

TiO<sub>2</sub> 졸을 이용한 수중 Humic Acid의 광산화  
-화학적 산화법에 의한 부식산의 분해처리 기술에 관한 연구(I)-

석상일 · 안복엽 · 김미선 · 서태수 · 이동석\*

한국화학연구소 화학소재 연구부  
\*강원대학교 환경공학과

(2000년 2월 7일 접수, 2000년 3월 17일 채택)

Photo-oxidation of Aqueous Humic Acid using TiO<sub>2</sub> Sols  
-Characterization of Humic Acid in the Chemical Oxidation Treatment(I)-

Sang Il Seok · Bok Yeop Ahn · Mi Sun Kim · Tae Soo Suh · Dong Seok Rhee\*

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology*  
*\*Department of Environmental Engineering, Kangwon National University*

ABSTRACT

The photo-oxidation of an aqueous humic acid solution using TiO<sub>2</sub> sols, which is transparent in visible range, was studied. The TiO<sub>2</sub> sols were prepared by a process wherein hydrogen peroxide was added to a gel of TiO(OH)<sub>2</sub> originated from hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>, and the resulting titanium peroxo solution(TPS) was heated. The concentration of TiO<sub>2</sub> used for photo-oxidation was about 100ppm, determined by comparing the photoluminescence(PL) intensity measured as a function of TiO<sub>2</sub> concentration. TiO<sub>2</sub> sols aged at 100°C for more than 12h were found to exhibit a maximum rate in photocatalytic decomposition of humic acid, and the efficiency was better than that of Degussa P25. In addition, the resulting aqueous humic acid after photocatalytic decomposition with sols had an excellent transmittance of visible light, while that treated with Degussa P25 was still turbid, caused by TiO<sub>2</sub> particles.

## 요약문

가시광 영역에서 투명한  $TiO_2$  졸을 이용하여 수중 humic acid의 광분해 특성을 고찰하였다.  $TiO_2$  졸은  $TiCl_4$  용액의 가수분해 침전물인  $TiO(OH)_2$ 를  $H_2O_2$ 와 반응시켜 titanium peroxo solution (TPS)을 제조한 후, 이 용액을 온도와 시간의 함수로 열처리하여 제조하였다. Humic acid의 광분해를 위하여 사용된 졸의 적정 농도는 100ppm 전·후이었으며, photoluminescence(PL)를 이용하여 결정되었다.  $TiO_2$  졸의 humic acid에 대한 광촉매 효능은 TPS를 100°C에서 12시간 이상 열처리한 졸을 이용할 때 가장 높았으며, 상용되고 있는 Degussa P25 보다 우수한 것으로 나타났다. 또한 상용의 분말로부터 유도된 현탁 반응은 처리수가  $TiO_2$ 로 인해 높은 탁도를 나타내는 반면, TPS로부터 유래한 졸은 거의 탁도를 나타내지 않고 높은 투명성을 보였다.

주제어 :  $TiO_2$  졸, Photoluminescence, Anatase, Humic Acid, 광촉매 효능

## 1. 서론

수중에는 다양한 종류의 오염물질이 존재하는데, 그 중에서도 부식질(humic substances: HS)은 동·식물의 사체나 잔류물들이 미생물에 의해 분해되는 과정에서 천연적으로 합성되는 유기고분자 물질로서 일반 수환경에 널리 분포되어 있는 자연발생적인 오염물질이다.<sup>1)</sup> 부식질은 수환경에 존재하는 용존 유기물(DOC)의 약 20~80%를 차지한다.<sup>2)</sup> 이러한 부식질은 수처리 과정에서 응집공정을 교란하거나, 활성탄 흡착공정에서 비가역적 흡착의 원인이 되기도 하며, 상수처리에서의 염소살균 공정에서 THMs 및 유해성 유기염소계 화합물을 생성하는 등의 문제를 야기한다.<sup>3)</sup>

이에 따라 상수 원수 및 폐수에 포함된 부식질의 효과적인 제거 및 기타 유기물들을 제거하기 위한 방법으로서 최근 광촉매 반응을 이용한 광산화 분해에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>4~7)</sup>

광자와 광촉매를 이용한 정수공정은 광자에너지가 조사된 반도체 표면에서 생성된  $OH\cdot$ 과  $O_2\cdot^-$  등의 산화력이 큰 라디칼을 이용하여 유기물을  $CO_2$ 와  $H_2O$ 로 분해하여 제거하는 방법이다.<sup>8)</sup> 광산화반응에 사용하는 광촉매는  $SiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$  등이 있으나 광자에 대한 활성과 안정성의 측면에서  $TiO_2$ 가 가장 많이 연구되고 있다. 또한 산화탄 광촉매는 광촉매의 부수적인 효과로서 항균, 탈취, 방오,

초친수성 등의 다양한 기능을 가지고 있어 산업계 전반에 걸쳐서 많은 응용 제품이 나오고 있다. 특히 일상에 존재하는 태양광이나 형광등에 의해서도 광촉매 반응을 일으킨다는 점과, 화학적으로 안정하고 내마모성이 우수하다는 점에서 관심이 집중되고 있다. 그러나 실제 적용에 대해서는 아직도 해결해야 할 여러 문제들을 가지고 있다.

