

나노구조 TiO₂ 용사코팅의 미세조직 제어 공정기술 개발과 광촉매 특성평가 - Part II: TiO₂ - WO₃ 코팅 -

이창훈* · 최한신* · 이창희* · 김형준** · 신동우***

*한양대학교 신소재공학부

**포항산업과학연구원

***경상대학교 재료공학부

Photocatalytic Property of Nano-Structured TiO₂ Thermal Sprayed Coating - Part II: TiO₂ -WO₃ Coating -

Changhoon Lee*, Hanshin Choi*, Changhee Lee*, Hyungjun Kim** and Dongwoo Shin***

*Division of Advanced Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Research Institute of Industrial Science & Technology(RIST), Center for Advanced Plasma Surface Technology(CAPST), Pohang 790-784, Korea

***Division of Materials Science & Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

Abstract

TiO₂-WO₃(8.2wt%) coatings were prepared by the APS (Atmospheric Plasma Spraying) process to clarify the relationship between the process parameters(H₂ gas flow rate of plasma 2nd gas and spraying distance) of the APS coating and photo-decomposition efficiency kinetics of the MB(methylene blue) aqueous solution decomposition and to understand the effect of addition of WO₃ on photocatalytic properties of TiO₂ sprayed coating.

Further, the temperature and velocity of flying particles were measured by DPV-2000 to investigate the relationship between microstructure of coatings and process parameters. Properties of coatings were investigated by XRD, SEM, XPS, RAMAN, UV/VIS spectrometer.

In case of the TiO₂-WO₃(8.2wt%) coating, it had a lower anatase fraction than that of pure-TiO₂ coatings because of flying in the higher temperature plasma plume by the heavy weight of TiO₂, WO₃. And, when WO₃ added powders were sprayed, the doping effects of W ions substituted into the Ti ion sites was not occurred during melting and solidification cycles of spraying. It was found that the addition of WO₃ was ineffective effective on increasing photo-decomposition efficiency of TiO₂ sprayed coating.

* Corresponding author : chlee@hanyang.ac.kr

(Received December 27, 2002)

Key Words : TiO₂-WO₃ photocatalytic coatings, APS(Atmospheric plasma spraying), Doping effects

1. 서 론

과거에는 환경산업이 주로 산업쓰레기와 같은 대규모 오염을 유발시키는 것에 집중된 반면 최근에는 생활공간에서의 건강과 환경에 대한 관심이 고조되고 있다. 따라서, 현재 환경오염 유기물의 분해와 관련하여 기존의 폐수 처리법으로 처리한 폐수는 활성탄 찌꺼기를 매립, 소각하면서 2차오염이 발생하거나 고가의 화학물질

을 투입하여야 하기 때문에 처리비용이 많이 들어간다. 그러나, TiO₂ 광촉매제를 사용하여 폐수를 처리하면, 태양광으로 폐수를 처리할 수 있어 폐수처리를 위한 에너지 소비가 별도로 들어가지 않으며, 2차오염이 발생하지도 않고, 고가의 화학물질이 첨가되지도 않기 때문에 폐수처리에 있어 획기적인 방법이다. 따라서, TiO₂ 광촉매 소재자체의 광효율성 향상과 코팅 기술개발 중심으로 연구가 전세계적으로 크게 확대되고 있는 추세이며 현재 고가도로 기동, 고속도로 터널 내부, 건물

내벽, 타일(tile), 전자재 등에 살균, 방취, 수질정화, 대기정화, 병원 내 감염 방지 등의 목적으로 적용되고 있으며, 그 연구가 활발히 진행중이다¹⁾.

일반적으로 TiO₂는 브루카이트(brookite), 아나타제(anatase), 루타일(rutile)의 세가지 상(phase)으로 구성된다. 브루카이트는 orthorhombic 구조를 하고 있으며, 결정내부에 굉장히 많은 결함을 하고 있기 때문에 현재 광촉매 소재로 사용되지 않고 있다. Fig. 1에 아나타제와 루타일의 결정구조를 나타냈다.

TiO₂ 광촉매의 반응기구는 아직 뚜렷이 규명되지 않았기 때문에 계속 연구가 진행중에 있지만, 기본적인 TiO₂ 광촉매 반응은 Fig. 2와 같이 최종적으로 OH 라디칼(radical)을 발생시키는 것으로서 밴드 갭(3.0 eV) 이상의 에너지를 가지는 파장의(<400 nm) 빛으로 여기시키면 가전자대에서 전도대로 전자의 천이가 일어나 이로 인하여 생성된 전자(electron)와 홀(hole)은 TiO₂ 표면으로 확산되어 이동하게 되고, 확산된 홀은 수중의 수산화이온과 반응하여 OH 라디칼을 생성시키거나 물(H₂O)과 반응하여 OH 라디칼 및 H⁺ 이온을 만들기도 하며, 직접적으로 유기물과 반응하여 유기물을 산화시키는 작용을 한다. 전자는 대기 중 수분의 산소와 반응하여 superoxide radical(O₂^{-·})을 생성시

키며, 다시 superoxide radical은 물분자와 반응하여 2개의 OH 라디칼, 2개의 수산화이온, 1개의 산소분자를 생성하거나 또는 H₂O₂를 생성해내어 몇 번의 반응을 거친 뒤 최종적으로는 OH 라디칼을 만들게 된다. 이렇게 생성된 OH 라디칼은 강력한 산화력으로 TiO₂ 표면의 오염 유기물 등을 분해하는 효과를 나타낸다²⁻⁴⁾.

TiO₂ 광촉매를 이용한 주 연구 분야는 크게 네 가지로 연구범위가 나누어지고 있다.

첫째, 나노구조의 TiO₂를 이용한 연구 분야이다. TiO₂의 결정 크기가 약 3-4 nm 정도가 되면 양자효과(quantum effect)가 나타나게 되는데, 양자효과는 광흡수 대역이 400 nm에서 350 nm로 단파장쪽으로 감소되지만, 페르미 에너지 준위의 확장에 따른 광여기된 전자와 정공의 재결합 속도가 감소하게 되어 광분해 효과의 상승 작용을 발생시켜 그 효율을 증가시킨다고 보고되고 있다⁵⁾.

