

세라믹 벌집형 담체를 사용한 광촉매 반응기의 플라즈마 생성에 관한 연구

A Study of Non-thermal Plasma Generation on a Photocatalytic Reactor Using a Ceramic Honeycomb Monolith Substrate

손건석*, 윤승원**, 고성혁**, 김대중**, 송재원**, 이귀영*
Geon Seog Son, Seung Won Yun, Seong Hyuk Ko, Dae Joong Kim, Jae Won Song, Kwi Young Lee

ABSTRACT

Since photocatalysts are activated by lights of UV wavelengths, plasma is alternatively used as a light source for a photocatalytic reactor. Light intensity generated by plasma is proportional to the surface area of catalytic material, and this, in many practical applications, is prescribed by the geometry of a plasma generator. Thus, it is crucial to increase the surface area for sufficient light intensity for photocatalytic reaction. For example, in a pack-bed type reactor, multitudes of beads are used as a substrate in order to increase the surface area. Honeycomb monolith type substrate, which has very good surface area to volume ratio, has been difficult to apply plasma as a light source due to the fact that light penetration depth through the honeycomb monolith was too short to cover sufficient area, thus resulting in poor intensity for photocatalytic reaction. In this study, non-thermal plasma generation through a photocatalytic reactor of honeycomb monolith substrate is investigated to lengthen this short penetration depth. The ceramic honeycomb monolith substrate used in this study has the same length as a three way catalyst used for automotive applications, and it is shown that sufficient light intensity for photocatalytic reaction can also be obtained with honeycomb monolith type reactor.

주요기술용어 : Non-thermal plasma(저온 플라즈마), Photocatalyst(광촉매), Ceramic monolith honeycomb Substrate(벌집형 세라믹 담체), Reactor(반응기)

Nomenclature

AC : alternative current
CB : conduction band
cpsi : cell per square inch
D : diameter
eV : electron voltage

Hz : hertz
ICCD : intensified charge-coupled device
kV : kilo voltage
L : length
mm : millimeter
UV : ultra violet
VB : valence band
VOC : volatile organic compounds
wt% : weight percentage

* 회원, 고등기술연구원

** 회원, (주) 네오포텍

1. 서론

반도체 재료는 재료 특성상 가지는 산화, 환원 반응으로 인해 광촉매 물질로서 오랜 동안 연구되었다. 일정 에너지에, 보편적으로 자외선 파장 영역의 빛에 노출되면 반도체 재료는 전자를 주위에 내어놓고 자신은 정공(positive hole)을 갖는다. 방출된 전자와 정공에 의해 생성되는 자유반응기와 이로 인해 연쇄적으로 발생하는 이온들에 의해 산화와 환원반응이 시작된다. 산화와 환원 반응을 동시에 갖는 특성으로 인해 미국과 일본을 중심으로 20여 년부터 VOC와 폐수 처리용으로 널리 연구되어졌다. 광촉매 재료 중 산화와 환원력이 주위 환경에서 쉽게 접할 수 있는 분자를 여기하기에 적합한 CB(Conduction Band)와 VB(Vallence Band)를 갖는 재료로는 TiO_2 가 있다. TiO_2 는 인체에 무해하며 제조 원가가 타 재료에 비해 저렴하여 도료, 화장품 및 식품 첨가물로 사용되어져 왔다.

