

工學碩士 學位論文

Ti-MCM-41 촉매상에서의
4-니트로페놀의 광분해 반응

指導教授 李相士



이 論文을 提出함

2005年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

都 玟 貞

都玗貞의 工學碩士 學位論文을 認准함

2004年 12月

主	審	工學博士	朴 振 煥	(印)
委	員	工學博士	文 明 俊	(印)
委	員	工學博士	李 根 大	(印)

목 차

목 차	1
List of Figure	3
List of Tables	5
Abstract	6
1. 서 론	8
2. 이 론	12
2.1. 광촉매반응의 일반적 이론	12
2.2. TiO_2 의 특성과 TiO_2 상에서의 유기물 분해 반응 메카니즘	20
2.3. 액상 반도체 광촉매 제조기술 : 졸-겔법에 의한 광촉매의 제조	25
2.4. 액상 반도체 광촉매 제조기술 : 수열합성법에 의한 광촉매의 제조	28
3. 실 험	29
3.1. Ti-MCM-41의 합성	29
3.2. TiO_2 /Ti-MCM-41의 합성	32
3.3. MCM-41의 합성 메카니즘	34
3.4. 특성 분석	37
3.5. 광촉매 실험	38
4. 결과 및 고찰	41
4.1. Ti-MCM-41 촉매의 합성 및 광분해 특성	41
4.1.1. X-선 회절 분석	41
4.1.2. FT-IR 분석	45
4.1.3. UV-DRS 분석	47

4.1.4. 광분해 특성	50
4.2. TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41 촉매의 합성 및 광분해 특성	54
4.2.1. X-선 회절 분석	54
4.2.2. FT-IR 분석	58
4.2.3. UV-DRS 분석	60
4.2.4. PL(Photoluminescence) 분석	63
4.2.5. TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41에 담지 된 TiO ₂ 촉매의 양에 따른 광분해 특성	65
4.2.6. UV 및 가시광선영역 하에서 TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41 촉매의 광분해 특성	69
5. 결 론	71

참고 문헌

List of Figures

Figure 1. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solution at pH 0.	19
Figure 2. Structure of rutile and anatase TiO ₂	21
Figure 3. Schematic illustration of the principle of photocatalyst.	24
Figure 4. Preparation schemes of Ti-MCM-41 catalyst.	30
Figure 5. Preparation schemes of TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41 catalyst.	33
Figure 6. Schematic diagram of liquid crystalline templating(LCT) mechanism.	36
Figure 7. Schematic diagram of experimental apparatus.	39
Figure 8. Schematic diagram of three components.	40
Figure 9. X-ray diffraction patterns of Ti-MCM-41 with different Si/Ti ratios.	43
Figure 10. IR spectra of Ti-MCM-41 with different Si/Ti ratios.	46
Figure 11. Diffuse reflectance spectra of Ti-MCM-41.	49
Figure 12. Photocatalytic decomposition of 4-NP over Ti-MCM-41 with different Si/Ti ratios and P-25 TiO ₂ catalysts in UV.	51
Figure 13. X-ray diffraction patterns of modified MCM-41 samples.	56
Figure 14. X-ray diffraction patterns of TiO ₂ -loaded Cr-Ti-MCM-41 samples.	57
Figure 15. IR spectra of TiO ₂ -loaded Cr-Ti-MCM-41 samples.	59
Figure 16. UV-vis diffuse reflectance spectra of neat TiO ₂ , TiO ₂ -loaded Cr-Ti-MCM-41 samples.	61
Figure 17. UV-vis diffuse reflectance spectra of chemically-modified and TiO ₂ -loaded MCM-41 samples.	62

Figure 18. Photoluminescence spectra of neat TiO ₂ , chemically-modified and TiO ₂ -loaded MCM-41 samples.	64
Figure 19. Effect of TiO ₂ loading on the photocatalytic decomposition of 4-NP over TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41 catalysts in visible light.	67
Figure 20. Plot of ln (C ₀ /C) vs. time for the photocatalytic decomposition of 4-NP over TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41 catalysts in visible light.	68
Figure 21. Photocatalytic decomposition of 4-NP over neat TiO ₂ and TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41 catalysts in UV and visible light.	70

List of Table

Table 1. Comparison of Photocatalysis with Thermal Catalysis.	13
Table 2. Candidates for photocatalysts capable of working in visible light.	16
Table 3. The properties of sol-gel method.	27
Table 4. Molar compositions of gel for Ti-MCM-41 synthesis.	31
Table 5. d-spacing(100) value and pore size of Ti-MCM-41.	44
Table 6. d-spacing(100) value and pore size of TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41, particle size of loaded TiO ₂ on Cr-Ti-MCM-41.	55

Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over Ti-MCM-41

Department of Chemical Engineering,

Graduate School

Pukyong National University

Abstract

A series of Ti-containing MCM-41 samples, such as Ti-MCM-41 with variable Si/Ti ratios and Cr-Ti-substituted TiO₂-loaded MCM-41 having different TiO₂ loading, were prepared and studied for the photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol in UV and visible light. The samples were characterized using XRD, FT-IR, UV-vis DRS techniques. In the case of the Ti-MCM-41 samples having Si/Ti ratios of 10, 20, 30, 40, 50 were synthesized by Liquid crystal templating mechanism. Ti-MCM-41 sample with Si/Ti ratios higher than 20 which were found to have typical mesoporous structure, the framework incorporation of Ti into MCM-41 increased with decreasing Si/Ti ratio. On the contrary, the Ti-MCM-41 with lower Si/Ti ratio (Si/Ti=10) has low structural integrity, leading to the formation of Ti-oxide species. therefore the photocatalytic activities of Ti-containing MCM-41 samples were strongly influenced by the amount of Ti. Under UV illumination, the highest photocatalytic activity for photocatalytic decomposition of 4-NP was observed for the Ti-MCM-41 having Si/Ti ratio of 20. Among various Ti-containing MCM-41 materials prepared in this work

In the case of Cr-Ti-substituted TiO₂-loaded MCM-41 materials were prepared by the incorporation of the transition metal during synthesis, then loaded with TiO₂ via sol-gel method.

XRD measurements confirmed the formation of TiO₂ nanoparticles on Cr-Ti-MCM-41 all TiO₂ nanoparticles are closely bounded to the walls of mesoporous Cr-Ti-MCM-41 samples up to 33 wt% TiO₂ loading, resulting in increase of absorption in visible region. and the crystallite size of TiO₂ nanoparticle calculated from Scherrer's formula varies from 3.8 to 6.3 nm, depending on the amount of TiO₂ loaded on Cr-Ti-MCM-41. It was found that, with increasing TiO₂ loading, the visible light absorption capability of TiO₂/Cr-Ti-MCM-41 increases and the recombination of photogenerated electrons and holes decreases. The photocatalytic activity of Cr-Ti-MCM-41 for degradation of 4-NP in visible light increased with increasing TiO₂ loading up to 33 wt%.

1. 서론

제올라이트 및 분자체소재는 흡착제, 이온 교환제 및 촉매로서 이미 산업적으로 이용되고 있으며, 최근에는 반도체 클러스터나 광전자적 분자끈(molecular wire)등 첨단소재의 호스트(host)로서의 잠재적 응용성이 관심의 대상이 되고 있다. 특히 80년대 $ALPO_4$ 를 거쳐 90년대에는 Mobil의 M41S계 및 SBA-15 등의 중다공성 분자체가 합성되면서 기공크기가 2~50nm까지 확대되었고 새로운 중다공성 분자체의 합성과 그 응용성에 대한 관심이 높아지면서 중다공성 분자체에 대한 연구가 새로운 장을 맞이하게 되었다.

다공성 물질은 기공 직경에 의하여 micropore, mesopore, macropore의 세 부류로 분류할 수 있으며 이들이 나타내는 기공의 크기는 각각 $\leq 20\text{\AA}$, $20\sim 500\text{\AA}$, 그리고 $\geq 500\text{\AA}$ 에 해당된다[1]. 일반적으로 전형적인 microporous 물질들은 균일한 크기의 채널과 규칙적인 배열을 갖고 있으며, 지금까지 다양한 석유 화학 분야의 촉매공정 및 분해공정, 이온교환공정, 흡착 등에서 매우 유용하게 사용되고 있다[2-3]. 그러나 이 물질들이 가지고 있는 작은 기공으로 인하여 화학 공정에서의 응용 범위는 실제로 매우 제한되고 있는 실정이다. 따라서 많은 촉매 연구자들은 이러한 한계를 극복하고자 많은 노력을 하고 있으며 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이러한 노력의 결과로 $AlPO_4$ [4], VPI 5[5] 및 cloverite[6]와 같이 8Å에서 14Å의 기공 크기를 갖는 물질들의 합성에 성공한 바 있다. 또한 중다공성에 가까운 14Å의 크기를 갖는 cacoxenite[7]와 같은 천연의 페로알루미늄 포스페이트의 구조도 확인된 바 있다. 중다공성 물질은 실리카, 전이 알루미늄, 및 실리케이트와 같은 변형된 층상구조를 갖는 물질들을 들 수 있지만, 이 물질들의 구조는 부정형 또는 다결정성이므로 기공들이 불규칙한 배열을 하고 있는 단점을 지니고 있다[8-9]. 1980년대 중반부터 미국 Mobil Oil Corp.에 의하여 MCM-1 분자체와 MCM-22와 같은 중다공성 분자체에 대한 연구가 시작되었으나, 중다공성 물질에 대한 실질적인 관심을 모으기 시작한 것은 1992년 M41S라고 불리우는 새로운 계열의 분자체가 발견되면서부터이다[10-11]. M41S 계열의 물질로는 1차원 기공구

조의 육방배열(hexagonal arrangement)을 보유한 MCM-41, 3차원적인 면심입방구조(cubic structure)을 보이는 MCM-48, 열적으로 매우 취약한 물질인 적층구조(lamellar structure)의 MCM-50 및 cubic octamer등으로 분류되어진다[11-13]. M41S 물질들은 높은 비표면적과 규칙적인 기공도, 매우 좁은 기공크기분포 및 뛰어난 흡착 능력, 그리고 우수한 촉매적 특성을 가지고 있어 미세기공을 가진 제올라이트에서 가능하지 못했던 큰 분자들에 대한 촉매와 흡착제 및 크로마토그래피의 충전 물질로 사용될 수 있다. 또한 중다공성에 해당하는 기공 크기를 가지고 있음에도 불구하고 마치 벌집 모양과 같은 매우 균일하고도 규칙적인 배열을 이루고 있으며, 이들의 기공 크기는 적당한 계면 활성제의 선택에 의하여 20Å에서 100Å까지 조절이 가능하다는 점이 매우 괄목할만한 특징으로 알려져 있다[14-15].

특히, 중다공성 분자체 가운데 MCM-41은 금속, 전이 금속, 비금속 등을 포함한 분자체를 합성하여 촉매 반응에 이용하려는 시도가 다양한 분야에 집중된다[16-18]. 그 외에 금속, 전이 금속, 비금속 등을 MCM-41의 벽으로 구조적 치환을 이루지 않더라도 벽에 지지시켜 작은 나노 크기의 입자를 갖는 담체의 형성[19-20]이 가능하며 이러한 경우 소성이나 황화처리 과정에서도 입자의 소결현상이 일어나지 않는다는 장점을 갖는 것으로 드러났다[21]. 금속 담지 촉매를 제조함에 있어서, 담지된 금속 입자의 크기, 모양, 구조가 균일하고, 지지체의 세공 내부에 금속 나노 크기의 입자가 균일하게 존재토록 제조할 수 있어 촉매 활용 및 선택성을 획기적으로 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다. 또한 중다공성 분자체는 유기 폴리머의 합성에 관여하여 그 기계적 강도를 크게 증가시키며 세공 내부에 형성된 폴리머가 성장한 후 무기 지지체 밖에서 교차 결합이 진행되어 유기-무기 상의 결합이 보다 치밀하게 자리하도록 한다[22-23]. 그 외에도 중다공성 분자체를 틀로 이용하여 나노 분자체 혹은 나노 튜브 등 첨단 소재 합성의 호스트로 응용되어진다[24-26]. 그러나 중다공성 분자체는 낮은 수열 안정성, 낮은 이온 교환 능력, 반응물의 pH에 민감한 합성 경로를 갖는다. 이러한 단점을 해결하기 위해 MCM-41분자체의 합성 시 구조적 향상을 위하여 산을 이용하는 인위적으로 반응물에 대한 pH를 조절하는 연구가 진행된 바 있다[27]. 최근에는 세공벽의 두께를 증가하여 재료의 내수열성 및 내열성을

향상하려는 목적으로 poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) 등의 양쪽성 블록 공중합체 (amphiphilic block copolymers)들을 이용[28] 하는 등 MCM-41 합성에 요구되는 최적조건에 관한 연구가 활발하다.

이러한 중다공성 분자체의 응용은 촉매 분야에서도 주목할만하다. 일반적으로 불균일계 촉매 반응의 활성은 표면적에 비례하는 것이 보통이며, 이는 광촉매 또한 다른 종류의 촉매와 마찬가지로 광자의 흡수량과 촉매와 반응물간의 접촉 면적이 활성에 영향을 끼치게 된다. 촉매 표면의 면적은 곧 활성점 수를 의미하며 촉매 반응도 이러한 이유에서 표면 반응이라 할 수 있다. 따라서 광촉매 분야에서도 넓은 비표면적을 갖는 분자체 합성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근 광촉매 반응에서 요구되는 또 다른 조건으로는 가시광선 영역에서 광촉매적 활성을 나타내는 것이다. 산화·환원 반응에 대한 구동력을 크게 하기 위해 띠틈간격이 큰 반도체의 이용이 요구되나 띠틈간격이 너무 크게 되면 그만큼 높은 에너지를 가지는 빛만이 반응에 쓰일 수 있게 되므로 광촉매 반응이 궁극적으로 태양광의 이용을 지향하고 있음을 감안한다면 에너지적인 측면에서는 바람직하지 못하다. 그러므로 고효율의 광촉매 제조만큼이나 중요한 것이 바로 가시광선 영역에서의 광촉매 활용이다. 이러한 난점을 해결하기 위하여 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Li^{3+} , In^{3+} , W^{6+} , Nb^{5+} 등 여러 가지 금속이온을 반도체에 혼입하는 방법이 최근 많이 연구되고 있으며[29], 이러한 금속이온의 혼입은 반도체의 fermi 준위를 변화시켜 전자띠굽힘 현상을 심화시킴으로써 전자·정공의 재결합을 억제하는 효과도 있는 것으로 알려져 있다[29]. 이외에도 보다 높은 효율을 얻기 위하여 Ru, Ni, Pt 등의 금속 또는 금속산화물을 반도체에 담지 하여 사용하는 경우가 많은데, 이러한 금속 또는 금속산화물의 담지는 촉매표면에서 전자 혹은 정공의 전달을 용이하게 하여 반응성을 증대시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있다[30]. 이와 같이 전자 여기에 필요한 빛의 파장 영역대를 가능한 가시광선 영역으로 유도하고자 하는 연구가 진행됨에 따라 이로 인하여 경제적인 에너지원인 태양광의 활용을 극대화하고자 하는 연구가 큰 파급 효과를 기대할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 계면활성제 회합체들을 중간 매개체로 이용하여 수열합성법에 의해

Ti-MCM-41을 제조하였으며, 결정 성장에 의해 제조되어지는 제올라이트와는 달리 MCM-41의 합성 경로는 Liquid crystal templating 메커니즘을 따른다[31-32]. 제조된 촉매는 UV영역에서 난분해성 유기물 중 공장 폐수에 다량 함유되어 있는 니트로페놀의 광분해 반응을 위해 MCM-41 격자구조 내에 각기 다른 양의 Ti양으로 치환함으로써 그 촉매적 특성 및 광촉매의 활성에 대해 조사하였다.

또한 이를 가시광선 하에서 유기 화합물 제거를 위한 광촉매 반응에 응용하고자 Ti-MCM-41에 Cr를 치환시킴으로써 가시광선 영역의 빛 흡수를 가능케 함과 동시에 낮은 광활성을 보완하기 위해 TiO_2 를 남지시킴으로써 $\text{TiO}_2/\text{Cr-Ti-MCM-41}$ 촉매를 제조하여 촉매적 특성 및 p-nitrophenol의 광촉매 분해 반응을 통해 가시광선 하에서 촉매 활성을 조사하였다. 이 실험을 통해 MCM-41의 광촉매로서의 뛰어난 활성 뿐 만 아니라 우수한 지지체로서의 특성을 고찰하였다.

2. 이 론

2.1. 광촉매반응의 일반적 이론

화학 반응이 일어나기 위해서는 어떠한 에너지가 필요하며, 열을 에너지로 이용하여 반응을 촉진하는 것이 촉매의 역할이다. 한편, 에너지원으로 광(光)을 이용하는 반응을 광화학 반응이라 한다. 즉, 광촉매 반응은 촉매가 빛에너지를 흡수하여 광화학 반응을 일으키는 반응을 의미하며 일반적인 열화학 촉매 반응과는 차이점을 가지고 있으며 자세한 내용은 표1에 나타내었다.

