

**고도산화/환원(태양)광화학반응을 이용한
대기/토양오염물질해독**

Detoxification of Contaminated Air/Soil Utilizing Advanced
Oxidation/Reduction(Solar-Driven) Photocatalysis

연 구 기 관

한국에너지기술연구소

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부장관 귀하

본 보고서를 “고도산화/환원(태양)광화학반응을 이용한 대기/토양오염물질해독” 과제의 보고서로 제출합니다.

2000. 10. 27.

주관연구기관 : 한국에너지기술연구소

주관연구책임자 : 이 태 규

연 구 원 : 전 명 석, 주 현 규

협동연구기관명 : 미국캘리포니아공대 (CalTech),
독일태양에너지연구소 (ISFH)

협동연구책임자 : Michael R. Hoffmann

Detlef W. Bahnemann

요 약 문

I. 제 목

고도산화/환원(태양)광화학반응을 이용한 대기/토양오염물질해독

II. 연구 개발의 목적 및 필요성

토양(물)과 대기는 생명체에 가장 중요한 환경으로, 환경 보존 및 오염 방지에 대한 관심은 산업화와 아울러 전 세계적인 관심과 우리의 대상이 되고 있다. 이와 같은 환경오염을 방지하기 위해서는 국내외적으로 환경보호를 법령화하여 우선 오염원을 최소화하는 대책과 아울러 이미 오염 수준이 높은 지역은 각종 처리기술을 개발하여 적용시킴으로써 환경오염에 의한 인류의 피해를 최소화하여야 한다. 현재 오염물질로 문제화되는 것은 주로 석유화학공업에서 발생하는 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 비롯하여 다환성 방향족탄화수소 및 염소계화합물, 각종 산업공장에서 발생하는 유독성 물질을 함유하는 폐수 및 유해 VOC등이 문제시되고 있다. 이 화합물은 자연계에서 분해가 지연되며, 생태계를 따라 인간을 비롯한 생물체에 유입되어 극독성 및 발암성을 일으키는 물질들이다. 이러한 이유로 본 연구사업에서는 전 세계적으로 공통적으로 심각하게 대두되고 있는 수질오염 및 대기오염 환경문제를 해결하기 위하여 본 국제공동연구사업의 참여기관 KIER, ISFH, California Institute of Technology 등이 보유하고 있는 기반기술을 응용, 활용하여 유독성 환경오염물질을 광화학적 고도산화/환원처리에 의하여 분해시키는 시스템의 실용화를 목표로한 기반기술의 축적을 목표로 하였다.

광촉매를 이용한 환경처리 기술은 처음에 에너지생산의 목적으로 연구되어온 이 후, 20여년 동안 실용화되지 않았다가 1989년경에 환경분야로의 발생의 전환이 이루어진 후, 시스템 구성/운전의 용이성 등의 장점으로 인하여 세계 여러 연구진들에 의해 개발이 진행되어오고 있어 많은 진전이 이루어지고 있는 상태이다. 다시 말하면 본 제안기술은 기존의 다른 환경개선기술들에 비하여 처리대상 화학물질의 다양성, 그리고 처리 후 또는 처리과정에서 2차 오염의 가능성이 없다는 두드러진 장점으로 인하여, 수질개선(폐수처리, 지하수 오염물질 처리, 음용수 정수 등), 대기개선(탈질, 탈황, 이산화탄소 고정화, 각종 HC 분해처리, VOC 처리 등), 악취제거, 실내공기정화, 전자제 적용 등의 막대한 시장규모 확보 가능성이 충분하다는 장점을 갖는다하겠다. 그러나 아직까지 낮은 효율의 광촉매, 해석되지 못한 반응 경로, 그리고 촉매고정화의 효율감소, 반응기 설계 등 아직도 완전히 해결하지 못한 많은 부분에서 끊임없는 연구

가 진행 중에 있다. 국내에서도 한국에너지기술연구소의 태양에너지변환연구센터의 연구착수를 시점으로 1998년 말에 이르러서는 많은 대학과 기업 그리고 일부 연구기관에서 관심을 갖고 연구에 착수하거나 상업성에 예민하게 반응을 갖는 기업들이 생기기 시작하였는데, 이러한 현상을 근거로, 선진국에 의존(막대한 로얄티 지출 등)하지 않고, 환경을 정화하며 궁극적으로 환경산업을 통한 경제/사회적 효과를 얻기 위하여 이 기술의 연구가 반드시 필요하리라 할 것이다. 또한 다른 측면에서 OECD에 가입한 한국에 대한 OECD의 환경평가는 환경수준이 회원국들보다 뒤떨어져 있다고 보고된 바 있다. 이 평가에 의하면 한국의 대기오염 저감을 위한 에너지 가격조정과 오염배출허용기준을 강화하는 등 환경관리를 보다 엄격히하여야 한다고 하였다. 이와 같이 세계적으로 환경규제의 강화가 진행되고 있으며, 세계적으로 대두되고 있는 지구환경 및 인류보전을 위한 환경오염방지과 환경오염 해결 그리고 환경친화적 사업의 필요성 등이 이미 사회적인 문제로 나타나고 있다. 따라서 국내외로 강조되고 있는 환경문제 해결의 한 방안으로 활용될 수 있는 고도 산화/환원 광화학시스템의 개발은 화석연료의 사용 없이 청정에너지인 태양에너지만으로도 수처리하는 물론 대기/토양오염물질 처리에 이용될 수 있는 사회적 파급효과가 극대화될 수 있는 새로운 영역이다. 즉, 국민건강을 넘어선 범 세계적인 인류사회의 복지에 이바지할 수 있는 환경기술의 확보가 가능하다.

III. 연구 개발의 내용 및 범위

- (1) High quantum yield(high photonic efficiency)의 광촉매 제조기술 확립
 - 액상용 ; 약 40% 이상(traget material에 따라서 다소 다름)
 - 기상용 ; 약 20 % 이상. 고온에서도 안정하여야함.
 - mixed oxide, metal doped photocatalyst 등
- (2) High degradation efficiency의 Immobilization 기법 확립
 - 충전용 광반응기 ; 평균 95% 이상 처리능력
 - 박막형 광반응기 ; 평균 95% 이상 처리능력
 - OFR 광반응기 ; 평균 95% 이상 처리능력
- (3) 환경개선용 광반응기의 최적화 ; 수질, 대기, 토양 오염물질 처리용
 - 실용화 모델의 정립
 - 현장적용 방안확보
- (4) 고도 산화.환원 공정의 연계시스템 방안 수립

IV. 연구개발 결과

수행된 연구개발 내용을 살펴보면 크게 네 가지로 다음과 같이 분류할 수 있다.

- 광촉매제조 : 순수광촉매, 혼합광촉매 (Fe, Ni, Zn 외 다수 등) 및 분석
- 광촉매의 효율향상 (전자/정공 재결합 방지)을 도와주는 물질첨가 (modification)
- 다양한 광반응시스템 구성 및 운용
 - 광촉매가 코팅된 유리구슬 충전식 광반응시스템 (기상처리용)
 - 평판유리 시스템 (기상처리용)
 - 슬러리형 (수처리용)
 - OFR반응시스템 (수처리용/기상처리용)
- 대상 오염물질 다양화 : DCA 분해실험 (actinometry 병행), VOC (TCE/PCE), 톨루엔, MTBE.

각각의 분류별로 많은 실험이 수행되었는데, 자세한 내용은 '연구개발 수행내용 및 결과'에서 언급하기로 하고 여기서는 대략적인 결과만을 서술하고자 한다. 제조된 미세입자 광촉매 중 Fe/Ti 혼합광촉매가 410nm 정도부터 흡수가 일어나고, 효율도 매우 증가한 결과를 보여주었다. 또한 여기에 Pt가 담지되었을 경우 더 큰 효율향상을 확인할 수 있었으며 DCA분해를 통한 효율측정에서는 40%가 넘는 결과를 확인할 수 있었다. 유독성 VOC의 기상처리(TCE)에서 유리구슬에 코팅한 TiO₂를 충전하여 반응한 결과 순수 TiO₂가 최종 20초 반응시 90-95% 이상의 분해율을 나타내었고, 광촉매의 반응에 있어서 UV intensity, oxygen, humidity 등이 반응을 유발하는 중요한 factor로서 미량의 산소공급 하에서도 TCE는 빠르게 제거되나 반응에서 생성되는 TCE의 중간생성물도 산소공급이 증가되면서 제거되는 경향을 볼 수 있었고 이는 산소가 excite된 TiO₂의 recombination을 막아주기 때문이다. 반응에 있어서 수분공급 역시 중요한 factor 중의 하나인데 반응에 필요한 일정 수분이상의 공급은 반응에 큰 영향을 주지 않으며 반응에 필요한 수분의 적정 percentage가 있으며 본 실험의 결과는 약 50% 정도로 나타났다. TCE는 산소농도가 적어도 빠른 시간에 제거가 되었으나 반응결과 중간생성물로 chloroform, trichloroacetic acid(TCAA), tetrachloroethylene (PCE), pentachloroethane, hexachloroethane 이 검출되었으며 이에 대한 각각의 정량분석은 이루어지지 않았으나 산소를 증가시키면서 GC 에 분석된 chromatogram 상의 peak 도 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 인공광원 대신 옥외에서 태양광 반응시 TCE의 반응이 잘 되었으며 태양광의 intensity 측정결과 3650-4000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 에서 인공광원보다 더 우수한 반응결과를

얻을 수 있었고 AOP에 태양에너지와 UV 램프를 병행하여 사용한다면 오염물질 제거와 함께 에너지적인 측면에서 경제적이 될 수 있다는 결론에 도달하였다. 또한 혼합광촉매의 경우 TiO_2 고유의 bandgap energy에 변화를 주어 다양한 파장범위의 빛을 이용할 수 있으나 기상오염물 실험결과에서는 순수 TiO_2 의 효율이 가장 좋았으며 Ni이 함유된 혼합광촉매가 Fe가 혼합된 광촉매보다 TCE의 분해가 잘 되었고 여기서 광촉매의 Fe 함유가 너무 많으면 (50% Fe-Ti 경우) 반응이 잘 되지 않았다. TiO_2/UV 에 다른 산화제와 병행하여 사용한다면 효과를 더욱 극대화할 수 있다고 사료된다.

TiO_2 가 코팅된 optical fiber reactor(OFR)를 이용하여(사용한 광섬유의 길이, 광섬유 수, TiO_2 코팅 방법(TiO_2 slurry, sol-gel process), 코팅두께, 빛의 세기) 휘발성 유기 염소화합물 중의 하나인 C_2Cl_4 (Perchloroethylene, PCE), C_2HCl_3 (Trichloroethylene, TCE)를 대상 반응물질로 기상 중에서 연구를 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 광섬유 위에 TiO_2 를 코팅하는 기술(slurry상의 TiO_2 , sol-gel법에 의한 TiO_2 코팅)을 확립하였으며, 이를 활용한 TiO_2 가 코팅된 OFR시스템을 제작기술을 확보하였다. 슬러리상의 TiO_2 를 사용할 경우 그 농도는 5 wt.%가 가장 높은 광촉매활성을 나타내었다. TiO_2 가 코팅된 광섬유의 수가 많을수록, 광섬유의 길이가 길수록 TCE와 PCE의 높은 제거효율을 얻을 수 있었으며, 이것들의 상관관계를 구할 수 있었다. 또한 Sol-gel법을 이용하여 TiO_2 를 코팅할 경우 광촉매 활성에 대한 막막두께의 의존성을 알 수 있었고, 빛의 강도의 증가에 따른 반응속도는 비교한 빛강도 내에서는 직선적으로 증가하였다. 이러한 실험에서는 펄스의 영향도 조사되었는데, 반응에 대한 pulse의 영향은 빛강도가 작을수록 크게 나타났다. 반응에 대한 수분의 영향은 상대습도에 크게 의존하였고, TCE와 PCE의 기상중 광촉매 반응에 있어서 반응기구를 예측하였다. 톨루엔의 경우는 안정한 결합인 벤젠고리의 영향으로 TCE보다 매우 느린 반응속도를 나타내었다.

슬러리형 반응기를 사용한 수용액 상태의 MTBE를 분해하였을 경우 사용된 실험조건에서 0.05 mM MTBE 분해는 약 3시간 30분 소요, 0.5 mM의 경우 약 5시간 소요, 그리고 1.0 mM의 경우 약 7시간이 소요되었다, 0.5mM의 초기 MTBE의 경우 pH별로 속도상수 $1.7(\text{pH}=6.5)$, $1.2(\text{pH}=3)$, $0.75(\text{pH}=11)$ [$\times 10^{-4}$ 1/sec]을 얻었으며, 1mM의 경우는 0.48×10^{-4} 1/sec로 확인되었다. 실내모사장치를 활용한 평판에 코팅된 광촉매활용 TCE, PCE분해 결과 사용된 조건에서 약 40%가 분해되었는데, 이 반응시스템의 경우는 대상오염물질의 유동이 적어 질량이동이 어려웠던 점과 램프와 광촉매 코팅층간의 거리가 너무 멀었다는 문제점이 지적되었다.

V. 연구개발 결과의 활용계획

광촉매를 활용한 환경개선 대상은 수질의 액상은 물론 대기, 토양, 주거/산업장 공간 공기 정화 등의 오염물질의 기상처리에도 활용되고 있으며, 다음과 같은 물질들이 분해가 가능한 것으로 이미 알려져 있다 ; 2-ethoxyethanol(commonly used industrial solvent), methyl vinyl ketone(industrial pollutant in waste water), phenol, halophenols(2-chlorophenol), Halogenated substrates, Surfactants, Toxic phosphorus- containing substrates. 광촉매화학 반응에 의하여 분해가 가능한 물질들은 할로젠화 유기물질, 방향족 유기물질, 휘발성 유기물질, 개면활성제, 암모니아, 질소산화물(NOx), 황화합물(SOx, H₂S 등) 등 600여 성분이상으로 종류가 매우 다양하여 일반 화학공업, 석유화학공업, 정밀화학, 염료공장, 도료공업, 드라이클리닝 공장 등에 일차적으로 적용이 가능하다(Chem. Rev. 95(1995)). 이와 더불어 축산 배설물 발효공장, 음식쓰레기 발효공장 등의 악취제거와 전자회사의 가전제품 (전자렌지, 냉장고, 오븐 등)의 냄새제거에 활용이 심각하게 논의되고 있다(일본공업재료 1, 1999; Personal communication w/ 삼성전자, LG전자). 유해 유기물질 등의 분해처리 뿐만이 아니라 중금속 이온의 환원 회수분리에도 활용이 가능하며, 폐수처리, 지하수처리, 음용수 정수 및 살균에 활용이 가능하며(Transactions of the ASME, 119 (1997)), 본 기술은 이미 일부 석유화학관련 산업체에서 관심을 갖고 있는 해양유출유 처리에도 응용이 될 수 있는 분야이다(Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) ; Personal communication w/ SK석유).

앞에서 언급한 모든 각종 지구환경개선 시스템 구성은 물론 주거환경개선 즉, 실내공기정화, 환경 호르몬 제거 시스템 구성에도 기반이 되는 기술이며, 더 나아가 소독, 살균을 비롯한 의료응용도 가능하고, 최근 국내외로 연구를 착수하고자 하는 자기정화용 조명등, 자기정화용 유리창이나 터널 내의 자동차 배기가스를 광분해 처리할 수 있는 터널 조명등에 코팅할 수 있는 필수적인 기술이다. 미래에 확보될 수 있는 활용의 예는 이산화탄소의 변환 연료화(메탄, 메탄올) 연구(J. photochem. photobiol., 113 (1998)와 저가의 습식태양광화학전지의 개발로서 기존의 고체 반도체 태양전지에 대체할 수 있는 새로운 발전(S. E. M. and S. C. 32 (1994)과 화학연료합성 시스템을 구축하는데 필수적이며(일간공업신문, 98), 이 적용은 태양광 조건이 우수한 기후를 가지고 있으면서, 전기공급이 어려운 곳(UN통계로 전세계인구의 80% 또는 적도부근의 2백만 마을)에 적용성이 뛰어나다. 여기에 물분해 수소제조까지 환경/대체에너지를 망라하는 활용의 예에 적용하고자한다.

SUMMARY

I. Title

Detoxification of contaminated air/soil utilizing advanced oxidation/reduction (solar-driven) photocatalysis

II. Objectives and Significance

Since hazardous wastes and toxic chemicals pose complex environmental problems by directly affecting the soil, water, and air, which are the most important factors to the human, attempts have been made to address the magnitude of environmental contamination by establishing the safety guidelines and regulations. Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene polycyclic aromatic hydrocarbons and chlorinated phenols derived from petroleum processing and industrial plant were the main concerns to the risk of human health. These toxic chemicals are mutagenic and carcinogenic to the living organisms and also extremely resistant to degrade in nature and lipophylic and insoluble in water and thus tend to biologically be concentrated in tissues of organisms at different levels of food chain. For this reason, this research project has aimed at getting core technologies on photocatalysis, which are necessary to commercialize environmentally benign contaminated water/air treatment system, in cooperation with caltech and ISFH.

Photocatalytic treatment technology has been investigated and developed by many researchers from 1989 when it was first considered in terms of 'environmental applications' instead of water-splitting to produce hydrogen which had not been commercialized for 20 years. This is mostly due to the ease of system construction and operation. However, in many research areas such as the efficiency, reaction mechanism, immobilization, and reactor design, tremendous efforts has been made.

While, in Korea, photocatalytic reaction system attracted many researchers' and company's interest about a year ago, research center at Korea Institute of Energy Research (KIER) has performed a variety of related topics - preparation and characterization of photocatalyst, contaminated liquid and gas treatment/remediation - for

6 years. Because researchers at KIER has recently focused on commercialization based on its experience, this effort has obviously helped solve the difficulties that many medium and/or large companies encountered to apply the photocatalysis. The significance of this study could be found from this situation.

From the other side of view, as a member of OECD, Korea was reported behind in level among other member countries from environmental evaluation. According to this evaluation they made a comment that Korea needs the regulation of energy price and strengthened pollution emit level to decrease the air pollution in Korea. These needs are quite global trends nowadays and arise as international issues. Therefore, advanced oxidation technology, especially photocatalysis, which is the most appropriate one that is able to resolve these problems and use solar energy should be investigated further. Doing so, we can achieve not only the domestic clean environment but also the global mankind welfare and economic and cultural side-effect.

III. Contents and Scope of Project

- (1) Preparation of photocatalyst with high quantum yield (photonic efficiency)
 - water phase ; over 40% (depending on target materials)
 - gas phase ; over 20%. stable at high temperature
 - mixed oxides, metal-doped etc.
- (2) Immobilization with high degradation efficiency
 - packed type ; over 95% (averaged)
 - thin film type ; over 95% (averaged)
 - OFR type ; over 95% (averaged)
- (3) Optimization of photocatalytic reactor for remediation ; water, gas, soil contaminants
 - establishment of commercialization model
 - on-site application method
- (4) Combination of advanced oxidation technologies

IV. Results

The conducted research topics can be divided into four section as follows.

- photocatalyst preparation and characterization ; pure, mixed (Fe, Ni, Zn etc.)
- Increase in photonic efficiency (photocatalyst and reaction parameters modification)
- set-up and operation of various photocatalytic systems
 - Packed type of TiO₂-coated glass beads (for gas treatment)
 - TiO₂-coated flat glass plate (for gas treatment)
 - Slurry type (for water treatment)
 - OFR type (for water/gas treatment)
- Treatment of various target materials ; DCA, VOCs(TCE/PCE), toluene, MTBE

Detailed results and discussions according to aforementioned four sections are mentioned in 'Chapter 3. Comments and Results', Only the summarized results are following below.

Among prepared photocatalysts, Fe/Ti mixed photocatalyst showed UV/VIS absorbance onset of 410nm and highly increased photonic efficiency. When Pt was deposited on this, much higher efficiency resulted with over 40% in case of DCA degradation.

Photocatalyst-coated glass beads were packed in tubular type reactor. In this work, target compound was TCE and photocatalysis was conducted at various experimental conditions. Firstly, TiO₂ and mixed oxides (Ni-Ti, Fe-Ti) were synthesized and coated on glass beads. photocatalytic degradation rate of TCE with pure TiO₂ was highest ; It was observed that pure TiO₂ > Ni/Ti > Fe/Ti. Results showed that important factors were concentration of O₂, relative humidity, and UV intensity in this experiments. Secondly, five intermediates were identified by GC-MS analysis, and they are chloroform, trichloroacetic acid (TCAA), tetrachloroethylene (PCE), pentachloroethane, hexachloroethane. Thirdly, solar irradiation experiments were performed with various photocatalysts. Although experiments were affected by weather condition in terms of light intensity, the feasibility of solar-driven detoxification has been obtained through outdoor experiments.

Using TiO₂-coated optical fiber reactor (OFR) two chlorinated organic compounds, TCE and PCE, were degraded This set of experiment included varied parameters such as

optical fiber number and length, coating method, coated width, and irradiation. The degradation efficiency increased as the length and number of optical fiber increased. Slurry concentration of 5wt% of P25 in water showed the best photocatalytic efficiency. In the case of using sol-gel method for coating, efficiency was dependent of coating width. Within the investigated range of irradiation efficiency increased linearly. The effect of pulse irradiation was observed, especially in lower irradiation. Relative humidity was also a critical factor and reaction mechanism was also postulated. Toluene seemed to be more difficult to degrade than TCE/PCE because of stable benzene-ring structure.

MTBE degradation in slurry type reactor was carried out, resulting in 3 and half hr ($C_0=0.05\text{mM}$), 5 hr ($C_0=0.5\text{mM}$), and 7 hr ($C_0=1.0\text{mM}$). According to the pH of MTBE solution, rate constant of 1.7, 1.2, and 0.75 [$\times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$] for pH=6.5, 3, and 11 respectively with the initial concentration of 0.5mM ($0.48 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ for 1mM). Indoor simulated chamber was used for TCE/PCE degradation with TiO_2 coated flat plate. Because the mass transfer was restricted and the long distance between lamp and coated plate were not optimized, only 40% of the compounds was eliminated.

V. Application Plan

Photocatalysis application in environmental remediation includes contaminated water, air, soil, and indoor working/living places. It has been reported that those compounds such as common solvents, ketones, phenols, halogenated substances, surfactants, toxic phosphorous-containing substances were successfully treated in a photocatalytic way. These compounds sum up about 600 species from all kinds of elution sources. In addition, odor substances from foods, farm lands, and households electronics have been seriously considered as another application area. Not only this harmful compounds treatment but metal ions reduction and separation and spilled oils treatment are also applicable. When highly efficient nano-sized photocatalyst can be prepared, self-cleaning lamps, glass, and inner wall materials in tunnel are also developed in the near future. In the long term, this technology is exposed to "energy" issues such as wet-solar cells, CO_2 reduction to useful fuel, and hydrogen production from water.

Among mentioned categories, several fields have already been selected early commercialization, and some have been investigated, and others have started being investigated internationally. This center at KIER has covered organic detoxification in liquid and gas phase, and self-cleaning materials with nano-sized photocatalyst. Wet-solar cells and hydrogen production from water have been just started. In Korea, several venture companies established recently and units of a couple of big company has seriously been interested in photocatalysis application. With a cooperation of these companies, research trends have been tried to direct commercialization step by step.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	1
Section 1. Background	1
Section 2. Photocatalyst and Photocatalysis	3
1. Overview	3
2. Principle	4
3. photocatalysts and Its preparation.....	7
가. Photocatalysts	7
나. Preparation Methods	10
4. Modification and Characterization	10
가. Modification	10
나. Characterization	12
5. References	18
Chapter 2. Present Condition of the Technology Development.	23
Section 1. R & D	23
Section 2. Technology Development Trends.....	24
1. Domestic	24
2. Foreign	24
Chapter 3. Contents and Results	26
Section 1. Experiments	26
1. Photocatalyst Preparation	26
2. Characterization	27
3. Water Treatment	29
4. Gas treatment	32
Section 2. Results	36
1. Photocatalysts	36
2. TiO ₂ -coated glass beads reactor	47

3. MTBE(<i>l</i>) degradation with OFR	62
4. Gaseous TCE, PCE, Toluene degradation with OFR	64
5. TCE, PCE degradation of indoor simulator	66
6. Systematic factors for OFR	68
6-1. Effect of the number of fibers	68
6-2. Effect of Sol property	71
6-3. Effect of Light Intensity	74
6-4. Effect of Pulsed Light	76
6-5. Effect of Relative Humidity	79
Chapter 4. Research Achievements and Contributions	81
Section 1. Achievements	81
Section 2. Contributions	86
Chapter 5. Application Plan	88

목 차

제 1 장 서론	1
제 1 절 연구 배경	1
제 2 절 광촉매 및 광화학반응	3
1. 개요	3
2. 광촉매 원리	4
3. 광촉매 종류 및 제조기술	7
가. 광촉매 종류	7
나. 광촉매 제조 기술	10
4. 광촉매 개선 및 평가기술	10
가. 반도체 광촉매 개선기술	10
나. 반도체 광촉매 평가기술	12
5. 참고문헌	18
제 2 장 국내외 기술개발 현황	23
제 1 절 기술개발분야	23
제 2 절 국내외 기술개발 동향	24
1. 국내의 기술동향	24
2. 국외의 기술동향	24
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과	26
제 1 절 실험	26
1. 광촉매 제조	26
2. 광촉매 특성 분석	27
3. 수치리 장치	29
4. 기상처리 장치	32
제 2 절 실험 결과	36
1. 제조된 촉매 결과	36
2. 유리구슬 충전형 반응기	47

3. OFR활용 액상 MTBE 분해	62
4. OFR활용 기상 TCE, PCE, toluene 분해	64
5. 실내모사 장치 활용 TCE/PCE 분해	66
6. OFR 시스템 구성 변수	68
가. 광섬유에 코팅된 TiO ₂ 의 characterization과 가닥수 영향 조사	68
나. 코팅줄 조건별 반응성 조사	71
다. 빛세기 영향	74
라. 펄스빛의 영향	76
마. 상대습도의 영향	79
제 4 장 연구개발 목표 및 달성기여도	81
제 1 절 연구개발 목표 달성도	81
제 2 절 대외기여도	86
제 5 장 연구개발 결과의 활용계획	88

그 립 목 차

[그림 1- 1] 금속과 반도체의 광여기 기작	5
[그림 1- 2] 반도체 계면에서의 전자전이 (광화학반응의 열역학적 조건).....	7
[그림 1- 3] 금속산화물 액상 제조방법	11
[그림 1- 4] Si와 GaAs 흡광스펙트럼 비교	15
[그림 1- 5] $TiCl_4(+)$ 와 $Ti(OCH(CH_3)_2)_4(O)$ 의 가수분해에 의해 합성된 나노크기 TiO_2 콜로이드의 흡광스펙트럼	16
[그림 1- 6] 빛가시 금속이온(Fe^{3+} , V^{4+} , Ru^{3+})으로 도핑된 TiO_2 입자 내에 trap된 전자의 transient absorption(@600nm) decay 비교	17
[그림 3- 1] 광촉매 입자 제조용 진공 evaporator	26
[그림 3- 2] 광촉매 효율 분석장치	29
[그림 3- 3] 수처리용 광반응장치	30
[그림 3- 4] OFR (at Caltech)	31
[그림 3- 5] 유리쿠션 충전형 반응기	34
[그림 3- 6] <i>In-situ</i> FTIR 분석용 반응기	34
[그림 3- 7] OFR (at KIER)	35
[그림 3- 8] 광촉매가 코팅된 평판형 유리판 사용 반응기	35
[그림 3- 9] 제조된 광촉매들의 활성비교	36
[그림 3-10] Plot of $\ln(\alpha)$ vs. photon energy for various Fe/Ti.	38
[그림 3-11] Electron micrograph of 2.5% Fe/Ti	39
[그림 3-12] X-ray photoelectron spectra of Fe 2p level for Fe/Ti.....	39
[그림 3-13] X-ray diffraction pattern of 10% Fe/Ti	40
[그림 3-14] Photonic efficiencies of thermally treated 10% Fe/Ti. (dotted : anatase TiO_2 , solid : rutile TiO_2)	41
[그림 3-15] Photonic efficiencies with Fe/Ti mixed oxide colloids at different iron contents (1mM DCA, O_2 , at pH=3)	42
[그림 3-16] The relative position of used cut-off filters & The feasibility of 385nm cut-off filter with 10% Fe/Ti photocatalytic degradation of DCA.....	43

[그림 3-17] 충전용 광촉매가 코팅된 유리구슬	47
[그림 3-18] The adsorption of TCE as a function of residence time at three different relative humidities	48
[그림 3-19] The photocatalytic degradation of TCE as a function of oxygen concentration	49
[그림 3-20] The photocatalytic degradation of TCE with respect to humidity (TCE initial concentration : 60 ppm, reactor temperature : 25-30 ℃) & The photocatalytic degradation of TCE with respect to humidity (TCE initial concentration : 300 ppm, reactor temperature : 25-30 ℃)	50
[그림 3-21] Temperature effect on photocatalytic degradation of TCE.....	51
[그림 3-22] The chromatogram of TCE and intermediates by GC-MSD	53
[그림 3-23] The reaction pathway for photocatalytic degradation of TCE	57
[그림 3-24] The photograph of PTC photocatalytic reactor	58
[그림 3-25] The comparison of UV lamp and solar irradiation (TCE initial concentration : 300 ppm, pure TiO ₂ coated on glassbeads)	59
[그림 3-26] The comparison of TCE conversion with three different photocatalysts under solar irradiation (TCE initial concentration : 300 ppm).....	60
[그림 3-27] The comparison of TCE conversion with various photocatalysts under lamp and solar irradiation	61
[그림 3-28] Photocatalytic Degradation of MTBE Using OFR	63
[그림 3-29] Photocatalytic Degradation of MTBE Using OFR (0.1mM, t _{on} =800ms t _{off} =200ms)	63
[그림 3-30] OFR활용 TCE/PCE 분해	64
[그림 3-31] OFR활용 TCE/PCE 분해 (lamp intensity별)	65
[그림 3-32] OFR 활용 Toluene 분해 (initial conc. : 150 ppm, O ₂ 50%, relative humidity 50 % Xenon lamp intensity 1 KW, optic fiber bundle coated P-25 0.5g)	65
[그림 3-33] 실내공기 정화용 광화학반응 모사장치	66
[그림 3-34] 평판유리 코팅형 실내모사 장치 이용 TCE분해	67
[그림 3-35] 평판유리 코팅형 실내모사 장치 이용 TCE분해 (10%Fe/Ti이용)	67

[그림 3-36] 평판유리 코팅형 실내모사 장치 이용 PCE분해 (10%Fe/Ti이용)	68
[그림 3-37] TiO ₂ 가 코팅된 광섬유의 표면분석 (SEM)	69
[그림 3-38] 광섬유에 코팅된 TiO ₂ 의 단면사진 (SEM)	70
[그림 3-39] TiO ₂ 가 코팅된 광섬유의 수에 따른 광촉매 활성 비교 (광촉매: P-25, 5 wt%, 광원: Xenon lamp (600 W), 광섬유길이: 30 cm).....	71
[그림 3-40] TiO ₂ slurry의 농도에 따른 광촉매활성. 광원: Xenon lamp (600 W), 광섬유 가닥수: 10개, 광섬유 길이: 30 cm, PCE 농도: 500 ppm	72
[그림 3-41] 광촉매활성에 미치는 열처리 효과. 광원: Xenon lamp (600 W), TiO ₂ : P-25 5wt.%, 광섬유 가닥수: 10개, 광섬유 길이: 30 cm, PCE 농도: 500 ppm.	73
[그림 3-42] Sol-gel법으로 코팅된 TiO ₂ 의 광촉매활성. 광원: Xenon lamp (600 W), 광섬유 가닥수: 10 개. PCE농도: 500 ppm.	74
[그림 3-43] 램프 출력변 빛의 세기 (@360nm)	74
[그림 3-44] PCE의 광촉매분해에 있어서 빛강도의 영향. 광원: Xenon lamp, TiO ₂ : P-25 5wt.%, PCE: 500 ppm.	75
[그림 3-45] 5wt% TiO ₂ 로 코팅된 30cm 길이 14가닥 광섬유 번들(600W) 활용 아세트알데히드 분해	76
[그림 3-46] PCE의 기상중 광촉매분해에 있어서 pulse의 영향. 광원: Xenon lamp, 300 W, TiO ₂ : P-25, 5wt.%, 광섬유 가닥수: 15개, 광섬유길이: 30 cm, PCE: 500 ppm.	77
[그림 3-47] PCE의 기상중 광촉매분해에 있어서 pulse의 영향. 광원: Xenon lamp, 600 W, TiO ₂ : P-25, 5wt.%, 광섬유 가닥수: 15개, 광섬유길이: 30 cm, PCE: 500 ppm.	78
[그림 3-48] PCE의 기상중 광촉매분해에 있어서 pulse의 영향. 광원: Xenon lamp, 900 W, TiO ₂ : P-25, 5wt.%, 광섬유 가닥수: 15개, 광섬유길이: 30 cm, PCE: 500 ppm.	78
[그림 3-49] PCE의 기상중 광촉매반응에 있어서의 수분의 영향. 광원: Xenon lamp, 600 W, 광섬유 가닥수: 15개, TiO ₂ : P-25, 5wt.%	80

표 목 차

<표 3- 1> GC 분석조건	33
<표 3- 2> GC/MSD 분석조건	33
<표 3- 3> 비표면적 측정 결과	37
<표 3- 4> 펄스 interval별 속도상수	79
<표 4- 1> 연구개발 목표 및 연구내용	81
<표 4- 2> 평가의 착안점 및 척도	82
<표 4- 3> 요약된 연구사업 목표 달성도	84
<표 4- 4> 연차별 추진실적	85
<표 5- 1> 분야별 광촉매 관련 산업체	89

제 1 장. 서 론

제 1 절. 연구배경

광화학에너지를 활용한 신 환경기술은 최근 10여 사이에 유독 유기물 처리나 정화에 관계된 문제들을 해결할 방법으로 세계 도처에서 관심이 고조되고 있는 고급산화법(advanced oxidation processes; AOPs)의 일종이라 할 수 있으며, 이는 기존의 산화제를 직접 이용하는 산화법의 진보적 형태임을 의미한다. 이 고급산화법은 기존의 어떤 산화제보다 강력한 산화력을 지닌 OH 라디칼을 생성시키는 방법들로 구성되어 있는데, 이에는 광촉매, UV, ozone, H₂O₂, electron beam, plasma, 그리고 sonolysis 등과 이들의 가능한 조합으로 이루어진다. OH 라디칼은 생성된 후 대부분의 처리 대상 유기물질을 별도의 작업을 하지 않고 산화시켜, CO₂, H₂O, HCl 등으로 분해시키므로, 기존의 화학적, 생물학적, 물리적 흡착, 촉매이용 방법 등이 다량의 산화제에 따른 부담감, 미생물의 적용여부, 흡착에 의한 2차 처리, 그리고 고가의 귀금속촉매 사용에 따른 경제성 등에 문제점이 지적되어 온 이후 더욱 경제적이고 환경친화적인 방법으로 관심을 모아왔다.

특히 광촉매를 이용한 환경처리 기술은 처음에 에너지생산의 목적으로 연구되어온 이 후, 20여년 동안 실용화되지 않았다가 1989년경에 환경분야로의 발생의 전환이 이루어진 후, 시스템 구성/운전의 용이성 등의 장점으로 인하여 세계 여러 연구진들에 의해 개발이 진행되어오고 있어 많은 진전이 이루어지고 있는 상태이다. 그러나 아직까지 낮은 효율의 광촉매, 해석되지 못한 반응 경로, 그리고 촉매고정화의 효율감소, 반응기 설계등 아직도 해결하지 못한 많은 부분에서 끊임없는 연구가 진행 중에 있다. 광촉매 선정에는 '제2절 2. 광촉매 원리'에서 언급한 것처럼 처리대상 물질의 산화/환원력의 비교, 유독성, 생물학적/화학적 비활성, 그리고 광부식성 여부를 검토해 보아야한다. 그러나 많은 연구결과 대부분의 경우에 TiO₂가 사용되어 지는데, 이는 앞서 언급한 조건을 비교적 만족시키기 때문이다.

대부분의 물질들은 광촉매를 활용한 광화학반응으로 처리가 가능하며, 문헌들에 알려진 처리가능 물질들은 alkanes, aliphatic alcohols, aliphatic carboxylic acids, alkenes, phenols, aromatic carboxylic acids, dyes, PCB's, simple aromatics, halogenated alkanes and alkenes, surfactants, pesticides 그리고 중금속 (Pt⁴⁺, Au³⁺, Rh³⁺, Cr⁴⁺)등이다. 그러므로 이 모든 결과들로부터 광화학반응을 활용한 처리는 가능성의 문제가 아니라, 고효율의 광촉매/광화학반응 시스템 제작에 관련된 경제성의 문제로 귀결된다 하겠다. 이는 1972년 Fujishima와 Honda의

물분해로 시작된 광화학반응의 환경정화에의 적용에 관한 최근 연구경향이기도 하다.