TiO_2 광촉매의 성능을 결정짓는 중요한 인자로는 광자 흡수율과 광 세기이다. 광촉매를 활성화시키기 위한 조건으로 UV 영역의 파장이 필요하며, 이 영역의 빛 세기에 의해 광촉매 활성도가 결정된다. 현재까지 널리 사용되는 광원으로는 태양 광과 UV 전구가 있다. 태양광원은 자연광을 이용하므로 유지비가 적게 드나 UV 강도가 약해 빠른 유속이나 고농도를 갖는 대상 유체에 대한 적용이 불가능하다. UV 전구의 경우, 태양광에 비해 강도가 세고 시간 및 장소에 구애 없이 사용 가능한 장점이 있으나, UV 전구의 수명이 짧고 소모된 전력의 30% 정도만이 빛에너지로 전환되는 특성으로 인해 유지비가 높은 단점이 있다. 최근 질소산화물 정화 연구에 널리 이용되고 있는 저온 플라즈마가 광원으로 연구되기 시작하였는데 이는 플라즈마가 갖는 광의 파장이 UV 영역으로 광촉매 활성화에 직접 이용 가능하며 광 강도가 강하기 때문이다. 저온 플라즈마는 전극간에 존재하는 기체 상태만 플라즈마 발생 조건에 적합하면 고르고 강한 빛을 발할 수 있으나

이를 형성하기 위한 전력 소모가 크고 공급 전압이 높아 전력공급기가 고가인 단점이 있다.

광촉매 활성을 결정짓는 다른 요인인 광자 흡수율은 촉매의 표면 특성, 비표면적, 표면 형상 및 광촉매 담지 특성에 따라 변한다.¹⁾ 광반응이 촉매 표면에서 일어나는 표면반응임을 감안하면 다른 조건이 동일하다면 표면적이 넓을수록 광반응이 발생할 확률은 증가한다. 또한 표면 형상이 표면에 담지된 광촉매가 광에 노출되기에 적합한 형태를 지니고 있을수록 광촉매 반응은 증가한다. 여기에 광촉매가 분말 상태 또는 졸 상태로 담지되는가에 따라 성능에 큰 차이를 보일 것이다. 이러한 관점에서 볼 때 현재 사용되고 있는 담체, 구슬 모양이나 평판의 담체는 넓은 비표면적을 제공하지 못하며, 구슬 담체의 경우, 평판 담체에 비해 표면적은 넓으나 배압이 증가하며 기계적 내구성이 현저히 저하되는 단점이 있다. 현재 자동차 배기정화용으로 널리 사용되는 삼원촉매의 담체로 사용하는 세라믹 벌집형 담체는 아직까지 광촉매 담체로 사용된 바가 없으며, 종이나 기타 재료로 담체 형상을 만들어 광촉매 담체로 사용하였으나 셀 안으로의 광 침투가 어려워 담체 길이가 고작 수 mm에 불과하였다. 세라믹 벌집형 담체의 경우, 셀 밀도가 50cpsi부터 900cpsi 이상까지 양산이 되고 있으며, 이 경우 모두 구슬형 담체에 비해 넓은 비표면적과 낮은 배압, 높은 기계적, 화학적 내구성을 보인다. 또한 350cpsi 이상의 경우 각 셀의 가스 통로 지름이 1mm 이하이다. 광원이 셀 안에 존재할 경우, 빛의 강도가 물체로부터의 거리의 자승에 반비례하여 감소하는 특성을 감안하면 타 담체에 비해 매우 효과적인 광 사용이 될 수 있다.

본 연구팀에서 제안한 자동차 냉시동 배기 정화용 광촉매 반응기는 광원으로 플라즈마를 사용하고, 광촉매 담체로서 세라믹 벌집형 담체를 사용하는 것을 특징으로 한다. 본 연구에서는 이러한 반응기를 설계, 제작하고 광촉매를 담지한 담체에서 발생하는 저온 플라즈마 및 반응기 특성을 평가하였다.

