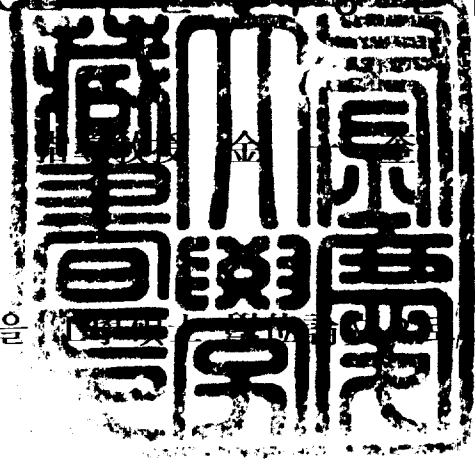


工學碩士 學位論文

TiO₂광촉매를 이용한 Polycyclic Aromatic
Sulfur Hydrocarbons(PASHs)와
TCF의 분체 특성 연구

이 論文을 提 出 함



2006年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

趙 成 慧

趙成慧의 工學碩士 學位論文을 認准함

2006年 2月 24日

主 審 工學博士 朴 淸 吉



委 員 工學博士 李 濟 根



委 員 工學博士 金 一 奎



List

List	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
2.1. 다환 방향족 유기황 탄화수소 (PASHs, Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons) 및 TCE (Trichloroethylene)의 특성	3
2.1.1. PASHs-Benzothiophene (BT) and Dibenzothiophene (DBT)	3
2.1.2. TCE (Trichloroethylene)	4
2.1.3. BT와 DBT의 광분해	6
2.1.4. TCE의 광분해	6
2.2. 광촉매 공정	7
2.2.1. 광촉매 반응의 정의 및 기본 원리	7
2.2.2. TiO_2 광촉매 공정의 영향인자	9
2.2.3. TiO_2 의 결정구조	10
III. 실험 방법	15
3.1. 광촉매 제조 방법	15
3.2. 광촉매 분해 반응기	15
3.3. 분석 방법	18
3.4. 중간생성물 분석	19
3.4.1. BT(benzothiophene)/ DBT(dibenzothiophene)	19
3.4.2. TCE(trichloroethylene)	19
IV. 실험 결과 및 고찰	21
4.1. 광촉매 특성 분석	21

4.2. 영향인자에 따른 BT분해 특성	23
4.2.1. BT blank test	23
4.2.2. 초기농도 변화에 따른 BT 광분해 효율	23
4.2.3. H ₂ O ₂ 주입량에 따른 BT 광분해 효율	26
4.2.4. 전이금속이 첨가된 TiO ₂ powder를 이용한 BT 광분해 효율	26
4.2.5. 전이금속 첨가함량에 따른 BT 광분해 효율	27
4.2.6. 초기 pH에 의한 BT 광분해 효율	27
4.3. 영향인자에 따른 DBT 분해 특성	32
4.3.1. DBT blank test	32
4.3.2. H ₂ O ₂ 주입량에 따른 DBT 광분해 효율	32
4.3.3. 전이금속이 첨가된 TiO ₂ powder를 이용한 DBT 광분해 효율	36
4.3.4. 전이금속 첨가 함량에 따른 DBT 광분해 효율	38
4.3.5. 초기 pH에 의한 DBT 광분해 효율	38
4.4. 영향인자에 따른 액상 TCE 분해 특성	41
4.4.1. TCE blank test	41
4.4.2. TiO ₂ 주입량에 따른 TCE 광분해 효율	41
4.4.3. 초기 농도 변화에 따른 TCE 광분해 효율	41
4.4.4. H ₂ O ₂ 주입량에 따른 TCE 광분해 효율	42
4.4.5. 전이금속이 첨가된 TiO ₂ powder를 이용한 TCE 광분해 효율	47
4.4.6. 전이금속 첨가 함량에 따른 TCE 광분해 효율	47
4.4.7. 초기 pH에 의한 TCE 광분해 효율	51
4.4.8. TCE 분해에 따른 Cl ⁻ 생성	52
4.4.9. 고정화 TiO ₂ (TiO ₂ /SiO ₂)를 이용한 TCE 분해 실험	52
4.5. 중간생성물 연구	56
4.5.1. BT 광분해 중간생성물	56
4.5.2. DBT 광분해 중간생성물	56
4.5.3. 액상 TCE 광분해 중간생성물	61
V. 결론	64
VI. 참고 문헌	66
감사의 글	71

List of Tables

Table 1. Physical properties of benzothiophene, dibenzothiophene and trichloroethylene	5
Table 2. Physical properties of anatase and rutile	14
Table 3. Analytical condition of GC-FID and GC-ECD	18
Table 4. Analytical condition of GC-MS	20
Table 5. BET surface area of various photocatalysts	22

List of Figures

Fig. 1. Photocatalytic reaction mechanisms	12
Fig. 2. Crystal structure of TiO_2	13
Fig. 3. Schematic of experimental setup for the photocatalytic reaction of BT and DBT	16
Fig. 4. Schematic of experimental setup for the photocatalytic reaction of aqueous TCE	17
Fig. 5. Calcination temperature dependent XRD patterns of TiO_2	22
Fig. 6. Blank test of BT	24
Fig. 7. The reciprocals of the initial rate vs. the reciprocals of the initial benzothiophene concentrations	25
Fig. 8. Decomposition of BT at various H_2O_2 concentration with TiO_2	28
Fig. 9. The rate constant of BT decomposition by TiO_2 with various transition metals	29
Fig. 10. The rate constant of BT decomposition by various transition metal contents onto TiO_2	30
Fig. 11. Effect of initial pH on photodegradation of BT	31
Fig. 12. Blank test of dibenzothiophene	33
Fig. 13. Decomposition of DBT at various H_2O_2 concentration with TiO_2	34
Fig. 14. Decomposition of DBT at 0.1M H_2O_2 with TiO_2 and UV irradiation	35
Fig. 15. The rate constant of DBT decomposition by TiO_2 with various transition metals	37
Fig. 16. The rate constant of DBT decomposition by various transition metal contents onto TiO_2	39
Fig. 17. Effect of initial pH on photodegradation of DBT	40
Fig. 18. Blank test of TCE	43
Fig. 19. Effect of TCE degradation on various photocatalyst dosage	44
Fig. 20. The reciprocals of the initial rate vs. the reciprocals of the initial trichloroethylene concentrations	45

Fig. 21. Decomposition of TCE at various H_2O_2 concentrations with TiO_2	46
Fig. 22. The effect of TCE degradation on TiO_2 with various transition metals	48
Fig. 23. The effect of TCE decomposition on various Pt contents onto TiO_2	49
Fig. 24. The effect of TCE decomposition on various Pd contents onto TiO_2	50
Fig. 25. Effect of initial pH on photodegradation of TCE	53
Fig. 26. Comparison of TCE degradation to the appearance of chloride ion	54
Fig. 27. Comparison of TCE degradation on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ with TiO_2 powder	55
Fig. 28-(a). Total ion chromatogram of BT	57
Fig. 28-(b). Mass spectrum of BT	57
Fig. 28-(c). Mass spectrum of hydroxybenzothiophene	58
Fig. 28-(d). Mass spectrum of 2,3-dihydroxylbenzothiophene	58
Fig. 29-(a). Total ion chromatogram of DBT	59
Fig. 29-(b). Mass spectrum of DBT	59
Fig. 29-(c). Mass spectrum of dihydroxydibenzothiophene	60
Fig. 30-(a). Total ion chromatogram of TCE	61
Fig. 30-(b). Mass spectrum of TCE	62
Fig. 30-(c). Mass spectrum of dichloromethane	62
Fig. 30-(d). Mass spectrum of chloroform	63
Fig. 30-(e). Mass spectrum of trichloroethane	63

A Study on the photodegradation of Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons(PASHs) and TCE by TiO₂ photocatalysts

Sung Hye Jo

*Division of Environmental System Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

ABSTRACT

Polycyclic aromatic sulfur hydrocarbons(PASHs) are a group of toxic and/or mutagenic compounds which are abundant in petroleum and coal tars. These compounds are also present in effluents from petroleum and coal liquefaction industries. PASHs were found to bioconcentrate more significantly than sulfur-free polycyclic aromatic compounds and have been shown to accumulate in sediments, plants and animal tissues. These PASHs are among the most refractory compounds in the residuals at contaminated sites. Also volatile organic compounds(VOCs) such as trichloroethylene(TCE) are a major concern and a serious threat to human health which have been widely used as industrial solvents for decreasing metals and for dry cleaning. Many soils and ground water supplies have become contaminated as a result of leaks from underground storage tanks and improper disposing practices. This contamination is one of the recent major issues because this chemical is toxic, non-biodegradable and extremely persist in the environment. Therefore the conventional activated sludge process dose not effectively degrade these toxic compounds. The low biodegradability of PASHs and TCE suggests that physical-chemical methods may be more effective for degrading these pollutants in environmental systems.

In recent years, much attention has been paid to "photocatalytic detoxification" as an alternative technique, where the pollutants are degraded by UV-irradiation in the presence of a semiconductor suspension such as

titanium dioxide. TiO_2 is the most often used photocatalyst due to its considerable photocatalytic activity, high stability, non-environmental impact and low cost. In this research, the photocatalytic degradation of benzothiophene(BT), dibenzothiophene(DBT) and trichloroethylene(TCE) in TiO_2 aqueous suspension has been studied.

The effect of parameters such as initial concentration of substrates, various transition metals loading, H_2O_2 concentration and initial pH on photodegradation has been investigated. TiO_2 photocatalysts are prepared by sol-gel method. The dominant anatase-structure on TiO_2 particles is observed after calcining the TiO_2 gel at 500°C for 1hr. All experiments were performed by anatase-structure TiO_2 photocatalyst.

A Langmuir-Hinshelwood model was found to be accurate for photocatalytic degradation and indicates that adsorption of the solute on the surface of semiconductor particles plays a role in photocatalytic reaction. The photodegradation efficiency was enhanced by adding of H_2O_2 . For BT and TCE degradation, the optimal concentration of H_2O_2 is 0.05M. But DBT degradation efficiency increases with increasing does of H_2O_2 . Photocatalysts with various transition metals(Nd, Pd and Pt) loading are tested to evaluate the effect of transition metal impurities on photodegradation. The photodegradation efficiency with Pt, Pd- TiO_2 is higher than pure TiO_2 powder except for TCE. Also the photodegradation efficiency in basic condition is higher than that in acidic condition.

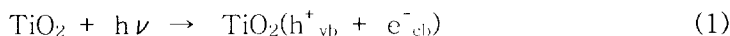
I. 서론

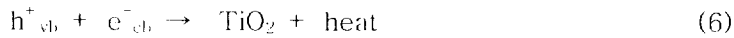
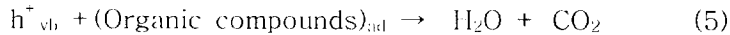
현재까지 산업의 고도화, 다양화로 많은 종류의 유기화학물질들이 생산, 소비, 폐기됨에 따라 대기 및 수질오염에 의한 직·간접적인 토양 및 지하수의 오염이 심화되고 있다.

최근 유독한 유기화합물의 처리에 고급산화법(Advanced Oxidation Process; AOPs)의 이용이 많은 관심의 대상이 되고 있으며, 이는 강력한 산화력을 갖고 있는 Hydroxyl Radical($\cdot\text{OH}$)을 이용하여 처리대상 물질을 액상이나 기상상태에서 CO_2 , HCl 또는 H_2O 의 형태로 무기화(Mineralization)시키는 것으로 $\cdot\text{OH}$ 을 생성시키는 방법에 따라서 여러 가지로 나누어진다. 이러한 AOP기술에는 광촉매, UV, Ozone, H_2O_2 , Electron Beam, 그리고 Sonolysis 등과 이들의 가능한 조합으로 구성되며, 이 방법들은 기존의 화학적, 생물학적, 물리적 흡착, 촉매이용방법 등이 다량의 산화제에 따른 부담감, 미생물의 적용여부, 흡착에 의한 2차 처리, 그리고 고가의 귀금속촉매 사용에 따른 경제성 등의 문제점이 지적되어 온 이후, 경제적이고 환경친화적인 방법으로 관심을 모아왔다.¹⁾

여기서 특히 TiO_2 를 이용한 광분해 process는 오염물질의 완전산화·분해가 가능하여 2차 처리가 별도로 필요하지 않으며, 액상, 기상 오염물질을 모두 처리할 수 있다. 뿐만 아니라 상온/상압 및 저온에서 처리가 가능하고, COD 및 색도, 냄새 제거능력이 탁월하다는 장점을 가지고 있다. 따라서 실용화 가능성이 매우 크다고 할 수 있다.

n 형 반도체인 TiO_2 는 에너지 준위가 다른 두 개의 띠가 존재하는데 band gap energy(E_{bg})이상을 갖는 빛이 조사되면 전자(electrons)는 여기되어 valence band로부터 conduction band로 이동되고, valence band에는 전자들이 사라진 자리에 정공(hole)이 남게 된다(1). 이렇게 생성된 전자와 정공은 광촉매 표면으로 이동하게 되고 conduction band의 전자들은 중금속이온 및 산소를 전기화학적으로 흡착한 후 중금속 이온을 광환원시키거나(2), superoxide radical을 생성하게 되며(3), superoxide radical은 직접 유기물을 분해하거나 OH radical을 생성한다. 또한 valence band의 정공은 물분자와 반응하여 OH radical을 생성하여(4) 광촉매 표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화시키게 된다(5). 이 때 반응에 참여하지 않은 전자와 정공은 재결합하게 되며(6) 이 반응은 광촉매반응의 효율을 저하시키는 중요한 요인으로 작용하게 된다.^{2)~4)}





이러한 일련의 과정들은 nano-second 단위로 이루어지기 때문에 재결합을 방지하여 광촉매 효율을 증가시키는 것이 광촉매 연구의 주목받는 분야이다. 또한 TiO₂의 band gap energy는 약 3.2eV로서 태양에너지를 활용할 경우에는 지구표면에 도달하는 태양광의 약 5% 수준인 400nm이하의 파장만을 사용할 수 있기 때문에 band gap energy를 낮추어 가시광선에 가까운 영역의 에너지를 이용하고자 하는 연구도 함께 활발히 이루어지고 있다.

재결합 방지를 위해서는 H₂O₂와 같은 산화제를 첨가하거나 전이금속을 첨가하여 생성된 전자를 trap하는 방법이 제시되고 있으며, 에너지 효율을 높이기 위해서는 여러 가지 금속을 첨가하여 빛 흡수율을 높이는 방법이 제시되고 있다.

하지만 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고 아직까지 실용화의 단계까지 이루어진 연구는 매우 드물다. 또한 광촉매를 이용한 오염물 분해 과정이 매우 복잡한 라디칼 반응을 수반하기 때문에 반응 기구가 명확하게 규명되지 못하고 있으며, 각 오염물질의 물리·화학적 성질에 따라 여러 가지 광촉매 반응의 영향인자에 대한 연구결과가 상반되는 경우도 있는 등, 아직까지 기초적인 연구가 매우 필요한 실정이다.

따라서 본 논문에서는 화학적 구조가 상이한 오염물질을 선택하여 각 물질별로 광촉매 반응의 영향인자에 대한 실험을 수행하여 광분해 특성을 파악하고자 하였다. 대상 물질은 다환 방향족 유기황 탄화수소(PASHs, Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons)인 benzothiophene, dibenzothiophene을 선택하였다. PASHs는 석유나 원유 등 유류로 오염된 토양이나 지하수, 또는 해역에서 주로 발견되는 오염물질로서, 돌연변이, 발암성, 기형을 유발할 수 있는 유해한 물질이다. 또한 생물학적 분해능이 매우 낮고, 독성이 강하기 때문에 재래식 활성슬러지 공법으로는 이 물질을 효과적으로 처리할 수 없다. PASHs를 더 효과적으로 처리하기 위해서는 물리·화학적 방법이 요구되고 있으며, 본 논문에서는 TiO₂를 이용하여 PASHs를 분해하고자 하였다. 뿐만 아니라 또 다른 대상물질로 대표적인 VOC물질인 TCE를 선택하여 광분해 특성을 알아보았다. TCE는 광범위하게 사용되는 염소계 유기화합물로 대기뿐만 아니라 지하수, 토양에서도 많이 검출되고 있다. 본 논문에서는 수용액에 녹아있는 TCE를 TiO₂ 광촉매를 이용해서 직접 분해하고자 하였다. 그리고 TCE는 PASHs에 비해 화학적 구조가 간단하며, 광촉매에 의해 매우 효과적으로 분해가 가능하다는 것이 알려져 있다. 따라서 광촉매에 의한 TCE 분해특성을 통해 광촉매의 성능을 확인하고자 하였으며, 방향족고리화합물과의 반응성 차이를 비교하여 화학적 구조에 따른 분해특성의 차이를 규명하고자 하였다.

마지막으로 각 오염물질의 중간 생성물을 추적하여 반응경로를 파악하고자 하였다.

반응경로를 규명하는 것은 각 물질의 화학적 구조의 차이에 따라 광분해 반응이 어떻게 일어나는지에 대한 비교·분석이 가능하게 된다. 이러한 기초적인 연구를 토대로 실용화의 가능성이 커지게 될 것이라 판단된다.

II. 이론적 배경

2.1 다환 방향족 유기황 탄화수소(PASHs, Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons) 및 TCE(Trichloroethylene)의 특성

2.1.1 PASHs - Benzothiophene(BT) and Dibenzothiophene(DBT)

다환 방향족 탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAHs)는 2개 이상의 벤젠핵이 결합한 벌집 모양의 복잡한 구조를 하고 있으며 독특한 향기를 내는 방향족 화합물질의 일종이다. 옷을 장롱에 보관할 때 즙을 방지하기 위해 넣어두는 방충제인 나프탈렌이 바로 여기에 속한다. 자동차 매연에 포함된 발암성 물질로 알려진 벤조피렌도 다환 방향족 탄화수소이다. 일상생활에서 연료로 쓰는 석탄, 석유 등 화석연료에 많이 들어 있어 이를 태울 때 주로 생겨나며 유기물질이 산소가 모자라는 상태에서 불완전 연소될 때도 만들어진다.

1775년 영국의 외과의사인 페르시벌 포츠씨가 석탄을 연료로 널리 사용하던 당시 굴뚝 청소부의 음낭에 축적된 검댕 및 콜타르와 음낭암의 발생률을 관련시켜 최초로 다환 방향족 탄화수소에 대한 화학적 발암현상을 밝혔다. 미국환경보호청(EPA) 자료에 따르면 현재까지 약 1백개의 성분 중 벤조(a)피렌 등 8개의 다환 방향족 탄화수소가 발암성 물질로 보고되었고 기타 다른 성분에도 독성학적 연구가 진행중에 있다. 이 성분은 가정하수 및 산업폐수와 기름유출 등으로 자연환경에 직접적으로 유입되며 간접적으로는 석유 및 석탄의 연소로 인해 생성된 PAHs로 대기를 통해 자연환경에 축적된다.

PASHs는 crude oil에 있는 PAHs의 약 10~30%를 차지하고 있으며, 황이 포함되어지 않은 PAHs보다 침전물, 식물 그리고 동물세포에 더 쉽게 축적된다. BT 및 DBT와 그 알킬화합물 등 여러 가지 PASHs는 원유 중에 존재하는 가장 풍부한 heterocyclic compound이다. 따라서 원유나 유류에 오염된 토양 또는 지하수에서 PASHs가 주로 존재하며 오염지역의 잔류물질 중에서 가장 난분해성이다. 또한 이런 물질들은 유류에 오염된 해역에서 상습적으로 또는 부수적으로 검출되기 때문에 오염원의 파악을 위한 지표 물질로 제안되기도 하였다.⁽¹⁾

이 물질을 대상물질로 선택한 이유는 benzothiophene과 dibenzothiophene은

PASHs의 대표적인 화학물질이며 특히 BT는 대부분의 PASHs의 기본적인 원자구조를 가지고 있는 물질이고, dibenzothiophene은 crude oil에 가장 많이 존재하는 PASHs중의 하나이기 때문이다.⁷⁾

2.1.2 TCE (Trichloroethylene)

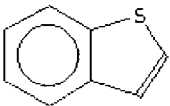
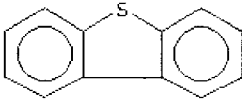
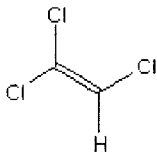
유류물질과 더불어 염화유기용제 중의 하나인 TCE는 금속표면 세척제, 원모세정용제로서 그 효능이 탁월하여 1940년대부터 사용되기 시작하여 현재까지 유기화학제품의 생산 공정과 의약품 제조공정, 도료용 솔벤트 및 드라이클리닝 세제 등 다양한 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있는 물질이다. 미국의 경우, 사용량은 연간 12,000여톤이 사용되고 있으며, 염화유기용제에 의한 환경오염은 중금속에 의한 오염보다도 더 심각한 문제로 인식되고 있으며 많은 염화유기용제들이 EPA에 의해 top priority pollutant로 지정되어 있다. 국내의 경우 35,000여 세탁업소 중 약 2%인 700여 업소가 연간 440여톤 정도를 사용하고 있다. 그러나 1992년까지는 염화유기용제 중 가장 널리 사용되는 TCE에 대해 무방비 상태였으나 1993년부터 수질환경보전 배출규제로 선정되어 이들 물질에 대한 법적규제가 생활용수와 농업용수 기준이 0.03mg/L, 공업용수 기준이 0.06mg/L로 설정되었다. (지하수 환경보전법, 2000)

실제로 1995년과 1994년에 환경부가 전국의 지하수 오염도를 조사한 결과에서 TCE 0.0~83.04mg/L까지 검출되었다. 또한 이들 물질이 지닌 독성과 발암성 및 난분해성으로 인해 자연환경 내에서 쉽게 분해되지 않아 장기간에 걸쳐 토양 및 지하수 내에 축적되었다. 그 결과 인체에 심각한 위협을 초래하게 되었고, 많은 유류 오염물질과 함께 주요 환경오염물질로 환경부에서도 분류되고 있다.⁸⁾

TCE가 인체에 미치는 영향은 호흡기도 및 피부, 눈에 자극을 주고, 중추 신경 계통을 억제하며, 알레르기 반응을 일으키기도 한다. 특히 흡입에 의한 단기간 노출시 혈압변화, 구토, 위통, 호흡곤란, 불규칙 심장박동, 두통, 졸음, 현기증, 떨림, 조정(기능)손실, 시각장애, 폐 울혈, 신장 이상, 간 이상, 의식불명을 일으킬 수 있으며, 장기간 노출시는 식욕부진, 체중감소, 혈액장애, 뇌 이상, 암 등을 일으킬 수 있어 인체에 미치는 잠재적인 영향이 심각하다. 뿐만 아니라 흡입에 의한 노출 외에도 피부접촉에 의한 알레르기 반응, 눈 접촉에 의한 시력 불선명 또는 눈 손상 등을 일으킬 수 있다.

