

## 이산화티탄에 의한 삼염화에틸렌의 광촉매 분해반응

이 용 두 · 안 병 현\* · 임 권 택\*\* · 정 연 태\*\* · 이 근 대 · 홍 성 수†

부경대학교 공과대학 화학공학부, \*재료공학부, \*\*화상정보공학부  
(1999년 7월 19일 접수, 1999년 10월 23일 채택)

### Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene over Titanium Dioxides

Yong-Doo Lee, Byung-Hyun Ahn\*, Kwon-Taek Lim\*\*, Yeon-Tae Jung\*\*, Gun-Dae Lee, and Seong-Soo Hong†

School of Chemical Engineering, \*Material Engineering,

\*\*Imaging Science & Technology, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

(Received July 19, 1999; accepted October 23, 1999)

요약: 자외선 조사하에서  $TiO_2$ 를 촉매로 하여 trichloroethylene의 광분해반응을 행하였다. 여러 가지  $TiO_2$  촉매의 활성을 비교하였고, 반응조건에 따른 광분해 활성을 조사하였다. 또한 빛의 세기에 따른 분해활성과 반응물에 첨가된 물의 영향을 조사하였다. 여러 가지  $TiO_2$  촉매에서 P-25가 가장 높은 활성을 보였고, anatase형이 rutile형보다 높은 활성을 보였다. 또한 반응물의 유속이 느릴수록 또한 초기농도가 낮을수록 trichloroethylene의 분해 반응 활성은 증가하였고, 산화제로서 공기를 사용하는 것이 효과적이었다. 한편 반응물에 첨가된 물은 촉매의 활성을 감소시켰고, 빛의 세기가 증가할수록 분해 반응속도가 증가하였으나 태양광에 의해서는 분해율이 매우 낮았다. trichloroethylene의 농도가 낮을 경우에는 촉매의 활성저하가 거의 일어나지 않았다.

**Abstract:** Photocatalytic degradation of trichloroethylene has been carried out with UV-illuminated  $TiO_2$ -coated pyrex reactor in gas phase. Three commercial  $TiO_2$  oxides were used as catalysts. The effect of reaction conditions, initial concentration of trichloroethylene, concentration of oxidant and light intensity on the photocatalytic activity were examined. Anatase-type catalyst showed higher activity than rutile-type, but P-25 catalyst showed the highest activity. The degradation rate increased with the decrease of flow rate and initial trichloroethylene concentration. It was preferable to use air as an oxidant. In addition, reactants with the water vapor decreased the activity and the degradation rate increased with the increase of light intensity, but it was very low with solar light. Photocatalytic deactivation was not observed at low concentration of trichloroethylene.

**Keywords:** photocatalytic degradation of trichloroethylene,  $TiO_2$ -coated pyrex reactor, P-25, anatase, rutile catalyst

### 1. 서 론

오늘날 산업의 발달에 따라 현재까지 수백만종의 화학물질이 사용되고 있고 또한 개발 중에 있다. 그 중에서도 냄새를 유발하는 물질이 약 50만종이고 약 1만종 정도는 악취물질로 분류되고 있으며, 이러한 악취유발물질은 사람의 건강에 유해물질로서 정신적으로도 많은 피해를 유발시킨다[1]. 각종 용제를 사용하고 있는 산업 현장, 자동차 내에서의 악취, 실험실에서 존재하는 각종 화학물질 뿐만 아니라 가정에서도 부엌이나 화장실의 냄새 등이 대표적인 예이다[2,3].

이러한 악취를 처리하기 위해서 사용되고 있는 일반적인 방법은 환기나 방향제의 사용 및 탈취장치의 사용 등이 있는데, 환기시키는 방법은 근본적인 대책이 아닌 순간적인 대처방법이며 방향제를 사용하는 것도 후각을 피로하게 만들 뿐 근본적인 대처방법이 아니다. 탈취장치를 설치하는 것이 가장 효과적인 방법이 될 수 있으나 기존의 구조물 내에 설치할 수 있는 공간이 필요하다는 점과 탈취제의 교체에 따른 비용의 증가 등 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 이와 같은 방법들의 단점을 보완하기 위해서는 높은 제거 효율과 경제성을 가지며, 수명이 길고 기존의 구조물에 쉽게 부착시킬 수 있으며 이차적인 환경오염을 일으키지 않는 재료를 사용

해야 한다.

이와 같은 조건을 가장 잘 충족시킬 수 있는 물질로서 광촉매를 들 수 있는데, 광촉매로 주로 사용되고 있는 이산화티탄은 상온, 대기 중에서 강한 산화력을 갖고 있으며 화학적으로 매우 안정할 뿐만 아니라 가격면에서도 비교적 저렴하므로 현재까지 많은 기초 연구가 진행되어 왔고 실용화를 위한 연구도 많은 진전을 가져왔다[4].

광촉매를 이용한 유해가스의 처리기술은 빛이 잘 닿는 유리 등에 이산화티탄을 코팅시켜 유기물질을 분해시키는 방법으로서 상온, 상압에서 조작할 수 있고, 공기를 산화제로 사용할 수 있으며 또한 최종 생성물이 무해한 물질로 분해되므로 2차오염의 우려도 없다는 장점이 있다. 그리고 광촉매를 사용할 경우 수명이 반영구적이고 유지관리가 거의 필요하지 않기 때문에 경제적이다. 이와 같은 광촉매 산화반응은 방향족 화합물[5,6], 알코올[7] 및 할로젠화 탄화수소[8]들의 분해에 많이 연구되어져 왔다.

