



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사 학위논문

TiO₂ nanorods가 도포된 glassy carbon foam에 대한
태양광 수증기 발생 연구

Solar steam generation on carbon foam coated
by TiO₂ nanorods

울산대학교 대학원

물리학과

김성도

TiO₂ nanorods가 도포된 glassy carbon foam에 대한

태양광 수증기 발생 연구

지도교수 : 김용수

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함

2019 년 12 월


울산대학교대학원


물리학과

김성도

김 성 도의 이학석사학위 논문을 인준함

심사위원 조 성 래 

심사위원 조 신 욱 

심사위원 김 용 수 

울 산 대 학 교 대 학 원

2019 년 12 월

국문 요약

TiO₂ nanorods가 도포된 glassy carbon foam에 대한 태양광 수증기 발생 연구

울산대학교 대학원

물 리 학 과

김 성 도

태양광 증기 발생기(Solar steam generator; SSG)는 태양광을 이용하여 식수를 확보하는 방법 중 하나이다. SSG는 기생 열 손실로 인해 AM1.5G 조건 하에서 33.3%의 낮은 에너지 변환 효율을 보였다. 이를 개선하기 위해 기존의 연구들은 열 손실을 최소화하기 위해 주력하였다. 본 연구의 태양광 수증기 발생기는 기존의 단열재를 이용한 부유식 구조와 TiO₂ nanorods(TNRs)가 성장된 carbon foam(CF)을 태양광 흡수체로 채택해 제작한다. CF는 높은 태양광 흡수율과 낮은 열전도율에 기인하여 열 확보에 유리하고, TNRs은 CF의 표면에 원활한 물 전달 목적으로 도입했다. 제작된 SSG의 증기 발생량은 보고된 가장 높은 증발률인 3.2 kg/m²h에 근접하다. 위 결과는 부유식 구조로 인한 전도 열 손실의 최소화, CF에 성장된 TNRs를 통해 전달된 물에 의한 대류 열 손실 감소에 의해 야기된다.

목차

| | |
|---|--------|
| 제 1 장 서론 | - 1 - |
| 제 2 장 연구 배경 | - 2 - |
| 2.1 열 | - 2 - |
| 2.2 증발과 끓음 | - 4 - |
| 2.3 태양광 증기 발생기 | - 5 - |
| 2.4 TiO ₂ 의 친수성 | - 7 - |
| 2.5 표면 에너지와 표면 장력 | - 9 - |
| 제 3 장 시료 제작 & 측정, 분석 | - 10 - |
| 3.1 시료 준비 | - 10 - |
| 3.2 측정, 분석 | - 11 - |
| 제 4 장 실험 결과 분석 | - 17 - |
| 4.1 TiO ₂ nanorods 의 성장 결과 | - 17 - |
| 4.2 CF 의 흡수율 및 증발량 측정 결과 | - 20 - |
| 4.3 TNRs 의 성장 시간에 따른 접촉각 변화 | - 23 - |
| 4.4 대류 열에너지 손실에 따른 수증기 발생기의 성능 | - 25 - |
| 4.5 수증기 발생기의 물 흡수량 최적화 | - 27 - |
| 4.6 SSG; TNRs@ CF 의 증기 발생 성능 재현성 | - 29 - |
| 제 5 장 결론 | - 31 - |
| 참고문헌 | - 32 - |
| <Abstract> | - 34 - |

그림 차례

| | |
|---|--------|
| 그림 1. 태양광 증기 발생기 개요 | - 6 - |
| 그림 2. TiO ₂ 친수화 메커니즘 | - 8 - |
| 그림 3. TiO ₂ seed 증착 모식도 & 조건 | - 13 - |
| 그림 4. TiO ₂ nanorods 성장 모식도 & 조건 | - 14 - |
| 그림 5. 온도 & 질량 변화 측정 setup 모식도 및 이미지 | - 15 - |
| 그림 6. 확산 반사 측정 모식도 | - 16 - |
| 그림 7. 제작한 TiO ₂ @ CF에 대한 표면, 측면 이미지 (a- c) TNRs@ CF 표면 이미지, (d- e) TNRs@ CF 내부 단면 이미지 | - 18 - |
| 그림 8. TiO ₂ NRs@ CF에 대한 XRD 결과 | - 19 - |
| 그림 9. CF의 태양광 흡수율 | - 21 - |
| 그림 10. CF에 의한 온도 변화 및 증발률 변화 | - 22 - |
| 그림 11. TNRs 성장에 따른 물성 및 접촉각 변화 (a) TNRs 성장 유무에 따른 CF의 습윤성 변화, (b) 1 hr, (c) 2 hr, (d) 5 hr, (e) 7 hr | - 24 - |
| 그림 12. 친수화에 따른 표면 온도, 증발량 변화 | - 26 - |
| 그림 13. (a) TNRs 성장 시간에 따른 물흡수량[g], (b) 평형 상태에 도달한 시료의 표면온 도[°C], (c) 증발량 변화[kg/m ² h] | - 28 - |
| 그림 14. (a)SSG(TNRs@CF)의 성능(암조건과 AM1.5G조건) 및 (b)성능 안정성 | - 30 - |

제 1 장 서론

지구상의 존재하는 물 중 식수는 2 ppm 정도이며, 이마저도 오염과 자연 재해에 의해 감소하고 있어, 향후 2050년에는 10억명 이상의 인구는 충분한 식수를 공급받지 못하게 될 것이라는 추측이 현실화되고 있다. 이를 해결하기 위해 화석 연료 또는 화학 공정을 이용한 담수화 시스템이 운용되고 있지만 높은 초기 자본과 높은 유지관리 비용에 새로운 대안을 모색하고 있다. 이 대안 중 하나로 태양광 수증기 발생기가 주목된다. 이는 태양 에너지만을 통해 단시간에 많은 수증기를 얻을 수 있는 장치로써, 주로 태양광의 전 영역에서 높은 흡수율을 가지거나 흡수대비 방출율이 낮은 광흡수 물질, 열 손실을 최소화하기 위한 구조 등의 연구가 주로 진행되고 있다[1-3]. Carbon foam과 단열재를 이용한 부유식 수증기 발생기는 높은 빛 흡수율과 낮은 전도 열손실의 강점이 있지만, 소수성인 탄소에 의하여 표면으로 물 전달이 원활하지 않아 수증기 발생량이 높지 않았다[4-7]. 이를 개선하기 위해 산성용액을 이용한 친수화 방법을 보편적으로 채택하지만, 이는 사용 횟수와 시간의 경과에 따라 친수성의 열화로 재현성 있는 수증기 생산량을 확보하는데 한계가 있다. 하여 이러한 한계점을 개선하기 위해 산성용액이 아닌 친수성 물질을 통한 친수화 방법을 통해 탁월한 재현성을 갖는 태양광 수증기 발생기를 제작하고자 한다.

본 연구는 RF 스퍼터 시스템으로 titanium oxide seed용 박막을 CF에 증착 후, 수열 합성법으로 TiO_2 nanorods로 성장하여 태양광 흡수체를 제작하였고, 단열재와 친수성 직물을 이용하여 큰 용적의 물과 분리시켜 고효율 태양광 증기발생기를 제작하였다.

본 시스템에 적용한 부유식 수증기 발생기는 큰 용적의 물과 분리시키는 구조로 열의 국지화 효과와 전도 열 손실의 최소화를 야기한다[4, 5]. TNRs에 의해 친수화된 CF는 모세관 현상이 향상되어 물을 표면까지 원활하게 전달되고, 이에 의해 대류 열 손실이 감소되는 효과를 보인다. 제작된 SSG의 증발률은 $3.14 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 에 도달하며, 이는 보고된 가장 높은 성능인 $3.2 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 와 인접한 결과이다[8].

제 2 장 연구 배경

2.1 열

열이란 하나의 계에서 다른 계로 에너지 전달 방법의 하나로, 어떠한 계의 에너지 변화는 열전도, 대류, 복사로 가능하다. 열은 서로 평형상태가 아닌 계들 사이에서 흐르며, 에너지가 높은 곳에서 낮은 곳으로 흐른다. 접촉된 두 계의 경우 열적 평형 상태에 도달하기까지 전도, 대류, 복사의 방법으로 내부에너지를 교환한다 [9].

열전도는 물체 속에서 열이 순차적으로 전달돼 가는 현상을 의미하며, 전달정도는 물체 단위 길이당 온도차 및 접촉면적에 비례하고 물질에 따라 달라진다. 면적이 A 이고 두께가 L 인 두 계가 있다. 하나의 계는 높은 온도(T_H)를 가지고 다른 하나는 낮은 온도(T_C)를 갖을 때, 단위 시간당 전도율(P_{cond})은 식 (1)과 같이 표현이 가능하다.

$$P_{cond} = \frac{Q}{t} = kA \frac{T_H - T_L}{L} \quad (1)$$

여기서 k 는 열전도도이며 에너지를 빠르게 전달하는 물질일수록 높은 값을 갖는다.

