

최종보고서(일반과제용)							보안등급			
							일반[✓], 보안[]			
중앙행정기관명	국토교통부			사업명	사업명		국토교통기술촉진연구사업			
전문기관명	국토교통과학기술진흥원			내역사업명		국토교통기술혁신연구				
공고번호	공고-제05호			총괄연구개발 식별번호		-				
				연구개발과제번호		20CTAP-C157721-01				
국가과학기술 표준분류	EI0408	50%	EI0407	30%	EH1102		20%			
총괄연구개발명	국문	-								
	영문	-								
연구개발과제명	국문	촉광 소재를 이용한 오염물질/미세먼지 저감 기능의 발광 광촉매 건축 타일/보드 개발								
	영문	Development of luminescent-photocatalytic building construction tiles/boards with the decomposition ability of pollutants/fine dusts using long-lasting phosphors								
주관연구기관	기관명	서울시립대학교 산학협력단			사업자등록번호	204-82-07256				
	주소	(02504) 서울특별시 동대문구 서울 시립대로 163			법인등록번호	264171-0006273				
주관연구책임자	성명	김정식			직위	교수				
	연락처	직장전화	02-6490-2409		휴대전화	010-4538-2758				
		전자우편	jskim@uos.ac.kr		국가연구자번호	10104602				
연구개발기간	전체	2020. 04. 13 - 2021. 12. 31(1년 9개월)								
	1년차	2020. 04. 13 - 2020. 12. 31(0년 9개월)								
	2년차	2021. 01. 01 - 2021. 12. 31(1년 0개월)								
	3년차									
	m년차									
	n년차									
연구개발비 (단위 : 천원)	정부지원 연구개발비	기관부담 연구개발비		그 외 기관 등의 지원금 장기차대체 기타()				합계		연구개발비 외 지원금
	현금	현금	현물	현금	현물	현금	현물	현금	현물	합계
총계	370,000	13,500	110,500	-	-	-	-	383,500	110,500	494,000
1년차	160,000	6,000	48,000	-	-	-	-	166,000	48,000	214,000
2년차	210,000	7,500	62,500	-	-	-	-	217,500	62,500	280,000
3년차	-			-	-	-	-			-
m년차	-			-	-	-	-			-
n년차	-			-	-	-	-			-
공동연구기관 등	기관명	책임자	직위	휴대전화	전자우편		비고			
							역할 기관유형			
공동연구기관	(주)에이피씨테크	윤기훈	책임연구 원	010-7398-3999	arrang@apctec. co.kr		공동 중소기업			
위탁연구기관										
연구기관 외 기관										
연구개발담당자 실무담당자	성명	유다빈			직위	대학원생				
	연락처	직장전화	02-6490-5781		휴대전화	010-2250-5409				
		전자우편	yudabin@uos.ac.kr		국가연구자번호	1255 9417				

이 최종보고서에 기재된 내용이 사실임을 확인하며, 만약 사실이 아닌 경우 관련 법령 및 규정에 따라 제재 처분 등의 불이익도 감수하겠습니다.

2022 년 2 월 21 일

주관연구책임자 : 김 정 식 (직인)

주관연구기관의 장 : 서울시립대학교 산학협력단 김 정 현 (직인)

국토교통과학기술진흥원장 귀하

최종보고서(일반과제용)							보안등급 일반[☒], 보안[☐]				
중앙행정기관명	국토교통부			사업명	사업명	국토교통기술촉진연구사업					
전문기관명	국토교통과학기술진흥원				내역사업명	국토교통기술혁신연구					
공고번호	공고-제05호			총괄연구개발 식별번호		-					
				연구개발과제번호		20CTAP-C157721-01					
국가과학기술 표준분류	EI0408	50%	EI0407	30%	EH1102		20%				
총괄연구개발명	국문	-									
	영문	-									
연구개발과제명	국문	축광 소재를 이용한 오염물질/미세먼지 저감 기능의 발광 광촉매 건축 타일/보드 개발									
	영문	Development of luminescent-photocatalytic building construction tiles/boards with the decomposition ability of pollutants/fine dusts using long-lasting phosphors									
주관연구기관	기관명	서울시립대학교 산학협력단			사업자등록번호		204-82-07256				
	주소	(02504) 서울특별시 동대문구 서울 시립대로 163			법인등록번호		264171-0006273				
주관연구책임자	성명	김정식			직위		교수				
	연락처	직장전화	02-6490-2409			휴대전화		010-4538-2758			
		전자우편	jskim@uos.ac.kr			국가연구자번호		10104602			
연구개발기간	전체	2020. 04. 13 - 2021. 12. 31(1년 9개월)									
	1년차	2020. 04. 13 - 2020. 12. 31(0년 9개월)									
	2년차	2021. 01. 01 - 2021. 12. 31(1년 0개월)									
	3년차										
	m년차										
	n년차										
연구개발비 (단위 : 천원)	정부지원 연구개발비	기관부담 연구개발비		그 외 기관 등의 지원금				합계		연구개발비 외 지원금	
	현금	현금	현물	현금	현물	현금	현물	현금	현물		합계
총계	370,000	13,500	110,500	-	-	-	-	383,500	110,500	494,000	-
1년차	160,000	6,000	48,000	-	-	-	-	166,000	48,000	214,000	-
2년차	210,000	7,500	62,500	-	-	-	-	217,500	62,500	280,000	-
3년차	-			-	-	-	-				-
m년차	-			-	-	-	-				-
n년차	-			-	-	-	-				-
공동연구기관 등	기관명	책임자	직위	휴대전화		전자우편		비고			
								역할	기관유형		
공동연구기관	(주)에이피씨테크	윤기훈	책임연구 원	010-7398-3999		arrang@apctec. co.kr		공동	중소기업		
위탁연구기관											
연구기관 외 기관											
연구개발담당자 실무담당자	성명	유다빈			직위		대학원생				
	연락처	직장전화	02-6490-5781			휴대전화		010-2250-5409			
		전자우편	yudabin@uos.ac.kr			국가연구자번호		1255 9417			

이 최종보고서에 기재된 내용이 사실임을 확인하며, 만약 사실이 아닌 경우 관련 법령 및 규정에 따라 제재 처분 등의 불이익도 감수하겠습니다.

2022 년 2 월 21 일

주관연구책임자 : 김 정 식 (직인)

주관연구기관의 장 : 서울시립대학교 산학협력단 김 정 현 (직인)

< 요약 문 >

※ 요약문은 5쪽 이내로 작성

사업명		국토교통기술촉진연구사업			총괄연구개발 식별번호		-	
내역사업명		국토교통기술혁신연구			연구개발과제번호		20CTAP-C157721-01	
국가과학기술 표준분류		EI0408	50%	EI0407	30%	EH1102	20%	
총괄연구개발명		-						
연구개발과제명		촉광 소재를 이용한 오염물질/미세먼지 저감 기능의 발광 광촉매 건축 타일/보드 개발						
전체 연구개발기간		2020. 04. 13 - 2021. 12. 31(1년 9개월)						
총 연구개발비		총 494,000천원 (정부지원연구개발비 : 370,000천원, 기관부담연구개발비 : 124,000천원)						
연구개발단계		기초[] 응용[☒] 개발[] 기타(위 3가지에 해당되지 않는 경우)[]			기술성숙도		착수시점 기준(기초연구단계) 종료시점 목표(실험단계)	
연구개발과제 유형		지정공모 [] 자유공모 [☒]						
연구개발과제 특성		실용화						
연구 개발 목표 및 내용	최종 목표		높은 광활성의 g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ 혼성 광촉매 물질과 자발발광성의 촉광 물질을 조합한 발광 광촉매 복합소재를 건축 타일/보드에 적용함으로써, 오염물질/미세먼지 저감 기능과 자연발광에 의한 예술적인 심미성을 지닌 세계 최고(최초) 수준의 다기능성 발광-광촉매 건축재를 설계 제조하고자 함.					
	전체 내용		■ 촉광성 소재 복합화 및 타일/보드 적용 가능한 광활성이 우수한 g-C₃N₄/TiO₂ 혼성 광촉매 소재 제조 ■ 고휘도 및 장잔광 특성이 우수한 알칼리 희토류 산화물계 촉광성 형광체 제조공정 기술 개발 ■ 촉광 물질과 광촉매 물질을 융합한 촉광성 광촉매 하이브리드 복합소재 개발 ■ 촉광체 물질의 타일/보드 적용 기술 개발 ■ 광촉매-촉광체 하이브리드 복합소재를 적용한 발광 타일/보드 개발 ■ 광촉매-촉광체 하이브리드 복합소재의 타일/보드 기재에 대한 결합특성이 우수하고 내구성이 높은 코팅 및 접합 공정 기술 ■ 대기오염물질/미세먼지의 우수한 광분해 제거 성능을 지닌 친환경 광촉매 발광 타일/보드 건자재 제조기술 개발 ■ 촉광성 광촉매 하이브리드 소재 적용한 타일/보드의 성능 평가					
	1년차	목표	■ 건자재(타일/보드)용 고광활성 및 대기오염물질의 광분해 제거반응이 우수한 광촉매 소재 제조 공정 개발 ■ 고휘도 및 장잔광 특성이 우수한 알칼리 희토류 산화물계 촉광성 형광체 제조공정 기술 개발 및 이의 건자재 적용 방법 개발					
		내용	■ 타일/보드용 고광활성 광촉매 소재 제조공정 연구 -광촉매 전구체(g-C₃N₄, TiO₂), 유기금속화합물(예: 티탄알콕사이드, 티탄이소프로폭사이드)의 습식 공정, 연소반응 공정 실험 및 고찰 -졸-겔법, 수열합성법을 이용한 타일/보드 적용 가능한 광촉매 나노분말 합성방법에 대한 연구 고찰 -가시광원 반응형 광촉매 복합소재: 흑연탄소질화물(g-C₃N₄)과 TiO₂의 혼성화 방법 ■ 타일/보드용 고휘도 및 장잔광 특성의 형광체 제조공정 기술 개발 -Sr-Al-O계 촉광성 형광체 분말 제조방법 설정: 졸-겔법, 고상반응법, 연소반응법 등 -출발원료 SrCO₃, Al₂O₃, Sr(NO₃)₂, Al(NO₃)₃·9H₂O, 등의 적정 조성 및 열처리 조건 설정 -부활제 및 공부활제의 적정 첨가량 설정: Eu₂O₃, Dy₂O₃, etc. ■ 촉광성 형광체 분말의 타일/보드 혼입/코팅 공정 기술 개발 -촉광체 분말, 유무기 결합제, 경화제의 적정 첨가비율 조절					

			-촉광체 분말입도에 따른 충전율, 발광특성 최적화 기술 ■ 광촉매 물질과 촉광체 물질을 융합한 광촉매-촉광체 하이브리드 복합소재 제조 기술 g-C₃N₄와 Ti 전구체를 용해시켜서 졸 용액을 제조하고, 딥-코팅, 혹은 스프레이 법을 이용하여 촉광체 분말을 나노 g-C₃N₄/TiO₂로 코팅함으로써 광촉매-촉광체 혼성 분말을 제조함 -광촉매 g-C₃N₄/TiO₂ 졸을 이용한 형광체 코팅, 광촉매-형광체 하이브리드 소재 제조 -제조된 시료의 광활성, 발광특성 측정 평가 ■ 촉광체 물질의 접합 기술 및 이의 타일/보드 적용 기술 개발 -글라스 프리트, 유약(liquid glaze)을 이용한 촉광 물질의 접합 방법 고찰 -타일/보드 기재 표면 내 촉광체/글라스의 적정 배열/혼입 공정 방법 개발 ■ 광분해 반응, 발광특성 평가 및 메카니즘 규명 -자외선 및 가시광원 하에서의 MB용액 광표백 정도 측정실험 -주요 유해물질/미세먼지 (CO₂, NO_x, SO_x, benzene, toluene, organic pollutants 등)의 광분해 측정 실험 및 분석
2년차	목표		■ 광촉매-촉광체 하이브리드 복합소재를 이용한 대기오염물질/미세먼지 저감 및 고효도 발광 기능을 지닌 친환경 타일/보드 건자재 제조기술 개발 ■ 광촉매-촉광체 하이브리드 복합소재의 타일/보드 기재 융합을 위한 결합특성이 우수하고 내구성이 높은 코팅 및 접합 공정 기술, 후열처리 기술 개발
	내용		■ 표면 광활성 극대화를 위한 광촉매, 촉광체의 최적 혼합 기술 개발 -광촉매 소재의 조성비에 따른 타일/보드의 광분해 반응 특성 연구 -광촉매-촉광체 소재, 모재 원료, 바인더 등의 혼합방법 및 공정 조건에 따른 타일/보드 기재의 광분해 반응, 발광휘도 특성 연구 ■ 촉광체 발광 비드 제조 및 이의 타일/보드 기재 접합(표면 매립)기술 연구 -Sodium alginate, CaCl₂ 수용액을 이용한 촉광체 발광 비드 제조방법 개발 -촉광체 발광 비드의 g-C₃N₄/TiO₂ 광촉매 박막 코팅 연구 -광촉매 코팅 촉광체 비드를 이용한 발광 타일/보드 제조 기술 개발 ■ 광촉매의 타일/보드 기재 코팅 기술 연구 -광촉매 (g-C₃N₄/TiO₂)-졸 용액의 타일/보드 기재 도포방법 연구 -광촉매 코팅 막의 밀착성 향상을 위한 실리카(SiO₂) 버퍼 층 코팅 기술 고찰 -광촉매 코팅 막의 점착 특성 및 경도 고찰 -(N-, Fe-) 원소 도핑에 의한 가시광 반응형 광촉매 타일/보드 제조 기술 연구 ■ 광촉매 코팅막의 열처리 공정 연구 -광촉매 코팅 층의 광분해성, 밀착성을 개선하기 위한 열처리 방법에 대한 연구 고찰 -광활성 극대화를 위한 후열처리 공정 연구 ■ 광촉매-촉광체 적용 타일/보드의 성능시험 -고광활성, 발광 기능 타일/보드 시제품 제조 실험 -광촉매-촉광체를 적용한 타일/보드의 주요 대기오염물질(CO₂ 포함)/미세먼지 (NO_x, SO_x, benzene, toluene, organic pollutants 등)에 대한 광분해 성능, 발광휘도, 잔광 특성 측정 고찰 -광촉매-촉광체 적용 건자재의 환경평가, 내구성 수명 및 신뢰성 평가 고찰
연구개발성과			■ 이론적 아이디어 기술 -g-C₃N₄/TiO₂ 광촉매 물질과 촉광 물질을 융합한 혼성 복합소재를 적용함으로써, 오염물질/미세먼지 저감 및 자연발광에 의한 예술적인 심미성을 지닌 다기능성 타일/보드 건축재 제조기술 < 정량적 연구개발성과 >

	구분	논문	특허	보고서 원문	연구 시설·장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
									생명 정보	생물 자원	정보	실물
	성과 (건수)	4	5	1			1					
연구개발성과 활용방안 및 기대효과	■오염물질/미세먼지 저감 기능과 동시에 자연발광에 의한 예술적인 심미성을 지닌 세계 최초 /최고수준의 다기능성 축광 광촉매 타일/보드 건축재 설계 제조기술에 대한 기존 광촉매 제품과 차별화된 원천기술을 확보함 ■참여기업 및 타일/보드 건자재 제조 기업을 대상으로 축광 광촉매 건축재 제품 생산시스템을 구축하기 위한 기술이전 추진 ■고부가가치의 친환경 고기능성 감성 광촉매 타일/보드 제품의 실용화에 따른 새로운 산업분야 일자리 창출에 기여											
연구개발성과의 비공여부 및 사유	해당없음											
연구개발성과의 등록·기탁 건수	논문	특허	보고서 원문	연구 시설· 장비	기술 요약 정보	소프트 웨어	표준	생명자원		화합물	신품종	
								생명 정보	생물 자원		정보	실물
	4	5	1		1							
연구시설·장비 종합정보시스템 등록 현황	구입기관	연구시설· 장비명		규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)		비고 (설치장소)		ZEUS 등록번호
국문핵심어 (5개 이내)	광촉매-발광 타일/보드			오염 물질 /미 세 먼 지 분해		자발 발광 타일/보드		다기능성 건자재		광촉매-축광체 혼성 소재		
영문핵심어 (5개 이내)	photocatalytic-lumi nescent tile/board			pollutants/ fine dusts		self-luminescent tile/board		multifunctional building materials		photocatalyst-phosp hor hybrid		

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	1
2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행내용	7
3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도	96
4. 목표 미달 시 원인분석(해당 시 작성)	106
5. 연구개발성과 및 관련 분야에 대한 기여 정도	107
6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획	108
별첨자료	109
1. 참고문헌	109
2. 총 연구개발기간 성과점검기준표 및 증빙자료	112
3. 세부 정량적 연구개발성과 증빙자료	116

1. 연구개발과제의 개요

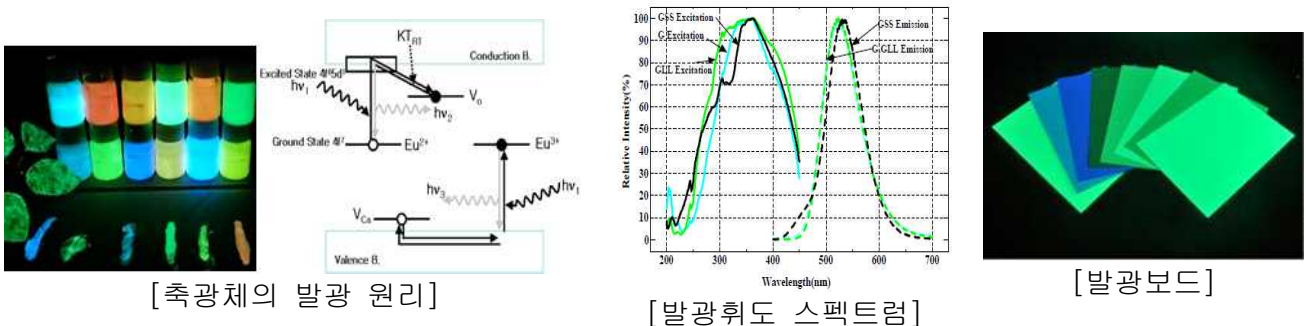
1) 연구개발의 필요성

○ 금속산화물(TiO_2 , ZnO , WO_3 , etc.)은 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, 광촉매 소재는 대기미세먼지 농도를 배가시키는 주 오염물질인 아산화질소(NO_x), 아황산가스(SO_x) 등을 태양광만으로 쉽게 광분해 시키기 때문에, 최근 심각한 범 국가 사회적 문제로 떠오르고 있는 미세먼지 저감효과를 제공할 수 있다. 이러한 광분해 반응이 뛰어난 광촉매 소재는 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.



[광촉매 재료의 다양한 응용 분야]

○ 높은 빛 에너지를 흡수하여 다시 가시광 파장대의 빛으로 발광하는 물질을 형광체라 하며, 특히 잔광시간이 긴 것을 축광성 인광체(long phosphorescence phosphor) 혹은 축광체라고 한다. 축광체 중에서 alkaline earth aluminate계 형광체는 violet-green의 넓은 발광스펙트럼 범위이고 장시간 발광하는 특성을 지니고 있으며, 화학성분 조성에 따라 blue: $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+})$, green: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$, blue-green: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$, yellow-green: $\text{BaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$, 등의 발광 파장 스펙트럼이 다르다.



[축광체의 발광 원리]

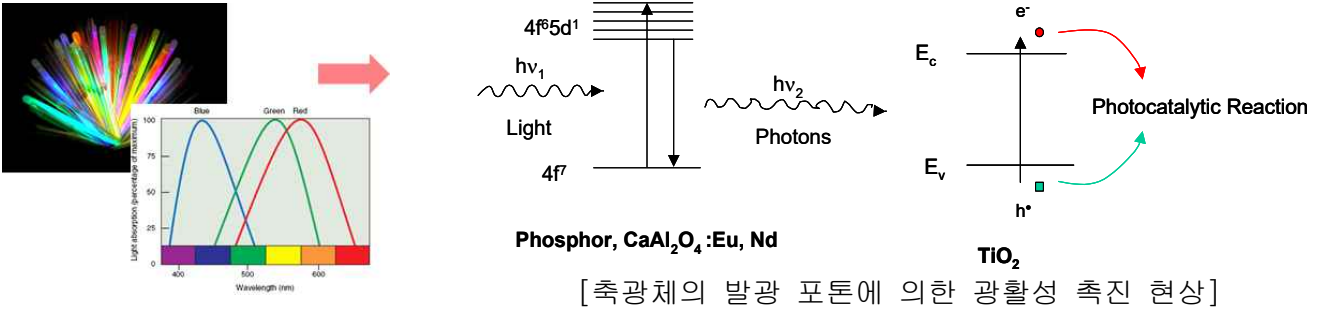
[발광휘도 스펙트럼]

[발광보드]

○ 본 연구개발에서는 높은 발광휘도 및 장잔광 특성, 내구성이 뛰어난 축광체 재료를 합성하고, 또한 합성한 축광체를 흑연탄소질화물($\text{g-C}_3\text{N}_4$)이나 티타니아(TiO_2)와 같은 광촉매 물질과 융합하여 타일/보드 건축재에 적용하고자 한다. 이와 같이 광촉매와 축광체 물질을 조합한 하이브리드 소재

를 적용시킨 타일/보드는 대기오염물질/미세먼지 저감 기능과 동시에 심미적 감성을 지닌 고부가가치의 차세대 다기능 건축재로서 활용될 것으로 예상된다.

○ 장시간 자발발광 특성을 지닌 축광체와 광촉매 (g-C₃N₄/TiO₂)를 조합할 경우, 에너지 밴드갭이 서로 다른 이중접합에 의해 접합계면에서 에너지밴드 구조의 변형(energy band bending)이 일어나고, 흡수파장대가 넓어져서 가시광원 하에서도 광분해 반응이 가능하게 되며, 실내 주거/사무실 내 약한 조명/햇빛 조건에서도 실내 오염물질과 미세먼지를 광분해 제거할 수 있다. 또한, 자발 발광성의 축광체 물질과 광촉매를 혼성화(hybrid)시키면, 축광체로부터 발광된 light photons(광양자)에 의해 g-C₃N₄/TiO₂가 활성화되어 electron-hole pair(EHP)가 추가적으로 생성됨으로서 광반응 속도를 증대시키고, 빛이 부족한 상태에서도 축광체의 자발 발광에 의해 일정 시간동안 지속적으로 광반응을 일으키기 때문에 건물 밖뿐만 아니라 어두운 실내에서도 오염물질 저감재료로서 사용이 가능하게 된다. 이와 같은 방법은 아직까지 거의 시도되지 않은 새로운 방법으로서, 축광성 발광물질-(g-C₃N₄/TiO₂) 혼성 광촉매 소재를 적용시킨 타일/보드를 제작하여 각종 주거/사무실 및 다중이용시설, 터널, 지하철 역 등에 활용된다면, 닫힌 공간 내 미세먼지 및 유해물질을 저감시킬 수 있는 방법으로서 매우 중요한 기술적, 산업적 영향을 미칠 수 있을 것으로 기대된다.



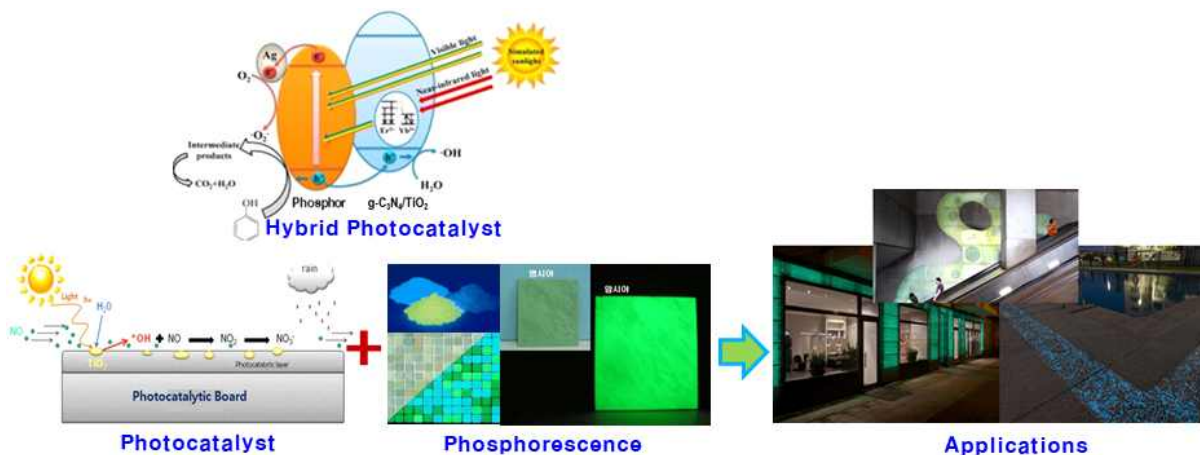
2) 연구개발과제의 최종 목표

○ 최종 목표

- 높은 광활성의 g-C₃N₄/TiO₂ 혼성 광촉매 물질과 자발발광성의 축광 물질을 조합한 발광 광촉매 복합소재를 건축 타일/보드에 적용함으로써, 오염물질/미세먼지 저감 기능과 자연발광에 의한 예술적인 심미성을 지닌 세계최고(최초) 수준의 다기능성 발광-광촉매 건축재를 설계 제조하고자 함.

○ 본 연구의 정량적 개발목표

구분	성과지표	목표치	비고
1	오염물질 광분해율	98% 이상 제거율: CO ₂ , NO _x , VOCs (벤젠, 톨루엔)의 광분해율 측정	
2	가시광 반응	410 nm 이상 파장 광반응, 80% 이상: 메틸렌블루 용액의 광분해율 측정	
3	발광휘도	Brightness: ≥ 500 mcd/m ² 이상, 잔광시간: ≥ 5 hr: 휘도계 테스트	
4	밀착성	Cross-cut법 0 등급 (박리없음, JIS K5600-5-6)	
5	내구성	1년 후, 광분해율 80% 이상, 발광휘도 400 mcd/m ² 이상 유지	



<광촉매-축광체 하이브리드 소재 적용에 따른 타일/보드의 오염물질/미세먼지 저감 및 심미 효과 예상>

2) 연구개발과제의 년차별 목표

○ 1차년도

- 건자재(타일/보드)용 고풍활성 및 대기오염물질의 광분해 제거반응이 우수한 광촉매 소재 제조 공정 개발
- 고휘도 및 장잔광 특성이 우수한 알칼리 희토류 산화물계 축광성 형광체 제조공정 기술 개발 및 이의 건자재 적용 방법 개발

○ 2차년도

- 광촉매-축광체 하이브리드 복합소재를 이용한 대기오염물질/미세먼지 저감 및 고휘도 발광 기능을 지닌 친환경 타일/보드 건자재 제조기술 개발
- 광촉매-축광체 하이브리드 복합소재의 타일/보드 기재 융합을 위한 결합특성이 우수하고 내구성이 높은 코팅 및 접합 공정 기술, 후열처리 기술 개발

○ 정량적 개발목표

평가 항목 (주요성능 Spec ¹⁾)	단위	전체 항목 에서 차지하는 비중 ²⁾ (%)	세계최고 수준 보유국/ 보유기업 (/)	연구개발 전 국내수준	개발 목표치		평가 방법 ³⁾
			성능수준	성능수준	1차년도 (2020년)	2차년도 (2021년)	
1. 오염물질 광분해율	%	40	(일본/TOTO) 95	90	95	98	JIS R 1707
2. 가시광 반응	nm	10	(일본/TOTO) 410	-	410	410	JIS R 1707
3. 발광휘도	mcd/m ²	25	(일본/Nemoto) 500	-	400	500	JIS C 1609
4. 밀착성	등급	10	(일본/TOTO) 0	-	0	0	KS M ISO 2409
5. 내구성	%	15	(일본/Nemoto) 80%	-	70%	80%	자체보고서

구분	연구개발목표	핵심 연구개발성과 (연구개발성과물)	현재 국내·외 기술수준	연구개발 목표치	목표치 설정 근거	가중치 (%)
1년차 (2020)	건자재(타일/보드)용 고광활성 및 대기오 염물질의 광분해 제 거반응이 우수한 광 촉매 소재 제조 공정 개발	•대기오염물질의 광분해 율이 높은 광촉매 제조 기술: -$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SrAl}_2\text{O}_7:(\text{Eu}, \text{Dy})$ 혼성 광촉매 복합소재 -$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:$ $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 촉광 광촉매 복합소재 -Fe-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:(\text{Eu}, \text{Dy})$ 혼성 광촉매 복합소재 - $\text{TiO}_2/\text{Cu-doped}$ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ 촉광 광촉매 복합소재 -Na-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ 촉광 광촉매 복합소재 -$\text{TiO}_2/\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 촉광 광촉매 복합소재	일본을 비롯한 유럽(독일, 영국, 프랑스, 네덜란드, 이탈리아, 스페인 등)과 미국에서는 우수한 유해 물질 분해, 친수성, 방오 및 항균기능을 지닌 광촉 매 소재를 주택이나 빌딩 의 내외장재 등의 건자재 에 응용하기 위한 기술개 발이 활발하게 진행되고 있고, 도심의 많은 공공 건물, 도로, 교량, 터널, 도로 방진막 등 건축·토목 인프라 시설물에 적용시 킴으로서 도시의 대기정 화 효과를 얻고 있음.	1. 오염물질 광 분 해 율 : 98% -CO ₂ , NOx, benzene 광분 해율 2. 가시광 반응: 410 nm	NOx, Toluene 가스 광분해촉 정, 95% 이상의 고광활성 광촉 매 소재 개발	30
	고휘도 및 장잔광 특 성이 우수한 알칼리 희토류 산화물계 촉 광성 형광체 제조공 정 기술 개발 및 이 의 건자재 적용 방법 개발	•고 발광휘도, 장잔광성 촉광체 제조 기술: -연소반응법으로 합성된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 분말 -고상반응법으로 제조된 Gd-doped $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 분말 -고휘도 촉광체 분말 - 고휘도 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ 촉광성 발광 비드 - 고휘도 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$ 촉광성 발광 비드	고부가 가치의 소재인 촉광성 발광소재 제조 기 술은 많은 기술적인 know-how가 필요한 기술 로서 선진국에서는 철저 히 대외비로 하여 기술이 전을 기피하고 있는 실정 임. 촉광 소재 분야에서 가장 앞서가는 회사는 일본의 Nemoto 사로서 각종 고기 능성 촉광체 분말과 이를 응용한 다양한 제품들을 양산 판매하고 있고, 촉 광체 관련 국내 및 세계 시장을 거의 독점하고 있 는 실정임	1. 고 발광휘 도, 장잔광성 촉광체 제조 2. 발 광 휘 도 : 500 mcd/m ²	500 mcd/m ² 이상의 고휘도 장잔광성 촉광체 제조, 타일 적용	20
2년차 (2021)	광촉매-촉광체 하이 브리드 복합소재를 이용한 대기오염물질 /미세먼지 저감 및 고휘도 발광 기능을 지닌 친환경 타일/보 드 건자재 제조기술 개발	•광촉매-촉광체 하이브 리드 복합소재의 타일/ 보드 기재 융합 공정기 술: -Fe-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 촉광 광촉매 비드 -광촉매 적용 발광 타일/보드 -$\text{TiO}_2/\text{Cu-doped}$ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ 촉광 광촉매 비드 -$\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$(Phosphor) 발광 광촉매 타일 -$\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ 비드 데코 타일 -($\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$)-coated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ 비드 데코 타일	-(연구시작시) 광촉매 소재를 적용시킨 건자재에 관한 연구개발의 개념 정립은 이루어졌으나, 광촉매와 촉광물질을 동시에 융합한 발광성 광촉매 건자재 연구개발은 시도되지 않음	1. 유해물질 광 분해율: 98% 이상 제거율 2. CO ₂ , NOx, VOCs (벤젠, 톨루엔)의 광 분해율 측정	NOx, Toluene 가스 광분해촉 정, 98% 이상의 광촉매 발광 타 일/보드 제조	20
	광촉매-촉광체 하이 브리드 복합소재의 타일/보드 기재 융합	•광촉매 코팅 촉광체 비 드를 이용한 발광 타일 /보드 제조 기술 개발:	광촉매-촉광체 하이브리 드 복합소재의 타일/보드 기재 적용을 위한 연구개	높은 밀착성(0 등급) 및 내구 성(80%이상 유 지)	우수한 밀착성, 내구성을 지닌 광촉매-촉광체 적용 타일 제조	30

	을 위한 결착특성이 우수하고 내구성이 높은 코팅 및 접합 공정 기술, 후열처리 기술 개발	-광촉매의 타일/보드 기재 코팅 기술 개발 -장수명/내구성이 우수한 고풍활성 광촉매 발광 타일 -고광활성 광촉매 발광 콘크리트 보드	발은 국내외적으로 아직 시도되지 않고 있음	-Cross-cut법 -1년 후, 광분해율 80% 이상, 발광휘도 400 mcd/m² 이상 유지		
--	---	---	-------------------------	---	--	--

2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행 내용

제 1 절 타일/보드 적용을 위한 혼성 광촉매 복합소재 개발 연구

1. Fe-doped $g-C_3N_4$ 광촉매 합성

(1) Fe-doped $g-C_3N_4$ 광촉매 소재 준비 및 실험 방법

$g-C_3N_4$ 에 전이금속을 도핑하게 되면 광촉매 활성이 향상된다. 본 연구에서는 담지법으로 $g-C_3N_4$ 에 iron을 도핑하여 광분해 효율을 높이하고자 하였다. 도가니에 5 g의 melamine을 넣고 $5^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ 의 속도로 가열하여 550°C 에서 2 시간 동안 열처리 하였다. 열처리 후 bulk 형태의 $g-C_3N_4$ 를 ball milling 하여 분말 $g-C_3N_4$ 를 얻었다. Fe-doped $g-C_3N_4$ 는 담지법을 이용하여 제조하였다. 30 ml의 di-water에 iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)를 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 여기에 2 g의 $g-C_3N_4$ 분말을 넣어 혼합하였다. 30 분 동안 초음파 처리 후 10 분 동안 그대로 두어서 담지시간을 충분히 주었다. 여과한 다음 건조하였고 400°C 에서 2시간 동안 열처리하였다. iron nitrate의 양을 다르게 하여 ($x = 0.04, 0.1, 0.15$ g) 각각 2 wt%, 5 wt%, 7.5 wt% Fe-doped $g-C_3N_4$ 분말을 제조하였다.

광분해 효율 비교 대상으로 사용한 pure $g-C_3N_4$ 분말은 ball milling한 $g-C_3N_4$ 분말을 똑같이 400°C 에서 2시간 동안 열처리 하여 표면의 불안정한 에너지를 제거하였다. Fig. 1.1.1은 pure $g-C_3N_4$ 와 Fe doped $g-C_3N_4$ 의 제조 순서도를 나타낸 것이다.

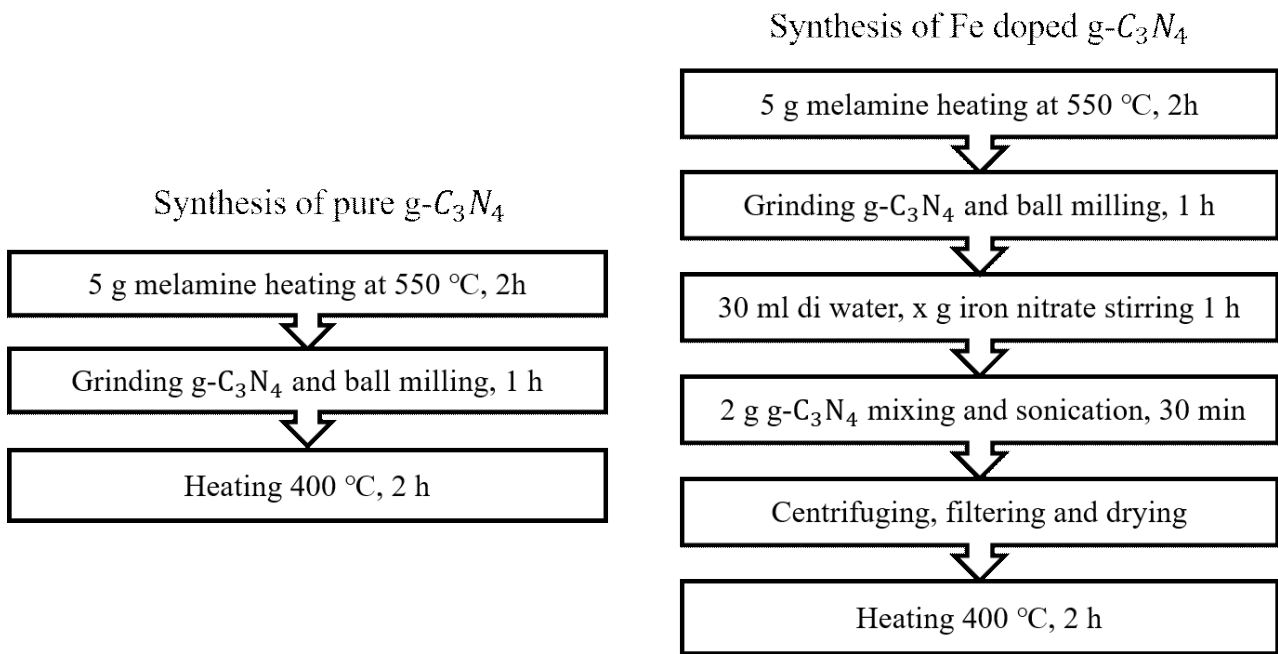


Fig. 1.1.1 $g-C_3N_4$ 및 Fe $g-C_3N_4$ 의 제작 순서도.

(2) Fe-doped $g-C_3N_4$ 광촉매 소재의 특성 고찰

Fig. 1.1.2는 제조한 pure $g-C_3N_4$ 와 Fe $g-C_3N_4$ 의 XRD 패턴이다. 샘플들 모두 C_3N_4 의 JCPDS 카드의 피크와 동일한 위치에서 피크를 보였다. peak의 위치와 intensity는 모두 비슷한 모습을 나타냈다. $g-C_3N_4$ 피크 이외의 다른 피크는 보이지 않았다. 첨가된 iron의 양이 적기 때문에 iron 피크는 따로 나타나지 않았다.

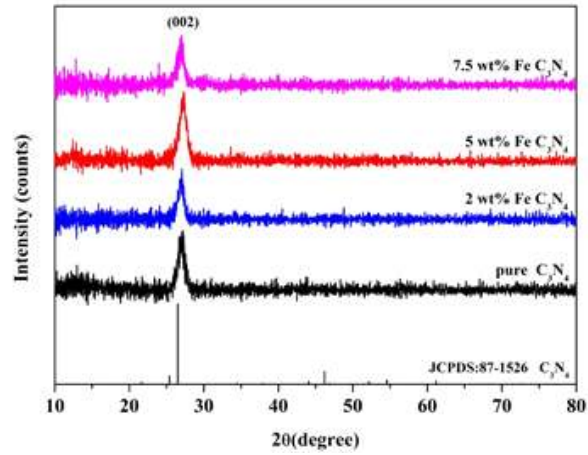


Fig. 1.1.2 pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 Fe $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 X-ray 회절 분석 패턴.

Fig. 1.1.3은 pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 Fe가 도핑된 각 샘플들의 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 morphology 관찰을 위해 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다. 입자는 모두 $5\ \mu\text{m} \sim 7\ \mu\text{m}$ 의 크기로 이루어져 있고 겹겹이 쌓여있는 층상형 구조를 보이고 있으며 작은 입자들이 클러스터 형태로 층상형 구조 위에 나타나있다. 모든 시편들의 morphology에는 차이를 보이지 않았다.

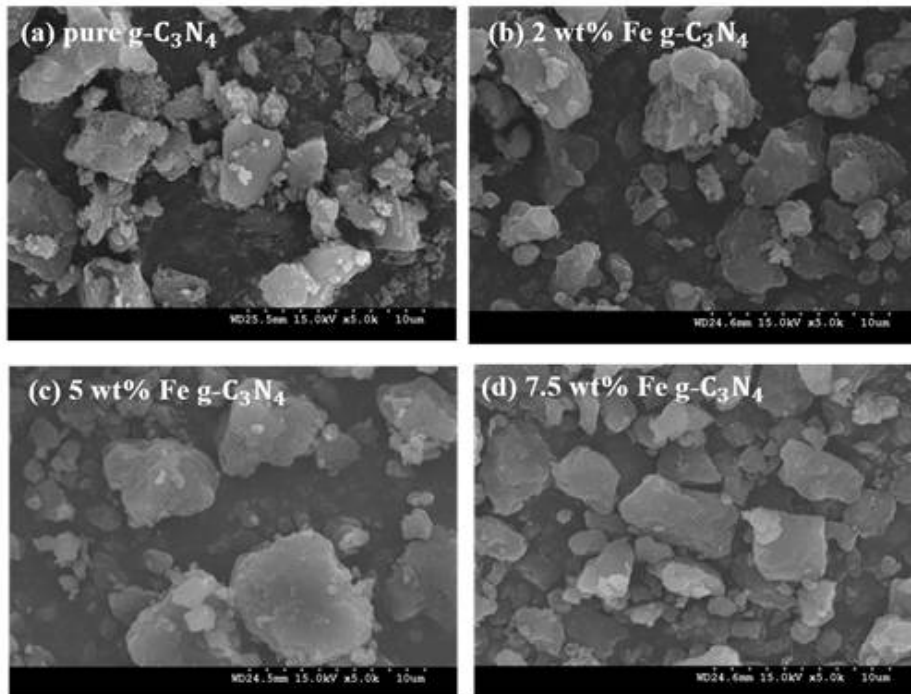


Fig. 1.1.3 (a) pure $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (b) 2 wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (c) 5 wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (d) 7.5 wt% $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 SEM 이미지.

Fig. 1.1.4는 샘플의 정성 분석을 위해 XPS spectra 분석하였다. Fe를 도핑한 sample들 모두 711 eV 부근에서 Fe2p 피크가 나타났다. 보통 710.3~711.8 eV 범위에서 Fe^{+3} 의 binding energy 피크가 나타나기 때문에 샘플들 모두 Fe가 성공적으로 잘 도핑된 것으로 확인된다.

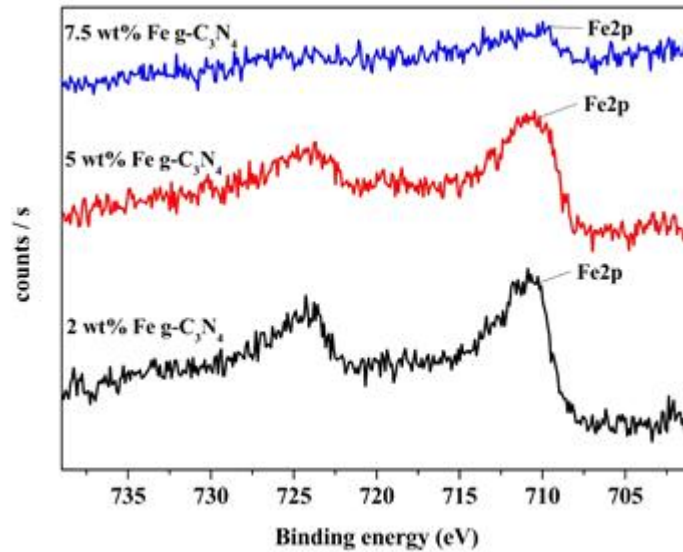


Fig. 1.1.4 Fe g-C₃N₄ 샘플의 XPS 스펙트럼.

Fig. 1.1.5은 pure g-C₃N₄와 Fe g-C₃N₄ 의 Photoluminescence emission spectra를 측정한 결과이다. 모든 샘플은 약 450 nm를 중심으로 하여 넓은 emission spectra를 보여주고 있다. 피크의 강도는 pure g-C₃N₄ > 7.5 wt% g-C₃N₄ > 5 wt% g-C₃N₄ > 2 wt% g-C₃N₄ 순서로 높았고 Fe가 도핑된 g-C₃N₄는 pure g-C₃N₄ 보다 낮았다. 이는 도핑 된 Fe가 전자를 포획하여 전자-정공 쌍 재결합을 느리게 할 수 있기 때문이다. 그러나 Fe가 과도하게 첨가되면, 오히려 Fe가 전자-정공 쌍이 재결합되는 중심이 되어 전자/정공 쌍의 분리를 억제시킬 수 있다.

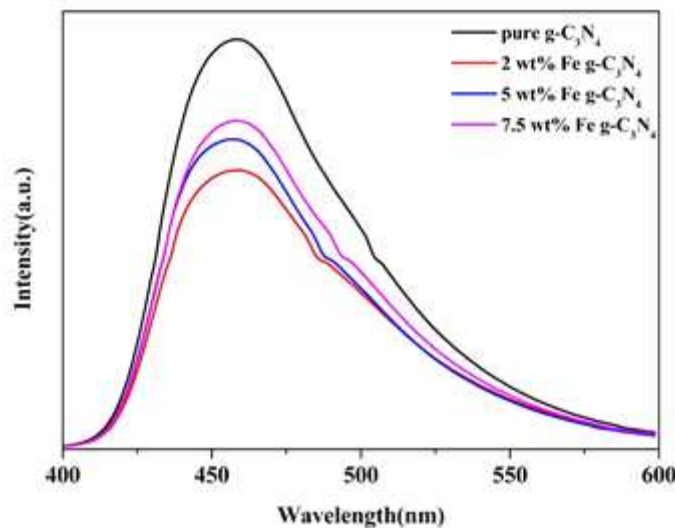


Fig. 1.1.5 pure g-C₃N₄와 Fe g-C₃N₄ 샘플의 Photoluminescence(PL) 발광 스펙트럼.

(3) Fe-doped g-C₃N₄ 광촉매 소재의 광활성 특성 고찰

Fig. 1.1.6은 가시광선 광 조사 하에서 시간에 따른 g-C₃N₄ 광촉매의 Methylene blue solution 에 대한 광분해 반응을 측정한 그래프이다. 2 ppm의 MB solution 50 ml를 사용했고, 광촉매 파우더의 양을 0.05 g 사용해 유리 비커에 MB용액과 샘플을 넣고 교반하였다. 광원에 필터를 사용하여 가시광선을 제외한 빛은 조사되지 않게 하였다.

광을 조사하기 전 5분 동안 어둠 속에서 교반 한 후 가시 광을 조사하였고 이후부터 15분마다 MB 용액을 1 ml씩 샘플링 하였다. 광을 조사하고 나서 초기 5분 후 MB용액도 추가로 샘플링 하여 초반 반응도 살펴보았다.

모든 샘플은 조사 시간에 따라 지속적으로 MB용액에 대해 광분해 반응을 일으켰다. 광분해 효율은

5 wt% Fe g-C₃N₄ > 7.5 wt% Fe g-C₃N₄ > 2 wt% Fe g-C₃N₄ > pure g-C₃N₄ 순으로 나타났다. pure g-C₃N₄ 샘플의 광분해 효율이 90분 후 90 % 인 것에 비해 Fe 담지량이 5 wt% 인 Fe g-C₃N₄ 샘플의 경우 90분 후 99 % 의 효율을 보였다.

적절한 양의 Fe가 도핑 되면 g-C₃N₄의 광 여기로 생성된 전자/정공 쌍의 재결합을 방지하기 때문에 광분해 속도가 빨라진다. 하지만 너무 많은 양이 첨가되면 오히려 도핑 된 Fe가 전자-정공 쌍이 재결합되는 중심이 되어 전자-정공 쌍의 재결합을 촉진시켜 광 여기가 효율적으로 일어날 수 없기 때문에 광분해 속도가 느려진다. 이는 5 wt% 도핑 하였을 때 보다 7.5 wt% 도핑 하였을 때 광분해 속도가 낮은 이유이다. 때문에 적절한 양의 전이금속을 도핑 하는 것이 중요하고 본 연구에서는 5 wt% 의 Fe를 도핑 하였을 때 가장 좋은 광분해 효율을 보였다.

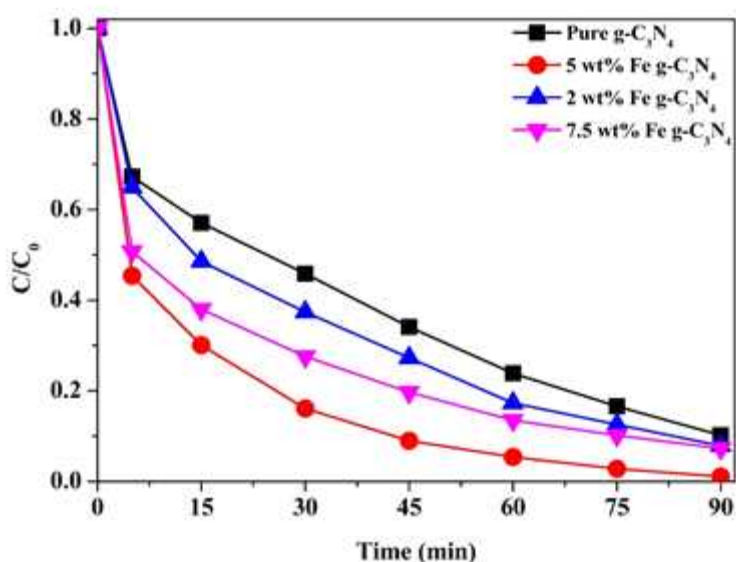


Fig. 1.1.6 가시광선 하에서 메틸렌 블루 용액의 광분해 효율 측정.

2. N-doped, (C,N,S)-doped TiO_2 - $\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 복합 광촉매 제조

(1) N-doped, (C,N,S)-doped TiO_2 - $\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 광촉매 소재 준비 및 특성

업컨버전 형광체(upconversion phosphor, $\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$)에 N-doping된 TiO_2 와 (C,N,S)-doping된 TiO_2 를 dip coating 방법을 사용하여, N- $\text{TiO}_2/\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 와 CNS- $\text{TiO}_2/\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 의 광촉매/형광체 복합소재를 제조하였다. 업컨버전 형광체 $\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 의 제조는 NH_2CONH_2 , NH_4HF_2 , Na_2SiF_6 를 적정비로 혼합하여 증류수에 용해시켜 80°C 에서 2시간 혼합하여 졸 용액을 제조하였으며, 첨가제로 Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 를 질산용액에 용해시킨 후 120°C 에서 30분 동안 혼합하였으며, 80°C 에서 30분 동안 하나의 비커에 혼합하여 용액을 만든 후, 연소반응법(solution combustion synthesis)을 이용하여 업컨버전 형광체 $\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 를 합성하였다.

N-doped TiO_2 -sol과 (C,N,S)-doped TiO_2 -sol은 Titanium butoxide(TBOT) 전구체와 에탄올과 증류수 그리고 N-doped TiO_2 -sol에는 Urea, (C,N,S)-doped TiO_2 -sol에는 Thiourea를 적정 몰비로 추가하여 50°C 에서 2시간 동안 혼합하여 제조하였으며, 그 후 upconversion phosphor 입자에 각각의 sol을 dip coating 해준 다음 5분간 ultrasonic 교반 해준 후 100°C , 10시간 동안 건조시킨 후, muffle furnace에서 450°C , 2시간 동안 calcination 하여 N- $\text{TiO}_2/\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 와 (C,N,S)- $\text{TiO}_2/\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 의 분말형태의 복합소재를 제조하였다. Fig.1.2.1은 pure g- C_3N_4 와 Fe doped g- C_3N_4 의 제조 순서도를 나타낸 것이다. Fig.1.2.1에 $\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 합성과 (C,N,S)-doped TiO_2 졸-겔 코팅에 대한 순서도를 나타내었다.

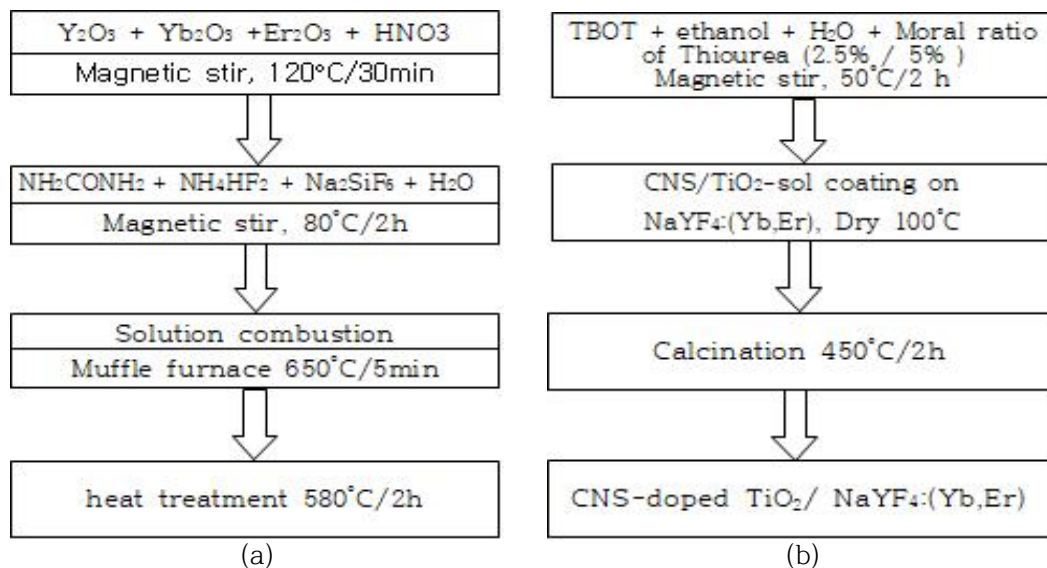


Fig.1.2.1 (a) $\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 축광체의 용액연소합성 방법과 (b) $\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 에 TiO_2 -sol 코팅과 (C,N,S)-doping 순서도.

졸-겔법으로 코팅된 $\text{TiO}_2/\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$, N- $\text{TiO}_2/\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 와 (C,N,S)- $\text{TiO}_2/\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 복합소재에 대한 미세구조를 SEM image 관찰한 결과는 Fig.1.2.2와 같다. 미세구조 사진에 나타난바와 같이 TiO_2 - $\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 에서는 구형의 Morphology를 갖는 TiO_2 가 코팅이 잘 되었음을 확인할 수 있고, N- $\text{TiO}_2/\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 와 (C,N,S)- $\text{TiO}_2/\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 에서는 침상형의 Morphology를 갖는 TiO_2 가 $\text{NaYF}_4\text{:}(\text{Yb,Er})$ 의 표면에 균일하게 코팅되었다. TiO_2 의 Morphology가 다르게 된 이유는 Urea(N-)나 Thiourea((C,N,S)-)의 시약 첨가 후의 도핑으로 인한 용액의 pH가 변하였기 때문으로 판단된다.

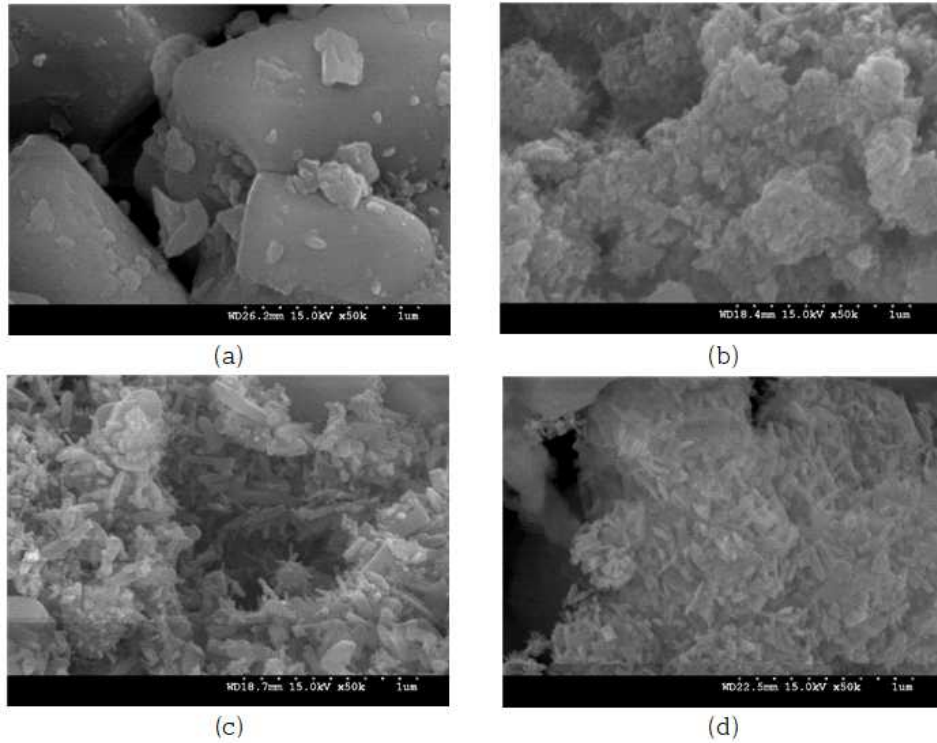


Fig.1.2.2 (a) $\text{NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$, (b) $\text{TiO}_2/\text{NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$, (c) $\text{N-TiO}_2/\text{NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$, (d) $(\text{C},\text{N},\text{S})\text{-TiO}_2/\text{NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$ 의 SEM 이미지.

(2) N-doped, (C,N,S)-doped $\text{TiO}_2\text{-NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$ 광촉매 소재의 광활성 특성 고찰

제조된 $\text{TiO}_2\text{-NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$, $\text{N-TiO}_2/\text{NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$ 와 $(\text{C},\text{N},\text{S})\text{-TiO}_2/\text{NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$ 복합소재 시편에 대한 광분해 반응은 5 ppm의 메틸렌 블루 용액에 대한 광분해 실험을 54 nm fluorescence lamp(UV 광원)를 사용하여 진행하였다. 1시간 단위로 광분해율을 측정한 결과는 아래 Fig.1.2.3과 같으며, 그래프에 나타난 바와 같이 $(\text{C},\text{N},\text{S})\text{-TiO}_2/\text{NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$ 복합소재가 가장 높은 광분해율이 나타났고, 4시간이 지난 후 MB 용액이 약 99% 이상 분해되었으며, 그 뒤를 이어 $\text{N-TiO}_2/\text{NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$, $\text{TiO}_2/\text{NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$ 의 순서로 광분해율이 높게 나타났다.

Fig.1.2.3 (a) UV광 하에서 광분해 된 MB용액의 광분해 효율 측정, UP은 $\text{NaYF}_4:(\text{Yb},\text{Er})$ 의 상향 변환 형광제를 나타냄, (b) (a)샘플에 대한 반응 속도.

제 2 절 타일/보드 적용을 위한 축광성 발광 소재 제조

1. 고발광휘도, 장잔광성 Sr-Al-O계 축광체 소재 제조

(1) 연소반응법을 이용한 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 분말 합성 및 실험 방법

축광성 형광체 합성에 있어서 Sr/Al의 비율, Eu/Dy의 비율 및 결정화를 위한 H_2BO_3 함량, Al(Aluminium)의 상의 형태 및 소결 온도에 따라서 그 휘도가 크게 변하게 된다. 본 실험에서는 Nomoto co.의 BG-300M 축광성 형광체를 기준으로 삼아 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 를 제작하였다. 축광성 형광체를 합성하기 위해서 Sr의 양을 5.66 비율로 고정하고 Al양을 변화시켜 모체의 조성에 변화를 주었으며, 부활제와 공부활제인 Europium과 Dysprosium의 비율에 변화를 주어 순차적으로 축광체를 합성하였다. 축광형 형광체는 연소법을 사용하기 위하여 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Urea, HN_3NO_3 를 순차적으로 탈이온수에 용해시켜 50°C에서 2시간 동안 교반하여 첫 번째 용액을 제작 하였다. 이후 산화물인 Eu_2O_3 와 Dy_2O_3 를 HNO_3 에 녹여 질화물로 변화시키고 역시 50°C에 2시간 동안 교반하였다. 두 용액의 금속산화물과 질화물이 모두 용해가 된 후에 두 가지 용액을 하나로 섞어 30분간 추가로 교반하여주었다. 하나로 섞어진 용액은 알루미늄 도가니에 담아 공기분위기 하, 전기로에서 540°C로 5분간 가열되었다. 도가니에 담긴 용액은 전기로 안에서 가열되어 연소 및 폭발 과정을 거치며 용매가 가스 상태로 증발하여 축광성 형광체를 제외하고는 모두 제거 되었다. 연소 과정을 끝낸 축광성 형광체는 다공질의 폼(Foam) 형태로 제작 되었으며, 이후 분쇄(Grind) 과정을 거쳐 미세한 분말 형태로 제작 되었다. 축광성 형광체를 합성하는데 있어서 발광 효율은 가장 중요한 결과중 하나이다. 축광성 형광체의 발광 효율을 결정하는 것에 있어서는 물질의 조성도 중요하지만, 연소법이 끝난 후 진행되는 최종 열처리의 영향도 크게 중요하다. 본 실험에서는 각각의 조성 별로 연소법을 통해 분말 형태로 제조 된 축광성 형광체를 서로 다른 조건에서 최종 열처리를 진행하였으며, 95%-5%, 90%-10% 질소수소 혼합가스와 1300 - 1400°C 온도별 열처리에 따른 차이점을 분석하였다. 열처리 과정에서 승온 온도 속도는 분당 10°C이며 가열 후 자연 냉각 하였다. 제조된 축광체 분말의 광학적 특성은 Fluorescence spectrometer (PL, Hitachi, F-4500, Japan), UV-VIS-NIR Spectrophotometer (UV-VIS, SHIMADZU, UV-3150, Japan)을 이용하여 분석하였다.

(2) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 분말의 발광 특성

Fig. 2.1.2, Fig. 2.1.3는 연소법을 통해 합성 된 분말의 조건에 따른 휘도를 나타내는 그래프이다. Fig. 2.1.2는 각 분말의 열처리 조건에 따른 휘도 그래프이다. 축광성 형광체는 기본적으로 1300°C 이상에서 기댓값 이상의 휘도를 갖는다. 합성 된 축광성 형광체 분말은 환원분위기에서 휘도가 높게 증가하며 가스 농도별로 휘도 차이를 보인다. 90%질소 10%산소 혼합가스 분위기에서 온도를 900°C로 설정하였을 때, 1300°C에서 소결을 진행 한 샘플보다 휘도가 한참 떨어지는 모습을 확인 할 수 있다. 다음으로 산소의 농도가 더 적어 환원률이 낮은 95%질소 5%산소 데이터를 확인해 보면, 수소에 의한 환원률이 더 높은 10%농도의 산소 분위기보다 휘도가 더 낮게 측정된 것을 확인할 수 있다. Fig. 2.1.3는 모체와 부활제 및 공부활제로 첨가 된 희토류의 조성에 따른 휘도 변화이다. 그래프에서 보이는 것처럼 조건 별로 각기 다른 휘도를 보이며, 모체인 Sr/Al의 비율과 희토류인 Eu/Dy의 함량 및 소결 온도에 따라 휘도값이 크게 변하는 것을 볼 수 있다. 이 중 가장 휘도값이 상업용 축광성 형광체에 가깝게 나타난 것은 Sr:Al의 비율이 5.66:35.5로 (2) 1300°C에서 소결을 완료한 분말이며, 그래프에서 보이는 것처럼 (1) 희토류의 조성을 유지한 채 절대량을 늘리면 가시광선 방향으로 Red-shift가 일어나면서 약간의 휘도 감소가 있는 것을 확인할 수 있다. Sr:Al=5.66:37.1 조성을 갖는 샘플에서도 마찬가지로 1300°C에서 가장 높은 휘도를 나타내었으며, 온도가 감소하거나 더 증가하면 휘도가 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 전체적으로 높은 휘도 값을 갖는 조성은 Sr:Al=5.66:35.5였으

며, 모체인 알루미늄의 양을 증가시키면 전체적으로 휘도가 감소하는 모습을 확인 할 수 있었다. 결과적으로 축광성 형광체를 제조하는데 있어서 적절한 소결 온도와 모체의 조성, 부활제와 공부활제 역할을 하는 희토류 금속의 조성에 따라 휘도나 발광 파장 등이 크게 변하는 것을 확인 할 수 있었다.



