

## TiO<sub>2</sub> 광촉매 활성화에서 소성온도의 영향

김 승 민 · 윤 태 관 · 홍 대 일  
계명대학교 화학과

(2005년 6월 17일 접수; 2005년 9월 12일 채택)

## Effects of Calcination Temperature on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Activities

Seung-Min Kim, Tae-Kwan Yun and Dae-II Hong

Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
(Manuscript received 17 June, 2005; accepted 12 September, 2005)

The nanosized TiO<sub>2</sub> photocatalysts were prepared by the hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> and calcined at different temperatures. The resulting materials were characterized by TGA, DSC, XRD, and TEM testing techniques. XRD, TEM, and BET measurements indicated that the particle size of TiO<sub>2</sub> was increased with rise of calcination temperature and surface area was decreased with rise of it. The prepared TiO<sub>2</sub> photocatalysts were used for the photocatalytic degradation of congo red. The effects of calcination temperature, TiO<sub>2</sub> loading, the initial concentration of congo red, and usage frequencies were investigated and the rate constants were determined by regressing the experimental data. Calcination is an effective treatment to increase the photoactivity of nanosized TiO<sub>2</sub> photocatalysts resulting from the improvement of crystallinity. The optimum calcination temperature of the catalyst for the efficient degradation of congo red was found to be 400°C. The rate constant was decreased with increase in the initial concentration of congo red and increased with increase in the TiO<sub>2</sub> loading. In the case of TiO<sub>2</sub> photocatalysts, the photocatalytic activity wasn't greatly affected by the usage frequencies.

Key Words : TiO<sub>2</sub>, Photocatalyst, Calcination, Congo red

### 1. 서 론

수계에 유입되는 폐수중 산업폐수와 함께 분해되지 않은 염색염료에 의한 수질오염이 중요한 문제로 대두되고 있는데 최근에 이와 같은 오염원을 제거하기 위한 수단으로 고도산화처리공정(Advanced Oxidation Process; 이하 AOP)에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>1~4)</sup>. AOP 공정은 강력한 산화력을 가진 ·OH 라디칼을 생성시켜 난분해성 유기물을 효율적으로 분해하는데 목표를 두고 있다. 대표적인 AOP 공정에는 자외선(Ultra Violet; 이하 UV)을 조사하면서 O<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하는 O<sub>3</sub>/UV 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV공정, 철염(II)과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하는 Fenton 산화법 그리고 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 TiO<sub>2</sub>/UV공정등이 있다<sup>5~7)</sup>.

그 중에서도 TiO<sub>2</sub>/UV 공정이 관심을 끌고 있는데 이 공정의 경우 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 고도산화처리 공정으로 저렴한 비용, 인체의 무해성, 살균, 각종 유기화합물의 완벽한 분해 능력, 공정의 안정성 및 지속적인 내구성 등의 많은 장점을 가지기 때문에 가장 널리 연구되고 있는 AOP 공정으로 알려져 있다<sup>8~10)</sup>. TiO<sub>2</sub>/UV 공정에서 TiO<sub>2</sub> 입자를 사용하게 되면 분해 효율은 뛰어나지만 이차적으로 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 회수해야 한다는 문제점이 발생된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 지지체에 고정하여 사용하는 방법에 관한 연구도 활발히 추진되고 있다<sup>11)</sup>.

전술한 여러 가지 장점에도 불구하고 산업현장에 적용하기에는 많은 문제점을 갖고 있다. 그중에서 가장 대표적인 것은 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 390 nm이하의 자외선영역에서만 감응한다는 것이다. 이를 개선하기 위해 전이금속을 TiO<sub>2</sub> 결정격자 사이에 도입하여 가시광선 영역에서도 감응하는 광촉매 제조 기술이

Corresponding Author : Dae-II Hong, Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
Phone: +82-53-580-5184  
E-mail: dihong@kmu.ac.kr

많이 연구되고 있지만 아직 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 밴드갭(Band Gap)을 줄일 수 있는 명확한 방법은 제시되지 못하고 있다. 이러한 문제점만 개선된다면 향후, 산업폐수처리뿐만 아니라 폐쇄 공간내의 대기 정화제로써의 활용 가능성이 높다.

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 제조과정 중 소성온도(Calcination Temperature)와 최종생성물의 입자크기, 결정구조 및 비표면적과의 상관관계를 고찰하였다. 소성온도에 따른 광촉매 활성을 비교하고 최적 조건의 소성온도를 확인하기 위해 congo red를 포함하고 있는 폐수를 다양한 온도에서 소성된 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 사용하여 분해실험을 수행하였다. 소성온도에 따른 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 광화학반응에 관한 거동을 살펴봄으로서 향후 TiO<sub>2</sub>/UV 공정을 이용한 폐수처리공정 개발을 위한 광촉매 제조기술을 발전시키고자 함에 목적을 두었다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험재료 및 분석장비

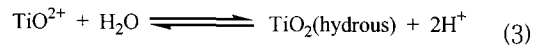
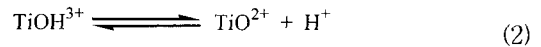
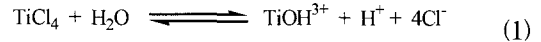
본 실험에서 출발물질로 사용한 Titanium tetrachloride(TiCl<sub>4</sub>, 99.8%)는 Aldrich사의 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 첨가제로 사용한 Ammonium sulfate는 Wako 사의 특급시약을 사용하였다. 기타 시약들은 Kanto 및 Wako사의 제품을 사용하였고, 물은 탈염된 2차 증류수를 사용하였다.

