

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼입된 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 의한 phenol 화합물의 분해

김태관 · 이시훈 · 박윤창 · 박선구\*

성균관대학교 화학과, \*국립환경연구원 수질검사과

## Decomposition of phenolic compounds by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst

Tae Kwan Kim, Si Hoon Lee, Yoon Chang Park and Sun Ku Park\*

Department of Chemistry, Sungkyunkwan university

Jangan-gu Chunchun-dong 300, Suwon 440-746, KOREA

\*National Institute of Environmental Research

Eunpyung-gu Bulkwang-dong 613-2, Seoul, KOREA

Photocatalytic degradation studies on aqueous phenol, 4-chlorophenol and 2-chlorophenol were carried out using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst. The photocatalyst was prepared by calcining TiO(OH)<sub>2</sub> mixed with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1 wt%) at 600°C. Two major intermediates, hydro-*p*-benzoquinone(HQ) and 1,2,4-benzotriol(HHQ), were detected by HPLC in cases of photodegradation of phenol and 4-chlorophenol. However, in case of photodegradation of 2-chlorophenol, dihydroxychlorobenzene and catechol were detected as major products and HHQ as a secondary product. 4-chlorophenol showed better photoreactivity with the photocatalyst than phenol and 2-chlorophenol.

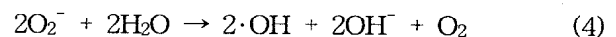
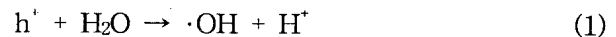
**Key words** : photocatalyst, photodegradation, phenol, 2-chlorophenol, 4-chlorophenol

### 1. 서 론

근래에 이르러 광촉매로서 산화티탄을 이용한 환경오염물질의 제거에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며 일부 분야에서는 이미 실용화가 이루어지고 있다. 산화 티탄과 같은 반도체에 그 띠틈(Band Gap) 이상의 에너지를 가지는 파장의 빛을 조사하면 원자가 띠틈(Valence Band)의 전자가 그 띠틈 에너지를 흡수하여 전도 띠틈(Conduction Band)로 들뜨게되어 반도체의 내부에 전자, 정공(hole)이 발생한다. 전자와 정공은 각각 반응성이 풍부한 환원력과 산화력을 갖고 있어 반도체 표면에서 촉매 반응이 일어나게 할 수 있다. 정공의 표준환원전위는 2.70 V로 산화제로 흔히 쓰이는 염소(1.36 V) 또는 오존(2.07 V)보다 훨씬 산화력이 강하다.

대부분의 유기 광분해 반응은 직, 간접적으로 정

공의 강력한 산화력을 이용한다. 그러나, 유기물이 직접 정공과 반응하는 것이 아니라 표면에 붙어 있는 ·OH 라디칼에 의해 유기물이 산화되는 것으로 알려져 있으며 ·OH 라디칼의 표준환원전위는 2.8 V로 정공보다 좋은 산화제로 알려져 있다.<sup>1-3)</sup> ·OH 라디칼은 아래와 같이 정공에 의해서 뿐만 아니라 방출된 전자에 의해서도 생성된다.<sup>4-10)</sup>



(1)과 (2)식은 정공에 의한 물분자의 산화와 물속에 있는 수산기 이온의 산화를 각각 나타내며 (3)와 (4)식은 방출된 전자가 용존산소와 반응하여 생성된 O<sub>2</sub><sup>-</sup>가 물과 다시 반응하여 ·OH 라디칼을 생성시키는 과정을 나타낸다. ·OH 라디칼은 유기물을 최종적으로 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 만들어 버린다. 산

화티탄이 빛 에너지를 흡수하여 생성되는 전자와 정공은 빠르게 재결합하며 이러한 전자와 정공의 빠른 재결합반응은 산화티탄의 산화력 및 환원력을 감소시킨다.

