

다양한 조건에서 제조된 TiO_2 광촉매 특성 및 활성에 관한 연구

김승민[†] · 윤태관 · 홍대일 · 김성국* · 박상원*

계명대학교 화학과 · *계명대학교 환경학부

(2005년 7월 26일 접수, 2005년 9월 26일 채택)

A Study on the Character and Activity of TiO_2 Photocatalysts Prepared with Various Condition

Seung-Min Kim[†] · Tae-Kawun Youn · Dae-il Hong · Sung-Kuk Kim* · Sang-Won Park*

Department of Chemistry, Keimyung University, Korea

*Faculty of Environmental Science and Engineering, Keimyung university, Korea

ABSTRACT : TiO_2 nanoparticles were prepared from the precipitation in $TiCl_4$ and the sol-gel process in $Ti(OC_3H_7)_4$ as starting materials with various synthetic conditions. The samples were characterized by XRD, SEM, and TEM testing techniques. The photocatalytic degradation of congo red has been investigated in TiO_2/UV process to evaluate photocatalytic activities for the samples. TiO_2 nanoparticles calcined at 400°C had the best photocatalytic activity with the rate constant of the degradation of congo red as 0.0319 min⁻¹. The rate constant of TiO_2 photocatalysts was increased with the calcination temperature under 400°C and decreased with the calcination temperature upper 400°C. In the case of TiO_2 photocatalysts, the photocatalytic activity wasn't greatly affected by the frequencies of usage. In the similar synthesis condition, the degradation efficiency of the TiO_2 particle prepared by $TiCl_4$ was increased to 8.8%, when the rate was compared with the sample prepared by $Ti(OC_3H_7)_4$. The photocatalytic activities of TiO_2 photocatalysts synthesized by $Ti(OC_3H_7)_4$ with various conditions were also discussed.

Key Words : TiO_2 , Photocatalyst, AOP(Advanced Oxidation Process), Congo Red

요약 : 400°C에서 소성한 TiO_2 나노입자의 congo red 분해속도상수가 0.0319 min⁻¹로써 최적의 광촉매 활성을 나타내었다. TiO_2 광촉매의 congo red 분해 속도상수는 400°C 이하의 소성온도에서는 온도에 비례하여 증가하였고 400°C 이상의 소성온도에서는 온도에 비례하여 감소하였다. TiO_2 광촉매는 사용빈도가 촉매 활성에 큰 영향을 주지 않았다. 유사한 반응조건에서 TiO_2 의 광촉매 활성은 $TiCl_4$ 로 합성한 촉매가 $Ti(OC_3H_7)_4$ 로 합성한 촉매와 비교했을 때 8.8% 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 다양한 조건에서 $Ti(OC_3H_7)_4$ 로 합성한 TiO_2 광촉매의 활성을 논의하였다.

주제어 : TiO_2 , 광촉매, 고급산화공정(AOP), Congo Red

1. 서 론

섬유산업에서의 염색가공은 발효정련제 및 표백제, 염료, 안료 및 일부 첨가제 등을 사용하여 섬유소재에 고기능성과 고부가치를 부여하는 공정이지만, 투입되는 화학약품이 섬유제품에 모두 흡수되지 않고, 일부분은 폐기물로 방출되고 있다. 이들 중 염색폐수는 염료 및 호제의 유기성 오염물질과 동시에 무기성 오염물질이 고농도로 함유되고 있어 그 처리 방법은 이들 오염물질을 동시에 수용처리하면서 이차적 환경오염을 극소화 할 수 있는 처리공정으로 접근해야 하는 수질특성을 가지고 있다.

염색공장에서 발생되는 착색폐수에 포함되어 있는 대표적인 염료인 azo 화합물의 대부분이 난분해성이며 강한 색도를 띤다. 특히, 분해 중간 생성물인 방향족 아민계 화합물들이 허용한도 이상으로 인체에 유입되면 암을 유발시킬 수 있는

것으로 보고되고 있다.^{1,2)} 일반적으로 이들 염색폐수는 응집 침전 및 부상분리법 등으로 전처리한 후 활성오니공정으로 처리하는 방법이 많이 이용되고 있으나 이러한 처리공정으로는 폐수에 포함되어 있는 복잡한 화학구조의 염료를 완벽하게 제거하는 것은 불가능하다. 따라서 이들 염색폐수 처리에 더욱 확실한 처리공정의 개발이 필요하다.

