

유동층 화학기상증착(FB-CVD)으로 제조한 광촉매 박막증착 비드의 조업변수에 따른 반응성

임남윤 · 이승용 · 박재현[†] · 곽지니* · 박해웅*

한국에너지기술연구원 청정시스템연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

*한국기술교육대학교 신소재공학부

330-708 충남 천안시 병천면 가전리 307

(2005년 5월 11일 접수, 2006년 4월 10일 채택)

Photocatalytic Activities of Titania Deposited Beads by FB-CVD as Operation Variables

Nam-Yun Lim, Seung Yong Lee, Jaehyeon Park[†], Jini Kwak* and Hai Woong Park*

Clean Energy System Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Material Engineering, Korea University of Technology and Education, 307, Gajeon-ri, Byeongcheon-myun,

Cheonan-city, Chungnam 330-708, Korea

(Received 11 May 2005; accepted 10 April 2006)

요 약

유동층 화학기상 증착법으로 모재의 종류, 유동층 반응기 내부의 온도, 압력 그리고 산소유량 등의 여러 가지 조업 변수들을 변화시키며 광촉매가 박막증착된 비드를 제조하였고 제조된 광촉매코팅비드의 광반응성 측정을 통해 최적 조업조건을 결정하였다. 제조한 광촉매에 대하여 FE-SEM, XRD 그리고 XPS 분석을 수행하였고, 광반응성은 아세트알데히드의 분해능력을 측정하여 분석하였다. 광촉매가 박막증착된 비드의 FE-SEM 분석 결과 글라스 비드 위의 티타니아는 비교적 매끄럽게 증착되었고, 실리카 위의 티타니아는 입자의 형태로 증착되었으며 알루미늄 위의 티타니아는 결정상을 이루며 증착됨을 확인할 수 있었다. 그리고 광반응성 측정 결과 알루미늄을 모재로 사용하여 온도는 600 °C, 압력은 5 torr에서 제조하였을 때 아세트알데히드 광분해 반응에서 가장 높은 광반응성을 보였고, 산소 유량은 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Abstract – Photocatalyst deposited beads were prepared by fluidized bed chemical vapor deposition (FB-CVD) under various operating conditions of substrates, bed temperature, pressure, and oxygen concentration. Photocatalytic degradation of acetaldehyde was carried out to determine the optimum operating condition of prepared photocatalysts. They were characterized by using FE-SEM, XRD, and XPS. From the FE-SEM photographs, it was found that the surfaces of titania-coated beads were covered with crystal form, particle form, and slick form of titania on alumina, silica-gel, and glass beads, respectively. From the result of photocatalytic degradation of acetaldehyde, it was found that prepared titania/alumina beads at 600 °C, 5 torr showed superior performance to others, and oxygen flow rate has no significant effect.

Key words: Photocatalysts, Titania (TiO₂), Chemical Vapor Deposition, Fluidized Bed, Acetaldehyde

1. 서 론

최근 휘발성 유기화합물(VOC; volatile organic compound)이나 NOx 등의 환경오염물질의 양이 증가하고 이의 처리기술 확보가 시급한 문제로 대두되고 있다. 페인트, 용매, 방부제, 자동차 배기가스 등에서 방출되는 휘발성 오염물질이자 대기오염원인 휘발성 유기화합물은 오존을 생성시켜 도심 스모그의 원인이 되고 대부분이

발암성 물질이며, 악취를 일으키는 등 인체의 건강에 악영향을 초래하므로 이의 저감은 정책적 관리를 필요로 하는 만큼 환경정화에 있어서도 아주 중요한 문제로 인식되고 있다[1-6]. 또한, 자동차의 배기가스나 산업현장에서 대기로 배출되는 질소산화물은 도시의 스모그와 산성비의 주원인이 되며, 이로 인한 피해는 사회경제적으로 매우 크다. 이를 제거하기 위하여 기존에는 선택적 촉매 및 비촉매 환원법이 사용되었으나 높은 온도를 필요로 하고, 설치 및 운전비가 많이 든다는 단점이 있다. 이런 환경문제가 이슈화됨에 따라 환경문제 관련 기술연구들이 전 세계적으로 관심이 집중되고

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhpark@kier.re.kr

있는 가운데, 환경오염물질 처리에 대한 여러 가지 기술들이 개발되고 있으며 그 중 광촉매를 사용하여 환경오염물질들을 처리하는 기술은 비교적 최근에 개발되어 활발한 연구가 진행되고 있다. 광촉매란 필요한 파장대의 빛을 흡수하여 화학적 반응이 일어나도록 도와주는 물질을 말하는데, 이러한 광촉매는 광조사 하에서 산소나 H₂O 등을 산화제로 하여, 유독성 유기물을 산화시킬 수 있다[7, 8]. 낮은 온도에서 반응이 이루어지며, 부가적인 에너지가 필요하지 않아 에너지 소비가 적고, 상대적으로 적은 비용이 들며, 2차 환경오염이 없는 광촉매의 개발은 점차 강화되는 환경규제에 적극적으로 대응할 수 있는 21세기의 환경기술이다.

