

## 연구논문

# TiO<sub>2</sub> 및 Ag 스퍼터링-TiO<sub>2</sub> 플라즈마 용사피막의 광전류 및 광분해 특성

강태구\*, 장용호\*\*, 박경채\*,†

\*경북대학교 공과대학 금속신소재공학과

\*\*한국전기연구원

## Photoelectrical Conductivity and Photodegradation Properties of TiO<sub>2</sub> and Ag Sputtered TiO<sub>2</sub> Plasma Spraying Coatings

Tae-Gu Kang\*, Yong-Ho Jang\*\* and Kyeung-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 TiO<sub>2</sub> and Ag sputtering TiO<sub>2</sub>(Ag-TiO<sub>2</sub>) coatings. A sputtering processes were adopted to coat the surface of TiO<sub>2</sub> with Ag(99.99%). Ag was sputtered at 10mA, 450V for 1~11 seconds. TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> coatings were heat-treated at 250, 300, 350, 400°C for 0~240seconds. Photoelectrical conductivity was measured by four-point probe, and photodegradation<sup>2-5)</sup> was calculated by UV-V is spectrometer. Microstructure observation of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> coatings were investigated by SEM. Crystal structure of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> coatings were investigated by XRD. Qualitative analyses of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> coatings were conducted by EDX. When TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>(rutile) was comparably changed with photoelectrical conductivity. When Ag-TiO<sub>2</sub> 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, TiO<sub>2</sub>, Plasma spraying coating

### 1. 서 론

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

광촉매(photocatalyst)<sup>1)</sup>는 화학반응에 필요한 광장 대의 광 에너지를 흡수하여 반응이 잘 일어나도록 도와주는 광소재의 일종으로 TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, CdS 등이 있다. 그러나 TiO<sub>2</sub>를 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, TiO<sub>2</sub>광촉매는 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 있다<sup>2-5)</sup>. 더욱이 TiO<sub>2</sub> 표면에 불활성 금속의 코팅은 전자와 이온으로 분리되어 TiO<sub>2</sub>에 전자를 제공하게 되고 전자를 제공받은 TiO<sub>2</sub> 표면에서는 광촉매 작용이 증대된다<sup>6)</sup>.

본 연구에서는 용사공정을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 피막을 형성하였으며, TiO<sub>2</sub>의 광전도도와 분해능을 향상시키기 위해 광촉매 작용에 주 영향인자로 평가되는 열처리와 Ag코팅조건을 조사, 분석함으로서 용사 및 Ag 스퍼터링 코팅을 통해 제조된 TiO<sub>2</sub>피막의 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 Metco 사의 TiO<sub>2</sub>(Rutile)을 사용하였다. 이 분말은 33.7~70μm의 분포를 가지며 원료분말의 순도는 99 %이상이다.

### 2.2 실험방법

용사분말은 유동성증가를 위해 50°C에서 12시간동안 건조를 실시하였으며, 모재는 용사시 피막과 계면 접합력을 향상시키기 위해 블라스팅(SiC)을 하였고<sup>7)</sup> 탈지 처리와 이물질 제거를 위해 아세톤과 알코올로 초음파 세척하였다. TiO<sub>2</sub>의 용사피막 형성을 위하여 고온, 고속의 플라즈마 용사를 실시하였다. Table 1은 플라즈마 용사의 조건이다.

용사피막의 열처리 온도는 250, 300, 350, 400°C에서 시간은 30초에서 240초까지, 분위기는 진공( $5\times10^{-3}$  torr)에서 실시하였다. 불활성 금속인 Ag가 TiO<sub>2</sub> 용사피막에 미치는 영향을 보기 위하여 용사 표면에 DC-스퍼터링을 실시하였다.

스퍼터링 target은 Ag(99.99%), 진공분위기는  $3.0\times10^{-6}$  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)	$3\times10^3$
H <sub>2</sub> gas pressure (mmHg)	$7.5\times10^2$
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.