본 연구에서는 유리에 이산화티탄을 코팅시킨 광촉매 반응기를 사용하여 산업현장에서 많이 발생하는 삼염화 에틸렌(Trichloroethylene; TCE)의 광분해에 대해 조사하였다. 또한 반응물의 초기 농도, 반응물의 유속, 산소의 농도 및 빛의 세기 등 반응조건에 따른 촉매의 활성을 조사하였고, 여러 종류의 이산화티탄의 활성도 비교 조사하였다.

† 주 저자 (e-mail: sshong@pine.pku.ac.kr)

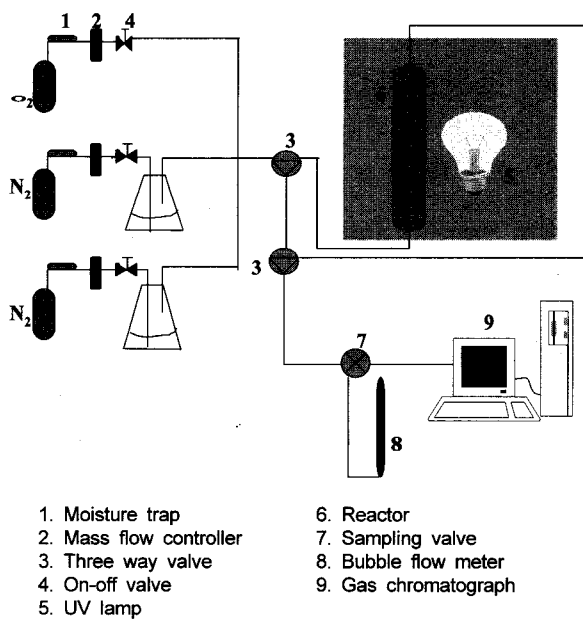


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2. 실험

본 연구에서 사용한 TiO<sub>2</sub>는 Degussa(P-25)와 Aldrich(anatase, rutile)에서 직접 구입하여 사용하였다. 이들 촉매들은 Scanning Electron Microscopy(SEM)로 20 kV의 가속전압을 사용하여 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기를 20000배로 촬영하였고 촉매의 표면적을 측정하기 위해 표면적 측정장치(Quntachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 측정하였으며, Diffuse Reflectance Spectroscopy(DRS, Varian Cary 100)로 흡광도를 측정하여 띠틈격을 계산하였다.

광촉매 반응은 연속식 반응장치를 사용하였고 Figure 1에 개략도를 나타내었다. 반응기는 파이렉스로 제조된 이중관 광반응기로 제조하여 사용하였으며, 반응기의 총 길이는 300 mm이며 바깥관의 안지름은 20 mm이며 두께는 2.5 mm이며, 안쪽관의 바깥지름은 16 mm인 관을 사용하였다. 이렇게 제조된 반응기에 TiO<sub>2</sub>를 알코올과 혼합시켜 슬러지 형태로 하여 반응기의 바깥쪽관의 내벽과 안쪽관의 외벽에 균일하게 코팅한후, 120 °C에서 건조시켰다. 그리고 이와 같은 과정을 원하는 질량의 TiO<sub>2</sub>가 코팅될 때까지 반복하였다. 그리고 마지막으로 촉매의 anatase의 구조가 바뀌지 않는 온도 범위인 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 사용하였다.

반응기에 조사하는 광원은 8 W black light lamp(Sankyo Denki Japan-BLB)를 사용하였으며, 램프를 반응기 주위를 둘러싸는 형태로 1~3개까지 설치하여 실험하였다. 이 램프의 최대파장은 365 nm이다. 반응기의 온도는 램프에서 나오는 열로 인하여 50±2 °C 정도이며 외부의 다른 빛에너지의 영향을 최소화하기 위해 암흑상자 속에서 실험하였고 램프에서 조사하는 빛을 최대한 반응에 이용하기 위해 램프 주위에 반사갓을 설치하였다.

초고순도의 질소를 운반기체로 사용하여 TCE를 기화시켜 실험하였고 운반기체의 유량을 조절하여 TCE의 농도를 14475~22860 ppmv로 공급하였다. 산화제로는 초고순도의 산소를 사용하였으며 산소의 농도는 21%를 기준으로 하였고, 필요에 따라 농도를 달리 하였다. 한편 물의 영향을 조사하는 경우에는 질소를 운반기체로 사용하여 물을 공급하였고, 이 혼합가스의 총유량은 50~400 mL/min으로 하여 실험하였다.

