

방향족 탄화수소 할로젠 유도체의 광촉매-광산화

김삼혁^{*}·권규혁^{**}·정오진^{***}
^{*}조선대학교 공동기기센터 원자분광분석실
^{**}조선대학교 공과대학 화학공학과 · 조선대학교 공과대학 환경공학부
(1999년 11월 2일 접수)

Photocatalytic-Photooxidation of Halogen Derivatives of Phenols in Aqueous Solution

Sam-Hyeok Kim^{*}, Kyue-Hyuk Kwon,^{**} and Oh-Jin Jung^{***}

^{*}Lab. of Atomic Absorption Spectrophotometer, Research Center for Instrumentation, Chosun University

^{**}Dept. of Chemical Engineering, Chosun University

^{***}Division of Environmental Engineering, Chosun University, Kwang-ju, 501-759, Korea

(Manuscript received 2 November, 1998)

Industrial waste water which was highly loaded by halogenide phenols was photooxidized by laboratory-scale photooxidation of these organic impurities in the presence of aerotropic and titaniumdioxide as photocatalyst.

The disappearance of organic compounds was determined as a function of the irradiation time. Some contaminants such as 2-chlorophenol, 2-bromophenol, 3-bromophenol, 4-bromophenol, 2,4-dibromophenol and 2,6-dibromophenol were photodegraded separately to obtain information on the reaction rates, reactivities, and reaction mechanisms of the photooxidation, and on the stoichiometric correlation between organic reactant and inorganic products concentration in the course of the photocatalytic photoreaction.

Key words : Halogen derivatives, Phenols, Photooxidation, Photocatalysts, Intermediate, Reaction mechanism

1. 서 론

TiO₂를 분산시킨 수용액에 광조사를 하였을 경우 TiO₂는 유기물의 산화를 촉진시키는 능력을 갖게 된다. 이러한 성질은 PCBs를 포함한 수용액을 탈염소화 시킬 수 있음이 보고¹⁾된 이래, 광촉매-광분해 기술은 새로운 수처리 방법으로 관심을 끌게 되었다. 그리고 염소계 지방족 탄화수소와 THM이 포함된 수용액을 광촉매-산화반응시키면 CO₂와 같은 무기물질이 최종적으로 생성된다는 사실²⁻⁴⁾이 밝혀지면서, 이 반응은 정수처리를 위한 신기술로 인정받게 되었다. 많은 연구자들은 TiO₂ 분산용액에 자외선을 조사시킴으로서 유기화합물⁵⁻⁶⁾과 무기화합물⁷⁾을 분해시킬 수 있음을 보고하였다. 특히, 유기화합물은 광촉매-광산화 반응결과 CO₂와 같은 무기물질로 전환된다는 사실은 독성유기물질로 오염된 폐수용액으로부터 유해성이 없는 무기물질을 생성시킨다는 사실은 매우 흥미스러운 일이다. 따라서, 수처리에 있어서 중요한 변수는 유기화합물의 제거율이 아니라 CO₂의 생성율이다.

유기물의 광촉매-광화학 반응에 있어서 Langmuir-Hinshelwood의 반응속도식⁸⁻¹⁰⁾은 광분해, 반응기구, 반응속도 및 분해효율들을 잘 설명하여 준다. 이식에서는 기질의 농도가 높을 경우 광분해반응은 촉매의 표면에서 발

생한 전도띠전자(e⁻_{CB})나 양이온 구멍입자(h⁺_{VB})에 의한 산화-환원반응에 의해 지배된다. 이 결과에서, 고농도에서의 분해율과 용질 농도사이에는 복잡한 비례관계가 성립됨을 보여준다.

Kim et al.¹¹⁾에서 TiO₂를 분산시킨 지방족탄화수소 수용액에 대한 반응기구를 밝힌 바 있다. TiO₂ 표면에 자외선(250~300 nm)을 조사하면 e⁻_{CB}(환원성)와 h⁺_{VB}(산화성)입자가 생성되고 이들에 의하여 얻어진 ·OH, ·O₂, ·OH₂의 반응성과 H₂O₂에 의하여 할로젠 지방족 탄화수소나 페놀화합물들이 광산화 된다. 결국, 이들은 CO₂와 H₂O 등의 무기물질로 전환된다.

특히 별도의 포기나 물힘이 없이 TiO₂-Phenol 화합물의 분산수용액이 자외선조사에 의하여 완전히 CO₂로 무기화 된다는 사실은 폐수처리의 관점에서 매우 흥미있는 기술입에 틀림없다.

따라서 본 연구에서는 실험용액(2-chlorophenol, 2-bromophenol, 3-bromophenol, 4-bromophenol, 2,4-dibromolphenol 및 2,6-dibromophenol)의 광분해 효율을 여러 실험조건에서 비교 검토하여 최적 실험조건을 구하였다. 그리고 우리는 아직 보고된 바 없는 브롬이 포함된 방향족 탄화수소의 이성질체들을 광분해하여 생성된 CO₂양과 기질의 분해율

을 서로 비교 검토한 다음, 그들의 정량적인 차이에 대한 중간체의 양을 결정하였다. 그리고 이들의 반응성과 아울러 반응기구를 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약

2-chlorophenol, 2-bromophenol, 3-bromophenol, 4-bromophenol, 2,4-dibromophenol 그리고 2,6-dibromophenol은 순도 99% 이상의 Aldrich제품을, 광촉매는 TiO₂는 Degussa P₂₅(BET surface area ; 50 m²g⁻¹)를 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며, 시약조제를 위하여 3차 증류수를 사용하였다.