오염물 처리에 대한 광촉매의 이용은 초기에는 수처리에 많은 연구가 진행되었으나 최근에는 광촉매 기술이 대기 오염 물질들을 처리하는데 더욱 효과적임을 여러 연구들을 통하여 증명되었다[9]. 광촉매를 활용한 기술은 유독 유기물 처리나 정화에 관계된 문제들을 해결할 방법으로 세계 도처에서 관심이 고조되고 있는 고급 산화법(advanced oxidation processes; AOPs)의 하나이며, 대부분의 처리 대상 유기물질을 별도의 작업을 하지 않고 산화시켜, CO₂, H₂O, HCl 등으로 분해시킴으로, 기존의 화학적, 생물학적, 물리적 흡착, 촉매이용 방법 등에 대하여 다량의 산화제의 사용에 따른 부담감, 흡착에 의한 2차 처리 그리고 고가의 귀금속 촉매 사용에 따른 경제성 등의 문제점이 지적되어 온 이후 더욱 경제적이고 환경친화적인 방법으로 관심을 모아왔다[10]. 또한, 이 기술은 최근 고조되는 수소에너지 및 태양전지 활용 전기에너지 생산에 적용하기 위하여 여러 나라에서 장기적인 안목으로 연구가 진행되고 있기도 하다. 진행되는 연구에는 낮은 효율의 광촉매 물질의 고효율화(신물질 개발, 기존 물질의 개질 등), 촉매고정화 시의 효율감소 문제의 해결, 해석되지 못한 반응 경로 등의 kinetics 그리고 고효율 반응기 설계 등이 있다.

현재까지 광촉매는 화염반응기(flame reactor)를 사용하는 기상 제조나 졸-겔법과 같은 액상법을 사용하고 있으며 대부분이 분말 상태로 사용되고 있어 취급이 매우 곤란하다. 대기환경오염물질들을 제거하는 데에는 바람 등 외부의 영향을 많이 받고, 수질환경오염 물질을 처리하는 데에는 광촉매를 분리, 수거하기가 어렵다. 이런 여러 가지 불편함 때문에 이들 광촉매를 박막 결정화하여 지지체에 고정화(fixation)시키는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[11-16]. 광촉매를 고정화시키는 데에는 분말혼합법, 졸-겔법, 물리기상증착(physical vapor deposition; PVD)법, 화학기상증착(chemical vapor deposition; CVD)법 등이 있으며, 이 중 화학기상증착법이 불순물이 없고, 막이 균일하며, 결정의 결함이 적고, 조성을 효과적으로 조절할 수 있어 관심을 모으고 있다. 하지만, 반도체산업에서 많이 사용되는 일반적인 화학기상증착법은 판(plate)과 같은 고정체에는 박막을 코팅할 수 있으나 화학공정 등 산업현장에서 널리 쓰이는 입자에는 균일하게 코팅할 수 없다는 결정적인 단점이 있다.

유동층 화학기상 증착법은 이러한 문제점을 해결할 수 있는 기술로 수 마이크로에서 수 mm 크기의 분말이나 입자의 표면에 금속이나 세라믹을 나노 스케일(1~100 nm)로 균일하게 코팅할 수 있다. 이 기술은 재료공학분야의 새로운 기술로 합금이나 합성물을 제조하기 위한 기존의 밀링과 혼합, 용융원자화 그리고 분사건조와 같은 공정을 없애고, 합성물에 대한 거의 원자수준의 미세구조 물질설계 및 조절, 순도를 제공한다. 이러한 기술의 또 다른 장점으로는 모재

Table 1. Possible substrates and coating materials in FB-CVD

Coating materials	Substrates
niobium (Nb), tantalum (Ta), rhenium (Re), molybdenum (Mo), tungsten (W), platinum (Pt), palladium (Pd), iridium (Ir), ruthenium (Ru), lead (Pb), zinc (Zn), silver (Ag), copper (Cu), nickel (Ni), cobalt (Co), iron (Fe), titanium (Ti), zirconium (Zr), hafnium (Hf), aluminum (Al), magnesium (Mg), silicon (Si), boron (B), chromium (Cr), most of their carbides, oxides, nitrides, intermetallics	metal powders, boron carbide, silicon carbide, alumina (Al ₂ O ₃), diamond, tungsten carbide, titanium nitride, titanium diboride, silicon carbide whiskers and platelets, tungsten, carbon, milled carbon fibers, intermetallics, oxides, hollow carbon, glass, ceramic spheres

(substrate) 및 코팅제의 사용 가능 물질범위가 넓어 추가제품개발 가능성이 높다는 점이다. 모재 및 코팅제의 사용 가능 물질범위는 Table 1에 나타내었다.

따라서 이 기술을 사용하는 경우 실리카나 알루미늄과 같이 비표면적이 넓은 모재에 Pt, Pd와 같은 촉매활성물질을 박막증착한 산업용 나노스케일 코팅 에너지환경촉매를 개발하고, 유리비드에 촉광물질을 코팅하여 도로의 라인마크(line mark)에 사용하며, 은을 박막 증착하여 항균물질을 개발, 생산하는 것이 가능할 것으로 판단된다.

유동층은 화학 및 환경산업에서 수십 년간 사용되어 왔다. 유동층 화학기상증착(FBCVD; fluidized bed chemical vapor deposition)은 이들 중 잠재력이 큰 공정이다. 이 공정에서 각각의 입자는 새로운 물질에 의하여 코팅이 되고, 따라서 입자의 물리화학적 특성이 변한다. 응용분야로서는 촉매활성도의 향상, 입자에의 다이아몬드 코팅 그리고 태양전지용 고순도 실리콘의 생산 등이 있다. 특히 이 공정은 분말, 섬유 그리고 작은 기계 장치의 작은 부품들과 같은 3차원 물체에 균일하게 코팅할 수 있다는 장점이 있다. 기존의 화학기상증착법에서는 모든 표면이 활성가스에 노출되지 않기 때문에 매우 어려웠다. 순환유동층 화학기상증착법 공정은 수 마이크로에서 수 mm 크기의 입자에 나노 스케일의 금속이나 세라믹을 경제적인 방법으로 코팅할 수 있는 기술이다.

