

## PA18) Photocatalytic Degradation of Methyl-tertiary butyl ether using Element-Enhanced Photocatalyst

양창희\*, 신명희<sup>1</sup>, 장종대<sup>1</sup>, 이진우<sup>2</sup>, 최성락<sup>3</sup>, 조완근<sup>1</sup>  
(주)유니티엔씨, <sup>1</sup>경북대학교 환경공학과, <sup>2</sup>(주)삼일이엔씨,  
<sup>3</sup>환경부 자원순환국

### 1. 서 론

1970년대 초 일본의 Fugishima 와 Honda에 의해서 광촉매 반응이 진행되었는데 백금을 음극으로,  $TiO_2$ 를 양극으로 하여 빛을 조사하면 광산화반응과 광환원반응에 의하여 물이 산소와 수소로 분리되는 것을 발견 한 후, 뒤따른 연구들이 속속 진행되어 왔다. 여러 가지 광촉매들 중에 이산화티타늄( $TiO_2$ )광촉매는 강력한 산화력을 가지고 있고, 값이 저렴하며, 화학적으로 매우 안정한 물질이기 때문에 광촉매 산화법(Photocatalytic oxidation : PCO)에서 가장 널리 사용되는 대표적인 물질이다. 그렇지만  $TiO_2$  광촉매는 그 자체가 갖는 띠틈간격(band-gap) 에너지가 결정상에 따라 각각 3.2 eV(아나타제)와 3.0eV(루틸)를 갖는다. 따라서  $TiO_2$  광촉매가 활성을 나타내기 위해서는 3.2eV 이상의 에너지가 필요하다. 이러한 에너지를 갖는 빛의 파장영역이 385nm 부근인데, 이는  $TiO_2$ 가 활성을 나타내기 위해 사용할 수 있는 광선이 자외선영역에 한정됨을 의미한다. 그렇기 때문에 태양광의 45%정도를 차지하고 있는 가시광선 영역(400~700nm)의 파장에서  $TiO_2$ 광촉매가 활성을 나타낼 수 있다면 자외선 광원이 필요 없이 태양광을 에너지원으로 이용하여 작동할 수 있는 친환경 촉매의 상용화가 가능할 것이다.  $TiO_2$ 가 가시광선 영역에서 활성을 가지게 하기 위해서 금속이온 첨가 방법이 널리 사용된다. 이는 높은 에너지의 금속 이온들을  $TiO_2$ 에 도핑하여 내부의 전하 생성 기작을 개선하는 것이다. V, Cr, Mn, Fe 및 Ni와 같은 다양한 전이금속이온의 첨가,  $N^{3-}$ ,  $C^{4-}$ ,  $S^{4-}$  또는 할라이드( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) 와 같은 음이온의 도핑법 등은  $TiO_2$ 의 격자사이의 산소와 치환되면서 띠틈 간격을 줄여 가시광선 영역에서 활성을 나타낸다. 또한 최근에 질소 도핑법에 대한 연구가 활발하게 진행되어 오고 있는데 많은 연구들이 질소 도핑에 의한  $TiO_2$ 의 향상된 효율을 보고하고 있다. 하지만 이러한 연구들이 촉매 자체의 특성 분석에 치우친 경우가 대부분이며, 실제 실내 대기오염 수준의 조건에서 광촉매 반응의 효율을 규명한 연구는 많지 않다. 따라서 본 연구에서는 실제 실내 대기 오염수준의 실험 조건하에서 비교적 많은 연구가 진행된 질소를 도핑 시킨  $TiO_2$ 를 제조하여 휘발성유기화합물질들 중 Methyl tert-butyl ether(MTBE)의 가시광선 조사 하에서 광촉매 분해 효율을 알아보려고 하였다.

### 2. 재료 및 실험 방법

본 실험을 위해 질소가 도핑 된  $TiO_2$  광촉매를 제조 하였다. 제조 방법은 Degussa

P-25 와 urea 수용액을 혼합한다. 이렇게 얻어진 용액을 실온에서 1시간 정도 잘 섞어 준 뒤, 암실에서 하루정도 보관하고 감소된 압력 하에서 농축시킨다. 용액이 모두 증발 된 후에 흰 슬러리가 얻어졌으며, 이 슬러리를 실온에서 이틀 정도 방치하여 흰색의 가루를 얻었다. 이렇게 얻어진 파우더는 550℃에서 0.5시간동안 소성하였다. 그 결과 흰색의 가루가 얻어졌다. 이 흰색의 가루가 최종적으로 얻어진 질소가 도핑 된 TiO<sub>2</sub>광촉매이다. 이렇게 얻어진 질소가 도핑 된 TiO<sub>2</sub>광촉매는 원형 튜브형태의 Pyrex glass 반응기 내부에 코팅하여 광촉매 분해 실험을 수행 하였다.

자세한 실험 조건에 대해서는 다음의 Table 1에 자세히 나타내었다. MTBE를 실린지 및 실린지 펌프를 이용하여 일정한 양으로 주입함과 동시에 zero grade 가스를 일정한 유량으로 흘려줌으로써, 일정한 농도의 MTBE가 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<sub>2</sub>광촉매 분해 실험을 실시하였다.

분석방법은 유입부와 유출부에서 각각 Tenax TA가 충전 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	50-60%
Flow rate	1.0 L/min
Contaminant(MTBE) input concentration	0.1ppm 0.5ppm, 1ppm
Visible light sources	8-W fluorescent lamp
Reactor material	Pyrex glass
Sampling flow rate	0.2 L/min

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 농도에 따른 분해율

농도에 따른 분해율 결과는 Fig. 1에 나타나 있다. 농도가 높아질수록 제거 효율은 떨어지는 모습을 볼 수 있었다. MTBE의 경우 0.1ppm에서는 84.6%의 제거 효율로 가장 높은 제거 효율을 나타내었고 0.5ppm, 1ppm에서는 각각 65.0%, 48.2%나타내었다. 이는 고농도에서는 전자-정공쌍의 발생 및 이동이 유기물의 분해보다 지배적인 반응으로 발생하여 농도가 증가할수록 분해율이 감소하는 결과를 나타내었다.

