

유동층 열화학기상증착을 이용한 입자에의 티타니아 박막코팅

박재현, 이승용, 한근희, 배달희
한국에너지기술연구원, 유동층기술연구센터

Thin Titania Film Coatings on Glass Bead Particles by FBCVD

Jaehyeon Park, Seung-Yong Lee, Keun-Hee Han, Dalhee Bae
Fluidization Research Center, Korea Institute of Energy Research

서론

유동층은 화학 및 환경산업에서 수십 년간 사용되어 왔다 (Morooka *et al.*, 1990). 이들 중 잠재력이 큰 공정으로는 유동층 화학기상증착(FBCVD; Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition)이 있다. 이 공정에서 각각의 입자는 새로운 물질에 의하여 코팅이 되고, 따라서 입자의 물리화학적 특성이 변한다. (Lee *et al.*, 2002) 응용분야로서는 촉매활성도의 향상, 입자에의 다이아몬드 코팅, 그리고 태양전지용 고순도 실리콘의 생산 등이 있다. 특히 이 공정은 분말, 섬유, 그리고 기계 장치의 작은 부품들과 같은 3차원 물체에 균일하게 박막 코팅할 수 있다는 장점이 있다. 기존의 화학기상증착법에서는 표면이 활성가스에 노출되지 않는 부분이 있기 때문에 이러한 3차원 입자에 코팅하는 것이 매우 어려웠다. 입자표면의 개질은 기계적 강도나 안정성, 그리고 활성도와 같은 물리화학적 특성을 향상시키기 위하여 화학산업에서 널리 사용된다. 특히 티타니아를 박막 코팅시킨 유리비드는 기상과 액상에서 NO_x와 VOC와 같은 오염물을 제거시키는 광촉매로 효과적으로 사용될 수 있다.

본 연구에서는 고온 진공 상태에서 유동층을 사용하여 기상화학증착을 수행하였으며, 유리비드(0.3~1.0 mm)에 광촉매로 사용하기 위하여 티타니아를 박막 코팅하였다. 최소유동화 속도, 고체순환속도와 같은 수력학적 특성을 저압(4 torr)에서 층온도, 기체흐름속도와 같은 조업변수에 따라 파악하였다. (Ding *et al.*, 2000) 박막코팅을 확인하기 위하여 초기입자와 코팅된 입자의 이미지를 SEM/EDXS를 사용하여 촬영하였으며, XPS를 사용하여 표면조성을 분석하였고 XRD로 티타니아의 결정상을 확인하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 티타니아/유리비드 입자의 광촉매 활성도에 관하여서는 다음 연구에서 논의될 것이다.

실험

[그림 1]에 SUS로 제작된 순환유동층(CFB; circulating fluidized bed) 화학기상증착 장치(내경 40 mm, 높이 0.5 m)를 나타내었다. 유동화기체는 상승관의 아랫부분으로 공급된다. 윗부분의 수평관을 통하여 상승관(riser)을 떠난 입자는 사이클론에서 기체와 분리된다. 이들은 하강관(downcomer)과 L-밸브(내경 40mm)를 통하여 상승관으로 재순환된다. L-밸브로 들어가는 가스의 흐름량은 순환유동층의 고체 플럭스(flux)를 조절하는 주 파라미터이다. 사이클론의 기체 출구는 진공장치에 연결되어 있다. 기포유동층의 경우 약 200 gm, 순환유동층의 경우 약 1 kg의 유리비드 입자가 처리된다.

기포유동층과 순환유동층의 수력학적 특성을 각각 1.0 mm와 0.3 mm의 지름을 갖는 유리비드를 사용하여 조사하였다. 이 공정에서는 열 화학기상증착법(Thermal CVD)이 유리비드에 티타니아를 코팅하기 위하여 사용되었다. 아르곤, 산소와 전구체로서 tetraisopropoxide (TTIP)가 4 torr의 공정압력 하에서 반응가스로서 주입되었다. 온도와 압력은 열전쌍과 압력센서를 사용하여 측정하였다. 공정압력은 상승관의 위와 아래 부분, 그리고 전구체의 발포기(bubbler)에서 측정하였다. 고체 플럭스는 하강관에서 측정하였다. 열화학기상증착에 의한 티타니아 박막증착에서, TTIP는 유동층에서 분해되어 티타니아 박막을 형성하기 위하여 유리비드의 표면에서 산소와 반응한다. 박막은 유리비드와 반응기 벽에 증착된다.