일반적으로 광촉매를 이용한 정수공정은 현탁법과 코팅법으로 나눌 수 있다.<sup>9~11)</sup> 코팅법은 광반응 후 광촉매를 회수하는 번거로움은 해결할 수 있지만, 미세한 분말을 현탁시켜 반응시키는 현탁 처리보다 접촉 효율이 떨어질 것으로 기대된다. 유기물의 분해속도를 높이기 위해서는 광원과 시료 및 광촉매의 접촉면적을 극대화할 수 있는 미세한 분말의 사용이 바람직하다. 그런 점에서 나노 크기의 졸을 사용하거나 졸을 이용한 코팅법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>12~14)</sup> 그리고 UV를 이용한 처리 공정에서의 최대의 단점은 유기물 분해속도가 낮아 고농도의 폐수에 적용이 어렵다는 것이다. 이 문제의 해결을 위해서는 아직도 많은 연구가 필요할 것이다. 또한  $TiO_2$  분말을 이용한 현탁처리의 경우  $TiO_2$ 에 의한 탁도로 인해 광분해 후  $TiO_2$ 를 제거할 필요가 있다. 본 연구에서는 가시광 영역에서 투명하여 탁도를 나타내지 않는 결정성  $TiO_2$  초미세 졸 용액을 사용하여 humic acid의 광분해 특성에 대하여 조사하였으며, 광분해 효율은 상용의 Degussa P25 분말과 비교하였다.

## 2. 실험방법

전반적인 졸 제조 과정을 Fig. 1에 나타내었다. TiCl<sub>4</sub>(Junsei Chemical Co.) 용액을 얼음 증탕 하에서 H<sub>2</sub>O로 가수분해하여 TiOCl<sub>2</sub> 수용액을 얻었다. 이 용액을 암모니아수로 침전시킨 겔을 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 용해하여 TPS(Titanium peroxo solution)을 얻었으며, TPS를 80~120℃에서 2~24시간 열처리하여 TiO<sub>2</sub> 졸을 제조하였다.

TiO<sub>2</sub> 졸을 이용한 광반응 장치는 직경 5 cm, 높이 30 cm의 pyrex 유리관을 이용하여 실험실에서 자체 제작하였다. 관 중심부로 파장 254 nm를 주파장으로 방출하는 10 W 저압 수은램프를 장치하였다. 광촉매 반응의 모델 시료로서 humic acid(Aldrich Co.)를 사용하였으며, 광조사 반응시에는 공기를 250 cm<sup>3</sup>/min으로 주입하였다. 또 자외선 램프와의 접촉효율을 향상시키기 위하여 미량펌프를 이용하여 시료를 1000 cm<sup>3</sup>/min으로 순환시켰다. 실험에 사용한 광반응 장치의 형태 및 규격을 Fig. 2에 나타내었다.

졸 제조과정에서 나타나는 졸의 입자크기는 dynamic light scattering법 (Photal Otsuka Electronic Co., ELS 8000)으로 측정하였다. 또한 졸 입자의 형태는 투과전자 현미경(Phillips CM20P/

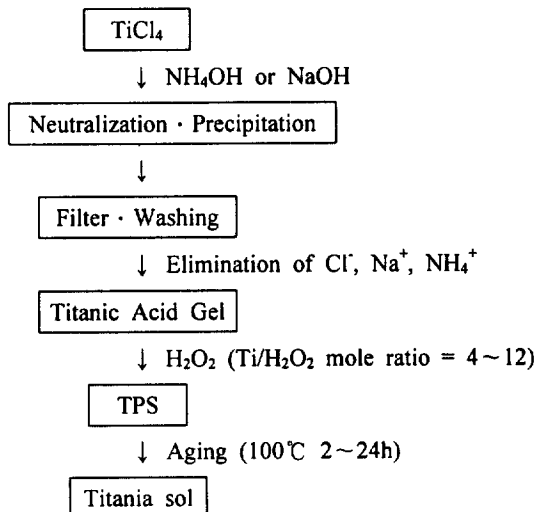


Fig. 1. A schematic diagram of the sol preparation procedure.