Fig. 2.1.1 합성된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 축광체 분말 사진

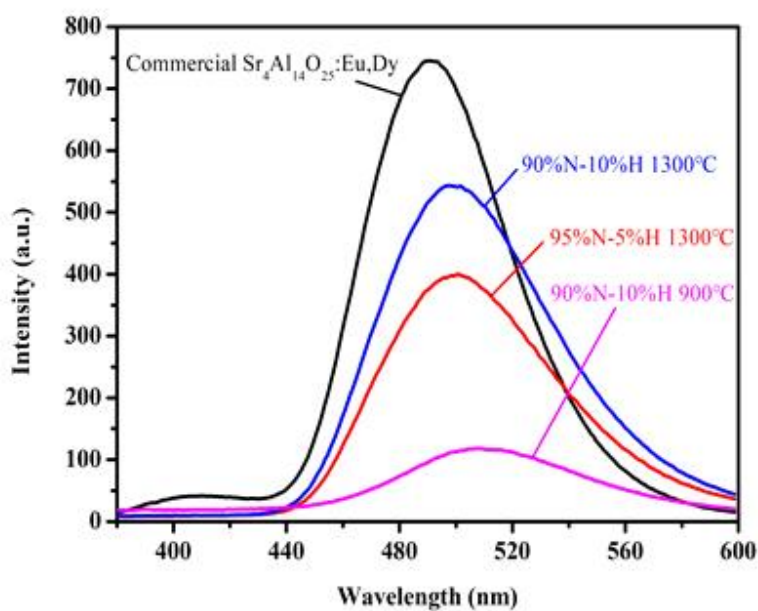


Fig. 2.1.2 합성 된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 열처리 온도 및 가스 분위기에 따른 발광 휘도.

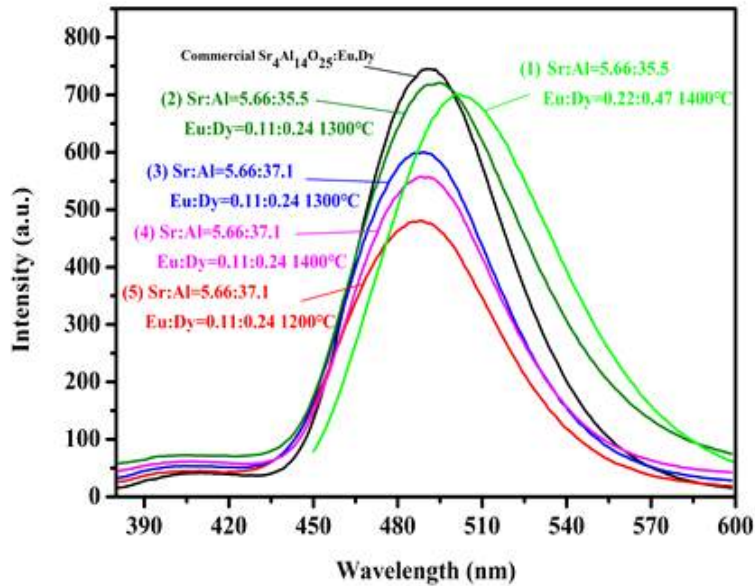


Fig. 2.1.3 합성된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 모체 조성에 따른 발광 휘도.

Fig. 2.1.4는 합성된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 분말의 결정구조를 확인 할 수 있는 X-ray diffraction 그래프이며, 휘도가 가장 높았던 분말의 결정구조를 확인하였다. 그래프를 확인해 보면, 아래의 JCPDs card와 동일하게 상업용 축광성 형광체에서 주 피크가 나타나는 것을 확인 할 수 있으며, 연소법을 통해 합성된 1300°C - 1400°C에서 열처리된 샘플도 상업용 축광성 형광체와 마찬가지로 25.5°, 27.5°, 31.2°, 34 - 37°에서 JCPDs card 값과 동일한 주 피크를 갖는 것으로 확인 되었다. XRD를 통한 결정 구조 분석 결과 각기 다른 휘도를 갖는 여러 분말이 최종적으로 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 상을 온전히 형성한 것으로 확인 할 수 있다.

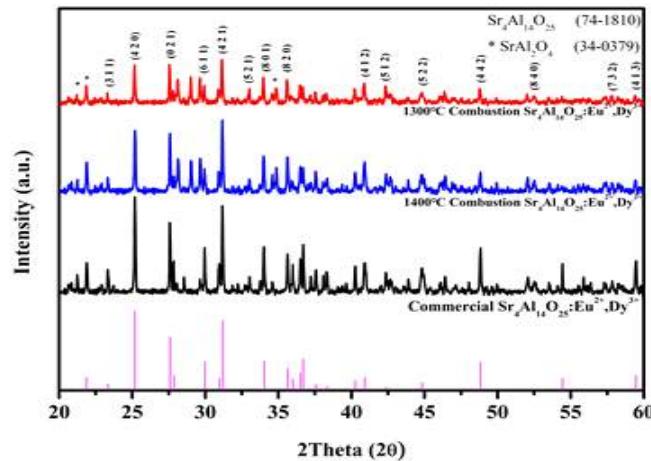


Fig. 2.1.4 합성된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 X-ray diffraction 분석

Fig. 2.1.5는 합성된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 분말의 FE-SEM 이미지이다. 합성된 축광성 형광체 분말 중 발광특성이 가장 높은 분말을 분석하였다. 전체적으로 덩어리 상의 분말로 형성이 되었으며, 분말의 크기는 평균적으로 10~20 μm 로 관찰되었다. 분말의 합성 후 파쇄 과정에서 더 작은 크기의 분말도 존재하였으며, 이는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 로 합성이 완전히 되지 못한 합성 재료인 알루미늄으로 관찰 되었다. Fig. 2.1.6과 Table 1은 합성된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성 형광체 분말의 원소 함량을 EDS를 통하여 분석한 결과이다. Aluminium의 Atom%는 29.73, Strontium의 Atom%는 8.95로 29.73/8.95=약3.4의 비율로 합성되었다. 참고 논문에서 연구가 진행되었던 3.7 비율의 축광성 형광체보다 Al의 비율이 더 낮게 나왔지만 결과적으로 높은 휘도 값을 가지게 되었다.

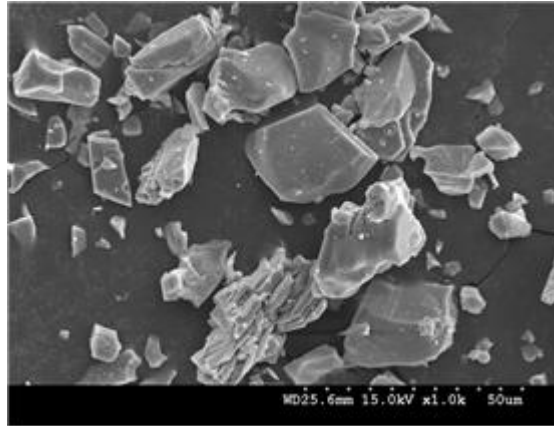


Fig. 2.1.5 합성 된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 FE-SEM 이미지

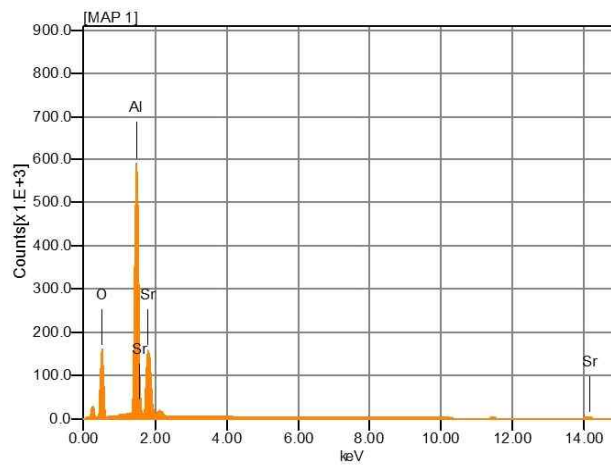


Fig. 2.1.6 합성 된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 EDS 원소 분석 결과

Table 2.1.1 합성된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 축광체 분말의 EDS 성분 분석.

Formula	mass%	Atom%
O	38.21	61.32
Al	31.24	29.73
Sr	30.55	8.95
Total	100.00	100.00

2. 발광휘도 및 장잔광성이 우수한 Ca-Al-O계 축광체 소재 제조

(1) 고상반응법을 이용한 Gd-doped $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 분말 합성 및 실험 방법

고상반응법으로 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 분말을 합성하였다. 출발완료는 고순도의 CaCO_3 (98.50% Dukasan Pure Chemical Co.), Al_2O_3 (99.0% Kanto Chemical Co.)를 사용하며 Eu, Nd, Gd를 도핑 시키기 위하여 Eu_2O_3 (99.99% Sigma Aldrich Co.), Nd_2O_3 (99.99% Sigma Aldrich Co.) and $\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99% Sigma Aldrich Co.)를 사용하였다. 소성 온도를 낮추기 위하여 플렉스로 3 wt% B_2O_3 (99.98% Aldrich Chemical Company Co., INC.)를 사용하였다.

합성하고자 하는 $(0.9-z)\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},z\text{Gd}^{3+}$ 축광성 형광체의 성분조성은 Table 2에서 나타나며 분말의 합성 과정은 flow chart로 Fig. 2.2.1에서 나타났다. 본 실험에서 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광성 형광체를 고온에서 고상반응법으로 합성하였다. 출발완료로서 CaCO_3 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 , Nd_2O_3 와 $\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 적정 몰비로 칭량하였다. 고상반응법의 분말들 접촉되는 정도 매우 중요하기 때문에 반응을 충분히 진행하기 위하여 분말을 혼합한 후 연마기에 10분 동안 연마하고 ball milling 24 시간 동안 진행하였다. C원소를 제거하기 위해 900 °C에서 열처리 진행한 후 1100-1400 °C에서 소결을 진행하였다. Eu^{3+} 를 Eu^{2+} 로 환원하기 위해 환원성 분위기(90% N_2 +10% H_2)에서 2-5 시간에서 열처리 하였다. 승온 속도는 10 °C/min로 유지하여 가스 유통 속도는 400 cc/min로 유지하였다.

Table 2.2.1 CaAl_2O_4 축광성 형광체의 성분 조성

Materials	Content
CaCO_3	0.9-z mol
Al_2O_3	2 mol
Eu_2O_3	0.0025 mol
Nd_2O_3	0.0025 mol
$\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	z mol
B_2O_3	3 wt%

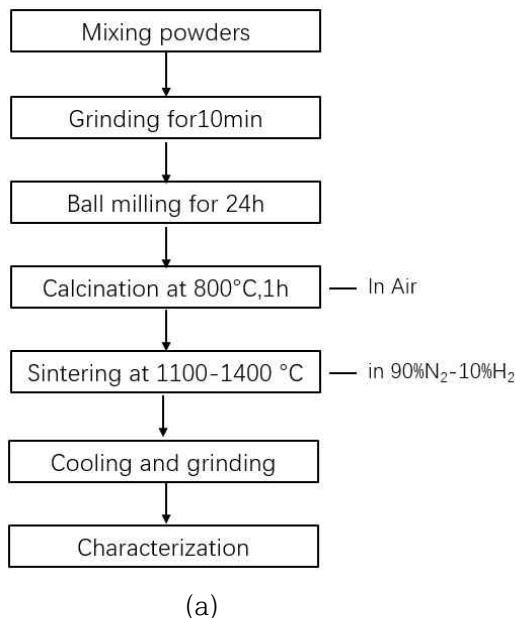


Fig. 2.2.1 (a) CaAl_2O_4 의 합성을 위한 고상반응법 순서도, (b) Gd-doped $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 분말의 밝고 어두운 조건에서의 이미지.

(2) Gd-doped $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체의 특성 분석

Fig. 2.2.2(a)는 다른 조건을 고정하여 소결 온도는 1100 °C에서 1400 °C까지 100 °C 간격으로 5 시간 동안 환원 분위기에서 소결했을 때 분말의 XRD 분석 결과를 나타냈다. 1100 °C에서 소결한 분말은 CaAl_2O_4 결정과 중간 상인 CaAl_4O_7 결정상이 형성된 것을 확인할 수 있고 1200 °C에서 소결한 분말은 CaAl_2O_4 결정과 중간상인 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 결정상이 형성된 것을 확인할 수 있다. 1100 °C로 소결한 분말은 25.61°에 있는 피크는 CaAl_4O_7 결정 주 피크 위치와 일치하고 1200 °C로 소결한 분말의 32.6°에 있는 피크는 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 결정 주피크 위치 일치하였다. 1300 °C 이상 온도에서 합성한 분말의 결정상은 30.08°에 주 피크 나타나고 이는 CaAl_2O_4 의 JCPDS Card (No. 70-0138)와 일치한 것을 확인하였다. 1400 °C로 소결한 샘플도 단일한 CaAl_2O_4 결정상만 형성되었으나 유리질 생성되어서 파쇄하기 어렵고 발광휘도가 떨어졌다. Fig. 2.2.2(b)는 다른 조건을 고정하고 소결 시간을 3 시간에서 6 시간까지 1 시간 간격으로 1300 °C에서 소결했을 때 분말의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. CaAl_2O_4 의 JCPDS Card와 비교하면 소결 시간과 상관없이 모든 샘플이 단일한 CaAl_2O_4 가 생성된 것을 확인할 수 있다. 피크의 강도가 차이 났는데 30.08°에 있는 피크 값과 35.36°에 있는 피크의 비례는 비슷한 것으로 소결 시간에 따라 CaAl_2O_4 분말의 결정구조 변하지 않을 것을 확인하였다.

Fig. 2.2.2(c)는 co-doped Gd 첨가량에 따라 1300°C에서 5 시간으로 합성 축광체 분말의 XRD 분석 결과를 나타냈다. Eu, Nd 첨가량은 0.005 M로 고정하였어 Gd 첨가량은 0, 0.020, 0.030, 0.036, 0.040 M로 실험을 진행하였다. XRD 분석 결과에서 모든 샘플의 주피크는 30.08°에 있고 Gd를 첨가시킨 후 분말의 XRD pattern 변하지 않는 것을 확인하였다. Gd 첨가는 CaAl_2O_4 분말의 결정구조를 바꾸지 않고 Gd는 제대로 결정격자 내에서 모체의 Ca과 치환되었다

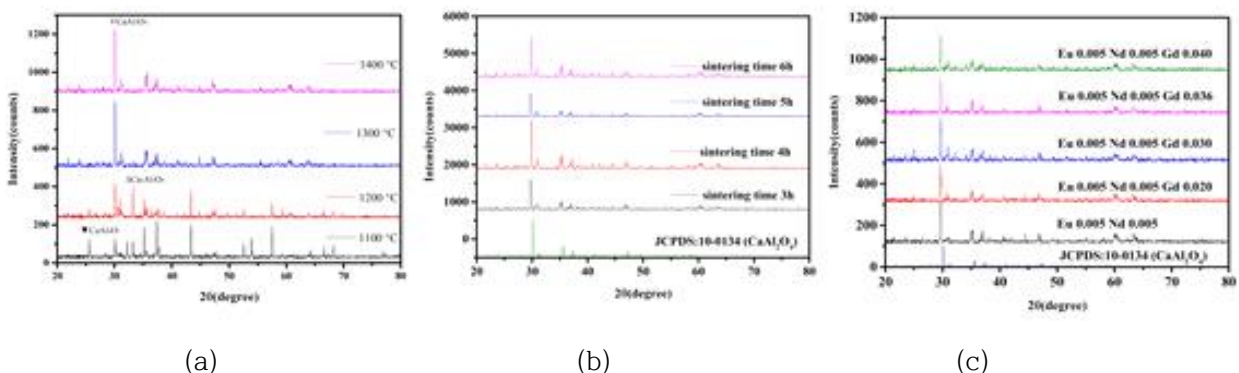


Fig. 2.2.2 (a) 1100-1400°C에서 5시간 동안 소결한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 의 XRD 패턴 (b) 1300°C에서 3-6시간 동안 소결한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 의 XRD 패턴 (c) 1300°C에서 5시간 동안 소결한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, z\text{Gd}^{3+}$ z=(0, 0.020, 0.030, 0.036, 0.040) 축광체의 XRD 패턴.

Fig. 2.2.3(a)는 1300 °C에서 5 h 동안 소결한 0.036M Gd 첨가된 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 분말의 SEM 사진이다. 고상 반응법으로 합성된 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ 분말은 입자 크기는 5-20um 를 이루고 있고 있는 PSA 분석 결과 일치한다. Fig 2.2.3(b)는 5,000배로 촬영한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ 분말의 SEM 사진이며 Fig 2.2.3(c)는 5,000배로 촬영한 Gd^{3+} 이 없는 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 분말의 SEM 사진이다. Gd 첨가된 샘플과 Gd^{3+} 이 없는 샘플을 비교하면 입자 크기 및 표면 구조의 변화가 보이지 않았으며 Gd^{3+} 첨가유무가 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체 분말의 미세구조 형성에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

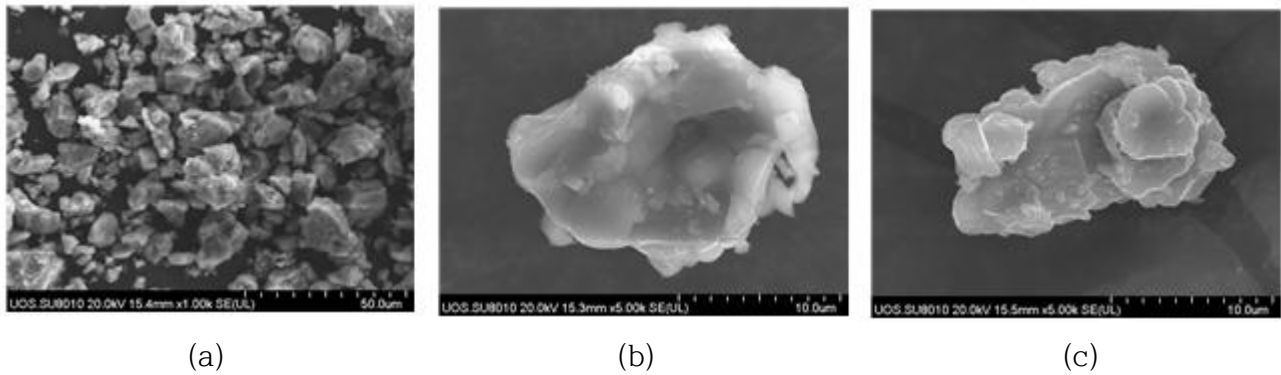


Fig. 2.2.3 축광체의 SEM 이미지 (a) 1300 °C에서 5시간 동안 소결한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},0.036\text{Gd}^{3+}$ *1000k. (b) 1300 °C에서 5시간 동안 소결한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},0.036\text{Gd}^{3+}$ *5000k. (c) 300 °C에서 5시간 동안 소결한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$.

Fig. 2.2.4는 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체 분말의 입자 크기를 분석 후 그래프로 나타낸 것이다. SEM 사진에 나타난 결과 일치하게 분말의 크기는 주로 5 um에서 15 um사이에 분포되어있고 분말 입자의 90%는 20um보다 작았다. 20 um 크기 이상의 분말은 작은 particle들이 뭉쳐있는 것으로 판단된다.

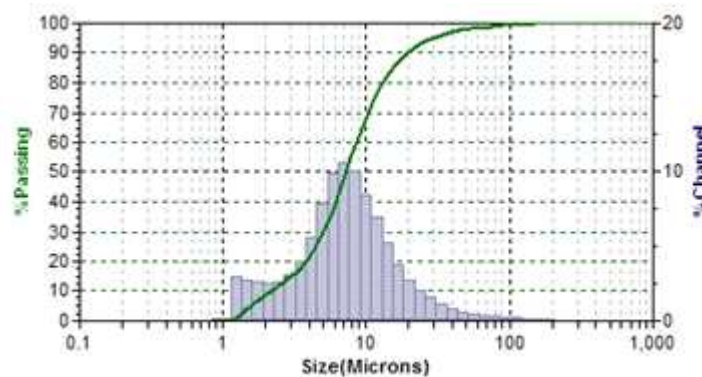


Fig. 2.2.4 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체의 PSA (Particle Size Analyzer) 분석 그래프.

고상반응법으로 합성한 CaAl_2O_4 축광체 분말의 성분분석은 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 샘플과 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},0.036\text{Gd}^{3+}$ 샘플을 선택하여 EDS로 측정하였다. Table. 2.2.2는 1300 °C 에서 5 h 동안 소결된 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 샘플 EDS 분석결과이며 Table. 2.2.3는 1300 °C 에서 5 h 동안 소결된 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},0.036\text{Gd}^{3+}$ 샘플의 EDS 분석결과이다. Ca, Al, Eu, Nd 모든 원소가 검출되었고 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},0.036\text{Gd}^{3+}$ 샘플은 Gd 원소도 검출되었다.

Table. 2.2.2 고상반응법으로 합성한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 의 EDS 분석 결과.

Element	At. No.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (3 sigma)
O	8	43.17	44.74	61.76	16.18
Al	13	28.84	29.88	24.46	4.21
Ca	20	23.97	24.84	13.69	2.18
Eu	63	0.39	0.40	0.06	0.13
Nd	60	0.13	0.13	0.02	0.10
Gd	64	0.00	0.00	0.00	0.00
		96.50	100.00	100.00	

Table. 2.2.3 고상반응법으로 합성한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},0.036\text{Gd}^{3+}$ 의 EDS 분석 결과.

Element	At. No.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (3 sigma)
O	8	43.21	43.19	60.62	16.25
Al	13	30.77	30.75	25.59	4.49
Ca	20	24.11	24.10	13.50	2.20
Gd	64	1.11	1.11	0.16	0.19
Nd	60	0.45	0.45	0.07	0.13
Eu	63	0.41	0.41	0.06	0.13
		100.06	100.00	100.00	

(3) Gd-doped $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체의 발광 특성

축광체 시료의 발광 특성은 excitation spectra 및 emission spectra로 평가하였다. excitation 및 emission spectra는 형광분광광도계 (F-4500 Fluorescence Spectrophotometer, Hitachi)를 사용하여 측정하였다. Excitation spectra는 200-430 nm까지 조사하며 emission wavelength는 443 nm로 설정하였다. Emission spectra는 380-480 nm까지 조사하며 excitation wavelength는 350 nm로 설정하였다. 잔광특성은 형광분광광도계 (F-4500 Fluorescence Spectrophotometer, Hitachi)를 사용하여 조사하였다. time scan 모드로 10 초 동안 파장 443 nm인 빛을 조사하여 광원 끈 후 300 초 동안 emission intensity 측정하였다.

Fig. 2.2.4는 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체 분말은 90% N_2 -10%H $_2$ 환원분위기에서 1100-1400 °C에 5 h동안 열처리 시킨 분말 시료의 발광 스펙트럼이다. 발광파장을 440 nm으로 고정시키고 380 nm에서 600 nm까지 주사하였다. 모든 시료 발광 스펙트럼은 비슷하며 피크가 443 nm에서 나타난다. 이는 CaAl_2O_4 모체에 doping 된 Eu에 의해 발광 현상이 나타난 것이다.

그림에서 나타난 바와 같이 1100 °C-1300 °C별로 소결 온도가 높아질수록 발광 스펙트럼의 emission intensity가 높아졌고 1300 °C에서 소결한 시료는 가장 높은 intensity를 보였다. 1400 °C로 소결한 시료 발광 스펙트럼의 emission intensity가 감소된 것을 확인할 수 있다. XRD pattern분석 결과 1300 °C이하 온도로 소결하면 분말에 중간상이 생성되고 단일한 CaAl_2O_4 상을 얻지 못하는 것을 확인하였다. 이로 인해 낮은 온도에서 소결하게 되면 intensity가 낮았다. 1400 °C로 소결한 시료는 단일한 CaAl_2O_4 상 형성했으나 유리질 많이 생성되어 파쇄하기 어렵고 파쇄한 후 intensity 많이 떨어졌다.

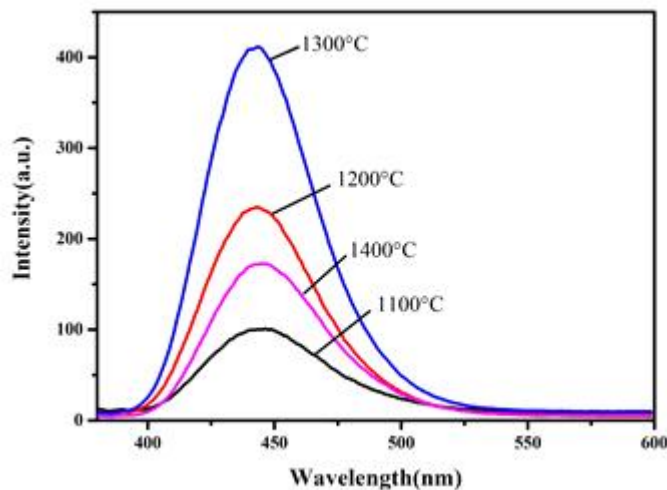


Fig. 2.2.4 1100-1400 °C 에서 5시간 동안 소결한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체의 emission 스펙트럼.

Fig. 2.2.5는 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체 분말을 90% N_2 -10% H_2 환원분위기에서 1300 °C로 3-6 h 동안 열처리 시킨 후 측정한 발광 스펙트럼이다. 발광파장을 440 nm으로 고정시키고 380 nm에서 600 nm까지 주사하였다. Fig. 6-5에서는 3 h-5 h별로 소결 시간이 길어질수록 발광 스펙트럼의 emission intensity가 높아지고 5 h로 소결한 시료는 가장 높은 intensity를 보였다. XRD 분석결과 3 h동안 소결하였을 때 시료에 CaAl_2O_4 상이 형성되었는데 시간 길수록 emission intensity 높아지는 원인은 소결 시간에 따라 Eu 환원되는 정도 다르기 때문이라 판단된다. 6 h동안 소결하게 되면 시료가 심하게 수축이 발생하고 파쇄한 후 intensity가 많이 감소하였다.

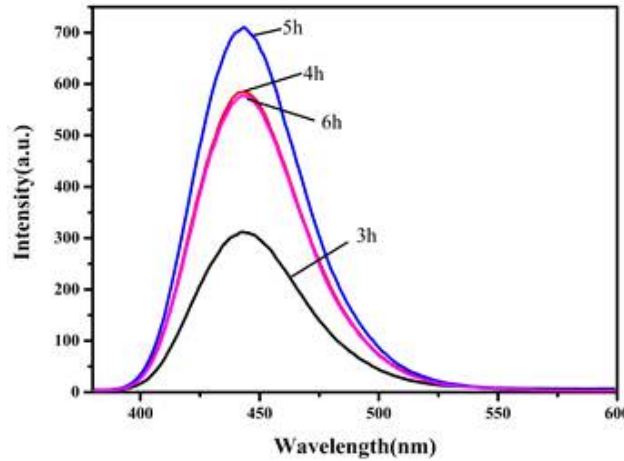


Fig. 2.2.5. 1300 °C에서 3-6시간 동안 소결한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체의 emission 스펙트럼.

Fig. 2.2.6는 Gd^{3+} co-doped $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체 분말은 90% N_2 -10% H_2 환원분위기에서 1300 °C로 5 h동안 열처리 시킨 후 발광 스펙트럼을 측정하였다. Gd^{3+} 첨가량은 0.020, 0.030, 0.036, 0.040 M이다. 발광파장을 440 nm으로 고정시키고 380 nm에서 600 nm까지 주사하였다. $\text{CaAl}_2\text{O}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}, 0.005\text{Nd}^{3+}$ 분말에 Gd^{3+} 첨가시킨 시료의 emission intensity는 높아졌다. 0.020-0.030 M로 첨가했을 때 intensity 첨가량에 따라 점차 증가했다. 0.030 M를 첨가시켰을 때는 intensity 가장 높으며 도핑전보다 3.8배로 높아졌고 상업용 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체보다 2.3배로 높았다. 그러나 0.030-0.040 M로 첨가했을 때 첨가량이 증가할 수록 intensity 조금 떨어지는 것을 확인하였다. 이 원인은 Gd^{3+} 첨가시킨 후 Gd 모체 결정격자 내에서 들어간 후 Ca 원소 치환하여 Gd^{3+} 는 sensitizer 역할을 하여 excitation radiation의 흡수를 증가시키고, 그 다음에 Eu^{2+} luminescence center 에 에너지를 전달하고 emission intensity를 높인다.

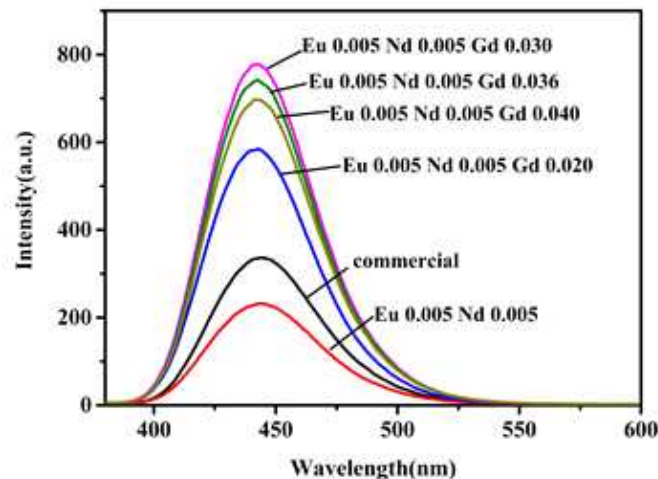


Fig. 2.2.6 상업용 축광체와 1300 °C에서 5시간 동안 소결한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},z\text{Gd}^{3+}$ $z=(0, 0.020, 0.030, 0.036, 0.040)$ 축광체의 emission 스펙트럼.

Fig 2.2.7은 Gd co-doped $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 시료의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기 스펙

트럼을 분석한 결과 Gd 첨가 시킨 후 축광체의 excitation radiation의 흡수 범위 넓어진 것을 확인할 수 있다. 단, Gd 0.030 M 이상으로 첨가시하게 되면 concentration quenching 현상 때문에 intensity가 다시 감소하게 된다.

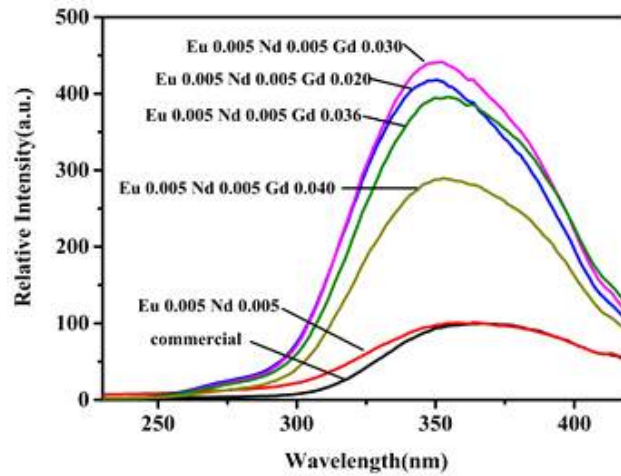


Fig. 2.2.7 상업용 축광체와 1300 °C에서 5시간 동안 소결한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},z\text{Gd}^{3+}$ $z=(0, 0.020, 0.030, 0.036, 0.040)$ 축광체의 여기 스펙트럼.

Fig. 2.2.8은 Gd^{3+} co-doped $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체 분말의 잔광특성을 나타낸 것이다. 10 초 동안 파장 443 nm인 빛을 조사하고 광원을 끈 후 300 초 동안 잔광특성을 측정하였다. Gd^{3+} 첨가량은 0.020, 0.030, 0.036, 0.040 M이며 90% N_2 -10% H_2 환원분위기에서 1300 °C로 5 h동안 열처리 진행하였다. $\text{CaAl}_2\text{O}_4:0.005\text{Eu}^{2+},0.005\text{Nd}^{3+}$ 분말에 Gd^{3+} 첨가시킨 시료의 잔광특성은 모두 떨어지는 것을 확인하였다. 0.020-0.036 M로 첨가했을 때 Gd^{3+} 첨가량이 증가함에 따라 잔광특성이 점차 높아지며 0.036 M Gd^{3+} 로 첨가시킨 시료가 가장 높은 잔광 휘도와 긴 잔광시간을 가지고 있는 것을 확인하였다. 0.036 M Gd^{3+} 로 첨가시킨 시료는 도핑전 보다 잔광특성이 다소 떨어졌으나 상업용 축광체 분말 보다 조금 더 우수한 잔광 특성을 보였다. 0.040 M Gd^{3+} 로 첨가시킨 분말은 잔광특성이 다시 떨어지는 것을 확인하였다.

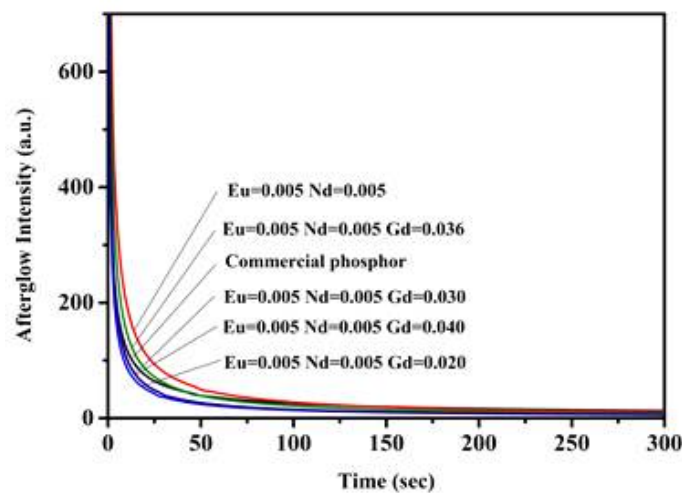


Fig. 2.2.8 상업용 축광체와 1300 °C에서 5시간 동안 소결한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+},z\text{Gd}^{3+}$ $z=(0, 0.020, 0.030, 0.036, 0.040)$ 축광체의 잔광 특성.

3. 고휘도/장잔광성 Sr-Al-O계 축광체 대량 생산 기술 개발

- 높은 빛 에너지를 흡수하여 다시 가시광 파장대의 빛으로 발광하는 물질을 형광체라 하며, 특히 잔광시간이 긴 것을 축광성 형광체(long lasting phosphor) 혹은 축광체라고 함. 축광체 중에서 alkaline earth aluminate계 형광체는 violet-green의 넓은 발광 스펙트럼 범위이고 장시간 발광하는 특성을 지니고 있으며, 화학성분 조성에 따라 blue: $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+})$, green: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$, blue-green: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$, yellow-green: $\text{BaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ 등의 발광 파장 스펙트럼이 다름. 이러한 장잔광 특성을 지닌 축광체의 대표적인 응용 분야들은 고속도로, 철도 및 지하철, 항공, 항만 및 빌딩 등에 각종 야광 표지판이나 야광 페인트로서 사용될 뿐만 아니라 야광 장식 및 도로 표시, 전자기기 디스플레이 소자, 백라이트 광원 등 다양한 용도의 기능성 소재로서 널리 활용되고 있음. 본 연구개발에서는 발광 휘도가 높고 장시간 발광하는 특성을 지닌 알칼리 희토류 알루미네이트계 축광체 소재를 개발 합성하고, 이를 오염물질에 대한 뛰어난 광분해 제거 특성을 지닌 광촉매 물질과 적절하게 융합시킴으로써 자외선/가시광원뿐 만아니라 어두운 암시야 조건 하에서도 유해물질 광분해율이 높은 축광체-광촉매 혼성 복합 신소재 제조 공정 기술을 이용하여 사업화 대상인 환기/공기청정기에 적용하고자 함.
- 고휘도 및 장잔광 특성의 축광성 형광체 분말제조에 유리한 combustion 방법을 사용하여 alkaline earth aluminate계 축광체 ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) 분말을 합성하였음. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광체 분말을 합성하기 위해서 반응물질 원료로서 금속 질화물 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, etc.)을 사용하고 유리아 (NH_2CONH_2)을 반응연료로 사용하였음. 또한, 부활제로서는 Eu_2O_3 를 공부활제로써 Dy_2O_3 를 사용하였으며 용제로써 B_2O_3 , H_3BO_4 등을 첨가하였으며, 소성과정에서 $\text{Eu}(\text{III})$ 가 $\text{Eu}(\text{II})$ 로 환원되도록 95%Ar+5% H_2 의 환원분위기에서 열처리하여 축광체 분말을 제조하였음.

Table 2.1. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 합성을 위한 원료의 조성.

Composition	(mol / f/o)
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	3.7 (mol)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	13.3 ~ 13.8 (mol)
B_2O_3	0.2 ~ 0.7 (mol)
NH_2CONH_2	0.5 ~ 2.5 (f/o)
Eu_2O_3	0.1 (mol)
Dy_2O_3	0.2 (mol)

- 위와 같이 랩규모의 제조공정을 scale up하여 pilot 규모의 제조공정으로 개선하고 대량의 원료물질을 적용하여 랩규모와 동일한 성능을 유지하는 축광체를 제조함으로 최종적으로 양산 규모로 확대하여 축광체 대량 생산 기술을 개발하였음.
- 공정상 1 batch 당 15kg으로 생산량을 증가시켰으며, 한 달에 300kg, 1년에 3,600kg의 축광체를 생산 가능한 설비를 구축하였음.

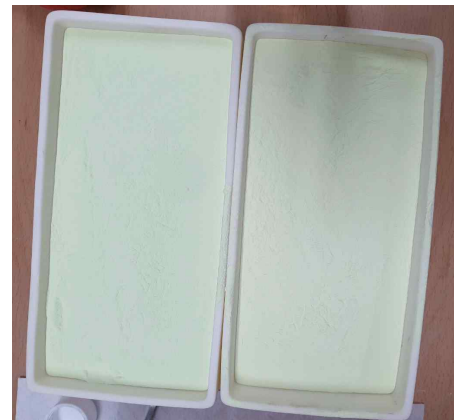


Fig.2.3.1 축광체 1 batch 제조용 전기로 장치

- 제조한 축광체의 발광휘도와 잔광시간을 KS A 3504 : 2001 시험방법으로 측정한 결과 발광휘도는 505.6 mcd/m^2 이며 잔광시간은 5hr 이상으로 목표를 달성하였음.

○ 축광체 ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) 발광휘도 (Afterglow brightness), 잔광시간 측정

시험 성적서



(28115) 충북 청주시 청원구 오창읍 양정 3길 21
Tel : 043-711-8875 Fax : 043-711-8804

TEST REPORT



주 소 : 충청북도 충주시 주덕읍 주덕농공길 32

접수번호 : M270-21-04852

접수 일자 : 2021-06-11

발 급 일 자 : 2021-07-01

용도 : 품질관리용

쪽 번호 : 1/2

의뢰자제시시료명 : 축광체

의뢰하신 시료에 대한 시험결과는 아래와 같습니다.

■ 시험 결과 ■

01. 인광휘도 (KS A 3504 : 2001) : mcd/m²

	#1
5 min	505.6
10 min	323.8
20 min	201.9
60 min	68.1
120 min	51.9
180 min	44.4
240 min	34.4
300 min	19.4

주) 시험편 면적 : 100 cm²
 의뢰자 요청에 의하여 상기 시험방법 적용하였음
 의뢰자 요청에 의하여 상기 시험조건 적용하였음

*** 시험 결과 기록 완료 ***

FITI 시험연구원장



※ 문서 확인 번호 : 2CG2-YSFJ-KQPD ※

(홈페이지에 접속 후 "성적서확인"메뉴에서 문서 확인 번호를 통해 위 변조 여부를 확인할 수 있습니다.)

e-DOCUMENT SERVICE

이 성적서는 제시된 시표에 대한 시험결과로서 전자제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 시표받은 의뢰자가 제시한 명칭입니다.
이 성적서는 FITI와 사전 서면 동의 없이 복제, 전전, 광고 및 소용용도로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
이 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 및 KOLAS 인정과 무관함을 알려 드립니다.

- 발광휘도:

505.6 mcd/m³

- 잔광시간:

300 min

4. 고발광휘도 축광체 비드 제조 기술 개발

(1) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 축광체 비드 제조

- 아래 그림과 같이 Sodium alginate와 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 축광체 분말을 증류수에 혼합하여 slurry를 제조하고 Injection syringe로 CaCl_2 -sol 용액에 천천히 dropping 함으로서 구슬모양의 축광체 비드를 제조하였음.

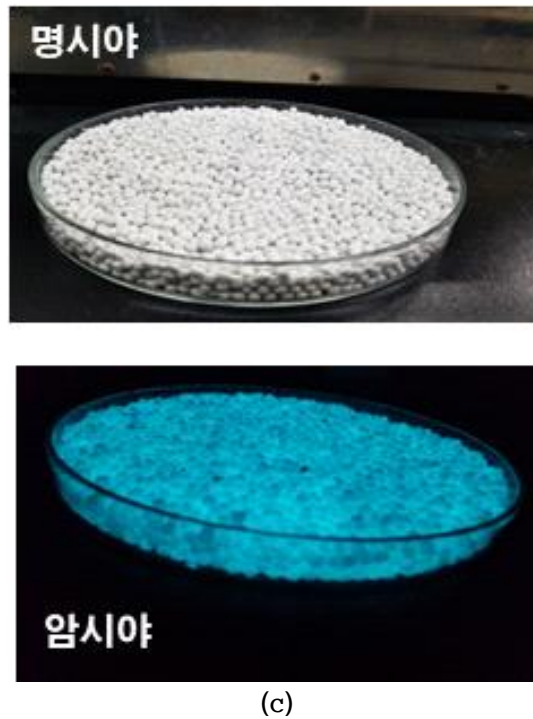
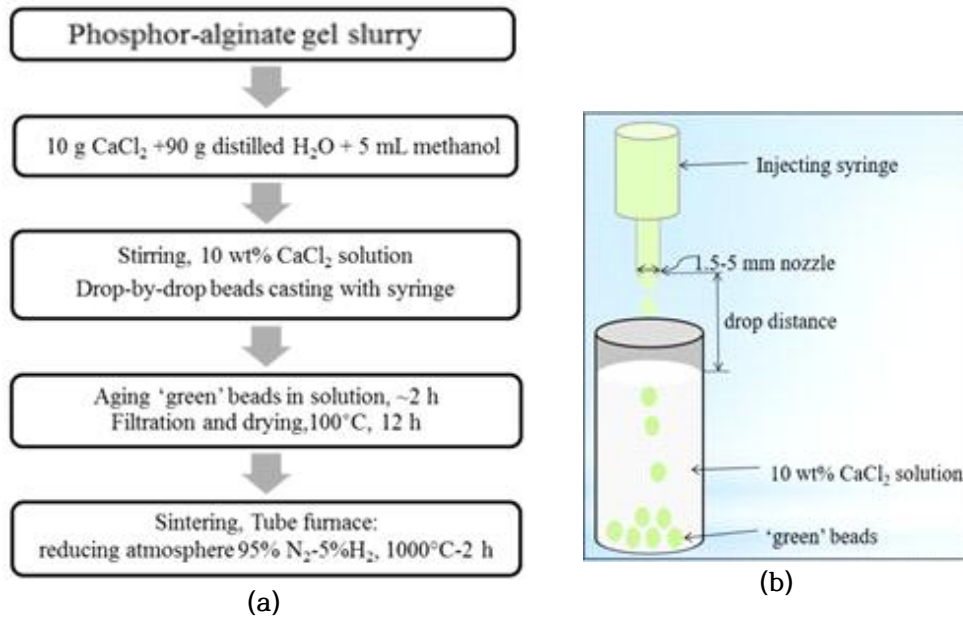


Fig. 2.4.1 Sodium algination 방법을 이용한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ 축광체 비드 제조. (a) 비드 제조 Flow-chart, (b) Slurry injection, (c) 제조된 축광체 비드 사진.

(2) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 축광체 비드의 발광 특성 측정

- CaCl_2 -sol 용액 내에서 구슬모양으로 응고된 축광체 비드를 분리 건조하고 400°C 에서 2시간 열처리한 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 축광체 비드의 발광 특성을 측정한 결과, 아래 그림과 같이 높은 발광휘도를 유지함.

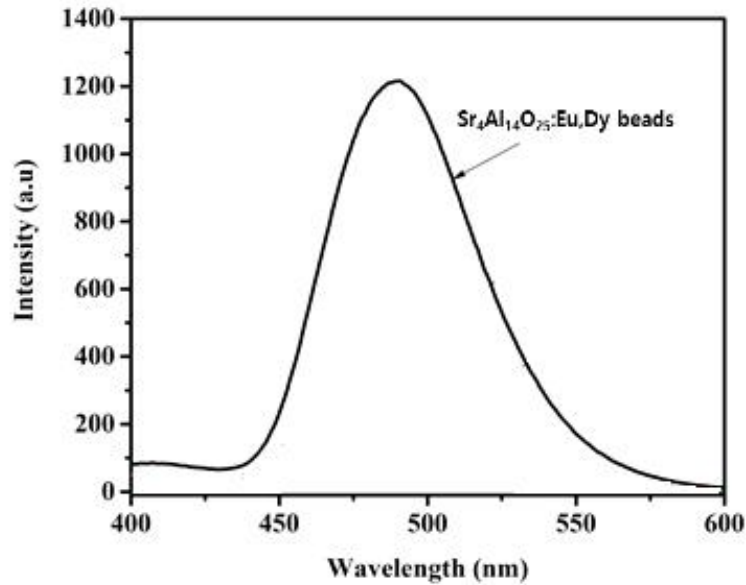
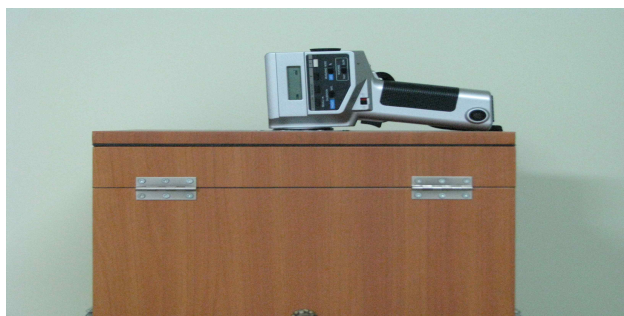
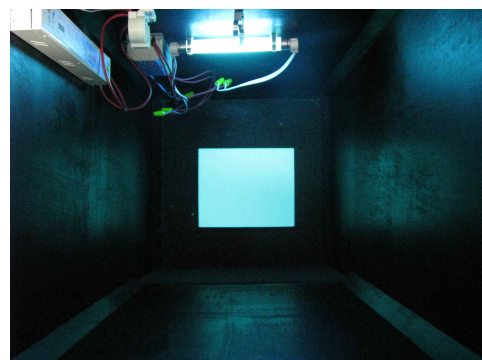


Fig. 2.4.2 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:(\text{Eu,Dy})$ 축광체 비드의 Emission intensity.

- $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 축광체 비드의 발광 특성에 대한 내구성을 고찰하기 위하여 장기간(월) 경과에 따른 발광휘도 변화를 Fig.2.4.3과 같이 휘도계(LS-100)를 사용하여 3개월 단위로 1년간 4회 반복 측정하였음. 발광휘도를 측정하기 전에 축광체 비드가 주변 빛에 의하여 여기되지 않도록 하기 위해서 24시간 동안 암시야 상태에서 유지하고, 발광휘도 측정은 파장이 350nm 인 여기광원 Hg램프를 약 10분간 조사하여 충분히 여기 시킨 후 광원을 제거시킨 다음, 약 3분이 경과되었을 때 발광 빛의 세기를 측정하였음. Fig. 2.4.4는 제조된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 축광체 비드의 발광휘도를 1년간 측정한 결과이며, 3개월이 지난 후에도 발광 세기 변화율이 3~5% 이하로서 양호한 내구성을 지니고 있음을 확인함.



Luminance meter



Luminance Test chamber

Fig. 2.4.3 발광 휘도 측정 장치.

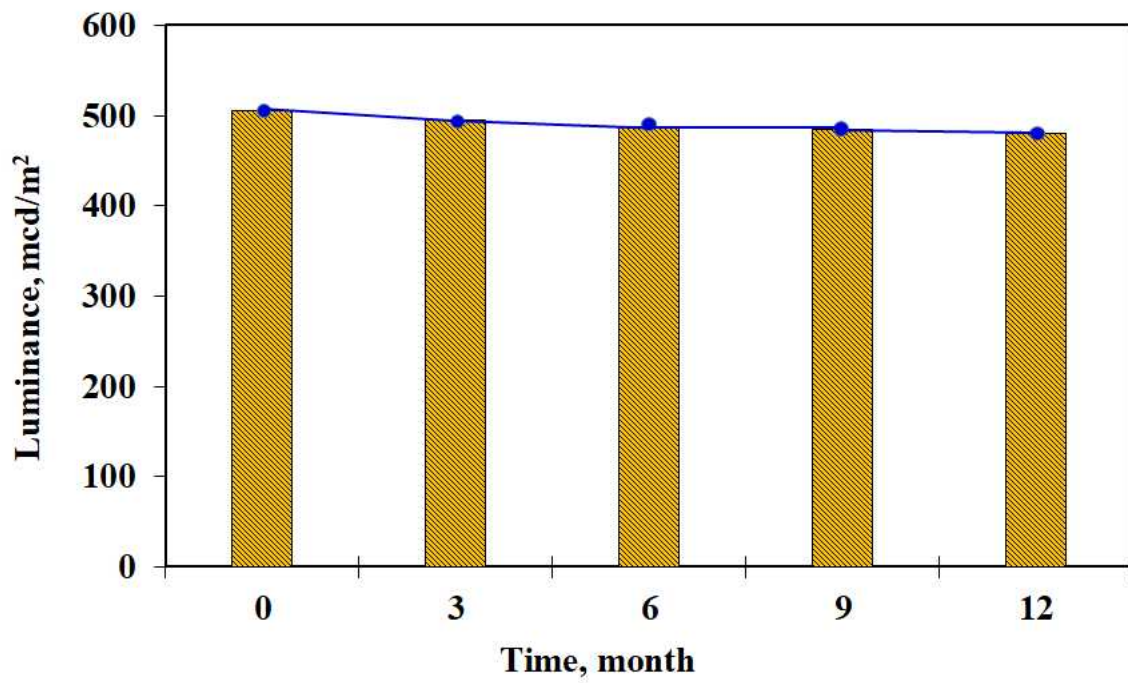


Fig. 2.4.4 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 축광체의 시간에 따른 휘도의 변화.

5 자동화 설비를 통한 축광체 비드 대용량 제조

- 랩 규모의 drop 방식의 축광체 제조 방식은 대량 생산에 적용하기가 어려운 점이 많아 새로운 제조 방식이 필요한 실정임.
- 기존에는 Sodium alginate와 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ 축광체 분말을 증류수에 혼합하여 slurry를 제조하였으나 증류수의 양을 조절하여 반죽 상태로 제조하고 자동화 설비인 제환기에 적용하였음. 또한 혼합 파우더에 증류수를 넣지 않은 분말 상태를 로터리타정기에 적용할 수 있도록 개질하여 건식으로 축광체 비드를 제조함.
- 공정상 1 batch 당 5kg씩 생산하는 축광성 광촉매 Bead를 자동화 설비를 적용하여 1batch 당 30kg 이상의 생산량을 달성하였음. 따라서 한 달에 1,000kg, 1년에 12,000kg의 비드를 생산 가능한 수준의 대량생산 설비를 구축함.



축광성 광촉매 Bead 생산량	
	1 Batch 당 생산량: 30kg

Fig.2.4.3 자동화설비를 통한 축광체 비드 제조 및 비드

- 공장을 신설하고 전기로, 교반기, 분쇄기 등 생산설비를 확충하여 양산화에 필요한 공정을 구축하고 생산라인을 정비하였음.

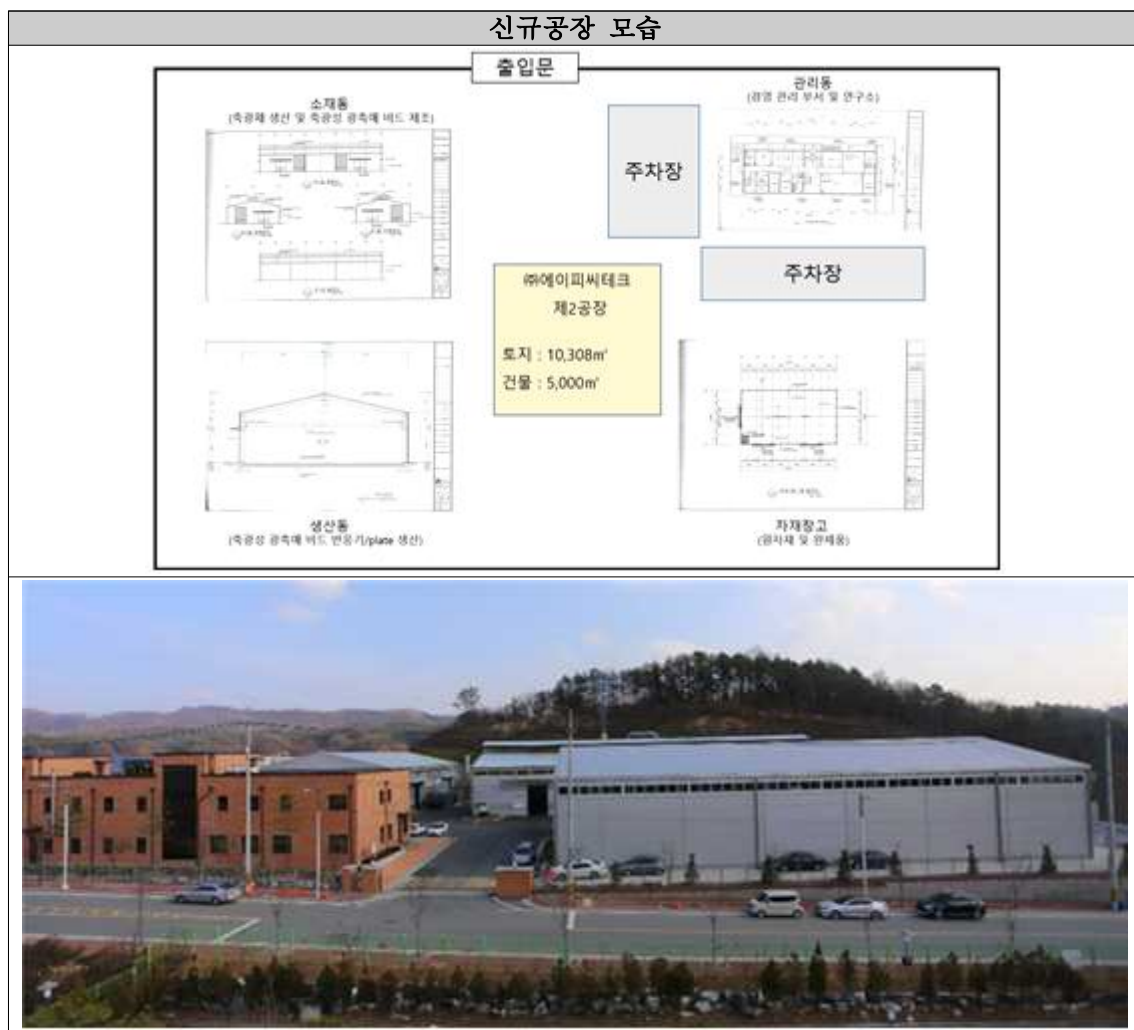


Fig.2.4.4 신규 공장 확장 및 양산화 공정 구축

제 3 절 촉광체/광촉매 혼성화에 의한 발광 광촉매 복합소재 개발 연구

1. Na-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 촉광 광촉매 복합소재 제조

(1) 촉광 광촉매 복합소재 준비 및 실험 방법

0.38 M의 titanium (IV) isopropoxide ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, 97%)를 ethyl alcohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9%)과 di-water에서 가수분해 하여 벌크 형태의 TiO_2 -sol을 제조했다. 만들어진 TiO_2 -sol을 500 rpm으로 10분 동안 원심 분리한 다음 침전물을 100 ml 원추형 플라스크에 di-water와 혼합하였다. 이어서, 백색 TiO_2 -sol 5 ml를 교반하면서 0.23 vol%의 hydrogen peroxide (H_2O_2 , 30%)를 첨가하여 산화시켜 황색 TiO_2 -sol을 얻었다. 그 다음 19 ml의 di-water와 1 ml의 질산 (HNO_3 , 60%)을 첨가하였고 30분 동안 자기 교반기에서 교반하여 붉은 벽돌색의 Ti-complex 수용액을 얻었다. 마지막으로 TiO_2 -sol에 침전제 및 도핑 첨가제인 0~4 %의 sodium hydrogen carbonate (NaHCO_3 , 99.5%)를 첨가하였다. 30분 동안 교반한 후 붉은색의 침전물이 없는 TiO_2 -sol 복합체를 형광체 분말 위에 코팅하였다. 코팅 절차는 다음과 같이 진행됐다. 먼저 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ (BG-300M, Luminova, NemotoCo.) 분말을 계량하였고 전기 오븐에서 3 시간 동안 80 °C에서 침전 반응을 위해 벽돌색 TiO_2 -sol과 함께 바이알에 분산시켰다. 코팅이 완료된 후 용액은 노란색으로 변했다. 그 후, Na- TiO_2 가 코팅된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 분말을 세척 및 원심분리를 위해 50 ml 원심분리 튜브에 넣었다. 코팅된 분말을 80 °C에서 6 시간 동안 건조 후 도가니에 넣어 300 °C에서 2 시간 동안 열처리 하였다. 비교를 위해 대조군으로 350 °C와 450 °C에서 열처리 한 샘플을 준비하였다.

Na- $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 복합체의 광촉매 특성은 100 mg의 샘플을 사용하여 2 ppm MB 용액 50 ml의 분해 과정을 통해 평가하였다. 광원은 자외선 형광등 (254 nm, Philips)과 410 nm 렌즈를 통해 필터링 된 100 W 가시광 전구(Philips)의 두 가지 조명 조건을 사용하였다. 실험 중 UV 노출에 대한 배리어로 보호 챔버가 사용되었다. MB 용액이 탈색될 때까지 광촉매를 광원에 노출시켰다. 빛을 조사하면서 일정한 간격으로 1.5 ml의 MB 샘플을 피펫을 사용하여 원심분리기 튜브로 옮겼다. 샘플을 quartz micro-cuvette cell에 옮겨 담고 UV-Vis spectrophotometry (UV-3150 Shimadzu)를 사용하여 MB용액의 흡광도 변화를 측정하였다. Teflon Tedlar bag(1 L)에 휘발성 유기화합물 톨루엔의 광촉매 분해 효율을 평가하였다. Tedlar bag에 나노 복합 광촉매 분말 1 g이 담긴 직경 25 cm 쿼츠 페트리 접시와 magnetic circulating bar를 넣고 밀봉하였다. 15분 간격으로 1 ml의 톨루엔 VOC를 샘플링 하고 가스 크로마토그래피 분석기에(GC System, Agilent Technologies 7890A) 주입하였다. 대조군 샘플로 상용 TiO_2 분말(Evonik, Aeroxide TiO_2 P25)을 사용하여 같은 실험 조건으로 광촉매 활성을 평가하였다.

(2) Na-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 광촉매 복합소재의 물성 및 발광 특성

Fig. 3.1.1은 300 °C에서 열처리한 Na- TiO_2 -형광체 복합체에 대한 XRD 패턴이다. 형광체의 주요 피크는 20° 와 40° 사이에서 나타났고 그 다음 피크는 40°와 80° 사이에서 나타났다. 형광체 피크는 결정질 $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_2(\text{Al}_{10}\text{O}_{23})$ 에 대한 표준 JCPDS 번호 1-0740-1810과 일치했다. 25°와 30° 사이, 34°와 45° 사이의 피크는 아나타제, 루타일 및 형광체 피크와 일치했다. 따라서 복합재료에 형광체와 TiO_2 가 존재한다는 것을 알 수 있다. 과산화물 착화제로 처리된 TiO_2 -sol은 300 °C의 낮은 온도에서 아나타제 및 루타일 상을 형성하는 것으로 확인되었다. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 지지체는 Fig. 3.1.2 (a~d)와 같이 Na 첨가제를 늘려가면서 TiO_2 나노 클러스터로 코팅되었다. Na 첨가제가 없게 되면 TiO_2 는 sub-micron 형광체 표면에 드문드문하게 나노 클러스터로 침전 된다(Fig. 3.1.2a). 따라서 Na 첨가제를 제어하는

것은 형광체 표면에 일관된 코팅을 달성하는데 필수적이다.

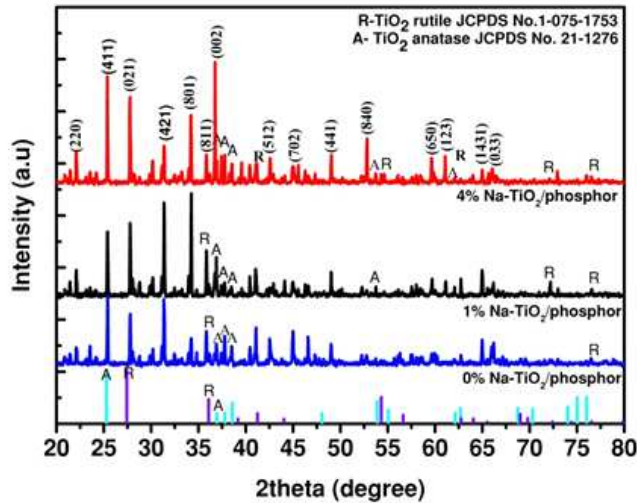


Fig. 3.1.1 Na 첨가량에 따른 Na-TiO₂/형광체 복합체의 XRD 패턴.

