

## 광촉매 TiO<sub>2</sub>의 반응활성 비교·평가 기준에 관한 연구

이상진·홍성창

경기대학교 환경공학과

(2008년 4월 25일 접수; 2008년 7월 8일 채택)

### A Study on Comparison and Evaluation Standard of Photocatalytic Activity for Commercial TiO<sub>2</sub>

Sang-Jin Lee and Sung-Chang Hong

Department of Environmental Engineering, Kyonggi University, 94 San, Iui-dong,  
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 442-760, Korea

(Manuscript received 25 April, 2008; accepted 8 July, 2008)

#### Abstract

This study was investigated experimental condition which is able to evaluate photocatalytic activity of various commercial TiO<sub>2</sub>. The experiments were performed for three representative substances (ethanol, phenol and methylene blue) and four kinds of commercial TiO<sub>2</sub>, under the experimental conditions such as pH, reactant concentration, amount of TiO<sub>2</sub>, reaction time and UV intensity. The optimum experimental conditions to evaluate photocatalytic activity were as follows : for ethanol, the initial concentration 1000 ppm, initial pH 8, TiO<sub>2</sub> loadings 0.1 wt%, and reaction time 90 minutes; for phenol, the initial concentration 200 ppm, initial pH 8, TiO<sub>2</sub> loadings 1 wt%, and reaction time 60 minutes; for methylene blue, the initial concentration 200 ppm, initial pH 4, TiO<sub>2</sub> loadings 0.5 wt%, and reaction time 30 minutes.

**Key Words :** TiO<sub>2</sub>, Photocatalyst, Photocatalysis

#### 1. 서 론

일반적으로 광촉매란 빛을 받아들여 화학반응을 촉진시키는 물질로서 광에너지를 화학에너지로 변환시키는 TiO<sub>2</sub>를 반도체 전극으로 사용하여 물을 분해하거나 다른 물질을 산화·환원시키는 것을 말한다. 1972년 일본의 Fujishima와 Honda<sup>1)</sup>가 물을 수소와 산소로 분해하면서 광촉매 반응의 연구가 시작된 후, 고도산화처리 공정 등 다양한 분야에 걸쳐

연구가 이루어지고 있다. 이러한 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 공정은 저렴한 비용, 인체의 무해성, 살균, 각종 유기화합물의 산화, 공정의 안정성 및 지속적인 내구성 등의 많은 장점을 가지고 있다<sup>2-5)</sup>.

이러한 광촉매 분야의 연구는 주로 광촉매의 개발 및 광촉매 반응에 의한 반응기구 규명이 주류를 이루었으나, 근래에 들어서는 다양한 조건에서 제조된 광촉매에 대한 반응활성의 차이를 평가하기 위한 실험적 분석이 진행되고 있다. 그러나 대부분 하나의 반응물을 이용하여 광촉매 활성은 조사하였으며, 실험방법 또한 서로 달라 다양한 인자들에 의해서 영향을 받는 광촉매 산화반응의 경우 서로 다른 물성을 갖는 TiO<sub>2</sub>간의 활성을 비교 평가하기가

Corresponding Author : Sung-Chang Hong, Department of Environmental Engineering, Kyonggi University, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 442-760, Korea  
Phone: +82-31-249-9744  
E-mail: schong@kyonggi.ac.kr

어렵다. 일반적으로 광촉매의 액상반응에서 효율에 미치는 인자로는  $\text{TiO}_2$ 의 결정구조, 비표면적 및 결정립 크기와 은, 백금 등과 같은 금속의 loading, 불순물의 doping, pH 등이 있으며<sup>6)</sup>, 광원의 파장, 광원과의 거리, 광투과율, 반응 시간 등의 광촉매 반응 시스템도 영향을 미친다. 또한 촉매량, 용존산소, 탁도 등도 반응물 및 광촉매 종류에 따라 다르게 나타나 광촉매의 활성에 영향을 준다.

앞서 언급한 인자들이 광촉매 반응에 끼치는 영향을 알아보고자 광촉매 중에서 가장 활성이 우수하다고 알려진 Degussa P-25를 기준으로 다양한 물질들에 대하여 시료의 농도, 촉매량, 초기 pH, 그리고 반응기 재질에 따른 광촉매 반응 특성에 대하여 연구하였다<sup>7)</sup>. 그 결과 광촉매 반응이 상기의 반응 인자들에 의해서 영향을 받음을 알 수 있었다. 특히 광촉매량의 경우 촉매의 활성점과 비례하므로 촉매량이 증가할수록 반응효율이 증가하였다. 하지만 일정량 이상 투여될 경우 대부분 반응 활성이 감소하였는데 이는 조사되는 자외선을 차단·산란시켜 조사거리가 감소하게 되어 오히려 효율을 감소시킬 수 있고<sup>8)</sup>, 입자간의 응집으로 인하여 활성점이 감소하는 문제가 발생하며, 광촉매 자체가 광촉매 표면에 도달하는 광에너지를 차단하는 효과도 발생하여 반응속도의 증가가 둔화된다는 연구결과<sup>9)</sup>와도 일치한다. 또한 pH의 변화는 표면에 흡착되는 수산화기의 양을 조절하므로 일반적으로 광촉매 효율은 pH가 높아질수록 증가하게 된다. 그러나 반응물의 종류 및 농도에 따라 pH의 변화는 다르게 나타나므로 이러한 점을 고려하여야 한다.

