

양극산화를 이용한 TiO_2 광촉매 제조와 VOC제거에 관한 연구

박훈, 정지훈*
경기대학교 화학공학과
(jhjung@kyonggi.ac.kr*)

Preparation of TiO_2 Photocatalyst by Anodization and VOC Removal

Hoon Park, Ji Hoon Jung*
Department of Chemical Engineering, Kyonggi University
(jhjung@kyonggi.ac.kr*)

서론

대기 환경에 대한 일반인들의 관심이 높아지면서 대기 오염물질의 처리에 대한 여러 방안들이 강구되고 있다. 대기 오염 물질이라 정의되는 것들은 주로 휘발성 유기화합물로서 자체가 방향성을 가지고 있고 인체내의 호르몬과 유사한 형태를 취하는 화학구조를 가지고 있어서 이들 화학물질에 노출되었을 경우 호흡장애와 구토 두통 등을 유발할 수 있다. 게다가 이들 휘발성 물질에 장기적으로 노출되었을 경우 암을 유발할 수 있다는 의학보고서들이 계속되어 제기되고 있다. 더욱이 현대인과 같이 실내 생활이 전체 생활의 70% 이상을 차지하는 경우 실내 대기 환경은 곧바로 건강이나 생명과 직결될 수 있는 중요한 문제가 된다. 현재 휘발성 물질의 영향에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 공기 정화 방법에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 이중 가장 주목을 받고 있는 것은 광촉매 분야이다. 이는 광촉매가 가지는 반응 특성에 기인한 것으로 이론적으로는 오염물질을 완전 산화시켜 인체에 무해한 이산화탄소와 물로 유기물을 전환시킬 수 있기 때문이다.[1] 이 방법을 이용하면 기존의 흡착이나 연소방법에 비해 적은 에너지와 비용으로 효과적인 유기물 처리가 가능하여 이상적인 결과를 얻을 수 있다. 하지만 실용단계에 있는 Sol-Gel 코팅이나 CVD방법은 고정된 TiO_2 의 접착력이나 표면적감소등의 문제점을 가지고 있어 적용에 어려움을 겪고 있다.[5] 따라서 본 연구에서는 기존의 광촉매 고정화 방법을 개선하고 물성을 상승시킨 광촉매를 양극 산화법으로 제조하여 촉매의 표면 특성과 휘발성 유기물 제거에 대한 분해 성능을 비교 분석하였다.

본론

본 연구에서는 Ti plate를 disk 형태로 가공하여 Cu plate를 음극으로 사용하여 일정한 current density 와 voltage 그리고 H_2SO_4 용액을 전해질로 이용하여 양극산화하였다. Ti plate의 표면 전처리는 ethanol 과 acetone을 이용하여 표면에 오염된 유지를 탈지하였고 탈지된 Ti plate는 $110^\circ C$ 온도로 건조기에서 30분 이상 건조 후 사용하였다. 양극산화로 생성된 TiO_2 의 표면 특성 및 촉매의 결정구조를 알아보기 위하여 XRD(CuK α ,30KV, 30mA, PW1840,Philips)를 이용하였다. 또한 표면에 생성된 TiO_2 -film 의 표면구조 및 두께는 FESEM(JSM 6500F, JEOL)을 사용하여 관찰하였다.

제조된 TiO_2 광촉매의 광학 활성을 알아보기 위해서 1.6L 크기의 밀폐된 형태의 반응기를 사용하였으며 내부에는 UV-lamp(Philips, TUV 16W)를 고정시키고 여기에 Ti-plate를 배열하여 대기 중 반응을 진행하였다. 반응 시 시료 오염물질의 혼합을 위해 외부로부터 pump를 이용하여 공기를 순환하였으며 내부의 공기는 시린지를 이용하여 채취하거나 샘플러에서 GC(CP-9001,FID)를 이용하여 매 시간에 따라 분석하였다.

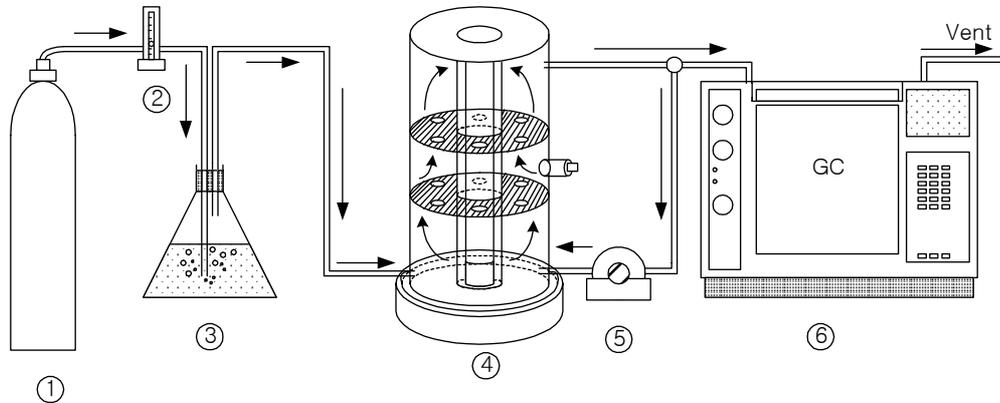


Fig 1. Schematic diagram of Photo-catalytic Reactor for VOC removal.

