

## DB9) 포름알데하이드와 벤젠의 광분해 활성과 TiO<sub>2</sub>촉매의 광화학특성과의 상관관계

### The relationship study on optical properties of TiO<sub>2</sub> catalysts and formaldehyde and benzene photo decomposition activities

이병용 · 김성욱 · 정석진

경희대학교 산학협력기술연구원 화학공학과

#### 1. 서론

자동차 운행 및 산업화로 인한 유류 및 유기용제의 사용증가는 배출되는 휘발성 유기화합물의 증가로 이어졌다. 이로 인해 광학적 스모그의 생성과 오존층파괴, 지구 온난화 그리고 악취공해 유발등 환경오염을 촉진시키고 자체의 유해한 성질로 환경 및 건강에 심각한 영향을 초래하여 이러한 오염물질의 제거를 위한 수단으로 광촉매반응이 최근 주목을 받고 있다.

광촉매의 역할은 반응의 활성화에너지를 낮추어 반응이 빨리 진행될 수 있도록 하는 것은 일반적인 촉매와 같다. 광촉매가 band gap 에너지보다 높은 에너지를 가진 광원으로 부터 조사(照射)받을 경우 촉매에는 전자-정공쌍(electron-hole pair, ehp)이 생긴다. 이렇게 광여기된 electron 과 hole의 일부는 광촉매의 표면으로 확산되어 전자주개 (electron donor) 그리고 전자받개(electron acceptor)와의 화학반응에 참여하게 된다. 잉여 e-hp는 표면 혹은 벌크 재결합과정을 거쳐 소비된다. 광활성을 높이기 위해서는 재결합과정을 억제하고 떨어진 ehp의 지속시간을 연장시켜서 빠른 전자전이가 광촉매 표면에서 흡착된 물질로 일어날 수 있어야 한다 (Amy L. Linsebugler et. al Chem. Rev. 1995, 95, 735-758)

#### 2. 연구방법

본 실험에서는 sol-gel방법에 의해 TiO<sub>2</sub>촉매를 제조하여 가구류나 장식류에서 주로 발생되며 살충제 및 소독제로 사용되는 물질로 발암물질로 알려진 전형적인 VOC물질의 하나인 포름알데하이드의 광분해 활성에 대하여 SiO<sub>2</sub>와 Pt첨가영향을 중심으로 상업용 촉매인 P-25와 광활성을 비교해 보았다. 그리고 TiO<sub>2</sub>촉매에 Pt, Cu, Fe을 담지하여 자동차 배기가스, 정유공장 및 화학 약품공장에서 주로 발생되어 인체의 골수조직에 해를 끼치며 정상적인 혈액 세포가 제대로 생성되지 않아 심각한 빈혈과 내출혈을 야기하며 심한 경우 사망에 이를 수 있는 발암물질인 벤젠에 대한 광분해 활성을 관찰해 보았다.

또한 위의 촉매들에 대하여 Photoluminescence 및 UV-vis spectroscopy특성화 기법에 의해광여기된 electron-hole pair양과 UV 흡수 파장의 변화와 같은 광화학적 특성을 관찰하여 광촉매활성과의 상관관계를 고찰하여 보았다

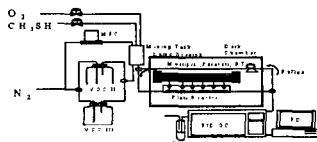


Fig.1 광반응 활성 측정장치

#### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>의 유해 휘발성유기화합물인 포름알데하이드 및 벤젠의 광촉매 분해 활성을 향상시키기 위해 SiO<sub>2</sub>치환 및 금속담지를 하였다. (Fig 2)

