HWAHAK KONGHAK Vol. 38, No. 2, April, 2000, pp. 288-295
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

Mo/Ti 혼합광촉매와 TiO_2 광촉매의 제조 및 평가; 순환반응에 의한 기상 Trichloroethylene의 광촉매 반응 분석

윤재경 · 윤우석* · 주현규 · 전명석 · 이태규†

한국에너지기술연구소 태양에너지변환연구센터
*연세대학교 화학공학과
(1999년 4월 12일 접수, 1999년 11월 23일 채택)

Preparation and Characterization of Mo/Ti Mixed Oxide and TiO_2 Photocatalysts; Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas-phase Using Circulation System

Jae Kyung Yoon, Woo Sug Yoon*, Hyun Ku Joo, Myung Seok Jeon and Tai Kyu Lee†

Photocatalysis and Photoelectrochemistry Research Center,
Korea Institute of Energy Research
**Department of Chemical Engineering, Yonsei University*
(Received 12 April 1999; accepted 23 November 1999)

요 약

본 연구에서는 순수 TiO_2 및 molybdenum doped TiO_2(Mo/Ti) 혼합광촉매를 제조하여 대기오염원인 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC)의 일종인 trichloroethylene(TCE)을 광분해 반응하였다. 제조한 광촉매를 유리구슬에 코팅하여 튜브형 반응기에 충진하였으며, 초기농도 150 ppm_v인 TCE를 순환 반응하여 TCE 및 TCE의 중간생성물을 GC-MSD로 분석하여 반응경로를 파악하였다. 반응결과 중간생성물로 DCAC(Dichloroacetyl Chloride), chloroform, carbon tetrachloride, tetrachloroethane, pentachloroethane이 검출되었다. 또 산소농도 변화에 대한 TCE 및 중간 생성물의 제거경향을 파악하였는데 그 결과 산소의 양이 증가할수록 중간생성물이 더 빠르게 감소함이 관찰되어 산소의 영향이 크다는 것을 알 수 있었다. 제조된 촉매별로 TCE의 분석결과 450 °C에서 2시간 열처리한 순수 TiO_2(anatase)가 가장 효율이 좋았으며 UV/Visible spectrum으로 촉매의 흡수파장을 측정한 결과 순수 TiO_2의 흡수파장대와 비교하여 Mo의 첨가량이 증가할수록 가시광선 영역으로 red-shift되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 제조된 광촉매들을 DTA-TG, XRD로 분석한 결과 300-450 °C에서 anatase로의 상전이가 일어남을 관찰할 수 있었으며, 제조된 광촉매를 이용한 액상 dichloroacetic acid(DCA) 분해 반응의 photonic efficiency(P.E)를 측정해 본 결과 순수 TiO_2(P. E.=15%)가 Mo/Ti(P. E.=11%) 보다 우수함이 관찰되었다.

Abstract – Photocatalysis of trichloroethylene(TCE) with TiO_2 and molybdenum-doped TiO_2(Mo/Ti) mixed oxide was studied in this work using a tubular quartz reactor packed with photocatalyst-coated glass beads. The initial TCE concentration of 150 ppm_v was recirculated with the different inlet oxygen concentration. The change in intermediates during photoreaction of TCE was monitored with a GC-ECD and a GC-MSD. Dichloroacethyl chloride(DCAC), chloroform, carbon tetra chloride, tetrachloroethane and pentachloroethane were identified as intermediates. It was observed that oxygen concentration affected the formation and the disappearance of intermediates. As oxygen concentration increased disappearance rates of intermediates and TCE increased. Pure TiO_2 thermally treated at 450 °C for 2 h exhibited the best conversion ratio of TCE among other photocatalysts tested. The characteristics of the photocatalysts were also examined employing UV/Visible spectrophotometer, TG-DTA, and XRD. Absorption spectra of UV/VIS indicated that the onset of absorption curve was red-shifted as Mo concentration was increased. The phase change to anatase was observed with heat treatment at 300-450 °C. The photonic efficiency was measured using dichloroacetic acid, and 15% of photonic efficiency for pure TiO_2 and 11% for Mo/Ti were obtained.

Key words: TiO_2, Mo/Ti Mixed Oxide, Photocatalysis, TCE

†E-mail: tklee@kier.re.kr

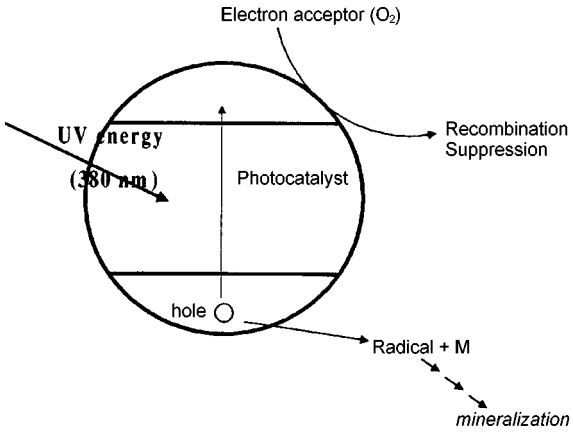

Fig. 1. The generation of primary radicals at the surface of irradiated TiO_2 particles.
(M: pollutants)

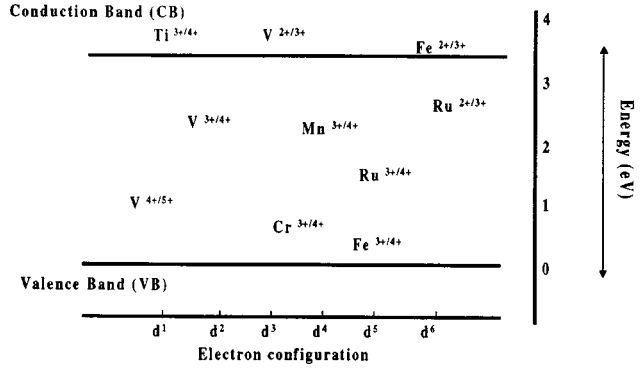

Fig. 2. The energy level of impurity ion[4].

1. 서 론

광촉매의 활용은 광전극의 이용으로 시작되었으나 최근에는 고급산화법(AOPs: Advanced Oxidation Processes)의 한 분야로 환경정화에 응용되고 있다[1]. 오염물의 처리에 대한 광촉매의 이용은 처음 수용액에 존재하는 유기물 제거에 많은 연구가 있었으나 이보다는 VOC 등의 기상처리에 더욱 효과적임이 여러 연구를 통하여 증명되었다[2]. 광촉매의 역할은 일반 촉매와 마찬가지로 반응의 활성화에너지를 낮추어 반응이 빨리 진행될 수 있도록 하는 것이다. 대개 n-type 반도체적 특성을 지니고 있는 금속산화물들이 광촉매로 이용되는데 그 중에서도 TiO_2는 다른 촉매들에 비해 물리, 화학적으로 안정적이어서 대기, 수질, 토양정화에 많이 응용되고 있으며 촉매 개질의 근간인 촉매로 사용되고 있다.