연구에 사용한 분석 장비로써 합성된 TiO<sub>2</sub> 입자의 결정성은 X선 회절장치(X-ray Diffractometer; XRD, Model X PERT, Philips, Netherland)로 측정하였으며, 제조된 촉매의 열적 안정성 및 결정구조 상전이를 확인하기 위해 열분석 시스템(Thermal Analysis System; TAS, SSC5200, Seiko, Japan)을 사용하였다. 입자의 크기 및 균일성은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM, Model H-7100, Hitachi, Japan)으로 확인하였고, 제조된 광촉매의 비표면적은 비표면적 분석기(Surface Area Analyzer; BET, nova 2000, USA)로 측정하였다. 합성한 TiO<sub>2</sub>를 소성하기 위하여 관형 전기로(Tube furnace, 고려전기, Korea)를 사용하였다. 분해실험 후 염료의 농도를 정량하기 위하여 자외선 가시광선 분광광도계(UV-Vis Spectrophotometer; UV-Vis, Model UV-1601, Shimadzu, Japan)를 사용하였다.

### 2.2. TiO<sub>2</sub> 광촉매 합성

TiCl<sub>4</sub>를 출발물질로 하여 가수분해법으로 나노 크기의 TiO<sub>2</sub> 입자를 합성하였다<sup>12,13</sup> TiCl<sub>4</sub> 용액은 대기중의 산소와 격렬히 반응함으로 반응기 내의 산소를 제거하기 위해 아르곤 가스 분위기를 유지하면서 합성하였다. TiCl<sub>4</sub> 가수분해 반응시 발생하는 열

을 억제하기 위해 저온 항온조를 이용하여 반응기의 온도를 4°C 이하로 내린 다음 TiCl<sub>4</sub> 용액을 증류수에 적하시켰다. 이 반응은 가수 분해 반응으로서 세 단계의 반응 경로를 거치며, 반응 메커니즘은 다음과 같다<sup>10)</sup>.



이 반응용액에 암모니아수를 첨가하여 중화시키고, 2시간동안 반응시켜 TiO<sub>2</sub> 수화물을 얻었다. 용액에서 TiO<sub>2</sub> 침전물을 감압 여과 후 TiO<sub>2</sub> 표면의 이온을 제거하기 위해 암모니아수 및 증류수로 여러번 세척하였다. TiO<sub>2</sub>에 함유된 수분을 제거하기 위해 진공 데시케이터에서 24시간동안 건조 후 산소기류의 관형 전기로를 사용하여 200°C~1000°C범위에서 3시간동안 소성하였다.

### 2.3. 실험장치

TiO<sub>2</sub>의 열처리온도, 분해실험시 광촉매의 양, 분해 대상 물질의 농도 및 재사용 여부 등에 따른 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 활성을 평가하기 위해 유기 염료로 사용되는 congo red의 분해 실험을 수행하였다. Congo red는 496.7 nm에서 최대 흡광도를 가지는 아조염료로써 구조식 및 UV-VIS 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험에 사용한 반응기는 직경이 27 Cm이며 유

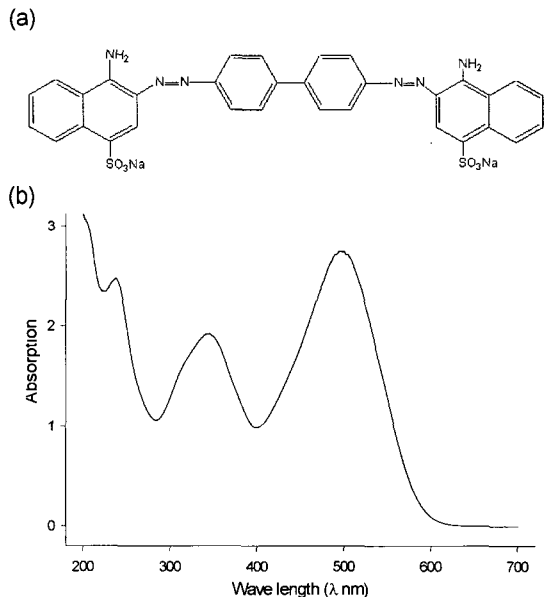


Fig. 1. (a) Chemical structure and (b) UV-VIS spectrum of congo red.

효 용적이 1.5 L인 실린더형 용기를 사용하였다. 반응기의 상단에 UV 램프를 설치하였고, UV 램프의 발열로 인한 반응조의 온도상승을 억제하기 위해 반응조 외부에 순환식 냉각장치를 설치하여 25°C로 유지한 상태에서 광반응을 수행하였다. 실험에 사용한 광원은 중심파장 360 nm인 Force사 UV-lamp (60 W)를 사용하였다. UV 램프는 반응 용기로부터 30 cm 거리에서 조사할 수 있도록 설치한 후 광량계로 빛이 안정화 되는 것을 확인한 후 분해실험을 하였다.

분해실험에서 congo red의 농도는 25 mg/L에서 200 mg/L이고, TiO<sub>2</sub>는 0.5 g/L에서 8 g/L의 범위에서 사용하였다. 반응후 분해되는 농도를 관측하기 위해서 일정한 시간 간격으로 5 ml의 반응액을 채취하였고, TiO<sub>2</sub> 입자가 혼합되지 않은 순수한 용액을 얻기 위하여 0.2 µm membrane filter를 사용하여 용액을 분리하였다. UV-Vis 분광기로 반응시간에 따른 congo red의 농도를 관측하여 소성온도와 TiO<sub>2</sub> 광촉매 활성의 상관관계를 고찰하였다.