BT와 DBT 및 TCE의 물리·화학적 특성은 Table 1에 정리해 두었다.

Table 1. Physical properties of BT, DBT and TCE

	BT	DBT	TCE
분자구조			
분자식	C_8H_6S	$C_{12}H_8S$	C_2HCl_3
분자량	134.20	184.26	131.39
녹는점	29~33℃	96~100℃	-
끓는점	221~222℃	332~333℃	87℃
증기압	-	-	58mmHg at 20℃
비중	1.149	-	1.464
물 용해도	28mg/L	1.14mg/L	0.1%
물리적 상태 (at 25℃)	고체	고체	액체
색상	흰색	무채색	무채색

2.1.3. Benzothiophene(BT) and Dibenzothiophene(DBT)의 광분해

BT의 경우 광촉매에 의한 분해에 대한 반응경로나 분해 특성에 대한 연구는 매우 미비한 실정이다. $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ system에서 생성된 전자와 정공에 의해 생성되는 여러 가지 radical($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ 등)에 의해 BT가 분해될 것으로 기대할 수 있다. 따라서 AOP의 한 종류인 초음파에 의한 분해경로와 유사할 것이라 판단된다. 초음파조사에 의해 높은 에너지가 용매인 물에 주어지면 $\cdot\text{OH}$ 와 $\cdot\text{H}$ 가 생성되어 이 radical의 강한 산화력으로 유기물질이 분해되는 것으로 알려져 있다. 초음파 공정에서 $\cdot\text{OH}$ 에 의해 benzothiophene이 분해되면 benzothiophene-2,3-dione, hydroxybenzothiophene 및 2,3-dehydroxybenzothiophene 이 생성되는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾

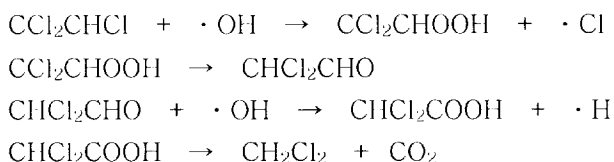
DBT는 광산화에 비교적 안정한 화합물이기 때문에 자연상태 또는 해양환경에서 매우 천천히 광분해가 일어난다.^{10),11)} 그리고 crude oil에 많이 존재하기 때문에 기름이 유출된 곳에서 광분해 생성물이 발견되기도 하였다.¹²⁾⁻¹⁴⁾

S. Matsuzawa 등¹²⁾은 acetonitrile을 용매로 사용하여 DBT를 광분해 실험한 결과 $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ system보다 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ system을 이용했을 때 더 많은 광분해가 일어난다고 보고하였다. H_2O_2 를 이용한 경우는 thiophene고리의 S 이온에 산소가 추가되어 산화된다고 추측하였다. 또한 메탄올이나 acetonitrile을 용매로 하여 DBT의 광분해 실험을 수행한 결과 2-sulfobenzoic acid와 benzothiophene-2,3-dicarboxylic acid가 주요 중간생성물질로 검출되었다.^{13),14)}

2.1.4. TCE의 광분해

TCE는 광촉매를 이용한 처리 분야에서 중요하게 다루어지는 물질 중 하나로 TiO_2 에 의한 최종 광산화물은 CO_2 , CO , HCl , Cl_2 이다.

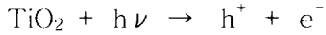
TCE의 광촉매 산화에 의한 분해반응은 두 가지 경로를 갖는다. 하나는 중간생성물 없이 바로 COCl_2 , CO , Cl_2 , CO_2 , HCl 등을 생성하는 것이고 다른 하나는 중간생성물인 dichloroacetylchloride(DCAC)를 거쳐서 최종생성물로 가는 것이다. 후자의 경우에 다른 생성물은 광촉매 반응에서 활성을 띠지 않지만, DCAC는 반응에 참여한다. 그러나 TCE와 DCAC는 TiO_2 의 다른 활성점에 흡착되므로 경쟁반응을 하지 않는다. $\cdot\text{OH}$ 에 의한 염소원자의 치환반응은 아래와 같이 진행되는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾



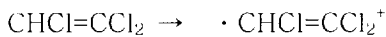
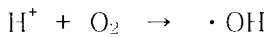
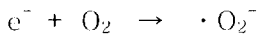
위 메커니즘을 TCE에 적용시켜 보면, 광촉매 분해에 의해 CO_2 와 Cl^- 를 생성하며,

이로부터 TCE의 광촉매 분해반응 메커니즘을 다음과 같이 제안할 수 있다.

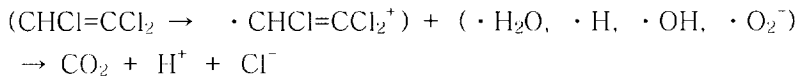
TiO₂의 여기와 전자/정공 쌍의 생성



e⁻/h⁺ trapping과 radical 생성



Radical 반응을 통한 TCE의 광분해



TiO₂를 이용한 기상 및 액상 TCE의 광분해는 여러 연구자들에 의해 연구되었다. 하지만 아직까지 명확한 광분해 경로는 밝혀지지 않고 있다. Kang 등¹⁶⁾은 수용액상의 TCE가 TiO₂에 의해 분해 될 때, TCE가 dichloroacetylchloride (DCAC) 와 trichloromethane(CHCl₃)로 분해되었다가 최종적으로 CO₂, HCl, H₂O로 분해된다고 제안하였다.

2.2 광촉매 공정

2.2.1. 광촉매 반응의 정의 및 기본 원리

광촉매 산화반응(photocatalytic oxidation)이란 자외선이 조사된 반도체 표면에서 생성된 OH radical, superoxide radical 등의 강한 산화력을 가진 radical에 의해 광촉매 표면에 흡착된 물질을 분해하는 반응을 말한다.

광촉매 반응은 크게 산화물 반도체를 이용하는 불균일계 광촉매 반응(heterogeneous photocatalysis)과 유기금속화합물을 이용하는 균일계 광촉매 반응(homogeneous photocatalysis)으로 구분할 수 있다. 주로 연구되는 대상은 불균일계 광촉매 반응이다.

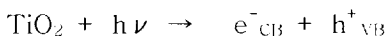
반도체는 무기 고체 화합물로서의 이의 광화학적 활성을 설명하기 위해서는 우선 고체물질의 전자구조를 설명할 때 흔히 사용되는 띠이론(band theory)을 도입할 필요가 있다.¹⁷⁾ 분자 궤도 이론에 의하면 분자궤도는 원자궤도들의 선형 결합에 의해 표현될

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_{vib})와 전도띠 가장자리(conduction band edge, E_{cib})라고 부르며 이들의 차이 ($E_{cib} - E_{vib}$)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 생성된다. 생성된 전자는 전도띠 에너지에 해당하는 환원력을 갖게 되며, 정공은 공유띠 에너지에 해당하는 산화력을 갖게 되어 광촉매 표면에 흡착된 물질들과 반응하게 된다(Fig.1). TiO_2 의 band gap energy는 약 3.2eV로써 지구상에 도달하는 태양에너지의 일부인 UV 파장의 빛만을 활용해서 전자-정공을 형성할 수 있다.

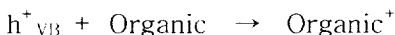
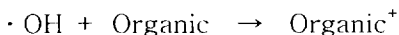
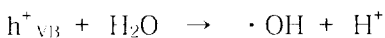
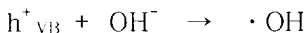
수용액에 분산되어 있는 TiO_2 에 UV를 조사하는 경우 형성되는 radical과 반응경로는 다음과 같이 설명할 수 있다.¹⁸⁾

1) Absorption of UV light by TiO_2 semiconductor

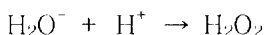
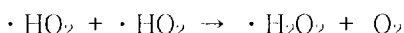
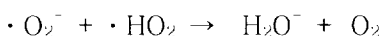
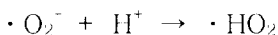
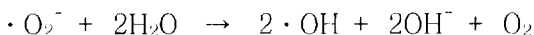
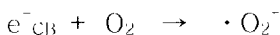


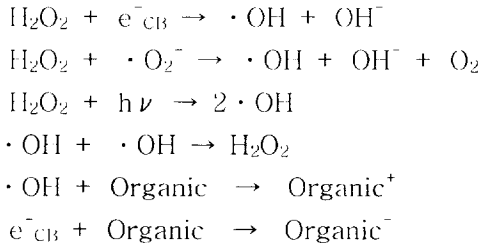
2) e^-_{CB} , h^+_{VB} diffusion

3) Positive hole reaction



4) Electron reaction





2.2.2. TiO₂ 광촉매 공정의 영향인자

광촉매 반응에서 반응활성은 사용되는 촉매의 양, 빛의 파장, 초기 농도, 온도, 광량 등의 영향을 받는다.

(1) 반도체 광촉매의 양

광촉매 반응에서의 초기 활성은 일정한 정도까지는 촉매의 양에 비례하고, 그 이상의 촉매량에서는 더 이상 증가하지 않는다. 일반적인 비균질 촉매 반응에서는 표면적이 클수록 반응속도가 증가하나 광촉매의 경우는 빛에 조사되는 표면적만이 활성을 보이므로 대개의 광촉매 반응의 경우 표면적의 크기에 의해서가 아니라 조사된 빛의 양에 의해서 반응속도가 결정된다. 따라서 광촉매의 양(즉, 표면적)이 조사된 빛의 양에 비해 많을 경우 촉매량의 증가는 반응속도를 증가시키지 않는다. 또한 촉매입자가 지나치게 많은 경우 촉매 입자 자체가 다른 입자들을 빛으로부터 차단하여 활성감소를 초래하게 된다.^{18)~20)}

(2) 빛의 파장

반도체는 띠틈격(band gap energy, E_g) 이상의 에너지를 가지는 광자만을 흡수하여 격자 내에서 전자/정공쌍을 형성한다. 따라서 E_g 보다 낮은 에너지를 갖는 장파장의 빛은 강도에 관계없이 광촉매를 활성화시키지 못한다. E_g 부근에서는 파장이 짧아짐에 따라 광활성이 급격히 증가하고 그 이상의 단파장 에너지에서는 광활성이 파장에 무관하다.^{18),20)}

(3) 초기농도

비균질 광촉매 반응은 표면반응이므로 일반적으로 반도체 광촉매 반응은 Langmuir-Hinshelwood 반응식을 따른다. 반응속도(r)는 다음과 같이 기질의 농도(C), 속도상수(k), 흡착평형상수(K)의 함수로 나타낼 수 있다.^{19)~22)}

$$r = k \frac{KC}{1+KC}$$

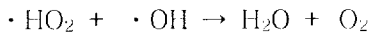
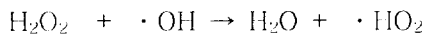
기질의 농도가 낮은 경우($KC \ll 1$)에는 표면 활성자리가 완전히 점유되지 않아 반응속도는 농도에 대하여 1차가 되고, 농도가 크게 되면 ($KC \gg 1$) 표면활성자리가 완전히 점유되어 반응속도는 농도에 대해서 0차가 된다. 기상반응에 있어서도 농도 대신에 부분압력 p 를 사용한 Langmuir-Hinshelwood 반응식을 따른다.

(4) 광량

모든 반도체 광촉매 반응에서 반응속도는 어느 정도까지는 광량에 비례하고, 약 250W/m² 이상이 되면 광량의 제공근에 비례하게 된다. 이것은 광량이 지나치게 많으면, 전자-정공 재결합반응속도가 광촉매 반응속도보다 커지기 때문이다. 이는 반도체 광촉매 반응의 근원적인 광효율 제한요인이다.²³⁾

(5) H₂O₂의 영향

H₂O₂는 광촉매 시스템에서 환원되어 OH radical을 생성하기 때문에 유기물의 광분해 속도가 증가된다. 그러나 적정량 이상의 H₂O₂가 첨가되면 오히려 생성되어 있는 OH radical이 다음과 같이 역반응을 유발하여 유기물의 산화에 사용될 OH radical의 scavenger역할을 하기 때문에 분해율의 저하를 초래한다.



(6) pH의 영향

수용액 내에 분산되어 있는 TiO₂광촉매는 표면에서 pH의 영향을 크게 받는다. 일반적으로 TiO₂의 zpc(zero proton condition)가 약 pH_{zpc} = 6~6.4에서 관찰되며 TiO₂표면이 pH_{zpc}를 기준으로 양전하 또는 음전하를 갖게 되느냐에 따라서 반응의 방향이 달라진다.²⁴⁾ 하지만 분해대상이 되는 유기물질의 종류에 따라 pH에 의한 영향은 각기 다른 경향을 나타내고 있어 아직까지 더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

(7) 전이금속 첨가에 의한 영향

반도체의 에너지 띠간격 사이에 산화·환원 전위를 갖는 금속이온을 도핑시킬 경우 이 금속이온은 격자내에서 전자 또는 정공의 trap site로 작용하여 전하쌍 재결합 속도를 변화시킬 수 있다. 반도체 광촉매 연구에서 흔히 이용되는 전이 금속의 도핑 효과는 전자를 trapping하여 전자-정공의 재결합을 지연시키고자 하는 것이다. 몇몇 전이금속이온이 전자-정공의 재결합을 지연시키며, 매우 적은 양이 도핑되었을 때만 효과를 나타내고, 많은 양이 도핑되었을 경우 오히려 역효과를 내는 것으로 알려져 있다.

2.2.3. TiO₂의 결정 구조

TiO₂ 광촉매의 결정구조는 크게 brookite, anatase, rutile의 3가지로 존재하는데, brookite구조는 학문적으로만 이용되고 공업적으로는 anatase와 rutile구조가 이용되고 있다. rutile과 anatase는 공통적으로 Ti⁴⁺ 이온 주위에 6개의 O²⁻이온이 둘러싸고 있는 TiO₂ 팔면체의 체인으로 표현되며, 두 결정 구조의 차이는 이 팔면체의 뒤틀림과 반복 구조의 차이로 구별된다. rutile에서의 O²⁻ 이온 팔면체는 규칙적이지 않고, 미세하게 뒤틀린 사방정계로 표현되나, anatase에서는 팔면체가 매우 심하게 뒤틀려 사

방정계보다 대칭성이 크게 떨어진다. 그리고 Ti-Ti의 거리는 anatase가 rutile보다 크나(anatase:3.79 Å, 3.04 Å, rutile:3.57 Å, 2.96 Å), Ti-O의 거리는 anatase가 rutile보다 짧다(anatase:1.934 Å, 1.980 Å, rutile:1.949 Å, 1.980 Å). 또한 rutile구조에서는 각 팔면체가 10개의 다른 팔면체와 접하고 있는 반면에, anatase 구조에서는 각 팔면체가 8개의 다른 팔면체에 접하고 있다. 이러한 구조에서의 차이에 의해 anatase와 rutile간의 밀도와 전기적인 결합의 차이를 만든다.²⁵⁾ Fig. 2는 각 결정구조를 나타낸 것이며, Table 2는 결정구조의 물리적 성질을 나타낸 것이다.

이러한 결정구조는 출발물질, 제조방법, 소결온도 등에 따라 결정된다. anatase의 band gap energy는 3.23eV이고, rutile이 3.02eV로 anatase가 rutile보다 약간 더 큰 band gap energy를 가지며, 일반적으로 촉매활성은 anatase가 가장 큰 것으로 알려져 있다. 이는 rutile표면에서 빠른 재결합 반응이 일어나고, 표면에 달라붙은 반응물들의 수와 표면 위의 수산화기의 양이 대조적으로 anatase보다 rutile이 더 적기 때문인 것으로 추정되고 있다.²⁶⁾

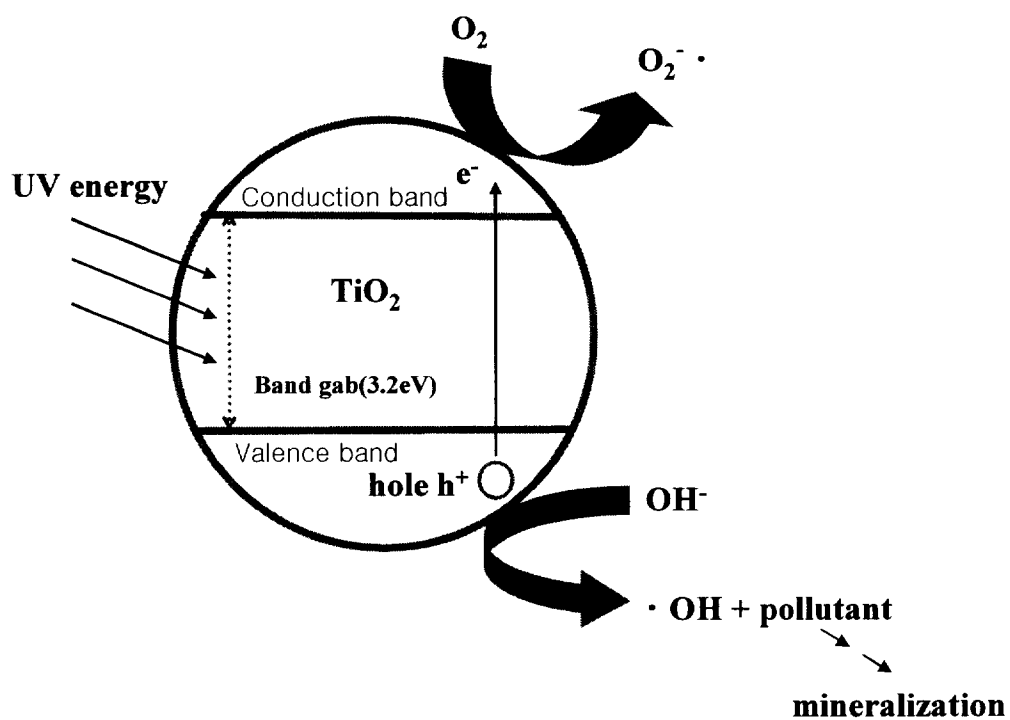
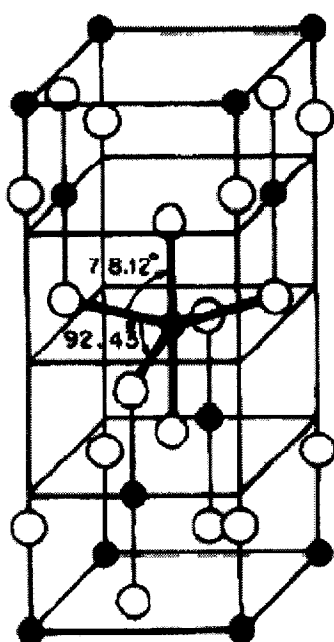
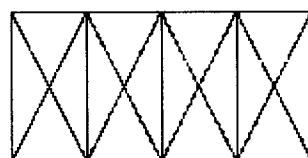
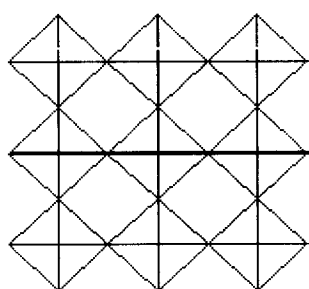
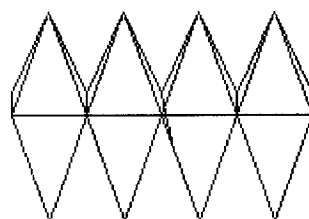
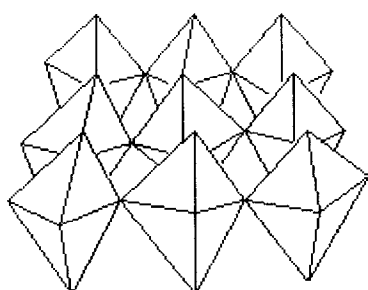
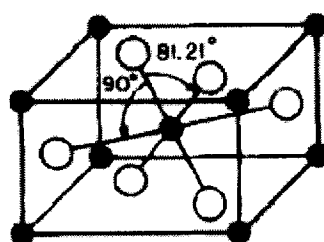


Fig. 1. Photocatalytic reaction mechanisms



Anatase



Rutile

Fig. 2. Crystal structure of TiO_2

Table 2. Physical properties of anatase and rutile

결정형	Anatase	Rutile
투명도	불투명	투명
결정계	정방정계(팔면체)	정방정계(팔면체)
비중	3.8~3.9	4.2
경도	5.5~6.0	7.0~7.5
비열(cal / °C · g)	0.169	0.169
Ti-Ti 거리	2.96 Å	3.57 Å
	3.04 Å	3.79 Å
Ti-O 거리	1.93 Å	1.95 Å
	1.98 Å	1.98 Å
band gap energy	3.23 eV	3.02 eV
사용처	광촉매 재료	백색도료, 안료

III. 실험방법

3.1. 광촉매 제조 방법

본 실험에서 사용한 TiO_2 광촉매는 sol-gel 법으로 제조하였다. 전구체로는 Titanium Tetraisopropoxide(TTIP, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)을 사용하였고, TTIP와 증류수의 균일한 혼합을 위해 공통용매로 isopropyl alcohol($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)를 사용하였으며, pH 조절을 위해서는 HCl을 첨가하였다. 먼저 Titanium Tetraisopropoxide 용액에 isopropyl alcohol을 혼합한 후, 1.5M HCl용액을 이용해서 pH를 3으로 조절하였다. 이는 pH가 3일 때 isopropoxide-isopropyl alcohol-HCl 용액이 가장 안정한 콜로이드상태로 존재하기 때문이다. 위와 같이 혼합한 용액을 180분 동안 3000rpm으로 강제 교반시킨 뒤, Dry oven에서 105°C 에서 24hr 동안 건조시킨 다음 500°C 에서 1시간 동안 소성시켜 TiO_2 powder를 제조하였다. 광촉매의 효율 비교를 위해서 제조한 전이금속 첨가 촉매는 TTIP와 isopropyl alcohol을 혼합하고 pH를 3으로 조절한 용액에 희귀금속인 Pd, Nd, Pt를 일정한 중량비(%)로 각각 첨가한 것을 제외하고는 TiO_2 powder와 동일한 방법으로 제조하였다. 각 금속의 전구체로는 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다.