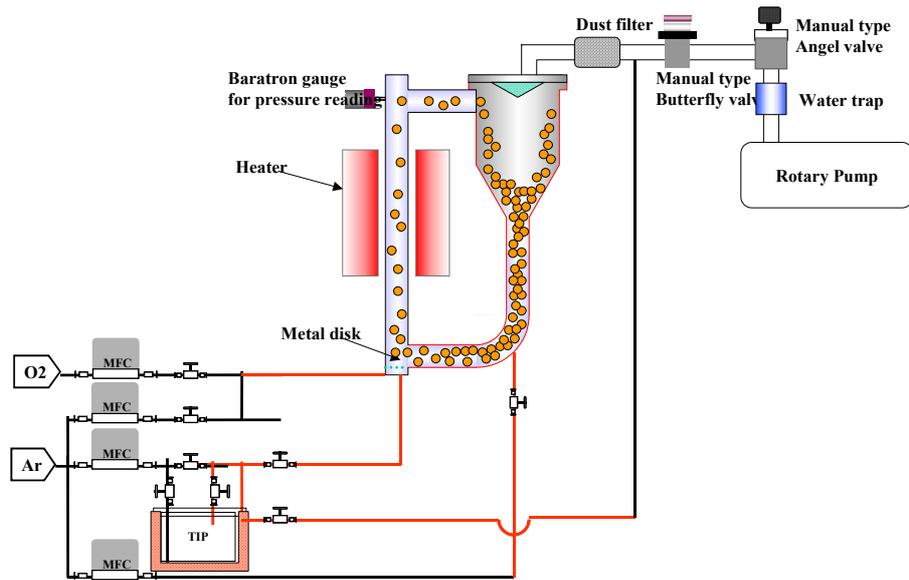


그림 1 Schematic diagram of CFB CVD.

결과 및 논의

수력학적 특성

유동층은 진공조건(4 torr)에서 운전된다. 이러한 저압 조건에서는 정상운전을 장치에서 가스의 누출은 주의 깊게 검사하여야 한다. 절대압력은 기체밀도와 관련이 있으며 따라서 부피흐름속도와도 관련이 있다. 유동층에서 같은 기체 속도에 도달하기 위하여 5 mbar의 조업압력 하의 상태와 비교하여 상압에서는 약 200배의 기체부피가 필요하다는 사실은 매우 흥미롭다. 따라서 산업에서 유동층화학기상증착법을 사용하는 경우 사용되는 가스의 양이 매우 적다는 장점이 있다. [그림 2]에 기포유동층에서 측정된 최소유동화속도가 여러 층높이에 대해서 나타나 있다. 상압에서와는 달리, 저압에서의 최소유동화속도는 층높이의 함수라는 것을 알 수 있다.

순환유동층에서의 수력학적 특성은 고체흐름속도와 기체유속으로 묘사된다. 전술한 바와 같이 유동층에서의 유속은 조업압력과 밀접한 관계를 갖고 있으며 고체흐름속도는 L-벨브에서의 기체유속에 의해 조절된다. 통기(aeration)가스의 속도가 증가함에 따라 수평관 층이 움직이기 시작하고 고체 순환속도는 증가한다. 순환유동층에서 고체흐름속도가 [그림 3]에 통기가스속도의 함수로 여러 유동화 가스 속도에서 나타나 있다. 예측했던 바와 같이 통기가스 속도가 증가함에 따라, 고체 플럭스가 증가한다. 유동화가스 속도와 고체 플럭스의 관계는 명확하지 않으며, 이는 유동화가스속도 변화에 따른 조업압력의 변화 때문인 것으로 추정된다. 순환유동층에서 유동화속도가 증가함에 따라 조업압력도 함께 증가한다.

