

공기중의 벤젠제거에 대한 산화티타늄 광촉매 반응특성

Photocatalytic Reactivity of Titanium Dioxide in the Removal of Benzene from Air

박달근 · 김범준 · 이종기 · 변동진¹⁾ · 윤운영²⁾ · 이원재²⁾ · 성준용²⁾

한국과학기술연구원 청정기술연구센터,

¹⁾고려대학교 재료공학과, ²⁾LG환경 안전연구원

(2000년 1월 1일 접수, 2000년 6월 8일 채택)

Dalkeun Park, Bum Joon Kim, Joong Kee Lee, Dongjin Byun¹⁾,
Woon Young Yoon²⁾, Won Jae Lee²⁾ and Joon Yong Sung²⁾
Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science & Technology,
¹⁾*Department of Materials Science, Korea University,* ²⁾*LG Institute of E.S.H*

(Received 1 January 2000; accepted 8 June 2000)

Abstract

Photocatalytic removal of benzene from air was examined using titanium dioxide photocatalyst films prepared on soda lime glass (50 × 50 × 2 mm) by spin coating and chemical vapor deposition. For the measurement of photocatalytic reactivity titanium dioxide coated glass was placed into a batch reactor and concentration of benzene in the reactor was set to about 100 ppm, and then illuminated with UV. It was found that catalytic reactivity of titanium dioxide films increased with the increase of titanium dioxide film thickness and then leveled off beyond a certain film thickness. UV absorption by the films showed the similar trend. The formation of stoichiometric amount of carbon dioxide was confirmed by measurement of carbon dioxide concentration in the reactor. In general, spin coated films revealed better photocatalytic reactivity than chemically deposited one within the experimental ranges covered in this study. Morphology and crystal structure of prepared films were investigated by XRD and SEM, and they showed significant difference between spin coated films and CVD films. Highest quantum efficiency of prepared titanium dioxide photocatalyst was close to 50%.

Key words : benzene, photocatalyst films, titanium dioxide, photocatalytic reactivity, UV absorption

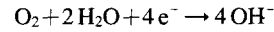
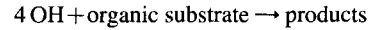
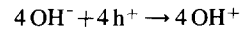
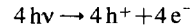
1. 서 론

벤젠 등의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOC)은 대기중에서 태양광선에 의해 질소 산화물과 광화학적 산화반응을 통해 지표면 근처의

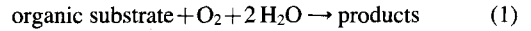
오존농도를 증가시켜 스모그현상을 야기시킨다. 뿐만 아니라 그 자체가 발암물질인 경우, 인체에 직접적으로 해로운 물질인 경우가 많으며 악취 등으로 인하여 미량만 존재하여도 사람들에게 민감한 반응을 일으키기도 한다. 특히 근래에는 실내공기환경에 대한 관심이 높아가고 있는데 각종유기화합물이 실

내공기 중에서 검출되고 있어 적절한 대응책이 필요하다. 뿐만 아니라 VOC는 성층권의 오존감소에 이바지하며, 온실가스의 역할도 하고 있는 것으로 알려져있다. 대기오염 방출되는 VOC는 이와같은 이유로 인하여 질소산화물, 황산화물, 미세먼지 등과 더불어 가장 심각한 대기오염물질로 인식되고 있다. VOC의 발생원은 자동차 배연, 각종 용제의 사용, 석유화학, 철강, 식품 등의 각종 산업, 폐수 및 폐기물 처리시설, 농약살포 등으로 실로 다양하다. 배출기준이 엄격해짐에 따라서 VOC방출경감을 위한 노력이 필요하며 또한 VOC의 제거기술개발에 대한 관심도 높아지고 있다. VOC제거에서의 기술적인 난제는 유해한 가스의 농도가 낮은 반면 처리해야 하는 가스량이 커서 처리비용이 과다하거나 실제 적용이 쉽지 않다는데 있다. VOC 제거기술에는 thermal oxidation, catalytic oxidation, condensation, carbon adsorption, absorption, biofilter 등 여러종류가 있으며 대상이 되는 VOC의 종류, 농도, 처리가스유량, 주변환경, 이차처리필요의 유무 등에서 각각의 기술은 장단점을 지니고 있으며 적용 대상과 범위에 제한이 있을 수 있어 적절한 기술의 선택에는 주의가 필요하다. POHC (Principle Organic Hazardous Constituents)의 파괴에는 연소방법이 일반적으로 사용되지만 농도가 매우 낮은 경우에는 적절한 방법이라 할 수 없다. 그러므로 경우에 따라 보다 더 혁신적인 제거기술의 출현이 바람직하다.