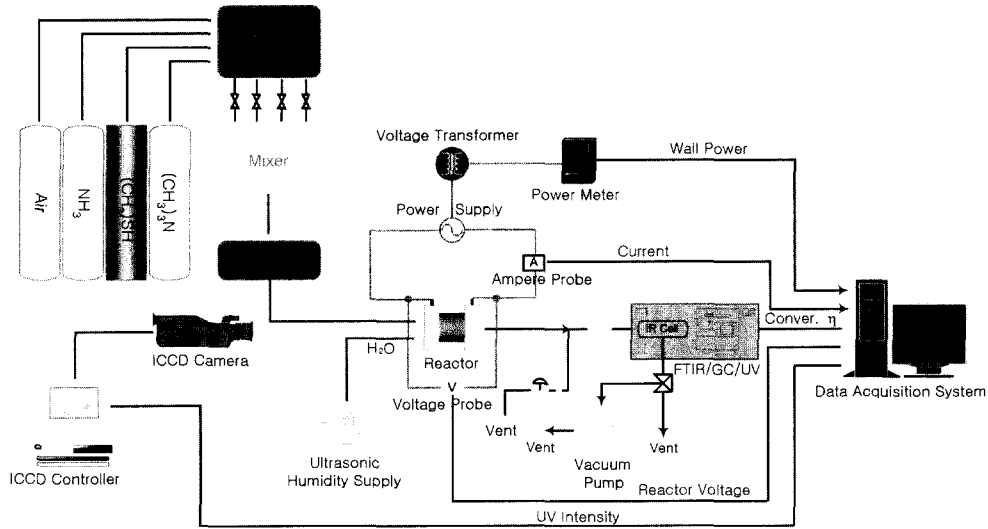


Fig. 1 Schematic diagram of the test equipment

2. 실험

2.1 광촉매 샘플

선행 연구 결과²⁾에 따라, 데구사(Degussa) P25 TiO₂를 기준 촉매, S0로 사용하였으며, 내구성을 강화하기 위해 물성을 변화한 TiO₂를 S0*로 하였다. S0* 재료는 S0 재료에 비해 수열 내구성은 크게 향상되었으나 반응성은 감소하였다. 따라서 이들을 조합하여 사용하였다. 이때 중간층으로 γ -알루미나를 20wt% 사용하여 광촉매의 접착력을 유지하였다. 담체로는 지름 93mm, 400cpsl 셀 밀도를 갖는 담체와 지름 55mm, 150cpsl 셀 밀도를 갖는 담체를 사용하였다.

2.2 광 반응기

광촉매가 담지된 세라믹 벌집형 담체의 광반응 및 활성도를 평가하기 위해 Fig. 1과 같은 실험 장치를 구성하였다. 광촉매가 담지된 세라믹 벌집형 담체 양단에 본 팀에서 고안한 전극이 위치하였으며, 공급 에너지는 60Hz, 220V AC 일반 전원을 사용한 최대출력 전압 18,000V, 60Hz, AC 타입의 상용 고전압 변압기를 사용하였다. 전체 시스템에서 소모되는 전력을 측정하기 위해 벽

전원에서 전력측정기를 이용하여 소모량을 측정하였으며, 반응기에서 소모하는 전력량 및 파형을 구하기 위해 고전압용 전압 측정기 및 전류 측정기를 반응기 배선에 연결하였다. 반응기에서 발생하는 플라즈마 광을 측정하기 위해 UV 필터를 장착한 ICCD 장치를 반응기 전단에 위치하여 플라즈마 광 영역 및 강도를 분석하였으며, 반응기로 공급하는 가스는 MFC로 그 농도를 조정하였다. MFC에 의해 조절된 가스는 혼합 장치와 수분 공급 장치를 통과하여 반응기로 유입되며, 반응기 전단과 후단에서의 농도는 FT-IR, 가스 압축기가 장착된 GC, UV를 이용하여 측정하였다. 모든 데이터는 데이터 수집기가 장착된 PC에 저장하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 저온 플라즈마 생성

Fig. 2는 광촉매가 담지된 세라믹 벌집형 담체의 전면에서 발생한 저온 플라즈마를 ICCD 장치로 촬영하여 나타낸 것이다. 담체는 지름 55mm, 길이 35mm, 셀 밀도는 150cpsl이다. 플라즈마는 촉매 표면상에서 고르게 분포하며 잘 발생함을

알 수 있다. 이때 소모된 전력은 벽 전원에서 120 Watt, 반응기에서는 60Watt이었다. 두 전력량의 차이는 코일 집합체인 전력 공급기에서 전압의 승압 과정에서 주로 소모되는 것으로 많은 개선점이 있음을 확인하였다.