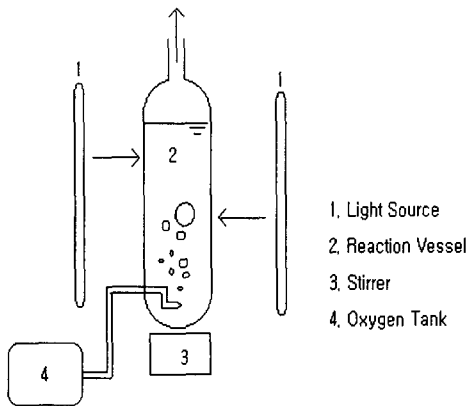
2.2. 기기

시료와 분해생성물의 정량분석(CO₂, Cl⁻, Br⁻ 및 총 유기탄소)을 위하여 TCD가 부착된 Gas Chromatograph (Shimadzu, GC-14B)와 TOC(Total Organic Carbon) Analyzer(Shimadzu, TOC-5000A)를, 그리고 430 전기전도도 검출기가 부착된 HPLC(Waters 501)를 각각 사용하였다. 그리고 광산화 반응의 분해과정과 중간체 물질을 확인하기 위하여 Diode Array UV Spectrophotometer(HP 8452A)와 GCMS(Shimadzu, GCMS-QP5050, GC-17A)를 사용하였다.

2.3. 광분해 장치

두 종류의 4개의 lamp(Rayonet reaction chamber)는 253.7 nm와 184.7 nm에서 최대발출 피크를 갖는다. 이 lamp가 들어있는 검은 철재 원통안에 석영반응용기(Hanovia reaction vessel)를 단단히 매달아 두었다.

이 실험을 위하여 Hanovia reaction vessel에 공기 주입구와 광분해 생성물 기체의 출구장치를 설치하였고 발생되는 열에너지는 공냉식으로 냉각시켰으며, 촉매의 균일한 분산을 위해 포기와 함께 공기유량교반기로 교반을 하였다(Schem 1).



Schem 1. Photoreactor used in this experiment.

이 lamp의 광량을 조사하기 위하여, Potassium Ferrioxalate actinometry¹²⁾가 사용되었으며, 253.7 nm에서 광량의 세기는 조사된 반응기의 표면적에 대하여 6×10^{11} photons/s · cm² 이었다.

2.4. 실험방법

2-chlorophenol(93~113 mgL⁻¹-TOC), 2-bromophenol (98~109 mgL⁻¹-TOC), 3-bromophenol(98~104 mgL⁻¹-TOC), 4-bromophenol(100~103 mgL⁻¹-TOC), 2,4-dibromophenol (68~75 mgL⁻¹-TOC) 그리고 2,6-dibromophenol(40~48 mgL⁻¹-TOC)을 각각 광조사하기 이전에 광촉매가 충분히 분산될 수 있도록 암실교반을 시켰다. 그리고 253.7nm와 184.7nm의 자외선 광원은 Rayonet reaction chamber를 이용하여 얻었다.

이 조작이 끝난 후 여러 실험조건(실험용액의 초기농도, pH, radiant flux, 광촉매의 형태와 양 및 산소의 유량)에 대한 실험용액의 광분해 반응을 수행한 다음 분해 시간에 따른 광 분해율, 반응속도, 중간체 및 그들의 광산화 반응 메카니즘 등을 규명하였다.

2.5. 분석방법

유기물 분석을 위해 일정시간 간격으로 시료를 0.45 μL syringe filter(nylon filter ; Nalgene)를 사용하여 분취하였다. TOC 분석기와 HPLC를 이용하여 총유기탄소 및 Br⁻, Cl⁻이온을 각각 정량하였다. 그리고 GC로부터 CO₂를 정량하였으며, GC-MS의 분석결과로부터 중간체를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

준비된 시료용액(2-chlorophenol, 2-bromophenol, 3-bromophenol, 4-bromophenol, 2,4-dibromophenol and 2,6-dibromophenol)에 대하여 파장의 변화(184.7 nm, 253.7 nm 및 λ ≥ 320 nm) 와 촉매 주입여부에 따라 광분해 시킨 결과를 TOC제거율로써 Table 1.에 나타내었다. 그리고 0.5 gL⁻¹-TiO₂로 분산시킨 두 종류의 시료용액에 253.7 nm의 광원으로 조사한 다음 광조사시간의 함수로서 그들의 분해율을 나타낸 결과는 Figure 1과 같다. Table 1의 결과에서는 광조사시간 240분 이내에 34.9 ~ 74.6 %범위의 기질이 광분해됨을 알 수 있었다.

그리고 광분해 효율은 253.7nm의 광원으로 조사하였을 때, 184.7 nm의 그것보다 증가하였으며, 320 nm 이상의 파장이 방출되는 광원에서는 광분해가 거의 일어나지 않았다. 모든 파장에 대하여 TiO₂를 분산시킨 시료용액은 TiO₂를 분산시키지 않은 그것보다 광분해 효율이 훨씬 증가하였다. Table 1에서 253.7 nm의 광원으로 조사하였을 경우에 최대 광분해 효율을 나타낸 이유는 TiO₂(anatase형)가 250 ~ 290 nm의 파장범위에서 최대 광흡수율을 나타내기 때문이다. 따라서, 253.7 nm 파장의 광자 에너지가 TiO₂에 대해 최대 양자 수득율을 갖기 때문에 이 파장의 광원을 사용하면 반응(1)이 가장 유리하게 진행될 것이다. 결과적으로 반응(1)의 생성물의 증가로 인하여 TiO₂ 존재 하에서 광분해 효율이 최대가 됨을 알 수 있다. 184 nm의

파장을 광조사 하였을 경우, 이 파장의 방출 에너지가 가장 크다 할지라도 TiO_2 에 대한 광흡수율이 작기 때문에 그리고 180 nm나 253.7 nm의 파장을 방출하는 광원의 세기(20W)보다 훨씬 큰 320 nm 이상의 파장을 방출하는 광원의 세기(450W)를 사용하였을 경우에도 역시 TiO_2 에 대한 광흡수율이 훨씬 감소하기 때문에 광분해 효율이 각각 감소됨을 알 수 있다.