근래에 광촉매를 환경문제의 해결에 이용하고자 하는 시도가 활발하며 이의 일환으로 광촉매를 이용한 VOC제거기술에 대한 연구가 여러사람들에 의해서 수행되었으며(예를 들면 Alberici와 Jardim, 1997) 기술의 경제성도 검토된 바도 있다(Turchi *et al.*, 1994). 그런데 광촉매반응에서는 광에너지를 소모하여야 하므로 촉매의 정확한 의미와는 위배되는 "oxymoron"이라는 주장도 있으나(Adams, 1990) 광촉매물질 그자체는 소모되지 않으므로 관용적으로 통용되고 있다. 일반적으로 band gap보다 에너지가 더 큰 에너지를 가진 photon은 반도체의 내부에 electron-hole pair를 생성시킨다. electron과 hole이 반도체 표면으로 이동하여 charge transfer에 의한 촉매반응을 일으키는데 흔히 conjugate reactions 개념으로 광촉매반응을 해석한다(Rajeshwar, 1995).



Net reaction



위의 반응은 Gibbs free energy가 감소하는 경우인데 photon은 단지 반응의 activation barrier를 극복하는데 사용된다. 반면에 Gibbs free energy가 증가하는 반응은 photosynthesis로서 photon이 thermodynamically uphill process에 에너지 공급원으로서 작용하여 광촉매반응과는 구분된다.

여러가지 물질들이 광촉매효능을 지니고 있는 것으로 알려졌지만 이들 중에서도 산화티타늄이 일반적으로 가장 널리 사용되고 있다. 산화티타늄은 화학적 안정성이 뛰어나 부식되지 않고 장기간 사용할 수 있으며 안료 등으로 세계 생산량이 연간 300 만톤에 이르는 대량생산, 소비물질이므로 공급 및 가격 측면에서도 문제가 없다(Thayer, 1998). 특히 산화티타늄의 hole 산화력은 매우 강력하여 유기물을 산화하는 환경처리에 강점을 가지고 있다. 그러나 산화티타늄의 band gap이 약 3.2 eV이므로 파장이 388 nm 이하인 자외선(UV)에 의해서만 작용한다는 제약이 있다. 태양광에는 이러한 자외선이 3% 정도 밖에 포함되어 있지 않으므로 태양광을 이용하는 광촉매시스템에서는 에너지효율면에서 만족스럽지 못하여 첨가제를 사용하는 방법 등을 이용하여 가시광선에 의해서도 작용하는 산화티타늄광촉매를 개발하고자 하는 시도가 있지만 아직 만족스러운 결과는 나오지 않고 있다. 태양광을 사용하는 대신에 전기램프를 사용하는 경우에는 고효율 UV 램프를 사용하므로 UV에 의해서만 광촉매반응이 일어난다는 점 그 자체는 별 문제가 아니므로 광촉매반응에서는 일반적으로 UV램프와 산화티타늄이 널리 사용되고 있다.

광촉매를 이용한 VOC제거기술의 실용화를 위해서는 광촉매반응에 필요한 자외선의 공급, 광촉매의 종류, 형상 및 양, 공기와 광촉매의 접촉등에 관한 공학적인 설계자료가 요구된다. 특히 가스상의 오염물질제거에는 폐수처리에서 흔히 사용되는 슬러리

반응기는 배제되어 광촉매를 적절한 형태로 고정시켜야만 한다. 주요 VOC에 속하는 벤젠의 광촉매산화반응에 관한 연구결과는 문헌에 일부 보고되어 있는데 Fu *et al.* (1995)은 졸-겔 방법으로 제조된 0.5~1.4 mm 산화티타늄 입자를 충전한 고정층반응기를 사용하여 벤젠의 광촉매산화반응을 조사하였으며 Sitkiewitz와 Heller (1996)는 졸-겔 방법으로 유리기판에 산화티타늄박막을 제조하여 벤젠의 광촉매반응특성을 연구하였다. 본 연구에서는 산화티타늄광촉매가 코팅된 시편을 사용하여 광촉매반응에 미치는 여러 변수들 중에서 광촉매층의 두께의 영향에 대하여 실험적으로 조사하였으며 코팅방법에 따른 광촉매특성의 차이를 살펴보았다.

2. 실험

2.1 산화티타늄 코팅

사각형의 평판유리 조각(soda lime glass, 50×50×2 mm)에 산화티타늄을 코팅하여 광촉매반응실험을 수행하였다. 코팅기판으로 평판유리를 선택한 것은 표면이 평탄하고 화학적으로 비활성이며, 값이 싸고 구매가 용이하여 범용성이 있기 때문이다. 코팅에 앞서 유리기판은 순차적으로 acetone, methanol, D.I water를 사용하여 10분씩 ultrasonic cleaning 한 후에 nitrogen drying을 거쳤다.

코팅방법으로는 spin coating과 화학증착법의 두 가지를 사용하였다. Spin coating 방법에서는 anatase 상의 산화티타늄미세분말이 40% 포함되어 있는 산화티타늄분산액(Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., STS-21)을 30%로 희석하여 1 ml 정도의 분산액을 spin coater (Head Research Inc.1-EC 101D-CE15)를 사용하여 (회전속도 2,000 rpm, spin time 40 sec) 코팅한 후에 건조(100°C에서 한시간) 및 열처리(500°C에서 2시간)를 거쳐 산화티타늄이 코팅된 시편을 제조하였다. 이러한 방법에 의하면 한차레의 코팅공정에 의해 약 0.9 μm 두께의 반투명 산화티타늄막이 유리기판 위에 형성되었다. 코팅두께는 이러한 코팅, 건조 및 열처리를 반복하는 횟수에 의해 조절 가능하였다.

