

## 고속가스플레임 용사법을 이용한 광촉매 TiO<sub>2</sub>- 생분해성 플라스틱 복합재료의 개발

방희선\* · 방한서\* · Akira Ohmori\*\*

\*조선대학교 공과대학 항공조선공학부 선박해양공학과

\*\*Tocalo Company, Japan

### The Development of Functional Photocatalytic TiO<sub>2</sub>-Biodegradable Plastic Composite Material by HVOF Spraying

Hee-Seon Bang\*, Han-Sur Bang\* and Akira Ohmori\*\*

\*Department of Naval Architecture and Ocean Engineering

\*\*Tocalo Company, Japan

#### Abstract

For the production of functional TiO<sub>2</sub>-biodegradable plastic (polybutylene succinate:PBS) composite material with photocatalytic activity, we attempted to prepare TiO<sub>2</sub> coatings on PBS substrate by HVOF and plasma spraying techniques under various conditions. The microstructures of coatings were characterized with SEM and XRD analysis, and the photocatalytic efficiency of coatings was evaluated by the photo degradation of gaseous acetaldehyde. The effects of primary particle size and spraying parameters on the formation behavior, photocatalytic performance of the coatings have been investigated.

The results indicated that for both the HVOF sprayed P<sub>200</sub> and P<sub>30</sub> coatings, the high anatase ratio of 100% can be achieved regardless of fuel gas pressure. On the other hand, the HVOF sprayed P<sub>7</sub> coating exhibited a largely decreased anatase ratio (from 100% to 49.1%) with increasing the fuel gas pressure, which may be attributed to much higher susceptibility of heat for 7 nm agglomerated powder. HVOF sprayed P<sub>200</sub> and P<sub>30</sub> coatings show better performance as compared to that of plasma sprayed P<sub>200</sub> coatings owing to the higher anatase ratio. However, the HVOF sprayed P<sub>7</sub> coatings did not show the photocatalytic activity, which may result from the extremely small reaction surface area to the photocatalytic activity and low anatase ratio.

\*Corresponding author : hsbang@chosun.ac.kr

(Received May 9, 2006)

Key Words : TiO<sub>2</sub>-biodegradable, Plastic photocatalytic activity, HVOF spraying, Anatase ratio

#### 1. 서 론

최근 환경문제의 위협으로 대기오염물질의 제거 및 폐기물의 배출절감은 지구환경 개선에 필요한 과제로 대두되고 있다. 이러한 문제를 개선하기 위해서 첫째, 유해물질을 분해, 제거할 수 있는 재료의 사용과 둘째, 유해물질을 발생시키지 않고 폐기가 용이한 재료의 사

용으로 크게 2가지로 나누어 생각할 수 있다.

본 연구에서는 상기와 같은 2가지 특징을 갖는 이상적인 기능성 복합재료를 제작하기 위해, 모든 재료에 피복이 가능하고 대면적화를 할 수 있는 이점이 있는 용사법을 이용하여, 자연 순환형 생분해성 플라스틱 (Bio-degradable Plastic) 표면에 광촉매 반응<sup>1~3)</sup>을 나타내는 TiO<sub>2</sub> 용사피막을 형성하여 환경정화 및 기계적 특성이 우수한 고기능 플라스틱 제작을 시도하였다.

이는 사용중에는 통상의 플라스틱과 똑같이 사용하고, 사용후 흡수에 매립시 미생물에 의해 물(H<sub>2</sub>O)과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 분해되므로 폐기처리가 용이하고, 대기오염물질을 분해하는 광촉매 반응을 나타내는 TiO<sub>2</sub> 용사피막은 악취물질의 분해와 오염수의 정화작용을 하여 환경문제 개선에 유효한 기능을 하게 된다. 더욱이 생분해성 플라스틱 재료에 기계적 특성이 뛰어난 세라믹 재료의 피막형성이 가능해짐에 따라, 개발된 TiO<sub>2</sub>-생분해성 플라스틱 복합재료의 공업용재료로서의 적용범위가 확대될 것으로 기대되어진다.