둘째, TiO₂는 광 여기 반응이 자외선 영역으로 제한된다는 한계성을 지니고 있기 때문에 자연상태의 가시광을 직접 에너지원으로 이용하기가 불가능하다는 단점을 지니고 있다. 따라서, 전이금속(transition metal : Cr, Co, Fe, 물을 도핑시킴으로써 광원의 흡수 ...) 이나 산화물(WO₃) 등의 첨가수 파장범위를 500 nm의 가시광 영역대로 확대시키는데 성공하였으나 에너지 밴드 갭의 감소로 인한 전자-정공의 재결합 속도가 증가하게 되어 양자효율의 저하, 즉, 유기물과의 광반응에 참여하지 못하고 재결합되어 광분해 효율이 감소하는 한계성을 들어내고 있다⁶⁻¹¹⁾.

셋째, TiO₂의 상조성에 관한 연구이다. 아나타제 상과 루타일 상의 상조성에 따른 광분해 효율 연구를 통하여 Degussa P-25(아나타제:루타일=80:20) 제품은 현재 상용화된 TiO₂ 광촉매 중 가장 분해효율이 우수한 제품이다. 이에 대한 명확한 기구는 밝혀지지 않고 있으나, 이 광촉매제의 특징은 아나타제와 루타일의 상분율이 8대2의 조성을 갖는다^{1,12)}.

끝으로 TiO₂ 구조 내의 산소공극(oxygen vacancy)에 관한 연구이다.

TiO₂ 구조 내에 산소공극이 존재하게 되면 가시광 영역의 빛 에너지에 의해서도 전자들이 가전자대에서 전도대로 광 여기 현상이 발생하게 되어 TiO₂의 에너지 밴드 갭이 가시광 영역까지 확장되며, 이때 산소공극이 전자와 정공쌍의 재결합을 억제하는 trap site로 작용하게 되어 광분해 효율이 증가하게 된다^{13,14)}.

따라서, 본 연구에서는 이전 연구내용을 고려할 때 기본적으로 pure 나노 TiO₂ 코팅층과 TiO₂ 광촉매가 가지는 자외선 영역의 높은 에너지 조사에 의해서만 전

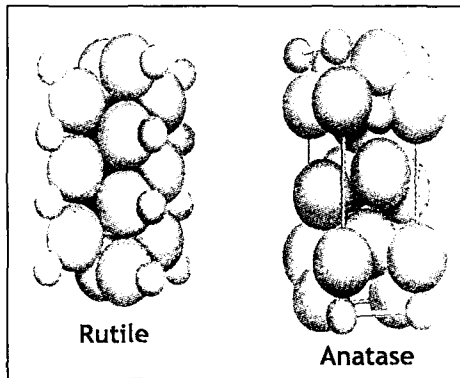


Fig. 1 Structures of the TiO₂ photocatalyst¹⁾

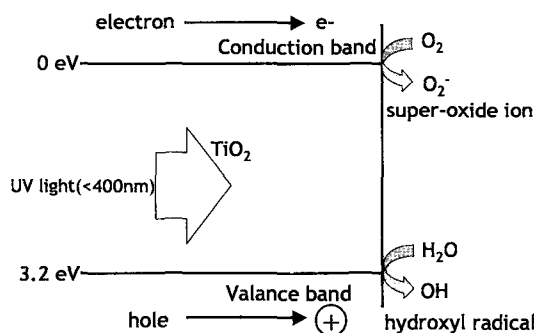


Fig. 2 A photo-reaction mechanism of TiO₂ photocatalyst

자가 여기되는 한계성과 낮은 quantum yield rate에 기인한 전자/정공 쌍의 빠른 재결합속도로 광분해 효율이 저하되는 경우가 발생하게 된다. 그러므로 자외선 영역하에서의 반응을 가시광 영역으로 확장시켜 가시광 영역하에서도 광분해 반응을 발생시킴과 동시에 광분해 효율을 증가시키기 위하여 함침법(Impregnation)으로 제조된 TiO₂-WO₃(8.2wt%) 분말을 이용하여 최적의 용사 코팅층을 형성시키기 위한 공정조건과 형성된 코팅층의 미세조직을 비교하여 미세조직과 TiO₂ 광 특성과의 관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 분무건조법(spray drying)

함침법(impregnation)으로 제조된 TiO₂-WO₃(8.3wt%) 나노분말 700 g을 증류수 1000 ml와 혼합하여 슬러리를 제조한 후 분산제(dispersant) 2.1 g, slurry의 기포방지를 위한 소포제(defoamer)를 2.1 g 씩 첨가하여 12시간 동안 ball milling을 실시한 후, 분말의 결합을 위한 결합제(binder) 21 g를 첨가하여 3시간동안 ball milling을 실시하였다. 첨가제가 포함된 슬러리를 약 200 °C의 공정하에서 분무건조를 통해 용사공정에 적합한 수 십 μm의 조대화된 분말을 얻을 수 있었다¹⁵⁾.

초기 분말과 spray dyied 분말의 특성평가는 XRD, SEM을 통하여 이루어졌으며, 분말의 grain size는 XRD의 주 피크 결과로부터 Scherrer formula를 이용하였다¹⁶⁾.

2.2 용사공정

모재는 AISI stainless steel를 50×70×3 mm³의 크기로 가공하였으며, 모재표면의 불순물 제거를 위한 연마를 실시하였다. 모재 표면에 거칠기를 주어 모재와 코팅층간의 기계적 결합력을 증가시키기 위해 모재 표

면에 5.0kg/cm²의 압력으로 Al₂O₃(-30 +80 mesh) 분말을 이용하여 grit-blasting을 실시하였다. 이전의 연구내용인 pure TiO₂ 코팅(part I)과 같이 입자의 열에너지에 가장 큰 영향을 미치는 2차 가스인 H₂의 유량(flow rate)와 건 노즐로부터 모재 사이의 거리인 용사거리를 공정변수로 정하였으며 Table 1에 TiC₂-WO₃(8.2 wt%) 코팅에 대한 대기 플라즈마 용사코팅의 공정변수를 나타내었다.

