

열화학기상증착에 의해 제조된 티타니아 나노코팅 입자의 층온도에 따른 특성분석

박재현\*, 조은미<sup>1</sup>, 박영성<sup>1</sup>, 이승용, 배달희, 전소연, 주현규, 신홍대<sup>2</sup>  
 한국에너지기술연구원 청정신공정연구센터, 대전대학교 환경공학과<sup>1</sup>,  
 연세대학교 화학공학과<sup>2</sup>  
 (jhpark@kier.re.kr\*)

### CVD of TiO<sub>2</sub> Nano-coatings on Glass Beads in a Thermal Fluidized Bed : Effect of Bed Temperature

Jaehyeon Park\*, Eun Mi Cho<sup>1</sup>, Yeong Seong Park<sup>1</sup>, Seung-Yong Lee, Dal-Hee Bae,  
 So Youn Jun, Hyun Ku Joo, Hong Dae Shin<sup>2</sup>  
 Advanced Clean Energy process Research Center, Korea Institute of Energy Research(KIER),  
 71-2, Jang-Dong, Yuseong-Ku, Daejeon, 305-343, Korea  
 Dept. of Environ. Eng., Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea<sup>1</sup>  
 Dept. of Environ. Eng., Yonsei University, Korea<sup>2</sup>  
 (jhpark@kier.re.kr\*)

#### 서론

촉매활성도의 향상이나 입자에의 다이아몬드 코팅, 그리고 태양전지용 고순도 실리콘의 생산 등에 쓰이는 순환유동층 화학기상증착 (CFBCVD; Circulating Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition)은 유동층 공정 중에서도 잠재력이 큰 공정이다. 이 공정에서 각각의 입자는 새로운 물질에 의하여 코팅이 되고, 따라서 입자의 물리화학적 특성이 변한다. 기존의 화학기상증착법에서는 모든 표면이 활성가스에 노출되지 않기 때문에 3차원 물체에 코팅하는 것이 매우 어려웠으나 이 공정은 분말, 섬유, 그리고 기계 장치의 작은 부품들과 같은 3차원 물체에 균일하게 코팅할 수 있다는 장점을 가진다.

순환유동층 화학기상증착 공정에서는 미세분말(fine powder)이 고농도로 고속의 유동층 기체층(난류유동층영역)으로 투입된다. 난류유동층에서는 응집력이 강한 (cohesive) Geldart C group에 속한 미립자도 agglomeration이 거의 없이 균일하게 조절할 수 있다. 고속반응기(transport reactors)와는 달리 매우 높은 고체 농도가 얻어지며, 따라서 매우 경제적인 공정이다. 특히 티타니아를 박막 코팅시킨 유리비드는 광촉매로서 기상과 액상에서 효과적으로 환경오염물질을 제거 시키는 데 널리 사용될 수 있다.

본 연구에서는 고온 진공 상태에서 유동층을 사용하여 열 기상화학증착을 수행하였으며, 유리비드에 광촉매로 사용하기 위하여 티타니아 박막 코팅을 하였고, 조업변수는 층온도에 두었다. 박막코팅을 확인하기 위하여 코팅된 입자의 이미지를 SEM/EDXS를 사용하여 촬영하였고, XRD로 티타니아의 결정상을 확인하였다. 또한 제조된 입자의 광촉매 활성도를 메틸렌블루를 사용하여 측정하였다.

#### 실험

본 연구에서는 유동층(FB; fluidized bed) 화학기상증착 장치(내경 40m 높이 0.5m)를 사용하여 유리비드에 티타니아를 박막증착 하였다. 반응기는 스테인레스 스틸(내열용 SUS 310)로 제작하여 반응온도에 견딜 수 있도록 하였으며, 반응기 상부와 하부는 반응기 내부의 압력과 온도를 측정할 수 있게 진공게이지와 K-type 열전대를 설치하여 순환유동층