다양한 소성온도에서 합성된 TiO<sub>2</sub> 입자의 광분해 반응에 관한 거동을 고찰하기 위해 (1) UV 및 TiO<sub>2</sub> 만 사용한 경우, (2) TiO<sub>2</sub>의 소성온도에 따른 경우, (3) TiO<sub>2</sub> 주입양에 따른 경우, (4) congo red 농도에 따른 경우, 및 (5) 광촉매 사용빈도에 따른 TiO<sub>2</sub> 활성 등을 조사 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. TiO<sub>2</sub>의 열적 특성

제조된 TiO<sub>2</sub> 입자의 유기물 함량과 열적인 안전성을 고찰하기 위해 진공 데시케이터에서 24시간이상 건조시킨 TiO<sub>2</sub>를 TGA(Thermal Gravimetric Analyzer)로 분석하였다. Fig. 2의 TGA 곡선을 살펴보면 약 400 °C까지 11.8%의 TiO<sub>2</sub> 무게가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 TiO<sub>2</sub> 입자에 포함되어 있는 소량의 수분증발과 유기물 분해로 인한 현상이다. TGA 결과에서 TiO<sub>2</sub>는 400°C 이상의 온도에서 분해 되지 않고 안정한 상태로 존재함을 확인하였다.

TiO<sub>2</sub>는 준안정 상태인 anatase 결정구조와 열적 안정 상태인 rutile 결정구조를 가진다<sup>16,17)</sup>. 제조한 TiO<sub>2</sub> 입자의 상전이 온도를 관측하기 위해 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 측정하였다. Fig. 2의 소성하지 않은 TiO<sub>2</sub> 입자의 DSC 곡선에서 100°C 부근에서 흡열 피크를 관측할 수 있었으며, 이는 물의 증발에 의한 흡열 피크이고 360°C 부근에서 첫 번째 발열 피크가 관측되었는데 이는 무정형(amorphous phase)의 TiO<sub>2</sub>가 anatase 결정구조로 상전이에 의한 것이다. anatase 구조에서 rutile 구조로 상전이 되면서 발생하는 발열 피크는 관측되지 않았

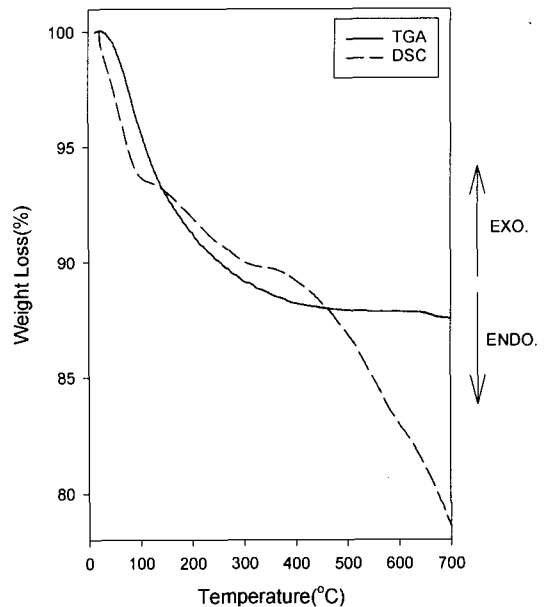


Fig. 2. DSC and TGA curves for as-prepared TiO<sub>2</sub>.

는데 이는 실험 온도 범위보다 높은 온도에서 상전이가 일어나기 때문이다. anatase 구조에서 rutile 구조로의 상전이 온도는 DSC 측정에서는 관측되지 않았지만 XRD 측정에서 확인할 수 있었다.

#### 3.2. TiO<sub>2</sub>의 결정성

합성방법과 소성 온도에 따른 TiO<sub>2</sub> 입자의 결정성을 확인하기 위해 XRD를 측정하였다. Fig. 3은 TiCl<sub>4</sub>로 합성한 TiO<sub>2</sub>를 실온에서 건조한 경우와 산소기류 하에서 200°C에서 1000°C까지 소성한 경우의 XRD 패턴이다.

Fig. 3에서 300°C 이하에서 소성한 경우 2θ=25.3°에서 anatase 특성 피크가 관측되지만 피크 감도가 낮은 것으로 보아 대부분의 TiO<sub>2</sub> 입자가 무정형으로 존재함을 알 수 있었다. 소성온도가 300°C 이상이 되면서부터 anatase 특성 피크의 감도가 점차 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 무정형에서 anatase 형태로 결정구조가 상전이 됨을 의미한다. 이러한 결과는 앞에서 기술한 DSC 측정결과와 동일하였다. 소성온도가 750°C에 도달하게 되면 그 이하의 온도에서 보이지 않았던 2θ=27.5°인 rutile 특성 피크를 관측할 수 있으며 이는 TiO<sub>2</sub> 결정구조가 anatase에서 rutile 형태로 약 750°C에서 상전이 됨을 의미한다.

XRD 측정결과 900°C 이상의 온도에서 TiO<sub>2</sub>를 소성하면 anatase 피크는 관측되지 않고 rutile 피크만 관측되었다. 이는 900°C 이상의 소성온도에서는 TiO<sub>2</sub> 입자가 준안정상태인 anatase 형태로 존재하지 않고 열적안정 상태인 rutile 형태로만 존재함을 의미한다.

