



### 저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

Cu가 도핑된  $\text{TiO}_2$  광촉매의 산화환원  
시스템에 대한 활성 평가



2014년 8월

부경대학교 대학원

기계공학학연협동과정

이 장 원

공 학 석 사 학 위 논 문

Cu가 도핑된  $\text{TiO}_2$  광촉매의 산화환원  
시스템에 대한 활성 평가

지도교수 남 기 우

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2014년 8월

부경대학교 대학원

기계공학학연합동과정

이 장 원

이장원의 공학석사 학위논문을 인준함.

2014년 6월



주 심 공학박사 문 창 권 (인)  
위 원 공학박사 김 진 욱 (인)  
위 원 공학박사 남 기 우 (인)

# 목 차

## Abstract

|  |    |
|--|----|
| 1. 서론 .....  | 1  |
| 2. 이론적 배경 .....  | 3  |
| 2.1 광촉매의 정의 .....  | 3  |
| 2.2 광촉매의 원리 .....  | 5  |
| 2.3 TiO <sub>2</sub> 광촉매 .....                           | 7  |
| 2.4 Cu화합물의 상태 및 특징 .....                                 | 9  |
| 2.5 졸-겔(Sol-gel)법 .....                                  | 9  |
| 2.6 FT/IR(Fourier transform infrared) Spectrum .....     | 11 |
| 2.7 FT/IR Spectrum 해석의 기초 .....                          | 13 |
| 3. 재료 및 실험 방법 .....                                      | 17 |
| 3.1 광촉매 재료 .....   | 17 |
| 3.2 실험 방법 및 조건 .....                                     | 19 |
| 3.2.1 TiO <sub>2</sub> 와 Cu/TiO <sub>2</sub> 특성 분석 ..... | 19 |
| 3.2.2 광촉매 활성 평가 .....                                    | 19 |

|   |    |
|---|----|
| 4. 결과 및 고찰 .....  | 24 |
| 4.1 TiO <sub>2</sub> 와 Cu/TiO <sub>2</sub> 의 특성 분석 .....        | 24 |
| 4.1.1 TiO <sub>2</sub> 와 Cu/TiO <sub>2</sub> 의 입자 크기 및 형태 ..... | 24 |
| 4.1.2 TiO <sub>2</sub> 졸과 Cu/TiO <sub>2</sub> 의 졸의 성분 .....     | 26 |
| 4.1.3 TiO <sub>2</sub> 와 Cu/TiO <sub>2</sub> 의 흡광도 측정 .....     | 30 |
| 4.2 TiO <sub>2</sub> 와 Cu/TiO <sub>2</sub> 의 반응 기구 .....        | 32 |
| 4.2.1 TiO <sub>2</sub> 의 산화 반응 기구 .....                         | 32 |
| 4.2.2 Cu/TiO <sub>2</sub> 의 산화 반응 기구 .....                      | 34 |
| 4.2.3 Cu/TiO <sub>2</sub> 의 환원 반응 기구 .....                      | 36 |
| 4.3 TiO <sub>2</sub> 와 Cu/TiO <sub>2</sub> 의 TCE 분해능 .....      | 38 |
| 4.4 산화 및 환원 반응에 의한 Cu/TiO <sub>2</sub> 의 색변화 .....              | 44 |
| 5. 결론 .....   | 48 |
| 참고문헌 .....  | 50 |
| 감사의 글 .....   | 53 |

Activity evaluation of oxidation-reduction system of Cu doped TiO<sub>2</sub>  
photocatalyst

Lee Jang Won

*UR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering, Graduate School, Pukyong  
National University*

**Abstract**

The usefulness of photocatalytic TiO<sub>2</sub> that is generalized and widely used in our lives being very greatly evaluated. Nevertheless, its low efficiency has been pointed out because TiO<sub>2</sub> only reacts in the UV-A region. In order to solve this problem, this study tried to develop photocatalytic materials which can be using in many situations by doping relatively low energy gap. Cu doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> were used in this study. The photoactive evaluation and photocatalyst characteristic were studied to using developed photocatalyst. The characteristic of the photocatalyst was confirmed by TEM, XRD, EDS and UV-visible analysis, and photoactive was analyzed by the FT/IR using TCE. At UV-A region, absorbance of the TiO<sub>2</sub> showed a rapid increase. but Absorbance of Cu/TiO<sub>2</sub> showed rapid increase at visible region. In other words, while pure TiO<sub>2</sub> showed a photoactive only in the UV-A region, Cu/TiO<sub>2</sub> showed a photoactive to both UV region and visible region. Unlike pure TiO<sub>2</sub>, DCAC was not found on detected reaction product by Cu/TiO<sub>2</sub> photocatalytic reaction. At Oxidation, Resolutions of TiO<sub>2</sub> was higher than that of Cu/TiO<sub>2</sub>. but Resolutions of Cu/TiO<sub>2</sub> was higher than that of TiO<sub>2</sub> at Reduction. This is judged because of creation of electron and hole by ionized Cu.

## 1. 서론

환경오염이 갈수록 심각해지면서 여러 선진국에서는 유해물질의 처리방법에 관한 대처방안을 모색하고 있다. 이러한 대처방안 중 광촉매의 광분해반응을 이용하는 방법이 관심을 끌고 있다. 오일쇼크 이후 대체에너지 개발에 대한 관심이 증가하고 있으며, 특히 빛을 이용한 기술에 초점을 두고 있다. 1972년 일본의 후지시마 혼다에 의하여 광촉매 이론이 정립되면서 80년대에 일본의 많은 회사들이 광촉매를 응용한 다양한 상품 개발에 노력하였다. 국내에서도 90년도 초반부터 연구를 시작하여 광촉매 관련업체들이 급속히 증가 하였다. 그러나 지금은 개발의 진전이 점차 늦어지면서 광촉매 연구는 90년도에 비해 많이 줄어들고 있다.<sup>(1)</sup>

광촉매 재료인  $TiO_2$ 는 자외선(200~380 nm)에서 광반응을 일으켜 휘발성 유기 화합물(VOCs)을 분해하는 특징이 있다. 이는  $TiO_2$ 의 대역 간격(band gap)이 3.0~3.2 eV로 커서 파장이 짧은 자외선을 효과적으로 잘 흡수할 수 있기 때문이다.<sup>(2)</sup> 하지만 일상생활에서 사용할 수 있는 빛은 태양광이며, 그 중에서 지표면에 도달하는 자외선은 5% 이하이다.<sup>(3)</sup> 이러한 생활 조건을 생각한다면, 지금의 순수  $TiO_2$  광촉매의 효율은 급격한 저하를 보여 광반응에 의한 휘발성 유기 화합물의 분해의 큰 효과를 기대하기 어렵다. 그리고 태양광이 미치지 못하는 영역과 태양이 없는 어두운 영역에서는 광촉매의 광분해반응이 전혀 일어나지 않기 때문에 실생활에서의 유용성을 평가하기에는 아직 부족한 점이 많다.

이러한 광촉매의 효율을 개선하는 방안으로  $TiO_2$ 에 다양한 물질의 도핑(doping)으로 대역 간격을 줄이고, 원자가 대역과 전도 대역의 위치를 바꾸는 시도가 수행되고 있다.<sup>(4)</sup> 특히, 도핑 물질로는 전이 금속의 도핑이 있으며, 대표적으로 은(silver, Ag), 구리(copper, Cu), 니오비움(niobium, Nb), 철(iron, Fe), 망간(manganese, Mn), 아연(zinc, Zn)등을 사용하여 연구되고 있다.<sup>(5)</sup> 다양한

전이 금속 중 도핑된 Cu 는 구리 화합물을 형성하며, 또한 좁은 대역 간격(2.0 ~2.2 eV)을 가지고 있어 높은 파장대인 가시광 영역(380~800 nm)에서도 반응이 일어날 수 있다. 그리고 구리 산화물은 빛으로부터 생성된 전자가 활용되지 못할 경우, 구리로 다시 환원되는 현상을 가지고 있어 산화 및 환원 반응 기구를 알 수 있다.<sup>(6)</sup>

환경 오염물질 중 하나인 휘발성 유기 화합물 TCE ( $C_2HCl_3$ , Trichloroethylene)는 금속기계 부품의 탈유지 세정제, 금속 표면의 건조, 섬유공업에서 세척과 염색, 일반 용해제, 유리나 광학기구의 세척제 등으로 사용되는 유기용제이다. TCE의 사용량이 증가함에 따라 대기, 토양 및 수질에 까지 영향을 미칠 수 있으며, 발암 물질로도 의심되는 오염물질이다.<sup>(7)</sup>

본 연구에서는  $TiO_2$  졸과 Cu 전구체를 아나타제  $TiO_2$ 에 도핑하여 만들어진 Cu/ $TiO_2$  졸의 산화 및 환원 반응에 대한 활성을 TCE 분해를 통하여 평가하였다.



## 2. 이론적 배경

### 2.1 광촉매의 정의

광촉매란 기본적으로 광 에너지를 받아 반응이 일어나 각종 유해 물질을 분해시키는 것이라 정의한다. 즉 광이 촉매로 작용하는 것을 의미한다. 또 다른 정의로는 광반응을 가속시키는 촉매라고 할 때도 있다. 포괄적인 의미에서 광화학반응을 일으키는 재료라고 지칭할 수 있다.

일반적으로 빛 에너지를 받아 반응한다고 하지만 광촉매가 가지고 있는 대역 간극 에너지 이상의 광에서만 반응이 발생할 수 있다. 광촉매가 가지는 대역 간극 에너지 이하의 광 에너지로는 광촉매로서 기능을 하지 못한다. 왜냐하면 광촉매가 가지는 대역 간극 에너지보다 큰 에너지를 가해야만 광촉매가 가지고 있는 전자가 튀어나와 정공을 형성하기 때문이다. Fig. 2.1은 다양한 금속의 원자가 대역과 전도 대역의 위치를 나타낸다.

광촉매 재료로 가장 많이 사용되는 물질은 이산화티탄( $\text{TiO}_2$ )이다.  $\text{TiO}_2$ 는 이미 수소제조 공정에서 많이 쓰이고 있으며, 대역 간극 에너지도 적당하며 화학적으로도 안정적인 우수한 재료로 알려져 있다.  $\text{TiO}_2$  이외에도  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등도 광촉매로써의 활성을 보인다. 그러나 아직까지  $\text{TiO}_2$ 보다 우수한 광촉매 활성을 나타내는 물질은 보고된 바가 없다.<sup>(8)</sup>

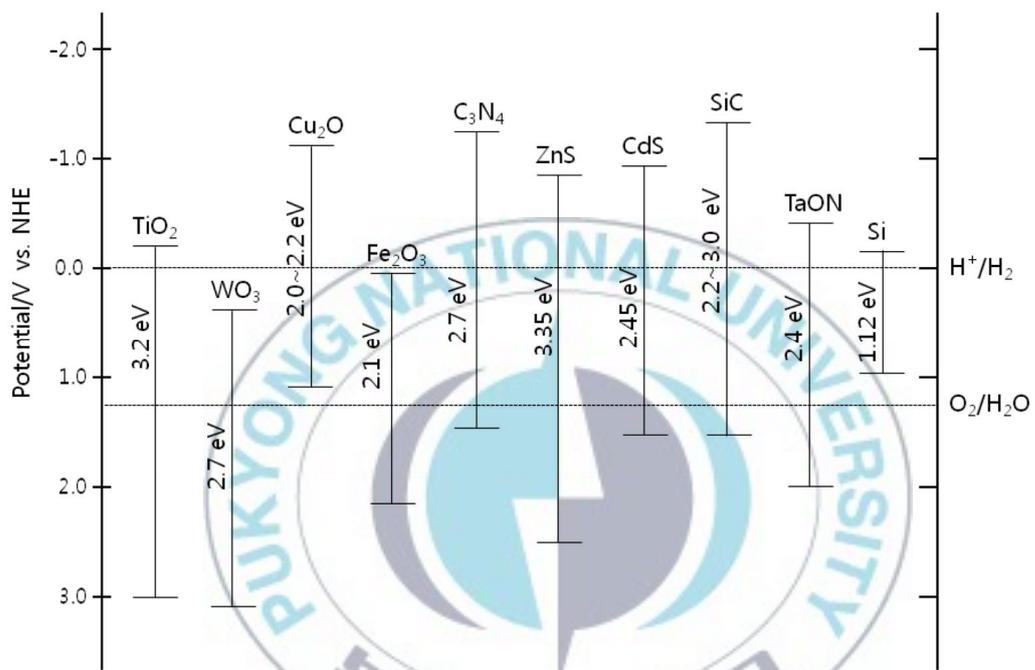
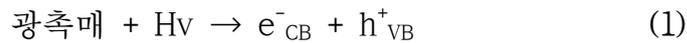


Fig. 2.1 Comparison of the band gap of various photocatalytic materials

## 2.2 광촉매의 원리

광촉매는 대역 간극 에너지 이상의 광 에너지를 받아 -전기를 가진 전자( $e^-$ )와 +전기를 가진 정공( $h^+$ )이 형성된다. 이것을 식(1)에 나타내었다. 이렇게 형성된 전자와 정공은 각각  $O_2^-$ (superoxide anion)과  $OH^\cdot$ (OH radical)을 형성하여 강력한 산화력을 갖게 된다. 이 산화력은 살균용 염소나 차아염소산, 오존보다도 강력한 산화력을 갖는다. 식(2)는  $O_2^-$ 이 전자로 인하여  $OH^\cdot$ 을 형성하는 과정을, 식(3)은  $OH^-$ 가 정공으로 인하여  $OH^\cdot$ 을 형성하는 과정을 나타내었다.<sup>(9)</sup>



식(2)는 산소분자( $O_2$ )가 촉매 표면에 흡착된 전자의 수용체 역할을 하며,  $O_2^-$ 을 만들면서 물을 산화시켜  $H_2O_2$ (hydrogen superoxide)를 형성한다. 이렇게 형성된  $H_2O_2$ 는 또 다른  $O_2^-$ 와 반응하여  $OH^\cdot$ 이 만들어 지는 것이다. 이렇게 만들어진  $OH^\cdot$ 이 휘발성 유기 화합물을 분해하게 된다. 반응 원리에 대한 모식도를 Fig. 2.2에 나타내었다.

