



최종보고서

**폐기물정화 및 탈취를 위한
광촉매 소재 개발**

**Development of the Photocatalytic Materials
for the Purification and Deodorization of
Hazardous Wastes**

주 관 연 구 기 관
한 국 원 자 력 연 구 소

과 학 기 술 부

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

KAERI/RR-1950/98

최종보고서

**폐기물정화 및 탈취를 위한
광촉매 소재 개발**

**Development of the Photocatalytic Materials
for the Purification and Deodorization of
Hazardous Wastes**

주 관 연구 기 관
한 국 원 자 력 연 구 소

과 학 기 술 부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “폐기물정화 및 탈취를 위한 광촉매 소재개발” 과제의 실용화연구지원사업의 최종보고서로 제출합니다.

1999. 12 . 10.

주관연구기관명 : 한국원자력연구소

주관연구책임자 : 홍 계 원

연 구 원 :

박 지 연
정 충 환
김 원 주

참 여 기 업 명 : (주) 가이아

담 당 책 임 자 : 한 필 순

연 구 원 :

김 식
김 학 동
김 경 구

요 약 문

I. 제 목

폐기물정화 및 탈취를 위한 광촉매 소재개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

본 연구의 목표는 심각해지는 환경문제의 해결을 위하여 광촉매 반응을 이용한 음식물처리용 광촉매 반응기 개발이다. 광반응기는 에너지원으로 태양광선을 사용하고 반도체 성질의 광촉매를 사용하여 대기 또는 물중에 존재하는 유해물질을 분해하는 이차적인 환경오염이 없는 새로운 기술이다. 본 연구에서는 음식물처리기의 작동중에 발생하는 악취제거를 목적으로 광촉매를 사용하는 광반응기를 제조하고 음식물처리에 부착하여 음식물처리기의 악취를 효율적으로 줄이는데 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

환경정화 기기용 광촉매 소재개발을 연구개발의 내용으로 하여 유해 유기물 분해에 의한 폐기물 정화 및 탈취기술을 TiO_2 광촉매 소재를 이용하여 개발하였다. 주된 연구내용은 아래와 같다.

- 1) 광촉매재료 설계 : 광촉매 반응기 재료 및 광촉매재료와 흡착재 선정
- 2) TiO_2 도포공정 개발 : 도포시 담체의 조건에 따른 최적조건 선정
및 박막 안정성 분석
- 3) TiO_2 박막 특성 평가 : 열처리에 따른 상분석
- 4) 광반응기 설계 및 제작 : 광반응기의 효율 촉진을 위한 설계 및 제작
- 5) 성능평가 시스템 설계 및 제작 : 성능평가 시스템 설계 및 제작
Gas Chromatograph에 의한 처리 전후의 가스상 분석

IV. 연구개발결과 및 활용

- 1) 광촉매 재료로는 TiO_2 를 선택하였으며 음식물처리기의 악취제거 특성상 흡착제는 활성섬유와 부직포를 선정하였다.
- 2) TiO_2 분말을 도포시 담체의 조건에 따른 도포공정을 개발하고 도포된 박막의 습기중에서의 안정성을 조사하였다.
- 3) 음식물처리기에 적합한 광반응기를 pyrex glass와 아크릴을 소재로 하여 원통형으로 제조하고 TiO_2 가 도포된 담체를 사용하여 광반응기를 제조하였다.
- 4) 제조된 광반응기의 광촉매 특성 및 음식물처리기 악취제거효율을 분석하기 위하여 성능평가 시스템을 설계 제작하고, 가스 분석기를 이용하여 처리 전후의 가스성분을 분석하여 광촉매 효율을 측정하였다.

본 연구결과로부터 음식물처리기의 특수성을 감안하여 광촉매 반응기의 설계는 그 반응효율을 증가시키기 위해서 흡착제의 선정이 중요하며, 활성섬유나 부직포에 흡착하여 사용하는 것이 효과적이다. 또한 습기를 많이 함유한 배출가스의 정화를 위해서는 습기의 제거와 이에 적합한 광촉매 반응기의 선정이 중요하며 이를 위하여 습식방법을 채택한 습식 광반응기로 설계하여야 함을 알 수 있었으며 그에 대한 기본설계개념을 확립하였다.

S U M M A R Y

I. Title

Development of the photocatalytic materials for the purification and deodorization of hazardous wastes

II. Purpose and Importance

A hazardous material treatment system for waste food processor utilizing photochemical reaction is to be developed to solve the severe pollution problem caused by waste food. Photo-catalytic waste treatment system utilizes the photo-catalyst activated by solar energy and dissolve the hazardous materials in atmosphere and water without producing any secondary pollutants. Photo activated reactor system using photo catalyst was designed and fabricated to remove the bad smell generated during the operation of waste food processor. Primary test apparatus was installed to waste food processor and its effectiveness on removal of bad smell was analyzed based on the result of performance test.

III. Contents and Scope

Photo-catalytic reaction system using TiO_2 for dissolution of hazardous organic pollutant and removal of bad smell was developed and tested as follows;

- 1) design of photo-catalytic materials: selection of photo-catalyst and adsorption media
- 2) development of process for TiO_2 coating: determination of optimum coating condition and adsorption media and analysis of its stability
- 3) evaluation of film characteristics: dependance of phase stability on heat treatment
- 4) design and fabrication of photo catalytic reactor: optimum design for

increasing the effectiveness of photo-catalytic reactor

5) evaluation of performance: analysis of gas components before and after processing using gas chromatography

IV. Results and Applications

1) TiO_2 was selected as material for photo catalyst and fibrous activated carbon and/or yarn were selected as absorption media for waste food processor.

2) The process for coating the TiO_2 powder on adsorption media was developed and its stability in moisturized atmosphere was tested.

3) A cylindrical photo-catalytic reactor suitable for waste food processor was fabricated using pyrex glass and acrylic resin and TiO_2 coated absorption media.

4) The performance of waste food process system was evaluated by analysing processed waste gas with gas chromatograph.

The results can be summarized as follows; The selection of absorption media is very important to increase the efficiency of photo catalytic reaction when photo catalyst was used for waste food processing system. It is effective to coat the TiO_2 photo catalyst on active carbon or fiber mat in order to increase the system efficiency. The removal of moisture and selection of moisture resistive reactor design is required to purify the exhaust gas from waste food processing system because it contains much moisture. A new waste food processor adapting wet processing system was recommended and basic conceptual design of the system was suggested based on the result analyzed.

List of Tables

Table 1. Composition used to prepared sol for TiO₂ coating

Table 2. 광촉매 소재사업의 성공시 기대효과

List of Figures

Fig. 1. Photocatalytic behavior of TiO₂

Fig. 2. XRD pattern of TiO₂ thin film heated at 500°C

Fig. 3. Photographs of the TiO₂ thin film heated at 500°C

Fig. 4. Microstructure of fibrous activated carbon.

(a) as received and (b) after coating of TiO₂ powders

Fig. 5. Microstructure of yarn.

(a) as received and (b) after coating of TiO₂ powders

Fig. 6. Stability of TiO₂ coated on yarn in water

Fig. 7. Stability of TiO₂ coated on yarn in water with ultrasonic vibration

Fig. 8. Microstructure of TiO₂ coated yarn after immersion in water

Fig. 9. Schematic diagram of photocatalytic reactor element

Fig. 10. Photograph of TiO₂ photocatalytic reactor element

Fig. 11. Schematic diagram of photocatalytic evaluation system

Fig. 12. Evaluation system of photocatalytic reactor performance

Fig. 13. Dissolution of evolved gas from food waste by TiO₂ photocatalytic reaction

Fig. 14. Basic design concept for wet-photocatalytic reactor

목 차

제 1 장 서론	-----	1
제 2 장 국내·외 기술개발 현황	-----	3
제 1 절 국외 기술개발 현황	-----	3
제 2 절 국내 기술개발 현황	-----	4
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	-----	6
제 1 절 이론적 배경	-----	6
1. 광촉매반응 이론 고찰	-----	6
2. 광촉매반응 효율증대	-----	7
3. TiO ₂ 의 격자 및 전자구조	-----	9
제 2 절 재료의 설계 및 평가	-----	10
1. 광촉매 고정화	-----	10
(1) 졸겔법에 의한 TiO ₂ 제조	-----	10
(2) 흡착제를 이용한 고정화	-----	13
2. 광반응기 설계	-----	19
3. 광분해 실험장치 및 분석	-----	19
제 4 장 연구개발 기대효과 및 활용방안	-----	29
제 5 장 참고문헌	-----	33

제 1 장 서 론

산업이 발달과 인구의 폭발적인 증가에 따라 생기는 부산물 중에서 각종 오염물질 배출량의 급격한 증가로 인해서 이들의 유해성 또한 심각해지고 있으며 이로 인한 생태환경의 파괴가 점점 심해지고 있다. 특히 경중공업분야와 첨단산업의 급격한 성장으로 말미암아 오일폐수와 같은 산업폐기물등의 각종 오염원이 날로 증가하며, 특히 사회의 복잡성과 인구의 증가에 따른 생활쓰레기와 음식물쓰레기의 증가는 그것의 처리 및 처분이 하나의 사회문제가 되었다. 생활쓰레기 및 음식물쓰레기의 증가는 그 처리방법의 어려움으로 인하여 지금까지 지하에 매몰하여 자연적으로 분해되는 형태를 취하여 왔으나 날로 그 배출량을 감당할 수 없게 되었으며, 따로 쓰레기 소각장을 건설하여 대량으로 처리할 수 있게는 되었으나, 2차 오염물질인 다이옥신과 같은 유독성가스의 방출을 초래하게 되었다. 또한 가정에서 배출되는 음식물쓰레기는 유기질 비료로 재 사용하기 위하여 특별히 고안된 음식물처리기에서 건조 및 발효되어 유기질 비료로 재 사용될 수 있지만, 이러한 건조 및 발효처리 중에 발생하는 악취 때문에 혐오시설로 간주되어 설치가 제한 되는 등의 문제해결이 필요하다. 따라서 이러한 악취처리 기술개발은 대기환경 오염방지를 위하여 심각하게 고려되어야 하고, 특히 비에너지 소모성 첨단 분해 처리 기술의 확보가 절실히 요구된다.

이러한 기술의 일환으로 기체처리용 자외선(UV)-가시광선 파장영역의 photon 에너지만을 구동력으로 사용하는 광촉매소재 및 반응기의 개발이 진행되어 왔다. 적당량의 광에너지가 광촉매에 흡수되면 여기상태로 인하여 형성된 전자나 정공에 의하여 기체상태의 분해대상 폐기물이 분해되고 이 과정에서 생길 수 있는 유해한 2차 생성물의 생성도 없게 된다. 음식물처리 발효기에서 배출되는 냄새의 탈취는 지금까지 금속촉매를 이용하여

고온에서 태우거나, 흡착성이 뛰어난 활성탄을 이용하여 유기물질을 흡착하여 탈취는 방법으로 처리되어왔다. 그러나 2차 오염물질이 형성되는 단점이 있기 때문에 최근에 보고되는 광촉매를 이용하여 냄새물질을 분해하는 기술이 새롭게 개발되고 있다.

본 연구에서는 TiO_2 를 광촉매 소재로 선택하여 기체유기물을 효과적으로 분해하는 흡착제의 선택 및 음식물처리에 부착하여 사용할 수 있도록 고안된 광반응기의 설계 및 제작과 가스분석기를 이용하여 음식물처리기에서 발생하는 악취분석 등을 연구하였다.