순환유동층 화학기상증착 공정에서는 고운 입자들(fine powders)이 고농도로 고속의 유동층기체층(난류유동층 영역)으로 투입된다. 난류유동층 영역에서는 응집력이 강한(cohesive) Geldart C group에 속한 미립자도 응집(agglomeration)이 거의 없이 균일하게 조절할 수 있다. 고속반응기(transport reactors)와는 달리 높은 고체 농도가 얻어지며, 따라서 경제적인 공정이다. 유동화상태에서 입자들은 가열되고 유기금속 전구체(organometallic precursor; 일반적으로 카르보닐기 또는 금속 알킬기)가 첨가되고 분해되어 원하는 코팅물질과 유기 부산물이 된다. 유기부산물은 그 후에 시스템에서 제거된다. 공정에서 합성과 분해의 효율이 높기 때문에 다른 입자합성이나 밀링공정에 비해 가격 경쟁성이 있으며 또한 구성 물질의 분포도 상대적으로 균일하다.

본 연구에서는 유동층 기술을 응용한 FB-CVD 장치를 사용하여 여러 가지 조업 조건에서 비드에 티타니아를 증착하는 방법으로 광촉매를 제조하였다. 또한, 제조된 광촉매들의 특성화 및 광반응성 측정을 통하여 최적 조업 조건을 결정하였다.

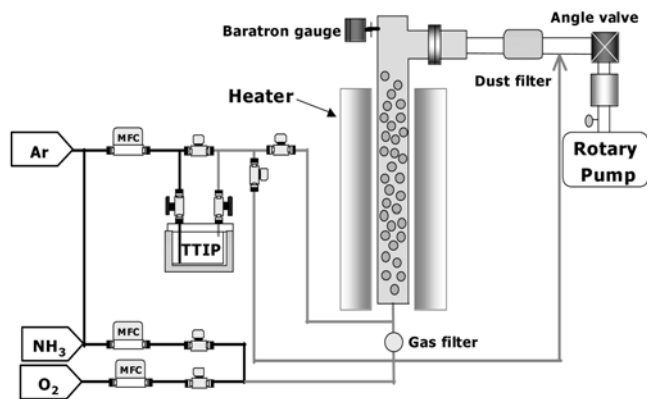


Fig. 1. schematic of apparatus for fluidized bed chemical vapor deposition(FB-CVD).

2. 실험

2-1. FB-CVD 실험 장치 및 제조 방법

Fig. 1에는 본 연구에서 광촉매를 제조하기 위해 사용된 유동층 기상화학적증착(fluidized bed chemical vapor deposition: FBCVD) 장치의 개략도를 나타내고 있다.

실험 장치는 조작부와 장치부로 나누어지며, 장치부는 스테인리스 재질의 유동층 반응기로 상부에는 유동층 내부의 압력과 온도를 측정할 수 있는 진공게이지(vacuum gauge)와 열전대(thermocouple)가 설치되어있고, 하부에는 가스 주입구와 전구체 주입구 그리고 하부압력과 온도를 측정할 수 있는 진공게이지와 열전대가 설치되어 있다. 히터는 유동층 장치 내부의 온도를 상온에서 1,000 °C까지 제어할 수 있게 제작되었다.

유동층 반응기는 외부가열형의 히터 내에 관형의 수직형태로 설치되었고, 전구체를 기화시키는 발포기에 내부의 압력과 온도를 측정할 수 있게 진공 게이지와 열전대를 그리고 온도를 상온에서 250 °C까지 조절할 수 있는 히터를 설치하여 제작되었다. 진공펌프는 유동층 장치 내부의 압력을 1~20 torr까지 제어할 수 있는 용량의 진공펌프가 설치되었고, 유동층 반응기 내부로 들어가는 가스를 제어하기 위해 가스 배관의 중요부분에는 on/off 밸브가 설치되었다.

진공게이지는 유동층 반응기 상부에 1개, 유동층 반응기 하부에 1개 그리고 발포기의 압력을 측정하기 위해 발포기에서 반응기로 연결되는 배관에 1개가 설치되어 모두 3개의 진공게이지가 설치되었다. 유동층 반응기 상부와 하부에 설치된 진공게이지의 변동범위는 0~1,000 torr이고 발포기에는 변동범위 0~100 torr의 진공게이지가 설치되었다.

조작부는 유동층 내부진공과 발포기의 압력을 측정하는 진공지시계(vacuum indicator), 온도계, 각 부분의 전기스위치, MFC(mass flow controller), 배관 가스 on/off 밸브스위치로 구성되어있다.

FB-CVD 공정의 조업과정을 살펴보면, 광촉매의 전구체로 금속 알콕사이드인 TTIP(titanium tetraisopropoxide ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, Aldrich)를 발포기에 충전하고 반응기의 내부 조건은 저압, 고온 상태로 유지하면서 유동화 가스(Ar)를 사용하여 모재(substrate)를 유동화시킨다. 아르곤 가스를 사용하여 발포기(bubbler)에 충전된 전구체를 포기하고 반응기에 공급한다. 유동층 반응기에 공

Table 2. Preparation conditions and variables of FB-CVD

Substrate		Alumina , Silica gel, Glass Beads		
Gas flow rate [cc/min]	Ar	300~650	425~475	450~490
	Oxygen	0~400200		
	With precursor	100		
Pressure [torr]		5, 10, 30		
Temperature [°C]		400, 500, 600, 700		
Deposition time [hr]		0.5~8		

급된 전구체와 산화제 O_2 가 만나서 유동층 반응기 내부의 온도와 압력 조건에 의해 비드 표면에 티타니아가 코팅된다. 본 연구에서 광촉매의 모재는 알루미늄 비드, 실리카 비드, 글라스 비드를 사용하였고, 반응기 온도, 압력, 모재 그리고 산소농도를 변화시켜가며 광촉매를 제조하였다. 조업조건 및 변수는 Table 2에 자세히 나타내었다.