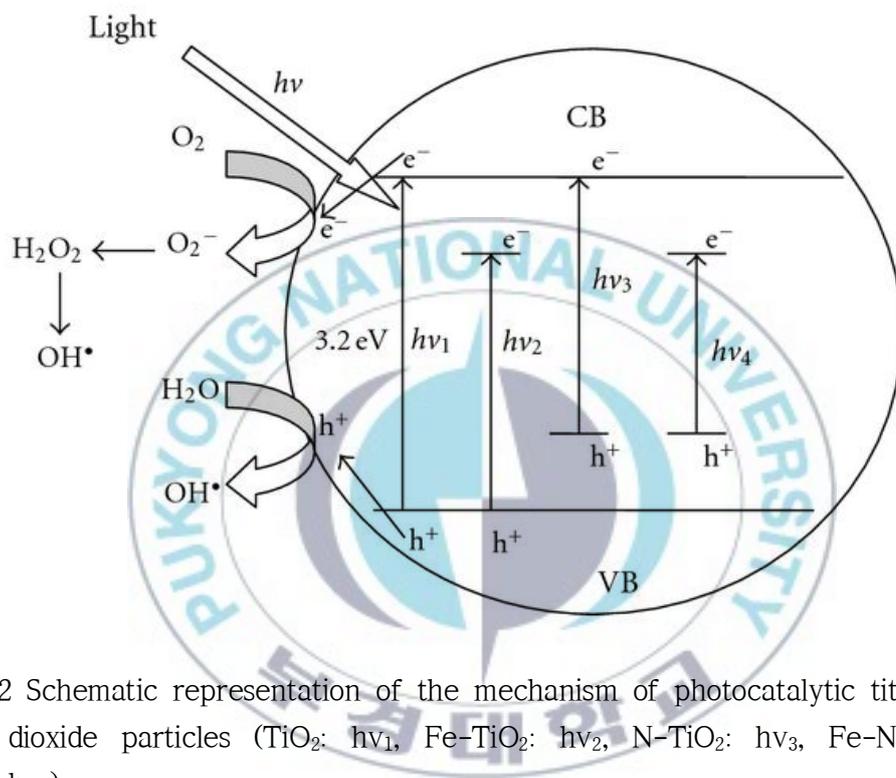


Fig. 2.2 Schematic representation of the mechanism of photocatalytic titanium dioxide particles ( $TiO_2$ :  $h\nu_1$ ,  $Fe-TiO_2$ :  $h\nu_2$ ,  $N-TiO_2$ :  $h\nu_3$ ,  $Fe-N-TiO_2$ :  $h\nu_4$ ).

## 2.3 TiO<sub>2</sub> 광촉매

광촉매반응을 할 수 있는 물질은 다양하지만, 이 중에서 TiO<sub>2</sub>가 가장 주목을 받고 있으며, 많이 사용되고 있다. 대표적인 이유로는 대부분의 산, 염기, 유기 용매에 침식되지 않는 화학적인 안정성 때문이다. 예를 들어 ZnO는 수용액 중에서 광조사하면 Zn<sup>2+</sup>로서 녹아버린다.<sup>(10)</sup> 염산, 질산 등 일반적인 산에도 쉽게 녹는 성질이 있다. 또 다른 예로 CdS는 태양빛의 많은 부분을 흡수할 수는 있지만, 반복적인 반응으로 안정성을 잃어버리기 때문에 반영구적인 사용이 불가능하다. 그리고 Cd자체에 독성이 있는 것으로 알려져 있기 때문에, 실생활의 사용에는 부적합하다. 또 하나의 이유로 TiO<sub>2</sub>는 인체에 무해한 물질로 잘 알려져 있다.

순수 TiO<sub>2</sub> 광촉매에는 TiO<sub>2</sub>의 결정구조에 따라 크게 아나타제(anatase)와 루타일(rutile)의 두 가지 구조를 가지고 있다. Fig. 2.3는 (a) 아나타제와 (b) 루타일 구조를 나타낸 것이다. 두 구조 모두 Ti<sup>4+</sup> 이온 주위로 6개의 O<sup>2-</sup> 이온이 둘러싸고 있는 형태이다. 아나타제의 대역 간극은 3.2 eV이며, 루타일의 대역 간극은 3.0eV이다. 대역 간극 에너지로만 본다면 루타일이 아나타제보다 더 넓은 파장대의 빛을 흡수할 수 있어 광효율이 더 좋다고 생각되지만, 실제로 두 구조 중 광효율이 우수한 구조는 아나타제이다. 이것은 루타일 구조가 여기된 전자와 홀의 심각한 발광결합(radioactive recombination) 때문에 광효율이 대체적으로 아나타제에 비해서 낮게 평가되고 있다.

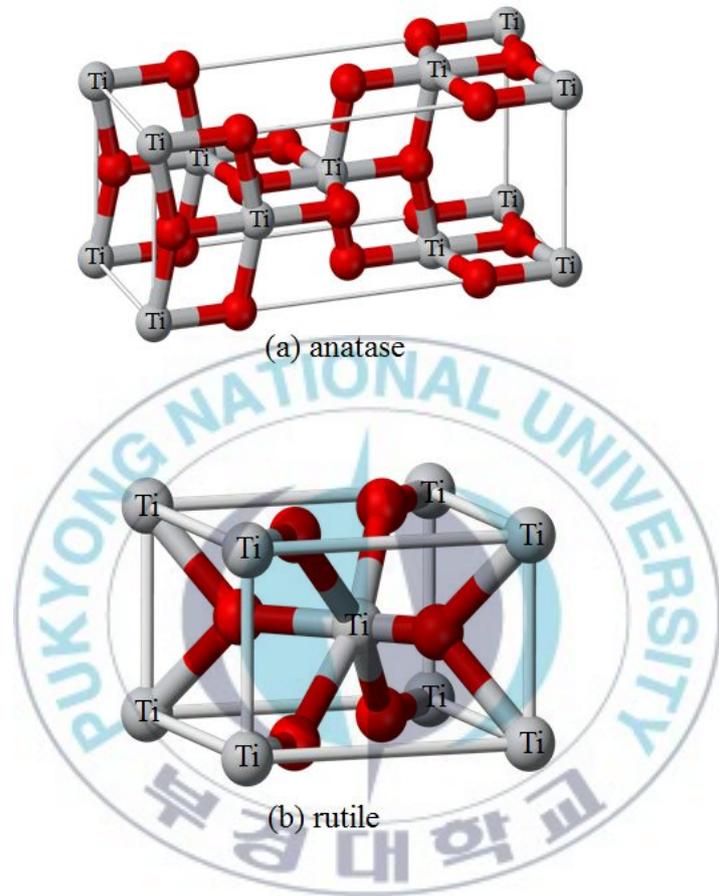


Fig. 2.3 Crystal structure of TiO<sub>2</sub>

## 2.4 Cu 화합물의 상태 및 특징

Cu는 매우 광범위하게 존재하는 풍부한 재료로서 경제적인 관점에서 큰 장점이 있으며, 환경적인 유해성도 적은 것으로 알려져 있다. 그리고 앞서 설명한 것과 같이 구리 산화물은 빛으로부터 생성된 전자가 효율적으로 짧은 시간 내에 활용되지 못할 경우 구리로 환원되는 현상이 나타난다. 최근 1가의 산화수를 가지는 구리화합물 CuI(copper iodide), Cu<sub>2</sub>O(copper oxide)들에서 어두운 영역에서 항균 및 항바이러스 특성이 있다는 연구결과가 보고되었다.<sup>(11)</sup> 또한 2가의 산화수를 가지는 구리화합물(CuS, CuSe등)들은 그들의 좁은 대역 간격에 기인하여 가시광선 영역에서도 VOCs를 산화시켜 분해하는 광촉매 특성을 나타내는 결과가 보고되었다.<sup>(12-14)</sup>

## 2.5 졸-겔(Sol-gel)법

졸-겔법은 금속의 유기 및 무기 화합물의 용액으로부터 출발하여 용액 중에서 화합물의 가수분해, 중합에 의하여 용액을 금속화합물 또는 수산화물의 미립자가 용해된 졸로 만든다.<sup>(15)</sup> 이것을 더욱 반응시켜 겔화하고, 만들어진 다공질 겔을 가열하여 비정질, 유리, 다결정체를 만든다. 다결정체를 만들 경우에도 처음에 만들어진 겔은 대부분의 경우 비정질이다. 비정질의 처리에 의하여 다결정체가 만들어진다.<sup>(16)</sup> 기본적인 반응원리를 Fig. 2.4에 나타내었다.

졸-겔법의 원형은 용액에서 출발하여 겔화에 의하여 희망형상으로 성형하고, 가열에 의하여 겔을 유리 또는 세라믹스로 바꾸는 것이다. 이와 같은 전형적인 졸-겔법에 의하여 TiO<sub>2</sub>를 제조하는 과정을 설명하자면, 최초의 목적으로 하는 산화물에 대응하는 금속 알콕사이드를 선택하고, 알콜을 첨가하여 혼합용액을 만든다. 금속 알콕사이드가 고체인 경우는 용매 알콜류를 선택하여 용액으로 한다.

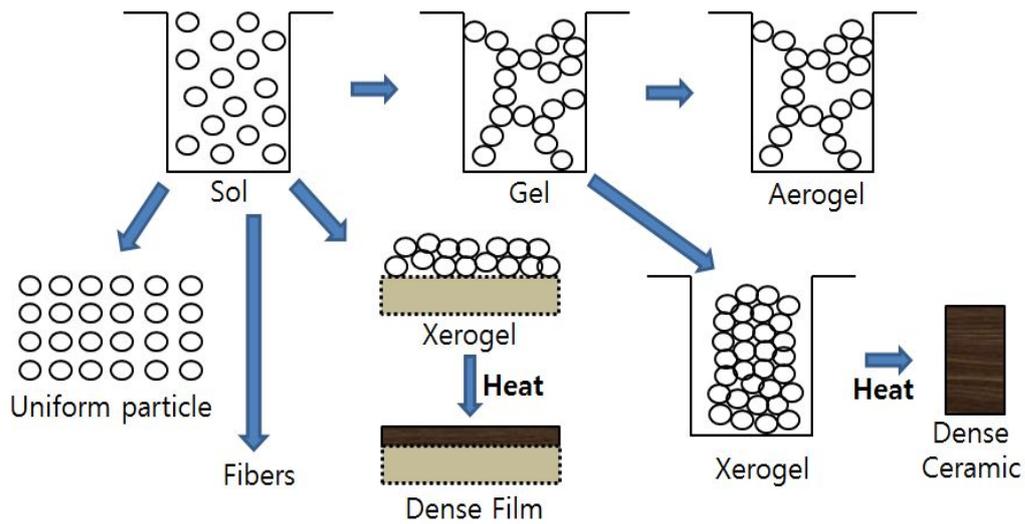
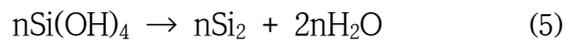


Fig. 2.4 Process of sol-gel method

다음으로 알콕사이드의 알콜용액에 가수분해에 필요한 물, 촉매로서의 산을 알콜용액으로 첨가하여 출발용액을 제조한다. 산에는 침전생성 및 액상분리를 방지하여 균질용액을 만드는 작용도 있다. 염산, 황산, 질산, 초산 등이 사용된다. 알콕사이드-물-산-알콜의 출발용액을 실온~80 °C에서 환류 하에서 교반하여 알콕사이드의 가수분해와 중축합을 행해 주면 금속산화물의 입자가 생성되어 용액은 졸로 되고, 반응이 진행되면 전체가 굳어진 겔로 된다. 대표적인 테트라에톡시실란의 가수분해는 다음 식 (4)로 나타내어진다.



생성된  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 는 반응성이 풍부하고, 다음 식 (5)와 같이 중합하여  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$  로 연결된  $\text{SiO}_2$  고체로 된다.



따라서 두 식을 정리하면 식(6)과 같이 만들어진다.



이상의 식은 반응했을 때의 반응물 및 생성물의 양의 비율을 나타낸다. 가수분해 및 중합반응은 온도가 높을수록 빠르게 진행되고, 또 생성물의 알코올이 제거되면 진행되기 쉽다.

## 2.6 FT/IR (Fourier transform infrared) Spectrum

### 1) 적외선 분광법(IR)

780 nm에서 1000  $\mu\text{m}$ 까지의 영역을 적외선 영역이라 한다. 적외선 영역의 복사선은 시료 내에 존재하는 진동 운동이나 회전 운동에 의해서 흡수되며, 이러한 흡수 과정에서 생성된 스펙트럼은 정량/정성 분석의 중요한 정보를 제공한다. 적외선을 이용한 분석법이 분석에 유리한 이유는 거의 모든 물질이 물질의 특성에 따라서 특수한 영역의 적외선을 흡수하며, 또한 적외선 스펙트럼은 분자 내에 존재하는 기능기에 관한 정보를 보여주기 때문이다.

적외선의 흡수는 분자내의 여러 가지 진동과 회전상태 사이의 작은 에너지 차에 의해서 일어나고 이러한 흡수는 분자 화학종에서만 일어난다. 또한 이러한 에너지의 흡수는 양자화된 에너지 준위 사이에서만 일어난다. 그러나 한 가지 고찰해야 할 점은 이러한 에너지의 흡수가 단지 분자 내에 존재하는 에너지 준위의 차이와 복사선이 가지는 에너지가 같을 때 항상 일어나지 않는다는 것이다. 분자가 복사선으로부터 에너지를 흡수하기 위해서는 분자와 복사선간의 상호작용이 필요하다. 이러한 상호작용은 복사선의 교류 전기장과 분자내의 원자 운동에 의해서 생긴 전기장 사이에서 일어날 수 있다. 분자 내의 원자 운동이 전기장을 형성하기 위해서는 분자 내에 진동 운동과 회전 운동에

의한 쌍극자 모멘트의 알짜 변화가 있어야 한다. 쌍극자 모멘트의 주기적인 변화로 발생한 전기장은 복사선의 교류 전기장과 작용하여 분자의 진동 운동 및 회전 운동의 진폭에 변화를 일으키는 에너지의 흡수를 가능하게 한다.

쌍극자 모멘트는 전위차의 크기와 두 전하중심 사이의 거리로 결정된다. 예를 들어 염화수소(HCl)의 경우 Cl이 H보다 더 큰 전자밀도를 가지므로 비대칭을 이루고, 그로 인한 큰 쌍극자 모멘트를 가진다. 염화수소 분자가 신축 진동을 하면 원자간의 거리차로 인한 쌍극자 모멘트의 규칙적 변동이 일어나고, 이로 인해 전기장의 형성된다. 이렇게 발생한 전기장이 복사선의 전기장과 상호작용을 하며, 이 때 복사선의 주파수와 분자의 진동 주파수가 맞으면 분자가 복사선을 흡수하여 분자 진동의 진폭이 변화되고 복사선의 흡수가 일어난다. 반대로  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ 와 같은 동일 이핵종 분자는 적외선 분광법을 사용하여 측정하는 것이 불가능하다.

## 2) FT/IR

FT/IR은 광원에서 나오는 모든 파장에 대한 세기에 대한 정보를 포함하는 interferogram을 사용하여 sample을 측정하는 장치이다. FT/IR과 같이 하나의 신호에서 모든 측정 정보를 얻어내는 장비를 다중 장치라 한다. 다중 장치가 하나의 신호를 통하여 모든 복사선 요소 부분의 크기를 측정하려면 우선 분석 신호(광원으로부터 나온 복사선)를 변조시켜 여러 정보를 가질 수 있는 새로운 신호(Interferogram)를 만들어 낸 후 이를 다시 풀어 얻은 신호가 분석 신호의 요소 부분을 잘 나타내어야 한다.

FT/IR에서는 다중장치에 사용할 수 있는 신호를 변조하는 장치로 interferometer가 사용되며, 변조된 신호를 다시 풀 때 쓰이는 공식으로 Fourier Transform이 사용된다.<sup>(17)</sup>

Fig. 2.5에서 대표적인 Michelson 간섭계의 구조도를 보여준다. Michelson 간섭계의 중앙에 위치한 beam splitter는 광원으로부터 나온 복사선을 거의 같은

세기로 나눈다. 갈라진 두 개의 빛살 중 하나는 고정된 거울에 반사되고, 하나는 이동하는 거울에 반사되어 다시 beam splitter에서 만나게 된다. 이 때 갈라진 복사선은 지나온 광로 차이에 따라 위상차가 생기고, 이로 인하여 보강 또는 상쇄 간섭을 일으켜 복사선의 세기에 변화를 변화시킨다. 간섭을 일으킨 빛은 beam splitter에 의해서 받은 detector로 받은 광원으로 다시 보내진다. 이동거울의 수평 움직임은 두 빛이 움직인 경로차이를 유발하므로 이동거울과 고정거울의 거리 차를 계산하면 갈라진 복사선의 광로 차이를 구할 수 있다. 이렇게 얻어진 광로차와 광로차에 따라 복사선의 세기를 보면 광로 차이에 따른 복사선의 세기를 표현하는 Interferogram을 얻을 수 있다.