광촉매 반응에 관한 연구는 촉매화학 분야에 있어 가장 역사가 짧은 분야의 하나로, 그 시초는 다음과 같다. 광촉매 반응은 무기 화합물에 의한 광분해 반응으로 1960년대 중반에 이르러 소련의 Krasnovskii과 Brin에 의해 WO_3 , TiO_2 , ZnO 등의 분말을 물에 현탁시켜 3가의 철 이온 등을 가한 후 빛을 가하면 산소가가 발생한다는 사실이 발견되었다. 그리고 1970년 전후에 TiO_2 전극에 의해 물이 수소와 산소로 분해 된다는 사실[33]이 일본의 Fujishima와 Honda가 일본화학회에 보고 되면서 오일쇼크를 해결할 수 있는 새로운 에너지의 개발이라는 사회적 요청에 부응하는 유망한 태양 에너지 변환 방법 중 하나로 주목받았다. 이후 반도체 광촉매를 이용한 물 분해 뿐 만 아니라 물과 다양한 유기물의 혼합액에서의 수소 발생이나 탄산가스의 환원, 질소 고정 및 새로운 유기물 합성 등 다양한 분야의 연구가 진행되었다[34-36]. 결과, 광촉매를 이용한 환경오염물질의 처리로 발상을 전환하여 현재에 이르고 있으며, 21세기 환경 관련 산업의 중심으로서 큰 역할을 담당할 것이다. 특히 수처리 기술로서 광촉매 반응에 관한 연구가 크게 주목을 받고 있다. 이는 오늘날 급속한 산업 발달로 인해 수질오염, 대기오염 및 토양오염 등과 같은 환경오염문제가 심각해짐에 따라 선진국에서는 법률적으로 환경오염원에 대한 규제가 강화되고 있는 실정이기 때문이다. 우리나라 또한 경제부흥이란 절대명제 하에 지난 20 여 년간 꾸준히 추진하여온 경제 개발 우선 정책의 결과, 국가경제 및 개개인의 경제적 생활 여건은 괄목할만한 성장으로 국민 생활수준의 향상을 이룩하게 되었으나 경제 발전 과정에서 부생되어온 환경오염은 과거 어느 때보다 심각하여

Table 1. 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

더 이상은 방치하여서는 보다 나은 생활이라는 우리의 근본적 목표가 부정적 결과로 끝날지도 모른다는 위기감을 자아내고 있다. 이와 같이 환경오염문제가 갈수록 심각해짐에 따라 수질오염에 있어서도 오염원이 다양해지고 계속적으로 새로운 오염물이 발생됨으로 인하여 기존의 처리 방법으로는 한계에 부딪히고 있다. 현재 수중의 오염물질 제거 방법으로 널리 이용되고 있는 방법으로는 표준 활성오니 방식, 장기폭기(활성)방식, 회분식 활성오니 방식 등과 같은 생물학적 처리방법과 응집침전법, 부상분리법(가압부상), 활성탄을 이용한 흡착법, 기포제거방법 등과 같은 물리화학적 처리방법으로 나누어진다. 그러나 이러한 방법들은 근본적인 문제점을 지니고 있다. 즉, 활성탄과 같은 흡착제를 이용하는 흡착처리 방법에 있어서는 이 방법자체에 의해서 완전한 오염물질의 분해가 이루어지지 않으므로 흡착된 오염물질의 제거를 위한 또 다른 2차 처리과정이 필요하게 된다. 화학적 산화처리에 있어서도 일반적으로 유기물질의 완전한 분해가 이루어지지 않으며, 이러한 처리방법은 오염물질의 농도가 비교적 높은 경우 경제성을 띄게 된다. 또한 수처리에 널리 이용되고 있는 생물학적 처리에 있어서도 비교적 처리속도가 느리고 전체 반응계가 생물학적 활성을 나타낼 수 있는 처리조건이 까다롭다는 문제점 등을 나타내고 있다. 그리고 촉매를 이용한 방법은 고가의 귀금속 촉매와 높은 운전비로 경제성에 있어서 문제가 되고 있다. 이러한 문제점들로 인하여 기존의 수처리 방법을 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술이 시급하게 요구된다.

이러한 문제점을 극복하기 위해서 최근에는 고도 산화처리 기술의 일종인 광촉매 반응에 관한 연구가 크게 주목을 받고 있으며, 광촉매에 의한 수처리 방법은 수중에서 오염물질을 직접 분해처리 하는 공정이며, 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고 되고 있다[37]. 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 작게 나타나므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 그밖에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 지니고 있으며, 특히 2차 오염물질의 생성이 거의 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다[38]. 이러한 이유에서 광촉매는 포화 및 불포화 지방족 탄

화수소, 알코올, 카르복실산, 페놀, 계면활성제, 제초제, 살충제, 내성 유기물 및 염료 등과 같은 화합물의 분해에 활용되고 있다. 이외에도 광촉매를 이용한 미생물의 처리, 탈취제의 분해 등에 실용화를 위해 연구 개발이 계속되고 있다.

환경적 측면에서 사용 가능한 광촉매 물질로는 $\text{TiO}_2(\text{anatase})$, $\text{TiO}_2(\text{rutile})$, ZnO , CdS , ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_3 , WO_3 과 Perovskite 결정 구조인 복합금속산화물 등 매우 다양하다. 그 가운데 현재 개발되어 있거나 실제 응용 및 상업화에 이용되고 있는 대부분의 반도체 광촉매는 금속산화물 계통으로서 TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , 그리고 금속 황화물 계통인 ZnS 등 다양하다. 일반적으로 우수한 반도체 광촉매로서 가져야 할 기준은 산화 환원전위가 산화/환원시키고자 하는 물질의 띠틈격 영역 안에 존재해야 한다는 점과 장시간 안정해야 하며 가시광선에서 활용이 가능해야 한다는 것이다. 이런 점으로 볼 때 금속 황화물 반도체는 일반적으로 광부식이 쉽게 발생하는 등 안정도가 떨어지는 단점이 있다. 다양한 형태를 지닌 철산화물($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$) 역시 경제성은 있으나 광부식이 쉽게 발생하므로 적절치 못하다[39]. ZnO 의 경우 용액 속에 존재할 때 ZnO 표면에서 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 를 형성하여 일정 시간 후에는 불활성화가 발생한다는 단점이 있다[40-42]. 반면 TiO_2 로서 생물학적 혹은 화학적으로 불활성이고, 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며 결정적으로 값이 저렴하다는 강점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 산화물 반도체의 광산화 반응 활성도에 있어서도 $\text{TiO}_2(\text{anatase}) > \text{TiO}_2(\text{rutile}) > \text{ZnO} > \text{ZrO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{V}_2\text{O}_3$ 의 순으로, TiO_2 가 가장 큰 활성도를 보이고 있다.

가시광선에서의 광활성을 갖는 촉매로는 CV와 BV의 에너지 차이를 변화시켜 가시광선에서 광활성화가 일어나도록 유도하기 위해 Cr, Al, Li, Cu 등의 금속을 반도체 내에 첨가하거나 그 외에도 Cr^{3+} , Ni^+ , Fe^{3+} , W^{6+} , CdS , WO_3 등을 담지한 반도체가 있다[39]. 또한 가시광선을 흡수하는 photosensitizer를 이용하여 광촉매의 광활성을 유도하거나[43], Pt을 TiO_2 표면에 도핑하여 전하의 분리도 향상을 통하여 가시광선 하에서의 광효율을 증진시키는 결과도 보고 되었다[44]. 자세한 내용은 표2에 나타내었다.

Table 2. Candidates for photocatalysts capable of working in visible light

Photocatalyst	Examples of reaction	Remark
CdS	Photocatalytic decolourization of azo dye	Photocorrosion of CdS
Colloidal Fe₂O₃	Photooxidation of salicylic acid and phenol	Leaching of iron ions
WO₃	Photodegradation of oxalic acid	Very low rate
TiO₂ doped with transition metal	Photooxidation of phenol	Dopants ; charge carrier recombination center
Dye(photosensitizer) +TiO₂	Photodegradation of methylene blue and reactive blue 4	Organic dye ; sensitizer & substrate to be degraded
Transition metal complex(photosensitizer) +TiO₂	Photodegradation of carbon tetrachloride	Decrease in the function of photosensitizer during reaction

불균일계 광촉매는 대부분 반도체 물질이며 반도체는 무기 고체 화합물로서 이의 광화학적 활성을 설명하기 위해서는 우선 고체물질의 전자구조를 설명할 때 흔히 사용되는 띠이론(band theory)을 도입할 필요가 있다[50]. 분자 궤도 이론에 의하면 분자궤도는 원자궤도들의 선형 결합에 의해 표현될 수 있으며 구성원자의 수가 증가할수록 분자궤도간의 에너지 차이가 줄어든다. 고체를 구성하는 원자는 무수히 많으므로 분자궤도간의 에너지 차이는 무시할 만큼 작아져서 결국 연속적인 에너지의 띠(band)를 형성한다. 이렇게 하여 형성된 띠와 띠 사이에는 전자가 점유할 수 없는 금지된 에너지 띠간격(band gap, E_g)이 존재한다. 반도체의 에너지 띠 중 전자에 의해 가득 차게 점유된 가장 높은 에너지의 띠를 공유띠(valance band, VB), 전자에 의해 점유되지 않은 가장 낮은 에너지의 띠를 전도띠(conduction band, CB)라고 한다. 공유띠와 전도띠의 가장 높은 에너지 경계와 가장 낮은 에너지 경계를 각각 공유띠 가장자리(valance band edge, E_{vb})와 전도띠 가장자리(conduction band edge, E_{cb})라고 부르며 이들의 차이 ($E_{cb} - E_{vb}$)가 띠간격 에너지, E_g 에 해당한다.

반도체에 빛이 조사될 경우, 그 반도체의 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자($h\nu \geq E_g$)가 흡수되어 공유띠에서 전도띠로 전자여기(electron excitation)를 일으키고 이때 공유띠에는 정공(hole)이, 전도띠에는 전자(electron)가 생성되는데 이를 전자-정공 쌍 생성(electron-hole pair generation)이라고 한다. 이러한 반도체의 광여기(photoexcitation)는 빛에너지가 전기나 화학에너지로 전환되는 첫 번째 단계이다. 금속도 빛을 흡수하여 여기 되나 전도띠 내의 에너지 준위가 연속적이어서 전자와 정공의 재결합이 엄청나게 빠르다. 이런 상황에서는 흡수된 빛 에너지가 다른 형태의 에너지로 전환될 시간적 여지가 전혀 없다. 전자와 정공이 재결합할 때는 여분의 에너지가 다시 빛으로 방출되거나(fluorescence), 격자 진동(lattice vibration)의 열에너지로 변환된다. 그러나 반도체의 경우 에너지 띠간격이 존재하여 양쪽 띠 가장자리에 위치한 전자와 정공의 빠른 재결합을 막아준다. 결과적으로 반도체내의 전자와 정공의 일부는 재결합을 피해 표면으로 이동할 수 있을 만큼 충분히 긴 lifetime을 가지며 반도체의 표면에 흡착된 적절한 전자주개(electron donor) 분자

(D)나 전자받개(electron acceptor) 분자(A)가 존재할 경우 전자 전이를 일으킨다. 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 전기 화학적으로 반도체의 띠간격이 클수록 산화•환원반응에 대한 구동력이 커지므로 반응에 유리하다고 할 수 있다. 반도체의 원자가와 전도띠의 위치는 Fig. 1.에 나타내었다. VB의 깊이는 그 반도체의 산화력(酸化力)의 강도를 나타내고, CB의 높이는 환원력(還元力)의 강도를 나타낸다고 볼 수 있다.

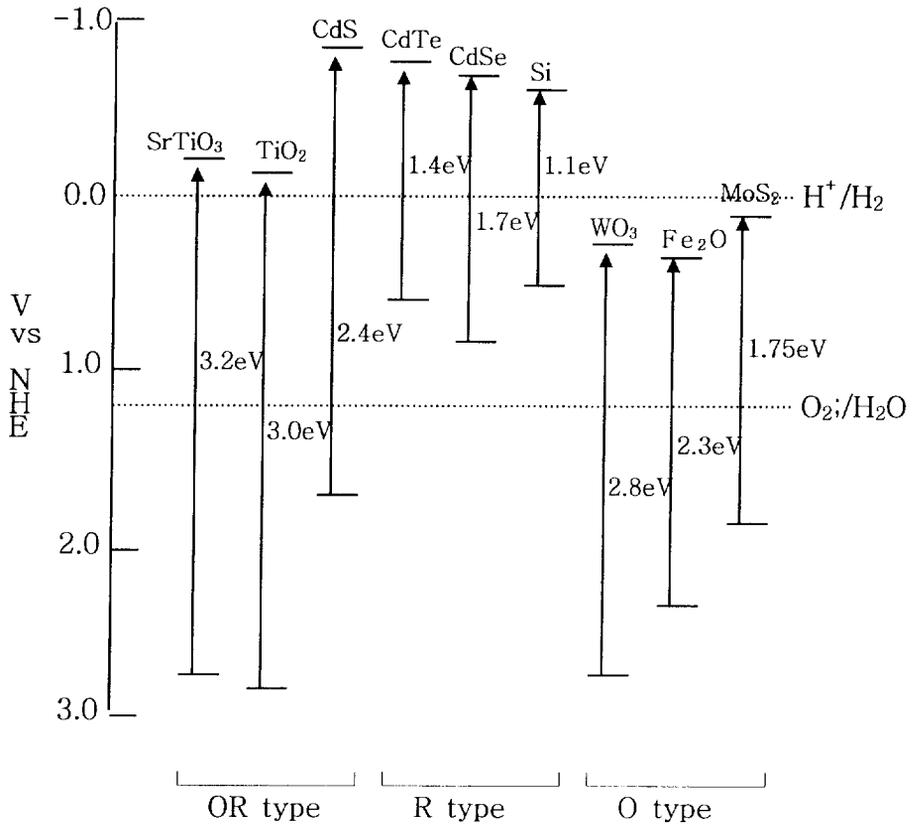


Fig. 1. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solution at pH 0.

2.2. TiO₂의 특성 및 TiO₂상에서의 유기물 분해 반응 메카니즘

TiO₂ 광촉매가 개발되면서 광촉매를 사용한 유해 유기물질의 처리가 실용화 단계에 이르게 되었고 현재는 광촉매의 항균 효과, 탈취 효과, 오염 방지 효과, 유해 물질 분해 효과, 초친수성 등의 다양한 특성을 이용하여 여러 분야에 응용되고 있는 등 TiO₂는 현재 가장 널리 실용화되고 있는 광촉매이다.

광촉매로 사용되는 TiO₂의 구조는 Anatase, Brookite, Rutile과 같이 세 가지 다른 결정구조로 분류할 수 있으며, 이 중 Anatase 구조가 광촉매 활성이 가장 높은 것으로 보고 되고 있다[51, 52]. 열역학적으로 Rutile이 전체 온도 범위에서 안정한 상이며 나머지는 준안정상이다. 특히 Brookite는 매우 불안정하며 순수한 결정을 합성하기도 어려워 공업적으로 사용되지 않고 있어 광촉매 반응에 사용되는 TiO₂는 일반적으로 Rutile과 Anatase를 이용하고 있다. rutile 과 anatase는 공통적으로 Ti⁴⁺ 이온 주위에 6개의 O²⁻ 이온이 둘러싸고 있는 TiO₂ 팔면체의 체인으로 표현되어지며, 두 결정 구조의 차이는 이 팔면체의 뒤틀림과 반복 구조의 차이로 특징 지워진다. Rutile과 Anatase의 결정 단위 셀 구조는 Figure2 에 나타내었다[53, 54]. rutile에서의 O²⁻ 이온 팔면체는 규칙적이지 않고, 미세하게 뒤틀린 사방정계로 표현되나, anatase에서는 팔면체가 매우 심하게 뒤틀려 사방정계보다 대칭성이 크게 떨어진다. 그리고 Ti-Ti의 거리는 anatase가 rutile보다 크나(anatase:3.79Å, 3.04Å, rutile:3.57Å, 2.96Å), Ti-O의 거리는 anatase가 rutile보다 짧다(anatase:1.934Å, 1.980Å, rutile:1.949Å, 1.980Å)[55]. 또한 rutile구조에서는 각 팔면체가 10개의 다른 팔면체와 접하고 있는 반면, anatase 구조에서는 각 팔면체가 8개의 다른 팔면체에 접하고 있다. 이러한 구조에서의 차이는 anatase와 rutile간의 밀도와 전기적인 결합의 차이를 만든다[56]. Anatase(3.2eV)가 rutile(3.0eV)보다 약간 높은 띠틈격을 가지며, 광반응 효율에 있어서도 Anatase(3.23eV)가 Rutile(3.02eV)보다 약간 높은 Band Gap을 가지지만 양자 수율은 Anatase가 Rutile보다 더 좋은 경우가 많다. 이는 Rutile 표면에서 빠른 재결합 반응이 일어나고 표면에 흡착된 반응물들

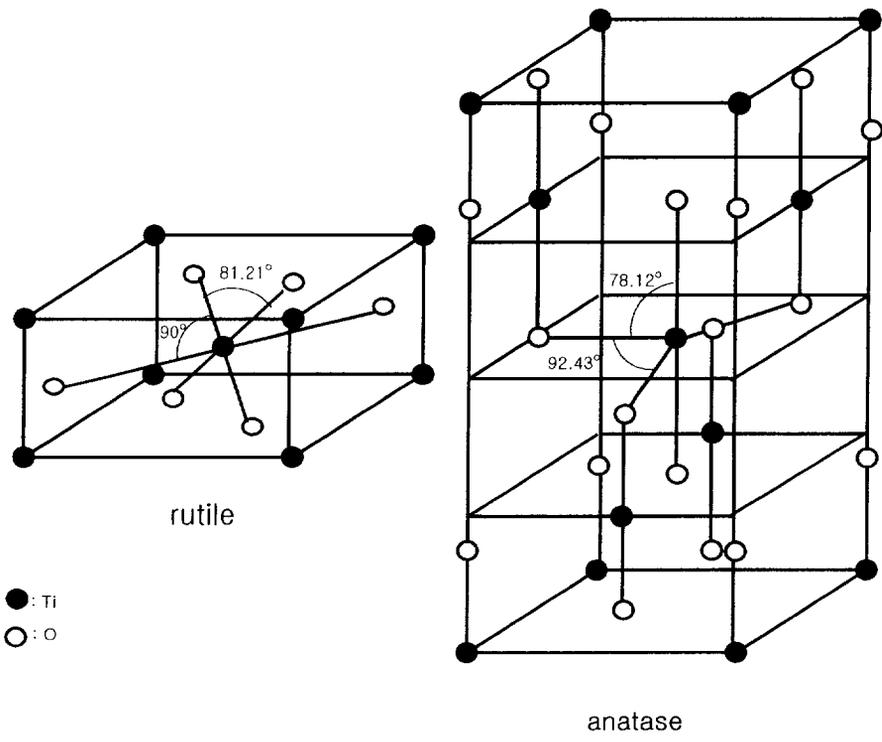
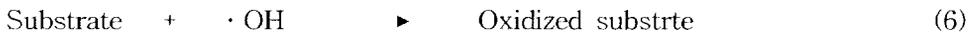
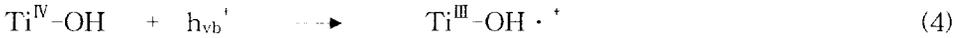
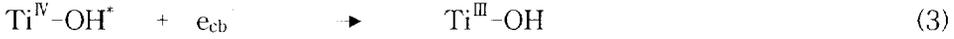
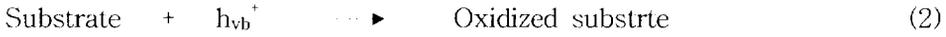


Fig. 2. Structure of rutile and anatase TiO₂.

의 Concentration과 표면 위의 Hydroxyl 양에 있어서 대조적으로 Anatase 보다 Rutile 이 더 적기 때문인 것으로 추정되고 있다. 따라서 이산화티타늄 광촉매의 영향인자로는 이산화티타늄 구조, 표면적, 결합 및 수산기 등을 들 수 있다. 또한 Rutile형이 Anatase형에 비해 결정구조가 안정되어 있어 경도, 비중 등이 높고 또한 광학적 특성도 차이가 난다.

