# 다양한 타이타늄 옥사이드를 이용한 기상 $CH_3Cl$의 광촉매산화반응

배상원, 황동원, 김현규, 이재성
포항공과대학교 화학공학과

# Photocatalytic Oxidation of Gas Phase $CH_3Cl$ Using Various $TiO_2$

Sangwon Bae, Dong Won Hwang, Hyun Gyu Kim, Jae Sung Lee
*Department of Chemical Engineering, POSTECH*

## INTRODUCTION

최근 산업의 발전과 함께 환경에 대한 관심도 높아지고 있다. 특히 환경호르몬이나 VOC 등은 인간에게 치명적인 위협을 줄 수 있기 때문에, 이러한 환경 오염 물질들에 대한 연구가 활발히 이루어 지고 있다. VOC는 유기용매, 휘발성 유기 화합물 등의 유해화합물과 광화학 반응을 통해 광화학 산화제를 생성시키는 유해한 화합물들을 통칭하며, 특히 염소가 포함된 CVOC류는 그 독성이 일반 VOC에 비해 매우 강하여 환경에 유해한 것으로 알려져 있다. VOC를 제거하기 위한 연구들은 이미 다방면으로 이루어지고 있지만 그 중에서도 최근 많은 관심이 집중되고 있는 광촉매를 이용한 VOC제거가 많은 이점을 보이고 있다. 광촉매를 이용하여 VOC를 제거할 경우 완전한 분해가 가능하며, 액상과 기상에서 모두 적용가능하고, 상온과 상압에서의 반응이 가능하여 에너지가 많이 필요하지 않다. 그래서, 반응에 많은 비용이 필요하지 않으며, 공정도 비교적 간단히 할 수 있다. 이렇게 많은 이점을 가지고 있는 광촉매이기에 많은 기대와 관심이 집중되는 것이다. 광촉매 반응의 기본적인 개념은 빛을 이용하여 화학적인 반응을 진행시키는 것을 말한다.[1] 일정한 에너지 이상의 빛을 흡수할 수 있는 반도체 물질을 사용하여 화학반응의 활성화 에너지를 낮추어서 반응을 원활하게 진행시키는데 도움을 주는 것이 일반적인 촉매와의 근본적인 차이점이다. 광촉매에 대한 관심이 집중되기 시작한 것은 근래의 일로 1972년 Fujishima와 Honda가 $TiO_2$ 단결정 전극을 사용 물을 산소와 수소로 분해할 수 있다는 것을 보고한 뒤 광촉매에 대한 관심이 폭발적으로 증가하였다. 광촉매의 주요 관심분야는 물을 분해하여 수소와 산소를 생성시키는 water splitting reaction(WSR)[2]과 유해 유기 화합물들을 산화시켜 오염된 공기나 물을 정화시키는 반응[3]의 두 분야로 연구가 진행되고 있다. 광촉매 반응의 기본적인 메커니즘은 반도체 물질이 빛을 흡수하여 전자와 정공을 생성시키고 이를 표면에서 산화-환원 반응에 이용하는 데에 있다. 반도체 물질은 전자가 비어있는 conduction band와 채워져 있는 valence band를 가지고 있는 전기적인 구조로 인해 양 band의 에너지 준위 차이인 band gap 에너지 이상의 빛을 조사할 경우 전자-정공 쌍이 생성된다. 그리고 그 전자-정공 쌍이 반도체의 표면에서 산화반응과 환원반응을 일으키는 것이다. 그러나 생성된 모든 전자-정공 쌍이 반응에 이용되는 것은 아니다. 생성된 전자-정공 쌍이 얼마나 많이 반응에 참여하느냐에 따라 광촉매의 반응성이 달라지게 되는 것이다. 전자-정공 쌍이 재결합에 의해 에너지를 방충하는 경우도 발생되는데, 이러한 경우를 막기위해 반도체의 표면에 scavenger나 defect가 존재할 경우 재결합을 막아주는 효과가 있다고 알려져 있다. 일반적으로 광촉매를 이용한 VOC 제거 반응은 다음과 같은 반응식에 의해 이루어진다.[4] 이 반응식에서 에너지원은 빛에너지가 되겠다.