## 2.7 FT/IR Spectrum 해석의 기초

### 1) Carbonyl(C=O)기가 존재

C=O 기는  $1,820 \sim 1,660 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.5 \sim 6.1 \mu\text{m}$ )사이의 파장에서 강한 흡수가 나타난다. 이 봉우리는 스펙트럼 중에서 가장 세고 보통의 폭을 가지고 있다. C=O 기가 존재하면 다음사항을 확인한다.

#### ① Acid : 산의 O-H 기가 존재하는가?

약  $3,400 \sim 2,400 \text{ cm}^{-1}$ (보통 C-H와 중복됨)에서 넓은 흡수대역이 있다.

#### ② Amide : N-H 기가 존재하는가?

대략  $3,500 \text{ cm}^{-1}$ ( $2.85 \mu\text{m}$ )에서 보통의 흡수세기가 나타난다.

어떤 경우에는 이중 봉우리가 생긴다.

#### ③ Ester : C-O 기가 존재하는가?

대략  $1,300 \sim 1,000 \text{ cm}^{-1}$ ( $7.7 \sim 10 \mu\text{m}$ )에서 강한 흡수가 나타난다.

#### ④ Anhydride : $1,810$ 과 $1,760 \text{ cm}^{-1}$ 근처에 두 개의 C=O 흡수가 나타난다.

#### ⑤ Aldehyde성 C-H 기가 있는가?

C-H 흡수의 우측에  $2,850 \sim 2,750 \text{ cm}^{-1}$  가까이 약한 봉우리 두 개가 있다.

## 2) C=O 기가 없는 경우 다음사항을 확인한다.

① Alcohol과 phenol : O-H 기를 확인한다.

3,600  $\text{cm}^{-1}$  (2.8~3.0  $\mu\text{m}$ )가까이에서 넓은 흡수 대역이 있다. 이러한 사실은 1,300~1,000  $\text{cm}^{-1}$  (7.7~10  $\mu\text{m}$ )에서의 C=O를 찾음으로 확인한다.

② Amine : N-H 기를 확인한다.

3,500  $\text{cm}^{-1}$  가까이에서 보통 세기의 흡수 대역이 있다.

③ Ether : 대략 1,300~1,000  $\text{cm}^{-1}$  (7.7~10  $\mu\text{m}$ )에서 C-O를 확인한다.

## 3) 이중결합 및 방향족 고리 확인

C=C는 대략 1,650  $\text{cm}^{-1}$ (6.1  $\mu\text{m}$ )에서 약한 흡수대역이 있다. 1,650~1,450  $\text{cm}^{-1}$ (6~7  $\mu\text{m}$ )영역의 보통 또는 강한 흡수는 가끔 방향족 고리를 표시하기도 한다. 이 사실은 C-H 영역을 조사함으로써 확인된다. 방향족 vinyl의 C-H는 3,000  $\text{cm}^{-1}$ 의 왼쪽에서 흡수가 일어난다. 그러나 지방족 C-H는 3,000  $\text{cm}^{-1}$ 의 오른쪽에서 흡수가 일어난다.

## 4) 삼중결합

C $\equiv$ C는 2,250  $\text{cm}^{-1}$ (4.5  $\mu\text{m}$ ) 근처에서 보통 세기의 예리한 흡수가 일어난다. C $\equiv$ N은 2,150  $\text{cm}^{-1}$ (4.65  $\mu\text{m}$ )에서 약하지만 예리한 흡수가 일어난다. acetylene 성 C-H를 대략 3,300  $\text{cm}^{-1}$ (3.0  $\mu\text{m}$ )에서 확인한다.

## 5) Nitro 기

1,650~1,500  $\text{cm}^{-1}$ (6.25~6.67  $\mu\text{m}$ )와 1,390~1,300  $\text{cm}^{-1}$ (7.2~7.7  $\mu\text{m}$ )에서 두 개의 강한 흡수가 나타난다.

## 6) 탄화수소

앞의 모든 것도 발견할 수 없고, 3,000  $\text{cm}^{-1}$ 가까이에서 C-H영역의 주 흡수

가 나타난다. 매우 단순하며 1,450과 1,375  $\text{cm}^{-1}$ 에서 또 다른 흡수만을 볼 수 있다.

Table 2.1 Physical characterization of  $\text{TiO}_2$

|                   | Rutile                                   | Anatase  |
|-------------------|--|--|
| Specific gravity  | 4.2                                      | 3.9  |
| Refractive index  | 2.71                                     | 2.52   |
| Hardness          | 6.0~7.0                                  | 5.5~6.0  |
| The melting point | 1,858 $^{\circ}\text{C}$                 | The transition to the rutile phase at high temperature |
| Band gap          | 3.02 eV                                  | 3.23 eV  |
| Ti-Ti distance    | 3.57 $\text{\AA}$<br>2.96 $\text{\AA}$   | 3.79 $\text{\AA}$<br>3.04 $\text{\AA}$                 |
| Ti-O distance     | 1.949 $\text{\AA}$<br>1.980 $\text{\AA}$ | 1.934 $\text{\AA}$<br>1.980 $\text{\AA}$               |

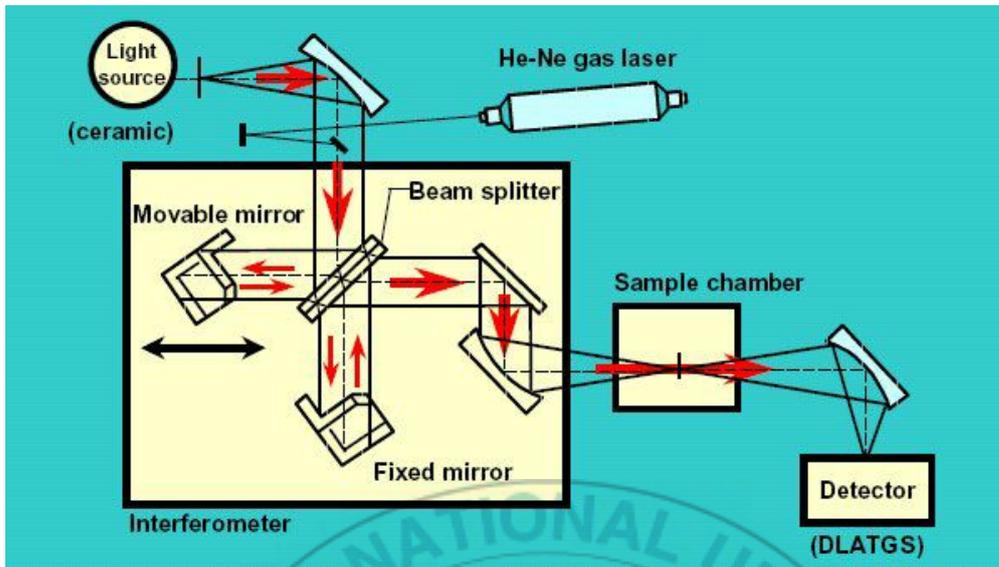


Fig. 2.5 Mimetic diagram of Michelson Interferometer



### 3. 재료 및 실험 방법

#### 3.1 광촉매 재료

본 연구에 사용된 광촉매 재료는 산화티탄( $\text{TiO}_2$ )이며, 아나타제와 루타일 구조 중 흡광 특성이 우수한 아나타제형  $\text{TiO}_2$ 를 사용하였다.<sup>(18)</sup>  $\text{TiO}_2$  졸은 티타늄프로폭사이드( $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ )에 증류수, 에타놀 및 산촉매를 혼합하여 70~80 °C에서 60분 교반 후,  $\text{TiO}_2$  혼합하여 실온에서 30분 교반하여 제조하였다. 사용한  $\text{TiO}_2$ 의 양은 1.5 wt.%와 3.0 wt.%이다. 그리고 Cu/ $\text{TiO}_2$  졸은 Cu 전구체를 도핑 재료로 사용하였으며, Cu를 콜로이드 상태로 만들어  $\text{TiO}_2$  주위로 둘러싸는 형태로 제조하였다. 즉, Cu 졸은 티타늄프로폭사이드( $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ )에 에타놀, 증류수, 구리 및  $\text{HNO}_3$ 를 혼합하여, 60~80 °C에서 약 30분간 혼합하여 만든다. 그 후에 에타놀, 증류수 및  $\text{TiO}_2$ 를 첨가하여, 실온에서 졸의 상태를 확인하면서 30~60분간 혼합하여 제조하였다. 사용한 Cu와  $\text{TiO}_2$ 의 양은 Cu 1.9 wt.%,  $\text{TiO}_2$  3.0 wt.%이다.  $\text{TiO}_2$  졸 및 Cu/ $\text{TiO}_2$  졸의 제조 공정을 Fig. 3.1에 나타낸다.  $\text{TiO}_2$ 와 Cu/ $\text{TiO}_2$ 의 열화를 막기 위하여 60 x 25 mm 크기의 유리판에  $\text{SiO}_2$  졸 (0.01 wt.%)을 딥 코팅 후, 100 °C의 건조로에서 40분간 완전 건조하였다. 그 후  $\text{TiO}_2$  졸과 Cu/ $\text{TiO}_2$  졸 0.1 g을 유리판에 코팅 후, 100 °C에서 10분간 건조하여  $\text{TiO}_2$ 와 Cu/ $\text{TiO}_2$ 를 만들었다.

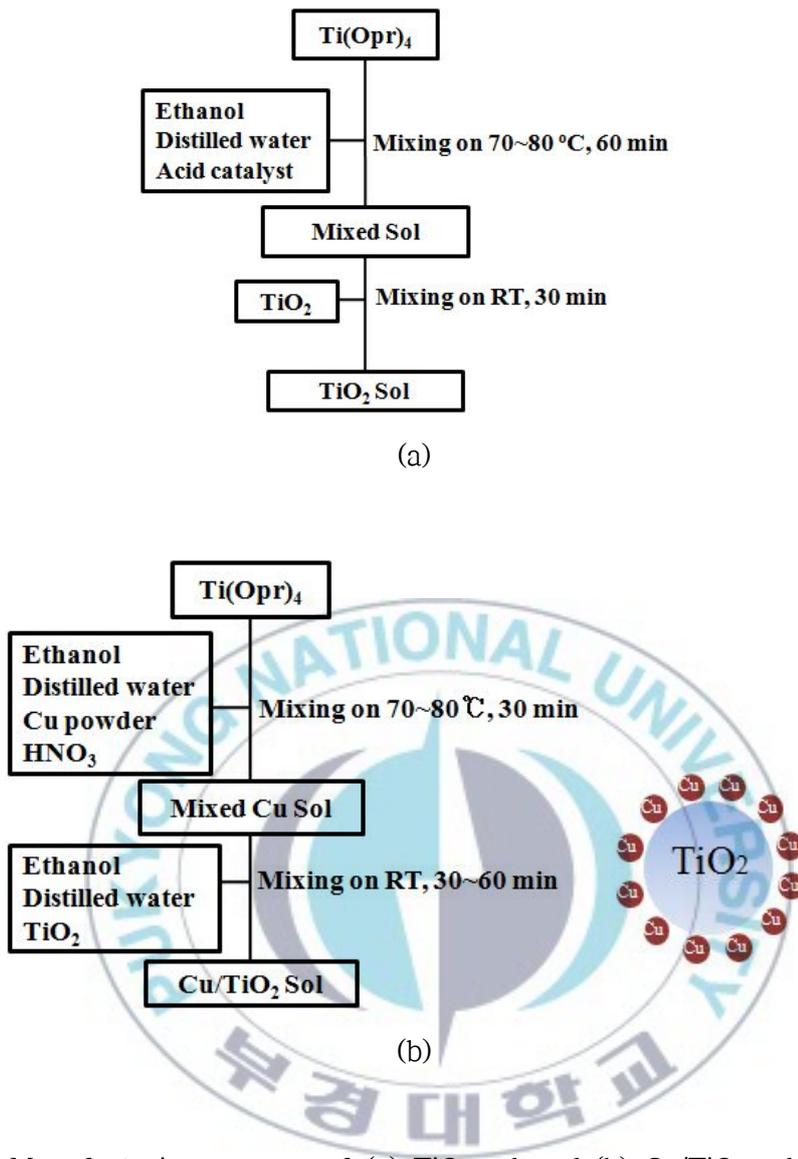


Fig. 3.1 Manufacturing process of (a)  $\text{TiO}_2$  sol and (b)  $\text{Cu/TiO}_2$  sol.

## 3.2 실험 방법 및 조건

### 3.2.1 TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub> 특성 분석

TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub>의 결정 상태를 분석하였다. 분말의 상태 및 결정은 TEM (JEOL, JEM-2010)으로 관찰하였고, 결정의 구조는 XRD (PHILIPS, X'Pert-MPD System)로 분석하였으며, 성분은 EDS (HITACHI, S-2700)로 측정하였다.

### 3.2.2 광촉매 활성 평가

산화 반응 및 환원 반응에 대한 활성 평가는 FT/IR (JASCO, FT/IR4100)를 이용하여 측정하였으며, 광원은 UV-A 20W (320~380 nm) 2개를 사용하였다. UV-B (280~320 nm)와 UV-C (150~280 nm)는 대기권 도달 후 산소와 반응하여 오존으로 변하거나 오존에 흡수, 대기 중의 수분에 의하여 산란되기 때문에 지표면에 도달하는 자외선은 UV-A이다. 따라서 실생활의 적용성을 평가하기 위하여 UV-A 파장대역을 가진 광원을 사용하였다. 또한 가시광 영역에서 활성도를 평가하기 위하여 가정용 스탠드 27W (380~800 nm)를 사용하였다.

산화 반응에 의한 활성 평가는 유리판에 코팅된 TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub>를 100 mL의 반응용기에 넣고 완전히 밀봉시킨다. 이 때 광원과의 거리는 50 mm이며, 희생시약은 농도 850 ppm의 TCE (C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, Trichloroethylene)을 사용하였다. 한편, 환원 반응에 의한 활성 평가는 UV-A에 TiO<sub>2</sub>(3시간 산화)와 Cu/TiO<sub>2</sub>(1시간 및 3시간 산화)를 산화 반응과 같은 조건으로 평가하였다.

또한, TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub>의 광반응은 자외선-가시광선 측정기(JASCO, V670)로 흡광반응을 측정 하였다. UV-A영역에서 Cu/TiO<sub>2</sub>의 반응에 의한 색변화 관찰은, 관찰이 어려운 유리판보다 부직포에 코팅하였다. 명확한 색변화를 관찰하기 위하여 Cu/TiO<sub>2</sub> 졸을 유리판에 코팅하는 0.1g보다 10배 많은 1g을 부직포에 코팅하여, 100 °C에서 30분 건조하였다. Fig. 3.2에 광촉매 활성의 분석 과정을 나타낸다.