2-2. 비드에 고정된 TiO_2 광촉매의 특성화 및 광분해 반응

FB-CVD를 사용하여 여러 가지 조업조건에서 광촉매가 코팅된 비드의 물리화학적 물성을 여러 분석장치를 사용하여 파악하였다. 분석장치로는 FE-SEM, XPS, XRD 등을 사용하여 증착된 광촉매 물질의 상(phase)과 표면 및 단면의 조성 및 형태와 같은 물리화학적 특성을 파악하였다.

Fig. 2에는 제조된 광촉매에 대하여 광분해 활성을 측정하기 위해 사용된 기상 광분해 반응기 장치의 개략도와 사진을 나타내고 있다. 반응기는 흡착을 최대한 줄이기 위하여 poly carbonate로 제작되었다. 회분식 형태의 반응기(부피: $16,625 \text{ cm}^3$)로 들어가는 아세트알데히드는 micro syringe를 통하여 주입하였다. 반응기 내부에서 UV 조사에 의해 반응이 이루어진 가스의 농도는 GC(Hewlett Packard Series II 5890, Column: HP-FFAP)에 의해 분석되며, 또한 CO_2 분석기(Thermo Environmental Instruments Inc. Model 41H)를 통하여 실제 광분해 된 아세트알데히드의 양을 측정하였다. 실험에 사용된 아세트알데히드(CH_3CHO , Aldrich Co., USA)는 상용제품을 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며 아세트알데히드 농도는 100 ppmv에서 광분해반응 실험을 하였다. 아세트알데히드는 액상으로 반응기에 주입하였고, 반응은 아세트알데히드가 기화하여 농도 평형상태가 된 후 상온상압의 조건에서 실시하였다. 농도평형 상태는 아세트알데히드 주입 후 약 20분경과 후 이루어졌으며, 아세트알데히드가 시료에 흡착 및 광분해 됨으로 농도는 점점 떨어

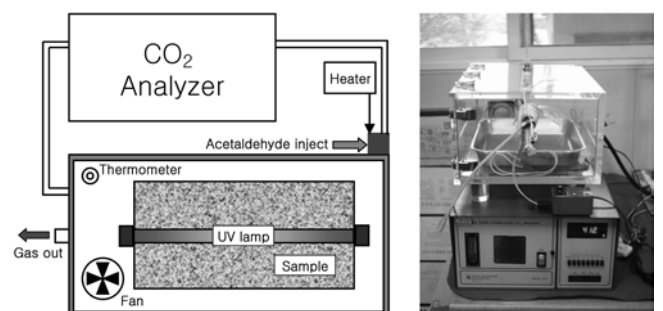


Fig. 2. Apparatus for photocatalytic degradation of acetaldehyde in gas phase.

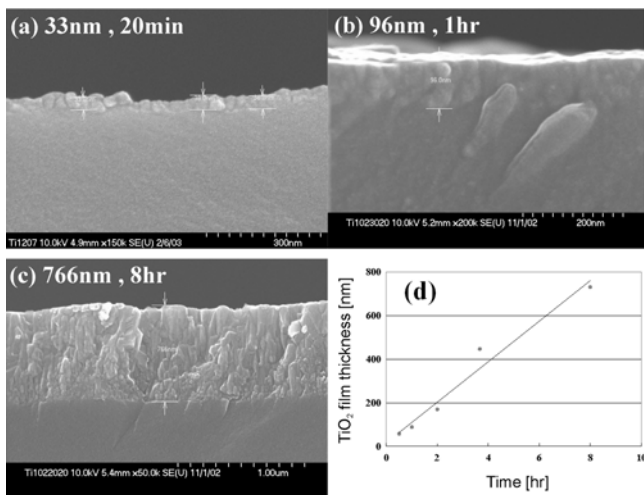


Fig. 3. Cross-section image of titania/glass beads at operation time of 20 min(a), 1 hr(b) and 8 hr(c). The film thickness of titania/glass beads as a function of operation time(d).

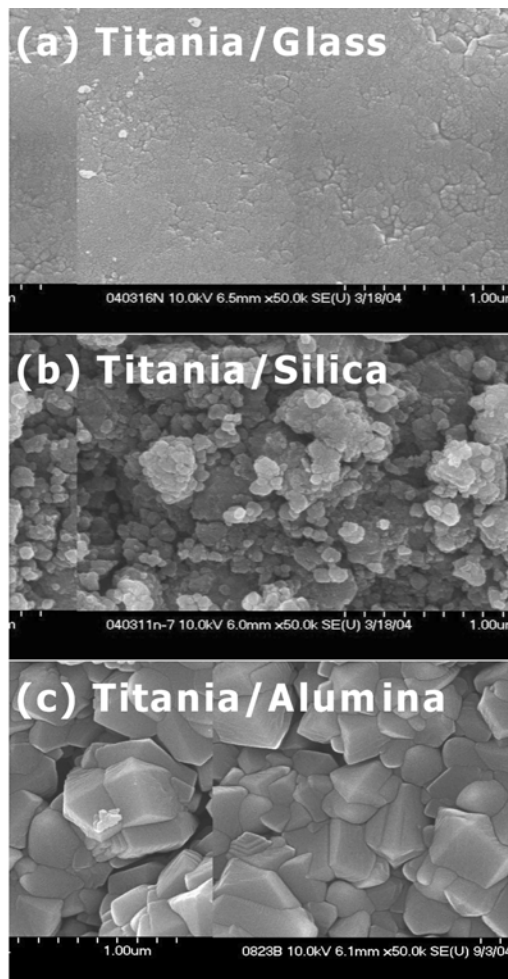


Fig. 4. FE-SEM images of surfaces of titania/glass, titania/silica-gel, and titania/alumina beads.

