



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

공학석사 학위논문

AgBr/TiO₂ 가시광촉매를 이용한
CI Direct Blue 15가 함유된 염료폐수의 처리



부경대학교 대학원

지구환경시스템과학부 환경공학전공

윤 찬 수

공학석사 학위논문

AgBr/TiO₂ 가시광촉매를 이용한
CI Direct Blue 15가 함유된 염료폐수의 처리

지도교수 이 태 윤
공동지도교수 이 제 근

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함.

2018년 2월

부경대학교 대학원

지구환경시스템과학부 환경공학전공

윤 찬 수

윤찬수의 공학석사 학위논문을 인준함.

2018년 2월 23일



주심 공학박사 이 병 헌

위 원 공학박사 이 제 근

위 원 공학박사 이 태 윤

목 차

목 차	I
그림차례	III
표 차례	VI
Abstract	VII
I. 서 론	1
II. 문헌연구	3
2.1. 염색폐수	3
2.1.1. 염색공정 및 염색폐수의 특성	3
2.1.2. 염료의 종류 및 특성	7
2.1.3. 염색폐수처리방법	9
2.2. 광촉매	12
2.2.1. 광촉매 특징	12
2.2.2. TiO_2 광촉매의 물리적 특성	14
2.2.3. 광촉매 산화의 기본 과정	17
2.2.4. 금속화합물/ TiO_2 광촉매의 특성	20
III. 실험재료 및 방법	21
3.1. 염료폐수 제조	21

3.2. AgBr/TiO ₂ 광촉매 제조	23
3.3. 실험장치 및 방법	25
3.4. 분석방법	27
 IV. 결과 및 고찰	 28
4.1. AgBr/TiO ₂ 광촉매의 특성	28
4.1.1. AgBr/TiO ₂ 광촉매의 흡착특성	28
4.1.2. 가시광선 영역에서 광촉매 유무에 따른 분해효율	29
4.1.3. 소결유무에 따른 AgBr/TiO ₂ 의 특성비교	31
4.1.4. AgBr/TiO ₂ 의 XRD, XRF 분석결과	33
4.1.5. FE-SEM/EDS 분석결과	37
4.1.6. PL 분석결과	40
4.1.7. UV-vis DRS 분석결과	43
4.2. 조업조건 변화에 따른 염료폐수의 분해효율	45
4.2.1. 질량분을 변화에 따른 분해효율	45
4.2.2. 소결온도 변화에 따른 분해효율	48
4.2.3. AgBr/TiO ₂ 광촉매의 주입량 변화	50
4.3. AgBr/TiO ₂ 광촉매의 재활용 특성	52
 V. 결 론	 54
 참 고 문 헌	 57

List of Figures

Fig. 2.1. Chemical usage and wastes production from general dyeing processes(Kwon, 2006).	6
Fig. 2.2. Band Gap Energy of various semiconductor photocatalytics (Chandra, 1985).	12
Fig. 2.3. The crystal structure of TiO_2 (Choi, 2015).	16
Fig. 2.4. The formation of electron and hole on TiO_2 photocatalyst(Seo, 2005).	17
Fig. 2.5. Reaction mechanism of the formation of radicals as oxidizing agents on TiO_2 photocatalyst(Seo, 2005).	19
Fig. 3.1. CI Direct Blue 15 of the structural formula (chemical class: diazo, C.I. constitution No.: 24400, M.W. = 992.8 g/mol) and UV-visible spectra (Park, 2010).	21
Fig. 3.2. Procedure of AgBr/TiO_2 prepared by sintering process.	24
Fig. 3.3. Schematic of the experimental apparatus used in this study. ..	26
Fig. 3.4. Spectrum of LED Lamp.	26
Fig. 4.1. Comparison of decomposition efficiency between each photocatalyst types. Sintering temperature = 500 °C. Dosage of AgBr/TiO_2 = 5 g/L.	30
Fig. 4.2. Decomposition efficiency with and without sintering. Sintering	

temperature = 500 °C. Dosage of AgBr/TiO ₂ = 5 g/L.	32
Fig. 4.3. Decomposition efficiency with and without TiO ₂	32
Fig. 4.4. XRD pattern of AgBr/TiO ₂ (0.5/0.5) and TiO ₂ (anatase form, rutile form).	34
Fig. 4.5. Pattern list of AgBr/TiO ₂ (0.5/0.5), sintered at 500°C.	36
Fig. 4.6. FE-SEM/EDS images of Mixed AgBr/TiO ₂ (0.5/0.5).	38
Fig. 4.7. FE-SEM/EDS images of AgBr/TiO ₂ (0.5/0.5), sintered at 400 °C.	38
Fig. 4.8. FE-SEM/EDS images of AgBr/TiO ₂ (0.5/0.5), sintered at 500 °C.	39
Fig. 4.9. FE-SEM/EDS images of AgBr/TiO ₂ (0.5/0.5), sintered at 600 °C.	39
Fig. 4.10. PL spectra of AgBr/TiO ₂ , Sintering temperature = 500 °C.	41
Fig. 4.11. PL spectra of AgBr/TiO ₂ (0.5/0.5) according to sintering temperature.	42
Fig. 4.12. UV-Vis diffuse reflectance spectra of AgBr/TiO ₂ (0.5/0.5).	44
Fig. 4.13. Changes of decomposition efficiency by a AgBr/TiO ₂ , sintered at 400 °C. Dosage of AgBr/TiO ₂ = 5 g/L.	46
Fig. 4.14. Changes of decomposition efficiency by a AgBr/TiO ₂ , sintered at 500°C. Dosage of AgBr/TiO ₂ = 5 g/L.	46
Fig. 4.15. Changes of decomposition efficiency by a AgBr/TiO ₂ , sintered at 600°C. Dosage of AgBr/TiO ₂ = 5 g/L.	47
Fig. 4.16. Variation of decomposition efficiency according to sintering temperature. Dosage of AgBr/TiO ₂ = 5 g/L.	49
Fig. 4.17. Changes of decomposition efficiency by each dosage of AgBr/TiO ₂ (0.5/0.5). Sintering temperature = 500 °C.	51
Fig. 4.18. Variation of decomposition efficiency with respect to dosage of AgBr/TiO ₂ (0.5/0.5). Sintering temperature = 500 °C.	51

Fig. 4.19. Change of decomposition efficiency by photocatalytic reuse.

Dosage of AgBr/TiO₂ (0.5/0.5) = 5 g/L. Sintering temperature =
500 °C.53



List of Table

Table 2.1. Physical properties of TiO_2 (Kim, 2005)	15
Table 3.1. Conditions of Visible-Light Catalyst	23
Table 4.1. Adsorption efficiency by photocatalyst	28
Table 4.2. XRF result for mass Ratio of AgBr/TiO_2	36



Treatment of Dye Wastewater Containing CI Direct Blue 15 Using an AgBr/TiO₂ Visible-Light Catalyst

Chan-su Yun

Division of Earth Environmental System Sciences,
Major of Environmental Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Today, azo dyes were commonly used in textile industry processes. The azo dyes form the largest polluting group among the synthetic pigments. For these reasons, the wastewater containing azo dyes should be treated in appropriate methods.

A microbial treatment, electrolysis, and photocatalytic oxidation were generally used for treatment for wastewater containing azo dyes. A photocatalytic oxidation, an advanced oxidation process, was safe, and simple to be operated and is considered to be economical. Commonly used TiO₂ for photocatalysts has high photoactivity, is cheap, and photochemically and biologically stable substance. However, TiO₂ has photoactivity only under ultraviolet light. So, there are limits for the photocatalysts to be applied under visible light.

Thus, in this study, the visible light responsive AgBr/TiO₂ materials were successfully fabricated using the sintering method and used as photocatalysts in photocatalytic degradation of CI Direct Blue 15.

The prepared samples were characterized by X-ray diffraction and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. The absorption spectrum extends to the visible light range.

As expected, the experiments of photocatalytic degradation of CI Direct Blue 15 show that AgBr/TiO₂ exhibits much higher photocatalytic activity compared to pure TiO₂ sample under visible light irradiation.

I. 서 론

오늘날 급격한 산업화에 따라 섬유산업에서 유기염료가 포함된 염색폐수가 대량으로 발생되고 있다. 염색폐수는 우리나라 전체 폐수발생량 중 16.6%를 차지하고 있다(Lee et al, 2006). 염색폐수에는 azo 염료, anthraquinone, CI Direct Blue 15, nitroso 등이 포함되어 있으며, 이러한 염료들은 대부분 난분해성 물질이고 인체와 생태계에 독성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다(황영기 등, 1995 ; Sochocka et al, 2007). 특히 CI Direct Blue 15는 돌연변이와 기형 발생, 생식 독성을 가진다고 보고되고 있어, CI Direct Blue 15가 포함된 폐수에 대한 적절한 처리가 필요한 실정이다(MSDS, 2017 ; IARC, 1993).

염색폐수 중 CI Direct Blue 15의 처리를 위해서 물리화학적, 생물학적 처리법 등이 적용되고 있다(환경부, 2007). 물리화학적 처리법은 H_2O_2 또는 O_3 등의 산화제와 $FeCl_2$, $Ca(OH)_2$ 등의 응집제를 염색폐수에 첨가하여 응집, 침전, 중화시키는 방법으로 대량의 슬러지와 2차 오염물질이 생성된다는 단점이 있다(Kuo, 1992; Sheng et al, 1994). 생물학적 처리법은 염색폐수 중의 난분해성 물질 또는 독성물질에 의해 미생물의 성장이 제한되고 지속적인 영양분 공급과 일정한 pH를 유지시켜야 한다는 단점이 있다. 또한 기존의 연구결과에 의하면 염색폐수 중 CI Direct Blue 15를 생물학적 처리법으로 처리하는 경우, 95~100%의 탈색효과가 있었지만 분해에 장시간이 소요된다고 보고된 바 있다(Chung and Stevens JR, 1993 ; Pazarlioglu, 2005 ; Kumar, 2007). 이외에도 Fenton 산화법, 전기분해법을 이용하여 염색폐수 중 CI Direct Blue 15를 처리하기 위한 시도가 이

투어졌으나, 유지관리비가 많이 소요된다는 단점이 있다(Sun 등, 2009; Kim 등, 2016).

대표적인 고급산화법(Advanced Oxidation Process: AOPs)인 광촉매 처리법은 폐수 중의 CI Direct Blue 15와 같은 유기물질을 강한 산화력을 가지고 있는 OH 라디칼과 O_2^- 을 이용하여 CO_2 , H_2O 형태로 산화·분해시켜 처리하는 방법이다. 기존의 처리방법과 비교하여, 광촉매 산화법은 구조가 단순하여 장치의 설치 및 운전이 용이하고, 2차 처리가 따로 필요하지 않아 경제적이고 효과적인 것으로 보고되고 있다(Godish, 1991; 김연철, 2005; Jon and David, 1997; Jardim et al., 1997).

광촉매 중 TiO_2 는 높은 광활성을 가지고 있으며, 가격이 저렴하고, 광화학적 및 생물학적으로 안정성이 있어 광촉매 산화법에서 일반적으로 이용되고 있다. 하지만 TiO_2 는 3.2 eV의 Band Gap Energy를 가지고 있어 광활성화를 위해서는 빛의 파장을 380nm이하로 제한해야한다는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 금속/금속산화물을 이용하여 Band Gap Energy를 낮추고 광활성에 필요한 파장을 확대하기 위한 연구가 많은 연구자들에 의해서 진행되고 있다(Kim et al., 2014; Kwon, 2000; Sakata et al., 1981).

따라서 본 연구에서는 기존의 광촉매보다 Band Gap Energy를 낮추고 광활성화 파장범위를 확대될 것으로 기대되는 TiO_2 에 AgBr이 도핑된 AgBr/ TiO_2 광촉매를 소성법에 의해 제조하고, 제조된 광촉매의 성능을 파악하고자 하였다. 이를 위하여 소결온도, 조성비율을 달리하며 제작된 AgBr/ TiO_2 광촉매의 흡광도, 결정성 및 구조정보 등의 물리·화학적 특성을 살펴보았다. 그리고 AgBr/ TiO_2 광촉매를 이용하여 가시광영역에서 염색폐수 중 CI Direct Blue 15의 분해 및 재활용 특성을 검토하였다.

II. 문헌연구

2.1. 염색폐수

2.1.1. 염색공정 및 염색폐수의 특성

염색공정은 공정상 섬유에 부착되어 있는 호제와 불순물들을 제거한 후에 각종 염료와 조제를 첨가하여 가공하는 공정에서 많은 물을 사용하게 되어 폐수량이 많이 발생하는 전형적인 용수다소비 업종이다. 또한, 섬유의 형태가 계절이나 유행 또는 소비자의 욕구 등에 따라 변화하고 생산공정도 그에 따라 달라지게 되므로, 염색공정에서 배출되는 폐수는 그 발생량과 특성을 표준화하기 어렵고 폐수처리에 있어서도 최적의 상태를 유지하는데 많은 문제점을 가지고 있다.

염색폐수는 하절기에는 고온이고 강알칼리성으로 전반적인 처리가 힘들고 BOD, COD, 색도 등의 배출농도가 높아 심각하다. 또한 가공에서 발생하는 난분해성물질로 인해 생물학적인 처리에 악영향을 끼치고 있다. 그리고 미생물에 의해 분해속도가 느린 염료 또는 분해가 되지 않는 염료, PVA(polyvinyl alcohol) 등의 호제, TPA(terephthalic acid), EG(ethylene glycol), 염료조제, 산화제 등의 여러 가지 고분자 유기화합물이 함유되어 있어 폐수처리에 어려움이 있다, 이로 인하여 색도제거 문제가 염색폐수의 처리에서 가장 큰 문제라 할 수 있다.

염색가공 산업은 피가공물의 종류 및 가공 종류에 따라 다양한 공정을 채택하고 있고, 제조공정 중 오염물을 많이 배출하는 공정은 호발과정(desizing), 정련(scouring), 표백(bleaching) 및 염색(dyeing)이 대표적이다,

염색가공 공정의 공정별 폐수 발생 특성과 사용약제가 수질에 미치는 영향은 다음과 같다(안경조, 2000).

1) 호발과정(desizing)

염색을 원활하게 하기 위하여 사용된 호제를 제거하는 공정이다. 이때 제거는 산 또는 효소를 이용한다. 염색폐수의 BOD부하 중 이 공정이 차지하는 비율은 상당히 높는데 이는 호제로서 사용하고 있는 전분에서 글루코오스에 의존하고 있기 때문이다. 효소계 호발제의 BOD는 일반적으로 낮다.

2) 정련(scouring)

섬유에 부착 또는 함유하고 있는 불순물을 제거하는 공정이다. 폐수의 수질은 대상섬유에 의해서 상당히 다르고 일반적으로 천연섬유에는 불순물이 다량으로 함유되어 있으므로 높은 BOD, COD, SS를 주지만 합성섬유는 방적, 제직시의 유분이 부착물의 주가 된다. 오타물질은 양적으로는 미미하다.

3) 표백(bleaching)

섬유에 부착해 있는 착색성분을 주로 산화분해에 의하여 제거하는 공정이다. 사용약제는 차아염소산나트륨, 아염소산나트륨, 과산화수소가 널리 사용된다. 약제의 남아 있는 것이나 혹은 산화물이 폐수 중에 혼입할 경우에는 수중생물에 대해서 유해하다.

4) 머스화가공(mercerizing)

고농도의 수산화나트륨용액을 이용하며 대부분은 회수되거나 폐수의 pH

12~13으로 높다. 그러나 폐수는 섬유의 잔재가 SS로 되어 포함되는 정도로 COD,BOD는 낮다.

5) 감량(alkali caustification)

폴리에스테르 섬유가 알칼리 수용액에서 용해하는 것을 이용하여 폴리에스테르 섬유의 표면을 개선하여 격(Silk Acid)와 같은 특성을 부여하는 공정이다. 폐수는 강알칼리성이고 오염부하가 높다. 특히 이 공정 중에서 발생하는 폐수는 생물학적 난분해성 물질이 함유되어 있어 일반적인 폐수처리가 힘들다.

6) 염색(dyeing)

이 공정에서 폐수는 착색되어 있어 염료와 섬유의 염착정도, 염색농도 등에 의해서 다르다. 또 염색방법이나 가공계획에 의해서 시간적으로 변동이 있다. 염색공정폐수의 주된 BOD원은 유기산이나 각종활성제에 의한 것이 크고 염료에 의한 것은 작다. 한편 황화나트륨이나 하이드로설파이트를 사용하는 공정에서는 COD가 높게 되며 또 일부 염색에 사용되는 물질들은 독성이 있어 주의하여야 한다.

7) 가공(finishing)

각종수지, 활성제, 약제, 호료 등을 섬유에 부착시켜 소기의 효과를 발휘시키는 공정이다. 일반적으로 배수량이 극히 적으며 총합폐수 중에 차지하는 비율이 매우 적다.

