

## 금속이온 치환법으로 제조된 티타니아를 이용한 유기물 분해에 대한 연구

### Study of Degradation of Organic matter using prepared Titania by Metal ions substitution process

이 규 환\* 이 동 석\*\*  
Lee, Gyu-Hwan Rhee, Dong Seok

#### Abstract

In recent years, much attention has been paid to "Photocatalytic oxidation" as an alternative technique, where the pollutants are degraded by UV-irradiation in the presence of a semiconductor suspension such as titanium dioxide.  $\text{TiO}_2$  is the most often used photocatalyst due to its considerable photocatalytic activity, high stability, non-environmental impact and low cost. In this research, the photocatalytic degradation of humic acid, acetaldehyde and methylene blue in UV/ $\text{TiO}_2$  systems has been studied. The effect of calcination temperature for manufacturing of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts and type of photocatalysts on photodegradation has been investigated.

Photocatalysts with various metal ions(Mn, Fe, Cu and Pt) loading are tested to evaluate the effects of metal ions impurities on photodegradation.

The photodegradation efficiency with Pt- $\text{TiO}_2$  or Fe- $\text{TiO}_2$  or Cu- $\text{TiO}_2$  is higher than Degussa P-25 powder. However, the photodegradation efficiency with Mn- $\text{TiO}_2$  is lower than Degussa P-25 powder. The photocatalytic properties of the nanocrystals were strongly dependent upon the crystallinity, particle size, standard reduction potential of various transition metal and electronegativity of various transition metal. As a result photocatalysts with various metal ion loading evaluated the effect of photodegradation.

키워드 : 광촉매, 부식산, 아세트알데히드

Keywords : photocatalyst, humic acid, acetaldehyde

#### 1. 서론

최근 대기 및 수질 오염을 유발하는 유기물질의 처리에 고급산화처리(Advanced Oxidation Process; AOPs)의 이용이 많은 관심의 대상이 되고 있으며, 이는 강력한 산화력을 갖고 있는 Hydroxyl Radical( $\cdot\text{OH}$ )을 이용하여 처리대상 물

질을 액상이나 기상상태에서  $\text{CO}_2$ , HCl 또는  $\text{H}_2\text{O}$ 의 형태로 무기화(Mineralization)시키는 것으로  $\cdot\text{OH}$ 을 생성시키는 방법에 따라서 여러 가지로 나누어진다[1]. 특히  $\text{TiO}_2$ 를 이용한 광분해 process는 오염물질의 완전산화분해가 가능하여 2차 처리가 별도로 필요하지 않으며, 액상, 기상 오염물질을 모두 처리할 수 있다. 뿐만 아니라 상온/상압 및 저온에서 처리가 가능하고, COD 및 색도, 냄새 제거능력이 탁월하다는 장점을 가지고 있다.  $\text{TiO}_2$ 는 일정한 영역의 에너지가 가해지면 전자가 가전자대(Valence band)에서 전도대(Conduction band)

\* 강원대학교 대학원 환경공학과 석사과정

\*\* 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사

로 여기하게 된다. 이때 전도대에는 전자(e-)들이 형성되고 가전자대에는 정공(h+)이 형성되게 된다. 광촉매 산화티탄에 빛이 닿아 발생한 전자(e-)은 정공(h+)은 각각 공기 중에 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O와 반응을 일으켜 산화티탄 표면에 슈퍼옥사이드이온(O<sub>2</sub><sup>-</sup>), 수산라디칼(·OH) 2종의 활성산소를 생성한다.

그러나 여기된 전자와 정공은 재결합이 빠르게 일어나는 단점이 있다[2][3][4]. 이를 보완하기 위해서는 에너지를 더 높여주거나, 전하수를 증가시켜 광자의 흡수를 더 강하게 할 수 있다. 그러나 그 중에도, 전이 금속 등을 첨가하여 전자-정공의 수명을 연장시켜 재결합을 감소시키는 방법에 대해서 많은 연구가 행해지고 있다[5][6]. 본 연구에서는 전이금속을 첨가한 티타니아를 제조하여 수증의 난분해성 유기물질인 부식산과 대기상의 아세트알데히드 분해 실험을 진행하였다.

