

벤젠의 광촉매분해반응에 대한 음이온효과

김영희 · 김태균* · 이춘식**

진주산업대학교 환경문제 연구소

*진주산업대학교 조경학과

**진주산업대학교 환경공학과

Anionic Effect on Photocatalytic Decomposition of Benzene

Young-Hee Kim · Tae-Gyun Kim* · Chun-Sik Lee**

Environmental Problems Research Institute, Chinju National University

* : Dept. of Landscape, Chinju National University

** : Dept. of Environmental Engineering, Chinju National University

요 약

TiO₂를 광촉매로 사용한 벤젠의 광촉매분해반응에서 근자외선과 가시광 또는 원자외선조사하였을 때, 수용액속에 공존하는 음이온들에 의한 영향을 확인해 보았다. 근자외선과 가시광을 조사하였을 때, 광증감제로 작용할 수 있는 S₂O₈²⁻ 또는 NO₃⁻가 TiO₂와 공존하는 경우에는 TiO₂만 사용하였을 때에 비해 벤젠의 분해효율이 약간 증가되었으나 NO₂⁻ 또는 Cl⁻의 경우에는 이들 이온에 의한 활성화학종의 생성이 억제되어 벤젠의 광분해효율이 크게 감소되었다. 반면에 자외선을 조사하였을 때에는 S₂O₈²⁻ 또는 NO₃⁻가 공존하는 경우에는 이들 이온에 의한 활발한 광증감작용으로 벤젠의 광분해효율이 크게 증가되었으며, NO₂⁻과 Cl⁻이 공존할 때에는 벤젠의 광분해효율이 약간 감소되었는데 근자외선과 가시광을 조사하였을 때와는 달리 그 감소폭이 그다지 커지 않았다.

ABSTRACT : In the photocatalytic degradation of benzene using TiO₂ as photocatalyst, anionic effects were investigated. When near UV and visible light was irradiated, the photodegradation of benzene was slightly increased in which S₂O₈²⁻ or NO₃⁻ coexisted with TiO₂. But NO₂⁻ or Cl⁻ diminished it remarkably, because these anions scavenged hydroxyl radical. While in the case of UV light irradiation, S₂O₈²⁻ and NO₃⁻ enhanced photodegradation of benzene due to photosensitization of these anions, but NO₂⁻ or Cl⁻ diminished it little.

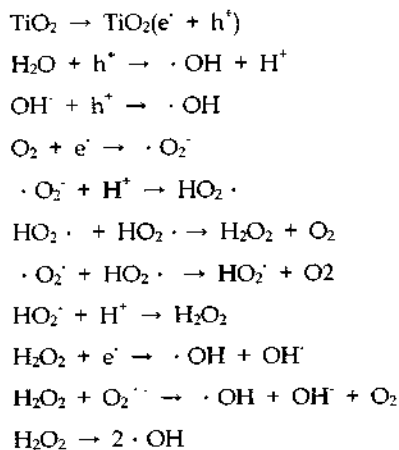
1. 서 론

수환경중에 퍼져 있는 여러가지 유기화합물중에는 유해하면서 쉽게 분해되지 않는 것들이 많이 있는

데, 이들 유해한 유기오염물질을 산화시키기 위해 광촉매 또는 광증감제를 이용한 광분해반응에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 광촉매나 광증감제는 유기오염물질을 CO₂, H₂O, NO₃⁻, SO₄²⁻할로젠이

은, 인산이온등으로 무기화(mineralization)시키는데 있어서 큰 역할을 수행할 수 있는 것으로 알려져 있다.

광증감제로서의 효과가 알려진 것으로는 휴믹산[1], 무기이온[2-4]등과 여러가지 유기물질[5-8]들이 있으며 이들은 히드록시라디칼($\cdot\text{OH}$)과 같은 강한 산화력을 가진 활성화화종을 생성시킴으로써 유기오염물질들을 분해하는데 크게 기여한다. 광촉매로는 TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS 등의 반도체들이 이용되고 있는데 TiO_2 가 대표적이다[9-12]. 광촉매산화분해반응에서는 촉매표면에 bandgap에너지 이상의 빛이 조사되면 반도체의 원자가띠(valence band)로부터 전도띠(conduction band)로 전자가 전이하여 전자와 정공(positive hole)이 생성된다. 전자와 정공은 촉매표면에 흡착된 물, 수산화이온, 용존산소등과 반응하여 히드록시라디칼을 생성하는데, 유기물질들은 주로 히드록시라디칼과 정공의 작용으로 산화 분해되는 것으로 알려져 있다[13].



