

## 세라믹과 유리에 코팅한 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 가스상 벤젠의 제거

### Photocatalytic Degradation of Benzene in the Gas Phase using TiO<sub>2</sub> Coated on Ceramic and Glass Beads

손현석 · 양원호<sup>1)</sup> · 김현용 · 이소진 · 박종래<sup>2)</sup> · 조경덕\*

서울대학교 보건대학원 환경보건학과

<sup>1)</sup>대구가톨릭대학교 자연과학부 산업보건학과, <sup>2)</sup>보람이엔티(주)

(2001년 12월 18일 접수, 2002년 12월 31일 채택)

Hyun-Seok Son, Won-Ho Yang, Hyun-Yong Kim,  
So-Jin Lee, Jong-Rae Park<sup>1)</sup> and Kyung-Duk Zoh\*

*Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University*

<sup>1)</sup>*Department of Industrial Health, Catholic University of Daegu*

<sup>2)</sup>*Boram Environmental & Technology Co., Ltd.*

(Received 18 December 2001, accepted 31 December 2002)

#### Abstract

TiO<sub>2</sub> sol was prepared by sol-gel method, and this sol was coated in ceramic and glass bead by dip-coating method. The coated catalyst was applied to degrade benzene in the gas phase by exposing to UV-lamp (365 nm) in a batch reactor. The removal efficiency of the benzene was compared by changing various conditions such as the kind of chemical additives, the coating beads (ceramic and glass), solution pH, the initial concentration of TiO<sub>2</sub> sol, UV intensity, and benzene concentration. The physical structure of TiO<sub>2</sub> sol used in this study was found to be purely anatase type from XRD analysis. The results showed that ceramic bead was effective as the coating agent rather than glass bead. The significant change in the benzene removal efficiency of benzene did not occur with changing coating frequency and the initial concentration of TiO<sub>2</sub> sol. The removal efficiency of benzene increased with increasing UV intensity, and with acidic treatment of TiO<sub>2</sub>-coated ceramic bead.

**Key words :** UV/TiO<sub>2</sub> sol, Glass bead, Ceramic bead, Coating, Benzene, Photodegradation

#### 1. 서 론

휘발성 유기화합물 (VOCs)은 대기 및 수계 환경에

서 광범위하게 분포되어 있는 화학물질이며 특히 그 중 벤젠 (benzene)은 발암물질로 규제가 강화되고 있다. 또한 이 물질은 높은 증기압과 헨리상수를 가지고 있으므로 환경 중 이동이 용이하므로 대기 와 수중, 토양 모두에 심각한 오염물질이 되고 있다. 석유관련산업, 도장공장 등 다양한 발생원을 가

\* Corresponding author

Tel : +82-(0)2-740-8891, E-mail : zohkd@snu.ac.kr

지고 있는 벤젠을 제거하기 위한 기존방법으로는 활성탄 등을 이용한 흡착과 스크러버 등을 사용하여 분리·제거하여왔다. 그러나 흡착, 흡수, 응축, 그리고 열적소각과 촉매소각 등과 같은 기존의 처리 방법들은 비경제적이고 저농도의 공기오염물질 처리하는데 비효율적이었다(Wang and Bay, 2000).

이러한 문제를 개선하기 위해 많은 연구가 진행되고 있는데 그 중 유기화합물의 처리에 높은 효율을 보이는 대안적 방법이 자외선을 이용한 광분해(UV/Photodegradation) 처리로서  $TiO_2$ 를 촉매로 이용하는 것이다(Venkatadri R. *et al.*, 1993; Blystone *et al.*, 1991). 이것은 대기와 수중의 난분해성 유기물질에 대한 무기화(mineralization)에 뛰어난 가능성을 지닌 방법으로 각광받고 있다. 특히 이 방법이 액상에서 보다 기상의 오염물질 처리에 적용 시 더욱 용이하다(Huang *et al.*, 1995). 광촉매를 이용한 공기오염물질 처리시 미세한 광촉매 분말(powder)은 오히려 분진으로 작용할 수 있고, 반응이 완료된 후  $TiO_2$  분말을 회수해야 한다는 단점을 가지고 있기 때문에 최근에는 박막형태의  $TiO_2$  sol 제조기술 및  $TiO_2$  입자를 지지체(media)에 고정화시키는 연구가 활발히 이루어지고 있다(Harizanov and Harizanova, 2000). 또한  $TiO_2$  광촉매를 지지체에 고정력을 강화시키기 위해 Nishide와 Mizukami (1999)는 리간드(ligands)로 2-methyl-2,4-pentanediol (MPD)와 2-(2-methoxyethoxy)ethanol (MEE)을 이용하였으며, Negishi and Takeuchi (2001)은 glycol 600을 적용하였다. 하지만, 박막형태의  $TiO_2$  sol을 모든 지지체에 고정시킬 수는 없으며 또한 지지체에 따라 공기오염물질의 처리 효율에 영향을 줄 수 있다. 따라서 적절한 지지체의 선택은 공기오염물질 처리에 있어서 매우 중요하다.

광촉매 반응의 일반적인 분해 기전은 적당한 띠틈간격(band gap)을 갖는 반도체에 띠틈간격 이상의 에너지를 가지는 빛을 조사하였을 때 반도체의 전도 띠틈(conduction band)에는 전자가 생성되고 원자가 띠틈(valence band)에는 정공(positive hole)이 생성된다. 이렇게 생성된 전자와 정공은 촉매 표면으로 이동하고 반응물이 촉매표면으로 확산되어 각각의 반쪽전지 반응이 진행된다. 촉매 표면으로 확산된 전자와 정공을 주고받음으로써 라디칼(radical)이 생성되어 반응에 관여하는 경우가 많다. 그리고 여러

가지 반응들의 표준환원전위와 Gibbs 자유에너지를 보면 대단히 많은 반응들이 광촉매 상에서 일어날 수 있다(Oills *et al.*, 1982). 이러한 광촉매 반응은 광효율성과 표면에서의 흡·탈착이 중요한 요인으로 작용하여 결정되며, 화학적 첨가제의 종류 그리고  $TiO_2$  sol의 물리적 특성에 따라 처리 효율에 영향을 받는다.

