

[논문] 한국태양에너지학회 논문집  
Journal of the Korean Solar Energy Society  
Vol. 22, No. 3, 2002

# 플라스틱 광섬유 광촉매 반응기에서 태양에너지를 이용한 TCE의 광촉매 분해

## Photocatalytic degradation of TCE using solar energy in POFR

정희록\*, 문 일\*, 주현규\*\*, 전명석\*\*

Heerok Jeong\*, Il Moon\*, Hyunku Joo\*\*, Myung Seok Jun\*\*

**Key words** : 플라스틱 광섬유(Plastic optical fiber(POF)), 광화학 반응(Photocatalytic degradation), 삼염화에틸렌(Trichloroethylene), 이산화티타니아( $TiO_2$ ), 겉보기 광효율(Apparent photonic efficiency)

### Abstract

The photocatalytic degradation of TCE using solar energy in POFR was studied. The use of solar energy was investigated in plastic optical fiber photocatalytic reactor(POFR). In POFR, the main parameters of photocatalytic degradation of TCE were light intensity, thickness of  $TiO_2$ -coated film on plastic fiber core, the same of total  $TiO_2$ -coated surface area with changed length. We studied the apparent photonic efficiency and photocatalytic degradation rate of TCE in POFR. The apparent photonic efficiency of various light intensities was decreased by an increased intensities. The photocatalytic activities of  $TiO_2$ -coated optical fiber reactor system depended on the coating thickness, and total clad-stripped surface area of POF. Photocatalytic degradation of trichloroethylene ( $C_2HCl_3$ , TCE) in the gas-phase was elucidated by using  $TiO_2$ -coated plastic optical fiber reactor. In TCE degradation, *in-situ* FTIR measurement resulted in mineralization into  $CO_2$ .

\* 연세대학교 화학공학과

\*\* 한국에너지기술연구원 광화학소재연구팀

\* Department of Chemical Engineering, Yonsei University

\*\* Photochemical Materials Research Team Korea Institute of Energy Research

## 1. 서론

현재 환경문제가 국내외적으로 대체에너지 개발과 더불어 필수적인 관심사가 되어 있음은 이미 주지의 사실이다. 경제적이고 환경 친화적인 방법으로 광촉매분해 반응이 이용되고 있다<sup>1)~4)</sup>. 광촉매 반응은 TiO<sub>2</sub> 표면에 빛이 조사된 후 발생되며, TiO<sub>2</sub> 표면위에 반응물의 마지막으로 흡착물은 반응의 수행을 위해서 필요하다. 이 특성은 전통적인 고정층 반응기 시스템(관형시스템, 유리판, 유리구슬)에 낮은 활성화된 표면의 면적 대 반응부피의 비로서 고려되었다. 이것은 일반적으로 물질전달제한의 결과를 초래하고, 조작용량을 제한한다. 게다가 전통적인 광촉매 시스템은 총 빛 활용의 전체 효율은 일반적으로 반응 매개체로부터 빛의 흡수와 확산에 의해 낮아진다. 왜냐하면, UV 빛 소스는 일반적으로 광촉매 처리 시스템에서 높은 비용의 요소 중 하나로 알려져 있으며, 빛의 활용에 대한 개선은 낮은 비용과 개선된 반응효율을 위해 중요하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 광섬유가 사용되었으며, 물의 정화 처리를 위한 OFR의 이용은 Ollice와 Marinage<sup>5)~7)</sup>로부터 이론적으로 연구되었으며, Hoffmann group에서는 QOFR를 이용하여 4-chlorophenol를 분해하였으며, 이때 최대 효과적인 쿼텀 효율은 0.011로 나왔다. 이론적으로, 많은 수의 광섬유 다발의 제공은 낮게 입사되는 빛의 세기에 대해 높은 쿼텀 효율을 나타내며, 광반응을 일으킬 수 있는 표면적을 극대화 할 수 있다. 그러므로, 감소된 물질 전달 제한과 높은 처리비용은 아마도 해결 될 것이다. 또 다른 제안은 광촉매 반응기 시스템의 출력으로 태양광을 사용하는 것은 좀더 경제적인 처리를 위한 확실한 응용 대안으로 이끌려 질 수도 있다. 태양광은 광촉매가 활성을 띠는 380 nm 의 자외선을 약 3~6% 구성하고 있다<sup>4)</sup>. 광촉매의 광감응은 적외선 영역에서 유용한 빛에 대해서 확장시킬 수도 있다. 태양광을 이

용한 광섬유 시스템은 몇몇 연구진에 의해서 소개가 되었다. 그러나 앞서의 광섬유를 이용한 실험에서는 액상처리와 석영광섬유 또는 유리 광섬유를 이용하므로 해서 많은 제약을 가져왔다.

본 실험에 사용된 광섬유는 플라스틱 광섬유(plastic optical fiber, POF)로서 poly(methyl methacrylate) (PMMA)로 된 core와 특수 불소 폴리머(F-PMMA)로 만들어진 얇은 clad층으로 구성되어 있다. clad의 굴절율(refractive index)이 core보다 낮으므로 광섬유의 한쪽 끝단으로부터 들어온 빛은 core와 clad의 접촉면에서 전반사(total reflection)를 일으켜 core를 통하여 광섬유의 다른 끝단으로 나간다. 외피를 제거한 후 굴절율이 큰 광촉매를 코어에 코팅하였을 때는 빛이 수직 점선 쪽으로 휘어 광촉매에 의하여 흡수가 일어나게 된다. 이러한 원리로 광섬유에 코팅된 광촉매 표면에서 광화학 반응을 일으킬 수 있다. 플라스틱 광섬유는 유리 광섬유보다 광학적 특성이 결코 뒤떨어지지 않으며, 가공성이 우수하다. 광촉매 반응 시스템을 위한 광섬유 광특성 조사는 이미 제출한 논문에서 자세하게 언급되어 있다<sup>8)~9)</sup>.