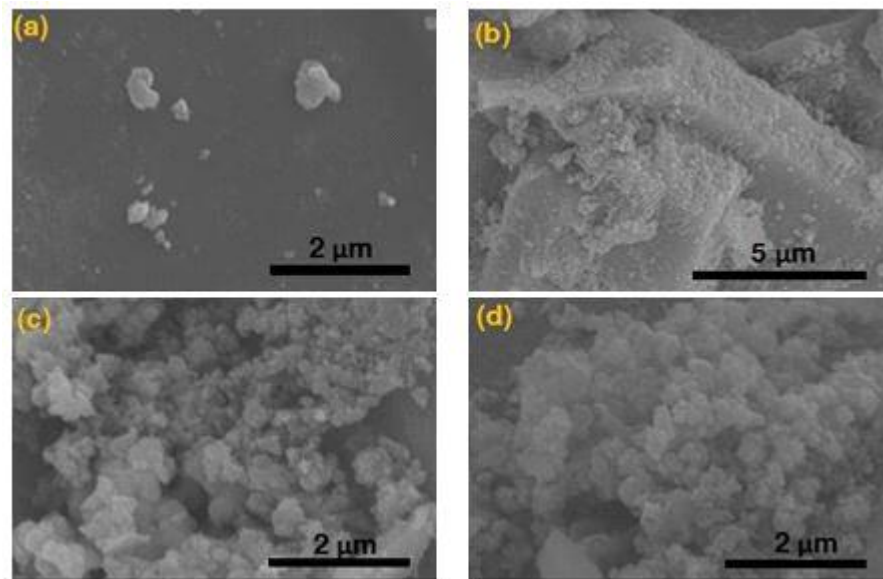


Fig. 3.1.2 300°C에서 열처리한 Na-TiO₂/형광체 복합체 (a)0%, (b)1%, (c)2%, (d)4% Na 의 SEM 이미지.

Raman shift spectra는 300 °C에서 열처리 된 1% Na-TiO₂/형광체 복합체에서 대부분 아나타제 피크가 나타났다(Fig.3.1.3). 그러나 0% Na-TiO₂/형광체에서는 144 cm⁻¹에서 아나타제 피크가 낮았다. 또한, 320 cm⁻¹에서 형광체 기질의 피크는 TiO₂ 코팅이 형광체 기질 위에 드문드문하게 분포되었음을 나타낸다. 이것은 형광체에 침전된 TiO₂의 양이 최소인 Fig. 3.1.2(a)의 SEM 이미지에서 추가로 확인할 수 있다. 450 °C에서 열처리 된 복합체에서 아나타제 144 cm⁻¹에서 피크는 사실상 존재하지 않으며, 이는 고온에서 아나타제 상이 크게 분해됨을 시사한다. 따라서, H₂O₂ 산화제를 이용하여 Na-TiO₂/형광체 복합체 합성 시 안정적인 아나타제 상을 얻기 위해서는 저온 열처리가 필수적이다. FTIR 스펙트럼은 400~1000 cm⁻¹ 사이에 강한 스트레칭 모드를 나타냈다(Fig.3.1.4). 이러한 밴드는 금속-산소 결합에 해당하며, 특히 형광체 기질에서 Sr-O-Al, Al-O 및 Sr-O에 해당한다. TiO₂ 코팅된 샘플은 400~700 cm⁻¹ 범위에서 TiO₂에 해당하는 새로운 진동 결합으로 인해 더 깊은 스트레칭 모드를 보여주었다. TiO₂가 코팅되지 않은 형광체와 비교했을 때 TiO₂가 코팅된 형광체는 1630cm⁻¹및 3600cm⁻¹에서 하이드록실 스트레칭 밴드가 강한 것을 보여주었다.

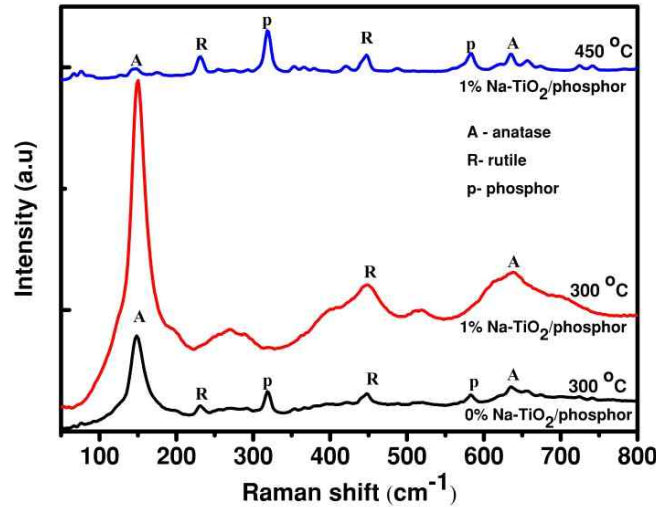


Fig. 3.1.3 Na-TiO₂/형광체 복합체의 Raman 스펙트럼.

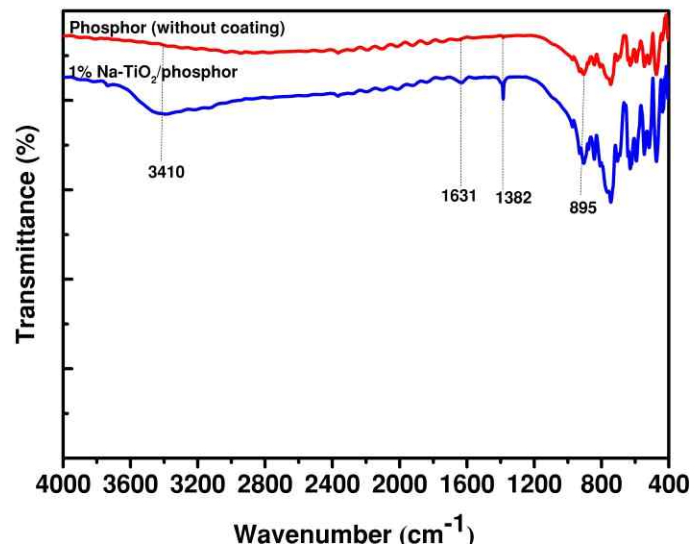


Fig. 3.1.4 Na-TiO₂/형광체 복합체의 FTIR 스펙트럼.

다양한 Na 첨가제로 제조된 형광체/TiO₂ 복합체에 대한 XPS 조사 스펙트럼은 Al 2p, Sr 3d, C 1s, Ti 2p, O 1s 및 Na 1s 피크를 보이고 있다. (Fig. 3.1.5a). Ti 원자 조성은 0, 1, 4 % Na-TiO₂/형광체에서 각각 8.86~9.42 및 9.74 %의 Na 첨가에 따라 달라졌으며, 이는 표 1에 나타내었다. Ti 2p 스펙트럼은 Ti 2p_{1/2} 및 Ti 2p_{3/2} 단일 선에 대해 각각 465 및 459 eV에서 최대 결합 에너지 값을 보이고 있다. 1% Na-TiO₂/형광체 샘플은 가장 넓은 Ti 2p_{1/2}를 가지며 (Fig. 3.1.5b), 이는 Ti에 침입형 도펀트가 존재함을 알 수 있다. 또한, Na 첨가제가 증가함에 따라 더 낮은 결합 에너지로 Ti 2p_{1/2} 피크가 이동했는데, 이것으로 Ti와 Na⁺이온의 상호 작용을 확인할 수 있다. Fig. 3.1.5(c)는 격자 산소에 기인하는 530.5 eV에서 O 1s 피크의 최댓값을 보여준다. Na 2s 및 Na 1s 피크는 Fig. 3.1.5(d, e)와 같이 각각 62.5 및 1074 eV의 결합 에너지를 나타낸다. Na 1s의 확인은 Na가 TiO₂에 도핑되었음을 의미한다. 따라서 TiO₂-sol에 Na와 H₂O₂를 첨가하면 형광체에 TiO₂가 침전되고 TiO₂ 밴드 구조에 Na⁺가 도핑 된다.

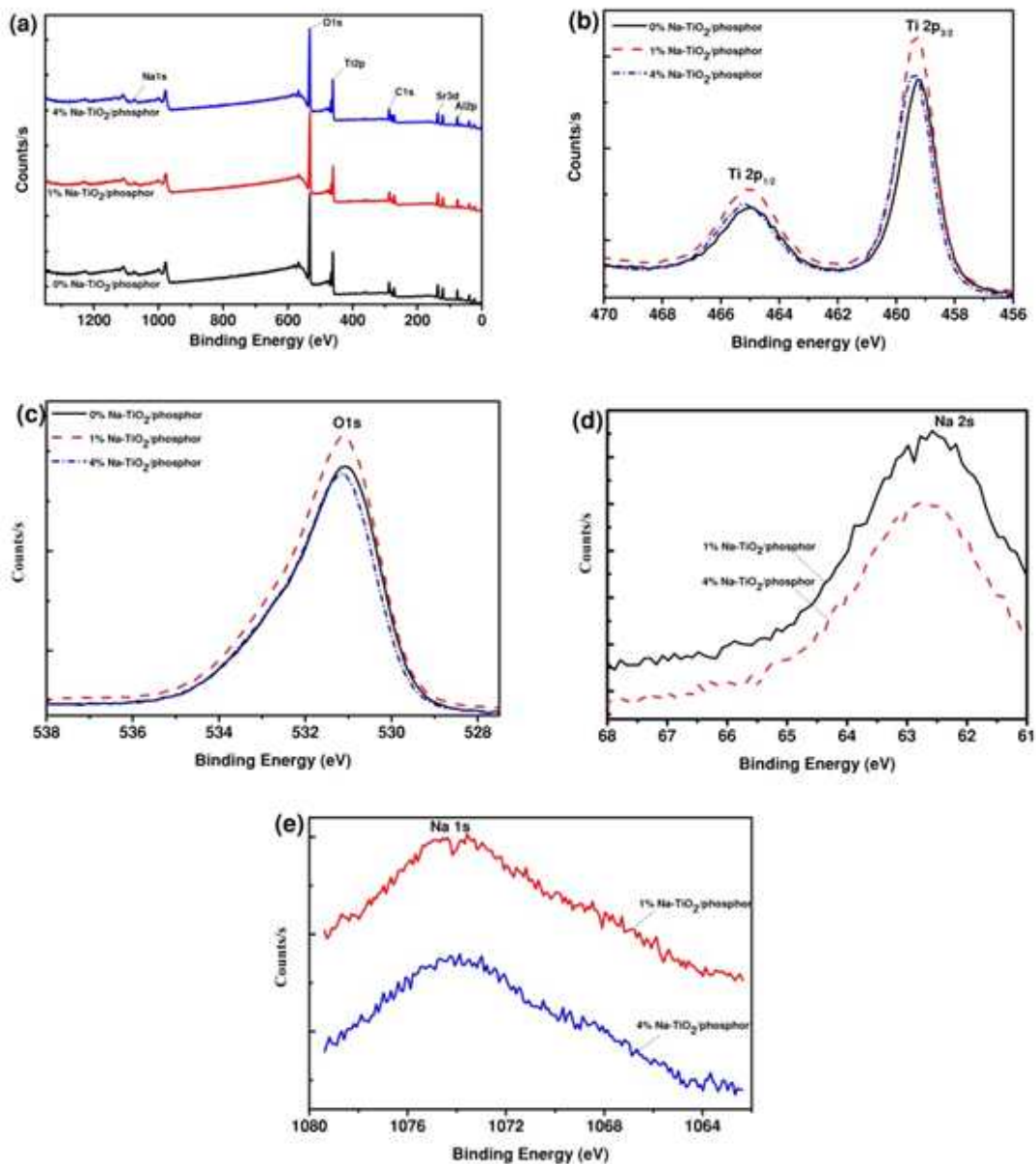


Fig. 3.1.5 Na-TiO₂/형광체 복합체의 XPS 스펙트럼 (a) survey (b) Ti 2p (c) O 1s (d) Na 2s (e) Na 1s.

Table 3.1.1 Na-TiO₂/형광체 복합체의 atomic (%) composition 요약.

Photocatalyst	O 1s	Ti 2p	Al 2p	C 1s	Sr 3d	Na 1s
1. 0%Na-TiO ₂ /phosphor	48.68	8.86	18.53	21.23	2.7	-
2. 1%Na-TiO ₂ /phosphor	49.16	9.42	16.12	21.31	2.47	1.52
3. 4%Na-TiO ₂ /phosphor	48.38	9.74	16.42	22.05	2.23	1.17

Fig. 3.1.6에 UV-vis diffuse spectra는 200~800 nm 사이에서 Na-TiO₂/형광체의 확산 반사 스펙트럼이 나타나있다. 코팅되지 않은 순수 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy 형광체는 TiO₂ 코팅된 형광체 복합체보다 흡수량이 적었다. 1% Na-TiO₂/형광체 나노 입자는 가시광선 쪽으로 스펙트럼이 약간 이동하는 것을 보여주었다. 연구에서, sub-micro 형광체가 TiO₂/형광체 나노 복합체의 벌크 부분을 구성하기 때문에 400 nm 이하에서 약간 이동하는 것을 볼 수 있다. 그러나 일반적으로 TiO₂ 나노 입자가 도핑 되었을 경우 또는 투명 기질에 고정되었을 경우 가시광 영역 쪽으로 이동이 명확하게 관찰된다. 결과적으로, 흡수 스펙트럼의 이동은 밴드 구조의 변화와 관련이 있음을 알 수 있다.

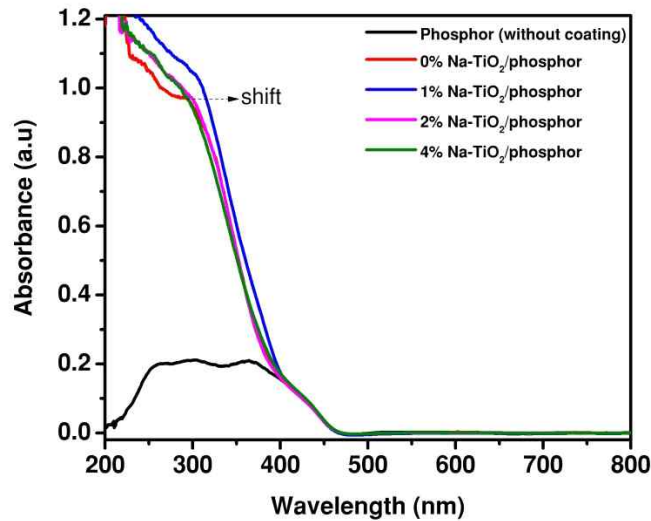


Fig. 3.1.6 Na-TiO₂/형광체 복합체의 UV-Vis diffuse 스펙트럼.

Fig. 3.1.7에서 Na-TiO₂/phosphor 복합체는 청록색 광발광 방출 스펙트럼이 490 nm에 중심을 두고 나타난 것을 확인할 수 있다. 그러나 형광체의 TiO₂의 분포는 Na 첨가물의 양과 관련하여 광발광 방출 스펙트럼의 변화에 영향을 미칠 수 있다. 2% Na-TiO₂/phosphor는 코팅되지 않은 형광체에 비해 광발광 방출 피크가 50% 정도 낮았다. 이는 TiO₂ 나노 입자는 빛을 산란시키고 형광체의 발광을 방해하기 때문이다.

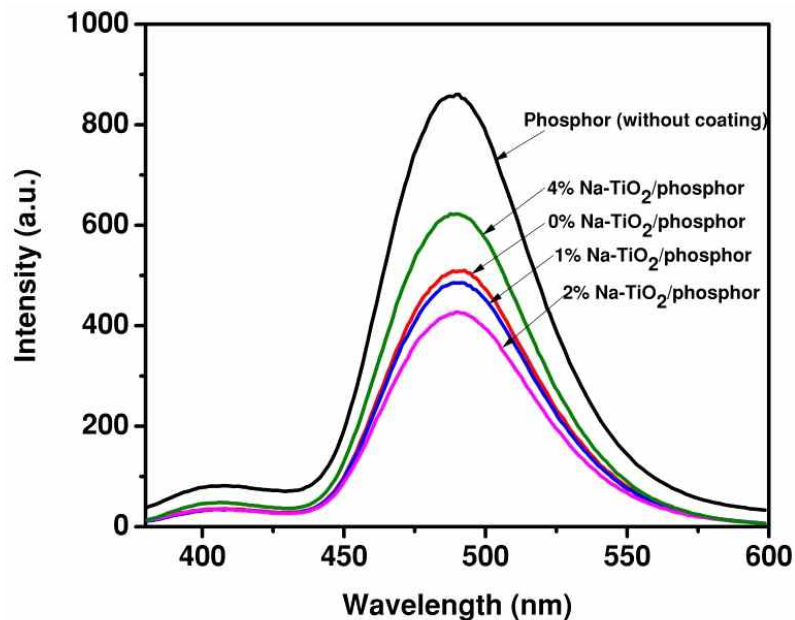


Fig. 3.1.7 Na-TiO₂/형광체 복합체의 포토루미네선스(PL) 스펙트럼.

(3) Na-doped TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy 광촉매 복합소재의 광활성 특성 고찰

UV광 하에서 Na-TiO₂/형광체 복합체의 MB 용액에 대한 광분해 효율이 Fig. 3.1.8(a)에 나타나있다. 1% Na-TiO₂/형광체 샘플은 뛰어난 광분해 성능을 보여주었다. Na이 4% 첨가되면 Na가 첨가된 다른 샘플과 비교했을 때 더 낮은 광분해 효율을 나타내었고, 이는 과잉 도핑되면 재결합 중심으로 작용한다는 사실을 확인할 수 있었다. 그러나 Na/H₂O₂가 첨가되지 않은 형광체/TiO₂ 복합체는 60분 동안 가장 낮은 광분해 효율을 보였다. 이 차이는 TiO₂에 도핑된 Na과(Fig.1-5) H₂O₂가 300 °C에서 아나타제 상을 향상시키기 때문에 광촉매 성능을 향상시키기 위해 Na와 H₂O₂가 필수적임을 추론할 수

있다. UV광 조사 하에서 1% Na-TiO₂/형광체의 광분해 효율에 대한 열처리 조건의 효과는 Fig. 3.1.8(b)에 나타나 있다. 1% Na-TiO₂/형광체 복합체에 대해 300 및 350 °C로 열처리 된 샘플이 가장 높은 효율을 보였다. 그러나 450 °C에서 열처리된 복합체는 오염물질 분해 속도가 느렸다. 450 °C에서 열처리한 복합체는 Raman 스펙트럼에서 아나타제 상이 가장 낮았다. 루타일 상이 우세할 경우 복합체의 광활성이 낮은 것으로 여겨진다. 따라서 아나타제 상을 우세하게 형성하기 위해서는 300 °C에서 저온 합성이 필수적이다. Na-TiO₂/형광체 복합체의 가시광 조명 하에서 시간에 따른 MB용액의 분해 효율 변화를 Fig. 3.1.8(c)에 나타내었다. 1-4% Na-TiO₂/형광체 복합체는 Na/TiO₂ 첨가제 없이 제조된 촉광제/TiO₂ 대조군 샘플과 비교했을 때 더 좋은 MB 분해 효율을 나타냈다. Na 첨가제는 SEM 이미지에서 침전제로 평가되었고 XPS에서 확인된 도펀트였다. 따라서 광촉매의 가시광선 하에서 광활성의 개선은 도핑된 Na⁺이온에 기인한다.

또한, 본 연구의 Na-doped TiO₂/Sr₄Al₄O₂₅:Eu,Dy 광촉매 복합소재는 기존 발표된 문헌[2]에서 보여준 N-TiO₂/WO₃ hybrid photocatalyst의 톨루엔 가스에 대한 가시광원 광분해율 보다 25% 이상 높게 나타났다.

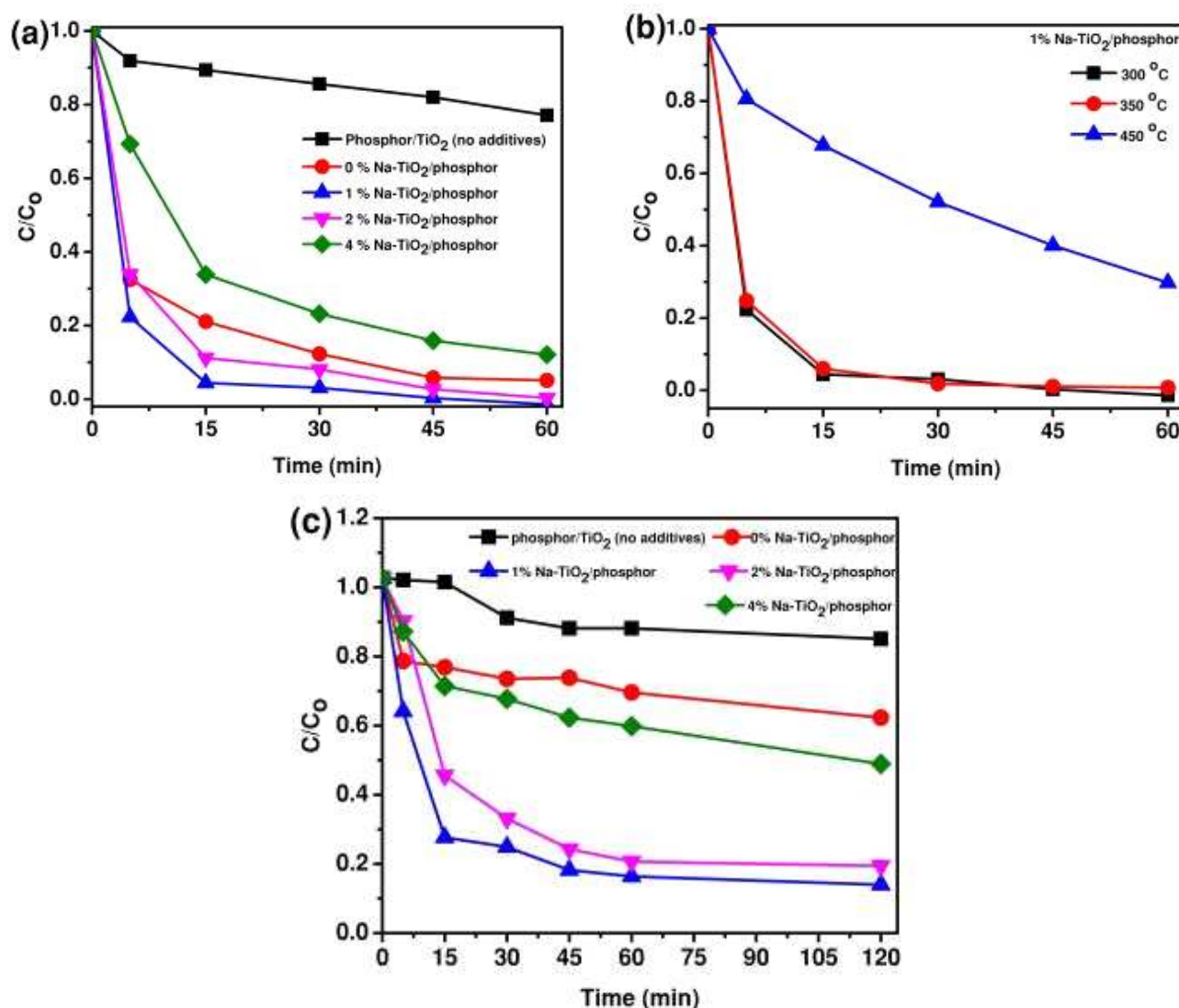


Fig. 3.1.8 Na-TiO₂/형광체 복합체의 (a), (b) 자외선광 하에서 (c) 가시광 조명 하에서 MB용액의 광분해 효율 측정.

UV광 하에서 시간에 따른 톨루엔 분해 효율 변화를 Fig. 3.1.9에 나타내었다. 광 조사 후 남아 있는 톨루엔의 백분율은 0-2% Na-TiO₂/형광체 복합체와 상용 TiO₂ P25와 비교하였다. 1% Na-TiO₂/형광체 복합체는 30분 후에 86 % 그리고 60분 후에 100 %로 분해하였다. 그러나 상업용

TiO₂ P25 나노 입자는 60분 후 샘플링 하였을 때 가장 많은 양의 톨루엔이 남아 있는 것으로 나타나 가장 낮은 효율을 보였다. 전반적으로, 형광체/TiO₂ 복합체는 Na 첨가제의 양에 의존하는 경향으로 VOC의 분해를 나타냈다. 따라서, TiO₂/형광체 복합체에서 광촉매의 성능을 향상시키기 위해서는 Na를 도핑하고 TiO₂와 형광체를 결합하는 것이 필요하다.

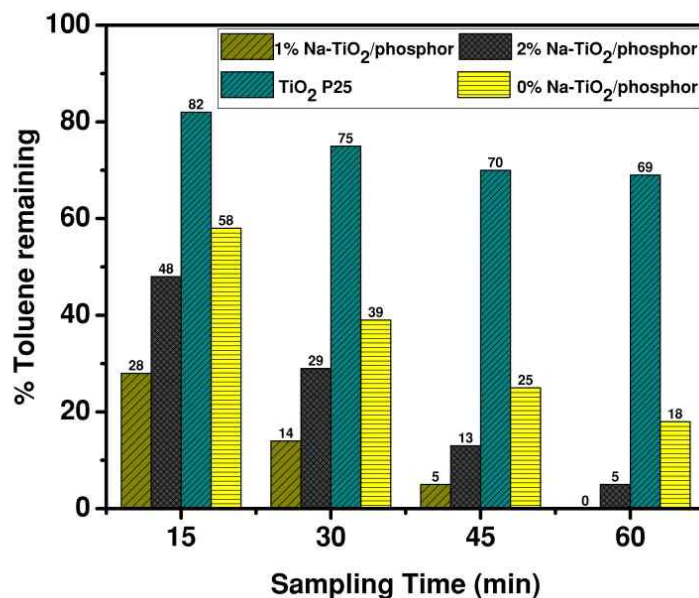


Fig. 3.1.9 Na-TiO₂/형광체 복합체를 사용하여 UV광 하에서 톨루엔 분해 효율 측정.

(4) Na-doped TiO₂/Sr₄Al₄O₂₅:Eu,Dy 광촉매 복합소재의 광분해 반응 해석

광촉매 메커니즘의 요약은 Fig. 3.1.10과 같다. UV/가시광선의 광자가 Na-TiO₂/형광체 복합체와 MB용액의 혼합물에 조사되었다. 동시에, MB용액과 활성화된 Na-TiO₂/형광체 광촉매는 각각 반응 (1)과 (2)에서와 같이 반응한다. 촉매는 반응 (2)에 표시된 대로 전자는 전도대로 이동하고 가전자대에 정공을 남긴다. 전자는 촉매 표면의 산소 분자에 흡착되어 슈퍼옥사이드($\cdot O_2^-$) 라디칼(3)을 생성하고, 정공(h^+)은 하이드록실과 H₂O와 반응하여 슈퍼하이드록실($\cdot OH$) 라디칼(4)을 생성한다. 그 다음 일련의 연쇄 반응 (5 및 6)은 활성화된 MB 염료로 전자가 이동하는 동안 하이드록실과 슈퍼하이드록사이드 라디칼이 지속적으로 생성됨을 보여준다. 생성된 $\cdot O_2^-$ 와 $\cdot OH$ 라디칼은 메틸렌 블루 분자를 공격하여 CO₂, H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₂O로 분해되고 시간이 지남에 따라 무색 용액으로 변한다. 톨루엔 분해의 경우 Na-TiO₂/형광체 복합체는 UV광 조사 하에서 반응한다. 촉매에 의해 전자와 정공이 생성되어 반응 (2) ~ (6)에 따라 슈퍼옥사이드와 하이드록실 라디칼을 형성한다. $\cdot O_2^-$ 와 $\cdot OH$ 라디칼은 톨루엔 VOC (C₆H₅CH₃)에 흡착되어 페닐 고리를 분해한다. 톨루엔 중간 생성물은 C₆H₆O(페놀), C₆H₅CHO(벤조알데히드), C₆H₅COOH(벤조산)이고, 최종적으로 CO₂와 H₂O로 분해된다.

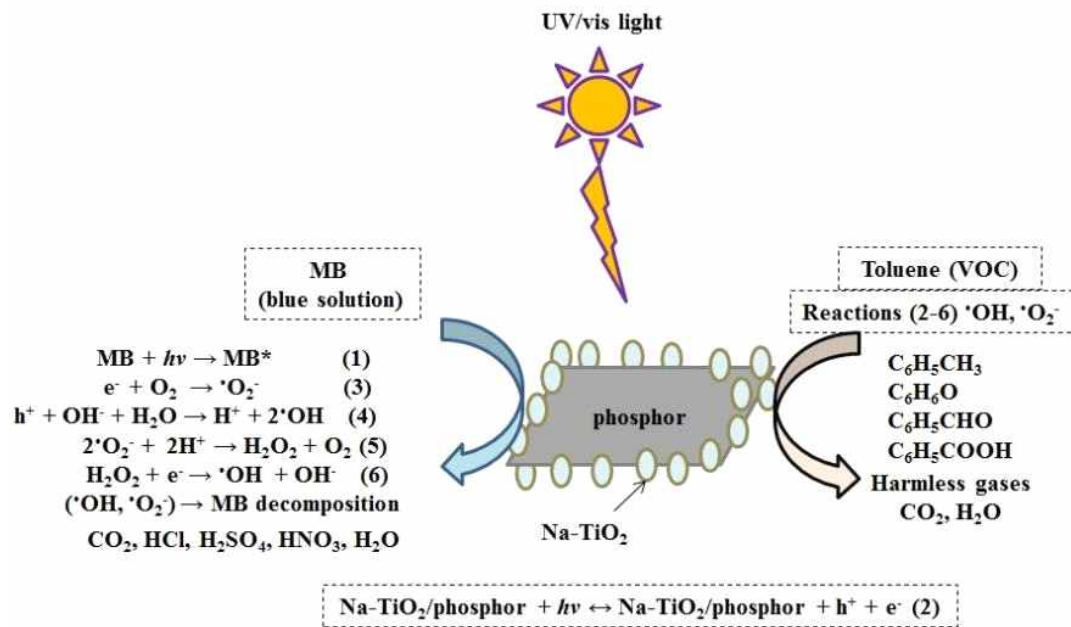


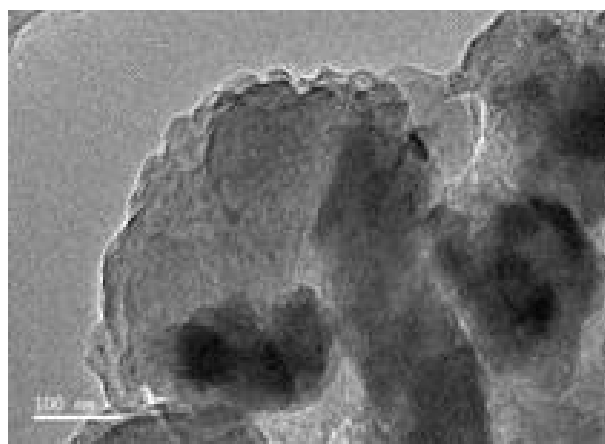
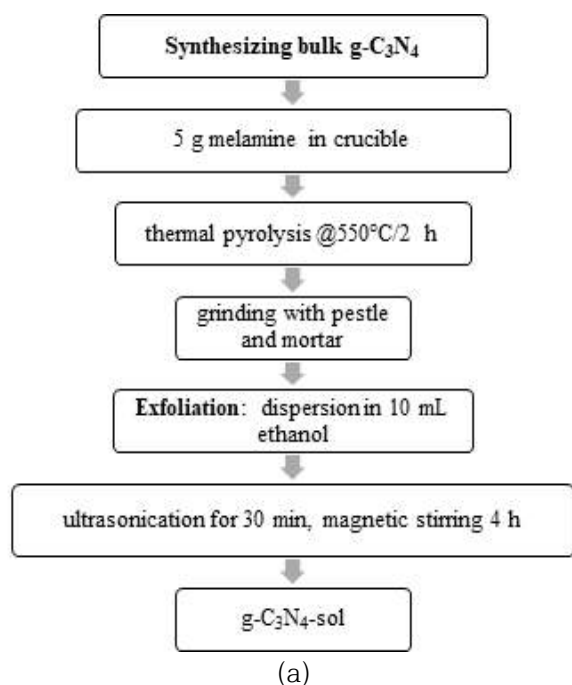
Fig. 3.1.10 Na-TiO₂/형광체 복합체의 MB 및 톨루엔 오염 물질 광분해 메커니즘.

2. g-C₃N₄-supported SrAl₂O₄:(Eu,Dy)/SiO₂ 복합 광촉매 제조

Strontium aluminate (SrAl₂O₄:Eu,Dy) phosphor 촉광체에 SiO₂와 g-C₃N₄을 dip coating method를 사용하여 g-C₃N₄-supported SrAl₂O₄:(Eu,Dy)/SiO₂ 광촉매/촉광체 복합소재를 제조하였다. 촉광체 SrAl₂O₄:(Eu,Dy)의 제조는 B₂O₃과 urea를 flux로, Sr(NO₃)₂, Al(NO₃)₃·9H₂O, 적정 몰비로 혼합하여 증류수에 용해시켜 sol-용액을 제조하였으며, 또한, 첨가제로서 Eu₂O₃ 및 Dy₂O₃를 aqueous nitric acid에 용해시킨 후 서로 혼합하였다. 그리고, Sr-Al와 Eu-Dy sol을 120°C에서 1시간 동안 하나의 비커에서 혼합하여 투명한 용액을 얻은 후, 250mL 도가니에 넣고 muffle furnace에서 600°C, 5분 동안 가열 (solution combustion)하여 합성하였다.

광촉매 코팅 막의 결합성을 높이기 위해서 tetraethyl orthosilicate (TEOS) 전구체를 사용하여 형광체 표면에 실리카(SiO₂) 막을 코팅하였다. 광촉매 g-C₃N₄을 코팅하기 위하여, bulk g-C₃N₄ 분말을 melamine에 넣고 550°C에서 2시간 thermal pyrolysis 해준 다음, grinding 하고 ethanol에서 ultra-sonic 교반으로 exfoliation 하여 g-C₃N₄ 현탁액을 만들고, 이 용액을 SrAl₂O₄:(Eu,Dy) phosphor와 혼합시킨 후, 건조하고 열처리하여 SrAl₂O₄:Eu,Dy/g-C₃N₄를 복합 광촉매 시료를 제조하였다.

SrAl₂O₄:(Eu,Dy)/g-C₃N₄와 g-C₃N₄ supported on SrAl₂O₄:(Eu,Dy)/SiO₂ 복합소재의 미세구조를 고해상도 TEM으로 관찰한 결과는 아래 그림과 같으며, g-C₃N₄ 결정이 phosphor 입자 표면과 결합하여 잘 코팅되었음을 확인하였다.



(b)

Fig. 3.2.1 (a) g-C₃N₄의 제작 순서도. g-C₃N₄-supported SrAl₂O₄:(Eu,Dy) 하이브리드 광촉매 복합체, (b) g-C₃N₄-SrAl₂O₄:Eu,Dy 복합체의 TEM 이미지.

제조된 g-C₃N₄와 SrAl₂O₄:(Eu,Dy)의 혼성 광촉매 복합소재에 대한 UV-vis absorption spectra를 측정하여 본 결과, 그림 3.2.2(a)에서와 같이 g-C₃N₄ 및 SrAl₂O₄:(Eu,Dy)는 UV 흡수 특성을 갖지만, SrAl₂O₄:(Eu,Dy) 형광체 지지체의 표면에 코팅된 g-C₃N₄는 광흡수 파장 영역을 확장시키는 것을 확인하였다. 또한, 제조된 SrAl₂O₄:(Eu,Dy)/g-C₃N₄ composite에 대한 photoluminescence spectra를 측정한 결과, g-C₃N₄ 방출 peak는 450nm가 최대인 반면, SrAl₂O₄:(Eu,Dy) phosphor 방출 peak는 520nm 인데, phosphor에 g-C₃N₄가 증가함에 따라 520nm peak는 감소하고, phosphor 표면에 g-C₃N₄나노 입자가 증가함에 따라 g-C₃N₄의 450nm

peak는 증가하는데, 이 가시광 luminescence은 광촉매 반응 동안 composite 재료의 활성화를 용이하게 한다.

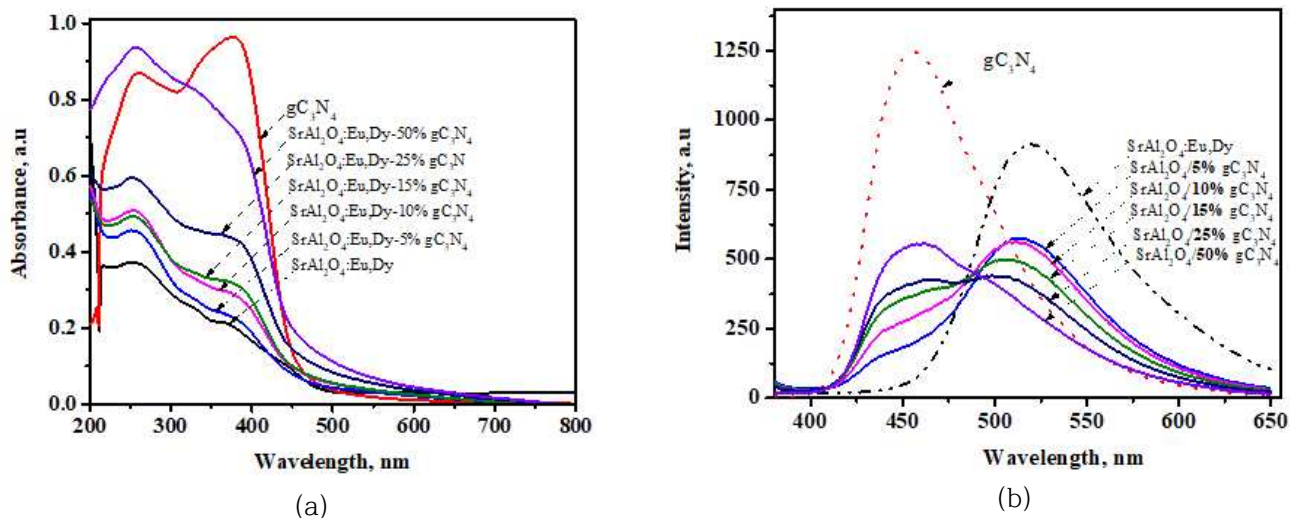
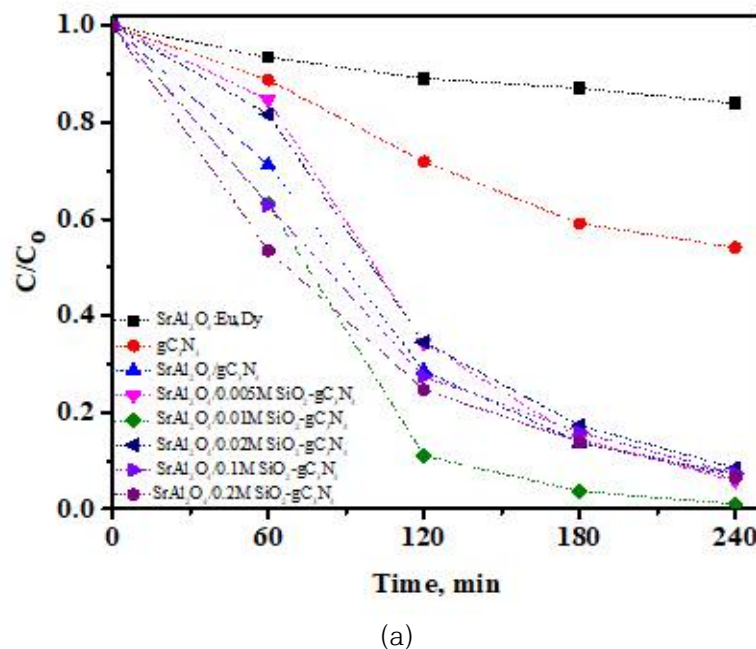
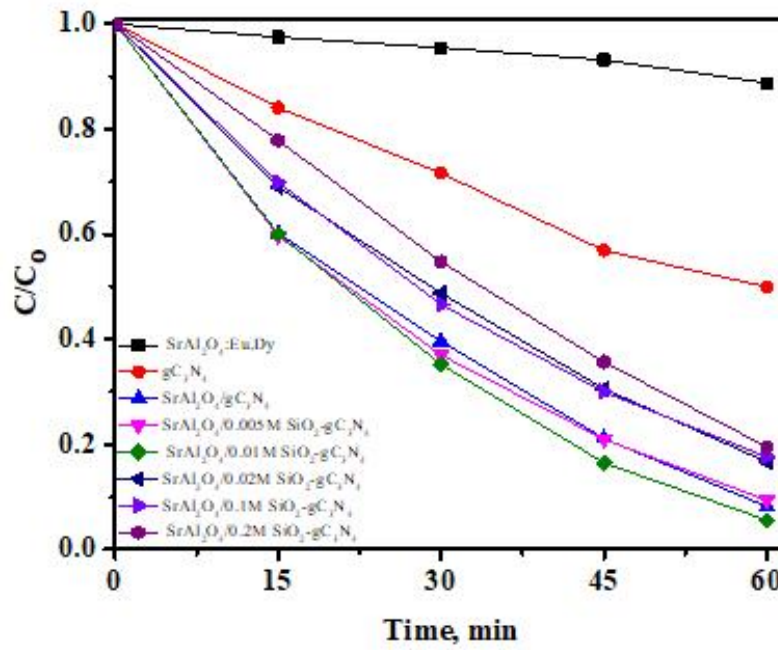


Fig. 3.2.2 (a) UV-vis absorption 스펙트럼, (b) $g-C_3N_4$ 와 $SrAl_2O_4:(Eu,Dy)$ 복합소재의 포토루미네선스(PL) 스펙트럼.

제조된 $SrAl_2O_4:(Eu,Dy)/g-C_3N_4$ 복합소재에 대한 자외선 및 가시 광에서의 광분해율을 측정하였으며, 5ppm의 메틸렌 블루 용액에 대한 광분해 실험을 측정한 결과, 아래 Fig.3.2.3에 나타난 바와 같이 $SrAl_2O_4:(Eu,Dy)$ phosphor에 코팅된 C_3N_4 는 광촉매 효율을 크게 향상시켰음을 알 수 있다. UV-light 하에서 메틸렌 블루 용액 중의 $g-C_3N_4$ 와 $SrAl_2O_4:(Eu,Dy)$ hybrid composite에 대한 광반응 속도는 0.01M SiO_2 -phosphor/ $g-C_3N_4$ composite가 가장 빠른 광반응을 나타냈으며, 0.02M, 0.1M 및 0.2M의 더 높은 silica 함량을 가진 시편은 속도 상수가 0.005 및 0.01M 샘플보다 낮게 나타났다.





(b)

Fig. 3.2.3 UV광 조사 (a) 및 가시광 조사(b) 하에서 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 및 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:}(\text{Eu,Dy})$ 복합소재에 대한 MB 용액의 광분해 효율.

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:}(\text{Eu,Dy})$ 혼성 복합소재 광분해 성능에 대한 내구성은 동일한 실험 설정으로 UV 광선 아래 MB 염료의 광분해를 저하를 조사하였다. MB 염료 농도는 5ppm이며, 사용한 촉매량은 100 mg이다. MB 염료 용액의 광분해 과정을 완료한 후 원심 분리하여 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:}(\text{Eu,Dy})$ 광촉매 분말을 제거하였다. MB 염료 용액의 광분해를 테스트를 동일한 촉매로 4회 반복하였고, 그 결과를 아래 Fig.3.2.4 그래프에 나타내었다. 그래프에서 알 수 있듯이 MB 염료 용액의 광분해율이 10% 이내로 약간 감소했음을 보여준다. 따라서 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:}(\text{Eu,Dy})$ 혼성 광촉매 소재는 우수한 내구성과 높은 광분해 성능을 지속적으로 유지함을 확인하였다.

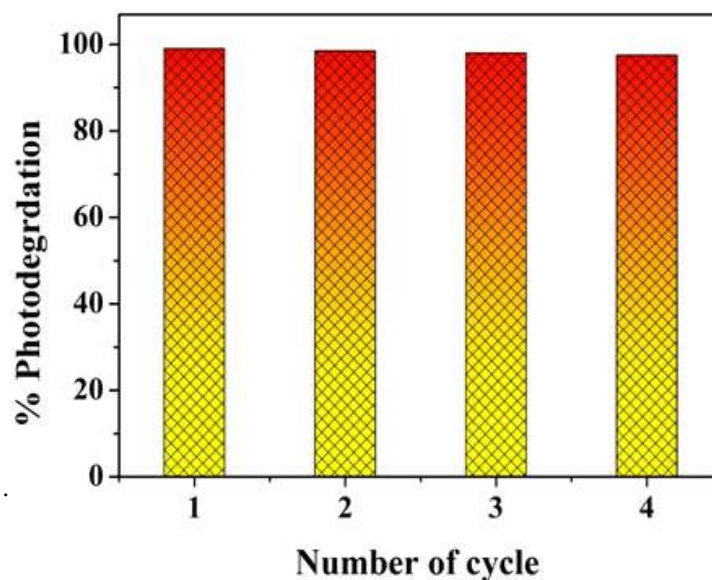


Fig. 3.2.4 UV광 조사 하에서 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 및 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:}(\text{Eu,Dy})$ 복합체의 MB용액 반복 테스트를 통한 안정성 및 광분해 성능 측정.

3. $g-C_3N_4/TiO_2/Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 촉광 광촉매 복합소재 제조

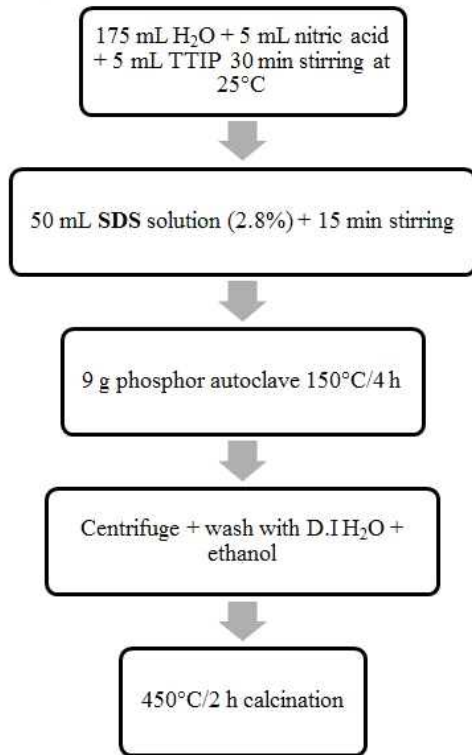
(1) $g-C_3N_4/TiO_2/Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 촉광 광촉매 복합소재 준비 및 실험 방법

TiO_2 및 $g-C_3N_4$ 용액은 2 사이클 공정으로 합성되었으며, 코어-셸 하이브리드 촉매로 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 형광체 지지체에 코팅되었다. 첫번째 사이클(코어 촉매)에서 TiO_2 촉매 용액은 5mL의 HNO_3 를 첨가하여 pH를 조절한 175mL 탈이온 증류수에 티타늄 이소프로폭사이드 (Titanium isopropoxide)를 한 방울씩 혼합하여 제조했다 (Fig. 3.3.1a). 50mL 증류수에 2.8% 농도의 Sodium dodecyl sulfate(SDS)를 30분 동안 교반하면서 계면 활성제로 첨가하였다. 형광체 분말 9g 을 TiO_2 졸로 채워진 1L 테플론 라이닝 오토클레브(autoclave) 용기에 분산시키고 150°C에서 4시간동안 수열 반응을 진행하였다. 그런 다음 450°C에서 2시간 동안 열처리하여 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}/TiO_2$ 복합소재를 얻었다.

$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}/TiO_2$ (그림 3.3.1c)에 하이브리드 촉매를 $g-C_3N_4$ 셸로 지지하기 위한 2차 코팅 공정 (셸 촉매)은 그림 3.3.1b에 예시된 절차에 따라 수행되었다. 이 과정에서 $g-C_3N_4$ 촉매는 머플로에서 550°C 에서 2시간 동안 5g의 멜라민을 열분해하여 제조되었다(그림 3.3.1b). 그 후 노란색 벌크 $g-C_3N_4$ 를 막자사발로 분쇄하였다. 그런 다음 초음파 박리 동안 20% $g-C_3N_4$ 를 50mL 이소프로판올(IPA) 및 120mg NaOH와 함께 표면 장력 조절제로 바이알에 분산시켰다. 1,800g 무게의 형광체/ TiO_2 분말을 테플론 용기에 분산시키고 100°C에서 4시간동안 자가 조립 방법으로 코팅하였다. 코팅 단계 후, 형광체- TiO_2 /20% $g-C_3N_4$ 복합체를 원심분리하여 과잉 IPA를 제거하고 전기 오븐에서 건조하고 400°C에서 2시간 동안 열처리 하였다. 대안적으로, 비교를 위해 셸 촉매로서의 TiO_2 도 준비되어 코어 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}/g-C_3N_4$ 복합재에 코팅 되었다 (그림3.3.1d). 20% $g-C_3N_4$ 를 포함하는 샘플은 형광체/ $g-C_3N_4$, 형광체- TiO_2 / $g-C_3N_4$ 및 형광체/ $g-C_3N_4$ - TiO_2 로 표시되었다.

광분해 반응 측정은 증류수에서 2ppm 농도의 오염 물질로 메틸렌 블루 (MB)를 사용하여 평가하였다. 광촉매 (100mg)를 자기 교반하면서 50mL MB 용액에 분산시켰다. UV 광원은 254nm, 8 W Philips 형광등 튜브를 사용하여 광반응 복합소재를 광 활성화 시켰다. UV-VIS 분광법으로 메틸렌 블루의 분해 측정을 위해 15분 간격으로 1mL 메틸렌 블루 용액을 채집했다. 가시광선 광원으로는 Xe 램프 300W Luzchem Solsim 태양광 시뮬레이터 (10,000lux)를 사용하였다. 광반응 복합소재 및 샘플 채집 간격은 UV광 광촉매 활성 테스트에 설명된 대로 수행되었다.

(a) TiO₂ coating on phosphor



(b) g-C₃N₄ coating phosphor

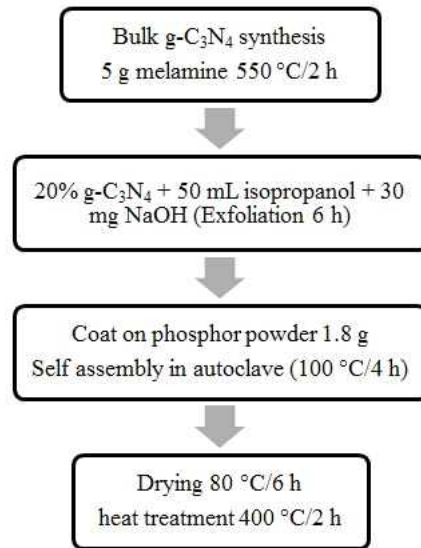


Fig. 3.3.1 코팅 프로세스 흐름도 (a) TiO₂ (b) g-C₃N₄와 형광체 지지체에 하이브리드 광촉매 코팅 (c) g-C₃N₄ 와 (d) TiO₂의 셀 코팅.

(2) g-C₃N₄/TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ 촉광 광촉매 복합소재의 물성 및 발광 특성

Fig. 3.3.2는 형광체/g-C₃N₄ 샘플과 비교하여 하이브리드 촉매에 대한 XRD 패턴을 보여준다. 하이브리드 촉매는 TiO₂, g-C₃N₄ 및 27.6° 및 38.4°에서 형광체 피크가 일치하여 예시 된 바와 같이 복합물로 공존함을 확인하였다. 형광체는 세 가지 샘플에서 뚜렷한 피크가 지배적이고 안정적인 결정도를 보여준다. 또한, 3개의 복합 샘플에서 별표로 표시 된 피크 역제는 고유한 나노 복합 시스템의 안정성을 나타낸다. 형광체/TiO₂, 형광체/g-C₃N₄ 및 형광체-TiO₂/ g-C₃N₄의 SEM 이미지는 Fig. 3.3.3에 나와 있다. 하이브리드 코팅 된 형광체 (Fig. 3.3.3c)에서 TiO₂ 입자는 형광체에 나노 플레이크로 조밀하게 코팅되어 있는 반면 g-C₃N₄는 불규칙한 클러스터로 지지된다.

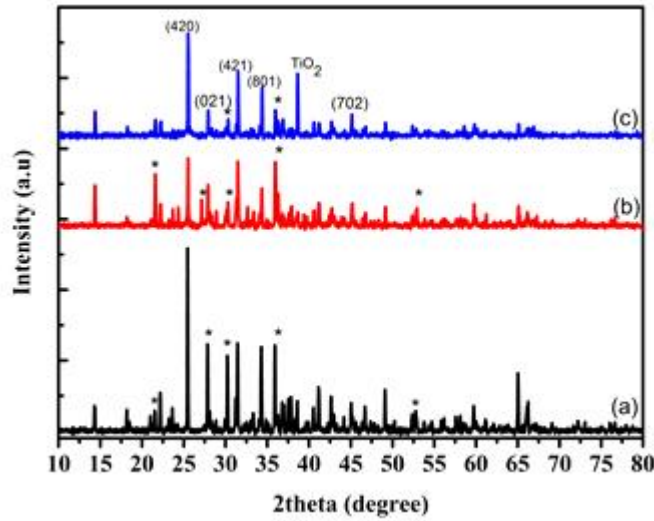


Fig. 3.3.2 XRD 결정도 (a) phosphor/g-C₃N₄, (b) phosphor-TiO₂/g-C₃N₄ (c) phosphor/g-C₃N₄-TiO₂

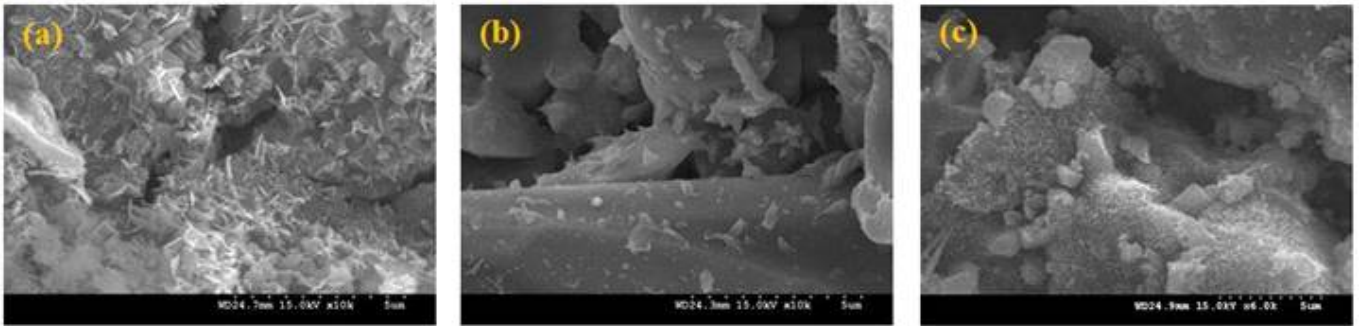


Fig. 3.3.3 SEM 이미지 (a) phosphor/TiO₂ (b) phosphor/g-C₃N₄ (c) phosphor/TiO₂/g-C₃N₄.

Fig. 3.3.4는 형광체 및 g-C₃N₄와 비교하여 하이브리드 복합 재료에 대한 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 보여준다. 형광체 지지체는 200~450nm를 흡수하는 반면, g-C₃N₄는 2.7eV의 밴드 갭으로 인하여 가시광선 영역에서 흡수가 확장된다. 또한, 형광체/TiO₂/g-C₃N₄(셀 층매 : g-C₃N₄)의 하이브리드 복합재는 순수한 g-C₃N₄와 유사한 흡수를 나타낸다. 이러한 이유로 g-C₃N₄(셀)을 형광체/TiO₂와 결합하면 광산란 효과가 감소한다. 그러나 형광체/g-C₃N₄/TiO₂ (셀 층매 : TiO₂)의 흡수 스펙트럼은 TiO₂의 밴드갭 3.2eV로 인해 UV영역과 유사하게 이동한다. 또한, 형광체/g-C₃N₄를 TiO₂와 결합하면 코어 층매인 g-C₃N₄가 가시광선 흡수 특성을 부여하기 때문에 스펙트럼이 400nm에서 600nm로 이동한다. 이 광흡수 향상 특성은 광촉매에 매우 유리하다.

형광체, g-C₃N₄ 및 형광체/TiO₂와 비교한 하이브리드 복합 재료의 광 발광 스펙트럼은 그림 3-5에 나와있다. 360nm 파장의 PL 여기에서 g-C₃N₄는 455nm에서 최대 피크를 갖는 광자를 방출하는 반면에 형광체 피크는 490nm에서 방출한다. 그러나 하이브리드 층매는 형광체 표면의 TiO₂ 코어와 g-C₃N₄ 셀로 인해 억제된 피크 (90% 이상)를 나타낸다. 따라서 TiO₂ 및 g-C₃N₄ 코팅 단계는 Eu²⁺ 및 Dy³⁺ 에너지 전달에서 광자 방출을 차단하는 형광체를 캡슐화 한다.

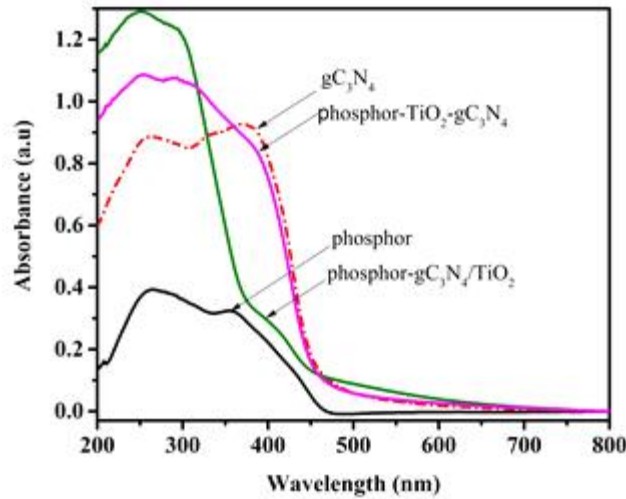


Fig. 3.3.4 형광체 복합재료의 UV-VIS 흡수 스펙트럼.

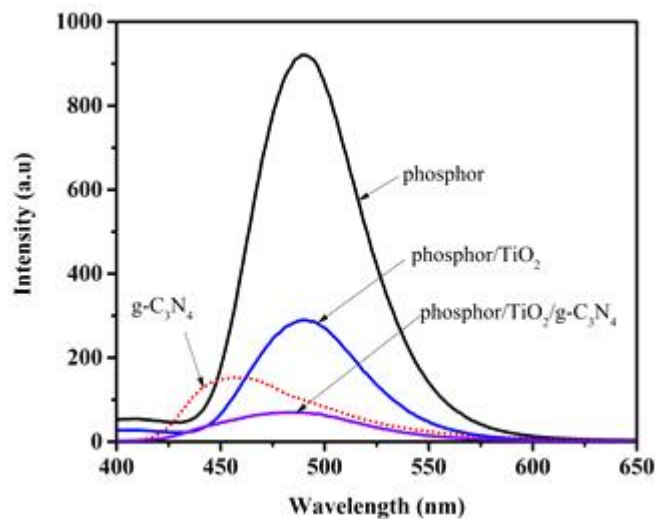


Fig. 3.3.5 형광체/TiO₂/g-C₃N₄ 복합소재의 발광 스펙트럼.

(3) g-C₃N₄/TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ 축광 광촉매 복합소재의 광활성 특성 고찰

g-C₃N₄/TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ 축광 광촉매 복합소재의 메틸렌 블루 광분해는 UV광 하에서 형광체/TiO₂ 및 형광체/g-C₃N₄ 보다 더 효율적으로 진행되었다 (Fig. 3.3.6). 구체적으로, TiO₂를 활성 (셀)으로 하는 형광체 상의 하이브리드 촉매는 72% 분해되는 반면 셀 촉매를 g-C₃N₄로 하는 경우 93%의 메틸렌 블루를 분해하였다. 형광체/TiO₂ 코어를 g-C₃N₄ 셀과 결합하고 형광체/g-C₃N₄ 코어를 TiO₂ 셀과 결합하여 하이브리드 촉매로 나노복합체에 의한 광 감도를 개선하여 광촉매를 향상시킨다. 또한, 하이브리드 복합 재료의 셀 활성층인 g-C₃N₄는 g-C₃N₄와 유사한 밴드갭 수정으로 인해 다른 촉매보다 성능이 뛰어나다. 이것은 형광체-TiO₂/g-C₃N₄ 합성물에 대한 UV-VIS 흡수 스펙트럼의 이동에서 확인되었다. 그림 3-6b는 가시광선 조명 하에서 형광체 복합소재의 메틸렌 블루 분해 효율을 보여 준다. 30분 동안 형광체-TiO₂/g-C₃N₄ 복합소재는 93% 분해 된 반면, 형광체/g-C₃N₄, 형광체/g-C₃N₄/TiO₂ 및 형광체/TiO₂는 각각 85%, 54% 및 9% 분해되었다. 결과적으로 g-C₃N₄를 셀 촉매로 사용하는 하이브리드 촉매는 감도 및 광촉매 성능을 향상시킨다. 그러나 TiO₂가 셀 촉매일 경우 TiO₂의 밴드갭(3.2eV)이 g-C₃N₄(2.7eV)보다 크기 때문에 광촉매 반응이 지연된다. 따라서 코어 TiO₂ 보다 밴드 갭이 낮은 g-C₃N₄와 같은 활성 셀은 하이브리드 나노 복합체의 광촉매 성능 향상에 유리하다.

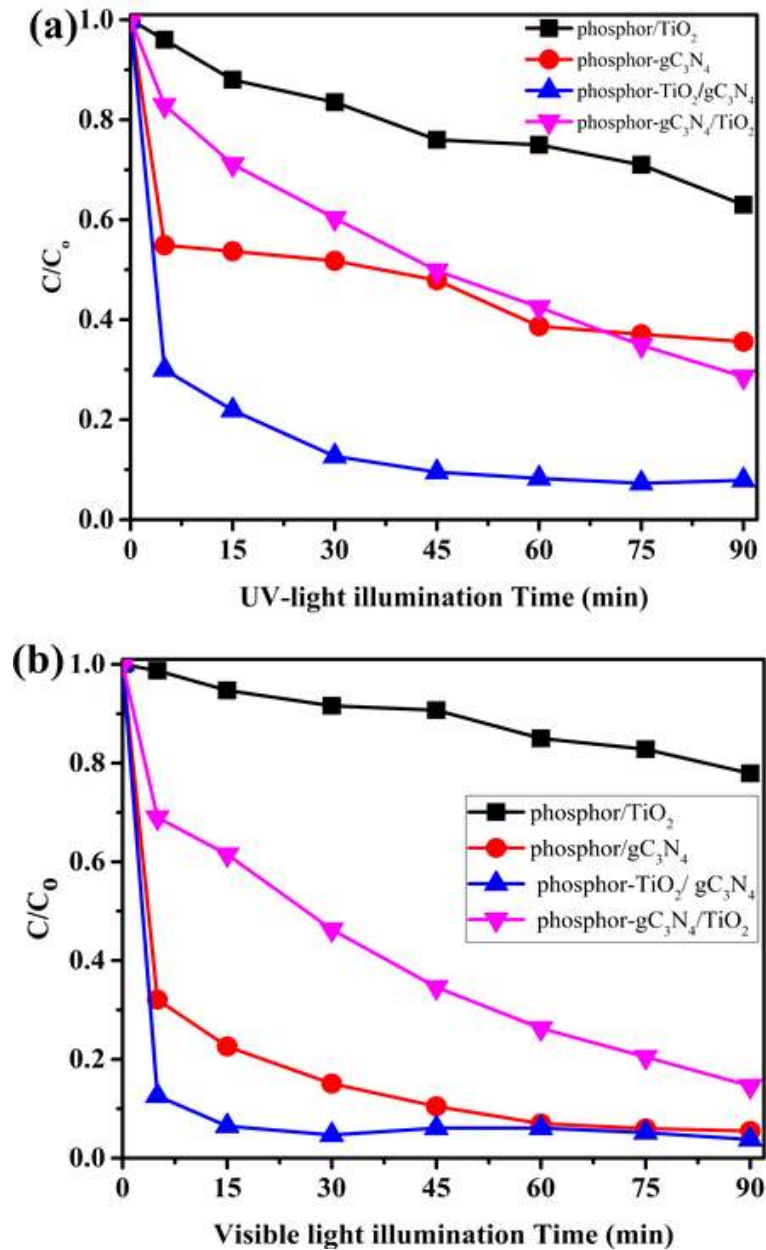


Fig. 3.3.6 다양한 형광체 지지체 하이브리드 광촉매 복합소재의 메틸렌 블루 정화 평가
(a) UV광 (b) 가시광.

