

# 전이금속을 담지한 Ti-SCM 제조 및 특성연구

정원재 · 홍지숙 · 서정권<sup>†</sup> · 서동학\*

한국화학연구원 환경자원연구센터, \*한양대학교 화학공학과  
(2010년 4월 16일 접수, 2010년 6월 4일 채택)

## Preparation and Characterization of the Photocatalysts Transition Metal-Doped Ti-SCM

Won-Chae Jung, Ji-Sook Hong, Jeong-Kwon Suh<sup>†</sup>, and Dong-Hack Suh\*

Environment & Resource Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received April 16, 2010; Accepted June 4, 2010)

광범위하게 사용되는 TiO<sub>2</sub>는 자외선 영역 하에서는 상당히 효율적인 광반응 활성을 보이거나 가시광 영역에서는 활성이 없는 단점을 가지고 있다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. 본 연구에서는 이러한 광촉매가 가지는 문제점을 보완하고자 하였다. 즉, TiO<sub>2</sub>와 함께 가시광선 영역에서 전자전이를 보일 수 있는 전이금속 등을 활용하여 광반응을 저해하는 전자와 정공과의 재결합을 방지하고, 자외선 영역뿐만 아니라 가시광선 영역까지 넓은 파장 범위에서 광촉매 활성을 가질 수 있는 광촉매를 제조하였다. 이를 위하여 이온교환방법을 이용하여 H형 강산성 이온교환수지에 TiO<sub>2</sub> 전구체를 담지 시킨 다음, 전이금속 전구체 등을 담지 시키고 탄화/활성화 과정을 거쳐 전이금속과 이산화티타늄이 동시에 존재하는 2종 광촉매(Ti-M-SCM)를 제조하였다. 또한 제조된 Ti-M-SCM의 광분해 효율을 평가하기 위하여 유동식 반응기에서 휴믹산을 대상으로 하여 파장 254 nm와 365 nm 하에서의 광분해 반응을 실시하였다.

TiO<sub>2</sub> shows considerably efficient photoreaction activity under the ultraviolet range but it has disadvantage that there is no activity in the visible light range. In this study, it was tried to find a solution for the problem of this kind of photocatalyst by utilizing transition metal, which can show electronic transition with TiO<sub>2</sub> in the visible light area. Photocatalyst was prepared, which can have photocatalytic activity in the wide wavelength range, not only ultraviolet region but also visible light area and prevent the combination of electron and hole hindering the photoreaction. For this purpose, by using the ion exchange method, TiO<sub>2</sub> precursor and transition metal precursor were dipped into H typed strong acid ion-exchange resin. And two kind photocatalysts (Ti-M-SCM) in which transition metal and titanium dioxide coexist through the carbonization/activation process was prepared. Moreover, photolytic reaction under the wavelength 254 nm and 365 nm was performed for humic acid (HA) in the continuous reactor in order to estimate the efficiency of produced Ti-M-SCM.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, transition metal, photocatalytic, ion-exchange, humic acid

### 1. 서 론

지속적인 경제발전과 산업화는 우리 인류를 풍요롭게 하였다. 그러나 지나친 경제 위주의 발전에 따라 유기물질의 사용량이 증가되면서 환경 문제는 갈수록 심각해지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 대책의 일환으로 각종 오염물질을 광촉매에 환경 친화적인 빛을 조사하여 완전하게 분해시키고자 하는 연구들이 현재까지도 많이 진행되고 있다[1,2].

광촉매를 이용한 고도수처리 공정은 반응생성물 및 슬러지 발생이 없으며, 기타 다른 물질을 첨가하지 않고 단순히 광촉매 존재하에 빛을 조사하여 오염물질을 분해시킬 수 있으며 분해효율 또한 우수하다는 장점을 가진다[3-5].

그러나 이전의 광촉매 반응은 분말형태의 광촉매를 사용한 분산 형태(slurry type)의 시스템으로 분산된 입자에 의하여 빛의 흡수 및 광산란 현상이 발생하여 오염물질의 분해가 원활히 이루어지지 않으며, 광반응 후에도 광촉매 분리를 위한 복잡한 후속공정이 필요하다는 단점을 가지고 있어, 이와 같은 문제점을 보완하고자 여러 논문에서는 실리카 볼, 고분자 섬유와 같은 다양한 담체에 대표적인 광촉매인 TiO<sub>2</sub>를 CVD (chemical vapor deposition), 함침법(impregnation), 졸-겔법(sol-gel method)과 같은 방법으로 고정화시켜 UV/광촉매 시스템에 적용하였으나, 담체의 자체 비중이 커서 반응기 내에 분산시키기 어렵다는 문제점이 제기되었다[6-10].

이에 본 연구팀은 범용적으로 사용되고 있는 강산성 이온교환수지를 모체로 하여 이온 형태의 티타늄 전구체를 이온교환 방법으로 담지시킨 후 열처리 과정을 거쳐 Ti-SCM을 제조하여 UV/광촉매 실험에 적용시킨 결과, 반응기에서의 유동이 원활해졌으며 유기 오염 물질의

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: jksuh@kriict.re.kr)

효율적인 제거가 일어났음을 보고한 바 있다[11].

그러나  $\text{TiO}_2$  광촉매는 태양으로부터 4~5% 밖에 지구에 도달하지 못하는 자외선 영역하에서는 상당히 효율적인 광반응 활성을 보이나 태양광 중 45%를 차지하는 가시광선 영역에서는 활성이 없는 단점을 가진다.  $\text{TiO}_2$ 가 3.2 eV에 해당하는 빛을 받아 공유대(valence band)에 있는 전자가 전도대(conduction band)로 전이하면서 산화환원 반응이 일어나 광활성을 가지게 되는데, 가시광선 영역에 에너지는 2.1 eV 이하로 사실상  $\text{TiO}_2$  자체만으로는 가시광선 영역에서 활성을 가지지 못한다. 더욱이, 이러한 과정에서 생성된 정공과 전자가 분해대상 물질과 반응하지 못할 경우 빠르게 재결합하여 광촉매의 기능을 상실하게 된다[12].