이상의 최적 실험조건하($0.5\text{ gL}^{-1}\text{-TiO}_2$ 와 253.7 nm 조사파장)에서 각 기질용액을 광분해 시킨 결과 각 기질의 광분해 효율은 2,6-dibromophenol < 2,4-dibromophenol < 4-bromophenol < 2-bromophenol ≤ 3-bromophenol < 2-chlorophenol 의 순서로 증가하였다.

이들의 결과로부터 광산화 효율은 분자량의 크기, 화학 결합의 세기 그리고 유기 화학종 중에 존재하는 할로젠 원소의 종류에 따라 광분해율이 달라짐을 알 수 있다.¹³⁾ 그리고 이 반응물의 광분해 반응속도는 그들의 초기 반응 속도에 따라서 일차적으로 지배됨을 예측할 수 있었다.

광분해에 대한 시간의 의존성은 기질의 감소^{14,15)}나 혹은 생성물의 증가¹⁶⁻¹⁸⁾를 측정함으로써 알 수 있다. 그리고 Langmuir-Hinshelwood 반응속도식¹⁹⁾은 넓은 농도 범위에 응용할 수 있는 일반적인 모델이다. 이 모델에 따르면, 기질의 농도가 높을 때, TiO_2 표면의 모든 반응성 촉매의 자리가 기질의 입자에 의하여 점유된다.²⁰⁾ 따라서 광산화 효율은 유용한 촉매의 자리수에 의해서 제한됨을 알 수 있다. 따라서 이들의 결과는 1차 반응속도에 의해서 지배된다. 그러나 저 농도의 기질에서 그 분해율은 유사 일차 반응속도에 따른다. 이러한 예측들은 실제로 본 실험결과에 의해서도 확인되었으며, 저농도 기질에서는 초기 광분해 시간 이후에는 기질의 농도가 감소함에 따라 유사일차 반응속도식에 의존함을 알 수 있었다. 그러나 높은 기질의 농도에서는 1차 반응속도식에 의해 지배되었다. 특히, 저농도의 기질에서는 고농도에서 보여준 1차 반응의 직선의 형태와 다른 파괴점을 발견할 수 있었다(Fig. 1). 따라서 광분해 후기에는 기질의 농도가 감소한 결과 유사 일차반응 속도식에 의존하기 때문에 곡선이 전도된다.

유기 화합물을 광분해 시키면 일정 광조사시간 이후에 이들 모두는 무기화합물(HCl, HBr, CO_2 및 H_2O)로 전환되는 결과를 얻을 것으로 예상하였다. 그러나 본 실험결과에서는 최대 광 조사시간에서도 실험용액은 완벽하게 무기화합물의 화학종으로 분해되지 않았다. 그리고 본 실험조건에서는 분해 시간이 경과함에 따라, 촉매능의 감소와 함께 용존산소의 부분압력이 감소함에 따라, 광산화 효율이 감소하여 분명한 유사일차 반응속도를 얻을 수는 없었다.

이들의 기질들은 염화할로젠 지방족탄화수소의 광산화 효율보다 낮은 분해효율을 보여주고 있다.¹¹⁾ 이 기질들을 모두 240분 동안 조사시킨 이후에도 완전한 광분해가 이루어지지 않았다. 그 이유는 광산화 과정 중에 무기화 과정 이전에 유기물의 중간체가 생성되기 때문이다. 따라서 이들의 중간체 존재를 예측하기 위하여, 광산화반응 과정에서 생성된 이산화탄소의 증가량과 유기물의 감소량을

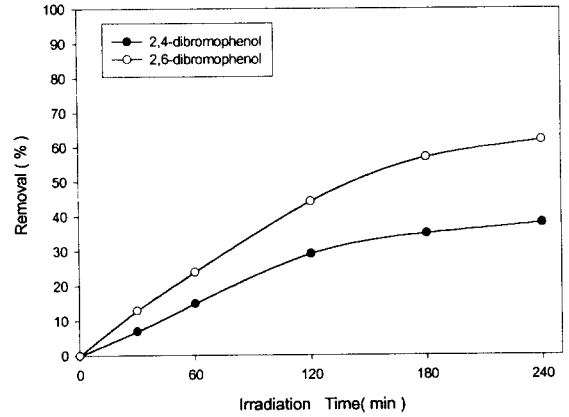


Fig. 1. Photodegradation of 2,4-dibromophenol($68.52\text{ mgL}^{-1}\text{-TOC}$) and 2,6-dibromophenol containing ($42.62\text{ mgL}^{-1}\text{-TOC}$) as a function of irradiation time at 253.7 nm(Experimental condition : $0.5\text{ gL}^{-1}\text{-TiO}_2$).

각각 분석하여 그들의 차이로부터 유기물 중간체의 총량을 계산하였다.

2-chlorophenol용액을 253.7 nm의 광원으로 광분해 시킨 다음 기질의 분해율과 CO_2 생성물의 관계 및 기질농도(TOC)의 감소 효율과 중간체 농도의 생성 효율과의 상관성을 검토하여 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다.

