

졸-겔법으로 제조한 TiO₂-SiO₂ 촉매에서 페놀의 광분해 반응

홍 성 수 · 이 만 식 · 이 근 대 · 주 창 식
부경대학교 화학공학부
(2002년 3월 28일 접수; 2002년 5월 2일 채택)

Photodegradation of Phenol over TiO₂-SiO₂ Catalysts Prepared by Sol-gel Method

Seong-Soo Hong, Man Sig Lee, Gun-Dae Lee and Chang-Sik Ju
Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Manuscript received 28 March, 2002; accepted 2 May, 2002)

Photocatalytic degradation of phenol was carried out with UV-illuminated TiO₂-SiO₂ in aqueous suspension. TiO₂-SiO₂ catalysts were prepared by sol-gel method from the titanium isopropoxide and tetraethylorthosilicate at different Ti/Si ratio and some commercial TiO₂ catalysts were used as purchased. All catalysts were characterized by X-ray Diffraction(XRD) and BET surface area analyzer. The effect of reaction conditions, such as initial concentration of phenol, reaction temperature and catalyst weight on the photocatalytic activity was studied. In addition, TiO₂-SiO₂(49:1) prepared by sol-gel method showed higher activity than commercial TiO₂ catalysts on the photocatalytic degradation of phenol. The addition of SiO₂ into TiO₂ helped to increase the thermal stability of titania which suppressed the formation of anatase into rutile. The photocatalytic degradation of phenol showed pseudo-1st order reaction and the degradation rate increases with decreasing initial phenol concentration.

Key Words: Photocatalytic degradation, Phenol, TiO₂-SiO₂, Sol-gel method

1. 서 론

산업의 발전과 더불어 환경오염 문제는 갈수록 심각해지고 있다. 또한 수질오염에 있어서는 다양한 오염원과 계속적인 새로운 오염물질의 생성으로 인해 기존의 처리 방법만으로는 한계에 도달하고 있다.

현재 수질오염원에 대한 기존의 처리법으로는 화학적, 생물학적처리, 오존 산화법 및 자외선과 오존을 함께 사용하는 방법 등이 있다. 기존의 화학적 처리의 경우 오염물질을 제거하기 위하여 폐수에 다른 물질을 첨가하여야 하는 첨가공정이라는 본질적인 약점으로 인해 폐수 중의 용존 성분이나 슬러지의 양이 증가한다. 따라서 2차 처리가 필수적이고, 또한 난분해성 유기물의 소각시 고열제 중후균과 같은 심각한 유전병을 유발시키는 dioxins 등의 2차

오염물질을 생성하기도 한다. 이외에도 고가의 처리 비용이 든다는 약점이 있다. 한편 대부분의 수처리로 이용되고 있는 생화학적 처리는 계면활성제나 페놀과 같은 내성유기물의 처리에는 부적합하고 산화반응속도가 온도에 민감하므로 처리조건이 까다롭고 처리가 완결될 때까지 많은 시간이 걸린다는 단점이 있다. 이외에도 기존의 수처리 기술들은 2차 오염물질의 생성이라는 공통적인 문제점을 안고 있다. 이런 문제점들로 인해 기존의 수처리 방법을 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술이 필요하다.

최근 새로운 오염물 처리기술로서 크게 주목을 받고 있는 광촉매에 의한 수처리 방법은 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고되고 있다^{1,2)}. 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 작게 나타나므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 그밖에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많

Corresponding Author : Seong-Soo Hong, Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1465
E-mail : sshong@pknu.ac.kr

은 장점을 지니고 있으며, 특히 2차 오염물질의 생성이 거의 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다³⁾.

이와 같은 광촉매 반응에 있어서는 고체 반도체 물질이 촉매로 이용되는 경우가 많으며, 그 결정구조에 따라 서로 활성의 차이가 크게 나는 것으로 보고되고 있다. 대표적인 광촉매인 이산화티탄의 경우에는 anatase 구조가 rutile 구조를 가진 것보다 활성이 뛰어난 것으로 보고되고 있으나^{4,5)}, 두 가지 구조가 섞여 있는 이산화티탄이 높은 활성을 보여준다는 연구결과도 발표되고 있다⁶⁾.