광화학 반응의 효율은 화학양론이 분자의 개수 개념(mole 개념)에 기초를 둔 것 같이, 광반응의 양론은 빛의 입자성에 근거하여 광자 하나를 반응물 분자 하나와 같이 다룬다. 따라서 조사한 빛의 양을 광자의 개수(einstein, 1mole의 광자)로 표시하며 광반응의 효율을 광효율(photonic efficiency,  $\Phi$ )로 나타낸다.

$$\Phi = \frac{\text{광반응결과 생성된 분자개수(mole)}}{\text{흡수된 광자개수(einstein)}} \times 100 \quad (1)$$

$$= \frac{d[P]/dt(\text{mole} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})}{I_{\text{abs}}(\text{einstein} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})} \times 100 \quad (2)$$

대부분의 반도체 광촉매 반응에 대한 양자수율은 겉보기 광효율이고 이는 흡수된( $I_{abs}$ )에 기초하는 것이 아니라 조사된 빛의 양( $I_{inc}$ )에 기초한다. 흡수된 빛의 양은 조사된 빛의 양보다 항상 작으므로 반도체 광촉매 반응의 겉보기 광효율은 흡수된 양에 기초한 광효율의 하한선이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 UV/광촉매 시스템의 플라스틱 광섬유를 활용한 광화학 반응기를 구성하여 태양에너지가 가지고 있는 UV 영역의 빛을 이용한 광섬유 광화학 반응기에 관한 겉보기 광효율(apparent photonic efficiency,  $\Phi$ )을 조사하였다.

## 2. 실험방법

POF를 활용한 공기정화 실험에는 크게 POF 전처리, 광촉매 코팅, 그리고 반응실험 등으로 구성되어 있다. 이에 대한 상세한 설명은 이미 제출된 논문에 설명되어 있다(8, 9).  $TiO_2$ 는 분말상태의 Degussa 제품의 P-25를 사용하였으며, 5 wt%로 Milli-Q plus 시스템을 이용하여 제조된 증류수(저항 18 M $\Omega$ cm)에 혼합시켜 졸상태로 만들었다. 사용한 POF의 외피(clad)의 재질은 불소가 치환되어 있는 F-PMMA로서 아세톤을 이용하여 제거하였다. clad가 제거된 POF core에 위에 광촉매를 코팅하였다. 사용된 광섬유는 40 cm(ESKA, O.D. 0.75, 1.0, 1.5 mm)단위에서 clad가 제거된 30 cm POF core 표면 위에 광촉매를 코팅하였다. 광촉매가 코팅된 광섬유의 번들은 12(O.D. 1.0mm)가닥으로 하였다. 본 실험에 사용된 반응기는 650ml의 실린더형 반응기며, 반응기 외부는 외부에서 들어오는 빛의 차단을 위해서 은박지로서 피복을 하였다. 광촉매가 코팅된 광섬유 번들은 태양광을 추적하는 solar tracker에 부착을 하였다(그림 1). 태양광과 인공램프의 비교하기 위해, 광의 집광을 위해서 같은 위치에 집광 렌즈를 설치하였다. 320nm

이하의 빛을 차단하기 위해 WG-320s cut off filter를 사용하였다. 광섬유 반응기를 설치한 후 반응기에 1  $\mu$ L의 TCE를 반응조건에 따라 주입 후 확산이 될 때까지 기다렸다. 확산이 다 일어나 평형상태가 되면, 램프를 켜고 광촉매분해 반응 실험을 하였으며, 이 때 반응기 내부의 온도는 28  $^{\circ}$ C로 일정하게 유지되었다.

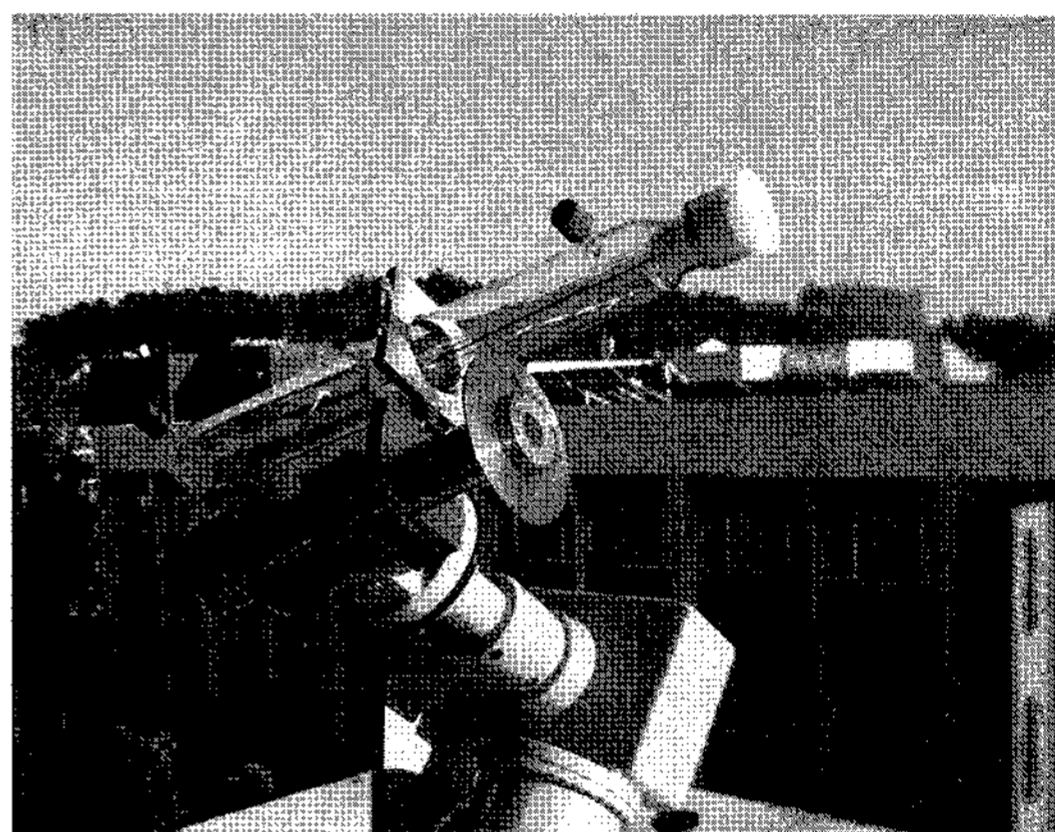


그림 1. Photograph of optical fiber reactor using solar tracker.

