

717
5/16
3
=2

工學碩士學位論文

Titanium silicalite (TS-1)
촉매상에서의 4-nitrophenol의
광분해 반응

이 論文을 釜慶 頂上 學府 2로 提出함



2003年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

鄭 然 朱

鄭然朱의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002년 12월

| | | | | |
|---|---|------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 主 | 審 | 工學博士 | 吳 大 熙 |  |
| 委 | 員 | 理學博士 | 李 鍾 武 |  |
| 委 | 員 | 工學博士 | 李 根 大 |  |

Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over titanium silicalite (TS-1) catalysts

Yeon-ju, Jeong

*Department of chemical industry
graduate school
Pukyong National University*

Abstract

Titanium silicalite zeolites(TS-1) having Si/Ti ratios of 3.3 , 13.7 and 26.3 were synthesized and used as photocatalysts for decomposition of 4 nitrophenol (4-NP) in aqueous solution. In the dark, the adsorption of 4-NP on TS-1 changed greatly depending on the Si/Ti ratio in TS-1 and the pH of the solution. The amount of 4-NP adsorbed on TS-1 increased with increasing Si/Ti ratio and decreasing pH of solution. The photocatalytic activities of TS-1 zeolites for the decomposition of 4-NP were found to be greatly affected by H₂O₂. In the absence of H₂O₂ the TS-1 having lower Si/Ti ratio and consequently containing a large amount of extra framework titanium, exhibited higher photocatalytic activity. In contrast, in the presence of H₂O₂ the TS-1 with higher Si/Ti ratio in which the titanium content is lower which the fraction of framework

titanium is higher showed a higher increase in photocatalytic activity. Especially in acid conditions, the addition of H_2O_2 to the reaction solution results in a remarkable enhancement of the photocatalytic activity of TS-1; the apparent rate constant increased with increased with increasing Si/Ti ratio. Such results suggest that upon UV illumination, $\cdot\text{OH}$ radicals can be formed easily from the titanium-hydroperoxide species that are formed by the interaction of framework titanium, in TS-1 with H_2O_2 . The enhancement of photocatalytic activity of TS-1 for the decomposition of 4-NP by the addition of H_2O_2 can be attributed to both the efficient formation of $\cdot\text{OH}$ radicals and the close proximity of $\cdot\text{OH}$ radicals to the reactant molecules.

List of Figures

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solution at pH 0 | 8 |
| Fig. 2. Schematic illustration of the principle of photocatalysis | 10 |
| Fig. 3. Preparation schemes of TS-1 (Si/Ti = 50) catalyst | 13 |
| Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus | 17 |
| Fig. 5. Schematic diagram of three components | 18 |
| Fig. 6. X ray diffraction patterns of TS 1. | 20 |
| Fig. 7. Diffuse reflectance spectra of TS 1 and TiO ₂ | 22 |
| Fig. 8. Change in the distribution coefficient of 4-nitrophenol as a function of pH. | 24 |
| Fig. 9. Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over TS 1 and TiO ₂ at pH 3 in the absence of H ₂ O ₂ | 28 |
| Fig. 10. Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over TS-1 and TiO ₂ at pH 10 in the absence of H ₂ O ₂ | 29 |
| Fig. 11. Effect of H ₂ O ₂ on the photocatalytic decomposition of 4 nitrophenol over TS 1-C at different pH values. | 31 |
| Fig. 12. Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over TS-1 and TiO ₂ at pH 3 in the presence of H ₂ O ₂ | 32 |
| Fig. 13. Effect of oxygen concentration on the photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over TS 1-C at pH 3 in the absence of H ₂ O ₂ ... | 34 |

Fig. 14. Effect of initial concentration of 4-nitrophenol on the photocatalytic decomposition over TS-1-C at pH 3 in the absence of H_2O_2 37

List of Table

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Table 1. Comparison of Photocatalysis with Thermal Catalyst | 7 |
| Table 2. Molar compositions of gel for TS-1 synthesis | 14 |
| Table 3. Si/Ti molar ratio in the synthesis mixture and the final solid product | 21 |
| Table 4. Surface areas of TS-1 | 23 |
| Table 5. Effects of H ₂ O ₂ on the photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol | 39 |