본 연구에서는 대기오염 물질의 분해와 폐기처분 및 기계적 특성이 우수한 기능적인 TiO<sub>2</sub>-생분해성 복합재료를 개발하고, 이에 대한 TiO<sub>2</sub> 용사조립분말의 일차입경 변화 (200 nm, 30 nm 및 7 nm) 및 용사공정 변수에 따른 피막형성 및 광촉매 특성에 대하여 고찰하고자 하였다.

## 2. 용사분말 및 실험방법

### 2.1 생분해성 플라스틱 기재 및 용사법

기재로는 생분해성 플라스틱 「Trade Name : Bionolle, 50×50×5 mm」(昭和高分子製, 화학명 : Polybutylen Succinate, 용점.: 387K)을 사용하였고, 사용한 생분해성 플라스틱의 화학식 및 X선 회귀결과를 각각 Fig. 1과 2에 도시하였다.

Fig. 3은 생분해성 플라스틱의 분해과정의 한 예로서, 약 6주 정도 경과되면 거의 분해가 진행되어 자연 환경 중으로 환원됨을 확인 할 수 있다.

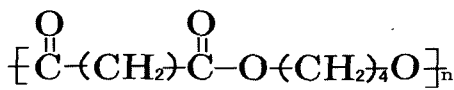


Fig. 1 Chemical formula for bio-degradable plastic

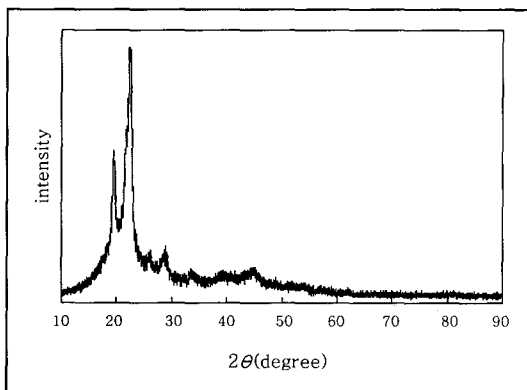


Fig. 2 XRD result for bio-degradable plastic

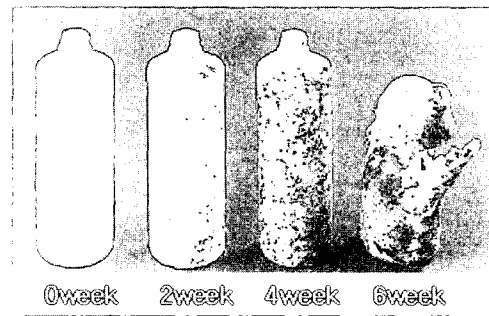


Fig. 3 Decomposition process of bio-degradable plastic with time

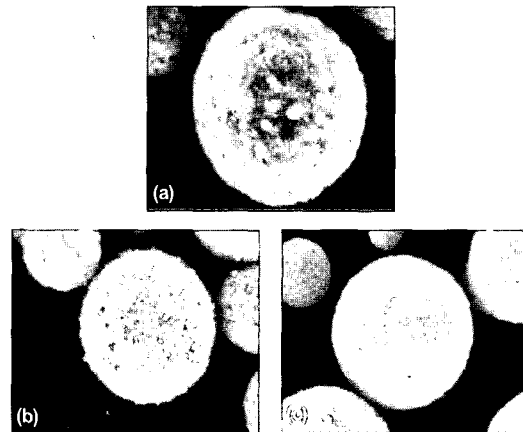


Fig. 4 SEM images of agglomerated TiO<sub>2</sub> powders. (a) P<sub>7</sub> powder, (b) P<sub>30</sub> powder, (c) P<sub>200</sub> powder

사용된 용사분말은 보다 높은 광촉매효과를 갖는 피막을 얻기 위해, 대면적을 갖는 아나타제형 TiO<sub>2</sub> 마이크로 파우더 즉, 일차입경 200 nm(P<sub>200</sub>), 30 nm (P<sub>30</sub>) 및 7 nm(P<sub>7</sub>)의 아나타제형 TiO<sub>2</sub> 분말을 폴리비닐알코올 (PVA)로 조립하여 평균이차입경 약 33.7 μm로 조정한 분말 (P<sub>200</sub>, P<sub>30</sub> 및 P<sub>7</sub>)을 사용하였다. 사용된 아나타제형 TiO<sub>2</sub> 분말형상을 Fig. 4에 각각 나타내었다.