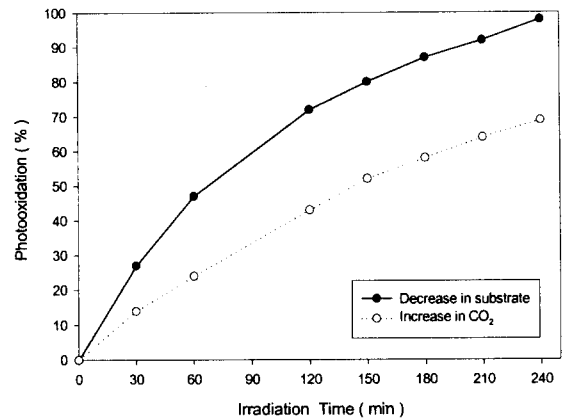


Fig. 2. Photooxidation of 2-chlorophenol containing $96\text{ mgL}^{-1}\text{-TOC}$ calculated by decreases in substrate and increase in CO_2 .

2-chlorophenol을 일차적으로 240분 동안 광조사 시킨 다음 생성된 CO_2 의 생성량과 기질의 감소량은 일치하지 않았다(Fig. 2). 그리고 120분 이후에 기질의 감소량과 CO_2 증가량의 차이는 거의 일정함을 알 수 있었다.

그 이유는 반응이 시작할 때부터 중간체가 생성되기 때문이다. 이는 10분 후의 초기 광산화 과정에서 분해가 시작되고 240분 이상이 되면 가장 많은 무기물질의 생성율이 얻어진다. 그리고 이 기질들은 120분 이후에 CO_2 생

Table 1. Photodegradation for halogen-derivatives of phenol in aqueous solution under the various experimental conditions

Pollutants	Time (min)	184.7 nm (20 W) [†]				253.7 nm (20 W) [†]				≥320nm (450W) [†]			
		None TiO ₂		TiO ₂ 0.5g/L		None TiO ₂		TiO ₂ 0.5g/L		None TiO ₂		TiO ₂ 0.5g/L	
		Conc. (mg/L)	Rem. (%)	Conc. (mg/L)	Rem. (%)	Conc. (mg/L)	Rem. (%)	Conc. (mg/L)	Rem. (%)	Conc. (mg/L)	Rem. (%)	Conc. (mg/L)	Rem. (%)
2-chlorophenol	0	93.17	0	93.44	0	104.9	0	104.4	0	112.9	0	99.18	0
	120	77.28	17.06	68.29	26.92	88.10	16.01	66.44	36.36	110.1	2.480	93.80	5.425
	180	70.02	24.85	55.99	40.08	79.54	24.18	45.78	56.15	107.7	4.606	90.81	8.439
	240	63.32	32.04	42.13	54.91	71.09	32.23	26.52	74.60	107.0	5.226	88.08	11.19
2-bromophenol	0	98.59	0	98.32	0	109.7	0	99.45	0	106.5	0	102.3	0
	120	83.41	15.40	73.32	25.43	102.2	6.837	76.54	23.04	104.6	1.784	96.32	5.846
	180	79.01	19.8623	60.24	38.73	99.56	9.243	60.71	38.95	102.5	3.756	94.65	7.478
	240	75.32	.60	48.26	50.92	97.46	11.16	49.55	50.18	101.0	5.164	90.46	11.58
3-bromophenol	0	98.41	0	93.93	0	101.2	0	100.7	0	101.1	0	104.6	0
	120	96.07	2.378	83.32	11.30	98.04	3.123	75.47	25.06	102.0	-	103.3	1.243
	180	93.01	5.487	76.79	18.24	94.46	6.660	60.56	39.86	101.3	-	100.4	4.015
	240	90.82	7.713	67.60	28.03	91.62	9.466	46.51	53.81	103.2	-	99.09	5.268
4-bromophenol	0	100.1	0	101.9	0	102.2	0	103.0	0	-	-	-	-
	120	95.62	4.476	83.92	17.65	97.86	4.247	88.89	13.70	-	-	-	-
	180	93.51	6.583	74.90	26.50	95.27	6.791	78.67	23.62	-	-	-	-
	240	93.64	6.454	67.79	33.47	93.45	8.562	50.99	50.50	-	-	-	-
2,4-dibromophenol	0	74.91	0	75.16	0	68.68	0	68.52	0	-	-	-	-
	120	68.03	9.184	60.03	20.13	65.73	4.295	44.26	35.40	-	-	-	-
	180	66.79	10.84	52.38	30.31	61.58	10.34	39.58	42.24	-	-	-	-
	240	65.12	13.07	43.97	41.50	60.02	12.61	35.02	48.90	-	-	-	-
2,6-dibromophenol	0	43.74	0	45.46	0	41.53	0	42.62	0	48.77	0	46.30	0
	120	40.16	8.185	32.49	28.53	38.00	8.500	32.60	23.50	47.51	2.5843	45.54	1.641
	180	36.48	16.60	25.63	43.62	35.42	14.71	26.38	38.10	47.21	.199	45.09	2.614
	240	32.81	24.99	22.88	49.67	34.54	16.83	18.77	46.40	47.55	2.502	43.02	7.084

† Power source(watt = I2R) ‡ Rem. : Removal efficiency

성량과 기질의 광산화 분해율의 차가 거의 일정하게 된다. 유기물질의 중간체가 이들의 차이만큼 생성되고 있음을 의미하며, 이들은 몇단계의 광산화과정을 거쳐 완전한 무기화가 이루어질 것으로 예측할 수 있다.