본 연구에서는 앞서 언급한 변수들에 의해 다양성을 내포하고 있는 광촉매 반응 활성을 상대적으로 비교 평가할 수 있는 실험 조건을 도출하고자 하였다. 각각 다른 물성을 지닌 4종의 상용  $\text{TiO}_2$ 에 대하여 선행 연구<sup>7)</sup>의 결과를 토대로 활성이 가장 우수하였던 조건(시료의 농도, pH)에서 적절한 광촉매량을 선정하였다. 이러한 실험 조건에 대하여 산화반응 실험을 실시하여 광촉매간의 활성차이가 가장 명확하게 나타나는 반응 시간을 결정하였다. 실험에 소요되는 시간은 길지 않은 것이 광촉매 활성을 비교하는데 있어서 효율적이라 판단되어 반응 시간을 90분 이상 진행시키지 않았으며, 물질별로 다르

게 나타날 수 있는 광반응의 특성을 고려하여 대상 물질도 다양한 물질(에탄올, 벤젠, 메틸렌블루)을 이용하여 제거 효율을 나타냈다. 또한 일반적으로 광량의 증가시 광활성이 증가되므로 보다 적은 시간에 광촉매 간의 활성차이를 명확하게 나타내고자 동일 조건에서 광량을 증가시켰을 때 반응 활성의 추이도 살펴보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험 장치 및 방법

실험 장치는 광촉매 반응에 필요한 광량을 충분히 공급하기 위하여 원형으로 UV 램프를 설치하고, 중앙에 자외선이 투과될 수 있도록 quartz 재질의 반응기를 설치하도록 하였다. 장치에 팬을 설치하여 장치 내 온도를 조절하고, 광촉매 산화반응 시 발생하는 열로 인한 시료의 증발을 막기 위하여 반응기에 Teflon 재질의 마개를 하였으며, 생성되는 가스 및 수증기를 회수하기 위하여 냉각장치를 반응기에 설치하였다. 또한 공기 공급 장치를 연결하여 광촉매 산화반응에 필요한 산소를 공급하였으며, 반응기 하부에 교반기를 설치하여 광촉매를 시료 내에 분산시킬 수 있도록 제작되었다. 본 연구에서 수행되어진 4종의  $\text{TiO}_2$  제거성능을 평가하기 위한 광촉매 액상 반응장치의 개략도와 반응기 규격을 각각 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다.

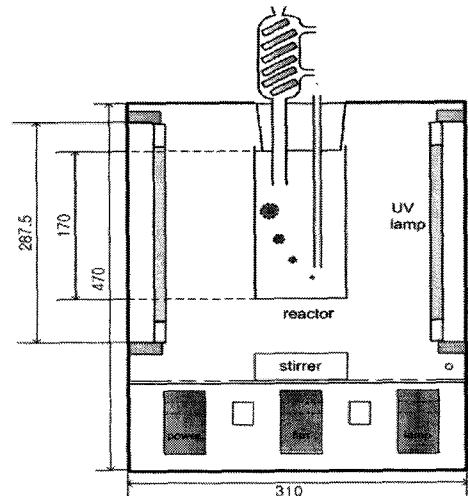


Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic reactor.

**Table 1.** Specifications of the standard photocatalytic oxidation reactor

	Item	Reactor
UV lamp	Wavelength (nm)	254
	Wattage (W)	8
	Length (mm)	287.5
	Diameter (mm)	15.5
	Number of lamp	8/12
Reactor	Diameter (inside/outside) (mm)	45/49
	Length (mm)	170
	Reaction volume (mL)	200

광촉매 액상 반응장치에서 알코올류, 벤젠류 및 색도물질의 대표물질을 선정하여 저자의 선행 연구<sup>7)</sup>에서 조사한 활성이 가장 우수한 조건(농도, pH)을 기준으로 촉매량, 반응시간, 광량에 따라 광촉매 간의 산화 반응활성을 비교하기 위한 실험을 수행하였다.

실험 방법은 pH와 초기 농도를 맞춘 시료 200 mL를 TiO<sub>2</sub> 일정량과 함께 반응기에 넣어 교반을 하였다. 광촉매와 반응 물질이 혼재된 액상시료가 담겨진 반응기를 실험 장치 내에 설치한 후 냉각장치와 공기 공급 장치를 장착하였다. 교반기를 작동시켜 반응시간동안 액상시료와 광촉매가 잘 혼합이 될 수 있도록 하였고, 램프를 작동 시킨 후 반응 시간동안 실험을 실시하였다. 또한 대표적인 고도산화처리(AOPs, Advanced Oxidation Processes) 중 하나인 광촉매의 유기물질 산화능력을 보다 정확히 측정하고자 대상물질을 분석하지 않고 용존 유기물질의 농도를 측정함으로써 광촉매의 유기물질 완전 산화능력을 측정하고자 하였으며, 색도계 물질인 메틸렌블루의 경우 색도도 같이 측정하여 광촉매의 제거효율을 나타내었다.