대류는 두 물체 사이에 있는 매질에 의한 열전달 현상으로 전도와 매질인 유체 흐름 등의 복합적인 성격을 띄며, 일반적으로 자유 대류와 강제대류로 구분되며 뉴턴의 냉각 법칙에 의해 식 (2)와 같이 표현된다. 여기서 A 는 표면적, T_{ts} 는 물체의 표면 온도, T_f 는 물체가 위치한 매질의 온도이며, h 는 대류 계수이다.

$$Q_{conv} = hA_{ts}(T_{ts} - T_f) \quad (2)$$

복사는 열이 전자기파의 형태로 전달되거나 물체가 전자기파를 방출하는 현상으로 직접적인 전달된다. 금속을 가열할 시 붉게 빛나는 것은 가열되는 물체로부터의 전자기파가 나오는 것이다. 붉은 빛은 비교적 저온, 청색 빛은 고온의 물질에서 발생

되듯이 물체로부터 방사되는 빛의 스펙트럼은 온도에 따라 결정된다. 온도 T_S , 표면적 A_2 , 복사율 ϵ_2 인 물체가 열복사시에 방출하는 열량은 식 (3)과 같다. 이때, 주변 공간은 표면적 A_1 , 복사율 ϵ_1 , 온도 T_a 이다.

$$P = \frac{\sigma}{\left(\frac{1}{\epsilon_2} + \frac{A_2}{A_1}(\frac{1}{\epsilon_1} - 1)\right)} A_2 (T_S^4 - T_a^4) \quad (3)$$

$A_2 \ll A_1$ 인 경우, 즉 무한공간에 열이 퍼져나가는 경우는 식 (4)와 같다.

$$P = \sigma \epsilon_2 A_2 (T_S^4 - T_a^4) \quad (4)$$

스테판-볼츠만 상수는 아주 작은 수로서, 온도가 낮을 경우 열복사되는 열량은 매우 적게 된다.

2.2 증발과 끓음

액체 상태인 물로부터 증기를 얻는 방법은 증발과 끓음 2가지 방법이 있으며 이 두가지의 차이를 언급하고자 한다.

증발은 물 분자가 표면에 위치하고 인접 분자간의 결합 에너지를 끊을 만큼의 에너지를 가지고 있어야 발생된다. 만일 증발이 고립된 공간에서 발생한다면, 증발된 물 분자는 액체 위에 축적되게 된다. 축적량이 증가하게 되면 증발된 물 분자들은 다시 액체 상태로 되돌아가게 되고, 시간이 지남에 따라 증발과 액화가 평형 상태가 되면 더 이상 증발은 발생하지 않는다. 이러한 관계는 Clausius-Clapeyron 관계인 식 (5)와 같이 표현 가능하다.

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (5)$$

여기서 P_1 , P_2 는 각각 T_1 , T_2 온도에서의 증기 압력이며 ΔH_{vap} 는 기화 엔탈피, R 은 가스 상수이다. 위를 통해 증발에 영향을 주는 요소로 공기 중 증기의 농도, 공기의 유량, 분자간의 결합 에너지, 압력, 표면적, 물질의 온도가 있음을 확인할 수 있다.

끓음은 액체의 빠른 기화로, 액체의 증기 압력이 주변 대기에 의해 액체에 가해지는 압력과 동일한 온도인 끓는점까지 가열될 때 발생된다.

2.3 태양광 증기 발생기

SSG는 그림 1.과 같은 형태로 오로지 태양광만을 운용한다. 흡수한 태양광을 열로 변환하고, 이를 바닷물 또는 오염된 물을 증발시켜 식수를 생산하는 장치이다. 하지만 이런 태양광 증기 발생기는 열손실에 의해 시간당 수증기 생산량이 낮아 상용화에 한계가 있다. SSG의 열 변환 효율은 입사한 태양빛 에너지를 열에너지로 변환되는 비율같이 표현된다.

$$\eta_{thermal} = \frac{\dot{m}h_{fg}}{q_{solar}A} \quad (6)$$

여기서 $\eta_{thermal}$ 은 열 변환 효율[%], \dot{m} 은 증발에 의한 질량 변화, h_{fg} [kJ/kg]는 액체에서 기체로 변환시킬 때 요구되는 엔탈피 변화, q_{solar} [kW/m²]는 단위 면적당, 단위 시간당 입사되는 태양광양, A [m²]는 태양광 흡수 면적이며, $\dot{m}h_{fg}$ 는 식 (7)과 같이 표기할 수 있다.

$$\dot{m}h_{fg} = A\alpha q_{solar} - A\varepsilon\sigma(T^4 - T_{\infty}^4) - Ah(T - T_{\infty}) - Aq_{water} \quad (7)$$

α 는 광흡수체 흡수계수 ε 는 흡수 표면의 복사율, σ 는 Stefan-Boltzmann 상수, T 는 태양광 증기 발생기의 온도, T_{∞} 는 주변 대기 온도, h 는 대류 열전달 계수이다.

$$\eta_{thermal} = \frac{A\alpha q_{solar} - A\varepsilon\sigma(T^4 - T_{\infty}^4) - Ah(T - T_{\infty}) - Aq_{water}}{q_{solar}A} \quad (8)$$

최종 식 (8)을 통해, 태양광 증기 발생기의 열 변환 효율을 극대화하기 위해서 태양 빛 에너지의 흡수를 극대화하고, 열 손실을 최소화해야 함을 유추할 수 있다.[5]

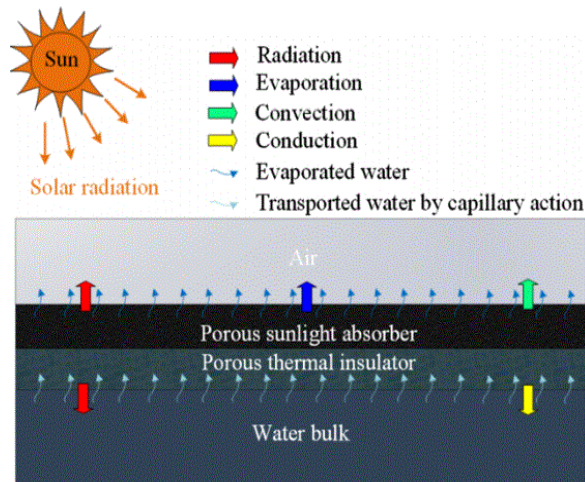


그림 1. 태양광 증기 발생기 개요[1]

2.4 TiO₂의 친수성

이산화티타늄의 에너지 밴드갭은 3.0~ 3.2 eV 로 자외선 이상의 영역 빛을 흡수한다. 특성으로는 굴절률이 매우 큰 이방성과 산란성을 갖고, 광촉매 반응과 초친수성이 있다.

TiO₂의 표면에 자외선을 입사하면 물과 기름이 완전히 퍼지도록 하는 친수화 효과와 광촉매 효과가 유도된다. 친수화 효과는 생성된 전자에 의해 Ti⁴⁺ 양이온이 Ti³⁺로 변환되고, 표면 근처에 생성된 홀 부족에 의해 발생된다. 이 붙잡힌 hole은 티타늄과 산소 원자 사이의 결합을 약화시켜 산소 결핍을 발생시킨다. 이후 물의 흡착은 티타늄 표면을 하이드록실 라디칼화(OH)시켜 반데발스 힘과 수소 결합 상호작용을 증가시킨다. 따라서 2 개의 인접한 티타늄 원자에 이중으로 배워된 1 개의 하이드록실기 라디칼은 물과 반응을 통해 티타늄 원자에 단일 결합된 2 개의 하이드록실 라디칼로 변하며, 결과적으로 물은 매우 쉽게 티타늄 표면에 결합되어 물 자체의 표면장력을 극복하고 퍼질 수 있다. 하지만 물의 흡착은 전체 면적에 균일하게 일어나지 않고 국부적(나노미터)인 규모로 친수성과 소수성을 동시에 형성한다. 또한 자외선($\lambda < 400$ nm)에 조사된 티타늄을 어둠 속에 방치되면 다시 소수성으로 변하게 된다. 위 과정은 그림 2.에 간단히 표현돼 있다.[10, 11]