Fig. 1은 광촉매 표면에 광에너지가 조사되었을 때(380 nm이하) 전자-정공 쌍(electron-hole pair)의 형성과정을 나타낸 그림이다. 반도체 성질의 광촉매에는 에너지 준위가 다른 두 개의 띠가 존재하는데 촉매 표면에 광에너지가 조사되면 valence band의 전자가 conduction band로 이동하면서 전자가 이동한 자리에 정공이 생성된다. 정공에 의하여 반응성이 강한 라디칼이 생성되어 산화반응을 유도하며 conduction band로 이동한 전자는 전자받게(electron acceptor)의 역할을 하는 산소에 의해 trap되어 재결합이 늦추어 지거나 더 나아가 superoxide radical ($O_2^-\cdot$), hydroperoxy radical($HO_2\cdot$)을 생성하는 반응이 진행되기도 한다[3].

그러나 이러한 일련의 과정은 수 ns-ps 단위로 이루어지기 때문에, 재결합을 방지하여 광촉매반응 효율을 증가시키는 것과 bandgap energy를 낮추어 가시광선에 가까운 영역의 광에너지를 이용하고자 하는 것 등이 광촉매 연구의 주목받는 분야이다. 그러기 위해서는 산소와 같은 전자받게를 투입하고 Fig. 2에 나타난 바와 같이 촉매에 d-궤도를 가진 불순물(impurity ion)을 첨가함으로써 bandgap energy를 낮추고 전자를 트랩할 수 있는데[4, 5], 본 연구팀에서도 Fe, Ni, 그리고 Zn 등의 전이금속이온을 이용한 혼합광촉매 제조 및 연구가 이루어진 바 있으며[7], molybdenum doped TiO_2(Mo/Ti)도 이러한 목적으로 연구되기 시작하였다. 최근에는 이러한 방향 외에도 sol-gel과 이온교환 방법 등을 이용한 새로운 광촉매 제조 및 성능향상 실험들이 활발히 진행되고 있다[18-20].

Fe, Ni 혼합광촉매를 이용하여 인공광원 및 태양광에 VOC 기상반응을 적용한 결과 pure TiO_2>Ni/Ti>Fe/Ti 혼합광촉매 순으로 효율이 좋은 것으로 결과를 얻었으며, UV/Visible spectrum 측정결과는 Fe 함량이 증가할수록 흡수파장이 380 nm 이상으로 red-shift되었고 Ni의 함량이 증가할수록 흡수파장이 380 nm 이하로 blue-shift되었다. 이 결과는 태양광을 이용할 때 흡수파장 범위가 넓은 Fe가 효율이 좋으리란 예상과 다른 것으로, 치환된 전이금속 물질과 분해대상 물질과의 선택성, 치환된 양, 상대적 산화/환원 준위 정도, 기상처리와 액상처리간의 반응차이(액상 DCA 처리시 Fe/Ti 효율이 가장 높음) 등 다른 인자들의 복합적인 영향이라는 결론을 얻었다[8]. 그러므로 개질된 광촉매의 UV/VIS 흡수율 측정은 가시광선 활용 가능성 여부의 중요한 기준이 될 수 있으나, 어느 한 대상물질만을 통한 효율 측정은 절대적이지 않으며, 여기된 전자의 lifetime 측정 등의 기법과 연관된 분석방법이 더욱 일반적이고 상대적인 촉매간 비교 자료를 제공할 수 있으리라 생각된다.

본 실험에 앞선 연구에서 촉매의 종류외에도 TiO_2/UV 반응에 영향을 주는 주요 인자들로는 광에너지의 세기, 광반응기의 형태, 반응온도, 오염물질의 농도, 수분함량, 산소의 농도, 반응기 내부의 압력 등이 반응에 중요하며 이 인자들의 최적조건을 얻은 다음, 그 조건에서 본 실험을 수행하였다[9].

2. 실 험

2-1. 촉매 제조

광촉매 제조과정은 Fig. 3과 같으며 pure TiO_2 제조의 경우 $TiCl_4$ (JUNSEI) 용액과 증류수(저항>18 M Ωcm)를 사용하였는데 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.

$$TiCl_4+2H_2O \rightarrow TiO_2+4H^++4Cl^-$$

Mo/Ti 제조시에는 합성과정 중에 $MoCl_5$(Aldrich)를 첨가하였고 TiO_2의 입자성장을 위하여 약 1시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후, 콜로이드용액을 Spectra/Por Membrane(MWCO: 6-8000)을 사용하여 투석(dialyzing)하는데 5 liter의 증류수에 혼합된 용액을 cellulose membrane에 담가 pH 1.2-1.5에서 pH 2.3-2.5로 증가될 때까지 수행하였다. 위와 같은 조건으로 투석한 용액을 rotary evaporator(BUCHI Co.)에서 감압증발(vacuum evaporation)하였으며, 이때 용액이 있는 항온조의 온도는 상온으로 유지하면서 기압이 약 25-30 milli-bar(mb) 사이가 되도록 유지하였고 최종적으로 약 1 mb의 진공을 만들어 주었다. 감압증발 과정으로 초미립자 순수 TiO_2 또는 혼합광촉매 분말을 제조하였고, 직경 5 mm의 유리구슬 100 g을 evaporator에 넣어 촉매가 표면에 코팅되도록 하였다. 유리구슬에 코팅된 촉매중 열처리가 필요한 촉매는 전기로에서 450 °C의 온도로 2시간동안 열처리를 하였다.

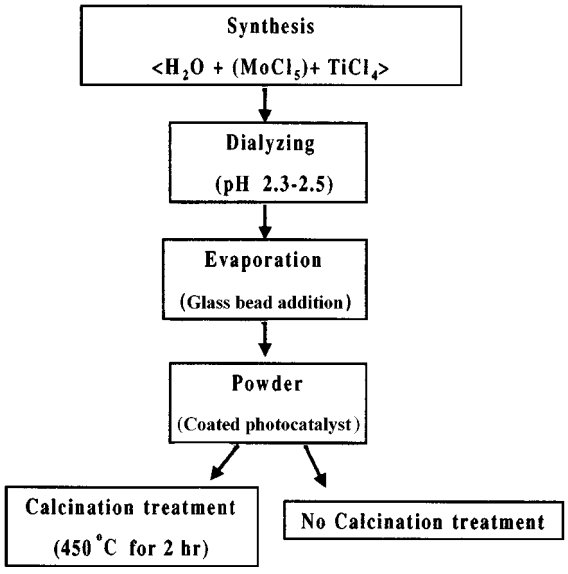

Fig. 3. The process of synthesizing for pure TiO_2 or Mo/Ti mixed oxide.