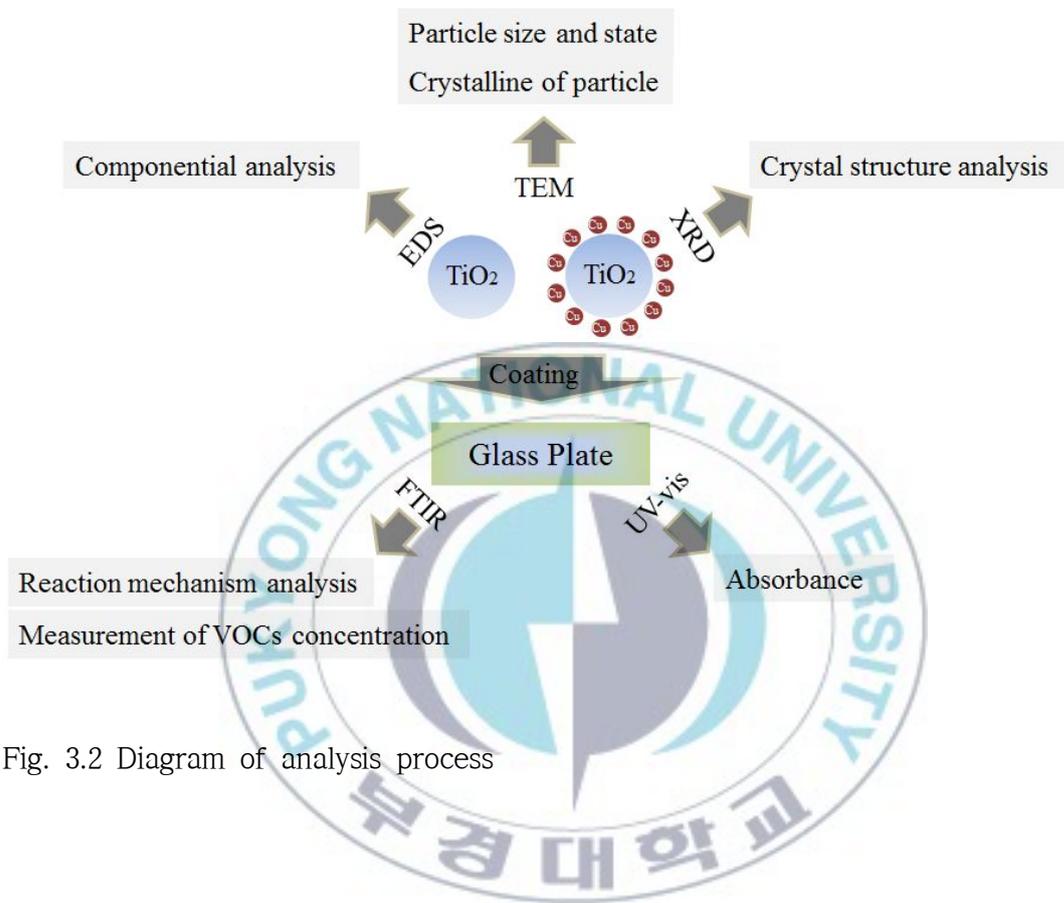


Fig. 3.2 Diagram of analysis process

광촉매 활성 분석은 FT/IR을 이용하여 반응용기 안의 초기 성분을 측정한다. 이 때 초기 농도는 공기 중에 존재하는 다양한 미소한 성분들이 Fig. 3.3과 같이 측정된다. 그러나 기존의 미소 성분은 무시하고, Fig. 3.4와 같이 측정기에서 흡광도를 0점으로 한다. 그 후, 반응용기에 TCE 약 0.3  $\mu$ L를 주입하여, 농도를 850 ppm으로 맞춘다.

850 ppm의 TCE를 반응용기에 주입하고, FT/IR로 분석하면, Fig. 3.5와 같은 TCE의 스펙트럼 형상이 얻어진다. 농도는 각 스펙트럼의 면적으로 측정할 수 있으며, 용기안의 반응 과정은 스펙트럼의 변화로 알 수 있다.

광촉매 활성을 평가하기 위한 FT/IR의 분석 공정의 시스템 개략도를 Fig. 3.6에 나타내었다.



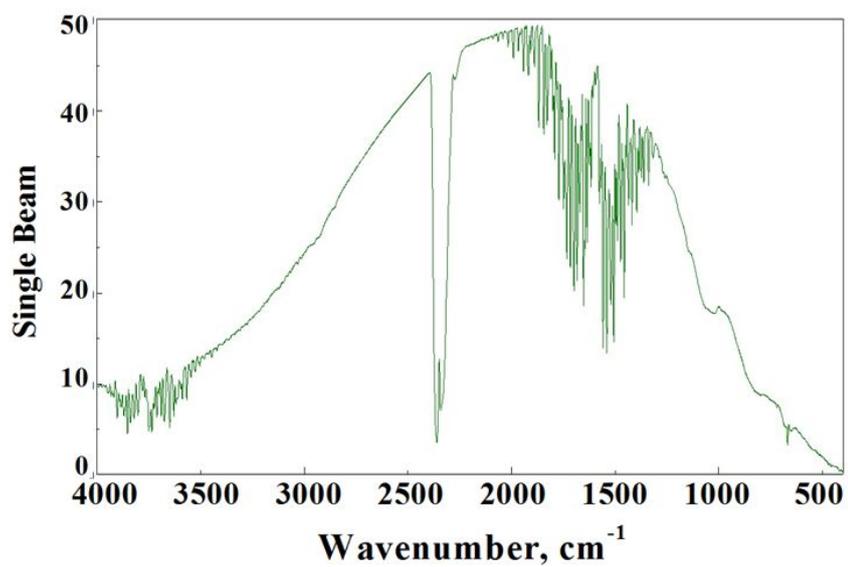


Fig. 3.3 Measurements of initial component of reaction vessel

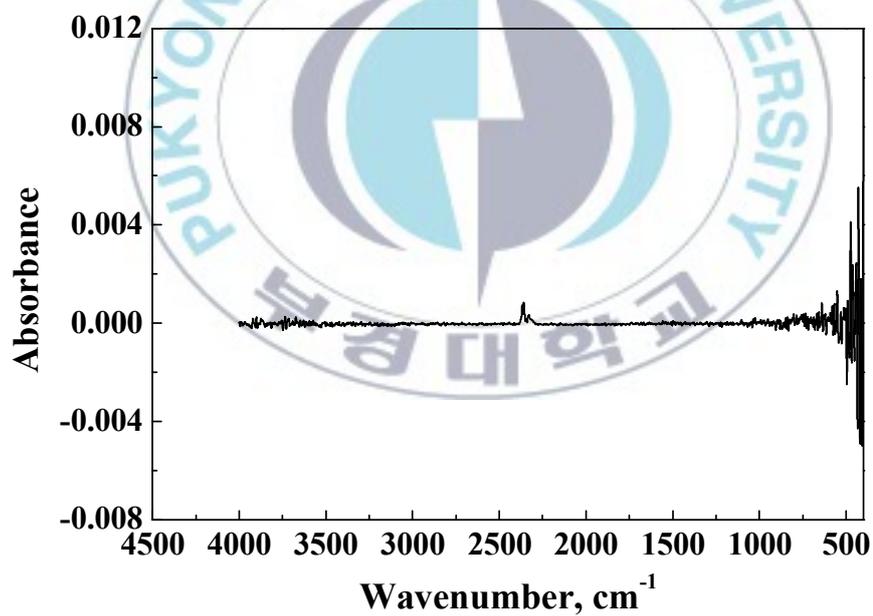


Fig. 3.4 Zero point adjustment of FT/IR after initial measurement of reaction vessel

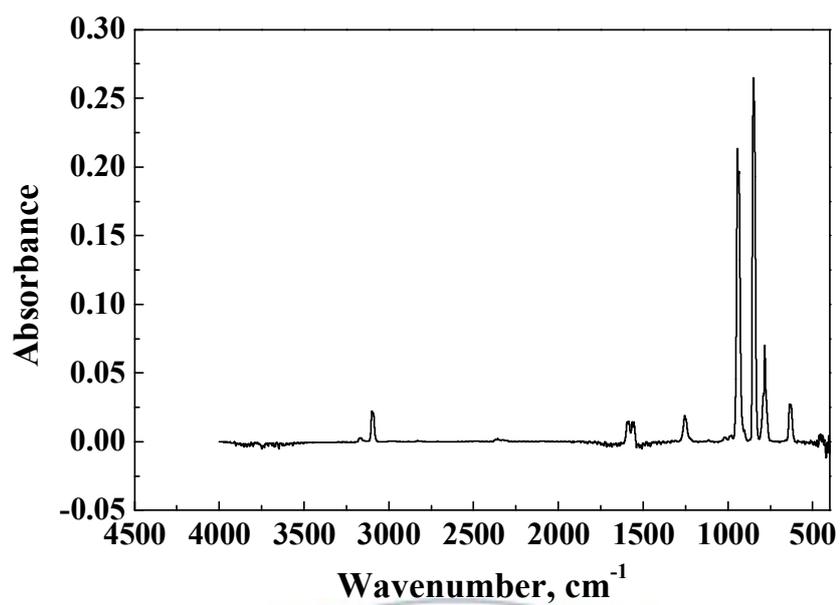


Fig. 3.5 FT/IR spectrum pattern of TCE

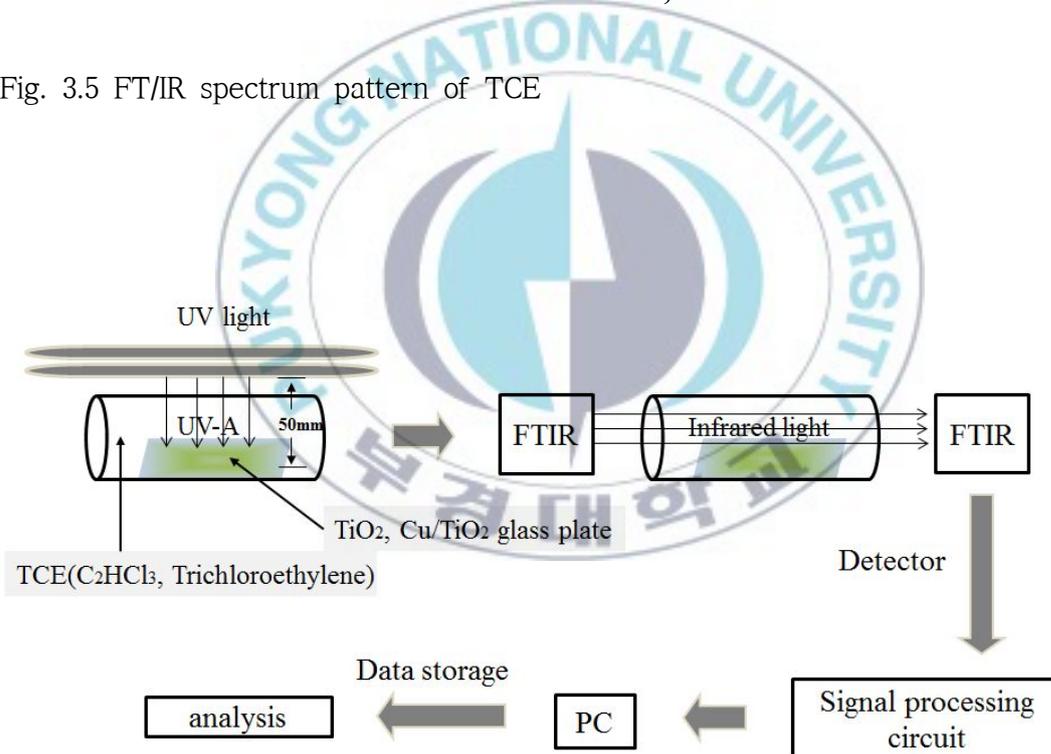


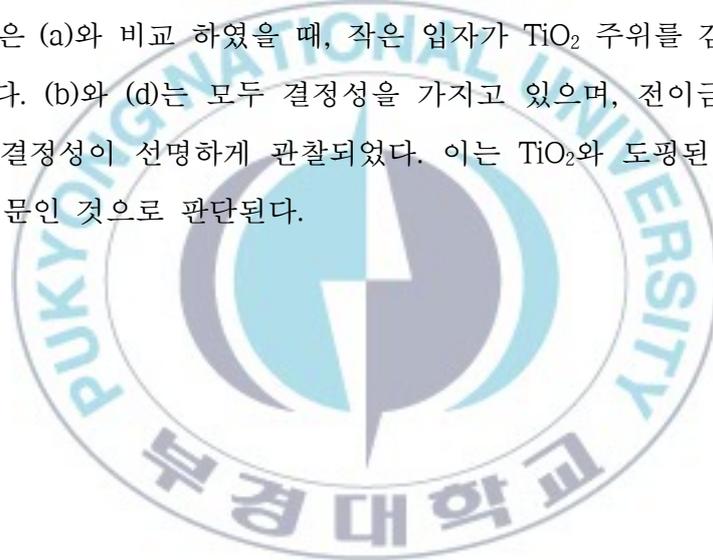
Fig. 3.6 Analysis process of FT/IR

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub>의 특성 분석

#### 4.1.1 TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub>의 입자 크기 및 형태

TiO<sub>2</sub> 졸과 Cu/TiO<sub>2</sub> 졸을 건조시킨 TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub> 분말을 TEM으로 관찰하여 Fig. 4.1에 나타낸다. 여기서 (a)와 (c)는 입자, (b)와 (d)는 결정을 나타낸다. TiO<sub>2</sub>의 입자(a)는 크기가 약 20 nm라는 것을 알 수 있다. Cu/TiO<sub>2</sub> 입자(c)는 TiO<sub>2</sub>의 입자 주위로 직경이 2 nm정도 크기의 입자가 둘러싸여 있는 모양이 관찰된다. 이것은 (a)와 비교 하였을 때, 작은 입자가 TiO<sub>2</sub> 주위를 감싸고 있는 형태를 나타낸다. (b)와 (d)는 모두 결정성을 가지고 있으며, 전이금속이 도핑된 (d)가 더욱 결정성이 선명하게 관찰되었다. 이는 TiO<sub>2</sub>와 도핑된 TiO<sub>2</sub>의 결정성의 차이 때문인 것으로 판단된다.