플라스틱 광섬유의 빛 전달 특성을 조사하기 위해서 photodetector(818-UV, New Port Co.)와 monochromator(focal length 150mm, Acton research Co.)로 이루어진 power-meter를 사용하여 플라스틱 광섬유의 광특성을 파악하였으며, 광촉매 분해 실험에 이용된 xenon arc lamp(0.2~1 kW)과 태양광의 빛의 세기를 측정하기 위해서 UV-radiometer(UV-10)을 이용해 측정하였다. 이때 사용된 광섬유의 길이는 50cm 단위로 하였다. 여기서 사용된 UV-radiometer는 310~400nm까지 빛의 세기를 나타낸다.

반응물과 생성물의 분석에는 GC/ECD(HP 5890 series II), GC/MSD(HP 6890 plus), 그리고 FTIR(Bomen MB series)를 사용하였다. 사용한 컬럼으로는 GC/ECD의 경우 HP-5

capillary column (50m \* 0.2mm \* 0.33 μm)이며, carrier gas로는 초고순도 질소를 이용하였으며, column flow는 약 60ml/min로 하였다. injection 온도는 200°C, detection 온도 250°C, oven 온도는 150°C로 고정하여 사용하였다. 또한 HP-5 capillary column이 장착된 GC/MSD를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 태양에너지를 이용한 TCE의 광촉매 분해 반응

태양광은 광촉매가 활성을 띠는 380nm의 자외선을 약 3~5 % 구성하고 있다. 태양광 활용 시스템은 비집약적이거나 집약적일 수 있는데, 비집약적인 시스템은 태양광을 직접적으로 이용하는 것이고, 집약적인 시스템은 흐린 하늘과 우중충한 날씨에 작동 가능하게 태양빛을 집광하는 것이다<sup>4)</sup>. 집약적 시스템은 일반적으로 태양광을 따라갈 수 있는 tracking 장치가 필요하므로, 본 실험에서는 집광을 위하여 solar tracker를 이용하였다. 태양의 세기를 UV-radiometer(UV-10)로 측정된 결과 시간에 정오에서 2~4 mW/cm<sup>2</sup>의 세기가 측정되었으며, 집광렌즈를 이용할 경우 태양광에서는 28mW/cm<sup>2</sup>로 측정되었다. 이 결과는 앞서의 내용과 일치하는 것을 볼 수가 있다. 본 실험에서는 태양광(28mW/cm<sup>2</sup>)을 이용하여 QOFR과 POFR에서 TCE의 광촉매 분해 반응을 하였다(그림 2). QOFR과 POFR의 광촉매 분해 반응의 경우 apparent photonic efficiency는 각각 1.065와 1.620으로 나타났다. 초기 시간에는 거의 반응성이 비슷하다가 시간이 뒤로 가면서 차이가 생기게 되는데, 이는 실험한 날의 대기 상태에 따라 빛의 세기가 달라졌기 때문이라 여겨진다. 앞서의 실험에서 빛의 세기가 일정한 xenon arc lamp를 이용했을 경우 QOFR과 POFR이 거의 차이가 없음을 알 수가 있었다<sup>8)</sup>.

본 실험을 통하여 플라스틱 광섬유의 경우에도 태양광을 이용한 유기물의 분해가 가능하다는 것을 알 수가 있으며, 결국 태양에너지와 플라스틱 광섬유의 활용은 결국 광촉매 분해 반응 시스템의 전체적 경제적인 비용을 크게 줄일 수 있다고 여겨진다. 왜냐하면, 기존의 석영광섬유에 비해 플라스틱 광섬유의 생산비용의 석영 광섬유의 30%의 생산비용으로 생산이 가능하기 때문이며, 또한 UV-A lamp나 또는 기타 lamp를 이용할 경우 전기적 에너지의 손실이 광촉매 시스템에서의 주된 경제적 손실이기 때문이다. 본 연구에서는 solar tracker를 이용한 집광형이지만, solar tracker를 이용하지 않는 비집약시스템을 이용할 경우 번들의 수를 늘려 이용하게 되면 충분히 가능성이 있다.

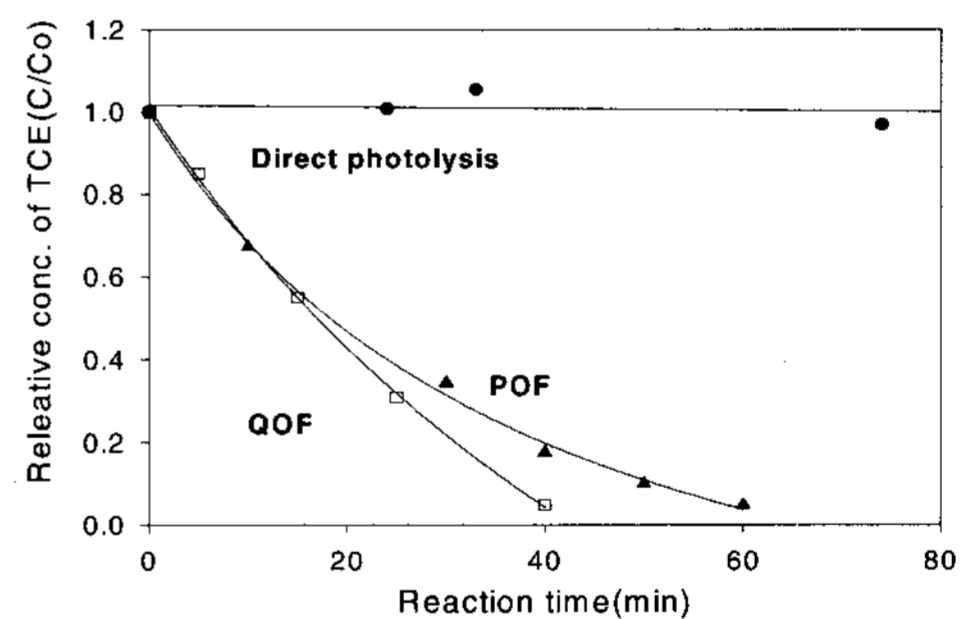


그림 2. Photocatalytic degradation of TCE using solar tracker and optical fiber reactors(1.0 μl TCE in 650 ml reactor, 5 wt% P25 sol, 320 nm cut-off filter, ca. 28 mW/cm<sup>2</sup> at 360 nm, 12 of 30 cm fibers).