2-2. DCA분해를 이용한 Photonic Efficiency(P. E.) 측정

광촉매의 분해효율을 비교하기 위한 photonic efficiency는 1 mM DCA (dichloroacetic acid)의 광분해로 측정하였다. 1 mole의 DCA는 광분해가 진행되면 1 mole의 H^+를 생성하기 때문에 광조사 시간동안 생성되는 시간별 H^+의 농도의 변화를 측정하여 계산한 $[H^+]$의 생성속도로부터 DCA의 분해속도를 구할 수 있다. 이렇게 얻어진 DCA 분해속도를 이용하여 actinometry로 측정한 xenon lamp(>320 nm)의 광의 세기와 관계식으로 photonic efficiency를 구하며 상세한 과정은 이미 보고된 바 있다[10].

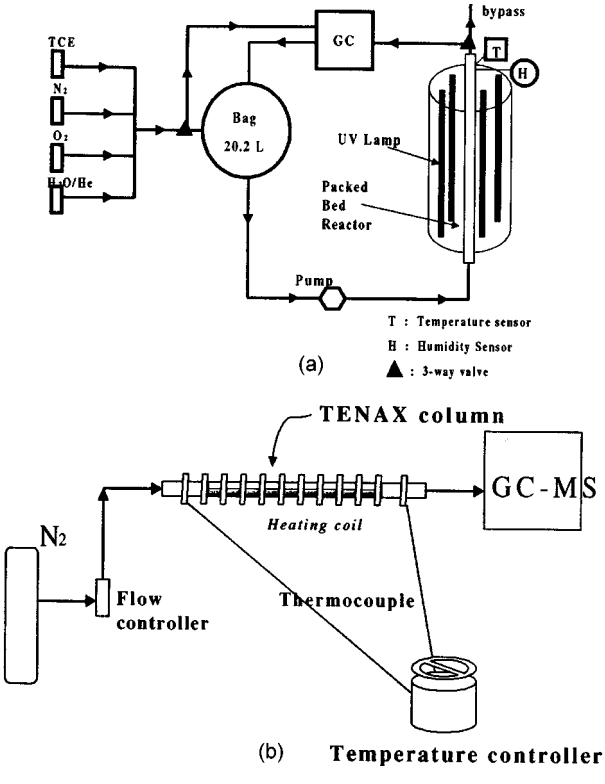

Fig. 4. The schematic diagram of (a) photocalytic recirculation system and (b) adsorption/desorption system.

$$HCl_2COO^- + O_2 \rightarrow 2CO_2 + H^+ + 2Cl^-$$

2-3. 광반응 실험장치 및 중간생성물 분석장치

Fig. 4(a)는 TCE 분해를 위한 광반응시스템을 나타낸 그림이다. 반응에 필요한 TCE 가스의 농도를 조절하기 위한 질소와 산소를 직경 3.2 mm 관으로 공급하여 20.2 리터 용량의 테프론백에 일차 포집한다. 혼합시료 가스는 포집하기 전 밸브를 통해 GC-ECD로 주입되어 TCE 초기 농도를 측정한 후에 포집백으로 보내지며 가스가 포집된 후 촉매가 코팅되어 있는 광반응기에 가스가 공급되면서 순환 반응시킬 수 있게 하였다. 가스 순환용 pump(KnF NEUBERGER)를 사용하여 TCE 가스를 순환시켰으며 반응가스의 온도와 습도를 측정하기 위하여 온도측정장치(YOGOKAWA Co.) 및 습도센서(VAISALA Co.)를 설치하였다.

반응한 가스의 농도변화는 30분마다 GC-ECD(HP-5890)로 분석하였다. 또한 광반응과정에서 발생하는 중간생성물은 Fig. 4(b)의 장치로 분석하였다. TENAX column에 반응한 가스를 흡착농축하여 column 외벽에 열선을 감고 130 °C의 온도로 가열하면서 탈착시켜 GC(HP 6890)-MSD(HP-5973)으로 분석하였다. Table 1에 중간생성물 분석을 위한 GC와 GC-MSD의 분석조건을 수록하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 특성분석

본 실험에서 사용한 광촉매의 파장별 흡수특성을 파악하기 위하여 촉매를 0.5 g/L의 농도로 H_2O에 분산시켜 흡수율을 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 Mo 이온의 첨가량이

Table 1. The analysis condition of GC-MSD

GC-MSD	GC: HP-6890 Detector: HP-5973
Carrier gas	He, constant flow 0.5 ml/min
Column	HP-5MS 5% phenyl methyl siloxane capillary 30 m×250 μm×0.25 μm
Oven	35 °C(4 min) to 220 °C(2.37 min) at 8 °C/min
Detector	HP-5973 MSD(230 °C)
Tune type	A tune
EV voltage	1400
Solvent delay	1.5 min
Acq. mode	scan

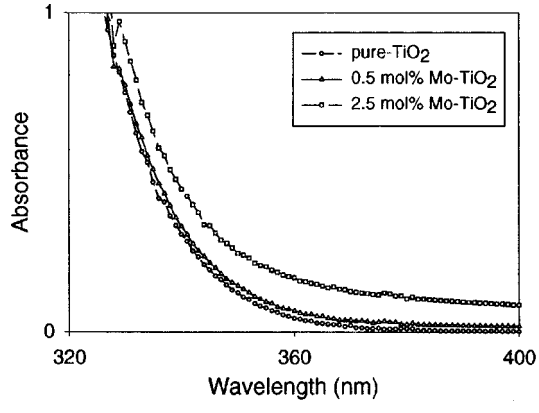

Fig. 5. UV/Visible spectra of Mo/Ti mixed oxides colloid(0.5 g/L sample in water).