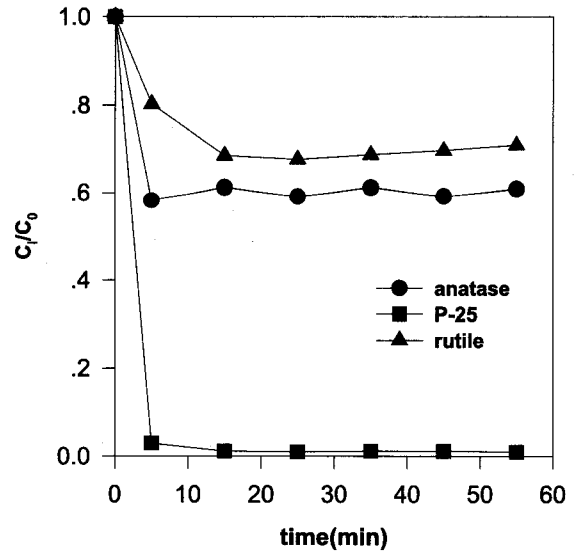


Figure 2. Photocatalytic degradation of trichloroethylene over various TiO<sub>2</sub> catalysts: C<sub>0</sub> = 22860 ppm, F = 50 mL/min, W = 0.5 g.

촉매의 반응활성은 가스 크로마토그래프(SHIMADZU GC-14B)로 반응전의 TCE의 농도를 측정하고, 그리고 촉매가 코팅된 반응기로 TCE를 통과시켜 UV 램프로 빛을 조사하여 반응 후의 농도를 측정하여 초기 농도와 반응 후의 농도의 비로 반응활성을 측정하였다. 이때 충전물질로서는 OV-101을 사용하였고 검출기로는 불꽃 이온화 검출기(FID)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO<sub>2</sub> 촉매의 물리적 특성 및 활성비교

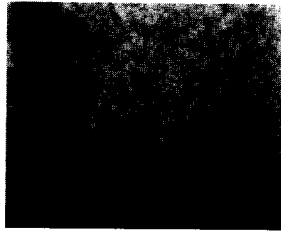
TiO<sub>2</sub>의 결정구조에는 anatase, rutile 및 brookite의 세 종류가 있으며, anatase 및 rutile 구조를 가지는 것이 주로 광촉매반응에 사용된다. 보고된 광촉매의 실험결과에 의하면 일반적으로 anatase 구조가 rutile 구조보다 우수한 광촉매 활성을 보인다[9,10]. 이것은 anatase에 비해 rutile 구조의 흡착능력이 작으며 또한 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합속도가 빠르기 때문인 것으로 추정되지만[11], 아직까지 그 이유에 대한 정확한 정설은 없다. 따라서 본 연구에서는 anatase, rutile 및 두 가지 구조가 섞여 있는 P-25와 같은 TiO<sub>2</sub> 구조에 따른 특성을 조사하고 TCE의 분해반응 활성과 촉매의 특성의 상관성을 조사하였다.

여러 가지 촉매를 이용한 TCE의 광분해 반응 활성을 조사하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 여기서 C<sub>0</sub>는 TCE의 초기농도이고 C<sub>t</sub>는 일정 반응시간 후의 농도를 나타낸다. P-25를 코팅시킨 경우에는 반응시작 5분만에 거의 대부분의 TCE가 분해되었고, anatase형은 rutile에 비해서는 분해활성이 높았으나 P-25에 비해서는 약 40% 정도의 분해활성을 보여주었다. 따라서 rutile의 구조에 비해 anatase 구조를 가진 것이 광분해 반응에서 활성이 좋다는 기존의 보고와는 어느 정도 일치하고 있다[9,10]. 그러나 rutile의 구조를 25% 갖고 있는 P-25가 최고의 활성을 보여주고 있는 이유는 명확하지 않다.

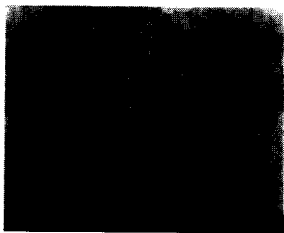
따라서 표면적과 활성과의 관계를 조사하기 위해 촉매의 표면적을 Table 1에 나타내었다. 여기서 BET 장치에 의해 얻어진 P-25의 표면적이 다른 두 촉매에 비해 현저하게 크다. 일반적으로 광촉매 반응은 빛의 조사가 이루어지고 있는 촉매의 표면에서 주로 진행되므로 촉매의 표면적이 크면 활성이 증가하기 때문으로 생각된다.

Table 1. Physical Properties of Various TiO<sub>2</sub> Catalysts

| Catalyst | Surface Area (m <sup>2</sup> /g) | Band Gap(eV) |
|----------|----------------------------------|--------------|
| P-25     | 51.0                             | 3.1          |
| Anatase  | 10.1                             | 3.2          |
| Rutile   | 1.1                              | 3.0          |



(a)



(b)



(c)

Figure 3. SEM micrographs for various TiO<sub>2</sub> catalysts: a) P-25; b) anatase; c) rutile.

한편 일반적으로 입자의 크기가 작아질수록 광촉매 반응의 활성이 좋아진다는 “미립자 효과”가 널리 알려져 있다[11]. 따라서 본 연구에서도 입자의 크기와 반응활성과의 관계를 알아보았다. SEM을 이용하여 조사한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 입자의 크기가 P-25, anatase, rutile의 순서로 커지는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 앞의 Figure 2에서 나타났던 것처럼 반응활성의 순서와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 즉 입자의 크기가 작아질수록 앞에서 언급한 미립자 효과에 의해 반응활성이 증가하는 것으로 생각된다.