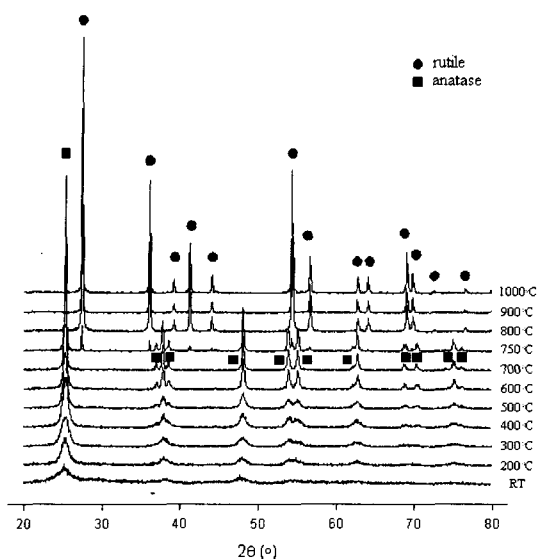


Fig. 3. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> particles synthesized by TiCl<sub>4</sub> dried at room temperature and calcined from 200°C to 1000°C.

소성온도가 증가함에 따라 전반적으로 피크 감도가 증가하는 것으로 보아 TiO<sub>2</sub> 입자의 결정성이 소성 온도에 비례하여 증가하는 경향성을 나타내었다.

Fig. 3의 XRD 측정결과로부터 TiO<sub>2</sub> 입자의 소성 온도별 rutile 비율을 식 (4)에 의해 계산하였다. 식 (4)에서 X는 TiO<sub>2</sub> 입자에서 rutile 구조의 비율을 나타내고 I<sub>A</sub> 및 I<sub>R</sub>은 각각 2θ=25.3°에서 anatase 및 2θ=27.5°에서 rutile 구조의 XRD 특성 피크 감도를 나타낸다<sup>12</sup>.

$$X = \left( 1 + \frac{0.8I_A}{I_R} \right)^{-1} \quad (4)$$

$$L = \frac{K\lambda}{(\beta \cos\theta)} \quad (5)$$

TiO<sub>2</sub> 광촉매의 입자크기는 Fig. 3의 XRD 피크의 선폭을 식(5)와 같은 Scherrer 방정식을 도입하여 계산할 수 있다. 식 (5)에서 L은 TiO<sub>2</sub>의 입자크기이며, λ는 실험에 사용된 X-ray의 파장(Cu Kα=0.154 nm)이고 K는 상수값으로 0.9이며, β는 XRD 피크의 반치폭에서 기계적인 원인에 의해 발생된 선폭확대(Line broadening) 값을 차감한 값이다. 식 (4) 및 식 (5)에 의해 계산된 소성온도별 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 rutile 비율 및 입자크기를 Table 1에 나타내었다.

### 3.3. TiO<sub>2</sub> 입자 크기 및 비표면적

TiCl<sub>4</sub>로 합성한 TiO<sub>2</sub>를 실온에서 건조한 경우와 200°C에서 1000°C까지 소성한 경우 입자의 크기 및 비표면적을 확인하기 위하여 TEM 및 BET를 측정

하였다. Fig. 4의 TEM 사진에서 실온에서 건조한 (a)의 경우 TiO<sub>2</sub> 분말의 평균 입자 크기가 5 nm 이하로 관측되었다. Fig. 4의 (b) 와 (c)는 각각 400°C 및 600°C에서 소성한 TiO<sub>2</sub> 입자의 TEM 사진이다. 평균입도가 10 nm에서 20 nm의 분포임을 관측하였고, 일정한 형태의 결정성을 가짐을 확인하였다. 800°C에서 소성한 (d)의 경우는 이와 대조적으로 수십 nm에서 수백 nm까지 큰 입자를 형성함을 관측

Table 1. Effect of calcination temperature on TiO<sub>2</sub> particle size and surface area

Calcination temperature(°C)	Rutile fraction(%)	Particle size(nm)		Surface area(m <sup>2</sup> /g)
		Rutile	Anatase	
200	0	-	7.68	260.1
400	0	-	11.04	137.9
600	0	-	36.46	21.5
800	97.9	257.14	93.26	1.38
Degussa(P-25)	21.5	48.10	26.70	42.8

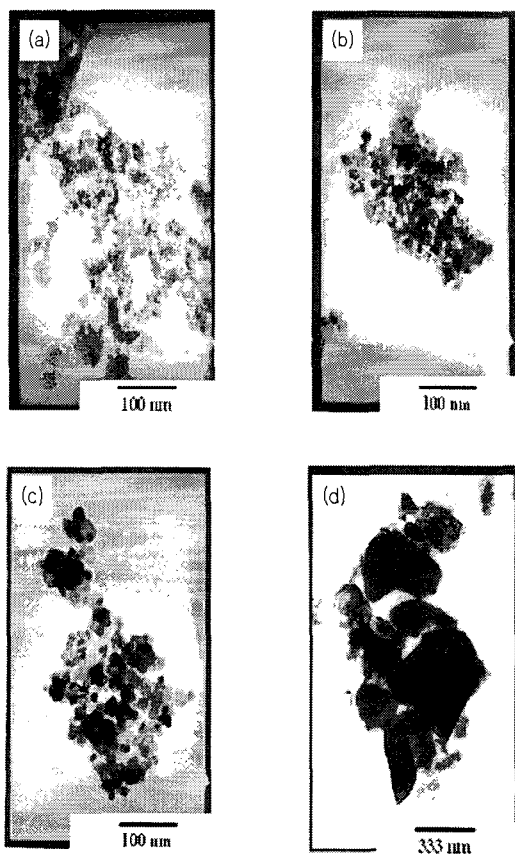


Fig. 4. TEM images of TiO<sub>2</sub> prepared by TiCl<sub>4</sub> (a) as prepared, calcined (b) at 400°C, (c) at 600°C, and (d) at 800°C.