본 국제공동연구에서 목표로 하는 고도산화/환원 광화학환경개선 시스템의 개발은 태양에너지를 활용할 경우 지구상의 수질, 대기, 토양개선 차원은 물론 에너지 소모가 없거나 에너지절약형으로 국내외에서 요구되는 난분해성 유독 유기물처리, 탈색 또는 금속이온처리 등에 활용될 수 있다. 이러한 처리대상물질들에 대한 기존의처리기술과 비교하여 본 기술과 시스템은 운전조건이 수월하고, 에너지소모가 적으며 2 차처리 공정이 생략될 수 있기 때문에 시스템 구성이 단순화되어 초기투자 비용이 절감되고 공정부지가 작아도 설치가 가능하다. 또한 태양에너지의 활용가능으로 운전비용이 크게 절감될 수 있다. 대기처리에 있어서도 각종 유독 유기물질은 물론 NOx 및 SOx의 제거 그리고 이산화탄소의 고정화에도 활용이 가능하기 때문에 시장성은 무한정으로 막대하다. 본 기술을 활용하는 환경개선 시스템의 구성도 고정식, 이동식 그리고 소형처리식으로 처리량의 규모, 수요자 취향에 따라서 다양하게 할 수 있으므로 대기업형 및 중소기업형으로 기업화를 추진할 수 있다. 이와 같은 배경으로 본 사업관련 기술은 기존 보유하고 있는 기술을 바탕으로 선진기술을 접목하는 공동연구사업을 통하여 향후 선진기술에 의존하지 않고 한국독자의 기술을 확보할 수 있도록 하여 과도한 기술도입비가 소모되지 않도록 하여야 한다. 나아가서 개발도상국 또는 제 3의 국가들에 오히려 우리의 기술이나 시스템을 수출할 수 있도록 하여야 할 것이다.

OECD에 가입한 한국에 대하여 OECD의 환경평가는 환경수준이 회원국들보다 뒤떨어져 있다고 보고된 바 있다. 이 평가에 의하면 한국의 대기오염 저감을 위한 에너지 가격조정과 오염배출허용기준을 높히는 등 환경관리를 보다 강화하여야 한다고 하였다. 이와같이 세계적으로 환경규제의 강화가 진행되고 있으며, 세계적으로 대두되고 있는 지구환경 및 인류보존을 위한 환경오염방지와 환경오염 해결 그리고 환경친화적 사업의 필요성 등이 이미 세계적인 문제로 나타나고 있다. 따라서 국내외로 강조되고 있는 환경문제 해결의 한 방안으로 활용될 수 있는 고도 산화/환원 광화학시스템의 개발은 화석연료의 사용 없이 청정에너지 태양에너지 만으로도 수처리는 물론 대기/토양오염물질 처리에 이용될 수 있는 사회적 파급효과가 극대화될 수 있는 새로운 영역이다. 이와 함께 본 공동연구사업에 독일과 미국 그리고 한국이라는 서로 다른 대륙의 연구기관과 독일의 ISFH가 주도하여 시리아, 리비아, 브라질, 아르헨티나, 스페인에서 실험이 실시되고 이들이 참여하기 때문에 다양한 기상조건, 다양한 문화와 사회를 배경으로 세계 공통적인 시스템의 구축이 가능할 수 있다. 즉, 국민건강을 넘어선 범 세계적인 인류사회의 복지에 이바지할 수 있는 환경기술의 확보가 가능하다.

광촉매를 활용한 광화학반응시스템은 불과 1년여 전에 국내의 대학을 중심으로 관심이 고조되고 있으나, 훨씬 이전인 6년여 전부터 한국에너지기술연구소 태양에너지변환연구센터(구

태양에너지응용연구팀)에서는 광촉매 제조/평가, 수처리, 대기처리등 전반적인 광화학반응 분야에서 연구를 수행중이다. 한편 미국의 캘리포니아공대, 독일의 태양에너지연구소(ISFH), 이스라엘의 와이즈만연구소(WIS)와의 국제공동연구사업 수행과 인적교류등의 지속적인 공동연구로 많은 기술이 축적되어 있는 상태이다. 태양에너지변환연구센터에서는 독자적으로 광촉매 제조/평가함은 물론 실제 시스템에 적용하여 그 실용화까지 연구하고 있는데, 이는 십여개의 대기업과 중소기업 등에서 광촉매 판매에 관심을 기울이고는 있으나 자체적인 효율평가방법 확립이나 재현성 등에 여전히 문제점을 지니고 있는 실정인 상황을 고려하여 보면, 본 연구사업의 충분한 사업매력을 나타낸다 하겠다.

제 2 절. 광촉매 및 광화학반응

1. 개 요

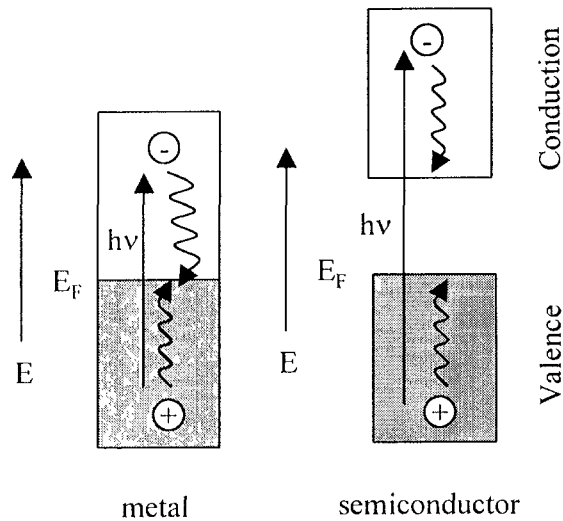
‘광촉매’란 용어는 매우 광범위하게 사용되고 있지만 만족스럽고 일치된 정의를 내리기는 쉽지 않다. ‘광촉매’ 용어 자체는 ‘빛이 촉매로 작용’하는 것 같은 느낌을 주기도 하지만 사실은 ‘광반응을 가속시키는 촉매’를 지칭할 때 사용된다. 이는 매우 넓은 의미의 정의로서 ‘광촉매’가 되기 위해서는 일반적인 ‘촉매’로서의 조건- 즉, 광촉매는 반응에 직접 참여하여 소모되지 않아야 하며 기존의 광반응에 다른 메카니즘 경로를 제공하여 반응속도를 가속시키는 것-을 만족시켜야 함을 의미한다. ‘광감응체’(photosensitizer)란 용어가 ‘광촉매’(photocatalyst)란 용어와 뚜렷한 구별 없이 동일한 의미로 쓰이는 경우가 많으나 주로 ‘광촉매’가 좀더 넓은 의미를 내포한다. 빛을 직접 흡수하여 다른 분자의 반응에 영향을 미치는 경우만을 ‘광감응체’라고 하지만 ‘광촉매’는 촉매가 직접 빛을 흡수하지 않는 경우도 포함한다. 혹은 전체 광반응의 $\Delta G > 0$ 인 경우를 ‘광감응 반응’, $\Delta G < 0$ 인 경우를 ‘광촉매 반응’으로 구분하기도 한다. 이러한 정의에 따르면 유기물질을 광분해시키는 데 사용되는 산화물계 반도체 물질은 ‘광촉매’로 분류되거나 동일한 반도체 물질이 물의 광분해 반응을 비롯한 여러 화학연료 광합성 반응에 사용될 경우 광촉매가 아닌 ‘광감응체’라고 불러야만 옳다. 본 보고서에서는 유족 유기물질 분해에 관련되므로 ‘광촉매’가 맞다고 볼 수 있다. 광촉매는 분자 상태로 용액 중에 존재하는 균일계 광촉매(예: 각종 전이금속 착물)와 주로 반도체 물질로서 매질에 입자상으로 분산되어 있는 불균일계 광촉매로 분류할 수 있는 데 본 보고서에서는 불균일계 광촉매만을 대상으로 다루었다.

2. 광촉매 원리

불균일계 광촉매는 대부분 반도체 물질이다. 반도체는 무기 고체화합물로서 이의 광화학적 활성을 설명하기 위해서는 우선 고체물질의 전자구조를 설명할 때 흔히 사용되는 “띠 이론(band theory)”을 도입할 필요가 있다. 분자궤도 이론(molecular orbital theory)에 의하면 분자궤도(molecular orbitals)는 원자궤도(atomic orbitals)들의 선형 결합에 의해 표현될 수 있으며 구성 원자의 수가 증가할수록 분자궤도 간의 에너지 차이가 줄어들게 된다. 그런데, 고체를 구성하는 원자는 무수히 많으므로 분자궤도 간의 에너지 차이는 무시할 만큼 작아져서 결국 연속적인 에너지의 띠(band)를 형성한다. 이렇게 하여 형성된 띠와 띠 사이에는 전자가 점유할 수 없는 금지된 에너지 띠간격(band gap, E_g)이 존재하는데, 반도체의 에너지 띠 중 전자에 의해 가득 차게 점유된 가장 높은 에너지의 띠를 공유띠(valence band, VB), 전자에 의해 점유되지 않은 가장 낮은 에너지의 띠를 전도띠(conduction band, CB)라고 한다. 공유띠와 전도띠의 가장 높은 에너지 경계와 가장 낮은 에너지 경계를 각각 공유띠 가장자리(valence band edge, E_{vb})와 전도띠 가장자리(conduction band edge, E_{cb})라고 부르며 이들의 차이 ($E_{cb} - E_{vb}$)가 띠간격에너지, E_g 에 해당한다.

반도체에 빛이 조사될 경우, 그 반도체의 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자($h\nu > E_g$)가 흡수되어 공유띠에서 전도띠로 전자여기(electron excitation)를 일으키고, 이때 공유띠에는 정공(hole)이, 전도띠에는 전자(electron)가 생성되는데 이를 전자-정공쌍 생성(electron-hole pair generation)이라고 한다. TiO_2 와 같이 띠간격이 큰 반도체는 짧은 파장의 빛만을 흡수하고 태양에너지의 대부분을 차지하는 가시광선을 흡수하지 못하는 반면, Si와 같이 띠간격이 작은 반도체는 가시광선을 흡수하여 여기될 수 있다. 이러한 반도체의 광여기(photoexcitation)가 빛에너지가 전기나 화학에너지로 전환되는 첫 번째 단계인 것이다. 한편, 금속도 빛을 흡수하여 여기되나 전도띠 내의 에너지 준위가 연속적이어서 전자와 정공의 재결합이 엄청나게 빠르다[그림 1- 1]. 이런 상황에서는 흡수된 빛에너지가 다른 형태의 에너지로 전환될 시간적 여유가 전혀 없이 전자와 정공이 재결합하며, 이 때 여분의 에너지가 다시 빛으로 방출되거나(fluorescence), 격자 진동(lattice vibration)의 열에너지로 변환되기 때문에 광촉매로 사용이 불가능한 것이다. 그러나 반도체의 경우 에너지 띠간격이 존재하여 양쪽 띠가장자리에 위치한 전자와 정공의 빠른 재결합을 막아준다. 결과적으로 반도체내의 전자와 정공의 일부는 재결합을 피해 표면으로 이동할 수 있을 만큼 충분히 긴 lifetime을 가지며 반도체의 표면에 흡착된 적절한 전자주개(electron donor) 분자(D)나 전자받개(electron acceptor) 분자(A)가 존재할 경

우 전자 전이를 일으킨다.



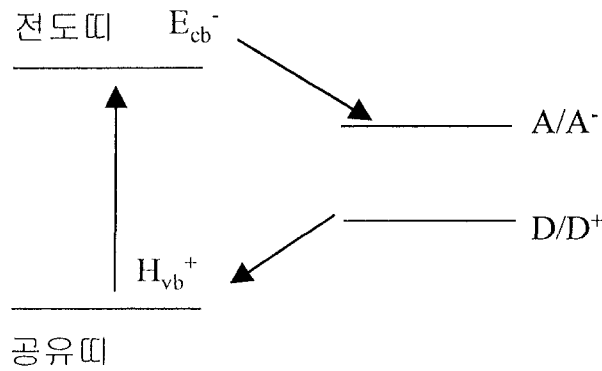
[그림 1- 1]. 금속과 반도체의 광여기 기작

반도체를 광산화·환원 반응에 이용하는 방법은 크게 두 가지가 있는데 광전기화학 셀(photoelectrochemical cell)을 이용하는 것과 분산된 반도체 입자나 콜로이드 형태를 이용하는 것이다. 광전기화학 셀에서는 반도체를 광전극(photoanode)으로, 금속전극을 상대 전극(counter electrode/cathode)으로 주로 사용한다. 반도체 전극을 사용할 경우 반도체/액체 계면에서 전하이동 평형을 이루기 위하여 전자전이가 일어나고 이 결과 반도체 내의 에너지 띠가 휘는 띠 굽음(band bending)이 일어난다. 에너지 띠의 굽음은 표면부분(공간 전하층 : space charge layer)에만 국한되고 반도체의 광흡수 또한 주로 표면부분(광투과 깊이 이내)에서 일어난다. 따라서 반도체 전극의 광여기에 의해 생성된 전자/정공쌍은 표면부분에 형성된 전위 사면을 따라 서로 반대 방향으로 분리되며(n-형 반도체의 경우 전자는 반도체 내부로, 정공은 고체/액체 계면으로), 이 결과 전자/정공의 재결합을 최소화시킬 수 있다. 반도체 전극에서의 띠굽음은 빛에너지의 전환을 실제적으로 가능하게 하는 아주 중요한 의미를 갖는다. 반도체 계면으로 이동한 정공은 용액속의 전자주개 분자(D)와 반응하여 산화 반응을 일으키고 반도체 내부로 이동한 전자는 외부회로를 지나 상대전극에서 전자받개 분자(A)와 환원 반응을 일으킨다. 광전기화학 셀에서는 광산화 반응과 광환원 반응이 각각 셀의 다른 전극에서 분리되어 일어나므로 생성물의 분리가 용이하다.

반도체 입자의 suspension 또는 콜로이드 상에서의 광산화·환원 반응은 입자 표면에서 동시에 일어나며 입자 하나를 미세한 광전기화학 셀로 볼 수 있다. 반도체 광촉매의 결정 입자

크기를 반경 약 10 nm이하로 줄이면 전하이동체(charge carrier)는 양자역학적으로 마치 상자 안에 갇힌 입자처럼 행동하게 되는 특이한 현상이 관찰된다. 이런 양자 효과로 말미암아 띠간격은 증가하게 되나, band edge가 이동하여 보다 높은 산화 환원 전위를 형성하게 된다. 따라서 양자크기(Q-size)의 반도체 입자에서, 증가된 열역학적 구동력은 normal Marcus 영역에서 계면 전하전이 속도 상수를 증가시킬 것으로 기대되는 것이다. 양자크기로 만들어진 반도체 광촉매는 광반응의 속도제한단계(rate limiting step)가 전하전이 반응일 경우 광효율(photoefficient)을 향상시킨다. 이와 같은 반도체 광촉매 반응의 양자 효과는 많은 연구 결과들에서 공통적으로 발견되고 있다. 그러나 몇몇 다른 연구결과에 의하면 양자크기의 반도체 광촉매는 bulk 상태의 반도체 광촉매보다 광효율이 떨어진다고 보고되기도 한다.

반도체 광촉매의 조건으로서 세 가지를 꼽을 수 있다. 첫 번째 조건은 계면 전자전이의 열역학적 가능성이다. 반도체 광촉매 표면에서 전자전이가 일어나려면, 띠 가장자리와 용액 속 산화 환원 전위의 상대적 위치가 매우 중요하다[그림 1- 2]. 전자받개 분자(A)의 환원전위는 E_{CB} 보다 양전위를 가져야 하며 전자주개 분자(D)의 산화 전위는 E_{vb} 보다 음전위를 가져야 한다. 즉, 원하는 반응의 산화 환원 전위가 띠간격 내에 위치하여야만 특정 반도체가 광촉매로서의 열역학적 조건을 만족하는 것이다. 일반적으로 띠간격이 클수록 정공과 전자의 산화 환원 반응에 대한 구동력이 커지는 장점이 있으나 높은 에너지의 광자가 요구되므로 태양광을 효율적으로 이용할 수 없다는 단점이 뒤따른다. 반대로, 띠간격이 작으면 태양광을 좀 더 많이 흡수할 수 있으나 산화 환원 반응에 대한 구동력이 떨어진다. 반도체 광촉매의 두 번째 조건은 반도체의 화학적, 광화학적 안정성이다. 몇몇 반도체는 산, 염기에 대하여 화학적으로 매우 불안정하여 광촉매로 쓰이기에는 부적절하다. 또한, 반도체 격자 내에 생성된 전자와 정공은 때로는 격자를 구성하는 양이온이나 음이온과 반응하여 반도체를 광화학적으로 부식(photocorrosion)시킨다.



[그림 1- 2]. 반도체 계면에서의 전자전이
(광화학반응의 열역학적 조건)

이러한 점에 있어서 반도체 광촉매로 가장 널리 쓰이고 있는 산화티타늄(TiO_2)이 다른 반도체 물질에 비하여 월등하여 화학적, 광화학적으로 매우 안정하다. 마지막 조건은 광촉매의 태양광 이용이다. 일반적으로 광촉매로 널리 쓰이는 산화물계 반도체는 띠 간격이 넓어 태양광을 효율적으로 흡수할 수 없기 때문에 시스템구성 및 경제성에 어려움을 주고 있다. 그러므로, 가시광선을 흡수하여 광활성을 보이는 광촉매의 개발 (혼합광촉매 등)은 이 분야 연구의 핵심인 것이다.

3. 광촉매 종류 및 제조기술

가. 광촉매 종류

1) 금속산화물

현재 개발되어 있거나 실제 응용 및 상업화에 이용되고 있는 대부분의 반도체 광촉매는 금속산화물 계통으로서 TiO_2 (3.2eV), WO_3 (2.8eV), SrTiO_3 (3.2eV), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.2eV), SnO_2 (3.5eV), ZnO (3.2eV) 등이 있으며, 금속황화물 계통으로는 CdS (2.4eV), ZnS (3.6eV), MoS_2 (1.2eV) 등도 반도체 광촉매로서 연구되고 있으나, 금속황화물 반도체는 일반적으로 광부식이 쉽게 발생하는 등 안정도가 떨어지는 단점이 있다. 팔호 안의 값은 띠간격, E_g 를 나타낸다. 다양한 형태를 지닌 철산화물($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$) 역시 경제성은 있으나 광부식이 쉽게 발생하므로 적절치 못하며, ZnO 의 경우에도 용액 속에 존재할 때 ZnO 표면에서 Zn(OH)_2 를 형성하여 일정 시간 후에는 비활성화되고 산에 약한 단점이 있다. 반면 TiO_2 는 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며, 인체에 무해하고, 가격이

저렴하다는 경제적인 강점을 가지고 있을 뿐만 아니라 산화물 반도체의 광산화 반응 활성도에 있어서도 $\text{TiO}_2(\text{anatase}) > \text{TiO}_2(\text{rutile}) > \text{ZnO} > \text{ZrO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{V}_2\text{O}_3$ 의 순으로, TiO_2 가 가장 큰 활성도를 보이고 있다. 이러한 여러 가지 측면에서 TiO_2 는 광촉매로서 우수한 특성을 지니고 있어 현재까지 가장 광범위하게 사용되고 있고 실제적 응용 측면에서는 TiO_2 가 거의 유일한 광촉매로 인식되고 있다. 그래서 TiO_2 의 구조에 대해 자세히 기술하고자 한다.

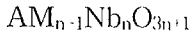
Rutile과 anatase는 공통적으로 Ti^{4+} 이온 주위에 6개의 O^{2-} 이온이 둘러싸고 있는 TiO_2 팔면체의 체인으로 표현되어지며, 두 결정 구조의 차이는 이 팔면체의 뒤틀림과 반복 구조의 차이로 특징지어진다. Rutile에서의 O^{2-} 이온 팔면체는 미세하게 뒤틀린 사방정계로 표현되나, anatase에서는 팔면체가 매우 심하게 뒤틀려 사방정계보다 대칭성이 크게 떨어진다. Ti-Ti의 거리는 anatase가 rutile보다 크나(anatase:3.79Å, 3.04Å, rutile:3.57Å, 2.96Å), Ti-O의 거리는 anatase가 rutile보다 짧다(anatase:1.934Å, 1.980Å, rutile:1.949Å, 1.980Å). 또한 rutile구조에서는 각 팔면체가 10개의 다른 팔면체와 접하고 있는 반면에, anatase 구조에서는 각 팔면체가 8개의 다른 팔면체에 접하고 있다. 이러한 구조적 차이에 의해 anatase와 rutile간의 밀도와 전기적인 결합이 다르고, Anatase(3.2eV)는 rutile(3.0eV)보다 약간 큰 띠틈격을 가지며, 광촉매 반응의 광효율도 anatase가 rutile보다 일반적으로 더 높다. 이는 rutile표면에서 빠른 재결합 반응이 일어나고, 표면에 달라붙은 반응물들의 수와 표면 위의 수산화기의 양이 anatase보다 rutile이 더 적기 때문인 것으로 알려져 있다.

TiO_2 는 실험실에서 sol-gel 법에 의해 비교적 손쉽게 합성될 수 있으며 상업적으로는 Degussa社의 P-25가 광촉매로서 가장 널리 사용되고 있다. P-25는 다른 상업 brand의 TiO_2 에 비하여 일반적으로 높은 광활성을 보이고 있어 광촉매 반응을 테스트하는 데 있어 거의 표준 광촉매 물질처럼 인식되고 있다. P-25는 비다공성 입자로, 결정 구조는 anatase와 rutile이 대략 7:3의 비를 이루며, BET 표면적은 $55 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 평균 입자의 크기는 30 nm에 0.1 μm 의 지름을 가진 집합체를 이루고 있다.

2) 페로프스카이트(Perovskite) 화합물

물을 분해하여 산소와 수소를 생성시키는 반응에 있어서, 최근 TiO_2 반도체 광촉매보다 활성이 매우 우수한 층상구조의 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 광촉매가 개발되었다. 층상구조의 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 광촉매는 기존의 산화물 반도체(TiO_2 , SrTiO_3)들과 다른 구조의 반응 활성을 가지고 있는 것이 특징이며, 메탄올과 같은 정공 소비제를 첨가할 경우 수소 발생속도는 매우 높게 나타난다. 층간을 이용하여 물을 산소와 수소로 분해하는 새로운 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 광촉매의 발견은 광촉매 연구분야에 활력소가 되고 있다. 이와 같은 발견 이후, Niobium계 층상 페로프스카이트 화합물들의 광촉매

적 성질 및 물성에 관한 연구가 활발히 진행되어져 오고 있다. Niobium계 이온 교환성 층상 페로브스카이트(Ion-exchange layered perovskite)의 일반식은 다음과 같다.



여기서 A는 알칼리 금속, M은 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속, n은 $2 \leq n \leq 7$ 로서 나타난다. 위 식을 기준으로 하여 Niobium계 층상 페로브스카이트 화합물을 살펴보면 $KLa_2Nb_2O_7$, $PbLaNb_2O_7$, $CsLaNb_2O_7$, $KCa_2Nb_2O_{10}$, $RbCa_2Nb_3O_{10}$, $CsCa_2Nb_3O_{10}$, $KSr_2Nb_3O_{10}$, $KCa_2NaNb_4O_{13}$ 등이 있다.

또한, 이온 교환이 가능한 층상 구조를 가진 $K_4Nb_6O_{17}$ 에 $Ni(NO_3)_2$ 전구체를 담지시켜 산화·환원 처리하면 $K_4Nb_6O_{17}$ 광촉매의 A층에 약 5Å의 Ni가 도입되어 지고, B층에는 Ni가 도입되지 않는 구조를 형성한다.[25,29] UV광이 $K_4Nb_6O_{17}$ 광촉매에 조사되어지면, 광촉매는 UV광을 흡수하여 e와 h'를 생성한 다음 서로 다른 성질을 가진 두 층에서 물을 분해하는데, A층에서는 Ni로 이동한 e와 물이 반응하여 수소가 발생하고 B층에서는 물과 h'이 반응하여 산소가 생성된다. $K_4Nb_6O_{17}$ 광촉매는 기존의 물분해 산화물 광촉매와는 다른 활성위치, 즉 층간에서 산화·환원 반응을 발생시키며 그 성능이 훨씬 우수하다.

3) 제올라이트 광촉매(Zeolite photocatalyst)

제올라이트는 미세 다공질 결정성 무기물로서 여러 가지 크기의 유기분자들과 착물을 이루거나, 흡수할 수 있다. 그 입자의 크기는 0.1~10 μ m이며, 규칙적이며 주기적인 채널과 동공을 가지고 있다. 유기분과 제올라이트가 착물을 형성할 때 제올라이트 결정의 내부와 외부에 모두 형성될 수 있다. 제올라이트 내부에 착물을 형성한 경우는 guest 물질이 채널이나 동공으로 확산되어 일어나며 크기와 모양이 선택적이다.

제올라이트를 활용하는데 가장 중요한 역할을 하는 것은 전하를 띠거나 중성 화학종을 선택적으로 제올라이트의 빈 공간에 넣을 수 있다는 특이한 구조 때문이다. 즉, 제올라이트는 SiO_4 와 AlO_4 의 사면체가 삼차원 공간 내에서 서로 산소를 공유하면서 다양한 구조가 생성되는데, 이때 각 AlO_4 로 인하여 하나의 음전하가 생성된다. 이러한 사면체가 연결되는 방법에 의하여 선형 혹은 유사선형구조를 갖는 4.2~7.4Å 크기의 채널이 형성되거나 직경 6.4~12Å 인 주머니(cage) 모양의 구멍과 2.3~13Å 크기인 창(windows)이 형성된다. 제올라이트의 골격을 구성하는 원소인 Al과 Si을 Ga, Ge, B, P 및 여러 전이 금속 등의 다른 원소로 대체함으로써 소위 AIPO₄나 SAPO 계열의 분자체가 합성 보고되었으며, 다양한 종류의 원자, 이온으로부터 금속 분자화합물(cluster), 배위화합물 및 유기 금속화합물 등을 제올라이트의 동공 내에 들어 세울 수 있다.

최근 제올라이트 동공 내에 광활성을 갖는 guest 물질을 포접하여 빛을 조사하면 선택적 광촉매 반응을 일으킬 수 있다는 연구가 보고되고 있다. 제올라이트 구조 내에서의 광여기 전자전달 과정은 host와 guest 사이의 구조적 관계 및 화학적 상호작용, Si:Al비, 교환 가능한 양이온의 전하와 위치, 전자주게-받게 역할을 하는 구조적 결함, 전하분포에 의한 전자장 구배 등 여러 가지 인자들의 영향을 받는다. 제올라이트 광촉매를 이용한 물분해 반응, 이산화탄소 환원 반응 등이 시도되고 있지만 아직은 효율이 매우 낮은 단계이다.

나. 광촉매 제조기술

무기 재료공학적 측면에서 미세한 입자나 분말을 제조하는 방법은 크게 두 가지 방법으로 대별된다.

- 분할법 - 큰 덩어리를 곱게 분할하는 방법으로 크기 감소과정(size reduction process) 또는 파쇄 과정(breaking down process)으로 불리기도 한다.
- 조립법 - 작은 입자를 키워서 크게 하는 방법으로 입자 성장과정(particle growth process) 또는 build-up process로 불리기도 한다.

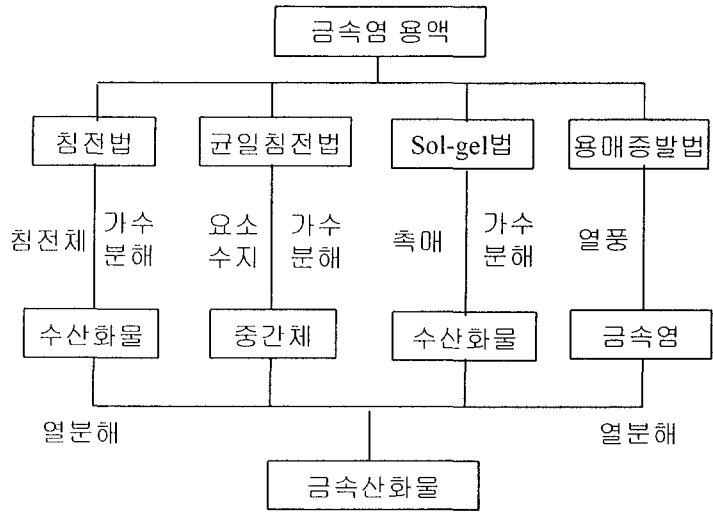
조립법은 이온 또는 분자로부터 시작하여, 이것을 크게 키우는 것으로서, 여러 가지 유효한 방법이 개발되었고, 원하는 특성을 지닌 미세분말 및 입자를 얻기가 분할법보다 용이하고 제어가 가능하므로 널리 쓰이고 있다.

반도체 광촉매를 포함한 금속 산화물들의 제조기술 및 합성법은 조립법을 이용한 것으로 크게 액상과 기상 제조법으로 구별되어진다. 액상에서의 합성법은 다시 침전법, 균일침전법, 졸-겔법(sol-gel method), 용매증발법 등으로 분류될 수 있다[그림1- 3]. 기상으로부터의 합성법은 증발/응축법, 기상합성법, 화학증착법, 기상산화법, 기상분해법, 기상환원법 등이 있다.

4. 광촉매 개선 및 평가기술

가. 반도체 광촉매 개선기술

광촉매 반응 연구에서 가장 활발한 분야 중 하나가 태양광, 즉 가시광선을 이용할 수 있는 시스템의 개발과 높은 광효율을 갖는 반도체 광촉매의 개발이다. 광촉매로 널리 쓰이는 산화물계 반도체는 일반적으로 띠틈간격이 커서 가시광선을 흡수하지 못한다. TiO_2 anatase의 경우 띠틈간격 3.2 eV에 해당하는 파장 388 nm 이하의 빛만을 흡수하여 광활성을 보인다. 이는 태양광 에너지의 아주 작은 부분만을 이용할 수 있음을 의미하며, 인공램프활용에 의한 시스템 구



[그림 1-3]. 금속산화물 액상 제조방법

성 어려움과 경제적인 어려움등의 요인이 되고 있다. 또한 광촉매 반응의 효율은 일반적으로 매우 낮아서 몇%를 넘지 못하는데, 이는 반도체 격자 내에서의 빠른 전자-정공쌍의 재결합에 기인한다.

반도체 개질은 위와 같은 반도체 광촉매의 제한을 극복하고자 하는 목적으로 다양한 방법들이 시도되어 왔다. 현재까지 반도체 광촉매의 개질 연구는 주로 세 가지 방면에서 연구되어졌다. (1) 전자-정공의 분리를 증가시켜 재결합을 막아 광촉매의 효율을 향상시키고, (2) 가시광선에 의해 활성을 나타내도록 반도체의 띠간격을 좁히며, (3) 특정 생성물의 선택도나 수율을 증가시킨다. 이들은 크게 반도체 표면의 금속도금(metalization on semiconductor), 복합 반도체 광촉매(composite or coupled semiconductor), 전이금속 도핑(transition metal doping), 표면 감광증(photosensitization) 기술 등으로 나눌 수 있다.

가시광 이용 연구는 주로 염료 분자를 감응제(sensitizer)로 이용하여 sensitized 광촉매를 제조하는 일이 많이 되어 왔으며 최근에는 이를 이용한 습식 태양 전지 연구가 좋은 성과를 보이고 있다. 전이금속 도핑에 의해서도 반도체의 가시광선 흡수율을 높일 수 있다. 한편, 광촉매의 효율을 높이기 위하여 전하쌍 재결합 속도를 늦추고 계면에서의 전자전이 속도를 높이는 다양한 방법들이 연구되어 왔다. 전이금속 도핑 연구는 이와 같은 시도의 대표적 사례라고 할 수 있다. 반도체 표면에 Pt, Pd과 같은 귀금속을 도금하는 기술이나 다른 종류의 반도체 입자를 접합하여 복합 반도체를 제조하는 기술, 표면착물을 반도체에 지지하는 기술 등도 전하쌍 재결합 속도를 늦추고 광촉매의 광효율을 높이는 연구라고 할 수 있다.

나. 반도체 광촉매 평가기술

반도체 광촉매의 성능 평가는 광화학적 평가와 광물리적 평가로 나누어 볼 수 있다. 광화학적 평가는 특정 조건하에서 반도체 광촉매를 이용한 특정 광화학 반응의 효율을 측정하는 것이다. 광물리적 평가는 매우 여러 가지 방법으로 수행될 수 있는데 반도체 광촉매의 UV/Vis 흡광 스펙트럼 측정이 가장 보편적이고 용이하다. 반도체 광촉매의 광전도도(photoconductivity) 측정, 레이저 분광학적 방법을 이용한 진하쌍 재결합 속도(또는 계면 전자전이 속도) 측정, 반도체의 현광 스펙트럼 측정 등도 흔히 이용되는 광물리적 평가 방법이다.

1) 광화학적 평가 기술

일반적으로 광화학 반응의 효율을 정량적으로 기술하기 위해 사용되는 개념이 반도체 광촉매를 이용한 반응에도 동일하게 적용된다. 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 : 광자 1 mole)로 표시하며 광반응의 효율을 양자수율(quantum yeild, Φ)로 나타낸다.

$$\Phi = \frac{\text{광반응 결과 생성된 분자개수 (mole)}}{\text{흡수된 광자개수 (einstein)}} = \frac{d[P]/dt (\text{mole} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})}{I_{\text{abs}} (\text{einstein} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})}$$

실험적으로 양자수율을 구하기 위해서는 I_{abs} 를 측정해야 하는 데 이는 주로 화학광량계(chemical actinometer)를 이용하여 수행한다. 화학광량계는 양자수율이 정확히 알려져 있는 표준 광반응의 반응속도를 측정함으로써 I_{abs} 를 역으로 계산해내는 방법이다. 흔히 쓰이는 화학광량계로는 ferrioxalate($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$), uranyl oxalate($\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 등이 있으며 photochromic 유기화합물이 사용되기도 한다. 불균일계 반도체 광반응에서 정확한 양자수율을 구하는 일은 현실적으로 매우 어려운데 이는 불균일계 시스템에 조사되는 빛의 일부가 입자에 의해서 산란되기 때문이다. 따라서 대부분의 반도체 광촉매 반응에 대하여 보고되는 양자수율은 '겉보기 양자수율'이고 이는 흡수된 빛의 양(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 양자수율'은 진짜 양자수율의 하한선(lower limit)이라고 볼 수 있다.

대부분의 반도체 광촉매 반응은 양자수율이 매우 낮아서 보통 몇% 미만에 그치고 있다. 광여기에 의해 생성된 전자/정공쌍은 대부분 격자내에서 재결합하여 아무런 화학반응을 일으

키지 못하고 적은 부분만이 계면으로 이동하여 전자전이를 일으키는 것이다. 낮은 양자수율은 반도체 광촉매 응용의 가장 치명적 약점으로 지적되고 있으며 광촉매 연구의 가장 큰 핵심은 양자수율을 높이는 것이다. 반도체 광촉매의 광화학적 평가 기술의 핵심은 바로 양자수율을 측정하는 것이며 이는 동일한 광촉매에 대하여도 측정하고자 하는 광반응의 종류, 반응 조건(촉매량, 빛의 파장, 초기 농도, 온도, 광량 등)에 따라 큰 차이를 보인다. 각각의 반응조건에 따른 광촉매 반응속도에의 영향을 아래에 기술하였다.

가) 반도체 광촉매의 양

광촉매 반응에서의 초기 반응속도는 일정한 정도까지는 촉매량에 비례하고, 그 이상의 촉매량에서는 더 이상 증가하지 않는다. 일반적인 비균질 촉매 반응에서는 표면적이 클수록 반응속도가 증가하나 광촉매의 경우 빛에 조사되는 표면적만이 활성을 보이므로 대개의 광촉매 반응의 경우 표면적의 크기에 의해서가 아니라 조사된 빛의 양에 의해서 반응속도가 결정된다. 따라서 광촉매량(즉, 표면적)이 조사된 빛의 양에 비해 많을 경우 촉매량의 증가는 반응속도를 증가시키지 않는다. 또한 촉매 입자 농도가 높아지면 산란되는 빛의 양도 증가하여 빛이 효율적으로 흡수되는 것을 방해한다.

나) 파장

반도체는 띠틈폭(E_g) 이상의 에너지를 가지는 광자만을 흡수하여 격자내에서 전자/정공쌍을 형성한다. 따라서 E_g 보다 낮은 에너지를 갖는 장파장의 빛은 강도에 관계없이 광촉매를 활성화시키지 못한다. E_g 부근에서는 파장이 작아짐에 따라 광활성이 급격히 증가하고 그 이상의 단파장 에너지에서는 광활성이 파장에 무관하다

다) 초기농도

비균질 광촉매 반응은 표면반응이므로 일반적으로 Langmuir-Hinshelwood 형의 반응속도식을 따른다. 반응속도(r)는 다음과 같이 기질의 농도(C), 속도상수(k), 흡착 평형상수(K)의 함수로 나타낼 수 있다.

$$r = k \frac{KC}{1+KC}$$

기질의 농도가 낮은 경우($KC \ll 1$)에는 표면 활성자리가 완전히 점유되지 않아 반응속도는 농도에 대하여 1차가 되고, 농도가 크게 되면 ($KC \gg 1$) 표면 활성자리가 완전히 점유되어 반응속도는 농도에 대하여 0차가 된다. 기상반응에 있어서도 농도 대신에 부분압력(p)으로 표현된 Langmuir-Hinshelwood 반응식을 따른다.

라) 온도

반도체 광촉매 반응은 광에 의한 활성화 과정이기 때문에, 원칙적으로 광반응 자체는 온도

의 영향을 받지 않는다. 광촉매 반응은 일반적으로 상온에서 수행될 수 있으며, 낮은 온도에서는 속도제한 단계가(rate-limiting step) 반응 생성물의 탈착이 되는 경우가 있다. 예를 들면 Pt/TiO₂ 광촉매 상에서의 알코올의 탈수소화반응에 의한 수소생성반응의 경우, 저온에서는 금속상에서 생성된 수소의 탈착이 속도제한 단계가 된다고 알려져 있다. 반면에 70℃이상의 고온에서는 대부분의 광촉매 반응의 활성이 감소한다. 이는 고온에서 반응물의 흡착이 속도제한단계가 된다는 것을 의미한다. 결과적으로 최적의 반응온도는 상온을 포함한 20~80℃ 범위로 볼 수 있다.