Fig. 3은 Fig. 2의 플라즈마 발생과 동일한 조건

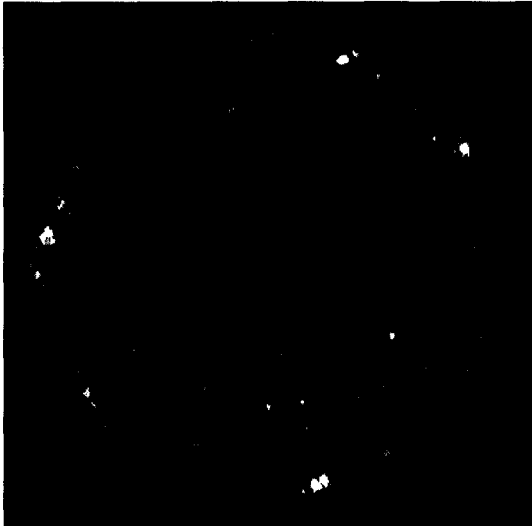


Fig. 2 Non-thermal plasma generated on a photocatalyst coated ceramic honeycomb monolith substrate (D55mm, L35mm)

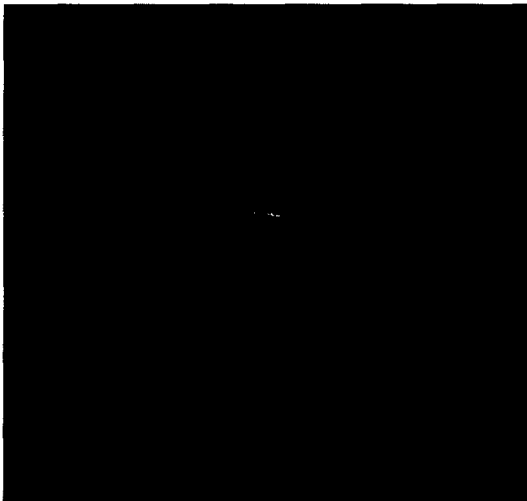


Fig. 3 Plasma penetration through cell path on a photocatalyst coated ceramic honeycomb monolith substrate

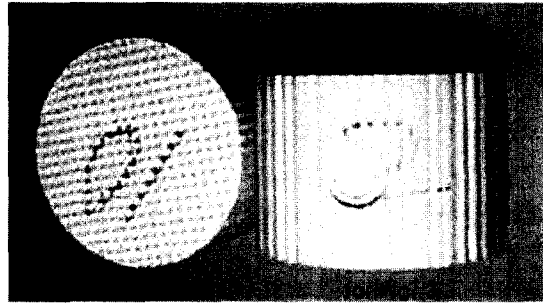


Fig. 4 Photocatalyst coated ceramic honeycomb monolith honeycomb for Fig. 2 and 3

으로 플라즈마를 발생시키며 담체에 인위적으로 가공한 구멍을 통해 셀 통로에서 발생한 저온 플라즈마를 ICCD 장치로 촬영하여 나타낸 것이다. Fig. 4는 Fig. 2와 3에서 사용한 담체 및 촬영 방향을 나타낸다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 광촉매가 담지된 담체의 경우, 담체 전단뿐만 아니라 담체 셀 안에서도 플라즈마가 고르게 발생하고 있음을 알 수 있다. Fig. 5는 광촉매를 담지하지 않은 상태의 담체만을 사용하여 반응기를 제작한 경우, Fig. 2와 동일한 조건으로 플라즈마를 촬영한 결과이다. 이때 소모되는 전력 소모량은 3~5Watt로 매우 적었다. 광촉매가 담지되지 않은 경우, 담체 길이 35mm에서 전혀 플라즈마가 발생하지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 광촉매가 플라즈마 생성에 있어 매우 중요한 역할을 담당하는 것으로 해석할 수 있다. 광촉매가 담지되지