위에서 설명한 염색공정에서 사용되는 약품과 공정 후 폐수의 성분을 Fig. 2.1에 나타내었다(권혁재, 2006).

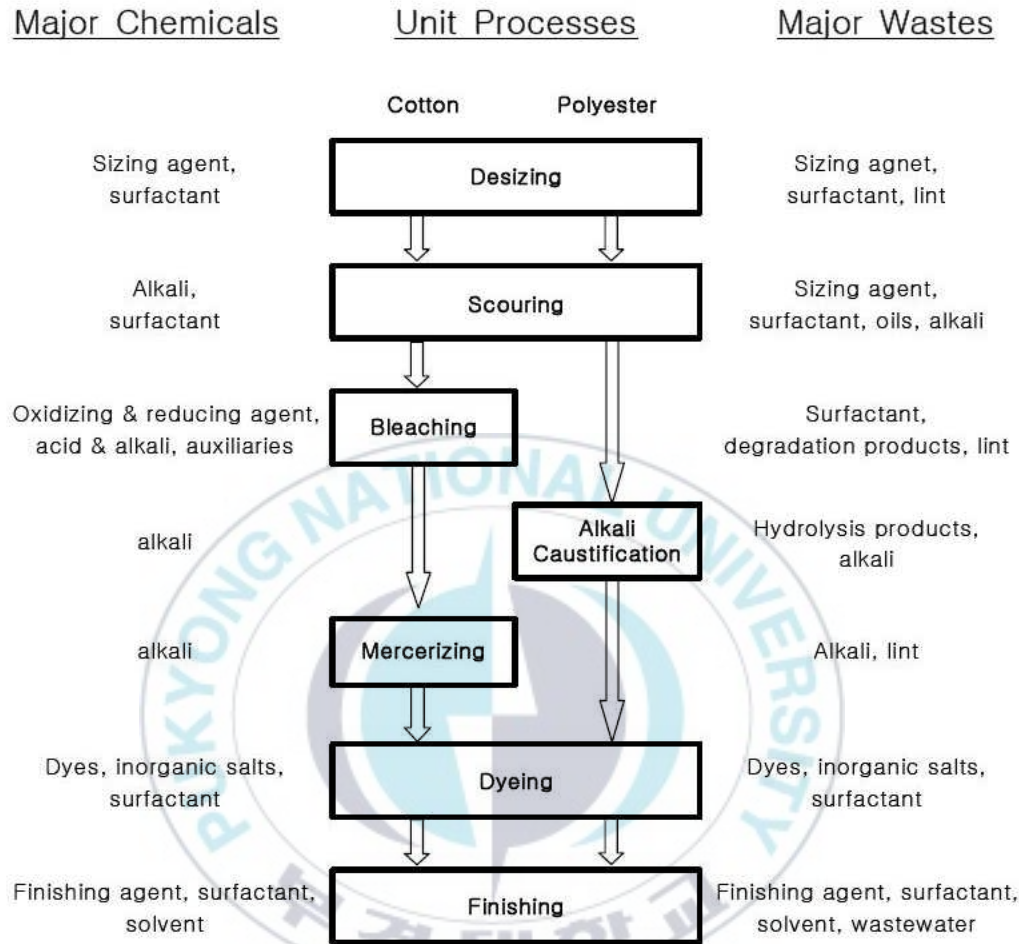


Fig. 2.1. Chemical usage and wastes production from general dyeing processes(Kwon, 2006).

2.1.2. 염료의 종류 및 특성

염료를 분류하는 방법을 여러 가지로 나누지만 발색기구를 기초로 한 화학적 구조에 따른 분류, 염료의 물성 또는 염색성을 기초로 한 염색적 분류가 많이 사용되고 있다. 그러나 폴리에스테르용 아조분산염료, 면섬유용 프탈로시아닌 반응성염료 등과 같이 상기 두 가지 분류법이 동시에 사용되기도 한다. 염색적인 측면에서는 염료의 화학 구조보다는 섬유와 관련된 염색적 특성이 중요하게 고려되므로 응용면에 의한 분류가 유용하다. 따라서 염료를 염색적인 방법에 따라 일반적으로 직접, 산성, 염기성, 매염 염료 등으로 분류하고 있다(정원규 등, 1997 ; 김성훈 등, 2005).

1) 직접 염료

직접염료는 물에 가용성이며 셀룰로오스계 천연섬유에 매개체 없이 직접 염착되는 것이 특징이다. 셀룰로오스계 섬유에 대한 염착은 염료와 섬유간의 수소결합 등에 의한 흡착이어서 세탁에 대한 내구성이 우수하지 않고 특히 아조계의 직접염료는 내광성도 좋지 않아서 후처리를 한다. 화학적으로 거의 아조 화합물로서, 수용성을 가지기 위하여 sulphon 산기($-SO_3H$)를 가지고 있고, $D-SO_3Na$ 의 일반식으로 나타낼 수 있다.

2) 산성 염료

산성 염료는 sulfon기($-SO_3H$), carboxyl기($-COOH$) 등의 산성기를 가지고 있다. 시성식은 $D-SO_3Na$, $D-COONa$ 등으로 표시되는 색소산의 Na염이므로 직접염료와 같이 물에 녹으면 색소 anion으로 되지만 용액의 콜로이드성은 그보다 적고 염료 입자도 작다. 산성염료는 직접염료와 비교하면 분자량이 작고 물에 가용성이고 섬유소계 섬유에 직접 염착성은 없다. 그러나 단백질계 및 polyamide계 섬유에 견뢰한 염색이 되며 염법이

간단하고 색상이 선명한 장점이 있다. 그리고 1864년 P.Griess가 방향족 아민의 디아조화 반응을 발명한 후 많은 산성 아조 염료가 합성되었다.

3) 염기성 염료

염기성 염료는 분자 중에 유리의 $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ 기 등이 산염 또는 염화아염과의 복염으로 가용화되어 있다. 색소 이온은 수용액 중에서 양이온으로 된다. 색조가 선명하고 착색력이 우수하지만 알칼리, 세탁, 내광성이 약해 특수한 용도에 이용된다. 그러나 아크릴섬유의 발전으로 인해 내광성이 좋아졌고 선명한 색상의 아크릴섬유용 염기성 염료가 개발되었다. 이 염료는 아조, 트리페닐아민, 아진계의 염료가 잘 알려져 있다.

4) 매염 염료

매염 염료는 그 구조에 sulfon기를 가지고 있지 않으며 금속과 결합하여 불용성 착염을 만들 수 있는 $-OH$ 기와 이것에 대하여 ortho 위치에 $-OH$, $-NO$, $-COOH$, $-N=N-$ 등의 작용기를 가지고 있다. 물에 불용성이고 그 자신은 섬유에 대한 친화성이 없으나 미리 크롬, 철 등의 금속염으로 매염한 양모, 견 등을 염색시킨다.

2.1.3. 염색폐수처리방법

일반적인 염색폐수 처리방법은 응집 처리, 활성탄 흡착, 화학적 산화, 활성슬러지처리 등을 들 수 있다. 그러나 염색폐수에 함유되어 있는 다양한 성분으로 인하여 개별적인 처리공정으로는 배출수 허용기준을 만족시키기 어려운 실정이다. 염색폐수는 색도와 유기물 농도가 높고 사용되는 염료에 따라 난분해성 물질이 많이 포함된다. 따라서 생물학적 처리로는 제거하기 힘든 난분해성 물질 및 색도유발물질의 처리를 위해 병행하여 운전한다. 염색폐수에 일반적으로 적용되는 처리공정은 다음과 같다(손민기, 2012).

1) 활성탄 흡착

폐수처리에 사용되는 활성탄은 분말활성탄과 입상활성탄, 성형활성탄 등이 있는데, 미세공(micropore)보다는 대세공(macropore)이 발달한 활성탄을 사용하는 것이 더욱 효율적이다. 그러나 활성탄 흡착 단독으로 하는 것보다 모래 여과 등의 전처리를 하여 부유물질 및 용해성 물질의 제거하고, 응집·침전이나 오존산화 등과 병행하여 색도제거를 하는 것이 유리하다. 활성탄 흡착법은 탈색력은 우수하지만 운전비용이 비싸고 재생로 등의 부대설비가 필요하다는 단점을 가지고 있다.

염료의 탈색 효과를 살펴보면 산성염료는 90% 이상의 탈색이 가능하고, 염기성염료와 직접염료는 흡착력이 강하지는 않지만 활성탄 탑을 길게 하면 탈색효율을 50 ~ 70%까지 기대할 수 있다(양용운,1996).

2) 생물학적 처리

염색폐수의 생물학적 처리는 호기성 미생물에 의해 유기물을 흡착, 분해시키는 활성슬러지 공정이 일반적으로 사용된다. 그러나 대부분의 염

료물질이 미생물에 독성을 가지고 있으며, sludgebulking 등의 문제를 유발시킬 수 있어서 염색폐수를 처리하는데 효과적이지 못한 것으로 보고되고 있다(Ahnetal.,1999).

3) 화학적 응집

화학적 응집·침전은 생물학적 처리를 하기 전에 미생물에 독성이 있는 중금속, 염료 등을 제거하므로 유기물 부하를 줄여 생물학적 처리 유출수의 수질개선을 위해 행해진다. 또한 고분자 응집제 등은 색소에 대한 흡착능력이 있어 색도 제거의 효과를 얻을 수 있다(손민기, 2012).

4) 펜톤산화

펜톤산화 공정은 과산화수소(H_2O_2)와 2가 철염(Fe^{2+})의 공존상태에서 반응 중에 생성되는 OH radical($OH\cdot$)의 산화력을 이용하는 공법이다. 1980년대 후반부터 폐수처리에 본격적으로 사용되기 시작하였으며, 최근에는 특히 염색폐수의 난분해성 물질과 색도의 제거를 목적으로 많은 연구와 적용이 진행되고 있다. 펜톤산화법은 산화 공정과 응집 공정의 결합 형태로 COD 제거와 더불어 여러 종류의 염료에 대한 색도 제거에도 효과적인 것으로 보고되고 있다. 색도유발물질은 펜톤공정의 산화반응에 의해 분자의 결합구조가 파괴됨으로서 색을 잃게 되기도 하고 pH 증가를 통한 응집반응으로 착화합물과 함께 침전되어 제거되기도 한다. 하지만 슬러지 발생 증가로 인하여 처리비용이 증가되는 문제점이 있다(양용운, 1996).

5) 고급산화공정(AOPs:Advancedoxidationprocesses)

AOP 산화기술에 관한 연구는 비교적 강한 산화제로 알려진 오존이 분

해되는 과정에서 중간생성물인 OH radical이 수처리에 매우 중요한 역할을 할 수 있음을 알게 되고, 오존의 분해 메커니즘을 이해하게 되면서, 오존분해를 인위적으로 가속화하여 OH radical의 생성을 증가시킴으로써 유기물 분해를 촉진시킬 수 있는 방법을 개발하게 되었으며, 이 방법을 통틀어 고급산화공정(AOPs:advanced oxidation processes)이라 한다. 수처리에 응용될 수 있는 AOP 종류의 예를 들면 다음과 같고 앞으로 다양한 공법개발이 가능하다(손민기, 2012).

- 오존/high pH AOP
- 오존/과산화수소(Peroxone AOP)
- 오존/UV (Photolysis of Ozone AOP)
- 과산화수소의 광분해 (Peroxide/UV AOP)
- 광촉매
- 초음파 조사

이들 AOP의 공통점은 직접 주입한 산화제로부터 처리효과를 기대하기 보다는 생성되는 OH radical에 의존하는 방법이며, 최종 목표는 OH radical의 생성 농도를 극대화 하는 것이다. (손민기, 2012)

2.2. 광촉매

2.2.1. 광촉매 특징

광촉매는 촉매의 일종으로 빛을 받으면 광활성화가 일어나 촉매작용을 일으키는 물질을 말한다. 이러한 광촉매에는 이산화티타늄과 같은 금속 산화물과 복수의 금속을 포함한 복합산화물, CdS와 같은 금속 황화물, 그리고 Si, Ga, As 등이 있다. 이들 모두는 빛을 받으면 전기를 통하므로 광 반도체라 불린다. 전도대(Conduction Band: CB)와 가전도대(Valence Band: VB) 사이의 에너지 차(Band Gap Energy)에 해당하는 에너지를 가진 파장의 빛을 받으면 전자가 전도대로 튀어 올라갈 수 있다(서정민, 2005).

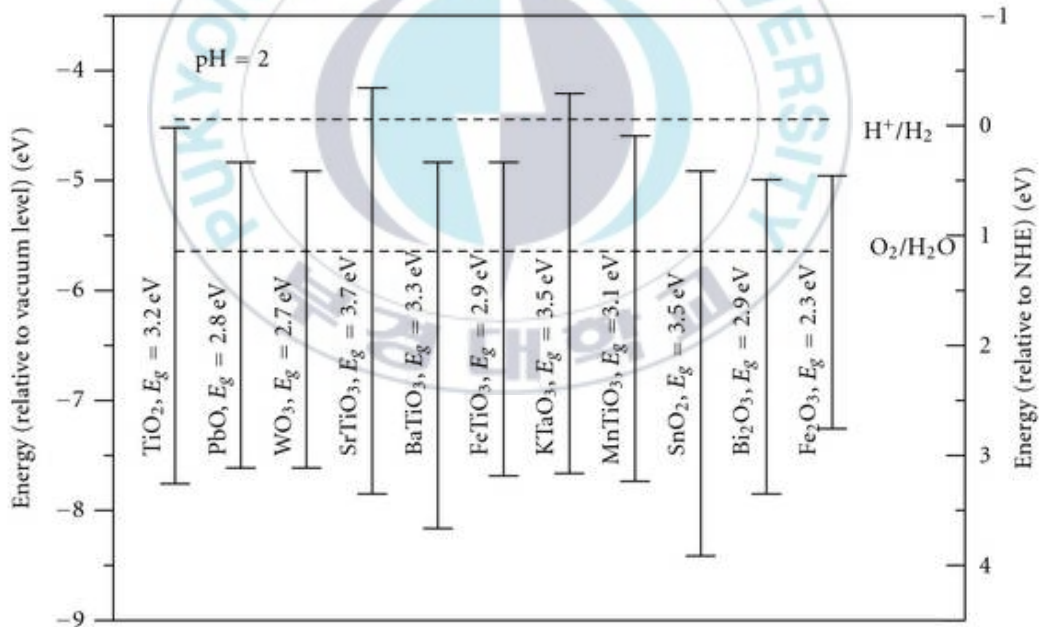


Fig. 2.2. Band Gap Energy of various semiconductor photocatalytics (Chandra, 1985).

Band Gap Energy는 반도체에 따라 변화가 크며, 주요 반도체의 Band Gap Energy를 Fig. 2.2 에 나타내었다. 태양광의 파장을 고려하면 4.1 eV 보다 작은 Band Gap을 가진 반도체는 태양광을 이용할 수 있다. 종축은 환원(수소생성)과 산화(산소생성)의 전위를 나타내고 있으며, 반도체 전도대의 전위가 수소생성전위보다 크면 수소생성이, 가전도대가 산소생성전위보다 작으면 산소생성을 할 수 있다는 의미이다. 그리고 가전도대의 깊이는 그 반도체의 산화력 세기를 나타내며 전도대의 높이는 환원력 세기를 나타내며, 환경오염물질 분해나 처리는 광촉매의 산화력이 중요하다(서정민, 2005).



2.2.2. TiO_2 광촉매의 물리적 특성

광촉매 중 TiO_2 는 지구상의 암석 등 지각을 구성하는 주요 구성 성분이다. 그 양이 풍부하여 가격이 싸고, 화학적으로 매우 안정하며 중독성과 발암성이 없는 안전한 물질로서 광촉매의 원료로 많이 사용되고 있다. TiO_2 는 Anatase, Rutile, Brookite 총 3가지 결정형이 있다. 생성온도가 낮은 Anatase는 온도 전체 범위에서 준안정상이고, 생성온도가 높은 Rutile은 안정상이다. 하지만, Brookite의 경우 불안정하여 합성을 하는 것조차 어렵다. 일반적으로 Anatase, Rutile 두 가지의 결정상을 사용한다. Anatase는 온도를 높이면 Rutile로 상전이하게 된다. 이때 전이된 TiO_2 의 온도를 낮추어도 다시 Anatase로 돌아오지 못한다. 이 전이되는 온도는 400~650°C 정도로 일정하지 않은 것으로 보고되고 있다(Shin, 2006). Table 2.1 은 TiO_2 의 구조에 따른 물리적 성질을 비교하였다.

Anatase는 3.2 eV의 Band Gap Energy를 가지고 있으며, Rutile은 3.0 eV의 Band Gap Energy를 가지는 n형 반도체이다. 그러나 일반적으로 Anatase가 Rutile 보다 광활성이 좋아 분해능이 좋다고 보고되고 있다. 이는 구조차이로 인해 비표면적이 Anatase가 Rutile보다 크기 때문이라는 연구 결과가 있다(Arma et al, 2000).

