

# 메틸렌블루 광촉매 분해반응에서 이산화티타늄 열처리 온도 영향

임삼룡 · 웬 판 사이 유영\* · 신은우\*.<sup>†</sup>

울산과학고등학교, \*울산대학교 생명화학공학과  
(2010년 9월 27일 접수, 2010년 11월 9일 채택)

## Effect of Heat Treatment Temperatures on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Mesoporous Titania

Samryong Lim, Thuy-Duong Nguyen-Phan\*, and Eun Woo Shin\*.<sup>†</sup>

Ulsan Science High School, Ulsan 689-821, Korea

\*School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received September 27, 2010; Accepted November 9, 2010)

본 연구에서는 이산화티타늄을 솔-젤 방법으로 제조하고 간단한 열처리를 통하여 제조된 이산화티타늄의 물리화학적 특성을 조절하였다. 이들을 메틸렌블루 광분해 반응에 적용한 결과, 473 K에서 열처리한 촉매가 가장 높은 광분해 효율을 보여주었다. 이는 473 K에서 열처리한 촉매가 가장 높은 비표면적(229.8 m<sup>2</sup>/g)을 가지고 있고, 이로 인해 메틸렌블루의 흡착이 많이 일어났기 때문인 것으로 보인다. 한편 873 K에서 열처리한 촉매는 낮은 비표면적(23.8 m<sup>2</sup>/g) 및 큰 입자 크기(28.38 nm)에도 불구하고 비교적 높은 광촉매 효율을 보여주는데, 이는 고온 열처리로 인한 형성된 rutile 상과 기존의 anatase상의 혼합효과에 기인한 것으로 보인다.

In this study, we prepared TiO<sub>2</sub> with the sol-gel method and controlled physico-chemical properties by a simple heat treatment. All materials were applied to photocatalytic decomposition of methylene blue and the material treated at 473 K showed the highest photocatalytic efficiency. The high performance resulted from a high adsorption amount of methylene blue due to a high surface area of 229.8 m<sup>2</sup>/g. However, the material treated at 873 K, despite of a low surface area of 23.8 m<sup>2</sup>/g and a large particle size of 28.38 nm, exhibits a good photocatalytic performance due to the effect of mixed crystalline rutile and anatase phases formed by the high heat treatment temperature.

**Keywords:** mesoporous titania, methylene blue, photocatalytic decomposition, heat treatment

### 1. 서 론

최근 과학 기술의 눈부신 발전은 인간의 생활환경을 보다 편리하고 효율적으로 변화시키고 있다. 그러나 이러한 생활의 편리 이면에는 환경오염이라는 심각한 부작용도 같이 동반되고 있다. 가정에서 사용하는 여러 가지 화학 약품과 생활하수, 공장의 산업 폐수로 인해 강, 호수 등의 수질이 오염되고 있으며, 벤젠, 아세틸렌, 휘발유, 산업체에서 사용되는 용제와 같은 휘발성유기화합물 등으로 인해 대기도 심각하게 오염되고 있다. 수질 오염의 경우에는 다양한 화학제품의 개발 만큼 수질 오염원도 다양화 되고 있으며, 새로운 오염 물질도 꾸준히 생성되고 있는 실정이다. 이러한 수질 오염 환경의 변화로 인해 기존 수처리 방법의 개선이나 기존의 방법을 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술 개발의 필요성이 꾸준히 대두되고 있다.

기존 수처리 방법의 대안으로 최근 들어 고도산화처리기술(AOP : Advanced Oxidation Process)에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다

[1-6]. 고도산화처리기술 중 광촉매 반응은 운전 조건에 크게 영향을 받지 않으며, 난분해성(難分解性) 유·무기 물질의 분해가 용이하다는 특징[7], 낮은 농도의 미량 유해물질의 처리 또한 용이하며, 2차 오염물질을 생성하지 않는다는 장점을 지니고 있는 것으로 알려지고 있다[8,9].

광촉매로 알려진 이산화티타늄은 반도체 물질로서 넓은 밴드갭 에너지와 강한 산화력으로 인해 높은 촉매적 효율성과 낮은 가격대와 강한 화학저항성, 친환경 특성으로 인해 뛰어난 경제성이 기대되고 있다. 지금까지 많은 연구자들이 이산화티타늄 광촉매의 물리, 화학적 특성과 광촉매 기능을 연구하여 왔으며, 이들의 특성은 이산화티타늄의 결정구조, 형태, 그리고 크기에 영향을 받는다는 것을 밝혔다 [10-12]. 이산화티타늄은 아나타제(anatase), 루틸(rutile), 브룩카이트(brookite)의 세 가지 결정구조를 가지고 있으며, 각 결정 구조에 따라서 다른 물리화학적 특성을 보여준다. 광촉매 분해반응에서는 일반적으로 아나타제 구조의 이산화티타늄이 높은 촉매적 활성을 나타낸다고 보고되어 있으며, 특히, 루틸은 비활성 촉매 혹은 활성이 낮은 촉매로 알려져 있다[13]. 하지만 일부 연구가들에 의하면 루틸도 선택적

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: ewshin@mail.ulsan.ac.kr)

으로 활성을 가지며, 상용 이산화티타늄인 Degussa P25 이산화티타늄은 70 : 30% 아나타제-루틸 혼합물로서 좋은 촉매 활성을 나타낸다[14]. 이산화티타늄의 입자크기는 광촉매 활성에 영향을 미치는 중요한 물성이며 일반적으로 입자가 작을수록 높은 활성을 나타낸다[15].