## 2.2. 광촉매의 특성분석

### 2.2.1. COD<sub>cr</sub> (Chemical Oxygen Demand)

Standard methods<sup>10)</sup>에 준하여 closed reflux method와 colormetric method를 이용하여 분석하였으며, 600 nm에서 Spectrophotometer (DR/4000, HACH)로 측정하였다.

### 2.2.2. 색도

색도물질의 제거성능을 측정하기 위하여 Spectro-

photometer (DR/4000, HACH)를 이용하여 ADMI weighted ordinate method<sup>10)</sup>로 측정하였다.

### 2.2.3. XRD

광촉매 반응에 사용되어진 TiO<sub>2</sub>의 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, MAC Science Co.의 MX18X HF-SRA에 의하여 분석하였다. Radiation source로는 Cu Kα(λ = 1.5056 Å)가 사용되었으며, X-ray generator는 18 kW이고, monochromator는 사용하지 않았다. 2θ는 10~90°의 범위에서 6°/min의 주사속도에 의하여 측정되었다.

TiO<sub>2</sub>의 결정구조의 혼합비율을 계산하기 위해서 아나타제(anatase)와 루타일(rutile)의 주 특성 피크인 2θ = 25.2°와 27.4°로 하였다. 평균입자크기를 계산하기 위하여 다음의 Scherrer의 식<sup>11)</sup>을 사용하여 계산하였다.

$$D = 0.9 \times \lambda / B \cdot \cos\theta \quad (1)$$

여기서, B는 반가폭, θ는 회절각, λ는 0.1506 nm (Cu Kα)이다.

본 연구에서 사용된 4종의 TiO<sub>2</sub>에 대하여 아나타제와 루타일의 결정상의 비를 Table 2에 나타내었다. 아나타제의 구성비(W<sub>A</sub>)를 25.2°의 (010)면의 peak 면적(I<sub>A</sub>)을, 루타일은 27.4°의 (110)면의 peak 면적(I<sub>R</sub>)을 이용하여 Spurr와 Myer<sup>12)</sup>가 제시한 다음의 실험식으로 계산하였으며, W<sub>A</sub> 값을 전체를 100으로 보았을 때 아나타제의 비율을 나타내며, 그 외 비율을 루타일로 결정하였다.

$$W_A(\%) = \left( \frac{1}{1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}} \right) \quad (2)$$

### 2.2.4. ICP

ICP-AES (Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)는 Perkin-Elmer Optima 3000XL를 사용

**Table 2.** The crystal phase and particle size of various TiO<sub>2</sub>

TiO <sub>2</sub>	Crystal phase	Particle size (nm)	
	Anatase : Rutile	Anatase	Rutile
A	74.20 : 25.80	29.07	43.08
B	100 : 0	15.36	0.00
C	100 : 0	29.07	0.00
D	0 : 100	0.00	15.43

하였다. RF power는 1300 W, plasma flow는 15 L/min, coolant flow는 0.5 L/min, nebulizer flow는 0.8 L/min로 하였다. Teflon bottle에서 HF, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>를 4:4:1로 혼합한 시약 2 mL로 0.1 g의 시료를 decomposition한 후 증류수로 희석하여 ICP 분석하였다.

Table 3에 본 연구에서 사용되어진 TiO<sub>2</sub>에 대한 ICP 결과를 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에서 대표물질로 선정된 알코올류, 벤젠류 및 색도물질의 광촉매 반응활성실험을 수행하였으며, 그 결과를 바탕으로 광촉매간의 반응활성 비교·평가 기준을 도출하였다.

광촉매 반응 인자 중 대상물질의 농도는 증가하면 할수록 반응에 필요한 OH<sup>-</sup>이온이 줄어들기 때문에 활성이 점점 저하되는 게 일반적이다. 또한 pH의 경우 김 등<sup>13)</sup>은 pH 7 이상에서는 용액중의 OH<sup>-</sup>이온이 풍부하나 TiO<sub>2</sub> 표면이 음전하를 띠어 용액 중의 OH<sup>-</sup>이온이 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착하기가 어려워지고, pH가 증가할 경우 생성되는 정공의 산화력도 감소하여 TiO<sub>2</sub> 표면에서 활성수산화기(OH·)의 생성이 줄어들어 활성이 감소하며, pH 7 이하에서는 TiO<sub>2</sub> 표면이 양전하를 띠어 용액으로부터 OH<sup>-</sup>이온을 많이 흡착시킬 수 있고 pH 감소에 따른 정공의 산화력이 증가하여 TiO<sub>2</sub> 표면으로부터 쉽게 활성수산화기를 생성시킬 수 있으나 용액 중의 OH<sup>-</sup>이온의 양은 줄어들어 전극 표면에서 생성되는 활성수산화기의 양은 변화가 없어서 pH가 3 이하의 경우 분해율이 감소하는 것으로 보고하였다. 하지만 Oliveira 등<sup>14)</sup>은 3-chlorophenol을 이용한 광산화 반응의 경우 pH 9 이상에서 증가한다고 보고하였으며, Matthews<sup>15)</sup>는 pH가 중성일 때와 pH 12일 경우 pH 12에서 반응속도가 증가한다고 보고하는 등 광촉매반응은 반응물질에 따라 최적 pH 조건이 다양하게 나타난다고 하였다<sup>13)</sup>. 따라