마) 광량

모든 반도체 광촉매 반응에서 반응속도는 어느 정도까지는 광량(Φ)에 비례하고, 약 250W/m² 이상이 되면 광량의 제곱근에 비례하게 된다. 이것은 광량이 지나치게 많으면, 전자-정공쌍의 재결합 속도가 계면에서의 전자전이 속도보다 커지기 때문이다. 이는 반도체 광촉매 반응의 근원적인 광효율 제한요인이다.

바) 기타

이 밖에 반도체 입자의 비표면적, 반도체의 결정화도, pH, 경쟁 흡착질의 양 등의 영향에 관한 연구도 수행되어 왔다.

실제적으로 반도체 광촉매의 광화학적 활성을 평가하기 위하여 이용되는 반응은 다양하다. 물분해 반응의 경우, 발생하는 수소량(또는 수소 발생속도)을 측정함으로써 광활성을 평가하고, 유기물 분해반응의 경우에는 유기물 자체가 분해되는 속도를 측정하거나 또는 유기물이 산화되어 발생하는 이산화탄소의 발생속도를 측정함으로써 광촉매의 화학적 활성을 평가한다. 또한, 유기염소화합물을 분해시키는 경우에는 염소 이온의 발생량이나 발생속도를 측정하기도 한다.

2) 광물리적 평가 기술

가) 반도체의 광흡수

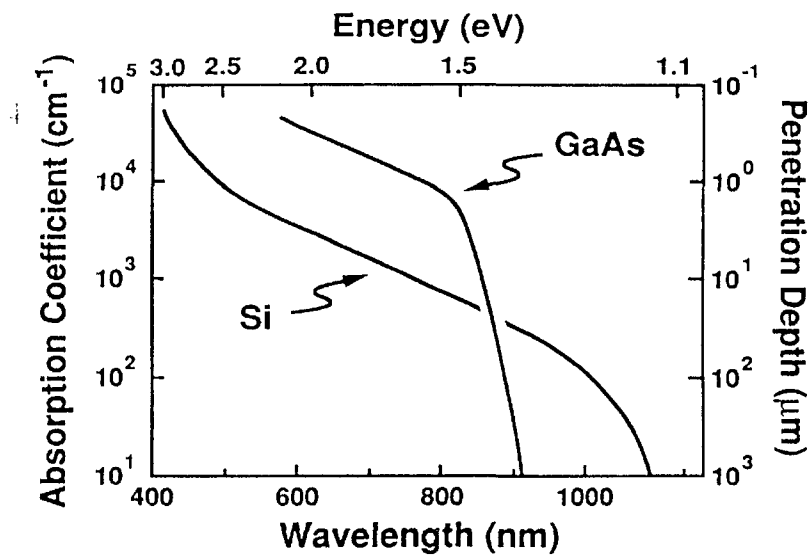
반도체는 띠틈간격 이상의 에너지를 갖는 광자만을 흡수하여 활성화됨으로 반도체 광촉매의 광물리적 평가 기술 중 가장 기본은 흡광스펙트럼을 측정하여 E_g를 결정하는 것이다. 일반적으로 고체물질에 의한 빛의 흡수 거동은 다음과 같이 표현되는 Beer의 법칙으로 기술된다.

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = al$$

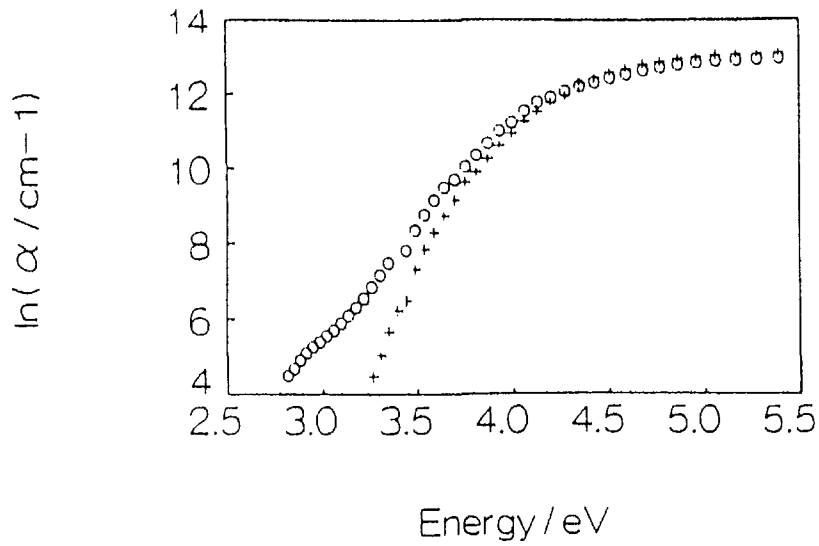
(A: absorbance, I₀: 입사한 빛의 강도, I: 투과한 빛의 강도, l: 광투과 거리, a: absorption coefficient of solid material). a의 역수(a⁻¹)를 광투과 깊이(optical penetration depth)라고 부

르는데 이는 반도체내부로 투과한 빛이 표면에 입사한 빛 강도의 1/e에 도달하는데 까지 걸리는 거리이다.

분자분광학에서 빛의 흡수에 의한 특정한 에너지 준위로의 전자여기가 선택법칙(selection rule)에 의하여 허용되거나 금지되는 것과 같이 반도체에서 공유티로부터 전도띠로의 광여기도 선택법칙의 지배를 받는다. 띠티간격 전자여기가 허용되는 반도체를 직접 띠티간격 반도체(direct band-gap semiconductor), 원칙적으로 허용되지 않는 반도체를 간접 띠티간격 반도체(indirect band-gap semiconductor)라고 부른다. 간접 띠티간격 반도체인 Si($E_g=1.12$ eV)은 광에너지 1.3eV에서 10^2 cm^{-1} α 값을 가지는 반면, 직접 띠티간격 반도체(예: GaAs)는 E_g 보다 0.1-0.2eV 높은 광에너지에서 대략 10^4 cm^{-1} 의 α 값을 갖는다[그림 1- 4]. 이는 곧, 간접 띠티간격 반도체와 직접 띠티간격 반도체의 광투과 깊이가 매우 상이함을 의미한다. 반도체로 빛을 효율적으로 흡수하기 위해서는 반도체의 두께가 적어도 광투과 깊이 이상이 되어야 하는데, Si의 경우 반도체의 두께가 100 μm 이상 되어야 하지만 GaAs는 1-2 μm 두께이면 충분히 빛을 흡수할 수 있다. [그림 1- 5]에 sol-gel법으로 합성된 TiO_2 콜로이드의 흡광스펙트럼을 나타내었다.



[그림 1- 4]. Si와 GaAs의 흡광스펙트럼 비교

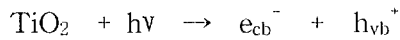


[그림 1- 5]. $\text{TiCl}_4(+)$ 와 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4(\text{O})$ 의 가수분해에 의해 합성된 나노크기 TiO_2 콜로이드의 흡광스펙트럼

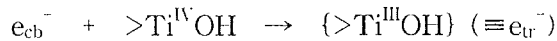
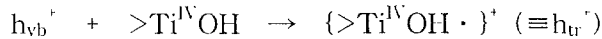
나) 전하쌍 재결합

반도체 격자 내에서 광흡수에 뒤따르는 전하쌍의 생성 및 소멸 과정은 매우 복잡하다. 각 주요 단계를 다음과 같이 나누어 볼 수 있다.

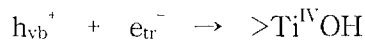
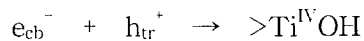
전하쌍 생성:



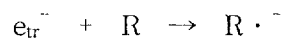
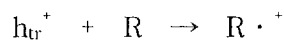
전하 trapping:



전하쌍 재결합:

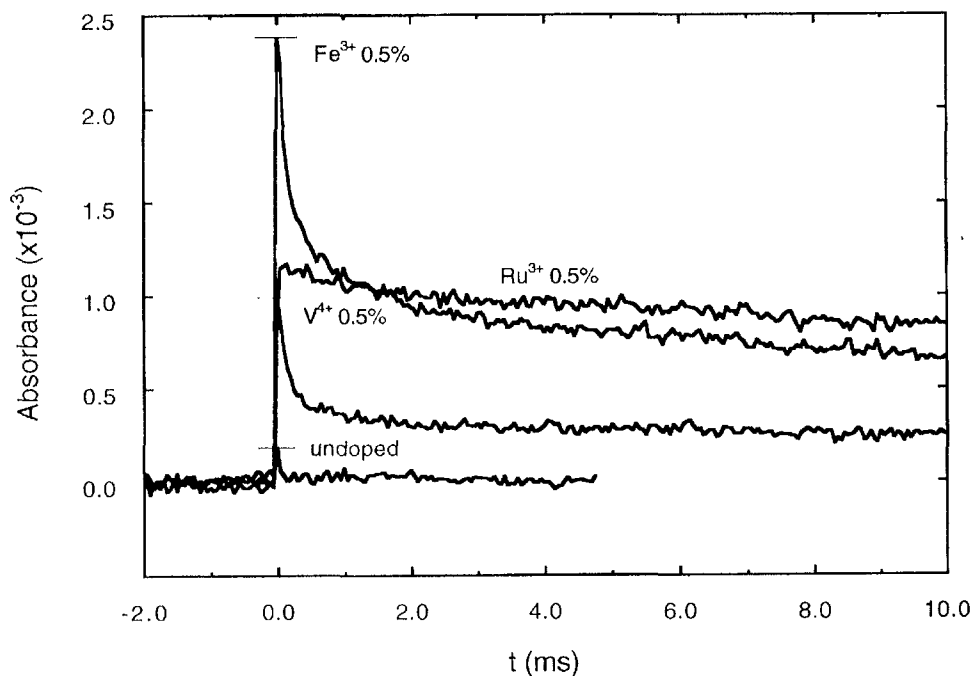


계면 전하 전이:



각 단계별 반응은 매우 빨라 ps~ns 내에 진행된다. 격자 내에서의 전하쌍 재결합 속도와 계면 전하전이에 의해 시작되는 광촉매 반응의 양자수율은 밀접히 연관되는데 일반적으로 재결합 속도가 빠를수록 양자수율은 작다. 전하쌍의 재결합 속도를 측정하기 위해서는 레이저를

이용한 time-resolved spectroscopy 기법이 흔히 사용된다. 격자 내에 trap된 전자 및 정공은 넓은 파장 영역에 걸친 흡광도를 가지는 것으로 알려져 있으며(예: blue electron) 이들의 transient absorption을 시간에 따라 측정함으로써 재결합 dynamics를 조사할 수 있다. 전하쌍의 재결합 dynamics는 반도체의 결정화도, defect sites, surface sites, 반도체 입자의 크기, 표면 흡착물의 종류 및 농도 등에 큰 영향을 받는다. 그림 1- 6에 금속이온으로 도핑된 TiO₂ 콜로이드 내에서 전하쌍 재결합 속도가 어떤 영향을 받는지를 예로서 보였다. 레이저 분광학을 이용한 전하쌍 재결합 dynamics의 이해는 반도체 광촉매의 물리적 평가 기술의 핵심이라고 할 수 있다.



[그림 1- 6]. 빛가지 금속이온(Fe^{3+} , V^{4+} , Ru^{3+})으로 도핑된 TiO₂ 입자 내에 trap된 전자의 transient absorption(@600nm) decay 비교

광촉매 제조·개선 기술은 광촉매 연구의 기반을 형성하는 중요한 부분이다. 현재 많은 광촉매 관련 연구자들이 상용화된 제품을 그대로 사용하고 있어 실험실에서 광촉매를 직접 제조할 필요성을 절실히 느끼지 못하고 있다. 예를 들어, 광촉매연구에서 거의 표준물질처럼 쓰이고 있는 Degussa사의 P25 TiO₂의 경우 실험실에서 합성된 TiO₂ 보다 일반적으로 높은 광활성을 보이고 있어 대부분의 연구자들이 직접 TiO₂를 합성하기보다는 P25를 구입하여 쓰기를 선호하고 있다. 그러나 현재 흔히 사용되고 있는 반도체 광촉매 물질들은 모두 절대적으로

낮은 광효율을 극복하지 못하고 있으며 고효율의 새로운 광촉매 물질 개발이 절실한 실정이다. 또한 광촉매의 응용분야는 매우 다양해지고 있어 이에 부응하기 위해서도 계속해서 새로운 기능의 광촉매 물질이 개발되어야 한다.

실용적인 광촉매가 되기 위해서는 일반적으로 다음과 같은 조건들을 만족시켜야 한다. 첫째로 광반응에 대한 높은 양자수율을 보여야 한다. 산화물계 반도체를 이용하는 광촉매 반응의 양자수율은 대개의 경우 매우 낮아서 몇 % 미만이다. 이는 격자 내에서 전하쌍의 재결합이 계면에서의 전자전이 속도보다 훨씬 빠르는데 기인한다. 앞에서 기술한 다양한 광촉매 개선 기술들은 대부분 전하쌍 재결합 속도를 늦추고 양자수율을 높이기 위한 방법들이다. 둘째로 태양광 중의 가시광선을 흡수하여 광화학적 활성을 나타낼 수 있도록 적당한 띠틈간격을 가져야 한다. 대부분의 산화물계 반도체 광촉매는 넓은 띠틈간격을 가져 가시광을 흡수하지 못하는 치명적인 약점을 가지고 있다. 반도체 광촉매로 가장 널리 쓰이는 TiO_2 는 3.2eV의 띠틈간격을 가진 반도체로서 태양에너지의 불과 5% 정도를 차지하고 있는 파장 400nm 이하의 자외선 빛에 의해서만 활성을 띠게 된다. 광촉매를 활성화시키기 위하여 자외선 램프를 사용할 경우 전력 소모와 램프 교체 및 관리에 상당한 운용 비용이 들게된다. 또한 자외선은 인체에 유해하므로 관리에 안전 문제가 뒤따른다. 따라서 광촉매 반응의 가장 이상적인 조건은 태양광 이용이라고 하겠다. 마지막으로 광촉매는 화학적·광화학적으로 안정하여 광반응 중에 분해되지 말아야 하며 널리 쓰이기 위해서는 가격이 저렴해야 한다. TiO_2 는 가시광 흡수 조건을 제외하면 대체적으로 이러한 조건들을 잘 만족시켜 주므로 광촉매로 가장 널리 사용되고 있다. 이상과 같이 반도체 광촉매 제조·개선 기술의 핵심은 가시광을 흡수하여 높은 광화학적 활성을 보이는 안정한 촉매 물질을 만드는 것으로 요약할 수 있다.

5. 참고문헌

- Cox, P.A. The Electronic Structure and Chemistry of Solids : Oxford Science Publications, Oxford, 1986
- P.V.,Kamat : Chem. Rev., 93, 267-300, 1993
- L.,Brus : Appl. Phys.A, 53, 465, 1991
- H.,Weller : Adv. Mater., : 5, 88, 1993
- H.,Weller, A.,Eychmuller, R.,Vogel, L.,Katsikas : Isr. J. Chem., 33, 107, 1993
- H.,Weller : Angew. Chem., 32, 41, 1993
- M.,Gratzel : Nature, 349, 740, 1991

A.Henglein : Top. Curr. Chem., 143, 113, 1988

M.L.,Steigerwald, L.E.,Brus : Annu. Rev. Mater. Sci., 19, 471, 1989

M.L.,Steigerwald, A.P.,Alivisatos, J.M.,Gibson : J. Am. Chem. Soc., 110, 3046, 1988

M.G.,Bawendi, M.L.,Steigerwald, L.E.,Brus : Rev. Phys. Chem., 41, 477-496, 1990

M.G.,Bawendi, W.L.,Wilson, L.,Rothberg : Phys. Rev. Lett., 65, 1623, 1990

M.G.,Bawendi, P.J.,Carroll, W.L.,Wilson : J. Chem. Phys., 96, 946, 1992

R.A.,Marcus, N.,Sutin : Biochim. Biophys. Acta., 811, 265, 1985

R.A.,Marcus : J. Phys. Chem., 94, 1050, 1990

N.S.,Lewis : Annu. Rev. Phys., 42, 543, 1991

A.J.,Hoffman, G.,Mills, M.R.,Hoffman : J. Phys. Chem., 96, 5546, 1992

A.J.,Hoffman, H.,Yee, G.,Mills, M.R.,Hoffman : J. Phys. Chem., 96, 5540, 1992

S.,Pehkonen, R.,Siefert, S.,Webb, M.R.,Hoffman : Environ. Sci. Technol., 26, 2056, 1993

E.R.,Carraway, A.J.,Hoffman, M.R.,Hoffman : Environ. Sci. Technol., 28, 786-793, 1994

D.W.,Bahnemann, C.,Kormann, M.R.,Hoffman : J. Phys. Chem., 91, 3789-3798, 1987

J.K.,Burdett : Inogr. Chem., 24, 2244, 1985

J.K.,Burdett, T.,Hughbanks, G.J.,Miller : J. Am. Chem. Soc., 109, 3639, 1987

K.Domen et al : J. Chem. Soc. Chem. Commun., 356, 1986

K.Kudo, K.Domen : J. Catal., 111, 67, 1988

J.Yoshimura et al : Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 2439, 1995

Y.Ebina et al : Chem. Mater., 8, 2534, 1996

T.Takata and K.Domen : Chem. Mater., 9, 1063, 1997

K.Kudo et al : J. Catal., 120, 337, 1989

T.Tanaka, K.N.Kondo and K.Domen : J. Mat. Res. Soc., in Press

S.L.Suib : Chem. Rev., 93, 803, 1993

K.B.Yoon : Chem. Rev., 93, 321, 1993

V.Ramamurty, D.R.Corbin and D.F.Johnston : Chem. Commun., 1213, 1989

D.F.Ollis, H.AI-Ekabi, eds. : Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air
Elsevier, Amsterdam, 1993

D.F.Ollis : Environ. Sci. Technol. 19, 480, 1985

D.F.Ollis, E.Pelizzetti, N.Serpone : Environ. Sci. Technol., 25, 1523, 1991

R.W.Matthews : J. Phys. Chem., 91, 3328, 1987

B.C.Faust, M.R.Hoffman., D.W.Bahnemann : J. Phys. Chem., 93, 6371, 1989
A.P.Hong, D.W.Bahnemann, M.R.Hoffman : J. Phys. Chem. 91, 6245, 1987
G.Mills, M.R.Hoffman : Environ. Sci. Technol., 27, 1681, 1993
C.Kormann, D.W.Bahnemann, M.R.Hoffman : Environ. Sci. Technol., 25, 494, 1991
C.Kormann, D.W.Bahnemann, M.R.Hoffman : Environ. Sci. Technol., 22, 798, 1988
A.J.Hoffman, E.R.Carraway, M.R.Hoffman : Environ. Sci. Technol. 28, 776, 1994
J.M.Hermann : Catal. Today, 24, 157, 1995
R.W.Mattews, S.R.McEvoy : J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 64, 231, 1992
J.Cunningham : J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 77, 255, 1994
H.Inoue, M.Yamachika, H.Yoneyama : J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88, 2215, 1992
Y.Mao, C.Schoneich, K.D.Asmus : J. Phys. Chem., 96, 8522, 1992
G.Al-Sayyed, J.C.D'Oliveria, P.Pichat : J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 58, 99, 1991
R.Terzian, N.Serpone, C.Minero, E.Pelizzetti : J. Catal., 128, 352, 1991
J.Sabate, M.A.Anderson, H.Kikkawa : J. Catal., 127, 127, 1991
D.F.Ollis, N. Serpone : Wiley Interscience, New York. USA., p603, 1989
A.Lozano, J.Garcia, X.Domenech, J.Casado : J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 69, 237
1992
M.Trillas, J. Peral, X.Domenech : Appl. Catal. B : Environ., 3, 45, 1993
K.Hofstadler, R.Bauer, S.Novalic, G.Heisler : Environ. Sci. Technol., 28, 670, 1994
P.Pichat, J.M.Hermann, J. Disdier : Nouv. J. Chim., 5, 627, 1981
P.Pichat, J.M.Hermann : Wiley Interscience, New York. USA., p217, 1989
G.P.Lepore, B.C.Pant, C.H.Langford : Can. J. Chem., 71, 2051, 1993
M.A.Aguado, M.A.Anderson, C.G.Hill : J. Mol. Catal., 89, 165 1994
T.Shiragami, S.Fukami, Y.J.Wada, S.J.Yanagida : 97, 128825, 1993
C.W.Lai, Y.I.Kim, C.M.Wang, T.E.J.Mallouk : J. Org. Chem., 58, 1393, 1992
M.Bideau, B.Claudiel, L.Faure, J.H.Kazouan : Photochem. Photobiol.A : Chem., 61, 269, 1991
B.V.Mihaylov, J.L.Hendirx, J.H.Nelson : Photochem. Phtobiol.A : Chem., 72, 173, 1993
G.Dagan, M.Tomkiewicz : J. Phys. Chem., 97, 12652, 1993
Y.Inel, D.Ertek : J. Chem. Soc., Faraday Trans., 89, 129, 1993
S.Tunsei, M.Anderson : J. Phys. Chem., 95, 3399, 1991
J. Peral, X.Domenechm :J. Chem. Technol. Biotechnol., 53, 93, 1992

V.Augugliaro, M.J.Lopezmunoz, L.Palmisano, J.Soria : Appl. Catal. A : General, 101, 7
1993

V. Brezova, A.Stasko : J. Catal., 147, 156, 1994

T.Y.Wei, C.C.Wan : Ind. Chem. Eng. Res., 30, 1293, 1991

N.Nogami, Y.Moriya : Yogyo-Kyokai-Shi, 87, 37, 1979

D.C.Bradley, R.C.Mehrotra, P.D.Gaur : Metal Alkoxides, Academic Press, New York, 1978

L.L.Hench, J.K.West : Chem. Rev., 90, 33-72, 1990

R.D.,Stramel, J.K.,Thomas : J. Colloid Interface Sci. 110, 121, 1986

J.H.G.,Penners, L.K.,Koopal : Colloids Surf. 19, 337, 1986

H.Suda, J.Iami : J. Colloid Interface Sci. 14, 204, 1985

D.Duonghong, J.Ramsden, M.Grazel : J. Am. Chem. Soc. 104, 2977, 1982

D.Bahenmann, A.Henglein, J.Lilie, L.Spanhel : J. Phys. Chem. 88, 709, 1984

D.Bahenmann, A.Henglein, L.Spanhel : Faraday Discuss. Chem. Soc. 78, 151, 1984

김종근, 무기재료원료공학, 만도출판사, pp388-398, 1985

S.Sato, J.M.White : J. Catal. Soc., 102, 7206, 1980

D.E.Aspnes, A.Heller : J. Phys. Chem., 87, 4917, 1983

S.C.Tsai, C.C.Kao : J. Catal., 79, 451, 1983

K.Yamaguti, S.Sato : J. Phys. Chem., 89, 5510, 1985

J.Kiwi, M.Gratzel : J. Phys. Chem., 88, 1302, 1984

D.N.Furlong, D.Wells, W.H.F.Sasse : J. Phys. Chem., 89, 1922, 1985

K.Watanabe, K.Ichimura, N.Inoue, I.Matsuura : J. Phys. Chem., 90, 866, 1986

A.Sobczynski et al : J. Phys. Chem., 91, 3316, 1987

S.Sato : J. Chem., 12, 859, 1988

N.Serpone, E.Pelizzetti : In "Photocatalysis: Fundamentals and Applications", 1st, John Wiley & Sons, New York, p.292, 1989

E.Borgalleo, J.Kiwi, M.Grazel, E.Pelizzetti : J. Am. Chem. Soc., 104, 2996, 1982

N.Serpone, N.Lawless, D.Disdier : Langmuir, 10, 643, 1994

A.L.Linsebigler, G.Lu, J.T.Yates : Chem. Rev., 95, 735-758, 1995

K.R.Gopidas, M.Bohorquez, P.V.Kamat : J. Phys. Chem., 94, 6435, 1990

L.Spanhel, H.Weller, A.Henglein : J. Am. Chem. Soc., 110, 1216, 1988

N.Kakuta, K.H.Park, M.F.Finlayson : J. Phys. Chem., 89, 732, 1985

T.Sato, K.Masaki, K.Sato : J. Chem. Tech. Biotechnol., 67, 339, 1996

B.Bockelmann, R.Goslich, D.Bahnemann : In Solar Thermal Energy Utilization, 6, 397-429
1992

M.R.Hoffman, S.T.Martin, W.Choi, D.W.Bahnemann : Chem. Rev., 95, 69,1995

W.Choi, A.Termin, M.R.Hoffman : J. Phys. Chem., 98, 13669, 1994

O'Regan, M.Gratzel : Nature. 353, 737, 1991

B.B R.W.Mattews : Wat. Res., 20, 569-578, 1986

R.W.Mattews, S.R.McEvoy : Solar Energy, 49, 507-513, 1992

제 2 장. 국내외 기술개발 현황

제 1 절. 기술개발 분야

광촉매를 활용한 환경개선 대상은 액상은 물론 대기, 토양, 주거/산업장 공간 공기정화 등의 오염물질의 기상처리에도 활용되고 있으며, 본 기술은 태양광을 에너지원으로 사용할 수 있는 장점이 있다. 광촉매화학반응에 의하여 분해가 가능한 물질들은 할로젠화 유기물질, 방향족 유기물질, 휘발성 유기물질, 계면활성제, 암모니아, 질소산화물(NOx), 황화합물(SOx, H2S 등) 등 600여 성분이상으로 종류가 매우 다양하여 일반 화학공업, 석유화학공업, 정밀화학, 염료공장, 도료공업, 드라이크리닝 공장 등에 일차적으로 적용이 가능하다 보고되었으며 [Chem. Rev. 95(1995)], 이와 더불어 축산 배설물 발효공장, 음식쓰레기 발효공장 등의 악취 제거와 전자회사의 가전제품 (전자렌지, 냉장고, 오븐 등)의 냄새제거에 활용이 심각하게 논의되고 있다[일본공업재료 1, 1999; Personal communication w/ S, L사]. 이러한 유해 유기물질 등의 분해처리 뿐만이 아니라 중금속 이온의 환원 회수분리에도 활용이 가능하며, 폐수처리, 지하수처리, 음용수 정수 및 살균에 관한 연구도 진행되고 있으며[Transactions of the ASME, 119 (1997)], 본 기술은 이미 일부 석유화학관련 산업체에서 관심을 갖고 있는 해양유출유 처리에도 응용이 될 수 있는 분야이기도하다[Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) ; Personal communication w/ S사]. 앞에서 열거한 모든 각종 지구환경개선 시스템 구성은 물론 주거환경개선 즉, 실내공기정화, 환경 호르몬 제거 시스템 구성에도 기반이 되는 기술이며, 더 나아가 소독, 살균을 비롯한 의료응용도 가능한데, 최근 국내외로 연구를 착수하고자 하는 자기정화용 조명등, 자기정화용 유리창이나 터널 내의 자동차 배기가스를 광분해 처리할 수 있는 터널 조명등에 코팅에 대한 실용화 노력이 바고 그것이다. 위의 모든 환경분야 외에도 최근에는 이산화탄소의 변환 연료화(메탄, 메탄올) 연구[J. photochem. photobiol., 113 (1998)], 저가의 습식태양광화학진지의 개발로서 기존의 고체 반도체 태양전지에 대체할 수 있는 새로운 발전[Solar Energy Materials and Solar Cells, 32 (1994)], 물분해 수소제조, 그리고 화학 연료합성 시스템을 구축하는데 필수적이다[일간공업신문, 98]. 특히 전지분야는 태양광 조건이 우수한 기후를 가지고 있으면서, 전기공급이 어려운 곳(UN통계로 전세계인구의 80% 또는 적도부근의 2백만 마을)에 적용할 가능성이 크며, 수소제조는 명실상부한 대체에너지활용, 완전한 재생 등의 환경친화적 기술로 알려져 있으나 문제로 지적되어 온 효율증대의 노력이 계속되고 있다.

제 2 절. 국내외 기술개발 동향

1. 국내의 기술동향

국내에서는 정부출연연구소인 한국에너지기술연구소(KIER)의 태양에너지변환연구센터(구 태양응용연구팀)이 광촉매의 제조, 평가 기반기술 확립연구를 통하여 수처리용 고도산화/환원 광화학 환경개선시스템 개발연구를 시작한 이 후, 다양한 형태의 광화학반응기를 설계, 제작하고 평가하는 연구를 지속적으로 수행하며 꾸준히 국내외 저명 학술지 및 학술회의에서 연구결과를 발표하여 선진기술과 경쟁할 수 있는 역량을 갖추가고 있다. 이 과정에서 제1회 APEC Technomart 국제전시회에 실용화에 가장 근접한 소형 염색폐수처리 광촉매화학시스템을 전시하였으며 중소기업체에 실용화 기반기술을 이전한 바 있고, 미세입자 촉매 제조 및 코팅 관련 기술료를 징수한 바 있으며, 환경개선용 대형 태양광화학반응기의 설계기술을 보유하고 있다. 이를 기점으로 몇몇 대학 및 연구기관에서 이와 관련한 연구에 관심을 가지고 기초연구에 착수하였으며 근래 관련 중소 및 일부 대기업체 등에서 본 기술의 활용에 지대한 관심을 나타내고 있다. 본 센터에서는 광화학반응을 이용한 CO₂환원, 물분해 수소제조, 습식 태양광화학전지에 대한 연구를 수행하여 기술적 타당성을 확보하고 있으나 선진기술과의 경쟁이나 실용화를 위하여 고효율 초미세립자 광촉매의 제조 및 코팅기술과 시스템 구축기술이 요구되고 있다. 현재 총체적인 환경개선이나 에너지 변환시스템의 수준은 이제 막 시작단계를 지났다고 할 수 있으나 일부 분야에서는 선진국과의 경쟁력을 갖추고 있다고 할 수 있다. 이와 함께 강조할 사항은 현재까지의 기술을 적용한 단계적 실용화 노력의 계속이라 하겠다.

2. 국외의 기술동향

일본은 동경대학교의 A. Fujishima 연구팀을 중심으로 표면에서의 광화학반응 및 전기화학 현상에 주력하고 있으며, 특히 환경-광전화학의 분야로 태양에너지 변환, 태양광화학 유독물 처리, CO₂의 광화학적 환원, 고효율 반도체 광촉매등의 연구는 세계적인 수준으로 이 분야의 연구를 주도하고 있다. 오사카 대학의 Anpo, NIRE, 구마모토대학, 홋카이도대학 등에서도 광촉매를 이용한 환경개선 시스템에 대한 많은 연구성과를 발표하고 있다. 이들은 광촉매를 이용한 유독물처리, 이산화탄소의 고정화, 수소발생, 악취제거, 광촉매활용 살균, 병원 실내 냄새 제거, 공중변소의 냄새제거, 그리고 최근에 미쓰비시 세라믹회사에서 광촉매 보드블록을 만들

어 자동차배기가스 중 NOx를 제거하겠다고 발표하였다. 약 2,000여개의 기업이 광촉매 제조 및 활용연구사업을 실시 중으로 일부 기술들은 실용화되고 있으며 효율 향상 및 고정화 기술에 주력하여 연구하고 있다. 일본은 공기정화/대기오염물 처리용 전자재만으로 일본 국내시장 규모를 년 5,000억엔 이상으로 예측하고 있다 [日經産業新聞]. 습식태양광화학전지 개발연구도 활발하게 진행되고 있으며 피부암 세포의 생성억제나 제거에도 광촉매를 활용하고 있다.

독일은 ISFH의 Bahnmann팀이 nano size 혼합광촉매를 제조하여 laser photochemistry 분석을 통한 기초 과학 기술을 확보하고 실제 폐수, 지하수 처리시스템을 구성하여 현장적용을 실시하고 있으며, 특히 구 동독에 위치한 화약공장의 폐수인 TNT 분해에 주력하고 있다. Braunschweig 대학, Clausthal 공대와 더불어 EU 공동연구사업인 AVICENNE 프로그램(광화학 환경연구사업)에 참여하여 스페인, 브라질, 아르헨티나, 리비아, 시리아 등에 태양광화학 폐수처리시스템을 설치하여 실용화 기반을 구축하고 있다.

미국은 Caltech의 Hoffmann팀에서는 다양한 유독 유기물질을 대상으로 광촉매를 제조, 평가하고, 새로운 형태의 광섬유반응기로서 수질 개선시스템을 구성하여 연구를 실시하고 있다. 국립연구소들인 NREL, LLBL, SNL, Florida 태양에너지연구센터, Brookhaven, ANL등은 DOE나 DOD의 지원, 협력 하에 태양광화학반응 폐수처리시스템의 개발 연구를 활발하게 진행하고 있으며 방사능물질에 오염된 지하수의 개선에 적용, CO₂의 광환원, 기상처리를 위한 pilot 규모의 광반응기 연구결과를 발표한 바 있다. 이밖에 많은 대학, 일부 벤처기업에서는 광촉매 제조, 평가와 폐수/대기처리를 위한 prototype 실용화 시스템을 제작하고 있다. NREL에서는 습식태양광화학전지 개발연구도 활발하게 진행하고 있으며, 효율 10% 달성을 위한 혼합광촉매의 제조 성공을 복전에 두고 있다.

캐나다에서는 Concordia 대학교의 N. Serpone교수, Ontario 대학교의 Bolton 교수등은 광화학반응의 mechanism 분석, 광촉매의 제조, 평가도 실시하고 있다. Purifics Environmental Technologies 회사는 광화학 폐수처리 소형시스템을 제작하여 이를 판매하고 있으나 가격이 고가이고 고효율 광촉매의 제조기술 확보가 실용화 성공 및 시장 확대의 관건이 되고 있다.

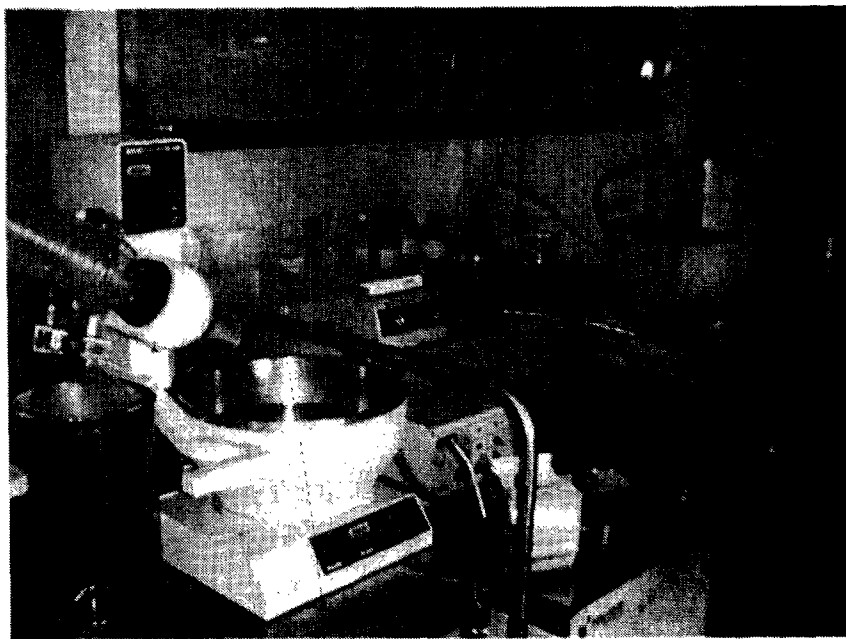
이외에도 영국, 호주, 이탈리아, 불란서, 홍콩, 스페인, 스위스, 이스라엘 등에서도 전문가들이 광촉매 제조, 광화학분석 및 광반응시스템 분야에서 지속적으로 연구를 수행하고 있다. 반면에 시리아, 터키, 리비아, 아르헨티나, 브라질 등은 시스템의 활용에 중점을 두어 선진국 기술의 도움을 받고 있다.

제 3 장. 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절. 실험

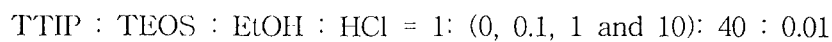
1. 광촉매 제조

본 연구에서의 핵심요소의 하나인 고효율의 광촉매로서는 앞서 언급한대로 TiO₂는 안정성은 있으나 효율이나 흡수파장 영역의 제한으로 부적절하다. 그래서 본 연구에서는 혼합광촉매를 제조하여 띠틈에너지를 감소시키고, 효율을 증가시키고자 하였다. Milli-Q plus system을 이용하여 제조한 초순수(저항>18M Ωcm) 600ml를 1℃이하로 냉각시킨 후 격렬하게 교반시키면서 dopant 전구체들을 일정한 비율로 각각 섞어준 후, 이 용액에 -20℃이하에서 보관된 TiCl₄ (Junsei, Co)를 천천히 한 방울씩 첨가시켜서 콜로이드 상태의 원액을 제조하였다. 이 과정에 사용한 모든 시약들은 진처리 없이 그대로 사용하였다. 최종 콜로이드 상태의 입자들의 급격한 성장을 가급적 억제하고 안정화시키기 위하여 ionic strength를 감소시켰는데, 이를 위하여 원액 내에 존재하는 Cl⁻을 Spectra/Por Membrane (MWCO:6-8000)을 사용하여 원



[그림 3- 1]. 광촉매 입자 제조용 진공 evaporator

액의 pH가 약 2.5-3.5 정도가 될 때까지 상온에서 dialyzing시켰다. Dialyzing을 종료한 후의 원액을 건조시키기 위하여 rotary evaporator (BUCHI Rotavapor R-114)와 aspirator(EYELA, Tokyo Rikakikai Co. Ltd)를 사용하였으며[그림 3- 1], cold trap으로는 액체질소를 사용하였다. 냉각수의 온도는 약 15 ~ 20℃, 그리고 water bath의 온도는 상온으로 유지하면서 rotary evaporator 내의 압력을 약 25 ~ 30mb 정도로 조절하며 건조시키다가 최종적으로는 압력을 약 1mb가 되도록 진공을 만들어 주어 각각 나노크기의 혼합광촉매를 제조하였다. 두 번째는 전구체로 금속알콕사이드를 사용하는 것으로 일례로 TiO₂의 전구체로는 TTIP (titaniumtetraisopropoxide)를 사용하였고 SiO₂의 전구체로는 TEOS (tetraethylorthosilicate)를 이용하였다. 주로 이 방법으로는 Si/Ti 투명막막 코팅을 제작하였으며, 모든 줄에는 물을 첨가하지 않았고, HCl, EtOH과 알콕사이드와의 몰 농도비는 다음과 같다.