Fig. 2.3을 보면 두 결정상은 티나늄 이온 하나에 산소 이온 6개가 결합된 형태라는 공통점을 가지고 있지만 서로 다른 구조를 가지고 있다. Anatase상은 뒤틀려 대칭성이 떨어지는 구조로 결정단위가 꼭지점으로 연결된 결정 모양이지만 Rutile상은 미세하게 뒤틀린 구조로 결정단위가 모서리끼리 연결되어 있다. 이러한 차이로 인해 광활성 및 안정성에서 차이가 난다(Watts, 1995 ; Gratzel and Rotzinger, 1985).

Table 2.1. Physical properties of TiO₂ (Kim, 2005)

Crystal form	Anatase	Rutile	Brookite
Crystal system	Tetragonal system	Tetragonal system	Orthorhombic system
Density (g / cm ³)	3.90	4.27	4.13
Refractive index	2.52	2.72	2.63
pH	5.5–6.2	7.0–7.5	5.5–6.0
Specific heat (cal/°C · g at 25°C)	0.169	0.169	–
Thermal conductivity (cal · °C/cm · sec)	0.430	0.148	–
Electric conductivity (mho/cm)	10 ¹⁴ –10 ⁸	10 ¹³ –10 ¹⁴	–
Permittivity	48	114	–
Fusion welding (°C)	1825	1825	1825

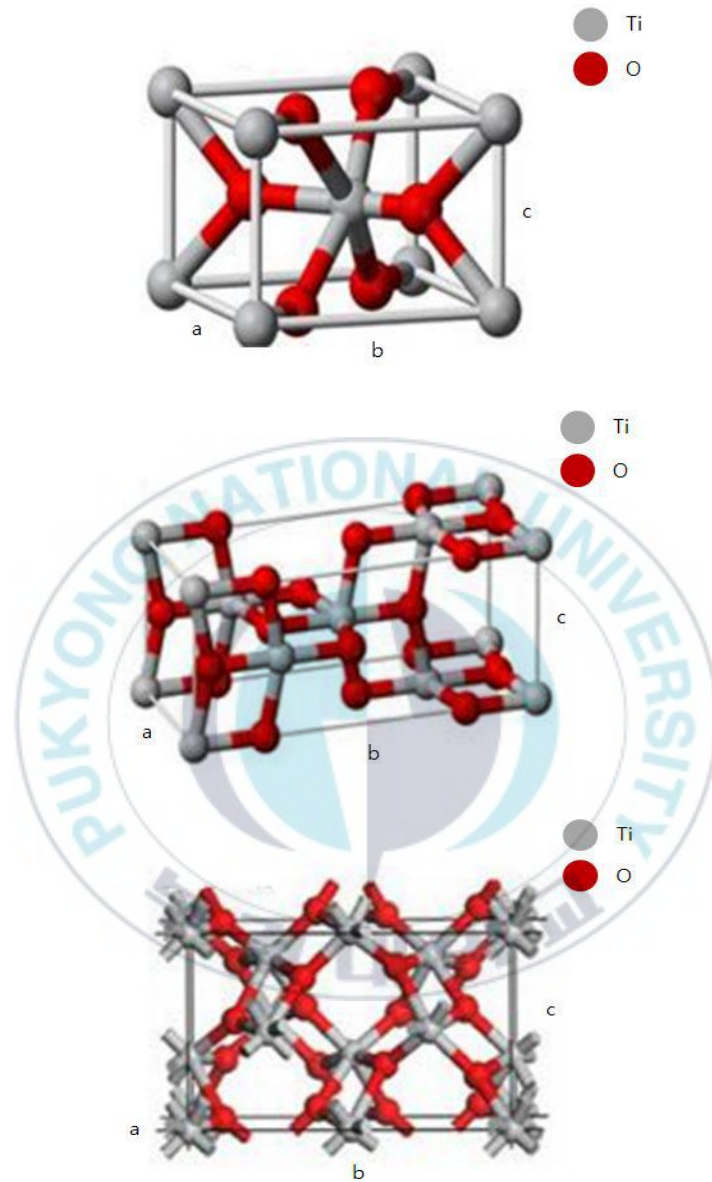
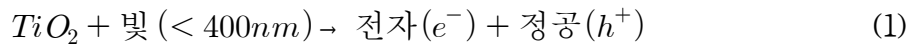


Fig. 2.3. The crystal structure of TiO_2 (Choi, 2015).

2.2.3. 광촉매 산화의 기본 과정

TiO₂를 이용한 광촉매 산화 반응의 메커니즘은 다음과 같다.

Band Gap Energy보다 큰 에너지를 가지는 빛을 반도체가 받으면 가전도대에 있던 전자가 전도대로 튀어올라가 가전도대에는 +전하만 남게 되는데 이것을 정공(Hole: H⁺)라 부른다.



이때 형성된 전자와 정공이 유리되어 있는 시간은 매우 짧아서 겨우 수십피코초(1조분의 1초) 내지 200~300나노초(10억분의 1초)로 추정되고 있다. 전자는 TiO₂ 내에 있는 Ti⁴⁺과 결합하여 Ti³⁺(Ti⁴⁺ - e⁻)의 형태로, 정공은 TiO₂ 표면격자 산소인 O²⁻와 결합하여 O⁻(O²⁻ - h⁺)형태로 존재하고 있는 것으로 추정된다.

Fig. 2.4 는 전자와 정공의 형성을 모식적으로 표현하여 나타내었다(서정민, 2005).

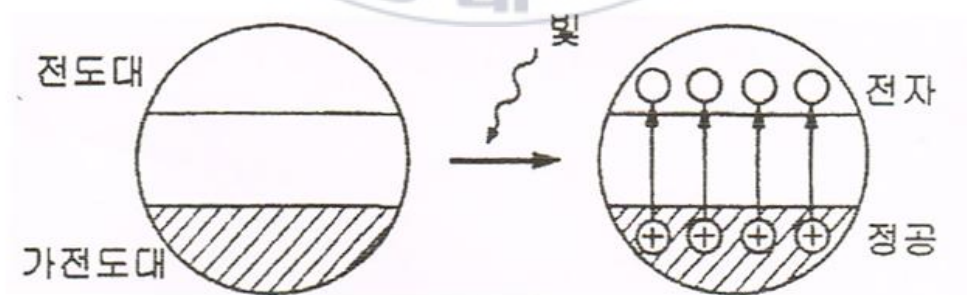


Fig. 2.4. The formation of electron and hole on TiO₂ photocatalyst(Seo, 2005).

전자에 의한 반응은 광촉매 표면에 생성된 전자가 공기 중의 산소 분자(O_2)와 결합하면 O_2^- 를 생성하고, 수소이온(H^+)과 결합하면 수소원자가 된다.



단지, O_2 와 H^+ 의 전자와의 결합가능 정도(전자친화력)를 생각하면, O_2^- 가 생성되기 쉽기 때문에 O_2 가 없을 경우에만 H 가 생성된다.

O_2^- 는 다시 수소원자와 반응하여 $HO_2 \cdot$ 를 형성한다.



전자는 결합 상대를 환원시키지만, 정공은 결합 상대를 산화시킨다. 물이 결합 상대가 될 경우에는 $OH \cdot$ 이 생긴다.



또한, 반도체를 형성하고 있는 O^{2-} 와 반응하여 O^- 나 O_3^- 가 생기기도 하며, e^- 와 O_2 에서 생긴 O^{2-} 또는 O^- 와 반응해서 원자상태의 산소(O)가 생길 때도 있다.





결과적으로 전체 반응은 (10)과 같으며, Fig. 2.5에 나타내었다(서정민, 2005).

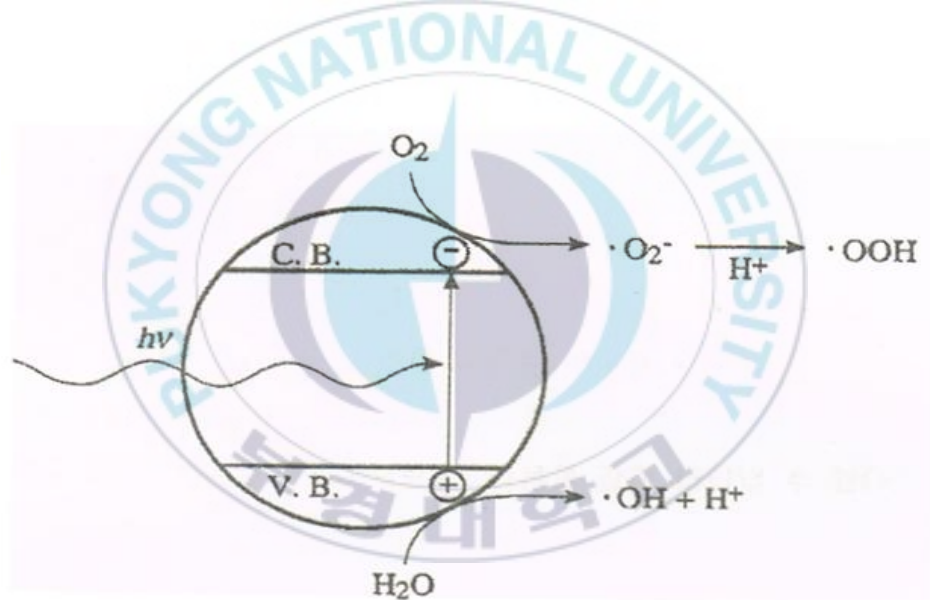
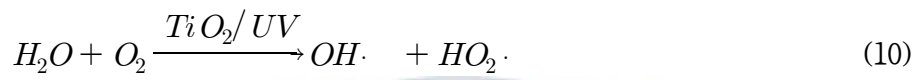


Fig. 2.5. Reaction mechanism of the formation of radicals as oxidizing agents on TiO₂ photocatalyst(Seo, 2005).

2.2.4. 금속화합물/TiO₂ 광촉매의 특성

광촉매 TiO₂는 3.2 eV 이상의 에너지로 385nm 부근의 자외선 영역의 파장에서 활성화가 이루어진다. 실제 태양광에 포함된 자외선은 약 5%이고, 실내에서는 태양광의 조사가 잘 이루어지지 않아 사용하는데 문제점이 있다. 어디서든 태양광을 효율적으로 이용할 수 있게 된다면 광촉매의 경제력은 상승할 것이다. 또한, 태양광이 도달하지 못하는 실내, 실외에서도 가시광선 영역인 형광등이나 백열등, LED 등을 사용하기 때문에 가시광 촉매의 개발이 필요하다.

가시광 촉매는 금속/금속화합물 도핑, 비금속 도핑 등 연구가 진행되고 있으며, 개발되고 있다. 비금속 도핑에는 urea와 L-lysine를 이용해 도핑하여 제조한 광촉매(최이찬, 2015)와 질소를 도핑하여 제조한 광촉매(Kang et al., 2012), 염료를 흡착시켜 제조한 광촉매(문정우 등, 2003) 등을 사용한 연구들이 보고되고 있다. 그리고 금속/금속화합물 도핑에는 Ag 및 Ce를 도핑하여 제조한 광촉매(Lee et al., 2014)와 CeO₂를 도핑하여 제조한 광촉매(Randeep et al., 2015), CdZnS를 도핑하여 제조한 광촉매(Lee et al., 2017) 등을 사용한 연구들이 보고되고 있다.

금속/금속화합물 도핑에는 Cu, Ni, Cr, Mn, Nb, Fe, Au, Ag 등과 같은 전이금속류를 사용한다. 금속이 도핑된 광촉매는 전자가 금속으로 이동하면서 전자-정공 재결합이 지연된다(Kobwittaya et al., 2014). 금속이 도핑된 TiO₂는 도핑되지 않은 TiO₂보다 파장이 큰 빛에너지를 흡수할 수 있는 적색편이(red shift)가 일어난다. 하지만 금속 도핑은 각각의 최적 농도가 있어 최적 농도 이상으로 도핑할 경우 재결합이 증가해 광촉매 활성도가 감소한다. 따라서 금속 도핑은 최적 농도에 맞춰 도핑하여야 한다(소지양, 2011).

Ⅲ. 실험재료 및 방법

3.1. 염료폐수 제조

본 실험에서는 diazo 화합물인 CI Direct Blue 15가 함유된 염료로 Sigma-Aldrich사에서 구입해서 사용하였다. Fig. 3.1. 은 CI Direct Blue 15의 구조식과 UV-visible spectra를 나타내었다. CI Direct Blue 15를 분해할 경우 구조에서 결합력이 가장 약한 azo 고리가 먼저 깨지게 되고 더 많은 에너지가 가해지면 CO_x , SO_x , NO_x 등과 H_2O 로 완전히 산화분해된다.

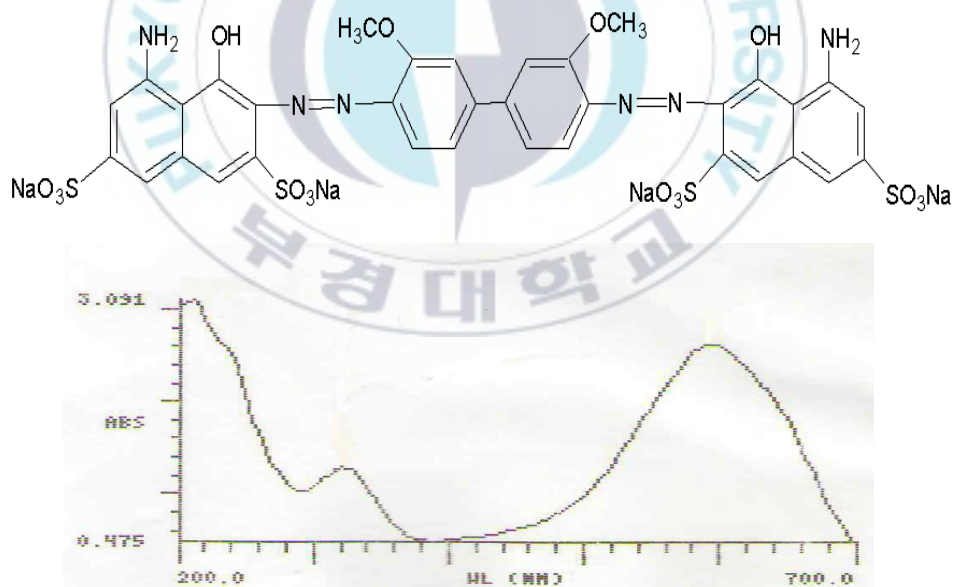


Fig. 3.1. CI Direct Blue 15 of the structural formula (chemical class: diazo, C.I. constitution No.: 24400, M.W. = 992.8 g/mol) and UV-visible spectra (Park, 2010).

염료폐수의 농도는 100ppm으로 제조하였다. 100ppm으로 제조된 CI Direct Blue 15 용액의 흡광도는 UV-visible spectrophotometer(UVmini-1240, SHIMADZU, 일본)로 598 nm에서 측정하였을 때, 2.144의 값이 나왔다.



3.2. AgBr/TiO₂ 광촉매 제조

본 실험에 사용된 광촉매는 높은 광활성을 갖고, 가격이 저렴하며, 광화학적 및 생물학적으로 안정성이 있는 물질인 TiO₂를 선정하였다. TiO₂는 분말 상태로 JUNSEI사의 Titanium(IV) oxide, anatase form(CAS No. 13463-67-7)을 사용하였다. 그리고 AgBr을 도핑물질로서 선정하였는데 이는 KOJIMA사의 AgNO₃(CAS No. 7761-88-8)과 JUNSEI사의 KBr(CAS No. 7758-01-2)를 이용하여 제조하였다. AgBr은 다른 물질이 생성되지 않도록 DI Water를 이용하여 각각 수용액으로 만든 후 혼합시켜 침전생성물인 AgBr을 여과 및 세척을 한 후에 100℃ 건조로에서 건조를 통해 순수한 AgBr을 제조하였다.

AgBr/TiO₂의 제조방법을 Fig. 3.2.에 나타내었다. AgBr/TiO₂는 TiO₂에 AgBr을 도핑한 것으로 위의 방법에 의해 제조된 AgBr과 TiO₂(anatase form)을 mixing한 후 powdering하여 400~600℃로 준비된 furnace(CT-DMF3, CORETECH, Korea)에 넣어 4시간 소결한다. 그 후 빛이 조사되지 않는 곳에서 Silica gel이 채워진 Desiccator을 이용하여 상온까지 온도를 낮추고 powdering하여 제조하였다. 본 실험에서 사용한 AgBr/TiO₂를 Table. 3.1에 나타내었다.

