

TiO₂가 코팅된 광섬유 광화학반응기를 이용한 C₂Cl₄의 기상중 광촉매분해

정희록 · 김종순* · 주현규* · 오정무* · 이태규*[†] · 문 일 · 윤우석**

연세대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소 태양에너지변환연구센터

** (주)나노팩

(2000년 10월 15일 접수, 2001년 4월 30일 채택)

Photocatalytic Degradation of Perchloroethylene by TiO₂ Coated on Optical Fiber Reactor in the Gas Phase

Hee Rok Jeong, Jong Soon Kim*, Hyunku Joo*, Chungmoo Auh*, Tai Kyu Lee*[†], Il Moon and Woo Swok Yun**

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Photocatalysis and Photoelectrochemistry Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

**NANOPAC, Co., Ltd., Suwon 442-070, Korea

(Received 15 October 2000; accepted 30 April 2001)

요 약

TiO₂(Degussa P-25)가 코팅된 optical fiber reactor(OFR) system을 이용하여 C₂Cl₄(Perchloroethylene, PCE)의 기상중 광촉매분해 반응을 검토하였다. PCE의 광촉매분해 반응은 optical fiber에 코팅된 TiO₂막의 두께에 크게 영향을 받았다. 코팅에 사용된 TiO₂ 슬러리의 농도를 5 wt%조절하여 TiO₂ 막의 두께를 약 600 nm로 하였을 때 광촉매활성이 가장 높았다. 이것은 광촉매가 코팅된 광섬유시스템에서 빛의 이용을 효율적으로 할 수 있는 TiO₂의 두께가 존재한다는 것을 의미한다. 빛의 세기 변화(300 W, 600 W, 900 W)에 따른 PCE의 분해효율은 조사된 영역에서 빛의 세기의 증가에 대하여 선형적으로 증가하였다. 기상중 PCE의 광촉매분해에 있어서의 중간생성물은 CCl₄, CCl₃COCl(Trichloroacetyl chloride, TCAC), COCl₂로 나타났다으며 이 때의 반응기구에 대하여 검토하였다.

Abstract – Photocatalytic degradation of perchloroethylene(C₂Cl₄, PCE) in the gas-phase was investigated by using TiO₂-coated optical fiber. The photocatalytic activities of TiO₂ in the optical fiber reactor system depended on the thicknesses of TiO₂ films coated on optical fiber. The highest photocatalytic activity was obtained from the 5 wt% TiO₂ slurry and the thickness of the TiO₂ films prepared by this concentration was ca. 600 nm. This thickness could be related with the propagation of the light from the core of the optical fiber to TiO₂ films. The photocatalytic degradation rates of PCE increased linearly with the increase of light intensity within the investigated range (300 W, 600 W, 900 W). Reaction mechanism of PCE in the gas-phase photocatalytic reaction was also postulated from the result that CCl₄, CCl₃COCl (Trichloroacetyl chloride) and COCl₂ were found as intermediates.

Key words: Photocatalytic Degradation, Perchloroethylene, TiO₂, Optical Fiber Reactor, Gas-Phase

1. 서 론

최근 지하수, 하천수, 수도수 중에 폭넓게 존재하는 유기염소화합물은 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 특히 유기염소화합물중에는 발암성 등이 있어 인체에 악영향을 미치는 것이 많다. 휘발성 유기염소화합물중의 하나인 트리클로로에틸렌(C₂HCl₃, TCE)과 테트라클로로에틸렌(C₂Cl₄, PCE)은 석유화학산업의 생성물로, 탈유제, 드라이클리닝의 용매, 고무와 염료 등의 용매로도 넓은 범위에서 사용되고 있다. 그리고, 배수중에 포함되는 휘발성 유기염소화합물은 지하에 침투하여, 지하수

를 오염시키는 경우가 많이 보고되고 있다. 또 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 등은 휘발성이 높기 때문에 이것들에 의한 공기의 오염도 생각할 수 있다.

