

OA12) TiO₂ 표면성질에 따른 반응 특성 고찰

유경민*, 김상원, 정영훈, 박도언, 장정환, 송승구
부산대학교 화학공학과

1. 서 론

광촉매 TiO₂는 공기 정화, 오염 방지, 악취 제거 및 살균 등에 뛰어난 효율을 나타내며, 인체 및 환경에 무해할 뿐만 아니라 반영구적으로 사용이 가능하여 청정기술로 각광받고 있다. 광촉매의 분해 메커니즘은 광촉매 표면에 분해 대상 유기 물질의 흡착, 밴드 갭 이상의 에너지 조사로 인한 전자와 정공의 생성, 전자와 정공의 표면으로의 이동, 유기물 분해로 이루어진다. 전자와 정공은 흡착된 유기물과 반응할 뿐만 아니라, Ti⁴⁺와 O₂⁻와 반응하여 TiO₂ 표면에 OH 기를 만드는 친수성 반응을 일으킨다. 친수성 반응에 의해 생성된 OH기는 알코올 같은 극성 물질과 수소 결합을 하여 알코올의 분해 속도를 증가 시키는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 각기 다른 극성세기를 가지고 있는 alcohol, aldehyde, organic acid를 이용하여 분해 특성을 비교 고찰하였다.

2. 본 론

2.1. 실험재료

실험을 위해 사용된 광촉매는 가장 잘 알려진 Degussa P25, TiO₂ 광촉매를 이용하여 현탁법으로 석영판에 dip coating 하여 고정시켰다. 사용한 시약은 순도 95%이상의 특급시약을 사용하였다.

2.2. 실험 장치 및 방법

실험에 사용한 소형 광반응기는 크기가 15Φ × 20 cm인 아크릴 재질의 원기둥 형태의 batch 반응기이며, 내부 중앙에 UV Lamp(Philips, 18W, 254nm)가 설치되어 있다. 반응기에 sampling port를 설치하여, 일정 시간마다 시료를 채취하였다. 또한 각물질의 반응속도를 비교하기 위해 초기농도 속도법을 이용하였다.

반응 특성을 고찰하기 위해 각 물질을 30초 간격으로 2분동안 분해, 채취하면서 농도를 8.04×10^{-3} , 1.21×10^{-2} , 1.61×10^{-2} , 2.01×10^{-2} , 2.41×10^{-2} mol/m³로 변화시켰다.

2.3. 결과 및 고찰

2.3.1. 작용기 종류와 분자량에 따른 반응상수 비교 (I)

하나의 작용기에서 분자량에 따른 반응속도상수를 비교해 보면 alcohol, aldehyde, organic acid 각각의 결과에서 분자량이 커질수록 반응상수는 작아지는 것을 알 수 있다. 그 이유는 분자량이 커질수록 확산속도가 줄어들기 때문이라고 사료된다.

탄소수가 같고 작용기가 다른 alcohol, aldehyde의 반응속도상수를 비교해 보면 alcohol 보다 aldehyde가 반응속도상수가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 Dipole moment(D.P)의 크기에 따라 고찰하면, 같은 탄소수를 가진 aldehyde가 alcohol보다 dipole moment가 더 크다. Dipole moment는 극성을 나타내는 인자로 aldehyde가 alcohol보다 극성을 더 많이 띄게 되고 따라서 TiO_2 촉매에 흡착이 더 잘되어 반응상수 또한 크게 나온 것으로 사료된다.

Organic acid는 alcohol과 aldehyde 보다 작은 dipole moment를 가지면서 반응속도상수는 크게 나타나는데, 즉 n-alcohol, aldehyde, organic acid의 흡착형태를 볼 때, n-alcohol과 aldehyde와는 달리 organic acid는 Ti 한개의 원자에 O 두개의 원자가 결합되어 있는 것으로 사료되었다. 따라서 organic acid는 dipole moment의 값은 작지만 두개의 O 원자가 Ti에 결합하게 되어 alcohol, aldehyde보다 흡착을 잘하게 되고 그래서 반응상수가 크게 나왔다고 사료된다.

2.3.2. 작용기 종류와 분자량에 따른 반응상수 비교 (II)

Sec-alcohol과 ketone도 위의 실험과 같이 탄소수가 다른 경우 D.P가 비슷하지만 분자량에서 차이를 보이며, 반응 속도 상수 값이 더 적게 나옴을 볼 수 있었다.