3.2. 광촉매 분해 반응기

PASHs 광분해 반응기는 이중관 구조로 되어 있으며, 외부는 10mm 두께의 아크릴관(D=70mm, height=190mm)을 사용하였고, 아크릴관 내부에 pyrex glass tube(D=33mm, height=600mm)를 장착하였다. pyrex glass tube 내부에는 UV lamp(Sankyo Denki Com., F15T8BLB, 파장 : 315~400nm)를 넣어 광원으로 이용하였다. UV 빛이 외부로 방출되는 것을 차단하고 반응기 전 영역에 자외선이 균일하게 조사되도록 반응기 외벽을 알루미늄호일로 둘러쌌다. 또한 UV lamp에 의한 과열을 방지하기 위해 중앙 tube 외부에 냉각관을 설치해 냉각수를 주입시켜 온도를 일정하게 유지시켜 주었다. 반응기 용량은 500mL로 하였으며, 광촉매 주입량은 0.8g/L, 그리고 이온세기를 조절하기 위해 0.05M NaClO_4 를 첨가하였다. 반응기 하단에는 magnetic stirrer를 설치하여 반응용액이 균질한 상태를 유지하도록 하였다. 일정 시간간격으로 반응기에서 일정량의 샘플을 채취하였다.

TCE 광분해 반응기도 동일하게 제작되었으며, TCE는 휘발성이 높기 때문에 반응기 규격을 달리하여 500mL의 반응용액이 반응기에 채워졌을 때의 head space가 거의 남지 않도록 하였으며 반응기 상단을 테플론을 이용해 완전히 밀봉하였다. 반응기 상단에 sample 채취부에 실리콘 튜브를 장착하고, 튜브를 열어 1mL의 sample만 채취하여 분석에 이용하였고, 샘플채취는 최대한 신속하게 수행하였다. 샘플 채취 후에도

head space의 변화가 없도록 하여 TCE의 휘발이 거의 일어나지 않도록 하였다.

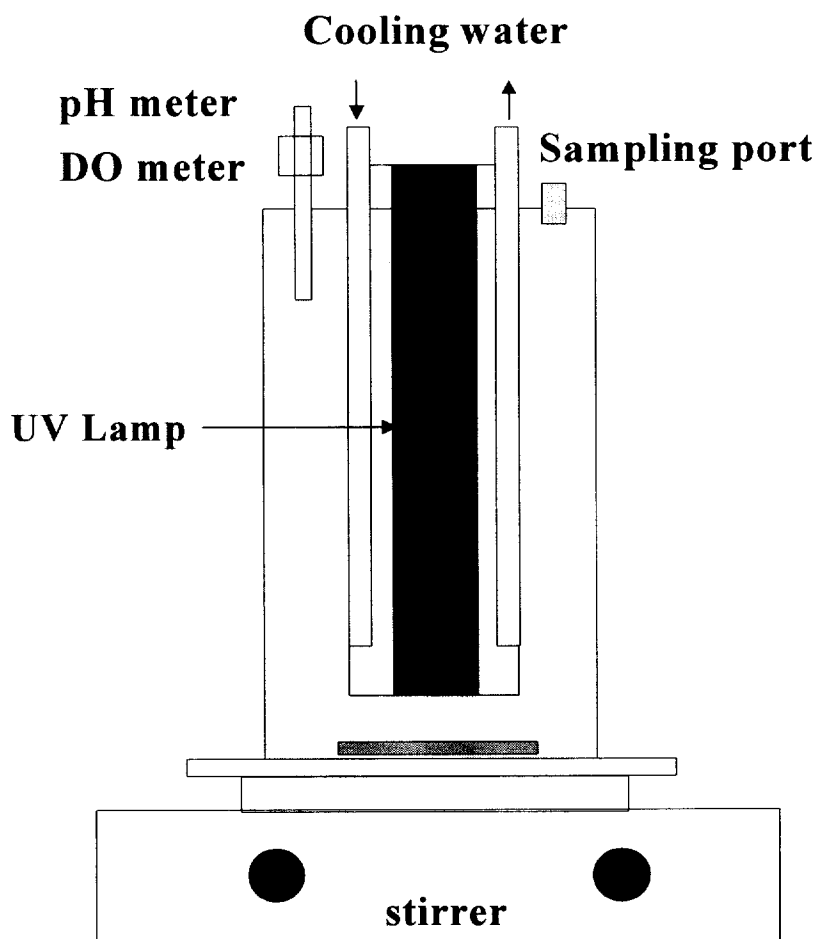


Fig. 3. Schematic of experimental setup for the photocatalytic reaction of BT and DBT

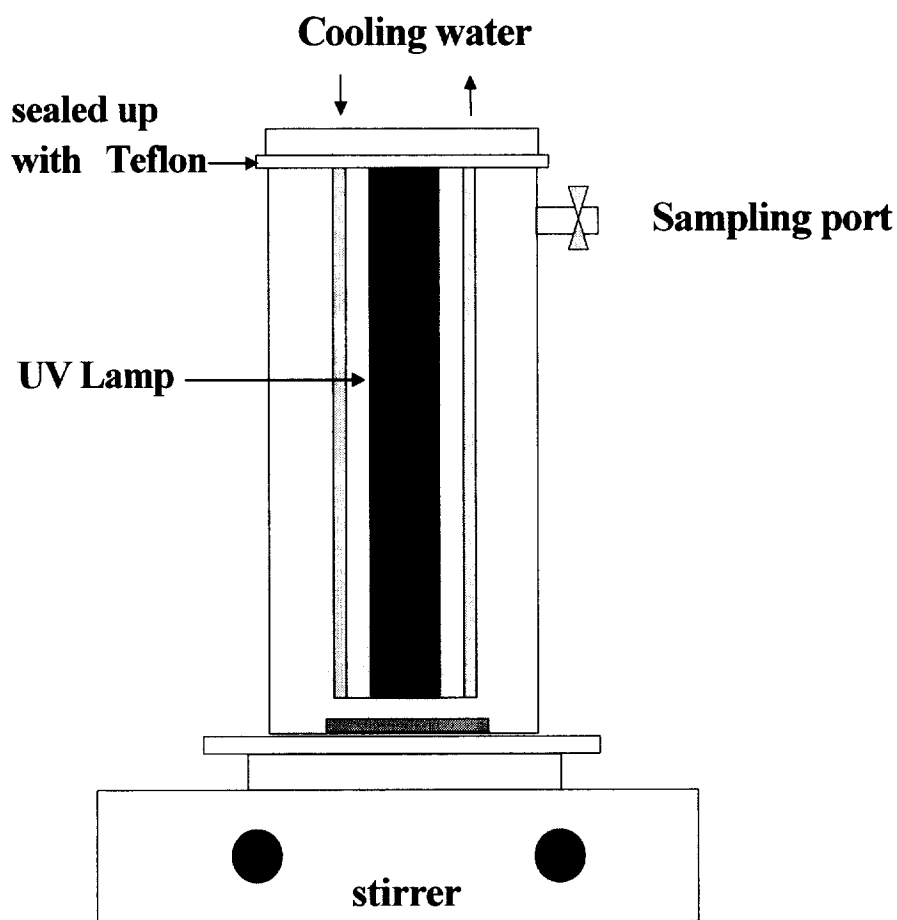


Fig. 4. Schematic of experimental setup for the photocatalytic reaction of aqueous TCE

3.3. 분석방법

benzothiophene은 1L의 순수에 0.028g을 넣어 4일 동안 교반시켜 완전히 녹인 다음 초기농도 10mg/L로 희석하여 실험에 사용하였다. dibenzothiophene은 용해도가 1.14mg/L로 매우 낮으며 물에 잘 녹지 않기 때문에 메탄올에 고농도로 녹인 다음 초기 농도가 1.14mg/L가 되도록 순수로 희석하여 실험에 사용하였다. 또한 TCE의 경우는 head space가 있을 경우 물에 녹지 않고 휘발되므로 1.12L 용기에 head space가 없도록 순수를 가득 채운 다음 5mg/L에 해당하는 TCE 원액을 micro syringe로 주입한 뒤 water bath에서 50℃에서 6시간 동안 녹여서 실험에 사용하였다.

benzothiophene 및 dibenzothiophene은 Liquid-Liquid extraction방법으로 추출하여 GC-FID로 분석하였다. 반응기에서 일정량의 샘플을 채취하여 powder를 제거하기 위해 10분간 원심분리를 시킨 다음, HCl을 이용하여 pH를 2이하로 조절한 뒤 hexane으로 추출하여 hexane층에서 2 μ l를 취해 GC에 주입하였다.

TCE는 GC-ECD를 이용하여 분석하였다. TCE 반응용액 1mL를 취해서 2mL septa vial에 주입한 뒤 vortex mixer를 이용하여 1분 30초간 격렬하게 흔들어서 액상에 있는 TCE를 기체상태로 휘발시킨 다음 vial의 head space부분에 있는 기체를 100 μ l 취해서 빠르게 GC에 주입하였다. 각 물질에 대한 분석조건은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Analytical condition of GC-FID and GC-ECD

	BT	DBT	TCE
GC-detector	FID (Flame Ionization Detector)	FID (Flame Ionization Detector)	ECD (Electron Capture Detector)
oven temperature	160℃	210℃	100℃
injection temperature	250℃	250℃	170℃
detector temperature	300℃	300℃	230℃
injection dosage	2 μ l	2 μ l	100 μ l

3.4 중간생성물 분석

3.4.1 BT(benzothiophene) / DBT(dibenzothiophene)

BT와 DBT가 광촉매에 의해 분해되는 반응경로를 알아보기 위해 광분해시 생성되는 중간생성물을 분석하였다. 분액 깔대기에 500mL의 sample용액을 넣고 1N HCl 용액으로 pH를 2이하로 조절한 다음 hexane 25mL를 주입한 뒤 5분간 5회 격렬하게 흔들어 sample안에 녹아있는 반응생성물을 hexane layer로 충분히 추출되도록 한다. hexane layer만을 따로 분리해서 질소가스를 흘려준 상태에서 hexane을 휘발시켜 최종 남은 양이 5mL가 되도록 만든다. 이렇게 제조한 sample을 GC-MS로 분석하였다. GC-MS는 SHIMADZU GC-MSD QP-5050를 사용하였다.

3.4.2 TCE(trichloroethylene)

액상 TCE의 TiO_2 광촉매에 의한 분해 중간 생성물을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. TCE 반응용액을 일정한 시간 간격으로 30mL씩 취해서 purge and trap을 이용해서 반응용액에 있는 물질들을 흡착튜브에 흡착시킨 뒤 자동 열탈착 주입장치를 이용해서 GC-MS로 주입하였다. GC-MS는 SHIMADZU GC-MSD QP-2010A를 사용하였다. 분석조건은 Table 4 에 정리해 두었다.

Table 4. Analytical condition of GC-MS

	BT	DBT	TCE
GC-MS	GCMS-QP5050 (Shimadzu)	GCMS-QP5050 (Shimadzu)	GCMS-QP2010 (Shimadzu)
column	HP-5 Length(m): 30 Diameter(mm): 0.25	HP-5 Length(m): 30 Diameter(mm): 0.25	DB-5 Length(m): 30 Diameter(mm): 0.32
oven	initial Temp(℃): 70 initial Time(min.):1.0 Temp. program 10℃/min. 130℃ 0min. 5℃/min. 170℃ 7min. 10℃/min. 260℃ 4min.	initial Temp(℃):70 initial Time(min.):1.0 Temp. program 10℃/min. 180℃ 0min. 5℃/min. 280℃ 8min.	initial Temp(℃):50 initial Time(min.):5.0 Temp. program 8℃/min. 250℃ 10min.
injection temperature	245℃	245℃	200℃
interface temperature	255℃	255℃	250℃

IV. 실험결과 및 고찰

4.1. 광촉매 특성 분석

본 연구에서 sol-gel법에 의해 제조된 광촉매의 결정 구조를 XRD(X-Ray Diffraction)를 이용해 분석하였다. Fig. 5는 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 anatase 구조는 25.5° , 38.1° , 48.2° , 53.9° , 55.4° 그리고 $62.8^\circ(2\theta)$ 에서 피크를 나타내는 반면에, rutile 구조에서는 27.4° , 36.1° , 41.2° 그리고 $54.3^\circ(2\theta)$ 에서 피크를 나타낸다고 알려져 있다.²⁷⁾ 결과에 따르면, 400°C , 1hr에서 소성한 TiO_2 powder에서는 약간의 anatase만 나타나고, 500°C , 1hr에서 좀 더 많은 anatase가 나타나는 반면에 600°C , 1hr에서는 anatase와 rutile 구조가 함께 공존해서 나타나는 것을 알 수 있다.

anatase는 rutile보다 광촉매 반응의 활성이 더 높은 것으로 연구되었는데, 이는 anatase와 rutile의 conduction band 위치의 차이와 rutile에서 전자-정공 쌍의 높은 재결합율에 의한 것으로 알려져 있다. 그리고 Sclafani and Herrmann²⁶⁾에 의하면, 수용액에서, anatase는 rutile보다 O_2^- 형태의 산소 이온을 더 많이 흡착함으로써, 전자와의 반응으로 O_2^- 라디칼을 더 많이 형성하고, 그에 따라 정공은 표면에서 OH^- 그룹과 반응하여 $\text{OH}^\cdot$ 라디칼을 더 많이 생성하게 된다고 하였다.^{26),27)} 또한 Aron Wold는 anatase구조에서 표면의 hydroxyl group이 생성되는 성질과 범위가 다르기 때문에 광활성의 차이가 존재하며, anatase의 Fermi level이 rutile보다 약 0.1eV 더 높기 때문이라고 보고하였다.²⁸⁾

본 논문에서는 anatase구조가 가장 안정적으로 나타난 500°C 에서 1hr 소성하여 제조한 TiO_2 powder를 사용하여 실험을 수행하였으며, 전이금속이 첨가된 광촉매 역시 모두 500°C 에서 1hr 소성하여 제조하였다.

제조된 촉매를 BET 방법을 이용하여 비표면적을 측정하였다. 일반적으로 졸-겔법에 의한 촉매 제조에서는 알콕시드의 농도 또는 가수분해에 사용된 물의 양과 반응 시간 등에 따라 분말 입자의 크기나 형태가 결정되는 중요한 변수가 되는 것으로 알려져 있다. Table 5에 여러 가지 촉매의 비표면적을 BET로 측정하여 나타내었다. 광촉매 실험에서는 TiO_2 표면적이 증가할수록 빛이 도달하여 표면이 활성을 펼 수 있는 범위가 넓어지므로 분해효율이 증가할 것으로 생각된다. Table 5에 의하면 전이금속의 첨가에 의해 표면적이 넓어졌음을 알 수 있다. 하지만 전이금속 첨가에 의한 분해효율이 금속의 종류와 첨가 함량에 따라 서로 다른 경향을 나타내므로 표면적은 광촉매의 분해 효율에 있어서 그다지 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

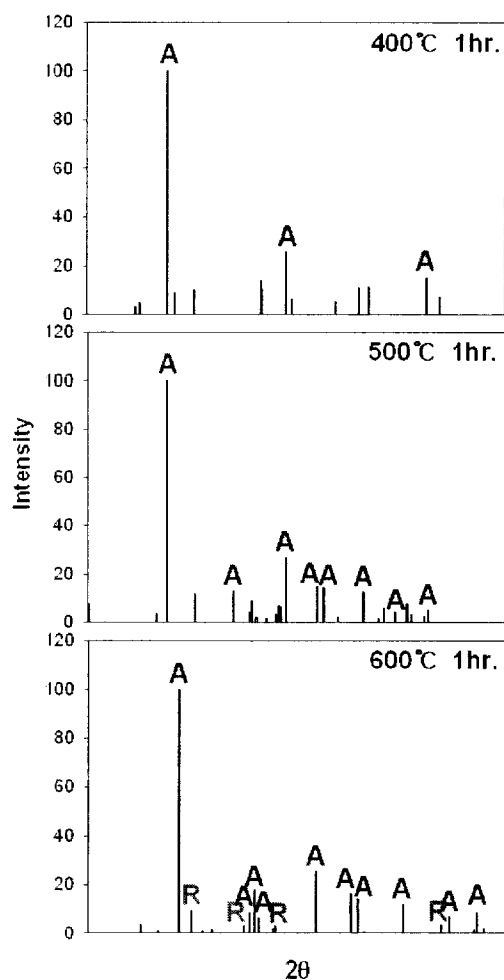


Fig. 5. Calcination temperature dependent XRD patterns of TiO_2

Table 5. BET surface area of various photocatalysts

sample	BET surface area (m^2/g)
pure TiO_2	69.14
Pt(0.5%)- TiO_2	82.35
Pt(2%)- TiO_2	73.92
Pd(0.5%)- TiO_2	92.81
Pd(2%)- TiO_2	105.62
Pd(3%)- TiO_2	108.49

4.2. 영향인자에 따른 BT 분해 특성

4.2.1. BT blank test

광촉매에 의한 분해효과를 명확하게 하기 위해서 blank test를 먼저 실시하였다 (Fig. 6). 180분 동안 magnetic stirrer를 이용해 교반만 했을 경우 초기농도의 10%만이 반응기에서 외부로 새나가는 것으로 확인되었다. 또한 UV에 의해서도 20%정도만 분해되는 것을 볼 수 있다.

4.2.2. 초기농도 변화에 따른 BT 광분해 효율

BT의 초기농도가 광분해 효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 BT의 초기농도를 변화시키고 그 외 조건은 일정하게 유지시킨 뒤 광분해 실험을 수행하였다. 비균질 광촉매 반응은 표면반응이므로 일반적으로 반도체 광촉매 반응은 Langmuir-Hinshelwood 반응식을 따른다.^{29)~32)} 반응속도(r)는 다음과 같이 기질의 농도(C), 속도상수(k), 흡착평형상수(K)의 함수로 나타낼 수 있다.

$$r = k \frac{KC}{1+KC} \quad (1)$$

기질의 농도가 낮은 경우($KC \ll 1$)에는 표면 활성자리가 완전히 점유되지 않아 반응속도는 농도에 대하여 1차가 되고, 농도가 크게 되면 ($KC \gg 1$) 표면활성자리가 완전히 점유되어 반응속도는 농도에 대해서 0차가 된다. 기상반응에 있어서도 농도 대신에 부분압력 p를 사용한 Langmuir-Hinshelwood 반응식을 따른다.

Equation(1)을 선형 변환하여 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKC_0} \quad (2)$$

여기서 C_0 는 BT의 초기농도이고, r_0 는 초기 분해속도, k는 반응속도상수, K는 흡착평형상수 이다.

실험결과를 L-H모델에 적용하기 위해 x축에 $[1/(\text{초기농도})]$, y축에 $[1/(\text{반응속도})]$ 값으로 그래프를 그려 보았다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 그래프가 직선으로 나열되는 것으로 보아 L-H모델이 적합함을 알 수 있다. 그래프에서 y절편과 기울기로부터 속도상수 k와 흡착평형상수 K값을 구한 결과, k값은 $0.00382 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$ 이고, K값은 3.204 L/mol 이다. 여기서 흡착평형상수 K값은 실험조건에 따라 달라지기 때문에 절대적인 값을 나타내지는 않고, 광촉매 반응이 흡착에 의해 일어난다는 것을 의미한다. 하지만 L-H모델이 적용된다는 것은 광촉매 산화 반응이 완전하게 촉매의 표면에 일어난다는 것을 입증하는 것으로 볼 수 있다.^{29),33),34)}

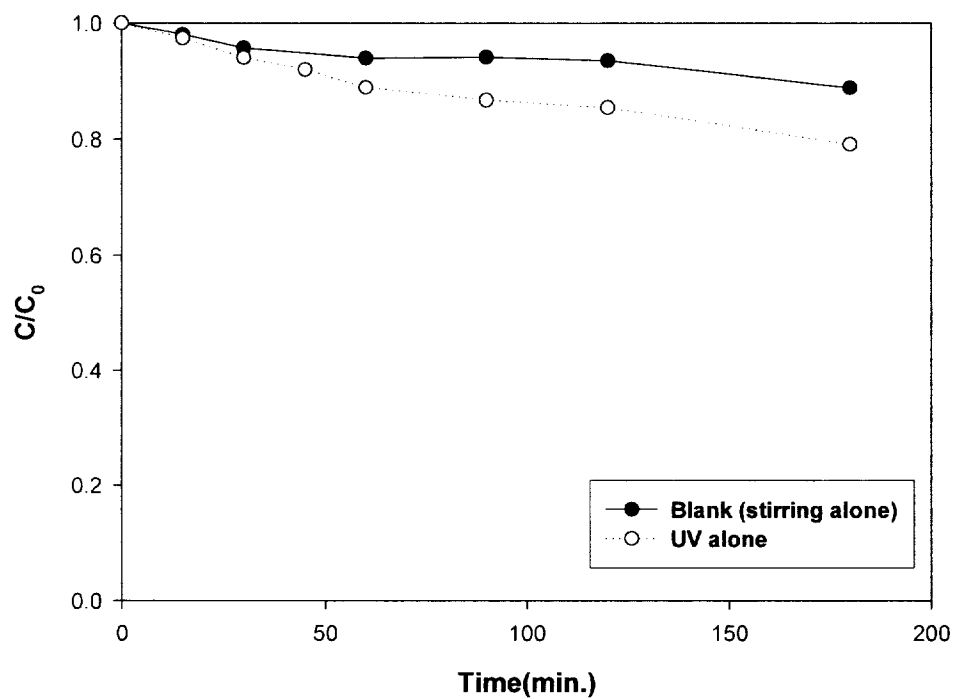


Fig. 6. Blank test of BT

Experimental condition : 10mg/L benzothiophene, without air,
 photocatalyst dosage 0.8g/L, pH 5.2,
 ionic strength 0.05M NaClO_4

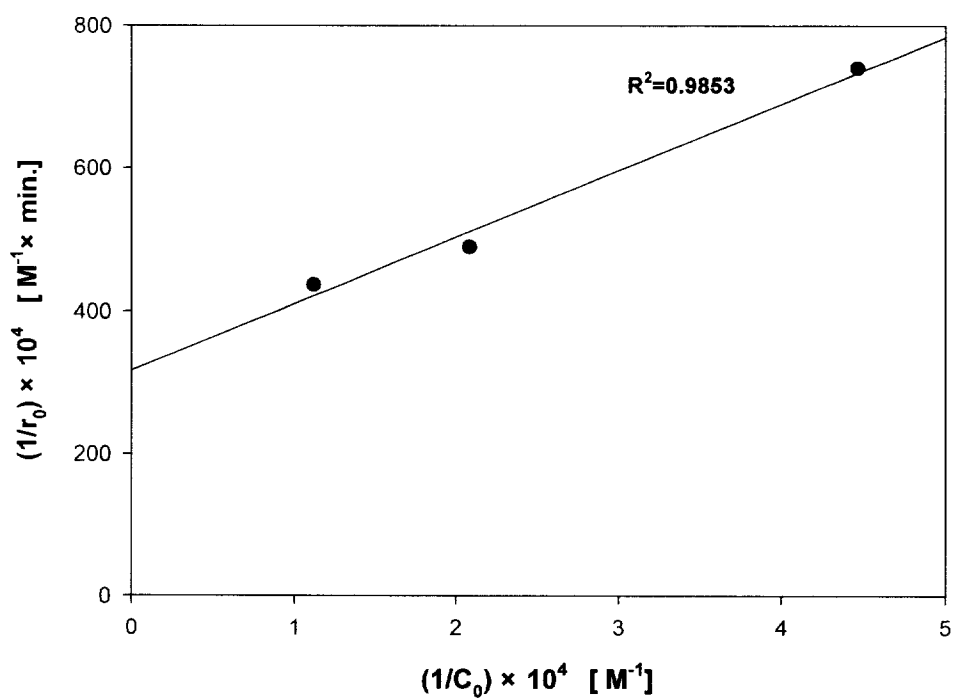


Fig. 7. The reciprocals of the initial rate vs. the reciprocals of the initial benzothiophene concentrations

Experimental condition : without air, photocatalyst dosage 0.8g/L,
pH 5.2, ionic strength 0.05M NaClO₄

4.2.3 H₂O₂ 주입량에 따른 BT 광분해 효율

본 실험에서는 BT가 air주입에 의해 유발되는 점을 고려해 air를 주입하지 않고 H₂O₂를 사용하여 H₂O₂주입량이 광촉매 반응효율에 미치는 영향을 알아보았다. Fig. 8 에서 보는 바와 같이 H₂O₂의 주입으로 BT분해효율이 증가하였으며 최적주입량은 0.05M임을 알 수 있었다. H₂O₂는 수중에서 350nm 이하의 UV 에너지에 의해 분해되어 $\cdot\text{OH}$ 을 생성하거나, TiO₂표면에서 전이된 전자와 반응하여 $\cdot\text{OH}$ 을 생성한다. 따라서 광촉매 반응에서 산화제로 H₂O₂를 이용할 경우 높은 분해효율을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.^{(35),(36)}



하지만 반응식 (5), (6)과같이 일정량 이상으로 H₂O₂가 주입될 경우 H₂O₂가 $\cdot\text{OH}$ 을 소모시키기 때문에 최적의 주입량을 초과할 경우 오히려 반응효율이 감소하게 된다.