광촉매반응을 이용한 수중의 유기오염물질 제거에 대하여는 과거 10여년간 많은 연구가 진행되었다[1-4]. 그리고 기상의 유기오염물질, 특히 휘발성 유기염소화합물의 제거에 대하여는 1990년부터 분말형 광촉매와 고정화시킨 광촉매를 이용하여 연구가 진행되고 있다[4, 5]. 광촉매반응은 광촉매에 빛이 조사될 경우, 그 반도체의 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자($h\nu \geq E_g$)가 흡수되어 공유피에서 전도띠로 전자여기(electron excitation)를 일으키고, 이때 공유피에는 정공(hole)이, 전도띠에는 전자(electron)가 생성된다. 이렇게 생성된 전자(환원반응)와 정공

[†]E-mail: tklee@kier.re.kr

(산화반응)은 반응에 참여하게 된다. 즉 빛의 역할은 광촉매반응에서 무엇보다 중요하다. 이러한 빛을 효율적으로, 그리고 빛 조사가 어려운 시스템에서의 광촉매의 적용을 위하여는 빛을 전달할 수 있는 새로운 시스템의 도입이 필요하다. 광섬유를 활용한 광촉매시스템은 빛의 효율적 이용과 장거리 빛 전송이 가능하다는 점에서 새로운 형태의 광촉매시스템으로 주목을 받고 있다.

광섬유활용 광촉매반응은 1977년 Ollis와 Marinangeli에 의해 처음 보고되었다[6, 7]. 이러한 결과들이 보고된 이후 1990년도 중반부터 California 공대의 Hoffmann그룹에서 개선된 코팅방법과 빛의 입사각도 등을 제어하여 optical fiber reactor(OFR)시스템의 연구가 활발히 진행되고 있다[8]. TiO₂(Degussa P-25)를 광섬유활용 시스템에 적용하여 수중의 4-클로로페놀의 광촉매분해 효율이 크게 향상된다고 보고되고 있다[8-11].

한편, TCE의 기상중광촉매 분해반응에 대하여는 많은 연구가 진행되었으나[13, 15, 18] PCE의 경우 보고된 예가 많이 없다. 본 연구에서 광섬유 광촉매시스템의 기상중 VOC처리를 위한 적용 가능성 등을 검토하기 위하여 휘발성 유기염소화합물중의 하나인 PCE의 기상중 광촉매 분해를 행하였다. 이때 TiO₂코팅의 두께와 빛의 세기 등에 따른 PCE의 분해 특성 등에 대하여 검토하고 광촉매가 코팅된 광섬유시스템의 최적조건을 찾기 위한 연구를 행하였다. 그리고 GC/MS, GC/ECD, FTIR 분광기를 이용하여 PCE의 기상중 광촉매 분해에 있어서의 반응기구를 예측하였다.

2. 실험

광섬유로는 3M 회사의 Power core FT-1.0 UMT, diameter가 1 mm의 것을 이용하였으며, TiO₂가 코팅된 광섬유의 길이는 30 cm단위가 되도록 하였다. 광섬유의 cladding부분은 아세톤용액으로 제거하고 TiO₂코팅전 에탄올로 전처리하였다. 광섬유는 각각 1, 5, 10, 15가닥의 다발을 만들어 반응에 사용하였다.

광섬유에 광촉매를 코팅하기 위하여 TiO₂(Degussa P-25)를 1, 5, 10, 15 wt%의 slurry로 만든 후 1 hr동안 각반하고 sonication을 행하였다. 이렇게 준비된 P-25 slurry에 전처리된 광섬유를 dip-coating한 후 상온에서 24 hr 건조시켜 TiO₂가 코팅된 광섬유를 만들었다.

반응기로는 유리 재질로 구성된 실린더형으로서 위아래 gas input, output이 있으며, 중간부에는 시료를 채취할 수 있도록 sampling port를

만들었고, 반응기의 부피는 650 ml이다. 전체적인 실험에서 PCE의 농도는 500 ppm이 되도록 조절한 후 빛을 광섬유 core부에 조사하여 PCE의 광촉매반응을 검토하였다. 이때 광원에서 조사된 빛은 볼록렌즈로 모아져 광섬유에 조사되도록 하였다.

광원으로는 Oriel Instrument사의 Xenon lamp를 사용하였고, ARC lamp power supply로 출력(power)을 300 W, 600 W, 900 W로 조절하였다. 그리고 water filter를 사용하여 광원에서 나오는 열의 영향을 최소화하였다. Fig. 1에 구체적인 광촉매가 코팅된 OFR시스템을 소개하였다.