이산화티타늄 물성과 광촉매 활성에 열처리 온도의 영향은 이미 보고가 되어 있다[16]. 이 연구에 따르면 메조포러스 티타니아를 제조하고 이를 다른 온도에 열처리한 결과, 열처리 온도가 높을수록 비표면적이 감소하지만 아나타제 결정구조는 800 °C 열처리에서도 계속 유지되었다. 또한 제조된 시료를 UV 광선 하에서 광분해 반응에 적용한 결과, 400 °C에서 열처리한 시료가 가장 높은 활성을 보였고, 열처리 온도가 높을수록 활성이 감소하였으며, 이런 촉매적 활성의 차이를 시료 비표면적 차이에 기인한다고 설명하였다. 본 연구에서도 광촉매로 널리 알려진 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)을 솔-젤 방법으로 합성하고 온도를 달리하여 열처리하였다. 그리고 X-선 회절(XRD) 및 FE-SEM 실험을 이용하여 소성 온도에 따른 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)의 형태 및 결정구조를 관찰하였으며, 질소 흡착-탈착 실험을 통해 열처리에 온도에 따른 이산화티탄 기공의 크기 및 표면적의 변화를 관찰하였다. 본 연구 결과에서는 열처리 온도가 높아짐에 따라 비표면적이 감소하는 현상은 동일하게 관찰되었으나, 이전 보고와 달리 600 °C 열처리에서도 루틸상이 생성됨이 관찰되었다. 또한 이산화티타늄의 Methylene Blue (MB) UV 광분해 실험을 수행한 결과, 아나타제 결정구조에서는 비표면적 감소가 곧 촉매 활성의 감소로 나타났으나, 아나타제-루틸 혼합구조에서는 큰 비표면적 감소에도 불구하고 비교적 높은 촉매적 활성을 유지하는 새로운 현상이 관찰되었다. 따라서 본 논문에서는 이 새로운 현상을 설명하고, 그 현상에 대한 원인을 제시하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 이산화티타늄은 실험실에서 제조되었다. Titanium isopropoxide (TIP) 14.21 g과 acetylacetone (AcAc) 5.01 g을 섞어 마그네틱 바로 잘 저어주어 균일한 용액을 만든 다음, dodecylamine (DDA) 2.317 g, hydrochloric acid (HCl, 35%) 0.4558 g, 초순수 90 mL를 섞어 313 K에서 균일한 용액이 될 때까지 잘 저어준 후 두 용액을 섞어서 실온에서 마그네틱바로 잘 저어주었다. 이 용액(yellow suspension)을 313 K로 올린 후 마그네틱바로 48 h 저어준 다음, 용액(yellow suspension)을 autoclave에 붓고 건조기 넣은 다음, 353 K에서 8일 동안 숙성(aging)하였다. 숙성한 후 건조기에서 autoclave를 꺼내 밤새도록 자연 냉각시키고, 생성물을 비커에 부어 상층용액은 버리고 침전물만을 353 K (80도)에서 밤새 말렸다. 침전물을 iso-propanol (IPA) 500 mL와 섞고 원심분리기에 넣고 5000~6000 rpm 정도 회전 후 상층액을 버렸으며, 한번 원심분리한 후 침전물을 다시 IPA와 섞어 상층액이 투명해 질 때까지 계속하였다. 원심분리가 끝나면 침전물을 비커에 넣고 353 K에서 밤새 말리는데, 말린 침전물은 TiO<sub>2</sub>로 명명되었다. 제조된 물질을 도가니(the alumina crucible)에 넣고 furnace에서 실온에서 0.5 K/min 속도로 473 K (혹은 673, 873 K)까지 가열한 후 하루 동안 그 온도를 유지하였다. 이후 상온으로 온도를 내린 후 각각 제조된 촉매를 TiO<sub>2</sub>-473, TiO<sub>2</sub>-673, TiO<sub>2</sub>-873으로 명명하였다.

### 2.2. 흡착제 특성분석

제조된 촉매의 구조의 규칙성을 확인하고자 X-선 회절 분석을 수행하였다. X-선 회절분석은 울산대학교 공동기기센터에 있는 Rigaku

**Table 1. Textural Properties of Prepared Mesoporous Titania**

Sample	$T_C$ (K)	$S_{BET}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_t^b$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_{BJH}^c$ (nm)
TiO <sub>2</sub>	-	71.9	0.1958	8.4159
TiO <sub>2</sub> -473	473	229.8	0.3363	5.7297
TiO <sub>2</sub> -673	673	105.8	0.2607	7.2827
TiO <sub>2</sub> -873	873	23.8	0.1323	18.7102

<sup>a</sup> BET specific surface areas, calculated from the linear BET plot.