Fig. 5 Non-thermal plasma generated on a dummy substrate

않은, 길이가 충분히 긴(18,000V에서 플라즈마 발생이 안 되는 조건) 담체만을 이용하는 경우에는 전극 사이의 거리가 너무 멀어 플라즈마 개시 전압이 실험에 사용한 18,000V보다 높아 플라즈마가 발생하지 않으나 동일한 사양의 담체에 광촉매를 담지한 경우, 18,000V에서 플라즈마가 발생한 것으로 광촉매 재료가 가지는 반도체의 특성에 기인한 것으로 판단할 수 있다. 즉, 반도체인 TiO₂는 고전압에서 전자 방출에 필요한 에너지, 3.2eV를 얻어 전자를 방출하여 플라즈마가 시작할 수 있는 전자 수를 제공하여 두 전극 사이의 개시 전압을 낮추고 여기서 발생한 플라즈마 광에 의해 다시 여기 되어 전자를 방출하는 이중적인 여기 반응 구조를 갖는 것으로 이해할 수 있다.

Fig. 6은 D93mm, L65mm, 셀 밀도는 400cps 담체를 사용한 경우 발생한 플라즈마를 담체 전단에서 측정된 결과를 나타낸다. 담체 단면적이 증가하고 길이가 길어지며 셀 밀도가 증가하였음에도 불구하고 광촉매가 담지된 담체에서는 플라즈마가 고르게 생성됨을 알 수 있다. Fig. 2, 3과 6의 결과는 아직까지 보고된 바가 없는 것으로 그 동안 광촉매의 가장 큰 단점으로 여겨지던 담체의 원시성(구슬형, 평판형)과 기존 광원(자연광, UV 전구, 플라즈마)의 셀 침투 난이성 문제

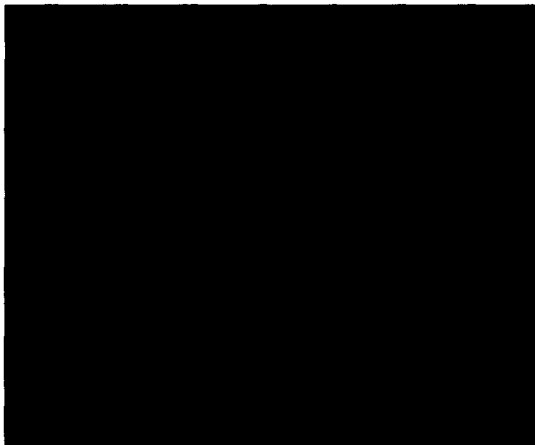


Fig. 6 Non-thermal plasma generated on a photocatalyst coated ceramic honeycomb monolith substrate (D93 mm, L65 mm)

를 동시에 해결한 것이다. 즉 표면 반응인 광반응 확률을 증가시킬 수 있는 넓은 비표면적 제공이 가능하여 고 유량, 고 농도의 가스 처리가 가능하며, 기계적, 화학적으로 내구성이 입증된 세라믹 벌집형 담체 사용이 가능하여 내구성을 향상할 수 있다. 셀 방향이 가스 통로와 평행하여 배압 발생을 최소화할 수 있어 기계적 손실을 줄일 수 있다. 여기에 셀 밀도가 올라갈수록 셀 지름이 작아져 광원으로부터 광촉매 표면까지의 거리가 짧아지므로 발생한 광의 세기를 손실없이 효율적으로 사용할 수 있다.