최근에 염색폐수와 같은 난분해성 유기물질을 제거하기 위한 방법으로 고도산화처리공정(Advanced Oxidation Process; AOP)에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다. AOP 공정은 강력한 산화력을 가진 ·OH 라디칼을 생성시켜 난분해성 유기물을 효율적으로 분해하는데 목표를 두고 있다. 대표적인 AOP 공정에는 자외선(Ultra Violet; UV)을 조사하면서 O_3 및 H_2O_2 를 사용하는 O_3/UV 및 H_2O_2/UV 공정, 철염(II)과 H_2O_2 를 사용하는 Fenton 산화법 그리고 TiO_2 광촉매를 이용한 TiO_2/UV 공정 등이 있다.^{3~5)}

그 중에서도 TiO_2/UV 공정이 관심을 끌고 있는데 이 공정은 TiO_2 광촉매를 이용한 고도산화처리 공정으로 저렴한 비용, 인체의 무해성, 살균, 각종 유기화합물의 완벽한 분해력,

† Corresponding author

E-mail: esr@kmu.ac.kr

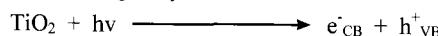
Tel: 053-580-5212

Fax: 053-580-6291

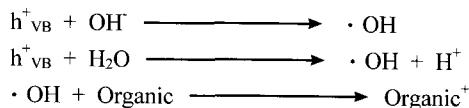
공정의 안정성 및 지속적인 내구성 등의 많은 장점을 가지기 때문에 가장 널리 연구되고 있는 AOP 공정으로 알려져 있다.^{6~9)}

TiO_2 광촉매는 390 nm 이하의 파장을 가진 빛을 조사하면 전자(e^-)와 홀(h^+)이 생성되며 이렇게 생성된 e^- 와 h^+ 은 TiO_2 표면에서 확산되어 h^+ 은 물속의 수산화 이온 및 물분자와 반응해서 $\cdot \text{OH}$ 라디칼을 생성시킨다. $\cdot \text{OH}$ 라디칼은 직접 유기물과 반응하여 이들을 산화분해 시킨다. e^- 은 수증 산소와 반응해서 $\text{O}_2^- \cdot$ 을 만들고 다시 이 $\text{O}_2^- \cdot$ 은 물분자와 반응해서 두 개의 $\cdot \text{OH}$ 라디칼과 두 개의 수산화 이온을 생성시키고 몇 단계 반응을 거쳐 H_2O_2 를 생성한다. 이 H_2O_2 는 UV 조사하에서 $\cdot \text{OH}$ 라디칼로 만들어져 이 라디칼이 유기물을 산화분해 시키며 이상의 TiO_2 광촉매의 간략한 반응경로를 아래에 나타내었다.

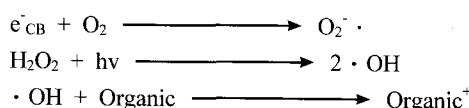
1. Adsorption of light by TiO_2



2. Positive hole reactions



3. Electron reactions



본 논문에서는 azo 염료로 사용되는 congo red를 포함하고 있는 폐수를 광촉매 반응으로 처리함에 있어서 TiO_2 제조 방법에 따른 물성변화 및 광촉매 활성을 평가하고자 한다. TiO_2 합성에서 소성온도, 재사용 빈도, 출발물질의 종류 및 조용매의 농도에 따라 TiO_2 광촉매의 활성을 조사하고, TiO_2/UV 공정에서 최적의 활성을 가지는 TiO_2 제조공법을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 분석장비

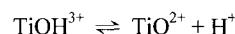
본 실험에서 Titanium 원료로 사용한 Titanium tetrachloride (TiCl_4 , 99.8%) 및 Titanium isopropoxide($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 97%)은 Aldrich사의 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 조용매로 사용한 2-Propanol은 Wako 사의 특급시약을 사용하였다. 기타 시약들은 Kanto 및 Wako사의 제품을 사용하였고, 물은 탈염된 2차 중류수를 사용하였다.

연구에 사용한 기기로서 합성된 TiO_2 의 결정성은 X선 회절장치(X-ray Diffractometer; XRD, Model X PERT, Philips, Netherland)로 측정하였으며, 촉매의 입자 크기 및 균일성은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM, Model S-4200, Hitachi, Japan) 및 투파전자현미경(Transmission Elec-

tron Microscope; TEM, Model H-7100, Hitachi, Japan)으로 확인하였다. 합성한 TiO_2 를 소성하기 위하여 관형 전기로(Tube furnace, 고려전기로, Korea)를 사용하였다. 광조사후 염료의 농도를 정량하기 위하여 자외선 가시광선 분광광도계(UV-Vis Spectrophotometer, Model UV-1601, Shimadzu, Japan)를 사용하였다.

2.2. TiO_2 광촉매 합성

TiCl_4 및 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 을 출발물질로 하여 나노 크기의 TiO_2 를 합성하였다.^{10,11)} 첫째, TiCl_4 를 산성에서 가수분해하여 TiO_2 를 합성하였다. TiCl_4 용액은 대기중의 산소 및 수분과 격렬히 반응함으로 먼저 중류수를 아르곤 가스 분위기에서 저온 항온조를 이용하여 온도를 4°C 이하로 내린 다음 TiCl_4 용액을 중류수에 적하시켰다. 이 반응은 가수 분해 반응으로서 세 단계의 반응 경로를 거치며, 반응 메카니즘은 다음과 같다.¹⁰⁾



이 반응액에 2.5 M 암모니아수를 첨가하여 중화시키고, 1~2시간동안 반응시켜 TiO_2 침전물을 얻었다. 용액에서 TiO_2 침전물을 분리하기 위해 감압 여과후 암모니아수 및 중류수로 수차례 세척하였다. TiO_2 에 함유된 수분을 제거하기 위하여 진공 데시케이터에서 24시간 동안 건조 후 산소기류의 관형 전기로를 사용하여 200~1000°C 범위에서 3시간 동안 소성하였다.