대기 플라즈마 용사 공정시 용사공정 변수에 따라 비행하는 용융입자들의 거동을 알아보기 위해 DPV-2000(Tecnar, Canada)을 이용하여 용융입자의 속도와 온도를 측정하였으며, 나노 분말은 계속시 미세한 분말의 흩어짐으로 인해 센서의 정확한 온도와 속도의 측정이 어렵기 때문에 상용 분말인 Metco 102 TiO₂ 분말을 이용하였다.

시스템은 용융입자가 방출하는 방사광을 측정하는 센서와 계속된 방사광의 에너지를 전기적 신호로 전환시키는 기기로 구성되어 있으며 계속용 센서는 화염축의 직각방향으로 배열 후 초점거리로 하여 화염 축을 따라서 위치를 이동하면서 계속하였다. 공정관련 변수의 조합은, 1차 가스를 아르곤으로 2차 가스를 수소로, 분말이송은 아르곤 가스를 이용하였다. 고속 및 고온의 화염가스 내부에 공급하는 코팅분말은 공급 입자간의 상호충돌을 고려하여 플라즈마 노즐출구에서 화염 진행방향으로 5.5 mm 지점에서 수직 상 방향으로 7.5 mm 떨어진 지점에 수직방향으로 내경 2 mm의 파이프를 통하여 30g/min 분말을 주입하였다. 플라즈마 혼합가스의 조성은 아르곤과 수소를 이용하였으며, 아르곤의 유량은 FMR 80과 100 로 변화시켰으며, 수소의 유량은 FMR 5와 10 으로 변화시켰다. 비행입자의 유동계측은 센서 헤드를 화염의 중심축을 따라서 계속이 가능한 가장 가까운 지점(75 mm), 가스화염의 유동이 불안정한 지점 (100 mm), 안정한 지점(125 mm)을 계속하였다.

Table 1 Process parameters of plasma spray coatings

Parameters	Value			
Primary Ar gas	100psi-80 FMR	100psi-80 FMR	100psi-80 FMR	100psi-80 FMR
Second H ₂ gas	100psi-5 FMR	50psi-10 FMR	50psi-5 FMR	50psi-10 FMR
Arc current	500A	500A	500A	500A
Voltage	50V	55V	50V	55V
Powder feed rate	30g/min	30g/min	30g/min	30g/min
Carrier gas(Ar)	120psi-12FMR	120psi-12FMR	120psi-12FMR	120psi-12FMR
Spray distance	65mm	65mm	100mm	100mm

2.3 코팅 특성평가

2.3.1 상분율 측정

각 용사 공정조건별 상조성을 알아보기 위해 XRD (40kV, 120mA, Cu K α radiation)을 이용하여 상분율을 측정하였다. XRD를 통한 정량적인 상분율 측정 방법은 아나타제와 루타일의 최대 강도를 나타내는 피크로부터 면적을 계산하여 다음과 같은 식에 의해 측정하였다¹⁷⁾.

$$Ra(\text{anatase ratio}) = I \text{ anatase} / (I \text{ anatase} + I \text{ rutile})$$

2.3.2 미세구조 관찰

TiO₂ 코팅층에 Pt를 코팅한 후, 코팅의 표면과 두께를 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였다.

2.3.3 광분해 실험

광분해용 오염 유기물은 염료인 MB(Methylene blue) 증류수와 혼합하여 액상을 만든 후, 50 ppm을 정량으로 사용하였다. MB의 pH에 의해 광분해 속도가 달라지므로 모든 조건을 7.2로 하였으며, TiO₂ 광촉매 반응에 대한 광반응을 발생시키는 광 에너지원으로 UV lamp(mercury, 80W/cm²)가 사용되었다. 액상의 균일한 농도를 유지하기 위해 magnetic bar를 이용하여 stirring을 시켰으며 UV lamp에 의한 MB 용액의 과열에 의한 분해를 방지하기 위해 외부에서 수냉을 시켜 18 °C로 고정하였다. UV lamp를 조사하여 매 시간마다(0, 5, 10, 20, 30, 60 min) 광분해된 MB 용액을 5mL씩 일정량 sample을 취한 후, TiO₂의 광촉매 반응에 의해 시간이 지남에 따라 감소하는 MB의 농도를 UV-VIS lights spectrometer를 이용하여 분석하였다¹⁸⁻²³⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 비행입자의 계측

Fig. 3에는 본 연구의 계측에 사용된 Metco 102 TiO₂ 분말의 입도분석 결과이다. 분석결과 입도분포는 수 μ m에서 수 십 μ m까지 분포하고 있으며, main 입도는 약 20~40 μ m임을 확인할 수 있었으며, Fig. 4에는 fused and crushed로 제작된 Metco 102 TiO₂ 분말의 형태가 잘 나타났다. 분말의 형상은 분무건조법으로 제조된 구형의 분말과는 달리 각진 형상을 나타냈다.

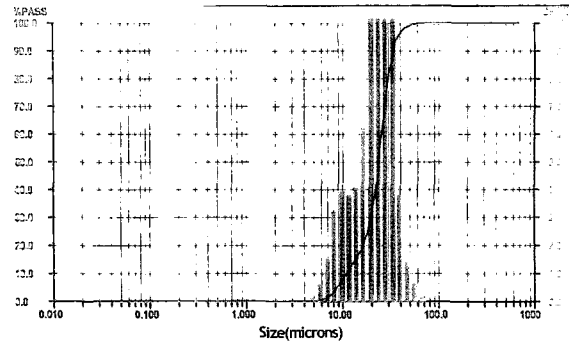


Fig. 3 Size distribution of Metco 102 TiO₂ powder



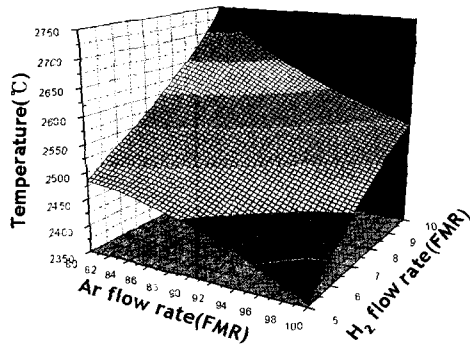
Fig. 4 SEM morphology of Metco 102 TiO₂ powder