(4) g-C₃N₄/TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ 촉광 광촉매 복합소재의 CO₂ 광분해 반응 특성 고찰

g-C₃N₄/TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ 촉광 광촉매 복합소재를 제조하여 CO₂ 광분해 반응 특성을 고찰하였다. 광촉매 샘플은 TiO₂/g-C₃N₄ 복합체 광촉매 물질을 촉광체 분말에 코팅하여 제조하였다. 제조된 촉광 광촉매 분말을 페트리 접시에 담아 1L 테플론 샘플링 백에 넣고 100 ppm의 CO₂ 가스를 주입한 후 자외선/가시광 조사 시간에 따른 CO₂ 농도 변화를 가스 크로마토그래피 분석기(GC Agilent 7890A)를 사용하여 광분해율을 측정하였다.

Fig.3.3.7은 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy/TiO₂/g-C₃N₄의 자외선 하에서의 광분해 효율을 나타낸 그래프이다. 자외선 조사 180분 후 96%의 탄화수소 수율을 나타냈다. 탄화수소의 생성은 CO₂가 자외선 하에서 광촉매에 의해 광분해 되어 사슬형태의 탄화수소로 전환된다는 것을 의미한다. CO₂ 가스가 촉매에 흡착되고 광분해 반응이 일어나 탄화수소로 변환됨에 따라 CO₂가스의 피크는 계속해서 낮아졌다. 이로 인해 CO₂의 광분해 효율은 분말 형태인 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy/TiO₂/g-C₃N₄에서 훨씬 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

Fig.3.3.8은 가시광선 하에서 CO₂의 광분해 효율을 탄화수소의 수율로 나타낸 것이다. 가시광선 조

사 60분 후 40%의 탄화수소가 생성되었다. 탄화수소 수율은 60분 동안 변화가 없었으며, 이는 CO₂가스의 광분해 효율을 위해 더 높은 에너지의 빛을 필요로 함을 나타낸다.

CO₂ 가스는 광촉매 물질에 의해 다수의 반응경로를 걸쳐 광분해 될 수 있다. CO₂ 분자가 UV/Vis 광원이 조사되는 광촉매 표면에 가까이 접근하거나 흡착되면 광분해 반응이 일어나 불안정한 CO 분자로 되고, 다시 안정한 탄화수소 화합물(hydrocarbons: HCOOH, CH₃OH, CH₄. etc.)을 생성하게 된다. 즉, CO₂ → HCOO → HCOOH → HCO → CH₂O → CH₂OH 과 같은 반응경로를 걸쳐서 최종적으로 CH₄ or CH₃OH로 변환될 수 있다. 아래, 반응식 (1), (2), (3)은 자외선/가시광선 조사 시 전자-정공 쌍의 생성과 광촉매 표면에서 CO₂의 분해 과정을 설명하고 있다. 촉광체는 TiO₂/g-C₃N₄의 광감도를 향상시키고 전자와 정공은 CO₂와 H₂O를 분해하는 데 소모된다(식 (1), (2)). 최종적으로 CO₂는 메탄올과 물로 분해되었고(식 (3)), CO₂의 광분해 효율은 가시광선보다 자외선일 때 분해 효율이 더 좋았다.

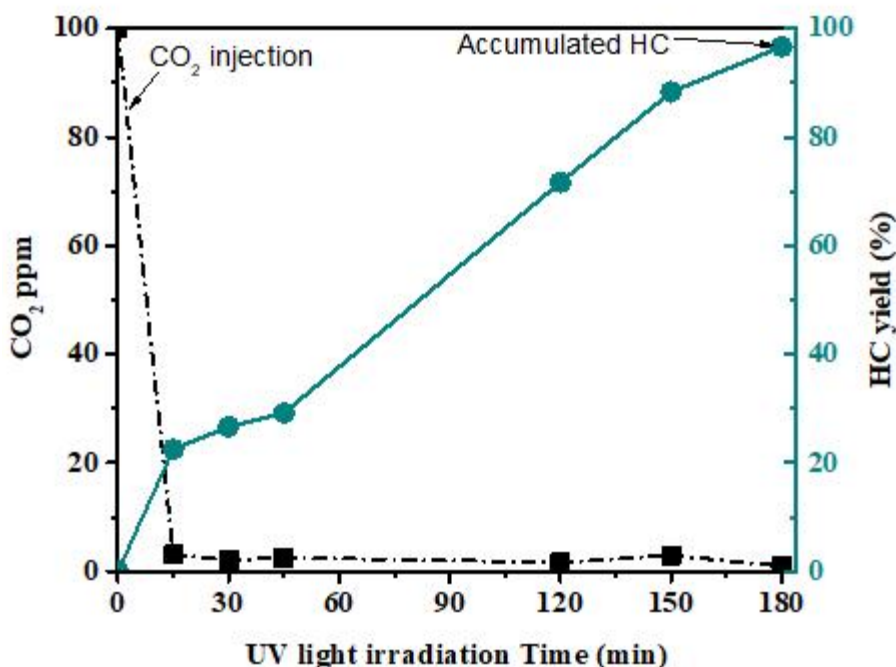
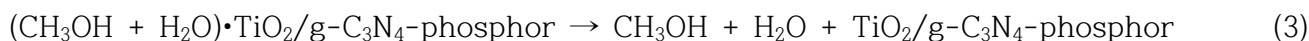
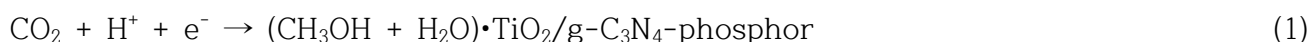


Fig.3.3.7 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy/TiO₂/g-C₃N₄ 복합소재의 HC 수율과 대한 CO₂의 광분해 효율. HC는 탄화수소의 수율을 나타냄.

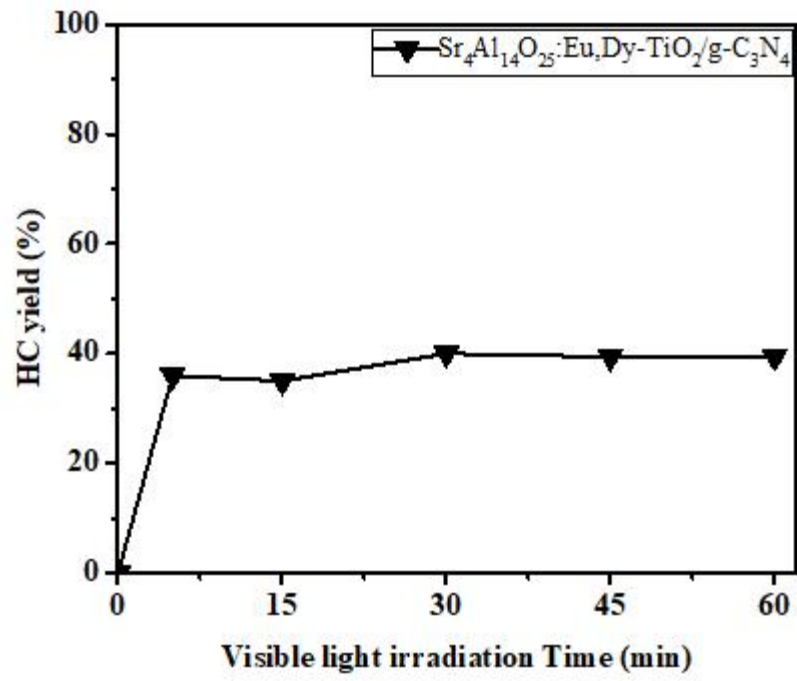


Fig.3.3.8 가시광 조사 하에서 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}-\text{TiO}_2/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 복합재료의 HC 수율에 대한 CO_2 광분해 효율.

4. $\text{TiO}_2/\text{Cu-doped Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 촉광 광촉매 복합소재 제조

(1) $\text{TiO}_2/\text{Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 촉광 광촉매 복합소재 준비 및 실험 방법

본 실험에서는 복합소재 제작을 위하여 이산화티타늄 코팅 지지체인 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 촉광성 형광체 분말을 합성하였으며, 모체의 출발원료로 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Yakuri pure chemicals, Extra pure, 98%), Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%), Dy_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%), H_3BO_3 (DUKSAN Pure Chemicals, Extra pure, 99.5%) 및 Flux로써 Urea (DAEJUNG, Extra pure, 98%)와 기폭제로 HN_3NO_3 (JUNSEI, Guaranteed, 99%)를 사용하고 연소법 (Combustion method)을 이용하여 합성하였다. 이 후 합성 된 분말을 구리 수용액에 담지하기 위해 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JUNSEI, Guaranteed, 99.5%)를 Ethanol (DUKSAN Pure Chemicals, 99.9%)에 농도별로 용해 시켜 구리 수용액을 제작하였다. 최종적으로 수열합성과 Sol-coating을 진행하기 위한 이산화티타늄 수용액은 Titanium isopropoxide (TTIP, Sigma-Aldrich, 97%)와 HNO_3 (DAEJUNG, Guaranteed, 69%), Deionized Water, Ethanol과 적절히 섞여 제작되었다.

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 촉광체 분말에 구리(Cu)를 담지하기 위하여 삼수화 질산구리를 이용하여 수용액을 만들고 촉광체 분말을 담지 하여 구리 층을 형성하였다. 삼수화 질산구리는 각기 다른 0.62 - 0.165M(Molarity)로 농도로 코팅 되었으며, 분말과 비드를 수용액에 담근 후 초음파를 가하여 지지체의 표면에 구리 입자를 박리시켰다. 이 후 여과지를 이용하여 수용액과 촉광성 형광체 분말과 비드를 분리하고 100°C로 1시간동안 건조시킨 뒤, 90%-10% 질소수소 혼합가스를 사용하여 환원분위기에서 300°C에 1시간 동안 열처리 하여 구리층 형성을 마무리 하였다.

이산화티타늄 코팅은 수열합성 방법과 졸코팅(Sol-coating) 방법을 모두 사용하였다. 수용액은 5:40:20:0.5 부피비로 각각 Titanium isopropoxide (TTIP), Ethanol, Deionized water, HNO_3 이다. 용매와 전구체인 TTIP를 비커에 담아 50°C에서 2시간동안 교반시켜주었으며, 최종적으로 티타늄 이온이 고르게 섞인 티타늄수용액이 제작 되었다. 졸코팅(Sol-coating) 방법의 경우 만들어진 티타늄 수용액에 촉광성 형광체 분말을 담지 시켜 5분간 초음파를 가하여 표면에 박리시키고 110°C에서 1시간 동안 건조시켜준 뒤, 공기분위기의 전기로에서 450°C에 2시간동안 열처리하여 이산화티타늄을 형성하며 이산화티타늄의 상을 아나타제(Anatase) 상으로 변화시켜주었다. 수열합성 방법의 경우는 졸코팅과 마찬가지로 티타늄 수용액에 촉광성 형광체 분말을 혼합하고 테플론 라이너에 담아 오토클레이브 반응기에 넣어 오븐에서 130°C로 2, 4, 6, 8시간동안 가열하여주었다. 반응기 내에서 고온고압에 가열 된 촉광성 형광체는 수용액이 끓음에 따라 내부에서 대류현상이 발생하고 이로 인하여 수용액 내에서 이동하며 고르게 이산화티타늄 코팅이 진행되었다. 반응이 종료된 후, 반응기를 상온에서 자연적으로 냉각시킨 뒤 테플론 라이너를 분리하여 여과지를 통하여 샘플과 용매를 분리하고 110°C에 1시간 동안 건조시켜주었다. 이 후 졸코팅과 동일하게 이산화티타늄의 아나타제 상을 만들기 위하여 공기분위기 하에서 전기로에 450°C로 2시간 동안 열처리 하여 최종 형광체-금속-광촉매 복합소재를 제작하였다. 본 실험에서는 대표적으로 사용되는 이산화티타늄 전구체인 Titanium isopropoxide (TTIP)를 이용하여 이산화티타늄 코팅을 진행하였다. 그러나, 이산화티타늄 코팅을 진행하기 위한 다른 전구체로 Titanium n-butoxide (TBOT) 전구체를 활용한다면 TTIP와는 다른 결과를 불러올 수 있으며, 본 실험에서 Titanium n-butoxide (Sigma-Aldrich, 98%)를 사용하여 동일한 방식으로 코팅을 진행 한 복합소재를 전구체별 광분해 반응속도의 차이를 설명하기 위하여 추가적으로 제조하였다.

제조된 광촉매 복합소재의 광분해 특성에 사용 된 광원은 자외선에서 phillips 사의 6w UV lamp 두 개를 사용하였고, 가시광선에서 200w 백열전구를 사용하였다. 톨루엔 가스를 주입한 가스백 방법을 이용하여 공기 중 톨루엔 가스 농도를 Gaschromatography (GC, Agilent, 7890A, USA)로 분석하였으며, 용액 속 메틸렌블루 염색물질에 대해 메틸렌블루법을 이용하여 UV-VIS Spectrophotometer 장비로 잔여 메틸렌블루에 의한 빛 흡수량을 측정하여 광분해율을 분석하였다.

(2) $\text{TiO}_2/\text{Cu-doped Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 촉광 광촉매 복합소재의 물성 및 발광 특성

Fig. 3.4.1 (a)~(b)는 각각 합성된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 분말에 순차적으로 구리 담지와 수열합성을 통한 이산화티타늄 코팅이 진행 된 후의 발광강도를 측정한 그래프이다. 먼저 Fig. 3.4.1a의 구리 담지 후 발광 강도를 측정한 결과, 전체적으로 구리 농도가 증가함에 따라 발광강도는 감소하였으며, 농도가 높아질수록 휘도의 감소 차이는 점점 줄어 이 후 비슷한 발광강도를 보였다. 구리 담지에 의한 빛 발광은 구리를 담지 하기 전보다 약 45%정도 감소하였다. 이는 촉광체 분말 표면의 구리에 의해 빛이 검출기로 도달하지 못했음을 의미한다. Fig. 3.4.1b는 구리 담지를 마친 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 분말에 이산화티타늄을 수열합성 방법으로 코팅 한 뒤 측정한 발광강도 그래프이다. 전체적으로 아무것도 코팅 되지 않은 순수 한 촉광성 형광체 보다 발광 강도가 80% 정도 감소한 것을 확인 할 수 있다. 0.103M 농도의 구리를 도핑 한 샘플의 경우 이산화티타늄을 코팅하기 전과 후의 발광강도 감소가 다른 샘플에 비하여 낮게 나타났으며, 구리를 담지하지 않고 촉광성 형광체에 직접적으로 이산화티타늄을 코팅 한 샘플의 경우에도 발광강도가 70%정도 감소하였다. 이는 표면에 형성된 이산화티타늄의 코팅층으로 인하여 촉광성 형광체에서 방출된 빛이 이산화티타늄 층에 의해 가로막혀 외부로 방출되지 않음을 의미한다. Fig. 3.4.1c는 UV-VIS 장비를 활용하여 각 조건 별 분말의 빛 흡수량을 측정한 그래프이다. 빛 흡수량을 살펴보면, 200nm - 400nm 영역에서 빛 흡수량이 매우 높으며, 각기 다른 구리 농도로 수열합성을 통해 이산화티타늄을 코팅 한 분말들이 순수한 촉광성 형광체와 졸코팅을 진행 한 분말 보다 빛 흡수량이 매우 높은 것을 확인 할 수 있다. 그에 반해 수열합성을 진행 한 분말의 빛 방출량은 가장 낮았는데, 이는 흡수 된 빛이 온전히 이산화티타늄에 전달되었고, 활발히 이산화티타늄의 반응을 활성화 시켰음을 의미한다.

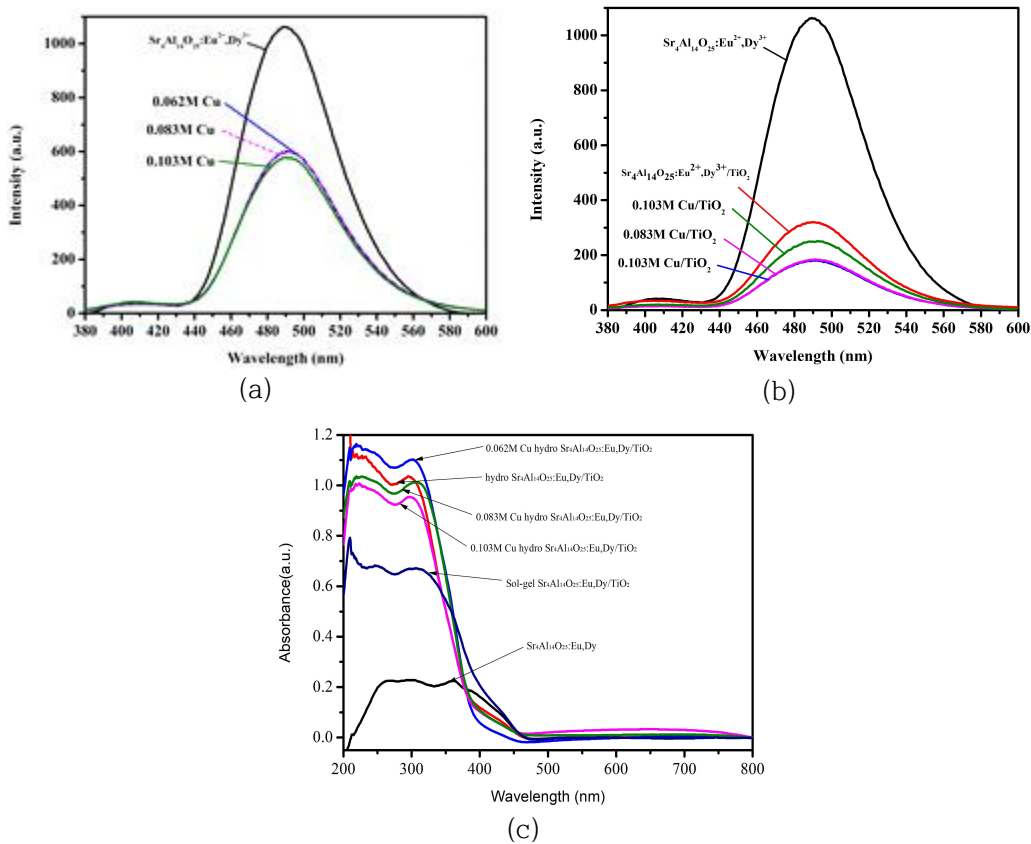


Fig. 3.4.1 (a) Cu-impregnated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 촉광체 분말의 발광 강도, (b) TiO_2 -coated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 촉광체 분말의 발광 강도, (c) $\text{Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 촉광-광촉매 복합소재의 흡광 스펙트럼.

Fig.3.4.2는 제작 된 $\text{Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 분말 복합소재의 XRD 그래프로 복합소재의 결정 구조를 확인 할 수 있다. 실험을 진행하면서 우선순위로 염려되었던, 합성과정에서의 고온고압에

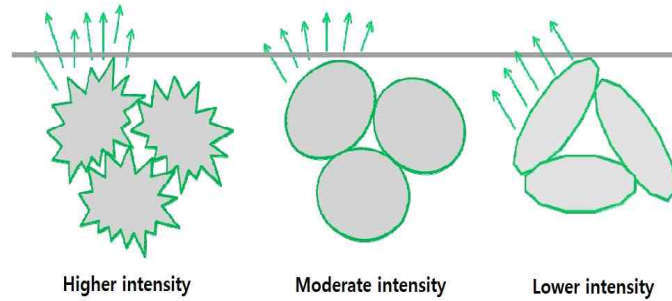


Fig. 3.4.4 Al 베이스 화합물의 형태에 따른 발광 강도

본 실험에서는 수열합성 방법에 비교하여 일반적으로 사용되는 Sol-coating 방식의 이산화티타늄 코팅 복합소재를 광분해 성능의 비교를 위하여 제작하였다. Sol-coating은 수열합성 이산화티타늄 복합소재와 동일한 티타늄수용액을 사용하여 제작되었다. Fig. 3.4.5는 졸코팅 방법을 사용 한 복합소재의 FE-SEM 이미지이다. 졸코팅을 진행 한 분말은 표면의 변화가 없었으며, 구형의 이산화티타늄 입자가 클러스터 (Cluster) 형태로 표면에 안착되었다.

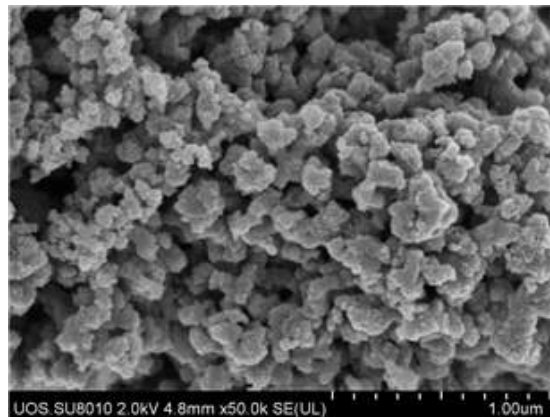


Fig. 3.4.5 이산화티타늄 졸 코팅 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 복합소재의 표면

수열반응 과정을 진행하는 데에 있어서 열처리 조건은 매우 중요하다. 본 실험에서는 수열반응에 의한 분말 표면의 상변화가 관찰되었으며, 서로 다른 조건에서의 표면 변화를 관찰할 필요가 있다. 기존에 130°C에서 4시간 동안 진행 된 복합소재 외에 시간에 따른 표면 변화의 관찰을 위하여 2시간 간격으로 2 - 8 시간의 복합소재 분말을 추가로 제작하였으며 Fig. 3.4.6 (a)~(d)는 각각 2시간, 4시간, 6시간, 8시간의 수열반응을 진행 한 복합소재의 표면을 보여준다. 2시간 동안 수열반응을 진행 한 Fig. 3.4.6 (a) 사진을 보면, 표면의 상변화가 조금씩 이루어지는 것을 확인 할 수 있으며, 시간이 경과함에 따라 나노 플레이크의 형태가 선명해지는 것을 확인 할 수 있다. 6시간 동안 수열반응이 진행 된 6시간 반응 (Fig. 3.4.6c)에서는 나노플레이크의 크기가 점점 얇아지는 것을 확인 할 수 있으며, 최종적으로 8시간 반응(Fig. 3.4.6d)에서는 장시간 수열반응에 의하여 나노 플레이크 상이 점차 파괴되는 것을 확인 할 수 있다. 나노 플레이크는 표면의 전체적인 비표면적 상승과 이로 인한 이산화티타늄 코팅 면적의 증가로 반응시간에 큰 영향을 줄 수 있는 존재로 광분해 성능 평가에 있어서 매우 중요하다.

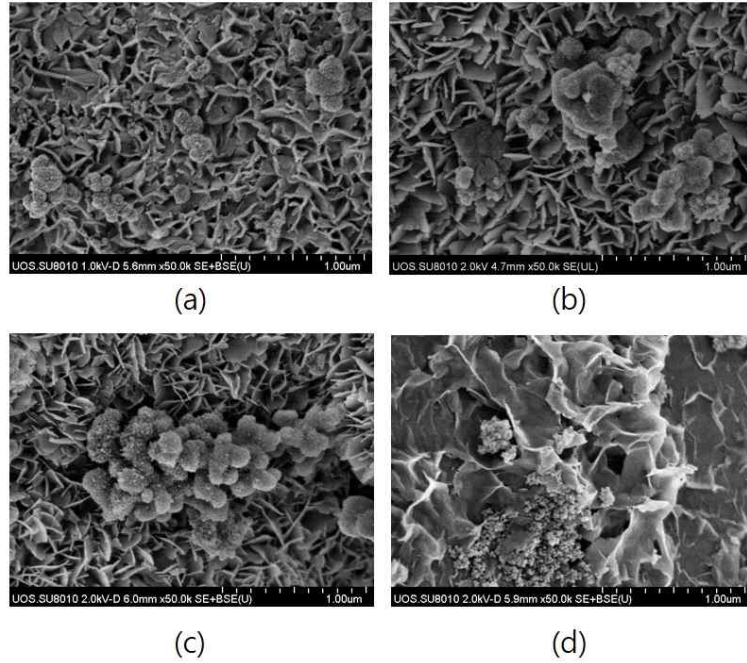


Fig. 3.4.6 (a) 2 시간 (b) 4 시간 (c) 6 시간 (d) 8 시간 수열합성 반응.

먼저 수열합성 복합소재의 FE-SEM 이미지를 통해 표면의 상변화를 확인하였으며, 표면 상변화에 의한 비표면적 변화(BET)를 측정하였다. Fig. 3.4.7은 3flex (Surface analyzer)를 사용하여 측정한 결과 값이다. 비표면적은 샘플에 질소가스를 주입시켜 질소가스의 흡착율과 탈착율을 계산하여 산정된 결과 값이다. 결과 값을 살펴보면, 수열합성을 진행 한 샘플의 경우 졸 코팅(Sol-coating)을 진행한 샘플보다 비표면적이 월등하게 높게 나타났으며, 4시간의 수열반응을 진행 한 샘플의 비표면적이 전체적으로 8시간의 수열반응을 진행 한 샘플보다 높게 나타났다. BET 데이터는 FE-SEM으로 확인한 복합소재의 비표면적 변화에 따른 복합소재의 특성 차이를 설명 할 중요한 분석자료 중 하나이다. Fig. 3.4.8은 합성 된 복합소재의 평균 입자 크기를 분석한 자료이다. 결과를 살펴보면, 코팅이 되기 전 순수한 축광성 형광체(a)와 합성 된 복합소재(b~d)의 평균 입자 크기가 비슷하거나 일치하는 것으로 나타나며 Fig. 3.4.7과 Fig. 3.4.8을 종합해보면 비표면적의 상승은 평균 입자사이즈의 증가로 인한 것이 아니라 FE-SEM 결과와 마찬가지로 표면 자체의 비표면적 상승에 의한 것임을 설명 할 수 있다.

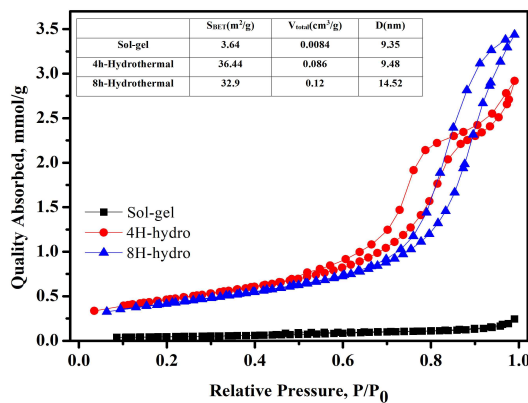


Fig. 3.4.7 등온 N_2 가스 흡/탈착에 의한 복합소재의 비표면적 분석.

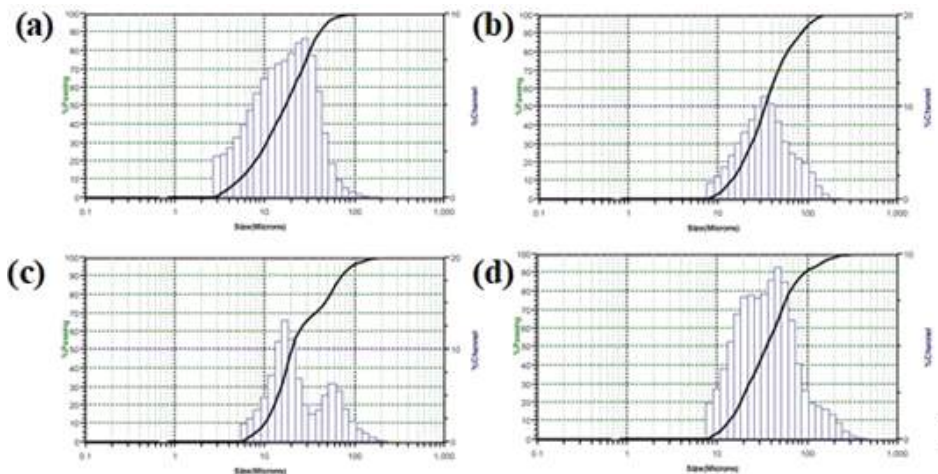


Fig. 3.4.8 입자 크기 분석 (a) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (b) $0.062\text{M Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ (c) $0.083\text{M Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ (d) $0.103\text{M Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$

복합소재의 각기 다른 구리 함량에 따른 광분해 성능의 차이를 분석하기 위하여 수열합성 복합소재의 원소 함량을 EDS와 XPS를 이용하여 분석하였다. Fig. 3.4.9는 구리 농도에 따른 복합소재 별 EDS 데이터이고, Fig. 3.4.10은 XPS를 이용하여 분석한 그래프이다. Table 3.4.1는 EDS를 사용하여 분석한 복합소재의 원소 함량을 표로 보여준다. EDS 분석 결과 담지 된 구리 농도는 수용액의 농도를 완전히 따르지 않고 근사치로 담지가 된 것을 알 수 있다. 이는 수용액의 농도에 일정량의 축광성 형광체를 담지 할 때의 Sol-coating에 의한 차이로 볼 수 있으며, 서로 다른 농도의 구리 수용액에 의한 각각의 구리 담지 농도차이를 확인 할 수 있다. XPS 그래프를 보면, 각 원소의 검출량을 볼 수 있고, 구리의 Counts 수를 통하여 농도 차이가 의도한 대로 서로 다르게 분석 된 것을 확인 할 수 있다. EDS와 XPS 데이터 모두 구리의 함량이 일정량을 초과함에 따라 이산화티타늄의 원소 함량이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. XPS 데이터를 확인해보면 Fig. 3.4.10(d) 의 Oxide에 대한 결합을 확인 할 수 있는데, 구리가 증가함에 따라 Oxide 결합은 증가를 하였지만 오히려 $\text{Ti}2p$ 의 양은 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 즉, Oxide의 결합이 Ti가 아닌 과다한 Cu와 이루어져 이산화 티타늄의 결합이 이루어지지 않은 것으로 설명할 수 있다. 이는 구리의 코팅이 무조건적으로 성능을 향상시키는 것이 아니라, 과다한 코팅으로 인하여 이산화티타늄의 코팅이 억제되었음을 설명한다.

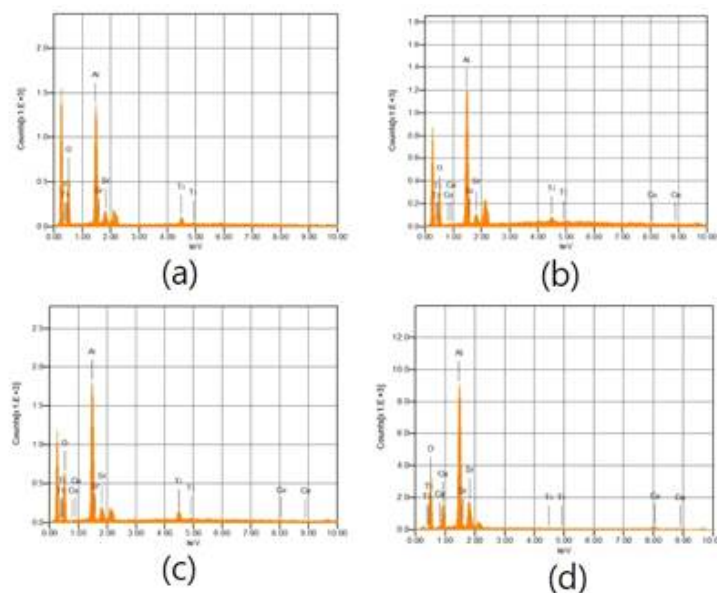


Fig. 3.4.9 축광 광촉매 복합소재 시료의 EDS 원소 분석: (a) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$, (b) $0.062\text{M Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$, (c) $0.083\text{M Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$, (d) $0.103\text{M Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$.

Table 3.4.1 4시간 수열반응 합성을 진행한 복합소재의 EDS 분석 결과 표

Photocatalyst	Sr	Al	O	Ti	Cu
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}/\text{TiO}_2$	3.44	31.01	61.19	4.36	0
0.062M Cu- $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}/\text{TiO}_2$	3.59	32.60	58.12	5.19	0.5
0.083M Cu- $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}/\text{TiO}_2$	4.08	43.19	47.65	3.93	1.16
0.103M Cu- $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}/\text{TiO}_2$	6.94	36.11	50.36	5.32	1.27

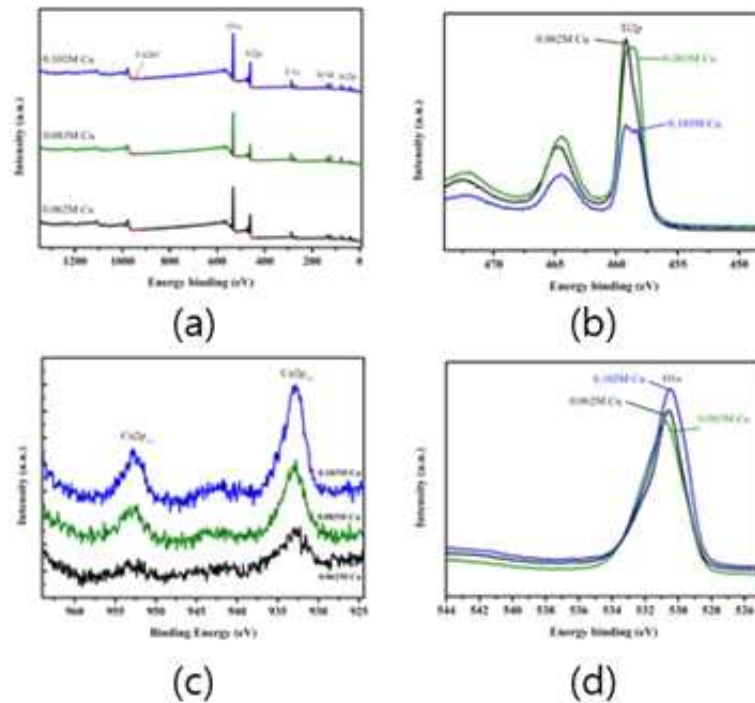


Fig. 3.4.10 (a) XPS survey spectra of composite materials, (b) Ti2p 스펙트럼, (c) Cu2p 스펙트럼, (d) O1s 스펙트럼.

(3) $\text{TiO}_2/\text{Cu-doped } \text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 축광 광촉매 복합소재의 광활성 특성 고찰

복합소재의 광분해 특성은 VOCs 가스 중 하나인 톨루엔(Toluene) 가스를 사용하여 자외선, 가시광선 하에서 톨루엔 가스의 농도 감소를 측정하는 가스백 법과 메틸렌블루 수용액을 사용하여 용매 속 메틸렌 블루 염색물질의 투과빛 흡수량을 측정하는 메틸렌블루법을 사용하였다. 먼저, 복합소재의 수열합성 반응 시간에 따른 광분해 성능 차이를 파악하는 것이 중요하며, 반응시간에 따라 광분해 성능의 차이가 나타난다면, 이 후 가장 높은 반응속도의 조건을 설정하여 구리 담지를 진행하게 된다. Fig. 3.4.11은 서로 다른 수열합성 반응 시간에 따른 복합소재의 자외선(Phillips 6w UV lamp x2) 하에서 메틸렌 블루 염색물질에 대한 광분해 속도를 보여준다. 반응속도가 가장 우수하게 나타나는 반응 시간은 4시간이었으며, 60분 후 모든 메틸렌 블루 염색물질에 대한 정화를 완료하였다. 수열합성 반응 시간이 증가하거나 감소하면 반응 속도는 크게 감소하게 되었다. 이는 앞서 설명 한 구조적인 특성과 연관 지어 이유를 확인 할 수 있는데, 2시간 동안 반응을 진행 한 복합소재의 경우 나노 플레이크의 상이 막 형성되기 시작하여 반응속도가 4시간 동안 반응을 진행 한 복합소재보다 낮은 광분해 성능을 보이게 된다. 4시간 이후로 반응시간이 증가한 6시간, 8시간 복합소재의 경우도 FE-SEM 이미지에서 확인 할 수 있는 것처럼 시간이 경과함에 따라 점차 나노 플레이크의 상이 파괴되는 모습을 볼 수 있으며, 최종적으로 8시간동안 반응이 진행 되었을 경우 나노 플레이크 대부분이 파괴가 되면서 2시간 동안 반응을 진행 한 복합소재와 광분해 성능이 비슷해지는 것을 확인 할 수 있다.

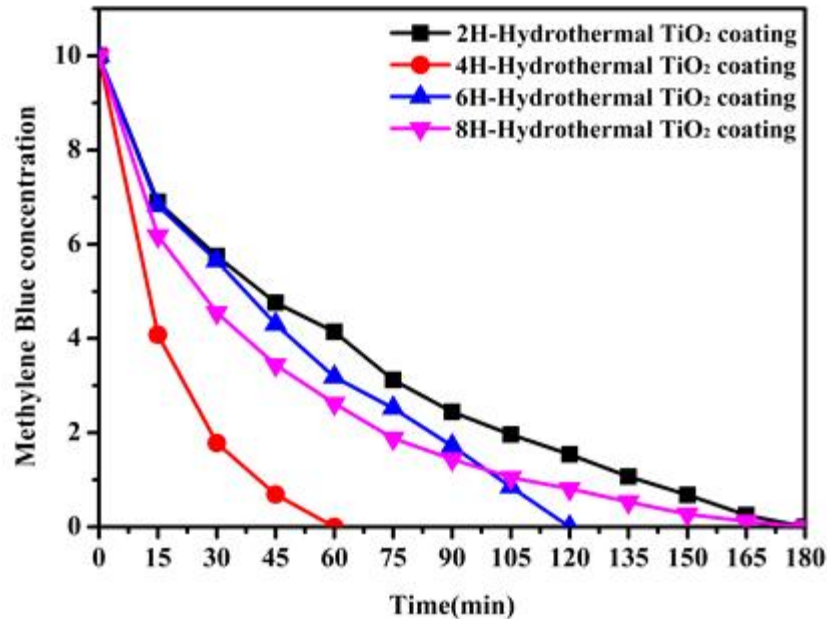


Fig. 3.4.11 수열합성 반응시간이 서로 다른 복합소재의 자외선 하에서 메틸렌 블루에 대한 광분해 성능 비교

앞선 결과로 4시간의 수열합성 반응 시간을 갖는 복합소재가 가장 광분해 특성이 우수한 것으로 확인되었다. 따라서 이산화티타늄과 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 분말의 중간층에 구리를 담지 한 복합소재는 모두 4시간의 수열합성 반응 시간을 적용하였다. Fig.3.4.12와 Fig.3.4.13은 자외선(광원: Phillips 6w UV lamp x2)과 가시광선(200w 백열전구) 하에서 복합소재의 메틸렌블루 염색물질 광분해 성능을 보여준다. Hydrothermal method를 사용하여 이산화티타늄 코팅을 진행 한 복합소재의 경우 수열을 의미하는 약자인 HT를 사용하였으며, 대표적 코팅 방법인 Sol-gel coating 방식의 복합소재와 비교하였다. 메틸렌 블루 용액은 100ml 용매에 2ppm의 메틸렌블루 염색물질을 용해하여 제작하였으며, 제작된 용액에 복합소재를 넣어 빛을 조사하였다. 구리를 담지 한 복합소재의 경우 자외선보다 가시광선에서 더욱더 큰 차이를 보였는데, 이는 가시광선에서는 이산화티타늄이 직접적으로 빛 에너지를 받아 반응 할 수 없기 때문이며 복합소재를 제작함에 따른 가시광선 하에서 광분해 특성의 이점을 설명한다. 구리를 담지 한 복합소재의 경우 가시광선에서도 활발한 광분해 특성을 보였으며, 이는 구리 담지와 이종접합에 따른 이산화티타늄의 밴드갭의 변화가 있었음을 알 수 있다. 자외선과 가시광선 하에서 0.062M의 농도로 구리가 담지 된 복합소재가 각각 자외선 하에서 60분, 가시광선 하에서 900분에 정화를 완료하여 가장 광분해 성능이 빠른 것을 확인 할 수 있으며, 구리가 담지되지 않은 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}-\text{TiO}_2$ 복합소재보다 광분해 성능이 우수하다. 그래프를 확인해보면, 구리가 담지되지 않은 소재보다 구리가 담지 된 복합소재가 광분해 성능이 우수하지만, 일정 농도 이상의 구리가 담지 되면 역으로 반응 속도가 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 전이금속의 담지가 과도하게 진행되면 오히려 이산화티타늄의 반응을 방해하는 것으로 확인 할 수 있다. 전이금속이 과다하게 담지 되면 이산화티타늄의 원소가 과다하게 치환되어 광촉매로써의 특성을 나타내지 못하게 된다.

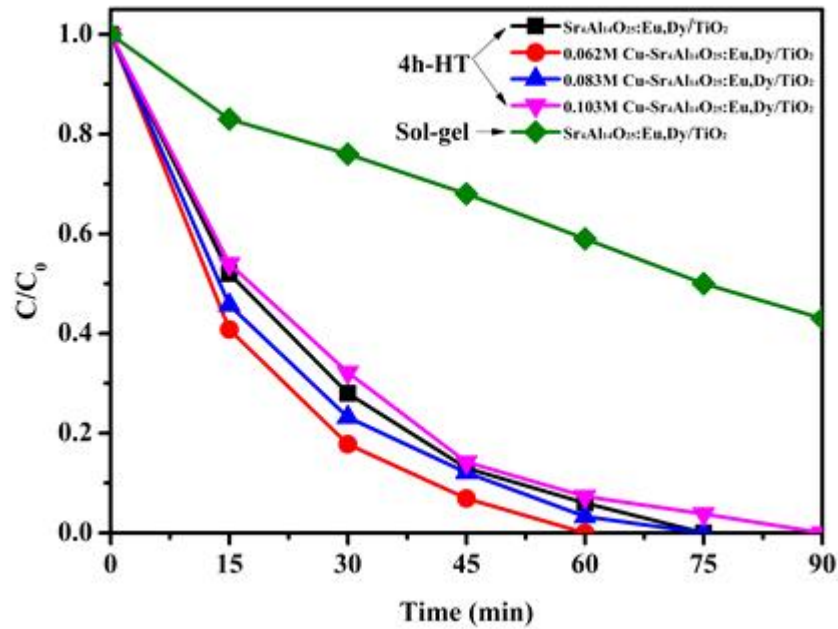


Fig. 3.4.12 4시간 수열반응 Cu-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺/TiO₂ 복합소재의 자외선 하에서 메틸렌 블루에 대한 광분해 성능 평가

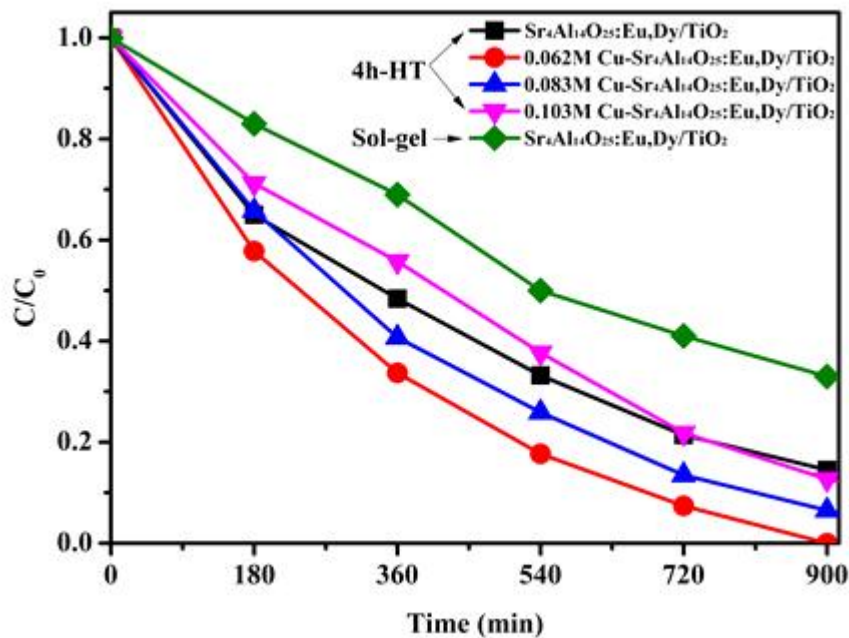


Fig. 3.4.13 4시간 수열반응 Cu-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺/TiO₂ 복합소재의 가시광선 하에서 메틸렌 블루에 대한 광분해 성능 평가

Fig.3.4.14와 Fig.3.4.15는 VOCs 중 하나인 톨루엔 가스에 대한 광분해 성능의 차이를 각각 자외선과 가시광선 하에서 보여준다. 용매에 녹인 메틸렌블루를 정화하는 메틸렌블루법과 달리 테플론백 (Teflon bag)에 복합소재와 톨루엔 가스 10ppm을 함께 주입하고 밀봉하여 광원의 조사 시간에 따라 1μl를 추출하여 GasChromatography (GC) 장비를 이용하여 시간별 톨루엔 가스 농도를 측정하였다. 증기상의 톨루엔 가스에 대한 광분해 성능 역시 0.062M의 농도로 구리가 담지 되었을 때가 가장 반응이 우수하였으며, 자외선에서 60분, 가시광선에서 140분에 모든 톨루엔 가스를 정화하였다. 이는 메틸렌블루 염색물질에 대한 광분해 성능과 비슷한 거동을 보이는 것을 확인할 수 있다. 가시광선에 대한 반응속도는 메틸렌블루법과 가스백법에서 상당한 차이를 보이는데, 이는 메틸렌블루법에서 발생하는 메틸렌블루 염색물질에 의한 빛 차단 때문에 가시광선에서의 광분해 반응 시간의 차이가 나타나는 것

이다. GC를 이용한 증기상의 정확에는 대표적 상업용 이산화티타늄 분말인 P25 (Titanium dioxide, Degussa, Aeroxide)를 광분해 성능 비교를 위해 사용하였다. P25는 동일한 시간에 자외선에서 40%의 광분해 성능을 보였으며, 가시광선에서는 광분해 특성이 나타나지 않는 것을 확인하였다. 전체적인 광분해 성능을 종합적으로 확인해보면, 구리를 담지하게 되면서 복합소재의 광분해 성능은 구리를 담지하지 않았을 때보다 개선이 되었으며, 0.103M 농도 이상의 구리가 담지되면 오히려 구리를 담지하지 않은 복합소재보다 광분해 성능이 저조해지는 것을 확인할 수 있다. 또한 3.2eV의 밴드갭을 가져 가시광선에서 광분해 성능을 나타내지 못하는 P25와 비교하여 복합소재는 가시광선에서도 광분해 성능을 우수하게 발휘하는 것을 확인할 수 있다.

또한, 본 연구의 $\text{Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 복합 광촉매 소재는 기존 발표된 문헌[32,33]에서 보여준 $\text{TiO}_2/\text{Y-zeolite}$ hybrid photocatalyst의 톨루엔 가스에 대한 가시광원 광분해율 보다 20% 이상 높게 나타났다. Fig.3.4.16와 Fig.3.4.17은 톨루엔 가스에 대한 자외선과 가시광선 하에서의 광분해 성능을 운동학적 그래프로 나타낸 것이며, Table 3.4.2와 Table 3.4.3는 절편, 기울기 값을 나타낸 것이다.

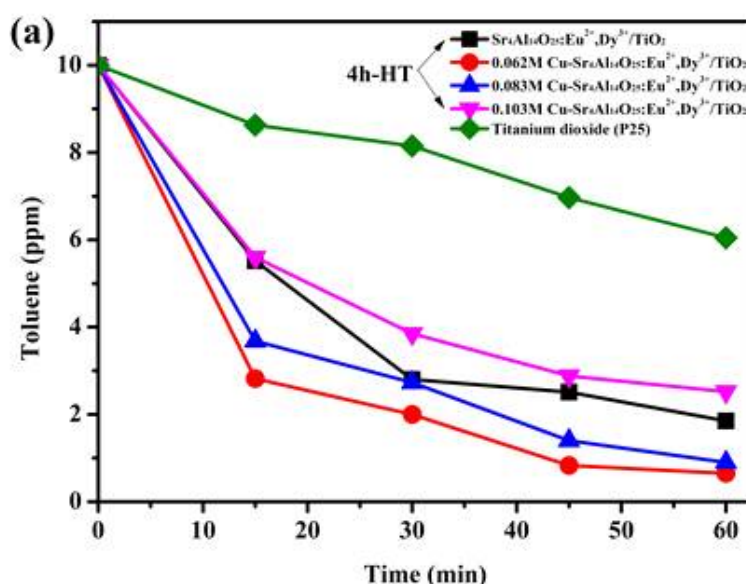


Fig. 3.4.14 4시간 수열반응 $\text{Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 복합소재의 자외선 하에서 톨루엔 가스에 대한 광분해 성능 평가

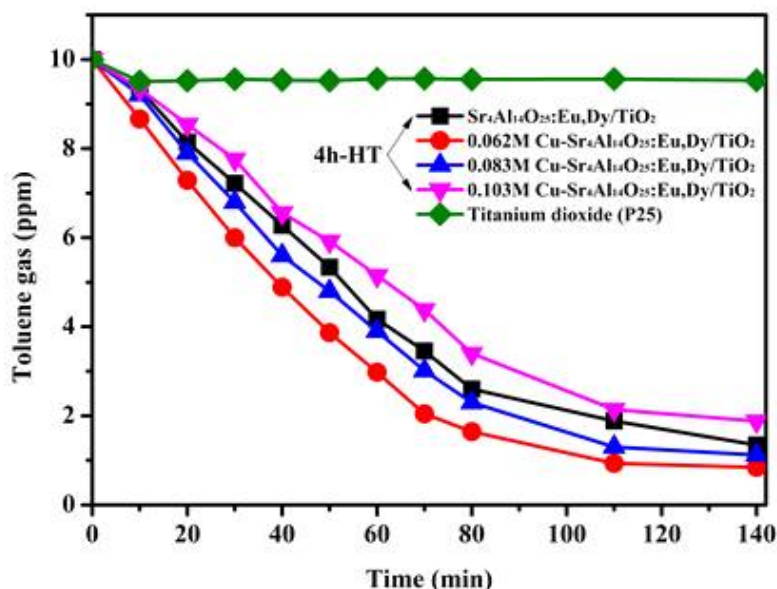


Fig. 3.4.15 4시간 수열반응 $\text{Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 복합소재의 가시광선 하에서 톨루엔 가스에 대한 광분해 성능 평가

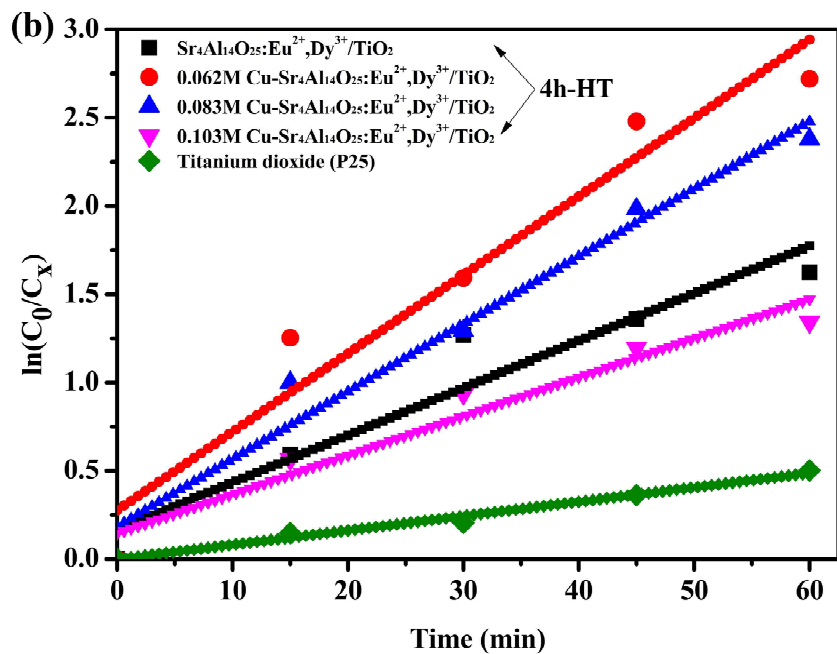


Fig. 3.4.16 톨루엔 가스에 대한 자외선 하에서의 광분해 반응속도의 운동학적 분석

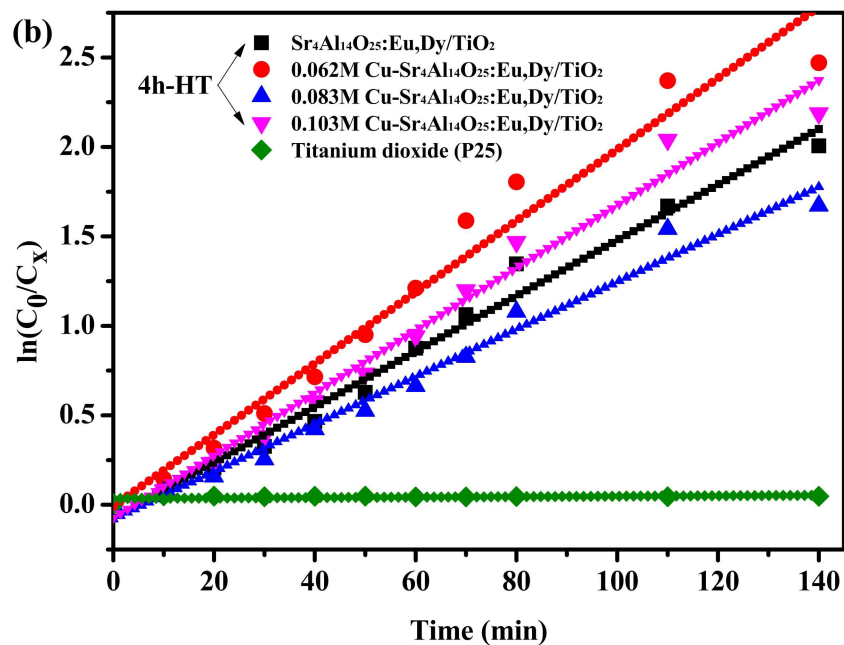


Fig. 3.4.17 톨루엔 가스에 대한 가시광선 하에서의 광분해 반응속도의 운동학적 분석

Table 3.4.2 UV 하에서 복합소재의 반응속도 운동학적 그래프 결과 값 ($y = Ax + B$)

Photocatalyst	Intercept (B)	Rate constant (A)	R-Square
Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy/TiO ₂	0.1652 ± 0.16792	0.0268 ± 0.00457	0.89301
0.062M Cu-Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy/TiO ₂	0.2758 ± 0.22976	0.04445 ± 0.00625	0.92526
0.083M Cu-Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy/TiO ₂	0.183 ± 0.14832	0.03827 ± 0.00404	0.95694
0.103M Cu-Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy/TiO ₂	0.1444 ± 0.11363	0.02211 ± 0.00309	0.9261
TiO ₂ (P25)	-0.00037 ± 0.02211	0.00811 ± 0.0006	0.97836

Table 3.4.3 가시광선 하에서 복합소재의 반응속도 운동학적 그래프 결과 값 ($y = Ax + B$)

Photocatalyst	Intercept (B)	Rate constant (A)	R-Square
Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy/TiO ₂	-0.07454 ± 0.04421	0.01553 ± 0.00064	0.98316
0.062M Cu-Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy/TiO ₂	-0.00688 ± 0.08335	0.01993 ± 0.00121	0.96426
0.083M Cu-Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy/TiO ₂	-0.08039 ± 0.0437	0.01326 ± 0.00063	0.97755
0.103M Cu-Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy/TiO ₂	-0.07284 ± 0.05711	0.01747 ± 0.00083	0.9779
TiO ₂ (P25)	0.03544 ± 0.00707	0.00012 ± 0.00010	0.04587

(4) TiO₂/Cu-doped Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy 촉광 광촉매 복합소재의 CO₂ 광분해 반응 특성 고찰

복합소재의 광분해 특성은 VOCs 가스 중 하나인 톨루엔 외에도 이산화탄소(CO₂)에 대한 광분해 특성이 분석되었다. Fig. 3.4.18은 메틸렌 블루 탈색 반응과 톨루엔 가스를 이용하여 실험한 가스백 법에서 가장 우수하였던 복합소재에 대한 이산화탄소 정화 능력을 보여준다. 분석은 2L의 테플론 백(Teflon bag)에 복합소재 2g과 100ppm의 이산화탄소를 주입하여 밀 봉하고 자외선램프 (Philips 6W UV lamp x2)로 빛을 조사하여 시간에 따른 이산화탄소의 농도를 Gas Chromatography (GC) 장비를 이용하여 분석하였다. 복합소재는 자외선에 의한 광활성화로 이산화탄소를 45분에 90%이상 정화하는 효율을 보였으며, 최종적으로 60분에 0에 가까운 수치로 모두 정화되는 모습을 보였다. 이산화탄소는 분해되는 과정에서 HC 및 CO 부산물 (By-product)을 형성하였는데, 이는 초기에 감소한 이산화탄소의 양만큼 존재하다가 이후 시간이 지날수록 점차 감소하는 모습을 보였다. 부산물로 형성된 HC (Hydrocarbon)은 이후 추가적인 광반응에 의하여 CO와 H₂O로 다시 분해될 수 있으며, 최종적으로 부산물의 농도와 이산화탄소의 농도가 함께 감소하는 것으로 분석된다.

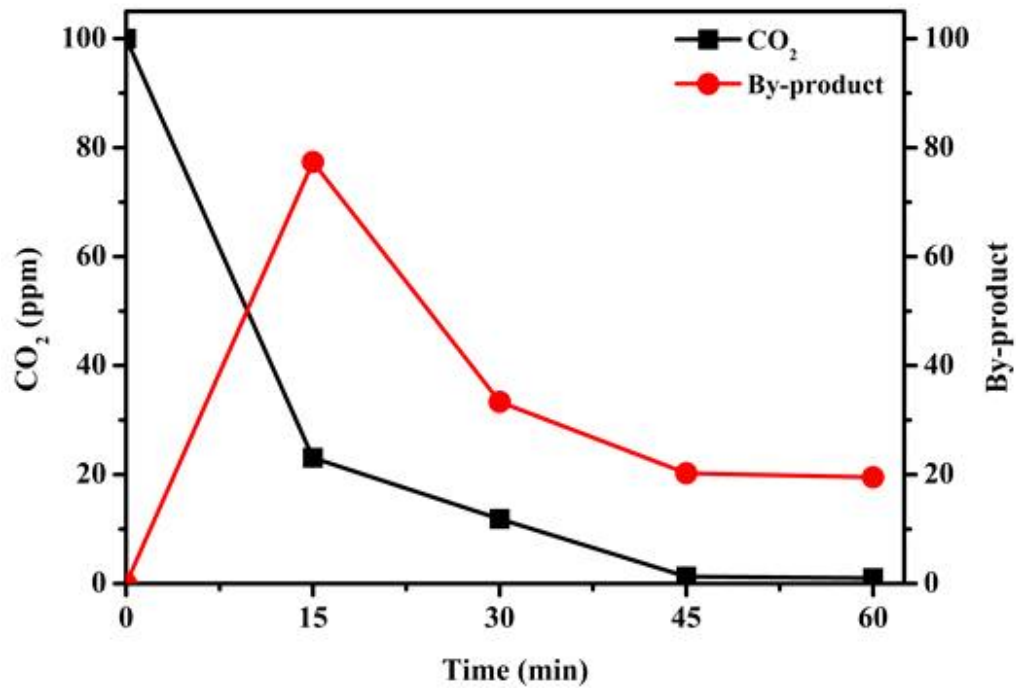


Fig. 3.4.18 Cu-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺/TiO₂ 복합소재의 자외선 하에서 이산화탄소 가스에 대한 광분해 성능 평가.

5. $\text{TiO}_2/\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광 광촉매 복합소재 제조

(1) $\text{TiO}_2/\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광 광촉매 복합소재 준비 및 실험 방법

본 연구에서는 sol-gel 법을 이용하여 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체 표면에 TiO_2 를 코팅하였다. TiO_2 precursor로서 titanium peroxide complex solution를 준비하였다. 3.8 g Titanium (IV) butoxide를 100 ml DI water에 넣고 가수분해 산물로 하얀색 침전물 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ 를 얻었다. 침전물을 물로 충분히 세척한 후 75mL 과산화수소에 용해시키고 주황색 titanium peroxide complex solution를 준비하였다. 3g의 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광체를 12mL 용액에 넣고 상온에서 80 초 또는 300 초 동안 교반하면서 준비했다(샘플 이름은 CTP-80s 또는 CTP-300s). 그 다음으로 완전히 여과하고 건조한 후 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 나노 분말을 400 °C에서 2시간 동안 머플로에서 소성하여 제조하였다. 과산화수소 처리의 효과를 평가하기 위해, 가수 분해 된 Titanium (IV) butoxide (pH 8.2)을 사용하여 과산화 처리를 진행하지 않고, TiO_2 -sol에 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 넣고 80 초간 코팅하여 열처리 진행하였다(샘플 이름은 CTB).

합성된 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 복합소재에 대한 광분해 효율 메틸렌 블루 (MB) 수용액을 분해하는 실험에 의해 측정되었다. 2 ppm MB 용액을 준비하여 1g 광촉매 복합소재를 넣었다. UV 또는 visible light 하에서 교반하여 50 ml MB 용액에 분산시켰다. 30 분 간격으로 정화된 MB 용액 2 ml 샘플링 하여 원심 분리기 (ACF-10 Daihan)에서 5 분 동안 분리시켰다. 이어 UV-Vis 분광 광도계 (UV-1601 시마즈 제작소)를 사용하여 664nm에서의 흡광도를 측정함으로써 MB 용액의 농도를 측정하였다. 복합소재의 광분해 효율은 MB 용액의 초기 농도 (C_0)와 샘플링 했을 때의 농도 (C) 비율에 의해 계산하였다. UV light 조사 광원은 UV lamp (8W, Philips TUV)를 사용하였고 가시광 조사의 광원은 solar simulator (PEC-LI11, Peccell, 10,000 lux)를 사용하여 UV 차단 렌즈 (410 nm, Edmund Optics)로 UV light를 차단하였다. 복합소재의 광분해 특성을 평가하기 위하여 상업용 P25 TiO_2 의 광분해 실험을 진행하였다.

