



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



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](#)

工學博士 學位論文

가시광 하에서 페롭스카이트 촉매를
이용한 Methyl orange의
광분해 반응



2013年 8月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

하 만 우

工學博士 學位論文

가시광하에서 페롭스카이트 촉매를 이용한 Methyl
orange의 광분해 반응

指導教授 洪 性 秀

이 論文을 工學博士 學位論文으로 提出함



2013年 月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

하 만 우

하만우의 工學博士 學位論文을 認准함

2013年 2月 日



主 審 工學博士 周 昌 植 (印)

委 員 工學博士 李 根 大 (印)

委 員 工學博士 任 俊 懾 (印)

委 員 工學博士 李 萬 植 (印)

委 員 工學博士 洪 性 秀 (印)

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vii
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이 론	6
2-1. 광촉매에 대한 일반적인 이론	11
2-2. 페롭스카이트	20
2-2-1. 페롭스카이트형 산화물의 구조	20
2-2-2. 페롭스카이트형 산화물의 촉매 특성	23
2-2-3. ABO_3 형 페롭스카이트의 A 및 B 이온 치환에 따른 촉매 활성의 변화	25
2-2-4. 격자산소결합과 양이온 결합	26
2-2-5. 페롭스카이트 표면의 산처리	27
2-2-6. 페롭스카이트형 산화물 촉매의 표면 특성	28
2-3. 마이크로웨이브 공정	29
2-3-1. 마이크로웨이브파 특징	29
2-3-2. 마이크로파의 특성	33
2-3-3. 유전체 손실기구	35
2-3-4. 마이크로파의 열적/비열적 효과	36
2-3-5. 전이 상태 위치	39
2-3-6. 용매의 종류에 따른 마이크로파 영향	42
2-3-7. 마이크로웨이브 응용분야	43
2-3-7-1. 유기 합성 반응	43
2-3-7-2. Green Chemistry	43
2-3-7-3. 무기재료 합성	44
2-3-7-4. 기타 적용분야	44

제 3 장 실험	45
3-1. 합성물질	45
3-2. 촉매합성	45
3-3. 특성분석	50
3-4. 반응 실험	51
제 4 장 결과 및 고찰	53
4-1. 능금산법으로 제조한 LaCoO_3 의 광촉매 반응	53
4-1-1. XRD 결과	53
4-1-2. 열분석 결과	53
4-1-3. TEM 결과	58
4-1-4. DRS 결과	58
4-1-5. XPS 결과	63
4-1-6. 광실험 결과	65
4-1-7. 결론	68
4-2. 마이크로웨이브법으로 제조한 LaCoO_3 촉매의 광분해 반응	69
4-2-1. XRD 결과	69
4-2-2. 열분석 결과	69
4-2-3. TEM 결과	74
4-2-4. DRS 결과	76
4-2-5. XPS 결과	79
4-2-6. 광실험 결과	83
4-2-7. 결론	86
4-3. 마이크로웨이브법으로 제조한 $\text{La}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 촉매의 광분해 반응	87
4-3-1. XRD 결과	87
4-3-2. 열분석 결과	91
4-3-3. TEM 결과	91
4-3-4. DRS 결과	91
4-3-5. XPS 결과	96
4-3-6. 광실험 결과	98
4-3-7. 결론	101
제 5 장 결 론	102
참고문헌	103

List of Tables

Table 2-1	Photocatalyst's various application areas	8
Table 2-2	Comparison of photocatalysis with thermal catalysis	10
Table 2-3	Energy of an einstein of photons vs wavelength	11
Table 2-4	Standard electrode potentials of some reaction involving water and it is fragment in aqueous solutions	13
Table 2-5	Microwave frequency range(GHz)	32
Table 4-1	The results of physical properties and photocatalytic activity of LaMO_3 at different synthesis condition.	56
Table 4-2	The results of physical properties and photocatalytic activity of LaCoO_3 prepared by microwave method.	72
Table 4-3	The results of XPS spectra of LaCoO_3 by different method.	82
Table 4-4	The physical properties and photocatalytic activity of lead substituted LaCoO_3 perovskite type oxides.	90

List of Figures

Figure 1-1	Distribution of different particle size	5
Figure 2-1	Schematic illustration of photocatalytic reaction mechanism	7
Figure 2-2	Band bending at the n-type and p-type semiconductor interface (E_f : Fermi level)	15
Figure 2-3	Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solution at pH 0.	16
Figure 2-4	Thermodynamic constraints for interfacial electron transfer at illuminated semiconductor surfaces	19
Figure 2-5	Structure of perovskite	21
Figure 2-6	High pressure phases of ABO_3 compounds ($A=Ni, Mg, Co, Zn, Fe$ and Mn ; $B=Si, Ge$ and Ti) on the R_A-R_B plane (R : ionic radius in sixfold coordination) with their stability ranges at ca. 100 $^{\circ}C$	24
Figure 2-7	Behavior of microwave in the material: (A) transparent (nonpolar polymer, low-loss insulator and ceramics), (B) reflect (conductor polymer, metal and conductor materials), (C) absorber (polar polymer, dielectric ceramics, FeO , ZrO_2 , SiC etc.) and (D) selective absorber (matrix = low loss materials and fiber/particles/additives=absorbing materials).	34
Figure 2-8	Polarization mechanism by microwave heating: (a) electron polarization, (b) atomic polarization, (c) orientation polarization and (d) space charge polarization	37
Figure 2-9	Typical response of the total polarizability of a crystal as a function of electric field frequency	38
Figure 2-10	Relative stabilization of more polar TS than GS.	40

Figure 2-11	The position of the transition state along the reaction coordinates	41
Figure 3-1	Schematic synthesis process for LaMO_3	47
Figure 3-2	Schematic synthesis process for LaCoO_3 by microwave process.	48
Figure 3-3	Schematic synthesis process for $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CoO}_3$	49
Figure 3-4	Schematic diagram of reaction experimental apparatus.	52
Figure 4-1	XRD patterns of various perovskite oxide.	54
Figure 4-2	XRD patterns of LaCoO_3 catalysts prepared using different amount of malic acid: calcination temperature=650.	55
Figure 4-3	Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis curves for the precursor of LaCoO_3	57
Figure 4-4	TEM images of LaCoO_3 catalysts prepared using different amount of malic acid: (a) 0.5 mol, (b) 1.0 mol, (c) 1.5 mol malic acid.	59
Figure 4-5	UV-vis diffuse reflectance of various perovskite.	60
Figure 4-6	UV-vis diffuse reflectance spectra of LaCoO_3 catalysts prepared using different amount of malic acid.	61
Figure 4-7	XPS spectra of LaMO_3 perovskite oxides.	63
Figure 4-8	XPS spectra of LaCoO_3 catalysts prepared using different amount of malic acid.	64
Figure 4-9	Photocatalytic decomposition of methyl orange over various perovskite oxides.	66
Figure 4-10	Photocatalytic decomposition of methyl orange over LaCoO_3 catalysts prepared using different amount of malic acid.	67
Figure 4-11	XRD patterns of various synthesis method.	70
Figure 4-12	XRD patterns of LaCoO_3 catalysts calcined at different temperature.	71
Figure 4-13	Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis curves for the precursor of 1.5 mol malic	

	acid LaCoO_3 prepared by microwave irradiation method.	73
Figure 4-14	TEM images of LaCoO_3 perovskite oxides prepared at different calcination temperature: (a) 160°C , (b) 350°C , (c) 500°C , (d) 650°C	75
Figure 4-15	UV-vis diffuse reflectance spectra of prepared LaCoO_3 by different synthesis method.	77
Figure 4-16	UV-vis diffuse reflectance spectra of LaCoO_3 prepared at different calcination temperature.	78
Figure 4-17	XPS spectra of LaCoO_3 perovskite oxides prepared by different synthesis method.	80
Figure 4-18	XPS spectra of LaCoO_3 catalysts calcined at different temperature.	81
Figure 4-19	Photocatalytic decomposition of methyl orange over LaCoO_3 prepared by various synthesis methods.	84
Figure 4-20	Photocatalytic decomposition of methyl orange over LaCoO_3 catalysts calcined at different temperature. ·	85
Figure 4-21	XRD patterns of lead-free and lead-substituted LaCoO_3 catalysts at calcination 650°C	88
Figure 4-22	XRD patterns of $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ catalysts prepared at different calcination temperature.	89
Figure 4-23	Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis curve for the precursor of $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ catalyst	92
Figure 4-24	TEM images of lead-free and lead-substituted LaCoO_3 catalysts: (a) LaCoO_3 , (b) $\text{La}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{CoO}_3$, (c) $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{CoO}_3$, (d) $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$, (e) $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{CoO}_3$, (f) $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{CoO}_3$	93
Figure 4-25	UV-Vis diffuse reflectance spectra of lead-free and lead substituted LaCoO_3 catalysts.	94
Figure 4-26	UV-Vis diffuse reflectance spectra of $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ catalysts calcined at different temperature.	95
Figure 4-27	XPS spectra of lead-free and lead-substituted	

	LaCoO ₃ catalysts.	97
Figure 4-28	Photocatalytic decomposition of methyl orange over lead-free and lead-substituted LaCoO ₃ catalysts.	99
Figure 4-29	Photocatalytic decomposition of methyl orange over La _{0.85} Pb _{0.15} CoO ₃ catalysts calcined at different temperature.	100



A Study of Photocatalytic Decomposition of Methyl Orange over Perovskite-type Oxides under Visible Light Irradiation

Man Woo Ha

Abstract

Photocatalytic decomposition of methyl orange over various catalysts has been investigated. The catalysts have been prepared by malic acid method and microwave irradiation method. These catalysts were characterized by XRD, BET, TG/DTA, TEM, DRS and XPS in order to determine the properties of various catalysts. In addition, their catalytic activity on photocatalytic decomposition reaction in the presence of oxygen was also examined in terms of different catalyst composition and synthesis method and the following conclusions are drawn.

In this study, we have investigated the photocatalytic activity for the decomposition of methyl orange on the LaCoO_3 perovskite-type oxides prepared at different conditions using malic acid method. From the results of UV - Vis DRS, it was found that all the catalysts have the similar absorption spectrum up to visible region.

The LaCoO_3 catalyst prepared with 1.5mol of malic acid shows higher activity than LaFeO_3 and LaMnO_3 . The extent of photo absorption in the visible region is correlated with the photocatalytic activity. In addition, the chemisorbed oxygen plays an important role on the photocatalytic decomposition of methyl orange and the higher the contents of chemisorbed oxygen, the better the performance of photocatalyst.

We have investigated the photocatalytic activity for the decomposition of methyl orange on the LaCoO_3 perovskite-type oxides prepared at different conditions using microwave process. In the case of LaCoO_3 catalysts calcined above 500°C , the formation of the perovskite crystalline phase was confirmed. From the results of UV - Vis DRS, it was revealed that all the catalysts have the similar absorption spectrum up to visible region. The chemisorbed oxygen plays an important role on the photocatalytic decomposition of methyl orange and the higher the contents of chemisorbed oxygen, the better the performance of photocatalyst.

Nanosized lead-substituted perovskite type oxides, $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CoO}_3$, were successfully synthesized using microwave-assisted method and characterized by TG/DTA, XRD, XPS, TEM and DRS. We have also investigated the photocatalytic activity for the decomposition of methyl orange on these oxides. From the results of UV - Vis DRS, it

was found that all the catalysts have the similar absorption spectrum up to visible region and the absorption band moves to the higher wavelength on the lead-substituted LaCoO_3 perovskite oxides compared to the lead-free LaCoO_3 oxide. From XPS results, it was found that chemisorbed oxygen plays an important role on the photocatalytic decomposition of methyl orange and the higher the contents of chemisorbed oxygen, the better performance of photocatalyst.



제 1 장. 서 론

산업 발전이 진행됨에 따라 많은 환경오염 문제가 발생하고 있다. 우리가 뉴스 등으로 흔히 접하는 환경오염 문제로는 주로 대기 또는 수질 오염 등이 대표적이다. 이외에도 여러 오염원들에 의해 토양 오염이 일어나고 있다. 특히 이러한 오염은 산업화로 인해 생겨난 많은 공장들에 의해 나타난 것으로 환경적으로 많은 문제를 일으키고 있다. 대기 오염의 경우 산업 공단이나 자동차 배기가스 등에서 나오는 매연이나 분진 등이 대표적이며 기타 유독 물질의 누출 사고 등이 있어 많은 문제가 되고 있다. 가장 많은 비중을 차지하는 매연의 경우 산성비의 원인이 되는 황이나 질소 산화물 등의 산성 화합물들이 존재한다. 매연과 함께 배출되는 분진에 의한 스모그가 나타나며 SO_x나 NO_x 및 기타 화학물질에 의해 나타나는 광화학 스모그 등의 대기 문제가 발생하기도 한다. 최근에는 겨울에서 봄사이 중국에서 날라오는 황사에 의한 대기 오염 역시 심각하게 논의되고 있다.

수질 오염의 경우 공장폐수나 생활 오폐수 등의 오염물질에 의한 수질오염이 심각한 문제로 대두되고 있다. 이 중 공장폐수로 인한 오염은 큰 사회문제로 대두되었다. 먼저 공장 폐수 중에 존재하는 중금속 및 유독물질에 의한 수질 오염으로 인한 물고기의 집단 폐사나 부영양화 현상 등이 대표적이다. 특히 낙동강 폐놀 사건 및 다른 오염물질의 유출로 인한 식수원의 오염은 우리에게 수질오염의 심각성을 일깨워 주는 대표적인 사례로 알려져 있다. 지하수의 오염 역시 많은 문제를 보여주고 있다. 보통 지하수는 식수로 많이 이용하는데 지표면의 오염으로 인한 중금속 및 기타 유독 물질에 의한 수질 오염이 알려져 있다. 이로 인해 농축산물의 오염 및 기타 많은 문제를 야기하여 수질 오

염의 심각성 역시 많이 알려져 있다. 마지막으로 토양 오염을 들 수 있다. 토양 오염의 경우 주로 쓰레기 침출수나 유독 물질의 누출 및 핵물질에 의한 오염 등이 주 오염원으로 알려져 있다.[1]

배출된 환경 오염물질에 대한 정화 기술의 발전에는 오염원의 종류와 양에 따라 각각의 예방법 혹은 처리 방법이 개발 되고 있다. 이 중 대기 쪽을 먼저 살펴보면 굴뚝 등에 설치해 사용하는 전기 집진 장치나 물이나 화학 약품을 이용한 흡착법, 그 외에 기타 화학 반응을 이용한 오염물 제거법 등이 알려져 있다. 그리고 수처리의 경우 활성탄이나 기타 흡착제 등을 이용한 오염물 흡착법이나, 이온 수지 등을 이용한 중금속 제거 법, 그 외의 기타 부유물질 제거 등의 방법을 통해 물을 정화시키고 있다. 마지막으로 토양의 경우에는 식물이나 박테리아를 이용한 생물학적 방법이나 화학물질을 이용한 화학적인 방법, 그리고 성토 작업 등을 이용해서 토양을 정화하는 것으로 알려져 있다.

기존의 방법외에 새로운 방법으로 제시되는 방법에는 광촉매를 이용한 방법이 있으며, 광촉매를 이용하여 대기 오염물질의 제거나 수질 오염물질을 처리하는 쪽으로 많은 방법이 연구되고 있다. 대기 정화 쪽에서는 주로 휘발성 유기화합물 및 기타 오염물질을 제거하는데 주로 VOC를 제거하는데 많은 연구가 진행되고 있다. 수처리 쪽에서는 주로 유기화합물을 제거하는 방법이 연구되고 있는데 주로 공장폐수 중 안료 물질을 제거하는데 많은 연구가 진행되고 있다. 이 외에도 대기 중의 질산화물이나 황산화물의 산화 또는 환원 반응을 통한 오염물의 제거나 수중의 중금속 제거 등에도 많은 연구가 진행되는 것으로 알려져 있다.[2-8]

광촉매에 대한 많은 연구가 진행되는 가운데 최근 나노 물질을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 나노물질의 경우 기존의 물질과는 다른 또 다른 물

성을 지닌 것으로 알려지면서 많은 관심이 증대되고 있다. 입자 크기가 작은 나노 크기의 광촉매를 제조하여 활용하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 나노 크기의 입자를 제조할 경우 광촉매의 반응면적이 넓어져 광분해 반응에 유리하다. 현재 다양한 방법을 이용하여 광촉매물질을 나노 크기로 합성하는 연구가 많이 진행되고 있다. [8, 9]

나노 크기의 광촉매를 합성하기 위해 다양한 방법이 제시되고 있다. 일반적으로 작은 크기의 입자를 합성하기 위해 다양한 방법이 제시되고 있다. 나노 입자를 만들기 위해 여러 반응조건을 달리하여 반응을 진행시키고 있다. 먼저 합성방법을 변화시켜 합성에 응용한다. 합성방법은 크게 액상법, 기상법, 고고상법 및 기타 기기를 응용하는 방법 등이 존재한다. 먼저 액상법에는 졸겔법, 수열합성법, 공침법, 분무건조법, 동결건조법 등이 존재하며 기상법에는 증발-응축법(승화법), 기상화학반응법, 화학증착법(CVD법), 기상산화법, 기상 열분해법 등이 존재한다. 고상법으로는 열분해법, 환원법, 용융염합성법 등이 존재하는 것으로 알려져 있다. 최근에는 제조시간 단축 및 결정성과 반응성을 증대시키기 위해 고에너지원인 마이크로웨이브나 초음파 기기 등을 활용하여 좀 더 다양한 조건에서 나노 입자를 제조하는 것으로 알려져 있다.[10-18]

일반적으로 많이 사용하는 액상법의 경우 나노 크기의 광촉매를 제조하는데 시간이 오래 걸리는 것으로 나타난다. 이에 마이크로웨이브 장치를 사용하여 보다 짧은 시간으로 나노 입자를 제조하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.[19] 이렇게 합성된 물질로는 주로 가시광 광촉매나 자외선 광촉매를 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다. 합성된 물질의 크기는 Figure 1-1 과 같이 구별 할 수 있다.

본 실험에서는 페로프스카이트의 한 종류인 LaCoO_3 를 이용한 연구를 수행하였

다. 다양한 방법(능금산법, 고상법, 마이크로웨이브법)으로 제조한 광촉매를 이용하여 가시광 영역에서의 광분해 특성을 살펴보았다. 제조된 촉매는 제논 램프를 이용하여 methyl orange에 대한 광분해 반응 활성을 살펴보았다. 그리고 XRD, TEM, DRS, XPS 등을 이용하여 특성분석을 진행시켜 보았다.



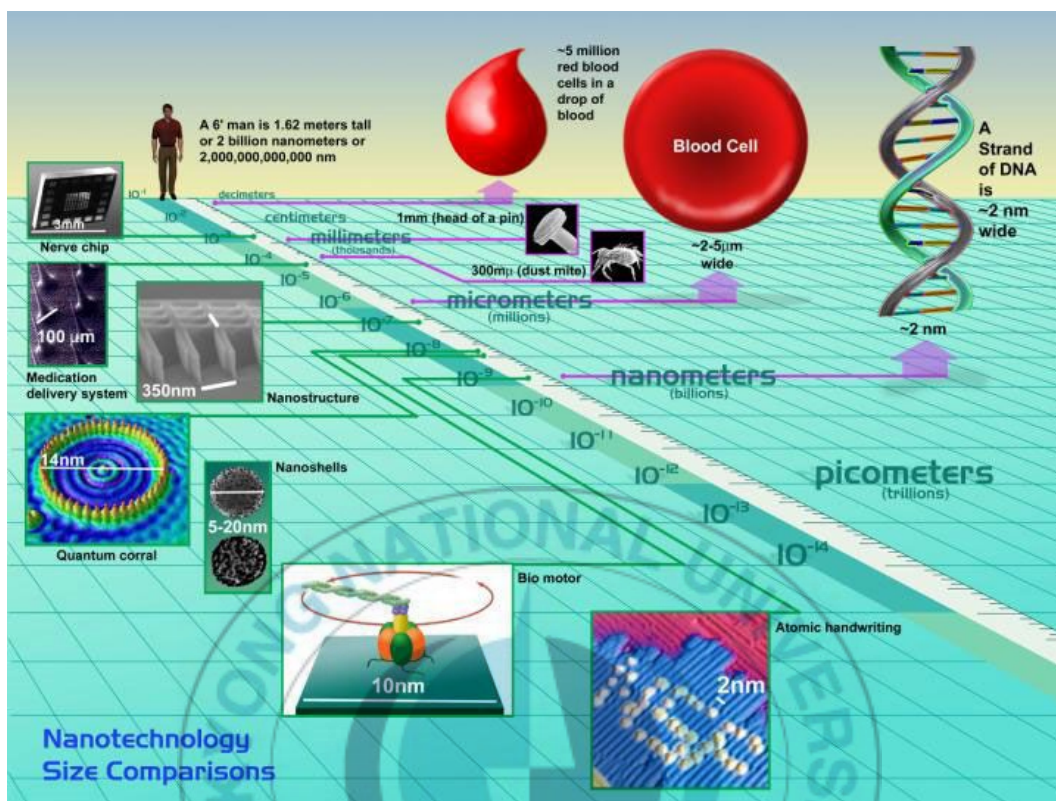


Figure 1-1. Distribution of different particle size.

제 2 장. 이론

2.1. 광촉매에 대한 일반적인 이론

광촉매는 촉매분야의 연구에서 늦게 시작된 분야로 1970년대부터 연구가 진행되었다. 1972년 Fujishima와 Honda에 의해 TiO_2 에 의한 물의 자발적인 광분해 반응에 대한 연구가 진행되면서 부터 본격적인 연구가 진행되었다.[20] 일반적으로 광촉매란 빛에너지를 받아 반도체적인 성질을 이용하여 산화/환원 반응을 일으킬 수 있는 물질을 말한다. 주로 태양광 중 자외선(주로 380nm 이하의 빛)을 받아 내부의 전자 중 일부가 들뜬 현상을 일으키는데 이렇게 들뜬 상태가 되어 전자가 위로 올라오게 되면서 반응이 진행되게 된다. 전자 들뜬 상태에 의해 전자가 표면에 나와 반응을 진행하게 되면 이것은 주로 환원 반응을 진행시키며 전자 주게 역할을 하게 된다. 그리고 이렇게 전자가 나간 자리에는 전공이라 하며 이렇게 비어있는 자리는 다른 분자에게서 전자를 얻을 수 있는 상태가 된다. 여기서 일어나는 반응은 산화반응이 일어나게 되는 것이다. Figure 2-1에 나타내어 보았다.[28] 여기서의 물의 산화 분해 때의 메카니즘을 나타내 놓았는데 먼저 전자가 빠져 나간 자리에서는 전자들의 이 부족하기 때문에 물에 있는 전자 하나를 획득하여 물을 H^+ 기와 $\cdot\text{OH}$ 를 생성시켜 산화반응을 진행시킨다. 그리고 빠져나간 전자가 O_2 분자를 만나서 $\cdot\text{O}_2$ 라디칼을 만들어 이차 반응을 진행시킬 수 있도록 해준다. 그리고 이러한 연구는 1970년대 2차례의 오일 쇼크를 일어난에 따라 여러 분야에 적용시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 이렇게 진행되는 것을 분야는 Table 2-1.에서 나타낸 것처럼 분류 할 수 있다.

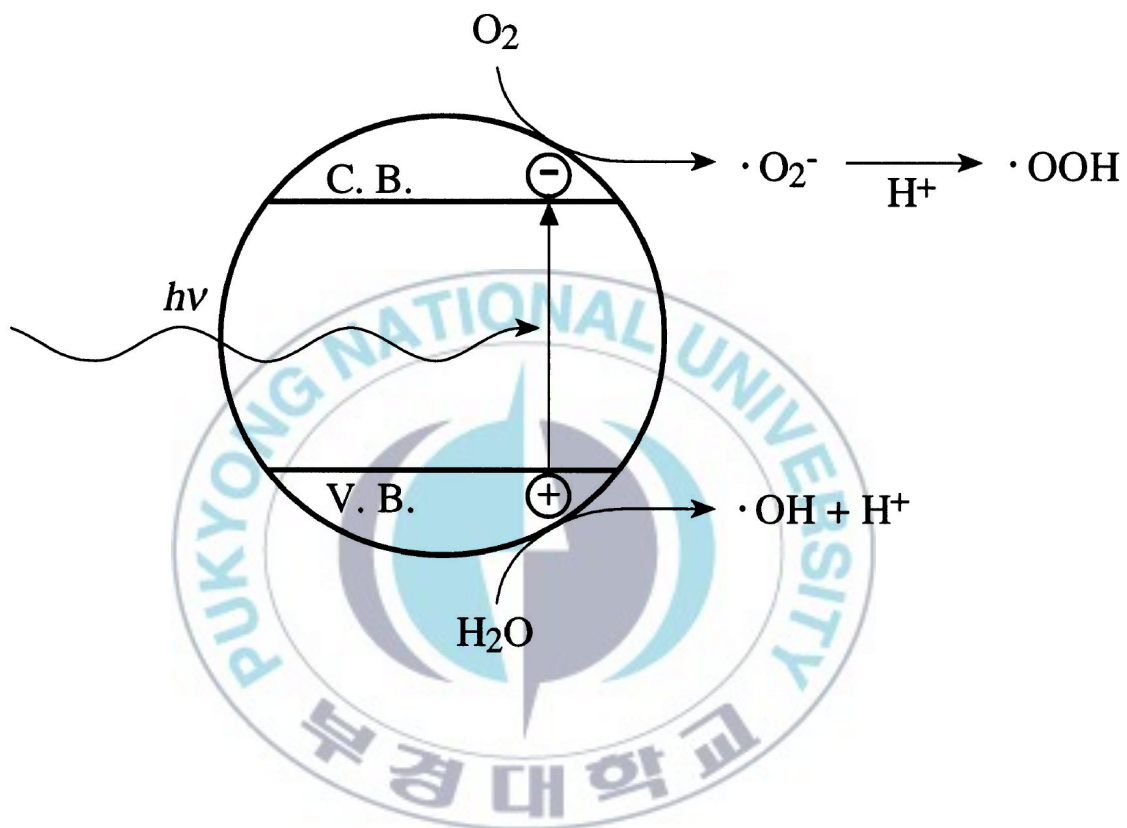


Figure 2-1. Schematic illustration of photocatalytic reaction mechanism.

Table 2-1. Photocatalyst's Various application areas

Basic filed	Primary effect	Practical examples
Air cleaning	*Deodorization *VOC elimination *Nox elimination	*Air cleaners, air conditioning *Road asphalt, crosswalk brick *Blinds, curtains, wallpaper
Water cleaning	*Elimination of harmful substances *elimination of persistent biological substances *Killing bacteria	*Water cleaning devices for pools, hot springs, etc. *Nutrient solution cleaning systems for hydroponic agriculture *Water cleaning devices for rivers, lakes, etc.
Antibacterial applications and sterilization	*Killing viruses *Sterilization and antibacterial adhesion *Mold prevention	*Operating rooms, interiors of hospitals, etc. (walls and Floors) *Catheters *clothing such as uniforms, masks
Anti-soiling, antifogging applications	*Oil contamination elimination *Prevention of fogging *Self-cleaning	*Exterior of buildings, homes, etc. (tile and paint) *Tent films, window glass *side mirrors for automobiles *Sound barriers, tunnel lighting cover glass

광촉매 메커니즘을 이해하기 위해서는 광촉매가 빛을 흡수하여 화학에너지로 전환하는 것에 대해 살펴볼 필요가 있다. 광촉매 반응은 촉매가 빛에너지를 흡수하여 광화학 반응을 일으키는 반응을 의미하며 일반적인 열화학 촉매 반응과는 차이점을 가지고 있다. 자세한 것을 Table 2-2에 나타내었다.[21] 빛 에너지를 받아 이를 화학에너지로 전환하는 광촉매 반응은 기본적으로 반응에 필요한 에너지 이상의 빛이 조사 되었을 때 반응이 진행된다. 태양광에서 나오는 빛 에너지를 파장별로 분석한 결과는 Table 2-3[30]에 나타내었으며 광촉매에 이용되는 빛에너지의 범위는 200nm에서 700nm 사이의 빛이 이용된다. 이를 에너지로 표시하면 대략 600kJ/mol (=140kcal/mol)에서 170kJ/mol (=40kcal/mol) 정도가 된다.