박막코팅

유동층화학기상증착법으로 코팅한 티타니아/유리비드의 SEM 사진이 [그림 4]에 나타나 있다. (10,000배 확대) 박막증착은 4 torr 압력에서, 400 °C와 500 °C 에서 수행되었다. 400 °C에서 증착된 경우 표면이 매끄럽게 코팅되었으며, 500 °C의 경우 수백 nm 크기의 티타니아 입자가 표면에 붙어 있는 것을 알 수 있다. 500 °C 에서 코팅한 경우 기상반응에 의한 티타니아의 생성이 표면반응 이전에 나타난 것으로 생각되어진다. 모든 경우에 있어서 유리비드에 티타니아가 고르게 증착된 것을 확인 할 수 있으며 약 3 micron의 두께로 증착된 것으로 나타났다.

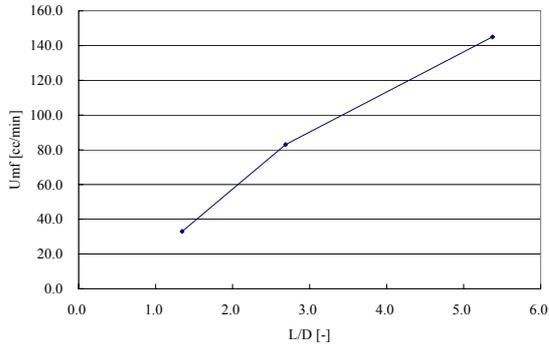


그림 2 Minimum fluidization flow rate.

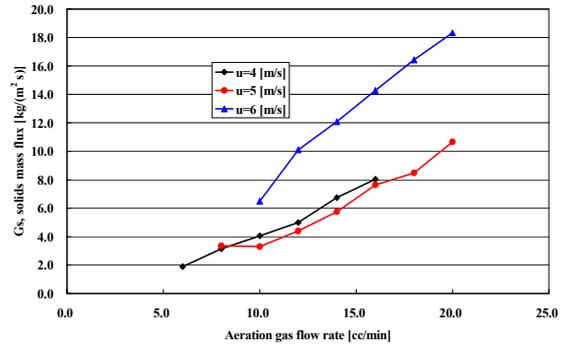


그림 3 Solid flow rate in CFB.

티타니아/유리비드 표면의 화학조성은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 분석하였다. [표 1]과 [그림 5]에 보이는 바와 같이 59 at.%의 티타니아와 주 불순물로서 탄소 (34 at.%)가 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 탄소의 함량이 지나치게 높은 것은 반응기에 주입되는 전구체의 농도가 높기 때문인 것으로 판단된다.

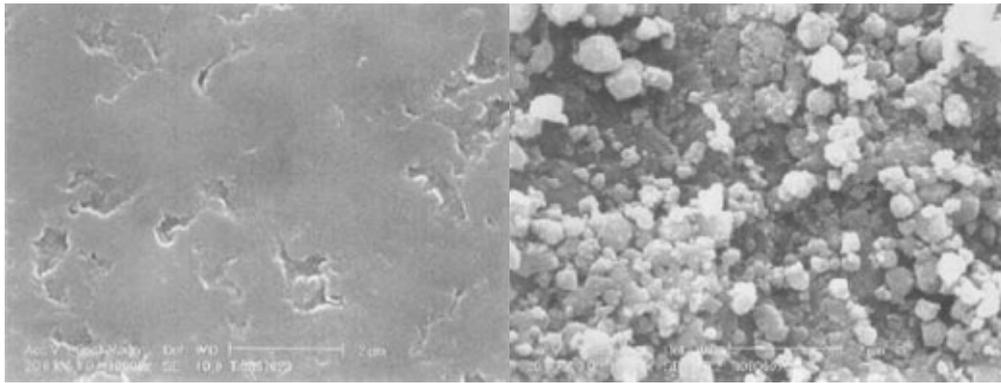


그림 4 SEM images(left: at 400 °C, right: at 500 °C)