반응물과 생성물의 분석에는 GC-ECD(HP5890 SERIES II)와 GC/MS(HP6890 plus)를 사용하였다. 사용한 컬럼으로는 GC-ECD의 경우 HP-5 capillary column이고, GC/MS의 경우 HP-1 capillary column을 사용하였다. 그리고 in-situ FTIR cell을 이용하여 GC분석에서 검출되지 않은 PCE의 반응생성물을 확인하였다. 광섬유위에 코팅된 TiO₂의 두께 등은 SEM(Philips co. XL30)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 광섬유에 코팅된 TiO₂의 Characterization 및 활성비교

광섬유에 TiO₂를 코팅할 경우 초기 TiO₂ slurry의 농도에 의해 광섬유 표면에 코팅된 TiO₂의 두께가 결정되므로 PCE의 기상중 광촉매분해 반응을 검토하는데 있어 그 초기농도는 중요한 인자로 생각된다. 코팅을 위한 TiO₂ slurry의 초기농도를 변화시켜 광섬유에 코팅한 후 TiO₂의 두께를 SEM으로 확인한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과는 초기의 TiO₂의 slurry농도가 높을수록 광섬유위에 코팅된 TiO₂의 두께가 증가한다는 것을 나타낸다. TiO₂농도에 따른 두께증가는 광섬유 속을 전반사한 빛이 굴절되어 TiO₂표면으로 나올 때 빛의 효율적 이용을 어렵게 할 수 있다고 생각된다. 그러므로 광섬유에 코팅할 TiO₂(Degussa P-25) slurry의 농도를 변화시켜 광섬유에 TiO₂를 코팅한 후 PCE의 기상중 광촉매반응을 검토하였다. Fig. 3은 PCE의 광촉매분해에 있어서 TiO₂의 두께에 따른 광촉매활성의 관계를 보여주고 있다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 TiO₂의 두께가 약 600 nm일 경우 PCE의 분해율은 가장 높게 나타났다. 그리고 TiO₂의 코팅두께가 200 nm 정도에서는 광촉매활성이 거의 확인되지 않았다. 이것은 광섬유에 코팅된 TiO₂양이 너무 적어 광섬유의 core속으로 입사된 빛이 효율적으로 TiO₂에 흡수되지 않았기 때문으로 생각된다. 한편 코팅두께가 1,200 nm 이상이 되었을 때 그 활성이 오히려 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 광섬유 core

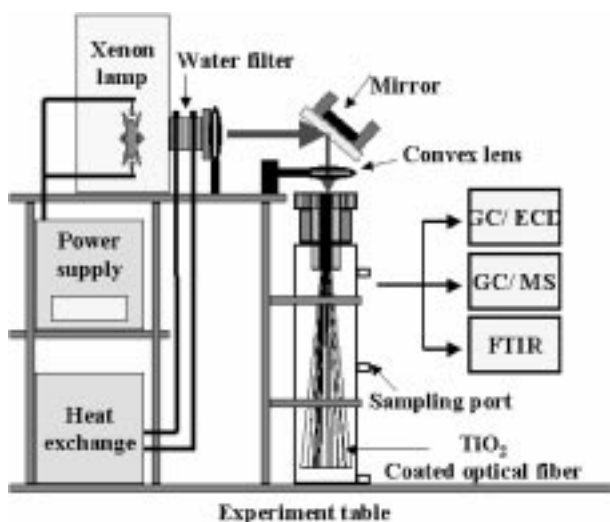


Fig. 1. Schematic illustration of optical fiber reactor coated with TiO₂ photocatalyst.

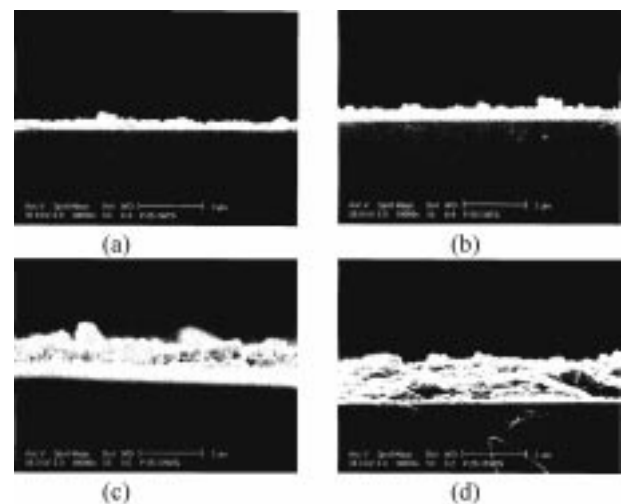


Fig. 2. SEM image of the TiO₂ films in the optical fiber; (a), (b), (c) and (d) are from 1 wt%, 5 wt%, 10 wt% and 15 wt% TiO₂ slurry, respectively.