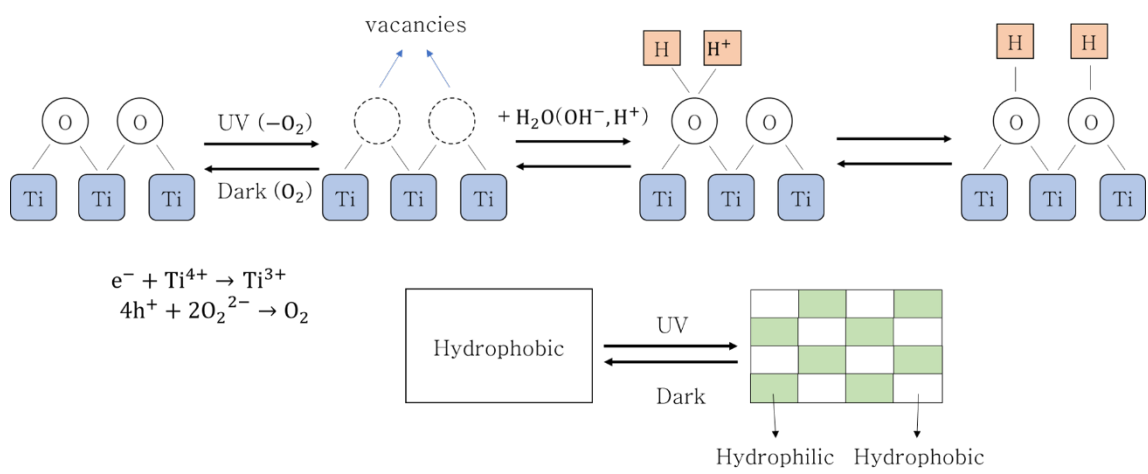


그림 2. TiO₂ 친수화 메커니즘

2.5 표면 에너지와 표면 장력

표면이란 최외각층 원자 또는 화학반응이 일어나는 층 등 불연속적인 면이다. 표면 에너지는 최외각층을 구성하는 원자에 의한 에너지이다. 예로 액체 상태의 물질 단면의 내부 원자는 인접한 원자와 결합을 하고 있는 반면, 최외각층 원자의 경우 대기에 노출된 방향을 제외한 내부 인접한 원자와 결합돼 있다. 원자간의 결합은 원자의 종류마다 다르며 특정 에너지를 필요로 하고 이를 결합 에너지라고 한다. 최외각 원자에서 내부 원자와 결합하지 못 하고 남아있는 결합에 대해 깨진 결합이라고 한다. 깨진 결합은 여분의 에너지를 가지고 있으며 최외각 전자가 1개의 원자당 1개의 여분의 에너지를 가지고 있다 가정할 때, 원자들의 총 여분 에너지 합을 표면 자유 에너지(ΔG)라 하고 식 (9)와 같이 표면 장력(γ)와 면적 변화(ΔA)의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad (9)$$

표면 장력을 설명하기 위해 물을 예로 들고자 한다. 물 내부의 물분자는 인접한 6개의 분자와 수소 결합을 하고, 최외각 물분자의 경우 인접한 4개의 물분자와 수소 결합을 한다. 최외각 물분자는 2개의 깨진 결합을 갖기 때문에 상대적으로 불안정한 상태이고 이를 해소하려 한다. 식 (9)에서 표면 자유 에너지(ΔG)는 면적 변화(ΔA)와 비례관계임을 나타낸다. 이를 통해 물은 항상 최소의 면적을 가지려 하고, 이때 최소면적이 되기 위한 힘이 표면장력(γ)이다.

$$\gamma = \frac{\Delta G}{\Delta A} \quad [\text{mN/m}] \quad (10)$$

제 3 장 시료 제작 & 측정, 분석

3.1 시료 준비

(가) 기관준비

Glassy carbon foam(500ppi, Alfa Aesar)을 가로:14 mm, 세로:15 mm, 높이:4 mm의 크기로 성형하고, 증류수에 담가 30 분 초음파 세척 후 자연건조 한다.

(나) TNRs 성장 용액

테프론 비커에 D.I. water 25 ml와 HCl 25 ml(Hydrochloric acid, 35- 37 %, DAEJUNG)을 넣고 스티어로 400 RPM에서 10분 동안 혼합한다. 그 후 Titanium(IV) n-butoxide 0.6 ml(TBO, 99%, ACROS)를 12 mg씩 주입 후 40분간 혼합한다.

(다) RF sputtering system 을 이용한 TiO₂ seed layer 증착

증착을 위해 5.4 μ Torr(base pressure)의 고진공 환경을 만든 후 Ar 가스를 6.3 mTorr(working pressure)까지 주입한다. RF 파워는 200 W로 설정한 후 2분간 TiO₂ 타겟 표면의 분순물을 제거하고 15분간 TiO₂ seed 박막을 증착한다. 본 공정에서 사용된 증착 장비의 개요와 증착 조건은 그림 (3)에 나타낸다.

(라) 수열 합성법을 이용한 TNRs 성장

Seed 박막이 증착된 CF 을 TiO₂ nanorods 성장 용액이 들어있는 PTFE 비커에 넣고 오토클레이브에 넣어 밀봉한다. 이를 퍼니스에 넣어 TNRs 을 성장 시킨다. 성장 시 온도는 1분당 2 °C 상승시키며, 반응시간은 1, 3, 5, 7시간으로 설정하였다. 반응이 끝난 후 오토클레이브는 자연 냉각시킨다. 성장이 완료된 시료는 에탄올을 통해 불순물을 제거 후 450 °C 에서 1시간동안 열처리한다.

(마) 단열재 성형

단열재로 사용한 스티로폼은 시중에 판매하는 제품을 사용하였다. 스티로폼은 원기둥 모양으로 성형 후 태양광이 조사되는 면을 알루미늄 호일로 덮어 태양광을

차단한다. 그 후 중앙에 직경 3 mm의 구멍을 뚫어 실험용 와이퍼(Kimtech science wipers, Yuhan-Kimberly)를 삽입하여 태양광 수증기 발생기에 물을 공급하는 심지로 사용했다.

3.2 측정, 분석

(가) 온도 & 증발량 측정

수증기 발생기의 성능(온도, 증발량 변화)을 측정하기 위해 주변 온도 23 °C, 습도 25%의 조건을 유지했다. CERMAX 사에서 제작한 제논 램프(PE300BFA)를 사용하였다. 실제 태양광의 세기인 AM1.5G(1 kW/m²)를 재현하기 위해 PV Measurements 사에서 제작한 표준 셀(PVM1056)을 이용했다. 위의 조건 아래 시료를 위치 시키고 시료의 표면 온도가 평행상태에 도달할 수 있게 30 분 이후 시간에 따른 물의 질량 변화와 온도 변화를 측정하였다. 위의 과정은 그림 5.에 나타낸다.

(나) FE-SEM

FE-SEM 측정은 진공 환경에서 이뤄지며, 측정에 사용되는 소스는 전자로, 텅스텐 필라멘트에 열을 가해 얻는다. 이렇게 얻은 열전자를 10.0 kV 로 가속시켜 시료 표면에 주사시킬 시 발생하는 2 차전자 신호를 디텍터가 인지해 이미지화 한다. 본 연구에서는 수증기 발생기에 TNRs 의 성장 여부와 지형의 특징을 보기 위해 이용하였고 사용된 장비는 FEI 사의 Nova NanoSEM 을 이용하였다.

(다) XRD (X-ray diffractometer)

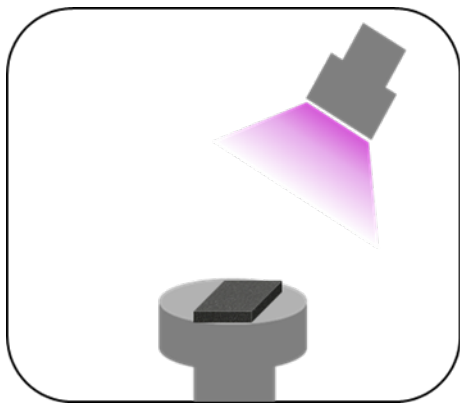
XRD 측정은 박막에 특정 X-ray 선을 입사해 발생하는 X-ray 회절현상을 이용한다. 회절이 발생하는 경우 입사 X-ray 의 파장(λ) 및 입사각(θ)과 격자면 사이 간격(d)에서 다음과 같은 관계가 성립된다($2d\sin\theta = n\lambda$). 이를 이용하여 박막의 결정구조를 알 수 있다. 본 연구에서는 Rigaku 사의 ULTIMA 4 를 이용하였으며 Cu target 의 X-ray 소스(1.54 Åm)를 이용하였다. 측정은 입사각을 20°~ 80°까지 변화시키며 측정했다.

(라) UV-VIS-NIR spectrometer 측정

UV-VIS-NIR spectrometer 는 190~ 350 nm(자외선), 380~800 nm(가시광선), 800~2500 nm(근적외선) 영역의 빛을 시료에 조사하여 흡수 및 투과, 반사광을 파장별 스펙트럼으로 측정해 미지의 시료 검출 및 정량분석을 수행한다. 본 실험에서 사용한 장비는 Varian 사의 Carry5000 을 시용하였으며 측정 범위는 300~ 2500 nm 로 설정하였다. 반사율은 시료를 적분구의 벽면에 부착한 상태에서 빛을 조사하여 확산 반사되는 빛을 수집하여 얻었다. 흡수율의 계산은 $A = 1 - (R + T)$ 의 식을 통해 얻었으며, R 은 반사율, T 는 투과율을 나타낸다.