따라서 광촉매나 광증감제를 이용한 광분해반응은 빛의 조사에 의한 직접적인 광분해(Photolysis)에 비하여 빠르게 진행된다. 또한 광촉매산화분해반응에서 광증감제의 공존은 강한 산화력을 지닌 활성화화종의 생성을 가속화시키기 때문에 광촉매만을 이용한 광분해반응에 비하여 유해물질의 산화분해반응이 훨씬 빠르게 진행된다[14].

본 연구에서는 광범위하게 환경을 오염시키고 있는 화합물중의 하나로서 유해할 뿐만 아니라 쉽게 분해되지 않는 방향족 탄화수소중 벤젠을 대상으로, TiO_2 를 사용한 벤젠의 광촉매분해반응에서 자연수중

에 존재하는 몇가지 이온들에 의한 광촉매/광증감산화분해반응에 대한 증강효과를 확인해 보고자 한다. 이들 이온 중 특히 과황산이온과 질산이온은 광증감작용의 가능성이 확인된 바 있으므로 벤젠의 광분해효율이 더욱 증강될 것으로 기대된다.

2. 실험

2.1 재료

실험에 사용된 벤젠(Aldrich Chemical Co)과 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KNO_3 , KNO_2 , K_2SO_4 , KCl (Junsei Chemical Co)등은 특급시약을 구입하여 정제하지 않고 사용하였으며, TiO_2 는 Degussa사의 P-25를 사용하였다. 벤젠수용액의 초기농도는 1ppm으로 하였으며 정량분석을 위한 표준시약은 SUPELCO사의 제품을 사용하였다. 그리고 반응에 사용된 물은 초순수($>110\text{M}\Omega\text{-cm}$)를 사용하였는데, 이는 순수제조기로 일차 정제한 물을 초순수제조기(Barnstead D4744)로 재정제하여 얻었다.

2.2 실험장치 및 기기

광분해반응에는 1L용량의 회분식 반응용기(ACE Glass INC. 7840)를 사용하였는데 반응용기의 중앙에 광원을 장치할 수 있는 수냉식 삼입형 석영용기가 장착하였다. 광원으로는 450W 중압수은등(HANOVIA PC 451050)을 사용하였으며, 원자외선의 차단이 필요한 경우 Pyrex재질의 원통형필터를 사용하였다. 그리고 벤젠은 Purge & Trap concentrator(Tekmar 3000, transfer line temp.: 150°C , carrier gas: He, flow rate: $40\text{mL}/\text{min}$, purge time: 10min)가 부착된 가스 크로마토그래프(HP6890, column: HP-VOC, carrier gas: He($1\text{mL}/\text{min}$), initial temp.: 90°C , initial time: 5min, final temp.: 220°C , temp. rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$, detector: FID)를 사용하여 정량분석하였다.

2.3 실험방법

광촉매분해반응에 대한 벤젠의 분해효율을 확인

하기 위하여 벤젠수용액에 TiO₂를 분산시킨 다음 450W 중압수은등을 조사하였고, 자외선을 차단한 실험에서는 광원에 필터를 장치하여 자외선 영역의 빛을 대부분 차단하였다(<330nm). 이온효과를 시험하기 위하여 사용된

이온들의 농도는 자연수중의 농도와 유사하도록 하였는데 S₂O₈²⁻는 2mg/L, NO₃⁻는 5mg/L, NO₂⁻는 2mg/L 그리고 Cl⁻는 10mg/L가 되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 근자외선과 가시광을 사용한 광촉매분해반응과 이온효과

근자외선과 가시광을 조사하여 벤젠의 광촉매분해반응의 분해효율을 확인하고 이를 이온들이 공존할 때의 결과와 비교하여 보았다. 그리고 지표수중에는 여러 이온들이 공존하고 있으므로 이온들이 공존하는 경우 이온들의 효과를 확인하였다. 광촉매가 없는 경우, 원자외선이 차단되면 벤젠이 거의 제거되지 않지만 TiO₂를 광촉매로 사용하였을 경우에는 그 농도가 5mg/L, 10mg/L, 15mg/L로 증가할수록 벤젠의 분해효율이 증가하였으며 사용된 광촉매의 농도와 반응시간에 따라 최대 90%이상의 분해효율을 나타내었다(Fig. 1). 이것은 광촉매의 농도가 증가함에 따라 활성화학종의 생성이 증가하고 촉매의 표면적이 증가한 때문이다.

