한국환경과학회 봄 학술발표회지 제16권(제1호), 83~86, 2007
Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference, May, 18~19, 2007

PA8)

가시광선을 활용한 방향족 VOCs의 이산화티타늄 광촉매 분해

김종태*, 신명희, 조완근
경북대학교 환경공학과

1. 서 론

반도체 불균질 광촉매는 유·무기 화합물의 광범위한 분해가 가능하기 때문에 환경오염물질을 효과적으로 분해 또는 처리 할 수 있는 가장 널리 이용되고 있는 기술들 중 하나이다. 반도체 광촉매의 간단한 반응원리를 살펴보면, 초기반응 단계에서 띠간격(band-gap) 에너지와 같거나 이보다 더 높은 에너지를 갖는 빛을 반도체에 조사함으로써 전자(electrons)-정공(holes)쌍이 형성되게 된다. 그 후에 전자와 정공은 각각 반도체의 표면에 흡착된 물질들과 산화-환원 반응을 하여 흡착된 물질들을 분해하게 된다. 가장 많이 연구된 광촉매 반도체로는 TiO_2, ZnO, SnO, WO_3 등의 금속산화물과 CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, CdTe 등의 chalcogenides 등이 있다. 그 중에서 화학적으로 안정하고, 독성이 없으며, 넓은 비표면적을 갖고, 가전자대(Valance band ; VB)와 전도대(Conduction band ; CB) 가장자리(edge)가 적절하게 위치하며, 크기를 줄이거나 도핑 등에 의해 개선 가능한 성질이 있는 TiO_2가 가장 일반적인 반도체 불균질 광촉매로서 널리 이용되고 있다. 하지만 TiO_2의 가장 주요한 결점은 띠간격 에너지(anatase : 3.2eV, rutile : 3.0eV)가 상대적으로 크다는 점이다. 그 결과로 TiO_2 광촉매는 주로 자외선 영역(λ<390nm)에서 활성을 나타내며, 태양광의 일부(<5%)만이 TiO_2 광촉매의 활성을 위해 이용된다. 이러한 점이 태양광 및 실내 조명하에서의 광촉매 이용을 제한하는 요소로 작용한다. 그러므로 TiO_2 광촉매를 개선하여 가시광 하에서 빛의 흡수 및 광활성도를 증가시키는 것이 최근 가장 주요한 연구 목적이 되었다. TiO_2 광촉매를 개선 또는 개질 할 수 있는 방법으로 많이 연구된 것이 1) 염료감응형 TiO_2, 2) 전이금속(Fe, Cu, Co, Ni. Cr, V, Mn, Mo, Nb, W, Ru, Pt 및 Au)도핑법, 3) 비금속 음이온(N, C 및 S)의 도핑법 등이 있다. 이러한 방법들은 띠간격 에너지를 변화시켜 가시광의 흡수가 증가하는 결과를 나타내었다(Fig. 1.).

본 연구에서도 이러한 원리를 이용하여 TiO_2 광촉매를 개선하여 다양한 방향족 휘발성유기화합물(VOCs) 중 Benzene, Toluene, Ethylbenzene 및 Xylene(BTEX)을 선정하여, S를 도핑시킨 TiO_2 광촉매를 통한 가시광 하에서의 분해효율 실험을 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

본 실험을 위해 S가 도핑된 TiO_2 광촉매를 제조 하였다. 제조 방법은 titanium isopropoxide 와 thiourea를 적정 몰비로 에탄올에 혼합한다. 이렇게 얻어진 용액을 실온에서 1시간 정도 잘 섞어 준 뒤, 감소된 압력 하에서 농축시킨다. 에탄올이 모두 증발 된 후에 흰 슬러

리가 얻어졌으며, 이 슬러리를 실온에서 이틀 정도 방치하여 흰색의 가루를 얻었다. 이렇게 얻어진 파우더는 공기가 통하는 회화로에 선행 연구를 통해 알려진 최적의 온도조건(500℃)에서 3시간동안 소성하였다. 그 결과 노란색의 가루가 얻어졌다. 이 노란색의 가루가 최종적으로 얻어진 S가 도핑된 TiO_2광촉매이다.

