

광촉매 나노소재를 이용한 자가세정 및 방오기능을 지닌 주택/빌딩용 고기능 유리 개발

2016. 8. 25.

주관연구기관 / 서울시립대학교 산학협력단
공동연구기관·참여기업 / ㈜삼중테크

국토교통부

(전문기관) 국토교통과학기술진흥원

Infrastructure R&D Report

국토교통기술촉진연구사업
최종보고서

국토교통과학기술진흥원

국토교통부

제 출 문

국토교통부장관 귀하

이 보고서를 ‘광촉매 나노소재를 이용한 자가세정 및 방오기능을 지닌 주택/빌딩용 고기능 유리 개발’ (연구개발 기간 : 2014. 7. 11. ~ 2016. 7. 10.) 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2016. 11. 7.

주관연구기관명: 서울시립대학교 산학협력단

공동연구기관.참여기업명: (주)삼중테크



주관연구기관 연구책임자: 김 정 식

연구원: 김 정 현

연구원: 김 병 민

연구원: 최 태 석

연구원: 햄라지 야다브

공동연구기관.참여기업 책임자: 하 해 석

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	201507012005	해당 단계 연구 기간	2015. 07. 11. ~ 2016. 07. 10.	단계구분	2단계 / 총 2단계
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업 (창의도전연구사업)			
	세부사업명	기초원천			
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	광촉매 나노소재를 이용한 자가세정 및 방오기능을 지닌 주택/빌딩용 고기능 유리 개발			
연구책임자	김 정 식	해당단계 참여 연구원 수	총: 14 명 내부: 11 명 외부: 3 명	해당단계 연구개발비	정부:200,000천원 기업:66,700천원 정부 외:- 천원 계:266,700천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총: 28 명 내부: 25 명 외부: 6 명	총 연구개발비	정부:400,000천원 기업:133,400천원 정부 외:- 천원 계:533,400천원
연구기관명 및 소속 부서명	서울시립대학교 산학협력단			참여기업명	(주)삼중테크
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	
요 약				보고서 연수	

1. 연구개발 목표

- 우수한 초친수성, 방오 특성을 지닌 광촉매 소재를 개발하고, 높은 경도 및 밀착성을 갖는 광촉매 막을 유리표면에 코팅할 수 있는 방법을 개발함으로써, 우수한 자가세정 기능을 지닌 주택·빌딩용 고기능성 광촉매 유리 제조공정 기술을 개발함.

2. 연구내용 및 범위

(1) 광촉매 유리용 친수성 및 광활성이 우수한 광촉매 소재 및 원료 제조에 관한 원천기술 확립

- 졸-겔 코팅용 광촉매 소재 및 원료 합성 방법 확보
- 졸-겔 법을 이용한 다른 금속산화물(WO₃, etc.)과 TiO₂를 조합시킨 혼성 광촉매 제조 기술 확립
- 가시광 반응형 광촉매 복합소재 및 높은 광활성의 광촉매 복합소재 개발
- 금속담지 및 F 도핑에 의한 광분해율 개선 기술 확립

(2) 광촉매 나노소재를 투명하고 밀착력이 강한 코팅 막을 유리표면에 형성할 수 있는 광촉매 코팅기술 확립

- 졸-겔 및 스프인코팅 방법을 이용하여 광촉매 TiO₂ 박막 코팅기술 확립
- 유리 표면의 확산방지막 SiO₂ 층 형성 및 TiO₂/SiO₂ 이중층 광촉매 막 코팅 기술 개발
- Ag, F, N이 도핑된 (Ag,F,N)-TiO₂/SiO₂ 이중층 박막 제조방법 연구에 따른 친수성 및 가시광대 광활성 반응이 우수한 광촉매 코팅막 개발
- 광촉매 코팅막의 열처리 공정 기술 확보

(3) 광촉매 나노소재를 이용한 우수한 자가세정 기능의 유리 제조기술 개발

- 광촉매 코팅막의 투명성, 경도 및 점착 특성 향상 기술 확보
- 광촉매 유리의 초친수성, 광분해율, 자가세정 기능 평가 기술 확보

(4) 광촉매 유리의 주택 및 빌딩 적용 타당성 고찰연구

- 시제품(실험실용) 제작 및 신뢰성 평가
- 광촉매 유리의 내구성 수명 평가

3. 연구결과(성과)

- 연구결과의 국내외저명학술지 게재 10건 및 관련 기술 특허출원 8건 등

요약문

1. 연구의 목적 및 내용

(1) 연구개발의 개요

- 건축물의 유리가 대기 중에 방치되면 각종 오염물질과 분진 등이 유리표면에 부착하여 축적되면서 표면이 소수성으로 변하기 때문에 빗물이나 세척수가 닿으면 물방울 형태가 되어 잘 씻겨나가지 않게 되고, 그 결과 투명체인 유리의 미관을 손상시키게 됨.
- 반면, 티타니아(TiO_2)와 같은 광촉매 무기물질을 유리표면에 코팅하면 각종 오염물질 제거 및 세균을 죽이는 항균기능을 지니게 될 뿐만 아니라, 표면이 친수성으로 변하면서 유리표면에 붙은 이물질을 잘 세척시키는 자가세정 기능을 지니게 되어 세척하기 어려운 빌딩이나 공항, 철도 등의 대형 공공건물의 건축유리 표면을 청결하게 유지할 수 있고 항상 맑은 시계확보가 가능하게 됨. 또한, 유리창의 청결 유지를 위하여 잦은 클리닝작업이 거의 필요 없기 때문에 건물관리에 소요되는 비용이 크게 절약되고, 또한, 코팅막이 내구성이 큰 무기물이므로 친수효과가 반영구적으로 유지됨.
- 본 연구개발에서는 광촉매의 탁월한 셀프클리닝 특성을 주택이나 빌딩용 창유리에 적용하고자 하며, 이를 이루기 위하여 세계 최고수준의 우수한 초친수성을 지닌 나노 금속산화물 광촉매 소재를 개발, 이를 유리에 코팅함으로써 고기능성 광촉매 유리개발과 그 제조공정기술을 개발하고자 함.
- 본 연구개발에서는 건축자재 응용에 지금까지 시도되지 않은 새로운 기술로서, 흐린 날씨 등으로 인하여 외부 태양광의 자외선 강도가 감소한 경우 및 가시광 환경에서도 광촉매 반응이 활발하게 일어나 유리의 친수특성이 유지될 수 있도록 하고자 함.
- 또한 광이 없는 어두운 야간이나 암시야 상태에도 친수특성이 지속될 수 있도록 하여 기존의 문제점으로 여겨졌던 광이 조사되지 않는 야간에 친수특성이 급속히 사라지는 문제를 해결하고자 함.
- 선진국에서는 우수한 친수성, 방오 및 항균기능을 지닌 광촉매 소재를 주택이나 빌딩 건축자재에 응용하기 위한 기술개발이 활발하게 진행되면서, 특히, 창유리나 타일과 같은 외장 건축자재의 상용화가 가장 빠르게 진행되었음. 광촉매 상용화 기술이 가장 앞선 일본의 경우, 광촉매 코팅 유리를 이미 상품화하여 나고야중부국제공항, 동경하네다공항과 동경철도역사, 공공 체육관, 고층빌딩 등 건물의 창유리 및 외장 마감재로 사용한 많은 시공 사례가 있으며, 그 결과로 건물 유지비가 크게 절감됨.
- 우리나라도 이제는 삶의 질이 크게 높아짐에 따라 깨끗하고 쾌적하며 위생적인 주거 및 (빌딩 등) 생활공간에 대한 국민적 관심이 점점 더 커지고, 이에 따른 광촉매를 적용한 타일, 유리 등과 같은 고기능성 친환경 건축자재에 대한 수요가 크게 증대될 것으로 예상됨. 향후, 앞으로 일본과 같은 광촉매 소재의 건축자재 상용화기술 선도 국가들과 경쟁하고 기술자립을 이루려면, 정부주도의 산학연협동연구를 지속적으로 추진함으로써 친환경적/고기능성 건축자재들 (광촉매 유리 및 타일 등)에 대한 미래원천기술을 개발하고, 관련 신산업체를 육성할 수 있는 R&D 기반구축이 필요함.

(2) 연구개발 목표

광촉매 나노소재를 이용하여 셀프클리닝(자가세정) 기능을 지닌 주택·빌딩용 고기능성 광촉매 유리 제조공정 기술을 개발함을 목표로, 구체적으로 유리에 코팅막으로서 적용할 수 있고 세계 최고수준의 우수한 초친수성 광촉매 기능과 방오 특성을 지닌 광촉매 소재를 개발하고, 높은 경도 및 밀착성을 갖는 광촉매 막을 유리표면에 코팅할 수 있는 방법을 개발하고자 함

- 초친수성: 5°이하 (1시간 광조사 후 접촉각)
- 셀프클리닝: 95% 이상 제거 (메틸렌블루 용액 광분해)
- 방오: 85% 이상 제거 (톨루엔 광분해)

(3) 연구개발 내용 및 범위

① 건축 창유리 코팅용 친수성 및 광활성이 우수한 광촉매 소재 및 그 코팅원료 개발에 대한 연구

- 광촉매 기능을 지닌 티타니아, 또는 다른 광촉매성 금속산화물(WO_3 , CuO , ZnO 등)을 함유하는 유기용매를 적정비로 혼합, 유리 코팅에 적합한 졸-용액 제조방법에 대해서 체계적으로 연구 고찰함
- 졸-겔법과 수열합성법을 조합하여 nano-coral TiO_2 , nano-needle TiO_2 등의 다양한 형상의 광촉매 나노분말을 합성할 수 있는 제조방법에 대해서 연구 고찰함
- one-pot route법을 이용한 graphite- SiO_2 - TiO_2 복합 광촉매 소재 합성기술, 졸-겔법 및 photodeposition 방법을 이용하여 Ag- TiO_2 나노분말을 합성할 수 있는 방법을 연구 고찰함.
- Ag, F, N 등의 원소를 티타니아에 미량 도핑시키는 방법에 의한 가시광원 하에서도 광반응이 가능한 광촉매 물질 개발에 대한 연구 고찰
- 제조된 광촉매 소재에 대한 광촉매 반응 및 친수성 측정 분석함
 - MB용액 광표백 측정 분석
 - 벤젠, 톨루엔에 대한 광분해 반응 측정 분석
 - 광분해 반응 및 접촉각 측정에 의한 친수성 및 자가세정성 측정분석
- 다양한 금속원소를 담지시킨 Cr- TiO_2 , Co- TiO_2 , Fe- TiO_2 광촉매 분말을 합성할 수 있는 제조기술에 대해서 연구 고찰함

② 유리표면에 광촉매 나노소재를 투명하고 밀착력이 강한 코팅 막을 형성할 수 있는 코팅방법 및 열처리 기술에 관한 연구

- 티타니아 졸, 복합 금속산화물(TiO_2 - WO_3) 졸, 티타니아-실리카 복합 화합물 졸 등의 광촉매 졸 용액의 도포방법[졸-겔법, 스펀코팅 법, 딥핑법 등], 광촉매 졸의 점착 특성 연구
- 졸겔법 및 스펀코팅법을 이용하여 높은 점착성과 높은 투명성의 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 이중층 광촉매 박막을 유리표면에 균일하게 코팅시킬 수 있는 방법에 대해서 연구 고찰함
- 광촉매의 열처리 소성 중에 알칼리이온이 광촉매 층으로 확산되는 것을 방지하기 위한 방법(실리카 등의 계면층 형성 등)에 대한 연구 고찰함
- 광촉매 코팅 막의 친수성과 방오, 밀착 특성을 개선하기 위한 열처리 방법에 대해서 체계적으로 실험 고찰함
- 졸겔법 및 스펀코팅법을 이용하여 Ag, F이 도핑된 Ag-F- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 광촉매 박막을 유리표면에 균일하게 코팅시킬 수 있는 방법에 대해서 연구 고찰함

- Peroxo titanic acid와 같은 다양한 TiO_2 전구체를 사용하여 높은 점착성과 높은 투명성의 광촉매 박막 코팅 기술에 대하여 연구 고찰함
- 광촉매 코팅막에 대한 초친수성, 광촉매 성능과 방오 특성, 경도 및 밀착성, 투명성 등 광촉매 유리로서 갖추어야 될 특성들에 대해서 측정 분석함

③ 셀프클리닝 기능을 지닌 주택·빌딩용 고기능성 광촉매 유리 제조 및 신뢰성 평가

- 유리 표면의 광촉매 막 코팅공정 연구
- 광촉매 유리 코팅막 특성평가 분석:
 - 밀착성(cross-cut법), 경도(스크래치 경도시험), 투과율 측정분석
- 광촉매 유리의 광촉매 반응 및 친수성, 광촉매:
 - 메틸렌블루, 톨루엔 가스의 광 조사에 따른 잔류가스 농도 측정하는 방법으로 광분해 반응 특성 측정실험을 수행
- 광촉매 유리 (실험실용)시제품 제작 및 신뢰성 평가
 - 광촉매 유리의 내구성 측정 및 수명 예측
 - (실험실용)시제품 환경평가 및 신뢰성 평가
 - 광촉매 유리의 주택 및 빌딩 적용 타당성 고찰연구

2. 연구개발성과

(1) 연구개발 결과

1, 2차년도 연구개발 결과를 요약하면 다음 표와 같다.

연 차	연구 내용	연구 결과
1차 년도	• 졸-겔 코팅용 광촉매 소재 및 원료 연구	• sol-gel법을 이용하여 TiO_2를 합성하고 hydrothermal 방법을 이용하여 nano-coral TiO_2, nano-needle TiO_2를 제조하여 입자의 모양이 광촉매 효과에 미치는 영향을 체계적으로 고찰하고 원리를 규명함.
	• 졸-겔 법에 의한 다른 광촉매성 금속산화물(WO_3)과의 혼성 접합 연구	• sol-gel법을 이용하여 질소가 도핑된 TiO_2/WO_3 복합체를 제조하였으며, Ti-sol 용액에 질산을 첨가시켜 제조된, N-doped TiO_2/WO_3는 염산을 넣어 제조된 광촉매의 경우보다 흡광도가 증가하고 높은 MB 분해효율을 보였으며 이것은 Ci원소의 흡착으로 인한 촉매 비활성화가 원인임.
	• 가시광 반응형 광촉매 복합소재 및 높은 광활성 혼성 광촉매 복합소재 개발	• one-pot route를 이용하여 graphite-SiO_2-TiO_2 복합체를 제조하였으며, 티타니아에 graphite-SiO_2를 첨가함으로 인하여 가시광선 영역에서 벤젠가스를 분해함은 물론 기존의 단독 티타니아에 비해 향상된 분해 효율을 얻을 수 있었음. • solvothermal 방법을 이용하여 TiO_2-graphene oxide 복합체를 제조하였으며, graphene oxide 첨가로 인하여 자외선영역에서 벤젠가스 분해효율이 향상됨.
	• 광촉매 복합소재 코팅	• sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 SiO_2-TiO_2 multilayer를 제조하였으며, SiO_2-TiO_2 multilayer는 자외선 조사에 의해서 표면의 친수성이 향상됨을 확인할 수 있었음. • sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$-$\text{WO}_3$를 제조하였으며, 질산 첨가로 인하여 친수성 및 MB 분해효율이 향상됨.
	• 금속담지에 의한 광분해율 개선 방법 연구	• sol-gel법 및 photodeposition을 이용하여 Ag-TiO_2 nanoparticle을 제조하였으며, Ag도핑에 의해서 밴드 구조가 변경되면서 가시광선영역에서 벤젠가스를 분해 할 수 있었고 기존에 비해 분해효율도 향상됨. • sol-gel법을 이용하여 Cr-TiO_2, Co-TiO_2, Fe-TiO_2 nanoparticle을 제조하였으며, Cr, Co도핑에 의해서 가시광선영역에서도 MB용액이 광분해 되었고 분해효율도 향상됨. 또한, Fe도핑에 의해서 가시광선영역에서 박테리아가 분해되었고 분해효율도 향상됨.
	• TiO_2-발광물질 혼성 광촉매 소재 제조 및 광반응 특성 연구	• 발광물질 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 촉광체 분말에 광촉매 TiO_2를 코팅함으로서 TiO_2-촉광체($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) 혼성 복합 광촉매 시편을 제조함. 제조된 TiO_2-발광체 혼성 광촉매 복합소재는 가시광원 하에서도 벤젠가스와 톨루엔 가스의 광분해 반응이 활발하게 일어남.

연 차	연구 내용	연구 결과
2차 년도	- 유리 표면의 확산방지막 형성 및 광촉매 막 코팅 연구 -광촉매 코팅막의 특성평가 -친수성 및 광촉매 반응 분석	- Sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 이중층 박막을 제조하였으며, 균일하게 형성된 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 이중층 박막은 자외선 광조사하에서 초친수성 및 광촉매 반응이 활발히 일어남. 또한, 확산방지막 역할의 SiO_2 막을 형성하지 않은 TiO_2 단층보다 친수성 및 광촉매 반응이 크게 향상되었음. - Sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 Ag, F이 도핑된 $\text{Ag-F-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 이중층 박막을 제조하였으며, $\text{Ag-F-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 이중층 박막은 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 박막보다 친수성 및 광촉매 반응이 크게 향상되었고, 가시광선 하에서도 광촉매 반응이 일어나는 특성을 지님. - Sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 TiO_2/WO_3 복합체 박막을 제조하였음. 이 경우, TNP (Titanium n-propoxide) 전구체를 이용하여 제조한 TiO_2/WO_3 복합체 박막이 다른 전구체를 이용한 경우보다 친수성 및 광촉매 반응이 크게 향상됨.
	- 광촉매 코팅막의 열처리 공정 연구 -광촉매 코팅막의 특성평가 -친수성 및 광촉매 반응 분석	- Sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 코팅된 TiO_2 박막은 열처리 온도에 따라 광촉매 반응이 다르게 나타났으며, 약 400°C 정도로 열처리한 경우가 가장 우수한 친수성 및 광촉매 반응을 나타냄. - 특히, peroxy titanate acid를 전구체로 사용하여 코팅된 TiO_2 박막은 약 110°C 정도의 매우 낮은 열처리온도에서도 친수성 및 광촉매 반응이 나타났음.
	광촉매 코팅막의 점착 특성 평가 및 광촉매 유리의 내구성 수명 평가	- Cross-cut법으로 점착 특성을 평가한 결과 유리 표면에 코팅된 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 이중층 박막은 ISO class 기준으로 0이 나왔으며, 매우 우수한 점착 특성을 가짐. - 질소가 도핑된 $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$ 박막에 대한 내구성 테스트를 실시하였으며, 2015년 4월 최초 광촉매 유리를 제조한 이후로 2016년 7월 현재 14개월이 지난 후에도 여전히 우수한 오염물질에 대한 광분해 반응성을 보였고, 이를 통해서 내구성 수명이 매우 높음을 확인함. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 박막 층에 대한 액상 필름 밀착법을 실시한 결과, 자외선을 3시간 이상 조사한 후에 메틸렌블루 색소가 완전히 탈색되어 투명하게 되었으며, 따라서 비교적 대면적의 유리에도 본 연구에서 개발한 광촉매 졸이 효과적으로 도포되어 있음을 확인함.

(2) 연구개발의 주요 연구성과(실적)물

국제저명학술지 논문게재		국내저명학술지 논문게재	특허출원	실용신안 출원	국제학술회의 연구발표	국내학술회의 연구발표	비고
SCI(E)급	SCOPUS 등재						
8편	2편	1편	7건	1건	10건	12건	

3. 연구개발성과의 활용 계획(기대효과)

상기 제시된 연구 성과로 볼 때, 본 연구는 다음과 같은 활용과 더불어 기술적, 사회적 기대 효과를 거둘 수 있을 것으로 보인다.

(1) 활용 계획

예상 기술 수요처	■ 전자재 광촉매 유리 사용업체: 현대건설, 삼성물산, GS건설, 대림산업 등 건설업체 다수 ■ 전자재 광촉매 유리 제조업체: (주)한글라스, (주)KCC, KC글라스, (주)국영지앤엠, (주)글라텍, etc.
현장적용 방안(계획)	■ 유리제조 관련 기업 및 제품 수요기업체와 산학협력공동기술개발 추진 등에 의하여 본 과제수행으로부터 개발된 기술이 산업현장에 적용되어 고부가가치의 광촉매 유리와 같은 신제품 개발 및 양산에 기여할 수 있도록 함. ■ 고기능성 건축자재 분야의 대학원 전문인력양성에 기여함으로써 졸업 후 동일 산업분야 진출 유도, 본 과제에서 개발된 기술이 산업체 현장의 제품생산 및 기술개발에 활용될 수 있도록 함.
실용화. 제품화 방안	■ 본 과제수행의 개발결과인 광촉매 유리 제품 및 광촉매의 전자재 적용기술을 과제 종료 후 기술수요처 기업체(유리, 건축용 타일 생산)로의 기술이전을 추진함으로써 향후 실용화로 연계될 수 있도록 추진함.
미래원천 기술 확보	■ 이종 광촉매성 금속산화물(WO_3, SnO_2, ZnO, 등)과 조합한 혼성 광촉매, 귀금속 (Ag, etc.)이나 N, F을 도핑시킨 Ag-doped TiO_2 광촉매, (N,F)-doped TiO_2 광촉매 등의 새로운 가시광 반응형 광촉매 복합소재를 적용시킴으로써 우수한 광촉매 효율과 초친수성을 지닌 광촉매 유리를 개발함으로써 티타니아를 코팅시킨 광촉매 유리 제품과 차별화된 원천기술을 확보하고자 함. ■ 본 연구과제로부터 발생된 원천기술에 대한 특허출원/등록을 추진하여 지적재산권을 확보하고자 함.
신산업 창출 활용	■ 친환경 건축자재 사용에 대한 국민적 관심이 커지면서 앞으로 광촉매를 적용한 건축자재에 대한 수요가 증대될 것으로 예상되며 이에 광촉매 유리 제품 제조와 같은 고부가가치의 신산업 창출에 기여할 것으로 기대됨.

(2) 기술적 측면의 기대 효과

- 광촉매 재료는 특별한 에너지를 가하지 않고 태양광과 같은 광원으로 각종 오염물질을 분해시킬 수 있기 때문에, 유해 유기물의 광분해와 대기 오염물질의 광산화 및 환원, 셀프클리닝 및 김서림 방지, 각종 병원균의 내성 증가로 위협받고 있는 위생문제에서도 광촉매의 살균 및 항균 작용이 문제를 간단히 해결해 줄 수 있어서 여러 분야에서 유용하게 응용되면서, 앞으로 국내외 적으로 그 시장규모가 크게 증대될 것으로 예상됨.
- 광촉매 코팅 유리는 물이나 수증기에 대해서 우수한 초친수성 특성과 표면에 붙은 오염물질을 광분해시키는 기능을 지니고 있기 때문에 세척하기 어려운 빌딩이나 공항.철도 등의 대형 공공건물의 건축유리 표면을 청결하게 유지하는 자정기능과 함께, 부착된 오염물질도 빗물 등에 의해서 잘 세척되는 효과가 있으므로 항상 맑은 시계확보가 가능함.
- 또한, 이끼 방지효과를 적용시킨 분수, 인공연못, 인공수로 등의 이끼 방지 타일로도 실용범위

가 넓어지고 있음. 그리고, 티타니아와 같은 무기금속산화물 광촉매 코팅 유리의 경우에는 친수특성과 더불어, 실내 안의 오염물질 제거기능 및 세균을 죽이는 항균기능, 담배연기 등을 없앨 수 있는 탈취기능 등의 부가 기능이 있기 때문에 병원이나 요양원, 레저/스포츠센터 등의 실내외 창유리로 유익하게 사용되는 등, 건축자재 제품의 전·후방 관련 산업에 대한 기술적 파급효과가 매우 큰 기술 분야임

- 특히, 광촉매 상용화 기술은 일본이 가장 앞섰고, 환경정화 설비, 공기청정기, 에어컨, 의료기기, 주택·빌딩의 건축자재, 주택설비, 조명기구, 도로설비, 대기정화 시스템, 수질정화 시스템 등 다양한 분야에 지속적으로 상용화하고 있으나, 자국의 기술보호를 위해서 다른 국가로의 기술이전을 철저히 회피하고 있기 때문에, 앞으로 선진국에 의한 광촉매 건축자재 산업의 기술종속을 방지하고 국내 관련 산업을 육성하기 위해서는 자체적으로 광촉매 소재의 건축자재 응용기술개발에 대한 산학연공동연구 프로젝트를 구성하여 적극적으로 추진해야 됨.

(3) 사회·경제적 측면의 기대 효과

- 선진국(일본, 독일, 프랑스, 미국 등)에서는 최근 들어 창유리나 타일과 같은 외장 건자재로의 이용이 상용화되었고 광촉매 건축자재 수요가 빠르게 증가되고 있음.
- 특히, 급속한 산업화와 거대도시화 과정에서 발생하는 각종 환경오염 문제로 인해 친환경적이고 기능성을 지닌 건축자재의 사용에 대한 국민적 관심과 정부의 적극적인 장려정책에 의해서 광촉매 코팅 외장 타일이나 창유리를 이용한 빌딩이나 단독 주택이 많아졌고 유리창에 투명하게 티타니아를 코팅하여 더러워지지 않고 김도 서리지 않는 건물들이 점점 증가되고 있음.
- 우리나라에서도 친환경 건축자재 사용에 대한 관심이 커지면서 앞으로 광촉매를 적용한 건축자재에 대한 수요가 증대될 것으로 예상됨. 따라서, 본 연구의 목표를 성공적으로 달성할 경우, 고부가가치의 친환경 광촉매 유리나 타일 제품의 실용화에 기여할 수 있고, 경제적으로는 수입대체효과를 가져오며 새로운 건축자재 산업분야 일자리 창출에 의한 산업적으로나 사회적으로 매우 큰 영향을 끼칠 수 있을 것으로 예상됨.
- 특히, 고층빌딩의 건물 외벽을 정기적으로 청소하는 작업은 위험이 뒤따르고 난이도가 큰 용역이기 때문에 이에 소요되는 경비는 엄청나게 크다. 반면, 자가세정성이 우수한 광촉매 유리는 표면에 붙은 오염물질을 분해하는 성능이 뛰어나기 때문에 자주 세척하기 어려운 고층빌딩이나 국제공항·철도 역사 등의 대형 공공건물의 외장 건축유리로 사용되면 청소경비를 크게 절감할 수 있어서 매우 경제적임. 실제로, 일본에서는 광촉매 코팅 유리를 일본 나고야중부국제공항, 동경하네다공항과 동경철도역사, 공공 체육관, 고층빌딩 등 건물의 창유리 및 천장 마감재로 사용한 많은 시공 사례가 있으며, 그 결과 청소 등의 건물 유지비를 50%이상 절감하였음.
- 주택·빌딩용 고기능성 광촉매 유리가 국내 연구로 개발되고 성공적으로 상용화될 경우, 본 제품의 일본으로부터의 수입이 필요 없게 되어 수입대체 효과가 크게 발생하게 되고, 국내 글로벌 건설회사들의 해외 건설시장 수주 확대에 의한 선진국으로의 역수출 및 기타 해외국가들에 대한 수출을 실현할 수 있어서 외화창출의 효과도 얻을 수 있음.

(4) 핵심어(5개 이내) :

창유리, 광촉매, 건자재, 초친수성, 티타니아

SUMMARY

1. Objective and contents of research

(1) Introduction of research

- When the glass had been exposed under outdoor condition, rain or washing water turn into droplet shape due to hydrophobic surface stem from accumulated pollutants and dust. As a result of this, transparent surface changed into opaque surface.
- Whereas, photocatalyst (e.g. TiO_2) coated glass have some useful effects such as removing pollutants, antifouling, and hydrophilicity. This glass can use as self-cleaning glass, which applicable in glasses for huge buildings like skyscrapers, airport, and train station. Thus, maintenance charge can be decreased because self-cleaning glass can remain transparent surface comparing with normal glass.
- Developing the metal oxide semiconductor photocatalyst material and the method of coating process can be used to meet the purpose of this research, which is application of the outstanding self-cleaning characteristics of photocatalyst above glasses for windows.
- This research is first attempt at domestic building material area. The most important point of this research is that photocatalytic activity of self-cleaning glasses remain under reduced UV or visible light condition.
- Furthermore, this method can maintain the hydrophilicity under lower light condition. so that it can solve the problem of losing self-cleaning properties during night.
- In advanced country, many researches for superior photocatalyst material which have hydrophilicity, anti-fouling, and self-cleaning properties have been widely studied. Thus, commercialization of photocatalyst-applied materials is being progressed such as glasses for windows and tiles. In case of Japan, which has the most advanced photocatalyst technology for commercial usage, photocatalyst coated glasses were already applied in Nagoya airport, Tokyo Haneda airport, Tokyo train station, public gym, and skyscrapers. The glass coated with photocatalyst attribute to reduce the holding cost. Similarly, needs of environmental friendly technology such as clean dwelling space have been increased as growing as quality of life in Korea.
- With the development of quality of life, there will be more national interest in clean, hygienic, and pleasant living space and dwelling. Accordingly, it is expected that the demand of high functional building materials like tiles, glasses that utilize photocatalyst will be increased.
- Pressing policies are needed to compete with leading countries (such as Japan) that have already commercialized photocatalyst-applied building materials and achieved

technical independence. Government should lead cooperative systems for environmental friendly, high functional building materials (photocatalytic glasses or tiles) that aim original technology development; establishment of base for R&D that lead by Ministry of Land, Infrastructure, and Transport, which can promote new industry.

(2) Object of the research

The object of the research is developing the functional self-cleaning glass for housing and building using the photocatalyst nano-material. Detailed purpose of this research is making the film which is applicable on the glass substrate and has excellent superhydrophilicity and antifouling effect and developing the coating process for photocatalyst film on glass which has good adhesion and hardness.

- Hydrophilicity : 5° and less
- Self-cleaning effect : decomposing the 95% of initial methylene blue
- Antifouling effect : decomposing the 85% of initial methyl mercaptan and toluene

(3) Contents and coverage of the research

① Research of photocatalyst material which has superhydrophilicity and antifouling effect for building window and the coating sol of photocatalyst

- Mixing the organic solvents containing titania photocatalyst or other photocatalytic metal oxide(WO_3 , CuO , and ZnO etc.) and considering the method of making sol-solution for coating on the glass
- Consideration of develop the photocatalyst activated under visible light using doping method like Ag, F, and N species
- Analysis of MB photodegradation
 - Measuring the degrees of photodegradation
 - Examining the self-cleaning effect

② Research of thermal treatment for film on the glass substrate which has high transmittance and strong adhesion.

- Study of sol-solutions containing the titania, $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ composite, titania-silica composite for coating on the glass and its method of coating such as spin coating or dipping method
- Consideration of sintering condition for improving the characteristics of hydrophilicity, antifouling effect, and adhesion.
- Study for method of preventing the impurities diffusion which reduce the photocatalytic activity like silica barrier layer.

③ Fabrication of photocatalyst self-cleaning glass for housing and building

- Study for photocatalyst coating process on the glass substrate
- Characterization of photocatalyst film

- adhesion(cross-cut), hardness(pensile), transmittance
- Photocatalytic reaction of photocatalyst glass
 - Measuring the residue of MB, and toluene gas after the photodecomposition
- Fabrication of prototype(lab. scale)

2. Results of Research & development

(1) Results of Research

The summarized results for the past 2 years were listed.

Annual	Contents of research	Result of research
Year 1	• Research of photocatalyst material and precursor for sol-gel coating reaction	• Examined the effect of particle shape like nano-coral or nano-needle TiO_2 for photocatalytic activity using sol-gel hydrothermal synthesis.
	• Making heterojunction with another semiconductor(WO_3) via sol-gel method	• Improved MB degradation effect was observed in nitrogen doped TiO_2/WO_3 heterostructure via nitric acid treated sol-gel synthesis comparing with hydrochloric acid treated one because of deactivation stem from chlorine absorption.
	• Development of visible light sensitive and highly photoactive photocatalyst	• Enhanced benzene decomposition rate was observed in graphite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ heterojunction via one-pot route comparing with TiO_2 only. Furthermore, visible light activity was drastically improved. • TiO_2-graphene oxide heterostured material was synthesized via solvothermal method. It showed enhanced photodecomposition efficiency benzene gas
	• Coating of photocatalyst composite	• Improved hydrophilicity was observed for $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ multilayer via sol-gel spin coating method under UV light condition. • Enhanced photodecomposition rate for MB solution and hydrophilicity was detected in $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ film. This film was fabricated via sol-gel spin coating method. Nitric acid treated sol shows good photocatalytic activity because of nitrogen doping effect.
	• Research for improvement of photocatalytic activity by metal deposition process	• More efficient photoactivity rate at benzene degradation was examined in Ag-doped TiO_2 particles via successive sol-gel and photodeposition method. The higher photocatalytic activity was attributed to the band modification effect of Ag doping. • Various metal species such as chromium, cobalt, and iron were doped on TiO_2 matrix via sol gel method. As synthesized Cr-TiO_2, Co-TiO_2, Fe-TiO_2 nanoparticles can activate under visible light. These nanoparticles showed improved photodecomposition effect of MB solution and removing bacteria under visible light region.
	• Research for synthesis and examine the characteristics of TiO_2 luminescence heterostructure material	• TiO_2 heterostructure luminescence material was synthesized via coating the TiO_2 on the $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ powder. As prepared TiO_2-luminescence material heterostructured species showed active photodecomposition effect for benzene and toluene gas under visible light.

Annual	Contents of research	Result of research
Year 2	• Research for fabrication of barrier layer and photocatalyst layer -Evaluating characteristics of photocatalyst film -Examining the hydrophilicity and photocatalytic activity	• The $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ double layer was fabricated using sol-gel reaction subsequent spin coating method. As prepared uniform $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ double layered photocatalyst film showed efficient photocatalytic activity and super hydrophilicity under UV light condition. • Ag-F-$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ double layer film was synthesized via sol-gel spin coating method. This Ag-F-$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ double layer photocatalyst film showed improved photocatalytic activity and hydrophilicity comparing with $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ double layer film. Furthermore, Ag-F-$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst can activate under visible-ray region, which can applied for various practical fields. • TiO_2/WO_3 composite film was fabricated via sol-gel spin coating method. The film made by TNP(Titanium n-propoxide) precursor showed the highest photocatalytic activity and photo induced hydrophilicity comparing with films which is made by other precursors such as titanium n-butoxide and titanium isopropoxide.
	• Effect of thermal treatment for photocatalyst film - characterization of photocatalyst film - Analysis of photocatalytic activity and hydrophilicity	• TiO_2 film was synthesized via sol-gel spin coating method. The film sintered at 400°C was found to be efficient for photocatalyst reaction and hydrophilicity. • Especially, TiO_2 film prepared from peroxo titanate precursor showed photocatalytic activity after the 110°C of thermal treatment, which is relatively mild condition.
	• Examination for photocatalyst film of durability and adhesion characteristics	• Superior adhesion was observed at $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ laminated film. The characterization is conducted by cross-cut method. The result shows 0 class for ISO standard. • Durability test was conducted using N-TiO_2/WO_3 film until April 2015. At July 2016, the film remained good photodegradation ability, so it can be decided that as-fabricated film had sufficient durability. • MB decomposition for N-TiO_2/WO_3 film (large area) using liquid film contact method. MB solution turned to clear solution under UV light for 3 hours. This fact verified the uniformity of photocatalyst coated surface

(2) Records of research (The number of records)

Printing the articles in the international journal		Printing the articles in the domestic journal	Patent application	Application of utility model	Presentation at international conference	Presentation at domestic conference	Note
SCI(E)	SCOPUS						
8	2	1	7	1	10	12	

3. Utilization plan of the result of research & development(expectancy effects)

This research can show the technological and social contributions and applications such as below.

- Plan of application

Expected demand	■ Constructor of photocatalyst glass : Hyundai engineering & construction, Samsung C&T Corp, GS engineering & construction Corp, Daelim industrial Corp, and etc. ■ Manufacturer of photocatalyst glass : Hanglass Corp, KCC Corp, KCC glass, Gukyoung G&M Corp, Glatech Corp, etc.
Application	■ The technology result from this research which was performed by manufacturers and constructors of glasses and university-industry cooperation can be applied to practical areas to obtain the high-value products such as brand new photocatalyst glasses. ■ Contribution for training of specialist who majored high-value building materials in order to induce the getting position in related field of graduated students and practical application in manufacturing of products.
Commercialization	■ The results of this research, method for fabrication of photocatalyst glass and manufacturing photocatalyst treated building materials can be transferred to demanded company.
Securing the future fundamental technology	■ Securing the fundamental technology via developing the method of heterojunction with other semiconductor photocatalyst such as SnO_2, ZnO, WO_3 or the doping method for making Ag-doped TiO_2, (N,F)-doped TiO_2 for obtain the supreme photocatalytic activity and hydrophilicity. ■ Patents application have been progressed to protect the intellectual property right of fundamental technology
Creation of new industry	■ As the increase of public interest towards eco-friendly building materials, it is expected that demand of photocatalyst applied building will be increased with the course of time. This research can contribute to creation of new industry like manufacturing of self-cleaning and photocatalytic glasses.

- Expectation effectiveness of technological aspect

- Photocatalyst can decompose the pollutants without any further utilization of energy. It needs only light which has sufficient energy. Thus, it can be applied to many areas such as photodecomposition of pollutants, cleaning air, self-cleaning, preventing fogging, and antifouling. For these reason, increase of photocatalyst market will be enlarged in near future.
- Photocatalyst coated glass has super hydrophilicity and photodecomposition ability

under sufficient light condition, so it can be applied to maintenance of clean surface for windows in skyscrapers, airport, and station. Furthermore, metal oxide photocatalyst like titania can be used to coat material for indoor glasses such as hospital, sanitary and leisure/sport centers because of its photodegradation effect, antifouling, and deodorization. Also, photocatalyst treated tiles can be used as moss-free tile which is applied to fountain, artificial pond, and artificial waterway.

- The leading country of photocatalyst commercialization field is Japan. For example, environmental cleanup facility, air conditioner, medical equipment, building materials, housing facilities, lighting fixture, atmosphere cleanup system, and water purifying system. But Japan government did not want to transfer their technological to overseas. In this situation, we should push ahead with the development of photocatalyst technology so as to prevent the technological dependence stem from leading country and promote the domestic photocatalyst industry.

- Expectation effectiveness of social and economic aspect

- Nowadays, The rapid increase of demands for photocatalyst building material is observed in leading countries (Japan, Germany, France, USA, and etc.)
- These demands for eco-friendly and functional building materials is due to lots of pollutants during drastic industrialization and metropolitanization. As a result, photocatalyst coated tiles and windows have been steadily increased because of public opinion and active encouragement of governmental policy.
- As the increase of interest for eco-friendly building material in Korea, it is expected that demands of photocatalyst treated building material will be increased with the course of time. Thus, this research can contribute to large influence in our society such as commercialization of high-valued eco-friendly photocatalyst coated glass and growth of related industry due to import-substituting effect.
- Especially, It is expensive to regular cleanup process of skyscrapers because this work is very dangerous and difficult. Comparing with this way, photocatalyst coated self-cleaning glasses have good photodecomposition activity, so it can be substituted the inefficient manual cleanup. In fact, Japan reduce the 50% of maintenance cost using photocatalyst glasses at Nagoya airport, Tokyo Haneda airport, Tokyo train station, public gym, and skyscrapers.
- If the commercialization of high-valued photocatalyst glass which is developed domestic technology is successively done, the import of this photocatalyst glass does not need from Japan. Furthermore, domestic global construction company can have competitiveness in worldwide market.

Keywords : Window glasses, Photocatalyst, Building material, Superhydrophilicity, Titania

< Contents >

Chapter 1. Introduction to research project	1
Clause 1. Overview of research & development	2
Clause 2. Terminal objective of research & development	3
Clause 3. Contents and scope of research & development	4
Clause 4. Necessity of research & development	5
Chapter 2. Status of development of domestic and foreign technology	13
Clause 1. Trend and scientific results of domestic and foreign	13
Clause 2. Technology patent trend of domestic and foreign	17
Clause 3. Market analysis and industrial trend of domestic and foreign	20
Chapter 3. Contents and results of research implementation	23
Clause 1. Research of photocatalyst materials for sol-gel coating	25
Clause 2. Research of heterojunction with other photocatalyst semiconductor (WO ₃)	28
Clause 3. Development of visible sensitive and high photoactive photocatalyst material	31
Clause 4. Photocatalyst coating	41
Clause 5. Research for improvement of photocatalytic activity using metal deposition method	47
Clause 6. Research for synthesis and photoreaction characteristics of TiO ₂ -luminous material hybrid photocatalyst	66
Clause 7. Fabrication of barrier layer on glass and Research for photocatalyst film coating	71
Clause 8. Research of thermal treatment process for photocatalyst film	93
Clause 9. Examination for durability and adhesion characteristics of photocatalyst film	97
Clause 10. Fabrication of prototype	101
Clause 11. Originality and advantages of this research	102
Clause 11. Standardization and performance Evaluation of photocatalyst glass for applying to building material	104
Chapter 4. Level of goal accomplishment and level of contribution to related fields	106
Clause 1. Level of goal accomplishment	106
Clause 2. Level of contribution to related fields	110
Chapter 5. Utilization plan of the result of research & development	112
Clause 1. Utilization plan of the result of research & development	112
Clause 2. Expectational result and ripple effect	113
Clause 3. Et cetera	114
Chapter 6. Overseas scientific technology information collected through the courses of research process	115
Chapter 7. Security level of research & development	118
Chapter 8. Present condition of facilities and equipment enrolled in national science and technology information system	119
Chapter 9. Results of safety action during research & development project	120
Chapter 10. Representative results of research & development project	122
Chapter 11. References	126

〈 목 차 〉

제 1 장 연구개발과제의 개요	1
제 1 절 연구개발의 개요	2
제 2 절 연구개발의 최종목표	3
제 3 절 연구개발내용 및 범위	4
제 4 절 연구개발의 필요성	5
제 2 장 국내외 기술 개발 현황	13
제 1 절 국내외 연구동향 및 학술적 성과	13
제 2 절 국내외 기술 특허 동향	17
제 3 절 국내외 시장분석 및 산업동향	20
제 3 장 연구 수행 내용 및 성과	23
제 1 절 졸-겔 코팅용 광촉매 소재 및 원료 연구	25
제 2 절 졸-겔 법에 의한 다른 광촉매성 금속산화물(WO_3)과의 혼성 접합 연구	28
제 3 절 가시광 반응형 광촉매 복합소재 및 높은 광활성 혼성 광촉매 복합소재 개발	31
제 4 절 광촉매 복합소재 코팅	41
제 5 절 금속담지에 의한 광분해율 개선 방법 연구	47
제 6 절 TiO_2 -발광물질 혼성 광촉매 소재 제조 및 광반응 특성 연구	66
제 7 절 유리 표면의 확산방지막 형성 및 광촉매 막 코팅 연구	71
제 8 절 광촉매 코팅막의 열처리 과정 연구	93
제 9 절 광촉매 코팅막의 점착 특성 평가 및 광촉매 유리의 내구성 수명 평가	97
제 10 절 광촉매 유리 시제품 제작	101
제 11 절 기존 연구결과와의 차별성 및 장점	102
제 12 절 광촉매 유리의 주택/빌딩 적용을 위한 성능평가 시스템 및 시험방법의 표준화	104
제 4 장 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	106
제 1 절 목표 달성도	106
제 2 절 관련 분야 기여도	110
제 5 장 연구개발성과의 활용계획	112
제 1 절 연구개발성과의 활용방안	112
제 2 절 기대성과 및 파급효과	113
제 3 절 기타	114
제 6 장 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	115
제 7 장 연구개발성과의 보안등급	118
제 8 장 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	119
제 9 장 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	120
제 10 장 연구개발과제의 대표적 연구 실적	122
제 11 장 참고 문헌	126

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 개요

건축물의 유리가 대기 중에 방치되면 각종 오염물질과 분진 등이 유리표면에 부착하여 축적되면서 표면이 소수성으로 변하기 때문에 빗물이나 세척수가 닿으면 물방울 형태가 되어 잘 씻겨 나가지 않게 되고, 그 결과 투명체인 유리의 미관을 손상시킨다. 반면, 티타니아(TiO_2)와 같은 광촉매 무기물질을 유리표면에 코팅하면 각종 오염물질 제거 및 세균을 죽이는 항균기능을 지니게 될 뿐만 아니라, 표면이 친수성으로 변하면서 유리표면에 붙은 이물질을 잘 세척시키는 자가세정 기능을 지니게 되어 세척하기 어려운 빌딩이나 공항·철도 등의 대형 공공건물의 건축유리 표면을 청결하게 유지할 수 있고 항상 맑은 시계확보가 가능하다. 또한, 유리창의 청결 유지를 위하여 잦은 클리닝작업이 거의 필요 없기 때문에 건물관리에 소요되는 비용이 크게 절감되고, 코팅막이 내구성이 큰 무기물이므로 친수효과가 반영구적으로 유지된다. 본 연구개발에서는 광촉매의 탁월한 셀프클리닝 특성을 주택이나 빌딩용 창유리에 적용하고자 하며, 이를 이루기 위하여 세계 최고수준(이상)의 우수한 초친수성을 지닌 나노 금속산화물 광촉매 소재를 개발, 이를 유리에 코팅함으로써 고기능성 광촉매 유리개발과 그 제조공정기술을 개발하고자 한다. 건축자재 응용에 지금까지 시도되지 않은 새로운 기술로서, 흐린 날씨 등으로 인하여 외부 태양광의 자외선 강도가 감소한 경우 및 가시광 환경에서도 광촉매 반응이 활발하게 일어나 유리의 친수특성이 유지될 수 있도록 하고자 한다. 또한, 광이 조사되지 않는 어두운 야간이나 암시야 상태에도 친수특성이 지속될 수 있도록 하여 기존의 문제점으로 여겨졌던 광이 조사되지 않는 야간에 친수특성이 급속히 사라지는 문제를 해결하고자 한다. 선진국에서는 우수한 친수성, 방오 및 항균기능을 지닌 광촉매 소재를 주택이나 빌딩 건자재에 응용하기 위한 기술개발이 활발하게 진행되면서, 특히, 창유리나 타일과 같은 외장 건자재로의 상용화가 가장 빠르게 진행되었다. 광촉매 상용화 기술이 가장 앞선 일본의 경우, 광촉매 코팅 유리를 이미 상품화하여 나고야중부국제공항, 동경하네다공항과 동경철도역사, 공공 체육관, 고층빌딩 등 건물의 창유리 및 외장 마감재로 사용한 많은 시공 사례가 있으며, 그 결과 청소 등의 건물 유지비를 크게 절감한다. 우리나라도 이제는 삶의 질이 크게 높아짐에 따라 깨끗하고 쾌적하며 위생적인 주거 및 (빌딩 등) 생활공간에 대한 국민적 관심이 점점 더 커지고, 이에 따른 광촉매를 적용한 타일, 유리 등과 같은 고기능성 친환경 건축자재에 대한 수요가 크게 증대될 것으로 예상된다. 앞으로 일본과 같은 광촉매 소재의 건축자재 상용화기술 리딩국가들과 경쟁하고 기술자립을 이루려면, 지금부터 정부주도의 산학연협동연구를 적극 추진하여 친환경적/고기능성 건축자재들 (광촉매 유리 및 타일 등)에 대한 미래원천기술을 개발하고, 관련 신산업체를 육성할 수 있는 (국토교통부 주도)R&D 기반구축 노력이 시급한 실정이다.

<표 1-1. 광촉매를 이용한 고기능성 주택·빌딩용 유리개발 기술의 특징>

창의적 기술	도전적 기술	R&D 과제의 중요성
▪자가세정·방오 고기능성 유리 -태양광 이용 -친환경 건축 소재 -암시야, 흐린날씨 성능구현 -새로운 혼성광촉매 개발·적용 (가시광 반응형)	▪고층빌딩 외장유리 적용 도전 -세계-최고수준 초친수성, 자가세정성 확보 -새로운 혼성 광촉매 코팅공정 개발 -새로운 열처리 소성기술 (마이크로파 가열)	▪선진국형 건축소재, 미래 원천 기술 -일본, 유럽 중심의 선도기술 격차 가속 (기술이전·유출 회피) -친환경/고기능성 건축자재의 국민적 관심 고조 -탁월한 경제성 및 빠른 시장확대에 따른 상업화 시급

제 2 절 연구개발의 최종목표

광촉매 나노소재를 이용하여 셀프클리닝(자가세정) 기능을 지닌 주택·빌딩용 고기능성 광촉매 유리 제조공정 기술을 개발함을 목표로, 구체적으로 유리에 코팅막으로서 적용할 수 있고 세계 최고수준의 우수한 초친수성 광촉매 기능과 방오 특성을 지닌 광촉매 소재를 개발하고, 높은 경도 및 밀착성을 갖는 광촉매 막을 유리표면에 코팅할 수 있는 방법을 개발하고자 한다.

세계최고수준을 뛰어넘는 본 기술개발 달성 목표치에 대한 주요 성능지표는 표 2-1에 나타난 것과 같다.

- 세계 정상급인 일본 Nippon Sheet Glass Co.사 광촉매 창유리 제품의 초친수성 10° 이하, 셀프클리닝 성능 90%, 방오 성능 80% 보다 우수한 성능의 광촉매 유리 개발함.

<표 2-1. 기술개발 달성 목표치에 대한 주요 성능지표>

주요 성능지표	세계최고수준	본 연구의 개발목표치	가중치
친수성	10° 이하 (1시간 광조사 후, 유리표면과 물방울과의 접촉각)	5° 이하 (1시간 광조사 후, 물방울과의 접촉각)	30%
셀프클리닝	90% 이상 제거율 (메틸렌블루(MB)용액의 광분해성능 측정)	95% 이상 제거율 (메틸렌블루(MB)용액)	20%
방오 (광촉매 분해능)	80% 이상 제거율 (톨루엔의 광분해성능 측정)	85% 이상 제거율 (메 톨루엔)	15%
밀착성	cross-cut법 0 등급 (박리없음, JIS K5600-5-6)	cross-cut법 0 등급 (박리없음)	15%
경도	2H 수준 막 경도 (스크래치 경도시험-연필법, JIS K5600-5-4)	2H 이상 막 경도 (스크래치 경도시험-연필법)	10%
투과율 (가시광선)	-	65% 이상(투과율은 용도에 따라 코팅막 두께에 의해 제어가능)	10%

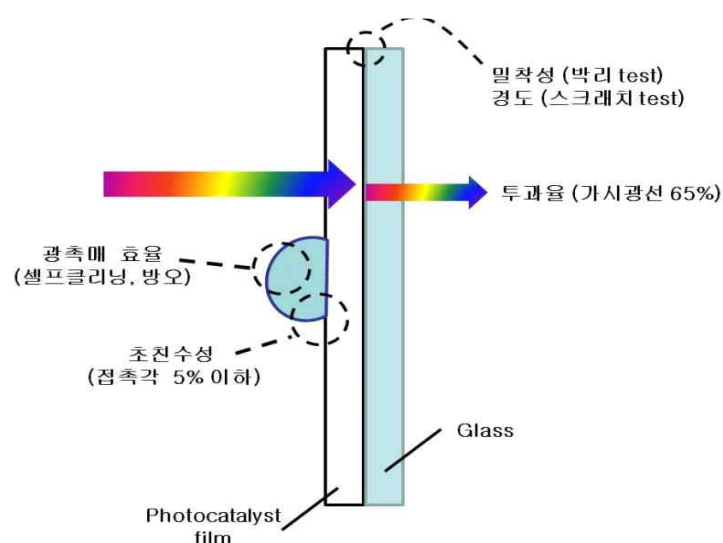


그림 2-1. 광촉매 코팅 유리 성능 평가 지표 측정

제 3 절 연구개발내용 및 범위

1. 건축 창유리 코팅용 친수성 및 광활성이 우수한 광촉매 소재 및 그 코팅원료 개발에 대한 연구

가. 광촉매 기능을 지닌 티타니아, 또는 다른 광촉매성 금속산화물(SnO_2 , ZnO , WO_3 등), 발광 물질(CaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 등)을 함유하는 유기용매를 적정비로 혼합, 유리 코팅에 적합한 졸-용액 제조방법에 대해서 체계적으로 연구 고찰

나. Ag, Cu, Zn, N, S, Cl 등의 원소를 티타니아에 미량 도핑시키는 방법에 의한 가시광원하에서도 광반응이 가능한 광촉매 물질 개발에 대한 연구 고찰

다. 광촉매 반응 및 친수성 분석

- MB용액 광표백 측정 분석
- 톨루엔 광분해 측정에 의한 자가세정 수준 측정분석

2. 유리표면에 광촉매 나노소재를 투명하고 밀착력이 강한 코팅 막을 형성할 수 있는 코팅방법 및 열처리 기술에 관한 연구

가. 티타니아 졸, 복합 금속산화물(TiO_2 - SnO_2 , ZnO , WO_3) 졸, 티타니아-실리카 복합 화합물 졸 등의 광촉매 졸 용액의 도포방법[스프레이법, 딥핑법 등], 광촉매 졸의 점착 특성 연구

나. 광촉매 코팅 막의 친수성과 방오, 밀착 특성을 개선하기 위한 열처리 방법 (전기로와 마이크로파 가열의 조합 등)에 대해서 체계적으로 실험 고찰

다. 광촉매의 열처리 소성 중에 알칼리이온이 광촉매 층으로 확산되는 것을 방지하기 위한 방법 (실리카 등의 계면층 형성 등)에 대한 연구 고찰

3. 셀프클리닝 기능을 지닌 주택·빌딩용 고기능성 광촉매 유리 제조

가. 유리 표면의 광촉매 막 코팅공정 연구

나. 광촉매 유리 (실험실용)시제품 제작

다. 광촉매 유리 코팅막 특성평가 분석: 밀착성(cross-cut법), 경도(스크래치 경도시험), 투과율 측정분석

라. 광촉매 유리의 광분해 반응 분석: 톨루엔 가스의 광 조사에 따른 잔류가스 농도 측정하는 방법으로 광분해 반응 특성 측정실험을 수행

제 4 절 연구개발의 필요성

1. 연구개발과제의 설명

가. 광촉매 소재 기능 및 활용

티타니아(TiO_2)와 같은 금속산화물은 나노크기의 결정이 되면, 태양광의 자외선을 흡수하여 화학반응을 유발하고 각종 환경오염 물질을 상온에서 완전히 분해시키는 광촉매 기능을 지니게 된다. 이러한 광촉매 소재는 오염물질의 분해처리 효율이 높고, 응용하기가 간단하여 경제적이며 친환경적이어서 각종 유해물질들을 분해 제거하는 소재로서 용이하게 활용될 수 있다. 특히, 대기 및 수질 환경오염물질 처리시스템, 주거용 실내 공기청정시스템, 에어컨, 사무실의 공기조화 시스템, 공조용 덕트, 살균·항균 의료기기 등에 활용되어, 각종 오염물질 및 유해물질, 악취, 세균 등을 제거하는 효과를 얻을 수 있다 [그림 4-1 참조].



그림 4-1. 광촉매 재료의 다양한 응용 분야

나. 본 연구개발의 기본개념

광촉매의 또 다른 중요한 효과로서 초친수성이 발견되면서 이를 활용한 제품개발에 큰 관심을 불러일으켰다. 본 연구개발에서는 광촉매의 탁월한 셀프클리닝 특성을 주택이나 빌딩용 창유리에 적용하고자 하며, 이를 이루기 위하여 세계 최고수준의 우수한 초친수성을 지닌 나노 금속산화물 광촉매 소재를 개발, 이를 유리에 코팅함으로써 고기능성 광촉매 유리개발과 그 제조공정기술을 개발하고자 한다.

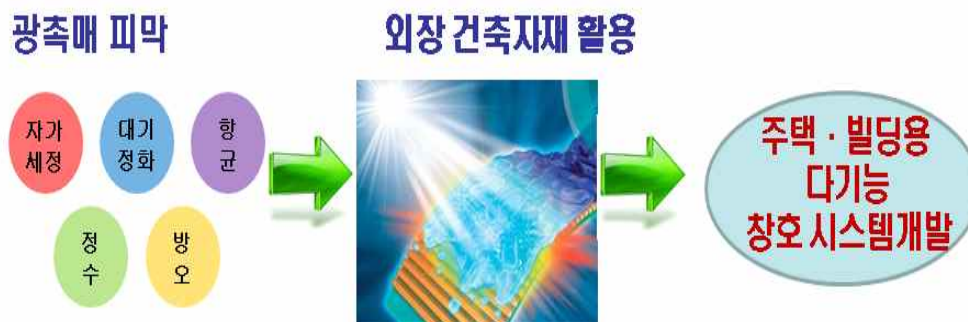


그림 4-2. 광촉매 재료의 다양한 응용 분야

다. 전자재용 광촉매의 초친수성 기능

건축물의 유리가 대기 중에 방치되면 각종 오염물질과 분진 등이 유리표면에 부착하여 축적되면서 표면이 소수성으로 변하기 때문에 빗물이나 세척수가 닿으면 물방울 형태가 되어 잘 씻겨나가지 않게 되고, 그 결과 투명체인 유리의 미관을 손상시키게 된다. 반면, 티타니아와 같은 광촉매 나노분말을 유리에 코팅하면 유기물과 같은 오염물질에 대한 광촉매의 산화분해 작용과 초친수성에 의해 표면의 오염물질은 빗물과 함께 잘 씻겨나가게 되어 유리창의 미관이 깨끗하게 오래 유지되고[그림 4-3 참조], 또한 초친수성에 의해 비오는 날에도 유리창에 김서림이 방지되기 때문에 건물 밖의 경치가 잘 보인다.