광촉매 반응에서 반응성에 영향을 줄 수 있는 다른 인자로 촉매가 광원으로로부터 나오는 에너지를 얼마나 잘 흡수 하는가를 들 수 있다. 이것은 촉매의 흡광용량(light-absorption capacity)과 띠틈격(band gap)에 의해서 달라진다. 즉 띠틈격이 클수록 그 보다 작은 에너지를 가지는 빛을 흡수할 수 없으므로 에너지 흡수율이 떨어진다. 이것을 알아보기 위해 DRS 실험을 행하였으며, 여기서 구한 띠틈격을 Table 1에 나타내었다. Anatase가 rutile보다 띠틈격이 더욱 크다는 기존의 연구보고와 잘 일치하였으며[12], 띠틈격의 값이 가장 작은 rutile의 경우에 활성이 가장 나쁜 것으로 나타났고, P-25의 경우에는 띠틈격의 값이 중간값을 보여주고 있다. 따라서 반응활성과 띠틈격은 서로 상관관계를 잘 나타내지 않고 있음을 볼 수 있다.

이와 같은 결과로부터 anatase와 rutile이 섞여 있는 P-25가 가장 높은 활성을 보여주고 있으며, 이것은 여러 종류의 광촉매 반응에서도 같은 경향을 보여주고 있다[13-15]. 따라서 TCE의 광분해 반응에서 활성에 영향을 주는 인자들은 표면적과 입자의 크기와 같은 물리적 성질에 의해서 어느 정도 영향을 받는다는 것을 알 수 있으며, 이외에도 촉매표면에서의 광화학 반응성과 같은 또 다른 인자들이 중요한 변수로 작용하는 것으로 생각된다.

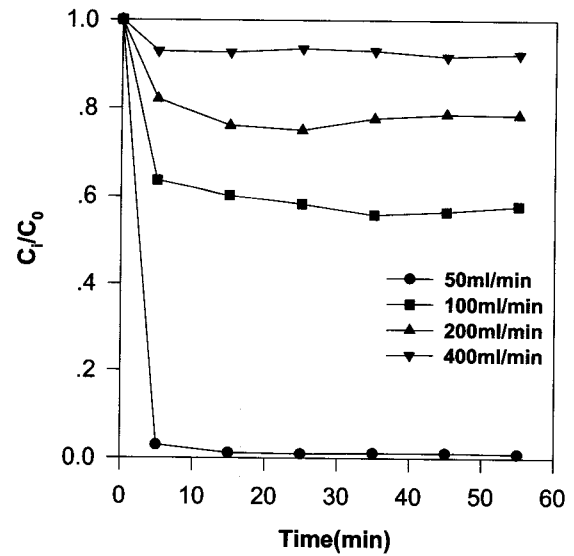


Figure 4. Effect of flow rate on the photocatalytic degradation of trichloroethylene over P-25 catalyst: C<sub>0</sub> = 22860 ppm, W = 0.5 g.

3.2. 반응조건의 영향

광촉매 반응에 의한 휘발성 유기화합물의 분해과정에서 전체 반응에 영향을 미치는 인자들로써 반응물의 초기농도, 반응온도, 산화제의 농도, 반응물의 유속 및 촉매의 질량 등이 있다. 따라서 앞의 실험에서 최대 활성을 보인 P-25 촉매상에서 반응조건에 따른 TCE의 분해활성을 살펴봄으로써 최적 반응조건을 찾고자 한다.

Figure 4에서 유속의 변화에 따른 분해율을 나타내었다. 유속에 감소함에 따라 분해율이 증가하는 것을 볼 수 있다.

본 연구에서와 같이 원통형의 반응기에 얇은 필름의 형태로 코팅된 촉매층으로서 자외선이 충분히 통과할 수 있는 경우에는 입자간의 전달저항은 충분히 무시될 수 있으므로 유속단계를 결정하는 인자로서는 반응물의 물질전달 및 표면반응저항이 있다. 만약 전자의 영향을 받는다면 반응물의 유속이 빨라지게 되면 물질전달 영향이 감소하므로 반응속도가 증가하게 된다. 그러나 본 실험의 결과와 같이 유속의 증가에 따라서 오히려 반응속도가 감소하는 것은 반응속도가 물질전달의 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. 따라서 낮은 공간속도에서 TCE의 분해율이 크다는 것은 접촉시간의 증가에 따른 반응성의 증가로 해석된다.

Figure 5에서는 TCE의 초기농도에 따른 분해율을 나타내었다. 초기농도가 증가할수록 분해율은 감소하는 것을 볼 수 있다. 광촉매 반응에 의한 여러 종류의 유기화합물의 분해에서 이와 유사한 결과를 볼 수 있다[8].

일반적으로 오염물의 처리에 있어 초기농도는 중요한 요소로 작용하고 있으며, 또한 일반적으로 분해반응은 Langmuir-Hinshelwood 메카니즘을 따르며 초기농도가 낮은 경우에는 주로 1차 반응속도식을 따르는 것으로 보고되고 있다[1,8,16]. 따라서 반응속도는 초기농도에 반비례하게 되어 초기농도가 낮아질수록 반응속도가 증가하는 것으로 생각된다. 이러한 결과로부터 광촉매 반응을 이용하여 낮은 농도의 오염물질을 보다 효율적으로 처리할 수 있을 것으로 생각된다.