일반적인 광촉매는 반도체적 성질을 가지며 전자적으로 볼 때 내부에 띠허격(band gap)을 가지는 것으로 알려져 있다. 이러한 띠허격 이상의 에너지가 조사되어 반응이 진행된다. 이때의 반응에서 흡수한 에너지량은 Plank 식을 통해 구할 수 있다. Plank 식은 다음과 같다.[22]

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad [J/photon]$$

여기서 h = Plank constant (6.6256×10^{-34} J · s/photon)

c = speed of light (2.9979×10^8 m/s)

λ = wavelength of radiation (m)

ν = frequency of radiation (s^{-1})

$\bar{\nu}$ = corresponding wavenumber (m^{-1})

이며 광자 1 mol이 흡수한 에너지는 아래와 같이 나타낸다.

Table 2-2. Comparison of Photocatalysis with Thermal Catalysis

	Thermal catalysis (Metal or metal oxide)	Photocatalysis (Semiconductor)
Input energy	kT	$h\nu$
Free energy change	$\Delta G < 0$	Even $\Delta G > 0$ is possible
Main factors	Enhancement of reaction rate or change of reaction path through interaction with catalyst surface	Generation of electrons and holes by excitation of photocatalyst and their electron transfer reaction

Table 2-3. Energy of an einstein of photons vs wavelength

Domain	λ [nm]	λ [s ⁻¹]	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	E	
				[kJ·mol ⁻¹]	[eV]
γ -rays	10 ⁻³	3.0×10 ²⁰	10 ¹⁰	1.2×10 ⁸	1.3 ×10 ⁸
X-rays	10 ⁻¹	3.0×10 ¹⁸	10 ⁸	1.2×10 ⁶	1.3 ×10 ⁴
	30	10 ¹⁶	333333	3984.8	41.3
UV	200	1.5×10 ¹⁵	50000	597.7	6.2
	250	1.2×10 ¹⁵	40000	478.2	5.0
	300	10 ¹⁵	33333	398.4	4.1
	350	8.7×10 ¹⁴	28571	341.5	3.5
Visible	400	7.5×10 ¹⁴	25000	298.9	3.1
	450	6.06×10 ¹⁴	22222	265.4	2.8
	500	6.0×10 ¹⁴	20000	239.1	2.5
	550	5.4×10 ¹⁴	18182	217.4	2.3
	600	5.0×10 ¹⁴	16666	199.4	2.1
	650	4.6×10 ¹⁴	15385	183.9	1.9
	700	4.2×10 ¹⁴	14286	170.9	1.8
IR	1000	3.0×10 ¹⁴	10000	119.5	1.2
	5000	6.0×10 ¹³	2000	28.8	2.5 ×10 ⁻¹
	10 ⁴	3.0×10 ¹³	100	12.0	1.3 ×10 ⁻¹
Microwaves	10 ⁷	3.0×10 ¹⁰	1	1.2×10 ⁻²	1.3 ×10 ⁻⁴
	10 ⁹	3.0×10 ⁸	10 ⁻²	1.2×10 ⁻²	1.3 ×10 ⁻⁶
Radio waves	10 ¹¹	3.0×10 ⁶	10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁶	1.3 ×10 ⁻⁸

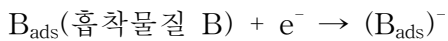
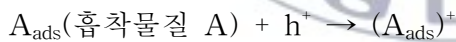
$$E = N_0 \frac{hc}{\lambda} = 1197 \times \frac{10^{-4}}{\lambda} \quad [kJ/mole] \text{ or } [kJ/einsteinin]$$

여기서 N_0 = Avogadro's number

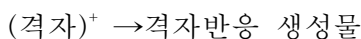
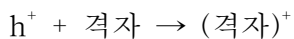
이렇게 흡수된 에너지는 원자가 띠(valance band)에서 전도띠(conduction band)로 전자가 여기 된다. 이렇게 여기된 전자는 반응을 일으킬 수 있을 만큼의 에너지를 지닌다. 이렇게 들뜬 상태의 전자는 환원반응을 일으키게 되며 이것에 의해 생기는 전공에 의해 산화 반응이 일어나게 된다. 이러한 반응이 진행됨에 따라 내부에서는 전기장(electric field)이 형성되며, 이에 따라 반도체 내의 표면 부분에서는 전자띠굽힘현상(electron band bending)이 일어나는 공간전하층(space charge region)이 형성된다.[23] 이 같은 반응은 광촉매가 혼합된 용액에서 더 잘 일어나는데 일어나는 반응의 종류는 Table 2-4와 같이 분류할 수 있다.[29]

이와 같은 과정을 통해 생성된 전자(e^-)나 전공(h^+)는 3가지 반응 중 한 가지 반응을 통해 소멸하게 된다.

(1) 광촉매 반응



(2) 격자의 변화



(3) 전자의 전공의 재결합

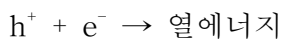


Table 2-4. Standard electrode potentials of some reaction involving water and its fragment in aqueous solutions

No	Reaction	E°(V)	ΔG° ₂₉₈ (kcal/mole)
1	$e_{eq}^- = e^-$	-2.7	62
2	$H^- = 1/2H_2 + e^-$	-2.251	51.9
3	$H^\bullet = H^+ + e^-$	-2.106	48.61
4	$O_2^{2-} = O^{2-} + e^-$	-1.8	42
5	$H^- = H^+ + 2e^-$	-1.125	51.93
6	$HO_2^- + 1/2H_2 = H_2O_2 + e^-$	-1.0	23
7	$2OH^- + H_2 = 2H_2O + 2e^-$	-0.828	19.1
8	$O_2^- = O_2 + e^-$	-0.32	7.4
9	$HO_2^\bullet = O_2 + H^+ + e^-$	-0.13	3.0
10	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0.000	0.0
11	$O^\bullet(g) + H_2O = O_2 + 2H^+ + 2e^-$	0.037	1.7
12	$HO_2^- = O_2 + H^+ + 2e^-$	0.338	15.6
13	$2OH^- = H_2O + 1/2O_2 + 2e^-$	0.401	18.5
14	$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + 2e^-$	0.682	31.5
15	$OH + H_2O = H_2O_2 + H^+ + e^-$	0.72	17
16	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	1.228	113.4
17	$O_2 + 2OH^- = O_3 + H_2O + 2e^-$	1.24	57.2
18	$H_2O_2 = HO_2 + H^+ + 2e^-$	1.5	35
19	$3H_2O = O_3 + 6H^+ + 6e^-$	1.511	209.3
20	$OH^- + H_2O = HO_2^- + 2H^+ + 2e^-$	1.706	78.76
21	$2H_2O = H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	1.776	81.72
22	$OH^- = OH^\bullet + e^-$	2.02	46.6
23	$O_2 + H_2O = O_3 + 2H^+ + 2e^-$	2.076	95.56
24	$H_2 = H^\bullet + H^+ + e^-$	2.106	48.61
25	$H_2O = O^\bullet(g) + 2H^+ + 2e^-$	2.421	111.7
26	$H_2O = OH^\bullet + H^+ + e^-$	2.8	65

일반적인 광촉매 반응의 경우 (1) 반응처럼 진행되며 최종적으로 전자와 전공이 결합하는 형태가 된다. 이 경우 외부에서 빛에너지를 받아 반응이 진행되므로 반도체인 광촉매는 변화하지 않고 기본적인 상태를 유지하게 된다. 그리고 (2) 반응의 경우는 자가 반응이 일어나는 경우로 초기 광촉매 연구에 이용된 CdS(황화카드뮴)와 같은 물질에서 일어나는 광부식(photocorrosion)이 일어나는 것을 의미한다.[24] (3) 반응은 생성된 전자와 전공이 직접 반응하는 것을 나타낸다. 이러한 경우 광촉매 활성화에 큰 영향을 미치며 광촉매 반응의 활성을 저하시키는 중요 요소로 작용한다. 이러한 현상을 띠 굽힘(bending) 현상이라 하며 Figure 2-2을 통해 살펴볼 필요가 있다. 광촉매 반응 시 전공과 전자가 각각 반응에 참여해 직접 재결합이 일어나지 않아야 광촉매로서의 활성을 가지게 된다. 그러나 그렇지 않고 직접 재결합이 일어나는 경우 오히려 광촉매로서의 활성은 갖지 못하고 광촉매반응의 효율을 떨어뜨리는 결과만 야기하게 된다. 그렇기 때문에 띠 굽힘 현상이 전자와 전공을 서로 반대로 움직이게 하여 전자와 전공간의 재결합을 막음으로써 광촉매의 활성을 유지하게 해주며 궁극적으로는 재결합 현상을 방지하는 효과를 나타내게 된다.[23]

불균일계 광촉매 반응에 이용되는 대표적인 반도체는 TiO_2 나 ZnO , CdS 등을 들 수 있으며, 이 외에도 적절한 띠간격을 가지는 여러 가지 반도체가 사용될 수 있다. 이들 중 몇 가지 반도체의 원자가와 전도띠의 위치를 나타내어 보면 Figure 2-3과 같다. 여기서 물분해 반응의 예에서와 같이 4가지 형태로 나누어 질 수 있다.[25]

(1) OR type : 산화력, 환원력이 수소와 산소를 방출하기에 충분히 강력한 경우로 SrTiO_3 , TiO_2 , CdS 등이 해당된다.

(2) R type : 단지 물을 환원시켜 수소를 방출하기에 충분한 환원력만을 가

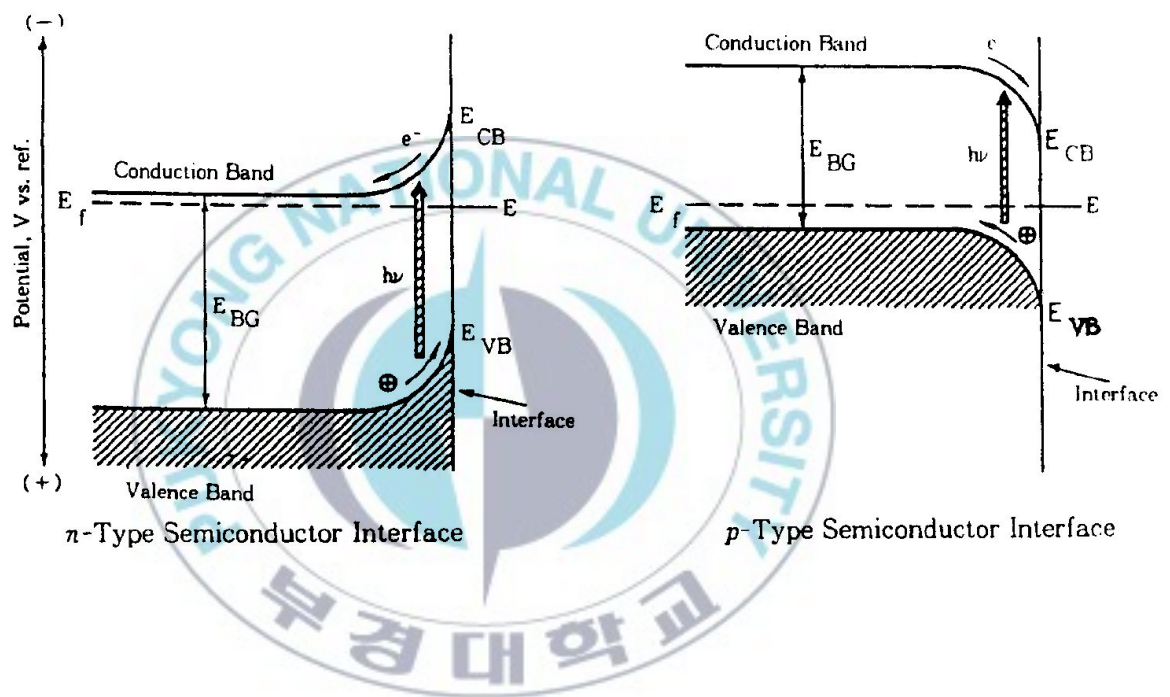


Figure 2-2. Band bending at the n-type and p-type semiconductor interface. (E_f : Fermi level)

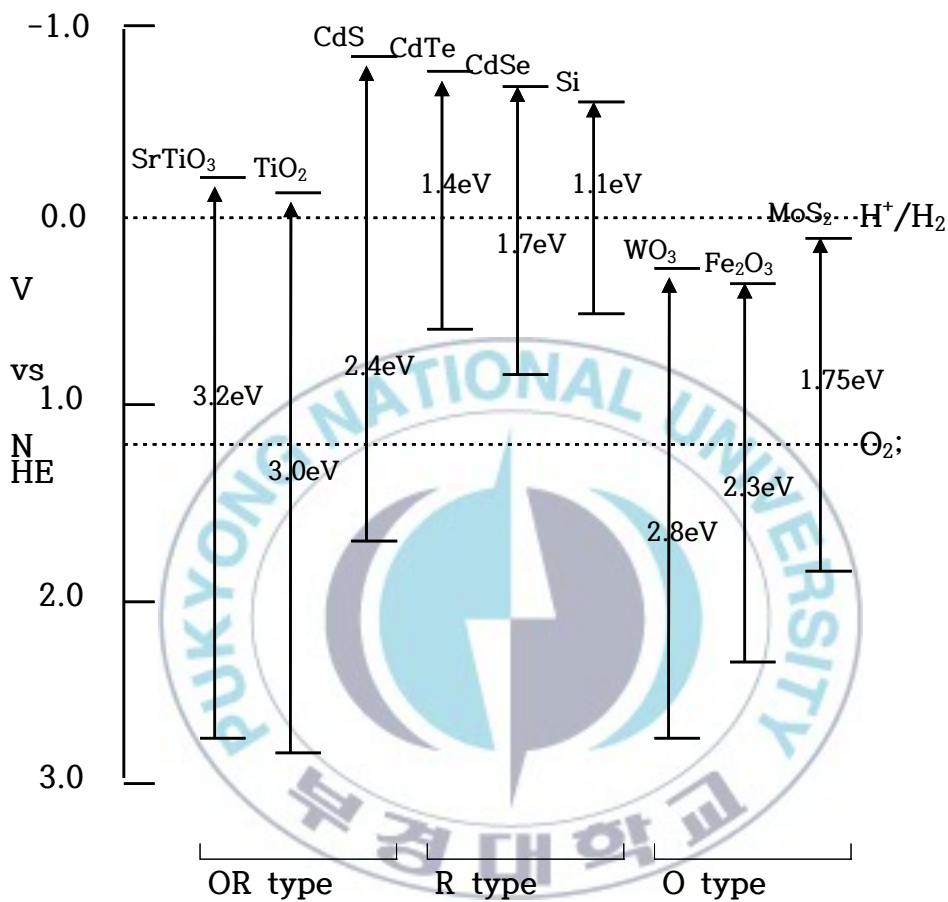


Figure 2-3. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solution at pH=0.

지고 있고 산화력은 매우 약한 경우이다.

(3) O type : 단지 물을 산화시킬 수 있는 강력한 산화력만을 가질 뿐 환원력은 매우 약한 경우이다. WO_3 , Fe_2O_2 , MoS_2 , Bi_2O_3 등이 해당된다.

(4) X type : 원자가띠와 전도띠가 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 와 H^+/H_2 준위 사이에 위치하여 산화력, 환원력이 모두 약한 경우이다.

이와 같이 반도체의 원자가띠 및 전도띠의 위치와 전자주개(electron donor) 또는 전자받개(electron acceptor)로 작용하는 반응물질의 산화전위(oxidation potential) 혹은 환원전위(reduction potential)의 상대적인 위치가 열역학적으로 매우 중요하다. 실제 반응이 일어나기 위해서는 Figure 2-4와 같이 전기 화학적으로 반도체의 전도띠의 위치가 환원시키려는 물질의 환원전위보다 높아야 하고, 원자가띠의 위치는 산화시키려는 물질의 산화전위보다 낮아야 한다. 따라서 반도체의 띠간격이 클수록 산화·환원반응에 대한 구동력(driving force)이 커지므로 반응에 유리하다고 할 수 있다. 그러나 일반적으로 반도체의 띠간격이 너무 크게 되면 그만큼 높은 에너지를 가지는 빛만이 반응에 쓰일 수 있게 되므로 광촉매 반응이 궁극적으로 태양광의 이용을 지향하고 있음을 감안한다면 에너지적인 측면에서는 바람직하지 못하다고 할 수 있다. 이러한 난점을 해결하기 위하여 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Li^{3+} , In^{3+} , W^{6+} , Nb^{5+} 등 여러 가지 금속이온을 반도체에 혼입(doping)하는 방법이 최근 많이 연구되고 있으며,[26] 이러한 금속이온의 혼입은 반도체의 Fermi 준위를 변화시켜 전자띠 굽힘현상을 심화시킴으로써 전자·정공의 재결합을 억제[26]하는 효과도 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 아직까지는 혼입의 효과에 대한 확실한 정설은 없으며, 반응에 따라 상반된 효과를 보이는 경우도 많이 있어서 그 효과를 예측하기는 매우 어렵다.

이외에도 보다 높은 효율을 얻기 위하여 Ru, Ni, Pt 등의 금속 또는 금속산화물을 반도체에 담지하여 사용하는 경우가 많은데. 이러한 금속 또는 금속산화물의 담지는 촉매표면에서 전자 혹은 정공의 전달을 용이하게 하여 반응성을 증대시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있다.[27]

Borgarello 등[31]은 Ru를 담지시킨 CdS를 촉매로 사용하여 CN를 SCN로 처리하려 하였으나, 그 이후 다른 여러 연구자들에 의해 TiO_2 나 ZnO가 보다 효율적인 촉매가 될 수 있음이 밝혀졌다.[32] 이 중 ZnO는 염기성 용액에서 광부식을 일으키기 때문에 염기성 용액에서 높은 반응성을 보이는 시안계 폐수의 처리에는 그다지 적합하지 못함에 반해, TiO_2 는 광반응 중 산성이나 염기성 용액에서도 대단히 안정하여 광촉매로서 더욱 유리하다고 할 수 있다.[33-37]



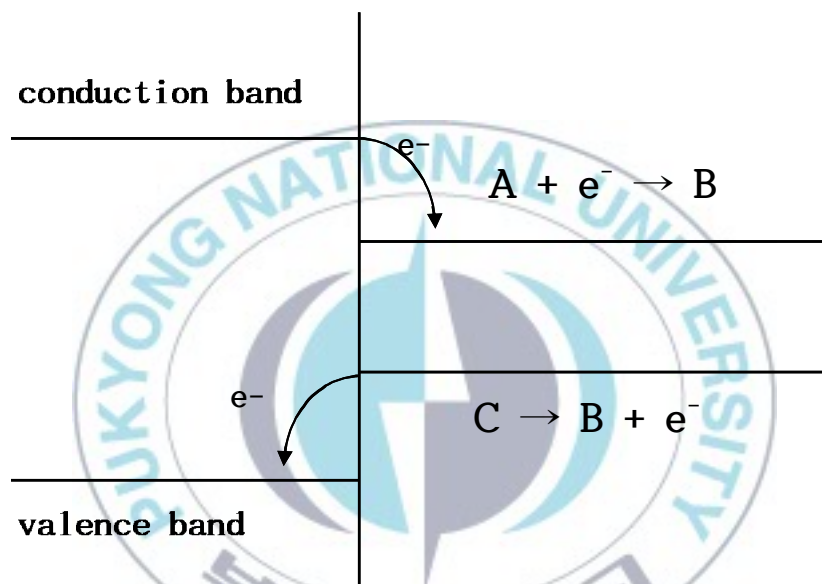


Figure 2-4. Thermodynamic constraints for interfacial electron transfer at illuminated semiconductor surface.

2.2. 페로프스카이트

페로프스카이트란 광물인 CaTiO_3 의 구조와 유사한 결정 구조를 갖는 한 무리의 화합물을 일컫는다. 페로프스카이트의 일반적인 구조식은 ABO_3 (A=더 큰 양이온, B=작은 양이온, O=산소)로 표시되는 이온성 물질과 이상적인 화학식으로 표시되는 M^cXM^f_3 (X= 틴새형 원자, M^c 와 M^f 는 금속원자들)로 표시되는 합금이 존재한다. 이 중 촉매로 사용되는 물질의 구조식은 ABX_3 이며 대표적인 물질로는 본 실험에 이용된 LaFeO_3 , LaCoO_3 , LaMnO_3 및 LaTiO_3 등이 있다.[38-41]

일반적인 페로프스카이트의 경우 표면적이 매우 적은 것으로 알려져 있으며 이를 증가시키기 위해 많은 연구가 되고 있다. 대표적인 방법으로는 유기산을 이용한 폭발법이 있으며 이 외에도 수열합성법 및 졸겔법 등이 존재하며 최근에는 마이크로웨이브 장치나 초음파 장치 등 다양한 장치를 이용한 방법들이 연구 되고 있다. 또한 복합산화물로서 물리학자들에 의해 그 성질이 많이 조사되어져 왔다. 페로프스카이트 결정내의 격자산소의 결합 등의 성질로 인해 촉매 반응에서도 많이 이용되어 왔다. 따라서 이들에 대한 성질에 대한 조사한 것을 다음에 자세히 나타나내었다.

2.2.1. 페로프스카이트형 산화물의 구조

일반적으로 페로프스카이트의 구조는 ABO_3 형으로 현재 결정 구조 및 전기적, 자기적, 광학적 성질들이 물리학자들의 연구에 의해 많이 알려져 있다. 1839년 Rose에 의해 묘사된 페로프스카이트의 구조는 Figure 2-5에 나타낸 형태를 띄고 있다. 이상적인 페로프스카이트 구조를 이루기 위해서는

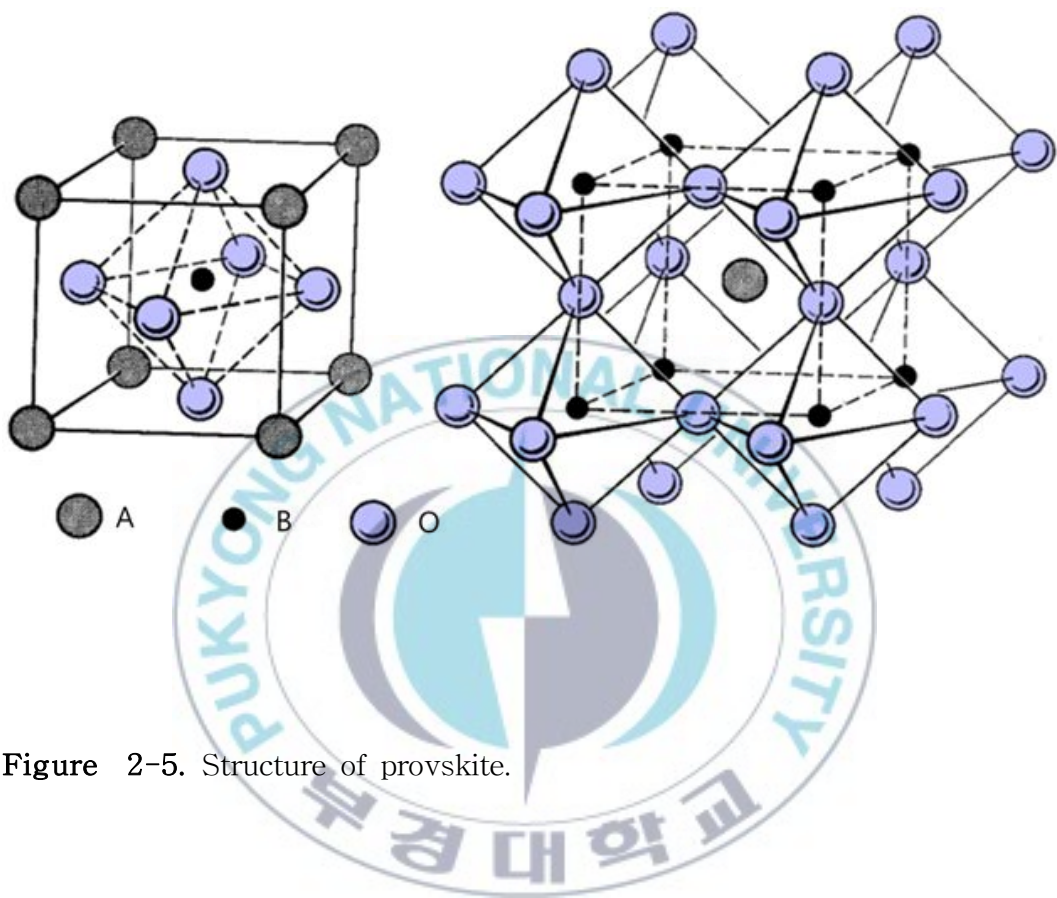


Figure 2-5. Structure of provskite.

식에 나타나듯이 금속 A, B 및 O 이온반경 r_A , r_B , r_O 의 비가

$$0.7 \sim 0.75 < \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} < 1$$

의 관계를 만족해야 한다.[2-4] 이 때 $(r_A + r_O)/(\sqrt{2}(r_B + r_O))$ 의 값이 0.8~0.9일 경우 입방 페로브스카이트 구조가 안정하며, 그 보다 약간 더 큰 범위에서는 뒤틀린 페로브스카이트 구조(distorted perovskite structure)들이 더 안정한 것으로 알려져 있다. 그리고 $(r_A + r_O)/(\sqrt{2}(r_B + r_O))$ 값이 0.75이면 ilmenite(예: FeTiO_3)구조를 갖으며, $(r_A + r_O)/(\sqrt{2}(r_B + r_O))$ 값이 0.71이면 Corundum 구조를 갖는 것으로 알려져 있다.

A site에는 주로 이온 반경이 큰 희토류, 알칼리, 알칼리 토금속 또는 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} 등과 란탄족 금속 등의 이온으로 12개의 격자 산소로 둘러 싸여 있는 dodecahedral site에 위치하며 직접적인 촉매작용을 하지 않는 것으로 알려져 있다. 한편 B site에는 A site보다 이온 반경이 작은 전이금속 이온이나 귀금속 이온이 6개의 격자 산소에 싸여 있는 Octahedral site에 위치하고 촉매작용에 직접적인 관계가 있다고 알려져 있다. [39]

A 및 B 이온의 산화수의 합이 6이면 아무런 결함도 없는 이상적인 페로브스카이트 구조가 이루어지지만, A 또는 B의 일부가 다른 이온 A', B'로 치환되어도 페로브스카이트 구조는 유지될 수 있다. 치환하는 이온의 산화수와 치환되는 이온의 산화수가 다를 때에는 다른 양이온의 산화수가 일부 변하여 평균산화수의 합이 6이 되던가, 아니면 A site의 양이온의 수가 부족한 상태로 페로브스카이트 구조를 이룰 수도 있고 (양이온결함), 또는 산소의 수가 3보다 작은 형태로 페로브스카이트 구조를 이룰 수도 있다(격자산소결함). 양이온 결함 중 A site의 이온의 결함은 많이 알려져 있으나 B site의 이온의 결함은 거의 알려져

있지 않다. [38, 39, 42]

거의 모든 ABO_3 페로프스카이트는 이상적인 입방 페로프스카이트 구조를 갖지 않는 것으로 알려져 있다. 이는 ABO_3 페로프스카이트의 A 이온 반경 및 B 이온 반경 및 조성에 따라 구조가 변하기 때문이다. 이러한 페로프스카이트의 구조 변화는 Figure 2-6에 나온 것처럼 분류 할 수 있다. 이렇게 변화하는 구조에 의해 촉매적 활성이 변하는 것으로 알려져 있다.

2.2.2. 페로프스카이트 산화물의 촉매 특성

물질적 성질이 비교적 상세하게 알려져 있음에도 불구하고 1970년 이전에는 페로프스카이트형 산화물들을 촉매로 사용하려는 시도는 거의 없었다. 조사된 바로는 1953년 Parravano[43]가 $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ 를 촉매로 하여 CO를 산화시킴으로써 전기 저항의 온도 계수화 촉매 활성을 연관 지으려 한 것이 가장 오래된 문헌이었다. 한편 Dickens와 Whittingham[44]은 전극 개발을 목적으로 Na_xWO_3 등에서 산소 재결합 반응을 연구한 바 있고, 1970년 Meadowcroft [45]는 전극 재료로서 백금 대신 $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ 및 $LaCoO_3$ 를 사용할 수 있다고 발표하였다.