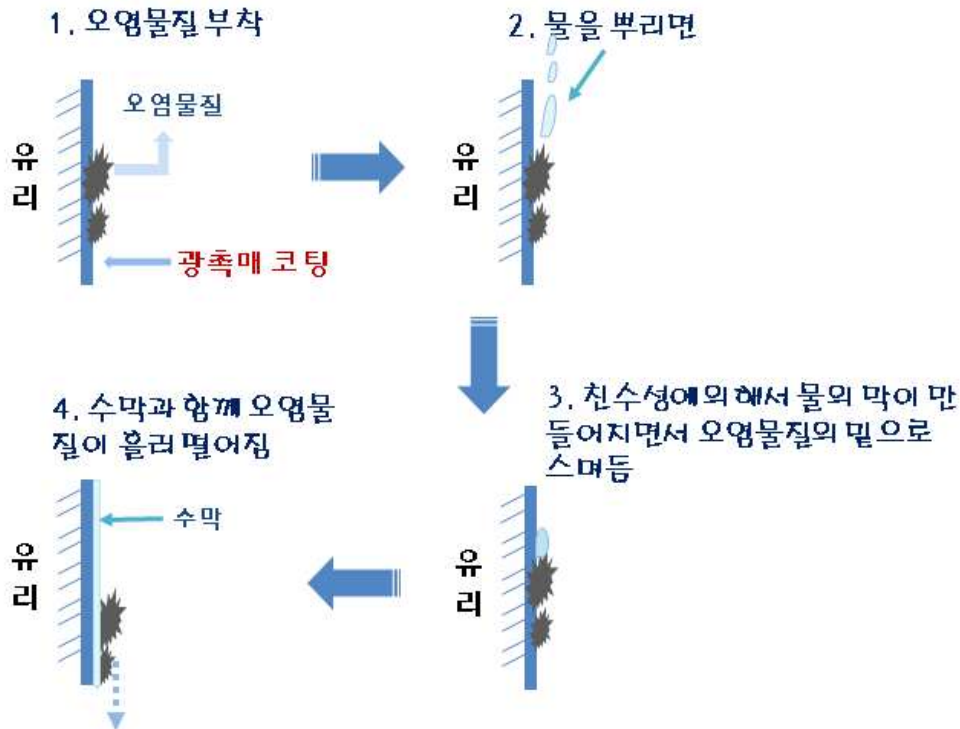


그림 4-3. 광촉매의 초친수성 효과에 의한 오염물질 세정과정

라. 전자재 표면의 친수성 코팅 특성

친수성 코팅은 방오성, 세정 용이성, 자가세정성, 김서림 방지 성질이 있어서, 특히 옥외 환경에 노출되는 표면에 적용하기에 유용하다. 건축 구조물 및 옥외로 노출되는 전자재들은 다양한 오염물, 예를 들면, 오물, 기름, 먼지, 흙과 접촉하기 쉽고, 특히, 강우로 인해 이러한 오염물질들로 덮일 수 있다. 그러나 전자재 표면에 친수성 물질이 코팅된 경우는 빗물이 코팅된 표면을 따라 흘러내릴 때 빗물 중 오염물질이 표면에 부착되는 것을 방지함으로써 자가세정성을 갖는 장점이 있다.

마. TiO_2 광촉매의 광활성

TiO_2 무기물질을 코팅한 경우에는 친수성을 나타내는 효과가 코팅물질과 광의 상호작용에 의해 발생한다. 즉, 광촉매 TiO_2 표면에서는 태양광이나 조명등의 파장 중 TiO_2 에너지 갭보다 큰 에너지대의 빛[350~400nm의 자외선 파장]을 받아 흡수하면 전도대(conduction band)에 전

자를 가전자대(valence band)에 정공(hole)을 생성한다. 광활성에 의해 생성된 가전자대의 정공은 공기 중의 수증기와 산화반응을 일으켜 강력한 반응성의 하이드록실 라디칼(OH radical)을 발생시키고 전도대의 전자는 공기 중의 산소와 환원반응을 일으켜 O_2^- 이온의 활성산소를 생성한다. 이렇게 생성된 하이드록실 라디칼과 활성산소는 코팅 표면을 친수성으로 개질하고 유기물을 분해시킨다[그림 4-4].

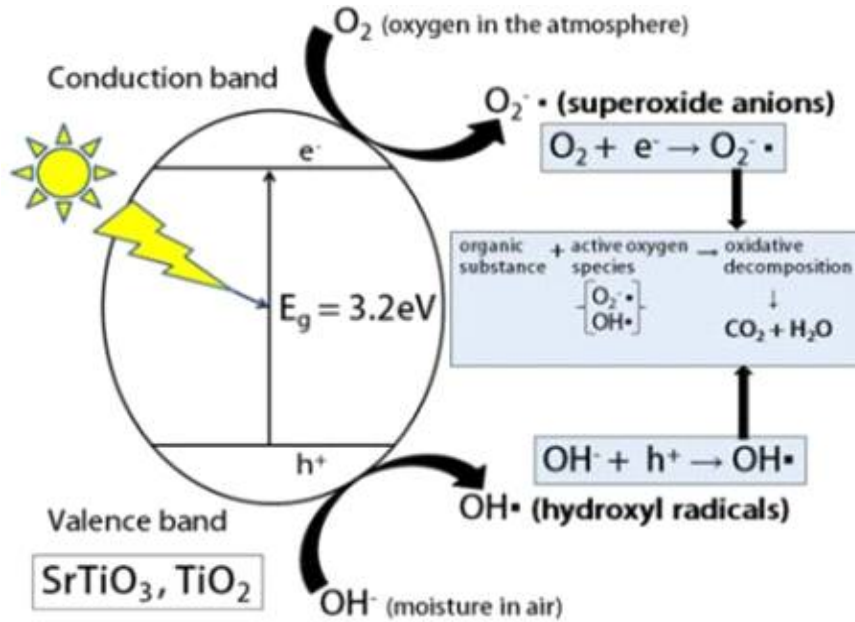


그림 4-4. 금속산화물($SrTiO_3$, TiO_2) 광촉매의 광활성 및 광분해

바. TiO_2 광촉매의 광친수성 원리

TiO_2 의 광친수화 반응의 또 다른 원리로서 TiO_2 표면에서 산소와 수산기가 교환되어 그것에 따라 2차원적인 모세관 현상이 발생하여 나타나는 것이 있다. 이 이론에 따르면 TiO_2 표면에너지의 수소 결합성분을 증가시키면 기본적인 물리흡착수의 양이 증가하기 때문에 광여기에 의하여 초친수성이 빨리 나타날 뿐만 아니라, 친수표면을 더욱 장시간 유지할 수 있다. 수소결합 성분을 증가시키는 방법으로서 황산, 질산 등의 강산을 산화물 표면에 직접 접촉시키는 방법이 있다.

사. 광촉매 소재의 자가세정 효과

이처럼 광촉매는 밴드갭 에너지 이상의 광조사 하에서 우수한 산화능력이 있기 때문에 항균, 탈취, 유기 오염물 분해 등의 기능과 함께 코팅 표면을 초친수성(super hydrophilicity)의 자가세정(self cleaning) 효과를 제공하는 응용분야에 유용하게 사용될 수 있다.

아. 자가세정 효과의 건축자재 활용

광촉매의 자가세정 효과의 대표적인 활용 분야로는 유리, 타일, 공기청정기, 냉장고 탈취제, 도로 포장블록, 커튼, 벽지, 섬유, 인공 관엽 식물 등 다양한 제품에 적용되고 있다. 또한 이끼 방지효과를 적용시킨 분수, 인공연못, 인공수로 등의 이끼 방지 타일로도 실용범위가 넓어졌다. 최근에는 일본, 유럽, 미국 등 선진국에서 광촉매 건축자재에 대한 일반 소비자들의 인지도가 높아지면서 주택이나 빌딩 등의 건물 외장에 광촉매 타일 및 유리를 사용하는 사례가 증가되고 있다.

표 4-2에 우리의 일상생활과 관련하여 사용될 수 있는 광촉매의 주요 적용가능 예를 요약하였다.

<표 4-1. 일상생활에 적용할 수 있는 광촉매의 응용 예>

구 분	주요 적용분야	광촉매 효과
가정	천정, 벽지, 주방, 욕실, 거실, 베란다	공기정화, 탈취, 항균 새집증후군 방지
사무실/공장	벽면, 흡연실, 집기류, 식품공장, 화학공장	공기정화, 담배냄새, 유해물질 제거
식품/창고	식당, 레스토랑, 대형급식소, 냉장고, 주방, 창고	식중독 예방, 탈취, 항균, 항곰팡이
아동/노인복지시설	유치원, 카펫, 침구류, 커튼, 유니폼, 노인시설	질병감염예방, 탈취, 항균
건물외벽/유리창	외벽, 유리, 간판, 텐트, 도로표지판	자가세정, 외벽의 방오, 곰팡이 방지
자동차	승용차, 화물차, 택시, 버스	자가세정, 차내 탈취, 방오, 담배냄새, 항균, 항곰팡이
병원/동물병원	입원실, 수술실, 침구류, 바닥, 벽면, 커튼, 환자복,	병원내 감염예방, 탈취, 항균, 멸균
레저/숙박시설	스포츠·레저센터, 실내체육관, 온천, 호텔	담배, 항균, 탈취, 항곰팡이

2. 연구개발의 중요성

가. 기존 친수성 유리 기술의 한계

유리표면에 친수성을 부여하여 흐림방지, 김서림 방지, 오염방지 등을 꾀하는 방법은 종래부터 행하여지고 있다. 친수성을 부여하는 방법으로는 표면을 물리적, 화학적으로 처리하여 표면의 분자구조를 변화시켜 친수성 기를 형성시키는 방법이나, 친수성을 가지는 피막을 형성하는 것이 알려져 있다. 이러한 피막으로는 친수성의 화학결합이나 친수성 기를 분자체인 또는 사이드 체인에 가지는 유기 고분자막이 널리 쓰이고 있으며 수용성의 무기물, 무기 고분자도 친수성을 나타내는 것으로 알려지고 있다. 유기 고분자류는 내수성, 내구성이 충분하지 않고 경도도 낮으며, 무기물질로 이루어지는 막은 경도는 비교적 높지만, 친수성을 보이는 물질은 물에 대한 용해도가 높아서 실제로는 그 용도가 한정적이다.

나. 티타니아 광촉매 친수성 유리의 기술적 우수성

티타니아(TiO_2)와 같은 광촉매 무기 친수물질을 코팅막으로 이용한 코팅유리의 경우에는 친수 특성과 더불어 또한, 실내 안의 오염물질 제거기능 및 세균을 죽이는 항균기능, 담배연기 등을 없앨 수 있는 탈취기능 등의 부가 기능이 있으므로 따로 공기청정기나 항균작용을 하는 항균 화학약품을 부가할 필요가 없어서 더욱 경제적이며 인체에 유익하다. 또한, 표면에 붙은 오염물질을 분해하는 기능이 있으므로 세척하기 어려운 빌딩이나 공항·철도 등의 대형 공공건물의 건축유리 표면을 청결하게 유지하는 기능과 함께 부착된 오염물질도 잘 세척되는 효과가 있으므로 항상 맑은 시계확보를 가능하게 한다. 따라서 유리창의 청결 유지를 위하여 잦은 클리닝작업이 거

의 필요 없기 때문에 건물관리에 소요되는 비용이 크게 절약되고, 또한, 코팅막이 내구성이 큰 무기물이므로 친수효과가 반영구적으로 유지되어 시판중인 일회용 친수용액 제나 그 밖의 유기물 친수 코팅보다 매우 경제적이다.



그림 4-5. 고층빌딩 및 공항의 셀프클리닝 유리·타일

다. 티타니아 광촉매 코팅 기술

티타니아와 같은 금속산화물 광촉매 소재를 나노크기의 박막으로 코팅하는 주요 방법은 스퍼터링(sputtering)과 같은 진공기상증착법 (PVD), 금속염이나 금속알콕사이드와 같은 유기금속 전구체를 이용하는 화학기상증착법(CVD), 졸-겔법, 스프레이 코팅법, 열분해법 등이 있다. 이 중에서 졸-겔(Sol-gel) 공정은 금속 알콕사이드($M(OR)_n$, M: 금속, R: 알킬기), 이소프로폭사이드 또는 금속염의 출발원료로부터 비정질 세라믹스(유리), 결정화 유리 및 세라믹스 혹은 금속산화물(소결다결정체, 박막, 초미세분말)과 같은 무기재료를 저온에서 합성할 수 있는 방법이다. 즉, 금속의 유기 또는 무기 화합물을 적당한 액체의 용매와 함께 용액으로 만들고, 용액 중에서 화합물의 가수분해-중축합 반응이 일어나게 함으로서 액체에 미립자가 현탁된 졸(sol)이 된다. 졸은 다시 콜로이드나 무기물 단분자 고체 분자들이 분산되어 있는 현탁액 상태로 반응이 지속됨에 따라 분산된 고체 분자들이 고분자화 되고 연속적인 고체 망목 구조(network structure)를 이루어 유동성을 잃은 겔(gel)상태가 되는데, 이 겔을 적당히 열처리하여 유리 또는 세라믹스(혹은 금속산화물)를 합성하는 방법이다. 그림 4-6은 졸-겔 법으로 초미세분말, 박막, 제로겔 등을 합성하는 공정도를 간략하게 나타낸 그림이다.

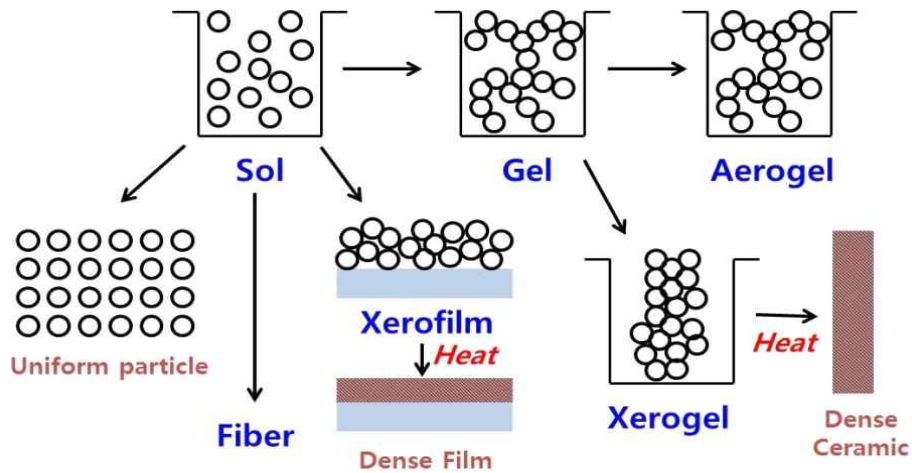


그림 4-6. 일반적인 졸-겔 공정도

라. 졸-겔 방법에 의한 티타니아 광촉매 코팅기술 연구의 필요성

이와 같이 졸-겔 공정은 티타늄 알콕사이드 전구체 등을 용매에 용해시켜 부유상태의 졸로 만들고 딥코팅 기술을 사용하여 유리표면에 높은 비표면적의 특성을 지닌 TiO_2 박막층을 균일하게 코팅시킬 수 있는 간단하고 매우 실용적인 방법이다. 그러나 종래의 졸-겔 코팅법으로 제조된 친수성 티타니아 막은 공통적으로 기판유리가 성형된 후에 후공정으로 용액의 침적 및 열처리에 의해 코팅막이 생성되는 것이기 때문에 추가적인 공정에 대한 연구개발이 필요하고, 내구성능이 다소 낮고 산이나 염기 등에 의해 쉽게 코팅막이 손상되는 문제가 발생할 수 있어서 대면적 유리에 내구성이 높은 코팅막을 형성하려면 정밀하고 체계적인 연구개발이 필요하다.

마. 건축자재용 새로운 초친수성 광촉매 소재개발 중요성

전술한 바와 같이, 금속산화물 코팅에 있어서 친수성의 발현기구는 빛과의 광촉매 반응에 의한 것이다. 특히 광촉매를 활성화시키는 빛의 파장 대역은 자외선 영역이다. 본 연구개발에서는 건축자재 응용에 지금까지 시도되지 않은 새로운 기술로서, 흐린 날씨 등으로 인하여 외부 태양광의 자외선 강도가 감소한 경우에 있어서도 광촉매 반응이 활발하게 일어나 유리의 친수특성이 유지될 수 있도록 하고자 한다. 또한 광이 조사되지 않는 어두운 야간이나 암시야 상태에도 친수특성이 지속될 수 있도록 하여 기존의 문제점으로 여겨졌던 광이 조사되지 않는 야간에 친수특성이 급속히 사라지는 문제를 해결하고자 한다.

바. 주택/빌딩용 초친수성 광촉매 유리 개발의 중요성

선진국(일본, 독일, 프랑스, 미국 등)에서는 우수한 친수성, 방오 및 항균기능을 지닌 광촉매 소재를 주택이나 빌딩 건자재에 응용하기 위한 기술개발이 활발하게 진행되고 있다. 특히, 창유리나 타일과 같은 외장 건자재로의 이용이 가장 활발하게 진행되었다. 급속한 산업화와 거대도시화 과정에서 발생하는 각종 환경오염 문제로 인해 친환경적이고 기능성을 지닌 건축자재의 사용에 대한 국민적 관심과 정부의 적극적인 장려정책에 의해서 광촉매 코팅 외장 타일을 이용한 빌딩이나 단독 주택이 많아졌고 유리창에 투명하게 티타니아를 코팅하여 더러워지지 않고 김도 서리지 않는 건물들이 점점 증가되고 있다.

사. 고기능성 광촉매 응용 건축자재 상용화 기술개발의 중요성 및 시급성

국내의 경우, 광촉매 소재 개발 및 응용에 관한 연구개발이 몇몇 대학에서 주로 학문적 기초연구 중심으로 수행되고 있다. 산업체의 경우, 일부 기업에서 TiO₂ 분말을 생산하고 있으나 성능이 상당히 떨어지는 수준의 제품을 생산하고 있어서 광촉매로서는 거의 이용되지 않고 대부분 안료 용으로 이용되고, 고품질의 TiO₂ 나노분말 소재는 대부분 일본(이시하라)과 독일(데구사)에서 완성 분말을 수입하여 사용하고 있는 실정으로서 아직은 세계적인 기술 수준에 비해 크게 차이가 나고 있다. 우리나라도 이제는 삶의 질이 크게 높아짐에 따라 깨끗하고 쾌적하며 위생적인 주거 및 (빌딩 등) 생활공간에 대한 국민적 관심이 점점 더 커지고, 이에 따른 광촉매를 적용한 타일, 유리 등과 같은 고기능성 친환경 건축자재에 대한 수요가 크게 증대될 것으로 예상된다. 광촉매 상용화 기술은 일본이 가장 앞섰고, 환경정화 설비, 공기청정기, 에어컨, 의료기기, 주택·빌딩의 건축자재, 주택설비, 조명기구, 도로설비, 대기정화 시스템, 수질정화 시스템 등 다양한 분야에 지속적으로 상용화하고 있으나, 자국의 기술보호를 위해서 다른 국가로의 기술이전을 철저히 회피하고 있다. 향후, 선진국에 의한 광촉매 건축자재 산업의 기술종속을 방지하고 국내 관련 산업을 육성하기 위해서는 자체적으로 광촉매 소재의 건축자재 응용기술개발에 대한 정부와 건설업계의 관심과 적극적인 지원이 필요하다.

앞으로 일본과 같은 광촉매 소재의 건축자재 상용화기술 리딩국가들과 경쟁하고 기술자립을 이루려면, 지금부터 정부주도의 산학연협동연구를 적극 추진하여 친환경적/고기능성 건축자재들(광촉매 유리 및 타일 등)에 대한 미래원천기술을 개발하고, 관련 신산업체를 육성할 수 있는 (국토교통)R&D 기반구축 노력이 시급한 실정이다.

3. 연구개발 단계(TRL에 근거하여 기술)

우수한 광활성, 친수성 및 셀프클리닝 기능을 지닌 티타니아 베이스 광촉매 소재를 개발, 이를 주택·빌딩 등의 창유리에 적용시키기 위한 타당성 확인을 위해 테스트용 광촉매 유리 샘플을 제조하여 자가세정 및 방오 성능을 평가 검증하고 실험실 규모의 환경 하에서 측정된 데이터를 이용하여 내구성과 같은 신뢰성 평가분석 수행함.

<표 4-3. 연구개발 단계>

구분		표기	단계별 설명	
기초연구 단계	TRL 1	☐	TRL 1	이론적 연구단계
	TRL 2	☐	TRL 2	기술적 개념정립 단계
실험 단계	TRL 3	☐	TRL 3	실험적 증명 단계
	TRL 4	☒	TRL 4	실험실 성능평가 단계
시작품 단계	TRL 5	☐	TRL 5	유사환경 시험 단계
	TRL 6	☐	TRL 6	유사환경 기술시범 단계
실용화 단계	TRL 7	☐	TRL 7	실제환경 시작품 데모 단계
	TRL 8	☐	TRL 8	시제품 설치 및 성능시험 단계
사업화 단계	TRL 9	☐	TRL 9	현장적용/사업화 단계

4. 타산업 연계 및 국제협력 가능성

가. 건축자재 제조산업 및 이를 수요로 하는 건설 산업과 직접적 연계가 있음

- 고기능성 광촉매 유리는 유리 제품을 생산하는 제조업체의 고부가치 신제품개발에 활용 가능.
- 고기능성 광촉매 유리는 고층빌딩이나 공항.철도 등의 대형 공공건물의 건축유리 뿐만 아니라, 기차 및 자동차 유리, 병원 및 체육관 창유리 등에 광범위하게 사용될 수 있기 때문에 이들 관련된 산업과 크게 연계됨
- 본 주택.빌딩용 고기능성 유리 제품의 개발에 성공할 경우, 본 제품을 수요로 하는 중대형 건설사, 도시공사, 도로공사 등 민관기업에 적극 활용될 수 있고 세계적 수준의 국내 건설 기업의 활발한 해외시장 진출에 따른 해외 수출도 실현할 수 있음.

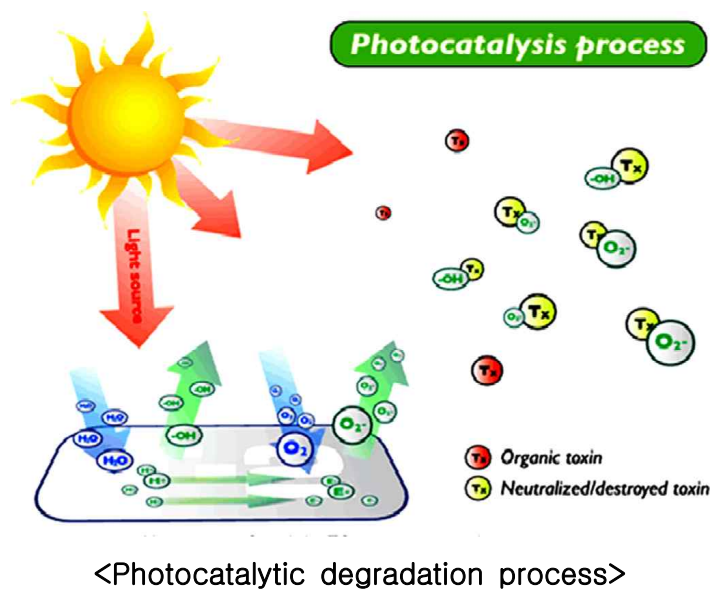
나. 광촉매 제품산업 및 상용화 기술이 가장 앞선 일본과 국제협력 가능

- 광촉매 상용화 기술은 세계에서 일본이 가장 앞섰고, 환경정화 설비, 공기청정기, 에어컨, 의료기기, 주택.빌딩의 건축자재, 주택설비, 조명기구, 도로설비, 대기정화 시스템, 수질정화 시스템 등 다양한 분야에 상용화하였고, TOTO(주), 이시하라(주)와 같은 대기업 등에서 광촉매 소재의 건축자재 활용 및 상용화 프로젝트를 활발히 수행하고 있음.

제 2 장 국내외 기술 개발 현황

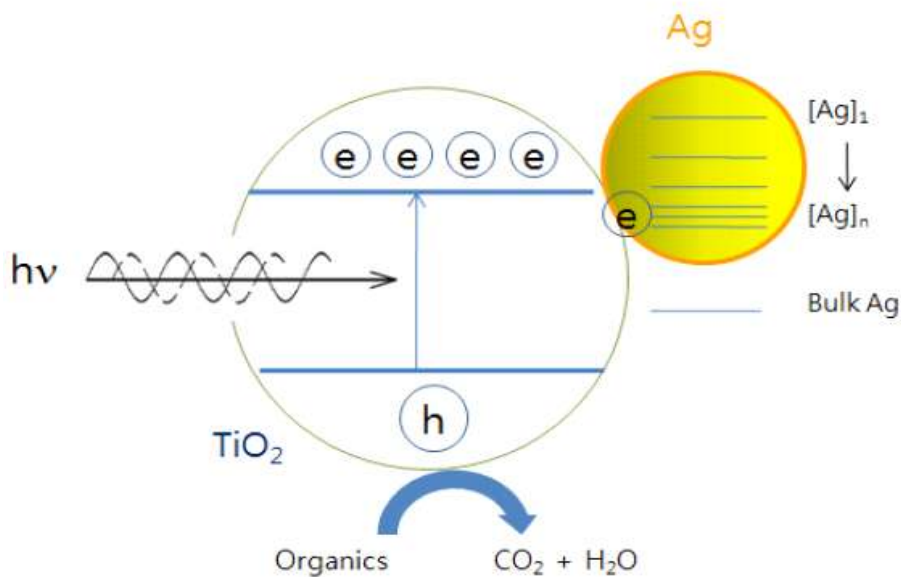
제 1 절 국내외 연구동향 및 학술적 성과

- TiO_2 는 wide bandgap semiconductor(3.03 eV for rutile and 3.18 eV for anatase)로서 UV 영역의 광 에너지를 흡수하여 광촉매 반응이 일어나며, 태양광의 약 4~5%의 UV- light 만 흡수할 수 있기 때문에 광촉매 응용에 제약을 받는 요인임. TiO_2 의 광촉매 활용에 대한 두 가지 주요 연구방향은 (1) 광촉매 반응성을 크게 향상시키는 방향과[예: 귀금속을 소량 도핑, 실리카나 지올라이트 등의 다공성 지지대에 TiO_2 초미세 분말을 균일하게 분산시키거나, SiO_2 , ZrO_2 , $(\text{Sr},\text{La})\text{TiO}_{3+\delta}$, Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 , Si_3N_4 등의 산화물이나 질화물을 접합시키는 하이브리드화 방법], (2) 태양광이나 실내의 조명과 같은 가시광선 하에서 광촉매 반응이 일어날 수 있는 새로운 광촉매 물질을 개발하는 방향으로 [예: 광에 민감하게 반응하는 다이(dye)를 사용하거나 금속 이온 주입 방법, RF magnetron sputtering deposition 방법] 분류될 수 있음.



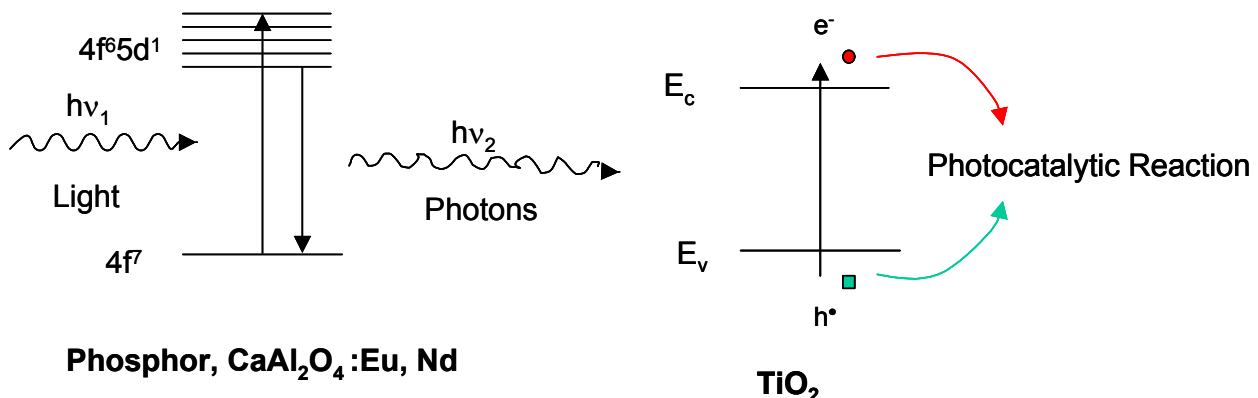
- Pt, Au, Pd, Rh, Ni, Cu, Ag와 같은 금속들은 TiO_2 의 광촉매 반응을 향상시키는 것으로 나타났다. 이들 금속들의 fermi 준위는 TiO_2 보다 낮기 때문에, 광자에 의해 여기된 전자들이 전도대로부터 TiO_2 에 고착된 금속입자로 전달되며, 한편 가전자대 정공은 TiO_2 에 남게 됨. 이들 나노금속입자들은 전자-정공의 재조합을 크게 감소시켜 효과적인 분리와 강한 광촉매 반응을 일으킬 수 있고, 전자가 귀금속입자에 축적됨에 따라 fermi 준위는 TiO_2 의 전도대에 가깝게 이동하여 더욱 negative한 에너지 준위를 가지게 되기 때문에 적절한 일함수를 가지는 귀금속 담지는 전자 전달을 도와 광촉매 활성을 향상시킴. 그러나, Pt, Au, Pd, Rh와 같은 귀금속류는 가격이 매우 비싸기 때문에 광촉매를 향상시킬 수 있는 저가의 금속 개발이 요구됨. 예를 들어 Cu- TiO_2 는 Pt가 담지된 TiO_2 와 유사하거나 보다 높은 수소생산을 나타내며, Ni, Ag 등도 광촉매 활성의 향상에 효과적인 것으로 나타났으며, 이러한 저가이면서 효

율이 높은 금속들은 앞으로 광촉매의 활성을 개선하는데 유망한 금속들로 기대되고 있음.



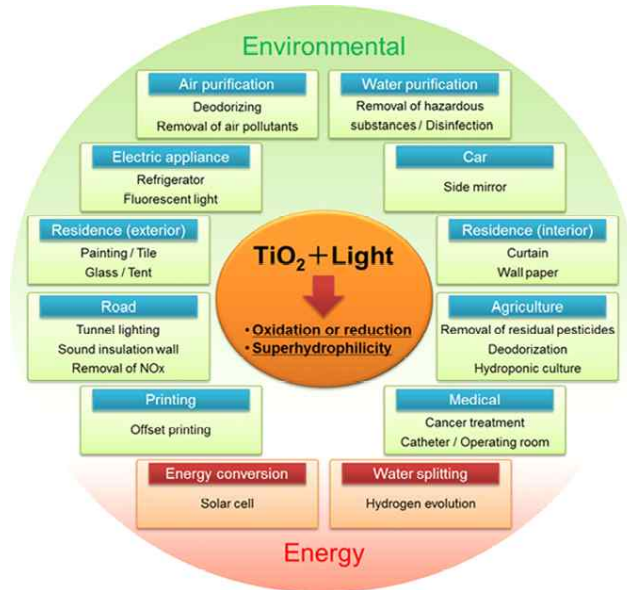
<이산화 티탄 광촉매의 Ag 나노금속입자 담지효과>

- 광촉매 TiO_2 를 SiO_2 , SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 등의 산화물과 이종접합시키면 광반응 효율이 향상되고, 광활성이 일어나는 파장이 가시광원 대로 넓혀지는 효과를 얻을 수 있음. 또한, $(\text{Sr}, \text{La})\text{TiO}_{3+\delta}$, Bi_2WO_6 와 같은 perovskite 구조의 산화물과 TiO_2 를 이종접합시키면 가시광원 하에서도 우수한 광촉매 반응이 일어나는 되는 효과가 나타나게 됨. 특히, 발광특성을 지닌 형광물질인 축광체 물질과 TiO_2 를 이종접합시키면 가시광원 하에서도 광촉매 반응이 일어나고, 더불어 축광체로부터 발광되는 빛에 의하여 광촉매 반응이 일어나게 됨.



- 광촉매 소재의 상용화 기술은 일본이 가장 앞섰고, 환경정화 설비, 주택 건설 자재, 공기청정기, 에어컨, 의료기기, 주택설비, 조명기구, 도로설비, 대기정화 시스템, 수질정화 시스템 등 다양한 분야에 활용되고 있으며, 특히 가리(조) 이인희가, Daisuke Ito, Motochika Ebata

회석)의 칼슘 일부를 티탄으로 대체한 티탄 에퍼타이트 분말을 개발하여 세균의 흡착 및 살균 성능이 뛰어난 광촉매를 개발하고 이를 Dakin사에 기술이전 하였으며, 이것은 세균에 대한 인회석의 우수한 흡착특성과 광촉매의 살균 특성을 동시에 활용한 것으로 추가적인 연구 결과가 지속적으로 나오고 있음.



<이산화 티탄계 광촉매의 응용>



<이산화티탄 광촉매의 빌딩 창유리 적용>

- Toyota Central R&D Center의 Asahi 등은 reactive sputtering 방법을 통하여 질소를 첨가한 가시광 작동 광촉매 이산화티탄 세라믹 코팅 및 분말을 개발하였고, AIST에서는 이산화티탄 광촉매 코팅액, 가시광 작동 광촉매 분말, 수산화인회석이 코팅된 광촉매 분말 등을 개발하고 이들 광촉매 분말을 고강도 탄화규소 다공질 체의 표면에 부착한 필터를 개발한바 있음. 나고야 공업대학의 Miao 등을 sputtering 으로 제작된 이산화티탄 세라믹 코팅의 살균 시험을 통하여 아나타제상의 이산화티탄이 루타일상의 이산화티탄보다 살균효과가 우수하였고 $400\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 자외선 램프에 2시간 동안 조사한 후 93% 멸균율을 나타내는 등의 결과를 보고 하였음.

- 기술이 발전함에 따라 무기소재뿐만 아니라 CNT(Peiron Chen, Ruhr Univ.), graphite(Vanessa Zanon Baldissarelli, Federal de Santa Univ.) g-C₃N₄(Kai Li, Ludong Univ.) 등 탄소복합소재와의 융합 연구도 활발하게 진행되고 있으며 이에 따라 본 연구에서는 Hemraj M. Yadav. 연구원 주도로 graphene oxide와의 복합 소재 제조에 관한 연구를 진행 하였습니다.

제 2 절 국내외 기술 특허 동향

1. 국내 기술개발과 해외기술개발 수준 및 동향

<표 2-1. 국내외 기술개발 동향>

국내외 기술개발 동향	국내 기술개발 동향	해외 기술개발 동향
	- 일부 기업에서 광촉매 소재 TiO_2 분말을 생산하고 있으나 성능이 상당히 떨어지는 수준의 제품을 생산하고 있어서 광촉매로서는 거의 이용되지 않고 대부분 안료 용으로 이용되고 있음 - 광촉매의 건자재 제품への 적용은 국내에서는 거의 초기단계임 - 우리나라의 경우, 앞으로 수질, 대기, 폐기물의 오염방지 및 처리 중심에서 청정, 지구환경, 해양환경 및 환경보건기술의 비중이 증대될 것으로 전망되고, 한국과학기술평가원 등에서 실시한 과학기술예측에서 환경기술은 6대 유망과제 중의 하나로 부각되고 있음 - 산업통상자원부에서는 2035년까지 재생에너지의 공급분야를 1차 에너지 생산 대비 11%까지 늘리겠다는 계획을 세우면서 재생에너지와 관련된 기타 친환경 기술에 대한 지원도 점차 늘어나고 있는 실정임	- 광촉매 소재의 상용화 기술은 일본이 광촉매 관련 세계 특허의 30%를 차지하고 있고 가장 활발히 연구 중이며, TOTO 기기(주), 이시하라, Daikin Ind., Matsuhita Elec. Works, Sony, Matsushita Elec. Ind. 등의 회사를 중심으로 광촉매 소재제조 및 활용 관련 프로젝트를 활발히 수행하였음. - 일본, 독일, 프랑스 등에서는 최근 들어 광촉매 소재를 창유리나 타일과 같은 외장 건자재로의 이용이 상용화되어 친환경 주택과 공공건물에 그 수요가 빠르게 증가되고 있음 - 특히, 광촉매 코팅 유리를 상품화하여 일본 나고야중부국제공항 등 건물의 창유리 및 일반 주택의 유리창 등 많은 시공 사례가 있고, 광촉매 텐트를 상용화하여 동경하네다공항과 동경철도역사, 공공 체육관 등의 천장에 적용한 시공 사례들이 있음 - 또한, 환경정화기술 및 공기청정기 활용에 대한 연구개발이 활발하게 진행, 환경정화 설비, 공기청정기, 에어컨, 의료기기, 주택설비, 조명기구, 도로설비, 대기정화 시스템, 수질정화 시스템 등 다양한 분야에 상용화됨 - 현재도 광촉매 관련 산업에서는 건자재 비율이 상당히 높은 편이며 앞으로 광촉매 시장의 성장을 견인하는 역할을 건자재 분야에서 하게 될 것인 만큼, 세계 각국에서 관련 특허들을 경쟁적으로 출원하고 있는 실정임.

2. 국내외 관련 선행 특허 분석

가. 국가별 특허동향 분석

- 광촉매 분야에 대하여 1992년 1월 1일부터 2013년 12월 30일까지 출원된 한국, 일본, 미국 및 유럽 특허와 국제공개특허 중에서 중복데이터 및 노이즈를 제거한 총 1,578건을 대상으로 정량분석을 실시하였음.

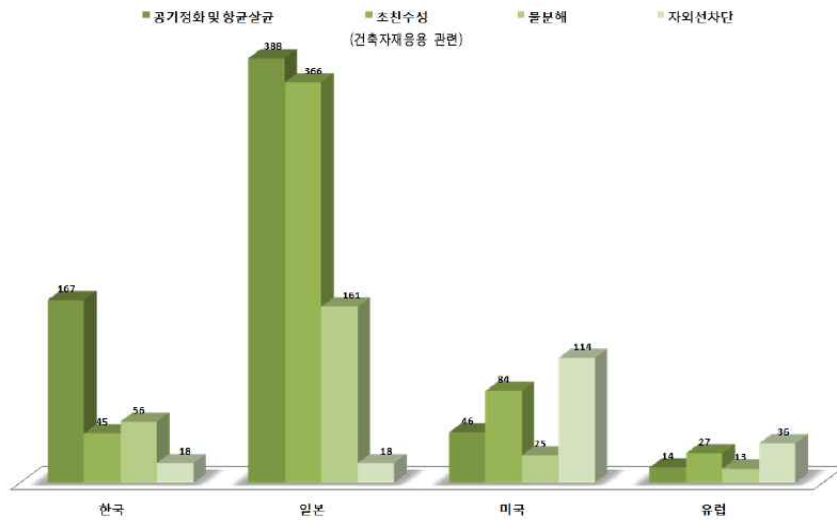


그림 2-1. 국가별 광촉매 활용분야 분류에 따른 특허 건수

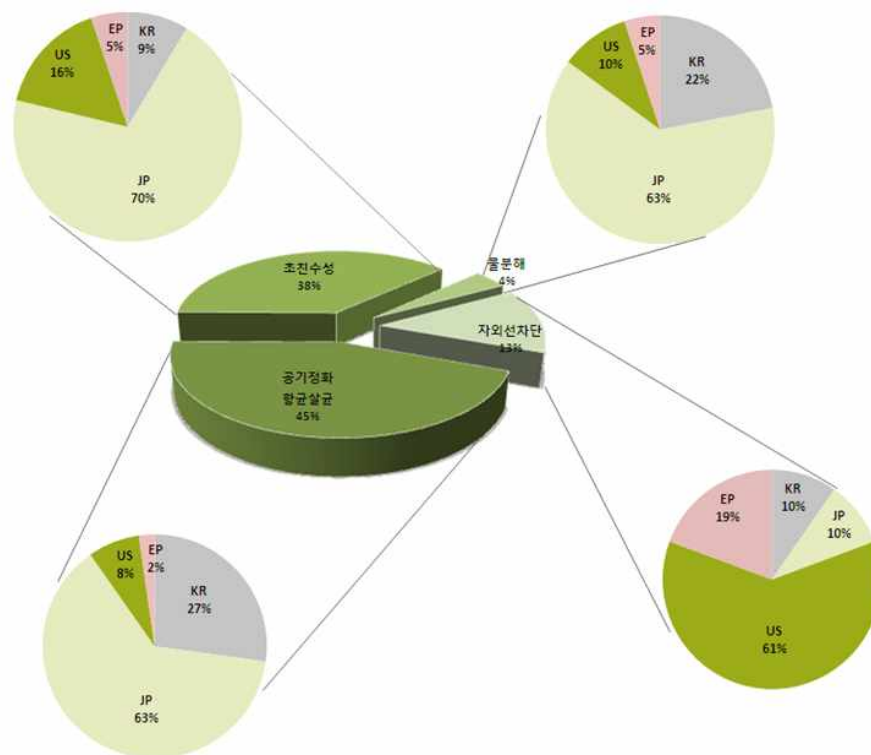
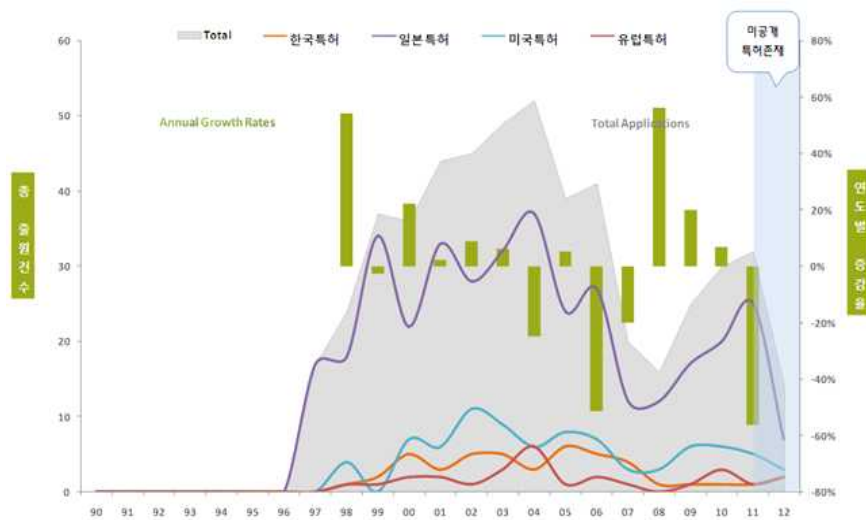


그림 2-2. 국가별 광촉매 활용분야에 따른 특허 건수

■ 국가별로 광촉매 분류에 따른 특허동향을 살펴본 결과 공기정화 및 항균·살균의 특허건 수가 제일 많았으며 가장 많은 특허건수는 일본임을 알 수 있음. 한국 역시 공기정화 및 항균·살균 관련된 특허 건수가 가장 높았지만, 일본에 비해 절반정도에 미치는 수준임. 반면 미국이나 유럽은 한국이나 일본 즉 아시아에 비해 광촉매를 이용한 자외선 차단에 대한 특허 출원이 많은 것으로 보아 미국 및 유럽은 자외선 차단에 관심이 높은 것으로 사료됨.

■ 광촉매 활용분야 분류에 따른 국가별 특허 점유율을 살펴보면 특허점유율이 가장 높은 국

가는 일본이며, 전반적으로 공기정화 및 항균·살균, 초친수성, 물분해 관련된 광촉매 기술은 일본이 압도적으로 특허 점유율이 높은 반면에 자외선 차단 관련 기술은 미국이 압도적으로 특허 점유율이 높음.



※분석구간: 한국, 일본, 유럽, 미국 특허 1992~2013(출원년도)

그림 2-2. 초친수성 (건축자재분야 응용) 국가별 특허동향

- 특히, 주택·빌딩의 외장용 타일이나 유리에 적용되는 광촉매의 초친수성 분야 점유율을 살펴보면, 일본이 70%, 미국 16%, 한국 9%, 유럽 5% 순이며, 일본의 특허 점유율이 압도적으로 높게 나타남.

나. 주요 관련 기술 대표특허

- 창유리 열처리에 통합되는 광촉매 코팅을 제조하기 위한방법, 국제출원번호: PCT/FR2004/001927, 출원인: 쌍-고벵 글래스, 프랑스, 국제출원일자: 2004. 07. 21.
- 광촉매 기능을 구비하는 유리, 국제출원번호: PCT/JP2011/071078, 출원인: 고쿠사이센탄기 주쓰소고켄큐쇼, 일본, 국제출원일자: 2011. 09. 15.
- 플라즈마 소스에 의한 티타늄 산화물의 증착 방법, 국제출원번호: PCT/FR2004/001673, 출원인: 쌍-고벵 글래스, 프랑스, 국제출원일자: 2004. 06. 30.
- 광촉매 유리 및 이의 제조방법, 출원번호: 10-2008-0117015, 출원인:나노케미칼, 출원일자: 2008. 11. 24.
- 방오유리의 제조방법 및 방오유리, 일본, 국제출원번호: PCT/JP2010/003848, 출원인: 아사카리켄, 출원일자: 2010. 06. 09.

제 3 절 국내외 시장분석 및 산업동향

- 광촉매 재료는 특별한 에너지를 가하지 않고 태양광과 같은 광원으로 각종 오염물질을 분해시킬 수 있기 때문에, 유해 유기물의 광분해와 대기 오염물질의 광산화 및 환원, 셀프클리닝 및 김서림 방지, 각종 병원균의 내성 증가로 위협받고 있는 위생문제에서도 광촉매의 살균 및 항균 작용이 문제를 간단히 해결해 줄 수 있어서 여러 분야에서 응용되고 있음.
- 국내의 광촉매 소재 및 관련 제품산업의 시장은 특허청에 의하면 2011년도 기준 연간 1조원 정도로 예상하고 향후 그 시장규모가 크게 확대될 것으로 예측하고 있음. 광촉매를 응용한 분야별 시장규모를 표 3-1에 나타내었으며, 표에서 알 수 있듯이 특히, 향후 환경 친화적 주거시설에 대한 관심과 생활의 질적 향상 추구 경향에 따라 전자재 분야 및 생활용품분야의 시장성이 크게 증가되고 있음.

<표 3-1. 광촉매 분야별 국내 시장 규모>

적용분야	내용	시장 규모(2011년)	성장성, 전망
환경설비	수처리, 대기오염처리, 공조장치, 악취처리, 토양 및 지하수 복원 등	5,000억원	양호한 성장 연 5%성장
도로	도로표지판, 방음벽, 중앙분리대, 신호등 등	500-800억원	양호한 성장 연 3-5%
전자재	타일, 벽지, 세라믹 외장재, 대형 유리창, 도로 등	3,000-5,000억원	성장성 큼 연 10%이상
생활용품(가전, 주방 등)	공기정화기, 에어컨, 정수기, 식기건조기, 선풍기, 냉장고 등	1,000-3,000억원	성장성 큼 연 10%
주택	실내 코팅, 실내 벽지	1,000억원	성장성 큼 연 10%
광촉매 원료	광촉매 소재(분말, 용액)	500억원	양호한 성장 연 5%
자동차	필터, 차체 도장	500억원	지속적 성장 연 3%

- 국내 광촉매 소재 관련 제품생산 업체로서는 삼화페인트, 솔라텍, 산소블라인드, 원앤원, 현대종합상사, 이앤비코리아, 나노크린 등이 있고, 광촉매 관련 제품을 활용한 환경설비(하수처리장 등)나 도로 건설, 주택시공 업체들로서는 현대엔지니어링, 삼성엔지니어링, 일류기술, 노벨환경기술, 현대중공업, 현대건설, 삼성물산, GS건설, 대림산업, 현대산업개발, 코오롱건설 등 건설업체 다수임.
- 광촉매 상용화 기술은 세계에서 일본이 가장 앞섰고, 환경정화 설비, 공기청정기, 에어컨, 의료기기, 주택·빌딩의 건축자재, 주택설비, 조명기구, 도로설비, 대기정화 시스템, 수질정화 시

스팀 등 다양한 분야에 상용화하였고, Toto 기기(주), 이시하라, Daikin Ind., Matsuhita Elec. Works, Sony, Matsushita Elec. Ind. 등을 중심으로 광촉매 소재 활용 관련 상용화 프로젝트를 활발히 수행하고 있다. 일본의 경우를 보면, 광촉매 시장규모는 2010년 기준 약 2,000억엔 정도이다. 광촉매 기술은 각종 환경오염방지, 김서림 방지, 항균, 공기정화, 수질정화, 자동차 및 운수, 건축자재 등의 다양한 분야에서 상용화가 성공적으로 이루어지면서 앞으로 국내외 적으로 그 시장규모가 크게 증대될 것으로 예상됨.

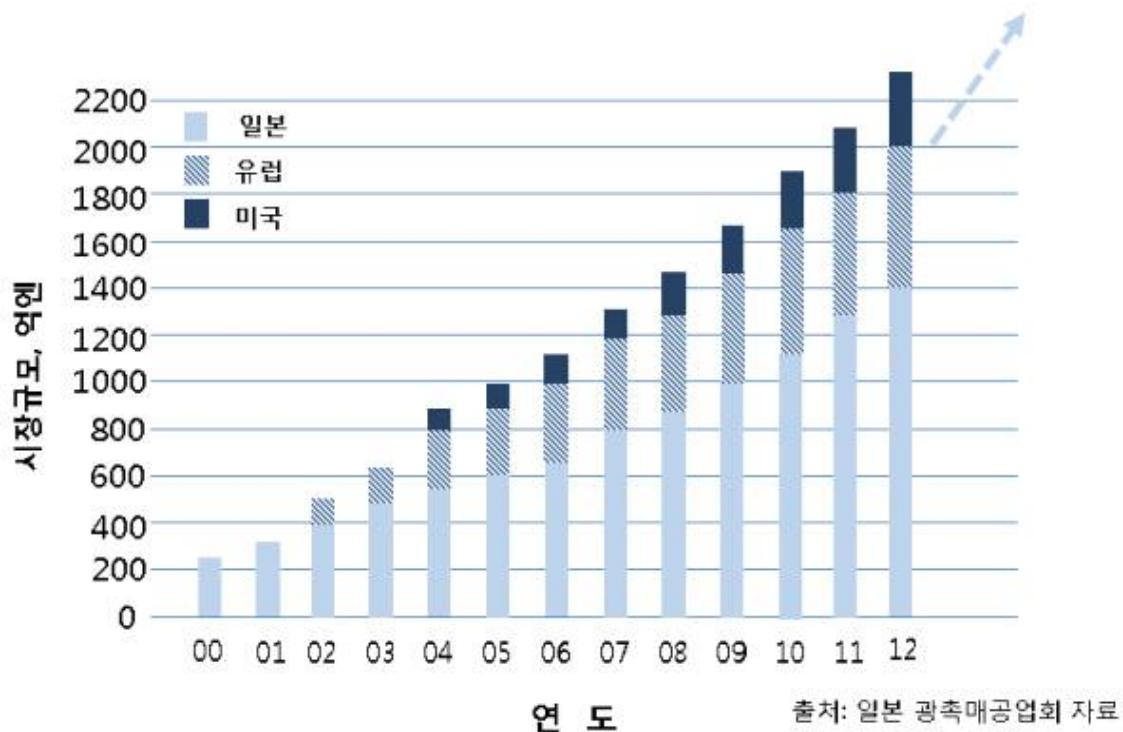


그림 3-1. 광촉매 시장의 성장

- (유럽) 유럽에서는 독일의 전자재업체 DSCB사가 일본으로부터 기술 도입하여 광촉매 타일을 생산하면서 시작되어 현재 다양한 분야에 걸쳐 광촉매 소재를 활용하고 있음. 특히 셀프클리닝 유리에 대한 관심이 높아 세계적인 유리 제조업체인 영국의 필킨톤이나 프랑스 상고방에서 광촉매 유리를 생산하고 있으며, EU내 5개국의 3개 기업, 7개 연구기관과 1개 컨설팅회사가 참가하여 광촉매 셀프클리닝 유리 프로젝트를 추진하고 있음.
- (중국) 중국에서는 광촉매 실용화 사업이 산학연공동기술개발로 활발히 진행되어 여러 제품들이 생산되었고, 특히 북경의 국가대극장 지붕에 광촉매를 코팅한 외장재를 사용하여 완성한 바 있음.
- (미국) 미국에서는 대학연구소와 기업을 중심으로 광촉매 실용화 사업이 활발히 진행되었고, 유리생산 대기업 PPG와 Cardinal사, Anderson사 등이 주택과 공공건물용 창유리에 적용하고 있으며, 특히, 텍사스의 달라스 아메리칸풋볼스타디움 천장을 광촉매 코팅재를 사용하는

등 광촉매를 적용한 제품 사용이 점차 확대되고 있음.

- 2016년 현재 BCC research에서 발표한 광촉매 산업 동향에 의하면 광촉매 시장은 매년 성장을 거듭하여 2020년 29억 달러 규모에 이를 것으로 예측함. 그중에서도 전자재 시장이 25억 달러로 90%에 달하는 점유율을 가지고 있어 본 연구에서 개발한 기술이 사용될 여지가 상당히 크다고 할 수 있음.

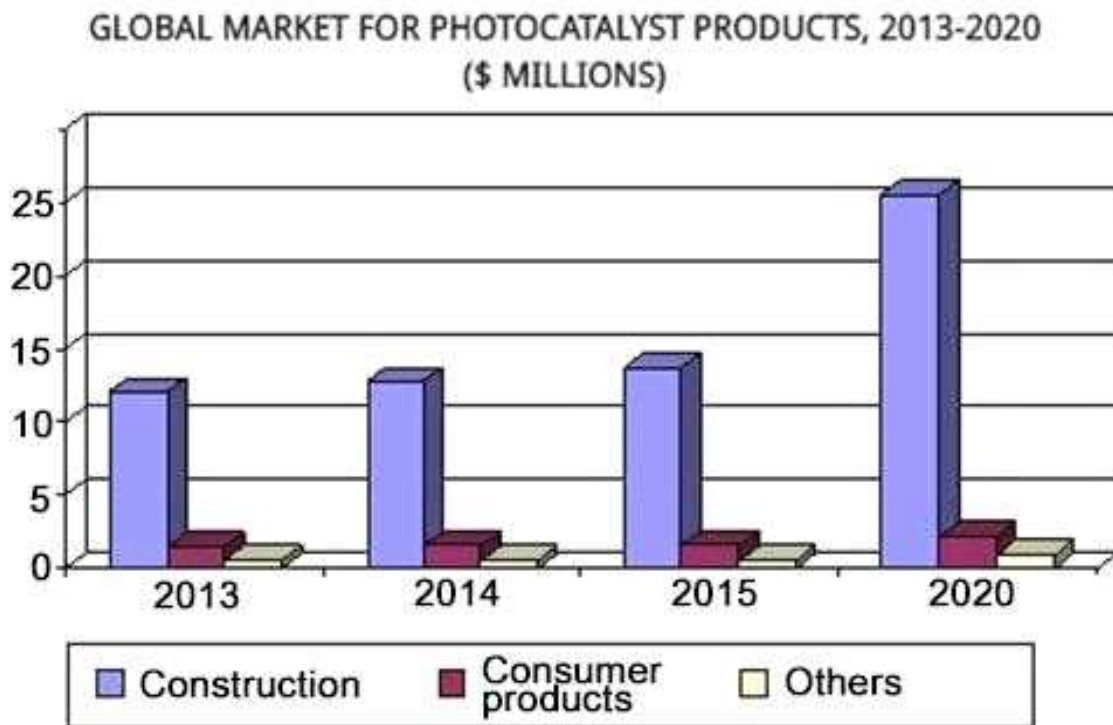


그림 2-3. 광촉매 제품의 시장 규모 예측

- 2016년 7월 10일 과제 마감일 기준으로 광촉매 필름 관련 국내 특허의 출원은 1992년 1월 1일부로 총 375건의 특허가 공개되었음. 이는 2013년 12월 31일 기준인 285건에 비해 2년 만에 30%가 증가한 양으로 광촉매 시장이 점차 활발해지고 있다는 것을 뜻함. 다만 국내 기업의 특허뿐만 아니라 쌍-고벵 글래스 프랑스, 니혼 이타가라스 가부시기가이샤 등의 외국 기업에서 국내 사업 진행을 위한 특허를 활발히 내고 있는 만큼 독자적인 기술 개발을 통해 경쟁력을 갖추는 것이 절실함.

제 3 장 연구 수행 내용 및 성과

1, 2 차년도 연구개발 수행 내용과 결과를 요약하면 아래의 표와 같다.

연 차	연구 내용	연구 결과
1차 년도	• 졸-겔 코팅용 광촉매 소재 및 원료 연구	• sol-gel법을 이용하여 TiO_2 를 합성하고 hydrothermal 방법을 이용하여 nano-coral TiO_2 , nano-needle TiO_2 를 제조하여 입자의 모양이 광촉매 효과에 미치는 영향을 체계적으로 고찰하고 원리를 규명함.
	• 졸-겔 법에 의한 다른 광촉매성 금속산화물(WO_3)과의 혼성 접합 연구	• sol-gel법을 이용하여 질소가 도핑된 TiO_2/WO_3 복합체를 제조하였으며, 질소 도핑 과정 중, Ti-sol 용액에 질산을 첨가시켜 제조된 TiO_2/WO_3 는 염산을 넣어 제조된 광촉매 경우보다 흡광도가 증가하고 높은 MB 분해효율을 보였음.
	• 가시광 반응형 광촉매 복합소재 및 높은 광활성 혼성 광촉매 복합소재 개발	• one-pot route를 이용하여 graphite- SiO_2 - TiO_2 복합체를 제조하였으며, 티타니아에 graphite- SiO_2 를 첨가함으로 인하여 가시광선 영역에서 벤젠가스를 분해함은 물론 기존의 단독 티타니아에 비해 향상된 분해 효율을 얻을 수 있었음. • solvothermal 방법을 이용하여 TiO_2 -graphene oxide 복합체를 제조하였으며, graphene oxide 첨가로 인하여 자외선영역에서 벤젠가스 분해효율이 향상됨.
	• 광촉매 복합소재 코팅	• sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 SiO_2 - TiO_2 multilayer를 제조하였으며, SiO_2 - TiO_2 multilayer는 자외선 조사에 의해서 표면의 친수성이 향상됨을 확인할 수 있었음. • sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ - WO_3 를 제조하였으며, 질산 첨가로 인하여 친수성 및 MB 분해효율이 향상됨.
	• 금속담지에 의한 광분해율 개선 방법 연구	• sol-gel법 및 photodeposition을 이용하여 Ag- TiO_2 nanoparticle을 제조하였으며, Ag도핑에 의해서 밴드 구조가 변경되면서 가시광선영역에서 벤젠가스를 분해 할 수 있었고 기존에 비해 분해효율도 향상됨. • sol-gel법을 이용하여 Cr- TiO_2 , Co- TiO_2 , Fe- TiO_2 nanoparticle을 제조하였으며, Cr, Co도핑에 의해서 가시광선영역에서도 MB용액이 광분해 되었고 분해효율도 향상됨. 또한, Fe도핑에 의해서 가시광선영역에서 박테리아가 분해되었고 분해효율도 향상됨.
	• TiO_2 -발광물질 혼성 광촉매 소재 제조 및 광반응 특성 연구	• 발광물질 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 촉광체 분말에 광촉매 TiO_2 를 코팅함으로써 TiO_2 -촉광체($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) 혼성 복합 광촉매 시편을 제조함. 제조된 TiO_2 -발광체 혼성 광촉매 복합소재는 가시광원 하에서도 벤젠가스와 톨루엔 가스의 광분해 반응이 활발하게 일어남.