촉매의 양을 변화시키면서 일정농도의 TCE의 광분해 활성을 조사하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

일반적으로 광촉매 반응에서는 촉매량의 증가에 따라 분해율이 증가하다가 일정 수준의 촉매량 이상에서는 더 이상의 분해율 증가를 나타내지 않게 된다[17]. 즉 광촉매가 광에너지를 완전히 흡

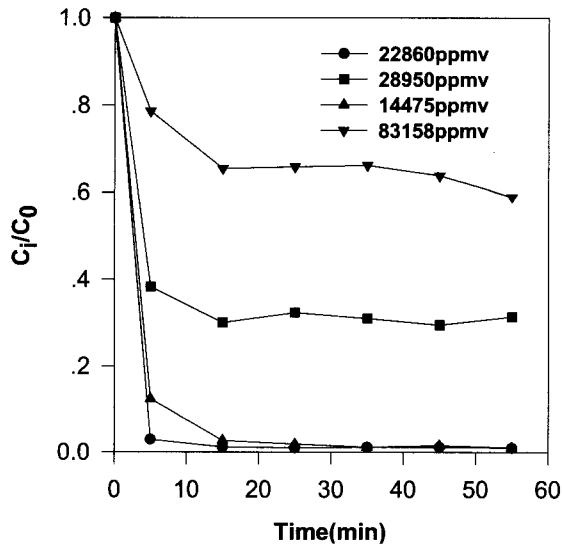


Figure 5. Effect of initial trichloroethylene concentration on the photocatalytic degradation of trichloroethylene over P-25 catalyst: W = 0.5 g, F = 50 mL/min.

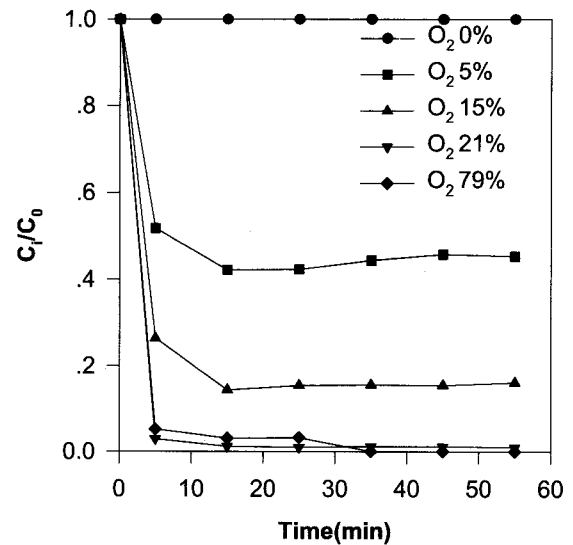


Figure 7. Effect of oxygen concentration on the photocatalytic degradation of trichloroethylene over P-25 catalyst: C<sub>0</sub> = 22860 ppm, F = 50 mL/min, W = 0.5 g.

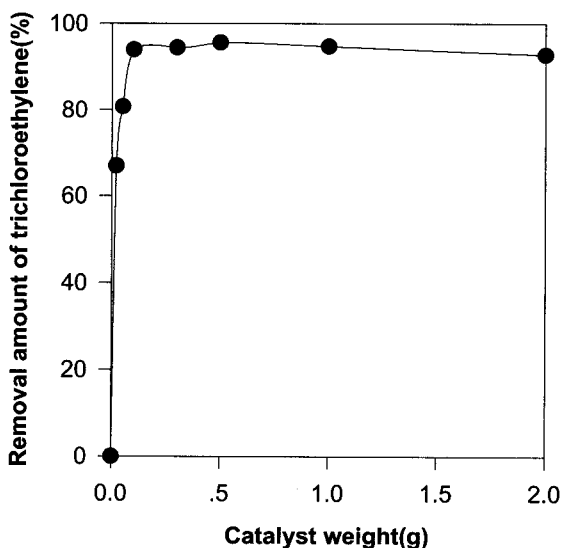


Figure 6. Effect of catalyst weight on the photocatalytic degradation of trichloroethylene over P-25 catalyst: C<sub>0</sub> = 22860 ppm, F = 50 mL/min.

수할 수 있을 때까지는 촉매량의 증가에 따라 분해율도 증가하지만 그 이상의 촉매량의 증가에 의해서는 분해율의 증가 효과를 볼 수 없게 된다. 본 연구 결과에 있어서도 촉매량이 증가함에 따라 분해율이 증가하다가 0.1 g 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 촉매량의 증가에 따라 공급되는 광 에너지를 보다 많이 흡수할 수 있고, 또한 반응물이 촉매상에서 반응할 수 있는 가능성이 커지기 때문으로 생각된다. 그러나 일정 수준 이상의 촉매량에 있어서는 이미 반응에 필요한 활성점이 충분히 존재하며, 또한 지나치게 많은 양의 촉매를 반응기에 코팅하면 오히려 빛의 투과를 방해할 수 있을 뿐만 아니라 TCE의 분해 반응이 촉매의 표면에서 주로 진행되므로 촉매의 증가에 따른 효과가 나타나지 않는 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 많은 광촉매 반응에서 보여주고 있다[17].

