

양극산화된 TiO₂ 이용한 알데히드 광촉매 분해 반응결과 연구

박 훈, 정지훈*

경기대학교 화학공학과

(jhjung@kyonggi.ac.kr*)

The photo-catalytic decomposition of gas phase Aldehyde by anodized TiO₂

Hoon Park, Ji Hoon Jung*

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University

(jhjung@kyonggi.ac.kr*)

서론

VOC는 대부분이 방향족이거나 휘발도가 강한 물질들로 그 특성상 산업체나 실내 인테리어 용제로 다양하게 사용되고 있다. 현재 이러한 VOC를 대체하기 위한 물질이나 이를 사용하지 않는 공정개발에 대한 시도가 이루어지고 있으나 효율성이 낮아 사용되는 사례가 적은 실정이다. 결국 효과적인 VOC제거 방안이 시급한 상황으로 TiO₂ 광촉매를 이용한 완전 산화가 제안되어 주목을 받아오고 있다. 하지만 대기 중의 VOC를 제거하기 위해서는 TiO₂의 고정화가 무엇보다 중요하나 대면적의 약화로 인한 활성 저하와 현재 주로 사용되는 솔-젤 코팅법의 낮은 부착력과 같은 한계점이 있어 문제해결이 시급하다. 이를 해결하고자 본 연구팀은 양극산화 방식을 이용한 Ti-TiO₂ 를 생성하는데 성공하였고 여러 가지 데이터를 통해 Ti 의 표면에 TiO₂가 결정형 구조를 가지고 생성되었다는 것을 확인했다. 형성된 결정형 TiO₂는 수용액 상에서 메틸렌 블루를 제거할 수 있었으며 이전의 연구에서 아세트알데히드에 대해서도 분해능력이 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 수분의 함량이 아세트알데히드의 분해 반응에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 방전 효과를 이용했을 경우 반응의 변화를 관찰하고 수분과 전극효과간의 상호 관계를 비교 분석하였다.

본론

본 연구에서는 사용된 Ti-TiO₂ plate는 Ti plate를 disk 형태로 가공하여 Ti plate를 양극으로 사용하여 일정한 current density 와 voltage 그리고 H₂SO₄ 용액을 전해질로 이용하여 양극 산화시켜 제작하였다. 양극산화전에 Ti plate는 에탄올과 아세톤을 사용하여 전처리하고 최종 생성물은 증류수 린스를 통해 세척 후 110℃에서 건조하였다. Ti-TiO₂ plate는 표면의 결정성과 TiO₂의 형상 구조를 알아보기 위해 FE-SEM과 XRD 분석을 실행하였다.

제조된 TiO₂ 광촉매는 아세트알데히드의 분해반응을 위해 내부 용적이 약 1.6L 크기인 반응기에 장착되었다. 수분의 조절을 위해 외부에 수분 trap을 설치하여 수분의 함유량을 조절하였다. 전극의 경우 대기 방전용의 파워 서플라이를 이용해 약 5000~8000V의 전압을 임가 하여 반응효율에 미치는 영향을 파악하였다. 수분과 전압이 반응 중에 큰 영향을 미치기 때문에 실험 전에 안정화 과정을 통하여 반응기 내부의 대기 상태를 최대한 안정화 시키고 반응을 시작하였다. 반응에 사용된 아세트알데히드는 100ppm의 농도로 균일하게 적용하여 조건에 따른 오차를 최소화 하였다. 반응 중에 오염물질과 촉매와의 접촉빈도를 높이기 위해 공기를 정량 펌프로 순환하였으며 체류시간은 10분으로 조작하였다. 내부의 공기는 시린지를 이용하여 채취하거나 샘플러에서 GC(CP-9001,FID)를 이용하여 10분 간격으로 분석하였다.