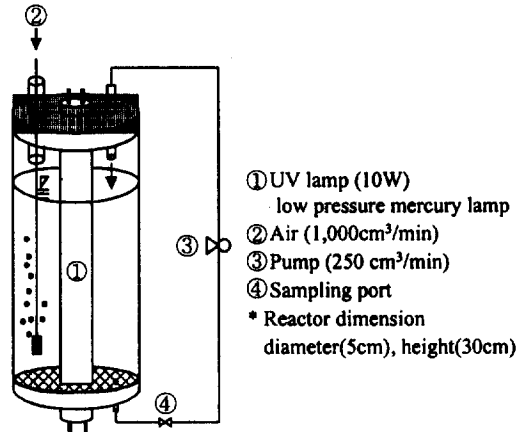


Fig. 2. The photo-reactor designed for the UV/TiO<sub>2</sub> process.

STEM)으로 관찰하였다. 전구체 용액 및 졸 용액의 점도는 25℃에서 오스트발트 점도계를 이용하여 확인하였으며, 생성된 졸의 결정형은 졸 용액을 건조한 후 X-선 회절분석기(Rigaku제 모델 D/Max IIIB)를 이용하였다. 수용액상에서 나타나는 졸의 발광특성은 photoluminescence(PL)를 이용하여 210 nm에서 여기(excitation)시킨 후 300~900 nm에서 나타나는 발광(emission) 강도를 측정하였다. 졸의 humic acid에 대한 광분해 효율은 COD<sub>Cr</sub>(표준법) 및 UV/VIS 흡광도(UV2401PC, Shimadzu)를 이용하여 분석하였으며, 졸에 의한 측정오차를 배제하기 위하여 한외여과장치(Amicon Co.)를 이용하여 TiO<sub>2</sub> 졸 입자를 제거한 후 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 졸 제조시 TPS의 열처리에 따른 졸의 점도 및 입자크기의 변화

0.2M의 TiOCl<sub>2</sub> 수용액을 암모니아수로 침전시킨 겔을 과산화수소로 용해하여 titanium peroxo solution(TPS)을 제조하였다. TPS를 100℃에서 24시간 열처리한 졸 입자에 대하여 투과전자 현미경으로 관찰한 입자형상을 Fig. 3에 보였다. 졸 입자의 형상은 침상형으로 약 20~30 nm의 입자크기

Fig. 3. TEM photograph of sol aged at 100°C for 24 h.

를 가지고 있었다. 투과전자 현미경으로 관찰한 졸의 입자크기는 dynamic light scattering 법으로 측정된 결과와 잘 일치했다. TPS의 열처리 시간에 따른 졸의 점도 및 dynamic light scattering 법으로 측정된 입자크기의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 졸 입자의 크기 및 점도는 열처리 시간을 증가시킴에 따라 감소하였으며, 100°C에서 10시간 이상 열처리한 후에는 입자크기 약 25 nm, 점도 0.8 cps로 안정화되었다. 이 경향은 열처리 온도 80°C에서 100°C까지 유사하게 나타났으며, 열처리 온도가 낮을수록 졸의 입자 및 점도가 안정화되는 시간이 길어졌다. 반면에 TPS 용액을 120°C 이상에서 열처리하면 졸 입자가 급격히 성장·응집하여 침전되는 현상이 나타났다. 열처리 온도와 시간에 따른 졸 입자의 크기 및 점도 변화에 대한 이러한 경향은 titania 겔 수용액의 열처리로 anatase형 결정성 졸을 제조할 때와 다른 현상이다.<sup>15)</sup> 이것은 무정형 titania 겔이 2차 가수분해하여 결정성 TiO<sub>2</sub> 졸로 되는 일반적인 과정과 다르게, (O=Ti(OH)<sub>2</sub>)과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 반응하여 생성된 비교적 점성이 큰 O=Ti(OH)(OOH)이 서로 중합하여 약 300 nm의 중합체를 형성하고 있으며, 이 중합체는 열처리 과정에서 축·중합하여 결정성 TiO<sub>2</sub>로 생성되는 것으로 판단된다.<sup>16)</sup>

### 3.2. TiO<sub>2</sub> 농도에 따른 PL 변화 및 졸의 농도에 따른 광촉매 효율의 변화

광촉매 반응에 있어서 졸의 농도에 따른 광촉매

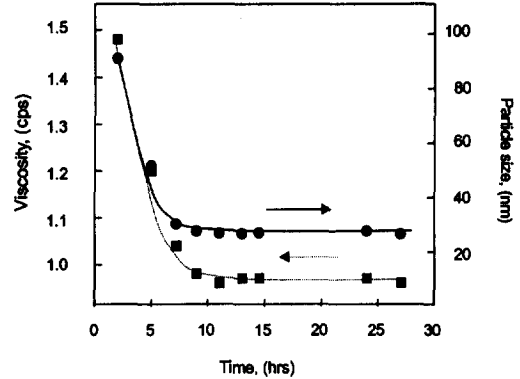


Fig. 4. The variation of viscosity and particle size of 0.1M sol aged at 100°C as a function of time.