## 2. 재료 및 실험

### 2.1 실험재료 및 장치

본 연구에서 티타니아의 제조에서는 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu)가 치환된 TiO<sub>2</sub> sol을 제조하였다. 제조 과정을 그림 1에 나타내었다.

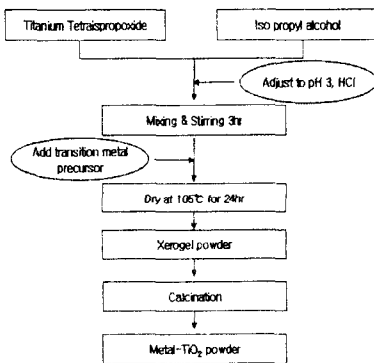


그림 1 Manufacture of Metal ion substituted titania by TTIP method

TiO<sub>2</sub> 제조 방법은 3차 증류수에 HCl을 가하여 pH 1.5의 수용액을 만들고 Titanium tetraisopropoxide 100mL와 2-propanol 100mL를 혼합한 후, pH 1.5인 HCl을 이용하여 주입하여 pH 3으로 조절하였다. pH 3일 때 Titanium tetraisopropoxide와 2-propanol이 가장 안정한 콜로이드 상태로 존재하기 때문이다. pH를 조절한 용액을 300rpm으로 3시간동안 교반 후 Dry Oven을 이용하여 105°C에서 24 시간동안 건조 시켜서 TiO<sub>2</sub> powder를 얻었다. 건조시킨 TiO<sub>2</sub> powder를 500°C에서 1시간 동안 소성을 시켰다. 전이금속으

로는 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 백금(Pt)를 사용하였다.

시료로 사용된 부식산은 Aldrich Chemical사로부터 구입한 상용의 제품(HI, Lot-No 675-2)으로, 1000 ppm Stock solution을 제조하여 사용하였다. 용액의 용해성을 높이기 위하여 0.1N NaOH로 pH를 10±0.2로 조정하여 하루 이상 교반시켰고, GF/C 여과지로 여과하여 불용분을 제거한 후 20ppm으로 희석하여 실험하였다. 아세트알데히드는 100ppm의 농도로 3L를 제조하여 광분해실험을 진행하였다.

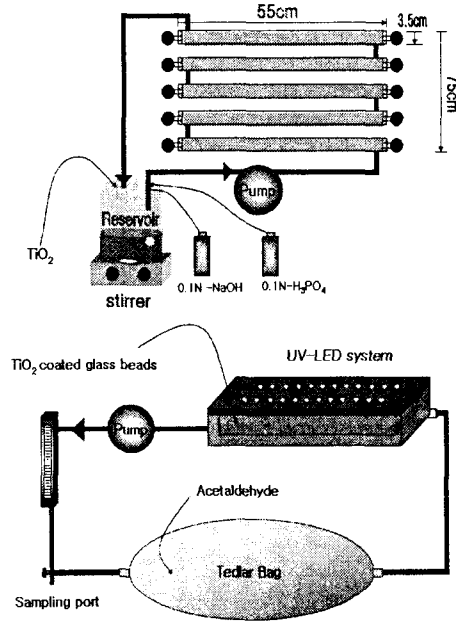


그림 2 Schematic diagram of UV/TiO<sub>2</sub> system

부식산 분해실험 장치는 스테인레스 재질로 된 원통관형(55×3.5 cm) 반응조 5개가 직렬로 연결되고, 원통관 중심부에 저압수은램프(20W low pressure mercury lamp, d=2.5 cm)가 장착된 형태이며, 반응조의 총 체적은 2.15 L이다.

광촉매 반응은 부식산 농도(20 mg/L), TiO<sub>2</sub> 농도(100 mg/L) 및 기타 반응조건을 고정하고, 제조 변수에 따라 얻어진 TiO<sub>2</sub> 나노결정을 이용하여 수행하였으며, UV 조사 동안 정량펌프를 이용하여 800 mL/min으로 순환하는 semi-batch 형태로 실험하였다(Table 1). 반응 후 UF membrane filter(Millipore, d=76 mm, NMWL 50,000)를 이용하여 잔존하는 TiO<sub>2</sub>를 모두 제거한 후 분석하였다.