연 차	연구 내용	연구 결과
2차 년도	- 유리 표면의 확산방지막 형성 및 광촉매 막 코팅 연구 -광촉매 코팅막의 특성평가 -친수성 및 광촉매 반응 분석	- Sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 이중층 박막을 제조하였으며, 균일하게 형성된 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 이중층 박막은 자외선 광조사하에서 초친수성 및 광촉매 반응이 활발히 일어남. 또한, 확산방지막 역할의 SiO_2 막을 형성하지 않은 TiO_2 단층보다 친수성 및 광촉매 반응이 크게 향상되었음. - Sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 Ag, F이 도핑된 $\text{Ag-F-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 이중층 박막을 제조하였으며, $\text{Ag-F-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 이중층 박막은 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 박막보다 친수성 및 광촉매 반응이 크게 향상되었고, 가시광선 하에서도 광촉매 반응이 일어나는 특성을 지님. - Sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 TiO_2/WO_3 복합체 박막을 제조하였음. 이 경우, TNP (Titanium n-propoxide) 전구체를 이용하여 제조한 TiO_2/WO_3 복합체 박막이 다른 전구체를 이용한 경우보다 친수성 및 광촉매 반응이 크게 향상됨.
	- 광촉매 코팅막의 열처리 공정 연구 -광촉매 코팅막의 특성평가 -친수성 및 광촉매 반응 분석	- Sol-gel법 및 spin-coating을 이용하여 코팅된 TiO_2 박막은 열처리 온도에 따라 광촉매 반응이 다르게 나타났으며, 약 400°C 정도로 열처리한 경우가 가장 우수한 친수성 및 광촉매 반응을 나타냄. - 특히, peroxo titanate acid를 전구체로 사용하여 코팅된 TiO_2 박막은 약 110°C 정도의 매우 낮은 열처리온도에서도 친수성 및 광촉매 반응이 나타났음.
	광촉매 코팅막의 점착 특성 평가 및 광촉매 유리의 내구성 수명 평가	- Cross-cut법으로 점착 특성을 평가한 결과 유리 표면에 코팅된 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 이중층 박막은 ISO class 기준으로 0이 나왔으며, 매우 우수한 점착 특성을 가짐. - 질소가 도핑된 $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$ 박막에 대한 내구성 테스트를 실시하였으며, 2015년 4월 최초 광촉매 유리를 제조한 이후로 2016년 7월 현재 14개월이 지난 후에도 여전히 우수한 오염물질에 대한 광분해 반응성을 보였고, 이를 통해서 내구성 수명이 매우 높음을 확인함. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 박막 층에 대한 액상 필름 밀착법을 실시한 결과, 자외선을 3시간 이상 조사한 후에 메틸렌블루 색소가 완전히 탈색되어 투명하게 되었으며, 따라서 비교적 대면적의 유리에도 본 연구에서 개발한 광촉매 졸이 효과적으로 도포되어 있음을 확인함.

제 1 절 졸-겔 코팅용 광촉매 소재 및 원료 연구

1. 졸-겔법을 이용한 TiO_2 합성

TiO_2 는 졸-겔(sol-gel)법을 이용하여 합성하였다. 출발원료는 TiO_2 의 전구체인 TTIP(Titanium Isopropoxide, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Aldrich), 가수분해 촉매제인 H_2O , 용매인 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (DUKSAN, 99.99%)를 사용하였다. 먼저 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10mL와 H_2O 15mL를 35°C 에서 5분 동안 300 rpm으로 교반하였다. 그리고 TTIP 5mL을 첨가하고 35°C 에서 1시간 동안 300 rpm으로 교반하여 Ti-sol 용액을 제조하였다. 이후에는 Ti-sol 용액을 여과 및 세척을 하고, 100°C 에서 2시간 건조시켜서 TiO_2 분말을 얻었다. 이때 얻어진 분말의 입자를 나노크기로 분쇄하기 위해서 분말을 ball-milling 하였다. 그리고 최종적으로 불순물을 제거하기 위해서 400°C 에서 4시간 하소하였다. 그림 1-1에 TiO_2 의 합성방법인 sol-gel법의 합성 순서도를 나타내었고, 그림 1-2에는 SEM으로 관찰한 TiO_2 의 미세구조를 나타내었다.

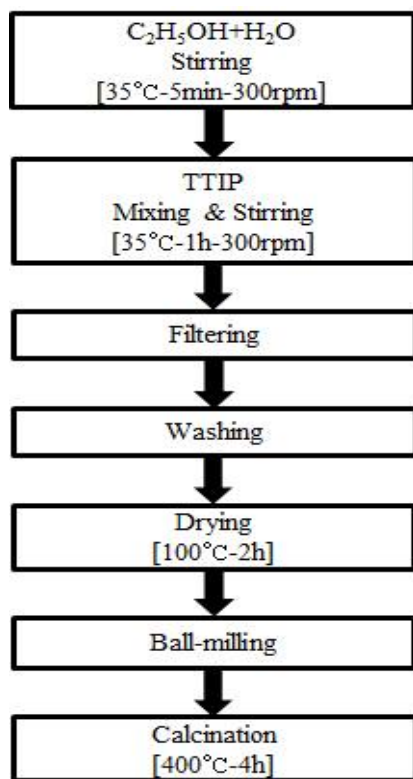


그림 1-1. sol-gel법을 이용한 TiO_2 합성 순서도

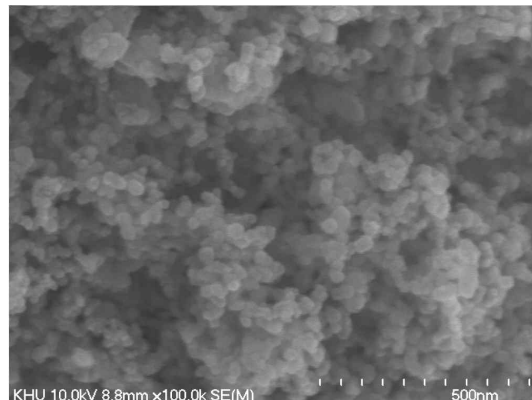


그림 1-2. SEM으로 관찰한 TiO_2 미세구조

2. 수열합성법을 이용한 nano-coral TiO_2 제조

nano-coral TiO_2 는 수열합성법(hydrothermal method)을 이용하여 제조하였다. 출발원료는 Titanium n-butoxide, NaCl, 희석된 HCl을 사용하였다. 먼저 Titanium n-butoxide 1mL, NaCl 0.6g, 희석된 HCl 30mL을 35°C 에서 20분 동안 300 rpm으로 교반하였다. 그리고 혼합된 용액을 Teflon-lined stainless steel autoclave에 넣고, 150°C 에서 8시간동안 hydrothermal을 하였다. 이후에는 hydrothermal한 용액을 여과 및 세척을 하고, 80°C 에서 1시간 건조시켜서 nano-coral TiO_2 분말을 얻었다. 여기서 NaCl을 사용한 이유는 nano-coral TiO_2 분말의

diameter, morphology, density, alignment, growth solution을 조절하기 위해서다. 여과 및 세척을 하는 이유는 잔류물을 제거하기 위해서다. 그림 1-3에 nano-coral TiO_2 의 합성방법인 hydrothermal를 나타내었고, 그림 1-4에는 SEM으로 관찰한 nano-coral TiO_2 미세구조를 나타내었다.

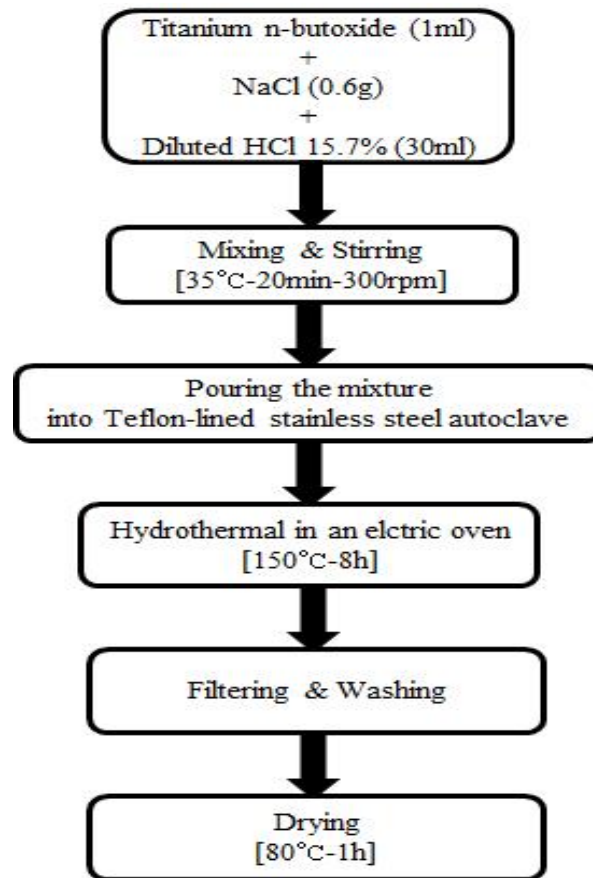


그림 1-3. hydrothermal를 이용한 nano-coral TiO_2 제조 순서도

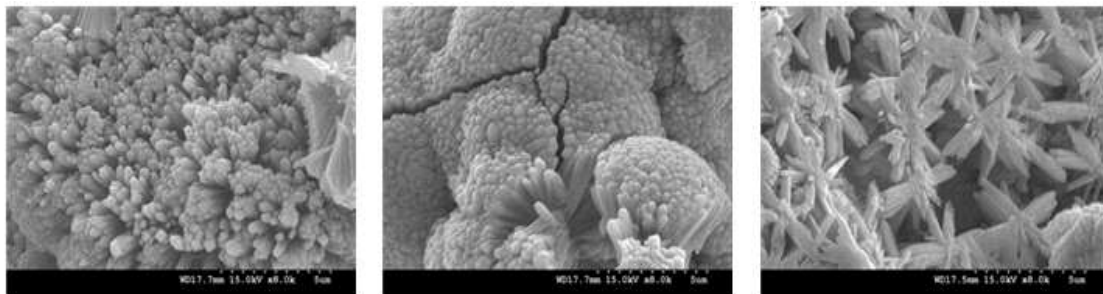


그림 1-4. SEM으로 관찰한 nano-coral TiO_2 미세구조

3. 수열합성법을 이용한 nano-needle TiO_2 제조

nano-needle TiO_2 는 hydrothermal를 이용하여 제조하였다. 출발원료는 TBOT(Titanium n-butoxide), H_2O , HCl, SDS solution, saturated aqueous NaCl solution을 사용하였다. 먼저 H_2O 30mL와 HCl 30mL를 28°C에서 5분 동안 300 rpm으로 교반하면서 별도로 TBOT 1mL와 SDS solution 1mL도 28°C에서 5분 동안 300 rpm으로 교반하였다. 그리고 두 용액을 혼합하여 28°C에서 5분 동안 300 rpm으로 교반 한 후에 saturated aqueous NaCl solution 5mL

를 첨가하여 15분 더 교반하였다. 이렇게 혼합된 용액을 Teflon-lined stainless steel autoclave에 부은 후에 FTO glass도 넣어서 용액에 잠기게 하였다. 그리고 혼합된 용액과 FTO glass가 담겨진 Teflon-lined stainless steel autoclave를 electric oven에 넣고 150°C에서 8 시간동안 hydrothermal를 하였다. hydrothermal 후에 용액에서 FTO glass를 꺼내서 세척을 하고, 80°C에서 1시간 건조시켰다. 이렇게 건조시킨 FTO glass 표면을 긁어내서 nano-needle TiO₂ 분말을 얻었다. 여기서 SDS solution, saturated aqueous NaCl solution을 사용한 이유는 nano-needle TiO₂의 diameter, morphology, density, alignment, growth solution을 조절하기 위해서다. FTO glass는 hydrothermal를 실시 할 때 nano-needle TiO₂를 효율적으로 생성하고 성장시키기 위해서 사용하였다. 그림 1-5에 nano-needle TiO₂의 합성방법인 hydrothermal를 나타내었고, 그림 1-6에는 SEM으로 관찰한 nano-needle TiO₂ 미세구조를 나타내었다.

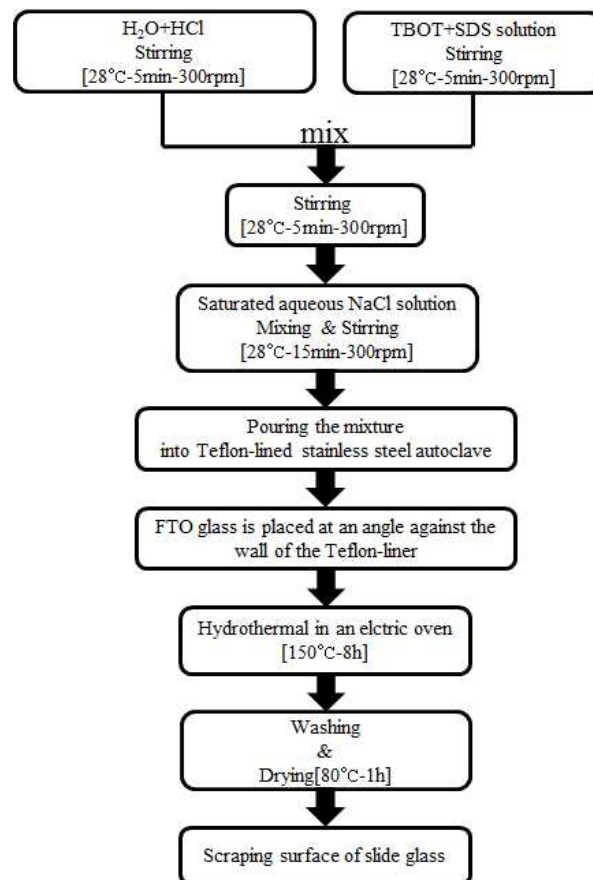


그림 1-5. hydrothermal를 이용한 nano-needle TiO₂ 제조 순서도

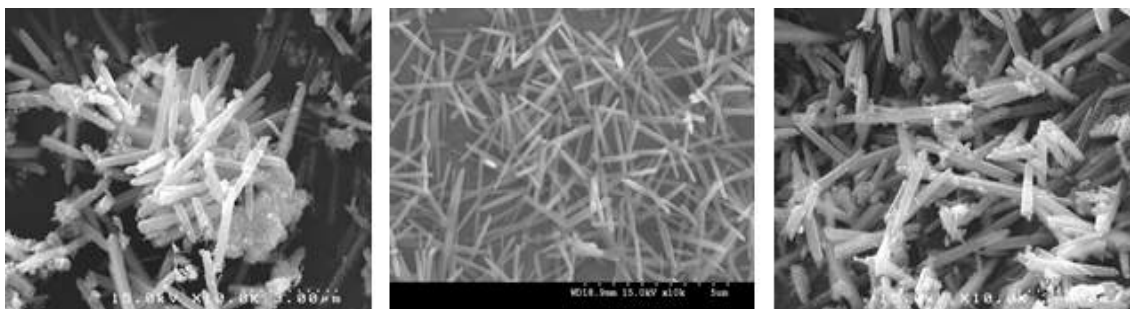


그림 1-6. SEM으로 관찰한 nano-needle TiO₂ 미세구조

제 2 절 졸-겔법에 의한 $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 혼성 광촉매 소재합성 연구

1. 혼성 광촉매 물질 선정

sol-gel법은 그림 2-1과 같은 순서로 진행되는 반응으로서 메탈 알콕사이드 또는 메탈 할라이드 등을 전구체로 사용하여 탈수축합 반응을 일으키고 이것을 통해 최종 결과물을 얻는 방법이다. 분산제, 반응 억제제, 반응 촉매제, 수분 함량, 불순물 투입 등의 변수를 조절하여 입자 또는 코팅용 sol, gelation된 형태 등 다양한 응용이 가능하다. WO_3 는 보다 낮은 밴드갭 에너지로 TiO_2 와 혼성 접합시 가시광영역의 흡광도를 높여 광촉매 효율을 높여 줄 수 있다. 또한 가격이 저렴하여 대량 생산에 적합한 장점도 갖고 있다. 도핑에 사용될 질소는 TiO_2 의 원자가띠 에너지를 높여 가시광 감응성을 높이는 한편, 복합체 형성 후 TiO_2 와 WO_3 사이의 전자 이동을 보다 원활하게 해주는 효과를 갖는다.

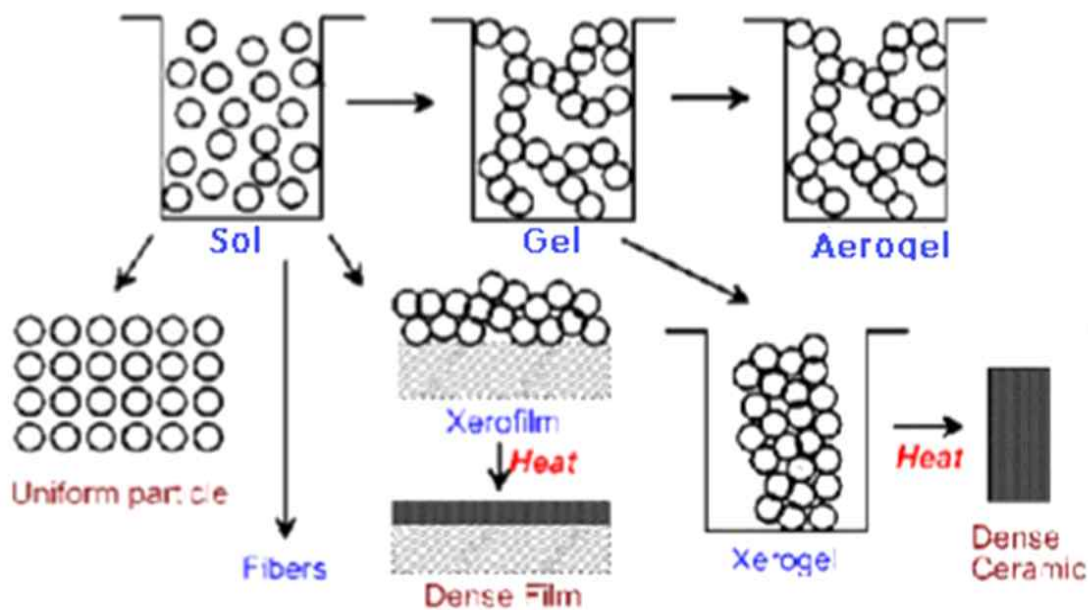


그림 2-1. 기본적인 sol-gel 반응 메커니즘

2. 질소 도핑과 TiO_2/WO_3 복합체 제조

Anhydrous Ethanol : 증류수 : TTIP(Titanium Tetraisopropoxide) = 19 : 3 : 1의 몰 비율로 혼합한 후 1시간동안 교반하여 TiO_2 입자를 만들었다. 이렇게 만들어진 TiO_2 입자를 Anhydrous Ethanol과 증류수로 여러 번 세척한 후 오븐에서 60도의 온도로 24시간동안 건조시킨다. 건조된 입자를 막자사발로 갈아 곱게 가루를 낸 후, 400도에서 2시간동안 소성시켜 최종적으로 TiO_2 입자를 만든다. 질소가 도핑된 입자는 TTIP를 넣기 전에 용액에 암모니아수를 5wt% 농도가 되도록 투입한 후 TTIP를 넣어 얻어낸다.

N- TiO_2/WO_3 복합체는 N- TiO_2 : WO_3 = 100 : 4의 몰 비로 복합체를 형성한다. 증류수에 텅스텐산(H_2WO_4)을 녹이기 위해 H_2WO_4 : NH_4OH 를 1 : 1의 몰 비로 넣어 투명한 용액을 만든다. 여기에 N- TiO_2 가루를 분산시켜 용매를 증발시켜 N- TiO_2/WO_3 복합체를 형성한다. 증류수와 에탄올로 세척 후, 같은 조건에서 건조하여 500도에서 2시간동안 소성한다. 그림 2-2에 N- TiO_2/WO_3 입자 제조법을 나타내었다.

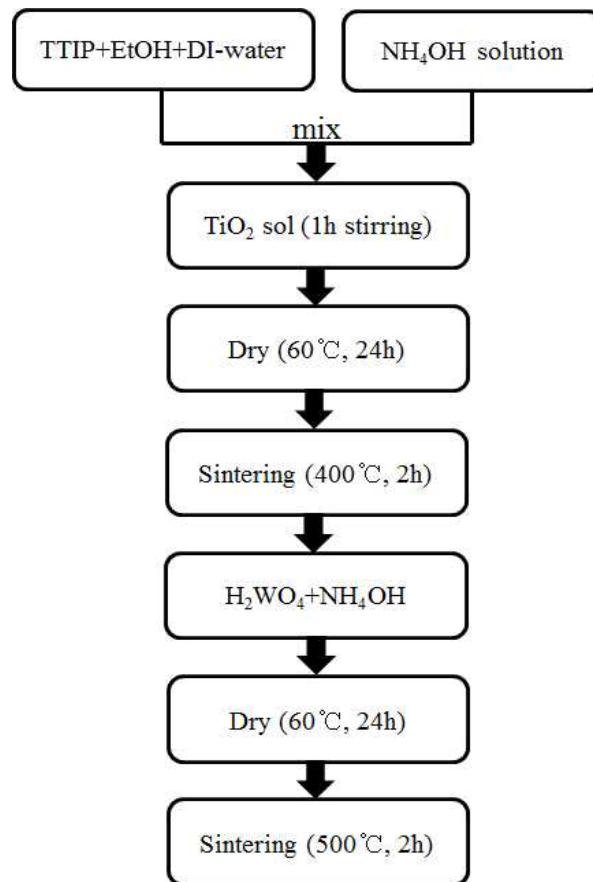


그림 2-2. N-TiO₂/WO₃ 입자 제조법 흐름도

3. 혼성 광촉매 소재의 광반응 특성

5ppm의 MB용액 100ml에 광촉매 0.1g을 넣고 1시간 동안 암실에 두어 광촉매에 염료 입자가 충분히 흡착되도록 한다. 이후 1 sun(A.M. 1.5G)조건에서 30분 간격으로 2시간동안 분해반응을 진행하며 3ml씩 시료를 취한다. 이 시료를 12000rpm에서 15분간 원심 분리하여 광촉매와 MB 용액 층을 분리한 후, UV-Vis Spectroscopy를 이용하여 분해되는 정도를 확인한다. 분해 그래프는 663nm영역의 파장을 기준으로 작성되었다. 광촉매의 결정 구조는 anatase 구조가 광촉매로서 효율이 좋다고 알려져 있다. 그 외의 rutile, brookite 상은 상대적으로 효과가 떨어진다. 그림 2-3은 합성한 광촉매의 결정 구조를 X-Ray Diffraction 으로 분석한 그래프이다. 위 피크들은 참고문헌(JCPDS 04-006-1918)과 비교를 했을 때 TiO₂ anatase 피크들이 맞는 것으로 판명되었다. 또한 도핑과 복합체 형성으로 인해 약간의 피크 이동이 관측되었다. 그림 2-4에서는 합성한 광촉매의 흡광도 측정 결과를 나타내었다. WO₃와 복합체 구조를 형성한 뒤 상당한 흡광도 증가 효과를 얻을 수 있었으며 질소가 도핑된 입자의 경우 400~480nm 파장 영역에서 흡광도가 확실히 증가하는 효과를 얻을 수 있었다. 적외선 영역에서 흡광도가 증가하는 것은 텅스텐 산화물이 아니라 텅스텐 금속 형태로 물질에 존재하기 때문에 나타나는 것인데 이 역시 광촉매 효율을 떨어트리는 요인이 된다.

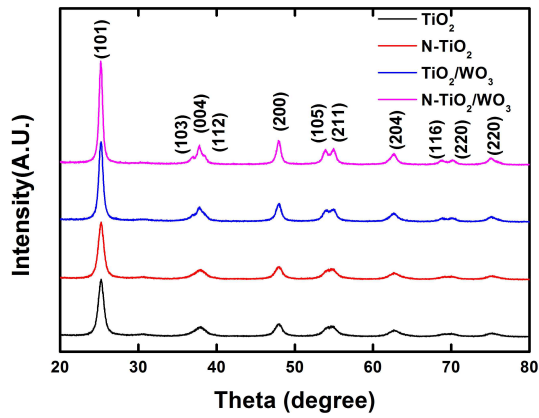


그림 2-3. 각 샘플의 XRD 그래프

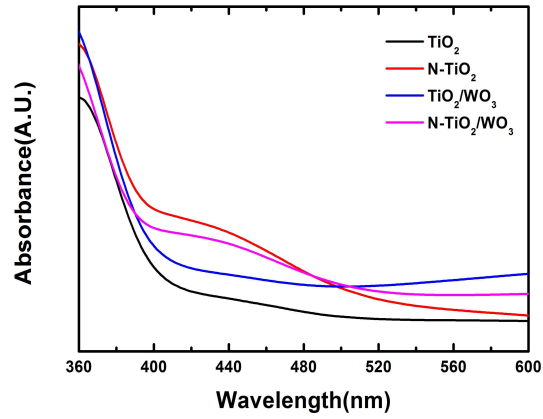


그림 2-4. UV-Vis absorbance 측정

그림 2-5에 광촉매 입자의 MB 분해 효율 그래프를 나타내었다. XRD 그래프에서 분석한 대로 anatase 상이 광촉매 효과를 나타내는 것을 관측할 수 있었으며, 질소가 도핑되고 WO₃와 복합체 구조를 형성한 타입의 광촉매가 가장 높은 분해율을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

이번 연구의 최종 목적은 코팅용 유리를 만드는 것인 만큼, 본 입자에 관한 연구는 간단한 분석까지만 진행한 후 종료하였다. 반응 메커니즘이 코팅용 sol을 만드는 것과 비슷하고 조성 또한 에탄올을 분산제로 쓴다는 점에서 유사하기 때문에 본 단계에서 수행한 입자 만드는 방법이 sol-gel 법을 이용한 코팅에 쉽게 적용할 수 있었다.

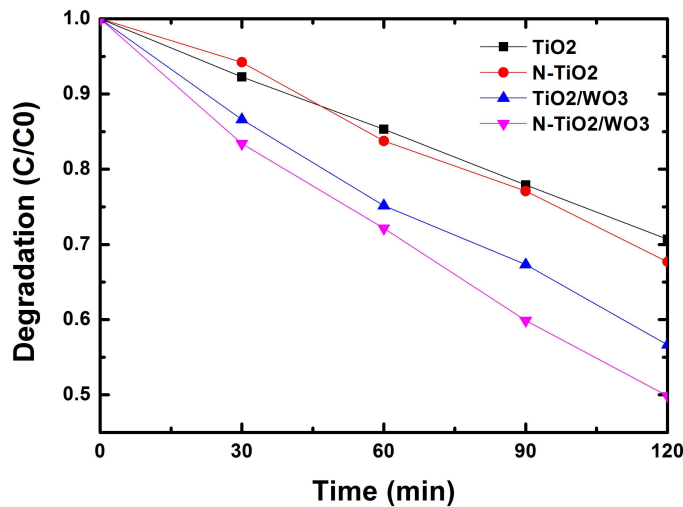


그림 2-5. 광촉매 입자의 MB 분해 효율 측정

제 3 절 가시광 반응형 광촉매 복합소재 개발 연구

1. graphite-SiO₂-TiO₂ 복합 광촉매 소재 개발

가. one-pot route를 이용한 graphite-SiO₂-TiO₂ 복합체 제조

graphite-SiO₂-TiO₂ 복합체는 one-pot route를 이용하여 제조하였다. 제조공정을 살펴보면, 처음에는 5mL의 TiCl₄에 50mL의 aqueous HCl solution (1M)을 첨가하면서 천천히 가수분해 반응이 일어나게 했다. 이때 가수분해 반응이 일어나면서 많은 열이 발생하기 때문에 ice-water bath 안에서 실험을 진행하였다. 가수분해 반응으로 만들어진 불투명한 용액을 상온에서 약 1시간 동안 교반하여 투명한 용액으로 만들었다. 그 다음에는 TiO₂에 graphite를 0.5, 1.5, 2.5 wt% 도핑하기 위해서 적절한 양의 graphite를 투명한 용액에 첨가하였다. graphite가 첨가된 용액을 15분 동안 교반한 후에는 SiO₂가 1.0, 3.0, 5.0 wt%로 TiO₂와 복합체를 형성하게 하기 위해서 적절한 양의 TEOS를 추가적으로 첨가하고 2시간 동안 교반하였다. 그리고 NH₄OH를 첨가하고 1시간 동안 교반하여 얻어진 침전물을 증류수와 에탄올을 이용하여 여과와 세척을 하였다. 이후에는 110°C에서 2시간 건조하고, 500°C에서 4시간 하소하였다. 이렇게 제조된 graphite-SiO₂-TiO₂ 복합체는 graphite의 도핑농도와 SiO₂의 농도에 따라서 GST-1(graphite : SiO₂ = 0.5 wt% : 1.0 wt%), GST-2(graphite : SiO₂ = 1.5 wt% : 3.0 wt%), GST-3(graphite : SiO₂ = 2.5 wt% : 5.0 wt%)로 명명하였다. 실험 중에 graphite와 TEOS가 첨가되지 않은 순수한 TiO₂는 GST-0으로 명명하였다.

나. TGA(Thermogravimetric analysis) 분석

대표적인 샘플인 GST-2의 TGA 곡선을 그림 3-1에 나타내었다. 상온부터 800°C까지의 온도 범위에서 3개의 질량손실구간이 있다는 것을 TGA 곡선을 통해서 알 수 있었다. 첫 번째 질량손실구간은 상온부터 109.63°C에서 발생하였으며, 물리적으로 흡착된 물을 탈착하는 반응이 일어나기 때문에 발생하였다. 두 번째 질량손실구간은 109.63°C부터 344.31°C에서 발생하였다. 이는 샘플에 남아있는 유기물, 용매, 화학적으로 흡착된 물을 분해하는 반응이 일어나서 발생하였다. 세 번째 질량손실구간은 344.31°C부터 800°C에서 발생하였으며, 0.79%의 질량손실만 일어났다.

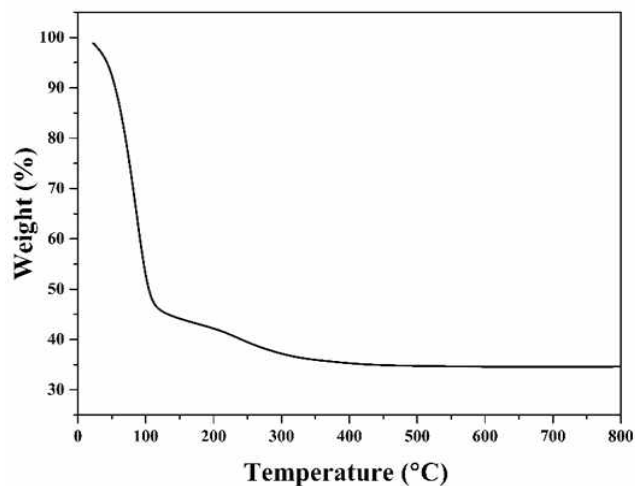


그림 3-1. GST-2의 TGA 곡선 그래프

다. XRD(X-ray diffraction) 분석

그림 3-2는 GST와 순수한 TiO_2 의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 대부분의 XRD 피크는 TiO_2 의 anatase 상(JCPDS NO. 84-1286) 피크와 일치하였고, rutile이나 brookite 상 피크는 나타나지 않았다. XRD 결과를 통해서 TiO_2 나노입자의 구조는 graphite 첨가의 영향을 받지 않았다는 것을 알 수 있었다. anatase 상 피크를 제외하고 $2\theta=26.6^\circ$ 에서 graphite 피크를 관찰 할 수 있었고, TiO_2 나노입자 표면에 graphite가 도핑된 것을 확인하였다. graphite 피크의 intensity는 graphite 양이 증가함에 따라 증가하였다. 그리고 SiO_2 양이 증가할수록 TiO_2 의 anatase 상 피크 폭은 넓어졌고 intensity는 감소하였다. 이러한 경향을 통해서 TiO_2 와 공존하는 SiO_2 는 TiO_2 의 재배치를 방지한다는 것을 확인 할 수 있었다. 그림 3-2를 보면 SiO_2 양이 증가할수록 TiO_2 의 결정립 크기는 감소하였다. scherrer equation을 이용하여 각 샘플의 평균 결정립 크기를 계산한 결과 GST-0은 14nm, GST-1은 12nm, GST-2는 11nm, GST-3은 10nm의 크기를 보였다.

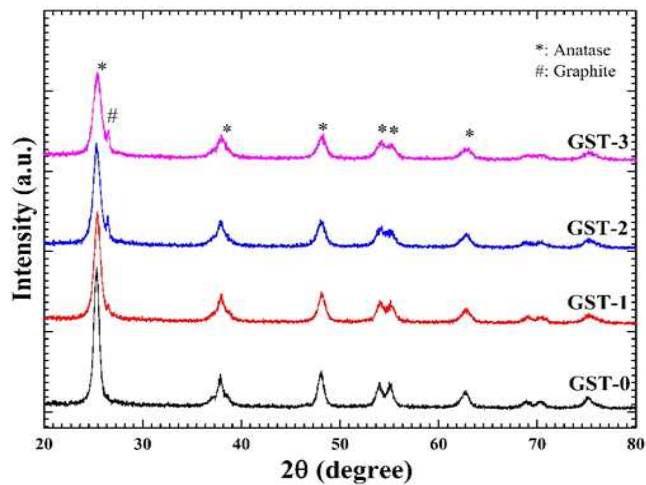


그림 3-2. 각 샘플의 XRD 그래프

라. TEM(transmission electron microscopy)으로 미세구조 분석

그림 3-3(a)는 GST-0의 TEM 관찰사진을 나타낸 것이다. TiO_2 의 결정립 크기는 대략 15nm로 XRD 분석을 통해 얻어진 수치와 거의 일치하였다. 그림 3-3(b)는 대표적인 샘플인 GST-2의 TEM 관찰사진을 나타낸 것이다. 그림 3-3(b)의 TEM 사진을 통해서 graphite 표면에 작은 TiO_2 나노입자들이 약간 응집되어 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다. 결국 graphite 표면에 작은 TiO_2 나노입자들이 잘 붙어있기 때문에 순수한 TiO_2 보다 광촉매 특성이 향상 될 것으로 보인다.

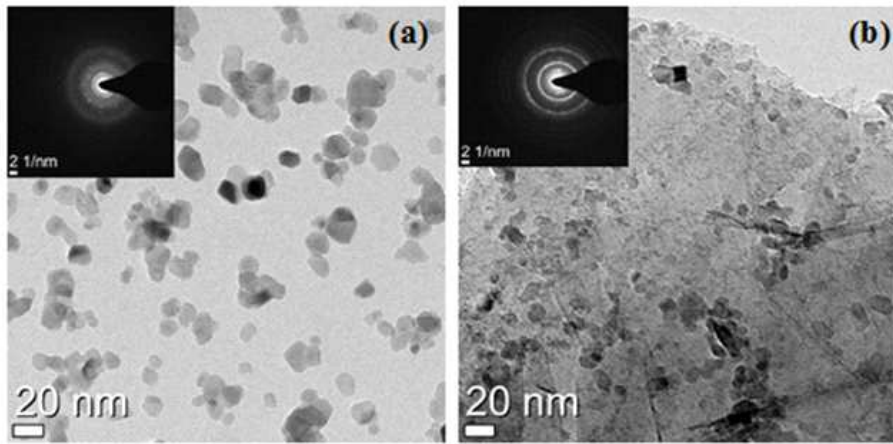


그림 3-3. TEM으로 관찰한 미세구조 : (a) GST-0, (b) GST-2

마. EDS(energy dispersive spectrum) 분석

그림 3-4는 GST-2의 EDS spectra를 나타낸 것이다. C, Si, Ti, O 피크를 관찰 할 수 있었고, 이러한 피크들은 graphite 표면에 TiO_2 나노입자가 균일하게 분포되어 있다는 것을 명시한다.

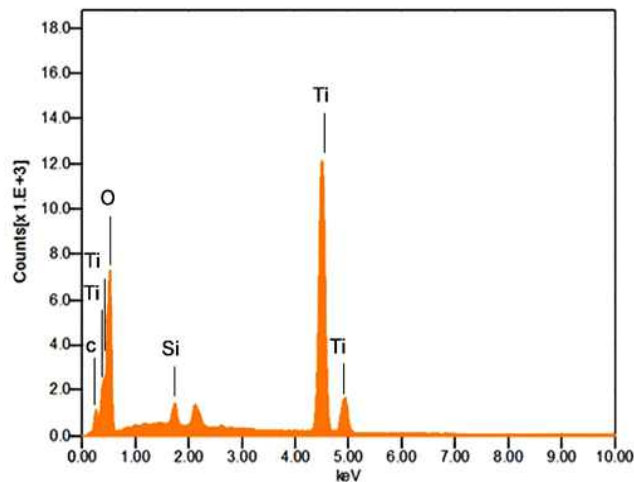


그림 3-4. GST-2의 EDS 그래프

바. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy 분석

그림 3-5는 GST 복합체와 순수한 TiO_2 의 UV-Vis diffuse reflectance spectra를 나타낸 것이다. 모든 GST 복합체는 가시광선 영역에서 흡수율(absorbance)이 향상되었고, 반면에 순수한 TiO_2 는 가시광선영역에서 흡수율이 낮았다. GST 복합체의 흡수단은 가시광선 영역으로 이동하였는데, 이는 TiO_2 나노입자와 graphite의 계면에서 C2p와 O2p 원자 궤도의 혼성으로 인하여 C-O 또는 C=O 결합이 형성되었기 때문이다. C의 양이 증가할수록 GST의 흡수율은 향상되었고, 이는 C로 구성된 graphite가 자외선 영역과 가시광선 영역에서 높은 흡수율을 가지고 있기 때문이다. 그리고 UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy 분석 결과는 TiO_2 가 graphite, SiO_2 와 복합체를 이루고 있기 때문에 가시광선 영역에서 전자/정공 쌍을 생성한다는 사실을 증명하였다.

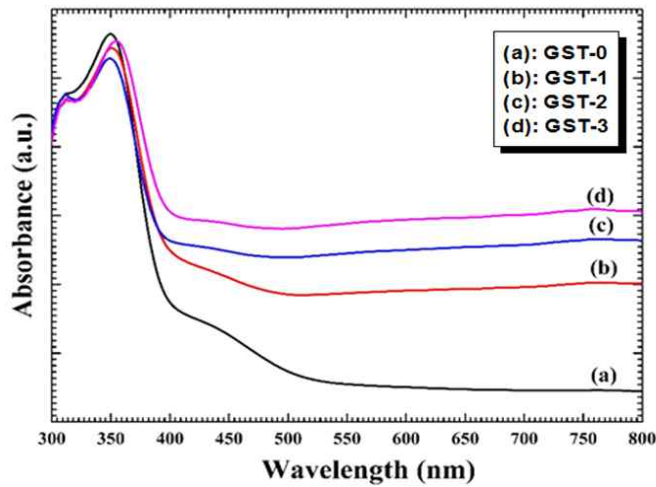


그림 3-5. 각 샘플의 UV-Vis diffuse reflectance spectra 그래프

사. 벤젠가스(C_6H_6)에 대한 광분해 반응 분석

그림 3-6은 가시광선 하에서 시간 변화에 따른 GST 복합체의 벤젠가스에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 그림 3-6의 결과를 살펴보면 가시광선을 조사하더라도 순수한 TiO_2 (GST-0)에 대한 벤젠가스 농도는 거의 변하지 않았다. 하지만 GST 복합체들은 가시광선 조사시간이 증가할수록 점차적으로 벤젠가스 농도가 감소하였다. 특히, GST-2의 광분해 반응이 제일 많이 향상되었다. 또한 GST-2는 가시광선을 180분 조사하면 벤젠가스를 완전히 분해하였다. 가시광선 하에서 벤젠가스 광분해 속도를 비교해보면 $GST-2 > GST-1 > GST-3 > GST-0$ 와 같은 속도를 보였다. GST-3와 같이 graphite 양이 너무 많아지면 GST의 광분해 속도가 느려지는 것을 확인할 수 있었다. 적절한 양의 graphite와 SiO_2 가 첨가되면 TiO_2 의 광 여기로 생성된 전자/정공 쌍의 재결합을 방지하기 때문에 광분해 속도가 빨라진다. 하지만 너무 많은 양이 첨가되면 TiO_2 에 조사되는 빛을 차단하기 때문에 광 여기가 효율적으로 일어나지 않아 벤젠가스를 분해하는 전자/정공 쌍이 적게 생성되어 광분해 속도가 느려진다.

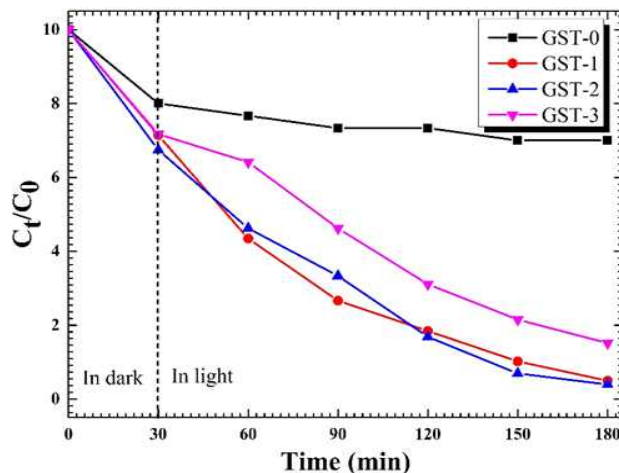


그림 3-6. 가시광선 하에서 GST 복합체에 의한 벤젠가스 농도 변화

2. TiO₂-graphene oxide 복합 광촉매 소재 개발

가. solvothermal를 이용한 TiO₂-graphene oxide 복합체 제조

TiO₂-graphene oxide 복합체는 solvothermal를 이용하여 제조하였다. 처음에는 비커를 이용하여 100mL의 증류수와 25mL의 에탄올을 혼합하여 교반하였다. 그리고 적절한 양의 graphene oxide 현탁액(4mg ■ mL⁻¹)을 첨가하여 일정시간 교반하였다. 이렇게 준비된 graphene oxide 용액에 1g의 anatase TiO₂ 나노입자를 첨가하고 30분 동안 초음파 분해를 실시하여 graphene oxide를 완전히 박리하였다. 초음파 분해 후 얻어진 균일현탁액을 Teflon-lined autoclave에 옮겨 담고 electric oven을 이용하여 130°C에서 4시간 동안 solvothermal를 하였다. solvothermal 후에 현탁액을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척 및 여과를 하고, electric oven을 이용하여 70°C에서 건조하였다. 이러한 제조 공정을 반복하여 TiO₂-graphene oxide(0.25 wt%), TiO₂-graphene oxide(0.5 wt%), TiO₂-graphene oxide(1.0 wt%), TiO₂-graphene oxide(2.0 wt%)을 제조하였다. 그리고 대조군으로 이용하기 위해서 graphene oxide가 첨가되지 않은 순수한 TiO₂도 제조하였다. 순수한 TiO₂, TiO₂-graphene oxide(0.25 wt%), TiO₂-graphene oxide(0.5 wt%), TiO₂-graphene oxide(1.0 wt%), TiO₂-graphene oxide(2.0 wt%)을 PT, GOT-0.25, GOT-0.5, GOT-1.0, and GOT-2.0으로 명명하였다.

나. XRD(X-ray diffraction) 분석

그림 3-7은 GOT와 PT의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 XRD 피크는 TiO₂의 anatase 상(JCPDS NO. 04-016-2837) 피크와 일치하였고, rutile이나 brookite 상 피크는 나타나지 않았다. scherrer equation을 이용하여 각 샘플의 평균 결정립 크기를 계산한 결과 모든 샘플은 11nm의 평균 결정립 크기를 보였다. 이러한 결과를 통해서 TiO₂의 도핑된 graphene oxide는 결정립 크기와 상의 구조에 전혀 영향을 끼치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

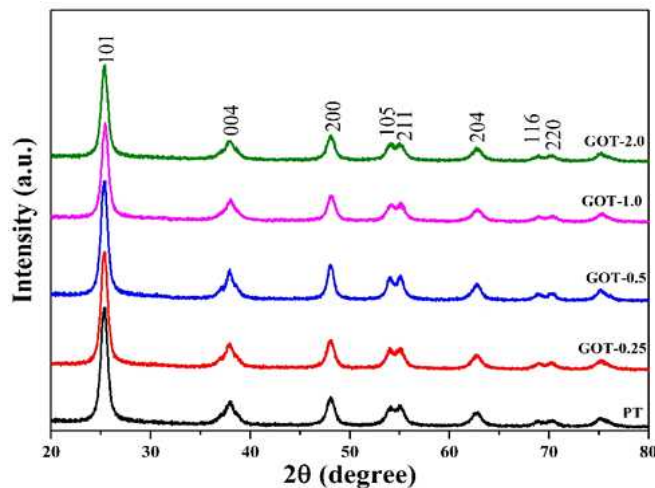


그림 3-7. 각 샘플의 XRD 그래프

다. FTIR(Fourier transform infrared) 분석

그림 3-8은 GOT-0.25, GO(graphene oxide), PT(TiO₂)의 FTIR spectra를 나타낸 것이다. GO의 FTIR spectra를 살펴보면 3400, 1730, 1620, 1370, 1218, 1165, 1051 cm⁻¹에서 피크가 나타났다. 3400 cm⁻¹에서의 피크는 hydroxyl group(-OH)의 신축진동에 기인한 것이고, 1620cm⁻¹에서의 피크는 얇은 graphene들의 골격진동에 기인한 것이다. 1730, 1370, 1218, 1165, 1051 cm⁻¹에서의 피크는 carboxyl(C=O), carboxyl(C-O), epoxy(C-O),

carboxyl(C-OH), alkoxy(C-O) group의 신축진동에 기인하여 나타난 것이다. GOT-0.25의 FTIR spectra를 살펴보면 3400, 1730, 1620, 1370, 1218, cm^{-1} 에서 피크가 나타났다. GO에서 나타났던 1165, 1051 cm^{-1} 에서의 피크는 관찰 할 수 없었고, 나타난 피크들은 모두 GO에서의 피크보다 intensity가 감소하였다. 이것을 통해서 solvothermal를 하는 동안 graphene oxide 일부가 손실 되었다는 것을 알 수 있었다. 그리고 intensity는 감소하였지만 피크는 확실하게 관찰되었다. 이러한 결과는 graphene oxide가 TiO_2 와 복합체를 형성했다는 것을 뒷받침한다. GOT-0.25와 PT의 500~900 cm^{-1} 에서 저주파 대역이 관찰되었고, 이는 Ti-O-Ti의 진동에 의하여 나타난 것이다. 또한, 3000~3500 cm^{-1} 에서 넓은 피크가 관찰되었는데, 이는 TiO_2 나노입자들 표면의 hydroxyl group(-OH)이 신축진동을 하여 나타난 것이다.

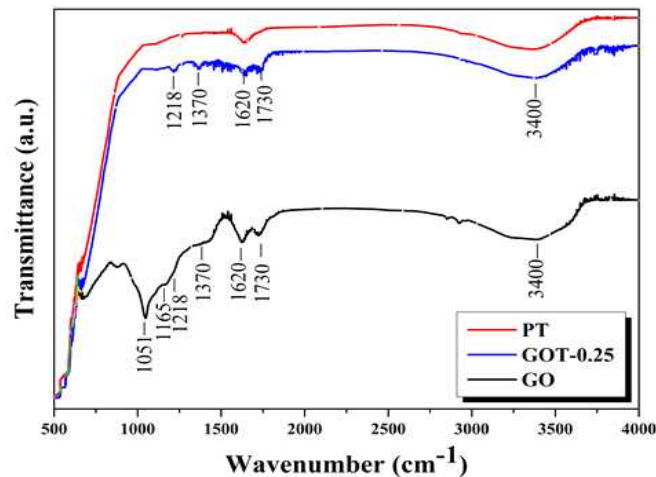


그림 3-8. PT, GOT-0.25, GO의 FTIR 그래프

라. 전자현미경(electron microscopy)으로 미세구조 분석

그림 3-9는 PT와 GOT-0.25의 TEM 관찰사진을 나타낸 것이다. PT와 GOT-0.25는 모두 구형이 아닌 TiO_2 입자형상이 나타났다. 그리고 PT와 GOT-0.25를 구성하고 있는 TiO_2 의 결정립 크기는 10~15nm이며 결정립들 사이의 응집현상이 발생하지 않았다. 그림 3-9(b)의 TEM 사진을 통해서 graphene oxide 표면에 작은 TiO_2 나노입자들이 잘 분포되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 그림 3-10은 GOT-0.25, GOT-0.5, GOT-1.0, GOT-2.0의 SEM 관찰사진과 EDS-elemental mapping 사진을 나타낸 것이다. TEM 관찰사진을 통해서 관찰한 것과 동일하게 SEM 관찰사진에서도 TiO_2 입자형상은 구형이 아니었고 graphene oxide 표면에 존재하고 있었다. EDS-elemental mapping 사진을 통해서 C(yellow), Ti(green), O(red) 성분들의 분포 상태를 확인 할 수 있었다.

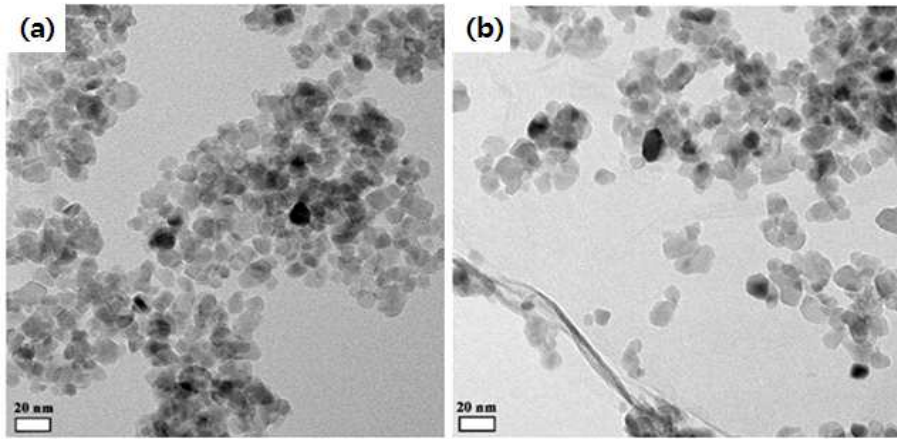


그림 3-9. TEM으로 관찰한 미세구조 : (a) PT, (b) GOT-0.25

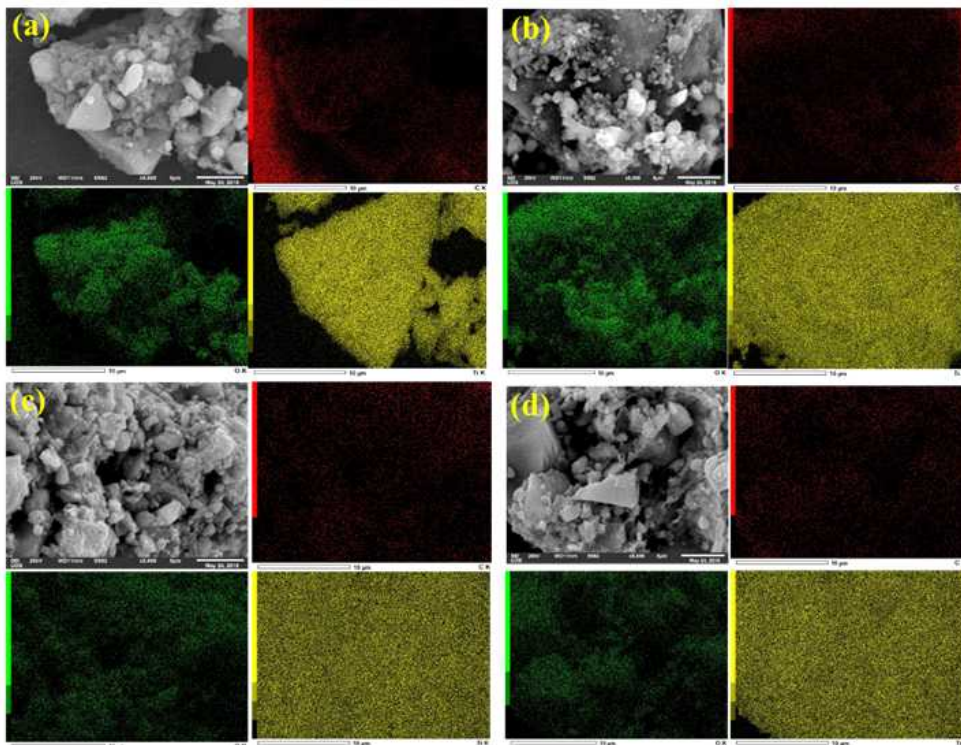


그림 3-10. SEM 관찰사진 및 EDS-elemental mapping 사진 :
(a) GOT-0.25, (b) GOT-0.5, (c) GOT-1.0, (d) GOT-2.0

마. Raman spectroscopy 분석

그림 3-11은 PT와 GOT의 Raman spectra를 나타낸 것이다. 모든 샘플은 anatase TiO_2 와 유사한 Raman 피크 패턴을 보였다. 하지만 rutile 피크 패턴은 관찰 할 수 없었다. tetragonal anatase 구조인 TiO_2 는 $D_{4h}^{19}(I_{41}/amd)$ 공간군에 속하며, 일반적인 격자진동방식(anatase = $A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g$)을 따른다. 가장 큰 intensity를 보이는 145 cm^{-1} 에서 E_g 방식의 피크는 anatase 구조의 외부 진동으로 인하여 발생하였고, 이는 준비된 모든 샘플들이 anatase 상이라는 것을 명시한다. 195 cm^{-1} 에서 관찰된 intensity가 작은 피크는 anatase 구조 안에서 약한 진동에 기인하였다. 모든 샘플의 $398, 516, 639\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크는 각각 $B_{1g}, B_{1g}+A_{1g}, E_g$

방식에 속한다. 그리고 196, 144 cm^{-1} 에서 나타난 피크는 E_g 방식에 해당한다. GOT의 Raman spectra에서는 PT에서 관찰 할 수 없는 D band 피크와 G band 피크가 나타났다. 1350 cm^{-1} 에서 관찰된 D band 피크는 면내 또는 가장자리의 sp^3 결합과 무질서한 C(carbon)에 기인한 것이다. 반면에, 1600 cm^{-1} 에서 관찰된 G band 피크는 sp^2 -결합된 C(carbon)원자들의 면내 진동에 기인한 것이다.

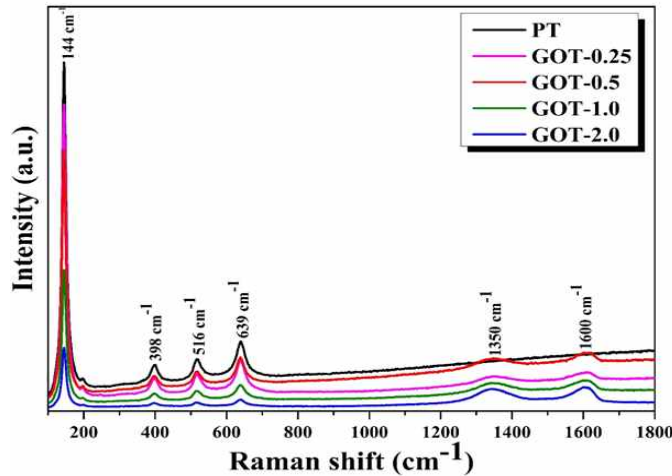


그림 3-11. 각 샘플의 Raman spectra 그래프

바. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy 분석

그림 3-12는 PT와 GOT의 UV-Vis diffuse reflectance spectra를 나타낸 것이다. PT의 날카로운 흡수단은 390nm에서 나타났다. 반면에, GOT는 graphene oxide의 양이 증가할수록 가시광선 영역에서 흡수율이 증가하였으며 흰색에서 회색으로 색깔이 변하였다. GOT 복합체가 red-shift가 일어나서 가시광선 영역에서 흡수율이 증가하는 것은 TiO_2 와 graphene oxide 사이에 Ti-O-C와 같은 화학적 결합이 생기기 때문이다.

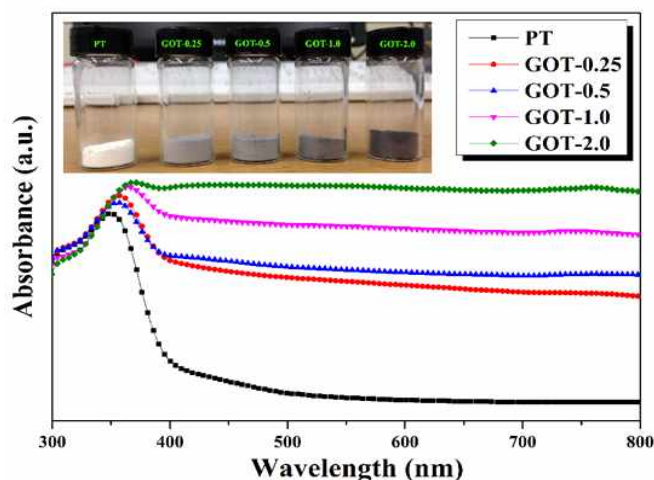


그림 3-12. 각 샘플의 UV-Vis diffuse reflectance spectra 그래프

사. Photoluminescence 분석

그림 3-13은 PT와 GOT를 대표하는 GOT-0.25의 PL spectra를 나타낸 것이다. 390nm 부근의 피크는 TiO_2 의 band gap 재결합 때문에 나타났고, 460nm 부근의 피크는 국한된 표면 상태

에서 가전자대로 전이가 일어났기 때문에 나타났다. GOT-0.25의 피크 intensity는 PT에 비해서 매우 작다. 이것을 통해서 graphene oxide가 소량 첨가되더라도 intensity는 상당한 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 그리고 그림 3-13과 같은 결과는 graphene oxide가 소량 첨가되면 전도대로 이동한 전자가 가전자대로 다시 돌아갈 가능성이 낮아진다는 사실을 뒷받침한다. 결국 graphene oxide는 광 여기된 전자의 임시저장소 역할을 하여 전자/정공의 재결합 가능성을 낮추기 때문에 TiO_2 의 광촉매 특성을 향상시킨다.

