

TiO₂ 광촉매 막반응기를 이용한 유기물의 산화

현 상 훈 · 심 세 진 · 정 언 규*

연세대학교 세라믹공학과

*연세대학교 도시공학과

(1994년 5월 25일 접수, 1994년 9월 7일 채택)

Oxidation of Organic Compounds Using TiO₂ Photocatalytic Membrane Reactors

Sang-Hoon Hyun, Se-Jin Shim, and *Youn-Kyoo Choung

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea

*Dept. of Urban Planning and Engineering, Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea

(Received May 25, 1994, Accepted September 7, 1994)

요 약 : 광촉매 TiO₂ 막에 의한 formic acid의 광분해 효율이 연구되었다. 막반응기는 용액의 정밀여과(micro-filtration)는 물론 유기물의 광분해를 동시에 수행할 수 있도록 다공성 TiO₂ 튜브(평균기공 : 0.2 μ m)를 이용한 새로운 타입으로 개발되었으며 광원으로는 365 nm 파장을 갖는 UV를 사용하였다. 또한 반응기의 광분해 효율을 증진시키기 위하여 슬립캐스팅법으로 제조한 TiO₂ 튜브표면을 TiO₂ 졸로 코팅하였다. TiO₂ 막 반응기의 분해효율은 용액의 투과량(flux), 막의 미세구조(졸의 pH), 공급산소량, H₂O₂와 같은 1차 산화제(primary oxidants)의 첨가 그리고 Nb₂O₅와 같은 물질의 도핑(doping)에 매우 민감함을 알 수 있었다. 최적의 광분해 반응조건에서 formic acid의 산화효율은 pH가 1.45인 TiO₂ 졸로 코팅한 막 반응기를 사용했을때 80% 이상이었다. Formic acid 용액에 1차 산화제 H₂O₂를 첨가하거나 막을 Fe₂O₃로 도핑함으로써 산화효율을 최고 20% 까지 증가시킬 수 있었다.

Abstract: The photodegradation efficiency of formic acid on TiO₂ photocatalytic membranes was investigated. A new titania membrane reactors for purification of water combining microfiltration with photocatalytic degradation of organic compounds were developed. Titania membrane tubes(average pore size of 0.2 μ m) were prepared by the slip casting, and porous thin films of TiO₂ were formed on the tube surface by the sol-gel process to increase the surface area, and consequently to increase photodegradation efficiency of organic compounds. The UV light with the wavelength of 365 nm was used as a light source for photocatalytic reactions. The photodegradation efficiency of the organic compounds was strongly dependent on the flux of the solution, the microstructure of the membrane (sol pH), and the amount of O₂ supplied. The effects of the primary oxidant such as H₂O₂ and dopants such as Nb₂O₅ on the photodegradation efficiency were also investigated. The results showed that more than 80% of formic acid could be degraded using membrane coated with a TiO₂ sol of pH 1.45. The photodegradation efficiency could be improved by about 20% when adding H₂O₂ in feed solution or doping TiO₂ membranes with Fe₂O₃.

1. 서 론

반도체 촉매 특성을 이용한 광촉매 반응은 촉매화학의 새로운 한 분야로서 다른공정에 비해 비교적 값싸고 재생가능한 에너지원과 화학적으로 유용한 물질을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 폐수와 염소 처리된 상수원에 존재하는 난분해성 유기물과 유독성 중금속의 산화/분해 반응에 응용되어질 수 있는 새로운 방법으로 인식되고 있다. 광촉매 반응에 대한 연구는 비교적 그 역사가 짧은 분야로 특히 1970년대 초 Fujishima와 Honda[1, 2]가 물의 광분해 반응에 대한 연구결과를 발표한 이후로 급속하게 진행되기 시작하였다. 초기의 광촉매 반응에 대한 연구는 주로 태양에너지의 전환에 치중되었으나 최근에는 여러 분야에 광촉매 반응을 응용한 연구 결과가 보고되고 있다. 대표적인 예로는 여러 가지 유기화합물의 산화반응[3, 4], 수소나 암모니아의 제조[5, 6], 유기산이나 시안화물 등의 폐기물 처리[7, 8], 염소계 탄화수소의 분해[9, 10], 그리고 여러 가지 유기합성 반응[11] 등이 있다. 또한 환경문제의 심각성이 대두된 이후로 위의 여러 가지 반응을 이용하여 수처리 공정에서 광촉매 반응을 응용할 수 있는 연구가 계속 진행되어 왔으며 대부분의 연구결과도 이 분야에 집중되고 있다.

반면에 국내에서는 현재 이러한 광촉매 반응을 수처리 공정에 응용하려는 시도가 거의 이루어지지 않고 있는 반면에 기존의 폐수처리시설이 난분해성 유기물이나 유독성화합물을 완전히 분해하지 못하고 단지 액상에서 기상이나 고상으로 전환시키는 mass transfer process(화학적/생물학적 분해공정)가 대부분을 차지하고 있으므로 또다른 환경문제를 유발시키거나 난분해성 유기물의 유입으로 처리 시스템 전체가 파괴될 수도 있다. 따라서 종래의 생물학적/화학적 처리 방법으로 분해할 수 없는 난분해성 유기물에 대한 새로운 처리기술의 개발이 절실히 요구되고 있어서 광촉매 반응을 이용한 처리방법이 향후 상당한 비중을 점유하게 될 것으로 예상된다.

본 연구에서는 종래의 TiO₂ 분산수용액 system과 TiO₂ film system[12-14]에 비해 유기물질 분해공정의 효율성과 응용성을 증진시킬 수 있는 새로운 막반응기(membrane reactor)의 개발을 시도하였으며 이에 대한 기초연구로서 슬립캐스팅법으로 제조된 다공성 TiO₂ 튜브 자체 및 튜브 표면을 TiO₂졸로 코팅한

광촉매 막반응기의 formic acid 광분해 효율을 연구하였다. 또한 광촉매 막 반응기에 있어서 다공성 TiO₂ 튜브의 용액 투과량(flux), 막의 미세구조(코팅졸의 pH), 공급산소량, H₂O₂와 같은 1차 산화제의 첨가 그리고 ZnO, Fe₂O₃ 또는 Nb₂O₅와 같은 도핑제의 첨가가 최종 광촉매 막반응기의 산화효율에 미치는 영향을 규명하여 수처리 공정에서 TiO₂ 광촉매 막의 응용 가능성을 검토하였다.

2. 실험 및 분석방법

2.1. TiO₂ 광촉매 막의 제조 및 특성화

다공성 TiO₂ 담체튜브 표면에서 TiO₂ 졸을 코팅한 광촉매막을 제조하기 위한 전체공정도가 Fig. 1에 주어졌으며 각 공정에 대한 구체적인 실험방법은 이미 Shim[15]이 보고한 바 있으므로 주요 내용만 간략하게 기술하고자 한다.

