

# TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 디환 방향족 유기황 탄화수소의 광분해효율 연구

## Photocatalytic degradation of a polycyclic aromatic sulfur hydrocarbon

조성혜 · 이상근 · 이제근 · 김일규

부경대학교 환경공학과

e-mail: paradise4\_3@hotmail.com

### 요 약 문

TiO<sub>2</sub> 광촉매에 의한 분해 반응의 활성을 높이기 위한 다양한 연구가 진행되었다. 광촉매 반응은 1차 반응을 따랐으며 초기농도가 높을수록 분해효율이 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서는 산화제로 과산화수소가 주입되었을 경우 분해효율을 조사하였으며, 과산화수소를 주입하였을 경우가 그렇지 않은 경우보다 더 높은 분해효율을 보였다. 또한 과산화수소 주입량을 달리했을 때, 주입량이 증가할수록 효율이 높아지다가 일정량 이상에서는 오히려 효율이 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 과산화수소 최적첨가량이 존재함을 알 수 있었다. 한편 TiO<sub>2</sub>에 전이금속을 첨가하여 전이금속이 TiO<sub>2</sub> 촉매의 분해효율에 미치는 영향을 알아보았다. Pt(0.5%)-TiO<sub>2</sub>가 가장 높은 분해효율을 보였으며, Pt첨가함량이 더 큰 Pt(2%)-TiO<sub>2</sub>는 함량이 증가했음에도 불구하고 큰 차이는 아니지만 오히려 효율이 감소하였다. 따라서 촉매표면에서 전자와 정공이 생성되었을 때, Pt가 전자를 포획함으로써 전자와 정공의 재결합을 감소시켜 OH라디칼을 생성할 수 있는 정공이 많아져 반응효율을 증가되는 것을 알 수 있었고, 금속에 따른 최적 첨가함량이 존재함을 알 수 있다. 반면에 Pd를 첨가했을 경우는 첨가 함량에 관계없이 모두 분해효율이 오히려 감소하는 경향을 나타냈으며 이는 전이금속 고유의 성질이나, 또는 대상물질에 따라 각기 다른 경향이 존재함을 나타내며 추가적인 연구가 필요하다고 사료된다.

key word: TiO<sub>2</sub> photocatalyst, metal doped TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 1. 서론

최근 여러 가지 난분해성 및 미량 독성유기물질의 분해에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 고급산화법(Advanced Oxidation Process, AOP)에 의한 처리방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는데, AOP를 이용한 처리방법 중 자외선, 오존 및 과산화수소와 같은 단일 고급산화법에 의한 처리방법은 설치 및 운전 경비가 기존처리방법에 비해 월등히 높은 단점이 있다.<sup>(1)</sup> 반면에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 정화 공정은 상온에서 이루어질 수 있으며, 주로 광에너지를 이용하여 오염물질을 직접 분해할 수 있는 경제적인 공정일 뿐만 아니라 생물학적 처리가 어려운 독성유기물질의 분해에 적용이 가능하다. 또한 최종적으로 인체에 무해한 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해가 가능하기 때문에 TCE나 PCE 등의 VOC 물질과 각종 난분해성유기화합물을 제거하는데 많이 시도되고 있다. 광촉매 활성을 증가시키기 위해 광에너지로 생성된 전자와 정공의 재결합 방지, 비표면적의 증가, band gap energy의 감소 등에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.<sup>(2,3)</sup>

다환 방향족 유기황 탄화수소류는 석유와 석탄 타르 속에 많이 존재하고, 돌연변이를 유발할 수 있는 유해한 물질이며, 낮은 생물학적 분해능 때문에 효과적인 처리를 위해서는 물리화학적인 방법이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 benzothiophene을 대상물질로 하여 졸-겔 법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> powder와 전이금속 첨가 TiO<sub>2</sub> powder를 이용한 제거 효율 및 광분해 반응에 있어서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입에 의한 효율 변화를 함께 비교함으로써 광촉매 활성화에 대한 영향을 알아보고자 하였다.