4.2.4. 전이금속이 첨가된 TiO₂ powder를 이용한 BT 광분해 효율

일반적으로 TiO₂의 광촉매 성능을 증가시키기 위한 시도로 전자와 정공의 재결합을 막기 위해 electron scavenger로 전이금속을 powder에 첨가하여 촉매를 개질한다. UV에 의해 TiO₂표면에서 전자와 정공이 분리되면 매우 불안정한 상태인 정공이 직접 유기물을 분해하거나 수용액에서 OH라디칼을 생성하여 라디칼에 의해 유기물이 분해되기도 한다. 하지만 전자-정공의 재결합이 nanoseconds안에 재빨리 일어나기 때문에 광분해 효율이 낮아지게 된다. 이러한 재결합을 방지함으로써 촉매효율을 증가시킬 수 있는데, 그 방법 중 하나가 광촉매에 전이금속을 첨가하는 것이다. 전이금속을 첨가하게 되면 금속은 광촉매 표면에 미세한 크기로 달라붙은 뒤 광촉매 표면에서 금속 cluster를 형성한다. 형성된 금속 cluster는 conduction band에서 여기된 전자를 trap함으로써 전자와 정공의 재결합을 감소시킨다. 따라서 전자와 재결합하지 않은 정공이 유기물 분해가 직접적으로 일어나는 TiO₂ 표면으로 자유롭게 이동하여 확산됨으로써 더 많은 유기물을 분해할 수 있게 된다.

Fig. 9는 TiO₂ powder를 제조할 때 다양한 전이금속(Nd, Pd, Pt)을 일정한 중량비로 첨가하여 제조한 광촉매를 이용한 BT분해 실험 결과이다. 각 전이금속의 첨가량은 금속 이온의 분자량과 순수한 TiO₂ powder를 기준으로 하여 계산하였으며 0.5% 중량비로 제조하여 사용하였다. 그래프에서 보는 바와 같이 Pt가 첨가된 광촉매의 경우는 반응속도 상수(k)가 0.013으로 순수 TiO₂의 k값(0.0117)에 비해 크게 나

타나 반응효율이 증가하였음을 알 수 있지만, Pd와 Nd가 첨가된 경우에는 각각 0.003, 0.0108로 오히려 더 낮은 k값을 갖는다. 이렇게 각 전이금속에 따라 다른 분해효율을 나타내는 것은 각 전이금속의 고유 특성에 기인한 것으로 추측할 수 있다.

4.2.5. 전이금속 첨가 함량에 따른 BT 광분해 효율

앞서서 전이금속 첨가에 의한 광분해 효율의 영향을 알아보았다. 이번에는 각 전이금속 종류에 따라 TiO_2 에 첨가되는 함량을 달리하여 광분해 효율에 미치는 영향을 알아보았다(Fig. 10). Pd와 Nd의 경우에는 첨가함량이 증가하더라도 순수 TiO_2 보다 낮은 분해효율을 보였다. 또한 Pt의 경우 첨가함량이 0.5%에서 2%로 증가할 경우 반응속도 상수(k)값이 0.013에서 0.0128로 큰 차이는 아니지만 분해효율이 오히려 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것으로 보아 금속의 최적 첨가함량이 존재함을 알 수 있으며, 오히려 과량으로 첨가되었을 경우 TiO_2 에서 재결합 site로 작용함을 알 수 있다. 그 이유는 trap site의 평균거리가 TiO_2 표면의 금속cluster가 증가함으로 인해 감소하였기 때문이다.³⁷⁾ 또한 Sakthivel, S. et al.은 과량의 금속 cluster가 광촉매 표면의 활성site를 덮어버리기 때문에 광분해 효율이 감소한다고 제안하였다.³⁸⁾

결과적으로 전이금속 첨가에 의한 BT분해 효율은 Pt(0.5%)- TiO_2 광촉매를 사용하였을 경우에 가장 뛰어남을 알 수 있다.

4.2.6. 초기 pH에 의한 BT 광분해 효율

pH 변화에 의한 분해 효율을 비교해 보기 위한 실험을 수행하였다. pH값은 HCl과 NaOH를 이용하여 조절하였다. Fig. 11은 pH가 3에서 11까지 변화할 때 반응속도상수의 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프에서 보는 바와 같이 pH가 9일 때 가장 높은 값을 갖는다. 서로 다른 pH 값에서 촉매표면과 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 화학종들 간의 흡착특성이 달라질 수 있으며, 이것은 반응속도와 반응중간생성물의 발생에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 또한 pH가 증가할수록 TiO_2 표면에 OH^- 이온의 수가 증가하게 되고, 증가한 OH^- 이온은 전자를 trap함으로써 반응에 참여할 수 있는 OH라디칼이 증가하게 되어 반응속도가 증가하게 된다.³⁹⁾ 하지만 pH11에서는 다시 반응속도상수가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 과량의 OH^- 이온이 생성되어 오히려 유기물질의 광분해를 방해하는 것으로 해석할 수 있다.⁴⁰⁾

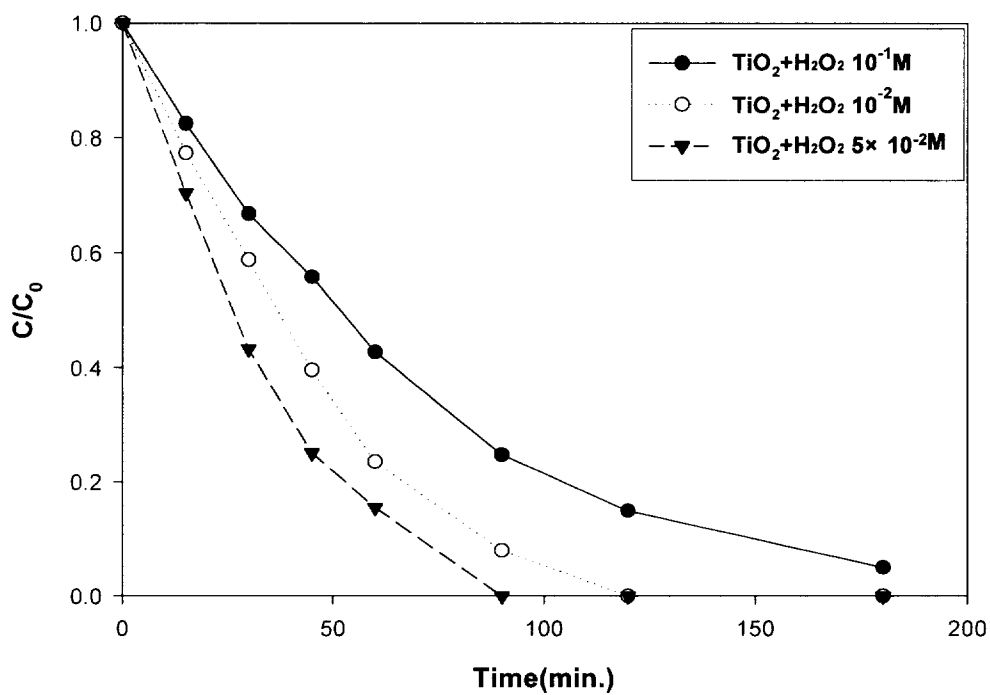


Fig. 8. Decomposition of BT at various H_2O_2 concentration with TiO_2
 Experimental condition : 10mg/L benzothiophene, without air,
 photocatalyst dosage 0.8g/L, pH 5.2,
 ionic strength 0.05M NaClO_4

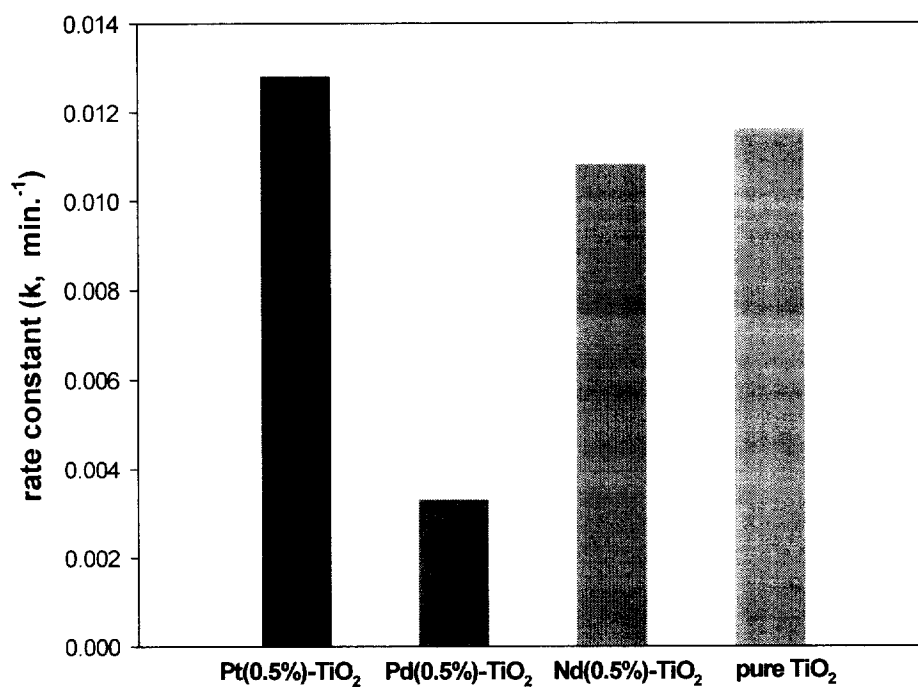


Fig. 9. The rate constant of BT decomposition by TiO₂ with various transition metals

Experimental condition : 10mg/L benzothiophene, without air, photocatalyst dosage 0.8g/L, pH 5.2, ionic strength 0.05M NaClO₄

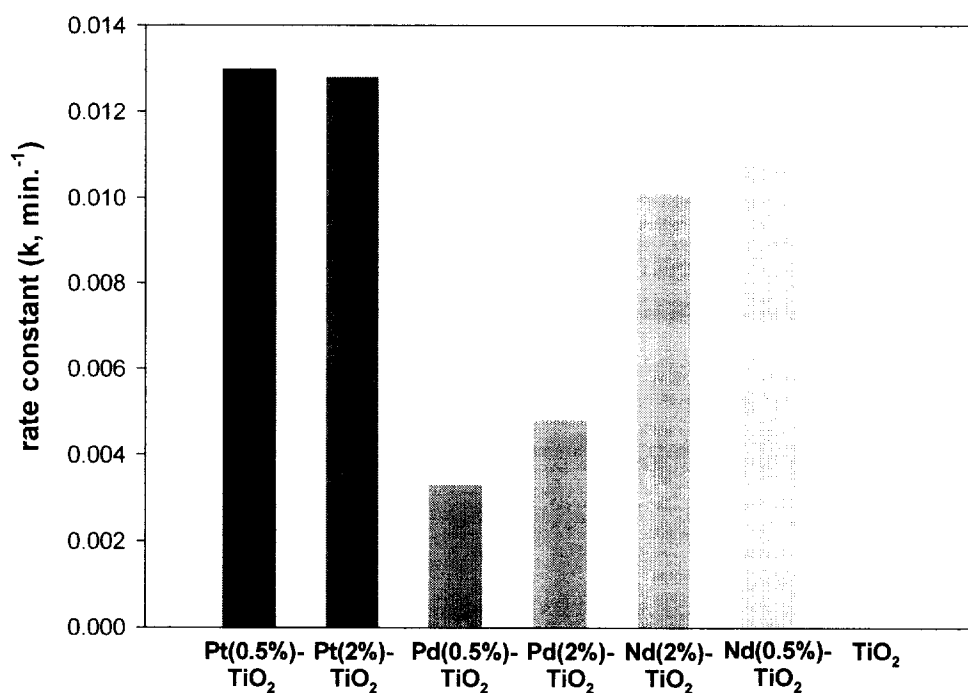


Fig.10. The rate constant of BT decomposition by various transition metal contents onto TiO₂

Experimental condition : 10mg/L benzothiophene, without air,
 photocatalyst dosage 0.8g/L, pH 5.2,
 ionic strength 0.05M NaClO₄

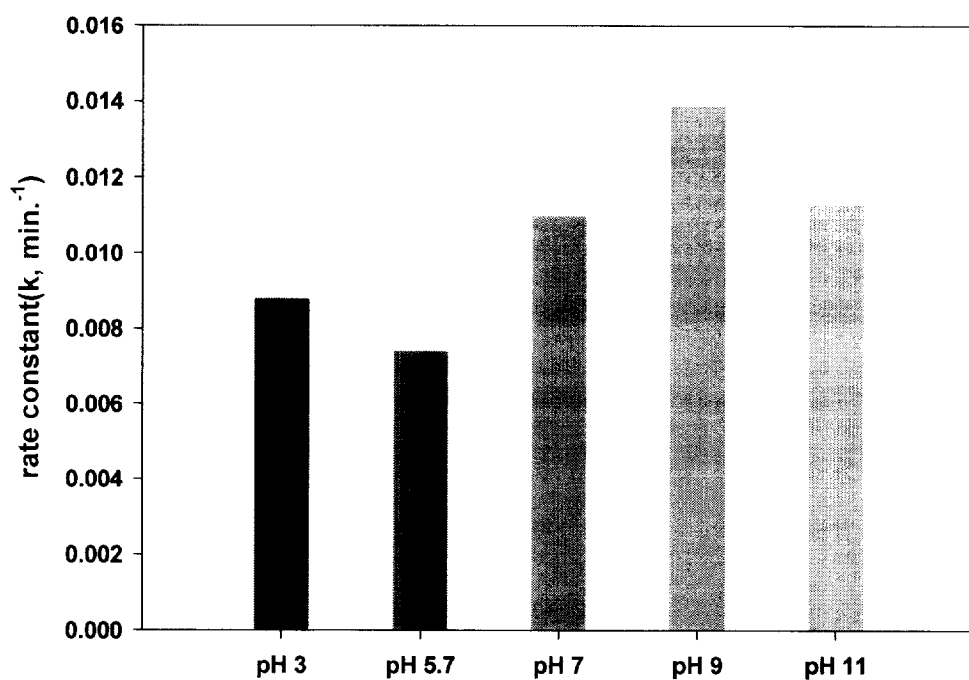


Fig. 11. Effect of initial pH on photodegradation of BT
Experimental condition : 10mg/L benzothioophene, without air,
photocatalyst dosage 0.8g/L, ionic
strength 0.05M NaClO₄

4.3. 영향인자에 따른 DBT 분해 특성

4.3.1. DBT blank test

BT분해 실험과 마찬가지로 광촉매에 의한 분해 효율을 명확히 제시하기 위한 blank test를 실시하였으며 그 결과는 Fig. 12와 같다. 광촉매를 주입하지 않고 UV 조사도 없이 stirring에 의한 휘발은 초기농도의 약 6%정도였으며, 광촉매 주입 없이 UV만 조사하였을 경우 10%정도 분해되었다. BT의 경우 UV조사에 의해 20%정도가 분해된 것과 비교해 볼 때, DBT가 BT에 비해 광 조사에 더욱 안정함을 알 수 있다.

4.3.2. H₂O₂ 주입량에 따른 DBT 광분해 효율

air 주입 없이 광분해 실험을 수행하였으며, 산화제로 산소 대신 H₂O₂를 주입하였을 경우의 분해효율을 살펴보았다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 H₂O₂ 주입량이 0.01M에서 0.1M까지 증가할수록 분해 효율이 점차 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 BT분해 실험에 있어서 H₂O₂ 주입량이 일정량(0.5M) 이상으로 증가하면 오히려 분해 효율이 감소했던 것과는 다른 경향을 나타냄을 알 수 있다. 그러므로 이 실험 결과로 볼 때, H₂O₂가 산화제 역할을 하거나 전자 trap역할을 하여 광촉매 활성을 증가시켰다고 완전히 확신할 수는 없다. 일정량 이상의 H₂O₂ 주입은 $\cdot\text{OH}$ 의 scavenger로 작용함은 이미 위에서 설명한 바 있다. 따라서 그 이유를 추측해 보기 위해 광원의 유무에 따른 효율을 알아보았다. Fig.14는 TiO₂와 과산화수소 0.1M을 주입한 뒤 UV를 조사했을 경우와 그렇지 않은 경우를 비교한 그래프이다. 분해효율의 차이가 약 15%정도로 미약함을 알 수 있다. TiO₂는 UV조사가 없이는 외부광을 차단했으므로 $\cdot\text{OH}$ 을 생성할 수 없다. 또한 H₂O₂ 역시 350nm 이하의 UV 에너지에 의해 분해되어 $\cdot\text{OH}$ 을 생성하거나, TiO₂표면에서 전이된 전자와 반응하여 $\cdot\text{OH}$ 을 생성하기 때문에 H₂O₂에 의한 $\cdot\text{OH}$ 의 생성도 기대할 수 없다. 이런 점으로 미루어 볼 때, DBT는 OH라디칼에 의한 분해가 아닌 H₂O₂의 이온화에 의해 직접적인 산화가 일어났다고 추측할 수 있다.⁴¹⁾ 또한 방향족 유기화 탄화수소는 분자량, 즉 벤젠링의 수가 증가할수록 소수성이 커지기 때문에 용해도가 낮아지며, 수용액에서 더욱 안정하게 된다. 그러므로 유사한 화학구조를 가짐에도 불구하고 BT와 다른 분해경향이 나타나게 되는 것으로 추측할 수 있다.

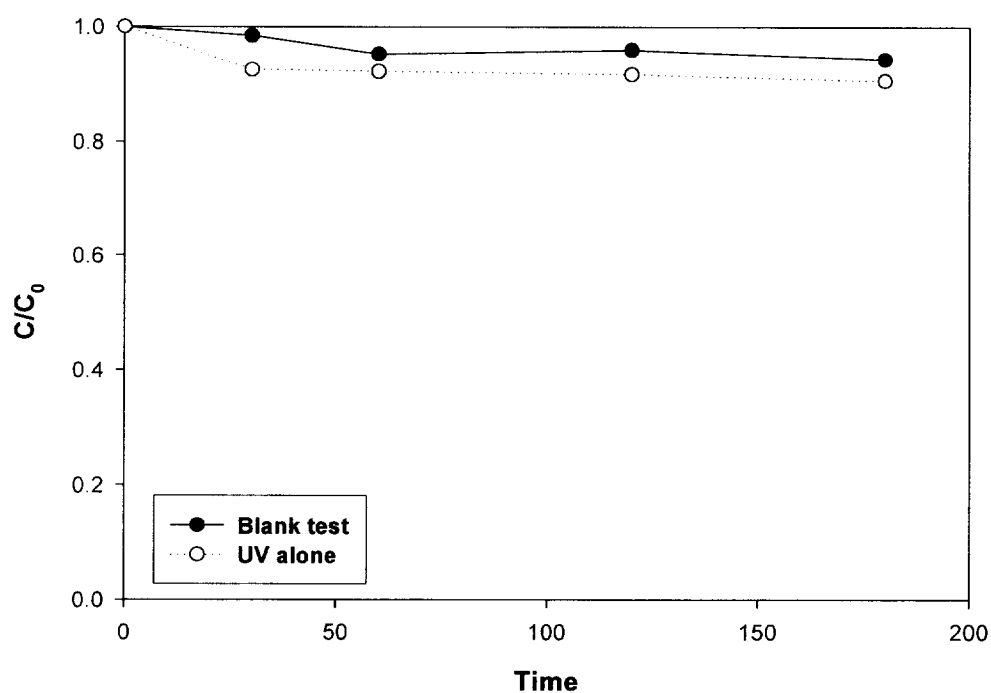


Fig. 12. Blank test of dibenzothiophene

Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, without air,
photocatalyst dosage 0.8g/L, pH 5.2,
ionic strength 0.05M NaClO₄