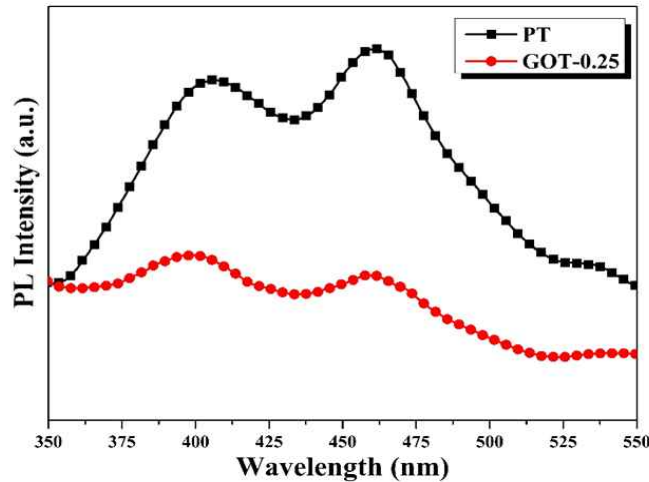


그림 3-13. PT와 GOT-0.25의 PL spectra 그래프

아. 벤젠가스(C_6H_6)에 대한 광분해 반응 분석

그림 3-14는 자외선 하에서 시간 변화에 따른 PT와 GOT의 벤젠가스에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 그림 3-14의 결과를 살펴보면 $\text{GOT-0.25} > \text{GOT-0.5} > \text{GOT-1.0} > \text{GOT-2.0} > \text{PT}$ 와 같은 순서로 광분해 속도가 나타났다. 가장 빠른 광분해 속도를 보인 GOT-0.25는 자외선 조사 50분 만에 모든 벤젠가스를 분해 완료하였다. 그에 반해서, 가장 느린 광분해 속도를 보인 PT는 자외선을 50분 조사하더라도 33%의 벤젠가스가 남아있었다. 모든 GOT는 PT보다 광분해 속도가 빨랐다. 이는 graphene oxide가 첨가되면 벤젠가스를 분해하는 전자/정공 쌍의 재결합을 방지하여 광분해 효율이 향상되기 때문이다. PT를 제외하고 GOT 샘플들의 광분해 속도를 비교해보면 graphene oxide를 0.25 wt% 첨가한 GOT-0.25가 가장 빠르고, 2.0 wt%를 첨가한 GOT-2.0이 가장 느리다. 이러한 결과를 통해서 0.25 wt%가 적절한 graphene oxide의 양이고 그 이상의 양을 첨가하게 되면 광분해 속도는 감소한다는 것을 알 수 있었다. graphene oxide를 0.25 wt% 이상 첨가하게 되면 TiO_2 에 조사되는 빛을 차단하기 때문에 광 여기가 효율적으로 일어나지 않아 벤젠가스를 분해하는 전자/정공 쌍이 적게 생성되어 광분해 속도가 감소한다. 또한, 적게 생성된 전자/정공 쌍의 충돌 가능성이 증가하여 전자/정공 쌍의 재결합 가능성이 증가하기 때문에 광분해 속도가 감소한다.

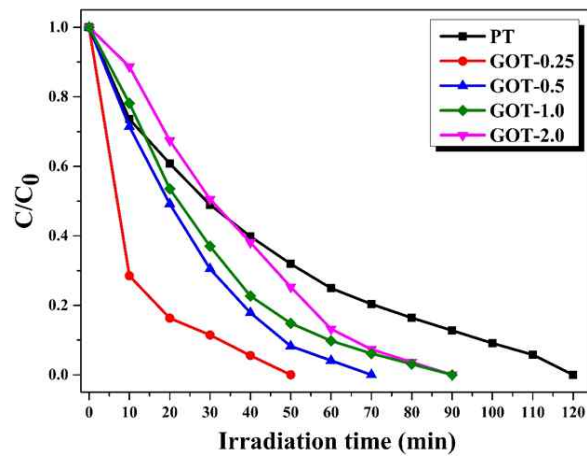


그림 3-14. 자외선 하에서 PT와 GOT 복합체에 의한 벤젠가스 농도 변화

제 4 절 광촉매 소재의 유리 코팅 기술 개발 연구

1. 광촉매 TiO_2 의 유리 코팅방법

가. SiO_2 - TiO_2 코팅 원료 준비 및 glass 코팅

SiO_2 - TiO_2 multilayer는 sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조하였다. SiO_2 층을 코팅하기 위해서 출발원료로 TEOS, MTEOS, IPA, HCl을 사용하였고, TiO_2 층을 코팅하기 위해서 출발원료로 TTIP, Anhydrous Ethanol, n-butanol, HNO_3 를 사용하였다. 먼저 slide glass에 SiO_2 층을 코팅하기 위해서 출발원료를 TEOS:MTEOS:IPA:HCl = 1:1:28:3의 몰비율로 설정하였다. 출발원료 몰비율을 바탕으로 TEOS, MTEOS, IPA를 35°C에서 5분 동안 300 rpm으로 혼합하였다. 그리고 HCl을 첨가하여 35°C에서 30분 동안 300 rpm으로 교반하여 Si-sol을 합성하였다. 이후에는 slide glass에 Si-sol을 30sec-1000rpm으로 spin-coating을 하고, 400°C에서 1시간 annealing하여 SiO_2 층을 코팅하였다. 최종적으로 SiO_2 층에 TiO_2 층을 코팅하기 위해서 출발원료를 TTIP:Anhydrous Ethanol:n-butanol: HNO_3 = 1:30:1:1의 비율로 설정하였다. 출발원료 몰비율을 바탕으로 TTIP, Anhydrous Ethanol, n-butanol을 35°C에서 5분 동안 300 rpm으로 혼합하였다. 그리고 HNO_3 를 첨가하여 35°C에서 30분 동안 300 rpm으로 교반하여 Ti-sol을 합성하였다. 이후에는 SiO_2 층에 Ti-sol을 30sec-1000rpm으로 spin-coating을 하고, 500°C에서 1시간 annealing하여 TiO_2 층을 코팅함으로써 SiO_2 - TiO_2 multilayer를 제조하였다. 그림 4-1에 SiO_2 - TiO_2 multilayer의 제조 순서도를 나타내었다.

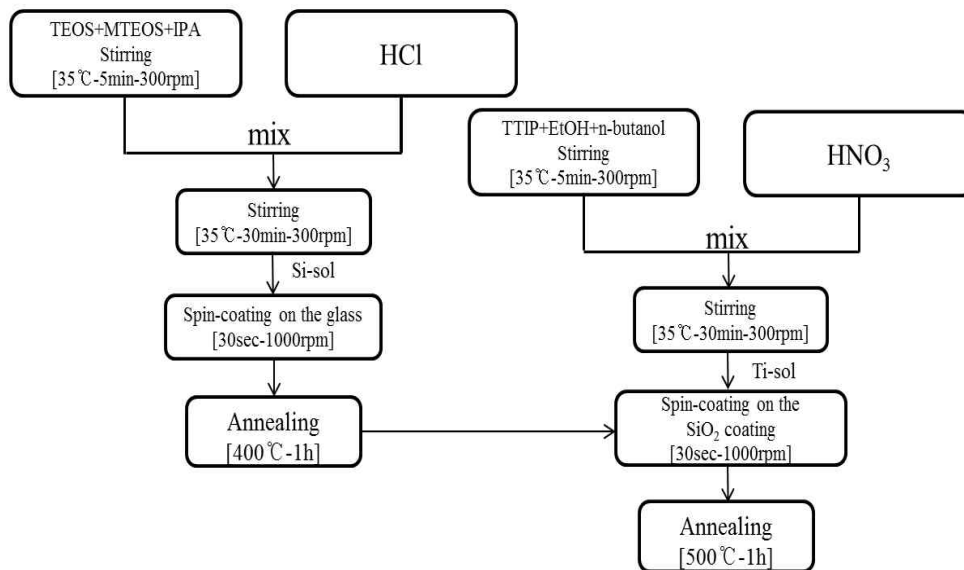


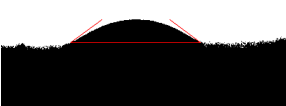
그림 4-1. sol-gel법과 spin-coating을 이용한 SiO_2 - TiO_2 multilayer
제조 순서도

나. SiO_2 - TiO_2 코팅 유리의 친수성 평가

표 4-1에 slide glass 및 SiO_2 - TiO_2 multilayer의 접촉각을 나타내었다. SiO_2 - TiO_2 multilayer에 자외선($\lambda=365\text{nm}$)을 0-30-60분 조사 한 후에 접촉각을 측정하고, 추가적으로 코팅을 하지 않은 slide glass의 접촉각도 측정하여 친수성 평가를 하였다. 그 결과 코팅을 하지 않은 slide glass의 접촉각은 40.29°로 나타났으며, SiO_2 - TiO_2 multilayer는 자외선($\lambda=365\text{nm}$) 조사 시간이

0분 일 때 22.35° , 30분 일 때 13.48° , 60분 일 때 5.6° 의 접촉각을 나타내었다. 이를 통해서 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ multilayer는 slide glass의 친수성을 향상시켜주며, 자외선($\lambda=365\text{nm}$) 조사 시간에 따라 친수성이 더욱더 향상 되는 것을 알 수 있었다.

<표 4-1. Slide glass 및 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ multilayer 접촉각>

slide glass	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{HNO}_3)$ multilayer [0분]	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{HNO}_3)$ multilayer [30분]	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{HNO}_3)$ multilayer [60분]
			

2. $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 의 유리 코팅

가. 코팅용 sol 제조

Anhydrous Ethanol : n-butanol : 증류수 : TTIP : THIP(Tungsten HexalsoPropoxide)를 19 : 1 : 1 : 1 : 0.025의 몰 비율로 넣은 sol을 만들고 TW라고 명명한다. 이 sol에 0.09 몰비의 염산을 첨가한 것을 TWCl이라고 명명한다. 또한, 질산을 0.09, 0.15 몰비로 넣은 뒤 각각 TWN1, TWN2라고 명명한다. 또한 Anhydrous Ethanol : 염산 : 증류수 : TEOS(TetraEthyl OrthoSilicate)를 각각 10 : 0.03 : 4 : 1의 몰 비율로 넣어 SiO_2 sol을 만든다. 이것은 TiO_2 층 밑에 도포되어 열처리 중 Na^+ 이온과 같은 광촉매 효율을 낮추는 요소들이 확산되는 것을 방지할 것이다. 그림 4-2에 스핀 코팅 방법의 개략도를 나타내었다.

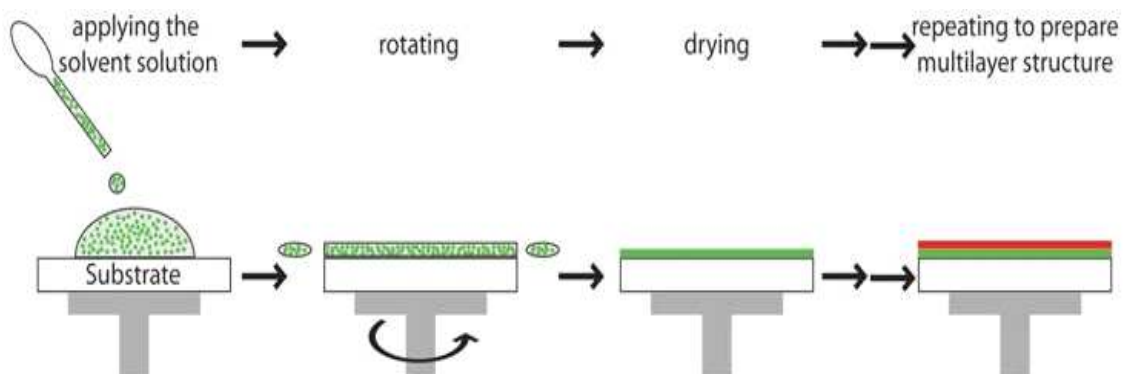


그림 4-2. 스핀 코팅 방법의 개략도

나. 박막 제작

상기 방법으로 제조한 sol을 스핀 코팅 방식을 이용하여 유리 표면에 도포한다. 기판은 $25 \times 25 \times 1\text{mm}$ 소다라임 유리를 사용하고 2800rpm으로 40초간 유지한다. SiO_2 층을 먼저 도포하여 350도에서 1시간동안 소성한 후 위에서 만든 TiO_2 층을 같은 조건으로 도포하여 500도에서 40분간 열처리를 진행한다. 이렇게 하여 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ 적층구조를 갖게 된다.

다. 광촉매 특성 평가

광촉매 결정 구조는 광촉매의 효율에 지대한 영향을 미치는 만큼 우선적으로 고려되었다. 다만 박막 XRD에서 노이즈 값이 많이 발생하여 결정 구조를 파악하는 데 어려움이 있었기 때문에 같은 조건으로 입자를 만들어 XRD를 측정하였다. 분석 결과로부터 JCPDS 04-006-1918과 비교하여 anatase상이 존재하는 것을 알 수 있었다. 다만 모든 피크가 참고문헌 값과는 다소 차이가 있었는데 이것은 텅스텐과 복합체 구조가 형성되어 순수한 anatase상과 동일하게 이때 질산 처리한 박막은 질소 도핑의 효과를 보이는 것이 다른 연구자들로부터 증명되었으며, 이것은 확대한 그림 4-3을 보면 알 수 있다. TW보다 TWCl, TWN1, 2의 피크가 옆으로 이동한 것을 통해 알 수 있다. 결정의 크기를 계산한 결과, TW와 TWCl은 약 26nm였고 TWN1, 2는 약 19nm의 크기를 보였다. 이것은 염소 이온은 도핑이 되지 않았음을 시사한다.

광촉매 반응에 직접적으로 참여하는 원소는 표면에 있는 원소들이다. 표면의 원소 조성을 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 측정하였고 이 결과를 그림 4-4에 나타내었다. TWN1, 2의 0.48eV 영역에서 피크의 증가를 관찰할 수 있었다. Ti(IV)의 바인딩 에너지가 0.52eV로 다소 겹치기 때문에 기본 피크 자체가 약간 높게 측정되었지만 다른 Ti 피크에서 Ti의 양은 일정하게 측정되었으므로 질소 때문에 피크가 올라간 것이라고 생각할 수 있다. W의 양은 큰 변화가 없었지만 Cl 이온의 농도는 TWCl에서 높게 측정되었다. 이것은 염소 이온이 도핑이 되지 않고 표면에 흡착되어 남아 있음을 시사한다. Mg, Ca, Si, Na는 기판의 원소이고 Au는 SEM사진을 찍을 때 코팅한 재료이다. O는 TiO_2 , SiO_2 , WO_3 모두 포함되므로 계산하지 않았다.

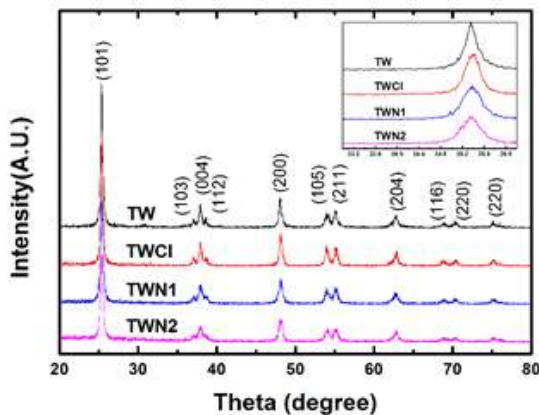


그림 4-3. 각 샘플의 XRD분석

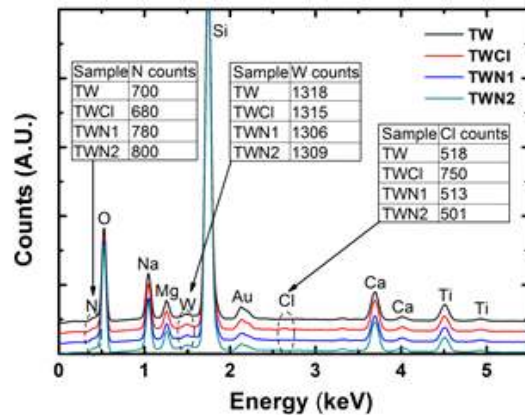


그림 4-4. 표면 EDS분석 결과

광촉매로서의 성능도 중요하지만 유리 기판에 적용되는 만큼 투과도 개선은 반드시 이루어져야 한다. 각 박막의 투과도와 표면 변화를 각각 UV-Vis와 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 분석하여 그림 4-5에 나타내었다. 산처리가 되지 않은 TW에 비해 산처리가 된 샘플들이 높은 투과도를 보였다. 질산 처리한 시료가 염산보다 투과도가 다소 낮게 측정된 것은 질소 도핑으로 인해 가시광 영역의 흡광도가 증가했기 때문이다. 따라서 이것은 투명도를 크게 해치지 않으면서 광촉매의 반응성을 높일 수 있는 방법이라고 할 수 있다.

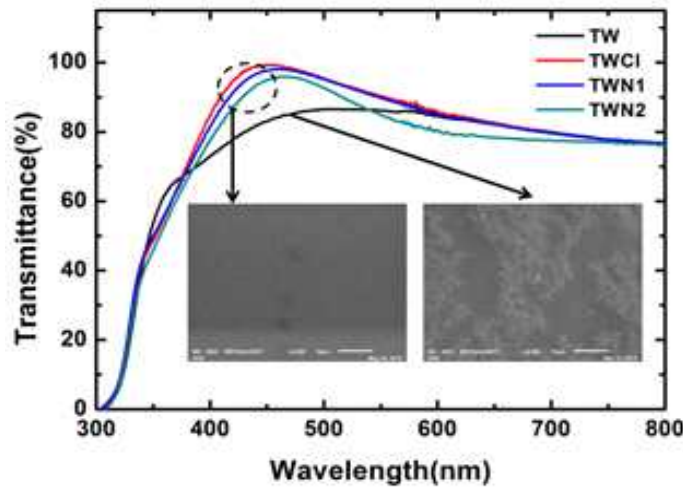
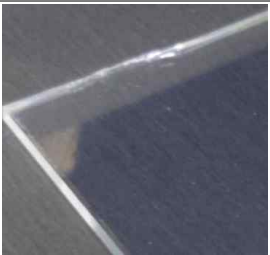


그림 4-5. 샘플의 투과도와 표면 SEM 사진

박막층의 경도 역시 유리창에 본 연구를 적용하는데 있어 중요한 성질이라고 할 수 있다. 표 4-2에 전동식 연필경도 시험기(코아테크 코리아)를 이용하여 샘플의 경도를 측정한 결과를 나타내었다. 산촉매를 사용하지 않은 박막은 상당히 무른 표면이 형성되었지만 산촉매를 투입한 박막은 2H이상의 강한 경도를 보이는 것으로 관측되었다.

<표 4-2. 샘플의 경도를 측정한 결과>

	TW	TWCl	TWN1	TWN2
샘플				
경도	1H이하	2H이상	2H이상	2H이상

다음으로 AFM(Atomic Force Microscopy)를 이용하여 표면 특성을 보다 정교하게 분석했다. 표 4-3은 AFM 분석 데이터. Rpv는 최저점과 최고점의 높이 차이, Rq는 root mean square roughness, Ra는 average roughness를 뜻한다. 그림 4-6과 표 4-3에 박막 사진과 특성 수치를 각각 나타내었다. TW에 비해 TWCl의 거칠기가 줄어들었는데 이것은 산 촉매가 입자 크기를 작게 만들어 보다 평평한 막을 만드는 데 기여한 것으로 볼 수 있다. 다만 TWN1, 2의 거칠기는 증가했는데 이것은 도핑 효과로 인해 격자가 틀어지며 표면이 거칠어진 것으로 볼 수 있다. 표면의 거칠기는 표면적이 넓어지는 효과로 인해 광촉매 반응성을 향상시키며, 접촉각 역시 낮춰주는 효과도 있다.

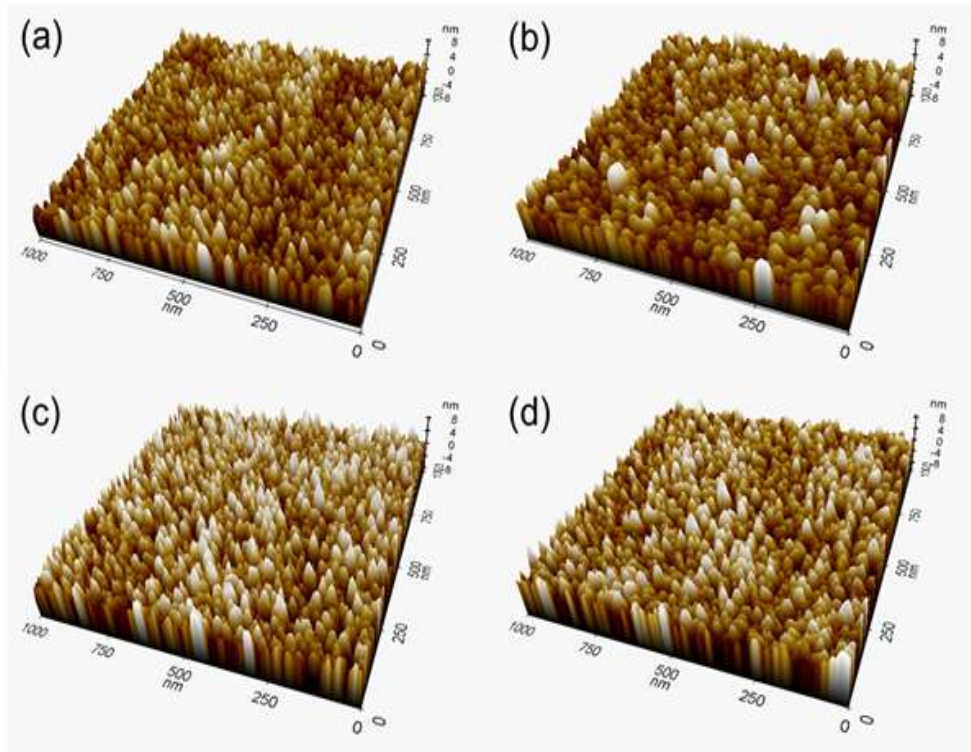


그림 4-6. 각 샘플의 AFM사진. (a)TW, (b)TWCl, (c)TWN1, (d)TWN2

<표 4-3. AFM 분석 데이터>

Sample no.	Rpv (최고점-최저점 높이)	Rq (root mean square roughness)	Ra (average roughness)
TW	13.166	1.580	1.253
TWCl	11.551	1.327	1.047
TWN1	17.904	2.306	1.847
TWN2	19.291	2.189	1.729

그림 4-7에서 박막의 접촉각 변화를 측정하여 그래프와 사진으로 나타내었다. 이때 대조군으로 $T(\text{TiO}_2)$ 의 결과를 추가하였다. 접촉각은 5분간의 20W 자외선 조사 후 측정되었으며 일반적인 TiO_2 박막에 비해 WO_3 와 복합체를 형성한 것이 더욱 친수성을 나타내는 것으로 확인되었다. TWCl은 Cl 이온의 영향으로 광촉매 활성이 낮아져 다소 접촉각이 커지는 현상이 발생했다.

MB의 광분해 실험을 통하여 광촉매 활성을 평가하였다. 광원은 150W Xe 램프를 사용하며 살레에 5개의 코팅된 유리를 놓고 5ppm의 MB 용액을 10ml 투입한 후 15, 30, 45, 60분간 분해 실험을 실시하였다. 각 실험 후 1.5ml의 MB 용액을 채취하여 13000rpm에서 15분간 원심 분리를 한 뒤, UV-Vis spectroscopy를 이용하여 MB의 흡광도를 측정하였다. 분해 그래프는 663nm영역의 흡광도를 기준으로 작성되었다. 그림 4-8은 각 샘플들의 MB 분해 효율을 그래프로 나타낸 것이다. 이때 대조군으로 $T(\text{TiO}_2)$ 의 결과를 추가하였다. 접촉각과 마찬가지로 TWN1의 분해 효과가 가장 뛰어난 것으로 확인되었으며 질소 함량이 높아진 TWN2 박막에서는 오히려 분해 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 TiO_2 결정의 형성이 지나치게 떨어져서 광

촉매 자체의 효과가 떨어진 것으로 생각할 수 있다. 염산 처리된 박막은 Cl이온의 효과로 산처리를 하지 않은 것에 비해 분해 효과가 감소한 것을 알 수 있다.

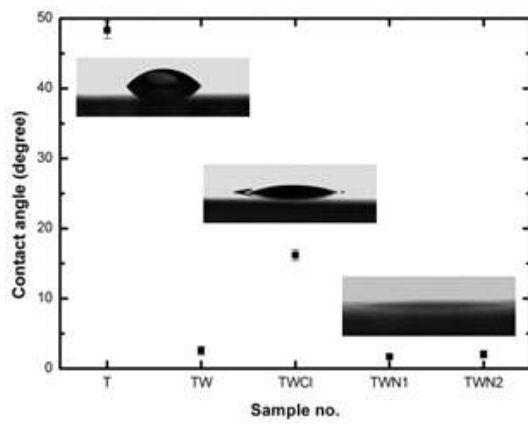


그림 4-7. 각 샘플의 접촉각 변화

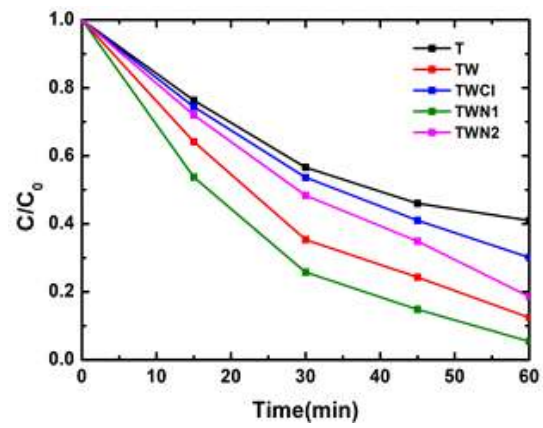


그림 4-8. 각 샘플의 MB 분해율 그래프

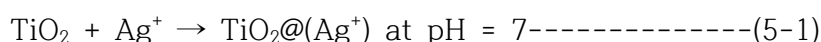
제 5 절 금속담지법을 이용한 TiO₂ 광촉매의 광반응 향상 연구

1. Ag가 담지된 Ag-TiO₂ 광촉매 제조 연구

가. sol-gel법과 photodeposition을 이용한 Ag-TiO₂ nanoparticle 제조

Ag-TiO₂ nanoparticle의 모체가 되는 TiO₂ nanoparticle은 sol-gel법을 이용하여 합성하였다. 출발원료는 TiO₂ nanoparticle의 전구체인 TTIP (titanium tetraisopropoxide, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Aldrich), 가수분해 촉매제인 H₂O, 용매인 EtOH (ethyl alcohol, C₂H₅OH, DUKSAN)를 사용하였다. 먼저 EtOH 10mL와 H₂O 15mL를 35°C에서 5분 동안 300 rpm으로 교반하였다. 그리고 TTIP 5mL를 첨가하고 35°C에서 1시간 동안 300 rpm으로 교반하여 TiO₂ sol 용액을 제조하였다. 이후에는 TiO₂ sol 용액을 여과 및 세척을 하고, 100°C에서 2시간 건조시켜서 TiO₂ particle을 얻었다. 이때 덩어리 상태로 응집된 입자를 분쇄하기 위해서 분말을 ball-milling 하였다. 그리고 최종적으로 불순물을 제거하기 위해서 400°C에서 4시간 하소(calcination) 하였다. 그림 5-1은 TiO₂ nanoparticle의 제조공정인 sol-gel법의 공정순서도를 나타내었다.

Ag-TiO₂ nanoparticle은 photodeposition으로 제조하였다. sol-gel법으로 합성한 TiO₂ nanoparticle, Ag 도핑의 전구체인 AgNO₃ (silver nitrate, DUKSAN, 99.8%), pH를 조절하는데 필요한 NH₄OH (ammonium hydroxide, DUKSAN, 25~30%), 용매인 H₂O를 출발원료로 사용하였다. 먼저 TiO₂ nanoparticle 1g과 H₂O 500mL를 35°C에서 5분 동안 300 rpm으로 교반하면서 혼합하였고, 5분 동안 상온에서 sonication을 하였다. 그리고 AgNO₃를 AgNO₃:TiO₂=1:10과 같은 조성비(molar ratio)로 첨가하여 35°C에서 30분 동안 300 rpm으로 교반하면서 혼합하였다. pH가 6보다 낮은 경우 혼합한 용액에 존재하는 TiO₂ nanoparticle 표면은 OH₂⁺상태이고, pH가 6보다 높은 경우 혼합한 용액에 존재하는 TiO₂ nanoparticle 표면은 O⁻상태이다; 후자의 경우 TiO₂ nanoparticle 표면은 음전하를 띠기 때문에 Ag⁺이온을 도핑하는데 적합한 조건이다. 그리고 pH가 7, 10인 경우 Ag가 TiO₂ nanoparticle에 도핑된 상태는 다음과 같다:



또한, pH 10으로 조정하게 되면 Ag를 nano급 크기로 도핑하는 것이 가능하다. 그래서 Ag를 도핑하는데 적합한 조건을 설정하고, Ag를 nano급 크기로 도핑하기 위해서 혼합한 용액에 NH₄OH를 첨가하여 pH 10으로 조정하고, 15분 동안 교반하였다. 이후에는 Ag의 산화를 방지하기 위해서 진공 상태에서 교반을 하고, 동시에 6W램프(Sankyo Denki UV Lamp G6T5, Japan)로 자외선(λ=250nm)을 조사하여 Ag를 TiO₂ nanoparticle에 도핑하였다. 이렇게 제조된 용액을 여과공정을 통하여 수용액과 nanoparticle을 분리시키고, 100°C에서 12시간 건조시켜 잔류 H₂O를 제거하였다. 그리고 최종적으로 Ag-TiO₂ nanoparticle의 불순물 제거 및 특정한 결정구조 형성을 위하여 400°C, 500°C, 700°C에서 6시간 동안 annealing하였다. 이렇게 최종적으로 제조된 Ag-TiO₂ nanoparticle은 annealing 온도에 따라서 AGT-400, AGT-500, AGT-700으로 명명하였다. 그림 5-2는 Ag-TiO₂ nanoparticle의 제조공정인 photodeposition의 공정순서도를 나타낸 것이다.

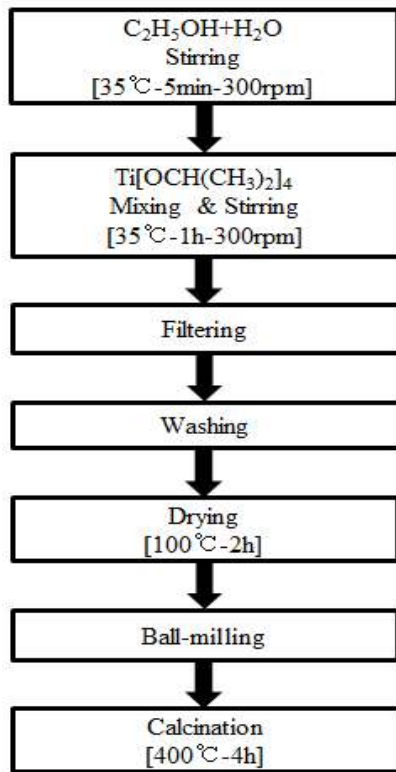


그림 5-1. sol-gel법을 이용한
TiO₂ nanoparticle 제조 순서도

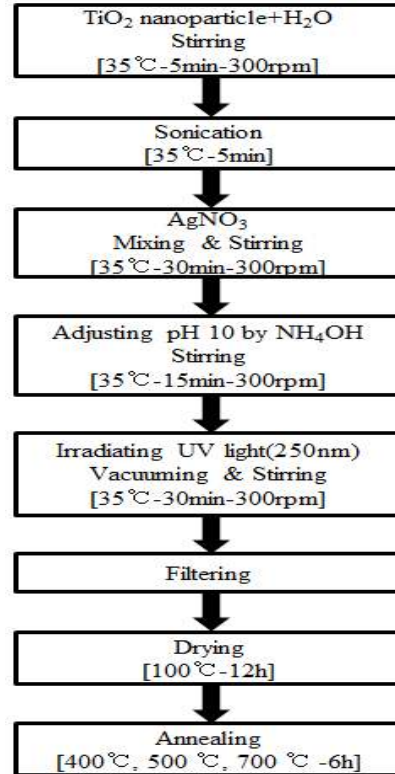


그림 5-2. photodeposition을 이용한
Ag-TiO₂ nanoparticle 제조 순서도

나. 결정구조 분석

그림 5-3은 sol-gel법으로 합성한 TiO₂ 및 photodeposition으로 제조한 AGT-400, AGT-500, AGT-700의 XRD 패턴이다. 여기서 TiO₂에 도핑된 Ag의 피크는 관찰 할 수 없었다. 도핑된 Ag의 양이 적고, 결정립 크기도 모재인 TiO₂에 비해서 작기 때문에 회절이 거의 일어나지 않거나 회절이 일어나더라도 피크세기가 약해서 피크가 관찰되지 않았다. TiO₂와 AGT-400, AGT-500, AGT-700은 anatase 상과 rutile 상이 혼재되어있다(JCPDS 21-1272 / JCPDS 76-1940). AGT-400, AGT-500, AGT-700은 annealing 온도가 증가할수록 anatase 상 피크세기가 감소하며, rutile 상 피크세기는 증가한다. 이는 annealing 온도가 증가하면 anatase 상의 분포는 감소하고, rutile 상의 분포는 증가됨을 의미한다.

표 5-1은 annealing 온도에 따른 결정립의 크기 및 상의 분포이다. 결정립의 크기는 Scherrer's equation을 이용하여 계산하였다.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5-3)$$

D는 평균결정립크기(nm), λ 는 X선의 파장, k는 평형상수이며 일반적으로 0.89라는 값을 가진다. β 는 반가폭(full width at half maximum), θ 는 회절각도이다.

결정상의 분포는 아래 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Rutile phase \%} = \frac{100}{1 + 0.8\left(\frac{I_A}{I_R}\right)} \quad (5-4)$$

I_A 는 anatase (101) 회절피크의 intensity, I_R 은 rutile (110) 회절피크의 intensity이다.

annealing 온도가 증가하면 anatase 상과 rutile 상을 가지는 결정립의 크기는 모두 증가하였다. 상의 분포는 XRD 패턴을 통해서 알 수 있었던 것과 같이 annealing 온도가 증가하면 anatase 상의 분포는 감소하고, rutile 상의 분포는 증가됨을 확인하였다. 이는 annealing 온도가 결정립의 크기 및 상의 분포에 많은 영향을 미친다는 것을 의미한다.

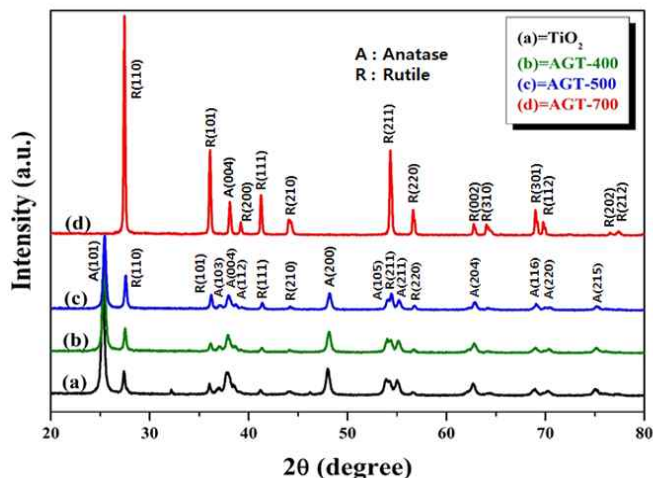


그림 5-3. 각 샘플의 XRD 그래프

<표 5-1. 각 샘플의 결정립의 크기 및 상의 분포>

Material	Phase purity (%)		Crystallite size of Anatase (nm)	Crystallite size of Rutile (nm)
	Anatase	Rutile		
TiO ₂	78	22	25	25
AGT-400	75	25	25	30
AGT-500	63	37	30	30
AGT-700	11	89	51	50

다. 미세구조 및 원소 분석

sol-gel법으로 합성한 TiO₂ 및 photodeposition으로 제조한 AGT-400, AGT-500, AGT-700의 미세구조를 관찰하기 위해서 SEM을 사용하였다. 그림 5-4는 TiO₂와 AGT-400, AGT-500, AGT-700을 SEM으로 관찰한 사진이다. SEM 사진을 통해서 particle들은 구형이 아니라는 것을 알 수 있었고, particle들이 느슨하게 응집되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 응집 현상은 정전기적 인력에 의해서 발생하는 것으로 사료된다. SEM의 제한된 해상도 때문에 SEM으로는 Ag를 관찰 할 수 없었다.

EDS 분석은 TiO₂ 표면에 Ag의 존재를 확인하기 위해서 수행하였다. 그림 5-5는 TiO₂와 AGT-400, AGT-500, AGT-700의 EDS spectrum 및 mapping image를 나타낸 것이다. AGT-400, AGT-500, AGT-700의 EDS spectrum을 통해서 TiO₂에 도핑된 Ag를 확인 할 수 있었다. 그리고 mapping image를 통해서 지정된 범위 안에 존재하는 Ag(white), Ti(red), O(green)의 분포상태도 알 수 있었다.

AGT-400, AGT-500, AGT-700에서 Ag의 크기 및 분포상태를 알아보기 위해서 TEM을 사용하였다. 그림 5-6은 TEM으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다. TEM 사진을 통해서 TiO_2 nanoparticle 표면에 작은 검은색 점으로 보이는 Ag가 존재하는 것을 확인 할 수 있었다. TiO_2 nanoparticle 표면에 도핑된 Ag는 크기가 매우 작고, 도핑이 잘 되어 있었다. Ag의 입경은 1~5nm이고, 응집되어 있지 않았다. 그리고 Ag는 TiO_2 nanoparticle 핵에 도핑되지 않고, 표면에 직접적으로 도핑이 되었다. 이러한 결과를 통해서 photodeposition은 TiO_2 nanoparticle 표면에 Ag를 도핑시키는 편리한 방법이라는 것을 알 수 있었다.

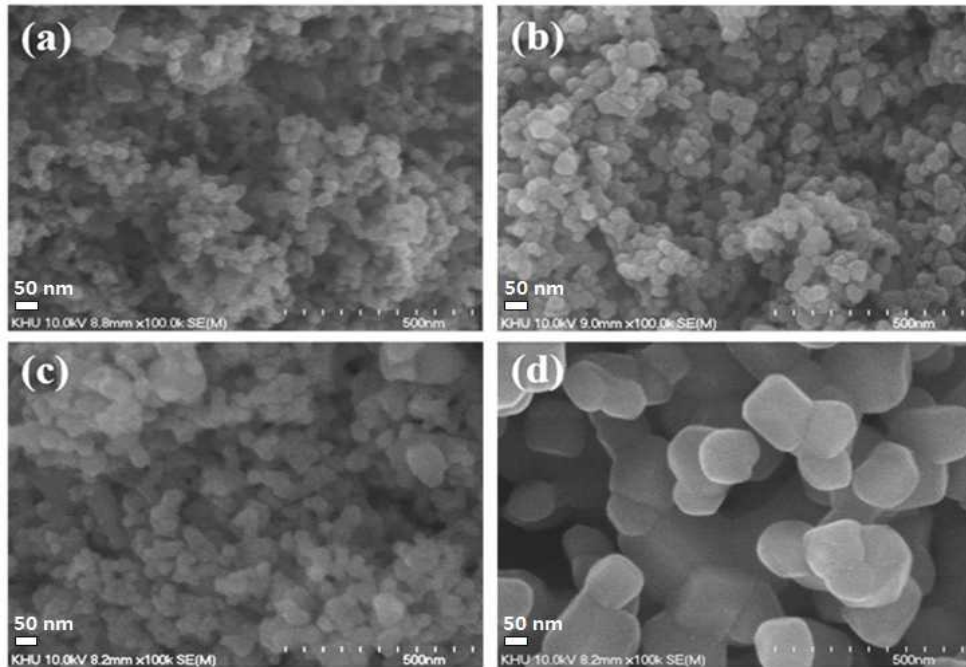


그림 5-4. SEM으로 관찰한 미세구조 : (a) TiO_2 , (b) AGT-400, (c) AGT-500, (d) AGT-700

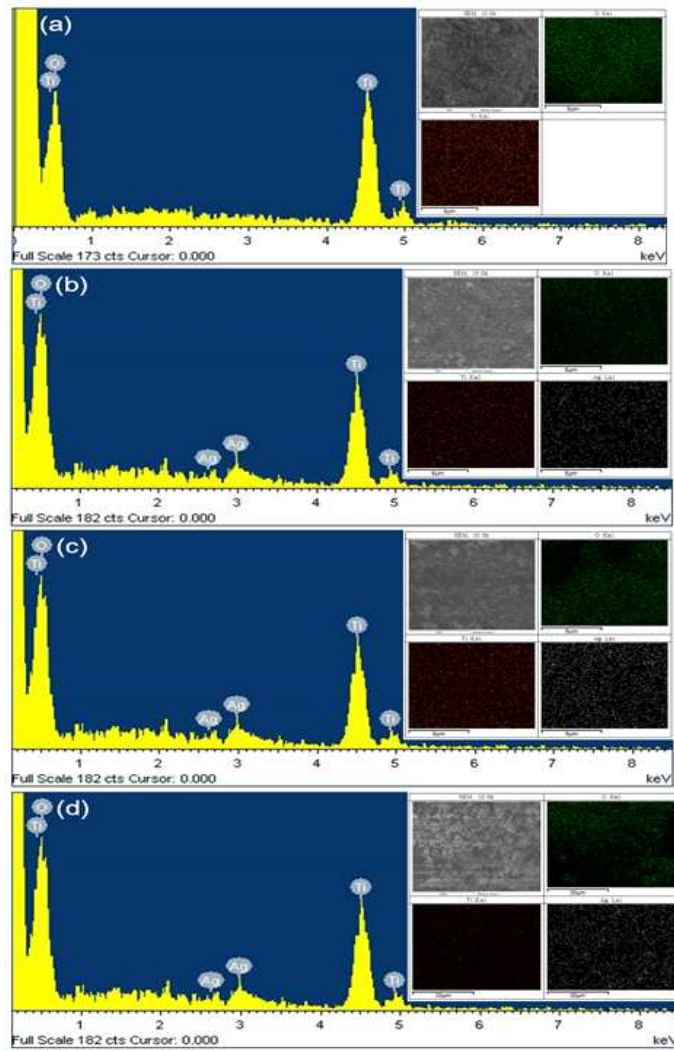


그림 5-5. EDS spectrum 및 mapping image : (a) TiO_2 , (b) AGT-400, (c) AGT-500, (d) AGT-700

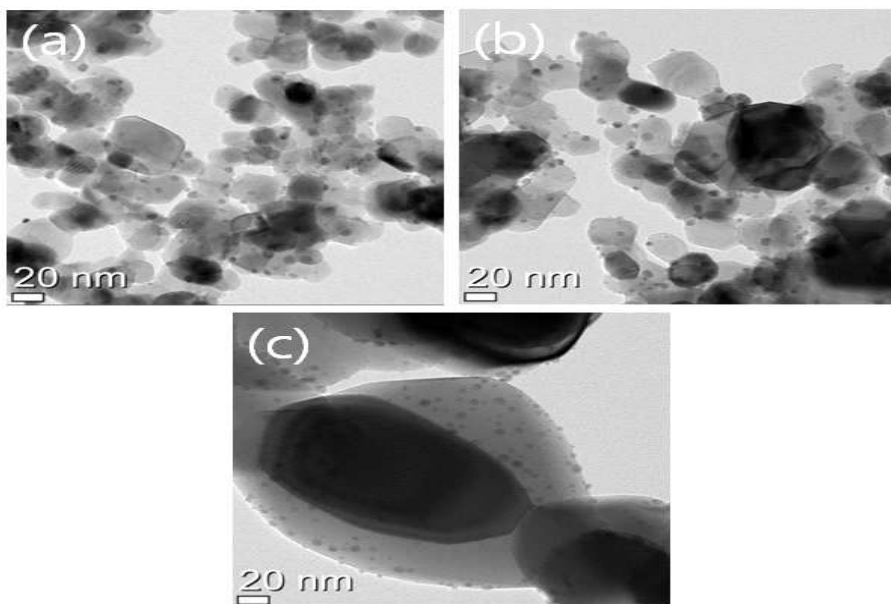


그림 5-6. TEM으로 관찰한 미세구조 : (a) AGT-400, (b) AGT-500, (c) AGT-700

라. 광학적 특성 분석

sol-gel법으로 합성한 TiO_2 및 photodeposition으로 제조한 AGT-400, AGT-500, AGT-700의 광학적 특성인 흡수율을 비교하기 위해서 UV-Vis spectrometer를 사용하였다. 그림 5-7은 TiO_2 와 AGT-400, AGT-500, AGT-700의 흡수율(absorbance) 그래프이다. TiO_2 의 흡수단은 405nm에서 나타났으며 이는 밴드갭이 3.06 eV라는 것을 의미한다. 일반적으로 TiO_2 의 밴드갭은 3.2 eV이지만 결정립의 크기에 따라서 밴드갭이 변한다. 350nm 이상의 파장영역에서 AGT-400, AGT-500, AGT-700의 흡수율이 TiO_2 보다 높게 나타났다. 이는 TiO_2 표면에 도핑된 Ag가 TiO_2 와 상호작용을 하여 빛을 흡수하는 파장영역이 장파장 쪽으로 이동했기 때문이다.

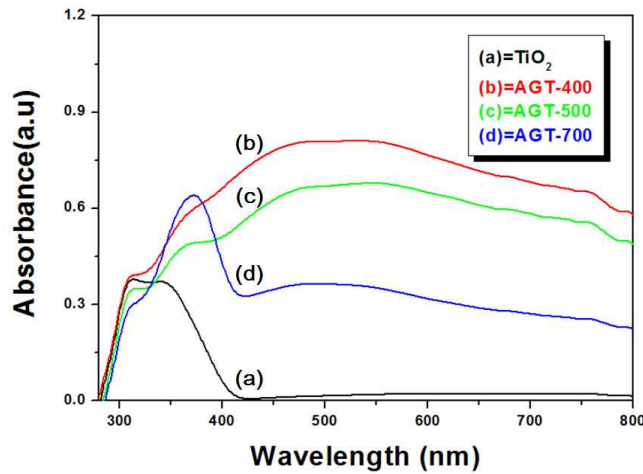


그림 5-7. 각 샘플의 UV-Vis absorbance spectra 그래프

마. 벤젠가스(C_6H_6)에 대한 광분해 반응 분석

광촉매 분야에 있어서 Ag- TiO_2 nanoparticle의 잠재력을 평가하기 위해 자외선($\lambda=365\text{nm}$)과 가시광선($\lambda \geq 410\text{nm}$)하에서 벤젠가스에 대한 광분해 실험을 하였다. 그림 5-8은 자외선 하에서 그림 5-9는 가시광선 하에서 시간 변화에 따른 TiO_2 와 AGT-400, AGT-500, AGT-700의 벤젠가스에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 가시광선 하에서 측정하는 경우에는 200W 백열전구에 자외선 차단 필터를 부착하여 자외선을 제거하였다. 그림 5-8과 그림 5-9의 그래프 결과를 살펴보면 자외선과 가시광선 하에서 AGT-400, AGT-500, AGT-700은 TiO_2 보다 광분해 속도가 빨랐다. 이는 TiO_2 표면에 Ag와 같은 나노금속이 도핑되면 나노금속은 낮은 페르미레벨에 의해 분리된 전자의 임시저장소 역할을 하게 되고 전자(e^-)-정공(h^+)쌍(Electron-Hole Pair, EHP)의 분리효율을 향상시켜 주기 때문이다. 그리고 TiO_2 는 가시광선 하에서는 광분해가 일어나지 않고 AGT-400, AGT-500, AGT-700은 광분해가 일어났다. 이는 TiO_2 표면에 도핑된 Ag가 TiO_2 와 상호작용을 하여 빛을 흡수하는 파장영역이 장파장 쪽으로 이동했기 때문이다. 자외선과 가시광선 하에서 TiO_2 를 제외하고 Ag- TiO_2 를 살펴보면 AGT-700 < AGT-400 < AGT-500과 같은 광분해 속도를 보였다. 여기서 AGT-700은 광분해에 적합하지 않은 rutile 상의 분포율이 높고, 결정립 크기가 커서 비표면적이 작기 때문에 광분해 속도가 AGT-400, AGT-500보다 느리다. AGT-400과 AGT-500은 결정립의 크기는 비슷하지만, AGT-400은 상의 분포율(%)이 anatase : rutile = 75 : 25이고 AGT-500은 anatase : rutile = 63 : 37로 다르다. 최적의 광분해 반응이 일어나는 상의 분포율(%)은 anatase : rutile = 60 : 40이다. AGT-500은 AGT-400에 비해서 최적의 광분해 반응이 일어나는 상의 분포율에 가깝기 때문에 AGT-500이 광분해 속도가 더 빠

른 것으로 사료된다.

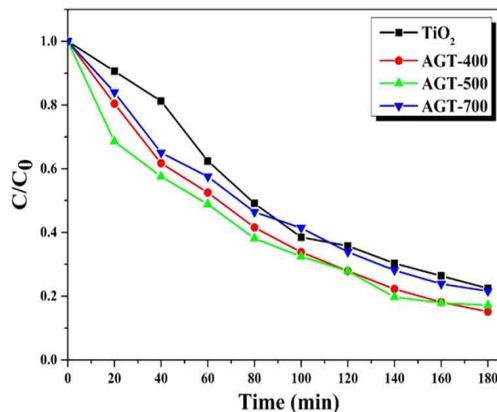


그림 5-8. 자외선 하에서 각 샘플의 벤젠가스 광분해 반응 그래프

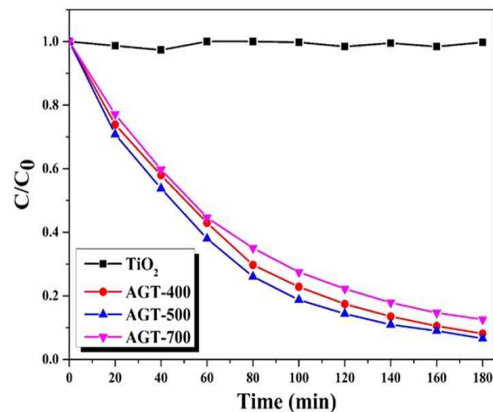


그림 5-9. 가시광선 하에서 각 샘플의 벤젠가스 광분해 반응 그래프

2. Cr-TiO₂ 광촉매 제조 연구

가. sol-gel법을 이용한 Cr-TiO₂ nanoparticle 제조

Cr-TiO₂ nanoparticle 광촉매 분말을 제조하기 위해서 기존의 sol-gel법을 약간 변형하여 실시하였다. 우선 titanium (IV) isopropoxide와 glacial acetic acid를 5분 동안 교반하면서 혼합하였다. 그 다음엔 sodium dodecyl sulfate 수용액을 첨가해서 40분 동안 교반하였다. TiO₂에 Cr³⁺이온을 1~3 mole% 도핑하기 위해서 추가적으로 Cr(NO₃)₃ · 9H₂O 수용액을 적절하게 기하학적인 양을 첨가해서 60분 동안 교반하였다. 이후에는 암모니아 수용액을 첨가해서 60°C에서 2시간 동안 교반하였다. 혼합된 용액은 여과 및 세척을 하고 110°C에서 건조하여 분말상태가 되었다. 최종적으로 분말을 400°C에서 4시간 하소하여 Cr-TiO₂ nanoparticle 광촉매 분말을 제조하였다. 제조한 Cr-TiO₂ nanoparticle은 Cr³⁺이온의 도핑농도에 따라서 1 mole%인 경우 Cr1-TiO₂, 2 mole%인 경우 Cr2-TiO₂, 3 mole%인 경우 Cr3-TiO₂로 나타냈다.

나. XRD(X-ray diffraction) 분석

TiO₂와 Cr-TiO₂ nanoparticle의 XRD 패턴은 그림 5-10에 나타냈다. 모든 Cr-TiO₂ nanoparticle의 회절 패턴은 표준 anatase TiO₂(JCPDS 21-1272) 회절 패턴과 일치하였다. 즉, 모든 Cr-TiO₂ nanoparticle들은 특별한 상인 anatase 상으로 구성되었다. Scherer's equation으로 계산한 결과 결정립의 크기는 12~14nm라는 것을 알 수 있었다. 이러한 회절 패턴에서는 chrome oxide와 같은 불순물이나 이차상 피크가 나타나지 않았다. TiO₂ 모체에 chrome을 도핑하는 것은 피크의 위치나 세기에 전혀 영향을 미치지 않는다. Cr³⁺이온은 Ti⁴⁺이온과 이온반경이 거의 비슷하다. 따라서 Cr³⁺이온은 Ti⁴⁺이온에 침투형보다는 치환형 도핑이 되었다고 생각된다.

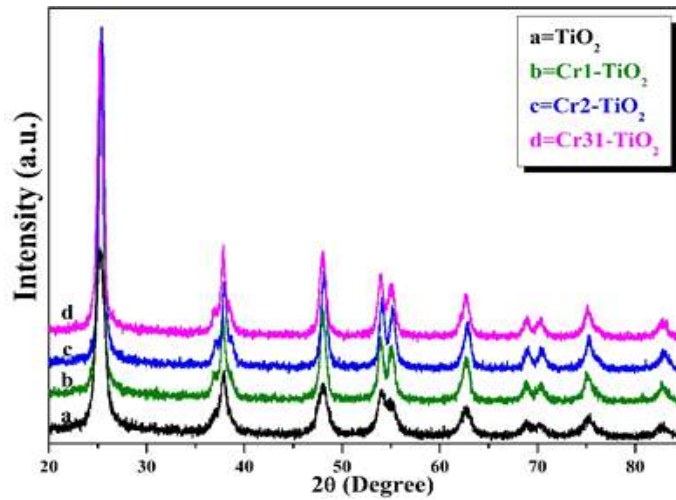


그림 5-10. 각 샘플의 XRD 그래프

다. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy 분석

TiO₂와 Cr-TiO₂ nanoparticle의 UV-Vis diffuse reflectance spectra는 그림 5-11에 나타났다. sol-gel법으로 제조된 Cr1-TiO₂, Cr2-TiO₂, Cr3-TiO₂의 absorption edge는 417nm, 436nm, 477nm로 나타났다. 이러한 absorption edge를 이용해서 TiO₂, Cr1-TiO₂, Cr2-TiO₂, Cr3-TiO₂의 band gap energy가 3.21, 3.0, 2.86, 2.60 eV라는 것을 알 수 있었다. TiO₂ 모체에 도핑된 Cr 이온의 증가는 가시광선 영역까지 광 흡수를 선형적으로 증가 시킨다. 금속도핑은 흡수파장이 더 높은 파장영역대로 넓어지는 것을 야기한다. 가시광선 영역까지 광 흡수 증가는 Cr 에서 TiO₂ 전도대로 전자들이 여기 했기 때문이다. TiO₂의 광학적 특성에 대한 도핑의 영향은 UV-Vis diffuse reflectance spectra에 명확히 나타났다. 가시광선 영역까지 확장된 Cr-TiO₂ nanoparticle의 광 흡수는 가시광선 영역 및 태양광에서 TiO₂의 광촉매 반응이 향상되는 것을 야기했다.

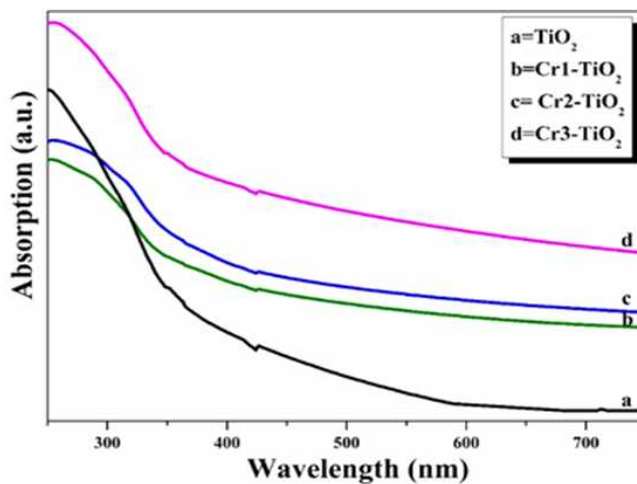


그림 5-11. 각 샘플의 UV-Vis diffuse reflectance spectra 그래프

라. Raman spectroscopy 분석

TiO₂와 Cr-TiO₂ nanoparticle의 Raman spectroscopy는 그림 5-12에 나타냈다. 모든 Cr-TiO₂ nanoparticle의 Raman 피크는 anatase 구조로 되어있는 TiO₂의 특성과 유사한 Raman 피크를 가졌다. tetragonal anatase 구조인 TiO₂는 D¹⁹_{4h}(I4₁/amd)공간 그룹을 가지고, 다음과 같은 일반적인 lattice vibration modes(Anatase = A_{1g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g)를 가진다. 145cm⁻¹에서 가장 강한 E_g가 나타나는데, 이는 anatase 구조의 external vibration에 의해서 나타난다. 197cm⁻¹에서 매우 작은 피크는 anatase TiO₂의 약한 vibration 때문이다. 모든 TiO₂와 Cr-TiO₂ nanoparticle의 147, 445, 639cm⁻¹에서 피크는 B_{1g}, E_g, A_{1g} mode를 나타낸다. 516, 639cm⁻¹에서 피크는 B_{1g}에서 기인되었고, 196, 144cm⁻¹에서 피크는 E_g vibration mode와 일치한다. 흥미롭게도, Cr-TiO₂ nanoparticle에서 다른 oxides와 관련된 피크가 나타나지 않았다. 이는 Cr이 치환형 도핑이 되었다는 증거이다. rutile TiO₂와 일치하는 235, 447, 612cm⁻¹의 Raman band는 나타나지 않았다.

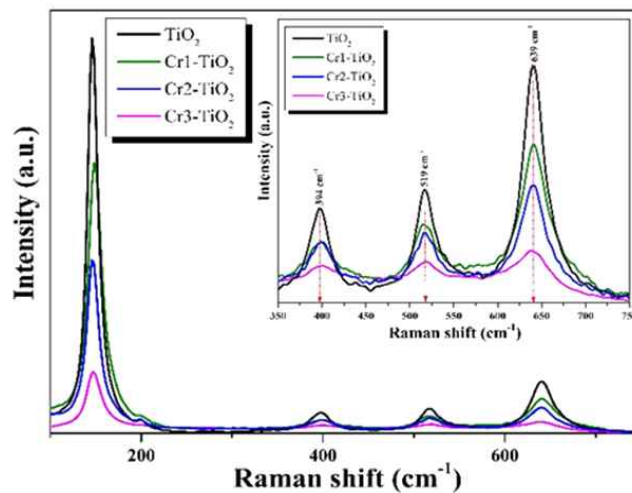


그림 5-12. 각 샘플의 Raman spectra 그래프

마. TEM(transmission electron microscopy)으로 미세구조 분석

TiO₂와 Cr3-TiO₂의 TEM으로 관찰한 사진을 그림 5-13에 나타냈다. TEM 미세구조 분석으로 얻어진 결정립 크기는 7~14nm로 XRD 분석을 통해서 얻어진 수치와 유사하였다. TEM은 모든 Cr-TiO₂ nanoparticle은 anatase 상을 가지면서, 잘 분산되어 있고, 구형이 아니라는 것을 보여준다. TiO₂와 Cr3-TiO₂의 SAED는 그림 5-13(a)와 그림 5-13(b)에 우측상단에 삽입했다. 중심의 밝은 점은 물질에 의해서 무작위로 회절된 전자를 나타내고, TiO₂와 Cr3-TiO₂의 결정 본질을 확인하게 해주었다. 그림 5-13(c)는 Cr3-TiO₂의 EDS를 나타냈다. Cr, Ti, O의 피크만 나타나고 다른 피크는 나타나지 않았다. 이를 통해서 불순물이 존재하지 않고, Cr이 성공적으로 도핑된 것을 확인 할 수 있었다.