진다. 아세트알데히드는 포름알데히드를 중간생성물로 해서 최종적으로는 CO₂와 H₂O로 생성된다. 광촉매로 유해물질의 저감을 실험

하는 경우 아세트알데히드와 같은 대상가스의 농도가 줄어들지만 광촉매에 의한 광분해보다는 담체에 흡착되어 농도의 감소가 이루어지는 경우가 많기 때문에 본 실험에서는 저감되는 대상가스와 증가하는 CO₂의 농도를 함께 측정하였고 실제로 흡착되는 양과 광분해 되는 양을 분리하여, 실제 광촉매의 효과를 측정하였다. 담체에 흡착되어 대상가스의 농도가 줄어드는 경우 담체의 활성 사이트가 시간이 감에 따라 감소할 뿐만 아니라, 흡착된 유해가스가 다시 탈착되어 대기 중으로 방출될 수가 있으므로 흡착과 광분해에 의한 대상가스 저감은 구별되어야 한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 광촉매의 특성분석

Fig. 3에는 FE-SEM에 의해 여러 가지 조업시간에 따라 제조된 티타니아가 박막증착된 글라스 비드의 단면과 조업시간에 따른 막의 두께를 도시한 그래프를 나타내고 있다. 그림과 같이 비교적 균일한 두께로 티타니아가 증착되어 있음을 확인할 수 있었고, 증착된 두께는 FB-CVD의 조업시간을 증가시킴에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 4에는 글라스 비드, 실리카 비드 그리고 알루미늄 비드 위에 티타니아를 증착한 광촉매의 표면을 FE-SEM을 이미지를 통해 나타내고 있다. 그림과 같이 글라스 비드 위의 티타니아는 비교적 매끄럽게 증착되었고, 실리카 위의 티타니아는 입자의 형태로 증착되었으며 알루미늄 위의 티타니아는 결정상을 이루며 증착됨을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 티타니아가 박막 증착된 알루미늄 비드의 결정상을 XRD를 통해 분석한 결과를 나타내고 있다. 일반적으로 XRD 분석을 수행하기 위해서는 분석하려는 물질의 함량이 약 3% 이상 포함되어 있어야 하는 것으로 알려져 있다. 그러나 티타니아가 박막 증착된 입자의 경우 시료의 특성상 박막 증착된 물질의 결정상을 파악하는 것은 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서는 증착 시간을 길게 하여 막의 두께를 두껍게 하는 방법을 시도하였고 성공적으로 XRD 분석을 수행할 수 있었다. 그림에 나타난 바와 같이 알루미늄과 티타니아가 나타났으며, 결정상의 형태는 모두 루타일로 파악되었다.

Fig. 6에는 티타니아 막 두께에 따른 결정상을 파악하기 위해 조업시간을 조절하여 유리비드 위에 막의 두께가 각각 다른 티타니아를

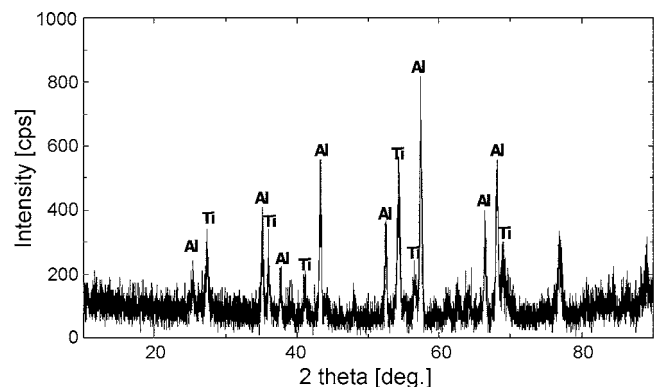


Fig. 5. Crystalline phases of titania deposited on alumina beads as proved by XRD (Ti: titania, Al: alumina).

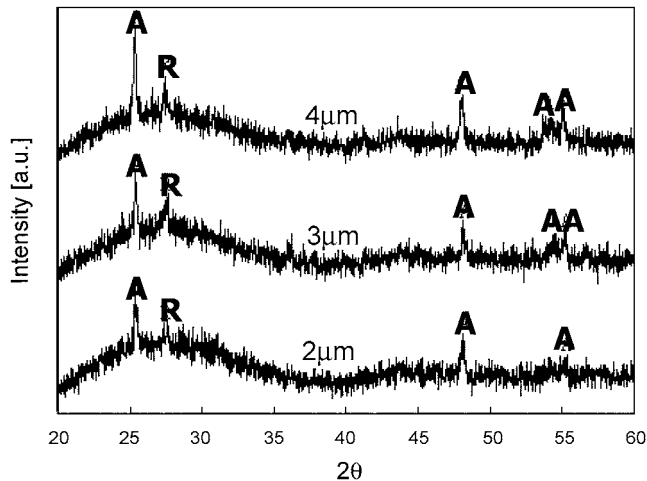


Fig. 6. Crystalline phases of titania deposited on glass beads as proved by XRD (A: anatase, R: rutile).