제 2 장 국내.외 기술개발현황

제 1 절 국외 기술개발 현황

TiO₂ 광촉매 이용 기술 개발은 크게 두 분야에 걸쳐 진행되고 있다. 하나는 광촉매의 자외선 조사에 따른 광분해 반응(산화-환원반응)을 이용하는 분야이며, 또 다른 하나는 자외선 조사에 의한 광여기 친수화 현상을 이용하는 분야이다. 실제 광촉매에 대한 연구는 20여년 전부터 시작되었지만, 80년대 말에 들어서 세계적으로 환경문제의 심각성이 대두되며 연구방향은 현재와 같은 환경 친화적 소재의 응용으로 변하였다. 초기 연구에서는 TiO₂의 광여기 친수화 현상이 광분해 반응과 명쾌하게 구분되지는 못하였으나, Fujishima 등이 Nature지에 광여기 친수화 현상을 보고하므로 TiO₂의 자정기능에 대한 이해가 확산되었다.[1] 1980년대에 광촉매 현상과 관련된 연구는 반응기구 규명, 후보 소재특성 규명 등과 같은 기초연구를 중심으로 매년 약 200여 편의 논문이 보고되었으며, TiO₂를 물이나 대기 정화를 위한 환경재료의 가장 유망한 후보재로 고려하여 상용화를 위한 연구를 진행하였다.[2] 1992년 캐나다 Ontario에서는 미국과 캐나다를 중심으로 유럽, 일본, 호주 등의 관련 연구자들이 모여 “TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air” 란 주제로 1회 국제학회를 개최하였으며, 약 100편의 논문들이 TiO₂ 광촉매의 기초연구와 응용연구 결과들로 보고되었다.[3] 이 학회는 1996년 미국 Cincinnati, 1997년 미국 Orlando에서 개최되었다. 이 외에도 미국의 재료학회, 화학공학회, 전기화학학회에서 광촉매 session을 마련하여 매년 상당한 연구결과가 보고되고 있다.

미국에서는 환경성의 지원을 받아 Texas at Austin 대학, North

Carolina State 대학, California 주립대학 등에서 기초 및 응용연구를 수행하여 왔으며, Oak Ridge 국립연구소 등에서 실용화를 위한 대형 system 관련 연구를 수행하고 있다. 최근에는 일부 기업에서 수처리나 대기 정화를 위한 기기를 상용화하였다. 일본에서는 동경대학의 Fujishima 교수를 중심으로 오사카 대학과 요코하마 대학 및 일반 산업체가 참여하는 광기능재료연구회가 조직되어 매년 광촉매 반응관련 심포지엄을 개최하여 왔다. 미국에 비하여 일본에서는 실생활에 근접된 용도를 위한 실용화 연구가 진행되고 있다. 수처리나 대기 정화 분야 이외에도 가정용 공기 청정기, self-cleaning 내장 타일, 터널전등 덮개, 항균 물주전자, 자정 벽지 및 아크릴(비닐) 판, 탈취제, 욕실이나 자동차용 거울 등 매우 다양한 용도로 적용하려는 연구가 진행 중이며, 실제 시제품들이 1997년과 1998년 초 사이에 시판되기 시작하였다. 유럽에서도 영국, 프랑스, 독일, 이탈리아 등 여러나라에서 많은 연구가 진행되고 있으며, 실용화 단계보다는 기초연구에 더 많은 결과가 보고되고 있다.[3,4]

제 2 절 국내 기술개발 현황

광촉매와 관련된 연구는 국내에서도 많이 진행되었지만 TiO_2 를 이용한 환경재료로의 응용연구는 90년대에 들어와서 시작되어, 최근에는 많은 사람들의 관심을 집중시키고 있다. 대부분의 연구는 아직은 실용화 이전 단계에 머물고 있으며, TiO_2 분말합성 및 도포와 관련된 연구가 서울대, 연세대, 한국과학기술원 등의 연구기관을 중심으로 진행되어 왔으며, 요업기술원이나 화학연구소 등에서도 분말합성과 도포 및 특성평가와 관련된 연구가 진행되고 있다. 한국원자력연구소에서는 원자력중장기 과제 중 기능성재료 및 정밀요업재료개발 연구에서 초미립 분말 제조를 위한 sol-gel 공정개발, Ti 알콕사이드 및 염을 이용한 초미립 분말제조 공정개발, 습식

화학법에 의한 세라믹 박막도포 공정개발 등의 연구를 응용하여 TiO₂ 박막 소재를 제조하여 암모니아 기체의 광분해에 대한 타당성을 검토한 바 있다. 기업체에서도 많은 관심을 갖고 일부 기초연구를 수행한 경향이 나타나 있으나, 실제로 상용화는 실현되지 못하였으며, 최근 일부 가전제품에 탈취 및 항균을 목적으로 부착되고 있으나, 대부분 수입에 의존하고 있는 실정이다.

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 이론적 배경

1. 광촉매 반응 이론 고찰

최근에 비 에너지 소모성 분해 처리기술의 관심이 높아지면서 광화학 반응 (photochemical reaction)에 많은 연구가 진행되고 있다. 여러 산업체 및 각 가정에서 배출되는 산업쓰레기와 생활쓰레기로 인하여 자연환경 중에는 유독성 금속물질과 유기오염물을 많이 함유하고 있다. 이들 유기오염물질들은 하천수나 지하수에 흘러들거나 대기중으로 방출되어 많은량이 검출되고있다. 이들이 광에너지(태양)를 흡수하게 되면 유기물질에 여러 형태의 물리/화학반응 현상이 발생하게 되기 때문에 태양에너지는 광화학 반응에 대한 구동력의 역할을 하게 된다. 이러한 광화학 반응 현상은 지구의 자기정화작용 (self purification)의 한 부분이며, 이러한 광화학 반응은 반도체물질(semiconductor)의 전기화학적 반응에 의해서 촉진될 수 있는 것으로 알려져 있다. 특히 에너지 밴드갭 이상의 에너지가 인가될 경우 생성되는 전자와 정공의 전기화학적 결과로서 일부 반도체 세라믹스재료 (티타니아, TiO_2)는 태양에너지로서도 광화학 반응을 촉진시킴으로서 유기물을 분해할 수 있다.[6]

반도체재료에 의한 광촉매현상 (potocatalysis)은 일본의 Fujishima와 Honda 등[1]에 의해 알려진 것으로 전극에 빛을 조사하여 물을 분해시켜 산소와 수소를 생산할 수 있는 것이 발표된 후 태양에너지 이용을 위한 광촉매반응 연구가 시작되었다. n형 반도체재료(n-type semiconductor)의 에너지 갭 (band-gap) 이상의 에너지를 갖는 광선이 인가되면 이로 인하

여 생긴 전자나 정공으로 주위의 분자나 이온들을 활성화 또는 분해시킬 수 있으며 (그림1), 이는 유해유기물질 제거에 활용할 수 있다. 이런 재료에서 일어나는 광촉매 반응 과정은 아래와 같다.

- ① 일정 에너지(band-gap 이상의 에너지)를 지닌 파장의 광선의 조사에 의하여 재료 내부 및 표면에서 전자와 정공이 형성된다.
- ② 전자와 정공간의 재결합속도 보다 빠른 포획속도를 갖는 흡착제에 의한 전하의 분리현상이 일어나고,
- ③ 흡착된 물질과 분리된 정공 및 전자에 의한 산화/환원 반응이 일어난다.
- ④ 흡착된 물질의 분해로 생긴 생성물의 이탈과 촉매물질 내부 및 표면에 다시 전자와 정공의 재생이 발생한다.

이러한 광촉매 반응현상은 재료자체의 반응이나 소실이 없다는 점에 있어서는 일반적인 화학적 촉매현상과 비슷하나, 광촉매로 사용되는 반도체재료의 내부 또는 표면에 생성되는 정공 및 전자에 의해서 각각 산화 및 환원반응이 일어나게 됨으로 산화/환원 현상기구(redox mechanism)라고 말할 수 있다. 이러한 반응들은 반도체 재료의 분말형태의 입자상 또는 콜로이드상 및 얇은 박막형태등 다양한 형태에서 반응이 가능하며, 기체-고체 또는 기체-액체간의 영역에서 일어난다. 여러 광촉매 현상에 대한 특성 및 기구들이 현재까지 완전히 밝혀지지 않고 있으며 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