이에 본 연구에서는  $\text{TiO}_2$  광촉매가 조금 더 넓은 파장 범위에서 광활성을 가질 수 있도록  $\text{TiO}_2$ 보다 공유대의 에너지가 높은 전이금속을 담지 시킴으로써, 전자와 정공과의 재결합을 방지하고 자외선 영역에서 뿐만 아니라 그 이상의 파장 범위에서 광촉매 활성이 일어나는 2종 광촉매(Ti-M-SCM)를 제조하였으며, 제조된 Ti-M-SCM의 광분해 효율을 평가하기 위하여 2.4 L의 유동상 회분식 반응기(fluidizing batch-type reactor)에 휴믹산(humic acid)을 투입하여 본 연구에서 제조된 촉매가 광분해 반응에 미치는 영향을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Ti-M-SCM 제조 방법

광촉매 활성도가 큰 고효율의 촉매를 제조하기 위하여 과거에 흔히 이용되어 오던 고정화 방법과는 달리 구형 탄소계 기공 소재의 출발 물질로 유기고분자 물질인 강산성 이온교환수지(SK1BH ; DIAION)를 모체로 하여 티타늄 이온을 이온교환(ion exchange)을 통해 담지시킨 후, 동일한 방법으로 전이금속(Fe, Ag, Cu)을 담지하였다. 그 후, 열처리 과정을 거쳐 이산화티탄과 전이금속이 담지된 2종 광촉매, Ti-M-SCM (spherical carbon material)을 제조하였다.

SK1BH는 polystyrene과 divinylbenzene (DVB) 혼합체에 sulfonate ( $\text{SO}_3^-$ )작용기를 가지고 있는 이온교환수지로서 이온교환용량은 2 meq/L이며, 이온교환 pH 범위는 0~14로 이온교환 운전에 용이한 특성을 갖춘 물질이다. 광촉매의 출발물질로는  $\text{TiCl}_3$  (Kanto chemical, 20%) 용액을 사용하였으며, 티타늄의 최종함량이 6 wt%가 되도록 하였다. 그리고 촉매에 담지한 전이금속으로는 파장의 범위를 조금 더 확대하기 위하여 철, 은, 구리를 선택하였다. 다양한 논문들에서 보고한 바를 바탕으로 각각의 출발물질은  $\text{FeCl}_3$  (Junsei chemical, 97%),  $\text{AgNO}_3$  (Showa chemical, 99.8%),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Junsei chemical, 97%)를 사용하였으며, 함량 또한 가장 효과적인 성능을 나타낸 수치를 바탕으로 하여 조절 및 담지하였다. Figure 1에 Ti-M-SCM의 제조 공정을 간략히 나타내었다.

제조과정은 먼저 일정량의 증류수와  $\text{TiCl}_3$  그리고 이온교환수지를 약 30 : 1 : 4의 무게 비율로 혼합한 후, 상온에서 1 h 동안 이온교환반응이 이루어지도록 하였다. 그 후, pH 범위가 중성에 가까워지도록 약 8~10회 이상 세척하였고, 이와 동일한 방법을 이용하여 전이금속인 철, 은, 구리를 각각 담지시켰다. 이온교환 후에 티타늄과 각각의 전이금속의 양은 이온교환반응 전과 후의 용액을 분취하여 원자흡수분광법(atomic adsorption spectroscopy, AAs, Varian, SpectraAA220) 분석을 통하여 담체에 고정화된 이온의 양을 계산하였다.

그 후, 각각의 전이금속과 티타늄 이온이 담지된 이온교환수지를 높이 10 cm, 직경 6 cm의 석영 튜브 반응기(quartz tube reactor)를 이용

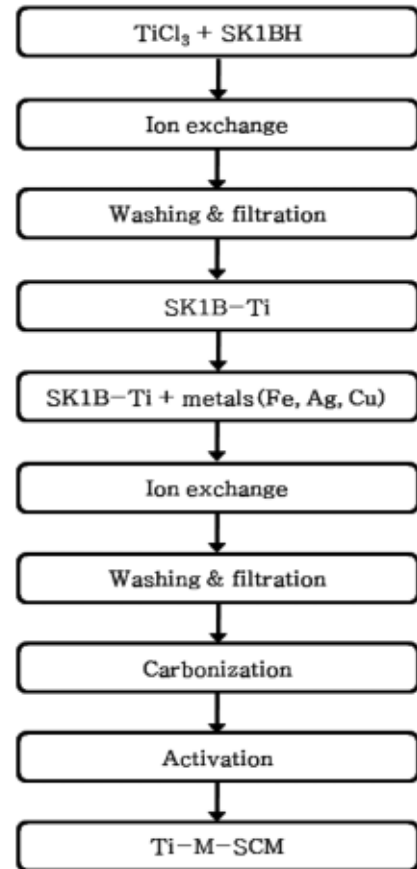


Figure 1. Flow chart for the preparation of Ti-M-SCMs.

하여 열처리하였다. 이때 조건은 산소 공급 하에 1 °C/min의 속도로 300 °C까지 승온 시킨 다음 5 h 동안 유지하였고, 질소분위기에서 700 °C까지 승온 시킨 후 수증기와 질소가스를 함께 주입시키면서 900 °C까지 승온 시켜 30 min 동안 활성화시켰다.