정방정 아나타제형 TiO<sub>2</sub>는 1188K 이상의 온도에서 광촉매 활성이 매우 낮은 정방정의 루틸상으로 용이하게 변태한다. 따라서 아나타제형 TiO<sub>2</sub>에서 루틸형 TiO<sub>2</sub>로 상변태가 일어나지 않도록, 고속가스플래임 (HVOF, 용사건: Jet-Kote) 용사의 최적의 저입열 용사조건을 선정하여 피막을 형성하였고, 용사조건은 Table 1에 나타내었다.

용사 조립분말과 용사 공정변수에 따른 TiO<sub>2</sub> 용사피막의 특성 및 광촉매 특성을 파악하기 위해, SEM (Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 표면, 단면조직을 관찰하고 결정구조 해석에는 XRD (X-Ray Diffraction)를 이용하였다. 그리고 X선 회귀 해석결과

Table 1 HVOF spraying conditions

| Parameters                        | Value  |
|-----------------------------------|--|
| Spraying atmosphere               | Air  |
| O <sub>2</sub> gas pressure (MPa) | 0.5  |
| Fuel gas                          | 70%C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +30%C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> |
| Fuel gas pressure (MPa)           | 0.15, 0.20, 0.25   |
| Carrier gas pressure (MPa)        | 0.2  |
| Spraying distance (mm)            | 100  |
| Transverse speed of gun (mm/s)    | 170  |
| Spraying pass                     | 4  |

로 용사분말의 고온상으로의 변태거동을 검토하고 용사 피막에 관해서는 광촉매반응에 유효한 아나타제상 존재율  $f$  를 다음 식(1)에 의해 구하였다.

$$f = \frac{1}{1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서,  $I_R$ : rutile상의 최대 피크값,

$I_A$ : anatase상의 최대 피크값

### 2.2 TiO<sub>2</sub> 용사피막의 광촉매 특성 측정법

Fig. 5은 광촉매특성 평가 장치의 개략도로써, 먼저 실내온도 273(K), 습도 40%로 실내환경을 조정하고 용적 2000 ml의 밀폐용기 내에 저면으로부터 10 mm의 높이에 피막표면을 하측으로 향하도록 TiO<sub>2</sub> 용사피막을 설치하였다. 그 후 분해가스로 기체상태의 아세트알데히드를 용기 내에 농도 100 ppm이 되도록 조정하여 용기내에 주입하고, 파장 360 nm의 자외선을 조사하고 시간에 따른 용기 내의 아세트알데히드 농도의 변화를 측정하였다.

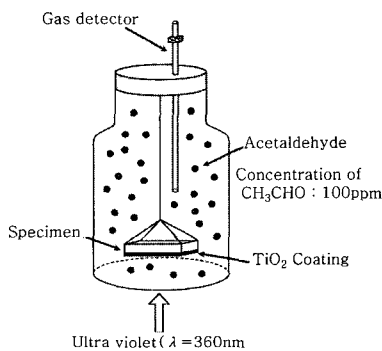


Fig. 5 Decomposition test of acetaldehyde gas

## 3. 실험결과 및 토의

### 3.1 생분해성 플라스틱 기재 표면에서의 TiO<sub>2</sub> 용사피막의 형성

일반적으로 HVOF 용사법은 플래임 온도가 낮고 용사입자가 고속으로 기재에 취부할 수 있으므로, HVOF 용사법을 적용하고 분말로의 입열량을 극소화시켰을 때의 용사입자의 생분해성 플라스틱 기재로의 피막형성 거동 및 아나타제상 존재율에 대해서 고찰하고자 하였다.