한편 졸-겔법에 의한 이산화티탄의 제조법은 광촉매 반응에서 높은 활성을 보여줄 뿐만 아니라 낮은 소성온도에서도 순수한 금속산화물을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 또한 촉매의 성질에 영향을 주는 인자로서는 R비(금속 알콕시드/물), 용액의 pH, 용매 및 소성온도 등이 있다. 그리고 이산화티탄 제조 시에 SiO₂를 첨가시키면 이산화티탄의 물성이 크게 변하는 것으로 보고되고 있다⁸⁾. 즉 이산화티탄에 첨가된 SiO₂는 이산화티탄 입자의 열적 안정성을 증가시켜 높은 소성온도에서도 anatase 구조에서 rutile 구조로의 상전이를 억제시켜 활성의 저하를 가져올 수 있는 입자내의 결함의 생성을 막을 수 있다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 난분해성 유기물로서 일반 공업폐수 중에 많이 배출되는 페놀을 TiO₂-SiO₂ 촉매를 사용하여 광분해시키는 반응에 대해 연구하였다. 제조조건에 따른 촉매의 물리적 성질을 조사하기 위하여 XRD 및 BET 표면적 측정기 등을 사용하였다. 또한 페놀의 분해 반응에서 반응조건으로서 반응온도, 페놀의 초기농도 및 접촉시간 등이 페놀의 분해활성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험

Titanium isopropoxide(97%, Aldrich) 및 Tetraethylorthosilicate(98%, Aldrich) 가 출발물질로 사용되었으며, 상온에서 위의 두 물질을 에탄올 용액에 용해시킨 다음 천천히 물을 추가하였다. 이 용액은 3500 rpm 이상의 급격한 속도로 6시간 이상 교반시킨 다음 세척 및 여과 과정을 거쳤다. 다음으로 얻어진 졸 상태의 용액을 80℃에서 건조시킨 다음 200~700℃에서 소성시켜 제조하였다. 또한 Degussa사의 P-25 및 Aldrich사의 anatase형 촉매는 직접 구입한 형태 그대로 사용하였다.

반응장치는 크게 반응기, 고압 수은등, 산소공급장치, 냉각장치 및 교반기로 구성되어 있다. 반응기는 석영으로 제작된 immersion type을 사용하였고, 자외선 램프가 반응기 속에 깊이 파묻히도록 하여

자외선이 촉매 표면에 최대한 조사될 수 있도록 하였다. 광원으로는 1kW 및 500W 고압 수은램프(Semyung Co.)를 사용하였으며, 광원의 효율을 높이기 위하여 반응기를 빛이 차단된 상자 안에 넣어 밀폐시켰다. 전력은 고압수은램프 조절기를 사용하여 균일하게 공급하였으며 자외선을 쬐었을 때 수십 초 내에 정상상태에 도달하였다. 또한 광원에서 발생하는 적외선에 의한 반응액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응액과 램프 사이에 냉각수를 흘려주었다.

반응성 실험은 앞서 언급한 반응장치에서 회분식으로 수행하였으며, 반응액의 양은 500 ml로 일정하게 하였고, 반응이 진행되는 과정에 있어서는 자석교반기를 이용하여 반응액을 교반하였다. 그리고 페놀의 농도는 필요한 초기농도에 따라 일정량을 용해시켜 조절하였으며, 반응액의 pH는 황산을 이용하여 3으로 조절하여 실험을 행하였다. 산화제로서 필요한 산소는 공기를 이용하여 공급하였으며, 반응액은 일정시간 마다 채취하여 반응액 내에 잔류하는 페놀의 농도를 UV-Vis spectro-photometer로 분석하여 반응물의 분해속도를 조사하였다.