Table 3. Impurities contents of various TiO<sub>2</sub>

TiO <sub>2</sub>	Ca	Mg	Na	K	Nb	Fe	S
A	0.0099	0.0027	0.13	0.057	0.012	0.004	0.002
B	0.0128	0.0024	0.035	0.0053	0.0031	0.0013	0.014
C	0.0166	0.0099	0.047	0.012	0.25	0.092	0.117
D	0.072	0.026	0.013	0.0067	0.024	0.0018	-

서 광촉매 반응활성을 비교하기 위한 대표물질별 초기 pH와 초기 농도 조건은 그 대상물질이 최적의 광촉매 산화반응 효율을 나타내는 반응 조건을 찾아 도출하였다. 대상물질에 대하여 다양한 pH 조건과 초기 농도의 조건에서 광촉매 종류 A에 대한 광촉매 산화반응실험을 실시하여 얻어진 최적 반응 조건을 Table 4에 나타내었다.

#### 3.1. 에탄올 제거 성능 평가

에탄올을 이용하여 광촉매간의 활성 평가를 실시하였으며, 에탄올의 경우 광촉매 반응의 최적조건으로 초기 농도 1000 ppm, pH 8로 조사되었다. 광촉매 반응에서 가장 널리 사용되어지는 TiO<sub>2</sub> 종류 A를 사용하여 TiO<sub>2</sub>의 양에 따른 에탄올의 광분해 반응실험을 실시하였으며, 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 TiO<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 활성이 증가하다가 0.1 wt% 이상 투여했을 경우에는 에탄올의 COD<sub>Cr</sub> 제거율이 거의 동일하였다. 이러한 이유는 앞서 언급했던 것과 같이 과량의 촉매가 자외선을 차단·산란시켜 조사거리를 감소시키고, 입자간의

Table 4. Standard material and photocatalysis condition

Material	pH	Initial concentration (ppm)
Ethanol	8	1000
Phenol	8	200
Methylene blue	4	200

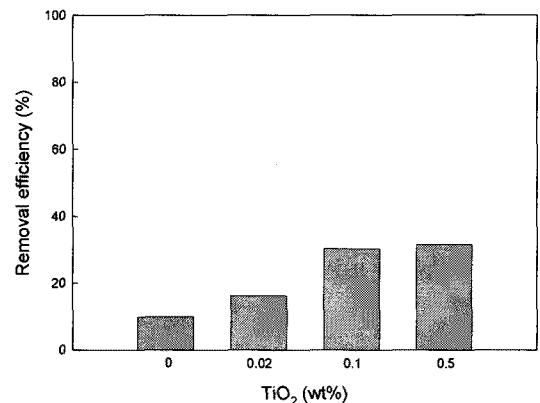


Fig. 2. Effect of ethanol removal on TiO<sub>2</sub> content. (TiO<sub>2</sub>: A, C<sub>0</sub>: 1000 ppm, initial pH: 8, aeration 200 mL/min, reaction time: 90 min, UV lamp: 64 W).

응집으로 인하여 활성점이 감소하였기 때문이다<sup>8,9)</sup>. 따라서 에탄올의 제거성능 평가는 TiO<sub>2</sub> 양을 0.1 wt%로 하여 실험을 진행하였다.

앞서 언급한 실험 조건에서 에탄올과 광촉매간의 반응시간에 따른 반응 활성차이를 알아보기 위하여 4 종의 TiO<sub>2</sub>에 대하여 광산화 반응을 실시하였다. Fig. 3을 보면 상대적으로 반응 시간이 짧은 30분일 때와 60분일 때는 광촉매간의 활성차이가 크게 나타나지 않았는데 그 이유는 광촉매가 에탄올을 분해하기 위한 반응 시간의 부족으로 인해 반응활성이 우수한 촉매와 그렇지 못한 촉매간의 활성 차이가 크게 나타나지 않은 것으로 판단되며, 반응 시간이 90분을 경과할 경우 광촉매간의 반응 활성차이가 분명하게 나타난 것으로 보아 에탄올을 이용한 광촉매간의 제거 성능 평가를 하기 위해서는 90분 동안 반응을 진행해야 할 것으로 판단되어 진다.