$$C_xH_yX_z + (x + (y-z)/4)O_2 \rightarrow xCO_2 + zH^+ + zX^- + ((y-z)/2)H_2O$$

가장 널리 알려진 광촉매로는 $TiO_2$를 꼽을 수 있다. $TiO_2$는 다른 반도체들에 비해 큰

band gap을 가지고 있고, valence band의 위치가 유기물을 산화시키기에 충분한 전위를 가지고 있다. 그리고, 가격도 저렴하면서 내구성도 강하므로 광촉매로서 매우 탁월한 장점을 가지고 있는 것이다. 많은 그룹에서 $TiO_2$를 이용한 유기물 분해를 연구하고 있으며, 그 반응성을 높이기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 지금까지의 여러 연구 결과들에 윟면, 전자-정공이 표면으로 이동한 뒤에 가장 먼저 일어나는 반응은 $O_2$가 electron acceptor로 작용하여 $O_2^-$를 생성하는 것이다. 그리고 연속적으로 일어나는 반응 과정을 거쳐서 여러 종류의 activated oxygen species를 만들게 되고, 생성된 산소계 화합물들이 산화제로 작용을 하여 산화반응을 일으킨다. 특히 광촉매 산화 반응 전체에서 전자가 산소로 전달되는 이 과정이 전체 반응의 rate-determinig step으로 작용한다는 연구 결과도 있다. 최근 활성이 좋다는 몇몇 $TiO_2$를 기상 $CH_3Cl$ 반응에 적용하여 그 반응성 비교와 각 촉매간의 차이를 통해 반응성에 미치는 요인들에 대해 알아보기로 한다.

## EXPERIMENTAL

### 시약

반응에 광촉매로 쓰일 $TiO_2$는 Aldrich $TIO_2$ Anatase(99.99%), Degusa P25와 Hombikat UV100이다. 반응물로 쓰인 Chloromethane(Methyl Chloride)는 Aldrich사의 순도 99.5+% $CH_3Cl$을 사용하였다.

### 촉매특성 분석

촉매물질의 특성과 물성을 비교하기 위하여 BET, XRD, UV DRS, TGA 등을 사용하였다. XRD는 MAC Science Co. 사의 M18XHF모델로 광원은 CuKα (λ =1.5405□을 사용하였고, 40kv, 200mAdml X-ray gun으로 10-90° 범위에서 4°/min의 scanning speed로 X-ray를 조사하여 XRD pattern을 얻었다. BET는 Micrometrics사 ASAP 2010모델의 surface size analyzer를 사용하였다. UV-VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy 분석은 200nm에서 500nm까지 scanning하면서 빛의 흡수가 일어나는 파장을 측정하였다.

### 반응 방법

반응실험은 flow circulation형태의 반응 장치를 이용하여 수행하였다. 반응기 전체의 부피는 40cc이고, UV가 조사되는 부분은 quartz disc를 사용하였다. 반응에 사용된 램프는 oriel사의 500W Hg lamp(Model#6285)를 사용하였고, 수평방향의 UV를 이용하기 위해 촉매는 quarz plate위에 테잎을 사용하여 고정시켜 빛을 수직으로 받을 수 있도록 하였다. 반응에 사용된 반응물 $CH_3Cl$의 농도는 1000ppm 이었고, 반응온도는 25℃, 반응기의 압력은 1기압이었다. UV램프에 섞여 나오는 IR선을 흡수하기 위해 water filter를 사용하였으며, 반응기 부근의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 cooling water를 사용하였다.

### 분석 방법

반응 전후의 농도를 측정하기 위해 flow circulation system 중간에 sampling loop를 사용하여, 분석을 하였다. 반응물($CH_3Cl$)의 감소량 측정 분석에는 gas chromatography (HP5890series II,FID)를 생성물($CO_2$)의 증가량 측정 분석에는 gas chromatography (HP5890series II,TCD)를 사용하였다. 반응 시간은 3시간으로 1시간마다 sampling loop를 통해 gc에 gas를 유입하여 분석하였으며, lamp를 켠 처음 15분은 lamp의 출력이 일정하지 않으므로 반응 시간에서 제외되었다.

## RESULTS AND DISCUSSION

반응에 쓰인 각 촉매들의 특성을 분석해 본 결과 같은 $TiO_2$의 조성으로도 서로 다른 특성을 보였다. Aldrich사의 Anatase $TiO_2$는 순도 99.99%이고, Degusa P25는 Anatase와 Rutile의 혼합형태

| $TIO_2$ | BET area($m^2$/g) | Anatase/Rutile |
|---|---|---|
| Aldrich Anatase | 8.6 | 99.99/ |
| P25 | 55 | 74/26 |
| Hombikat | 280 | - |

표1. 각 $TiO_2$들의 특성분석 결과

이다. 각각의 $TiO_2$의 BET값을 보면 표1에서와 같이 Aldrich Anatase는 8.6$m^2$/g, Degusa P25는 55 $m^2$/g, 그리고 Hombikat UV100은 280 $m^2$/g을 나타내었다. 각각의 $TiO_2$들을 유해유기 화합물 분해반응에 사용하면 어느 광촉매를 사용한 분해반응도 마찬가지이지만 일반적인 산화반응과 비슷한 생성물이 나타난다. $CH_3Cl$의 경우 분해되어 $CO_2$, $H_2O$, HCl이 생성되는 것으로 알려져 있다. 광촉매를 이용한 기상반응을 통해 $CH_3Cl$을 분해하기 위하여 반응장치를 구성하였고, 이를 이용하여 반응성을 확인할 수 있었다. 먼저, blank test를 하기 위해 촉매를 넣지 않은 상태에서 반응장치를 구성한 뒤에 3시간동안 $CH_3Cl$의 농도변화를 확인하였다. Blank test는 UV lamp를 켜놓은 상태에 대해서 확인을 하였다. 그리고, 각각의 $TiO_2$에 대한 반응 결과와 함께 그림1에 나타내었다.