촉매의 물성분석에 있어서는 표면적 측정장치(Quantachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 표면적을 측정하였고, 또한 촉매의 결정구조를 조사하기 위하여 Cu-K α target를 장착한 X-ray 회절장치(D/MaXIIIC, Rigaku Co.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂-SiO₂ 촉매의 물리적 특성 및 활성 비교

Fig. 1에서 TiO₂/SiO₂ 비율을 달리하여 500℃에서 소성시켜 제조한 촉매에서의 페놀의 광분해 반응의

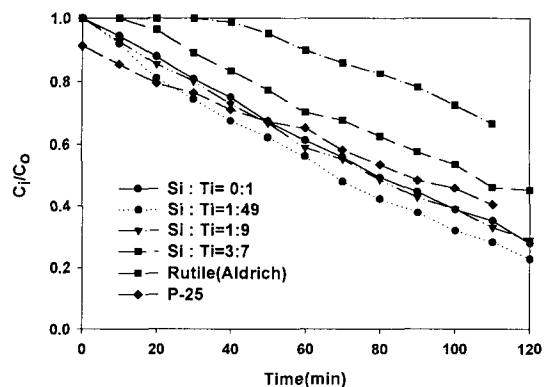


Fig. 1. Photocatalytic degradation of phenol over various catalysts: C₀=100 ppm, W=1 g/L, T_R=30℃, Air=200 mL/min, UV-lamp=1 kW.

활성을 나타내었다. SiO₂를 2%만 첨가시킨 경우에 순수한 이산화티탄에 비해 활성이 크게 증가하는 것을 볼 수 있으며, SiO₂가 30% 정도 첨가된 경우에는 오히려 순수한 TiO₂에 비해 활성이 크게 감소하였다. 또한 일반적으로 광촉매 반응에서 활성이 좋은 것으로 알려진 P-25보다 활성이 더 큰 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 SiO₂가 첨가된 TiO₂ 촉매에서의 다른 유기물의 광분해 반응에서도 비슷한 결과를 보여주고 있다⁸⁻¹⁰.

Anderson 등은⁸⁾ Ti/Si 비를 달리하여 제조한 TiO₂-SiO₂ 촉매에서 Rhodamine의 광분해를 행한 결과 TiO₂-SiO₂ 비가 30/70일 때 P-25보다 3배 정도의 큰 활성을 보인다고 보고하고 있다. 이것은 비 표면적이 큰 SiO₂가 TiO₂ 활성점 부근에 많은 반응물을 흡착하여 TiO₂로의 전달을 촉진하여 산화반응의 효율을 증가시키기 때문으로 생각된다. 그러나 SiO₂의 양이 많아지면 반응활성이 감소하게 되는데, 이것은 광촉매 반응이 TiO₂의 표면에서 주로 일어나므로 TiO₂를 둘러싼 SiO₂가 빛의 조사를 방해하거나 SiO₂ 표면에 반응물을 먼저 흡착시켜 TiO₂ 표면에서의 광분해 반응활성을 감소시키는 것으로 생각된다. 실제로 Fu등에⁹⁾ 의하면 에틸렌의 산화반응에서 광반응의 활성이 전자보다 훨씬 낮은 SiO₂의 비가 16%에서 최대 활성을 보인다고 보고하고 있다. 또한 Park 등에¹⁰⁾ 의하면 TiO₂에 첨가된 2% 정도의 적은 양의 SiO₂가 TiO₂의 결정성과 열적 안정성을 증가시키는 것으로 보고하고 있다. 즉 무정형의 SiO₂가 anatase형 TiO₂의 격자 내에 침투하여 bulk 내의 격자결함을 비교적 높은 소성온도에서 표면쪽으로 확산시켜 광반응의 활성점을 증가시켜 반응성을 증가시키는 것으로 보고하고 있다.