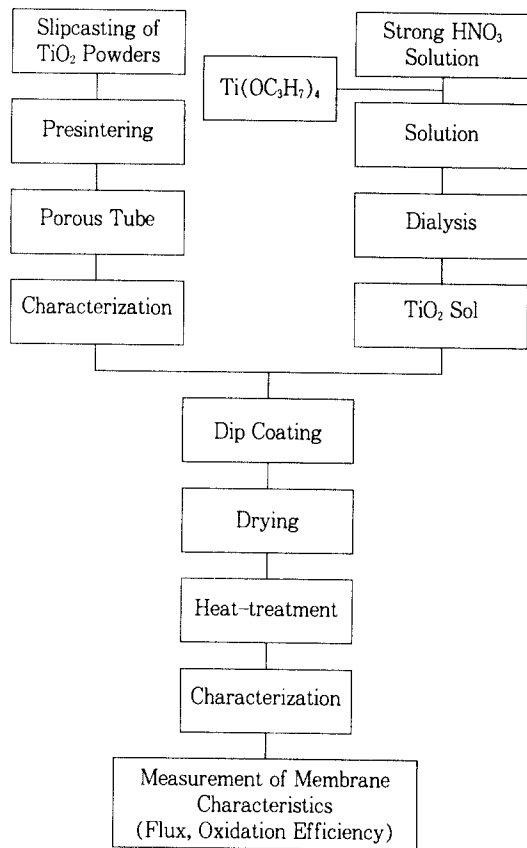


Fig. 1. Overall experimental flow chart.

정밀여과(microfiltration)와 동시에 광촉매막 자체로도 사용될 수 있을 뿐만 아니라 TiO₂ 박막 코팅시 코팅층의 기계적 강도를 부여할 수 있는 지지체/담체로 사용하기 위한 다공성 TiO₂ 튜브는 슬립캐스팅법에 의하여 길이 125 mm, 내경이 13 mm, 두께가 1 mm 정도인 튜브형으로 성형한 후 일정한 온도(800~1200°C)에서 2시간 동안 열처리하여 제조되었다. 최종 TiO₂ 튜브의 겉보기 기공률 측정은 Archimedes 법, 비표면적은 BET(Micromeritics Co. USA), 그리고 기공크기 및 분포는 Mercury porosimeter (Autopore II 9220 V 1.5)에 의하였다.

TiO₂졸의 출발물질로는 Titanium(IV) isopropoxide [Ti(OC₃H₇)₄]를 이용하였으며 분산(peptization)제로 질산을 사용한 수화 분산법에 의하여 코팅용 TiO₂졸을 제조하였으며 반응완결 후 잔여성분인 알코올 제거와 졸의 pH를 코팅에 적합한 범위로 조절하기 위하여 투석막(Dialysis Membrane : Spectra/Por-molecular weight cut-off 3500, USA)을 이용하여 투석하였다.

광촉매 반응시 반응 비표면적을 높이기 위하여 졸-겔 침지법으로 다공성 담체 위에 미세기공을 갖는 TiO₂막을 코팅하여 복합막을 제조하였으며 코팅막의 미세구조를 조절하고 균열을 억제함과 동시에 균일한 코팅층이 형성될 수 있도록 하기 위하여 졸의 pH를 1.0~2.5 범위에서 코팅을 시도하였다. 모든 TiO₂ 코팅막의 열처리는 본 실험실에서의 TiO₂ 멤브레인 제조경험과 예비실험을 통하여 건조 및 열처리시 균열 발생을 최소화할 수 있는 방법에 의하였다. 즉 코팅 튜브를 실온과 데시케이터 속에서 각각 1일씩 건조시킨 다음 0.5 °C/min의 승온속도로 350°C까지 가열하여 2시간 동안 열처리한 후 상온까지 로냉시켜 최종 광촉매막을 제조하였다. 복합막의 표면 미세구조 및 균열여부는 표면층의 SEM(Hitachi, H 600 Japan) 사진으로 관찰하였다.

복합막에서 코팅층의 결정상과 기공크기 및 기공률 등의 측정은 담체와 분리하여 측정하기가 어렵기 때문에 코팅용 졸을 폴리프로필렌 접시에서 겔화시킨 후 담체에 코팅한 경우와 동일한 건조 및 열처리과정을 거쳐 제조한 unsupported membrane에 대한 X-선 회절분석기(Rigaku, D/Max, 3, Japan)와 BET법에 의하였다.

순수한 TiO₂의 band gap은 3.2 eV로서 광촉매 반응시 300~400 nm 영역의 에너지만을 반응에 이용하

는 것으로 알려져 있지만 TiO₂보다 band gap이 작은 물질을 도핑(doping)함으로써 더 넓은 범위의 에너지를 이용할 수 있어서 유기물 분해효율이 향상된다는 가정하에 도핑 실험을 실시하였다. 도핑제로는 화학적으로 안정하며 TiO₂ 보다 작은 band gap을 가지는 산화물중에서 ZnO, Fe₂O₃ 및 Nb₂O₅를 선정하였으며 ZnO와 Fe₂O₃ 도핑은 zinc chloride와 iron nitrate salt solution(0.01M)에, 그리고 Nb₂O₅는 NbCl₅를 에탄올에 용해시킨 용액에 TiO₂막을 24시간 침침시킨 후 400°C까지 열처리하는 방법에 의하였다.

2.2. 광촉매 막 반응 장치 및 분해효율 측정방법

수처리 공정에서 광촉매 TiO₂막을 실용화하기 위해서는 광촉매 막반응기의 구조가 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 정밀 또는 한외여과와 광촉매 반응이 동시에 수행될 수 있도록 막반응기를 고안하였으나 일차적으로 광분해 효율실험만을 실시하였다. Fig. 2는 기초실험용으로서 가장 간단한 형태이나 실용화시에는 튜브를 병렬화하여 모듈(module)을 만듦으로써 대형화가 가능하다. 광촉매반응에 필요한 광원은 365 nm의 파장 범위를 갖는 UV lamp (Syllanil Blacklight Bulb, 15 W × 2, U.S.A.)를 사용

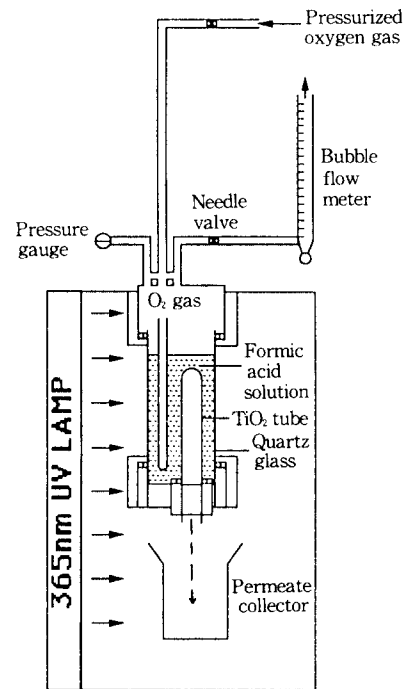
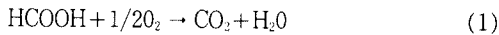


Fig. 2. Photocatalytic membrane reactor.