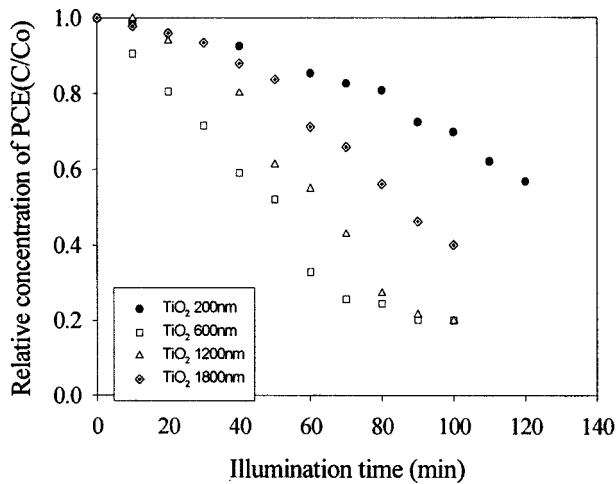


Fig. 3. Photocatalytic degradation of PCE(500 ppm) depending on the thickness of the TiO_2 films; light intensity = 600 W.

속으로 입사된 빛이 코팅두께가 두꺼기 때문에 반응이 일어나는 TiO_2 표면까지 굴절되어 나오지 못하고 대부분 TiO_2 내부에서 흡수되어 버렸기 때문으로 판단된다. 그러나 아래에 나타난 것과 같이 코팅된 TiO_2 의 두께가 두꺼워질수록 광섬유에 입사된 빛은 TiO_2 에 많이 흡수되는 것을 알 수 있었다.

한편 광촉매가 코팅된 광섬유 반응기 시스템에서 사용된 광섬유의 가닥수에 의한 PCE의 광촉매분해를 검토하기 위하여 광섬유의 가닥수를 바꾸어 PCE의 분해율을 검토하였다. 이 때 TiO_2 의 slurry 농도가 5 wt%를 이용하여 코팅두께가 약 600 nm가 되도록 하였다. Fig. 4는 광섬유 가닥수에 따른 PCE의 분해율의 변화를 나타낸 것이다. 광섬유 가닥수가 1개일 경우 PCE의 분해효율은 비교된 것중 가장 낮았다. 그러나 광섬유 가닥수가 증가함에 따라 PCE(500 ppm)의 분해율은 선형적으로 증가되고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 TiO_2 코팅된 광섬유 가닥수의 증가에 따라 반응물들이 TiO_2 표면에 흡착하여 반응할 수 있는 확률이 높아졌기 때문으로 사료된다. 이 결과는 광촉매가 코팅된 광섬유 반응기 시스템을 이용한 PCE의 기상중 광촉매분해에 있어서 반응의 율속과정이 생성물의 탈착과정이라는 것을 시사한다. 또 이 결과에서 광촉매가 코팅된 광섬유 시스템에서 사용되는 광섬유의 가닥수는 반응효율을 높이기 하기 위한 중요한 인자로 생각된다.

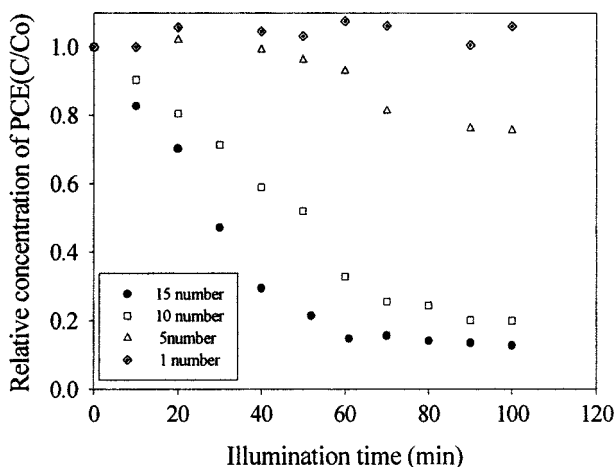


Fig. 4. Photocatalytic degradation of PCE(500 ppm) depending on optical fiber number; light intensity = 600 W.