먼저 EtOH에 TTIP를 천천히 섞고 충분히 교반시킨 후 TEOS(각각의 mol%별)와 HCl을 첨가하고 하루정도 상온에서 교반한다. 그렇게 만들어진 줄을 유리판 지지체위에 dip 코팅(속도; 2cm/min)하고 450°C에서 10분 동안 열처리 수행하는 것을 6번 반복하였다. 담지금속 광촉매 제조를 위한 출발물질로는 염화백금산(H₂PtCl₂ · nH₂O, Showa Chem. Co., Japan), 암모늄몰리브데이트(Yakuri Pure Chem. Co., Japan), 암모늄텅스테이트(aq., Fluka, USA) 등을 사용하였고, 환원제로는 메탄올(CH₃OH, Hayman, England), 에탄올(C₂H₅OH, Hayman, England), 포름산(HCOOH, Duksan pharmaceutical Co., Korea) 등을 사용하였다. 각기 금속을 단독으로 담지시키기도 하고 Pt+MoO₃, Pt+WO₃처럼 동시에 2개의 금속을 담지시키기도 하였다. 광환원법으로 금속을 담지시킨 후 환원하는 방법은 다음과 같다. 염화백금산, 암모늄몰리브데이트, 암모늄텅스테이트 등을 증류수, 암모니아수(암모늄몰리브데이트의 경우) 등에 용해시킨 후 80ml 식염반응기에 충전한 다음 TiO₂와 메탄올, 증류수 80ml를 넣고 밀봉을 한다. 그런 다음 교반을 시키면서 수온등으로 자외선을 조사한다. 광원으로는 100W High pressure mercury lamp (SHIL-100UVQ, TOSHIBA, Japan)를 사용하여 반응을 행한 후 멤브레인 필터 (0.2μm, Gelman Science)로 걸러준 후 상온에서 건조시킨다.

2. 광촉매 특성 분석

혼합광촉매의 흡수 onset이 장파장 영역으로 red-shift 되는지의 여부를 관찰하기 위하여 제조분말의 빛의 흡수율을 UV/VIS spectrometer(Perkin-Elmer, Ramda II)를 사용하여 200~800nm의 파장범위에서 측정하였다. 그리고 E_g의 변화를 확인하기 위하여 이 데이터는 각

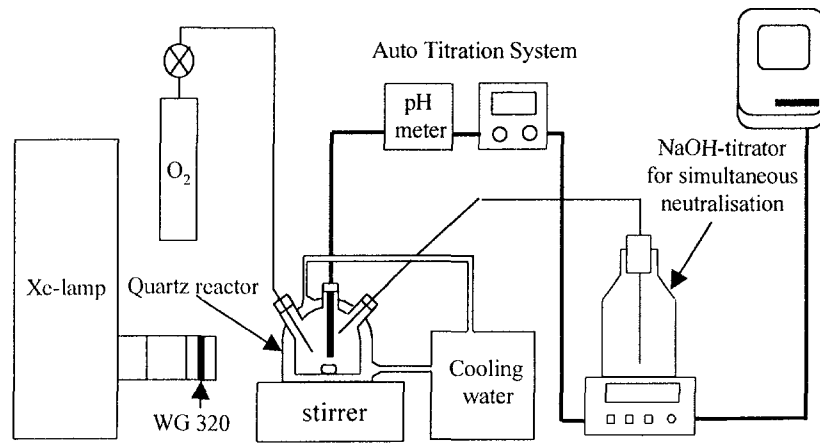
파장별 absorption coefficient α 로 계산한 후 $\ln(\alpha)$ 와 photon energy(E_λ)로 재구성한 경우도 있으며. Absorption coefficient α 는 다음의 식과 변수값을 활용하여 계산하였다.

$$\alpha = \frac{2.303 \times \rho \times 1000}{c \times d} \times A(\lambda)$$

여기서 $A(\lambda)$ 는 각 파장에서 측정된 흡수율, 시료밀도 $\rho=3.9 \text{ g/cm}^3$, colloid 농도 $c=0.5 \text{ g/L}$, 그리고 optical path length $d=1 \text{ cm}$ 를 사용하였다.

제조된 혼합광촉매의 입자크기는 TEM(Philips EM430, 200 kV, L = 600, $\lambda = 0.025 \text{ \AA}$)을 작동하여 관찰하였으며, 결정구조는 electron diffraction(EDP)과 X-ray diffraction(XRD) pattern으로서 확인하였다. 또한 제조한 혼합광촉매에서 dopant의 분산 정도와 열처리 전과 후의 상태를 관찰하기 위하여 energy dispersive x-ray spectrometer(EDAX, Philips PV99)를 사용하였다. 치환된 dopant의 존재 상태 확인은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Fisons, ESCALAB220I-XL, Al K α , 10kV, 15mA, $2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$)를 사용하였으며, 얻어진 데이터는 C_{1s} (284.6 eV)를 기준으로 charge effect 및 work function에 의한 shift를 보정하였다.

최종적으로 제조된 촉매의 광화학적 활성도를 파악하기 위하여 photonic efficiency를 측정하였는데, 분해 대상물질로는 1mM DCA(Aldrich Chemical Co. Inc.)를 선정하였으며, 50mL quartz 반응기에 Fe/Ti 혼합광촉매를 0.5g/L의 농도로 만든 후 10ml/min으로 주입된 산소와 함께 제논램프 (500W)를 활용하여 DCA의 광반응 분해속도를 측정하였다. DCA 분해속도는 614 Impulsestat, 713 pH meter와 665 Dosimat (Metrohm Co.)를 사용한 'pH-stat' 방법으로 측정하였으며, aberchrome 용액을 사용하여 actinometry 방법으로 측정된 결과 광원의 세기는 $2.68 \mu\text{E/sec}$ 이었다. 조사되는 광에너지만에 의한 직접적인 광분해를 방지하기 위하여 320nm cut-off 필터를 통하여 빛이 조사되었고, red-shift된 Fe/Ti와의 비교를 위해서는 385nm cut-off 필터를 사용하였다[그림 3- 2].



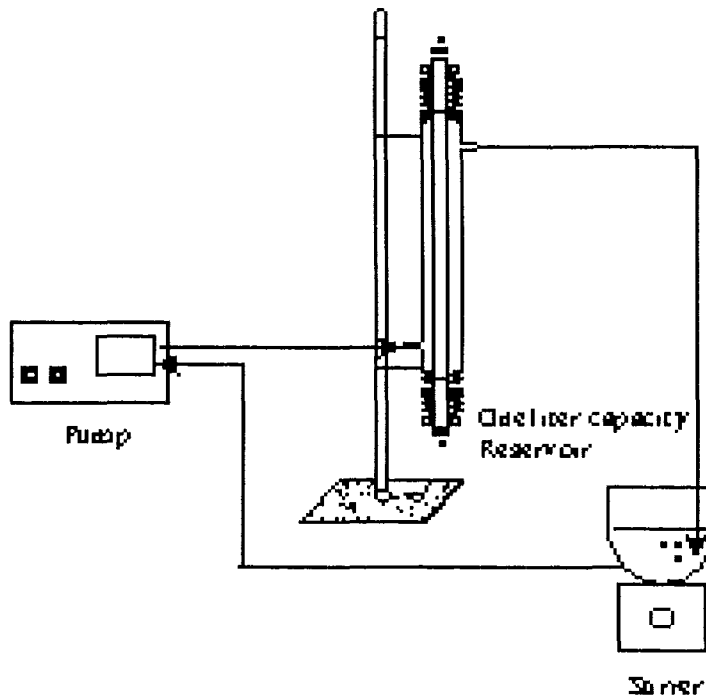
[그림 3- 2]. 광촉매 효율 분석장치

참고문헌

1. Bockelmann, D., Lindner, M., Bahnemann, D., "Fine Particles Science and Technology" (E. Pellizzetti ed.), 675-689. Kluwer Academic Publisher, Netherlands(1996).

3. 수처리장치

본 연구에서는 광촉매를 활용하여 모델화합물을 처리하였다. 사용된 lab-scale 광반응장치를 [그림 3- 3]에 나타내었다. 이 반응장치는 슬러리형태로 운전되었으며, 20W black UV-A 램프(Hwaduck BLB20, 주파장 360nm)가 삽입된 애놀라형 반응기(200cm³ 부피)를 사용하였다. Peristatic pump (Cole-Palmer)를 사용하여 450 ml/min의 유량으로 순환시키고, 30ml/min의 산소를 주입시키며 반응시켰다. 총유기탄소량 (total organic carbon, TOC) 측정은 Shimadzu 5000A 'TOC analyzer'를 사용하였으며, 화학적산소요구량 (chemical oxygen demand, COD)는 'DR/2000 spectrophotometer'가 장착된 'HACH COD reactor'를 활용하여 측정하였다. [그림 3- 4]는 국제공동연구 파트너인 미국 캘리포니아공대에 설치되어 있는 수처리용 OFR로써 본 센터의 연구원 방문시 MTBE 분해에 사용하였던 반응시스템이다. 총길이 약 2m 정도의 optical fiber의 한쪽끝 30cm를 피복한 후, TiO₂광촉매를 coating하였다 [1~3]. 이리가닥의 optical fiber를 bundle형태로 묶은 후, 한쪽은 빛의 source로 피복된 한쪽은 처리수에 담가 반응시스템이 구성되었다. 광은 UV generator (Oriol)를, 펄스는 shutter

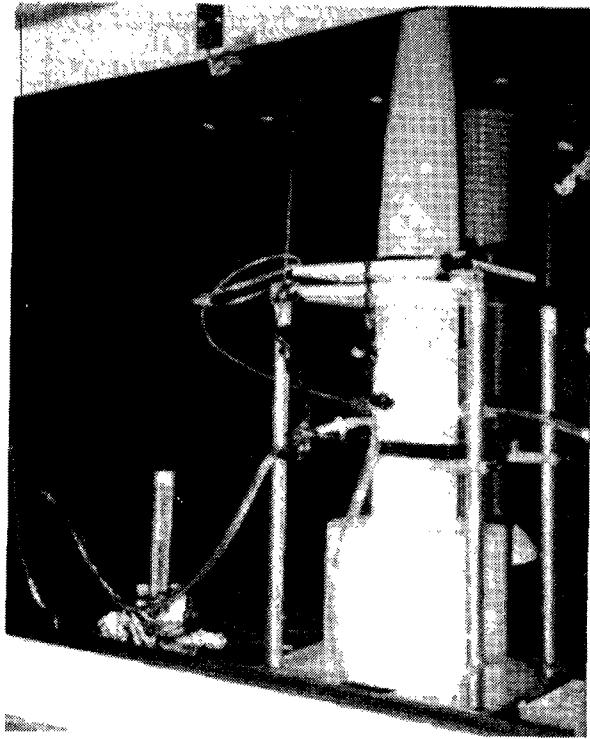


[그림 3- 3]. 수처리용 광반응장치

(model D122, Uniblitz)를 wave form generator(model501, Alltech)와 oscilloscope(1740A, Hewlett Packard)를 이용하여 발생시켰다. 반응시스템은 처리용액 투입 전과 반응 완결 후에 각각 2차 증류수 (Milli-Q, 18M Ω)로 수회 세척하였다 (masterflex pump drive, Cole-Parmer Instruments, Inc.). 제작에 장시간이 필요한 이유로 기존의 제작되어 있는 OFR 시스템을 사용하였으며, 문헌상에 나타나있는 제조방법과 지속적인 자문으로 후에 본 팀에서는 자체 제작하여 운용할 계획으로 있다. 기본적인 설계변수의 영향은 문헌들 [1~3]에 나타나 있으며, 이에 따라 효율이 상당히 차이가 날 수 있음을 간과해서는 안 될 것이다. 중요한자들로는 코팅층 두께와 조사각도 등이 있다. MTBE (0.1mM) 4liter를 실험에 사용하였으며, GC 및 plasma를 이용한 분석장비를 사용하여 정성 및 정량분석을 시도하였다. 그러나 plasma장비는 구입한지 얼마되지 않은 관계로 안정화에 문제점이 드러나, 구체적인 분석은 autohead sampler를 이용한 GC로 이루어졌다. 매 20분마다 시료를 채취하였으며 총 반응시간은 8시간 내외가 되었다. GC의 oven온도는 70 $^{\circ}$ C (기존의 80 $^{\circ}$ C로는 분리의 문제점이 발생)로 약 11분의 retention time 을 이용하였다. 주입구의 압력은 5.9psi를 사용하였다. 이번 분석에서는 예상된 모든 부산물들이 (TBA, TBF, acetone, methyl acetate등) 확인되지는 않았으나, MTBE의 시간에 따른 감소에 비례한 한 부산물의 증가를 확인할 수 있었다. 부산물들의 확인을 통한 반응기구 분석은 반응시간, 산소, purgeability등의 영향이 다시 고려되어야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. N. J. Peill and M. R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol., 2974-2981, 29, 1995.
2. N. J. Peill and M. R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol., 2806-2812, 30, 1996.
3. N. J. Peill, L. Bourne, and M. R. Hoffmann, J. Photochem. & Photobiology, 108, 1997.
4. T. K. Lee, W. B. Kim, S. H. Cho, and P. C. Auh, Solar Energy Materials, 13-23, 23 1991.



[그림 3- 4]. OFR (at Caltech)

4. 기상처리장치

기상처리는 유리구슬이 충전된 튜브형 반응기[그림 3- 5]와 OFR[그림 3- 7], 그리고 광촉매가 코팅된 유리판을 삽입한 튜브형 반응기[그림 3- 8]를 활용하였다. 여기에 in-situ FTIR를 활용할 수 있도록 양쪽 면에 silicon wafer를 장착한 반응기를 제작하여 시간 별로 대상물질의 농도변화를 GC와 함께 분석하였다[그림 3- 6]. 다른 반응기는 그림 내부에 자세한 재질 및 구성이 소개되었으며, 광섬유반응기에 대하여는 아래에 언급하고자 한다. Optic fiber의 구성은 세 부분으로 되어 있는데 석영부분의 core와 이를 감싸고 있는 clad 부분, 그리고 부식방지 등 광섬유를 보호해 주는 buffer가 있다. Buffer제거에는 칼을 사용하였으며 clad부분은 고온 열처리로 태워서 제거하거나, 또는 clad 부분을 acetone에 24시간 정도 담가두면 clad부분이 벗겨져 core부분만 남게 된다. 사용한 광섬유의core는 직경 1mm의 것이다. 광섬유 다발은 스테인레스로 만든 파이프에 상온경화가 되는 에폭시 접착제를 넣어 고정시켰다. 그리고 이것을 24시간 정도 상온 경화를 시켰다. 경화가 끝나면 optical fiber의 빛이 들어가는 부분에는 사포를 사용하여 에폭시를 제거하고 광섬유선단 부분을 연마하였다. 이러한 과정 후에는 광섬유 표면의 오염물질을 제거하기 위하여 아세톤으로 닦아주었다. 광섬유에 TiO₂광촉매를 코팅하기 위하여 TiO₂(Degussa P-25) slurry와 졸-겔법을 활용하여 TiO₂를 광섬유에 코팅하기 위해 Ti알콕사이드를 사용하여 졸을 준비하였다.. P-25의 경우 1, 5, 10, 15wt.%로 졸을 만들어 각반 후 그 졸을 1 시간정도 sonication한 후 코팅에 사용하였다. TCE/PCE 등의 분해 결과를 분석하기 위하여 GC와 mass detector가 사용되었는데, 방법과 조건은 다음과 같다. 분석에 사용된 GC는 Hewlett Packard 5890II로서 분석의 조건은 <표 3- 1>에 나타난 것과 같다. 본 실험에서 분석해야 하는 TCE의 경우 반응 후 반응기를 통과하여 나오는 gas이기 때문에 반응장치의 압력이나 온도 등에 따라 농도가 변할 수 있기 때문에 GC로 직접 auto injection 하였다. 본 실험에 사용한 GC-MSD는 Varian 3400CX이고 Mass Detector는 saturn 2000을 사용하였다. 실험에 사용한 분석조건을 <표 3- 2>에 나타내었다. 이 실험은 앞의 GC 분석처럼 ON-LINE 시스템으로 설치되었을 경우가 이상적이나 차선의 방법으로 반응가스를 흡착물질이 충전되어 있는 TENEX column에 흡착하였다. 흡착시킬 때 흡착물질층에 의한 압력손실이 크기 때문에 column의 outlet 부분에 vacumm pump를 설치하여 일정압력으로 등속흡입할 수 있도록 하였다. 설치한 후 약 2시간 흡인하면 흡착물질에 반응한 TCE 및 중간생성물들이 농축 되고 이를 다시 탈착하여 GC-MSD에 주입할 수 있다. 흡착과 탈착은 온도에 대한 영향이 크기 때문에 탈착시 TENEX column 에 thermocouple을 감아 주었고

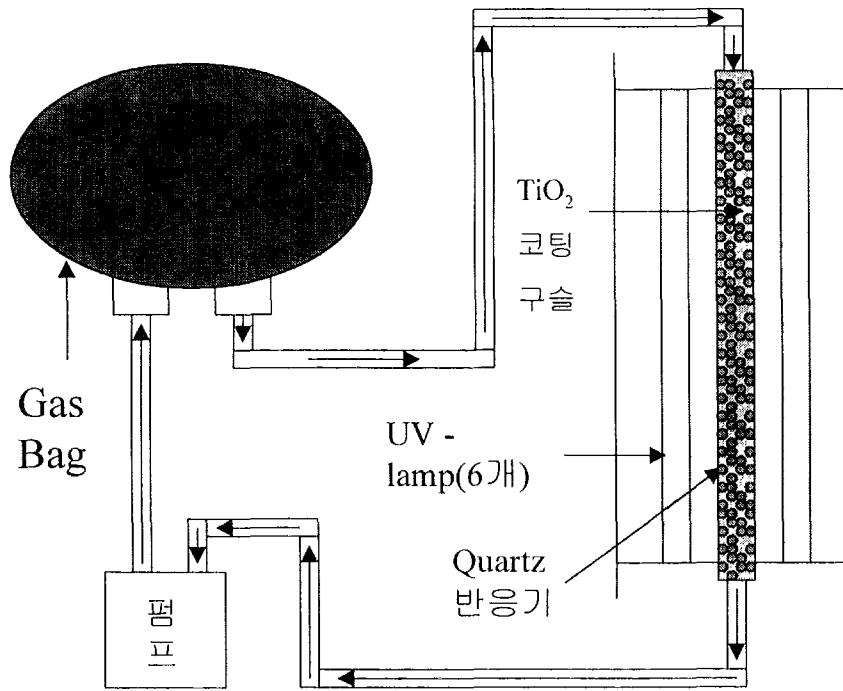
이를 온도조절 장치에 연결하여 약 130℃의 온도로 가열한 후 초고순도 질소가스(99.999%)의 유량을 50 ml/min으로 TENEX column에 통과시켜 탈착시킨 후 1L 포집백에 담아 gas tight syringe로 시료를 취하여 주입하였다.

<표 3- 1> GC 분석조건

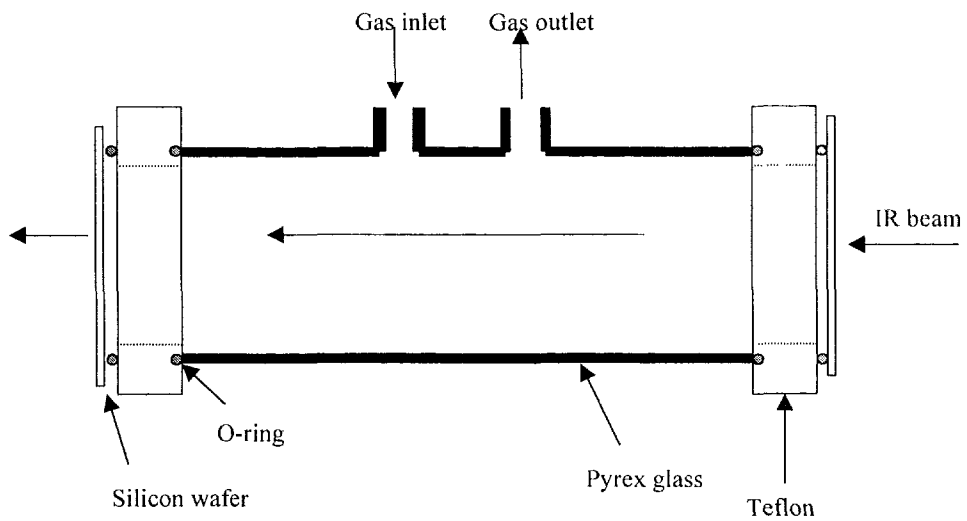
Column	HP-5 (50 m x 0.2 mm x 0.33 μ m)
Temperature	<ul style="list-style-type: none"> · Oven : 70 °C (1 min) to 120 °C (14 min) at 5 °C/min · Injector : 170 °C · Detector : 230 °C
Carrier Gas	Nitrogen (99.999%)
Detector	ECD
Injection dose	10 μ l

<표 3- 2> GC/MSD 분석조건

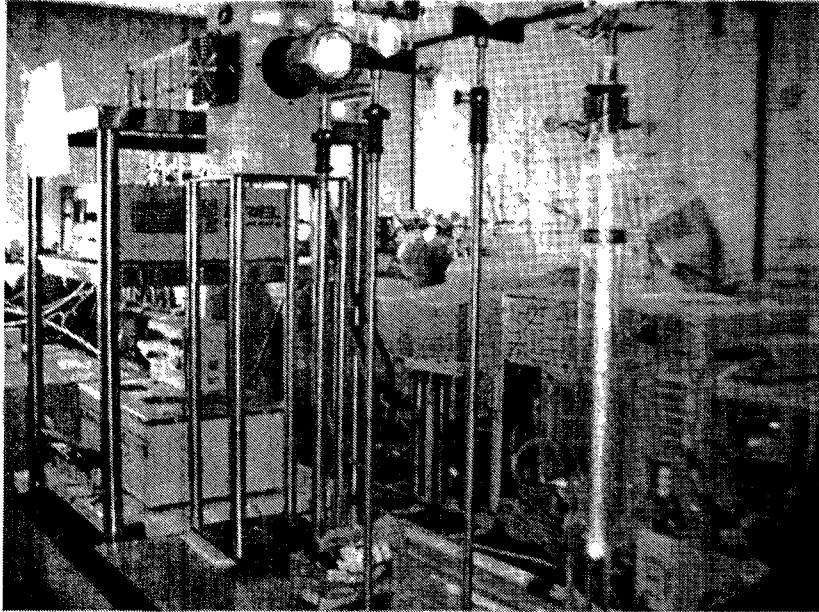
Column	DB-5 MS (30 m)
Temperature	<ul style="list-style-type: none"> · Oven : 40 °C (1 min) to 100 °C at 2 °C/min, 100 °C to 200 °C at 10 °C/min · Injector : 120 °C
Scan time	1 second
Mass Detect	- 50 mu/100u
Back ground Mass	28 m/z
Ion Mode	EI (Eletron Ionization)
Ion Trap temperature	140 °C
Manifold temperature	50 °C
Transfer line temperature	170 °C
Solvent Delay	0 min
Injection Dose	200 μ l



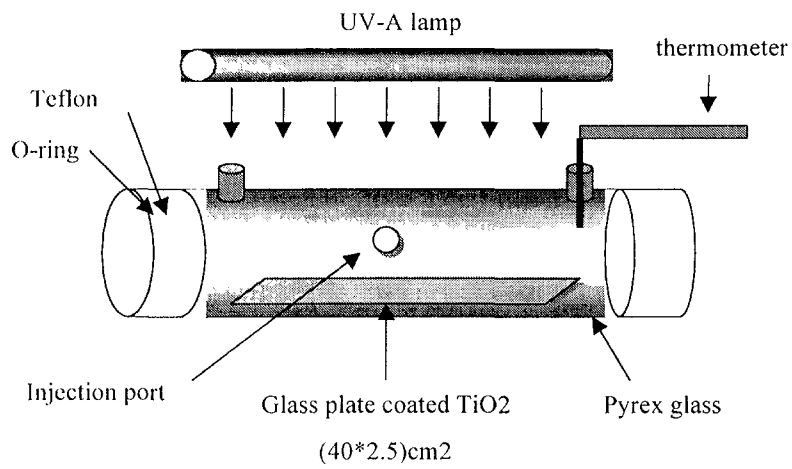
[그림 3- 5]. 유리구슬 충전형 반응기



[그림 3- 6]. *In-situ* FTIR 분석용 반응기



[그림 3- 7]. OFR (at KIER)

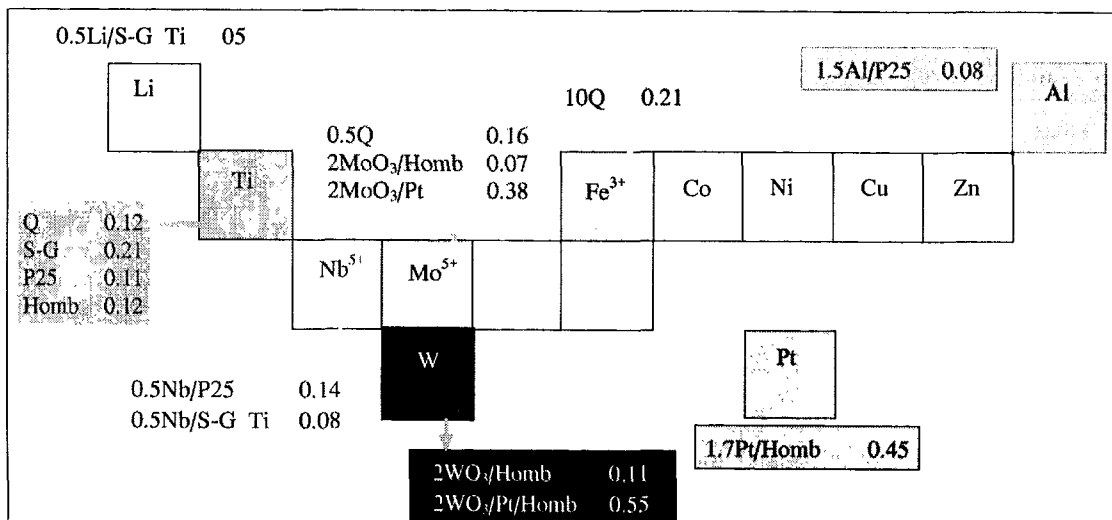


[그림 3- 8]. 광촉매가 코팅된 평판형 유리관 사용 반응기

제 2 절. 실험결과

1. 제조된 촉매 결과

[그림 3- 9]는 본 센터에서 제조된 광촉매들의 종합적인 효율 비교(DCA를 통한 분해효율)을 위한 그림이다. 이 그림에서 S-G는 알콕사이드를 전구체로 한 sol-gel 제조방법의 사용을, P25와 Homb는 각각 Degussa P25와 Sachtleben Hombikat 광촉매를, Q는 염화물을 전구체로 한 quantum 사이즈 광촉매를 나타내며, '/' 왼쪽의 물질은 도핑산화물로 앞의 숫자는 mole%를 나타낸다. 맨 오른쪽의 숫자가 백분율로 표시된 분해효율로 고려된 혼합광촉매 중 10mole% Fe/Ti가 가장 높은 효율을 나타내며, Pt가 담자되었을 경우는 촉매의 종류에 관계없이 활성이 매우 증가함을 확인해주고 있다. 이런 이유로 Fe/Ti 혼합광촉매를 여러 가지 분석/반응실험의 대상으로 선정하여 아래에 자세히 언급하고자 한다.



[그림 3- 9]. 제조된 광촉매들의 활성비교

여기에 표시는 되어있지 않지만, 제조된 혼합광촉매 중에는 Ni/Ti, Zn/Ti, 그리고 Sn/Ti 등이 있는데, 이들은 활성이 매우 낮고(0.03정도) UV/VIS 흡수 onset이 단파장 쪽으로 blue-shift되는 경향을(Ni/Ti; 380 → 340nm, Zn/Ti; 380 → 310nm) 보여주어 원하는 목표에 맞지 않아 많은 실험이 이루어지지 않았다. DCA분해에 사용된 제논램프의 빛세기는

2.886*10⁻⁶ einstein 정도로 측정되었다. 다음은 측정된 BET자료이다.

<표 3- 3> 비표면적 측정 결과

Pure TiO ₂	BET (m ² /g)	Fe-Ti (mol %)	BET (m ² /g)	Ni-Ti (mol %)	BET (m ² /g)
	37.8692	0.5	108.941	0.5	80.126
		1	104.507	1	91.659
		2.5	136.571	2.5	93.512
		10	139.35	10	67.276

일반적으로 광촉매화학반응 효율은 비표면적에 절대적으로 비례하지는 않는다. 다만 전자/정공의 재결합이 방지되어 어느 정도 반응에 쓰일 전자의 수가 늘어났을 경우를 가정하였을 경우는 비표면적이 넓어 반응할 수 있는 대상물질을 많이 흡착하고 있을 경우 반응효율 증가에 도움이 될 수 있다. <표 3- 3>의 결과는 이러한 원리를 대변해 줄 수 있으며, TiO₂의 띠 에너지 내에 존재하는 Fe^{3+/2+} 준위에서 트랩된 전자의 영향으로 재결합이 지연될 수 있으며 이들이 상대적으로 넓은 비표면적에 흡착된 분해대상물을 더 많이 분해한 것으로 Fe/Ti의 효율향상을 설명할 수 있는 것이다. 아래에 집중적으로 연구된 Fe/Ti 혼합광촉매에 대한 연구 결과를 수록하였다,

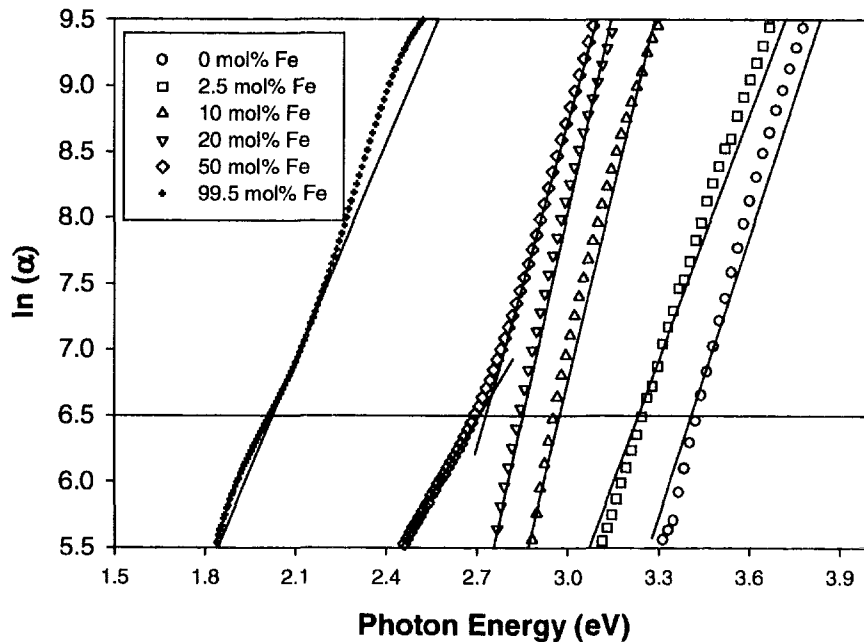
콜로이드의 제조과정에서의 단계별 흡수율 측정치를 관찰하여 보면, dialyzing 시간이 경과함에 따라서 분자궤도모델에 의한 입자성장에 따른 red-shift가 나타나는데, 본 실험실에서는 1시간 이후부터 흡수파장이 일정한 것으로 보아 성장이 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 또한 합성 후 순수 TiO₂의 경우에서의 흡수파장이 bulk상태의 ca. 385nm보다 단파장으로 이동한 것으로 보아, 제조된 입자크기가 quantum confinement효과를 나타내는 크기임을 증명하는 또 하나의 단서가 될 수 있으며, 다른 문헌에 나타난 수치인 3.37eV와도 유사한 결과를 얻었다. [그림 3-10]은 제조된 Fe/Ti의 혼합 mol%에 따른 콜로이드 용액의 흡수파장 변화를 ln(α)와 photon energy(E _{λ})간의 관계로 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Fe³⁺의 양이 증가하면 흡수파장은 점진적으로 red-shift되고 있는데(순수 TiO₂ : 3.42eV, 2.5% Fe/Ti : 3.2eV, 10% Fe/Ti : 2.9eV), 이는 Fe/Ti 혼합 광촉매를 제조할 때 순수 TiO₂ 격자 내에 치환된 Fe³⁺의 Fe^{3+/2+} redox potential이 TiO₂ 전도띠(conduction band, CB) 아래 존재하여 순수한 TiO₂의 띠간격에너지보다 낮은 에너

지로도 전자가 여기(excitation)될 수 있으며, 또한 dopant Fe^{3+} 와 TiO_2 의 CB 사이의 전하이동을 통하여 가시광선의 흡수를 유발하는 전하의 전이(charge transition)도 일어나는 것으로 설명될 수 있다. 이러한 $Fe^{3+/2+}$ redox 반응으로 여기된 전자가 trap되어 e^-/h^+ 쌍의 재결합 속도를 늦춰주게 되며 광효율에 영향을 주기도 하는 것이다.

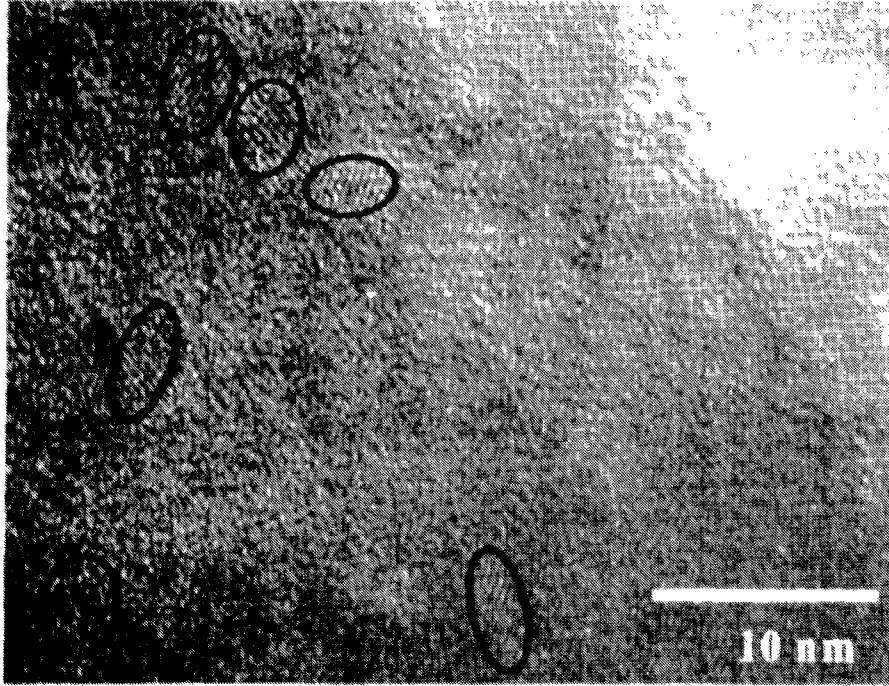
[그림 3-11]은 TEM 분석결과를 보여주는 사진인데, 사진 상에 표시된 타원 안에 Fe/Ti 입자가 보이며, 이 타원과 사진 상의 크기표시를 비교하면 입자의 지름이 약 3~4 nm 이고 격자 간격이 대략 3.57Å임을 알 수 있다. 동시에 수행된 EDP에서도 다음 식에 의해서 결정된 d 값에 의해 (101), (103), (200), (211), (116), 그리고 (303) anatase결정구조의 TiO_2 가 확인되었다.

$$\lambda \cdot L = R_i \cdot d$$

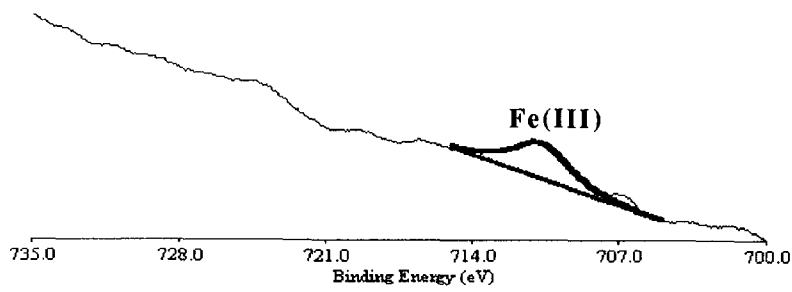
EDP에서 Scherrer선이 넓게 퍼져있는 것은 초미세의 결정을 의미하며 TEM과 EDP에서 순수 TiO_2 와 Fe/Ti와의 차이점은 없었다. EDAX 분석으로 실제 Fe의 농도를 확인해 본 결과 이론적으로 계산한 Fe의 농도와 일치함을 확인하였으며, XPS로 치환된 형태가 Fe(III)임을 확인하였다[그림 3-12].