하였으며 UV lamp는 막반응기의 양쪽 측면에 설치하여 순수한 석영 유리관을 투과하여 다공성 담체표면에 조사시킬 수 있도록 설치하였다. 반응에 필요한 산소는 용액내부로 공급할 수 있도록 하였으며 반응 시간 즉 flux를 조절하기 위하여 석영관 내부의 압력을 0~3 atm까지 조절할 수 있도록 needle valve를 설치하였고 내부압력은 압력계로 측정하였다. 산소공급량 측정은 bubble flow meter에 의하였으며 단위 시간당 튜브를 투과한 용액의 양과 튜브의 외부표면적으로부터 flux를 계산하였다.

광촉매 막의 유기물 분해효율을 측정하기 위한 일차적인 실험으로 광분해 속도가 빠르고 반응식(1)에서와 같이 반응물과 반응생성물의 분자구조들이 간단하여 반응경로를 쉽게 예측할 수 있을 뿐만 아니라 물에 대한 용해도가 크고 증기압이 낮아 실험에 있어 오차를 최소화할 수 있는 formic acid를 실험대상 물질로 선정하였다[14].



Formic acid의 산화반응이 진행되면 H₂O가 생성되어 전기전도도가 감소하므로 전기전도도계(Hanna Model #H8613, USA)를 사용하여 formic acid의 산화효율을 측정하였다. 산화효율계산은 반응 전 용액의 전도도와 반응 후의 전도도를 측정 후 표준 농도-전도도 검증곡선에서부터 구한 유입액의 농도(C₀)와 투과액(C)의 농도차로부터 다음과 같이 구하였다.

$$\text{산화효율}(\%) = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공성 TiO₂ 담체

광촉매 막반응기의 flux와 반응효율을 좌우하는 TiO₂ 튜브 자체의 기공률, 기공크기 및 분포와 비표면적 등이 예비소결 온도(800~1200°C)에 따른 변화를 Fig. 3~5에서와 같이 측정하였다.

Fig. 3은 소결온도에 따른 기공률 변화를 보여주고 있는데 온도가 1000°C 이상으로 증가함에 따라 입자간 neck이 형성되어 어느 정도 소결이 진행되기 때문에 기공률이 상당히 감소함을 알 수 있을 뿐만 아니라 튜브의 형상이 변형되는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 튜브가 소결하기 전의 형상을 그대로 유지하고 충분한 기계적 강도와 높은 flux를 얻기 위해

서는 1000°C의 온도 범위에서 예비소결한 담체가 적합하다고 할 수 있다. 또한 Fig. 4에서 예비소결온도에 따라 담체의 평균기공크기가 0.2 μm에서부터 0.5 μm까지 증가되고 있으며 1000°C에서 열처리할 경우에 0.2 μm 정도의 평균기공크기와 좁은 기공분포를 갖는 담체를 얻을 수 있었다. 특히 침투된 수은의 양이 1000~1100°C 사이에서 크게 감소하고 있어서 이 온도범위에서 치밀화가 이루어지기 시작한다고 할

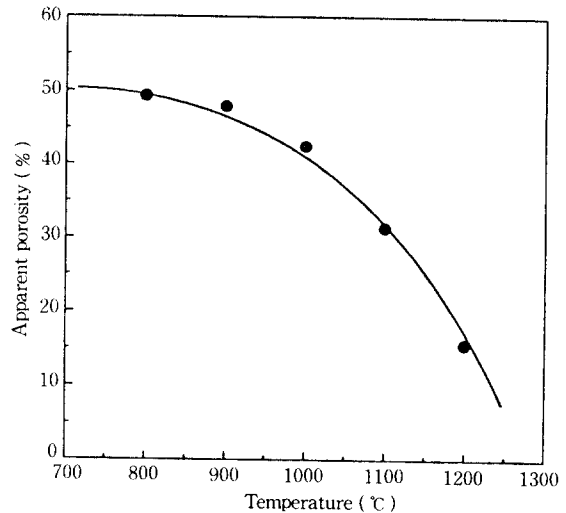


Fig. 3. Variation of the apparent porosity of TiO₂ supports with pre-sintering temperatures.

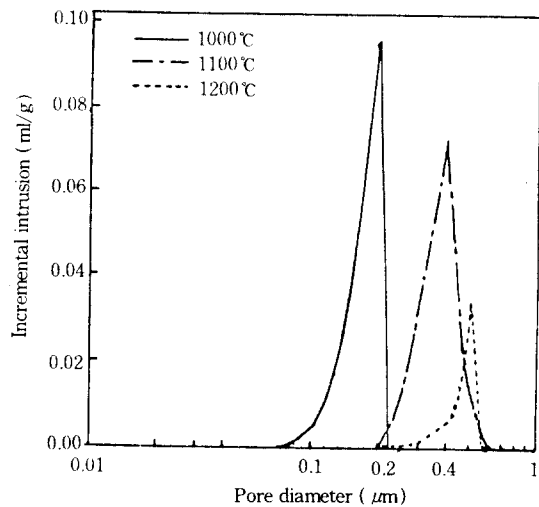


Fig. 4. Pore size distribution plotted as incremental pore volume vs. pore diameter for supports pre-sintered at various temperatures.

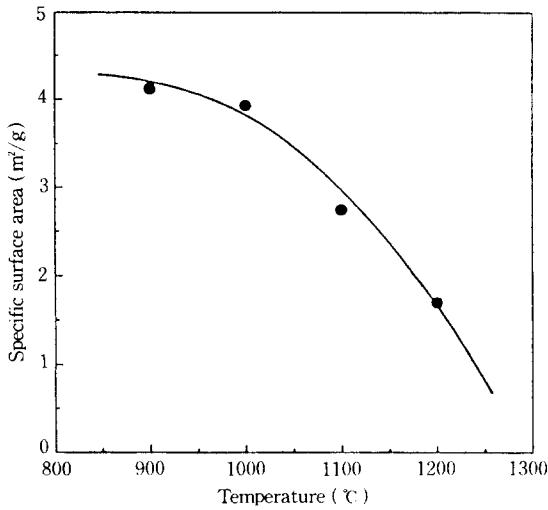


Fig. 5. Specific surface areas of porous supports presintered at various temperatures.