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

Anodized Ti-TiO₂ plate는 분해성능을 알아보기 위하여 반응기 내에 Fig 1과 같이 장착하여 VOC분해 반응을 수행하였다. VOC 물질들은 공기에 흡수되어 반응기 내부로 공급된다. 이때 공기의 흐름량을 조절하여 내부에 들어가는 시료의 농도를 조절하였다. 반응기 내부로 들어간 오염물과 공기는 일정시간 반응기내에 체류하면서 TiO₂와 접촉하면서 분해반응을 거치게 된다. 반응결과는 GC(CP-9001)를 이용하여 반응기 내부에서 시린지를 사용하여 직접 샘플을 채취하여 분석하였다. 반응형태는 batch type으로 내부 공기의 순환을 위해 외부에서 펌프를 이용하여 순환시켰다.

VOC 물질로는 아세트알데히드를 사용하였다. 아세트알데히드는 알콜 분해 시 발생하는 중간물질로서 자극성 냄새를 지니고 있으며 화학적 반응성이 높아 유기용매나 반응물로 다양하게 사용되고 있다. 인체에 노출되면 두통과 구토를 유발하기도 하며 일부에서는 발암 가능성도 제기되고 있는 물질이다.[2,4] 본 연구에서는 아세트알데히드를 양극산화로 제조된 광촉매를 이용하여 분해반응을 진행하였으며 각각 다른 초기 농도와 촉매의 양에 따라서 반응 결과를 비교하였다.

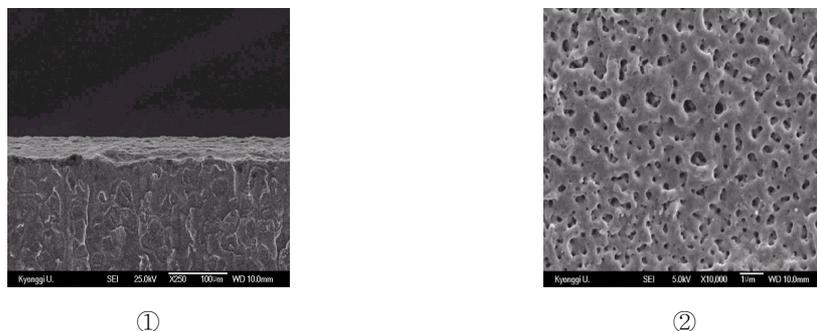


Fig 2. SEM photograph of Anodized Ti-TiO₂ plate.
① cross-section, ② surface

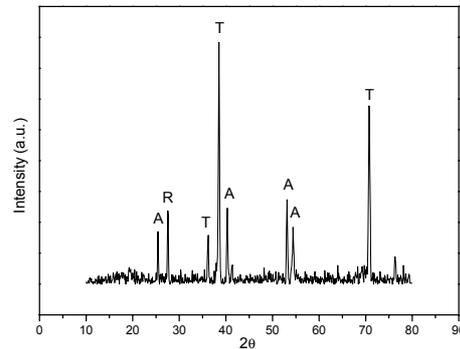


Fig 3. XRD pattern of Anodized Ti-TiO₂ plate.

Ti-plate의 양극산화는 일정거리를 유지하면서 약 180V의 전압과 110mA의 전류로 전극을 산화하면서 30분간 실행한다. 산화가 끝난 Ti-plate 전극의 표면은 표면에 생성된 TiO₂ 박막으로 인해 색이 변색되며 불투명한 회색을 띄게 된다. 표면에 존재하는 황산용액을 제거하기 위해 증류수로 세척 후 110°C 건조기에서 30분 가량 건조시킨다. 온도를 110°C로 제한하는 것은 고온일 경우 anatase로 형성된 TiO₂의 결정구조가 변성되어 rutile이 표면에 형성되는 것을 방지하기 위해서이다.[5] 산화된 Ti-plate의 표면 구조를 알아보기 위하여 Fig. 2 와 같이 SEM을 이용해 분석한 결과 표면에 매우 작은 기공들이 입체적으로 형성되어 있음을 볼 수가 있었다. 이는 일반적인 부식의 형태에서 볼 수 있는 것으로 양극산화 시 전력분산이 이루어져 Ti-plate를 침식해 들어가면서 형성되는 구조로 다른 양극산화 결과와도 일치한다.[3,5] 또한 표면의 변색이 관찰됨으로써 Ti의 결정 구조에 변화가 있음을 알 수 있으며 실제 표면에 분포하고 있는 결정을 알아보기 위해 Fig. 3 과 같이 XRD를 동원하여 분석한 결과 표면에 anatase의 TiO₂ 결정구조가 형성되어 Ti가 양극산화 과정을 통해 TiO₂인 광촉매로 전환되었음을 알 수 있다.[5] 결정이 2가지이상 존재하는 것은 비교적 강도가 약한 anatase가 형성 후 전해질에 의해 침식을 받아 결정구조가 깨지면서 rutile로 전환된 것으로 추정되며 이는 전해질의 농도를 높이면서 rutile 결정의 분포가 상승되는 것을 관찰함으로써 확인할 수 있었다.[5]