이러한 TiO_2 광촉매의 유기 오염물 분해를 위한 광촉매 반응 경로는 다음과 같다. 앞서 설명한 바와 같이 TiO_2 입자에 띠틈격(band gap: CB-VB) 이상의 광에너지를 조사하게 되면, 광촉매 이산화티타늄은 빛을 흡수하여 전자가 채워져 있는 가전자대(valence band:VB)의 전자는 이 빛 에너지를 흡수하여 전자가 비어있는 전도대(conduction band:CB)로 여기하게 된다. 가전자대에는 전자가 빠져나간 자리가 비게 되고 이것을 정공(hole)이라 하며 전도대로 여기된 전자를 여기전자(excited electron)라 한다. 정공과 전자는 쌍을 이루게 되며 전하 분리쌍(charge separation pair) 또는 정공-전자 쌍(hole-electron pair)을 이룬다[57].(반응식 1) 전자와 정공은 대단히 강한 환원력과 산화력을 갖고 있다. 정공에 의한 산화반응은, 정공과 화합물의 직접적인 반응(반응식 2)과 OH라디칼 생성을 통한 간접적인 반응(반응식 4-6)의 크게 두 가지 경로로 나뉜다. 정공은 표면에 물 분자를 산화시켜 자신은 원래의 상태로 되고 산화된 물분자는 $\cdot OH$ 라디칼을 형성한다. 특히, OH 라디칼 생성은 TiO_2 광촉매 산화력의 가장 중요한 핵심요소로서 이 라디칼은 강력한 산화물질인 오존보다 큰 산화력을 갖는다. 여기된 전자는 표면에 흡착된 산소 등에 전자 전이가 일어나며 전자를 받은 산소는 과산소 라디칼을 형성하여 물 등과 반응하여 과산화수소를 형성하며 발생된 과산화수소도 강력한 산화작용을 하게 된다(반응식 6). 만약 촉매 표면에 흡착된 유기물이 없으면 정공-전자쌍은 재결합하여 원래의 상태로 돌아간다. 광촉매 반응의 작용은 정공 전자 쌍 간의 재결합과 산화-환원 반응간의 경쟁 반응이며 전하분리 쌍의 유지시간이 길면 길수록 산화환원반응이 유리하다. 따라서 광촉매의 성능은 가능한 긴 수명의 정공-전자쌍의 유지이다. 정공 전자 중 어떤 한 종을 먼저 제거하여 주변 재결합할 수 있는 자리가 없어지므로 계속적으로 반응이 유도된다.



$h\nu_{vb}^+$ 는 매우 높은 위치 에너지 상태이며 촉매 표면에 수화된 OH기를 산화시키고 원래의 상태로 된다. 산화된 OH⁻는 $\cdot\text{OH}$ 라디칼로 변화되며 산화력이 큰 화학종으로 변한다. 이 $\cdot\text{OH}$ 라디칼은 촉매 표면에 흡착된 기질들과 반응을 진행하는데, 이 과정이 결국 산화반응을 일으키는 속도 결정 단계이다, $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH} \cdot^+$ 이 생성되는 수가 증가하고 충분한 수명을 갖는다면 광촉매 산화반응은 매우 효과적으로 일어난다. CB로 여기 된 전자 e_{cb} 는 표면에 있는 이웃한 Ti^{IV} 에 또는 촉매 내부에 있는 Ti 에 전자를 주어 IV가에서 III가로 환원시킨다(반응식 3). 만약 촉매 표면에 이 전자를 받아 줄 수 있는 전자받개의 기능을 갖는 화학종이 산소라면 O_2 는 O_2^- 로 환원된다.(반응식 7) 빛에 의한 전하분리는 매우 빠르게 일어나고 재결합 과정과 산화반응은 경쟁관계이며 이들 관계가 광촉매 반응 효율을 의미한다. 즉 반응식 4에 나타난 반응이 반응식 3에 나타난 반응보다 우세하게 일어난다면 광촉매 반응효율 (photocatalyst quantum yeild)는 증가하게 된다.

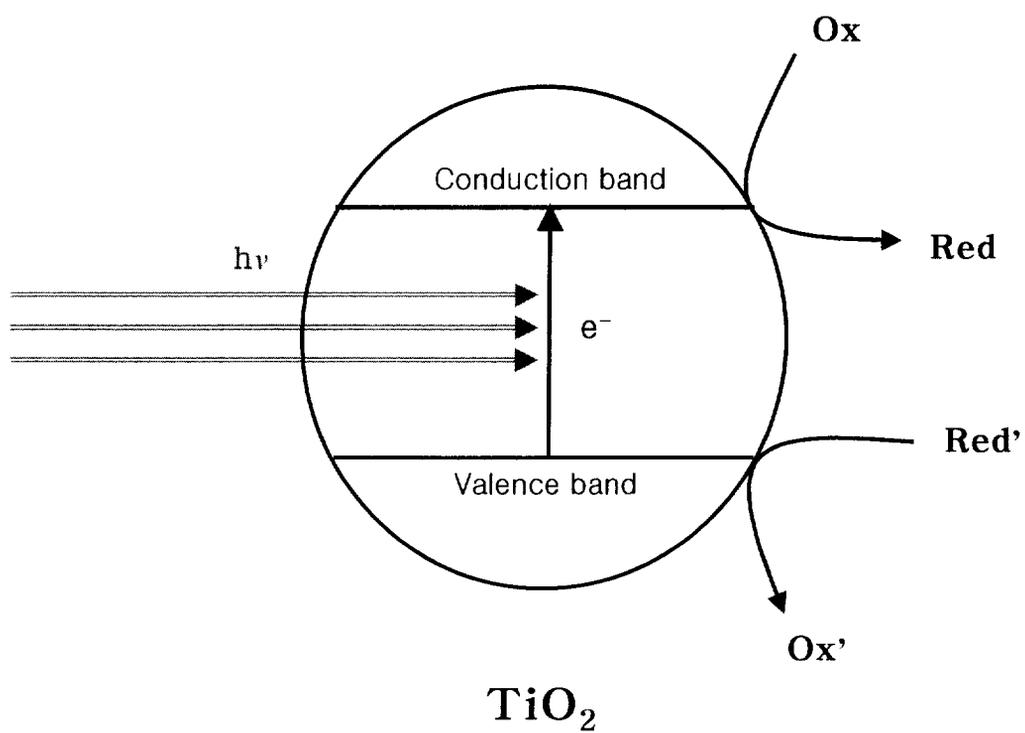


Fig. 3. Schematic illustration of the principle of photocatalyst.

2.3. 액상 반도체 광촉매 제조기술 : 졸-겔법에 의한 광촉매의 제조

졸-겔법에 의한 광촉매의 제조법은 액상에서 광촉매를 제조하는 방법에서 출발물질은 가수분해/중·축합반응을 시켜 1 μ m크기 이하인 콜로이드 입자가 분산되어있는 sol 상태의 화합물로 만든 후 이 입자들이 3차원적으로 결합된 망목구조를 갖는 gel을 형성시킨 다음 calcination 또는 pyrolysis하여 산화물 또는 복합산화물을 만드는 방법이다. sol-gel법의 출발원료는 가용성의 알콕사이드(alkoxide), 염, 산화물, 수산화물 및 착물들이 있지만 이 중 가장 보편적으로 사용되는 것은 알콕사이드이다. 금속 알콕사이드는 쉽게 가수분해 되고 연이어 중합되어 gel을 형성한다. 금속알콕사이드는 일반적인 유기용매에 잘 녹고, 입자성장시 화학반응에 의한 속도조절이 가능하다. (SFB법)은 TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 알코올 용매 중에서 암모니아수와 반응시켜 단분산 구형 SiO₂ 미립자를 얻는데 성공하였다. 그 후 SFB법에 따라 각종 금속알콕사이드로부터 응집이 없는 미립자를 얻기 위한 연구가 계속되고 있다.

sol-gel법을 이용하면 고도의 화학적 균질성을 가진 나노 크기의 다성분의 분말을 얻을 수 있다. 대부분의 알콕사이드 화합물은 가수분해가 빠르기 때문에 반응속도를 적절히 조절해야 하고, 또 가격이 비싼 점이 흠이다. 가수분해 반응을 조절하면 입도분포가 아주 균일한 나노 크기의 구형의 분말입자를 합성할 수 있다. 여러 가지 반도체 콜로이드 (Fe₂O₃, WO₃, ZnO, TiO₂)가 sol-gel법에 의해서 합성되어 그 특성이 연구되었다. 특히 TiO₂ 광촉매를 실험실에서 합성하여 사용하는 경우 대부분이 sol-gel법에 의해 만들어지며 출발물질로는 TiCl₄나 Ti(OCH(CH₃)₂)₄가 주로 사용된다. 사용된 출발 물질에 따라 생성물의 물성이 크게 달라지며 졸-겔법에 영향을 주는 인자로는 알콕사이드의 선택, 졸의 초기 pH, 첨가하는 촉매의 종류 및 양, 알콕사이드와 물의 비, 건조온도/분위기 등이다. TiO₂를 광촉매로 사용하기 위해서는 결정구조 외에도 비표면적, 기공구조 등이 중요하다. 이는 졸-겔법에 의한 제조 시 촉매 역할을 하는 산의 첨가나 염기의 첨가로 조절 할 수 있다. 촉매의 제조 시 졸-겔법을 사용하는 가장 큰 이유 중의 하나는 비표면적이 큰 물질을 얻을 수 있기 때문인데 이것은 졸-겔법이 분자 수준의 균일한 혼합이 가능하며 저온 공

정이 가능하여 입자의 응집을 일으키는 고온의 열처리 과정을 피할 수 있고 건조된 겔 중에 포함된 유기물이 열처리를 행하는 동안 제거되면서 기공구조를 형성하기 때문이다. 촉매로서 첨가되는 산이나 염기도 이와 비슷한 역할을 하며 기공구조를 변화시킨다.

Table 3. The properties of sol-gel method

Advantages	Disadvantages
<ol style="list-style-type: none"> 1. Better homogeneity. 2. Better purity. 3. Low temperature preparation: Savings in energy. Minimize evaporation losses. Minimize air pollution. No reaction with container. Bypass phase separation. 4. New non-crystalline solids. 5. New crystalline phase from new non-crystalline solids. 6. Better glass products from the special properties of gels. 7. Special products, e.g., films and fibers. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. High cost of raw materials. 2. Large shrinkage during processing. 3. Residual microporosity. 4. Residual hydroxyl and organic solutions. 5. Health hazards of organic solutions. 6. Long processing time. 7. Difficulty in producing large amounts.

2.4. 액상 반도체 광촉매 제조기술 : 수열합성법에 의한 광촉매의 제조

액상법의 일종인 수열합성법(hydrothermal technique)은 고온고압의 물 또는 수용액을 이용하여 물질을 합성하는 프로세스를 총칭한다. 수열합성법은 금속염, 산화물, 수화물 혹은 금속분말을 용액 상태나 현탁액 상태의 단원계에서 가열하여 가수분해 후 축합 반응으로 크기 및 형상이 제어된 분말을 합성하거나 결정을 성장시키는 방법을 말한다. 수열합성법은 일반적으로 고온, 고압 하에서 출발원료를 용매에 과포화 용해시킨 후, 열역학 변수를 달리하여 결정화하는 방법으로 상온상압보다는 반응이 빠르고 분산성이 좋아 생성물은 균일한 결정성을 갖는 고용체 화합물로 얻어지기 쉬운 특징이 있다. 또한 수열반응에 영향을 주는 열역학 변수인 성장물질의 평형농도, 압력, 온도, 용매의 농도, pH와 광화제 등을 조절하여, 이들 변수를 제어함으로써 결정화 속도, 결정의 형상, 입경, 입도분포를 제어할 수 있는 장점을 갖고 있다. 또한 다른 분말제조 및 결정성장 기술과 비교하여 수열합성기술은 입자의 동질성(homogeneity)과 균일성(uniformity)을 용이하게 제어할 수 있고, 고순도 분말을 제조할 수 있는 이점을 가지고 있다. 수열합성기술은 제조하는 합성물에 따라 분말과 단결정으로 구분된다. 분말 수열합성법은 종자의 유무에 따라 균일 또는 불균일 핵생성에 의하여 수 nm에서 수십 μm 크기의 분말을 제조하는 방법이다. 반면에 단결정 결정성장법은 종자를 핵으로 하여 결정을 성장시킴으로서 직경 수백 μm 의 분말에서 수십 cm의 잉고트를 제조하는 기술이다.

수열합성법을 제외한 기타 액상법(공침법 혹은 가수분해법 등)의 경우 용매제거의 단계에서 불균일화가 일어나기 쉽고 또한 얻어진 침전도 결정성 양호하지 않다. 이를 소결 및 분쇄를 행하여 균일 결정성 분체를 얻을 수는 있으나 응집이나 오염 등의 문제가 야기된다. 이에 반해 고온고압의 용액에서 반응을 촉진시키는 수열합성법은 균일한 결정성의 미세입자를 얻는데 유력한 수단이 되며 최근 이 방법은 무기 공업 재료의 합성 및 전자 및 구조 세라믹스, 도료, 연마재 등 무기 분말소재를 생산에 널리 응용되고 있다.

3. 실험

3. 1. Ti-MCM-41의 합성

10~50 범위의 다양한 Si/Ti비를 갖는 Ti가 치환된 MCM-41 물질은 수열합성법을 이용하여 제조되어 진다. 합성에 이용된 출발물질로는 실리카원으로 tetraethyl orthosilicate (TEOS) 와 Ti의 소스로는 titanium isopropoxide (TIPO) 가 각각 사용되었고, 모든 시료들은 템플레이트로서 cetyltrimethyl ammonium bromide 의 존재 하에서 제조되어진다.

두 개의 비이커를 사용하여 반응용액을 제조하였다. 먼저 비이커 I 에 증류수와 CTAB 을 취하여 자석 교반기를 이용하여 교반하면서 CTAB이 용해될 때까지 온도를 가하여 완전히 투명해지면 NaOH와 TEAOH을 첨가하여 실온에서 1시간 동안 교반하여 template solution을 준비한다. 동시에 비이커 II에 에탄올과 TEOS와 TIPO를 혼합하여 역시 격렬하게 교반하였다. 각각의 용액이 균일상의 용액이 될 때까지 충분히 교반한 후, 비이커 II의 용액을 비이커 I의 용액에 3시간 동안 천천히 적가시켜 균일한 용액 상태를 유지하도록 격렬하게 교반을 실시한다. 제조된 반응물에 pH가 10이 되도록 1M 황산 용액을 첨가하여 조절한 후, 4일 동안 383K에서 Teflon-lined autoclave 내에서 교반 없이 결정화 시켰다. 얻어진 zeolite는 원심분리기를 이용하여 액체상으로부터 분리한 후 계면활성제가 완전히 제거되도록 증류수를 이용하여 5회 이상 세척한 후, 373K에서 12시간 건조시키고 건조된 입자를 공기 분위기 하 5시간 823K에서 동안 소성시켜 최종적으로 흰색의 Ti-MCM-41 입자를 얻었다. 합성된 촉매의 조성비는 Table에 나타냈다. Degussa P25 TiO₂ 는 비교 촉매로 사용하였다.

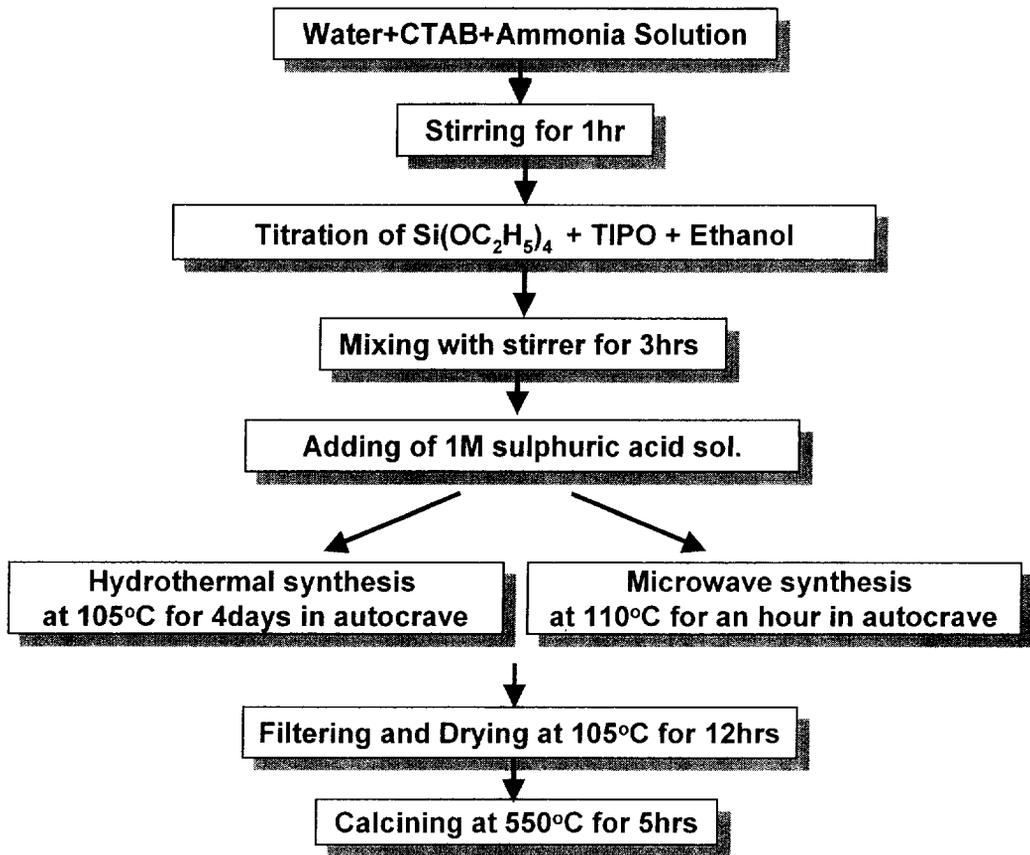


Fig. 4. Preparation schemes of Ti-MCM-41 catalyst.