[그림 3-10]. Plot of $\ln(\alpha)$ vs. photon energy for various Fe/Ti

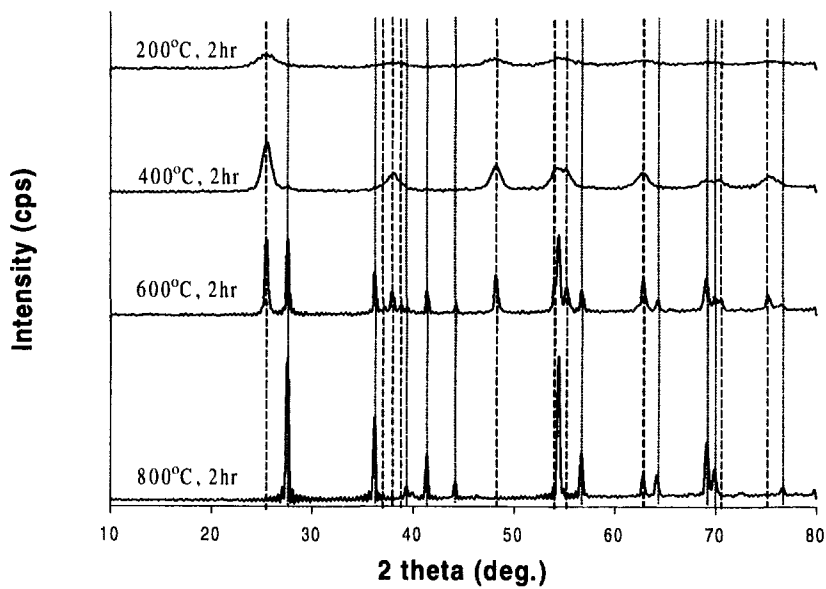


[그림 3-11]. Electron micrograph of 2.5% Fe/Ti

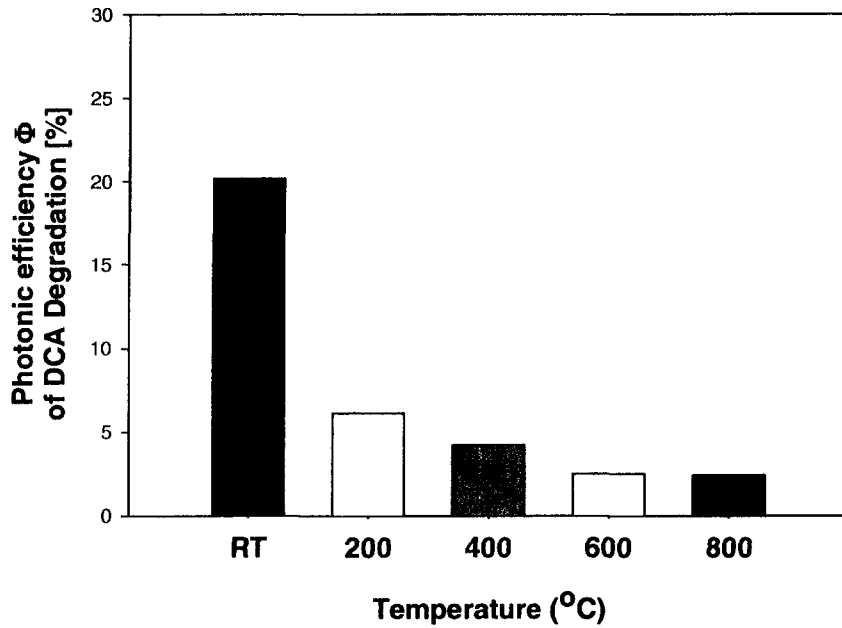


[그림 3-12]. X-ray photoelectron spectra of Fe 2p level
for Fe/Ti.

[그림 3-13]은 10% Fe/Ti의 온도별 열처리 후 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 처리온도가 증가하면서 anatase는 증가하다가 감소하고, rutile은 계속 증가함을 나타내어 고온으로 갈수록 amorphous→anatase→rutile로 상전이 (phase transition)가 일어남을 알 수 있다. 그리고 이와 같은 열처리 후의 photonic efficiency를 측정한 결과 열처리 온도가 증가할수록 효율이 점차적으로 줄어드는 현상이 관찰되었는데[그림 3-14], 이는 활성이 적은 rutile로의 상전이와 SEM분석 결과로 확인된 열처리 후 입자들의 agglomeration이 주된 원인이라 설명할 수 있다.



[그림 3-13]. X-ray diffraction pattern of 10% Fe/Ti



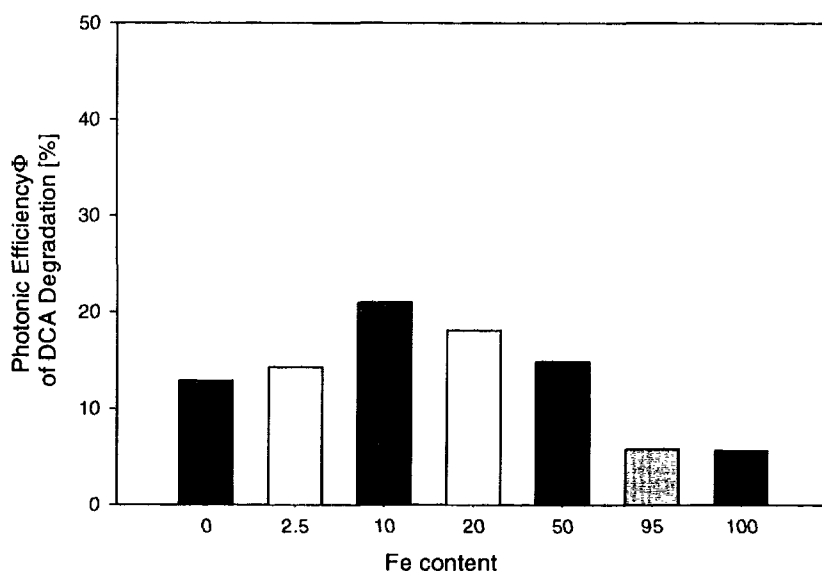
[그림 3-14]. Photonic efficiencies of thermally treated 10% Fe/Ti.
(dotted : anatase TiO₂, solid : rutile TiO₂)

50% Fe/Ti 까지의 농도별 XRD 결과 (500°C 열처리 후)는, ~20% Fe/Ti에서 나타나지 않던 Fe₂O₃가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있었다. 이는 고농도의 dopant 첨가의 경우에 2성분의 solid solution이 형성됨을 나타낸다. 문헌에 의하면 불균일상인 hematite(Fe₂O₃)가 존재할 때에는 전자/정공이 hematite로 전이된 후 collapse되어 광활성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.

[그림 3-15]는 385nm cut-off 필터를 사용하여 Fe첨가에 따라 photonic efficiency를 측정한 결과로 10%에서 최대를 나타내고, 그 이후의 농도증가에서는 오히려 photonic efficiency가 감소하는 경향을 나타내는데(속도상수 $k_{10\%}=4.16 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $k_{20\%}=2.82 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $k_{50\%}=2.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$), 이와 같은 감소경향은 다른 dopant첨가에 관한 연구에서도 흔히 관찰되며, 이유는 첨가된 dopant의 양의 증가에 따라 trap된 전자-정공 사이의 거리가 감소하고 띠틈폭이 감소하여, 결과적으로 재결합속도 증가하는 것으로 설명될 수 있다. 다음과 같은 식에 의해서도 설명될 수 있다.

$$k_{\text{recomb}} \propto \exp(-2R/a_0)$$

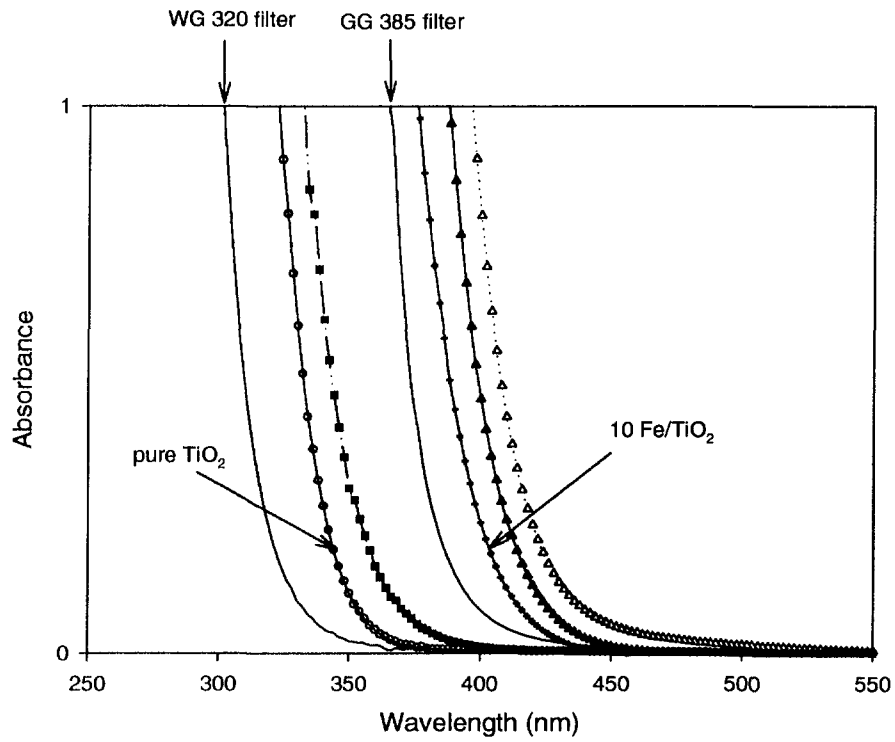
여기서 a_0 는 trap된 전자들의 hydrogenic wave function이고 R은 trap된 전자-정공 사이의 거리이다. 이 식에서 알 수 있듯이 dopant농도에 증가함에 따라 입자내에 dopant의 수가 증가하므로 trap site의 평균 거리가 감소하여 재결합속도를 증가시키게 된다. 결론적으로 trap site의 효율적 이용과 재결합 가능성과의 조화에 의해 최적의 dopant농도는 결정된다 할 것이다. 그러나, 경향은 같으나, 최고 효율을 나타내는 절대적 농도가 분현에 따라 약간씩 차이가 나는 이유는, 실험방법이 완전히 일치하지 않는 제조과정에서의 차이로 설명할 수 있다.



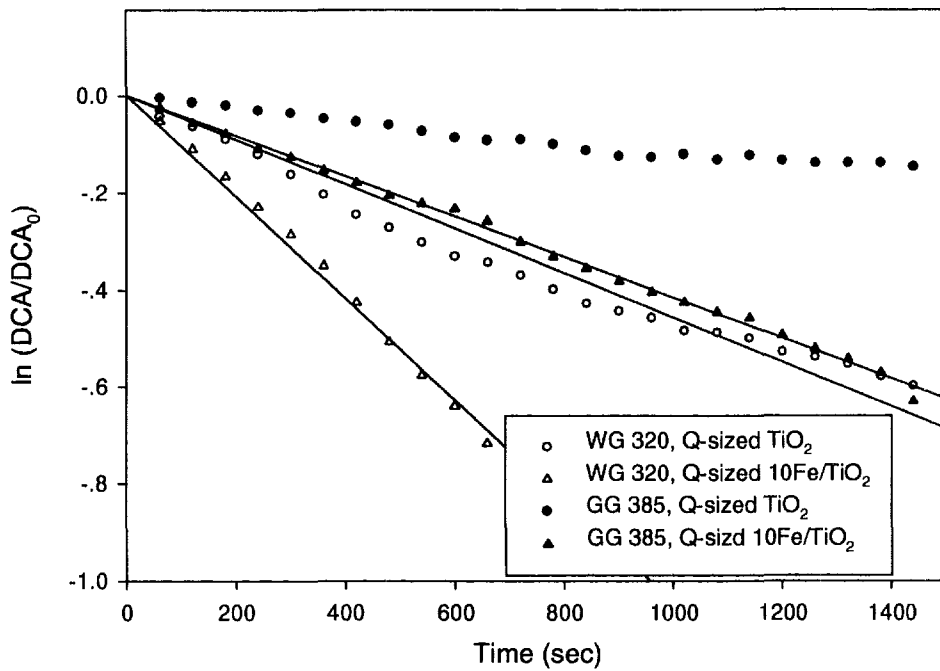
[그림 3-15]. Photonic efficiencies with Fe/Ti mixed oxide colloids at different iron contents (1mM DCA, O₂, at pH=3)

Fe/Ti의 흡수파장이 가시광 영역으로 red-shift하여 400nm 부근에서 빛을 흡수하므로, 이 영역에서의 광촉매 활성을 알아보기 위하여 [그림 3-16(a)]에서와 같이 385nm 이하의 자외선을 차단하는 필터를 이용하여 Fe³⁺의 농도별로 도핑한 TiO₂ 광촉매로 DCA분해실험을 행하였다. [그림 3-16(b)]와 같은 일련의 결과에서와 같이 10mol% Fe/Ti > 20mol% Fe/Ti > 50mol% Fe/Ti > 2.5mol% Fe/Ti ≥ 순수TiO₂ 순으로 DCA 분해반응속도가 나타났는데, 이와 같은 결과는 순수 TiO₂와 2.5% Fe/Ti는 385nm cut-off 필터에서는 빛을 전혀 흡수 못하는 반면 10% Fe/TiO₂이상의 Fe³⁺도핑된 TiO₂는 빛의 흡수가

일어날 수 있기 때문이다. 그리고 10% Fe/Ti축매의 경우 가시광선 영역인 385nm 이상의 빛으로 320nm 이상을 활용하는 순수 TiO₂와 거의 유사한 분해반응속도를 나타내었는데 이는 Fe/Ti의 가시광선 활용 타당성을 뒷받침해주는 중요한 결과라 할 수 있다.



[그림 3-16(a)]. The relative position of used cut-off filters



[그림 3-16(b)]. The feasibility of 385nm cut-off filter with 10% Fe/Ti photocatalytic degradation of DCA

이 밖에 Pt 담지량에 따른 DCA 분해효율과 관련한 결과는 photonic efficiency와 분해율 모두 1.682wt%를 담지시켰을 때 최고를 나타내었다. 이 경우 photonic efficiency는 45%이었고 600sec에서 분해율은 72%이었다. 1.682wt%를 담지시켜 6시간 동안 광환원을 행한 촉매는 약 940sec에서 DCA를 100% 분해하였다. TiO₂에 텅스텐을 담지하였을 때는, W⁶⁺ 또는 Mo⁶⁺ 양이온이 첨가되어 촉매 표면이 과다한 양전하로 하전된다. 그러면 촉매 표면에 산성점이 증가되어 광촉매 효율이 증가된다고 보고되어 있으나, 텅스텐의 경우 약 1wt% 정도를 담지시켰을 때에만 약간의 성능 향상을 보였을 뿐, 담지량이 많아질수록 처리방법에 관계없이 무담지의 경우보다 분해율이 낮아짐을 확인할 수 있었다. 분해율이 높게 나온 1wt%담지의 경우에는 아무런 처리도 하지 않고 담지만 시킨 경우가 분해율이 제일 높게 나왔는데 600sec에서 약 33.8%의 분해율을 보였다. 몰리브덴의 경우는 무담지의 경우에 비하여 처리방법에 관계없이 담지량이 많아질수록 분해율이 낮아짐을 확인하였다. 두 가지 금속 및 금속산화물을 동시에 담지시킴으로써 광촉매 효율의 상승효과를 관찰하였다. 본 실험에서는 Pt+몰리브덴, Pt+텅스텐 두 가지 경우의 광반응효율을 관찰하였다. Pt는 금속상태로 환원시키고 텅스텐과

폴리브덴은 어떠한 처리도 하지 않은 금속 산화물 상태로 실험을 행하였다. Pt+폴리브덴과 Pt+텅스텐 담지의 가장 큰 차이점은 Pt+텅스텐은 상승효과를 나타내고 있으나 Pt+폴리브덴은 오히려 Pt만을 단독으로 담지시켰을 때에 비하여 효율이 낮아졌음을 알 수 있다. 텅스텐의 경우 단독으로 담지시켰을 경우에는 큰 성능향상을 보이지 않았지만 Pt와 동시에 담지시켰을 경우에는 성능이 향상된 것으로 보아 Pt와 텅스텐이 광분해 반응에서 각기 독자적인 활성점으로 작용하여 광촉매 성능향상에 상승효과를 나타낸 것으로 보인다. 폴리브덴의 경우에는 단독으로 담지시켰을 경우에도 성능향상이 없었고 Pt와 동시에 담지시켰을 경우에도 성능향상은 나타나지 않았다.

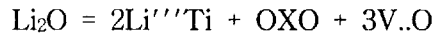
Ti(IV)에 Nb₂O₃(V)와 Li₂O(I)의 산화물을 불순물로 첨가(doping)했을 때 defect structure에 대해 알아보면 다음과 같다. 우선 Nb₂O₃가 불순물로 TiO₂에 첨가되면, Nb₂O₃ = 2Nb.Ti + 2e⁻_{CB} + 5/2O₂ 가 된다. 여기에서 Nb.Ti는 Ti격자를 차지하여 effective positive charge를 지니게 된 niobium을 뜻하며, e⁻_{CB}는 conduction band에서 생성된 전자이다. Ti(IV)보다 높은 valency cation을 doping함으로써, interstitial Ti이온의 농도가 감소하고 conduction band 전자들이 증가하면서 cationic conductivity는 감소하는 반면, electronic conductivity는 증가한다. 결과적으로 산화정도(oxidation rate)는 감소하게 된다.

다음으로 Li₂O가 TiO₂에 불순물을 첨가(doping)되면, Li₂O = 2Li⁺.Ti + 3V..O + OXO 이 된다. 여기에서 Li⁺.Ti는 Ti격자를 차지하여 effective negative charge를 지니게 된 lithium을 뜻한다. OXO는 정상적인 격자자리에서의 산소이온을 말하며, V..O는 oxygen anion vacancy doubling positive charge이다. Li⁺가 정상적인 Ti⁴⁺의 자리를 차지하게 되면 charge neutrality를 유지하기 위하여 V..O의 생성을 요구하게 된다. 따라서 oxygen anion vacancy의 농도가 증가하고 e⁻_{CB}의 농도는 감소하면서 전자전도성은 감소한다. 따라서 국부적인 산화반응이 증가될 수 있다. 이 두 가지 혼합광촉매를 활용한 결과를 아래에 나타내었다.

비표면적을 높이기 위하여 졸-겔법으로 제조한 순수한 TiO₂분말의 광촉매 효율과 Nb(V)/Ti 또는 Li(I)/Ti의 혼합광촉매 효율을 비교하기 위해 1mM DCA를 분해대상 물질로 선정하였다. 그 결과 Nb(V)의 양이 많아질수록 photonic efficiency는 감소하는 것을 알 수 있었는데, Ti(IV)가 Nb(V)로 치환되었을 경우를 고려해보면 다음과 같다, 첨가된 Nb(V)는 여분(excess)의 전자와 산소분자를 배출한다. 이 치환반응으로 생성된 여분의 전자는 광촉매 표면에 흡착되어 있는 산소분자와 반응을 하거나, hole과 반응하여 수용액 중으로 아주 작은 열로 배출될 것으로 사료된다. 그러므로 치환반응으로 생성된 여분의 전자는 산소분자와의 환원반응이나 hole과 재결합하는데 소모되기 때문에 두 경우 모두 광화학 반응으로 인한 DCA의 산화반응에는 참여하지 못하여 광분해 효율이 감소하는 것으로 사료된다. 실질적으로

Kiwi에 의하면 niobium 양이온이 titanium이온 자리로 치환되면서 Nb⁺⁵의 형태보다는 Nb⁺⁴의 형태로 존재한다고 보고하고 있다. 하지만 그런 자리는 전자를 내어주는(donor) 불순물과 같은 역할을 하므로 conduction band에 전자를 방출하게 된다. 이러한 이유로 Nb₂O₅의 첨가는 산화반응을 유발하여야 하는 유독성 물질의 분해보다는 환원반응이 요구되는 물질의 분해에 효율이 클 것으로 사료된다.

Li(I)이온의 경우 doping 양이 1wt%까지 photonic efficiency가 50%로 지속적인 증가를 하는 반면, 그 이후의 첨가량에서는 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 순수한 Ti(IV)가 Li(I)로 치환되었을 경우를 고려하면 다음과 같이 나타낼 수 있는데,



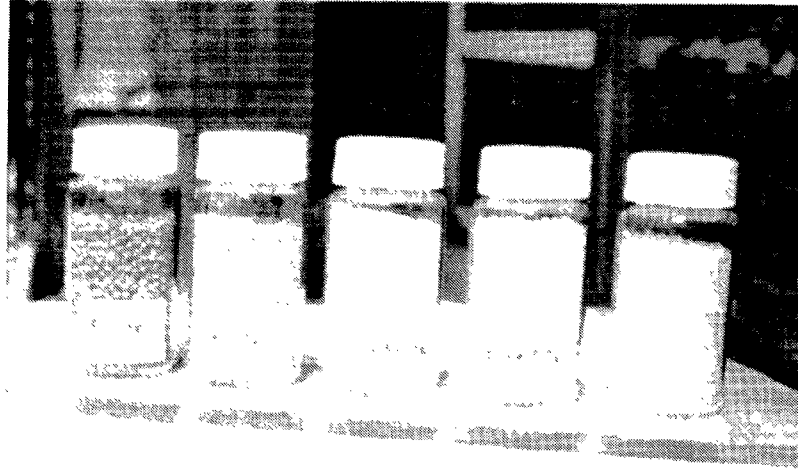
여기에서 Li'''Ti는 Ti와 치환되어 실질적으로 음이온 성격을 띠는 Li를 뜻하며 V..O는 양이온의 성격을 띠는 oxygen vacancy를 뜻한다. Lithium(I)의 첨가로 인해 전기적인 중성을 유지하기 위하여 positive charge된 oxygen vacancy의 증가가 주위의 모든 조건이 동일하다면 상대적으로 전자의 감소를 유발한다. 결과적으로 전자의 감소는 광촉매 입자 표면의 electron hole을 증가시켜 전자와의 재결합에 이용되지 않으면, 산화반응을 선택적으로 유발시키게 되어 Li₂O 첨가로 인하여 DCA의 산화반응 정도는 증가하게 되는 것으로 사료된다.

위와 같은 결과를 요약해보면

1. 졸-겔법 이용해 첨가한 Nb(V)는 그 양이 증가할수록 광분해율이 감소하는 경향을 보여 주었다. 이는 첨가된 Nb(V)가 TiO₂와의 상호작용으로 과잉의 전자를 생성시켜 분해대상 물질과의 산화반응을 억제하는 것으로 해석된다.
2. 졸-겔법으로 첨가된 Li(I)는 그 양이 증가할수록 광분해율이 어느정도의 농도까지는 증가하는 경향을 보여 주었다. 이는 첨가된 Li(I)가 TiO₂와의 상호작용으로 oxygen vacancy를 생성시켜 분해대상 물질의 산화반응을 증가하는 것으로 해석된다.

2. 유리구슬 충전형 반응기

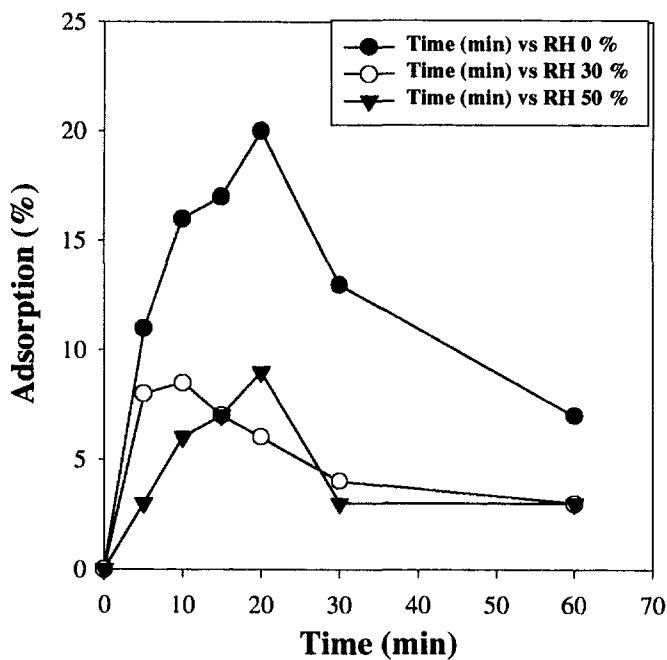
다음의 [그림 3-17]은 기상처리용 충전형 반응기에 사용한 광촉매가 코팅된 유리구슬이다. 가장 오른쪽이 유리구슬이며, 순수 TiO_2 와 mol%별 Fe/Ti 광촉매가 코팅된 유리구슬이다. 본격 실험에 앞서 광반응에서 조사(irradiation)거리와 intensity의 관계를 알아보기 위하여 본



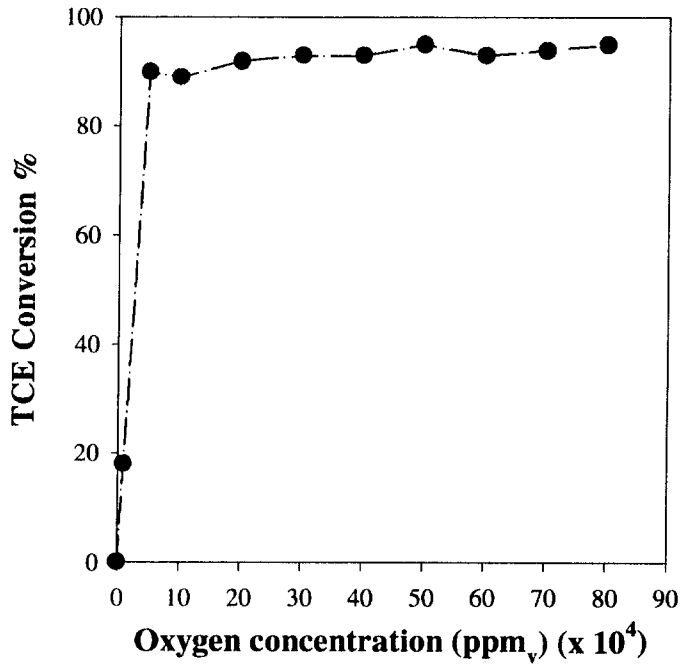
[그림 3-17]. 충전용 광촉매가 코팅된 유리구슬

실험에 쓰여질 광원인 주파장 254 nm의 UV-C lamp (SANKYO DENKI, JAPAN)와 주파장 360 nm UV-A lamp (SANKYO DENKI, JAPAN)를 가지고 실험을 하였다. 본 실험은 주위가 차폐된 상자안에서 실시하였으며 UV intensity의 측정은 UV radiometer (MINOLTA, JAPAN)을 이용하였다. 고정된 위치에 자외선 램프를 설치한 후 UV radiometer의 위치를 이동하면서 측정하였다. 광원과의 거리가 약 3cm 떨어졌을 경우 UV-C의 254nm의 세기가 약 $3\text{mW}/\text{cm}^2$, UV-A의 360nm의 세기가 $0.7\text{mW}/\text{cm}^2$ 이었다. 광반응에 앞서 광촉매나 다른 산화제 이외에 UV 만으로 광분해가 일어나는가를 알아보기 위한 실험을 수행하였는데(direct photolysis), 이 실험을 수행하기 위하여 우선 촉매가 coating되지 않은 glass bead를 광반응기에 충전하였다. TCE gas외에 산소와 수분을 공급하였고 직접적인 광반응이 시작되었으나 TCE는 전혀 분해되지 않았다. 이 결과를 통하여 광촉매에 의존적인 반응임을 알 수 있었다. GC 분석시 초기 농도보다 5-6% 농도 감소가 있었으나 TCE 고유의 peak 만이 검출되었기 때문에 광반응기의 leaking이 없다는 가정 하에서 광반응에 의한 감소가 아니라 반응기에 충전되어 있는 glass bead에 흡착되었다고 볼 수 있었다. 초기농도 60ppm의 TCE 가스를 UV

램프가 켜지지 않은 상태에서 광반응기에 흘려 보내주었을 때(이때 유입 가스의 유량은 240 ml/min이며 반응기에서 체류시간은 5초로 고정된 상태에서 연속적으로 흘려 보내 주었다), 시간별로 TCE흡착정도를 측정하였다(그림 3-18). 이때 상대습도를 0%, 30%, 50%로 변화를 주었는데 그 결과는 습도가 증가할수록 TCE의 흡착정도가 줄어드는 경향을 볼 수 있다. 20분 경과시 TCE의 흡착량이 최대를 보이다가 그 이후 흡착되는 정도가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이 결과로 촉매흡착의 파과점(break through point)을 알 수 있었으며 그 이후 표면에 흡착할 site가 감소하는 것으로 사료된다. 또한 유입가스의 습도가 0%일때는 초기농도의 약 20%정도가 흡착되나 습도가 높을수록 흡착율이 감소함을 보아 TCE의 흡착 site에 수분이 흡착한다는 것을 알 수 있었다. 광반응에서 산소의 영향을 파악하기 위한 실험은 TCE 가스의 유입유량을 240 ml/min으로 고정하면서 산소의 농도를 증가시켰다. 결과에서 보여주듯이 산소가 5×10^4 ppmv 정도에서 90% 이상 제거되고 산소가 증가하면서 TCE는 초기에 제거가 이루어지나 본 실험에 목적은 TCE의 광반응으로 생기는 중간산물들의 제거까지 파악하고자 한 목적이었으므로 산소의 농도들 계속 증가하여 실험을 하였다(그림 3-19).



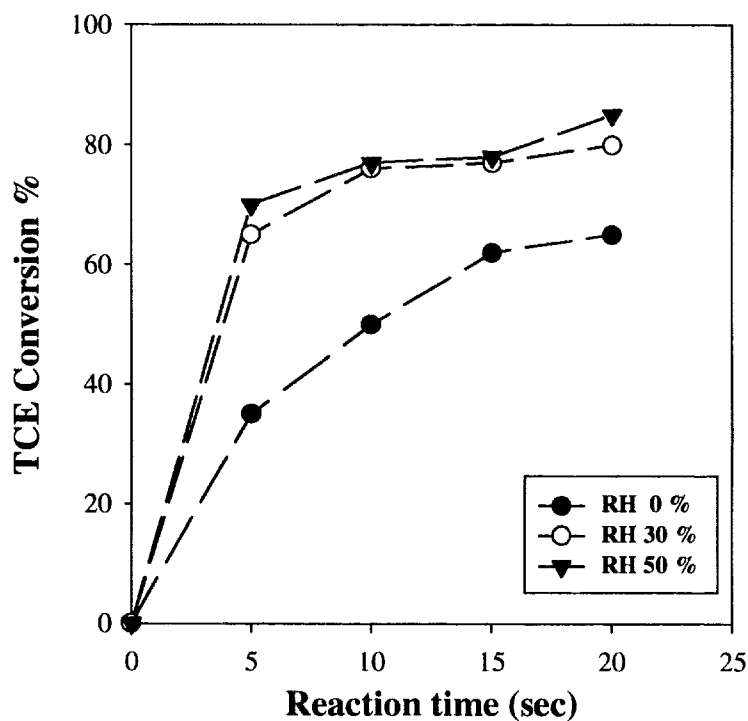
[그림 3-18]. The adsorption of TCE as a function of residence time at three different relative humidities



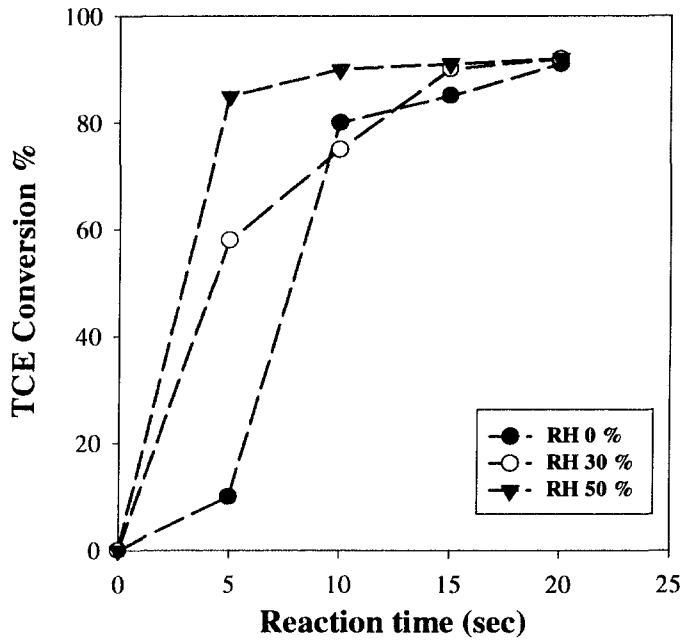
[그림 3-19]. The photocatalytic degradation of TCE as a function of oxygen concentration

광반응에 있어서 반응가스의 수분의 영향은 촉매에 흡착되어 촉매표면에서 hydroxyl radical (OH[·])을 형성에 있다. 이렇게 형성한 hydroxyl radical (OH[·])이 촉매표면에 흡착된 유기물과 반응하면서 반응이 개시되어 연쇄반응을 통하여 유기물을 분해한다. [그림 3-20(b)]의 결과에서 나타나 있듯이 고농도(300 ppm)에서는 반응가스에 수분함량이 증가하면서 TCE의 제거가 빠르게 되는 것을 볼 수 있다. 최종 20초 반응에서는 비슷한 효율을 보이거나 반응시간 5-15초 사이에서 수분이 높을수록 빠르게 분해됨을 알 수 있었다. 그러나 [그림 3-20(a)]의 저농도(60 ppm)의 실험결과에서는 수분이 30%일때의 결과와 50%일때의 결과가 거의 비슷한 점을 볼 수 있었다. 이는 반응에서 수분의 존재는 체류시간(또는 반응시간)이 짧을수록 중요한 것이지만 반응을 유발하는 필요이상의 수분은 반응에 도움을 주지 않는다는 것을 간접적으로 알 수 있었다. [그림 3-21]은 광반응기 내부의 온도에 대한 TCE의 분해효율을 나타낸 그림이다. 본 실험에 사용된 반응기는 Annular형의 광반응기로서 광원이 반응기 내부에 위치하고 주변에 촉매가 충전된 형태로 UV를 최대한 이용할 수 있는 장점이 있다. 광원에서 나오는 열로 인하여 온도 조절이 필요하였고 반응기 외부에 반응기의 온도를 조절하도록 냉각/가열 할 수 있는 물이 순환하도록 하였다. 광반응 뿐만 아니라 모든 반응에서 온도는 중요

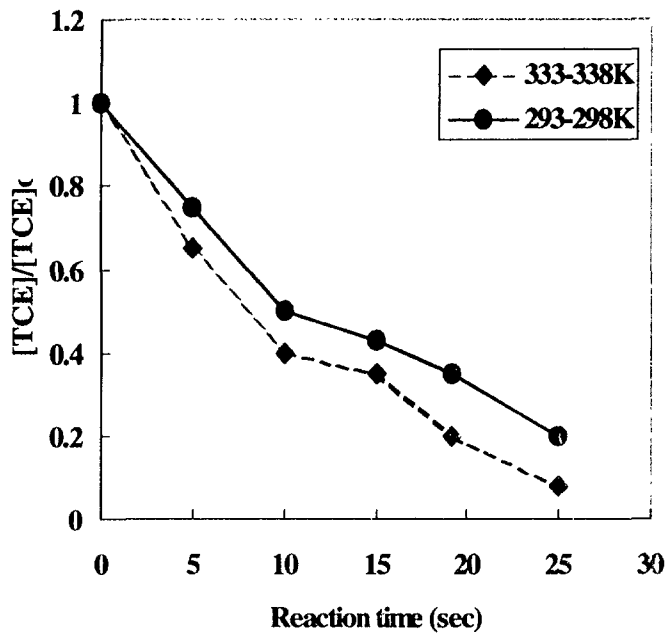
한 함수관계를 나타내고 있다. 실험결과에서도 보여주듯이 저온(20-25℃)반응보다는 고온(60-65℃)에서의 반응이 더 빠르다는 것을 알 수 있다.