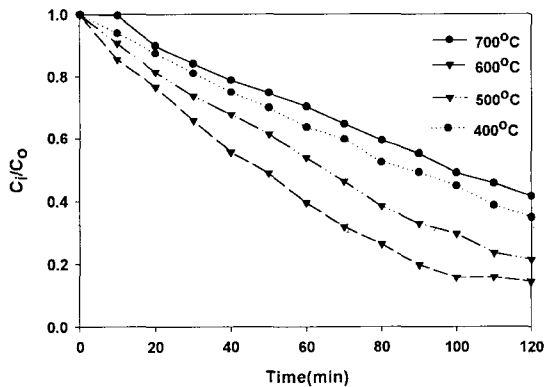


Fig. 2. Photocatalytic degradation of phenol over TiO₂-SiO₂(49:1) catalysts calcined at different temperature :C₀=100 ppm, W=1 g/L, T_R=30°C, Air=200 mL/min, UV-lamp=1 kW.

따라서 본 실험의 결과에서 볼 수 있듯이 TiO₂에 소량의 SiO₂가 첨가되면 TiO₂의 결정성과 표면적을 증가시킬 뿐만 아니라 반응물인 페놀이 쉽게 촉매 표면에 흡착되는 성질을 도와줌으로 반응활성을 증가시키는 것으로 생각된다. 그러나 SiO₂의 첨가량이 증가하면 TiO₂를 둘러싸므로 빛의 조사를 차단시켜 광촉매의 활성화를 방해하기 때문에 활성이 감소하는 것으로 생각된다. Fig. 2에 R비가 75, Ti/Si의 비가 49로 제조된 TiO₂-SiO₂ 촉매의 소성온도에 따른 페놀의 분해 활성을 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 600°C에서 소성된 경우가 가장 높은 활성을 보여주었고, 700°C 이상에서는 활성이 크게 감소하였다. 일반적으로 이산화티탄의 결정구조에는 anatase, rutile 및 brookite의 세 종류가 있으며, anatase 구조를 가지는 것이 주로 광촉매 반응에 사용된다. 이산화티탄의 결정구조가 anatase형인 경우는 생성된 전자와 정공의 재결합을 억제함으로써 광촉매 반응에서의 활성이 큰 것으로 알려져 있다⁴⁾. 따라서 700°C에서 소성된 촉매의 경우에는 rutile 구조가 나타남으로서 촉매 활성이 떨어지는 것으로 생각된다.

한편 Fig. 3에 여러 온도에서 소성된 TiO₂-SiO₂ 촉매의 XRD 그림을 나타내었다. 제조된 입자들은 대부분 anatase형 구조를 보이고 있으며, SiO₂의 결정구조는 전혀 나타나지 않았다. 또한 TiO₂만을 소성시키면 주로 600°C 부근에서 rutile의 구조가 나타나지만 여기서는 700°C 이상의 온도에서 rutile형 구조가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 SiO₂의 첨가에 따라 열적 안정성이 증가되어 anatase 구조에서 rutile 구조로의 전이가 억제되는 것을 의

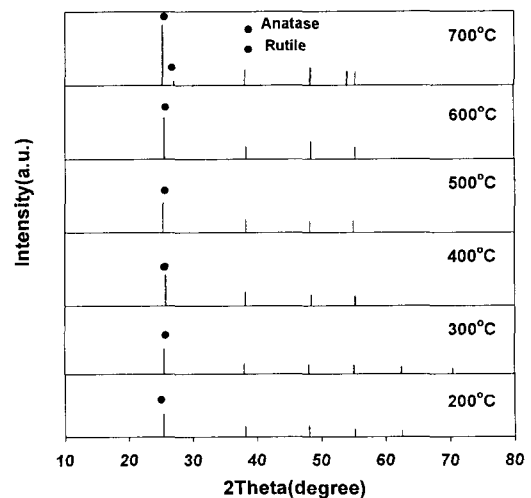


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiO₂-SiO₂(49:1) catalysts calcined at different temperature.

미한다. 이것은 Park 등의¹⁰⁾ 연구에서도 같은 결과를 보여주고 있다.

일반적으로 열의 공급에 의한 이산화탄 입자의 성장은 결정성의 증가로 나타나고 있으며, 이것은 소성온도가 증가함에 따라 X-선 피크가 뾰족해지면서 좁아지는 것으로 알 수 있다. 즉 소성온도의 증가에 따라 입자의 결정성이 증가하고 입자의 크기 또한 증가하는 것을 의미한다.

