

티타니아가 박막 증착된 비드의 제조온도에 따른 연속식 반응기에서의 광분해성평가

박재현*, 이승용, 선도원, 배달희
한국에너지기술연구원 청정에너지연구센터
(jhpark@kier.re.kr*)

Photocatalytic Activity of TiO₂/Al₂O₃ as Bed Temperature in a Continuous Photocatalytic Reactor

Jaehyeon Park*, Seung-Young Lee, Do-won Shun, Dal-Hee Bae
Clean Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research
(jhpark@kier.re.kr*)

서론

유동층 화학기상증착 (FBCVD; Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition)은 촉매활성도의 향상이나 입자에의 다이아몬드 코팅, 그리고 태양전지용 고순도 실리콘의 생산 등에 쓰이며 유동층 공정 중에서도 잠재력이 큰 공정이다. 이 공정에서 각각의 입자는 새로운 물질에 의하여 코팅이 되고, 따라서 입자의 물리화학적 특성이 변한다.

기존의 화학기상 증착법 에서는 모든 표면이 활성가스에 노출되지 않기 때문에 3차원 물체에 코팅하는 것이 매우 어려웠으나 이 공정은 분말, 섬유, 그리고 기계 장치의 작은 부품들과 같은 3차원 물체에 균일하게 코팅할 수 있다는 장점을 가진다.

순환유동층 화학기상증착 공정에서는 미세분말(fine powder)이 고농도로 고속의 유동층 기체층(난류유동층영역)으로 투입된다. 난류유동층에서는 응집력이 강한 (cohesive) Geldart C group에 속한 미립자도 agglomeration이 거의 없이 균일하게 조절할 수 있다. 고속반응기(transport reactors)와는 달리 매우 높은 고체 농도가 얻어지며, 따라서 매우 경제적인 공정이다. 특히 티타니아를 박막 코팅시킨 유리비드는 광촉매로서 기상과 액상에서 효과적으로 환경오염물질을 제거 시키는 데 널리 사용될 수 있다.

본 연구에서는 고온 진공 상태에서 유동층을 사용하여 열 기상화학증착을 수행하였으며, 비드에 광촉매로 사용하기 위하여 티타니아 박막 코팅을 하였고, 조업변수는 층 온도에 두었다. 박막코팅을 확인하기 위하여 코팅된 입자의 이미지를 SEM/EDXS를 사용하여 촬영하였고, XRD로 티타니아의 결정상을 확인하였다. 또한 제조된 입자의 광촉매 활성도를 연속식 반응기를 사용하여 아세트알데히드 분해능을 측정하였다.