### 2.2. Ti-M-SCM을 이용한 휴믹산의 광분해 효율 평가

본 실험에서는 Ti-M-SCM의 유기오염물질 분해 효율을 평가하기 위하여 분해대상 물질로, 축중합반응에 의하여 생성된 benzene과 naphthalene, pyridine, anthracene과 같은 방향족 고리 및 공유 이중결합을 가지는 대표적인 난분해성 물질이며 발암성 물질인 휴믹산(humic acid)을 이용하였으며, 광분해 반응은 본 연구팀에서 제작한 2.4 L의 유동상 회분식 반응기에서 진행하였다. 광원으로는 UV-A lamp ( $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$ )와 UV-C lamp ( $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ )로 반응기 중앙부에 장착하여 사용하였다. 반응기 상단에는 pH와 용존산소의 측정이 가능하도록 하였으며, 하단에는 분해 물질의 시료 채취를 위한 시료 채취구(sampling port) 및 광촉매의 유동을 위한 폭기(aeration) 장치가 설치되어져 있다. 그리고 반응기 내에 체거름이 설치되어 있어 반응 중 광촉매의 유실을 방지하고, 반응 후 처리수와 촉매를 쉽게 분리 및 회수 가능토록 하였다. 광반응기 내에 투입된 촉매의 양은 빛을 조사함에 있어 촉매 자체의 빛의 산란으로 반응 효율에 영향을 주지 않는 한도를 참고하여 20 g/L로 조절하였으며, 휴믹산의 농도는 10 ppm으로 고정하였다.

그리고 Ti-M-SCM의 성능을 비교 평가하기 위하여 전이금속 담지가 배제된 Ti-SCM에 휴믹산 제거효율도 함께 실험하였다. 또한 전이

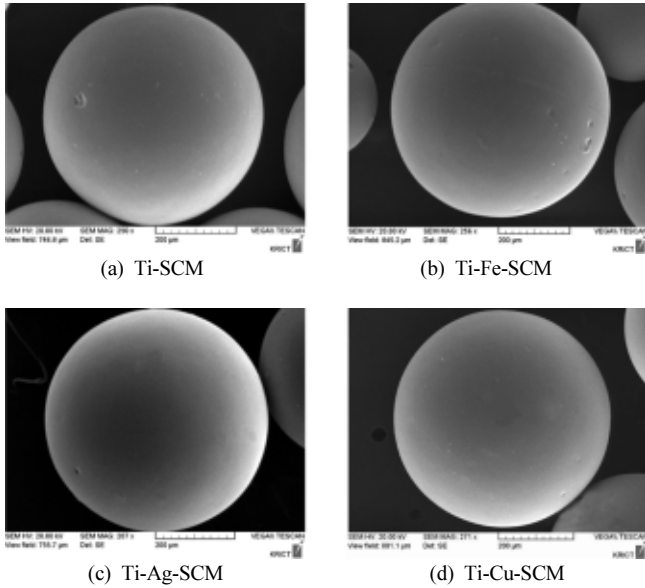


Figure 2. SEM image of (a) Ti-SCM, (b) Ti-Fe-SCM, (c) Ti-Ag-SCM, and (d) Ti-Cu-SCM.

Table 1. Strength Value of Ti-M-SCMs and Ti-SCM

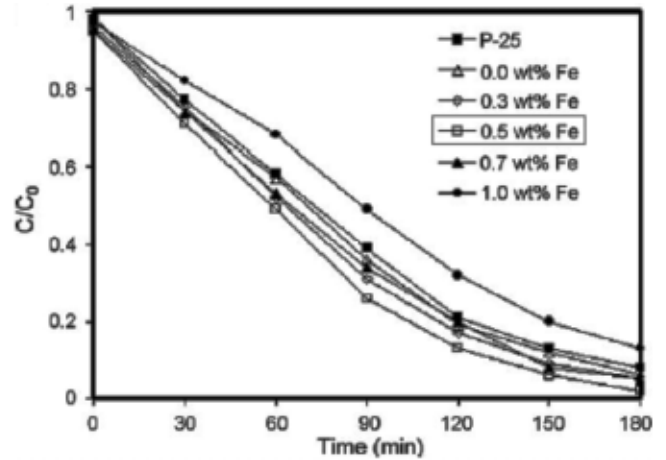
| No.     | Photocatalyst |           |           |           |
|---------|---------------|-----------|-----------|-----------|
|         | Ti-SCM        | Ti-Fe-SCM | Ti-Ag-SCM | Ti-Cu-SCM |
| 1       | 9.42          | 9.04      | 9.23      | 9.17      |
| 2       | 8.20          | 9.13      | 9.26      | 9.08      |
| 3       | 8.96          | 9.07      | 9.04      | 9.20      |
| 4       | 9.47          | 8.97      | 9.00      | 9.42      |
| 5       | 9.03          | 9.34      | 9.27      | 9.07      |
| 6       | 9.40          | 9.21      | 8.88      | 9.17      |
| 7       | 9.24          | 9.01      | 9.03      | 9.08      |
| 8       | 9.32          | 9.31      | 9.29      | 9.02      |
| 9       | 9.21          | 9.01      | 9.37      | 9.04      |
| 10      | 9.33          | 9.12      | 9.15      | 9.01      |
| AVERAGE | 9.15          | 9.12      | 9.15      | 9.12      |

금속이 단독으로 담지되었을 경우, 광촉매로서 활용이 가능할지도 함께 실험하였다.