Table 1에 졸-겔법으로 제조한 TiO₂-SiO₂ 촉매 입자의 표면적을 나타내었다. 입자들의 표면적은 700°C 이상의 높은 소성온도에서 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 한편 400°C에서 소성된 촉매의 표면적은 600°C에서 소성된 경우보다 표면적은 크지만 페놀의 분해 활성은 낮은 것을 볼 수 있는데, 이 결과는 입자의 표면적은 페놀의 분해 반응의 활성과는 무관하다는 것을 알 수 있다.

따라서 700°C 이상의 소성온도에서는 페놀의 분해 활성이 감소하는 것은 rutile 구조를 가지는 것과 미립자 효과에 기인한 큰 입자 때문으로 생각된다. 또한 400°C의 낮은 소성온도에서 제조된 이산화탄에서는 낮은 결정성과 상대적으로 불안정한 구조를 가지기 때문에 활성이 낮아지는 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 anatase형에서 rutile로의 상전이가 일어나지 않는다면 이산화탄의 결정성이 광촉매의 활성을 높이는 역할을 한다는 것을 의미하고 있으며, 많은 광촉매 연구에서도 같은 결과를 보여주고 있다^{10~12)}.

3.2. 반응조건의 영향

광촉매 반응에 의한 유기물의 분해과정에서 전체 반응에 영향을 미치는 인자들로써 유기물의 초기농도, 반응온도, 산화제의 농도 및 촉매의 질량 등이 있다. 따라서 앞의 실험에서 최대 활성을 보인 TiO₂-SiO₂(49:1) 촉매상에서 반응조건에 따른 분해

속도의 변화를 살펴봄으로서 최적의 반응조건을 찾고자 하였다.

3.2.1. 페놀의 초기농도의 영향

일반적으로 물 속의 유기오염물의 처리에 있어서 오염물의 초기농도는 중요한 요소로 작용하는 것으로 알려져 있다¹³⁾.

Fig. 4에 각각 다른 페놀의 초기농도에 있어서 반응시간에 따라 반응액 내에 잔류하는 페놀의 농도를 semi log 좌표상에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 초기농도가 달라지더라도 페놀의 농도는 반응시간에 따라 거의 직선적으로 감소하고 있는 경향을 볼 수 있으며, 또한 초기농도가 낮아짐에 따라 직선의 기울기가 커지는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 페놀의 광분해 반응이 페놀의 농도에 대하여 1차반응 속도식(pseudo-first order kinetics)을 따르고 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 광촉매에 의한 bromate¹⁴⁾, chlorophenol¹⁵⁾ 그리고 니트로페놀¹⁶⁾ 등의 분해 반응에서도 같은 형태의 반응속도식에 의해서 진행되는 것으로 보고되고 있다. 또한 이러한 반응은 다음과 같은 속도식으로 표시될 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{obs}C \quad (1)$$

또한 이 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$C = C_0 \exp(-k_{obs}t) \quad (2)$$

여기서 C₀는 페놀의 초기농도이다. 또한 k_{obs}는 실험에 의해서 측정된 속도상수이며, 반응조건 즉 반응온도, 빛의 성질 등에 따라 달라질 수 있고, 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

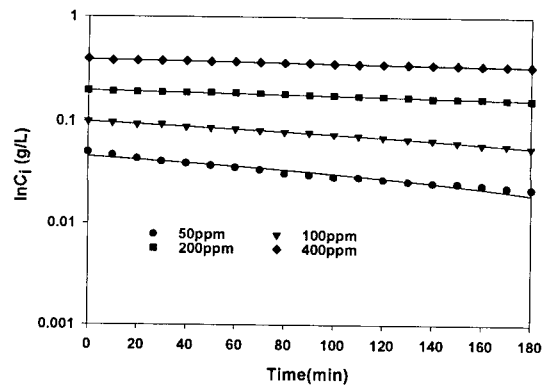


Fig. 4. Effect of initial concentration of phenol on the photocatalytic degradation over TiO₂-SiO₂ (49:1) catalyst : W=1 g/L, TR=30°C, Air=200 mL/min, UV-lamp=500 W.