두 번째 합성법으로, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 를 출발물질로 하여 TiO_2 를 합성하였고 자세한 합성방법은 Fig. 1에 나타내었다. 조용매로 사용되는 알콜의 농도에 따른 TiO_2 의 광촉매 활성을 조사하기 위해 2-Propanol의 농도를 다양하게 변화시키면서 TiO_2 를 합성하였다.

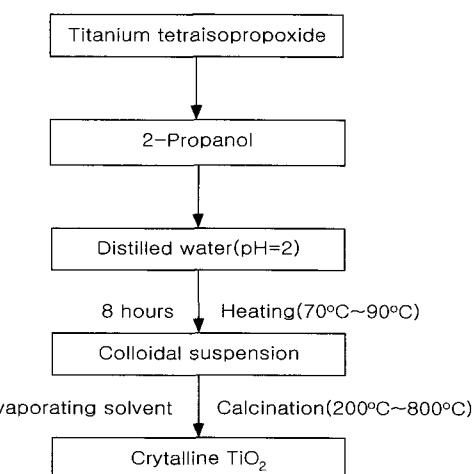
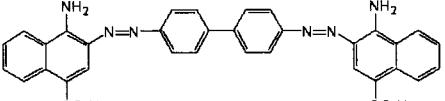


Fig. 1. Preparation scheme for TiO_2 particles by $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$.

Table 1. The characteristics of congo red

| Chemical formula of dye | MW (g/mol) | λ_{max} (nm) |
|---|---------------|--------------------------------|
|  | 696.7 | 497 |

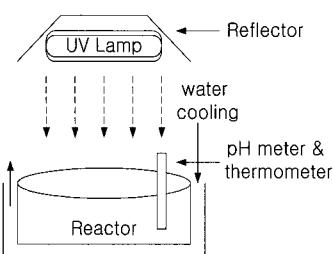
2.3. 실험장치

소성온도, 사용빈도, 출발물질 및 조용매의 농도를 실험인자로 TiO_2 광촉매의 활성을 평가하기 위해 유기 염료로 사용되는 congo red의 분해 실험을 하였고, congo red의 구조 및 분광학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

본 실험에 사용한 반응기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었고, 분해반응은 매 실험마다 Table 2와 같은 조건에서 하였다. 반응기는 직경이 27 cm이며 유효 용적이 1.5 L인 반구형 용기를 사용하였다. 반응기의 상단에 UV 램프를 설치하였고, UV 램프의 발열로 인한 반응조의 온도상승을 억제하기 위해 반응조 외부에 일정한 온도의 냉각수를 흘려주어 25°C에서 28°C 범위에서 광반응을 하였다. 실험에 사용한 광원은 중심파장 360 nm인 Force사 고압수은램프(High pressure mercury lamp, 60 W/cm²)를 사용하였다. UV 램프는 반응 용기로부터 30 cm 거리에서 조사할 수 있도록 설치하고 광량계로 빛이 안정화 되는 것을 확인한 후 분해실험을 하였다.

광분해 시간에 따른 congo red의 농도를 분석하기 위해 일정한 시간 간격으로 5 mL의 반응용액을 채취 하였다. 촉매가 혼합되지 않은 순수한 용액을 얻기 위하여 0.2 μm membrane filter를 사용하여 액을 분리하였고, UV-Vis 분광기로 반응시간에 따른 congo red의 분해 속도를 분석하였다.

다양한 조건에서 합성된 TiO_2 의 광활성도를 평가하기 위해 (1) TiCl_4 로 합성한 TiO_2 의 소성온도에 따른 경우, (2) TiCl_4 및 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 으로 합성한 TiO_2 의 광촉매 활성비교, (3) TiO_2 광촉매의 재사용 빈도에 따른 경우 및 (4) 조용매로 사용되는 2-Propanol 농도에 따른 경우 등 총 네 가지로 나누어 분해실험을 하였다.