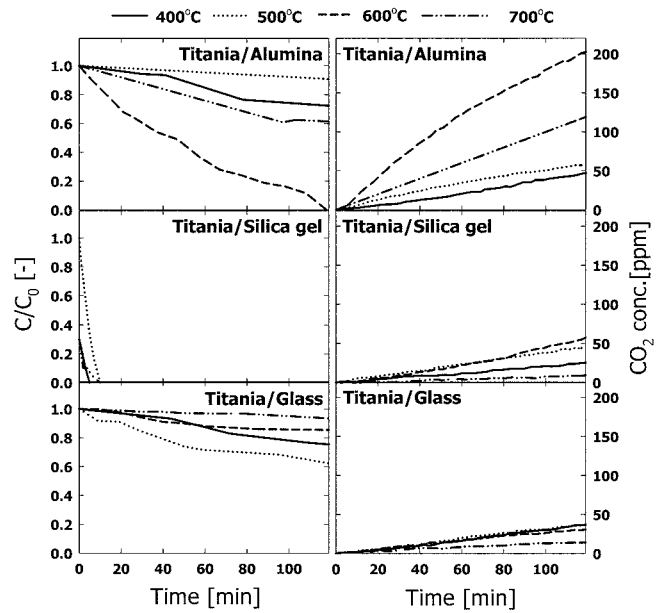


Fig. 8. Photocatalytic activities of photocatalysts prepared with different substrates and operation temperature of fluidized bed.

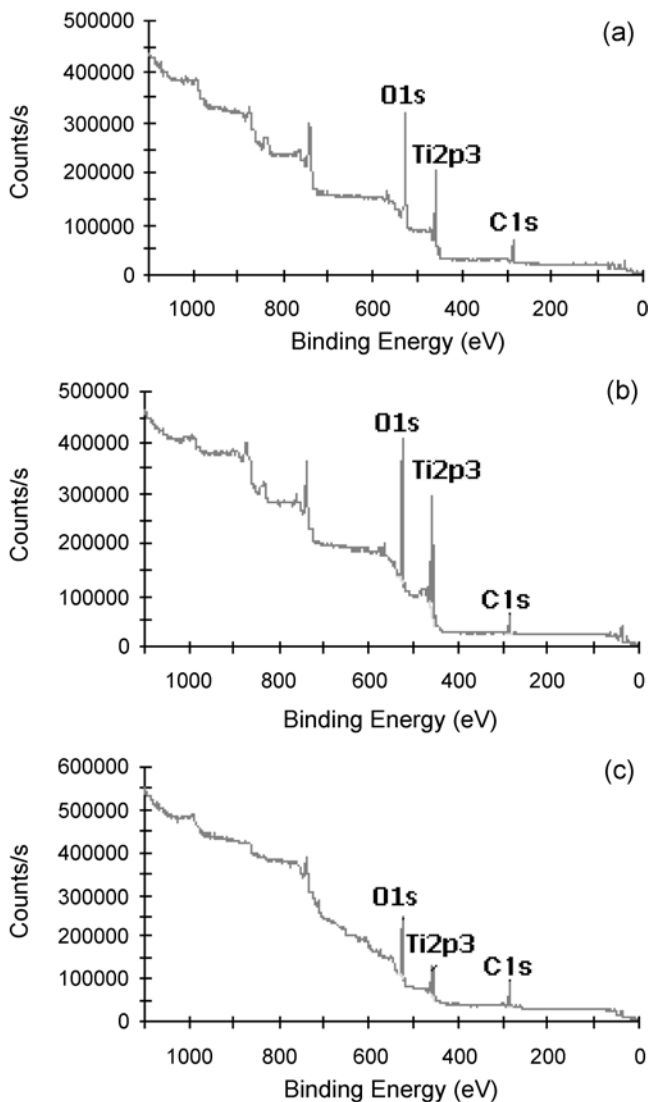


Fig. 7. XPS analyses of (a) titania/alumina, (b) titania/silica gel, and (c) titania/glass beads.

증착하여 그 결정상을 분석한 결과를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 박막 증착된 티타니아의 결정상은 대부분 아나타제(anatase)와 루타일(rutile)로 이루어졌으며 상대적으로 아나타제가 루타일보다 많은 것을 알 수 있었다. 막의 두께가 증가함에 따라 피크의 모양이 더욱 선명하게 나타났으며, 이는 XRD 분석의 특성상 상대적으로 많은 양의 티타니아가 검출되었기 때문으로 추측된다.

알루미나, 실리카 그리고 글라스 비드 위에 증착된 티타니아 표면의 화학적 조성을 살펴보기 위하여 각각의 경우에 대해 XPS 분석하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 세 가지 광촉매 모두 화학적 성분의 대부분이 티타늄과 산소로 구성되어 있으며 주 불순물로 탄소가 포함되어 있음을 알 수 있었다.

3-2. 조업 조건 및 변수에 따른 광분해 특성

모재(알루미나, 실리카, 유리비드)와 반응기의 온도(400~700 °C)를 변화시키며 제조된 광촉매의 아세트알데히드 광분해 반응성 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 좌측의 그래프들은 아세트알데히드 농도 감소율을 나타내고 있으며, 우측의 그래프들은 생성되는 이산화탄소의 농도를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 티타니아가 박막 증착된 알루미나 비드의 경우 유동층의 온도가 600 °C에서 만들어진 광촉매가 아세트알데히드 농도 감소율이 가장 높았고, CO₂ 생성 속도도 가장 빨라서 가장 높은 광반응성의 결과를 나타내었다. 티타니아가 박막증착된 실리카 겔의 경우에는 4가지 광촉매 모두 10분 안에 아세트알데히드가 완전히 분해 및 흡착되었고 이러한 광촉매들 중 600 °C에서 제조된 광촉매의 경우에는 아세트알데히드를 주입하자마자 모두 흡착되었다. 그러나 CO₂ 생성 속도는 아세트알데히드 농도의 감소율에 비해 아주 느린 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 티타니아가 박막증착된 실리카 겔의 경우 아세트알데히드의 광분해능이 우수하기보다는 흡착능이 뛰어난 것으로 판단되었다. UV 램프를 켜지 않고 실험을 수행한 경우(광촉매 반응이 진행되지 않는 경우) 빠른 속도로 아세트알데