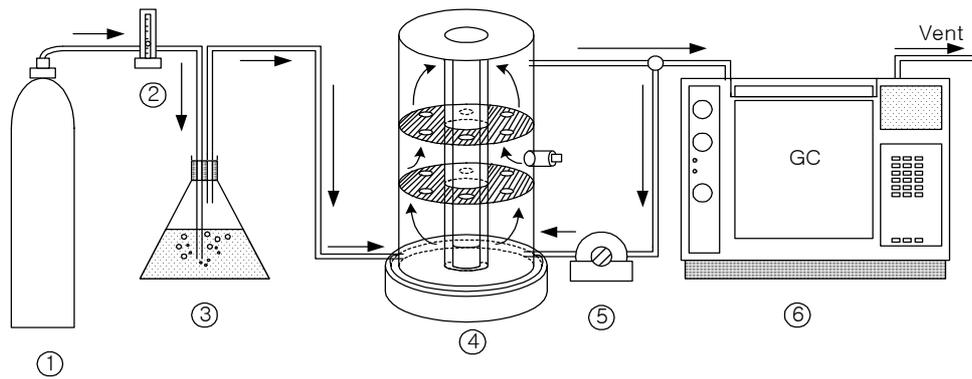
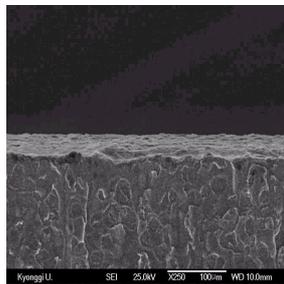


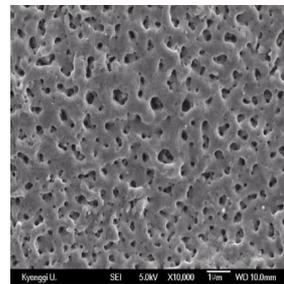
Fig 1. Schematic diagram of Photo-catalytic Reactor for VOC removal.

(①Air, ②Mass flow controller, ③Evaporator, ④Reactor, ⑤pump, ⑥GC)

Fig.2는 양극 산화된 Ti-TiO₂의 표면 사진이다. 단면과 정면으로 나뉘어 있는데 단면에서 보다시피 하단부의 Ti 와 대기 사이에 얇은 TiO₂ 층이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 양극산화를 통해 생성된 피막은 두께가 매우 얇으며 강한 내 부식성과 기계적 강도를 가지고 있다고 알려져 있다. 본 연구에서 생성된 Ti-TiO₂ plate 역시 이와 동일한 물성을 가지고 있으며 내부적으로 금속과 비금속의 결합이 변 성과정을 통해 형성되어 있어 솔-젤과 같은 바인더파괴로 인한 부착력 문제는 극복한 것으로 판단된다. 단, 다른 고정화 방식과 같은 맥락으로 표면적의 감소로 인한 촉매 의 절대적인 양이 문제가 되겠으나 부착력이 우수하고 다양한 면적에 대한 적용이 가 능하므로 설계적인 문제를 극복하면 충분한 활성과 효율을 보일 것으로 기대된다.