화학증착법은 대표적인 전식박막제조방법으로서 증착조건에 따라 다양한 종류의 박막을 제조할 수 있다는 이점을 가지고 있는데 본 연구에서는 자체제

작한 cold-wall type의 증착장치와 TTIP (tetraiso-propoxide) 전구체를 사용하였으며 코팅두께는 증착시간으로 조절하였다. 반응온도, 압력, 가스유량, 증착 시간 등에 따라 생성되는 산화티타늄의 물성이 영향을 받는데 본 연구에서의 기준증착조건은 반응기 압력 1 torr, 기판온도 362°C, argon flow rate 80 sccm, oxygen flow rate 10 sccm, TTIP (Titanium Tetra isopropoxy) 1 sccm였다.

코팅된 산화티타늄의 결정성과 morphology는 XRD와 주사현미경(SEM)을 통하여 관찰하였는데 코팅단면의 SEM에 의해 코팅두께를 측정할 수 있었다. 한편 매 코팅실험을 전후하여 유리기판의 무게를 측정하여 코팅된 산화티타늄의 질량을 알 수 있었으며, 이것과 더불어 SEM에 의해 측정된 코팅 두께로부터 코팅된 산화티타늄의 밀도를 산출할 수 있었다.

Soda lime glass에 코팅 한 후에 열처리하면 유리 중의 나트륨 성분이 표면으로 확산이전하여 산화티타늄과 반응하여 brookite 혹은 Na₂O_x·TiO₂를 형성하여 광촉매 성능이 현저하게 저하될 수도 있다(Paz *et al.*, 1995). 이러한 경우에는 나트륨이온의 확산이전을 막아주는 barrier 층을 유리와 산화티타늄 광촉매사이에 코팅하는 것이 필요할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 산화티타늄을 비교적 두껍게 코팅하는 관례로 이러한 나트륨이온의 확산이전 영향은 비교적 작을 것으로 사료되어 실험의 편의상 barrier층을 두지 않고 유리기판 위에 바로 산화티타늄을 코팅하였다.

2.2 광촉매반응시험

코팅된 산화티타늄광촉매의 반응특성은 내부 용량이 650 ml이며 재질이 유리인 원통형(diameter 13 cm, height 4.5 cm)의 회분식반응기를 이용하여 시험하였다. UV가 투과하는 반응기 뚜껑은 UV투과성이 비교적 좋은 quartz로 만들어져 있으며 UV source로는 black light (2개의 8 W lamp, UVP제품)를 사용하였다. 광촉매표면에서의 UV intensity는 UV램프와 유리기판 사이의 거리를 변화시키면 조정 가능한데 예를 들어 black light lamp로 부터의 거리가 10 cm에서 30 cm로 멀어짐에 따라서 UV intensity는 약 1 mW/cm²에서 0.25 mW/cm²로 변화하였다. 반응특성 측정에 사용된 장치의 개략도는 그림 1에 도시되어

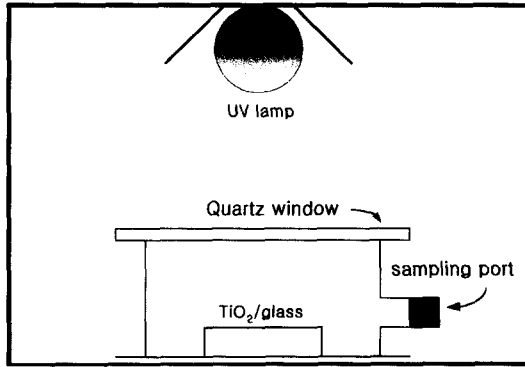


Fig. 1. Schematic diagram of the setup for photocatalytic reactivity test.

있다. 반응특성 측정방법은 다음과 같다. 우선 박막 광촉매가 코팅된 유기기판을 반응기에 장착한 후에 반응기 안의 벤젠 초기농도가 약 100 ppm 정도 될 만큼의 벤젠을 syringe를 통하여 반응기 안으로 주입한다. 벤젠이 반응기 안에 골고루 확산되기를 기다린 후에 반응기를 UV램프 아래에 놓는다. 적절한 시간 간격으로 gas sample을 gas tight syringe로 채취하여, 가스크로마토그래피 (HP6890)로 분석하여 시간이 경과함에 따라 반응기 내부의 벤젠농도 변화를 측정하였다. 이 때 반응에 의해서 생성되는 탄산가스의 농도도 같이 측정하여 벤젠이 완전산화하여 모두 탄산가스로 변환되는지의 여부도 같이 점검하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 산화티타늄코팅의 물성