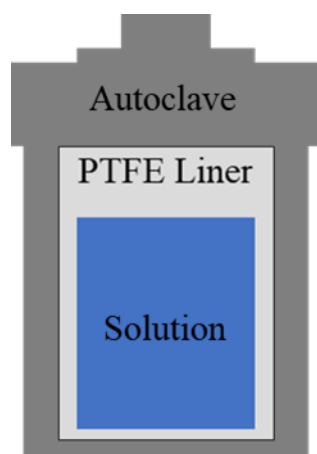
(마) 접촉각 측정

액체가 고체의 표면과 접촉하였을 시 다음과 같이 γ_{LG} (액체와 기체), γ_{SG} (고체와 기체), γ_{SL} (고체와 액체)의 계면 에너지가 존재한다. 각각의 계면 사이 장력은 표면 에너지를 최소화 할 때 발생하며, 이 장력들은 계면의 면적을 줄이는 방향으로 작용한다. 접촉각이란 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이루는 각을 의미하며, 각이 90°보다 작으면 친수성, 크면 소수성이라 한다. 본 실험은 SEO 사의 Phoenix 300 장비를 사용하였다.



- Target: TiO_2 (3N5, rutile)
- Base pressure: 5.4×10^{-6} torr
- Gas: Ar
- Working pressure: 6.3×10^{-3} torr
- Deposition time: 15 min
- Rotation: 20 rpm

그림 3. TiO_2 seed 증착 모식도 & 조건



- Solution recipe:
D.I water(25 ml)+HCl(25 ml)
+TBO(0.6 ml)
- Temperature: 168 °C
- Growing time: 1~7 hour
- Annealing: 450 °C, 1hour

그림 4. TiO₂ nanorods 성장 모식도 & 조건

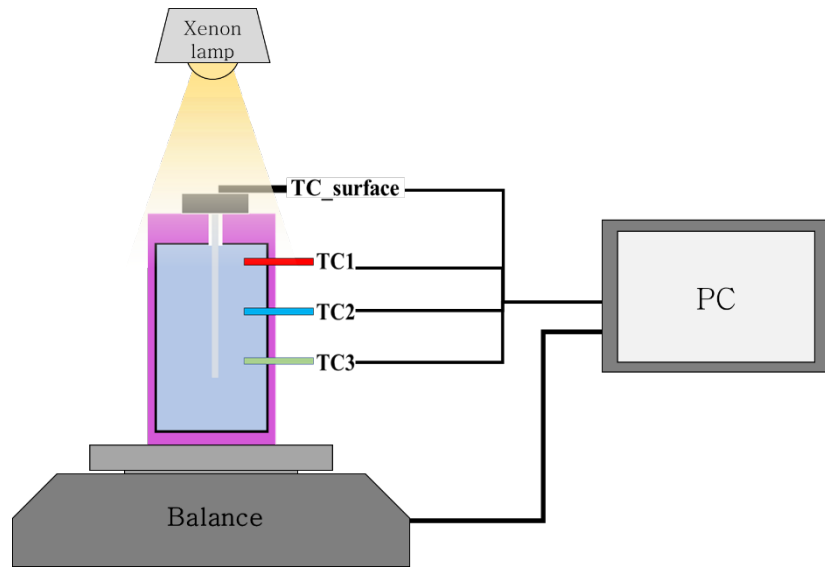


그림 5. 온도 & 질량 변화 측정 setup 모식도 및 이미지

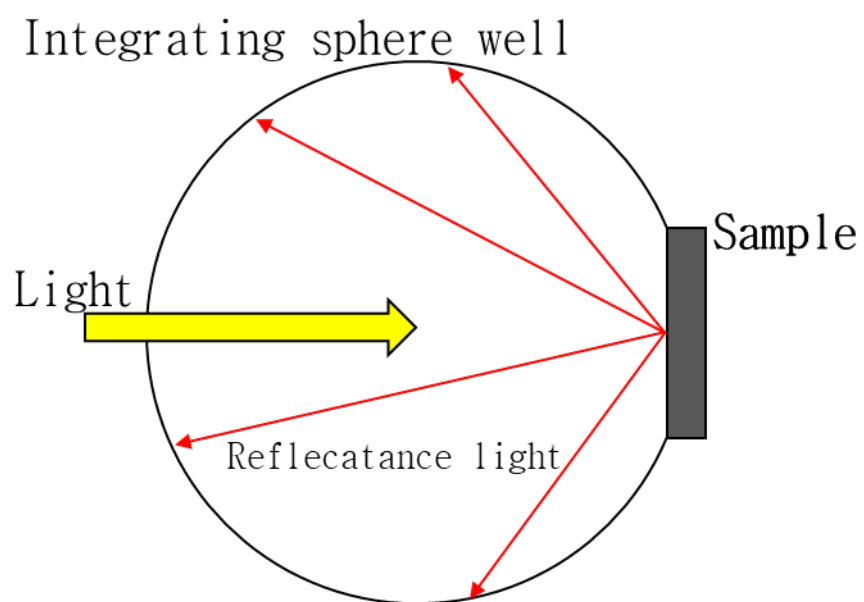


그림 6. 확산 반사 측정 모식도

제 4 장 실험 결과 분석

4.1 TiO₂ nanorods의 성장 결과

본 실험에서 사용된 SSG의 태양광 흡수체는 CF 기판에 RF 스퍼터 방법을 이용하여 TiO₂ seed 층을 증착한 후 sol-gel 용액에 넣어 수열합성법을 통해 제작했으며, 시료의 지형적 특성을 확인하기 위해 FE-SEM 측정을 진행하였다.

그림 (8)의 a, b, c는 시료 표면에서 측정한 사진이다. 성장된 TNRs의 크기는 가로: 220 nm, 세로: 220 nm, 높이: 2.44 μm이며, 고르지 못한 CF의 표면 지형에 의해 방사형 구조가 야기됐다. 그림 (8)의 d, c는 제작한 시료의 중심부를 채취하여 단면을 측정한 이미지로, 사진상 왼쪽은 표면에 인접한 위치이고 오른쪽은 비교적 시료의 심부이다. 사진상 CF의 표면에 위치한 흰색 점들은 TNRs로, CF의 표면에서 중심부로 도달할수록 성장된 TNRs의 군집 수는 점점 감소함을 보인다. 이는 CF의 다공성 지형에 의한 TiO₂ 입자의 침투율 감소로 야기된다. 그림 9.는 TNRs@ CF를 2θ축 방법을 사용하여 측정한 X-Ray 회절 패턴이다. 2θ 27°, 36°, 41°의 위치에서 보이고 있는 (110), (101), (111)면의 피크이며, 이는 Rutile phase의 TiO₂임을 확인할 수 있다. 25°, 44° 위치에서 (002), (100)면에 대한 피크는 기판으로 사용된 CF의 탄소에 의한 결과이다. 이러한 결과는 여러 논문(ref. [11-15])의 XRD 결과와 비교하였다.