그 후 Libby[42]는 $LaCoO_3$ 가 기상 반응에서도 백금과 비등한 촉매 활성을 갖고 있는 것 같다고 보고하면서 배기가스 정화용 촉매로서의 사용을 제안하였고, Bauerle 등은 $LaCoO_3$ 계통의 촉매가 CO-NO 반응 및 CO 산화 반응에 활성이 있다고 보고하였다.[46] Voorhoeve[47] 등은, Re를 휘토류 금속이라고 할 때, $Re_{1-x}Pb_xMnO_3$ 및 $ReCoO_3$ 의 CO 산화 반응 활성이 백금 촉매와 견줄 만하고 납에 의한 피독이 적으므로 백금 촉매의 대체가 가능하다고 주장하였는데 이 때 부터 페로프스카이트형 산화물 촉매에 대한 연구가 본격화 되었

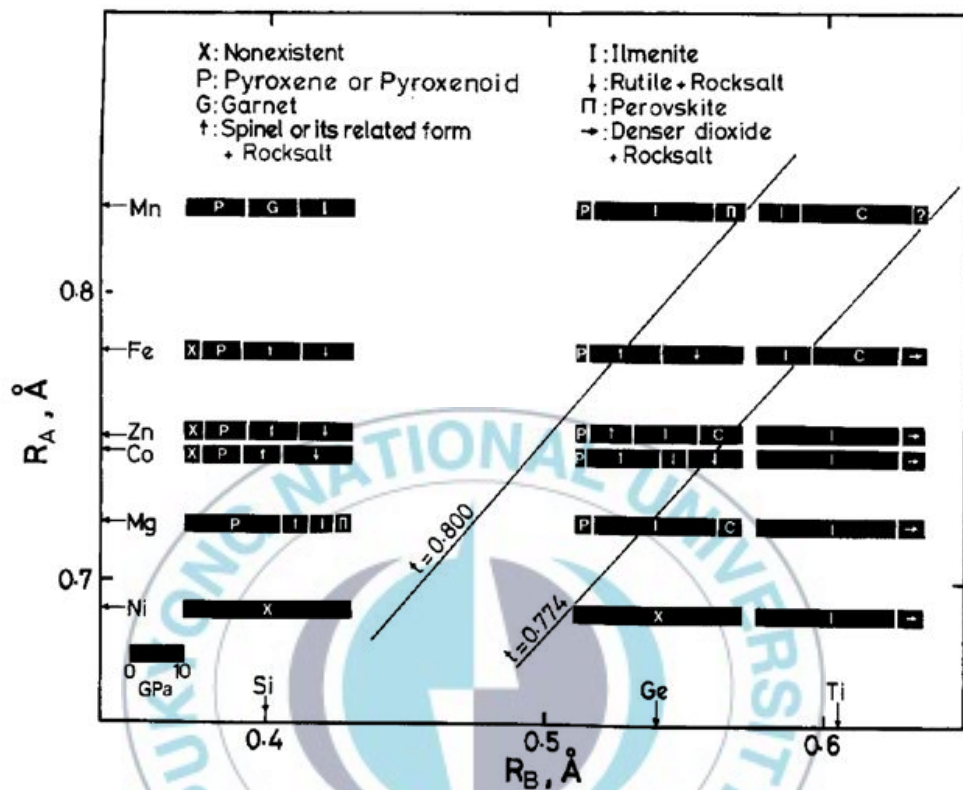


Figure 2-6. High pressure phases of ABO_3 compounds ($A = \text{Ni, Mg, Co, Zn, Fe and Mn}$; $B = \text{Si, Ge and Ti}$) on the R_A - R_B plane (R : ionic radius in sixfold coordination) with their stability ranges at ca. 1000°C.[48, 49]

다. Pedersen과 Libby[50]는 희토류 금속을 분리하지 않고 제조한 ReCoO_3 촉매의 활성도 크다고 하여 La이외의 희토류 금속의 사용 가능성을 시사하였고, 1973년 Voorhoeve[51] 등은 $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ 촉매가 NO 환원 반응에서 Ru 촉매보다 NH_3 를 적게 생성한다고 보고하였어 삼원 촉매로서의 가능성을 시사하는 등 연구열이 고조되었다. 그러나, Yao[52]는 LaCoO_3 의 비활성이 Co_3O_4 보다 못하다고 주장하였고, Schlatter[53] 등은 Voorhoeve[51] 등의 결론이 실제 상황과 크게 다를 수도 있다는 의견을 제시하기도 하였다.

2.2.3. ABO_3 형 페로프스카이트의 A 및 B 이온 변화에 따른 촉매 활성의 변화

페로프스카이트형 산화물의 촉매 활성은 주로 ABO_3 형 페로프스카이트의 B에 오는 금속의 종류에 크게 좌우된다. Voorhoeve[39]는 B점이 Co 및 Mn일 경우가 Cr, Ni, Fe일 경우보다 CO산화 반응에 대한 활성이 높다고 주장하였다. 그의 설명에 따르면, 저온에서의 CO 산화 반응은 표면에 흡착한 산소가 주로 반응하는 ‘suprafacial’한 반응으로서, B점이 Co 또는 Mn일 경우 B 이온의 t_{2g} 궤도에는 전자가 다 채워져 있고 e_g 궤도에는 전자가 거의 비어 있는 상태이므로 CO 흡착이 가장 용이하기 때문에 촉매 활성이 높다고 하였다.

Goodenough[54]의 분류에 의하면 A 및 B 점이 한 가지 원소로만 이루어져 있는 것 중에서는 LaCoO_3 의 경우가 t_{2g} 궤도에는 전자가 거의 채워져 있고 e_g 궤도에는 전자가 거의 비어 있는 상태이다. 또한 LaCoO_3 의 CO 산화 반응 활성이 B가 다른 이온일 때보다 높으므로 현재로서는 Voorhoeve의 주장이 그대로 받아들여지고 있다.

한편 B 이온의 종류에 따라 산소의 결합에너지가 달라지는데 Dhar와

Srinivasan[55]은 N_2O 분해 반응에 대한 활성이 산소의 결합에너지가 작은 순서인 $LaCoO_3 > LaFeO_3 > LaMnO_3 > LaNiO_3 > LaCrO_3$ 의 순이라고 보고한 바 있다.

A 이온의 일부를 다른 이온으로 치환시켜 B의 활성을 증가시키려는 시도도 많이 있어서 Berkstresser[56]는 $LaCoO_3$ 의 A를 Ce로 치환하면 Co산화 반응의 활성이 높아지고 Sr로 치환하면 활성이 낮아진다고 보고하였으며, Jhnson과 Gallagher[57]는 CO 산화반응에서 $La_{1-x}M_xMnO_3$ 의 M에 따른 활성은 $Ba \approx Sr \approx Ca > Pb$ 의 순이라고 하였다. 따라서 A를 어떤 다른 원소로 치환하는 효과는 B가 어떤 원소인가에 따라 다르지만, 표면적의 변화 또는 B 이온과 격자 산소와의 결합결의 변화가 촉매 활성에 주된 변화를 주는 것으로 생각되고 있다.

2.2.4. 격자산소결합과 양이온 결합

격자산소 결합은 격자산소가 반응에 참여하는 'intrafacial'한 반응에서 촉매활성과 깊은 관계가 있는 것으로 보이는데, 페롭스카이트형 산화물 촉매 상에서의 배기가스 정화를 위한 촉매 반응 중에는 NO의 환원반응이 특히 격자산소 결합과 연관성이 깊은 것으로 알려져 있다.[38] 촉매활성과 격자산소 결합을 연관시켜 보려는 연구는 Bauerle[46] 등이 페롭스카이트형 산화물 촉매를 CO로 전처리하면 활성이 좋아진다고 보고하면서부터 본격화 되었다.

Yao와 Shelef[58]는 NO가 환원된 금속산화물에 강하게 흡착한다고 하였으며, McCarthy [59]등은 $ReMnO_3$ 에서 A 점의 희토류금속을 달리하여 격자산소결합의 생성정도를 연구한 결과 A의 이온반경이 작을수록 격자산소 결합이 많아진다고 보고하였다. 또한 Gallagher[20] 등은 $LaMnO_3$ 의 A를 Pb로 치환시킬 때의 격자산소가 Sr로 치환시킬 때보다 더 불안정하다고 하였다. 한편 Sis[60]

등은 LaCoO_3 를 수소로 환원시킬 때 격자산소결합이 생기는 것으로 확인하였고 이 때의 Co 이온은 high-spin의 Co^{2+} 이온과 low-spin의 Co^{III} 이온이 공존한다고 하였으며 Kojima[61] 등도 이 점을 확인하였다. Sorenson[62] 등은 엔진 시험 및 TGA 실험 결과로부터 LaCoO_3 촉매상인 NO 환원반응은 산소결합이 생길 때 잘 일어나며 CO나 탄화수소의 산화반응은 산소결합이 없는 LaCoO_3 에서 잘 일어난다고 주장하였다.

양이온결합에 대한 연구는 격자산소결합에 비하여 그리 많지 않은 편이다. B점 양이온결합이 있는 경우는 거의 알려져 있지 않아서 Sis[60] 등이 LaCoO_3 가 수소로 환원될 때 금속상태의 Co와 $\text{LaCo}_{1-x}\text{O}_{3-y}$ ($0.0 < x \leq 0.08$, $0.0 < y \leq 0.5$)가 생성되는 것으로 알려져 있다. Shimizu와 Hara[63]는 CO 산화반응에 대한 BaTiO_3 촉매의 활성점은 A점 격자 결함이라고 하였으며, 저온에서는 CO_2 의 탈착이 율속 단계이고 $380 \sim 500^\circ\text{C}$ 에서는 반응기체의 흡착이 율속단계라고 하였다.

한편 intrafacial한 반응에서의 A점 양이온결합은 A점 이온의 치환과 같은 맥락에서 연구되고 있는데 A점 결함이 있으면 그 주위에 격자산소결합이 생기기 쉽고 이 격자 산소결합은 산화되기 쉽기 때문에 NO 환원 반응에 대한 촉매 활성이 증가하는 것으로 알려져 있다.[75]

2.2.5. 페롭스카이트 표면의 산처리

일반적으로 페롭스카이트 촉매의 표면을 산처리할 경우 활성이 증가하는 것으로 보고되어 있다. Johnson과 Gallagher[64]는 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 를 산으로 전처리한 경우 비표면적이 2~8배 증가하며 활성증가가 일어나는 것으로 보고하였다. 그러나 장시간 반응시킨 경우 산으로 전처리하지 않은 것과 활성이 동일

해지는 것으로 나타나 페롭스카이트의 표면적을 넓히는 연구가 더 필요한 것으로 나타났다. 이후 1977년 Johnson[65]의 연구나 1987년의 Zhang[66] 등의 연구를 통해 산을 이용한 경우 $20\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 높은 표면적을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 기존의 합성법에서 나타나듯이 900°C 이상의 고온에서 합성하는 것과는 달리 600°C 부근에서 합성한 경우에도 결정이 형성되는 것으로 나타났으며 소성 온도가 올라갈수록 입자의 비표면적이 줄어드는 것으로 나타났다.

2.2.6. 페롭스카이트형 산화물 촉매의 표면 특성

촉매표면의 성질을 연구하는 방법에는 여러 가지가 있으며 그중 페롭스카이트형 산화물 촉매에 대한 연구는 XPS 등의 표면 분석기기를 이용한 표면의 전자적 성질규명과, 진공 또는 상압에서의 흡착 실험을 통한 표면 흡착종의 특성 연구 및 TPD를 통한 표면 흡착종의 탈착 거동 연구 등을 중심으로 진행되어 왔다.

LaCoO_3 에서 Co 이온의 전자 상태는 Raccach와 Goodenough[67]에 의해 밝혀지기 시작하였다. 그들에 의하면 200K 이하의 저온에서는 반자성($t_{2g}^6 e_g^0$)인 low-spin(LS)의 Co^{III} 과 상자성($t_{2g}^4 e_g^0$)인 high-spin(HS)의 Co^{3*} 가 공존하면, 이때는 LS가 좀 더 안정한데 그들의 에너지 차이가 0.08eV 이하로 매우 작다고 한다. 한편 온도가 높아짐에 따라 Co^{III} 가 Co^{3+} 로 전이하여 200K 정도가 되면 Co^{3+} 가 Co^{III} 보다 조금 많은 상태로 되면[68], 그 이상의 온도에서는 전자의 이동이 일어나서 Co의 전자 상태가 매우 복잡해지는데, Raccach와 Goodenough[67]는 온도에 따라서 HS상태인 Co^{2+} , Co^{3+} , LS 상태인 Co^{III} 과 Co^{IV} 의 공존가능성은 제시하였다. 그 후 Bhinde[68] 등은 Mossbauer를 통한

연구에서 200~1210K 사이에 Co^{3+} 에서부터 Co^{III} 로 e_g 전자가 이동하여 Co^{II} 와 Co^{4+} 가 생성된다고 하였다.

한편 CoO_6^{9-} cluster의 에너지 준위 계산에 self-consistent cluster(SCC) 모델이 제시되었다.[69] Kojima 등에 의하면 CoO_6^{9-} 에서 HOMO와 LUMO간의 에너지 차이가 매우 작은 점이 반도체로 작용하는 LaCoO_3 의 전기적 성질을 설명해 줄 수 있다고 한다. 그러나 LaCoO_3 에서는 다른 페로스카이트형 산화물 [62, 70]에서와는 달리 HOMO와 LUMO 간의 에너지 차이가 너무 작기 때문에 SCC 모델로 계산된 결과를 실험적으로 뒷받침하기가 상당히 어려운 실정이다. [62, 70, 71]

Tascon과 Tejuca는 진공에서의 CO , O_2 및 CO_2 의 흡착 실험 결과를 잇달아 발표하였다.[72-74]그들에 의하면 CO 는 LaCoO_3 표면의 O^{2-} 이온에 carbonate 형태로 흡착하며, 673K 이상에서는 bulk를 환원시키고,[72] O_2 는 228K 이하에서는 물리흡착과 더불어 표면 금속이온에 O_2 형태로 흡착하고 고온에서는 O^{2-} 로 흡착한다.[73] 한편 그들은 CO_2 가 373K 이하에서는 물리흡착만 일어나나 373K 이상에서는 표면의 O^{2-} 이온에 carbonate형태로 흡착한다고 보고하였다. [74]

1963년 Amenomiya와 Cvetanovic[75]에 의해 시작된 TPD 이론은 Amenomiya와 Cvetanovic[76] 및 Falconer와 Schwarz[77]에 의해 정립되었다. TPD는 소량의 촉매를 반응기에 충전하여 어떤 물질을 흡착시킨 후 흡착되지 않은 여분의 흡착물질을 제거한 다음 비활성인 운반기체를 흘려주며 온도를 일정한 속도로 상승시켜 흡착된 물질이 탈착하는 모양을 관찰하는 기법이다. 한편 TPR은 TPD와 비슷하나 반응물을 흘려주면서 승온 시키므로 운반 기체 중에 포함되어 있는 물질이 반응한다는 점에서 다르다.

TPD를 통하여 많은 정보를 얻을 수 있다. initial coverage가 다른 상태에서의 탈착 온도[78]로부터 또는 full coverage일 대의 탈착 피크 모양[79]으로부터 탈착 반응의 차수를 얻을 수 있는데, 1차 탈착반응인 경우는 탈착 피크가 비대칭인 반면, 2차 탈착 반응일 때는 피크 모양으로부터 탈착 반응의 차수를 얻을 수 있는데, 1차 탈착반응인 경우는 탈착 피크가 비대칭인 반면, 2차 탈착 반응일 때는 피크가 대칭을 이룬다. Chen 등[80, 81]에 의하면 반응 차수를 알고 있을 때, TPD 피크의 반치폭($W_{1/2}$)과 3/4치폭($W_{3/4}$)으로부터 탈착 반응의 활성화 에너지를 계산할 수 있다. 또한, 가열 속도를 달리하거나 유속을 달리하여 얻은 일련의 TPD 곡선들로부터 preexponential factor와 반응열[82]도 구해진다.

이러한 TPD 기법이 페로프스카이트형 산화물 촉매에 이용된 것은 극히 최근의 일이다. Nakamura 등은[83] 상압하에서 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 촉매상의 산소 TPD 결과로부터 Sr의 치환정도가 클수록 촉매가 환원되기 쉽다고 보고하였다. 또한 Yamazoe 등은[84] $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 촉매상의 산소 TPD와 XPS 분석을 통하여 800℃ 이전에 넓게 나타나는 흡착 산소의 탈착피와 격자산소의 탈착피를 확인하였으며, Teraoka 등은[85] $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 의 산소 TPD를 통하여 Co를 Fe로 치환하면 저온에서의 산소 탈착이 증가함을 관찰한 바 있다.

한편 TPD와 유사하거나 온도를 일정한 속도로 올리지 못하고 순식간에 가열하여 얻은 스펙트럼을 FDS(Flash Desorption Spectrum)라고 하는데, TPD와 유사한 결과를 얻을 수 있다. Rhee[86]는 극초진공 하에서 LaCoO_3 촉매상의 CO, CO_2 , O_2 의 FDS를 얻어내어 CO의 흡착상태가 서로 다른 반응기구를 통하여 산화된다고 하였고, 김영호[87]는 극초진공 속의 LaCoO_3 상에서의 NO, N_2 및 N_2O 의 FDS를 얻은 바 있다. [88-94]

2.3. 마이크로웨이브 파

2.3.1. 마이크로웨이브파 특징

최근 마이크로웨이브파를 이용한 조리기구인 전자렌지가 각 가정에 널리 보급되어 현재 식품의 조리에도 많이 이용되고 있다. 전자렌지에 사용되는 마이크로파는 센티미터파라고도 하며, 적외선과 라디오파 사이에 위치하여 파장의 범위는 약 1cm에서 1m 정도이며, 주파수는 약 300MHz에서 30GHz인 전자기파이다.[95] 보통 전파의 경우 Table 2-5에 나타나는 것과 같이 분류하며, 현재 일반적으로 사용되는 전자렌지의 경우 2450 MHz의 주파수를 가진 전자기파를 사용하고 있다. 마이크로파는 현재 통신, 식품의 가열, 목재 건조, 고무의 가화, 폐기물 처리 등 여러 분야에서 쓰이고 있다.[96]

마이크로파는 가시광선이나 자외선보다 장파장에 있어 매우 작은 에너지를 갖기 때문에 화학반응을 직접 일으키는 것은 불가능하다. 그러나 다른 파장과는 달리 마이크로파 에너지는 공명현상의 원리로 물질을 가열시킨다. 공명현상이란 마그네트론에서 발생한 마이크로파에 의해 물질 내의 고유 진동수를 가지는 분자가 같은 진동수를 가진 외부의 힘을 주기적으로 받아서 진폭이 뚜렷하게 증가하는 현상을 말하며, 공진현상이라고도 일컬어진다. 우리가 주로 쓰는 마이크로파의 경우 진동수 2450MHz로 진동하며, 물질은 이 고유 진동수에 해당되는 전파나 파동 에너지를 흡수한다. 마이크로파의 진동수가 물 분자의 진동수와 같기 때문에 물 분자가 진동 및 충돌하여 마찰열이 발생하게 되고, 이 열이 물질 전체를 가열하기 때문에 에너지 손실이 거의 없이 전기 에너지가 열 에너지로 바뀔 수 있다.[97]

오늘날에는 이러한 마이크로파를 식품의 가열, 산업체의 건조 및 가열 공정

Table 2-5. Microwave frequency range(GHz) [104-106]

Designation	Frequency Range (GHz)
HF	0.003-0.030
UHF	0.030-0.300
VHF	0.300-1.000
L band	1.000-2.000
S band	2.000-4.000
C band	4.000-8.000
X band	8.000-12.000
Ku	12.000-18.000
K	18.000-27.000
Ka	27.000-40.000
Millimeter	40.000-300.000
Sub-millimeter	>300.000

등에도 적용하고 있으며, 더 나아가 유기 합성 및 무기 합성에도 응용하게 되었다.[98-103] 합성 과정에서 기존의 에너지원은 전도를 통해 열을 물질에 전달하고 물질내의 전도 및 대류현상으로 물질 전체가 가열되는 원리임에 반해, 마이크로파 에너지는 고유 진동수가 같은 분자를 직접 가열시키기 때문에 기존의 열원에 비하여 시간 및 에너지를 줄일 수 있는 장점을 가지고, 화학 분야에 다양하게 응용되고 있는 추세이다.[107-109]

2.3.2. 마이크로파의 특성

마이크로파는 주어진 Figure 2-7에서 보는 것과 같이 매체의 종류에 따라 반사되거나 흡수 또는 투과가 일어나게 된다. 예를 들어, 높은 전기전도도를 가지는 금속재료들은 마이크로파를 반사하기 때문에 가열되지 않으며, 세라믹 재료들은 상온에서 마이크로파를 투과시키지만 물질의 종류와 온도에 따라 투과, 흡수 또는 반사가 일어나는 정도가 변하게 된다. 예를 들면, 높은 전기전도도 특성이 있는 금속 재료들은 마이크로파를 반사하므로 가열되지 않는다. Al_2O_3 , MgO , SiO_2 및 실리카계 유리 등과 같은 세라믹스 재료들은 상온에서 마이크로파를 투과시키지만, 일부는 임계온도 이상의 고온에서는 이들의 손실정점계수($\tan\delta$)값이 기하급수적으로 증가하므로 마이크로파와 점차적으로 coupling하여 효과적으로 흡수하여 가열되거나 열점(hotspot)에 의한 thermal run away 현상이 발생하기도 한다. 물을 비롯하여 극성 용매, 극성 고분자 등과 같은 극성 재료, Co_2O_3 , MnO_2 , NiO , Fe_2O_3 , CuO 등과 같은 전도체 또는 자성체 재료들은 마이크로파를 잘 흡수하여 가열되지만, 낮은 손실정점 값을 갖는 단열재료 또는 무극성 고분자 재료들은 마이크로파를 흡수하지 않으므로 가열 되지 않는 특징이 있다.

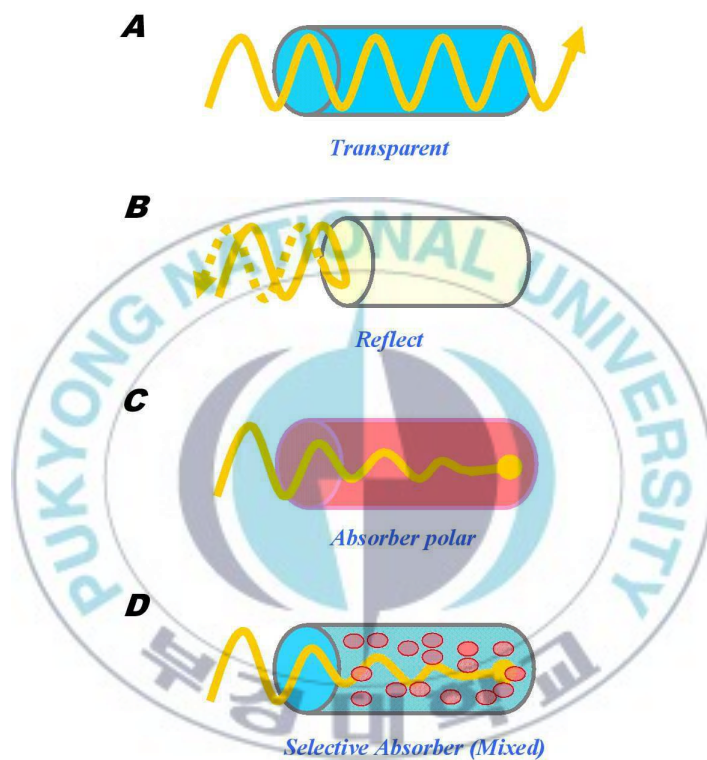


Figure 2-7. Behavior of microwave in the material:(A) transparent (nonpolar polymer, low-loss insulator and ceramics), (B) reflect(conductor polymer, metal and conductor materials), (C) absorber (polar polymer, dielectric ceramics, FeO, ZrO₂, SiC etc.) and (D) selective absorber (matrix = low loss materials and fiber/particles/additives=absorbing materials).

2.3.3. 유전체 손실기구

마이크로파의 가열 원리는 분극 기구들에 의한 유전 특성으로 인해 설명할 수 있다. 유전율은 Clausius-Mosotti식에서 보여 지듯이 분극의 영향을 받음을 알 수 있다.

$$Na/3\epsilon_0 = \epsilon_r - 1/\epsilon_r + 2$$

여기서 ϵ_0 은 진공 유전율, N 은 단위체 적당 입자 수, a 는 분극을 나타낸다. 주어진 Figure 2-8과 같이 일반적으로 유전체의 분극기구는 공간전하(spacecharge), 쌍극자(dipole), 이온(ion), 전자(electron) 분극으로 구분할 수 있다. 전자기파의 주파수, 재료의 종류, 온도 등의 요인에 따라 유전손실이 4가지 분극기구의 영향을 받는 정도가 다르며, 재료 내에서 일어나는 유전손실은 외부 전자기장이 가해질 때 발생하는 분극현상과 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 전자분극의 유전율은 매우 작으며 Figure 2-9에서 보여 지듯이 마이크로파 영역에서는 이온분극보다 훨씬 작은 수치를 가지기 때문에 주로 쌍극자분극과 이온분극에 의한 유전특성이 가장 크다고 볼 수 있다.

마이크로파 파장 하에서 세라믹에 발열은 유전체에 교류를 인가하면 이상적인 경우 전기용량에서는 전류가 전압보다 90° 앞서 나가야 하지만 일어나야 하지만 실제로는 유전 손실에 의해 δ 만큼의 전류 지체 일어나게 된다. 이때 $\tan\delta$ 값을 loss tangent 혹은 dissipation factor라고 부르며 유전손실의 지표로 사용된다. 이러한 유전 손실의 원인은 전기장의 주파수로 인하여 이온이동이 발생할 때 재료내부의 pore, grain boundary, dislocation, second phase등에 의하여 이온의 이동을 방해받기 때문이다.

또한 외부의 높은 온도가 작용할 경우 격자진동의 영향 또한 이온이동의 방해요인으로 작용한다. 그리고 유기화학반응에서 경우는 물과 극성 용매의 발

열은 주로 전기장에 의한 쌍극자 재배열에 의한 쌍극자분극의 영향이 크게 미치는 것으로 알려져 있다. 유전체 내부에 양이온과 음이온의 전자가 쌍을 이루고 있는 쌍극자가 무질서하게 배열되어 있는데 여기에 전기장장이 가해지면 재료 내의 쌍극자들은 전기장의 방향으로 재배향이 일어나고 또한 전기장이 역방향으로 변화되면 쌍극자도 역방향으로 배열되게 된다. 이때, 마이크로파와 같은 1GHz이상의 빠른 전자의 변화가 유전체에 가해지면 질량과 관성을 가지는 물리적 실체인 쌍극자가 주위 분자의 저항으로 인해 전장이 변화하는 속도를 따르지 못하기 때문에 가해진 전기장에 대해서 위상 지연이 발생하게 되며, 지연되는 정도만큼 유전손실이 일어나서 발생하게 되는 것이다. 즉, 분자 내에서 쌍극자의 회전이나 진동이 발생하고, 그 내부 마찰에 의해서 열이 발생된다.

2.3.4. 마이크로파의 열적/비열적 효과

유기화학반응에서의 마이크로파는 열적 효과 (thermal effect) 및 비열적 효과 (non-thermal effect)로서 영향을 미치고 이로 인하여 마이크로파 조사에 의한 화학반응의 가속화가 일어난다. 예를 들면, 일반적으로 여러 종류의 화학 반응에 마이크로파가 조사되면 화학반응속도가 증가되어 재래식 합성법에 비하여 반응 시간이 급속히 짧아지고, 초기반응물 및 최종 생성물의 화학구조가 복잡할수록 마이크로파의 가열 효과가 극대화된다. 열적효과는 전기장 하에서 분극화가 일어나면서 원자 또는 분자들의 마찰과 교반으로 인한 에너지 손실 기구를 통하여 열이 방출되어 재료가 가열되며, 이때 발생된 열원은 일종의 마찰열이라고 할 수 있으며 재래식 열적효과와 거의 동일하다.