Titania에 silica를 혼합하는 것은 titania가 anatase에서 rutile로 상전이 하는 것을 제어하는 열역안정성을 향상시킨다고 할 수 있다. 광촉매 반응에 의해 HCHO가 분해될 때 중간 생성물로서 HCOOH가 생성이 되었고 이는 GC-mass 와 IR로서 확인이 되었다. 또한 오존의 첨가로 인해 초기 HCHO의 제거 효율이 크게 증가하였으며 오존의 감소에 따른 활성 저하도 관찰되었다. 이는 오존이 분해되면서 발생하는 산소라디칼이 정공과 전자의 재결합을 막는 전자받개로 작용하기 때문으로 사료되었다.) PL emission peak의 결과를 보면 금속이 담지된 경우는 SiO<sub>2</sub>가 치환된 TiO<sub>2</sub>촉매와 다른 PL emission pattern을 가지는데 촉매격자에 SiO<sub>2</sub>치환된 경우 격자구조에 변화를 주어 여기된 전자가 다시 방사재결합을 하여 전자-정공쌍과 비례한다.(Fig.3)

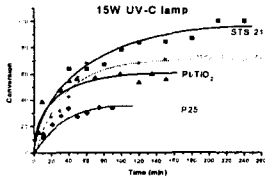


Fig. 2 Photodegradation activity with various catalysts

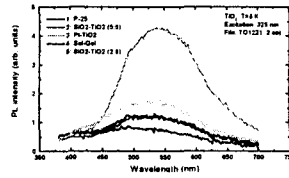


Fig. 5 PL data of various catalysts

하지만 금속이 담지된 경우는 격자구조의 변화없이 담지된 금속의 양이 증가함에 따라 비방사재결합을 증가시키는 격자표면의  $Ti^{3+}$  활성점이 늘어나 광활성이 증가된다고 사료된다. 이에 대해서는 XPS 등의 특성화 방법을 통하여 연구가 진행되어야 할 것이다.

금속의 담지된 경우 Pt 및 Cu가 담지된  $TiO_2$  촉매는 P-25보다 벤젠의 광분해 활성이 우수하였다. 특히 반응초기의 활성은 굉장히 급격한 증가를 보이는데 이는 담지된 금속이 광여기된 전자의 trap 역할을 하여 전자-정공쌍의 수명을 연장시켰기 때문으로 사료된다. 그러나 Fe의 경우에 있어서는 반응초기에는 P-25보다 광분해 활성이 우수하나 시간이 경과한 후에도 활성이 증가하지 않고 오히려 P-25에 비해 활성이 떨어졌다. Fe은 광반응 초기에는 촉매 표면의 광여기된 전자의 trap 역할을 하는데 이것이 광반응을 하면서 재결합 center의 역할을 하여 오히려 광활성을 방해한다고 알려져 있는데 이로 인해 광활성이 저해된다고 판단된다.(Fig.4)

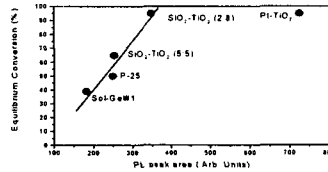


Fig. 4 Relationship between PL data and reactivity

UV-vis transmittance spectra를 보면 금속의 담지량이 증가함에 따라 230nm이하에서의 빠른 transmittance의 감소가 관찰된다. 이는  $TiO_2$  촉매의 valence band에서 conduction band로의 전자의 excitation에 의한 빛의 흡수가 많아진 것이다. 금속의 담지량에 따라 벤젠의 광분해 활성이 증진된 것은 이렇게 여기된 전자가 많아진 것에 기인한다고 할 수 있다. 그러나 순수  $TiO_2$ 의 XRD 결과가 Metal/ $TiO_2$ 에서 구조적으로 변화가 없는 것으로 보아 금속은 촉매결정에 영향을 주지 못하고 촉매 표면에 담지되어 UV흡수도를 변화시킨다고 생각할 수 있다.

#### 참고문헌

1. Akira Fushima, Environmental Science & Technology, 32, 23, 1998
2. Gerg P. Smestad, Journal of Chemical Education, 75, 6, 1998
3. H. Lin, Thin Solid Films, 315, 1998
4. Brain L. Bischoff, Chem. Mater, 7, 1995
5. Wilson F. Jardin, Applied Catalysis B: Environmental, 14, 1997
6. John T. Yates, Jr, Chem. Rev, 995, 1995
7. Marc A. Anderson, Environ. Sci. Technol, 30, 1996