본 연구에서는 가스상 벤젠을 처리하기 위해 sol-gel 방법을 이용하여  $TiO_2$  sol을 제조하였으며, 유리구슬(glass bead)과 세라믹 구슬(ceramic bead)을 지지체로 비교하여 벤젠의 제거효율을 비교하였다. 그리고, 합성한  $TiO_2$  sol의 물리적 특성 즉, 결정구조와 화학적 첨가제의 종류에 따른 흡광용량, 코팅의 횟수, pH, UV 조사량 등에 따라 벤젠 제거율의 차이를 조사하여  $TiO_2$  sol의 고정화를 이용한 벤젠 제거의 적정 조건을 도출하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 $TiO_2$ sol의 제조와 코팅

현재 사용되어지는  $TiO_2$ 의 경우는 대부분 분말을 이용한 것이다. 이러한  $TiO_2$  분말 중 활성이 우수한 것으로 알려진 것이 상업용 촉매인 Degussa P25 (Degussa Co.)로 anatase 구조와 rutile 구조를 동시에 가지고 있으며, 그 중 anatase 구조가 약 75% 정도를 차지하는 것으로 알려지고 있다. 그러나 이러한 분말을 이용하여 코팅할 경우 코팅하기도 어려울 뿐만 아니라 박리가 일어나기 쉽다(Bhowmick and Semmens, 1995). 본 연구에서는 이를 예방하기 위하여 전구물질인  $Ti(OC_3H_7)_4$ 로부터  $TiO_2$  sol을 제조하여 지지체에 코팅하였다. 먼저  $Ti(OC_3H_7)_4$ , 증류수, 화학적 첨가제로서 디에틸아민(diethylamine)과 아세틸아세톤(acetylacetone)을 첨가하여 혼합한 후 이 용액을 압력 용기에 넣고 10~20 atm, 150~200 °C의 조건에서 약 2시간 반응시켰다. 이렇게 만들어진 sol 용액에 무기계 binder인  $SiO_2$  등을 일정량 혼합하여 유리 및 세라믹 구슬에 각각 코팅한 후 상온에서 건조하여  $TiO_2$ 가 코팅된 지지체를 제조하였다. 코팅 방법은 일반적으로 dip-coating, spin-coating과 spray coating으로 구분할 수 있으며(Fu *et al.*, 1995), 본 연구에서는 dip-coating을 이용하여 지지체에

TiO<sub>2</sub> sol을 코팅하였다.

### 2. 2 TiO<sub>2</sub> sol의 특성 분석

광촉매의 물성을 분석하기 위해 XRD (X-Ray diffraction analysis)로 TiO<sub>2</sub> 입자의 anatase 결정구조 여부를 확인하였고 SEM (Scanning Electron Microscopy) 분석을 통하여 입자크기를 측정하였다. 촉매 입자의 크기가 반응 활성화에 영향을 줄 수 있으므로 SEM으로 100,000 V의 가속전압을 사용하여 반응기에 고정화시킨 각각의 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기를 100,000 배로 촬영하였다. XRD 분석 조건은 표 1에 나타내었다. 시간격에 의해 전자와 정공의 재결합속도가 결정되므로 촉매 시간격을 측정하기 위해 DRS(Diffuse Reflectance Spectroscopy : Varian Cary 100)로 흡광도를 측정하여 Plank의 법칙을 이용하여 시간격을 계산하였다.

Table 1. Operating condition for X-ray diffraction.

Cu target	Ni Filter
Time constant	1 sec
Range	4000 cps
Angle	10~80°
Scanning speed	4°/min
Slit	
DS	1°
RS	0.3 mm
SS	1°
CuKα radiation	30 KV, 15 mA

### 2. 3 실험방법

UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응부는 UV 조사에 의해 여기된 TiO<sub>2</sub> 촉매입자가 처리 대상가스인 벤젠 (benzene, Junsei Co.)를 분해, 처리하는 부분으로 회분식 (batch)으로 제작하였다. 40 Watt의 광원을 가지는 365 nm UV lamp (Sanko Denki)를 0~16개, 담체는 유리구슬과 세라믹구슬로 비교하였고 구슬을 담은 piece의 수를 1개, 2개, 3개 등의 다양한 변화 하에서 벤젠의 제거율 실험을 수행하였다(그림 1). 반응 실험조는 아크릴로 구조되었으며 체적은 0.5 m<sup>3</sup>이었고, 토치 (torch)를 이용하여 벤젠의 농도를 계산하여 증발시켰으며, 광촉매를 포함한 처리시스템에는 팬 (fan) 4개를 설치하여 벤젠을 포함한 공기가 강제 유입되도록 하였다. 팬 (fan) 하나의 유량은 1분당 3.3 m<sup>3</sup>/min이었고, UV는 40 Watt lamp를 0, 8, 16개로 각각 변화시켜 실험하였다. 또한 모든 실험을 같은 조건으로 수행하기 위해 태양빛을 차단한 상태에서 수행하였다.