Spin coating과 화학증착법에 의해서 코팅된 산화티타늄의 XRD와 SEM이 그림 2와 그림 3에 각각 나타나 있다. 산화티타늄의 결정구조에는 rutile, anatase, brookite 등이 있는데 이중에서도 anatase와 rutile이 광촉매 성능을 가지고 있으며 특히 anatase가 성능이 좋은 것으로 알려져 있다. rutile과 anatase는 둘 다 octahedron구조를 가지고 있으나 격자 구조에 차이가 있으며 따라서 밀도와 electronic band structure에서도 차이를 나타낸다(Linsebigler *et al.*, 1995). 고온(600°C 이상)에서는 rutile이 안정한 구조이므로 TiO₂광촉매를 고온에서 열처리하면 rutile구

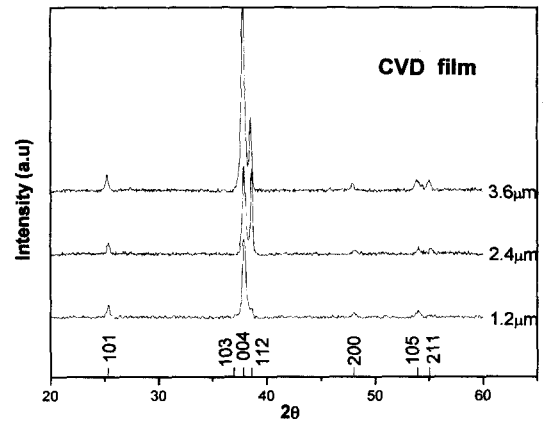
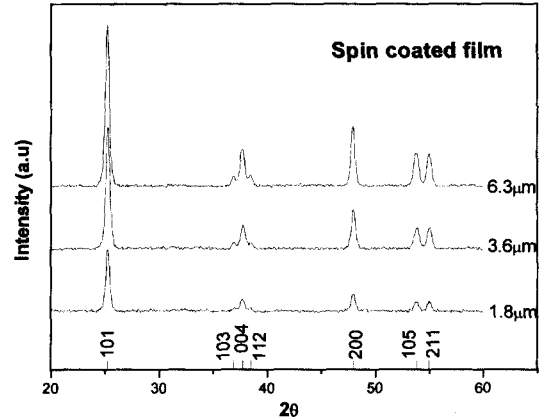


Fig. 2. XRD of titanium dioxide films coated on glass: (a) spin coated film, (b) CVD film

조로 변환하며, 일단 rutile구조로 변환하면 이 구조가 더 안정한 구조이기 때문에 anatase구조로의 복귀는 불가능하다. 반도체는 결정 크기가 작아짐에 따라서 quantum well 효과에 의해 band gap은 커지는 것으로 알려져 있지만 산화티타늄광촉매의 경우 quantum efficiency는 좋아진다(Zhang *et al.*, 1998). 따라서 효능이 좋은 광촉매는 수 nm 크기의 anatase구조를 가진 산화티타늄이다. 분말형태의 광촉매로 널리 쓰이는 Degussa P-25는 anatase가 70%, rutile이 30%인 혼합구조를 가지고 있으며 primary particle size가 30 nm, specific surface area가 50 ± 15 m²/g이며 nonporous, spherical particle이다. 활성을 좀더 높이기 위해 thermal H₂ reduction 혹은 HCl

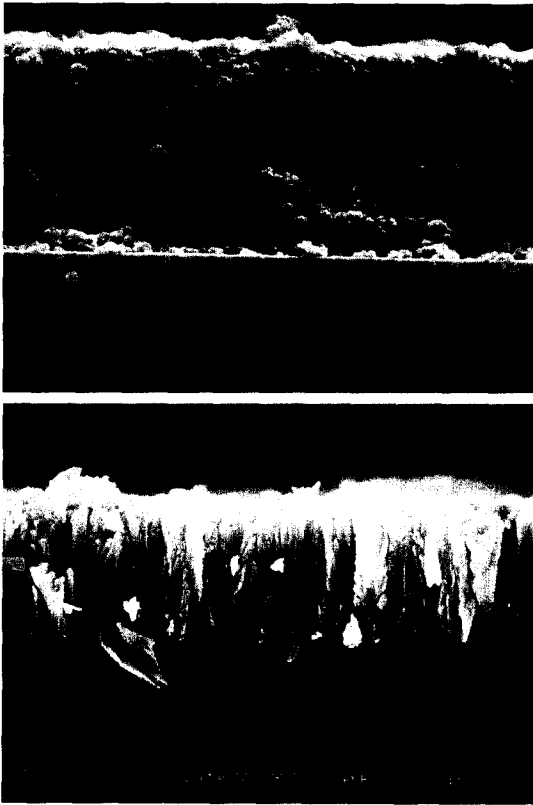


Fig. 3. Scanning Electron Micrographs of titanium dioxide films: (a) spin coated film, (b) CVD film

etching을 하기도 한다. Degussa P-25에 필적할만한 혹은 더 우수하다고 하는 촉매도 여러 회사에 의해서 개발되는데 본연구에서 spin coating에 사용된 산화티타늄분산액도 X선 입경이 약 20 nm인 산화티타늄 미세입자로 만들어져 있다. 그런데 전통적으로 산화티타늄의 대부분은 안료로 사용되고 있어 광촉매효과에 의해 페인트가 햇빛을 받아 점진적으로 손상되므로 각 제조회사들은 산화티타늄의 광촉매효능을 저감시키는 방법에 관한 know-how를 갖고 있고 이들 제조회사는 이러한 기술을 역으로 이용하여 광촉매효능을 제고시켜 우수한 광촉매를 고유기술로 개발하고 있다.