Table 4. Molar compositions of gel for Ti-MCM-41 synthesis

Sample name	Si/Ti ratio	TEOT	TEOS	CTAB	NaOH	H ₂ O
Ti-MCM-41-A	60	0.020	1	0.25	0.3	30
Ti-MCM-41-B	50	0.025	1	0.25	0.3	30
Ti-MCM-41-C	40	0.033	1	0.25	0.3	30
Ti-MCM-41-D	30	0.050	1	0.25	0.3	30
Ti-MCM-41-E	20	0.100	1	0.25	0.3	30

3. 2. $\text{TiO}_2/\text{Cr-Ti-MCM-41}$ 의 합성

$\text{TiO}_2/\text{Cr-Ti-MCM-41}$ 촉매는 3.1 절에서 언급한 Ti-MCM-41 의 제조 방법과 유사한 방법을 통해 제조된다. 먼저 비이커 I 에 증류수와 CTAB을 취하여 자석 교반기를 이용하여 교반하면서 CTAB이 용해될 때까지 온도를 가하여 완전히 투명해지면 NaOH와 TEAOH을 첨가하여 실온에서 1시간 동안 교반하여 template solution을 준비한다. 동시에 비이커 II는 에탄올에 TEOS와 TIPO과 함께 chromium nitrate를 혼합 하여 역시 격렬하게 교반하였다. 각각의 용액이 균일상의 용액이 될 때까지 충분히 교반한 후, 비이커 II의 용액을 비이커 I의 용액에 3시간 동안 천천히 적가 시켜 균일한 용액 상태를 유지하도록 격렬하게 교반을 실시한다. 제조된 반응물에 pH가 10이 되도록 1M 황산 용액을 첨가하여 조절한 후, 4일 동안 383K에서 Teflon-lined autoclave 내에서 교반 없이 수열 합성 되었다. 반응 종료 후 얻어진 흰 침전물은 원심분리기를 이용하여 액체상으로부터 분리한 후 계면활성제가 완전히 제거되도록 증류수를 이용하여 5회 이상 세척한 후, 373K에서 12시간 건조시키고 건조된 입자를 공기 분위기 하 5시간 823K에서 동안 소성 시켜 최종적으로 흰색의 Ti-MCM-41 입자를 얻었다. TiO_2 가 담지 된 Cr-Ti-MCM-41 광촉매는 aqueous solution of TIPO의 분위기 하에서 침지법에 의해 제조되며, TiO_2 의 담지량은 23~38 wt%이다. 대조군 촉매로는 P-25 TiO_2 (Degussa)가 사용되었다.

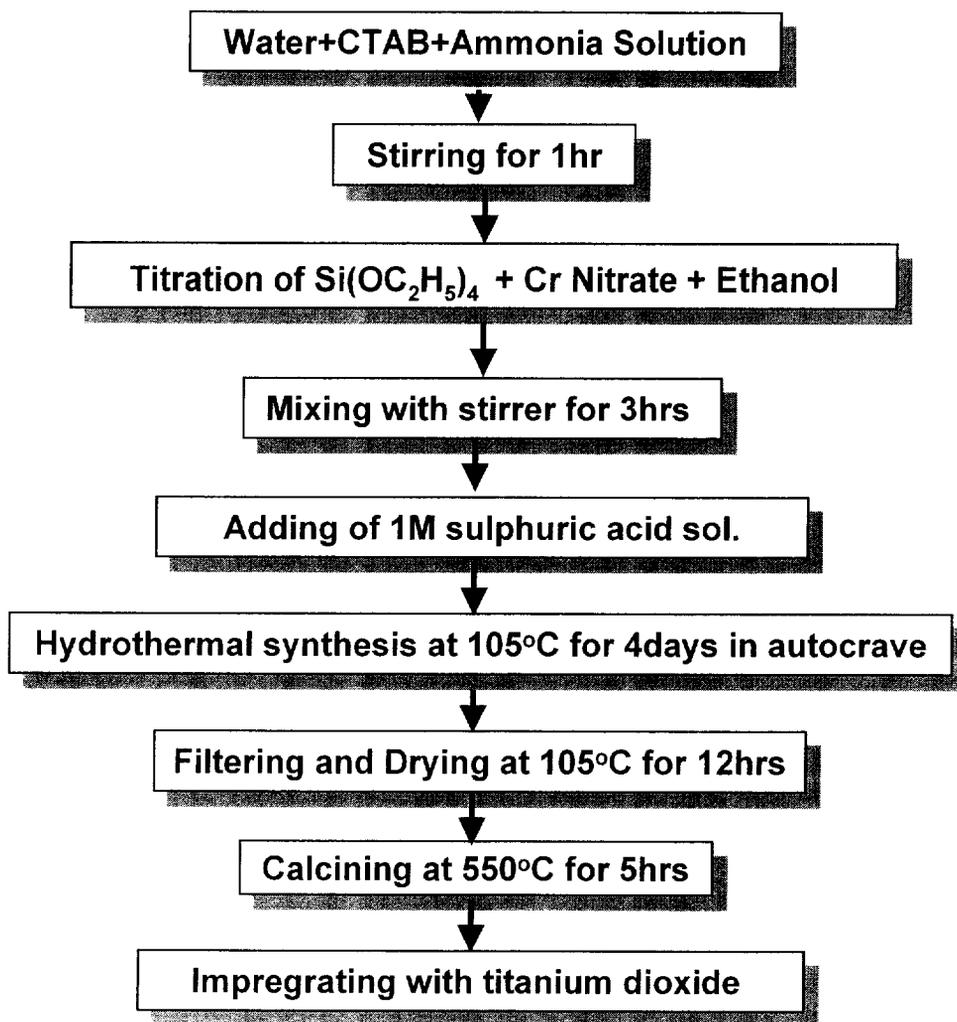


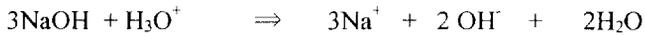
Fig. 5. Preparation schemes of $\text{TiO}_2/\text{Cr-Ti-MCM-41}$ catalyst.

3. 3. MCM-41의 합성 메카니즘

제올라이트의 경우 결정 성장에 의해 제조되어지는 반면, MCM-41의 합성 경로를 보면 Liquid crystal templating 메카니즘을 따른다[75, 76]. 또한 계면활성제 회합체들을 중다공성 분자체 제조의 중간 매개체로 이용한다. 계면활성제는 분자의 구조적인 특성으로 인하여 용액 내에서 특정모양의 회합체(aggregate)를 형성한다. 형성되는 회합체의 모양과 크기는 계면활성제의 종류, 농도, 염의 존재 유무, 온도, 수용액의 pH에 따라 구형 미셀, 실린더형 미셀, 육방정계 미셀 또는 판형 구조 등이 형성된다. 그 가운데 육방정계의 구조를 갖는 MCM-41의 합성 과정은 Figure 6.에 나타내었다.

증류수에 용해된 CTAB은 안정적 구조의 미셀을 형성하여 MCM-41 합성을 위한 template로서 작용한다. 염기 분위기 하의 template solution에서 음이온 실리케이트가 CTAB의 양이온과 결합하여 구형의 MCM-41이 합성된다. 균일하게 용해된 구형의 MCM-41은 CMC1(제1임계 미셀 농도: Critical micelle concentration)를 통하여 생성된 구형의 미셀들이 하나의 rod를 형성하게 된다. 미셀 rod들이 더 많은 음이온 실리케이트와의 반응에 의해 CMC2(제2임계미셀농도)를 지나면서 hexagonal 형태로 배열되고 음이온 실리케이트들은 hexagonal 벽을 점차 두껍고 견고하게 한다. 이때 초기 pH 값이 메조기공 분자체 합성에 매우 중요한 인자로 작용하게 되는데, 초기 반응물의 pH가 낮을수록 열적 안정성이 향상되며 용액 내에 존재하는 양이온 계면활성제 미셀 주위에서 일어나는 실리케이트 음이온들의 축합-중합 반응이 더욱 활발하게 일어나는 방향으로 평형을 이동하게 된다. 즉, Silicate와 Na^+ -양이온 계면활성제 사이에서 일어나는 양이온 교환 과정을 통하여 hexagonal 구조를 이루고 있는 미셀 rod 주위에 실리케이트 음이온들이 벽을 형성하게 되는 것이다. 이 과정이 일정수준 진행된 후에는 실리케이트 음이온이 고갈되므로 hexagonal array의 계속적인 확장은 실리케이트 음이온이 얼마나 유기적으로 공급되는가에 달려있다. 그러나 TEOS의 경우 반응성이 매우 낮기 때문에 반응성이 높은 저분자로 용해시키기 위하여 강알카리 분위기가 필수적이다. 그러나 평형에 도달한 상태에서는 더 이상의 OH^- 가 용해에 참여할 수 없으므로 인위적으로 OH^- 를 생성할 수 있도록 평형을 조절해야 한다. 따라서 OH^- 를 유기적으로 공급하기 위해 인위적으로 산을 첨가하여 양이온 교환 과정에서 생성된 NaOH 의 해리를 촉진하는 방향으로 평형을 이동시켜야 한다.

즉, 산을 첨가함에 따라



의 과정을 거쳐 해리된다. 이 과정에서 해리된 OH^- 는 다시 반응성이 약한 미반응의 TEOS를 공격하여 반응성이 높은 저분자로 용해시켜 주게 된다. 따라서 반응성이 높은 이러한 저분자의 음이온 실리케이트와 양이온 계면활성제 사이에서는 원활한 이온 교환 과정이 계속적으로 일어나게 된다. 초기 용액의 pH를 낮추는 경우 Silicate와 Na^+ -양이온 계면활성제 간의 양이온 교환을 통하여 생성된 NaOH의 해리를 가속시켜 Long range ordering의 hexagonal array의 규칙성을 향상시킬 수 있다. 또한 초기 용액의 pH를 낮추는 경우 보다 균일한 hexagonal array의 발달로 인하여 기공 크기분포가 좁아지며 안정된 hexagonal 구조의 발달을 가져오게 된다.

위 과정을 거친 합성된 시료는 소성을 통해 느슨하게 벽을 이루고 있는 이웃한 silanol 기들의 축중합에 기인하여 격자축소 현상을 나타낸다. 즉, 소성을 통한 축중합 반응과 유기 템플레이트인 계면활성제의 제거로 인하여 기공의구조가 더욱 균일하고 치밀한 형태의 hexagonal 벽이 완전한 틀로 자리하게 되는 것이다.

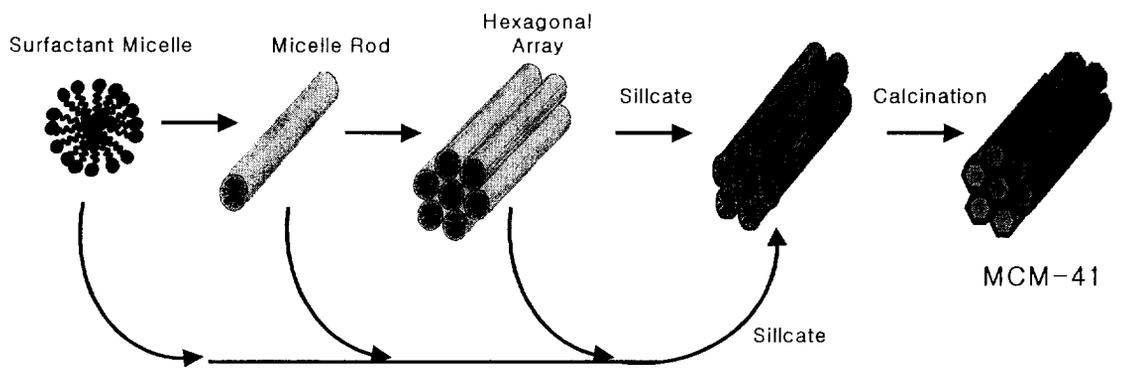


Fig. 6. Schematic diagram of liquid crystalline templating (LCT) mechanism.

3.4. 특성 분석

본 실험을 통하여 합성되어진 Ti-MCM-41 분자체와 TiO₂/Cr-Ti-MCM-41 분자체의 결정 구조 및 미세 결정크기를 조사하기 위하여 X-선 회절분석(Philips X'pert diffractometer /Cu K α radiation)을 실시하였다. 촉매의 표면적 및 기공 부피는 표면적 측정 장치(Quntachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 측정하였으며, 측정시료는 200℃에서 1시간동안 전처리 과정을 거쳐, 연속흐름식으로 헬륨을 희석제로 하여 흡착물 질소의 분압을 변화시켜 흡착량의 변화를 BET식에 의해 해석하여 기울기와 질편으로부터 표면적을 계산하였다.

제조된 촉매가 광원으로부터 흡수하는 파장에 따른 흡광도 및 촉매 띠틈간격을 측정을 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (Varian Cary 100)가 사용되었으며 이때 사용된 기준 물질로서 PTFE (polytetrafluoroethylene)이 이용되었다. 결과로 얻어진 에너지 흡광용량 spectra로부터 Planck식을 이용하여 띠틈간격을 계산하였다. 또한 Photoluminescence (Hitachi F-2000, Fluorescence spectrophotometer) spectra of catalysts를 통해 촉매 표면의 전기적 특성을 조사하였다.

합성된 분자체의 격자 속에 존재하는 분자들의 결합 상태 및 정확한 화학 구조를 규명하기 위하여 시료를 KBr pellet법으로 원판형 시편을 만들어 FT- IR spectrophotometer(Jasco FT/IR-5300)을 이용하여 400~4000의 주파수의 범위의 IR spectra를 분석하였다.

3. 5. 광촉매 실험

실험을 위한 광촉매 반응기는 500 ml annular Pyrex body와 sampling port 와 gas inlet 와 outlet ports로 구성하였다. 램프를 둘러싼 quartz cylindrical jacket에 차가운 물을 순환시켜서 반응 온도를 30 ± 2 °C로 일정하게 유지시켰다. Figure 8.에는 본 실험에 사용한 장치의 개략도를 표시하였으며, Figure 7.에는 반응기의 구조를 나타내었다. Batch type 액상 반응기는 석영으로 제작되었고 immersion type으로 구성하였다. 램프를 반응기 속에 파묻히도록 하여 광원이 촉매 표면과 최대한 접촉할 수 있도록 하였다. 광 실험에 앞서 반응 용액에 촉매를 첨가한 다음, 충분한 흡착 혹은 탈착이 이루어질 수 있도록 1 시간 동안 광이 존재하지 않는 상태에서 계속해서 교반하였다. 반응기에 조사하는 광원은 500 W의 고압 수은 등과 할로겐 등이 UV 영역과 가시광선 영역의 실험을 위해 각각 사용되었으며 광원의 효율을 높이기 위하여 반응기는 빛이 차단된 밀폐된 반응장치 내에 위치한다. 전력은 고압수은램프 조절기를 사용하여 균일하게 공급하였으며 램프의 전원을 켜고 수 십초 내에 정상상태에 도달하였다. 한편 광원에서 발생하는 적외선에 의해 반응액의 온도가 상승하여 반응활성에 영향을 주므로 반응액과 램프 사이에 냉각수를 흘려줌으로써 광원으로부터 나오는 적외선을 제거하고 냉각수의 유속을 동일하게 하여 반응액의 온도를 일정하게 유지시켰다. 광을 조사하여 광촉매 반응이 진행되는 동안, 분산 용액은 자석 교반기로 교반하였고 동시에 계속적으로 공기를 주입하였다. 촉매의 농도는 1 g/L로, 4-NP의 초기농도는 0.726 mmol/L로 조절하였다. 시료는 일정 시간마다 채취하였고 시료 중의 촉매는 Hanil Supra 21K 원심분리기로 10000 rpm에서 여과하였다. 여액중의 4-nitrophenol의 농도는 Shimadzu UV-240 spectrophotometer로 분석하였으며, 이로부터 반응물의 분해속도를 측정하였다.

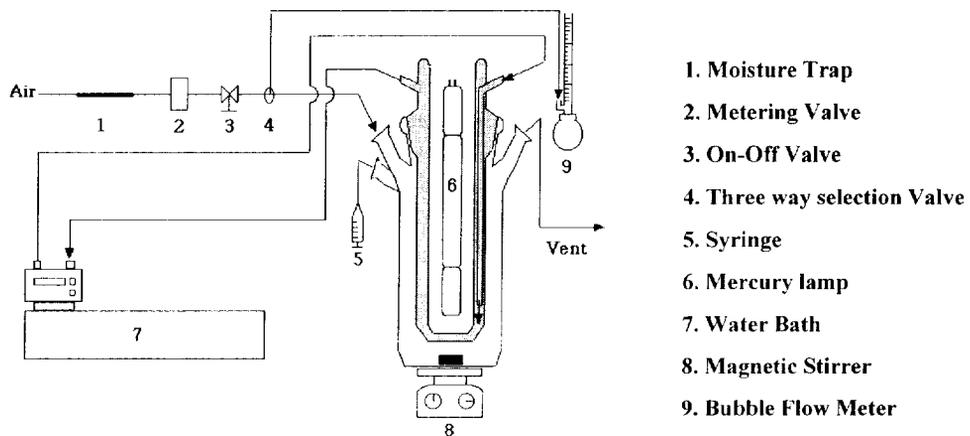


Fig. 7. Schematic diagram of experimental apparatus.

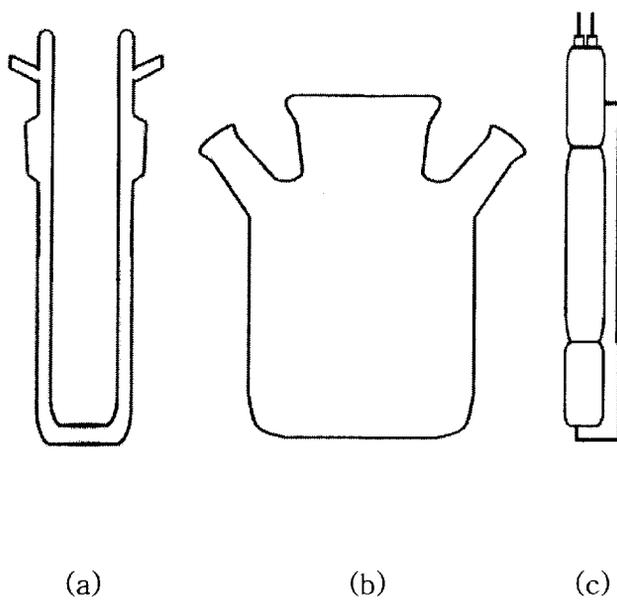


Fig. 8. Schematic diagram of three components of reactor:
(a) cooling vessel, (b) reaction vessel, (c) light source

4. 결과 및 고찰

4.1 Ti-MCM-41 촉매의 합성 및 광분해 특성

4.1.1. X-선 회절분석

X-선 회절 패턴은 Cu K α radiation과 curved graphite crystal monochromatator를 장착한 X-선 회절 분석기를 이용하여 2 θ 의 범위를 1°에서 10°까지 0.02°의 간격으로 측정하였다.