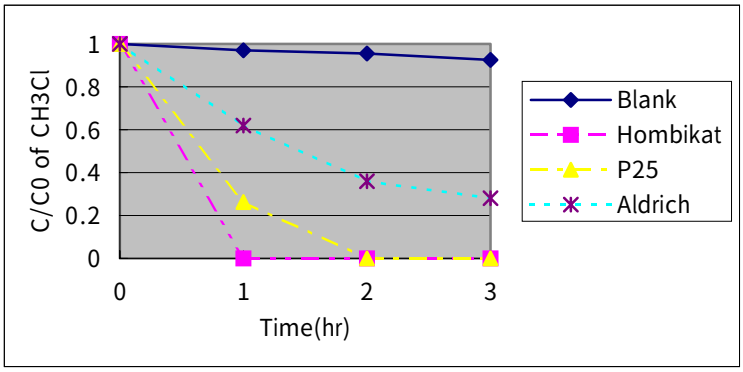


그림1. 다양한 $TiO_2$를 이용한 $CH_3Cl$ 분해 반응
Reaction Condition : Catalyst 10mg,
$CH_3Cl$ 1000ppm, 25℃, Volume 40ccCatalyst : $TiO_2$

UV를 조사한 상태에서 실시한 blank test의 결과 조금씩 $CH_3Cl$의 농도가 감소하는 것은 sampling loop로 빠져나가는 부피만큼 농도가 변하여 감소한 것으로 나타났다. 그리고, 기상 광촉매 반응에서 $TiO_2$를 촉매로 사용할 경우, 반응이 진행됨을 3시간 동안의 반응 결과로 알 수 있었다. 이때 사용된 촉매는 10mg이고, 반응 온도는 25℃이었다. 3시간 동안 반응한 결과 $CH_3Cl$의 농도가 초기 농도 1000ppm에서 점차 줄어듦을 보여주고 있다. 반응성의 경우 1시간 동안의 conversion으로 비교를 하면 Aldrich $TiO_2$ Anatase의 경우 38%, Degusa P25는 77%, 그리고 Hombikat은 100%에 가까운 결과를 보였다. 이 실험에서 Hombikat이 일반적으로 좋은 활성을 보인다는 Degusa P25보다 더 좋은 결과를 보였다. 그리고, Aldrich $TiO_2$ Anatase의 경우 가장 낮은 활성을 보였다. 이는 일반적으로 Rutile보다 Anatase가 더 좋은 활성을 보인다[5]는 Crystalinity의 문제보다는 다른 요인이 크게 작용한 것으로 보인다. 다른 요인으로 생각되는 점 가운데 가장 눈에 띄는 것은 표1에서 보는 바와 같이 Hombikat이 다른 TiO2 촉매들에 비해 BET area가 매우 큼을 알 수 있다. crystalinity에 큰 차이가 없다면 BET area가 큰 촉매가 반응성도 훨씬 좋게 나타난다는 것을 보여준다. 특히 $CH_3Cl$과 같은 분자크기가 작은 유해 유기물질에 대해서는 BET area가 반응성에 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수가 있다. 그리고, Hombikat의 SEM 사진을 보면 표면에 잔금이 많은 모습을 보여주는데, 이것이 표면적을 넓히는데 큰 영향을

끼친 것으로 보인다. $CH_3Cl$과 같은 작은 분자량과 부피를 가지는 유해 휘발성 유기물질의 광촉매 산화 반응에 있어서 Degusa P25보다는 Hombikat이 더 좋은 반응성을 보이는 것으로 미루어 비슷한 Crystalinity를 가진 광촉매간에는 BET area가 큰 촉매가 더 좋은 반응성을 보인다는 것을 알 수 있다.

## References

[1] K. I. Zamaraev, Catal. Rev.-Sci. Eng., 22(2), 261-324, 1980
[2] M. Ahokkumar, Int. J. Hydrogen Energy, 23(6), 427-438, 1998
[3] Jose Peral, J. Chem. Technol. Biotechnol., 70, 117-140, 1997
[4] Dhananjay S Bhatkhande et al., J. Chem. Technol. Biotechnol., 77, 102-116, 2001
[5] Humin Cheng et al., Chem. Mater., 7, 663-671, 1995