2. 광촉매 반응의 효율증대

여러 유기물질의 분해효율을 비교해 본 결과 TiO_2 가 가장 효율이 뛰어나

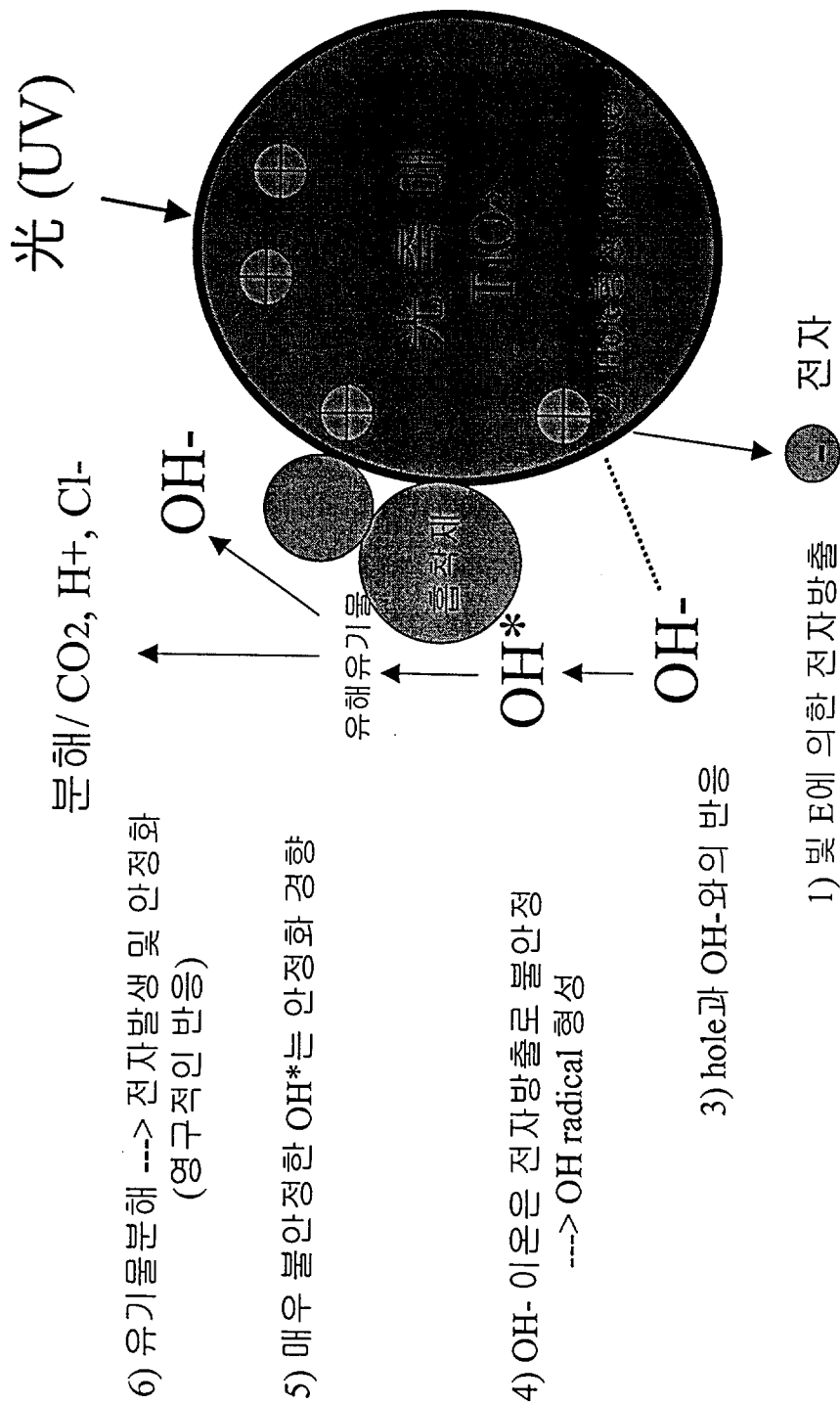


Fig. 1. Photocatalytic behavior of TiO_2

난 것으로 보고 되었다. 광촉매 재료 중에서 ZnO가 TiO_2 와 비슷한 광활성을 지니고 있지만 화학적으로 안정하지 못하여 산이나 염기성 분위기에서는 효능이 급격히 떨어지는 단점이 있다. 일반적으로 TiO_2 는 3.2eV의 에너지 밴드갭을 가지며 이는 태양광 에너지 중에서 파장이 400nm이하의 빛의 에너지와 같기 때문에 가시광선 이하의 빛을 흡수하여야만 전자/정공을 형성할 수 있다. 이 정도의 에너지는 태양에너지의 약 5% 정도이기 때문에 보다 넓은 영역의 파장을 이용할 수 있는 광촉매 소재가 필요하다. 현재까지의 연구로는 아나타제(anatase)형 TiO_2 가 가장 적합한 것으로 알려지고 있다. 또한 광촉매 재료로 사용되기 위해서는 소재 자체가 인체나 자연환경에 유해하지 않아야 하고, 산성 또는 염기성 분위기에서 물리, 화학적으로 안정하여야 하며 또한 재료 자체의 건전성 (내 부식성등)이 있어야 한다. 광촉매 반응의 활용도를 높이기 위해서는 태양광선의 보다 많은 부분을 차지하는 가시광선 영역에서의 적용가능한 광촉매 소재의 개발이 필요하며, 물리, 화학적으로 안정한 TiO_2 에 천이금속을 첨가하여 활용도를 높이는 연구가 진행되고 있다.

또한 광촉매 반응의 효율증가를 위해서는 재료자체의 에너지 밴드갭을 작게 하여 외부에서 적은 에너지가 인가되어도 광반응이 쉽게 일어날 수 있도록 하거나 또는 광에너지로 여기된 전자 및 정공의 재결합을 억제할 수 있어야 하는데, 이를 위한 방법중의 하나가 여기 되어 생성된 전자나 정공을 일정한 시간동안 단독적으로 유지 시켜주는 것이다. TiO_2 는 rutile상이 anatase상보다 광촉매 효율이 낮은 것으로 알려져 있는데 이는 rutile상에서 산소의 흡착능력이 보다 낮아 전자/정공 재결합 속도가 빠르기 때문인 것으로 설명되고 있다.

3. TiO_2 의 격자 및 전자구조

TiO₂는 분자량이 79.9 인 백색분말이며, 정방정의 구조를 가진다. 밀도는 결정상에 따라 다르며 rutile상은 4.25 g/cm³, 아나타제형은 3.91 g/cm³이다. 융점은 1858°C 이며, 착색력이 크고 독성이 없다. 사용용도는 뛰어난 백색도를 이용하여 백색안료, 인쇄잉크, 범랑이나 도자기의 유약, 화장품의 자외선 차단제, 광촉매제, 광택제등으로 사용되며, 분말 제조방법은 황산법, 염소법, 알콕사이드법등 크게 3가지로 나눌 수 있다.

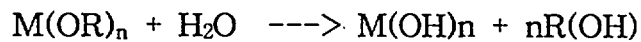
TiO₂의 결정구조는 보통 아나타제(anatage)와 루타일(rutile)로서 아나타제가 보다 큰 반응성을 나타내고 있다. 루타일과 아나타제 구조는 TiO₂ 팔면체(octahedra)사슬에 따라 구분된다. 두 개의 결정구조는 각각의 팔면체의 뒤틀림과 팔면체사슬의 집합 양상에 따라 달라진다. 각각의 Ti⁴⁺이온과 여섯 개 O²⁻이온으로 이루어진 팔면체에 의해 쌓여있다. 루타일에서의 팔면체는 규칙적이지 않고 약간 비틀어져 있어서 그 대칭성이 직각비등축형상(orthorhombic)보다 낮다. 아나타제에서의 Ti-Ti거리는 3.79와 3.04Å으로 루타일의 3.75과 2.96Å보다 길지만 Ti-O거리는 1.934와 1.980Å으로 루타일의 1.949와 1.980보다 짧다. 루타일 구조에서 각각의 팔면체는 이웃하는 10개의 팔면체구성원자(두개의 모서리 산소와 여덟 개의 구석 산소원자들)와 접하고 있고, 아나타제 구조에서는 8개의 팔면체 구성원자(네개의 모서리와 네 개의 구석 산소 원자들)와 접하게 된다. 격자구조에서의 이러한 차이는 두 형태간에 밀도와 전자띠구조에서 서로 다른 특성을 나타내게 한다.

제 2 절 재료의 설계 및 평가

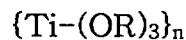
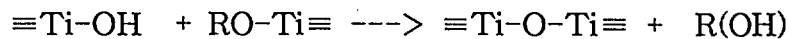
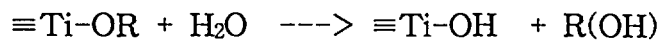
1. 광촉매 고정화

가. 졸겔법에 의한 TiO₂ 박막제조

금속 알콕사이드의 합성 및 화학구조는 많은 연구를 통하여 알려졌다.[7-10] 알콕사이드는 물과 격렬히 반응하여 금속수화물이나 수화된 산화물을 형성한다. 이 반응은 아래와 같다.



특히 Ti-알콕사이드의 가수분해에서는 처음에 축중합을 형성한다. 물에 의하여 축합반응이 일어나는 동안 무기 그물망 구조가 가수분해와 중합반응으로 형성된다.



광촉매 반응기 제조에 적합성을 알아보기 위하여 졸겔법을 이용하여 pyrex glass 위에 TiO₂ 박막을 형성하고 열처리하여 TiO₂ 박막을 형성하였다. Titanium isopropoxide의 가수분해를 조절하여 안정한 졸을 제조하는 조건과 이 졸을 이용하여 dip coating 방법으로 균일 박막을 제조하고 분석하였다. Ti-isopropoxide를 사용하여 TiO₂ 박막을 제조하면 모든 경우에 알콕사이드의 가수분해 현상으로 인하여 형성된 박막의 물성이 크게 변한다. 따라서 알콕사이드법으로 졸을 형성할 때 가수분해 속도를 늦추고 또한 조절하기 위하여 아세틸 아세톤을 첨가하여 킬레이드 화합물을 형성시켜 상온에서도 장시간 안정한 졸을 형성하였다. 박막도포방법은 기판을 안정한 졸 용액에 침적하였다가 일정한 속도로 끌어올리는 dip coating 방법으로 행하였으며, 코팅된 박막의 특성을 분석하였다. 안정한 졸 용액의

제조 공정은 아래의 순서로 행하였다.

- 1) Ti-isopropoxide와 적정량의 iso-PrOH를 혼합하여 30분 이상 혼합한다. 모든공정은 수분이 없는 불활성분위기에서 행하였다.
- 2) 1)용액에 적량의 아세틸 아세톤을 천천히 첨가하여 킬레이드 화합물을 형성한다. 이때 교반은 1시간이상 행한다.
- 3) Iso-PrOH 와 water를 첨가한 후 2시간 동안 교반 한다.
- 4) 24시간이상 공기중에 방치하여 안정한 졸이 되었음을 확인한다.

코팅방법은 dip coating법으로 pyrex glass와 slide glass(soda-lime glass) 기판 위에 도포 하였으며, 도포 후 1분을 유지하고 다시 도포하여 균일한 박막으로 도포 되도록 하였다. 또한 60°C 건조기에서 24시간 건조한후 500°C에서 1시간동안 열처리하여 TiO₂ 결정상을 형성하였다. 본 실험에 사용된 졸의 조성은 표 1과 같다.

Table 1. Composition used to prepared sol for TiO₂ coating

조성	Molar ratio
Ti-isopropoxide	1
iso-PrOH	40~50
Acetylacetone	1
Water	1

사용된 졸의 DTA/TGA 분석해 본 결과, TiO₂ 겔에 포함된 휘발성분의 휘발로 인하여 커다란 중량 감소가 일어났으며, 약 200°C 이하에서는 휘발성분의 휘발에 의한 흡열피크, 310°C부근에서는 유기물의 산화 반응에 의한 발열피크가 생겼으며, 약 450°C 부근에서 결정상의 형성으로 인

한 발열피크가 분석되었다. 따라서 TiO_2 의 결정화를 위해서는 450°C 이상의 온도가 필요함을 알 수 있었다. 열처리에 따른 TiO_2 겔의 XRD 분석결과를 그림 2에 나타내었다. 500°C 에서 1시간동안 열처리한 시편의 XRD 분석결과 anatase 결정상이 형성되었으며, 코팅된 기판의 미세구조는 그림 3에 처럼 균일한 코팅층이 형성되었으나 휘발 및 수축으로 인하여 균열이 존재하였으며, 코팅층의 두께는 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 의 두께로 관찰되었다.

나. 흡착제를 이용한 고정화

음식물처리기에서 발생하는 가스상에 존재하는 악취성분을 탈취 및 분해하기 위해서는 발생된 유기화합물의 가스상이 광촉매인 TiO_2 와 반응하여 분해되기 위한 충분한 반응시간을 가져야 하게 되기 때문에 유기화합물의 가스상의 고정 및 흡착이 중요하다. 따라서 본 광반응기 제조에는 광촉매의 선정 뿐만아니라 흡착제의 선정이 매우 중요하다. 따라서 광촉매는 현재까지 가장 효율이 좋은 TiO_2 소재를 선택하였고 TiO_2 를 어떤 형태로 고정화 하는가에 따라서 흡착제를 선정하여야 한다. 음식물처리기 악취 제거의 특성에 맞는 선정 가능한 흡착체로서는 첫째 다공성의 물질이면서 단위면적당 많은 양의 가스상을 흡착할 수 있어야 하고 또한 TiO_2 광촉매 작용으로 분해된 분해가스의 방출이 용이하여야 한다. 또한 많은 양의 흡착제를 사용하기 때문에 경제성도 고려하여야 한다. 적절한 흡착체로서는 비표면적이 크고 가스성분의 흡착이 용이한 입자활성탄소나 섬유상 활성탄 및 유기화합물의 흡착이 뛰어난 점토질 화합물(갯벌), 다공성 숯 과 다공성 세라믹스인 제올라이트 등이 흡착체로서 사용할 수 있다. 본 연구에서는 섬유상 활성탄(Fibrous Activated Carbon), 국산 부직포, 스텐인레스 철망, 일반종이필터 및 점토와 갯벌을 흡착제로 일차로 선정하여 TiO_2 를 코팅하거나 또는 TiO_2 분말을 혼합하여 TiO_2 의 고정화소재로 사용하였다.