[그림 3-20(a)]. The photocatalytic degradation of TCE with respect to humidity (TCE initial concentration : 60 ppm, reactor temperature : 25-30 °C)



[그림 3-20(b)]. The photocatalytic degradation of TCE with respect to humidity (TCE initial concentration : 300 ppm, reactor temperature : 25-30 °C)

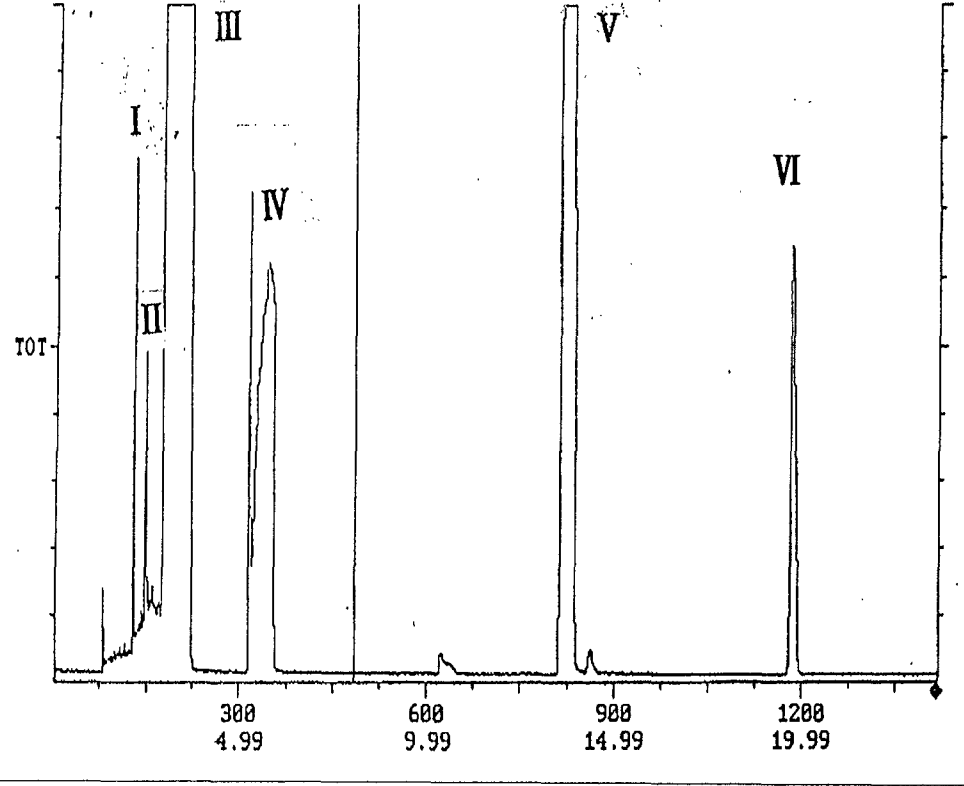


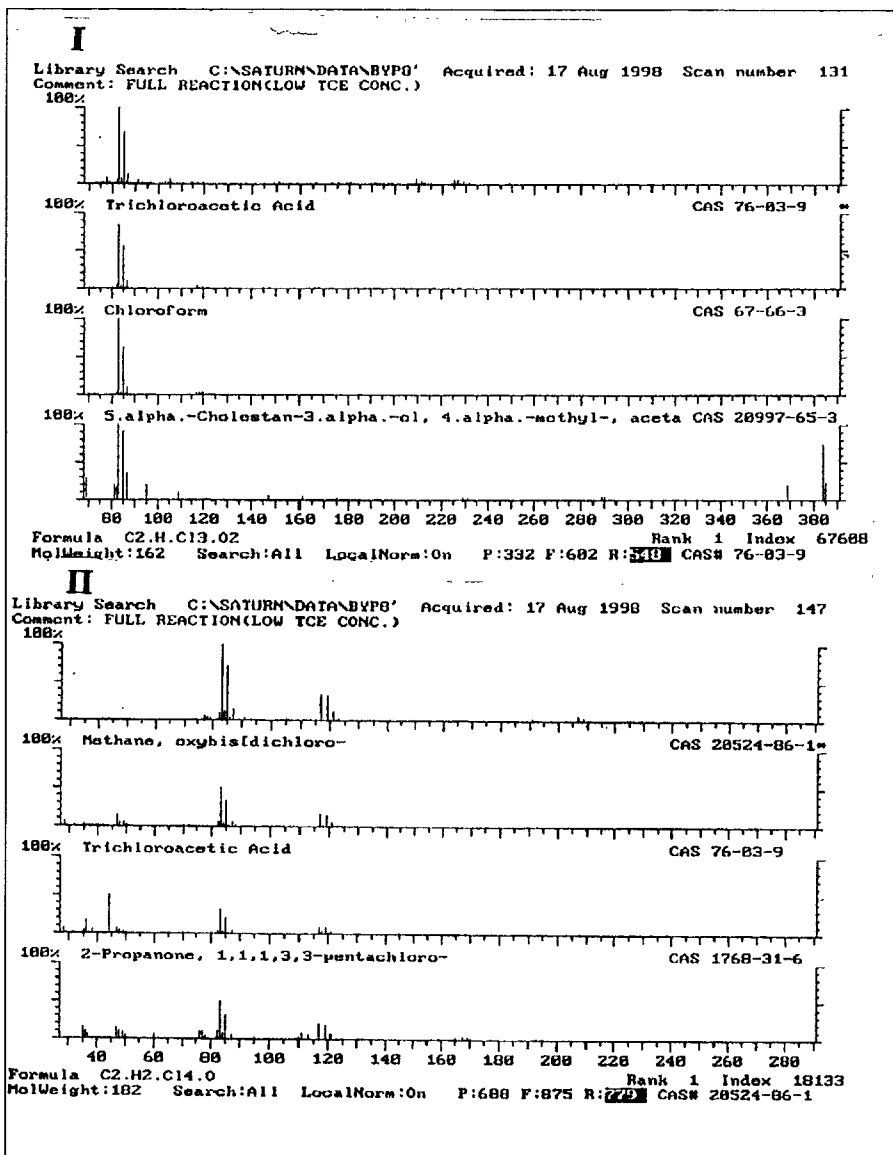
[그림 3-21]. Temperature effect on photocatalytic degradation of TCE

반응기 압력이 반응에 어떠한 영향을 주는가에 대한 실험에서 TCE의 초기농도를 420ppm, 반응온도를 25-30°C의 범위로 유지하면서 습도 50%, 진공펌프를 이용하여 반응기 압력을 10, 18 psia로 변화시키고 UV-A 램프를 사용하였다. Rao et al의 연구에 의하면 반응기의 압력이 높은 것보다 압력이 낮은 조건에서 반응 효율이 더 좋다고 제시하고 있다. 실험에서도 20초 반응의 최종효율은 압력이 낮았을 때 (10 psia) 99%에 가까운 효율을 보였다. 18 psia에서도 20초 반응 후 결과는 92% 이상의 효율을 보였으나 5-15초 사이의 반응결과를 보면 18 psia는 약 40-80% 정도의 효율을 보였고 10 psia는 거의 일관성 있게 제거되는 경향을 보여주고 있다. 이는 기체상태 이상방정식을 가지고 설명할 수 있는데, 반응시의 온도 조건을 일정하게 유지하고 반응기 내의 부피가 일정하기 때문에 공급되는 가스의 압력만이 변동될 수 있다. 그렇기 때문에 반응기 내부의 압력이 증가된다는 것은 TCE 가스의 농도가 증가되는 것이기 때문에 반응이 느려지는 것으로 사료되며 또한 이는 반응기 시스템 압력이 낮아질수록 반응물의 diffusivity가 증가하면서 촉매표면에 flux가 증가하고 반응의 기회가 증가하기 때문이라 사료된다.

이상의 실험에서 TCE의 분해과정을 알기 위하여 부산물분석을 수행하였다. 흡착제가 충전되어 있는 TENEX column을 반응장치의 출구쪽에 설치한 다음 일정압력을 유지하면서 2시간 정도 vacuum pump로 등속흡인한다. 이때 column이 설치된 line에 음압이 걸리지 않도록 주의하여 일정온도를 유지하였다. 광촉매와 반응한 TCE 및 중간생성물이 column에 흡착된 후 이를 탈착하기 위하여 column에 열선을 감아주어 온도가 일정하게 유지되도록 하며 column내부의 온도가 약 130°C가 되도록 유지하여 column에 질소가스를 주입하면서 탈착시킨다. 탈착된 가스를 포집백에 담아 gas tight syringe로 일정량 취하여 이를 GC-MSD에 주입하여 scan mode로 중간생성물 및 TCE의 chromatogram과 각 peak에 대한 spectrum을 얻었다. 이 결과에 의하면 TCE가 분해되면서 tetrachloroethane, pentachloroethane, hexachloroethane 으로 합성되었다가 분해되는 경로가 있고 chloroform을 형성하였다가 분해되는 경로가 있는 것으로 나타났다[그림 3-22]. 본 실험의 결과에서는 검출되지 않았으나 carbon tetrachloride도 분석되었다는 자료도 있다.

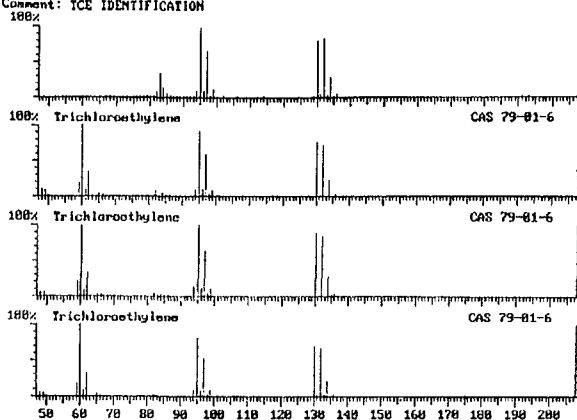
Chromatogram Plot C:\SATURN\DATA\NDYPB' Date: 08/17/98 17:45:54
Comment: FULL REACTION(LOW TCE CONC.)
Scan: 483 Seg: 1 Group: 0 Retention: 8.05 RIC: 1985 Masses: 34-249
Plotted: 1 to 1416 Range: 1 to 1416 100% = 2565631
6.25%





III

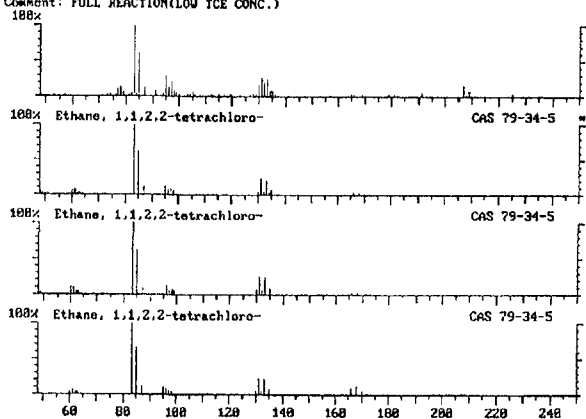
Library Search C:\SATURN\DATA\ICE Acquired: 23 Jun 1998 Scan number 139
Comment: ICE IDENTIFICATION



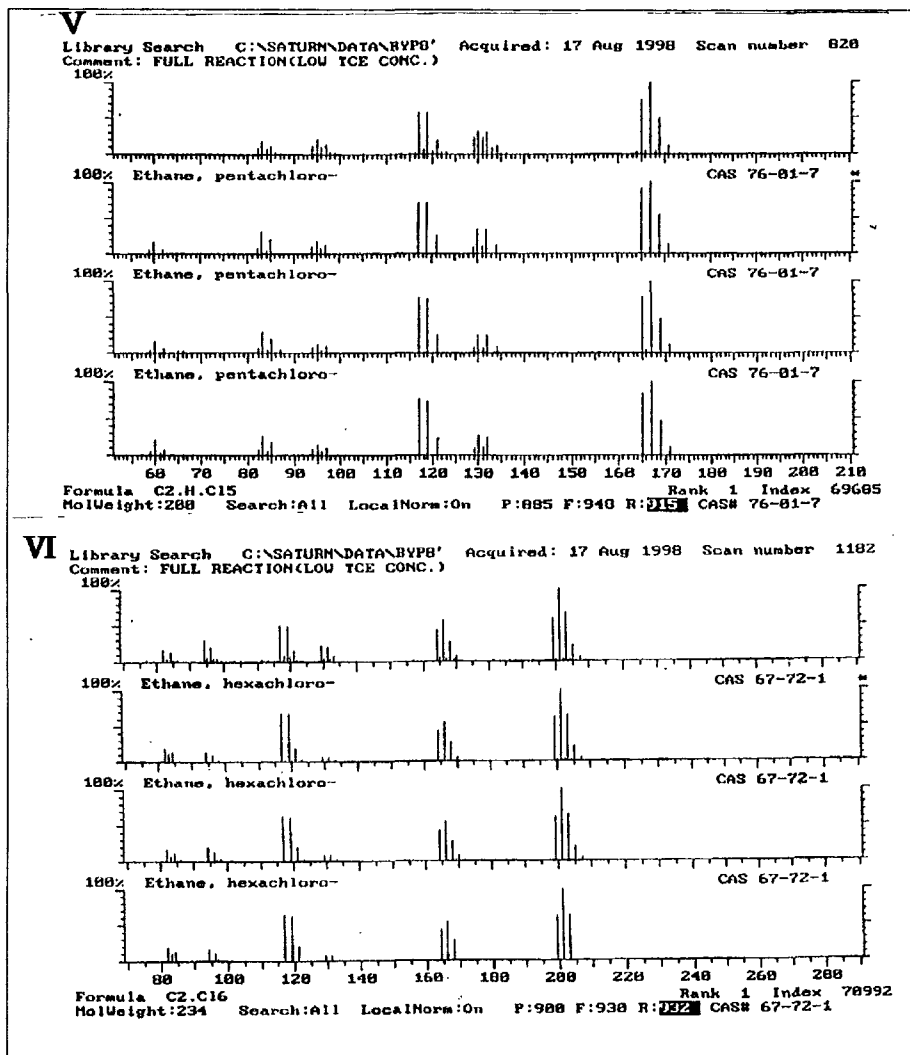
Formula C2.H2.Cl3 Rank 1 Index 42988
MolWeight:130 Search:All LocalNorm:On P:683 F:786 R:323 CAS# 79-81-6

IV

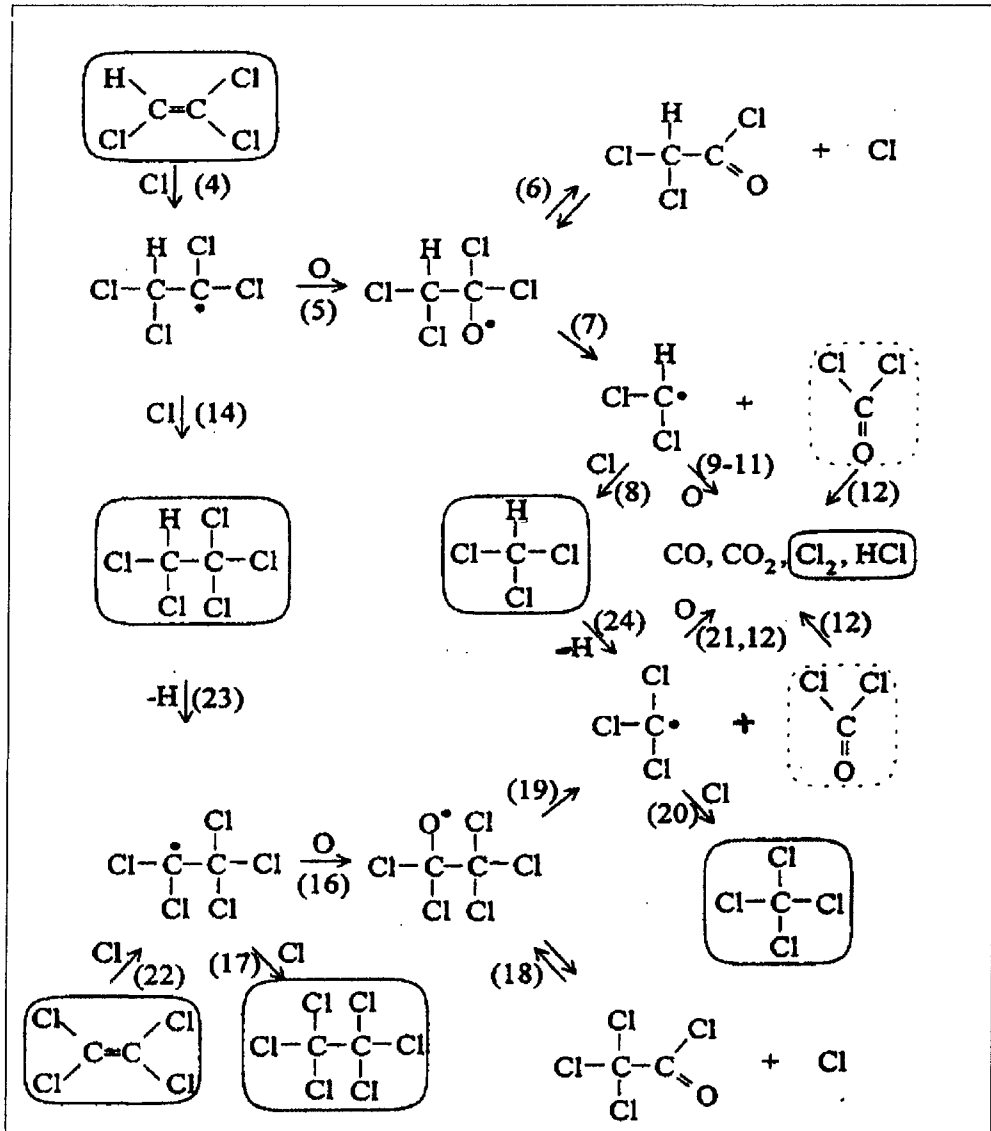
Library Search C:\SATURN\DATA\BYP8 Acquired: 17 Aug 1998 Scan number 622
Comment: FULL REACTION(LOW ICE CONC.)



Formula C2.H2.Cl4 Rank 1 Index 13773
MolWeight:166 Search:All LocalNorm:On P:576 F:851 R:395 CAS# 79-34-5



[그림 3-22] The chromatogram of TCE and intermediates by GC-MSD



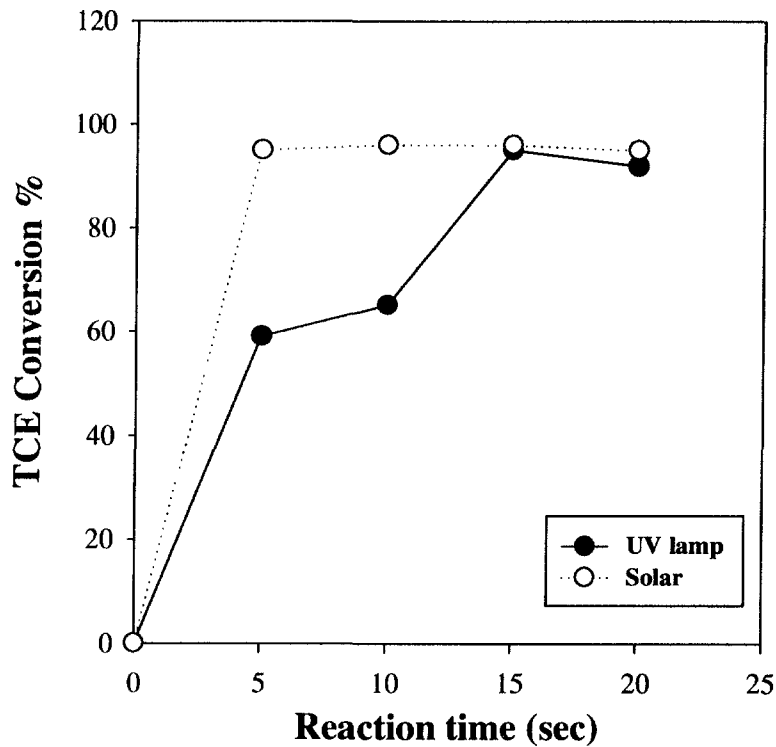
[그림 3-23]. The reaction pathway for photocatalytic degradation of TCE

[그림 3-23]은 제안된 TCE 분해반응 경로이다. 앞선 연구에 의하면 TCE의 반응중간물로 chloroform이 검출되는데 이는 carbon tetrachloride에 의해 나타난다고 한다. 그러나 실험결과에서 carbon tetrachloride는 검출되지 않았으나 chloroform은 검출되었다. 결과적으로 본 연구에서는 TCE의 광반응 결과 carbon tetrachloride는 검출되지 않았으나 chloroform, PCE, tetrachloroethane, hexachloroethane 이 검출되었다.

위의 모든 결과들은 인공 UV램프를 사용하여 얻은 것으로 태양광 활용 가능성을 확인해보기 위하여 센터 건물 옥상에서 실험을 수행하였다[그림 3-24]. 태양이 지표면에 조사될 때 다양한 파장영역의 에너지가 전달된다. 태양광반응의 장점은 무한정한 자외선을 자연에서 이용할 수 있지만 날씨의 영향을 많이 받는다는 단점이 있기도 하다. 실험실에서 수행한 자료와 태양광 반응에 의한 TCE 분해효율을 비교하여 보았다. 순수 TiO_2 의 경우 UV lamp 조사에 의한 반응의 경우 효율이 좋았으며 태양광 반응을 통한 결과는 [그림 3-25]와 같다. 실험결과 자외선 램프에 의한 반응보다 태양광에 의한 반응이 더 잘 되는 것으로 나타났는데 이는 태양광의 UV intensity가 더욱 높았으며 반응기 내부 온도가 높기 때문에 반응속도 또한 더욱 빠르다는 것으로 추측할 수 있다.

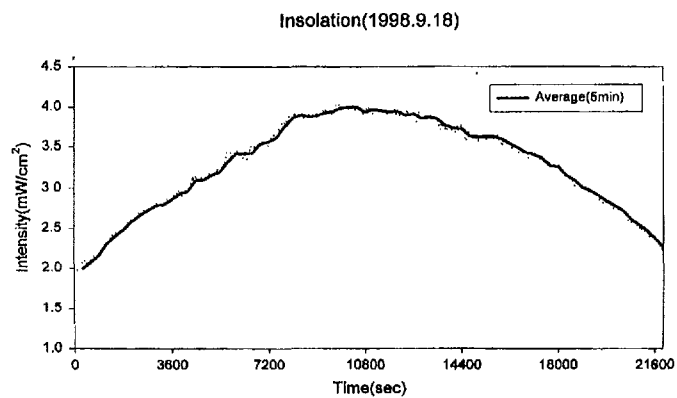
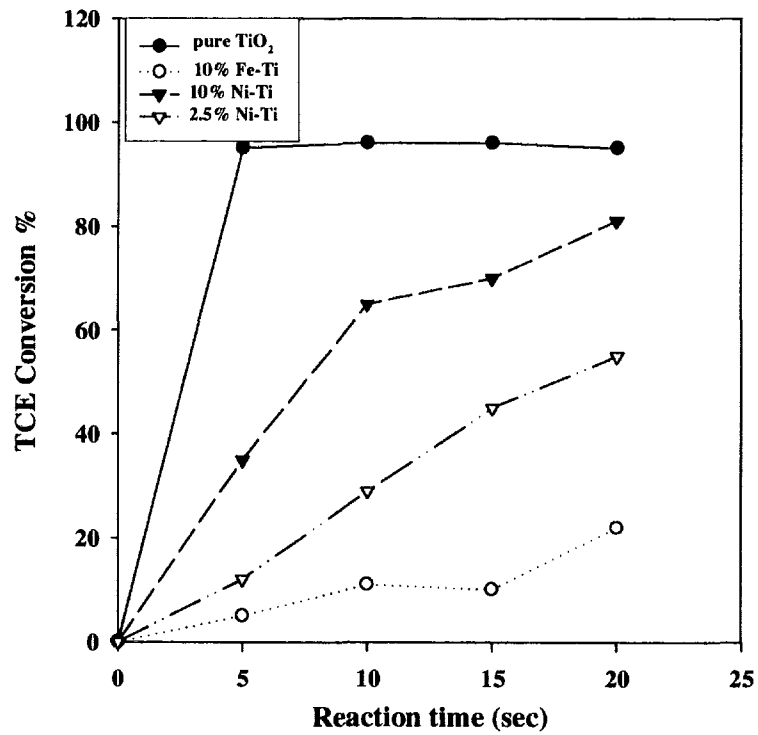


[그림 3-24]. The photograph of PTC photocatalytic reactor



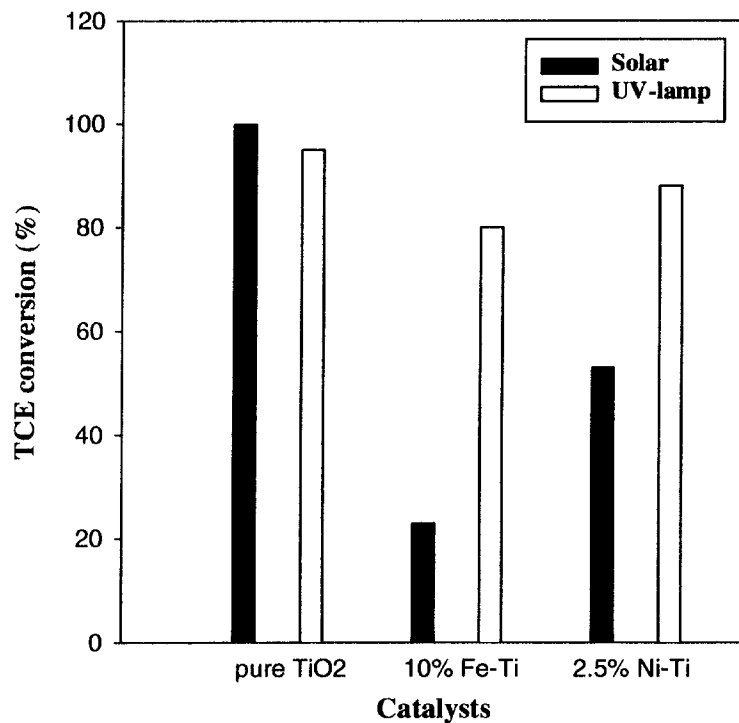
[그림 3-25]. The comparison of UV lamp and solar irradiation
(TCE initial concentration : 300 ppm, pure TiO₂ coated on glassbeads)

다음은 태양광 조사 조건을 앞의 순수 TiO₂ 실험과 동일한 조건에서 혼합광촉매들을 가지고 반응실험을 수행하였다. 그 결과 순수 TiO₂ 보다는 TCE의 제거효율이 높지 않았고 촉매 별로 분해율을 보면 10% Ni-Ti가 약 80% 정도 제거되었고 다음으로는 2.5% Ni-Ti가 약 60%, 10% Fe-Ti는 약 25% 정도 제거되었다. [그림 3-26]의 결과를 통해 Ni가 혼합된 광촉매에 의한 반응시 TCE의 제거율이 좋았으며 이는 UV lamp를 가지고 실험한 결과에서도 비슷한 경향이였다. 또한 혼합광촉매의 실험수행시 태양광의 UV intensity를 연속적으로 측정하기 위해 UV 일사량을 측정하였다. 평균적으로 지구에 도달하는 일사량의 3-5% 정도가 자외선 범위의 일사량이라고 한다. 아래 부분은 혼합광촉매의 광반응시간대의 UV 일사량을 측정한 값이 나타나 있다. 일사량측정은 5초당 한번씩 일사량을 측정하여 5분이 지나면 그 값의 평균을 내도록 프로그램이 되어있고 이를 그래프에 기록할 수 있도록 하였다. 본 실험을 수행한 시간대는 주로 오전 11시에서 오후 3시 사이였고 그 시간대의 intensity가 가장 높은 시간대로 평균 3500-4000 μ W/cm² 이었다.



[그림 3-26]. The comparison of TCE conversion with three different photocatalysts under solar irradiation (TCE initial concentration : 300 ppm)

다음은 태양광 반응과 UV 램프를 사용하여 20초 반응한 촉매의 성능을 비교한 결과이다. [그림 3-27]에서 볼 수 있듯이 순수 TiO_2 가 램프나 태양광 반응 모두 TCE를 95% 이상 제거 하였으며 가장 효율이 좋았다. 또 10% Fe-Ti 의 경우 태양광의 경우 23%의 TCE 제거 효율 을 보였으나 램프를 사용한 경우 약 80% 이상의 효율을 보였다. 그러나 Ni-Ti의 경우에는 램프에서는 53%였고 태양광 반응시에는 88%이상의 제거율을 보여주었다. 이 결과에서는 나 타나지 않았으나 Fe가 많이 함유한 촉매의 경우 반응이 더 잘되진 않았으며 약 10% Fe가 가 장 최적의 함유량이었다. Ni-Ti의 경우는 램프보다 태양광을 이용하였을 때 효율이 좋았는데 이는 태양광에 존재하는 다양한 파장영역의 자외선중 Ni-Ti를 활성화 시키는 photon energy 가 존재하였기 때문이라 사려되며 이와 같은 원리라면 Fe-Ti 경우도 태양광에 존재하는 자외 선중 파장이 높은 영역의 photon energy를 이용할 수 있으리란 예상을 하였으나 램프보다는 효율이 좋지 않았으나 최적의 Fe 함량으로 반응시 효율을 더욱 향상시킬 수 있으리라 예상된 다.

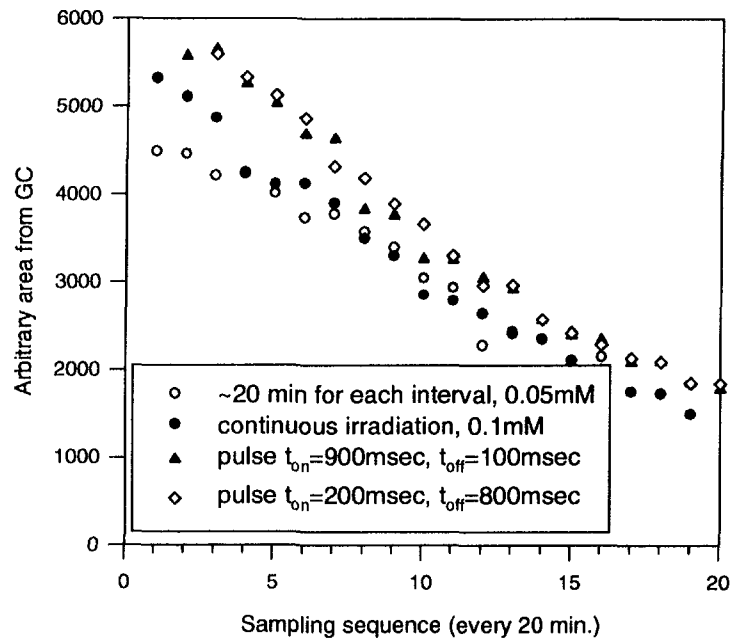


[그림 3-27]. The comparison of TCE conversion with various photocatalysts under lamp and solar irradiation

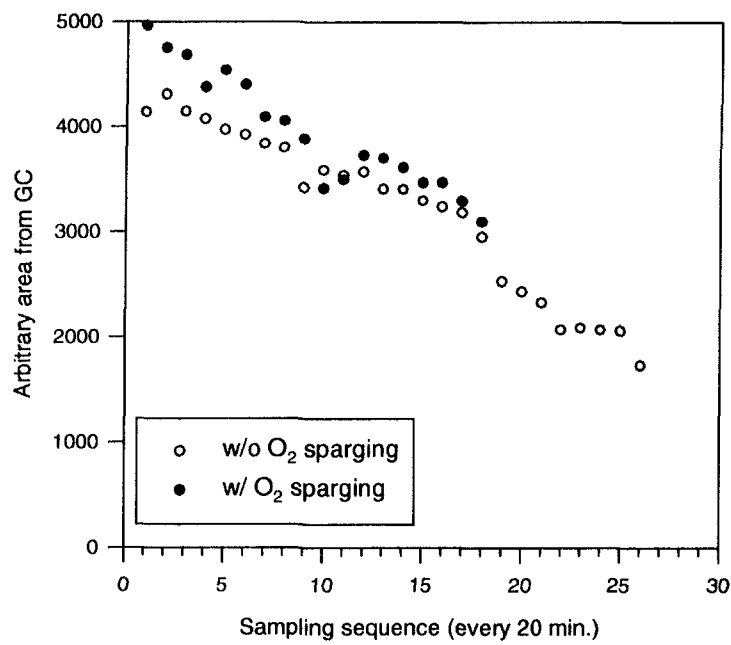
3. OFR활용 액상 MTBE 분해

본 실험은 연구원이 미국 캘리포니아공대(California Institute of Technology)의 환경과학과에 방문하여 Dr.Hoffmann이 사용 중인 광섬유반응시스템을 제작/운용 방법을 습득하며 수행한 것이다. 대상물질은 MTBE인데 이 물질은 가솔린의 옥탄가를 증가시키고, 유독한 배기가스를 줄이려 투입하는 연료첨가물로서, 1993년에 미국에서만 110억 kg이 생산되었으나, 결과적으로 이 물질은 발암물질로 추정되고 있으며, 음용수에 스며드는 경우가 많이 발생하고 있어 이의 처리가 관심이 되고있는 실정이다. 앞으로 본 팀에서의 대기/수질(지하수 등) 오염 제거에 응용할 가능성을 확보하고, 여기에 펄스빛의 조사를 겸용하여 토양오염 물질인 MTBE, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3$ 를 분해하여 만족할 만한 결과를 얻었다.

우선 기본적으로 0.05mM과 0.1mM의 초기농도와 빛의조사 형태별로 실험을 실시해 보았다. 빛의조사 형태는 첫째로 20분간 반복적으로 조사, 계속조사, 900msec조사 후 100msec off, 그리고 200msec조사후 800msec off등의 네가지였다. 20분간만 조사한 경우에는 상대적으로 느린 반응이 이루어졌으며, 그외의 경우에는 비슷하였으나 세 번째의 경우가 좀더 증가된 속도를 나타내었다 [그림 3-28]. 이 pulse 타입의 빛조사는 연속 조사시에 얻을 수 없는 촉매 표면에서의 농도구배를 주기적으로 증가시켜주어 물질전달을 빠르게하는 효과가 있는 것으로 알려져있다. 다음으로는 0.1mM의 MTBE초기농도와 $t_{on}=800\text{msec} / t_{off}=200\text{msec}$ 의 펄스를 사용하여 산소 pre-sparging의 여부에 따라 실험을 실시하였다 [그림 3-29]. 이는 어떤 부산물의 경우에는 purgeability하기 때문으로 부산물 파악에 도움을 주고자 하였다. 또한 산소는 MTBE분해 실험에 필수불가결한 인자로 판명되었다. 여기까지 얻어진 실험자료로는 어떤 구체적인 설명을 할 수가 없으나 앞서 언급했듯이 산소의 중요성, pulsed 빛조사의 가능성등을 확인할 수 있었다. 이 실험들은 한 batch반응에 ~8시간 내외가 소모되어 열흘간 깊이 있는 실험이 이루어지지 못했다.



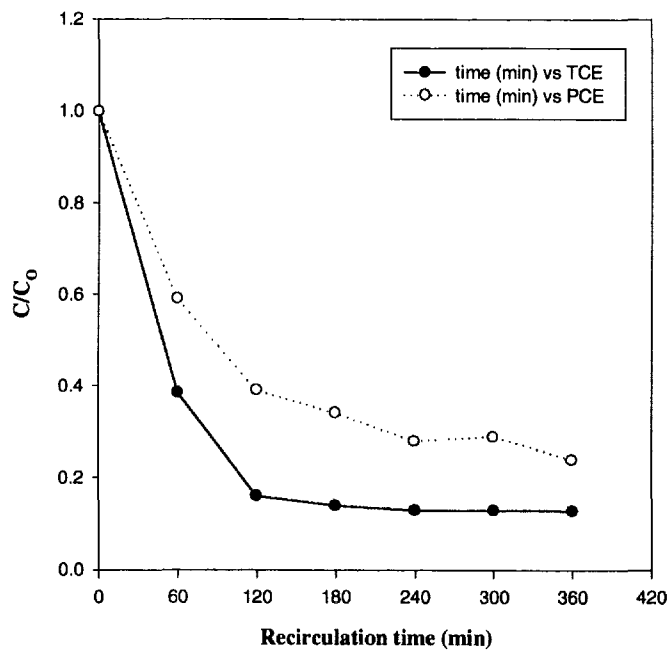
[그림 3-28]. Photocatalytic Degradation of MTBE Using OFR



[그림 3-29]. Photocatalytic Degradation of MTBE Using OFR (0.1mM $t_{on}=800ms$ $t_{off}=200ms$)

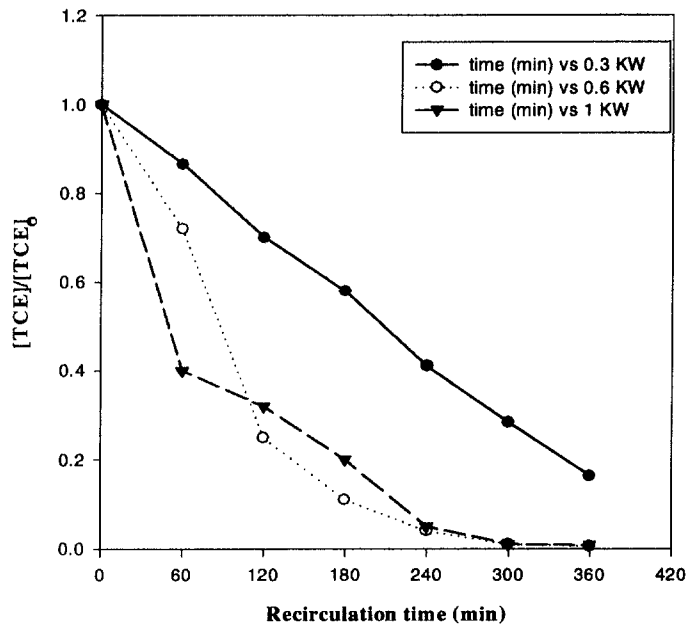
4. OFR활용 기상 TCE, PCE, Toluene 분해

미국캘리포니아공대에서 습득한 광섬유반응기 제작 기술을 응용하여 [그림 3- 7]과 같은 반응시스템을 구성하였다. 이러한 시스템에서 반응기 형태만 바꾸어주면 기상/액상 오염물질을 모두 처리할 수 있는 장점이 있다. TCE/PCE는 아래 [그림 3-30] ~ [3- 32]과 같이 150ppm 초기농도시 2~3시간 안에 분해가 진행되었으며, 톨루엔은 안정한 벤젠고리의 영향으로 분해속도가 감소함을 확인하였다. 이외에 수행된 변수별로 수행된 자세한 실험은 '6, OFR 시스템 구성변수 연구'에서 나타내고자 한다.