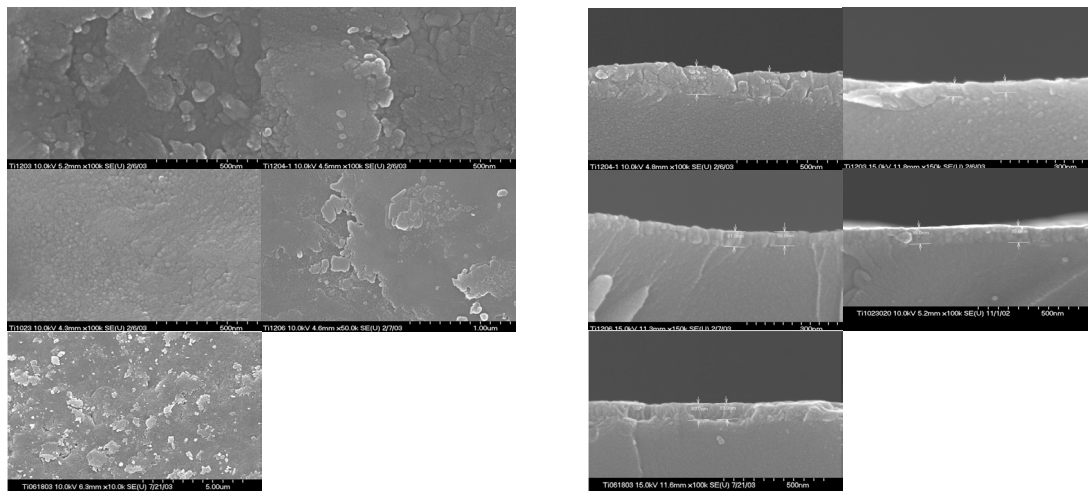
반응기 내부의 상태를 체크할 수 있도록 하였다. 반응기 내부의 온도는 외부에 설치된 히터를 사용하여 상온에서 700 °C까지 조절 가능하도록 제작되었다. 유동화기체는 상승관의 아랫부분으로 공급되고, 윗부분의 수평 관을 통하여 상승관(riser)을 떠난 입자는 사이클론에서 기체와 분리된다. 이들은 하강관과 L-밸브를 통하여 상승관으로 재순환된다. 가스는 mass flow controller(MFC)를 사용하여 주입가스의 유량을 조절하였다.

본 실험에서는 열 화학기상증착법(Thermal CVD)으로, 층온도를 300 °C~ 700 °C로 변화시키며 유리비드에 티타니아를 코팅하였다. 아르곤을 carrier gas로 사용하여 전구체 [tetraisopropoxide(TTIP)]를 수송하였으며, 반응가스로서 O<sub>2</sub>를 주입하였다. TTIP는 유동층에서 분해 되어 유리비드 표면에서 산소와 반응하여 티타니아 박막을 형성한다. 이 공정에서 압력은 상승관의 상부와 하부, 발포기(bubbler)에서 측정하였다.

## 결과 및 논의

유동층 CVD에 의한 티타니아의 나노코팅 실험을 유동층 반응기의 온도를 변화시키며 박막증착된 3차원 입자의 물리화학적 특성을 살펴보았다. 층의 온도는 300 °C에서 700 °C까지 변화하였다.

[그림1]에 티타니아가 박막증착된 표면을 FE-SEM을 사용하여 촬영한 그림을 층온도별로 나타내었으며, 박막증착된 티타니아 층의 두께를 확인하기 위하여 단면의 사진을 나타내었다. 300 °C는 약 50nm, 400 °C는 약 90nm, 500 °C는 약 95nm, 600 °C는 약 137nm, 700 °C는 약 100nm의 두께를 보였다.



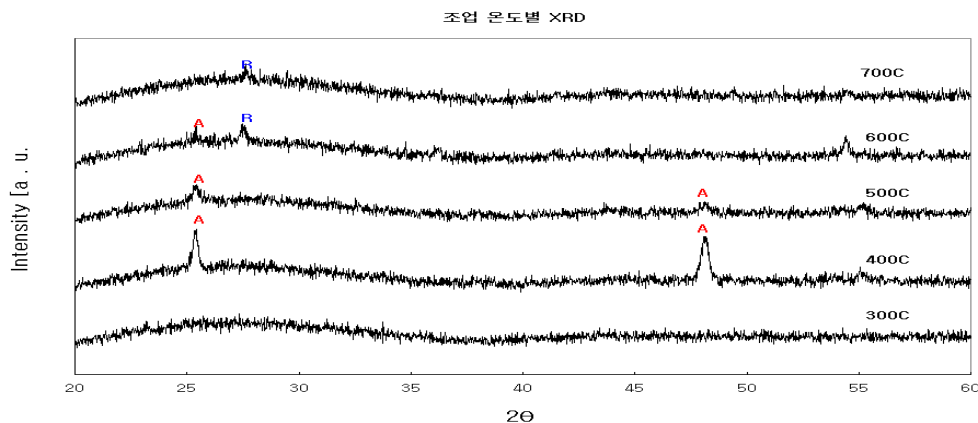
[그림 1] SEM images 300 °C~700 °C (left: surface, right: cross-section)

<표 1>에 증온도에 따라 티타니아가 박막 증착된 글래스비드의 화학조성을 EDXS를 사용하여 측정한 결과를 나타내었다. 300 °C의 경우 적은 양의 티타니아 원자분율을 나타내었다. 400 °C와 500 °C의 경우 경향성을 찾기가 힘들었으며, 600 °C와 700 °C의 경우 비교적 많은 양의 티타니아 원자분율을 나타내었다.

<표 1> Chemical composition of TiO<sub>2</sub>/glass beads in terms of bed temperature (300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C).

