

나노 사이즈 TiO_2 광촉매를 이용한 페놀 분해

Degradation of Phenol by Using Nano-sized TiO_2 Photocatalysts

최 상 근* 김 동 주** 김 교 선***

Choi, Sang-Keun Kim, Dong-Joo Kim, Kyo-Seon

Abstract

In this study, we prepared nano-sized TiO_2 particles for various process variables by the diffusion flame reactor and we collected TiO_2 particles by thermophoresis. It is found that the size of TiO_2 particles increases, as the flame temperature or the inlet $TiCl_4$ concentration increase or the total gas flow rate decreases. We investigated the photo-degradation of phenol with the prepared TiO_2 particles. We found the optimum amounts of TiO_2 photocatalysts for our experimental apparatus and investigated the photo-degradation efficiencies of phenol, changing the process variables such as size of TiO_2 photocatalysts, phase ratio of rutile/anatase, concentration of phenol, input ratio of O_2 . Degradation efficiencies of phenol were almost 95% in 15 minutes for the standard conditions of our experiments.

키워드 : TiO_2 광촉매, 페놀광분해

Keywords : TiO_2 photocatalyst, Photo-degradation of Phenol

1. 서론

나노사이즈 재료의 합성은 일반적으로 고상,액상 그리고 기상법으로 나누어지는데, 최근에는 고온도, 무응집 결정상의 나노 사이즈 재료를 강하게 요구되므로, 이들 재료를 합성하는 최적의 공정으로 원자 또는 분자단위에서 클러스터 혹은 입자로 성장하는 기상합성법이 가장 이상적인 차세대 기술로 부각되고 있다[1,2].

기상합성 공정의 특징은 생성조건에 따라 입도 분포가 좁은 입자를 쉽게 제조할 수 있으며 기상의 물질농도가 낮으므로 생성되는 입자의 응집이 적고[3-6] 개입되는 화학물질의 수가 적고, 액상법에 비해 공정이 간단하고 범용성이 있으며, 분위기의 조절이 쉽고 산화물 이외의 열기 힘든 질화물,

탄화물, 붕화물, 금속 등의 비산화물을 얻을 수 있다. 그리고 휘발성 원료는 정제가 용이하므로 고순도의 생성물을 얻을 수 있으며, 고온 공정이 많아 소성이 불필요한 경우가 많다.

최근 광촉매는 환경오염 문제에 대한 해결책으로 폐수처리 및 미생물 처리에 응용되어지고 있다. 폐수처리방안 중 활성탄을 이용한 흡착법이나 기포제거방법 등을 이용하는 화학적 처리방법은 액체상태의 오염물질을 단순히 고체나 기체상태로 변화시킬 뿐 완전히 분해하지는 못하기 때문에 2차 공정이 필요하다는 문제점을 안고 있고, 생물학적 처리방법은 기술적으로 타당성이 있긴 하지만 폐수나 지하수에 함유되어 있는 유해성분이나 처리과정에서 생성된 2차 부생물이 미생물에 치명적일 수 있다는 문제점을 안고 있다[7-10].

이러한 문제점들에 의해 새로운 폐수처리기술에 대한 연구가 요구되었고, 그 중에서 광촉매 반응을 이용한 폐수처리가 2차 부생물의 발생이 없고 상온 및 상압에서 운전이 가능하다는 장점을 가지고 있어 광촉매를 이용한 문제 해결을 위한 연구가

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 대학원 화학공학과 박사과정

*** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

진행중에 있다[11]. 특히 광촉매중 TiO_2 광촉매는 빛이 조사되면 TiO_2 상에서 할로겐화 탄화수소가 분해되는 것이 관찰되었다[12]. 이들의 보고 이후 포화 및 불포화 지방족 탄화수소, 알코올, 카르복실산, 페놀을 비롯한 방향족 탄화수소, 계면활성제, 제조제, 살충제, 그리고 염료 등의 다양한 화합물을 광촉매 반응으로 분해하려는 연구가 진행되어 오고 있다. 또한 최근에는 미생물의 처리(germs, virus, bacteria, cancer), self-cleaner, 탈취제 등으로도 많은 연구가 이루어지고 있다[12,13].