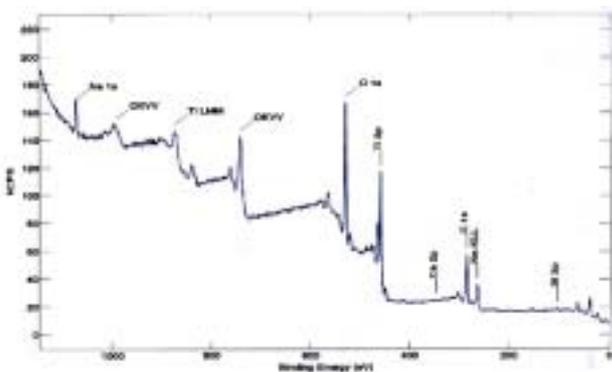


그림 5 XPS

표 1 Surface composition of titania coated glass beads obtained by XPS analysis.

Elements	XPS composition [at.%]
Na	4.78
O	45.02
Ti	14.28
Ca	0.12
C	34.03
Si	1.77

XRD(X-ray diffractometer)가 티타니아의 결정상을 파악하기 위하여 사용되었다. 티타

니아/유리비드의 XRD 패턴을 [그림 6]에 나타내었다. 아나타제(anatase)와 루타일(rutile)이 각각 65% 와 34% 나타난 것을 알 수 있다.

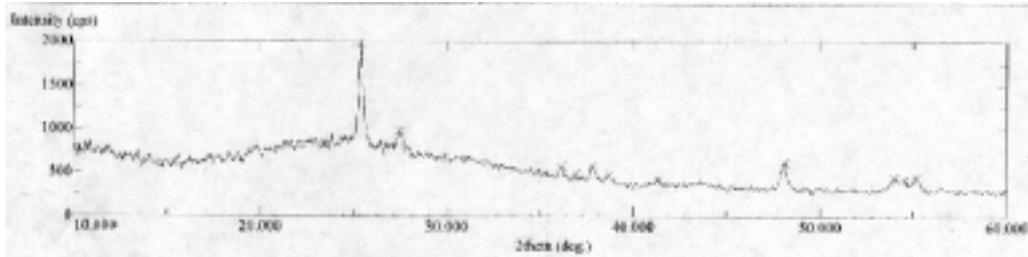


그림 6 XRD

CONCLUSIONS

열 화학기상증착법을 사용하여 유동층에서 유리비드 입자에 티타니아를 광촉매로 사용하기 위하여 박막 코팅하였다. 층높이, 압력, 가스 흐름 속도와 같은 조업조건에 따라 최소유동속도와 고체 플럭스와 같은 수력학적 특성이 진공조건(4 torr)에서 검토되었다. 티타니아가 코팅된 유리비드의 특성을 SEM, XPS, 그리고 XRD를 사용하여 분석하였다. 분석 결과 유리비드에 티타니아가 균일하게 잘 코팅된 것이 확인되었다. 차후의 연구계획은 유동층 화학기상증착법을 사용하여 활성도가 높은 광촉매를 개발하는데 초점이 맞추어 질 것이다.

ACKNOWLEDGEMENTS

본 연구는 환경부의 차세대 핵심환경기술개발사업으로 수행되었으며 저자들은 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Shigeharu Morooka, Tatsuya Okubo and Katsuki Kusakabe, Recent work on fluidized bed processing of fine particles as advanced materials, Powder Technology, 1990, **63**, 105-112.
2. Sung-Joo Lee, Mi-Hyun Kim, Yong-Tark Kim and Gui-Yung Chung, Studies on the preparation of C/SiC composite as a catalyst support by CVI in a fluidized bed reactor, Korea J. Chem. Eng., 2002, **19** (1), 167-174
3. Zhe Ding, Xijun Hu, Gao Q. Lu, Po_Lock Yue, and Paul F. Greenfield, Novel silica gel supported TiO₂ photocatalyst synthesized by CVD method, Langmuir 2000, 2000, **16**, 6216-6222.