목차

Abstract

List of Figures

List of Table

목차

| | |
|-----------------------------------------------|----|
| 1. 서론 | 1 |
| 2. 이론 | 4 |
| 2.1. 광촉매반응의 일반적 이론 | 4 |
| 2.2. 반도체 광촉매가 가져야 할 조건 | 5 |
| 2.3. 산화물 반도체의 광산화반응 활성화도 | 6 |
| 2.4. 액상 반도체 광촉매 제조기술 : 졸-겔법에 의한 광촉매의 제조 | 9 |
| 3. 실험 | 11 |
| 3.1. 촉매의 제조와 특성 | 11 |
| 3.2. 광촉매 반응기 | 12 |
| 3.3. 광원 | 12 |
| 3.4. 분산계수의 측정 | 12 |
| 3.5. 광촉매 실험 | 15 |
| 4. 결과 및 고찰 | 19 |
| 4.1. 촉매의 특성 | 19 |
| 4.2. 과산화수소가 없을 때 4-NP의 광촉매 분해 | 25 |
| 4.3 과산화수소가 존재할 때 4-NP의 광촉매 분해 | 27 |
| 4.4. 반응율에서 TS-1의 Si/Ti 비의 효과 | 36 |

| | |
|---------------|----|
| 5. 결론 | 41 |
| 6. 참고문헌 | 42 |

1. 서론

최근 불균일계 광촉매를 이용한 유기 오염물질들의 분해반응은 새로운 오염물질의 처리 방안의 하나로 큰 관심을 모으고 있다. 이와 같은 추세에 따라 불균일계 광촉매를 이용한 유기 오염물질들의 분해반응에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으며, 또한 일부 분야에 있어서는 이미 실용화 단계에 이르고 있다. 현재 많은 종류의 유기화합물들은 저농도에서도 광촉매와 UV 조사를 이용하여 상온 및 상압 조건하에서 CO_2 와 H_2O 로 쉽게 분해될 수 있는 것으로 발표되고 있으므로, 불균일계 광촉매를 이용한 유기화합물의 분해제거반응은 특히 저농도의 유기 오염물질의 처리에 있어서 매우 효과적인 방법으로서의 큰 가능성을 지니고 있다고 할 수 있다.

이와 같은 유기화합물들의 분해 반응에 사용될 수 있는 불균일계 광촉매는 적절한 band-gap을 지녀야 하며, 또한 장시간의 UV 조사하에서도 안정성을 유지할 수 있어야 한다. 현재까지의 많은 연구를 통해 TiO_2 가 가장 활성이 높고 효율적인 광촉매로 알려져 있다[1-3]. 따라서 현재까지의 대부분의 광촉매 반응 연구에 있어서 사용되는 광촉매로는 TiO_2 가 주류를 이루고 있다.

그러나 titanium silicalite(TS-1)와 같이 zeolite의 격자나 cavity 내에 titanium을 첨가하는 경우, 여러 가지 장점을 기대할 수 있다. 즉 zeolite는 nanoscale pore, 높은 흡착능력 그리고 이온교환 능력 등 다양한 장점을 지니게 된다[2, 3]. 또한 zeolite의 격자나 cavity 내에 titanium은 bulk TiO_2 와는 다른 광촉매 성능을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 이에 따라 최근 zeolite의 격자나 cavity 내에 titanium을 첨가한 물질을 광촉매로 사용한 새로운 연구결과들이 발표되기 시작하고 있다. 특히 titanium silicalite는 ZSM-5나 silicalite 등과 같은 MFI 구조를 지니고 있다.

Yamashita 등의 연구[2]에 의하면, Y-zeolite cavity 내의 titanium oxide는 NO의 광분해 반응에 대해 높은 활성을 나타내며, 특히 N_2 생성에 대한 높은 선택성을 보이는 것으로 발표되고 있다. 이와 같은 촉매 특성은 Y-zeolite cavity 내의 고분산성 tetrahedral titanium oxide에 기인한 것으로 보고되고 있다. 그리고 촉매내의 단위 TiO_2 당 활성에 있어서도 bulk TiO_2 에 비해 매우 높은 것으로 알려지고 있다.