**Fig. 2.** Schematic diagram of the photocatalytic reactor.**Table 2.** Decomposed conditions of congo red by TiO_2 photocatalysts

| Distance* | Concentration of congo red (mg/L) | Volume (L) | Temp. (°C) | TiO_2 loading (g/L) |
|-----------|-----------------------------------|------------|------------|------------------------------|
| 30 | 100 | 1 | 25 ~ 28 | 0.5 |

* Form UV lamp to surface of solution

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO_2 의 결정성

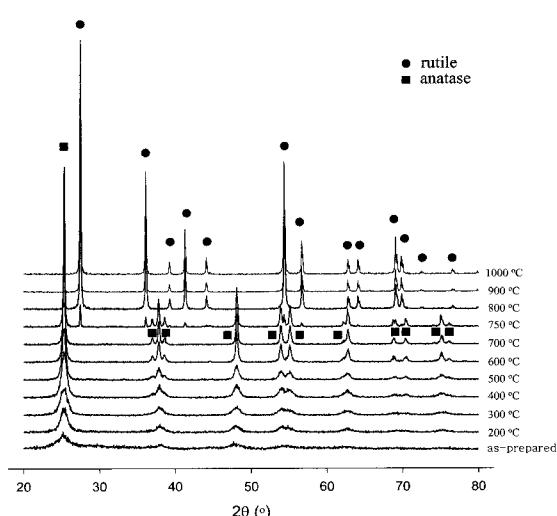
3.1.1. TiCl_4 로 합성

합성방법과 소성 온도에 따른 TiO_2 의 결정성을 고찰하기 위해 XRD를 측정하였다. Fig. 3은 TiCl_4 로 합성한 TiO_2 를 실온 건조 및 산소기류에서 200°C에서 1000°C까지 소성한 측면의 XRD 패턴이다. 400°C 이하에서 소성한 경우 $2\theta = 25.3^\circ$ 에서 anatase 특성 피크가 나타나지만 피크감도가 낮은 것으로 보아 대부분의 TiO_2 가 무정형임을 알 수 있다. 소성온도가 400°C 이상에서 anatase 특성 피크의 감도가 점차 증가하였고, 이는 무정형에서 anatase 형태로 결정구조가 상전이 됨을 나타낸다. 소성온도가 750°C에 도달하면 그 이하의 온도에서 보이지 않았던 $2\theta = 27.5^\circ$ 인 rutile 특성 피크가 나타났고, 이는 TiO_2 결정구조가 anatase에서 rutile 형태로 약 750°C에서 상전이 됨을 나타낸다.

900°C 이상의 온도에서 TiO_2 를 소성하면 anatase 피크는 나타나지 않고 rutile 피크만 나타났다. 이는 900°C 이상의 소성온도에서는 TiO_2 가 준안정상태(meta stable state)인 anatase 구조로 존재하지 않고 열적안정 상태인 rutile 구조로만 존재함을 의미한다. 소성온도가 증가함에 따라 전반적으로 피크 감도가 증가하였고 이러한 현상은 TiO_2 의 결정성이 소성온도에 비례하여 증가하기 때문이다.

3.2.2. $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 로 합성

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 를 출발물질로 하여 2-Propanol 조용매 하에서 TiO_2 를 합성하였다. Fig. 4는 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 대 2-Propanol 몰비를 1:4로 하여 합성한 TiO_2 를 상온 건조 및 200°C에서 800°C까지 200°C 간격으로 소성한 측면의 XRD 패턴이다. $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 를 출발물질로 합성하여 400°C에서 소성한 TiO_2 는 TiCl_4 로 합성시 형성되지 않은 brookite 결정구조의 특성 피크가 20

**Fig. 3.** XRD patterns of TiO_2 particles synthesized by TiCl_4 dried at room temperature and calcined from 200°C to 1000°C.

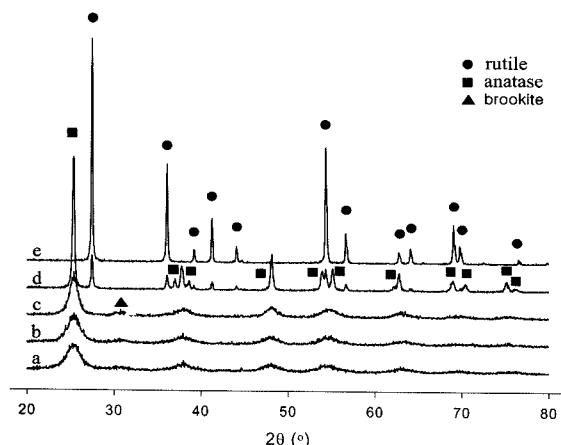


Fig. 4. XRD patterns of TiO_2 particles synthesized by $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ with different calcination temperature; a) as-prepared, b) 200°C, c) 400°C, d) 600°C, and e) 800°C.

가 31°에서 나타났다. $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 를 출발물질로 제조한 TiO_2 도 소성온도가 증가할수록 결정성이 증가하는 경향성을 나타내었다. 600°C에서 소성한 TiO_2 의 XRD 패턴에서 rutile 피크가 나타났고, 800°C 이상에서는 열적 안정상태인 rutile 결정구조만이 나타났다.