마이크로파는 혼합물로 존재하는 분자와 직접 짝을 이뤄 반응하여, 이로 인해

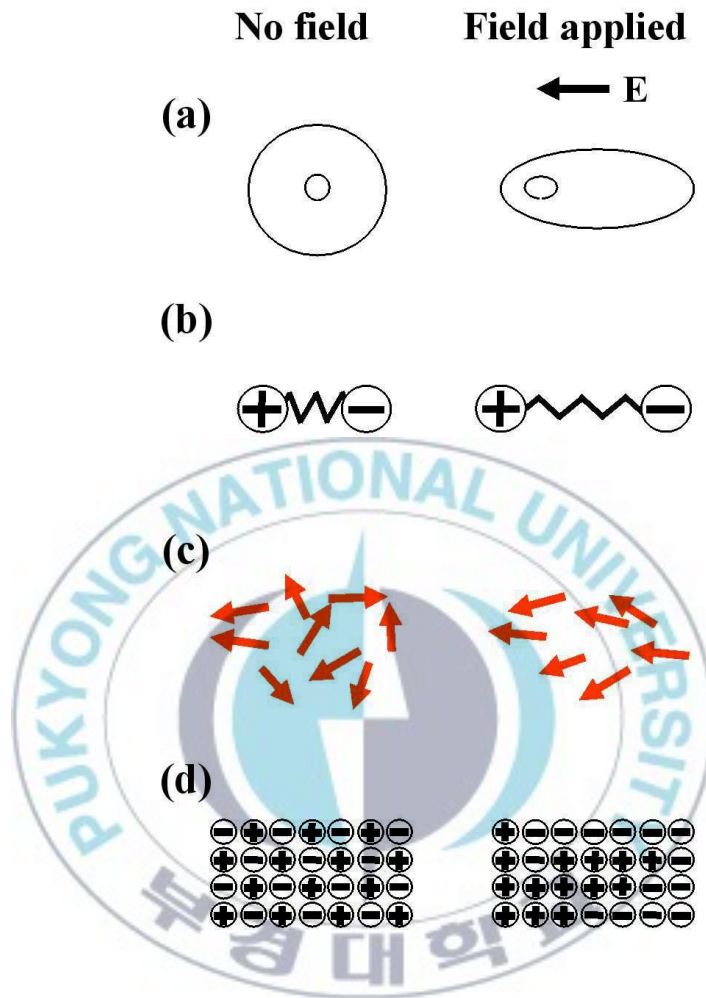


Figure 2-8. Polarization mechanism by microwave heating: (a) electron polarization, (b) atomic polarization, (c) orientation polarization and (d) space charge polarization

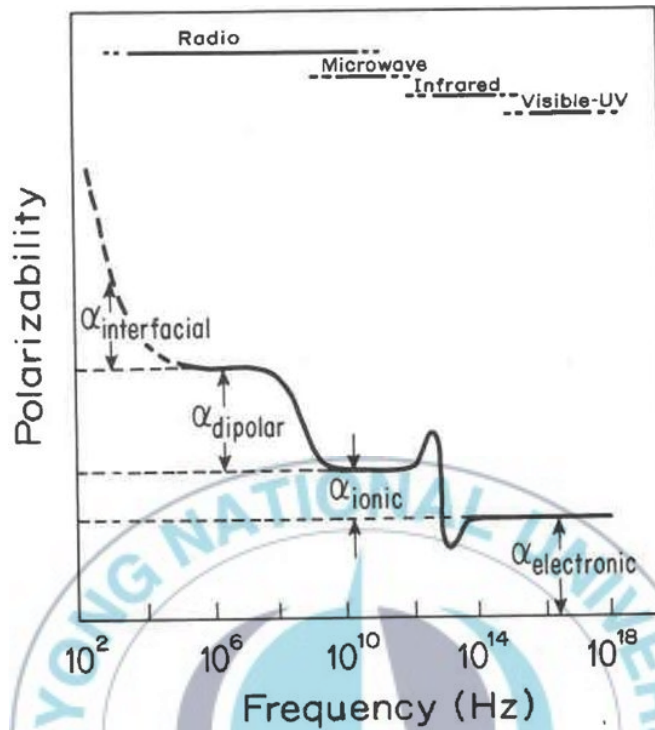


Figure 2-9. Typical response of the total polarizability of a crystal as a function of electric field frequency. [110]

온도의 빠른 상승이 가능하다. 이러한 프로세스는 시료 용기 재질의 열전도도에 의존하지 않기 때문에 가능한 것이며, 그 결과 쌍극자회전 또는 이온성 전도로 작용하는 물질을 신속하게 과열(superheating)된다. 이로 인하여 마이크로파의 비열적 효과가 발생하게 된다. 유기반응에서 비열적 효과는 분극효과에 의한 원자나 분자의 배향 및 충돌 횟수의 증가로 인한 엔트로피의 증가 또는 활성화 에너지의 감소로 반응속도가 증가한다고 보고되었다.

마이크로파의 비열적 효과는 아래에 주어진 식(1)과 식(2)에 의해 설명할 수 있다.

$$k = A \exp(-G/RT) \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

여기서, k 는 반응속도, A 는 상수, ΔG 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대 온도, ΔH 는 엔탈피, ΔS 는 엔트로피를 나타낸다. 반응 속도의 증가는 A 의 증가 또는 ΔG 의 감소를 의미한다. 마이크로파는 유기반응에서 극성 분자들의 충돌을 증가시키므로 상수 A 가 증가되거나 쌍극자들을 연속적으로 분극화시키므로 $T\Delta S$ 항이 증가되어서 ΔG 가 감소된다.

2.3.5. 전이 상태 위치

화학반응에서 반응단계에 따라 TS의 위치가 변하는 Hammond 가설[111]을 토대로 하여 반응 단계에 미치는 마이크로파 영향을 추론할 수 있다. 주어진 Figure 2-10와 Figure 2-11에서 볼 수 있듯이 만약 낮은 활성화 에너지가 요구되는 화학반응의 경우에는 $TS \approx GS$ 의 조건이 되기 때문에 화학반응이 진행되는 과정 중에서 TS와 GS 사이에서 극성이 조금 변하므로 화학반응이 진

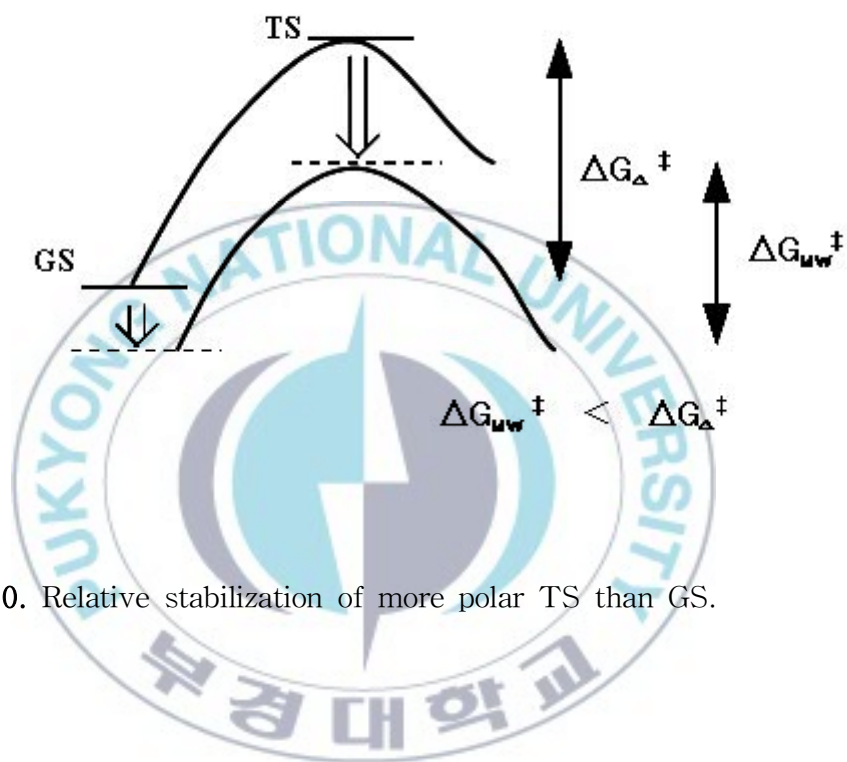


Figure 2-10. Relative stabilization of more polar TS than GS.

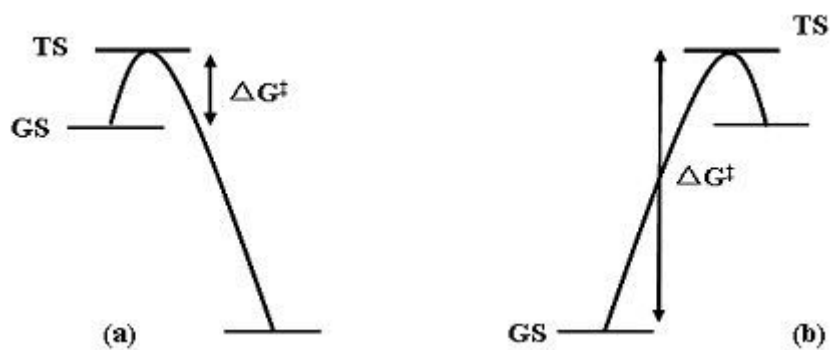


Figure 2-11. The position of the transition state along the reaction coordinates



행되는 과정 중에는 마이크로파 영향이 거의 미치지 않는다. 만약 높은 활성화 에너지가 요구되는 화학반응의 경우에는 화학반응이 진행되는 과정에서 TS가 마지막 단계에서 증가하면 반응물의 극성이 크게 증가하므로 화학반응이 진행되는 과정 중에서 마이크로파 영향이 크게 미친다고 결론지을 수 있다. 이는 재래식 화학반응에 비하여 마이크로파 조사 하에서 화학반응이 빠른 반응계에 비하여 화학반응이 느린 반응계에서 마이크로파 영향이 매우 크게 미친다고 보고한 Lewis의 결과들과 일치한다.[110]

2.3.6. 용매의 종류에 따른 마이크로파 영향

화학반응에 사용되는 반응 용매의 종류에 따라 마이크로파 영향이 상이하게 미친다. 극성 용매를 사용하는 화학반응에서는 용매의 극성 분자들과 마이크로파간의 상호작용에 의하여 열이 발생되고, 열전달은 용매 분자들로부터 나머지 반응물로 전달된다. 따라서 극성 용매들의 마이크로파 흡수로 말미암아 반응물에는 마이크로파 효과가 미치지 못하므로 화학반응 속도가 가속화되지 않는다[111-113]. 무극성 용매 (Xylene, toluene, carbon tetrachloride, hydrocarbons)를 사용하는 화학반응에서는 마이크로파가 무극성 용매에서는 거의 흡수되지 않고 투과시키고, 반응물이 극성을 가지면 집중적으로 반응물에 마이크로파가 흡수되므로 열전달이 반응물로부터 용매 분자들로 전달된다. 또한 용매를 사용하지 않는 화학반응에서는 용매의 간섭 또는 방해받지 않고 마이크로파가 반응물에 집중적으로 공급되므로 마이크로파 효과를 극대화 할 수 있고, 부가적으로 경제성, 청정성, 안정성 등의 장점을 얻을 수 있다. 마이크로파를 효과적으로 적용할 수 있는 무용매 화학반응으로는 반응물들 중에서 반응물의 한 종류가 고체 담체에 담지하여 화학반응을 행하는 경우

등이다.[113]

2.3.7. 마이크로웨이브 응용분야

2.3.7.1. 유기 합성 반응

마이크로파를 이용한 유기 합성 반응은, 매우 단시간에 진행 된다. 종래의 가열반응으로는 수 시간이 걸리는 반응이 마이크로파를 조사한 경우에는 수 십초에서 수 분 정도의 반응시간으로 끝난다. 따라서 마이크로파 반응은 에너지 절약적 반응이고, 부생성물을 생성 생성하지 않고 고 수율 및 높은 선택성으로 진행 된다.[114~115]

2.3.7.2. Green Chemistry

Green chemistry라는 것은 “친환경적인 물건의 제작”이라는 것으로, 21세기에 들어서 지금까지 우리들은 환경에 친화적이고, 환경부하를 줄이는 제조법을 적극적으로 시행해야만 했다. 유기합성화학에 있어서 green chemistry, 즉 환경 친화적인 유기합성반응을 달성하기 위해서는 청정한 반응방법, 청정한 반응매체 및 청정한 반응 시료 등을 합성반응을 하는 것이 필요하다. 마이크로파 반응은 선택적으로 가열을 함으로써 에너지 절약적 반응이고, 부생성물을 생성 생성하지 않고 고 수율 진행된다는 점에서 환경 친화적인 반응이라 볼 수 있다.뿐만 아니라 유기용매를 사용하지 않거나 또는 소량의 사용만으로 효율적인 마이크로파유기합성을 하는 것도 가능하기 때문에, 더욱 더 친환경인 합성방법으로 볼 수 있다.종래의 가열반응을 생각해보면, 기질의 수십 배에서 수백 배의 유기용매를 이용해서, 균일한 반응계로, 수 시간의 가열로 반응을 진행해가는 것이 보통이었다. 배출규제가 더욱 더 엄격해지는 요즘, 유기용

매의 사용량을 가능한 억제시켜, 유기합성반응을 하는 것은 사회적 요청에 부응하는 것이기도 하다. 기질을 알루미늄, 실리카, 또는 점토 등에 담지시켜 마이크로파를 조사하고, 반응 후 담지에 이용한 무기산화물을 회수해서 순환시켜 재이용하는 무용매형의 마이크로파합성반응도 개발되고 있다.[116]

2.3.7.3. 무기재료 합성

마이크로파는 유기합성반응뿐만 아니라, 무기산화물, 초전도무기산화물 또는 산화물복합체의 합성, 매우 치밀한 고품질 세라믹의 고속합성 및 금속미립자의 합성 등에도 이용되고 있다. 또, 마이크로파에 의해 유해폐기물의 분해나 광촉매로 마이크로파를 병용한 유기오염물질의 처리법등에 대해서도 보고되고 있다.[117-119]

2.3.7.4. 기타 적용분야

식품공업이나 의약품 공업에 있어서 살균 및 목재의 건조 등에는 실제로 공업적으로 이용되고 있다. 식품의 살균에는 마이크로파가 물질내부에 침투해서 단시간에 급속가열이 일어나기 때문에 성분파괴가 작고, 식품재료 고유의 맛, 색깔 또는 영양가를 보존하며, 살균 가능한 장점을 가지고 있다.[120-125]

제 3 장. 실험

3.1. 합성물질

페로프스카이트 촉매는 금속질산화물($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)을 이용하였거나 금속산화물(La_2O_3 , CoO)을 이용하여 촉매를 제조하였으며, 연소제로 농금산($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CHOHCO}_2\text{H}$)을 이용하여 촉매를 제조하였다. 촉매의 활성을 증대시키기 위해 A site에 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용하여 촉매를 제조하였다.

3.2. 촉매합성

LaCoO_3 페로프스카이트 광촉매의 제조법은 다음과 같이 진행시켰다. 먼저 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 1:1로 넣고 농금산을 몰비(0.5~1.5 mol)에 따라 첨가하였다. 이때 혼합된 반응물은 가열 교반하여 촉매물질을 제조하였으며 160°C 에서 건조시켰다. 건조된 촉매는 350°C 에서 30분, 500°C 에서 30분, 650°C 에서 5시간을 소성하여 촉매를 제조하였다. 합성모식도는 Figure 3-1에 나타내었다. B site 촉매적 활성 비교를 위해 Fe나 Mn의 질산화물을 이용하여 촉매를 제조하였다.

마이크로웨이브를 이용한 공정은 다음과 같이 진행시켰다. 농금산을 이용한 방법과 마찬가지로 La와 Co 질산화물을 1:1로 혼합시켰으며 농금산은 1.5 mol만큼 넣고 혼합하였다. 혼합 시 주사한 마이크로웨이브파의 파워는 300W로 고정하였으며 주사 시간은 5 분으로 하여 촉매를 제조하였다. 혼합이 끝난 촉매 시료는 160°C 에서 건조를 시켰으며 농금산 법과 마찬가지로 350, 500, 650 $^\circ\text{C}$ 에서 소성하여 촉매를 제조하였다. 합성 모식도는 Figure 3-2에 나타내

었다.

금속을 치환시켜 제조한 촉매의 경우 마이크로웨이브법과 마찬가지로 제조하였으며 A site의 La에 납질산화물(Pb)을 일정비율로 (0.05~0.2 mol) 혼합시켜 촉매를 합성하였다. 이 때 마이크로웨이브 파워는 300W로 하였으며 주사시간은 5분으로 고정하여 실험을 진행시켰다. 치환한 촉매 역시 350℃, 500℃, 650℃순으로 소성시켰다. 소성온도에 따른 변화를 보기 위해 750℃, 900℃에서 소성을 시켜 촉매를 합성하였다. 모식도는 Figure 3-3에 나타내었다.



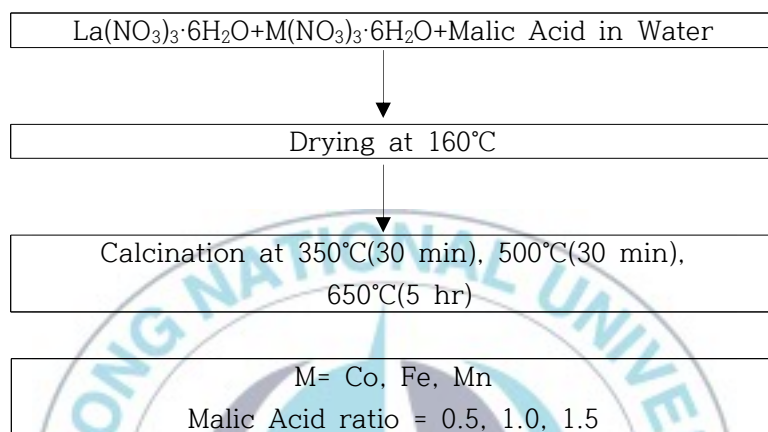


Figure 3-1. Schematic synthesis process for LaMO_3 .

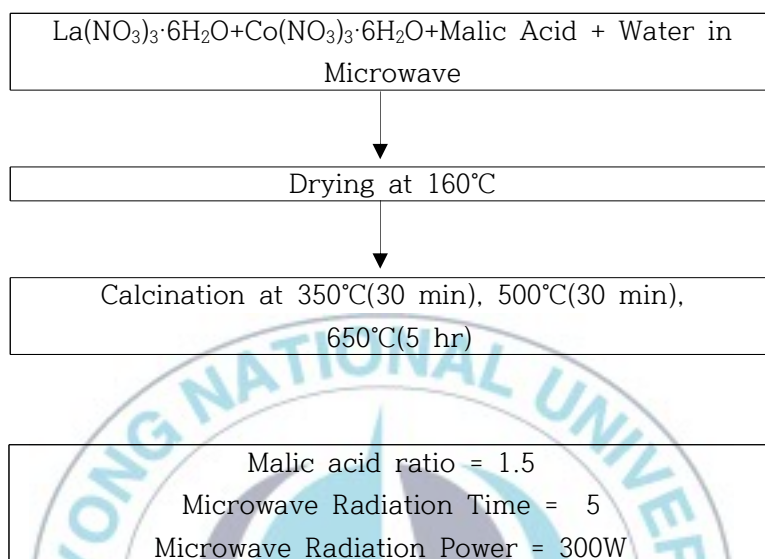


Figure 3-2. Schematic synthesis process for LaCoO₃ by microwave process.

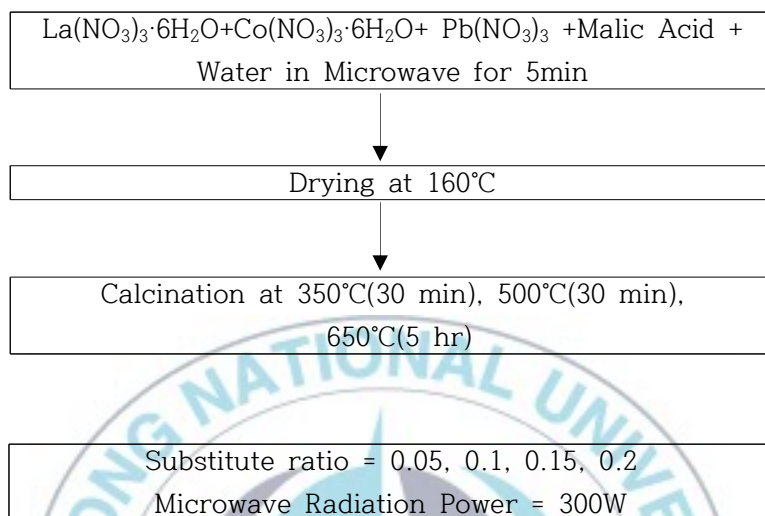


Figure 3-3. Schematic synthesis process for $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CoO}_3$.

3.3. 촉매의 특성 분석

촉매의 특성분석은 다음과 같이 진행시켰다. 결정 구조를 확인하기 위해서 X선 회절기(XRD, Philips X'pert diffractometer/Cu K α radiation)를 사용하여 결정각을 확인해 보았다. 이때 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기 L 을 Scherrer 식을 사용하여 계산하였다. [126]

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta}$$

여기서, L 은 결정입자의 크기이고, K 는 상수($=0.89$), λ 는 X-선의 파장($\text{CuK}\alpha=0.15406 \text{ nm}$), β 는 실제 반폭치, Θ 는 피크 중심의 회절 각도이다. 그리고 불균일한 변형력에 의한 영향은 무시하였으며, XRD 장비의 기계적 선폭은 제외되었다.

만들어진 촉매의 흡광도 및 띠간격을 알아보기 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS)(Varian Cary 100)를 이용하여 측정하였다. 여기서 사용된 기준물질은 PTFE (polytetrafluorethylene)가 사용되었으며 이때 얻어진 에너지 흡광용량 spectra로부터 Plank 식을 이용하여 띠간격을 계산하였다.

촉매의 표면 에너지 상태를 확인하기 위해 X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) (THERMO VG SCIENTIFIC (U,K), MultiLab2000) 분석을 실시하였다.

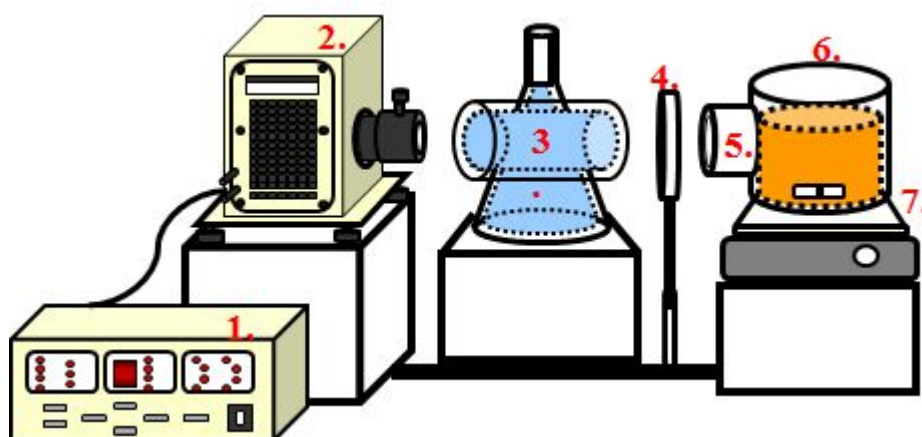
촉매 제조에서 적정 소성 조건을 확인하기 위해 열분석 (TGA-DTA, Perkin Elmer (U.S.A), TGA 7 , Pyris 1)을 사용하였다.

또한 촉매의 초미세구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등은 LaB₆ 필라멘트에 의한 가속전압 120kV로 사용하는 Transmission Electron Microscope (JEOL, JEM-2010)를 사용하여 관찰하였다.

3.4. 광촉매의 광활성 측정 및 반응 장치

제조된 촉매의 광분해 활성 측정을 위해 다음과 같은 장치를 이용하여 메틸 오렌지($\lambda=466\text{nm}$)의 광분해 실험을 진행시켰다. Figure 에 나타난 것처럼 반응장치는 크게 300W Xenon-arc lamp(Oriel)를 이용한 소형 회분식 반응기와 냉각장치 및 교반기로 이루어져 있다. 반응기는 전체적으로 Pyrex 재질로서 beaker 형태로 제작되었으며, Quartz 재질의 window를 부착할 수 있도록 하여 자외선이 투과되도록 하였다. Xenon-lamp에서 발생된 광원은 일차적으로 냉각수 filter를 통과한 후 focusing lens를 거쳐 반응기의 중앙에 상이 맺히도록 하였다.

광활성 실험에서 들어간 촉매의 양은 1 g/L이 되도록 하였으며 촉매가 균일하게 섞이도록 교반기를 이용하여 반응을 진행시켰다. 반응물의 농도는 10 ppm으로 맞추고 반응물의 양은 100mL로 맞추어 실험을 진행시켰다. 반응물은 정 시간 간격으로 sampling을 시켰으며 micro-filter syringe를 이용하여 촉매와 반응물을 분리하였다. 광촉매 반응이 끝난 후 반응결과를 확인하기 위해 분광광도계(Mecasys OPTIZEN)를 이용해 반응 결과를 확인하였다.



- | | |
|---------------------------|------------------|
| 1. Xe-arc lamp controller | 5. Quartz window |
| 2. Xe-arc lamp | 6. Pyrex reactor |
| 3. Water filter (Quartz) | 7. Stirrer |
| 4. Focusing lens (Quartz) | |

Figure 3-4. Schematic diagram of reaction experimental apparatus.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1. 능금산법으로 제조한 LaCoO_3 의 광촉매 반응

4.1.1. XRD 결과

능금산법으로 제조한 촉매의 XRD 결과를 Figure 4-1과 Figure 4-2에 나타내었다. 페로프스카이트의 경우 일반적으로 33° 부근에서 주요 특성 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다. Figure 4-1에는 각기 다른 금속이 B site를 구성한 경우 금속 종류에 따른 촉매의 결정성을 살펴보았다. 각각의 촉매는 구성 금속의 종류에 상관없이 페로프스카이트의 고유 피크가 나타나 촉매가 잘 만들어진 것을 알 수 있었다.

Figure 4-2에서는 LaCoO_3 촉매 합성 시 첨가한 산의 양에 따른 결정성의 변화를 살펴보았다. 일반적으로 첨가한 산의 양에 따라 결정성이 변화하는 것으로 알려져 있다. 능금산법으로 제조한 촉매의 경우 첨가해준 능금산의 양이 증가할수록 결정성이 증가하였으며 특히 들어간 능금산의 양이 1.5 mol일 때 가장 결정성이 우수하였다.

능금산 법으로 제조된 촉매의 입자 크기는 Table 4-1에 나타내었다.

4.1.2. 열분석 결과

능금산법으로 제조한 LaCoO_3 중 능금산을 1.5 mol 만큼 산을 넣고 제조한 촉매의 열분석 결과를 Figure 4-3에 나타내었다. 페로프스카이트 촉매의 경우 일반적으로 유기물이 날아가게 되면 다단으로 나타나는 것이 대부분이나 일부 페로프스카이트 구조 합성 시 폭발이 일어나 급격하게 TGA 감량곡선이

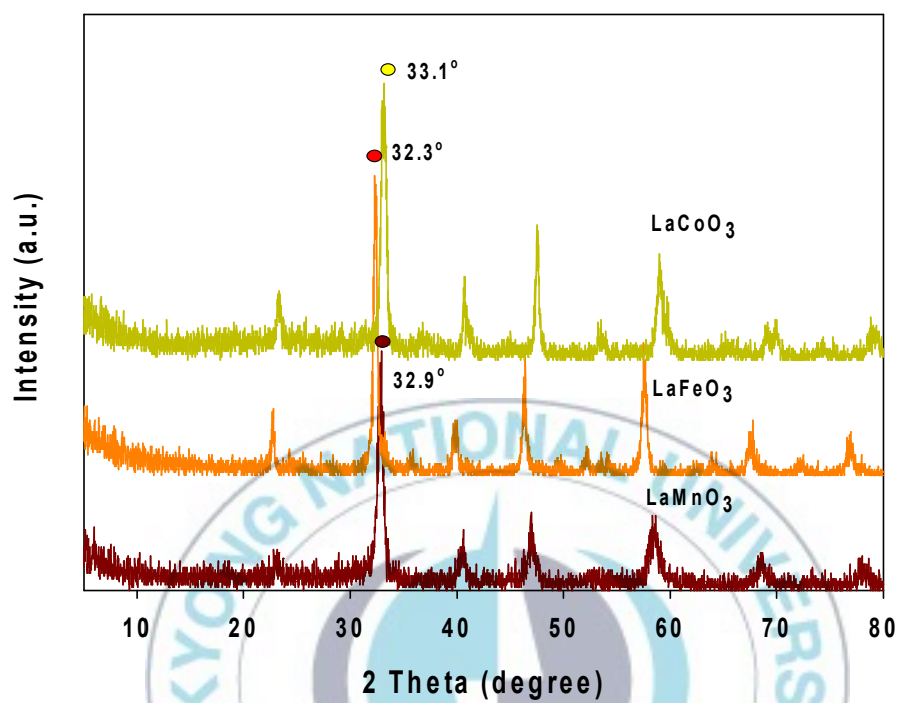


Figure 4-1. XRD patterns of various perovskite oxides.