제조된 TiO<sub>2</sub> sol의 담체 고정화를 위한 벤젠처리 의 적정 조건을 도출하기 위하여, TiO<sub>2</sub> sol의 농도를 5, 10, 15%, TiO<sub>2</sub> sol 코팅 횟수를 1, 2, 3회, UV 조사량을 40 Watt lamp로 0, 8, 16개, 촉매량은 촉매 구슬을 저장한 piece를 1, 2, 3개, 대상물질인 벤젠의 농도를 30, 50, 100 ppm로 변화시켜 벤젠의 처리효율을 실험하였다. 그리고, control 실험으로 UV 조사 광원이 없고 TiO<sub>2</sub> 촉매만 있는 상태에서 벤젠 제거

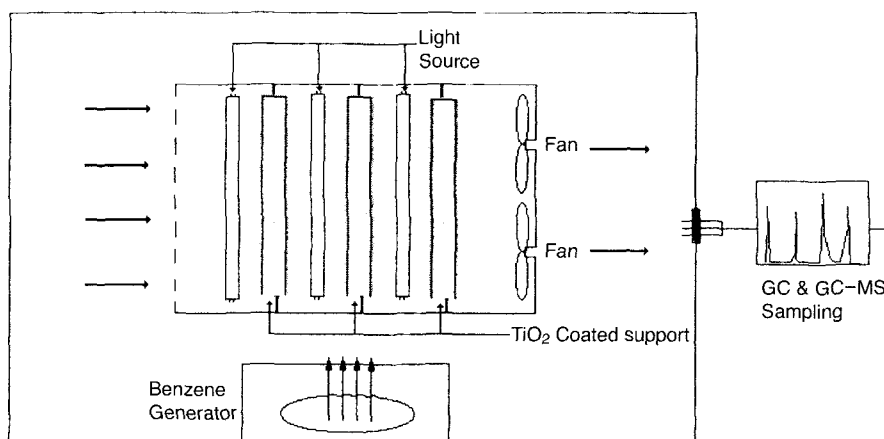


Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic reactor.

올과 UV 조사 광원만 있는 상태에서 벤젠 제거율을 실험하였다.

시간에 따른 벤젠의 제거율을 분석하기 위해 GC/MS (HP 5973, USA)를 이용하였으며, 벤젠 가스는 반응기에서 3 L의 teflon bag을 이용·포집하여 가스주입용 syringe로 50 µl/회 주입 분석하였다(Woolfenden, 1997). 사용된 칼럼은 capillary column으로 Ultra 1 (Hewlett-Packard, USA)을 사용하였고 40 ml/min의 유속으로 Injector 온도, Oven 온도 그리고 Detector 온도는 각각 120°C, 120°C 그리고 180°C로 정하여 분석을 실시하였다(EPA, 1999).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 제조된 TiO<sub>2</sub> sol의 물리적 특성

TiO<sub>2</sub>의 결정 구조에는 anatase, rutile 및 brookite의 세 종류가 있으며, anatase 및 rutile 구조를 가지는 것이 주로 광촉매 반응에 사용된다(이병용 등, 2001). 기존 연구에 의하면 anatase에 비해 rutile 구조의 흡착능력이 작으며 또한 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합 속도가 빠르기 때문에 anatase 구조가 rutile 구조보다 우수한 광촉매 활성을 보였다(Matralis, *et al.*, 1995). 따라서 본 연구에서는 제조된 TiO<sub>2</sub> sol의 결정구조를 XRD 분석을 이용하여 확인하였다. 그림 2와 3에서는 TiO<sub>2</sub> 촉매의 XRD 결과로 그림 2에서는 화학적 첨가제로 디에틸아민과 아세틸아세톤의 사용시 피크 변화를 분석한 결과이고, 그림 3은 아민으로 제조시 온도변화에 따른 XRD peak변화를 나타낸 것이다. Anatase type과 rutile type를 XRD에서 비교하면 각각 25°와 30° 정도에서 가장 민감한 peak의 형태를 보였고 두 그림에서 모두 25°의 회절각에서 매우 sharp한 peak을 나타내는 것으로 보아 제조된 TiO<sub>2</sub> sol은 광촉매 활성이 우수한 anatase 구조임을 알 수 있다. 또한 그림 2의 결과에서 보듯이 첨가제로 아민류의 사용시 아세틸아세톤 사용에서 보다 그 결정성이 더 좋게 나타났다. 그림 3은 온도에 따른 변화로 제조 온도가 증가함에 따라 결정성은 더 좋아지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 사용된 첨가제의 종류와 제조온도 등이 TiO<sub>2</sub> sol의 강도에 영향을 주는 변수가 됨을 알 수 있었다.

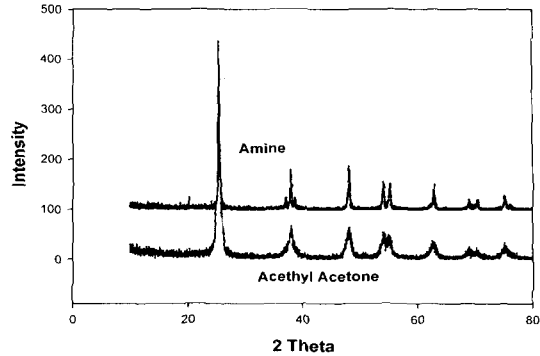


Fig. 2. Variation of XRD peak with regard to chemical additive.

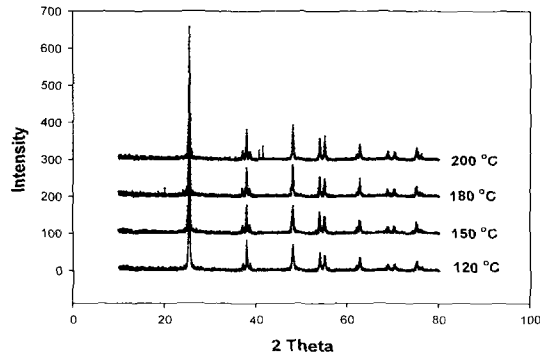


Fig. 3. Variation of XRD peak with regard to manufacturing temperature.