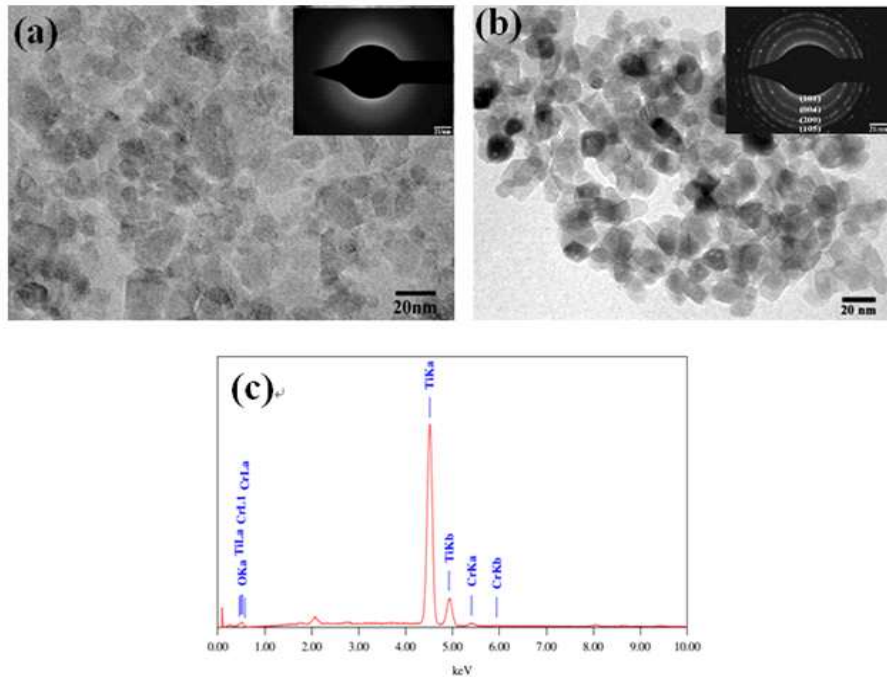


그림 5-13. TEM으로 관찰한 미세구조 : (a) TiO_2 , (b) $\text{Cr}_3\text{-TiO}_2$ (우측상단에 SAED 삽입)
EDS 성분분석 : (c) $\text{Cr}_3\text{-TiO}_2$

바. XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석

$\text{Cr}_3\text{-TiO}_2$ 샘플의 표면을 분석하기 위해 XPS를 사용하여 분석을 진행했다. 분석 결과를 그림 5-14에 나타내었다. 284.6 eV에서 탄소가 검출되었는데 이것은 XPS의 백그라운드를 잡는 과정에서 생긴 것이다. $\text{Cr}_3\text{-TiO}_2$ 샘플에서 Ti, O, Cr 원소가 검출되었다. Ti는 $\text{Ti}2p_{3/2}$, $\text{Ti}2p_{1/2}$ 가 각각 463.56, 457.87 eV에서 나왔으며 이것은 TiO_2 anatase상과 잘 맞는다. Cr2p의 메인 피크는 576.93 eV 이고 585.71 eV이 마이너 피크이다. 이 피크들은 Cr^{3+} 로 생각할 수 있다. O의 1s 피크가 531.73 eV, 526.46 eV에서 검출되었는데 이것은 TiO_2 표면의 hydroxyl group에 의한 것과 TiO_2 에 의한 것으로 각각 생각할 수 있다.

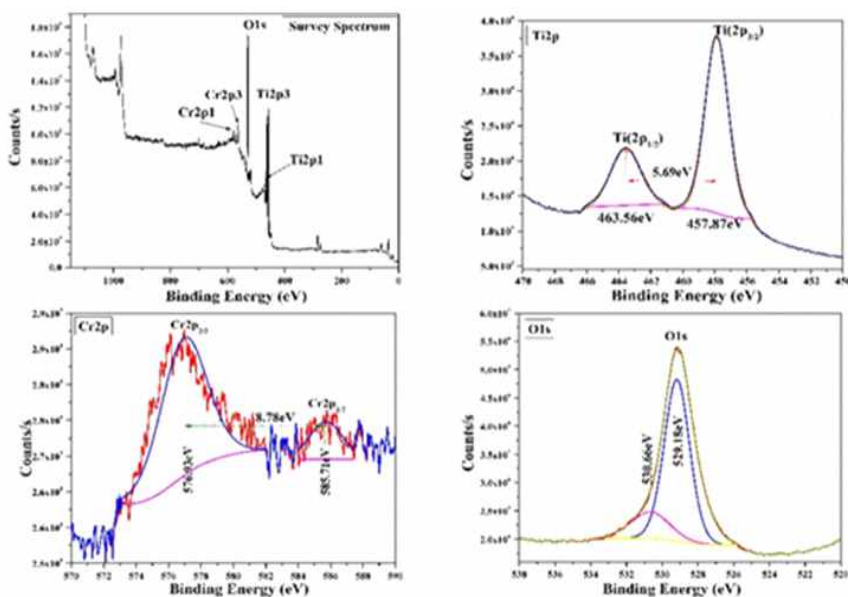


그림 5-14. $\text{Cr}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Ti}2p$, $\text{Cr}2p$, $\text{O}1s$ 의 XPS 그래프

사. 메틸렌블루(MB)에 대한 광분해 반응 분석

MB는 먼, 울 또는 일시적인 머리 염색 등 다양한 분야에 쓰이는 물질이다. MB가 유독성 물질은 아니지만 사람에게 황달, 심박수 증가, 구토 등의 나쁜 영향을 줄 수도 있다. 본 연구에서는 MB를 표준물질로 사용하여 분해 실험을 진행하였다. MB의 농도는 1.6×10^{-5} mol/L를 사용했다. 그림 5-15은 Cr³⁺-TiO₂ 입자가 10시간 후 100%의 분해율을 보이는 것을 말해준다. MB는 빛이 조사되지 않은 상태에서 20%가 이온화되는 것으로 보인다. 각 샘플의 MB 분해율을 그림 5-16에 나타내었다. 그림 5-16은 MB가 가장 많이 흡수하는 영역인 664nm를 기준으로 시간의 흐름에 따라 측정했다. 15시간의 조사 후 Cr-TiO₂ nanoparticle에 의한 파란색의 MB 용액의 광분해는 완료되어 MB 용액은 완전히 투명해지는 것을 알 수 있었다. 위 그래프에서 Cr³⁺-TiO₂이 가장 높은 효율을 보임을 알 수 있다. 이것은 TiO₂ 광촉매의 효과가 크롬 이온의 도핑으로 좋아질 수 있다는 것을 보여준다. 즉, 3 mol%의 크롬 이온이 TiO₂의 가시광 감응성을 높일 수 있다는 것을 알 수 있다. 가시광 영역의 효과적인 흡수가 금속 이온이 도핑된 TiO₂에서 가시광 감응성에 대한 중요한 요소는 아니다. 가시광 흡광도도 중요하지만 크롬 이온의 농도가 더욱 결정적인 역할을 한다고 볼 수 있다.

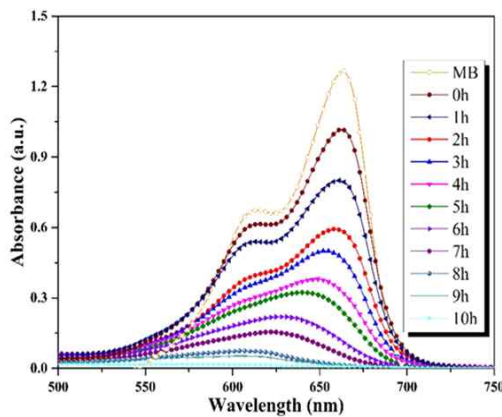


그림 5-15. 가시광선 하에서 Cr³⁺-TiO₂에 의해 광분해된 MB의 absorbance 그래프

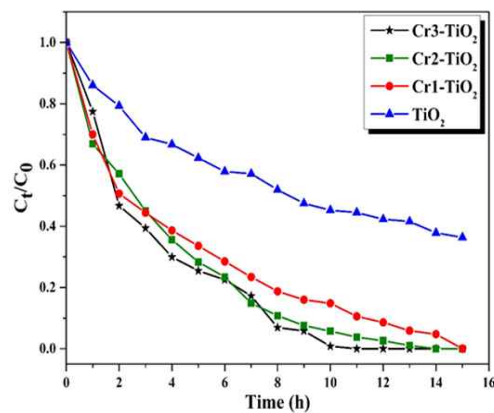


그림 5-16. 가시광선 하에서 각 샘플의 MB 광분해 반응 그래프

3. Co-TiO₂ 광촉매 제조 연구

가. sol-gel법을 이용한 TiO₂, Co-TiO₂ nanoparticle 제조

TiO₂와 Co-TiO₂ nanoparticle은 sol-gel법을 실시하여 제조하였다. 우선 15mL의 titanium (IV) isopropoxide에 5mL의 glacial acetic acid를 첨가해서 5분 동안 교반하면서 혼합하였다. 그 다음엔 sodium dodecyl sulfate 수용액을 첨가해서 1시간 동안 교반하였다. TiO₂에 Co²⁺이온을 1~3 mole% 도핑하기 위해서 추가적으로 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 수용액을 적절하게 기하학적인 양을 첨가해서 2시간 동안 교반하였다. 이후에는 혼합된 용액에 암모니아 수용액을 첨가해서 pH를 10으로 조절하고, 60°C에서 3시간 교반을 하였다. 교반 후에 용액 속에 생성된 침전물을 여과를 통해서 용액과 분리하고, 침전물을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척을 하였다. 세척한 침전물을 80°C에서 건조하고 최종적으로 500°C에서 하소하여 Co-TiO₂ nanoparticle을 얻었다. TiO₂ nanoparticle은 Co 전구체를 첨가하지 않고 앞의 방법과 동일하게 sol-gel법을 실시하여 제조하였다. 제조한 노란색의 Co-TiO₂ nanoparticle은 Co²⁺이온의 도핑농도에 따라서 1 mole%인 경우 COT-1, 2 mole%인 경우 COT-2, 3 mole%인 경우 COT-3로 명명하였다.

나. XRD(X-ray diffraction) 분석

TiO₂와 Co-TiO₂ nanoparticle의 XRD 패턴은 그림 5-17에 나타냈다. 모든 샘플의 회절 패턴은 날카로운 피크를 보였고, 이는 모든 샘플이 결정화가 잘 이루어졌다는 것을 의미한다. 또한, 모든 샘플의 회절 패턴은 표준 anatase TiO₂(JCPDS 21-1272) 회절 패턴과 일치하였으며 rutile 상 피크, Co 산화물 피크, Co 금속 피크는 관찰 할 수 없었다. Scherer's equation으로 계산한 결과 평균 결정립 크기는 7~10nm라는 것을 알 수 있었다. Co를 도핑한 샘플들의 피크 intensity 증가는 결정구조 변화를 의미한다. Ti⁴⁺와 Co²⁺의 이온전하 차이 때문에, Ti⁴⁺ 자리에 Co²⁺가 들어가면 전하적 중성을 유지하기 위해서 산소 vacancy를 생성하므로 결정구조가 변해서 피크 intensity가 증가하는 것이다. 3+ 또는 이보다 낮은 산화상태와 함께하는 dopant가 TiO₂ 격자에 들어가면, 전하 보상 음이온 vacancy를 생성하고 자유 전자 농도를 감소시킨다.

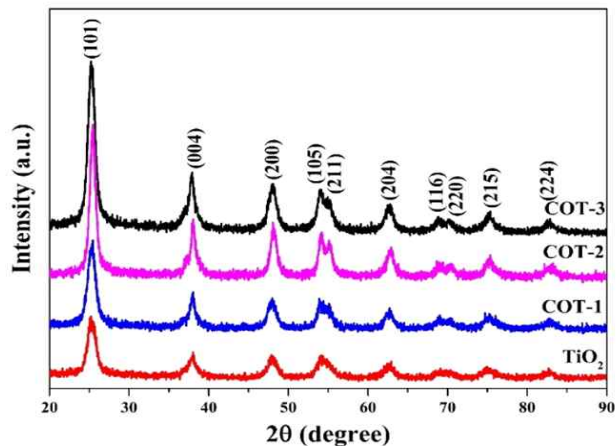


그림 5-17. 각 샘플의 XRD 그래프

다. TEM(transmission electron microscopy)으로 미세구조 분석

TiO₂와 COT-3를 TEM으로 관찰한 사진을 그림 5-18에 나타냈다. 두 샘플 모두 거의 구형에 가까운 nanoparticle들이 다소 응집되어 있었다. TEM 미세구조 분석으로 얻어진 결정립 크기는 6~13nm로 XRD 분석을 통해서 얻어진 수치와 거의 일치하였다. 그러나 두 샘플 모두에서 몇몇의 nanoparticle들은 20nm의 결정립 크기를 보였다. TiO₂ nanoparticle들은 투명하면서 거의 구형에 가까운 모습을 보였으며, Co nanoparticle들은 TiO₂ nanoparticle들 표면에 존재하면서 어둡게 보였다. 그림 5-18에 삽입한 SAED를 통해서 관찰된 전자회절패턴은 매우 결정화된 nanoparticle들의 다형성 개별 고리 패턴을 나타낸다.

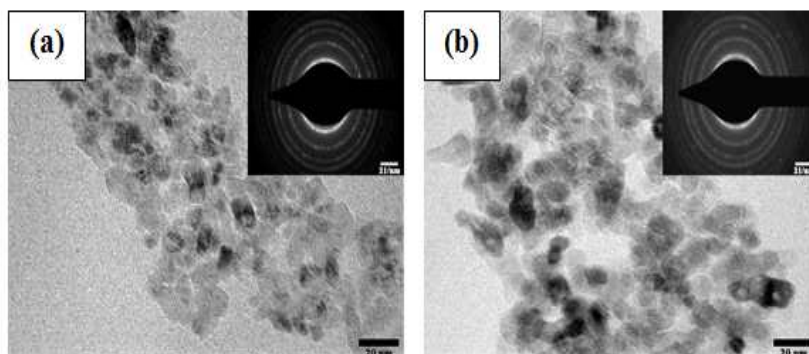


그림 5-18. TEM으로 관찰한 미세구조 : (a) TiO₂, (b) COT-3 (우측상단에 SAED 삽입)

라. EDS(energy dispersive spectrum) 분석

그림 5-19는 COT-3의 EDS spectra를 나타낸 것이다. Co, Ti, O 피크를 관찰 할 수 있었고, 이러한 피크들은 TiO_2 nanoparticle 표면에 Co nanoparticle이 균일하게 분포되어 있다는 것을 명시한다.

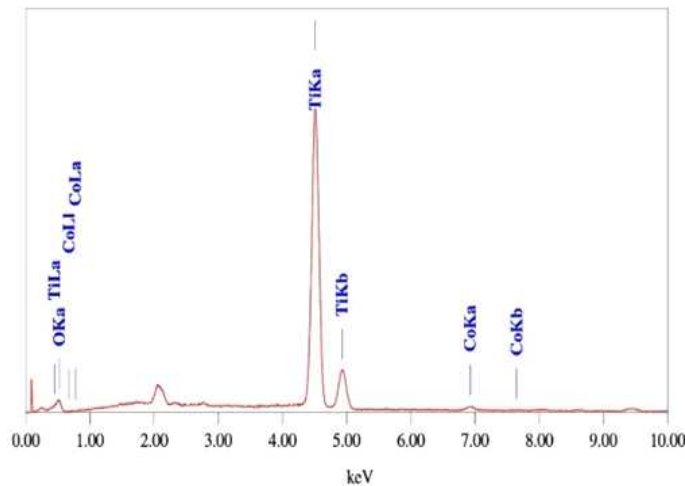


그림 5-19. COT-3의 EDS 그래프

마. XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석

그림 5-20은 COT-3의 XPS spectra를 나타낸 것이다. 그림 5-20(a)에서는 COT-3를 구성하는 Ti, O, Co 피크와 COT-3의 구성원소가 아닌 C 피크를 관찰 할 수 있었다. 284.6 eV에서 나타난 C 피크는 XPS의 백그라운드 또는 잔류하고 있는 전구체 때문에 나타났다. 그림 5-20(c)에서는 $\text{Co}2p$ 의 피크를 고배율에서 관찰했다. $\text{Co}2p_{3/2}$, $\text{Co}2p_{1/2}$ 의 피크는 각각 780.04, 795.07 eV에서 나타났으며, 두 피크의 binding energy 차이는 15.03 eV이다. 이러한 $\text{Co}2p$ 의 피크를 통해서 Co^{2+} 의 존재를 명확하게 확인 할 수 있었다. 예상되는 15.05 eV의 binding energy 차이 때문에 $\text{Co}2p$ 의 XPS spectra는 배제될 수도 있다. 이러한 차이는 Co가 TiO_2 격자에 들어가 있다는 것을 의미한다. 그리고 785, 800 eV 부근에서 $\text{Co}2p_{3/2}$, $\text{Co}2p_{1/2}$ 의 피크는 샘플 내에서 높은 스핀 상태와 함께 Co^{2+} 가 존재하고 있다는 것을 증명한다. 그림 5-20(b)는 $\text{Ti}2p$ 의 피크를 고배율에서 관찰한 것이며 $\text{Ti}2p_{3/2}$, $\text{Ti}2p_{1/2}$ 은 각각 457.97, 463.66 eV에서 나타났다. 5.69 eV인 두 피크의 binding energy 차이는 Ti^{4+} 가 TiO_2 내에 존재하고 있다는 것을 증명한다. 그림 5-20(d)는 $\text{O}1s$ 의 피크를 고배율에서 관찰한 것이며 피크는 531.82, 529.53 eV에서 나타났다. $\text{O}1s$ 피크를 통해서 표면 hydroxyl group들의 존재를 확인 할 수 있었고, $\text{O}1s$ 피크에서 나타난 binding energy는 TiO_2 격자로부터 발생한 것이다.

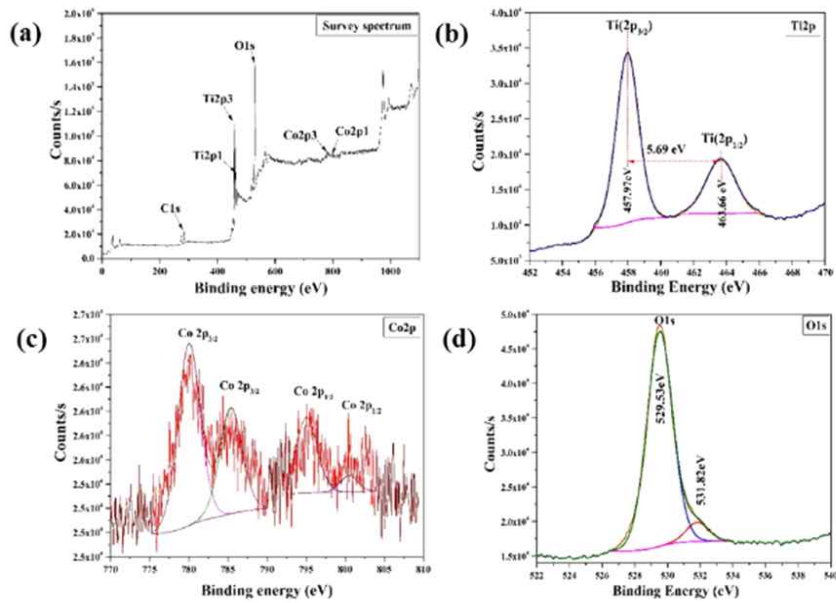


그림 5-20. COT-3, Ti2p, Co2p, O1s의 XPS 그래프

바. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy 분석

TiO₂와 Co-TiO₂ nanoparticle의 UV-Vis diffuse reflectance spectra는 그림 5-21에 나타났다. TiO₂의 경우 384nm부터 파장이 낮아질수록 흡수율(absorbance)이 증가하였다. 이는 384nm의 파장부터 광 여기가 일어나서 가전자대의 전자가 전도대로 이동했기 때문이다. 자외선 영역보다 장파장 영역인 가시광선 영역에서 Co-TiO₂ nanoparticle은 TiO₂보다 전체적으로 흡수율이 높고, Co 도핑량이 증가할수록 흡수율이 높아졌다. 이는 TiO₂ 모체에 Co²⁺가 도핑되면 전하보상효과 때문에 산소 vacancy가 생성이 되면서 광 흡수가 가시광선 영역까지 확장되기 때문이다. 자외선 영역보다 장파장 영역인 가시광선 영역 쪽으로 흡수율이 증가하는 것을 red shift라고 한다. 그림 5-21과 band gap energy 방정식($\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{n/2}$)을 이용하여 계산한 결과 TiO₂, COT-1, COT-2, COT-3의 band gap energy는 3.2, 2.96, 2.89, 2.82 eV로 나타났다. 이를 통해서 Co 도핑량이 증가할수록 TiO₂의 band gap이 좁아진다는 것을 알 수 있었다.

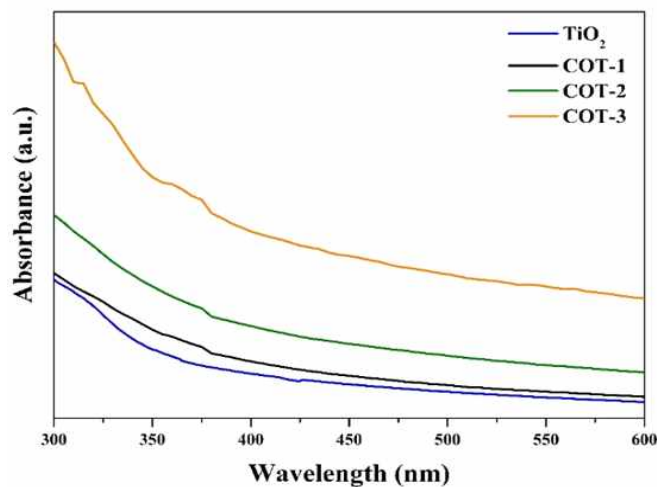


그림 5-21. 각 샘플의 UV-Vis diffuse reflectance spectra 그래프

사. 메틸렌블루(MB)에 대한 광분해 반응 분석

그림 5-22는 가시광선 하에서 시간 변화에 따른 TiO_2 와 Co- TiO_2 nanoparticle의 MB에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 그래프를 보면 알 수 있듯이 TiO_2 에 Co를 도핑한 COT가 TiO_2 보다 빠른 광분해 속도를 보였다. 특히, COT-3는 광분해 속도가 가장 빨랐으며 가시광선 조사 600분 후에 MB를 완전히 분해하였다. 전체 샘플의 광분해 속도를 비교해서 나타내면 $\text{TiO}_2 < \text{COT-1} < \text{COT-2} < \text{COT-3}$ 과 같다. 이러한 결과를 통해서 COT-3가 가장 높은 광분해 효율을 보인다는 것을 알 수 있었다. 이것은 적절한 양의 Co 도핑으로 TiO_2 광촉매의 효과가 좋아질 수 있다는 것을 보여준다. 도핑된 Co에 의해서 TiO_2 band gap이 좁아지고, 도핑된 Co^{2+} 에 의해서 생성된 산소 vacancy는 TiO_2 의 광 여기된 전자들의 재결합 속도를 낮추기 때문에 광분해 효율이 향상된다.

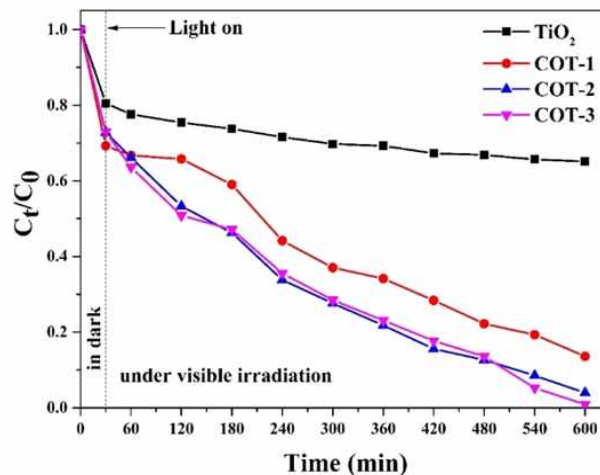


그림 5-22. 가시광선 하에서 각 샘플의 MB 광분해 반응 그래프

4. Fe- TiO_2 광촉매 제조 연구

가. 변형된 sol-gel법을 이용한 TiO_2 , Fe- TiO_2 nanoparticle 제조

TiO_2 와 Fe- TiO_2 nanoparticle은 변형된 sol-gel법을 실시하여 제조하였다. 우선 titanium (IV) butoxide와 glacial acetic acid를 화학양론적인 양에 근거하여 혼합하고 교반하였다. 일정 시간 교반 후에 추가적으로 sodium dodecyl sulfate 수용액을 첨가해서 교반하였다. TiO_2 에 Fe를 1~3 mole% 도핑하기 위해서 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 적절하게 기화학적 양을 첨가해서 2시간 동안 교반하였다. 이후에는 혼합된 용액에 25mL의 암모니아 수용액을 첨가하고 60°C에서 2시간 교반을 하였다. 교반 후에 용액 속에 생성된 침전물을 여과를 통해서 용액과 분리하고, 침전물을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척을 하였다. 세척한 침전물을 110°C에서 건조하고 최종적으로 400°C에서 4시간 동안 하소하여 Fe- TiO_2 nanoparticle을 얻었다. TiO_2 nanoparticle은 Fe 전구체를 첨가하지 않고 앞의 방법과 동일하게 변형된 sol-gel법을 실시하여 제조하였다. 제조한 노란색의 Fe- TiO_2 nanoparticle은 Fe의 도핑농도에 따라서 1 mole%인 경우 Fe1- TiO_2 , 2 mole%인 경우 Fe2- TiO_2 , 3 mole%인 경우 Fe3- TiO_2 로 명명하였다.

나. XRD(X-ray diffraction) 분석

TiO_2 와 Fe- TiO_2 nanoparticle의 XRD 패턴은 그림 5-23에 나타냈다. 모든 샘플의 회절 패턴은 tetragonal anatase TiO_2 (JCPDS 21-1272) 회절 패턴과 일치하였고, Fe를 포함한 다른 결정

상의 피크는 관찰 할 수 없었다. 그리고 Fe-TiO₂ nanoparticle의 모든 회절 피크는 TiO₂ nanoparticle의 모든 회절 피크보다 intensity가 작았다. Scherer's equation으로 계산한 결과 모든 샘플의 평균 결정립 크기는 9~13nm라는 것을 알 수 있었다. Fe-TiO₂ nanoparticle의 결정립 크기는 TiO₂ nanoparticle의 결정립 크기보다 작았고, 이는 TiO₂ 결정 내에 있는 Fe의 억제효과로 인하여 나타난 결과이다. 일부분에서 Ti⁴⁺ 이온을 Fe³⁺ 이온이 대체하면서 TiO₆ octahedra의 뒤틀림 현상이 발생하고, 이러한 뒤틀림 현상에 의해서 발생한 강한 전하 차이는 산소 결함을 생성한다. 산소 결함은 구조내부에 내부 분극 영역과 큰 쌍극자 모멘트를 생성한다. Fe 도핑에 의하여 발생하는 이러한 현상들의 영향을 받아 광 여기된 전하들의 재결합 속도가 감소하기 때문에 Fe-TiO₂ nanoparticle의 광촉매 항균 특성은 강화된다.

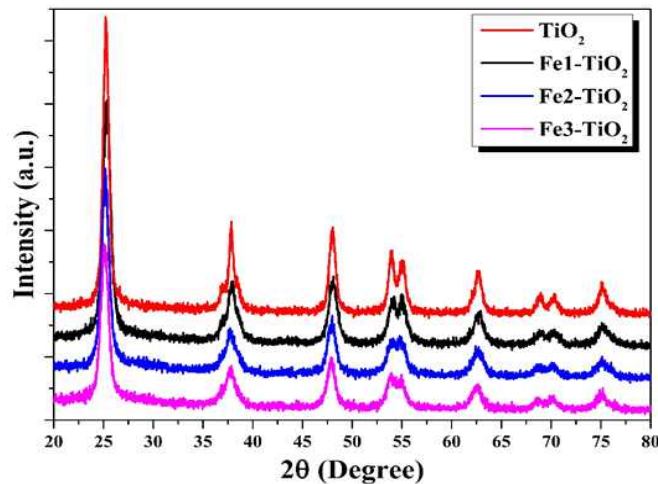


그림 5-23. 각 샘플의 XRD 그래프

다. TEM(transmission electron microscopy)으로 미세구조 분석

TiO₂와 Fe₃-TiO₂를 TEM으로 관찰한 사진을 그림 5-24에 나타냈다. 두 샘플 모두 입자들의 모양은 불규칙했지만 좋은 결정화를 보였다. TEM 미세구조 분석으로 얻어진 결정립 크기는 12~20nm로 XRD 분석을 통해서 얻어진 수치와 거의 일치하였다. Fe 산화물과 같은 이차상의 부재를 통해서 Fe³⁺ 이온이 TiO₂ 모체에 존재하는 Ti⁴⁺ 이온 일부를 균질하게 대체하고 있다는 것을 알 수 있었다.

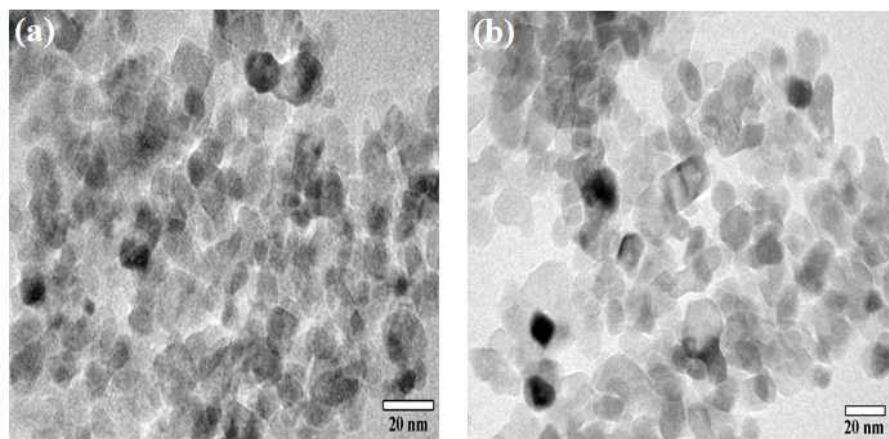


그림 5-24. TEM으로 관찰한 미세구조 : (a) TiO₂, (b) Fe₃-TiO₂

라. XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석

그림 5-25는 Fe₃-TiO₂의 XPS spectra를 나타낸 것이다. 그림 5-25(a)에서는 Fe₃-TiO₂를 구성하는 Ti, O, Fe 피크와 Fe₃-TiO₂의 구성원소가 아닌 C 피크를 관찰 할 수 있었다. 284.6 eV에서 나타난 C 피크는 XPS 백그라운드로부터 발생한 C 불순물 때문에 나타났다. 그림 5-25(b)에서는 Ti2p의 피크를 고배율에서 관찰했다. Ti2p_{3/2}, Ti2p_{1/2}의 피크는 각각 458.21, 463.88 eV에서 나타났다. Ti2p 피크의 binding energy는 anatase TiO₂의 Ti⁴⁺ 이온의 binding energy와 거의 비슷하다. 이러한 결과를 통해서 소량의 Fe가 도핑되면 TiO₂ 모체에 존재하는 Fe³⁺ 이온은 Ti2p의 binding energy에 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다. 그림 5-25(c)는 Fe2p의 피크를 고배율에서 관찰한 것이며 Fe2p_{3/2}, Fe2p_{1/2}은 각각 710.4~712.3, 725.4~726.0 eV에서 나타났다. Fe를 소량 도핑하였기 때문에 Fe2p 피크의 counts/s 수치가 매우 작았다. 일부의 Ti⁴⁺ 이온이 Fe³⁺ 이온으로 대체되면서 결정격자 내에 Ti-O-Fe 결합이 형성되었다. 이러한 결합은 Ti⁴⁺와 O₂⁻의 전자밀도를 변화시켜서 광촉매 표면에 존재하는 원자들의 전하분포를 변화시키기 때문에 Fe₃-TiO₂의 광촉매 특성은 향상될 것으로 보인다. 그림 5-25(d)는 O1s의 피크를 고배율에서 관찰한 것이며 피크는 531.73, 529.46 eV에서 나타났다. 531.73 eV에서 관찰된 O1s 피크는 표면 hydroxyl group들이 존재한다는 것을 나타내고, 529.46 eV에서의 피크는 TiO₂ 격자로부터 발생한 것이다.

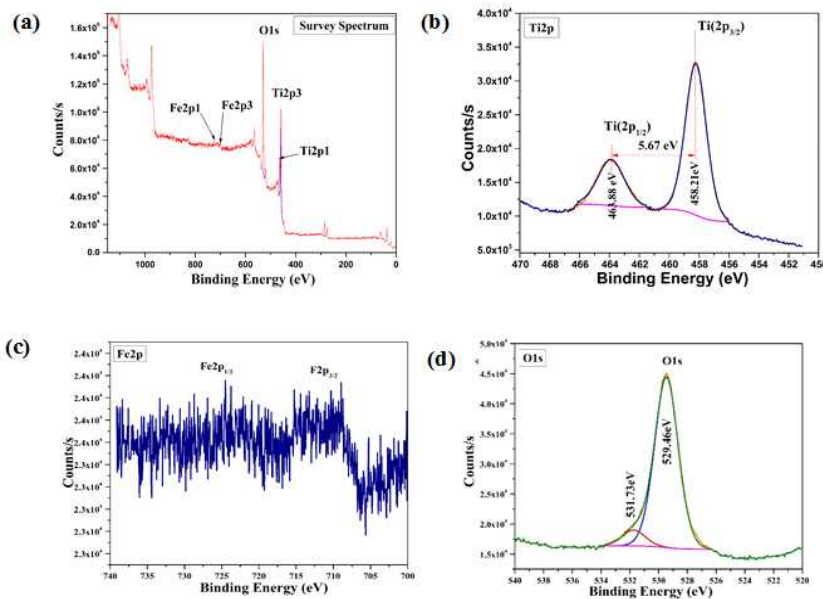


그림 5-25. Fe₃-TiO₂, Ti2p, Fe2p, O1s의 XPS 그래프

마. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy 분석

TiO₂와 Fe-TiO₂ nanoparticle의 UV-Vis diffuse reflectance spectra는 그림 5-26에 나타났다. Fe-TiO₂ nanoparticle의 경우 Fe 도핑량이 증가할수록 400~500nm 파장범위에서 흡수율(absorbance)이 증가하였고, nanoparticle의 색깔은 흰색에서 옅은 노랑색으로 바뀌었다. TiO₂ nanoparticle은 387nm에서 날카로운 흡수단을 가졌고, Fe-TiO₂ nanoparticle은 가시광선 영역 쪽으로 흡수단이 이동하였다. 그림 5-26과 band gap energy 방정식($\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{n/2}$)을 이용하여 계산한 결과 TiO₂, Fe₁-TiO₂, Fe₂-TiO₂, Fe₃-TiO₂의 band gap energy는 3.2, 3.02, 2.97, 2.72 eV로 나타났다. 이를 통해서 Fe 도핑량이 증가할수록 TiO₂의 band gap이 좁아진다

는 것을 알 수 있었다. 도핑된 Fe와 TiO_2 전도대 사이에서 전하가 자유롭게 이동하기 때문에 Fe- TiO_2 nanoparticle은 TiO_2 nanoparticle보다 가시광선 영역에서 흡수율이 높은 것이다.

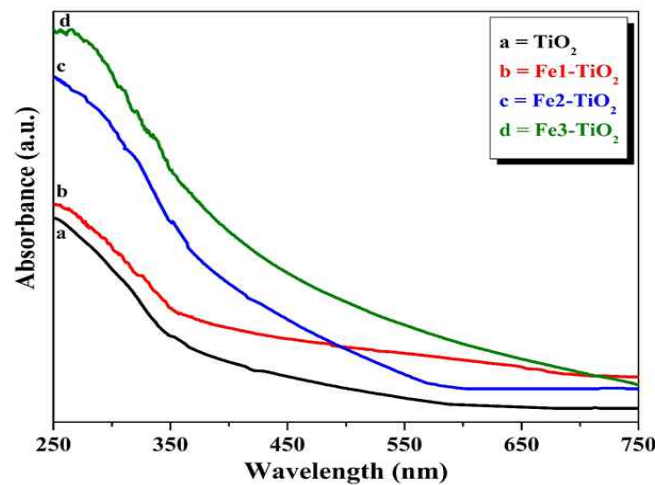


그림 5-26. 각 샘플의 UV-Vis diffuse reflectance spectra 그래프

바. 박테리아에 대한 광분해 반응 분석

다른 종류의 박테리아인 Gram-positive(*S. aureus*)와 Gram-negative(*E. coli*)를 암실에서 Fe- TiO_2 nanoparticle과 함께 배양하였다. 암실에서 두 종류의 박테리아 성장속도는 Fe- TiO_2 nanoparticle의 유무와 상관없이 일정하였다. 또한, 암실에서 박테리아는 Fe- TiO_2 nanoparticle에 의해서 분해되지 않았다. 박테리아가 성장하는데 있어서 빛의 효과를 알아보기 위해서 박테리아 현탁액을 Fe- TiO_2 nanoparticle 없이 가시광선에 노출시켰다. 박테리아가 가시광선에 노출되었을 때 살아있는 박테리아의 수는 전혀 감소하지 않았다. 이러한 결과를 통해서 박테리아에 대한 광분해 실험을 할 때 가시광선을 사용해도 된다는 결론을 내릴 수 있었다.

그림 5-27은 가시광선 하에서 시간 변화에 따른 Fe- TiO_2 nanoparticle의 Gram-positive(*S. aureus*)에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 그래프를 보면 알 수 있듯이 Fe3- TiO_2 가 가장 강한 항균특성을 보였으며, 가시광선 조사 120분 후에 Gram-positive(*S. aureus*)를 박멸하였다. Fe1- TiO_2 와 Fe2- TiO_2 는 Fe3- TiO_2 보다 약간 약한 항균특성을 보였으며, 가시광선 조사 150분 후에 Gram-positive(*S. aureus*)를 박멸하였다.

그림 5-28은 가시광선 하에서 시간 변화에 따른 Fe- TiO_2 nanoparticle의 Gram-negative(*E. coli*)에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. Fe3- TiO_2 가 가장 강한 항균특성을 보였으며, 가시광선 조사 240분 후에 Gram-negative(*E. coli*)를 박멸하였다. Fe1- TiO_2 와 Fe2- TiO_2 는 Fe3- TiO_2 보다 약간 약한 항균특성을 보였으며, 가시광선 조사 270분 후에 Gram-negative(*E. coli*)를 박멸하였다.

두 가지 종류의 박테리아를 이용한 실험에서 Fe3- TiO_2 가 가장 강한 항균특성을 보였다. 이를 통해서 적절한 Fe의 도핑 양은 3 mole%라는 것을 알 수 있었다. 또한, 박테리아에 가시광선을 조사하더라도 Fe3- TiO_2 nanoparticle이 없으면 살아있는 박테리아의 수는 감소하지 않는다는 것을 알 수 있었다.

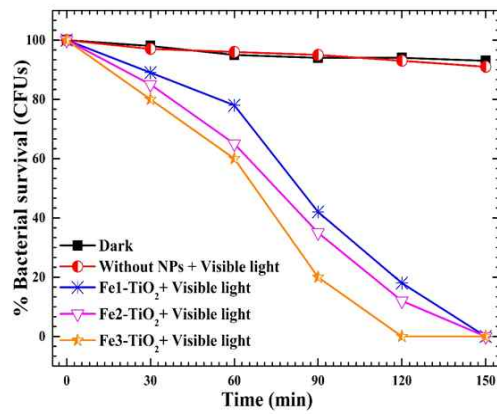


그림 5-27. 가시광선 하에서 Fe-TiO₂ nanoparticle의 Gram-positive(*S. aureus*)에 대한 광분해 반응 그래프

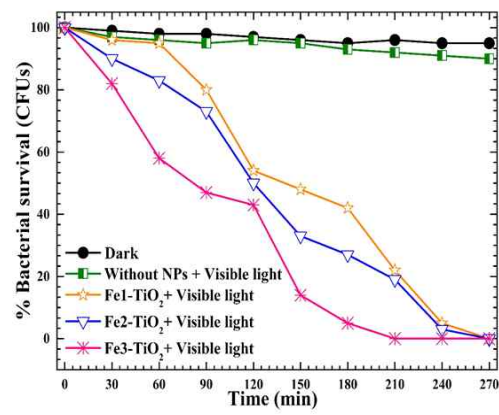


그림 5-28. 가시광선 하에서 Fe-TiO₂ nanoparticle의 Gram-negative(*E. coli*)에 대한 광분해 반응 그래프

제 6 절 TiO₂-발광물질 혼성 광촉매 소재 제조 개발 연구

1. TiO₂-발광물질 혼성 광촉매 소재 제조

TiO₂ -발광체 복합소재를 제조하기 위해서 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺-발광체 분말에 LPCVD공정을 이용하여 TiO₂를 증착하였다. 본 연구에서 사용된 LPCVD 장치는 크게 Ti source 공급계, 반응계, 배기계로 나뉘어진다. 수직형 반응기를 사용하여 shower head 방식의 원리로 반응가스가 고르게 흘러 들어가도록 하였으며, 반응기 벽은 냉각수를 흘려주어서 열손실을 최소화 시켰다. Shower head와 기판사이의 간격은 6cm로 하였으며, 반응가스의 이송관을 heating band로 감아준 다음 60°C로 가열하였다. 이송관을 가열함으로써 반응원료인 TTIP[titanium isopropoxide, Ti(OC(CH₃)₂)₄]가 이송관내에서 응고되는 것을 막았다. TTIP는 60°C에서 기체 상태를 유지하였고, 반응 가스의 유량 속도는 MFC를 사용하여 조절하였으며, 산화제 가스로 O₂를 공급하였다. 표 6-1에 LPCVD 공정 조건을 나타내었고 자세한 사항은 다음과 같다.

<표 6-1. LPCVD 공정 조건>

Components		
Source		TTIP[Ti(OC(CH ₃) ₂) ₄]
Deposition time		60 sec
Flow gas	Ar flow rate	20 sccm
	O ₂ flow rate	10 sccm
Processing pressure		below 1 torr
Deposition temperature		390°C
Source temperature		60°C

제조된 촉광체 분말을 반응챔버에 넣고 1 torr이하의 진공 하에서 챔버 내부의 온도를 10°C/min의 속도로 증착온도까지 가열한 후, 증착온도에 도달하면 Ar(carrier gas)과 O₂(oxidizing agent gas)를 흘려주면서 반응 압력에서 1시간 동안 유지시킨 후 TTIP를 흘려주어 반응챔버 내의 증착 조건이 균일하게 하였다.

2. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺-TiO₂ 복합 광촉매의 특성 분석

TiO₂-coated Sr₄Al₁₄O₂₅ 복합소재의 광활성 반응에 의한 광분해 특성 분석은 10ppm의 벤젠(benzene, C₆H₆)과 톨루엔(Toluene) 가스를 사용하였다. 반응가스의 흡착이 이루어지지 않는 테프론 재질인 2L 규격의 가스 백에 가스를 주입하였고 TiO₂-coated Sr₄Al₁₄O₂₅ 복합소재를 열과 빛에 의한 여기 반응을 방지하고자 상온과 암시야 조건에서 일정시간을 유지하였다. 그 후 광원의 파장대에 따른 광촉매 반응 차이를 고찰하기 위하여 visible light과 UV light을 각각 조사하여 광분해율을 측정하였다. 반응가스의 농도 분석은 GC(gas chromatography, 7890A, agilent)를 사용하였다. 광원 조사 후 일정시간이 지나고 가스 백의 시료를 1mL 용량의 시린지(syringe)로 시료를 추출하여 GC의 inlet에 주입하면 시료 가스는 기화하고 carrier gas인 He에 의하여 컬럼으로 이동하게 된다. 컬럼 내에서는 주입된 시료 성분들이 각각의 단일 화합물로 분리되게

되며, detector에서 양에 비례한 전기적인 신호로 변환된다. detector에서 나온 신호 값을 Y축에, 시간을 X축으로 하여 크로마토그램을 그려낸다. 이때 측정된 X축과 Y축의 적분 값은 시간에 따라 변화하는데 이를 통하여 광분해율을 평가할 수 있다.

그림 6-1은 TEM으로 관찰한 TiO_2 -coated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 복합 광촉매 시편의 단면 미세구조(a)와 TiO_2 와 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 촉광체 경계면을 고배율로 관찰한 lattice image를 나타내었다. 그림에서 보듯이 TiO_2 와 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 촉광체 사이에 Sr-Ti-O 화합물이 형성되어 있으며 대부분이 SrTiO_3 로 구성되어 있다. Sr-Ti-O 금속간화합물의 결정구조는 TiO_2 와 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 촉광체의 격자구조와 같이 규칙적인 격자 영상으로 나타나지 않고 불규칙적인 아모포스(amorphous) 상으로 나타나고 있다. 이것은 TiO_2 의 증착온도가 390°C 로서 Sr-Ti-O 화합물이 완전히 결정화할 수 있는 온도(725°C 이상)에 상당히 낮은 온도이기 때문이다.

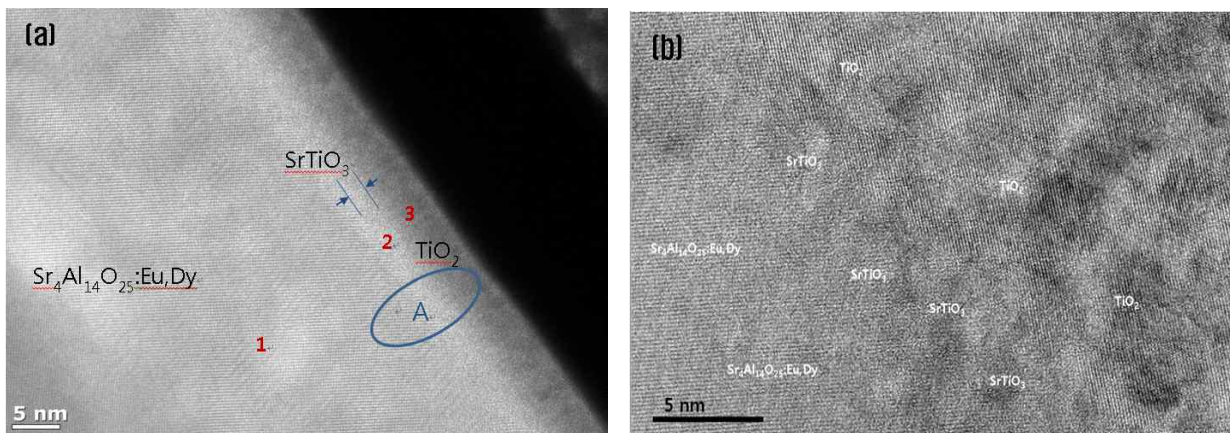


그림 6-1. TEM으로 관찰한 미세구조 :

(a) TiO_2 -coated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 복합 광촉매 단면, (b) A 부분을 확대한 단면

그림 6-2는 그림 6-1(a)에서 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}-\text{TiO}_2$ 계면 근처의 “1-3”으로 표기된 영역에서 성분분석을 한 EDS spectrum이다. TEM 사진에서 “1”은 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 영역, “3”은 TiO_2 층 영역, “2”는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}-\text{TiO}_2$ 계면 영역이다. “2”의 계면 위치에서 측정된 EDS 스펙트럼들은 O, Ti, Sr, Al 원소에 해당되는 피크들이 공존하고 있다. EDS 성분분석에 의해 nm 이하의 매우 얇은 두께일 수도 있는 SrTiO_3 중간상이 생성되는 영역을 명확히 구분할 수는 없으나, Ti와 Sr 이온이 공존하는 부분에서 SrTiO_3 중간상이 생성되었을 가능성은 매우 높다고 판단된다.

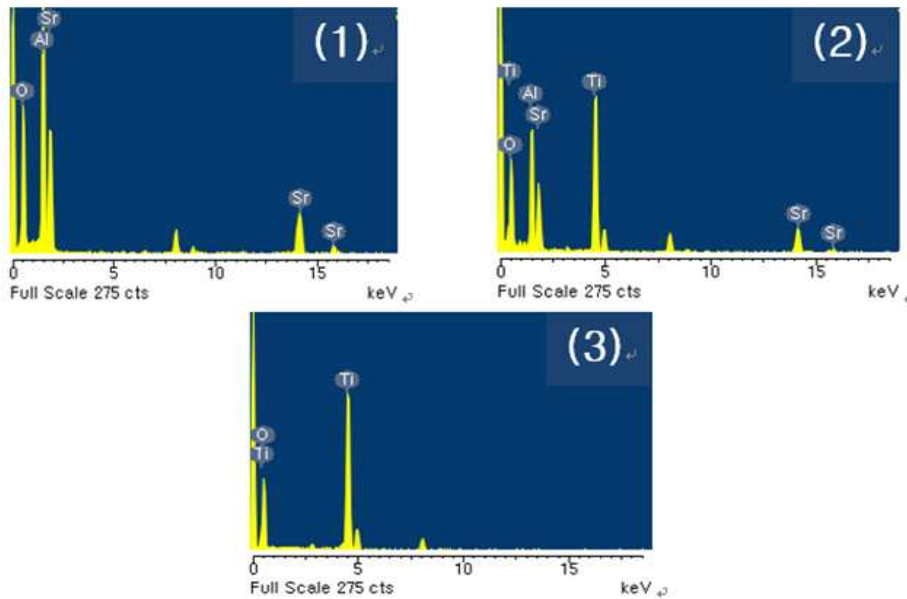


그림 6-2. TiO_2 -coated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ 복합 광촉매 단면의 EDS 그래프
(1 : $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ 영역, 2 : $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}-\text{TiO}_2$ 계면 영역, 3 : TiO_2 층 영역)

그림 6-3은 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 촉광체 시료와 이를 60초간 TiO_2 코팅시킨 후 상대 여기 및 발광강도(relative luminous intensity)를 측정한 excitation spectra와 emission spectra이다. TiO_2 박막이 코팅된 시편은 코팅되지 않은 촉광체보다 발광강도가 감소하였다. 이는 촉광체 표면에 코팅된 TiO_2 층이 촉광체의 여기와 발광 과정에 대한 장애물로 작용하기 때문이다. 하지만 촉광체가 일정 발광세기를 유지할 경우, 촉광체의 부피가 TiO_2 보다 절대적으로 크기 때문에 촉광체에 의해 발광되는 빛이 TiO_2 의 광활성에 충분히 기여할 수 있다.

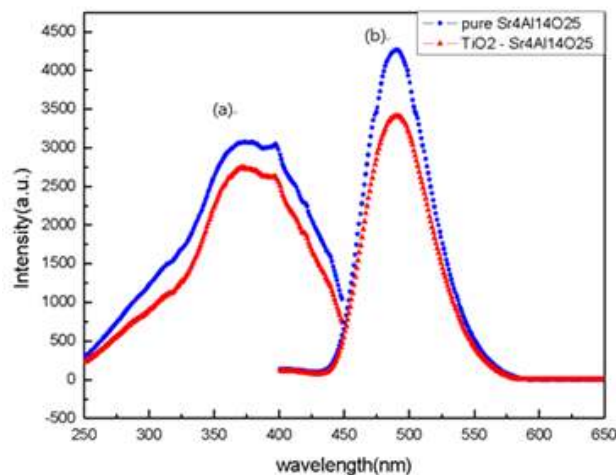


그림 6-3. TiO_2 -coated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ 및 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ 의 발광강도 :
(a) excitation spectra, (b) emission spectra

그림 6-4는 자외선($\lambda=365\text{ nm}$) 및 가시광원($\lambda>420\text{ nm}$) 조사 하에서 시간 변화에 따른 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}-\text{TiO}_2$ 복합소재 시료의 벤젠가스에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 가시광원은 100-W 백열전구에 자외선 차단 렌즈(UV-filter Lens, Edmond)를 부착하여 자외선을 제거하였다. 그림에서와 같이 벤젠가스 농도는 광원 조사 후 초기 빠르게 감소하고 조사 시간이 지날수록 점차 느리게 감소하는 경향을 나타내고 있다. 15시간 이후에는 더 이상 분해가 일어나지

않았다. 시간이 지날수록 광분해율이 떨어지는 원인은 광분해 반응이 진행되고 있는 대상물질 또는 중간물질이 촉매표면에 흡착하여 반응을 방해하기 때문으로 여겨진다. 자외선 광원은 에너지가 높은 짧은 파장의 빛으로서, 가시광원보다 짧은 시간에 TiO_2 박막층의 전자를 여기시켜 광활성 상태로 만들기 때문에 빠른 광분해율을 나타냈지만, 15시간 이후부터는 서로 비슷한 광분해율(70%)이 나타났다. 광분해율이 전 시간영역에서 가시광선보다 자외선이 더 높으나 실내광원의 조건인 가시광원에서도 충분하게 광분해가 이루어짐을 확인 할 수 있었다.

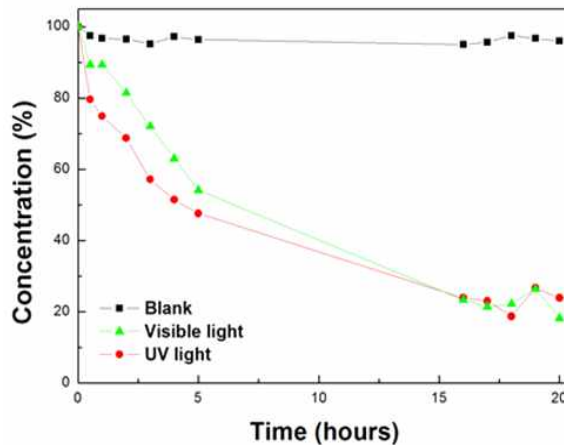


그림 6-4. 가시광선 및 자외선 하에서 TiO_2 -coated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ 의 벤젠가스 광분해 반응 그래프

그림 6-5는 자외선 및 가시광원 조사 하에서 시간 변화에 따른 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}-\text{TiO}_2$ 복합소재의 톨루엔가스에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 벤젠가스에 대한 광분해 경향과 유사하게 톨루엔 가스 농도는 자외선과 가시광원 하에서 모두 광분해 반응에 의해 광원 조사 후 초기 빠르게 감소하고 조사 시간이 지날수록 점차 느리게 감소하는 경향을 나타내고 있다.

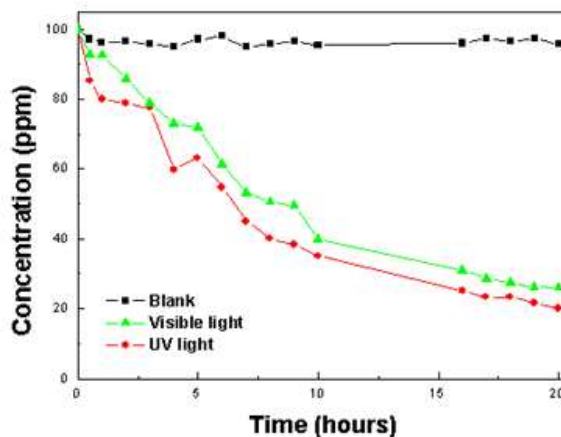


그림 6-5. 가시광선 및 자외선 하에서 TiO_2 -coated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ 의 톨루엔가스 광분해 반응 그래프

3. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}-\text{TiO}_2$ 복합 광촉매의 광반응 메커니즘 분석

TiO_2 -촉광체 복합재료가 가시광원 하에서 광반응을 일으키는 mechanism으로서 서로 다른 에너지 밴드 갭을 가진 두 가지 산화물 사이의 이종접합(heterojunction)에 따라 에너지 밴드구조의 bending이 일어나면서 흡수파장대가 가시광으로 확대되는 현상을 들 수 있다. Bessekhoud et. al.[J. Photochem. Photobio. A: Chem. 163, 569-580 (2004)]는 이종접합 CdS/TiO_2 ,

Bi₂S₃/TiO₂이 가시광원 파장 대에서도 광분해 반응이 잘 일어난다는 사실을 고찰하였다. 또한, Otsuka-Yao-Matsuo *et. al.*[*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 168, 1-6 (2004)]는 (Sr_{1-x}La_x)TiO_{3+δ}-TiO₂ 복합분말에 의해 MB 용액이 가시광선에서 광분해 되는 현상을 관찰하였으며, 그 원인을 이종접합 계면에서 일어나는 에너지밴드 bending 현상으로 설명하였다. 즉, TiO₂의 에너지밴드가 up-hill bending 되면서 가시광선 (λ>420 nm)에 의해 활성화가 가능하다고 하였다. 이와 마찬가지로 본 연구에서 제조된 TiO₂-coated Sr₄Al₁₄O₂₅ 복합소재의 경우, CVD에 의한 TiO₂ 증착 과정에서 (Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺)와 TiO₂와 접합계면에서 계면화합물(SrTiO₃, perovskite structure)이 생성될 수 있다. 그리고 이 계면화합물이 그림 6-6에서와 같이 TiO₂ 결정과 이종접합 에너지밴드 구조를 형성하게 되면서 접합계면의 에너지밴드 구조가 변형되어 흡수파장대가 가시광으로 확대되고 가시광원에 의해서도 TiO₂의 활성화가 일어나 광분해 반응이 가능하게 된다. 순수한 TiO₂는 UV light 조사 하에서만 광활성을 보인다. 그러므로 촉광체에서 방출된 광자는 410~600nm의 파장대의 가시광이기 때문에 광촉매의 광활성에 기여할 수 없다. 그러나 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺-TiO₂ 복합 광촉매는 에너지밴드 구조가 변형되어 흡수파장대가 가시광으로 확대되기 때문에 촉광체로부터 발광된 빛에 의해서 TiO₂ 코팅층이 충분히 광활성 될 수 있다.

또한, Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺와 TiO₂의 접합계면에서 생성된 계면화합물 SrTiO₃는 TiO₂와 유사한 에너지 밴드갭을 가지고 있는 페로브스카이트 구조의 결정이다. SrTiO₃ 화합물이 생성된 계면에서 Sr 이온은 Ti-site를 차지하게 되고 Kröger-Vink notation에 의해 Eq.(6-1), (6-2)와 같이 산소원자 결함을 생성하게 된다. 산소원자 결함은 전도대 아래의 local 에너지 준위를 차지하게 되고 차후에 촉광체로부터 발광된 광자에 의해 전도대로 여기되는 잉여전자를 제공한다. 전도대의 여기된 전자는 광반응에 참여하게 되어 벤젠가스의 광분해를 촉진시킬 수 있다.