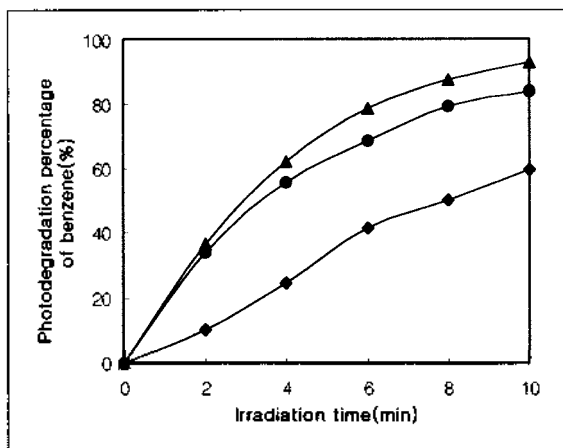


Fig. 1. Photocatalytic degradation of benzene using TiO₂ (◆: 5mg/L, ●: 10mg/L, ▲: 15mg/L) by irradiation with near UV and visible light.

Fig. 1의 결과에서 TiO₂의 농도가 10mg/L일 때의 결과를 기준으로, 동일한 농도하에서 이온들이 공존하는 경우 광촉매분해반응에 미치는 이온들의 영향을 확인하여 보았다(Fig. 2).

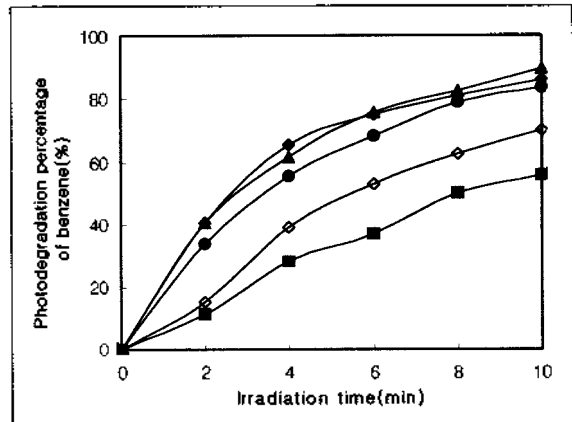


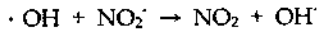
Fig. 2 Effects of anions(●: TiO₂ only, ■: NO₂⁻, ◇: Cl⁻, ▲: NO₃⁻, ◆: S₂O₈²⁻) on the photocatalytic degradation of benzene using TiO₂ by irradiation with near UV and visible light.

Fig. 2에서 ■, ◇, ▲, ◆는 각각 NO₂⁻, Cl⁻, NO₃⁻, S₂O₈²⁻가 TiO₂와 공존할 때 이들 이온들에 의한 영향을 보여주고 있다. 자외선을 이용한 벤젠의 광중감분해반응에서 광중감제로서의 가능성이 확인된 S₂O₈²⁻ 또는 NO₃⁻가 공존하는 경우, 벤젠의 분해효율이 약간 증가하였다. 자외선을 이용한 광중감반응에서와는 달리 자외선 영역의 빛이 대부분 차단되었을 때는 S₂O₈²⁻와 NO₃⁻에 의한 광중감작용이 활성화되지 못하지만 근자외선과 가시광이 조사되었을 때 촉매표면에 생성된 전자와 이들 이온간의 반응으로 활성화학종이 생성되기 때문에 벤젠의 분해효율이 증가한 것으로 볼 수 있다. Carole등[14]은 농약류를 대상으로 산화능력을 가진 화학종인 K₂S₂O₈, H₂O₂, NaIO₄ 및 KBrO₃등을 첨가시킨 광촉매 산화분해반응에서 이들의 증감효과를 확인한 결과 광촉매분해반응에서 농약류들의 산화분해 효과가 증가하였다고 하였으며 S₂O₈²⁻으로부터 활성화학종이 생성되기 때문인 것으로 보고한 바 있다.



그러나 NO₂ 또는 Cl⁻가 공존할 때에는 벤젠의

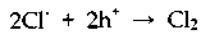
분해효율이 감소되었다. NO₂가 공존하는 경우에 벤젠의 분해효율이 감소된 것은 자외선을 이용한 벤젠의 광증감분해반응의 결과와 일치하는 것으로 아질산이온이 히드록시라디칼의 scavenger로 작용하기 때문인 것으로 볼 수 있다[15-16].



그리고 Cl⁻이 공존하는 경우에 벤젠의 분해효율이 감소한 데에는 두가지 가능성이 있다. 그 하나는 Cl⁻이 강한 산화력을 가진 활성화화종을 scavenger하여 산화속도가 감소한 것으로 볼수 있는데 이 때 생성되는 Cl·은 산화력이 약하다.