<sup>b</sup> Total pore volumes, taken from the volume of N<sub>2</sub> adsorbed at P/Po = 0.99.

<sup>c</sup> Average pore diameters, determined using the desorption branch of the isotherm and the BJH formula.

RAD-3C 모델의 X-선 회절 분석기를 이용하였으며, X-ray source로 0.154 nm의 Cu K $\alpha$  복사선을 이용하였다. 제조된 촉매의 표면적과 세공구조에 대한 정보를 얻고자 질소기체 흡탈착 실험을 수행하였다. 질소 흡·탈착등온선은 액체질소 온도 77 K로 분석되었고 분석 전에 모든 시료들은 200 °C 온도를 유지하면서 6 h degassing하였다. 실험에 사용된 기기는 Micromeritics사의 ASAP 2020 모델이며, Brunauer-Emmett-Teller (BET)와 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 방법으로 각 흡착제의 BET 표면적 및 세공의 크기 분포 및 평균 세공크기 값을 얻을 수 있었다. 촉매들의 형태를 분석하기 위해 FE-SEM (JEOL, JSM-600F, 일본) 이미지를 측정하였으며, 열처리에 따른 관공의 변화를 관찰하기 위해 Nicolet 380 FTIR (Thermo Electron Co.)를 이용하여 IR 스펙트럼을 관찰하였다.

### 2.3. 메틸렌블루 광분해 실험

MB 0.1870 g을 500 mL 메스플라스크에 넣고 증류수로 채워 1.0 × 10<sup>-3</sup> M MB 수용액을 만든 후, 이 농도의 MB 수용액을 묽혀 2.50 × 10<sup>-5</sup> M MB 수용액을 만들었다. 제조된 수용액은 알루미늄 호일로 감싸 빛이 들어오지 않게 보관하였다. 10 mL 2.50 × 10<sup>-5</sup> M MB 수용액을 UV cell에 넣고 UV spectrum (500~800 nm)을 얻은 후, 20 mg의 촉매와 50 mL 2.50 × 10<sup>-5</sup> M MB 수용액을 알루미늄 호일을 쓴 200 mL 비커에 넣고 마그네틱바로 저어주면서 15 min 간 암실에서 반응시켰다. 용액을 주사기로 1 mL를 취하여 Disposable syringe filter (0.20  $\mu$ m)로 걸러 UV cell에 넣은 후 UV spectrum (500~800 nm)을 얻었다. 용액의 비커의 알루미늄 호일을 벗긴 후, 이 용액을 암실에서 UV lamp를 켜고 마그네틱바로 저어주면서 180 min 동안 광반응 시켰다. 광반응 시간 15, 30, 60, 120, 180 min에 용액을 주사기로 1 mL를 취하여 Disposable syringe filter (0.20  $\mu$ m)로 걸러 UV cell에 넣은 후 UV spectrum (500~800 nm)을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 제조된 이산화티타늄의 특성분석

Figure 1은 서로 다른 온도에서 소성시킨 이산화티타늄의 질소 흡탈착 등온선과 BJH 식에 의해 계산된 pore size distribution을 도시한 것이다. 질소 흡탈착 실험으로 얻은 다른 물성치는 Table 1에 도시하였다. 먼저 관찰된 모든 질소 흡탈착 등온선은 type IV 형태를 띠고 있으며, 이는 메조포러스 구조를 가지고 있음을 나타낸다. 한편, 다른 열처리 온도는 각 촉매의 기공 구조를 다르게 만드는데, 상대압력 (P/Po) 범위가 0.4~0.95에서 다른 hysteresis가 관찰되었다. 이 hysteresis는 기공 구조 및 채널에 대한 정보를 제공한다. 예를 들면, TiO<sub>2</sub> 시료의 경우, H<sub>2</sub> hysteresis를 가지고 있었으며, 이는 the ink-bottle-shaped 기공을 나타낸다. 반면에 열처리를 가한 촉매의 경우, 약간 높