광촉매  $TiO_2$ 에 적당한 불순물을 혼입시키면 정공과 전자가 안정화 될 수 있는 조건을 만들어 줄 수 있다. 불순물로는 철을 비롯한 금속들의 산화물 또는 탄산화물을 사용하여 광촉매를 합성하며, 이때 불순물로 혼입된 금속이온들은 전자를 포착(trapping)하여 전자와 정공의 재결합을 억제시켜<sup>12-14)</sup> 광반응에 대한 양자효율을 증가시키는 것으로 알려져 있다.<sup>14-16)</sup> 본 실험에서는  $Al_2O_3$ 를  $TiO_2$ 에 혼입시켜 광촉매를 제조하였으며, 이 광촉매를 이용하여 phenol 화합물들이 광촉매 분해반응을 일으킬 때 생성되는 중간생성물의 종류와 그 농도 변화를 알아보고 이로부터 광촉매에 의한 분해반응과정을 추정하고자 본 실험을 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 순수한 산화티탄의 제조

(주)한국티타늄에서 제조한 메타티탄산( $TiO(OH)_2$ )을 곱게 갈아 분말상태로 도가니에 담아  $2^\circ C/min$ 으로 상승시켜  $600^\circ C$ 에서 2시간 동안 소성하였다. ICP에 의하여 불순물을 분석한 결과 Al 7 ppm, Ca 20 ppm, Fe 20 ppm, K 900 ppm, Na 20 ppm, 그리고 Mn 5 ppm이 포함되어 있었다.

### 2.2. 불순물( $Al_2O_3$ )이 혼입된 산화티탄의 제조

(주)한국티타늄에서 제조한 메타티탄산을 출발물질로 하여  $Al_2O_3$ (Merck사 제품)를 0.1 wt%로 첨가하고 에탄올을 1:1 (V/V)로 첨가하여 불-밀링하였다. 불-밀링한 시료를 오븐에서  $120^\circ C$ 로 에탄올이 모두 증발할 때까지 건조시켰다. 이렇게 준비된 시료를 곱게 갈아 분말상태로 도가니에 담아  $2^\circ C/min$ 으로 상승시켜  $600^\circ C$ 에서 2시간 동안 소성을 하였다.

### 2.3. 광촉매 반응 실험장치 및 실험방법

광원으로는 고압수은아크램프(1000 W)를, 반응용기는 Duran 100 mL pyrex 용기를 사용하여 320 nm이하의 빛을 투과시키지 못하도록 하였으며, 반응용기와 램프와의 거리는 15 cm로 하였다. roller 위에 반응용기를 놓고 돌려주어 촉매와 용액이 고르게 섞이게 하면서 광을 조사하였다. 4-chlorophenol(4CP), 2-chlorophenol(2CP), phenol 200 ppm 용액을 각각의 반응용기에 80 mL씩 담고 제조한 촉매를 0.1 wt% (0.08 g)로 첨가하여 반응을 시켜주었다.

시료의 분석은 Waters 600E HPLC를 사용하여 수행하였으며 이때 사용한 검출기는 Waters 486 Tunable Absorbance Detector이다. 컬럼으로는 Waters  $\mu$ -Bondapak CN(3.9 mm  $\times$  300 mm)를, 용매로는 100% degassed water를 사용하였으며 유속은 1 L/min 그리고 종료 시간은 20분으로 하였다. 검정을 통해 시료의 농도를 측정하였고 시판된 표준물질의 머무름 시간으로부터 중간생성물을 확인하였다.

자외선-가시광선 스펙트럼은 HP8453 UV-Vis. Spectrophotometer를 사용하였으며 증류수와 시료를 1:1의 비율로 섞어 흡광도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $TiO_2$ 촉매의 특성분석

$TiO(OH)_2$ 에  $Al_2O_3$  0.1 wt%을 혼입하여  $600^\circ C$ 에서 소성한 시료의 BET 표면적을 측정된 결과  $57.0 m^2/g$ 으로서 대표적인  $TiO_2$  광촉매인 DEGUSSA P-25의 BET 표면적 ( $50 m^2/g$ )보다 조금 크게 나타났다. X-선회절실험에 의하여 소성되어 생긴  $TiO_2$ 가 아나타제형임을 알 수 있었다.