TiCl_4 를 출발 물질로 하여 합성한 촉매는 anatase에서 rutile 결정구조로의 상전이 온도가 약 750°C이지만 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 를 출발물질로 합성한 촉매는 anatase에서 rutile로 상전이 되는 온도가 약 600°C로써 150°C 낮은 온도에서 결정구조 상전이가 일어났다. 이러한 현상은 Fig. 3 및 Fig. 4와 같이 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 는 TiCl_4 로 합성한 촉매보다 낮은 에너지에서 열적 안정 상태인 rutile 구조로 상전이 되기 때문이다.

3.2. TiO_2 입자 크기 및 분포

TiCl_4 및 $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ 로 합성한 TiO_2 를 실온 건조 및 200°C에서 1000°C까지 소성한 촉매의 입자 크기 및 분포를 TEM으로 분석하였다.

Fig. 5의 TEM 사진에서 실온에서 건조 및 200°C에서 소성한 (a) 및 (b)는 TiO_2 의 평균 입자 크기가 5 nm 이하로 나타났다. Fig. 5의 (c) 및 (d)는 각각 400°C 및 600°C에서 소성한 TiO_2 의 TEM 사진이다. 평균입도가 5 nm에서 20 nm로 분석되었고, 일정한 형태의 결정성을 가짐을 확인하였다. 800°C 이상에서 소성한 (e) 및 (f)는 이와 대조적으로 수십 nm에서 수백 nm까지 큰 입자를 형성하였다. 이는 소성 온도가 높아짐에 따라 인접한 TiO_2 입자간의 상호 융침 현상에 기인한다. 이상의 결과로부터 소성온도가 높아질수록 TiO_2 의 결정성 및 입자 크기는 증가하고, 입자 크기와 반비례하여 비표면적은 감소함을 확인하였다.

3.3. TiO_2 광촉매 활성

3.3.1. 소성온도

TiCl_4 를 출발 물질로 하여 합성한 TiO_2 를 상온 건조 및 200°C에서 800°C까지 소성한 촉매의 광촉매 활성을 평가하기 위

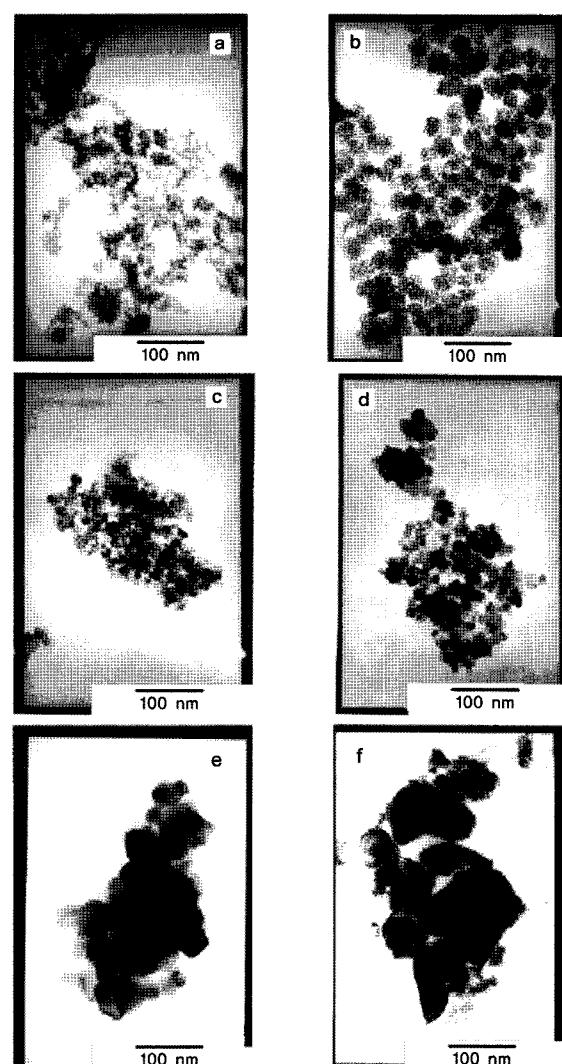


Fig. 5. TEM images of TiO_2 prepared by TiCl_4 (a) as-prepared, calcined at (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 600°C, (e) 800°C, and (f) 1000°C.

해 congo red 분해 실험을 하였다. Fig. 6은 자외선을 조사하면서 다양한 온도에서 소성한 TiO_2 를 촉매로 congo red를 분해한 실험결과이다. 이 결과에서 congo red의 초기농도를 C_0 (mg/L)로 하고 시간에 따른 congo red의 농도를 $C(\text{mg/L})$ 로 하여, $\ln[C_0]/[C]$ 를 시간 t 로 도식화한 결과를 Fig. 6의 (b)에 나타내었다. 각 소성온도에 따른 congo red 분해 속도상수 k ($1/\text{min}$)는 Fig. 6의 (b)의 그래프에서 기울기에 해당되며 1차 반응속도를 만족하였다.