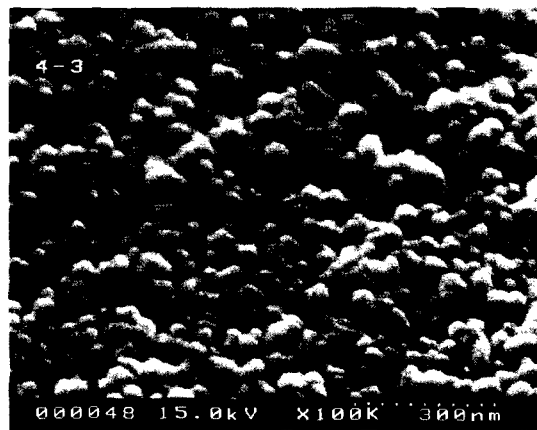
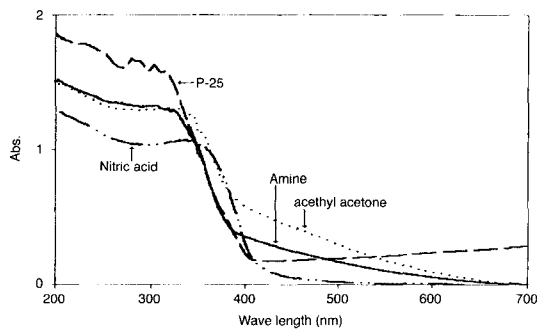


Fig. 4. SEM analysis of TiO<sub>2</sub> sol prepared by amine-type additives.

**Table 2. Band gab of TiO<sub>2</sub> sol and P-25 with regard to chemical additives and manufacturing temperature.**

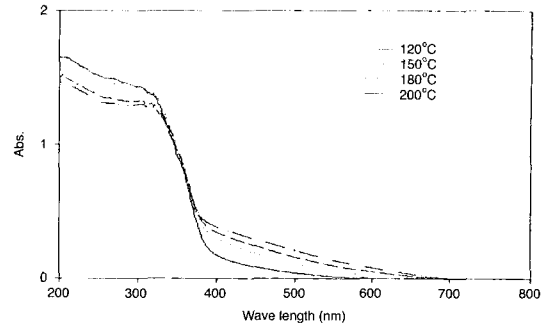
Material	Band gab (eV)
P-25	3.10
Acetyl Acetone	2.92
Nitric Acid	2.99
Amine (120°C)	3.10
Amine (150°C)	3.10
Amine (180°C)	3.10
Amine (200°C)	3.10



**Fig. 5. Variation of DRS with regard to variation of chemical additives.**

일반적으로 입자의 크기가 작아질수록 광촉매 반응의 활성이 좋아진다는 “미립자 효과”가 널리 알려져 있다(Yamashita *et al.*, 1996). 따라서 본 연구에서도 입자의 크기를 분석하기 위하여 SEM을 이용하여 화학적 첨가제로 아민계 화합물을 사용한 TiO<sub>2</sub>의 입자 크기를 분석하였다. 그 결과 그림 4에서 보는 바와 같이 TiO<sub>2</sub> sol의 입자크기는 약 30~40 nm의 입자 크기를 가지고 있는 것을 확인하였다.

다음으로 광촉매 반응에서 반응성에 영향을 줄 수 있는 또 다른 인자인 에너지의 흡수능력에 대해 살펴보았다. 에너지를 흡수하는 것은 띠간격을 극복하기 위한 것으로 그 간격차에 해당하는 에너지 보다 높은 에너지에 활성을 보인다. 그러므로 에너지 흡수능력은 촉매 자체의 흡광용량(light-absorption capacity)에 의해 영향을 받으며 흡광용량은 띠간격에 따라 차이를 보인다. 띠간격이 클수록 그 보다 작은 에너지를 가지는 빛을 흡수할 수 없기 때문에 자연히 에너지 흡수율이 떨어지게 된다. 또한 띠간



**Fig. 6. Variation of DRS with regard to manufacturing temperature of TiO<sub>2</sub> sol prepared by amine-type additive.**

격이 너무 작으면 산화·환원 반응에 대한 구동력(driving force)이 작아지므로 즉, 전자의 재결합율이 높아지므로 오염물질 제거효율의 감소를 보인다. 이러한 흡수능력에 대한 영향인자로서 화학적 첨가제의 종류와 TiO<sub>2</sub> sol의 제조온도에 따른 띠간격에 대해 DRS(Diffuse refraction system)실험을 실시하였으며 그 결과를 표 2와 그림 5와 6에 나타내었다. 일반적으로 약 3 eV의 띠 간격 상태에서 대부분의 오염물질을 처리할 수 있다고 보고되고 있다(Fu, X. *et al.*, 1995). 본 실험의 결과에 의하면 P-25와 TiO<sub>2</sub> sol 제조시 화학적 첨가제로 사용된 아세틸아세톤, 질산, 그리고 아민계화합물에 대해 띠간격은 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 파장에 따른 각 물질의 흡광도의 조사는 200 nm 부분에서 가장 높은 흡광도를 보였으며(그림 5), 아민계화합물을 사용한 TiO<sub>2</sub> sol의 제조온도에 따른 변화를 보면 120°C에서 가장 높은 흡광도를 보였다(그림 6).

빛의 파장에 따라 흡광용량이 차이를 보이는데 Plank식을 이용하여 파장을 에너지로 전환할 수 있다.

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} [J/\text{photon}] \quad (1)$$

여기서 h는 Plank constant ( $6.6256 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} / \text{photon}$ )를 나타내며, c는 빛의 속도 ( $2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ )이고, λ는 파장(m), ν는 진동수( $\text{s}^{-1}$ )이다.

