

연속식 광반응장치에서 광촉매 코팅 비드의 아세트알데히드 광분해 특성

임남윤, 강내규¹, 박재현*, 이승용
한국에너지기술연구원, ¹한밭대학교
(jhpark@kier.re.kr*)

Photocatalytic Activity of TiO₂/Al₂O₃ with Flow Rate of Acetaldehyde in a Continuous Photocatalytic Reactor

Nam-Yun Lim, Nae-Gioo Kang¹, Jaehyeon Park,* and Seung-Young Lee
Clean Energy Research Center, ¹Hanbat National university
(jhpark@kier.re.kr*)

서론

최근 휘발성유기화합물(VOC; Volatile Organic Compound)이나 NO_x 등의 환경오염물질의 양이 증가함에 따라 이의 처리기술 확보가 시급한 문제로 대두되고 있는 가운데, 환경오염물질 처리에 대한 여러 가지 기술들이 개발되고 있으며 그 중 광촉매를 사용하여 환경오염물질을 처리하는 기술은 비교적 최근에 개발되어 활발한 연구가 진행되고 있다.

광촉매란 필요한 파장대의 빛을 흡수하여 화학적 반응이 일어나도록 도와주는 물질을 말하는데, 이러한 광촉매는 광조사 하에서 산소나 H₂O 등을 산화제로 하여, 유독성 유기물을 산화시킬 수 있다[1,2]. 광촉매의 특성은 낮은 온도에서 반응이 이루어지며, 부가적인 에너지가 필요하지 않아 에너지 소비가 적고, 상대적으로 적은 비용이 들며, 2차 환경오염이 없을 뿐만 아니라 이러한 광촉매의 개발은 점차 강화되는 환경규제에 적극적으로 대응할 수 있는 21세기의 환경기술이다. 오염물 처리에 대한 광촉매의 이용은 초기에는 수처리에 많은 연구가 진행되었으나 최근에는 광촉매 기술이 대기 오염 물질들을 처리하는데 더욱 효과적임을 여러 연구들을 통하여 증명되었다[3].

현재까지 광촉매는 화염반응기(Flame reactor)를 사용하는 기상제조나 졸-겔법과 같은 액상법을 사용하고 있으며 대부분이 분말 상태로 사용되고 있어 취급이 매우 곤란하다. 대기환경오염물질을 제거하는 데에는 바람 등 외부의 영향을 많이 받고, 수질환경오염물질을 처리하는 데에는 광촉매를 분리, 수거하기가 어렵다. 이런 여러 가지 불편함 때문에 이들 광촉매를 박막 결정화하여 지지체에 고정화(fixation)시키는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4]. 광촉매를 고정화시키는 데에는 분말혼합법, sol-gel법, 물리기상증착(Physical Vapor Deposition; PVD)법, 화학기상증착(Cheical Vapor Deposition; CVD)법 등이 있으며, 이 중 화학기상증착법이 불순물이 없고, 막이 균일하며, 결정의 결함이 적고, 조성을 효과적으로 조절할 수 있어 관심을 모으고 있다. 하지만 반도체산업에서 많이 사용되는 일반적인 화학기상증착은 판(plate)과 같은 고정체에는 박막을 코팅할 수 있으나 화학공정 등 산업현장에서 쓰이는 입자에는 균일하게 코팅할 수 없다는 결정적인 단점이 있다.

유동층 화학기상증착은 이러한 문제점을 해결할 수 있는 기술로 수 마이크론에서 수 mm 크기의 분말이나 입자의 표면에 금속이나 세라믹을 나노 스케일(1~100 nm)로 균일하게 코팅할 수 있다. 이 기술은 재료공정기술의 한 획을 긋는 획기적인 기술로 합금이나 합성물을 제조하기 위한 기존의 밀링과 혼합, 용융원자화(melt atomization), 그리고 분사건조와 같은 공정을 없애고, 합성물에 대한 거의 원자수준의 미세구조 물질설계 및 조절, 순도, 구조를 제공한다. 이러한 기술의 또 다른 장점으로서는 모재(substrate) 및 코팅제의 사용가능 물질범위가 넓어 추가제품개발 가능성이 높다는 점이다.