TiO_2 는 소성온도에 따라서 $400^\circ\text{C} > 500^\circ\text{C} > 300^\circ\text{C} > 600^\circ\text{C} > 200^\circ\text{C} > 800^\circ\text{C}$ 순으로 광활성도가 높게 나타났다. Fig. 6에서 400°C에서 소성한 TiO_2 의 congo red 분해속도상수가 0.0319 min^{-1} 로써 광촉매 활성이 가장 뛰어났다. 소성온도가 400°C 이상이 되면 TiO_2 입자들이 서로 융쳐져서 표면적이 감소하기 때문에 광촉매 활성이 떨어지며, 800°C에서 소성한 TiO_2 광촉매는 속도상수가 0.0107 min^{-1} 로써 촉매활성이 400°C에서 소성한 TiO_2 광촉매에 비해 현저히 저하됨을 확인하였다.

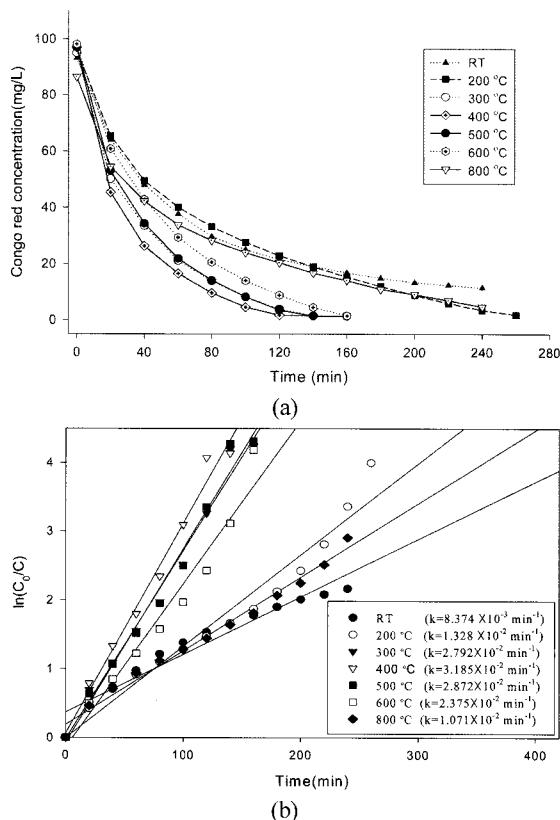


Fig. 6. (a) Curves and (b) kinetics of the photocatalytic degradation of congo red by TiO_2 photocatalysts with different calcination temperature.

반면 400°C 이하에서 소성된 TiO_2 광촉매는 앞에서 언급된 TEM 측정에서 입자의 크기가 5 nm 이하로 매우 미세하지만 XRD 측정에서 확인 되었듯이 광촉매 활성을 띠지 않는 무정형 상태가 대부분임으로 400°C 이하에서는 소성온도가 감소할수록 광촉매 활성이 저하되었다. 본 연구에서 TiCl_4 로 합성한 TiO_2 광촉매의 촉매활성은 400°C에서 소성했을 때 가장 우수하였고, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 로 합성한 경우도 동일하였다. 이는 출발물질과 관계없이 400°C에서 소성한 TiO_2 광촉매의 입자 크기가 작을 뿐만 아니라 순수한 anatase 결정구조를 가지기 때문이다.

3.4.2. 재사용

재사용 빈도에 따른 TiO_2 촉매활성의 지속성을 고찰하기 위하여 최초 사용할 때, 두 번 및 다섯 번 사용할 때 재사용 빈도와 광촉매 활성의 상관성을 고찰하기 위해 이들 TiO_2 광촉매를 사용하여 congo red 분해 실험을 하였다. TiO_2 재사용 빈도에 따른 congo red 분해능을 Fig. 7에 나타내었다.

처음 사용한 TiO_2 의 congo red 분해속도상수는 0.0319 min^{-1} 로써 광활성도가 가장 높게 나타났고, 다섯 번 사용한 촉매는 속도 상수가 0.0281 min^{-1} 로써 상대적으로 광활성도가 낮게 나타났다. 하지만 재사용 빈도에 따른 TiO_2 광촉매 활성의 차이는 근소하였고 TiO_2 광촉매는 여러 번 재사용하여도 광촉매 활성이 크게 감소하지 않음을 확인하였다.

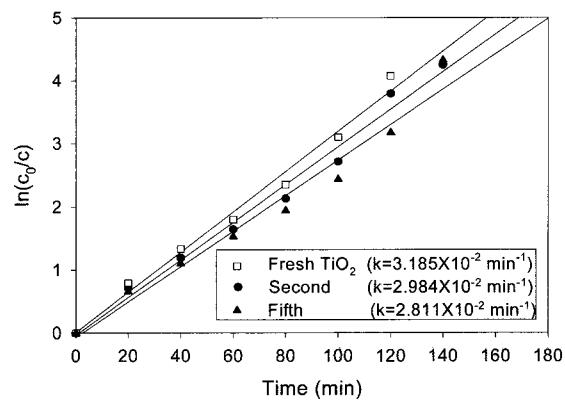


Fig. 7. Kinetics of the photocatalytic degradation of congo red by TiO_2 with different usage frequencies.