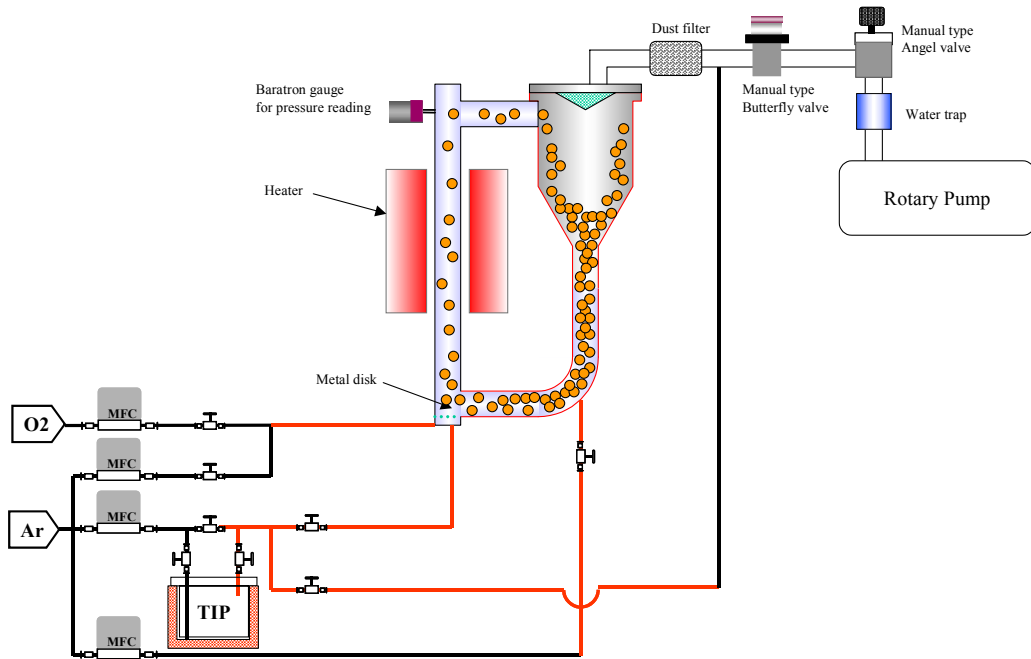
실험

[Fig. 1]에는 본 연구에서 광촉매를 제조하기 위해 사용된 유동층 화학기상증착 (Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition : FB-CVD) 장치의 개략도를 나타내고 있다.

유동층(FB; fluidized bed) 화학기상증착장치(내경 40m 높이 0.5m)를 사용하여 일정한 크기의 알루미나에 티타니아를 박막증착 하였다. 반응기는 스테인레스 스틸(내열용 SUS310)로 제작하여 반응온도에 견딜 수 있도록 하였으며, 반응기 상부와 하부는 반응기 내부의 압력과 온도를 측정할 수 있게 진공게이지와 K-type 열전대를 설치하여 순환유동층반응기 내부의 상태를 체크할 수 있도록 하였다. 반응기 내부의 온도는 외부에 설치된 히터를 사용하여 상온에서 900 °C까지 조절 가능하도록 제작되었다. 유동화기체는 상승관의 아랫부분으로 공급되고, 윗부분의 수평 관을 통하여 상승관(riser)을 떠난 입자는 사이클론에서 기체와 분리된다. 이들은 하강관과 L-밸브를 통하여 상승관으로 재순환된다.

가스는 mass flow controller(MFC)를 사용하여 주입가스의 유량을 조절하였다.

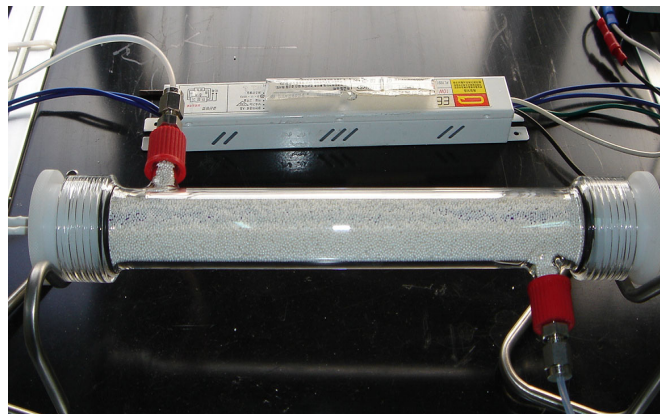
본 실험에서는 열 화학기상증착법(Thermal CVD)으로, 층온도를 400 °C~ 700 °C로 변화시키며 알루미나 입자에 티타니아를 코팅하였다. 아르곤을 carrier gas로 사용하여 전구체 [Titaniumisopropoxide(TTIP)]를 수송하였으며, 반응가스로서 O₂를 주입하였다.



[Fig.1] Schematic of Circulating Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition (CFB-CVD)

TTIP는 유동층에서 분해 되어 비드 표면에서 산소와 반응하여 티타니아 박막을 형성한다. 이 공정에서 압력은 상승관의 상부와 하부, 발포기(bubbler)에서 측정하였다.

유동층(FB; fluidized bed) 화학기상증착장치에서 제조된 티타니아/알루미나 입자의 광촉매 활성도 측정 장치를 [Fig.2]에 나타내었다.