본 연구에서는 유동층 기술을 응용한 유동층 화학기상증착 장치를 사용하여 비드에 티타니아를 증착하는 방법으로 광촉매를 제조하였고, 제조된 광촉매의 광활성 평가를 수행하였다. 광활성 평가는 회분식 반응장치에서 수행된 기존의 방법과는 달리 실제 상업적 공정에 유사하게 접근하기 위해 연속식 광반응장치에서 수행하였으며, 아세트알데히드의 유량변화에 따른 광촉매의 광활성을 비교하였다.

실험

Fig. 1에는 본 연구에서 광촉매를 제조하기 위해 사용된 유동층 기상화학증착(Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition : FBCVD) 장치의 개략도를 나타내고 있다. 이 실험장치는 조작부와 장치부로 나누어지며, 장치부는 스테인리스 재질의 유동층 반응기로 상부에는 유동층 내부의 압력과 온도를 측정할 수 있는 진공계이지(vacuum gauge)와 열전대(thermocouple)가 설치되어있고, 하부에는 가스 주입구와 전구체 주입구 그리고 하부압력과 온도를 측정할 수 있는 진공계이지와 열전대가 설치되어 있다. 히터는 유동층 장치내부의 온도를 상온에서 1000℃까지 제어할 수 있게 제작되었다.

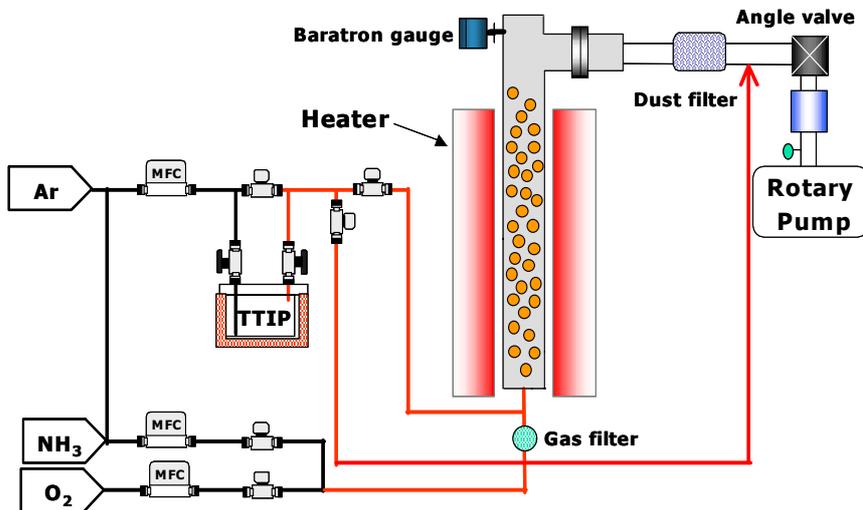


Figure 1. Schematic of Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition (FB-CVD).

는 가스를 제어하기위해 가스 배관의 중요부분에는 on/off 밸브가 설치되었다. 진공계이지는 유동층 반응기 상부에 1개, 유동층 반응기 하부에 1개, 그리고 발포기의 압력을 측정하기 위해 발포기에서 반응기로 연결되는 배관에 1개가 설치되어 모두 3개의 진공계이지가 설치되었다. 유동층 반응기 상부와 하부에 설치된 진공계이지의 변동범위는 0~1000 torr이고 발포기에는 변동범위 0~100 torr의 진공계이지가 설치되었다. 조작부는 유동층 내부진공과 발포기의 압력을 측정하는 진공지시계(vacuum indicator), 온도계, 각 부분의 전기스위치, MFC(mass flow controller), 배관 가스 on/off 밸브스위치로 구성되어있다.