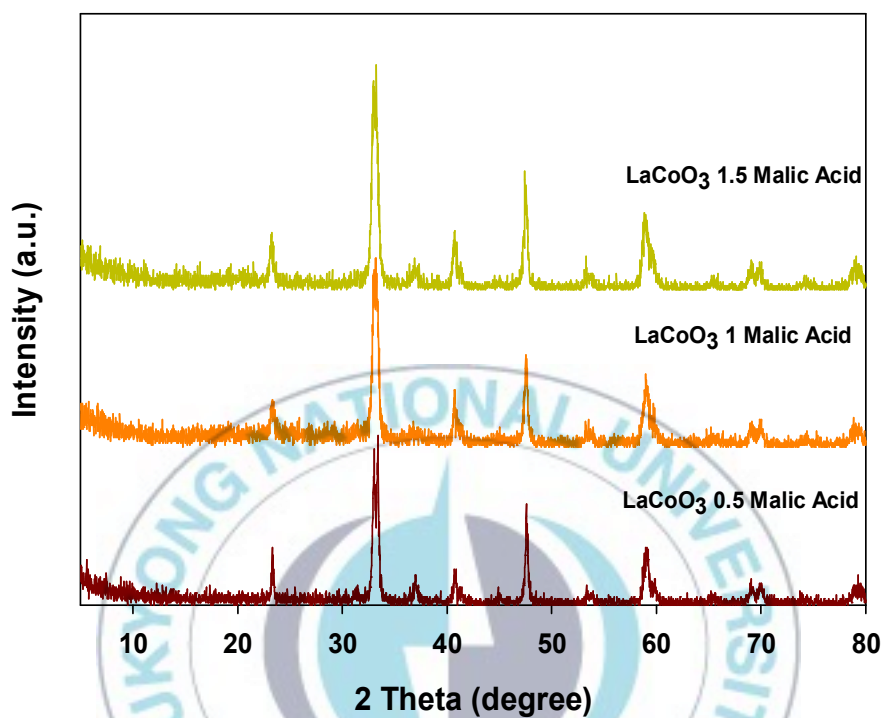


Figure 4-2. XRD patterns of LaCoO_3 catalysts prepared using different amount of malic acid: calcination temperature=650.

Table 4-1. The results of physical properties and photocatalytic activity of LaMO_3 at different synthesis condition

Catalyst		Particle size (nm)	Band gap (eV)	Catalytic activity $k'(\text{min}^{-1}, \times 10^{-3})$
LaFeO_3		70.03	1.95	0.4
LaMnO_3		15.03	1.48	0.6
LaCoO_3	0.5 Malic acid	52.68	1.41	2.2
	1.0 Malic acid	35.09	1.38	4.2
	1.5 Malic acid	35.08	1.26	5.2



LaCoO₃ 1.5 malic acid method

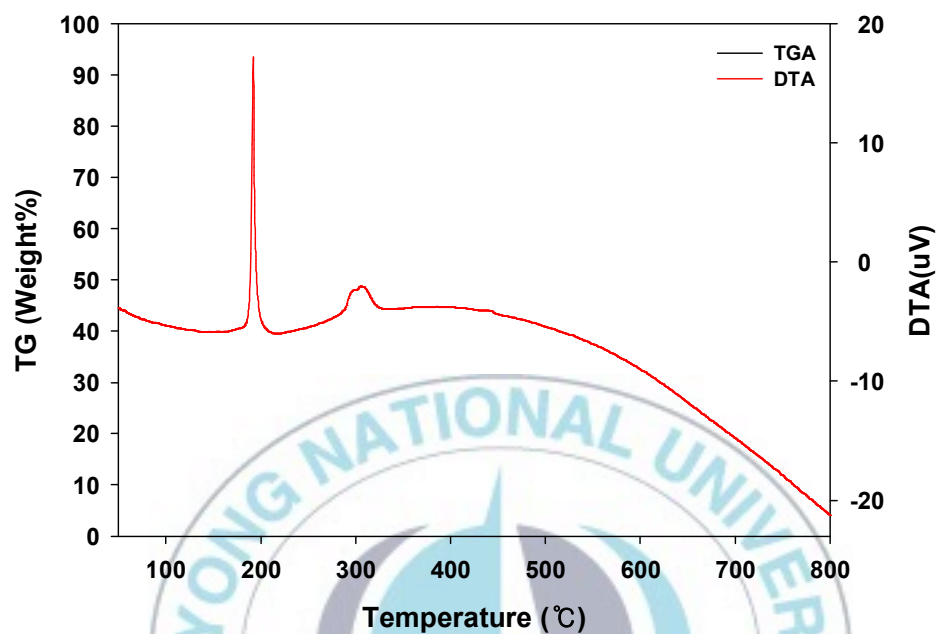


Figure 4-3. Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis curves for the precursor of LaCoO₃.

나타나는 경우가 있다. 본 연구에서 능금산법으로 제조한 LaCoO_3 촉매의 경우 일반적인 다단 형태의 TG 그래프가 나타나지 않았으며, 200°C 부근에서 폭발이 일어나 급격한 피크의 변화를 보였다. 이는 폭발에 의해 페로프스카이트 입자가 형성되는 것으로 나타났다.[126-127]

4.1.3. TEM 결과

Figure 4-4에 나타난 TEM 결과에서는 능금산의 양에 따른 입자의 크기를 비교해서 나타내고 있다. 합성 시 들어간 능금산의 양이 적은 경우 입자의 크기가 크게 나타났으며 들어간 능금산의 양이 많은 경우 입자의 크기가 점차 작아졌다. 이는 촉매 제조 시 들어간 산의 양이 촉매 입자 형성에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

4.1.4. DRS 결과

Figure 4-5에 B site에 첨가한 금속의 종류에 따른 DRS 결과를 보여주고 있다. 촉매 합성 시 B site에 각기 다른 금속을 넣고 제조한 촉매의 경우 들어간 금속의 종류에 따라 흡광도가 변화하였는데 합성된 촉매 물질 중 LaMnO_3 나 LaFeO_3 촉매에 비해 LaCoO_3 촉매의 DRS 결과가 가시광선 영역에서 빛 흡수가 가장 크게 나타났다. 이는 d 궤도의 전자 수와 연관 지어 생각할 수 있다. d 궤도의 전자가 증가할수록 흡광도가 증가하는 것으로 보여 졌다. (d 궤도 함수에서의 전자 수는 Co가 가장 많음)

Figure 4-6에는 산의 양에 따른 변화를 나타내고 있다. Figure 4-6 에서는 볼 수 있듯이 합성에 사용한 능금산의 양에 따른 차이가 많이 나타났다. 이는 들어간 능금산의 양에 따라 결정성이 바뀌는 것을 통해 유추할 수

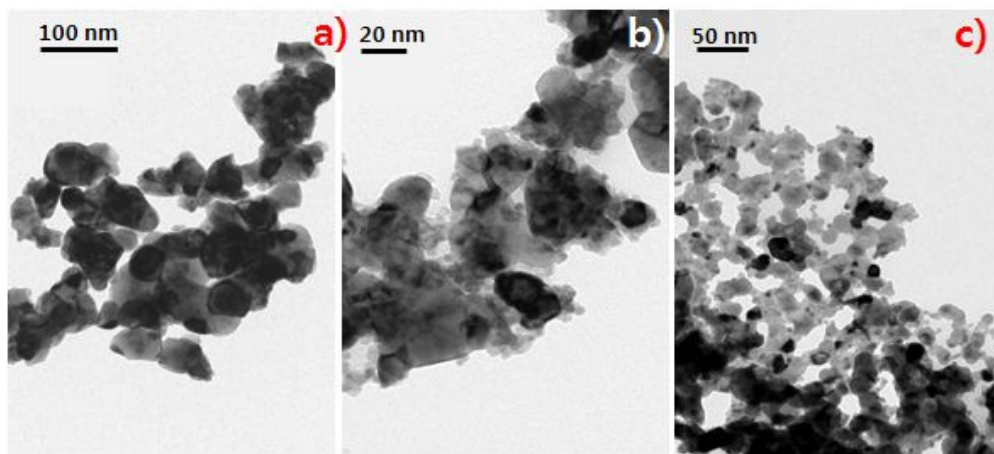
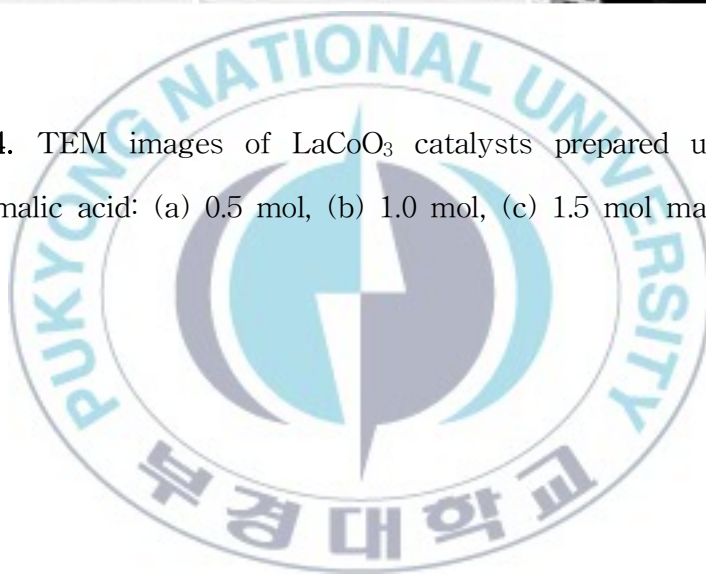


Figure 4-4. TEM images of LaCoO₃ catalysts prepared using different amount of malic acid: (a) 0.5 mol, (b) 1.0 mol, (c) 1.5 mol malic acid.



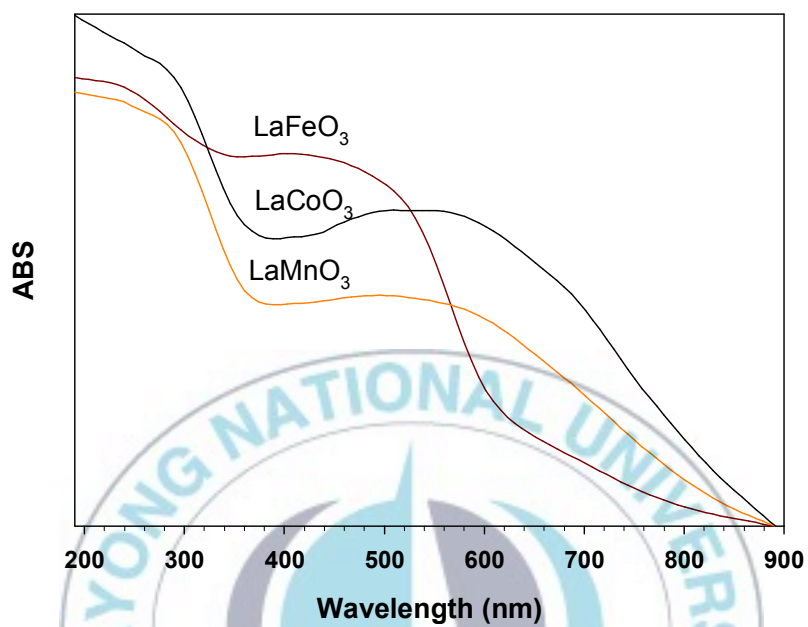


Figure 4-5. UV-vis diffuse reflectance spectra of various perovskites.

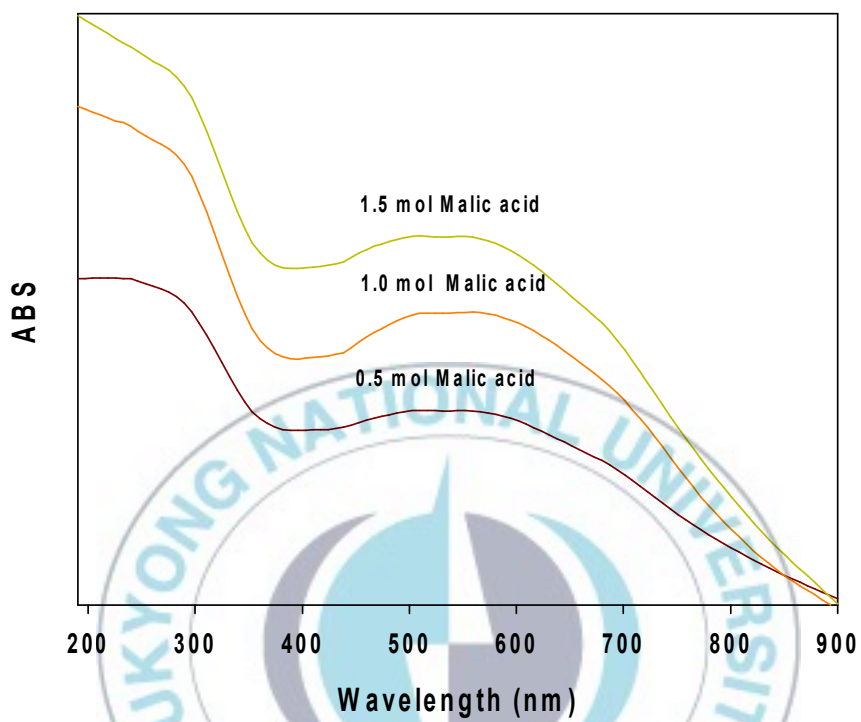


Figure 4-6. UV-vis diffuse reflectance spectra of LaCoO_3 catalysts prepared using different amount of malic acid.

있다. 합성에 사용된 능금산의 양이 0.5 mol 일 때는 가장 흡광도가 낮았으며, 능금산의 양이 증가할수록 흡광도가 증가하였다. 들어간 능금산의 양이 1.5 mol일 때 가장 흡광도가 높게 나타났다. 이를 통해 합성 때 첨가된 능금산의 양이 흡광도에 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Table 4-1에 각각의 촉매의 Band gap를 나타내었다. Band gap은 식을 통해 구할 있다.

$$E_{Band\,gap} = \frac{hc}{\lambda} (eV)$$

여기서 h 는 Planck's constant (4.135667×10^{-15} eV)을 나타내며, c 는 광속도 (3×10^8 m/s), λ 는 각각의 촉매의 DRS 접선의 wavelength(nm)를 각각 나타내고 있다. 위 식을 이용하여 각각의 band gap을 구해보면 1.23 ~ 1.95eV가 나왔으며 LaFeO₃ 촉매나 LaMnO₃에 비해 LaCoO₃ 촉매의 band gap이 작게 나왔으며 들어간 능금산의 양이 증가할수록 band gap이 작게 나온 것으로 나타났다. 이를 통해 촉매의 활성을 비교할 수 있었다.

4.1.5. XPS 결과

Figure 4-7과 Figure 4-8에 XPS 결과를 통해 촉매의 활성 변화를 살펴볼 수 있었다. 일반적으로 페로브스카이트의 활성 비교는 구조 내에 존재하는 O 원자의 XPS 피크로 촉매의 활성을 비교할 수 있다. O 원자의 XPS 피크는 크게 두 가지로 구분할 수 있으며, 528.9-529.2eV 부근의 결정 산소 피크($O^{2-}(1s)$) 및 530.5-531.0eV 부근의 흡착 산소 피크($O_2^{2-}/O^-(1s)$)로 분류할 수 있다. 광촉매의 경우 Lattice 산소 피크뿐만 아니라 흡착 산소 피크의 비율 및 양에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. [128-131]

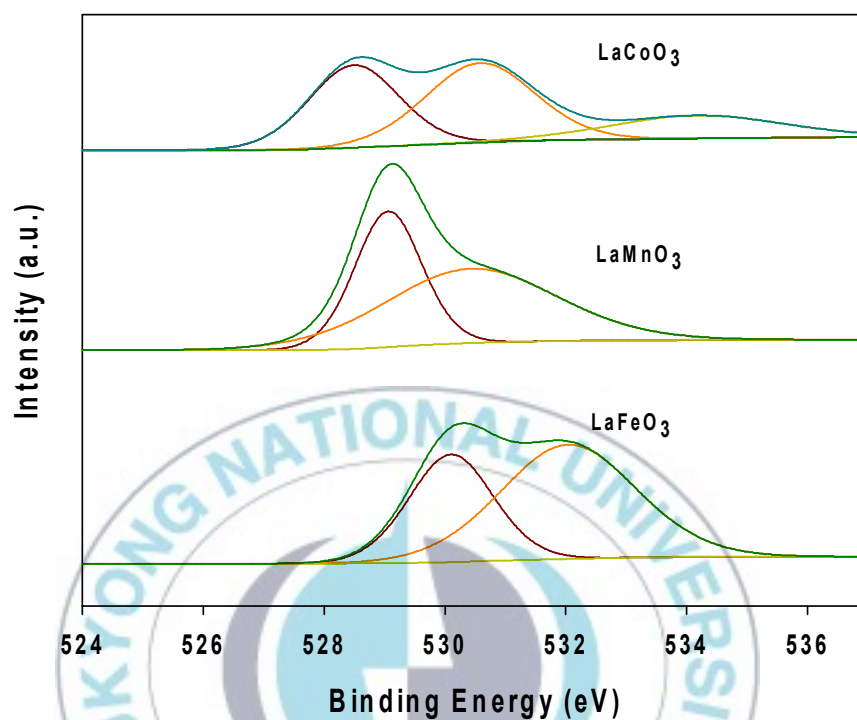


Figure 4-7. XPS spectra of LaMO₃ perovskite oxides.

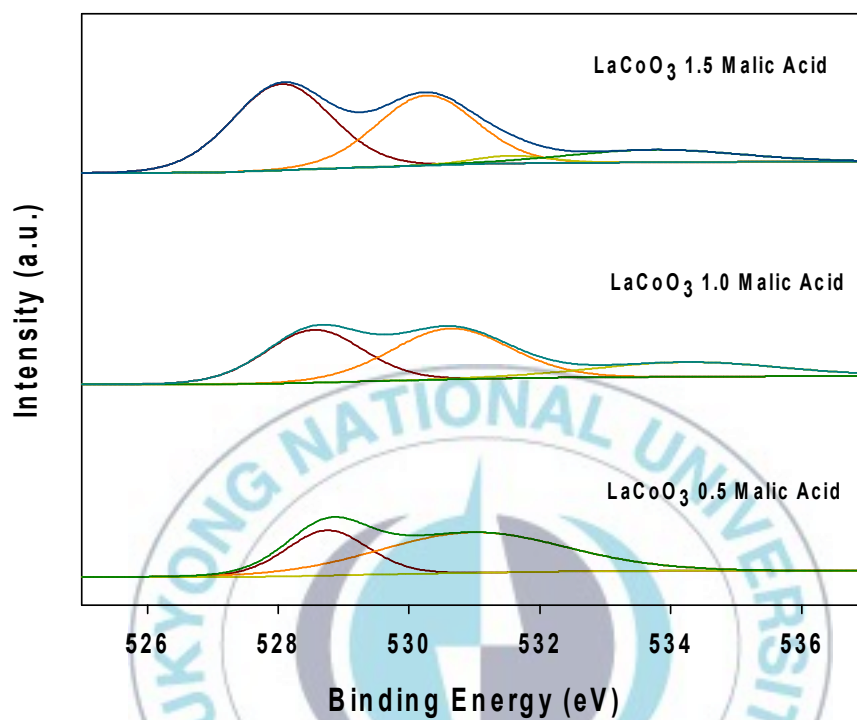


Figure 4-8. XPS spectra of LaCoO₃ catalysts prepared using different amount of malic acid.

Figure 4-7에 나타난 각기 다른 B site 금속에 따른 영향을 살펴보게 되면 LaCoO_3 의 경우 다른 페로브스카이트 물질과 달리 535eV 부근에 흡착산소피크가 더 있는 것을 볼 수 있는데 이는 $\text{OH}\cdot$ 기를 좀 더 잘 흡착하여 활성 증대에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이를 통해 B site에 Co를 넣고 제조한 LaCoO_3 촉매의 활성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

Figure 4-8에서 볼 수 있듯이 합성에 들어간 능금산의 양이 증가함에 따라 XPS의 세기가 증가하였으며 좀 더 높은 binding energy에서 O_{1s} 피크가 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이는 들어간 능금산의 양이 촉매 결정 형성에 영향을 미쳐 표면의 전자 상태를 변화된 것을 나타내며 촉매의 활성에 큰 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과는 DRS 결과와 같은 경향성을 나타내는 것을 볼 수 있다.

4.1.6. 광실험 결과

다음은 광촉매 반응실험 결과를 보여주고 있다. 일반적으로 광촉매 반응은 Langmuir-Hinshelwood 속도식을 따른다고 알려져 있다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.[132, 133]

$$-\frac{dc}{dt} = kC \quad (1)$$

그리고 이것을 적분해서 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (2)$$

여기서 C_0 는 초기 유기물질의 농도이며 k 는 반응온도나 반응물의 pH 등의 반응 조건에 영향을 받는 속도 상수를 나타낸다.

Figure 4-9에서는 각각의 페로브스카이트 물질의 광분해 실험을 나타내고 있다. 광분해실험 결과에서 나타나듯이 LaCoO_3 의 광분해 활성이 다른 페로브스카

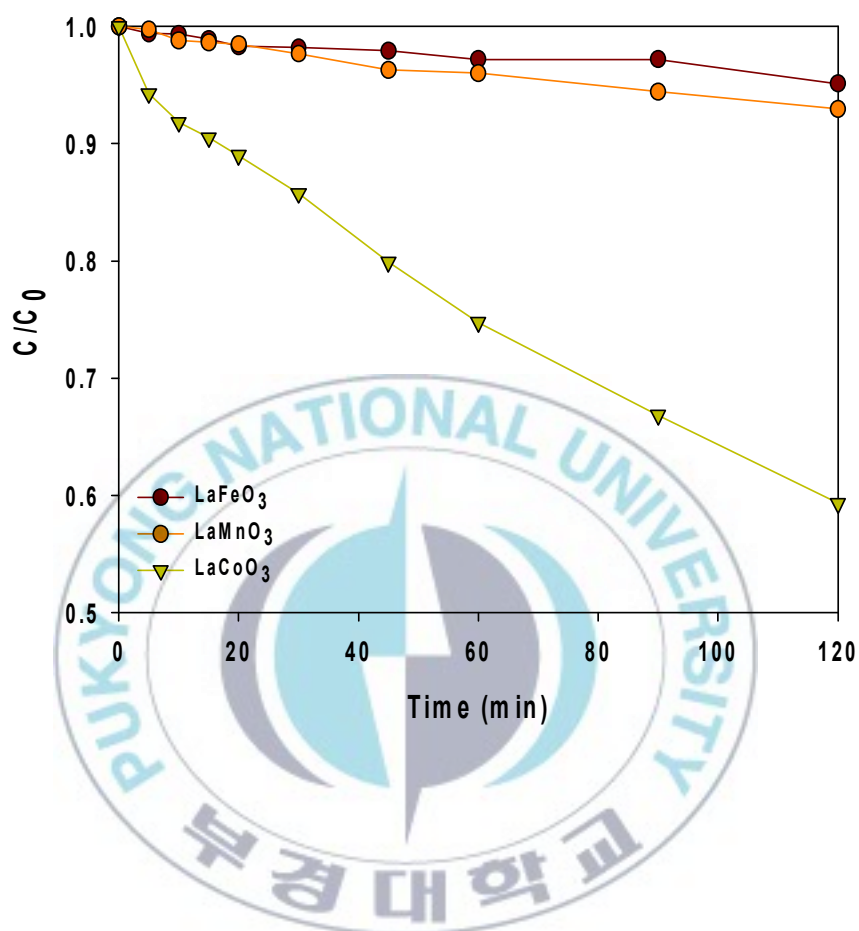


Figure 4-9. Photocatalytic decomposition of methyl orange over various perovskite oxides.

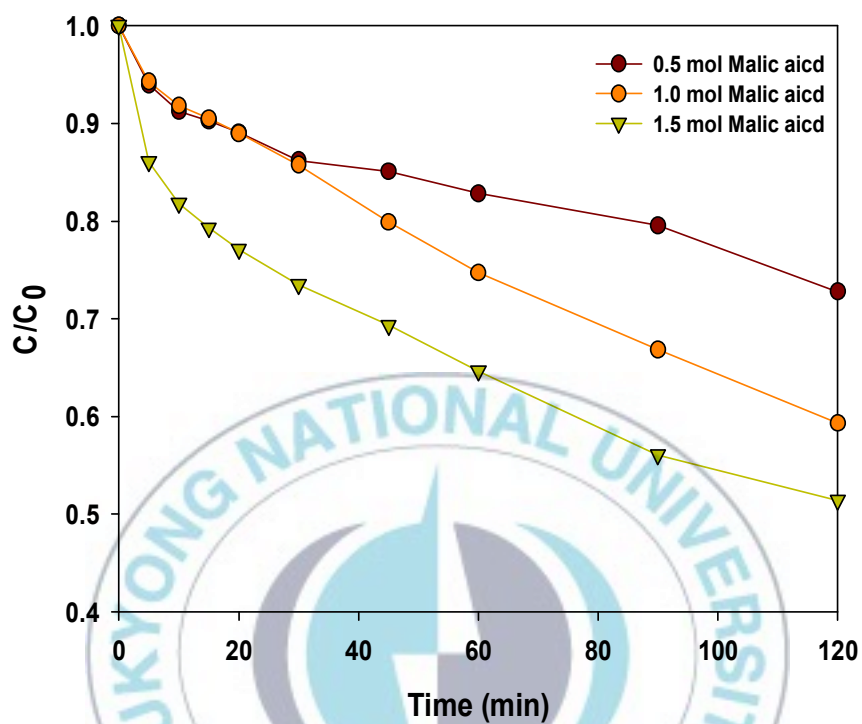


Figure 4-10. Photocatalytic decomposition of methyl orange over LaCoO_3 catalysts prepared using different amount of malic acid.

이트 물질들에 비해 광촉매 활성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 DRS 결과에서 나타나듯이 촉매의 흡광도가 다른 촉매들에 비해 우수하기 때문에 나타난 결과였다.

들어간 산의 양에 따른 변화는 Figure 4-10에 나타내었다. 합성에 사용된 산의 양이 증가할수록 반응성이 증가하였다. 이는 UV-vis DRS와 XPS 결과와 같은 경향성을 나타내었으며 제조한 촉매 중 능금산이 1.5mol 들어간 촉매의 반응성이 가장 우수하였다. 반응실험 결과는 Table 4-1에 나타내었다.

4.1.7. 결론

능금산법으로 제조한 페롭스카이트 형 촉매의 Methyl orange에 대한 광분해 특성을 연구한 결과를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 능금산법으로 제조한 페롭스카이트형 광촉매 중 LaCoO_3 촉매의 광촉매 활성이 다른 금속으로 제조한 촉매에 비해 촉매의 활성이 우수하였다. 첨가한 산의 양이 증가할수록 촉매의 활성이 증가하였다. 이는 제조한 촉매의 UV-vis DRS 결과 및 XPS 결과를 따르는 것으로 나타났다.

4.2. 마이크로웨이브법으로 제조한 LaCoO_3 촉매의 광분해 반응

마이크로웨이브로 합성한 촉매의 경우 기존의 합성법으로 제조한 촉매들에 비해 촉매의 활성이 증가한다고 알려져 있다. 마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 활성증대에 관한 연구를 진행하였다.