Figure 9.에 나타난 Ti-MCM-41의 XRD 패턴은 전형적인 MCM-41의 XRD 패턴 [77]과 일치함을 알 수 있었다. 실험을 위해 제조된 모든 시료들은 낮은 회절각(2 θ)인 1°에서 10° 사이에서 네 개의 Bragg피크가 보였다. 낮은 각도의 가장 세기가 큰 피크가 hkl 반사(reflection) 중의 (100)면이고, 이어서 (110), (200) 및 (210)면을 나타낸다. 육방단위격자(hexagonal unit cell)를 가정하여, (100) 면의 d-면간격(spacing) (d_{100})을 기준으로 하여 다음과 같은 계산 결과에 의하여 육방배열(hexagonal arrangement)를 확인할 수 있다.

$$d_{100} = a_0 \times \sin 60^\circ = \sqrt{3}/2 a_0$$

$$d_{110} = a_0 \times \sin 30^\circ = 1/2 a_0$$

$$d_{200} = a_0 \times \sin 30^\circ = \sqrt{3}/4 a_0$$

$$d_{210} = \sqrt{7}a_0 \times \sin 60^\circ = 0.3273 a_0$$

이 때, a_0 는 육방단위격자(hexagonal unit cell)에서의 격자파라미터(lattice parameter)이며, 이를 기하학적으로 보면, 벌집구조에서의 육각형의 면간의 최단거리를 나타내며 MCM 41물질의 기공크기를 나타내는 척도로서 사용될 수 있다. 그러나 합성조건이 잘 부합되지 않을 경우, 이러한 XRD패턴은 먼저, (100)면에 해당하는 피크의 세기가 약해지고 넓어지며, 잇따르는 (110), (200) 및 (210)면에 해당하는 피크의 세기가 약해지거나 소멸된다. 이와 같은 특정한 조건에 맞지 않는 반응 혼합물은 결정화가 되어도 규산염이 중합되어 생기는 벽 두께가 상대적으로 얇기

때문에 소성을 거치면서 메조기공경(mesoporous)영역의 기공구조의 수축의 정도가 심하게 일어나거나 심지어 그 질서가 어느 정도 파괴되기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

실험을 위해 제조된 시료들의 XRD 분석결과는 다음과 같았다. Si/Ti비가 50인 Ti MCM-41의 경우 (100)피크가 2.2436° 즉 ($d_{100}=39.3434 \text{ \AA}$), (110)피크가 4.21°, 그리고 (200)피크가 4.78°에서 각각 관찰되었고 이러한 결과는 전형적인 MCM-41패턴과 일치하므로 합성된 시료가 일정한 메조기공 배열을 갖고 있음을 증명한다. 또한 Ti의 치환량이 증가할수록 d_{100} 값이 작아짐을 알 수 있었다. MCM-41 구조 내부에 존재하는 두 개의 기공센터 사이의 반복 거리 a_0 는

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} \times d_{100}$$

으로 계산되며, 이를 근거로 기공 크기를 계산해보면 Ti의 치환량이 증가할수록 a_0 값도 감소되어 졌으며, 자세한 결과 Table 5.에 나타내었다. 치환된 Ti의 양이 증가될수록 XRD 피크들의 강도는 감소되며 넓게 분포된 형태를 갖는 것으로 나타났다. Ti의 함유량의 증가됨에 따라 (100) 피크의 강도가 감소되는 것은 메조기공 내부에 non-framework metal oxide의 형성과 밀접한 관계가 있는 것으로 추측되어진다[78]. 이미 언급된 논문들에 따르면, 제올라이트의 순수한 실리카 다형체의 구조에 전이 금속 이온이 치환될 경우 그 치환량은 3wt% 보다 적은 양으로 제한됨을 알 수 있다[79]. 그러므로 Si/Ti비가 10 보다 낮은 Ti-MCM-41의 경우 앞서 설명한 바와 같이 그 구조적 안정성이 떨어지며, extra framework Ti-oxide를 포함한다는 것을 알 수 있다.

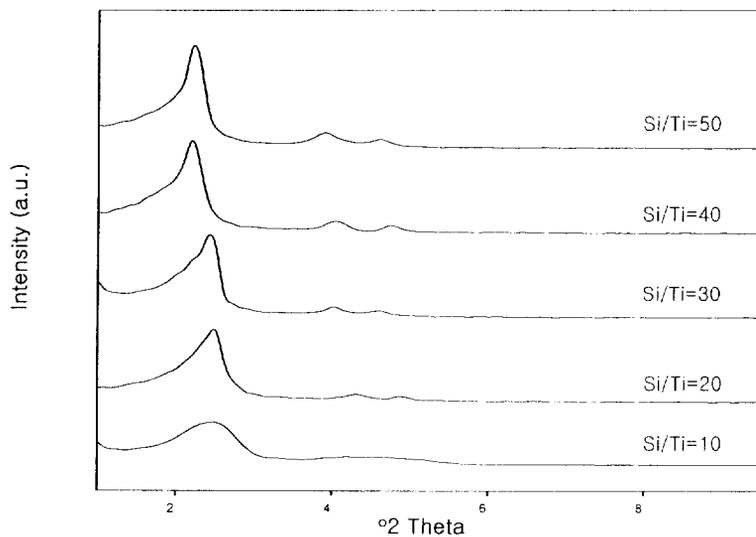


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Ti-MCM-41 with different Si/Ti ratios.

Table 5. d-Spacing(100) value and pore size of Ti-MCM-41

Si/Ti mol	Angle (°2 Theta)	XRD d ₁₀₀ (Å)	Pore Size (Å)
50	2.2436	39.3434	45.4298
40	2.3104	39.0179	45.0539
30	2.4055	36.6958	42.3726
20	2.5507	34.6076	39.9615
10	2.6102	32.8102	37.8859

* Calculated $a_0 = 2/\sqrt{3} \times d_{100}$

4.1.2. FT-IR 분석

제조된 촉매 입자의 화학구조 및 분자 상태는 FT-IR을 통해 분석되었으며, Ti 조성을 변화하면서 제조된 시료를 550°C에서 5시간 소성한 후 MCM-41의 IR spectra를 나타낸 그래프이다. 분석 결과, 모든 시료에서 네 개의 주된 흡수대가 관측되어졌다. 먼저 464cm⁻¹ 주파수 부근에서 나타나는 흡수대는 Si-O-Si 결합을 의미하며, 800cm⁻¹ 주파수 부근에서 Si-O-Si 대칭신축 진동의 흡수대가 나타나며, Si-O-Si 비대칭 신축 진동에 의해 1098cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드가 관측되었다. 그 외에도 960cm⁻¹에서 나타난 피크에 주목해야 한다. titanium을 포함한 제올라이트의 경우, IR 흡수파장이 960cm⁻¹에서 나타나며, 이는 framework 내 Si-O-Ti 결합체를 의미한다고 알려져 왔다[80]. zeolite의 framework 내부에 치환된 Ti의 존재는 일반적으로 Ti 함유량이 증가함에 따라 IR absorption 강도가 증가됨을 통해 증명된다. 즉, 이것은 framework 내부의 Ti(IV)의 혼입이 MCM-41의 구조에 부분적인 비대칭을 증가시켜 결과적으로 960cm⁻¹ 결합의 강도의 증가를 이끈다는 사실을 말해준다. 그러나 이번 연구에서는 Ti가 존재하지 않는 MCM-41 촉매의 spectra에서도 이 흡수 파장이 나타났다. 순수한 siliceous MCM-41의 경우 960cm⁻¹ bond가 매우 약한 것을 알 수 있으며 Si/Ti 비가 감소되어 질수록 이 흡수 밴드의 강도가 증가함을 Fig. 10.을 통해 알 수 있었다. Boccuti 등의 연구[81]에 의하면 Ti가 존재하지 않는 순수한 MCM-41에서 960cm⁻¹ 흡수대가 나타나는 것은 Si-OH 기와 Ti-O-Si 결합의 존재에 의한 상호 관계적 결과물로 설명되어진다. 좀 더 구체적으로 설명하자면 960cm⁻¹에서 나타난 피크는 935cm⁻¹와 980cm⁻¹의 매우 근접한 주파수를 갖는 두개의 흡수대가 오버랩 되어있는 것이다. 935cm⁻¹ 주파수 부근에서의 흡수대는 Ti-O-Si 결합체를 의미하므로 Si/Ti비가 감소될수록 증가함을 보여준다[82]. 그리고 980cm⁻¹ 주파수 부근의 피크는 Si-OH 결합의 흡수 진동을 의미한다. 이로부터 순수한 siliceous MCM-41에서 약하게 나타난 960cm⁻¹ 밴드는 Si-OH 결합의 흡수 진동을 의미하며, Ti가 치환된 MCM-41의 경우 Si-OH 기와 Ti-O-Si 결합의 존재에 영향을 받는다. 그러므로 Si/Ti 비가 감소되어 질수록 이 흡수 밴드의 강도가 증가하게 되는 것이다.

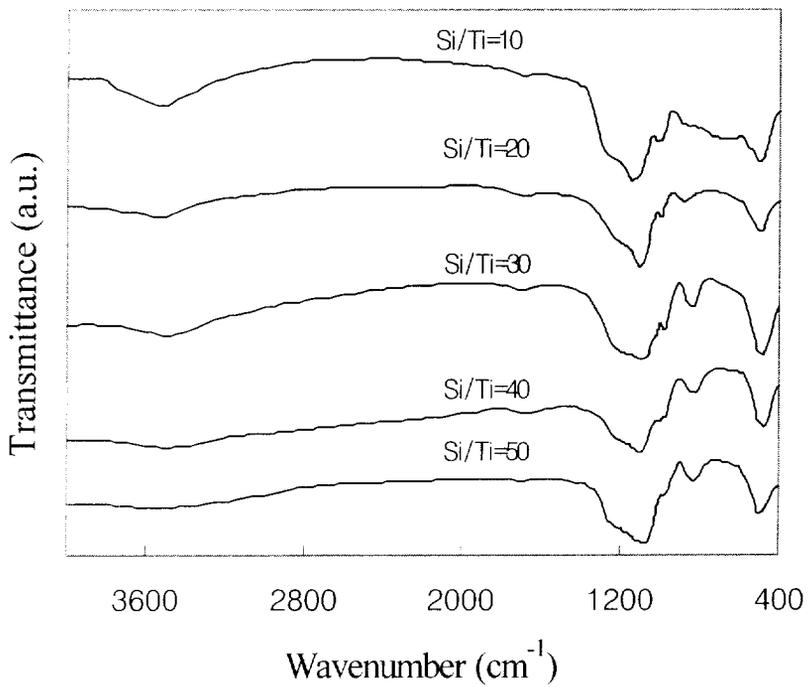


Fig. 10. IR spectra of Ti-MCM-41 with different Si/Ti ratios.

4.1.3. UV-DRS 분석

UV-vis spectroscopy는 치환된 titanium 분자체들이 Ti^{4+} 이온들의 혼입과 그 특성 조사를 위해 광범위하게 사용되어진다[83, 84]. 순수한 MCM-41의 경우 220nm이상에서 흡수밴드가 나타나지 않는다. 그러나 Ti가 치환된 MCM-41은 220nm에서 주 흡수밴드를 보이며, Ti의 치환 량에 따라 350~375nm까지 광범위한 흡수밴드를 갖는다. 220nm에서의 강한 흡수대는 Ti로 치환된 메조기공 분자체에 tetrahedral coordination 내부에 고립된 framwork Ti의 ligand-to-metal charge transfer를 의미하며 270nm 흡수밴대는 부분적으로 중-축합된 hexacoordinated titanium과 다소의 Ti-O-Ti 결합체가 합성된 메조기공 분자체 내부에 고립된 titanium이 더불어 공진하는 있음을 말해준다. 이것은 tetrahedral coordinated sites의 수화작용을 통해 쉽게 발생된다[85].

Ti-MCM-41 촉매의 220nm에서 나타난 주피크와 270nm에서의 흡수밴드는 합성 시 첨가되는 titanium의 양에 따라 그 intensity가 동시에 증가한다는 것을 알 수 있었으며, 이는 MCM-41 내부의 Ti의 혼입을 말해준다. Si/Ti비가 20이상일 경우, 330nm 피크가 나타나지 않은 것은 메조기공의 Ti-MCM-41 위에 bluk TiO_2 가 형성되지 않았음을 지적한다. 즉, octahedral coordination 내부의 Ti를 의미하는 흡수대인 370-410nm에서의 흡수밴드가 존재하지 않은 것은 시료 내에 결정성 anatase 구조의 부재를 확인시켜 준다. 그러나 Si/Ti비가 10일 경우, Ti 함유량의 증가함에 따라 325nm의 고과장 영역에서 넓은 흡수과장을 나타내고, 이것은 아마도 Ti-O-Ti 분자체의 형성에 기인한 것으로 전형적으로 bluk titania 속의 ligand-to-metal charge transfer를 의미한다. 이와 같이 Si/Ti 비가 10에서 관찰된 고과장 영역의 흡수대는 합성과정 중 gel 속에 높은 농도의 이성질 이온의 존재로 인한 것으로 생각되어지며[86], 매질의 이온 길이가 변화됨에 따라 template의 구조 배치 활동을 방해한 결과라 할 수 있다. 이로 인해 Ti-MCM-41의 구조적 안정성을 떨어뜨리고 구조격자 외부에 Ti-oxide의 형성하게 된다.

광촉매 반응은 앞서 설명한 바와 같이 빛에너지를 화학에너지로 전환시켜 이를 화학반응에 이용하는 것으로 화학반응에 필요한 에너지보다 높은 에너지의 띠틈간격

(band gap)을 가지는 반도체에 그 띠틈 이상의 에너지를 갖는 빛을 쏘일 경우, 반도체가 빛을 흡수하게 된다. 이 때 반도체가 흡수한 에너지의 양은 Planck의 식으로부터 구할 수 있다[87]. Planck의 식은 아래에 나타내었다.

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

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

c = speed of light (2.9979×10^8 m/s)

λ = wavelength of radiation (m)

$\bar{\nu}$ = frequency of radiation (s^{-1})

= corresponding wavenumber (m^{-1})

Figure 11.에 나타난 흡광도를 Planck의 식을 사용하여 띠틈을 계산한 결과, Si/Ti=50일 때 약 3.8eV를 가지며, Si/Ti비가 40, 30, 20, 10 일 때 그 값은 각각 3.7, 3.5, 3.5, 3.3eV 인 것으로 계산되어진다.

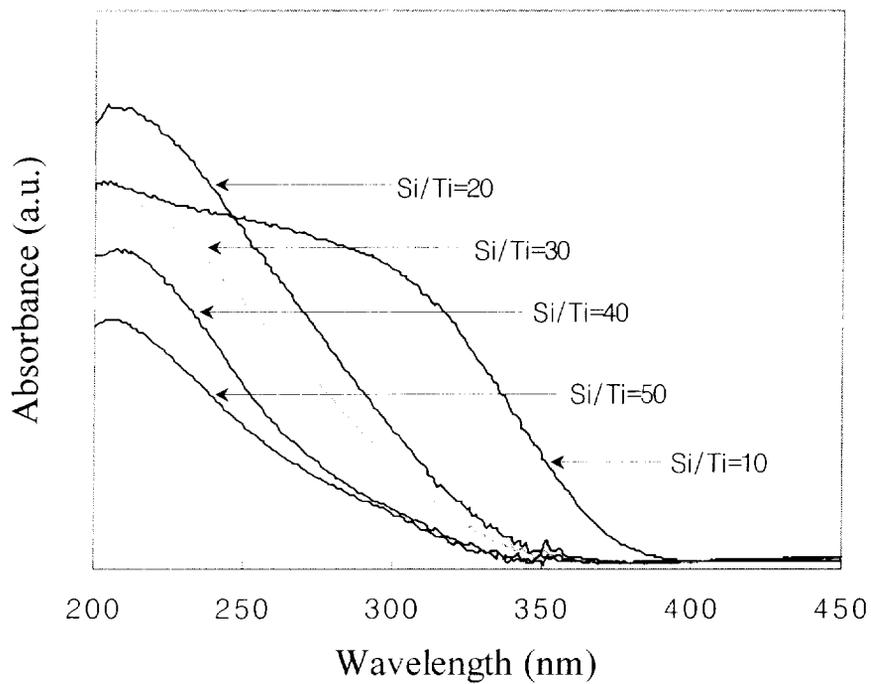


Fig. 11. Diffuse reflectance spectra of Ti-MCM-41.

4.1.4. 광분해 특성

Figure 12.은 Ti-MCM-41을 촉매로 이용한 4-NP의 광촉매적 분해 반응을 나타낸 것으로 다른 양의 Ti가 치환된 MCM-41의 모든 시료는 넓은 표면적에 비례하여 뛰어난 흡착능력을 갖고 있을 뿐 아니라 우수한 광촉매적 활성을 갖는 것으로 드러났다. Ti-MCM-41의 4-NP 분해율은 Si/Ti비가 감소됨에 따라 증가되어진다는 것을 알 수 있으나, Si/Ti비가 20 이상일 경우 반응 비율이 오히려 감소되어짐을 알 수 있다. 이는 XRD 패턴과 UV-vis spectra에서 관찰된 Ti-oxide의 존재와 낮은 구조적 완전성으로 인한 결과로 예측된다. 20보다 높은 Si/Ti비를 갖는 Ti-MCM-41 내부의 Ti분자는 framework 내에 치환이 되어서, 이들은 광촉매 활성점으로서 작용하게 된다. bulk TiO_2 와 zeolite 내부에 치환된 framework titanium은 다양한 촉매 반응에서 광촉매적 활성을 보여준다[88-90]. 20의 Si/Ti비를 갖는 Ti-MCM-41의 활성은 P-25와 비교 할 만 하다. Figure 12.에 나타난 결과는 같은 양(1g/l)의 Ti-MCM-41과 TiO_2 촉매를 사용하여 얻은 결과이므로 Ti-MCM-41과 TiO_2 내의 titanium 양만을 비교하여 고려한다면, Ti-MCM-41 격자 내에 있는 titanium은 TiO_2 의 titanium보다 훨씬 높은 활성을 지닌 활성점으로 작용한다는 것을 알 수 있었다. 이것은 bulk TiO_2 에 비해 MCM-41 격자 내부에 존재하는 Ti의 더 높은 분산에 기인된 것으로 생각된다.