한편, 광촉매 반응활성 측정의 간편함과 용이함을 위하여 반응시간을 단축하고자 UV 램프의 개수를 8개에서 12개로 늘려 반응 시간 60분에서 동일한 조건하에 광량에 따른 반응 활성차이를 알아보았다. Fig. 4를 보면 전체적으로 UV 양이 증가되기 전 동일 조건에서의 결과와 비교하였을 때 TiO<sub>2</sub> 종류 D를 제외한 나머지 TiO<sub>2</sub>의 에탄올 제거율이 증가함을 알 수 있었으나, 그 증가율이 비슷하여 각 TiO<sub>2</sub>의 활성 구분이 명확하게 되지 않음에 따라 반응활성을 비교하기에는 적합하지 않았다.

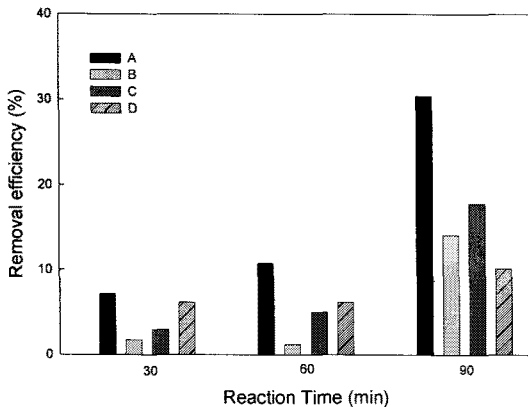


Fig. 3. Effect of ethanol removal on reaction time. (TiO<sub>2</sub> : 0.1 wt%, C<sub>0</sub> : 1000 ppm, initial pH : 8, aeration : 200 mL/min, reaction time : 30 min, 60 min, and 90 min, UV lamp : 64 W).

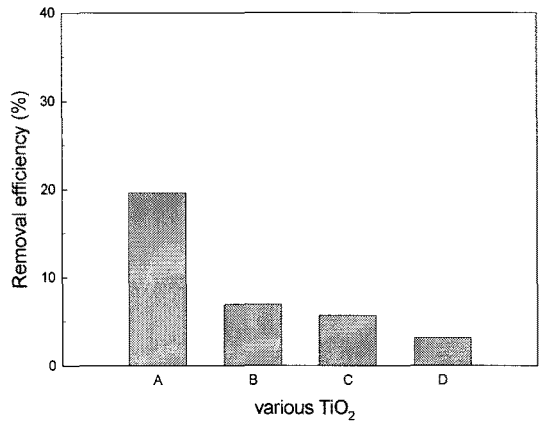


Fig. 4. Effect of ethanol removal on TiO<sub>2</sub> type. (TiO<sub>2</sub> : 0.1 wt%, C<sub>0</sub> : 1000 ppm, initial pH : 8, aeration : 200 mL/min, reaction time : 60 min, UV lamp : 96 W).

### 3.2. 페놀 제거 성능 평가

페놀을 이용하여 광촉매간의 활성 평가를 실시하였으며, 페놀의 경우 광촉매 반응의 최적조건으로 초기 농도 200 ppm, pH 8로 조사되었다. 이와 같은 최적 조건에서 TiO<sub>2</sub> 종류 A를 사용하여 TiO<sub>2</sub>의 양에 따른 페놀의 광분해 반응을 실시하여 Fig. 5에 나타내었다. 페놀의 제거 효율은 TiO<sub>2</sub>를 1 wt%까지 증가시켜도 40% 이하의 낮은 제거효율을 나타내었다. 제거효율이 낮은 경우 광촉매들 간의 활성비교에 어려움이 있을 것으로 판단되어 0.4 wt%와 활성 차

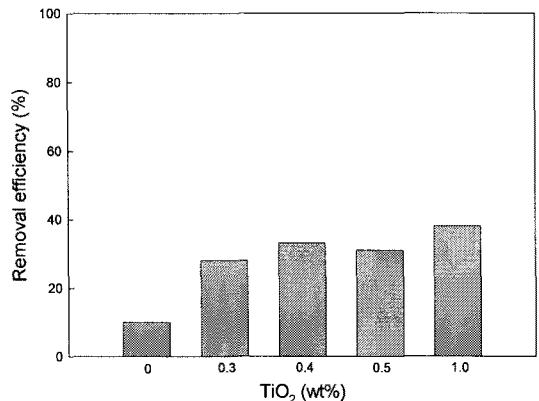


Fig. 5. Effect of phenol removal on TiO<sub>2</sub> content. (TiO<sub>2</sub> : A, C<sub>0</sub> : 200 ppm, initial pH 8, aeration : 200 mL/min, reaction time : 90 min, UV lamp : 64 W).

이는 크지 않았지만 가장 높은 제거효율을 나타내는 1 wt%로 TiO<sub>2</sub>의 양을 결정하였다. 따라서 TiO<sub>2</sub>별 페놀의 제거성능 평가실험은 초기 농도 200 ppm, TiO<sub>2</sub>의 양 1 wt%, 초기 pH 8에서 수행하여 Fig. 6에 나타냈다. 그 결과 에탄올 제거 성능보다 우수한 활성을 나타냈으며, 반응 시간에 따른 광촉매간의 활성 차이도 에탄올 제거 반응 때보다 뚜렷함을 알 수 있었다. 또한 광촉매간의 활성차이가 가장 분명하게 나타나는 반응시간은 90분으로 판단된다. 하지만 반응 시간을 60분으로 한 경우에도 광촉매의 활성을 비교하는데 있어서 적합하며, 광촉매의 활성을 비교·평가를 하는 기준으로서 측정시간의 단축은 반응활성을 측정함에 있어서 효율적임에 따라 효율차이가 다소 크지 않은 30분보다는 60분이 적합하다고 판단된다.