그림 2a에서 보듯이 spin coating에 의해서 코팅된 산화티타늄은 횡축에 표시된 anatase powder의 표준 XRD와 유사한 peak를 보여주어 anatase상이며 powder와 유사한 구조를 가지고 있음을 알 수

있다. 이는 사용된 분산액이 이미 잘 발달된 anatase 미세입자로 구성되어 있어 예상된 결과이지만 이는 코팅과정 중의 열처리에 의해서도 결정성이 변화하지 않았음을 또한 나타낸다. 이와는 대조적으로 그림 2b에서 보듯이 화학증착법에 의해 코팅된 산화티타늄은 anatase의 특성을 잘 나타내기는 하지만 결정의 방향성이 powder처럼 random하지 않고 특정한 방향으로 편중됨을 보여주는데 이는 화학증착법에서 종종 관찰되는 현상이다. 이러한 구조의 차이는 SEM에 의해서도 잘 관찰된다. 그림 3a에서 spin coating에 의한 산화티타늄이 수십 nanometer 크기의 구형입자들이 적층되어 있는 형태로 이루어져 있음이 잘 나타나 있으며 이와는 대조적으로 그림 3b에서 화학증착법에 의한 산화티타늄은 columnar structure를 가지고 있음을 잘 보여주고 있다.

3. 2 산화티타늄광촉매 반응특성

산화티타늄이 코팅되어 있지 않은 유리기판을 넣고 UV를 조사하여 blank test를 해본 결과 40 시간 이상이 지나도 벤젠의 농도가 거의 떨어지지 않는 것이 확인되었다. 이와는 달리 산화티타늄이 코팅된 유리기판을 사용하면 시간이 지남에 따라 반응기 안의 벤젠의 농도는 계속 감소하여 0에 도달하였다. 산화티타늄코팅의 두께가 증가함에 따라서 그림 4에서 보듯이 시간에 따른 벤젠의 농도감소는 더 급격해져서 단위기판면적당 광촉매반응성이 증가함을 알 수 있다.

편의상 광촉매의 반응성을 시간(분)당 반응기 내부의 벤젠농도 감소율로 정의하여 표시하였는데 그림 5에 도시되어 있는 바와 같이 산화티타늄의 코팅두께에 따라 증가하지만 어느 두께 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 경우도 있다.

이는 광촉매반응에서 일반적으로 관찰되는 현상으로서 광촉매에 의한 UV흡수특성과 관계됨을 알 수 있다. 즉 그림 6에는 광촉매 두께에 따른 UV의 흡수량 측정결과가 나타나 있는데 UV흡수량 곡선 형태가 그림 5의 반응성곡선과는 다소 다른 형태를 가지고 있지만 정성적으로는 유사한 경향을 보여주고 있다.

즉 유리기판 위에 코팅된 산화티타늄의 두께가 증가함에 따라 흡수되는 UV의 양도 증가하지만 어느 두께에 이르면 입사되는 UV의 대부분은 산화티

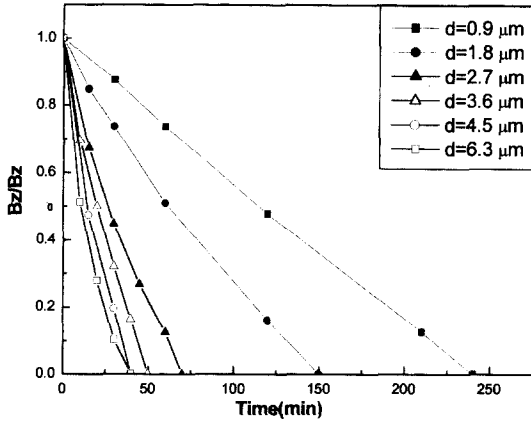


Fig. 4. Decrease of benzene concentration in the batch reactor with time for various film thickness (spin coating).

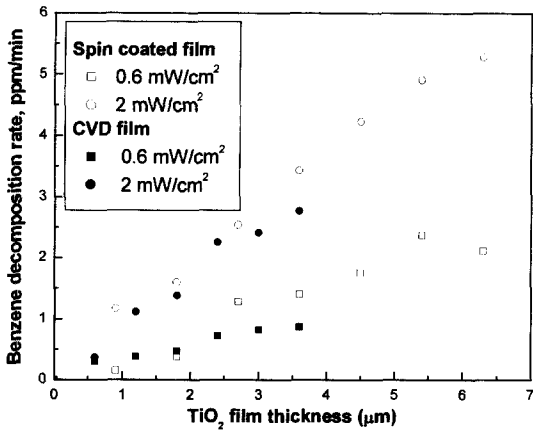


Fig. 5. Photocatalytic reactivity versus titanium dioxide film thickness.