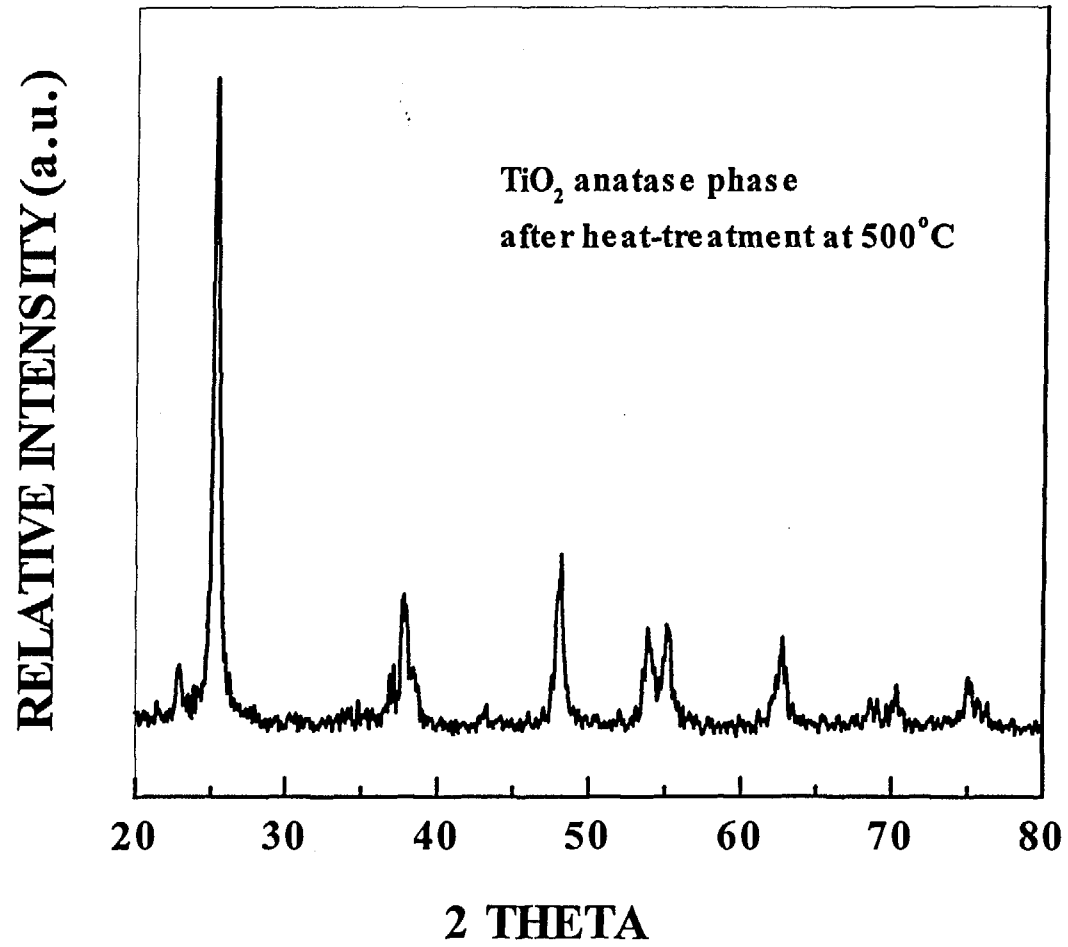


Fig. 2. XRD pattern of TiO₂ thin film heated at 500°C

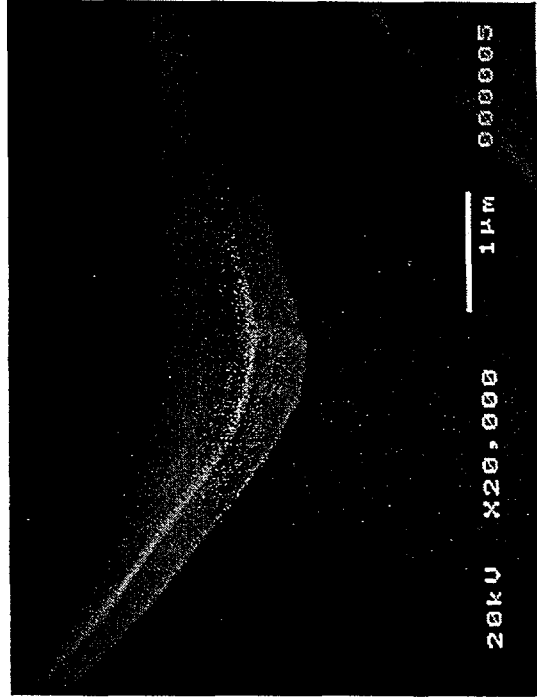


Fig. 3. Photographs of the TiO₂ thin film heated at 500°C

섬유상활성탄(Fibrous Activated Carbon)은 섬유조직모양을 하고 있으며 입상활성탄보다 흡탈착 속도가 빠르고 다양한 형태로 가공할 수 있는 장점이 있다. 또한 부직포는 가격이 저렴하고 부엌용 가스렌지 후드의 필터로 사용한다. 그러나 섬유상 활성탄이나 부직포는 열에 약하기 때문에 Ti 염을 이용한 졸겔법으로 코팅하게 되면 TiO_2 의 결정상(아나타제) 형성을 위하여 $500^{\circ}C$ 이상의 온도에서 열처리하여야 하기 때문에 섬유상 활성탄이나 부직포가 변형 또는 분해되어 고정화 소재로의 특성이 상실된다. 따라서 섬유상 활성탄이나 부직포를 고정화소재로 사용하기 위해서는 졸겔공정으로 코팅한 후 열처리하는 방법은 적절한 공정이라고 생각되지 않으며, 다른 방법으로 TiO_2 를 균일하게 도포하는 방법을 선택하였다.

본 실험에서는 미세한 분말형태의 TiO_2 를 섬유상활성탄이나 부직포에 도포하는 방법을 사용하였다. TiO_2 분말은 Degussa p-25 분말을 사용하였으며, 300ml의 순수수와 200ml의 계면활성제(알콜계)를 혼합한 용액에 TiO_2 분말 10g를 첨가하여 2시간 이상 혼합한 후 24시간 이상 방치하여 TiO_2 분말이 완전히 부유되도록 하였다. 섬유상활성탄과 부직포를 지름 4.5cm 와 9cm의 크기로 만든 후, 제조된 TiO_2 슬러리 용액에 1분간 침지하고, 공기중에서 건조시키고 다시 1분간 침지한 후 $50^{\circ}C$ 의 오븐에서 건조하였다. 도포전후의 섬유상활성탄과 부직포의 미세구조 사진을 그림 4와 5에 나타내었다. 섬유상의 활성탄의 표면은 매우 거칠고, 많은 기공이 존재하는 구조이다. 도포된 TiO_2 분말은 섬유상활성탄의 표면을 완전히 감싸고 있다. 또한 부직포에 도포된 TiO_2 는 부직포의 섬유상에 완전히 도포되어 있음을 알 수 있다. 도포된 TiO_2 분말의 도포 정도 및 강도를 알기 위하여 도포된 섬유상 활성탄 및 부직포를 물속에 부유하여 도포층의 변화를 관찰하여 보았다. 특히 음식물처리기에서 사용시 형성되는 물에 의한 도포층의 박리현상이 성능의 저하를 초래하기 때문에, 도포된 섬유상활성탄과 부직포를 물속에 넣고 초음파를 인가하여 도포된 TiO_2 의 잔유량을

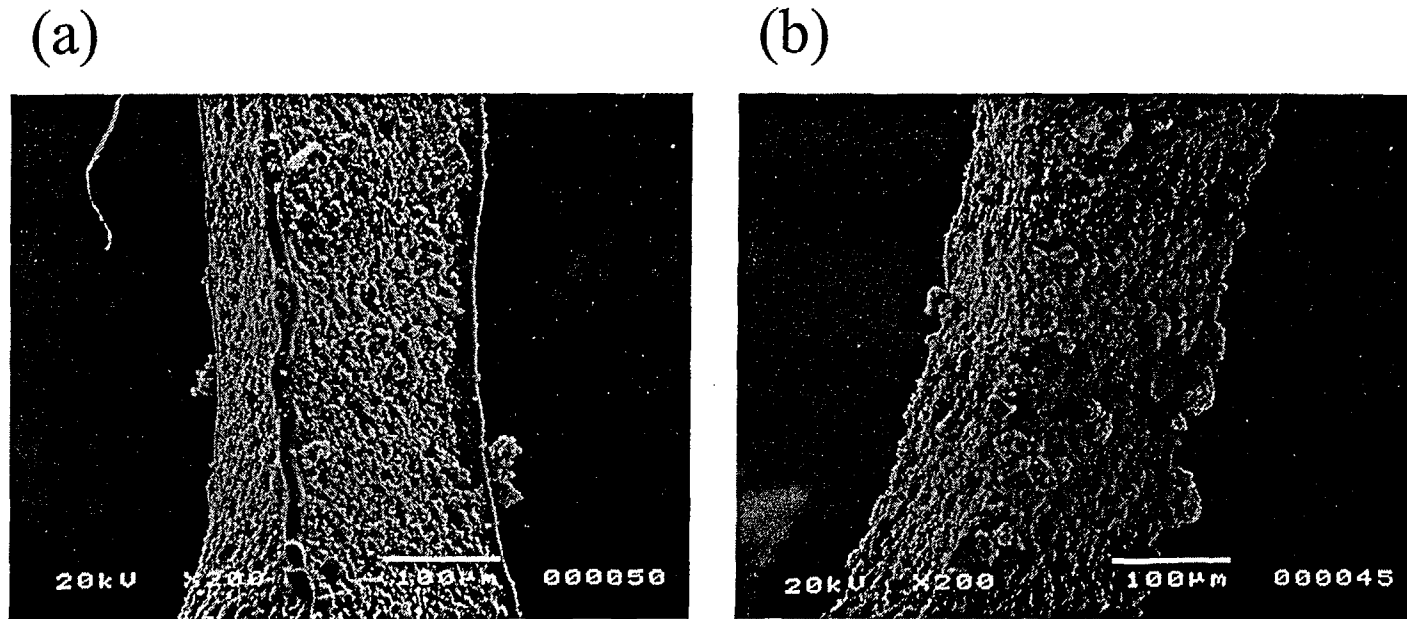


Fig. 4. Microstructure of fibrous activated carbon.
(a) as received and (b) after coating of TiO_2 powders