TiO<sub>2</sub> 용사피막의 광분해능(degradation)은 RB(tetraethylrhodamine)의 분해 실험을 통해 평가 하였다. RB용액은  $10^{-5}$ M 농도의 수용액으로 희석하여 사용하였다. 분해능 실험에 사용한 광원은 320~400 nm 파장을 가지는 15W UV 램프를 사용하였으며 이 때 외부 열에 의해 분해되는 것을 방지하기 위해 수냉을 통해 18°C를 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  $10^{-5}$ M,  $10^{-6}$ M,  $10^{-7}$ M일 경우의 흡광도를 측정한 결과이다. 기존에 본 실험과 동일한 실험이 실시되어 체계적인 기준이 정립된 적이 없으므로 본 연구에서는 분해가 이루어지기 전의 상태인  $10^{-5}$ M RB 용액의 흡광도를 100%로 가정하였다. 따라서  $10^{-6}$ M RB 용액의 흡광도는 10%,  $10^{-7}$ M RB 용액의 흡광도를 1%로 계산하였다. Table 2는 분광광도계 측정결과이다.

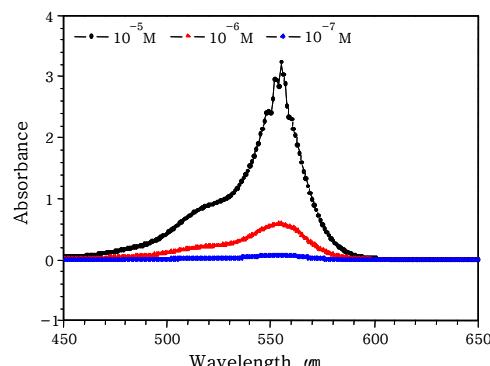


Fig. 1 UV-spectrometry results as a function of RB solution concentration

**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 TiO<sub>2</sub> 용사피막의 열처리 조건에 따른 광전 및 광분해 특성변화

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

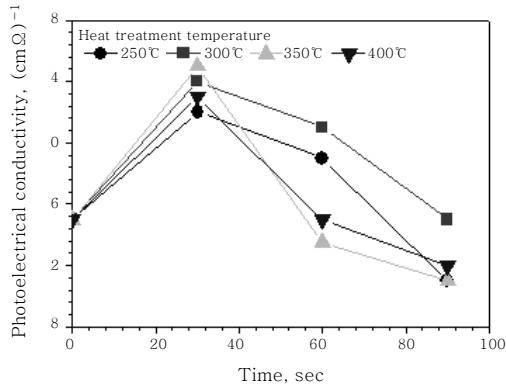
Fig. 3은 각 열처리 온도 시간에 대해 8시간까지 분

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

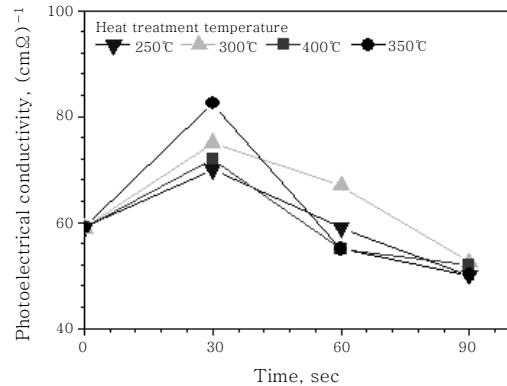
이 결과는 350°C에서 30초 열처리한 경우가 TiO<sub>2</sub> 용사 피막의 광전도도와 RB 분해능을 가장 향상시킬 수 있는 조건임을 나타낸다.

Fig. 4는 300, 350, 400°C에서 30초간 열처리 했을 때의 TiO<sub>2</sub> 용사피막의 표면조직이다. 전형적인 용사 조직인 스플랫이 잘 확산되어 있음을 확인할 수 있었으며, 400°C까지의 열처리 조건에서는 부풀음이나 변형의 흔적은 발견할 수 없었다.