일반적으로 UV의 조사량이 증가하게 되면 광반응활성이 증가함에 따라 반응시간 30분에서 각 광촉매간의 상대적인 페놀 제거를 차이가 나타나는지를 알아보기 위하여 다른 조건은 동일하게 유지하고, 8 W의 UV lamp를 8개에서 12개로 증가시켜 실험을 수행하였다. Fig. 7을 보면 전체적으로 UV양이 증가되기 전 동일 조건에서의 결과와 비교하였을 때 페놀의 COD<sub>Cr</sub> 제거율이 크게 변동하지 않았으며, 각 TiO<sub>2</sub>의 제거 활성 차이도 UV의 양을 증가시키기 전과 거의 동일함을 알 수 있었다.

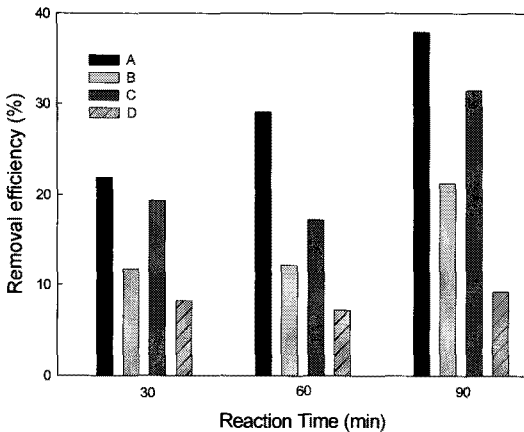


Fig. 6. Effect of phenol removal on reaction time. (TiO<sub>2</sub> : 1 wt%, C<sub>0</sub> : 200 ppm, initial pH 8, aeration : 200 mL/min, reaction time : 30 min, 60 min, and 90 min, UV lamp : 64 W).

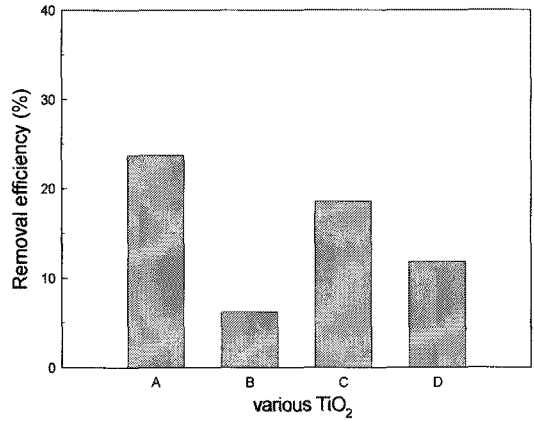


Fig. 7. Effect of phenol removal on TiO<sub>2</sub> type. (TiO<sub>2</sub> : 1 wt%, C<sub>0</sub> : 200 ppm, initial pH : 8, aeration : 200 mL/min, reaction time : 30 min, UV lamp : 96 W).

따라서 페놀의 제거 반응에 대하여 서로 다른 물성을 갖는 TiO<sub>2</sub>의 제거 특성을 잘 나타내는 반응시간은 60분이 적합하다고 사료된다.

### 3.3. 메틸렌블루 제거 성능 평가

색도계 물질로 메틸렌블루에 대한 색도 제거성능 평가를 실시하였으며, 메틸렌블루의 경우에는 Table 4에 나타난 바와 같이 초기 농도 200 ppm, 초기 pH 4가 광촉매 반응의 최적조건으로 조사되었다. 메틸렌블루는 색도유발물질이지만 동시에 COD 유발물

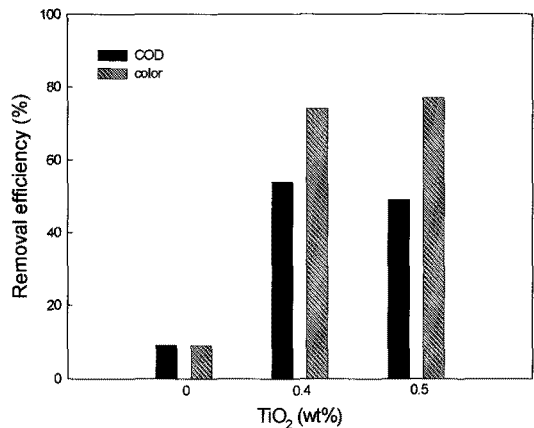


Fig. 8. Effect of methylene blue removal on TiO<sub>2</sub> content. (TiO<sub>2</sub> : A, C<sub>0</sub> : 200 ppm, initial pH : 4, aeration : 200 mL/min, reaction time : 90 min, UV lamp : 64 W).