Table 1. Physical properties of various TiO₂-SiO₂ catalysts

Catalysts	Surface area (m ² /g)	Structure
P-25	51	anatase & rutile
rutile(Aldrich)	2	rutile
Ti/Si(49/1) 400°C ^a	182	anatase
Ti/Si(49/1) 500°C ^a	145	anatase
Ti/Si(49/1) 600°C ^a	113	anatase
Ti/Si(49/1) 700°C ^a	76	anatase
Ti/Si(9/1) 400°C ^a	194	anatase
Ti/Si(7/3) 400°C ^a	280	anatase & rutile

^a ; indicates the calcination temperature

또한 일반적으로 광촉매에 의한 유기물의 분해반응은 Langmuir-Hinshelwood 기구를 따르는 것으로 알려져 있고, 이 때의 반응속도식은 다음과 같이 표시될 수 있다^{1,14,15}.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C}{(1 + K C_o)} \quad (3)$$

이 때 k_r 는 반응속도상수 그리고 K 는 평형 흡착상수를 나타낸다. 따라서 식(1)과 (3)을 비교해 보면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$k_{obs} = \frac{k_r K}{(1 + K C_o)} \quad (4)$$

이와 같은 관계식으로부터 반응물의 초기농도 C_o 가 감소할수록 속도상수 k_{obs} 는 증가한다는 것을 알 수 있으며, Fig. 4에서 초기농도가 감소할수록 직선의 기울기가 커지는 것과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 낮은 농도의 오염물질을 광촉매 반응에 의해 효과적으로 분해처리할 수 있을 것으로 생각된다.

3.2.2. 반응온도의 영향

반응온도의 영향을 알아보기 위하여 반응액의 온도를 30, 50, 70°C로 조절하여 광분해반응을 행하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 분해반응속도가 다소 증가하는 것을 볼 수 있다. 광촉매 반응에 의한 수소 생성 실험에서는 높은 온도에서 수소가 산화되어 물로 되는 역반응이 잘 일어나기 때문에 반응온도가 높아지면 오히려 반응속도가 감소하는 경우가 있지만¹⁶, 페놀의 광분해 반응과 같은 유기 오염물의 분해반응에서는 반

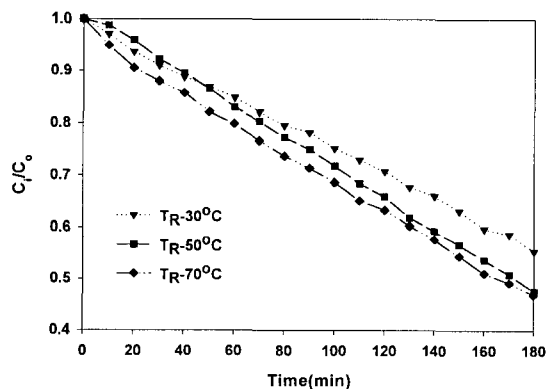


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the photocatalytic degradation of phenol over TiO₂-SiO₂(49:1) catalyst: C₀=100 ppm, W=1 g/L, Air=200 mL/min, UV-lamp=500 W.

응온도의 증가에 따라 반응속도가 대부분 증가하는 것으로 보고되고 있다^{1,14,15}. 이것은 반응온도의 증가에 따라 반응물의 흡착속도 또는 촉매상의 표면반응 속도가 증가하기 때문으로 생각된다.

한편 Fig. 6에서 페놀의 광분해 반응에 대한 Arrhenius plot를 구하여 나타내었다. 이 때 k 값은 최소자승법으로 구하였고, 여기서 구한 겉보기 활성화에너지는 8.4 kJ/mol 이었다. 광촉매에 의한 니트로페놀의 분해반응에서도 이와 유사한 6.0 kJ/mol의 활성화에너지를 나타내고 있다¹⁷.

이와 같이 페놀의 광분해 반응의 활성화에너지가 매우 낮은 값을 보이는 것은 이 반응이 열에 의한 활성화 효과가 작은 것을 의미한다. 따라서 페놀의 광분해 반응에서는 반응속도를 증가시키기 위해 반응온도를 올릴 필요가 없는 것으로 생각된다.