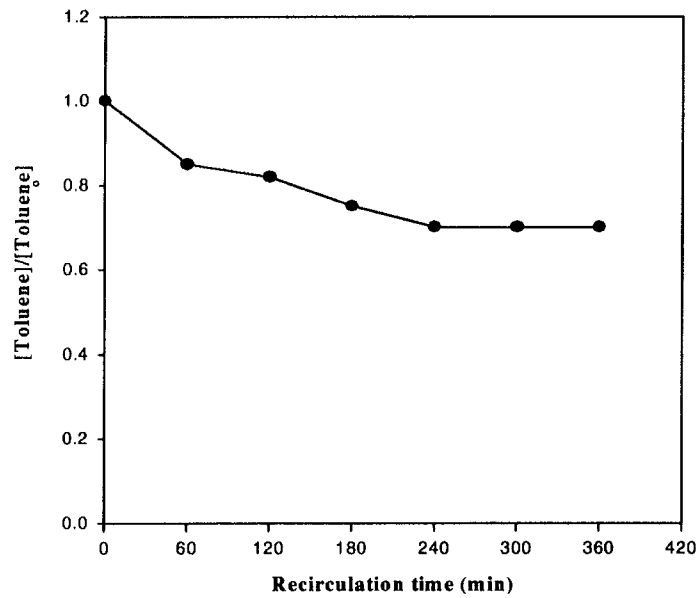
The comparison of optic fibers reaction for chlorinated hydrocarbon
 (TCE, PCE initial conc. : 150 ppm, O₂ 50%, relative humidity : 50%, Xenom lamp intensity 0.6 KW,
 optic fiber bundle coated P-25 0.5g)

[그림 3-30]. OFR활용 TCE/PCE 분해



Conversion vs. time plot for Trichloroethylene as function of Xenon lamp intensity
(TCE initial conc. : 150 ppm, O₂ 50%, relative humidity 50%, treated gas vol. 20 L)

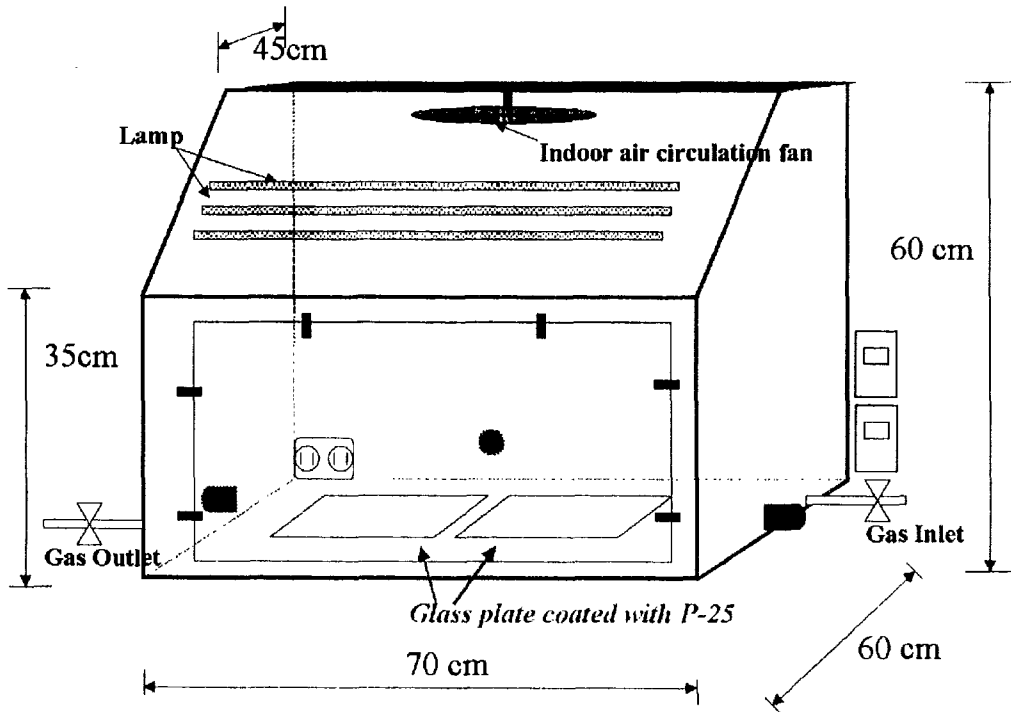
[그림 3-31]. OFR활용 TCE/PCE 분해 (lamp intensity별)



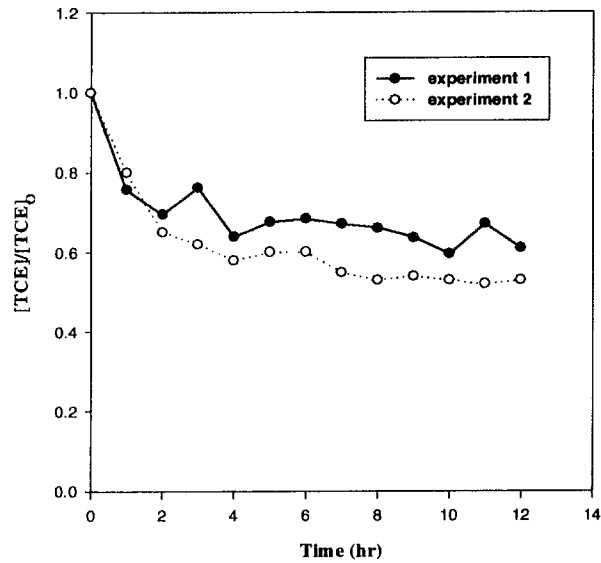
[그림 3-32]. OFR 활용 Toluene 분해 (initial conc. : 150 ppm, O₂ 50%, relative humidity 50 % Xenon lamp intensity 1 KW, optic fiber bundle coated P-25 0.5g)

5. 실내모사장치 활용 TCE/PCE 분해

본 실험은 어떤 형태의 반응기를 사용하지 않고, 평판지지체에 광촉매를 코팅한 후 일정한 부피 내에 포함되어 있는 유독유기물을 분해하고자 다음과 같은 실내모사장치를 마련하여 수행하였다[그림 3-33]. 초기농도는 1ppm으로 UV가 아닌 가시광 삼파장램프를 사용하였다. [그림 3-34]는 P25를 사용한 것으로 P25의 양에 따라 다소 최종 처리농도가 차이가 발생하였으나, 촉매양에 의한 흡착량의 차이로 볼 수도 있다.[그림 3-35]와 [그림 3-36]은 10% Fe/Ti 혼합광촉매를 사용한 것으로 앞서 P25의 경우보다 약 10%정도 효율이 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 이러한 모사시스템은 촉매 유동에 문제가 있는 것으로 생각되어 개/보수가 진행되었다.

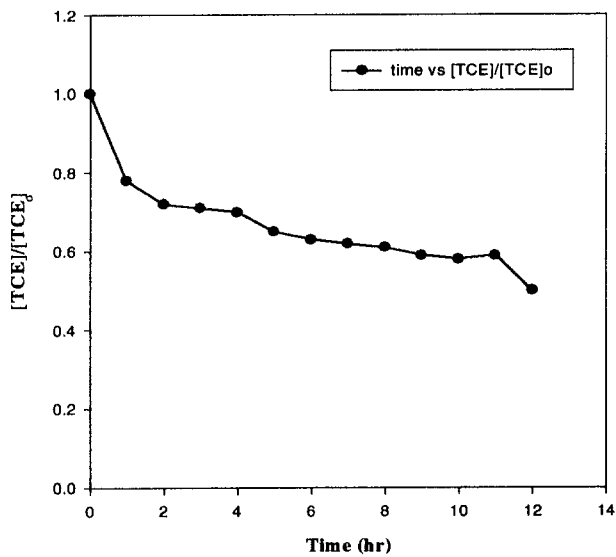


[그림 3-33]. 실내공기 정화용 광화학반응 모사장치



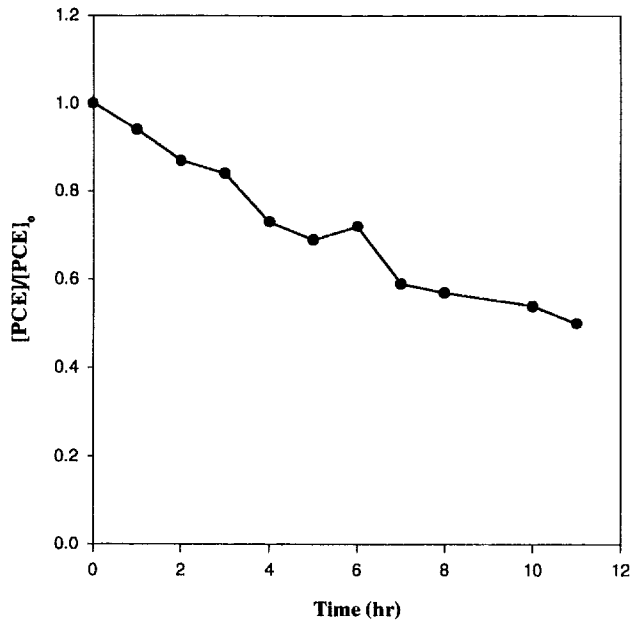
Purification of Indoor Air pollutant
 (TCE 1 ppm, fluorescence lamps (3 ea), **experiment 1** : P-25 **0.93 g** coated on glass plate, temperature 30 °C, relative humidity : 41 %, **experiment 2**: P-25 **3.35 g** coated on glass plate temperature :29 °C, relative humidity : 33 %)

[그림 3-34]. 평판유리 코팅형 실내모사 장치 이용 TCE분해



Purification of Indoor Air Pollutant
 (TCE 1 ppm, 3-wavelength fluorescence lamps, 10% Fe/Ti 2.58 g coated on glass plate temperature : 28.7 °C, relative humidity : 55.5%)

[그림 3-35]. 평판유리 코팅형 실내모사 장치 이용 TCE분해
 (10%Fe/Ti이용)



Purification of Indoor Pollutant
(PCE 1 ppm, 10% Fe/Ti 2.58 g coated on glass plate, 3 wavelength fluorescence lamps,
temperature 29.7 °C, relative humidity 40.2%)

[그림 3-36] 평판유리 코팅형 실내모사 장치 이용 PCE분해
(10%Fe/Ti이용)

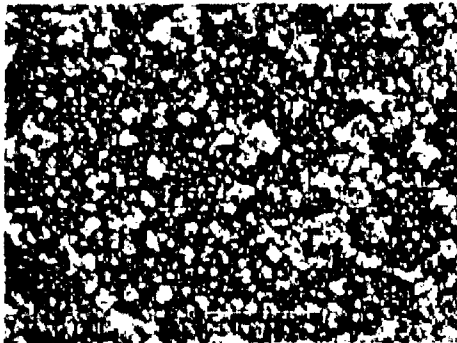
이 외에도 슬러리 상태에서 P25를 활용하여 액상 MTBE를 분해실험 하였다. 0.05 mM MTBE 분해는 약 3시간 30분, 0.5 mM의 경우 약 5시간, 1.0 mM의 경우 약 7시간이 소요되었으며 0.5mM의 초기농도 시 속도상수는 pH별로 1.7(pH=6.5), 1.2(pH=3), 0.75(pH=11) [$\times 10^{-4}$ 1/sec]로 확인되었으며, 1mM의 경우 0.48×10^{-4} 1/sec로 감소하였다.

6. OFR 시스템 구성변수 연구

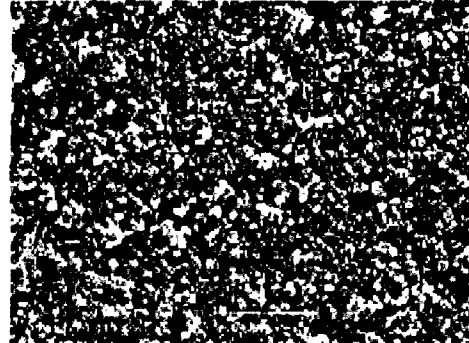
가. 광섬유에 코팅된 TiO₂의 Characterization과 가닥수 영향조사

TiO₂를 서로 다른 농도의 slurry로 만든 다음 이것을 광섬유에 코팅한 것과 또 코팅 횟수, 열처리전후의 상태를 SEM을 사용하여 분석을 행하였다. [그림 3-37]에는 광섬유 위의 TiO₂의 상태, [그림 3-38]에는 두께를 SEM으로 분석한 결과를 보인다. 그림에서와 같이 TiO₂농도가 높아질수록 광섬유 위의 TiO₂양 (분산도)이 많아지고 그 두께도 두꺼워지는 것을 알 수 있다. [그림 3-37]의 결과는 광섬유 위 TiO₂밀도를 잘 알 수 있는 결과이다. 결국 TiO₂밀도와 조밀한 정도는 OFR시스템에서 광촉매활성과 직접적인 관계가 있을 가능성이 높다. 다시 말

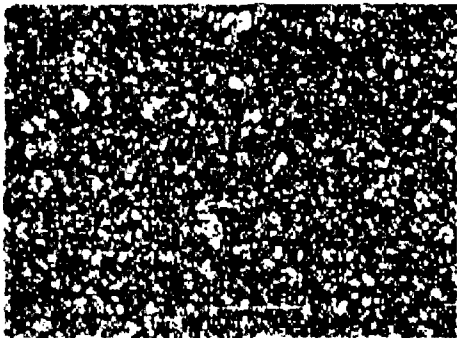
해 너무 조밀하면(15wt%의 경우) 광섬유 core 속을 전반사한 빛이 TiO₂입자를 통한 산란이 적어 질수도 있다. 또 [그림 3-38]에서 코팅된 TiO₂의 두께는 1 wt.%의 TiO₂ slurry 경우 약 200nm, 5 wt.%의 경우 약 600nm, 10 wt.%의 경우 약 1000nm, 15 wt.%의 경우 약 1400nm가 되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 TiO₂농도에 따른 두께증가는 광섬유 속을 전반사한 빛이 굴절되어 TiO₂표면으로 나올 때(evanescent wave) 이 빛의 효율적 이용을 어렵게 할 수 있다고 생각된다.



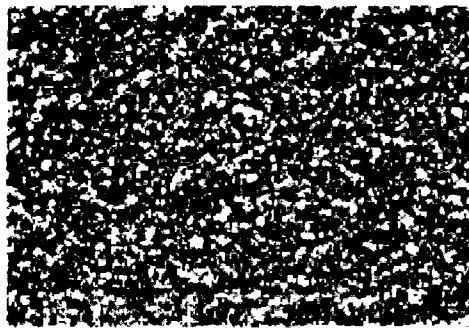
(a) TiO₂ 1 wt. %.



(b) TiO₂ 5 wt.%.

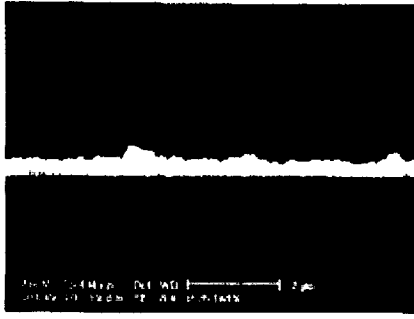


(c) TiO₂ 10 wt.%.

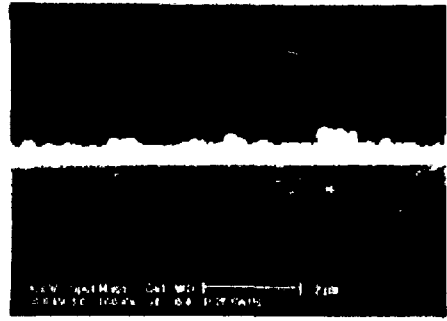


(d) TiO₂ 15 wt.%

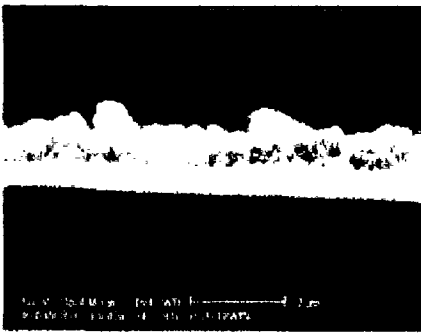
[그림 3-37] TiO₂가 코팅된 광섬유의 표면분석 (SEM).



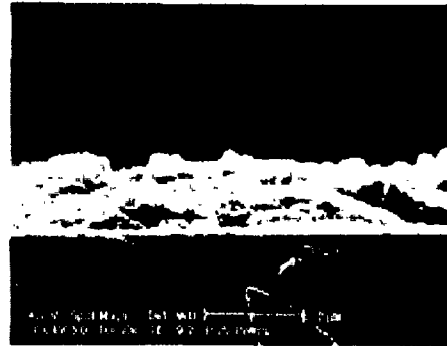
(a) TiO₂ 1 wt.%.



(b) TiO₂ 5 wt.%.



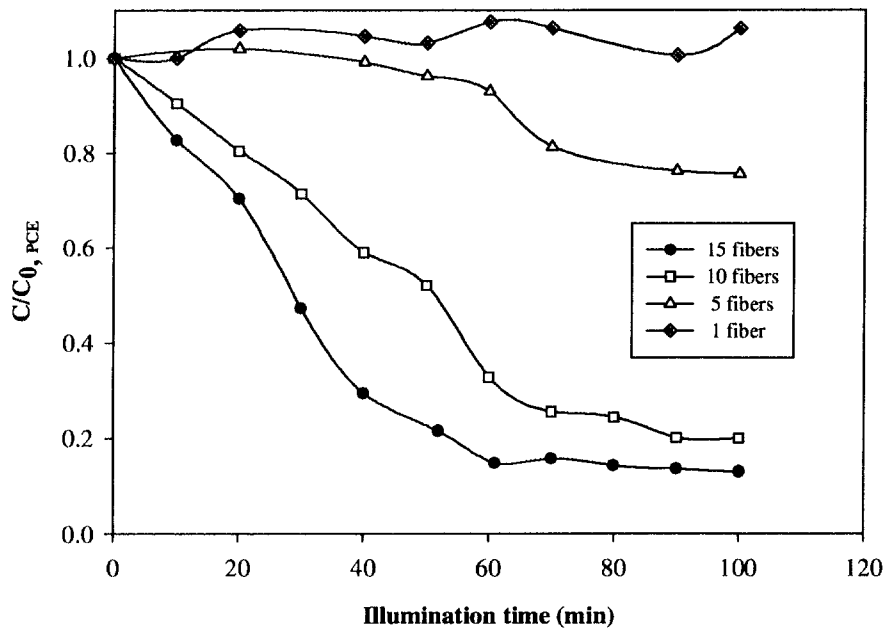
(c) TiO₂ 10 wt.%.



(d) TiO₂ 15 wt.%.

[그림 3-38] 광섬유에 코팅된 TiO₂의 단면사진 (SEM).

한편 Ti알콕사이드를 출발물질로 한 TiO₂졸을 이용하여 광섬유위에 TiO₂를 코팅하였을 경우 TiO₂를 균일하게 광섬유에 코팅하는 것은 가능하였지만 TiO₂박막의 박리가 확인되었다 이것은 지지체인 광섬유의 직경이 너무 얇은 까닭으로 생각된다.



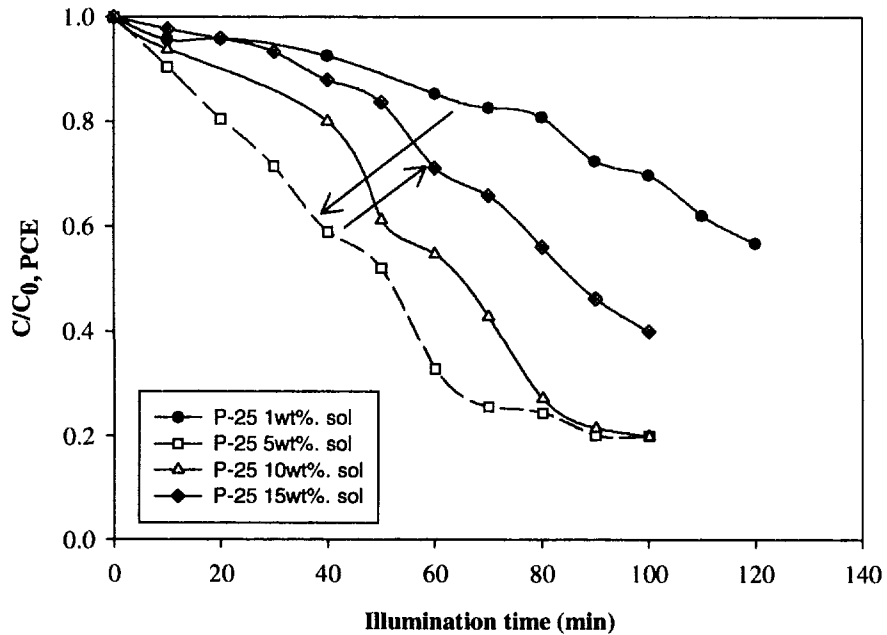
[그림 3-39] TiO₂가 코팅된 광섬유의 수에 따른 광촉매 활성 비교.
 광촉매: P-25, 5 wt. %, 광원: Xenon lamp (600 W), 광섬유길이: 30 cm.

사용된 광섬유의 가닥수에 따르는 PCE의 광촉매분해에 미치는 영향에 관하여 검토하여 [그림 3-39]에 그 결과를 나타내었다. 그림에서와 같이 광섬유 가닥수가 1개일 경우 PCE의 분해효율은 거의 확인되지 않았으나, 광섬유 가닥수가 증가함에 따라 PCE의 분해효율은 증가되고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 광촉매 양의 증가와 함께 확산의 용이(부피 내에 고루 퍼져있는 광섬유 가닥영향)에 따른 자연적인 결과를 해석된다.

나. 코팅졸 조건별 반응성 조사

광섬유에 코팅할 TiO₂ slurry의 농도에 따른 광촉매활성을 비교하기 위하여 TiO₂ (P-25)의 농도를 1 wt.%, 5wt.%, 10wt.%, 15wt.%로 변화시켜 PCE의 기상중 광촉매반응을 검토하였으며, 이 경우 TiO₂를 광섬유에 코팅한 후 공기 중에서 24시간 건조시킨 후 반응하였다[그림 3-40]. 이 때 사용한 광원으로는 Xenon lamp (600 W)를 사용하였고 광섬유는 30cm길이 10가닥을 이용하였다. 그림에서와 같이 TiO₂ slurry의 농도가 5wt.%일 때 PCE의 광촉매분해에서 그 활성이 가장 높은 것으로 나타났다. TiO₂ slurry의 농도가 1 wt.%에서는 거의 광촉매

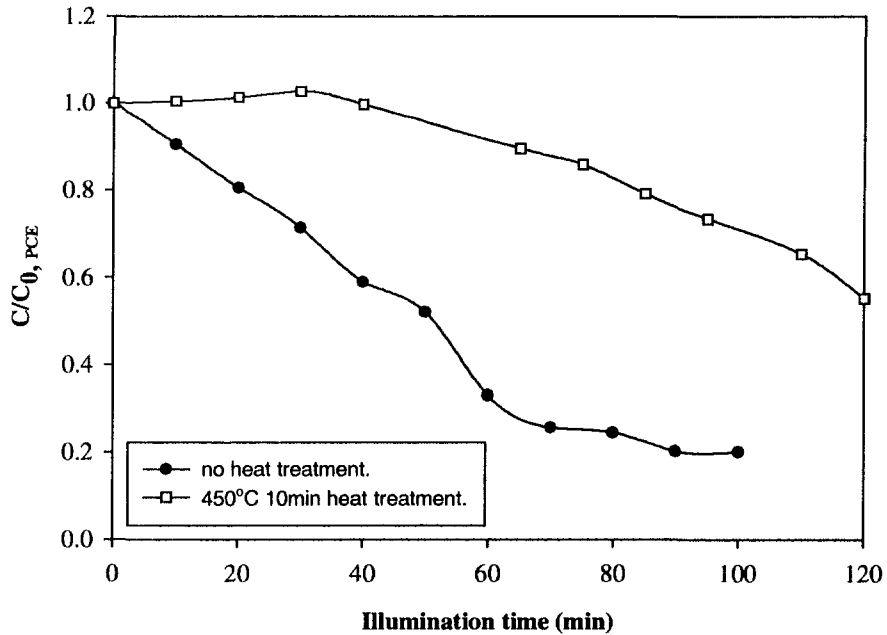
활성을 나타내지 않았는데 이것은 광섬유에 코팅된 TiO₂양이 너무 적어 광섬유의 core속으로 입사된 빛이 효율적으로 이용되지 못 하였기 때문으로 생각된다. 또 TiO₂ slurry농도가 10 wt.%를 넘으면 core속으로 입사된 빛이 반응이 일어나는 TiO₂표면까지 굴절되어 나오지 못 하기 때문에 광촉매활성이 낮아진 것으로 생각된다.



[그림 3-40] TiO₂ slurry의 농도에 따른 광촉매활성. 광원: Xenon lamp (600 W), 광섬유 가닥수: 10개, 광섬유 길이: 30 cm, PCE 농도: 500 ppm.

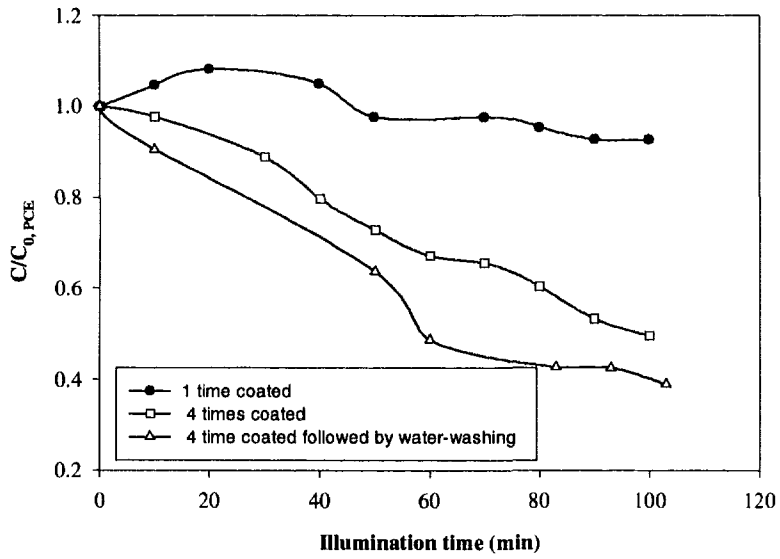
한편, TiO₂를 코팅한 후 열처리가 광촉매활성에 미치는 영향을 검토하였는데, TiO₂ slurry 농도가 5 wt.%에서 광촉매활성이 가장 높게 나타났기 때문에([그림 2-40]) 이것을 공기 중에서 건조시켰을 때와 450 °C에서 10 분간 열처리를 하였을 때의 광촉매활성을 비교하였다. [그림 3-41]에서 보는 것과 같이 TiO₂ 코팅후 열처리를 하지 않은 것이 PCE의 광촉매분해에 있어 더 효과적인 것으로 나타났다. 코팅 후 450 °C에서 열처리를 하면 TiO₂의 부착력은 향상되었지만 그 활성은 떨어졌다. 이렇게 열처리후 활성이 떨어진 이유로는 광섬유속에서 전반 사된 빛이 TiO₂에 굴절이 일어나 표면으로 나아가지만 산란된 빛의 영향도 있을 가능성을 시사한다. 또 이 결과는 어느 정도의 수분이 TiO₂표면에 흡착되어 있을 때 그 활성이 높게 나

타날 가능성을 보여준다.



[그림 3-41] 광촉매활성에 미치는 열처리 효과. 광원: Xenon lamp (600 W), TiO₂: P-25 5wt.%, 광섬유 가닥수: 10개, 광섬유 길이: 30 cm, PCE 농도: 500 ppm.

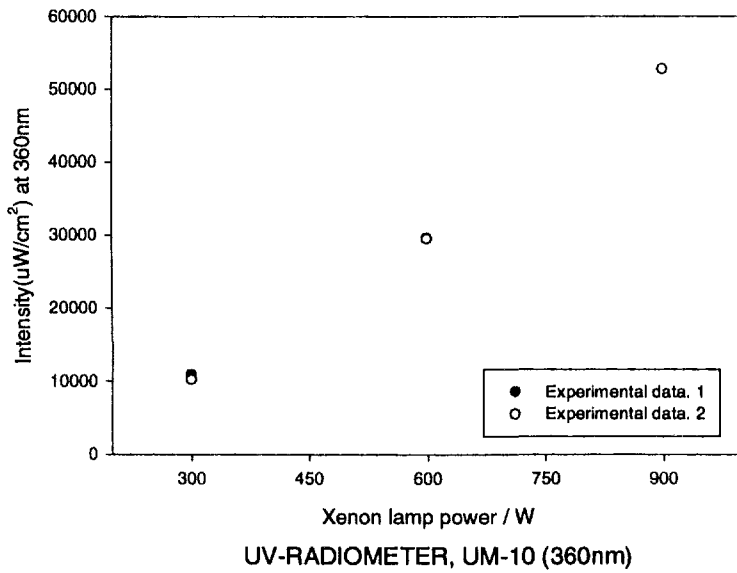
Sol-gel법을 이용하여 광섬유에 TiO₂를 코팅하여 광촉매활성을 검토하기 위하여 코팅횟수를 변화 시켜 광촉매활성을 검토하였다. 코팅회수는 1번과 4번 한 것 그리고 4 번 코팅 후 물로 세정한 후의 것의 광촉매활성을 비교하였다[그림 3-42]. 이 경우 TiO₂를 광섬유에 코팅한 후 450 °C에서 10분간 열처리 하였다. 이것은 열처리하지 않을 경우 TiO₂가 무정형으로 존재하여 광촉매활성이 나타나지 않기 때문에 TiO₂결정을 anatase형으로 만들기 위한 목적으로 행하였다. 그림에서와 같이 코팅횟수가 1회인 경우 광촉매활성이 4회 코팅한 경우보다 상대적으로 그 광촉매활성이 낮게 나타났다. 또 4 회 코팅후 이것을 물 세정하였을 때 광촉매활성이 물 세정하지 않은 것보다 높은 것은 어느 정도의 수분이 TiO₂표면에 흡착되어 있을 때 광촉매활성이 높게 나타난다는 것으로 설명된다고 생각한다.



[그림 3-42] sol-gel법으로 코팅된 TiO₂의 광촉매활성. 광원: Xenon lamp (600 W), 광섬유 가닥수: 10 개. PCE농도: 500 ppm.

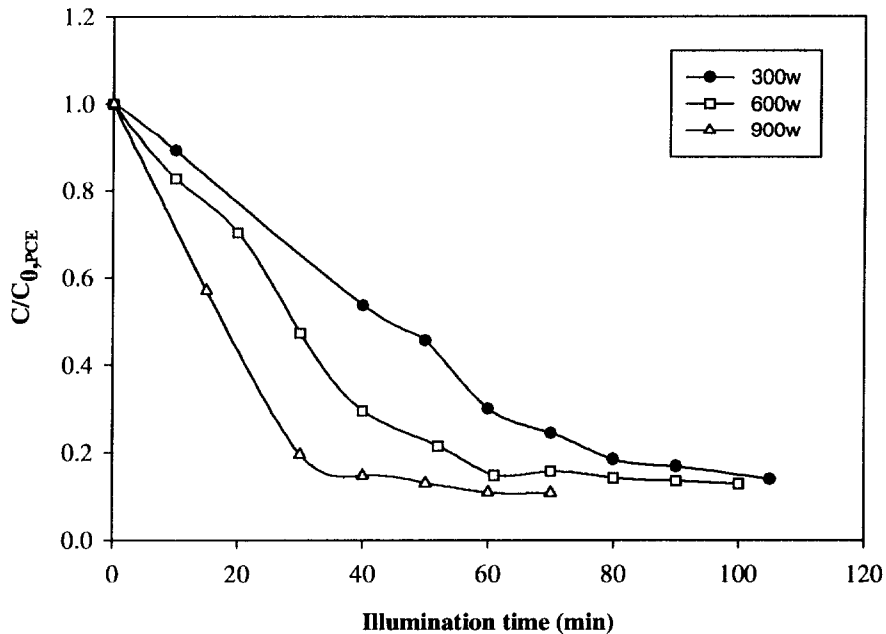
다. 빛세기 영향

다음은 사용한 xenon 램프의 출력별 360nm 파장의 단위면적당 빛의 세기를 나타내며[그



[그림 3-43] 램프 출력별 빛의 세기 (@360nm)

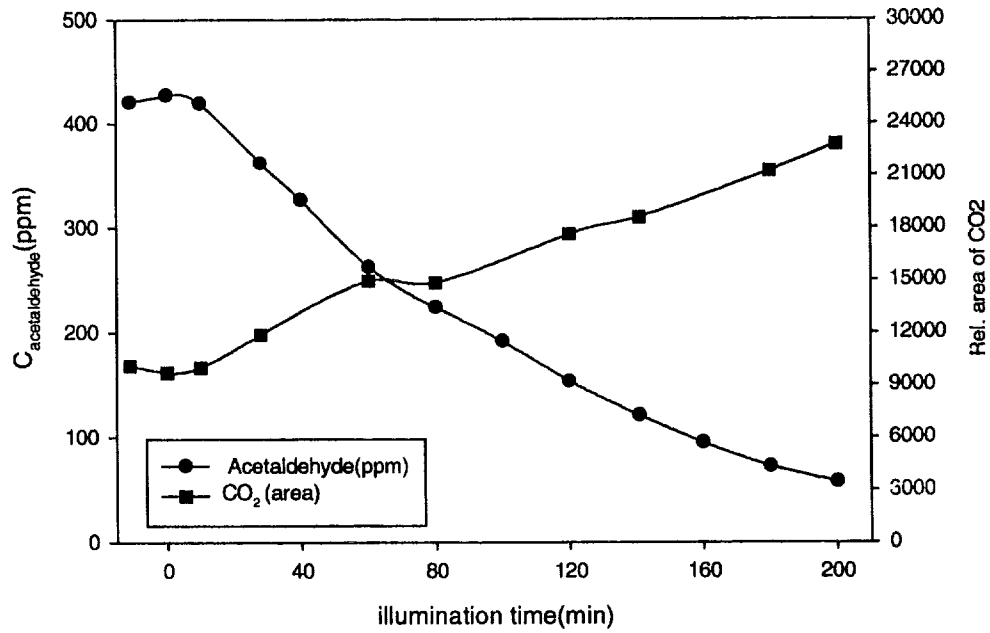
림 3-43], 이러한 세기 변화별 반응성을 [그림 3-44]에 나타내었다.



[그림 3-44] PCE의 광촉매분해에 있어서 빛강도의 영향. 광원: Xenon lamp, TiO₂: P-25 5wt.%, PCE: 500 ppm.

광촉매반응에 중요한 인자로 조사되는 빛강도를 생각할 수 있다. 본 연구에서는 Xenon lamp의 출력 power를 조절하여 빛광도의 영향을 검토하였는데, 즉 광의 출력 power를 300W, 600W, 900W로 변화시켜가며 빛강도와 PCE의 광촉매활성과의 관계를 조사하였다. 이 경우 광은 TiO₂가 코팅된 optical fiber다발에 광학렌즈로 모아 optical fiber중을 전반사되도록 하였다 (임계각: 90°). PCE의 경우 광량이 증가함에 따라 광촉매 분해속도가 증가하였다. 이 반응은 전반사되어진 빛이 TiO₂ 입자내로 굴절된 후 생성되는 evanescent wave와 TiO₂의 입자와 입자사이에서 산란된 빛에 의해 진행된다고 생각되어 진다. 이 결과에서 사용된 출력범위 내에서는 광량의 증가에 따른 PCE의 광촉매분해가 saturation되지 않은 것을 알 수 있다. 이것은 optical fiber반응기의 TiO₂의 코팅 두께와 임계각이 반응에서 중요한 인자로 작용할 가능성이 높다는 것을 보이며, 광전달 효율등의 손실을 감소 방안이 강구되어야 할 것이다.

다음은 아세트알데히드를 분해 대상물질로 선정한 반응성 결과이다. 초기농도가 약 663ppm 정도로 정량화되지는 않았지만 CO₂가 반응시간이 지남에 따라 발생함을 확인할 수 있었으며, 이는 완전 mineralization이 일어나고 있음을 보여준다[그림 3-45].