(2) $\text{TiO}_2/\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 축광 광촉매 복합소재의 물성 및 발광 특성

Fig. 3.5.1(a)는 합성된 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 및 $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 나노 복합 재료의 XRD pattern을 나타낸다. CTB 샘플과 CTP-80s 샘플의 25.2 °에서는 작은 피크가 나타났는데 이 피크 위치는 anatase TiO_2 JCPDS Card(No.21-1272)에 나타난 주 피크 위치와 일치하여 anatase TiO_2 상공적으로 CTB 샘플과 CTP-80s 샘플 표면에 코팅되었다는 것을 확인할 수 있다. 또 CTP-300s 샘플의 XRD pattern은 33 °에서 새로운 피크가 나타났다. Fig. 3.5.1(b)에 나타낸 바와 같이 이 피크 위치는 CaTiO_3 JCPDS card(No. 22-1053)의 주피크와 일치한다. 발표된 논문에 따라 CaAlO_2 는 산 용액에서 에칭이 일어나는 사실을 알 수 있고 peroxo titanium complex 용액의 pH는 2.8이다. 따라서 에칭된 Ca^{2+} 이온은 400 °C에서 열처리 과정 중에 TiO_2 와 반응하여 CaTiO_3 상을 형성한 것으로 판단된다. CTP-80s 샘플은 dip-coating 시간이 너무 짧기 때문에 CaTiO_3 를 찾을 수 없고 과산화 처리하지 않은 CTB의 pH는 염기성 (pH 8.2)이며, 에칭은 발생하지 않았다.

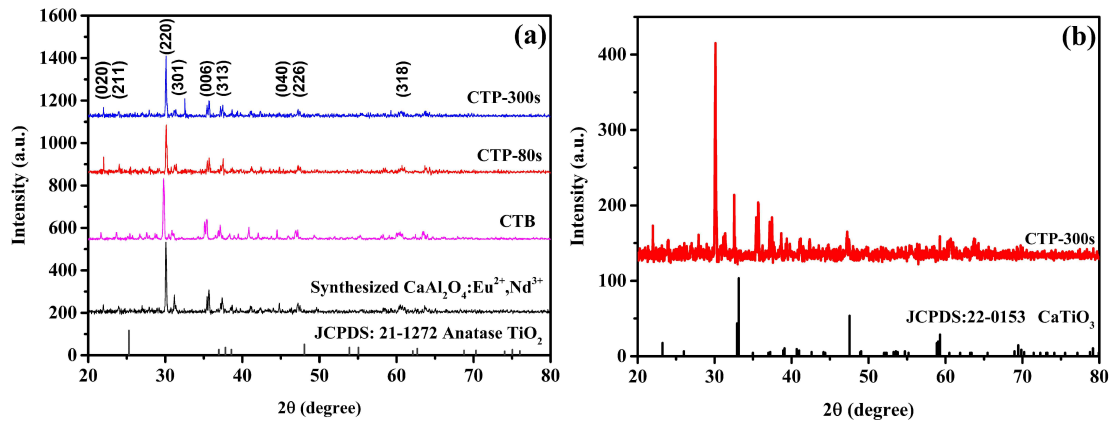


Fig. 3.5.1 (a) 고상 반응법으로 합성된 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 와, CTB, CTP-80s, CTP-300s 및 JCPDS card No. 21-1272 (Anatase TiO_2)의 XRD 패턴, (b) JCPDS card No.22-0153 (CaTiO_3)와 CTP-300s의 XRD 패턴의 비교.

과산화 처리와 담지시간의 영향을 고찰하기 위해서 합성된 분말입자의 미세구조를 조사하였다. Fig. 3.5.2는 합성된 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 및 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}/\text{TiO}_2$ 나노 복합소재의 전계방출주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다. Fig. 3.5.2(a)는 TiO_2 코팅 되어 있지 않은 촉광체 입자의 사진이며 Fig. 3.5.2(b)는 과산화 처리 없이 TBOT 용액으로 TiO_2 코팅한 복합소재 (CTB)사진이다. Fig. 3.5.2(c)는 과산화 처리한 peroxo titanium complex 용액으로 80 s동안 dip-coating된 CTP-80s 샘플의 SEM 사진이며 Fig. 3.5.2(d)는 300 s동안 dip-coating한 CTP-300s 샘플의 SEM 사진이다.

Fig. 3.5.2(b)로 과산화 처리 없이 TBOT 만 사용하여 코팅했을 때 촉광체표면에 에칭이 일어나지 않고 구형의 TiO_2 입자들이 촉광체 표면에 코팅돼 있는 것을 확인할 수 있다. CTP-80s 샘플의 경우 TiO_2 입자들이 표면에 대량 코팅돼 있는 것을 확인할 수 있으나 에칭되어 표면에 micro-pores가 생성되었다. CTP-300s 샘플은 담지시간이 너무 길어서 표면에 웨이브형 micro-ridges가 형성되었고 micro-ridges 표면에 TiO_2 코팅이 돼있는 것을 확인하였다. 웨이브형 micro-ridges는 코팅 과정 중에 촉광체 표면 에칭되어 TiO_2 와 생성된 CaTiO_3 로 판단된다. Fig. 3.5.2(e)는 CTP-80s 샘플의 EDS 분석결과를 나타낸 그래프이다. Ca, Al, Ti 의 피크를 검출하였다.

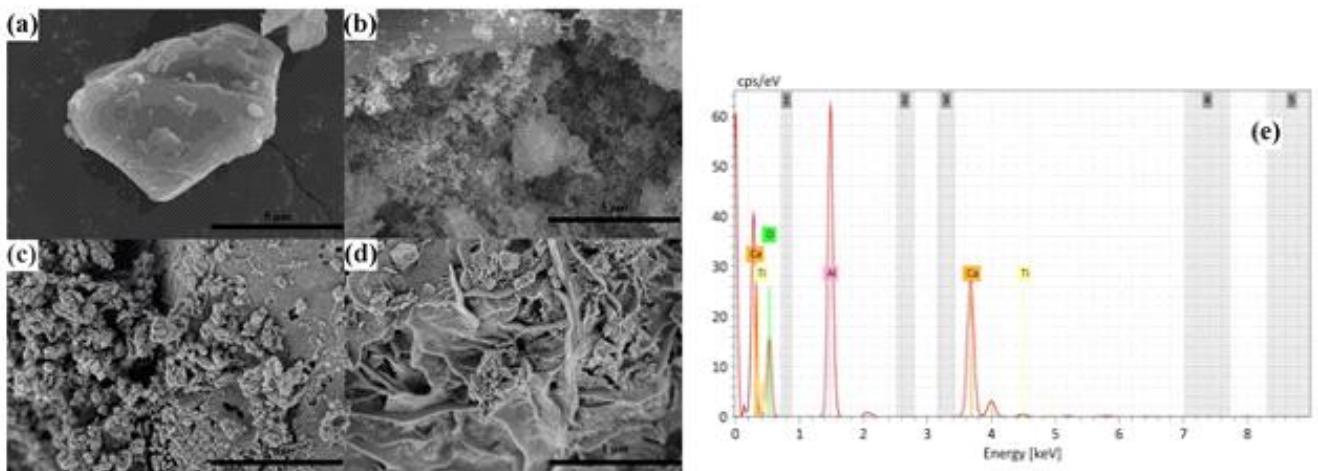


Fig. 3.5.2 SEM 이미지 (a) 고상반응법으로 합성된 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ (b) sample CTB (c) sample CTP-80s and (d) sample CTP-300s (e) CTP-80s의 EDS 스펙트럼.

형광분광도계를 이용하여 복합시료의 발광 스펙트럼을 조사하였다. 모든 시료가 443 nm 에서 피크가 나타났고 TiO₂ 코팅된 복합소재의 발광 강도는 코팅 전보다 떨어졌다. CTB시료의 발광강도는 CTP-80s 시료와 CTP-300s 시료보다 50%정도 떨어지며 가장 낮은 intensity를 보였다. 출판된 논문에서는 산성 조건은 촉광체의 발광성능 개선할 수 있다고 보고된다. CTP-300s 시료의 경우는 CaTiO₃가 형성되어 시료에 방출된 잔광을 막혀서 CTP-80s 시료보다 발광강도 약하다. 그러나 감소되어도 commercial 촉광체와 유사한 발광강도를 유지할 수 있다.

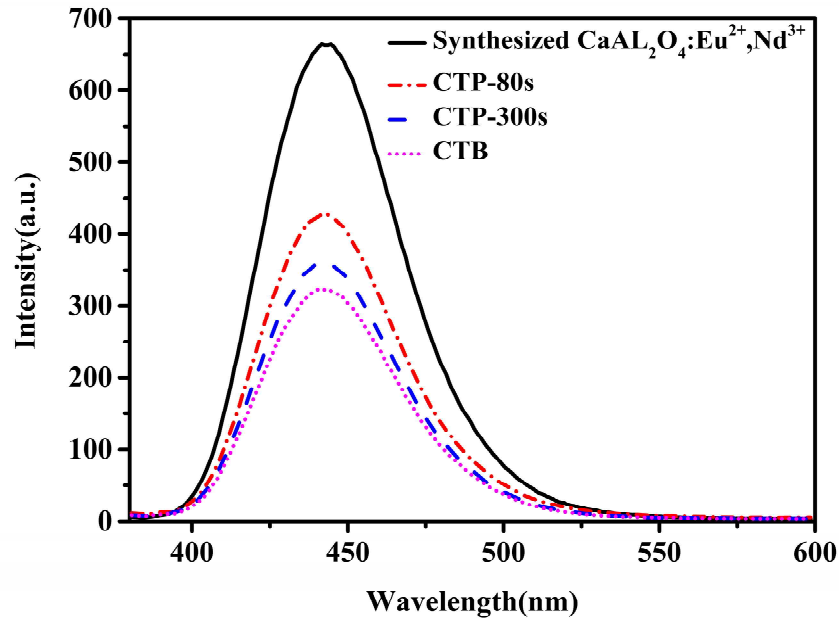


Fig. 3.5.3 CaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺ 및 CaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺ /TiO₂ 복합체의 포토루미네선스(PL) 스펙트럼.

(3) TiO₂/CaAl₂O₄: Eu²⁺,Nd³⁺ 촉광 광촉매 복합소재의 광활성 특성 고찰

CaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺/TiO₂ 복합소재의 광분해효율은 UV 또는 visible light 하에서 메틸렌 블루 광 분해 실험을 통해 측정하였다. Fig. 3.5.4는 400 °C에서 열처리한 CTB, CTP-80s, CTP-300s 시료를 UV 하에서 MB 수용액에 대한 광분해 특성을 비교한 그래프이다. 과산화 처리 하지 않은 CTB 복합소재보다 과산화 처리한 CTP 복합소재가 더 우수한 광분해 활성을 가지고 있다. CTP-80s 시료는 180 min에 82%의 MB를 광분해 효율을 보였고, CTP-300s 시료는 180 min에 66%의 MB광분해 효율을 보였다. 그러나 CTB 시료는 180 min에 62%의 MB 광분해 효율을 보였다. 이는 CTP 시료에서 에칭이 일어났기 때문이라고 판단된다. CTP 시료 표면에 micro-porosity와 wavy micro-ridged morphology가 생성되어 광분해 반응이 진행할 때 MB 분자와 접촉 면적이 커졌기 때문에 반응 속도가 빨라진 것으로 생각된다.

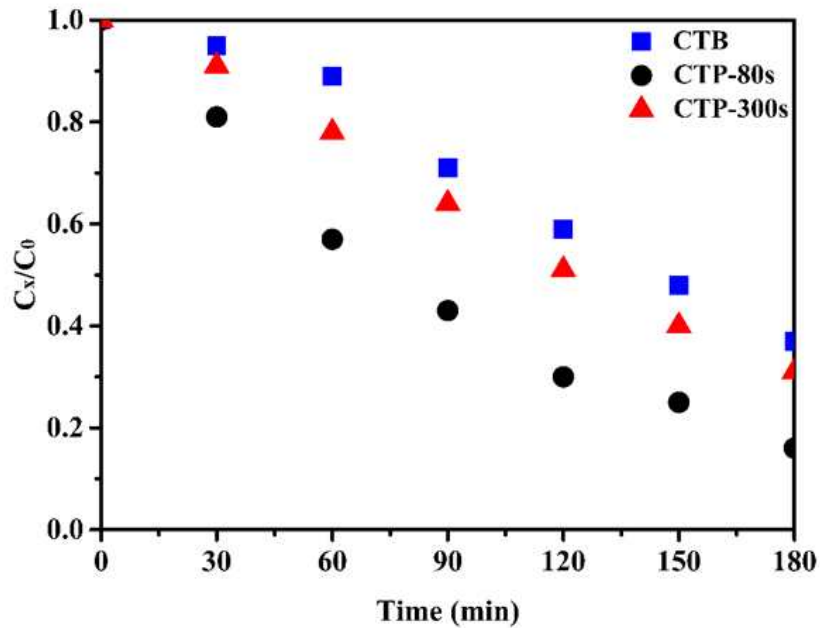


Fig. 3.5.4 침지 시간이 다른 나노 복합체의 UV광 하에서의 메틸렌 블루의 광분해 효율.

Fig. 3.5.5는 CTB, CTP-80s, CTP-300s 시료의 MB solution 광분해 특성을 visible light 하에서 비교한 그래프이다. UV 하에서 진행한 실험결과와 유사하였는데 CTP-80s 시료가 가장 빠른 광분해 효율을 나타냈고 과산화 처리를 하지 않은 CTB 시료는 가장 느린 광분해 효율을 보였다. 또 Visible light 하에서 대조군으로 상업용 P25 TiO_2 광분해 실험을 진행하였으나 광분해 반응이 전혀 일어나지 않았다. 촉광제와 합성된 TiO_2 의 band gap이 줄어들었기 때문에 가시광에서 광분해 반응이 일어날 수 있다.

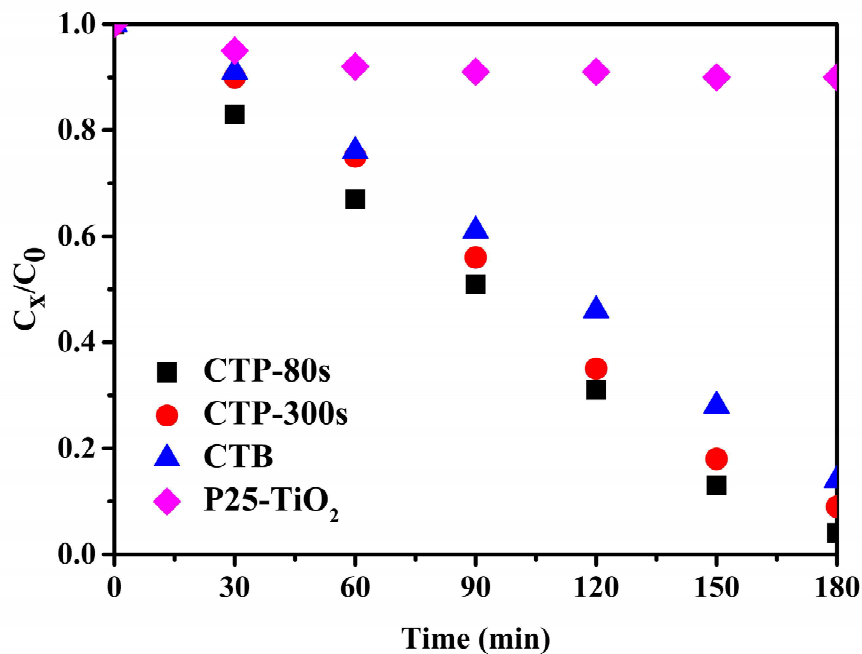


Fig. 3.5.5 침지 시간을 달리하여 제작한 phosphor/ TiO_2 나노복합체와 P25- TiO_2 의 가시광 하에서 광분해 효율.

제 4 절 타일/보드 적용을 위한 고광활성 축광성 광촉매 비드 제조 연구

1. Fe-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 축광 광촉매 비드 제조

(1) 축광 광촉매 비드 시편 준비 및 실험 방법

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체 슬러리로부터 10wt% CaCl_2 용액에 축광성 형광체 비드 지지체를 알지네이트법 (Algination method)을 이용하여 제작하였다. 슬러리 용매는 증류수 (Deionized water)에 알긴산 나트륨 (Na-alginate)을 분산시키고 500rpm에서 30분동안 전기 교반기 (overhead electric stirrer)를 이용하여 제조하였다. 그 다음, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체 (BG-300M, Luminova) 분말을 알긴산 나트륨 용매에 분산시키고 전기 교반기를 이용하여 혼합하였다. 이렇게 제작 된 형광체 슬러리는 5mm 노즐을 통해 10wt% CaCl_2 용액에 드롭 캐스팅 (Drop-casting)되어 겔화(Gelation)에 의해 비드로 형성되었다. 제작 된 비드는 공기중에 2시간 동안 건조시킨 뒤, 전기오븐 내에서 100°C 로 12시간동안 건조를 진행하고, 5% H_2 와 95% N_2 혼합가스 환원 분위기에서 1350°C 로 2시간동안 소결하였다. 그 다음, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 0.06, 0.12 및 0.18M (Molarity)로 100mL의 증류수에 용해시켜 25°C 에 2시간 동안 교반시켜 Fe-impregnation 용액을 제작하였다. 제작 된 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 용액 50mL에 50g의 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체 비드를 초기 습윤 함침법 (incipient wetness imprgnation)을 이용하여 코팅하였으며, 이 후 초과 된 과량의 용액을 여과하였다. Fe가 함침 된 형광체 비드를 100°C 에서 12시간 동안 건조하고, 머플로에서 400°C 로 2시간 동안 열처리 하였다.

TiO_2 광촉매는 이산화티타늄 졸-겔 (Sol-gel) 방법에 의하여 형광체 비드에 코팅 되었다. 졸-겔 코팅을 위한 티타늄 수용액은 이소프로폭사이드 전구체 (Titanium isopropoxide, TTIP), 에탄올, 증류수 및 질산을 각각 1:8:4:0.1 부피비(vol%)로 준비하여 교반하고 24동안 에이징(aging)하였다. Fe가 도핑 된 50g의 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체 비드는 6시간 동안 중간 건조 단계를 포함하는 2사이클 공정에 의해 50mL 이산화티타늄 졸에 100°C 에서 침지 코팅이 이루어졌다. 마지막으로, Fe함침 된 비드와 Fe를 함침하지 않은 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체 비드는 450°C 에서 90분 동안 가열하고 10분동안 유지하여 N_2 및 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 가스에서 열처리 되었다. 비교를 위해 기존의 열처리는 450°C 에서 2시간동안 머플로를 이용하여 진행되었다.

$\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체 비드의 광 반응성 테스트는 톨루엔 (C_7H_8 , $10.7\mu\text{mol/mol}$)으로 채워진 2L Tedlar 휘발성 유기 화합물(VOCs) 샘플링 백 (25x20cm)에서 평가되었다. 조사 된 광원은 샘플링 백 상단 10cm 거리에 고정되었고, 실험 내내 톨루엔 VOC가스를 마그네틱 막대를 이용하여 순환시켰다. 가시광선에서의 광반응은 2L Tedlar 샘플링 백 상단 10cm 높이에 고정 된 100w 백열전구 가시광원으로 진행되었다. 가시광에 의한 반응을 확인하기 위해 410nm 이하의 파장을 차단하는 필터는 전구 위에 삽입되었고, 냉각 팬은 국부적인 가열을 방지하기 위해 Tedlar 샘플링 백 위에 공기를 지속적으로 순환시켜주었다. 톨루엔 VOC 광 분해는 특정 간격 동안 가스 크로마토그래피 분석기 (GC system, Agilent 7890A)에 1mL의 가스를 샘플링하여 평가하였다.

(2) Fe-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 축광 광촉매 비드의 물성 및 발광 특성

합성 된 Fe 도핑 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 광촉매에 대한 XRD 스펙트럼은 Fig.4.1.1에 나와 있다. Fig. 4.1.1a에 화살표로 표시된 것처럼 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체의 주 피크가 감소하였다. 같은 상황에서, 그림내 별(*)로 표시 된 피크는 강도가 현저하게 증가한 것을 확인 할 수 있다. 그림1-1a에서 주요 형광체 피크가 사라지는 것은 복합 재료의 새로운 위상이 나타났음을 분명히 나타낸다. 정확

히는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체에 Fe를 함침시킨 뒤, Fe가 도핑 된 형광체 비드에 TiO_2 를 코팅 한 후 400°C 와 450°C 에서 2단계 열처리를 수행하였다. Fe 도핑 및 TiO_2 코팅과 관련 된 XRD 피크는 그림 1-1b의 Fe_2O_3 및 TiO_2 의 표준 피크를 참조하였다. 33.3° 및 57.7° 의 피크는 Fe_2O_3 의 표준 JCPDs인 00-033-0664와 일치하며, 해당 JCPDs에서 관찰 된 가장 높은 강도의 피크는 0.18M 농도로 Fe 도핑 된 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 에서 관찰된다. TiO_2 의 피크도 형광체와 일치하는 위치에 피크를 나타내 지만, 38.4° 에서 나타나는 피크는 0.18M Fe-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체 피크에서 지배 적으로 나타난다.

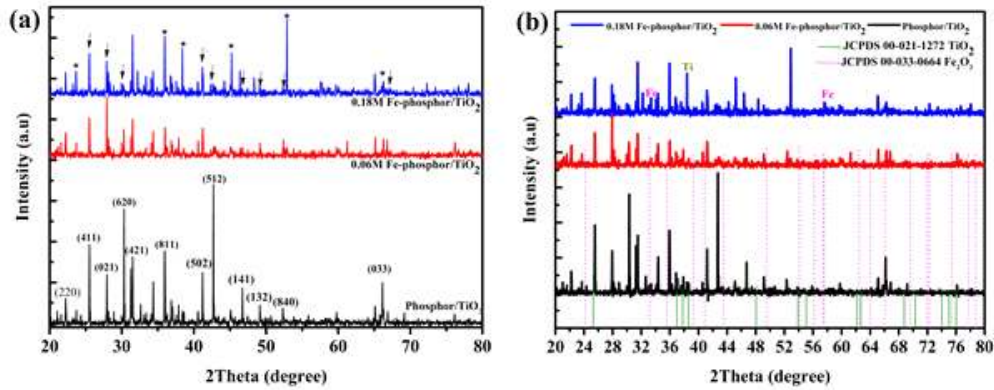


Fig. 4.1.1 XRD 스펙트럼 (a) Fe-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 비드 (b) Fe_2O_3 와 TiO_2 의 JCPDs.

형광체/ TiO_2 비드의 비교와 Fe 도핑에 의한 변화를 Fig.4.1.2의 이미지로 나타내었다. 실내등(Fig. 4.1.2i)에서 보이는 노란색 변화는 Fe 함침이 없는 하얀색의 형광체 비드와 비교하여 형광체 비드에 Fe가 함침되었음을 보여준다. Fe 도핑 된 형광체/ TiO_2 비드는 특히 Fig. 4.1.2(c) 및 (d)에서 Fe 도핑 이 증가함에 따라 어두운 황색을 나타낸다. 비드는 4d-d 전이를 통한 형광체 방출 특성으로 인해 어둠 속에서 심미적인 청록색 빛 방출을 보인다(Fig. 4.1.2ii). 주사전자현미경 (SEM)은 TiO_2 클러스터가 형광체 입자에 코팅되어 있음을 보여준다 (Fig. 4.1.3(a,b)). EDS 스펙트럼은 Fig. 4.1.3(c)에서 0.06M Fe 도핑 된 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 형광체 비드의 모든 원소에 대한 피크를 보여주었다. 그러나 Table 4.1.1은 원자 퍼센트 단위로 원소를 나타낸 것으로, 부피가 큰 비드 구조로 인해 Eu^{2+} 와 Dy^{3+} 가 검출되지 않았다. 흥미롭게도, 환원 분위기에서의 열처리는 0.07 원자 퍼센트의 N 도핑을 초래했으며, K, Na 및 Si는 바인더 성분이다. 바람직하지 않은 상변태를 최소화하기 위한 열 온도가 짧고 낮기 때문에, N의 양은 매우 적게 나타났다. 환원성 분위기는 광촉매 반응성을 향상시키는 방법으로 정전기 적으로 N을 도핑하는 TiO_2 에 대해 가장 좋은 방법이다.

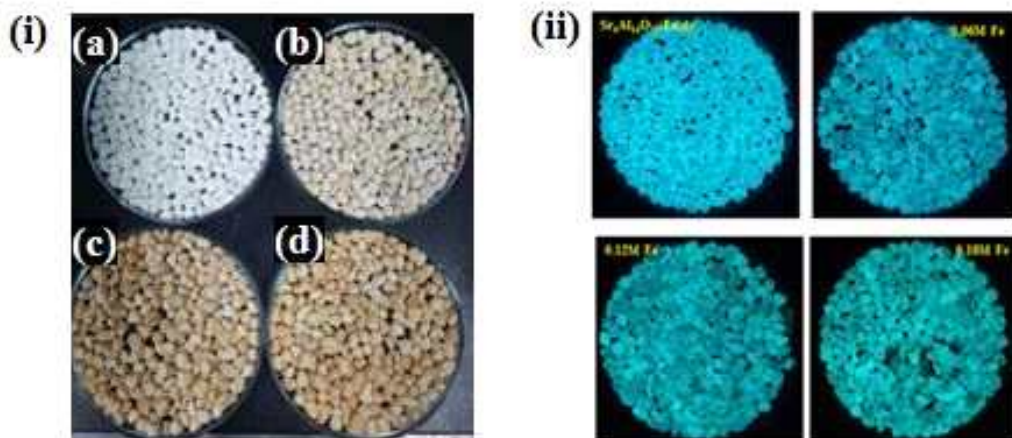


Fig. 4.1.2 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ Fe도핑 비드의 이미지 (a) 0 M Fe, (b) 0.06 M Fe, (c) 0.12 M Fe (d) 0.18 M Fe (i) 실내등 (ii) 암시야 잔광.

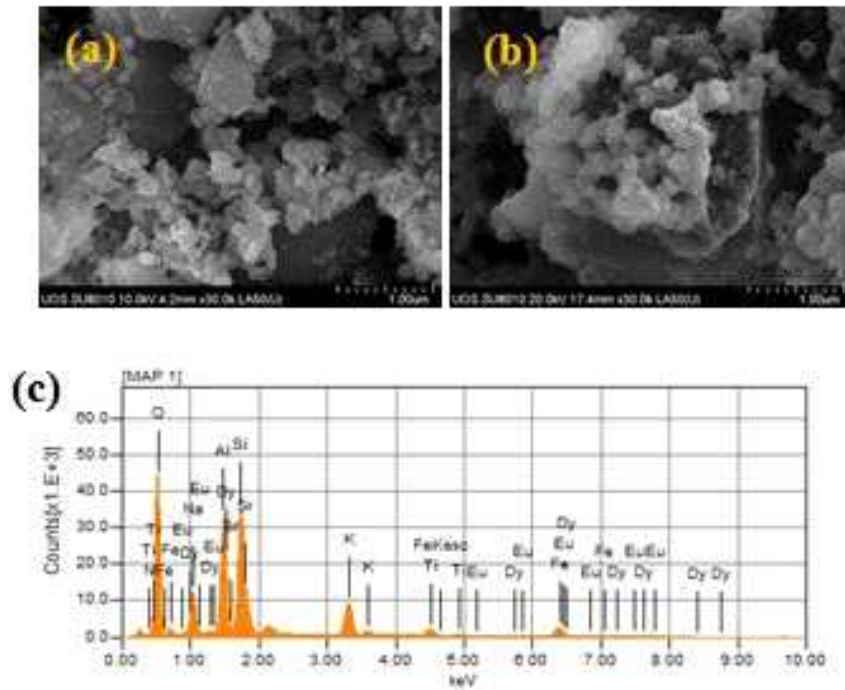


Fig. 4.1.3 주사전자현미경 사진 (a) 0.06 M Fe 도핑 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (b) 0.18 M Fe 도핑 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (c) 0.06 M Fe 도핑 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 복합소재의 원소 스펙트럼

Table 4.1.1 0.06 M Fe 도핑 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 복합소재의 EDS 분석.

Formula	mass%	Atom%
N	0.04	0.07
O	39.62	59.11
Na	5.59	5.81
Al	11.77	10.41
Si	14.19	12.06
K	7.76	4.74
Ti	2.94	1.46
Fe	9.17	3.92
Sr	8.90	2.43
Eu	nd	nd
Dy	nd	nd
Totals	100.00	100.00

X선 광전자 분광법 (XPS) 조사 분석은 비드 표면에서 수행되었다. 조사 스펙트럼은 Fig. 4.1.4(a)에서 O1s, C1s 및 Ti2p에 대한 뚜렷한 피크를 보여준다. 다른 피크는 규산나트륨 결합체로 인해 Na1s 및 Si2p를 나타낸 반면, Fe2p 피크는 1 atomic% 미만이어서 711 및 724eV에서 나타나지 않았다. Fe2p에 대한 고해상도 XPS 스펙트럼은 Fig. 4.1.4(b)에서 0.06M Fe 함침 형광체/ TiO_2 비드보다 0.18M Fe에서 더 높은 강도를 보여준다. 피크는 Fe가 형광체 표면에 도핑 되었음을 확인하는 711 및 724eV에 대한 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 및 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 에 대해 나타났다. XPS로 조사한 비드 표면의 원자% 조성은 Table 2와 같으며, O1s, C1s, Ti2p, Fe2p 원소가 확인되었다. TiO_2 가 코팅 된 형광체 비드만이 가장 적은 양의 Ti 및 O 원자 퍼센트를 얻었다. 흥미롭게도 원자 퍼센트 Ti2p는 0.06M 및 0.18M Fe 함침 효과로 각각 2.18 및 3.37로 증가하였다. N은 마이크로 스케일 스캐닝 영역으로 인해 EDS에서는 검출이 되었지만, XPS 조사 스펙트럼에서 400eV에서 N피크는 기기의 검출 한계 미만이기 때문에 검출되지 않았다.

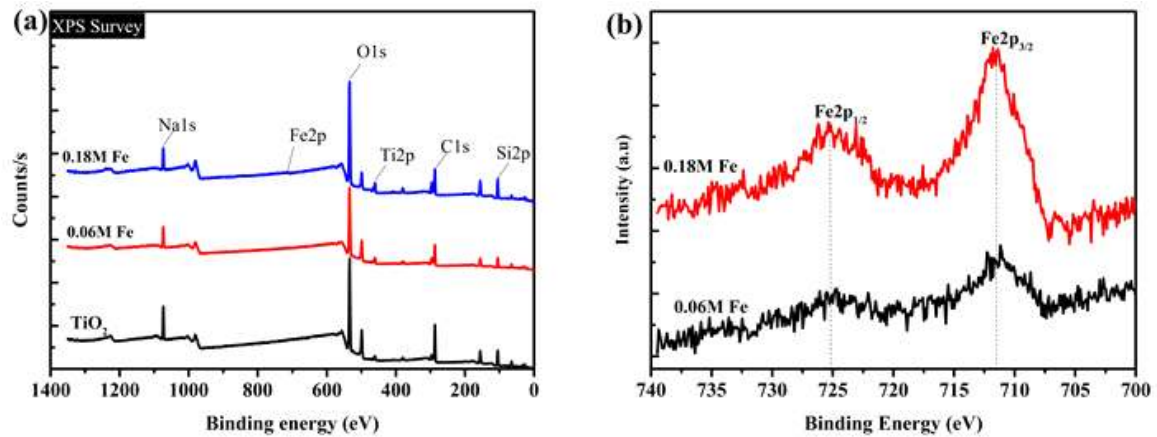
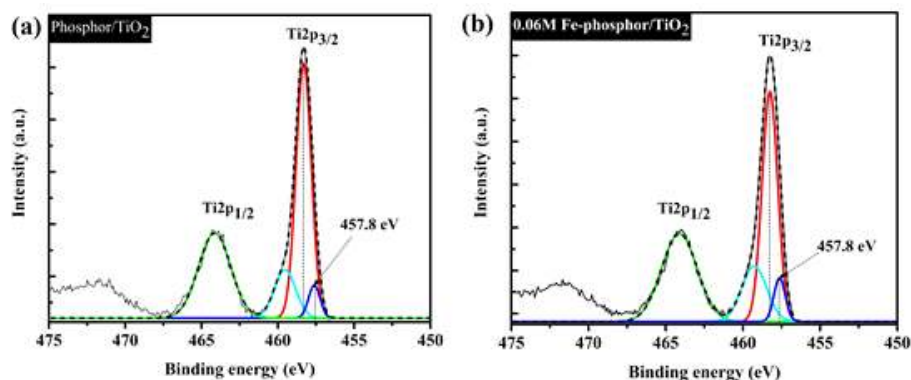


Fig. 4.1.4 (a) XPS survey 스펙트럼 및 (b) Fe-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 의 Fe2p XPS 스펙트럼.

Table 4.1.2 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 의 surface survey의 XPS atomic% composition

Photocatalyst	O1s Atomic%	C1s Atomic%	Ti2p Atomic%	Fe2p Atomic%
Phosphor/ TiO_2	58.11	40.11	1.78	-
0.06M Fe-phosphor/ TiO_2	66.22	30.42	2.78	0.59
0.18M Fe-phosphor/ TiO_2	70.68	25.15	3.37	0.81

Deconvolution 된 XPS 스펙트럼은 Fig. 4.1.5에서 형광체/ TiO_2 복합 비드에서 Ti2p 및 O1s 결합 에너지 피크를 나타낸다. 형광체/ TiO_2 합성물에 대한 Ti2p의 XPS deconvolution은 457.8, 458, 459 및 454eV에서 피크로 표시된다. 457.8eV 피크는 산소 결핍 Ti를 나타내고 산소 결핍 피크는 0.06M Fe에서 가장 높았지만, 0.18M Fe 함침에서는 감지되지 않았다 (Table 4.1.3a). Deconvoluted O1s 피크는 Fig. 4.1.5 (c~d)에서 산소 결핍 Ti^{4+} 대 TiO_2 피크 비율을 보여준다 (Table 4.1.3b). 더욱이, Ti-OH 퍼센트 면적은 82.4%로 가장 높았고, 형광체/ TiO_2 및 0.18M Fe 형광체 TiO_2 에서 각각 75.3% 및 76.7%로 뒤처졌다. 따라서 0.06M Fe 도핑 된 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 비드에서 가장 빠른 광활성이 관찰되었다.



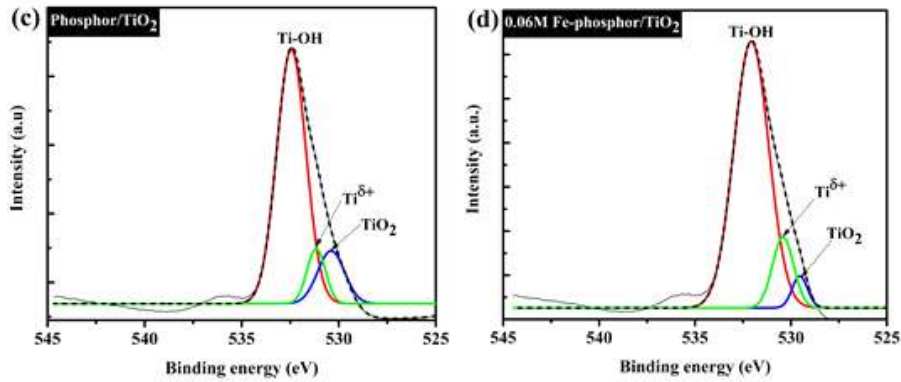


Fig. 4.1.5 phosphor/TiO₂와 0.06M Fe 도핑 TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺의 XPS deconvolution of (a-b) Ti2p (c-d) O1s

Table 4.1.3 (a) Ti2p (b) O1s에 대한 TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ 광촉매의 XPS deconvolution 요약.

(a) Deconvolution of Ti2p		457 eV	458 eV	459 eV	464 eV	Total
Phosphor/TiO ₂	Area	1,187.8	12,332.2	3,229.6	8,587.7	25,337.3
	Area%	4.7	48.7	12.7	33.9	100
0.06M Fe-phosphor/TiO ₂	Area	1,865.7	13,736.4	5,263.8	11,830.3	32,696.2
	Area%	5.7	42.0	16.1	36.2	100
0.18M Fe-phosphor/TiO ₂	Area	-	30,302.7	14,173.5	19,778.0	64,254.2
	Area%	-	47.2	22.0	30.8	100
(b) Deconvolution of O1s			Ti-OH	Ti ^{δ+}	TiO ₂	Total
Phosphor/TiO ₂	Area		348,576.1	47,657.4	66,702.3	462,935.8
	%		75.3	10.3	14.4	100
0.06M Fe-phosphor/TiO ₂	Area		276,407.6	44,418.6	14,465.7	335,291.9
	%		82.4	13.2	4.3	100
0.18M Fe-phosphor/TiO ₂	Area		389,921.6	85,325.6	45,143.3	520,390.5
	%		76.7	16.3	8.7	100

Fe가 함침 된 형광체/TiO₂ 비드의 확산 반사 스펙트럼은 Fig. 4.1.6에 나와 있다. Fe가 함침 된 형광체/TiO₂ 비드는 흡수가 이동하고 가시광선 영역으로 확장되었다. 이러한 적색 이동은 형광체의 Fe 도핑이 증가함에 따라 확대되었다. 또한 Fe 산화물은 더 밝은 색의 형광체/TiO₂ 비드와 비교하여 빛의 산란을 감소시키는 짙은 노란색을 가진다. 확산 반사 스펙트럼의 확장은 광촉매 성능을 위한 가시광선 감도에 유익한 이중 접합에서 좁아지는 밴드 갭과 관련이 있다.

360nm 파장의 샘플을 여기하여 얻은 광발광(PL) 방출 스펙트럼은 최대값이 490nm로 고정 되어있다 (Fig. 4.1.7), 흥미롭게도 PL 방출 강도는 Fe 함침이 증가함에 따라 감소하였다. 방출 강도의 거의 50%는 N₂ 분위기에서 열처리 된 0.18M Fe-phosphor/TiO₂ 비드에서 손실되었다(Fig. 4.1.7a). Fig. 4.1.7(b)에서 N₂-H₂ 분위기에서 열처리 된 비드의 경우 피크 강도의 10% 만 감소하였다. Fe 함침 농도의 변화와 관계없이 방출 강도는 90% 효율로 유지되었다. 따라서 N₂-H₂ 분위기는 발광 방출의 손실을 방지하는데 유리하다.

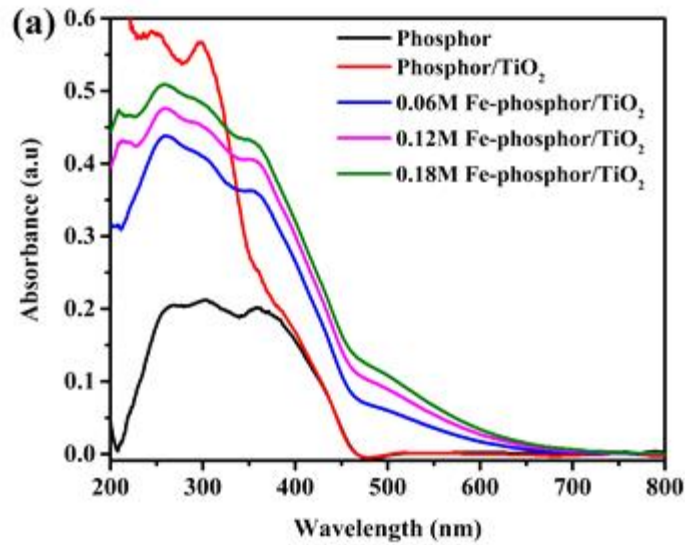


Fig. 4.1.6 Fe 도핑 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 광촉매의 확산 반사 UV-VIS 흡수 스펙트럼

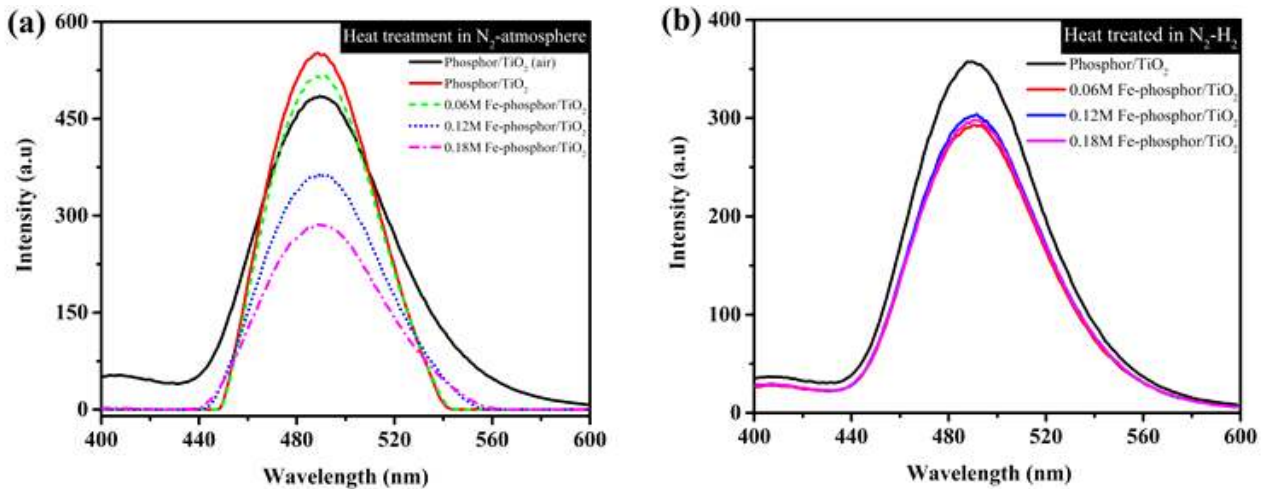


Fig. 4.1.7 Fe 도핑 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 광촉매의 열처리 분위기에 따른 방출 스펙트럼
(a) N_2 분위기, (b) $\text{N}_2\text{-H}_2$ 분위기

(3) Fe-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 촉광 광촉매 비드의 광활성 특성

N_2 로 열처리 된 Fe 함침 형광체/ TiO_2 비드의 UV 광 하에서의 광활성에 의한 톨루엔의 광분해는 Fig. 4.1.8(a)에 나타냈다. $\text{N}_2\text{-H}_2$ 환원 분위기에 열처리 된 형광체/ TiO_2 복합체의 광분해 성능은 TiO_2 만이 코팅 된 형광체 비드에 비해 광반응성이 개선 된 것으로 나타났다. 더욱이 기존의 공기중 열처리 는 가장 낮은 효율을 보였다. 따라서 환원 분위기는 앞서서 논의한 바와 같이 산소 결핍 Ti의 형성으 로 인해 광촉매 효율을 향상시키는데 유리하다. $\text{N}_2\text{-H}_2$ 분위기에서 열처리 된 Fe가 함침 된 형광체 / TiO_2 비드의 UV 광 반응성은 Fig. 4.1.8(b)와 같다. 가시광선 조사 30분 이내에 0.06M Fe가 함침 된 형광체/ TiO_2 비드에서 100% 톨루엔 분해가 분명하게 관찰되었다. 확산 반사 스펙트럼에서 입증된 바와 같이 가시광선을 향한 흡수의 확장은 가시광선을 민감하게 만드는 Fe 함침 형광체/ TiO_2 복합재 의 능력을 나타낸다. 그러나 30분 동안 0.12 및 0.18M도 약 90%의 효율을 나타내었다. 두 합성물에서 가장 높은 Fe-O 비율이 관찰되었기 때문에 과도한 Fe-O는 형광체/ TiO_2 이중 접합에서 장벽으로 작용하는 것으로 관찰되었다. 가장 광반응성이 높은 0.06M Fe 도핑 형광체/ TiO_2 에서 이중접합은 산소 결핍 Ti와 표면에서 가장 높은 Ti-OH를 특징으로 한다(Fig. 4.1.5c 및 Table 4.1.3).

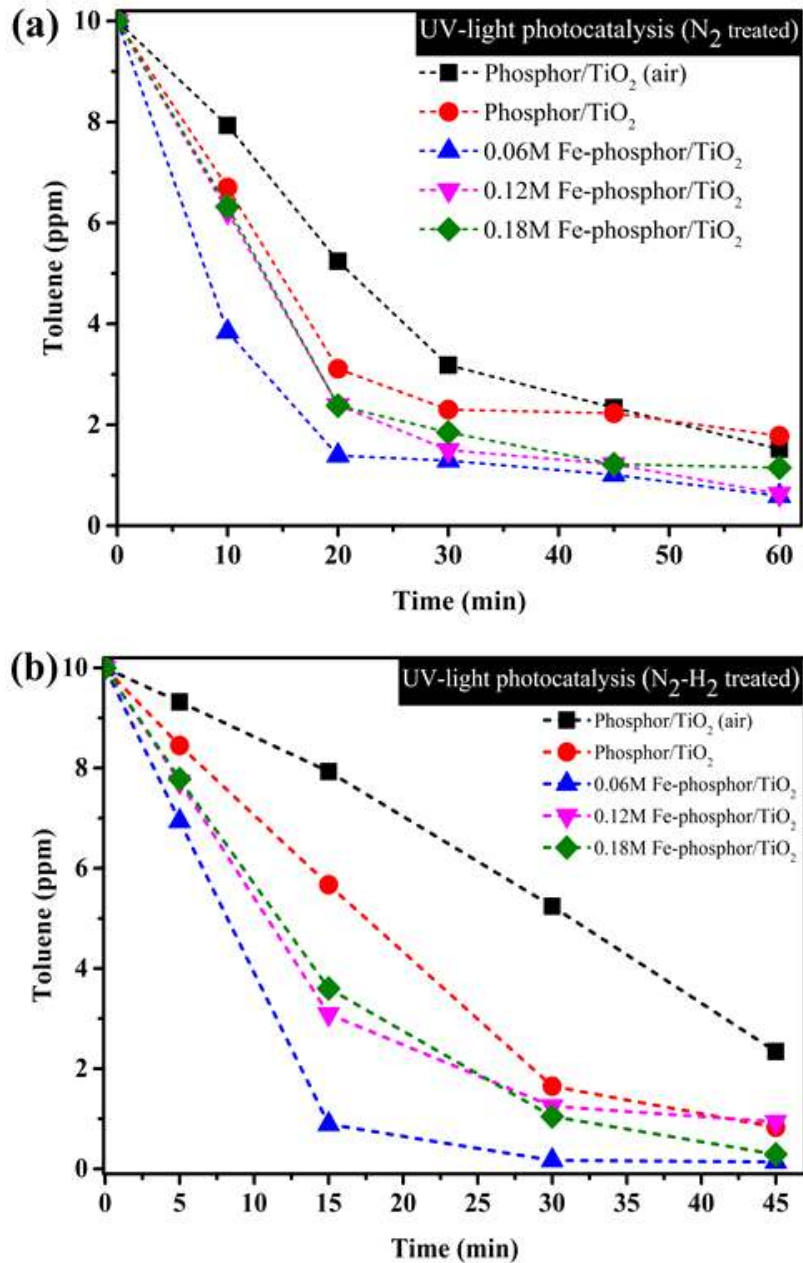


Fig. 4.1.8 (a) N_2 (b) N_2-H_2 분위기에 따른 Fe 도핑 $TiO_2/Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 광촉매의 자외선 하에서의 톨루엔 가스의 광분해 반응

0.06M Fe 도핑 형광체/ TiO_2 비드의 가시광 광촉매 효율은 Fig. 4.1.9(a)에 나타냈다. N_2-H_2 에서 0.06M Fe-형광체/ TiO_2 를 열처리한 결과, N_2 분위기를 따라잡는 뛰어난 광촉매 효율을 보였다. Fig. 4.1.9(b)는 N_2-H_2 에 이어 N_2 분위기에서 열처리 된 0.06M Fe 도핑 형광체/ TiO_2 비드가 가장 빠른 반응을 보여준다. Fe 도핑의 효과를 평가하기 위해 공기 중 형광체/ TiO_2 , N_2 및 N_2-H_2 를 대조군 샘플로 사용하였다. 기울기(Table 4.1.4)로 나타낸 바와 같은 반응 상수의 속도는 0.06M Fe 도핑 형광체/ TiO_2 에서 가장 높게 나타났다. 정확하게 상수는 N_2-H_2 분위기에서 열처리 된 0.06M Fe 도핑 된 샘플에 대해서 0.74554 min^{-1} 이었으며, 유사한 환경에서 열처리 된 Fe 도핑이 되지 않은 형광체/ TiO_2 비드(0.08149 min^{-1})가 가장 낮았다. 따라서, Fe 도핑 된 형광체/ TiO_2 비드 및 N_2-H_2 분위기는 광활성 복합 재료를 합성하기 위한 최적의 조건으로 평가되었다.

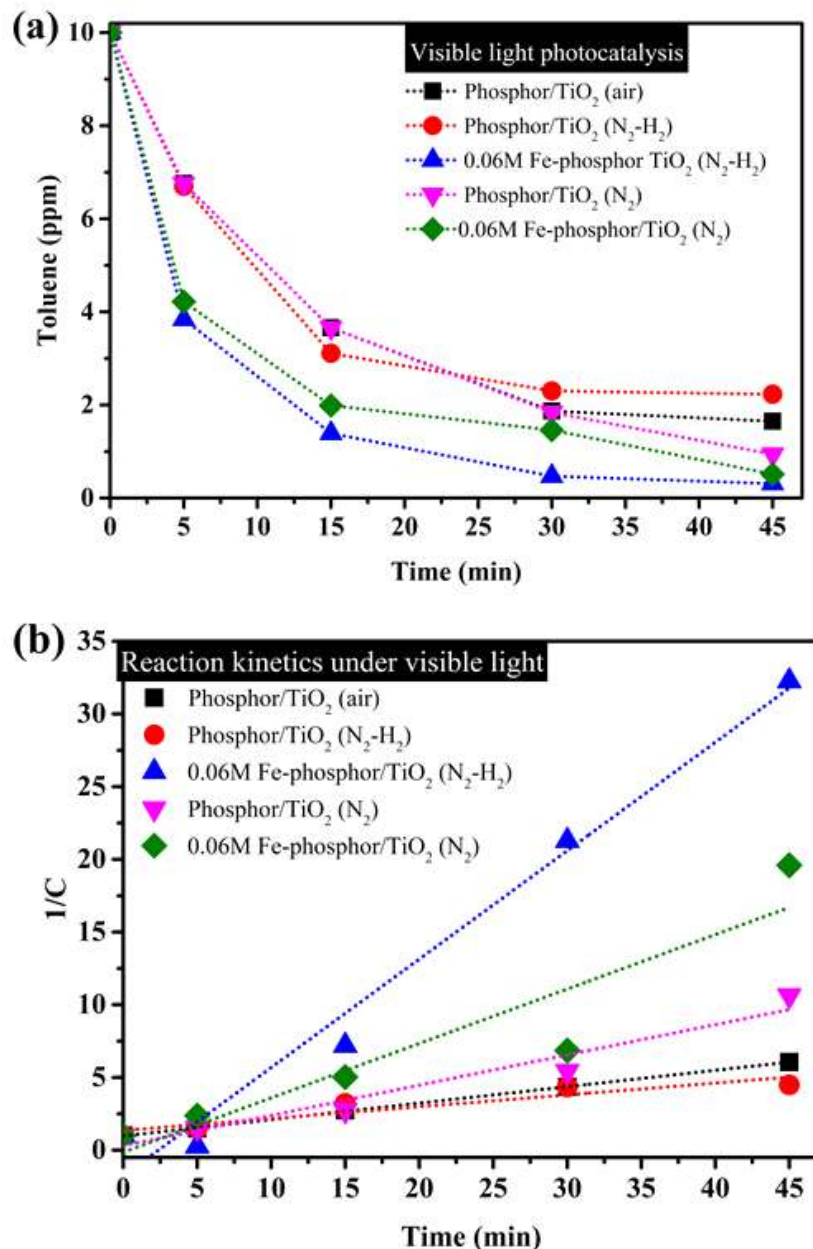


Fig. 4.1.9 (a) 각각 N₂와 N₂-H₂ 분위기에서 열처리 된 0.06 M Fe 도핑 TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ 광촉매의 가시광선 하에서 톨루엔 가스의 광분해 반응 (b) 운동학적 반응 속도 그래프

Table 4.1.4 TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ 광촉매의 반응 상수 요약.

Photocatalyst	Intercept Value	Standard Error	Slope Value	Standard Error	Adj. R-square
Phosphor/TiO ₂ (air)	0.97792	0.03593	0.11295	0.00143	0.99936
Phosphor/TiO ₂ (N ₂ -H ₂)	1.35932	0.42958	0.08149	0.01705	0.84527
0.06M Fe-Phosphor/TiO ₂ (N ₂ -H ₂)	-1.76815	1.5816	0.74554	0.06276	0.97224
Phosphor/TiO ₂ (N ₂)	0.31044	0.7018	0.20813	0.02785	0.93203
0.06M Fe-Phosphor/TiO ₂ (N ₂)	-0.14123	2.09014	0.37421	0.08294	0.82872

2. TiO_2/Cu -doped $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 축광 광촉매 비드 제조

(1) TiO_2/Cu -doped $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 축광 광촉매 비드 제조 방법

본 연구에서는 타일/보드 건축재에 적용이 쉽고 광촉매 고정체로서 용이한 형상의 축광체 비드를 제조하였다. 축광성 형광체 비드는 축광체 분말과 바인더로써 Na_2SiO_3 (Sodium silicate, Liquid glass)와 Zeolite를 사용하여 제작하였으며, 원료를 섞어 제작된 슬러리(Slurry)를 Syringe에 담아 CaCl 용액에 Drop-casting 하였다. CaCl 용액과 접촉하여 탈수과정이 이루어진 축광성 형광체 비드를 분리하고 이후 100°C 에서 8시간 동안 건조하고, 350°C 에서 3시간 동안 열처리 하여 비드 형태의 축광성 형광체를 얻을 수 있었다. 축광성 형광체 비드의 경우는 두가지 형태로 제작이 되었다. 하나는 바인더인 Zeolite를 사용하지 않고 Na_2SiO_3 만을 이용하여 제작한 비드이고 나머지 하나는 Zeolite를 사용하여 제작한 비드이다. 두 종류의 비드는 Zeolite 유무에 따라 빛의 휘도, 강도, 형태가 모두 다르게 나타났다. 비드 지지체의 경우도 분말과 같이 수열합성 방법으로 이산화티타늄을 코팅하기 전, 삼수화 질산구리를 이용하여 Dip-coating 방법을 이용하여 구리 층을 형성하였다. 삼수화 질산구리는 각기 다른 0.62 - 0.165M 농도로 코팅 되었으며, 비드를 수용액에 담근 후 초음파를 가하여 지지체 표면에 구리 입자를 박리시켰다. 이 후 여과지를 이용하여 수용액과 축광성 형광체 분말과 비드를 분리하고 100°C 로 1시간동안 건조시킨 뒤, 90%-10% 질소수소 혼합가스를 사용하여 환원분위기에서 300°C 에 1시간 동안 열처리 하여 구리층 형성을 마무리 하였다.

이산화티타늄 수용액은 5:40:20:0.5 부피비로 각각 Titanium isopropoxide (TTIP), Ethanol, Deionized water, HNO_3 이다. 용매와 전구체인 TTIP를 비커에 담아 50°C 에서 2시간동안 교반시켜주었으며, 최종적으로 티타늄 이온이 고르게 섞인 티타늄수용액이 제작 되었다. 티타늄 수용액에 축광성 형광체 비드를 혼합하고 테플론 라이너에 담아 오토클레이브 반응기에 넣어 오븐에서 140°C 로 4시간 동안 가열하여주었다. 반응이 종료 된 후, 반응기를 상온에서 자연적으로 냉각시킨 뒤, 테플론 라이너를 분리하여 여과지를 통하여 비드 샘플과 초과된 여분의 용매를 분리하고 110°C 에 1시간 동안 건조시켜주었다. 이 후 이산화티타늄의 아나타제 상 형성을 위하여 공기분위기 하에서 전기로에 450°C 로 2시간 동안 열처리 하여 최종 형광체 비드-구리-광촉매 복합소재를 제작하였다.

(2) TiO_2/Cu -doped $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 축광 광촉매 비드의 물성 및 발광 특성



Fig. 4.2.1 축광성 형광체 비드 좌) 명시야 우) 암시야.

본 실험에서는 분말 상의 복합소재의 상용화에 대한 어려움을 해결하기 위한 응용 방법으로 분말 상의 축광성 형광체를 벌크화하여 비드 형태로 제작하였다. 축광성 형광체 비드 지지체는 바인더로 알칼리성 규산알루미늄 수화물인 제올라이트(Zeolite)와 Sodium silicate (Liquid glass)를 사용하여 제

작한 비드와 제올라이트를 사용하지 않고 순수 축광성 형광체 분말과 Sodium silicate를 사용하여 두 가지 종류로 제작되었다. Fig. 4.1.2(a)는 구리 담지와 이산화티타늄을 코팅하기 전, 제작 된 비드의 전자 여기 파장 분포 (Excitation spectra)를 나타내는 그래프이며, Fig.4.1.2(b)는 비드 지지체의 발광 파장 (Emission spectra)를 나타내는 그래프이다. 각각 비드의 휘도 특성에 대한 비교 대상으로는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 분말을 사용하였다. 먼저, 비드 지지체의 여기 분포를 살펴보면, 전체적인 Excitation intensity는 낮아졌지만, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 분말의 고유 전자 여기 영역인 360nm로 동일한 여기 파장을 갖는 것을 확인 할 수 있다. 발광 스펙트럼(Fig.4.1.2b)을 확인해보면, 바인더를 사용하여 비드로 제작 된 두 종류 모두 분말 상에 비하여 발광 세기가 감소한 것을 확인 할 수 있으며, 여기 파장 및 발광 파장 모두 제올라이트를 사용 한 비드에서 더 크게 감소한 것을 확인 할 수 있다. 이는, 형광체의 한 종류가 아닌 제올라이트와 발광 특성을 갖는 축광성 형광체가 고르게 섞여 전체적으로 발광 세기가 약해진 것으로 확인 할 수 있다.

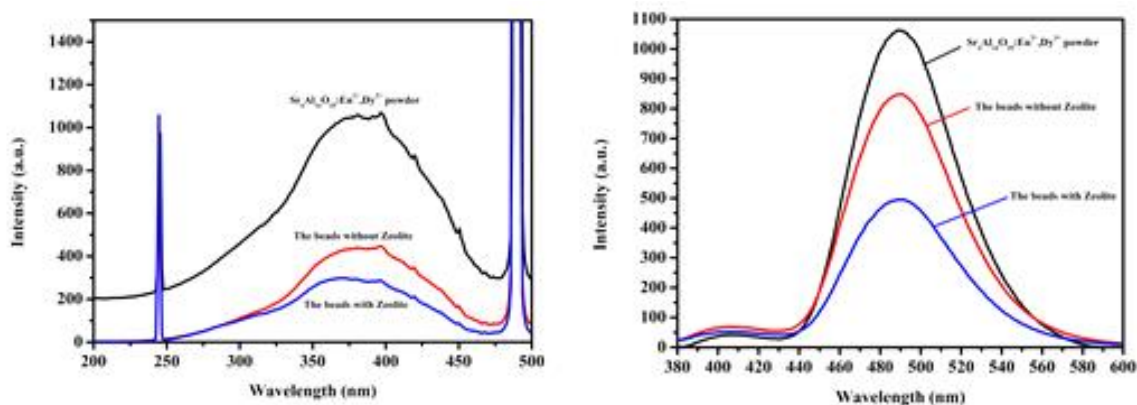


Fig. 4.2.2 (a) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 비드의 여기 파장 (b) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 비드의 발광 파장

Fig. 4.2.3은 축광성 형광체 분말을 바인더와 혼합하여 제작 한 축광성 형광체 비드의 FE-SEM 사진이다. 위 사진은 제올라이트를 사용하지 않고 분말과 Sodium silicate만 사용하여 제작 한 비드의 사진이고, 아래 사진은 분말과 제올라이트 Sodium silicate를 모두 사용 한 비드의 사진이다. 사진에서 확인 할 수 있는 가장 큰 차이점은 축광성 형광체 분말로 보이는 큰 입자 사이에 존재하는 제올라이트 입자의 유무이다. 제올라이트를 사용 한 아래 사진을 보면 축광성 형광체 분말 입자 간 빈 공간에 제올라이트 입자가 고르게 분포 되어있는 것을 확인 할 수 있다. 구조적 특성에서 확인 할 수 있는 제올라이트의 모습은 그보다 아래층에 형성 된 축광성 형광체 입자의 발광을 차단하게 되고 제올라이트의 유무에 따른 전체적인 휘도의 감소를 설명 할 수 있다. 제올라이트를 사용한 비드의 경우 형광성 축광체 입자 사이를 채운 제올라이트에 의해 휘도가 감소했지만, 축광성 형광체 분말 입자 크기보다 작은 제올라이트 입자의 고른 분포로 인하여 전체적인 비표면적이 상승한 것을 확인 할 수 있으며, 이로 인한 광분해 성능의 향상을 기대할 수 있다.

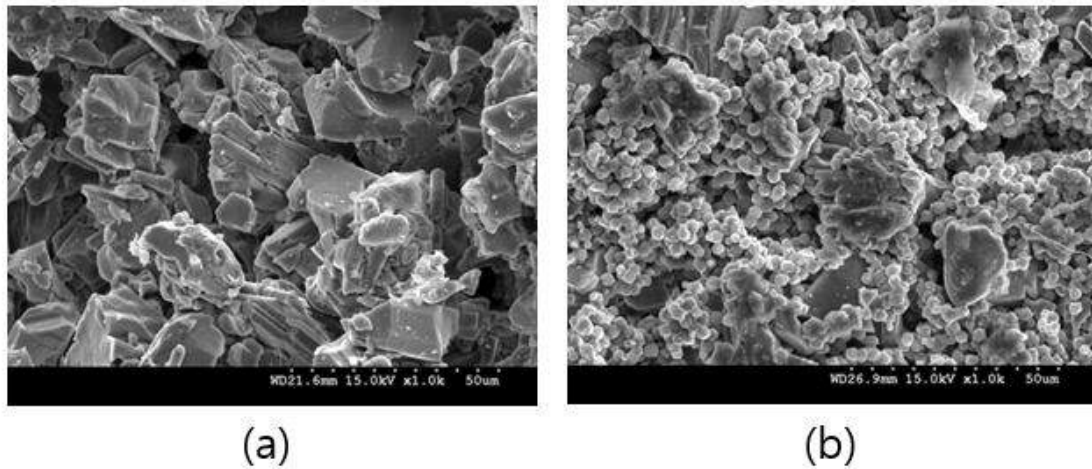


Fig. 4.2.3 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 비드의 FE-SEM 이미지 (a) without Zeolite (b) with Zeolite

비드 상의 수열합성 복합소재는 구조적, 광분해 특성 모두 분말 상의 복합소재와는 다른 모습을 보이고 있다. 이에 따라 비드 상의 복합소재에 대해서도 FE-SEM을 통한 구조적 형태학적 특성의 분석이 필요하다. Fig. 4.2.4(a)는 $\text{pH} < 1$ 조건에서의 비드 표면의 사진이고, Fig. 4.2.4(b)는 광분해 반응이 가장 빨랐던 $\text{pH} 2 - 3$ 에서의 비드 표면 사진이다. 반응이 조금 더 느린 $\text{pH} < 1$ 조건의 비드를 살펴보면, 표면층이 대부분 높은 산도에 의해서 etching 된 것을 확인 할 수 있다. 이로 인하여 표면의 이산화티타늄이 거의 분포하지 않으며 반응속도가 낮게 나타나는 이유를 찾을 수 있다. pH 를 $2 - 3$ 으로 조절한 비드의 표면을 확인해 보면 적절한 산의 농도에 따라 표면의 변화가 일어난 것을 확인 할 수 있다. 분말 상의 복합소재에서와 같이 표면의 형태학적 변화는 반응속도의 향상으로 이어진다.