광촉매특성을 크게 향상시키고 표면에서의 반응면적을 대폭으로 넓히기 위해서 입자경이 작은 나노 사이즈의 TiO<sub>2</sub> 분말을 이용하는 것이 유효하다고 생각되기 때문에, 일차입경이 200 nm (P<sub>200</sub>)의 입자뿐만 아니라 일차입경 30 nm (P<sub>30</sub>)와 일차입경 7 nm (P<sub>7</sub>)입자의 용사분말에 대해서 HVOF 용사를 행하고, 기본적인 용사현상 및 아나타제 존재율에 대해서 검토를 하였다. 표1에 나타난 용사조건으로 P<sub>200</sub>의 아나타제형 TiO<sub>2</sub> 분말에 대하여 1 pass 및 4 pass 용사시, 용사 피막의 단면사진을 Fig. 6(a),(b)에 X선 회귀 결과를 Fig. 6(c),(d)에 나타내었다. X선 회귀결과에서 알 수 있듯이 HVOF 용사에 의해 형성된 TiO<sub>2</sub> 피막의 아나타제상의 비율이 100%임을 확인할 수 있었다. 또한, 4 pass용사를 행함으로써 50 μm전후 두께의 피막을 얻을 수 있었다. 이러한 두꺼운 피막에 자외선을 조사할 경우, 표면만이 광촉매반응을 일으키기 때문에 기재자신이 부식, 파괴되는 가능성이 현저히 낮아질 것으로 예상된다.

그리고 용사분말로 고풍성 광촉매 피막을 기대할 수 있는 나노입자의 분말에 대해서, 보다 저입열의 용사를 행하고 기본적인 제반 현상을 검토하였다. 일차입경 30 nm의 TiO<sub>2</sub> 분말(P<sub>30</sub>)을 이용한 경우 용사피막의 단면

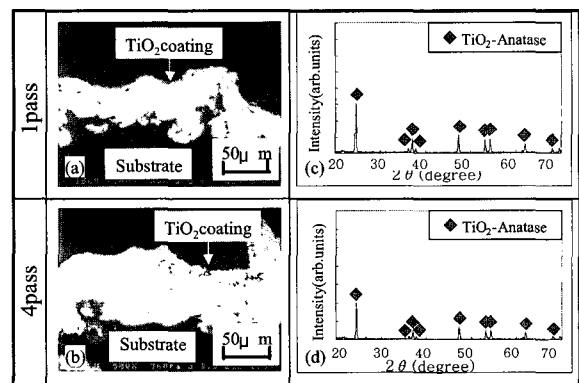


Fig. 6 Cross section and X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> coating sprayed with agglomerated powders(P<sub>200</sub>) with pass, (a), (b) Cross section, (c), (d) XRD result

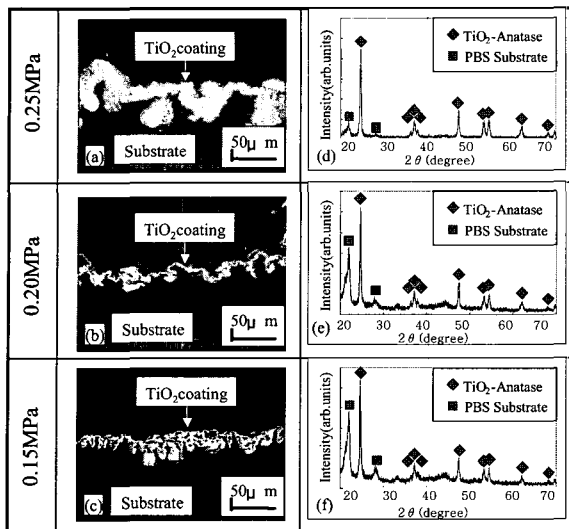


Fig. 7 Cross section and X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  coating sprayed with agglomerated powders ( $P_{30}$ ) with various fuel gas pressure, (a)~(c) Cross section, (d)~(f) XRD result

사진과 X선 회귀 결과를 Fig. 7에 도시하였다.