이러한 결과로부터 일정농도의 기상 유기화합물을 보다 효율적으로 분해 처리하기 위해서는 적정량의 광촉매 사용이 중요한 것으로 판단된다.

휘발성 유기화합물의 광촉매 분해반응에서 산소의 공급원으로서 주로 사용될 수 있는 것은 공기이다. 따라서 분해되는 아주 적은 양의 휘발성 유기화합물에 비해 공급되는 산소의 양은 항상 과잉으로 공급되기 쉽다. 따라서 산소의 농도에 대해 TCE의 분해반응 속도는 의역차(pseudo-zero order) 반응으로 나타낼 수 있다. 그러나 산소의 분압에 따른 분해반응의 속도는 조사해볼 필요가 있다. 따라서 공기에 비해 산소의 농도가 희박하거나 또는 과잉으로 공급되었던 간에 TCE의 분해반응에서 최적의 산소농도가 존재할 것이다.

Figure 7에서 산소의 농도에 따른 TCE의 광분해 반응성을 나타내었다. 산소가 존재하지 않는 경우에는 분해반응이 전혀 일어나지 않으며, 산소의 농도가 증가할수록 TCE의 분해속도가 증가하다가 공기 중의 산소의 농도인 21%에서 최대값을 보이고 그 이상 산소의 농도가 증가하여도 분해반응의 속도는 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 따라서 산화제로서 공기를 사용하는 것이 가장 효과적인 것을 알 수 있다.

### 3.3. 수증기의 영향

실제로 대기 중에 존재하는 유해가스에는 다량의 수증기가 존재하고 있으며, 이들은 광촉매 반응의 활성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 따라서 반응물 중에 일정량의 수증기를 함께 공급하여 TCE의 광분해 반응의 활성을 조사하여 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 반응물의 농도에 비해 수증기의 농도가 매우 적은 경우를 제외하고는 수증기의 첨가에 따라 분해반응의 활성이 감소하는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 광촉매 반응은 수증기의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Isopropanol이나 TCE의 분해반응에서는 수증기는 반응속도를 늦추는 것으로 알려져 있고[8,18], 1-butanol의 분해반응에서는 아무런 영향을 미치지 않고, *m*-xylene의 산화반응에서는 오히려 반응속도를 증가시키는 것으로 보고되고 있다[19].

Figure 8에 나타난 것과 같이 TCE의 광촉매 분해반응에서 수증기의 공급은 분해율을 감소시키는 것을 볼 수 있다. 수증기의 공급

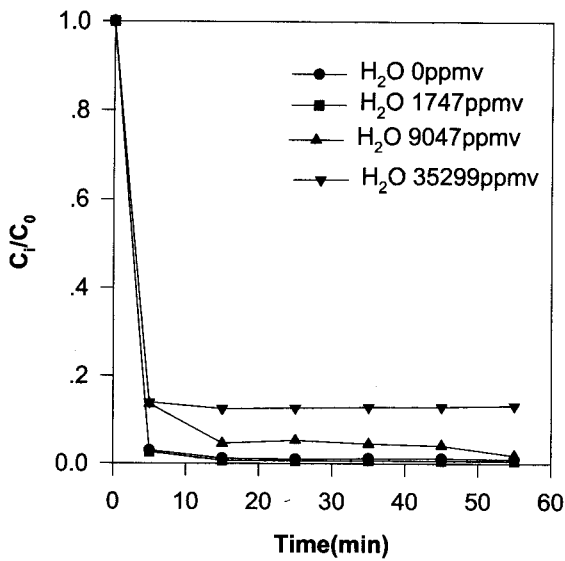


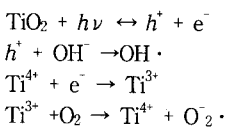
Figure 8. Effect of H<sub>2</sub>O vapor concentration on the photocatalytic degradation of trichloroethylene over P-25 catalyst: C<sub>0</sub> = 22860 ppm, F = 50 mL/min, W = 0.5 g.

에 의해 TiO<sub>2</sub>의 표면에 수산기를 생성시키는 것으로 알려져 있으며[20], 수산기는 수소결합이나 공유결합에 의해 TCE와 결합한다. 또한 이 수산기는 TCE와 수증기 분자간의 경쟁적인 흡착을 일으키므로 수증기와도 수소결합을 형성할 수 있다. 따라서 TiO<sub>2</sub> 표면에서 수증기 분자의 점차적인 축적은 TCE의 흡착을 방해하게 된다. 이와 같은 현상은 수증기의 농도가 낮을 때는 느리게 진행되지만 수증기의 농도가 높을 때에는 빠른 속도로 진행되어 TCE의 분해반응의 속도를 늦추는 것으로 생각된다. 또한 Raupp 등[21]에 의하면, TCE의 광촉매 반응이 일어나기 전에 반드시 수증기의 탈착이 선행되어야 하고, 또한 이 수증기는 electron holes과 결합하여 OH 라디칼을 생성할 수 있다고 보고하고 있다. 산소분자는 전자들과 결합하여 O<sub>2</sub>를 생성시키지만 광촉매 반응이 진행되는 동안에는 계속적인 OH 라디칼의 소모가 일어나므로 촉매활성을 유지하기 위해 수화반응에 의해 지속적인 공급이 필요하게 된다. 따라서 수증기의 농도가 낮을 경우에는 일정한 반응속도를 유지하기 위한 소비와 흡착간의 평형이 이루어지지만, 수증기의 농도가 증가하게 되면 촉매표면에 수증기 분자의 흡착이 크게 증가함으로써 평형이 파괴되어 낮은 반응속도를 나타나게 된다.