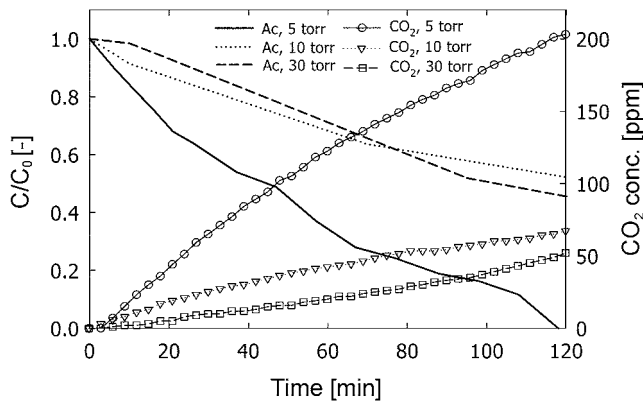


Fig. 9. Photocatalytic activities of prepared titania/alumina photocatalysts with pressures.

히드가 감소하나 CO_2 가 발생되지 않았고, UV 램프를 켜고 실험을 수행하는 경우(광촉매 반응이 진행되는 경우)에도 비슷하게 빠른 속도로 아세트알데히드가 감소하고 광반응의 결과물로 CO_2 가 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 본 논문의 연구결과와 비교하여 C/C_0 의 변화와 CO_2 생성이 차이가 나는 것은 중간체 생성 때문보다는 흡착으로 판단된다. 그리고 티타니아가 박막 증착된 글라스의 경우에는 아세트알데히드의 농도 감소율과 CO_2 생성속도 모두 저조하게 나타났다. 모재와 층의 온도에 따른 광반응성을 종합적으로 살펴보면, 알루미늄을 모재로 사용하고 600°C 에서 제조된 광촉매의 경우 가장 우수한 광반응성을 나타내었다. 모재로서 알루미늄이 제일 좋은 이유는 모재의 표면 형태 및 성질 그리고 증착된 티타니아의 형태와 관계가 있는 것으로 판단된다. 실리카의 경우 비표면적이 넓고 기공이 많아 티타니아가 견고한 박막보다는 나노입자의 형태로 코팅되고 흡착능은 뛰어나나, 일부 기공으로 증착된 티타니아가 반응물과 충분한 접촉을 가질 기회가 적어 알루미늄보다 반응성이 떨어지며, 글라스의 경우 표면이 매끄러워 반응표면적이 적어 알루미늄보다 반응성이 떨어졌다. 글라스의 경우 표면강도가 알루미늄보다 떨어져 입자들이 격렬하게 부딪히는 유동층 내에서 입자들의 충돌에 의해 표면이 매끄러워지는 것으로 추측된다. 알루미늄의 경우

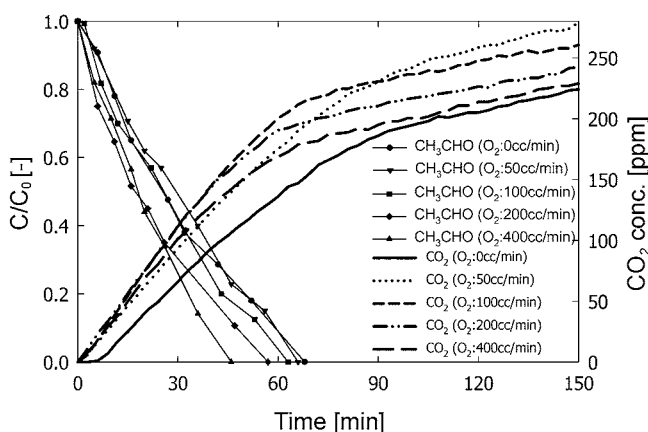


Fig. 10. Photocatalytic activities of prepared titania/alumina photocatalysts with flow rates of oxygen.

표면에 비표면적을 증가시키는 결정을 이루며 고르게 박막 증착되어 광반응성이 우수하여 모재로서 제일 우수하다고 판단된다.

Fig. 9에는 FB-CVD 조업 조건 중 유동층 반응기 압력에 따른 티타니아/알루미나 비드의 광분해 반응성 결과를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 5 torr 조건에서 제조된 광촉매가 가장 우수한 광반응성을 나타내었고, 10 torr 조건과 30 torr 조건에서 제조된 광촉매의 경우에는 서로 비슷한 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 FB-CVD의 조업 조건 중 압력의 조건 5 torr의 경우 최적 조업 조건으로 나타났다. 일반적으로 화학기상증착에서는 압력이 낮을수록 좋은 질의 박막이 형성되는 것으로 알려져 있다. 이는 압력이 높을수록 기상의 분자 밀도가 높아지고 모재의 표면과 반응하여 고질의 박막을 형성하는데 방해 요인으로 작용하기 때문이다. 같은 이유로 본 연구에서도 압력이 낮은 경우 좋은 질의 박막이 형성되어 반응성이 높아지는 것으로 판단된다.

산소농도에 따라 제조된 광촉매의 아세트알데히드 광분해 반응성 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 아세트알데히드의 광분해 속도는 산소유량이 400 cc/min 의 경우에 가장 빠르게 나타났고 산소를 흘려보내지 않고 제조한 광촉매의 경우 다른 4가지 광촉매 보다 느리게 나타났다. CO_2 생성 속도는 100 cc/min 의 경우 가장 빠르게 나타났고 아세트알데히드의 광분해 속도와 마찬가지로 산소를 흘려보내지 않고 제조한 광촉매의 경우에 가장 반응이 느린 것으로 나타났다. 그러나 그 차이가 크지 않기에 산소의 농도는 광촉매의 반응성에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

(1) 광촉매 나노코팅 입자개발을 위하여 기존의 광촉매 제조와 다른 방법인 새로운 개념의 유동층 화학기상증착법을 사용하여 티타니아가 박막 증착된 입자를 성공적으로 제조하였으며, 제조된 광촉매에 대하여 FE-SEM, XRD, XPS의 특성화 분석을 수행하였으며 여러 가지 조업조건에 따라 제조된 광촉매의 최적 조업 조건을 결정하기 위하여 기상에서 광활성도 측정을 수행하여 광반응성을 비교 분석하였다.