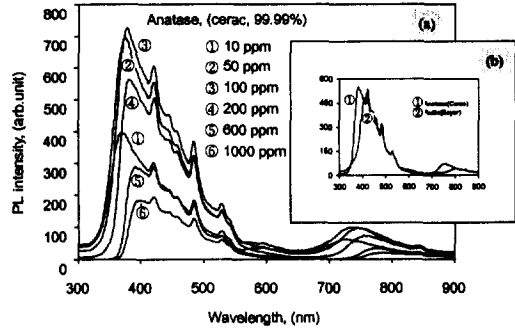


Fig. 5. The photoluminescence(PL) spectra for an aqueous solution containing a different TiO<sub>2</sub> contents.

효능의 변화에 대하여 고찰하였다. 시료는 humic acid를 적정 농도로 제조하여 이용하였다. 광촉매 반응을 위한 적정 TiO<sub>2</sub> 농도를 구하기 위하여 상용 anatase(Cerac Co.) 분말을 각각 10~1000 ppm의 농도로 수중에 분산시켜 photoluminescence (PL)를 측정하였다. Fig. 5는 TiO<sub>2</sub> 분말의 현탁액에 대하여 파장 210nm에서 여기시키고 300~900 nm에서 나타나는 발광 스펙트럼의 상대적 강도를 농도의 함수로 측정한 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 TiO<sub>2</sub> 분말의 농도가 증가함에 따라 PL 강도도 증가하다가, TiO<sub>2</sub> 농도 100 ppm 이상에는 TiO<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 오히려 PL 강도가 낮아지고 있다. 이것은 광촉매 분해를 위한 최적 TiO<sub>2</sub> 농도가 존재한다는 것을 의미하며, 이러한 PL 측정으로부터 약 100 ppm 전·후의 TiO<sub>2</sub> 농도에서 가장

높은 광분해 효율을 나타낼 것으로 예상된다. 왜냐하면 PL에서 보는 바와 같이 외부 광에너지에 의해 여기되어 PL 강도의 변화를 주는 것과 외부에너지를 받아 광분해를 위한 자유 라디칼을 생성하는 양이 서로 대응되기 때문이다. 참고로 Fig. 5에서 보인 TiO<sub>2</sub> 발광 스펙트럼 중 약 385 nm에서 나타나는 주피크는 anatase의 밴드 갭 에너지인 3.2 eV와 일치하며, 415 nm에서 나타나는 피크는 anatase에 혼합된 rutile의 의하여 일어나는 발광 피크인 것으로 판단된다.

PL 측정에서 예측한 바와 같이 본 연구에서 제조한 졸의 농도에 따른 광촉매 분해 효율의 영향을 살펴보기 위하여 광반응 전·후 시료의 흡광도 및 COD<sub>cr</sub>을 분석하였다. Humic acid는 190~900 nm의 UV/VIS 영역에서 특수한 흡수파장을 나타내지는 않았다. 전반적으로 가시광선 영역에서는 낮은 흡광도를 나타내었으며, 짧은 파장으로 갈수록 흡광도가 증가하는 일관성을 보였다. 또한 humic acid의 농도가 증가함에 따라 각 파장에서의 흡광도가 선형적으로 증가하였으며, 흡광도가 감소할수록 humic acid가 나타내는 고유한 자황색의 색상이 줄어들었다. 상수처리에서는 humic acid가 나타내는 이러한 색상의 제거가 수질의 질적인 측면에서 중요한 요소가 된다. 그러므로 흡광도가 줄어든 것은 광반응에 의한 초기 시료의 유기물의 감소에 대한 직접적인 정보는 아니지만, 오염물의 제거에 대한 간접적인 지표가 될 수 있다. TiO<sub>2</sub> 졸은 TPS를 12시간 열처리한 졸을 이용하였다. 졸의 농도 범위를 10~1000 ppm으로 제조하여 120분 동안 각각 광반응시킨 후 humic acid가 나타내는 흡광도의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 졸의 농도를 증가시킬수록 각 파장에서의 흡광도는 감소하였다. 특히 250~600 nm 사이의 파장에서 비교적 큰 감소율을 나타냈으며, 졸의 농도를 100 ppm 이상으로 증가시킬 경우에는 흡광도 감소율의 변화는 아주 작은 것으로 관찰되었다. 그러므로 광반응을 위한 졸의 적정농도는 100 ppm 전·후인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 졸의 농도에 따른 PL 스펙트럼에서 예측한 결과와 일치했다(Fig. 5 참조).