따라서 광자 1 mol이 흡수한 에너지는 다음과 같이 나타낸다.

$$E = N_0 \frac{hc}{\lambda} = 1197 \times \frac{10^{-4}}{\lambda} \text{ [kJ/mole] or [kJ/einstein] } \quad (2)$$

여기서  $N_0$ 는 Avogadro's number ( $6.02 \times 10^{23}$ 개)이다.

위의 식을 이용하면 일반적으로 광반응에 사용되는 빛의 파장은 약 387 nm보다 작은 파장을 갖고 있는 것으로서 그림 5는 P-25와 첨가제에 따른 빛의 각 파장별 흡광용량을 나타낸 것으로서 파장 400 nm 이상에서는 흡광용량의 급격한 감소를 볼 수 있다.

### 3. 2 벤젠 제거실험

#### 3. 2. 1 지지체 (coating beads)에 따른 벤젠제거

현재까지 UV/광촉매를 이용하여 유해가스 처리나 미세입자 제거에 관한 선행된 연구를 살펴보면 대다수의 경우가  $TiO_2$ 를 honeycomb의 표면에 코팅시키는 방법을 사용하고 있다. Honeycomb 자체가 가지는 가스의 흡착성과 UV 조사시 여기된  $TiO_2$  촉매입자에 의해 제거되는 효과를 동시에 얻기 위한 것이지만, honeycomb의 흡착성은 시간이 지날수록 급격히 감소되어지며 다공성 내부에 코팅된  $TiO_2$  촉매입자는 UV를 조사 받지 못하여 여기 될 수 없으므로 유해가스와의 접촉면적이 상대적으로 줄어드는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하고 압력손실을 줄이기 위하여, 본 연구에서는 honeycomb과 유사한 흡착력을 가지고 있는 세라믹구슬 (ceramic bead)와 흡착력이 없는 유리구슬 (glass bead)에 아민계화합물로 제조한  $TiO_2$  sol로 코팅하여 담체의 흡착력에 따른 반응활성의 변화를 실험하였다. 그림 7은  $TiO_2$  촉매를 각각 유리 구슬과 세라믹 구슬에

코팅 처리한 뒤 벤젠의 제거에 미치는 영향을 알아 보았다. 그 결과 시간의 경과에 따라 벤젠의 제거효율은  $TiO_2$ 를 유리구슬의 표면에 코팅한 경우보다 세라믹구슬에 코팅한 경우가 더 우수함을 알 수 있다. 초기의 10분 동안에는 벤젠의 제거율이 각각 19%와 9%로 큰 차이가 없었으나 시간이 지남에 따라 제거율은 점점 차이가 나서 반응 후 4분 뒤에는 벤젠의 제거율이 각각 63%와 31%로 그 차이가 약 32%로 나타났다. 이것은 세라믹 구슬 자체가 가지는 가스의 흡착성에 의한 것으로 유리구슬에서는 가스의 흡착이 거의 일어나지 않으므로 UV 조사에 의한 여기된  $TiO_2$  촉매입자에 의해서만 나타나기 때문이라고 여겨진다 (Ohtani B. and S. Nishimoto, 1993). 즉, 유리 구슬의 경우 표면에 코팅된  $TiO_2$ 가 UV의 조사에 의하여만 나타나는 반면 세라믹구슬의 경우 세라믹 자체가 가지고 있는 흡착성에 의하여 벤젠이 세라믹 표면에 흡착함에 따라 유리구슬보다 체류 시간을 짧게 하여 벤젠 제거에 효과적이라고 생각할 수 있다. 이는 촉매를 제조하는데 있어 지지체의 선택이 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었고 세라믹이 휘발성 대기오염물질 처리에 있어서  $TiO_2$  sol의 우수한 지지체인 것을 알 수 있었다. 이후 본 실험에서는  $TiO_2$  지지체로서 세라믹 bead를 사용하였다.

다음으로  $TiO_2$  sol 제조에 있어서 첨가제를 변화시켜 각각의 효율을 측정하여 얻어진 조건하에  $TiO_2$ 를 세라믹 지지체에 코팅한 후 이를 통한 벤젠의 제거효율을 비교하였다. 그 결과는 아래의 그림 8과 같이 나타났다. 벤젠 50 ppm에 대한 제거반응에 있어 초기 10분 동안은 아세틸아세톤을 첨가한

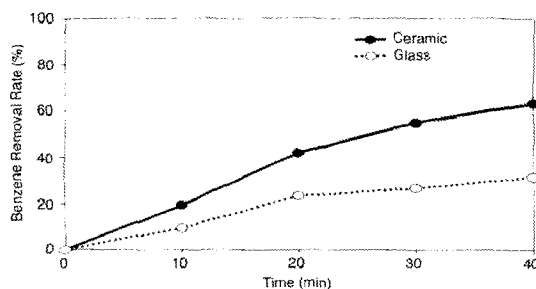


Fig. 7. Comparison of benzene removal by changing bead supports.

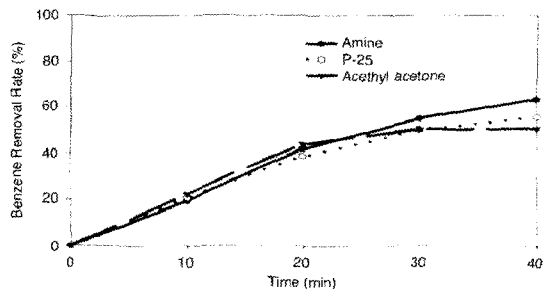


Fig. 8. The removal of benzene of  $TiO_2$  by Degussa P-25 and prepared by different electrical additives.