①



②

Fig 2. SEM photograph of Anodized Ti-TiO₂ plate

① cross-section, ② surface

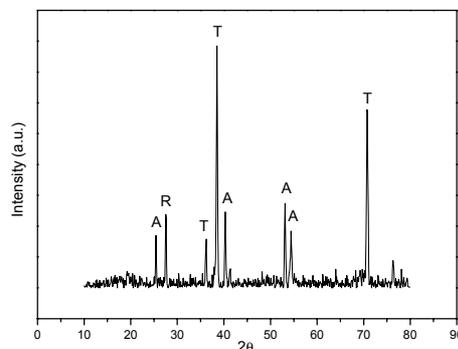


Fig 3. XRD pattern of Anodized Ti-TiO₂ plate

Ti-plate는 고전압을 이용한 양극산화로 일반적인 표면처리에 사용되는 저전압 양극산화는 구별된다. 대개 70V이하에서 알루미늄이나 구리 등의 양극산화가 이루어지고 있지만 Ti-plate의 양극산화는 180V이상의 고전압에서 이루어진다. 이와 같이 높은 전압을 요구하는 이유는 저전압 하에서 만들어 지는 산화 표면 대부분이 피막의 두께가 얇아서 단순한 표면 보호에는 사용할 수 있지만 촉매활성을 나타내는데 필요한 일정한 결정구조를 가지기 힘들기 때문이다. 고전압에서 생성되는 양극산화 피막의 경우 일정한 두께를 유지할 수 있기 때문에 촉매가 생성되면서 결정성을 가지게 되는 것으로 추정된다. 또한 양극산화 과정 중 용액의 표면 침투 즉, corrosion 현상에 의해서 plate의 표면에 무수히 많은 기공들이 형성되어 입체적인 촉매 구조를 형성하게 해주어서 활성점이 표면에 잘 노출되도록 하는 역할을 해준다.

아세트알데히드는 자극성 기체로서 상온에서도 매우 빠르게 휘발되어 증발한다. 실험 중에 오차를 방지하기 위해서 아세트알데히드는 일정온도를 유지하여 휘발도를 일정하게 유지하였다. 반응기 내부로 유입된 아세트알데히드는 일정 농도(100ppm)를 유지하며 반응 하였고 수분의 농도변화를 측정하기 위한 수분측정기 (testo 645)와 반응 중에 생성되는 CO₂의 농도 변화를 관찰하기 위한 CO₂분석기(testo 535)가 사용되었다. 수용액상에 광촉매 반응은 물과 산소를 공급받아 OH-radical를 생성 유기물들을 분해한다. 그러므로 액상 반응의 경우 반드시 폭기 과정이 필요하다. 산소가 반응 중에 계속하여 소모되므로 만약에 산소 공급(용존산소)이 원활하지 못하면 반응성이 크게 떨어지거나 반응이 진행되지 않는다. 그러나 대기 중의 상태는 반대로 산소가 물보다 상대적으로 많은 비율을 차지하고 있다. 따라서 액상 반응과 반대로 산소보다는 물이 제한 요소가 되어 반응에 영향을 미칠 것이라 예상할 수 있으며 실제 반응에서도 습도가 RH40% 이상일 때가 RH20%에 비해 초기 반응 속도가 2배 정도 빠르게 진행되었다. RH60%일 경우는 4배정도 빠르게 진행함을 알 수 있다.(Fig.4참조) 이러한 결과는 결국 광촉매 반응에서 물을 통해 OH-radical이 공급된다는 것을 증명한다. 또한 습도가 높은 경우 반응물과 촉매 표면과의 부착력이 높아지므로 흡-탈착 에너지가 현저히 줄어들어 열역학적으로 보다 용이한 반응이 진행되는 것이라 판단된다. 따라서 대기 중의 광촉매 반응에서는 물의 역할이 무엇보다 중요시되어야 하며 이러한 습도의 영향에 민감한 솔-젤 코팅 방법보다 상대적으로 습도에 덜 민감한 양극산화 방식의 촉매 생성 향후 대기 환경 분야의 적용에 있어 우위를 점할 것으로 생각한다.

하지만 Fig.5과 같이 과도한 수분은 반응을 저해할 수 있으므로 적절한 선택이 필요하다. 과도한 물은 활성점을 막아 반응의 진행 속도를 저해 할 수 있다.