2-bromophenol을 253.7 nm에서 240분 동안 각각 광조사시킨 다음, 이들의 광산화율과 CO₂의 생성율의 관계로부터 이들의 기질에서 생성된 중간체의 총량을 계산한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. 이 두 실험결과에서, 염소계방향족 탄화수소는 60분 이 경과한 후에 중간체의 생성물의 양이 거의 일정한 반면 브롬계 방향족 탄화수소는 광조사시간 150분경에 최대의 중간체 생성물질의 양이 얻어진 다음 210분 이후에 중간체의 생성량이 일정해진 결과를 나타내었다. 그리고 이들 두 기질의 농도차를 관찰한 결과, 240분 경에는 초기 기질의 화학종은 유기물 중간체와 무기화학종(HBr, HCl, CO₂, 및 H₂O)으로 거의 분해됨을 알 수 있었다. 그리고 염소계 방향족 탄화수소 화합물이 브롬계 화합물보다 광산화 분해반응성이 보다 큼을 알 수 있다. 이 결과는 지방족 할로젠 탄화수소에서 관찰한 결과와 잘 일치하며,¹¹⁾ 그 이유는 Cl대신에 Br원자가 치환된 2-bromophenol은 2-chlorophenol보다도 분해 에너지가 더욱 많이 필요하기 때문(무거운 원자효과 때문)일 것으로 보인다.

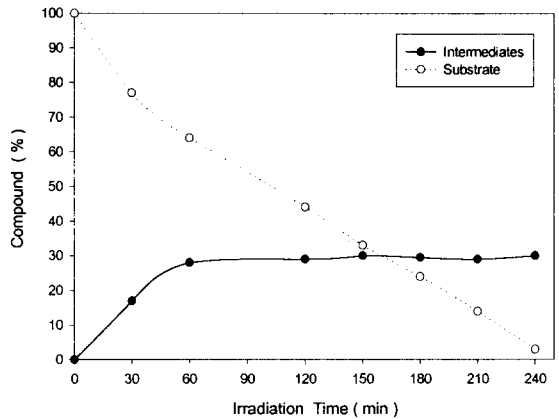


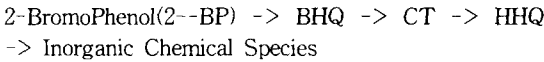
Fig. 3. Photooxidation of 2-chlorophenol containing 95-mg⁻¹-TOC calculated by substrate and increase in intermediates during photoreaction in 0.5gL⁻¹-TiO₂ aqueous solution at 253.7 nm.

이 중간체의 생성과정을 확인하기 위하여 GC-MS법에 의하여 분석하였다. Fig. 5에 나타난 바와같이 TiO₂-2-BP (bromophenol) 분산용액을 광산화반응 시킨다음 생성된 중간체를 확인한 결과 BHQ(bromohydroquinone), HHQ

(hydroxyhydroquinone), CT(catechol ; 1,2-dihydroxybenzene)로 분해되었다. 그러나 TiO₂를 분산시키지 않은 시료용액을 광분해 시킨 다음 얻어진 중간체의 대부분은 RS(resorcinol ; 1,3-dihydroxybenzene)로 확인되었다. 이 결과는 Terzian 등²¹⁾의 4-chlorophenol(4-CP)의 광분해 결과와 거의 일치한다.

Fig. 6에서 TiO₂를 분산시킨 용액에서는 각 중간체의 적분면적의 크기가 CT < HHQ < BHQ 순으로 증가하였다. 특히 BHQ의 면적은 CT의 피크면적보다 적어도 10배 이상 큼을 알 수 있다. 이 결과는 4-CP의 광산화반응에서 관찰된 중간체 생성과정도 거의 유사한 반응²¹⁾을 하는 기구로 해석 할 수가 있다.

따라서 이 결과로부터 2-bromophenol의 광분해 반응 기구에서는 BHQ가 주요한 중간체 생성물임을 확인할 수가 있었다. 이 중간체(BHQ)는 다음과 같은 반응기구로 반응이 진행될 것으로 예상된다.



이 결과는 이 반응의 두 번째 단계에서 C-Br의 결합이 최초로 분리될 것으로 보인다. 이와는 달리 광촉매를 사용하지 않았을 경우 3-BP가 들뜬 상태에서 편극화 되기 때문에 반응 단계가 보다 단순화되어 종결될 것으로 생각된다.

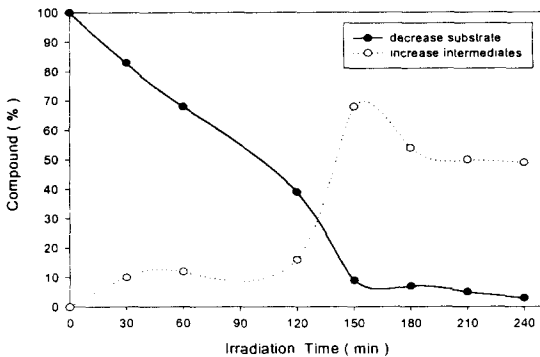


Fig. 4. Photooxidation of 2-bromophenol calculated by decrease in 0.5gL⁻¹-TiO₂ and increase in intermediates during photoreaction at 253.7 nm.