#### 3.2 플라스틱 광섬유에서 빛의 영향

광촉매가 코팅된 광섬유 광화학반응기에서 빛의 세기에 대한 상관관계는 중요한 변수 중에 하나이다. 빛의 세기에 대한 플라스틱 광섬유의 특성을 살펴보기 위해 제논램프를 사용하였으며, 그림 3에서 보는 것과 같이 빛의 세기가 증가할수록 photon flux는 증가하게 되며 또한 분해 반응속

도도 같이 증가하게 된다. 그러나 제한된 광촉매 량에 의해 광량이 증가하게 되더라도 결국은 그 반응속도는 saturation 되게 된다. 역시 본실에서도 마찬가지로 300W, 600W, 900W, solar light intensity(28 mW/cm<sup>2</sup>)에서 실험을 했을 경우 반응속도가 일정량 증가하다가 600W(31 mW/cm<sup>2</sup>) 이상의 빛에 대해서는 saturation 되는 결과를 얻을 수 있었다. 빛의 세기에 대한 최적화된 시스템의 설계를 위해서는 광량에 대한 분석으로서 광효율을 들 수가 있다. 그림 3에 인공 램프와 태양광이 가지는 광량을 계산한 것과 빛이 세기에 따른 겉보기 광효율을 나타내었다. 이것은 320nm 이상의 빛에 대한 세기로서 UV-radiometer(UV-10)으로 측정된 값을 기준으로 해서 360nm의 평균값으로 해서 계산을 한 것이다.

본 시스템에서 광량에 의한 효율은 300W (10.17mW/cm<sup>2</sup>)에서 1.647로 가장 높게 나왔으며, 광의 세기가 증가할수록 겉보기 광효율은 점점 감소되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 시스템에서는 반응속도와 광효율을 비교했을 경우 600W(31mW/cm<sup>2</sup>) 세기 이상의 빛은 광촉매에 직접적으로 이용되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 광 손실을 줄이기 위해 광촉매 량을 증가시키는 것도 본 시스템을 이용하기 위해

서는 중요한 변수라고 여겨진다. 또한 태양광의 세기 28 mW/cm<sup>2</sup>과 xenon arc lamp(600 W) 31mW/cm<sup>2</sup>에서 비교를 했을 경우 거의 차이가 적음을 확인할 수가 있었다.

### 3.3 플라스틱 광섬유 광촉매 반응기의 영향 변수

직경별 겉보기 광효율을 보게 되면 먼저 직경이 증가하면서 반응성도 증가를 하게 된다. 이는 직경의 증가로 인해 광을 받아들이는 입사면의 면적이 증가하게 되고, 이에 따라 광량도 많이 입사되어 결국 반응성이 좋은 것을 알 수 있다. 그러나 직경이 0.75mm에서 1.0mm로 증가했을 경우는 반응성이 크게 약 4배정도 증가를 하였으나, 1.0mm에서 1.5mm로 증가했을 경우는 앞보다 더 크게 직경이 증가함에도 불구하고 반응성은 크게 나아지지 않았으며, 반응속도는 약 1.25배 증가하였다. 이러한 것은 일정한 길이를 기준으로 했을때, 직경이 증가하면서 반사길이가 길어져 결국 반사횟수가 감소했기 때문이라 여겨진다<sup>10)</sup>. 결국 직경이 증가하면서 광량도 많아지게 되어 직경이 0.75mm에서 1.0mm으로 증가했을 경우 광효율도 크게 증가하였지만, 1.0mm에서 1.5mm로 직경이 증가했을 경우, 오히려 광효율은 크게 낮아졌다. 이는 직경이 증가했을 경우 입사면적의 증가로 인한 영향보다는 오히려 반사횟수의 감소로 인한 영향으로서 광효율이 감소한다고 여겨진다. 이러한 조건에서 광촉매가 코팅된 광섬유 광화학반응기의 경우, 빛의 세기가 낮은 UV-A lamp나 또는 태양광을 직접 이용할 경우는 광량을 증가시킬 수 있는 직경이 큰 것으로 광섬유 수를 증가시켜 번들의 제작이 가능하며, 또한 어느 정도 이상의 빛을 가지는 집광시스템을 이용할 경우에는 광량의 증가에 의한 것보다는 오히려 많은 반사횟수를 이용할 수 있는 것이 이상적이라 여겨진다. 이러한 시스템은 같은 용량에서의 많은 수의 광섬유를 이용하게 되므로 광촉매 코팅 면적의 증가도 함께 가져올 수 있으며, 오염물이 광활성

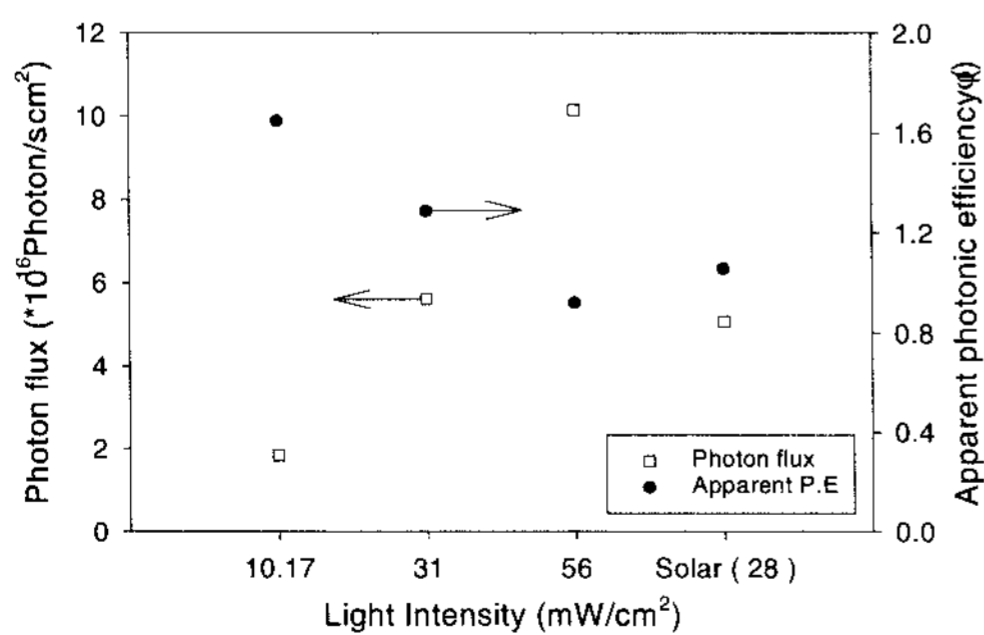


그림 3. Photon flux and apparent photonic efficiency for various light intensities(under the same conditions as those in figure 2 except light intensities).