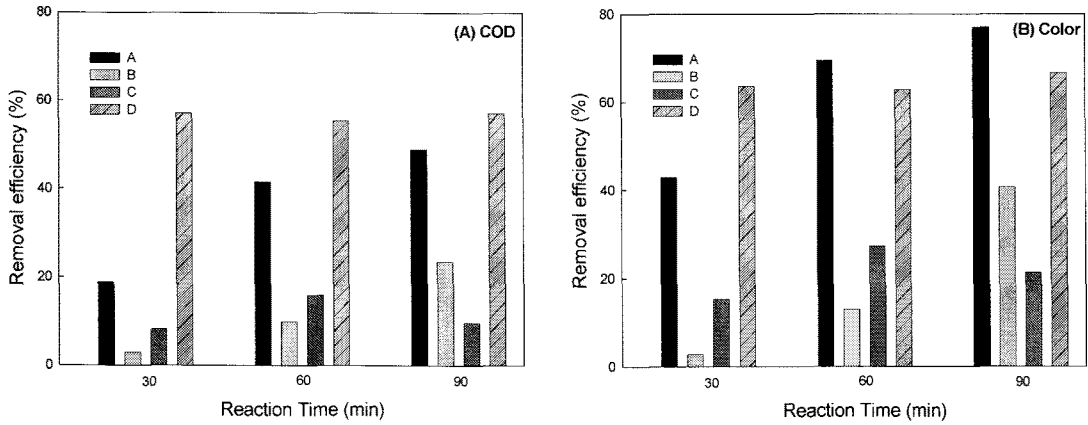


Fig. 9. Effect of methylene blue removal on reaction time.

(A) COD<sub>Cr</sub>, (B) color

(TiO<sub>2</sub> : 0.5 wt%, C<sub>0</sub> : 200 ppm, initial pH : 4, aeration : 200 mL/min, reaction time : 30 min, 60 min, and 90 min, UV lamp : 64 W).

질이므로 색도 제거 효율뿐만 아니라 COD<sub>Cr</sub>도 측정하여 광촉매의 활성을 비교하였다. Fig. 5에서 TiO<sub>2</sub>의 양에 대한 메틸렌블루 제거효율을 보면 0.4 wt%와 0.5 wt%가 큰 차이를 보이지 않지만 메틸렌블루는 대표적인 색도계 물질이므로 COD<sub>Cr</sub> 보다는 색도 제거효율에 중점을 두어 색도의 제거효율이 보다 우수한 0.5 wt%로 선정하였다.

Fig. 9에 TiO<sub>2</sub>의 양은 0.5 wt%, 초기 농도 200 ppm, 초기 pH 4인 조건에서 메틸렌블루와 4종의 광촉매간의 반응시간에 따른 광촉매 산화반응효율을 나타냈다. COD<sub>Cr</sub>를 측정하여 제거효율을 측정할 경우보다는 색도를 이용한 제거효율을 측정했을 때 다소 명확하게 나타남을 알 수 있었다. 색도 측정을 통한 광촉매 활성을 비교·평가할 경우 초기 농도 200 ppm, pH 4, TiO<sub>2</sub> 0.5 wt%, 반응 시간 30분에서도 측정 가능하며, COD<sub>Cr</sub>를 이용한 광촉매 활성을 비교할 경우 반응 시간이 90분일 때가 광촉매의 성능 평가 기준으로서 가장 적합하다고 판단된다.

한편 반응시간 30분에서 다른 조건은 동일하게 유지하고, 8 W의 UV lamp를 8개에서 12개로 광량을 증가시켜 실험을 수행하여 Fig. 10에 나타내었다. 전체적으로 UV 양이 증가되기 전 결과와 비교하였을 때 메틸렌블루의 색도 및 COD<sub>Cr</sub> 제거율이 증가하였음을 알 수 있었으며, 각 TiO<sub>2</sub>의 제거활성도 보다 명확해짐을 알 수 있었다. 그러므로 COD<sub>Cr</sub> 제거

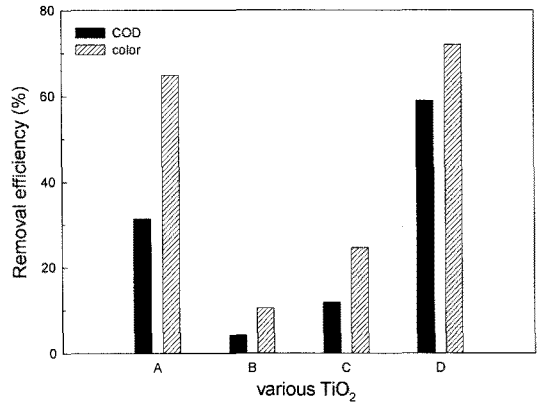


Fig. 10. Effect of methylene blue removal on TiO<sub>2</sub> type.

(TiO<sub>2</sub> : 0.5 wt%, C<sub>0</sub> : 200 ppm, initial pH : 4, aeration : 200 mL/min, reaction time : 30 min, UV lamp : 96 W).