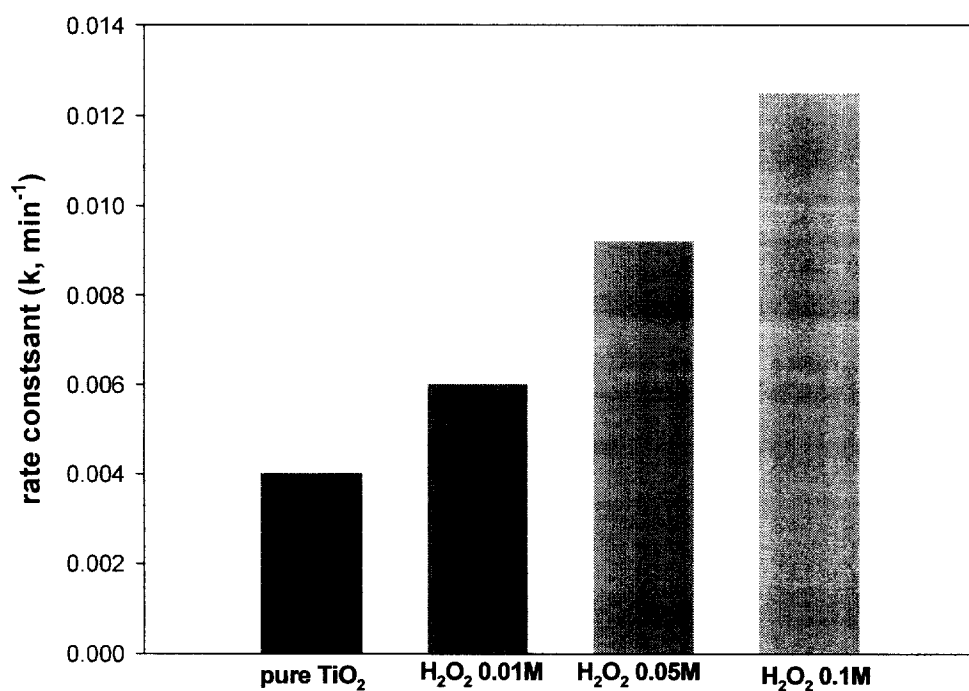


Fig. 13. Decomposition of DBT at various H_2O_2 concentration with TiO_2

Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, without air, photocatalyst dosage 0.8g/L, pH 5.2, ionic strength 0.05M NaClO_4

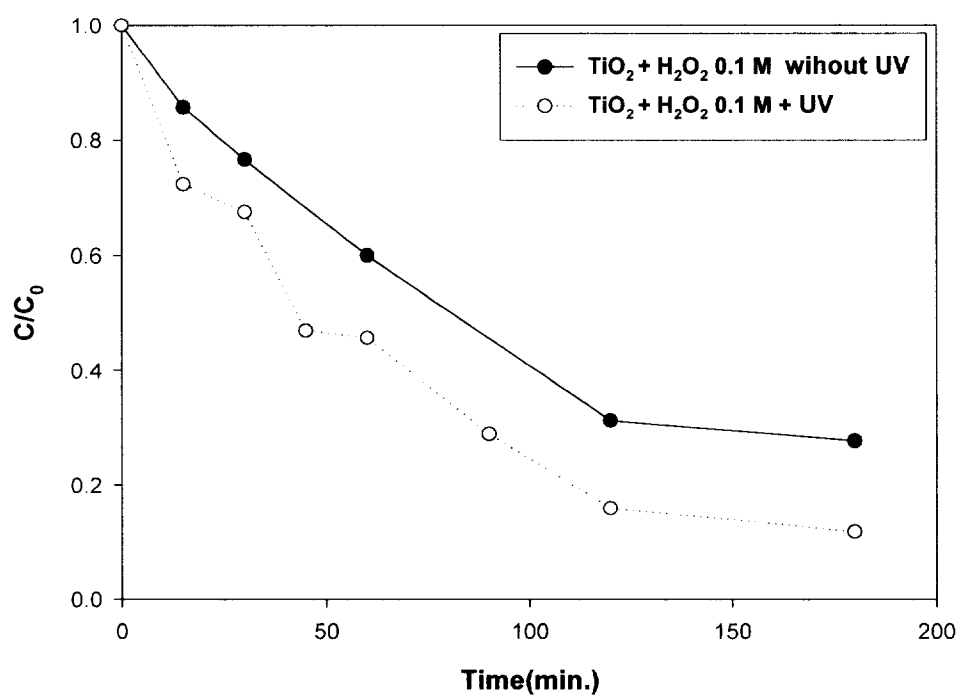


Fig. 14. Decomposition of DBT at 0.1M H_2O_2 with TiO_2 and UV irradiation

Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, without air,
 photocatalyst dosage 0.8g/L, pH 5.2,
 ionic strength 0.05M $NaClO_4$

4.3.3. 전이금속이 첨가된 TiO_2 powder를 이용한 DBT 광분해 효율

전이금속이 첨가된 TiO_2 를 이용한 DBT 분해 특성을 살펴보았다. 우선 BT의 경우 순수 TiO_2 에 의한 반응속도상수가 0.0117이고, 180분 동안 약 80%가 분해된 것에 비해 DBT는 순수 TiO_2 의 반응속도상수가 0.004이고, 동일한 시간동안 55%만 분해되었다. 이런 결과로 볼 때 DBT는 BT에 비해 광촉매에 의한 분해에 더 안정함을 알 수 있다.

Fig. 15는 TiO_2 powder를 제조할 때 다양한 전이금속(Nd, Pd, Pt)을 일정한 중량 비로 첨가하여 제조한 광촉매를 이용한 DBT분해 실험 결과이다. 금속함량은 2%로 일정하게 유지하여 비교하였다. Pt와 Pd가 첨가된 광촉매의 경우는 분해효율이 증가하였고, Nd의 경우는 분해효율이 감소하였다. BT분해 실험과 비교해 볼 때, Pd는 BT 분해실험에서는 효율이 저하되었으나, DBT분해에 있어서 반응효율이 증가하였다. 이 결과로 미루어 볼 때 전이금속 첨가에 의한 광촉매 활성의 증가 여부는 대상 물질과 전이금속의 종류에 따라 다른 결과를 나타낼 수 있다.

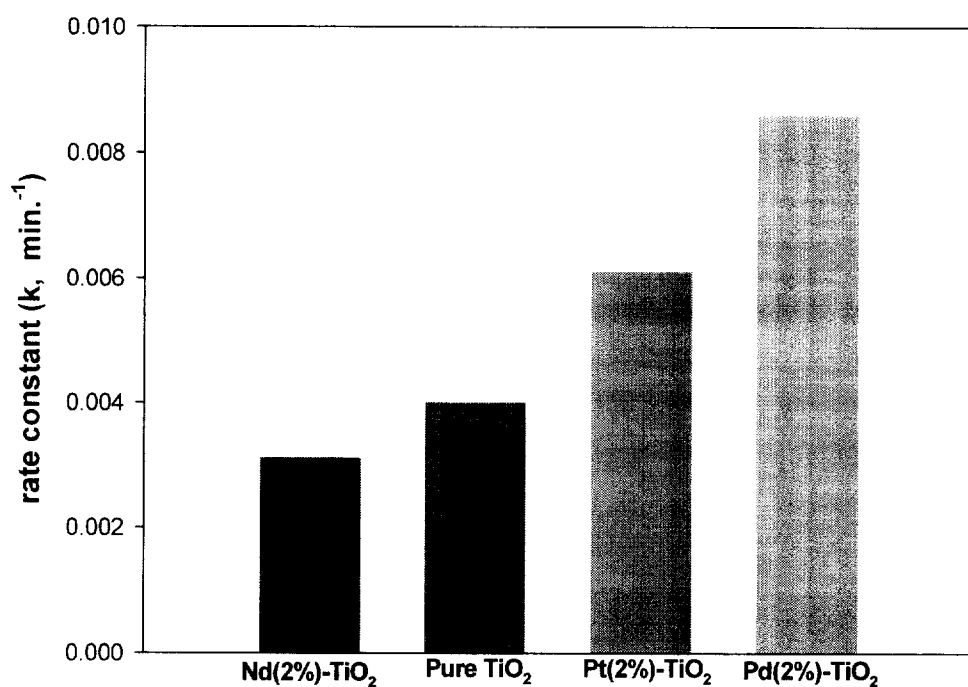


Fig. 15. The rate constant of DBT decomposition by TiO₂ with various transition metals

Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, without air,
photocatalyst dosage 0.8g/L, ionic strength
0.05M NaClO₄

4.3.4. 전이금속 첨가 함량에 따른 DBT 광분해 효율

각 전이금속의 첨가함량을 달리하여 광분해 활성에 미치는 영향을 알아보았다. 반응 효율이 순수 TiO_2 보다 높았던 Pd와 Pt의 첨가함량을 달리하여 실험하였으며 실험 결과는 Fig. 16에 나타내었다. Pd의 경우 0.5, 2, 3%까지 금속함량이 증가할 때, 각각의 반응속도 상수(k)가 0.0044, 0.0086, 0.008로 금속함량의 증가에 따라 효율이 증가하다가 3%에서는 오히려 감소하였다. 또한 Pt의 경우에는 0.5%의 경우 k값이 0.0062이고, 2%일 때 0.0061로 금속함량이 일정량 이상으로 증가할 때 오히려 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

DBT분해 실험에 있어서 금속 첨가량에 따른 광분해 활성은 Pd첨가 powder의 경우 2%가 최적 함량이며, Pt의 경우는 0.5%가 최적 첨가량으로 나타났다.

결과적으로 볼 때 전이금속 첨가에 의한 DBT의 광분해에 있어서는 Pd(2%)- TiO_2 에 의해 가장 효과적으로 분해됨을 알 수 있다.

4.3.5. 초기 pH에 의한 DBT 광분해 효율

DBT분해에 있어서 초기 pH의 영향을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. Fig. 17에서 보는 바와 같이 강한 산성 영역과 염기성 영역을 제외한 pH 5~7에서 비교적 높은 분해효율을 나타냈다. 이런 경향이 나타나는 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. pH7 이상에서는 용액 중의 OH^- 가 풍부하더라도 TiO_2 표면자체가 음전하를 띠어 용액 중의 OH^- 가 TiO_2 표면에 흡착하기가 어려워지고 pH의 증가에 따라 생성되는 정공의 산화력도 감소하여 TiO_2 표면에서 $\cdot\text{OH}$ 의 생성이 줄어들기 때문에 효율이 낮아진다. 또한 pH 7이하에서는 TiO_2 표면이 양전하를 띠어 용액으로부터 OH^- 를 많이 흡착시킬 수 있고 pH 감소에 따른 정공의 산화력이 증가하여 TiO_2 표면으로부터 $\cdot\text{OH}$ 를 많이 흡착시킬 수 있으나 산성에서는 용액중의 OH^- 양은 줄어들기 때문에 촉매 표면에서 활성화되는 $\cdot\text{OH}$ 의 양이 일정하게 되기 때문이며, pH가 3이하인 강한 산성에서는 $\cdot\text{OH}$ 가 감소하여 분해효율이 더욱 낮아진다.

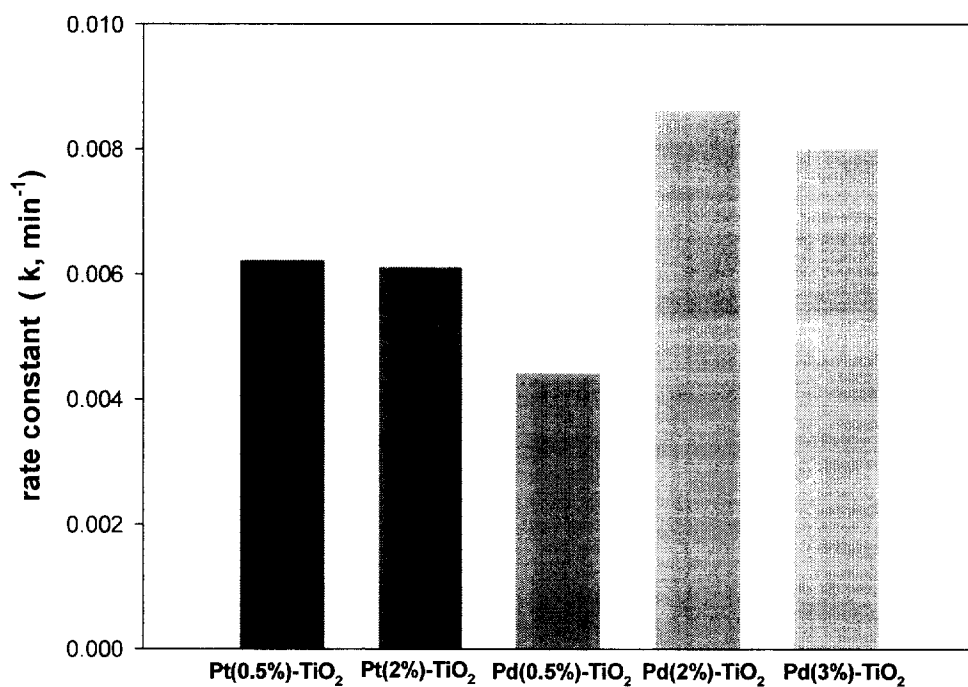


Fig. 16. The rate constant of DBT decomposition by various transition metal contents onto TiO₂

Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, without air,
 photocatalyst dosage 0.8g/L, ionic strength
 0.05M NaClO₄

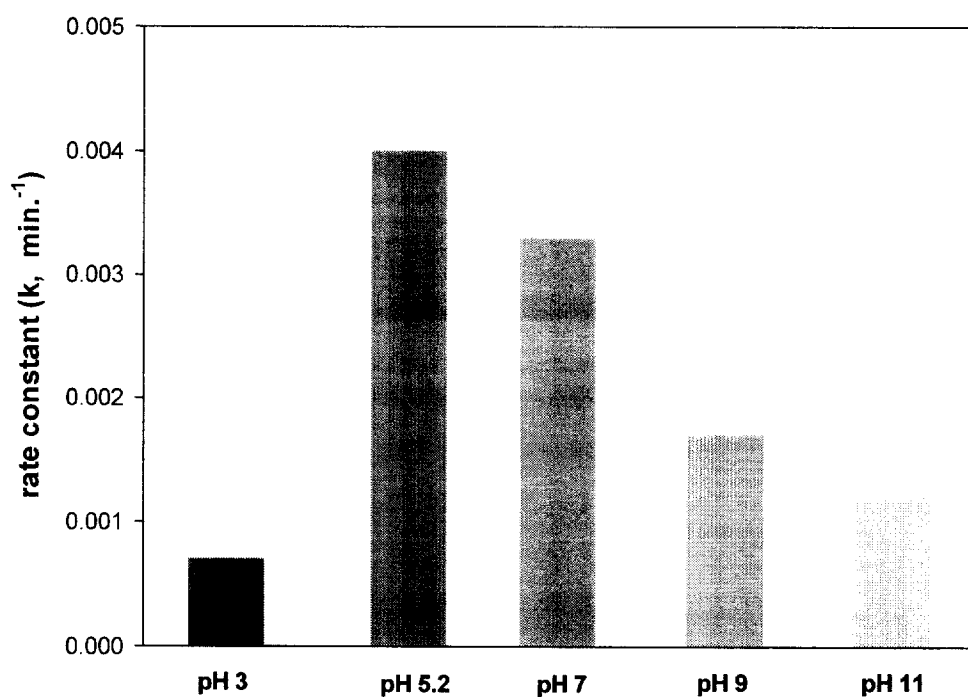


Fig. 17. Effect of initial pH on photodegradation of DBT

Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, without air,
photocatalyst dosage 0.8g/L, ionic strength
0.05M NaClO₄

4.4. 영향인자에 따른 액상 TCE 광분해 특성

4.4.1. TCE blank test

교반에 의한 TCE 휘발 정도를 먼저 파악하기 위해 blank test를 실시하였다. 또한 UV만 조사하였을 경우에 분해경향도 함께 알아보았다. Fig.18에서 보는 바와 같이 본 실험에서 교반에 의한 영향은 120분간 6%정도만 휘발되는 것으로 확인되었고, UV에 의해서도 역시 약 8% 정도만 분해되는 것으로 나타났다.

4.4.2. TiO_2 주입량에 따른 TCE 광분해 효율

Fig. 19는 최적 광촉매 주입량을 알아보기 위한 실험결과이다. 광촉매 주입량이 증가할수록 분해효율이 증가하다가 1.6g/L 이상에서는 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 광촉매 반응에서의 초기 활성은 일정한 정도까지는 촉매량에 비례하고, 그 이상의 촉매량에서는 더 이상 증가하지 않는다. 일반적인 비균질 촉매 반응에서는 표면적이 클수록 반응속도가 증가하나 광촉매의 경우는 빛에 조사되는 표면적만이 활성을 보이므로 대개의 광촉매 반응의 경우 표면적의 크기에 의해서가 아니라 조사된 빛의 양에 의해서 반응속도가 결정된다. 따라서 광촉매의 양이 조사된 빛의 양에 비해 많을 경우 촉매량의 증가는 반응속도를 증가시키지 않는다. 또한 촉매입자 농도가 높아지면 산란되는 빛의 양도 증가하여 빛이 효율적으로 흡수되는 것을 방해한다.^{42)~44)}

4.4.3. TCE 초기농도 변화에 따른 분해 효율

TiO_2 주입량을 1.2g/L 로 일정하게 유지하고 TCE 초기농도를 달리하여 분해효율에 미치는 영향을 알아보았다. TCE는 BT, DBT와는 달리 광촉매에 의해 빠르게 분해되어 반응 60분만에 거의 100% 제거되는 것으로 나타났다.

TCE는 에틸렌에서 3개의 수소가 염소로 치환된 구조를 하고 있다. 에틸렌과 같이 탄소이중결합을 갖는 화합물은 한 개의 σ 결합과 한 개의 π 결합으로 되어 있다. π 결합은 σ 결합보다 반응성이 크다. 즉, π 결합이 많을수록 분자의 결합은 강해지지만 이와 동시에 반응성이 큰 π 결합으로 인해 반응성도 커지게 된다. 따라서 TCE의 π 결합이 광촉매 표면에서 생성된 정공에 의해 쉽게 깨어지면서 TCE가 훨씬 더 빠르게 분해된다고 추측할 수 있다. 이와 마찬가지로 Jun등⁴⁵⁾은 분자량이 낮거나 보다 화학결합에너지가 작은 분자구조를 갖는 물질일수록 보다 낮은 광에너지에 의해 쉽게 광산화가 일어날 수 있다고 보고하였다.

TCE도 BT와 마찬가지로 Langmuir-Hinshelwood 모델을 적용할 수 있는지 알아보았다. Fig. 20은 위에서 언급했던 반응식(2)를 토대로 x축에 $[1/(\text{초기농도})]$, y축에 $[1/(\text{반응속도})]$ 값으로 한 그래프를 나타낸 것이다.

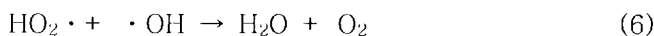
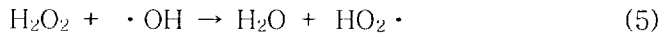
$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK C_0} \quad (2)$$

여기서 C_0 는 TCE의 초기농도이고, r_0 는 초기 분해속도, k 는 반응속도상수, K 는 흡착평형상수 이다.

Fig. 20에서 보는 바와 같이 R^2 값이 0.9903으로 그래프가 직선으로 나열되는 것으로 보아 L-H모델이 적합함을 알 수 있다. 그래프에서 y절편과 기울기로부터 속도상수 k 와 흡착평형상수 K 값을 구한 결과, k 값은 0.061×10^{-4} mol/(L · min) 이고, K 값은 1.31×10^4 L/mol임을 알 수 있다.

4.4.4. H₂O₂ 주입량에 따른 TCE 광분해 효율

TCE의 광촉매 분해에 있어서 산화제로 과산화수소를 주입하였을 경우 분해특성을 살펴보았다. BT의 경우와는 달리 Fig. 21에서 보는 바와 같이 TCE의 광분해 실험에서는 H₂O₂의 주입에 의한 분해효율의 변화가 거의 없다. Tanaka등⁴⁶⁾은 TiO₂를 현탁시킨 반응기에서 TCE를 분해시키는 실험에서 H₂O₂를 첨가할 경우 반응속도가 6~7배 증가한다고 보고하였다. 반면에 Chun⁴⁷⁾등은 유리관에 TiO₂를 코팅시켜 TCE를 제거할 때 H₂O₂에 UV가 조사되어 생성되는 산소가 TiO₂ 표면에 부착되어 TCE의 흡착을 방해함으로써 제거효율이 오히려 저하된다는 상반된 주장을 하였다. 본 연구에서는 H₂O₂주입에 따른 제거효율의 큰 변화를 확인할 수 없었으며 Kang등의 연구와 일치한다. 또한 Fig. 21에서 H₂O₂의 첨가에 의해 반응초기 20분 동안의 TCE제거에 영향을 미친 것으로 해석할 수 있으며 이는 주입된 H₂O₂가 UV에 의해 ·OH로 분해되어 일시적인 ·OH 증가에 의한 것으로 추측할 수 있다. 그리고 주입된 H₂O₂의 농도가 높을수록 반응 초기 20분간의 반응속도도 증가하다가 일정농도 이상에서는 오히려 감소함을 알 수 있다. 이것은 위에서 언급된 반응식 (5), (6)과 같이 일정량 이상으로 H₂O₂가 주입될 경우 H₂O₂가 ·OH를 소모시키기 때문에 최적의 주입량을 초과할 경우 오히려 반응효율이 감소하게 되기 때문이다.