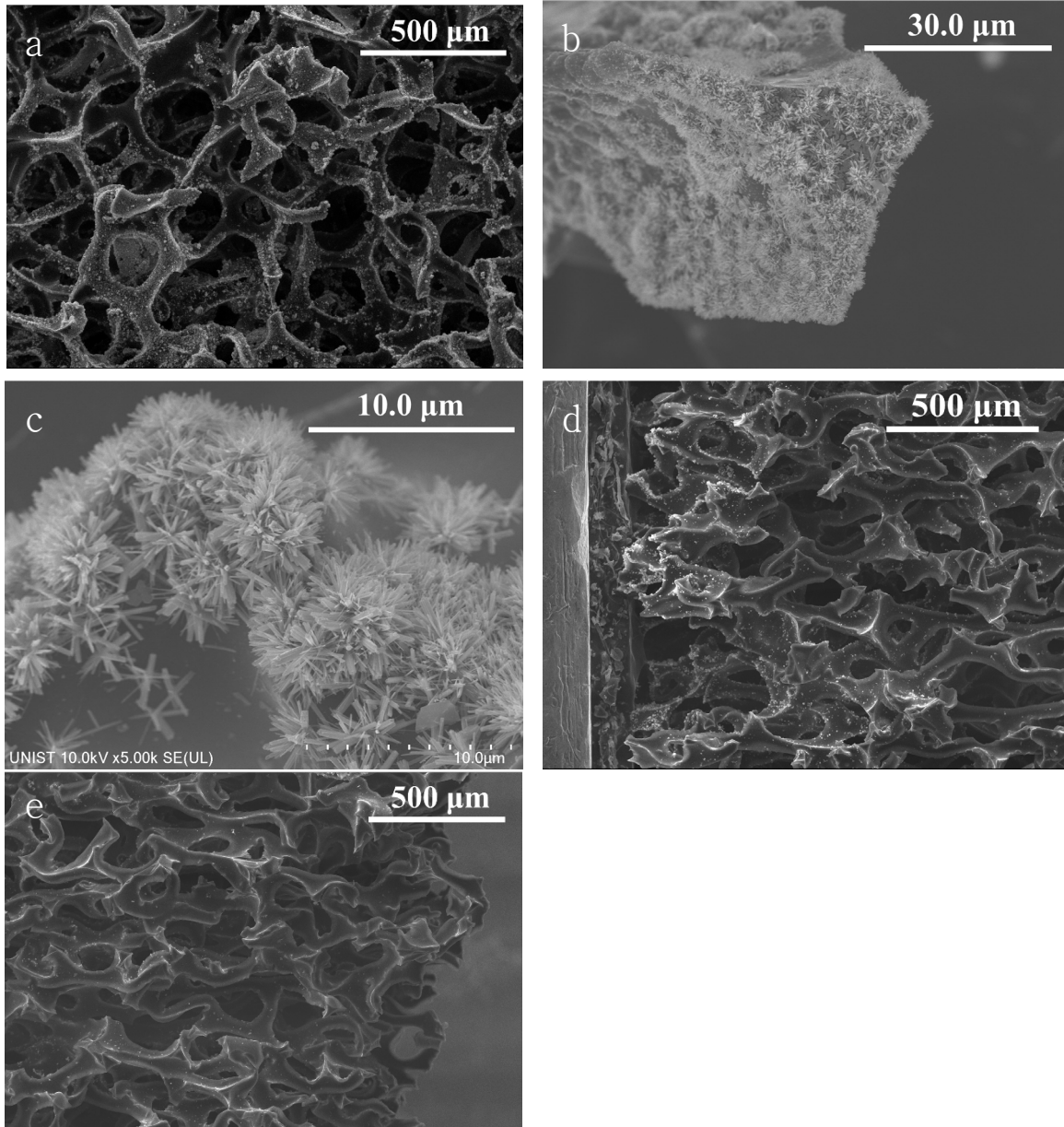


그림 7. 제작한 $\text{TiO}_2@CF$ 에 대한 표면, 측면 이미지 (a- c): TNRs@ CF 표면 이미지, (d- e): TNRs@ CF 내부 단면 이미지

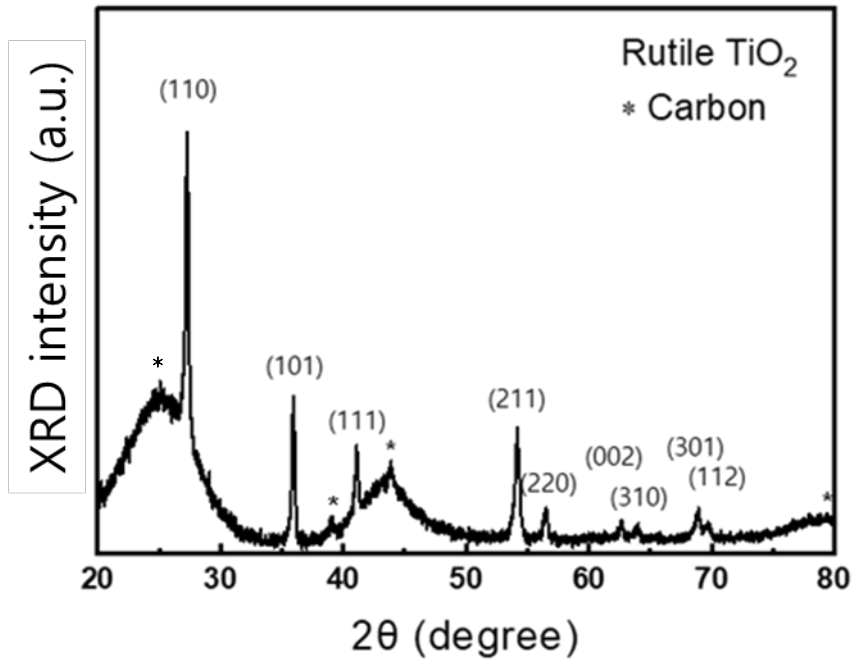


그림 8. TiO₂ NRs@ CF 에 대한 XRD 결과

4.2 CF의 흡수율 및 증발량 측정

그림 (9)은 본 연구에 제작한 증기 발생기의 태양광 흡수체로 사용된 TNRs@ CF의 태양광 흡수율이다. 실험에 사용된 CF는 탄소에 의해 넓은 범위의 태양광에서 높은 흡수를 보인다. 뿐만 아니라 CF의 다공성 구조는 입사된 빛의 내부 난반사를 유도시켜 빛 흡수 효율을 향상시킨다[7]. 이러한 고흡수율의 SSG는 태양광 변환을 통한 열에너지 확보에 탁월해 단시간에 높은 온도에 도달할 수 있다. 그에 따른 증발량 및 온도 변화는 그림 (10)의 a, b에 나타낸다. 태양광 흡수체 사용유무에 따른 표면 도달 온도는 CF: 60.6 °C, water: 29.5 °C로 water에 비해 2배 높은 표면 온도를 보였고, 증발률은 CF: 1.88 kg/m²h, water: 0.56 kg/m²h로 약 3배 향상됨을 확인하였다.

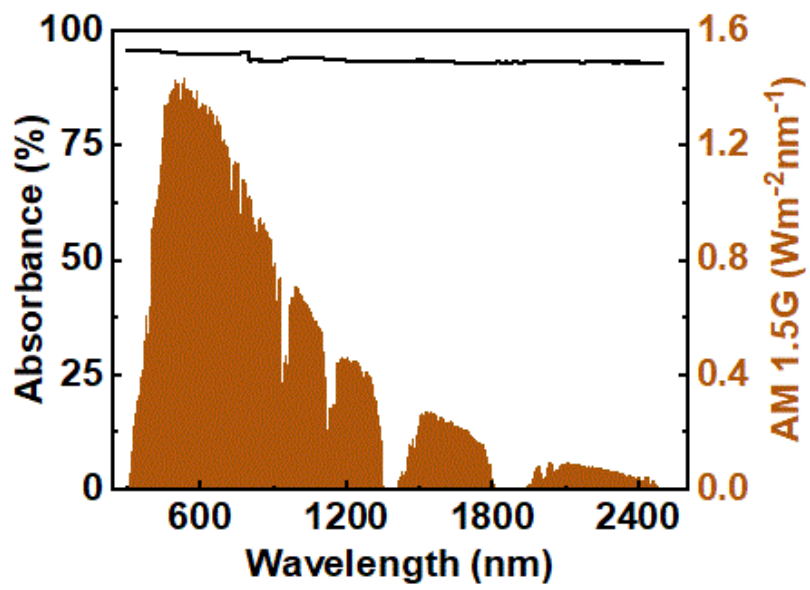


그림 9. CF 의 태양광 흡수율

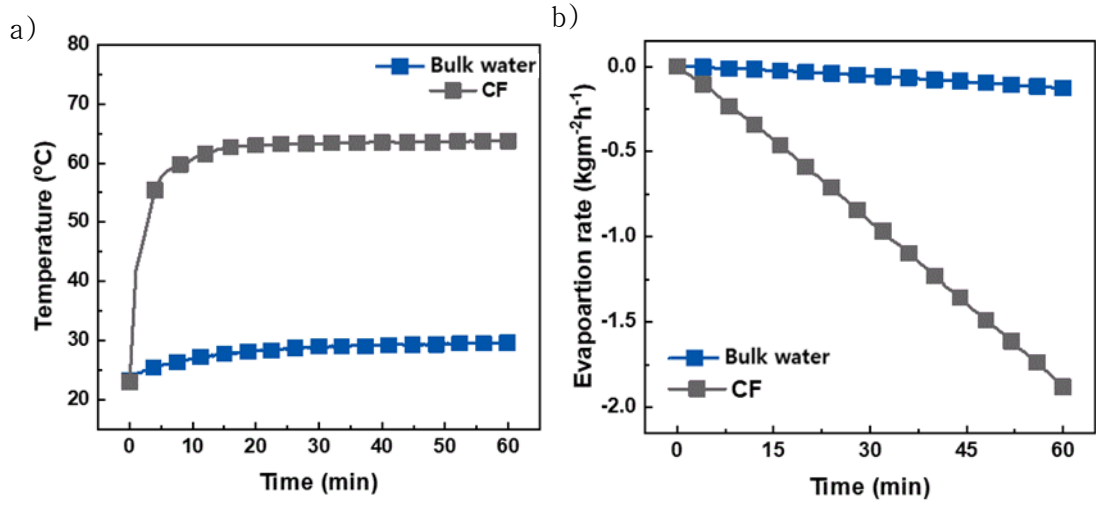


그림 10. CF 에 의한 온도 변화 및 증발률 변화

4.3 TNRs의 성장 시간에 따른 접촉각 변화

그림 (11) a는 소수성인 CF와 TNRs이 성장된 CF가 물과 결합했을 때의 차이를 나타낸다. CF는 소수성이기 때문에 물과 결합시 물분자는 표면 에너지를 낮추기 위해 물분자들간의 계면장력이 우세하게 돼 접촉각은 102°을 갖는다. TNRs은 그림 (8)과 같이 CF의 표면은 밀하고, 심부는 상대적으로 소하다. 이러한 TNRs과 물이 결합시 물은 빠르게 TNRs에 의해 퍼지게 되고 CF 내부에 간간히 성장된 TNRs에 의한 모세관 현상으로 물은 흡수되게 된다. 결과 소수성인 CF는 TNRs에 의해 친수성 물질과 같이 작용한다.