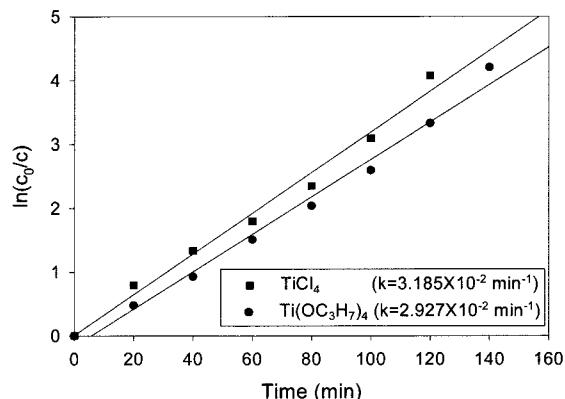


Fig. 8. Kinetics of the photocatalytic degradation of congo red by TiO_2 synthesized by TiCl_4 and $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$.

3.4.3. 출발물질

TiO_2 광촉매 합성방법은 할로겐이 치환된 티타늄 화합물을 출발물질로 가수분해 반응을 통한 침전법과 알록사이드기가 치환된 티타늄 화합물을 출발물질로 알콜 조용매 하에서 TiO_2 를 합성하는 졸겔법등 크게 두 가지 합성법으로 분류된다.^{9,10)} 이와 같이 TiO_2 광촉매 합성방법은 출발물질의 종류에 따라 반응 과정이 달라지며, 이는 최종 생성물인 광촉매 물성에 영향을 주는 인자로 작용한다.

본 연구에서는 이러한 근거를 바탕으로 출발물질에 따른 TiO_2 광촉매 활성을 조사하기 위해 TiCl_4 및 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 을 출발물질로 하여 제조한 TiO_2 로 congo red 분해 실험을 하였을 때, 광촉매 활성을 나타내는 속도상수가 각각 0.0319 min^{-1} 및 0.0293 min^{-1} 로 나타났다. 이상의 결과로부터 TiCl_4 로 합성하면 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 로 합성한 촉매보다 활성이 약 8.8% 개선되었다. Fig. 3 및 Fig. 4와 같이 400°C에서 소성한 촉매는 출발물질과 관계없이 TiO_2 결정구조는 anatase 구조이지만 출발물질의 종류에 따라 최종 생성물인 TiO_2 의 입자 크기 및 비 표면적이 다름으로 촉매활성도에 차이가 나는 것으로 판단된다.

3.4.4. 조용매 농도

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 를 출발물질로 하여 조용매로 사용되는 2-Propanol의 농도에 따른 촉매활성을 확인하기 위해 congo red 분해 실

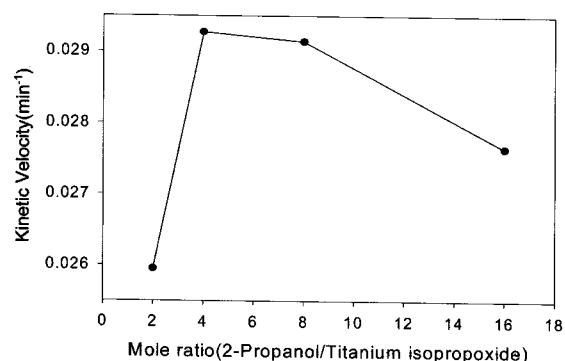


Fig. 9. Kinetics of the photocatalytic degradation of congo red by TiO₂ with different Ti(OC₃H₇)₄ to 2-Propanol molar ratio.

험을 하였다. Fig. 9와 같이 Ti(OC₃H₇)₄대 2-Propanol의 몰비에 따른 TiO₂ 광촉매 활성은 1:4 > 1:8 > 1:16 > 1:2 순으로 나타났다. 이는 Ti(OC₃H₇)₄를 출발물질로 TiO₂를 합성시 조용매로 사용되는 2-propanol의 농도에 따라 최종 생성물의 물성이 변화함을 나타낸다. 본 실험에서 조용매 농도의 최적 조건은 Ti(OC₃H₇)₄대 2-propanol의 몰비가 1:4의 비율일 때였으며 조용매의 농도에 따라 제조된 TiO₂ 광촉매의 활성은 최고 13%까지 차이를 보였다.