30 nm의 분말을 이용한 경우에도  $P_{200}$ 의 경우처럼 아나타제 존재율 100%를 얻을 수 있고, 광촉매 피막으로는 양호하다고 생각되는 피막이 보다 저압의 조건에서 형성됨을 확인할 수 있었다.

동일한 용사조건 (연료가스압 0.25 MPa)에  $P_{200}$ 의 경우와 비교해 보면,  $P_{200}$ 의 경우는 50  $\mu\text{m}$  이상의 피막을 형성하지만, 일차입경 30 nm ( $P_{30}$ )의 경우는  $P_{200}$ 의 반정도 두께의 피막을 얻을 수 있었다. 즉, 나노 사이즈로 분말을 미세하게 한 경우 충격력 저하에 의한 피막두께가 현저히 감소함을 관찰할 수 있었다. 연료가스압이 낮아질수록 불균질의 피막이 형성되고 피막의 두께가 대폭 감소 경향을 보이며, 생분해성 플라스틱 기재의 높은 피크가 관찰되었다. 또한 나노영역의 분말을 사용한 경우의 용사한계 및 피막의 형성거동을 고찰하기 위해 일차입경 7 nm의  $\text{TiO}_2$  분말 ( $P_7$ )을 이용하였다. 일차입경 7 nm의  $\text{TiO}_2$  분말 ( $P_7$ )을 이용한 경우의 용사피막의 단면조직과 X선 회귀 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 단면사진을 살펴보면 30 nm의 경우와 비교해서 대폭 피막두께가 감소됨을 확인할 수 있었으며, 높은 가스압 조건에서도 불균질한 피막형성과 루틸상으로의 상변태가 현저히 일어남을 확인할 수 있었다. 이는 입자 사이즈가 적어질수록 용사중 및 기재로 충격 후 열영향을 받기가 용이하기 때문이라고 사료된다.

이처럼 입자사이즈가 보다 미세해지면, 입자의 상변태 온도가 보다 낮아지고 아나타제상 존재율이 낮아지

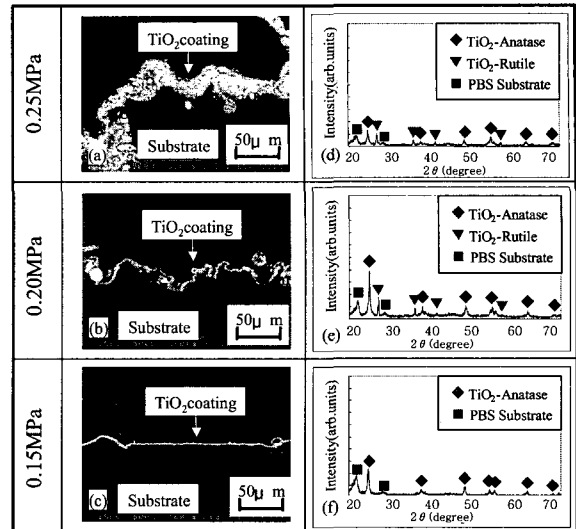


Fig. 8 Cross section and X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  coating sprayed with agglomerated powders ( $P_7$ ) with fuel gas pressure, (a)~(c) Cross section, (d)~(f) XRD result

는 원인에 관하여 상세히 검토할 필요가 있다. 기재로 충격후 조립분말이 원래의 일차입자로 되돌아가는 것을 생각할 수 있고, 충격에 의한 미세분말로 분쇄된 후에, 용이하게 열영향을 받고 루틸상으로 고속으로 변태했다고 생각된다.

### 3.2 $\text{TiO}_2$ 피막의 광촉매특성

실제로 광촉매 재료로 기능을 할 수 있도록 하기 위해, 작성된  $\text{TiO}_2$  용사피막을 이용하여 유해한 유기물의 분해실험을 하는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 작성된  $\text{TiO}_2$  용사피막에 대하여 아세트알데히드 분해 실험에 의한 광촉매성능을 평가하였다. 일차입경 200 nm, 30 nm 및 7 nm의 분말을 용사한 경우의 피막의 광촉매특성을 광조사 시간에 대하여 Fig. 9에 나타내었다.