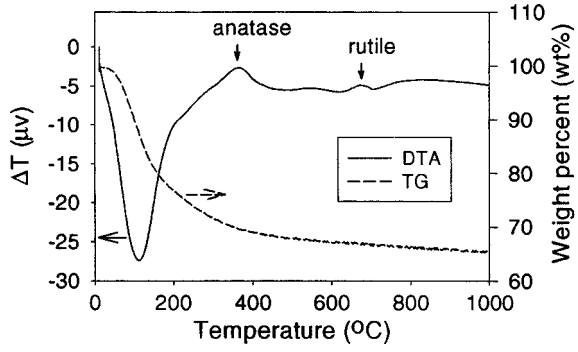

Fig. 6. TG-DTA curve of Mo/Ti mixed oxide.

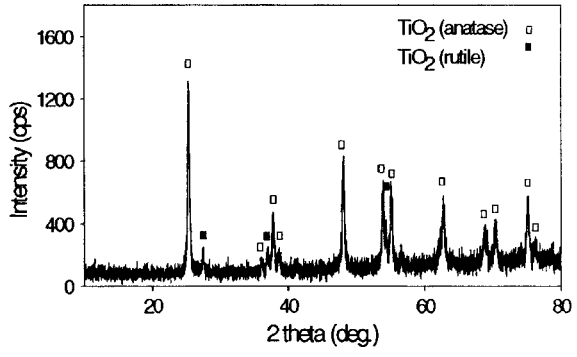

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Mo/Ti mixed oxide(2.5 mol% Mo/Ti, 450 °C, 2 h).

증가할수록 흡수율의 개시(onset) peak가 가시광선 영역으로 이동함을 알 수 있다. 이는 Mo 첨가량의 증가에 따라 bandgap energy가 감소한다는 것을 의미하며 이것은 Mo 이온이 전자의 trapping site를

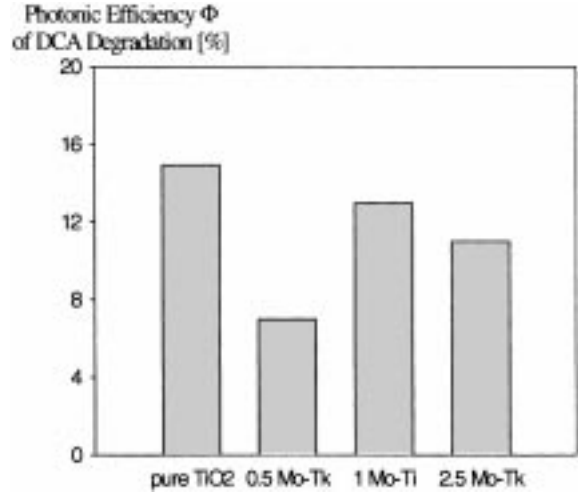

Fig. 8. Photonic efficiencies for the photocatalytic degradation of DCA.

형성하기 때문이다. 또한 제조한 광촉매를 물에 분산시켰을 때 용액이 투명하여 입자의 크기가 나노크기임을 유추할 수 있었다.

Fig. 6에서 관찰할 수 있듯이 DTA-TG 분석결과 촉매결정의 변화가 300 °C와 450 °C근처에서 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이는 TiO_2 가 비결정(amorphous) 상태에서 각 온도에서 점진적으로 anatase, rutile 상으로 변화함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 7의 XRD 분석결과와 일치하고 있으며 450 °C에서 2시간 열처리 후에는 anatase 구조(□표시)와 rutile(■표시)을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 순수 TiO_2와 Mo/Ti의 광촉매적 활성을 비교하기 위해 1 mM의 DCA 분해로 실험해 본 결과로, 단위시간당 들어간 빛의 세기에 대한 선정된 반응물의 분해속도로 정의된 photonic efficiency(P. E.)의 결과를 보면 제조된 pure TiO_2가 가장 효율이 좋았고(P. E.=15%), 1%

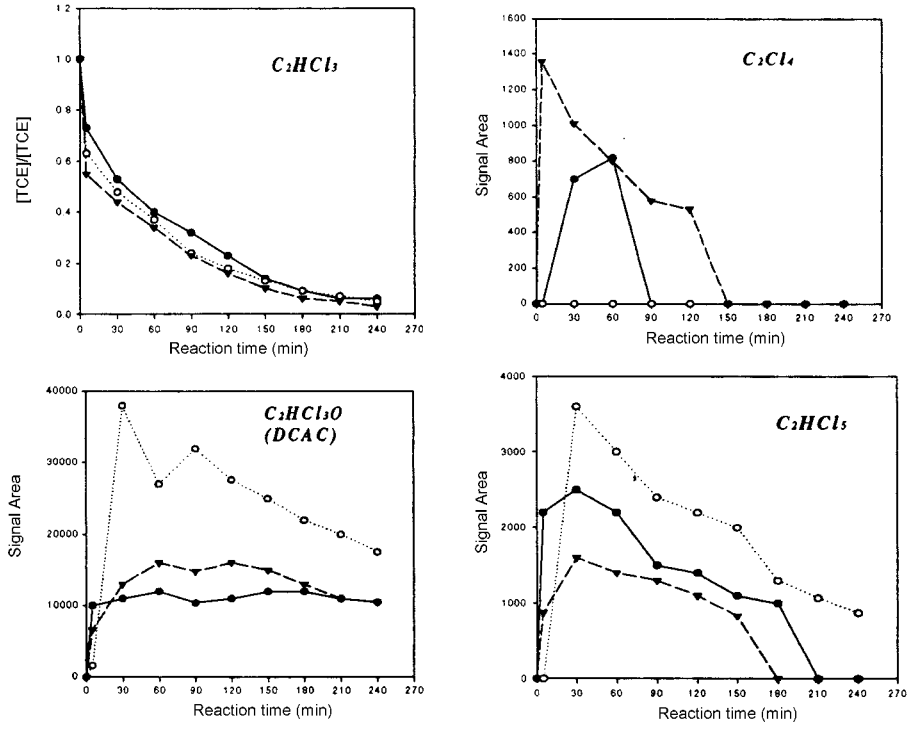

Fig. 9. Photocatalytic degradation of TCE and intermediates as a function of oxygen concentration with untreated 2.5% Mo/Ti.
(TCE initial conc.: 150 ppm_v, 0.32 g Mo/Ti coated with 5 mm glass bead 100 g, O_2 concentration: ●10%, ○30%, ▼50%)

Mo/Ti(P. E.=13%), 실험에 사용한 2.5% Mo/Ti(P. E.=11%), 그리고 0.5% Mo/Ti 순으로 점차 감소하였다. 이는 앞으로 더욱 연구가 진행되어야 하는 것으로 Rao 등[11]의 연구결과에 의하면 p-dichlorobenzene에서는 Mo/Ti가 활성이 우세한 반면 2.4-Dichlorophenoxyacetic acid에서는 Mo/Ti 보다 순수한 TiO_2가 활성이 우세하다는 것으로 보아 촉매가 반응물질에 대하여 선택적인 반응을 하는 것으로 사료되며 Mo/Ti의 경우는 benzene의 결합을 끊는데 효과적이라고 밝히고 있다. 본 연구 결과에서도 Mo/Ti 보다 순수한 TiO_2가 효율은 다소 좋게 나타났기 때문에 위의 연구 결과와 일치하는 점이 있었다.