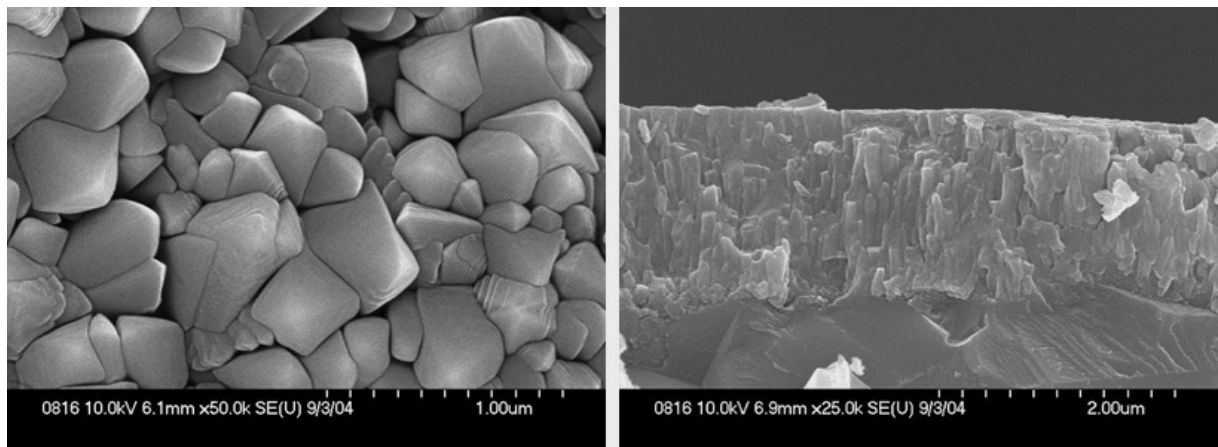


[Fig. 2]Continuous photocatalytic Reactor

반응기는 내열유리(pyrex)를 사용하여 제작되었고, 그 부피는 약 82cm^3 이고, 가스 유량은 $300\text{cc}/\text{min}$ 이고, acetaldehyde의 농도는 100ppm 으로 실험하였다. 반응기는 가스 주입구와 출구를 갖고 있으며, 중심부에 10W 용 BLB 램프가 설치되었다. 연속식 기상 광촉매 반응기는 gas flow meter를 통하여 acetaldehyde가 포함된 기체가 투입되어 연속식 기상 광촉매 반응장치내부의 광촉매입자와 반응하도록 하였고, 반응기 내부에서 UV 조사에 의해 반응이 이루어진 아세트알데히드의 농도 변화를 GC(Hewlett Packard Series II 5890, Column: HP-FFAP)로 측정하였다.

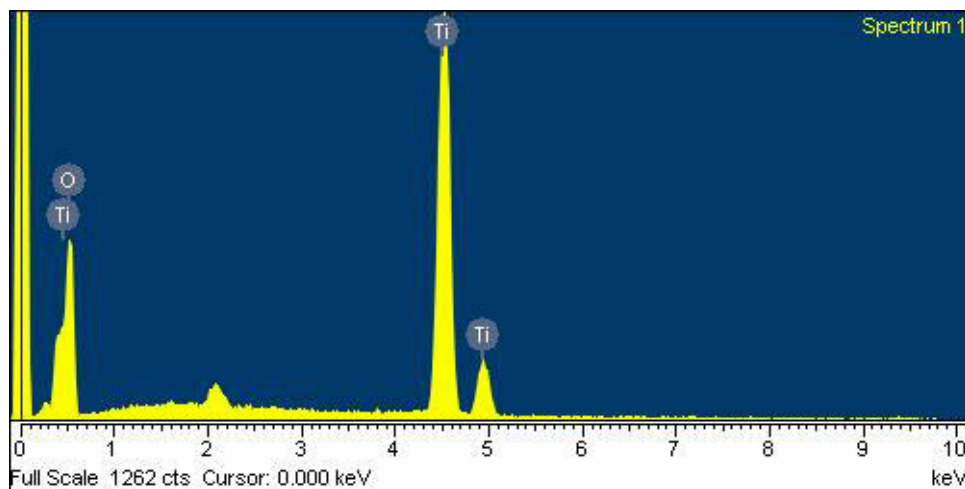
결과

[Fig. 3]에는 대표적인 티타니아가 박막 증착된 알루미나 비드의 표면 이미지와 단면 이미지를 나타내고 있다. 그림과 같이 티타니아는 결정상을 이루며 증착됨을 알 수 있었고, 단면도 일정한 두께로 증착된 것을 알 수 있었다.