### 3.2. Phenol의 광촉매 반응

0.1 wt%  $Al_2O_3$ 가 혼입된  $TiO_2$ 를 광촉매로 사용하여 1000 W 광원을 조사하여 농도가 200 ppm인

phenol 용액의 분해반응을 실험하였다. HPLC의 실험결과 머무름 시간(RT)은 4.4분이었으며 반응 시간이 경과함에 따라 phenol에 의한 피크가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 대신에 phenol의 분해에 의하여 생기는 중간체의 피크를 볼 수 있었으며 RT가 3.7분인 것은 hydro-*p*-benzoquinone(HQ)에 의한 것이며 RT가 1.8분인 것은 1,2,4-benzenetriol(HHQ)인 것임을 알 수 있었다. 이들 피크는 반응이 진행됨에 따라 증가하였다. Fig. 1은 반응시간에 따른 phenol, HQ와 HHQ의 농도변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 반응시간이 3시간 반이 지난 후에는 phenol이 거의 없어졌으며 반면에 2시간 정도가 경과한 후에는 HQ의 농도가 가장 크다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 반응에서 처음 생성되는 생성물은 HQ이며 두 번째 주요한 생성물은 HHQ라는 것을 말해주며 좀 더 광촉매반응이 진행되게 되면 산이나 알데히드와 같은 산화된 중간체를 거쳐 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 완전히 산화되게 된다. 그 외의 중간체들을 알아보기 위하여 반응시작후 매 5분마다 약간의 시료를 취하여 TLC 및 HPLC 그리고 질량 분석법에 의하여 분석한 결과 미량의 1,2-propanediol, acetic acid, 1,2-cathecol과 1,3-cathecol이 용액 중에 존재함을 알 수 있었다. 지금까지 phenol 수용액에 대한 광이온화반응에 관한 연구가 여러 가지 방법으로 수행된 바 있다. 아나타제형 TiO<sub>2</sub>를 광촉매로 사용한 실험<sup>17)</sup>에서 반응 초기에 검출된 주요 생성물이 HQ와 1,2-cathecol이며 이들이 거의 같은 양으로 검출되었다는 보고가 있으며 또한 ZnO를 광촉매로 사용한 실험에서도 HQ와 1,2-cathecol이 주요 생성물로서 검출되었다는 보고도 있다.<sup>17)</sup> 한편 광촉매를 사용하지 않고 자외선에 의한 phenol수용액의 직접 광분해 실험에서는 benzoquinone이 주요 광분해 생성물로서 검출되고 있으며 그 외에 HQ와 2-hydroxybenzoquinone 그리고 미량의 catechol이 중간체로서 검출되고 있다.<sup>18)</sup>

위의 실험보고들과는 크게 다르게 우리의 실험에서는 HQ가 주요 중간체로서 검출되고 1,2-cathecol은 미량만 존재하는 것으로 분석되고 있다. 이러한 상이한 결과는 사용하는 광촉매에 따라 생성되는 중간체도 달라진다는 것을 암시하고 있다.

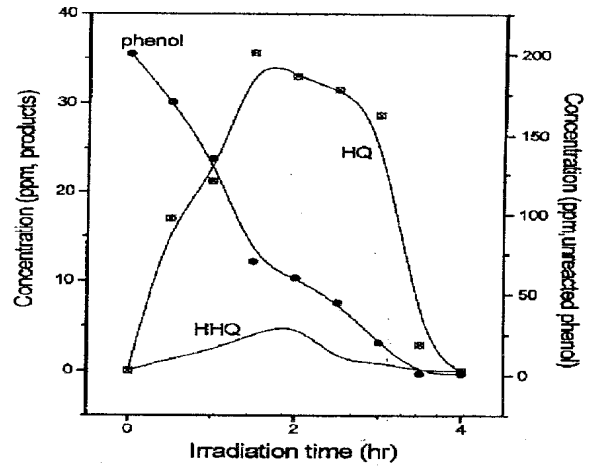


Fig. 1. Concentration change of intermediates during photo-degradation of Phenol.

phenol의 para 위치는 전자밀도가 phenol의 어떤 다른 위치보다 높기 때문에 ·OH 라디칼들은 phenol의 para 위치를 쉽게 공격하여 dihydroxycyclohexa dienyl라디칼을 만든 후 이 라디칼들이 수용액 중의 산소와 반응하여 HQ를 중간체로서 생성하는 것이며 생성된 HQ는 ·OH 라디칼에 의하여 다시 HHQ를 생성시키는 것으로 설명된다. 즉 이것을 그림으로 도시하면 아래와 같다.

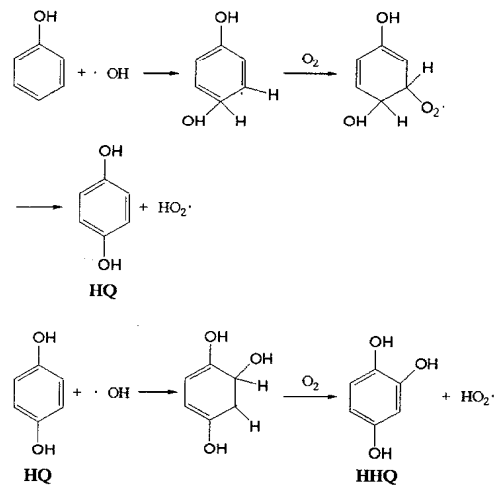


Fig. 2는 분해 반응시간에 따른 시료의 자외선-가시광선 스펙트럼을 나타내고 있다. 270 nm 근처에서 phenol에 의한 흡광도가 반응시간에 따라 감소하는 것을 볼 수 있으며 또한 반응이 진행됨에 따라 최대 흡수파장이 이동하고 있는 것을 볼 수

있는데 이것은 중간체 생성에 의한 결과로 추측된다. 3시간 반응시킨 시료의 경우에는 phenol보다 중간체의 농도가 더 큼으로 최대 흡수파장이 290 nm 부근에서 넓게 나타남을 알 수 있으며 4시간 반응시켰을 때는 전 영역에서 흡광도가 0에 가깝게 되어 증류수와 유사하게 됨을 알 수 있다.

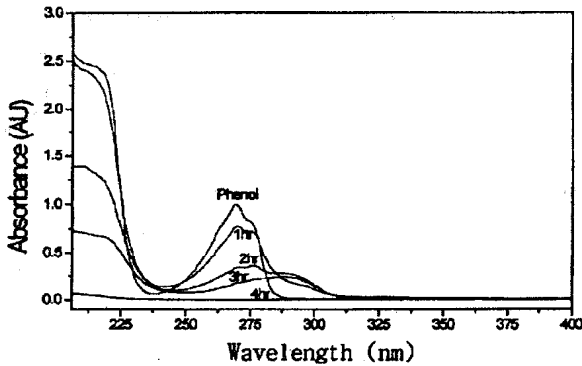


Fig. 2. UV-Visible spectra of aqueous phenol according to reaction time.

### 3.3. 4-chlorophenol(4CP)의 광촉매반응

0.1 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼입된 TiO<sub>2</sub>를 광촉매로 사용하여 4CP의 분해실험을 한 결과 주요 중간생성물은 역시 HQ와 HHQ이었으며 Fig. 3은 반응시간에 따른 이들의 농도변화를 보여주고 있다. 4CP의 분해속도는 phenol보다 빨라 대략 2시간 반의 반응 후에는 4CP가 거의 검출되지 않고 있으며 단지 약간의 HQ와 HHQ가 잔류하고 있음을 알 수 있었다. 조사시간이 1시간이 지난 후에는 HQ의 농도가 6.5 ppm으로서 최고치를 나타냈으며 이 때는 4CP가 80 ppm 정도 분해된 상태로 4CP 수용액의 pH는 3.5이었다.

광촉매를 사용하지 않고 4CP를 직접 자외선에 의하여 광분해 시켜주면 *p*-benzo quinone이 주요 중간체로서 그리고 약간의 HQ가 검출되며 오랜시간 광을 조사할 때 HQ의 농도가 증가하고 2-hydroxy-*p*-benzoquinone이 검출된다는 보고가 있다.<sup>19,20)</sup>

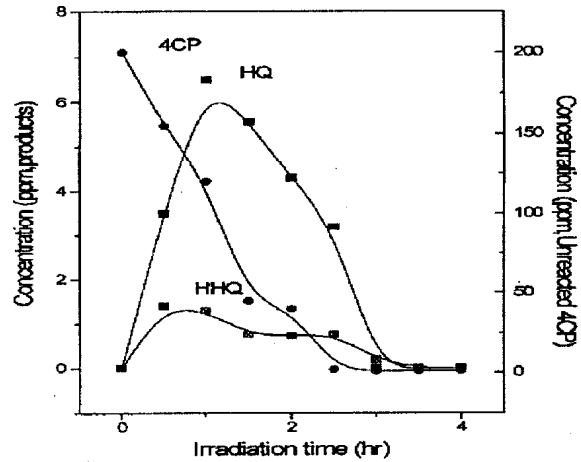
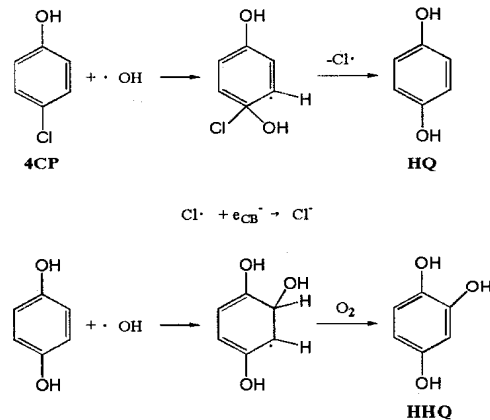


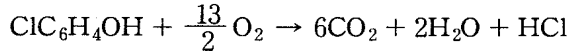
Fig. 3. Concentration change of intermediates during photo-degradation of 4CP.

4CP의 광촉매에 의한 분해반응에서 중간생성물로서 HQ와 HHQ 이외에 benzoquinone과 dihydroxychlorobenzene 등 3~4 종이 더 검출된다고 보고된 바 있으나<sup>21,22)</sup> 본 실험에서는 이들이 거의 검출되지 않았다. 반응시간에 따른 4CP시료의 자외선-가시광선 스펙트럼을 측정된 결과 최초에는 4CP에 의한 흡수가 280 nm에서 최대치로 나타나고 있으나 반응시간이 경과함에 따라 280 nm에서의 흡수 피크가 감소하면서 phenol의 경우와 같이 넓은 띠를 보였다.

·OH 라디칼에 의한 4CP의 산화과정은 아래와 같이 도시할 수 있다.



결국 4CP의 산화과정에 대한 전체 반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다.



### 3.4. 2-chlorophenol(2CP)의 광촉매 반응

0.1 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼입된 TiO<sub>2</sub>를 광촉매로 사용하여 2CP의 분해실험을 한 결과 phenol이나 4CP의 경우와는 다르게 dihydroxychlorobenzene (CHQ), catechol(CT)와 HHQ 등 3 종이 주요 중간 생성물로서 검출되었다.

Fig. 4.는 반응시간에 따른 2CP와 중간생성물들의 농도변화를 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 CHQ와 CT가 주요 중간생성물이며 HHQ는 비교적 미량이 검출되고 있음을 알 수 있다.

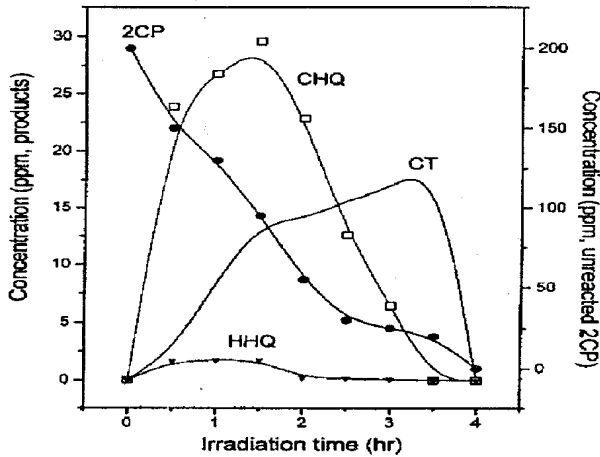
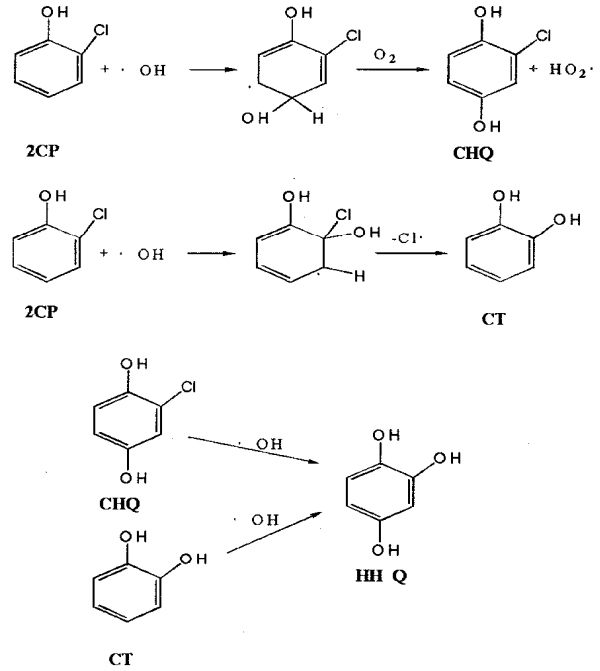


Fig. 4. Concentration change of intermediates during photo- degradation of 2CP.

CHQ의 경우 1시간 30분이 경과한 후에 가장 높은 농도를 나타내며 CT의 경우에는 3시간 30분이 경과한 후에 가장 높은 농도를 나타내는 것으로 보아 CHQ의 생성반응이 CT의 생성반응보다 빠르다는 것을 알 수 있으며 CHQ와 CT는 결국 ·OH 라디칼에 의하여 HHQ로 되며 HHQ는 카르복실산과 카르보닐화합물로 빠르게 분해되어 반응시간 2시간 후에는 미량의 HHQ가 검출되고 있다.

·OH 라디칼에 의한 2CP의 산화분해과정을 도시하면 아래와 같다.

반응시간별로 취한 시료의 자외선-가시광선 스



펙트럼은 2CP의 경우 274 nm에서 최대 흡수 피크 파장을 나타내고 있으며 흡광도가 감소하기 시작하여 반응이 시작된 후 1시간과 2시간 사이에서 가장 현저하게 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다.

## 4. 결 론

0.1 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼입된 TiO<sub>2</sub>를 광촉매로 사용하고 1000 W 고압수은아크램프를 광원으로 하여 phenol, 4-chlorophenol 그리고 2-chlorophenol의 광촉매반응에 의한 분해반응과 그 생성물을 알아보았다. phenol과 4-chlorophenol의 경우에는 주요 중간 생성물이 hydro-*p*-benzoquinone과 1,2,4-benzenetriol이었으며 2-chlorophenol의 경우에는 dihydroxychlorobenzene, catechol이 주요 생성물이며 1,2,4-benzenetriol은 미량 검출되었다. 이러한 광촉매 분해반응에서 생성되는 중간생성물의 종류나 반응시간에 따른 농도 변화는 광촉매의 종류에 따라 크게 달라지는 것을 확인할 수 있었다. ·OH 라디칼에 의한 산화반응에서 4-chlorophenol이 가장 먼저 분해 제거되고 그 다음에 phenol이, 그리고 2-chlorophenol이 분해시키는 데 가장 긴 분해반응시간을 요하였다.

## 참 고 문 헌

- 1) G. Mills and M. R. Hoffman, *Environ. sci. Technol.*, **1993**, 27, 1681.
- 2) C. D. Jaeger and A. J. Band, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 3146.
- 3) A. Fahmi and C. Am. Minot, *J. Phys. Soc.*, **1993**, 47, 11717.
- 4) P. Jaeger and A. Bird, *J. phys. chem.*, **1979**, 83, 3146.
- 5) I. Izumi, W. Dunn, K. wibourn, F. Fran and A. Bird, *ibid.*, **1980**, 84, 3207.
- 6) I. Izumi, F. Fan and A. Bird, *ibid.*, **1981**, 85, 218.
- 7) M. Fujihara, Y. Satoh and T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, 55, 666.
- 8) R. Matthews, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1984**, 80, 457.
- 9) R. Cundall, R. Rudham and M. Salim, *ibid.*, **1983**, 79, 1381.
- 10) G. Munuera, V. Reives-Arnau and A. Saucedo, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 75, 736.
- 11) S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi M. R. Hoffmann, *Trans. Faraday Soc.*, **1994**, 90, 3315.
- 12) K. W. Boer, *Survey of Semiconductor Physics, VanNostrand Reinhold, New York*, **1990**, 249.
- 13) W. Choi, A. Termin and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13669.
- 14) J. Soria, J. C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schivavello and A. Sclafani, *ibid.*, **1991**, 95.
- 15) A. Sclafani, L. Palmisano and M. Schianalle, *Res. Chem. Intermed.*, **1992**, 18, 211.
- 16) L. Palmisano, V. Augugliaro and M. Schivavello, Sclafani, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 6710.
- 17) K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka and A. Itaya, *A. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, 58, 2015.
- 18) E. Lipczynska-Kochany and J. Bolton, *J. Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26, 2524.
- 19) E. Lipczynska-Kochany and J. R. Bolton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1596.
- 20) E. Lipczynska-Kochany and J. R. Bolton, *J. Photochem. Photobiol.*, **1991**, 58, 315.
- 21) N. Peill and M. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 2974.
- 22) S. Martin, C. Morrison and M. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13695.