수 있으며 이는 Fig. 3의 기공률 측정결과와도 잘 일치하고 있다. 광촉매 반응은 반도체 표연상에서 반응물의 흡착-반응-탈착의 과정을 통해 이루어지므로 분해효율을 높이기 위해서는 반응비표면적이 커야 하므로 Fig. 5에서와 같이 예비소결 온도에 따른 담체 비표면적의 변화를 측정하였다. TiO₂ 담체의 비표면적 역시 열처리 온도에 민감할 뿐만 아니라 1000°C 부근에서 최대 4 m²/g 정도이고 1100°C 이상에서는 3 m²/g 이하로 감소하고 있음을 알 수 있다. 기공률과 기공크기 및 분포에 따라 상대적으로 변하는 다공

체의 비표면적은 기공률이 크고 기공크기가 작을수록 값이 증가하는데 Fig. 3과 4에서 알 수 있는 바와 같이 1100°C 이상에서는 기공률이 급격히 떨어지고 평균 기공크기도 증가하는 것과도 잘 일치한다고 할 수 있다.

기공크기 및 분포와 비표면적에 대한 결과로부터 성형체의 형상을 그대로 유지하면서 반응비표면적이 가장 큰 1000°C에서 소결한 0.2 μm 평균 기공크기를 갖는 TiO₂ 튜브가 광촉매 막의 담체로서 가장 적합하다고 할 수 있으며 이후의 모든 실험에서는 이 담체를 사용하였다.

3.2. TiO₂ 졸 및 겔의 특성

TiO₂ 광촉매 막의 미세구조는 코팅용 졸의 pH와 입자크기 및 코팅시간과 같은 코팅 특성에 의하여 좌우되므로 우선 졸의 제조조건이 이들 특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 광촉매 막 제조를 위한 코팅용 졸의 입자크기가 너무 작게 되면 투과량이 매우 적어 질 뿐만 아니라 막내의 입계가 증가되어 정공/전자쌍이 재결합되어 광분해 효율을 감소시키기 때문에 50 nm 정도의 큰 입자졸을 사용하였다. 본 실험에서 제조한 졸은 처음에 수화반응에 의한 침전물이 응집되어 매우 불투명한 우유빛 색깔을 띠었으나 시간이 지날수록 분산제인 질산의 작용에 의하여 TiO₂졸 입자 표면에 형성된 전기 이중층 구조(electrical double layer)에 의한 반발력이 증가하게 되어 푸른빛을 띠는 투명하고 안정한 졸을 얻을 수 있었다. 안정한 졸의 제조시 졸의 농도와 pH에 따른 건조겔 즉 unsp-

Table 1. Characteristics of Unsupported Membranes

Type of Sols	Conc. of Sols	pH	Dried Gel Shape	Gel Shape after Calcination	Crystalline Form(350°C)	BET Surface Area(m ² /g)
A	0.27	0.95	Agglomerated Powder	No Shape	Anatase	-
B	0.27	1.15	Agglomerated Powder	No Shape	Anatase	-
C	0.27	1.45	Cracked & Transparent Film	Cracked & Transparent Film	Anatase	135.5
D	0.27	1.65	Crack-Free & Transparent Film	Crack-Free & Transparent Film	Anatase	114.91
E	0.27	1.85	Crack-Free & Transparent Film	Crack-Free & Transparent Film	Anatase	112.23
F	0.27	2.05	Cracked & Transparent Film	Cracked & Transparent Film	Anatase	111.39
G	0.09	1.0	Agglomerated Powder	No Shape	Anatase	--
H	0.05	1.0	Agglomerated Powder	No Shape	Anatase	-

ported membrane의 특성변화가 Table 1에 주어졌다. 광촉매 반응은 UV가 침투할 수 있는 범위의 얇은 코팅층에서만 이루어지기 때문에 비표면적이 높은 코팅층이 형성되어야 하며 막분리 공정에서 요구되는 분리막층에서와는 달리 미세한 균열이 조금 존재하더라도 광분해 효율에 큰 문제가 되지 않는다. 따라서 건조겔의 형상이 필름상이고 비표면적이 111 m²/g 이상이 되는 0.27 M의 농도를 가지는 졸이 최적으로 본 실험에서 사용한 모든 졸의 농도를 0.27 M로 선정하였다.

Table 1에 주어진 모든 건조겔은 광촉매막 제조시와 동일한 조건에서 제조한 unsupported membrane으로서 졸 A, B, G 및 H로부터 제조한 건조겔인 경우는 필름이 형성되지 않고 입자들이 응집된 상태이었지만 C와 F 졸인 경우에는 필름은 형성되나 비교적 거대한 균열이 발생하였다. 반면에 졸 D와 E를 사용했을 때에는 미세한 균열을 가지고 있거나 거의 균열없는 필름을 제조할 수 있었다. 건조겔을 여러 온도 범위에서 열처리한 막의 X-선 회절분석 결과가 Fig. 6에 주어져 있다. X-선 회절분석 결과 상온에서 350°C까지는 Table 1에 명기한 바와 같이 anatase TiO₂ 결정상이 존재하나 400°C에서는 rutile 결정상으로 상전이가 일어나고 있다(Fig. 6). 또한 반응비표면적이 커야 하므로 pH가 1.65인 졸로 제조한 균열이 거의 없는 unsupported membrane(Table 1)의 열처리 온도에 따른 비표면적 변화를 측정하였으며 그 결과 250~350°C의 온도범위에서는 비표면적은 거의 일정하지만 400°C 정도 이상에서는 막 내의 기공이 성장하여 비표면적이 급격히 감소함을 알 수 있었다. 따라서 TiO₂막의 광촉매 반응효율이 rutile상에서 보다 anatase상인 경우에 보다 효율적인 것으로 알