3-2. 산소농도에 따른 Mo/Ti의 TCE와 중간생성물의 반응경향 비교

산소가 광분해 반응에 중요한 역할을 한다는 사실은 다른 광촉매의 기상반응에서도 증명된 것이고 이론적으로 산소가 정공과 전자의 재결합을 막아주는 전자받개(electron acceptor)로 작용하기 때문이다[12]. Fig. 9는 열처리하지 않은 2.5% Mo/Ti를 5 mm의 유리구슬에 코팅한 촉매를 사용하여 TCE 및 중간생성물의 반응경향을 조사한 결과이다. 그 결과 산소의 농도가 증가하면서 산소농도 10%에서 보다는 50%에서 TCE의 제거는 최종적으로 약 95% 이상 제거되는 것을 볼 수 있었다. 또한 중간생성물로 dichloroacetyl chloride(DCAC), tetrachloroethane, pentachloroethane이 검출되었으며 반응이 진행중 TCE가 감소하면서 중간물질이 증가하다가 감소됨을 관찰할 수 있었다. 또한 여기서 DCAC는 최종 240분 반응후에도 완전히 제거되지는 않았지만 산소가 증가할수록 반응이 잘 진행되었고 그 외의 중간물질들도 최종적으로 거의 분해되는 것을 알 수 있었다.

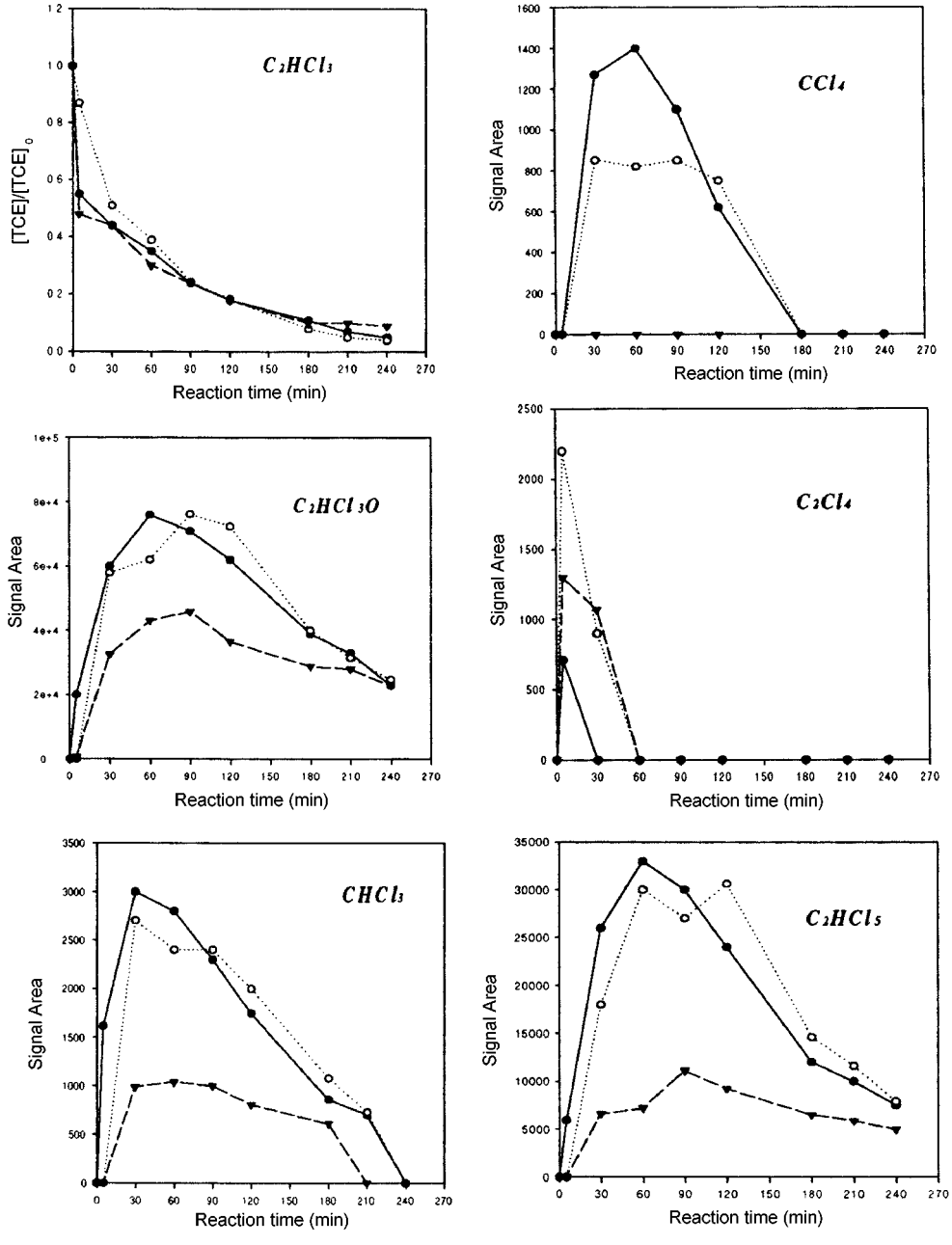

Fig. 10. Photocatalytic degradation of TCE and intermediates as a function of oxygen concentration with themally treated 2.5% Mo/Ti.
(TCE initial conc.: 150 ppm_v, 0.32 g Mo/Ti coated with 5 mm glass bead 100 g, calcination treatment 450 °C for 2 hr, O_2 concentration: ● 10%, ○ 30%, ▼ 50%)

Fig. 10은 동일조건에서 만들어진 촉매를 450 °C에서 2시간동안 열처리한 촉매로 반응을 수행한 결과이다. 이 반응의 경우 생성된 중간생성물질로는 DCAC, chloroform, carbon tetrachloride, tetrachloroethane, pentachloroethane이 검출되었다. 앞의 열처리를 하지 않은 Mo/Ti와 비교하여 chloroform과 carbon tetrachloride가 미량 검출되었는데 GC-MSD로 분석한 결과 chloroform은 미량 검출되었으나 carbon tetrachloride는 분석하기에 농도가 극히 미량으로 검출되지 않았다. 본 실험에서는 Chung 등[13]의 연구에서 증명한 TCE의 반응경로에서 CCl_4가 생성된 연구 결과를 토대로 CCl_4를 GC-ECD에 주입하여 광촉매 반응에서 나타난 미지의 peak와 일치하는 결과를 얻었으므로 이를 carbon tetrachloride라고 추정하였다. 그 외에 tetrachloroethane은 60분 반응 후 거의 나타나지 않았으며 pentachloroethane 은 반응시간 240분 후 감소하며 산소농도가 가장 높은 경우 최종적으로 낮은 농도가 나타났으나 완전히 제거되지는 않았다.