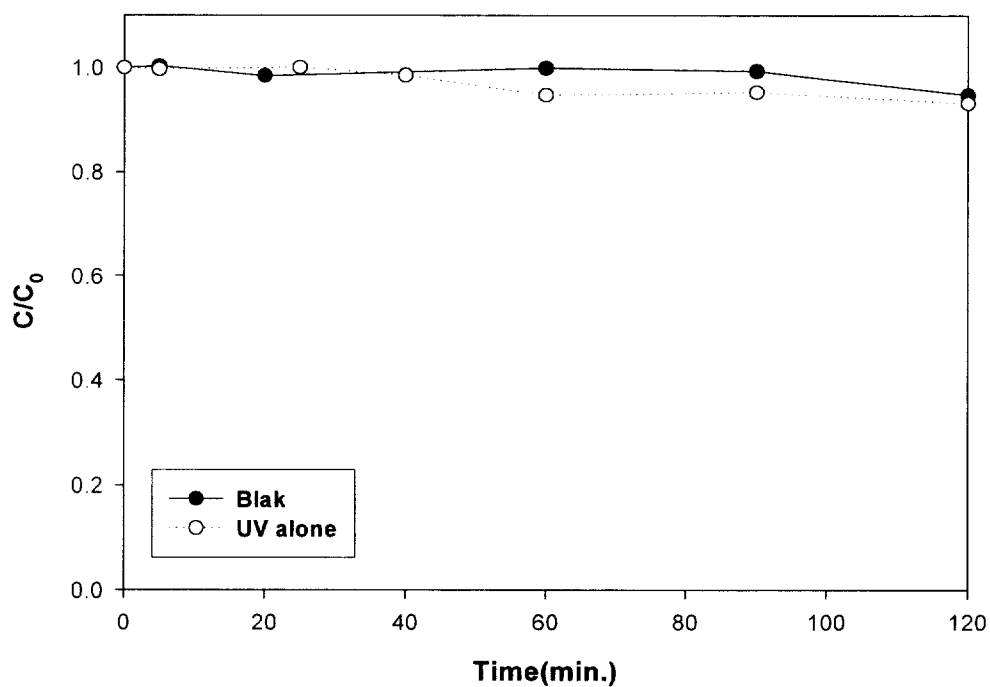


Fig. 18. Blank test of TCE

Experimental condition : 5mg/L TCE, without air, ionic strength
0.05M NaClO_4 , pH 5.2

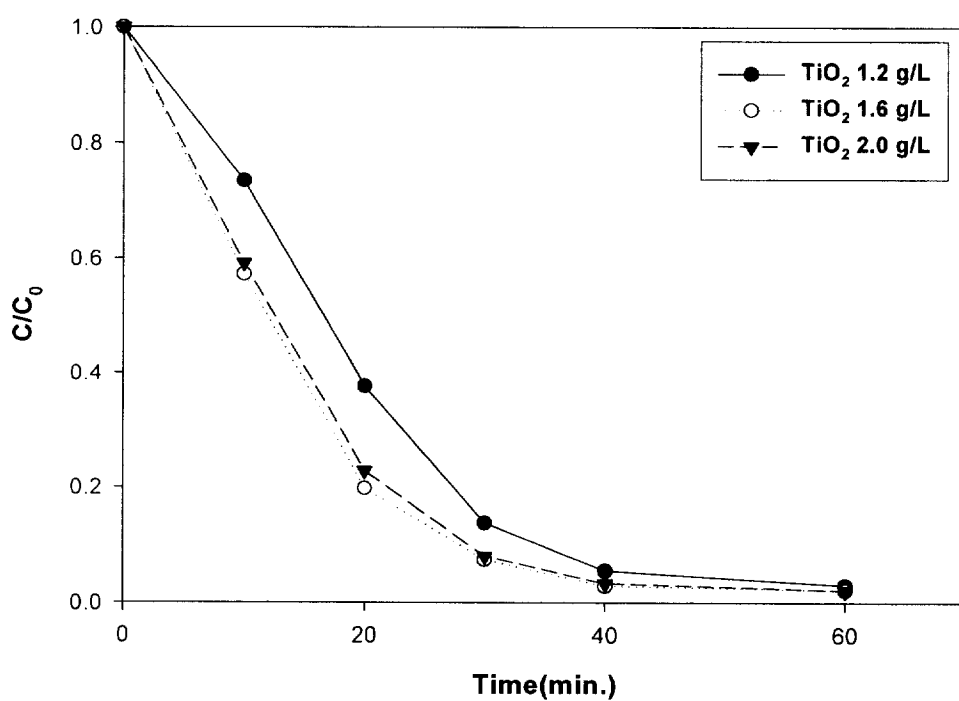


Fig. 19. Effect of TCE degradation on various photocatalyst dosage
 Experimental condition : 5mg/L TCE, without air, ionic strength
 0.05M NaClO₄, pH 5.2

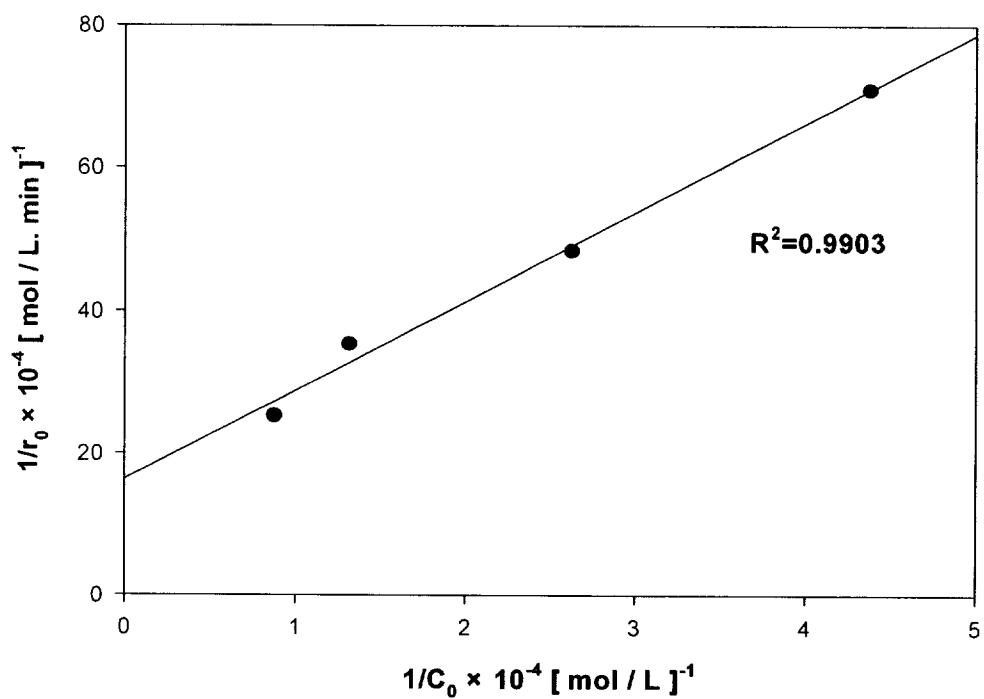


Fig. 20. The reciprocals of the initial rate vs. the reciprocals of the initial trichloroethylene concentrations
 Experimental condition : without air, photocatalyst dosage 1.2g/L,
 ionic strength 0.05M NaClO₄, pH 5.2

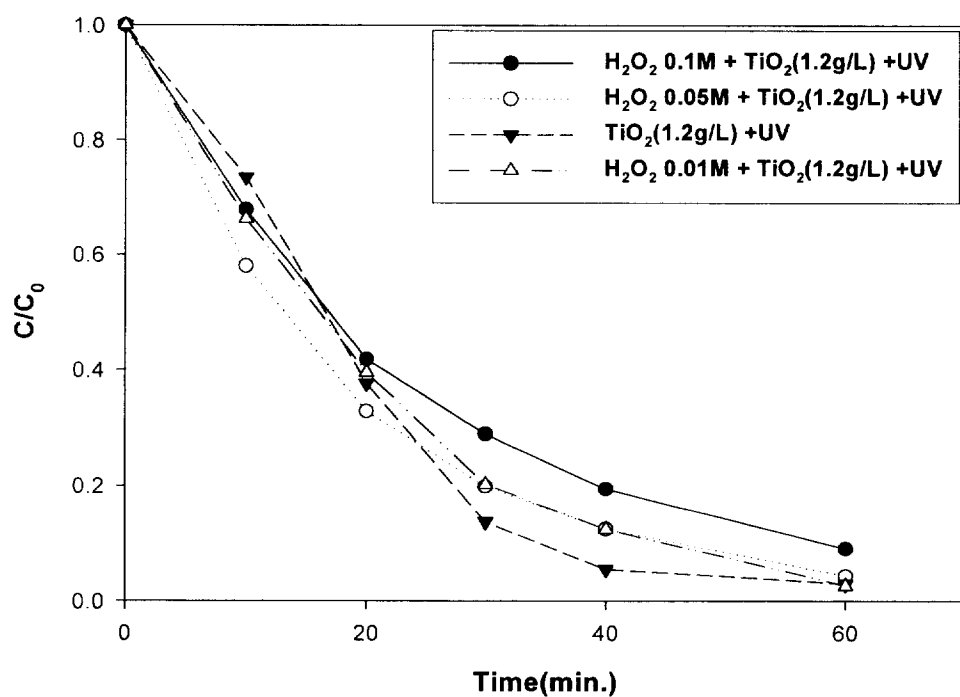


Fig. 21. Decomposition of TCE at various H_2O_2 concentrations with TiO_2
 Experimental condition : 5mg/L TCE, without air, photocatalyst dosage
 1.2g/L, ionic strength 0.05M NaClO_4 , pH 5.2

4.4.5. 전이금속이 첨가된 TiO_2 powder를 이용한 TCE 광분해 효율

BT 와 DBT 분해 실험에 사용한 것과 동일한 전이금속 첨가 광촉매를 이용해 분해 실험을 수행하였다. Fig. 22에서 보는 바와 같이 예상했던 것과 달리 순수 TiO_2 powder보다 오히려 더 낮은 분해효율을 보였다. 또한 PASHs 화합물의 분해 결과와는 달리 Nd-TiO_2 가 다른 전이금속 첨가 광촉매 보다 오히려 더 높은 분해효율을 나타냈는데, 이는 다른 전이금속이 첨가된 광촉매는 촉매의 색깔이 어두워져서 촉매를 넣으면 반응용액이 혼탁해지지만, Nd-TiO_2 와 순수 TiO_2 는 흰색으로 색깔의 차이가 거의 없다. 따라서 반응용액이 혼탁해져서 UV빛이 차단되었을 것이라 추측되며, TCE의 경우에만 이런 상반된 결과가 나타나는 것은 탄소이중결합에서 π 결합이 반응성이 크기 때문에 $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ system에 의해 빠르게 분해되므로 전이금속의 전자 trap 역할 없이도 충분한 분해가 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

4.4.6. 전이금속 첨가함량에 따른 TCE 광분해 효율

전이금속 첨가함량에 의한 TCE의 분해 특성을 알아보았다. 일반적으로 가장 활성을 많이 띄는 Pt-TiO_2 에 대한 실험을 먼저 수행하였다. 0.5%보다 첨가함량을 늘린 $\text{Pt}(1\%)\text{-TiO}_2$ 와 첨가함량이 낮은 $\text{Pt}(0.2\%)\text{-TiO}_2$ 를 제조하여 실험하였으며, 그 결과를 Fig. 23에 나타내었다. 첨가함량이 높은 경우는 약 20%정도 더 낮은 분해효율을 나타냈으며, 첨가함량이 낮은 경우는 약 30%정도 더 높은 분해 효율을 나타냈다. 좀 더 정확한 경향을 알아보기 위해 Pd-TiO_2 에서 Pd 첨가함량을 더 줄여서 촉매를 제조하여 실험하였다. Fig. 24는 Pd첨가함량의 감소에 따른 분해효율의 변화를 나타낸 것이다. Pd첨가 함량이 적을수록 순수 TiO_2 의 분해 경향에 근접하는 것을 관찰 할 수 있다. 이런 경향으로 볼 때, 전이금속은 액상 TCE의 분해에 있어서는 더 높은 활성을 나타내는데 아무런 영향을 미치지 못하였으며, 오히려 전이금속첨가에 의해 반응활성이 저하됨을 알 수 있었다. 따라서 전이금속 첨가에 의한 광촉매 활성의 증가에 대한 부분은 더 세심한 연구가 필요한 것으로 생각된다.

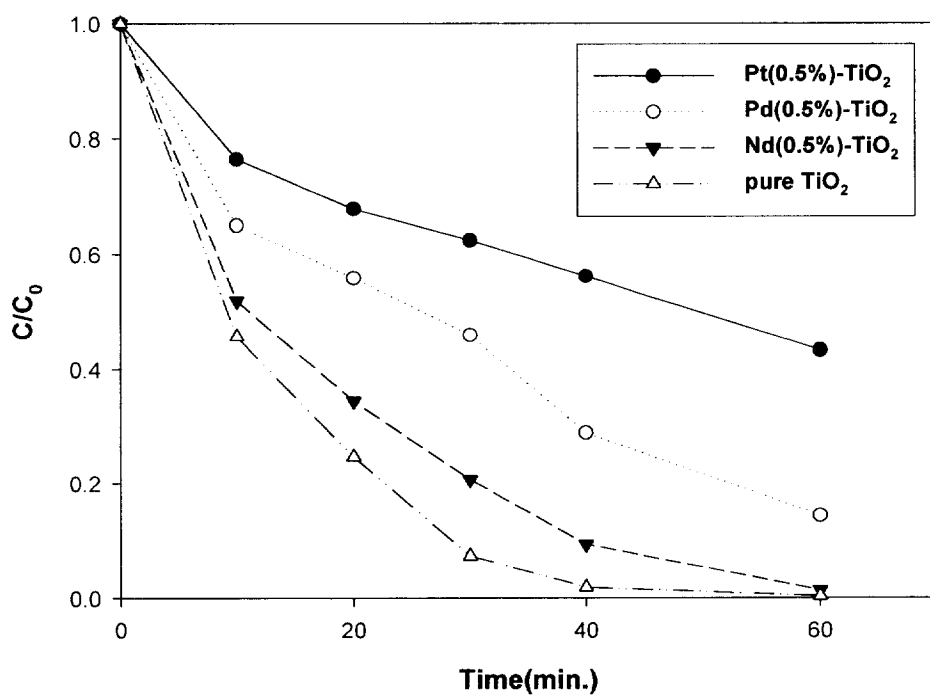


Fig. 22. The effect of TCE degradation on TiO₂ with various transition metals

Experimental condition : 5mg/L TCE, without air, photocatalyst dosage 1.2g/L, ionic strength 0.05M NaClO₄, pH 5.2

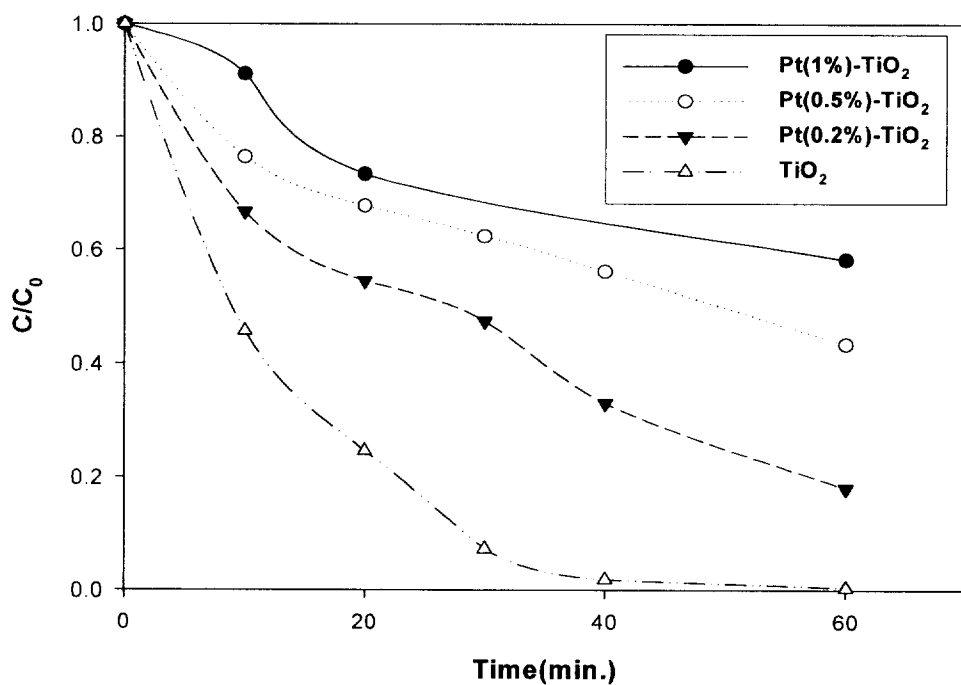


Fig. 23. The effect of TCE decomposition on various Pt contents onto TiO₂

Experimental condition : 5mg/L TCE, without air, photocatalyst dosage 1.2g/L, ionic strength 0.05M NaClO₄, pH 5.2

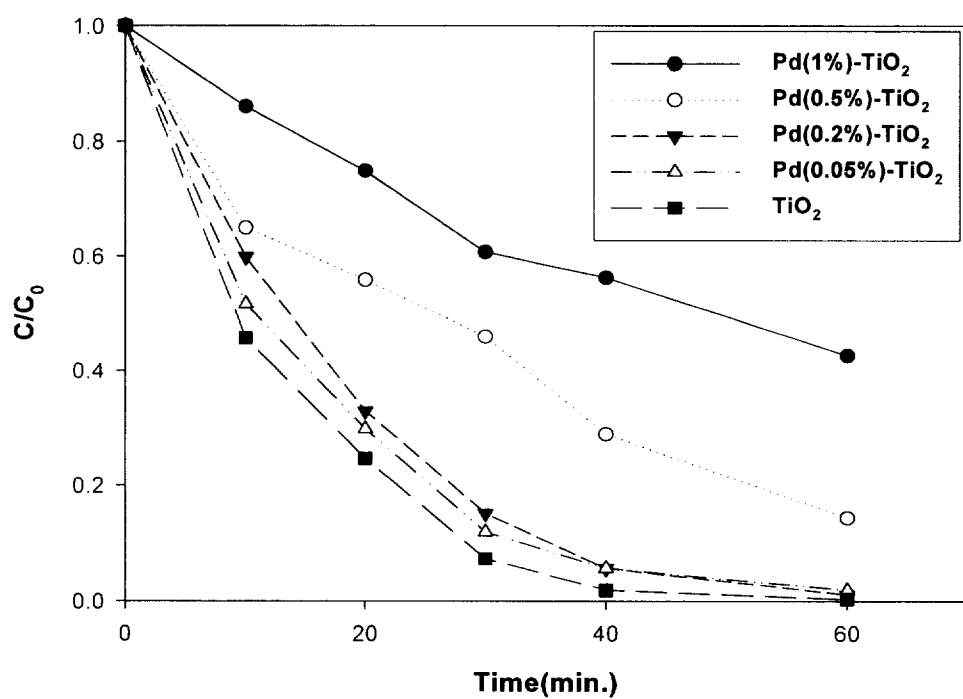


Fig. 24. The effect of TCE decomposition on various Pd contents onto TiO₂

Experimental condition : 5mg/L TCE, without air, photocatalyst dosage 1.2g/L, ionic strength 0.05M NaClO₄, pH 5.2

4.4.7. 초기 pH에 의한 TCE 광분해 효율

Fig. 25는 pH변화에 따른 TCE 광분해 반응속도상수의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 25에서 보이는 바와 같이 pH 7에서 가장 높은 속도상수 값을 가지며 pH 5와 pH 9에서는 이와 유사한 값을 가지지만, pH 3과 pH 11에서는 반응효율의 차이가 크게 나는 것을 볼 수 있다. Jun 등⁴⁵⁾은 TCE용액의 pH를 2~12까지 변화시켜 분해실험을 한 결과 pH 6~10까지 넓은 범위에서 높은 분해효율을 보이고, 강한 산성이나 강한 알칼리를 띤 경우에는 분해효율이 감소한다고 보고하였다. 또한 Hong 등⁴⁸⁾은 pH 9에서 가장 높은 효율을 얻었으며, pH 11에서는 가장 낮은 효율을 얻었다. 여기서 pH 11에서 가장 낮은 효율을 보이는 것은 OH⁻ ion이 과량으로 존재하여 광반응에 오히려 방해 작용을 한 것으로 보고하였다. 이처럼 같은 화학물질임에도 불구하고 연구 결과는 다양하게 나타나고 있으며 본 연구에서도 마찬가지로 BT분해에서는 pH 9, DBT에서는 pH 5에서 분해효율이 좋았으며 TCE분해 실험에서는 pH 7에서 광분해가 가장 빠르게 일어났다. 이처럼 대상물질에 따라 pH변화에 따른 분해 효율도 각기 다른 경향을 나타내고 있다. 다양한 경향에 대해 각기 다른 이유를 제시하여 타당성을 보이고 있으나 정확한 메커니즘이 정립된 바는 없다. pH에 따라 다른 분해효율을 보이는 이유를 정리해 보면 다음과 같다.

1) pH 5~7 범위에서 반응효율이 좋은 경우

TiO₂를 비롯한 금속산화물들은 pH에 따라 표면전하가 변하는 양쪽성을 지니고 있어 그때마다 반응성이 변하게 된다고 알려져서, pH 6을 전후로 하여 pH 6 이하에서는 TiO₂ 표면은 TiOH₂⁺의 양전하로 축적되지만 pH 6 이상에서는 TiO⁻의 증가로 음전하를 띠게 된다. 따라서 산성상태에서는 음이온 및 극성물질의 흡착량이 증가하고, 염기성 상태에서는 양이온의 흡착량이 증가하게 된다. 또한 광촉매의 산화/환원력은 주위의 pH조건에 따라 달라질 수 있는데, pH가 낮을수록 59mV/pH 정도씩 정공에 의한 산화력이 커지게 된다고 알려져 있다. 따라서 pH 7 이상에서는 용액 중의 OH⁻가 풍부하더라도 TiO₂ 표면자체가 음전하를 띠어 용액 중의 OH⁻가 TiO₂표면에 흡착하기가 어려워지고 pH의 증가에 따라 생성되는 정공의 산화력도 감소하여 TiO₂표면에서 ·OH의 생성이 줄어들기 때문에 효율이 낮아진다. 또한 pH 7이하에서는 TiO₂표면이 양전하를 띠어 용액으로부터 OH⁻를 많이 흡착시킬 수 있고 pH감소에 따른 정공의 산화력이 증가하여 TiO₂표면으로부터 ·OH를 많이 흡착시킬 수 있으나 산성에서는 용액중의 OH⁻양은 줄어들기 때문에 촉매표면에서 활성화되는 ·OH의 양이 일정하게 되기 때문이며, pH가 3이하인 강한 산성에서는 ·OH가 감소하여 분해효율이 더욱 낮아진다.^{41)~50)}

2) pH 3.5~9까지 반응효율이 일정한 경우

용액중의 OH⁻이온의 양에 따라 ·OH양이 달라지기 때문이며 pH 3.5~9사이에는 H⁺이온이 많을수록 ·HO₂과 ·OH의 생성량이 증가하므로 OH⁻이온의 부족에 따른 효과를 상쇄시킨다.⁵¹⁾

3) pH 3이하에서 감소, pH 3~9까지 일정, pH 9이상에서 증가하는 경우

pH가 9이상으로 높은 경우 OH⁻이온의 양이 많기 때문에 정공과 OH⁻이온의 결합에 의해 $\cdot\text{OH}$ 의 생성이 많아지기 때문이다. 이와 반대로 pH가 낮은 경우는 OH⁻이온이 부족하기 때문에 생성되는 $\cdot\text{OH}$ 가 적어지므로 반응효율이 낮다. 또한 pH3~9의 범위에서 반응효율이 일정하게 유지되는 이유는 pH_{zpc} (약 6정도)부근의 pH영역이므로 OH⁻이온의 변화에 대한 상쇄효과가 다른 현상으로 나타나기 때문이다. 다시 말하면 여기된 전자를 trap한 용존산소에 의해 음전하를 띠는 산소가 흡착된 종류의 이온(O_2^- , O_3^- , O^- , O_2^{2-})이 생성되며 O_2^- 와 H^+ 로 만들어지는 $\cdot\text{HO}_2$ 은 $\cdot\text{OH}$ 을 생성하는 또다른 경로가 될 수 있기 때문에 반응효율이 일정하게 유지되는 것이다.⁵²⁾

4.4.8. TCE 분해에 따른 Cl^- ion의 생성

TCE가 분해되면 Cl^- 가 생성되므로 TCE의 분해에 따른 Cl^- 생성량을 측정하였다. Cl^- 의 농도는 Hach company의 UV-Vis. spectrophotometer DR-5000을 이용해 측정하였다. Fig. 26은 시간변화에 따른 TCE가 분해되면서 Cl^- 가 생성되는 것을 나타낸 그래프이다. Cl^- 의 C/C_0 는 TCE 초기농도가 5mg/L일 때, 이론적으로 계산했을 때 생성되어야 하는 Cl^- 의 양을 계산하여 실제 측정된 Cl^- 농도와 비교하여 나타내었다. TCE가 거의 100% 분해되었을 때, Cl^- 는 약 30%정도만 생성되는 것을 확인할 수 있다. 이것으로 보아 TCE가 100% 분해되었다 하더라도 완전히 분해된 것이 아니라 Cl 을 포함하는 중간생성물로 분해되었을 것으로 판단된다. Kang등⁵³⁾도 이와 유사한 결과를 보였는데, 이론적인 Cl^- 의 농도와 실제 측정된 Cl^- 농도의 차이가 약 75%정도라고 보고하였고, 75%의 Cl^- 가 다른 부산물의 형태로 존재할 것이라고 추측하였다.