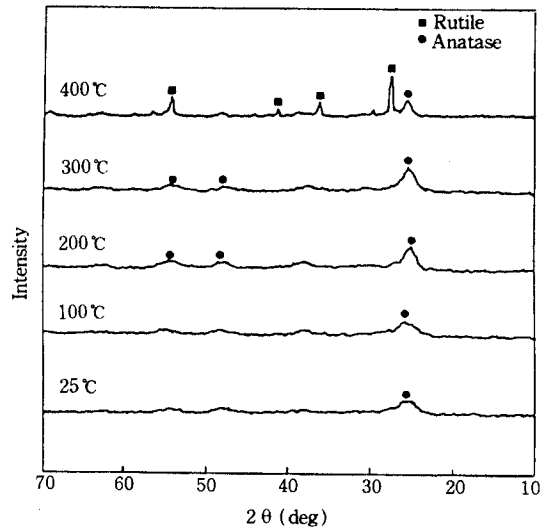
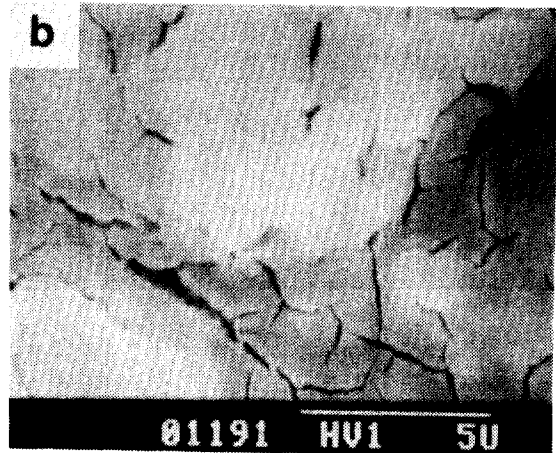
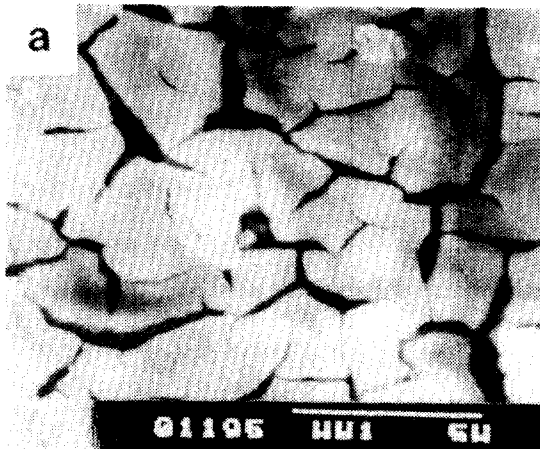


Fig. 6. XRD curves of the TiO₂ gel heat-treated at various temperatures.

려져 있을 뿐만 아니라[16] 코팅막의 비표면적이 가장 크고 담체와의 접착력을 가능한 한 최대로 유지할 수 있도록 하기 위해서 모든 코팅막을 350°C에서 열처리하였다.

3.3. TiO₂ 광촉매 복합막

졸-겔 침적코팅(dip coating)법에 의한 복합막 제조시 0.27 mol/l 인 TiO₂ 졸의 pH와 침적시간에 따른 코팅막의 생성여부 및 균열발생 유무를 350°C에서 열처리 한 후 SEM 사진으로 관찰하였으며 그중 대표적인 예가 Fig. 7에 주어졌다. pH가 1.0 이하인 졸을 사용할 경우에는 Table 1에서 언급했듯이 건조



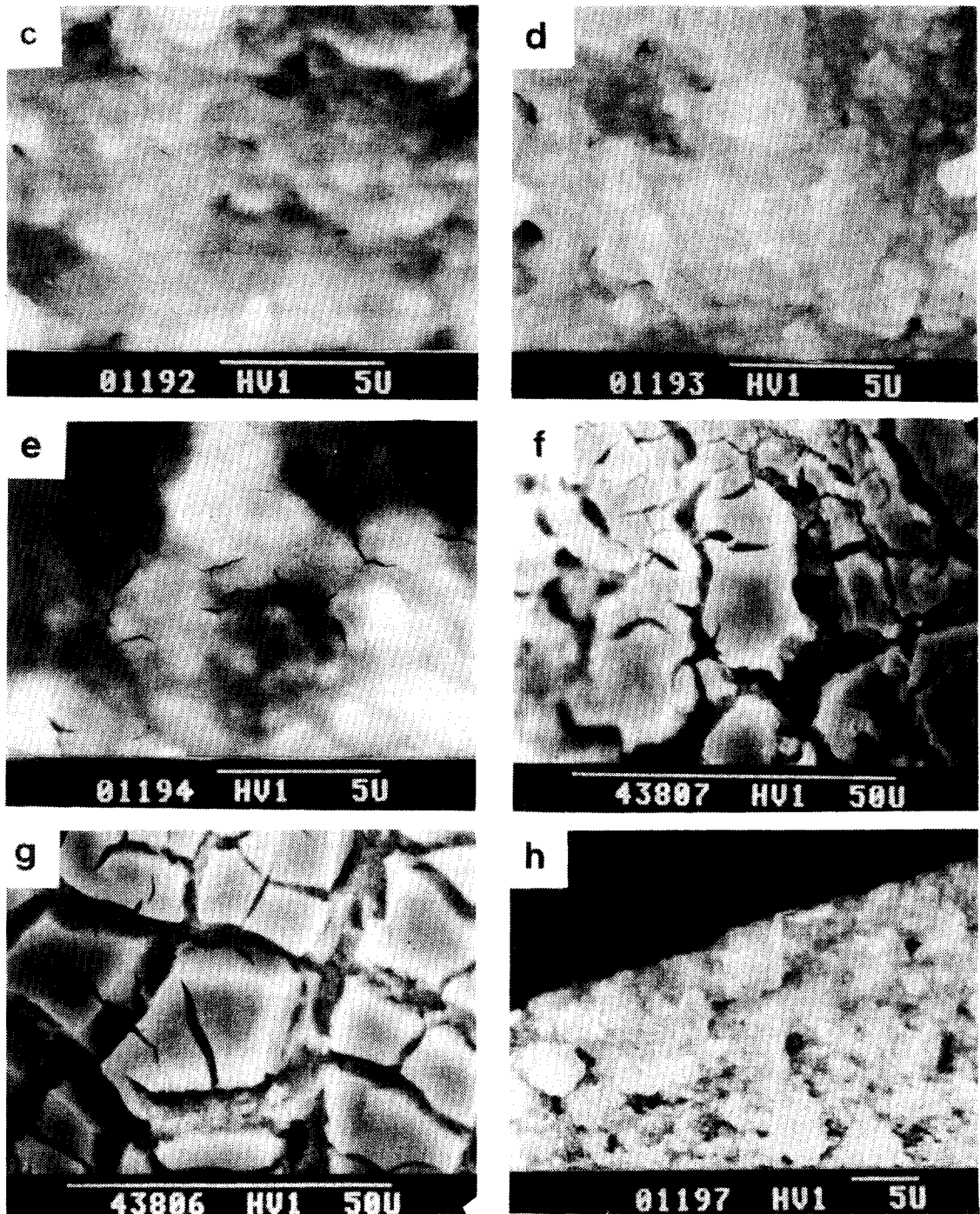


Fig. 7. SEM micrographs of surfaces of TiO₂ membranes coated for 1 min using 0.27 mol/l TiO₂ sol:
 (a) pH=1.15, (b) pH=1.45, (c) pH=1.65, (d) pH=1.85, (e) pH=2.05, (f) pH=2.20, (g) pH=2.40,
 and (h) pH=1.65(fracture).