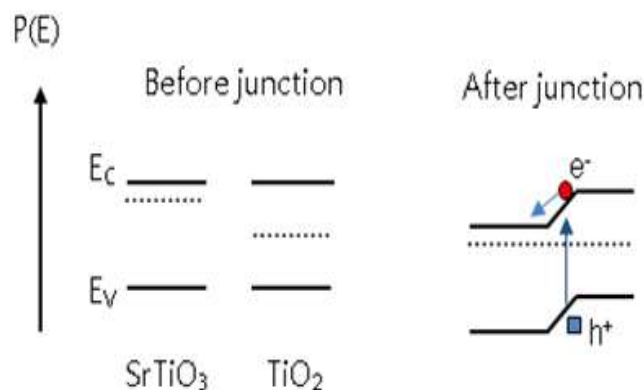
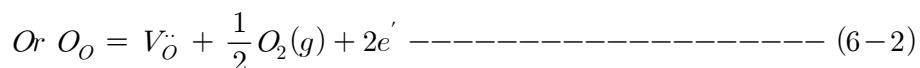


그림 6-6. SrTiO₃와 TiO₂에 의해서 형성된 이종접합 에너지밴드 구조

제 7절 유리 표면의 확산방지막 및 광촉매 막 코팅 기술 연구

1. SiO₂-TiO₂ 적층 박막 코팅 방법

가. sol-gel법과 spin-coating을 이용한 SiO₂-TiO₂ 적층 박막 제조

SiO₂-TiO₂ 적층 박막은 sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조하였다. SiO₂ 박막을 코팅하기 위해서 출발원료로 TEOS (tetraethyl orthosilicate, Si[OC₂H₅]₄, Aldrich), H₂O, HCl (hydrochloric acid, J.T.Baker, 36.5~38%), IPA (isopropyl alcohol, C₃H₈O, DongWoo Fine-Chem)를 사용하였고, TiO₂ 박막을 코팅하기 위해서 출발원료로 TTIP (titanium isopropoxide, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Aldrich), EtOH (ethyl alcohol, C₂H₅OH, DUKSAN), H₂O, HCl, n-butanol (n-butyl alcohol, CH₃[CH₂]₃OH, DUKSAN)을 사용하였다. 먼저 슬라이드 글라스에 SiO₂ 박막을 코팅하기 위해서 출발원료를 TEOS : H₂O : HCl : IPA = 1 : 4 : 0.03 : 20의 조성비(molar ratio)로 설정하였다. 출발원료 조성비를 바탕으로 TEOS, HCl, IPA를 28°C에서 5분 동안 300 rpm으로 혼합하였다. 그리고 H₂O를 첨가하여 28°C에서 300 rpm으로 혼합하면서 2일 동안 aging을 하여 미반응 TEOS가 남아있지 않은 Si-sol을 합성하였다. 이후에는 슬라이드 글라스에 Si-sol을 30sec-2000rpm으로 spin-coating을 하고, 400°C에서 1시간 annealing하여 SiO₂ 박막을 코팅하였다. 이러한 SiO₂ 박막을 중간층으로 코팅하지 않으면, TiO₂ 박막을 코팅하기 위해서 annealing 할 때 Na⁺이온이 TiO₂ 박막으로 확산되어 일부분 Na_xTiO_y상이 만들어 진다. 그러면 TiO₂ 박막의 광촉매 특성은 저하된다. 그렇기 때문에 중간층으로서 SiO₂ 박막은 매우 중요한 역할을 한다.

최종적으로 SiO₂ 박막에 TiO₂ 박막을 코팅하기 위해서 출발원료를 TTIP : EtOH : H₂O : HCl : n-butanol = 1 : 20 : 1 : 0.35 : 1의 조성비로 설정하였다. 출발원료 조성비를 바탕으로 TTIP, EtOH, HCl, n-butanol을 28°C에서 5분 동안 300 rpm으로 혼합하였다. 그리고 H₂O를 첨가하여 28°C에서 300 rpm으로 혼합하면서 12시간동안 aging을 하여 미반응 TTIP가 남아있지 않은 Ti-sol을 합성하였다. 그 다음에는 앞에서 합성한 Ti-sol에 EtOH를 1 : 1의 부피비로 혼합한 Ti-sol과 EtOH를 혼합하지 않은 Ti-sol 두 가지의 Ti-sol을 준비하였다. 이후에는 SiO₂ 박막이 코팅된 두개의 슬라이드 글라스에 각각의 Ti-sol을 30sec-2000rpm으로 spin-coating을 하고, 500°C에서 1시간 annealing하여 두 가지 조건의 SiO₂-TiO₂ 적층 박막을 제조하였다. 이렇게 최종적으로 제조된 두 가지 조건의 SiO₂-TiO₂ 적층 박막은 Ti-sol에 EtOH 첨가 여부에 따라서 EtOH를 첨가한 적층 박막은 SiO₂-TiO₂(EtOH), EtOH를 첨가하지 않은 적층 박막은 SiO₂-TiO₂로 명명하였다. 그림 7-1은 SiO₂-TiO₂ 적층 박막 제조 순서도를 나타낸 것이다.

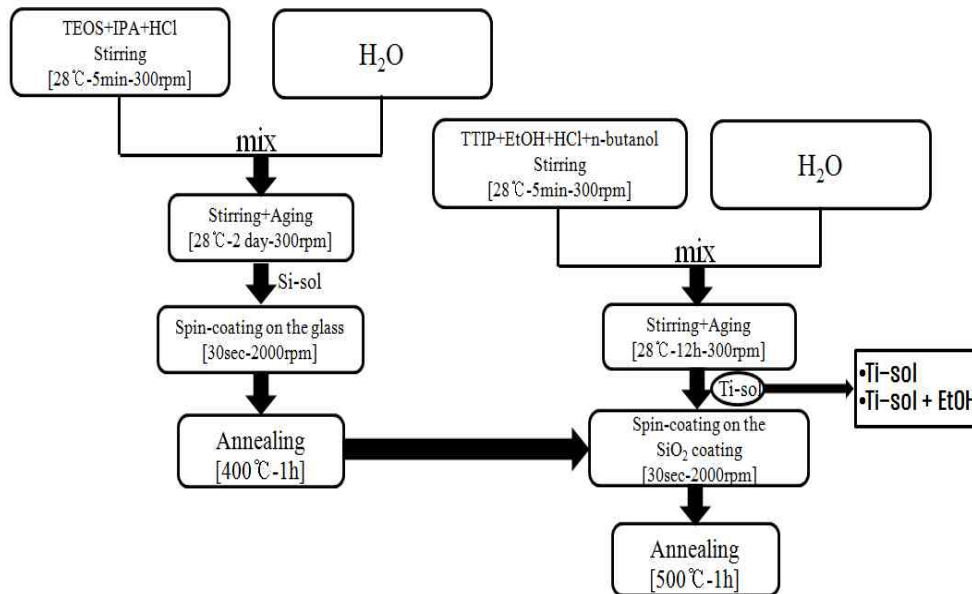


그림 7-1. sol-gel법과 spin-coating을 이용한 SiO₂-TiO₂ 적층 박막 제조 순서도

나. SiO₂-TiO₂ 적층 박막의 특성평가

① 결정구조 분석

그림 7-2는 sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 SiO₂-TiO₂와 SiO₂-TiO₂(EtOH)의 XRD 패턴이다. SiO₂-TiO₂와 SiO₂-TiO₂(EtOH)는 모두 표면이 500°C에서 1시간 annealing한 TiO₂로 코팅되었기 때문에 anatase 상 피크만 나타난다(JCPDS 21-1272).

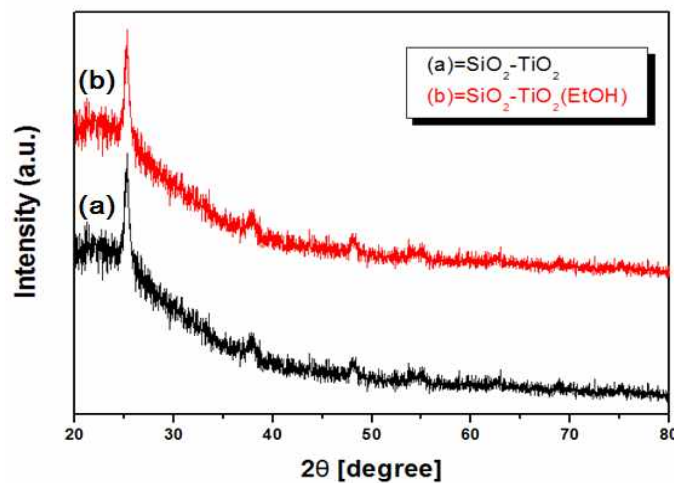


그림 7-2. 각 샘플의 XRD 그래프

② 표면 및 단면의 미세구조 분석

sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 SiO₂-TiO₂와 SiO₂-TiO₂(EtOH)의 표면 및 단면을 관찰하기 위해서 SEM을 사용하였다. 그림 7-3은 SiO₂, SiO₂-TiO₂, SiO₂-TiO₂(EtOH)의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 표면 SEM 사진을 통해서 SiO₂ 박막 표면을 관찰 할 수 있었고, SiO₂-TiO₂는 TiO₂ 박막이 불균일하게 코팅된 것을 확인 할 수 있었으며, SiO₂-TiO₂(EtOH)는 TiO₂ 박막이 균일하게 코팅된 것을 확인 할 수 있었다. SiO₂-TiO₂(EtOH)가 SiO₂-TiO₂보다 균일하게 TiO₂ 박막이 형성된 이유는 EtOH가 첨가되면서 Ti-sol의 점도가 낮아져서 spin-coating시

에 더 균일하게 도포가 되었고 응집 현상이 발생하지 않았기 때문이다. 그림 7-4는 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 단면 SEM 사진을 통해서 SiO_2 박막 두께가 215nm이고, TiO_2 박막 두께는 74nm라는 것을 확인 할 수 있었다. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 의 SiO_2 박막은 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 와 같은 두께의 박막이 형성되었지만 TiO_2 박막은 불균일하게 코팅되었기 때문에 일정한 두께를 관찰 할 수 없었다. 그래서 이미 SiO_2 박막은 그림 7-4에서 확인했고, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 의 TiO_2 박막은 불균일하게 코팅되어서 단면을 관찰하는 것이 무의미하기 때문에 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 의 단면 SEM 사진은 제외했다.

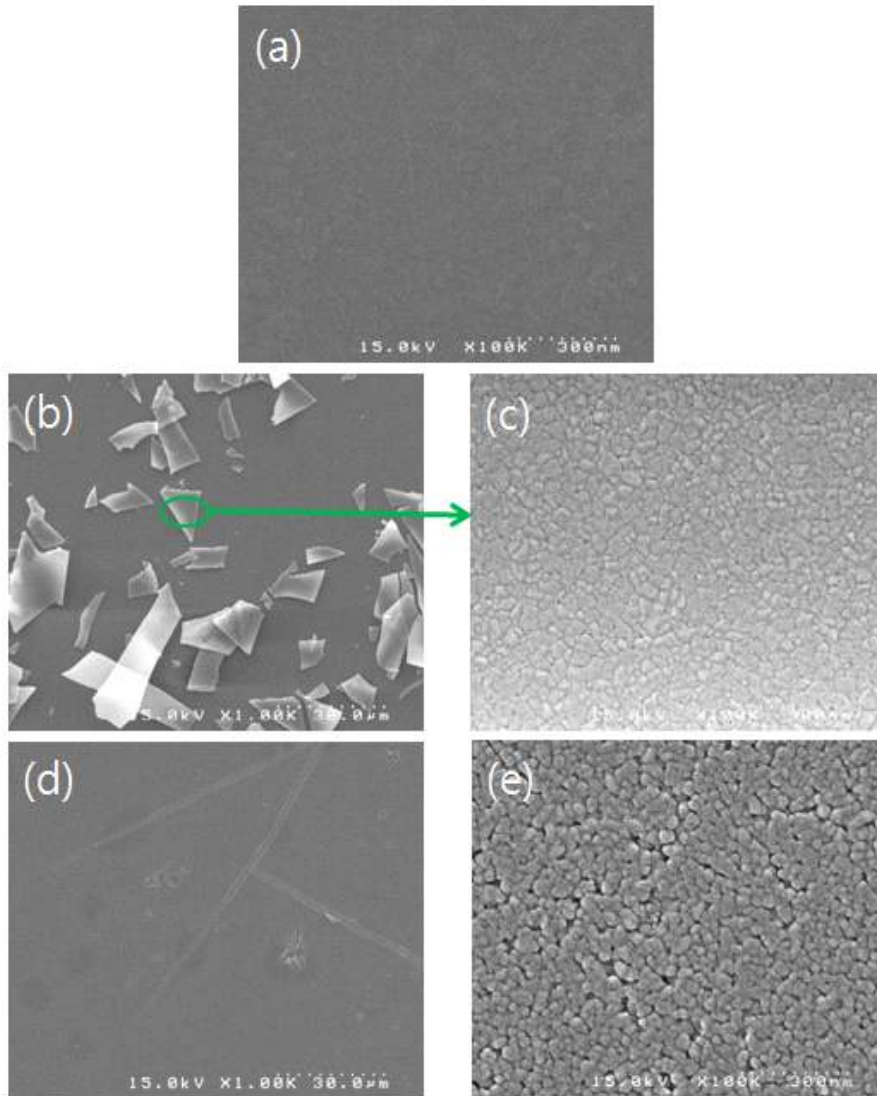


그림 7-3. SEM으로 관찰한 표면 미세구조 : (a) SiO_2 , (b) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [1K], (c) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [100K], (d) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ [1K], (e) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ [100K]

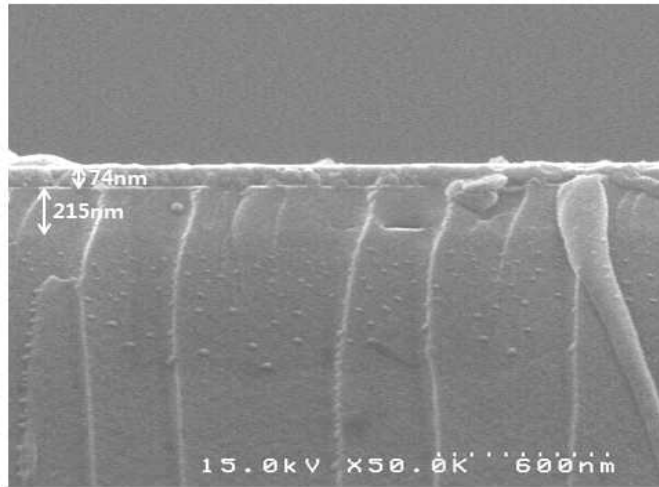


그림 7-4. SEM으로 관찰한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 단면 미세구조

AFM 분석은 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 TiO_2 박막의 표면형상과 거칠기(roughness)를 알아보기 위해서 수행되었다. 그림 7-5는 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 AFM 이미지를 나타낸 것이고, 표 7-1은 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 TiO_2 박막의 roughness를 나타낸 것이다. 이 결과를 통해서 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 TiO_2 박막은 균일하게 코팅 되었다는 것을 다시 한번 확인 할 수 있었다. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 는 TiO_2 박막이 불균일하게 코팅되어서 roughness 수치가 너무 크기 때문에 AFM 분석이 불가능하다.

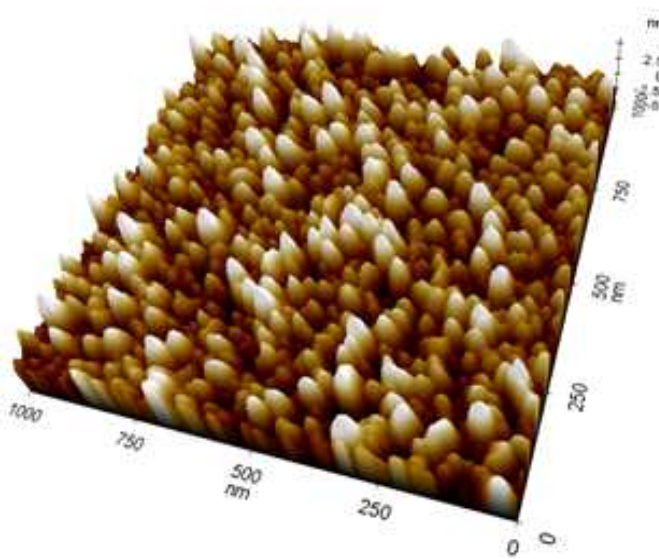


그림 7-5. AFM으로 관찰한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 표면 미세구조

<표 7-1. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 TiO_2 박막 roughness>

Rq (root mean square roughness), Ra (average roughness)

Sample name	Rq(nm)	Ra(nm)
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$	1.569	1.244

③ 투과율 분석

sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 와 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 투과율(transmittance)을 알아보기 위해서 UV-Vis spectroscopy를 사용하였다. 그림 7-6은 측정파장(wavelength)범위 200~800nm에서 sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 와 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 투과율을 나타낸 그래프이다. 투과율 결과를 살펴보면 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 는 투과율이 60~70%이고, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 는 투과율이 80~90%이다. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 는 TiO_2 가 균일하게 코팅되지 않고 부분적으로 응집이 되어서 두꺼운 층이 형성된 곳이 존재한다. 이러한 두꺼운 층은 빛의 투과를 방해하기 때문에 투과율을 저하시킨다. 이와 대조적으로 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 는 TiO_2 가 균일하게 코팅되어서 일정한 두께의 얇은 층이 형성되었기 때문에 빛의 투과를 거의 방해하지 않아서 투과율이 높게 나타난다. 유리에 코팅된 박막은 광촉매로서의 성능도 중요하지만 유리 기판에 적용되는 만큼 투과율 개선은 반드시 이루어져야 한다. 따라서 투과율을 80%이상 유지하는 것은 매우 중요하다.

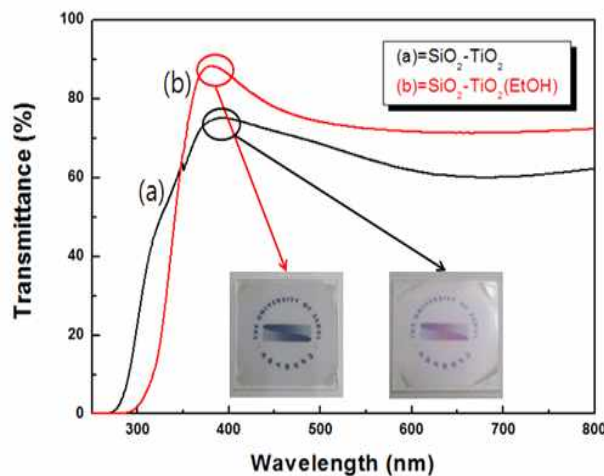


그림 7-6. 각 샘플의 UV-Vis transmittance spectra 그래프

다. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 적층 박막의 친수성 및 광촉매 반응 분석

① 친수성 분석

sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 와 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 친수성을 분석하기 위해서 접촉각 측정기를 사용하였다. 그림 7-7은 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 와 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 자외선($\lambda=365\text{nm}$) 조사 시간에 따른 접촉각 변화를 나타낸 그래프이다. 접촉각 변화 결과를 살펴보면 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 와 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 는 모두 자외선 조사 5분부터 10° 이하의 접촉각을 형성 하였으며, 초친수성 특성을 보였다. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 는 자외선 조사 5분부터 이미 5° 이하의 접촉각을 형성하였으며 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 는 자외선 조사 15분부터 5° 이하의 접촉각을 형성하였다.

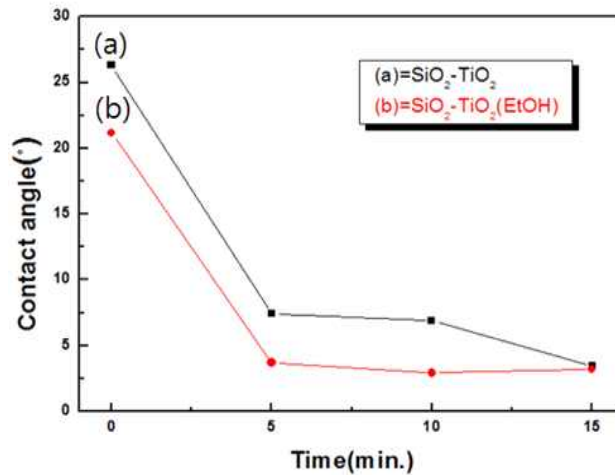


그림 7-7. 각 샘플의 자외선 조사 시간에 따른 접촉각 변화 그래프

② 광촉매 반응(자가세정 효과) 분석

sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 와 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 자가세정 효과를 분석하기 위해서 UV-Vis spectroscopy를 사용하여 자외선($\lambda=365\text{nm}$) 하에서 MB solution 광분해 실험을 실시하였다. 그림 7-8은 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 와 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 을 담가놓은 MB solution의 자외선조사 시간에 따른 흡수율(absorbance) 변화를 나타낸 그래프이다. 그리고 그림 7-9는 그림 7-8에서 자외선 조사에 따른 MB solution 흡수율 감소 결과를 바탕으로 한 MB solution 광분해율 그래프이다. 그림 7-8과 그림 7-9의 결과를 살펴보면 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 은 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 보다 MB solution 광분해 속도가 빨랐다. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 는 균일하고 얇은 TiO_2 박막이 코팅되어 있어서 비표면적이 크고, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 는 불균일하게 TiO_2 박막이 코팅되어 있어서 비표면적이 작기 때문에 비표면적이 큰 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 가 광분해 속도가 빠르게 나타났다. 이러한 결과를 통해서 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 가 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 보다 자가세정 효과가 뛰어나다는 것을 알 수 있었다.

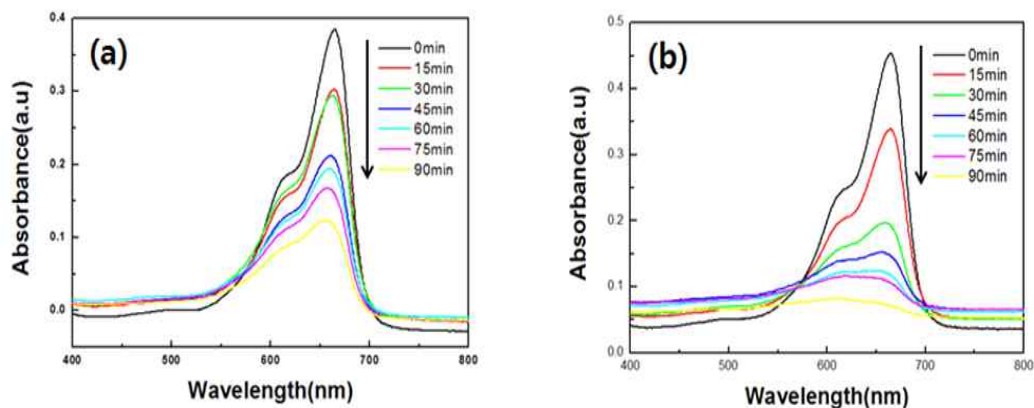


그림 7-8. 자외선 하에서 각 샘플에 의한 MB의 absorbance 변화:

(a) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, (b) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$

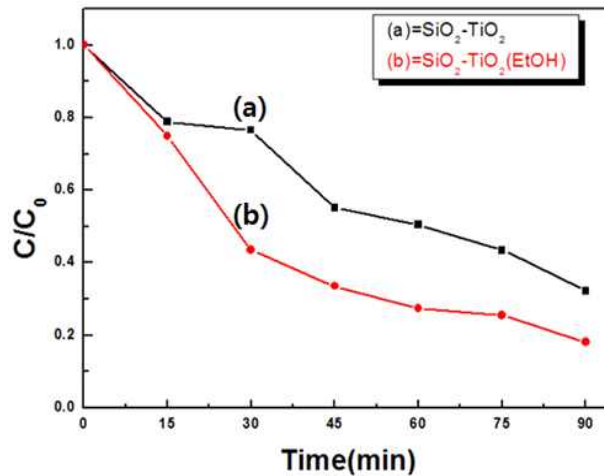


그림 7-9. 자외선 하에서 각 샘플의 MB 광분해 반응 그래프

2. Ag-F-TiO₂/SiO₂ 이중층 박막 코팅 방법

가. sol-gel법과 spin-coating을 이용한 Ag-F-TiO₂/SiO₂ 이중층 박막 제조

광촉매(TiO_2 , Ag- TiO_2 , F- TiO_2 , Ag-F- TiO_2)/ SiO_2 이중층 박막은 sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조하였다. SiO_2 박막을 코팅하기 위해서 출발원료로 TEOS (tetraethyl orthosilicate, $\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_4$, Aldrich), H_2O , HCl (hydrochloric acid, J.T.Baker, 36.5~38%), IPA (isopropyl alcohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, DongWoo Fine-Chem)를 사용하였고, 광촉매(TiO_2 , Ag- TiO_2 , F- TiO_2 , Ag-F- TiO_2) 박막을 코팅하기 위해서 출발원료로 TTIP (titanium tetraisopropoxide, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Aldrich), EtOH (ethyl alcohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, DUKSAN), H_2O , HCl, HNO_3 (nitric acid, DUKSAN, 64~66%), n-butanol (n-butyl alcohol, $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{OH}$, DUKSAN), AgNO_3 (silver nitrate, DUKSAN, 99.8%), NH_4F (ammonium fluoride, DUKSAN, 97%)를 사용하였다. 슬라이드 글라스에 SiO_2 박막을 코팅하기 위해서 출발원료를 TEOS : H_2O : HCl : IPA = 1 : 4 : 0.03 : 20의 조성비(molar ratio)로 설정하고 28°C에서 300 rpm으로 혼합하면서 2일 동안 aging을 하여 미반응 TEOS가 남아있지 않은 SiO_2 sol을 합성하였다. 이후에는 초음파 세척기로 세척한 슬라이드 글라스 표면에 SiO_2 sol을 300 μL 떨어뜨려 30sec-2000rpm으로 spin-coating을 하고, 400°C에서 1시간 annealing하여 SiO_2 박막을 코팅하였다. 이러한 SiO_2 박막을 중간층으로 코팅하지 않으면, TiO_2 박막을 코팅하기 위해서 annealing 할 때 슬라이드 글라스에서 Na^+ 이온이 TiO_2 박막으로 확산되어 일부분 Na_xTiO_y 상이 만들어 진다. 그러면 TiO_2 박막의 광촉매 특성은 저하된다. 그렇기 때문에 중간층으로서 SiO_2 박막은 매우 중요한 역할을 한다. 최종적으로 SiO_2 박막 위에 광촉매(TiO_2 , Ag- TiO_2 , F- TiO_2 , Ag-F- TiO_2) 박막을 코팅하기 위해서 TiO_2 sol은 TTIP : EtOH : H_2O : HCl : n-butanol = 1 : 20 : 1 : 0.35 : 1, Ag- TiO_2 sol은 TTIP : EtOH : H_2O : HNO_3 : n-butanol : AgNO_3 = 1 : 20 : 1 : 0.35 : 1 : 0.03, F- TiO_2 sol은 TTIP : EtOH : H_2O : HNO_3 : n-butanol : NH_4F = 1 : 20 : 1 : 0.35 : 1 : 0.04, Ag-F- TiO_2 sol은 TTIP : EtOH : H_2O : HNO_3 : n-butanol : AgNO_3 : NH_4F = 1 : 20 : 1 : 0.35 : 1 : 0.03 : 0.04의 조성비(molar ratio)로 설정하고 28°C에서 300 rpm으로 혼합하면서 12시간동안 aging을 하여 미반응 TTIP가 남아있지 않은 광촉매 sol을 합성하였다. 그 다음에는 합성한 광촉매 sol과 같은 부피의 EtOH를 첨가하여 점도를 낮추었다. SiO_2 박막 위에 점도가 낮아진 광촉매 sol을 300 μL 떨어뜨려 30sec-2000rpm으로 spin-coating을 하고, 500°C에서

1시간 annealing하여 광촉매(TiO_2 , Ag-TiO_2 , F-TiO_2 , Ag-F-TiO_2)/ SiO_2 박막을 코팅하였다. 이렇게 최종적으로 제조된 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ag-TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{F-TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ag-F-TiO}_2/\text{SiO}_2$ 이중층 박막은 TS, ATS, FTS, AFTS로 명명하였다. 그림 7-10은 광촉매(TiO_2 , Ag-TiO_2 , F-TiO_2 , Ag-F-TiO_2)/ SiO_2 이중층 박막 제조 순서도를 나타낸 것이다. TiO_2 , Ag-TiO_2 nanoparticle을 제조 할 때와 달리 광촉매 sol에 산촉매(HCl , HNO_3)를 첨가함으로써 광촉매 sol의 겔화를 방지하여 투명한 광촉매 박막을 코팅하였다. 하지만 산촉매 첨가로 인하여 광촉매 박막은 최적의 광분해 효율을 보이는 anatase와 rutile이 혼합된 상이 아닌 순수한 anatase 상으로 구성되었다.

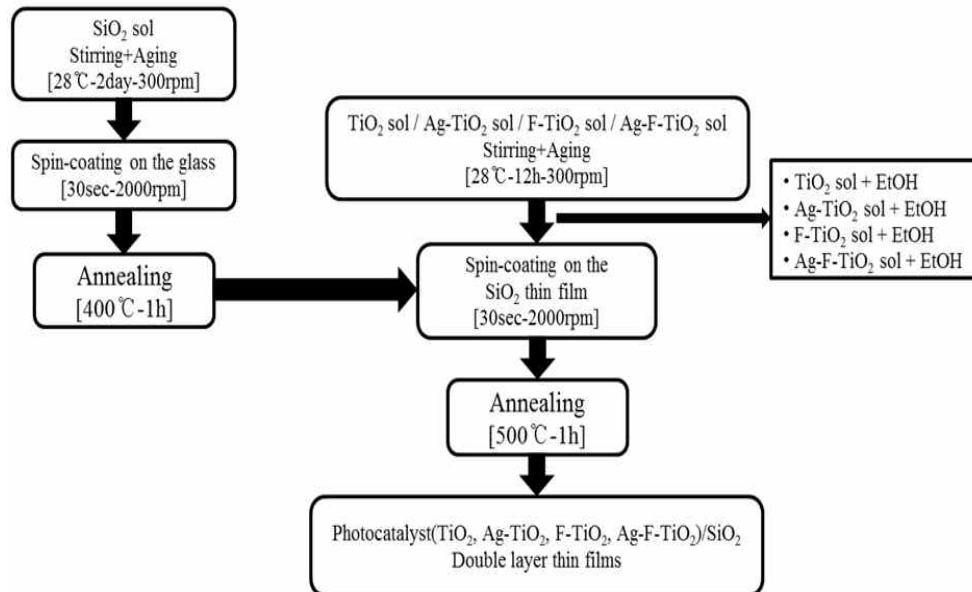


그림 7-10. sol-gel법과 spin-coating을 이용한 Ag-F-TiO₂/SiO₂ 이중층 박막 제조 순서도

나. Ag-F-TiO₂/SiO₂ 이중층 박막의 특성평가

① 결정구조 분석

그림 7-11은 sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 TS, ATS, FTS, AFTS의 XRD 패턴이다. TS, ATS, FTS, AFTS는 모두 anatase 피크가 관찰되었다(JCPDS 21-1272). 이를 통해서 4가지 경우 모두 결정화된 anatase TiO_2 가 코팅되었다는 것을 확인 할 수 있었다. Ag를 도핑한 ATS, AFTS에서는 Ag의 피크를 관찰 할 수 없었다. 도핑된 Ag의 양이 적고, 결정립의 크기도 모재인 TiO_2 에 비해서 작기 때문에 회절이 거의 일어나지 않거나 회절이 일어나더라도 피크세기가 약해서 피크가 관찰되지 않았다. F를 도핑한 FTS, AFTS에서는 F 도핑에 의한 anatase 피크의 위치 이동은 발생하지 않았다. 그 이유는 F 원자는 O 원자가 빠져나와서 생긴 빈 공간에 들어가지만 F 원자의 이온반경(0.133nm)은 O 원자의 이온반경(0.132nm)과 거의 같아서 격자에 영향을 주지 않기 때문이다. Scherrer's equation을 이용하여 계산한 결정립의 크기는 15nm이다.

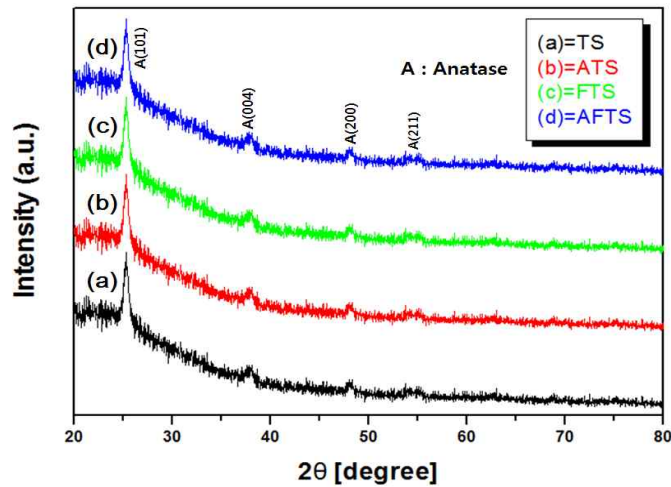


그림 7-11. 각 샘플의 XRD 그래프

② 미세구조 및 원소 분석

sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 TS, ATS, FTS, AFTS의 표면 및 단면을 관찰하기 위해서 SEM을 사용하였다. 그림 7-12는 TS, ATS, FTS, AFTS의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 모든 이중층 박막의 광촉매 표면에서 일부 작은 균열이 관찰되었지만 전체적으로는 같은 크기의 입자가 빈틈없이 들어차서 균일한 광촉매 박막을 형성하였다. 이러한 결과를 통해서 설정한 양만큼의 Ag와 F를 도핑하더라도 균일한 광촉매 박막이 형성된다는 것을 알 수 있었다. 그림 7-13은 광촉매(TiO_2 , Ag- TiO_2 , F- TiO_2 , Ag-F- TiO_2)/ SiO_2 이중층 박막의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 단면 SEM 사진을 통해서 SiO_2 박막 두께는 215nm이고, 광촉매(TiO_2 , Ag- TiO_2 , F- TiO_2 , Ag-F- TiO_2) 박막 두께는 74nm라는 것을 확인 할 수 있었다. 광촉매 박막을 코팅 할 때 사용하는 TiO_2 sol, Ag- TiO_2 sol, F- TiO_2 sol, Ag-F- TiO_2 sol의 점도가 동일하고 spin-coating 작동 조건(30sec-2000rpm)도 동일하기 때문에 모든 광촉매 박막 두께는 74nm로 동일하게 나타났다.

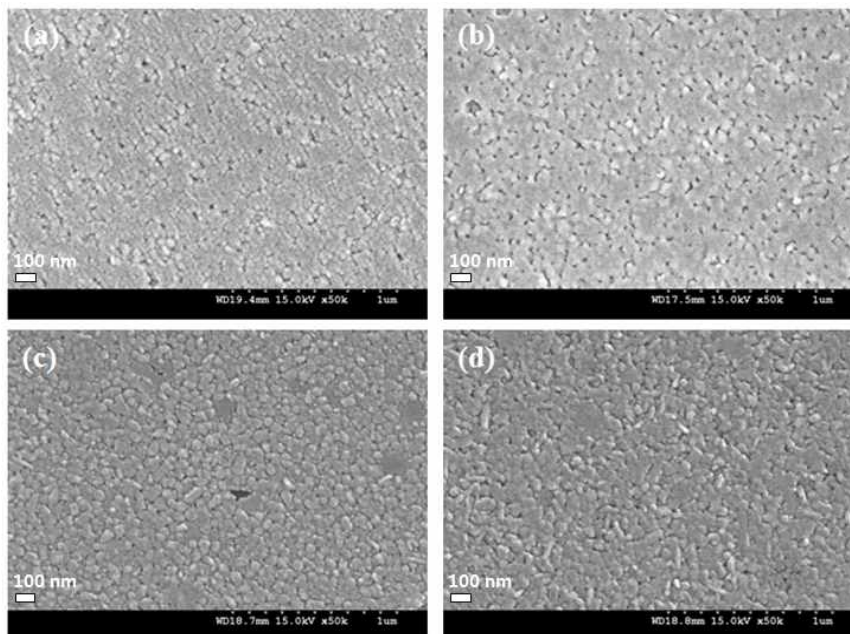


그림 7-12. SEM으로 관찰한 표면 미세구조 : (a) TS, (b) ATS, (c) FTS, (d) AFTS

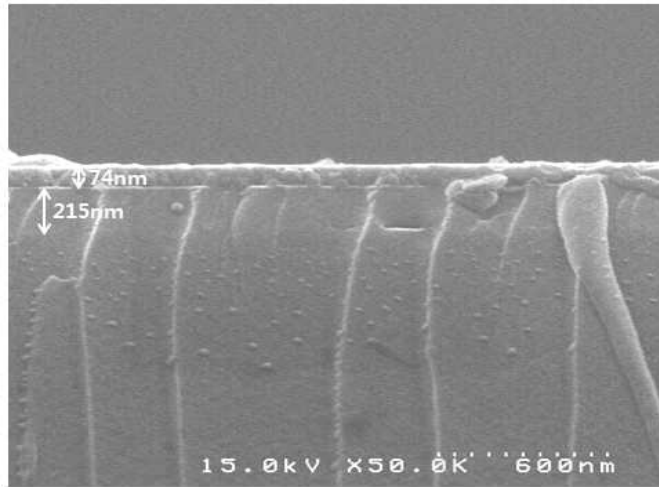


그림 7-13. SEM으로 관찰한 광촉매(TiO_2 , Ag-TiO_2 , F-TiO_2 , Ag-F-TiO_2)/ SiO_2 의 단면 미세구조

TEM 분석은 ATS, AFTS의 광촉매 박막에 존재하는 Ag의 크기 및 분포 상태를 알아보기 위해 수행되었다. 그림 7-14는 ATS, AFTS의 TEM 사진을 나타낸 것이다. TEM 사진을 통해서 광촉매 박막에 작은 검은색 점으로 보이는 Ag가 존재하는 것을 확인 할 수 있었다. Ag는 응집되어 있지 않고 분산되어 있었으며 입경은 2nm였다.

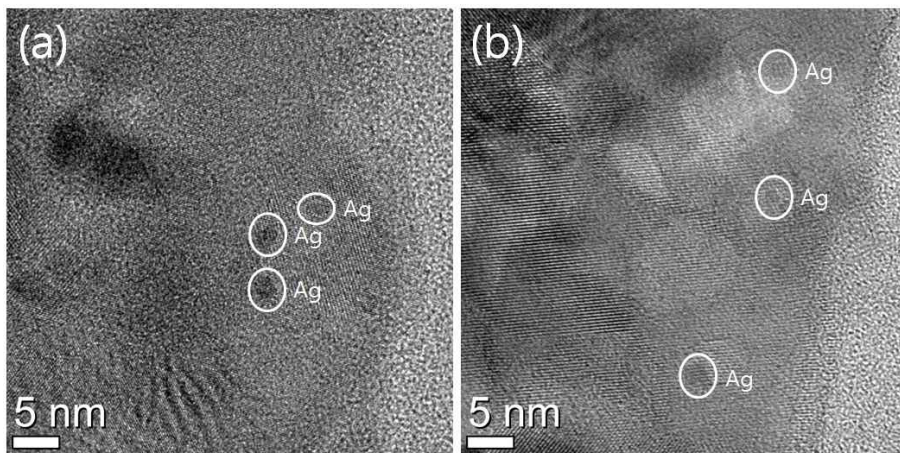


그림 7-14. TEM으로 관찰한 미세구조 : (a) ATS, (b) AFTS

TS, ATS, FTS, AFTS의 광촉매 박막을 구성하는 원소와 원소의 화학결합상태를 분석하기 위해서 XPS를 사용하였다. 그림 7-15는 TS, ATS, FTS, AFTS의 XPS spectra와 고배율에서 Ag 3d, F 1S의 XPS spectra를 나타낸 것이다. TS, ATS, FTS, AFTS는 모두 Ti, O, C 피크가 관찰되었다. 그리고 ATS는 Ag, FTS는 F, AFTS는 Ag와 F 피크가 추가적으로 관찰되었다. 광촉매 박막을 구성하는 원소가 아닌 C의 피크는 광촉매 박막 표면이 공기 중에 노출되어 오염되었기 때문에 관찰된 것으로 사료된다. 공기 중에 노출되어 오염되는 것을 방지하기 위해서 진공상태로 보관하거나, 오염된 광촉매 박막 표면을 깎아내기 위해서 식각처리를 하면 C 피크가 관찰되는 것을 방지 할 수 있다. 고배율 Ag 3d의 XPS spectra에서 367 eV와 373 eV의 binding energy를 가지는 두 개의 피크가 관찰되었고, 이것을 통해서 Ag가 금속상태로 광촉매 박막에 도핑되었다는 것을 알 수 있었다. 고배율에서 F 1S의 XPS spectra는 Ag 3d와 같이 두 개의 피

크가 관찰되었다. binding energy가 684 eV인 피크는 F가 F⁻이온 형태로 TiO₂와 물리적으로 흡착한 상태로 존재하거나 TiF₄ 형태로 존재한다는 것을 나타내며, 688 eV인 피크는 산소가 빈 자리를 대체하고 있는 F를 나타낸다. F 원자와 O 원자의 이온반경은 거의 동일하기 때문에 광촉매 sol 합성을 위한 전구체(TTIP)의 가수분해가 일어나는 동안 일부의 F는 산소가 빈 자리를 대체한다. 그림 7-16은 TS, ATS, FTS, AFTS의 고배율에서 O 1S의 XPS spectra를 나타낸 것이다. Ti-O 결합은 AFTS < ATS < FTS < TS와 같은 intensity를 보였고, O-H 결합은 TS < FTS < ATS < AFTS와 같은 intensity를 보였다. AFTS는 TS, FTS, ATS에 비해서 O-H 결합의 intensity가 크게 나타났다. 이는 AFTS가 TS, FTS, ATS에 비해서 광촉매 박막 표면에 존재하는 -OH (hydroxyl groups)의 수가 많다는 것을 의미한다. 결국 AFTS는 TS, FTS, ATS에 비해서 -OH의 수가 많아서 광 여기시 생성되는 정공(h⁺)을 광촉매 박막 표면에 잡아놓는 효율이 높고 전하이동 효율이 높기 때문에 가장 빠른 광분해 속도를 보일 것으로 예상된다.

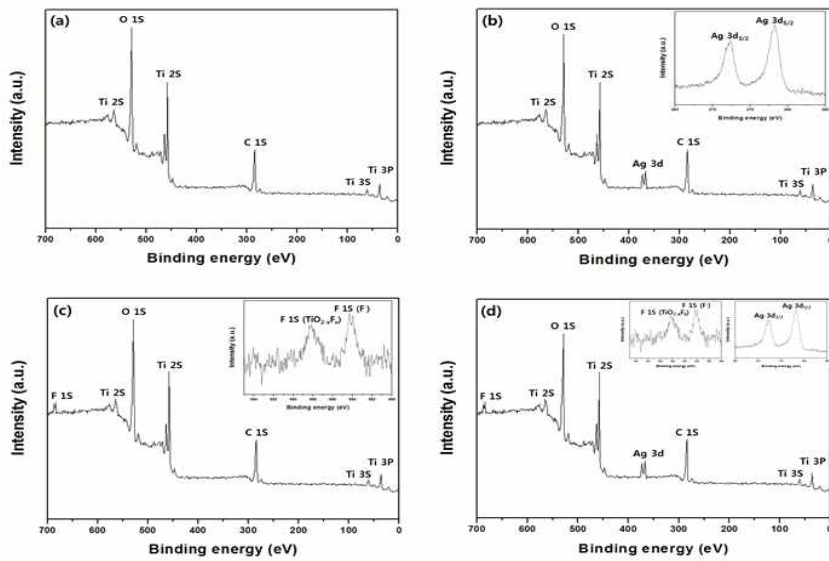


그림 7-15. XPS 그래프 : (a) TS, (b) ATS, (c) FTS, (d) AFTS
(오른쪽 상단에 삽입된 XPS 그래프 : Ag 3d, F 1S)

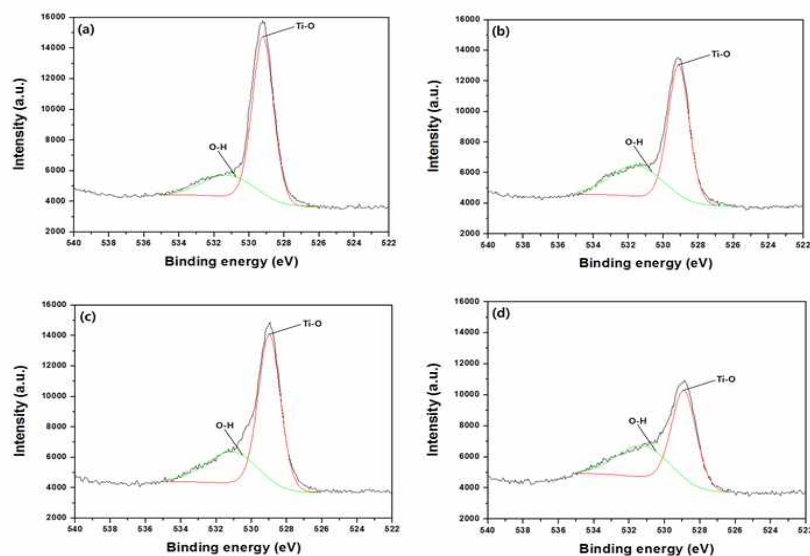


그림 7-16. 고배율에서 O 1S의 XPS 그래프 : (a) TS, (b) ATS, (c) FTS, (d) AFTS

③ 광학적 특성 분석

sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 TS, ATS, FTS, AFTS의 광학적 특성인 투과율(transmittance)과 흡수율(absorbance)을 알아보기 위해서 UV-Vis spectrometer를 사용하였다. 그림 7-17은 투과율을 나타낸 그래프이고, 그림 7-18은 흡수율을 나타낸 그래프이다. 먼저 투과율 그래프를 살펴보면 TS는 350nm~800nm 파장(wavelength)에서 투과율이 65~85%이다. ATS는 340nm~380nm 파장에서는 TS보다 투과율이 높고, 380nm 이상의 파장에서는 TS보다 투과율이 낮다. 특히 380nm~450nm 파장에서는 ATS의 투과율은 TS에 비해 매우 낮다. FTS는 360nm~440nm 파장에서만 TS보다 투과율이 높고, 나머지 파장에서는 TS보다 투과율이 낮다. AFTS는 그래프에 나타난 모든 파장에서 TS, ATS, FTS보다 투과율이 낮다. 두 번째로 흡수율 그래프를 살펴보면 TS는 350nm 이하의 파장에서는 급격히 흡수율이 증가하고, 350nm 이상의 파장에서는 흡수율이 낮다. ATS는 340nm~380nm 파장에서는 TS보다 흡수율이 낮고, 380nm~450nm 파장에서는 TS보다 흡수율이 높다. FTS는 360nm~440nm 파장에서만 TS보다 흡수율이 약간 낮고, 나머지 파장에서는 TS보다 흡수율이 높다. AFTS는 그래프에 나타난 모든 파장에서 TS, ATS, FTS보다 흡수율이 높다. 380nm~450nm 파장에서 ATS의 투과율과 흡수율 결과는 광촉매에 도핑된 Ag의 표면 플라즈몬 공명 효과로 인해서 나타난 것이다. FTS의 투과율과 흡수율 결과는 color center인 F center 때문이다. 산소가 빈자리에 F가 들어가면 F center가 만들어지고 광촉매 밴드갭이 좁아진다. AFTS는 Ag의 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance) 효과와 산소가 빈자리에 F가 들어가서 만들어진 F center에 의해서 밴드갭이 좁아지기 때문에 TS, ATS, FTS보다 투과율이 낮고 흡수율은 높다.

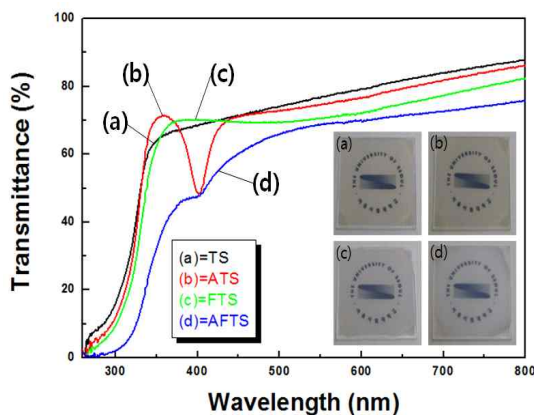


그림 7-17. 각 샘플의

UV - Vis transmittance spectra 그래프

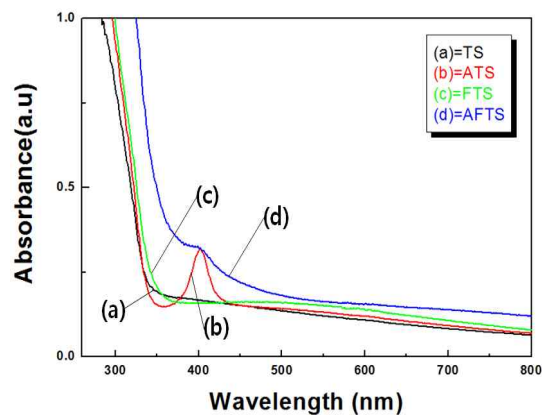


그림 7-18. 각 샘플의

UV - Vis absorbance spectra 그래프

다. Ag-F-TiO₂/SiO₂ 이중층 박막의 친수성 및 광촉매 반응 분석

① 친수성 분석

sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 TS, ATS, FTS, AFTS의 친수성을 분석하기 위해서 접촉각 측정기를 사용하였다. 그림 7-19는 TS, ATS, FTS, AFTS의 자외선($\lambda=365\text{nm}$) 조사 시간에 따른 접촉각 변화를 나타낸 그래프이다. 접촉각 변화 결과를 살펴보면 TS, ATS, FTS, AFTS 모두 자외선 조사 5분 후부터 이미 5° 이하의 접촉각을 형성 하였으며, 초친수성 특성을 보였다. 모든 이중층 박막의 광촉매 표면에서 일부 작은 균열이 관찰되었지만 전체적으로는 균일한 광촉매 박막을 형성하였기 때문에 TS, ATS, FTS, AFTS는 비슷한 초친수성 특성을 보였다.

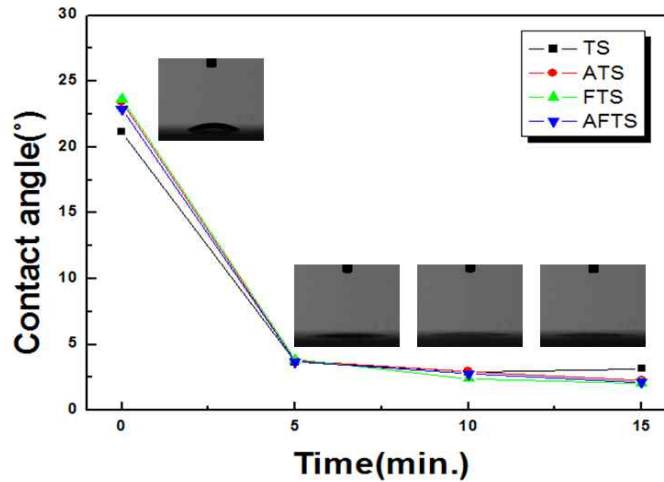


그림 7-19. 각 샘플의 자외선 조사 시간에 따른 접촉각 변화 그래프

② 광촉매 반응(자가세정 특성) 분석

sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 TS, ATS, FTS, AFTS의 자가세정 특성 분석은 자외선($\lambda=365\text{nm}$)과 가시광선($\lambda\geq 410\text{nm}$) 하에서 MB solution 광분해 실험을 통해 분석하였다. TS, ATS, FTS, AFTS에 의해서 광분해된 MB solution을 빛 조사시간 별로 채취한 후에 UV-Vis spectrometer를 이용하여 흡수율을 측정하고 이때 얻어진 흡수율 데이터를 기준으로 MB solution 농도 변화를 그래프로 나타내어 자가세정 특성을 비교 분석하였다. 그림 7-20은 자외선 하에서 그림 7-21은 가시광선 하에서 TS, ATS, FTS, AFTS에 의해 광분해된 MB solution의 농도를 빛 조사시간에 따라 나타낸 그래프이다. 그림 7-20 그래프 결과를 살펴보면 ATS, FTS는 TS보다 광분해 속도가 느리고, AFTS는 TS보다 광분해 속도가 빠르다. ATS는 Ag 도핑효과로 인하여 380nm~450nm 파장에서는 TS보다 흡수율이 높지만 365nm에서는 TS보다 흡수율이 낮아서 광 여기 효율이 떨어지기 때문에 광분해 속도가 TS보다 느리다. FTS는 F 도핑 효과로 인하여 대부분의 파장에서 TS보다 흡수율이 높지만 ATS와 마찬가지로 365nm에서는 TS보다 흡수율이 낮아서 광 여기 효율이 떨어지기 때문에 광분해 속도가 TS보다 느리다. AFTS는 250nm~800nm 파장에서 TS, ATS, FTS보다 흡수율이 높아서 광 여기 효율이 향상되기 때문에 광분해 속도가 TS보다 빠르다. 여기서 AFTS의 흡수율은 Ag의 표면 플라즈몬 공명 (surface plasmon resonance) 효과와 산소가 빈자리에 F가 들어가서 만들어진 F center에 의해서 밴드갭이 좁아지기 때문에 TS, ATS, FTS의 흡수율보다 높다. 그림 7-21 그래프 결과를 살펴보면 TS < FTS < ATS < AFTS와 같은 광분해 속도를 보였다. TS는 밴드갭이 커서 가시광선에 의한 광 여기가 일어나지 않기 때문에 광분해가 거의 일어나지 않는다. FTS는 TS와 달리 가시광선에 의해서 광분해가 일어났다. 이는 산소가 빈자리에 F가 들어가서 F center가 만들어지고 광촉매 밴드갭이 좁아졌기 때문이다. ATS는 FTS와 같이 가시광선에 의해서 광분해가 일어나고, FTS보다 광분해 속도가 빠르다. Ag의 표면 플라즈몬 공명 효과로 인해서 밴드갭이 좁아지기 때문에 ATS는 가시광선에 의해서 광분해가 일어났다. 그리고 F center에 의해서 밴드갭만 좁아진 FTS와 달리 ATS는 Ag가 낮은 페르미레벨에 의해 분리된 전자의 임시저장소 역할도 해서 전자(e^-)-정공(h^+)쌍(Electron-Hole Pair, EHP)의 분리효율을 향상시켜 주기 때문에 FTS보다 광분해 속도가 빠르다. AFTS는 가시광선에 의해서 광분해가 일어나고, ATS와 FTS보다 광분해 속도가 빠르다. 이는 Ag와 F가 동시에 도핑되면서 Ag의 표면 플라즈몬 공명 효과와 F center에

의해서 밴드갭이 좁아지고, Ag가 낮은 페르미레벨에 의해 분리된 전자의 임시저장소 역할을 하여 전자-정공 쌍의 분리효율을 향상시켜 주기 때문이다. 또한, Ag와 F가 동시에 도핑되면서 -OH (hydroxyl groups)의 수가 ATS와 FTS보다 증가했기 때문에 광 여기시 생성되는 정공을 광촉매 박막 표면에 잡아놓는 효율이 향상되고 전하이동 효율이 향상되면서 AFTS가 가장 빠른 광분해 속도를 보였다. 이러한 MB solution 광분해 실험 결과를 통해서 AFTS가 가장 뛰어난 자가세정 특성을 보인다는 것을 알 수 있었다.

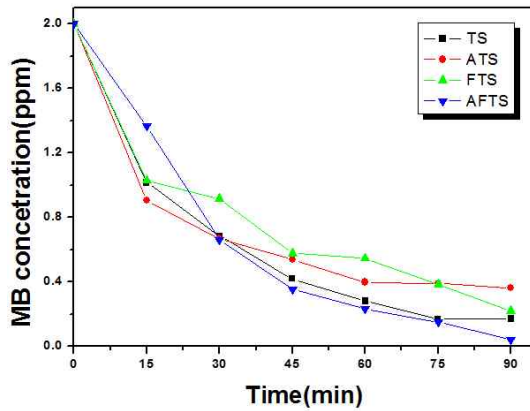


그림 7-20. 자외선 하에서 각 샘플의 MB 광분해 반응 그래프

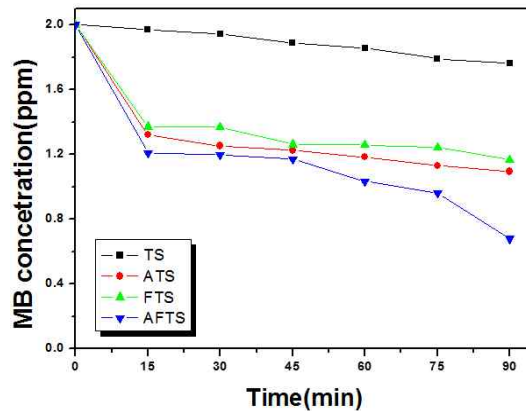


그림 7-21. 가시광선 하에서 각 샘플의 MB 광분해 반응 그래프

3. 전구체 종류가 다른 TiO_2/WO_3 복합체 박막

가. 효율적인 TiO_2/WO_3 복합체 형성을 위한 전구체 연구

TiO_2 광촉매 박막의 제조에 많이 쓰이는 알콕사이드 계열 전구체로는 대표적으로 TIP (Titanium isopropoxide)가 있다. 알콕사이드 TiO_2 전구체는 다양한 종류가 있지만 반응성 이외에는 큰 특질이 없는 것으로 여겨지고 있다. 하지만 다른 알콕사이드 전구체와의 경쟁적 반응에서는 TiO_2 전구체의 특성에 따라 생성되는 복합체의 양이 달라질 수 있음을 확인했다. 코팅 방법과 코팅 조성은 위의 연구와 동일하며 전구체의 종류만 달리하며 실험을 전개하였다. 사용된 전구체는 TIP (Titanium isopropoxide), TNB (Titanium n-butoxide), TNP (Titanium n-propoxide)이다. 또한 $\text{TIP} > \text{TNB} > \text{TNP}$ 의 순서대로 알콕사이드기의 steric hindrance effect가 작다.

나. 전구체 종류가 다른 TiO_2/WO_3 복합체 박막의 특성평가

① 결합구조 분석

TiO_2/WO_3 복합체 구조를 형성할 때 알콕사이드 전구체의 종류가 결합의 종류에 관여하는 영향을 알아보기 위하여 XPS 분석을 실시하였다. 도표에 표시된 그래프는 산소의 1s 피크에 관한 것들이다. 그림 7-22(a)에 나타난 것과 같이 미세하게 peak들이 shift 되는 것이 관측되었다. 이것은 알콕사이드 전구체의 작용기에 따라 산소의 binding energy가 바뀌는 것 때문이다. 전구체의 알콕사이드기의 Steric hindrance effect가 증가하면 산소와 결합하기 위해 더욱 강한 에너지가 필요한 것으로 밝혀져 있다.