4.4.9. 고정화 TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)를 이용한 TCE 분해 실험

Powder 형태의 광촉매를 이용한 액상 반응의 경우 반응 후 powder의 제거가 힘들기 때문에 반응 효율은 좋으나 실용화의 가장 큰 걸림돌로 여겨지고 있다. 따라서 본 논문에서는 TiO_2 를 지지체에 고정시켜 powder와의 반응성을 비교하고, 실용화의 가능성을 판단하기 위한 실험을 수행하였다. TiO_2 의 지지체로는 60mesh 사이즈의 SiO_2 를 선택하였으며, sol-gel법으로 제조한 TiO_2 를 총 5회 담지하여 실험에 사용하였다. Fig. 27은 TiO_2 powder와 SiO_2 에 고정된 TiO_2 를 이용한 TCE 광분해 효율을 비교한 것이다. 고정화 TiO_2 의 경우는 powder형태의 광촉매에 비해 더 긴 반응시간을 필요로 하는 것을 알 수 있다. 좀 더 나아가 반응 후 촉매의 재사용에 대한 연구도 필요한 것으로 생각된다. 뿐만 아니라 액상반응에서는 고정화된 TiO_2 광촉매에서 TiO_2 가 떨어져 나갈 가능성이 크기 때문에 좀 더 완벽한 형태의 고정화 촉매제조에 대한 연구도 필요할 것으로 판단된다.

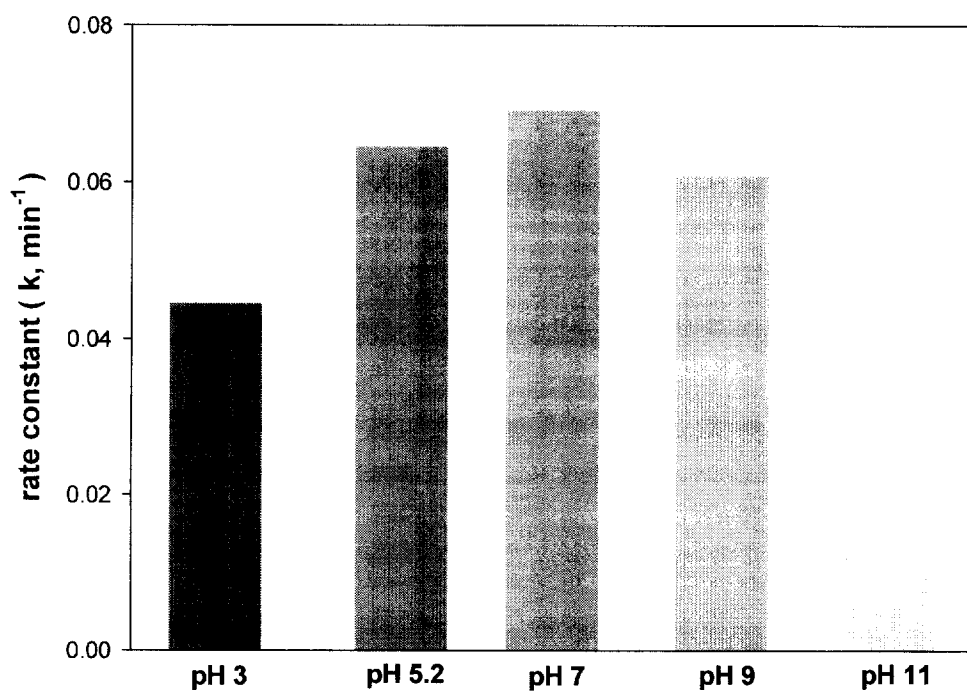


Fig. 25. Effect of initial pH on photodegradation of TCE

Experimental condition : 5mg/L TCE, without air, photocatalyst dosage
1.2g/L, ionic strength 0.05M NaClO₄, pH 5.2

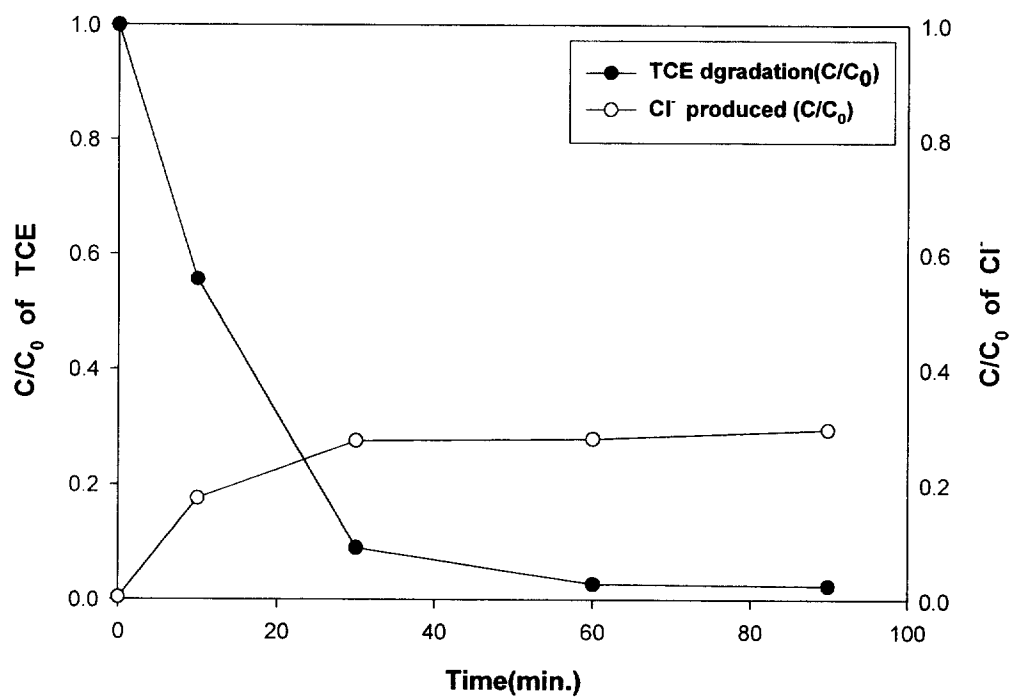


Fig. 26. Comparison of TCE degradation to appearance of chloride ion
 Experimental condition : 5mg/L TCE, without air, photocatalyst dosage
 1.2g/L, ionic strength 0.05M $NaClO_4$, pH 5.2

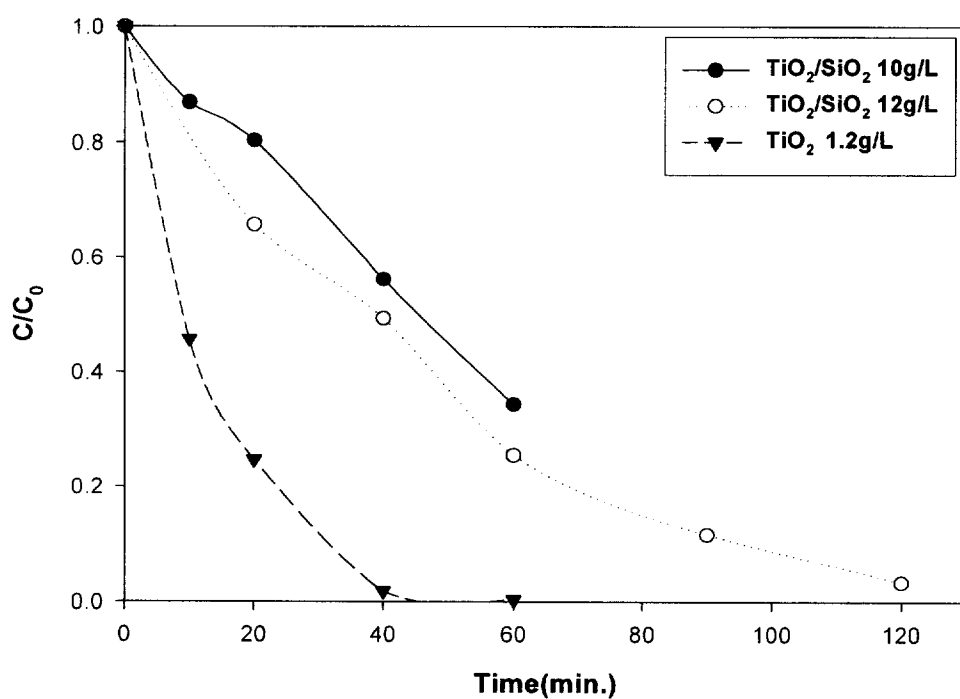


Fig. 27. Comparison of TCE degradation on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ with TiO_2 powder
 Experimental condition : 5mg/L TCE, without air, ionic strength 0.05M NaClO_4 , pH 5.2

4.5. 중간생성물 연구

4.5.1. BT 광분해 중간생성물

Fig. 28는 초기농도 28mg/L의 BT를 TiO_2 광촉매에 의해 8시간 분해시킨 다음 중간생성물을 확인한 것이다. BT와 TiO_2 +UV system에 의해 분해되어 나타나는 중간생성물들의 mass spectrum을 Fig.28-(b)~(d)까지 차례로 나타내었다. Mass spectrum은 NIST(National Institute of Science and Technology) library를 참고하였다.

Fig. 28-(a)에서 Ret. time 9.249min.에 나타난 피크가 BT이고, 13.255min.에서 hydroxylbenzothiophene이 검출되었으며, 18.261min.에서 2,3-dehydroxylbenzo-thiophene이 검출되었다. 확인된 2가지 물질 외에도 확인되지 않은 여러 가지 작은 피크들이 검출되었다.

4.5.2. DBT 광분해 중간생성물

Fig. 29는 초기농도 1.14mg/L의 DBT를 TiO_2 광촉매에 의해 6시간 분해시킨 다음 중간생성물을 확인한 것이다. Fig. 29-(b)와 Fig. 29-(c)는 DBT와 중간생성물의 mass spectrum이다. Fig. 29-(a)에서 retention time 18.261 min.에서 나타난 피크가 DBT이고, 24.724min.에서는 dihydroxydibenzothiophene 이 검출되었다.

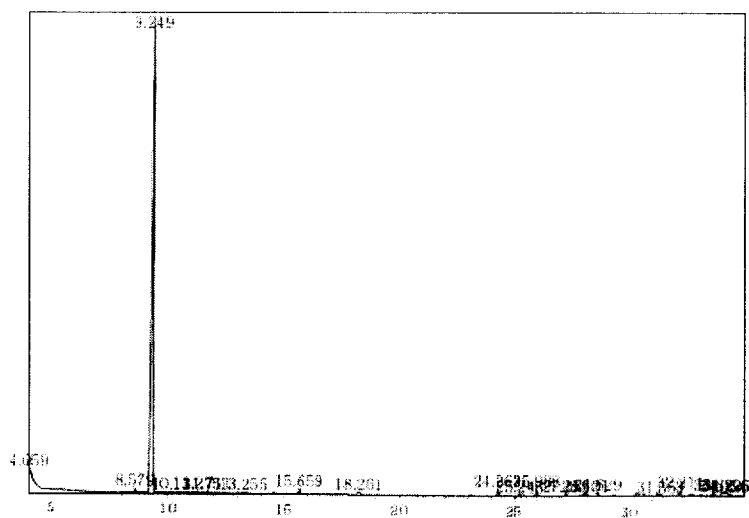


Fig. 28-(a). Total ion chromatogram of BT
 Experimental condition : 28mg/L BT, without air, TiO₂ dosage 1.6g/L
 ionic strength 0.05M NaClO₄, pH 5.2

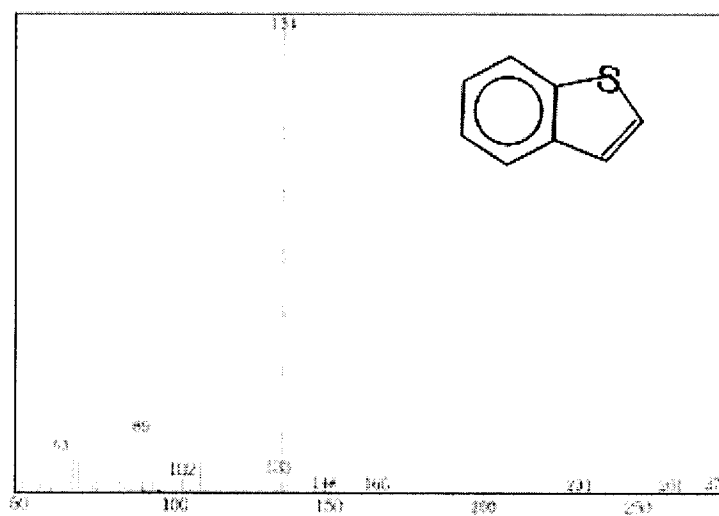


Fig. 28-(b). mass spectrum of BT
 (Ret. Time: 9.249 min.)

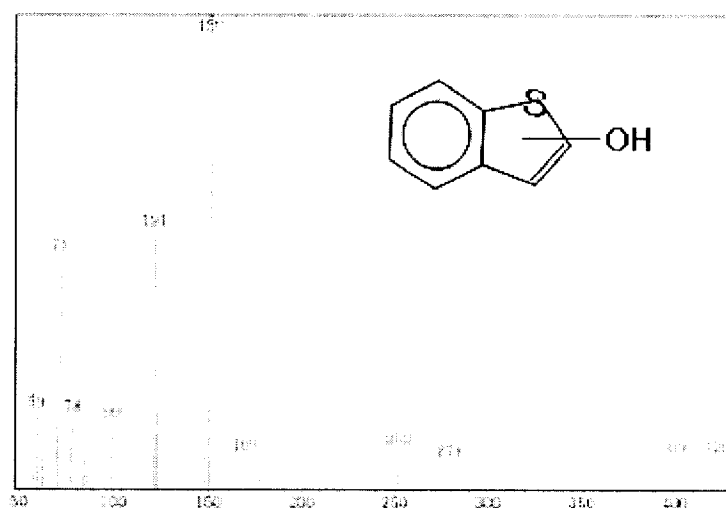


Fig. 28-(c). mass spectrum of hydroxybenzothiophene
(Ret. Time: 13.255 min.)

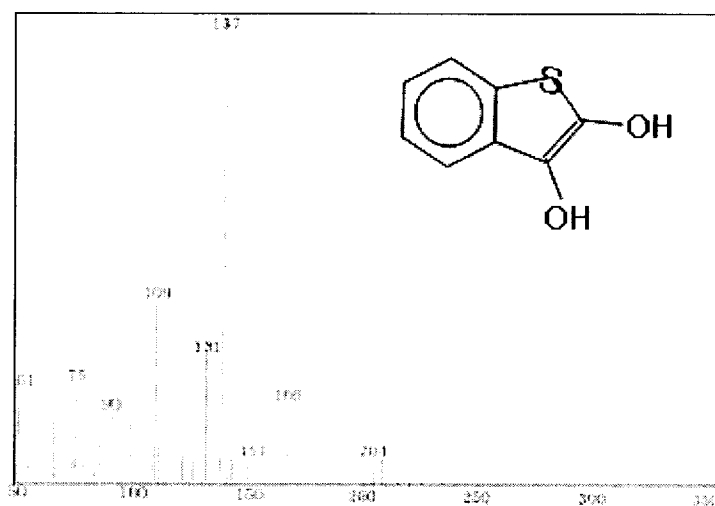


Fig. 28-(d). mass spectrum of 2,3-dihydroxybenzothiophene
(Ret. Time: 18.261 min.)

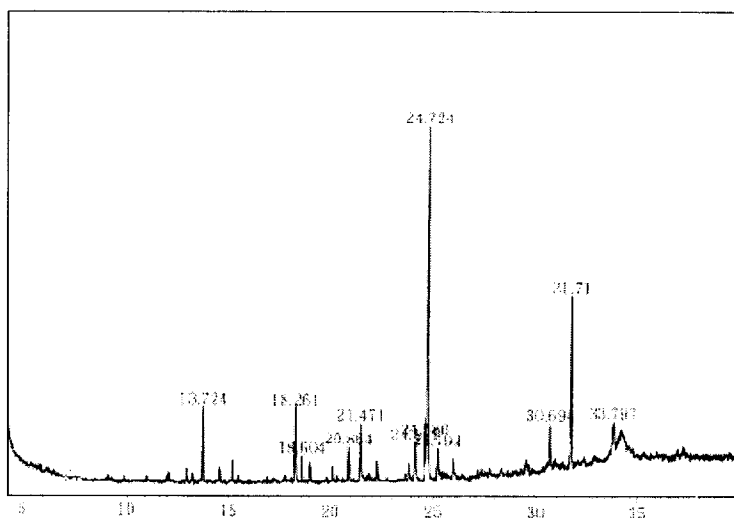


Fig. 29-(a). Total ion chromatogram of DBT

Experimental condition : 1.14mg/L DBT, without air, TiO_2 dosage 0.8g/L
ionic strength 0.05M NaClO_4 , pH 5.2

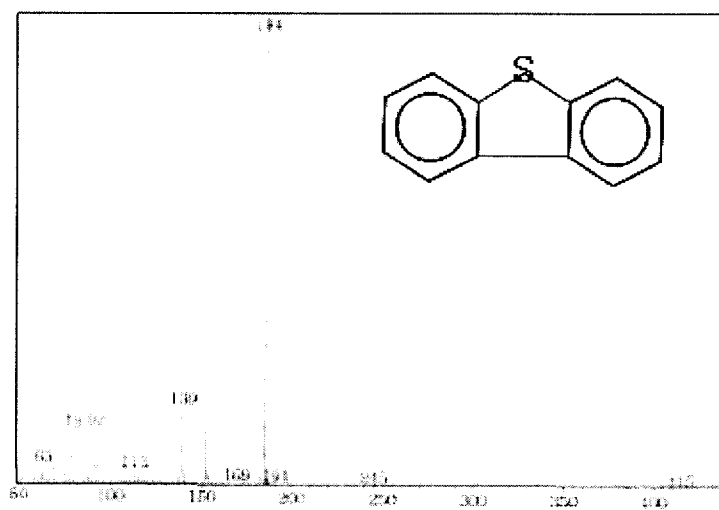


Fig. 29-(b). mass spectrum of DBT
(Ret. Time: 18.261 min.)

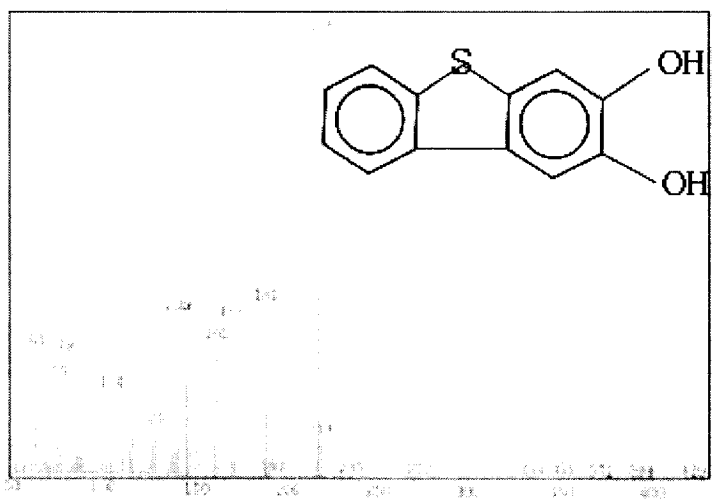


Fig. 29-(c). mass spectrum of dihydroxydibenzothiophene
(Ret. Time: 24.724 min.)

4.5.3. 액상 TCE 광분해 중간생성물

TCE의 초기농도를 20mg/L로 하여 90분 광분해 시킨 후 중간생성물을 GC-MS로 분석하였다. Retention time 5.336min.에서 dichloromethane이 검출되었으며 8.207min에서 chloroform이 검출되었다. 또한 16.292min.에 trichloroethane이 검출되었다. CI를 분석한 결과 약 70%의 CI이 중간생성물에 포함되어 있을 것으로 추측할 수 있었는데 예상대로 중간생성물 분석결과 CI이 포함된 물질로 dichloromethane, chloroform 그리고 trichloroethane 모두 3가지가 검출되었다.

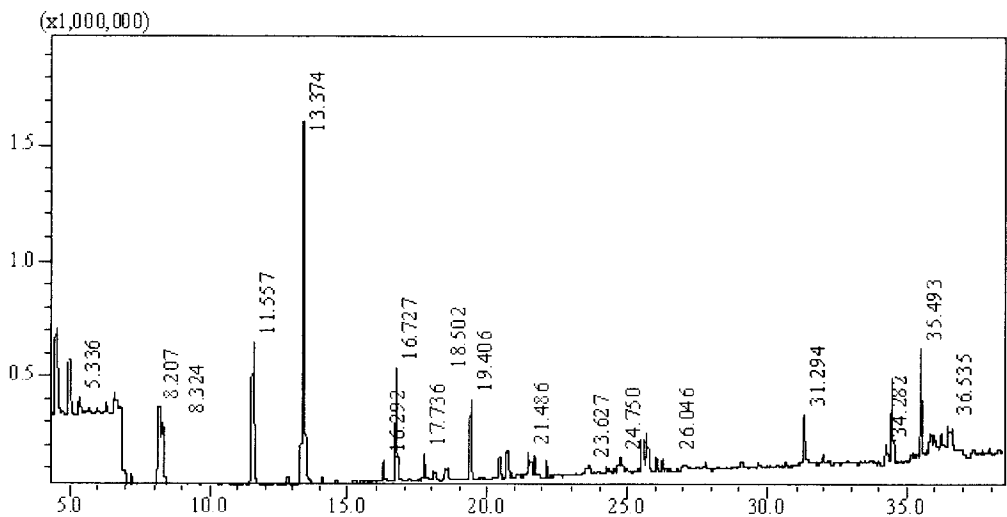


Fig. 30-(a). Total Ion Chromatogram of TCE

Experimental condition : 20mg/L TCE, without air, TiO_2 dosage 1.6g/L
ionic strength 0.05M NaClO_4 , pH 5.2

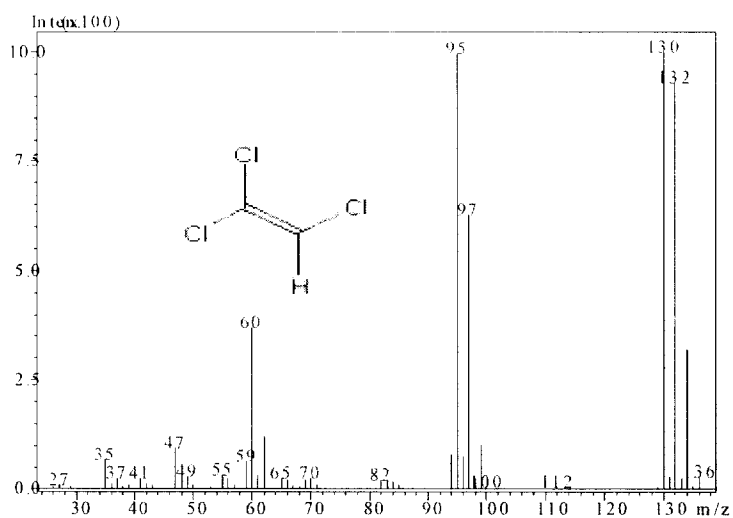


Fig. 30-(b). Mass spectrum of TCE
(Ret. Time: 13.374 min.)