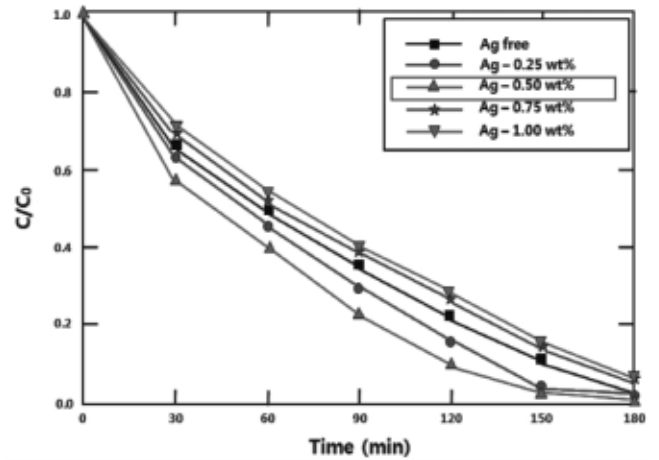
휴믹산의 분해 효율은 COD (chemical oxygen demand)의 크롬법, 즉 증크롬산칼륨을 산화제로 유기물 분해에 필요한 산소 요구량을 측정하는 방법으로 평가하였고, 또한 유기분자를 탄소로서 측정하는 간접적인 방법인 TOC분석은 TOC (total organic carbon, Shimazu, TOC-5000A) 장치를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

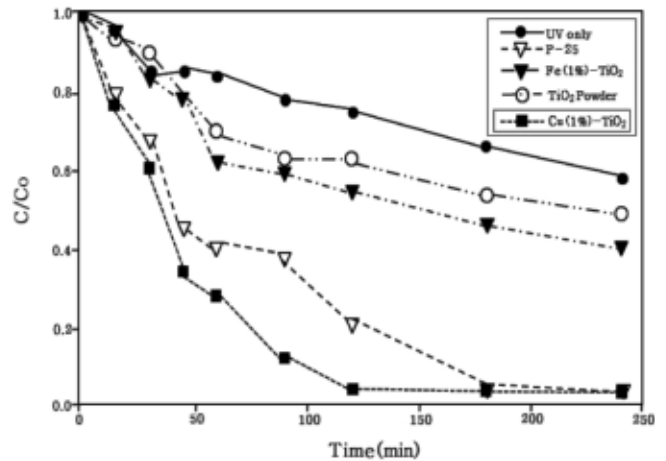
강산성 이온교환수지를 모체로 하여 이산화티탄을 이온교환 시킨 후, 광활성 파장의 범위를 확대하여 유기물질의 제거 효율을 높이기 위해서 전이금속인 철과 은 그리고 구리를 이온교환법으로 담지한 후, 열처리 과정을 거쳐 Ti-M-SCM을 제조하였다. 이렇게 제조된 Ti-M-SCM은 Figure 2에서도 확인 할 수 있듯이 전이금속 담지 후에도 이온교환 전 이온교환수지의 원형을 그대로 유지하고 있었고, 표면 상태가 매우



(a) Fe (0.5 wt%)–TiO<sub>2</sub> ( $\lambda_{max} = 315 \sim 400 \text{ nm}$ )



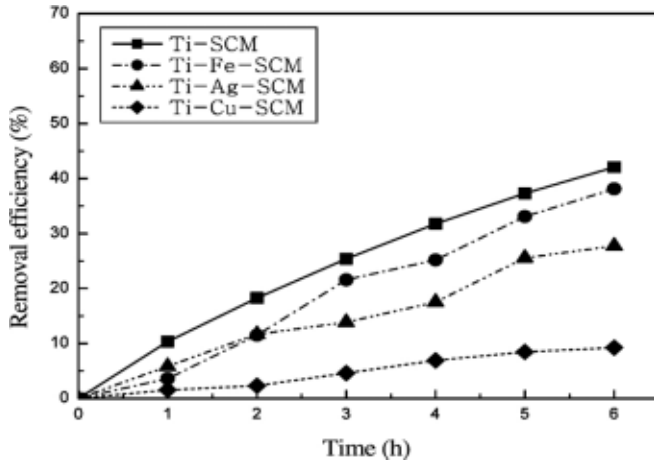
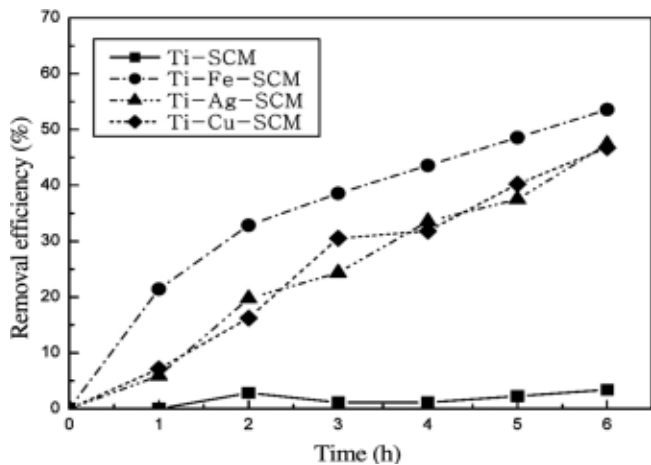
(b) Ag (0.5 wt%)–C–TiO<sub>2</sub> ( $\lambda_{max} = > 420 \text{ nm}$ )



(c) Cu (1.0 wt%)–TiO<sub>2</sub> ( $\lambda_{max} = 315 \sim 400 \text{ nm}$ )

Figure 3. Degradation profiles of (a) Fe (0.5 wt%)–TiO<sub>2</sub>[14], (b) Ag (0.5 wt%)–C–TiO<sub>2</sub>[15], and (c) Cu (1.0 wt%)–TiO<sub>2</sub>[16].