3.1.1 거리에 따른 비행입자의 온도

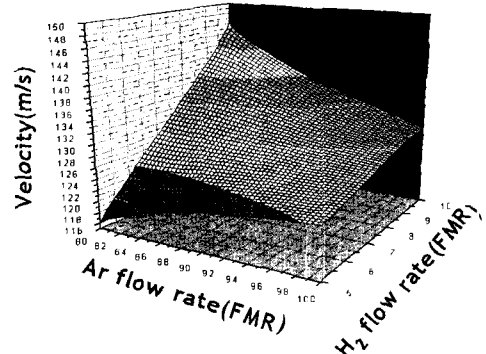
Fig. 5는 각 계측거리(75, 100, 125 mm)마다 DPV-2000으로 측정된 온도 그래프이다. 그림과 같이 플라즈마 화염에서 용사거리가 멀어질수록 최대 온도는 2750에서 2370 °C로 감소하는 결과를 나타냈다. 이는 용사거리 증가에 따라 비행입자들이 대기로 노출되어 냉각과정을 거쳤기 때문이다. 그리고, 플라즈마 1차 가스인 아르곤의 유량이 증가할수록 온도는 감소하는 경향을 나타낸 반면, 2차 가스인 수소의 유량이 증가할수록 온도는 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 아르곤의 유량이 증가하면서 가스의 총 유량(아르곤+수소) 증가에 의해 비행입자의 유속이 증가하여 비행입자에 전달되는 열 에너지는 상대적으로 줄어들었으며, 수소의 유량이 증가함에 따라 플라즈마 화염의 온도상승에 의해 비행입자가 받는 열 에너지는 상대적으로 증가했음을 알 수 있다.

3.1.2 거리에 따른 비행입자의 속도

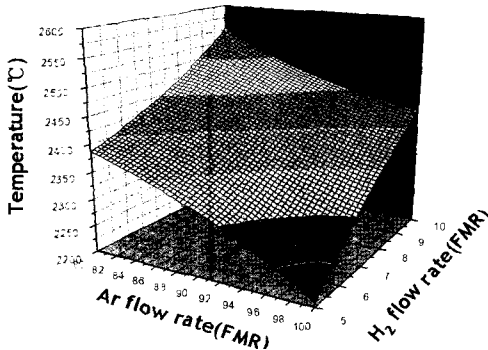
Fig. 6과 같이 용사거리 증가에 따라 대기와의 마찰 증가로 인해 비행입자의 속도는 감소하였으며, 가스의 총 유량(아르곤+수소)이 증가함에 따라 비행입자의 유속이 증가하였으며, 특히 수소의 유량증가는 속도와 온도를 동시에 상승시키는 것을 알 수 있었다.



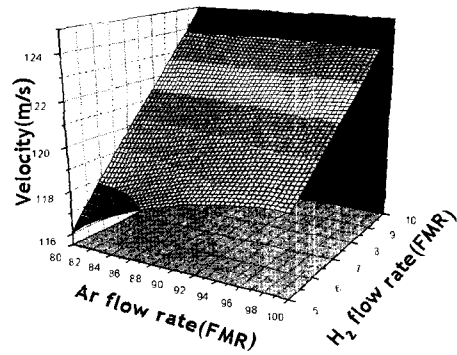
(a) 75mm



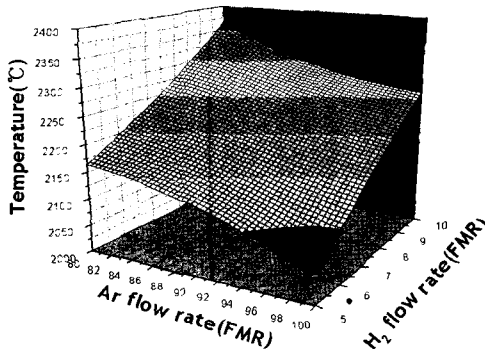
(a) 75mm



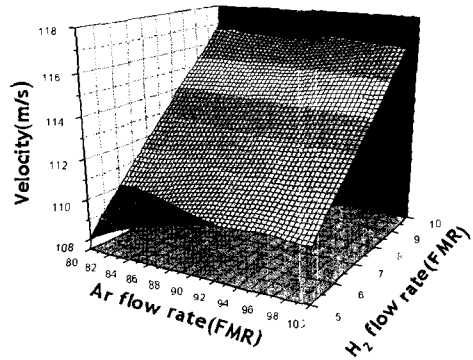
(b) 100mm



(b) 100mm



(c) 125mm



(c) 125mm

Fig. 5 Particle peak temperature as a function of primary(Ar) gas and second(H₂) gas flow rate

Fig. 6 Particle travel velocity as a function of primary(Ar) gas and second(H₂) gas flow rate at different distance from the torch outlet

3.2 APS(Atmospheric plasma spraying) TiO₂-WO₃ (8.2wt%) coatings

WO₃는 에너지 밴드 갭이 약 2.5 eV로 TiO₂(3.2 eV)보다 작기 때문에 가시광영역의 빛 에너지 조사에 의해서 광여기 반응이 진행된다. 따라서, TiO₂-WO₃ (8.2wt%)의 분말을 함침법으로 제작된 분말을 이용하여 대기 플라즈마 용사공정시 용융과 응고과정을 거치는 동안 WO₃를 TiO₂ 기지 내에 도핑시켜 광흡수 대역을 가시광 영역으로 확장과 동시에 광분해 효율을 증가시키고자 하였다.

3.2.1 초기 분말 특성평가

Table 2는 함침법(impregnation)으로 제조된 TiO₂-WO₃ (8.2 wt%) 초기 분말의 XRF 결과이며, 성분 조성을 정량적으로 표시했다. Fig. 7은 초기 분말의 XRD결과이며, 입자크기는 XRD의 주 피크를 이용한 Scherrer formula와 Fig. 8 TEM 사진을 통하여 약 30-40 nm 정도임을 확인할 수 있었으며, 상분석 결과 초기 분말은

Table 2 XRF data of TiO₂-WO₃(8.2wt%) powder

TiO ₂	WO ₃	SO ₃	CaO	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
90.545	8.173	0.654	0.138	0.151	0.333 wt%

아나타제 상으로 이루어졌음을 확인할 수 있었고 WO₃은 소량 첨가로 인해 XRD peak에서는 발견되지 않았다.