4. 결 론

본 연구는 염색염료를 포함하고 있는 폐수를 TiO₂/UV 광반응으로 처리하는 공정에서 최적 활성을 가지는 TiO₂ 제조 방법 및 이에 따른 TiO₂의 물리 화학적 특성을 규명하는데 그 목적이 있다. TiCl₄ 및 Ti(OC₃H₇)₄를 출발 물질로 하여 다양한 조건에서 합성된 TiO₂를 촉매로 유기염료로 사용되고 있는 congo red의 광분해 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1) TiO₂/UV 공정을 이용한 congo red 분해실험에서 400°C에서 소성한 TiO₂ 촉매가 최적 활성을 가졌다. 400°C 이하의 소성온도에서는 TiO₂의 결정성이 낮았고, 400°C 이상에서는 입자의 크기가 급격히 증가하고 비표면적이 감소되어 TiO₂의 광활성이 저하되었고, 소성온도에 따른 광촉매 활성은 최고 300%까지 차이가 났다.

2) 유사한 반응조건에서 Ti(OC₃H₇)₄를 출발물질로 합성한 촉매는 congo red의 제거율을 나타내는 속도상수가 0.0293 min⁻¹인테 비하여 TiCl₄로 합성한 촉매는 속도상수가 0.0319 min⁻¹로 나타났다. 유사한 반응조건임에도 불구하고 출발물질의 선택에 따라 광촉매의 효율을 8.8%정도 개선시킬 수 있었다. Ti(OC₃H₇)₄로 합성할 때 광촉매 활성에 대한 조용매의 영향을 고찰하기 위해 2-propanol의 농도를 변화시키면서 합성한 TiO₂의 광활성도를 비교해본 결과 Ti(OC₃H₇)₄대 2-propanol의 몰비가 1:4에서 congo red 분해속도상수가 0.0293 min⁻¹로써 1:2에 비해 13%이상 광촉매 활성이 개선되었다. 이는

Ti(OC₃H₇)₄로 TiO₂를 합성할 때 조용매인 2-propanol의 농도가 최종 생성물인 TiO₂ 촉매 활성에 영향을 주는 실험인자이며 Ti(OC₃H₇)₄대 조용매인 2-propanol의 몰비가 1:4에서 최적 활성의 광촉매가 합성되었다.

3) TiO₂의 재사용 빈도에 따른 광촉매 활성을 비교하기 위해 최초, 두 번 및 다섯 번 사용한 촉매로 congo red 분해실험을 하였다. 이때 각각의 속도상수는 0.0319 min⁻¹, 0.0298 min⁻¹ 및 0.0281 min⁻¹로 나타났고, 합성된 TiO₂를 다섯 번 사용하여도 처음 사용한 촉매와 비교했을 때 촉매 활성은 11.9%정도 저하되는데 그쳤다. 이상의 실험결과로부터 TiO₂ 광촉매는 한번 투입 후 지속적으로 사용가능하기 때문에 고도산화처리 공정 중 가장 경제적이며, 환경친화적인 것으로 사료된다.

사사

본 연구는 한국산업기술재단 지역전략산업 석·박사 연구인력양성사업에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Ulrike, B., Anna, U., Alexandre, M., Wolfgang, P., and Damian, L., "In vitro evolution of RNA aptamers recognizing carcinogenic aromatic amines", *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **313**, 1004~1008(2004).
- Weisburger, J. H., "Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health," *Mutation Research*, **506**, 9~20(2002).
- Roberto, A., Vincenzo, C., Amedeo, I., and Raffaele, M., "Advanced oxidation processes(AOP) for water purification and recovery," *Catal. Lett.*, **53**, 51~59(1999).
- Teel, A. L., Warberg, C. R., Atkinson, D. A., and Watts, R. J., "Comparison of mineral and soluble iron fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylen," *Water Res.*, **35**, 977~984(2001).
- Arslan, I., Balciooglu, I. A., and Bahneemann, D. W., "Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes," *Dyes and Pigments*, **47**, 207~208(2000).
- Fernandez, A., Lassaletta, G., Jimenez, V. M., Justo, A., Elipe, A. R. G., Herrmann, J. M., Tahiri, H., and Ichou, Y. A., "Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports(glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification," *Appl. Catal. B: Environ.*, **7**, 49~63(1995).
- Byrne, J. A., Eggins, B. R., Brown, N. M. D., McKinney, B., and Rouse, M., "Immobilisation of TiO₂ powder for

- the treatment of polluted water," *Appl. Catal. B: Environ.*, **17**, 25~36(1998).
8. Herrmann, J. M., Tahiri, H., Guillard, C., and Pichat, P., "Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water," *Catal. Lett.*, **54**, 131~141(1999).
 9. Lee, D. K. and Cho, I. C., "Characterization of TiO₂ thin film immobilized on glass tube and its application to PCE photocatalytic destruction," *Microchem. J.*, **68**, 215~223(2001).
 10. Zhang, Q., Gao, L., and Guo, J., "Preparation and characterization of nanosized TiO₂ powers from aqueous TiCl₄ solution," *Nanostructured Materials*, **11**, 1293~1300 (1999).
 11. Bacsá, R. R. and Kiwi, J., "Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid," *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**, 19~29(1998).