졸의 농도를 10~1000 ppm으로 조제하여 120분

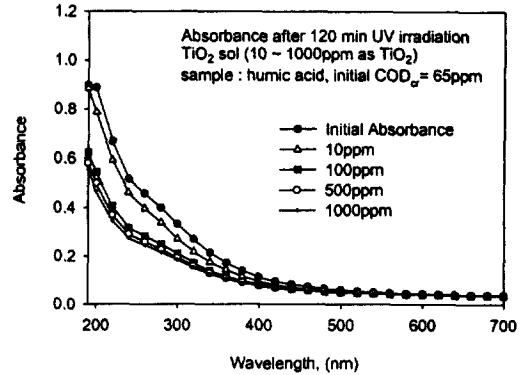


Fig. 6. UV/VIS absorption profiles for the solution after irradiating UV for 120 min with an aqueous humic acid containing a different sol concentration.

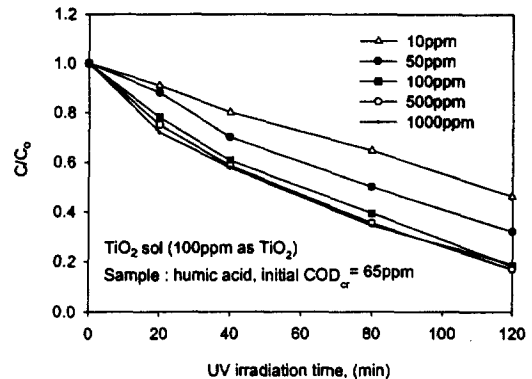


Fig. 7. The variation of COD<sub>cr</sub> for an aqueous humic acid containing a different sol concentration under UV irradiation.

동안 각각 광반응시킨 후 humic acid가 나타내는 COD<sub>cr</sub>의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. COD<sub>cr</sub>은 시료내 유기물의 간접적 지표로서 광반응 전·후 시료의 분해정도를 판단하는데 흔히 사용된다. 시료는 humic acid를 COD<sub>cr</sub> 65±5 ppm으로 조제하였다. 광조사 시간이 증가함에 따라 COD<sub>cr</sub>은 점차 감소하였다. 120분 UV 조사 후 졸 농도에 따른 COD<sub>cr</sub>의 제거율을 비교해 보면, 10 ppm을 사용할 시에는 초기 COD<sub>cr</sub>의 약 50%가 제거되는 것으로 나타났으며, 졸 농도를 증가시키에 따라 증가하여 100 ppm을 사용할 경우에는 초기 COD<sub>cr</sub>의 약 80%가 제거

되는 것으로 나타났다. 특히 100 ppm 이상의 졸을 사용할 경우에도 COD<sub>cr</sub>의 제거율은 크게 향상되지 않는 것으로 나타났는데, 이것은 흡광도 및 PL 측정 결과에서 예측한 결과와 일치했다. COD<sub>cr</sub> 분석 결과에서도 흡광도 분석결과와 마찬가지로 광반응시 TiO<sub>2</sub> 졸의 적정농도는 100 ppm 전·후인 것으로 판단된다.

### 3.3. TPS의 열처리 시간에 따른 TiO<sub>2</sub> 졸의 Humic Acid에 대한 광산화 효율의 변화

TPS를 100°C에서 2~24시간 열처리하면서 나타나는 TiO<sub>2</sub> 졸의 형광특성 및 결정형의 변화를 humic acid에 대한 광촉매 효능과 관련하여 고찰하였다. TPS의 열처리 시간에 따른 PL 스펙트럼 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 열처리 시간을 증가시킴에 따라 상대적 PL 강도가 증가하였고, 스펙트럼의 주된 피크가 왼쪽으로 약간 이동하는 경향이 관찰되었다. 이것은 다음에 보일 Fig. 9의 X-선 회절 분석에서도 볼 수 있지만 TPS의 열처리 시간이 증가함에 따라 표면의 구조가 무정형에서 결정형으로 바뀌어 가고 있음을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 약 24시간 열처리 후에는 415 nm에서 주피크를 나타내는 rutile의 전형적인 형광 스펙트럼과 유사한 특성을 보였다(Fig. 5(b) 참조).