본 연구에서는 산업 현장과 정수장에서 염소소독 처리시 소독 부산물로 2-Chlorophenol, 2,4-Dichlorophenol, 2,4,6-Trichlorophenol 등이 생성되는 페놀을 확산형 화염 반응기를 이용하여 제조된 나노 사이즈 TiO_2 광촉매를 이용하여 처리하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 TiO_2 광촉매 제조실험

본 연구에서 나노크기 TiO_2 광촉매를 제조하기 위하여 제작된 확산 화염 반응기를 사용하였으며 실험장치의 개략도를 Fig.1에 나타냈다. 확산 화염 반응기는 5개의 동심원으로 제작하였으며 최외경이 직경 약 2.5cm로서 실험에 따라서 연료와 산

소, $TiCl_4$ 를 각각의 동심원으로 공급하였으며, 연소 반응에 필요한 연료는 도시가스(프로판 59.24%, 질소 30.45%, 산소 8.09%, 부탄 1.47%, $Q=15000\text{kcal/m}^3$)를 사용하였다. 확산 화염 반응기에서 생성된 TiO_2 입자는 실험장치 상부 약 60cm부근에 둥근 플라스크를 설치하여 열영동 현상을 이용하여 포집하였으며, 화염 반응기의 안정을 위해 열적으로 안정한 정상상태에 도달한 후에 $TiCl_4$ 를 공급하기 시작하여 나노 사이즈 TiO_2 입자를 제조하였다.

생성된 TiO_2 입자를 반응기 상부에 연결된 둥근 플라스크를 이용하여 포집하였다. 화염내에서 산소와 반응하여 생성된 TiO_2 미립자는 고온의 유체와 함께 플라스크 내부로 유입되게 되고 고온의 기체가 둥근 플라스크 벽면을 통한 열전달에 의해 냉각되므로 고온의 기체와 둥근 플라스크 벽면 사이에 온도구배가 존재하여 TiO_2 미립자가 계속하여 열영동 현상으로 포집된다. 또한, 화염은 주위 대기의 흐름 및 온도에 의하여 화염의 형태와 온도가 민감하게 변화하므로 본 연구에서는 화염을 파이렉스 실린더를 이용하여 주위의 대기와 차단하였고, 화염내의 온도는 R-type 열전대와 방사열 온도계로 측정하였다.

이렇게 제조한 TiO_2 광촉매를 BET (Micromeritics, ASAP2000), XRD (Bruker, D5005), LLS (BROOKHAVEN, 90Plus)등의 분석장비를 이용하여 분석하였다.

2.2 페놀 광분해 실험

본 연구에서 페놀을 광분해하기 위하여 사용한 반응기는 Fig.2와 같이 반응기, UV lamp, 자기 교반기, 산소 bubbler로 구성되어 있는 slurry type의 반응기이다. 반응기의 외관과 내관은 파이렉스로 만들어져 있으며, 반응기 내관에 UV lamp가 깊이 파묻히게 하여 자외선이 촉매 표면에 최대한 접할 수 있도록 하였다. UV 광원은 15W UV lamp(wavelength=365nm, intensity=1100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)이고 안정기를 설치하여 균일한 전력을 공급하도록 하였다.

본 연구에서 페놀을 광분해하기 위하여 사용한 반응기의 체적은 1000ml이며 각각의 실험에서 반응액을 1000ml로 제조하여 실험하였다. 광분해 실험 전 TiO_2 광촉매를 교반기에서 10분이상 교반 후 반응액에 잘 분산시켜 실험하였으며, 예비 실험 결과 UV lamp에 의한 반응액의 온도상승은 약 3 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 작았으므로 본 실험에서는 온도상승의 영향은 고려하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 페놀의 광분해 공정변수로서 최적 촉매량을 결정하고, 초미립 TiO_2 광촉매의 크기, phenol의 농도, 산소 공급량에 따른 phenol의 광분해 효율을 측정하였다. 최적 촉매량을 결정하기 위하여 TiO_2 광촉매를 0.1~0.5g으로 변화시키며 실험하였고, 초미립