접촉각은 식 (11)과 같이 표현 가능하고 γ : 표면 거칠기, A : 계면 장력, S : 표면장력, θ : 접촉각을 의미한다. 동일한 액체를 동일한 고체 표면과 결합 시킬 경우 접촉각은 고체의 표면 거칠기에 의해 결정된다[16, 17]. 그림 (11)의 b- e는 그라파이트 시트에 TNRs 성장시간 변화에 따른 접촉각 결과이다. 39.2°, 35.7°, 31.7°, 11.3°로 성장 시간에 반비례하여 접촉각이 작아지는 경향을 보인다. 이는 TNRs의 성장시간이 CF의 습윤성에 영향을 준다는 점과 CF 표면에 성장된 TNRs의 표면 거칠기 정도 변화를 간접적으로 확인할 수 있다[18-20].

$$\gamma A = S \cos \theta \quad (11)$$

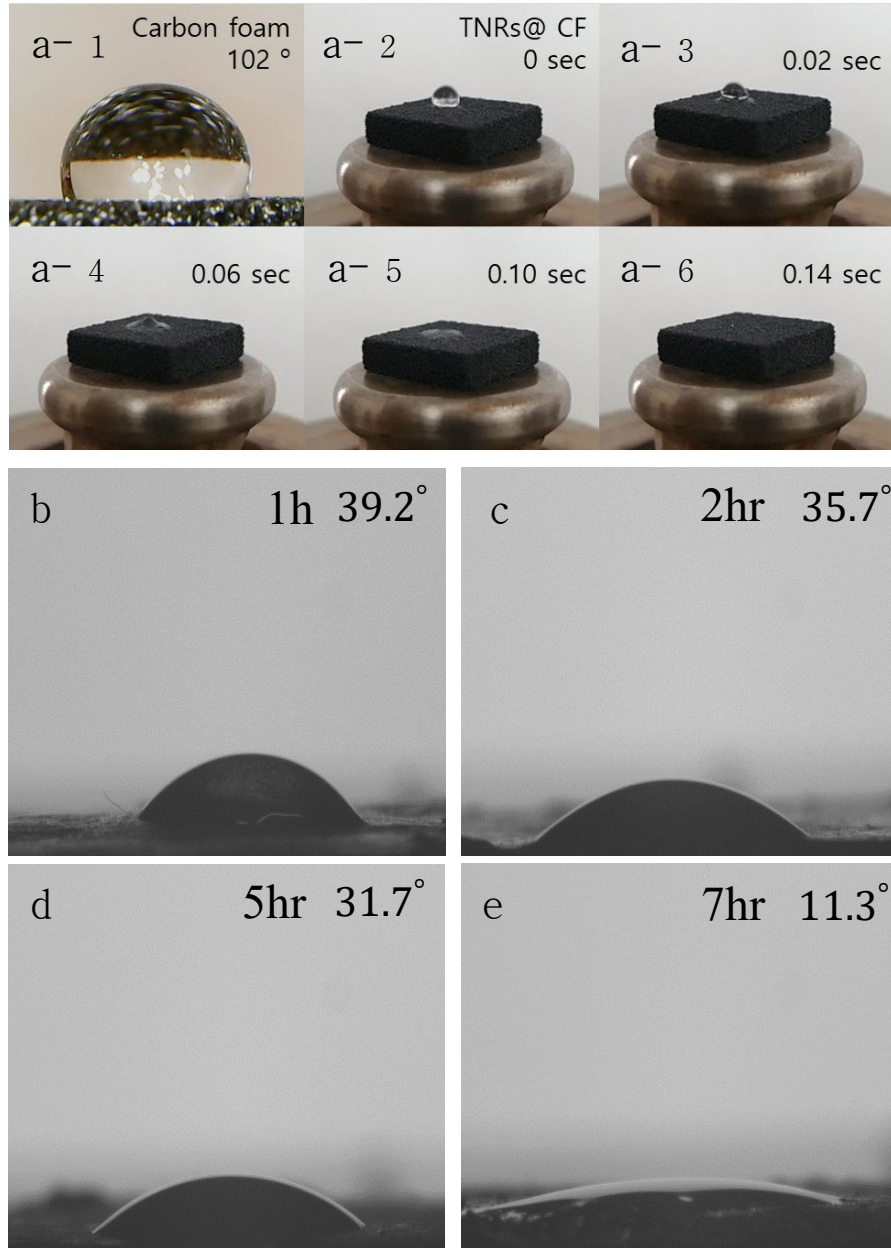


그림 11. TNRs 성장에 따른 물성 및 접촉각 변화 (a) TNRs 성장 유무에 따른 CF의 습윤성 변화, (b) 1 hr, (c) 2 hr, (d) 5 hr, (e) 7 hr

4.4 대류 열에너지 손실에 따른 수증기 발생기의 성능

식 (12)은 뉴턴의 냉각 법칙으로 대류 열 전달량을 나타내며, 이는 대기와 수증기 발생기의 온도 차이 및 접촉 면적, 열 전달량에 비례관계임을 보인다.

$$Q_{conv} = hA_{ts}(T_{ts} - T_f) \quad (12)$$

그림 (12)는 물, CF, 및 TNRs@ CF에 대해 AM1.5G의 태양 빛 노출 시간에 따른 표면 온도와 증발률을 나타낸다. 평행 상태에 도달한 30분 이후 표면 온도는 Water, CF, TNRs@CF에 대해 29.5 °C, 60.6 °C, 42.5 °C로 대기와의 온도차는 CF의 경우 37.6 °C로 가장 높고, 물 증발률은 0.56 kg/m²h, 1.88 kg/m²h, 3.14 kg/m²h로 TNRs@CF가 가장 크다. 탄소로 이뤄진 CF는 소수성 특성에 의해 물 흡수가 이뤄지지 않아 변환된 열의 대부분이 대기로 전달되어 열손실을 야기한다. 반면 친수성을 띄는 TNRs@CF의 경우 TNRs에 의한 모세관 효과의 영향으로 이해할 수 있다. 이는 표면으로의 원활한 물 전달을 야기시키고 표면 온도를 낮춰 대류 열손실을 감소시키는 효과를 유발할 것으로 사료된다. 결과 TNRs@CF는 CF보다 낮은 표면 온도임에도 불구하고 1.7배 높은 증발률을 보인다. 이러한 논리의 근거는 다른 TNRs 성장시간에 따른 물 증발량이 변화하는 결과, 4절 5장의 결과와 일관성이 있다. 이를 통해 태양광 수증기 발생기의 높은 증발률을 성취하기 위해서는 수증기 발생기 표면으로의 원활한 물 전달과 그에 따른 최적화된 표면 온도가 요구됨을 알 수 있다.

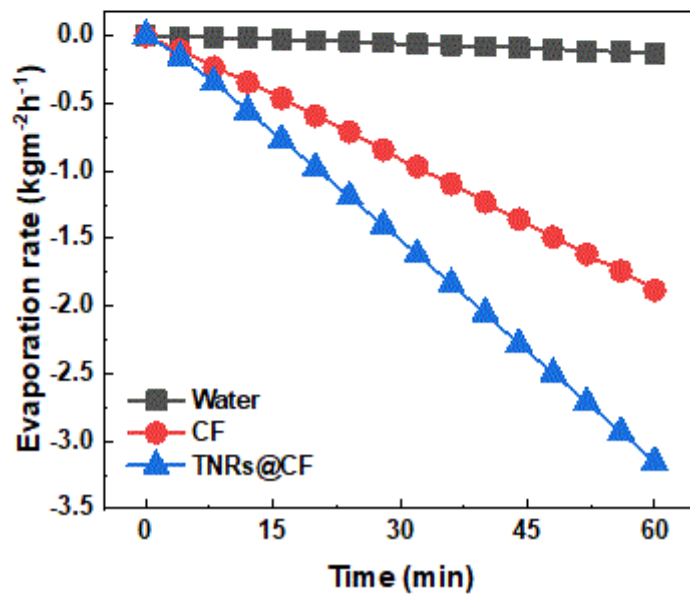
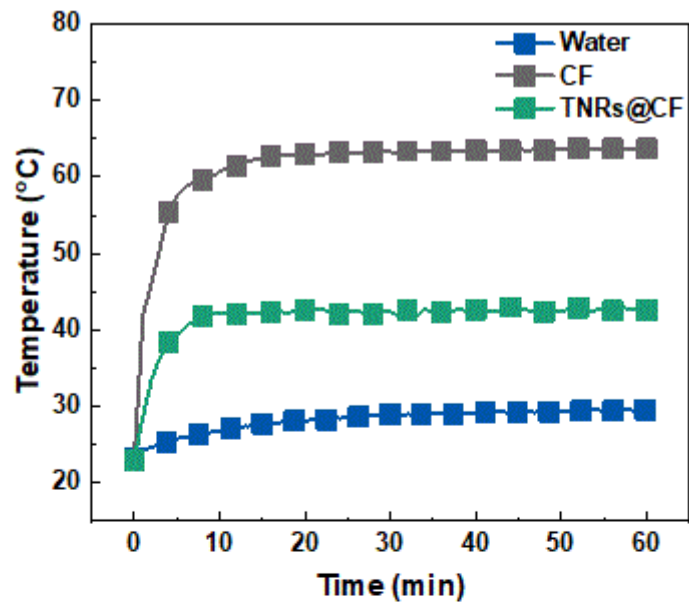