3.2.3. 촉매량의 영향

촉매의 양을 변화시키면서 일정농도의 페놀의 광분해 반응속도를 조사하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

일반적으로 광촉매 반응에서는 촉매량의 증가에 따라 반응속도도 증가하다가 일정 수준의 촉매량 이상에서는 더 이상 반응속도의 증가를 나타내지 않게 된다¹³. 즉 광촉매가 광에너지를 완전히 흡수할 수 있을 때까지는 촉매량의 증가에 따라 반응속도도 증가하지만 그 이상의 촉매량 증가에 의해서는 더 이상 반응속도가 증가하지 않게 된다. 그림에서 나타나듯이 촉매량의 증가에 따라 페놀의 분해속도는 빨라지는 것을 볼 수 있으며, 특히 1 g/L의 촉매량 이상에서는 반응속도의 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 언급한 것처럼 촉매량의 증가에 따라 공급되는 광에너지를 보다 많이 흡수

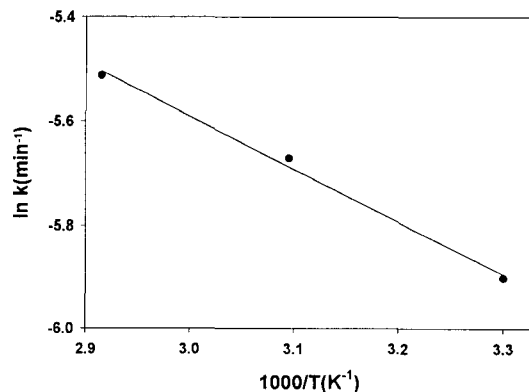


Fig. 6. Arrhenius plot for the photocatalytic degradation of phenol over TiO₂-SiO₂ (49:1) catalyst.

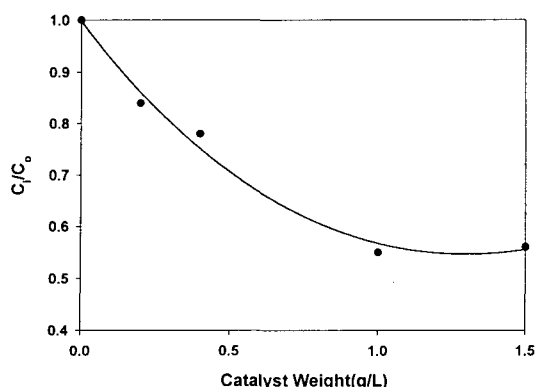


Fig. 7. Effect of catalyst weight on the photo-catalytic degradation of phenol over TiO₂-SiO₂(49:1) catalyst: C₀=100 ppm, T_R=30°C, Air=200 mL/min, UV-lamp=500 W.

할 수 있고, 또한 반응물이 촉매상에서 반응할 수 있는 가능성이 커지기 때문이다. 그러나 일정 수준 이상의 촉매양에서는 이미 반응에 필요한 활성점이 충분히 존재하며 오히려 필요 이상의 촉매는 용액 내의 빛의 투과를 방해할 수 있으므로 촉매양의 증가에 따른 반응속도의 증가 효과는 나타나지 않게 된다. 이와 같은 결과는 많은 유기물의 분해반응에서 유사한 결과를 보여주고 있다.^{1,5,13)}

이러한 결과로부터 일정량의 유기오염물을 보다 효과적으로 분해하기 위해서는 적정 양의 광촉매의 사용이 중요한 것으로 생각된다.

4. 결 론

졸-겔법으로 제조한 TiO₂-SiO₂ 촉매에서 페놀의 광분해 반응을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiO₂에 SiO₂를 2% 첨가시켜 제조한 촉매가 P-25나 순수한 TiO₂ 촉매보다 페놀의 분해 활성이 높았다. TiO₂-SiO₂ 촉매의 소성온도가 높아질수록 입자의 결정성이 증가하였고, SiO₂를 첨가시킨 경우에는 순수한 TiO₂에 비해 열적 안정성이 증가하여 700°C 이상의 소성온도에서 rutile 구조가 나타났다. 또한 600°C에서 소성된 TiO₂-SiO₂ 촉매가 가장 높은 페놀의 광분해 활성을 보여주었다.