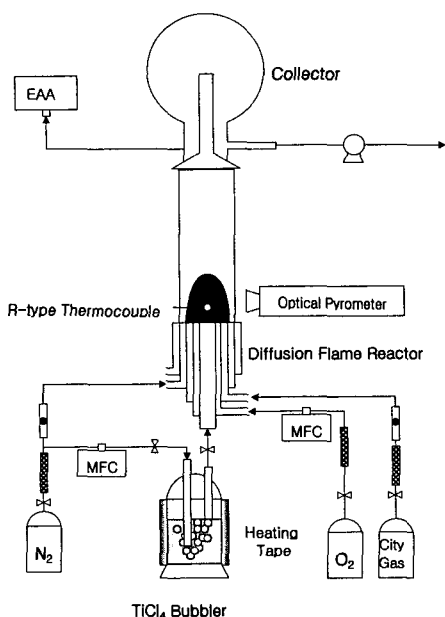


Fig. 1. Schematic of experimental setup to prepare nano-sized TiO_2 particle

TiO₂ 광촉매의 크기, phenol의 농도, 산소 공급량과 같은 공정변수를 변화시키며 실험하였으며 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

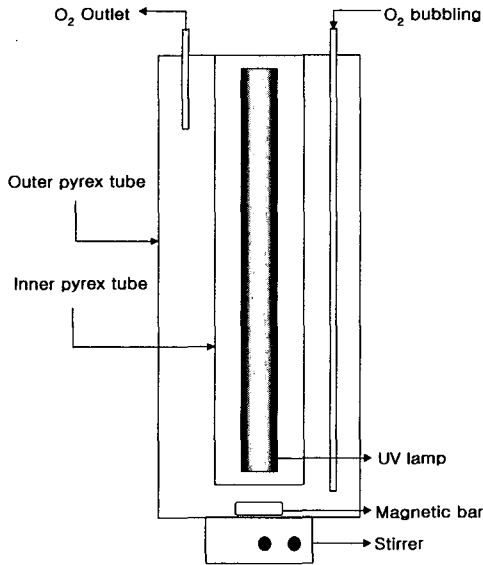


Fig. 2. Schematic of experimental setup for photo-degradation.

3. 실험결과

3.1. 확산환원 반응기로 제조된 나노 사이즈

TiO₂ 광촉매 입자특성

Table 1은 fuel/O₂ ratio = 0.25, inlet TiCl₄ concentration = 0.6mol%, Total gas flow rate = 1500ml/min을 표준 조건으로 하여 각 공정변수를 변화시켜가면서 TiO₂ 입자를 생성하였고 이렇게 제조한 TiO₂ 입자는 Laser light scattering을 통하여 측정된 TiO₂ 입자 크기를 보여주고 있다. 반응기 온도가 증가할수록 반응기 내 TiO₂ 입자는 빨리 생성되며, 일찍 생성된 TiO₂ 입자는 충돌에 의해 더욱 빨리 성장하게 되어 TiO₂ 입자크기는 크게 나타났다. 연료/산소의 유량비가 0.2에서 0.3으로 증가할수록 입자의 사이즈는 106.7nm에서 134.8nm로 증가함을 보이고 있다. 전체 기체유량이 2000ml/min에서 1000ml/min로 감소할 때 TiO₂ 입자의 크기는 약 108.9nm에서 약 139.2nm로 증가하였는데 이는 전체 기체유량이 감소할수록 반응기 내 기체의 체류시간이 증가하여 충돌에 의한 성장시간이 증가하는것에 기인한다 또한 초기 TiCl₄ 농도가 증가할수록 TiO₂ 입자의 크기가 106.5nm에서 140.8nm로 증가하는 것을 보여주고 있다.

Table 1. Average particle sizes for various experimental conditions.

| Experimental variables | Experimental conditions | Average particle sizes |
|---------------------------------------|--|------------------------|
| Fuel/O ₂ ratio | 0.2 | 106.7nm |
| | 0.25 | 122.2nm |
| | 0.3 | 134.8nm |
| Inlet TiCl ₄ concentration | 0.3mol% | 106.5nm |
| | 0.6mol% | 122.2nm |
| | 0.9mol% | 140.8nm |
| Total gas flow rate | 1000ml/min | 139.2nm |
| | 1500ml/min | 122.2nm |
| | 2000ml/min | 108.9nm |
| Order of gas supply | TiCl ₄ ^{1st} -Fuel ^{2nd} -O ₂ ^{3rd} | 243.8nm |
| | Fuel ^{1st} -TiCl ₄ ^{2nd} -O ₂ ^{3rd} | 238.7nm |

3.2 TiO₂ 광촉매를 이용한 페놀의 광분해특성

광촉매 산화반응에 있어 요구되는 자외선과 TiO₂의 역할을 실험적으로 규명하기 위하여 15W UV lamp를 이용하여 페놀의 농도를 300ppm으로 하여 이들을 단독으로 또는 동시에 반응시켰을 때의 영향을 고찰하였다.