그림 12. 친수화에 따른 표면 온도, 증발량 변화

4.5 수증기 발생기의 물 흡수량 최적화

그림 (13)은 TNRs 성장 시간 변화에 따른 SSG의 최대 물 흡수량, 최대 도달 온도, 증발률을 나타낸다. 시료의 최대 물 흡수량을 확인하기 위해 공급되는 물과 시료를 분리시키고 심지를 통해 공급되는 구조로 구성하였으며, 시료가 심지와 접촉하는 순간부터 시간에 따른 물 흡수 질량을 측정하였다. 물 흡수량은 각각 1hr, 3hr, 5hr, 7hr 동안 TNRs을 성장시킨 시료에 대해 0.632 g, 0.635 g, 0.645 g, 0.650 g로 증가하였고, 도달 평형온도는 43.3 °C, 3h: 42.4 °C, 5h: 41.5 °C, 7h: 40.5 °C로 감소하였다. 이러한 상반된 결과는 열용량 증가에 의한 것으로 이해 가능하다. 즉 TNRs 성장 시간의 증가에 따라 TNRs의 밀도는 증가하게 되고 흡수할 수 있는 최대 물의 질량 또한 증가하게 된다. 흡수된 물의 질량이 증가함에 따라 필요한 열용량도 증가시키는데, 이는 1 °C의 온도가 상승되는데 더 많은 에너지가 필요하다. 이를 통하여 SSG의 물 증발률을 최대화 시키기 위해서는 물의 흡수률 혹은 흡수량을 TNRs 밀도로 최적화 시킬 수 있음을 알 수 있다. 본 실험에서는 3 hr 성장된 TNRs@ CF가 3.14 kg/m²h의 최대 물 증발량을 보였다.

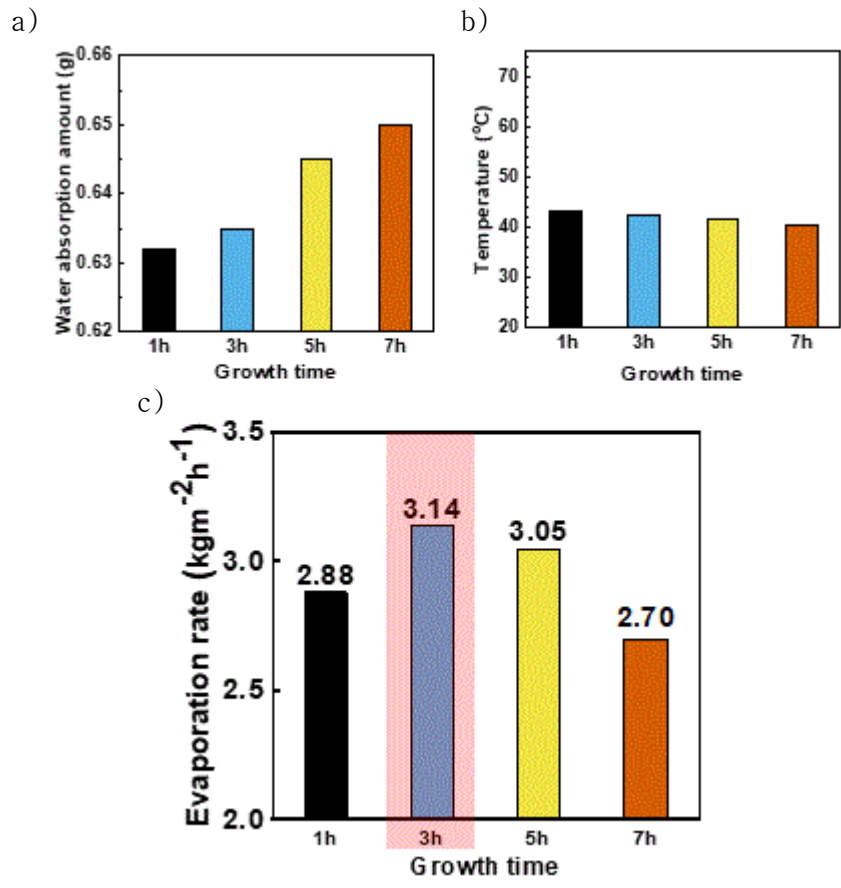


그림 13. (a) TNRs 성장 시간에 따른 물흡수량[g], (b) 평형 상태에 도달한 시료의 표면온도[°C], (c) 증발량 변화[kg/m²h]

4.6 SSG; TNRs@ CF의 증기 발생 성능 재현성

그림 (14)의 a는 앞선 과정을 통해 제작한 태양광 증기 발생기에 암조건에서의 물, CF, TNRs@ CF에 대해 $1.40 \mu\text{g}/\text{m}^2$, $1.28 \mu\text{g}/\text{m}^2$, $1.97 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 의 질량 변화를 보인다. 증발이 표면에 위치한 물분자에 한하여 이뤄진다. CF는 소수성이기 때문에 심지로부터 물을 흡수하지 못해 표면에 물이 존재하지 않는다. 하여 증발이 이뤄지는 면적은 심지의 면적에 한정될 뿐만 아니라 심지의 표면은 CF에 의해 가려져 있어 증발된 물 분자가 원활하게 확산되지 못하여 큰 용적의 물에 비해 낮은 증발량을 보인다. TNRs@ CF의 경우 큰 용적의 물과 분리되어 소량의 물을 흡수한다. 이는 물의 열용량이 낮아질 뿐만 아니라 성장된 TNRs의 구조에 의해 흡수된 물은 퍼지게 돼 표면 자유 에너지의 증가를 유도하고, 이에 의해 더 많은 양의 물이 증발될 수 있다 사료된다.

그림 (14)의 b는 수증기 발생 성능 재현성을 검증하기 위해 동일한 조건에서 총 20회의 반복 측정한 결과이다. 각 측정은 1주일의 시간 간격으로 진행하였으며, 측정 결과 평균 $3.14 \text{ kg}/\text{m}^2\text{h}$ 의 증발률을 보였고 $1.07 \text{ kg}/\text{m}^2\text{h}$ 의 표준편차를 보인다. 이는 제작된 SSG(TNRs@CF)이 같은 성능을 재현함을 보여준다.