H_2O 를 이용한 CO_2 광촉매 환원반응에 대한 Anpo 등의 연구[3]에 있어서도 높은 분산도를 나타내며 tetrahedral coordination을 지니는 Y-zeolite cavity 내의 titanium oxide는 CH_3OH 생성에 대한 높은 선택성을 보이는 반면, octahedral coordination을 지니는 응집상태의 titanium oxide는 CH_4 생성에 대한 선택성이 높은 것으로 발표되고 있다.

그리고 CH_4 생성을 위한 CO_2 광촉매 환원반응에 Si/Ti 비가 33.2인 TS-1을 촉매로 이용한 Yamagata 등은 그들의 연구[4]를 통하여, TS-1내의 모든 Titanium atom이 광촉매 반응의 활성점으로 작용하고 있다는 결과를 보고하였다.

또한 Yamashita 등의 연구[5]에 의하면, H_2O 를 이용한 CO_2 환원반응으로부터 CH_4 와 CH_3OH 이 생성되는 과정에서 zeolite의 cavity나 격자내에 존재하는 titanium oxide(TS-1, Si/Ti=85)는 TiO_2 에 비해 CH_3OH 생성에 대한 높은 활성을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 이 때 TS-1의 높은 활성은 titanium-oxide의 높은 분산성과 비교적 큰 기공 구조에 기인한 것으로 알려져 있다.

최근 acetic acid의 transient reaction을 이용하여 Si/Ti 비가 서로 다른 3 종류의 TS-1 광촉매 특성을 연구한 Lee 등의 연구[6]에 있어서도, TS-1은

bulk TiO_2 (P 25)와 다른 광촉매 특성을 나타내며, 또한 TS-1내의 Si/Ti 비에 따라 흡착량과 광촉매 산화반응 활성이 변하는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에 있어서는 서로 다른 3 가지의 Si/Ti 비를 가지는 titanium silicalite(TS-1)를 in-situ crystallization 법으로 제조하여 수중의 4-nitrophenol의 광분해 반응에 촉매로 사용하였다. TS-1은 앞서 언급한 바와 같이 zeolite로서의 특성과 광촉매로서의 특성을 동시에 지니게 되므로 기존의 대표적인 광촉매인 TiO_2 와는 다른 특이한 촉매활성 및 특성을 기대할 수 있다. 현재까지 TS-1을 광촉매로 활용한 몇몇 연구결과들이 발표되고 있지만 이들은 기상의 광촉매 반응에 국한되어 있고, 수중의 유기화합물 분해에 있어서 TS-1을 광촉매로 활용한 연구결과들은 거의 전무한 실정이다. 그리고 TS-1은 이미 H_2O_2 를 산화제로 이용한 유기화합물의 산화반응에 있어서도 촉매로 널리 사용되고 있으며, 특히 온화한 조건하에서도 다양한 유기 화합물을 산화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 4-nitrophenol도 수중 오염물질 중에서도 대표적인 난분해성 물질로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 수중에서 그리고 특히 H_2O_2 를 산화제로 이용하는 조건하에서 TS-1의 광촉매로서의 특성을 조사하고자 한다.