율을 이용하여 메틸렌블루의 제거성능을 평가할 경우 광량을 증가하여 실험을 실시해야 명확한 평가 기준이 될 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 다양한 광촉매의 반응활성을 상대적으로 비교 평가할 수 있는 실험 조건을 조사하였다. 광촉매 산화반응은 대상물질의 초기농도, 초기 pH에 영향을 많이 받기 때문에 초기농도와 초기 pH

의 경우는 최적 조건을 활성 비교 실험 조건으로 하였다. 광촉매량과 반응 시간의 경우는 광촉매의 반응활성 능력을 비교 평가할 수 있는 인자로 도출되어진 최적 광촉매 반응조건에서 일정 시간 내에서 광촉매간의 활성의 차이를 보이는 조건을 최종 실험 조건으로 제시하였다.

알코올류 물질에서는 에탄올을 이용하여 실험을 실시하였으며, 전체적으로 광촉매 반응 활성이 저조하여 다른 시험물질보다 활성차이를 구분하기 어려웠다. 광촉매의 에탄올의 제거 성능 평가를 위한 실험 조건은 초기 농도 1000 ppm, 초기 pH 8, TiO<sub>2</sub> 0.1 wt%, 반응시간 90분이며, 이 경우 광촉매간의 반응활성의 편차가 가장 커서 광촉매 간의 활성을 비교·평가하기 위한 최적 실험조건이다.

또한 벤젠류의 대표물질 중 하나인 페놀을 이용한 광촉매 제거 성능 평가는 초기 농도 200 ppm, TiO<sub>2</sub>의 양 1 wt%, 초기 pH 8, 반응시간 60분에서 각 TiO<sub>2</sub>별로 제거율의 차이가 가장 분명하였다.

색도계 물질로는 메틸렌블루를 선정하여 초기 농도 200 ppm, 초기 pH 4, TiO<sub>2</sub>의 양은 0.5 wt% 조건에서 색도 제거효율은 반응시간 30분에서 각 TiO<sub>2</sub>별로 제거율이 구분이 가능하였으며, 동일 조건에서 UV lamp의 개수를 8개에서 12개로 증가시 COD<sub>Cr</sub> 제거효율 측면에서도 역시 반응시간 30분으로도 다양한 광촉매들 간의 활성 구분이 가능하였다.

## 참 고 문 헌

- 1) Fujishima A., Honda K., 1972, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37-38.
- 2) Fernandez A., Lassaletta G., Jimenez V. M., Justo A., Elipe A. R. G., Hermann J. M., Tahiri H., Ichou Y. A., 1995, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photo-catalysts 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.
- 3) Byrne J. A., Eggins B. R., Brown N. M. D., McKinney B., Rouse M., 1998, Immobilisation of TiO<sub>2</sub> powder for the treatment of polluted water, *Appl. Catal. B : Environ.*, 17, 25-36.
- 4) Hermann J. M., Tahiri H., Guillard C., Pichat P., 1999, Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water, *Catal. Lett.*, 54, 131-141.
- 5) Lee D. K., Cho I. C., 2001, Characterization of TiO<sub>2</sub> thin film immobilized on glass tube and application to PCE photocatalytic destruction, *Microchem. J.*, 68, 215-223.
- 6) 고경현, 2001, 광촉매를 이용한 환경 정화 기술, *세라미스트*, 4, 69-78.
- 7) Seo P. W., Choi S. H., Moon S. J., Lee S. J., Jang B. J., Hong S. C., 2006, Standard experimental conditions for the evaluation of liquid phase photocatalytic reaction performance by degussa P-25 TiO<sub>2</sub>, *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, 9, 105-113.
- 8) Ibrahim H., De L. H., 2002, Photo-catalytic conversion of air borne pollutants-effect of catalyst type and catalyst loading in a novel photo-CREC-air unit, *Appl. Catal. B : Environ.*, 38, 201-213.
- 9) Mills A., Morris S., 1993, Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide : a study of the initial kinetics of carbon dioxide photo-generation, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 71, 75-83.
- 10) APHA-AWWA-WEF, 1998, Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed., American Public Health Association, Baltimore.
- 11) Cullity B. D., 1978, Elements of x-ray diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley.
- 12) Spurr R. A., Myer H., 1957, Quantative analysis of anatase-rutile mixtures with an x-ray diffractometer, *Anal. Chem.*, 29, 760-762.
- 13) Kim K. W., Kim Y. J., Lee M. H., Shim D. W., 2004, Effect of pH, anions, cations, DO, UV and organics on the photocatalytic reaction in TiO<sub>2</sub> slurry, *Korean Chem. Eng. Res.*, 42, 762-770.
- 14) D'Oliveira J. C., Al-Sayyed G., Pichat P., 1990, Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions, *Environ. Sci. Tech.*, 24, 990- 996.
- 15) Matthews R. W., 1988, Photocatalytic reactor design : an example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst, *J. Phys. Chem.*, 92, 6368-6376.