Fig. 9에 SEM으로 관찰한 분무건조된 분말의 형상을 나타내었다. 분말은 구형의 유동성이 우수한 분말을 제작할 수 있었으며, 입도분석 결과 약 50 μ m크기의 용사공정에 적합한 입자크기로 조대화 시킬 수 있었다.

3.2.2 코팅 미세조직

(a) SEM analysis

Fig. 10(b)에서 알 수 있듯이 수소의 유량이 5에서 10FMR로 증가함에 따라 TiO₂-WO₃ 입자가 받는 열

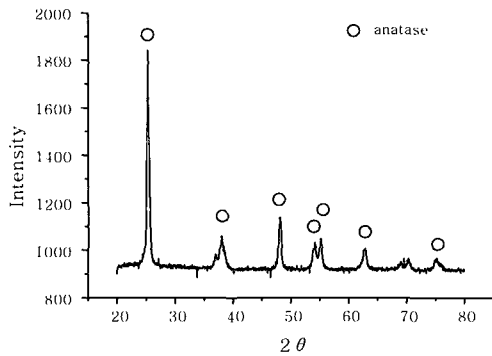


Fig. 7 XRD data of TiO₂-WO₃(8.2wt%) powder

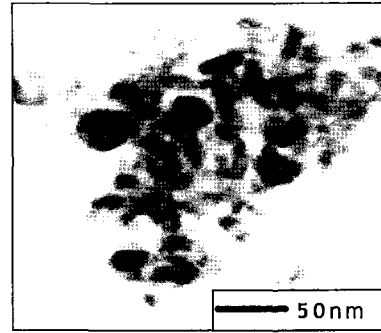


Fig. 8 TEM image of TiO₂-WO₃(8.2wt%) powder

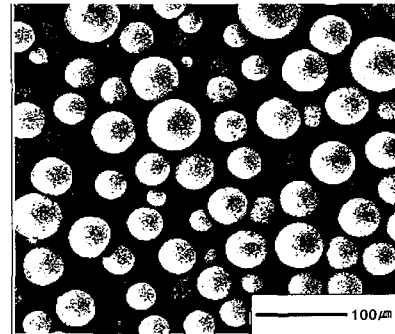


Fig. 9 SEM morphology of spray dried TiO₂-WO₃ (8.2wt%) powder

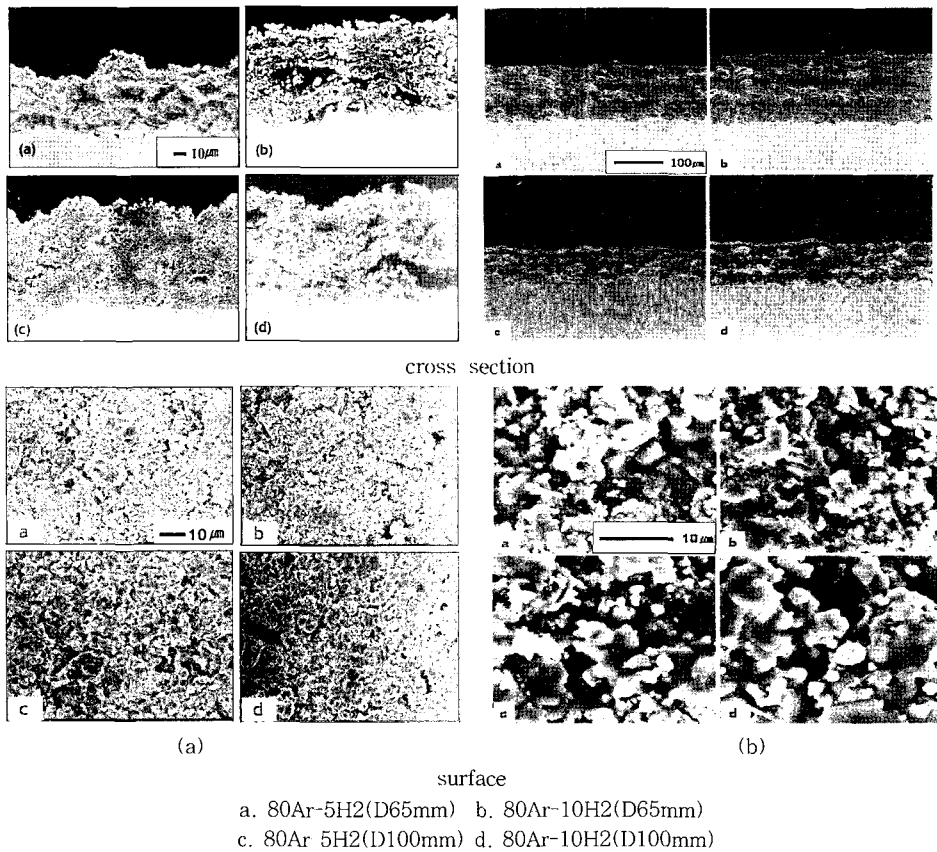


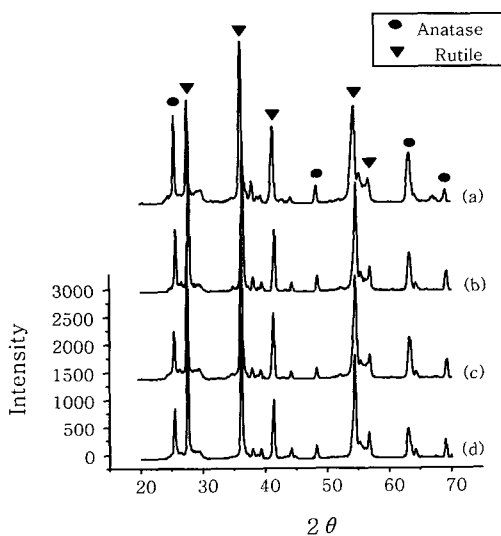
Fig. 10 SEM morphologies of (a) TiO₂ and (b) TiO₂-WO₃(8.2wt%) coatings