Fig.3 에 나타낸 것처럼 자외선이 조사되지 않고 O₂의 bubbling이 없을 경우 페놀이 3시간 경과하였을 때 약 1%정도 감소하였고, 자외선이 조사되었을 경우 4% 정도 감소하였다. 또한 자외선이 조사되지 않고 O₂가 50ml/min로 bubbling되었을 경우 페놀이 약 7%정도 감소하였고, 자외선이 조사되고 O₂가 50ml/min로 bubbling되었을 경우에는 약 10% 정도 감소하였다. 이것은 자외선 조사에 의해 페놀용액의 온도 상승과 용존 산소에 의한 직접 광분해로 페놀이 약 3% 감소하고, O₂의 bubbling에 의하여 약 6% 휘발되고 있음을 의미한다. 또한 O₂가 약 50ml/min로 bubbling되고 자외선이 조사되었을 경우에는 자외선 조사에 의한 오존의 생성으로 페놀의 약 3%정도가 직접 광분해되었음을 의미한다.

300ppm 페놀 용액에 TiO₂ 광촉매량을 변화시키며 TiO₂ 광촉매의 최적 주입량을 살펴보았다. Fig.4 에 나타낸 바와 같이 촉매량이 0.1g/l, 0.2g/l일 경우 5분 정도 경과하면서 약 40%, 48%의 분해율을 보이고 있으며, 0.3g/l, 0.4g/l, 0.5g/l

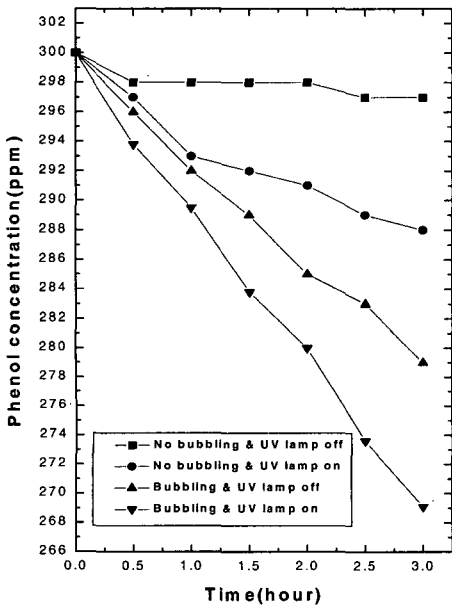


Fig. 3. Effects of O₂ bubbling and irradiation of UV on phenol degradation.

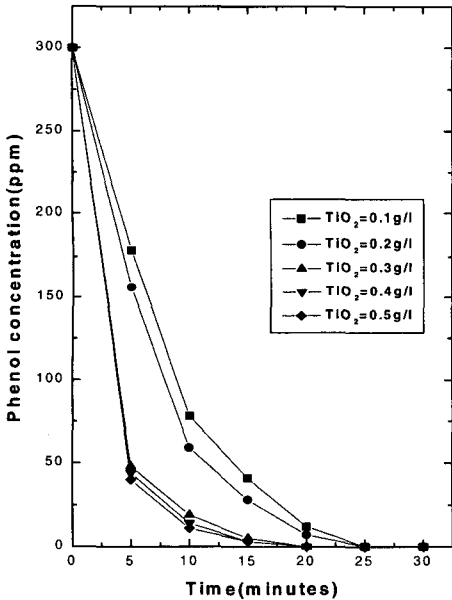


Fig. 4. Effects of TiO₂ amounts on phenol degradation.