타늄에 의해서 흡수되므로 더 이상의 두께 증가에 의해서 UV 흡수량은 증가하지 않게 되어 광촉매 반응성 또한 더 이상 증가하기 어렵게 된다. 그런데 유사한 두께의 광촉매의 반응성은 코팅 방법에 따라 차이를 나타내었는데 이는 코팅의 물성이 코팅 방법에 따라 다르기 때문이다. Spin coating에 의한 산화티타늄의 밀도는 2.4 g/cm^3 인데 비하여 화학증착법 코팅의 밀도는 3.2 g/cm^3 로 더 치밀하여 단위 산화티타늄 두께당 UV 흡수도 이러한 밀도의 차이를 잘 반영하고 있다. 그러나 이러한 밀도의 차이만

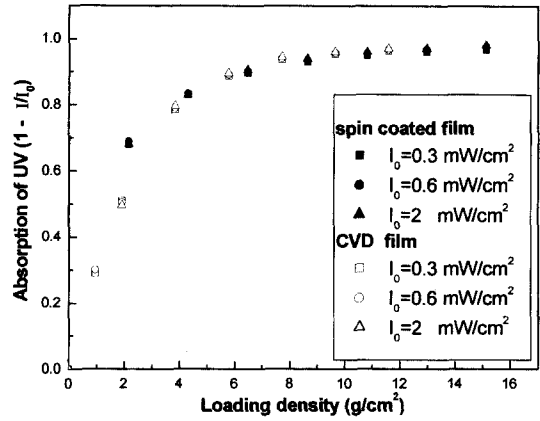


Fig. 6. Absorption of UV by titanium dioxide film.

으로 광촉매 반응특성의 차이를 다 설명할 수는 없다. 그림 2와 그림 3에서 보는 바와 같이 코팅된 산화티타늄의 구조에 확연한 차이가 있는데 이러한 구조의 차이가 광촉매 반응성에 미치는 영향에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

UV intensity의 영향은 그림 7에서 보듯이 실험 범위 안에서는 반응속도는 UV intensity가 증가함에 따라서 증가하는 것으로 나타났다. 일반적으로 UV intensity가 작으면 광촉매 반응속도는 UV intensity에 비례하고, UV intensity가 크면 광촉매 반응속도는 UV intensity와 무관하며, 중간 정도의 UV intensity에서는 광촉매 반응속도는 UV intensity의 0.5승에 비례하는 것으로 알려져 있다 (Ollis *et al.*, 1991). 그러나 Peral과 Ollis (1992)는 acetone의 산화반응이 UV intensity의 0.7승에 비례한다고 보고하였으며, Ohko *et al.* (1998)은 2-propanol의 광촉매 산화속도를 측정 한 결과 중간 정도의 UV intensity에서 UV intensity의 0.7승에 비례한다고 보고하였다. 본 연구에서의 UV intensity는 중간 영역에 속하는데 UV intensity가 반응속도에 미치는 영향을 살펴 보았다. 그림 7에서 보듯이 UV intensity가 증가함에 따라서 반응속도도 증가하였다. 한편 UV intensity가 1 mW/cm^2 일때를 기준으로 삼아 반응속도가 UV intensity에 0.7승에 비례하는 상관식이 그림 7에 점선으로 표시되어 있다. 약간의 차이가 있기는 하지만 spin coating과 화학증착에 의한 산화티타늄 광촉매 두 경우 모두 다 UV intensity에 0.7승에 비례하는 관계

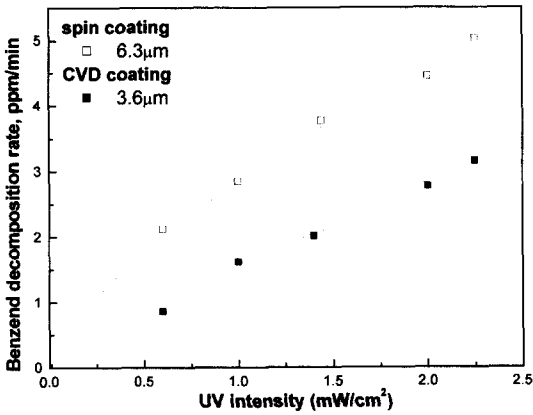
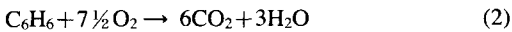


Fig. 7. Effect of UV intensity on the photocatalytic reactivity of titanium dioxide film (--- represents reaction rate proportional 0.7th power of UV intensity).

식이 측정된 반응속도를 잘 나타내 주는 것을 보여 주고 있다. 그러나 본 연구에서의 UV intensity 변화 폭이 비교적 좁아 위의 관계식에 의미를 부여하려 면 더 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

한편 반응기 내부에서 탄산가스의 농도의 변화를 측정 한 결과 광촉매반응에 의한 탄산가스의 농도 증가분이 벤젠 농도 감소분과 화학양론적 관계인 것이 확인되었다(그림 8). 즉 벤젠이 완전 산화하면 아래의 화학반응식(2)에 의해 벤젠 농도가 감소하는 6배 만큼 탄산가스의 농도가 증가하여야 한다. 그림 8에서 보듯이 반응초기의 탄산가스 농도가 0 이 아닌 것은 반응기 내부의 공기는 실내 공기와 같으므로 실내 공기 중의 탄산가스 농도가 측정되기 때문이다.