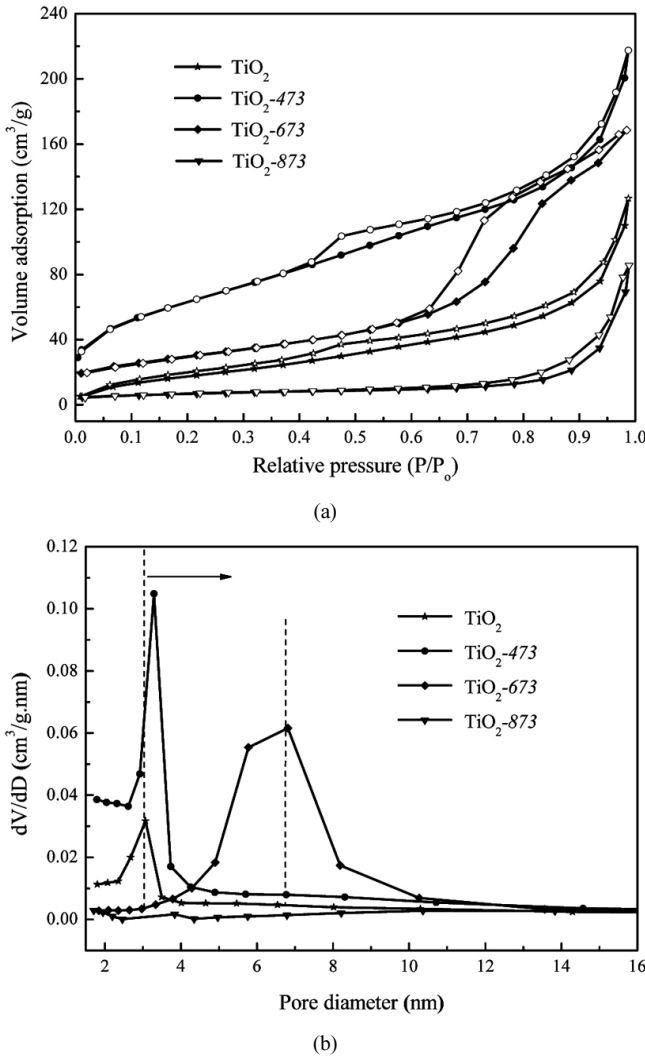


Figure 1. (a) N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms and (b) pore size distributions of mesoporous titania calcined at different temperatures.

은 상대 압력 영역에서 H<sub>1</sub>과 H<sub>2</sub> hysteresis의 중간 형태의 hysteresis를 띠게 되고, 열처리하는 온도가 높을수록 hysteresis가 나타나는 상대 압력도 높아졌다. 이러한 변화는 기공크기분포에서 더욱 뚜렷하게 나타났다. Figure 1(b)에서 열처리온도가 높아지면, 촉매의 기공 크기가 점점 더 커지게 되는 것을 확인할 수 있다.

이산화티타늄의 열처리는 기공구조를 변화시킴으로써 동시에 비표면적, 기공부피 등도 함께 변화시킨다. TiO<sub>2</sub> 시료의 비표면적과 기공부피는 각각 71.9 m<sup>2</sup>/g과 0.1958 cm<sup>3</sup>/g 인데, 473 K에서 열처리하면 이들 값이 최고로 높게 나타난다(비표면적 229.8 m<sup>2</sup>/g, 기공부피 0.3363 cm<sup>3</sup>/g). 그러나 열처리 온도를 더 높이면, 기공의 크기와 동시에 비표면적, 기공부피는 동시에 줄어든다. 그래서 873 K에서 열처리하면 비표면적이 23.8 m<sup>2</sup>/g으로, 473 K에서 열처리한 촉매에 비해 약 1/10 값으로 줄어든다. 반면, 평균 기공지름(average pore diameters)은 TiO<sub>2</sub>-473에서 가장 작았으며(5.7297 nm) 소성온도가 높아짐에 따라 점점 증가하였다. 앞에서 언급한 큰 표면적과 큰 기공 부피를 가진 촉매의 mesoporous 구조는 반응 분자들의 흡착 능력을 향상시키는데 중요한 역할을 할 것으로 사료된다[17,18].

Figure 2는 제조된 촉매의 X-선 회절 패턴을 도시한 것이다. X-선

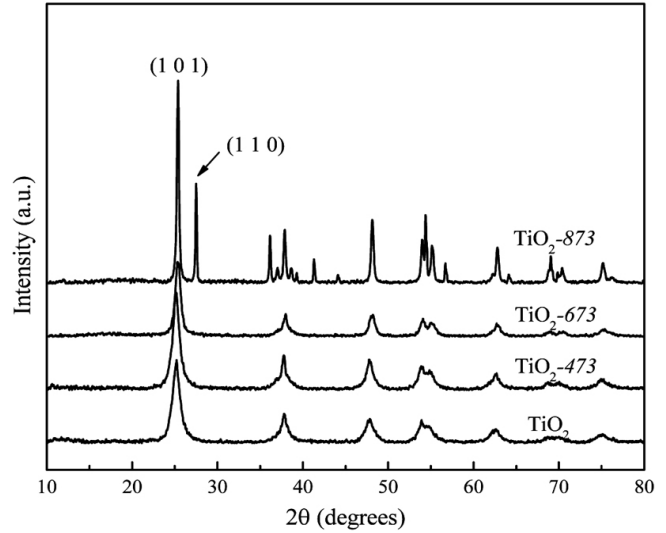


Figure 2. XRD patterns of mesoporous titania calcined at various temperatures. The peaks for the anatase and the rutile phases are assigned to the (1 0 1) and the (1 1 0) reflection lines of the crystal planes, respectively.