일 경우 84%, 85%, 87%의 분해효율을 보이고 있다. 반응시간이 15분 정도 경과하면 촉매량이 0.1g/l, 0.2g/l 일 경우 약 86%, 90%의 분해율을 보이고 있으며, 0.3g/l, 0.4g/l, 0.5g/l 일 경우 98%의 분해효율을 보이고 있으며 0.1g/l 와 0.2g/l 일 경우에도 반응시간이 25분 이후에는 거의 분해되고 있음을 알 수 있다. 촉매의 양이 0.3g/l 에서 0.4g/l, 0.5g/l 로 증가함에 따라서 분해효율의 증가가 크게 변하지 않으므로 본 연구에서 사용한 반응기는 촉매의 양이 0.3g/l 정도에서 최적을 상태를 나타냈다고 할 수 있어 연속되는 실험은 촉매투입량을 0.3g/l 로 고정하여 실험하였다.

산소는 광촉매의 전기적 중성을 유지하기 위하여 전자 acceptor의 역할을 한다. 따라서 본 연구에서는 산소의 bubbling 양을 50, 100, 150 ml/min 로 증가시키면서 페놀의 광분해 실험을 하였다. Fig.5 에 나타난 것과 같이 실험 결과 산소의 공급이 없을 경우에는 페놀이 광분해 되지 않았으며, 산소의 공급유량이 50ml/min 이상일 경우에는 산소의 공급이 두 배 이상이 되어도 분해효율은 유사하게 나타났다. 따라서 본 연구에서 사용한 반응기에서는 산소의 공급유량이 50ml/min이면 반응에 필요한 충분한 산소가 공급됨을 알 수 있다.

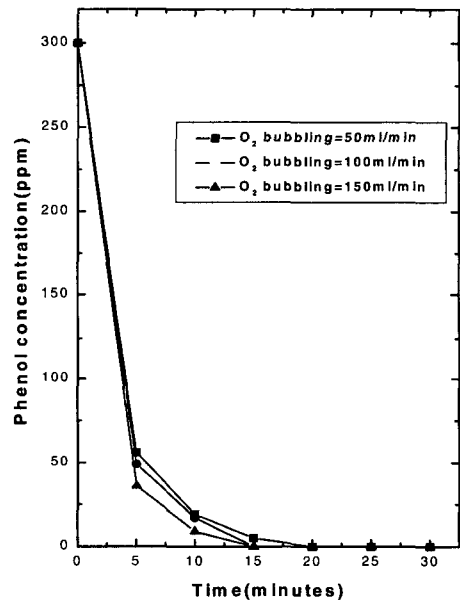


Fig. 5. Effects of O₂ bubbling on phenol degradation.

반응에 있어서 산소의 기능은 TiO₂에 UV를 조사하면 여기(excite)되고 이때 valence band에 있

는 hole의 electron가 conduction band 쪽으로 이동한다. 그러나 hole과 electron의 재결합(recombination)이 일어나는데, 이때 산소가 electron 포획(electron trapping)의 기능을 하여 재결합 속도를 늦추어 주고, 또한 superoxide radical($\cdot O_2^-$), hydroperoxy radical($\cdot HO_2$)을 형성하여 반응에 참여하기 때문이다.

Fig.6 에 나타난 바와 같이 본 연구에서 확산화염 반응기에 의해 제조된 TiO₂입자의 크기가 129.7 nm에서 104.1nm로 감소함에 따라서 비표면적의 증가로 페놀의 농도가 더욱 빨리 감소하고 있음을 알 수 있으며, 미립자효과로 반응성이 좋아졌음을 알 수 있다.

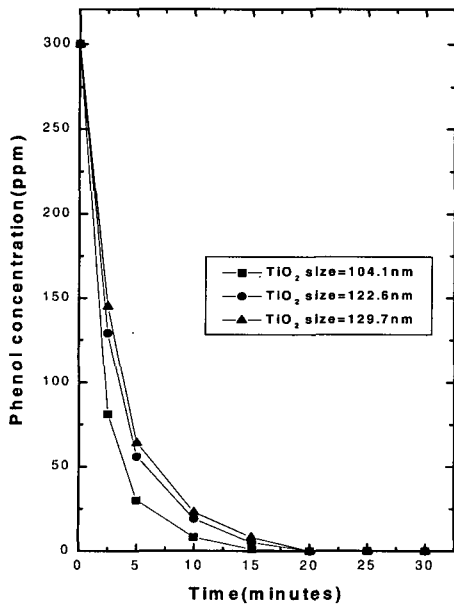


Fig. 6. Effects of TiO₂ particle size on phenol degradation.