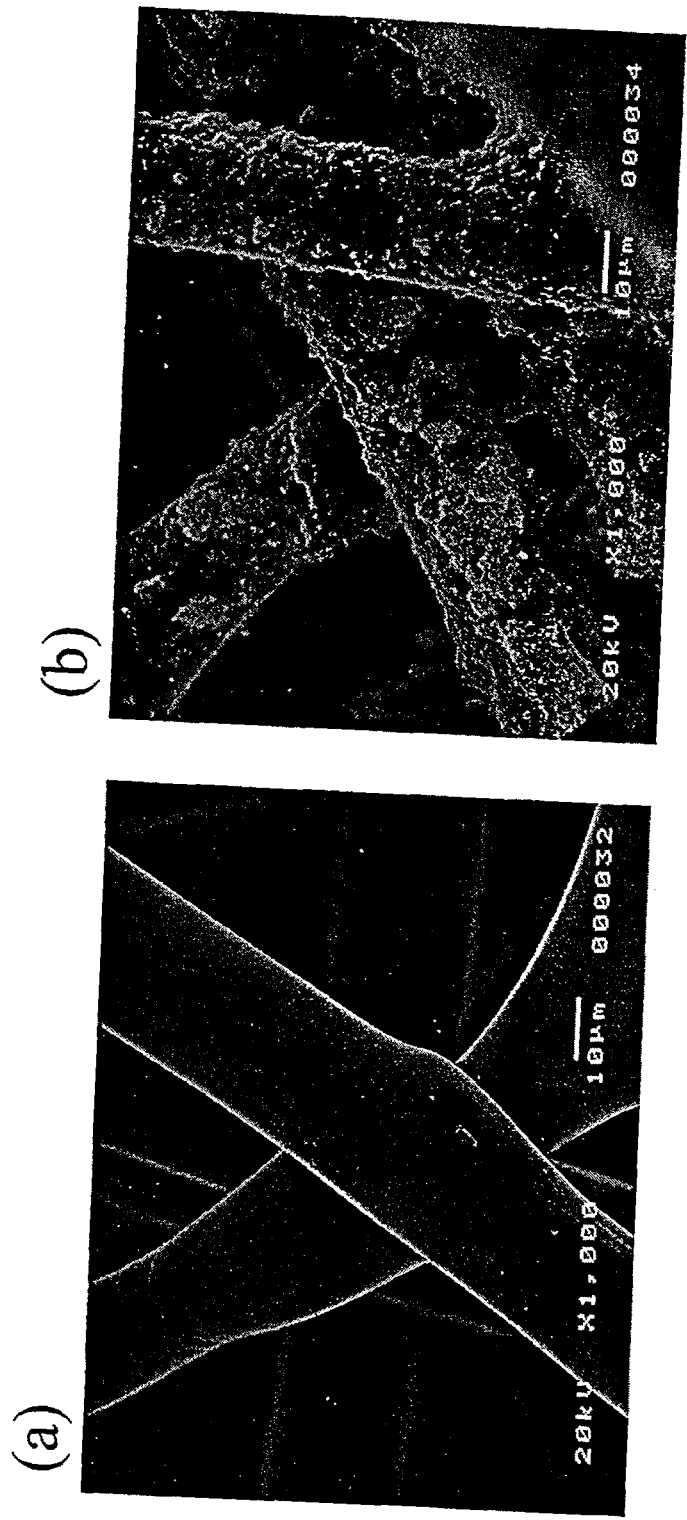


Fig. 5. Microstructure of yarn. (a) as received and (b) after coating of TiO_2 powders

파악하였다. 그림 6과 7에 물속 부유시간에 따른 잔유량 및 초음파 인가에 따른 TiO_2 잔류량을 나타내었다. 또한 부유 시간에 따른 미세조직의 변화를 그림 8에 나타내었다. 부직포에 도포된 TiO_2 의 경우는 물속 부유시간이 일주일 지나더라도 도포된 TiO_2 의 80% 이상이 잔류하고 있으며, 특히 강한 초음파를 인가하더라도 50%의 TiO_2 가 잔류하였다. 습식 분위기에서도 섬유상활성탄과 부직포는 TiO_2 고정화제로서 사용이 가능함을 알 수 있었다.

2. 광반응기 설계

광촉매 반응기는 400nm 파장 이하의 자외선을 사용하는 시스템이고 또한 음식물처리기에서 작동하여야 하므로 태양광선을 이용할 수 있도록 pyrex glass를 사용하거나 자외선의 투과도가 좋은 아크릴을 사용하여 두 가지 형태의 반응기를 제작하였다. 전체적인 외형은 반응기 제작의 용이성과 광촉매 흡수제의 취급의 용이성을 위하여 원통형으로 제작하였으며, 자외선은 반응기 외부에서 조사되도록 하였다. 원통의 지름이 4.5cm인 pyrex glass와 지름이 9cm인 아크릴을 소재로 하여 아래쪽 입구에는 가스 출입구를 만들고 윗쪽 출구로 배출되는 시스템으로 설계하였다. 기본 개념도를 그림 9에 나타내었으며 개념도에 따라 제작된 광반응기 모의 제품을 그림 10에 나타내었다. 반응관 내부는 TiO_2 가 도포된 활성섬유 및 부직포와 입상활성탄으로 전체 길이가 50cm가 되도록 채웠으며, 기체 통과시 압력으로 인한 기체흐름의 원활화를 위하여 활성섬유와 활성탄 및 부직포의 양을 조절하였다.

3. 광분해 실험장치 및 분석

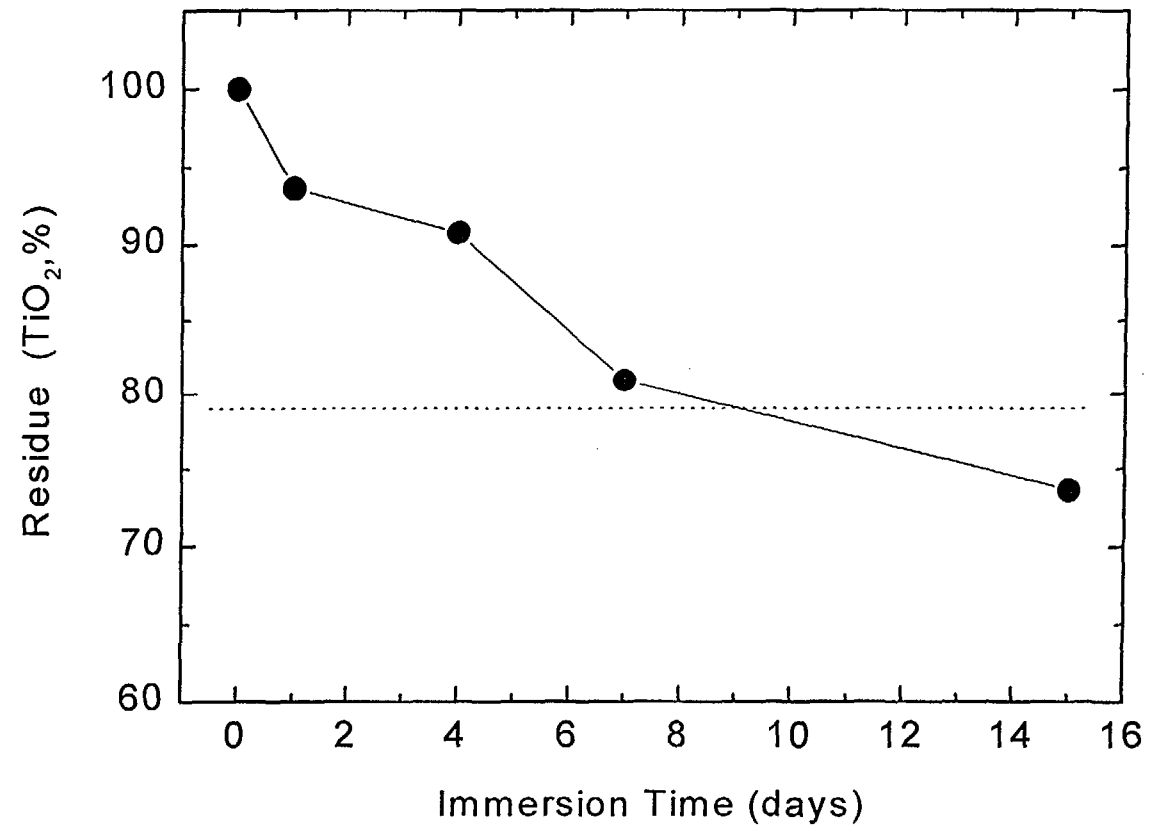


Fig. 6. Stability of TiO₂ coated on yarn in water

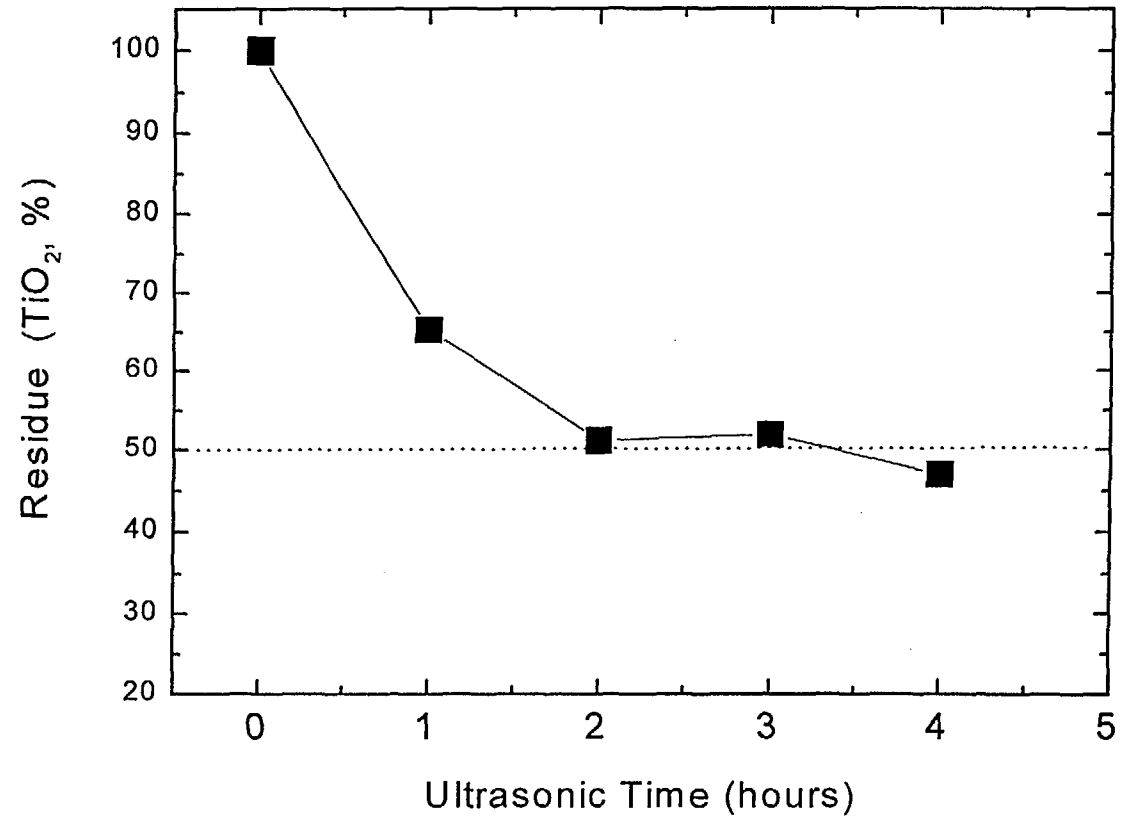
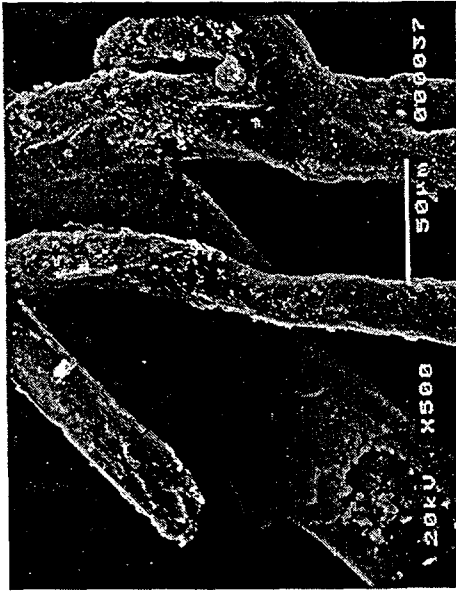
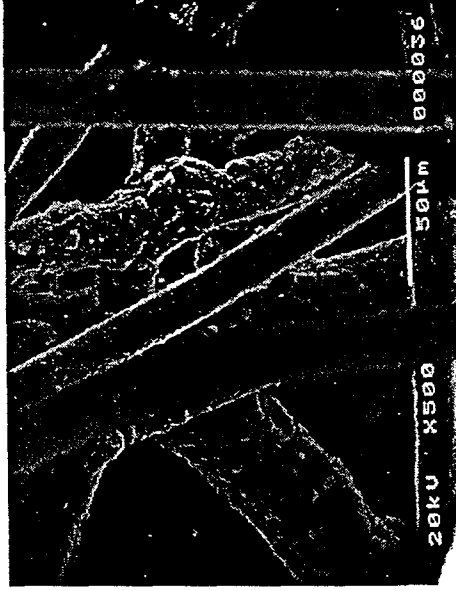