경우가 약 22%의 제거율로 각각 19%와 20%의 제거율을 보인 아민계 화합물과 P-25보다 다소 높은 활성을 보였다. 그러나 40분 후에는 아민계 화합물을 사용한 것이 63%의 제거율로 P-25와 아세틸아세톤을 사용한 것보다 우수한 활성을 보였다. 그림 1의 XRD 결과에서도 아민계 화합물을 사용하여 제조한 TiO<sub>2</sub> sol이 아세틸 아세톤을 사용한 것보다 더 좋은 광촉매 활성을 보였다. 이 결과로 광촉매 반응 활성은 TiO<sub>2</sub>에 첨가하는 화학적 첨가제에 따라 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

3. 2. 2 TiO<sub>2</sub> sol 농도의 변화의 변화

지지체에 촉매를 코팅할 경우 TiO<sub>2</sub> sol의 농도에 따라 촉매 코팅량이 변할 수가 있다. 그러므로 적절한 농도의 sol 용액을 사용하는 것이 중요하다. 그림 9는 이에 대한 실험 결과로 5, 10, 15% w/v의 농도의 TiO<sub>2</sub> sol 용액을 사용하여 코팅한 경우 초기 10분 후에 벤젠 제거 실험 결과는 각각 16, 19, 20%의 제거율로 5%의 TiO<sub>2</sub> sol 농도의 경우는 활성이 조금 낮게 나오고 10%와 15%의 경우는 활성이 거의 차이가 없었다. 그러나 40분 후에는 5, 10, 15% 모두 60% 초반의 활성을 보이고 그 차이는 거의 볼 수가 없었다. 그 이유는 TiO<sub>2</sub> sol 용액의 농도가 높아도 지지체의 표면에 코팅된 양은 일정하고 또한 많이 코팅된다 하더라도 촉매반응은 표면 반응이므로 나머지 내부에 코팅된 것은 광활성에는 전혀 기여하지 못하는 것으로 고려할 수 있다. 그러므로 TiO<sub>2</sub> sol의 농도 5%의 경우는 초기에 반응 활성이 조금 낮게 나타나므로 10% 정도의 sol 용액이 적절한 것으로 여겨진다.

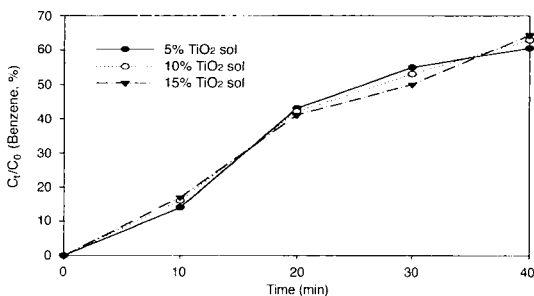


Fig. 9. Comparison of benzene removal by changing TiO<sub>2</sub> sol concentration.

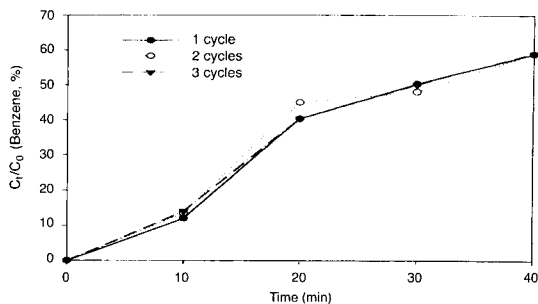


Fig. 10. Comparison of benzene removal efficiency by changing the coating frequency of TiO<sub>2</sub> sol.

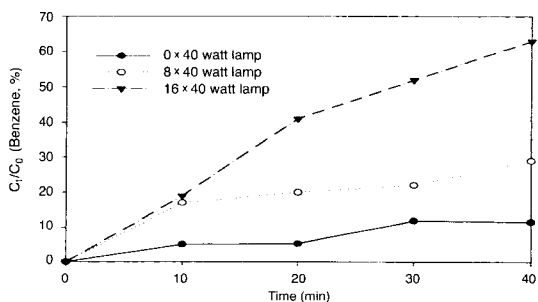


Fig. 11. Comparison of benzene removal efficiency by changing the UV intensity.

3. 2. 3 TiO<sub>2</sub> sol 코팅 횟수의 영향

앞에서의 결과와 같이 촉매활성은 적절한 양의 촉매가 코팅되어야만 한다. 이는 코팅 횟수에 따른 영향을 조사해봄으로서 알 수 있는데 그 결과는 그림 10과 같이 나타났다. 그림에서 보는 바와 같이 벤젠의 제거율은 그 차이를 보이지 않았다. 결국 촉매활성은 표면반응에 의해서 일어나므로 촉매활성을 증대시키는 것은 지지체의 코팅횟수 보다 표면에 촉매를 얼마나 고르게 코팅시키느냐가 중요하게 작용된다고 할 수 있다.

3. 2. 4 UV 조사량 및 촉매량의 영향

위의 실험 결과를 토대로 세라믹 지지체에 아민계 화합물을 첨가제로 하여 제조한 10% TiO<sub>2</sub> sol 용액을 1회 코팅한 촉매를 가지고 UV 조사량, 광촉매 구슬의 량, 반응물 농도의 변화에 따른 벤젠에 대한 제거효율에 대하여 실험하였다. 그림 11에 UV 조사량의 변화에 대한 실험 결과를 나타내었다. UV는

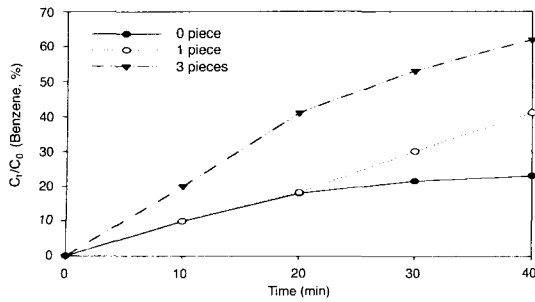


Fig. 12. Comparison of benzene removal efficiency by changing the quantity of TiO<sub>2</sub> catalyst pieces.