표면에 흡착할 기회도 많아지게 될 것이다.

광섬유 광화학 반응에서는 코팅 두께가 중요한 변수로 작용을 한다. 앞서 그림 2에서 보았듯이 적당한 광촉매의 양은 광촉매가 코팅된 광섬유 반응기에서 최적의 효과를 낼 수 있다. 따라서 광촉매의 양을 늘이기 위해서 멀티 코팅 방법으로 광촉매의 양을 증가 시켰다. 코팅의 두께가 증가할 수록 반응성이 증가를 하며, 어느 이상의 코팅 두께가 증가하게 되며, 반응성은 더 감소되는 현상을 나타나게 된다(그림 4). 이러한 이유는 코팅의 두께가 두꺼워지게 되면 빛이 빛을 받아 들일 수 있는 광촉매의 양이 증가하게 되고, 또한 유기물들이 광촉매와 접촉할 수 있는 기회가 많아지기 때문이라 여겨진다. 그러나 3회 코팅 이상의 시스템에서는 오히려 반응성이 낮아지는데, 이것은 빛이 광섬유 내부에서 외부로 흐를 때, 빛이 광촉매 두께층을 통과하여 광활성이 일어나는 표면까지 빛이 전달되지 못하며, 오염물이 표면에 흡착을 하더라도 광활성이 적기 때문이라 여겨진다. 그러므로 이러한 시스템을 설계할 경우 빛의 세기와 코팅된 광섬유의 직경, 길이도 함께 고려되어야 한다. 본 시스템에서의 가장 좋은 두께는 3회 코팅에서 가장 좋게 나타났으며, 이때 겉보기 광효율은 2.6으로 나왔다. 두께의 증가는 코팅된

무게의 증가로 인해서 간접적으로 확인할 수 있었다.

광촉매가 코팅된 면적이  $113.1\text{cm}^2$ 으로 같은 표면적을 가지도록 길이를 변화시킨 번들에서는 전체적인 반응의 속도는 비슷하게 나왔다. 번들의 수가 증가하면서 광량도 증가를 하게 되며, 반면에 반사횟수의 감소가 일어나게 된다. 그러나 본 실험에서는 공교롭게도 그 반응성이 거의 비슷하게 나왔으며, 그림 5에 그 반응속도를 나타내었다. 그러나, 겉보기 광효율은 이미 예측한 대로 가장 작은 입사면적을 가지는 12\*30 번들에서 가장 효율이 좋았으며, 36\*10의 번들에서는 입사면적이 가장 큰 반면에 겉보기 광효율은 가장 낮게 나타났다. 본 시스템에서 증가된 광량을 전체적으로 다 이용하지 못하고 결국은 허비하게 되는 것을 확인할 수가 있었다. 그러므로 낮은 번들의 수에서 빛을 최대한으로 이용할 수 있는 시스템의 설계를 위해서는 최적의 광촉매가 코팅된 길이를 선정하는 것이 이상적이라고 할 수 있다. 따라서 광촉매가 코팅된 광섬유의 길이는 빛의 세기, 직경에 따라 틀리게 되지만 일정 비율로 흡수되는 것을 앞서의 실험에서 볼 수가 있으며, clad가 제거된 광섬유에 대해서는 투과된 빛(300~500nm)의 양이 변화가 없었다. 그러나 각각 clad 제거 길이

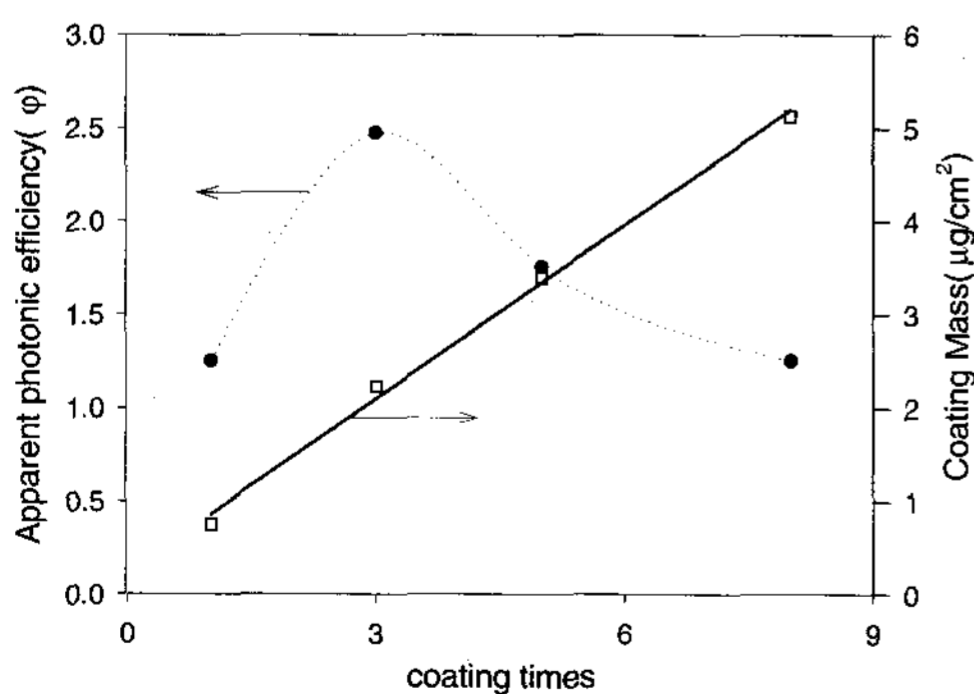


그림 4. Apparent photonic efficiency according to coating times (under the same conditions as those in figure except coating times).

