사단법인 한국환경과학회 가을학술발표회 발표논문집 제17권(제1호), 127~130, 2008
Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference, Nov, 20~22, 2008

PA24)

Application of Sulfur-doping Titanium Dioxide to Trichloroethylene Oxidation

양창희*, 신명희[1], 장종대[1], 이진우[2], 이준호[3], 조완근[1]
㈜유니티엔씨, [1]경북대학교 환경공학과, [2](주)삼일이엔씨,
[3]경상북도 보건환경연구원

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.

본 연구에서도 이러한 원리를 이용하여 TiO_2 광촉매를 개선하여 휘발성유기화합물질들 중 Trichloroetlylene(TCE)를 선정하여, S가 도핑된 TiO_2 광촉매를 통한 가시광 하에서의 분해효율 실험을 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

S-doped TiO_2 광촉매 제조 방법은 titanium isopropoxide 와 thiourea를 적정 몰비로 에탄올에 혼합한다. 이렇게 얻어진 용액을 실온에서 1시간 정도 잘 섞어 준 뒤, 감소된 압력하에서 농축시킨다. 에탄올이 모두 증발 된 후에 흰 슬러리가 얻어졌으며, 이 슬러리를 실온에서 이틀 정도 방치하여 흰색의 가루를 얻었다. 이렇게 얻어진 파우더는 500℃에서 3시간동안 소성하였다. 그 결과 노란색의 가루가 얻어졌다. 이 노란색의 가루가 최종적으로

얻어진 S-doped TiO_2광촉매이다.

제조된 S-doped TiO_2 광촉매는 실험을 위해 pyrex 재질의 원형튜브에 코팅하였다. 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.

자세한 실험 조건에 대해서는 다음의 Table 1.에 자세히 나타내었다. TCE를 실린지 및 실린지 펌프를 이용하여 일정한 양으로 주입함과 동시에 zero grade 가스를 일정한 유량으로 흘려줌으로써, 일정한 농도의 TCE가 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, %	50-60%
Flow rate, L min^{-1}	1.0
Contaminant(TCE) concentration, ppm	0.1, 0.5, 1
Visible light sources	8-W fluorescent lamp
Amount of coated photocatalyst, mg/㎠	2.98
Sampling flow rate, L min^{-1}	0.2
Hydraulic Diameter, cm	2.0

3. 결과 및 고찰

3.1. 농도에 따른 분해율

농도가 높아질수록 제거 효율은 떨어지는 모습을 볼 수 있었다. 자세한 결과는 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다. 이러한 결과는 고농도에서는 전자-정공쌍의 발생 및 이동이 유기물의 분해보다 지배적인 반응으로 발생하여 농도가 증가할수록 분해율이 감소하는 결과를 나타내었다.

Table 2. Removal efficiency of target compound determined via photocatalytic reactor with S-doped TiO_2 according to input concentration.

Target compound	Concentration(ppm)	Removal efficiency(%)
TCE	0.1	91.2
	0.5	72.4
	1.0	52.6

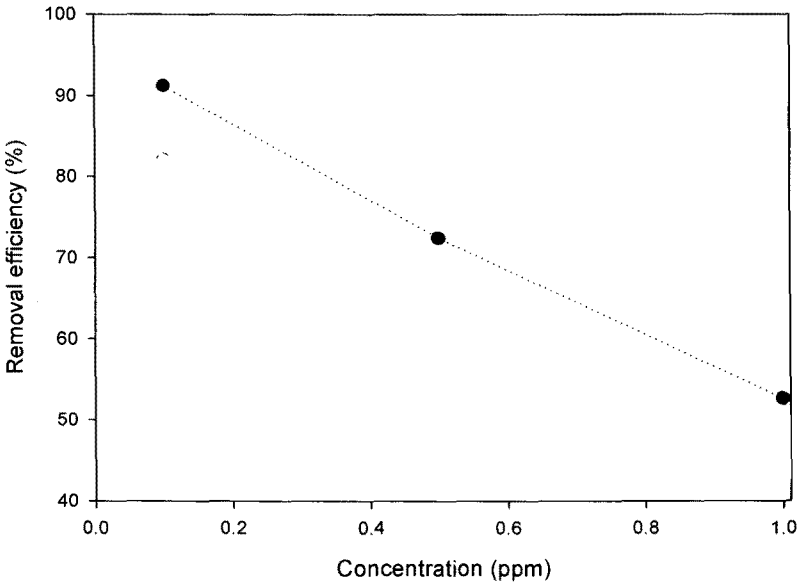

Fig. 1. Effect of concentration on TCE degradation.

3.2. 상대습도에 따른 분해율

상대습도에 따른 분해율은 상대습도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 자세한 결과는 Table 3과 Fig. 2에 나타내었다. 이러한 결과는 오염물질의 농도가 비교적 저농도일 때 상대습도가 증가하게 되면 광촉매 코팅면에 water vapor와 오염물질의 경쟁적 흡착 인해 오염물질의 흡착 site가 줄어들어 분해율이 감소한 것으로 사료된다.

Table 3. Removal efficiency of target compound determined via photocatalytic reactor with S-doped TiO_2 according to relative humidity.

Target compound	Concentration(ppm)	Removal efficiency(%)
TCE	20-30	96.4
	50-60	95.3
	80-90	88.8

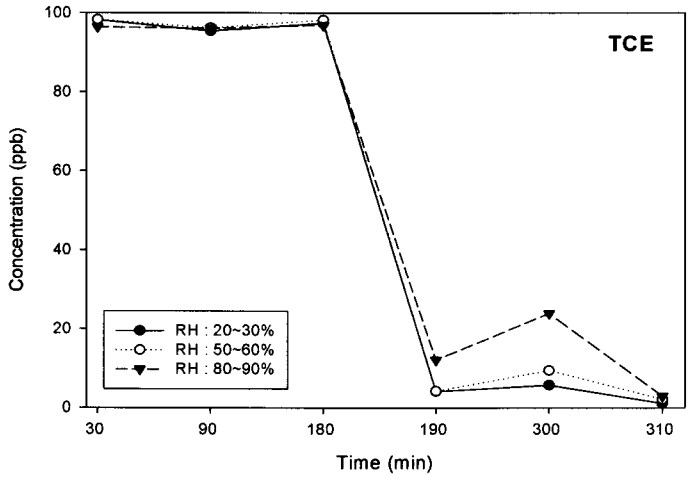

Fig. 2. Time-series concentrations of TCE measured prior to and after turning on Visible lamp for four different RH ranges.

4. 요 약

가시광선에서 활성을 보이는 TiO_2광촉매를 이용하여 대표적인 휘발성유기화합물질들 중에 하나인 TCE의 분해율에 대한 실험을 수행하였다. 본 연구에서 여러 가지 변수들 중에 농도와 상대습도에 따른 휘발성유기화합물의 분해율에 대하여 실험하였으며, 농도 및 상대습도의 변화에 따른 분해율의 영향에 대하여 확인 할 수 있었다. 향후 광촉매를 실제 실내대기에 적용하기 위해 더욱 다양한 조건에서 여러 가지 오염물질에 대한 연구들이 진행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

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.

Teruhisa Ohno, 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.

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.

Yang Luo, David F. ollis. (1996). Heterogeneous photocataltic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: Kinetic promotion and inhibition, time-dependant catalysts activity. Journal of Catalysis. Vol. 163, 1-11.