3-3. 산소농도에 따른 pure TiO_2의 TCE와 중간생성물의 반응경향 비교

Fig. 11은 열처리하지 않은 순수한 광촉매를 앞에서 수행한 Mo/Ti와 동일한 조건하에서 반응하였다. 그 결과 산소농도가 증가하면서 가장 효과적인 결과를 얻었으며 중간생성물질로는 DCAC, 미량의 chloroform, tetrachloroethane, pentachloroethane이 검출되었다. DCAC의 경우 산소농도 증가에 따라 반응시간이 지나면서 확실히 감소하는 것을 볼수 있었고 산소농도 50%에서는 180분 이후 DCAC가 검출되지 않았는데 이는 DCAC가 분해되면 바로 CO, CO_2, Cl_2, HCl 등으로 mineralization되었음을 의미하는 것이다. Chloroform도 마찬가지로 산소 10-30%의 농도에서는 미량이 검출되었으나 50%에서는 전혀 나타나지 않았다. 또 tetrachloroethane, pentachloroethane의 경우도 산소의 농도가 낮은 반응조건에서 미량 검출되었으나 산소 농도가 높아지면서 분해가 진행되어 더 이상 관찰할 수 없었다.

Fig. 12는 450 °C에서 2시간동안 열처리한 순수한 TiO_2로 앞의 세 가지 조건하에서 반응시킨 결과 중에서 가장 좋은 분해효율을 얻을 수 있었다. 반응 중간생성물질로 DCAC만이 검출되었고 180분 이후에는 완전 분해되었다. 이 결과는 Suzuko 등[14]이 제안한 반응경로를 따라서 mineralization된 것으로 판단할 수 있다.

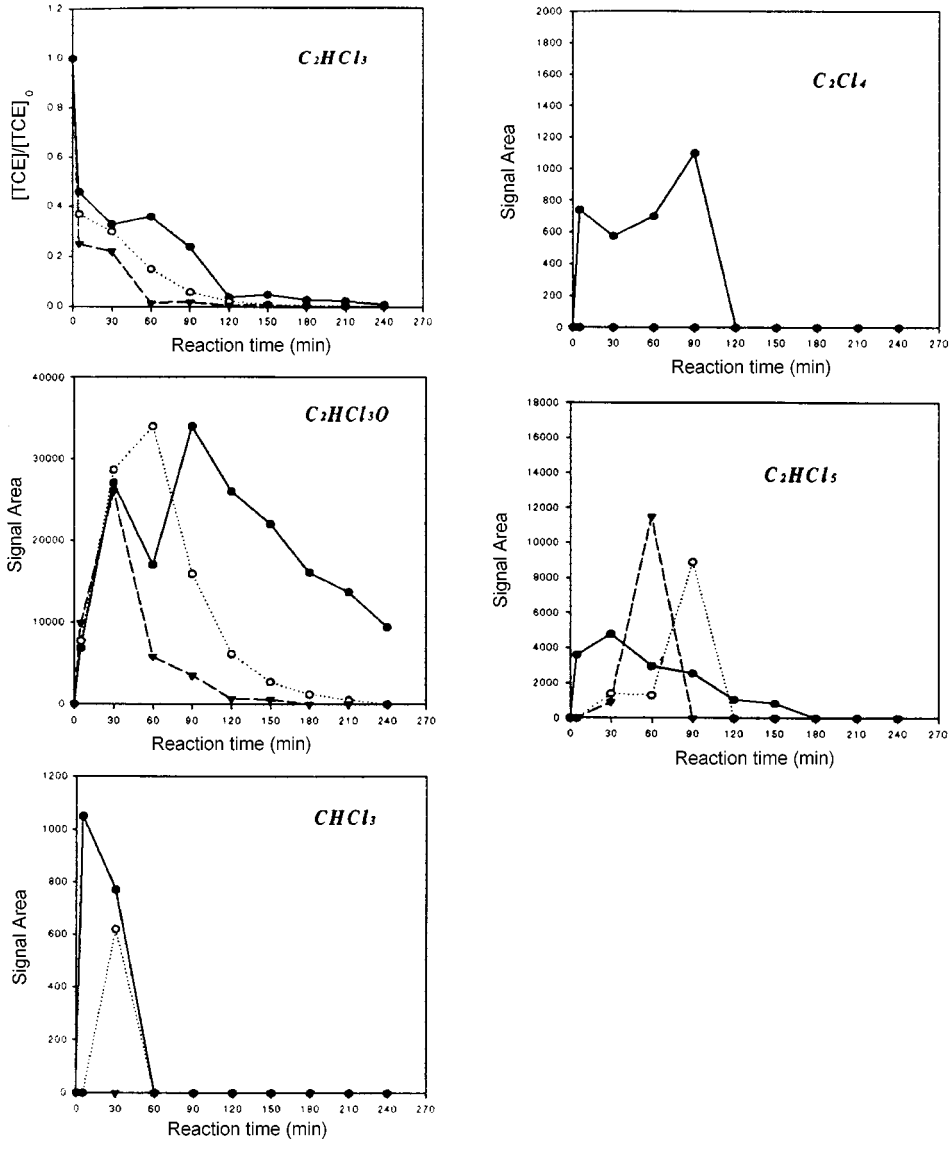

Fig. 11. Photocatalytic degradation of TCE and intermediates as a function of oxygen concentration with untreated pure TiO_2.
(TCE initial conc.: 150 ppm_v, 0.87 g pure TiO_2 coated with 5 mm glass bead 100 g, O_2 concentration: ● 10%, ○ 30%, ▼ 50%)