유동층 화학기상증착 공정의 조업과정을 살펴보면, 광촉매의 전구체로 금속 알콕사이드인 TTIP(Titanium tetraisopropoxide ($Ti(OC_3H_7)_4$, Aldrich)를 사용하여 발포기에 충전하고 반응기의 내부 조건은 저압, 고온상태로 유지하면서 유동화 가스(Ar)를 사용하여 모재(substrate)를 유동화 시킨다. 아르곤 가스를 사용하여 발포기(bubbler)에 충전된 전구체를 포기하여 반응기에 공급하고, 유동층 반응기에 공급된 전구체와 산화제 O_2 와 만나서 유동층 반응기 내부의 온도와 압력 조건에 의해 비드 표면에 티

유동층 반응기는 외부가열형의 히터 내에 관형의 수직형태로 설치되었고, 전구체를 기화시키는 발포기 내부의 압력과 온도를 측정할 수 있게 진공계이지와 열전대를, 그리고 온도를 상온에서 250℃까지 조절할 수 있는 히터를 설치하여 제작되었다. 진공펌프는 유동층 장치 내부의 압력을 1~20 torr까지 제어할 수 있는 용량의 진공펌프가 설치되었고, 유동층 반응기 내부로 들어가

타니아가 코팅된다.

유동층 화학기상증착 장치를 사용하여 티타니아가 박막 증착된 비드의 상(phase), 표면 및 단면의 조성 및 형태, 그리고 표면의 물질 조성과 같은 물리화학적 특성은 FE-SEM, XPS, XRD 등의 분석 장치를 사용하여 파악되었다.



Fig. 2. Continuous photocatalytic Reactor

5890, Column: HP-FFAP)를 사용하여 측정하였다.

Fig. 2에는 티타니아가 박막 증착된 비드의 광분해 활성을 측정하기 위해 사용된 연속식 기상 광반응기의 사진을 나타내고 있다. 반응기의 재질은 내열유리(pyrex)이며, 중심부에는 UV 램프(10W, BLB)가 설치되었고, 이의 부피는 약 82cm^3 이다. 가스 유량계를 통하여 아세트알데히드가 100ppmv 포함된 기체를 투입하였으며, 기상 연속식 반응기 내부의 비드와 반응하도록 하였고, 반응기 내부에서 UV 조사에 의해 반응이 이루어진 아세트알데히드의 농도 변화를 GC(Hewlett Packard Series II

결과 및 분석

Fig. 3에는 티타니아가 박막 증착된 알루미나 비드의 표면 이미지(a)와 XPS 분석 결과(b)를 나타내고 있다. 그림과 같이 알루미나 비드 위의 티타니아는 결정상을 이루며 증착됨을 알 수 있었고, 화학적 성분의 대부분이 티타늄과 산소로 구성되어 있으며 주 불순물로 탄소가 포함되어 있음을 확인 할 수 있었다.

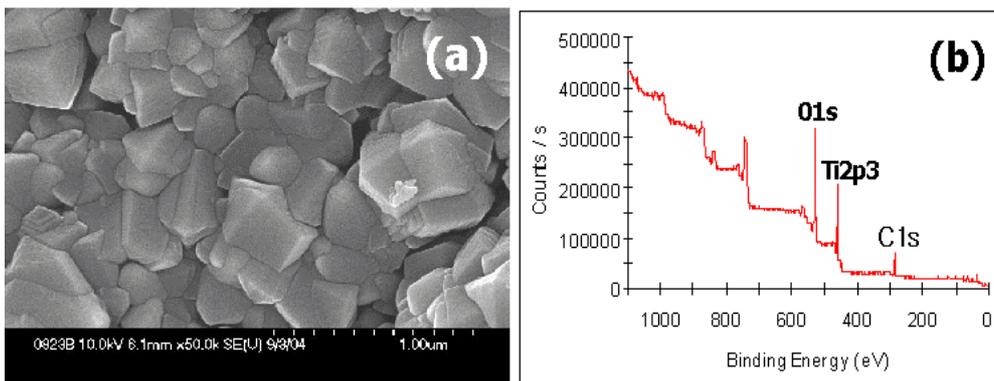


Fig. 3. Characterization of titania on alumina

알루미나 비드와 글라스 비드 위에 티타니아가 박막 증착된 광촉매를 아세트알데히드 유량에 따라서 광분해 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내고 있다. 이 실험에 사용된 광촉매는 500°C 에서 유동층 화학기상증착 장치에 의해 제조된 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 알루미나 비드에 티타니아가 박막 증착된 광촉매가 유리비드에 박막 증착된 시료보다 반응성이 우수한 것을 알 수 있었으며, 회분식 반응장치에서 수행된 기존 광활성 실험의 결과와 같은 경향성을 보여주었다[5]. 또한 유량변화에 따른 광반응성