Table 2. Structural Parameters of Prepared Mesoporous Titania

Sample	T <sub>c</sub> (K)	Phase structure <sup>a</sup>	L <sup>b</sup> (nm)	X <sub>R</sub> <sup>c</sup> (%)
TiO <sub>2</sub>	-	A	8.04	-
TiO <sub>2</sub> -473	473	A	9.56	-
TiO <sub>2</sub> -673	673	A	12.84	-
TiO <sub>2</sub> -873	873	A + R	28.38	69.67

<sup>a</sup> A : anatase phase, R : rutile phase

<sup>b</sup> Anatase crystallite sizes, calculated on the (1 0 1) reflection.

<sup>c</sup> Percentages of rutile phase, obtained from the (1 1 0) reflection.

회절분석 결과, 모든 시료에서 (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5) 결정 구조를 나타내는 피크가 관찰되었으며, 이들은 아나타제 결정구조의 특성 피크로서 제조된 모든 시료에 아나타제 결정구조가 존재함이 확인되었다. 이 피크들은 열처리 온도가 증가할수록 더욱 sharp해졌다. 한편, 열처리 온도를 계속 증가한 경우, 즉 TiO<sub>2</sub>-873 시료에서는 루틸 (1 1 0), (1 0 1) 결정구조를 나타내는 피크들도 관찰되어 아나타제 결정구조 외에도 루틸 결정구조가 같이 있음을 알 수 있다. 일반적으로 열처리과정은 TiO<sub>2</sub> 입자의 결정성을 개선하는데 사용되고, 열처리 온도가 증가하면서 TiO<sub>2</sub> 입자는 비결정성 구조에서 아나타제 구조로, 아나타제 구조에서 루틸 구조로 점차 변환된다. 본 연구에서도 673 K 까지 아나타제의 결정구조가 유지되다가 온도가 증가함에 따라 루틸 구조로 변화되며 873 K에서는 아나타제와 루틸구조로 혼재되어 있는 것으로 판명되었다.

Table 2는 계산된 이산화티타늄의 입자크기와 루틸 구조 분율을 제시하고 있다. 이산화티타늄의 입자크기는 Sherrer식에 의해 계산되었으며, 열처리온도가 높을수록 이산화티타늄 입자크기도 증가한다. 473 K 열처리 시료일 경우, 약 9 nm의 입자 크기인데, 873 K 열처리 시료의 경우, 약 28 nm로 약 세배 이상의 입자 크기 변화가 나타난다. 나노 입자의 크기는 광촉매 반응 효율의 주요 변수이며, 입자의 크기의 증가는 반응물인 메틸렌블루의 확산에 나쁜 영향을 줄 것으로 사료된다. 또한 Table 2에 도시된 루틸 결정구조의 질량 분율(mass frac-

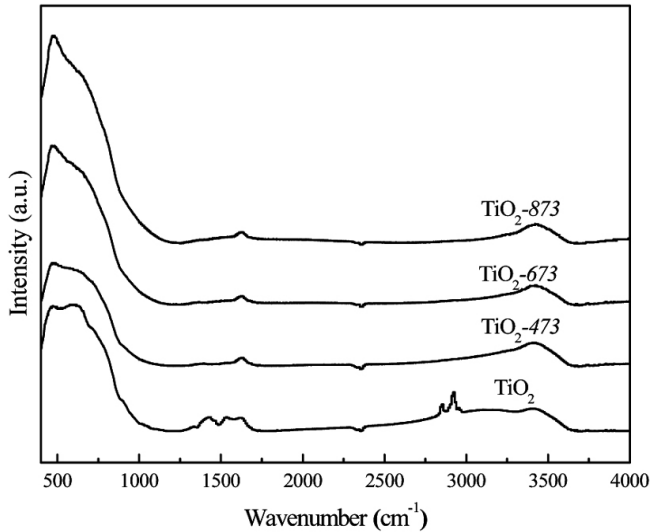


Figure 3. FT-IR spectra of  $\text{TiO}_2$  catalysts calcined at different temperatures.

tion)은 다음 식으로 계산하였다.

$$X_R = \frac{A_R}{(0.886A_A + A_R)} \quad (1)$$

식 (1)에서  $A_A$ 와  $A_R$ 는 각각 아나타제 (101) 피크와 루틸 (110) 구조의 피크 면적이며, 0.886은 식에 적용되는 산란계수(scattering coefficient)이다. 이 식에 따르면, 873 K 열처리 시료는 아나타제 구조에서 루틸 구조로 상전이가 일어나며 루틸구조가 약 69.67% 차지하고 있다. 즉 873 K 열처리 시료는 루틸 구조와 아나타제 구조가 공존하는 혼합상 형태로 존재한다.