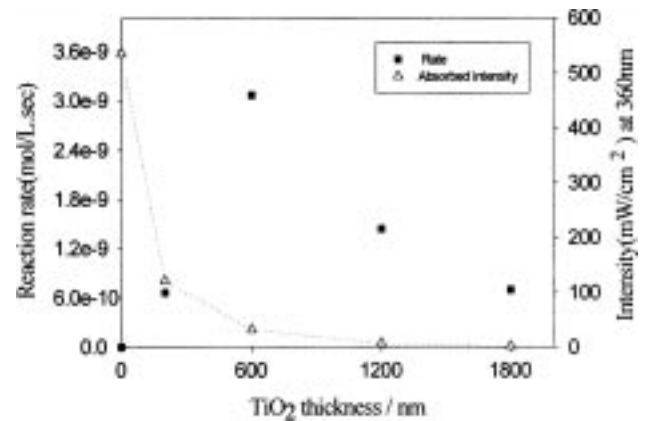


Fig. 5. Relations between reaction rate of PCE and light intensity depending on the thickness of TiO_2 films.

3-2. 빛강도

반응에 대한 빛강도의 영향을 검토하기 위하여 TiO_2 의 두께 변화와 빛강도의 관계를 검토하였다. Fig. 5로부터 TiO_2 의 두께변화에 따른 빛의 흡수율과 PCE의 광촉매활성과의 관계를 관찰할 수 있다. 여기서 광촉매활성은 Fig. 3의 결과를 반응속도로 환산하여 이용하였다. 그림에서와 같이 TiO_2 두께가 증가할수록 빛세기는 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 PCE의 분해율은 TiO_2 의 두께의 증가에 비례하여 증가하지 않고 최적의 코팅두께가 있음을 시사한다. 이 결과는 비록 TiO_2 가 빛을 많이 흡수하여도 반응이 일어나는 TiO_2 표면까지 빛이 굴절되어 나오지 못하면 광촉매활성을 향상시키지 못한다는 것을 의미한다.

광섬유에서 빛의 전달에 있어서 저매질에서 고매질로 빛을 입사시킬 때 점차로 입사각을 증가시키면 특정한 각 이상이 되었을 때 빛이 전반사를 일으키게 된다. 이때의 각을 임계각이라 한다. 임계각보다 큰 입사각으로 들어오면 따라서 모두 전 반사를 하게 된다. 굴절의 법칙(Snell's law)을 적용하여 임계각을 구하는 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1}$$

굴절각은 입사각이 임계각보다 낮은 경우에 일어나게 된다. 그러나 core 매질의 굴절률이 외부 매질의 굴절률보다 작으면 모든 입사각에 대해서 굴절이 일어나게 된다. 모든 파장에 대해서, TiO_2 (rutile)굴절이 가지는 굴절률은 석영보다 크며, 그 값은 약 1.4이다. 흡수되지 않는 영역(>375 nm)에서의 굴절률은 약 2.8이며, 광촉매 흡수 영역에서의 굴절률은 더 증가를 하며 300 nm에서 약 5.5의 값을 가진다[8].

따라서 TiO_2 의 두께가 두꺼워지면 광섬유에서 전반사된 빛이 TiO_2 입자내로 굴절된 후 생성되는 evanescent wave가 TiO_2 의 입자와 입자사이에서 산란되어 손실되고 결국 TiO_2 표면으로는 미소량만 나와 이용되므로 반응률이 적어진 것으로 판단된다.

Fig. 6은 빛강도와 PCE의 광촉매분해 속도와의 상관관계를 나타낸 것이다. Fig. 6에서와 같이 빛강도의 증가에 따른 PCE의 분해속도는 선형적으로 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 이것은 반응의 최적조건을 설계할 경우, 빛의 세기보다는 광섬유 반응기의 TiO_2 의 코팅 두께와 임계각이 반응에서 중요한 인자로 작용할 가능성이 높다는 것을 보인다[8].