TPS의 열처리에 따른 이러한 TiO<sub>2</sub> 졸 입자의 결

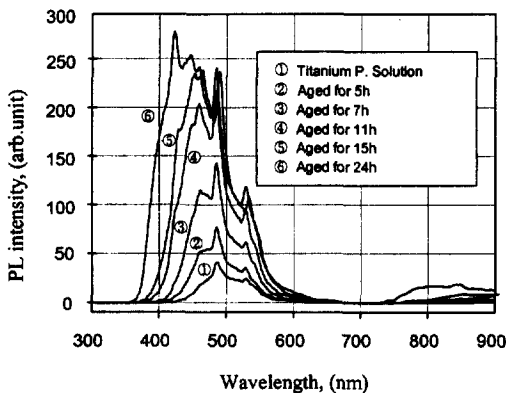


Fig. 8. The photoluminescence(PL) spectra of sols aged at 100°C as a function of time.

정형 정보를 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다(Fig. 9). 그림에서 보는 바와 같이, 열처리 전의 TPS는 무정형을 보이고 있다. 그러나 6시간 이상 열처리할 경우에는 anatase의 결정형이 나타내는 회절 패턴을 보이고 있으며, 열처리 시간이 증가함에 따라 상대적인 회절 강도가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상으로 미루어 볼 때, TPS의 열처리에 의해 생성되는 TiO<sub>2</sub> 졸은 TiO(OH)<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 반응에 의해 생성된 TiO(OH)(OOH) 중합체가 TiO<sub>2</sub>로 변화되는 과정이라고 판단할 수 있다.<sup>16)</sup> 그러므로 고효율의 광활성을 기대하기 위해서는 6시간 이상 열처리한 졸을 이용할 필요가 있으며, TPS의 열처리 시간에 따라 오염물의 처리에 대한 광활성이 다르게 나타날 것으로 판단된다. 여기서 매우 특징적인 현상은 XRD로 분석한 TiO<sub>2</sub> 졸 분말의 결정형태는 anatase이지만, 수용액상의 PL 분석에서는 rutile이 나타내는 발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 일반적으로 PL은 입자의 표면 구조에 민감하게 반응한다고 알려져 있지만 이것에 대한 정확한 이유에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다. 다만 결정형태의 이러한 상반된 결과로 미루어 볼 때, 졸에 분산된 TiO<sub>2</sub> 입자의 전체적인 구조는 anatase이지만 입자표면은 rutile과 비슷한 특성을 가지고 있다고 생각된다.<sup>17)</sup>

TPS의 100°C에서의 열처리 시간에 따른 광효율의 변화를 흡광도와 COD<sub>cr</sub>을 이용하여 분석하였다. UV를 단독으로 조사하였을 경우와, TiCl<sub>4</sub>로부터 제조한 졸 및 Degussa P25를 사용했을 경우를 비

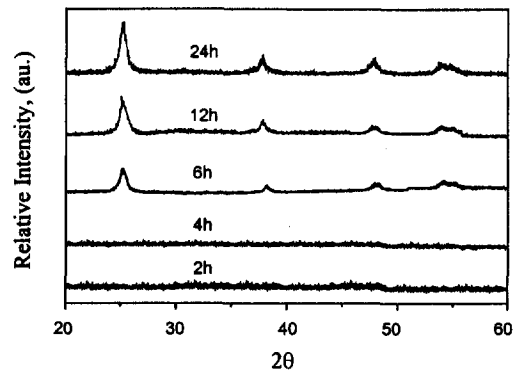


Fig. 9. XRD patterns of powders obtained by drying solvent at 90°C after aging at 100°C as a function of time.

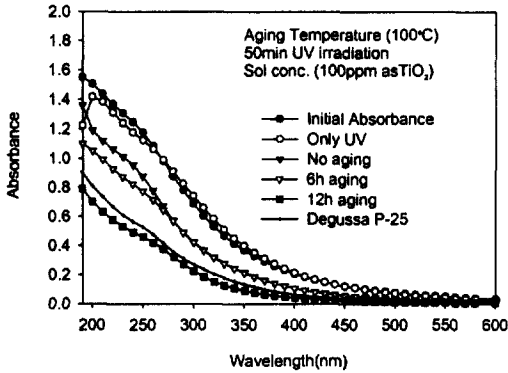


Fig. 10. The comparison of UV/VIS absorption on the solution after irradiating UV for 50 min with an aqueous humic acid containing a different TiO<sub>2</sub>.

교·분석하였다. 각각의 광반응에 있어서 50분 광조사 후 흡광도의 변화를 Fig. 10에 나타냈다. TiO<sub>2</sub> 졸의 첨가없이 UV 단독 반응의 경우는 초기의 흡광도에 비교하여 거의 변화가 없었다. 반면에 졸을 첨가한 후 광반응시킨 경우에는 50분 처리한 후 흡광도가 190~600 nm의 전 파장에 걸쳐 전반적으로 감소하였다. 이러한 흡광도 감소율은 졸의 열처리 시간이 증가함에 따라 증가하였으며, 100°C에서 12시간 열처리한 졸은 상용되는 Degussa P25 보다 광효율이 높은 것으로 나타났다.