2. 페놀의 분해 반응은 의1차 반응속도식에 따랐고, 초기농도가 낮아질수록 분해속도가 증가하였고, 반응온도가 높아짐에 따라 역시 분해속도가 증가하였으나, 반응열에 의한 활성화는 미미한 것으로 나타났다. 그리고 촉매양의 증가에 따라 분해속도가 증가하다가 1.0g/L 이상에서는 더 이상 증가하지 않았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2000-00323) 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Matthews, R.W., 1986, Photo-oxidation of Organic material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide, *Wat. Res.*, 20(5), 569-578.
- 2) Ollis, D.F., Pelizzetti, E., and Serpone, N., 1991, Destruction of Water Contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 25(9), 1523-1529.
- 3) Tanaka, K., T. Hisanaga, and K. Harada, 1989, Photocatalytic Degradation of Organohalide Compounds in Semiconductor Suspension with Added Hydrogen Peroxide, *New J. Chem.*, 13, 5.
- 4) Borgarello, E., J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, and M. Gratzel, 1981, Sustained Water Cleavage by Visible Light, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6324-6329.
- 5) Sclafani, A., L. Palmisano, and E. Davi, 1990, Photocatalytic Degradation of Phenol by TiO₂ Aqueous Dispersion: Rutile and Anatase Activity, *New J. Chem.*, 14, 265-268.
- 6) 최용환, 1995, 광촉매 TiO₂에 의한 삼염화에틸렌의 분해 연구, 공학석사학위논문, 서울대학교.
- 7) Yoldas, B.E., 1975, Photoluminescence in chemically polymerized SiO₂ and Al₂O₃-SiO₂ systems, *J. Mater. Sci.*, 10, 1856.
- 8) Anderson, C. and A.J. Bard, 1997, Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ Materials, *J. Phys. Chem. B*, 101, 2611-2616.
- 9) Fu, X., L.A. Clark, Q. Yang, and M.A. Anderson, 1996, Enhanced Photo-catalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 647.
- 10) Jung, K.Y. and S.B. Park, 2000, Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol-gel process for the decomposition of trichloroethylene, *Appl. Catal. B*, 25, 249-256.
- 11) Jung, K.Y. and S.B. Park, 1999, Anatase-phase titania: preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene, *J. Photochem. &*

- Photobio., A, 127, 117-122.
- 12) Hong, S.S., C.G. Lim, G.D. Lee, K.T. Lim, and B.H. Ahn, 2001, Photocatalytic Degradation of Phenol over TiO₂ Prepared by Sol-gel Method, J. Ind. & Eng. Chem., 7(2), 99-104.
 - 13) Herrmann, J.M., C. Guillard, and P. Pichat, 1993, Heterogeneous Photocatalysis : An Emerging Technology for Water Treatment, Catal. Today, 17, 7-20.
 - 14) Hong, S.S., M.S. Lee, J.H. Kim, B.H. Ahn, K.T. Lim, and G.D. Lee, 2002, Photocatalytic Decomposition of Bromate over Titanium Dioxides Prepared by Sol-Gel Method, J. Ind. & Eng. Chem., 8(2), 150-155.
 - 15) D'Olivera, J.C., G. Al-Sayyed, and P. Pichat, 1990, Photodegradation of 2-and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions, Environ. Sci. Technol., 24, 990-996.
 - 16) Augugliaro, V., L. Palmisano, M. Schavello, and A. Sclafani, 1991, Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in Aqueous Titanium Dioxides Dispersion, Appl. Catal., 69, 323-340.
 - 17) Lee, G.D., J.H. Park, B.H. Ahn, and S.S. Hong, 1998, Degradation of Nitrophenol over TiO₂ Photocatalyst, J. Kor. Soc. Environ. Eng., 11, 1599-1610.