(2) 제조된 광촉매의 특성화를 통해 티타니아가 비드에 균일하게 증착된 것을 확인하였고, 조업시간의 증가에 따라 광촉매 막의 두께가 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었다.

(3) 최적 FB-CVD 공정의 조업조건을 결정하기 위하여 모재에 따라 제조된 광촉매의 광반응성을 기상에서 측정하였으며 그 결과, 알루미늄을 사용하여 제조한 광촉매의 경우 가장 높은 반응성을 나타내었고, 600°C 에서 제조한 경우 가장 높은 반응성을 나타내었다.

(4) FB-CVD 공정에서 압력의 영향을 살펴보기 위하여 압력에 따라 제조된 광촉매의 광반응성을 측정된 결과 압력이 낮을수록 (5 torr) 높은 반응성을 나타내었다.

(5) FB-CVD 공정에서 산소농도의 영향을 살펴보기 위하여 산소의 유량에 따라 제조된 광촉매의 광반응성을 측정된 결과 산소농도가 높을수록 반응성이 높게 나타났으나 그 차이가 크지 않았기 때문에 산소의 농도는 광촉매의 반응성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

(6) 본 연구의 실험결과를 바탕으로 FB-CVD 공정에서 광촉매를 제조하는 데 영향을 미치는 여러 가지 조업조건의 영향을 살펴본 결과 최적의 조업조건을 결정할 수 있었다. 추후의 연구에서는 보다 넓은 범위에서 자세한 조업 변수에 따른 영향과 광촉매 제조에 있어서 효율을 높이기 위한 연구개발이 추후에 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Jones, A. P., "Indoor Air Quality and Health," *Atmos. Environ.*, **33**(28), 4535-4564(1999).
2. Wargocki, P., Bako-Biro, Z., Clausen, G. and Fanger, P. O., "Air Quality in a Simulated Office Environment as a Result of Reducing Pollution Sources and Increasing Ventilation," *Energy Build.*, **34**(8), 775-783(2002).
3. Wolko, P. and Nielsen, G. D., "Organic Compounds in Indoor air. Their Relevance for Perceived Indoor Air Quality," *Atmos. Environ.*, **35**(26), 4407-4417(2001).
4. Fanger, P. O., "Human Requirements in Future Air-conditioned Environments," *Int. J. Refrigerat.*, **24**(2), 148-153(2001).
5. Racciatti, E., Vecchiet, J., Ceccomancini, A., Ricci, F. and Pizzigallo, E., "Chronic Fatigue Syndrome Following a Toxic Exposure," *Sci. Total Environ.*, **270**(1-3), 27-31(2001).
6. Sano, T., Negishi, N., Takeuchi, K. and Matsuzawa, S., "Degradation of Toluene and Acetaldehyde with Pt-loaded TiO₂ Catalyst and Parabolic Trough Concentrator," *Solar Energy.*, **77**(5), 543-552(2004).
7. Vorontsov, A. V., Savinov, E. N., Barannik, G. B., Troitsky, V. N. and Parmon, V. N., "Quantitative Studies on the Heterogeneous Gas-phase Photooxidation of Co and Simple VOCs by Air over TiO₂," *Catal. Today*, **39**(3), 207-218(1997).
8. Alberici, R. M. and Jardim, W. F., "Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-phase Using Titanium Dioxide," *Appl. Catal. B: Environ.*, **14**(1-2), 55-68(1997).
9. in Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H. (eds). "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier, Ontario(1992).
10. Chen, J., Ollis, D. F., Rulkens, W. H. and Bruning, H., "Kinetic Processes of Photocatalytic Mineralization of Alcohols on Metallized Titanium Dioxide," *Water Research*, **33**(5), 1173-1180(1999).
11. Tsai, S. and Cheng, S., "Effect of TiO₂ Crystalline Structure in Photocatalytic Degradation of Phenolic Contaminants," *Catalysis Today*, **33**(1-3), 227-237(1997).
12. Fu, X., Clark, L. A. C., Yang, Q. and Anderson, M. A., "Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(2), 647-653(1996).
13. Lassaletta, G., Fernandez, A., Espinos, J. P. and Gonzalez-Eliphe, A. R., "Spectroscopic Characterization of Quantum-Sized TiO₂ Supported on Silica; Influence of Size and TiO₂-SiO₂ Interface composition," *J. Phys. Chem.*, **99**(5), 1484-1490(1995).
14. Flood, R. U. and Fitzmaurice, D., "Preparation, Characterization, and Potential-Dependent Optical Absorption Spectroscopy of Unsupported Large-Area. Transparent Nanocrystalline TiO₂ Membranes," *J. Phys. Chem.*, **99**(22), 8954-8958(1995).
15. Morishita, S. and Suzuki, K., "Resolution and Peel Adhesion Strength of Photoelectrochemically Plated Copper Layers onto a TiO₂-Adhered Alumina Substrate," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**(8), 2354-(1994).
16. Kato, K., Tsuzuki, A., Taoda, H., Torii, Y., Kato, T. and Butsugan, Y., "Crystal Structures of TiO₂ Thin Coatings Prepared from the Alkoxide Solution via the Dip-coating Technique Affecting the Photocatalytic Decomposition of Aqueous Acetic Acid," *J. Mater. Sci.*, **29**(22), 5911-5915(1994).