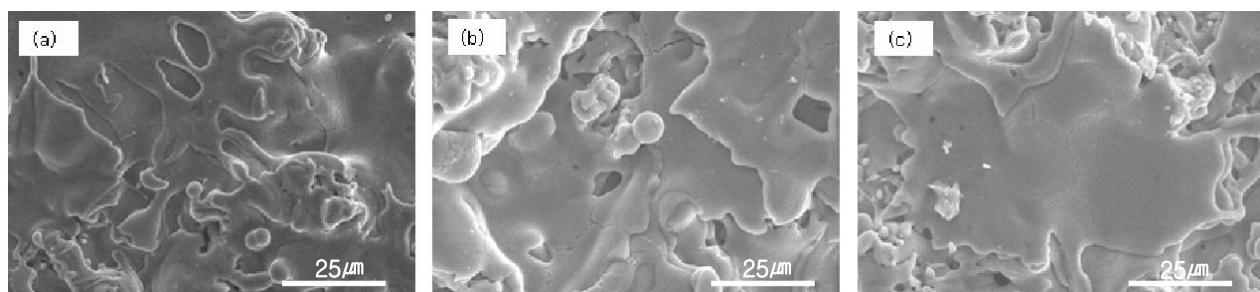
Fig. 5는 열처리에 따른 TiO<sub>2</sub> 용사피막의 XRD시험 결과를 나타낸 것으로 용사 전과 후의 분말상태를 나타냈다. 용사 전 TiO<sub>2</sub> 분말은 전형적인 Rutile상을 나타냈다. 이것과 비교하여 용사 직 후의 용사피막은 Magneil 상의 출현과 Rutile(110)면의 강도가 낮아진 특징을 나타냈다. 이 거동은 350°C에서 30초간 열처리한 경우에도 거의 같은 특징을 나타냈다. 그러나 400°C에서 4 시간 열처리한 경우는 용사 전 분말상태와 같이 Rutile 상의 피크만이 관찰되었다. 다만, 분말상태에 비해 결정면 (101) 및(210)의 강도가 상대적으로 커진 차이만이 관찰되었다. 각 피크를 기준으로 하여 거시적으로



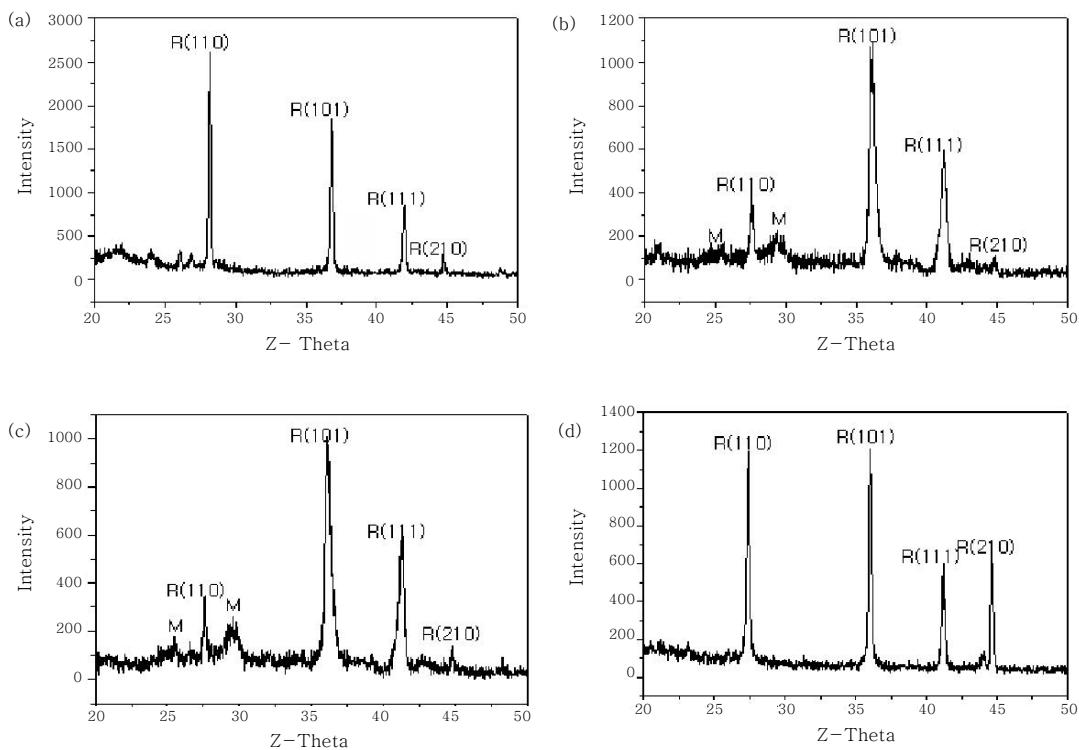
**Fig. 2** Photoelectrical conductivity of TiO<sub>2</sub> coatings as a function of heat treatment conditions