하였다. 이는 소성 온도가 높아짐에 따라 인접한 TiO<sub>2</sub> 입자들이 뭉쳐져 커지기 때문이다. BET 측정을 통해 소성온도에 따른 TiO<sub>2</sub> 입자의 비표면적을 측정하였고 Table 1에 나타내었다.

상용화된 TiO<sub>2</sub> 광촉매(Degussa P-25)의 비표면적이 42.8 m<sup>2</sup>/g인 것에 비하여 본 실험에서 제조된 결정성 TiO<sub>2</sub>의 비표면적은 상용품보다 3배 이상 높은 137.9 m<sup>2</sup>/g으로 측정되었고 입자의 크기는 400°C에서 소성한 경우 상용품에 비해 60%이상 개선된 11.0 nm로 측정되었다. 본 실험에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 소성온도가 높아질수록 TiO<sub>2</sub> 입자의 결정성 및 입자크기는 증가하고, 입자크기와 반비례하여 비표면적은 감소하였다.

### 3.4. TiO<sub>2</sub> 광촉매 활성

#### 3.4.1. 소성온도

TiCl<sub>4</sub>를 출발 물질로 하여 합성한 TiO<sub>2</sub>를 상온에서 건조한 경우와 200°C에서 800°C까지 소성한 경우의 광촉매 활성을 평가하기 위해 congo red 분해 실험을 하였다.

제조된 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 congo red 분해특성 및 소성온도에 따른 광촉매 활성을 고찰하기 전에 Fig. 5와 같이 100 mg/L의 congo red를 UV만 조사한 경우, TiO<sub>2</sub>만 적용한 경우 및 UV 및 TiO<sub>2</sub>를 동시에 적용한 경우 congo red 농도변화를 분석하였다. 실험에서 400°C에서 소성한 TiO<sub>2</sub>를 0.5 g/L의 농도로 사용하였다. 이 결과 UV 및 TiO<sub>2</sub>를 동시에 적용한 경우 120분 내에 대부분의 congo red가 분해되는 것을 확인하였다. UV 및 TiO<sub>2</sub>만을 적용한 실험에서는 각각 120분에서 2% 및 18%의 congo red의 농도가 감소됨을 확인 하였다. TiO<sub>2</sub>만 적용한 경우 congo red의 농도가 감소하는 것은 congo red가 비표면적이 높은 TiO<sub>2</sub> 표면 및 다공 내에 흡착되기 때문이며, Fig. 5와 같이 빛을 차단하여 실험한 경우 0.5 g의 TiO<sub>2</sub>는 약 18 mg의 congo red 흡착할 수 있음을 확인하였다.

Congo red의 광촉매 분해 반응은 비가역적인 1차 반응을 따름으로, congo red의 분해 반응 속도  $v=kC$ 로 표현된다. 이 식에서  $v$ 는 반응속도(mg/L·min)이고,  $k$ 는 congo red의 분해속도 상수(1/min)이며  $C$ 는 분해시간에 따른 congo red의 농도(mg/L)에 해당한다. 시간에 따른 분해물질의 농도변화를 반응시간 및 농도에 대해 적분하면 식 (6)과 같은 1차 반응속도식을 얻을 수 있다. 여기서  $C_0$ 는 congo red의 초기농도에 해당한다. UV를 광원으로 congo red의 초기농도는 25 mg/L에서 200 mg/L의 농도범위에서 TiO<sub>2</sub>는 0.5 g/L에서 8.0 g/L의 농도범위에서 광분해 실험을 하였다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \tag{6}$$

TiO<sub>2</sub> 소성온도에 따른 congo red 광분해 실험은 식 (8)과 같이  $\ln[C]/[C_0]$ 를 분해시간  $t$ 의 함수로 나타내었다. 각 분해 실험조건에서 속도상수  $k$ 는 그래프의 기울기에 해당된다.

Fig. 6은 자외선을 조사하면서 다양한 온도에서 소성한 TiO<sub>2</sub> 및 Degussa P-25를 촉매로 사용하여 100 mg/L의 congo red를 분해한 실험결과이다. TiO<sub>2</sub> 입자는 소성온도 및 촉매종류에 따라 400°C > 500°C > 300°C > 600°C > Degussa P-25 > 200°C > 800°C 순으로 광활성도가 높게 나타났고 식 (8)에 의해 계산된 반응속도상수를 Table 2에 나타내었다.

Fig. 6 및 Table 2에서 400°C에서 소성한 TiO<sub>2</sub>의 congo red 분해속도상수가 3.185×10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>로써 광촉매 활성이 가장 뛰어나 알 수 있다. 소성온도가 400°C 이상이 되면 TiO<sub>2</sub> 입자들이 서로 뭉쳐져

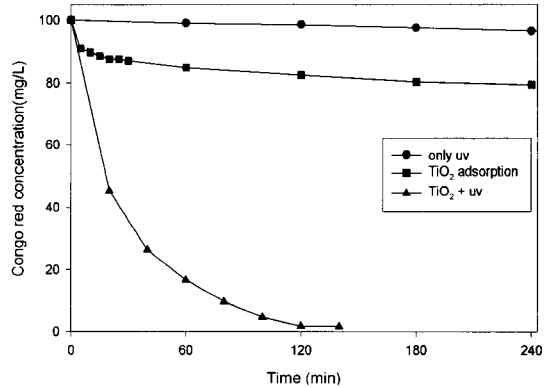


Fig. 5. Photodegradation of congo red with UV, TiO<sub>2</sub> in dark, and TiO<sub>2</sub> + UV.