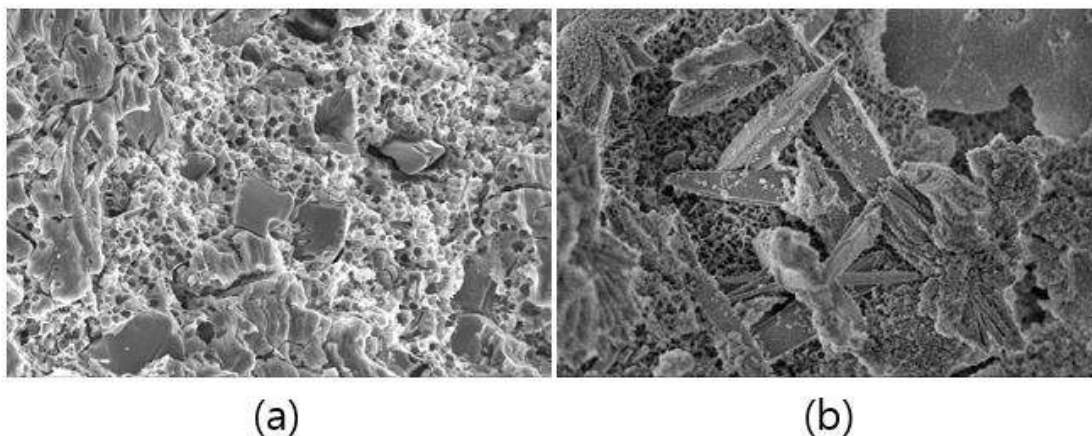


Fig. 4.2.4 (a) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 비드 복합소재의 FE-SEM 이미지 ($\text{pH} < 1$)
(b) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 비드 복합소재의 FE-SEM 이미지 ($\text{pH} 2 - 3$)

Fig. 4.2.5는 반응이 가장 우수하였던 0.124M 구리 농도 비드의 원소 함량을 EDS로 분석한 결과이며, Table 4.2.1는 각 구리 농도 별 EDS 분석 값을 표로 나타낸 값이다. EDS 결과를 보면, 담지된 구리는 분말상의 복합소재와 마찬가지로 설정한 구리 농도대로 고르게 코팅이 된 것을 확인 할 수 있다. 0.124M 의 구리 수용액 농도로 설정 한 비드의 $\text{atom}\%\text{Cu}$ 값은 0.14 로 Sol-coating에 의해 제작 당시 설계한 구리 농도와 완전히 동일하지 않고, 농도의 근사치로 결과가 나온 것을 알 수 있다. 나머지 구리 담지 비드에 대해서도 초기에 설계한 값의 근사치를 갖는 것을 확인 할 수 있다. Fig. 5-8 - 5-11는 0.124M $\text{Cu}-\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 비드의 전체적인 표면 원소 분석 값과 각 Ti, Cu, O 원소에 따른 XPS 데이터를 보여준다. Fig. 4.2.6(a)의 표면분석에서 비드 상의 복합소재의 원소들이 검출이 되었으며, Fig. 4.2.6(c)을 통하여 EDS로 정량적인 검출이 어려운 Cu의 원소를 정량적으로 검출하였다. XPS 분석에서는 EDS와 달리 High resolution으로 X-ray가 복합소재를 깊게 파고들지 못하

여, 표면층에 두껍게 형성 된 Ti2p 층에 의하여 복합소재의 지지체인 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 비드 상의 모체인 Sr과 Al이 거의 검출 되지 않았다.

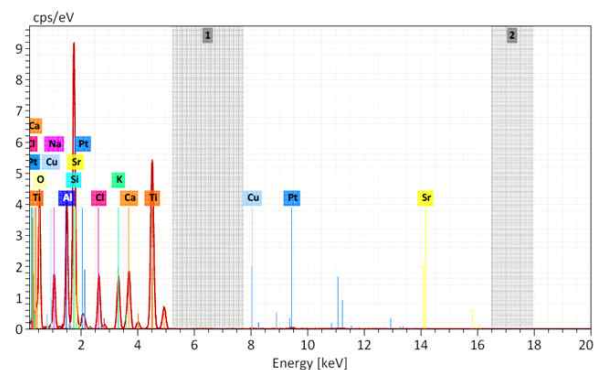
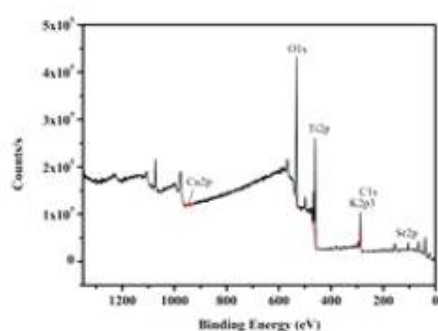


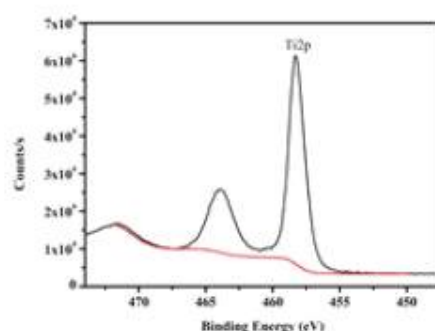
Fig. 4.2.5 0.124M $\text{Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 비드 복합소재의 EDS 분석

Table 4.2.1 $\text{Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 비드 복합소재의 EDS 화학 성분 분석.

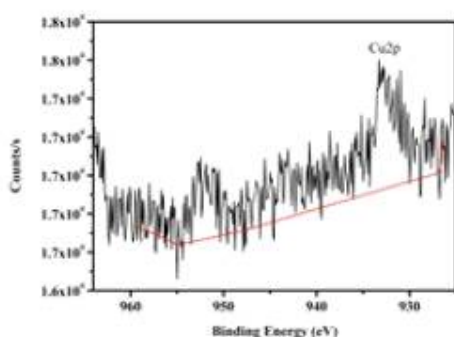
Photocatalyst	Sr	Al	O	Ti	Cu
0.062M Cu beads	2.34	9.82	63.49	6.32	0.07
0.073M Cu beads	1.04	6.1	64.40	3.35	0.91
0.124M Cu beads	1.02	6.16	66.85	4.88	0.14



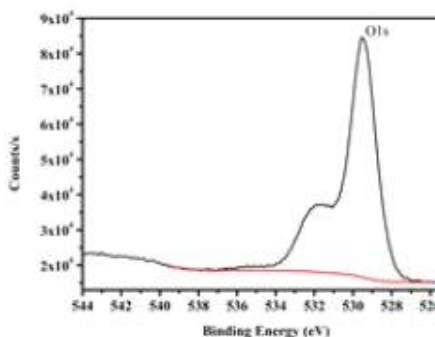
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4.2.6 0.124M $\text{Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 비드 복합소재의 (a) XPS survey 스펙트럼 (b) Ti2p 스펙트럼 (c) Cu2p 스펙트럼 (d) O1s 스펙트럼.

(3) $\text{TiO}_2/\text{Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ 촉광 광촉매 비드의 광분해 반응 특성 고찰

수열반응을 이용하여 이산화티타늄 코팅을 진행 한 촉광성 형광체 비드의 광분해 특성을 분말과 동일하게 메틸렌블루법과 가스백법을 이용하여 분석하였다. 분말 상의 복합소재와는 다르게, 비드의 경우 제올라이트 바인더의 유무에 따른 광분해 차이를 보였으며, 이로 인한 휘도의 특성 변화로 장잔광 시간에 변화가 생겼으며 광원의 조사가 중지 된 이후의 광분해 성능 차이를 보였다. 먼저 Fig. 4.2.7에서 보이는 것처럼 광원의 조사가 계속해서 이루어질 때, 제올라이트가 함유 된 비드의 반응속도가 제올라이트가 함유되지 않은 비드에 비해서 반응속도가 우수하였다. 제올라이트와 이산화티타늄의 이중접합에 의한 밴드갭의 변화에 의한 이산화티타늄의 반응속도 향상과 고르게 분포 된 제올라이트에 의한 비표면적 향상에 기인한다. 그러나 휘도의 감소로 인한 장잔광 시간의 감소에 의한 빛 조사가 중지 된 후의 그래프 거동은 Fig. 4.2.7과는 많이 다르게 나타났다. Fig. 4.2.8은 빛 - 어둠 반복에 의한 광분해 성능을 분석 한 그래프이다. 그래프에서 보이는 것처럼 30분 간격으로 빛의 조사를 중단 하였을 경우 제올라이트가 포함 된 비드의 경우 광분해 성능이 급격하게 감소하는 것에 비하여 제올라이트 포함되지 않고 순수 촉광성 형광체와 Sodium silicate 바인더로만 이루어진 비드는 빛의 조사가 중단 된 30분 동안에도 광분해 성능이 우수하게 유지되는 것을 확인 할 수 있다. 빛의 조사가 중단 된 후의 광분해 성능 차이가 크게 나타나며 최종적으로 빛 - 어둠 반복을 진행 하였을 때, 최종적으로 제올라이트가 포함 되지 않은 비드의 광분해 속도가 제올라이트를 포함 한 비드의 광분해속도를 역전 하는 것을 확인 할 수 있다.

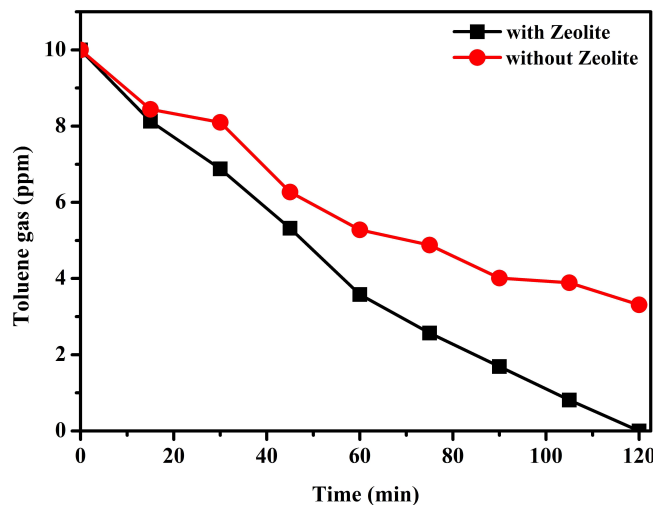


Fig. 4.2.7 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 비드 복합소재의 가시광선 하에서 톨루엔 광분해 성능

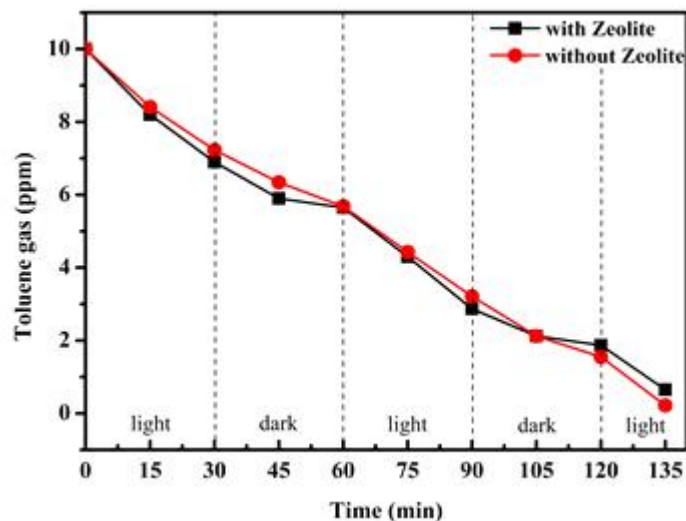


Fig. 4.2.8 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 비드 복합소재의 가시광선 하에서 빛-어둠 사이클 반복에 의한 광분해 성능 평가.

수열합성 과정에 있어서 비드 상의 촉광성 형광체에 대한 이산화티타늄 전구체 별 반응속도를 분석하여 Fig. 4.2.9에 나타내었다. 반응속도가 가장 우수한 전구체는 Titanium isopropoxide (TTIP)이며, pH 농도에 따라 반응속도가 크게 달라졌다. 비드 상의 복합소재는 TTIP 전구체를 pH 2 - 3에 반응시켰을 때, 광분해 성능이 가장 우수하였으며 앞으로 진행 될 모든 비드의 이산화티타늄 코팅에 해당 조건을 적용하였다.

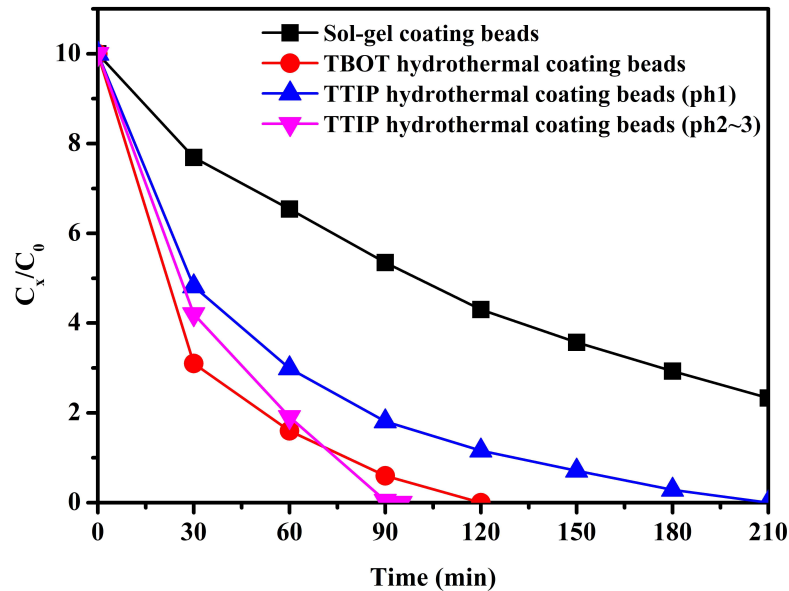


Fig. 4.2.9 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 비드 복합소재의 자외선 하에서 이산화티타늄 전구체에 따른 톨루엔 가스 분해 능력 평가

수열합성 촉광성 형광체 비드 복합소재의 경우 구리 담지에 의한 광분해 성능이 분말과는 다른 형태를 보였다. Fig. 4.2.10은 각각의 구리층 형성 농도에 따른 메틸렌블루에 대한 광분해 성능을 나타낸 그래프이다. 분말 상의 복합소재에서는 0.062M 구리 농도에서 가장 높은 광분해 성능을 보였는데, 비드 상의 복합소재에서는 0.124M 구리 농도에서 가장 높은 광분해 성능을 보였으며, 구리가 적거나 많아질수록 광분해 성능이 감소하였다.

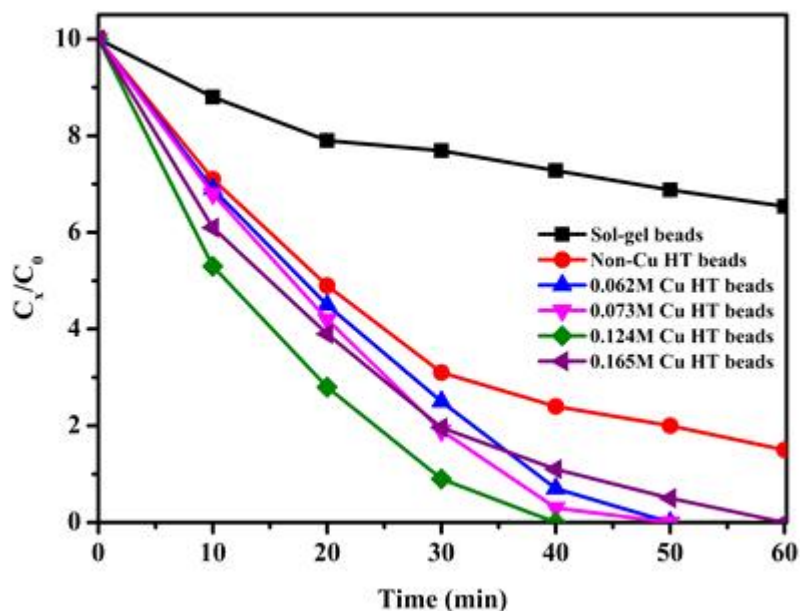


Fig. 4.2.10 $\text{Cu-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{TiO}_2$ 비드 복합소재의 자외선 하에서 서로 다른 구리 농도에 대한 메틸렌 블루 광분해 성능 평가

수열합성 촉광성 형광체 비드 복합소재의 톨루엔 가스에 대한 광분해 성능은 다음과 같다. Fig. 4.2.11와 Fig. 4.2.12는 각각 자외선과 가시광선 하에서 톨루엔 가스에 대한 비드 상의 복합소재의 광분해 성능을 보여준다. 톨루엔 가스에 대한 광분해 성능 역시 메틸렌 블루법과 마찬가지로 0.124M 구리 농도의 비드 상 복합소재가 가장 반응이 우수하였다. 가장 반응속도가 우수한 0.124M 구리 농도 복합소재는 자외선 하에서 약 20분, 가시광선 하에서 약 40분 만에 10ppm 농도의 톨루엔 가스를 모두 정화 하였다.

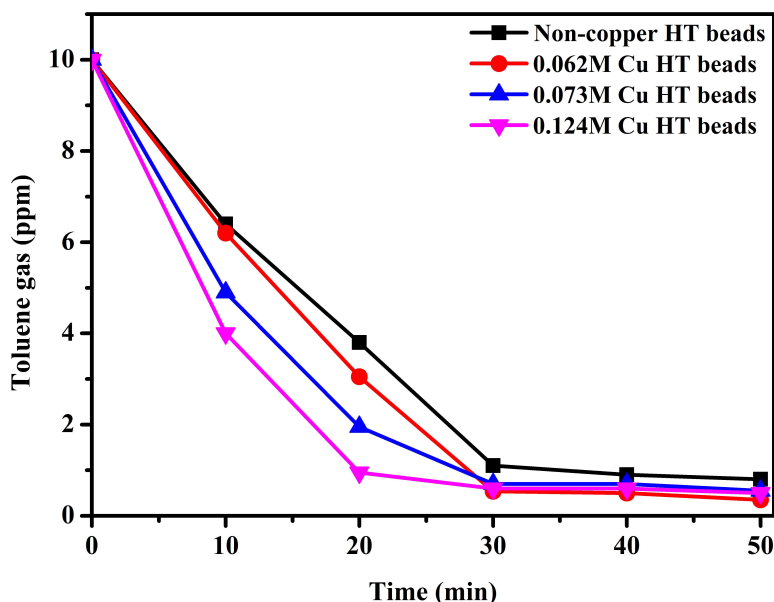


Fig. 4.2.11 Cu-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺/TiO₂ 비드 복합소재의 자외선 하에서 톨루엔 가스 광분해 성능 평가

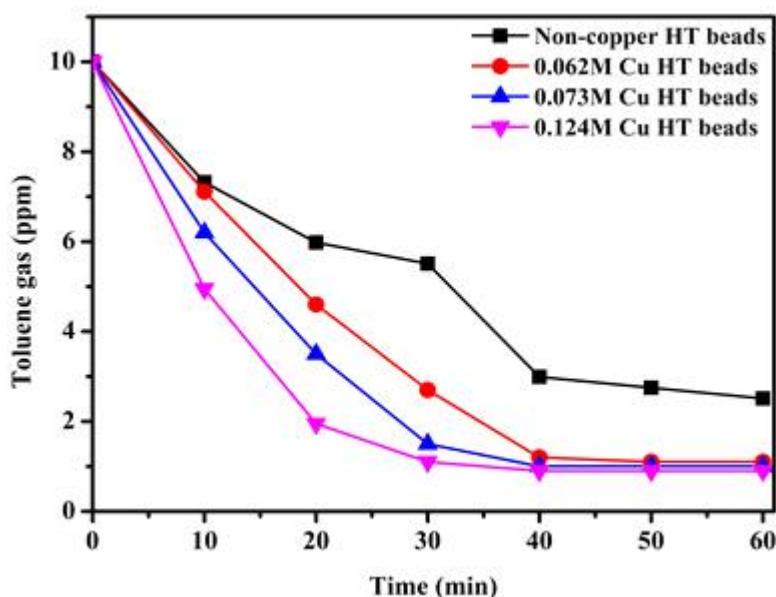


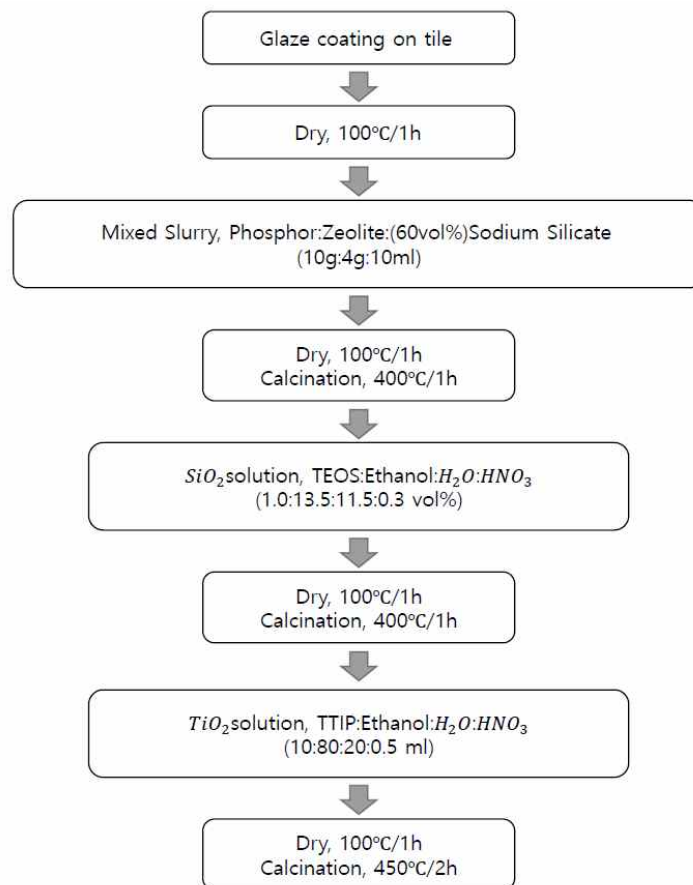
Fig. 4.2.12 Cu-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺/TiO₂ 비드 복합소재의 가시광선 하에서 톨루엔 가스 광분해 성능 평가

제 5 절 축광 광촉매 물질 코팅에 의한 발광성 광촉매 타일/보드 제조

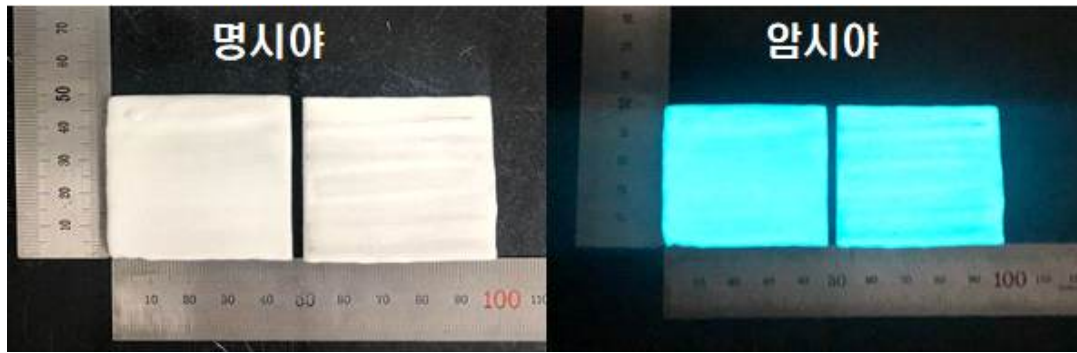
1. 축광체/광촉매 코팅에 의한 발광 광촉매 타일/보드 제조

(1) $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Phosphor) 발광 광촉매 타일 제조 및 실험 방법

발광 타일 시편은 건축용 타일($4.5 \times 4.5 \times 0.2\text{cm}$)에 본 연구로부터 제조된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 축광체 분말을 균일하게 코팅하여 제작하였다. 축광체 분말을 코팅시키기 전에 바인더 역할을 할 수 있는 액상의 유약(Korea Glaze)을 스펀코터를 사용하여 타일 표면에 얇고 균일하게 도포하였다. 축광체 슬러리는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Phosphor) : Zeolite : (60vol%) Sodium silicate = 10g : 4g : 10 ml 비율로 혼합하여 만들었고, 페인팅 브러시를 사용하여 타일의 한쪽 면에 균일하게 코팅하였다. 그리고, 100°C 로 1시간 동안 오븐에 건조시킨 후, 400°C 에서 1h 열처리하였다. 이후, SiO_2 막을 코팅하기 위하여 Tetraethyl Orthosilicate(TEOS) : Ethanol : H_2O : HNO_3 = 1 : 13.5 : 11.5 : 0.3 vol% 비율로 혼합하여 SiO_2 졸을 만들어 Dip 코팅 방법으로 코팅시키고, 100°C 에서 1시간 동안 오븐에서 건조시킨 후, 400°C 로 1시간 동안 열처리하였다. 광촉매 TiO_2 막을 코팅하기 위해서 Titanium tetra-isopropoxide(TTIP) : Ethanol : H_2O : HNO_3 = 10 : 80 : 20 : 0.5 ml 비율로 혼합한 후, 2시간 동안 50°C 에서 교반 시켜서 TiO_2 sol을 만들었고, Dip 코팅 방법으로 축광체 막 표면에 코팅한 후, 100°C 에서 1시간 동안 오븐에서 건조시키고, 450°C 로 2시간 동안 열처리하여 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Phosphor) 다층막이 코팅된 발광 광촉매 타일 시편을 완성하였다. Fig. 5.1.1(a)는 발광 광촉매 타일의 제조공정 순서를 나타낸 flow chart이고, (b)는 제작된 발광 광촉매 타일 시편 사진이다.



(a)



(b)

Fig. 5.1.1 (a) 발광 광촉매 타일의 제조를 위한 순서도 (b) 타일 표본 이미지.

(2) $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 발광 광촉매 타일의 특성 고찰

TiO_2 와 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 가 코팅된 타일 샘플의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰된 결과를 Fig. 5.1.2(a),(b)에 나타내었다. SEM 미세구조 사진에 나타난 바와 같이 두 가지 모두 비슷한 미세구조를 보여주며 Sodium silicate의 입자들이 부분적으로 응집되어 있으며 phosphor 코팅 막 표면에 TiO_2 미립자들이 산발적으로 흡착된 것으로 관찰되었다.

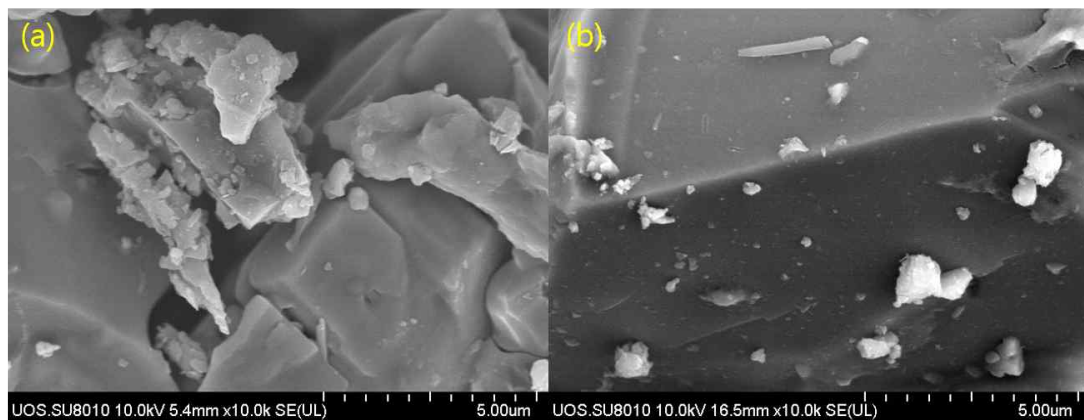
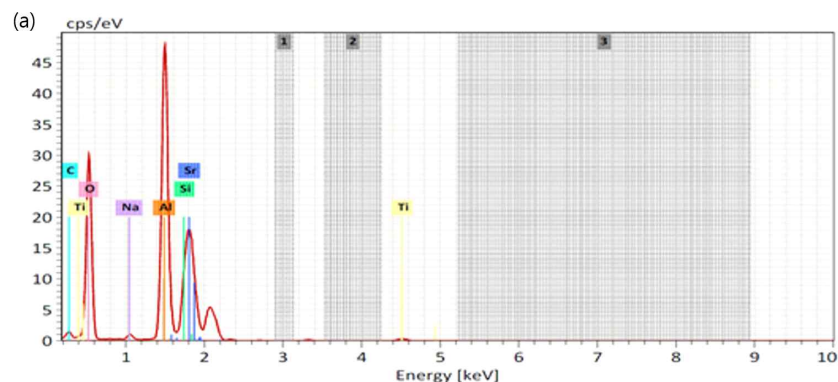


Fig. 5.1.2 (a) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -coted tile의 SEM 사진, (b) TiO_2 -coated tile의 SEM 사진.

Fig. 5.1.3(a),(b)는 각각 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 와 TiO_2 가 코팅된 타일에 대한 EDS 성분분석 스펙트럼을 보여주고 있다. Ti, O, Si, Na, Al, Sr, C와 같은 다양한 성분들이 측정되었으며, 각각 성분들의 중량 백분율을 값은 Table 5.1.1에 나타내었다.



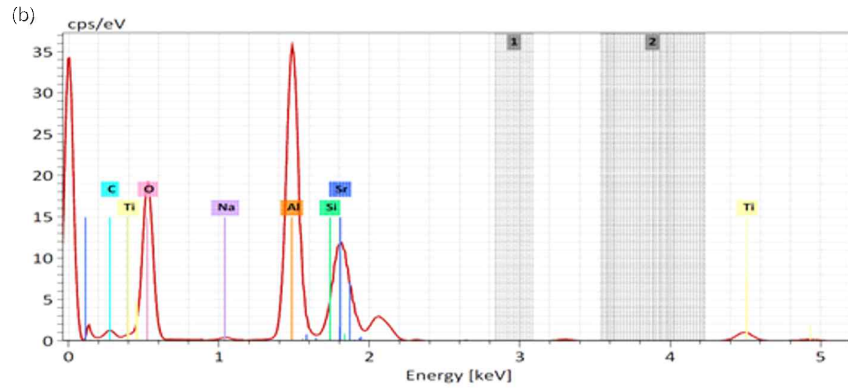


Fig. 5.1.3 EDS 스펙트럼 (a) TiO_2 -coated tile, (b) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -coated tile.

Table. 5.1.1 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 및 TiO_2 코팅 타일의 원소 조성.

Sample	Weight % of elements							Total
	Ti	Si	Al	Na	Sr	C	O	
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	1.07	4.93	19.84	0.52	21.74	4.18	30.61	82.67
TiO_2	4.30	2.20	21.32	0.29	20.58	4.75	29.21	82.67

(3) $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 발광 광촉매 타일의 광분해 반응 특성 고찰

$\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 가 코팅된 발광 광촉매 타일에 대한 광분해 반응은 MB(methylene blue) 염료 수용액의 광표백을 측정하여 분석하였다. 2ppm MB 염료 용액 50ml이 담긴 비이커에 발광 광촉매 타일 시편 2개를 넣고 6W UV-광 램프로 조사하였다. Fig. 5.1.4는 TiO_2 와 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 가 코팅된 타일에 대한 광분해율을 측정한 결과이다. TiO_2 와 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 가 코팅된 타일 모두 120분 내에 96%까지 광분해 반응이 일어났다.

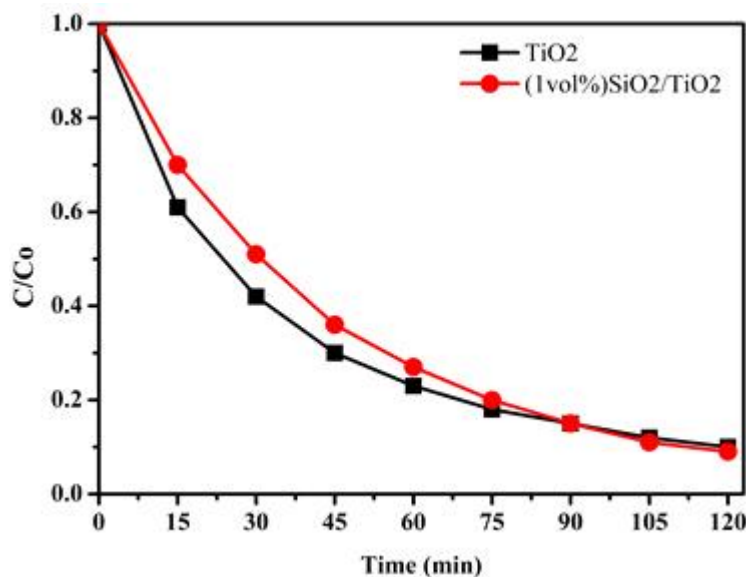


Fig. 5.1.4 UV광 하에서 타일 (a)의 MB 용액에 대한 광분해 효율 측정.

Fig. 5.1.5는 Fig. 5.1.4와 동일한 시편($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -coated tile)에 대하여 4개월 간격으로 반복적으로 MB 용액의 광분해 반응을 측정한 결과이다. 그래프에 나타나듯이 4개월이 지나면 약 3~4%정도 광분해율이 감소하며, 4개월 후, 8개월 후에 UV-광 조사 하에 120분이 지났을 때 초기 90%의 광분해

율이 각각 86%, 84%로 감소하였다.

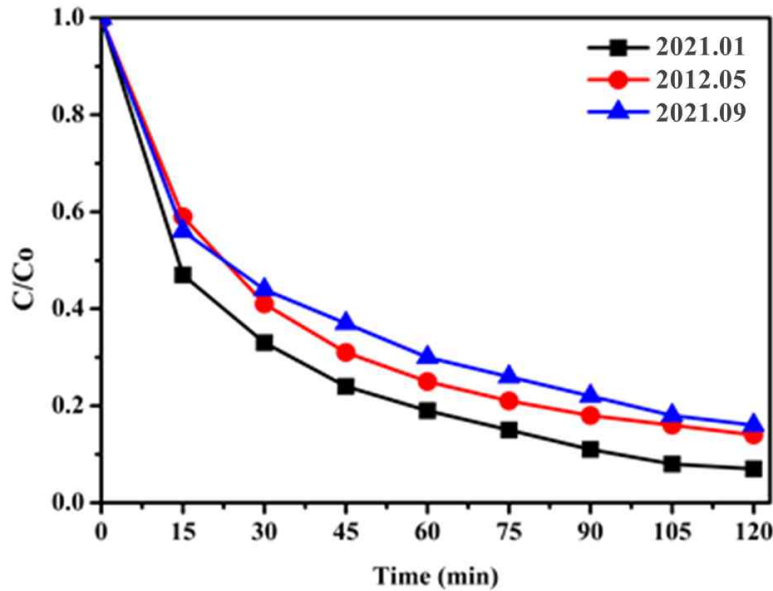
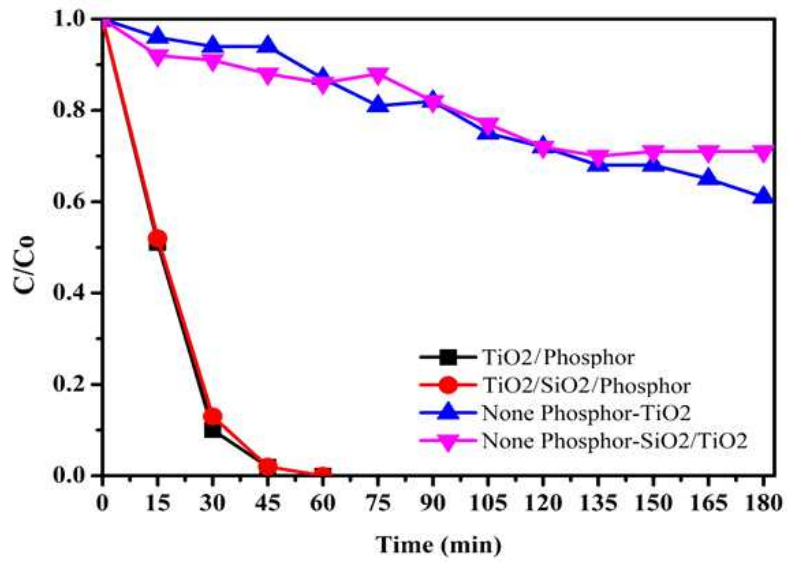


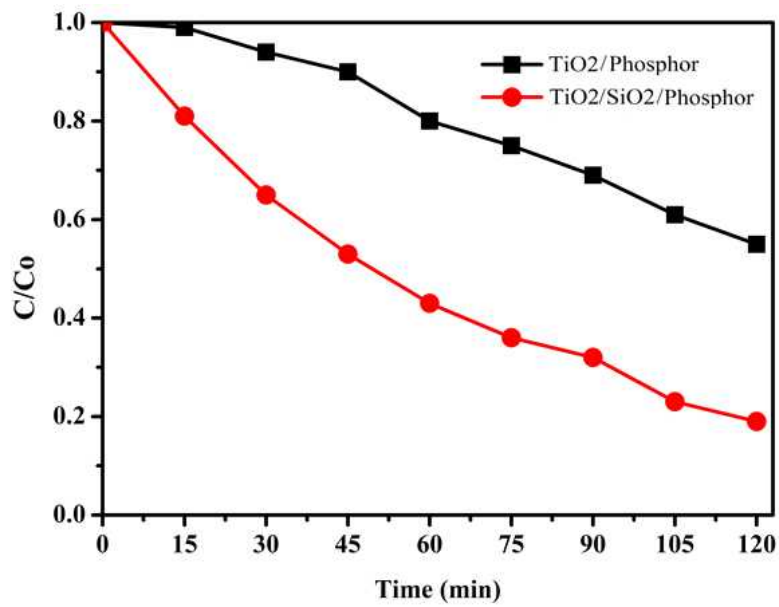
Fig. 5.1.5 4개월 간격으로 UV광 조사 하에 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 코팅 타일에서 MB 용액의 장기간 광분해 효율 측정.

Fig. 5.1.6(a), (b)는 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 가 코팅된 발광 광촉매 타일 시편의 Toluene 가스에 대한 광분해 반응을 보여주고 있다. 촉광체가 코팅된 광촉매 타일 2가지 시편: $(\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+})$ -coated tile, $(\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+})$ -coated tile, 촉광체가 코팅되지 않은 광촉매 타일 2가지 시편: TiO_2 -coated tile, $(\text{TiO}_2\text{-SiO}_2)$ -coated tile 샘플을 각각 두 개씩 1L Teflon 필름 백에 넣고 톨루엔 가스(10ppm)를 주입하여 광분해율을 측정하였다. 광원은 2 mWcm^{-2} 세기의 6W-UV 튜브 램프 2개를 사용하여 Teflon 백에 자외선을 조사(irradiation)하였다. 또 가시광원은 10,000 Lux 세기 Solar simulator를 사용하여 Teflon 백에 조사하였다. Gas chromatography (GC) 분석을 위해 가스 샘플링은 특정 시간이 지난 후, 가스백으로부터 주사기로 1ml 정도 채취 하였다.

Fig. 5.1.6(a)는 UV light 조사하였을 때 4가지 타일 시편에 대한 톨루엔 가스의 광분해 율을 측정한 결과로서, 촉광체를 코팅하지 않고 TiO_2 와 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 만 코팅된 타일은 서로 유사하게 매우 낮은 광분해 반응 속도를 나타냈다. 반면, 촉광체가 코팅된 광촉매 타일: $(\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+})$ -coated tile, $(\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+})$ -coated tile 2가지 시편은 매우 높은 광분해 반응을 보여주고 있다. Fig. 5.1.6(b)는 가시광원을 조사하였을 때 촉광체가 코팅된 광촉매 타일: $(\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+})$ -coated tile, $(\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+})$ -coated tile 2가지 시편에 대한 톨루엔 가스의 광분해 율을 측정한 결과로서, UV-광 조사하였을 때보다는 낮지만 비교적 활발한 광분해 반응이 일어났음을 보여준다. 특히, $(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)$ 가 코팅된 타일 시편이 TiO_2 만 코팅된 타일보다 더 높은 광분해율을 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 5.1.6 광촉매 코팅 타일의 톨루엔 가스에 대한 광분해 효율 측정, (a) UV광 조사 시, (b) 가시광 조사 시.

2. 축광 비드 데코에 의한 발광 광촉매 타일/보드 제조

(1) TiO_2 -coated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ bead 타일 제조

Strontium aluminate ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$) 축광체는 어둠 속에서 청록색의 잔광을 방출하며 이는 20시간까지 지속됨. 방출된 빛은 빛의 조사 없이도 광촉매 반응을 지속하며, 장식의 역할 또한 수행하였다. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ phosphor, sodium silicate(Na_2SiO_3), 그리고 투명 유약 (glaze)을 54:28:18wt%의 비율로 균질하게 혼합한 slurry를 세라믹 타일에 drop casting 방법으로 도포였고, 상온에서 건조시킨 후 100°C , 6시간동안 전기 오븐에서 건조하였으며, 이후 300°C 에서 2시간동안 하소하여 발광 타일을 제작하였다. 이산화티타늄 광촉매 물질을 코팅하기 위하여, 2 mL Titanium isopropoxide (TTIP) precursor와 30 mL H_2O_2 를 혼합한 용액을 에이징(aging)시켜 peroxo- TiO_2 -sol 용액을 합성한 후, 준비된 축광성 광촉매 타일에 코팅하고 100°C 에서 건조 및 300°C 에서 4시간동안 열처리하여 최종적으로 $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ bead 타일을 제조하였다.

제조된 $4.5\text{cm} \times 4.5\text{cm}$ 크기의 축광 광촉매 비드가 데코(decoration)된 타일의 톨루엔 가스에 대한 광분해 실험을 측정한 결과, 아래 그림에 나타난 바와 같이 90분이 지나 95% 이상 제거되는 우수한 광분해 효율을 나타내었다. 축광체 비드 및 광촉매 코팅 타일의 톨루엔 가스에 대한 광분해 측정 실험 및 측정 조건은 아래와 같다.

- 시편 종류 및 크기: 축광체-광촉매 비드 (TiO_2 -coated $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ bead)로 한쪽 면이 코팅된 타일, $4.5\text{cm} \times 4.5\text{cm}$ 크기의 타일 2 piece (그림 5.2.1(b))
- 반응 용기: 2 L Teflon bag
- 측정 조건: UV-light(8-W Philips at 254 nm) 조사 하에서 Toluene gas 광분해를 측정
- 측정 장비: Gas Chromatography(GC) Analyzer

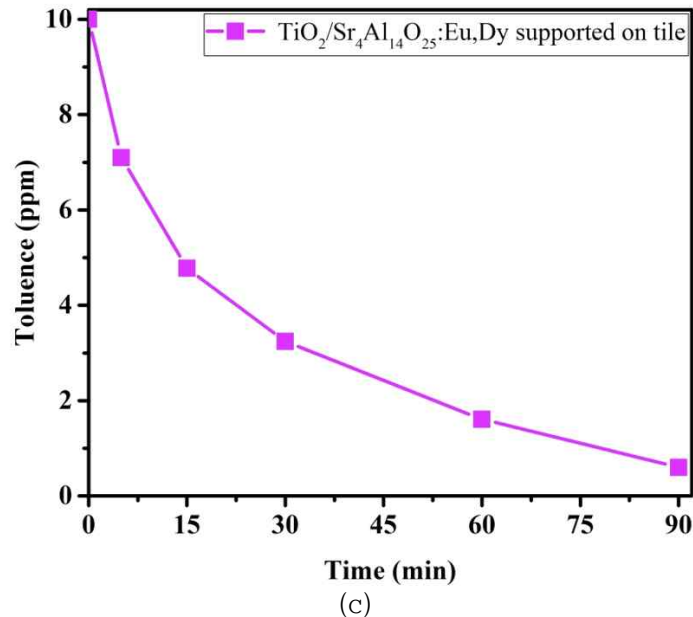
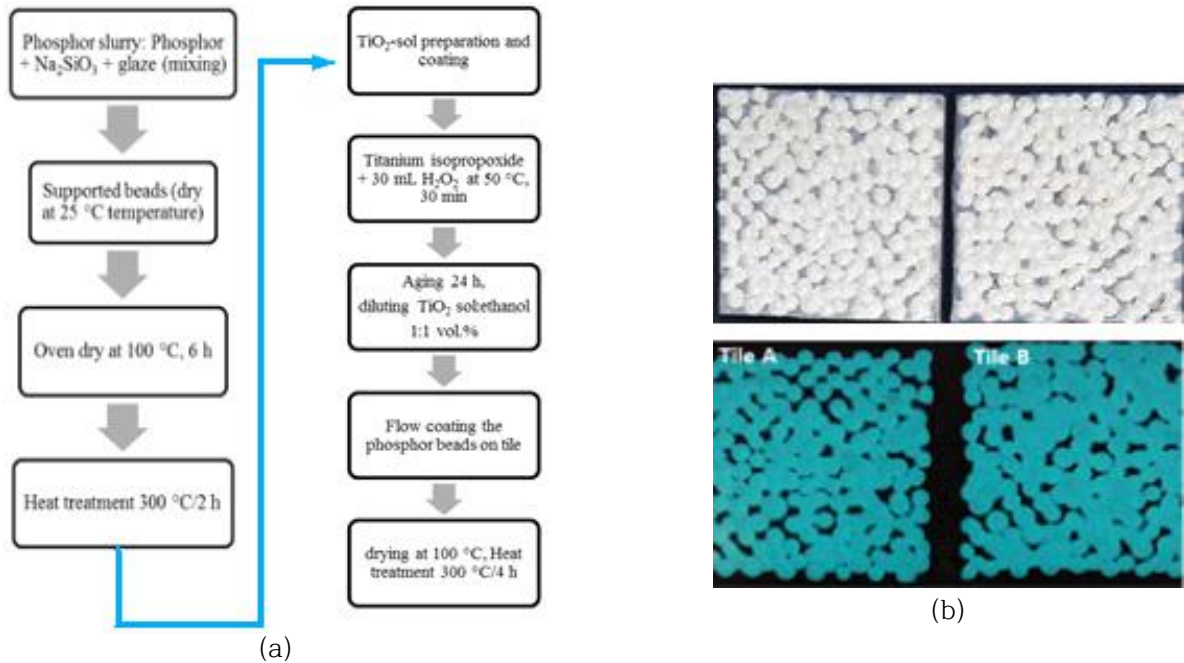


Fig. 5.2.1 (a) 발광 광촉매 타일(TiO₂-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy beads/Tile)의 제작 순서도, (b) TiO₂-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy beads/Tiles의 밝고 어두운 상태의 이미지, (c) TiO₂-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy beads/Tile에 대한 자외선 조사에 따른 톨루엔 가스의 광분해 효율 측정.

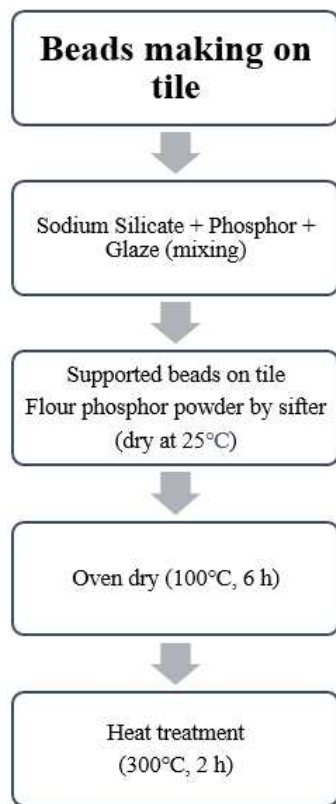
(2) TiO₂-coated Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy bead 타일의 광분해율 향상 방법

축광 광촉매 타일의 발광 효율을 높이기 위해 기존의 Beads-on-tile 제작 과정에서 Phosphor powder를 소량 뿌리는 과정을 추가하였고, 광촉매를 코팅한 뒤 이에 대한 광분해율을 측정하였다. 축광성 Slurry를 견고하게 고정하기 위해 투명 유약 (glaze) 2.5mL를 스포이드로 세라믹 타일 위에 도포하였고, 스펀코터를 사용해 2000rpm, 20초 동안 코팅한 후 전기 오븐에서 30분 동안 건조하였다. 80wt% Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy phosphor, sodium silicate(Na₂SiO₃), 그리고 투명 유약 (glaze)을 61:24:15wt%의 비율로 균질하게 혼합한 slurry를 세라믹 타일에 drop casting 방법으로 도포였고, 그 위에 체를 사용하여 phosphor powder를 뿌려 마무리하였다. 상온에서 건조시킨 후 100°C, 6시간 동안 전기 오븐에서 건조하였으며, 이후 300°C 에서 2시간동안 하소하였다.

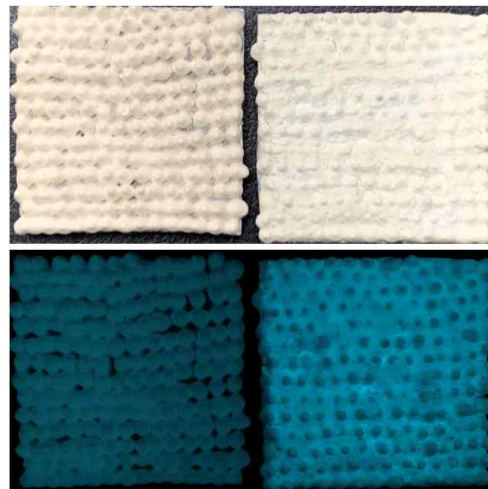
TiO₂ 입자를 축광체 표면에 강하게 흡착/결합 시키는 역할을 하는 SiO₂ 막을 코팅하기 위하여, Tetraethyl orthosilicate (TEOS):Ethanol:H₂O:HNO₃=1:13.5:11.5:0.3 의 비율로 SiO₂-sol 용액을 제조한 후, 준비된 축광성 광촉매 타일에 1회 코팅 후 100°C에서 1시간동안 건조 및 400°C에서 1시간동안

안 하소하였다.

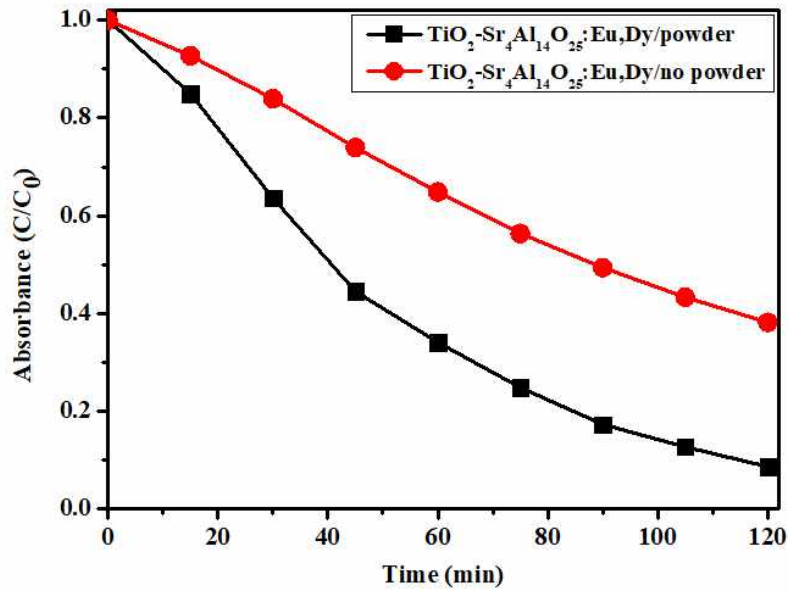
TiO₂ 광촉매 코팅은 Titanium isopropoxide (TTIP):Ethanol:H₂O:HNO₃=1:18.5:16:2.2의 비율로 TiO₂-sol 용액을 합성한 후, 촉광성 광촉매 타일에 3회 dip coating하고 100°C에서 건조 및 450°C에서 2시간동안 열처리하여 최종적으로 TiO₂-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy bead 타일을 제조하였다. 그 결과 아래 그림 5.5.2와 같이 분말 시료를 뿌린 시편에서 더 높은 발광휘도를 유지함을 확인하였다. 제조된 4.5cmx4.5cm 크기의 촉광체 비드와 광촉매가 코팅된 타일의 2ppm methylene blue(MB) 용액에 대한 광분해율을 UV 광원 하에서 측정한 결과, 아래 그림 5.5.2(c)에 나타난 바와 같이 120분이 지나 91.3% 제거되는 우수한 광분해 효율을 나타내었다. 기존의 방식으로 제작한 촉광성 광촉매 타일의 경우 같은 실험 조건에서 61.8%의 광분해율을 나타내었다.



(a)



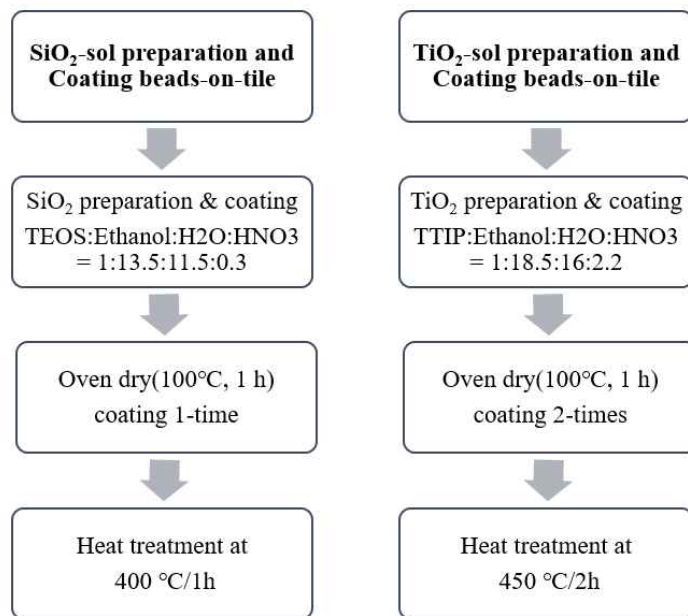
(b)



(c)

Fig. 5.2.2 (a) 발광 타일의 제작 순서도($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ beads/Tile), (b) $\text{TiO}_2\text{-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ beads/Tiles의 밝고 어두운 상태에서의 이미지, 파우더 타일이 없는 상태(왼쪽)와 파우더 타일(오른쪽)비교 (c) $\text{TiO}_2\text{-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ beads/Tile의 대한 자외선 조사에 대한 MB 용액의 광분해 효율 측정.

앞서 제조한 축광 광촉매 비드 타일에서 $\text{TiO}_2\text{-sol}$ 을 두 번 코팅한 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ beads,powder/2 Tiles과 세 번 코팅한 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ beads,powder/2 Tiles의 2ppm Methylene blue 용액에 대한 광분해율을 UV 광원 하에서 측정한 결과, 90분 동안 89.7%, 93.6%의 광분해율을 나타내었으며, TiO_2 코팅 횟수를 늘리면 광분해율이 증가됨을 알 수 있다.



(a)

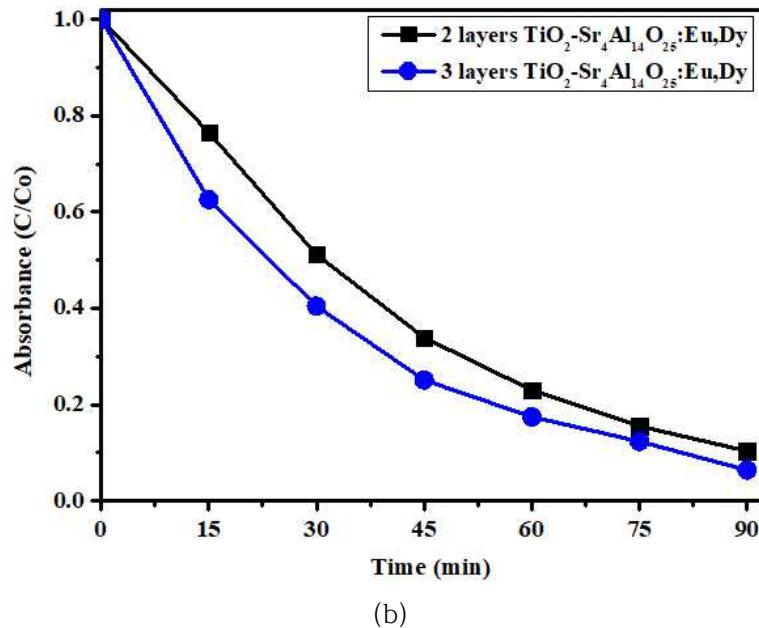


Fig. 5.2.3. (a) SiO_2 -sol 및 TiO_2 -sol의 제조 순서도, (b) TiO_2 - $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ beads, powder/2 Tiles의 MB 용액에 대한 자외선 하에서 광분해 효율.

(3) 축광성 비드 데코에 의한 발광성 타일/보드 제조

광촉매 타일의 광분해율을 향상시키기 위한 또 다른 실험으로서, 조성이 다른 TiO_2 -sol을 제작한 후, 발광 타일에 코팅하여 광분해율을 측정하였다. 축광성 Slurry를 견고하게 고정하기 위해 투명 유약 (glaze) 2.5mL를 스포이드로 세라믹 타일 위에 도포하였고, 스펀코터를 사용해 2000rpm, 20초 동안 코팅한 후 전기 오븐에서 30분 동안 건조하였다. 축광 비드 데코는 80wt% $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ phosphor, sodium silicate(Na_2SiO_3), 그리고 투명 유약 (glaze)을 61:24:15wt%의 비율로 균질하게 혼합한 slurry를 세라믹 타일에 drop casting 방법으로 도포였고, 그 위에 체를 사용하여 phosphor powder를 뿌려 마무리하였다. 최종적으로 상온에서 건조시킨 후 100°C , 6시간동안 전기 오븐에서 건조하였으며, 이후 300°C 에서 2시간동안 하소하였다.

TiO_2 광촉매 코팅 방법은 Ethanol 40mL, HNO_3 0.5mL, Titanium isopropoxide (TTIP) 10mL를 혼합한 후 20mL distilled H_2O 를 두 번 나눠서 넣으면 굳어지는데, 50°C , 2시간동안 교반해주면서 Ethanol, H_2O 를 같은 양만큼 조금씩 추가하여 sol 형태로 만들었다. 제조된 축광성 타일에 TiO_2 -sol 용액을 2회 dip coating하고 100°C 에서 건조 및 450°C 에서 2시간 동안 열처리하여 최종적으로 TiO_2 - $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ bead 타일을 제조하였다. 제조된 4.5cmx4.5cm 크기의 축광성 비드와 광촉매가 코팅된 타일의 톨루엔 가스에 대한 광분해 실험 결과, 아래 그림 5.2.4(c)에 나타난 바와 같이 120분이 지나 86.7% 제거되는 광분해 효율을 나타내었다. 또한 2ppm Methylene blue 용액에 대한 광분해율을 UV 광원 하에서 측정한 경우, 120분 동안 84.1%의 분해율을 나타내었다.

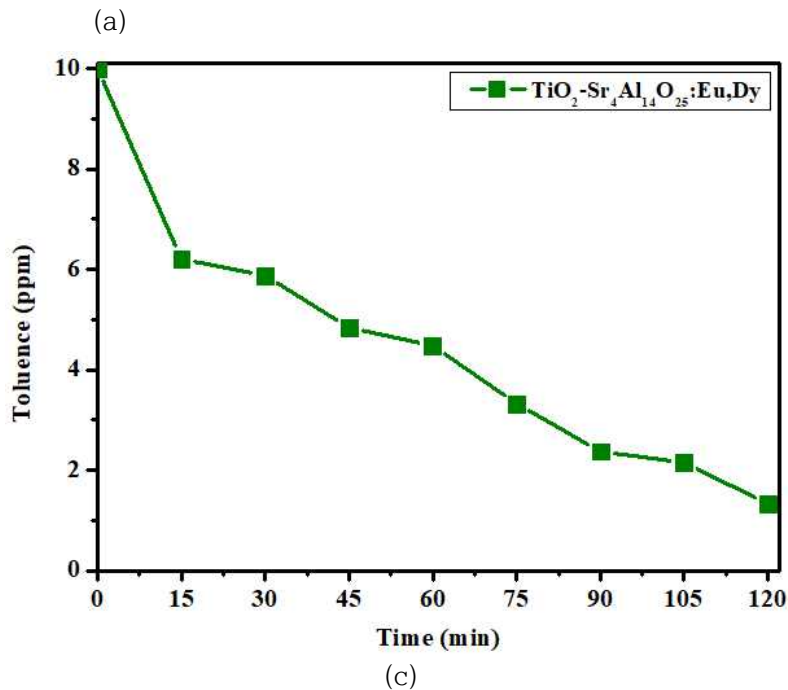
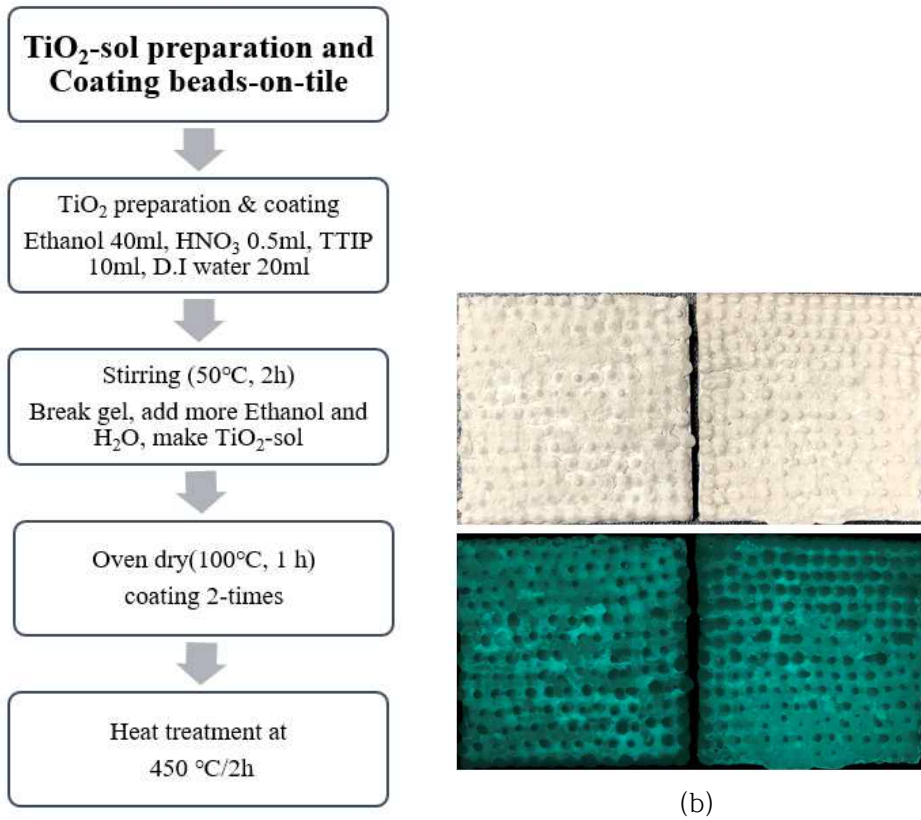


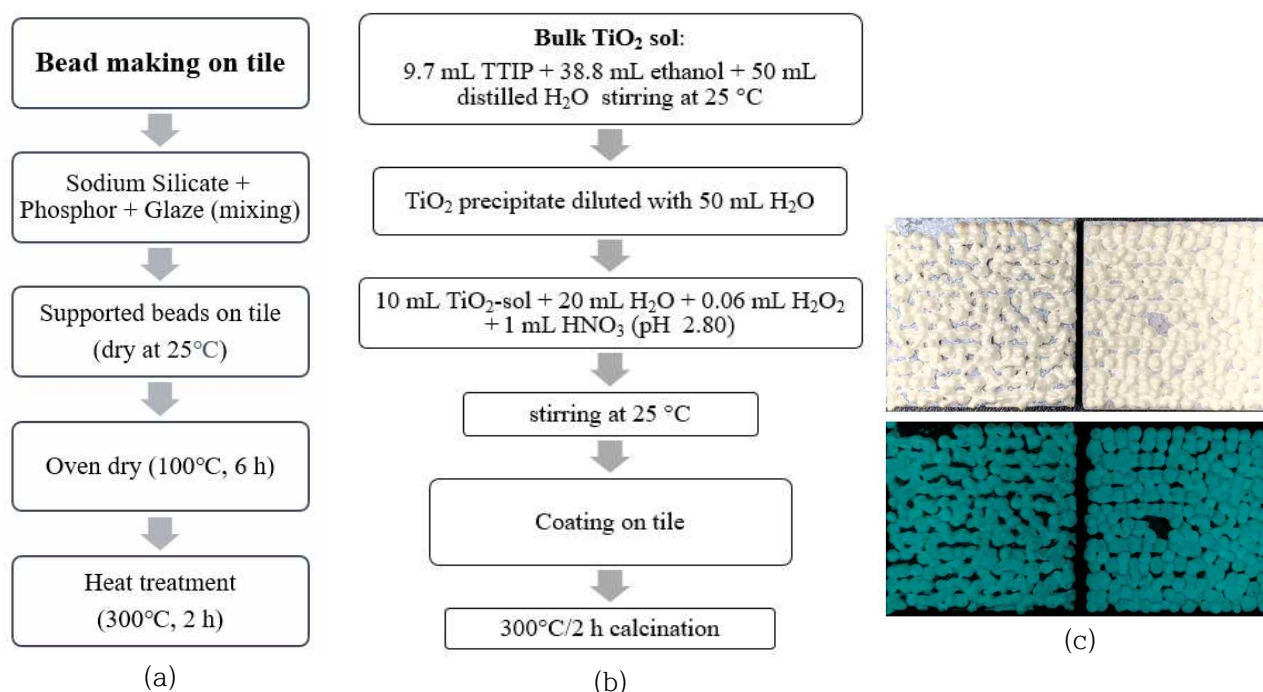
Fig. 5.2.4 (a) TiO₂-sol의 제조 순서도, (b) TiO₂-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy beads/Tiles 의 밝고 어두운 상태에서 사진 이미지, (c) 자외선 조사 하에서 TiO₂-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy beads/Tile에 대한 톨루엔 가스의 광분해 효율 측정.