**Fig. 3** Degradation for 8 hours on TiO<sub>2</sub> coatings as a function of heat treatment conditions



**Fig. 4** Surface microstructures SEM images of heat treated TiO<sub>2</sub> coatings at (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C during 30 s



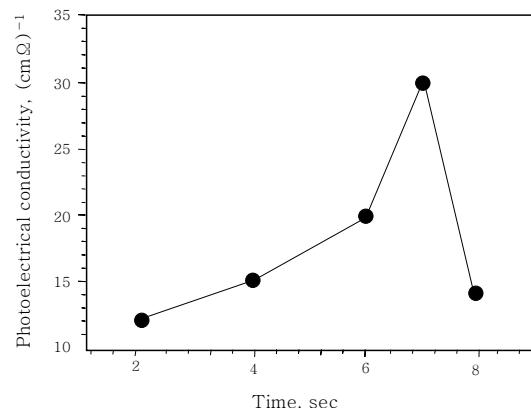
**Fig. 5** XRD analysis : (a) powders and (b) as sprayed, (c) 350°C, 30s heat treatment, (d) 400°C, 4h heat treated coatings (R : rutile, M : magneli)

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 TiO<sub>2</sub> 용사피막의 광전특성과 광분해능은 Rutile 형 TiO<sub>2</sub>의 (101)면과 (110)면의 상대적 발달 비에 영향을 받으며 (101)면의 성장이 상대적으로 발달하지 않은 조건에서 우수한 광전특성을 나타냈다. 이것은 TiO<sub>2</sub>의 산소 탈리현상이 전단면에 의해 이루어지기 때문으로 판단된다.

### 3.2 Ag를 스퍼터링한 TiO<sub>2</sub> 용사피막의 광전도 및 광분해 특성과 미세조직

Fig. 6은 Ag스퍼터링 시간에 따른 Ag-TiO<sub>2</sub>용사피막



**Fig. 6** Photoelectrical conductivity of Ag-TiO<sub>2</sub> coatings as a function of sputtering time

의 광전도도를 나타낸 것이다. TiO<sub>2</sub> 피막의 열처리 조건은 가장 광전도도가 높이 나타난 350°C, 30초였다. Ag-TiO<sub>2</sub>용사피막의 광전도도는 스퍼터링 시간에 따라서서히 증가하여 약 7초가 경과한 후 감소하기 시작하였다. 가장 높은 광전도도를 보였던 7초 스퍼터링 조건에서는 다른 결과보다 약 50%이상 향상되어진 결과를 확인 할 수 있었다.

Fig. 7은 스퍼터링한 Ag-TiO<sub>2</sub> 용사피막을 350 °C에서 30초간 열처리한 후 스퍼터링 시간에 따라 4시간 까지 분해 실험한 결과로서 전술한 광전도도 실험결과

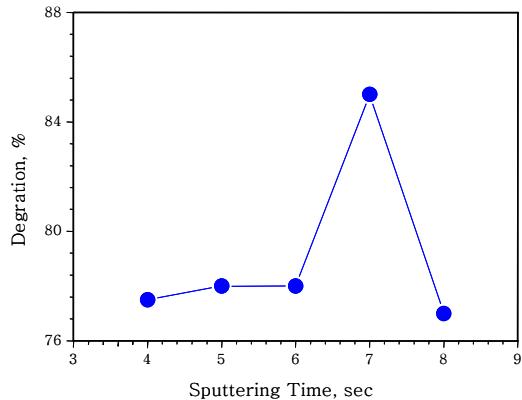


Fig. 7 Degradation for 4 hours on Ag-TiO<sub>2</sub> coatings as a function of sputtering time