겔을 형성할 경우 필름층이 형성되지 않았기 때문에 pH가 1.0 이상인 졸만을 시도하였다. Fig. 7(a)는 pH가 1.15인 졸로 코팅한 막의 SEM 사진으로 거대한 균열이 발생하고 있음을 보여주고 있으며 Fig. 7(b)의 경우는 pH가 1.45에서 코팅한 것으로 미세균열이 존재하나 비교적 균일하게 분포하고 있어서 Table 1의 건조겔의 결과와도 일치하고 있다. 그러나 Fig. 7(a)와 (b)에서와 같이 pH가 1.15~1.45 정도로 아주 낮을 때에는 과량의 산 첨가로 인하여 많은 양의 음이온(NO₃⁻)들이 전기 이동도(electrical mobility)의 증가없이 단지 전기적 이중층 구조를 압박하여 입자간의 반발력을 감소시킴으로써 졸이 불안정하여 겔화농도가 낮아지기 때문에 건조-열처리시 큰 수축률에 의하여 균열발생 가능성이 높다고 할 수 있다. Fig. 7의 (c)와 (d)는 각각 pH가 1.65와 1.85인 졸로 코팅한 막으로서 미세균열이 조금 존재하고 있으나 얇은 코팅층이 형성되고 있어서 균열발생을 용이하게 억제할 수 있는 코팅 조건임을 알 수 있다. 이는 Fig. 7(a)와 (b)의 졸인 경우와는 달리 이들 pH 범위에서는 졸이 안정화되어 더 이상 입자성장이 일어나지 않고 겔화농도가 높아서 건조에 의한 수축을 최소화할 수 있다는데 기인된다. Fig. 7(e)~(g)는 졸의 pH를 2.05에서 2.40까지 증가시켰을 때의 미세구조 변화를 보여주고 있는데 pH가 증가할수록 균열발생이 현저히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 pH가 증가할수록 TiO₂의 등전점(pH=4.7)에 근접하기 때문에 졸이 매우 불안정하여 입자성장이 급격히 일어날 뿐만 아니라 겔화 농도가 매우 낮기 때문에 겔화에 의한 코팅은 잘 되나 건조시 높은 수축률에 의하여 균열이 쉽게 발생할 수 있기 때문이다 [17].

이상과 같은 미세구조 관찰 결과로부터 반응막의 코팅에 적합한 졸의 pH 범위는 1.45~2.05 정도이다.

3. 4. TiO₂ 광촉매 막의 Formic 산 분해효율

3. 4. 1. 산소량 및 Flux의 영향

Formic acid을 산화시키기 위해서는 식(1)에서와 같이 산소를 공급해 주어야 하며 산소 공급 없이는 formic acid의 산화반응이 거의 진행되지 않았음을 알 수 있었다. Fig. 8은 순수한 TiO₂ 튜브의 산소공급량에 따른 산화효율을 보여주고 있으며 유속이 10 × 10⁻⁵ mol/sec 이하에서 formic acid의 산화효율은 유속이 증가할수록 이에 비례하여 증가하나 수용액상

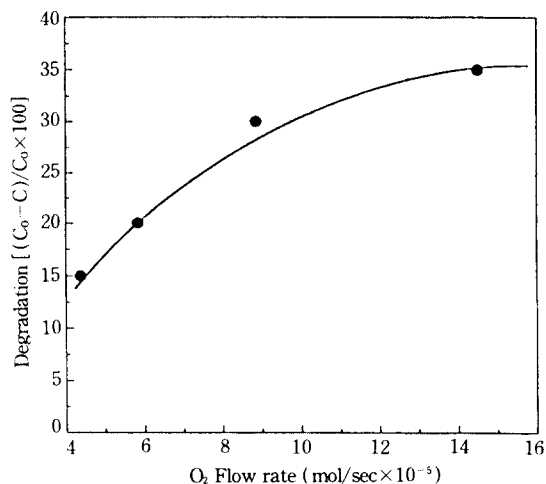


Fig. 8. Oxidation efficiency of formic acid(100 ppm) vs. oxygen flow rate for a TiO₂ tube.

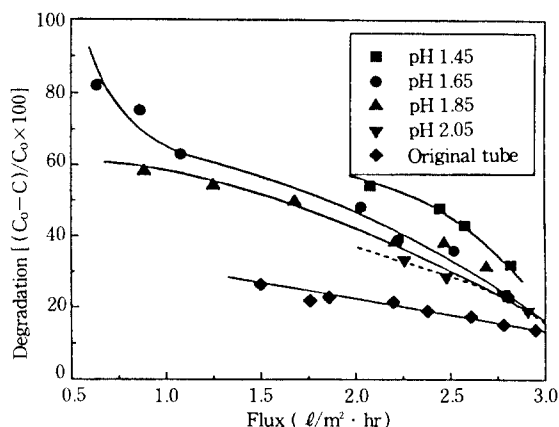


Fig. 9. Oxidation efficiency of formic acid(100 ppm) vs. flux for TiO₂ membranes coated at various pH values.

의 산소가 최대 용해도 값을 가지는 14 × 10⁻⁵ mol/sec 이상에서는 유속이 증가하더라도 산화효율은 크게 증가하지 않고 일정한 값을 보여주고 있다. 따라서 유기물의 광촉매 산화반응시 필요한 산소는 일정한 포화값(14 × 10⁻⁵ mol/sec) 이상만 공급해 주게 되면 산화효율에 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

Formic acid의 산화반응은 TiO₂ 튜브 자체의 표면 또는 코팅막에서 진행되기 때문에 반응에 필요한 시간, 즉 투과속도가 산화효율에 미치는 영향을 측정하였다. Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 순수한 TiO₂

튜브담체는 flux가 1~2인 범위에서 약 20~30% 정도의 산화효율을 보여주었으며 순수한 튜브담체와 코팅한 튜브 모두 flux가 높을수록 산화효율은 상당히 감소함을 알 수 있다. Flux는 코팅막의 미세구조에 따라 변하게 되며 코팅막에 균열이 거의 없는 경우에는 막 반응기의 내부압력이 대기압 정도일때 0.5~1.0 l/m² · hr 정도로 아주 낮은 반면에 코팅막의 균열이 존재할 경우에는 2~3 l/m² · hr의 높은 값을 가지게 된다. 그러나 수처리 공정에서는 반응효율이 커면서 flux가 높아야 하기 때문에 비록 미세 균열이 존재하더라도 반응비표면적이 커서 산화효율이 훨씬 증가한다면 미세균열 존재가 크게 문제시 되지 않는다고 할 수 있다.