깨끗하였다. 또한, 강도측정기를 이용하여 제조된 Ti-M-SCM의 개체당 강도를 10회 이상 실시하여 평균을 계산하여 개체당 9 kg 이상의 결과를 얻어 낼 수 있었다. Table 1은 철과 은, 구리를 각각 티타늄과 함께 담지한 Ti-M-SCM과 전이금속을 배제한 Ti-SCM의 강도측정 결

(a) UV-C lamp ( $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ )(b) UV-A Lamp ( $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$ )

**Figure 4. Photodegradation efficiencies of HA using Ti-SCM/Ti-M-SCM on (a) UV-C lamp ( $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ ), (b) UV-A Lamp ( $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$ ).**

과를 표로서 나타낸 것이다. 이러한 결과로 반응기에서 유동할 경우 마찰에 의한 촉매의 깨짐 현상을 방지할 수 있어 유동상 회분식 반응기에 매우 적합한 시료라 판단되었다.

전이금속들의 담지량은 선행연구들을 바탕으로 하였는데, 철의 경우에는 315~400 nm의 파장에서 0.5 wt%의 Fe가 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 소량 첨가되었을 때, 분해대상물질로 쓰인 2, 4, 6-trichlorophenol에 대해서 가장 높은 제거효율을 보였으며[13], 은은 420 nm 이상의 가시광 영역에서 0.5 wt%의 Ag가 첨가되었을 경우, 함량을 달리한 다른 시료들보다도 월등히 높은 분해효율을 보이고 있었다[14]. 그리고 구리는 315~400 nm의 파장에서 1.0 wt%의 Cu가 첨가된 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 2-chlorophenol의 제거에 적용했을 때, 가장 광범위하게 사용되고 있는 P-25보다 높은 효율을 보였으며, 또한 담지량을 동일하게 하여 제조된 Fe-TiO<sub>2</sub>보다는 50% 이상의 분해효율이 나타났다[15]. 본 연구에서는 위 연구들을 토대로 철과 은은 각각 0.6 wt%, 구리는 1.0 wt%로 그 범위를 설정하여 실험하였다. Figure 3은 위의 논문에서 발췌한 각 전이금속들의 함량별 첨가 후 유기물질 제거 효율 그래프를 나타낸 것이다.

유동상 회분식 반응기에서 철과 은, 구리를 담지한 Ti-M-SCM을 이

**Table 2. Compared of Ti-M-SCM and Previous Other Papers[13-15]**

| Samples                        | Photocatalyst type | Wavelength (nm) | Organic material      |
|--------------------------------|--------------------|-----------------|-----------------------|
| Fe-doped TiO <sub>2</sub> [13] | powder             | 315~400         | 2,4,6-trichlorophenol |
| Ag-doped TiO <sub>2</sub> [14] | powder             | > 420           | phenol                |
| Cu-doped TiO <sub>2</sub> [15] | powder             | 315~400         | 2-chlorophenol        |
| Ti-M-SCM (This paper)          | granule            | 315~400         | humic acid            |

용한 휴믹산의 제거 효율을 평가한 결과, Figure 4에서 보는 것과 같이 파장이 254 nm (a)에서는 전이금속과 티타늄을 함께 담지한 Ti-M-SCM은 전이금속을 담지하지 않은 Ti-SCM보다 10~30% 낮은 제거 효율을 보였다. 그러나 파장을 365 nm (b)로 이동시켜 측정된 경우 254 nm의 파장과는 달리 Ti-SCM은 분해물질 제거가 되지 않았다. 반면에 철과 은, 그리고 구리를 티타늄과 함께 담지한 Ti-M-SCM의 경우에는 365 nm의 파장에서 전체적으로 40~50% 이상의 제거 효율을 보였다. 이것은 결정 크기와 주성분인 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 철과 은, 구리와 같은 전이금속 담지의 영향에서 기인한 것으로 판단된다. 입자의 크기로 나타낼 수 있는 결정 크기는 작아질수록 입자 표면 전하 전달 속도가 증가하여 TiO<sub>2</sub> 광촉매 효과가 증가한다고 알려져 있으며, 자외선 조사시 전자(e<sup>-</sup>)와 정공(h<sup>+</sup>)이 발생하였을 때 부가적으로 담지된 전이금속의 양이온이 전자를 트랩(trap)하여 정공과 전자의 재결합을 방지함으로써 정공이 표면의 물분자를 산화시켜 자신은 원래의 상태가 되고 산화된 물분자는 강력한 산화물질인 오존보다 큰 산화력을 가지는 ·OH 라디칼을 형성하여 반응 효율을 높였기 때문이라 생각된다. 또한, 담지된 전이금속 이온들이 촉매의 양자 효율(quantum efficiency)를 개선하여 밴드간의 전하이동을 통해 높은 파장의 에너지 흡수를 유도한 것이라 판단된다[16].

각각의 서로 다른 전이금속을 담지한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 휴믹산 제거 효율을 파장에 따라 비교 평가 하였을 때, Figure 5(a)에서 보는 것과 같이 365 nm의 파장에서 기존의 Ti-SCM은 휴믹산을 거의 분해하지 못하였으나, Figure 5(b), (c) 및 (d)에 나타난 바와 같이 철과 은, 구리 이온과 티타늄을 함께 담지한 Ti-M-SCM들은 254 nm에서 10~37%로 Ti-SCM의 42% 제거효율에는 미치지 못하지만 휴믹산의 분해가 이루어졌다. 더욱이 365 nm의 파장 영역에서는 그 제거효율이 46~53%를 나타냈으며 이는 Ti-SCM과 비교하였을 때 약 15~18배 높은 제거 효율을 나타내었다. 그 중에서도 365 nm 파장 조건에서 철과 티타늄을 함께 담지한 Ti-Fe-SCM의 제거 효율은 53%로 254 nm 조건의 Ti-SCM 제거효율 42% 보다도 더 높게 나타났다. 또한, 은이나 구리를 담지한 Ti-Ag-SCM, Ti-Cu-SCM도 46~47%의 제거효율로 254 nm 파장 조건의 Ti-SCM의 제거효율보다 더 높게 나타났다. 이것은 철을 담지한 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 다른 전이금속들보다 광환원 반응에서 광의 이용효율을 더욱 향상시켰을 것이라 판단하였다[17].