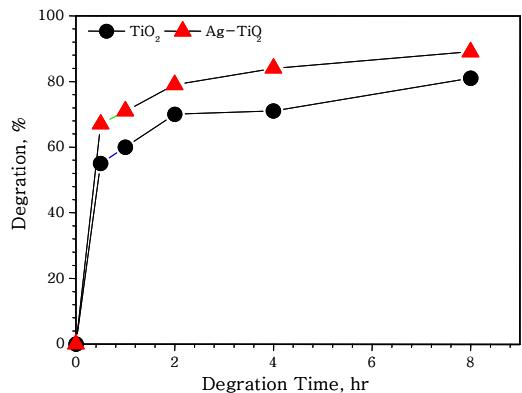


Fig. 8 Degradation of TiO<sub>2</sub> and 7 seconds sputtered Ag-TiO<sub>2</sub> coating as a function of degradation time

와 같이 7초 동안 Ag 스파터링한 조건에서 Ag-TiO<sub>2</sub> 용사피막의 RB에 대한 분해능이 가장 높게 나타났다. 광분해 작용은 TiO<sub>2</sub>의 표면적에서의 광조사에 의해 발생하며 따라서 스파터링 한 Ag가 차지하는 표면적과 반도체 TiO<sub>2</sub>가 차지하는 표면적이 가장 이상적으로 조합될 때 분해능이 크게 될 것이다. 따라서 Ag코팅시의 이상적 Ag 분포조건의 도출이 매우 중요한 것이다.

Fig. 8은 TiO<sub>2</sub> 용사피막 및 7초 동안 스파터링한 Ag-TiO<sub>2</sub> 용사피막을 350 °C에서 30초간 열처리 했을 때 분해시간에 따른 분해능을 나타낸 것이다. Ag-TiO<sub>2</sub> 용사피막의 경우를 TiO<sub>2</sub> 용사피막의 경우와 비교할 때, 분해능 역시 분해시간에 관계없이 약 9%정도 높게 나타나 Ag코팅이 TiO<sub>2</sub>의 광촉매능을 향상시켰음을 알 수 있다. 이것은 Ag가 광촉매층위에서 환원·고정화하기 때문이다.

Fig. 9는 스파터링 시간에 따른 Ag-TiO<sub>2</sub> 용사피막을 350°C에서 30초 동안 열처리 한 표면조직이다. 스

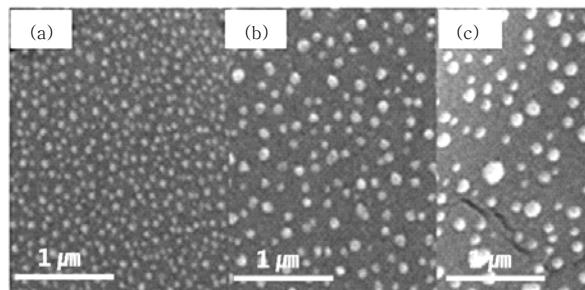


Fig. 9 SEM image of 350°C, 30 sec heat treated Ag-TiO<sub>2</sub> coating as a function of sputtering time. (a) 5s, (b) 7s, (c) 9s

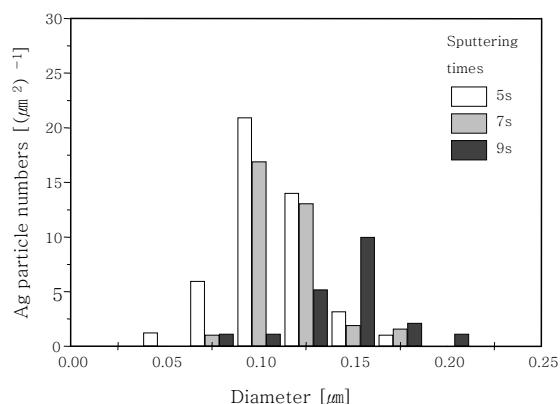


Fig. 10 Ag particle numbers in surface of Ag-TiO<sub>2</sub> coatings

퍼터링한 표면조직에서는 흰 점의 Ag의 입자가 스파터링 시간이 길어짐에 크기가 커지며 수가 줄어드는 전형적 입자 조대화 거동을 나타냈다.