TPS를 100°C에서의 12시간 열처리한 졸을 이용하여 20~120분 동안 광반응시킨 후 흡광도의 변화를 Fig. 11에 나타냈다. Fig. 11(a)에 보인 바와 같이 humic acid의 흡광도는 UV 조사시간을 증가시키며 따라 선형적으로 감소하였다. 특히 250~600 nm 사이의 파장에서 비교적 큰 감소율을 나타냈다. 120분 광조사 후 350 nm에서의 흡광도 감소를 비교해 보면, 초기 흡광도 0.4에서 40분 광조사 후에는 약 60%, 120분 후에는 약 90% 이상의 흡광도가 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 11(b)). 광조사에 따른 이러한 흡광도의 감소는 COD<sub>cr</sub> 감소에 비하여 매우 빨리 일어나며, 흡광도의 감소와 더불어 humic acid의 수용액에서 나타나는 고유한 색상인 자황색이 완전히 사라졌다.

TPS의 100°C에서의 열처리 시간에 따른 COD<sub>cr</sub>의 변화를 Fig. 12에 나타냈다. UV를 단독으로 조

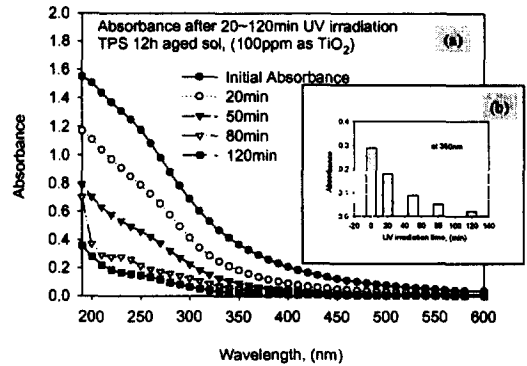


Fig. 11. UV/VIS absorption profiles measured as a function of time under UV irradiation with an aqueous humic acid containing sol aged at 100°C for 12 h.

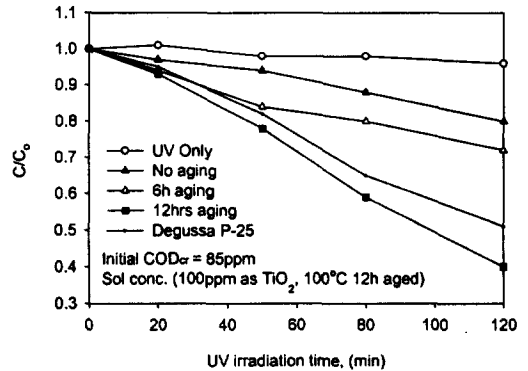


Fig. 12. The variation of COD<sub>cr</sub> on the an aqueous humic acid containing a different TiO<sub>2</sub> with UV irradiation.

사하였을 경우와, TiCl<sub>4</sub>로부터 제조한 졸 및 Degussa P25를 사용했을 경우를 비교·분석하였다. 모든 경우에 있어서 광조사시간이 증가함에 따라 COD<sub>cr</sub>이 선형적으로 감소하였다. 120분 광조사한 후 COD<sub>cr</sub>을 비교해 보면, 졸의 첨가없이 UV 단독 반응의 경우는 초기의 COD<sub>cr</sub>에 비교하여 거의 제거되지 않았다. 반면에 TiO<sub>2</sub> 졸을 첨가한 후 광반응시킨 경우에는 COD<sub>cr</sub> 제거율이 매우 향상되는 것으로 나타났다. 이러한 COD<sub>cr</sub> 제거율은 졸의 제조시 TPS의 열처리 시간이 증가함에 따라 증가하였으며, 12시간 열처리한 졸을 이용하여 120분 광조사한 후에는 COD<sub>cr</sub> 제거율이 60% 이상으로 상용되는 Degussa

P25 보다 광효율이 높은 것으로 나타났다.  $TiCl_4$ 로부터  $TiO_2$  졸의 제조시 TPS를 열처리함으로써 나타나는 이러한  $COD_{cr}$  제거율 및 흡광도 감소율의 변화는 앞에서 언급한 PL 분석 및 XRD 분석에서 예측한 결과와 잘 일치한다. 즉, PL 분석에서 TPS의 열처리 시간이 증가함에 따라 PL 강도가 증가하였다(Fig. 8. 참조). 또한 XRD 분석에서 열처리하지 않은 TPS는 무정형이었고, 6시간 이상 열처리할 경우 anatase의 결정형이 나타났다. 이로부터  $TiO_2$ 를 이용한 유기물의 광분해는  $TiO_2$ 의 물성과 밀접한 연관을 가지고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