그러나 앞서 제시한 연구논문[13-15]들과 본 실험결과를 비교했을 때, 동일한 파장 범위임에도 불구하고 선행연구보다 분해물질의 제거 효율이 다소 저하되는 것을 발견할 수 있다. 이러한 원인은 Table 2을 통해서도 확인할 수 있듯이 광분해에 사용되어진 촉매의 형상 및 분해물질의 특성으로 설명되어질 수 있다. 먼저 선행 연구를 통해 제조된 광촉매는 분말(powder)형으로 본 실험에서 제조한 구형의 Ti-M-SCM보다 광(光)을 받는 비표면적이 커서 광반응에 훨씬 유리한 형태를 갖고 있으므로 본 연구의 결과보다 우수한 제거효율을 나타내었다고 판단된다. 그러나 분말형의 촉매는 광반응 후 회수가 어려워 재사용을 목적

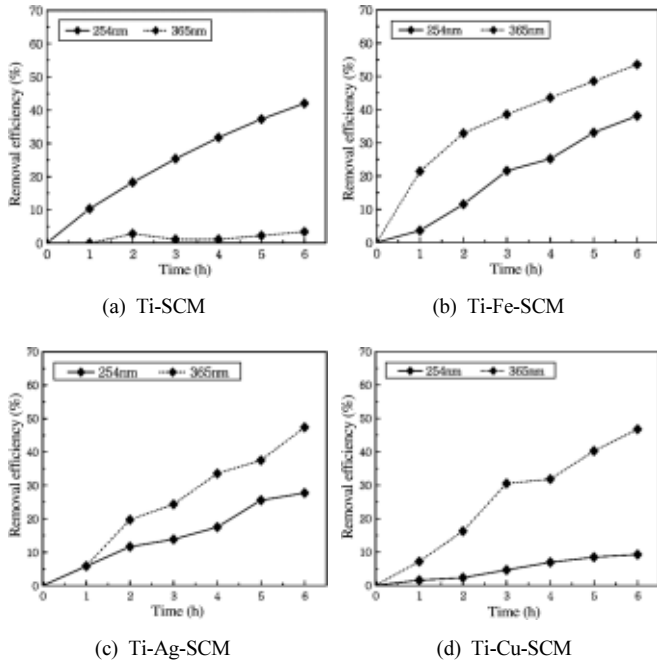
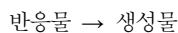


Figure 5. Photodegradation efficiencies of HA using (a) Ti-SCM, (b) Ti-Fe-SCM, (c) Ti-Ag-SCM, and (d) Ti-Cu-SCM.

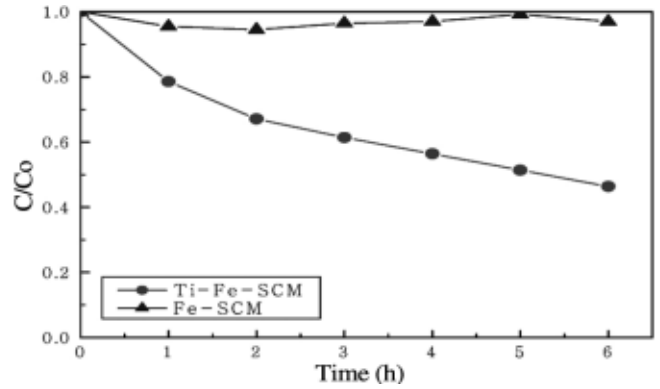
으로 하기에는 불가능하다. 하지만 본 연구를 통해 제조된 Ti-M-SCM은 비록 광분해 효율은 다소 떨어지더라도 회수가 쉽고 재사용이 가능하다는 장점을 가진다. 또한 분해물질로 사용된 수질오염의 주요 오염원인 페놀류와 휴믹산의 분자량에서도 제거효율의 차이를 설명할 수 있다. 선행 연구들에서 사용된 페놀류는 100 daltons의 작은 분자량을 갖는 물질이다. 하지만 휴믹산은 카르복실기(carboxyl), 페놀기(phenol), 알코올기(alcohol), 카르보닐기(carbonyl), 메톡실기(methoxyl) 등의 기능기를 가진 분자량이 수백에서 수만에 이르는 거대 고분자이다. 즉, 상대적으로 휴믹산보다 페놀류가 작은 분자량을 갖는 물질이므로 광분해가 용이하게 일어날 수 있는 조건을 갖추고 있다. 이러한 이유들로 인하여 선행 연구에서의 페놀류의 제거 효율이 뛰어난 것으로 판단된다.

또한, 본 실험에서는 전이금속과 티타늄을 함께 담지한 Ti-M-SCM에서 티타늄이 아닌 다른 금속들이 단독으로 365 nm의 파장 범위에서 광분해에 작용하였는지 확인하기 위하여, 티타늄을 배제하고 전이금속만을 단독으로 담지하여 제조된 M-SCM의 광촉매로서의 휴믹산의 제거 효율을 실험한 결과, Figure 6에서 보는 바와 같이 전이금속만을 담지한 시료의 경우에는 휴믹산의 분해가 거의 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다. 이로써, 전이금속으로 쓰인 철과 은, 구리는 단독으로 쓰일 경우 광촉매로서 활용이 불가능함을 판단할 수 있었다.