아세트알데히드 분해 실험장치는 아크릴 재질로 된 직사각형(20×5×2 cm) 반응조 윗부분에 LED lamp(light emitting diode, 375 nm)를 광원으로 사용한 반응조를 거친 후 저장조로 가는 연속흐름방

식으로 실행하였다(Figure 3-4). 반응조 체적은 0.1 L이고, 저장조인 테트라 백의 용량은 5 L이며, Acetaldehyde의 초기 농도는 100 ppm이다. 사용된 TiO<sub>2</sub>는 금속이온이 치환된 티타니아이며, glass beds에 코팅하여 실행하였다. 모든 실험에서 Acetaldehyde는 테트라 백에 100 ppm으로 제조된 acetaldehyde 가스 3 L를 채운 후 실행하였다.

그림 2는 부식산 분해 장치와 아세트알데히드 분해 장치의 모식도를 나타낸 것이다.

## 2.2 실험방법 및 분석

부식산 분해 실험조건은 표 1에 나타내었다.

표 1 Operation parameters of UV-C/TiO<sub>2</sub> systems

UV lamp	20 W Mercury Lamp (low pressure)
Sample	20 ppm-Humic acid (Aldrich Chem. Co.)
Initial pH	9.0 ± 0.2
Catalyst amount	100 mg/L
Total sample volume	4 L
Reactor volume	2.15 L
Flow rate	800 ml/min

분석항목으로 UV 흡광도는 UV/Vis spectro-photometer(Alytikjena, SPEKOL-1200)로 254 nm에서 측정하였고, DOC는 UV-Persulfate 방식의 TOC Analyzer(Tekmar-Dohrmann, PHOENIX 8000)로 측정하였다.

아세트알데히드 분해 실험은 제조한 금속치환형 티타니아를 Glass beds에 코팅하여 실행하였다. 아세트알데히드의 농도는 검지관법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 제조한 금속치환형 티타니아의 특성분석

그림 3은 전이금속이 치환된 티타니아의 FESEM 분석으로 결정의 형상을 측정한 사진이다. 망간의 치환된 경우 망간의 상분리가 일어나고 있으며, 나머지 백금(Pt), 구리(Cu), 철(Fe)이 치환된 경우는 망간(Mn)에 비해 입자의 응집이 없었으며, 입자의 크기도 상대적으로 작은 것을 확인할 수 있었다. 이는 티타니아에 망간을 첨가하는 경우 망간이 과량인 경우 열처리 과정에서 망간이 산화되어 MnO<sub>2</sub>나 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 형태로 산화가 발생하여 나타나는 현상으로 판단된다.

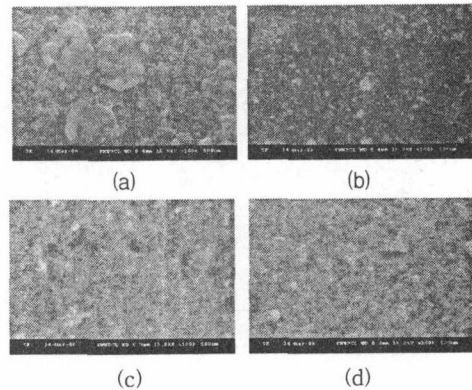


그림 3 Scanning electron micrograph of prepared Metal-TiO<sub>2</sub>,  
a) Mn , b) Pt , c) Cu , d) Fe

그림 4는 전이금속이 치환된 티타니아의 XRD 분석을 하였다. 모든 전이금속 치환의 티타니아에서 Anatase의 결정구조와 Rutile의 결정구조가 공존하고 있음을 알 수 있었다. 망간을 치환하여 제조한 티타니아의 결정구조는 peak가 뚜렷하게 나타나지는 않았지만, 상대적으로 백금을 치환하여 제조한 티타니아는 peak를 뚜렷하게 나타내고 있다. 구리와 철의 XRD 분석의 결과에서도 백금의 치환한 경우와 비슷한 경향을 나타내고 있으며, Rutile의 결정구조 좀 더 뚜렷해지는 것을 알 수 있었다.