4.2.1. XRD 결과

XRD 결과는 제조법 및 소성온도에 따른 결정성의 변화를 나타내었다. 먼저 Figure 4-11 에는 각기 다른 합성방법으로 제조한 LaCoO_3 촉매의 결정성의 변화를 나타내었다. 가장 기본적인 고상반응법으로 제조한 촉매의 결정성이나 능금산법, 마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 결정성의 차이는 나타나지 않았다. 이는 합성된 LaCoO_3 촉매의 경우 제조법에 상관없이 잘 합성되는 것을 보여주고 있다.

Figure 4-12에서는 마이크로웨이브 법으로 합성된 LaCoO_3 촉매의 소성온도에 따른 변화를 나타내었다. 제조된 촉매의 소성온도가 올라 갈수록 촉매의 결정성이 증가하는 것으로 나타났다.

합성된 LaCoO_3 입자의 크기는 Table 4-2 에 나타내었다. 합성법 및 소성온도에 따라 입자의 크기가 달라지는 것으로 나타났다.

4.2.2. 열분석 결과

Figure 4-13에 능금산이 1.5 mol 첨가되고 마이크로웨이브로 제조된 LaCoO_3 촉매의 열분석 결과를 나타내었다. 일반적으로 금속산화물과 능금산

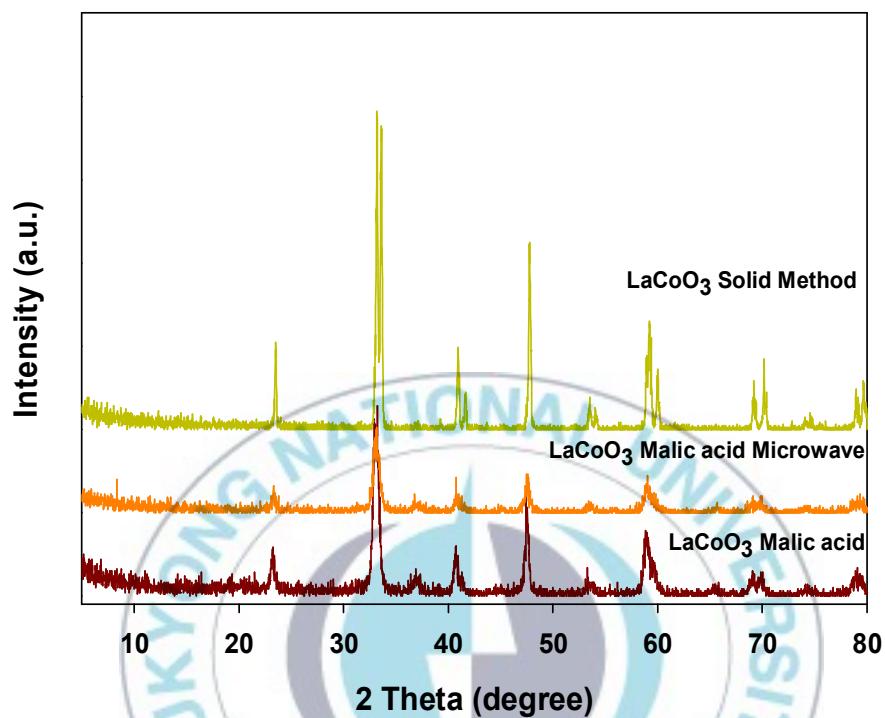


Figure 4-11. XRD patterns of various perovskites prepared using different synthesis method.

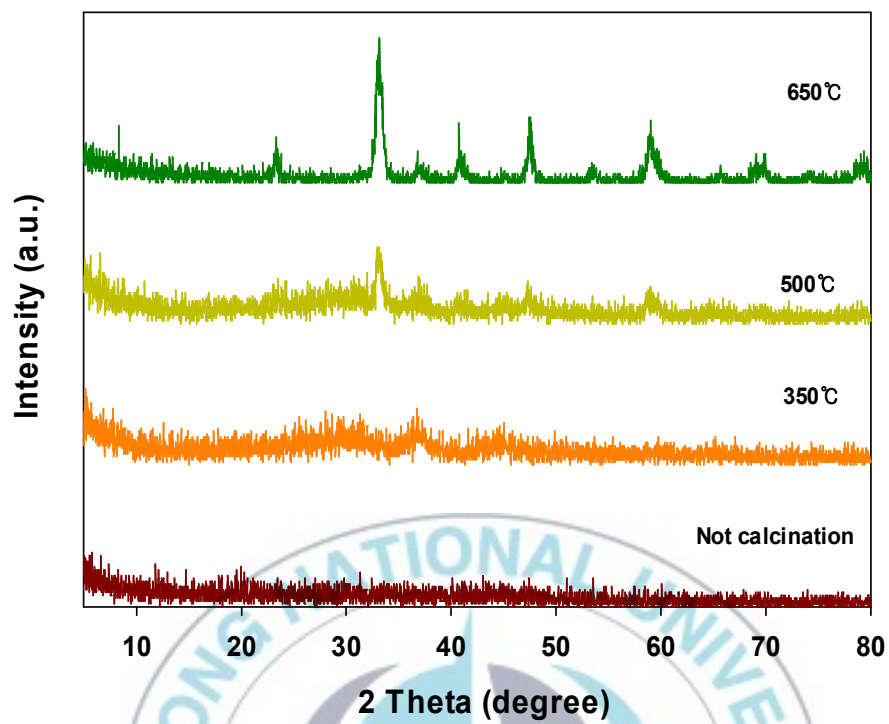


Figure 4-12. XRD patterns of LaCoO_3 catalysts calcined at different temperature.

Table 4-2. The results of physical properties and photocatalytic activity of LaCoO_3 prepared by microwave method.

Catalysts		Particle size (nm)	Band gap (eV)	Catalytic activity k' (min^{-1} , $\times 10^{-3}$)
Solid method		84	4.65	0.2
Malic acid method		35	1.27	5.2
Microwave method	Not	-	1.39	0.3
	calcination	-	1.39	0.3
	350°C	71	1.30	4.9
	500°C	26	1.22	6.4
650°C		21	1.05	8.7



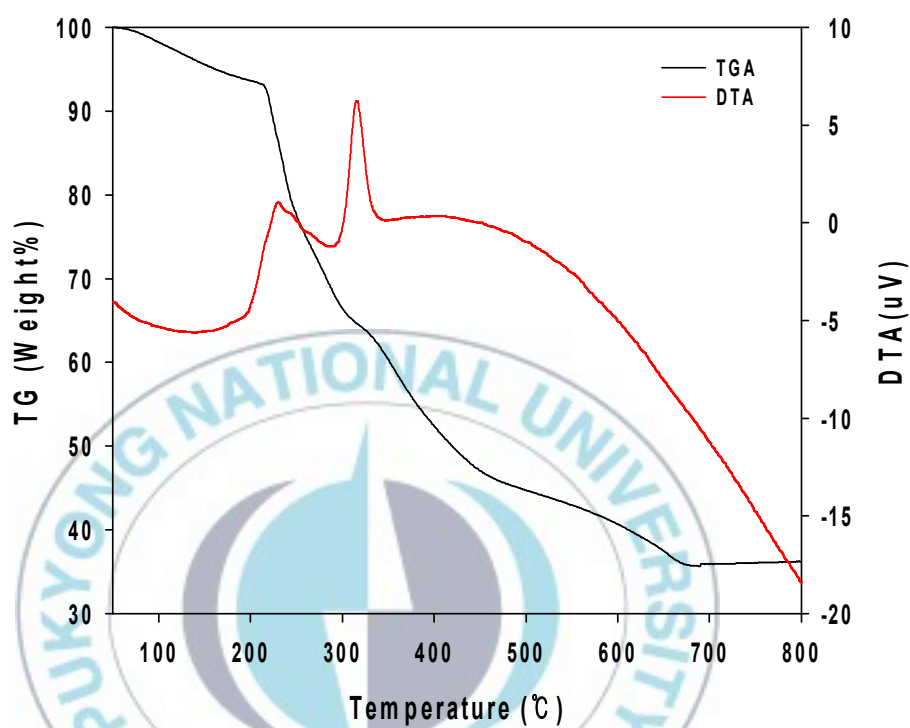


Figure 4-13. Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis curves for the precursor of 1.5 mol malic acid LaCoO_3 prepared by microwave irradiation method.

의 혼합물을 160℃에서 건조시키면 졸겔 상태의 페로프스카이트 전구체가 얻어지며 얻어진 물질을 바로 650℃에서 소성시킬 경우 불순물이 남아있을 수 있어 단계별 소성이 필요하다. Figure 4-13에 나타난 열분석 결과를 살펴보면 LaCoO_3 촉매의 질량 감소 피크는 200~280℃, 300~450℃, 500~650℃ 부근에서 나타났다. 이러한 질량감소 피크는 NO_3^- 의 분해 및 잔류 니켈산, 니켈산 혼합물의 분해에 기인하였으며, 마지막 질량감소 피크는 결정화에 가장 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다. 이는 구연산을 넣고 제조한 촉매의 결과와 동일한 경향성을 보였다. 따라서 LaCoO_3 촉매의 페로프스카이트 구조를 생성시키는데 충분한 시간을 제공하는 것이 매우 중요하다. 최적 소성 조건은 350℃에서 30분, 500℃에서 30분, 650℃에서 5시간동안 공기 분위기에서 소성시켜 페로프스카이트 촉매를 제조하였다.

4.2.3. TEM 결과

Figure 4-14에 소성온도에 따른 TEM 결과를 나타내었다. 먼저 (a)에서 볼 수 있듯이 소성을 하지 않은 경우 입자형성이 되지 않는 것을 볼 수 있었다. (b), (c), (d)에서 볼 수 있듯이 소성온도가 올라갈수록 LaCoO_3 입자가 형성되는 것을 볼 수 있었다. 특히 650℃에서 소성한 촉매의 경우 다른 온도에서 소성한 촉매 물질들에 비해 균일한 크기의 입자가 형성된 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 경우 500℃ 이상에서 소성할 경우 입자가 균일하게 되는 것으로 나타났다.

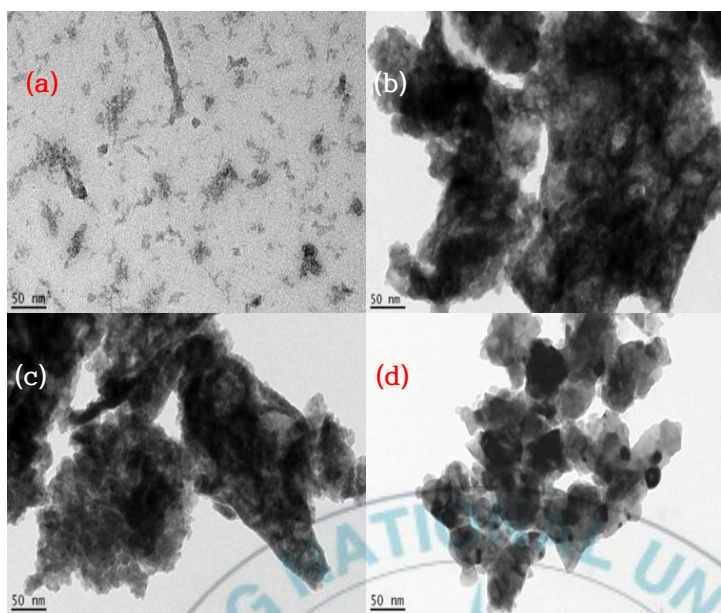


Figure 4-14. TEM images of LaCoO₃ perovskite oxides prepared at different calcination temperature: (a) 160°C, (b) 350°C, (c) 500°C, (d) 650°C.

4.2.4. DRS 결과

Figure 4-15과 Figure 4-16에 DRS 결과를 나타내었다. 먼저 제조법에 따른 차이를 Figure 4-15에 나타내었다. Figure 4-15에서 볼 수 있듯이 합성법에 따른 DRS 변화를 살펴보게 되면 다른 방법에 비해 고상법으로 제조한 촉매의 흡광도의 경우 가시광선에 대한 흡광도가 거의 나타나지 않아 다른 방법으로 제조한 촉매들에 비해 광촉매적 활성이 가장 낮은 것으로 나타났다. 이에 반해 마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 경우 다른 방법으로 제조한 촉매들에 비해 흡광도가 가장 우수한 것으로 나타났다. 이러한 흡광도 결과는 XPS 결과와 일치하는 것으로 볼 수 있었으며 마이크로웨이브법으로 제조한 촉매의 활성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

Figure 4-16에는 소성온도에 따른 흡광도의 변화를 나타내었다. XRD 결과에서도 나타나듯이 소성온도가 증가할수록 결정성이 증가하는 것으로 나타났으며 이는 흡광도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 소성하지 않은 촉매의 경우 촉매의 흡광도가 거의 나타나지 않았으며 소성온도가 증가함에 따라 촉매의 흡광도가 증가하였다. 소성한 촉매들 중 650℃에서 소성한 촉매의 흡광도가 가장 우수하였다.

각각의 촉매의 Band gap 결과는 Table 4-1에 나타내었다. 각각의 촉매는 고상법을 제외하고 1.05 ~ 1.39 eV이었으며 고상법의 경우 4.65eV로 나타났다. 이를 통해 고상법으로 제조한 촉매의 활성이 가장 많이 떨어지는 것으로 나타났으며 마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 활성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

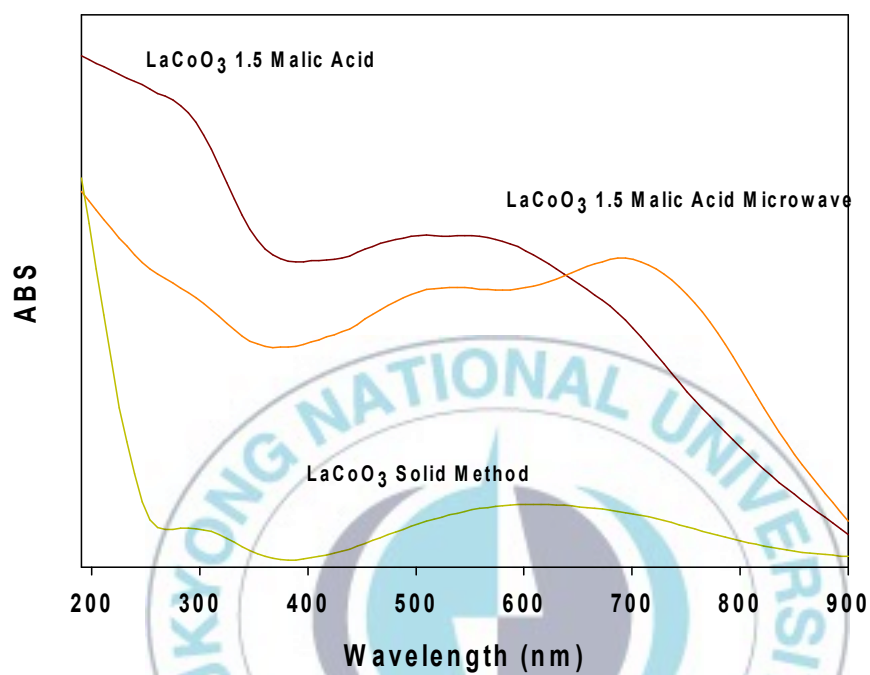


Figure 4-15. UV-vis diffuse reflectance spectra of prepared LaCoO_3 by different synthesis method.

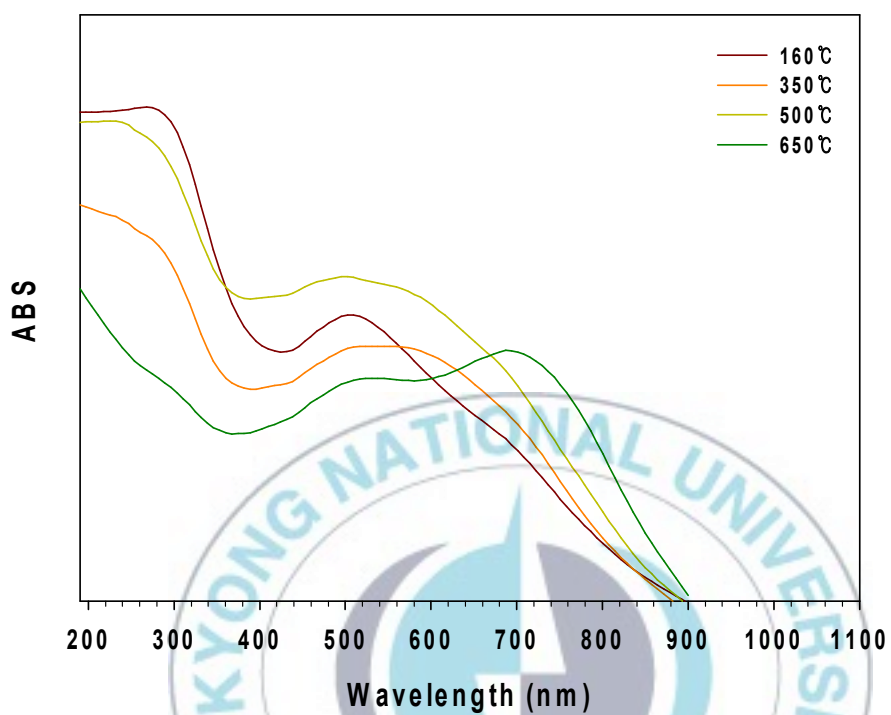


Figure 4-16. UV-vis diffuse reflectance spectra of LaCoO_3 prepared at different calcination temperature.

4.2.5. XPS 결과

Figure 4-17와 Figure 4-18에 XPS 결과를 나타내고 있다. 마이크로웨이브 법으로 제조한 LaCoO_3 의 O 원자의 XPS 피크는 크게 두 가지로 구분할 수 있으며, 528.9–529.2eV 부근의 Lattice 산소 피크($\text{O}^{2-}(1s)$) 및 530.5–531.0eV 부근의 흡착 산소 피크($\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-(1s)$)로 분류 할 수 있다. 촉매의 활성은 격자산소 피크와 Lattice 산소 피크의 비를 통해 비교할 수 있다. 먼저 제조법에 다른 XPS 피크의 변화는 Figure 4-17에서 볼 수 있듯이 마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 XPS 피크가 다른 촉매들에 비해 낮은 binding energy에서 나타나는 것을 볼 수 있었다. Table 4-3에서 볼 수 있듯이 마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 격자산소 피크와 Lattice 산소 피크의 비가 다른 방법으로 제조한 촉매에 비해 큰 것으로 나타났다. 이는 마이크로웨이브법으로 제조한 촉매의 광촉매 활성이 다른 촉매들에 비해 우수한 것으로 나타났다.

소성온도에 따른 XPS 피크의 변화를 Figure 4-18에 나타내고 있다. 촉매의 소성온도의 변화에 따른 XPS 피크의 변화를 살펴보게 되면 소성하지 않은 촉매에서는 나타나지 않던 529.9에서 532.2 eV 부근의 흡착산소 피크가 소성온도가 증가할수록 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 소성온도가 증가함에 따라 촉매 입자가 형성되면서 피크가 나타난 것으로 보여지며 촉매의 광반응성이 증가하는 것으로 나타났다.

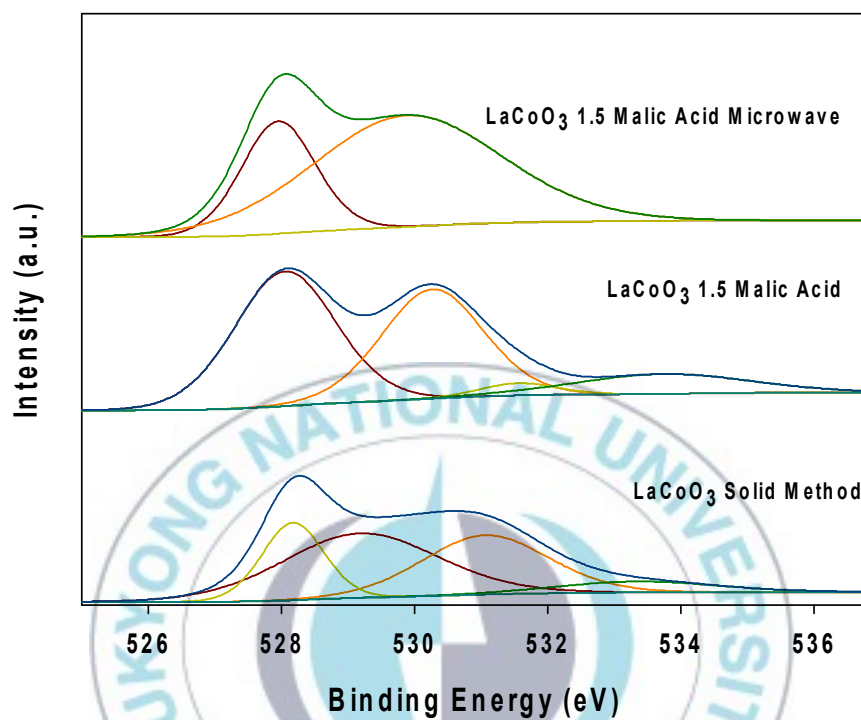


Figure 4-17. XPS spectra of LaCoO₃ perovskite oxides prepared by different synthesis method.

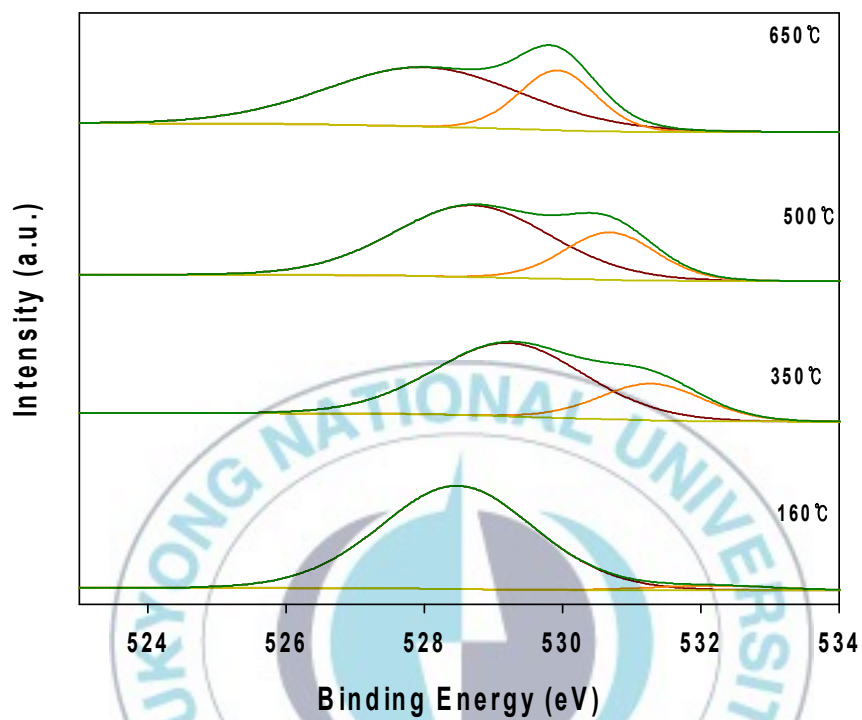


Figure 4-18. XPS spectra of LaCoO₃ catalysts calcined at different temperature.

Table 4-3. The results of XPS spectra of LaCoO_3 prepared by different method

Catalyst LaCoO_3	Banding Energy of O_{1s} (ev)	$\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{lat}}(\%)$
Microwave method	528.0	31.6
	529.9	
Malic acid method	528.1	28.2
	530.3	
Solid method	528.7	11.6
	531.5	



4.2.6. 광실험 결과

Figure 4-19과 Figure 4-20 에 광실험 결과를 나타내었다. 제조법에 따른 광촉매적 활성 차이를 Figure 4-19에 나타내었다. 각각의 방법으로 합성한 촉매 중 마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매가 다른 방법으로 제조한 촉매들에 비해 광촉매 반응성이 우수하였다. 이는 마이크로웨이브법으로 합성한 촉매의 DRS 흡광도 및 XPS 결과를 통해 나타난 결과와 일치하였다. 반면 고상법으로 제조한 촉매의 경우 다른 촉매들보다 촉매의 활성이 가장 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 다른 방법으로 제조한 촉매들에 비해 흡광도가 가장 많이 떨어졌으며 XPS 측정 결과에서 볼 수 있듯이 격자 산소 피크가 매우 높은 데 나타나 촉매의 반응성이 떨어졌기 때문에 이와 같은 결과가 나타났다.

Figure 4-20 에서는 소성 온도에 따른 광촉매 활성의 변화를 나타내고 있다. 소성온도가 올라감에 따라 촉매의 활성이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 결정성이 증가함에 따라 흡광도가 증가하였으며 XPS 피크가 낮은데서 나타나 촉매의 활성이 변화하는 것으로 알 수 있었다. 소성하지 않은 촉매에 비해 소성한 촉매들의 활성이 우수하였으며 결정이 완성된 650℃에서 소성한 촉매의 경우 광촉매의 활성이 가장 우수하였다. 이를 통해 촉매의 광촉매 활성은 소성온도에 영향을 받는 것으로 나타났다.

각각의 촉매 반응성은 Table 4-2 에 나타내었다.

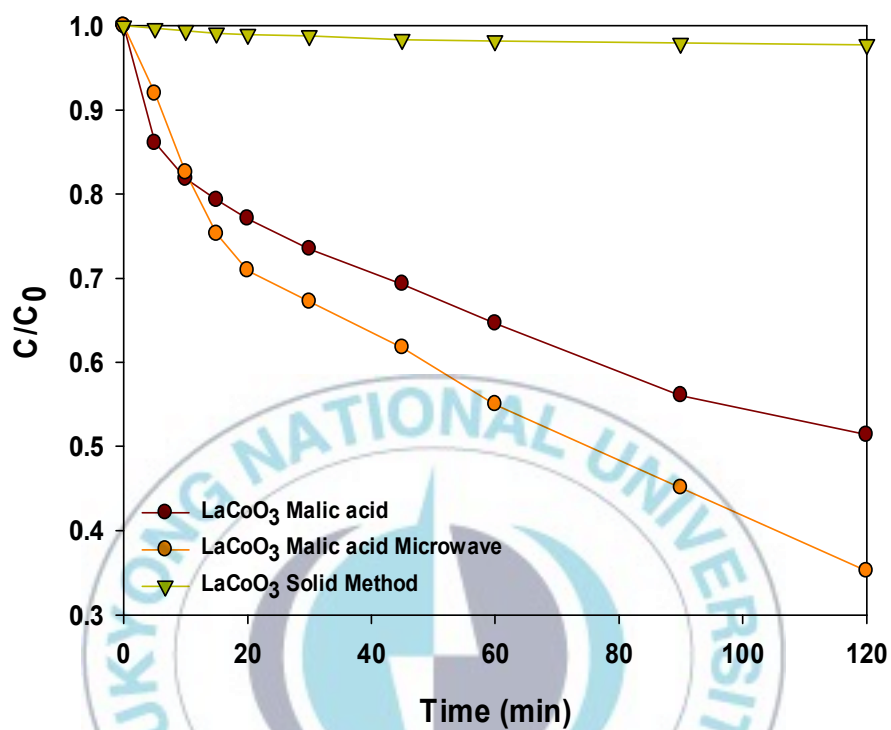


Figure 4-19. Photocatalytic decomposition of methyl orange over LaCoO_3 prepared by various synthesis methods.