그리고 직접광분해에 의해서 생성된 RS의 최대농도는 2-bromophenol이 광촉매 하에서 분해되는 동안 생성된 BHQ와 HHQ의 최대 몰수의 합보다 크다. 게다가 RS는 2-bromophenol의 소멸 후에도 남아 있었다. 이 결과 단순 반응 단계에서 생성된 RS(resorcinol)분자는 다른 중간체 분자보다 화학적으로 안정함을 알 수 있다. 이와 같은 결과들은 Terzian 등²¹⁾이 연구한 4-CP에서도 들뜬반응상태가 발견되며, 이 상태에서 관찰된 결과는 Terzian 등²¹⁾의 실험결과와도 잘 일치하였다.

GC-MS 자료로부터 작성된 Scheme 2의 결과에서 보면 2-BP(bromophenol)의 para자리에 위치한 OH기에 ·OH의 반응성기가 1차적으로 공격함으로써 먼저 BHQ가 생성될 것으로 보인다.

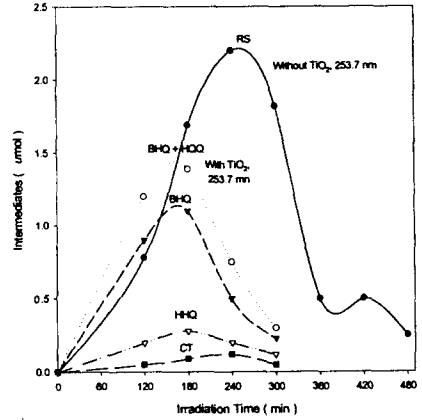


Fig. 5. Gas chromatogram of aqueous 2-bromophenol solution irradiated 253.7 nm in the presence of 0.5 gL⁻¹-TiO₂ and O₂(5 ; 2-bromophenol, 7 ; bromohydro-quinone, 8 ; hydroxyhydroquinone, 9 ; dihydroxybenzene).

따라서 Schem 2와 Fig. 6 및 Fig. 7에서처럼 CO₂로 완전히 분해되기 전에 중간체 화합물의 고리가 열려서 카르보닐과 유기산의 형태로 광촉매-광산화 되었음도 알 수 있었다.²²⁻²³⁾

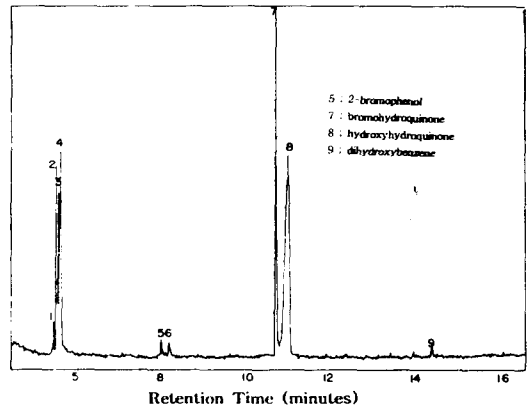
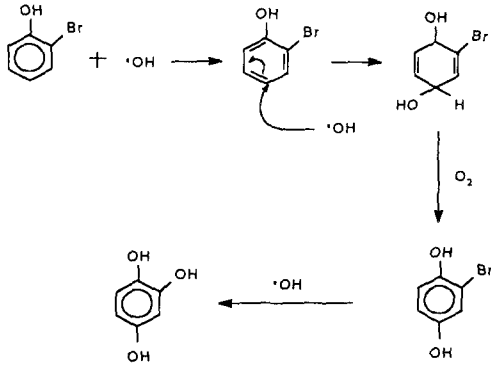


Fig. 6. Gas chromatogram of aqueous 2-bromophenol solution irradiated 253.7 nm in the presence of 0.5 gL⁻¹-TiO₂ and O₂

기체크로마토그램(Fig. 6)에서 분리된 몇 개의 중간체들을 GC-MS분석법에 의하여 확인하였다(Fig. 7). 그 분리 peak중에서 3개의 주요한 물질은 BHQ(20.1), HHQ(5.72) 및 1,2-dihydroxybenzene(Catechol, 0.28)이었다. 여기에서 ()안에 표시된 숫자는 최대농도(mgL⁻¹)이다. 그리고 2-BP의 초기농도는 99.45 mgL⁻¹-TOC 이었다.

크로마토그램의 peak면적의 크기는 Catechol, HHQ 및 BHQ 순서로 증가하였다(Fig. 6과 7). 여기에서 Catechol이 HHQ보다 적게 나타난 사실은 일차적으로 Catechol이

BHQ로부터 생성되지만, 이 물질은 화학적으로 불안정하므로 방향족 고리의 para 위치가 TiO₂ 표면에서 생성된 h⁻_{VB}가 H₂O를 분해하여 생성된 ·OH와 ·O₂⁻ 반응성기에 의해서 공격당함으로써 쉽게 분해되기 때문이다.



Schem 2. Reaction mechanism of 2-bromophenol.