또한 그림 7-22(b)의 결과에서 Ti-O-Ti 결합이 감소하고 Ti-O-W 결합이 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이것의 원인은 binding energy의 유사성에서 찾을 수 있다. TIP, TNB로 만든 순

수 TiO_2 의 O1s binding energy 값은 531.1, 530.9eV로 보고되어 있다. 반면, TNP로 만든 순수 TiO_2 는 약 530.7eV의 O1s binding energy peak를 보였으며 WO_3 는 530.5eV의 binding energy peak를 보이는 것으로 보고된 바, 이러한 결과를 낳게 된 것으로 보인다.

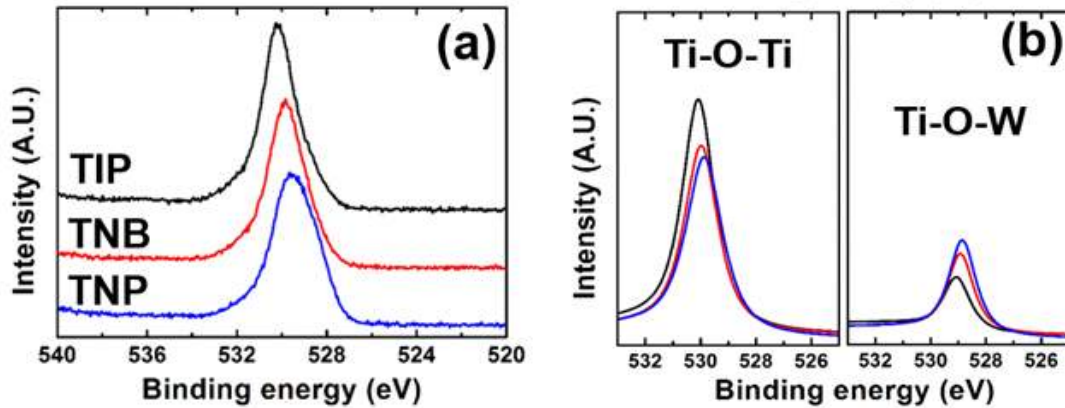


그림 7-22. (a) 전구체 종류에 따른 O 1s의 XPS 그래프,
(b) 전구체 종류에 따른 Ti-O-Ti와 Ti-O-W의 결합을 나타낸 XPS 그래프

② 결정 및 미세구조 분석

XPS 결과에서 확인한 Ti-O-W 결합의 증가를 시각적으로 확인하기 위해 HR-TEM분석을 실시하였다. TNP로 만든 샘플을 분석한 그림 7-23(a), (b)의 사진에서 TiO_2 matrix에 WO_3 결정들이 흩뿌려져 있는 모습을 확인할 수 있었다. 반면 TIP로 만든 샘플인 그림 7-23(c), (d)에서는 서로 분리되어 있는 모습을 보이는 경향이 있었다. 이것으로 미루어보아 Ti-O-W 결합은 이러한 물질의 계면에서 생기는 것이며, 맞닿은 면적이 넓을수록 더 많은 Ti-O-W 결합이 생기는 것을 유추할 수 있다.

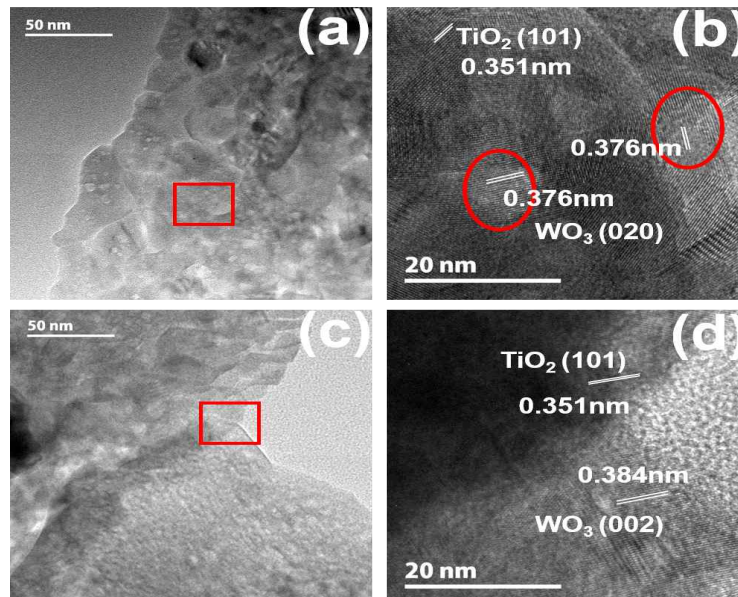


그림 7-23. TEM으로 관찰한 미세구조 : (a) TNP, (b) TNP의 red square 구역을 고배율로 확대, (c) TIP, (d) TIP의 red square 구역을 고배율로 확대

③ XRD 분석

전체적인 결정의 모양을 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. TEM 에서 확인한 국소적인 TiO_2 의 결정 모양과 bulk 상의 결정 모양이 anatase 상으로 일치되는 것을 확인 할 수 있었다. 한 가지 특이한 점은 가장 크게 성장하는 101 plane 이 steric hindrance effect 의 감소와 더불어 결정의 성장까지 줄어드는 것이 관측되었다. 이것은 Ti-O-W 결합이 증가함에 따라 성장이 감소하는 것을 결론내릴 수 있다. 다만 이번에도 WO_3 는 확인이 어려웠는데 투입량이 적을뿐더러 결정 성장 역시 원활하지 않은 환경이었기 때문으로 생각된다. 다만 TEM 의 결과와 다른 문헌들을 통하여 monoclinic 상으로 합성되었다고 결론지을 수 있다. 또한 그래프로부터 계산된 격자 간격과 cell parameter, cell volume 값을 표 7-2 에 나타내었다. Ti-O-W 결합이 증가함에 따라 TiO_2 결정의 성장이 방해되는 것을 뚜렷하게 확인할 수 있다.

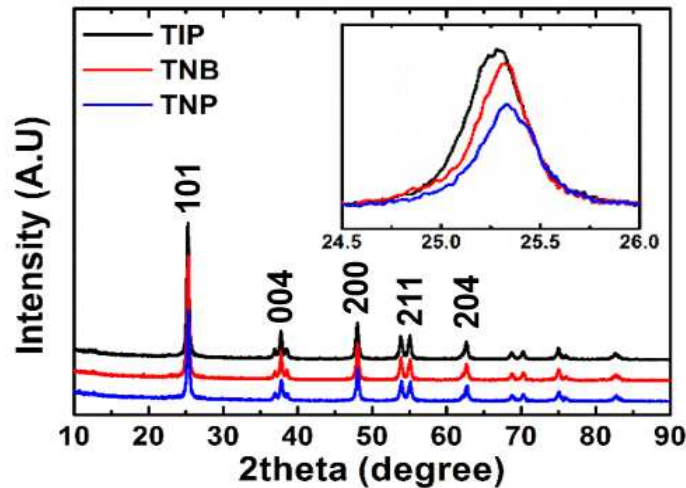


그림 7-24. 각 샘플의 XRD 그래프
(오른쪽 상단에 삽입된 XRD 그래프 : 101 면 피크를 확대)

<표 7-2. 전구체 종류에 따른 lattice spacing, cell parameter, cell volume>

Precursor	$d_{(101)}$ (Å)	$d_{(200)}$ (Å)	a (Å)	c (Å)	Volume(Å ³)
TIP	3.521	1.894	3.787	9.557	137.1
TNB	3.517	1.892	3.784	9.532	136.5
TNP	3.512	1.891	3.782	9.465	135.4

④ 투과도 및 흡광도 분석

자가세정유리의 필수 요소인 높은 광투과율과 광효율을 높일 수 있는 흡광도의 변화를 UV-Vis를 통해 확인하였다. 해당 유리 모두 주요 가시광 영역에서 높은 투과율을 유지함을 확인할 수 있었다. 이때 유리 필름의 두께는 약 100nm 내외로 비슷하게 유지됨을 알 수 있었다. 다만 흡광도는 TNP로 만든 유리에서 가장 높게 나타났는데 이것은 Ti-O-W 결합이 늘어남에 따라 band bending effect가 늘어나면서 band gap을 감소시켜 흡광도를 높인 것으로 결론지을 수 있다.

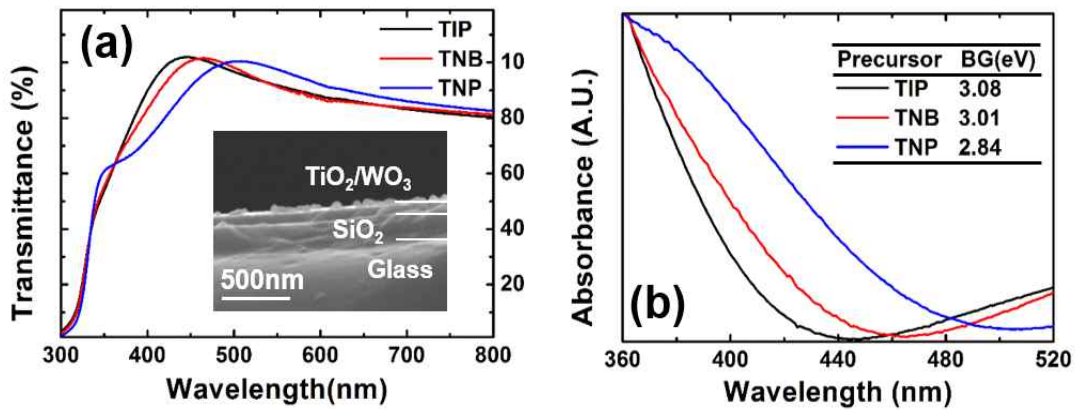


그림 7-25. (a) 각 샘플의 UV-Vis transmittance spectra 그래프,
(b) 각 샘플의 UV-Vis absorbance spectra 그래프

⑤ 경도 분석

박막층의 경도 역시 유리창에 본 연구를 적용하는데 있어 중요한 성질이라고 할 수 있다. 표 7-3에 전동식 연필경도 시험기(코아테크 코리아)를 이용하여 샘플의 경도를 측정한 결과를 나타내었다. 1차년도 연구 결과와 비슷하게 산을 첨가하여 졸을 만든 필름들은 모두 2H이상의 경도를 보임을 확인할 수 있었다.

<표 7-3. 샘플의 경도를 측정한 결과>

	TIP	TNB	TNP
샘플			
경도	2H이상	2H이상	2H이상

다. 전구체 종류가 다른 TiO_2/WO_3 복합체 박막의 광촉매 반응 분석

① 광분해 효율 분석

상기 결과로 만들어진 샘플들의 MB분해 효율을 측정해보았다. 광 조사 조건은 동일하며 다만 유리 기판을 하나만 사용하고 MB용액의 양을 5ml로 줄여서 실험을 진행하였다. k는 1차식으로 근사한 반응속도상수이다. Ti-O-W결합이 증가된 TNP 전구체로 만든 샘플이 가장 높은 효율과 반응 속도값을 보였다. 이상의 결과로부터 적절한 전구체의 선택은 같은 몰 비의 원료를 사용하더라도 더욱 높은 효율을 보일 수 있음을 확인할 수 있었다.

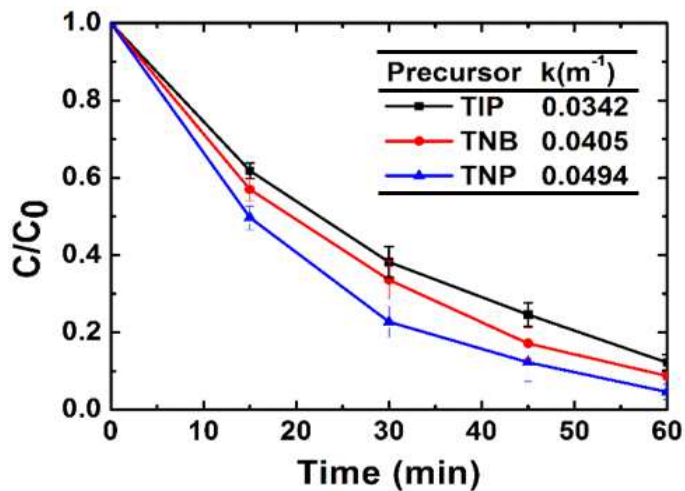


그림 7-26. 각 샘플의 MB 광분해 반응 그래프

4. 티타니아-실리카 코팅을 통한 광촉매 효율 향상

가. 필름 합성 방법

티타니아-실리카(TiO_2/SiO_2) 코팅은 높은 광활성, 강한 산화 및 환원 능력, 높은 열적 안정성, 초친수성 등으로 인해 전반사 코팅, optical planar waveguide 등 많은 이용 가능성을 지니고 있다. 이 때, 균일한 티타니아-실리카 코팅을 만드는 것은 갈라짐, 층간 박리 등의 문제를 야기하는 알콕사이드 잔여물의 제거가 핵심이라고 할 수 있다. 이러한 문제를 해결한다면 보다 고효율의 자가세정 광촉매 유리를 만들 수 있을 것이다.

필름은 솔-젤법을 이용하여 합성한다. SiO_2 졸은 $TEOS:Ethanol:H_2O:HNO_3 = 1:13.5:11.5:0.3$ 의 몰비로 합성한 졸에 Triton-X surfactant를 소량 첨가하여 만들어진다. 100 μ l의 졸을 유리에 도포한 후 2000rpm에서 20초간 spin coating법을 실시한 후, 400도에서 한 시간 동안 열처리를 진행한다. TiO_2 졸은 $TTIP:Ethanol:HNO_3:H_2O = 1:18.5:16:2.2$ 의 몰비로 합성하여 마찬가지로 100 μ l의 졸을 유리에 도포한 후 2000rpm에서 20초간 spin coating법을 실시한 후, 400도에서 한 시간 동안 열처리를 진행한다. TiO_2/SiO_2 유리는 TiO_2 층 코팅 이후 SiO_2 층 코팅 과정을 실시하여 만든다.

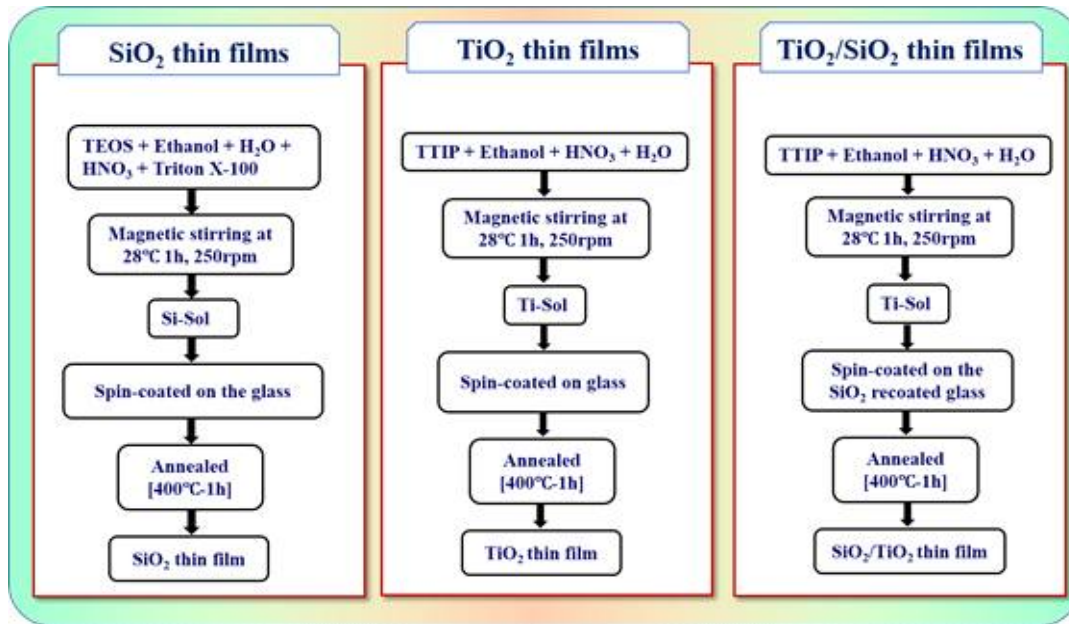


그림 7-27. sol-gel법과 spin-coating을 이용한 SiO₂, TiO₂, TiO₂/SiO₂ 박막 제조 순서도

나. 티타니아-실리카(TiO₂/SiO₂) 박막의 특성평가

① XRD 분석

먼저 결정 구조 분석을 위해 XRD 패턴을 확인해보았다. SiO₂는 넓은 무정형의 피크를 보였지만 TiO₂ 필름에서는 101, 004, 200, 105, 211, 204 plane의 anatase상을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 TiO₂/SiO₂ 필름 역시 anatase상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

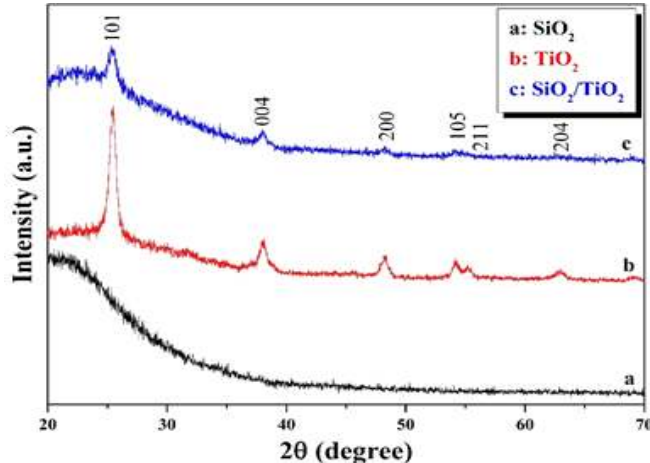


그림 7-28. 각 샘플의 XRD 그래프

② FE-SEM 분석

그림 7-29(a-c)에서 필름의 표면을, 그림 7-29(d-f)에서 cross-cut법으로 제작한 시편의 단면을 FE-SEM으로 분석하여 나타내었다. SiO₂ 필름은 매우 평평하고 고른 입자들로 구성이 되어있는 것을 알 수 있었다. 하지만 TiO₂ 필름에서는 일부 입자들이 뭉치면서 성장한 것을 확인할 수 있었다. 반면 TiO₂/SiO₂ 복층 필름에서는 매우 작은 입자들이 관측되었으며 SiO₂와 TiO₂ 입자가 구분되지는 않는 것으로 확인되었다. cross-cut 법으로 확인한 필름의 두께는 SiO₂, TiO₂, and TiO₂/SiO₂ 이 각각 260 nm, 175 nm and 420 nm 의 두께를 가지는 것으로 확인되었으며 이것을 통해 필름이 모두 균일하게 생성되었음을 알 수 있었다.

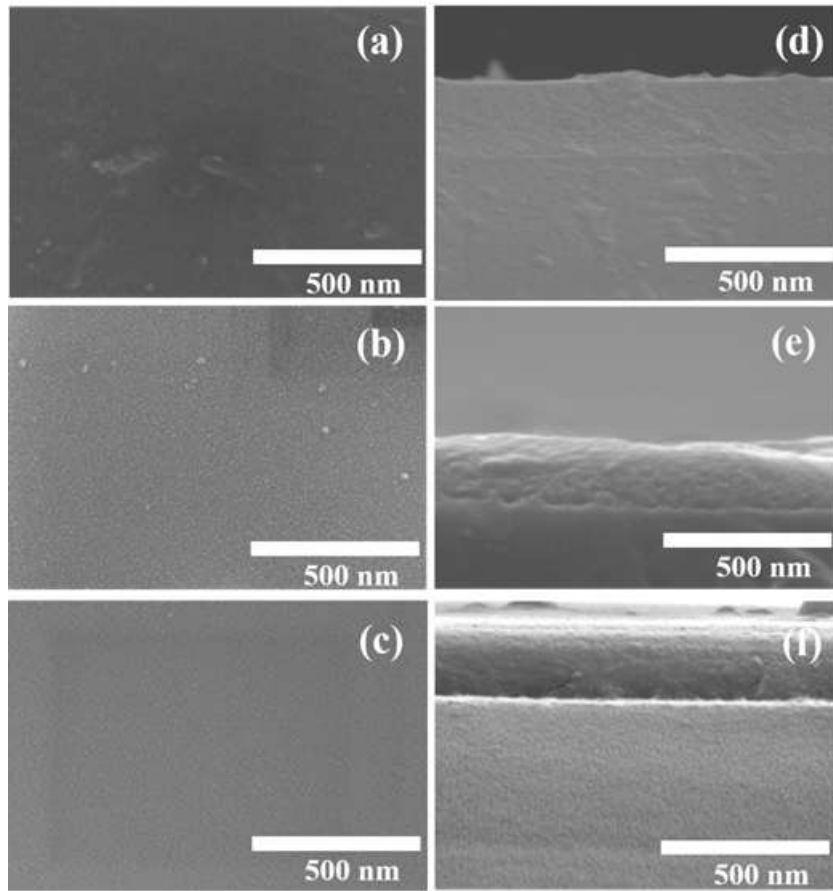


그림 7-29. SEM으로 관찰한 미세구조

표면 : (a) SiO_2 , (b) TiO_2 , (c) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 단면 : (d) SiO_2 , (e) TiO_2 , (f) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

③ 표면 분석

AFM을 이용하여 TiO_2 , SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 필름의 표면 구조를 분석해 보았다. 데이터로부터 계산된 표면의 roughness(거칠기)는 표 7-3에 정리되어 있다. Skewness(비대칭도)가 양수일 경우는 표면이 울퉁불퉁하게 불규칙적이라는 뜻이고, 음수일 경우는 깊게 패인 곳이 있다는 뜻이다. Kurtosis(첨도)는 샘플 높이의 분포를 나타낸다. 이와 같은 데이터로 판단할 때, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 복층 필름이 좀 더 높은 표면 거칠기를 가지면서도 균일한 코팅층을 유지하고 있다고 할 수 있다.

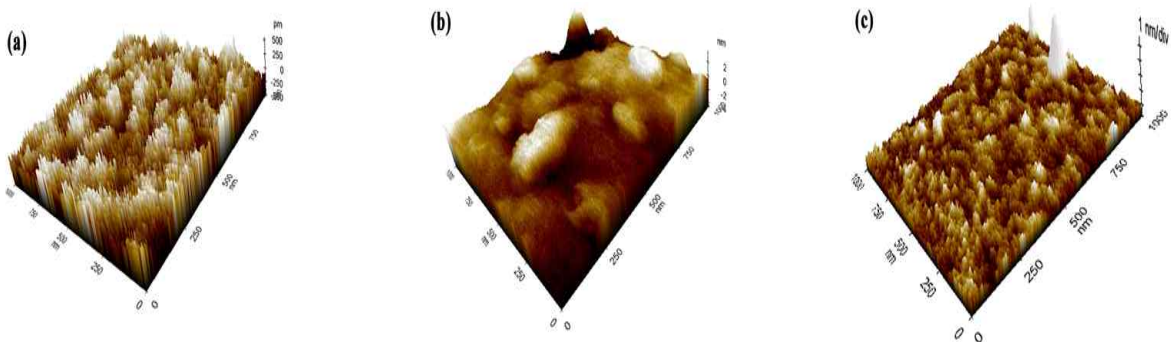


그림 7-30. AFM 표면 분석 : (a) SiO_2 , (b) TiO_2 , (c) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

<표 7-3. SiO_2 , TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 의 roughness>

Arithmetic roughness (R_a), root-mean-square roughness (R_{rms}),
skewness (R_{sk}), kurtosis (R_{ku})

Thin films	Roughness R_a (nm)	Roughness R_{rms} (nm)	Skewness R_{sk}	Kurtosis R_{ku}
SiO ₂	0.11039	0.1378	-0.125	2.945
TiO ₂	0.733	0.998	0.514	5.113
SiO ₂ /TiO ₂	0.971	1.219	-1.287	3.665

④ 투과도 분석

제조된 광촉매 유리의 투과도 분석을 위해 UV-vis spectrometer를 이용하였다. SiO₂ 필름에서는 별다른 피크가 보이지 않았지만 TiO₂와 TiO₂/SiO₂에서는 가시광선 부근에서 흡수 피크가 나타났다. 평균적인 투과율은 SiO₂, TiO₂, TiO₂/SiO₂ 필름이 각각 95, 75, 85%를 보였다. 투과도는 두께와 표면 구조에 큰 영향을 받는데, TiO₂/SiO₂ 필름은 SiO₂ 필름은 비슷한 경향을 보이는 반면 TiO₂ 필름은 큰 폭의 투과도 감소 경향을 보였다. 이것은 anatase상이 높은 굴절률($n = 2.52$)을 갖고 있기 때문에 상당량의 빛을 감소시켜 투과도를 낮추는 것으로 생각된다. TiO₂ 위에 있는 얇은 SiO₂층이 빛의 산란을 감소시켜 결과적으로 투과도를 높이는 효과를 낸 것이라고 할 수 있다.

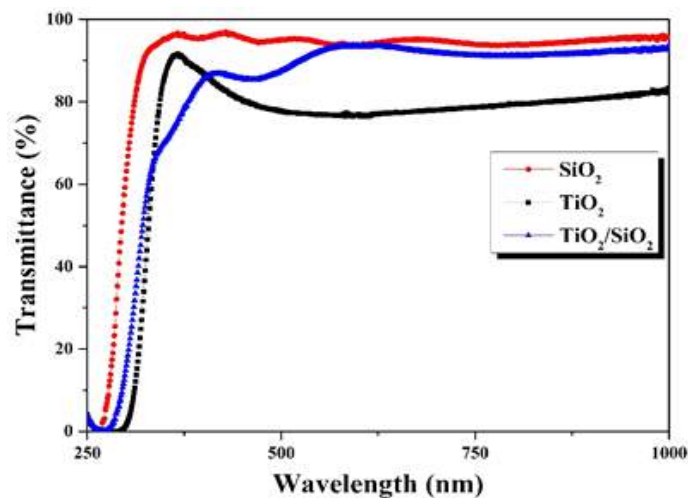


그림 7-31. 각 샘플의 UV-Vis transmittance spectra 그래프

다. 티타니아-실리카(TiO₂/SiO₂) 박막의 친수성 및 광촉매 반응 분석

① 친수성 분석

물과의 접촉각을 측정하여 친수성의 정도를 알아보고자 하였다. SiO₂ 필름은 400°C의 열처리 이후 UV를 조사하지 않았을 때 30°의 소수성을 보였다. TiO₂ 필름과 TiO₂/SiO₂ 필름은 UV를 조사하지 않았을 때 SiO₂ 필름보다는 접촉각이 작았지만 역시 소수성에 가까웠다. TiO₂/SiO₂ 필름의 경우, UV를 조사한 결과 초기 친수성이 24°에서 7°까지 작아지는 것으로 확인되었다. 이것은 TiO₂/SiO₂ 필름이 빛으로 유도되는 초친수성을 갖고 있다고 할 수 있다.

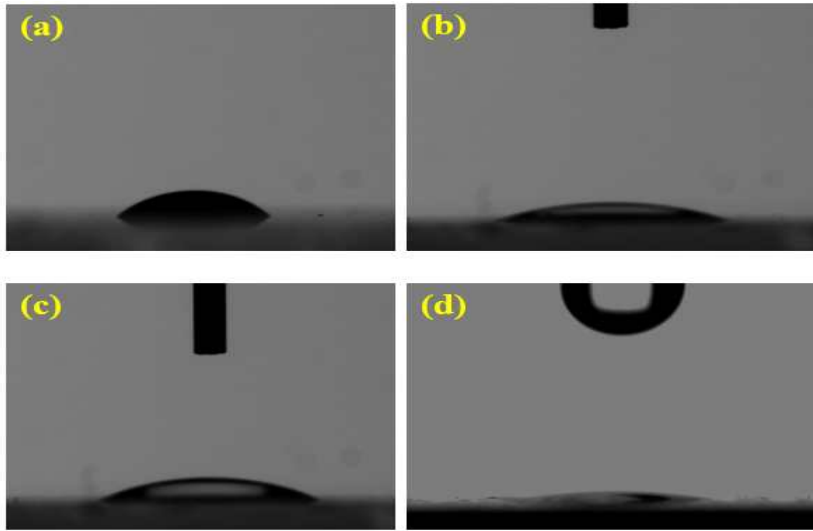


그림 7-32. 자외선 조사 전 접촉각 : (a) SiO₂, (b) TiO₂, (c) TiO₂/SiO₂
자외선 조사 후 접촉각 : (d) TiO₂/SiO₂

② 광촉매 반응 분석

광촉매 효과를 확인하기 위해 20W UV 램프의 광 조사 하에서 MB 용액의 광분해 실험을 진행하였다. TiO₂ 필름과 TiO₂/SiO₂ 필름을 MB 용액에 담지한 후 60분 간격으로 분해 효과를 측정하였다. 아무것도 넣지 않은 MB 용액은 자외선(UV light)만으로는 분해되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 1차 반응식으로 계산한 반응 속도는 TiO₂ 필름과 TiO₂/SiO₂ 필름이 각각 0.0088 min⁻¹, 0.1395 min⁻¹으로 확인되었다. 따라서 TiO₂/SiO₂ 필름이 단독 TiO₂ 필름보다 더욱 높은 투과도를 가지면서도 훨씬 큰 광분해 효율을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

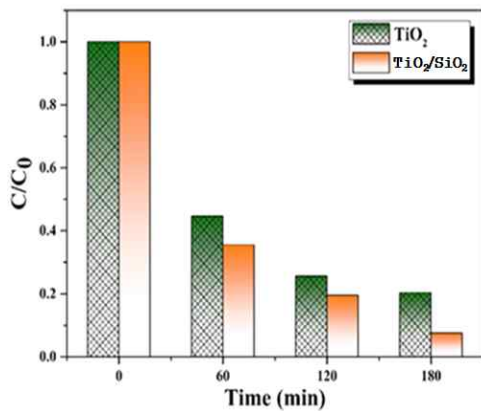


그림 7-33. 자외선 하에서 각 샘플의 MB 광분해 반응 그래프

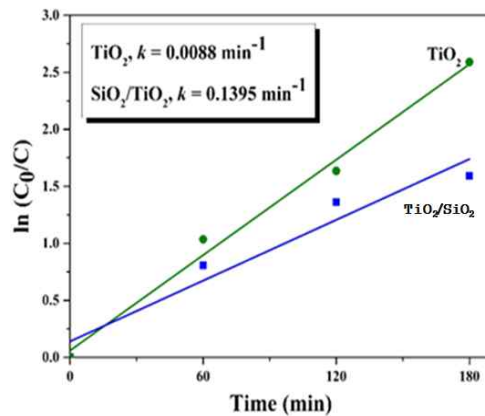


그림 7-34. 각 샘플의 MB 광분해 반응에 대한 pseudo first order kinetics

제 8절 광촉매 코팅막의 열처리 공정 연구

1. 광촉매 코팅 막의 열처리 공정 연구

TiO₂ 박막은 peroxotitanic acid solution을 이용하여 sol-gel법과 spin-coating에 의해서 제조되었다. 처음에는 미세한 TiO₂ 입자를 얻기 위해서 TTIP(Titanium TetraIsoPropoxide), IPA(Isopropyl alcohol), H₂O(증류수)를 혼합하여 가수분해를 시켰다. 이때 물 비율은 TTIP : IPA : H₂O = 1 : 10 : 4였다. 얻어진 TiO₂ 입자를 여과하고 증류수를 이용하여 세척한 다음 110°C에서 4시간 동안 건조시켰다. 그리고 투명한 오렌지 젤 상태인 peroxotitanic acid를 얻기 위해서 건조한 TiO₂ 입자 0.2g과 30%의 aqueous hydrogen peroxide solution 4mL을 혼합하여 교반하였다. 최종적으로, 젤 상태인 peroxotitanic acid를 1mL의 aqueous hydrogen peroxide solution으로 희석하고 5mL의 증류수를 첨가하여 peroxotitanic acid sol을 완성하였다. 완성된 peroxotitanic acid sol을 코팅하기 전에 유리를 세척하여 표면의 이물질들을 제거하였다. 그리고 peroxotitanic acid sol을 2000rpm-10sec 조건으로 유리에 spin-coating하였다. 코팅 후에 하나의 유리는 hot plate를 이용하여 110°C에서 2분 동안 가열하고, 또 하나의 유리는 electric furnace를 이용하여 400°C에서 1시간 동안 가열하였다. 110°C에서 열처리한 TiO₂ 박막은 TiO₂-110, 400°C에서 열처리한 TiO₂ 박막은 TiO₂-400으로 명명하였다.

2. TiO₂ 코팅 막의 열처리 온도에 따른 특성평가

가. 결정구조 분석

그림 8-1은 sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 TiO₂-110, TiO₂-400의 XRD 패턴이다. TiO₂-110은 피크가 나타나지 않았다. 이것을 통해서 TiO₂-110은 비정질이라는 것을 알 수 있었다. 이와 반대로, TiO₂-400은 $2\theta = 25.39^\circ, 38.1^\circ, 48.04^\circ, 54.17^\circ, 55.10^\circ, 62.77^\circ, 68.95^\circ, 70.34^\circ, 75.04^\circ$ 인 위치에서 피크를 관찰 할 수 있었고 이러한 피크들의 면 지수는 (1 0 1), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0), (2 1 5)으로 나타났다. 이러한 TiO₂-400의 XRD 패턴은 anatase TiO₂(JCPDS No. 04-014-5764)와 일치한다. TiO₂-400의 XRD 패턴과 Debye Scherer's equation을 이용하여 결정립 크기를 계산한 결과 TiO₂-400의 결정립 크기는 약 12nm로 나타났다.

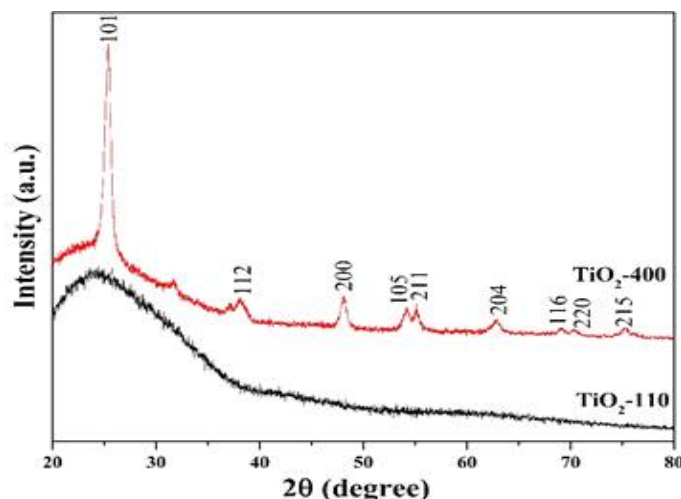


그림 8-1. 각 샘플의 XRD 그래프

나. 미세구조 및 원소 분석

sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 TiO_2 -110, TiO_2 -400의 표면을 관찰하기 위해서 SEM을 사용하였다. 그림 8-2는 TiO_2 -110, TiO_2 -400의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. TiO_2 -110의 SEM 사진을 통해서 TiO_2 -110은 비정질의 TiO_2 박막이라는 것을 재확인 할 수 있었다. TiO_2 -4000의 SEM 사진을 통해서 박막의 표면을 구성하는 입자들이 약간 응집되어 있는 것을 관찰 할 수 있었다. 공통적으로 TiO_2 -110, TiO_2 -400 모두 거의 구형에 가까운 입자들로 박막을 형성하고 있었다.

그림 8-3은 TiO_2 -110, TiO_2 -400의 EDS spectrum을 나타낸 것이다. TiO_2 -110, TiO_2 -400의 EDS spectrum을 통해서 박막 표면에 Ti, O가 존재한다는 것을 확인하였고, 유리로부터 나온 Ca, Mg, Si도 확인 할 수 있었다. 이러한 EDS 결과를 통해서 TiO_2 -110, TiO_2 -400 모두 TiO_2 박막이 정상적으로 형성되었다는 것을 알 수 있었고, 다른 물질에 의한 표면 오염으로부터 자유롭다는 것을 알 수 있었다.

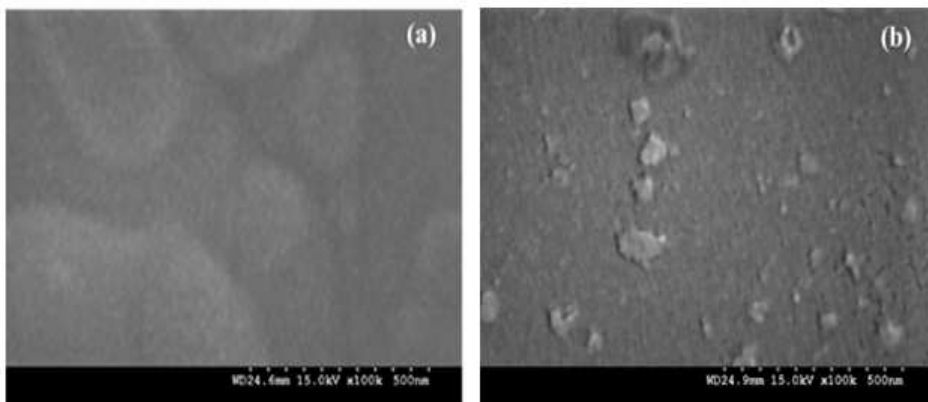


그림 8-2. SEM으로 관찰한 표면 미세구조 : (a) TiO_2 -110, (b) TiO_2 -400

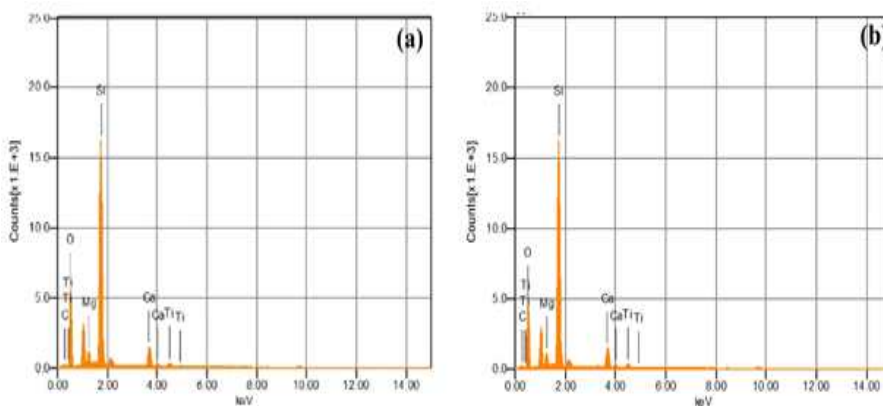


그림 8-3. EDS 그래프 : (a) TiO_2 -110, (b) TiO_2 -400

다. 투과율 분석

sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 TiO_2 -110, TiO_2 -400의 투과율(transmittance)을 알아보기 위해서 UV-Vis spectroscopy를 사용하였다. 그림 8-4는 측정파장(wavelength)범위 250~1000nm에서 sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 TiO_2 -110와 TiO_2 -400의 투

과율을 나타낸 그래프이다. 투과율 결과를 살펴보면 TiO_2 -110은 가시광 영역의 파장범위에서 투과율이 89%이고, TiO_2 -400은 가시광 영역의 파장범위에서 투과율이 78%이다. 결과적으로, TiO_2 -400은 TiO_2 -110보다 투과율이 낮았다. 400°C로 열처리하면 결정구조가 비정질에서 anatase 상인 결정질로 변하면서 빛의 산란 현상이 증가하기 때문에 TiO_2 -400은 TiO_2 -110보다 투과율이 낮은 것이다. 박막의 투과율은 주로 박막의 결정구조와 두께에 영향을 받는다.

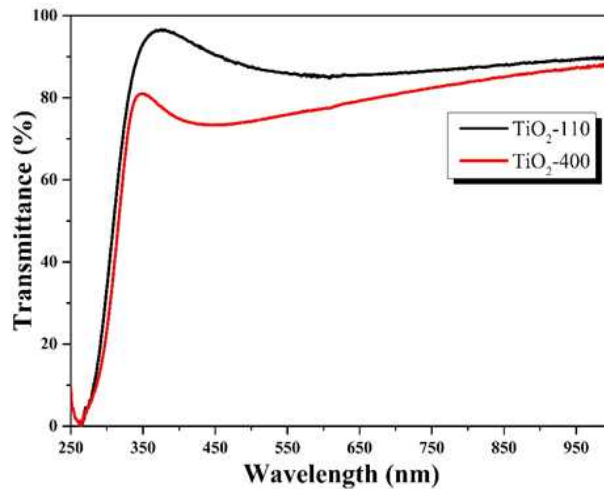


그림 8-4. 각 샘플의 UV-Vis transmittance spectra 그래프

3. TiO_2 코팅 막의 열처리 온도에 따른 친수성 및 광촉매 반응 분석

가. 친수성 분석

sol-gel법과 spin-coating을 이용하여 제조한 TiO_2 -110, TiO_2 -400의 친수성을 분석하기 위해서 접촉각 측정기를 사용하였다. 그림 8-5는 TiO_2 -110의 자외선($\lambda=365\text{nm}$) 조사 시간 간격과 TiO_2 -400의 자외선($\lambda=365\text{nm}$) 조사 시간 간격을 달리하여 TiO_2 -110과 TiO_2 -400의 접촉각 변화를 나타낸 것이다. TiO_2 -110은 자외선을 조사하지 않으면 70°의 접촉각을 보였고, 자외선을 30분 조사하면 31°의 접촉각을 보였다. TiO_2 -400은 자외선을 조사하지 않으면 17°의 접촉각을 보였고, 자외선을 10분 조사하면 5°의 접촉각을 보였다. 결과적으로, 자외선 조사에 의해서 접촉각이 감소하는 속도는 TiO_2 -110보다 TiO_2 -400이 빨랐으며 TiO_2 -400은 자외선 조사에 의해서 10° 이하의 접촉각을 형성하여 초친수성을 보였다. 이러한 결과를 통해서 열처리 온도와 표면 거칠기는 박막의 표면 친수성에 많은 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

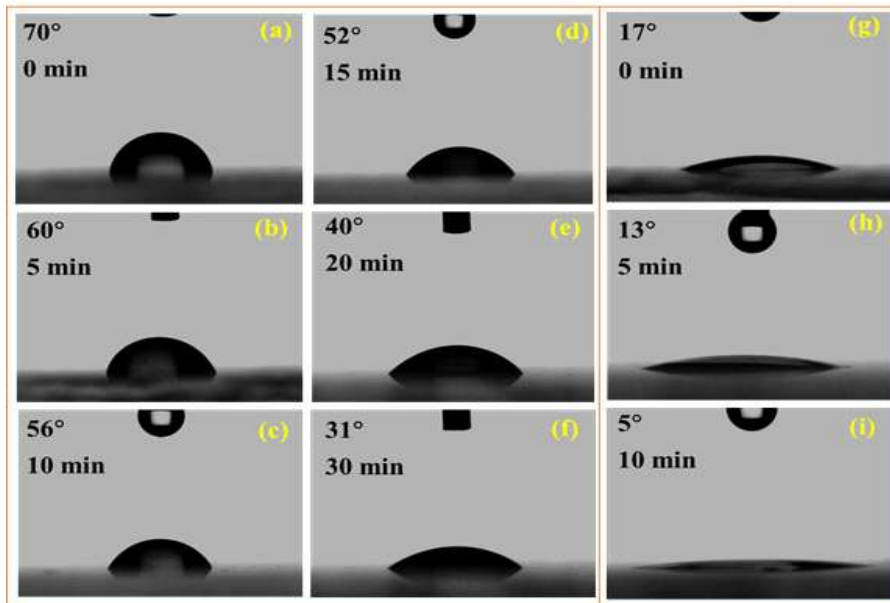


그림 8-5. 자외선 조사 시간에 따른 접촉각 변화
(a)~(f) : TiO₂-110, (g)~(i) : TiO₂-400

나. 광촉매 반응 분석

TiO₂-110, TiO₂-400의 광촉매 반응은 MB solution의 분해 실험을 통해서 평가되었다. 낮은 온도(110°C)에서 열처리한 TiO₂ 박막과 높은 온도(400°C)에서 열처리한 TiO₂ 박막의 광촉매 반응을 비교하였다. 그림 8-6은 자외선($\lambda=365\text{nm}$) 하에서 TiO₂-110, TiO₂-400에 의해 광분해된 MB solution의 농도를 빛 조사시간에 따라 나타낸 그래프이다. 광촉매 반응이 일어나기 전 TiO₂-110과 TiO₂-400이 담겨진 MB solution의 농도는 $5.34 \times 10^{-6}\text{M}$ 으로 동일하였고, 90분 동안 자외선을 조사 한 후에는 TiO₂-110의 경우는 $3.139 \times 10^{-6}\text{M}$ 농도를 보였고 TiO₂-400의 경우는 $1.937 \times 10^{-6}\text{M}$ 농도를 보였다. 이러한 결과를 통해서 TiO₂-400은 TiO₂-110보다 더 활발하게 광촉매 반응이 일어난다는 것을 알 수 있었다. TiO₂-110은 낮은 온도(110°C)에서 열처리를 하여 결정화가 일어나지 않은 비정질 상태로 박막이 형성되었기 때문에 결정화가 일어나서 anatase TiO₂ 박막이 형성된 TiO₂-400보다 광촉매 반응이 활발하지 않은 것이다. 광촉매 반응에 있어서 열처리에 의한 결정화 상태는 매우 중요한 요소이다.

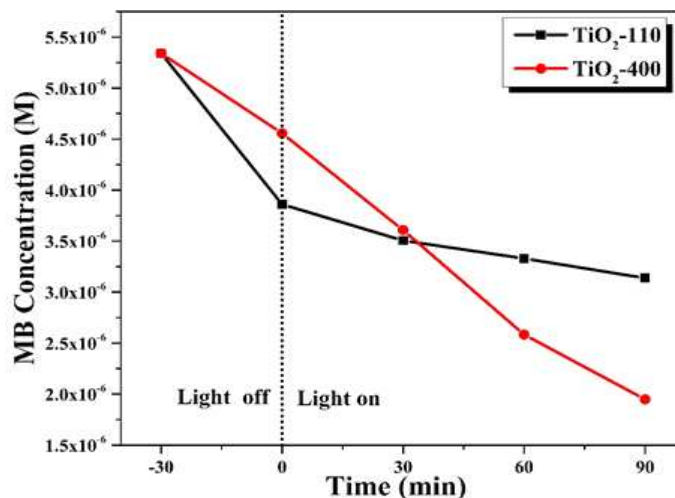


그림 8-6. 자외선 하에서 각 샘플의 MB 광분해 반응 그래프

제 9절 광촉매 유리 코팅막의 점착 특성 및 내구성 수명 평가

1. 유리표면의 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 층의 점착 특성 평가

코팅막의 점착 특성 즉 밀착성은 cross-cut법을 이용하여 평가하였다. 첫 번째로 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 박막 표면에 cross cutter를 이용하여 가로 세로로 격자 모양을 만들고, 두 번째는 격자 모양이 만들어진 부분을 brush를 이용하여 대각선 방향으로 5회 정도 문지르고 테이프를 박막 표면에 붙였다가 떼었다. 최종적으로 떨어진 면을 조명확대경으로 관찰하였다. 관찰한 결과를 나타내는 방법은 ISO class와 ASTM class가 있는데 이번 결과는 ISO class로 나타내었다. ISO class는 $0 > 1 > 2 > 3 > 4 > 5$ 와 같이 6개의 등급이며, 숫자가 낮아질수록 우수한 점착 특성을 나타낸다. 조명확대경으로 관찰한 결과 ISO class는 0으로 판명되었고, 이 결과를 통해서 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 의 점착 특성은 매우 우수하다는 것을 알 수 있었다.



그림 9-1. cross-cut법 완료 후 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(\text{EtOH})$ 표면 상태

BEYOND ASIAN HUB, TOWARD GLOBAL WORLD

KTR
Korea Testing Research Institute

TEST REPORT

우 13810 경기도 과천시 교육원로 98 (중앙동) TEL (02)2184-0011 FAX (02)2634-1000

성적서번호 : TAC-000792 접수 일자 : 2016년 04월 14일
대 표 자 : 김인철 시험완료일자 : 2016년 04월 18일
업 체 명 : 서울시험대학교산업협력단
주 소 : 서울특별시 동대문구 서울시험대로 103 (전농동, 서울시험대학교내 본관4층)
시 료 명 : $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Double layer

시험결과				
시험항목	단위	시험구분	결과치	시험방법
밀착성	-	-	0	ISO 2409 : 2013

* 용 도 : 제철(국립교통과학기술진흥원)

비 고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 서류를으로 시험한 결과로써 전체 제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 성적서의 진위확인용 홈페이지(www.ktr.or.kr) 또는 QR code로 확인 가능합니다.
2. 이 성적서는 총회, 연회, 권고 및 소송을 목적으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
3. 이 성적서는 원본(동본 포함)만 유효하며, 사본 및 전자 인쇄본/파일본은 결과치 합고용입니다.

그림 9-2. 점착 특성 평가 시험성적서

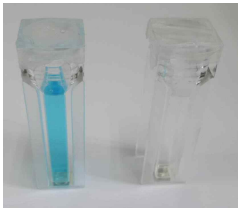
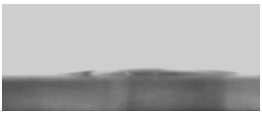
2. $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$ 광촉매 코팅 층의 내구성 수명 평가

앞서 제시한 광촉매 코팅 유리들 중 $\text{N-TiO}_2/\text{WO}_3$ 유리를 기준으로 내구성 테스트를 실시하였다. 2015년 4월 최초 광촉매 유리를 제조한 이후로 2016년 7월 현재 14개월이 지난 상태지만 여전히 준수한 오염물질의 광분해 효과를 보이는 것으로 확인되었다. 표 9-1에 광촉매 유리의 내구성 테스트 실험 결과를 나타내었다. 5장의 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 광촉매 유리를 10mL의 5ppm 메틸렌블루 용액에 담그고 60분간 150W Xe 램프 빛을 조사 한 후에 메틸렌블루 용액의 상태를 확인하였다.

본 과제의 목표치였던 2년의 내구도 유지는 시간의 제약으로 테스트하진 못했지만 1년차의 목표였던 1년의 내구성(광촉매 성질) 유지는 정상적으로 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 연구에서 제조된 박막은 2H 이상의 경도를 유지하고 있기 때문에 실제 적용되었을 시 사용 중에

발생할 수 있는 물리적인 충격에 의한 박막 손상이 적을 것으로 판단된다. 따라서 밑의 실험은 실험실 환경 하에 유리가 잘 보존된 상태에서의 실험이지만, 실질적인 적용 가능성을 볼 수 있다는 점에서 의미를 갖는 실험이라고 할 수 있다.

<표 9-1. MB solution 광분해실험 및 접촉각 측정>

시간(1년차)	즉시	45일	90일
MB용액 광분해실험 (UV-Vis spectrometer) (좌측 실험 전 5ppm, 우측 실험 후)	95%	82%	73%
			
물 접촉각 측정 (5분 동안 20W 자외선 조사)	$1.9 \pm 0.3^\circ$	$3.8 \pm 0.5^\circ$	$4.6 \pm 0.5^\circ$
			
시간(2년차)	5개월	10개월	14개월
MB용액 광분해실험 (UV-Vis spectrometer) (좌측 실험 전 5ppm, 우측 실험 후)	72%	74%	73%
			
물 접촉각 측정 (5분 동안 20W 자외선 조사)	$4.5 \pm 0.5^\circ$	$4.7 \pm 0.5^\circ$	$4.6 \pm 0.5^\circ$
			

또한 1차년도 보고서에 제시된 액상 필름 밀착법으로 광촉매 유리의 성능을 시험해 보았다. 액상 필름 밀착법은 평면 모양의 광촉매 제품에 적용하는 것으로 메틸렌블루의 색소 탈색 정도를 평가하여 광촉매 성능을 조사하는 방법이다.

○ 향후 내구성 수명 평가 연구방향

가시광선 반응형 광촉매 소재를 향후 주택/빌딩 외장 유리와 같은 건축 외장제품(광촉매 창유리 포함) 코팅재로 활용되기 위해서, 복잡한 외부 환경 조건에 맞는 장기적 내구성 시험을 수행하여 제품의 신뢰성을 확보하는 것이 반드시 필요한 핵심 연구 분야로서 이에 대한 지속적인 연구가 필요하며, 자가세정, 방오 성능이 장수명 특성을 지닌 광촉매 코팅 막 개발이 필요할 것이다.

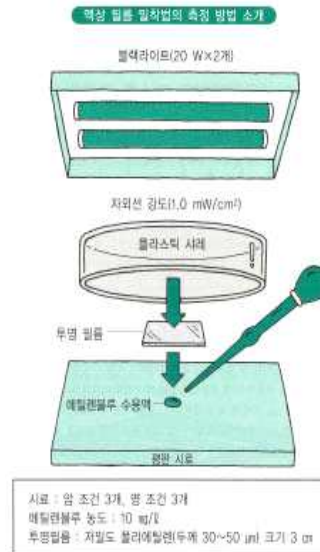


그림 9-3. 액상 필름 밀착법의 측정 방법

본 실험에서 사용한 조건은 10mg/L의 메틸렌 블루 용액에 자외선을 1mW/cm²의 강도로 조사하는 것이다. 그에 따른 실험 결과는 다음과 같다.

<표 9-2. 자외선 조사 시간에 따른 메틸렌블루의 색소 탈색>

0시간	1시간	2시간	3시간

위의 결과를 보면 메틸렌블루 수용액의 색이 자외선 조사 전과 비교하여 현저하게 탈색되어 있음을 확인할 수 있다. 이것은 광촉매가 효과적으로 작용하지 않는다면 일어날 수 없는 일로써 비교적 대면적의 유리에도 본 연구에서 개발한 광촉매 종이 효과적으로 도포되어 있음을 확인할 수 있는 근거가 될 수 있다.

창호는 주택, 빌딩 등 사용처에 한번 설치가 되면 상당히 오랜 기간 동안 사용하게 된다. 표 9-3에 제시된 주택법 시행규칙 별표 5항에 의하면 건물 수선 계획의 수립 기준은 건물 외부 창호의 수선 주기는 10년이고 전체 교체 주기는 철제 30년, 알루미늄 25년으로 기재되어 있다. 또한 건물 내부의 창호 역시 10년 주기로 부분 수리를 하게 되어 있으며 알루미늄 25년, 목재 20년, 플라스틱 25년으로 제시되어 있다. 최근 들어서는 PVC 창호가 확산되면서 건물 철거시까지 반영구적으로 적용되는 경우도 늘고 있어 광촉매 유리가 가져야 할 내구도 조건 역시 보다 엄격해지고 있는 실정이다. 최소한의 내구성 유지 연한을 생각한다면 창호 보수의 최소 주기인 10년 이상이 필요할 것으로 생각된다.

<표 9-3. 주택법 시행규칙 별표 5 [개정 2012.3.16.]>

장기수선계획의 수립기준(제26조제1항 및 제30조 관련)

1. 건물외부

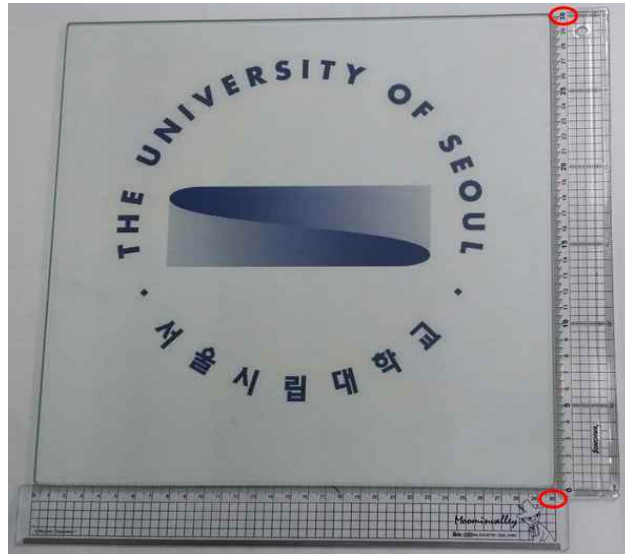
구 분	공사종별	수선방법	수선주기(년)	수선율(%)	비 고
다. 외부 창·문	(1) 철재창·문	창·문틀수리	10	20	창호철물은 제외
		창·문수리	10	20	
		전면교체	30	100	
	(2) 알루미늄창·문	창·문틀수리	10	10	창호철물은 제외
		창·문수리	10	20	
		전면교체	25	100	
	(3) 유성페인트칠	전면도장	5	100	철재(鐵材)부 분 철재부분
		전면녹막이	5	100	
	(4) 합성수지페인트칠	전면도장	6	100	
		전면녹막이	12	100	

2. 건물내부

구 분	공 사 종 별	수선방법	수선주기(년)	수선율(%)	비 고
라. 내부 창·문	(1) 알루미늄창·문	창·문틀수리	10	10	
		창·문수리	10	10	
		창·문교체	25	100	
	(2) 목재창·문	창·문틀수리	10	20	
		창·문수리	10	20	
		창·문교체	20	100	
	(3) 플라스틱창·문	부분수리	10	10	
		전면교체	25	100	

제 10절 광촉매 유리 시제품 제작

스프레이건(W33SET 0.8mm)을 이용하여 대면적 유리(30cm X 30cm) 표면에 티타니아를 도포함으로써 티타니아 광촉매 박막을 얻을 수 있었음. 이렇게 제작된 티타니아 광촉매 유리는 균일한 표면과 높은 투과도를 가지고 있었으며 자외선이 조사되는 환경에서 일반 유리에서는 볼 수 없는 초친수성을 나타냄.



10-1 30cm×30cm 대면적 유리 시편 제작

제 11절 기존 연구결과와의 차별성 및 장점

본 연구과제로부터 개발된 광촉매 소재 및 이를 코팅한 광촉매 유리는 기존 기술이나 보고된 연구논문의 결과들과 비교하여 아래와 같이 여러 가지 장점 및 우수한 특성을 지님.

(1) 새로운 (가시광 반응형) 혼성 광촉매 신소재 개발 및 코팅공정 개발

- 비교 연구논문 1: H. Huang et.al., Enhanced degradation of gaseous benzene under vacuum ultraviolet (VUV) irradiation over TiO_2 modified by transition metals, *Chemical Engineering Journal*, 259 (2015) 534.
- 비교 연구논문 2: S. Soni, et.al., Visible light induced cell damage of Gram positive bacteria by N-doped TiO_2 mesoporous thin films. *Thin Solid Films*, 531 (2013) 559.
- 비교 연구논문 3: E. I. Cedillo-Gonzalez et.al., Self-cleaning glass prepared from a commercial TiO_2 nano-dispersion and its photocatalytic performance under common anthropogenic and atmospheric factors, *Building and Environment*, 71 (2014) 7.
- 비교 연구논문 4: K. Murugan et.al., Synthesis, characterization and demonstration of self-cleaning TiO_2 coatings on glass and glazed ceramic tiles, *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) 1756.