4. 결론

본 연구에서는 확산 화염 반응기를 이용하여 기상반응으로 생성되는 초미세 TiO₂ 입자의 공정 변수에 따른 입자 특성을 실험적으로 고찰하였으며, 각각의 공정 변수에 따라 생성된 TiO₂ 광촉매를 이용하여 페놀의 광분해 실험을 하였으며, 페놀의 광분해 공정 변수로서 최적 촉매량을 결정하고, 초미립 TiO₂ 광촉매의 크기, phenol의 농도, 산소 공급량에 따른 phenol의 광분해 효율을 측정하였다.

(1) 생성된 TiO₂ 입자의 크기는 연료/산소의 유량비가 증가할수록, 초기 TiCl₄ 공급농도가 높을수록, 또는 전체 기체유량이 감소할수록 크게 나타났으며 비표면적은 연료/산소의 유량비가 감소할수록, 초기 TiCl₄ 공급농도가 낮을수록, 또는 전체 기체유량이 증가할수록 크게 나타났다.

(2) TiO₂ 광촉매가 없는 경우라도, O₂가 공급되고, 자외선이 조사되었을 경우에는 오존의 생성으로 페놀의 약 3%정도가 직접 광분해 되었다.

(3) 본 실험장치의 slurry type 광분해 반응기에서 촉매량을 0.1g/l ~ 0.5g/l 까지 변화를 주어 최적 촉매량을 알아본 결과 최적 촉매량은 0.3g/l 이었다.

(4) 산소의 공급이 없을 경우에는 페놀이 광분해되지 않았으며, 본 실험에서의 실험장치에서는 산소의 공급유량이 50ml/min이면 반응에 필요한 충분한 양임을 알 수 있었다.

(5) TiO₂ 광촉매의 입자 크기가 작아질수록 비표면적은 증가하므로 페놀의 광분해 능력이 우수하였다.

참고 문헌

- [1] 이재성, "나노입자상 재료의 응용과 전망", *Proceeding, 1st Korean Conference on Aerosol and Particle Technology*, pp1~3(1999).
- [2] Pratsinis S.E., "Vapor Synthesis of Ceramic Powders", *Ceramic Transactions, Vol.12, Ceramic Powder Science*, pp227-238(1990).
- [3] Aghish K., Panagiotis D. C, "Modeling and Control of a Titania Aerosol Reactor", *Aerosol Science and Technology*, 32, pp369~391(2000).
- [4] Matteazzi, P, D.Basset, F. Miani, G.L.Caer, "Mechanosynthesis of Nanophase Materials" *Nanostructured Materials*, 2, pp217~229(1993).
- [5] Bakers, G.J. and L.A.Correia, "Attrition-Milling of Alumina to Submicron Sizes", *Ceramic Transactions, Vol. 12, Ceramic Powder Science III*, pp191~199, The American Ceramic Society, Inc. (1990).
- [6] Anpo, M., T.Shima, S.Kodama and Y.KuboKawa, "Photocatalytic Hydrogenation of CH₃CCH with H₂O on Small-Particle TiO₂: Size Quantization Effects and Reaction Intermediates", *J. of Physical Chemistry*, 91,

- 16, pp4305~4310(1987).
- [7] Chung-Hsuang Hung and Bentino L. Marinas, "Role of Chlorine and Oxygen in the Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene Vapor on TiO₂ Films", *J. Environ. Sci. Technol.*, 31, pp562~568(1997).
- [8] Jean-Marie Herrmann, "Heterogeneous Photocatalysis : Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants", *Catalysis Today*, 53, pp115~129(1999).
- [9] Michael R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.*, 95, pp69~96(1995).
- [10] 윤재경, 강준원, 이태규, 전명석, 주현규, "광촉매(TiO₂/UV)를 이용한 기체상 TCE의 분해", *J. of KSEE*, 21, 5, pp1003~1011(1999).
- [11] 황규대, 소용신, "TiO₂와 UV의 광화학 작용을 이용한 폐수의 색도 제거", *J. of KSEE*, 10, 5, pp325~331(1995).
- [12] A. Sclafani, L. Palmisano and M.Schiavello, "Influence of the Preparation Methods of TiO₂ on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion", *J. Phys. Chem.*, 94, pp829~832(1990).
- [13] Akira Fujishima, Kazuhito H., Toshiya W., "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications", *Bkc, Tokyo*(1999).