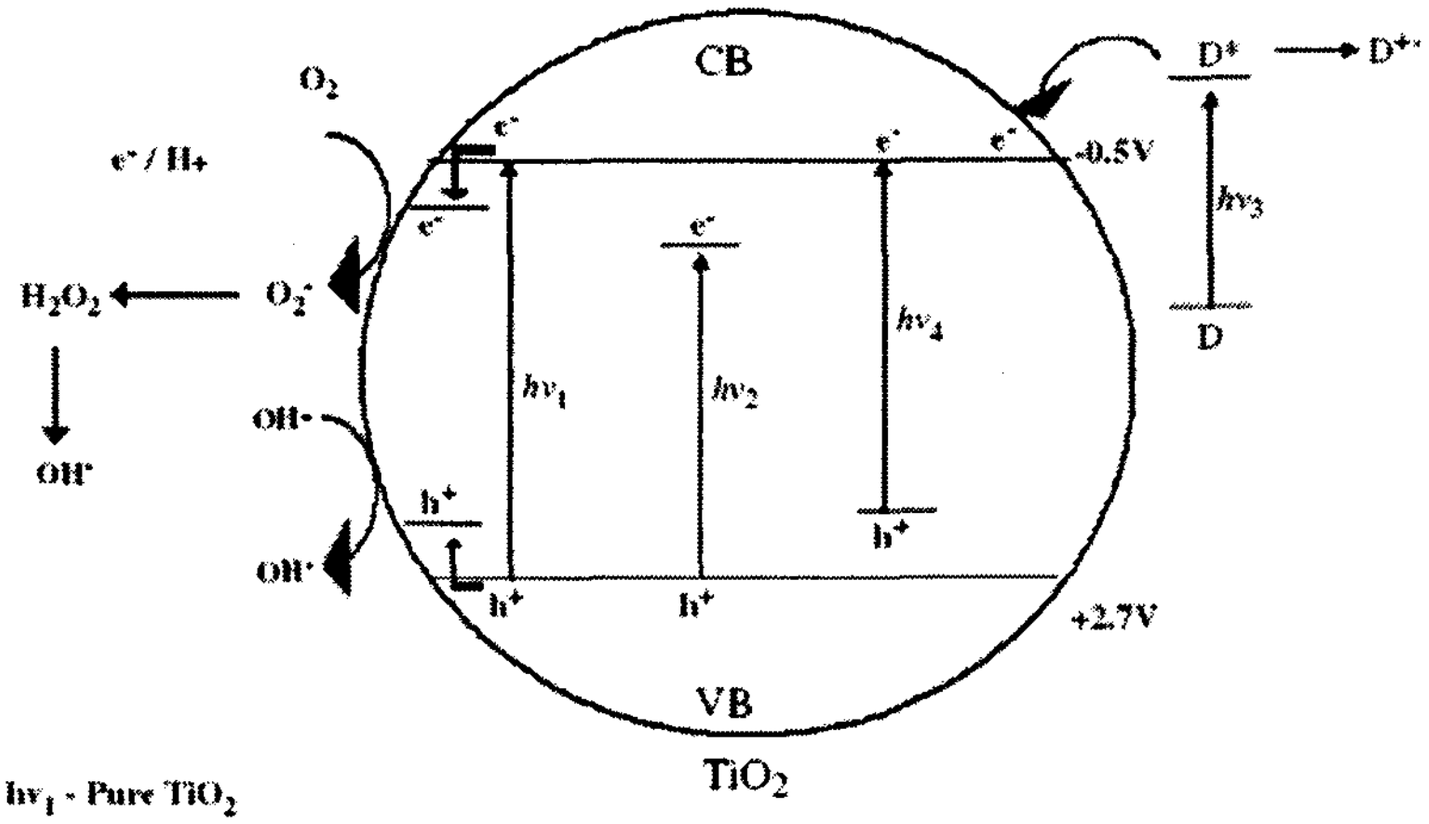

Fig. 1. Mechanism of band-gap energy level

제조 된 S-doped TiO_2 광촉매는 실험을 위해 pyrex 재질의 원형튜브에 코팅하였다. 이전의 연구에서 사용한 코팅 방법은 Degussa-P25를 사용하여 코팅하였을 때 코팅의 효과가 있었지만, 이번 실험에서 사용된 S-doped TiO_2광촉매를 코팅하기에는 적절하지 않은 것으로 나타났다. 코팅방법은 0.1M의 ethylenediaminotetraacetic acid(EDTA) 용액과 1ml의 증류수 및 계면활성제를 이용하여 광촉매를 녹인 후, 이를 반응기에 코팅하였다. 코팅된 면이 완전히 건조 된 후에 반응기에 광촉매가 잘 증착되고, 코팅 시 포함 되었을 유기물을 제거하기 위하여 450℃에서 30분 동안 소성하였다.