3. 4. 2. 졸 pH의 영향

Fig. 7의 SEM 관찰 결과 반응막의 코팅에 적합한 것으로 제시된 pH 범위에서 코팅용 졸의 pH에 따른 unsupported 막(350°C에서 열처리)의 비표면적 변화를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 10에 주어져 있다. 막의 비표면적은 pH가 1.45일 때 135 m²/g 정도로 가장 높고 pH의 값이 1.7~2.1범위에서는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. Fig. 9는 TiO₂ 튜브 자체와 pH가 1.45~2.05인 졸로 1min 동안 코팅한 복합막의 산화효율을 보여주고 있는데 pH가 1.45인 경우 동일한 flux에서 비교할 때 가장 높은 산화효율을 보여주고 있으며 특히 순수한 TiO₂ 튜브 담체보다 30%

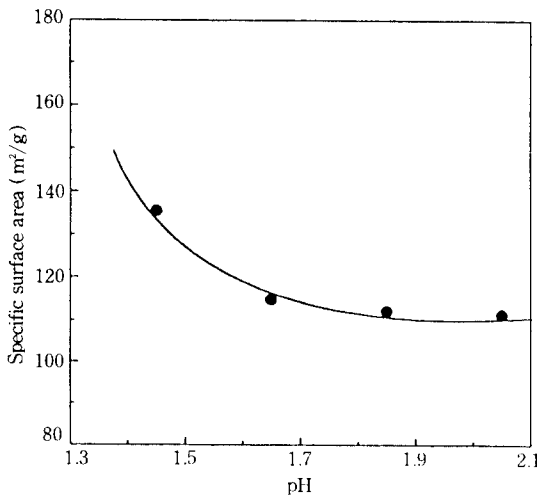


Fig. 10. Specific surface areas of TiO₂ membranes coated at various pH values.

이상이 더 높다. 또한 pH가 1.65~1.85인 졸로 코팅한 튜브의 경우 formic acid의 산화효율은 1.0 l/m² · hr 정도 이하의 낮은 투과량에서는 80%까지 산화효율을 증가시킬 수 있었다. 그러나 pH가 2.05인 졸로 코팅한 튜브의 경우 pH가 1.45인 졸로 코팅한 막에 비해 formic acid의 산화효율이 매우 낮는데 이는 Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 코팅졸의 pH가 2.05일 때 코팅막의 비표면적이 제일 작은데 기인된다고 할 수 있다. Fig. 11은 일정한 flux에서 pH에 따른 산화효율의 변화를 보여주고 있는데 2~3 l/m² · hr 범위내에서 코팅졸의 pH가 1.45일 때 산화효율이 가장 높고 pH가 2.05인 경우가 가장 낮은 값을 갖고 있다.

3. 4. 3. H₂O₂ 첨가 및 도핑제의 영향

광촉매 막에 의한 유기물의 산화반응 메카니즘은 대단히 복잡하고 명확하지 않지만[15] 그중에서도 가장 중요한 부분은 식(3)과 (4)에서와 같이 TiO₂의 band gab을 극복할 수 있는 UV를 조사하였을 때 생성되는 전자(electron)와 정공(hole)의 촉매 역할이라고 할 수 있다.



특히 UV의 조사로 생성된 정공(h⁺)이 물과 반응하여 OH[·] 기를 생성하게 되고 이 OH[·] 기가 유기물

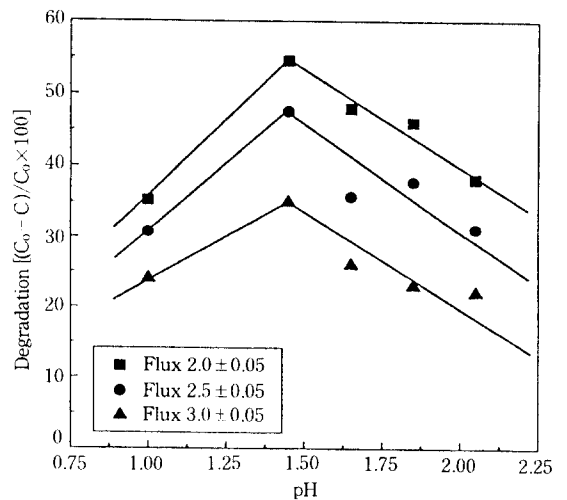


Fig. 11. Oxidation efficiency of formic acid(100 ppm) vs. pH of TiO₂ sols.

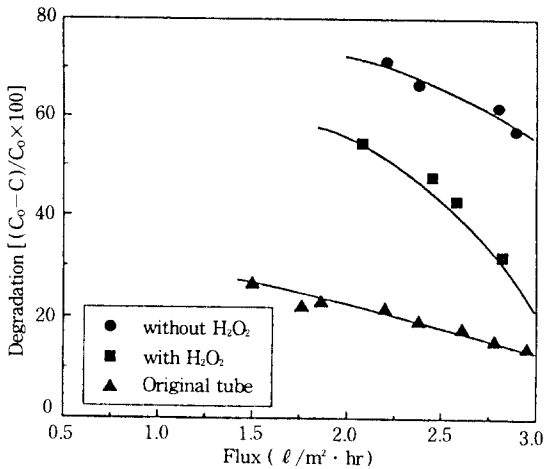


Fig. 12. H₂O₂ addition effect for oxidation efficiency of formic acid(100 ppm) vs. flux for TiO₂ membranes coated at pH 1.45.

산화의 직접적인 작용을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 광촉매 막 반응계에 있어서 정공 이외에 1차 산화제 역할을 할 수 있는 OH⁻ 기가 표면흡착반응에 의해 반도체 표면에 흡착된 유기물을 산화시킬 수 있기 때문에 H₂O₂의 첨가에 의한 산화효율 증진 실험을 행하였다. 일반적으로 OH⁻ 기에 의한 반응은 (1) 유기물과 OH⁻ 기가 TiO₂ 표면에 흡착, (2) non-bound된 OH⁻ 기가 흡착된 유기분자와 반응, (3) 이미 흡착된 OH⁻ 기가 흡착된 유기분자와 반응, 마지막으로 (4) 액상에서 OH⁻ 기와 자유 유기분자와의 반응과 같은 4단계를 거쳐 진행하게 된다[18, 19].