Iso-propanol과 acetone은 같은 위치에 서로 다른 작용기가 붙은 경우이다. Table 1.에 의하면 iso-propanol과 acetone의 분자량은 큰 차이가 나지 않는다. 따라서 D.P의 차이에 의해 반응 속도 상수 값의 차이가 난 것으로 사료된다. 일반적으로 D.P의 값이 클수록 흡착력이 좋아서 반응속도가 크게 나오지만, 실험 결과 D.P값이 더 큰 acetone의 반응 속도 상수 값이 더 작게 나왔다. 이것은 TiO_2 광촉매의 분해 메커니즘에 따른 영향이라고 사료된다.

Iso-propanol의 경우 광촉매에 흡착된 후, 빠른 속도로 acetone으로 분해됨을 알 수 있었다. 이에 반해 acetone의 경우 광촉매에 흡착된 후, 알돌 축합을 통하여 mesityl oxide를 거쳐 CO_2 로 분해된다. 즉, iso-propanol이 acetone에 비하여 훨씬 간단한 광분해 메커니즘을 거치기 때문에 전체 반응 속도가 더 크게 나온 것으로 사료된다.

2.3.3. Alcohol의 작용기 위치와 분자량에 따른 반응상수 비교

위 실험과 같이 분자량이 커지면 반응속도가 감소하는 것을 볼 수 있었다.

Alcohol의 작용기 위치가 다를 경우 n-alcohol이 sec-alcohol 보다 반응 속도가 빠른 것을 볼 수 있다. 그러나 n-alcohol과 sec-alcohol의 경우 D.P 값에는 큰 차이를 보이지 않음을 볼 수 있다. 그에 비해 static average electric dipole polarizabilities(E.D.P)의 경우 sec-alcohol가 작음을 알 수 있는데 D.P는 각 물질이 혼자 존재할 때의 그 물질의 dipole moment를 나타내는 값인 반면 E.D.P는 자기장 속에 각 물질이 존재할 때 일정한 극성을 가지기위해 필요한 자기장의 세기로 극성이 센 물질일수록 E.D.P의 값이 작아진다. 즉 sec-alcohol이 E.D.P가 작은 값을 보이고 있으며 이는 sec-alcohol이 n-alcohol보다 구조적으로 안정하여 적은 극성 세기를 가지며, 이로 인해 반응속도가 작게 나온 것으로 사료된다.

3. 결 론

분자량이 커질수록 반응속도가 감소하였으며, 이는 분자가 커짐으로 인해 흡착력과 반응성이 감소하였기 때문인 것으로 사료되었다.

작용기의 종류에 따라서 반응속도가 다름을 알 수 있었으며, alcohol, aldehyde, organic acid 순으로 반응속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 특히 organic acid는 alcohol과 D.P 크기가 크게 차이가 나지 않음에도 불구하고 반응속도가 큰 것을 볼 수 있는데 이는 alcohol 이 Ti 표면에 하나의 산소와 결합하는 것과 달리 organic acid는 2개의 산소와 결합하여 강하게 흡착되며 또한 반응성이 좋아 반응속도가 빠른 것으로 사료되었다.

작용기의 위치에 따라 극성 세기가 달라져 반응속도가 약간의 차이가 있음을 알 수 있었다.

Sec-alcohol과 ketone의 경우 ketone의 D.P가 큰 것에 비해 반응속도가 느린 것을 볼 수 있는데, 이는 alcohol이 Ti 표면에서 빠르게 반응하는 것에 비해 ketone은 알돌 축합반응 같은 복잡한 반응을 거쳐야 함으로 반응속도가 느린 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Kaishu Guan, 2005, Surface & Coatings Technology 191, 155-160.
C.H. Ao, S.C. Lee, J.Z. Yu, J.H. Xu, Applied Catalysis B, 2004, Environmental 54, 41-50.
S.B. Kim, S.C. Hong, Appl. Catal. B, 2002, Environ. 35, 305.
T.N. Obee, R.T. Brown, 1995, Environ. Sci. Tech. 29, 1223.
M. Nagao, Y. Suda, 1989, Langmuir 5, 42.
T. Noguchi, A. Fujishima, P. Sawunyama, K. Hashimoto, 1998, Environ. Sci. Technol. 32
3831.