3.4. 광량의 영향

광촉매 반응은 빛의 세기의 영향을 크게 받는다. 빛의 세기에 따른 TCE의 분해활성을 측정하여 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. 자외선이 없는 경우에는 분해반응이 전혀 진행되지 않았고, 태양광을 조사한 경우에는 약 10% 정도의 분해가 일어났다. 그러나 자외선을 조사하면 분해반응이 급격히 진행되었고, 빛의 세기를 증가시키면 분해율이 증가하였다.

광촉매 반응은 TiO<sub>2</sub>의 표면을 빛에 의해 활성화시켜 정공과 전자를 생성시키는 것으로 개시된다[6].



이와 같은 정공과 전자의 생성량 및 속도는 광의 조사량, 반도체

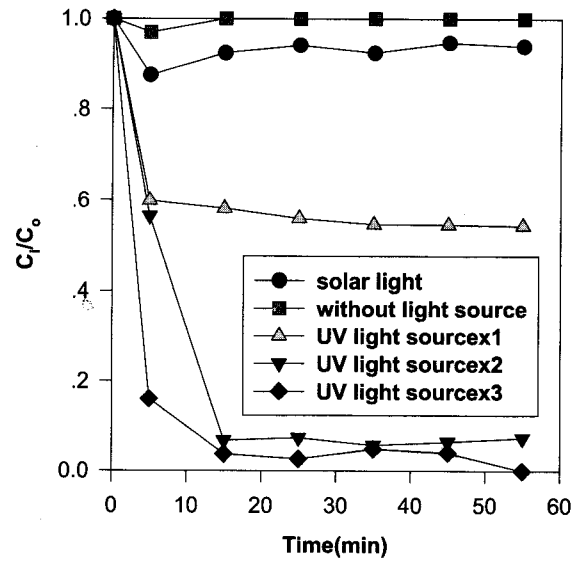


Figure 9. Effect of light intensity on the photocatalytic degradation of trichloroethylene over P-25 catalyst: C<sub>0</sub> = 22860 ppm, F = 50 mL/min, W = 0.5 g.

의 종류, 촉매의 농도 및 입자의 크기와 관계가 있다. 또한 유기화합물의 분해 반응과 같은 반응물의 산화반응은 정공의 영향을 주로 받는 것으로 알려져 있다[22]. 여기서 광의 조사량을 제외한 나머지 조건이 동일하다면 광의 조사량에 의해 분해반응의 활성이 주로 영향을 받게 되므로 많은 양의 자외선을 쬐어주게 되면 정공의 생성량이 증가하고 분해반응의 속도가 증가하는 것으로 생각된다.

또한 Peral 등[6]에 의하면 광촉매 반응의 속도는 다음과 같이 빛의 세기의 함수로 나타난다고 보고하고 있다.

$$k = k_0 I^\alpha$$

여기서 k<sub>0</sub>는 빛의 세기와 무관한 속도상수이고, I는 빛의 세기이고 α는 반응차수이다. Figure 9에서 나타난 것처럼 자외선 lamp를 한 개 사용하였을 경우에 비해 두 개를 사용하면 분해속도가 거의 두 배로 증가하였는데, 이것은 lamp의 수의 증가에 따라 광의 조사량이 두 배가 되기 때문으로 생각된다. 한편 lamp의 수를 세 개를 사용하여도 두 개에 비해 반응속도가 증가하지 않는 이유는 두 개를 사용하였을 경우에 이미 TCE의 분해가 거의 이루어졌고 더 이상의 광의 세기를 증가시켜도 분해반응에 사용되지 않기 때문으로 생각된다. 또한 태양광을 조사한 경우에는 자외선에 비해 분해가 10% 정도밖에 진행되지 않는데, 이것은 태양광 중에서 자외선이 차지하는 비율이 5% 정도밖에 되지 않아 광에너지의 전환효율이 매우 낮기 때문으로 생각된다[23].

3.5. TiO<sub>2</sub> 촉매의 수명조사

Figure 10에 광촉매의 비활성화가 진행되는지를 알아보기 위해서 충분히 많은 시간 동안 반응을 행하였을 경우 TCE의 분해활성을 나타내었다. TCE의 농도가 낮은 경우에는 30시간 동안 반응을 행하여도 활성의 저하가 거의 일어나지 않는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 광촉매 반응에서 촉매의 수명은 매우 중요한 인자로 작용하게 된다. 따라서 촉매의 비활성화를 방지하기 위한 반응조건 선택은 촉매의 활성과 마찬가지로 매우 중요하다. 광촉매 반응에서 대부분의 탄화수소는 표면에 흡착된 carboxylate 화합물들이 촉매의 활성점을 막음으로서 비활성화가 진행된다고 보고하고 있