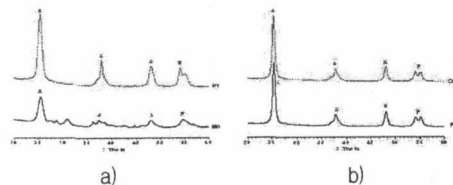


그림 4 XRD patterns of the Metal substituted TiO<sub>2</sub> with a) Pt and Mn , b) Cu and Fe

### 3.2 부식산의 분해실험

그림 5는 첨가한 전이금속을 변화시켜 제조된 티타니아를 이용한 부식산의 광분해 특성을 DOC 및 UV<sub>254</sub>를 이용하여 분석한 결과이다. UV 조사 시간이 증가함에 따라 DOC 제거율 및 UV<sub>254</sub> 감소율이 증가하였으며, 첨가한 모든 전이금속이 비슷한 DOC 제거율과 UV<sub>254</sub> 감소율을 나타내고 있다.

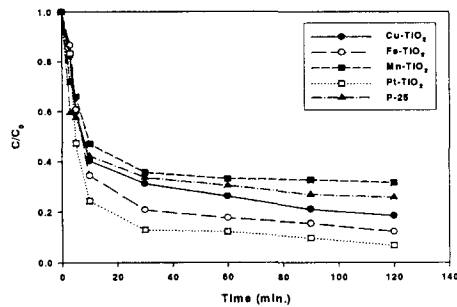
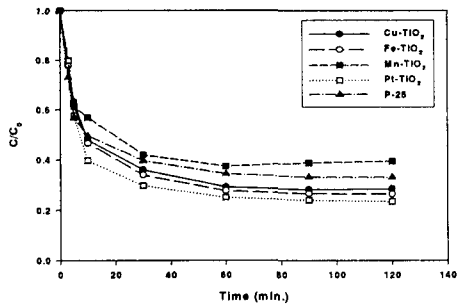


그림 5 DOC removal and UV<sub>254</sub> decrease with reaction time at different substituted Metal-ion

### 3.3 아세트알데히드 분해실험

그림 6은 치환된 전이금속을 변화시켜 제조된 티타니아에 따른 acetaldehyde 제거율을 나타낸 것이다. UV 조사시간이 증가함에 따라 acetaldehyde 제거율이 점차 증가하였으며, acetaldehyde 제거율은 망간(Mn)>백금(Pt)>구리(Cu)>철(Fe) 순으로 제거효율이 높음을 알 수 있었다.

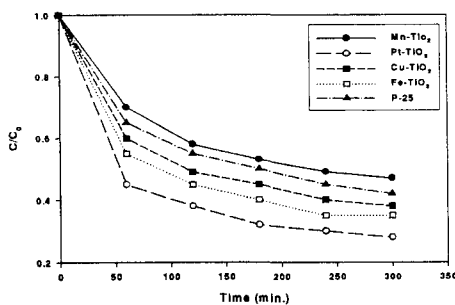


그림 6 Removal of acetaldehyde by irradiation time at different substituted Metal-ion

## 4. 결론

위의 결과에서 금속치환법은 첨가한 금속이온에 따라 광활성을 다르게 나타내었다. 또한 이 방법은 반응영역을 가시광영역까지 확대시키는 것으로서 광활성을 높이는 좋은 방법이며, 이 방법으로 제조되어진 티타니아는 높은 처리효율을 나타낼 수 있을 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

- [1] D. S. Kim, Y. S. Park "Photocatalytic decolorization of Rhodamine B using immobilized TiO<sub>2</sub> onto GF/C and fluidized bed reactor", *J. of the Environ. Sci.*, 12, 1277~1284, 2003.
- [2] A. P. Davis, D. L. Green, "Photocatalytic oxidation of cadmium-EDTA with titanium dioxide", *Environ. Sci. and Technol.*, 33(4), 609~617, 1999.
- [3] T. H. Madden, A. K. Datye, M. Fulton, M. R. Prairie, S. A. Majumdar, B. M. Strange, "Oxidation of Metal-EDTA Complexes by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis", *Environ. Sci. and Technol.*, 31(12), 3475~3481, 1997.
- [4] M. R. Prairie, L. R. Evans, B. M. Stange, S. L. Martinez, "An investigation of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals", *Environ. Sci. and Technol.*, 27(9) 1176~1182, 1993.
- [5] S. T. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann, "Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO<sub>2</sub> Particles", *J. Phys. Chem.*, 98, 13695~13704, 1994.
- [6] J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo, "Characterization of Fe-TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water", *J. Mole. Catal. A Chem.*, 216, 35~43, 2004.