Figure 3은 각 촉매의 FT-IR 스펙트럼을 도시한 것이다.  $\text{TiO}_2$ 의 IR 스펙트럼에서는  $2850 \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 피크는 CH stretching 진동 피크이며, 이들은 세척 후에도 촉매 시료에 잔존하는 계면활성제 혹은 다른 유기물 때문에 나타나는 것이다.  $1520 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$  사이에 나타나는 밴드는 dodecylamine의  $\text{NH}_2$  scissoring, N-H bending 피크와 acetylacetone의 carbonyl기의 tautomerization 피크이다. 그리고  $1380 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 C-H bending 혹은 탄화수소의 deformation 피크이다. 이들 피크 대부분은 473 K에서 열처리하였을 때 거의 사라졌다. 이는 촉매 내의 잔존 유기물은 473 K 열처리에서 사라졌음을 의미한다. 한편  $400 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 에서 폭넓게 나타나는 피크는 아나타제  $\text{TiO}_2$ 의 피크로서 Ti-O stretching 모드와 Ti-O-Ti bridging stretching 모드를 나타낸다. 열처리 온도가 올라갈수록 이 밴드의 강도도 함께 뚜렷해진다. 이는 열처리에 따라 아나타제 상의 결정성이 더욱 뚜렷해지는 것을 의미하며, XRD 결과와 잘 일치한다.

Figure 4는  $\text{TiO}_2$ -473과  $\text{TiO}_2$ -873의 FE-SEM 이미지이다. 473 K에서 열처리한 촉매는 약  $100 \sim 200 \text{ nm}$  크기의 덩어리로 비교적 균일하게 분포되어 있다. 반면에 873 K에서 열처리한 촉매는 주로  $1 \mu\text{m}$  이상의 큰 덩어리로 이루어져 있고, 군데군데 작은 덩어리가 부분적으로 보인다. XRD 결과에서 고온에서 열처리하는 티타니아 입자의 크기를 크게 만들어서 결정성을 높여주었는데, FE-SEM에서도 고온 열처리하는 입자의 소결현상을 증가시켜, 상대적으로 큰 덩어리의 입자가 많이 생성되었음을 보여준다.

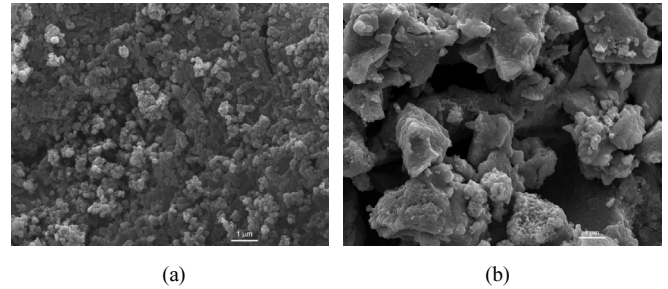


Figure 4. FE-SEM images of (a)  $\text{TiO}_2$ -473 and (b)  $\text{TiO}_2$ -873.

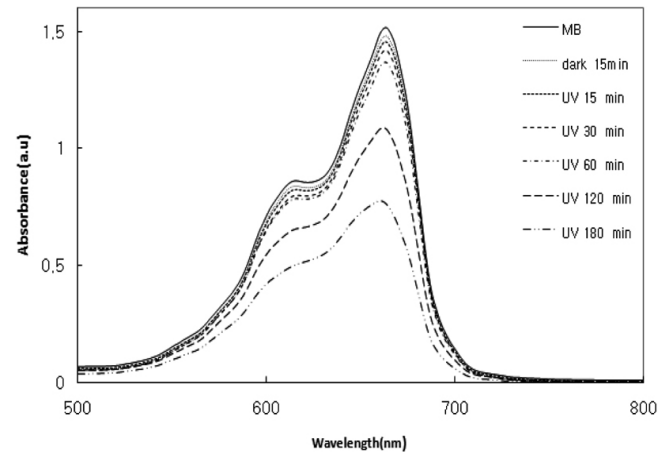


Figure 5. UV-vis absorbance spectra of  $\text{TiO}_2$  as a function of irradiation time.

### 3.2. 이산화티타늄의 메틸렌블루 광분해특성

먼저 촉매 시료를 넣지 않은 상태에서 메틸렌블루의 광분해 특성을 조사하였다. 촉매가 없는 경우에도 UV 조사에 의해서 메틸렌블루의 광분해 현상이 일어났으며, 본 연구의 조건에서는 약 14%의 메틸렌블루가 UV 광분해에 의해 제거되었다. Figure 5는  $\text{TiO}_2$  광촉매 분해 실험에서 얻어진 메틸렌블루 UV 스펙트럼을 도시한 것이다. 180 min 동안 UV를 조사하였을 때 메틸렌블루의 주 흡수 피크(660 nm)가 점점 감소하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 광촉매 분해 반응에 의한 메틸렌블루 농도감소를 나타낸다. 메틸렌블루의 주 피크의 피크강도를 검정선을 통하여 용액 내의 메틸렌블루의 농도로 전환할 수 있으며 이를 통해 계산된 메틸렌블루의 제거 효율은 초기 농도의 49.76%이었다. 한편, 전체적인 UV 흡수 피크의 패턴은 거의 변화가 없었다. 660 nm에 주 흡수 피크가 나타나고, 615 nm 근처에서 다른 흡수 피크가 나타나는데 메틸렌블루 광촉매 분해동안 두 UV 흡수 피크의 감소가 거의 비슷해 UV 흡수 피크의 형태 변화는 관찰되지 않았다.