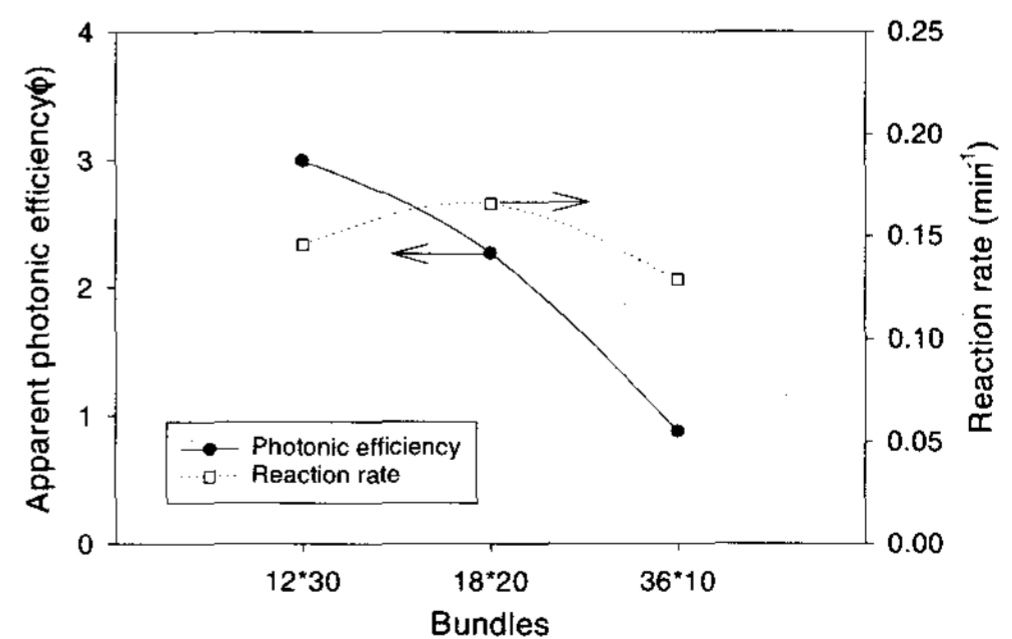


그림 5. Apparent photonic efficiency for the same  $\text{TiO}_2$ -coated area with changing length and numbers of bundles (under the same conditions as those in figure 2 except bundles).

가 다른 표면 위에 TiO<sub>2</sub>를 코팅했을 경우 투과된 빛의 양은 감소하였다. 플라스틱 광섬유에 투과된 빛의 변화량을 동적으로 측정했을 때, 300~400nm의 범위만 고려했을 경우, 빛의 대부분은 POF(17cm 길이)의 앞 분에서 거의 흡수되었다. 특수하게 자체 제작된 UV-radiometer accessory를 이용하여 실제 반응에 사용된 제논 램프의 측정된 빛의 전달 성능 실험 비교하였다. 직경이 증가할수록 이론적으로 전달되는 빛의 세기가 증가하고, 역으로 반사횟수의 감소를 야기한다. 본 실험의 결과 또한 이론과 같은 결과를 얻었다. 또한 코팅 길이가 길어질수록 빛의 전달량이 줄어들었는데, 이는 전달길이에 의한 손실을 증가와 광촉매에 의한 흡수율 증가에 따른 결과로 해석된다. 이는 직경과 길이, 코팅양을 조절하여 광촉매에 의한 빛 흡수를 최적화 시킬 수 있음을 의미한다. 물론 여기에 사용되는 광원의 세기도 고려되어야 한다.

### 3.4 TCE의 광촉매 기상 반응 메카니즘

반응에 있어 반응기구를 명확하게 이해하는 것은 기초학문적인 면에서뿐만 아니라 응용 면에서도 중요하다. 분해 대상 물질인 TCE의 반응경로는 이미 잘 알려져 있다<sup>11)</sup>. TCE의 기상중 광촉매반응에 있어서 주요한 중간생성물로는 PCE, DCAC, pentachloroethane, carbon tetrachloride, COCl<sub>2</sub> 등이 나왔다. 이 결과에 의하면 TCE가 분해되면서 tetrachloroethane, pentachloroethane, hexachloroethane으로 합성되었다가 분해되는 경로가 있고 chloroform을 형성하였다가 분해되는 경로가 있는 것으로 나타났다. GC/ECD를 이용하여 얻은 결과를 그림 6에 나타내었으며, 지금까지 발표되어진 논문들에서는 극 미량의 CCl<sub>4</sub>와 CHCl<sub>3</sub>의 생성을 보고하고 있다<sup>12)-13)</sup>. 그러나 본 실험에서는 CHCl<sub>3</sub>의 생성은 확인되지 않았다. 최종 산화물의 형태로 얻어지는 CO<sub>2</sub>의 확인을 위해서 in-situ FTIR 분석을 통하여 확인을 하였다.

GC/ECD를 이용한 분석에서 검출되지 않았던 trichloroaceticchloride(TCAC)생성은 PCE의 분해 과정에서 생성되며, 반응기내의 가스를 sampling하여 분석할 경우 이러한 화합물이 sampling과정에서 가수분해 또는 실린더 내에서의 흡착 등에 의해 검출이 되지 않은 것으로 판단된다<sup>12)</sup>.