3-3. PCE의 광촉매 기상반응기구

반응에 있어 반응기구를 명확하게 이해하는 것은 기초학문적인 면에서 뿐만 아니라 응용면에서도 중요하다. PCE의 기상중 광촉매반응에 있어서 주요한 중간생성물로 CCl_4 와 COCl_2 이 확인되었다. GC/MS를 이용하여 얻은 결과를 Fig. 7에 나타내었으며, 지금까지 발표되어진 논문

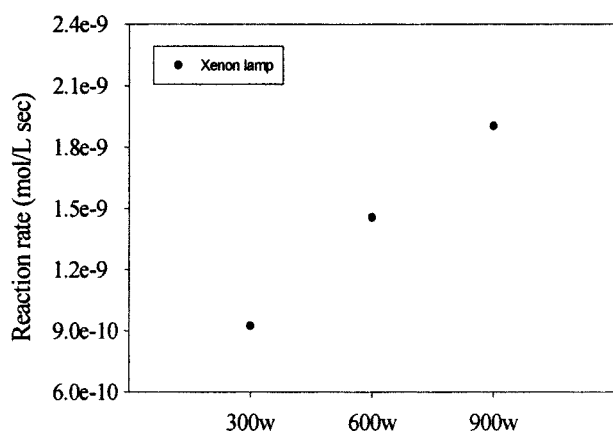


Fig. 6. Photocatalytic degradation rate of PCE as a function of light intensity.

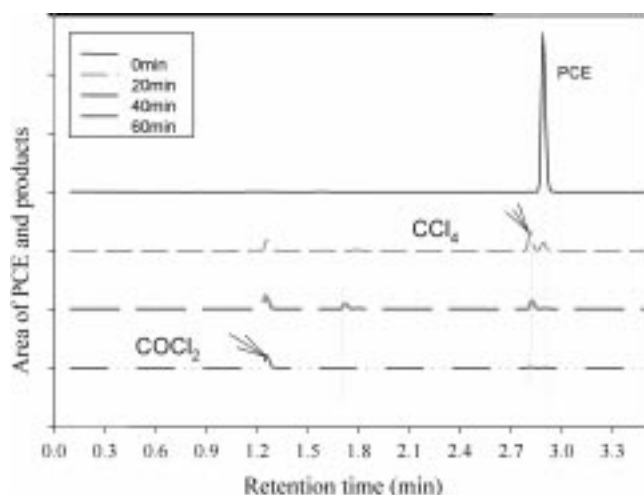


Fig. 7. Photocatalytic by-products of PCE with GC-MS analysis.

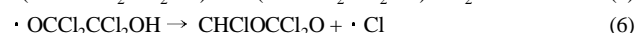
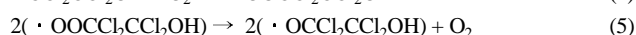
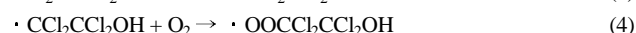
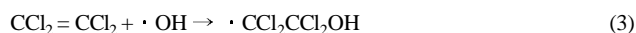
들에서는 CCl₄와 극 미량의 CHCl₃의 생성을 보고하고 있다[13, 14]. 그러나 본 실험에서는 CHCl₃의 생성은 확인되지 않았다.

한편, FTIR분광기를 이용한 *in situ* 측정으로 반응생성물을 확인하였을 때는 GC/MS를 이용한 분석에서는 검출되지 않았던 CCl₃CClO(TCAC)의 생성을 확인할 수 있었다. 이것은 반응기내의 가스를 sampling하여 분석할 경우 이러한 화합물이 sampling과정에서 가수분해 또는 실린더 내에서의 흡착등에 의해 검출이 되지 않은 것으로 판단된다[13].

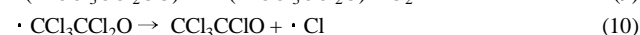
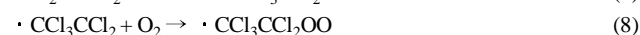
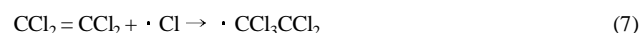
이와같은 중간생성물 파악을 통하여, PCE(CCl₂=CCl₂)의 광촉매 분해 반응기구는 다음과 같이 제시할 수 있다.



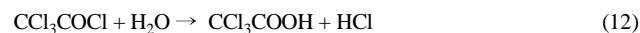
이렇게 생성된 OH라디칼은 PCE와 반응하여 다음과 같이 Cl 라디칼을 생성시킨다.



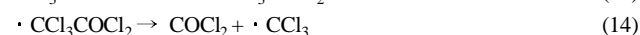
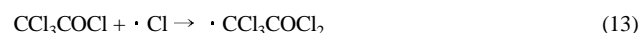
그리고 Cl radical은 PCE와 다음과 같은 일련의 반응을 일으킨다고 생각할 수 있다.