Table 3.1. Conditions of Visible-Light Catalyst

Condition	Value
Sintering Temperature	400℃, 500℃, 600℃
Fraction of the AgBr in a AgBr/TiO ₂	25%, 50%, 75%

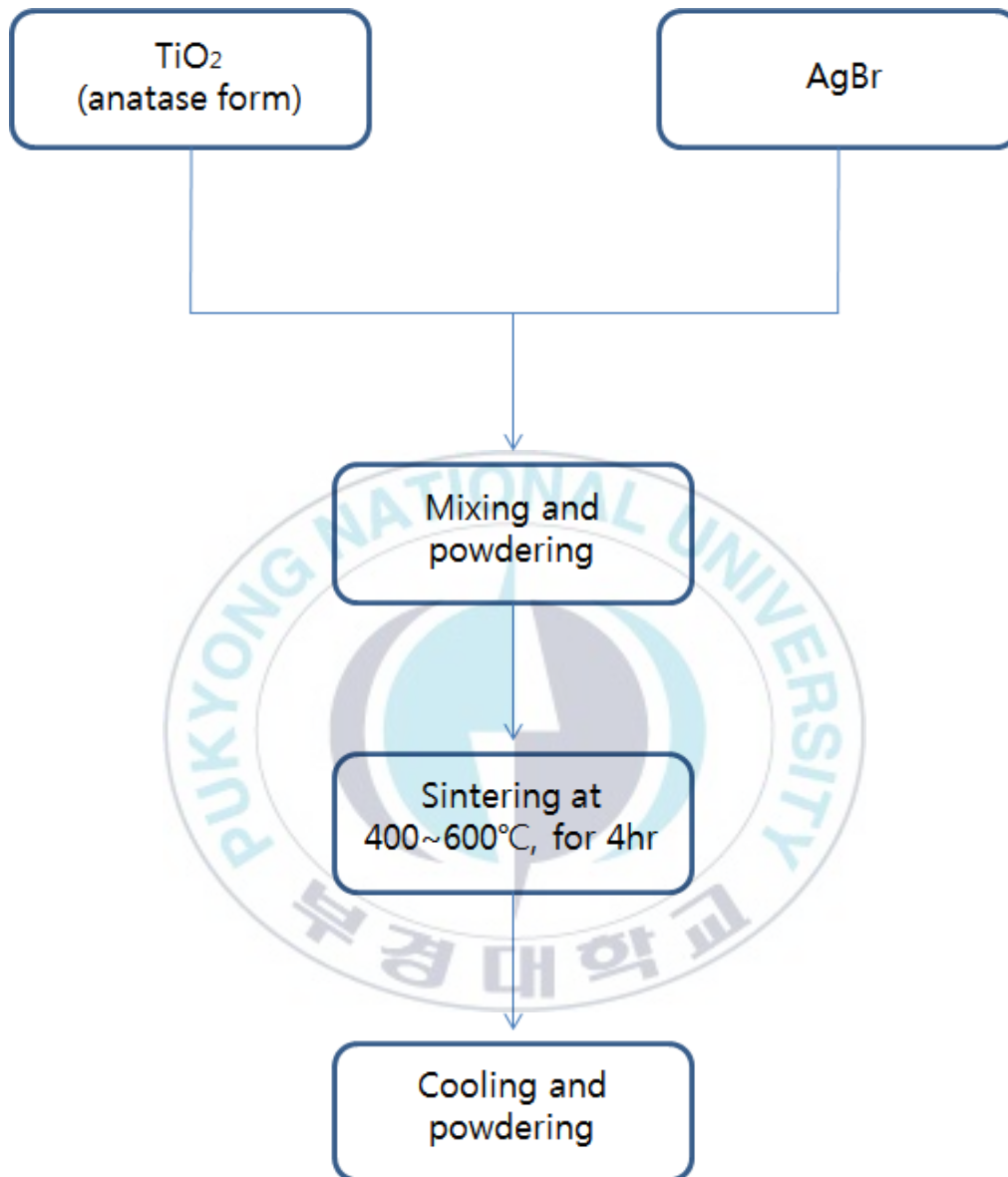


Fig. 3.2. Procedure of AgBr/TiO₂ prepared by sintering process.

3.3. 실험장치 및 방법

본 연구에서 이용된 실험장치의 개략도를 Fig. 3.3에 나타내었다. 가시광촉매의 균일한 농도를 유지하기 위해 자석 교반기를 사용해 가시광촉매를 넣은 용액을 500 rpm으로 교반하였다. 가시광선 광원으로 451 nm의 주 피크를 갖는 LED Lamp(NHB100W-AC, NC LED, Korea)를 사용하였다. Fig. 3.4.에 사용한 LED Lamp의 파장과 세기를 나타내었다. 또한, 적외선 온도계(MS, OPTRIS, Germany)를 사용하여 염료폐수의 온도를 측정했다.

먼저, 100 ppm으로 제조된 염료폐수를 알루미늄 호일로 감싸서 빛이 조사되지 않게 보관하였다. 100 ppm으로 제조된 염료폐수 100 mL와 Table. 3.1의 조건으로 만든 가시광 촉매, TiO_2 및 AgBr을 각각 250 mL 비커에 0.5 g 넣고 자석 교반기를 이용해 암실에서 30분간 반응시켜 반응물의 흡탈착 평형을 시켰다. 이 용액들을 피펫으로 4 mL를 취하여 원심분리기에 넣어 4000 rpm으로 분리 후 상등액을 UV cell에 넣어서 UV-visible spectrophotometer (UVmini-1240, SHIMADZU, Japan)을 이용하여 흡광도를 측정하였다. 그 후 LED Lamp를 이용하여 빛을 조사하면서 180분간 반응시킨 후 용액들을 피펫으로 4 mL를 취하여 원심분리기에 넣어 4000 rpm으로 분리 후 상등액을 UV cell에 넣어서 UV-visible spectrophotometer (UVmini-1240, SHIMADZU, Japan)을 이용하여 흡광도를 측정하였다. 소결온도(400°C, 500°C, 600°C), AgBr/ TiO_2 중 AgBr의 질량분율(25%, 50%, 75%)와 가시광촉매 주입량(0.25 g, 0.5 g, 0.75 g, 1.0 g, 1.5 g)의 조건에 따라 실험을 진행하고 재사용 실험을 진행하였다.

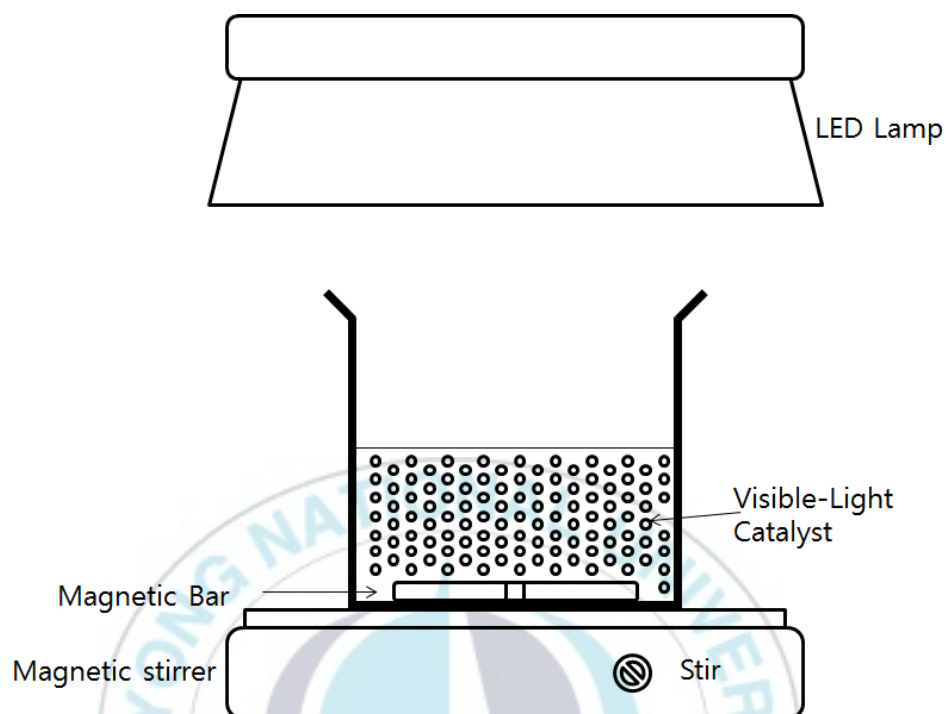


Fig. 3.3. Schematic of the experimental apparatus used in this study.

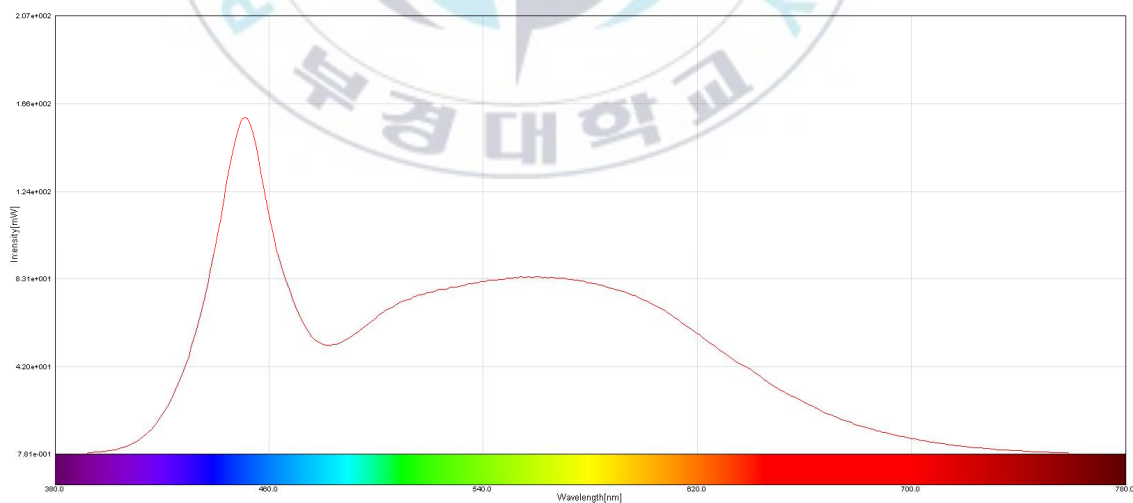


Fig. 3.4. Spectrum of LED Lamp.

3.4. 분석방법

AgBr/TiO₂ 광촉매 제작 후 광촉매의 온도변화에 따른 구조의 정보를 얻기 위해 X-선 회절분석기인 XRD(X'Pert-MPD System, PHILIPS, Netherlands)를 이용하였고, 정확한 질량분율을 확인하기 위해서 XRF(XRF-1800, SHIMADZU, Japan)을 이용하였다. 그리고 AgBr/TiO₂ 광촉매의 입자형태 및 크기 관찰, EDS를 이용한 미세표면의 구성 원소의 정성 및 정량분석을 위해 SEM(S-2400, HITACHI, Japan)을 사용하였다. 또한 제조된 촉매들의 흡광특성을 알아보기 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS, Varian Cary 100)를 이용하여 측정하였으며, 촉매의 분광학적 특징을 살펴보기 위해 Photoluminescence spectrometer (PL, RPM2000, Accent optical technologies, Germany)를 사용하였다.

UV-visible spectra는 Fig. 3.1에서 나타난 것과 같이 순수한 CI Direct Blue 15의 특징적인 피크는 598 nm에서 나타난다(박현정, 2010). 따라서 CI Direct Blue 15의 분해효율을 알아보기 위해 UV-visible spectrophotometer(UVmini-1240, SHIMADZU, Japan)로 598 nm에서 흡광도를 측정하여 CI Direct Blue 15의 분해효율을 다음과 같이 구하였다.

$$Decomposition\ efficiency = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (3.1)$$

여기서, A_0 : 염색폐수의 초기 흡광도 (ABS)

A_t : 시간 t 에서 염색폐수의 흡광도 (ABS)

IV. 결과 및 고찰

4.1. AgBr/TiO₂ 광촉매의 특성

4.1.1. AgBr/TiO₂ 광촉매의 흡착특성

CI Direct Blue 15는 염료 농도에 따라 흡광도가 비례하는 것으로 알려져 있다(박현정, 2010). 따라서 이후 염료 농도와 분해효율은 598 nm에서 흡광도를 측정하여 구하였다.

본 실험에서 제조된 AgBr/TiO₂ 광촉매의 흡착특성을 파악하고자 하였다. 염료폐수의 처리 전 흡광도와 처리 후 흡광도를 측정하여 흡착효율을 계산한 것을 Table. 4.1에 나타내었다. AgBr/TiO₂ (0/1), 즉 TiO₂와 AgBr/TiO₂ (1/0), 즉 AgBr 및 1:1 비율로 혼합하여 500℃에서 소결한 AgBr/TiO₂ (0.5/0.5) 모두 처리 전 흡광도는 2.144였고 처리 후 흡광도 역시 2.144로 흡광도의 변화가 없었다. 이 결과로부터 본 실험에서 사용한 AgBr/TiO₂ 광촉매의 흡착효율은 0%로 광촉매에 의한 분해 및 흡착은 일어나지 않았다.

Table 4.1. Adsorption efficiency by photocatalyst

Photocatalyst	Absorbance		Adsorption Efficiency (%)
	Before Treatment	After Treatment	
AgBr/TiO ₂ (0/1)	2.144	2.144	0 %
AgBr/TiO ₂ (1/0)	2.144	2.144	0 %
AgBr/TiO ₂ (0.5/0.5)	2.144	2.144	0 %

4.1.2. 가시광선 영역에서 광촉매 유무에 따른 분해효율

TiO₂와 AgBr 및 1:1 비율로 혼합하여 500℃에서 소결한 AgBr/TiO₂가 가시광선 영역에서 광분해 효율이 있는지 알아보고자 실험한 결과를 Fig. 4.1.에 나타내었다. 먼저 AgBr/TiO₂ 광촉매를 넣지 않은 상태에서 염료폐수의 광분해 특성은 나타나지 않았다. AgBr/TiO₂ (0/1), 즉 TiO₂의 경우에도 500분 동안 흡광도가 유지되었다. 이를 통해 AgBr/TiO₂ (0/1)은 본 실험에서 사용한 LED Lamp, 즉 가시광선 영역에서는 광분해 특성이 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 TiO₂의 Band Gap Energy가 3.2 eV이기 때문이다. AgBr/TiO₂ (1/0), 즉 AgBr은 500분 동안 빛을 조사하였을 때 약 83 %의 분해효율을 보였다. 이는 AgBr이 2.5 eV의 Band Gap Energy를 가지고 있어서 가시광선 영역에서도 광분해 특성이 일어나기 때문이다. 1:1 비율로 혼합하여 500℃에서 소결한 AgBr/TiO₂는 500분 동안 빛을 조사하였을 때 약 88 %의 분해효율을 보이며 가시광선 영역에서도 광분해 특성을 나타냈다. 이는 TiO₂가 AgBr과 같은 금속화합물이 도핑되면서 광촉매의 흡수 스펙트럼이 가시광선 영역대로 확장되기 때문이다(C. Suwanchawalit et al., 2012). 그리고 1:1 비율로 혼합하여 500℃에서 소결한 AgBr/TiO₂는 TiO₂와 AgBr보다 광분해 속도가 빨랐다. 이는 TiO₂ 표면에 나노금속이 도핑되면 나노금속은 낮은 페르미준위에 의해 분리된 전자의 임시 저장소 역할을 하게 되어 전자(e⁻)-정공(h⁺)쌍 (electron-hole pair, EHP)의 분리효율을 향상시켜 주었기 때문이다(A. L. Linsebigler et al., 1995; D. Yang et al., 2009).

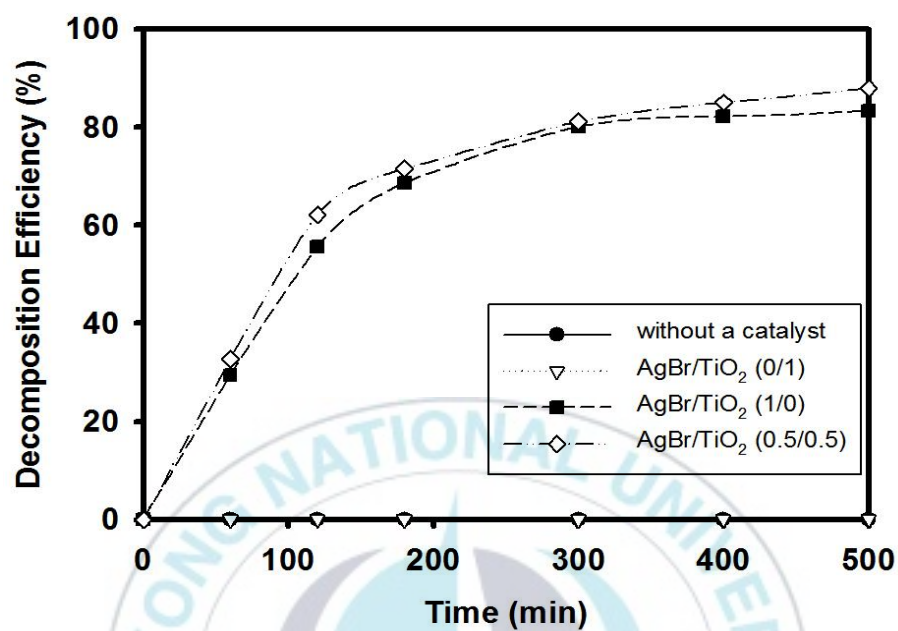


Fig. 4.1. Comparison of decomposition efficiency between each photocatalyst types. Sintering temperature = 500 °C. Dosage of AgBr/TiO₂ = 5 g/L.