3.2 발생한 저온 플라즈마 광 분석

Fig. 2, 3 및 6과 같이 광촉매 담지된 세라믹 벌집형 담체 상에서 발생한 저온 플라즈마의 광을 광 파장분석기를 이용하여 분석하였다. Fig. 7은 담체 상에서 발생한 플라즈마의 파장 분석 결과를 나타낸다. TiO₂ 광촉매 여기에 필요한 360nm 이하에서 주 파장이 존재하며, 360nm 이상의 영역에서는 매우 약한 강도만이 존재하였다. Fig. 8은 광촉매 반응용으로 상용 시판되고 있는 UV 전구의 광을 광분석기로 동일한 조건에서 분석한 결과를 나타낸다. 가시광 영역인 400nm 이상의 영역에서도 주 파장이 존재하여 전기 에너지에서 빛 에너지로 전환된 후에도 광촉매가 사용할 수 없는 영역에서의 광으로 에너지 손실이 발생하고 있음을 알 수 있다. 실제로 UV 전구의 경

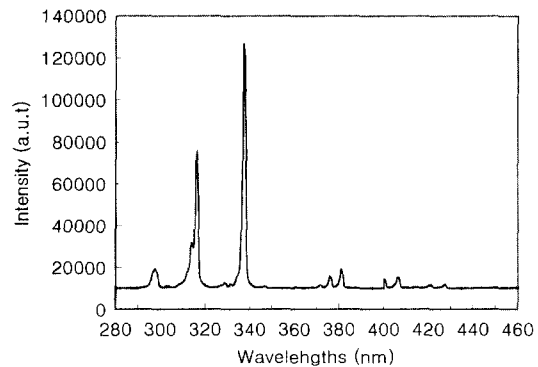


Fig. 7 Plasma spectrum of non-thermal plasma generated on a photocatalyst coated ceramic substrate

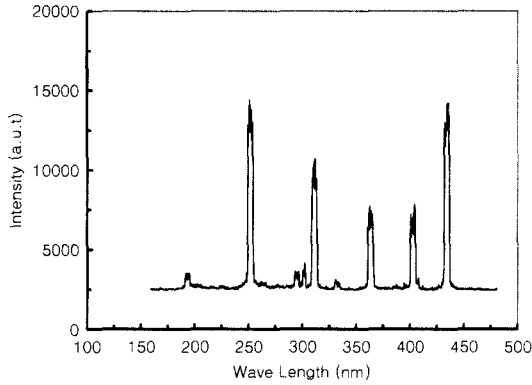


Fig. 8 UV spectrum of UV lamp

우, 실내에서 밝은 빛을 볼 수 있는 것은 이러한 가시광 영역의 주 파장이 존재하기 때문이다.

3.3 광 반응기의 전기적 특성

Fig. 9는 광촉매가 담지된 세라믹 벌집형 담체를 사용한 광 반응기의 전기적 특성을 나타낸다. 실험 조건은 앞 절에서 실험한 플라즈마 발생과 동일하며, 이때 반응기 배선에 고전압 측정기와 전류 측정기를 설치하여 1000Hz로 구한 전류 및 전압의 파형을 나타낸다. 반응기로 인입된 전압은 14.8kV의 깨끗한 사인 파형이 관찰되었으며, 전류 파형은 반응기에서 플라즈마 발생에 기인하여 파형이 변형되고 있음을 알 수 있다. 데이터 측정 속도를 보다 빠르게 할 경우, 플라즈마 발생에 의해 변형되는 전류 파형을 보다 정확하게 측정할 수 있으나 본 그림에서는 전류와 전압의 관계를 도시기 위해 상 분석이 용이한 낮은 데이터 측정 속도 결과만을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 전압과 전류의 상이 동일하다. 이는 반응기가 저항의 일종임을 의미한다. 즉, $V=IR$ 의 공식과 같이 전압과 전류 사이에 위상 차가 없어 소모되는 전력량은 반응기에 충전되거나 방전되는 과정이 없어 전력계에 표시되는 값이 실제로 반응기에서 소모되는 순간 값을 알 수 있다. 이러한 전류와 전압 관계는 광촉매를 담지하지 않은 Fig. 5의 실험에서도 동일하게 나타난다. 즉, 광촉매 담지 여부에 관계없이 세라믹 벌집형 담