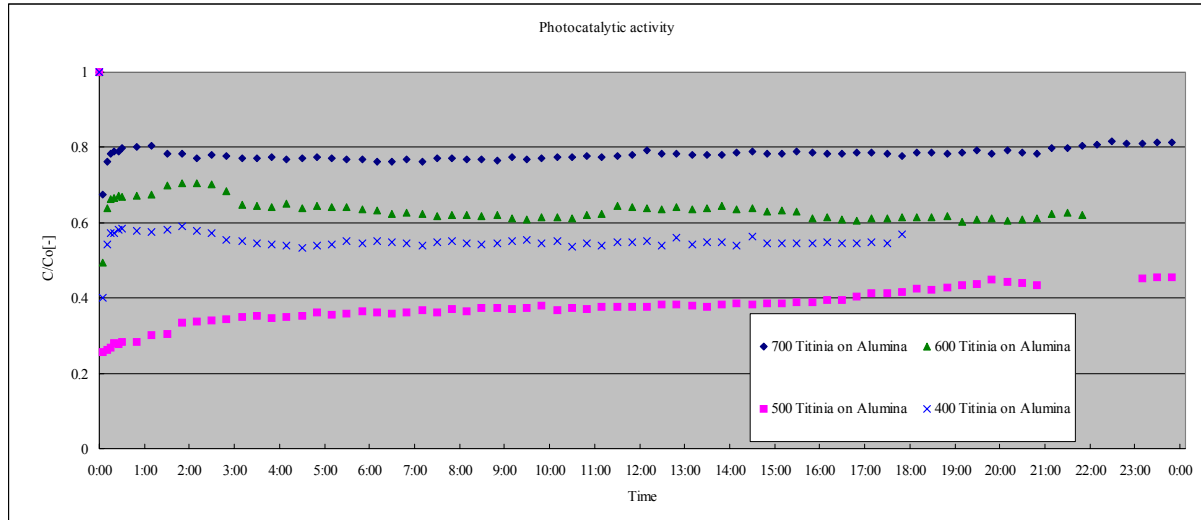
[Fig.3] SEM images

[Fig.4] 는 티타니아가 박막 증착된 알루미나 입자의 표면 EDXS 결과를 보여준다. Ti와 O가 표면 대부분을 감싸고 있음을 보여준다.



[Fig. 4] 티타니아/알루미나 입자의 EDXS 분석결과

티타니아가 박막 증착된 알루미나 비드의 제조온도에 따른 아세트알데히드 광분해 실험을 수행하였으며 그 반응성 결과를 [Fig. 5]에 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 제조온도 500°C에서 제조된 알루미나 비드의 반응성이 40%정도 분해능을 가지며, 다음으로는 제조온도 400°C, 600°C, 700°C순으로 분해능을 가지는 것으로 나타났다.



[Fig. 5] Photocatalytic activities of photocatalysts

결론

FB-CVD에 의해 알루미나 비드위에 티타니아를 박막 증착하여 광촉매를 제조하였으며 제조온도별로 광촉매의 특성화 및 acetaldehyde의 분해능 실험을 수행하였다. acetaldehyde의 분해능 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 제조온도 별 따라 광활성을 측정된 결과 500°C에서 제조된 광촉매의 활성이 가장 좋게 나타내었으며, 400°C, 600°C, 700°C순으로 분해능을 가지는 것으로 나타났다. 활성은 24시간 연속 실험하는 동안 계속 유지되었다.

참고문헌

1. Jaehyeon Park, Seung-Yong Lee, Keun-Hee Han, Dalhee Bae, Thin Titania Film Coating on Glass Bead Particles by FBCVD, J. Chem. Eng., 2002, 8(2), 4649-4652.
2. Sang-Chul Jung, Sang-Chai Kim and Seong-Gyu Seo, Photocatalytic Active of the TiO₂ Film Grown by Chemical Vapor Deposition, HWAHAK KONGHAK, 2001, 39(4), 385-389.
3. Jae Kyung Yoon, Woo Sung Yoon, Hyun Ku Joo, Myung Seok Jeon and Tai Kyu Lee, preparation and Characterization of Mo/Ti Mixed Oxide and TiO₂ Photocatalysts; Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas-phase Using Circulation System, HWAHAK KONGHAK, 2000, 38(2), 288-295.