4.1.3. 소결유무에 따른 AgBr/TiO₂의 특성비교

본 실험은 단순혼합하여 만든 AgBr/TiO₂ 광촉매와 소결한 AgBr/TiO₂ 광촉매의 분해효율을 알아보고자 하였다. 단순혼합하여 만든 AgBr/TiO₂ 광촉매는 AgBr 0.25g과 TiO₂ 0.25g을 혼합하여 사용하였고 소결한 AgBr/TiO₂ 광촉매는 1:1 비율로 혼합하여 500℃에서 소결하여 0.5g을 사용하였다. AgBr과 TiO₂를 단순혼합하여 만든 AgBr/TiO₂ 광촉매와 1:1 비율로 혼합하여 500℃에서 소결한 AgBr/TiO₂의 분해효율을 Fig. 4.2.에 나타내었다. 180분 동안 빛을 조사하였을 때 소결한 광촉매는 약 71%의 분해효율을 보였고, 단순혼합하여 만든 광촉매는 약 43%의 분해효율을 보였다. 소결한 광촉매의 경우 4.1.2.절에서 설명한 것처럼 금속화합물이 도핑되어 TiO₂의 흡수 스펙트럼이 가시광선 영역대로 확장되기 때문에 가시광촉매 특성을 보이고, 단순혼합하여 만든 광촉매의 경우 AgBr이 TiO₂에 영향을 주지 않아 AgBr만 가시광촉매 특성을 보인 것으로 판단된다.

Fig. 4.3.은 단순혼합하여 만든 광촉매와 AgBr만 0.25g 사용한 실험결과이다. AgBr만 0.25g 사용한 경우 약 47%의 분해효율로 AgBr 0.25g과 TiO₂ 0.25g을 단순혼합하여 만든 광촉매보다 높은 분해효율을 보인다. 이는 단순혼합의 경우 가시광선 영역에서 광분해 특성이 없는 TiO₂가 광분해 특성이 있는 AgBr이 빛을 받는 것을 방해하기 때문이라고 판단된다.

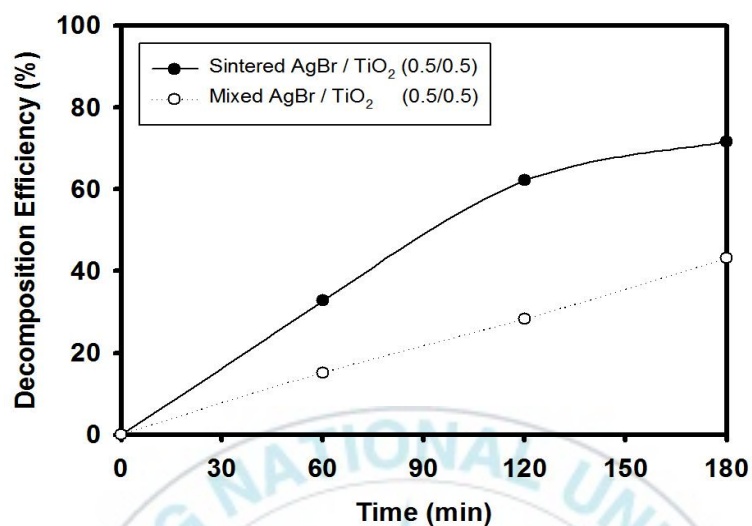


Fig. 4.2. Decomposition efficiency with and without sintering.
Sintering temperature = 500 °C. Dosage of AgBr/TiO₂ = 5 g/L.

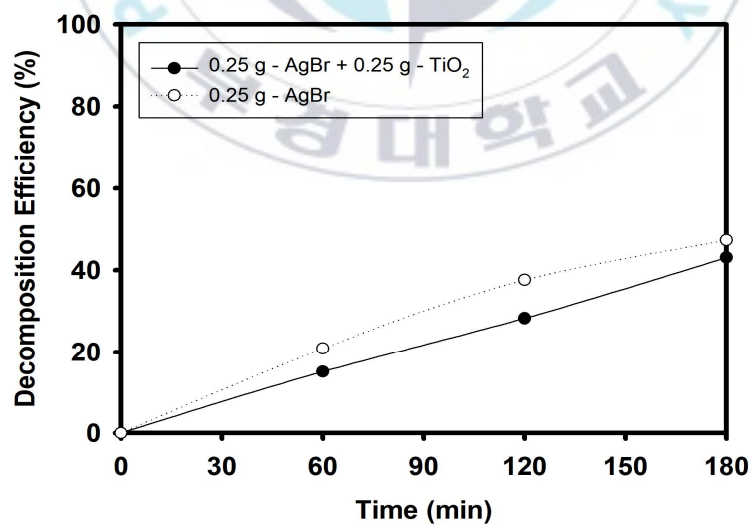


Fig. 4.3. Decomposition efficiency with and without TiO₂.

4.1.4. AgBr/TiO₂의 XRD, XRF 분석결과

TiO₂(anatase form), TiO₂(Rutile form), 400°C, 500°C, 600°C 에서 1:1 비율로 혼합하여 소결된 AgBr/TiO₂의 결정구조를 파악하기 위하여 XRD 분석을 하였다. Fig. 4.4.은 X-선 회절 패턴을 도시한 것이다.

분석결과, 소결하여 제조된 광촉매는 모두 XRD 패턴이 거의 동일하였다. AgBr의 (2 0 0), (2 2 0) 결정구조를 나타내는 피크가 관찰되었고, TiO₂(anatase form)의 (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5) 결정구조를 나타내는 피크가 관찰되었고, TiO₂(Rutile form)의 (1 1 0), (2 1 1) 결정구조를 나타내는 피크는 관찰되지 않았다. 이를 통해 400°C, 500°C, 600°C 에서 소결한 광촉매는 TiO₂(anatase form)의 결정구조가 유지되는 것을 알 수 있다. 한편, 400°C 까지는 TiO₂(anatase form)이 유지되고 600°C 에서는 TiO₂(anatase form)와 TiO₂(Rutile form)로 혼재되어 있는 Lim 등 (2010)의 결과와는 다르다. 그 이유는 본 실험에서는 4시간 동안 소결한 반면에 Lim 등 (2010)은 24시간 동안 온도를 유지하여 만들어 TiO₂(anatase form) 구조가 TiO₂(Rutile form)로 변환되었기 때문이다. 이는 Nagase 등 (1999)에서 TiO₂(anatase form)는 처리 시간 및 온도가 증가하면 TiO₂(Rutile form)로 변환된다는 것과 동일하다. 그리고 Shin (2006)은 TiO₂(anatase form)가 TiO₂(Rutile form)로 전이하는 전이온도는 400~650°C 정도로 일정하지 않다고 하였는데 그 이유는 위에서 언급한 바와 같이 처리 시간과 온도를 같이 고려하여야 하기 때문이다.

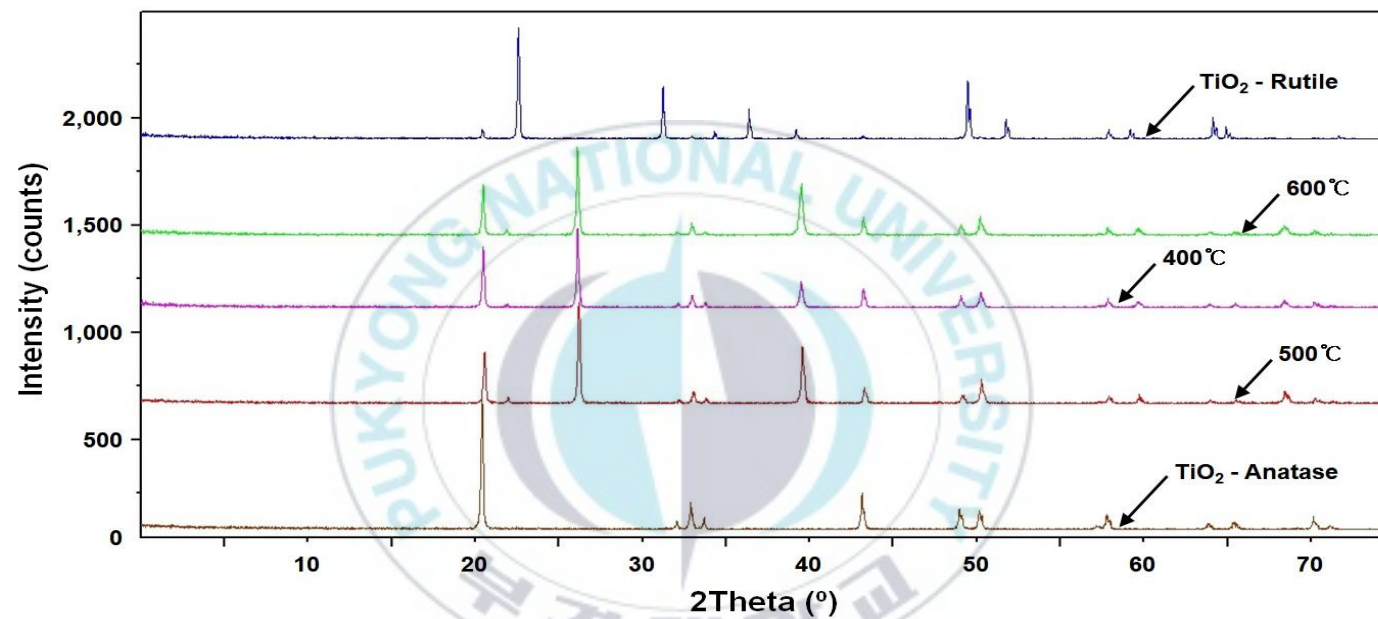


Fig. 4.4. XRD pattern of AgBr/TiO₂ (0.5/0.5) and TiO₂(anatase form, rutile form).

500℃에서 소결하여 제조된 광촉매의 Patten List를 Fig. 4.5에 나타내었다. 500℃에서 소결하여 제조된 광촉매의 경우 TiO_2 (Brookite form)의 (2 1 0), (1 1 1), (2 1 1) 결정구조를 나타내는 피크가 일부 관찰되었다. 이는 500℃에서는 TiO_2 (anatase form)와 TiO_2 (Brookite form)로 혼재되어 있는 것으로 보여진다. TiO_2 (Brookite form)의 Band Gap Energy는 3.1~3.4 eV 사이로 보고되고 있다(Li et al., 2007; Koelsch et al., 2004). D Reyes-Coronado 등 (2008)의 실험결과에서 TiO_2 (Brookite form)의 Band Gap Energy는 3.13 eV로 TiO_2 (Rutile form)의 Band Gap Energy인 3.0 eV와 TiO_2 (anatase form)의 Band Gap Energy인 3.2 eV 사이에 위치하며 510 nm보다 작은 파장에서 TiO_2 (Brookite form)의 흡수계수는 TiO_2 (anatase form)의 흡수계수보다 크다고 보고되고 있다. Lim 등 (2010)과 Kandiel 등 (2010)의 실험결과에서 TiO_2 (anatase form)와 TiO_2 (Rutile form)의 혼합상 구조에 의한 시너지 효과에 의해 광촉매 효율이 높아진다고 보고되고 있다. 따라서, 본 실험에서도 500℃에서 소결하여 제조한 광촉매의 경우 TiO_2 (anatase form)와 TiO_2 (Brookite form)의 혼합상 구조에 의한 시너지 효과에 의해 광촉매 효율이 높아질 것으로 기대된다.

AgBr과 TiO_2 를 단순히 질량비로 1:3, 1:1, 3:1로 혼합하여 500℃에서 소결한 광촉매를 XRF 분석하였다. XRF 분석결과는 Table. 4.2에 나타내었다. 다음 결과를 보면 모두 질량비와 유사한 것을 알 수 있다.

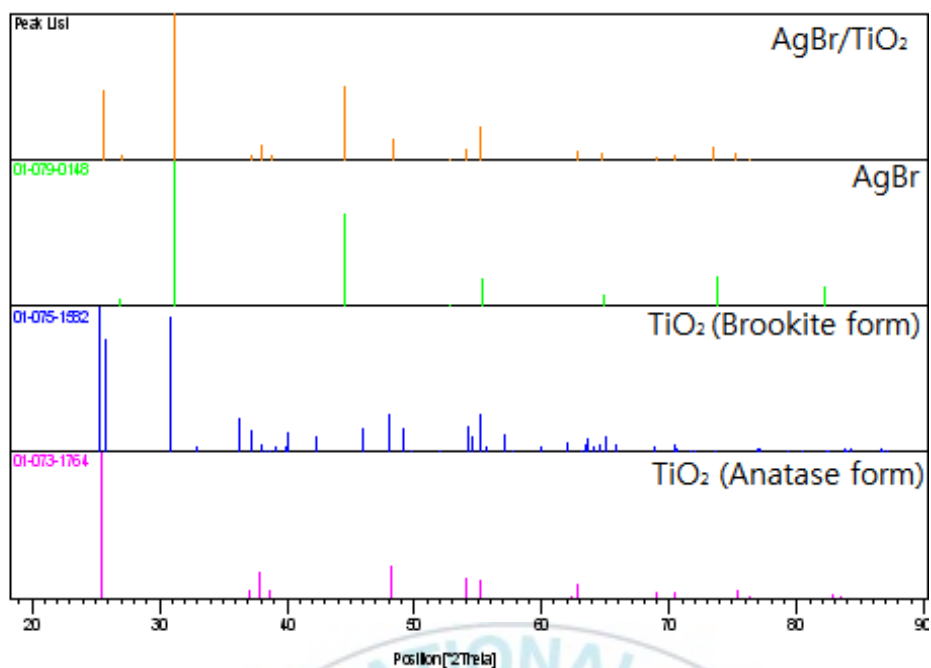


Fig. 4.5. Pattern list of AgBr/TiO₂ (0.5/0.5), sintered at 500°C.

Table. 4.2 XRF result for mass Ratio of AgBr/TiO₂

Analyte	Quantitative Result		
	Mass Ratio of AgBr/TiO ₂		
	1:3	1:1	3:1
Ag	12.63	28.36	39.54
Br	11.33	20.51	34.72
Ti	75.46	50.56	25.74

4.1.5. FE-SEM/EDS 분석결과

AgBr과 TiO_2 를 1:1 비율로 단순 혼합하여 만든 AgBr/ TiO_2 광촉매 및 400℃, 500℃, 600℃에서 1:1 비율로 혼합하여 소결된 AgBr/ TiO_2 의 결정성과 크기, Ti, O, Ag, Br 원소의 피크를 알아보기 위해 FE-SEM/EDS 분석하여 Fig. 4.6., Fig. 4.7., Fig. 4.8 및 Fig. 4.9에 나타내었다. 일반적으로 열처리과정을 거친 TiO_2 는 결정성이 개선되고, 열처리온도가 높을수록 입자크기도 증가한다. 그리고 FE-SEM의 고온 열처리는 입자의 소결 현상을 증가시켜서 상대적으로 큰 덩어리의 입자가 많이 생성된다고 보고되고 있다(Lim et al., 2010).

단순혼합하여 만든 AgBr/ TiO_2 광촉매는 불균일하며, 400℃에서 600℃로 갈수록 균일한 결정성을 가진다. 하지만 400℃에서 소결하여 제조한 AgBr/ TiO_2 광촉매의 경우에는 AgBr의 녹는점인 423℃보다 낮아 완전히 용융되지 않아서 500℃와 600℃에서 제조한 AgBr/ TiO_2 광촉매에 비해 불균일하다. 500℃와 600℃에서 제조한 AgBr/ TiO_2 광촉매를 보았을 때 모두 균일한 결정성을 가지지만 500℃에서 제조한 AgBr/ TiO_2 광촉매에 비해 600℃에서 제조한 AgBr/ TiO_2 광촉매가 다공도가 떨어지는 것으로 보인다. 이로 인해 500℃에서 제조한 AgBr/ TiO_2 광촉매가 600℃에서 제조한 AgBr/ TiO_2 광촉매보다 비표면적이 넓다고 판단되어 CI Direct Blue 15의 분해효율이 600℃에서 제조한 AgBr/ TiO_2 광촉매보다 높을 것으로 기대된다. 그리고 EDS 분석결과 모든 AgBr/ TiO_2 광촉매에서 Ti, O, Ag, Br 원소의 피크가 비슷한 것을 확인할 수 있다.