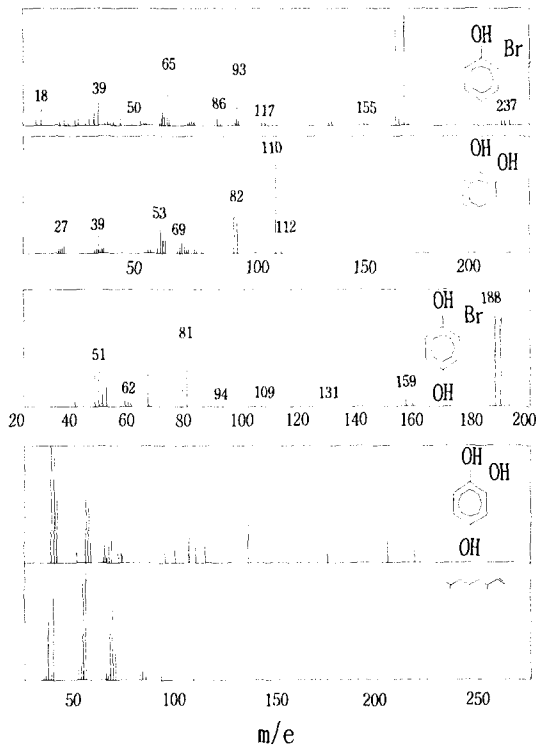
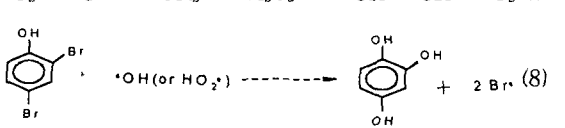
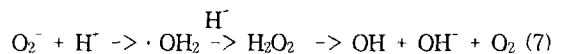
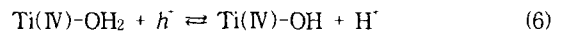
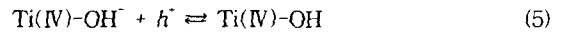
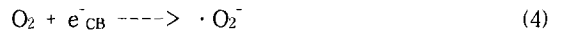
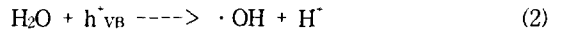
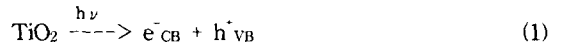


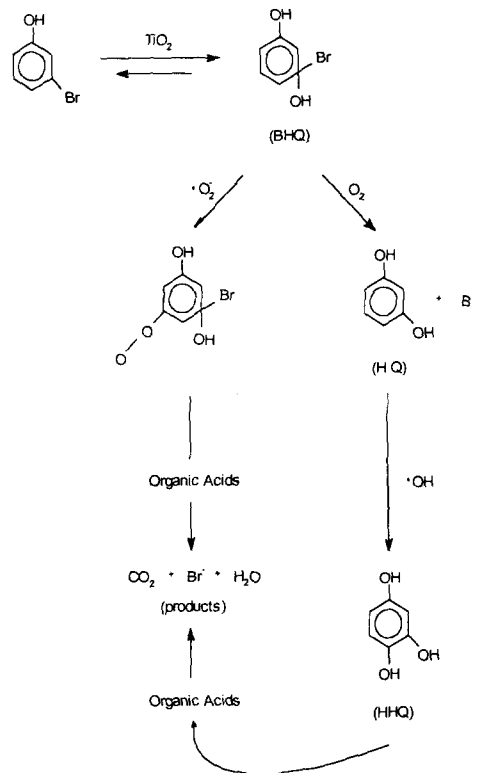
Fig. 7. Mass spectrum of products separated by Fig. 6.

그리고 Catechol의 분해반응은 보다 쉽게 일어나고, 그리고 Catechol과 HHQ의 양을 정확하게 정량분석 한다는 것은 어렵기 때문에²⁴⁾ 이를 완전하게 설명하기란 어렵다. 본 실험에서 광촉매-광산화 반응성을 검토하기 위해서는 분해반응의 경로를 이해하는 것이 매우 중요하다. 따라서

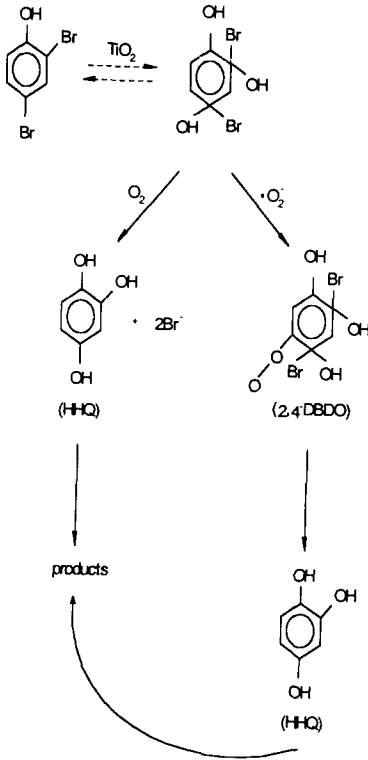
본 실험에서 얻어진 GC-MS 자료로부터 이들의 반응경로를 예측할 수 있었다. 수용액 중에 분산된 TiO₂ 광촉매에 253.7 nm의 광에너지를 조사하면 다음반응이 일어난다.



여기에서, 식 (1)~(7)은 문헌²⁵⁾으로부터 얻어진 결과이며, 반응식 (8)과 (9)은 GC-MS와 ion chromatogram의 결과로부터 얻었다. 따라서 이와 같은 반응기에 의하여 schem 3과 같은 반응기구도 예상할 수 있다. 그리고 이 결과는 Schem 4의 예상 반응기구와 동일한 개념으로 해석할 수 있다. 따라서 Schem 3의 예상 반응 경로중 초산



Schem 3. Reaction mechanism of 3-bromophenol.



Schem 4. Reaction mechanism of 2,4-dibromophenol.

소 음이온 반응성기 ($\cdot O_2^-$)의 반응기구의 해석은 Schem 4의 기구에서는 생략하였다.

dihydroxybenzene과 trihydroxybenzene 유도체, 페놀의 hydroxy 및 halogen 유도체에 대한 광촉매 광분해 실험결과를 비교하여 보면, 이 실험조건에서는 할로겐의 치환체의 양에 따라 이들 중간체의 생성량이 달라짐을 알 수 있었다. 역시 이들의 실험결과도 각각의 광분해 중간 생성물을 GCMS로 분리-확인한 후 정량하였다. 따라서 본 연구에서는 2,4-DBP(2,4-dibromotrihydroxy-cyclodiényl기)와 2,6-DBP(2,6-dibromophenol)의 광촉매 광분해 반응에 대한 반응기구를 GC-MS 결과에 따라 Schem 4와 같이 제안할 수 있다.