## 2. 본론

### 2.1 TiO<sub>2</sub> powder 제조

본 실험에서 사용한 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 sol-gel 법으로 제조하였으며, powder 형태로 이용하였다. 전구체로는 Titanium Tetraisopropoxide (TTIP, Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)을 사용하였고, TTIP와 증류수의 균일한 혼합을 위해 공통용매로 2-propanol을 사용하였으며, pH 조절을 위해서는 HCl을 첨가하였다. 먼저 TTIP와 2-propanol을 1:1로 혼합한 후, 1.5M HCl용액으로 pH를 3으로 조절하였다. 이 용액을 3시간동안 교반시킨 뒤 드라이오븐에서 105℃로 24시간 건조한 다음, 400℃, 500℃, 600℃에서 각각 1시간동안 소성시켜 제조하였다. 전이금속이 첨가된 TiO<sub>2</sub> powder는(금속기호(첨가함량,%) - TiO<sub>2</sub>로 표기) Isopropoxide-Propanol-HCl용액에 Pt와 Pd의 전구체인 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O과 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O를 각각 함량별로 첨가한 것을 제외하고는 TiO<sub>2</sub> powder와 동일한 방법으로 제조하였다.

### 2.2 실험방법

광분해 실험은 회분식으로 진행하였다. 반응기는 이중관 구조로 되어 있으며, 외부는 10mm 두께의 아크릴관(D=70mm, height=190mm)을 사용하였고, 아크릴관 내부에 pyrex glass tube(D=33mm, height=600mm)를 장착하였다. pyrex glass tube내부에는 UV lamp(Sankyo Denki Com., F15T8BLB, 파장 : 315~400nm)를 넣어 광원으로 이용하였다. 반응기 용량은 500mL로 하였으며, 광촉매 주입량은 0.8g/L, 그리고 이온세기를 조절하기 위해 0.05M NaClO<sub>4</sub>를 첨가하였다. 광촉매의 균일한 혼합을 위해 magnetic stirrer를 이용해 powder가 가라앉지 않도록 강제 교반시켰다. 일정한 시간간격에 따라 반응기에서 5mL를 채취하여 원심분리기로 TiO<sub>2</sub> powder를 가라앉힌 다음, 헥산으로 추출하여 분석하였다. 분석은 GC-FID (HP-5890)를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 TiO<sub>2</sub> 결정 구조 분석

TiO<sub>2</sub>는 rutile, anatase, brookite등의 결정구조를 가지는데 600℃정도에서 anatase에서 rutile로 상전이를 한다고 알려져 있다. XRD분석 결과에서 이를 확인할 수 있었다. 400, 500℃에서는 anatase구조만 나타났고, 600℃에서는 anatase와 rutile이 약 5:1로 공존하는 것을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 광촉매반응에서는 anatase가 활성이 더 우수하다고 알려져 있고 anatase구조가 rutile 구조보다 흡광용량과 띠허격이 더 크다는 보고가 있으나, 반응활성의 결과를 명확하게 설명해주는 이론은 없는 상태이다.<sup>(4)</sup> 본 실험에서는 anatase구조가 가장 많이 관찰된 500℃에서 소성한 TiO<sub>2</sub>를 사용하였다.

### 3.2 benzothiophene 광분해 효율 비교

TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응은 일반적으로 1차 반응을 따른다고 보고되고 있다<sup>(5)</sup>. 이 연구에서도 마찬가지로 1차 반응으로 가정하고 황축을 시간(t), 종축을 ln(C/C<sub>0</sub>)로 하여 반응속도 상수를 구해서 반응효율을 비교하였다. 1차 반응속도식은 식(1)에 나타내었으며, Fig. 2는 각각 다른 초기농도에서 1차 반응을 따르는 실험결과를 나타낸 그래프이며, 결정계수(R<sup>2</sup>)값이 대체로 0.97 이상으로 모두 1차 반응을 따르는 것을 알 수 있다. Fig. 2에서 보이는 기울기에 (-)값을 취하면 실험에 의해 구해지는 겉보기 반응

속도상수, k값을 구할 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \qquad \ln \frac{C}{C_0} = -kt \qquad \text{-----(1)}$$

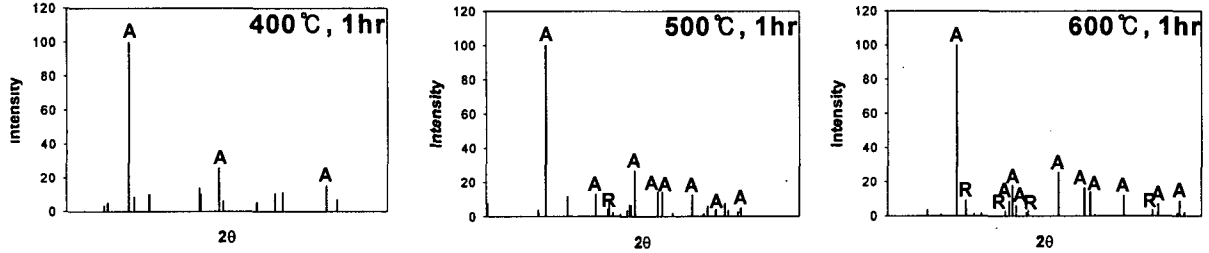


Fig. 1. XRD pattern of photocatalysts calcined at various temperatures(A: anatase, R: rutile)