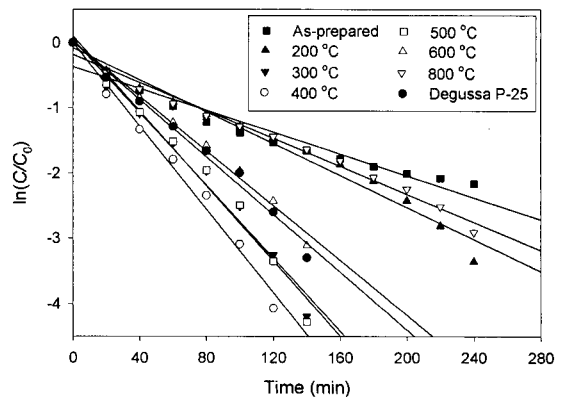


Fig. 6. Kinetics of the photodegradation of congo red by Degussa P-25 and TiO<sub>2</sub> photocatalyst with different calcination temperature.

Table 2. Effect of calcination temperature of TiO<sub>2</sub> on the photodegradation rate

Calcination temperature(°C)	$k(10^{-2} \text{min}^{-1})$	$r^2$
25°C	0.837	0.940
200°C	1.328	0.977
300°C	2.792	0.981
400°C	3.185	0.993
500°C	2.872	0.978
600°C	2.375	0.990
800°C	1.071	0.987
Degussa P-25	2.205	0.987

서 비표면적이 감소하기 때문에 광촉매 활성이 떨어지며, 800°C에서 소성한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 경우 속도상수가  $1.071 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로써 촉매활성이 400°C에서 소성한 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 비해 현저히 저하됨을 확인하였다. 반면 400°C 이하에서 소성한 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 앞에서 언급된 TEM 측정에서 입자의 크기가 5 nm 이하로 매우 미세하지만 XRD 측정에서 확인되었듯이 광촉매 활성을 가지지 않는 무정형 상태가 대부분임으로 400°C 이하에서는 소성온도가 감소할수록 광촉매 활성이 저하되는 것으로 나타났다. TiCl<sub>4</sub>를 가수분해하여 합성한 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 Degussa P-25에 비해 입자크기가 15 nm 이상 작고 비표면적은 3배 이상 넓음으로 Fig. 6 및 Table 1의 결과와 같이 Degussa 제품에 비해 광촉매 활성이 40% 이상 개선되었다.

3.4.2. 촉매의 양

광분해 실험에서 적용하는 촉매의 양은 중요한 변수이다. 이는 촉매의 과다한 사용을 방지하고 오염물질을 효과적으로 분해하기 위한 최적의 촉매 주입량을 결정하기 위해 필요하다. San<sup>16)</sup> 등은 4-amino phenol을 TiO<sub>2</sub>/UV 공정으로 분해시 TiO<sub>2</sub>의 주입량이 3 g/L까지는 분해속도상수가 증가하지만 그 이상에서는 감소함을 확인하였다. 본 실험에서는 자외선 조사하에서 광촉매 활성이 가장 뛰어난 400°C에서 소성한 TiO<sub>2</sub>의 양을 0.5 g/L에서 8 g/L로 변화시키면서 pH = 5.4에서 100 mg/L의 congo red를 분해시켰다.

Fig. 7은 TiO<sub>2</sub> 주입량에 따른 congo red 분해속도상수를 나타낸 것이다. Fig. 7의 결과로부터 TiO<sub>2</sub>의 주입량 0.5 g에서 4 g/L의 범위에서는 촉매 주입량에 비례하여 congo red 분해속도상수가 증가하였다. TiO<sub>2</sub> 광촉매는 TEM 및 BET 측정에서 관측하였듯이 입자가 나노크기이고 비표면적이 넓기 때문에 적용되는 TiO<sub>2</sub>의 양이 많아질수록 흡착될 수 있는 congo red 분자가 많아지며 TiO<sub>2</sub> 표면에서 산화분해될 수 있는 확률이 높아진다. 그러나 촉매의 주

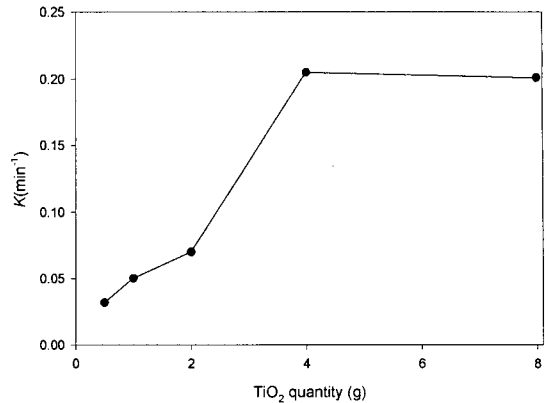


Fig. 7. Effect of TiO<sub>2</sub> quantity on the photodegradation rate of congo red.

입량이 과다하면 TiO<sub>2</sub> 촉매간에 묻쳐져 침전하거나 입사되는 자외선을 산란시키기 때문에 8 g/L의 TiO<sub>2</sub>를 주입한 경우 광촉매양은 증가하였지만 광활성도가 저하됨을 확인하였다. 본 실험에서 congo red 분해시 최적의 TiO<sub>2</sub> 촉매 주입량은 4 g/L임을 확인하였다.