두 번째는 Cl⁻에 의해 촉매표면의 활성화자리(정공)가 차단되어 촉매의 활성을 감소시킨 때문으로 볼 수 있다. 즉, 촉매표면에 흡착된 Cl⁻이 표면의 정공에 의해 환원되어 정공에 의한 히드록시라디칼의 생성이 억제되기 때문에 벤젠의 분해효율이 감소한 것이다.



이와 유사한 결과가 TiO₂현탁액을 사용한 유기염소화합물의 분해반응에서도 보고된 바 있다[12]. 따라서 자연수중에 대체로 낮은 농도범위로 존재하고 있는 NO₂와 Cl⁻은 광촉매분해반응시 유기물질의 분해효과를 방해할 것으로 예상할 수 있다.

3.2 자외선을 이용한 광촉매분해반응

450W 중압 수은등을 광원으로 사용하여 자외선을 조사하여 벤젠의 광촉매분해반응의 분해효율을 확인하고 이를 이온들이 공존할 때의 결과와 비교하여 보았다.

광촉매만을 사용하였을 때에는 TiO₂의 농도가 증가할수록 벤젠의 분해효율 역시 증가하였는데 반응시간별 분해효율은 자외선을 차단했을 때보다 더 크게 나타났으며 광촉매의 농도를 15ppm하여 10분간 자외선을 조사하였을 때 거의 100%에 가까운 분해효율을 나타내었다(Fig. 3). 이 것은 자외선 조사에 의

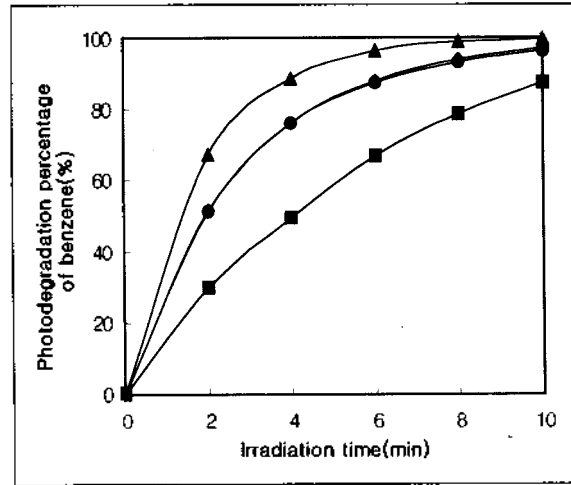


Fig. 3. Photocatalytic degradation of benzene using TiO₂ (■: 0mg/L, ◇: 5mg/L, ●: 10mg/L, ▲: 15mg/L) by UV irradiation.

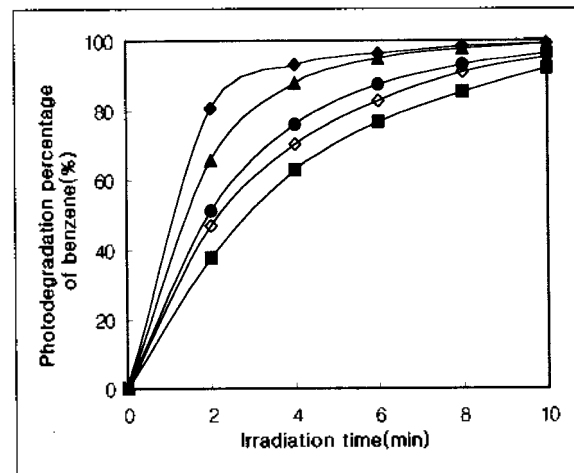
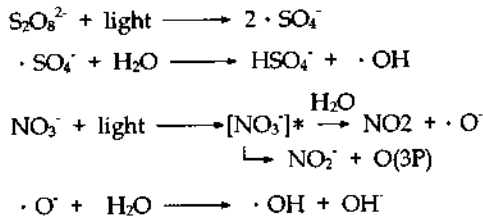


Fig. 4 Effects of anions(●: TiO₂(10mg/L) only, ■: NO₂⁻, ◇: Cl⁻, ▲: NO₃⁻, ◆: S₂O₈²⁻) on the photocatalytic degradation of benzene using TiO₂ by UV irradiation.

한 벤젠의 직접 광분해와 자외선의 조사시 수중에 생성된 활성화화종의 영향 때문이다.