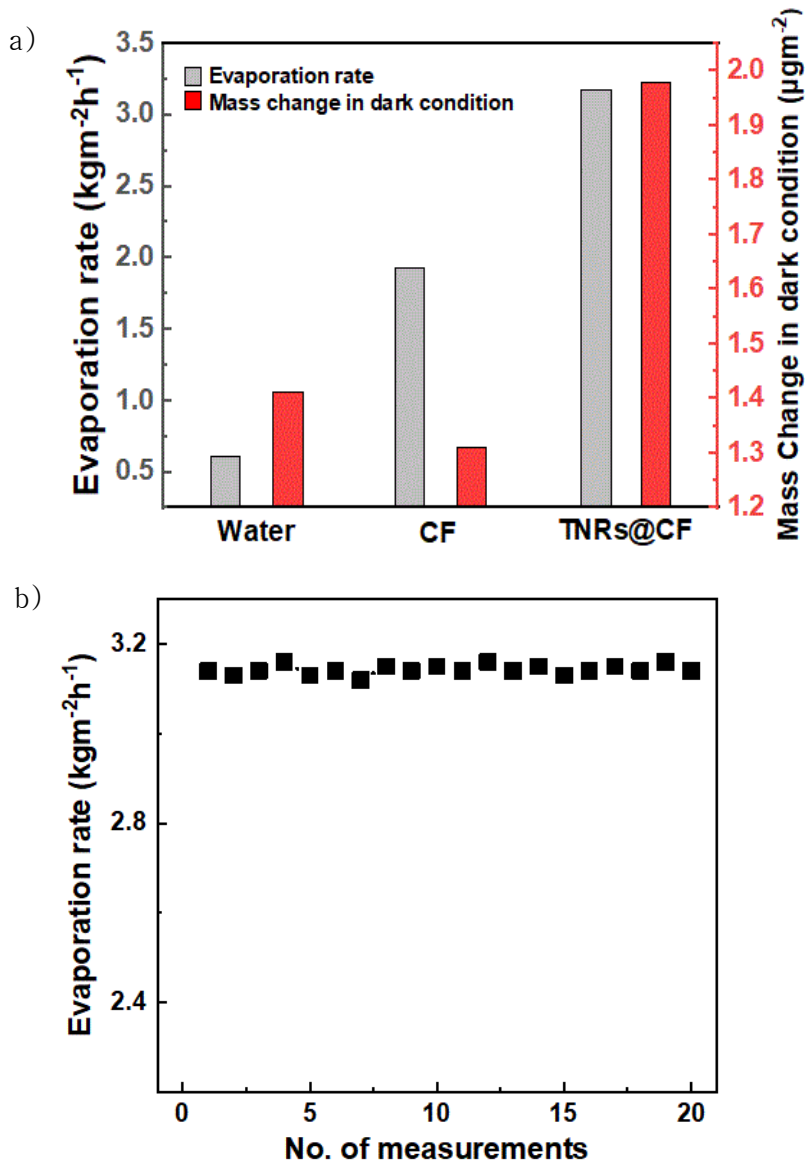


그림 14. (a)SSG(TNRs@CF)의 성능(암조건과 AM1.5G 조건) 및 (b)성능 안정성

제 5 장 결론

본 연구에서는 기존의 bulk 상태의 물과 분리된 구조의 태양광 증기 발생기를 제작하기 위해 carbon foam, insulator, 친수성 직물을 이용하였다. 태양광 증기 발생기의 빛 흡수체로 사용한 CF의 원활한 물 흡수를 위해 RF sputtering deposition 방법을 이용하여 TiO₂ seed layer를 증착하고, 수열 합성법을 이용하여 TNRs로 성장시켰다. 제작한 태양광 흡수체는 FE-SEM, XRD 측정을 통해, Rutile phase의 TiO₂ nanorods가 CF의 표면에 방사형으로 성장됨을 확인하였다.

태양광 흡수체는 CF를 이루는 탄소와 내부 난반사를 유도하는 다공성 구조에 의해 넓은 파장대에서 평균 93%의 높은 흡수율을 보인다. 이는 AM 1.5의 조건의 빛에서 물에 비해 약 3배 높은 1.88 kg/m²h의 증발률과 60.6 °C의 표면 온도를 야기시킨다. TNRs@ CF의 친수화 정도를 확인하기 위해 접촉각 측정을 진행하였으며, 1h: 39.2 °, 3h: 35.7 °, 5h: 31.7 °, 7h: 11.3 °로 성장시간이 증가함에 따라 친수성이 향상됨을 확인하였다. TNRs@ CF는 소수성인 CF에 비해 낮은 표면 온도를 갖지만 1.7배 높은 3.14 kg/m²h의 증발량을 보인다. 이는 TNRs에 의한 모세관 현상에 기인하여 표면 온도 감소, 원활한 물 전달에 의한 대류 열손실 감소에 의해 야기된다. 이를 최적화하기 위해 TNRs 성장 정도에 따른 최대 물 흡수량, 증발률과 표면 온도를 측정하였으며, 높은 증발률에 도달하기 위해 적절한 물 흡수에 의한 표면 온도가 요구됨을 확인한다. 위의 과정을 통해 제작된 SSG의 성능 안정성을 검증하기 위해 20번의 반복 실험을 진행하여 평균 3.14 kg/m²h의 증발률과 1.07 kg/m²h의 표준편차로 매우 안정됨을 확인하였다.

이상의 결과로부터 TNRs@ CF를 이용한 물과 분리된 구조의 SSG는 기존의 소수성 CF를 사용한 SSG와 비교하여 매우 안정적인 수증기 생산량을 보이며, 제작 공정 또한 단일하여 미래 식수 고갈 문제의 해결책으로 상용화될 수 있을 거라 사료된다.

참고문헌

- [1] A.H. Elsheikh, S.W. Sharshir, M.K.A. Ali, J. Shaibo, E.M.A. Edreis, T. Abdelhamid, C. Du, Z. Haiou, Thin film technology for solar steam generation: A new dawn, *Sol. Energy*, **177**, 561-575, 0038-0092X (2019).
- [2] X. Hu, W. Xu, L. Zhou, Y. Tan, Y. Wang, S. Zhu, J. Zhu, Tailoring graphene oxide-based aerogels for efficient solar steam generation under one sun, *Adv. Mater*, **29**, 1604031 (2017).
- [3] Q. Jiang, L. Tian, K.K. Liu, S. Tadepalli, R. Raliya, P. Biswas, R.R. Naik, S. Singamaneni, Bilayered biofoam for highly efficient solar steam generation, *Advanced Materials*, **28**, 9400-9407 (2016)..
- [4] H. Ghasemi, G. Ni, A.M. Marconnet, J. Loomis, S. Yerci, N. Miljkovic, G. Chen, Solar steam generation by heat localization, *Nat. Commun*, **5**, 4449 (2014).
- [5] G. Ni, G. Li, S.V. Boriskina, H. Li, W. Yang, T. Zhang, G. Chen, Steam generation under one sun enabled by a floating structure with thermal concentration, *Nat. Energy*, **1**, 16126 (2016).
- [6] N. Xu, X. Hu, W. Xu, X. Li, L. Zhou, S. Zhu, J. Zhu, Mushrooms as efficient solar steam-generation devices, *Adv. Mater*, **29**, 1606762 (2017).
- [7] V.D. Dao, H.S. Choi, Carbon-Based Sunlight Absorbers in Solar-Driven Steam Generation Devices, *Global Challenges*, **2**, 1700094 (2018).
- [8] F. Zhao, X. Zhou, Y. Shi, X. Qian, M. Alexander, X. Zhao, S. Mendez, R. Yang, L. Qu, G. Yu, Highly efficient solar vapour generation via hierarchically nanostructured gels, *Nature nanotechnology*, **13**, 489 (2018).
- [9] A. Kaizawa, H. Kamano, A. Kawai, T. Jozuka, T. Senda, N. Maruoka, T. Akiyama, Thermal and flow behaviors in heat transportation container using phase change material, *Energy Conversion and Management*, **49**, 698-706 (2008).
- [10] M. Janczarek, J. Hupka, H. Kisch, Hydrophilicity of TiO₂ exposed to UV and VIS radiation, *Physicochem. Probl. Miner. Process*, **40**, 287-292 (2006).
- [11] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, M. Tanemura, Heating-sol-gel template process for the growth of TiO₂ nanorods with rutile and anatase structure, *Applied Surface Science*, **238**, 175-179 (2004).

- [12] K. Thamaphat, P. Limsuwan, B. Ngotawornchai, Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM, *Kasetsart J.(Nat. Sci.)*, **42**, 357-361 (2008).
- [13] A.M. More, T.P. Gujar, J.L. Gunjekar, C.D. Lokhande, O.-S. Joo, Growth of TiO₂ nanorods by chemical bath deposition method, *Applied surface science*, **255**, 2682-2687 (2008).
- [14] C.-C. Wang, J.Y. Ying, Sol– gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals, *Chemistry of materials*, **11**, 3113-3120 (1999).
- [15] P.R. Agrawal, R. Kumar, H. Uppal, N. Singh, S. Kumari, S.R. Dhakate, Novel 3D lightweight carbon foam as an effective adsorbent for arsenic (v) removal from contaminated water, *RSC Advances*, **6**, 29899-29908 (2016).
- [16] E. Bormashenko, Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci*, **222**, 92-103 (2015).
- [17] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY*, **28**, 988-994 (1936).
- [18] T.A. Kandiel, R. Dillert, A. Feldhoff, D.W. Bahnemann, Direct synthesis of photocatalytically active rutile TiO₂ nanorods partly decorated with anatase nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 4909-4915 (2010).
- [19] X. Feng, K. Zhu, A.J. Frank, C.A. Grimes, T.E. Mallouk, Rapid charge transport in dye-sensitized solar cells made from vertically aligned single-crystal rutile TiO₂ nanowires, *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 2727-2730 (2012).
- [20] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces, *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 2188-2194 (1999).

<Abstract>

Solar steam generation by glassy carbon foam coated with TiO₂ nanorods(TNRs@CF)

University of Ulsan
Department of Physics
Sungdo Kim

By virtue of its free of cost and eco-friendly nature, solar energy-driven seawater desalination has great potential to address the water crises. In this study, a thermally isolated solar steam generator composed of glassy carbon foam coated with TiO₂ nanorods (TNRs@CF) capable of acquiring an evaporation rate as high as 3.12 kgm⁻²h⁻¹ under one sun is reported. The high evaporation rate is attributed to the features such as excellent photothermal conversion and effective water transport to the evaporation surface which are required for efficient solar steam generation. Herein, glassy carbon foam (CF) yields high photothermal conversion owing to its broadband absorption across the entire solar spectrum. On the other hand, TiO₂ nanorods (TNRs) ensure a tunable water transport to the evaporation surface due to their hydrophilic nature. Note that the water transport rate is directly related to the density of TNRs and is controlled by varying the TNRs growth time. Besides, TNRs@CF is thermally isolated from the bulk water via low thermal conductivity styrofoam resulting in reduced conduction losses to the underlying bulk water. Finally, the stability of TNRs@CF over repeated steam generation cycles makes it suitable for large scale applications.