3.4.3. Congo red의 초기농도

오염물질의 초기농도는 수처리에 있어서 중요한 변수로 작용됨으로 congo red의 농도를 25 mg/L에서 200 mg/L으로 변화시키면서 분해실험을 수행하였다. 반응온도, 광량, 교반속도 및 TiO<sub>2</sub> 주입량과 같은 분해반응 조건이 동일한 경우 Fig. 8과 같이 congo red의 분해속도는 초기농도가 증가할수록 감소하였다.

Table 3에서 congo red의 초기농도와 속도상수의 상관관계로부터 단순한 1차 반응속도를 따르는 것이 아니라 유사 1차 반응속도(Pseudo-first order kinetics)를 만족함을 의미한다. Congo red의 광분해

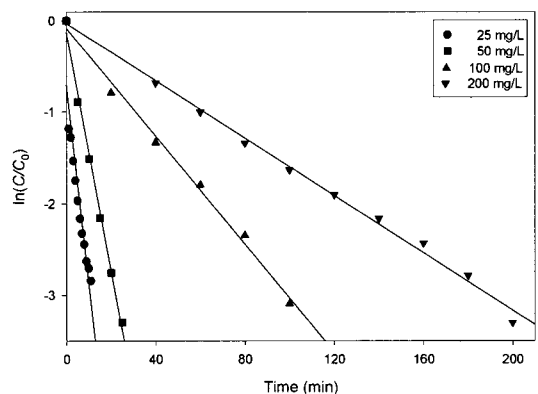


Fig. 8. Kinetics of the photodegradation of congo red as a function of initial concentration by TiO<sub>2</sub>.

Table 3. Effect of initial concentration of congo red on the photodegradation rate

C <sub>0</sub> (mg/L)	k(10 <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
25	21.313	0.889
50	12.997	0.993
100	3.185	0.993
200	1.564	0.995

속도는 초기농도에 반비례하여 감소하였고, 이는 Fig. 1와 같이 congo red는 400 nm이하의 UV를 흡수하는 염료로써 congo red의 농도가 높아질수록 반응용액에서 UV 투과율이 감소하기 때문이다. 또한 일정량의 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 사용할 때 congo red의 농도가 높아질수록 TiO<sub>2</sub> 표면에서의 경쟁적인 흡착반응으로 인해 촉매 활성자리의 활성이 저하되어 congo red의 농도에 반비례하여 광분해속도가 감소되었다.

3.4.4. 재사용

TiO<sub>2</sub> 광촉매의 경우 대기 및 수처리 부분에서 코팅막 혹은 분말형태로 적용되어 진다<sup>7)</sup>. 이 경우 우선적으로 고려되어야 할 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 특성은 재사용 빈도에 따른 광촉매 활성의 지속성이다. 본 실험에서는 재사용 빈도에 따른 TiO<sub>2</sub> 광촉매 활성을 고찰하기 위하여 최초 사용할 때, 두 번 및 다섯 번 사용할 때 재사용 횟수와 광촉매 활성의 상관관계를 고찰하기 위해 다양한 사용 횟수의 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 사용하여 congo red 분해 실험을 수행하였다. Congo red의 초기농도를 100 mg/L로 하고 400°C에서 소성한 TiO<sub>2</sub>를 0.5 g/L로 하여 TiO<sub>2</sub> 재사용 횟수에 따른 congo red 분해능을 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 처음 사용한 TiO<sub>2</sub>의 congo red 분해속도상수는 3.185×10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>로써 광활성도가 가장 높게 관측되었고, 두 번 및 다섯 번 사용한 경우는 각각 2.983×10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> 및 2.811×10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>로써 처음

사용한 TiO<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 광활성도가 낮게 측정되었다. 하지만 재사용 횟수에 따른 TiO<sub>2</sub> 광촉매 활성 차이는 10% 내외로 근소하였다. TiO<sub>2</sub> 광촉매의 경우 Fig. 9의 실험결과와 같이 여러번 재사용하여도 촉매 활성이 크게 감소하지 않음을 확인하였다.

4. 결 론

본 실험은 소성온도에 따른 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 결정구조, 상전이 온도, 입자크기, 비표면적 및 촉매활성을 고찰하기 위해 TiCl<sub>4</sub>를 출발물질로 다양한 열처리 온도에서 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 제조하였다. TiO<sub>2</sub>의 광촉매 거동을 확인하기 위해 소성온도, TiO<sub>2</sub>의 주입량, congo red의 초기농도 및 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 사용빈도를 변수로 congo red 분해실험을 수행하였고, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) TiCl<sub>4</sub>를 가수분해하여 합성한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 입자크기 및 결정성은 소성온도에 비례하여 증가하였고, 비표면적은 소성온도에 반비례하여 감소하였다. TiCl<sub>4</sub>로 합성한 TiO<sub>2</sub>의 상전이 온도는 무정형에서 anatase 구조로의 상전이 온도가 360°C이고, anatase에서 rutile로의 상전이 온도가 750°C임을 확인하였다.
- 2) TiO<sub>2</sub>/UV 공정을 이용한 congo red 분해실험에서 400°C에서 소성한 TiO<sub>2</sub> 촉매가 최적 활성을 가졌고 이는 400°C에서 소성한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 경우 입자의 크기가 11.0 nm로 미세하고, anatase 결정성을 가짐으로 인해 뛰어난 광촉매 활성을 가지는 것으로 사료된다. 400°C 이하의 소성온도에서 제조된 TiO<sub>2</sub>는 평균 입도가 10.0 nm이하로 아주 미세하지만 무정형으로 존재하여 광촉매 활성이 아주 낮았고, 400°C 이상에서는 입자의 크기가 급격히 커짐으로 비표면적이 감소되어 TiO<sub>2</sub> 분말의 광활성이 저하되는 것으로 사료되며, 소성온도에 따른 광촉매 활성은 최고 300%까지 차이가 났다. 400°C에서 소성된 TiO<sub>2</sub>의 경우 Degussa P-25 제품에 비해 광촉매 활성이 44%이상 뛰어났고 이는 Degussa 제품에 비해 본 연구에서 합성한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 입자크기가 15 nm 이상 작고 비표면적이 3배 이상 넓기 때문이다.
- 3) Congo red의 초기농도가 높아질수록 반응용액의 UV 투과율 및 TiO<sub>2</sub> 활성자리의 활성이 감소되어 congo red의 분해반응속도는 저하되었다. 촉매의 주입량이 많아질수록 TiO<sub>2</sub> 표면에 congo red가 흡착될 확률이 높아져 congo red 분해속도는 증가하였다. 그러나 TiO<sub>2</sub>의 경우 과량으로 주입되면 광원을 차단하게 됨으로 필요이상 사용하면 오히려 congo red 분해속