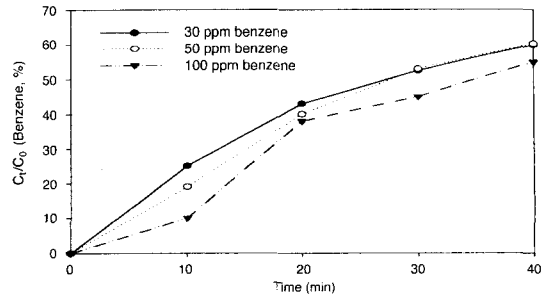


Fig. 13. Comparison of benzene removal efficiency by changing initial benzene concentration.

40 Watt lamp를 0, 8, 16개로 각각 변화시켜 실험하였다. 그 결과 UV lamp가 전혀 없는 상태에서도 40분 후에 약 14% 정도의 벤젠의 제거효율을 나타내었다. 이것은 촉매 지지체에 벤젠이 흡착한 결과로 결국 분해된 것이 아니라 촉매 담체 표면에 흡착하여 벤젠이 제거된 것으로 생각한다. 즉, UV lamp를 8개 설치한 것과 전혀 사용하지 않은 것이 반응 초기에 비슷한 활성을 보이는데 이것은 광촉매 반응을 위해서는 반응 체류 시간이 길어야 하므로 초기에는 UV lamp에 의한 것보다는 촉매 지지체의 흡착에 의하여 주로 영향을 받기 때문이다. 그러나 40분 후에는 반응을 위한 충분한 체류 시간이 지났으므로 반응 활성이 UV lamp 조사량에 따라 그 반응성이 큰 차이를 보였다. 그리고 10분 후에 나타난 반응 효율은 lamp를 8개 설치한 경우와 16개를 설치한 경우 17%와 19%로 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 40분 후에는 29%와 63%로 큰 차이를 나타내었다. 이런 결과는 초기에는 지지체에 흡착된 것이 큰 비중을 차지하여 활성의 차이를 보이지 않았지만 그 이후부터는 UV lamp 조사량의 영향에 의하여 나타나기 시작하여 벤젠의 제거효율의 차이를 보이는 것으로 판단한다.

그림 12는 촉매량의 변화에 따른 벤젠 제거효율에 대한 것으로 촉매 구슬을 저장한 piece의 양을 변화시켜 실험하였다. 촉매를 전혀 사용하지 않고 UV lamp만을 사용하였을 경우에도 10분 후에 약 10%의 제거율을 보였다. 이것은 촉매 piece를 3개 모두 사용한 것과 비교하여 약 8% 정도의 반응성 차이를 보였다. UV lamp만을 사용한 것과 piece 1개

설치한 것과 비교하여 초기 20분까지는 거의 비슷한 차이를 보였다. 하지만 40분 후에는 3개의 piece를 설치한 것과 비교하여 약 45% 정도의 제거효율의 차이를 보였다. 이 결과는 벤젠의 광분해 반응이 어느정도 일어나지만 그 효과는 미미하며 촉매에 의한 흡착과 분해 반응 즉 촉매로 인해 생성된 OH·의 생성이 전 분해 반응에 주요한 기전임을 알 수 있다.

### 3. 2. 5 벤젠의 초기 농도에 따른 변화

그림 13은 벤젠의 농도의 변화에 따른 벤젠의 제거효율을 비교한 그림이다. 반응 초기에 100 ppm의 벤젠의 경우 제거효율이 약 10%로 50 ppm 벤젠에 비하여 약 9% 정도 차이를 나타내었고, 30 ppm일 경우는 반응성이 약 15% 정도의 차이를 보였다. 그러나 시간이 흐른 뒤 40분 후의 벤젠의 제거효율은 거의 일정한 값을 보였다. 이는 흡착에 뒤이은 촉매와의 표면반응, 즉 OH·의 생성으로 인한 산화반응이 고농도 일수록 전환이 느린 것을 알 수 있는데, 표면 흡착량이 증가 할수록 UV 투과 정도가 저하된다는 것을 의미한다. 시간이 지남으로서 이러한 차이는 현격히 줄어드는 것을 알 수 있다. 이것은 흡착된 물질의 분해 정도가 본 실험에 사용된 농도 범위에서는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 판단할 수 있다.

### 3. 2. 6 촉매의 산처리 후 벤젠 제거효율의 변화

그림 14는 TiO<sub>2</sub> sol을 제조하여 세라믹 bead에 코팅 후 이를 질산으로 산처리(농도비는 [H<sup>+</sup>]/[TiO<sub>2</sub>]=0.5) 한 경우와 산처리를 하지 않은 경우의 벤젠 제거 효율의 변화를 살펴보았다. 첨가제로 아민을



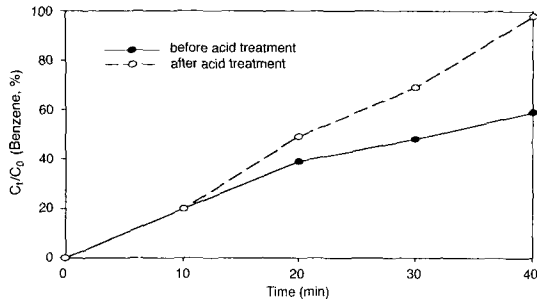


Fig. 14. The change of benzene removal efficiency before and after the acidic treatment of TiO<sub>2</sub> catalyst.