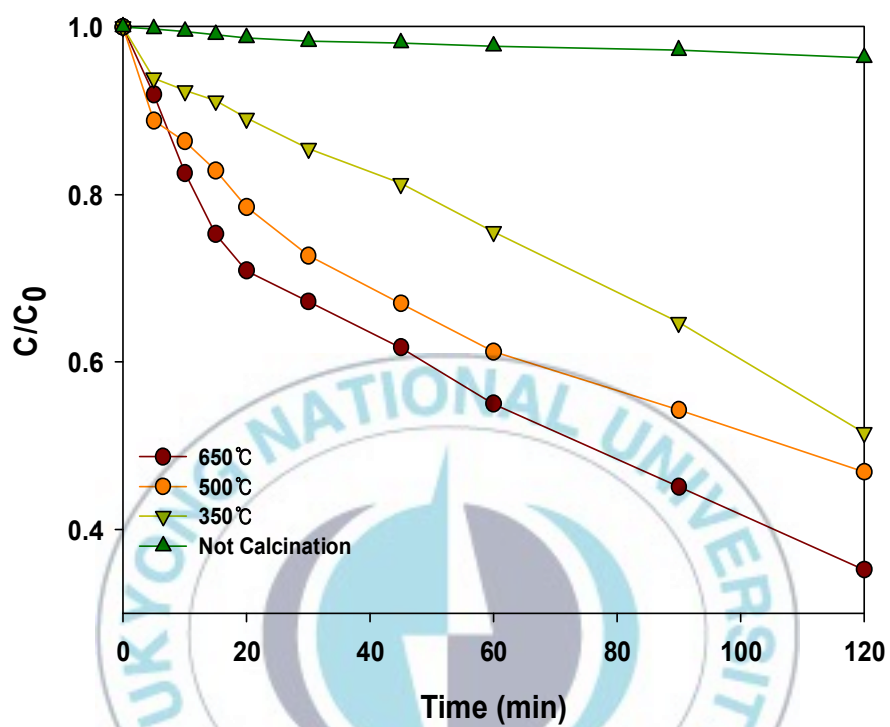


Figure 4-20. Photocatalytic decomposition of methyl orange over LaCoO_3 catalysts calcined at different temperature.

4.2.7. 결론

마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 광촉매활성은 다음과 같이 나타났다. XRD, TEM 결과를 통해 마이크로웨이브법으로 제조한 촉매가 잘 만들어졌다. 소성온도가 500℃ 이상일 때 결정성이 뚜렷하게 나타났다. 소성온도가 증가할수록 촉매의 활성이 증가하였으며, 다른 방법으로 제조한 촉매들에 비해 마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 활성이 우수한 것으로 나타났다.



4.3. 마이크로웨이브법으로 제조한 $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CoO}_3$ 촉매의 광분해 반응

일반적으로 광촉매의 활성을 증대시키기 위해 금속을 치환시켜 촉매의 화성을 증대시키는 연구가 많이 진행되고 있다. 본 연구에서는 A site에 금속을 치환시켜 촉매의 광촉매 활성을 증대시켜 보았다.

4.3.1. XRD 결과

Figure 4-21과 Figure 4-22에 A site에 Pb가 치환된 페로프스카이트 촉매의 XRD 결과를 나타내었다. 합성된 촉매의 XRD 결과 33° 부근의 페로프스카이트 피크가 잘 나타났다. Figure 4-21에는 치환한 Pb의 양에 따른 변화를 살펴보았다. 일반적으로 치환량에 따라 결정성이 변하여 XRD의 피크의 세기가 변하는 것으로 알려져 있다. 마이크로웨이브법으로 제조한 촉매의 경우 구조 내 치환된 Pb의 양에 상관없이 페로프스카이트 구조가 잘 합성되는 것으로 나타났다.

Figure 4-22에서는 $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ 촉매의 소성온도에 따른 변화를 나타내었다. 일반적으로 페로프스카이트 물질의 경우 소성온도가 올라감에 따라 결정성이 증가하는 것으로 알려져 있다. Pb가 치환된 $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ 촉매의 경우에도 소성온도가 올라갈수록 결정성이 증가하였다. 특히 소성온도가 900°C 일 때 결정성이 가장 우수하였다.

마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 입자 크기는 Table 4-4에 나타내었다. 제조된 촉매의 입자 크기의 경우 치환된 Pb의 양과 소성온도에 따라 변화하는 것으로 나타났다. 치환된 Pb의 양이 0.2일 때 가장 촉매 입자의 크기가 작았으며 소성온도가 증가할수록 입자의 크기가 커지는 것으로 나타났다.

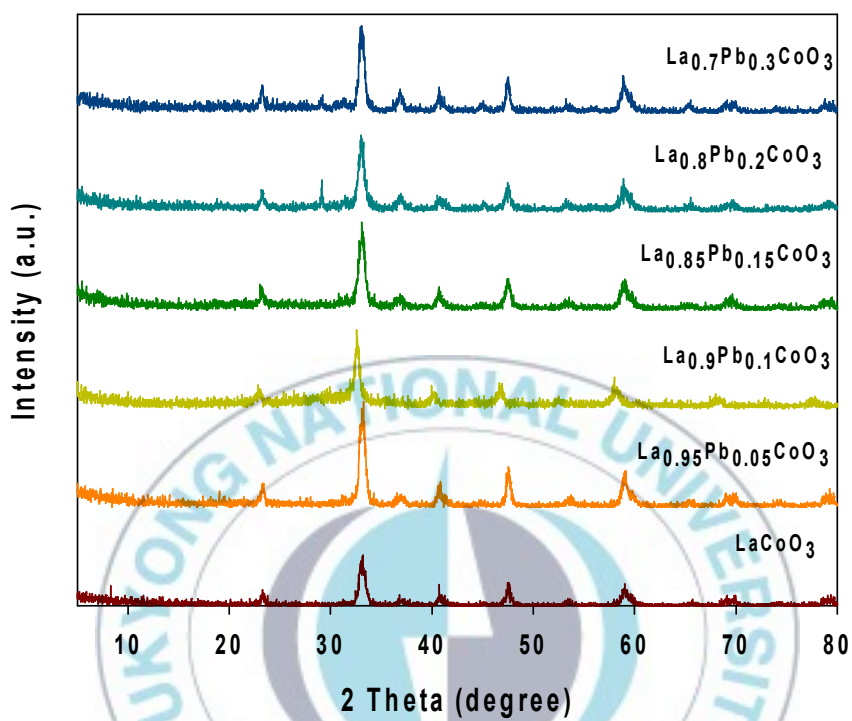


Figure 4-21. XRD patterns of lead-free and lead-substituted LaCoO_3 catalysts at calcination 650°C .

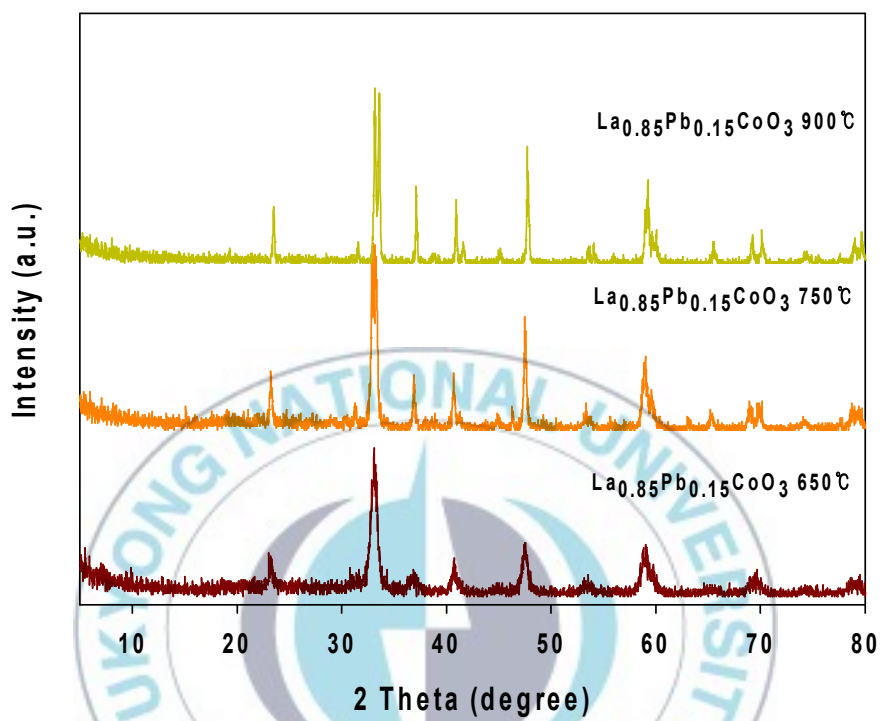


Figure 4-22. XRD patterns of $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ catalysts prepared at different calcination temperature.

Table 4-4. The physical properties and photocatalytic activities of lead substituted LaCoO_3 perovskite type oxides

Catalysts	Particle size (nm)	Band gap (ev)	Catalytic activity k' (min^{-1} , $\times 10^{-3}$)
LaCoO_3	21	1.05	8.7
$\text{La}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{CoO}_3$	70	1.03	12.7
$\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{CoO}_3$	35	0.98	16.1
$\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$	650°C	13	0.90
	750°C	35	1.11
	900°C	69	1.45
$\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{CoO}_3$	12	0.95	21.1
$\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{CoO}_3$	35	1.00	15.1



4.3.2. 열분석 결과

Figure 4-23에는 $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ 촉매의 TG-DTA 열분석 결과를 나타내고 있다. $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ 촉매의 DTA 결과를 살펴보면 100°C 부근의 흡열 피크와 160°C 및 330°C 부근의 발열 피크로 분류할 수 있다. 이는 각각 내부 수분 증발 및 NO_3^- , HNO_3 의 제거로 인한 변화를 통해 나타난 결과이다. 이러한 반응결과는 구연산으로 제조한 촉매와 같은 경향성을 지닌 것으로 나타났다. 이를 통해 Pb가 치환된 촉매의 소성 조건은 350°C에서 630 분, 500°C에서 30분, 650°C에서 5시간 동안 소성하면 페로브스카이트 구조가 형성되는 것으로 나타났다.

4.3.3. TEM 결과

Figure 4-24는 TEM 결과를 나타내고 있다. TEM 결과에서 볼 수 있듯이 마이크로웨이브법으로 제조한 LaCoO_3 와 Pb가 치환된 촉매의 경우 구형으로 잘 만들어졌으며 균일한 입자 크기를 보이는 것을 나타났다. Pb가 치환된 촉매의 경우 순수한 LaCoO_3 촉매에 비해 입자의 크기가 줄어드는 것으로 나타났다.

4.3.4. UV-Vis DRS 결과

Figure 4-25과 Figure 4-26에 Pb가 치환된 LaCoO_3 의 흡광도를 나타내었다. 먼저 Figure 4-25에서 볼 수 있듯이 Pb가 치환된 촉매의 흡광도는 순수한 LaCoO_3 촉매에 비해 좀 더 가시광 영역의 빛을 흡수하는 것으로 나타났다. 이는 Pb가 치환된 촉매의 경우 흡광도가 증가하였으며 따라서 반응성도 증가하는 것으로 나타났다. 이는 Pb가 치환되지 않은 촉매에 비해 흡광도가

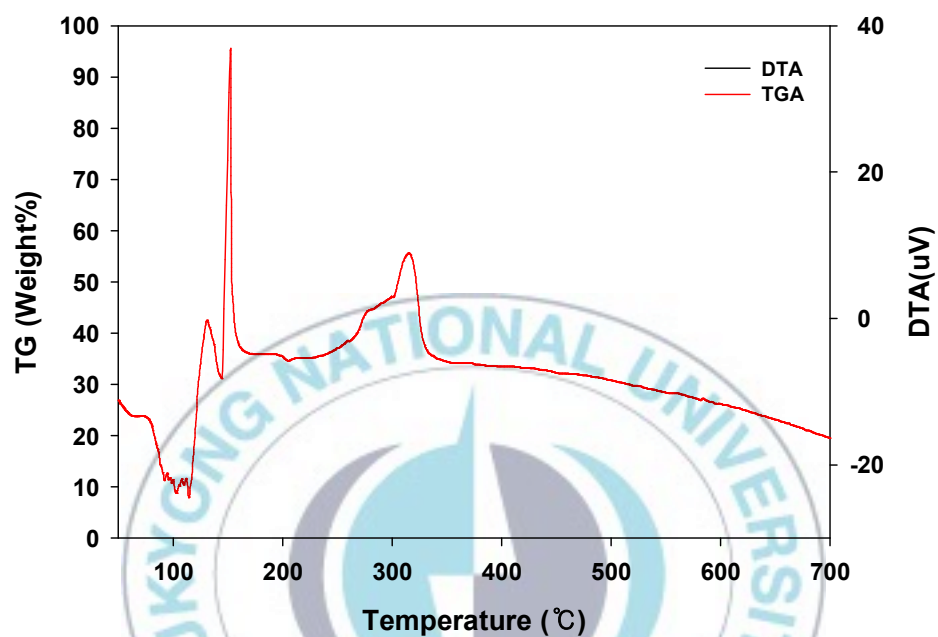


Figure 4-23. Thermogravimetric analysis and differential thermal analysis curve for the precursor of $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ catalyst.

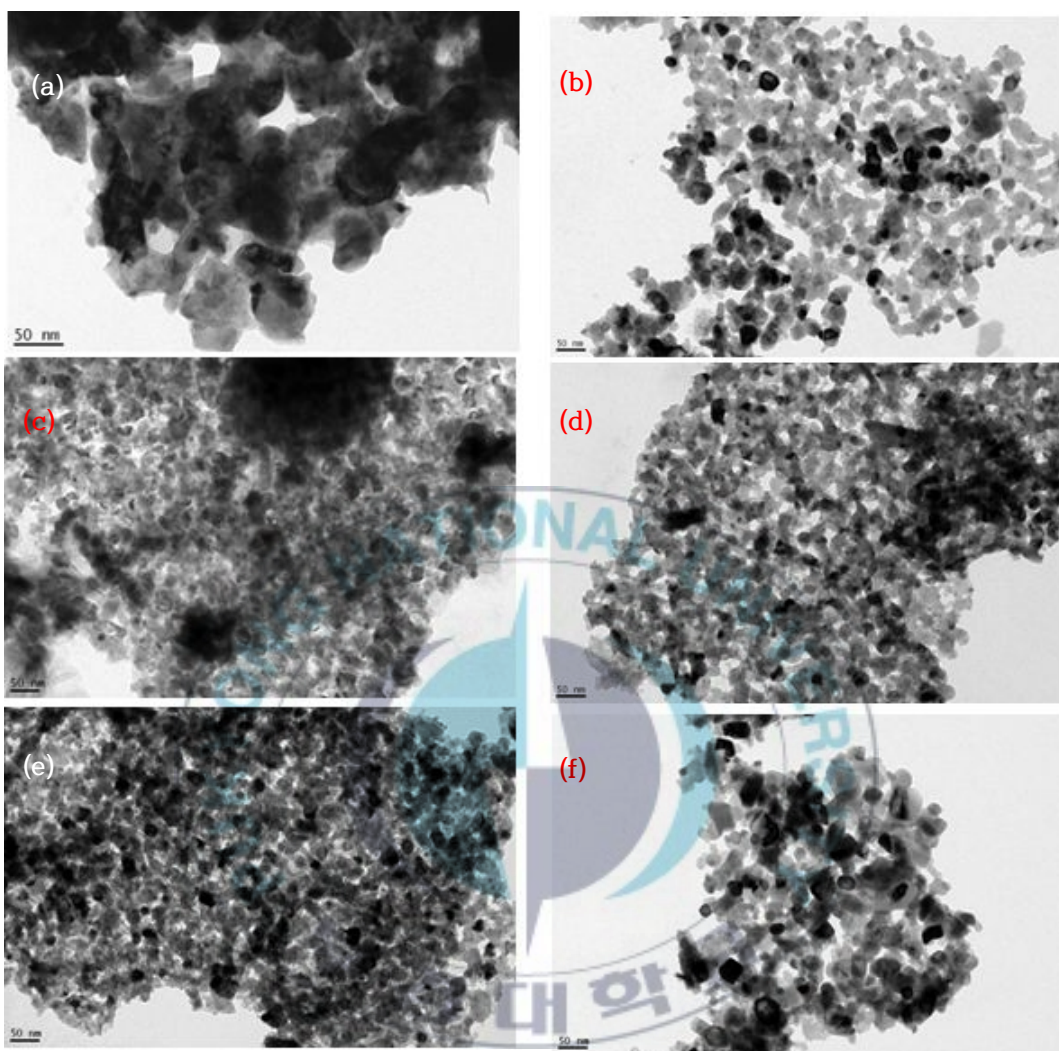


Figure 4-24. TEM images of lead-free and lead-substituted LaCoO_3 catalysts: (a) LaCoO_3 , (b) $\text{La}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{CoO}_3$, (c) $\text{La}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{CoO}_3$, (d) $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$, (e) $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{CoO}_3$, (f) $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{CoO}_3$.

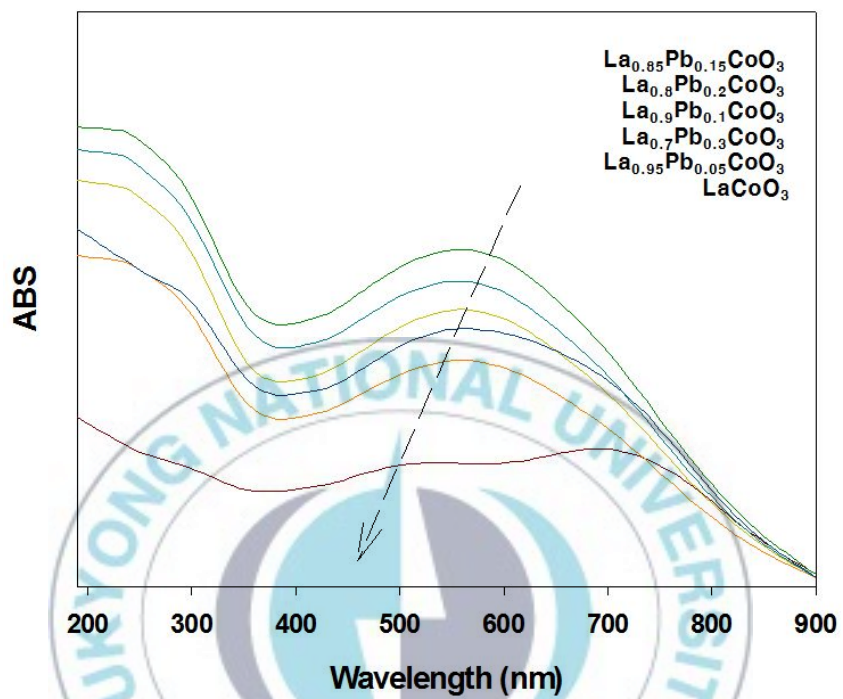


Figure 4-25. UV-Vis diffuse reflectance spectra of lead-free and lead substituted LaCoO₃ catalysts.

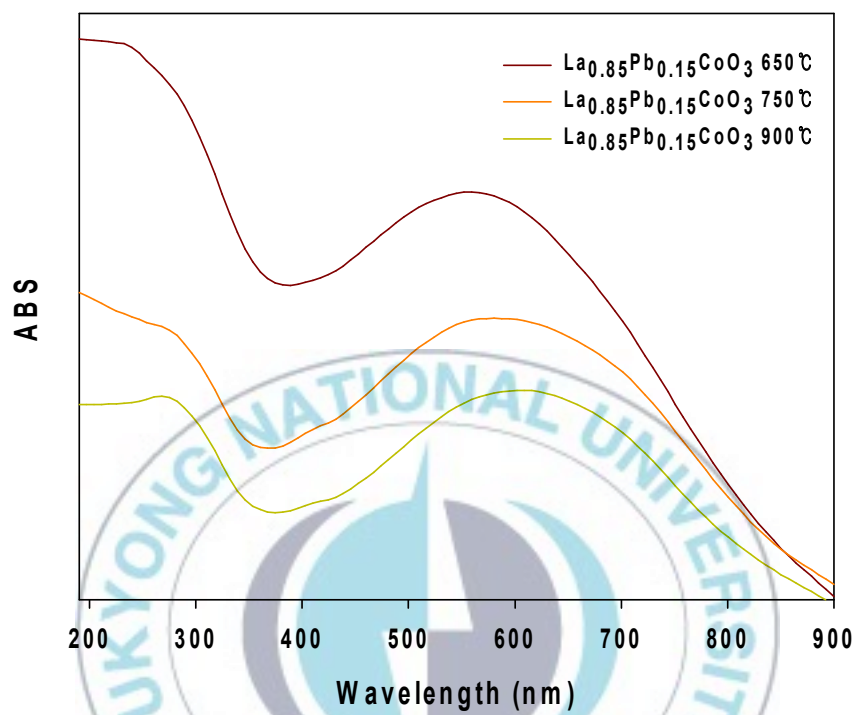


Figure 4-26. UV-Vis diffuse reflectance spectra of $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ catalysts calcined at different temperature.

증가하여 광촉매의 반응성이 우수해지는 것으로 나타났다. XPS 결과와 마찬가지로 치환된 Pb의 양이 0.15일 때 촉매의 흡광도가 가장 우수한 것으로 나타났다.

Figure 4-26에서는 소성온도에 따른 흡광도의 변화를 나타내고 있다. XRD 결과에서 볼 수 있듯이 촉매의 소성온도가 증가할수록 결정성이 증가하여 소성온도가 증가할수록 흡광도가 증가할 것으로 예상되었으나 반대로 흡광도가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 촉매의 입자크기가 커짐에 따라 흡광도가 감소하여 촉매의 활성 감소하는 것으로 보여 진다.

Table 4-4에 나타난 Band gap의 변화를 살펴보게 되면 DRS 결과와 같은 경향성을 보였다. Pb를 치환한 촉매의 Band gap을 살펴보면, 치환한 Pb의 양이 0.15일 때 Band gap이 가장 낮은 것으로 나타났다. 소성온도에 따른 변화를 살펴보게 되면 650℃에서 소성한 $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ 촉매의 Band gap이 가장 낮았으며 소성온도가 올라갈수록 Band gap이 증가하는 것으로 나타났다.

4.3.5. XPS 결과

Figure 4-27에 XPS 결과를 나타내었다. 제조된 촉매의 O_{1s} 피크는 크게 두 군데서 나타났다. Pb가 치환된 촉매의 경우 528.0–525.8 eV 부근의 격자산소 (O_{lat}) 피크 및 529.9–530.5 eV 부근의 흡착산소 피크(O_{ads})가 나타났다. 촉매의 활성이 증가할수록 흡착산소부근의 피크가 세어지는 것을 알려져 있으며, 치환된 Pb의 비율이 0.15일 때 흡착산소 피크가 가장 강하게 나타났다. 이를 통해 $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ 촉매의 활성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

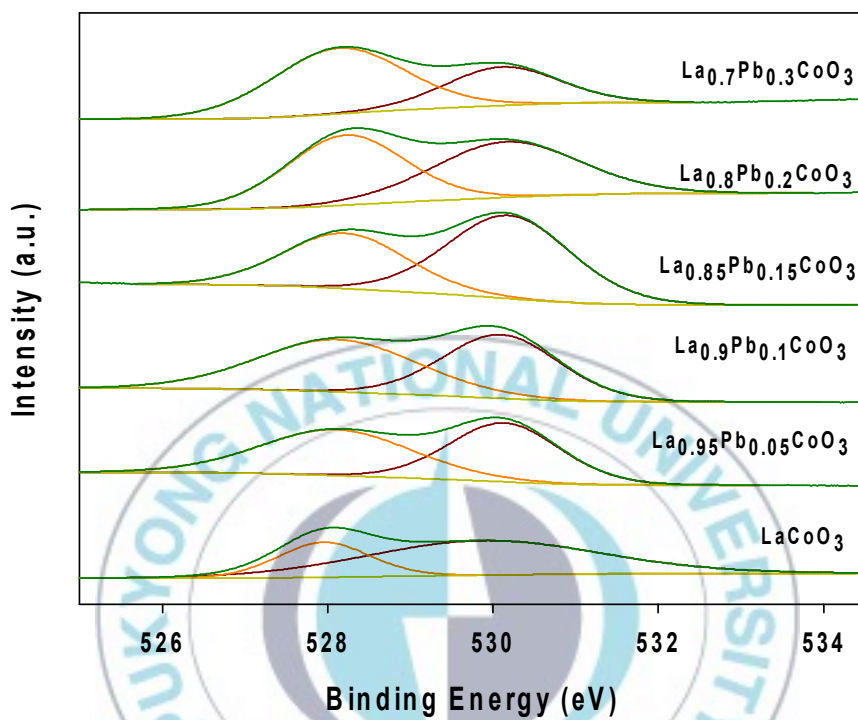


Figure 4-27. XPS spectra of lead-free and lead-substituted LaCoO_3 catalysts.

4.3.6. 광실험 결과

Figure 4-28와 Figure 4-29에 제조한 촉매의 광실험 결과를 나타내고 있다. 먼저 Figure 4-28에 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 Pb가 치환된 촉매의 경우 순수한 LaCoO_3 촉매에 비해 활성이 우수한 것으로 나타났으며, 이중 $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ 촉매의 활성이 가장 우수하였다. 이 결과를 통해 치환된 Pb가 촉매의 광촉매 활성 증대에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이는 Pb가 치환됨에 따라 UV-vis DRS 흡광도의 증가 및 XPS의 흡착 산소 피크(O_{ads})의 변화에 따른 결과로 보여졌다.

Figure 4-29에 나타난 소성온도에 따른 변화를 살펴보게 되면 소성온도가 증가할수록 촉매의 활성이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 UV-vis DRS에서 나타난 결과에서 볼 수 있듯이 소성온도가 증가할수록 흡광도가 감소하였으며 이 결과 반응성도 감소하는 것으로 나타났다.

제조한 촉매의 반응성은 Table 4-4에 나타내었다.

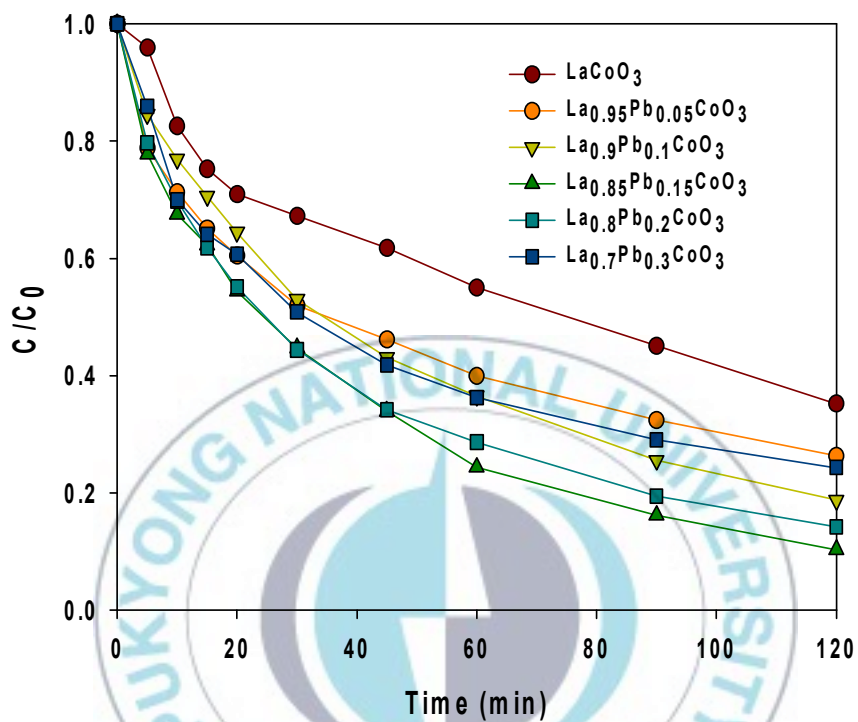


Figure 4-28. Photocatalytic decomposition of methyl orange over lead-free and lead-substituted LaCoO₃ catalysts.

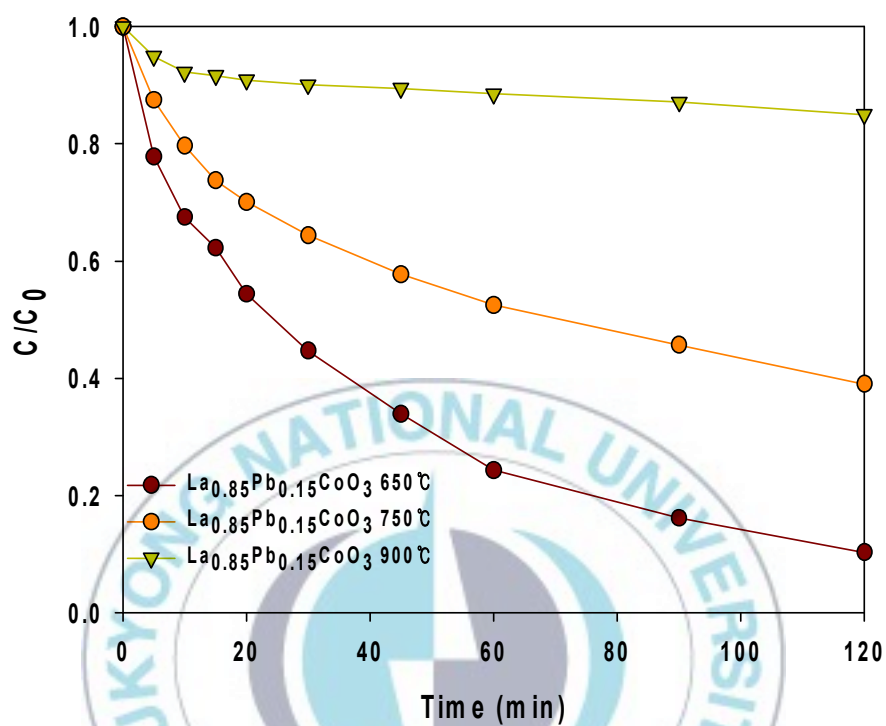


Figure 4-29. Photocatalytic decomposition of methyl orange over $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ catalysts calcined at different temperature.