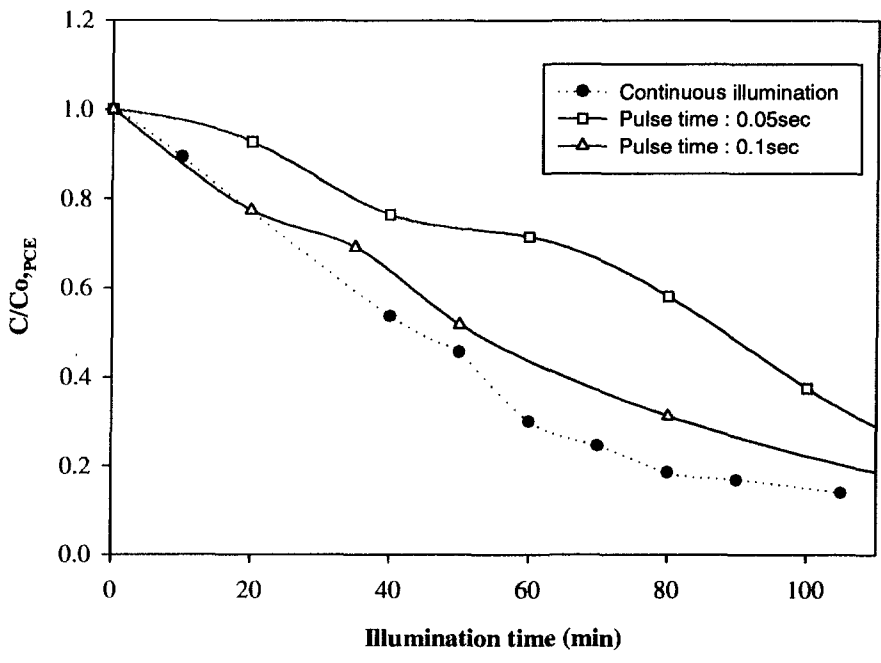


[그림 3-45] 5wt% TiO₂로 코팅된 30cm 길이 14가닥 광섬유 번들(600W) 활용 아세트알데히드 분해

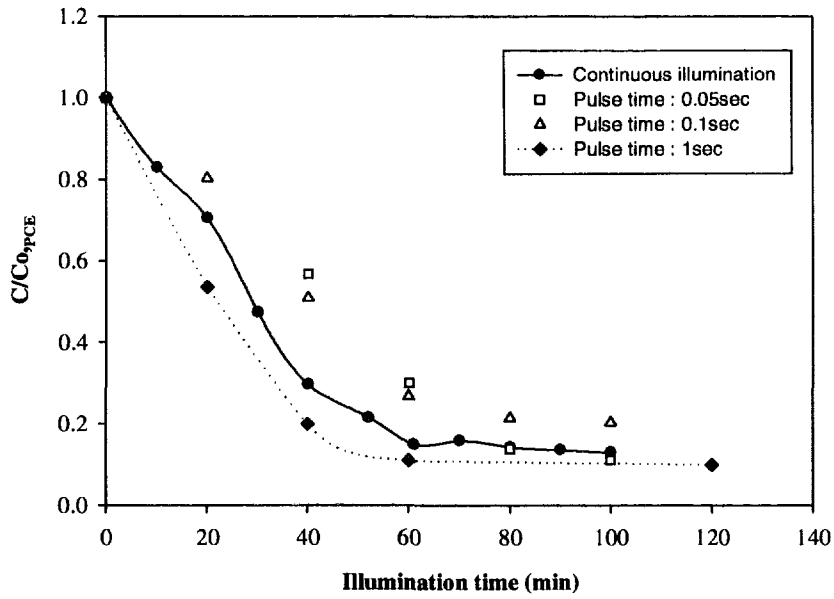
라. 펄스빛의 영향

Pulse 타입의 빛조사는 연속조사시에 얻을 수 없는 촉매표면에서의 농도구배를 주기적으로 증가시켜주어 물질전달을 빠르게 하는 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 현상을 OFR을 활용한 기상오염물 분해에 대하여 확인하고자 램프 출력별(300, 600, 900W) pulse time을 조절하며(0.05, 0.1, 1sec) 실험을 수행하였다. 실제로 pulse on/off interval이 0.05sec의 경우보다 0.1, 1sec로 길어질수록 반응효율이 증가하였으며, 1sec의 경우는 램프출력에 관계없이 오히려 연속조사보다 분해속도가 약간 증가하는 결과를 확인하였다([그림 3-47] & [그림 3-48]). 또한 램프출력이 증가할수록 연속과 각 interval별 펄스빛의 반응속도에 미치는 영향이 줄어들는데, 이는 고출력의 경우 빛의 세기가 우세한 인자로 작용을 하기 때문으로 실적용시 저출력의 빛 사용이 요구되므로 적절히 최적화를 시킬 수 있을 것이다. 펄스빛의 영향은 전도띠로 여기된 전자의 양과 분해대상물질로의 전달 kinetics간의 상관관계로 여겨지며, 분리된 전자/정공이 빠르게 전달되지 못하는 상황에서 계속 빛 조사가 이루어지면 축적된 하전체에 의한 인력에 의하여 상대적으로 재결합이 증가되는 것으로 설명할 수 있다. 이러한 현상을

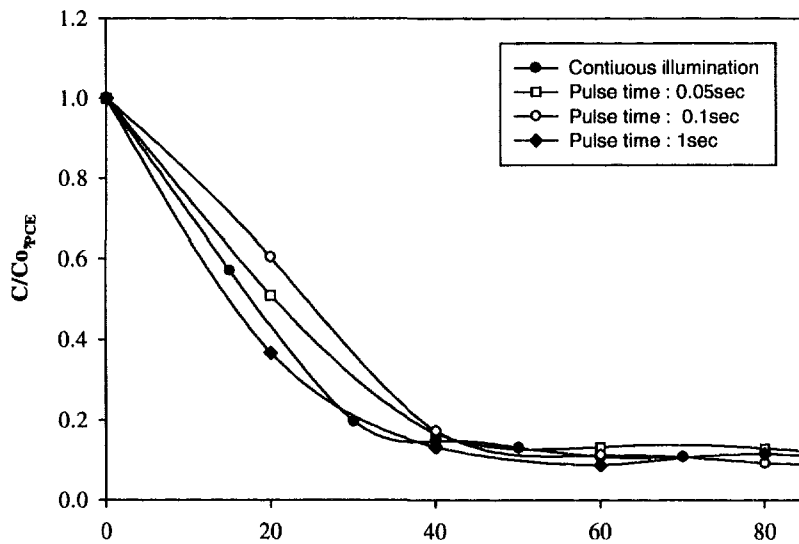
적정히 조절해주기 위하여 펄스빛이 사용된 것으로 결과를 살펴보면 실 적용에서의 펄스빛의 영향은 반응속도에 영향을 미칠 수 있을 것이다. 또한 이러한 경우에 생성물질의 양도 달라짐을 확인하였다.



[그림 3-46] PCE의 기상중 광촉매분해에 있어서 pulse의 영향. 광원: Xenon lamp, 300 W, TiO₂: P-25, 5wt.%, 광섬유 가닥수: 15개, 광섬유길이: 30 cm, PCE: 500 ppm.



[그림 3-47] PCE의 기상중 광촉매분해에 있어서 pulse의 영향. 광원: Xenon lamp, 600 W, TiO₂: P-25, 5wt.%, 광섬유 가닥수: 15개, 광섬유길이: 30 cm, PCE: 500 ppm.



[그림 3-48] PCE의 기상중 광촉매분해에 있어서 pulse의 영향. 광원: Xenon lamp, 900 W, TiO₂: P-25, 5wt.%, 광섬유 가닥수: 15개, 광섬유길이: 30 cm, PCE: 500 ppm.

램프출력	300W			600W				900W			
펄스*	cont.	0.05	0.1	cont.	0.05	0.1	1	cont.	0.05	0.1	1
속도상수 $k^{\#}$	0.0193	0.0095	0.0138	0.0262	0.0218	0.0195	0.0374	0.0422	0.0369	0.0378	0.0441

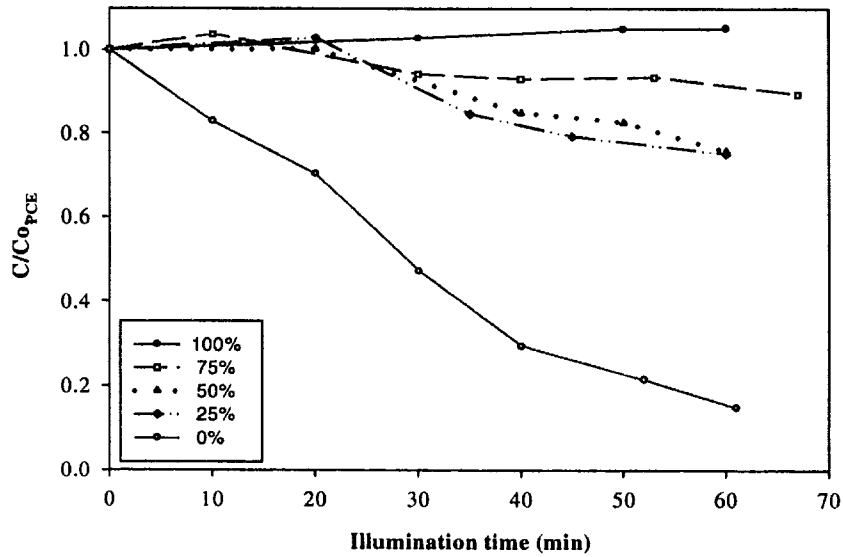
<표 3- 4> 펄스 interval별 속도상수

* : cont.=연속조사, sec단위. $^{\#}(min^{-1})$

<표 3- 4>는 펄스빛 활용 반응의 속도상수를 요약한 것으로 1sec interval일 경우 연속조사시 보다 증가된 반응속도 상수값을 확인할 수 있다.

마. 상대습도의 영향

기상중의 비균일계반응을 검토할 경우 수분의 영향을 아는 것은 중요하며, 이는 특히 실생활에 적용할 경우에 대비하여 더욱 그렇다. 특히 광촉매반응에서는 물(H_2O)으로 부터 여기된 TiO_2 표면에서 정공이 생성되어 이것이 OH radical을 생성시키는데, 이 활성종은 산화력이 매우 커 반응에 영향을 많이 미친다. 그러나 TCE의 기상중 광촉매반응은 OH radical보다는 Cl radical에 의해 진행될 가능성이 시사되어 있으며, PCE의 반응도 TCE와 비슷한 반응경로로 반응이 진행된다고 생각할 수 있다. [그림 3-49]에 PCE의 광촉매반응의 경우 수분의 영향을 나타낸다. 이 경우 빛의 강도는 Xenon lamp(600 W)를 사용하였다. 반응에 있어서 상대습도가 증가함에 따라 PCE의 광촉매분해 반응은 느리게 진행되었는데, 이 이유로는 PCE와 수분의 촉매표면으로의 경쟁흡착(competitive adsorption)으로 설명할 수 있다. 즉 반응물인 PCE의 농도에 비해 상대적으로 수분의 양이 많아짐에 따라 TiO_2 의 흡착 site (활성 site)에 수분의 흡착이 현저하게 되어 이러한 영향이 반응에서 나타났다고 생각된다. 이것은 TiO_2 표면에 존재하고 있는 수분은 반응에 유리하게 사용될 수 있으나 반응기내의 수분(PCE와 혼합된 상태)은 반응을 저해한다고 생각된다. 기상중 광촉매반응에 대한 수분의 영향은 다른 연구자들에 의해서도 많이 연구되어 있다. 이미 발표된 논문들을 검토한 결과 수분의 영향은 서로 다르게 보고되고 있으며, TiO_2 광촉매의 전처리조건, 반응물의 초기농도 등에 따라 수분의 영향이 다르고 일관된 결과는 얻어져 있지 않다. 그러므로 반응에 있어서 수분의 영향을 알아보기 위해 빛강도의 영향, 사용된 촉매의 양/면적, 반응물의 농도, 반응기체적 등도 고려하여 앞으로 이들의 영향도 검토해야할 연구의 필요성을 느낀다.



[그림 3-49] PCE의 기상중 광촉매반응에 있어서의 수분의 영향. 광원: Xenon lamp, 600 W, 광섬유 가닥수: 15개, TiO₂: P-25, 5wt.%,

이상과 같은 결과에서 광촉매가 코팅된 OFR시스템의 VOCs처리 가능성이 충분히 시사되었고 광촉매의 개량에 의해 태양광의 직접적인 응용의 가능성도 있다고 할 수 있다. 그리고 이 반응 시스템에서는 무엇보다도 코팅한 TiO₂층의 두께제어가 중요한 요소로 나타났으며, 이에 부수적으로 수분의 제어, intensity와 펄스 interval간의 상관관계 활용 등의 이용될 수 있다. 이것은 광섬유의 core속으로 전반사된 빛이 어떻게 반응이 일어나는 TiO₂표면에서 이용될 수 있는가와 이용된 빛이 얼마나 많이 반응에 참여하는가 등에 깊은 관계가 있는 것으로 생각된다.

제 4 장. 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절. 연구개발 목표 달성도

아래 <표 4- 1>은 본 연구사업의 제안서에서 설정했던 연구개발목표와 연구개발의 내용 및 범위이고, <표 4- 2>는 제시된 연구사업을 평가하는 착안점 및 척도이다.

<표 4- 1> 연구개발 목표 및 연구내용

구 분	연구 개발 목표	연구 개발 내용 및 범위
1차 연도 (1997)	<ul style="list-style-type: none"> - Gas phase 처리용 high photonic efficiency 광촉매 제조기술 및 평가기술 확립 - OFR 반응시스템 등 광화학반응 시스템 기반기술 구축 	<ul style="list-style-type: none"> - 20 ~ 30% photonic efficiency의 Mixed oxide 광촉매 제조 - 20 ~ 30% photonic efficiency의 Metal doped 광촉매 제조 - Actinometry, laser photochemistry, 표면화학분석 - 고온, 고압에서의 성능변화여부 평가 - 반응시스템 이론정립 및 기초실험 (실험제작, 이론 모델정립) - 3개국 기업참여 추진
2차 연도 (1998)	<ul style="list-style-type: none"> - 광촉매의 코팅, 담지 및 충전물 제조기술 확립 - OFR 반응시스템 등 광화학반응 시스템 구성 운용기술 구축 	<ul style="list-style-type: none"> - 반응시스템에 직접 코팅 후 처리능력 평가 ; 대상물 다양화(기관별로 분담) - 담지체나 충전물 반응시스템 운전평가 ; 대상물 다양화(기관별로 분담) - OFR 반응시스템 관련 기초실험 (실험모델 제작, 기초실험 실시) - 3개국 기업참여 추진
3차 연도 (1999)	<ul style="list-style-type: none"> - 대기오염물질 처리용 실용화 시스템 제시 	<ul style="list-style-type: none"> - 반응시스템 비교 후 최적시스템 선정 - 처리용량 점진증대 - 기업화 추진 (prototype 시스템 설계 또는 제작)

<표 4- 2> 평가의 착안점 및 척도

구 분	평 가 의 착 안 점 및 척 도
1차년도(1997)	- Gas phase 처리용 high photonic efficiency 광촉매 제조여부 - 광반응시스템 기본기술 확립여부 - 공동연구기관간의 협력체제
2차년도(1998)	- 개발 광촉매의 코팅, 담지, 충전물 제조기술 확립여부 - 광반응시스템 구축 및 평가 - 공동연구기관 간의 협력체제
최 종 평 가	- 최종목표 달성여부 - 공동연구기관 간의 협력체제

제시된 이러한 목표 이상으로 사업이 진행되었으며, 요약하면 다음과 같다.

수행된 연구개발 내용을 살펴보면 크게 네 가지로 다음과 같이 분류할 수 있다.

- 광촉매제조 : 순수광촉매, 혼합광촉매 (Fe, Ni, Zn 외 다수 등) 및 분석
- 광촉매의 효율향상 (전자/정공 재결합 방지)을 도와주는 물질첨가 (modification)
- 다양한 광반응시스템 구성 및 운용
 - 광촉매가 코팅된 유리구슬 충전식 광반응시스템 (기상처리용)
 - 평판유리 시스템 (기상처리용)
 - 슬러리형 (수처리용)
 - OFR반응시스템 (수처리용/기상처리용)
- 대상 오염물질 다양화 : DCA 분해실험 (actinometry 병행), VOC (TCE/PCE), 톨루엔, MTBE.

각각의 분류별로 많은 실험이 수행되었는데, 자세한 내용은 ‘연구개발 수행내용 및 결과’에서 언급하기로 하고 여기서는 대략적인 결과만을 서술하고자 한다. 제조된 미세입자 광촉매 중 Fe/Ti 혼합광촉매가 410nm 정도부터 흡수가 일어나고, 효율도 매우 증가한 결과를 보여주고 있다. 또한 여기에 Pt가 담지되었을 경우 더 큰 효율향상을 확인할 수 있었으며 DCA분해를 통한 효율측정에서는 40%가 넘는 결과를 확인할 수 있었다. 유독성 VOC의 기상처리(TCE)에서 유리구슬에 코팅한 TiO₂를 충전하여 반응한 결과 순수 TiO₂가 최종 20초 반응시 90-95% 이상의 분해율을 나타내었고, 광촉매의 반응에 있어서 UV intensity, oxygen, humidity 등이 반응을 유발하는 중요한 factor로서 미량의 산소공급 하에서도 TCE는 빠르게 제거되나 반응에서 생성되는 TCE의 중간생성물도 산소공급이 증가되면서 제거되는 경향을 볼 수 있었고 이는 산소가 여기된 TiO₂의 recombination을 막아주기 때문이다. 반응에 있어서

수분공급 역시 중요한 factor 중의 하나인데 반응에 필요한 일정 수분이상의 공급은 반응에 큰 영향을 주지 않으며 반응에 필요한 수분의 적정 percentage가 있으며 본 실험의 결과는 약 50% 정도로 나타났다. TCE는 산소농도가 적어도 빠른 시간에 제거가 되었으나 반응결과 중간생성물로 chloroform, trichloroacetic acid(TCAA), tetrachloroethylene (PCE), pentachloroethane, hexachloroethane 이 검출되었으며 이에 대한 각각의 정량분석은 이루어지지 않았으나 산소를 증가시키면서 GC 에 분석된 chromatogram 상의 peak 도 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 인공광원 대신 옥외에서 태양광 반응시 TCE의 반응이 잘 되었으며 태양광의 intensity 측정결과 3650-4000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 에서 인공광원보다 더 우수한 반응결과를 얻을 수 있었고 AOP에 태양에너지와 UV 램프를 병행하여 사용한다면 오염물질 제거와 함께 에너지적인 측면에서 경제적이 될 수 있다는 결론에 도달하였다. 또한 혼합광촉매의 경우 TiO_2 고유의 bandgap energy에 변화를 주어 다양한 파장범위의 빛을 이용할 수 있으나 기상오염물 실험결과에서는 순수 TiO_2 의 효율이 가장 좋았으며 Ni이 함유된 혼합광촉매가 Fe가 함유된 광촉매보다 TCE의 분해가 잘 되었고 여기서 광촉매의 Fe 함유가 너무 많으면 (50% Fe-Ti 경우) 반응이 잘 되지 않았다. TiO_2/UV 에 다른 산화제와 병행하여 사용한다면 효과를 더욱 극대화할 수 있다고 사료된다.

TiO_2 가 코팅된 optical fiber reactor(OFR)를 이용하여(사용한 광섬유의 길이, 광섬유 수, TiO_2 코팅 방법(TiO_2 slurry, sol-gel process), 코팅두께, 빛의 세기) 휘발성 유기 염소화합물 중의 하나인 C_2Cl_4 (Perchloroethylene, PCE), C_2HCl_3 (Trichloroethylene, TCE)를 대상 반응물질로 기상 중에서 연구를 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 광섬유 위에 TiO_2 를 코팅하는 기술(slurry상의 TiO_2 , sol-gel법에 의한 TiO_2 코팅)을 확립하였으며, 이를 활용한 TiO_2 가 코팅된 OFR시스템을 제작기술을 확보하였다. 슬러리상의 TiO_2 를 사용할 경우 그 농도는 5 wt.%가 가장 높은 광촉매활성을 나타내었다. TiO_2 가 코팅된 광섬유의 수가 많을수록, 광섬유의 길이가 길수록 TCE와 PCE의 높은 제거효율을 얻을 수 있었으며, 이것들의 상관관계를 구할 수 있었다. 또한 sol-gel법을 이용하여 TiO_2 를 코팅할 경우 광촉매 활성화에 대한 박막두께의 의존성을 알 수 있었고, 빛의 강도의 증가에 따른 반응속도는 비교한 빛강도 내에서는 직선적으로 증가하였다. 이러한 실험에서는 펄스의 영향도 조사되었는데, 반응에 대한 pulse의 영향은 빛강도가 작을수록 크게 나타났다. 반응에 대한 수분의 영향은 상대습도에 크게 의존하였고, TCE와 PCE의 기상중 광촉매 반응에 있어서 반응기구를 예측하였다. 톨루엔의 경우는 안정한 결합인 벤젠고리의 영향으로 TCE보다 매우 느린 반응속도를 나타내었다.

슬러리형 반응기를 사용한 수용액 상태의 MTBE를 분해하였을 경우 사용된 실험조건에서 0.05 mM MTBE 분해는 약 3시간 30분 소요, 0.5 mM의 경우 약 5시간 소요, 그리고 1.0 mM

의 경우 약 7시간이 소요되었다, 0.5mM의 초기 MTBE의 경우 pH별로 속도상수 1.7(pH=6.5) 1.2(pH=3), 0.75(pH=11) [$\times 10^{-4}$ 1/sec]을 얻었으며, 1mM의 경우는 0.48×10^{-4} 1/sec로 확인되었다. 실내모사장치를 활용한 평판에 코팅된 광촉매활용 TCE, PCE분해 결과 사용된 조건에서 약 40%가 분해되었는데, 이 반응시스템의 경우는 대상오염물질의 유동이 적어 질량이동이 어려웠던 점과 램프와 광촉매 코팅층간의 거리가 너무 멀었다는 문제점이 지적되었다.

<표 4- 3> 요약된 연구사업 목표 달성도

최종목표	고효율 광촉매 제조 및 고정화기법 확립과 광반응기 최적화 ; - 실용화 모델의 정립 - 고도산화/환원 공정연계방안 확보
실적	-순수 TiO ₂ 를 비롯한 Fe, Ni, Zn 등 다수 혼합 고효율 광촉매 제조 평균 광촉매 효율 ; 20% (DCA 기준) -Pt담지 광촉매 제조 ; 평균 광촉매 효율 ; 40%이상 (DCA 기준) -Actinometry, SEM, TEM, AFM, XPS, XRD 등 활용 광촉매 분석 -반응기벽, 유리구슬, 광섬유에의 고정화 달성; 분해성능 90-99% 달성 - TCE, PCE, MTBE, acetaldehyde, DCA 등 -유리구슬 충전형, 박막형, 슬러리형, 광섬유활용 반응기 구성 및 평가

<표 4- 4> 연차별 추진실적

구분	목표	추진실적	진도(%)
1차년도	- Gas phase 처리용 고효율 광촉매 제조 및 평가	-순수TiO ₂ 와 Ni/Ti, Fe/Ti 등 다수 혼합광촉매 제조, 평가 ; 효율 10-30% 달성(DCA기준) -금속담지 광촉매 제조 (40~50%) -photonic efficiency기법 운용 -광반응기 설계방안수립	100
2차년도	- 광촉매의 코팅, 담지 및 충전물 제조와 반응기 구성기술 확립	-반응기벽, 유리구슬, 광섬유 등에의 안정적 코팅법 확립 -충전식, 박막식, 광섬유반응기 구성성 -유독화학물 분해 실험평가 ; TCE 90% 이상 분해	100
3차년도	- 대기/토양 오염물 제거 (태양) 광화학반응기의 산업화 기반기술 구축	-다양한 반응기 형태 운용 (충전식, 박막식, 슬러리식, 광섬유반응기) -처리용량(30리터급) 증대 수처리 반응시스템 운용 -OFR 활용 기업화 추진	100

제 2 절. 대외기여도

이 연구사업의 전개는 관련분야의 기술발전에 기여할 수 있는 많은 핵심기술을 활용하고 있다. 광촉매를 활용한 광화학반응은 빛에너지로서 UV램프나 실내조명을 비롯하여 궁극적으로는 태양에너지를 사용하여 환경개선 및 대체에너지 생산을 달성하는 기술이라고 광범위하게 기술할 수 있다. 이러한 기술의 성공적 성과의 달성은 d-궤도 전자를 가진 반도체성질의 금속산화물들이 지니는 광촉매의 특성을 이해하고 고효율의 각종 광촉매를 제조/개선(modification) 하는데 응용됨에 달려있으며, 광촉매에 의한 빛의 흡수를 극대화하고, 적용성(versatility)을 넓히기 위하여는 여러 담지체별로 졸 조건 및 코팅조건을 확립하여야 한다. 따라서 제안하고 있는 본 기술에 대한 연구수행을 통하여 아직 완성되지 못한 광촉매 제조 및 평가기술의 체계적 확립을 이루고 광화학반응의 이해를 도모할 것이며, 반도체 제조분야, 촉매제조 분야, (투명박막)코팅 분야를 비롯하여 광화학, 표면화학, 전기화학, 콜로이드화학 분야 등의 기초과학 분야와 물분해 수소제조, 광전지, 광발전 등의 응용분야에 포괄적으로 기술활용의 파급효과를 일으킬 것이다. 이와 더불어 광화학반응을 활용한 수질개선시스템, 대기처리시스템, 실내공기정화시스템, 환경호르몬 분해기술 등에 대한 설계기술 등의 발전에 기여할 것으로 사료된다. 이러한 것은 날로 심각해져 가는 환경오염 문제와 축적되고 있는 광전지/광발전 기술과 지표에 도달하는 태양에너지의 양이 한시간 정도에 도달하는 양으로 전세계 인구가 1년 동안 쓸 에너지를 충당할 수 있을 정도로 무궁한 현실, 그리고 아직도 적용되지 못한 적정대상(전기부족의 어려움이 있으나 일사조건이 좋은 많은 지역)이 많다는 자료에 기인한 것이다.

이 기술을 이용한 대규모 시스템의 경우, 전형적 방법들과의 비교를 통한 경제성은 일부 적용대상을 제외하고는 아직 안정적으로 확보되지 않고 있다. 그러나 소형 시스템의 경우, 최근 일본에서 중점적으로 연구되고 상용화되어 가고있는 초친수성박막을 이용한 환경개선시스템은 다양한 적용 가능성의 확보로 가까운 미래에 연간 50억달러의 시장성을 예측하고 있다("TiO₂ photocatalysis", A Fujishima etc. BKC inc.). 이것은 초친수성 효과를 이용한 것으로, 여기에 광촉매의 유기물 분해효과를 감안하여, 실내(대기)공기정화와 살균 등에 적용된다면 그 시장성은 더욱 막대해 질 것이다(일본 TOTO사의 경우 2001년에 1000억엔 매출 목표, 일본석유화학신문 324호). 또한 본 기술의 활용범위가 막대하여 국내외로 시장이 풍부하고 산업화에 따른 경제성이 극도로 높은 것은 전세계에 널리 알려져 있다.

이러한 광촉매가 적용된 상품들은 기존의 제품보다 5~10% 향상된 가격으로 판매되는 경향

이 있으며, 이는 최근 세계적인 환경문제의 관심으로 합리적인 것으로 판단되고 있다. 이미 국외에서는 광촉매 관련 회사가 급속도로 증가하고 있으며, 국내에서도 여러 대기업/중소기업들이 사업성을 인식하고 관심도가 늘어나는 추세에 있다. 앞서 언급한대로 시장은 이미 형성되어 있다고 판단되며, 관련 기관마다 효율에 차이가 있는 만큼, 고효율의 경제적 광촉매 제조/개선/응용 달성은 그 만큼의 수입대체와 수출기대 효과가 파급될 것이다. 더불어 환경관련 산업과 에너지절약/대체에너지 관련 산업의 발전은 자명하다 하겠다. 이러한 일반적인 기여 말고도 본 센터에서 수행한 연구개발의 성과는 국내 광촉매 관련 연구나 실적용에 이미 파급효과를 불러 일으키고 있으며, 일례로 광촉매 연구집단의 증가(학계나 산업계에 약 20여개소)나 사업화를 위한 기술자문 및 특정 제품개발을 위한 연구사업에 관한 의경 개진이 계속되고 있다.

제 5 장. 연구개발 결과의 활용계획

광촉매를 활용한 환경개선 대상은 수질의 액상은 물론 대기, 토양, 주거/산업장 공간 공기 정화 등의 오염물질의 기상처리에도 활용되고 있으며, 다음과 같은 물질들이 분해가 가능한 것으로 이미 알려져 있다 ; 2-ethoxyethanol(commonly used industrial solvent), methyl vinyl ketone(industrial pollutant in waste water), phenol, halophenols(2-chlorophenol), Halogenated substrates, Surfactants, Toxic phosphorus- containing substrates. 광촉매화학 반응에 의하여 분해가 가능한 물질들은 할로젠화 유기물질, 방향족 유기물질, 휘발성 유기물질, 계면활성제, 암모니아, 질소산화물(NOx), 황화합물(SOx, H₂S 등) 등 600여 성분이상으로 종류가 매우 다양하여 일반 화학공업, 석유화학공업, 정밀화학, 염료공장, 도료공업, 드라이크리닝 공장 등에 일차적으로 적용이 가능하다(Chem. Rev. 95(1995)). 이와 더불어 축산 배설물 발효공장, 음식쓰레기 발효공장 등의 악취제거와 전자회사의 가전제품 (전자렌지, 냉장고, 오븐 등)의 냄새제거에 활용이 심각하게 논의되고 있다(일본공업재료 1, 1999; Personal communication w/ 삼성전자, LG전자). 유해 유기물질 등의 분해처리 뿐만이 아니라 중금속 이온의 환원 회수분리에도 활용이 가능하며, 폐수처리, 지하수처리, 음용수 정수 및 살균에 활용이 가능하며(Transactions of the ASME, 119 (1997)), 본 기술은 이미 일부 석유화학관련 산업체에서 관심을 갖고 있는 해양유출유 처리에도 응용이 될 수 있는 분야이다(Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) ; Personal communication w/ SK석유).

앞에서 열거한 모든 각종 지구환경개선 시스템 구성은 물론 주거환경개선 즉, 실내공기정화, 환경 호르몬 제거 시스템 구성에도 기반이 되는 기술이며, 더 나아가 소독, 살균을 비롯한 의료응용도 가능하고, 최근 국내외로 연구를 착수하고자 하는 자기정화용 조명등, 자기정화용 유리창이나 터널 내의 자동차 배기가스를 광분해 처리할 수 있는 터널 조명등에 코팅할 수 있는 필수적인 기술이다. 미래에 확보될 수 있는 활용의 예는 이산화탄소의 변환 연료화(메탄, 메탄올) 연구(J. photochem. photobiol., 113, 1998)와 저가의 습식태양광화학전지의 개발로서 기존의 고체 반도체 태양전지에 대체할 수 있는 새로운 발전(S. E. M. and S. C. 32 (1994)과 화학연료합성 시스템을 구축하는데 필수적이며(일간공업신문, 98), 이 적용은 태양광 조건이 우수한 기후를 가지고 있으면서, 전기공급이 어려운 곳(UN통계로 전세계인구의 80% 또는 적도부근의 2백만 마을)에 적용성이 뛰어나다. 여기에 물분해 수소제조까지 환경/대체에너지를 망라하는 활용의 예에 적용하고자한다.

이러한 모든 적용분야 중에 빠른 시일 안에 광섬유(optic fiber)를 활용할 수 있는 시스템으

로는 기상처리 및 저농도 액상유기물 처리가 있다. 사업이 끝난 현재 응용이 적극적으로 고려되고 있는 것은 실내공기정화용 시스템으로 모든 실내(산업작업장과 선박내부 등 민군시설)의 유해유기물(악취, VOC류 등)을 서서히 분해하여 청결한 실내를 유지하게 할 수 있다. 그러나 이러한 시스템이 성공적으로 운용되기 위하여는 광섬유(optic fiber)의 가격이 너무 비싼 단점이 있어 이를 보완하기 위하여 다른 종류의 광촉매가 본 센터에서 연구되고 있다. 이러한 시스템은 현재 두 개의 기업체와 사업을 위한 연구관련 대화가 진행 중에 있으며, 여기에는 완전 무기화(mineralization)를 위한 시스템 규격, 반응조건, 그리고 반응기 형태 등의 설계 등이 포함되어 있다. 또한 이 과제에서 수행된 광촉매 제조방법, 다양한 지지체에의 코팅방법, 최적 반응 조건 selection 등은 앞으로 광촉매가 응용될 수 있는 모든 분야에서 사용되는 핵심기술로 보다 다양한 시스템 실용화에 응용될 것이다. 다음의 <표 5- 1>은 광촉매제조 및 응용에 관련된 산업체 종류로 고효율 광촉매 제조 능력, 다양한 지지체에의 담지능력, 그리고 시스템 설계 능력이 김비되면 적재적소에 활용이 시작될 분야이다.

<표 5- 1> 분야별 광촉매 관련 산업체

산업명	제품 또는 공정명	관련 산업체 및 공공기관명
반도체 광촉매 졸 제조	이산화티타니아 졸, 분말촉매제조	중소업체들
전자업체	자기정화용 광촉매 코팅 조명등, 가전제품	전자/전기회사들
폐수처리시스템	(태양)광화학반응기(슬러리형, 박막형, 충전형)	염색폐수처리공단, 정밀화학산업체, 제약회사, 농약제조회사, 반도체 제조공장 등
VOC 처리시스템	(태양)광화학반응기(슬러리형, 박막형, 충전형)	석유화학공장, 반도체 제조공장, 드라이크리닝 산업체, 도료산업체, 석유저유업체 등
공기정화	건자재류, 조명등, 터널자기정화 조명등	전기/화학회사 등
환경호르몬 처리 시스템	PCB, dioxin, cadmium, lead 등	소각장, 캔공장 등

서 지 정 보 양 식		1. 보고서번호 97-I-01-03-A-076 / KIER-996818	
2. 서명 : 부서명 고도산화/환원(태양)광화학반응을 이용한 대기/토양오염물질해독			
3. 보고서 종류 최종보고서		4. 수행 부서명 태양에너지변환연구센터	
5. 연구수행자(연구책임자 맨 앞에 기재) 이태규; 주현규; 진명석			
6. 보고서 발행일 2000. 10. 27	7. 페이지(서문, 본문) xviii, 89	8. 참고사항 도표(9)개/그림(55)개/참고문헌(108)개	
9. 위탁기관 과학기술부		10. 공개여부 공개 (○) 비공개 () 까지	
11. 초록 (250단어 내외) <p>토양(물)과 대기는 생명체에 가장 중요한 환경으로, 환경 보존 및 오염 방지에 대한 관심은 산업화와 아울러 전 세계적인 관심과 우려의 대상이 되고 있다. 이와 같은 환경오염을 방지하기 위해서는 국내외적으로 환경보호를 법령화하여 우선 오염원을 최소화하는 대책과 아울러 이미 오염 수준이 높은 지역은 각종 처리기술을 개발하여 적용시킴으로써 환경오염에 의한 인류의 피해를 최소화하여야 한다. 현재 오염물질로 문제화되는 것은 주로 석유화학공업에서 발생하는 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 비롯하여 다환성 방향족탄화수소 및 염소계화합물, 각종 산업공장에서 발생하는 유독성 물질을 함유하는 폐수 및 유해 VOC등이 문제시되고 있다. 이 화합물은 자연계에서 분해가 지연되며, 생태계를 따라 인간을 비롯한 생물체에 유입되어 극독성 및 발암성을 일으키는 물질들이다. 이러한 이유로 본 연구사업에서는 전 세계적으로 공통적으로 심각하게 대두되고 있는 수질오염 및 대기오염 환경문제를 해결하기 위하여 본 국제공동연구사업의 참여기관 KIER, ISFH, California Institute of Technology 등이 보유하고 있는 기반기술을 응용, 활용하여 유독성 환경오염물질을 광화학적 고도산화/환원처리에 의하여 분해시키는 시스템의 실용화를 목표로한 기반기술의 축적을 목표로 하였다.</p> <p>수행된 연구개발 내용을 살펴보면 크게 네 가지로 다음과 같이 분류할 수 있다.</p> <ul style="list-style-type: none"> - 광촉매제조 : 순수광촉매, 혼합광촉매 (Fe, Ni, Zn 외 다수 등) 및 분석 - 광촉매의 효율향상 (전자/정공 재결합 방지)을 도와주는 물질첨가 (modification) - 다양한 광반응시스템 구성 및 운용 <ul style="list-style-type: none"> · 광촉매가 코팅된 유리구슬 충전식 광반응시스템 (기상처리용) · 평판유리 시스템 (기상처리용) · 슬러리형 (수처리용) · OFR반응시스템 (수처리용/기상처리용) - 대상 오염물질 다양화 : DCA 분해실험 (actinometry 병행), VOC (TCE/PCE), 톨루엔, MTBE. 			
12. 주제코드 140505; 400500; 540110			
13. 키워드(10개 내외) 광촉매; 태양광; 이산화티탄; 환경개선; 유류오염토양			

KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET		1. REPORT NO. 97-I-01-03-A-076 / KIER-996818
2. TITLE : SUBTITLE Detoxification of contaminated air/soil utilizing advanced oxidation/reduction (solar-driven) photocatalysis		
3. TYPE OF REPORT Final Report		4. PERFORMING LAB. Photocatalysis & Photoelectrochemistry Research Center
5. RESEARCHER T. K. Lee; H. K. Joo; M. S. Jeon		
6. REPORT DATE 2000. 10. 27	7. TOTAL PAGES xviii, 89	8. REFERENCE Tabs.(9) / Figs.(55) / Refs.(108)
9. SPONSORING ORGANIZATION Ministry of Science & Technology		10. CLASSIFIED OPEN (<input type="radio"/>) NOT OPEN (<input type="radio"/>)
11. ABSTRACT (About 250 words) <p>Since hazardous wastes and toxic chemicals pose complex environmental problems by directly affecting the soil, water, and air, which are the most important factors to the human, attempts have been made to address the magnitude of environmental contamination by establishing the safety guidelines and regulations. Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene polycyclic aromatic hydrocarbons and chlorinated phenols derived from petroleum processing and industrial plant were the main concerns to the risk of human health. These toxic chemicals are mutagenic and carcinogenic to the living organisms and also extremely resistant to degrade in nature and lipophilic and insoluble in water and thus tend to biologically be concentrated in tissues of organisms at different levels of food chain. For this reason, this research project has aimed at getting core technologies on photocatalysis, which are necessary to commercialize environmentally benign contaminated water/air treatment system, in cooperation with caltech and ISFH.</p> <p>Photocatalytic treatment technology has been investigated and developed by many researchers from 1989 when it was first considered in terms of 'environmental applications' instead of water-splitting to produce hydrogen which had not been commercialized for 20 years. This is mostly due to the ease of system construction and operation. However, in many research areas such as the efficiency, reaction mechanism, immobilization, and reactor design, tremendous efforts has been made.</p> <p>(1) Preparation of photocatalyst with high quantum yield (photonic efficiency) - water phase ; over 40% (depending on target materials) - gas phase ; over 20%. stable at high temperature - mixed oxides, metal-doped etc.</p> <p>(2) Immobilization with high degradation efficiency - packed type ; over 95% (averaged) - thin film type ; over 95% (averaged) - OFR type ; over 95% (averaged)</p> <p>(3) Optimization of photocatalytic reactor for remediation ; water, gas, soil contaminants - establishment of commecialization model - on-site application method</p> <p>(4) Combination of advanced oxidation technologies</p>		
12. SUBJECT CATEGORY 140505; 400500; 540110		
13. KEYWORD Photocatalyst; solar; TiO ₂ ; environmental remediation; oil-contaminantion		

KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH