

## 질소혼입형이산화리탄빛촉매를 리용한 몇가지 물속유기물분해반응의 운동학적연구

김강호, 주혜련

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《기초과학을 발전시키지 않고서는 인민경제 여러 부문에서 나서는 과학기술적문제를 원만히 풀어나갈수 없습니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 138페이지)

질소혼입형  $\text{TiO}_2(\text{N}-\text{TiO}_2)$  빛촉매는 제조원가가 비교적 낮고 보임빛촉매활성을 높일수 있어 주목되는 재료이다.

빛촉매반응의 운동학에 대한 연구는 일정하게 진행되였다. 그러나 여러가지 반응조건에 따라 반응물립새가 달라지므로 서로 차이나는 운동학연구결과들[2, 3]도 발표되고있다. 그중에서 여러가지 유기물질들에 대한  $\text{N}-\text{TiO}_2$ 의 빛촉매반응운동학연구자료는 거의 찾기 힘들다.

우리는 뇨소열분해법으로 제조한  $\text{N}-\text{TiO}_2$  빛촉매를 리용하여 몇가지 물속유기물분해반응에 대한 운동학적연구를 하였다.

### 실험 방법

$\text{N}-\text{TiO}_2$  시료는 선행방법[1]으로 제조하였다.  $\text{TiO}_2/\text{뇨소}=3$ 으로 하여  $600^\circ\text{C}$ 의 암모니아기체속에서 소성한 다음  $420^\circ\text{C}$ 에서 30min동안 공기중소성을 다시 진행하였다.

빛촉매시료박막은 일정한 넓이의 유리판위에 침지도포하여 만들었다. 보임빛은 용액층으로부터 5cm의 거리에서 쏘여주었다.

물속유기물분해실험은 일정한 농도의 유기오염모형물질이 들어있는 수용액에 빛촉매막을 잠그고 암조건에서 10h 방치하여 흡착평형에 도달한 다음 보임빛을 쏘이면서 최대 흡수파장에서 상등액의 흡광도를 측정하는 방법으로 시간에 따르는 빛촉매적분해률을 평가하였다. 분해률은  $R_d=(A_0-A_t)/A_0$ 으로 결정하였다. 여기서  $A_0$ 과  $A_t$ 는 각각 빛쪼임전과 빛쪼임후의 용액의 흡광도이다.

유기물질로는 로다민B, 페놀, 메틸렌청, 메틸오렌지를 리용하였다. 실험에 리용된 시약들은 모두 분석순이다.

시료의 빛흡수특성과 용액의 흡광도는 자외-가시선분광광도계(《UV-2201》)로 측정하였다.  $\text{TiO}_2$ 의 질소흡착은 자동기체흡수분석기(《Quantachrome autosorb iQ-c》)로 측정하였다.

### 실험결과 및 해석

시료제조과정에 공기중소성은 뇨소분해산물을 제거하기 위한것이다. 공기중소성을 했을 때와 하지 않았을 때 시간에 따르는 로다민B(RhB)의 빛촉매적분해률은 그림 1과 같다.

RhB의 초기농도는 5mg/L, 광원은 18W 콤팩트등이며 빛촉매를 용액에 현탁시키고 교반하면서 빛을 쬌어주었다.

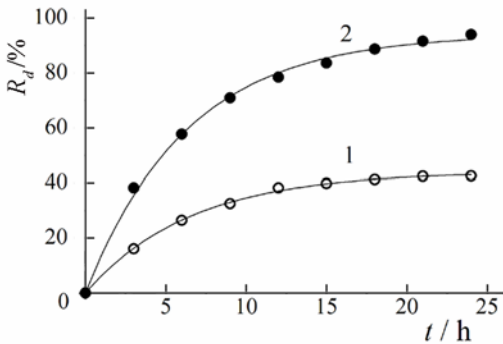


그림 1. 시간에 따르는 로다민B(RhB)의 빛촉매적분해율

1-소성하지 않은것, 2-소성한것

두 경우에 모두  $R_d = R_m(1 - \exp(-kt))$ 에 잘 맞는다. 그 결과를 표 1에 주었다.

이 함수는 1차비가역반응의 속도방정식을 생성물에 관하여 나타낸 식으로서 두 경우가 모두 1차비가역반응의 물림새로 일어난다는것을 보여준다. 여기서  $R_m$ 은 최종분해율,  $k$ 는 속도상수이다. 이것은 선행연구[2]와 일치하는 결과로서 RhB의 빛촉매분해반응은 랭뮤어-힌셀우드(LH)물림새에 따른다는것을 보여준다.

그림 1과 표 1로부터 공기중에서 소성했을 때와 소성하지 않았을 때 반응형태는 변하지 않는다는것을 알수 있다. 이것은 노소열분해산물들이 촉매결면에서 중독작용을 나타내는것이 아니라 단순히 빛흡수중심을 물리적으로 가리우는 역할만 한다는것을 보여준다. 그러므로 이것을 완전히 없애면 보임빛촉매활성이 더 높아질수 있다.

표 1로부터 알수 있는바와 같이 공기중에서 재차 소성하였을 때 속도상수는 커진다. 즉 활성이 더 높아진다고 말할수 있다.

물속유기물의 빛촉매분해반응은 확산의 영향을 받을수 있다. 주로 빛촉매의 기공구조와 비결면적과 관련된 기공내 확산이 영향을 미친다. 그러므로 빛촉매반응이 확산률속인가 결면반응이 확산속인가를 확인해야 한다.

N-TiO<sub>2</sub>의 질소흡탈착등온선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 시료는 중간기공형의 구조로 되어있다.

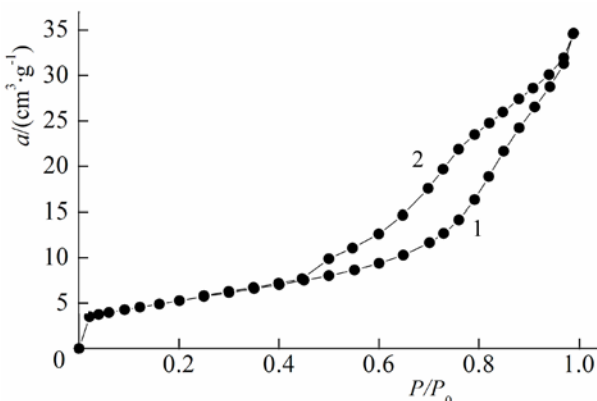


그림 2. N-TiO<sub>2</sub>의 질소흡탈착등온선  
1-흡착, 2-탈착

BET법으로 결정한 비겉면적은  $19.67\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 으로서 비교적 작으며 BJH법으로 결정한 기공분포를 보면 기공직경은  $7\text{nm}$ 정도로써 유기물들이 통과하는데 큰 지장이 없다.

이 결과로부터  $\text{N-TiO}_2$ 의 빛촉매작용에서 기공의 역할은 상대적으로 작다는것을 알 수 있다. 그러므로 물속유기물의 빛촉매적분해에서 기공내확산의 영향은 크지 않다.

또한 실험조건을 볼 때 교반을 진행하면서 빛촉매반응을 진행하였으므로 확산속도는 매우 빠르다고 말할수 있다. 그리고 반응이 확산률속으로 진행된다면 소성했을 때나 하지 않았을 때 RhB의 분해률이 차이나지 말아야 한다. 그림 1에서와 같이 2배이상의 차이를 가지는 사실로부터도 반응은 확산률속이 아니라는것을 알수 있다. 이로부터 주어진 촉매에서 보임빛조임조건에서 물속RhB의 빛촉매적분해반응은 결면반응률속으로 진행되며 따라서 그림 1에서 얻은 결론과 같이 LH물립상에 따른다는것을 알수 있다.

페놀, 로다민B, 메틸렌청, 메틸오렌지를 모형물질로 하여 빛촉매분해실험을 진행하였다. 유기물질의 초기농도는 각각  $1.06 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 이고 광원은 18W 콤팩트등이었다. 빛촉매는 매 물질에 대해 같은 면적( $36\text{cm}^2$ )의 박막을 리용하였다.

물속유기물들의 시간에 따르는 빛촉매적분해률변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 유기물질의 종류에 따라  $\text{N-TiO}_2$ 의 보임빛촉매활성은 차이난다. 메틸오렌지가 제일 쉽게 분해되고 로다민B와 메틸렌청이 유사한 정도로 분해되며 페놀의 분해가 제일 힘들다. 이러한 경향성은 유기물질의 구조와 반응중심과 관련이 있다.

그림 4에 실험에 리용된 유기물질들의 구조를 주었다.

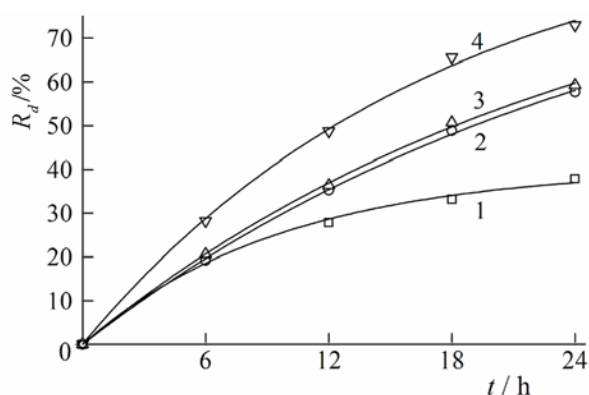
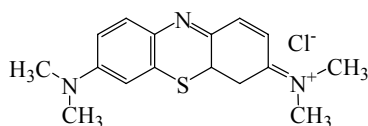
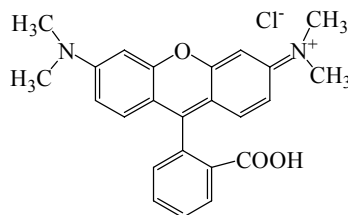


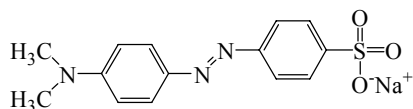
그림 3. 물속유기물들의 시간에 따르는 빛촉매분해률변화  
1-페놀, 2-RhB, 3-메틸렌청, 4-메틸오렌지



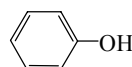
메틸렌청



로다민B



메틸오렌지



페놀

그림 4. 실험에 리용된 유기물질들의 구조

메틸오렌지(MO)는 아조물감이며 아조기( $-\text{N}=\text{N}-$ )에 의해 색을 띤다. 즉 보임빛을 쪼일 때 빛촉매적분해가 일어나는 기본반응중심은 아조기라고 말할수 있다. MO는 빛촉매활성점에 흡착할 때 구조적인 리페장애가 크지 않다. 따라서 보다 쉽게 분해될수 있다고 본다.

메틸렌청(MB)과 RhB는 다같이 시아닌계물감이다. 두 물질이 구조가 크게 차이남에도 불구하고 빛촉매적분해률이 유사한 경향을 나타내는것은 이 물질들의 반응중심이  $N^+$  위치라는것을 보여준다. 이 위치를 통해 빛촉매의 활성점에 흡착할 때 두 물질은 유사한 립체장애를 받게 되며 따라서 반응물립새도 같다.

페놀은 구조적으로 안정한 벤졸고리를 가지고있으므로 쉽게 분해되지 않는다.

그림 3의 변화형태는 그림 1과 유사하다. 그림 1에서 리용한 함수형태로 계산한 운동학파라메터들은 표 2와 같다.

표 2. 몇가지 유기물질의 빛촉매분해반응운동학파라메터

유기물질	$R_m/\%$	$k/h^{-1}$	$r^2$
페놀	40.5	0.102 6	0.994 8
로다민B	98.8	0.037 0	0.999 4
메틸렌청	96.5	0.040 2	0.999 1
메틸오렌지	99.1	0.057 2	0.998 0

표 2에서 보는바와 같이 최종분해률은 페놀<메틸렌청<로다민B<메틸오렌지의 순서로 커진다. 이것은 유기물분자들의 구조적인 안정성과 관련된다고 말할수 있다.[3] 보다 안정한 구조를 가질수록 분해되기 힘들다. 실험에 리용

된 유기물질시료들가운데서 페놀은 가장 안정한 구조를 가지고있으므로 최종분해률이 제일 작다.

속도상수가 커지는 순서는 로다민B<메틸렌청<메틸오렌지<페놀인데 분자량이 작아지는 순서와 거의 일치한다.

큰 분자는 빛촉매결면에 흡착할 때 립체장애를 받으며 확산속도도 느리다. 그러므로 빛촉매의 모든 활성점에 다 흡착하지 못하며 흡착속도도 빠르지 못하다. 이런 리유로 하여 반응속도가 느려지며 그 결과가 속도상수에 반영되게 된다.

이로부터  $N-TiO_2$  빛촉매박막을 리용할 때 속도상수에는 물속단계인 결면반응뿐 아니라 확산이나 흡착단계도 일정하게 반영되어있다고 말할수 있다.

표 1과 2에서 로다민B의 빛촉매적분해반응속도상수가 다르다. 즉 균일하게 현탁된 빛촉매반응계에서 반응속도는 박막을 리용하는 경우보다 더 빠르다.[4] 그러므로 빛촉매박막을 리용할 때에는 확산의 영향이 최소로 되도록 해당한 조건을 지어주어야 한다.

## 맺 는 말

$N-TiO_2$ 을 리용하여 보임빛조임조건에서 물속유기물을 분해할 때 빛촉매반응은 랭뮤어-힌셀우드물립새에 따른다.

물속유기물의 크기와 빛안정성, 확산속도는 빛촉매반응에 일정한 영향을 미친다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김강호; 조선민주주의인민공화국 과학원통보, 2, 55, 주체105(2016).
- [2] M. Pelaez et al.; Applied Catalysis, B 125, 331, 2012.
- [3] S. H. Liu et al.; Applied Energy, 100, 148, 2012.
- [4] S. Bagwasi et al.; Applied Surface Science, 264, 139, 2013.

## **Kinetic Study on Degradation Reaction of Several Organic Compounds in Water Using N-Doped Titanium Dioxide Photocatalyst**

*Kim Kang Ho, Ju Hye Ryon*

In visible light irradiation, the photocatalytic reaction corresponds with Langmuir-Hinshelwood mechanism when the several organic compounds in water are photocatalytic degraded with N-TiO<sub>2</sub>. Then the photocatalytic reaction may be influenced by size and photostability of organic compound and its diffusion rate.

Key words: photocatalyst, degradation, organic compound