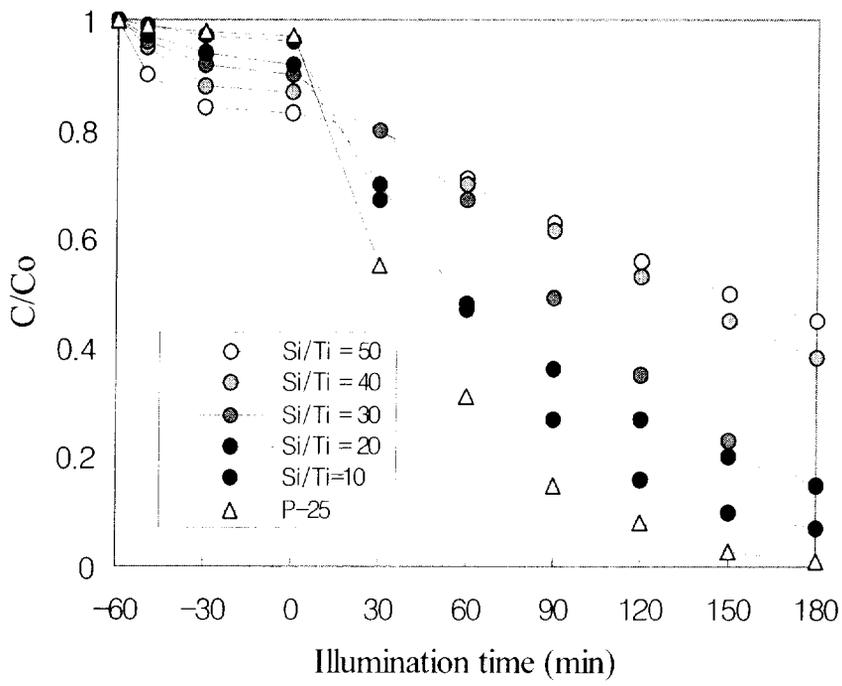
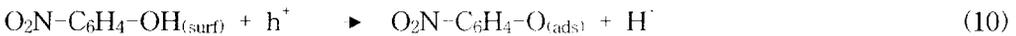
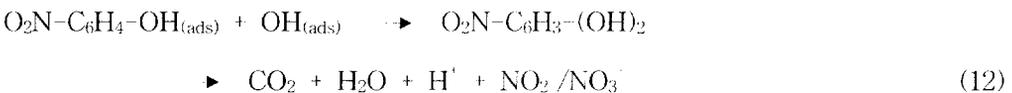
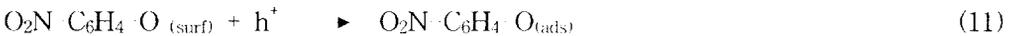


Fig. 12. Photocatalytic decomposition of 4-NP over Ti-MCM-41 with different Si/Ti ratios and P-25 TiO₂ catalysts in UV.

Ti-MCM-41 촉매의 4-NP 분해를 위한 반응은 일반적인 광촉매반응에서와 같은 아래의 반응기구에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다[91].



혹은



광촉매반응의 개시단계로서 빛에 의해 여기된 반도체는 전자와 정공을 생성시킨다. 그러나 이들의 재결합은 광촉매반응의 활성을 떨어뜨리는 직접적인 이유가 되므로 이에 대한 방지가 필수적이다. 생성된 전자와 정공이 촉매표면에 흡착된 물질이나 다른 활성점과 반응하는 일종의 “trapping”에 의해 재결합을 방지할 수 있다. 이와 같이 전자나 정공을 잡을 수 있는 물질로서는 촉매표면에 흡착된 산소분자가 활성화된 전자와 반응하여 광분해반응에서 활성성분으로 알려진 OH 라디칼을 생성시킴으로서(반응식 3-7)전자의 반응을 막을 수 있다. 따라서 이 라디칼을 생성시키는 반응단계는 율속 단계로 알려져 있으므로 전체반응속도에 큰 영향을 미치게 된다.[92] 또한 TiO₂ 촉매의 표면은 물에 의해 쉽게 수산화 되므로 분해되거나 분자

상태로 촉매표면에 결합되어 있고, 이렇게 생성된 물질은 정공을 trapping하는 작용을 하게 된다.(반응식9) 이와 같은 현상은 많은 연구결과에서 확인되고 있다. [91-93] 한편 이 과정에 의해서도 OH 라디칼이 생성되어 광분해반응을 활성화시키게 된다.

한편 Pichat 등[92]에 의하면 dihydroxy nitrobenzen 이성체들이 중간체로서 생성되는 것으로부터 OH 라디칼이 벤젠고리를 첫 번째로 공격하는 물질이라고 보고하고 있다. 이와 같이 생성된 니트로페놀 라디칼은 계속적인 분해반응에 의해 이산화탄소, 물 및 질소산화물로 분해 되는 것으로 생각된다.

4. 2. TiO₂/Cr-Ti-MCM-41 합성 및 광분해 특성

4.2.1. X-선 회절 분석

Figure 13.에 나타난 바에 의하면 Cr, Ti로 치환된 후, TiO₂가 담지 된 MCM-41의 100 피크의 강도와 위치는 순수한 siliceous MCM-41의 경우와는 다소 차이를 보였다. 물론 모든 시료의 회절각이 2θ=10°미만의 저각에서 모두 네 가지 XRD 피크가 관찰되었으며 MCM-41 분자체의 특성피크인 (100), (110), (200) 및 (210)의 4개의 피크를 2°, 3-4.5°, 5-6°에서 확인할 수 있었다. hexagonal lattice 결정 구조를 갖는다는 점에서는 순수한 MCM-41의 XRD패턴과 유사한 결과이다. 그러나 피크의 강도가 감소되고 2θ의 위치가 더 높은 값으로 이동하는 결과로부터 TiO₂ 담지에 의해 약간의 구조적 변형을 일으켰음을 알 수 있다[94]. 제조된 시료들의 표면적을 측정된 결과에서도 확인할 수 있었다. MCM-41과 Cr-Ti-MCM-41의 비표면적은 각각 967 and 773 m²/g이었으나 TiO₂/Cr-Ti-MCM-4의 경우 23-38 wt% 범위로 TiO₂의 담지량이 증가됨에 따라 비표면적은 703에서 623 m²/g까지 감소되는 것으로 나타났다. Fig2는 Cr, Ti로 치환되고 TiO₂로 담지 된 MCM-41 촉매의 TiO₂ 결정성을 조사하기 위해 10~70°의 범위에서 XRD 분석해 본 결과이다. 그 결과 MCM-41 위에 형성된 TiO₂의 XRD 패턴은 비록 30wt%의 담지량에도 불구하고 매우 낮은 흑의 형태로만 관찰되지만 TiO₂ 입자들이 anatase 구조의 나노 결정체로 형성되었음은 Figure 14.을 통해 알 수 있다[95]. 또한 MCM-41에 담지된 TiO₂ 나노 입자들의 결정 크기는 아래의 Scherrer's formula varies를 이용하여 계산한 결과[96], 3.8~6.3nm로 나타났다.

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

여기서, L은 결정입자의 크기이고, K는 상수(0.89), λ는 X-선의 파장(CuKα=0.15406 nm), β는 실제 반폭치, θ는 피크 중심의 회절 각도이다.

Table 6. d-Spacing(100) value and pore size of TiO₂/Cr-Ti-MCM-41,
particle size of loaded TiO₂ on Cr-Ti-MCM-41

Sample name	Angle (°2 Theta)	XRD d ₁₀₀ (Å)	Pore Size (Å)	Particle size (nm)
MCM-41	2.0214	39.9172	46.0923	'
Cr-Ti-MCM-41	2.2513	39.2078	45.2733	'
23wt%TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41	2.3726	36.5214	42.1713	3.8
28wt%TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41	2.4102	35.1274	40.5616	4.5
33wt%TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41	2.4717	33.9184	39.1656	5.6
38wt%TiO ₂ /Cr-Ti-MCM-41	2.5016	32.4359	37.4537	6.3

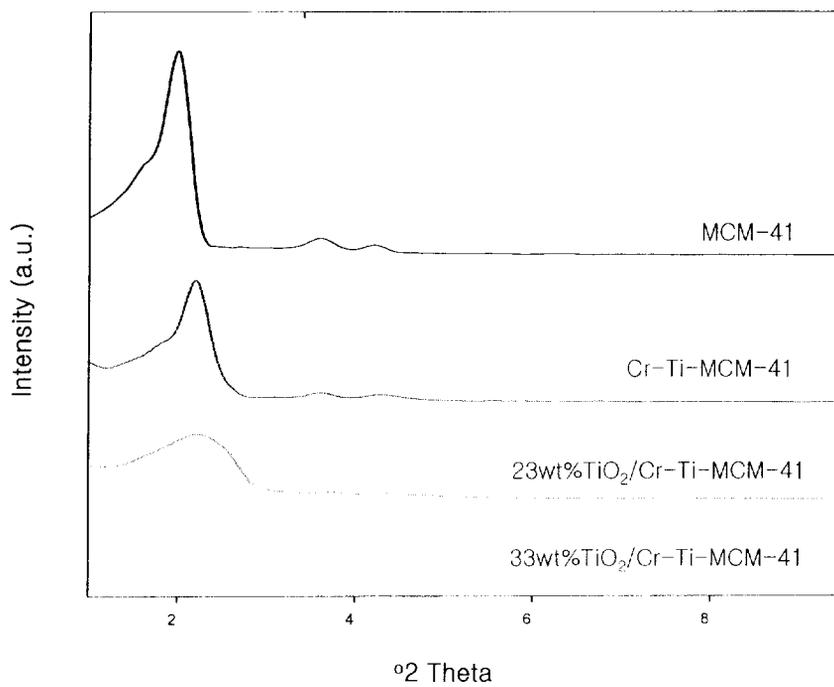


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of modified MCM-41 samples.

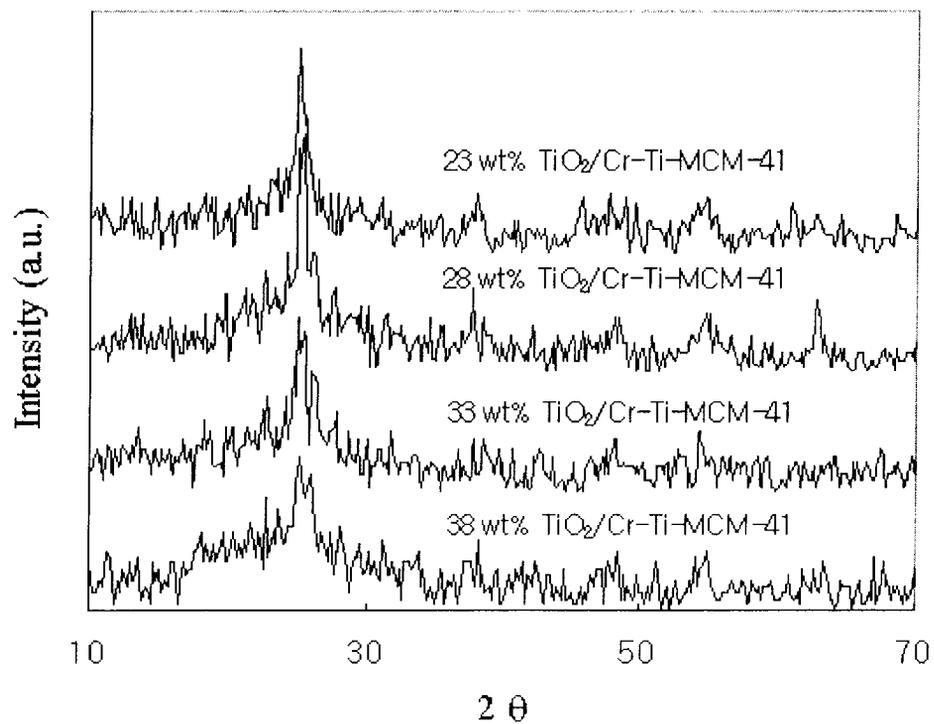


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of TiO₂-loaded Cr-Ti-MCM-41 samples.

4.2.2. FT-IR 분석

제조된 시료의 모든 피크들은 3380cm^{-1} 에서 강한 Si-OH의 피크가 두 스펙트럼에서 존재하는 것으로 보아 가수분해-축합 반응의 산물인 H_2O 와 Si-OH가 다량 존재하는 것을 알 수 있다. 순수한 SiO_2 의 경우 980cm^{-1} 부근 주파수에서 Si-OH의 신축 진동에 의한 흡수대와 Si-O-Si결합의 신축진동에 의한 1103cm^{-1} 주파수 부근에서의 흡수대가 나타나지만 $\text{TiO}_2/\text{Cr-Ti-MCM-41}$ 촉매들의 경우 모든 시료에서는 Si-O-Si 굽힘 진동에 의한 800cm^{-1} , 460cm^{-1} 부근의 주파수의 흡수대가 관측되며 그 외에도 954 , 1085cm^{-1} 그리고 1170cm^{-1} 부근에서 세 개의 흡수대가 나타남을 알 수 있다. Si-O-Si결합에 기초한 흡수대의 이동이 크게 나타난 것(약 25cm^{-1} 이동)은 순수한 SiO_2 에서 Si-O-Si와 Si-OH결합에 존재하는 Si와 H가 전기음성도가 낮은 Ti로 치환됨에 따른 결과이며 Ti와 H의 전기음성도 차이가 Si와 Ti의 전기음성도 차이보다 크기 때문이라고 사료된다[97]. (Pauling법에 의하면 Si, H 그리고 Ti의 전기음성도는 각각 1.90, 2.20 그리고 1.54이다.) 따라서 본 연구에서 제조된 분자체 내에는 Ti-O-Si결합을 갖고 있으며, Ti-O-Si의 결합 정도는 미분체 내의 Ti조성이 증가할수록 많아짐을 알 수 있다. 또한 1608cm^{-1} 에서 나타나는 주파수에서의 흡수대는 bulk Ti-O-Ti을 의미하며 titanium의 담지량이 증가될수록 흡수 강도가 증가됨을 보여준다. 또한 TiO_2 가 담지량이 증가됨에 따라 Ti-O-Si의 960cm^{-1} 흡수대가 증가한다는 것을 보여 주며, 이것은 TiO_2 입자들이 매조기공 Cr-Ti-MCM-41의 구조 벽에 남지 되어 있음을 지적하고 있다[80].

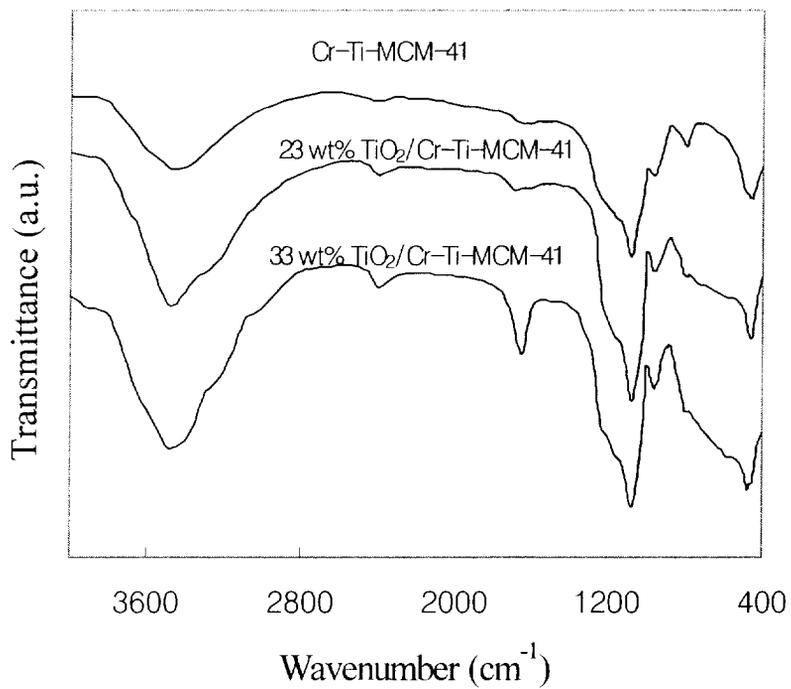


Fig. 15. IR spectra of TiO₂-loaded Cr-Ti-MCM-41 samples.

4.3.3. UV-DRS 분석

Cr, Ti로 치환되고 TiO₂가 담지 된 MCM-41 촉매의 가시광선 흡수 거동은 순수한 TiO₂(P-25)의 것과는 현저하게 다른 형태를 띠고 있다. 무엇보다도 주목할 만한 점은 TiO₂가 담지 된 Cr-Ti-MCM-41의 경우 가시광선에서의 흡수거동을 보였다는 것이며, 또한 TiO₂의 담지 량이 증가될수록 UV와 가시광선 영역에서의 흡광도도 비례적으로 증가됨을 알 수 있었다. 38wt% TiO₂가 담지 된 촉매의 spectrum은 33wt% TiO₂의 경우와 거의 동일한 형태를 보였으며 이러한 결과는 33wt% TiO₂ 담지량 이하일 경우, TiO₂ 나노 입자들은 Cr Ti-MCM-41의 벽면에 근접하게 접촉한다는 것을 말해준다. TiO₂가 담지 된 Cr-Ti-MCM-41의 이질 접합 부분에서 의 전하 발생이 가시광선 영역에서의 흡광도를 발생시키는 것이다[99]. 이러한 결과를 통해서 위에서 언급된 촉매는 가시광선 영역 하에서 광촉매 반응을 위한 잠재적인 대안책이 될 수 있음을 제시한다. TiO₂가 담지 된 Cr-Ti-MCM-41의 350nm 이하의 흡광도는 TiO₂의 것과 유사하다. 그러나 350~500nm의 영역에서 TiO₂의 흡광도는 급격하게 감소되어지는데 반해 MCM-41에 전이 금속이 치환되어 있는 경우 TiO₂와의 이질 접합으로 인하여 이 영역에서도 흡광도를 나타낸다[99]. 이러한 사실은 Figure 17.에서 더욱 분명하게 보여준다. TiO₂가 담지 된 Cr-Ti-MCM-41은 400nm 이상에서 흡광도를 나타냈으며, 반면 TiO₂ 담지 된 MCM-41 촉매의 경우에는 이 영역에서 아무런 흡광도를 관찰할 수 없었다. Cr-Ti MCM-41은 220와 360nm 주위의 영역에서 뚜렷한 흡수밴드를 보였으며, 후자의 경우는 Cr-oxide의 영향인 것으로 추측되어진다[100]. 그 외에도 TiO₂의 담지 량이 감소함에 따라 TiO₂의 흡수 밴드가 저파장 영역으로 이동되어지는 것을 알 수 있다. 이것은 나노 단위의 미세한 titanium oxide 입자들로부터 발생된 이미 잘 알려진 size quantization effect임을 알 수 있다[101]. Cr-Ti-MCM-41에 담지 된 TiO₂ 입자들은 나노 결정체로 형성되며, TiO₂의 담지량이 감소함에 따라 TiO₂ 나노 입자들의 결정 사이즈가 감소되어진다. 이러한 결과를 통하여 TiO₂가 담지되고 크롬이 치환된 MCM-41 촉매가 가시광선 영역하에서 광활성을 나타낼 것으로 추측되어진다.