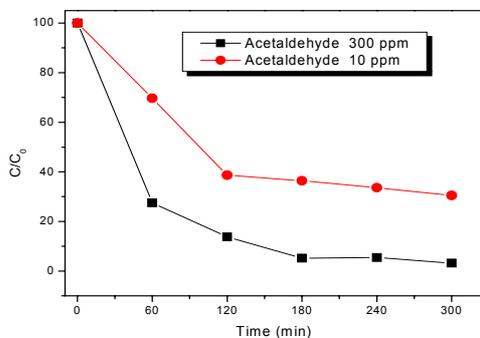


Fig 4. Removal of acetaldehyde with initial concentration

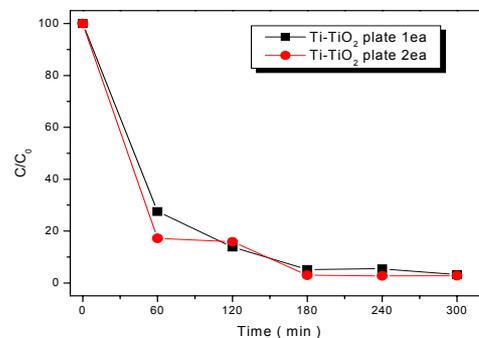


Fig 5. Removal of acetaldehyde with number of TiO₂ plate

Fig. 4는 초기 농도에 따른 반응 결과이다. 초기 농도를 300ppm로 하였을 경우가 10ppm의 농도로 한 경우보다 반응속도나 전체 제거율이 좋은 것으로 결과가 나타났다. 반응물의 농도가 낮은 경우 촉매에 접촉할 확률이 적어지기 때문에 산화반응이 일어나기 어려워진다. 따라서 높은 농도일 경우가 분해 반응 속도가 빠르게 되며 위의 결과에서도 확인할 수 있다. 농도에 따른 반응 제거율을 비교해 보면 300ppm으로 시작한 쪽의 acetaldehyde 제거율이 약 96%인데 비해 10ppm으로 시작한 반응의 acetaldehyde 제거율은 약 69%로 약 27%정도의 제거 성능 차이를 보이고 있다.

Fig. 5는 촉매의 양을 달리하였을 경우에 반응결과의 차이를 비교 분석한 것이다. 디스크 형태의 Ti plate 개수를 늘려가며 실험하였다. 초기 농도를 동일하게 하고 측정하였으며 측정결과 약간의 차이를 보이고는 있으나 반응 속도적인 면에서 보면 거의 유사한 값을 보여주고 있다. 이것은 하나의 Ti plate가 지니는 분해성능이 전체 제거율에 영향을 준다는 사실을 알려준다. Ti plate의 개수를 늘릴 경우 반응 속도의 상승을 유도할 수 있지만 최종적인 제거율이 변화하지는 않았다.

결론

1. 양극산화로 제조된 TiO_2 광촉매는 광학 활성을 나타내는 anatase 결정이 성장되었음을 XRD를 통해 확인할 수 있었다.
2. 양극산화 TiO_2 의 표면은 무수한 작은 미세 기공을 형성하고 있다.
3. VOC 제거 반응결과 양극산화 TiO_2 는 광학 활성을 지니고 있으며 아세트알데히드를 1시간내에 약 70%이상 분해하였다.

참고문헌

1. A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37 (1972)
2. 김수진 외, Photodegradation of gas-phase acetaldehyde using TiO_2 Photocatalysts, 화학공학의 이론과 응용, 제 9권 1호, p 1240, (2003)
3. 이창엽, 설용건, 서정쌍, 화학공학의 이론과 응용, 제 5권 1호, p 189, 양극산화에 의한 다공성 알루미늄의 제조와 microwave synthesis를 이용한 zeolite-Y의 응용에 관한 연구, (1999)
4. E.Obuchi, T. Sakamoto and K. Nakano, Chemical Engineering Science 54(1999) 1525-1530, Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO_2/SiO_2 catalyst, (1999)
5. 정지훈, 안소정, 화학공학의 이론과 응용, 9권2호, p 1634~1637, 양극산화에 의해 제조된 TiO_2 이용한 광촉매 반응에서의 전극효과, (2003)