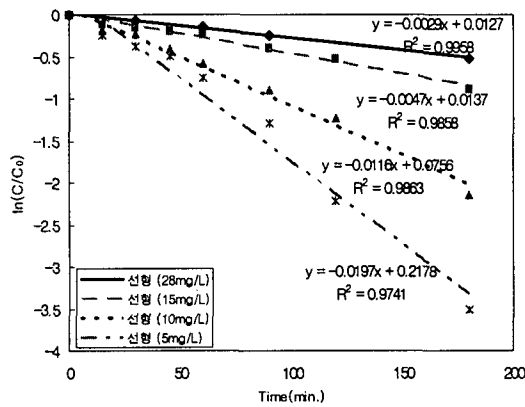


Fig. 2. Decomposition of BT at various initial concentrations of benzothiophene(log scale)

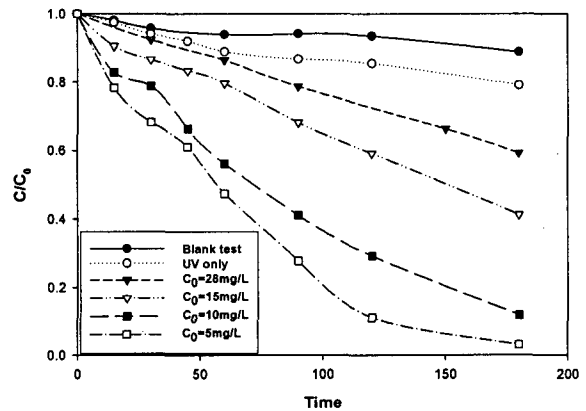
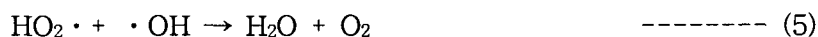


Fig. 3 Decomposition of BT by various treatment methods

Fig. 3은 BT의 UV와 교반에 의한 분해영향을 알아보기 위해 수행한 blank test와 초기농도변화에 따른 분해효율을 함께 나타낸 것이다. 초기농도가 5, 10, 15, 28mg/L로 증가할 경우 제거율이 점점 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 TiO<sub>2</sub>/UV system에 의해 생성된 ·OH이 처리할 수 있는 양이 한정되어 있기 때문에 초기 BT농도가 높을수록 반응효율이 감소하는 것으로 생각된다.

본 실험에서는 BT가 산소주입에 의해 휘발되는 점을 고려해 산소를 주입하지 않고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량이 광촉매 반응효율에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 4 에서 보는 바와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입으로 BT분해효율이 증가하였으며 최적주입량은 0.05M임을 알 수 있었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 수중에서 350nm 이하의 UV 에너지에 의해 분해되어 ·OH을 생성하거나, TiO<sub>2</sub>표면에서 전이된 전자와 반응하여 ·OH을 생성한다. 따라서 광촉매 반응에서 산화제로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용할 경우 높은 분해효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>(4,5)</sup>



하지만 반응식 (5)와 같이 일정량 이상으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 주입될 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 ·OH을 소모시키기 때문에

최적의 주입량을 초과할 경우 오히려 반응효율이 감소하게 된다.