S₂O₈²⁻ 또는 NO₃⁻가 공존할 때에는 벤젠의 분해효율이 더욱 증가하였는데 이것은 자외선조사시 이들 이온들에 의한 광증감분해반응이 함께 진행되어 벤젠의 분해효율이 증강된 것으로 볼 수 있다. 이들 이온은 자외선 조사시 히드록시 라디칼과 같은 강한 산화력을 가진 활성화화종을 생성한다[17-18].



그러나 NO₂⁻ 또는 Cl⁻가 공존할 때에는 근자외선과 가시광을 조사했을 때와 같이 벤젠의 분해효율이 감소하였으나 감소된 정도는 적었다. 이 것은 자외선의 조사시에는 직접 광분해에 의한 벤젠의 분해효과와 함께 광촉매에 의해 생성된 활성화합종의 자외선의 조사로 수중에 여러 가지 활성화합종이 생성되므로 근자외선과 가시광을 조사했을 때보다 활성화합종의 농도가 증가할 것으로 예상할 수 있다. 따라서 NO₂⁻와 Cl⁻에 의한 벤젠의 분해효율의 감소가 근자외선과 가시광을 조사했을 때에 비해 크게 나타나지 않은 것으로 판단된다.

4. 결 론

TiO₂를 광촉매로 사용한 벤젠의 광촉매산화분해 반응에서 근자외선과 가시광 또는 원자외선을 각각 조사하였을 때의 벤젠의 광분해효율을 확인하고, 자연수중에 존재하는 몇가지 이온들에 의한 광촉매/광증감 산화분해반응에 대한 증강효과를 확인해본 결과, S₂O₈²⁻ 또는 NO₃⁻가 TiO₂와 공존하는 경우 이들 이온의 광증감작용으로 활성화합종의 생성이 가속화되어 벤젠의 광분해효율이 크게 증가되었으나, NO₂⁻ 또는 Cl⁻의 경우에는 이들 이온에 의한 활성화합종의 생성억제 또는 차단효과로 인해 벤젠의 광분해효율이 감소되었다. 따라서 유해 유기물질의 광분해시 광촉매와 S₂O₈²⁻ 또는 NO₃⁻과 같이 광증감작용을 하는 이온들을 함께 사용한다면 유해유기물질을 효과적으로 분해할 수 있을 것이다. 그러나 NO₂⁻과 Cl⁻은 광분해효율을 저하시키므로 광분해를 통한 자연수 중의 유해유기물질의 처리시에 이들 이온은 미리 제거되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. Kawaguchi, H. : Chemosphere. 27, 2177(1993)
2. Bilski, P., Chignell, C. F., Szychlinski, J., Borkowski, A., Oleksy, E. and Reszka, K. : J. Am. Chem. Soc., 114, 549(1992)
3. Yunfu, S. and Joseph, J. P. : Environ. Sci. Technol., 27, 304(1993)
4. Jepp, R. G., Hoigne, J. and Bader, H. : Environ. Sci. Technol., 21, 443(1987)
5. Monika, H. and Otto, H. : Environ. Sci. Technol., 23(10), 1306(1989)
6. Nubbe, M. E., Adams, V. D. and Moore, W. M. : Wat. Res., 29(5), 1287(1995)
7. Faust, B. C. and Hoigne, J. : Environ. Sci. Technol., 21(10), 957(1987)
8. Hawari, J., Demeter, A. and Samson, R. : Environ. Sci. Technol., 26(10), 2022(1992)
9. Hashimoto, K., Kawai, T. and Sakata, T. : J. Phys. Chem., 88(18), 4083(1984)
10. Mills, G. and Hoffmann, M. R. : Environ. Sci. Technol., 27(8), 1681(1993)
11. Matthews, R. W. : J. Phys. Chem., 91(12), 3328(1987)
12. Kormann, C., Bahnemann, D. W. and Hoffmann, M. R. : Environ. Sci. Technol., 25(3), 494(1991)
13. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W. : Chem. Rev., 95, 69(1995)
14. Carole, K. G., Marie, J. and Michael, G. : J. Molecular Catalysis., 60, 375(1990)
15. Stangroom, S. J., Macleod, C. L. and Lester, J. N. : Wat. Res., 32(3), 623(1998)
16. Treinin, A. and Hayon, E. : J. Am. Chem. Soc., 92, 5821(1970)
17. Kolthoff, I. M. and Miller, L. K. : J. Am. Chem. Soc., 73, 3055(1951)
18. Wagner, I., Strehlow, H. and Busse, G. : Z. Phys. Chem.(Munich), 123, 1(1980)