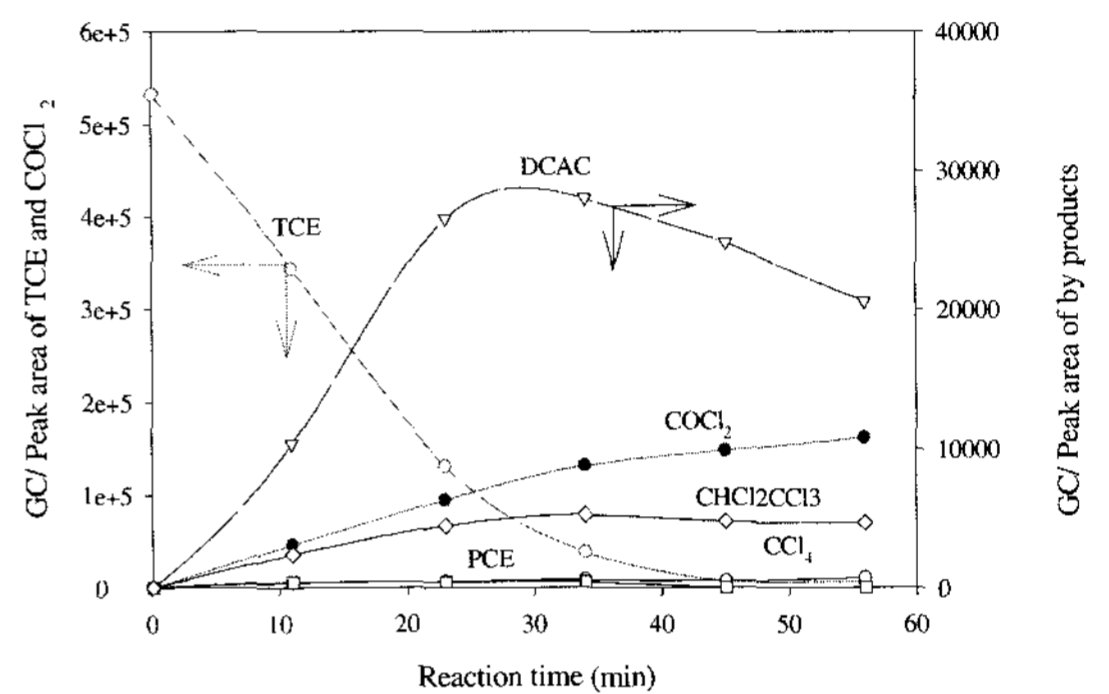
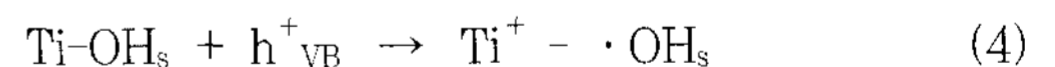
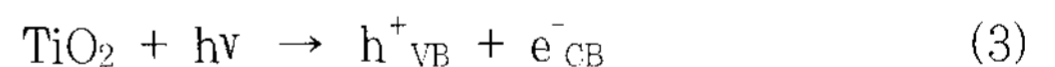
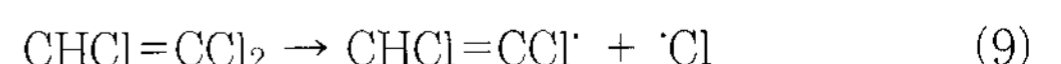
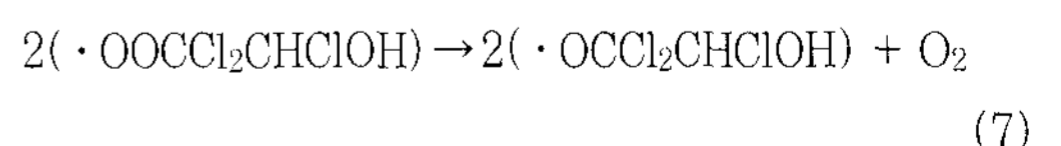
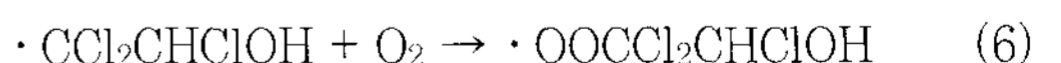
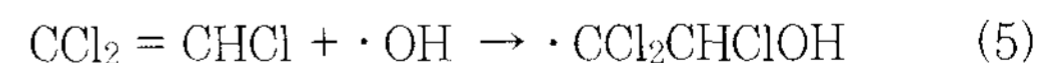


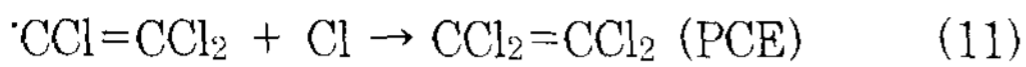
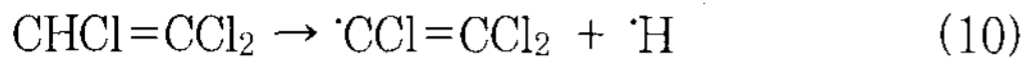
그림 6. By-products time course of photocatalytic degradation of TCE(under the same conditions as those in figure 2 except coated times).

이와 같은 중간생성물 파악을 통하여, TCE (CHCl=CCl<sub>2</sub>)의 광촉매 분해 반응기구는 다음과 같이 제시할 수 있다.



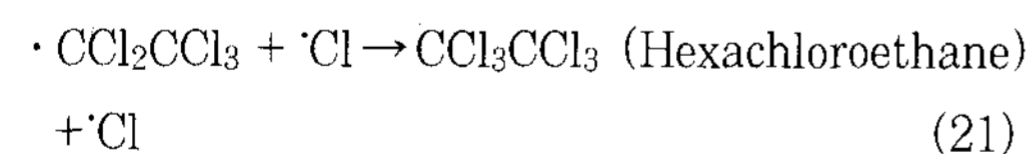
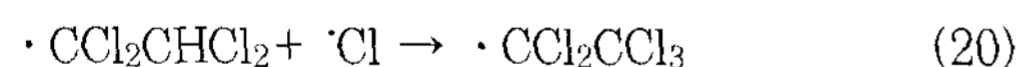
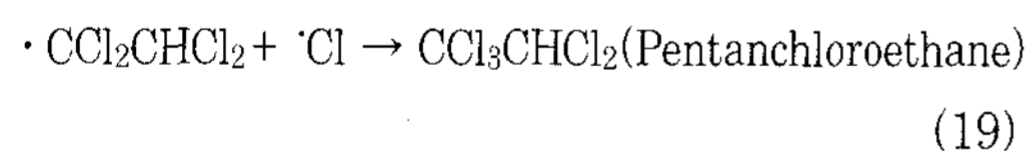
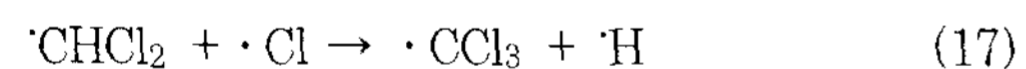
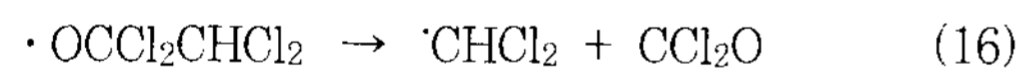
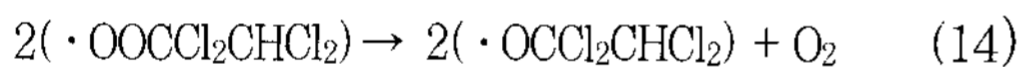
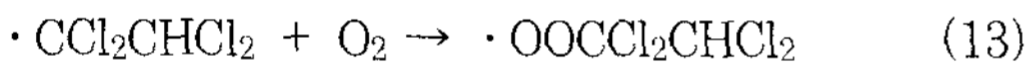
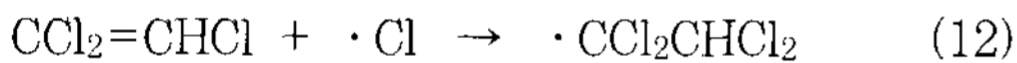
이렇게 생성된 OH라디칼은 TCE와 반응하여 다음과 같이 Cl 라디칼을 생성시킨다.