Figures 6과 7은 각각 촉매의 광촉매 효율을 정량적으로 비교하기 위해서 반응 중 시간에 따른 메틸렌블루 농도 변화 그래프와 반응속도 상수를 계산하기 위한  $\ln(C/C_0) = f(t)$  그래프이다. Figure 6에서 각 촉매의 메틸렌블루 제거효율을 같이 비교할 수 있다.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -673은 약 50% 정도의 낮은 메틸렌블루 제거 효율을 보여주고 있으며, 반면에  $\text{TiO}_2$ -473과  $\text{TiO}_2$ -873은 거의 100% 메틸렌블루 제거 효율을 보여주고 있다.

반응 속도 상수를 계산하기 위해 메틸렌블루 광분해 속도식을 도입하였으며, 자외선 존재하에서  $\text{TiO}_2$  시료의 MB 수용액의 제거는 아래의 유사 1차 Langmuir-Hinshelwood 속도식을 따르는 것으로 알려져

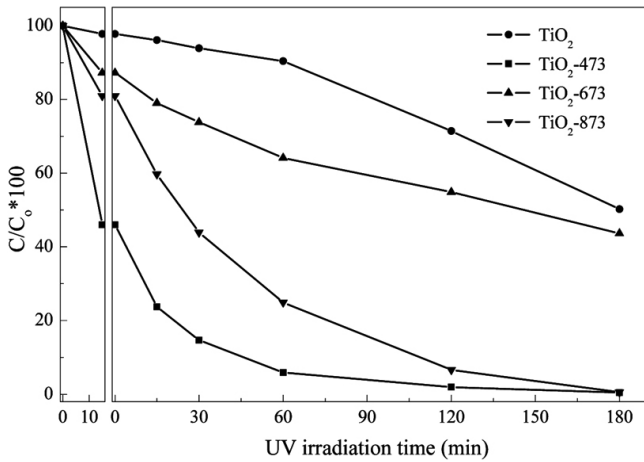


Figure 6. Photodegradation of methylene blue on mesoporous titania calcined at different temperatures under UV irradiation.

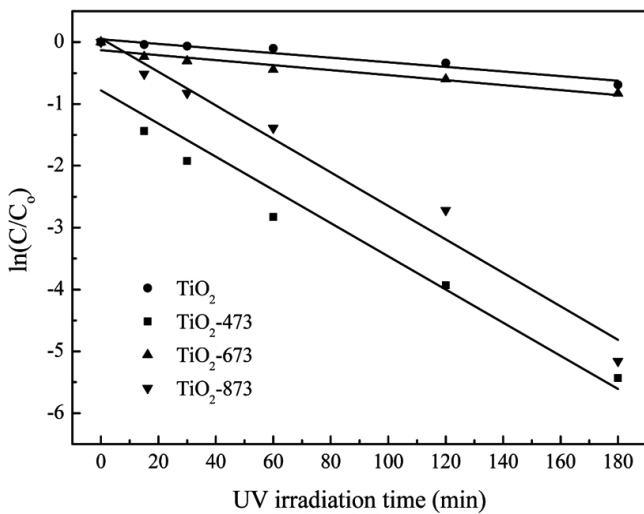


Figure 7. Plots of apparent first-order linear transform  $\ln(C/C_0) = f(t)$ .

있다[19,20].

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{app}t \quad (2)$$

여기서  $C_0$ 와  $C$ 는 MB의 초기농도와 복사시간(t) 후에서 MB의 농도이며,  $k_{app}$ 는 유사일차 속도상수( $\text{min}^{-1}$ )이다. 이 속도상수는 반응조건, 즉 반응온도, 빛의 성질, pH 등에 따라서 달라지며, 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다. Figure 7에서 얻어진 MB의 제거 효율에 대한 유사 1차 반응 속도상수는 각각  $k_{app}(\text{TiO}_2) = 3.72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{app}(\text{TiO}_2\text{-473}) = 26.83 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{app}(\text{TiO}_2\text{-673}) = 4.04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{app}(\text{TiO}_2\text{-873}) = 27.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 으로 도출되었다. 그리고 회귀직선의  $r^2$  값은 각각 0.94, 0.99, 0.99, 0.97로 모든 경우에 0.94 이상의 높은 상관성을 가지므로 광촉매반응을 MB의 제거 반응이 유사 1차반응 속도식을 잘 따르고 있다고 할 수 있다. 얻어진 반응속도 상수값을 비교하면,  $\text{TiO}_2\text{-473}$ 와  $\text{TiO}_2\text{-873}$  두 촉매의 반응 속도 상수 값이 월등히 높아 MB의 광촉매 분해반응에 효율적인 촉매임을 알 수 있다.  $\text{TiO}_2\text{-473}$ 의 경우, 메틸렌블루 제거 효율이 높은 것은 높은 비표

면적에 의한 흡착이 함께 작용하기 때문인 것으로 보인다. 같은 아나타제 상을 가지는 세 촉매( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-473}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-673}$ )의 경우, 비표면적 순서대로 반응 속도 상수가 증가한다. 이러한 현상이 기존의 연구 결과와 잘 일치한다[16].