결과는 아세트알데히드 100cc/min에서는 100% 분해 되었고, 그 활성은 지속적으로 유지 되었으며, 500cc/min에서는 약 45% 정도 분해 되었음을 확인할 수 있었다. 티타니아가 박막 증착된 알루미나 비드의 아세트알데히드 유량에 따른 광반응성은 아세트알데히드 유량이 증가함에 따라 감소하였으며, 그 활성은 거의 일정하게 유지됨을 확인할 수 있었다.

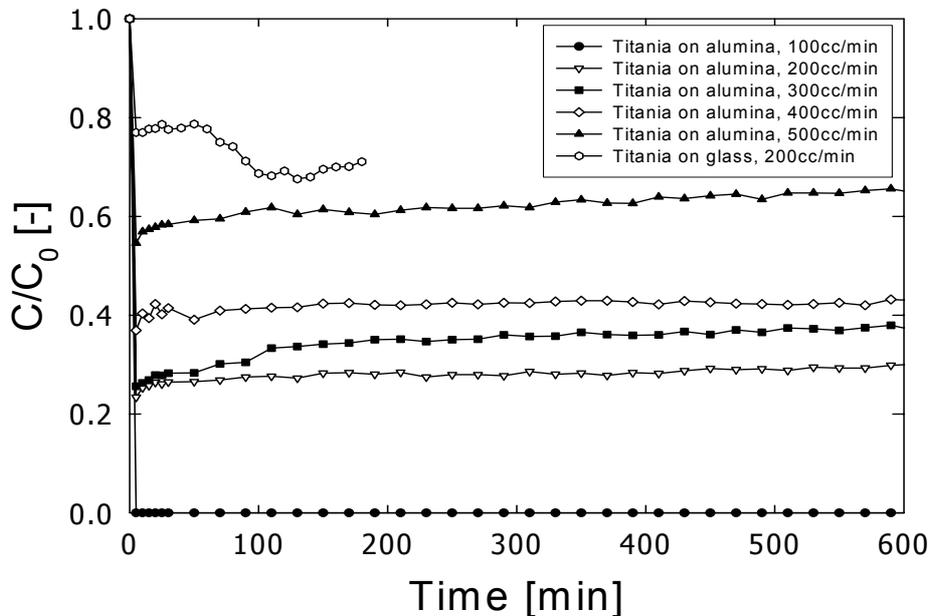


Fig. 4. Photocatalytic activities of photocatalysts

결론

유동층 화학기상증착에 의해 비드위에 티타니아를 박막 증착하여 광촉매를 제조하였으며 제조된 광촉매의 특성화 및 광반응성 실험을 수행하였다. 광반응성 실험은 상업화에 적용하기 위하여 기존의 반응기와 다르게 연속식 반응기를 제작하여 수행하였으며, 그 결과는 회분식 반응기에서 실험했던 결과와 같이 알루미나 비드위에 티타니아를 증착한 광촉매의 경우 보다 높은 활성을 나타내었다. 그리고 아세트알데히드 유량에 따라 광반응성을 측정할 결과 유량이 낮을수록 높은 활성을 나타내었으며, 활성이 지속적으로 유지됨을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Vorontsov, A. V. Savinov, E. N. Barannik, G. B. Troitsky, V. N. and Parmon, V. N.: *Catal. Today*, **39**, 207(1997).
2. Alberici, R.M. and Jardim, W. F.: *Appl. Catal. B: Environ.* **14**, 55(1997).
3. in Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H.(Eds). "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," *Elsevier, Ontario* (1992).
4. Tsai, S. and Cheng, S.: *Catalysis Today*, **33**, 227(1997).
5. N. Y. Lim, J. H. Park, S. Y. Lee, D. H. Bae, H. K. Joo and S. W. Lee, "Photocatalytic Activity of the TiO₂ Nano-Coating Photocatalyst Particles Prepared by Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition(FB-CVD): Effect of Substrate, *The 2nd Symposium for Nano-Chemical Processing*, p.64(2004).