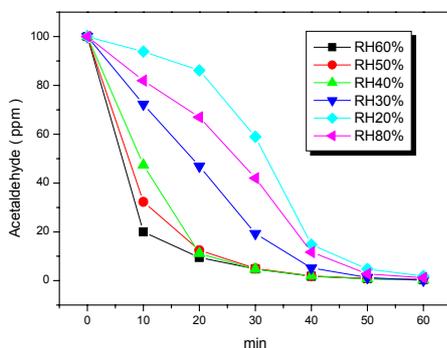


Fig.4 Dependence of humidity in decomposition of aldehyde

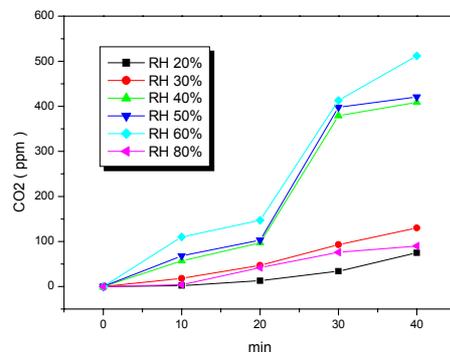


Fig.5 CO₂ production with different humidity condition

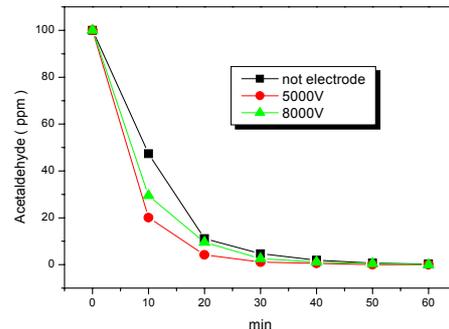


Fig.6 Effect of Electric corrosion in decomposition of aldehyde

Fig.6은 RH 40%일 경우에 대한 전극효과를 나타낸다. 동일한 습도의 Fig.4와 비교했을 때 반응속도상승을 확인했다. 전극효과는 광촉매 반응에 필요한 열역학적 에너지 준위를 낮추어 보다 효과적인 반응이 진행하도록 유도하는 역할을 한다. 수용액상에서는 전해질에 의해서 전기장을 형성하기도 하며 이온성 오염물의 흡착과 탈착을 유도한다고 보고 되어있다. 아직 대기 중에서의 전극 효과는 확실한 입증이 어려워 활성화도 측정을 통해 결과 해석을 하는 것이 한계이다. 본 실험에서는 300mA에 각각 5000V와 8000V의 전압을 가하였다. 반응 결과 5000V일때의 반응이 효과적으로 진행된 것을 알 수 있는데 고전압의 경우 대기 중의 미세 먼지를 흡착하거나 방전 과정 중 일부의 탄소들이 흡착하여 활성점을 막아 효율을 저하시킨다고 추정된다. 따라서 전극을 광촉매 반응에 이용하기 위해서는 적절한 방전 전압을 선택해야만 탄소의 환원이나 먼지들의 부착을 방지할 수 있다. 그러나 전압이 부가되면 습도가 낮아도 어느 정도 반응성을 유지할 수 있으며 전극효과가 대기 방전에서 일어남을 확인 할 수 있었다.

결론

1. Ti plate 표면에 일정한 결정과 형태를 가진 TiO₂ 박막 코팅하였다.
2. 수분의 영향으로 반응성 향상 최고 4배 정도의 초기 반응속도 증가하였다.
3. 전극 효과의 경우 과도한 전압은 전극판 주변에 탄소 환원을 야기하여 반응성 감소 현상이 발생하였다.(활성점의 피독 현상)
4. 과도한 수분은 완전 산화 반응을 방해하므로 적절한 수분이 필요하다.

참고문헌

1. A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37 (1972)
2. 김수진 외, Photodegradation of gas-phase acetaldehyde using TiO₂ Photocatalysts, 화학공학의 이론과 응용, 제 9권 1호, p 1240, (2003)
3. M.Kaneko, I.Okura(Eds), Photocatalysis-science and technology, Kodansha, Springer (2002)
4. E.Obuchi, T. Sakamoto and K. Nakano, Chemical Engineering Science 54(1999) 1525-1530, Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO₂/SiO₂K catalyst, (1999)
5. 정지훈, 안소정, 화학공학의 이론과 응용, 9권2호, p 1634~1637, 양극산화에 의해 제도된 TiO₂ 이용한 광촉매 반응에서의 전극효과, (2003)