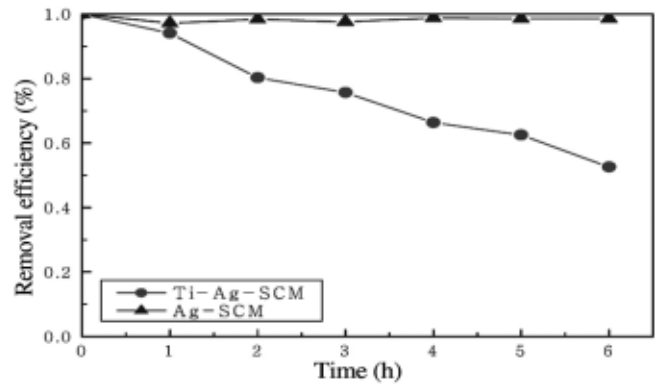
그리고 본 실험에서는 전이금속과 티타늄을 함께 담지하여 제조한 Ti-M-SCM들의 광촉매 분해 반응속도를 평가하여 보았다. 본 실험에서 쓰인 광촉매 분해 반응 조건은 액상반응이며, 온도와 밀도가 일정한 비가역 1차 반응이다. 다음의 반응은 아래와 같이 나타낼 수 있다 [18].



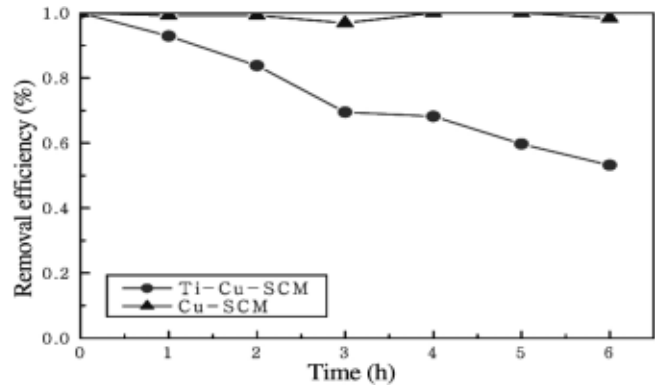
이는 1차 반응속도식을 따르며, 1차 반응속도식은 식 (1)과 같이 표현될 수 있다.



(a) Fe-SCM



(b) Ag-SCM



(c) Cu-SCM

Figure 6. Removal efficiencies of humic acid by M-SCMs.

$$-r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (1)$$

여기서  $r$ 은 반응속도를 의미하며,  $C_A$ 는 반응물[A]의 농도를 의미한다. 그리고  $k$ 는 반응속도상수를 나타내며,  $t$ 는 분해물질을 제거하는 시간(h)을 나타낸다. 식 (1)에서  $t = 0$  일 때,  $C = C_0$ 가 된다면 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (2)$$

여기에서  $C_{A0}$ 는 오염물질 즉, 휴믹산의 초기농도이다. 반응속도상

**Table 3. Value of k and R<sup>2</sup> according to Various Photocatalyst**

| Photocatalyst | $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ |           | $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$ |           |
|---------------|-----------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|
|               | $k^*$                             | $R^{2**}$ | $k^*$                             | $R^{2**}$ |
| Ti-SCM        | 0.0905                            | 0.9979    | 0.0055                            | 0.8981    |
| Ti-Fe-SCM     | 0.0835                            | 0.9885    | 0.1264                            | 0.9919    |
| Ti-Ag-SCM     | 0.0541                            | 0.9808    | 0.0791                            | 0.9987    |
| Ti-Cu-SCM     | 0.0173                            | 0.9815    | 0.1064                            | 0.9835    |

\* k = Reaction rate constant  
 \*\* R<sup>2</sup> = Coefficient of determination

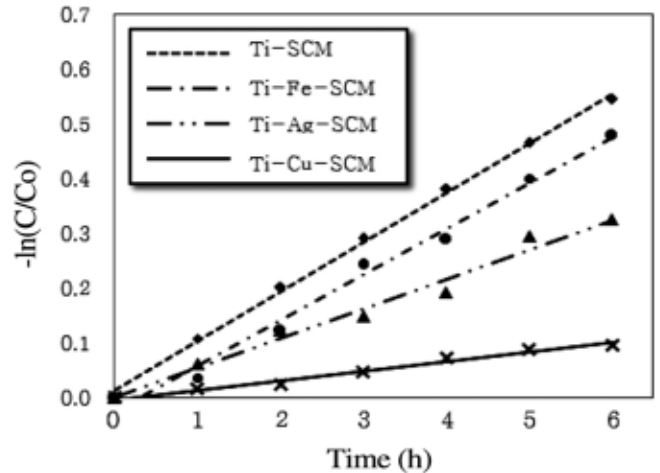
수 k는 반응조건에 따라서 달라질 수 있고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다. 이것은 Table 3에서도 확인할 수 있듯이 254 nm의 파장에서는 Ti-SCM (0.0905) > Ti-Fe-SCM (0.0835) > Ti-Ag-SCM (0.0541) > Ti-Cu-SCM (0.0173)의 순으로 반응속도 상수 k 값이 커지는 것을 확인할 수 있었으며, 반대로 365 nm의 파장 조건에서는 Ti-Fe-SCM (0.1264) > Ti-Cu-SCM (0.1064) > Ti-Ag-SCM (0.0791) > Ti-SCM (0.0055)의 순의 반응속도 상수 값이 나타나는 것이 확인되었다. 이는 Figure 4의 시간에 따른 휴믹산의 광분해 속도 그래프와도 일치하는 것으로, 254 nm의 파장하에서 전이금속과 티타늄을 함께 담지하여 제조한 Ti-M-SCM는 비록 기존의 광촉매인 Ti-SCM 보다는 반응속도는 떨어지지만 휴믹산의 제거는 이루어지는 것이 확인되었다. 반면, 전이금속을 배제하고 제조된 Ti-SCM의 광분해 반응은 254 nm의 파장에서 일정한 반응속도로 휴믹산의 분해가 이루어지나, 365 nm의 파장에서는 반응속도 값이 0.0055로 거의 0에 가까운 만큼 제거가 되지 않았다. 그러나 Ti-M-SCM의 반응은 전체적으로 반응속도 값이 0.07~0.12 이상으로 분해물질의 제거가 원활히 이루어졌다. 그 중에서도 특히, 365 nm 파장 범위 하에서의 철을 담지한 Ti-Fe-SCM의 반응속도는 반응속도상수 0.1264의 값으로 254 nm 파장 범위에서의 Ti-SCM의 반응속도상수 0.0905보다도 약 40%정도 더 높게 나타나는 결과를 통해,  $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$  조건하에서의 티타늄에 의한 광분해 효율보다  $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$  조건하에서 철을 함께 담지한 티타늄 광촉매의 사용이 훨씬 유리하다는 결과를 얻을 수 있었다.