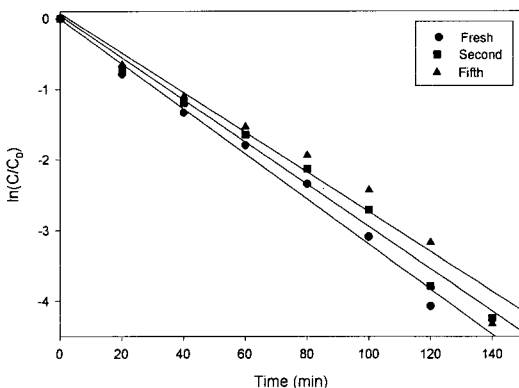


Fig. 9. Kinetics of the photodegradation of congo red by TiO<sub>2</sub> with different usage frequencies.

도를 저해하는 원인이 됨을 확인하였다.

- 4) TiO<sub>2</sub>의 재사용 빈도에 따른 광촉매 활성을 평가한 결과 최초 및 다섯 번 사용한 경우 congo red 분해속도 상수 차이가 11.9% 정도로 근소함을 확인하였다. 이는 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 경우 한번 투입 후 지속적으로 사용가능함을 의미한다. 그러므로 TiO<sub>2</sub>/UV 공정을 이용한 난분해성 염료 분해 기술은 촉매를 재투입할 필요가 없으므로 여타 고도산화처리 공정중 가장 경제적인 공법으로 평가할 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 2005년도 한국산업기술재단 지역전략 산업 석·박사 연구인력양성사업에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- 1) 신향식, 임재림, 1995, 고급산화법을 이용한 Trichloroethylene 함유 폐수의 처리(I), 대한환경공학회지, 17(12), 1079-1088.
- 2) Wang, Y. and C. S. Hong, 1999, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Wat. Res.*, 33(9), 2031-2036.
- 3) 전희동, 1994, TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 고도산화처리기술, 대한환경공학회지, 16(7), 809-818.
- 4) Yeber, M., J. Rodríguez, J. Freer, J. Baeza, N. Durán and H. D. Mansilla, 1999, Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater, *Chemosphere*, 33, 1679-1688.
- 5) Roberto, A., C. Vincenzo, I. Amedeo and M. Raffaele, 1999, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Tod.*, 53, 51-59.
- 6) Teel, A. L., C. R. Warberg, D. A. Atkinson and R. J. Watts, 2001, Comparison of mineral and soluble iron fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylen, *Wat. Res.*, 35(4), 977-984.
- 7) Arslan, I., I. A. Balcioglu and D. W. Bahnemann, 2000, Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes, *Dyes and Pigments*, 47(3), 207-208.
- 8) Fernandez, A., G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. G. Elipe, J. M. Herrmann, H. Tahiri and Y. A. Ichou, 1995, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports(glass, quartz and stainless stell). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *App. Catal. B: Environmental*, 7(1~2), 49-63.
- 9) Byrne, J. A., B. R. Eggins, N. M. D. Brown, B. McKinney and M. Rouse, 1995, Immobilisation of TiO<sub>2</sub> powder for the treatment of polluted water, *App. Catal. B: Environmental*, 17(1-2), 25-36(1998).
- 10) Herrmann, J. M., H. Tahiri, C. Guillard and P. Pichat, 1999, Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water, *Catal. Tod.*, 54(1), 131-141.
- 11) Lee, D. K. and I. C. Cho, 2001, Characterization of TiO<sub>2</sub> thin film immobilized on glass tube and its application to PCE photocatalytic destruction, *Microchem. J.*, 68(2-3), 215-223.
- 12) Zhang, Q., L. Gao and J. Guo, 1999, Preparation and characterization of nanosized TiO<sub>2</sub> powers from aqueous TiCl<sub>4</sub> solution, *Nanostructured Materials*, 11(8), 1293-1300.
- 13) Bacsa, R. R. and J. Kiwi, 1998, Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid, *App. Catal. B: Environmental*, 16(6), 19-29.
- 14) Michele, L., V. Andrea and S. Annabella, 2001, Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surface, *Phys. Rev. B*63, 1554091-1554099.
- 15) Camargo, A. C., J. A. Igualada, R. Llusar and J. Andres, 1996, An ab initio perturbed ion study of structural properties of TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, and GeO<sub>2</sub> rutile lattices, *Chem. Phys.*, 212, 381-391.
- 16) San, N., A. Hatipoğlu, G. Koctürk and Z. Cinar, 2001, Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A*, 225-232.