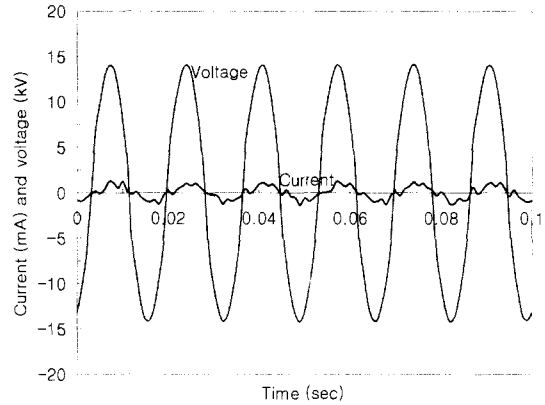


Fig. 9 Voltage and current profiles at photocatalytic reactor

체는 저항의 일종이며 반응기 전체의 전기적 성질을 주도한다. 여기서 Fig. 5 실험시 소모되는 전력량이 3~5Watt임을 감안하면 반응기가 비록 저항체이나 저항 열로 손실되는 양이 적음을 알 수 있다. 즉, Fig. 2의 광반응기에서 소모된 60 Watt의 소모 전력의 대부분은 반응기가 저항이라고 해서 대부분의 에너지가 열로 변환되는 것이 아니라 약 5~9%만이 열로 전환되어 손실되고 소모된 대부분의 에너지가 빛 에너지로 전환되었음을 유추 해석할 수 있다.

4. 결론

자동차 냉시동 배기 정화용 장치로 제안한 광촉매 반응기를 설계, 제작하고 광촉매를 담지한 세라믹 벌집형 담체에서 발생하는 저온 플라즈마 및 반응기 특성 평가 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 광촉매가 담지된 세라믹 벌집형 담체를 이용한 광촉매 반응기에 AC 18,000V, 60Hz의 전압을 인가한 경우 저온 플라즈마가 발생하며, 이때 발생하는 플라즈마는 담체 전면뿐만 아니라 셀 통로 안에서도 고르게 잘 발생한다.
- 2) 광촉매 반응기에서 광촉매는 고전압에서 전자를 방출하여 저온 플라즈마를 발생하는 과정에서 개시 전압을 낮추는 결정적인 역할을 하는 것으로 판단된다.

3) 이때 발생한 플라즈마의 파장 영역은 거의 모든 광이 광촉매 여기에 적합한 360nm 이하 영역으로 가시광 영역이 많은 UV 전구에 비해 효율적이다.

4) 광 반응기에 인입되는 전류와 전압의 상측 정 결과, 두 상이 동상으로 광반응기는 일종의 저항이나, 일반적인 저항체와 달리 열 에너지로의 변환에 의한 손실(5~9%)보다는 빛 에너지로의 변환이 주를 이루고 있어 효과적인 광 반응을 기대할 수 있다.

5) 광촉매의 가장 큰 제약 요인으로 지적되어 온 벌집형 담체 사용 제한 문제점을 해결하여 넓은 비표면적과 화학적, 높은 기계적 내구성 및 효율적인 UV광을 제공하여 고유량, 고농도 가스 처리가 가능하도록 하였으며, 넓은 응용성을 확

보하였다.

후 기

본 연구의 일부는 G7 차세대자동차기술개발 사업에 의해 지원 받았으며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) F. Akira, TiO₂ Photocatalysis; Its Application to Self-cleaning, Anti-Bacterial and Air Purifying Materials, SeiMuSe Inc., pp.32-35, 1998.
- 2) G. S. Son, S. H. Ko, D. J. Kim, K. Y. Lee, "A Study of Hydrocarbon Reduction with Photocatalysts," KSAE '99 Autumn Conference Proceeding, Vol.1, KSAE 99380154, pp.155-160, 1999.