4.3.7. 결론

Pb가 치환된 LaCoO_3 촉매를 이용한 광실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 치환된 Pb 양에 상관없이 촉매가 잘 합성되었으며 소성온도에 상관없이 촉매는 잘 합성되었다. UV-vis DRS 결과 및 XPS 결과에서 나타나듯이 촉매 내에 치환된 Pb의 양이 0.15까지 촉매의 활성이 증가하였다. 반면 촉매의 소성온도가 증가할수록 촉매의 반응성이 감소하였다.



제 5 장 결 론

페롭스카이트형 광촉매인 LaCoO_3 촉매의 가시광하에서의 methyl orange 광 분해 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 능금산법으로 제조한 페롭스카이트 형 촉매 중 LaCoO_3 촉매가 가시광하에서의 Methyl orange 에 대한 광분해 능력이 가장 우수하였다. 이는 다른 금속으로 제조한 촉매에 비해 흡광도 및 광촉매적 활성이 우수하여 나타난 결과이다. 첨가한 능금산의 양에 따른 변화를 살펴보면 첨가한 능금산의 양이 증가할수록 촉매의 활성이 증가하였다.
2. 마이크로웨이브 법으로 제조한 LaCoO_3 촉매의 경우 고상법이나 능금산법으로 제조한 촉매보다 촉매의 활성이 우수하였다. 합성법 중 고상법으로 제조한 촉매의 활성이 가장 떨어지는 것으로 나타났다. 마이크로웨이브법으로 제조한 촉매의 소성온도에 따른 활성의 변화를 살펴보게 되면 소성온도가 올라갈수록 촉매의 활성이 증가하였다.
3. Pb가 치환된 촉매의 경우 순수한 LaCoO_3 촉매보다 촉매의 활성이 우수하였다. Pb의 치환량이 0.15 일 때 촉매의 광촉매적 활성이 가장 우수하였다. 광촉매적 활성이 가장 좋은 $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{CoO}_3$ 촉매의 소성온도를 변화시켰을 때 소성온도가 650°C 일 때 가장 활성이 우수하였으며, 650°C 이상으로 소성온도가 올라감에 따라 반응성이 떨어지는 것으로 나타났다

참고문헌

1. Jonathan M. Samet, (1995), "Asthma and the environment : do environmental factors affect the incidence and prognosis of asthma", Toxicology Letters, **82/83**, 33, ELSEVIER
2. P.D.N. Srinvasu, (2002), "Control of environmental pollution to conserve a population", Nonlinear Analysis: Real World Application, **3**, 397, PERGAMON
3. Neha Khanna, (2000), "Ecological Economics.", Measuring environmental quality: an index of pollution, **35**, 191, ELSEVIER
4. D. H. Ollis and H. Eds. Al-Akabi (1993), "Photocatalytic purification and treatment of water and air", Amsterdam, p 169, ELSEVIER
5. C. Kormann, D. W. Bahneimann and M. R. Hoffmann (1991), Environ. Sci. Technol. **24**, 494
6. D. H. Ollis, E. Pelizzetti and N. serpone (1991), Environmental Science and Technology, **25**, 1522
7. E. Pelizzetti, C. Minero, V. Carlin and E. Borgarello (1992), Chemosphere, **25**, 343
8. C. Suryanyana and F. H. Froes (1992), "The structure and mechanical properties of metallic nanocrysta:", Metall. Trans., **23A**, 1071
9. A. P. Alivisatos (1995), "Semiconductor Nanocrystal", MRS Bull., Aug. 23
10. G. P. Fotou, S. Vemury, and S. E. Pratsinis, (1994), Chem. Eng. Sci., 32
11. A. Blazkova, I. Csolleova, (1998), J. Photchem. Photobiol. A: Chem, **133**,251

12. S, Nishimoto, S. B. Ohtani, H. Kajiwarra, and T. Kagiya, (1985),
J. Chem Soc, Farady Trans., **1**, 61
13. M. A. Fox and M. T. Dulay, (1993), Chem. Rev., **93**, 54
14. K. Tanaka, T. Hisanaga, A. P. Rivera, (1993), "Photocatalytic
purification and treatment of water and air", D. F. Ollis and H.
Al-Ekabi, Eds, Elsevier, Amsterdam, p169
15. B. Ohtani, Y. Ogawa, and S. Nishimoto, (1997), J. phys. Chem. B
101, 3746
16. Song, k. C. and Pratsinis, S. E., (2001), "Control of phase and
pore Structure of titania powders using HCl and NH₄OH
catalysts", J. Am. Ceram. Soc., **84**(1), 92
17. Song, k. C. and Pratsinis, S. E., (2000), "The effect of alcohol
solvents on the porosity and phase composition of titania", J.
Colloid interface Sci., **231**(2), 289-298
18. Song, k. C. and Pratsinis, S. E., (2000), "Synthesis of bimodally
porous titania powders by hydrolysis of titanium
tetraisopropoxide", J. Mater. Rev., **15**(11), 2322-2329
19. 임지운, 홍성수, 이근태, 방성수, (2004), "화학공학에 마이크로파 에
너지의 응용", 화학공학, **42**(5), 485-493
20. Fujishima and A. Honda, (1972), "Highly efficient quantum
conversion at chlorophyll α - lecithin mixed monolayer coated
electrodes", K. Nature, **37**, 238
21. S. N. Frank and A. J. Bard, (1977), "Heterogeneous photocatalytic
oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at
semiconductor powders", J. Phys. Chem., **81**, 1484
22. J. K. Burdett, T. Hughbanks and J. M. Gordon, (1987),

- "Interstitial hydrogen in the early - transition -metal halides", J .
Am. Chem. Soc., **109** , 3639
23. G. A. somarjal, (1981), "Chemistry in two dimension surfacd",
Cornell Univer sity Press, p551
24. M. A. Fox and M. T. Dulay, (1993), "Heterogeneous
photocatalysis", Chem. Rev., **93** , 341
25. D. Bahnemamm et al., (1991), "Mechanistic studies of water
detoxification in illuminated TiO₂ suspensions ", Solar Energy
Mat., **24** , 564
26. E. C. Akubuiro and X. E. Verykins, (1988), "Effect s of
altervalent cation doping on electrical conductivity of platinized
titania", J . Catal., **113**, 106
27. E. Borgarello et al., (1982), "Dynamics of light - induced water
cleavage in colloidal systems", J . Chem. Soc., **104** , 2996
28. M. Gratzel, (1983), "Energy Resouces through Photochemistry and
Catalysis" p125 , Academic press
29. E. Borgarello, R. T erzian and N. serpone, (1986), "Photocatalyzed
transformation of cyanide to thiocyanate by rhodium- loaded
cadmium sulfide in alkaline aqueous sulfide media", Inorg. Chem.,
25 , 2135
30. Antonio C. Lasaga and Randall, T. Cygan, (1982), "Electronic and
ionic polarizabilities of silicate minerals", American Mineralogist,
67, 328
31. E. Borgarello, R. Terzian and N. Serpone, (1980), "Photo-oxidation
of organic material in aqueous titanium dioxide dispersion", Inorg.
Chem., **25**, 2135
32. J. Peral and X. Domenech, (1990), "Photosensitized CN-oxidation

- over TiO_2 ", J. Photochem. Photobio. **53**, 93
33. 이만식, (2003), "마이크로에멀전법에 의한 나노크기의 TiO_2 합성 및 광촉매 활성", 부경대학교 대학원 화학공학과 박사학위졸업논문
 34. 김준호, (2006), "교질화제를 이용한 수열합성법에 의한 이산화티탄의 합성 및 광촉매 활성", 부경대학교 대학원 화학공학과 박사학위 졸업논문
 35. 정원영, (2008), " Ti-SBA-15 및 $\text{TiO}_2/\text{Ti-SBA-15}$ 에서의 orange II의 광분해 반응", 부경대학교 대학원 화학공학과 석사학위졸업논문
 36. 백승희, (2009), "저온연소법에 의한 란탄족 이온이 첨가된 이산화티탄 제조 및 광촉매 특성", 부경대학교 대학원 화학공학과 석사학위졸업 논문
 37. 하만우, (2010), " SBA-15 에 담지된 TiO_2 에서의 메틸렌블루의 광촉매 분해", 부경대학교 대학원 화학공학과 석사학위졸업논문
 38. F. S. Galasso, (1969), "Structure, properties and preparation of perovskite type compounds", pp. 2-128
 39. R. J. h. Voorhoeve, (1977), "Advanced material in catalysis", pp. 129, Academic Press, New York
 40. T. Shimizu, (1980), "Effect of electronic structure and tolerance factor on CO oxidation activity of perovskite oxides", Chem. Lett., **1**, 1
 41. V. Narasimhan, D. K. Chakrabarty and H. V. Krrer, (1982), "Magnetic properties of the $\text{LaCoO}_3\text{-LaMnO}_3$ system", Phys. Stat. Sol. (a) **70** K155
 42. W. F. Libby, (1971), "Promising catalyst for auto exhaust", Science, **171**, 499
 43. G. Parravano, (1953), "Catalytic activity of lanthanum and strontium manganite", J. Am. Chem. Soc., **75**, 1497
 44. P. G. Dicken and M. S. Whittingham, (1965), "Recombination of

- oxygen atoms on oxide surfaces. Part 2.—Catalytic activities of the alkali metal tungsten bronzes”, Trans. Faraday Soc., **61**, 1226
45. D. B. Meadowsroft, (1970), “Low-cost oxygen electrode material”, Nature, **226**, 847
46. G. L. Bauerle, N. T. Thomas and K. Nobe, (1972), “Tungsten bronzes and mixed cobalt oxides as potential catalysts for pollution control”, Chem. Eng. J. **4**, 199
47. R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, P. E. Freeland and B. T. Matthias, (1972), “Rare-earth oxides of manganese and cobalt rival platinum for the treatment of carbon monoxide in auto exhaust”, Science, **177**, 352
48. Eiji Ito, Yoshito Matsui, (1979), “High-pressure transformation in silicates germanates, and titanates with ABO_3 stoichiometry”, Phys. Chem. Minerals **4**, 265–273
49. Daniel M. Giaquinta and Hans-Conrad zur Loye, (1994), “Structural predictions in the ABO_3 phase diagram”, Chem. Mater., **6**, 365–372
50. L. A. Pedersen and W. F. Libby, (1972), “Unseparated rare earth cobalt oxides as auto exhaust catalysis”, Science, **176**, 1355
51. R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, and D. W. Johnson Jr., (1973), “Rare-earth manganites: catalysts with low ammonia yield in the reduction of nitrogen oxides”, Science, **180**, 62
52. Y. F. Y. Yao, (1975), “Selective oxidation of hydrocarbons: by D. J. Hucknall. academic press, london, 1974. vii + 212 pp. \$14,00”, J. Catal. **36**, 266
53. J. C. Schlatter, R. L. Klimisch and K. C. Taylor, (1973), “Exhaust catalysts: appropriate conditions for comparing platinum and base metal”, Science, **179**, 798

54. J. B. Goodenough, (1971), "Metalic oxide", Progress in Solid State Chemistry, vol. 5. pp.145-399, Pergamon, Oxford
55. G. M. Dhar and V. Srinivasan, (1982), "Surface oxygen bond energy, and kinetics and catalysis on perovskite oxide catalysts", Int. J. Chem. Kinet, 14, 435
56. G. W. Berkstesser, Ph. D. Thesis, (1973), University of Soluthern Califonia
57. D. W. Johnson Jr. and P. K. Gallagher, (1973), "Studies of some perovskite oxidation catalysts using dta techniques", Thermockimica Acta, 7, 303
58. H. C. Yao and M. Shelef, (1973), "The surface interaction of O₂ and NO with manganous oxide", J. Catal. 31, 377
59. G. J. McCarthy, P. V. Gallagher and C. Sipe, (1973), "Crystal chemistry of catalyst materials. I. Composition and unit cell parameters of "REMnO₃" phases prepared in air", Mat. Res Bull., 8, 1277
60. L. B. Sis, G. P. Wirtz and S. C. Sorenson, (1973), "Structure and properties of reduced LaCoO₃", J. Appl. Phys., 44, 5553
61. I. Kojima, H. Adachi and I. Yasumori, (1983), "Electronic structures of the LaBO₃ (B = Co, Fe, Al) perovskite oxides related to their catalysis", Surface Sci., 130, 50
62. S. C. Sorenson, A. J. Wronkiewicz, L. B. Sis and G. P. Wirtz, (1974), "Properties of LaCoO₃ as a catalyst in engine exhaust gases", Am. Ceram. Bull., 53, 446
63. T. Shimizu, H. Hara, (1972), "Oxidation of CO on La₂O₃-Doped BaTiO₃", J. Am., Ceram. Soc., 55, 533
64. D. W. Johnson, P. K. Gallagher, F. j. Schnettler and E. M. Vogel,

- (1977), "Noble preparative technique for supported oxide catalysts", American, Ceram. Society, Bull., **56**, 786
65. D. W. Johnson, J. P. Remeika, (1997), "Perovskite oxide ; material science in catalysis", Science, 195
 66. H. M. Zhang, Y. Teakoca and Y. Yamazoe, (1987), "Preparation of supported $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ catalysts by citrate process", Appl. Catal., **41**, 137
 67. P. M. Raccach and J. B. Goodenough, (1967), "First-order localized-electron $\leftrightarrow$ collective-electron transition in LaCoO_3 ", Phys. Rev., **155**, 932
 68. V. G. Brode, D. S. Rajoria, G. R. Rao and C. N. R. Rao, (1972), "Mössbauer studies of the high-spin-low-spin equilibria and the localized-collective electron transition in LaCoO_3 ", Phys. Rev. B, **6**, 1021
 69. D. J. Lam, B. W. Veal and D. E. Ellis, (1980), "Electronic structure of lanthanum perovskites with 3d transition elements", Phys. Rev. B, **22**, 5730
 70. T. Wolfram and S. Ellialtıoglu, (1980), "Concepts of surface states & chemisorption on d-band perovskite", in 'Theory of Chemisorption', pp 149-181, Springer-verlag, New York
 71. L. Richter, S. D. Bader and M. B. Brodsky, (1980) "Ultraviolet, x-ray-photoelectron, and electron-energy-loss spectroscopy studies of LaCoO_3 and oxygen chemisorbed on LaCoO_3 ", Phys. Rev. B, **22**, 3059
 72. J. M. D. Tascon and L. G. Tejuca, (1980), "Adsorption of CO on the perovskite-type oxide LaCoO_3 ", Z. Phys. Chem. Neue folge,

- 121, 63
73. J. M. D. Tascon and L. G. Tejuca, (1980), "Adsorption of oxygen on the perovskite-type oxide LaCoO_3 ", Z. Phys. Chem. Neue Folge, **121**, 79
74. J. M. D. Tascon and L. G. Tejuca, (1981), "Adsorption of CO_2 on the perovskite-type oxide LaCoO_3 ", Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases **77**, 591
75. Y. Amenomiya and R. J. Cvetanovic, (1963), "Application of flash-desorption method to catalyst studies. i. ethylene-alumina system", J. Phys. Chem., **67**, 177
76. R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, (1972), "A temperature programmed desorption technique for investigation of practical catalysts", Cat. Rev., **6**, 21
77. J. L. Falconer and J. A. Schwarz, (1983), "Temperature-programmed desorption and reaction: applications to supported catalysts", Cat. Rev., **25**, 141
78. G. Erlich, (1963), "Modern methods in surface kinetics*: flash desorption, field emission microscopy, and ultrahigh vacuum techniques", Adv. Catal. Related Subjects, **14**, 255
79. E. E. Ibok and D. F. Ollis, (1980), "Temperature-programmed desorption from porous catalysts: shape index analysis", J. Catal., **66**, 391
80. C. M. Chan, R. Aris and W. H. Weinberg, (1978), "An analysis of thermal desorption mass spectra. I.", Appl. Surf. Sci., **1**, 360
81. C. M. Chan and W. H. Weinberg, (1978), "An analysis of thermal desorption mass spectra. II ", Appl. Surf. Sci., **1**, 377

82. F. M. Lord and J. S. Kittleberger, (1974), "On the determination of activation energies in thermal desorption experiments", *Surf. Sci.*, **43**, 173
83. T. Nakamura, M. Misono and Y. Yoneda, (1981), "Reduction-oxidation and catalytic properties of perovskite-type mixed oxide catalysts ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$)", *Chem. Lett.*, 1589
84. N. Yamazoe, Y. Teraoka and T. Seiyama, (1981), "TPD and XPS study on thermal behavior of absorbed oxygen in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ", *Chem. Lett.*, 1767
85. Y. Teraoka, H. M. Zhang and N. Yamazoe, (1985), "Oxygen - sorptive properties of defect perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ", *Chem. Lett.*, 1367
86. C. K. Rhee, (1986), 서울대학교 대학원
87. 김영호, (1987), "LaCoO₃ 페로브스카이트 촉매상에서의 NO 환원 반응", 서울대학교 대학원, 석사학위졸업 논문
88. 양진섭, (1999), "페로브스카이트형 산화물에서 입자상 물질의 촉매 연소반응", 부경대학교 대학원 화학공학과 석사학위논문
89. 양진섭, (2008), "SBA-15에 담지도니 금속촉매에 의한 벤젠의 연소반응", 부경대학교 대학원 화학공학과 박사학위논문
90. 이광호, (2003), "담지 금속 촉매에 의한 벤젠 연소반응에 관한 연구", 부경대학교 대학원 화학공학과 석사학위논문
91. 문행철, (1999), "페로브스카이트形 酸化物에서 一酸化炭素에 의한 窒素酸化物의 還元反應", 부경대학교 대학원 화학공학과 석사학위논문
92. 안상진, (2001), "페로브스카이트 복합체의 상공존에 관한연구", 한국과학기술원 대학원 물리학과 석사학위논문
93. 김규성 (1999), "탄타노이드계 페로브스카이트 촉매를 이용한 메탄의 완전연소", 명지대학교 대학원 화학공학과 석사학위논문
94. 안병일, (2008), "CH₄/CO₂반응에 대한 페로브스카이트 형 $\text{La}_{1-x}\text{NiO}_{3-1.5x}$ 촉매의 활성 연구" 연세대학교 대학원 화학과 석사학위논문
95. I. J. Chabinsky, (1988), "Applications of microwave energy past,

- present and future brave new world", MRS Symp. Proc., **124**, 17
96. R. E. Collin, (1985), "Foundations for microwave engineering", McGraw-Hill, New York.
 97. T. S. Laverghetta, (1996), "Practical Microwaves", Prentice-Hall, New Jersey.
 98. W.H.Sutton, (1989), "Microwave processing of ceramic materials", Am. Ceram. Soc. Bull., **68**,376
 99. S. J. Oda, (1994), "Microwave remediation of hazardous waste: a review", MRS Symp. Proc., **347**, 371
 100. S. S. Park and T. T. Meek, (1991), "Characterization of ZrO₂-Al₂O₃ composites sintered in a 2.45 GHz electromagnetic field", J. Mater. Sci., **26**, 6309.
 101. H. M. Kingston and L. B. Jassie, (1986), "Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples", Anal. Chem., **58**, 2534
 102. Zz. Fathi, D. C. Folz, D. E. Clark and R. Hutcheon, (1993), "Surface modification of sodium aluminosilicate glasses using microwave energy II", Ceram. Trans., **36**, 333
 103. L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhou and K. Wan, (2002) - 86 - "Microwave-Assisted Ring-Opening Polymerization of ϵ -caprolactone", J. Polymer Sci., **40A**, 1749.
 104. 박태광,(2000), "마이크로파 유전체의 원리와 특성", m2M, 전자재료 (6),
 105. P. Bradsell, (1981), "Microwave radar", ELECTRONICS & POWER, MAY, 361
 106. P. C. Constant Jr., Senior Member, IRE, and E. J. Martin, Jr., Senior Member, IRE, (1963), " The radiation hazards (rad haz) program on the formulation of standards", IEEE TRANSACTIONS ON RADIO

FREQUENCY INTERFERENCE, **March**, 56

107. S. Komarneni, D. Li, B. Newalkar, H. Katsuki and A. S. Bhalla, (2002), "Microwave-polyol process for Pt and Ag nanoparticles", *Langmuir*, **18**, 5959
108. A. J. Berteaud and J. C. Badot, (1976), "High temperature microwave heating in refractory materials", *J. Microwave Power*, **11**, 315
109. K. D. Raner and C. R. Strauss, (1992), "Influence of microwaves on the rate of esterification of 2,4,6-trimethylbenzoic acid with 2-propanol", *J. Org. Chem.*, **57**, 6231
110. Antonio C. Lasaga and Randall, T. Cygan, (1982), "Electronic and ionic polarizabilities of silicate minerals", *American Mineralogist*, **67**, 328
111. G. S. Hammond, (1955), "Experimental study on ion penetration into pores with pore fractality at carbon electrode for EDLC", *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334
112. J. R. Carrillo-Munoz, D. Bouvet, E. Guibe-Jampel, A. Loupy and A. Petit, "Microwave-promoted lipase-catalyzed reactions. resolution of (+/-)-1-phenylethanol", (1996), *J. Org. Chem.*, **61**, 7746
113. A. Altomare, L. Andruzzi, F. Ciardelli, B. Gallot, R. Solaro, (1998), "Methacrylic polymers containing permanent dipole azobenzene chromophores spaced from the main chain: synthesis and characterization", *Polymer International*, **47**, 419
114. K. D. Raner, C. R. Strauss, and R. W. Trainor, (1995), "A new microwave reactor for batchwise organic synthesis", *J. Org.*

- Chem., **60**, 2456
115. C. R. Strauss and R. W. Trainor, (1995), "Developments in microwave-assisted organic chemistry" Aust. J. Chem., **48**, 1665
 116. S. Caddick, (1995), "Microwave assisted organic reactions", Tetrahedron, **51**, 10403
 117. L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhou, and K. Wan, (2002), "Microwave-assisted ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone", J. PolymerSci, **40A**, 1749
 118. B. L. Newalker, J. Olanrewaju and S. Komarneni, (2001), "Direct synthesis of titanium-substituted mesoporous SBA-15 molecular sieve under microwave-hydrothermal conditions", Chem, Mater, **13**, 552
 119. Y. Ding, N. Masuda and Y. Miura, (1996), "Preparation of polar oriented $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ films by surface crystallization of glass and second harmonic generation", J. Non-Crystalline Solids., **203**, 88
 120. 손대희, (2007), "디스플레이용 광기능성소재의 마이크로파 합성 및 특성에 관한 연구", 부경대학교 대학원 고분자공학과, 석사학위 졸업논문
 121. 손대희, (2012), "스마트 필름용 소재의 개발 및 응용에 관한 연구", 부경대학교 대학원 공업화학과, 석사학위 졸업논문
 122. 임지운, (2007), "PDP 필터 및 광기록 매체용 색소의 합성 및 응용에 관한 연구", 부경대학교 대학원 고분자공학과, 석사학위 졸업논문
 123. 이종배, (2008), "마이크로파 유전체 $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ 세라믹을 이용한 Helical Antenna 제작", 인하대학교 대학원 금속공학과 석사학위 졸업논문
 124. 김현아, (2006) "마이크로 웨이브 반응기를 이용한 fac-Ir(ppy)₃의 합성", 서울산업대학교 산업대학원 화학공학과 석사학위 졸업논문
 125. 임지운, 홍성수, 이근대, 박성수, (2004), "화학공학에 마이크로파 에

- 너지의 응용”, Korean Chem. Eng. Res. **42**, 5, 485
126. Cullity, B. D., (1978), “Elements of X-ray diffraction,” Adison-Wesley, reading, MA.
 127. Moon, H. D., and Lee, H. -I., (1996), “A study on the catalytic characteristics of oxygen reduction in the alkaline fuel cell,” J. Kor. Ind. & Eng., Chem., **7**, 554-564.
 128. Merino, N. A., Barbero, B. P., Eloy, P., and Cadus, L. E., (2006), “ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: identification of the surface oxygen species by XPS,” Appl. Surf. Sci., **253**, 1489-1493.
 129. G. Heinz, and H. Adam, (1991), “The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles”, J. Phys. Chem. **95**, 5261-5267.
 130. M. Cherry, M. S. Islam, and C. R. A. Catlow, (1995), “Oxygen ion migration in perovskite-type oxides”, J. Solid state Chem. **118**, 125-132.
 131. F. Li, Y. Liu, R. Liu, Z. Sun, D. Zhao, and C. Kou, (2010), “Preparation of Ca-doped LaFeO_3 nanopowders in a reverse microemulsion and their visible light photocatalytic activity”, Mater Lett. **64**, 223.
 132. C. S. Turchi and D. F. Ollis, (1995), “Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack”, J. Catal., **122**, 178-192.
 133. S. S. Hong, M. S. Lee, J. H. Kim, B. H. Ahn, K. T. Lim, (2002), “Photocatalytic decomposition of bromate over titanium dioxides prepared using sol-gel method”, J. Ind. Eng. Chem., **8**, 150-155,

감사의 글

논문을 마치며, 하나의 목표를 이루었다는 성취감 보다는 더 큰 목표가 내 앞에 놓여져 있기에 더 겸손해지고 더 노력해야겠다는 생각이 듭니다.

그 동안 제가 이 자리까지 설 수 있도록 도와 주셨던 많은 분들, 4년이라는 적지 않은 시간 동안 수많은 분들과 인연을 맺었던 그 분들 모두 일일이 찾아 뵙고 감사를 드려야 함에도 그렇지 못한 분들께 죄송하게 생각하며 이렇게 감사의 글로 대신하고자 합니다.

한없이 부족한 저를 거두어 주시어 직장 때문에 혹여 제가 신경 못쓰시는 부분을 일일이 챙겨 주시느라 흰머리가 더 느끼게 된 지도교수이신 홍성수 교수님, 5년 내내 연구를 도와 준 정원영 박사님, 고등학교 후배라고 세심한 것 하나까지 신경 써 주신 문부현 박사님, 같은 실험실 선배 부탁이라고 인상 한 번 안 쓰고 굶은 일 마다 않고 해준 송영인 후배님 정말 감사드립니다. 제가 도움을 받은 만큼 얼마나 도움을 줄 수 있을지 모르겠지만 훗날 제가 만약 성공을 하게 된다면 개인적으로 뿐만 아니라 공부를 하고자 하는 학생들을 위해 도움이 될 수 있도록 하는 사람이 되도록 하겠습니다.

그리고 특히 어색한 대학원 생활을 잘 적응할 수 있게 해주신 주창식 교수님, 임준혁 교수님, 이근대 교수님께 진심으로 감사드리며, 그리고 화학공학과 교수님들 모두 감사드립니다.

물심양면으로 제가 대학원 생활을 마칠 수 있게 끌어주신 제 큰형이자 진양기술 대표이신 하용운 사장님, 항상 제가 가는 길에 대해 걱정을 하시고 관심을 가져 주신 아버지, 작은 형님과 식구들, 제가 부산 갈 때 마다 따뜻한 밥 챙겨 놓으시고 먹고 가라고 하시던 지금은 볼 수 없어 더 그리워지는 어머니님. 평생 감사를 드립니다.

논문을 끝내며 이게 끝이 아니라 또 다른 시작이고 다른 목표를 위해 나아가는 디딤

돌로 전진해 나갈 것을 다짐합니다.

다시 한번 이 논문을 마칠 수 있게 도와 주신 모든 분들께 감사드립니다.



2014년 2월
하 만 우 올림