(4) (g-C₃N₄/TiO₂)-coated Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy bead 타일 제조

축광성 비드 데코 타일에 g-C₃N₄ 광촉매와 pH-modified TiO₂ 광촉매를 각각 2회 코팅하여 발광 광촉매 타일을 제조하였다. Strontium aluminate (Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy) 축광체는 어둠 속에서 청록색의 잔광을 방출하며 이는 20시간까지 지속된다. 발광된 빛은 빛의 조사 없이도 광촉매 반응을 지속하도록 하고, 또한 심미적 장식 효과를 제공한다. Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy phosphor, sodium silicate(Na₂SiO₃), 그

리고 투명 유약 (glaze)을 55:28:17wt%의 비율로 균질하게 혼합한 slurry를 세라믹 타일에 drop casting 방법으로 도포였고, 상온에서 건조시킨 후 100°C, 6시간동안 전기 오븐에서 건조하였으며, 이후 300°C에서 2시간동안 열처리 하여 발광 타일을 제작하였다. 광촉매 g-C₃N₄를 코팅하기 위하여 bulk g-C₃N₄ 분말을 melamine에 넣고 550°C에서 2시간 thermal pyrolysis 해준 다음, grinding한 분말 0.2234g을 20mL ethanol에 넣어 ultra-sonic 교반으로 exfoliation 하여 g-C₃N₄ 현탁액을 만들고, 준비된 촉광성 광촉매 타일에 2회 flow coating 후 100°C에서 1시간동안 건조 및 300°C에서 2시간동안 하소하였다.

이산화티타늄 광촉매 물질을 코팅하기 위하여, 9.7 mL Titanium isopropoxide (TTIP) precursor와 38mL ethanol, 50mL distilled H₂O를 혼합하여 TiO₂-sol을 만들. 앞서 제작한 10mL TiO₂-sol과 20 mL H₂O, 0.06mL H₂O₂, 1mL HNO₃를 혼합하여 에이징(aging)시켜 용액을 합성한 후, g-C₃N₄ 코팅된 촉광성 광촉매 타일에 2회 코팅하고 100°C에서 건조 및 300°C에서 2시간동안 열처리하여 최종적으로 g-C₃N₄/TiO₂-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy bead 타일을 제조하였다. 발광 특성을 측정한 결과, 아래 그림 5.2.5 사진과 같이 높은 발광휘도를 유지함을 확인하였다. 제조된 4.5cmx4.5cm 크기의 촉광체 비드와 광촉매가 코팅된 타일의 광분해율을 측정하였음. 2ppm Methylene blue 용액에 대한 광분해율을 Solar simulator로 20,000lux의 빛을 조사하여 측정한 결과, 아래 그림 5.2.5(c)에 나타난 바와 같이 60분이 지나 95% 이상 제거되는 우수한 광분해 효율을 나타내었다.



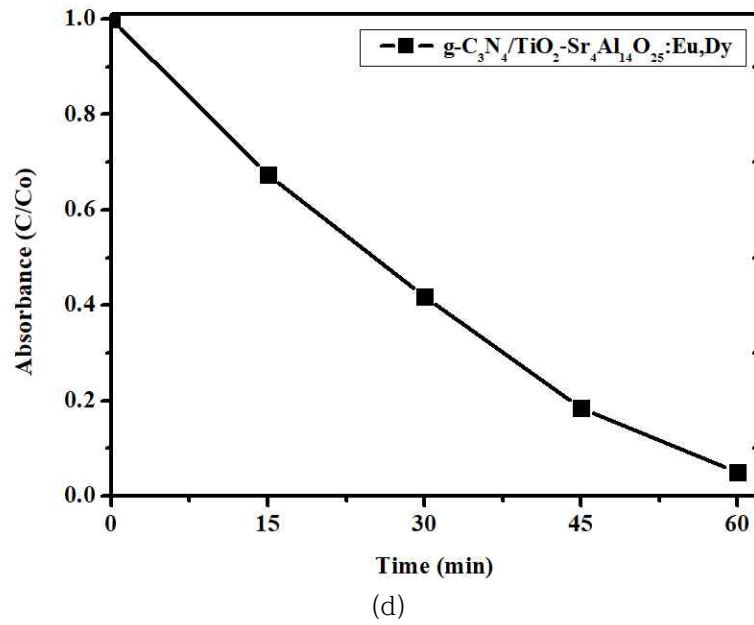


Fig. 5.2.5 (a) pH를 조절한 TiO_2 -sol의 제조 순서도, (b) 타일 위에 비드 제작 순서도, (c) $\text{TiO}_2\text{-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu,Dy}$ beads/Tiles의 밝고 어두운 조건에서의 사진 이미지, (d) 가시광선 조사 하에서 $\text{TiO}_2\text{-Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu,Dy}$ beads/Tile에 대한 MB용액의 광분해 효율 측정.

제 6 절 광촉매 코팅 막의 밀착성 측정 평가

광촉매 코팅 막의 밀착성(점착 특성)은 표준 크로스-컷(cross-cut) 방법을 이용하여 측정 평가하였다. 즉, $g-C_3N_4/TiO_2/SiO_2$ -Substrate 시편의 표면에 크로스 커터(나이프)를 이용하여 가로 세로로 격자 모양을 만들고, 이 격자 모양이 만들어진 부분을 브러시(brush)로 대각선 방향으로 5회 정도 문지르고, 테이프를 박막 표면에 붙였다가 떼었다. 최종적으로 떨어진 면을 조명 확대경으로 관찰하였다. 관찰한 결과를 나타내는 방법은 ISO class와 ASTM class가 있으며, 본 측정 결과는 ISO class로 나타내었다. ISO class는 0-1-2-3-4-5와 같이 6개의 등급이며, 숫자가 낮을수록 높은 밀착성을 나타낸다. Fig.6-1에 나타난 바와 같이 시험기관, 한국화학융합시험연구원(KTR)에 $g-C_3N_4/TiO_2/SiO_2$ -Substrate 광촉매 코팅 시편을 측정 의뢰하여 받은 시험결과는 ISO class의 0 등급으로 판명되었고, 이 시험결과를 통해서 $g-C_3N_4/TiO_2/SiO_2$ 광촉매 코팅 막의 밀착성은 매우 우수하다는 것을 알 수 있었다.



BEYOND ASIAN HUB, TOWARD GLOBAL WORLD

TEST REPORT

우 13810 경기도 과천시 교육원로 98(중앙동)

TEL (02)2164-0011 FAX (02)2634-1008

성적서번호 : TAK-2021-181388

접 수 일 자 : 2021년 12월 20일

대 표 자 : 김정현

시험완료일자 : 2022년 01월 03일

업 체 명 : 서울시립대학교산학협력단

주 소 : 서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동, 서울시립대학교내 본관 4층)

시 료 명 : 코팅시편 (g-C₃N₄/TiO₂ thinfilm)

시 험 결 과				
시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
밀착성(2 mm Cross-cut)	-	-		0 KS M ISO 2409 : 2013(준용)

- 용 도 : 제출용(국토교통과학기술진흥원)

비 고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로써 전체 제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 성적서의 진위확인용 홈페이지(www.ktr.or.kr) 또는 QR code로 확인 가능합니다.
 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용 등으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
 3. 이 성적서는 원본(재발행 포함)만 유효하며, 사본 및 전자 인쇄본/파일본은 결과치 참고용입니다.

Kang Hyeonju

작성자 : 강현주

Tel : 02-2052-3708

Jung Bong Kue

기술책임자 : 정봉규

Tel : 1577-0091(ARS ①-④)

2022년 01월 03일

KTR 한국화학융합시험연구원장



위변조 확인용 QR code

전자문서본은 시험결과에 대한 참고용입니다.

Page : 1 of 1

전자문서본(Electronic Copy)

KTR KOREA TESTING & RESEARCH INSTITUTE KTR-QP-P00-F01-02(00)

A4(210 X 297)

Fig.6-1. $g-C_3N_4/TiO_2/SiO_2$ 광촉매 코팅 막의 밀착성 평가 시험성적서(KTR).

제 7 절 발광성 광촉매 타일/보드 시제품 제작

1. 축광체 물질 코팅 방법을 이용한 발광 광촉매 타일 제조

본 연구로부터 제조된 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 축광체 분말을 건축용 타일($10\text{cm}\times 10\text{cm}\times 0.5\text{cm}$)에 균일하게 코팅하여 발광 타일을 제작하였다. 축광체 분말을 코팅시키기 전에 바인더로서 액상의 유약 (Korea Glaze)을 타일 표면에 도포하였다. 축광체 슬러리는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Phosphor) : Zeolite : (60vol%) Sodium silicate = 10g : 4g : 10 ml 비율로 혼합하여 만들었고, 페인팅 브러시를 사용하여 타일의 한쪽 면에 균일하게 코팅하였다. 그리고, 100°C 로 1시간 동안 오븐에 건조시킨 후, 400°C 에서 1h 열처리하였다. 이후, SiO_2 막을 코팅하기 위하여 Tetraethyl Orthosilicate(TEOS) : Ethanol : H_2O : HNO_3 = 1 : 13.5 : 11.5 : 0.3 vol% 비율로 혼합하여 SiO_2 졸을 만들어 Dip 코팅 방법으로 코팅시키고, 100°C 에서 1시간 동안 오븐에서 건조시킨 후, 400°C 로 1시간 동안 열처리하였다. 광촉매 TiO_2 막을 코팅하기 위해서 Titanium tetra-isopropoxide(TTIP) : Ethanol : H_2O : HNO_3 = 10 : 80 : 20 : 0.5 ml 비율로 혼합한 후, 2시간 동안 50°C 에서 교반 시켜서 TiO_2 sol을 만들었고, Dip 코팅 방법으로 축광체 막 표면에 코팅한 후, 100°C 에서 1시간 동안 오븐에서 건조시키고, 450°C 로 2시간 동안 열처리하여 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Phosphor) 다층막이 코팅된 발광 광촉매 타일 시제품을 완성하였다. Fig. 7.1.1은 제조된 광촉매 타일의 시제품의 사진이다.

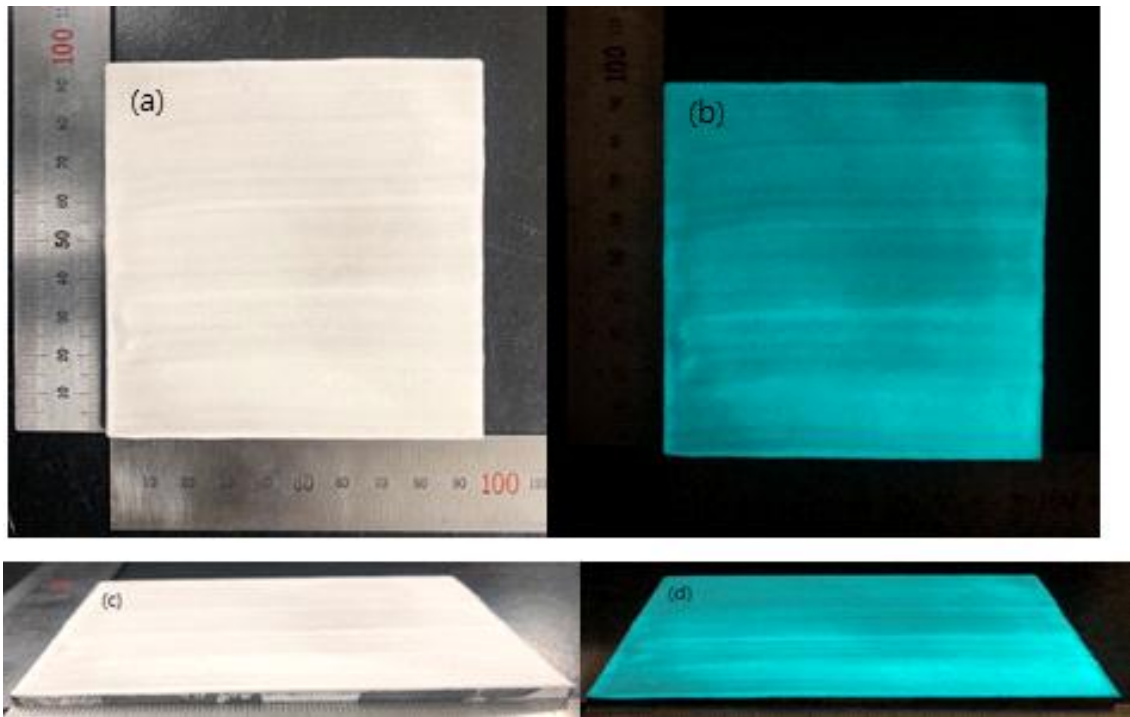
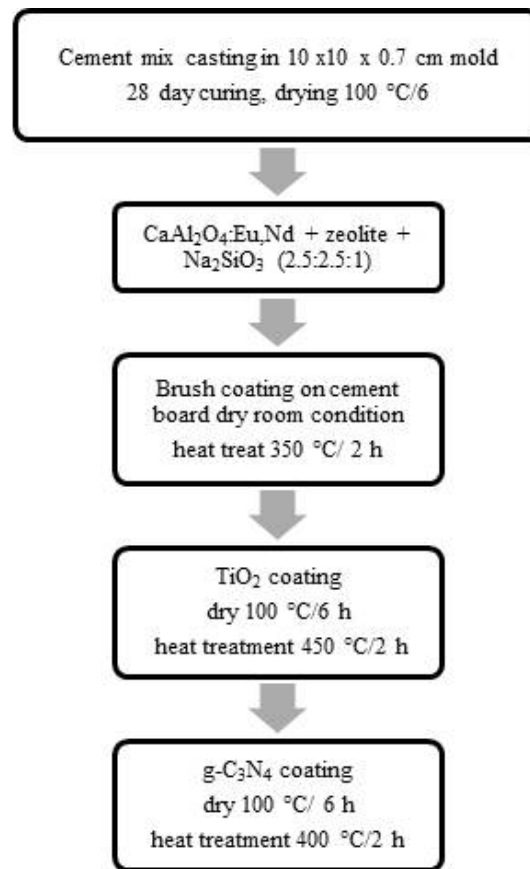


Fig. 7.1.1 제작된 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Phosphor) 발광 광촉매 타일($10\text{cm}\times 10\text{cm}\times 0.5\text{cm}$) 시제품.

2. 축광체 물질 코팅 방법을 이용한 발광 광촉매 콘크리트 보드 제조

(1) $(\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4)/\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ 발광 광촉매 콘크리트 보드 제조

콘크리트 블록($10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 0.7\text{cm}$)은 상용 시멘트 모르타르(Hanju PVT, 한국)를 사용하여 제작되었다. 모래와 시멘트를 1:0.6 비로 섞은 후, 물과 혼합하여 시멘트 모르타르를 만들어서 몰드에 부어 제조하였다. 20일 이상 충분히 건조시킨 콘크리트 블록 한쪽 면에 미리 제조된 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ 축광체 분말 슬러리를 제조하여 코팅한 후, 350°C 에서 2시간 동안 열처리하여 발광 콘크리트 보드를 제작하였다. 그리고, Fig. 7.1.2(a)과 같이 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 혼성 광촉매 물질을 졸-겔 방법으로 축광체 막 표면에 균일하게 코팅한 후, 건조시키고 400°C 에서 열처리하여 $(\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4)/\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ 광촉매/축광체가 코팅된 발광 광촉매 콘크리트 보드 시제품을 제작하였다. Fig.7.1.2(b)은 제조된 발광 광촉매 콘크리트 보드 시제품의 사진이다. 이와 같이 제조된 발광 광촉매 콘크리트 보드는 높은 광활성 특성을 나타내었다.



(a)

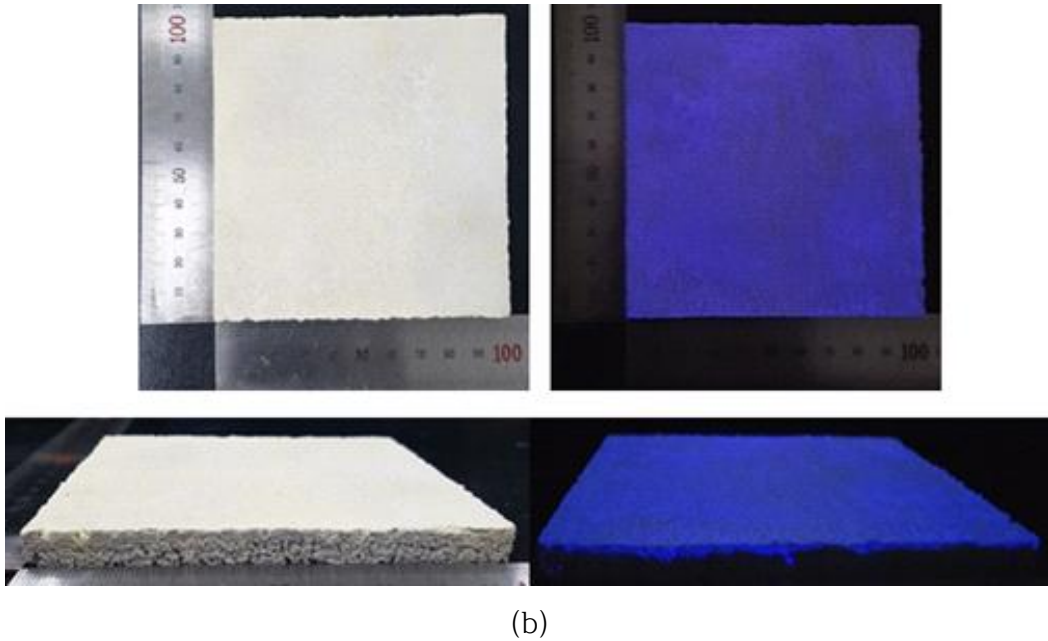


Fig. 7.1.2 (a) 발광성 광촉매 콘크리트 보드의 제작 순서도, (b) $(\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4)/\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ 코팅 콘크리트 보드의 사진($10\text{cm}\times 10\text{cm}\times 0.7\text{cm}$).

(2) $(\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4)/\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ 발광 광촉매 콘크리트 보드의 광분해 특성 시험

제조한 $(\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4)/\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ 발광 광촉매 콘크리트 보드의 CO_2 가스 광분해 반응 특성을 고찰하였다. 먼저 제작된 보드 시편을 1L 테플론 샘플링 백에 넣고 밀봉하였다. 100ppm의 CO_2 가스를 샘플링 백에 채우고 UV 반응 챔버에 넣어 빛을 조사하였다. 각각 형광등(254nm)과 410nm 필터가 있는 솔라 시뮬레이터에서 자외선 광 및 가시광선을 조사하였다. 빛 조사 시간에 따라 가스 샘플을 가스 크로마토그래피 분석기(GC Agilent 7890A)에 주입하여 CO_2 의 광분해율을 측정하였다.

Fig.7.1.3은 $(\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4)/\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ 발광 광촉매 콘크리트 보드 샘플에 자외선 조사 후 시간에 따른 CO_2 의 광분해율을 탄화수소(HC)의 수율 변화 값으로 나타낸 그래프이다. CO_2 가스의 피크는 광 조사 후 시간이 지남에 따라 흡착과 광분해 반응으로 인해 피크가 줄어들었고, 광 조사 180분 후 70%의 탄화수소가 생성되었다. 이로 인해 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 의 UV 조명 하에서 CO_2 의 우수한 광분해 효율을 확인할 수 있었다.

Fig.7.1.4는 $(\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4)/\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Nd}$ 발광 광촉매 콘크리트 보드 샘플의 가시광선 조사에 대한 탄화수소의 수율을 나타낸 것이다. 가시광선을 조사한 경우 60분 뒤 40%의 탄화수소가 생성되었다. 자외선을 조사하였을 때보다 탄화수소의 수율이 낮게 나타났다.

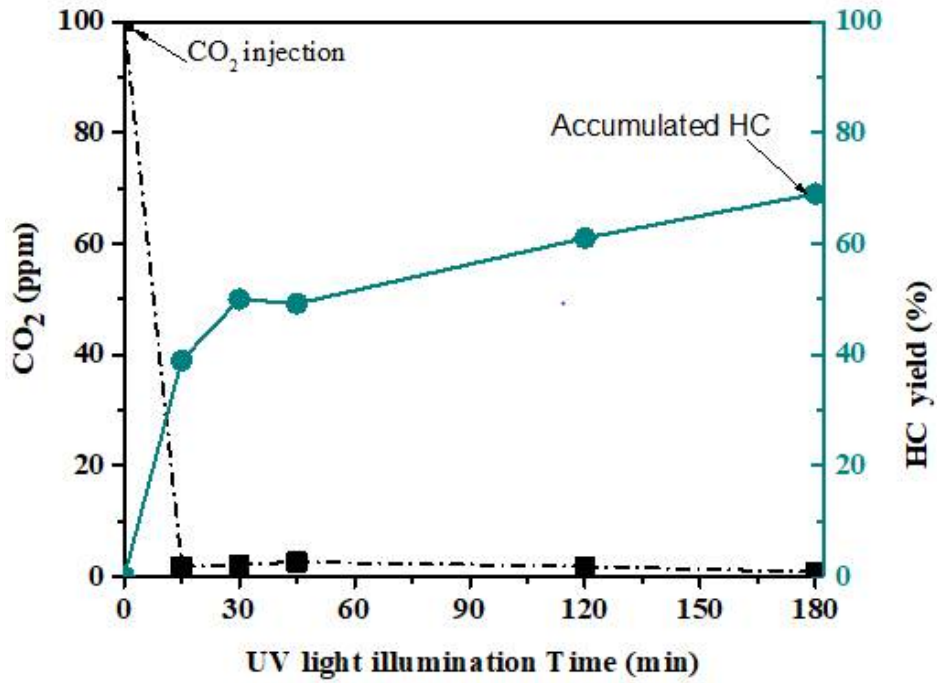


Fig.7.1.3 (TiO₂/g-C₃N₄)/CaAl₂O₄:Eu,Nd 발광 광촉매 콘크리트 보드의 HC수율과 CO₂에 대한 광분해 효율 측정. HC는 탄화수소의 수율을 나타냄.

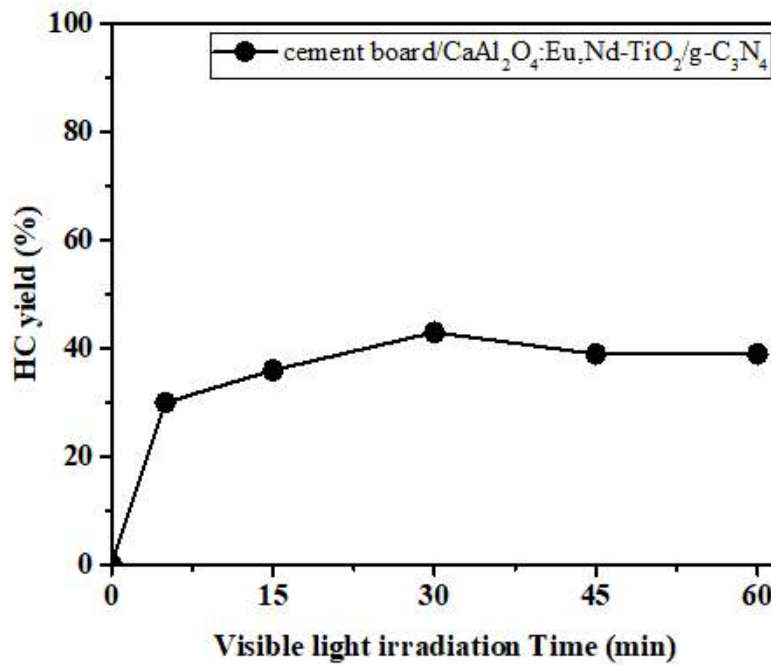


Fig.7.1.4 (TiO₂/g-C₃N₄)/CaAl₂O₄:Eu,Nd 발광 광촉매 콘크리트 보드의 가시광 하에서 HC 수율 측정. HC는 탄화수소의 수율을 나타냄.

3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도

1) 연구수행 결과

(1) 정성적 연구개발성과

-
- 타일/보드 적용을 위한 혼성 광촉매 복합소재 개발
 - 타일/보드용 고풍활성 Fe-doped g-C₃N₄ 광촉매 소재 제조공정 기술을 개발하였고, 자외선 및 가시광 하에서 MB 염료 수용액을 98% 이상 광분해하는 높은 광분해 반응 특성을 나타냄.
 - 타일/보드 적용을 위한 고휘도 및 잔광 특성이 우수한 축광성 발광 소재 제조공정 기술 개발
 - Combustion 방법과 고상반응법을 사용하여 고휘도 및 장잔광 특성이 우수한 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺와 Gd-doped CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺ 축광체 제조 기술을 개발함. 제조된 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ 축광체는 450 mcd/m² 이상의 발광휘도, 5 hr 이상 잔광 특성을 지니고, CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺ 축광체는 동일한 상용 축광체 보다 발광휘도와 장잔광 특성이 2~4배 이상으로 높게 향상됨.
 - 고휘도 및 장잔광이 우수한 Sr-Al-O계 축광체의 대량 제조 및 이를 활용한 축광체 비드 대량 제조 기술 개발
 - 축광체의 랩규모 생산량을 Scale up하여 대량생산이 되도록 하였고 이를 비드 제조 공정에 적용하고 자동화 설비를 활용하여 축광체 비드도 대량생산이 가능하도록 제조공정을 개발함.
 - 축광체는 1 batch 당 30kg, 축광체 비드는 1 batch 당 15kg 생산하는 설비를 구축하여 양산화 가능.
 - 축광체/광촉매 혼성화에 의한 발광 광촉매 복합소재 개발
 - 축광체와 광촉매 물질을 혼성화 함으로서 다음과 같은 타일/보드용 고풍활성 축광 광촉매 복합소재들을 개발함:
 - Na-doped TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy,
 - g-C₃N₄-supported SrAl₂O₄:(Eu,Dy)/SiO₂,
 - g-C₃N₄/TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺,
 - TiO₂/Cu-Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy, TiO₂/CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺
 - 상기 제조된 축광 광촉매 복합소재들은 톨루엔 가스, MB 용액에 대한 광분해 반응을 측정한 결과, 자외선 및 가시광 조사 하에서 모두 98% 이상 광분해 하였고, 또한, 암시야 에서도 유해가스 분해율이 높은 특성을 나타냄.
 - 타일/보드 적용을 위한 고풍활성 축광성 광촉매 비드 제조 기술 개발
 - Sodium algination 방법을 이용한 SrAl₂O₄:Eu,Dy 축광체 비드 제조 기술을 개발하였으며, 제한기를 이용하여 축광체 비드 대량생산 공정 시스템을 개발함.
 - 광촉매 물질을 졸-겔(sol-gel) 방법과 수열반응(hydrothermal reaction) 방법들을 이용하여 축광체 비드에 코팅함으로써 다음과 같은 (Fe-doped TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy beads, TiO₂/Cu-doped Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy beads) 고풍활성 축광 광촉매 비드 제조 방법을 개발함.
 - 상기 제조된 축광 광촉매 비드들은 톨루엔 가스 및 MB 용액에 대한 광분해 반응을 측정한 결과, 자외선 및 가시광 조사 하에서 모두 95% 이상 광분해 반응이 일어났고, 또한, 암시야 에서도 높은 광분해율이 나타남.
 - 광촉매-축광체 하이브리드 복합소재를 적용한 발광 광촉매 타일/보드 개발
 - Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺ (blue green), Gd-doped CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺ (blue) 축광성 형광체와 광촉매 g-C₃N₄/TiO₂를 코팅한 g-C₃N₄/TiO₂/(Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy, CaAl₂O₄:Eu,Nd) 발광 광촉매 타일/보드, TiO₂-coated Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy beads 축광 비드를 기판에 데코한 발광 광촉매 타일/보드를 제작하였음.
 - 제조된 축광체 및 광촉매가 코팅된 자기 타일과 콘크리트 보드는 어두운 암시야에서 순수한 축광체와 유사한 수준의 매우 높은 발광휘도를 보이고, 또한, 톨루엔 가스 및 MB 용액에 대한 광분해 반응을 측정한 결과, 자외선 및 가시광 조사 하에서 모두 95% 이상의 높은 광분해 반응이 일어났고, 어두운 암시야 에서

도 높은 광분해율이 나타남.

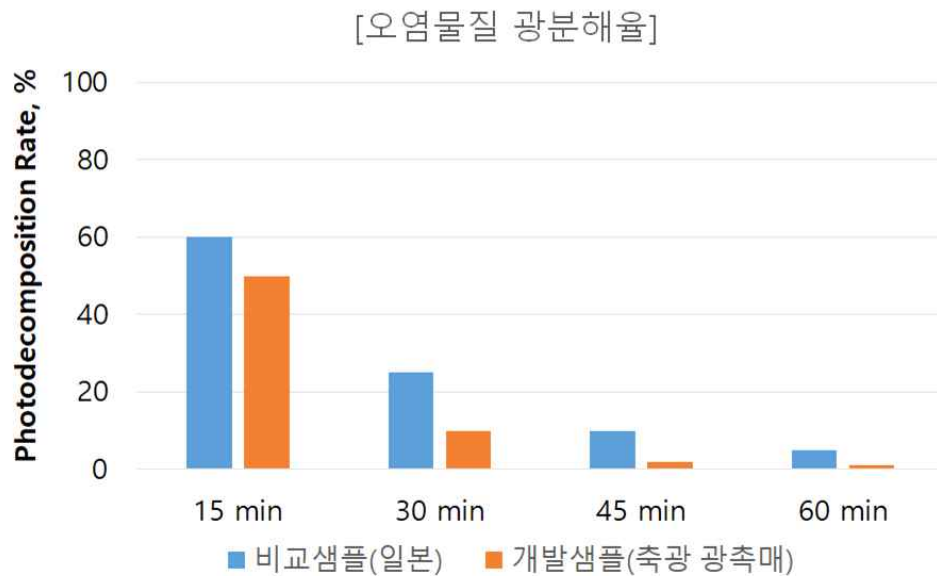
- 또한, 주요 온실가스인 이산화탄소에 대한 광분해 실험을 측정한 결과, 95% 이상 제거되는 우수한 광분해 효율을 나타냄.
- 개발된 발광 광촉매 타일/보드는 각종 대기오염물질/미세먼지를 저감시킬 뿐만 아니라 촉광 물질로부터의 발광에 의해 심미적 아름다움을 더할 수 있는 감성 친화형 고기능성 전자재로서 활용 가능함.

(2) 정량적 연구개발성과

○ 연구개발목표치 달성

평가 항목 (주요성능 Spec ¹⁾)	단위	전체 항목 에서 차지하는 비중 ²⁾ (%)	세계최고 수준 보유국/ 보유기업 (/)	연구개발 전 국내수준	개발 목표치			평가 방법 ³⁾
			성능수준	성능수준	1차년도 (2020년)	2차년도 (2021년)	달성도 (1차년도)	
*1. 오염물질 광 분해율	%	40	(일본/TOTO) 95	90	95	98	100%	JIS R 1707
2. 가시광 반응	nm	10	(일본/TOTO) 410	-	410	410	100%	JIS R 1707
3. 발광휘도	mcd/ m ²	25	(일본/Nemoto) 500	-	400	500	100%	JIS C 1609
4. 밀착성	등급	10	(일본/TOTO) 0	-	0	0	100%	KS M ISO 2409
5. 내구성	%	15	(일본/Nemoto) 80%	-	70%	80%	100%	자체보고서

*1. 오염물질 광분해율 성능 비교



○ 정량적 연구성과 달성

(단위 : 편, 건, 명, 천원)

구분		1차년도		2차년도		계
		목표치	달성치	목표치	달성치	
국외논문 게재	SCI	1	2	2	2	4
	비SCI	0	0	0	0	0
	계	1	2	2	2	4
국내논문 게재	SCI	0	0	0	0	0
	비SCI	1	0	1	0	0
	계	1	0	1	0	0
특허출원	국내	1	1	1	4	5
	국외	0	0	0	0	0
	계	1	1	1	4	5
인력양성	석사			2	2	2
	박사					
	계			2	2	2
기술이전	계약건수				1	1
	계약액				10,000	10,000
	징수액				10,000	10,000
기타	시제품			1	1	1
	성과 홍보			-	1	1
	일자리 창출			-	5	5

(3) 세부 정량적 연구개발성과

작성 요령(제출 시 삭제할 것)

○ 과학적 성과, 기술적 성과, 표준화, 경제적 성과, 사회적 성과, 인프라 성과, 그 밖의 성과 중 최종 도출된 성과항목이 있을 경우 선택적으로 작성하고 증빙자료 별도 첨부

[과학적 성과]

□ 논문(국내외 전문 학술지) 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCIE 여부 (SCIE/비SCIE)	게재일	등록번호 (ISSN)	기여율
	Visible Photocatalytic Properties of g-C ₃ N ₄ -Supported on the SrAl ₂ O ₄ :Eu,Dy/SiO ₂	Coatings	시엘리아 마벤게레 (Shielah Mavengere)	10 (10)	스위스	MDPI AG	SCI	2020.09	2079-6412	100
	Photocatalytic Reactivity on (Carbon, Nitrogen, Sulfur)-doped TiO ₂ -Upconversion Phosphor Composites	Catalysts	은성락	10 (10)	스위스	MDPI AG	SCI	2020.10	2073-4344	100
	Photocatalytic Reaction Properties of TiO ₂ -Supported on the Long Lasting Phosphor: Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ Preparation of	Journal of Nanoscience and Nanotechnology	성현제	21 (7)	미국	American Scientific Pub.	SCIE	2021.7	1533-4880	100
	the CaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Nd ³⁺ /TiO ₂ composite by peroxo titanium complex solution and its photodegradation of methylene blue	Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis	허추실	134	독일	Springer	SCI	2021.10	1878-5190	100

□ 국내 및 국제 학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표 내용	발표자	발표 일시	장소	국명
	(국제학술회의)6 th International Conference on Advances in Functional Materials	Photocatalytic Reaction of the Composite of TiO ₂ Hydrothermally Coated on (Cu-Doped Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺) Phosphor	유다빈	2021.02.17	제주도	한국
	(국제학술회의)6 th International Conference on Advances in Functional Materials	Photo-Reactivity Improvement of TiO ₂ /Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy Heterojunction Photocatalyst by Fe-Doping and Thermal Treatment in (N ₂ -H ₂)-Atmosphere	시엘리아 마벤게레	2021.02.17	제주도	한국
	2021년 한국세라믹학회 추계학술대회	Luminescent Properties and Energy Level Diagram of Gd ³⁺ co-doped CaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Nd ³⁺ Phosphor	허추실	2021.11.5	제주도	한국
	2021년 한국세라믹학회 추계학술대회	The Production Process and Photocatalytic Performance of Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy Beads Doped Copper and Hydrothermally Coated Titanium Dioxide	유다빈	2021.11.5	제주도	한국
	(국제학술회의)6 th International Conference on Advanced Electromaterials (국제학술회의)6 th	A Study on Characteristics of Micro-interface SrAl ₂ O ₄ by the Solid-State Reaction Method	윤기훈	2021.11.10	제주도	한국
	International Conference on Advanced Electromaterials	Photocatalytic Characteristics for the Composite of Phosphor and Titanium Dioxide	성현제	2021.11.10	제주도	한국

□ 기술 요약 정보

번호	연도	기술명	요약 내용	기술 완성도	등록 번호	활용 여부	미활용사유	연구개발기관 외 활용 여부	허용방식

*연차보고, 단계보고 및 최종보고가 완료된 연구개발성과의 기술을 요약한 정보

□ 보고서 원문

번호	연도	보고서 명	발간일	등록 번호
		연구개발 연차보고서 연구개발 최종보고서	2020.11.26. 2022.01.14	

□ 생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물

번호	생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물 명	등록/기탁 번호	등록/기탁 기관	발생 연도

[기술적 성과]

□ 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

번호	구분	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원			등록			기여율	활용 여부
				출원인	출원일	출원번호	등록인	등록일	등록번호		
1	특허	보론이 도핑된 TiO ₂ -CNT 나노 복합체 흑연상	대한민국	서울시립대학교 산학협력단	2020.10. 14	10-2020-0132 716	-	-	-	100	
2	특허	질화탄소(g-C ₃ N ₄)-형광체 계 복합 광촉매의 제조방법	대한민국	서울시립대학교 산학협력단	2021.05. 07	10-2021-0059 449	-	-	-	100	
3	특허	촉광체 입자 및 이의 제조방법	대한민국	서울시립대학교 산학협력단	2021.12. 23	10-2021-0018 5751	-	-	-	100	
4	특허	촉광체-광촉매 복합 소재의 제조 방법	대한민국	서울시립대학교 산학협력단	2022.01. 11	10-2022-0003 812	-	-	-	100	
5	특허	마이크로웨이브를 이용한 광촉매 모듈 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 광촉매 모듈	대한민국	주식회사 에이피씨테크	2021.12. 21.	10-2021-0184 304	-	-	-	100	

○ 지식재산권 활용 유형

번호	제품화	방어	전용실시	통상실시	무상실시	매매/양도	상호실시	담보대출	투자	활용 예정	기타
1										√	
2										√	
3				√							
4										√	
5										√	

작성 요령(제출 시 삭제할 것)

○ 활용의 경우 현재 활용 유형에 √ 표시, 미활용의 경우 향후 활용 예정 유형에 √ 표시(최대 3개 중복선택 가능)

☐ 저작권(소프트웨어, 서적 등)

번호	저작권명	창작일	저작자명	등록일	등록번호	저작권자명	기여율

☐ 신기술 지정

번호	명칭	고시일	보호기간	지정번호

☐ 기술 및 제품 인증

번호	인증 분야	인증기관	인증 내용		인증 획득일	국가명
			인증명	인증번호		

☐ 표준화

○ 국내표준

번호	인증구분	인증여부	표준명	표준인증기구명	제안주체	표준종류	제안/인증일자

○ 국제표준

번호	표준화단계 구분	표준명	표준기구명	표준분과명	의장단 활동여부	표준특허 추진여부	표준개발 방식	제안자	표준화 번호	제안일자

[경제적 성과]

☐ 시제품 제작

번호	시제품명	출시/제작일	제작업체명	설치장소	이용분야	사업화 소요 기간	인증기관 (해당 시)	인증일 (해당 시)

☐ 현장적용

번호	적용기술명	적용일	발주기관명	적용 연구개발기관명	적용현장명(장소)

☐ 기술 실시(이전)

번호	기술 이전 유형	기술 실시 계약명	기술 실시 대상 기관	기술 실시 발생일	기술료	
					발생 연도	발생액(천원)
1	특허기술이전	흑연상 질화탄소(g-C3N4)-형광체계 복합 광촉매의 제조방법	(주)에이피씨테크	2022.01.03	2022	10,000

☐ 사업화 투자실적

번호	연도	투자 자금 성격*	추가 연구개발 투자(천원)	설비 투자(천원)	기타 투자(천원)	합계(천원)

☐ 사업화 현황

번호	사업화 방식	사업화 형태	지역	사업화명	내용	업체명	매출액		매출 발생 연도	기술 수명
							국내 (천원)	국외 (달러)		

□ 매출 실적(누적)

번호	사업화명	발생 연도	매출액		합계	산정 방법
			국내(천원)	국외(달러)		
합계						

□ 사업화 계획 및 무역 수지 개선 효과

성과			축광체 양산화		
사업화 계획	사업화 소요기간(년)		2년		
	소요예산(천원)		10억		
	예상 매출규모(천원)		현재까지	3년 후	5년 후
			0	10,000,000	70,000,000
	시장 점유율	단위(%)	현재까지	3년 후	5년 후
		국내	0	5	10
		국외	0	0.5	2
향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획		야광표지판, 야광페인트, 도로 표시, 디스플레이 소자, 백라이트 광원 등의 기능성 소재 활용 축광성 광촉매를 적용한 공기청정디바이스 등			
무역 수지 개선 효과(천원)	수입대체(내수)	현재	3년 후	5년 후	
		0	5,000,000	35,000,000	
	수 출	0	500,000	3,000,000	

□ 고용 창출

번호	사업화명	사업화 업체명	고용창출 인원(명)		합계(명)
			2020년	2021년	
	축광성 광촉매 개발	(주)에이피씨테크	2	3	5
합계					

□ 고용 효과

구분				고용 효과(명)
고용 효과	개발 전	연구인력		14
		생산인력		7
	개발 후	연구인력		16
		생산인력		10

□ 비용 절감(누적)

번호	사업화명	발생 연도	산정방법	비용 절감액(천원)
합계				

□ 경제적 파급 효과

(단위 : 천원/년)

구분	사업화명	수입 대체	수출 증대	매출 증대	생산성 향상	고용 창출 (인력 양성 수, 명)	기타
2021	축광체 및 축광성 광촉매 비드	1,000,000	100,000	200,000		3	
기대 목표	축광체 및 축광성 광촉매 비드	100,000,000	30,000,000	150,000,000		50	

□ 산업 지원(기술지도)

번호	내용	기간	참석 대상	장소	인원(명)

□ 기술 무역

(단위 : 천원)

번호	계약 연월	계약 기술명	계약 업체명	계약업체 국가	총 계약액	기 징수액	해당 연도	징수액	향후 예정액	수출/ 수입

[사회적 성과]

□ 법령 반영

번호	구분 (법률/시행령)	활용 구분 (제정/개정)	명 칭	해당 조항	시행일	관리 부처	제정/개정 내용

□ 정책활용 내용

번호	구분 (제안/채택)	정책명	관련 기관 (담당 부서)	활용 연도	채택 내용

□ 설계 기준/설명서(시방서)/지침/안내서에 반영

번호	구 분 (설계 기준/설명서/지침/안내서)	활용 구분 (신규/개선)	설계 기준/설명서/ 지침/안내서 명칭	반영일	반영 내용

□ 신진연구자 채용

번호	채용 연구개발기관명	채용일	근로기간	채용인원(명)	채용인원 중 청년인력(명)
	(주)에이피씨테크	2020.06.09.~ 현재	개인별 상이	5	3

□ 전문 연구 인력 양성

번호	분류	연도	현황(명)										
			학위별				성별		지역별				
			박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	충청권	영남권	호남권	기타
	대학원	2021		1			1		1				
	대학원	2022		2			2		2				

□ 산업 기술 인력 양성

번호	연도	프로그램명	프로그램 내용	교육 기관	교육 개최 횟수	총 교육 시간	총 교육 인원

☐ 다른 국가연구개발사업에의 활용

번호	연도	중앙행정기관명	사업명	연구개발과제명	연구책임자	연구개발비(천원)

☐ 국제화 협력성과

번호	구분 (유치/파견)	기간	국가	학위	전공	내용

☐ 홍보 실적

번호	홍보 유형	매체명	제목	홍보일
1	기사	지피코리아	‘위드 코로나’ 에이피씨테크 ‘에어닥터’가 책임진다.	2021.11.19
2	기사	충청매일	충주상의, 스마트공장 구축 선도기업 ‘새한’ 방문행사	2021.11.09
3	기사	전자신문	[미래기업포커스]에이피씨테크 “빛으로 코로나 사멸” 공청기 사업 원년	2021.07.19
4	기사	환경경제	한국강소기업협회, 글로벌 히든챔피언 발굴 통해 기업공개(IPO)까지 돕는다.	2021.05.14

☐ 포상 및 수상 실적

번호	종류	포상명	포상 내용	포상 대상	포상일	포상 기관

[인프라 성과]

☐ 연구시설·장비

번호	구축 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	개발여부 (○/×)	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록여부	연구시설·장비 종합정보시스템* 등록번호	구축일자 (YY.MM.DD)	구축비용 (천원)	비고 (설치 장소)

[그 밖의 성과](해당 시 작성)

(4) 계획하지 않은 성과 및 관련 분야 기여사항(해당 시 작성)

2) 목표 달성 수준

○ 정성적 연구성과 목표 및 달성도

연구개발목표	달성내용	달성도(%)
○ 타일/보드용 고광활성 및 대기오염물질의 광분해 제거반응이 우수한 광촉매 소재 제조 공정 개발	■ 타일/보드용 고광활성 $g-C_3N_4/SrAl_{14}O_{25}:(Eu,Dy)$, $g-C_3N_4/TiO_2/SrAl_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$, Fe-doped $TiO_2/SrAl_{14}O_{25}:(Eu,Dy)$, TiO_2/Cu-doped $SrAl_{14}O_{25}:Eu,Dy$, Na-doped $TiO_2/SrAl_{14}O_{25}:Eu,Dy$, $TiO_2/CaAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$ 촉광 광촉매 복합소재 제조공정 기술을 개발하였고, 자외선/가시광 하에서 톨루엔 가스를 98% 이상 광분해 함. 또한, 암시야 에서도 유해가스 분해율이 높은 특성을 나타냄을 확인함 - 오염물질 광분해율 (MB 염료, 톨루엔 가스, CO₂ 가스, NO_x): 98% 이상 달성 - 가시광 반응: 410 nm 이상 달성	100
○ 고휘도 및 장잔광 특성이 우수한 알칼리 희토류 산화물계 촉광성 형광체 제조공정 기술 개발 및 이의 전자재 적용 방법 개발	■ Combustion 방법을 사용하여 고휘도 및 장잔광 특성이 우수한 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 촉광체 분말 제조, 고상반응법으로 Gd-doped $CaAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$ 분말 제조 기술을 개발함. 또한, 제조된 촉광체 분말을 이용하여 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu,Dy$, $CaAl_2O_4:Eu,Nd$ 촉광성 발광 비드를 제조함. 제조된 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 촉광체와 Gd-doped $CaAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$ 촉광체는 500 mcd/m² 이상의 발광 휘도, 5 hr 이상 잔광 특성을 나타냄 - 발광휘도: 500 mcd/m² 이상 달성	100
○ 광촉매-형광체 하이브리드 복합 소재를 이용한 대기오염물질/미세먼지 저감 및 고휘도 발광 기능을 지닌 친환경 타일/보드 전자재 제조기술 개발	■ 촉광체($Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu,Dy$, $CaAl_2O_4:Eu,Nd,Gd$) 및 광촉매($g-C_3N_4/TiO_2$)가 코팅된 자기 타일과 콘크리트 보드 시제품을 제조함. - 제조된 발광 광촉매 타일 및 보드는 자외선 및 가시광 조사 하에서 톨루엔 가스 및 MB 용액에 대한 광분해 반응을 측정한 결과, 모두 95% 이상의 높은 광분해 반응이 일어남을 확인함.	100
○ 광촉매-촉광체 하이브리드 복합 소재의 타일/보드 기재 융합을 위한 결합특성이 우수하고 내구성이 높은 코팅 및 접합 공정 기술, 후열처리 기술 개발	■ $g-C_3N_4/TiO_2$ 복합 광촉매 코팅막에 대한 Cross-cut법을 실시하여 밀착성을 측정한 결과, 모두 0등급의 우수한 밀착성을 나타냄. - 제조된 발광 광촉매 타일에 대하여 4개월 간격으로 반복적 광분해 반응을 측정한 결과, 4개월이 지나면 광분해율이 약 3~4%정도 감소하였으며, 내구성이 우수함을 확인함.	100

○ 정량적 연구개발목표치 달성도

평가 항목 (주요성능 Spec ¹⁾)	단위	전체 항목 에서 차지하는 비중 (%)	개발 목표치		달성도 %
			1차년도 (2020년)	2차년도 (2021년)	
1. 오염물질 광분해율	%	40	95	98	100
2. 가시광 반응	nm	10	410	410	100
3. 발광휘도	mcd/m ²	25	400	500	100
4. 밀착성	등급	10	0	0	100
5. 내구성	%	15	70%	80%	100

○ 논문, 특허 등 연구성과 목표 및 달성도

성과 목표	달성도
	<i>주관연구기관의 자체평가의견서 요약기재</i>
-논문 5건 (국외 3, 국내 2)	-논문 4건 (국외 4, 국내 0)
-특허출원 3건 (국내 3건)	-특허출원 5건 (국내 5건)

4. 목표 미달 시 원인분석(해당 시 작성)

1) 목표 미달 원인(사유) 자체분석 내용

○ 논문게재 실적 1편 미달

- 2차년도 후반부에 국외논문 3편 투고, 1편 게재 승인(Accepted), 2편 심사 중임 (Under review)
-

2) 자체 보완활동

○ SCI(E) 국제학술지 논문 게재

- 고효율성 및 대기오염물질의 광분해 제거반응이 우수한 광촉매 소재 제조 기술에 대하여 추가 연구를 수행하고 연구내용을 보완하여 향후 국제저명학술지에 논문 투고 예정

○ 국제 특허출원 추진

- 추가 연구를 수행하여 얻은 원천기술에 대한 해외 특허출원/등록을 추진하여 지적재산권을 확보하고자 함
-

3) 연구개발 과정의 성실성

- 본 연구개발에서는 당초 계획된 연구목표에 부합하여 티타니아(TiO_2) 기존 광촉매와 가시광에서도 높은 광활성 특성을 지닌 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 물질을 혼성화시키고 이를 발광물질인 촉광체와 조합함으로써, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}, \text{Dy})$, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, Fe-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:(\text{Eu}, \text{Dy})$, $\text{TiO}_2/\text{Cu-doped Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$, Na-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$, $\text{TiO}_2/\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 촉광 광촉매 복합소재 제조공정 기술을 개발하였고, 자외선/가시광 하에서 오염물질 광분해율(MB 염료, 톨루엔 가스, CO_2 가스, NO_x)이 98% 이상의 매우 높은 광분해율을 나타내었으며, 정량적 개발목표치를 달성함.

- 또한, 이를 건축 타일/보드에 적용하여 발광 광촉매 타일/보드를 제작하였음. 개발된 발광 광촉매 복합소재 및 발광 광촉매 타일/보드는 어두운 환경에서도 밝은 빛을 발광하고, 또한, 톨루엔 가스나 MB 염료 용액과 같은 환경 오염물질과 주요 온실가스인 이산화탄소에 대한 광분해율이 95% 이상의 매우 높은 성능을 나타냄.

- 본 연구개발 성과로서 SCI급 국외학술지 논문게재 4건, 국내특허출원 5건의 양호한 연구성과를 얻음.
-

5. 연구개발성과의 관련 분야에 대한 기여 정도

- 본 연구 개발의 최종 목표는 높은 광활성의 $g-C_3N_4/TiO_2$ 혼성 광촉매 물질과 자발발광성의 촉광 물질을 조합한 발광 광촉매 복합소재를 건축 타일/보드에 적용하여, 오염물질/미세먼지 저감 기능과 자연발광에 의한 예술적 심미성을 지닌 다기능성 발광-광촉매 건축 신소재를 개발하는 것으로서 1,2차 년도에 걸친 연구 개발을 통해 촉광체 소재 제조공정 기술과 촉광체와 광촉매 물질을 혼성화한 발광 광촉매 복합소재를 개발하고, 이를 타일이나 콘크리트 보드와 같은 건축마감재에 코팅함으로써 높은 광분해율을 지닌 발광 광촉매 타일/보드 제조 기술을 개발하였음.
- 발광 광촉매 복합소재의 개발과 관련된 연구 성과는 광촉매의 오염물질 광분해 특성을 건축마감재인 자기 타일/콘크리트 보드에 적용시킬 수 있는 기술을 개발함에 큰 의의가 있음. 본 연구개발에서는 기존에 많이 사용되던 티타니아(TiO_2) 광촉매 외에 가시광에서도 높은 광활성 특성을 지닌 흑연화 카본질화물($g-C_3N_4$)을 혼성화시킨 $g-C_3N_4/TiO_2$ 혼성 광촉매 물질과 자발발광성의 촉광체를 조합한 발광 광촉매 복합소재를 개발하였음. 또한, 이를 건축 타일/보드에 적용하여 $g-C_3N_4/TiO_2/(Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu,Dy, CaAl_2O_4:Eu,Nd)$ 발광 광촉매 타일/보드와 TiO_2 -coated $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu,Dy$ beads 촉광 비드를 기판에 데코한 발광 광촉매 타일/보드를 제작하였으며, 이들 발광 광촉매 타일/보드는 어두운 환경에서 매우 높은 발광휘도를 보이고, 또한, 톨루엔 가스나 MB 염료 용액과 같은 환경 오염물질과 주요 온실가스인 이산화탄소에 대한 분해율이 95% 이상의 매우 높은 광분해 반응이 일어났고, 어두운 암시야에서도 높은 광분해율이 나타났음. 본 연구개발로부터 개발된 연구성과는 향후 광촉매와 촉광체 소재의 건축재 적용에 많은 기여를 할 수 있을 것으로 기대되며, 특히, 개발된 발광 광촉매 타일/보드는 각종 대기오염물질/미세먼지를 저감시킬 뿐만 아니라 촉광 물질로부터의 발광에 의해 심미적 아름다움을 더할 수 있는 감성 친화형 고기능성 건자재로서 활용 가능할 것으로 기대됨.
- 선진국(일본, 독일, 프랑스, 이탈리아, 미국 등)에서는 이미 고기능성 콘크리트 블록, 창유리, 건축타일과 같은 외장 건자재로의 광촉매 소재 적용 기술이 상용화되었고, 이후로 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 블록이나 타일을 이용한 빌딩/주택들이 많아졌고, 건물 외벽에 티타니아 광촉매 소재를 코팅함으로써 주변 환경오염물질을 저감시킬 뿐만 아니라 청소하지 않아도 오랫동안 더러워지지 않고 청결하게 유지관리가 가능한 건물들이 점점 증가되고 있음. 우리나라에서도 친환경 건축자재 사용에 대한 관심이 커지면서 앞으로 광촉매를 적용한 건축자재에 대한 수요가 증대될 것으로 예상되며, 본 연구결과는 고부가가치의 친환경 고기능성 발광 광촉매 타일/콘크리트 보드 제품의 실용화와 경제적으로는 수입대체효과를 가져오며 새로운 건축자재 산업분야 일자리 창출에 의한 산업적으로나 사회적으로 매우 큰 영향을 끼칠 수 있을 것으로 기대됨.

6. 연구개발성과 관리 및 활용 계획

- 높은 광활성 혼성 광촉매 물질과 자발발광성의 촉광 물질을 조합한 발광 광촉매 복합소재를 건축 타일/보드에 적용, 대기오염물질/미세먼지 저감 기능과 예술적인 심미성을 지닌 다기능성 발광-광촉매 건축재를 개발함으로써 기존 광촉매 타일/보드 제품과 차별화된 원천기술을 확보함. 향후, 관련 산업체(타일, 건축 외장재 생산 및 시공 업체)에 기술이전을 추진하여 고부가가치의 광촉매 발광 건자재 실용화 및 신제품 개발에 활용하고자 함.
 - 본 연구개발로부터 개발된 고풍활성 및 대기오염물질의 광분해 제거반응이 우수한 광촉매 소재와 고휘도 및 장잔광 특성이 우수한 알칼리 희토류 산화물계 촉광성 형광체 소재를 건축 마감재에 적용함으로써, 강도·내구성 등의 과거 단순한 구조적 기능을 넘어서 친환경적이며 예술적인 심미성을 갖춘 미래 지향적 건축 신소재 제조에 기여할 수 있도록 건자재 관련 기업체 [KCC, 벽산, 자연과 환경, 신흥화성, 동천그룹 등 다수]와 기술이전 및 산학공동연구를 추진하고자 함.
 - 고기능성 건축자재 분야의 대학원 전문 인력양성에 기여함으로써 졸업 후 동일 산업분야 진출 유도, 본 과제에서 개발된 기술이 산업체 현장의 제품생산 및 기술개발에 활용될 수 있도록 함.
 - 미래형 친환경 다기능성 건자재 사용에 대한 국민적 관심이 커지면서 앞으로 광촉매-촉광체를 적용한 감성 건축자재에 대한 수요가 크게 증대될 것으로 예상되며, 이에 고부가가치의 미래형 건자재 신산업 성장 및 일자리 창출에 기여할 것으로 기대됨.
-

1. 참고문헌

- Long, Z., Li, Q., Wei, T., Zhang, G., Ren, Z., **2020**. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. *J. Hazard. Mater.*, 395, pp.122599(1-19).
- Shayegan, Z., Lee, C.-S., Haghighat, F., **2018**. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. *Chem. Eng. J.*, 334, pp.2408-2439.
- Fang, W., Xing, M., Zhang, J., **2017**. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. *J. Photochem. Photobiol. C:Photochem. Rev.*, 32, pp.21-39.
- Kim, B.-M., Yadav, H. M., Kim, J.-S., **2016**. Photocatalytic Degradation of Gaseous Benzene on Photodeposited Ag–TiO₂ Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotech.*, 16(10), pp.10991-97.
- Wang, C.-C., Wang, X., Liu, W., **2020**. The synthesis strategies and photocatalytic performances of TiO₂/MOFs composites: A state-of-the-art review. *Chem. Eng. J.*, 391, pp.123601(1-37).
- Mavengere, S., Yadav, H. M., Kim, J.-S., **2017**. Photocatalytic Properties of Nanocrystalline TiO₂ coupled with Up-Conversion Phosphors. *J. Ceram. Sci. Tech.*, 8(1), pp.67-72.
- Balayeva, N., Fleisch, M., Bahnemann, D., **2018**. Surface-grafted WO₃/TiO₂ photocatalysts: Enhanced visible-light activity towards indoor air purification. *Catal. Today*, 313, pp.63-71.
- Sakai, R., Katsumata, T., Komuro, S., and Morikawa, T., **1999**. Effect of composition on the phosphorescence from BaAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ crystals. *J. Luminescence*, 85, pp.149-54.
- Hom Nath Luitel, Takanori Watari, Toshio Torikai, Mitsunori Yada., **2009**. Luminescent properties of Cr³⁺ doped Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu/Dy blue–green and red phosphor. *Optical material*. 31, pp.1200-1204.
- Danuta Dacyl, Dominik Uhlich, Thomas Jüstel., **2009** The effect of calcium substitution on the afterglow of Eu²⁺/Dy³⁺ doped Sr₄Al₁₄O₂₅. *Cent. Eur. J. Chem.*, 7(2), pp.164–167.
- Yuanhua Lin, Zilong Tang, Zhongtai Zhang, and Ce Wen Nan., **2002**. Anomalous luminescence in Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy phosphors. *Appl. Phys. Lett.*, 8, pp.996-998.
- Huajie Song, Donghua Chen., **2007**. Combustion synthesis and luminescence properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺, Tb³⁺ phosphor. *Luminescence*, 22, pp.554–558.
- Changliang Zhao, Donghua Chen, Yuhong Yuan, Ming Wu., **2006**. Synthesis of Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor nanometer powder by combustion process and its optical properties. *Material science and engineering B*, 133, pp.200-204.
- F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P.Deniard, M.H.Whangbo. A. Garcia, T.Le. Mercuer., **2005**. Mechanism of phosphorescence appropriate for the long lasting phosphor Eu²⁺ - doped SrAl₂O₄ with codopants Dy³⁺ and B³⁺. *Chem. Mater.*, 17, pp.3904-3912.
- Abram A, Dražić G., **2021**. Structural and photocatalytic properties of hydrothermally-prepared boehmite/TiO₂ coatings. *Open Ceram.*, 7, pp.100-153.
- Chakhtouna H, Benzeid H, Zari N, et al., **2021**. Recent progress on Ag/TiO₂ photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28, pp.44638–44666.
- Cheng L, Xiang Q, Liao Y, Zhang H., **2018**. CdS-Based photocatalysts. *Energy Environ. Sci.*, 11, pp.1362–1391.
- Dorraj M, Goh BT, Sairi NA, et al., **2018**. Improved visible-light photocatalytic activity of TiO₂ co-doped with copper and iodine. *Appl. Surf. Sci.*, 439, pp.999–1009.
- Gao Q, Wu X, Fan Y, Du C., **2016**. In fl uence of the seed layer on photoactivity inhibition of mica – titania pigments. *Ceram. Int.*, 42, pp.6595–6600.