그런데 spin coating의 경우에 열처리 온도가 낮 으면 위의 반응식이 나타내는 화학양론적 수치 보 다 더 많은 양의 탄산가스가 검출되기도 한다. 이는 spin coating에 사용되는 산화티타늄분산액에 포함 되어 있는 유기물질이 열처리에 의해서 완전히 제 거되지 않고 남아 있다가 광촉매반응에 의해서 분 해되어 탄산가스를 발생시키기 때문이라고 사료된 다. 이와는 반대로 화학양론적 수치 보다도 더 적은 양의 탄산가스가 검출되기도 하는데 이는 벤젠이 완전 산화되지 않고 부분 산화된 화합물들이 광촉

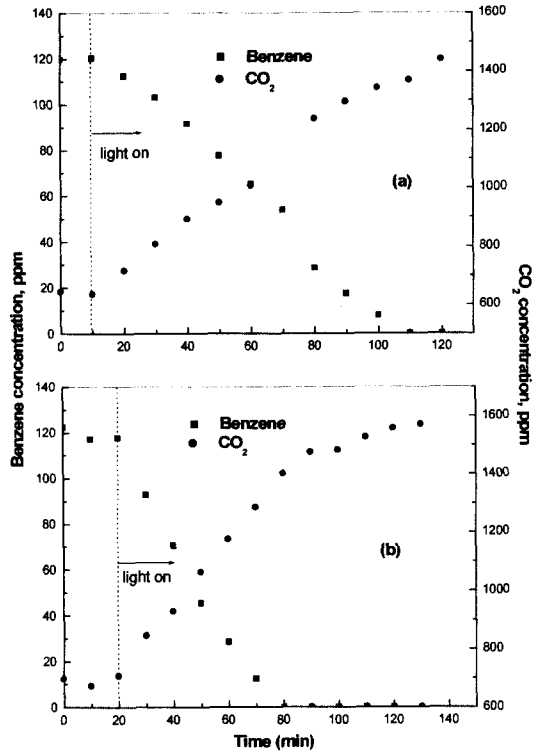


Fig. 8. Increase of carbon dioxide concentration versus decrease of benzene concentration, (incident UV light intensity, 0.6 mW/cm²) (a) spin coated film, (b) CVD film.

매에 축적되거나 혹은 완전산화되지 않은 상태로 공기 중으로 탈착되기 때문으로 사료된다(Fu *et al.*, 1995). 이러한 경우에는 광촉매의 표면이 누렇게 착 색되며 광촉매특성도 열화되는데 이러한 광촉매의 비활성화는 방향족화합물의 광촉매산화에서 흔히 관찰되고 있다. 본 연구에서는 회분식 반응기에서 미 량의 벤젠만을 산화시킨 관계로 이러한 비활성화가 미 처 일어나지 않아 탄산가스의 발생량이 벤젠의 감 소와 화학양론적 관계를 나타낸 것으로 추정된다.

UV램프 등을 사용하여 광촉매반응을 일으키는 경우 램프의 설치와 전기에너지가 소요되고, 태양광 을 사용하는 경우에도 UV를 광촉매표면으로 공급 하기 위해서는 적절한 방안을 강구하여야 하고 여 기에는 비용이 소요되므로 효율적인 UV의 활용은 광촉매시스템의 경제성제고에 필수요건이다. 따라서 광촉매반응의 효율을 점검하는 것이 필요한데 다음

과 같이 정의되는 apparent quantum efficiency로써 광반응의 효율을 가늠하기도 한다 (Sabate *et al.*, 1991).

apparent quantum efficiency

$$= \frac{\text{number of molecules destroyed}}{\text{number of incident photons}}$$

본 연구의 결과로는 두꺼운 코팅의 경우 apparent quantum efficiency는 최고 약 1.7%에 이른다. 그런데 위의 quantum efficiency는 한 개의 분자를 산화하는데 소요되는 photon의 수가 분자의 종류에 따라 현저한 차이가 있다는 점을 감안하지 않고 정의되어 있다. 따라서 한개의 분자를 완전히 광촉매산화시키는데 필요한 photon의 수를 감안한 quantum efficiency를 논의하기도 한다 (Vorontsov *et al.*, 1997; Sopyan *et al.*, 1996). 이러한 경우에는 식 (1)과 식 (2)에서 보듯이 산소분자 1개를 광촉매산화에 활용하는데 4개의 photon이 필요하며 benzene 한 분자를 완전산화하는데 7½의 산소분자가 소요되므로 benzene 한 분자를 광촉매반응에 의해서 완전산화하는데에는 30개의 photon이 필요하게 된다. 이러한 경우는 위의 apparent quantum efficiency와는 구별하여 다음과 같이 quantum efficiency를 정의할 수 있다.

quantum efficiency

$$= \frac{30 \times (\text{number of benzene oxidized})}{\text{number of incident photons}}$$