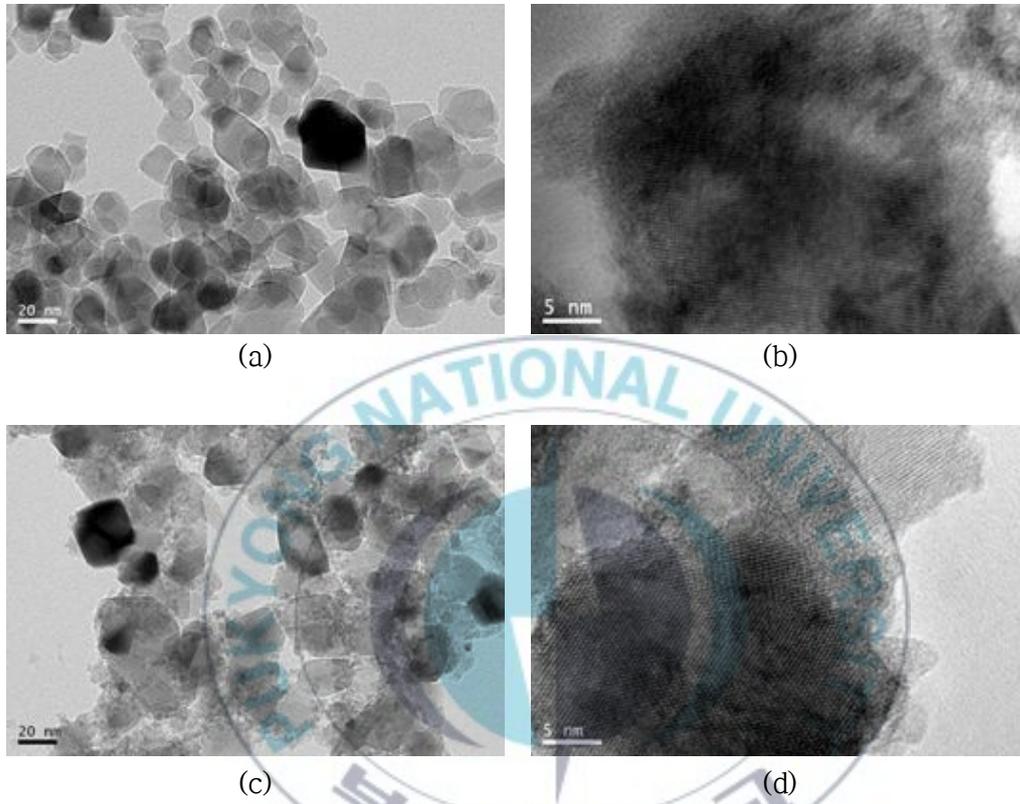


Fig. 4.1 TEM analysis of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cu/TiO}_2$ , (a) particle of  $\text{TiO}_2$ , (b) crystal of  $\text{TiO}_2$ , (c) particle of  $\text{Cu/TiO}_2$ , (d) crystal of  $\text{Cu/TiO}_2$

#### 4.1.2 TiO<sub>2</sub> 졸과 Cu/TiO<sub>2</sub> 졸의 성분

TiO<sub>2</sub>의 구조를 XRD분석하여 Fig. 4.2에 나타낸다. 이것은 TiO<sub>2</sub>에 Cu-K $\alpha$  방사하여 반사된 세기를 나타낸다. 아나타제 결정 구조의 최대 세기는 25.3°에서 나타나고, 37.8°, 48.0°, 54.2°, 55.1° 및 62.6°에서도 나타났다. 그러나 Cu/TiO<sub>2</sub>는 TiO<sub>2</sub> 아나타제가 검출되고, Cu의 결정 구조는 검출되지 않았다. 이는 Cu의 입자가 약 2 nm로 미세하여 X선 회절이 일어나지 않은 것으로 판단된다.

Cu/TiO<sub>2</sub>는 XRD분석에서 Cu가 검출되지 않았으므로, Cu를 확인하기 위하여 EDS로 성분을 분석하였다. 분석 결과를 Fig. 4.3에 나타낸다. 여기서 TiO<sub>2</sub>는 Ti와 O가 검출되고, Cu/TiO<sub>2</sub>는 Ti, O 및 Cu가 검출되었다.

TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub>의 검출된 성분을 Table 4.1과 Table 4.2에 각각 나타내었다. TiO<sub>2</sub>는 Ti 34.08 wt.%와 O 65.92 wt.%가 검출되고, Cu/TiO<sub>2</sub>는 Ti 25.70 wt.%, O 36.93 wt.% 및 37.37 wt.%가 검출되었다. 이와 같이 EDS 분석에서 Cu의 검출이 확인되었으며, Fig. 4.1 (c), (d)에서 TiO<sub>2</sub> 아나타제 주위의 작은 입자는 Cu라는 것을 알 수 있다. 즉 Cu/TiO<sub>2</sub>는 Cu가 완벽하게 도핑이 되었다는 것을 확인 할 수 있었다.

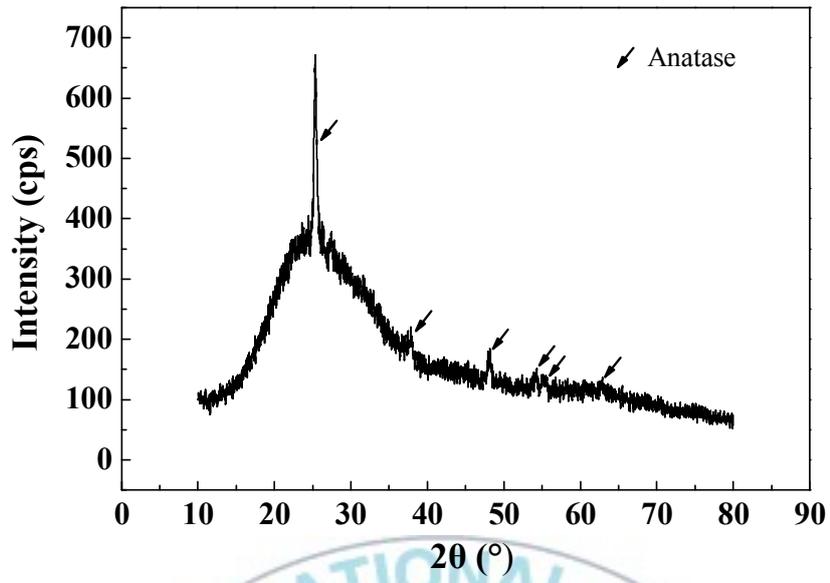
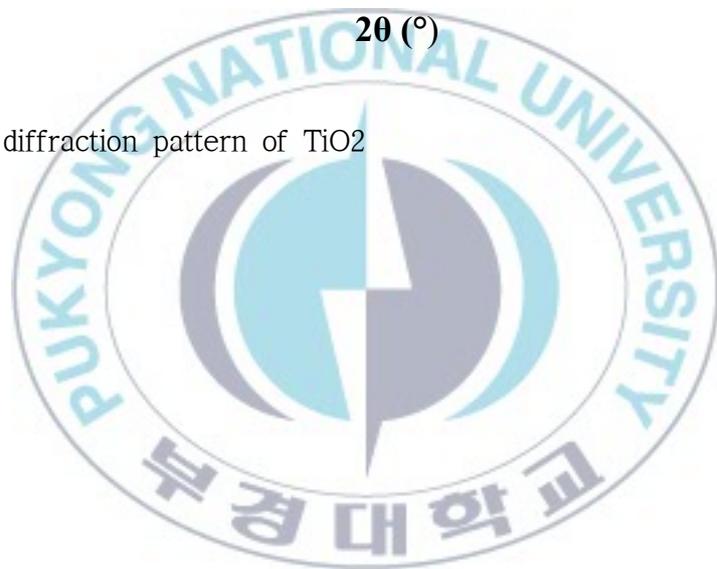
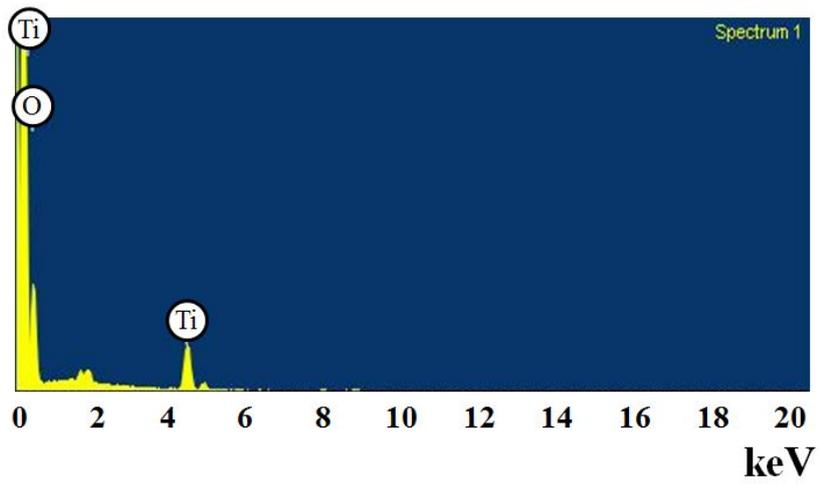
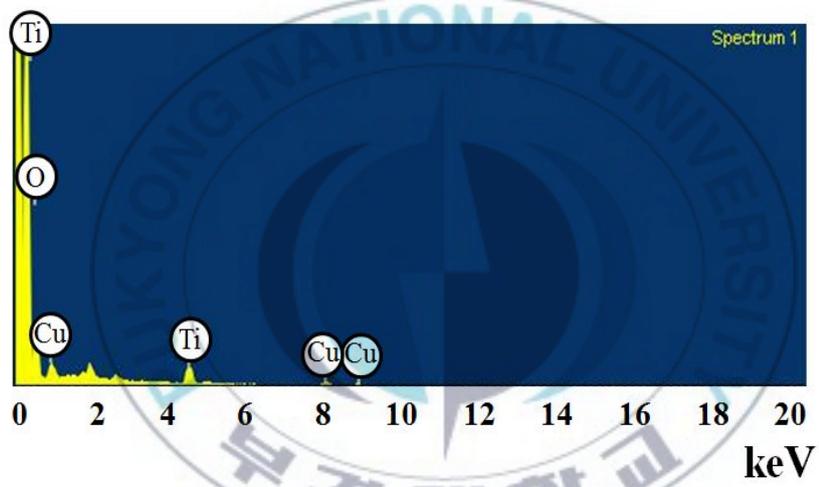


Fig. 4.2 X-ray diffraction pattern of TiO<sub>2</sub>





(a)



(b)

Fig. 4.3 EDS analysis of (a)  $\text{TiO}_2$  and (b)  $\text{Cu/TiO}_2$

Table 4.1 Ingredient analysis of TiO<sub>2</sub>

| Element | wt.%  | at.%  |
|---------|-------|-------|
| O       | 65.92 | 85.28 |
| Ti      | 34.08 | 14.72 |
| Totals  | 100   | 100   |

Table 4.2 Ingredient analysis of Cu/TiO<sub>2</sub>

| Element | wt.%  | at.%  |
|---------|-------|-------|
| O       | 36.93 | 67.24 |
| Ti      | 25.70 | 15.63 |
| Cu      | 37.37 | 17.13 |
| Totals  | 100   | 100   |



### 4.1.3 TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub>의 흡광도 측정

TiO<sub>2</sub> 광촉매가 UV-A 영역에서 광반응이 격렬하게 일어난다는 것은 잘 알려진 사실이다. 그러므로 특정한 파장에서 광촉매로서 역할을 수행할 수 있다. TiO<sub>2</sub> (3 wt.%)와 Cu/TiO<sub>2</sub>가 광반응을 일으킬 수 있는 파장 영역을 확인하기 위하여, 자외선 가시 영역(UV visible region)을 분석하였다. Fig. 4.4에서 TiO<sub>2</sub>는 가시광 영역에서 흡광도가 완만하게 증가하지만, UV-A 영역에서 흡광도가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 흡광 반응이 격렬히 일어나는 지점은 가시광 영역에서 UV-A 영역으로 변화는 파장 영역인 380 nm이다. 즉, TiO<sub>2</sub>는 가시 영역에서 촉매반응을 거의 나타나지 않으며, UV-A 영역에서 촉매반응으로 광촉매의 역할을 할 수 있다는 것을 알 수 있다.

한편, Cu/TiO<sub>2</sub>는 가시광 영역인 800~450 nm에서는 TiO<sub>2</sub>보다 흡광도가 훨씬 작게 나타났으나, 450 nm보다 파장이 작은 가시광 및 UV-A 영역에서는 TiO<sub>2</sub>보다 흡광도가 높으며, 급격한 증가를 나타내었다. 이와 같이 가시광 영역에서도 광반응이 나타나므로, 광촉매로서 이용할 수 있을 것으로 판단된다. 이는 Cu 도핑에 의하여 전도대역 에너지가 낮아져서, 작은 에너지를 받아도 전자와 정공이 형성될 수 있기 때문이라고 판단된다.

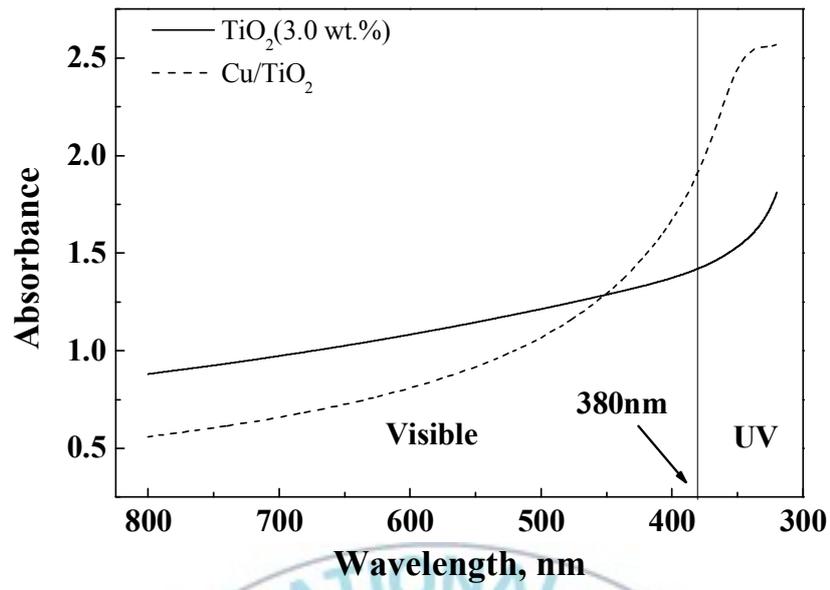


Fig. 4.4 Absorbance of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cu/TiO}_2$



## 4.2 TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub>의 반응 기구

### 4.2.1 TiO<sub>2</sub>의 산화 반응 기구

자외선 영역에서 TCE는 TiO<sub>2</sub>에 의하여 7분에 전부 분해되었다. 분해 과정을 Fig. 4.5에 나타낸다. 그림에서 TCE를 주입한 초기, 3분 및 7분에 측정된 스펙트럼 형상을 비교하면, 시간이 지남에 따라 TCE의 최대값이 감소하면서 다른 반응 생성물들이 나타난다. 이것은 TCE가 분해되면서 반응용기 안의 TCE 농도가 줄어들고, 분해 과정에서 다른 반응생성물을 형성하면서 나타나는 현상이다. TCE가 분해되는 반응식을 식(10)에 나타내었다.



반응생성물로 DCAC(dichloroacetyl chloride)와 포스젠(COCl<sub>2</sub>) 가스가 생성된다. 여기서 포스젠 가스는 다시 물과 반응하여 식(11)과 같이 CO<sub>2</sub>와 HCl로 분해된다.



한편, 가시광 영역에서 TiO<sub>2</sub>에 의한 TCE는 광활성이 낮아 전부 분해되기까지 걸리는 시간이 매우 길어서, 180분 동안의 TCE 분해과정을 관찰하였다. TCE의 분해 과정을 Fig. 4.6에 나타낸다. 분해되는 과정에서 TCE의 분해량이 미소하여 UV-A영역과는 다르게 반응 생성물이 검출되지 않았고, 수증기(H<sub>2</sub>O)와 CO<sub>2</sub>가 검출되었다.