가시광 영역에서 투명한  $TiO_2$  졸을 이용한 humic acid 수용액의 광분해 특성 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.  $TiO_2$  현탁액의 농도에 따른 PL 측정으로부터 광분해를 위한 최적  $TiO_2$  농도는 100 ppm 전·후인 것으로 예측되었으며, 실제 제조된 졸을 이용하여 humic acid의 광분해 실험을 수행한 결과와도 일치하였다.  $TiO_2$  졸의 humic acid에 대한 광촉매 효능은  $100^\circ C$ 에서 12시간 이상 열처리한 졸을 이용할 때가 가장 높았으며, 상용되고 있는 Degussa P25 보다 우수한 것으로 나타났다. 또한 Degussa P25의 상용 분말을 사용한 humic acid의 광촉매 처리수는  $TiO_2$  입자 분산에 의한 높은 탁도를 나타내는 반면에 본 실험에서 제조한 졸을 이용한 광촉매 처리수는 거의 탁도를 나타내지 않고 높은 투명성을 보였다.

#### 사 사

공저자 중 이동석은 1997년도 한국학술진흥재단(대학부설연구소과제 : 과제번호 :0897082-1-2) 연구비 지원에 대하여 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Aiken, G. R., Mcknight, D. M., Wershaw,

R. L., Maccarthy, P., Humic substances in soil, sediment, and water, John Wiley & Sons, New York, pp. 1~12(1985).

2. 안복엽, 소양호에서 추출한 수중부식질(AHS)의 오존처리 특성, 강원대학교 석사학위논문, pp. 3~6(1999).

3. Boyce, S. D. and Hornig, J. F., "Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid," *Environ. Sci. Technol.*, **17**(4), 202~211 (1983).

4. Arai, H., Arai, M. and Sakumoto, A., "Exhaustive degradation of humic acid in water by simultaneous application of radiation and ozone," *Water Res.*, **20**(7), 885~891(1986).

5. Kim, D. H. and Anderson, M. A., "Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous  $TiO_2$  thin film electrode," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(3), 479~483 (1994).

6. Yamashita, H., Ichihashi, Y., Harada, M., Stewart, G., Fox, M. A., Anpo, M., "Photocatalytic degradation of 1-octanol on anchored titanium oxide and on  $TiO_2$  powder catalysts," *J. Catalysis*, **158**, 97~101(1996).

7. Tanaka, K., Abe, K. and Hisanaga, T., "Photocatalytic water treatment on immobilized  $TiO_2$  combined with ozonation," *J. Photochem. photobiol. A: Chem.*, **101**, 85~87(1996).

8. 강준원, "오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화처리 공정의 kinetic에 관한 연구," 대한환경공학회지, **15**(2), 501~510(1993).

9. Kishimoto, H., Takahama, K., Hashimoto, N., Aoi, Y. and Deki, S., "Photocatalytic activity of titanium oxide prepared by liquid phase deposition," *J. Mater. Chem.*, **8**(9), 2019~2024(1998).

10. Serpone, N., Lawless, D. and Khairut-



- dinov, R., "Subnanosecond relaxation dynamics in TiO<sub>2</sub> colloidal sols (Particle Sizes  $R_p=1.0\sim 13.4$  nm) relevance to heterogeneous photocatalysis," *J. Phys. Chem.*, **99**, 16655~16661(1995).
11. Mikula, M., Brezova, V., Ceppan, M., Path, L. and Karrinsky, L., "Comparison of photocatalytic activity of sol-gel TiO<sub>2</sub> and P 25 TiO<sub>2</sub> particles supported on commercial fiberglass fabric," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 615~616(1995).
  12. Liu, Y. and Claus, R. O., "Blue light emitting nanosized TiO<sub>2</sub> colloids," *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5273~5274(1997).
  13. Ichinose, H., Terasaki, M. and Katsuki, H., "Synthesis of peroxo-modified anatase sol from peroxo titanate solution," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**, 715~718(1996).
  14. Suehiro Ohkubo, Kazuhiro Murakami, Hiroyuki Sei, and Gyoichi Nogami, "Photoelectrochemical properties of anatase and rutile films prepared by sol-gel method," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(3), 660~663(1994).
  15. Bischoff, B. L. and Anderson, M. A., "Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase TiO<sub>2</sub>," *J. Chem. Mater.*, **7**, 1772~1778(1995).
  16. 석상일, 김미선, 서태수, 곽중협, 김효중, "중성 수용액상에서 titania 졸 생성," 한국요업학회지, **36**(11), 1178~1182(1999).
  17. 석상일, 김미선, 서태수, 곽중협, 김효중, "Titania 졸의 광발광 특성," 춘계 한국요업학회 초록집, p. 152(1999).