○ 본 연구의 독창성

- 새로운 합성방법인 One-pot route를 이용하여 graphite- SiO_2 - TiO_2 복합 광촉매 소재를 제조함
- Solvothermal 방법을 이용하여 TiO_2 -graphene oxide 복합체 광촉매를 제조함
- 높은 광활성의 N-doped TiO_2 - WO_3 복합체 제조 및 코팅 기술을 개발함
- Sol-gel법을 이용하여 높은 광활성의 Ag-F- TiO_2 / SiO_2 광촉매 박막 코팅 기술을 개발함
- 높은 광분해 반응: MB 용액, 벤젠 가스에 대한 광분해 반응이 활발하게 일어나며, 95%이상의 높은 광분해율 나타냄
- 높은 초친수성: 물 접촉각 특성: 2° 이하, 기존기술 대비 10% 이상 향상
- 높은 방오: 벤젠 가스에 대하여 99% 이상의 광분해율 나타냄. 기존기술대비 20% 이상 향상

(2) 광촉매-발광물질 하이브리드(혼성) 재료 개발

- 비교 연구논문 1: Y. Bessekhoud, R. Brahimi, F. Hamdini, M. Trari, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 248 (2012) 15.
- 비교 연구논문 2: V.B. Pawade et.al., Review of rare earth activated blue emission phosphors prepared by combustion synthesis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52 (2015) 596.

○ 본 연구의 독창성 및 장점

- TiO_2 -발광물질 ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) 혼성 복합 광촉매 제조
- 자외선뿐만 아니라 가시광원 하에서도 활발한 광분해 반응 나타냄
- 빛이 없는 어두운 환경에서도 광활성이 발현, 친수성이 유지됨

(3) 광촉매 유리의 저온 열처리 소성온도 기술 개발

■ 비교 연구논문 1: G. Kenanakis et.al., Chemically grown TiO₂ on glass with superior photocatalytic properties, Journal of Environmental Chemical Engineering 2 (2014) 1748.

○ 본 연구의 독창성 및 장점

- 퍼옥사이드를 이용한 저온 열처리 광촉매 박막 코팅 기술 개발
- 저온 열처리 온도: 110°C, 2min 의 저온 열처리 공정으로도 광활성이 우수한 TiO₂ 광촉매 유리 제조 가능

(4) 광촉매 유리의 자가세정성, 방오, 경도, 밀착성 특성 개선

■ 비교 기술 1: (국제특허) 방오유리의 제조방법 및 방오유리, 출원인: 가부시키가이샤 아사카리켄(일본), 국제출원번호: PCT/JP2010/003848, 출원일자(국제): 2010.06.09.

■ 비교 기술 2: (국제특허) 광촉매 기능을 구비하는 유리, 출원인: 고쿠사이센탄기주쓰소고켄큐쇼 가부시키가이샤, 국제출원번호: PCT/JP2011/071078, 출원일자(국제): 2011.09.15.

○ 본 연구의 독창성 및 장점

- 초친수성: 기존기술대비 20% 이상 향상
- 방오: 기존기술대비 10% 이상 향상
- 경도, 밀착성: 상용유리와 동일 이상

제 12 절 광촉매 유리의 주택/빌딩 적용을 위한 성능평가 시스템 및 시험방법의 표준화(참여기업: (주)삼중테크)

1. 광촉매 성능평가 시스템의 필요성

- 표준화를 통하여 초친수성 기능과 방오특성을 가진 광촉매 소재, 고기능성 광촉매 유리 건축자재 소재 및 공정기술, 나노박막 코팅 기술은 물론, 유리 표면에 붙은 이물질들을 잘 세척 시키는 자가 세정 기능의 정량적인 평가가 가능할 것으로 기대됨. 광촉매 유리는 주택, 빌딩 유리 표면을 청결하게 유지하고 항상 맑은 시계확보를 가능하게 함과 동시에 실내의 각종 오염물질 제거 기능 및 세균을 죽이는 항균기능 담배연기 등을 없앨 수 있는 탈취기능 등의 부가기능이 있기 때문에 병원이 요양원, 레저 스포츠 등의 실내 창유리로서도 활용 가능함
- 광촉매의 선진 적용사례를 조사한 결과, 광촉매 TiO_2 박막을 코팅한 창유리의 실용화가 시작되고 있음. 광촉매 유리는 태양광의 자외선 성분을 흡수하여 유리표면에 부착된 오염물질을 광반응에 의하여 분해하거나 초친수화 현상에 의해 오염물질을 씻을 수 있어 유리의 미관이 장기간 유지될 뿐만 아니라 극냉지역에서는 창유리에 눈이 잘 붙지 않게 되므로 실내난방의 열이 창유리의 냉방에 의해 방출 되는 것을 억제하는 효과가 있음.
- 광촉매 코팅유리는 이미 여러 가지 상품으로 시판되고 있지만 고속으로 주행하고 있는 매일 솔로 세차를 하는 가혹한 조건에서는 친수성뿐만 아니라 높은 내구성을 필요로 함. 현재 국내에는 광분해와 관련된 여러 시험 기준은 존재하나 내구성에 관한 기준은 상대적으로 빈약함. 본 기업은 별첨 보고서에서 산화물 나노시트가 물리적으로 강한 코팅막을 형성하는 특성을 살려서 내구성이 높은 광촉매 코팅유리를 개발과 실용화에 대하여 조사하였음.
- 향후 광촉매 유리의 주택/빌딩 적용을 위한 신뢰성 평가 시험방법의 독창적이고도 실용적인 방법을 계속 연구해나갈 예정.
- [자신은 반응의 전후에 변하지 않지만 반응을 촉진하는 것] 이라고 정의 되어 있는 광촉매는 아시아, 유럽 및 미국 등에서 그 연구가 활발히 진행되어 왔으며 우리나라에서도 학계 및 일부 기업등에서 그 연구가 활발히 추진되고 있음.
- 친환경 기술에 대한 수요가 증가하면서 이와 같은 광촉매는 다양한 목적과 용도에 따라 그 수요가 빠르게 증가하고 있으며 시장규모 또한 꾸준히 증가추세에 있음을 확인함. 세계 광촉매 기반 제품 시장은 2015~2020년 12.6%의 연복합성장률로 2020년 29억달러에 달할 것으로 예측되며 그중에서도 건설 분야는 2020년 25억 달러로 전체 시장 규모의 90%를 차지할 것으로 예측. 9.8%를 차지할 것으로 보이는 소비재 분야는 2020년 2억2천3십만 달러에 이를 것으로 예측되며 이 분야에서 광촉매는 주로 가정용 탈취제와 공기청정제로 이용됨.

- 상기와 같은 광촉매 시장의 90%를 차지하는 건축물 중에서도 본 연구과제인 광촉매 유리는 가장 중요한 핵심 제품이 될 것이므로 이에 대한 연구와 동반하여 기업에서는 각종 시험방법 및 제조방법의 표준화를 시급히 구축하여 글로벌 경쟁에서 우위를 점할수 있도록 노력하여야 함.

2. 광촉매 성능평가 시험방법 표준화 보고서(별첨)의 요약

연구 내용	연구 결과
• 성능평가시험법의 종류 및 성능기준	• 액상 필름 밀착법, 가스백법 A, 가스백법 B에 대한 시험법 및 기준을 조사함
• 광촉매 평가시험방법의 표준화	• 평가장치의 기초조사, 특징 및 예비시험에 대하여 표준화 내용을 정리함
• 광촉매 재료 및 제품의 휘발성 유기화합물(톨루엔등) 제거 시험방법 - KS규격	• VOCs(톨루엔) 제거시험 - 제거시험 결과의 표시 - 결과의 보고 • 가스크로마토 그래프에 의한 휘발성유기화합물의 측정방법 - 시험가스 농도평형 - 가스크로마토 그래프에 의한 출구농도 분석 - 광촉매 분해 후 생성물의 가스크로마토그래프-질량분석기(GS-MS) 분석 • 접촉각측정(Contact Angle)및 표면에너지(Surface Energy) - 접촉각의 개념 및 측정원리 - 액적에 의한 액체의 표면에너지 측정 - 접촉각을 이용한 고체의 표면에너지 계산 - 접촉각 측정의 응용분야
• 광촉매 성능평가 시험법 및 평가시험방법 표준화 세부내용	• 메틸렌블루 광촉매 분해반응에서 이산화티타늄 열처리 온도 영향 • 졸-겔법에 의한 SiO₂ TiO₂ 박막의 초친수성 • 졸-겔법으로 제작된 저온 TiO₂ 박막의 촉매농도에 따른 광분해 특성 분석 • 매크로채널 구조를 갖는 이산화티타늄 광촉매와 제조방법
• 광촉매 적용사례	• 광촉매 단열박막의 건축물 창유리에 응용 • 광촉매 셀프 크리닝 유리로 터널용 조명커버 활용 • 나노시트 광촉매 코팅유리 개발 - 차량용 광촉매 코팅에 요구되는 기능 - 티타니아 나노 시트 광촉매(TNS) - 산화니오븀 나노 시트 광촉매(NNS) 본 연구에서 산화니오븀의 나노막을 제조하여 표면의 친수성을 개선한 점은 좋은 생각이나 층상구조를 하는 호스트 결정을 제조하여 박리하는 공정을 거쳐서 코팅재료를 얻어야 하므로 좀 번거로운 감이 있다. 우리나라도 고속철도와 여러 가지 차량이 달리고 있으므로 이와 같이 유리창의 오염을 방지할 필요를 느끼고 있으며 최근 산화티타늄에 실리카를 다량 첨가하여 친수성을 증대시키거나 많은 양의 알루미나를 첨가하여 발수성을 극대화 하는 연구 결과도 보고 되고 있다. • 기타 전자제품 응용을 위한 광촉매 효율 측정기술

제 4 장 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

제 1 절 목표 달성도

1. 연구개발 수행 진도율

가. 1차년도 수행 진도율

구 분 개발내용	연 구 개 발 기 간												진도 (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
졸-겔 코팅용 광촉매 소재 및 원료 연구													100
졸-겔법에 의한 다른 광촉매성 금속산화물과의 혼성접합 방법 연구													100
가시광 반응형 광촉매 복합소재 개발													100
유리 코팅에 적합한 광촉매(TiO ₂)졸 제조공정 기술 확립													100
높은 광활성 혼성 광촉매 복합소재 개발													100
금속담지에 의한 광분해율 개선 방법 연구													100
광촉매 반응 평가 및 메카니즘 규명													100
총 진도율													100

..... 당초계획
———— 실 적

나. 2차년도 수행 진도율

구 분 개발내용	연 구 개 발 기 간												진도 (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
유리 표면의 광촉매 막 코팅 연구													100
티타니아 광촉매 졸의 점착 특성 연구													100
광촉매 코팅막의 열처리 과정 연구													100
확산방지막 형성 연구													100
광촉매 코팅막의 특성평가													100
광촉매 반응 및 친수성 분석													100
광촉매 유리 (실험실용)시제품 제작													100
(실험실용)시제품 환경평가 및 신뢰성, 타당성 평가													100
총 진도율													100

..... 당초계획
————— 실 적

2. 연구개발 목표의 달성도

가. 1차년도

목 표		달성도 (%)	내 용
■ 건축 창유리 코팅용 친수성 및 광활성이 우수한 광촉매 소재 및 그 코팅원료 개발	▪ 초친수성: 10°이하 (1시간 광조사 후, 물방울과의 접촉각)	100	▪ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ multilayer, TWN1, TWN2, TW에 20W 자외선 (365nm)을 조사하고 정량토출기를 이용하여 2 μl 의 증류수를 정확히 떨어트려 접촉각을 측정함. 최종 측정값은 10°이하
	▪ 가시광 반응: 400nm이상에서 반응(백열전구 조사)	100	▪ graphite, 금속, 발광물질을 도핑하여 제조한 혼성 광촉매는 400nm이상의 가시광 조사에 의해서 광촉매 반응이 일어남.
	▪ 방오: 75%이상 제거율 (톨루엔)	100	▪ 발광물질 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 분말에 광촉매 TiO_2 를 코팅하여 제조된 TiO_2 -촉광체 ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) 혼성 복합 광촉매는 자외선 및 가시광선 하에서 톨루엔 가스를 75%이상 제거함.
	▪ 셀프클리닝: 85%이상 제거율(메틸렌블루 용액)	100	▪ TWN1, TW에 60분간 150W Xe lamp로 광조사를 실시하여 메틸렌블루 용액을 85%이상 제거함. ▪ 가시광선을 Cr- TiO_2 에 12시간 조사하고 Co- TiO_2 에는 600분 조사하여 메틸렌블루 용액을 85% 이상 제거함.
	▪ 경도: 1H이상 (스크래치 경도시험 - 연필법, JIS K5600 - 5 - 4))	100	▪ TWCI, TWN1, TWN2 박막 위에 500g의 무게추를 올린 후 20mm/min의 속도로 연필을 그어 측정함. 산 촉매를 넣어서 광촉매를 코팅시켰기 때문에 모두 1H이상의 경도를 보였음.
	▪ 밀착성: 1등급 (박리, Cross-cut법)	100	▪ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ multilayer가 코팅된 유리판을 이용하여 Cross-cut법을 실시하여 밀착성을 평가함. 그 결과 1등급보다 우수한 0등급의 밀착성을 보였음.

나. 2차년도

목 표		달성도 (%)	내 용
- 투명하고 평평하며 밀착력이 강한 광촉매층 유리 코팅 방법 및 열처리 소성기술 개발 - 셀프클리닝 기능을 지닌 주택·빌딩용 고성능 광촉매 유리 제조	초친수성: 5°이하 (1시간 광조사 후, 물방울과의 접촉각)	100	SiO₂-TiO₂, SiO₂-TiO₂(EtOH), TS, ATS, FTS, AFTS, TiO₂-400에 20W 자외선(365nm)을 조사하고 정량도출기를 이용하여 2μl의 증류수를 정확히 떨어트려 접촉각을 측정함. 최종 측정값은 5°이하
	가시광 반응: 410nm이상에서 반응(백열전구 조사)	100	Ag와 F를 도핑한 TiO₂, TiO₂/WO₃ 복합체는 410nm이상의 가시광 조사에 의해서 광촉매 반응이 일어남.
	방오: 85%이상 제거율(톨루엔, 벤젠)	100	탄소(graphite, graphene) 또는 금속(Ag)을 도핑한 TiO₂광촉매는 자외선 및 가시광선 하에서 벤젠 가스를 85%이상 제거함.
	셀프클리닝: 95%이상 제거율(메틸렌블루 용액)	100	- Ag와 F가 도핑된 AFTS 박막에 자외선을 90분 조사하여 메틸렌블루 용액을 95%이상 제거함. - 가시광선을 TiO₂/WO₃(TNP) 복합체 박막에 60분 조사하여 메틸렌블루 용액을 95%이상 제거함. - 자외선을 TiO₂/SiO₂ 박막에 180분 조사하여 메틸렌블루 용액을 95%이상 제거함. - 자외선 하에서 SiO₂-TiO₂(EtOH) 박막은 일반적인 광촉매 박막보다 메틸렌블루 분해속도가 빠름.
	경도: 2H이상 (스크래치 경도시험 - 연필법, JIS K5600 - 5 - 4))	100	TiO₂/WO₃ 복합체 박막 위에 500g의 무게추를 올린 후 20mm/min의 속도로 연필을 그어 측정함. TiO₂ 전구체(TIP, TNB, TNP) 종류에 관계없이 모두 2H 이상의 경도를 보였음.
	밀착성: 0등급 (박리 없음, Cross-cut법)	100	SiO₂-TiO₂(EtOH)가 코팅된 유리판을 이용하여 Cross-cut법을 실시하여 밀착성을 평가함. 그 결과 0등급의 밀착성을 보였음.

제 2 절 관련 분야 기여도

본 연구 개발의 최종 목표는 광촉매 나노소재를 이용한 자가세정 및 방오 기능을 지닌 주택/빌딩용 고기능 유리를 개발하는 것으로써 1,2차 년도에 걸친 연구 개발을 통해 가시광 감응성 및 높은 광효율을 지닌 광촉매 소재의 개발 및 유리 기판에 각종 광촉매 소재를 코팅하는 방법을 개발하였다. 더불어 제작된 광촉매 소재와 코팅 유리의 성능 및 내구성 평가에 추가적으로 대면적화에 관한 연구를 수행하여 실제 산업에 응용될 가능성을 타진하였다. 연구 성과별 관련 분야의 기여도를 다음과 같이 정리하였다.

1. 고효율 광촉매 소재의 개발 및 코팅 방법 개발

광촉매 소재의 개발과 관련된 1,2차 년도의 연구 성과는 광촉매의 탁월한 셀프 클리닝 특성을 고층 빌딩 또는 주택용 창유리에 적용하기 위한 가능성을 타진했다는 것에 그 의의가 있다. 본 연구에서는 기존에 많이 사용되던 티타니아의 단점인 전자 정공의 재결합 현상과 자외선 영역에서만 활성화되던 것을 해결하는 방안을 다양한 방법으로 제시하였다. 전자 정공의 재결합 현상을 해결하기 위해 WO_3 , graphene oxide, 발광물질인 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 과 같은 물질과 복합체를 형성하는 구조를 개발했으며, 가시광 감응성을 높이기 위해 Ag, Cr, Fe, Co 등 다양한 금속 원소 또는 F, N 등과 같은 비금속 원소들을 도핑하여 band gap을 줄이고 가시광 감응성 및 광효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 상기 제시한 방법들을 통해 광촉매 소재의 광반응 효율을 단독 티타니아만 사용할 때에 비해 크게 증가시킬 수 있었으며 이와 같은 성과는 향후 티타니아의 실제 적용에 많은 공헌을 할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, sol-gel 방법을 이용하여 N-doped TiO_2/WO_3 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, Ag-F- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 등의 다양한 복합 소재를 유리 기판에 적절하게 코팅하는 성과를 거둠으로써 고층 빌딩, 주택용 창유리를 위한 광촉매의 제조라는 목표를 효과적으로 달성했다고 할 수 있다.

2. 성능 및 내구성 평가 방법 정립

광촉매는 다양한 방법으로 성능 평가가 가능하다. 그렇기 때문에 산업적인 표준화를 위해선 적절하게 선별된 평가 방법이 필수적이다. 본 연구에서는 분해 정도의 관측이 쉽고 산업에서 일반적으로 많이 사용되는 물질인 메틸렌블루를 이용하여 대부분의 광촉매 효율 평가를 실시하였다. 이외에도 벤젠과 같은 기체를 광분해하는 실험도 병행하여 광촉매가 다양한 분야에 이용될 수 있다는 것을 보이하고자 하였다. 추가적으로 산업화에 중요한 것이 내구성이다. 일반적인 건물이나 주택은 적게는 10년에서 길게는 2~30년 이상 유지가 되기 때문에 광촉매 효과가 오래도록 지속되는 것은 실제 산업에 적용하는 데 있어 필수적인 특성이다. 본 연구에서 개발한 광촉매 유리 중 N-doped TiO_2/WO_3 복합체 소재는 2016년 7월 현재 14개월이 지났음에도 준수한 광분해 특성을 유지하고 있다. 이러한 특성은 광촉매 유리가 단순 연구 개발 영역에서 벗어나 소비자에게 기존의 용역을 활용한 청소를 대체할 수단을, 사업자에게 새로운 시장을 제공하여 국내 관련 산업의 성장을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

3. 대면적화 및 실제 산업의 적용 가능성 확대

상업화로 향하는 연구 개발의 마지막 단계는 대면적화이다. 작은 면적으로 제작했을 때의 충분한 성능을 실제로 사용되는 큰 유리에 코팅했을 때에도 비슷한 성능이 나오도록 해야 관련된 기술들이 빛을 보게 되는 것이다. 본 연구에서는 실험적으로 30cm×30cm 면적의 유리 기판에 광촉매 코팅을 실시하였으며, 액상 필름 밀착법을 통해 대면적에서도 광촉매 효과가 유지되고 있음을 확인하였다. 향후 본 연구를 더욱 지속, 발전시킨다면 실제 창유리에 쓰이는 1~2m 크기의 유리는 물론, 고층 건물에 있는 곡면 통유리 등 다양한 분야에 적용이 가능할 것으로 생각된다.

제 5 장 연구개발성과의 활용계획

제 1 절 연구개발성과의 활용방안

예상 기술수요처	▪ 건자재 광촉매 유리 사용업체: 현대건설, 삼성물산, GS건설, 대림산업 등 건설업체 다수 ▪ 건자재 광촉매 유리 제조업체: (주)한글라스, (주)KCC, KC글라스, (주)국영지앤엠, (주)글라텍, etc.
현장적용 방안(계획)	▪ 유리제조 관련 기업 및 제품 수요기업체와 산학협력공동기술개발 추진 등에 의하여 본 과제수행으로부터 개발된 기술이 산업현장에 적용되어 고부가가치의 광촉매 유리와 같은 신제품 개발 및 양산에 기여할 수 있도록 함. ▪ 고기능성 건축자재 분야의 대학원 전문인력양성에 기여함으로써 졸업 후 동일 산업분야 진출 유도, 본 과제에서 개발된 기술이 산업체 현장의 제품생산 및 기술개발에 활용될 수 있도록 함.
실용화· 제품화 방안	▪ 본 과제수행의 개발결과인 광촉매 유리 제품 및 광촉매의 건자재 적용 기술을 과제 종료 후 기술수요처 기업체(유리, 건축용 타일 생산)로의 기술이전을 추진함으로써 향후 실용화로 연계될 수 있도록 추진함.
미래원천 기술 확보	▪ 다른 광촉매성 금속산화물(SnO_2, ZnO, WO_3 등)과의 혼성화 방법, 새로운 가시광 반응형 광촉매 복합소재를 적용시킴으로써 우수한 광촉매 효율과 초친수성을 지닌 광촉매 유리를 개발함으로써 티타니아를 코팅시킨 광촉매 유리 제품과 차별화된 원천기술을 확보하고자 함. ▪ 본 연구과제로부터 발생된 원천기술에 대한 특허출원/등록을 추진하여 지적재산권을 확보하고자 함.
신산업 창출 활용	▪ 친환경 건축자재 사용에 대한 국민적 관심이 커지면서 앞으로 광촉매를 적용한 건축자재에 대한 수요가 증대될 것으로 예상되며 이에 광촉매 유리 제품 제조와 같은 고부가가치의 신산업 창출에 기여할 것으로 기대됨.

제 2 절 기대성과 및 파급효과

1. 기술적 측면

□ 광촉매 재료는 특별한 에너지를 가하지 않고 태양광과 같은 광원으로 각종 오염물질을 분해시킬 수 있기 때문에, 유해 유기물의 광분해와 대기 오염물질의 광산화 및 환원, 셀프클리닝 및 김서림 방지, 각종 병원균의 내성 증가로 위협받고 있는 위생문제에서도 광촉매의 살균 및 항균 작용이 문제를 간단히 해결해 줄 수 있어서 여러 분야에서 유용하게 응용되면서, 앞으로 국내외적으로 그 시장규모가 크게 증대될 것으로 예상됨.

□ 광촉매 코팅 유리는 물이나 수증기에 대해서 우수한 초친수성 특성과 표면에 붙은 오염물질을 광분해시키는 기능을 지니고 있기 때문에 세척하기 어려운 빌딩이나 공항.철도 등의 대형 공공건물의 건축유리 표면을 청결하게 유지하는 자정기능과 함께, 부착된 오염물질도 빗물 등에 의해서 잘 세척되는 효과가 있으므로 항상 맑은 시계확보가 가능함.

□ 또한, 이끼 방지효과를 적용시킨 분수, 인공연못, 인공수로 등의 이끼 방지 타일로도 실용범위가 넓어지고 있음. 그리고, 티타니아와 같은 무기금속산화물 광촉매 코팅 유리의 경우에는 친수특성과 더불어, 실내 안의 오염물질 제거기능 및 세균을 죽이는 항균기능, 담배연기 등을 없앨 수 있는 탈취기능 등의 부가 기능이 있기 때문에 병원이나 요양원, 레저/스포츠센터 등의 실내외 창유리로 유익하게 사용되는 등, 건축자재 제품의 전.후방 관련 산업에 대한 기술적 파급효과가 매우 큰 기술 분야임.

□ 특히, 광촉매 상용화 기술은 일본이 가장 앞섰고, 환경정화 설비, 공기청정기, 에어컨, 의료기기, 주택.빌딩의 건축자재, 주택설비, 조명기구, 도로설비, 대기정화 시스템, 수질정화 시스템 등 다양한 분야에 지속적으로 상용화하고 있으나, 자국의 기술보호를 위해서 다른 국가로의 기술이전을 철저히 회피하고 있기 때문에, 앞으로 선진국에 의한 광촉매 건축자재 산업의 기술종속을 방지하고 국내 관련 산업을 육성하기 위해서는 자체적으로 광촉매 소재의 건축자재 응용기술개발에 대한 산학연공동연구 프로젝트를 구성하여 적극적으로 추진해야 됨.

2. 사회.경제적 측면

□ 선진국(일본, 독일, 프랑스, 미국 등)에서는 최근 들어 창유리나 타일과 같은 외장 건자재로의 이용이 상용화되었고 광촉매 건축자재 수요가 빠르게 증가되고 있음.

□ 특히, 급속한 산업화와 거대도시화 과정에서 발생하는 각종 환경오염 문제로 인해 친환경적이고 기능성을 지닌 건축자재의 사용에 대한 국민적 관심과 정부의 적극적인 장려정책에 의해서 광촉매 코팅 외장 타일이나 창유리를 이용한 빌딩이나 단독 주택이 많아졌고 유리창에 투명하게 티타니아를 코팅하여 더러워지지 않고 김도 서리지 않는 건물들이 점점 증가되고 있음.

□ 우리나라에서도 친환경 건축자재 사용에 대한 관심이 커지면서 앞으로 광촉매를 적용한 건축자재에 대한 수요가 증대될 것으로 예상됨. 따라서, 본 연구의 목표를 성공적으로 달성할 경우, 고부가가치의 친환경 광촉매 유리나 타일 제품의 실용화에 기여할 수 있고, 경제적으로는 수입대

체효과를 가져오며 새로운 건축자재 산업분야 일자리 창출에 의한 산업적으로나 사회적으로 매우 큰 영향을 끼칠 수 있을 것으로 예상됨.

□ 특히, 고층빌딩의 건물 외벽을 정기적으로 청소하는 작업은 위험이 뒤따르고 난이도가 큰 용역이기 때문에 이에 소요되는 경비는 엄청나게 크다. 반면, 자가세정성이 우수한 광촉매 유리는 표면에 붙은 오염물질을 분해하는 성능이 뛰어나기 때문에 자주 세척하기 어려운 고층빌딩이나 국제공항·철도 역사 등의 대형 공공건물의 외장 건축유리로 사용되면 청소경비를 크게 절감할 수 있어서 매우 경제적임. 실제로, 일본에서는 광촉매 코팅 유리를 일본 나고야중부국제공항, 동경하네다공항과 동경철도역사, 공공 체육관, 고층빌딩 등 건물의 창유리 및 천장 마감재로 사용한 많은 시공 사례가 있으며, 그 결과 청소 등의 건물 유지비를 50%이상 절감하였음.

□ 주택·빌딩용 고기능성 광촉매 유리가 국내 연구로 개발되고 성공적으로 상용화될 경우, 본 제품의 일본으로부터의 수입이 필요 없게 되어 수입대체 효과가 크게 발생하게 되고, 국내 글로벌 건설회사들의 해외 건설시장 수주 확대에 의한 선진국으로의 역수출 및 기타 해외국가들에 대한 수출을 실현할 수 있어서 외화창출의 효과도 얻을 수 있음.

제 3 절 기타

□ 주택·빌딩용 고기능성 광촉매 유리는 대도시 아파트 및 고층빌딩, 스타디움, 공항 및 철도역사, 공공건물 등에 광범위하게 사용될 수 있는 고부가가치의 건축자재로서 건설산업의 발전과 함께 향후 무한한 성장 가능성이 있음. 따라서, 일본과 같이 상용화 단계로 성공하기까지 정부주도의 지속적인 연구개발 지원이 필요한 분야이며, 본 연구와 관련하여 후속 연구지원이 뒤따라야 됨.

제 6 장 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

연구개발 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보는 아래의 내용과 같다.

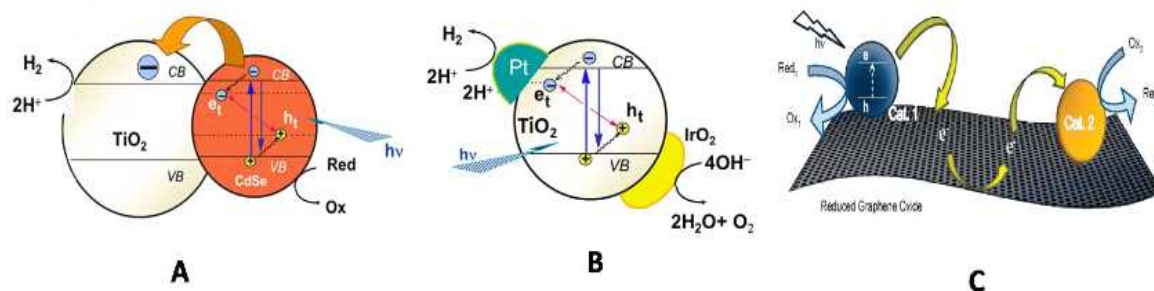
1. 해외 특허자료 확보 목록

No	자료명	출처	자료내용
1	플라즈마 소스에 의한 티타늄 산화물의 증착 방법	쌩-고벵 글래스(프랑스), 2004. 06. 30. 국제출원번호: PCT/FR2004/001673	플라즈마를 이용하여 광촉매인 티타늄 산화물이 증착된 유리 제조
2	창유리 열처리에 통합되는 광촉매 코팅을 제조하기 위한 방법	쌩-고벵 글래스(프랑스), 2004. 07. 21. 국제출원번호: PCT/FR2004/001927	- 부분적으로 결정화된 티타늄 산화물을 포함하는 광촉매 제조 - 빌딩, 운송 차량 등의 유리에 광촉매 박막을 코팅
3	방오유리의 제조방법 및 방오유리	아사카리켄(일본), 2010. 06. 09. 국제출원번호: PCT/JP2010/003848	- 막 경도가 높으면서, 유리와의 밀착성이 높은 코팅막으로 표면이 피복된 방오유리 제조 - 열처리 온도에 따른 방오유리의 경도를 비교하기 위해서 연필경도 실험
4	광촉매 기능을 구비하는 유리	고쿠사이센탄기주쓰소고켄 큐쇼(일본), 2011. 09. 15. 국제출원번호: PCT/JP2011/071078	- 할로겐산으로 처리된 실리콘 이산화물이 아닌 성분을 포함하는 광촉매 유리 제조 - 메틸렌블루, 아세트알데히드를 이용하여 광분해 반응 실험

2. 해외 연구소에서 진행하고 있는 광촉매 연구

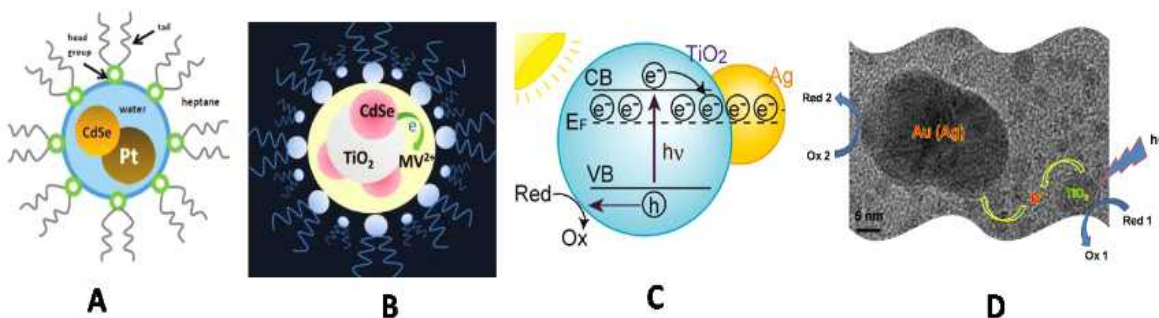
- The Prashant Kamat Laboratory(University of Notre Dame)

The Prashant Kamat Laboratory에서는 광촉매(TiO_2)에 금속(Ag, Pt, Au)을 도핑하는 연구를 진행하면서, TiO_2 -CdSe 복합체와 TiO_2 -graphene oxide 복합체를 제조하는 연구도 함께 진행하고 있다. 자세한 연구내용은 아래에 나타내었다.



Nano composites for photocatalysis with (A) semiconductor-semiconductor (B) semiconductor-metal (C) semiconductor-RGO hybrid architectures.

- Understand the interfacial charge transfer processes in (A) semiconductor-semiconductor (B) semiconductor-metal (C) semiconductor-RGO hybrid architectures for photocatalysis
- Improve charge separation in the semiconductors using the above mentioned architectures
- Extend the light absorption of photocatalysts into the visible region of the solar spectrum to utilize a greater portion of the incident solar radiation
- Employ capacitive metal nanoparticles (Ag and Au)-semiconductor-RGO nanocomposites for H_2 generation

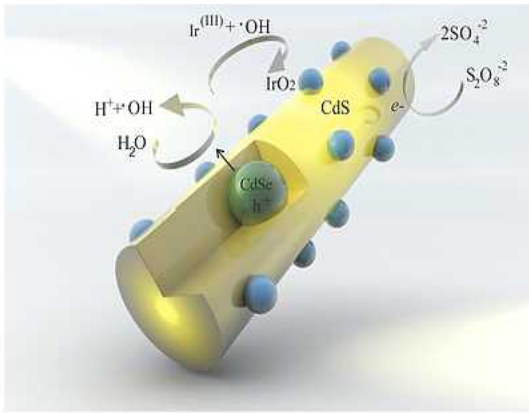


Nano composites for photocatalysis with (A) semiconductor-metal (B) semiconductor-semiconductor in confined media (C) semiconductor-Ag hybrid structures (D) semiconductor-RGO hybrid architectures.

- Pioneered a solution-based method for the formation of "holey" graphene with potential benefits to sensing as well as other fields
- Performed galvanic exchange on the surface of graphene oxide to provide a multifunctional catalyst assembly
- Observed photocatalytic events of CdSe Quantum Dots in Confined Media
- Demonstrated the storing and shuttling of electrons across RGO surface

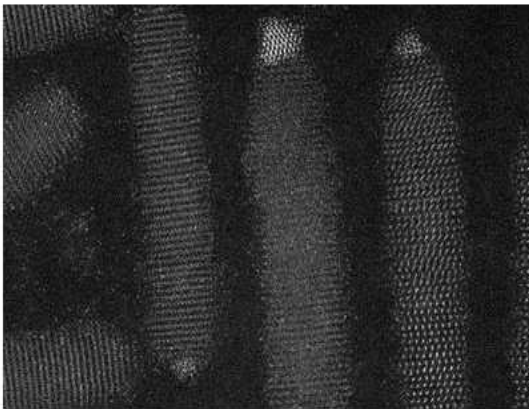
- Amirav Laboratory (Technion-Israel Institute of Technology)

Amirav Laboratory에서는 CdSe@CdS 나노로드 광촉매에 IrO_2 나노입자를 도핑하는 연구를 진행하고 있다. 그리고 광촉매 입자의 형태를 변형시키는 연구와 광촉매에 Bi 금속을 도핑하는 연구도 진행하고 있다.



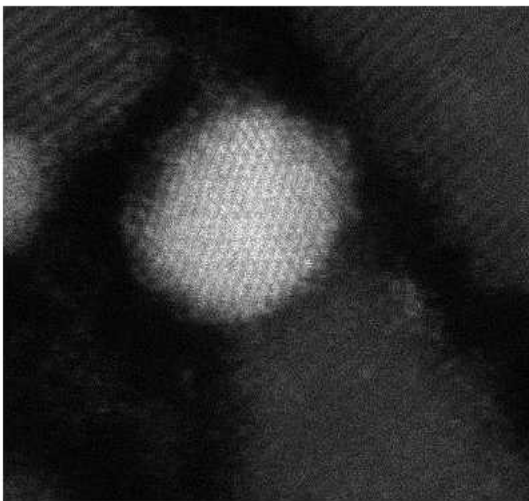
Photochemical Oxidation on Nanorod Photocatalysts

The combination of photochemical oxidation with colloidal synthesis enables us to re-think the design of photocatalysts with an eye towards overall water splitting. Here, IrO₂ nanoparticle oxidative catalysts that were photodeposited on colloidal CdSe@CdS nanorod photocatalysts revealed a mediated oxidative pathway, and afforded the rods remarkable photochemical stability under prolonged illumination in pure water.



Morphological Effects on Photocatalytic Activity

Simple geometrical modifications of the photocatalyst enable manipulation of the photoinduced charge carriers and can significantly improve the catalytic efficiency. Our labs' precise control over morphology facilitates innovative design, and construction of sophisticated nanoheterostructures, that will implement this finding. We have a few projects correlating structure, composition and morphology with photocatalytic activity towards H₂ production. The information obtained will help us devise an efficient photocatalyst for widespread use.



Bi-Metallic Co-catalysts for Efficient Photocatalytic H₂ Production

The research is concerned with the effect of a bi-metallic co-catalyst in a semiconductor-metal nanocomposite on interfacial charge-transfer processes and efficiency for photocatalytic hydrogen production. Semiconductor photocatalysts are often loaded with metallic co-catalyst, which presumably promotes charge separation of photogenerated electrons and holes and also acts as the site for the reduction reaction. These cocatalysts play an essential role in reactions such as water splitting, as they offer lower activation potentials for hydrogen evolution, and greatly enhance the photocatalytic activity. Utilization of a bi-metallic catalyst might enable separate optimization of the different interfaces that exist in such a heterostructure photocatalyst system.

수집한 해외 과학기술 정보를 토대로 경도와 밀착성이 높은 광촉매 박막을 유리 표면에 코팅하여 방오성능이 뛰어난 방오유리를 제조하였다. 그리고 광촉매에 금속을 도핑하거나 TiO₂/WO₃, TiO₂-graphene oxide와 같은 광촉매 복합체를 제조하여 광촉매 특성을 향상시켰다.

제 7 장 연구개발성과의 보안등급

본 과제는 국토해양부훈령 제 140호, 국토해양부소관 연구개발사업 보안관리지침에 의거하여 일반과제로 분류되어 있음을 밝힌다.

<보안등급의 분류>

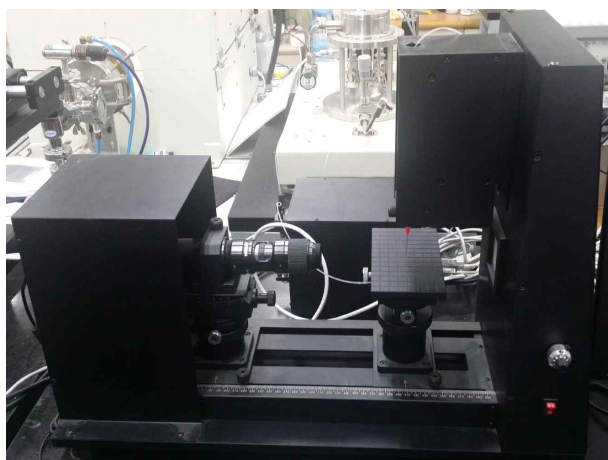
보안	일반
	◦

제 8 장 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호

□ NTIS에 등록되지 않은 장비

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)
서피스텍(주)	접촉각 측정기	GST	1	2015. 02. 13.	24,145	031-735-93 46	서울시립대학교 과학기술관 605호
(주)이플렉스	스핀코터	EF-80P	1	2014. 07. 08.	9,350	032-624-25 27	서울시립대학교 과학기술관 605호



접촉각 측정기
서피스텍(주)



스핀코터
(주)이플렉스

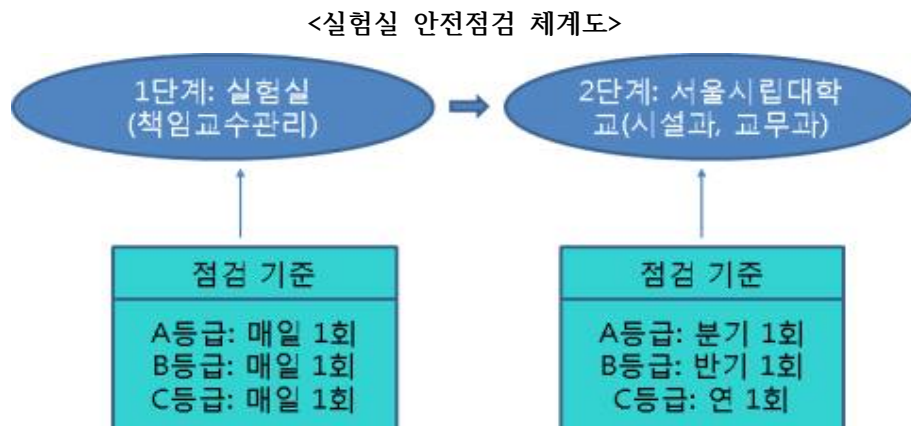
제 9 장 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

광촉매 나노소재를 이용한 자가세정 및 방오기능을 지닌 주택/빌딩용 고기능 유리 개발과 관련하여, 본 개발에 참여하는 참여연구원 전원을 대상으로 안전교육을 실시하였다. 광촉매 나노소재가 코팅된 유리를 제조하는 공정 중에 지켜야할 안전수칙을 준수하고, hydrothermal 공정 등의 실험 과정에 필요한 시약 및 실험물품 중 유해물질의 관리요령 및 실험장비에 대한 사용규칙을 반드시 숙지하도록 한다. 다음은 본 연구기관인 서울시립대학교의 교내 연구실 안전조치 이행 계획과 관련된 주요 사항이다.

1. 연구실의 안전관리를 위하여 다음의 업무를 수행하였다.

- 실험관련 유해물질의 관리
- 연구실 안전점검
- 연구실 연구원의 안전교육
- 연구실 안전사고 예방 및 안전의식 고취를 위한 표시, 표지판, 안내판 등 부착·관리
- 폐기물의 관리
- 연구실 안전사고 발생시 원인, 경위 조사, 사후처리 및 대책강구
- 기타 안전관리에 관한 업무 등

2. 위험등급별로 환경안전점검을 단계별로 체계화하여 관리하였다.



※ 관리위험등급의 지정 ※

- A 등급 : 가연성가스, 인화성 시약, 유해화학물질, 다량의 폐액배출, 독극물, 생물 및 동물, 방사성 동위원소, 위험성이 높은 기계장비가 설치된 실험실
- B 등급 : 일반시약, 소규모 인화성 시약, 불연성가스, 소량의 폐수발생실험실
- C 등급 : 이화학실험을 수행하지 않는 전기, 설계, 컴퓨터 관련 실험실

3. 연구실의 안전사고 예방을 위하여 안전점검표를 참고하여 연구실의 특성에 맞게 연구실 안전

수칙을 마련하여 준수하였다.

4. 연구실 안전점검을 월 1회 이상 실시하고, 안전점검표는 연구실내 비치·관리하였다. 연구실 대표자는 해당 연구실의 최종 퇴실자로 하여금 일일안전점검을 실시토록 하였으며 연구실 안전 점검표와 일일안전점검표는 연구실의 특성에 맞게 연구실 대표자가 작성하였다.

5. 연구실의 안전사고 예방을 위하여 다음의 사항을 특히 유의하였다.

- 누출 유독가스에 의한 중독
- 가열기(heater water bath)에 반응기의 내용물 넘침으로 인한 화재
- 유기 화합물 반응 시 수분에 의한 폭발(유리기구 항상 건조 후 사용)
- 유기 용제 취급 부주의로 인한 얼굴, 눈 등 손상(보안경 항상 착용)
- 고무, 콜크 마개에 온도계 등 유리관 삽입·제거 시 손 자상 (glycerine, tubing adapter사용)
- 접지 불량으로 정전기에 의한 스파크화상 사고
- Heater온도 콘트롤 불량으로 과열
- 시안, 이산화질소, 아조화합물 폭발
- 수소(공기, 산소와 잘 반응) 폭발(금속관사용)
- 시편조제(Cutting, Polishing, Milling, Drilling)시 손가락, 눈 자상(안경)

6. 안전사고 발생 시 사고 피해를 최소화하기 위하여 연구실의 비상시 행동요령을 출입구 또는 눈에 잘 띄는 곳에 부착하였다. 비상시 행동요령에는 지도교수, 연구실 연구원, 인근 소방서 및 보건진료소, 병원 응급실의 전화번호를 기재하였다. 연구실 연구원은 실험·실습실에서 안전사고가 발생하였거나, 안전사고 위험이 감지되었을 경우 즉시 비상시 행동요령에 의거 사고수습 조치를 하였다.

7. 보험 가입 현황 (서울시립대학교)

- 보험명: 연구 활동 종사자 공제가입

<보상기준 및 내용>

구 분		내 용	대 상	주관부서
보상기준		연구실에서 발생한 사고로 연구 활동 종사자가 부상, 질병, 신체장애, 사망 등 생명 및 신체상의 손해발생시 보상		
보상내용	사망	• 1인당 1억원 보상 • 사망 및 치료 중 사망	학부생, 대학원생, 기타 본교 연구 활동 종사자	교무과
	후유장애	• 1억원을 한도로 후유장애등급별 정액 보상 • 교육과학기술부 장관이 최근 고시한 『연구실사고에 대한 보상기준』 지급		
	부상	• 1천만원을 한도로 1인당 상해등급별 정액 및 실손보상 • 교육과학기술부 장관이 최근 고시한 『연구실사고에 대한 보상기준』 지급		

제 10 장 연구개발과제의 대표적 연구 실적

□ 국내외 학술지 게재 실적

번 호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기사항 (SCI 여부/인용 횟수)
1	논문	Enhanced near infrared reflectance of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ multilayer structure using a base-catalyzed SiO_2 film	서울 시립대	교신	Thin Solid Films, v.569, p.100	1.761	2014. 10.01.	중복사 사	SCI
2	논문	Enhanced visible light photocatalytic activity of Cr^{3+} -doped anatase TiO_2 nanoparticles synthesized by sol-gel method	서울 시립대	교신	Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v.27, p.526	1.798	2016. 01.01.	단독사 사	SCI
3	논문	Photocatalytic characteristics for the nanocrystalline TiO_2 supported on $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphor beads	서울 시립대	교신	Advanced Materials Letters, v.7(1), p.36	1.43	2016. 01.01.	중복사 사	SCOPUS 국외일반 학술지
4	논문	졸-겔공정/광증착법을 이용한 Ag-Doped TiO_2 합성 및 광촉매 특성	서울 시립대	교신	한국재료학회지, v.26(2), p.73	-	2016. 02.28.	단독사 사	SCOPUS 국내일반 학술지
5	논문	Transparent nitrogen doped TiO_2/WO_3 composite films for self-cleaning glass applications with improved photodegradation activity	서울 시립대	공동	Advanced Powder Technology, v.27, p.347	2.478	2016. 03.01.	중복사 사	SCI
6	논문	Enhanced photocatalytic inactivation of bacteria on Fe-containing TiO_2 nanoparticles under fluorescent light	서울 시립대	교신	Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v.27:57(3), p.1	2.272	2016. 03.01.	단독사 사	SCI
7	논문	Synthesis of the TiO_2 -Long Lasting Phosphor ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) Composite and its Photocatalytic Reaction Properties	서울 시립대	주	Ceramic Transactions, v.257, p.23	-	2016. 07.01.	단독사 사	SCOPUS 국외일반 학술지
8	논문	Fabrication of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ double layer thin films with self-cleaning and photocatalytic properties	서울 시립대	교신	Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v.27(10), p.10082	2.272	2016. 06.	단독사 사	SCI
9	논문	Self-cleaning performance of sol-gel derived $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ double-layer thin films	서울 시립대	교신	Journal of Coatings Technology and Research, v.13, n.5, p.905	1.342	2016. 07	단독사 사	SCI
10	논문	Solvothermal synthesis of anatase TiO_2 -graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance,	서울 시립대	교신	Journal of Alloys and Compounds, v.688 (B), p.123	3.014	2016. 12	단독사 사	SCI
11	논문	Photocatalytic Degradation of Gaseous Benzene on Photodeposited Ag- TiO_2 Nanoparticles	서울 시립대	교신	Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v.16, n.10, p.10991	1.556	2016. 09	단독사 사	SCI

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기사항 (SCI 여부/인용 횟수)
12	논문	Sol-gel synthesis of Co ²⁺ -doped TiO ₂ nanoparticles and their photocatalytic activity study	서울 시립대	교신	Science of Advanced Materials (In Press)	2.598	2016. 03. 21. (accept)	단독사 사	SCI
13	논문	Influence of alkoxide structures on formation of TiO ₂ /WO ₃ heterojunctions for photocatalytic decomposition of organic compounds	서울 시립대	공동	Advanced Powder Technology (In Press)	2.478	2016. 07. 08. (accept)	중복사 사	SCI

□ 특허(실용신안)출원/등록 실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	특허명	소속 기관명	역할	특허 등록 국가/ 출원번호	영향 력 지수	특허출원 / 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기사항
1	특허 출원	은(Ag) 도핑된 이산화티탄 광촉매의 제조방법 및 이에 의해 제조된 광촉매	서울 시립대	발명자	대한민국 10-2015-0094 751		2015. 07.02.	단독사사	
2	특허 출원	이산화티탄 및 그래핀 산화물 나노복합체의 제조방법 및 이에 의해 제조된 나노복합체	서울 시립대	발명자	대한민국 10-2016-0026 165		2016. 03.04.	단독사사	
3	특허 출원	이산화티탄 및 실리카 이중층 구조의 광촉매 박막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 광촉매 박막	서울 시립대	발명자	대한민국 10-2016-0026 169		2016. 03.04.	단독사사	
4	특허 출원	광촉매 필름 및 이의 제조방법	서울 시립대	발명자	대한민국 10-2016-0042 245		2016. 04.06.	단독사사	
5	특허 출원	이산화티탄-업컨버전 형광체 복합 광촉매와 연소반응법 및 졸-겔법을 이용한 복합 광촉매의 제조방법	서울 시립대	발명자	대한민국 10-2016-0086 102		2016. 07.07.	단독사사	
6	특허 출원	이산화티탄을 이용한 혼성 광촉매 필름	서울 시립대	발명자	대한민국 10-2016-0086 572		2016. 007.08.	단독사사	
7	특허 출원	다양한 원소가 도핑된 광촉매 나노소재로 이루어진 필름 제조 방법	서울 시립대	발명자	대한민국 10-2016-0086 568		2016. 07.08.	단독사사	
8	실용 신안	광촉매를 이용한 셀프 클리닝 기능의 태양광 집광 장치	삼중테크	고안자	대한민국 20-2015-0008 547		2015. 12.28	단독사사	

□ 국내외 학술회의 발표

번호	발표일	발표명	학술대회명	국내외 구분
1	2014. 11. 06.	Photocatalytic Degradation of Benzene Gas by the Hybrid Photocatalyst of Nanocrystalline $\text{TiO}_2/\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu},\text{Nd})$ Phosphor under Visible-light Irradiation	6th NANOCON 2014	국외
2	2014. 11. 28.	Photodeposition으로 Ag를 doping시킨 Ag-doped TiO_2 의 광촉매 특성	2014년 추계한국재료학회	국내
3	2015. 04. 23.	TiO_2/WO_3 photocatalyst for Decomposing Organic Molecules	2015 춘계한국화학공학회	국내
4	2015. 05. 14.	Sol-gel법 및 Photodeposition으로 제조한 Ag-doped TiO_2 광촉매 특성	2015 춘계한국재료학회	국내
5	2015. 06. 16.	Synthesis of the TiO_2 -Long Lasting Phosphor Composites and their Photocatalytic Reaction Properties	11th CMCEE 2015	국외
6	2015. 07. 01.	Photocatalytic degradation of gaseous benzene on photodeposited Ag- TiO_2 nanoparticles	2015 Nano Korea symposium	국외
7	2015. 07. 01.	Photocatalytic degradation and inactivation of Escherichia coli bacteria with Fe-doped anatase TiO_2 nanoparticles	2015 Nano Korea symposium	국외
8	2015. 08. 25.	Photocatalytic reaction for titanium dioxide on the long lasting phosphor of strontium aluminate system	AMWC 2015	국외
9	2015. 10. 22.	Effect of particle shapes in self-assembled TiO_2 films on photocatalytic activity	2015 추계한국화학공학회	국내
10	2015. 10. 22.	Nanoparticles for Solar Water Splitting	2015 추계한국화학공학회	국내
11	2015. 10. 22.	Highly Efficient Hydrogen Production over $\text{ZnS}(\text{en})_{0.6}\text{-CdS-WO}_3$ photocatalyst	2015 추계한국화학공학회	국내
12	2015. 10. 27.	Sol-gel synthesis of Co^{2+} -doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity study	2015 IUMRS-ICAM	국외
13	2015. 11. 26.	Hydrothermal로 합성한 Nano-Needle TiO_2 첨가에 따른 TiO_2 film의 광촉매 특성	2015 추계한국재료학회	국내
14	2015. 11. 26.	Enhanced photocatalytic activity of TiO_2 -coated upconversion phosphor	2015 추계한국재료학회	국내
15	2016. 03. 24.	Preparation of self-cleaning $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ double layer thin films by sol-gel method	SMS KOREA 2016	국외
16	2016. 04. 29.	Synthesis of transparent TiO_2 composite film for glass applications	2016 춘계한국화학공학회	국내

17	2016. 04. 29.	ZnS(en) _{0.5} -CdS-WO ₃ composites with enhanced photocatalytic hydrogen production	2016 춘계한국화학공학회	국내
18	2016. 05. 19.	Self-cleaning performance of sol-gel derived Ag-F-TiO ₂ /SiO ₂ double layer thin films	2016 춘계한국재료학회	국내
19	2016. 05. 20.	Solvothermal synthesis of anatase TiO ₂ -graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance	2016 춘계한국재료학회	국내
20	2016. 05. 23.	Coating of Self-cleaning TiO ₂ -SiO ₂ Double Layers for the Photocatalytic Glass	GOMD 2016	국외
21	2016. 06. 15.	Coating of Photocatalytic TiO ₂ /SiO ₂ Double Layers for the Application of Self-cleaning Glass	2016 SPEA9	국외
22	2016. 06. 15.	Photocatalytic Properties of Nanocrystalline TiO ₂ Coupled with Upconversion Phosphors	2016 SPEA9	국외

제 11 장 참고 문헌

1. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238 37-8 (1972).
2. M. Anpo and M. Takeuchi, *J. Catalysis*, 216 505-16 (2003).
3. J. S. Kim and C. W. Ham, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 117 570-73 (2009).
4. D. Shchukin, S. Poznyak, A. Kulak, and P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 162 423-430 (2004).
5. *Photocatalysis: Science and Technology*, M. Kaneto and I. Okura (Eds.), Springer-Verlag, Germany, 2002.
6. *Photocatalysis and Water Purification*, P. Pichat (Eds.), Wiley-VCH, Germany, 2013.
7. 일본광촉매공업회(<http://www.piaj.gr.jp/roller/en/>).
8. 창유리 열처리에 통합되는 광촉매 코팅을 제조하기 위한방법, 국제출원번호: PCT/FR2004/001927, 출원인: 쌍-고벵 글래스, 프랑스, 국제출원일자: 2004. 07. 21.
9. 광촉매 기능을 구비하는 유리, 국제출원번호: PCT/JP2011/071078, 출원인: 고쿠사이센탄기주 쓰소고켄큐쇼, 일본, 국제출원일자: 2011. 09. 15.
10. 방오유리의 제조방법 및 방오유리, 일본, 국제출원번호: PCT/JP2010/003848, 출원인: 아사카리켄, 출원일자: 2010. 06. 09.
11. S. Murcia Lopez, M. C. Hidalgo, J. A. Navio, and G. Colon, *J. Hazard. Mater.*, 185 1425-1434 (2011).
12. J.-H. Yoon, S.-C. Jung, and J.-S. Kim, *Mater. Chem. Phys.*, 125 342-346 (2011).
13. J. Zhang, F. Pan, W. Hao, Q. Ge, and T. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 85 5778-5780 (2004).
14. J.-W. Park and J.-S. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 45 688-93 (2008).
15. S. Otsuka-Yao-Matsuo and M. Ueda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 168 1-6 (2004).
16. Z. Du, J. Mo, Y. Zhang, and Q. Xu, *Build. Environ.* 72, 75 (2014).
17. P. Wolkoff and G. D. Nielsen, *Atmos. Environ.* 35, 4407 (2001).
18. J. Zhu, R. Newhook, L. Marro, and C. C. Chan, *Environ. Sci. Technol.* 39, 3964 (2005).
19. T. Ohura, T. Amagai, X. Shen, S. Li, P. Zhang, and L. Zhu, *Atmos. Environ.* 43, 6352, (2009).
20. G. Göethel, N. Brucker, A. M. Moro, M. F. Charão, R. Fracasso, A. Barth, G. Bubols, J. Durgante, S. Nascimento, M. Baierle, P. H. Saldiva, and S. C. Garcia, *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 770, 61 (2014).
21. A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, 1, 1 (2000).
22. A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, and C. K. Chan, *J. Catal.* 192, 185 (2000).
23. R. M. Alberici and W. F. Jardim, *Appl. Catal. B Environ.* 14, 55 (1997).

24. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemannt, *Chem. Rev.* 95, 69 (1995).
25. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, N. Nakamura, and T. Komine, *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1330 (1988).
26. T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 140, 163-172 (2001)
27. F. Wang, S. Min, Y. Han, L. Feng, *Superlattices Microstruct.* 48, 170-180 (2010)
28. T. Mohammad, H. Morrison, *Photochem. Photobiol.* 71, 369-381 (2007)
29. P. Sangpour, F. Hashemi, A.Z. Moshfegh, *J. Phys. Chem. C* 114, 13955-13961 (2010)
30. M.B. Fisher, D.A. Keane, P. Ferná'ndez-Iba'ñ'ez, J. Colreavy, S.J. Hinder, K.G. McGuigan et al., *Appl. Catal. B Environ.* 130-131, 8-13 (2013)
31. M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos et al., *Appl. Catal. B Environ.* 125, 331-349 (2012)
32. A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B Environ.* 31, 145-157 (2001)
33. B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B.* 5647, 3746-3752 (1997)
34. U.G. Akpan, B.H. Hameed, J. Hazard. Mater. 170, 520-529 (2009)
35. S. Liu, J.-H. Yang, J.-H. Choy, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 179, 75-80 (2006)
36. M.A. Rauf, S.B. Bukallah, A. Hamadi, A. Sulaiman, F. Hammadi, *Chem. Eng. J.* 129, 167-172 (2007)
37. J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53, 115-129 (1999)
38. D.P. Macwan, P.N. Dave, S. Chaturvedi, *J. Mater. Sci.* 46, 3669-3686 (2011)
39. J.C.S. Wu, C.H. Chen, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 163, 509-515 (2004)
40. Z. Zhang, C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, *J. Phys. Chem.* 102, 10871-10878 (1998)

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.