에너지의 증가로 인해 비행입자의 용융상태 증가로 인해 코팅의 두께는 증가함을 확인할 수 있었으며, 65 mm에서 100 mm로 용사거리가 증가함에 따라 코팅의 두께와 표면의 용융상태가 증가하는 것으로 미루어 용사거리 증가에 따른 TiO₂-WO₃ 입자가 받는 열 에너지 조건은 더욱 가혹했음을 확인할 수 있었다. (a)의 TiO₂ 코팅층과 TiO₂-WO₃(8.2 wt%) 코팅층을 비교하면 TiO₂-WO₃(8.2 wt%) 코팅층이 훨씬 치밀화된 형상을 나타낸다. 이는 W의 atomic weight가 184 amu로 Ti(48 amu)보다 훨씬 크기 때문에 분말송급 시 분말의 질량값이 크기 때문에 관성력이 커 플라즈마 화염의 보다 높은 온도를 갖는 중심부로 이송되어 비행하였기 때문에 입자들은 보다 많은 용융과정을 거쳤으며, 플라즈마 공정변수 중 수소의 유량과 용사거리증가에 의한 비행 입자가 받는 열 에너지는 증가하는 것으로 나타났다.

(b) XRD analysis

Fig. 11은 각 용사공정 조건 별 TiO₂-WO₃(8.2 wt%) 코팅층에 대한 XRD 상분석 결과이다. Pure TiO₂ 코팅층과 같이 비 평형상인 아나타제 상과 평형상인 루타일 상이 공존하는 혼재된 상이 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 12는 용사 공정조건마다 TiO₂와 TiO₂-WO₃(8.2 wt%) 코팅층의 XRD 상분석 결과이다. TiO₂ 코팅층보다 비 평형상인 아나타제 상분율이 낮게 관찰된 것으로 미루어 SEM 분석결과와 같이 열원의 온도가 높은 플라즈마 화염 중심부에 보다 근접한 비행을 하여



a. 80Ar-5H2(D65mm) b. 80Ar-10H2(D65mm)
c. 80Ar-5H2(D100mm) d. 80Ar-10H2(D100mm)

Fig. 11 XRD data of TiO₂-WO₃(8.2wt%) coatings

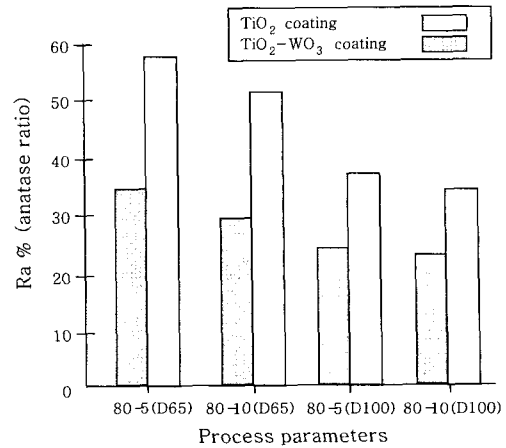


Fig. 12 Normalized anatase fraction of coatings by using XRD main peaks

루타일로의 상변화 분율이 증가했다는 결과를 얻을 수 있었으며, 코팅조건 중 수소의 유량과 용사거리 증가에 따라 입자들의 용융상태 증가로 인해 보다 낮은 아나타제 상조성 값을 확인할 수 있었다.

(c) XPS analysis

코팅층의 원자가 상태를 분석하여 W의 doping 여부를 조사하기 위해 Fig. 13과 같이 XPS 분석을 실시하였다. (a) pure TiO₂ 코팅층의 분석결과 Ti 2p 3/2와 Ti 2p 1/2의 결합에너지는 459.1과 464.75 eV로 나타난 것으로 미루어 원자가 상태는 Ti⁴⁺인 것을 알 수 있었다. (b) TiO₂-WO₃(8.2 wt%) 코팅층의 분석결과 Ti 2p 3/2와 Ti 2p 1/2의 결합에너지는 459.07과 464.75eV로 나타난 것으로 미루어 원자가 상태는 pure TiO₂와 같은 즉, doping에 의한 피크의 이동은 전혀 발생하지 않은 Ti⁴⁺인 것을 알 수 있었으며, W 4f 피크의 분석결과 결합에너지가 W_xO_y와 WO₃에 해당하는 35.77과 37.79eV로 나타났다. 따라서, W이 doping에 의해 Ti의 원자자리에 치환(substitution)되었다면 W⁴⁺ 상태에 의한 WO₂ 피크가 관측되어야 하지만 위 결과로 미루어 doping현상은 이루어지지 않음을 알 수 있었다.

따라서, 용사 코팅과정 중 TiO₂-WO₃(8.2wt%) 분말의 용융과 응고과정에 의한 W의 doping 효과는 발생하지 않았다.

3.2.3 광분해 결과

Fig. 14는 용사 공정조건 별 (a) TiO₂ 와 (b) TiO₂-WO₃(8.2 wt%) 코팅층의 MB에 대한 광분해 결과이다. TiO₂ 코팅과 같이 아나타제 상분율 값이 높을수록 광분해 효율이 우수한 경향을 나타냈다. 본 연