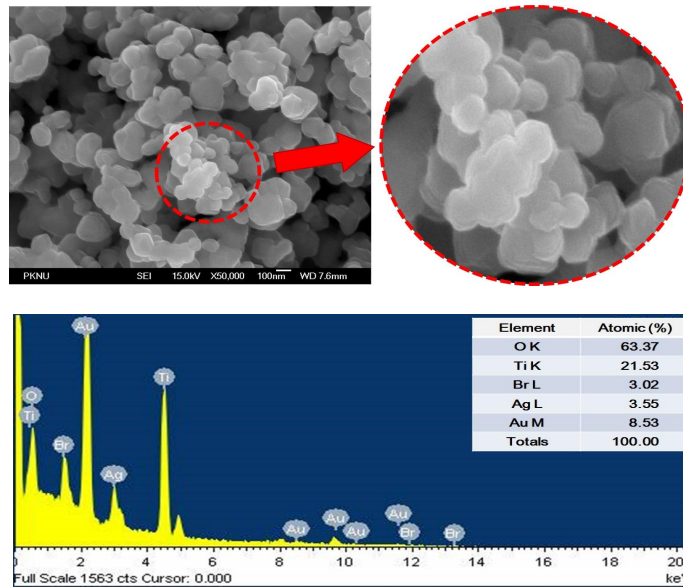


Fig. 4.6. FE-SEM/EDS images of Mixed AgBr/TiO₂ (0.5/0.5).

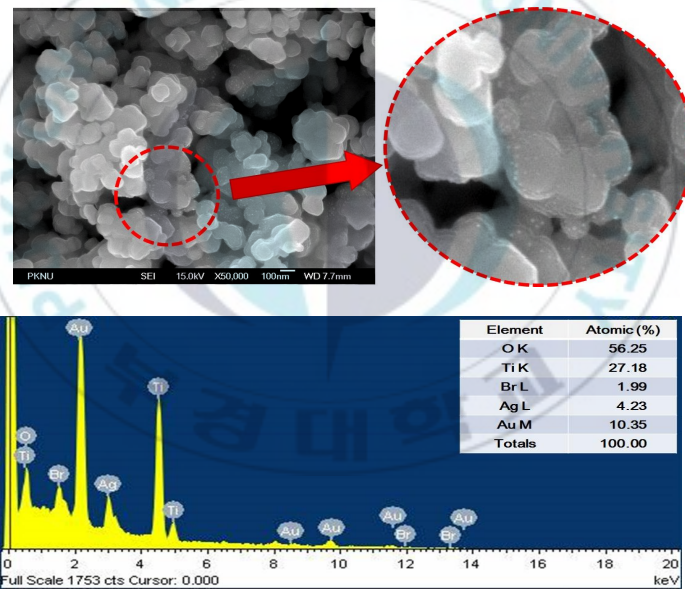


Fig. 4.7. FE-SEM/EDS images of AgBr/TiO₂ (0.5/0.5), sintered at 400 °C.

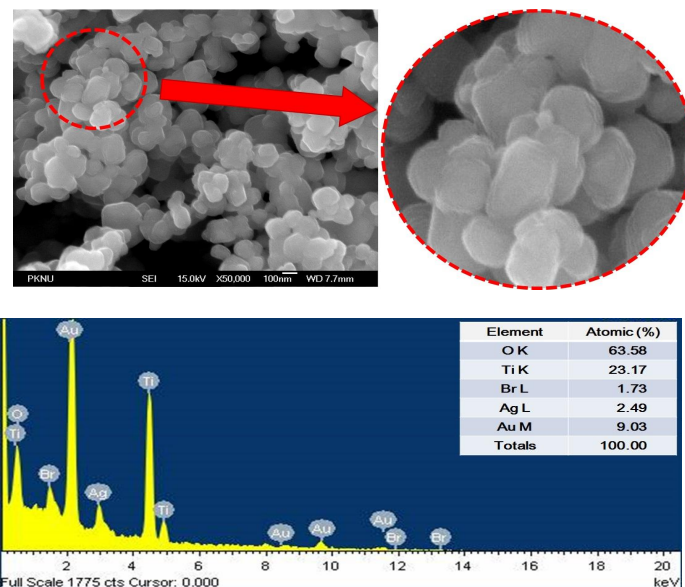


Fig. 4.8. FE-SEM/EDS images of AgBr/TiO₂ (0.5/0.5), sintered at 500 °C.

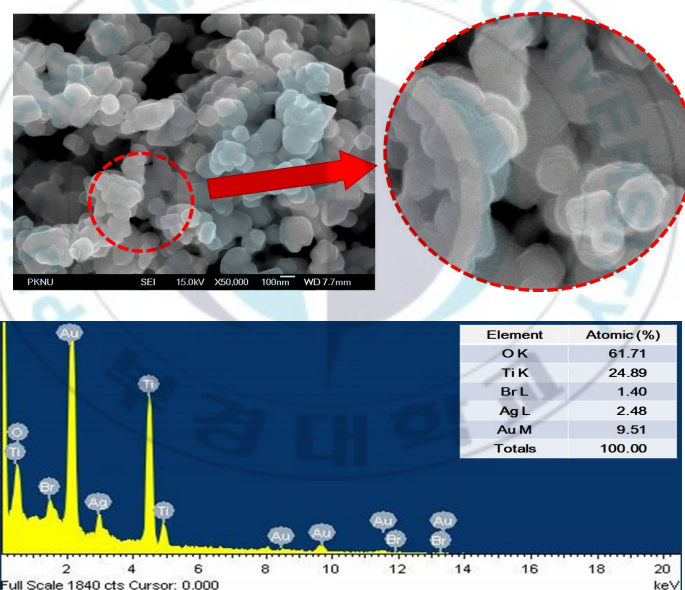


Fig. 4.9. FE-SEM/EDS images of AgBr/TiO₂ (0.5/0.5), sintered at 600 °C.

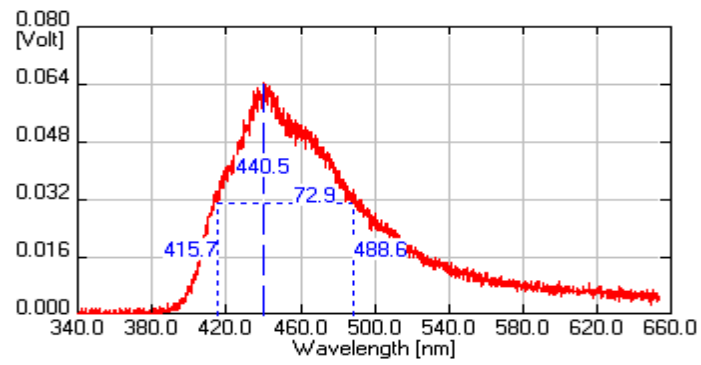
4.1.6. PL 분석결과

Fig. 4.10.와 Fig. 4. 11.에는 본 실험에서 사용된 AgBr/TiO₂들에 대해 여기광원 파장을 532nm로 하여 얻은 PL 분석결과를 나타내었다. 이때 광촉매가 방출되는 빛의 발광에너지는 340~660 nm 범위에서 측정하였다. PL 스펙트럼은 빛의 조사에 의해 반도체 내부에서 생성되는 전하 이송체들의 이동, 분리 또는 재결합 등에 의해서 발생된다. 따라서 반도체 물질에 대한 PL 강도는 그 물질의 광촉매로서의 성능과 밀접한 관련성이 있다(D. Li et al). 즉, PL 강도가 큰 물질일수록 광여기에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합이 빠른 것으로 나타나며 그 물질의 광촉매 활성은 낮아지게 된다(Zhang et al.).

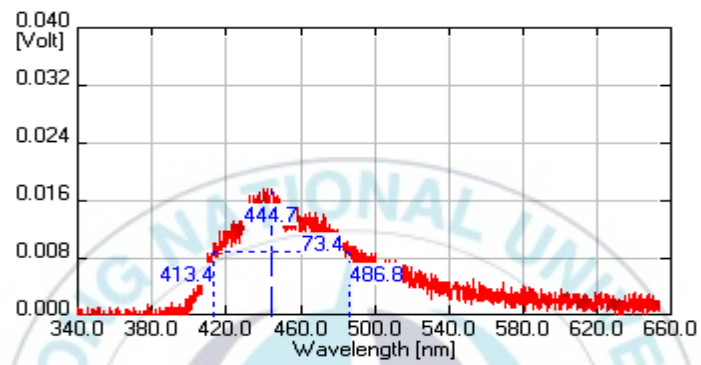
Fig. 4.10.은 500℃에서 소결한 AgBr/TiO₂들을 비교한 결과로 방출밴드의 중심은 거의 유사하지만 AgBr 함량이 증가할수록 그 강도가 감소하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4.11.은 400℃, 500℃, 600℃에서 소결한 AgBr/TiO₂(0.5/0.5)들을 비교한 결과로 500℃에서 소결한 AgBr/TiO₂이 방출밴드의 중심이 가장 높고 500℃와 600℃에서 소결한 AgBr/TiO₂의 경우 400℃에서 소결한 AgBr/TiO₂에 비해 강도가 낮은 것을 볼 수 있다.

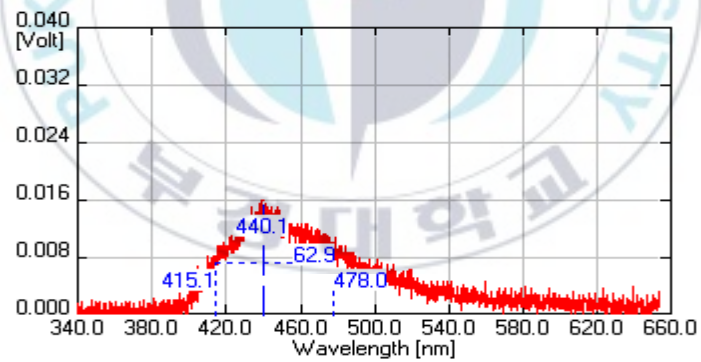
따라서, 본 실험에서 제조한 광촉매 중 AgBr의 함량이 50% 이상, 소결온도가 500℃ 이상인 AgBr/TiO₂는 재결합이 효율적으로 억제되고 있음을 알 수 있다. 즉, AgBr/TiO₂에 있어서는 AgBr과 TiO₂의 heterojunction 효과가 전자와 정공들의 효율적인 분리 및 재결합 억제에 큰 역할을 하고 있는 것으로 판단된다.



AgBr/TiO₂ (0.25/0.75)



AgBr/TiO₂ (0.5/0.5)



AgBr/TiO₂ (0.75/0.25)

Fig. 4.10. PL spectra of AgBr/TiO₂, Sintering temperature = 500 °C.

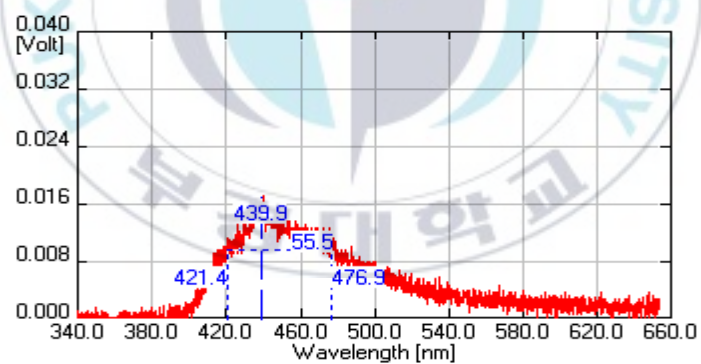
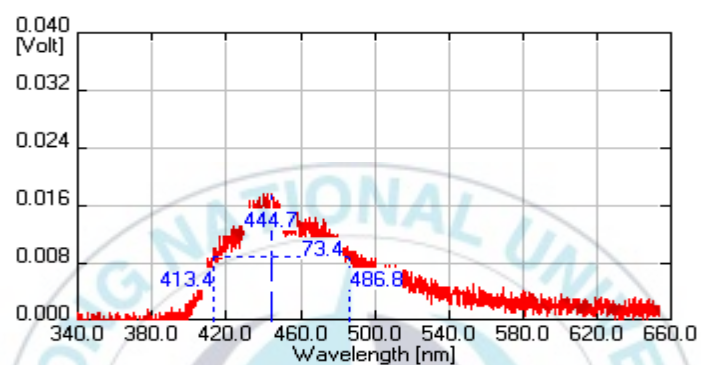
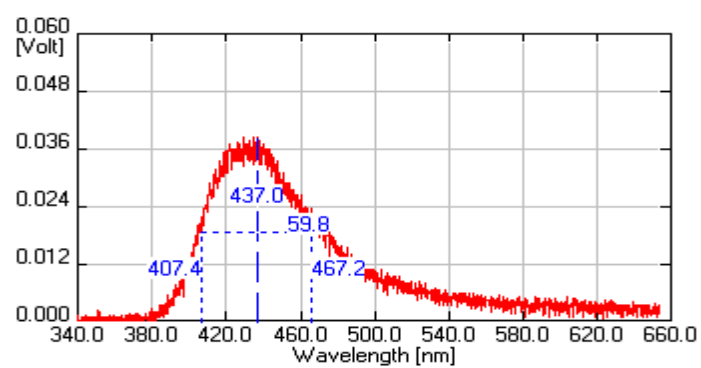


Fig. 4.11. PL spectra of AgBr/TiO₂(0.5/0.5) according to sintering temperature.

4.1.7. UV-vis DRS 분석결과

Fig. 4.12.에는 400℃, 500℃, 600℃에서 소결한 AgBr/TiO₂(0.5/0.5)들의 광흡수 특성을 알아보기 위해 UV-Vis DRS로 흡광도를 측정한 결과를 나타내었다. TiO₂의 경우에는 가시광선 영역의 빛 흡수는 나타나지 않았다. 그러나 AgBr/TiO₂는 자외선 뿐만 아니라 가시광선 영역의 빛도 흡수함을 볼 수 있다. 이에 따라 AgBr/TiO₂의 가시광선 흡수 특성은 AgBr에 기인한 것임을 알 수 있다. 그리고 451 nm의 빛에 대한 흡광도는 500℃, 600℃, 400℃ 순서로 높은 것을 볼 수 있다. 따라서, 451 nm의 광원을 사용한 본 실험에서는 500℃, 600℃, 400℃ 순서로 광촉매 활성이 높을 것으로 기대된다.



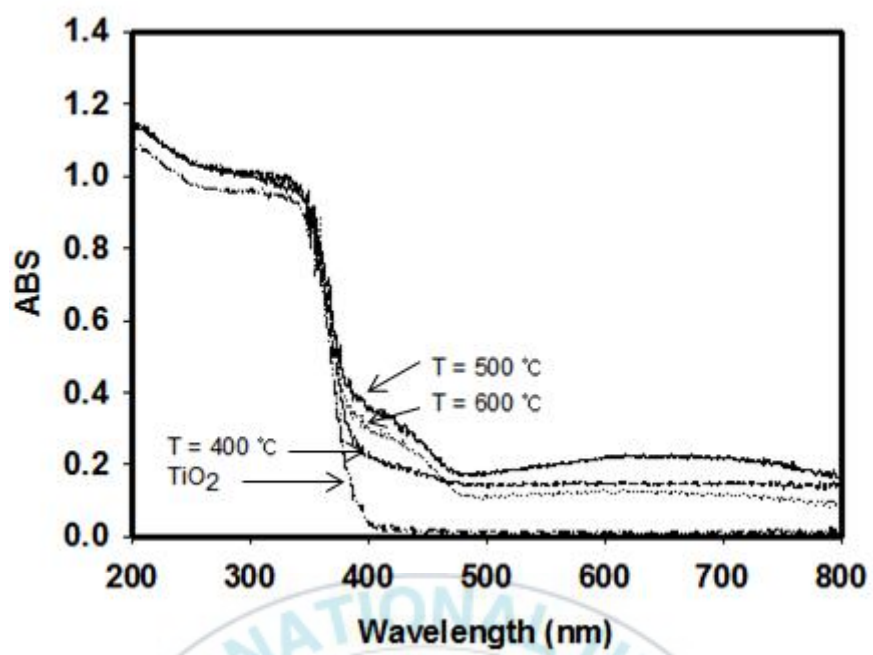


Fig. 4.12. UV-Vis diffuse reflectance spectra of AgBr/TiO₂(0.5/0.5).

4.2. 조업조건 변화에 따른 염료폐수의 분해효율

4.2.1. 질량분율 변화에 따른 분해효율

질량분율에 따른 CI Direct Blue 15의 분해효율을 알아보기 위해 본 실험에서 제조한 AgBr/TiO₂ 광촉매를 사용하여 시간에 따른 CI Direct Blue 15의 분해효율을 식 3.1을 통해 구하였다. 본 실험에서 최대 효율은 AgBr과 TiO₂를 1:1 비율로 혼합한 후 500℃에서 소결한 광촉매에서 나타났다.