연료가스압 0.15MPa 및 0.25MPa일 때 아나타제상 존재율 100%를 보이는 일차입경 200 nm 및 30 nm는 광조사 시간 약 7ks이후에 아세트알데히드가 거의 분해되었다.

한편 일차입경 7 nm의 경우 연료가스압이 증가함에 따라 아나타제상 존재율이 100%에서 49.1%로 급격히 감소하였으며, 광촉매성능은 연료가스압의 변화에 관계없이 그다지 나타내지 않았다. 특히 연료가스 0.15MPa에 형성된 일차입경 7 nm의 경우 아나타제상 존재율 100%를 나타내지만 광촉매반응을 보이지 않는데, 이는 피막의 광촉매반응을 하는 표면적의 감소로 인한 낮은 에너지흡수력으로 기인되는 것으로 사료된다. 따라서 일차입경 7 nm의 경우는 예상한대로 광촉매 성능이

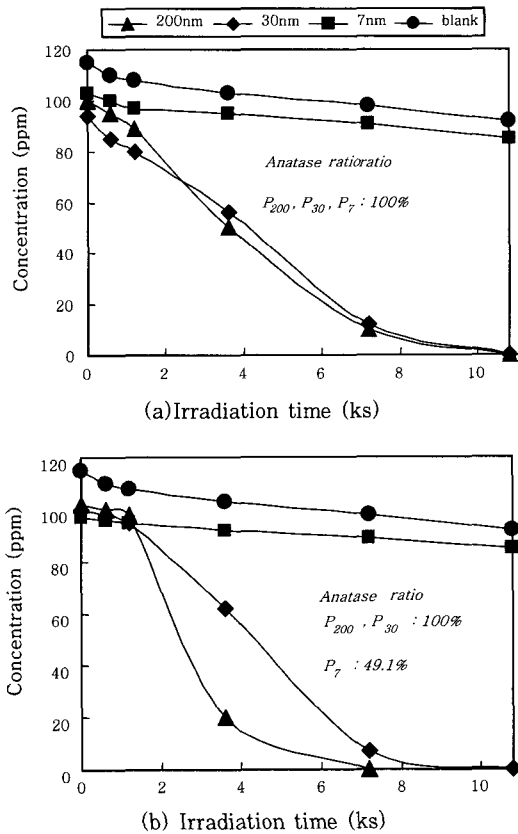


Fig. 9 Decomposition test of acetaldehyde gas for TiO<sub>2</sub> coatings sprayed with three different agglomerated powders (P<sub>200</sub>, P<sub>30</sub>, P<sub>7</sub>), (a) fuel gas pressure 0.25 MPa, (b) fuel gas pressure 0.15 MPa

거의 나타나지 않으나 200 nm와 30 nm에서는 우수한 광촉매 성능이 검출되었으며, 이것은 아나타제상 100%의 피막 형성이 주된 요인이고, 전체의 아나타제상의 표면적이 넓어지기 때문이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

1) Fuel gas pressure가 증가함에 따라 코팅두께가 증가하고, 일차입경 크기가 감소할수록 코팅 두께가 감소하였다.

2) HVOF 용사법을 이용하여 작성된 광촉매 특성을 갖는 아나타제형 TiO<sub>2</sub> (P<sub>200</sub>)과 (P<sub>30</sub>)피막은 아나타제 존재율이 거의 100%의 용사피막을 형성하는 것이 가능하고, 이러한 TiO<sub>2</sub> 용사피막은 아세트알데히드에 대해서 광촉매 특성을 나타내고 가장 우수한 광촉매 특성을 나타내었다.

#### 후 기

이 논문은 2004년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

1. F.X. Ye and A. Ohmori: Investigation of the photocatalytic efficiencies of plasma sprayed TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coatings, Proceedings of International Thermal spraying Conference, 2003, 169/74
2. G. Lian and Z. Qinghong: Effects of amorphous contents and particle size on photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Journal of Scripta Materialia. 44 (2001), 1195/98
3. J. Matos and J. Laine: Effect of type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania, Journal of Catalysis 200 (2001), 10/20