### 4. 결 론

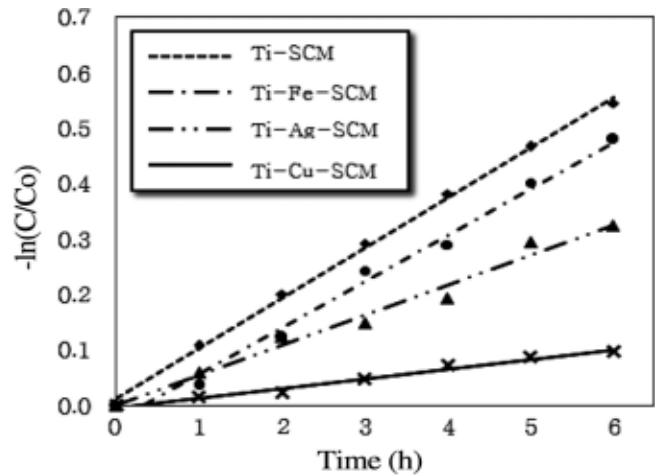
자외선 영역에서 뿐만 아니라, 가시광 영역으로 조금 더 넓은 파장에서 광분해가 일어날 수 있도록 전이금속(Ag, Fe, Cu)과 이산화티타늄이 함께 담지된 Ti-M-SCM을 제조하였다. 제조한 Ti-M-SCM의 254 nm와 365 nm 파장 범위에서 광분해 효율을 알아보았다. 그 결과, Ti-M-SCM은 광분해에 있어 254 nm의 파장에서 42%의 분해물질 제거효율을 보인 Ti-SCM보다도 365 nm 파장에서 46~53%의 더 높은 제거효율을 보였다. 특히 철을 담지시킨 Ti-Fe-SCM은 53%로 가장 우수한 제거효율을 나타냈다. 이상의 결과로부터 전이금속과 티타늄이 함께 담지된 2종 광촉매인 Ti-M-SCM은 향후 난분해성 물질과 같은 오염 물질 등의 수처리공정 시스템 적용에 유용하게 활용될 수 있을 것이라 판단되었다.

### 참 고 문 헌

1. H. S. Park, D. H. Kim, S. J. Kim, and K. S. Lee, *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, **42**, 11 (2004).



(a)  $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$



(b)  $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$

**Figure 7. Reaction kinetic plots of photocatalysts by (a)  $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ , and (b)  $\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$ .**

2. S. J. Kim and S. D. Park, *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, **39**, 214 (2001).  
 3. P. C. Singer, *Water Science and Technology*, **40**, 25 (1999).  
 4. L. E. Bennett and M. Drikas, *Water Research*, **27**, 1209 (1993).  
 5. J. M. Herrmann, *Catalysis Today*, **24**, 157 (1995).  
 6. J. Matos, J. Laine, and J. M. Herrmann, *Journal of Catalysis*, **200**, 10 (2001).  
 7. J. Matos, J. Laine, and J. M. Herrmann, *Applied Catalysis B : Environmental*, **18**, 281 (1998).  
 8. J. M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, and J. Blanco, *Catalysis Today*, **54**, 255 (1999).  
 9. S. X. Liu, X. Y. Chen, and X. Chen, *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 257 (2007).  
 10. H. Yoneyama and T. Torimoto, *Catalysis Today*, **58**, 133 (2000).  
 11. J. J. Lee, J. K. Suh, J. S. Hong, and J. M. Lee, *Korean Chemical Engineering Research*, **44**, 375 (2006).  
 12. J. Y. Choi, Master's Thesis, Kumoh National Institute of Technology, Gyeongsbuk, Korea (2007).  
 13. P. Vijayan, C. Mahendiran, C. Suresh, and K. Shanthi, *Catalyst Today*, **141**, 220 (2009).

14. C. Y. Yun, M. S. Han, J. J. Lee, M. S. Kang, J. W. Lee, and J. H. Lee, *Korean Society of Environmental Engineers*, 665 (2004).
15. J. S. Kim, H. J. Ha, S. K. Lee, J. K. Lee, and I. K. Kim, *Korea Society on Water Quality*, 705 (2004).
16. X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang, and M. A. Anderson, *Environmetal Science and Technology*, **30**, 647 (1996).
17. N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, and J. M. Herrmann, *Langmuir*, **10**, 643 (1994).
18. Octave Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3<sup>rd</sup> ed., 45, John Wiley & Sons, Inc., New York (1999).