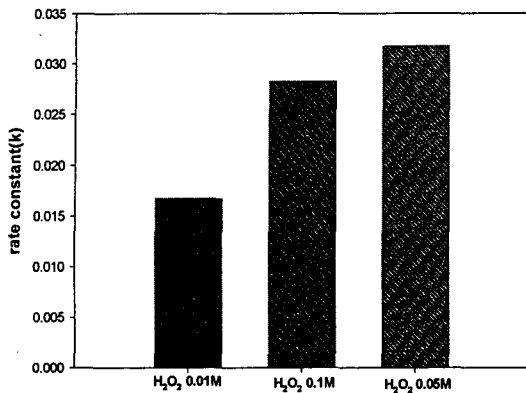


Fig. 4 Decomposition of BT at various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration with TiO<sub>2</sub>

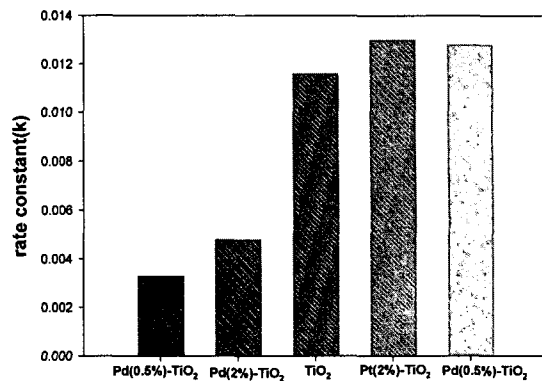


Fig. 5 Decomposition of BT with various photocatalysts

또한 TiO<sub>2</sub>에 전이금속을 첨가하여 광촉매 활성을 증가시켜 보고자 하였다. 이 실험에서는 두 가지 전이금속을 각각 첨가량을 달리하여 그 효율을 비교하였으며, 그 결과는 Fig. 5와 같다. 일반

적으로 전이금속을 첨가할 경우 금속이 전자를 포획함으로써 전자와 정공의 재결합을 지연시키고 따라서 ·OH을 생성할 수 있는 정공이 더 많아지므로 광촉매 활성이 증가되는 것으로 알려져 있다. 이 연구에서도 마찬가지로 Pt를 첨가했을 경우에는 첨가량에 따라 약간의 차이를 보였지만, 광촉매 활성이 뚜렷이 증가되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 Pd(0.5, 2%)-TiO<sub>2</sub>의 경우에는 오히려 BT분해효율이 감소되었는데, 이는 Pd(0.5, 2%)-TiO<sub>2</sub>는 촉매를 반응용액에 넣었을 때 Pt-TiO<sub>2</sub> 나 TiO<sub>2</sub> powder에 비해 용액의 탁도가 많이 증가하여 UV 빛 에너지의 전달이 방해받았기 때문인 것으로 추측되며, 전이금속이 첨가된 TiO<sub>2</sub> powder의 경우 첨가된 전이금속 종류 및 분해대상물질의 종류에 따라 각기 다른 분해효율을 보이기도 하는 것으로 알려져 있다.<sup>(6)</sup>

#### 4. 결론

TiO<sub>2</sub> powder를 이용해 benzothiophene의 분해실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. (1)광촉매 분해 반응은 1차 반응을 따랐으며, (2)benzothiophene의 초기농도가 높을수록 낮은 분해효율을 나타냈다. (3)과산화수소를 산화제로 주입했을 경우 주입량이 증가할수록 높은 분해효율을 보였으나, 일정량 이상에서는 오히려 분해효율이 낮아졌다. (4)전이금속을 첨가했을 경우 Pt(0.5%)-TiO<sub>2</sub>가 가장 높은 분해효율을 나타냈으며, Pd는 오히려 광분해 효율을 저해하는 것으로 나타났다.

#### 5. 참고문헌

1. 박영식, 안갑환, "GF/C에 고정된 TiO<sub>2</sub>와 유동층 반응기를 이용한 Rhodamine B의 광촉매 탈색", J. of the Environmental Sciences, Vol. 12, No. 12, pp. 1277~1284 (2003)
2. 정경수, 이호인, "광촉매반응과 그 응용", Journal of the Korean Chemical Society. Vol.41, No. 12 (1997)
3. 손동락, 김재현, 이상화, 이호인 "TiO<sub>2</sub>광촉매에 의한 시안이온의 과산화반응에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 영향", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 14, No. 4, pp.391~396 (2003)
4. K. Hofstadler, Rupert Bauer, "New reactor design for photocatalytic Wastewater treatment with TiO<sub>2</sub> immobilized on Fused-silica Glass Fibers", Environ. Sci. Technol., Vol. 28, 670~674 (1994)
5. 김태민, 김성준, 이태희, "광촉매 현탁식 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템을 이용한 폐놀의 분해", J. of KSEE., Vol. 23, No.3 pp393~406 (2001)
6. 하현정, "전이금속이 첨가된 광촉매를 이용한 4-CP의 광분해 특성 연구", 석사학위논문, 부경대학교(2005)