결국, 위의 분석 결과에서 설명한 CCl₄와 TCAC는 식 (3)에서 식 (11)과 같은 반응으로 생성된다고 생각된다. 그리고 TCAC는 물과 반응하여 Cl₃CCOOH(TCAA)가 생성될 것으로 생각된다.



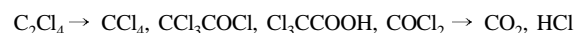
그리고 COCl₂는 다음과 같이 생성된다고 생각한다.



식 (14)에서 생성된 COCl₂는 물과 반응하여 CO₂와 HCl로 될 것으로 예상된다.



한편, 상술한 반응기구로부터 PCE의 기상중 광촉매 분해에 있어서 주요한 중간 생성물과 최종생성물을 다음과 같이 요약할 수 있다.



이상의 결과에서 PCE의 기상중 광촉매분해에 있어서 PCE는 최종적으로 CO₂와 HCl로 분해된다고 예상된다.

4. 결 론

광섬유위에 코팅한 TiO₂를 사용하여 본 실험조건하에서 PCE의 기상중 광촉매반응을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 광섬유위에 TiO₂를 코팅할 경우 TiO₂(Degussa P-25) slurry의 초기능도가 5 wt%에서 가장 높은 광촉매활성을 나타내었다. 이때의 TiO₂의 코팅두께는 600 nm이다.

(2) 광섬유의 가닥수에 따른 PCE의 분해효율은 광섬유 다발수가 증가할수록 선형적으로 증가하였다.

(3) TiO₂의 두께가 증가할수록 TiO₂에 의한 빛의 흡수율은 증가하였으나 상대적으로 두께가 600 nm 이상일 경우 광촉매활성은 낮아졌다. 빛의 세기에 대한 PCE의 분해효율은, 광량이 증가함에 따라 광촉매분해 속도가 증가하였다.

(4) PCE의 기상중 광촉매분해에 있어서 중간생성물은 CCl₄, CCl₃COCl, Cl₃CCOOH, COCl₂로 확인되었다.

감 사

본 연구는 중소기업청에서 시행한 중소기업 기술혁신개발사업으로 수행되었다.

참고문헌

1. Ollis, D. F., Hsiao, C. Y., Budiman, L. and Lee, C. L.: *J. Catal.*, **88**, 89(1984).
2. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. Y. and Bahnemann, D. W.: *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995).
3. Al-Ekabi, H. and Serpone, N.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726(1988).

4. Heung, Y. H and Anderson, M. A.: *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 356(1996).
5. Yoon, J. K., Yoon, W. S., Joo, H. K., Jeon, M. S. and Lee, T. K.: *HWA-HAK KONGHAK*, **38**, 288(2000).
6. Ollis, D. F. and Marinangeli, R. E.: *AIChE J.*, **23**, 415(1977).
7. Ollis, D. F. and Marinangeli, R. E.: *AIChE J.*, **26**, 1000(1980).
8. Peill, N. J. and Hoffmann, M. R.: *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2974 (1995).
9. Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S. and Heisier, G.: *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 670(1994).
10. Peill, N. J. and Hoffmann, M. R.: *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2806 (1996).
11. Peill, N. J., Bourne, L. and Hoffmann, M. R.: *J. Photochem. Photo-biol. A: Chem.*, **108**, 221(1997).
12. Peill, N. J. and Hoffmann, M. R.: *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 398(1998).
13. Kim, J. S., Itoh, K. and Murabayashi, M.: *Chemosphere*, **36**, 483 (1998).
14. d'Hennezel, O. and Ollis, D. F.: *11th Int. Cong. Catal.*, **101**, 435(1996).
15. Nimlos, M. R., Jacoby, W. A., Blake, D. M. and Milne, T. A.: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 732(1993).
16. Ibusuki, T. and Takeuchi, K.: *Atmospheric Environ.*, **20**, 1711(1986).
17. Kim, J. S., Itoh, K. and Murabayashi, M.: *Denki Kagaku*, **64**, 1200 (1996).
18. Dibble, L. A. and Raupp, G. B.: *Catal. Lett.*, **4**, 345(1990).
19. Gelling, P. J. and Bouwmeester, H. J. M.: *Catalysis Today*, **12**, 1(1992).