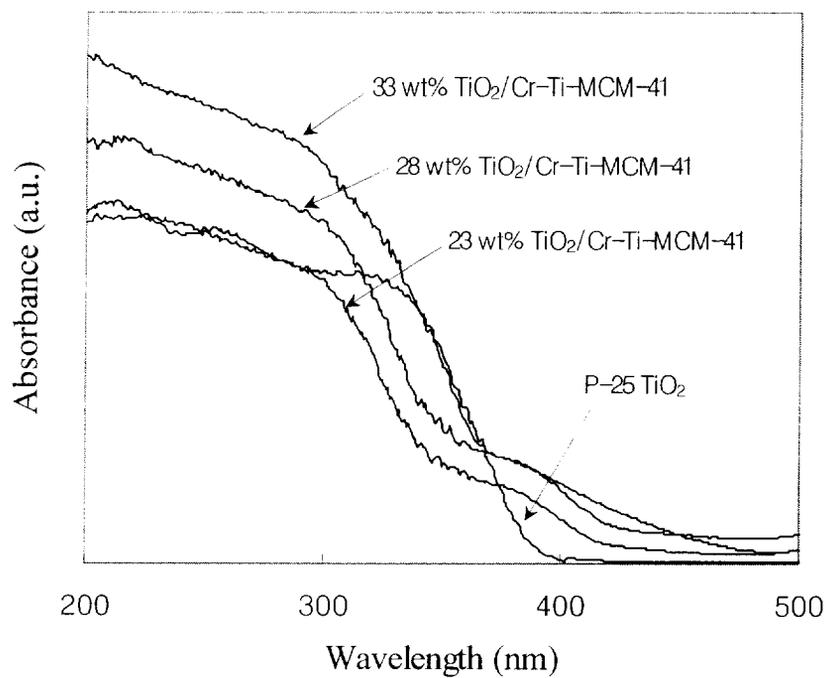


Fig. 16. UV-vis diffuse reflectance spectra of neat TiO₂,
TiO₂-loaded Cr-Ti-MCM-41 samples.

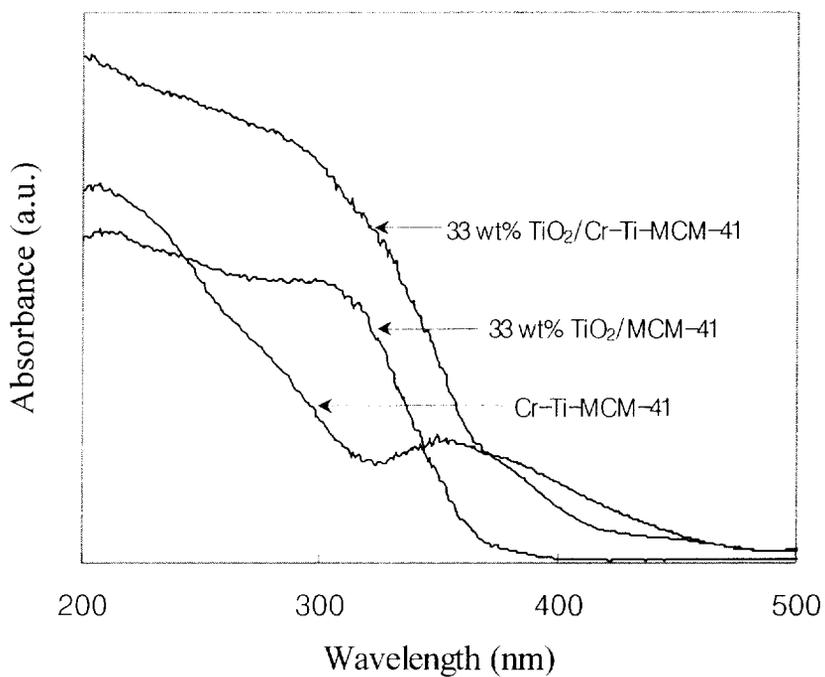


Fig. 17. UV-vis diffuse reflectance spectra of chemically-modified and TiO₂-loaded MCM-41 samples.

4.2.4. PL(Photoluminescence) 분석

PL 분광계는 전하운반체의 trapping 효율 및 반도체 입자내부의 전자/정공 쌍의 거동 등의 조사를 위해 널리 사용되어진다[102]. 본 연구에서 촉매의 방출 스펙트럼은 300-800 nm의 파장범위에서 분석되었다. 순수한 MCM-41과 P-25 TiO₂는 매우 높은 곡선을 나타내고 있으며 이 때 방출되는 스펙트럼의 강도는 Cr-Ti-MCM-41이 TiO₂ 담지 된 Cr-Ti-MCM-41 시료들보다 훨씬 높은 것으로 관측되었다. 이를 통해 PL 스펙트럼의 분석 결과는 TiO₂의 담지에 매우 민감하게 영향을 받게 되며, TiO₂의 담지량이 증가함에 따라 방사율의 강도가 급격하게 감소되어짐을 말해준다. 이와 같은 방사율의 감소는 전자-정공 쌍의 재결합 과정에 기인하며[103], 광촉매적 반응의 활성을 떨어뜨리는 요인으로 작용한다. 한편 방출 피크의 고파장 영역으로의 이동은 Cr-Ti-MCM-41 위에 TiO₂가 담지 됨에 따라 밴드갭이 감소되어졌기 때문인 것으로 추정된다.

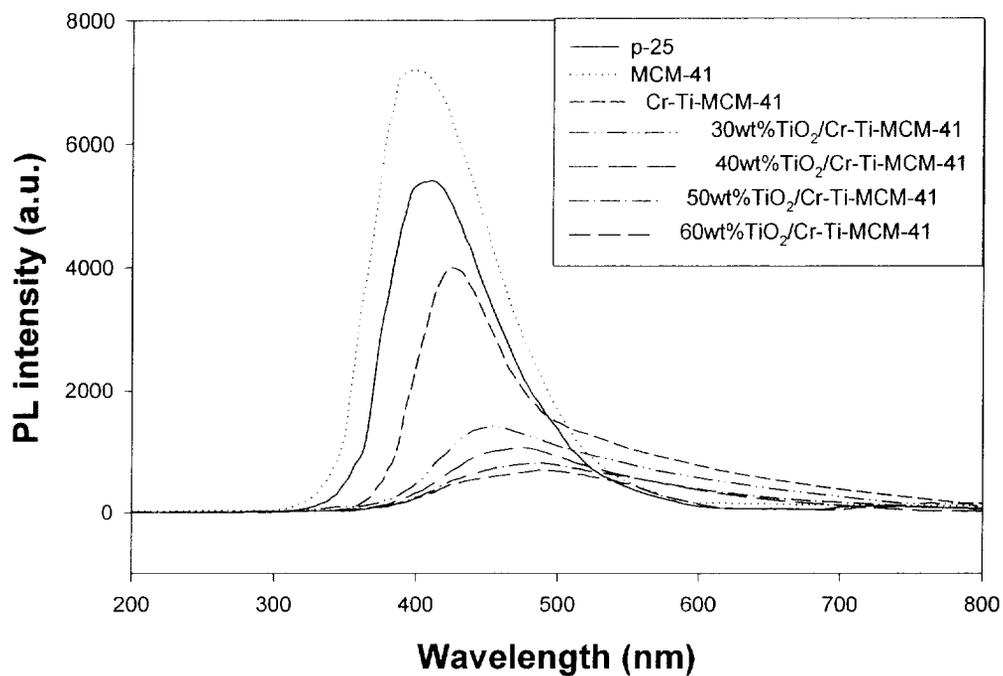


Fig. 18. Photoluminescence spectra of neat TiO₂, chemically-modified and TiO₂-loaded MCM-41 samples.

4.2.5. TiO₂/Cr-Ti-MCM-41에 담지 된 TiO₂ 양에 따른 촉매의 광분해 특성

Figure 19.는 가시광선영역 하에서 다양한 TiO₂ 담지 량을 갖는 TiO₂/Cr-Ti-MCM-41 촉매를 이용한 4-NP의 광촉매적 분해 반응의 활성을 반응 시간에 따라 나타내었다. TiO₂가 담지 되지 않은 순수한 Cr-Ti-MCM-41 촉매는 가시광선 하에서 4-NP의 광촉매적 분해 실험 결과 거의 활성이 나타나지 않았다. 반면 TiO₂가 담지 된 Cr-Ti-MCM-41 촉매의 경우에는 광촉매적 활성이 뚜렷하게 관찰되었으며 33wt%까지는 담지 된 TiO₂의 양이 증가할수록 TiO₂/Cr-Ti-MCM-41의 광촉매적 활성 또한 증가된다는 사실을 알 수 있었다.

일반적으로 광촉매 반응은 1차 반응을 따면서 Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 따른다고 알려져 있다. [104-106]

이 반응은 다음과 같은 속도식으로 표시 될 수 있으며,

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

위의 식을 적분하면 다음과 같다.

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

여기서 C₀는 반응물의 초기 농도이고, k는 속도 상수이다. k는 반응 조건 즉, 반응 온도, 빛의 성질, pH 등에 따라서 달라지며, 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

Figure 20.에서는 위의 반응식을 이용하여 가시광선영역 하에서 다양한 TiO₂ 담지량을 갖는 TiO₂/Cr-Ti-MCM-41 촉매를 이용한 분해 반응에서 반응 시간에 따른 4-NP에 대한 광활성을 나타내었으며, 반응시간에 따른 4-NP의 분해율은 직선적으로 증가된다는 사실을 알 수 있었다. 이와 같은 TiO₂/Cr-Ti-MCM-41 촉매가 광활을 나타내는 것은 MCM-41에 담지 된 TiO₂ 결정입자들이 높은 비표면적을 갖는 나노 크기의 미세입자의 형태를 띠게 됨으로서 활성점으로 작용하는 분자들의 넓은 확산과 흡광도 향상을 초래했기 때문인 것으로 추측된다[84] 또 다른 원인으로는 지지체 위에 담지 된 TiO₂의 직경과 담지 량의 증가에 따른 밴드갭 에너지의 감소 [95]를 들 수 있으며 UV-vis diffuse reflectance spectra (Fig. 16)의 흡광 스펙트럼

의 이동과 PL spectra (Fig. 18)에서 피크 위치의 변화 등을 통해서도 앞서 증명되었다. 즉, TiO_2 의 담지량이 증가함에 따라 광촉매적 활성이 증가하는 것은 TiO_2 의 밴드갭 에너지의 감소와 전자와 정공의 효율적인 분리 등에 기인한 것으로 생각된다. 그러나 TiO_2 나노 입자들의 형성은 33 wt% $\text{TiO}_2/\text{Cr-Ti MCM-41}$ 이 가시광선 하에서의 광촉매적 활성을 설명하기에 미흡한 감이 있다. 즉, 33 wt% $\text{TiO}_2/\text{Cr-Ti MCM-41}$ 의 가시광선 영역에서의 광활성은 MCM-41 구조 격자 내에 존재하는 Cr와 TiO_2 상호 작용이 주된 원인으로 추측된다. 이러한 결과는 Fig6의 UV-vis DRS spectra의 관찰을 통해 정확히 알 수 있으며, 그에 따르면 33wt%까지 TiO_2 담지량이 증가하는 동안 $\text{TiO}_2/\text{Cr-Ti MCM-41}$ 의 가시광선의 흡광도 또한 증가되어짐을 알 수 있었다. 그러나 33wt%이상의 TiO_2 담지량은 광촉매 활성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 드러났다. 높은 량의 TiO_2 가 담지될 경우, 모든 TiO_2 입자들이 Cr와 근접하게 상호작용 할 수 없기 때문이다.

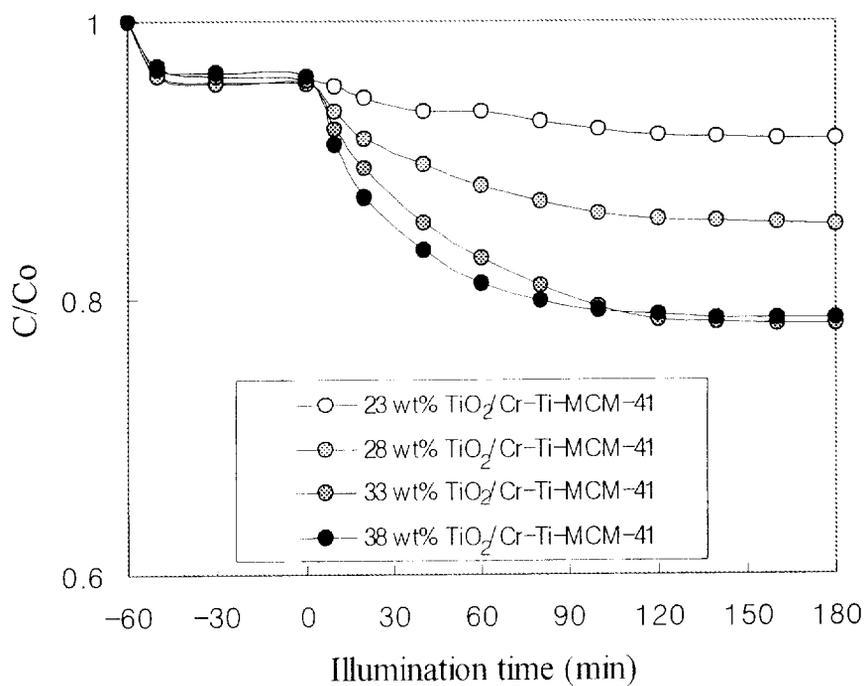


Fig. 19. Effect of TiO_2 loading on the photocatalytic decomposition of 4-NP over $\text{TiO}_2/\text{Cr-Ti-MCM-41}$ catalysts in visible light.

4.2.6. UV 및 가시광선 영역하에서 $\text{TiO}_2/\text{Cr-Ti-MCM-41}$ 촉매의 광분해 특성

위의 실험 결과, 가장 활성이 높은 33wt% TiO_2 /Cr-Ti-MCM-41 촉매와 우수한 활성을 갖는 P-25(TiO_2)를 이용하여 UV 및 가시광선영역 하에서 광촉매적 활성을 비교하였다. 실험에 앞서 촉매가 존재하지 않거나 UV광 조사가 없는 경우, 4-NP의 분해는 거의 나타나지 않았다.

Fig. 20.에 따르면, 이미 알려진 바와 같이 P-25 TiO_2 의 경우 UV 조사 하에서는 매우 높은 광촉매적 활성을 보였으나 가시광선 영역에서는 거의 무시할 수 있을 정도의 낮은 반응성을 나타낸다. 이에 반해 TiO_2 가 담지된 Cr-Ti-MCM-41 촉매는 UV 영역에서 뿐만 아니라 가시광선영역 하에서도 광촉매적 활성을 나타내며 UV 영역에서의 반응 속도는 가시광선에서 보다 더 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 MCM-41 격자구조 내에 존재하는 titanium은 단지 UV 영역에서의 활성점으로 작용하지만, Cr-Ti-MCM-41 위에 담지된 TiO_2 의 titanium은 UV 영역에서 뿐만 아니라 가시광선영역 하에서도 활성점으로 작용한다는 사실을 말해준다. 이미 발표된 문헌[99]에 따르면, 다양한 전이 금속(Cr, V, Fe)으로 치환된 MCM-41 촉매 가운데 chromium으로 치환된 MCM-41이 가시광선 영역 하에서 formic acid 혹은 2,4,6-trichlorophenol를 분해 시키는 속도가 가장 높은 것을 통해 Cr으로 치환된 MCM-41은 TiO_2 를 위한 가장 좋은 지지체로서 작용한다는 사실을 알 수 있다. 또한 chromium으로 치환된 MCM-41은 가시광선 영역 하에서 NO의 광촉매적 환원에 효과적이라는 사실이 증명되어졌다[100]. 그러므로 $\text{TiO}_2/\text{Cr-Ti-MCM-41}$ 의 가시광선 영역에서의 광활성은 앞서 설명한 바와 같이 MCM-41 구조 격자 내에 존재하는 Cr와 TiO_2 상호 작용이 주된 원인인 것으로 추측된다.

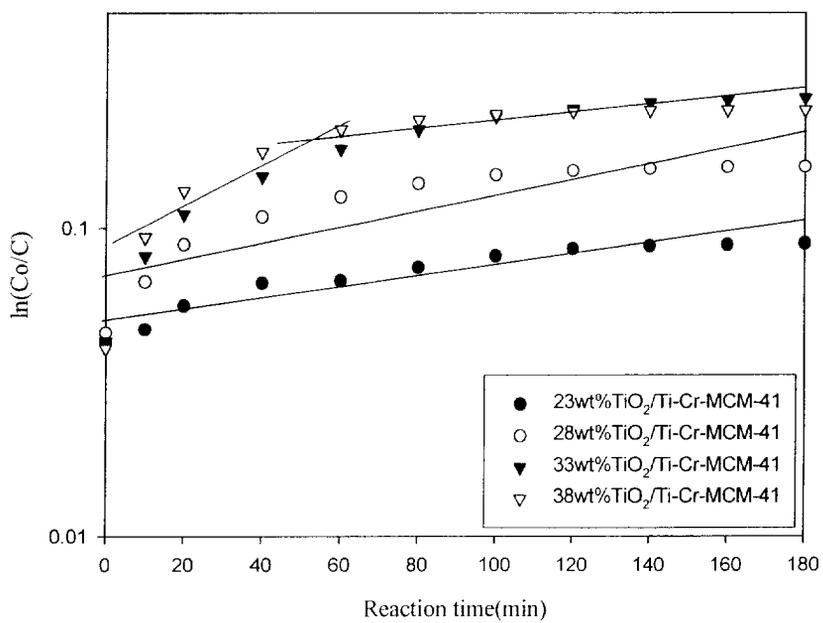


Fig. 20. Plot of $\ln(C_0/C)$ vs. time for the photocatalytic decomposition of 4-NP over TiO₂/Cr-Ti-MCM-41 catalysts in visible light.

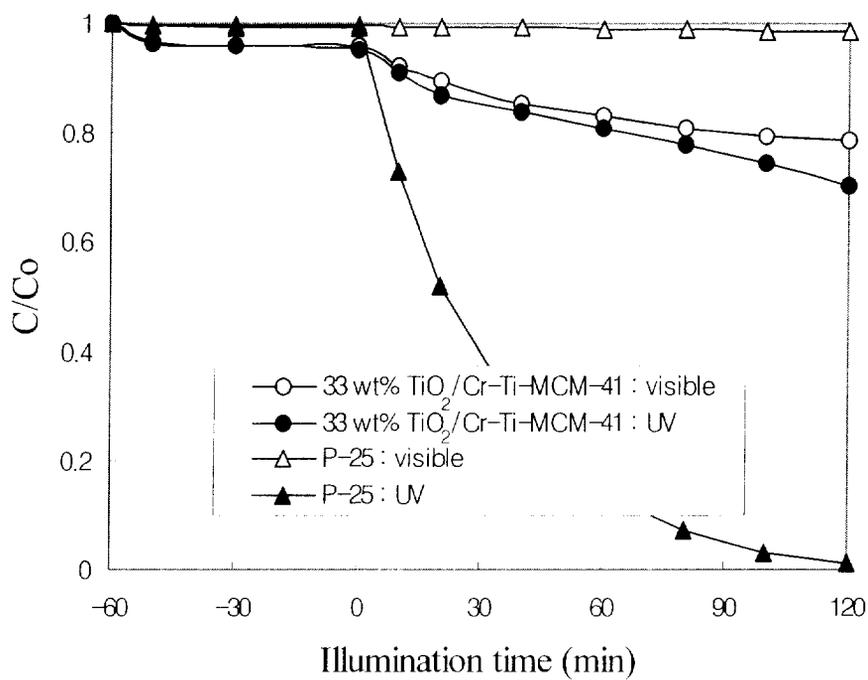


Fig. 21. Photocatalytic decomposition of 4-NP over neat TiO_2 and $TiO_2/Cr-Ti-MCM-41$ catalysts in UV and visible light.