결국 OH⁻ 기의 수를 증가시키게 되면 산화효율이 촉진될 수 있기 때문에 Fig. 9에서 산화효율이 가장 높은 pH 1.45졸로 코팅된 막을 이용하여 H₂O₂ 0.1 mol/l를 formic 산 수용액에 첨가한 후 산화효율을 측정하였으며 그 결과가 Fig. 12에 주어져 있다. 일차 산화제인 H₂O₂를 첨가함으로써 최고 20% 이상 증가하였으며 이는 OH⁻ 기가 formic 산의 산화에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있지만 이에 대한 정확한 반응 메카니즘은 현재 연구중에 있다.

TiO₂ 막의 산화물 도핑에 따른 광촉매 특성변화를 규명하기 위하여 일차적으로 Fig. 13에서와 같이 편 의상 TiO₂ 튜브 담체에 대하여 도핑물질에 따른 산화 효율 변화를 측정하였다. 산화물 Nb₂O₅를 도핑했을 때는 순수한 TiO₂ 보다 산화효율이 더 저하되고 있

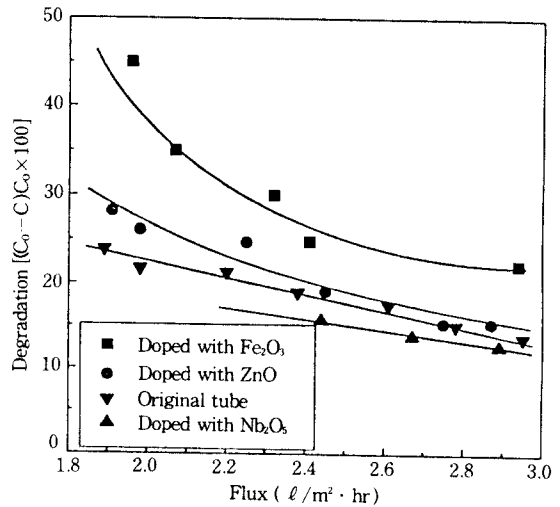


Fig. 13. Oxidation efficiency of formic acid(100 ppm) vs. flux for doped TiO₂ tubes.

다. 이는 도핑제가 전자/정공쌍을 재결합시키는 역할을 하기 때문에 광분해 효율이 저하된다고 할 수 있으며[20] ZnO로 도핑한 경우는 산화효율이 거의 같거나 약간 증가함을 알 수 있다. 반면에 Fe₂O₃를 도핑한 TiO₂ 튜브에서는 도핑제가 광촉매 반응에 필요한 전자/정공쌍의 수를 상당히 증가시켜 주기 때문에 산화효율이 20% 이상 증가하는 경향을 보여주고 있다. 광분해 반응은 UV 조사시 생성되는 전자/정공쌍의 수에 의해 결정되기 때문에 도핑물질은 Fe₂O₃와 같이 band gap이 적으면서도 전자/정공쌍의 재결합 장소의 역할을 하지 않는 물질이어야 한다. 특히 전향에서 언급한 최적의 TiO₂ 코팅막을 갖고있는 복합 촉매막에 Fe₂O₃ 도핑하였을 때에는 높은 flux에서도 90% 이상의 높은 분해효율을 얻을 수 있을 것으로 기대할 수 있으며 이에 대한 연구가 현재 진행중에 있다.

4. 결 론

난분해성 유독 유기물의 광분해와 동시에 정밀여과의 특성을 가지는 반도체 세라믹 광촉매 막반응기의 개발을 시도하였으며 막반응기는 슬립캐스팅법으로 제조한 다공성 TiO₂ 튜브(평균기공 : 0.2 μ m)를 이용한 새로운 타입으로 개발되었다. 막반응기의 광분해 효율 증진을 위하여 TiO₂ 튜브표면을 TiO₂ 졸로 코

팅한 후 350°C까지 열처리하여 TiO₂ 광촉매 복합막을 제조하였다.

TiO₂ 막 반응기의 분해효율은 일차적으로 formic acid를 대상으로 하여 측정되었으며 코팅을 하지 않은 TiO₂ 튜브가 formic acid에 대해 30% 정도의 분해효율을 나타내는 반면에 pH가 1.45인 졸로 1분 동안 코팅한 광촉매 복합막의 경우 80%까지 분해효율을 증가시킬 수 있었다. 광분해 효율에 대한 공급산소의 영향은 매우 민감하나 일정량 이상을 공급하였을 때에는 무관함을 알 수 있었다.

광분해 효율을 증가시키기 위하여 1차 산화제(Primary oxidants)로 H₂O₂를, 도핑제로 ZnO, Nb₂O₅ 또는 Fe₂O₃를 첨가하여 산화효율을 측정한 결과 동일한 flux에서 H₂O₂를 첨가하지 않은 튜브보다 20% 이상 증가됨을 알 수 있었으며 ZnO와 Nb₂O₅에 비해 Fe₂O₃로 도핑했을 때 높은 산화효율을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 한국과학재단 특정기초연구비(과제번호: 92-23-00-11)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고 문헌

1. A. Fujishima and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148(1971).
2. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37(1972).
3. L. P. Childs and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **67**, 35(1981).
4. N. Djeghri and S. T. Teichner, *J. Catal.*, **62**, 99(1980).
5. F. T. Wagner and G. A. Somorjai, *Nature*, **285**, 559(1980).
6. M. Halmann and K. Zukerman, "Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis", edited by E. Pelizzetti and N. Serpone, p. 521, Reidel, Dordrecht(1968).
7. B. Kraeutler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5985(1978).
8. S. N. Frank and A. J. Bard, *ibid*, **99**, 303(1977).
9. J. H. Carey, J. Lawrence, and H. M. Tosine, *Bull. Environ. Contamn. Toxicol.*, **16**, 697(1976).
10. D. F. Ollis, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 480(1985).
11. M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 314(1983).
12. M. A. Anderson et al., *J. of Molecular Catalysis*, **71**, 57-68(1992).
13. J. Sabate and M. A. Anderson, *J. Catal.*, **127**, 166-167(1991).
14. M. A. Aguado and M. A. Anderson, Personal Communication, University of Wisconsin-Madison(1990).
15. S. J. Shim, "TiO₂ 광촉매 막을 이용한 유기물의 산화", 연세대학교 석사학위 논문(1994).
16. M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Techner, and P. Vergnon, *J. Coll. Interf. Sci.*, **39**, 79(1972).
17. S. H. Hyun, J. S. Park, and S. Y. Choi, *J. of Korean Cera. Soc.*, **29**(9), 739-749(1992).
18. S. T. Craig and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **122**, 178-192(1990).
19. A. H. Boonstra and C. H. A. H. Mustsaers, *J. of Physical Chemistry*, **79**, 1694-1697(1975).
20. J. Sabate and M. A. Anderson et al., *J. Catal.*, **134**, 36-46(1992).