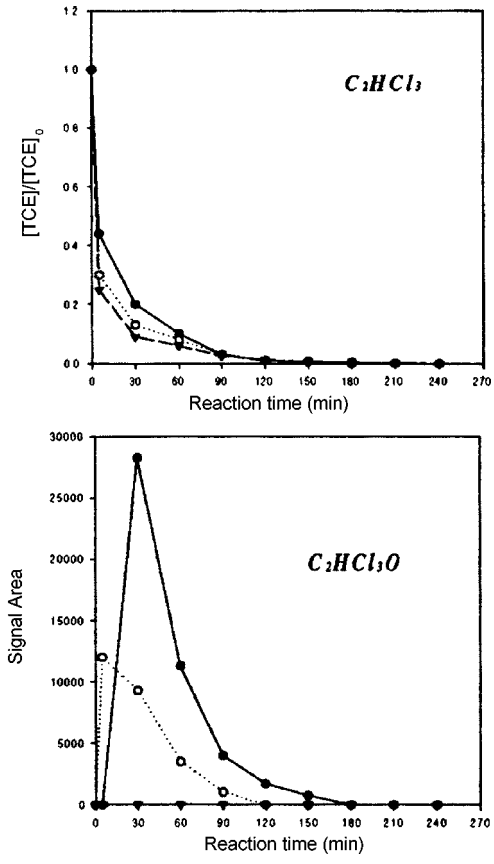

Fig. 12. Photocatalytic degradation of TCE and intermediates as a function of oxygen concentration with thermally treated pure TiO_2. (TCE initial conc.: 150 ppm_v, 0.2 g pure TiO_2 coated with 5 mm glass bead 100 g, calcination treatment 450 °C for 2 hr, O_2 concentration: ● 10%, ○ 30%, ▼ 50%)

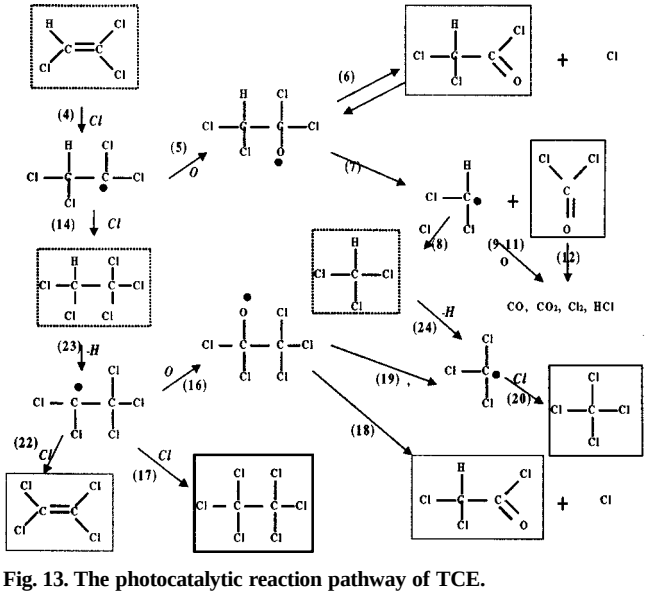

Fig. 13. The photocatalytic reaction pathway of TCE. (dotted line square: detected, straight line square: not detected)

3-4. TCE 및 중간생성물의 분석

Fig. 13에서 보는 바와 같은 중간생성물 분석결과[15]에 의하면 TCE가 반응하여 tetrachloroethane, pentachloroethane, hexachloroethane으로 반응하는 경로와 dichloroacetyl chloride(DCAC)와 chloroform을 형성하였다가 분해되는 경로, 그리고 본 실험의 결과에서는 검출되지 않았으나 carbon tetrachloride, hexachloroethane이 분석된 연구결과도 있다. 그러므로, 반응경로를 나타낸 그림(Fig. 13)에서 본 실험의 결과에서 검출된 물질은 점선으로 표시된 사각형으로, 검출되지 않은 물질은 직선으로 표시된 사각형으로 표시하였다.

TCE 분해반응은 다음의 식 (3-4-1)과 (3-4-2)에 의하여 반응에 필요한 Cl과 H라디칼이 만들어지고, Fig. 13의 (4)번 반응과정에서 보는 바와 같이 chlorine에 의해 개시된다고 Nimlos 등[16, 17]에 의해 연구되어졌다. 식 (3-4-3)에 의하여 본 실험에서 검출된 tetrachloroethane이 생성될 수도 있다.

$$CHCl=CCl_2 \rightarrow CHCl=CCl^{\cdot}+Cl \quad (3\text{-}4\text{-}1)^{1)}$$

$$CHCl=CCl_2 \rightarrow {}^{\cdot}CCl=CCl_2+H \quad (3\text{-}4\text{-}2)$$

$${}^{\cdot}CCl=CCl_2+Cl \rightarrow CCl_2=CCl_2 \quad (3\text{-}4\text{-}3)$$

(4)번 반응을 거쳐 생성된 1,1,2,2-tetrachloroethyl radical은 다시 (5)번 반응으로 진행되어 산소와 결합하여 1,1,2,2-tetrachloroethoxy radical로 전환된다. (6)번 반응식에 의하여 1,1,2,2-tetrachloroethoxy radical에서 chlorine이 떨어져 나가면서 dichloroacetyl chloride(DCAC)를 형성하게 되고 (7)-(12)번 반응경로를 거치면서 $COCl_2$와 다음 식 (3-4-9, 10, 11, 12, 13)과 같이 CO, CO_2, Cl_2, HCl 등으로 분해될 수 있다. (7)번 반응경로에서 1,1,2,2-tetrachloroethoxy radical의 C-C bond는 dichloromethyl radical과 phosgen으로 나누어지고 (8)번 반응경로를 거친 dichloromethyl radical은 chlorine 또는 산소와 반응하고 phosgen은 (12)-(13)번 경로를 따르게 된다.

$$CHCl_2+O \rightarrow COHCl+Cl \quad (3\text{-}4\text{-}9)$$

$$COHCl+Cl \rightarrow COCl^{\cdot}+HCl \quad (3\text{-}4\text{-}10)$$

$$COCl^{\cdot} \rightarrow CO+Cl \quad (3\text{-}4\text{-}11)$$

$$COCl_2 \rightarrow CO+Cl_2 \quad (3\text{-}4\text{-}12)$$

$$Cl_2 \rightarrow Cl+Cl \quad (3\text{-}4\text{-}13)$$

(5)번 반응과 (14)번 반응의 경쟁에서 pentachloroethane이 생성되는데 이 반응도 역시 1,1,2,2-tetrachloroethyl radical이 chlorine과 반응한다.

$$CHCl_2\text{-}CCl_3+Cl \rightarrow CCl_3\text{-}CCl_2^{\cdot}+HCl \quad (3\text{-}4\text{-}15)$$