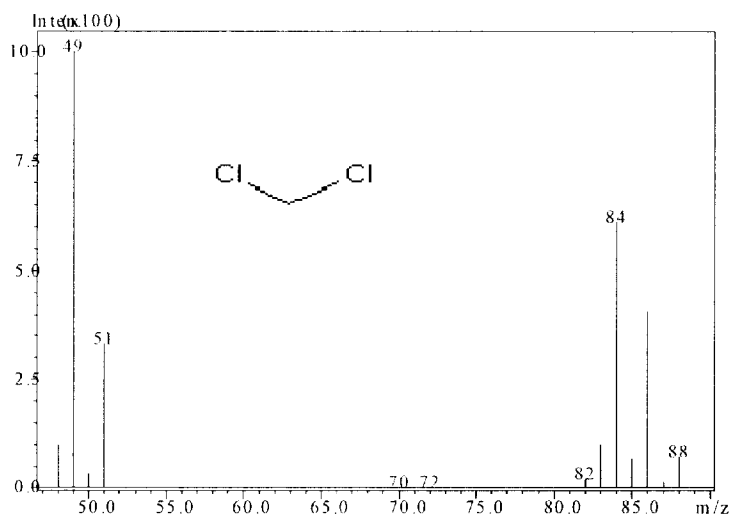


Fig. 30-(c). Mass spectrum of Dichloromethane
(Ret. Time: 5.336 min.)

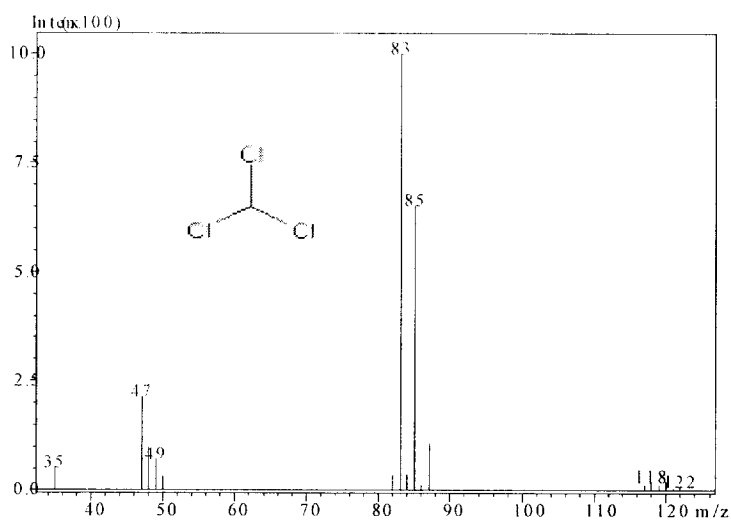


Fig. 30-(d). Mass spectrum of Chloroform
(Ret. Time: 8.207 min.)

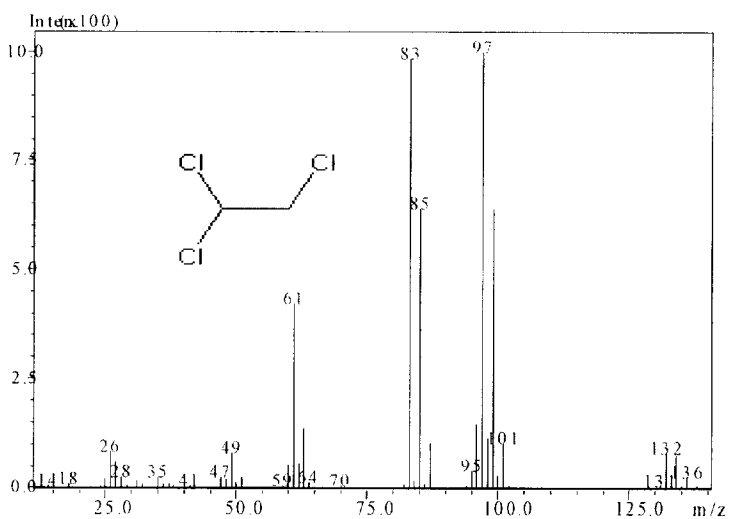


Fig. 30-(e). Mass spectrum of Trichloroethane
(Ret. Time: 16.292 min.)

V. 결론

TiO₂ 광촉매를 이용하여 BT와 DBT 및 TCE의 광분해에 관한 연구를 수행한 결과 TCE가 가장 빠르게 분해되었으며, 다환 방향족 유기화합물인 BT와 DBT는 TCE에 비해서는 느리게 분해되었으나, 안정적으로 분해됨을 알 수 있었다.

BT와 TCE의 초기 농도 변화에 따른 광분해 반응은 Langmuir-Hinshelwood 반응식을 따르는 것을 확인 하였다. L-H model을 적용하였을 때의 각각의 반응속도상수(k)_d와 흡착평형상수(K)는 BT의 경우 $k_{BT} = 0.00382 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$, $K_{BT} = 3.204 \text{ L/mol}$ 이며, TCE의 경우 $k_{TCE} = 0.061 \times 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$, $K_{TCE} = 1.31 \times 10^4 \text{ L/mol}$ 임을 알 수 있다. 이 값들은 실험조건에 따라 변화하는 값이므로 절대적인 값은 아니며, 각 물질의 광촉매에 의한 분해 과정에서 광분해 반응은 제한된 표면에서 일어난다는 것을 의미한다.

전자수용체로 H₂O₂를 주입하여 광분해 효율의 변화를 살펴본 결과 BT 분해 반응에서는 H₂O₂ 0.05M이 최적 주입량을 알 수 있었다. 보다 많은 양이 주입되었을 경우 오히려 H₂O₂가 ·OH의 scavenger역할을 함으로써 분해 효율이 감소되는 것으로 나타났다. DBT 분해 반응의 경우에는 H₂O₂의 주입량이 증가할수록 분해효율이 계속해서 증가하는 것으로 나타났으며 이것은 DBT가 H₂O₂에 의해 직접적인 산화가 이루어지기 때문인 것으로 추측된다. 또한 TCE 분해 반응의 경우는 반응초기 20분 동안만 반응속도에 영향을 미치는 것으로 나타났으며 최종적인 분해효율에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

수용액의 pH가 반응효율에 미치는 영향을 살펴본 결과 BT는 pH 9에서, DBT는 pH 5에서 효율이 가장 높은 것으로 나타났으며, TCE의 경우는 pH 7에서 가장 높은 효율을 보였다. 본 연구에서는 용액의 pH가 분해 효율에 미치는 영향이 각 대상물질에 따라 다르게 나타났으나 대체로 pH 5~9 사이에서 안정적인 분해효율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

전이금속 첨가에 의한 광촉매의 활성이 증가는 PASHs 분해반응에 대해서는 Pt와 Pd가 첨가된 경우에 한해 나타났고, Nd는 오히려 분해효율이 감소하였다. BT 광분해의 경우는 Pt-TiO₂가 가장 높은 광활성을 보였고, 최적 첨가량은 0.5%임을 알 수 있었다. DBT 광분해에서는 Pd-TiO₂가 가장 높은 활성을 보였으며 최적 첨가량은 2%로 전이금속의 종류 및 최적 첨가량도 각기 다르게 나타났다. 반면 TCE 광분해의 경우는 전이금속의 첨가에 의한 광활성의 증가는 나타나지 않았다.

powder형태의 광촉매의 한계를 극복하기 위해 시도한 고정화 광촉매를 이용한 TCE 분해 실험 결과 같은 농도의 TCE를 처리하기 위해서는 powder 형태의 광촉매를 이용한 경우에 비해 더 긴 처리시간을 요구하는 것으로 나타났다. 하지만 경제성과 실용화를 고려한다면 광촉매에 의한 오염물질의 분해 공정은 고정화 촉매를 이용하는 것이 바람직 할 것으로 판단되며, 좀 더 높은 반응효율과 다방면에 적용하기 위해서는 더 세밀하고 구체적인 연구가 필요하다고 생각된다.

각 물질이 $\text{TiO}_2 + \text{UV system}$ 에 의해 분해될 때 생성되는 중간생성물질을 측정한 결과 BT 광분해에서는 OH가 첨가된 hydroxylbenzothiophene과 두 개의 OH가 첨가된 2,3-hydroxylbenzothiophene이 중간생성물질로 검출되었으며, DBT의 경우에서도 마찬가지로 OH가 결합된 dihydroxydibenzothiophene이 중간생성물이 검출되었다. 이것으로 보아 광촉매 표면에서 여기된 전자와 정공에 의해 생성된 라디칼($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$)의 공격을 받아 분해가 이루어지는 것으로 판단된다. 또한 액상 TCE의 광분해에서는 TCE가 거의 100% 분해되었을 때, 초기농도의 TCE가 포함하는 Cl의 양과 생성되는 Cl^- 의 양을 비교하여 결과적으로 30%의 Cl^- 이온이 생성되는 것을 확인 하였다. 따라서 나머지 약 70%정도는 Cl이 포함된 중간생성물질로 남아있음을 추측할 수 있으며 중간생성물질 분석결과 예상대로 Dichloromethane, Chloroform 그리고 Trichloroethane이 검출되었다.

VI. 참고 문헌

1. Y. S. Park and K. H. Ahn, "Photocatalytic decolorization of Rhodamine B using immobilized TiO_2 onto GF/C and fluidized bed reactor", J. of the Environ. Sci., 12, 1277~1284(2003)
2. P. D. Allen and L. G. David, "Photocatalytic oxidation of cadmium-EDTA with titanium dioxide", Environ. Sci. and Technol., 33(4), 609~617(1999)
3. T. H. Madden, A. K. Datye, M. Fulton, M. R. Prairie, S. A. Majumdar and B. M. Stange, "Oxidation of metal-EDTA complexes by TiO_2 photocatalysis", Environ. Sci. and Technol., 31(12), 3475~3481(1997)
4. M. R. Prairie, L. R. Evans, B. M. Stange and S. L. Martinez, "An investigation of TiO_2 photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals", Environ. Sci. and Technol., 27(9), 1176~1182(1993)
6. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", Chem. Rev., 95(1), 69~96(1995).
7. I. K. Kim, S. J. Yoa, J. K. Lee and C. P. Huang, "Reaction pathways and kinetic modeling for sonochemical decomposition of benzophenone", Korean J. Chem. Eng., 20(6), 1045~1053(2003)
8. S. W. An, J. H. Park and S. W. Jang, "Removal characteristics of TCE by TiO_2 /UV photocatalytic reactor", 대한환경공학회 춘계학술발표회 논문집, 1094~1098(2005)
9. H. J. Ha, J. S. Kim, H. S. Kim and I. K. Kim, "Decomposition of benzothiophene by ultrasonic irradiation", 대한환경공학회 춘계학술발표회 논문집, 1518~1523(2003)
10. T. Mill, W. R. Mabey, B. Y. Lan and A. Baraze, "Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water", Chemosphere, 10, 1281~1290(1981)
11. J. R. Payne and C. R. Phillips, "Photochemistry of petroleum in water", Environ. Sci. Technol. 19(7), 569~579(1985)
12. S. Matsuzawa, J. Tanaka, S. Sato and T. Ibusuki, "Photocatalytic oxidation of dibenzothiophene is acetonitrile using TiO_2 : effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation", J. Photochem. and Photobio. A: chemistry, 149, 183~189(2002)
13. Y. Shiraishi, T. Hirai and I. Komasaawa, "A Deep Desulfurization Process

- for Light Oil by Photochemical Reaction in an Organic Two-Phase Liquid-Liquid Extraction System". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(1), 203~211(1998)
14. F. Traulsen, J.T. Andersson and M. Ehrhardt, "Acidic and non-acidic products from the photo-oxidation of the crude oil component dibenzothiophene dissolved in seawater", *Analytica Chimica Acta*, 392, 19~28(1999)
 15. K. H. Wang, J. M. Jehng, Y. H. Hsieh and C. Y. Chang, " The reaction pathway for the heterogeneous photocatalysis of trichloroethylene in gas phase", *J. Hazardous Materials*, B90, 63~75(2002)
 16. M. Kang, J. H. Lee, S. H. Lee, C. H. Chung, K. J. Yoon, K. Ogino, S. Miyata and S. J. Choung, "Preparation of TiO₂ film by the MOCVD method and analysis for decomposition of trichloroethylene using in situ FT-IR spectroscopy", *J. Molecular Catalysis A: Chem.*, 193, 273~283(2003)
 17. Cox, P.A., "The Electronic Structure and Chemistry of Solids : Oxford Science Publications", Oxford(1986)
 18. K. S. Jung and H. I. Lee, "Photocatalysis and its application", *J. of the Kor. Chem. Soci.*, 41(12), 682~710(1997)
 19. A. J. Hoffman, H. Yee, G. Mills and M. R. Hoffman, "Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate using Q-sized zinc oxide colloids", *J. Phys. Chem.*, 96(13), 5540~5546(1992)
 20. G. Mills and M. R. Hoffman, "Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on titanium dioxide particles: identification of intermediates and mechanism of reaction", *Environ. Sci. Technol.*, 27(8), 1681~1689(1993)
 21. A. J. Hoffman, G. Mills and M. R. Hoffman, "Q-sized cadmium sulfide: synthesis, characterization, and efficiency of photoinitiation of polymerization of several vinylic monomers", *J. Phys. Chem.*, 96(13), 5546~5552(1992)
 22. C. Kormann, D. W. Bahnemann and M. R. Hoffman, "Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions", *Environ. Sci. Technol.*, 25(3), 494~500(1991)
 23. M. A. Aguado, M. A. Anderson and C. G. Hill, "Influence of light intensity and membrane properties on the photocatalytic degradation of

- formic acid over TiO_2 ceramic membranes", *J. Mol. Catal.*, 89, 165~178(1994)
24. H. J. Ha, " A study on the photodegradation of 4-chlorophenol by photocatalysts with various transition metals", Pukyung National University 석사학위논문(2005)
 25. A. L. Linsebigler, G. Lu, and John T. Yates, Jr., "Photocatalysis on TiO_2 surface: Principle, Mechanisms, and Selected results", *Chem. Rev.*, 95, 735~758(1995)
 26. A. Sclafani and J. M. Herrmann, "Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms in pure liquid organic phases and in aqueous solutions", *J. Phys. Chem.*, 100, 13655~13661(1996)
 27. C. Wu, Yue, X. Deng, W. Hua and Z. Gao, "Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations", *Catal. Today*, 94~95, 863~869(2004)
 28. Aron Wold, "Photocatalytic properties of TiO_2 ", *Chem. Master*, 5, 280~283(1993)
 29. Samir, Q., Malica, T. and Ali, A., "Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO_2 surface in a dynamic reactor ", *J. colloid and Interface Sci.*, 286, 621~626(2005)
 30. G. Al-Sayyed, J. C. D'Oliveria and P. Pichat, "Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 58, 99~114,(1991)
 31. R. Terzian, N. Serpone, C. Minero and E. Pelizzetti, "Photocatalyzed mineralization of cresols in aqueous media with irradiated titania", *J. Catal.*, 128(2), 352~365(1991)
 32. J. Sabate, M. A. Anderson and H. Kikkawa, "A kinetic study of the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO_2 membranes supported on glass", *J. Catal.*, 127(1), 167~177(1991)
 33. S. Parra, J. Olivero and C. Pulgarin, "Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO_2 suspension", *Appl. Catal. B Environ.* 36(1), 75~85(2002)
 34. J. P. Percherancier, R. Chapelon and B. Pouyet, "Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the

- case of carbetamide", J. Photochem. Photobiol. A Chem. 87(3), 261~266(1995)
35. K. Hofstadler and Rupert Bauer, "New reactor design for photocatalytic Wastewater treatment with TiO₂ immobilized on Fused-silica Glass Fibers", Environ. Sci. Technol., 28, 670~674(1994)
 36. T. M. Kim, S. J. Kim and T. H. Lee "Decomposition of phenol using TiO₂/UV/H₂O₂ system in photocatalyst suspension method", J. of KSEE., 23(3), 393~406(2001)
 37. Li, F. B. and Li, X. Z., "The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst", Chemosphere, 48(10), 1103~1111(2002)
 38. Sakthivel, S., Shankar, M. V., palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D.W. and V. Murugesan, "Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst", Water Res., 38, 3001~3008(2004) ,
 39. Jean-C. D., Ghassan, A. S. and Plerre, P., "Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions", Environ. Sci. Technol., 24, 990~996(1990)
 40. Jung, O. J., Choi, H. I. and Cheong, K. H., "Degradation of some chlorophenols by coated-TiO₂ photoreactor". Environ. Eng. Res., 7, 1~9(2001)
 41. Sadao Matsuzawa, Jun Tanaka, Shinya Sato and Takashi Ibusuki, "Photocatalytic oxidation of dibenzothiophene in acetonitrile using TiO₂: effect of hydergen peroxide and ultrasound irradiation", J. Photochem. and Photobio. A: chem., 149, 183~189(2002)
 42. A. J. Hoffman, H. Yee, G. Mills and M. R. Hoffman, "Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate using Q-sized zinc oxide colloids", J. Phys. Chem., 96(13), 5540~5546(1992)
 43. G. Mills, and M. R. Hoffman, "Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on titanium dioxide particles: identification of intermediates and mechanism of reaction", Environ. Sci. and Technol., 27(8), 1681~1689(1993),
 44. A. J. Hoffman, E. R. Carraway and M. R. Hoffman, "Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids", Environ. Sci. and Technol., 28(5), 776~785(1994)

45. J. Jun, H. J. Jung, H. J. Kim and S. H. Kim, " Photodegradation of halogen derivatives of aliphatic hydrocarbon in aqueous photocatalytic suspensions", J. of the Kor. Environ. Sci. Soc., 6(1), 75~88(1997)
46. K. Tanaka, T. Hisanaga and K. Harada, "Photocatalytic degradation of organohalide compounds in semiconductor suspension wit added hydrogen peroxide", New J. Chem., 13, 5~7(1989)
47. H. D. Chun and J. K. Park, "Photocatalytic oxidation of chloinated organic compounds over TiO_2 membrane coated on glass tube", Haz. Waste. and Haz. Mater., Unpublished
48. J. N. Hong and J. W. Ha, "The effect of TiO_2 structure and pH in aqueous solution on trichloroethylene(TCE) photodegradation", Applied Chemistry, 6(1), 380~383(2002)
49. M. Litter, "Heterogeneous Photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems", Applied Catal. B. Environ., 23, 89~114(1999)
50. K. W. Kim, Y. J. Kim, M. H. Lee and D. W. Shin, "Effet of pH anions, cations, DO, UV and organics on the photocatalytic reaction in TiO_2 slurry", Korean Chem. Eng. Res., 42(6), 762~770(2004)
51. S. H. Kang, E. J. Jun and J. M. Rim, "Determination of optimal operating conditions on UV/ TiO_2 process", J. of KSEE, 21(8), 1429~1438(1999)
52. J. C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed and P. Pichat, "Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions", Environ. Sci. and Tech., 24(7), 990~996(1994)
53. J. W. Kang, H. S. Park and K. H. Choei, "Photocatalytic degradation of organic pollutants over a TiO_2 semiconductor", J. of KSEE, 17(3), 283~294(1995)

감사의 글

처음 실험실에서 여러 가지 실험기구와 분석기기를 만졌을 때의 손떨림이 아직도 생생한데 많은 노력과 아쉬움 속에서 벌써 2년이라는 긴 시간이 흘러 논문을 완성하게 되었습니다. 이 논문이 만들어지기까지 저에게 많은 도움을 주신 많은 분들에게 감사의 마음을 전합니다.

막막했던 대학원 생활에서 가장 큰 정신적인 지주가 되어주시고 새로운 학문의 길을 열어주신 김일규 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 작게는 생활습관에서 크게는 실험을 진행하는 다양한 방법과 모든 연구에 있어서 바탕이 되는 기본지식에 이르기까지 정말 많은 가르침을 받았습니다. 또한 부족한 제 논문을 꼼꼼하게 지도해주신 박청길 교수님, 이제근 교수님께도 큰 감사를 드립니다. 수업을 통해 많은 가르침을 주시고 항상 관심 있게 지켜봐주신 여석준 교수님, 이병현 교수님, 이석모 교수님, 강임석 교수님 그리고 김상단 교수님께도 머리 숙여 감사드립니다.

처음 시작할 때의 두려움과 막막함에서 벗어날 수 있도록 많은 조언과 충고를 해준 연구실 선배이자 친구인 현정이, 사소한 부분도 많은 신경을 써주신 이상근 선배님, 실험에 몰두할 수 있도록 다방면에서 많은 도움을 주고 어려운 일들을 함께 했던 토양오염 및 유해폐기물연구실 가족들, 그리고 부족한 부분을 서로 도와가며 함께 이끌어가 주신 환경공학과와 모든 선배님들께도 감사의 마음을 전합니다. 많은 분들 덕분에 논문보다 더 값진 것들을 더 많이 배울 수 있었습니다.

그리고 여러 가지 힘든 일에 지쳐있을 때마다 항상 한결같은 마음으로 함께해준 친구들에게도 고마운 마음을 전합니다.

마지막으로 긴 시간동안 너무나 큰 믿음으로 저를 뒷받침 해주신 부모님과 이제 한 가족의 일원이 된 언니와 듬직한 두 동생들에게 말로 표현할 수 없을 만큼의 깊은 감사를 드리며 미흡하지만 많은 노력으로 이뤄진 이 논문을 바칩니다.

2006년 1월 6일

조 성 해