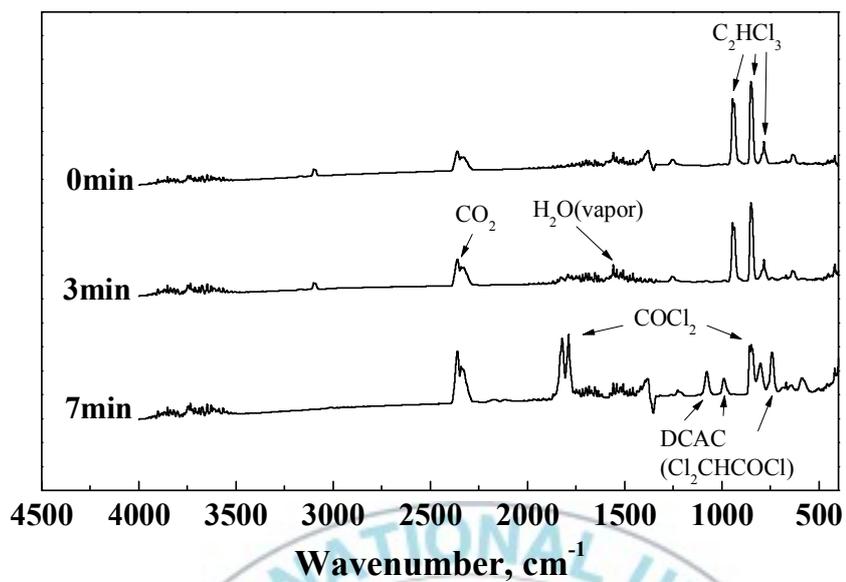


Fig. 4.5 TCE degradation process by  $\text{TiO}_2$  under UV region

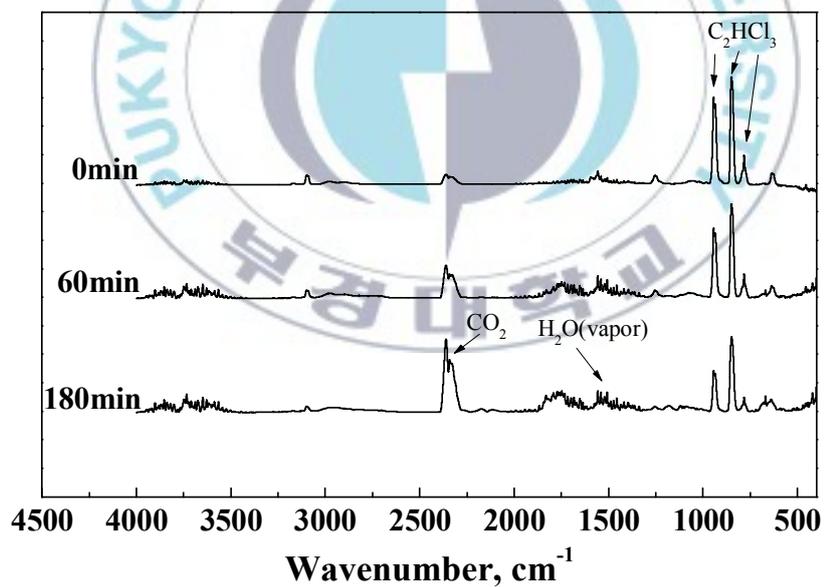
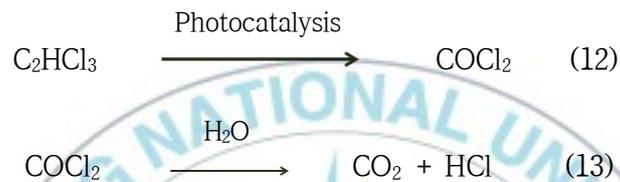


Fig. 4.6 TCE degradation process by  $\text{TiO}_2$  under visible region

#### 4.2.2 Cu/TiO<sub>2</sub>의 산화 반응 기구

자외선 영역에서 Cu/TiO<sub>2</sub>에 의한 TCE는 60분에 전부 분해되었다. 분해 과정을 Fig. 4.7에 나타낸다. TiO<sub>2</sub>에서 반응생성물로 검출되었던 DCAC가 Cu/TiO<sub>2</sub>에서는 검출되지 않았으며, 포스겐 가스만이 검출되었다. 이와 같이 반응생성물이 다른 것은 전자와 정공의 이동이 전이금속에 따라 다르게 발생되기 때문에 나타나는 것으로 판단된다. Cu/TiO<sub>2</sub>에 의하여 TCE가 분해되는 반응식을 식(12)와 식(13)에 나타내었다.



한편, 가시광 영역에서 Cu/TiO<sub>2</sub>의 산화반응은 광활성이 낮아 TCE가 완전히 분해되는 속도가 매우 느리므로, 180분 동안 관찰하였다. Fig. 4.8에 가시광 영역에서 Cu/TiO<sub>2</sub>에 의한 TCE 분해 과정을 나타낸다. UV-A에서 검출되었던 반응생성물은 검출되지 않고, 수증기(H<sub>2</sub>O)와 CO<sub>2</sub>가 검출되었다. 이것은 TiO<sub>2</sub>의 가시광 반응과 같다.

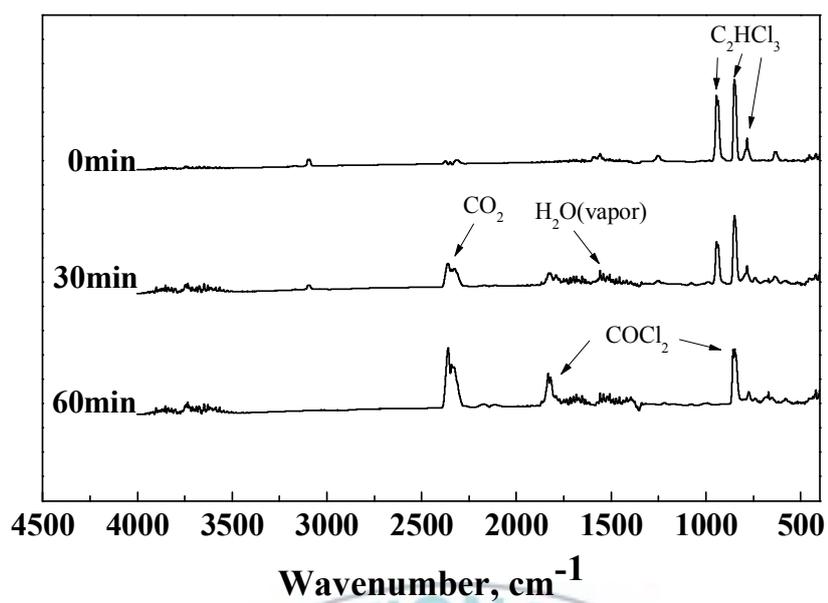


Fig. 4.7 TCE degradation process by Cu/TiO<sub>2</sub> under UV region

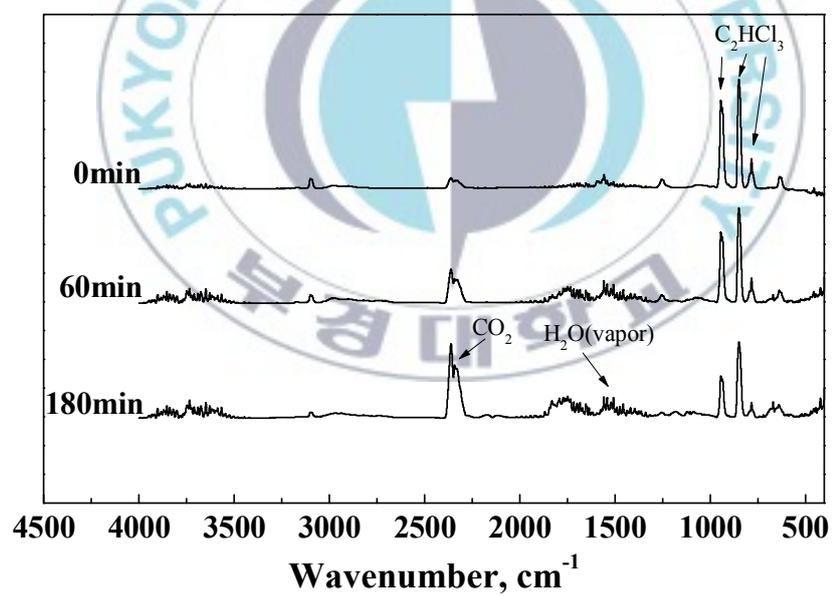
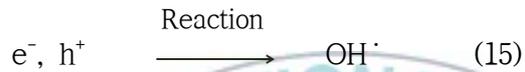
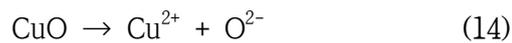


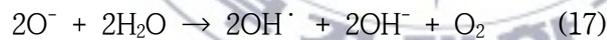
Fig. 4.8 TCE degradation process by Cu/TiO<sub>2</sub> under visible region

### 4.2.3 Cu/TiO<sub>2</sub>의 환원 반응 기구

Cu/TiO<sub>2</sub>의 환원 반응 기구를 Fig. 4.9에 나타내었다. 반응 생성물은 H<sub>2</sub>O가 검출되고, 다른 반응생성물은 보이지 않는다. 그러나 TCE 분해는 시간에 흐름에 따라서 약간씩 나타났다. 이와 같이 반응생성물이 나타나지 않지만, TCE가 분해되는 원인은 색변화에 의한 것이라 판단된다. 식(15)에 Cu/TiO<sub>2</sub>의 환원 반응을 나타내었다.



CuO가 환원되면서 전자와 정공을 형성한다. 이렇게 형성된 전자와 정공은 식(18)과 같이 OH라디칼을 형성하여 TCE를 분해시키는 것이다. 즉, 반응생물이 없더라도 환원되는 과정에서 촉매 역할을 수행한다.



그러나 시간이 흐름에 따라서 TCE 분해 속도, 즉 분해능이 감소하였다. 이것은 Cu의 양이 제한되어 있기 때문이다. 환원 반응에서 CuO가 감소하여, 전자와 정공의 형성 속도가 줄어들어 TCE 분해능이 감소하는 것이다. 즉, 환원 반응의 TCE 분해는 전자와 정공의 형성 및 이동에 따른 것이다.

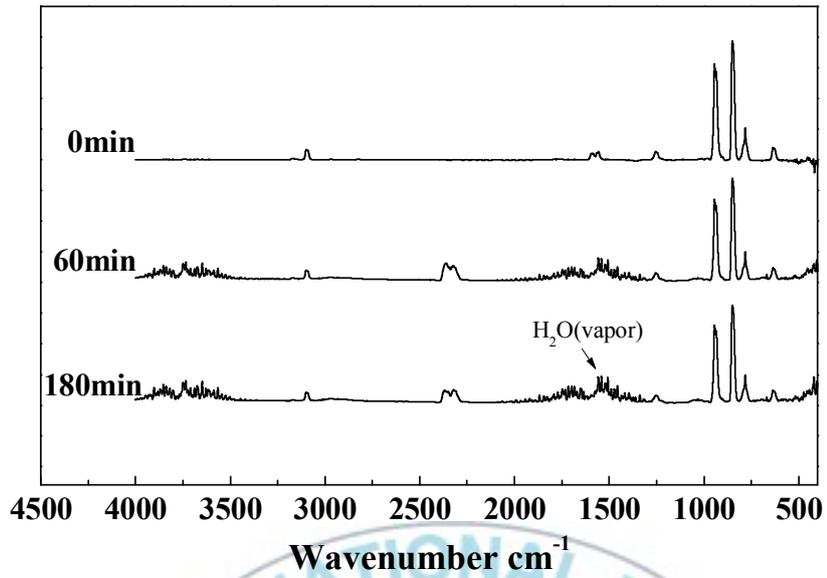
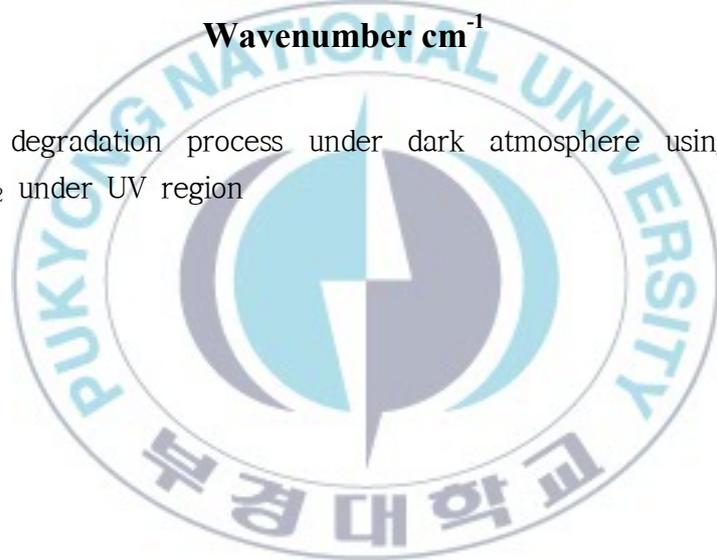


Fig. 4.9 TCE degradation process under dark atmosphere using oxidized Cu/TiO<sub>2</sub> under UV region

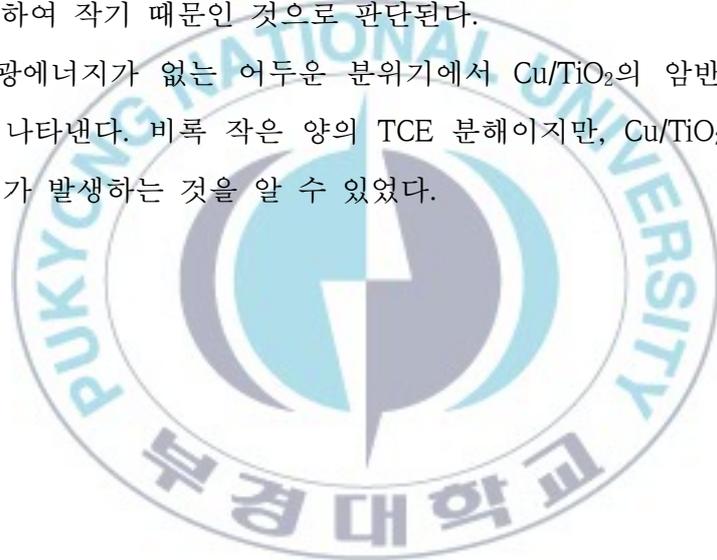


### 4.3 TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub>의 TCE 분해능

UV-A에 의한 TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub>의 산화 반응에 따른 TCE 분해를 FT/IR에 의하여 분석하였다. TCE 분해는 FT/IR 분석에서 얻어진 스펙트럼에서 최대값의 면적을 측정하여 구하였다.

Fig. 4.10은 TiO<sub>2</sub>와 Cu/TiO<sub>2</sub>의 UV-A (320~380 nm) 산화 반응에 대한 TCE 분해능을 나타낸다. TCE는 TiO<sub>2</sub> (1.5 wt.% 및 3.0 wt.%)에 의하여 완전히 분해(100%)되기까지 각각 약 9 및 7분이 소요된 반면, Cu/TiO<sub>2</sub>에 의해서는 완전히 분해(100%)되기까지 약 60분이 소요되었다. TiO<sub>2</sub>보다 Cu/TiO<sub>2</sub>의 분해능이 낮은 이유는 Cu/TiO<sub>2</sub>는 TiO<sub>2</sub> 주위에 Cu가 둘러싸여 있어, TiO<sub>2</sub>에 도달하는 광에너지가 TiO<sub>2</sub>에 비하여 작기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4.11은 광에너지가 없는 어두운 분위기에서 Cu/TiO<sub>2</sub>의 암반응에 대한 TCE 분해능을 나타낸다. 비록 작은 양의 TCE 분해이지만, Cu/TiO<sub>2</sub>는 암반응에 의하여 분해가 발생하는 것을 알 수 있었다.