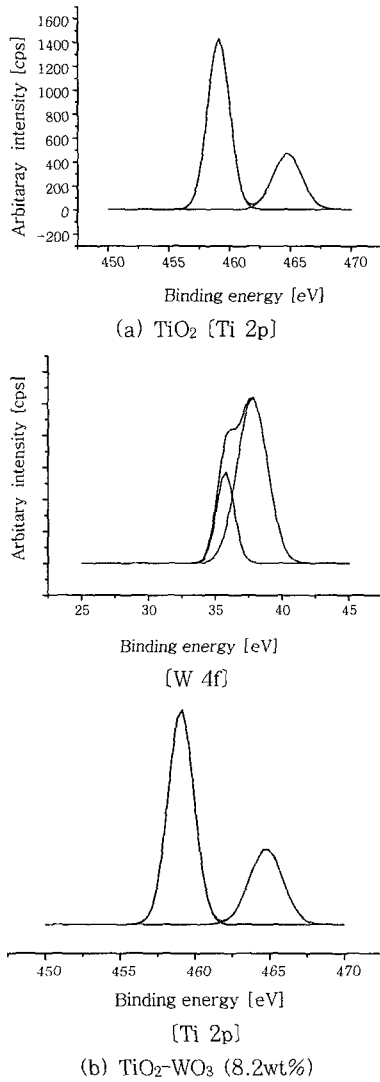


Fig. 13 The XPS fitting spectra for pure TiO₂ and TiO₂-WO₃ (8.2wt%) coatings

구의 목적인 TiO₂-WO₃(8.2 wt%) 코팅을 하므로써, WO₃의 효과에 의한가시광 영역으로의 광흡수 영역 확장과 동시에 이에따른 광분해 효율의 증가를 기대했으나, doping이 이루어지지 않아 전체적으로 pure TiO₂ 코팅보다 낮은 광분해 효율 값을 나타냈다. 따라서, TiO₂-WO₃(8.2 wt%) 코팅에는 Fig. 15와 같은 WO₃의 효과 즉, Ti⁴⁺ 원자자리에 W⁶⁺가 치환(substitution)되어 TiO₂의 광흡수 영역이 자외선 영역에서 가시광 영역으로 확장되어 전자들이 conduction band로의 도약이 용이하여 많은 수의 전자-전공을 생성하므로써 광분해 효율을 향상시키는 doping effect는 관찰할 수 없었으며, XPS와 광분해 결과로 WO₃가 TiO₂에 doping 되지 않은 것으로 사료된다.

Fig. 16은 광분해 최종시간인 60min에서 (a) TiO₂

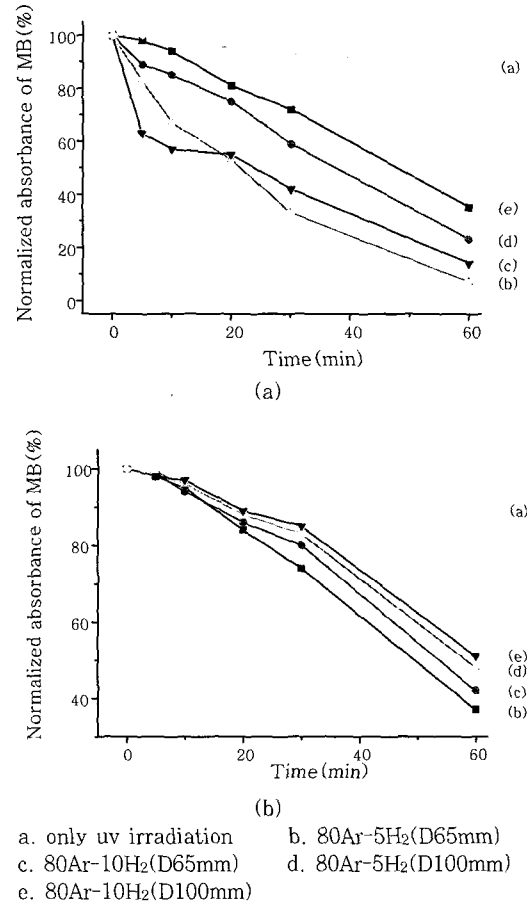


Fig. 14 Photo-decomposition data of TiO₂-WO₃ (8.2wt%) coatings using MB solution

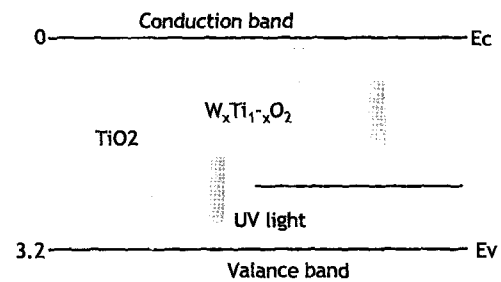


Fig. 15 The proposed tungsten impurity energy level and visible light photoinduced electron excitation²⁴⁾

와 (b) TiO₂-WO₃(8.2 wt%) 코팅의 공정변수(플라즈마 2차 가스유량, 용사거리)에 따른 오염 유기물인 MB의 광분해제거(%)를 contour line으로 전체적으로 본 연구에 사용된 대기 플라즈마 용사 공정변수의 조건이 가혹해 짐에 따라서 즉, 수소 유량과 용사거리가 증가함에 따라 비행입자가 받는 열 에너지의 증가에 따른 용융상태가 증가하게 되어 광분해 효율이 우수한 비평형상인 아나타제의 상분율을 감소시키게 되어 다음과

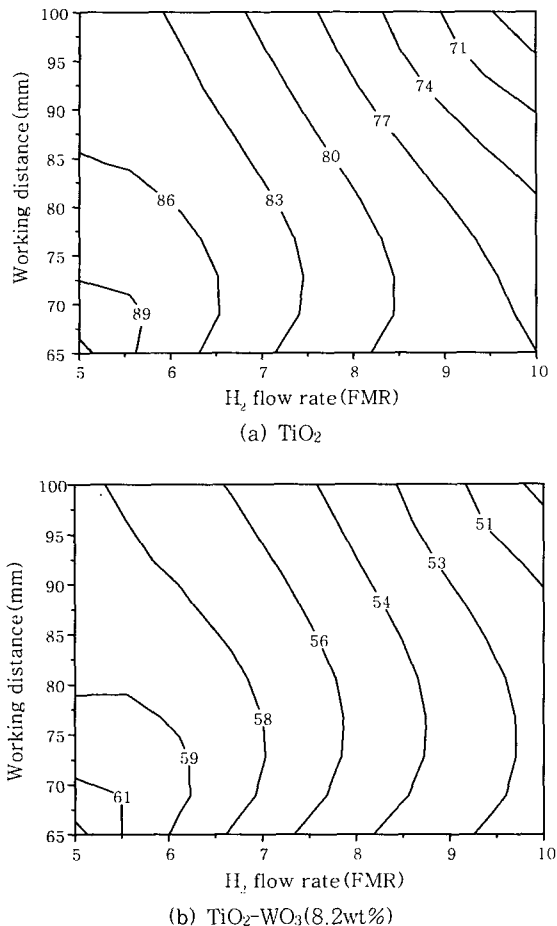


Fig. 16 Contour line of the photo-decomposition efficiency according to the hydrogen gas flow rate and the spraying distance