2,4-DBP에 $\cdot OH$ 반응성기가 반응하여 일차적으로 2,4-dibromotrihydroxycyclodiényl의 반응성기를 생성하였다. 이와 같이 반응 초기에 수산화 반응이 일어난 다음 두 개의 일련적인 반응경로가 진행될 것으로 예측할 수 있다.

이중 한 개의 반응경로는 전도띠전자(conduction band electron)로부터 생성된 $\cdot OH$ 가 반응하여 HHQ와 Br^- 이온을 생성한다. 그리고 다른 한 개의 반응경로에서는 2,4-dibromotrihydroxycyclodiényl기와 초산소 음이온 반응성기($\cdot O_2^-$)가 반응해서 2,4-dibromo-5-dioxyphenylhydroxyhydroquinone(2,4-DBDO)을 생성한 다음 2,4-DBDO는 대단히 불안정하므로 빨리 HHQ를 생성할 것으로 예상된다. 그러나 이들의 반응경로 중에서는 어떠한 반응이

우세할 것인가를 예측하기란 어려운 일이다. 그렇지만 이들의 반응경로는 실험조건에 따라 우세정도가 달라질 것으로 보인다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 조선대학교 학술연구지원 및 우수 연구센터 기자재 활용에 의하여 연구되었으며, 이에 학교 당국에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) Cray J. H., J. Lawrence, and H. M. Tosine, 1976, Photochlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension, Bull. Environ. Contam. Toxic., 16, 697.
- 2) Nicola J. P. and R. H. Michael, 1998, Chemical and physical characterization of TiO_2 -coated fiber optic cable reactor, Environ. Sci. Technol., 30, 9.
- 3) Low, G.K.C., S. R. McEvoy, and Matthews, 1991, Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms, Environ. Sci. Technol., 25, 460.
- 4) Turchi S. C. and D. F. Ollis, 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants, J. of Catalysis, 122, 178.
- 5) Pelizzetti E., C. Minero, P. Piccinini, and M. Vincenti, 1993, Phototransformation of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides, Coord. Chem. Rev., 125, 183.
- 6) Lenoir D., K.W. Schramm, O. Hutzinger, and Schedel, 1991, Photochemical degradation of brominated dibenzo-*p*-dioxines and furans in organic solvents, Chemosphere, 22, 821.
- 7) Simon R. W., R. Thomashine, and N. Anne, 1994, The Sci. of Total Environ., 156, 93.
- 8) Matthews R. W., 1988, Kinetic of photocatalytic decolourization of wastewater dyes, J. of Catalysis, 111, 264.
- 9) Mills, K. and M. R. Hoffmann, 1993, Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO_2 particles ; Identification of intermediates and mechanism of reaction, Environ. Sci. Technol., 27, 1681.
- 10) Matthews R. W., 1990, Purification of water with near U.V. illuminated suspensions of titanium dioxide, Wat. Res., 24, 653.
- 11) Kim S. H., H. J. Jung, H. J. Kim and J. Jung, 1997, Photodegradation of halogen derivatives of aliphatic hydrocarbon in aqueous solution photocatalytic suspensions, J. of the Kor. Environ. Sci. Soc., 6, 75.
- 12) Levy M., MS Thesis, 1992, Photocatalytic degradation of chlorophenol, University of Virginia, Charlottesville.
- 13) Kormann C., D. W. Behnemamm and M. R.

- Hoffmann, 1988, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 798.
- 14) Kormann C., D. W. Behnemamm and M. R. Hoffmann, 1991, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 494.
 - 15) Minero C., C. Aliberti, E. Pelizzetti, R. Terzian and N. Serpone, 1991, Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 6. AMI simulated sunlight photo-degradation over titania in aqueous media : a first case of fluorinated aromatics and identification of intermediates, *Langmuir*, 7, 928.
 - 16) Matthews, R. W. 1987, Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxides, *J. Phys. Chem.*, 91, 3328.
 - 17) Kuhler, R. J., G. A. Santo, T. R. Caudilli, E. A. Betterton and R. G. Arnold, 1993, Photoreductive dehalogenation of bromoform with titanium dioxide-cobalt macrocycle hydebride catalysists, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 3104.
 - 18) Ollis S. F., E. Pelizzeti and N. Serpone, 1991, Destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1522.
 - 19) Davis, R. J., J. L. Gainer, G. O'Neal, and Wu-Wein, 1994, Photocatalytic decolourization of wastewater dyes, *Water Environ. Res.*, 66, 50.
 - 20) Turchi, C. S. and D. F. Ollis, 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants, *J. of Catalysis*, 122, 178.
 - 21) Terzian, R., N. Serjpon, C. Minero, and E. F. Pelizzetti, 1991, *J. of Catalysts*, 123, 352.
 - 22) Turchi, C. S. and D. F. Ollis, 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants, *J. of Catalysis*, 122, 173.
 - 23) Bonhomme, G. and J. C. R. Lemaire, 1986, *Acad Sci. Ser.*, 2, 302.
 - 24) Hoffmann, A. J., E. R. Carraway, and M. R. Hoffman, 1994, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 776.
 - 25) Pelizzeti, E., C. Minero, P. Piccinini, and M. Vincenti, 1993, Phototransformation of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides, *Coor. Chem. Rev.*, 125, 183.