광촉매 반응기는 광촉매 반응기 내에 위치하는 램프의 직경을 제외한 수리학적 직경이 0.5cm인 반응기를 이용해 실험을 하였다. 그 밖의 자세한 실험 조건에 대해서는 다음의 Table. 1.에 자세히 나타내었다. 혼합된 VOCs를 실린지 및 실린지 펌프를 이용하여 일정한 양으로 주입함과 동시에 zero grade 가스를 일정한 유량으로 흘려줌으로써, 일정한 농도의 VOCs가 광촉매 반응기로 유입되도록 하였다. 유입된 농도가 일정한 수준에 도달 할 때까지 광촉매 램프를 끈 상태에서 시료의 농도를 측정하였고, 농도 평형이 이루어졌다고 판단되면, 가시광 램프를 켜고 TiO_2광촉매 분해 실험을 실시하였다.

분석방법은 유입부와 유출부에서 각각 Tenax TA가 충진 된 trap을 이용하여 시료를 포집하였고, 포집된 시료는 열탈착장치(TDS)와 불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래프(GC)를 이용하여 분석하였다.

Table 1. Representative operating parameters

Parameter	Representative value
Temperature, ℃	20-25
Relative Humidity, %	40-60%
Flow rate, $dm^3\ min^{-1}$	0.5, 1.0
Contaminant(BTEX) concentration, $\mu g\ m^{-3}$	100, 1000
Visible light sources	8-W fluorescent lamp
Reactor material	Pyrex glass
Feed type	Mixture of VOCs
Sampling flow rate, $dm^3\ min^{-1}$	200

3. 결과 및 고찰

이번 실험에서 주입된 VOCs의 농도는 위에서 언급된 바와 같이 각각 100, 1000$\mu g\ m^{-3}$이며 유량은 각각 0.5, 1L min^{-1}이다. 각각의 조건으로부터 VOCs의 전환율은 다음의 Table 2.에 요약하였다. 농도가 증가함에 따라, 그리고 유량이 증가함에 따라서 제거 효율은 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 저농도 보다 고농도에서 높은 농도 부하량으로 인한 영향과 저유량 보다 고유량에서 광촉매 반응기내의 체류시간이 짧아져 산화종과 충분히 반응할 수 있는 시간이 짧아지기 때문인 것으로 사료된다. 실험결과에서 Benzene의 전환율이 다른 물질에 비해 많이 낮은 경향을 나타내는데, 이는 Benzene이 매우 안정적인 분자에 속하기 때문에 반응성이 약한 이유 때문인 것으로 사료된다. Xylene 같은 경우 실험 된 모든 조건에서 가장 높은 전환율이 나타났다.

Table 2. Photocatalytic oxidation conversion efficiency (%) for all target VOCs

Concentration, $\mu g\ m^{-3}$	Flow Rate, $dm^3 min^{-1}$	Removal efficiency(%)				
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m,p-Xylene	o-Xylene
100	0.5	31.97	61.88	88.07	89.01	89.37
	1	30.81	48.10	87.21	88.15	88.02
1000	0.5	24.06	43.25	64.15	89.85	84.93
	1	21.88	42.15	55.54	79.02	72.49

4. 요 약

가시광에서 활성을 보이는 TiO_2광촉매를 이용하여 대표적인 방향족 VOCs인 BTEX의 분해효과에 대한 실험을 실시하였다. 실험 결과 Xylene은 높은 전환율을 나타낸 반면, Benzene은 가장 낮은 전환율을 나타냈다. 이는 Benzene이 다른 물질에 비해 상대적으로 안정적인 분자 구조에 의해서 반응성이 매우 약하기 때문인 것으로 사료된다. 본 실험은 여러 가지 조건들 중에 농도와 유량만 변화 시킨 가운데 얻어진 결과이기 때문에 향후 연구에서 습도, 농도, 유량 및 빛의 강도 등 다양한 조건의 변화에 따라 최적의 조건을 찾아낼 수 있

을 것으로 판단된다. S 가 도핑된 TiO_2 광촉매는 가시광 하에서 방향족 VOCs를 제어하는 광촉매 기술 중에 비교적 최신의 기술이며, 향후의 연구 개발이 더욱 필요하다.

참 고 문 헌

Teruhisa Ohnoa, Miyako Akiyoshi, Tsutomu Umebayashi, Keisuke Asai, Takahiro Mitsui, Michio Matsumura, Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, Applied Catalysis A: General 265 (2004) 115 - 121.

Kristof Demeestere, Jo Dewulf, Teruhisa Ohno, Pepe Herrera Salgado, Herman Van Langenhove, Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide, Applied Catalysis B: Environmental 61 (2005) 140 - 149.

Wingkei Ho, Jimmy C. Yu,, Shuncheng Lee, Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO_2 with visible light photocatalytic activity, Journal of Solid State Chemistry 179 (2006) 1171 - 1176.

Wan-Kuen Jo, Kun-Ho Park, Heterogeneous photocatalysis of aromatic and chlorinated volatile organic compounds (VOCs) for non-occupational indoor air application, Chemosphere 57 (2004) 555 - 565.