로써 광전류가 생성된다고 판단된다.

## 후 기

본 연구는 2008년도 경북대학교 학술연구비의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. T. T. Y. Tan, C. K. Yip, Chem. Eng. J., 95(1-3) (2003) 179.
2. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanaabe, BKC Tokyo, (1999) 144.
3. B.-Y. Coh, K.-I. Kim, C. K. Park, Y.-S. Park, H.-M. Kang, Korea Institute of Science and Technology Information (2002) 29.

4. R. S. Lim, B. R. Marple, *Surface & Coatings Technology*, 200(11) (2006) 3428.
5. J. S. Park, J. C. Park, *J. KWS*, 12(1) (1994) 270.
6. C. H. Yo, D. U. Kim, J. S. Choi, *J. Kor. Chem. Soc.*, 20(5) (1976) 329.
7. J. E. Muller, J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B*, 29(8) (1984) 4331.
8. M.-H. Kim, U.-G Paik, *Kor. J. Mater. Res.*, 6(12) (1996) 1213.
9. J. Yahia, *Phys. Rev.*, 130(5) (1963) 1711.
10. K. Ramachandran, V. Selvarajan, P. V. Ananthapadmanabhan, K. P. Sreekumar, *Thin Solid Films*, 315(1-2) (1998) 144.
11. O. Byl, J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem. B*, 110(46) (2006) 2966.
12. B. Pal, M. Sharon, G. Nogami, *Mater. Chem. Phys.*, 59(3) (1999) 254.
13. K. Takeuchi, S. Murasawa, T. Ibusuki, *Daiyoungsa*, (2000) 26.