사용하여 TiO<sub>2</sub> sol 용액을 제조할 경우 그 pH가 염기성으로 약 9 정도가 된다. 그러나 보통 촉매 반응성에 있어 반응물의 산화반응을 위해서는 산성촉매의 경우 좋은 활성을 보이므로 촉매를 질산으로 처리한 후 촉매활성을 살펴보았다. 그 결과 반응 초기에는 담체에 오염물질의 흡착에 의한 것이 큰 비중을 차지하므로 반응성이 차이를 보이지 않다가 40분 후 산처리한 촉매에서 97%의 벤젠 제거효율을 보여 산처리 하지 않은 촉매와 약 34% 정도의 제거율의 차이를 나타내었다. 이것은 기존에 보고 되어진 내용과 일치한 결과로 산화 반응을 위해서는 산성 촉매가 유리하다는 것을 알 수 있다(B. Ohtani *et al.*, 1993). 또한 산 처리 후 입자의 크기는 본 실험에서 실시한 SEM 분석결과에 의하여 작아지는 경향을 볼 수 있었다. 이것은 산처리 한 촉매가 산화 반응 자체에 유리할 뿐만 아니라 그 표면적 또한 더 넓어지게 하여 벤젠의 제거율을 증가시킨다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 휘발성 유기화합물의 하나인 가스상의 벤젠을 처리하기 위하여 sol-gel 방법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> sol을 제조하였으며, 이 sol을 dip-coating 방법으로 코팅하여 film type의 TiO<sub>2</sub> catalyst를 제조하여 이를 가스상 벤젠의 처리에 적용하였다. 실험의 결과를 살펴보면 먼저 지지체에 따른 벤젠 처리효율은 TiO<sub>2</sub> sol을 glass bead와 ceramic bead에 코팅했을 경우, glass bead보다 벤젠 가스의 흡착력이 우수한

ceramic bead에서 높은 제거율을 보임에 따라 촉매 반응에 있어 지지체의 선택이 중요한 인자임을 알 수 있었다.

ceramic bead에 코팅을 위한 TiO<sub>2</sub> sol 용액의 농도는 10% 정도가 적절하였으며, 코팅 횟수는 1회 한 것과 그 이상 한 것이 벤젠 제거 효율에 있어 차이를 나타내지 않았다. UV lamp의 조사량과 촉매량에 대하여 조사한 결과 그 양이 많을수록 벤젠 제거효율이 우수하였고 제거반응은 초기에는 지지체에 의하여 영향을 받고 후기에는 UV 조사량에 의하여 영향을 받음을 알 수 있었다. 촉매의 pH에 관한 영향은 촉매가 산성일 경우 벤젠의 산화반응에 좋은 활성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2000년 산업자원부 산업기반기술개발 사업의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 대해 감사드립니다.

참 고 문 헌

이병용, 김성욱, 정석진 (2001) VOC물질중 에탄올 광분해 반응을 위한 TiO<sub>2</sub> 촉매의 제조 변수 고찰, 한국 대기환경학회, 17(4), 363-370.

Benfer, S., U. Popp, H. Richter, Siewert, C., and G. Tomandl (2001) Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes, Separation and Purification Technology, 22-23, 231-237.

Ohtani, B., M. Kakimoto, S. Nishimoto, and T. Kagiya (1993) Photocatalytic reaction of neat alcohols by metal-loaded titanium (IV) oxide particles, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 70(3), 265-272.

Blystone, P.G., M.D. Johnson, W.R. Hagg, and P.F. Daley (1991) Advanced ultraviolet flashlamps for the destruction of organic contaminants in air, Proceedings of Industrial and Engineering Division Symposium Emerging Technology of Hazardous Waste Management. Atlanta, GA, 1-3.

EPA (1999) Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, 2nd edition.

- Fu, X., W.A. Zeltner, and M.A. Anderson (1995) The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalysts, *Applied Catalysis B, Environment* 6, 209-224.
- Harizanov, O. and A. Harizanova (2000) Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO<sub>2</sub> coatings, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 63, 185-195.
- Huang, J., H. Ding, W. Dodson, and Y. Li (1995) Application of TiO<sub>2</sub> sol for UV radiation measurements, *Analytica. Chemica. Acta.*, 311, 115-122.
- Matralis, H.K., M. Ciardelli, M. Ruwet, and P. Grange (1995) Vanadia catalysts supported on mixed TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports: Effect of composition on the structure and acidity, *Journal of Catalysis*, 157, 368-379.
- Negishi, N. and K. Takeuchi (2001) Preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> transparent thin film by thermal decomposition of Ti-alkoxide with  $\alpha$ -terpineol as a solvent, *Thin Solid Films*, 392, 249-253.
- Nishide, T. and F. Mizukami (1999) Effect of ligands on crystal structures and optical properties of TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel processes, *Thin Solid Films*, 335, 67-71.
- Ohtani, B. and S. Nishimoto (1993) Effect of surface adsorption of aliphatic alcohols and silver ion on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> suspended in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, 97, 920-926.
- Oills, D.F., F. Pelizzetti, and N. Serpone (1991) Destruction of water contamination, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1532-1542.
- Venkataadri, R. and R.W. Peters (1993) Chemical oxidation technologies : UV light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide assisted Photolysis. *Haz. Waste & Haz. Mater.*, 10, 107-148.
- Wang, J.H. and M.D. Bay (2000) Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in the gas phase, *Separation and Purification Technology*, 19, 11-20.
- Woolfenden, E. (1997) Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary GC analysis : summary of data practical guidelines, *Journal of The Air & Waste Management Association*, 47, 20-36.
- Yamashita, H., Y. Ichihashi, M. Harada, G. Stewart, M.A. Fox, and M. Anpo (1996) Photocatalytic degradation of 1-octanol on anchored titanium oxide and on TiO<sub>2</sub> powder catalysts, *Journal of Catalysis*, 158, 97-101.