Fig. 4.13.와 Fig. 4.14. 및 Fig. 4.15.에 AgBr과 TiO₂를 1:3, 1:1, 3:1 비율로 혼합한 후 소결온도에 따라 소결한 광촉매를 사용하여 시간에 따른 CI Direct Blue 15의 분해효율을 나타내었다. AgBr/TiO₂ 촉매에서 AgBr의 함량증가에 따른 CI Direct Blue 15의 분해효율을 보면, 모든 소결온도에서 AgBr의 함량이 낮은 경우에는 AgBr의 함량이 증가할수록 CI Direct Blue 15의 분해효율이 크게 증가하지만 AgBr의 함량이 상대적으로 높은 경우에는 AgBr의 함량증가에 따른 CI Direct Blue 15의 분해효율이 거의 증가하지 않는다. 이는 금속이온 도핑이 각각의 최적 농도가 있어 최적 농도 이상으로 도핑할 경우 재결합이 증가해 광촉매 활성화가 감소되어 나타난 결과라고 판단된다(소지양, 2011).

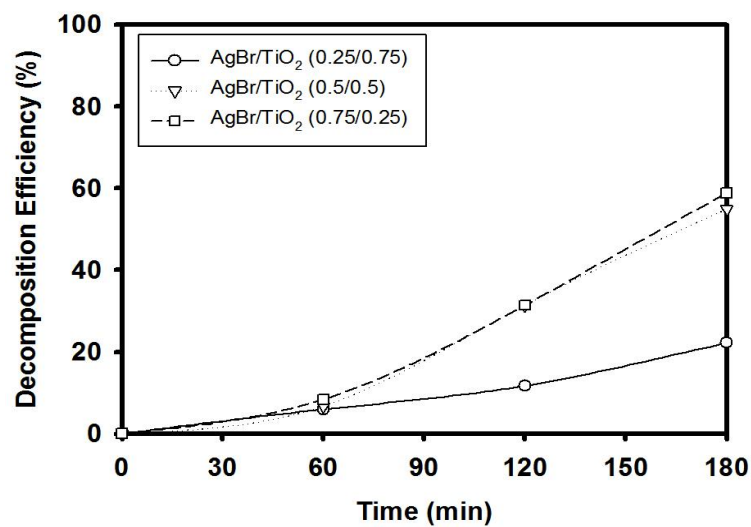


Fig. 4.13. Changes of decomposition efficiency by a AgBr/TiO₂, sintered at 400 °C. Dosage of AgBr/TiO₂ = 5 g/L.

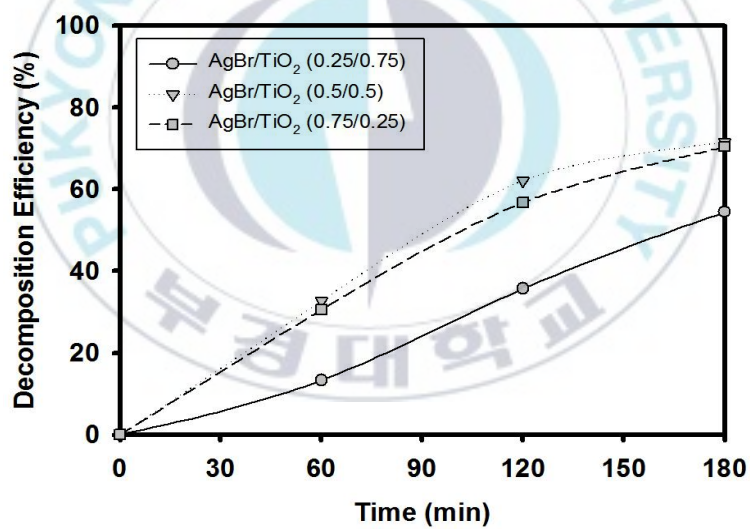


Fig. 4.14. Changes of decomposition efficiency by a AgBr/TiO₂, sintered at 500°C. Dosage of AgBr/TiO₂ = 5 g/L.

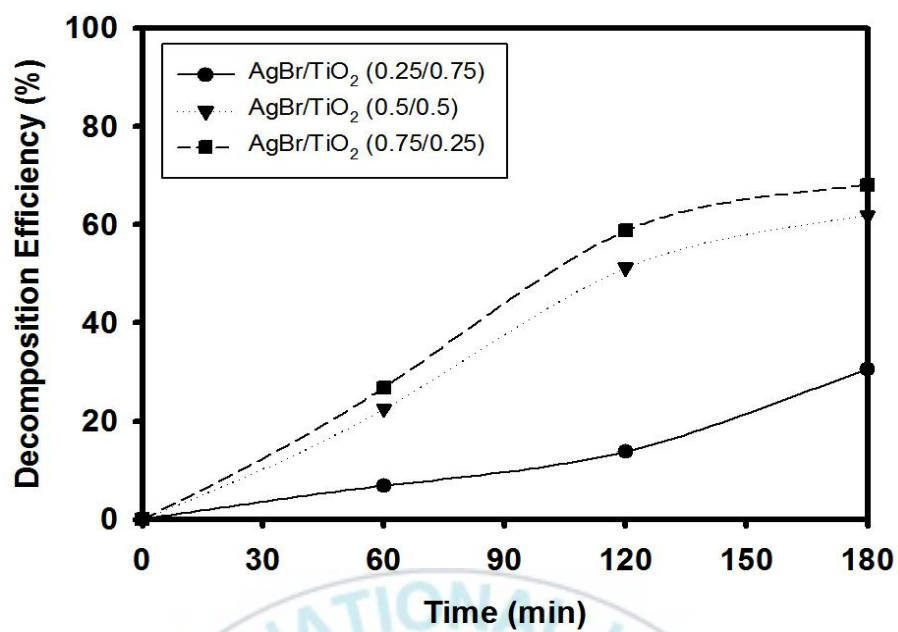


Fig. 4.15. Changes of decomposition efficiency by a AgBr/TiO₂, sintered at 600°C. Dosage of AgBr/TiO₂ = 5 g/L.

4.2.2. 소결온도 변화에 따른 분해효율

Fig. 4.16.은 180분 동안 반응시켰을 때 소결온도를 질량분율에 따른 염료폐수의 분해효율을 나타내었다. 전체적으로 보면 500℃에서 분해효율이 가장 높았으며, 400℃에서 분해효율이 가장 낮았다. XRD 분석결과에서 기대한 바와 같이 500℃에서 분해효율이 가장 좋았다. 이는 TiO_2 (anatase form) 구조의 전도대 (conduction band) edge가 TiO_2 (Brookite form) 구조의 그것보다 약 0.1 eV 낮기에 계면간의 전자 전이를 촉진시키고 그 결과, 전자-정공 재조합(recombination)이 낮아져 광촉매 효율이 높아지는 것으로 설명할 수 있다(Lim et al., 2011). 그리고 400℃에서 제조한 광촉매의 경우 FE-SEM을 확인하였을 때 500℃와 600℃에서 제조한 광촉매와 다르게 AgBr이 완전히 도핑되지 않은 것으로 보여졌다. 그리고 PL 분석결과와 UV-vis DRS 분석결과에서 나타난 바와 같이 400℃에서 제조한 광촉매의 경우 다른 광촉매에 비해 전자와 정공들의 효율적인 분리 및 재결합 억제가 잘 되지 않는 것으로 보여지고, 451 nm에서 낮은 빛 흡수를 보인다. 이러한 이유로 400℃에서 분해효율이 가장 낮았다고 판단된다.

500℃와 600℃에서 제조한 광촉매의 경우 AgBr/ TiO_2 중 AgBr의 함량이 50%가 넘을 경우 AgBr만 사용한 경우와 분해효율이 크게 차이가 나지 않았다. 따라서 가격이 저렴한 TiO_2 에 AgBr을 1:1비율로 혼합하여 500℃에서 소결한 광촉매를 사용하여 염료폐수를 분해하는 것이 가장 효율적일 것으로 판단된다.

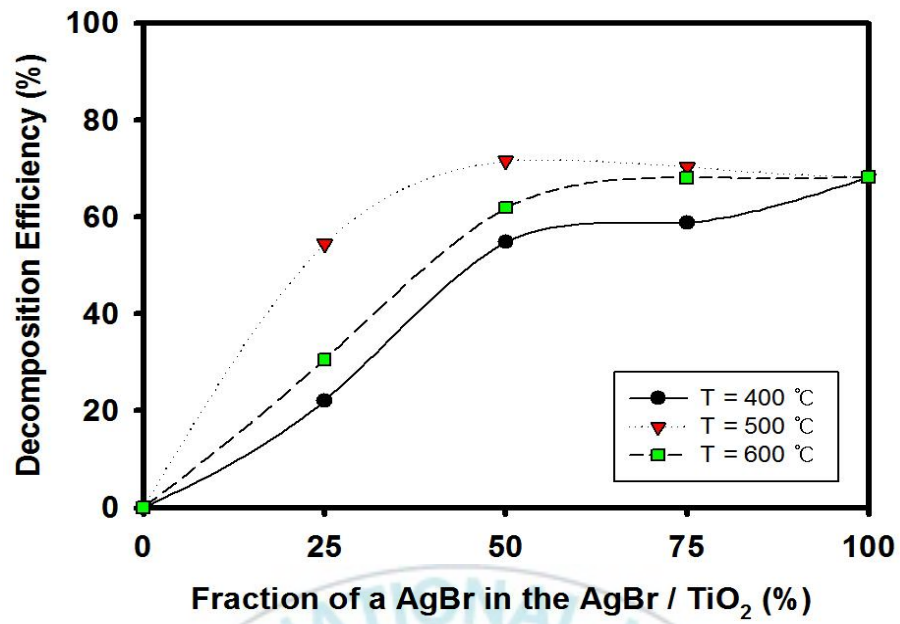
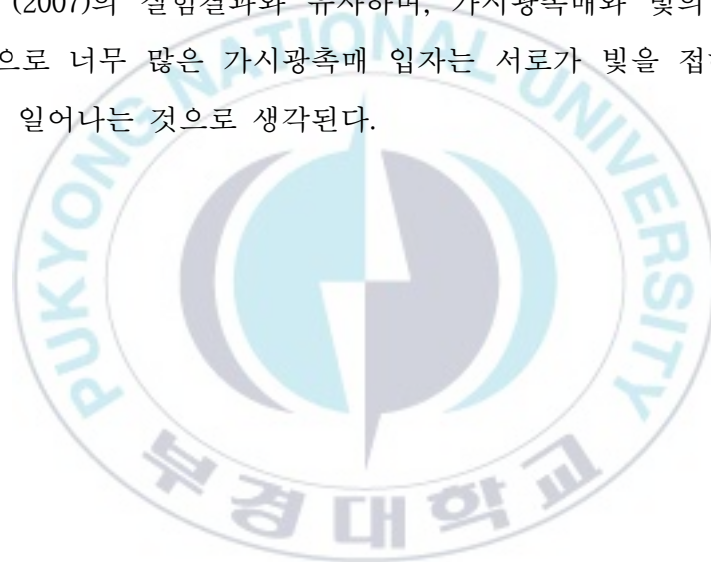


Fig. 4.16. Variation of decomposition efficiency according to sintering temperature. Dosage of AgBr/TiO₂ = 5 g/L.

4.2.3. AgBr/TiO₂ 광촉매 주입량 변화

AgBr/TiO₂ 광촉매의 주입량에 따른 광분해 효율을 알아보기 위해 AgBr 과 TiO₂를 1:1로 혼합하여 500℃에서 소결한 가시광촉매 2.5 g/L, 5 g/L, 7.5 g/L, 10 g/L, 15 g/L 로 주입하여 시간에 따른 분해효율을 Fig. 4.17. 에 나타내었다. Fig. 4.17.에서 보는바와 같이 시간에 따른 CI Direct Blue 15 분해효율이 가시광촉매의 주입량이 증가할수록 증가하는 경향을 보이고 있다. Fig. 4.18.은 180분 동안 반응시켰을 때의 분해효율을 주입량에 따라 정리하여 나타내었다. 가시광촉매의 주입량이 2.5 g/L에서 5 g/L으로 변화할 때는 비교적 분해효율이 크게 증가하였지만, 5 g/L 이상 넣을 경우 분해효율이 크게 증가하지 않는 경향을 보였다. 이러한 경향은 Park 등 (2007)의 실험결과와 유사하며, 가시광촉매와 빛의 접촉면적에 의한 것으로 너무 많은 가시광촉매 입자는 서로가 빛을 접하는 면적을 저해시켜 일어나는 것으로 생각된다.



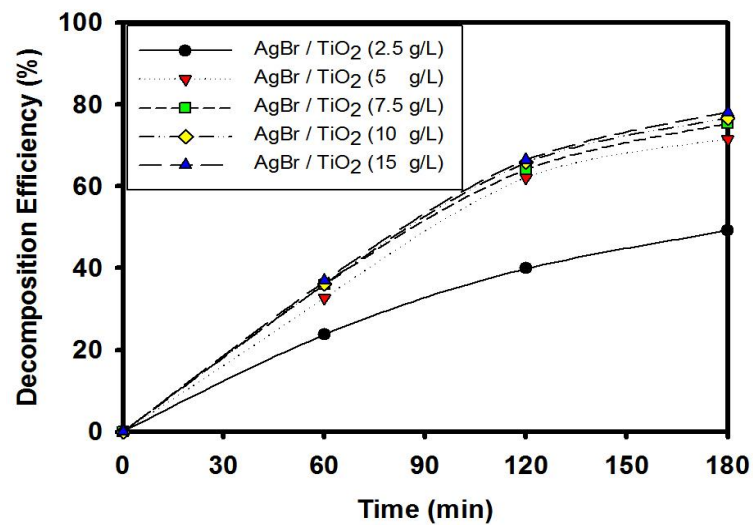


Fig. 4.17. Changes of decomposition efficiency by each dosage of AgBr/TiO₂ (0.5/0.5). Sintering temperature = 500 °C.

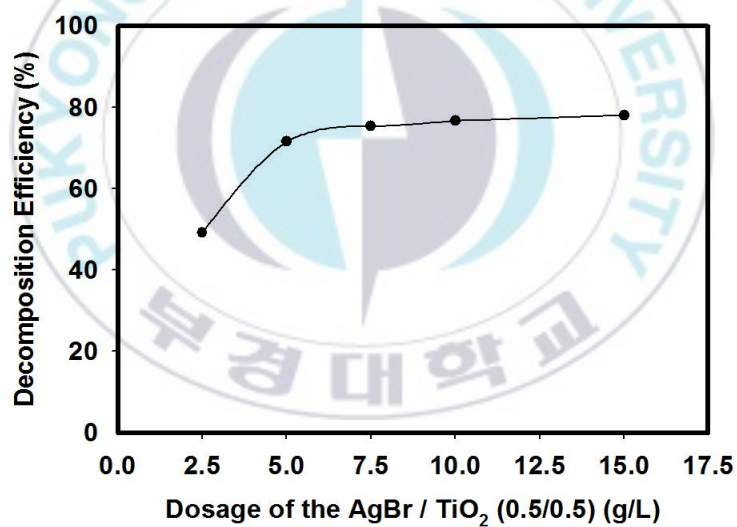


Fig. 4.18. Variation of decomposition efficiency with respect to dosage of AgBr/TiO₂ (0.5/0.5). Sintering temperature = 500 °C.

4.3. AgBr/TiO₂ 광촉매의 재활용 특성

사용한 AgBr/TiO₂ 광촉매의 재활용성을 측정하기 위해 AgBr과 TiO₂를 1:1로 혼합하여 500℃에서 소결한 가시광촉매를 180분 동안 반응시킨 AgBr/TiO₂ 광촉매를 여과한 후, 이를 건조시켜 반복실험을 진행하였다. Fig. 4.19. 에 재활용된 가시광촉매의 시간에 따른 분해효율을 나타내었다. Fig. 4.19.에서 볼 수 있듯이, 연속적으로 반복한 반응에 있어서 두 번째 반응부터는 오히려 첫 번째 반응에 비해 짧은 시간부터 분해효율이 증가하며 거의 일정한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 CdZnS/ZnO를 사용하여 재활용 특성을 살펴본 Lee 등 (2017)의 결과와 유사하다. Lee 등 (2017)에 따르면 두 가지 광촉매사이의 강한 결합이 이루어질수록 작은 Band Gap Energy를 지닌 광촉매에서 가시광선에 의해 생성되는 광여기 전자가 다른 광촉매로 보다 용이하게 전달되어 전하이송체들의 재결합이 억제되는 것을 막으며, 반복되는 광촉매 반응과정을 통하여 비교적 약하게 결합된 광촉매가 제거되고 상대적으로 강한 결합을 가진 광촉매만이 남게 되어 가시광선 조사에 의해 생성되는 전자와 정공의 분리가 효율적으로 이루어져 광촉매 활성이 증가하는 것으로 보고하였다. 따라서, 본 실험에서도 연속되는 반복실험에 있어서 상대적으로 강한 결합을 이룬 AgBr만이 TiO₂표면에 잔류하는 AgBr/TiO₂가 형성됨으로써 광촉매 활성이 증가하는 것으로 추정된다. 그러나 이러한 실험결과에 대한 원인을 보다 정확하게 규명하기 위해서는 앞으로도 많은 연구가 필요한 것으로 사료된다. 결과적으로, AgBr/TiO₂를 재사용하는 것이 더욱 효율적인 것으로 보여졌다.