같이 MB의 분해효율을 저하시키게 되었다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 나노구조 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3(8.2\text{wt}\%)$ 분말을 이용하여 용사코팅을 실시하였으며, 각 용사 공정조건에 따른 최적의 광분해 효율을 나타내는 용사 공정조건을 확립할 수 있었으며, 용융입자의 비행거동을 공정변수에 따라 예측함으로써, 공정변수에 대한 코팅층의 미세조직과의 관계를 간접적으로 확인할 수 있었다. 그리고, 광촉매 TiO_2 용사 코팅층의 광분해 효율에 영향을 미치는 인자들은 용사 공정조건에 의해 결정되며, 각 인자에 대해 다음과 같이 정리하였다.

1) 용사과정에서 비평형상인 아나타제 상변화는 열원 내를 비행하는 비행입자의 용융정도에 따라서 평형상인 루타일로의 비가역 상변화가 발생하고 비행입자는 공정변수인 열원의 특성과 용사거리에 따른 화염내의 잔류시간에 따라 그 상조성 범위가 달라진다.

2) 비 평형상인 아나타제는 약 3.2 eV 의 에너지밴드 갭을 가지고 루타일 상의 경우는 약 3.0 eV 의 에너지밴드 갭을 가진다. 루타일의 에너지 밴드 갭이 아나타제보다 작아서 광여기 반응에 의해 생성된 전자/정공쌍의 재결합속도가 빨라 광분해 효율이 저하된다. 결과적으로 광분해 효율의 결과는 코팅층내 아나타제 상분율과 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

3) DPV-2000을 통한 거리에 따른 비행입자의 온도 거동은 플라즈마 화염에서 용사거리가 멀어질수록 최대 온도감소를 가져 왔으며 플라즈마 1차 가스인 아르곤 유량이 증가할수록 온도는 감소하고 2차 가스인 수소의 유량이 증가할수록 화염의 온도는 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 비행입자의 속도는 용사거리 증가에 따라 감소하였다. 계측을 통한 광분해 효율의 관점에서 가장 적절한 공정조건은 FMR 80Ar-5H₂(D65mm)조건으로 열원의 온도가 가장 낮고, 비행입자의 잔류시간이 짧은 조건일수록 비행입자가 받는 열 에너지의 양은 줄어들게 되어, 루타일로의 비가역적 상변화를 억제시켰다고 사료되며, 이에따른 높은 아나타제 상분율 값이 광분해 효율을 향상시킴을 알 수 있었다.

후 기

본 연구과제는 2001 한양대학교 공모과제(한대공모, Brain Hanyang 21)의 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe *TiO₂ PHOTOCATALYSIS Fundamentals and Applications*, 144, BKC, Tokyo (1999)
2. K. Tanaka, T. Hisangsa and A. P. Rivera, "Photocatalytic purification and treatment of water and air", 169-178 (1993)
3. Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, *Photochem and Photobio C : Photochemistry Reviews* 1, 1-21, (2000)
4. Ken-ichi Ishibashi, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe and Kazuhito Hashimoto, *Photochem and Photobio A : Chemistry* 134, 139-142 (2000). [2] V. Brezova, *Photochem and Photobio A: Chemistry*, 177, 109 (1997)
5. K. Madhusudan Reddy, Sunkara V. Manorama and A. Ramachandra Reddy : *Materials Chemistry and Physics* 78, 239-245 (2002)
6. Hiromi Yamashita and Maskazu Anpo, *Photochemistry and Photobiology A : chemistry* 148, 257-261 (2002)
7. Teruhisa Ohno, Fumihito Tanigawa, Kan Fujihara, Shinobu Izumi and Michio Matsumura, *Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 118, 41-44 (1998)

8. Zhenghao Luo and Qing-Hua Gao, *Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 63, 367-375 (1992)
9. N. Bonini and M. Sacerdoti, *Sensor and Actuators B* 68, 274-280 (2000)
10. Tsutomu Umebayashi and Tetsuya Yamaki, *Physics and Chemistry Solids* 63 1909-1920 (2002)
11. Chao He, Yun Yu, Xingfang Hu and Andre Larbot, *Applied Surface Science* 200, 239-247 (2002)
12. D.C. Sayle, C.R.A. Catlow, M.A. Perrin and P. Nortier, *Phys. Solids*, 6, 799-805 (1995)
13. Isao Nakamura, *Molecular Catalysis A : Chemical* 161, 205-212 (2000)
14. R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato and P. Maletzky, *Catalysis Today* 53, 131-144 (1999)
15. Leon L. Shaw, Daniel Goberman, Ruiming Ren, Maurice Gell, Stephen Jiang, You Wang, T. Danny Xiao, Peter R. Strutt : "The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions", *Surface and Coating Technology*, 130(2000) 1-8
16. B. D. Cullity : *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, 99-102
17. A. Ohmori, H. Shoyama, S. Matsusaka, K. Ohashi, K. Moriya and C. J. Li, *Proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference*, 317-323 (2000)
18. Jean-Marie Herrmann, *Catalysis Today* 53, 115-129 (1999)
19. Ammar Houas and Hinda Lachheb, *Applied Catalysis B : Environmental* 31, 145-157 (2001).
20. P.B Dejohn and R.A. Hutchins, *Tex. Chem. Color.* 8, 69 (1976)
21. Tianyong Zhong, Toshiyuki Oyama and nick Serpone, *Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 140, 163-172 (2001)
22. B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, Banumathi Arabindoo and V. Murugesan, *Hazardous Materials* B89, 303-317 (2002)
23. Fotini Kiriakidou, Dimitris I. Kondarides and Xenophon E. Verykios, *Catalysis Today* 54, 119-130 (1999)
24. X.Z.Li, F.B.Li, C.L. Yang and W.K. Ge, *Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 141, 209-217 (2001)