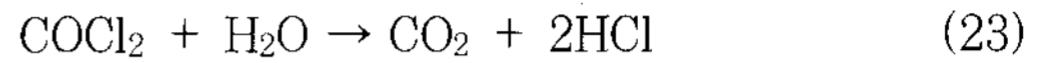
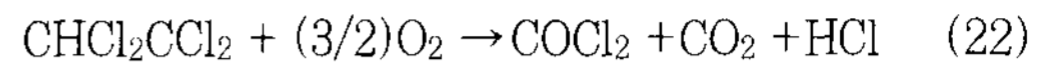
(5)~(9) 반응은 TiO<sub>2</sub> 표면에서 TCE의 non-chain mechanism으로 Kleindienst에 의해 제안되었으며<sup>11)</sup>, 또한 Anpo은 표면에서 ·OH 생성을 확인하였다<sup>14)</sup>. Jacoby<sup>15)</sup>는 Kleindienst<sup>11)</sup>와 Huybrecht-Meyers<sup>16)</sup>의 메카니즘 조합으로 제안하기도 하였다. (10), (11)반응은 Sanhueza<sup>17)</sup>에 의해 제안된 반응이며, (11)반응을 통해 tetrachloroethylene (PCE)가 생성되었다. TCE의 광반응은 식 (12)의 반응에서처럼 chlorine atom에 의해 개시된다고 Nimlos 등에 의해 증명되었다<sup>13)</sup>.

Cl radical은 PCE와 다음과 같은 일련의 반응을 일으킨다고 생각할 수 있다.



위의 분석 결과에서 설명한 DCAC와 CCl<sub>4</sub>는 식 (15)에서 식 (18)과 같은 반응으로 생성된다고 생각된다. carbon tetrachloride의 형성은 pentachloroethane의 formation/decomposition 또는 chloroform의 formation/decomposition에 의해 나타날 수 있다. 그리고 DCAC는 물과 반응하여 Cl<sub>3</sub>CCOOH (DCAA)가 생성될 것으

로 생각된다. 따라서 TCE의 전체적인 반응 경로는 다음과 같이 될 수 있다고 생각된다.



본 연구에서는 TCE의 광촉매 분해에 있어서 중간생성물로서 hexachloroform는 검되지 않았으나 PCE, pentachloroethane, DACA, COCl<sub>2</sub>, carbon tetrachloride, CO<sub>2</sub> 등이 검출되었다. 이상의 결과에서 TCE의 기상 중 광촉매 분해에 있어서 TCE는 최종적으로 CO<sub>2</sub>와 HCl로 분해된다고 예상된다.

#### 4. 결론

광섬유 표면에 코팅한 TiO<sub>2</sub>를 사용하여 광원으로 태양광과 인공램프(xenon arc lamp)로 TCE의 기상 광촉매 반응을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 본 실험에서 태양광(28mW/cm<sup>2</sup>)으로 QOFR과 POFR을 사용하여 기상 TCE의 광촉매 분해 반응을 통하여 나타난 apparent photonic efficiency는 각각 1.065와 1.620으로 나타났다.

(2) 본 연구에서 광량에 의한 겉보기 광효율은 제논램프 출력 300W(10.17mW/cm<sup>2</sup>)에서 1.647로 가장 높게 나왔으며, 광의 세기가 증가할수록 겉보기 광효율은 점점 감소되는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 본 연구에서 반응속도는 세기가 증가할수록 점진적으로 증가하였다.

(3) 본 연구에서의 가장 좋은 두께는 3회 코팅에서 가장 좋게 나타났으며, 이 때 사용된 빛의 세기에서 겉보기 광효율은 2.467이었다. 두께의 증가는 코팅된 무게의 증가로 인해서 간접적으로 확인할 수 있었다.

(4) TCE의 광촉매 분해에 있어서 중간생성물로서 본 연구에서는 hexachloroform은 검 되지 않



았으나 PCE, pentachloroethane, DACA,  $\text{COCl}_2$ , carbon tetrachloride,  $\text{CO}_2$  등이 검출되었다. 이상의 결과에서 TCE의 기상 중 광촉매 분해에 있어서 TCE는 최종적으로  $\text{CO}_2$ 와 HCl로 분해된다고 예상된다.

## 감사의 글

본 실험은 (주)엔비오와의 기업 수탁과제(KIER A0-5157) 형식으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. Y., and Bahnemann, D. W. (1995), *Chem. Rev.* 95, 69
- Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H. (1993), "*Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*", Elsevier
- Pellizzetti, E. and Serpone, N. (1986), "*Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*", NATO ASI Series 174, Plenum, New York
- Hoffmann, M. R. and Peill, N. J. (1997), *Journal of Solar Energy Engineering*, 119, 229
- Marinangeli, R. E., Ollice, D. F. (1977), *AIChE J.* 23, 415
- Marinangeli, R. E., Ollice, D. F. (1980), *AIChE J.* 26, 1000
- Marinangeli, R. E., Ollice, D. F. (1982), *AIChE J.* 28, 945
- 정희록, 주현규, 박상은, 전명석, 문 일 (2001), *화학공학*, 39, 352
- 정희록, 주현규, 박상은, 전명석, 문 일 (2001), *한국태양에너지학회*, 21(2), 45
- Hoffmann, M. R. and Peill, N. J. (1996), *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2806
- Kleindienst, T. E., Shepson, P. B., Nero, C. M., and Bufalini, J. J. (1989), *Inter. J. Chem. Kinet.*, 21, 863
- Kim, J.S., Itoh, K. and Murabayashi, M. (1998), *Chemosphere*, 36, 483
- Nimlos, M. R., Jacoby, W.A., Blake, D. M. and Milne, T. A. (1993), *Environ. Sci. Technol.*, 27, 732
- Anpo, M., Shima, T., and Kubokawa, Y. (1985), *Chem. Lett.*, 1799
- Jacoby, W. A. Ph. D. Thesis (1993), University of Colorado
- Huybrechts, G. and Meyers, L. (1966), *Trans. Faraday Soc.*, 62 2191
- Sanhueza, E., Hisatsune, I. C., and Heicklen, J. (1966), *Chem. Rev.*, 76, 801