Fig. 7. Stability of TiO₂ coated on yarn in water with ultrasonic vibration

1 day



4 days



7 days

15 days

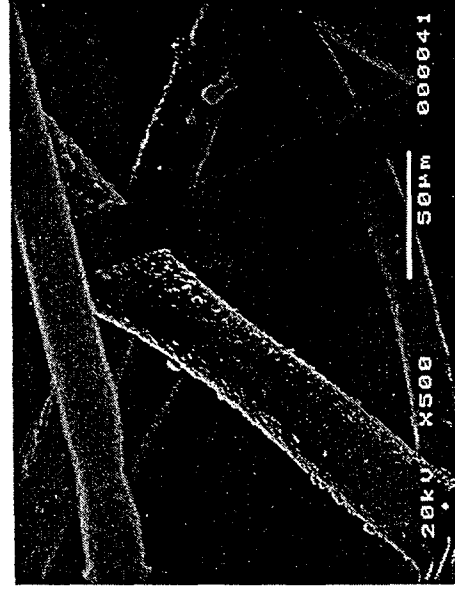
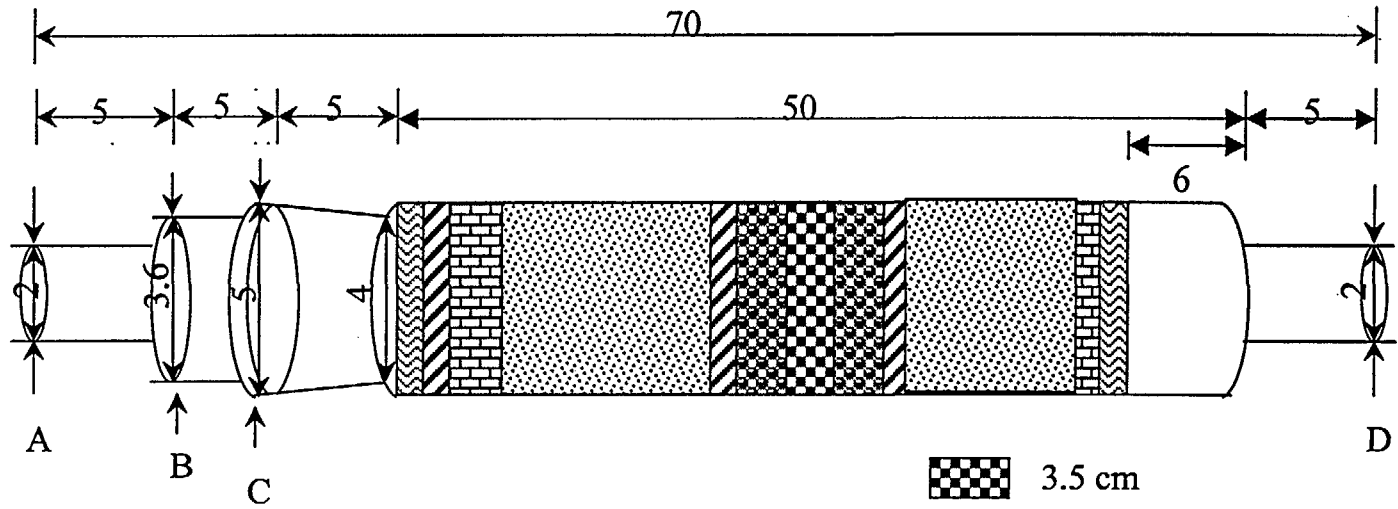






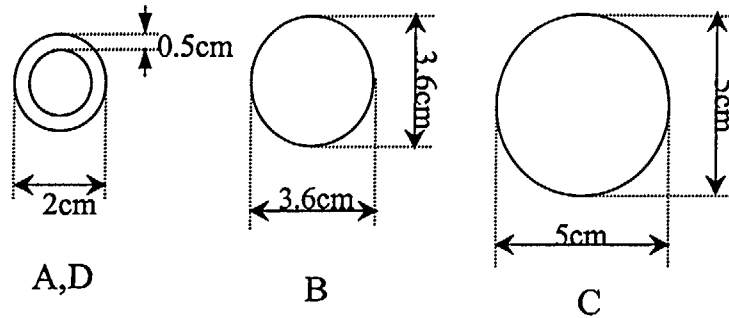


Fig. 8. Microstructures of TiO₂ coated yarn after immersion in water



-  3.5 cm
-  0.695 mm(1개)
-  0.5 cm(2개), 끝:0.75cm(3개)
-  0.7 cm(1개)
-  14 cm(20개)
-  4 cm



제작일자	1999. 6
제품명	광반응기
도면번호	
제작자	기능성재료

한국 원자력 연구소

Fig. 9. Schematic diagram of photocatalytic reactor element

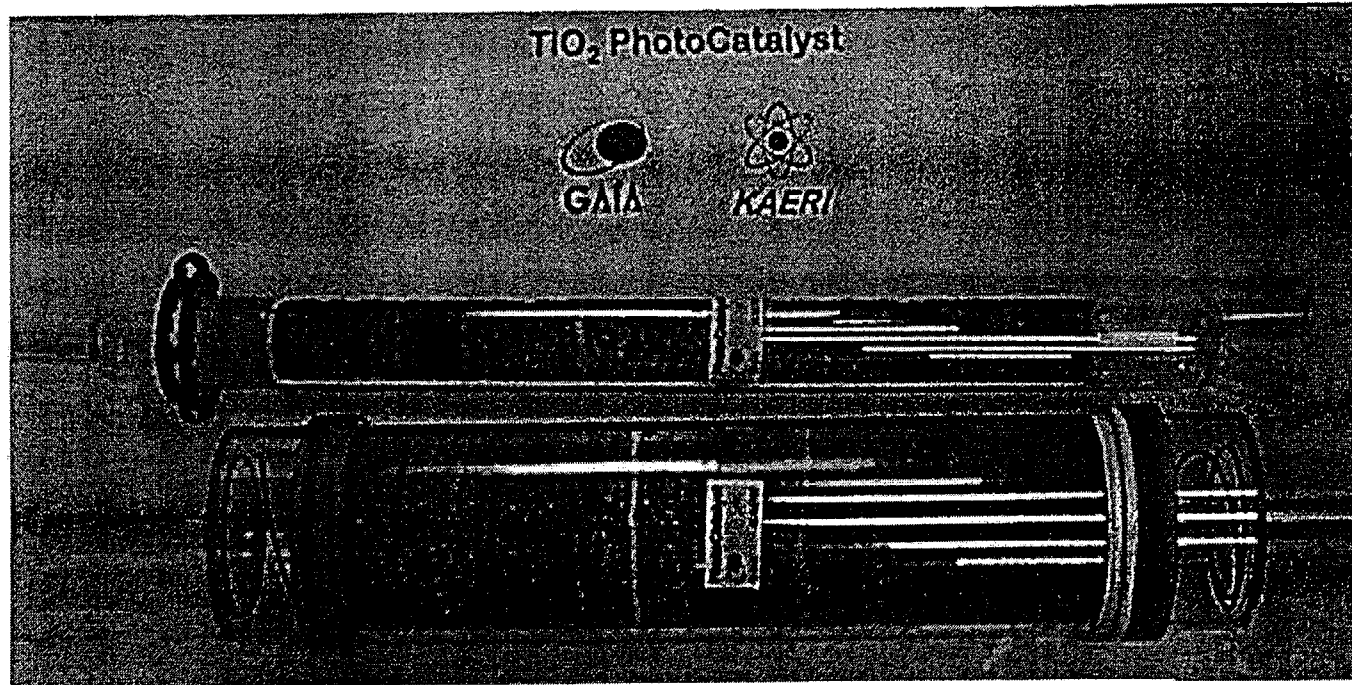


Fig. 10. Photograph of TiO₂ photocatalytic reactor element

그림 11은 광분해 실험장치의 개략도이다. 이송 가스는 순수 공기를 사용하였으며, 이송가스가 음식물 쓰레기를 통과하여 음식물쓰레기 악취성분이 이송가스(공기)에 포함할 수 있도록 하였으며, 일정한 유량으로 광반응기를 통과하고 통과된 기체는 가스분석기를 통하여 분석하였다. 이때 광반응기는 앞의 그림 9와 같은 방법으로 제작하여 설치하고 광반응기 외부에서 평균파장이 365nm이고 20W의 자외선등을 사용하여 사면에서 광선을 조사하여 광반응기 내부까지 자외선이 도달될 수 있도록 하였다. 그림 12는 본 실험에서 음식물처리기 악취성분을 분석하기 위한 가스분석기와 광반응기 모의 장치이다. 광반응기를 통과한 가스는 가스분석기에서 분석되어 분해된 가스 성분이나 양을 분석하였다.

참고 가스상 분석은 암모니아가스 및 Mercaptan(CH_3SH)으로 실험 분석하였으며, 실제로 음식물처리기에서 처리된 음식물쓰레기에서 발생한 가스를 광반응기에 통과하여 광촉매 반응전후의 성분 분석을 하였다. 그림 13는 음식물처리기의 악취성분이 자외선에 의한 광촉매 반응에 따른 성분 변화를 보여준다. 광반응기를 거치지 않고, 즉 광촉매반응에 의해서 분해되지 않았을 경우는 여러 악취성분 peak이 관찰되었지만, 광반응기를 통과하면서 자외선에 의한 광촉매 반응을 일으킨 경우는 자외선 조사 시간에 따라서 악취성분의 peak이 현저히 줄어들어 있는 것을 알수 있으며, 자외선 조사시간이 200분 정도에서 악취성분은 완전히 제거됨을 분석하였다. 또한 자외선 조사를 중단한 경우에는 가스내의 악취성분이 분석되었으며, 재차 자외선을 조사하여 광촉매 반응이 발생되면 다시 악취성분이 제거되는 것을 확인하였다. 음식물처리기의 악취성분은 아민류의 성분으로 판명되었으며, 본 연구에서 제작한 광촉매반응기를 사용하여 악취성분을 분해할 수 있었다.