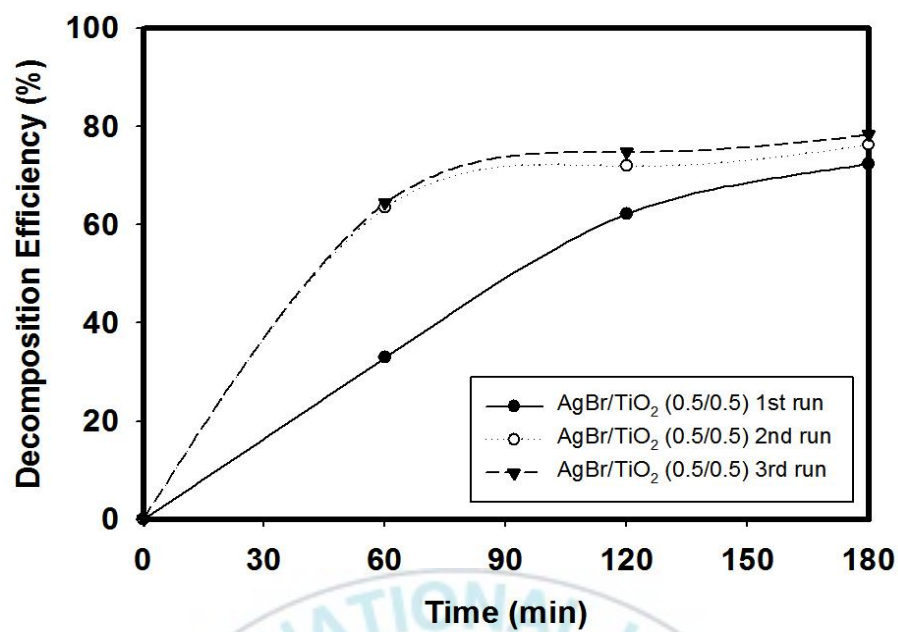


Fig. 4.19. Change of decomposition efficiency by photocatalytic reuse. Dosage of AgBr/TiO₂ (0.5/0.5) = 5 g/L. Sintering temperature = 500 °C.

V. 결론

본 연구에서는 TiO_2 에 AgBr을 도핑하여 가시광선에서 반응할 수 있는 AgBr/ TiO_2 가시광촉매를 제조하여 그 성능을 분석 및 파악하고자 하였다. 또한, AgBr/ TiO_2 의 질량분율과 TiO_2 에 AgBr을 도핑할 때의 소결온도, AgBr/ TiO_2 의 주입량을 변화시켰으며, AgBr/ TiO_2 의 재활용 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제조된 AgBr/ TiO_2 가시광촉매의 단순 흡착특성을 조사한 결과, 광원이 없는 상태에서 단순흡착에 의해서 CI Direct Blue 15는 흡착이 일어나지 않았다. 가시광선 영역에서는 비교적 Band Gap Energy가 낮은 AgBr과 AgBr/ TiO_2 에서만 광분해 특성이 나타났다. 따라서 CI Direct Blue 15를 AgBr/ TiO_2 광촉매를 이용하여 분해하였을 때 흡착반응이 아닌 오로지 빛 유무에 있어서만 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

CI Direct Blue 15의 분해에 있어서 AgBr/ TiO_2 의 소결유무에 따라 조사한 결과, 소결을 하였을 때 광촉매 효율이 더욱 좋았으며, 소결을 하지 않았을 때는 오히려 TiO_2 가 가시광선 영역에서 빛 접촉면적을 저해시켜 효율이 떨어지는 것으로 나타났다.

2. 소결하여 제조된 광촉매는 모두 AgBr과 TiO_2 (anatase form)의 결정구조를 나타내는 피크가 관찰되었고, TiO_2 (Rutile form)의 결정구조를 나타내는 피크는 관찰되지 않았다. 이를 통해 400°C, 500°C, 600°C에서 소결한 광촉매는 TiO_2 (anatase form)의 결정구조가 유지되는 것을 알 수 있었다. 그리고 500°C에서 소결하여 제조된 광촉매의 경우 TiO_2 (Brookite form)결정구조를 나타내는 피크가 일부 관찰되었다. 또한, XRF 분석결과 모두 질량비와 유사하게 제조된 것을 확인할 수 있었다.

3. AgBr과 TiO_2 를 1:1 비율로 단순 혼합하여 만든 AgBr/ TiO_2 광촉매 및

400℃, 500℃, 600℃ 에서 1:1 비율로 혼합하여 소결된 AgBr/TiO₂의 FE-SEM/EDS로 분석한 결과, 단순혼합한 AgBr/TiO₂ 광촉매에 비해 소결 온도의 증가에 따라 AgBr/TiO₂ 광촉매의 균일한 결정성을 보였다. 그러나 600℃ 에서 소결하여 제조한 AgBr/TiO₂ 광촉매가 500℃ 에서 소결하여 제조한 AgBr/TiO₂ 광촉매에 비해 다공도가 떨어지는 것으로 보여 500℃ 에서 소결하여 제조한 AgBr/TiO₂ 광촉매보다 비표면적이 낮을 것으로 판단된다.

4. PL(Photoluminescence) 분석결과, AgBr의 함량이 50% 이상, 소결온도가 500℃ 이상인 AgBr/TiO₂은 광여기(Photoexcitation)에 의해 생성된 전하이송체들의 재결합이 효율적으로 억제되고 있음을 알 수 있다. 즉, AgBr/TiO₂에 있어서는 AgBr과 TiO₂의 heterojunction 효과가 전자와 정공들의 효율적인 분리 및 재결합 억제에 큰 역할을 하고 있는 것으로 판단된다. UV-Vis DRS로 흡광도를 측정한 결과, TiO₂의 경우에는 가시광선 영역의 빛 흡수는 나타나지 않았으나 AgBr/TiO₂는 자외선 뿐만 아니라 가시광선 영역의 빛도 흡수함을 볼 수 있다. 그리고 451 nm의 빛에 대한 흡광도는 500℃, 600℃, 400℃ 순서로 높은 것을 확인할 수 있었다.

5. AgBr/TiO₂의 질량분율에 따른 CI Direct Blue 15 분해효율을 관찰하였을 때 AgBr/TiO₂에서 AgBr의 함량증가에 따른 CI Direct Blue 15 분해효율은 AgBr의 함량이 낮은 경우에는 AgBr의 함량이 증가할수록 증가폭이 크게 증가하였지만, AgBr의 함량이 상대적으로 높은 경우에는 AgBr의 함량증가에 따른 증가폭이 감소하였다. 소결온도 변화에 따른 분해효율을 실험한 결과, 500℃ 에서 제조한 AgBr/TiO₂가 가장 효율이 좋았다. 그리고 AgBr/TiO₂를 5 g/L 이상으로 주입하였을 경우 효율이 크게 증가하지 않았다.

6. 사용한 AgBr/TiO₂ 광촉매의 재활용성을 측정한 결과, 사용한 광촉매를 탈수건조 후 연속적으로 반복하여 사용하였을 경우 두 번째 반응부터

는 오히려 첫 번째 반응에 비해 짧은 시간부터 분해효율이 증가하며 거의 일정한 것을 알 수 있다. 결과적으로, AgBr/TiO₂를 재활용하여 사용할 수록, 분해성능이 더욱 증가하는 것으로 나타났다.



참고문헌

- Ahn D., Chang W. and Yoon T. (1999), Dye Stuff Wastewater Treatment using Chemical Oxidation, Physical Adsorption and Fixed Bed Biofilm Process, *Process Biochem.*, 34, 429-439.
- Arma S. T., Tirosh S. and Zaban A. (2000) , Nanosize Rutile Titania Particle Synthesis via a Hydrothermal Method without Mineralizers, *Journal of Materials Chemistry*, 10, 2388-2391.
- Chandra, S. (1985) Photoelectrochemical Solar Cells, Gordon and Breach, New York, NY, USA.
- Chung King-Tom and S. Edward Stevens JR (1993), Degradation of Azo dyes by Environmental Microorganisms and Helminths, *Environ. Toxicology and Chem.*, 12(11), 2121-2132.
- D. Li, Z. Wu, C. Xing, D. Jiang, M. Chen, W. Shi, and S. Yuan (2014), Novel $\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S/g-CSN}_4$ heterojunctions with superior visible-light photocatalytic activity: Hydrothermal synthesis and mechanism study, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 395, 261-268.

D Reyes-Coronado, G Rodriguez-Gattorno, M E Espinosa-Pesqueira, C Cab, R de Coss and G Oskam (2008), Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile, Nanotechnology, 19, 145605-145615.

Godish, T. (1991), Indoor Air Pollution ; Lewis : New York.

Gratzel M. and F. P. Rotzinger (1985), The influence of crystal lattices structure on the conductivity band energy of oxide of titanium(IV), Chemistry Letters., 118, 474-477.

IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to humans, 57, 235-245.

Jardim W. F., Moraes S. G. and Takiyama M. M. K. (1997), Photocatalytic Degradation of Aromatic Chlorinated Compounds using TiO₂; Toxicity of Intermediates, Wat. Res., 31(7), 1728-1732.

Jon P. Scott and David F. Ollil (1997), Intergration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment, Recent Illustrations and Experience, J. Ads. Oxid. Technol., 2(3), 374-381.

Kandiel T. A., Dillert R., Feldhoff A., and Bahnemann D. W. (2010), Direct Synthesis of Photocatalytically Active Rutile TiO₂ Nanorods Partly Decorated with Anatase Nanoparticles, J. Phys. Chem. C,

114(11), 4909-4915.

Kang Young-Gu, Shin Ki-Seok, Ahn Sung-Hwan, Hahm Hyun-Sik (2012), Preparation of N-TiO₂ Photocatalysts and Activity Test, J. of Korean Oil Chemists' Soc., 29(3), 466-472.

Kim A Ram, Park Hyun Jung, Won Yong Sun, Lee Tae Yoon, Lee Jae Keun, and Lim Jun Heok (2016), Electrochemical Treatment of Dye Wastewater Using Fe, RuO₂/Ti, PtO₂/Ti, IrO₂/Ti and Graphite Electrodes, Clean Technol., 22(1), 16-28

Kim D. W., Chang S. W. (2014) A Study on Characteristics of Lincomycin Degradation by Optimized TiO₂/HAP/Ge Composite using Mixture Analysis, J ournal of the Korean Geoenvironmental Society, 15(1), 63-68.

Kobwittaya K. and Sirivithayapakorn S. (2014), Photocatalytic Reduction of Nitrate over Fe-Modified TiO₂, APCBEE Procedia, 10, 321-325.

Koelsch M, Cassaignon S, Thanh Minh C T, Guillemoles J-F and Jolivet J-P (2004), Electrochemical Comparative Study of Titania (anatase, brookite and rutile) Nanoparticles Synthesized in Aqueous Medium, Thin Solid Films, 451, 86-92.

Kuo W . G. (1992), Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent, Wat. Res., 26(7), 881-886.

- Kumar K., Devi S. S., Krishnamurthi K., Dutta D., Chakrabarti T. (2007), Decolorisation and Detoxification of Direct Blue-15 by a Bacterial Consortium, *Bioresource Technology*, 98, 3168-3171.
- Kwon, Y. T., Song, K. Y., Lee, W. I, Choi, G. J., Do, Y. R. (2000) Photocatalytic Behavior of WO_3 -Loaded TiO_2 in an Oxidation Reaction, *Journal of Catalysis*, 191, 192-199.
- Lee Gun Dae, Park Seong Soo, Jin Youngeup, and Hong Seong Soo (2017), Recycling Properties of Visible-Light Driven CdZnS/ZnO Photocatalyst Prepared by a Simple Precipitation Method, *Clean Technol.*, 23(2), 196-204.
- Lee H. S., Kim N. J., and Yoon C. H. (2006), A Study on the Removal of COD and Color to Wastewater using Plasma Generator, *J. Korean Oil Chemist' s Soc.*, 23, 273-279.
- Lee J. Y., Shin S. H., Kang H. J, Shin Y. L. Lee J. H. Jo W. K. (2014), Decomposition efficiency of BTEX using Ag- and Ce-doped photocatalyst, *Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference*, 23(1), 141-144.
- Li J-G, Ishigaki T. and Sun X. (2007), Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties, *J. Phys. Chem. C*, 111(3) 4969-4976.

Lim Samryong, Thuy-Duong Nguyen-Phan, and Shin Eun Woo. (2011), Effect of Heat Treatment Temperatures on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Mesoporous Titania, Appl. Chem. Eng., 22(1), 61-66.

Linsebigler A. L., Lu G. and Yates J. T. (1995), Photocatalysis on TiO₂ Surface: Principles, Mechanisms, and Selected Result, Chem. Rev., 95, 735-758.

MSDS, C.I. DIRECT BLUE 15 (2017)

Nagase T, Ebina T, Iwasaki T, Hayashi H, Onodera Y and Chatterjee M (1999), Hydrothermal Synthesis of Brookite, Chem. Lett., 28(9), 911-912.

Park Ki Min, Lee Seung Jae, Hwang Dae Woong, Kim Seong Su, Kim Tae Young, Kim Seung Jai, and Choi Sung Yong (2007), A Study on the Degradation Characteristic of Reactive Orange using TiO₂ Photocatalyst, Theories and Applications of Chem. Eng., 13(2), 1930-1933.

Pazarlioglu N. K., Urek R. O., Ergun F. (2005), Biodecolourization of Direct Blue 15 by Immobilized Phanerochaete Chrysosporium, Process Biochemistry, 40, 1923-1929.

Randeep Lamba, Ahmad Umar, Surinder Kumar Mehta, Sushil Kumar Kansal (2015), CeO₂AZnO hexagonal nanodisks: Efficient material for the degradation of direct blue 15 dye and its simulated dye bath effluent under solar light, Journal of Alloys and Compounds, 620, 67-73.

Sakata, T., Kawai T. (1981), Heterogeneous photocatalytic of hydrogen and methane from ethanol and water, Chem. Phys. Lett., 80(2), 341-344.

Sheng H. Lin and Chi F. Peng (1994), Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method", Wat. Res., 28(2), 277-282.

Socha A., Sochocka E., Podsiadly R. and Sokolowaka J. (2007), Electrochemical and Photoelectrochemical Treatment of C. I. Acid Violet I, Dyes and Pigments, 73, 390-393.

Sun J. H., Shi S. H., Lee Y. F., Sun S. P. (2009), Fenton Oxidative Decolorization of the Azo Dye Direct Blue 15 in Aqueous Solution, Chemical Engineering Journal, 155(3), 680-683.

Suwanchawalit C., Wongnawa S., Sriprang P. and Meanha P. (2012), Enhancement of the Photocatalytic Performance of Ag-modified TiO₂ Photocatalyst under Visible Light, Ceram. Int., 38(6), 5201-5207.

Watts R. J. (1995), Sedimentation and rule of titanium dioxide; Application to suspended-photocatalysts Reactor, J. of Environ. Eng., 730.

Yang D., Park S. E., Lee J. K. and Lee S. W. (2009), Sonochemical Deposition of Nanosized Au on Titanium Oxides with Different Surface Coverage and their Photocatalytic Activity, J. Cryst. Growth, 311(3), 508-511.

Zhang K., Jing D., Chen Q., and Chen L. (2010), Influence of Sr-doping on the photocatalytic activities of CdS-ZnS solid solution photocatalysts, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 2048-2057.

권혁재 (2006), 오존산화의 반응조건에 따른 염색폐수의 COD 및 색도 제거, 석사학위논문, 한양대학교.

김동한, 김종오, 민선홍, 신진환 (2011), 상하수도공학, 신광문화사.

김연철 (2005), 광촉매의 UV반응에서 포름알데히드 제거 특성, 석사학위논문, 용인대학교.

김성훈, 손영아, 배진석 (2005), 염료화학, 그린출판사.

문정우, 윤창연, 정경원, 강민수, 이종협, (2003), 염료가 흡착된 TiO_2 광촉매를 이용한 가시광선 영역에서의 유기물 분해, 대한환경공학

회 2003 춘계학술연구발표회 논문집, KAIST, 5.1~3, 809-810.

박현정, 2010, RuO_2/Ti , PtO_2/Ti , IrO_2/Ti 및 흑연전극을 이용한 염료폐수의 전기화학적 처리, 석사학위논문, 부경대학교.

소지양 (2011), 금속 및 비금속을 도핑한 TiO_2 의 부식산 분해에 관한 연구, 석사학위논문, 강원대학교.

양용운 (1996), 염색폐수의 색도제거기술현황 및 대책방안, 첨단환경기술, 11, 2-11.

최이찬 (2015), 가시광 광촉매 이산화티타늄 합성 및 LED를 이용한 광촉매 특성, 석사학위논문, 성균관대학교.

환경부, 2007.5.17, 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 제2조.

환경부, 2007.12.28, 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙.

황영기, 추석열 (1995), 아조염료폐수의 전기화학적 처리에 관한 연구, 경남대학교부설 공업기술연구소, 연구논문집, 13, 139-148.