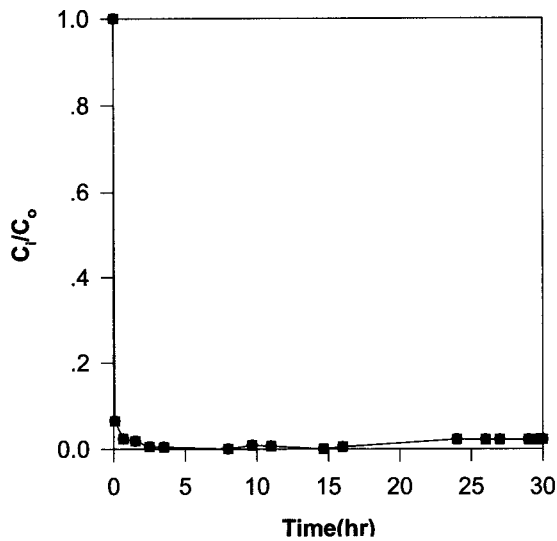


Figure 10. Long-term catalytic activity on the photocatalytic degradation of trichloroethylene over P-25 catalyst:  $C_0 = 1737$  ppm,  $C_{H_2O} = 7830$  ppm,  $F = 50$  mL/min,  $W = 0.5$  g.

으며[24], Falconer 등[25]에 의하면 TCE의 분해반응에서는 촉매표면에 일산화탄소나 이산화탄소의 흡착량이 증가하게 되면 역시 촉매의 활성점을 잠식함으로써 광촉매의 활성이 떨어진다고 보고하고 있다. 한편 Dipple 등[7]에 의하면 반응물과 함께 공급된 수증기는 오히려 광촉매의 활성을 무한정으로 유지시켜 준다고 보고하고 있다. 본 실험에서 얻어진 결과에 의하면 광촉매의 비활성화가 거의 일어나지 않는데, 이것은 TCE의 농도가 2000 ppm 이하인 경우에는 장시간을 사용하여도 촉매의 비활성화에 영향을 줄 수 있을 만큼의 부산물이 생성되지 않기 때문으로 생각된다. 따라서 실제로 배출가스 중의 TCE의 농도 범위에서는 촉매의 비활성화가 거의 일어나지 않는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

자외선 존재하에서  $TiO_2$ 를 유리에 코팅한 반응기에서 trichloroethylene의 분해반응을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 여러 가지의  $TiO_2$  촉매에서 P-25가 가장 높은 활성을 보여주었고, anatase형이 rutile형 보다 높은 활성을 보였다. 이것은 표면적이나 입자의 크기와 같은 물리적 성질과 표면에서의 광화학적 반응성에 기인하는 것으로 생각된다.

2) 반응물의 유속이 느릴수록 또한 초기농도가 낮을수록 TCE의 분해 반응의 활성은 증가하였고, 산화제로서는 공기를 사용하는 것이 효과적이다. 또한 촉매의 양은 0.2 g 정도를 코팅하는 것이 가장 효과적이다.

3) 반응물에 첨가된 물은 촉매의 활성을 감소시켰고, 빛의 세기가 증가할수록 분해 반응속도가 증가하였으나 태양광에 의해서는 분해율이 매우 낮았다.

4) TCE의 농도가 낮을 경우에는 촉매의 비활성화가 거의 일어나지 않았다.

#### 감사의 글

본 연구는 부경대학교 기성회 학술연구조성비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Wolf, A. Yazdani, and P. Yates, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1055 (1991).
2. J. J. Shah and H. B. Singh, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1381 (1988).
3. C. F. Wilkinson, *ibid.*, **21**, 843 (1987).
4. T. Ibusuki and K. Takeuchi, *Atmos. Environ.*, **20**, 1711 (1986).
5. R. M. Alberici and W. F. Jardim, *Appl. Catal., B*, **14**, 55 (1997).
6. J. Peral and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **136**, 554 (1992).
7. L. A. Dipple and G. B. Raupp, *Catal. Lett.*, **4**, 345 (1990).
8. L. A. Dipple and G. B. Raupp, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 492 (1992).
9. E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6324 (1981).
10. A. Scialfani, L. Palmisano, and E. Davi, *New J. Chem.*, **14**, 265 (1990).
11. K. M. Schindler and M. Kunst, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8222 (1990).
12. K. E. Karakitsou and X. E. Verykios, *ibid.*, **97**, 1184 (1993).
13. R. W. Matthews, *Water Res.*, **20**, 569 (1986).
14. E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, and M. Grätzel, *New J. Chem.*, **15**, 351 (1991).
15. R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1484 (1977).
16. D. F. Ollis, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 480 (1985).
17. J. M. Herrmann, C. Guillard, and P. Pichat, *Catal. Today.*, **17**, 7 (1993).
18. R. I. Bickley and F. S. Stone, *J. Catal.*, **31**, 389 (1973).
19. N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet, and S. J. Teichner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 185 (1974).
20. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
21. G. B. Raupp and C. T. Junio, *Appl. Surf. Sci.*, **72**, 321 (1993).
22. D. F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1523 (1991).
23. J. E. Fredrick, H. E. Snell, and E. K. Haywood, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **50**, 443 (1989).
24. N. R. Blake and G. L. Griffin, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5697 (1988).
25. S. A. Larson and J. L. Falconer, *Appl. Catal., B*, **4**, 325 (1994).