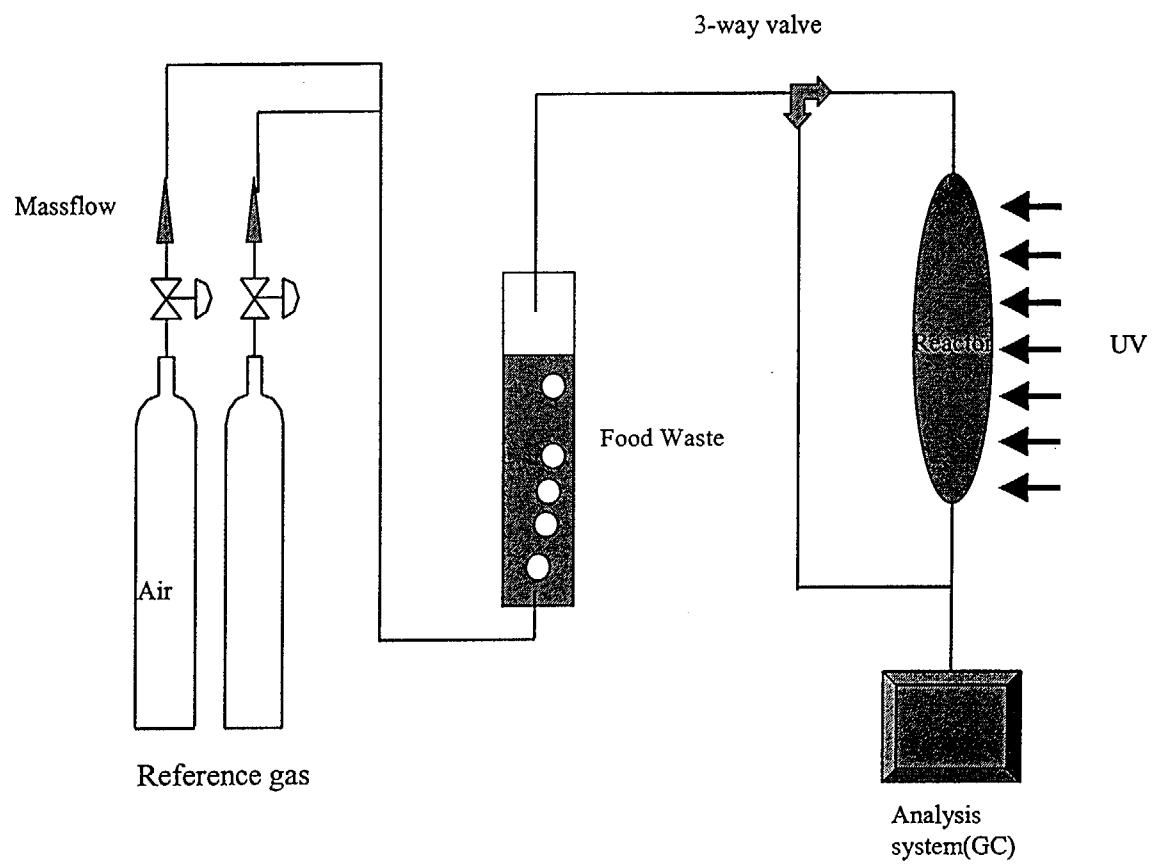


Fig. 11. Schematic Diagram of Photocatalytic system

**Photocatalytic
Reactor**

**Performance
Analyzer**

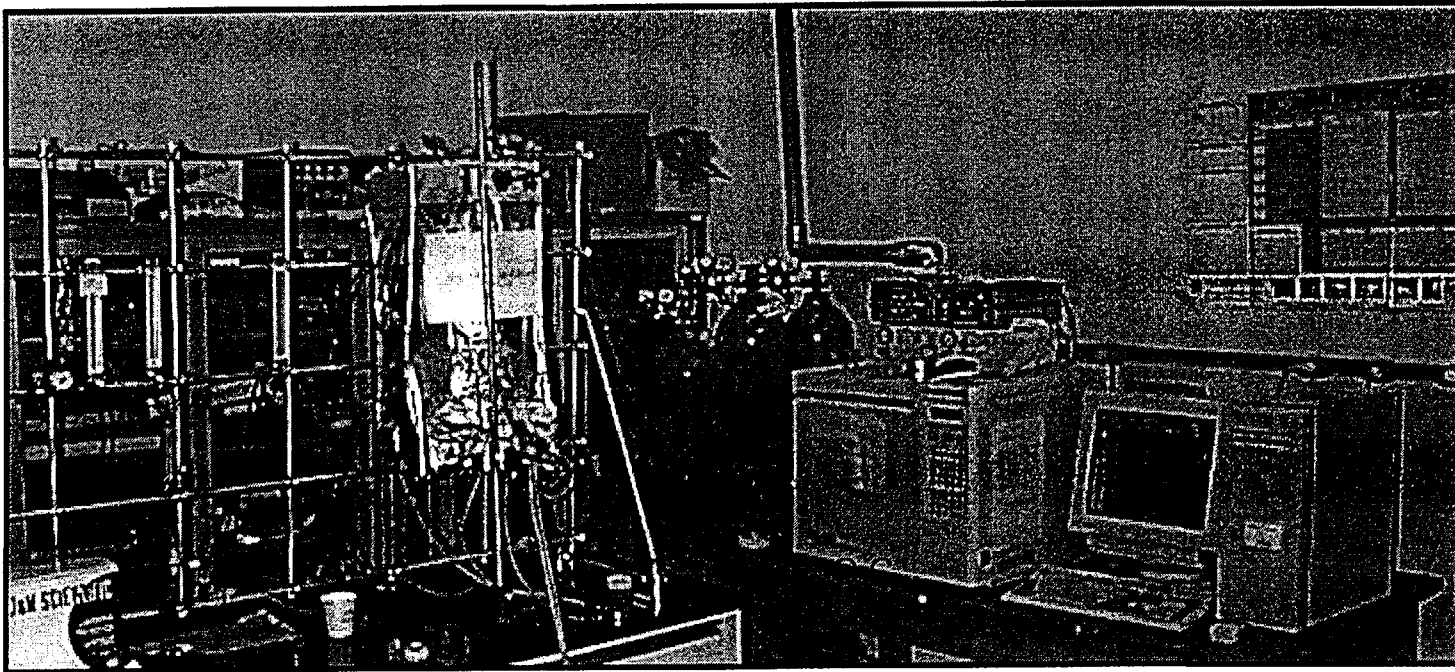


Fig. 12. Evaluation system of photocatalytic reactor performance

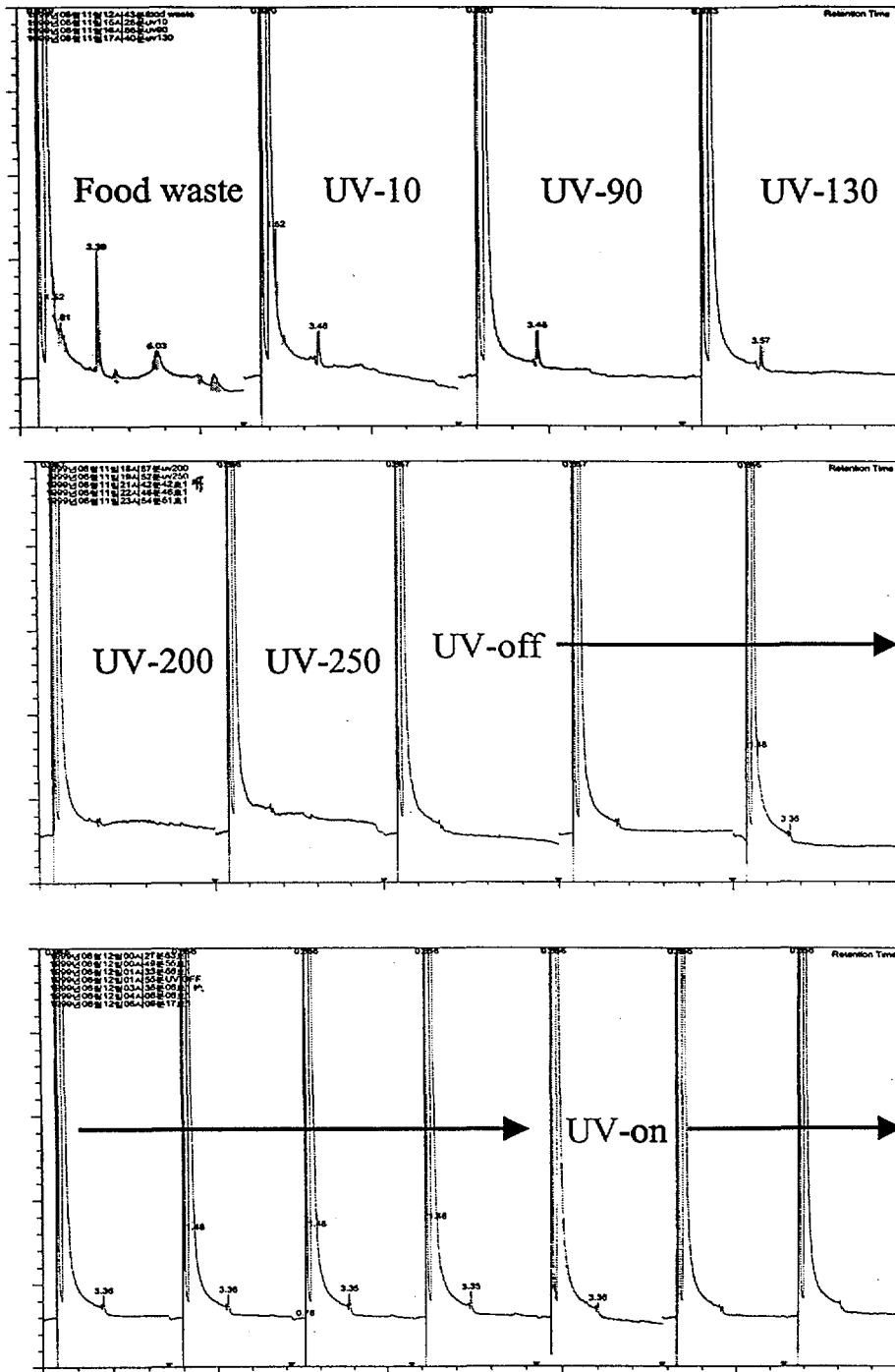


Fig. 13. Dissolution of evolved gas from food waste by TiO_2 Photocatalytic reaction

제 4 장 연구개발 기대효과 및 활용방안

먼저 공정기술적 측면으로는 졸겔법 및 습식방법을 이용한 도포기술 확보로 각종 산업의 요소기술인 습식 화학법을 이용한 박막 제조를 위한 기반 기술 확보 할 수 있으며, 광반응기의 흡수제 및 담체 재료 관련 연구를 통하여 다공성 세라믹스 소재 개발을 위한 기술 확립과 유해기체의 성분분석 기술 확보등이 공정 기술적인 면으로 기대되는 효과이다.

경제 및 산업적 측면으로는, 각종 유해 유기물의 정화 및 제거에 따른 청정산업의 발달과 환경 보전이 강조되며, 흡착법이 아닌 화학적 반응방법을 이용한 촉매를 활용함으로써 재활용 주기가 길어져 경제적인 효율성 및 폐기물 반감에 따른 환경 문제 극복할 수 있으며, 전 세계적으로 실용화 도입기에 접어든 기술 확보로 단 시간 내에 대등한 기술적인 위치를 확보할 수 있다. 또한 전체적인 광촉매 및 광반응기 제조기술은 일반산업용 세라믹스 소재 개발에 요소기술의 하나이기 때문에 세라믹스 분체공업, 화학공업 등 타 산업분야에 파급효과 예상되며, 환경 관련 소재로 국내외적으로 수요 규모가 크리라 기대되며, 수입대체 및 수출증대의 효과가 예상된다.

상기한 바와 같이 TiO_2 광촉매는 매우 다양한 용도를 갖고 있으며, 현재 지구상에서 가장 어려운 문제의 하나로 대두되고 있는 공해환경을 극복하는데 핵심적인 기여를 할 수 있는 소재이다. 또한 상당한 기반기술이 확보되어 있기 때문에 실용화를 위한 기술적인 문제와 수요 만족치가 매우 근접해 있다고 생각된다. 일본의 예를 살펴보면 TiO_2 광촉매와 관련된 연구모임인 광기능재료연구회의 1997년 보고집을 보면, 약 80% 이상의 참여자가 산업체 종사자이며, 기초연구 관련된 결과보다는 실용화에 관련된 결과들이 보고되고 있다. 특히 특정 부품이 다양한 용도로 활용될 수 있다

면 단일 핵심 제조공정으로 다 품종의 물건을 생산할 수 있기 때문에 중소기업형으로 산업화에 하는데는 매우 좋은 품목으로 전망이 밝다고 생각된다.