하지만  $\text{TiO}_2\text{-873}$ 의 경우, 가장 낮은 비표면적을 가지고 있을 뿐만 아니라 XRD, FE-SEM에서 관찰한 바와 같이, 상당히 큰 입자로 구성되어 있다. 또한 광촉매 반응 효율이 아나타제 구조보다 떨어진다고 알려진 루틸 구조가 일부 포함되어 있다. 그럼에도 불구하고  $\text{TiO}_2\text{-873}$ 이 가장 높은 반응 속도 상수를 나타내는 특이한 현상이 관찰되었다. 이것은 이산화티타늄의 아나타제-루틸 혼합상 구조에 의한 시너지 효과에 기인한 것으로 보인다. 이산화티타늄 아나타제 구조의 전도대 (conduction band) edge가 루틸구조의 그것보다 0.2 eV 낮기에 계면간의 전자 전이를 촉진시키고 그 결과, 전자-정공 재조합(recombination)이 낮아져 광촉매 효율이 높아지는 것으로 설명할 수 있다. 다른 문헌에서도 유사한 현상이 최근에 보고되었다[21]. 루틸 나노프리즘에 아나타제 나노 입자가 부분적으로 접촉한 이산화티타늄 구조가 상대적으로 높은 광촉매 효율을 보였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 이산화티타늄의 메틸렌블루 광촉매 분해 반응에서 시료 열처리 영향에 대한 결론을 다음과 같이 도출하였다. 본 연구에서는 이산화티타늄이 성공적으로 합성되었고, 적절한 열처리를 통해 제조된 이산화티타늄의 결정구조 및 기공 구조를 포함한 물리화학적 특성이 조절되었다. 제조된 이산화티타늄의 메틸렌블루 광촉매 분해 실험을 수행한 결과, 가장 높은 비표면적을 가지고 있는 473 K에서 열처리된 촉매가 가장 높은 메틸렌블루 분해 효율을 보였으며, 이는 높은 비표면적에 의한 높은 흡착능에 기인한 것으로 추정된다. 또한 가장 낮은 비표면적을 가지고 있는 873 K에서 열처리된 촉매는 낮은 비표면적과 큰 입자 크기에도 불구하고 높은 광촉매 반응 효율을 보여주었다. 이는 이 촉매에 형성되어 있는 루틸 결정구조의 높은 활성에 기인된 것으로 보인다.

#### 감 사

본 연구는 한국연구재단 기본연구지원 프로그램으로부터 지원받은 연구비(No. 2010-0008810)에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. X. Z. Li and M. Zhang, *Water Sci. Tech.*, **34**, 49 (1996).
2. N. H. Ince, M. I. Stefan, and J. R. Bolton, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **2**, 442 (1997).
3. C. N. Kurucz, H. An, J. Greene, and T. D. Waite, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **3**, 442 (1998).
4. F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, and N. Serpone, *Appl. Catal. B: Environ.*, **15**, 147 (1998).
5. L. Tinucci, E. Borgarello, C. Minero, and E. Pelizzetti, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, ed. H. Al-Ekabi, and David F. Ollis, **585**, Elsevier Science Ltd., Amsterdam (1993).
6. Y. S. Yang, W. Y. Jung, S. H. Baek, G. D. Lee, S. S. Park, and S. S. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 148 (2007).
7. D. Bahenemann, D. Bockelmann, and R. Goslich, *Sol. Energ.*

- Mater.*, **24**, 564 (1991).
8. J. M. Herrmann, C. Guillard, and P. Pichat, *Catal. Today*, **17**, 7 (1993).
  9. D. F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1523 (1991).
  10. X. Chen and S. Mao, *Chem. Rev.*, **107**, 2892 (2007).
  11. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **105**, 1025 (2005).
  12. L. T. Mancic, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, O. B. Milosevic, and F. Rizzo, *Cryst. Growth Des.*, **9**, 2152 (2009).
  13. M. V. Rao, K. Rajeshwar, V. R. Vernerker, and J. Dubow, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1987 (1980).
  14. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
  15. S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. Y. Kim, S. K. Kim, and W. I. Lee, *Chem. Mater.*, **15**, 3326 (2003).
  16. T. Peng, D. Zhao, K. Dai, W. Shi, and K. Hirao, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 4947 (2005).
  17. X. C. Wang, J. C. Yu, C. M. Ho, and A. C. Mak, *Chem. Commun.*, 2262 (2005).
  18. G. S. Li, J. C. Yu, J. Zhu, and Y. Cao, *Micro. Meso. Mater.*, **106**, 278 (2007).
  19. J. Matos, J. Laine, and J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B Environ.*, **18**, 281 (1998).
  20. A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.*, **31**, 145 (2001).
  21. T. A. Kandiel, R. Dillert, A. Feldhoff, and D. W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 4909 (2010).