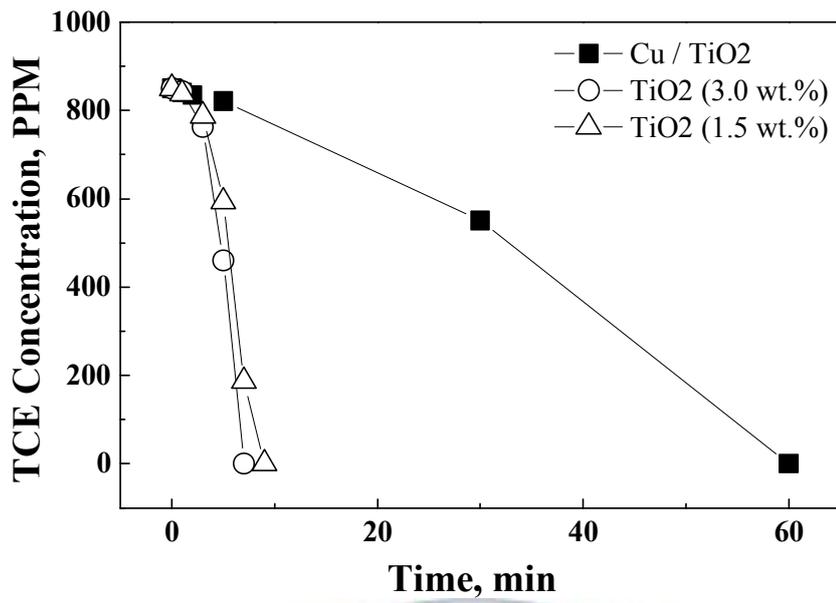


Fig. 4.10 TCE Resolution of TiO<sub>2</sub> and Cu/TiO<sub>2</sub> by oxidation reaction under UV region

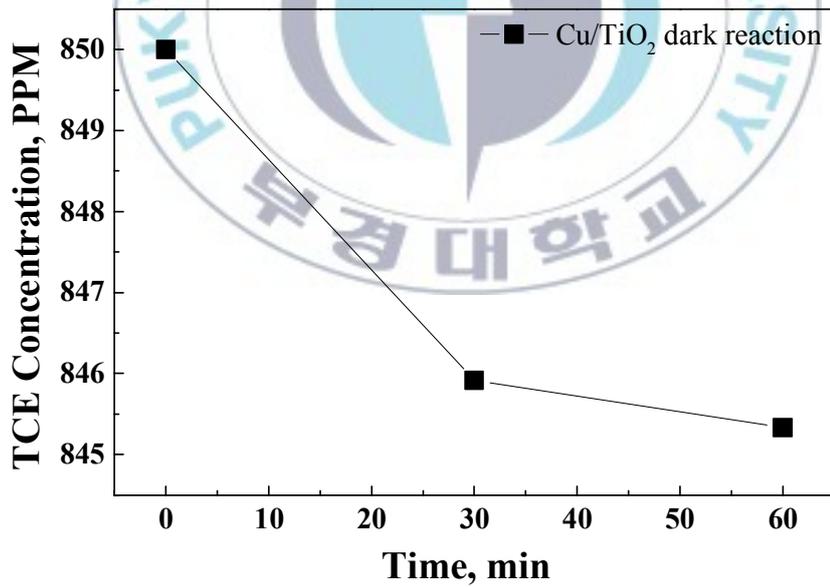


Fig. 4.11 TCE Resolution of Cu/TiO<sub>2</sub> by dark reaction under dark region

Fig. 4.12는  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Cu/TiO}_2$ 의 가정용 스탠드 27 W (380~800 nm) 산화 반응에 대한 가시광 영역의 분해능을 나타낸다. 가시광 영역의 분해는 UV-A 영역보다 느리므로 30분까지 비교하였다. TCE는  $\text{TiO}_2$  (1.5 wt.% 및 3.0 wt.%)에 의하여 각각 약 4.2% 및 8.5% 분해된 반면,  $\text{Cu/TiO}_2$ 에 의해서는 9.3% 분해되었다.  $\text{Cu/TiO}_2$ 의 분해능이 높은 이유는 전이금속인 Cu의 밴드갭(2.0~2.2 eV)이  $\text{TiO}_2$ (3.0~3.2 eV)보다 좁아서 UV보다 작은 에너지를 가지고 있는 파장( $\lambda$ )이 큰 가시광 영역에서 전자가 더 쉽게 발생하여 광촉매 반응을 일으키기 때문이다. 파장과 밴드갭 에너지와의 관계식을 식(19)에 나타내었다.

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} [eV] \quad (19)$$



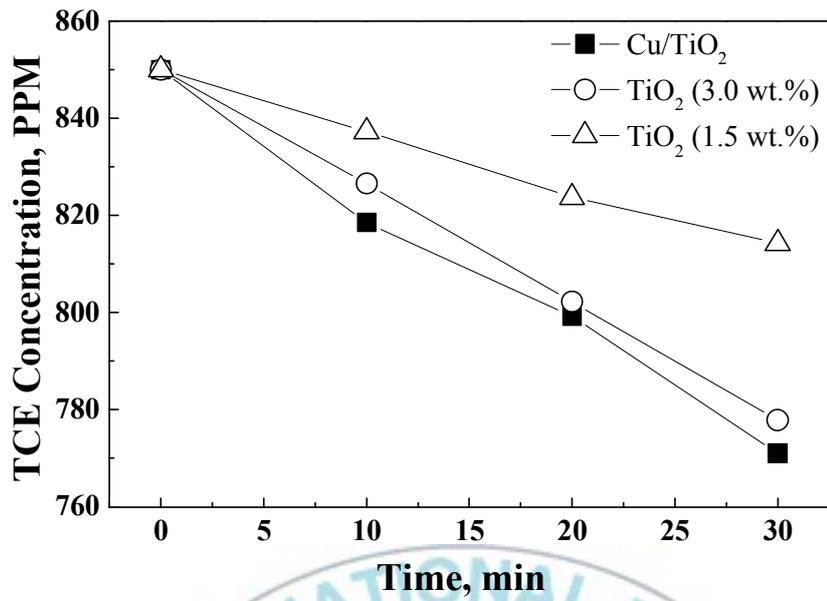


Fig. 4.12 TCE Resolution of TiO<sub>2</sub> and Cu/TiO<sub>2</sub> by oxidation reaction under visible region

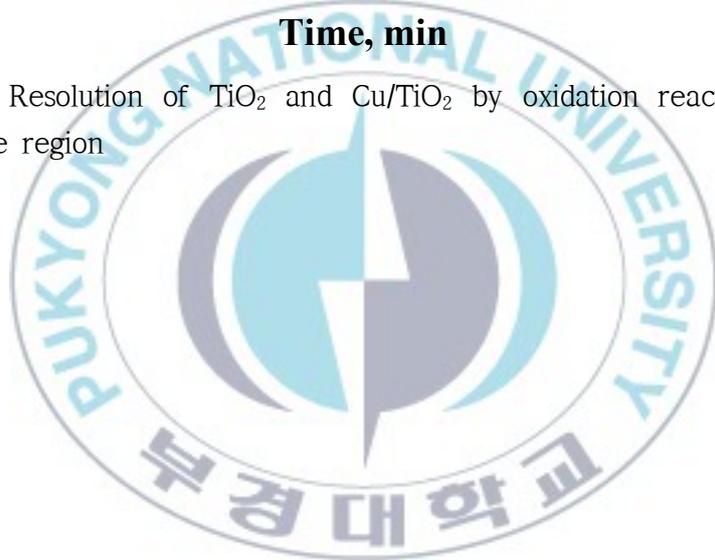


Fig. 4.13은 UV-A 영역에서 산화된  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Cu/TiO}_2$ 를 사용하여 어두운 분위기에서 환원 반응에 대한 TCE 분해능을 보여준다. 어두운 영역에서 환원 반응에 의한 분해는 느리므로 30분까지 비교하였다. UV-A 영역의 산화 반응에서 TCE 분해능은  $\text{TiO}_2$ 가  $\text{Cu/TiO}_2$ 보다 훨씬 좋았다. 그러나 UV-A 영역에서 산화된  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Cu/TiO}_2$ 의 환원 반응은 산화 반응보다 전반적으로 반응속도가 느려 분해능이 낮았다. 3시간 산화된  $\text{TiO}_2$ (3 wt.%) 및  $\text{Cu/TiO}_2$ 는 각각 약 5.8% 및 12.0% 분해되어,  $\text{Cu/TiO}_2$ 가  $\text{TiO}_2$ 보다 약 2배의 분해능을 나타내었다. 그리고 1시간 산화된  $\text{Cu/TiO}_2$ 는 약 6.6% 분해되어, 3시간 산화된  $\text{TiO}_2$ (3 wt.%)보다 약간 우수한 분해능을 나타내었다. 또한 3시간 산화된  $\text{Cu/TiO}_2$ 는 1시간보다 분해능이 약 2배 우수하였다. 이와 같이 환원 반응에 의한 분해능은  $\text{Cu/TiO}_2$ 가  $\text{TiO}_2$ (3 wt.%)보다 우수하며, 같은  $\text{Cu/TiO}_2$ 에서는 산화 시간이 긴 것이 우수하였다.



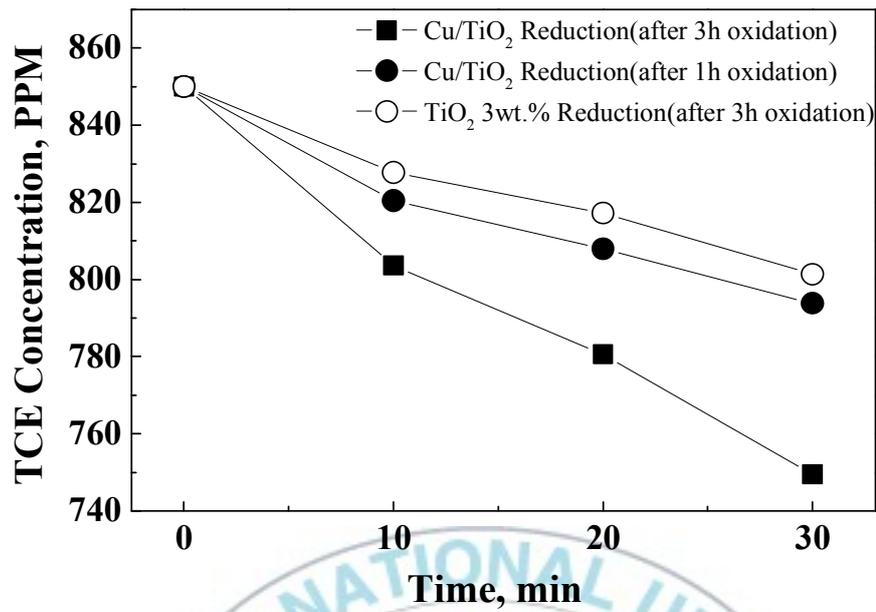
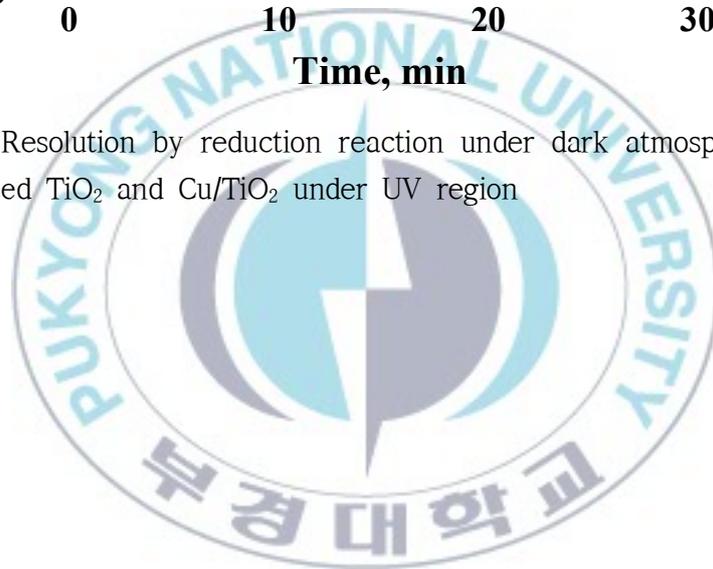


Fig. 4.13 TCE Resolution by reduction reaction under dark atmosphere using oxidized TiO<sub>2</sub> and Cu/TiO<sub>2</sub> under UV region



#### 4.4 산화 및 환원 반응에 의한 Cu/TiO<sub>2</sub>의 색변화

UV-A에 의한 Cu/TiO<sub>2</sub>의 반응을 거시적으로 관찰하기 위하여 색변화 관찰이 어려운 유리판을 대신하여 부직포를 코팅하여 사용하였다. Fig. 4.14는 Cu/TiO<sub>2</sub>의 산화 및 환원에 의한 색변화를 거시적으로 관찰한 그림이다. (a)는 산화 반응, (b)는 환원 반응에 의한 색변화이다. (a)는 60분간 관찰한 것으로, 산화 반응 시간에 따라서 색변화가 짙어지는 것을 알 수 있다. 한편, (b)는 60분 산화 반응 시킨 후, 어두운 영역에서 환원 반응 시간에 따라서 색변화가 밝아지는 것을 알 수 있다. 산화 반응은 60분까지 색변화가 빠른 반면, 환원 반응은 환원되기까지 시간이 산화 반응보다 약 5배 정도 느린 300분이 걸렸다. 산화 반응에서 Cu/TiO<sub>2</sub>의 색이 변하는 것은 Cu가 CuO로 산화되었기 때문이라고 판단되며, 환원 반응은 산화된 CuO가 환원으로 인하여 이온화가 되었기 때문이라고 판단된다.



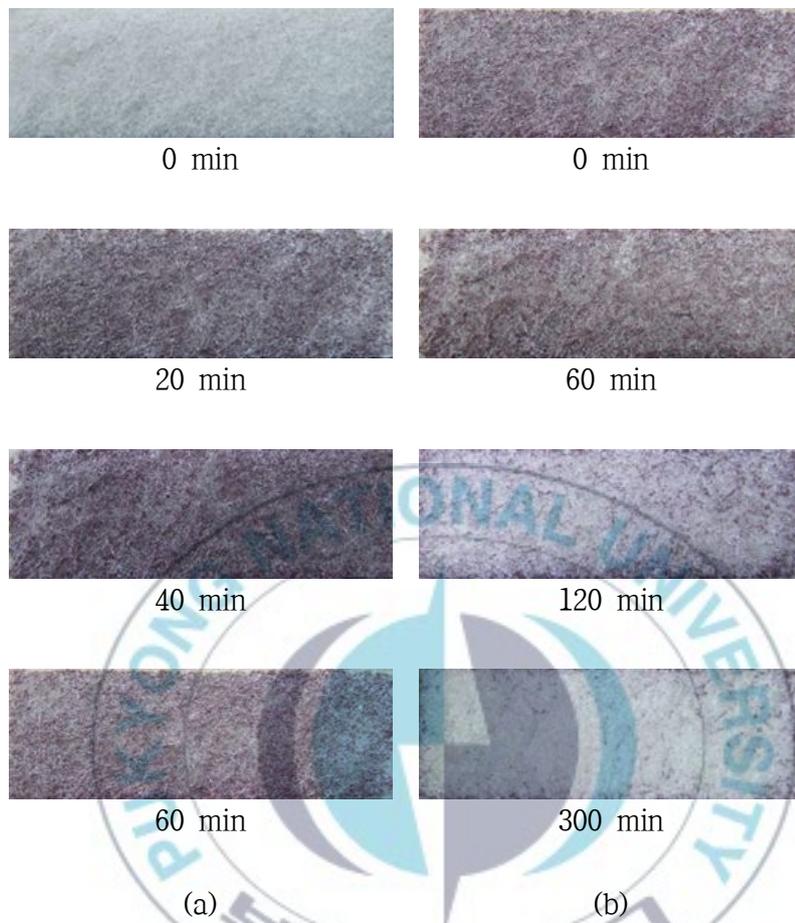


Fig. 4.14 Color transition of Cu/TiO<sub>2</sub> by (a) oxidation and (b) reduction

Fig. 4.14와 같은 부직포의 색변화에 따른 광활성을 평가하기 위하여 TCE 분해능을 산화와 환원 반응의 시간에 따라 각각 측정하여, Fig. 4.15에 나타내었다. 이것은 60분 산화 반응과 60분 산화 반응한 것을 300분 환원 반응한 것이다. 산화 반응은 색이 짙어짐에 따라 TCE가 분해되는 것을 알 수 있으며, 환원반응 역시 색이 밝아짐에 따라서 TCE가 분해되는 것을 알 수 있었다. 그러나 분해능은 산화 반응이 환원 반응보다 더 우수하게 나타났다. 이와 같이 환원 반응에서 TCE가 분해되는 것은 CuO로 보이는 검게 변한 부분이 환원될 때, 전자와 정공의 이동에 의하여 OH라디칼이 생성되어 TCE가 분해되었다고 판단된다.