5. 결 론

본 연구를 통하여 이상에서 언급한 내용을 토대로 얻어진 몇 가지 결론은 다음과 같다.

높은 Si/Ti 비(Si/Ti=20)를 갖는 Ti-MCM-41 촉매들은 전형적인 mesoporous 구조를 갖으며, MCM-41 내부의 Ti framework incorporation은 Si/Ti 비가 감소함에 따라 증가되어진다. 그러나 반대의 경우, 낮은 Si/Ti 비(Si/Ti=10)인 Ti-MCM-41의 경우에는 낮은 구조적 완전성과 Ti-oxide의 형성을 유발시킨다. Cr, Ti로 치환되고 TiO₂가 담지 된 MCM-41 촉매들은 XRD 분석을 통해 Cr-Ti-MCM-41 표면에 TiO₂ 나노입자의 형성을 확인할 수 있으며, TiO₂ 나노입자의 결정 크기는 Scherrer's formula을 이용하여 3.8~6.3nm로 계산되어진다. TiO₂ 나노입자는 TiO₂ 담지 량이 33wt%가 될 때까지 mesoporous Cr-Ti-MCM-41 촉매의 벽에 근접하게 점경하고 있음을 알 수 있었다. 그 결과 가시광선 영역에서의 흡광도를 증가시키고 동시에 전자/정공 쌍의 재결합 과정의 감소를 가져오게 된다. 또한 Ti를 포함한 MCM-41의 광촉매적 활성은 Ti의 함유량에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. UV영역에서 Ti-MCM-41 촉매를 이용한 4-NP의 광촉매 분해 실험 결과, Si/Ti 비가 감소됨에 따라 Ti-MCM-41의 광촉매적 활성은 증가되어지며 Si/Ti 비가 20일 때 그 값은 최대에 도달한다는 사실을 알게 되었다. bulk TiO₂와 비교하여 Ti-MCM-41가 높은 광촉매적 활성을 갖는 것은 MCM-41 구조 내 Ti의 더 높은 확산에 의한 것으로 생각된다. 이 연구를 위해 준비되어진 변형된 MCM-41 가운데, 단지 TiO₂가 담지 된 Cr Ti-MCM 41 만이 가시광선 영역에서의 광촉매적 활성을 나타냈다. 가시광선 영역 하에서 4-NP의 분해를 위한 Cr-Ti-MCM 41의 광촉매적 활성은 TiO₂ 담지 량이 33wt%까지 증가함에 따라 비례적으로 증가된다. Cr-Ti-MCM 41 시료 위에 TiO₂가 담지됨에 따라 밴드갭에너지가 감소되고 광여기된 전자와 정공의 더욱 효과적인 분리를 유도에 의한 결과로 추정된다. 본 연구를 통해 MCM 41은 촉매로서의 뛰어난 특성 뿐 만 아니라, 우수한 지지체로서의 역할을 담당함으로써 다양한 분야의 활용 가능성을 보여주었다.

가시광선 영역 하에서 P-NP의 분해를 위한 TiO₂/Cr Ti-MCM 41 의 광촉매적 활

성의 강화를 위하여 H_2O_2 가 산화제로서 첨가되었고, 첨가된 H_2O_2 는 OH 라디칼을 부가적으로 생성시켜 촉매 활성을 증대시킬 뿐 아니라 전자수용체로서의 역할을 담당함으로써 촉매의 비활성화현상의 발생을 막아준다.

참고 문헌

1. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloidal and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem, 31, 578(1972).
2. N.Y. Chen and T. F. Degnan, Industrial catalytic application of zeolites, Chem. Eng. Process, 32,(1988).
3. N. Y. Chen and W. E. Garwood, Industrial application of shape selective catalysis, Catal. Rev. Sci. Eng, 28, 185(1986).
4. R. M. Dessau, J. L. Schlenker, and J. B. Higgins, Zeolites, 10, 522(1990).
5. H. V. Bekkum, e. m. Flanigen, and AND J. C Jansen, Introduction to zeolite science and practice." Studies in surface science and catalysis, 58, 137(1990).
6. M. Eastermann, L. B. Mc Custer, C. Baerlocher, A. Merrouche, and H. Kessler, Nature, 352, 320(1991).
7. R. Szostak, Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification, Van Nostrand Reinhold, New York, 205(1989).
8. M. E. Landis, B. A. Aufdembrink, P. Chu, I. D. Johnson, G. W. Kirker, and M. K. Rudin, J. Am. Chem. Soc, 113, 3189(1991).
9. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. Vartuli, and J. S. Beck, Nature, 359, 710(1992).
10. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, J. Am Chem. Soc, 114, 10834(1992).
11. M. E. Landis, et al., J. Am Chem. Soc, 113, 3189(1991).
12. C. Y. Cen, H. X. Li, and M. E. Davis, Micropous Master., 2, 27(1993).
13. A. Steel, S. W. Carr, and M. W. Anderson, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 15571(1994).

14. T. Yangisawa, T. Shimizu, K. Kazuyuki, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc, Jpn* 63, 988(1990).
15. Q. Huo, D. L. Margoless, U. Cielsa, *Nature*, 368, 317(1994).
16. Sakthivel A. and Selvam P., *J. Catal.* 211 (2002) pp. 134-143.
17. Zhang Z. R., Suo J. H., Zhang X. M. and Li S. B., *Appl. Catal. A: General* 179 (1999) pp. 11-19.
18. R. S. Mulukutla, K. Asakura, S. Namba, Y. Iwasawa, *Chem. Commun.*, 1425 (1998).
19. Z. Konya, V. F. Puntes, I. Kiricsi, J. Zhu, J. W. Ager III, M. K. Ko, H. Frei, P. Alivisatos, G. Somorji, *Chem. Mater.*, Web edition (2003).
20. W. H. Zhang, J. L. Shi, L. Z. Wang, D. S. Yan, *Chem. Mater.*, 12, 1408 (2000) ;W.H.Zhang, J.L. Shi, H.R.Chen, Z.L.Hua, D.S. Yan, *Chem. Mater.*, 13, 648 (2001)
21. A. Jentys, N. H. Pham, H. Vinek, M. Englisch, J. A. Lercher, *Microporous materials*, 6, 13(1996).
22. S. A. Johnson, D. Khushalanai, N. Coombs, T. E. Mallouk, G. A. Ozin, *J.Mater.Chem.*, 8,13 (1998).
23. Diaz, B. Garcia, B. Alonso, C. M. Casado, M. Moran, J. Losada, J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.*, 15, 1073(2003).
24. W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zhou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, *Science*, 274, 1701(1996).
25. L. Huang, S. J. Wind, S. P. O'Brien, *Nano Letters*, 3(3), 299(2003).
26. H. C. Choi, S. Kundaria, D. Wang, A. Javey, Q. Wang, M. Rolandi, H. Dai, *Nano Letters*, 3(2), 157(2003).

25. L. Huang, S. J. Wind, S. P. O'Brien, *Nano Letters*, 3(3), 299(2003).
26. H. C. Choi, S. Kundaria, D. Wang, A. Javey, Q. Wang, M. Rolandi, H. Dai, *Nano Letters*, 3(2), 157(2003).
27. R. Ryoo and J. M. Kim, *J. Chem. Soc, Chem. Commum.*, 711(1995).
28. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024(1998).
29. D. Bahnemamm et al., "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO₂ Suspensions", *solar Energy Mat.*, 24, 564(1991).
30. E. Borgarello et al., "Dynamics of Light-Induced water cleavage in colloidal systems", *J. Chem. Soc.*, 104, 2996(1982).
31. J. C. Vartuli, K. D. Schmidt, In *Zeolites and Related Microporous Materials, State of the Art 1994, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science, 84, 53(1994).
32. A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, *Science*, 261, 1299(1993).
33. Fujishima and A. Honda, K. *Nature*, 37, 238(1972).
34. G. Munvera and F. S. Stone, *Discussion Faraday Soc.*, 52, 205(1972).
35. K. E. Karakitsou and X. E. Verykios, *J. Phys. Chem.*, 97, 1184(1993).
36. K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka and M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2023(1985).
37. L. Palmisano, V. Augugliaro, M. Schiavello *J. Mol. Catal.*, 56, 284(1989).
38. D. F. Ollis, E. Pelizzetti and E. Serpone, "Destruction of Water Contaminates", *Environ. Sci. Technol.*, 25(9), 1523(1991).
39. S. Pehkonen, R. Siefert, S. Webb, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 26,

2056, 1993

40. E. R. Carraway, A. J. Hoffman, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 28, 786-793(1994).
41. J. K. Burdett, *Inogr. Chem.* 24, 2244(1985)
42. E. C. Akubuiro and X. E. Verykins, *J. Catal.*, 113, 106(1988)
43. R. Hoppe, A. Ortlam, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff, A. Zukal, *Microporous Materials* 8, 267(1997).
44. E. Borgarello et al., "Dynamics of Light-Induced water cleavage in colloidal systems", *J. Chem. Soc.*, 104, 2996(1982).
45. S. L. Suib, *Chem. Rev.*, 93, 803(1993).
46. K. B. Yoon, *Chem. Rev.*, 93, 321(1993).
47. V. Ramamurty, D. R. Corbin, D. F. Johnston, *Chem. Commun.*, 1213(1989).
48. L. A. Harris and R. H. Wilson, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 8, 99-134(1978).
49. J. C. Escudero, S. Cervera March, J. Gimenez and R. Shimarro, *J. Catal.*, 126, 319(1990).
50. Cox, P.A. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids* : Oxford Science Publications, Oxford, 1986
51. B. R. Weinberger, R. B. Garber, *Appl. Phys. Lett.*, 66(18). 2409(1995)
52. Augustynski, "The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO_2 ", *J. Electrochem. Acta.*, 38, 43(1993).
53. J. K. Burdett, "Aspects of Metal Metal Bonding in Early Transition-Metal Dioxides", *Inogr. Chem.*, 24, 2244(1985).

54. A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi and M. Causa, *Phys. Rev. B*, 47, 11717(1993).
55. G. E. Poirier, "Scanning Tunneling Microscopic and Auger Electron Spectroscopic Characterization of a Model Catalyst: Rhodium on $\text{TiO}_2(001)$ ", *J. Phys. Chem.*, 97, 5965(1993).
56. Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu and John T., *Chem. Rev.* 95, 735(1995).
57. B. E. Yoldas, "Photoluminescence in chemically polymerized SiO_2 and Al_2O_3 SiO_2 systems", *J. Mater. Sci.*, 10, 1856(1975).
58. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, 359, 710-712(1992).
59. S. Biz, and M. L. Occelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 40(3), 329-407(1998).
60. I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, and U. Schuchardt, *Angew. Chem. Ed. Engl.*,36(1997).
61. I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, and U. Schuchardt, *Angew. Chem. Ed. Engl.*,36, 1144-1163 (1997).
62. C G. Wu, and T. Bein, *Science*, 264, 1757-1758(1994).
63. Y. S. Ko, T. K. Han, J. W. Park, and S. I. Woo, *Macromol. Rapid. Commun.*, 17, 749-750(1996).
64. R. Ryoo, S. H. Joo, and S. A. Jun, *J. Phy. Chem. B*, 103(37), 7743-7746 (1999).
65. J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. Oh, and K. Kim, *Chem. Commun.*, 21, 2177-2178(1999).
66. A. Cauvel, G. Renard, and D. Brunel, *J. Org. Chem.* 62, 749-751(1997).
67. X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, and K. M. Kemner, *Science*, 276, 923(1997).

68. Y. S. Rao, D. E. D. Vos, T. Bein, and P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, 355(1997).
69. M. H. Lim, C. F. Blanford, and A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 4090-4091 (1997).
70. S. L. Burkett, S. D. Sims, and S. Mann, *Chem. Commun.*, 1367-1368(1996).
71. D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1961-1962(1996).
72. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9611-9614(1999).
73. B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, 11, 3302-3308(1999).
74. T. Asefa, M. J. Naclachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, 402, 867-871 (1999).
75. G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Goltner, *Nature*, 378, 366-368(1995).
76. C. G. Goltner, S. Henke, M. C. Weissenberger, and M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37, 613-616(1998).
77. M. D. Alba, Z. Luan and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 2178.
78. M. Karthik, A. K. Tripathi, N. M. Gupta, A. Vinu, M. Hartmann, M. Palanichamy and V. Murugesan, *Appl. Catal. A*, 268 (2004) 139.
79. S. Contier and A. Tuel, *Zeolite*, 15 (1995) 601.
80. A. A. Belheker, S.V. Awate and R. Anand, *Catal. Comm.*, 3 (2002) 453.
81. M. R. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti and G. Petrini, in G. Morterra, A. Zecchina and G. Caste (Editors), *Structure and Reactivity in Surfaces*, Elsevier,

- Amsterdam, (1989) p. 133.
82. C. Qi et al./Applied Catalysis A: General 253(2003) 75-89.
83. B. Notari, Catal. Today, 18 (1993) 163.
84. A. Tuel, Zeolites, 15 (1995) 228.
85. B. S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura and M. Haruta, Appl. Catal. A, 215 (2001) 137.
86. E. P. Reddy, L. Davydov and P. G. Smirniotis, J. Phys. Chem., B, 106 (2002) 3394.
87. J. K. Burdett, T. Hughbanks and J. M. Gordon, "Interstitial hydrogen in the early-transition-metal halides", J. Am. Chem. Soc., 109. 3639(1987).
- 88 S. S. Hong, C. S. Ju, C. G. Lim, B. H. Ahn, K. T. Lim and G. D. Lee, J. Ind. Eng. Chem., 7 (2001) 99.
89. M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fuji and M. Honda, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 2632.
90. H. Kanai, M. Shono, K. Hamada and S. Imamura, J. Mol. Catal. A, 172 (2001) 25.
91. V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello and A. Sclafani, Appl., Catalysis, 69, 323(1991).
92. C. S. Turchi and D. F. Ollis, *ibid*, 122, 178(1990).
93. Y. Suda and T. Morimoto, Langmuir, 3, 786(1987).
94. X. S. Zhao, G. Q. Lu and X. Hu, Micropor. Mesopor. Mater., 41 (2000) 37.
95. Y.-H. Hsien, C.-F. Chang, Y.-H. Chen and S. Cheng, Appl. Catal. B, 31 (2001) 241.
96. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction." Adison-Wesley, Reading,

MA(1978).

97. M. D. Alba, Z. Luan and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 2178
98. A. A. Belheker, S. V. Awate and R. Anand, *Catal. Comm.*, 3 (2002) 453.
99. L. Davydov, E. P. Reddy, P. France and P. G. Smirniotis, *J. Catal.*, 203 (2001) 157.
100. H. Yamashita, K. Yoshizawa, M. Ariyuki, S. Higashimoto, M. Che and M. Anpo, *Chem. Comm.*, (2001) 435.
101. M. Anpo and M. Takeuchi, *J. Catal.*, 216 (2003) 505.
102. H. Yamashita, Y. Ichihashi, S.G. Zhang, Y. Matsumura, Y. Souma, T. Tatsumi and M. Anpo, *Appl. Surf. Sci.*, 121/122, 305 (1997).
103. X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang and W. K. Ge, *J. Photochem. Photobio. A*, 141, 209 (2001).
104. A. J. Purden and D.F. Ollis, *J. Catal.*, 82, 404(1983).
105. K. Wolf, A. Yazdani and P. Yates, "Chlorinated Solvents : Will The Alternatives be Sater?", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 1055(1991).
106. C. S. Turchi and D. F. Ollis, *J. Catal.*, 122, 178(1990).
107. D. F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, *Environ. Sci. Tech.*, 25, 1523(1991).
108. V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello and A. Sclafani, *Appl., Catalysis*, 69, 323(1991).
109. C. S. Turchi and D. F. Ollis, *ibid*, 122, 178(1990).
110. M. M. Selim, M. K. El-Aiashi, H. S. Mazhar, *Materials Letters*, 28, 417-421(1996).

111. Sclafani, A., Palmisano, L., E., "Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO_2 dispersion" J. Photochem, Photobia, A:Chem, 56, 113-123, (1991).
112. Ohtani, B., Kakimoto, M., Kagiya, T., "Photocatalytic reaction of neat alcohols by metal loaded titanium oxide particles" J. Photochem, Photobia, A:Chem, 70, 265-272(1993).

감사의 글

작은 양초 하나가 한 모퉁이의 어둠을 밝히기 위해서는 성냥개비의 불씨가 필요합니다.

한 톨의 씨앗이 생명의 싹을 틔우기 위해서는 위대한 자연의 힘이 필요합니다.

조선 중기 최고의 서예가 한석봉의 이름이 널리 알려진 것은 매서운 필책을 아끼지 않았던 어머니가 계셨기 때문입니다.

굳은 날, 힘든 시기에도 아랑곳하지 않고, 안팎에서 심신으로 고생하시고, 모든 일의 근간이 되는 따뜻한 가정을 만들어 주신 부모님과 언니들에게 감사드립니다. 상고초려의 정성을 다하지 못함에도 불구하고, 아낌없는 지도를 해주시고, 바른 길로 인도해 주신 은사 이근대 교수님께 진심으로 감사드립니다. 힘이 들 땐 따뜻한 격려로, 자만할 땐 따끔한 질책으로 다시 한 번 자신을 돌아보고, 바로 잡게 해 주신 홍성수 교수님, 박진환 교수님, 서차수 교수님, 문명준 교수님, 곽상탁 교수님, 오대희 교수님께 감사드립니다.

때론 친구처럼, 때론 큰언니, 큰오빠처럼, 편안한 휴식과 지혜를 함께 주신 정순기 선배님, 정연주 선배님, 김진호 선배님, 노병호 선배님, 이용화 선배님, 오창욱 선배님, 류영복 선배님, 한연희 선배님, 박정환 선배님, 김성갑 선배님, 정학훈 선배님들께 감사드립니다.

동고동락의 정으로 서로의 허물은 덮어주고, 함께 생활하며 어려운 상황에서 많은 도움을 주셨던 신안섭 선배님, 조국원 선배님, 김민홍 선배님, 양진혁 선배님들께도 감사드립니다.

힘든 대학원 생활 속에서도 이견 없이 따라 주고 도와주었던 정원영 후배님에게도 감사드립니다.

저의 작은 지식과 짧은 소견을 한 편의 논문으로 완성시켜 주신 모든 분들께 다시 한 번 深心으로 감사드립니다.