Element	Atomic% 300 °C	Atomic% 400 °C	Atomic% 500 °C	Atomic% 600 °C	Atomic% 700 °C
C K	18.62	19.24	17.96	15.46	15.53
O K	60.48	58.42	60.56	64.05	63.80
Al K	3.47	3.18	3.06	2.44	1.75
Si K	12.04	11.57	11.20	9.06	6.71
Ca K	4.58	4.25	3.96	3.09	2.41
Ti K	0.54	3.15	2.97	5.91	9.56
Totals					100.00

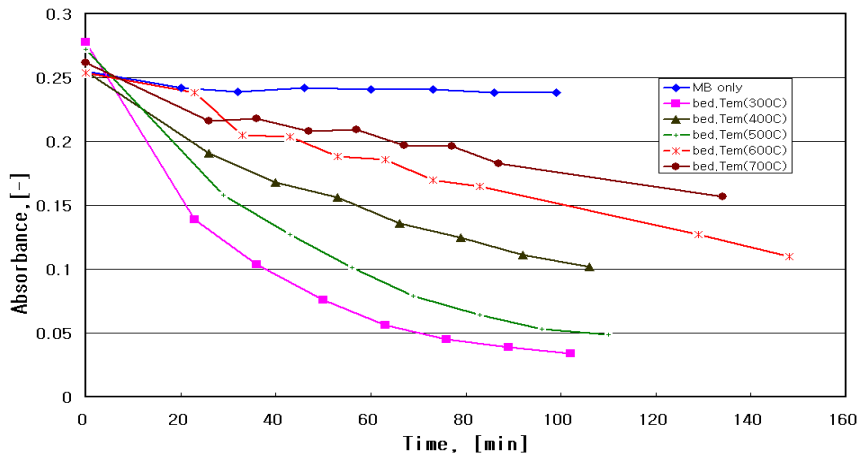
[그림 2]는 X-ray diffractometer (XRD)를 사용하여 증온도에 따라 유리비드에 박막 증착된 티타니아의 결정상을 파악한 결과이다. 300 °C의 경우는 코팅이 얇게 되어서 결정상이 잘 나타나지 않았으나, 400 °C와 500 °C의 경우는 anatase 결정상이 나타남을 알 수 있었다. 600 °C로 증온도를 증가함에 따라 rutile상이 나타나기 시작하였으며, 700 °C의 경우 대부분이 rutile로 되어 있음을 알 수 있었다.



[그림 2] XRD

[그림 3]는 methylene blue를 사용하여, 증온도의 변화에 따른 티타니아/글래스비드의 광활성도를 측정한 결과이다. 300 °C에서 코팅한 시료가 활성이 제일 좋았으며, 500 °C와 400 °C의 경우 활성이 좋은 편으로 나타났고, 600 °C와 700 °C의 경우는 활성이 낮게 나타났다.

광분해 효율의 주요인자인 광촉매 결정성을 보면, 일반적으로 아나타제가 루타일보다 광반응성이 우수한 것으로 알려져 있는데, XRD결과와 methylene blue 실험결과를 통해 이를 확인 할 수 있었다.



[그림 3] Photocatalytic activity with methylene blue

## 결론

열 화학기상증착법을 사용하여 유동층에서 유리비드 입자에 티타니아를 광촉매로 사용하기 위하여 나노스케일로 코팅하였다. 코팅된 유리비드의 특성을 SEM/EDXS, XRD, methylene blue를 사용하여 분석하였다. 층온도가 높아짐에 따라 기화된 Ti와 글래스 표면의 반응이 활발해져 글래스 표면에 Ti가 두껍게 코팅됨을 SEM/EDXS분석을 통해 확인할 수 있었다. XRD를 통해 광촉매 결정을 확인하고, methylene blue로 광활성을 측정한 결과 층온도가 300~500 °C인 경우(anatase상)가 층온도가 600~700 °C인 경우(rutile상)보다 광반응성이 우수함을 알 수 있었다.

## ACKNOWLEDGEMENTS

본 연구는 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업 및 공공기술이사회 기본사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 저자들은 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Jaehyeon Park, Seung-Yong Lee, Keun-Hee Han, Dalhee Bae, Thin Titania Film Coating on Glass Bead Particles by FBCVD, J. Chem. Eng., 2002, 8(2), 4649-4652.
2. Sang-Chul Jung, Sang-Chai Kim and Seong-Gyu Seo, Photocatalytic Active of the TiO<sub>2</sub> Film Grown by Chemical Vapor Deposition, HWAHAK KONGHAK, 2001, 39(4), 385-389.
3. Jae Kyung Yoon, Woo Sung Yoon, Hyun Ku Joo, Myung Seok Jeon and Tai Kyu Lee, preparation and Characterization of Mo/Ti Mixed Oxide and TiO<sub>2</sub> Photocatalysts; Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas-phase Using Circulation System, HWAHAK KONGHAK, 2000, 38(2), 288-295.