Pentachloroethane은 (17)-(19)번 반응에서 chlorine atom의 공격으로 (15)번 반응에서 보는 바와 같이 pentachloroethyl radical과 HCl이 되며 pentachloroethyl radical은 chlorine이나 산소와 반응한다.

$$CCl_3^{\cdot}+O \rightarrow COCl_2+Cl \quad (3\text{-}4\text{-}21)$$

Pentachloroethoxy radical의 C-C bond는 (17)-(19)번 반응에서와 같이 trichloromethyl radical과 phosgen으로 나뉘어 지는데, trichloromethyl radical은 (20)번 반응에서 chlorine 또는 산소와 반응하여 (3-4-21)번과 같이 된다. 그리고 phosgen은 (19)와 (21)번 반응을 통해 분해된다. (3-4-3)번 반응에서 만들어진 tetrachloroethane은 chlorine atom과 반응하여 pentachloroethyl radical을 형성하며 (16)과 (18)번 반응을 통하여 TCAC(trichloroacetyl chloride)를 만든다. Tetrachloroethane에서 형성된 pentachloroethyl radical은 chlorine atom과 반응하여 (17)번의 hexachloroethane을 형성하는데 본 실험의 결과에서는 검출되지 않았다. TCE의 반응중간물질로 chloroform이 검출되는데 이는 carbon tetrachloride에 의해 나타난다고 한다. 그러나 실험결과에서 carbon tetrachloride는 검출되지 않았으나 chloroform은 검출되었다. Carbon tetrachloride의 형성

[1)]식 번호는 Fig. 13과 본문이 연결되어 있으며, 편의상 본문의 식은 (3-4-)로 표기한다.

은 (14), (23), (16), (19), 그리고 (20)번 반응에 의해 pentachloroethane의 formation/decomposition 또는 (8), (24), 그리고 (20)번 반응에 의한 chloroform의 formation/decomposition에 의하여 나타날 수 있다.

4. 결 론

TCE와 같은 VOC의 기상처리에 있어 광촉매 반응은 여러 연구에서 입증된 바 있는 효과적인 방법으로 짧은 시간에 처리가 가능하다는 결론을 얻었으며 본 실험의 결과를 통해 다음과 같이 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 순수 TiO_2와 Mo/Ti 혼합광촉매의 반응을 비교한 결과 기상 TCE 처리에는 순수 TiO_2가 더욱 우수한 효과를 보였는데, 그 중에서도 450 ºC에서 2시간 열처리한 광촉매가 효율이 가장 좋았으며 중간생성물의 경우도 적게 생성하면서 산화 분해되었다.

(2) 광반응에서 산소는 전자받개로 작용하기 때문에 반응에서 적정 산소의 농도가 중요하였으며, TCE만으로는 별 차이를 볼 수 없으나 중간생성물의 감소에 큰 영향을 미치므로 완전산화분해를 하기 위해서는 산소가 중요한 인자임이 증명되었다.

(3) 실험에서 Mo/Ti의 경우 순수 TiO_2에 비해 효율이 다소 낮은 것을 볼 수 있었다. 이는 TCE 분해 실험에 사용된 UV광원이 두 촉매 모두에 적용될 수 있는 370 nm의 선택적인 파장(UV-A)을 조사하기 때문이라 사료되며, UV/Visible spectrum의 결과에서 Mo의 함량이 증가할수록 흡수파장영역이 red-shift되었기 때문에 가시광선 영역 쪽에 가까운 파장대가 나오는 광원을 이용하여 액상처리를 수행하면 좀 더 높은 반응 효율을 나타낼 수 있으리란 예상을 할 수 있었다. 이는 앞으로 태양광 반응을 통하여 좀 더 연구가 진행되어야 할 부분이다.

(4) Mo/Ti 혼합광촉매를 열처리한 경우 DCAC, chloroform, carbon tetrachloride, tetrachloroethane, pentachloroethane과 같이 다양한 중간생성물들이 형성되었으며 열처리하지 않은 Mo/Ti의 경우는 DCAC, tetrachloroethane, pentachloroethane이 검출되었으나 또한 열처리하지 않은 pure TiO_2에서는 DCAC, chloroform, tetrachloroethane, pentachloroethane이 검출되었으나 열처리한 pure TiO_2에서는 DCAC만이 검출되어 최종 240분 반응후 완전히 산화분해된 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 과학기술부에서 시행한 특정연구사업 지원으로 한국에너지기술연구소에서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Joo, H. K., Jeon, M. S. and Lee, T. K.: *J. of KSEE*, **21**(6), 1231(1999).
2. in Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H.(Eds). "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier, Ontario(1992).
3. KIER 966403/2, MOST, 62(1996).
4. Choi, W.: Ph. D. Dissertation, California Institute of Technology, Pasadena(CA) USA, 11(1996).
5. Jeon, H. J.: "Catalyst," Hanrimwon, 73(1995).
6. Jeon, M. S., Lee, T. K., Kim, D. H., Joo, H. K. and Kim, H. T.: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **57**, 217(1999).
7. Song, M.: Master thesis, Chungnam National University, 23(1998).
8. Yoon, J. K.: Master thesis, Yonsei University, 32(1999).
9. Yoon, J. K., Kang, J. W., Lee, T. K., Joo, H. K. and Jeon, M. S.: *J. of KSEE*, **21**(5), 1003(1999).
10. KIER-972123, MOST, 50(1997).
11. Rao, N. N., Dube, S. and Natarajan, P.: Proceeding of International Conference on TiO_2; "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier, 695(1993).
12. KIER-982223, MOST, 38(1998).
13. Chung, H. H., Benito, J. and Marinas, J.: *Environ. Sci. Technol*., **31**, 562(1997).
14. Yamazaki, S., Fu, X., Anderson, M. A. and Hori, K.: *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **97**, 175(1996).
15. Chung, H. H., Benito, J. and Marinas, J.: *Environ. Sci. Technol*., **31**, 1440(1997).
16. Nimlos, M. R., Wolfrum, E. J., Brewer, M. L., Fennell, J. A. and Bintner, G.: *Environ. Sci. Technol*., **30**, 3102(1996).
17. Calza, P., Minero, C. and Pelizzeti, E.: *Environ. Sci. Technol*., **31**, 2198(1997).
18. Jung, K. T., Shul, Y. G., Anpo, M. and Yamashita, H.: *Korean J. Chem. Eng*., **14**(3), 213(1997).
19. Lee, S. G. and Lee, H. O.: *Korean J. Chem. Eng*., **15**, 463(1998).
20. Kim, K. Y. and Park, S. B.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 116 (1998).