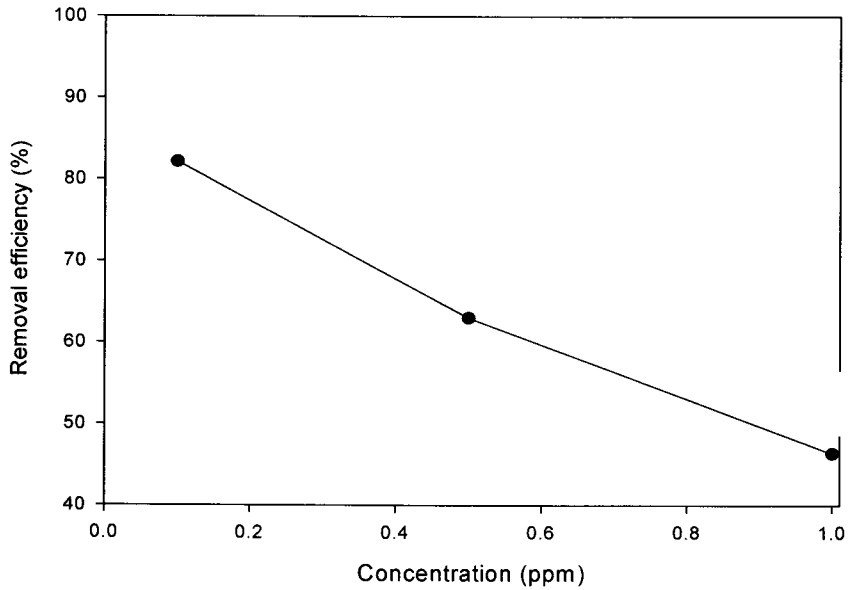


Fig. 1. Effect of concentration on MTBE degradation.

### 3.2. 상대습도에 따른 분해율

상대습도에 따른 분해율 결과는 Fig. 2에 나타나 있다. 상대습도에 따른 분해율은 상대 습도 범위가 20%~30%일 때는 96.7%, 50%~60%일 때는 92.8% 그리고 80%~90%일 때는 88.8%로 습도가 증가 할수록 분해율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 오염물질의 농도가 비교적 저농도일 때 상대습도가 증가하게 되면 광촉매 코팅면에 water vapor와 오염물질의 경쟁적 흡착인해 오염물질의 흡착 site가 줄어들어 분해율이 감소한 것으로 사료된다.

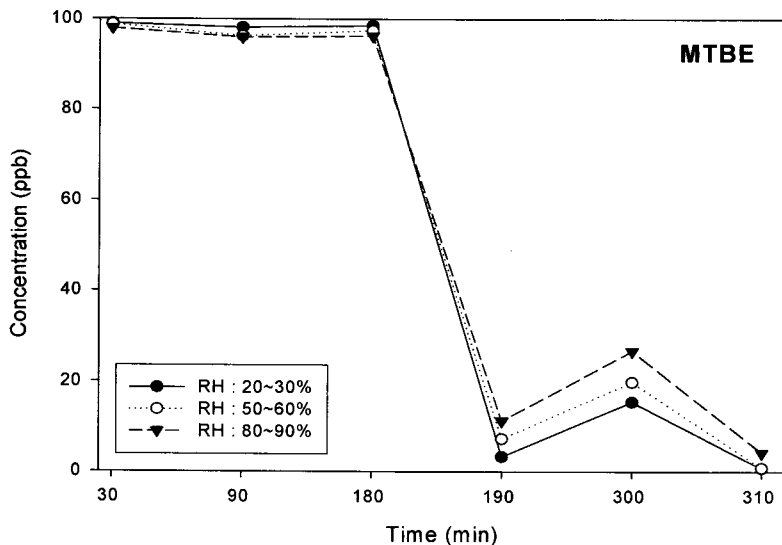


Fig. 2. Time-series concentrations of MTBE measured prior to and after turning on Visible lamp for four different RH ranges.

#### 4. 요 약

최근 가시광선에서 응답하는 광촉매를 이용하여 저농도의 일반적인 실내 대기 오염물질 제어를 위한 적용가능성에 대해 많은 평가가 있어왔다. 가시광선에서 활성을 보이는 질소 원소가 도핑된  $\text{TiO}_2$  광촉매를 이용하여 대표적인 휘발성유기화합물질들 중에 하나인 MTBE의 분해율에 대한 실험을 실시하였다. 본 연구에서 여러 가지 변수들 중에 농도와 상대습도에 따라 MTBE의 분해율에 대하여 실험하였으며, 본 연구의 실험조건하에서 질소가 도핑된  $\text{TiO}_2$  광촉매를 통해서 효과적으로 MTBE가 제거됨을 확인 할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- C.D. Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M.C. Paganini and E. Giamello, N-doped  $\text{TiO}_2$ : theory and experiment, *Chem. Phys.* 339 (2007), pp. 44 - 56.
- L. Dibble and G. Raupp. (1990). Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide. *Catalysis Letter*. Vol. 4, 345-354.
- 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.
- Wan-Kuen Jo, Jong-Tae Kim, Application of visible-light photocatalysis with nitrogen-doped or unmodified titanium dioxide for control of indoor-level volatile organic compounds *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online 20 August 2008.
- Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino and A.Y. Nosaka, Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (2005), pp. 143 - 148.