20. Guzmán-Rocha M, Oliva J, Diaz-Torres LA, Montes E., **2020**. Effect of the reducing atmospheres on the photoluminescent and phosphorescent properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , Cr^{3+} phosphors. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 95, pp.423–431.
21. Hariharan D, Thangamuniyandi P, Jegatha Christy A, et al., **2020**. Enhanced photocatalysis and anticancer activity of green hydrothermal synthesized $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, 202, pp.111636.
22. Koli VB, Mavengere S, Kim JS., **2018**. Boron-doped TiO_2 -CNTs nanocomposites for photocatalytic application. *J. Mater. Sci. Mater Electron.*, 29, pp.16660–16672.
23. Lu Y, Ou X, Wang W, et al., **2020**. Fabrication of TiO_2 nanofiber assembly from nanosheets (TiO_2 -NFs-NSs) by electrospinning-hydrothermal method for improved photoreactivity. *Chinese J. Catal.*, 41, pp.209–218.
24. Pava-Gómez B, Vargas-Ramírez X, Díaz-Urbe C., **2018**. Physicochemical study of adsorption and photodegradation processes of methylene blue on copper-doped TiO_2 films. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 360, pp.13–25.
25. Shi Q, Ping G, Wang X, et al., **2019**. CuO/TiO_2 heterojunction composites: An efficient photocatalyst for selective oxidation of methanol to methyl formate. *J. Mater. Chem. A.*, 7, pp.2253–2260.
26. Sikandar MA, Ahmad W, Khan MH, et al., **2019**. Effect of water resistant SiO_2 coated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ persistent luminescence phosphor on the properties of Portland cement pastes. *Constr. Build Mater.*, 228, pp.116823.
27. Yadav HM, Thorat ND, Yallapu MM, et al., **2017**. Functional TiO_2 nanocoral architecture for light-activated cancer chemotherapy. *J. Mater. Chem. B.*, 5, pp.1461–1470.
28. Zhang H, Xue Z, Lei B, et al., **2014**. A top-down method to fabricate $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ nanosheets from commercial blocky phosphors. *Optical Materials.*, 36, pp.1802-1807
29. Maurya, S. K.; Tiwari, S. P.; Kumar, A.; Kumar, K. Plasmonic enhancement of upconversion emission in $\text{Ag}@\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor. *J. Rare Earths* **2018**, 36, 903–910.
30. Vaiano, V.; Sacco, O.; Iervolino, G.; Sannino, D.; Ciambelli, P.; Liguori, R.; Bezzeccheri, E.; Rubino, A. Enhanced visible light photocatalytic activity by up-conversion phosphors modified N-doped TiO_2 . *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 176, 594–600.
31. Leng, J.; Tang, J.; Xie, W.; Li, J.; Chen, L., **2018**. Impact of pH and urea content on size and luminescence of upconverting $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}$, Er nanophosphors. *Mater. Res. Bull.*, 100, pp.171–177.
32. Marques, J.; Gomes, T. D.; Forte, M. A.; Silva, R. F.; Tavares, C. J., **2019**. A new route for the synthesis of highly-active N-doped TiO_2 nanoparticles for visible light photocatalysis using urea as nitrogen precursor. *Catal. Today.*, 326, pp.36–45.
33. Takeuchi, M.; Hidaka, M.; Anpo, M., **2012**. Efficient removal of toluene and benzene in gas phase by the TiO_2/Y -zeolite hybrid photocatalyst. *J. Hazard. Mater.*, 237-238, pp.133-139.
34. Xiong, Z.; Lei, Z.; Li, Y.; Dong, L.; Zhao, Y.; Zhang, J., **2018**. A review on modification of facet-engineered TiO_2 for photocatalytic CO_2 reduction. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 36, pp.24–47.
35. Shayegan, Z.; Lee, C.-S.; Haghighat, F., **2018**. TiO_2 photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. *Chem. Eng. J.*, 334, pp.2408–2439.
36. Li, W.; Wang, L.; Zhang, Q.; Chen, Z.; Deng, X.; Feng, C.; Xu, L.; Sun, M., **2019**. Fabrication of an ultrathin 2D/2D $\text{C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic performance. *J. Alloys Compd.*, 808, pp.151681.
37. Ruan, D.; Kim, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T., **2018**. Defects rich g- C_3N_4 with mesoporous structure for efficient photocatalytic H_2 production under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.*, 238, pp.638–646.
38. Jin, Z.; Zhang, Q.; Yuan, S.; Ohno, T., **2015**. Synthesis high specific surface area nanotube g- C_3N_4

- with two-step condensation treatment of melamine to enhance photocatalysis properties. *RSC Adv.*, 5, pp.4026–4029.
39. Wang, X. L.; Yang, H. G., **2017**. Facile fabrication of high-yield graphitic carbon nitride with a large surface area using bifunctional urea for enhanced photocatalytic performance. *Appl. Catal. B Environ.*, 205, pp.624–630
 40. Chen, Q.; Hou, H.; Zhang, D.; Hu, S.; Min, T.; Liu, B.; Yang, C.; Pu, W.; Hu, J.; Yang, J., **2018**. Enhanced visible-light driven photocatalytic activity of hybrid ZnO/g-C₃N₄ by high performance ball milling. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 350, pp.1–9
 41. Xu, J.; Zhang, L.; Shi, R.; Zhu, Y., **2013**. Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis. *J. Mater. Chem. A*, 1, pp.14766–14772
 42. Liao, G.; Gong, Y.; Zhang, L.; Gao, H.; Yang, G. J.; Fang, B., **2019**. Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: The “holy grail” for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light. *Energy Environ. Sci.*, 12, pp.2080–2147.
 43. Li, Y.; Sun, Y.; Ho, W.; Zhang, Y.; Huang, H.; Cai, Q.; Dong, F., **2018**. Highly enhanced visible-light photocatalytic NO_x purification and conversion pathway on self-structurally modified g-C₃N₄ nanosheets. *Sci. Bull.*, 63, pp.609–620.
 44. Christoforidis KC, Montini T, Bontempi E, et al., **2016**. Synthesis and photocatalytic application of visible-light active β -Fe₂O₃/g-C₃N₄ hybrid nanocomposites. *Appl. Catal. B Environ*, 187, pp.171–180.
 45. Liang J, Ning X an, Sun J, et al., **2018**. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. *Ecotoxicol Environ Saf.*, 166, pp.56–62.
 46. Venu H, Subramani L, Raju VD., **2019**. Emission reduction in a DI diesel engine using exhaust gas recirculation (EGR) of palm biodiesel blended with TiO₂ nano additives. *Renew Energy*, 140, pp.245–263.
 47. Schubert JS, Popovic J, Haselmann GM, et al., **2019**. Immobilization of Co, Mn, Ni and Fe oxide co-catalysts on TiO₂ for photocatalytic water splitting reactions. *J. Mater. Chem. A*, 7, pp.18568–18579.
 48. Zhang M, Li F, Jiang S, et al., **2021**. CaAl₂O₄: Eu²⁺, Nd³⁺ anti-corrosive coating and its afterglow - Catalytic process. *Opt. Mater. (Amst)*, 116, pp.111049.
 49. Khursheed S, Sheergojri GA, Sharma J., **2020**. Phosphor polymer nanocomposite: SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ embedded PMMA for solid-state applications. *Mater. Today Proc.*, 21, pp.2096–2104.
 50. Tichapondwa SM, Newman JP, Kubheka O., **2020**. Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Phys. Chem. Earth*, pp.118–119:102900.

2. 총 연구개발기간 성과점검기준표 및 증빙자료

○ 성과점검기준표

구분	핵심 성과물 (CTE)	단위 성과물		성과점검기준					양적성과 현황			
				질적 성과지표		목표치	달성치, %	측정 방법	해당 기관	목표치	달성치	가중치
A	자발 발광성 광촉매 타일/보드	A-1	타일/보드용 고광활성 광촉매 소재 및 고휘도 촉광체 소재	①	오염물질 광분해율	98%	100	CO ₂ , NO _x , 벤젠, 톨루엔의 광분해율 측정	서울시립대	특허출원 1건 논문(SCI) 3건 논문(BI) 2건	특허출원 4건 논문(SCI) 4건 논문(BI) 0건	20
				②	가시광 반응	410 nm	100	CO ₂ , 벤젠, 톨루엔의 광분해율 측정	서울시립대			10
		A-2	광 촉매-촉 광 체 하이브리드 소재의 타일/보드 기재 융합 기술	①	밀착성	0 등급	100	Cross-cut법	서울시립대			20
				②	내구성	80%	100	1년 후, 초기 광분해율 유지율	서울시립대			20
B	자발 발광성 촉광체 비드	B-1	고휘도 촉광체 분말 및 비드	①	발광휘도	500 mcd/m ²	100	휘도계 테스트	(주)에이퍼씨 테크	특허출원 1건	특허출원 1건	20
				②	내구성	85%	100	1년 후, 초기 발광휘도 유지율	(주)에이퍼씨 테크			10
계										특허출원 5건 논문(SCI) 4건 논문(BI) 0건	100	

○ 성과점검기준표 증빙자료

증빙번호	질적성과지표		성과검증	비고
1-1	A-1-①	오염물질 광분해율	시험성적서 한국광촉매협회	별첨 첨부
1-2	A-1-②	가시광 반응	자체 평가: 최종보고서	
1-3	A-2-①	밀착성	시험성적서 KTR한국화학융합시험연구원	별첨 첨부
1-4	A-2-②	내구성	자체 평가: 최종보고서	
1-5	B-1-①	발광휘도	시험성적서: FITI 시험연구원 자체 평가: 최종보고서	별첨 첨부
1-6	B-1-②	내구성	자체 평가: 최종보고서	

[증빙번호 1-1]

○ A-1-① 오염물질 광분해율

시험성적서(한국광촉매협회, 광촉매 성능 평가 시험)

- 시편 종류: $\text{TiO}_2/\text{Cu-SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu,Dy})$ 혼성 광촉매 복합소재 시편
- 자외선 광조사 하에서 유해가스, 아세트 알데히드의 광분해율 측정

성적서번호
J211120001

시험 성적서

Page
1 / 3

1. 의뢰인
1-1.기 관 명 : 서울시립대학교
1-2.의뢰일자 : 2021. 11. 18.

2. 시험성적서의 용도 : 성능 평가용

3. 시료명 : 촉광 광촉매 복합소재 A

4. 시험기간 : 2021.11.20.

5. 측정 범위
5-1. 아세트 알데하이드

6. 시험결과 : 세부 데이터 후첨 참조

7. 시료(광원)

시료명	수량	광원
촉광 광촉매 복합소재 A	1	UV-A.

비고 : 1. 이 성적서는 의뢰인이 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과이며 용도 이외의 사용을 금합니다.
2. 이 성적서는 광촉매 협회의 사전 동의 없이 홍보선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없습니다.

(사) 한국 광촉매 협회장

서울시 송파구 백제 고분로 200, 305 (호성빌딩) 전화번호 070 4176 1406

성적서번호
J211120001

시험 성적서

Page
3 / 3

10. 시험 결과
10-1. 시험 조건

시료명	수량	광원	광도 [광도 [mW/cm ²]
촉광 광촉매 복합소재 A	1	UV-A 램프	1

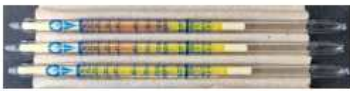
시험방법	대상 가스	농도	시험 시간
가스백 시험법	아세트 알데하이드	약 100 ppm / 3 L	4시간

10-2. 시험 결과

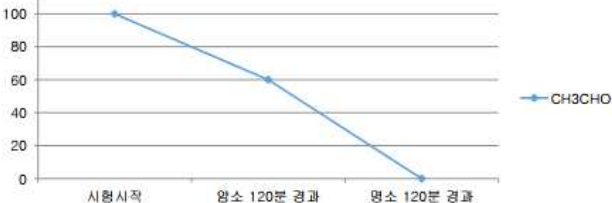
시험시작	암소 120분경과	명소 120분경과
약 100 ppm	60 ppm	0 ppm

출력이 있었고 광촉매에 의하여 아세트알데하이드가 전량 제거 됨.

시험 시작
암소 120분
명소 120분



* 가스
검지관의
색상 상
속점광의
관자가 있음.



시점	CH3CHO 농도 (ppm)
시험시작	100
암소 120분 경과	60
명소 120분 경과	0

서울시 송파구 백제 고분로 200, 305 (호성빌딩) 전화번호 070 4176 1406

☞ 시험평가 결과 : 3L 가스백 내에 있는 유해가스 100ppm 아세트 알데히드 가스는 $\text{TiO}_2/\text{Cu-SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu,Dy})$ 혼성 광촉매 복합소재 시료에 의해 광조사 2시간 후, 99%이상 광분해 제거됨.

- 117 -

[증빙번호 1-3]

○ A-2-① 밀착성

- 시험성적서(한국화학융합시험연구원)
- $g-C_3N_4/TiO_2/SiO_2$ 광촉매 코팅 막의 밀착성 성능 평가
 - 시험방법: Cross-cut 법



BEYOND ASIAN HUB. TOWARD GLOBAL WORLD

TEST REPORT

우 13810 경기도 과천시 교육원로 98(중앙동)

TEL (02)2164-0011 FAX (02)2634-1008

성적서번호 : TAK-2021-181388

접 수 일 자 : 2021년 12월 20일

대 표 자 : 김정현

시험완료일자 : 2022년 01월 03일

업 체 명 : 서울시립대학교산학협력단

주 소 : 서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동, 서울시립대학교내 본관 4층)

시 료 명 : 코팅시편 (g-C₃N₄/TiO₂ thinfilm)

시 험 결 과

시험항목	단위	시험구분	결과치	시험방법
밀착성(2 mm Cross-cut)	-	-	0	KS M ISO 2409 : 2013(준용)

- 용 도 : 제출용(국토교통과학기술진흥원)

비 고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로써 전체 제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 성적서의 진위확인용 홈페이지(www.ktr.or.kr) 또는 QR code로 확인 가능합니다.
2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용 등으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
3. 이 성적서는 원본(재발행 포함)만 유효하며, 사본 및 전자 인쇄본/파일본은 결과치 참고용입니다.

Kang Hyeonju

작성자 : 강현주

Tel : 02-2032-3708

Tung Bong Kue

기술책임자 : 정봉규

Tel : 1577-0091(ARS ①-④)

2022년 01월 03일

KTR 한국화학융합시험연구원장



위변조 확인용 QR code

전자문서본은 시험결과에 대한 참고용입니다.

Page : 1 of 1

전자문서본(Electronic Copy)

KTR KOREA TESTING & RESEARCH INSTITUTE KTR-QP-P09-F01-02(00)

AA(210 X 297)

Fig.6-1. $g-C_3N_4/TiO_2/SiO_2$ 광촉매 코팅 막의 밀착성 평가 시험성적서(KTR).

※시험 평가 결과 :

$g-C_3N_4/TiO_2/SiO_2$ 광촉매 코팅 막은 1등급보다 우수한 0등급의 밀착성을 보였음.

[증빙번호 1-5]

○ B-1-① 발광휘도

시험성적서: FITI 시험연구원

- 시편 : $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 계 축광체
- 발광휘도 (Afterglow brightness) 및 잔광시간 측정

시험 성적서



(28115) 충북 청주시 청원구 오창읍 양정 3길 21
Tel : 043-711-8875 Fax : 043-711-8804

TEST REPORT



의뢰자 : (주)에이씨테크
주 소 : 충청북도 청주시 주덕읍 주덕농공길 32

접수번호 : M270-21-04852
접수일자 : 2021-06-11
발급일자 : 2021-07-01
용 도 : 품질관리용
쪽 번호 : 1/2

의뢰자제시시료명 : 축광체

의뢰하신 시료에 대한 시험결과는 아래와 같습니다.

■ 시험 결과 ■

01. 인광휘도 (KS A 3504 : 2001) : mcd/m²

	#1
5 min	505.6
10 min	323.8
20 min	201.9
60 min	68.1
120 min	51.9
180 min	44.4
240 min	34.4
300 min	19.4

주) 시험편 면적 : 100 cm²
의뢰자 요청에 의하여 상기 시험방법 적용하였음
의뢰자 요청에 의하여 상기 시험조건 적용하였음

** 시험 결과 기록 완료 **

FITI 시험연구원장



※ 문서 확인 번호 : 2CG2-YSFJ-KQPD ※
(홈페이지 접속 후 "성적서확인" 메뉴에서 문서 확인 번호를 통해 위 변조 여부를 확인할 수 있습니다.)

e-DOCUMENT SERVICE

이 성적서는 제시된 시료에 대한 시험결과로서 전체적용에 대한 품질을 보증하지 않으며, 시료명은 의뢰자가 제시한 명칭입니다.
이 성적서는 FITI와 사전 서면 동의 없이 복제, 전전, 광고 및 소승복도로 사용할 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
이 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 및 KOLAS 인정과 무관함을 알려 드립니다.

■ 발광휘도:

505.6 mcd/m³

■ 잔광시간:

300 min

3. 세부 정량적 연구개발성과 증빙자료

(총 연구개발기간 성과점검기준표 실적 증빙자료에 기 포함되어 있는 증빙자료 제외)

1) 특허출원/등록

증빙 번호	특허명	특허등록 국가	특허 출원일	특허 출원번호	출원/등록
1-1	보론이 도핑된 TiO ₂ -CNT 나노 복합체	대한민국	2020.10.14	10-2020-0132716	출원
1-2	흑연상 질화탄소(g-C ₃ N ₄)-형광체계 복합 광촉매의 제조방법	대한민국	2021.05.07	10-2021-0059449	출원
1-3	축광체 입자 및 이의 제조방법	대한민국	2021.12.23	10-2021-00185751	출원
1-4	축광체-광촉매 복합 소재의 제조 방법	대한민국	2022.01.11	10-2022-0003812	출원
1-5	마이크로웨이를 이용한 광촉매 모듈 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 광촉매 모듈	대한민국	2021.12.21	10-2021-0184304	출원

2) SCI 국외논문(게재된 논문 별첨)

증빙 번호	논문명	논문 게재지	영향력 지수	논문 게재일	사사 여부 (단독/중복)	SCI(E)/ 비SCI
2-1	Visible Photocatalytic Properties of g-C ₃ N ₄ -Supported on the SrAl ₂ O ₄ :Eu,Dy/SiO ₂	Coatings, vol.10(10), p.917(1-17)	2.881	2020.09.0 1	단독	SCI
2-2	Photocatalytic Reactivity on (Carbon, Nitrogen, Sulfur)-doped TiO ₂ -Upconversion Phosphor Composites	Catalysts, vol.10(10), p.1188(1-15)	4.146	2020.10.1 5	단독	SCI
2-3	Photocatalytic Reaction Properties of TiO ₂ -Supported on the Long Lasting Phosphor: Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol.21(7), pp.3729-3734	1.354	2021.07.1 5	단독	SCI
2-4	Preparation of the CaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Nd ³⁺ /TiO ₂ composite by peroxo titanium complex solution and its photodegradation of methylene blue	Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, vol.134, pp.473-484	2.081	2021. 10.15	단독	SCI
*2-5	Photocatalytic Reaction of Composite of TiO ₂ Hydrothermally Coated on (Cu-Doped Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺) Phosphor	Applied Nanoscience	3.674	2021.10. (accepted)	단독	SCI

1) 특허출원(특허출원서 첫장/과제 정보 발췌)

출원번호통지서

Page 1 of 3

관 인 생 략
출 원 번 호 통 지 서

출 원 일 자 2020.10.14
특 기 사 항 심사청구(무) 공개신청(무) 참조번호(3026)
출 원 번 호 10-2020-0132716 (접수번호 1-1-2020-1085405-10)
(DAS접근코드 DA65)
출 원 인 명 칭 서울시립대학교 산학협력단(2-2006-033481-0)
대 리 인 성 명 유미특허법인(9-2001-100003-6)
발 명 자 성 명 김정식
발 명 의 명 칭 보론이 도핑된 TiO₂-CNT 나노 복합체

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 통해 확인하실 수 있습니다.
 2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
 3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정 신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
※ 특허로(patent.go.kr) 접속 > 민원서식다운로드 > 특허법 시행규칙 별지 제5호 서식
 4. 특허(실용신안등록)출원은 명세서 또는 도면의 보정이 필요한 경우, 등록결정 이전 또는 의견서 제출기간 이내에 출원서에 최초로 첨부된 명세서 또는 도면에 기재된 사항의 범위 안에서 보정할 수 있습니다.
 5. 외국으로 출원하고자 하는 경우 PCT 제도(특허·실용신안)나 마드리드 제도(상표)를 이용할 수 있습니다. 국내출원일을 외국에서 인정받고자 하는 경우에는 국내출원일로부터 일정한 기간 내에 외국에 출원하여야 우선권을 인정받을 수 있습니다.
※ 제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr>-특허마당-PCT/마드리드
※ 우선권 인정기간 : 특허·실용신안은 12개월, 상표·디자인은 6개월 이내
※ 미국특허상표청의 선출원을 기초로 우리나라에 우선권주장출원 시, 선출원이 미공개상태이면, 우선일로부터 16개월 이내에 미국특허상표청에 [전자적교환허가서(PTO/SB/39)]를 제출하거나 우리나라에 우선권 증명서류를 제출하여야 합니다.
 6. 본 출원사실을 외부에 표시하고자 하는 경우에는 아래와 같이 하여야 하며, 이를 위반할 경우 관련법령에 따라 처벌을 받을 수 있습니다.
※ 특허출원 10-2010-0000000, 상표등록출원 40-2010-0000000
7. 주어진 이 지무스해과정에나 개박차 반머은 사유지(기여)가 명확히게 수게히지 마오 게오

【서지사항】

【서류명】 보정서
【구분】 출원서 등 보정
【제출처】 특허청장
【제출인】
【명칭】 서울시립대학교 산학협력단
【특허고객번호】 2-2006-033481-0
【대리인】
【명칭】 유미특허법인
【대리인번호】 9-2001-100003-6
【지정된변리사】 오원석, 최현석
【포괄위임등록번호】 2017-008942-7
【사건의 표시】
【출원번호】 10-2020-0132716
【제출원인이 된 서류의 접수번호】 1-1-2020-1085405-10
【보정할 서류】 특허출원서
【보정할 사항】
【보정대상항목】 이 발명을 지원한 국가연구개발사업
【보정방법】 정정
【보정내용】
【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】
【과제고유번호】 1615011597

【과제번호】 20CTAP-C157721-01

【부처명】 국토교통부

【과제관리(전문)기관명】 국토교통과학기술진흥원

【연구사업명】 국토교통기술촉진연구사업

【연구과제명】 축광소재를 이용한 오염물질/미세먼지 저감 기능의 발광 광
촉매 건축타일/보드개발

【기여율】 1/1

【과제수행기관명】 서울시립대학교 산학협력단

【연구기간】 2020.04.13~2021.12.31

【취지】 위와 같이 특허청장(특허심판원장, 심판장)에게 제출합니다.

대리인 유미특허법인 (서명 또는 인)

【수수료】

【보정료】 0 원

【기타 수수료】 0 원

【합계】 0 원

[증빙번호 1-2]

1) 특허출원(특허출원서 첫장/과제 정보 발췌)

관인생략

출원번호통지서

출원일자 2021.05.07
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(0146)
출원번호 10-2021-0059449 (접수번호 1-1-2021-0532629-04)
(DAS접근코드6396)
출원인명칭 서울시립대학교 산학협력단(2-2006-033481-0)
대리인성명 유미특허법인(9-2001-100003-6)
발명자성명 김정식
발명의명칭 흑연상 질화 탄소-형광체계 복합 광촉매의 제조방법

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로
홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가
까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하
여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에
문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr>-지식재산제도

【과제번호】 157721

【부처명】 국토교통부

【과제관리(전문)기관명】 국토교통과학기술진흥원

【연구사업명】 국토교통기술촉진연구(R&D)

【연구과제명】 축광 소재를 이용한 오염물질/미세먼지 저감 기능의 발광
광촉매 건축 타일/보드 개발

【기여율】 1/1

【과제수행기관명】 서울시립대학교 산학협력단

【연구기간】 2021.01.01 ~ 2021.12.31

【취지】 위와 같이 특허청장(특허심판원장, 심판장)에게 제출합니다.

대리인 유미특허법인 (서명 또는 인)

【수수료】

【보정료】 0 원

【기타 수수료】 0 원

【합계】 0 원

[증빙번호 1-3]

1) 특허출원(특허출원서 첫장/과제 정보 발췌)

관인생략

출원번호통지서

출원일자 2021.12.23
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(CDP20211038)
출원번호 10-2021-0185751 (접수번호 1-1-2021-1491287-10)
(DAS접근코드CB15)
출원인명칭 서울시립대학교 산학협력단(2-2006-033481-0)
대리인성명 특허법인 천지(9-2008-100061-9)
발명자성명 김정식
발명의명칭 축광체 입자 및 이의 제조방법

특허청장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로
홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가
까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하
여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에
문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr>-지식재산제도

【심사청구】 청구

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1615012078

【과제번호】 20CTAP-C157721-01

【부처명】 국토교통부

【과제관리(전문)기관명】 국토교통과학기술진흥원

【연구사업명】 국토교통기술촉진연구사업

【연구과제명】 축광 소재를 이용한 오염물질/미세먼지 저감 기능의 발광
광촉매 건축 타일/보드 개발

【기여율】 1/1

【과제수행기관명】 서울시립대학교산학협력단

【연구기간】 2020.04.13 ~ 2021.12.31

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 천지

(서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】 0 면 46,000 원

【가산출원료】 31 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 10 항 583,000 원

【합계】 629,000 원

【감면사유】 전담조직(50%감면)[1]

[증빙번호 1-4]

1) 특허출원(특허출원서 첫장/과제 정보 발췌)

관인생략

출원번호통지서

출원일자 2022.01.11
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(0080)
출원번호 10-2022-0003812 (접수번호 1-1-2022-0033987-42)
(DAS접근코드306A)
출원인명칭 서울시립대학교 산학협력단(2-2006-033481-0)
대리인성명 유미특허법인(9-2001-100003-6)
발명자성명 김정식
발명의명칭 축광체-광축매 복합 소재의 제조 방법

특허청장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로
홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가
까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하
여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에
문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr>-지식재산제도

【서지사항】

【서류명】 보정서

【구분】 출원서 등 보정

【제출처】 특허청장

【제출인】

【영청】 서울시립대학교 산학협력단

【특허고객번호】 2-2006-033481-0

【대리인】

【영청】 유미특허법인

【대리인번호】 9-2001-100003-6

【지정된변리사】 오원석, 최현석

【포괄위임등록번호】 2017-008942-7

【사건의 표시】

【출원번호】 10-2022-0003812

【제출원인이 된 서류의 접수번호】 1-1-2022-0033987-42

【보정할 서류】 특허출원서

【보정할 사항】

【보정대상항목】 이 발명을 지원한 국가연구개발사업

【보정방법】 정정

【보정내용】

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1615012078

【과제번호】 20CTAP-C157721-01

【부처명】 국토교통부

【과제관리(전문)기관명】 국토교통과학기술진흥원

【연구사업명】 국토교통기술촉진연구사업

【연구과제명】 축광소재를 이용한 오염물질/미세먼지 자감 기능의 발광 광
촉매 건축 타일/보드 개발

【기여율】 1/1

【과제수행기관명】 서울시립대학교 산학협력단

【연구기간】 2020.04.13 ~ 2021.12.31

【취지】 위와 같이 특허청장(특허심판원장, 심판장)에게 제출합니다.

대리인 유미특허법인 (서명 또는 인)

【수수료】

【보정료】 0 원

【기타 수수료】 0 원

【합계】 0 원

[증빙번호 1-5]

1) 특허출원(특허출원서 첫장/과제 정보 발췌)

관인생략

출원번호통지서

출원일자 2021.12.21
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(21PKP164)
출원번호 10-2021-0184304 (접수번호 1-1-2021-1482696-69)
(DAS접근코드6769)
출원인명칭 주식회사 에이피씨테크(1-2014-005465-4)
대리인성명 박미숙(9-1999-000320-8)
발명자성명 박지훈 윤기훈 성현제 김현수 김재열
발명의명칭 마이크로웨이브를 이용한 광촉매 모듈 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 광촉매 모듈

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로
홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가
까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하
여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에
문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : <http://www.kipo.go.kr>-지식재산제도

【성명의 영문표기】 KIM, Jae Yeol
【주민등록번호】 871227-1XXXXXX
【우편번호】 05044
【주소】 서울특별시 광진구 자양로18길 96, 606호 (베스트트레드빌)
【출원언어】 국어
【심사청구】 청구
【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】
【과제고유번호】 1615011597
【과제번호】 157721
【부처명】 국토교통부
【과제관리(전문)기관명】 국토교통과학기술진흥원
【연구사업명】 국토교통기술촉진연구(R&D)
【연구과제명】 축광 소재를 이용한 오염물질/미세먼지 저감 기능의 발광
 광촉매 건축 타일/보드 개발
【기여율】 1/1
【과제수행기관명】 주식회사 에이피씨테크
【연구기간】 2020.04.13 ~ 2021.12.31
【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 박미숙

(서명 또는 인)



Article

Photocatalytic Properties of g-C₃N₄-Supported on the SrAl₂O₄:Eu,Dy/SiO₂

Shielah Mavengere[†] and Jung-Sik Kim *

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Korea; lashima@gmail.com

* Correspondence: jskim@uos.ac.kr; Tel.: +82-2-6490-2409

Received: 28 August 2020; Accepted: 22 September 2020; Published: 24 September 2020



Abstract: Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) was supported on SrAl₂O₄:Eu,Dy-SiO₂ by a colloidal-sol coating method to improve its light absorption property. Transmission electron microscopy (TEM) revealed that the nanoparticles of g-C₃N₄ were coated on sub-micron phosphor particles and nanoscale surface roughness was imparted by the SiO₂-binder. Photoluminescence (PL) spectrum of the g-C₃N₄ supported on SrAl₂O₄:Eu,Dy exhibited a broadband emission from 400 to 650 nm. Increasing silica-binder in the g-C₃N₄/SrAl₂O₄:Eu,Dy composites suppressed the PL emission peak at 525 nm for SrAl₂O₄:Eu,Dy. Photocatalytic degradation activity was evaluated with 5 ppm methylene blue (MB) solutions under germicidal ultraviolet (UV) and visible (Vis) solar light illuminations. The UV/Vis photocatalytic efficiency was improved by supporting g-C₃N₄ on the SrAl₂O₄:Eu,Dy phosphor and with the addition of SiO₂ as a binder. In addition, low silica addition effectively improved the adhesiveness of the g-C₃N₄ coating on the SrAl₂O₄:Eu,Dy surface. Recyclability tests of photocatalysis for the SrAl₂O₄:Eu,Dy-0.01M SiO₂/50wt% g-C₃N₄ composites exhibited a remarkable stability by maintaining the degradation efficiencies above 90% in four cycles. Therefore, the composite of g-C₃N₄-supported SrAl₂O₄:Eu,Dy-SiO₂ is a prospective photocatalyst activating under UV/Vis light irradiation for the elimination of environmental pollutants.

Keywords: g-C₃N₄; SrAl₂O₄:Eu,Dy phosphor; colloidal-sol coating; SiO₂; UV-visible light photocatalysis

1. Introduction

Nano-based materials technologies offer promising methods for harnessing solar energy to tackle air and water pollution problems. In the past decades, the trending researches were based on employing TiO₂ semiconductors in photocatalysis applications [1,2]. Apart from this UV-activated material, the graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) organic semiconductor is reportedly a versatile material for efficiently utilizing a broader visible light solar spectrum. A band gap of 2.7 eV insinuates the g-C₃N₄ non-metallic compound to absorb visible light of ~460 nm and facilitate photocatalytic reactions [3]. Additionally, significant research attention has been focused on g-C₃N₄ attributable to its easy, low-cost fabrication from carbon-nitrogen (C-N) rich precursors, such as urea [4], dicyandiamide [5], and melamine [6]. However, the bulk g-C₃N₄ metal-free photocatalyst provides small specific surface areas to volume ratio, slow reaction kinetics and fast charge recombination [7,8].

In an effort to reduce the bulkiness of g-C₃N₄, researchers have conducted experiments through mechanical ball milling, chemical, ultrasonic-assisted, and thermal exfoliation methods [9–12]. Coupling the exfoliated g-C₃N₄ with other compounds remarkably forms hybrid materials with unique heterojunctions. For instance, mesoporous g-C₃N₄/TiO₂ [13], g-C₃N₄/N-TiO₂ [14], amorphous SiO₂ with g-C₃N₄ [15], YVO₄/g-C₃N₄ [16], g-C₃N₄/SiO₂-SnO₂ [17], and MoS₂/Al₂O₃/g-C₃N₄ [18] hybrid/ternary composites showed improvements in photoactivity. It is emphasized that heterojunctions existing at the interfacial periphery of g-C₃N₄ and the coupled compounds play an important role in light

adsorbed to water molecules forming superoxide and hydroxide radicals which attack and decompose the MB-dye structure.

Photocatalytic reactions of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ phosphor- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite supported with thin silica-binding (0.01M SiO_2) layer proceeds faster than the only $\text{g-C}_3\text{N}_4$. With SiO_2 in large amounts of 0.02M , 0.1M , and 0.2M , the photocatalytic activity was reduced, which means that the interfacial (contact) junction between $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ was disrupted. Thus, the $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ support forms a heterojunction with the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst (with or without SiO_2 -binder layer).

4. Discussion

The phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ support synthesized by solution combustion and sintering at 1100°C for 1 h exhibited broad photoluminescence at 525 nm. In this research, sintering at 1100°C for 1 h produce stable support at lower energy consumption than the solid-state sintering at $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ for 2–6 h dwelling time [30]. Particle agglomeration is unavoidable since sintering promotes grain growth. Therefore, to improve particle dispersion on agglomerated $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ phosphor a pulverizing or mixing step is necessary.

$\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ support and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst have strong absorption in the UV-region. Interestingly, by coupling these two materials unique optical properties were observed through shift of UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra towards the visible light region in Figure 5. Additional SiO_2 between $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ phosphor and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ also weakened the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ peak. Thus, Silica act as energy dissipation centres. This phenomenon of energy dissipation was also observed in Al_2O_3 coupled with $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd/TiO}_2$ long lasting phosphor [49].

According to one research, when $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and SiO_2 were coupled, higher (50 wt.%) silica resulted in the lowest PL emission intensities but with most superior catalytic property [15]. Moreover, these composites were reported to fortunately possess exceptionally large surface areas of more than $100\text{ m}^2/\text{g}$. These results contradict with our result in Figure 6, where $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ supported on light emitting phosphor suppressed both the PL intensities and photocatalytic properties. Therefore, it is possible to tune the photocatalytic property by combining with long-lasting phosphor to observe enhanced activity at low silica addition.

In our work, we focused on the photocatalytic effects of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy-}0.01\text{M SiO}_2/50\text{ wt.}\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ which exhibited a red-shift in the diffuse reflectance absorption. Therefore, we recommend further investigations in the evaluation of quantum efficiencies in relation to photocatalytic efficiencies.

5. Conclusions

Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) was supported on $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ with or without a SiO_2 -binding agent. The $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ composites exhibit unique broadened photoluminescence emission spectra with their respective dominant emission peaks at 450 nm and 525 nm. Silica additions as a binder between $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ act as energy dissipation centers for light emitted from phosphor. The UV-Vis light photocatalytic performances are improved several times in the composite of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -supported $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ as compared to pure $\text{g-C}_3\text{N}_4$. The photocatalytic efficiency was improved with an addition of low SiO_2 amount as a binding reagent. However, a higher SiO_2 -coating layer acts as a barrier to the photodegradation efficiencies. Thermally treating $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy-g-C}_3\text{N}_4$ composites is beneficial for the improved photodegradation of methylene blue pollutants.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2079-6412/10/10/917/s1>, Figure S1: Spectra for UV-light, Figure S2: The Xe lamp spectra (Solsim 395), Table S1: Rate constants for UV-light photoactivity, Table S2: Rate constants for visible light photoactivity.

Author Contributions: Supervision, J.-S.K.; writing—original draft preparation, S.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This study was supported by a grant (20C-TAP-C157721-01) from Infrastructure and transportation technology promotion research program funded by Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Korean government.



Article

Photocatalytic Reactivity of Carbon–Nitrogen–Sulfur-Doped TiO₂ Upconversion Phosphor Composites

Seong-Rak Eun ¹, Shielah Mavengere ¹, Bumrae Cho ² and Jung-Sik Kim ^{1,*}

¹ Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Korea; dmstjdfkr@naver.com (S.-R.E.); lashima@gmail.com (S.M.)

² Department of Materials Engineering, Keimyung University, Daegu 42403, Korea; cho-br@kmu.ac.kr

* Correspondence: jskim@uos.ac.kr

Received: 14 September 2020; Accepted: 12 October 2020; Published: 15 October 2020



Abstract: Sol-gel synthesized N-doped and carbon–nitrogen–sulfur (CNS)-doped TiO₂ solutions were deposited on upconversion phosphor using a dip coating method. Scanning electron microscopy (SEM) imaging showed that there was a change in the morphology of TiO₂ coated on NaYF₄:Yb,Er from spherical to nanorods caused by additional urea and thiourea doping reagents. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy further verified the existence of nitrate–hyponitrite, carboxylate, and SO₄^{2−} because of the doping effect. NaYF₄:Yb,Er composites coated with N- and CNS-doped TiO₂ exhibited a slight shift of UV-Vis spectra towards the visible light region. Photodecomposition of methylene blue (MB) was evaluated under 254 nm germicidal lamps and a 300 W Xe lamp with UV/Vis cut off filters. The photodegradation of toluene was evaluated on TiO₂/NaYF₄:Yb,Er and CNS-doped TiO₂/NaYF₄:Yb,Er samples under UV light illumination. The photocatalytic reactivity with CNS-doped TiO₂/NaYF₄:Yb,Er surpassed that of the undoped TiO₂/NaYF₄:Yb,Er for the MB solution and toluene. Photocatalytic activity is increased by CNS doping of TiO₂, which improves light sensitization as a result of band gap narrowing due to impurity sites.

Keywords: CNS-doped TiO₂; NaYF₄:Yb,Er; upconversion phosphor; UV-Vis–NIR photocatalysis

1. Introduction

Titanium dioxide (TiO₂) inorganic semiconductors have emerged as trending materials for photocatalysis applications [1–3]. The band gap of 3.2 eV necessitates ultraviolet (UV) light absorption to cause electron movement from the valence band to the conduction band to progress the photocatalytic reaction. However, these photoreactions only proceed within the UV portion of the solar spectrum, which leaves the broad portions of visible and near infrared (NIR) spectra undetected. Reversing the visible and NIR scattering phenomenon using TiO₂ remains an arduous task for researchers. The methods for improving spectral absorbance include doping with metals and non-metals [4–7] and coupling with other compounds to form nanocomposites [8,9].

Doping TiO₂ with elements such as B [10,11], C, N, and S [12–14] is among the extensively studied techniques used to narrow the band gap. C and N are organic elements that possess remarkable electronic structures and lower toxicity than metallic elements. Thus, non-metallic doping is advantageous because of the smaller ionic radii that can occupy the interstitial sites of TiO₂ [15–17]. The extra energy levels imparted by dopants in TiO₂ promote absorption of visible light photons [18].

Author Contributions: Supervision, J.-S.K.; methodology and experimentation, S.-R.E.; writing—original draft preparation, S.M.; writing—review and editing, B.C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Ministry of Land, Infrastructure, and Transport of Korea, grant number 20CTAP-C157721-01, under the Infrastructure and Transportation Technology Promotion Research Program.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Xiong, Z.; Lei, Z.; Li, Y.; Dong, L.; Zhao, Y.; Zhang, J. A review on modification of facet-engineered TiO₂ for photocatalytic CO₂ reduction. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2018**, *36*, 24–47. [\[CrossRef\]](#)
- Shayegan, Z.; Lee, C.-S.; Haghighat, F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review. *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 2408–2439. [\[CrossRef\]](#)
- Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1–21. [\[CrossRef\]](#)
- Akpan, U.G.; Hameed, B.H. The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *375*, 1–11. [\[CrossRef\]](#)
- Kumaravel, V.; Mathew, S.; Bartlett, J.; Pillai, S.C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *244*, 1021–1064. [\[CrossRef\]](#)
- Yadav, H.M.; Kolekar, T.V.; Pawar, S.H.; Kim, J.-S. Enhanced photocatalytic inactivation of bacteria on Fe-containing TiO₂ nanoparticles under fluorescent light. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2016**, *27*, 57. [\[CrossRef\]](#)
- Koli, V.B.; Delekar, S.D.; Pawar, S.H. Photoinactivation of bacteria by using Fe-doped TiO₂-MWCNTs nanocomposites. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2016**, *27*, 177. [\[CrossRef\]](#)
- Muzakkki, A.; Shabrany, H.; Saleh, R. Synthesis of ZnO/CuO and TiO₂/CuO nanocomposites for light and ultrasound assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1725*, 020051. [\[CrossRef\]](#)
- Balayeva, N.O.; Fleisch, M.; Bahnemann, D.W. Surface-grafted WO₃/TiO₂ photocatalysts: Enhanced visible-light activity towards indoor air purification. *Catal. Today* **2018**, *313*, 63–71. [\[CrossRef\]](#)
- Xue, X.; Wang, Y.; Yang, H. Preparation and characterization of boron-doped titania nano-materials with antibacterial activity. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *264*, 94–99. [\[CrossRef\]](#)
- Koli, V.B.; Mavengere, S.; Kim, J.-S. Boron-doped TiO₂-CNTs nanocomposites for photocatalytic application. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**. [\[CrossRef\]](#)
- Chen, X.; Burda, C. The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5018–5019. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Yang, J.; Bai, H.; Jiang, Q.; Lian, J. Visible-light photocatalysis in nitrogen-carbon-doped TiO₂ films obtained by heating TiO₂ gel-film in an ionized N₂ gas. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 1736–1742. [\[CrossRef\]](#)
- Cheng, X.; Yu, X.; Xing, Z. One-step synthesis of visible active CNS-tridoped TiO₂ photocatalyst from biomolecule cystine. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 7644–7650. [\[CrossRef\]](#)
- Cheng, X.; Yu, X.; Xing, Z.; Yang, L. Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ and its enhanced visible-light photocatalytic activity. *Arab. J. Chem.* **2016**, *9*, S1706–S1711. [\[CrossRef\]](#)
- Khore, S.K.; Tellabati, N.V.; Apte, S.K.; Naik, S.D.; Ojha, P.; Kale, B.B.; Sonawane, R.S. Green sol-gel route for selective growth of 1D rutile N-TiO₂: A highly active photocatalyst for H₂ generation and environmental remediation under natural sunlight. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 33029–33042. [\[CrossRef\]](#)
- Dozzi, M.V.; Selli, E. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2013**, *14*, 13–28. [\[CrossRef\]](#)
- Zhou, M.; Yu, J. Preparation and enhanced daylight-induced photocatalytic activity of C,N,S-tridoped titanium dioxide powders. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 1229–1236. [\[CrossRef\]](#)
- Liu, X.; Liu, Z.; Zheng, J.; Yan, X.; Li, D.; Chen, S.; Chu, W. Characteristics of N-doped TiO₂ nanotube arrays by N₂-plasma for visible light-driven photocatalysis. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 9970–9976. [\[CrossRef\]](#)
- Malini, B.; Allen Gnana Raj, G. C,N and S-doped TiO₂-characterization and photocatalytic performance for rose bengal dye degradation under day light. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5763–5770. [\[CrossRef\]](#)
- Wang, F.; Ma, Z.; Ban, P.; Xu, X. C,N and S codoped rutile TiO₂ nanorods for enhanced visible-light



AMERICAN
SCIENTIFIC
PUBLISHERS

Copyright © 2021 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Article

Journal of
Nanoscience and Nanotechnology
Vol. 21, 3729–3734, 2021
www.aspbs.com/jnn

Photocatalytic Reaction Properties of TiO₂-Supported on the Long Lasting Phosphor: Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺

Hyun-Je Sung¹, Sang-Chul Jung², and Jung-Sik Kim^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Republic of Korea

²Department of Environmental Engineering, Suncheon National University, Suncheon, Jeonnam 57922, Republic of Korea

The TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ photocatalytic composite was prepared by depositing the nanocrystalline titanium dioxide layer on the long-lasting phosphor substrate of strontium aluminate, using a low-pressure chemical vapor deposition (LP-CVD). The photocatalysis characteristic was studied by examining the photodegradation of benzene (C₆H₆) gas under UV, visible light illumination, and in the darkness. The photocatalytic composite of TiO₂-deposited Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ showed an active photocatalytic reactivity under UV-light as well as visible-light illumination. The mechanism of the photocatalysis reaction for the TiO₂-deposited strontium aluminate phosphor composite was interpreted in point of the energy band structure and phosphorescent emission. The coupling of nanocrystalline TiO₂ with the strontium aluminate phosphor might result in an energy band bending at the interface of TiO₂/Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺, making the titanium dioxide at the junction to be photo-reactive even in a visible wavelength region. In addition, the depth profile of Auger electron spectroscopy (AES) confirmed a possible formation of oxygen vacancies at the interface between TiO₂ and Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺. Then, oxygen defects create extra electrons which may excited subsequently to the conduction band and participate in a photocatalytic reaction, resulting in an enhancement of the photodecomposition of benzene. The LP-CVD TiO₂-strontium aluminate phosphor was also photoactive in the darkness because of light emission from the long lasting phosphor. Also, the TiO₂-deposited Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ long lasting phosphor was analyzed by a XRD (X-ray diffraction), TEM (transmission electron microscopy), UV/visible spectroscopy and AES.

Keywords: Titanium Dioxide, Photocatalysis, Long Lasting Phosphor, Strontium Aluminate, Low-Pressure Chemical Vapor Deposition.

1. INTRODUCTION

Semiconducting oxides are well-known as promising photocatalysis materials for solar water splitting, self-cleaning, dye-sensitized solar cells, and purification of air and water [1]. Among various semiconducting materials, titanium dioxide (TiO₂) has attracted great attention as an efficient photocatalyst because of its interesting properties such as highly photo-reactivity, non-toxicity, low cost, strong oxidizing power, biological and chemical stability [2]. On the other hand, TiO₂ works effectively under ultraviolet light irradiation because of its large band gap (anatase phase: 3.18 eV) which can only absorb approximately 3~5% of sunlight. Such wide band gap limits its practical applications in the visible light and also shows a higher recombination rate of photo-generated electron and

hole pairs. One of the major requirements for commercialization of the advanced oxidation process is to make it cost-effective, which may be possible by developing photocatalysts that respond to natural light instead of artificial UV lights.

Considerable research efforts have been made to develop new types of TiO₂-based photocatalyst to extend its light absorption toward the visible region. The doping of noble metals (Pt, Pd, Ag, and Au, etc.) improved the photocatalytic reactivity of TiO₂ [3, 4]. The coupling of TiO₂ with semiconducting oxides (SiO₂, SnO₂, WO₃, In₂O₃, (Sr,Lu)TiO_{3+δ}, ZnMn₂O₄, etc.) enhanced the photocatalytic efficiency and made the photoexcitation energy to be extended in a visible light range [5–7]. Also, the junction of TiO₂ with other semiconductors with a narrow band gap enhanced the photocatalytic reactivity under visible light irradiation [8, 9]. The implantation of

*Author to whom correspondence should be addressed.

phosphor composite is a highly potential photocatalyst for pollutant remediation.

Acknowledgments: This study was supported by a Grant (20CTAP-C157721-01) from Infrastructure and transportation technology promotion research program funded by Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Korean government.

References and Notes

- Long, Z., Li, Q., Wei, T., Zhang, G. and Ren, Z., 2020. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. *Journal of Hazardous Materials*, 395, p.122599.
- Shayegan, Z., Lee, C.-S. and Haghighat, F., 2018. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review. *Chemical Engineering Journal*, 334, pp.2408–2439.
- Fang, W., Xing, M. and Zhang, J., 2017. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. *Journal of Photochemical Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 32, pp.21–39.
- Kim, B.-M., Yadav, H.M. and Kim, J.-S., 2016. Photocatalytic degradation of gaseous benzene on photodeposited Ag-TiO₂ nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(10), pp.10991–10997.
- Wang, C.-C., Wang, X. and Liu, W., 2020. The synthesis strategies and photocatalytic performances of TiO₂/MOFs composites: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal*, 391, p.123601.
- Mavengere, S., Yadav, H.M. and Kim, J.-S., 2017. Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ coupled with up-conversion phosphors. *Journal of Ceramic Science Technology*, 38(1), pp.67–72.
- Balayeva, N., Fleisch, M. and Bahnemann, D., 2018. Surface-grafted WO₃/TiO₂ photocatalysts: Enhanced visible-light activity towards indoor air purification. *Catalysis Today*, 313, pp.63–71.
- Zhu, L., Meng, Z.-D., Cho, K.-Y. and Oh, W.-C., 2012. Synthesis of CdS/CNT-TiO₂ with a high photocatalytic activity in photodegradation of methylene blue. *New Carbon Materials*, 27, pp.166–174.
- Bessekhouad, Y., Brahimi, R., Hamdini, F. and Trari, M., 2012. Cu₂S/TiO₂ heterojunction applied to visible light orange II degradation. *Journal of Photochemical Photobiology A: Chemistry*, 248, pp.15–23.
- Yadav, H.M., Kolekar, T.V., Pawar, S.H. and Kim, J.-S., 2016. Enhanced photocatalytic inactivation of bacteria on Fe-containing TiO₂ nanoparticles under fluorescent light. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 27, Article no. 57.
- Sano, T., Mera, N., Kanai, Y., Nishimoto, C., Tsutsui, S., Hirakawa, T. and Negishi, N., 2012. Origin of visible-light activity of N-doped TiO₂ photocatalyst: Behaviors of N and S atoms in a wet N-doping process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, pp.77–83.
- Sakai, R., Katsumata, T., Komuro, S. and Morikawa, T., 1999. Effect of composition on the phosphorescence from BaAl₁₂O₁₉:Eu²⁺, Dy³⁺ crystals. *Journal of Luminescence*, 85, pp.149–154.
- Tian, L., Xing, L., Shen, X., Li, Q., Ge, S., Liu, B. and Jie, L., 2020. Visible light enhanced Fe-I-TiO₂ photocatalysts for the degradation of gaseous benzene. *Atmospheric Pollution Research*, 11, pp.179–185.
- Kim, S.-W. and Kim, J.-S., 2011. Research on afterglow brightness of Sr_{4-x/100}Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺, Ag_x by solid state synthesis. *Korean Journal of Metals and Materials*, 49(4), pp.348–354.
- Byun, D., Jin, Y., Kim, B., Lee, J.K. and Park, D., 2000. Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition. *Journal of Hazardous Materials*, 73(2), pp.199–206.
- Sihai, A., Lhostis, S., Rozier, Y., Salicio, O., Amblan, S., Dubois, C., Legrand, J., Sénateur, J.P., Audier, M., Hubert-Pfalzgraf, L., Dubourdieu, C. and Ducroquet, F., 2005. Characterization of crystalline MOCVD SrTiO₃ films on SiO₂/Si(100). *Microelectronics Reliability*, 45(5–6), pp.941–944.
- Kim, B.-J., Hasan, Z. and Kim, J.-S., 2013. Synthesis and characterization of long persistence Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor prepared by combustion method. *Journal of Ceramic Processing Research*, 14(5), pp.601–605.
- Miyazaki, M., Takashio, M. and Tobimatsu, H., 2004. Photocatalytic activity of SrTiO₃ codoped with nitrogen and lanthanum under visible light illumination. *Langmuir*, 20(1), pp.232–236.
- Otsuka-Yao-Matsuo, S. and Ueda, M., 2004. Visible light-induced photobleaching of methylene blue aqueous solution using (Sr_{1-x}La_x)TiO_{3-x/4}-TiO₂ composite powder. *Journal of Photochemical Photobiology A: Chemistry*, 168(1–2), pp.1–6.

Received: 25 June 2020. Revised/Accepted: 27 August 2020.



Preparation of the $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}/\text{TiO}_2$ composite by peroxo titanium complex solution and its photodegradation of methylene blue

Qiushi Xu¹ · Shielah Mavengere¹ · Jung-Sik Kim¹

Received: 5 July 2021 / Accepted: 12 August 2021 / Published online: 17 August 2021
 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2021

Abstract

$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphor was synthesized by a solid-state method at 1400 °C. The $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphor particles were coated by sol–gel dip coating method with a peroxo treated titanium hydroxide complex solution. The effect of peroxo treatment time and calcination temperatures was investigated in comparison with conventional TiO_2 -sol coated nanocomposites. Characterization of the $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}/\text{TiO}_2$ nanocomposites was conducted by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV–Vis absorption spectra, and energy dispersive spectroscopy. The photocatalytic reactivity was evaluated by degradation of methylene blue aqueous solution under ultra-violet and visible light irradiations. $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}/\text{TiO}_2$ composite coated with peroxo titanium complex solution for 80 s showed the fastest photocatalytic reactivity under ultra violet and visible light illumination. Peroxo treatment for a long soaking time of 300 s effected etching of the phosphor surface and formation of CaTiO_3 phases. With prolongation of the time of soaking the phosphor in the peroxo titanium complex solution to 300 s, the photocatalytic reactivity of the $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}/\text{TiO}_2$ composite decreased. In addition, composites displayed excellent photocatalytic under visible light irradiation, compared with pure TiO_2 . The acidity of the peroxo treatment, soaking time, and heat treatment conditions are important parameters for synthesizing photoactive nanocomposites for pollution control application.

Graphic abstract

$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ was coated with peroxo treated TiO_2 -sol under different coating times. The peroxo treatment imparted acidic pH while longer soaking times resulted in etching of the phosphor surface. A wavy micro-ridge microstructure with dispersed clusters of TiO_2 was dominant in the 300 s coated samples. The samples without peroxo treated (CTB) and 80 s coated samples were densely coated with

✉ Jung-Sik Kim
 jskim@uos.ac.kr

¹ Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 02504, Republic of Korea

Conclusions

Peroxo titanium complex solutions were coated on the surface of synthesized $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Nd^{3+} phosphor. The peroxo treatment imparted acidity (PH 2.8) in the coating solutions compared with non-peroxo (PH 8.2) coating solutions. $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, $\text{Nd}^{3+}/\text{TiO}_2$ nanocomposites emitted 442 nm blue light after being excited. Nanocomposites enhanced the visible light absorption and displayed excellent photocatalytic degradation efficiency of MB solution under UV and visible light irradiation. The photocatalytic performance of the nanocomposites was better in the CTP-80 s than in the CTP-300 s and CTB nanocomposites heat treated at 400 °C for 2 h. Peroxo treatment and shorter coating times were beneficial for improving the photocatalytic properties.

Acknowledgements This study was supported by a grant (20CTAP-C157721-01) from Infrastructure and transportation technology promotion research program funded by Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Korean government.

Funding This study was supported by a Grant (20CTAP-C157721-01) from Infrastructure and transportation technology promotion research program funded by Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Korean government.

Declarations

Conflict of interest The authors declare that they have no known competing financial interest or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Foo KY, Hameed BH (2010) Decontamination of textile wastewater via TiO_2 /activated carbon composite materials. *Adv Colloid Interface Sci* 159:130–143. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.002>
2. Christoforidis KC, Montini T, Bontempi E et al (2016) Synthesis and photocatalytic application of visible-light active $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrid nanocomposites. *Appl Catal B Environ* 187:171–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.013>
3. Liang J, Ning X, Sun J et al (2018) Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. *Ecotoxicol Environ Saf* 166:56–62. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.106>
4. Saggioro EM, Oliveira AS, Pavesi T et al (2011) Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes. *Molecules* 16:10370–10386. <https://doi.org/10.3390/molecules161210370>
5. Venu H, Subramani L, Raju VD (2019) Emission reduction in a DI diesel engine using exhaust gas recirculation (EGR) of palm biodiesel blended with TiO_2 nano additives. *Renew Energy* 140:245–263. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.078>
6. Meng W, ShiBao C, Na L, YiBing M (2010) A review on the development and application of nano-scale amendment in remediating polluted soils and waters. *Chin J Eco Agric* 18:434–439. <https://doi.org/10.3724/SPJ.1011.2010.00434>
7. Chen S, Zhu Y, Li W et al (2010) Synthesis, features, and applications of mesoporous titania with $\text{TiO}_2(\text{B})$. *Chin J Catal* 31:605–614. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(09\)60073-5](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(09)60073-5)
8. Tomkiewicz M (2000) Scaling properties in photocatalysis. *Catal Today* 58:115–123. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00246-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00246-7)

Photo-Reactivity Improvement of $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ Heterojunction Photocatalyst by Fe-Doping and Annealing in $(\text{N}_2\text{-H}_2)$ Mixed Gas

Shielah Mavengere, Jung-Sik Kim*

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul,
Seoul 130-743, Korea

Corresponding author: jskim@uos.ac.kr

Abstract

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ phosphor beads were impregnated with Fe, followed by TiO_2 sol gel coating process. XRD, SEM, EDS and XPS analysis confirmed the crystallinity, spherical nano TiO_2 and elemental composition of the Fe-doped $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ phosphor beads. Red shift of the diffuse absorption spectra increased with amount of Fe-doped on phosphor as an indication of heterojunction narrowing in the $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}/\text{Fe-TiO}_2$. Photoluminescence emission was deteriorated with increasing Fe-doping and N_2 heat treatment. Meanwhile, the $\text{N}_2\text{-H}_2$ mixed gas proved to preserve up to 90% photoluminescence intensities regardless of amount of Fe-dopant on phosphor/ TiO_2 bead surface. The TiO_2 -coating was heat treated in N_2 and $\text{N}_2\text{-H}_2$ mixed gas atmosphere. The photo-reactivity performance was evaluated under 30 lux ultra violet and 1200 lux visible light sources. The $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}/\text{TiO}_2$ beads impregnated with 0.06 M Fe and heat treated in $\text{N}_2\text{-H}_2$ reducing atmosphere exhibited outstanding photocatalytic activity to above 95% in 60 min for both UV and visible light activated reactions. XPS analysis confirmed the existence of oxygen deficient Ti^{3+} owing to the Fe-doping and reducing atmosphere. Thus, the thermal treatment of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}/\text{TiO}_2$ beads in $\text{N}_2\text{-H}_2$ reducing atmosphere enhanced N-doping in TiO_2 matrix.

Keywords: TiO_2 , Fe-doping, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ long-lasting phosphor, $\text{TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ photocatalyst, UV-Vis photocatalysis

Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are part of the 21st century's major pollutants. Up to date, photocatalytic reactions with TiO_2 nanoparticles are the most investigated researches to combat effects of VOCs in air and aquatic reservoirs (Foo and Hameed 2010; Koli et al. 2018). The efficiencies of photocatalytic reactions are dependent on the catalyst's band gap structure, activating light and nature of the pollutant (Katal et al. 2020). In detail, TiO_2 semiconductor is an ultraviolet activated photocatalyst (band gap 3.2 eV) for mitigating pollutants to less harmful by-products (Otsuka-Yao-Matsuo and Ueda 2004). The trending researches are focused on enhancing visible light sensitization by TiO_2 nano powders. In no particular order, doping TiO_2 with B, C, N and F has been one of the effective ways to enhance visible light sensitization (Devi and Kavitha 2013;

highest in the 0.06 M Fe-doped phosphor/TiO₂ beads at 0.74554 min⁻¹ heat treated in N₂-H₂ atmosphere and lowest in the only TiO₂-phosphor beads (0.08149 min⁻¹) heat treated in similar environments. Therefore, the Fe-doped phosphor/TiO₂ beads and N₂-H₂ atmospheres are the optimum conditions for synthesizing photoactive composites.

Conclusions

Fe-doped Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy phosphor/TiO₂ beads were synthesized and characterized for photo-reactivity. The Fe-doped phosphor/TiO₂ beads were associated with increase in Ti on the phosphor bead surface and a diminished photoluminescence emission characteristic. Elemental XPS analysis revealed that the amounts of Fe to Ti and O were highest in 0.18 M while lowest in only TiO₂ coated samples. Thus, Fe impregnation improved the adhesion of TiO₂ NP on phosphor bead. However, the 0.18 M Fe-doped phosphor/TiO₂ showed a largest shift in UV-Vis absorption while the PL emissions were lowest after N₂/N₂-H₂ heat treatments. Presence of significant Fe-Ti-O is detrimental to the interfacial between phosphor/TiO₂. Therefore, presence of excess compounds in the heterojunction layer between phosphor and TiO₂ impedes electron-hole separation efficiencies. The oxygen deficient Ti^{δ+} was highest in 0.06 M Fe and lowest in 0.18 M Fe-doped Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy phosphor/TiO₂ beads. Reducing atmospheres and additional Fe-impregnation were beneficial for oxygen vacancy formation. Hence, superior photocatalytic activities were observed in 0.06 M Fe-doped Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu,Dy phosphor/TiO₂ beads owing to higher oxygen vacancies which improve electron-hole separation efficiency.

Acknowledgements This study was supported by a grant (20CTAP-C157721-01) from Infrastructure and transportation technology promotion research program funded by Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Korean government.

Conflict of Interest The authors have no conflicts of interest to declare that are relevant to the content of this article.

○ (Accepted Letter, e-mail from Applied Nanoscience journal)

Major Revisions requested APNA-D-21-00822 ★

+

-

HTML

<H/>

보낸사람

"Applied Nanoscience (APNA)" <em@editorialmanager.com> [IP : 216.205.0.77] (United States) 2021-10-05 03:36 (GMT +0900)

☒ 1단계 : 이미지 차단 해제

☐ 2단계 : 유해성 태그 차단

☐ 3단계 : 모든 HTML 태그 차단

[이 주소에서 온 메일을 항상 이미지 표시](#)

?

Dear Prof. Kim,

We have received the reports from our advisors on your manuscript, "Photocatalytic Reaction of Composite of TiO₂ Hydrothermally Coated on (Cu-Doped Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺) Phosphor", which you submitted to Applied Nanoscience.

Based on the advice received, I have decided that your manuscript could be reconsidered for publication should you be prepared to incorporate major revisions. When preparing your revised manuscript, you are asked to carefully consider the reviewer comments which can be found below, and submit a list of responses to the comments. You are kindly requested to also check the website for possible reviewer attachment(s).

While submitting, please check the filled in author data carefully and update them if applicable - they need to be complete and correct in order for the revision to be processed further.

In order to submit your revised manuscript, please access the following web site:

<https://www.editorialmanager.com/apna/>

Your username is: JKim-864
If you forgot your password, you can click the 'Send Login Details' link on the EM Login page.

We look forward to receiving your revised manuscript before 03 Nov 2021.

With kind regards,
Muhammad Mustafa Hussain, Ph.D.
Editor in Chief
Applied Nanoscience

Comments to the author (if any):
Reviewer #1:

1. Fig.6 BET table should be stand alone table because the font looks compromised in the figure
2. If possible, authors can compare the performance of their catalysts with commercial P25 TiO₂.
3. Fig.7 the word hydro should be hydrothermal, or authors can denote samples as HT for hydrothermally synthesized TiO₂ and ST for sol-gel synthesized.
4. Please check annotations of Fig.3.
5. Page 5, line 41, "Results and Discussions". It should be Results and Discussion.
6. Authors should cite following reference:
Journal of Alloys and Compounds 688, 123-129

주 의

1. 이 보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통과학기술 연구개발사업 ‘축광 소재를 이용한 오염물질/미세먼지 저감 기능의 발광 광촉매 건축 타일/보드 개발’ 연구개발과제 최종보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 국토교통부(국토교통과학기술진흥원)에서 시행한 국토교통과학기술 연구개발사업의 결과임을 밝혀야 한다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 된다.