Fig. 10은 Ag 스파터링 시간에 따른 Ag-TiO<sub>2</sub> 용사피막을 350°C에서 30초 동안 열처리 한 후 영상 분석 기로 Ag입자를 분석한 결과이다. 5초 스파터링한 Ag-TiO<sub>2</sub> 용사피막의 입자지름은 0.068~0.122μm였다. 입자지름은 0.095μm 보다 작은 것이 약 70%, 0.095~0.122μm인 경우가 약 30%였다. 7초 동안 스파터링한 Ag-TiO<sub>2</sub> 용사피막의 입자지름 범위는 0.068~0.149μm였으나 거의 대부분의 입자는 0.095~0.122μm의 크기였다. 9초 동안 스파터링한 Ag-TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>기지에 대한 Ag 입자 표면적의 분율(%)을 구한 것이다. 스파터링 시간이 길어짐에 따라 TiO<sub>2</sub> 표면에 Ag가 차지하는 면적은 점점 커지고 있다. Ag 입자의 표면적은 앞에서 언급한 Fig. 10과 비교·검토하면 광전도도 및 광분해능이 가

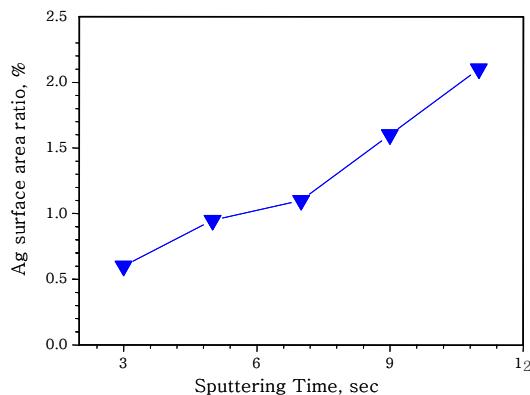


Fig. 11 Area ratio of Ag in surface of Ag-TiO<sub>2</sub> coatings

장 양호한 조건에서는 1.09%였다. 이것은 TiO<sub>2</sub> 기지상에 가장 합리적으로 Ag 입자가 분포되어있다는 의미이다.

따라서 본 연구에서 광전도도와 광분해능이 가장 우수한 Ag-TiO<sub>2</sub>용사피막의 조건은 7초 스퍼터링 후 350 °C에서 30초간 열처리한 것으로 평균 지름 크기가 약 0.1μm인 Ag입자가 표면적비 1.09%내외로 분포하는 경우라고 판단된다.

#### 4. 결 론

열처리된 TiO<sub>2</sub> 용사피막과 Ag를 스퍼터링 후 열처리한 Ag-TiO<sub>2</sub> 용사피막에 대해 광전도도 및 광분해능을 조사한 결과,

1) TiO<sub>2</sub> 용사피막이 가장 우수한 광전도 및 광분해능을 나타내는 열처리 조건은 350°C에서 30초 열처리한 것이다.

2) Ag를 스퍼터링에 의해 TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub>용사피막(7초 스퍼터링 후 350 °C에서 30초간 열처리)은 평균 지름 크기가 약 0.1μm인 Ag입자가 표면적비 1.09%내외로 분포하였다.

#### 참 고 문 헌

1. Dakeji Gouji : The World of Photocatalyst, (2000), 26-30
2. Joon Wun Kang, "Hoon Soo Park, Kwang Ho Choei : Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants over a TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> Thermal Sprayed Coating - Part I : TiO<sub>2</sub> Coating", Journal of Korean Welding Society, **21-4**(2003), 39-45, (in Korean)