본 실험의 결과는 이와같은 quantum efficiency로는 최고 약 50%에 달하는 것을 보여준다. 이러한 수치는 코팅방법이 최적화되지 않은 점을 감안하면 상당히 고무적이다. 참고로 일부 문헌 (Sopyan *et al.*, 1996; Raupp과 Junio, 1993)에서는 100%가 넘는 quantum efficiency가 보고되어 있는데 이는 광촉매반응의 반응기구가 화학반응계에 따라 다르며 경우에 따라서는 radical propagation의 역할이 크기 때문인데 이는 특히 염소화합물의 경우 두드러진다. 염소화합물의 광촉매반응에서 나타나는 이러한 특성을 이용하고자 하는 연구도 문헌에 보고되어 있다 (d'Hennezel과 Ollis, 1997).

4. 결 론

유리기판 위에 spin coating과 화학증착법으로 산화티타늄 광촉매를 코팅하여 회분식반응기를 이용하여 공기 중의 벤젠제거실험을 수행한 결과 실험 범위 안에서는 벤젠이 탄산가스로 완전히 산화되는 것이 확인되었다. 벤젠제거속도는 산화티타늄광촉매 코팅두께와 더불어 증가하지만 어느 두께 이상에서는 더 이상 증가하지 않았다. 광촉매에 의한 UV의 흡수도 비슷한 양상을 보여 주었다.

실험범위 안에서는 spin coating의 경우가 화학증착에 의한 코팅 보다 더 좋은 벤젠제거효능을 보여 주었다. Spin coating에 의한 산화티타늄의 밀도는 2.4 g/cm³인데 비하여 화학증착법 코팅의 밀도는 3.2 g/cm³으로 더 치밀하였다. 산화티타늄 코팅의 구조를 살펴 보면 코팅방법의 차이에 의해서 물성에 확연히 차이가 남을 알 수 있었으며 이러한 구조와 물성의 차이가 반응성의 차이를 야기시키는 것으로 사료된다. 본 실험의 결과 quantum efficiency는 약 50%로 양호한 것으로 나타났다. 그러나 본연구 결과는 아직 초보적인 단계이며 광촉매에 의한 벤젠 등의 VOC제거에 대한 보다 많은 기본연구가 필요하다.

참 고 문 헌

- Adams, A.W. (1990) *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 730.
- Alberici, R.M. and W.F. Jardim (1997) Photocatalytic destruction of VOC's in the gas-phase using titanium dioxide, *Applied Catalysis B. Environ.*, 14, 55-68.
- d'Hennezel, O. and D.F. Ollis (1997) Trichloroethylene-promoted photocatalytic oxidation of air contaminants, *J. Catalysis*, 167, 118-126.
- Fu, X., W.A. Zeltner, and M.A. Anderson (1995) The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania-based catalyst, *Applied Catalysis B. Environ.*, 6, 209-224.
- Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates, Jr. (1995) Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758.
- Ohko, Y., A. Fujishima, and K. Hashimoto (1998) Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of gas-

- phase 2-propanol under mass transport-limited conditions with a TiO₂ film photocatalyst, *J. Phys. Chem. B.*, 102(10), 1724-1729.
- Ollis, D.F., E. Pelizzetti, and N. Sepone (1991) Destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 25(9) 1523-1529.
- Paz, Y., Z. Luo, L. Rabenberg, and A. Heller (1995) Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass, *J. Mater. Res.*, 10(11), 2842-2848.
- Peral, J. and D.F. Ollis (1992) Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene, *J. Catalysis*, 136, 554-565.
- Rajeshwar, K. (1995) Photoelectrochemistry and the environment, *J. Applied Electrochemistry*, 25, 1067-1082.
- Raupp, G.B. and C.T. Junio (1993) Photocatalytic oxidation of oxygenated air toxics, *Applied Surface Science*, 72, 321-327.
- Sabate, J., M.A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards and C.G. Hill, Jr. (1991) A kinetic study of the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO₂ membranes supported on glass, *J. Catalysis*, 127, 167-177.
- Sitkiewitz, S. and A. Heller (1996) Photocatalytic oxidation of benzene and stearic acid on sol-gel derived TiO₂ thin films attached to glass, *New. J. Chem.*, 20, 233-241.
- Sopyan, I., M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, and A. Fujishima (1996) An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98, 79-86.
- Thayer, A.M. (1998) Titanium dioxide, *Chem. & Eng, New*, March 9, 10-13.
- Turchi, C.S., E.D. Wolfram, and R.A. Miller (1994) Gas-phase photocatalytic oxidation: cost comparison with other air pollution control technologies, presented at Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation, London, Ontario, Canada June 25-30, 1994. NREL/TP-471-014
- Vorontsov, A.V., E.N. Savinov, G.B. Barannik, V.N. Troitsky, and V.N. Parmon (1997) Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO₂, *Catalysis Today*, 39, 207-218.
- Zhang, Z., Chen-Chi Wang, R. Zakaria, and J.Y. Ying (1998) Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts, *J. Phys. Chem. B.*, 102, 10871-10878.