Fig. 4.15에서 부직포에 코팅한 Cu/TiO<sub>2</sub>는 60분간의 UV-A에서 산화 반응시켰지만, TCE 분해는 395 ppm되었고, 455 ppm 남았다. 이것은 10배 많은 양의 Cu/TiO<sub>2</sub> 졸을 코팅하였지만, Fig. 4.10의 유리에 코팅한 것보다 매우 느린 것을 알 수 있다. 이것은 Cu/TiO<sub>2</sub>가 부직포의 내부까지 코팅되어, 광에너지가 내부까지 도달하지 못하고 표면에서만 산화 반응이 일어났기 때문이다. 한편, 환원 반응은 약 150 ppm의 TCE가 분해되어, Fig. 4.10의 유리에 코팅한 약 50 ppm보다 빨랐다. 이것은 Fig. 4.11에서 알 수 있듯이 어두운 분위기에서 Cu/TiO<sub>2</sub>가 암반응하여, TCE를 분해하는 것으로 설명할 수 있다. 즉, 표면에서 산화되었던 CuO가 환원되면서 TCE가 분해되는 동시에, 내부에서는 암반응에 의해서 TCE를 분해시키기 때문에, 환원 반응은 유리에 코팅한 것보다 부직포에 코팅한 Cu/TiO<sub>2</sub>의 분해효율이 더 좋았다고 판단된다.

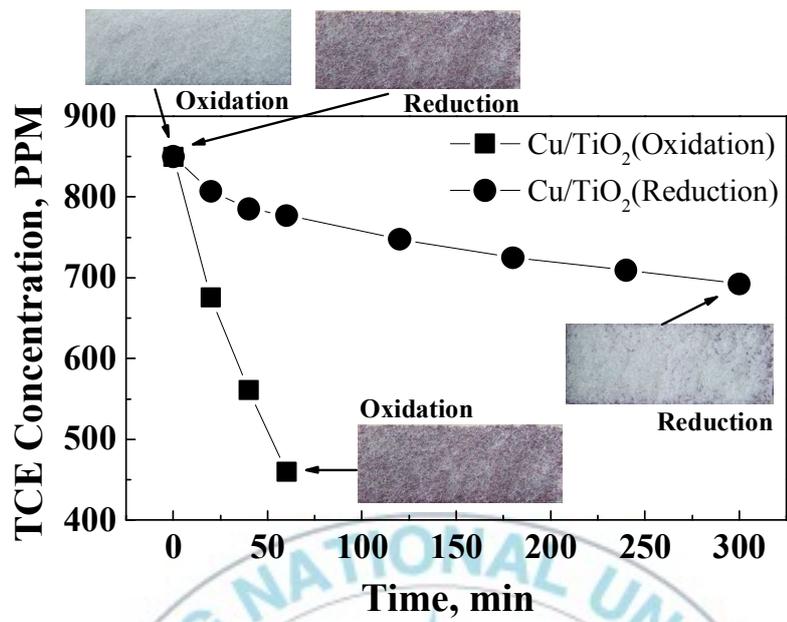
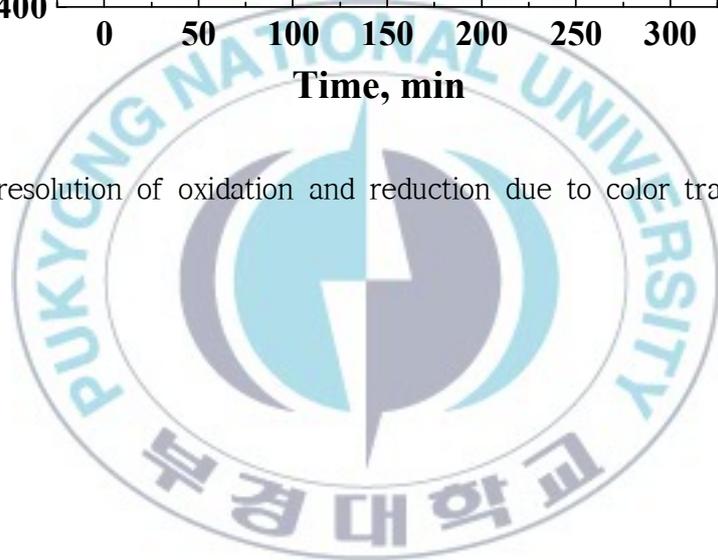


Fig. 4.15 TCE resolution of oxidation and reduction due to color transition



## 5. 결론

본 연구에서는  $\text{TiO}_2$  졸과 Cu를 도핑한  $\text{Cu/TiO}_2$  졸을 제조하여, 자외선 영역과 가시광 영역에서 광활성을 평가하였다. 얻어진 결론은 다음과 같다.

1.  $\text{TiO}_2$ 는 아나타제 형이며,  $\text{Cu/TiO}_2$ 는 도핑된 Cu가  $\text{TiO}_2$  주위에 작은 입자로 붙어있었다.
2. 자외선-가시광선 분석에서  $\text{Cu/TiO}_2$ 는 UV-A 영역과 가시광 영역의 일부에서도 흡광반응이 나타났다.
3. 자외선 영역의 산화 반응에서  $\text{TiO}_2$ 는 독성이 강한 반응생성물 DCAC가 검출되었지만,  $\text{Cu/TiO}_2$ 는 DCAC가 검출되지 않았다. 그리고 TCE는  $\text{TiO}_2$ 가  $\text{Cu/TiO}_2$ 보다 분해가 빨랐다.
4. 환원 반응에서 산화된  $\text{Cu/TiO}_2$ 는  $\text{H}_2\text{O}$  이외의 반응생성물이 검출되지 않았지만, 산화된  $\text{Cu/TiO}_2$ 는 산화된  $\text{TiO}_2$ 보다 TCE 분해가 빨랐다. 이것은 CuO가 전자와 정공의 생성 및 이동에 의하여 OH라디칼을 생성하여 TCE를 분해하였다.
5. 가시광 영역에서  $\text{Cu/TiO}_2$ 는  $\text{TiO}_2$ 보다 TCE 분해능이 우수하였다. 이것은 전이금속인 Cu의 밴드갭(2.0~2.2eV)이  $\text{TiO}_2$ (3.0~3.2eV)보다 좁기 때문에 UV보다 작은 에너지를 가지고 있는 가시광 영역에서 더 쉽게 전자가 튀어나와 광촉매 반응을 일으키기 때문이다.

- 부직포에 코팅한  $\text{Cu/TiO}_2$ 는 산화반응에 의하여  $\text{CuO}$ 가 형성되어 검게 변하고, 환원 반응에 의하여  $\text{CuO}$ 가 이온화되면서 원래의 부직포 색으로 변하였다. 그리고 산화되지 않은  $\text{Cu/TiO}_2$ 는 암반응에 의하여 TCE가 약간 분해되었다.



## 참고 문헌

1. H. R. Jeong, I. Moon, H. K. Joo, M. S. Jun, 2002, "Photocatalytic degradation of TCE using solar" , Journal of the Korean Solar Energy Society, Vol. 22, No. 3, pp. 57~65.
2. X. Huang, Z. Liu, 2013, "Heterogeneous Deposition of Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Films in Organic Solvent" , Journal of Nanomaterials, Vol. 51, No. 7, pp. 648~655.
3. H. K. Yoo, J. K. Lee, K. H. Hwang, D. S. Seo, H. S. Kang, H. S. Bae and W. W. Kim, 2002, "Characteristics of Ag Ions Photoadsorption Using Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Powder" , Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 39, No. 6, pp. 535~539
4. K. Y. Song, Y. T. Kwon, G. J. Choi, W. I. Lee, 1999, "Photocatalytic Activity of Cu/TiO<sub>2</sub> with Oxidation State of Surface-loaded Copper" , Bull. Korean Chem. Soc, Vol. 20, No. 8, pp. 957~960.
5. J. B. Varley, A. Janotti and C. G. Van de Walle 2011, "Mechanism of Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub>" , Advanced Materials, Vol. 23, pp. 2343~2347.
6. J. H. Kim, 2013, "Photocatalysts for Hydrogen Production from Solar Water Splitting" , Clean Technology, Vol. 19, No. 3, pp. 191~200.
7. M. G. Ha, P. A. Ghorpade, J. J. Kim, 2013, "Trichloroethylene(TCE)Removal Capacity of Synthesized Calcium Sulfoaluminate Minerals in Hydrated Cement-based Materials" , Journal of the Korean Society of Civil Engineers, Vol. 33, No. 4, pp. 1463~1469.
8. H. Zhang, G. Zhao, T. Zhang, F. Teng, 2014, "Syntheses and photocatalytic performances of vertically grown Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- nanorods on coated glass substrates” , Journal of Alloys and Compounds, Vol. 603, PP. 35~41.
9. H. Kazuhito, I. Hiroshi, F. Akira, 2005, “TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects” , Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, pp. 8269~8285.
  10. S. H. Nam, J. H. Boo, 2013, “Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles and Their Stability in Water Solvent” , The Korean Vacuum Society, Vol. 22, No. 3, pp. 138~143.
  11. S. W. Cho, Y. I. Lee, L. H. Kim, D. W. Jung, 2013, “Photocatalytic and Antipathogenic Effects of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O(1<x<2)” , Journal of the Korean Chemical Society, Vol. 57, No. 4, pp. 483~488.
  12. H. Irie, S. Miura, K. Kamiya, K. Hashimoto, 2008, “Efficient visible light-sensitive photocatalysts: Grafting Cu(II) ions onto TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts” , Chem. Phys. Lett. Vol. 457, pp. 202~205.
  13. H. G. Yu, H. Irie, K. Hashimoto, 2010, “Conduction Band Energy Level Control of Titanium Dioxide: Toward an Efficient Visible-Light-Sensitive Photocatalyst” , J. Am. Chem. Soc., Vol. 132, pp. 6898~6899.
  14. H. G. Yu, H. Irie, Y. Shimodaira, Y. Hosogi, Y. Kuroda, M. Miyauchi, K. Hashimoto, 2010, “An Efficient Visible-Light-Sensitive Fe(III)-Grafted TiO<sub>2</sub> Photocatalyst” , J. Phys. Chem. C, Vol. 114, pp. 16481~16487.
  15. Y. I. Lee, M.H. J, M.C. L, 2013, “Improvement of Photo-stability for ρ -Aramid Fibers by SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Method” , Textile Coloration and Finishing, Vol. 25, No. 3, pp. 172~180.
  16. 作花濟夫, 1988, ゼルゲル法の科学
  17. TS Science, 2005, FT/IR Spectrometer
  18. M. J. Hwang, T. B. Nguyen, K. S. Ryu, 2012, “A Study on Photocatalytic

Decomposition of Methylene Blue by Crystal Structures of Anatase/Rutile  
TiO<sub>2</sub>” , Chem. Eng. Vol. 23, No. 2, pp. 148~152.



## 감사의 글

처음에는 확실한 목표도 없이 마냥 열심히 해 보겠다는 마음 하나로 연구실 문을 두드렸던 것이 벌써 5년이 다 되어 갑니다. 학부3년 석사2년의 생활을 마치고 석사학위논문의 감사의 글을 쓰고 있는 지금까지 많은 도움을 주신 분들에게 감사의 마음을 전하고자 합니다.

먼저 아낌없이 지도 해 주시고 이끌어 주시며 부족한 저를 여기까지 올수 있게 해 주신 남기우 교수님께 감사의 말을 전합니다. 교수님 덕분에 갈 수 있었던 요코하마 국립대학 1년간의 단기 유학은 지금의 저에게 있어서 둘도 없는 소중한 경험이 되었고 한층 더 발전한 저를 만들 수 있었습니다. 말도 많고 탈도 많았지만 끝까지 저를 믿어 주시고 지도해 주셔서 다시 한 번 이 글을 통해 감사하다는 말을 하고 싶습니다. 교수님 감사합니다.

그리고 한창 바쁘신 와중에도 논문에 대해 아낌없는 충고를 해 주시고 많은 것을 알려 주신 정희록 박사님에게도 감사의 말을 전합니다. 또 제 논문을 심사해 주셨던 김진욱 박사님과 문창권 교수님께 감사의 말을 전합니다. 특히 저에게는 과분한 관심으로 대해 주시고 많은 조언을 해 주셨던 문창권 교수님 감사합니다.

연구실을 처음 들어와서 아무것도 모를 때 많은 노하우를 가르쳐 주신 제환 일 선배님, 박상현 선배님, 문희준 선배님, 서임술 선배님에게도 감사의 말을 드리고 싶습니다. 그리고 연구실 생활을 하면서 힘들 때 많은 도움을 주신 권효성 선배님과 황석환 선배님에게도 감사한 마음을 전합니다. 요코하마 국립대학 단기 유학시절 저를 많이 챙겨 주시고 많은 관심을 가져 주신 김권후 교수님에게도 감사의 말을 전합니다. 그리고 나이는 어리지만 이것저것 부족한 나를 많이 챙겨준 김정량, 황진량 후배와 실험실에 들어와서 함께 고민하고 도와주었던 이승완 후배에게도 고마운 마음을 전합니다. 또 연구실을 들어가기 전에 많은 정보를 주고 조언해준 학과 동이기자 친한 친구인 지현이에게

고맙다는 말을 전합니다.

학부를 졸업하고 석사를 입학하였을 때 새로 들어와 많은 도움을 준 이소영, 송민호, 곽지현, 정연수 후배에게도 고마운 마음을 전합니다. 그리고 나중에 들어와서 실험을 도와주고 힘이 되어 준 배영석, 김진영, 오주환, 박수인 후배에게도 고맙다고 말하고 싶습니다. 애들아 고맙다!

그리고 힘들 때 술 한잔 하면서 많은 이야기를 나누며 힘이 되어 준 친구들, 연산동 패밀리, 양정 패밀리, 고등학교 동창들, 전공은 다르지만 같은 시기에 입학하여 동고동락 하였던 동기들과 같은 동아리에서 인연이 되었던 선배님들에게도 고마운 마음을 전합니다.

마지막으로 지금까지 저를 키워주시고 이끌어 주시며 항상 믿어 주신 사랑하는 어머니, 아버지에게 감사의 말을 전하며 앞으로도 자랑스러운 아들이 되겠습니다.

비록 이 글에 다 담지는 못했지만 저에게 많은 도움을 주신 분들과 친구들 모두에게 깊은 감사의 말을 전하고 싶습니다. 앞으로도 끊임없이 성장하고 발전하는 이장원이 되겠습니다. 감사합니다.