(주)가이아는 음식물쓰레기 처리 발효기 및 폐수처리사업을 진행중인 회사로 환경문제와 관련하여 개척자정신을 지닌 업체이다. 당사의 생산기 기인 음식물쓰레기 처리 발효기의 주요한 요구사항 중 하나가 발효시 발생하는 냄새의 탈취이며, 탈취를 위한 여러 가지 방법중 최근에 보고되고 있는 광촉매 이용법이 매우 효과적이라 판단된다. 광촉매 소재는 당사의 음식물쓰레기 처리 발효기의 탈취기 이외에도 수처리나 대기정화용으로 다양한 용도가 개발되고 있으며, 그 실효성이 매우 크리라 예상된다. 따라서, 많은 응용분야를 가진 광촉매 소재개발을 완료함으로써 단일 소재기술에 바탕을 두고 다품종의 파생상품을 사업화 할 수 있는 광촉매의 소재개발은 타 환경산업에도 파급효과가 크므로 사업성이 크리라 기대된다.

이와같이 TiO_2 광촉매 소재는 단일공정으로 다 품종화를 이룰 수 있기 때문에 경제적으로 유리하며, 국내의 기술수준이 제조공정과 관련된 기반 기술이 확보되어 있으며, 전 세계적으로 실용화 도입기에 접어든 개발단계이다. 따라서 관련 기술을 확보 및 실용화에 소요되는 기간이 단축될 수 있으므로 단 시간 내에 대등한 기술적인 위치를 확보함과 동시에 수입대체 뿐만 아니라 수출증대 효과도 꾀할 수 있다. 아울러 개발된 소재의 용도가 환경공해와 관련된 무한한 잠재력을 지닌 분야이므로 개발에 대한 필요성이 절실하다. 사업화 성공시 예상 매출액 및 수입대체효과를 보면 아래의 표와 같다.

Table 2. 광촉매 소재 사업의 성공시 기대효과

○ 실용화예상시기 : 국내 (2000년), 선진국 (2000년) (단위 : 백만원)

구 분		1차년도 (’00)	2차년도 (’01)	3차년도 (’02)	4차년도 (’03)	5차년도 (’04)	계
매 출	내 수	300	850	1,300	1,700	3,000	7,150
	수 출	-	150	400	800	1,000	2,350
	계	300	1,000	1,700	2,500	4,000	9,500
수 입 대 체		100	300	500	1,300	2,500	4,700

본 연구를 통하여 다양한 형태의 광반응기와 흡수제를 사용하여 음식물처리기의 악취제거에 적용가능성을 알아보았으며, 본 연구결과로 부터 음식물처리기의 특수성을 감안하여 광촉매 반응기의 설계는 그 반응효율을 증가시키기 위해서 흡착제의 선정이 중요하며, 활성섬유나 부직포에 흡착하여 사용하는 것이 효과적이다. 또한 습기를 많이 함유한 배출가스의 정화를 위해서는 습기의 제거와 이에 적합한 광촉매 반응기의 선정이 중요하며 이를 위하여 습식방법을 채택한 습식 광반응기로 설계하여야 함을 알 수 있었으며 그에 대한 기본설계개념(그림 14 참조)을 확립하였다. 습식 광반응기는 원자력 발전소의 중수 정화 시스템에서 현재 사용 가능성을 연구하고 있는 개념의 반응기로서, TiO_2 분산매에 미세한 크기의 가스상을 직접 통과하여 기체 액체간의 접촉으로 인하여 광촉매 반응을 일으키도록 고안된 장치이며 이는 음식물처리기 시스템의 악취제거에 매우 유용한 방법으로 생각된다.

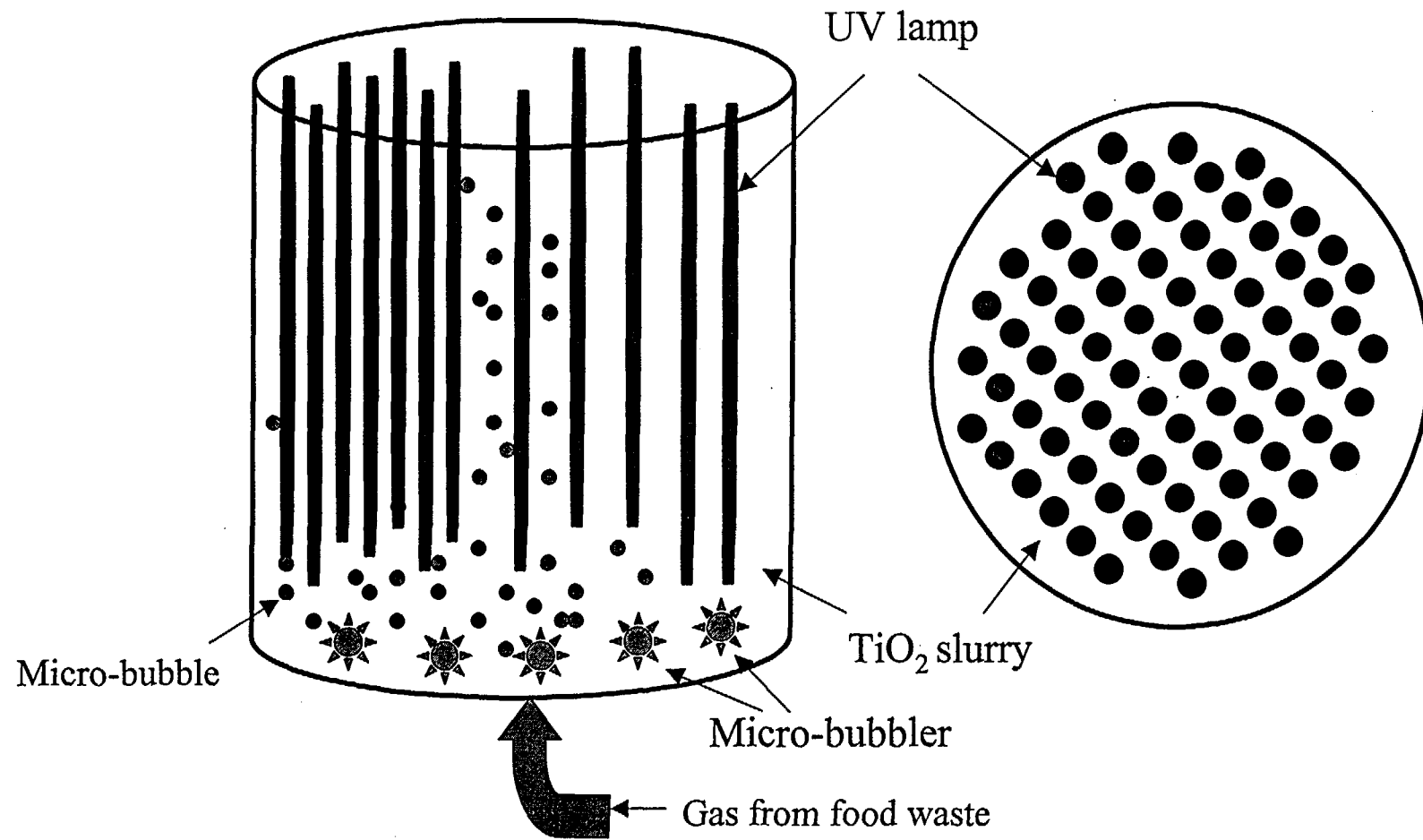


Fig. 14. Basic design concept for wet-photocatalytic reactor

제 5 장 참고문헌

1. A. Fujishima and Honda., Nature, 37, 238, 1972
2. "Photocatalytic purification and treatment of water and air", Trace Metals in the Environment 3, Proc. of 1st Int. Conf. on Photocatalytic purification and treatment of water and air, Ontario, Canada, 8-13 Nov., 1992, Ed. by D.F.Ollis and H.Al-Ekabi, Elsevier, (1993)
3. "Photocatalysis and environment trends and applications", Mathematical and Physical Sciences vol 237, Ed. by M. Schiavello, Kluwer Academic Publishers, (1988),
4. 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也, "光クリーン革命 ~酸化チタン 光触媒が活躍する," シーエムシー(株), 東京 (1997)
5. 光触媒反應の 最近の 展開, 第4回 シンポジウムネ, 1997. 12. 17, 東京
6. " Photoeffects at semiconductor electrolyte interface", ACS Symposium series 146, 209, 1981
7. T. Fuyuki et al., Jpn. J. App. Phys., 25, 1288, 1986
8. P.A. Bertrand et al., Thin Solid Films, 103, 167, 1983
9. K.S. Yeung et al., Thin Solid Films, 109, 1810, 1983
10. A.Tsuzzuki et al., J. Mat. Sci. Lett., 9, 624, 1990

서 지 정 보 양 식

서 지 정 보 양 식					
수행기관보고서번호		위탁기관보고서번호		표준보고서번호	
KAERI/RR-1950/98					
제목 / 부제		폐기물정화 및 탈취를 위한 광촉매 소재개발			
연구책임자 및 부서명		홍 계 원 / 원자력재료기술개발팀 기능성재료			
연구자 및 부서명		박 지 연 , 정 충 환, 김 원 주 (기능성재료)			
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	1999.12
페이지	33 p.	도표	있음(0), 없음()	크기	26 Cm.
참고사항	'98 원자력연구개발 성과이전사업				
비밀여부	공개(0), 대외비(), — 급비밀		보고서종류	연구보고서	
연구위탁기관			계약번호		
초록 (15-20줄내외)	<p>광화학 반응을 이용한 유해물처리 시스템은 에너지원으로 태양광을 사용하고, 반도체 성질의 광촉매를 사용함으로써 오염된 유해물의 분해 처리후에 이차적인 환경오염의 문제가 일어나지 않는 새로운 영역의 기술이다.</p> <p>본 연구에서는 광촉매인 TiO₂를 사용하여 광반응기를 제작하고 음식물처리에 부착하여 발생하는 음식물처리기의 악취를 제거하고자 하였다. 유해가스 분석은 가스분석기를 통하여 행하였으며, 광촉매의 효율 증진을 위하여 흡착제로서 활성탄소섬유와 부직포를 사용하였다.</p>				
주제명키워드 (10단어내외)	광촉매 반응, 광촉매, 이산화티타늄, 기체처리, 유기물, 환경보전				

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.		INIS Subject Code	
KAERI/RR-1950/98							
Title / Subtitle		Development of the Photocatalytic Materials for the Purification and Deodorization of Hazardous Wastes					
Project Manager and Department		Gye-Woon Hong, (Functional Materials)					
Researcher and Department		Ji-Yeon Park, Choong-Hwan Jung, Weon-ju Kim (Functional Materials)					
Publication Place	Taejon	Publisher	KAERI	Publication Date	1999. 12		
Page	33 p.		Yes(0), No ()	Size	26 Cm.		
Note							
Classified	Open(0), Restricted(), ___ Class Document		Report Type	Research Report			
Sponsoring Org.				Contract No.			
Abstract (15-20 Lines)		<p>A hazardous material treatment system utilizing photochemical reaction is a new technology which does not produce any secondary pollutants after dissolving treatment because it is activated by solar photo energy.</p> <p>Photo catalysis reaction apparatus using photocatalytic reaction of TiO₂ was fabricated and installed to food waste treatment system for removing bad smell during treatment of food waste. Evolved gas was analysed by gas chromatograph and active carbon fiber sheet and yarn were used as adsorpting media for photo catalysis in order to increase the effectiveness of filter system.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		Photocatalysis, Photocatalyst, Titania, Gas Waste Treatment, Organics, Environment Protection					

주 의

1. 이 보고서는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가 과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 아니됩니다.

주 의

1. 이 보고서는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가 과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 아니됩니다..