2. 이론

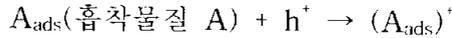
2.1. 광촉매 반응의 일반적 이론

1972년 Fujishima와 Honda가 TiO_2 전극사이에서 물이 광촉매 반응에 의해 분해되는 것을 최초로 보고한 이후 불균일 광촉매 반응에 대한 관심이 고조되었고, 최근에는 여러 가지 대기 및 수중 오염물질의 처리를 위한 광촉매 반응의 응용에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 광촉매 반응은 촉매가 빛에너지를 흡수하여 광화학 반응을 일으키는 반응을 의미하며 일반적인 열화학 촉매 반응과는 차이점을 가지고 있다. 자세한 것을 Table 1에 나타내었다. 또한 광촉매 반응은 빛에너지를 화학에너지로 전환시켜 이를 화학반응에 이용하는 것으로 진행시키려 하는 화학반응에 필요한 에너지보다 높은 에너지의 띠틈격 (band gap)을 가지는 반도체에 그 띠틈격 이상의 에너지를 갖는 빛을 쬐일 경우, 반도체가 빛을 흡수하게 된다. 일반적으로 광촉매 반응에서는 반도체 띠틈격 이상의 에너지를 갖는 빛이 조사되는 경우, 반도체가 빛 에너지를 흡수하고 valence band로부터 conduction band로의 전자 전이가 일어나게 된다. 이때 생성된 conduction band의 전자와 valence band의 양공(positive hole)은 각각 환원 및 산화 반응에 참여하게 된다. 그리고 여기된 전자와 positive hole이 반응에 참여하지 않는 경우 이들은 재결합하게 되고, 이때 흡수된 빛에너지는 열로 방출되게 된다. 이 여기된 전자는 원하는 화학반응을 수행하기에 충분한 에너지를 가지게 되므로 표면관능기나 흡착물질로 이동하여 반응물을 환원시킬 수 있게 되고, 그와 동시에 원자가띠에서 발생한 정공은 반응물을 산화시킬 수 있게 된다. 그리고 이 경우 전자의 이동으로 인해 전기장(electric field)이 형성되고, 이에 따라 반도체내의 표면부분에서는 전자띠굽힘현상 (electron band bending)이 일어나는 공간전하층(space charge region)이 형성

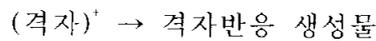
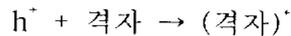
된다.

이와 같은 과정을 통해 형성된 전자(e⁻)나 정공(h⁺)은 다음의 3가지 반응 중 한가지를 통해 소멸하게 된다.

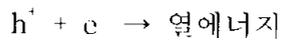
(1) 광촉매 반응



(2) 격자의 변화



(3) 전자와 정공의 재결합



따라서 반도체의 valence band 및 conduction band 위치와 전자주개 (electron donor) 또는 전자받개 (electron acceptor)로 작용하는 반응물질의 산화 전위 (oxidation potential)의 상대적인 위치가 열역학적으로 매우 중요하다.

Fig. 1에는 여러 가지 반도체 광촉매들의 valence 및 conduction band의 에너지 위치를 나타내었다.

2.2 반도체 광촉매가 가져야 할 조건

일반적으로 반도체 광촉매가 지녀야 할 특성을 보면 다음과 같다.

1) 주변의 산화·환원시키고자 하는 물질의 산화·환원 에너지 전위가 띠간

격 영역 안에 존재해야 한다.

2) 장시간 광반응 중에도 안정해야 한다.

금속 황화물 반도체의 경우, 띠 간격이 좁다는 장점을 지니고 있지만 광반응 중 광부식이 쉽게 발생하여 안정도가 떨어진다는 단점을 지니고 있다.

또한 다양한 형태의 철산화물(α -Fe₂O₃, α -FeOOH, β -FeOOH, δ -FeOOH, γ -FeOOH)은 경제성은 있지만 역시 광부식이 쉽게 발생하므로 적절치 못하다.

그리고 ZnO의 경우는 용액 속에 존재할 때 ZnO 표면에서 Zn(OH)₂를 형성해서 일정시간이 지난 후 비활성화되고 또 산에는 약하다는 단점이 있다.

반면, TiO₂는 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며 인체에 무해하고, 가격이 저렴하다는 장점이 있다. 따라서 현재 많은 광촉매 반응에 있어서 TiO₂가 광촉매로 널리 사용되고 있다.

2.3 산화물 반도체의 광산화반응 활성화도

TiO₂ (anatase) > TiO₂ (rutile) > ZnO > ZnO₂ > SnO₂ > V₂O₃순으로, TiO₂가 가장 큰 활성을 가진다.

광촉매로서의 TiO₂는 rutile과 anatase의 두 가지 결정구조를 가지고, 이들은 공통적으로 Ti⁴⁺이온의 주위에 6개의 O²⁻이온이 둘러쌓여 있는 TiO₂팔면체의 사슬로 표현되어지며, 두 결정 구조의 차이는 팔면체의 뒤틀림과 반복구조의 차이로 특징지어진다. 그리고 anatase가 rutile보다 광촉매 활성이 더 높다. 이는 rutile 표면에서 빠른 전자-정공의 재결합 반응이 일어나고, 표면에

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 catalyzt surface | Generation of electrons and holes by excitation of photocatalyst and their electron transfer reaction |

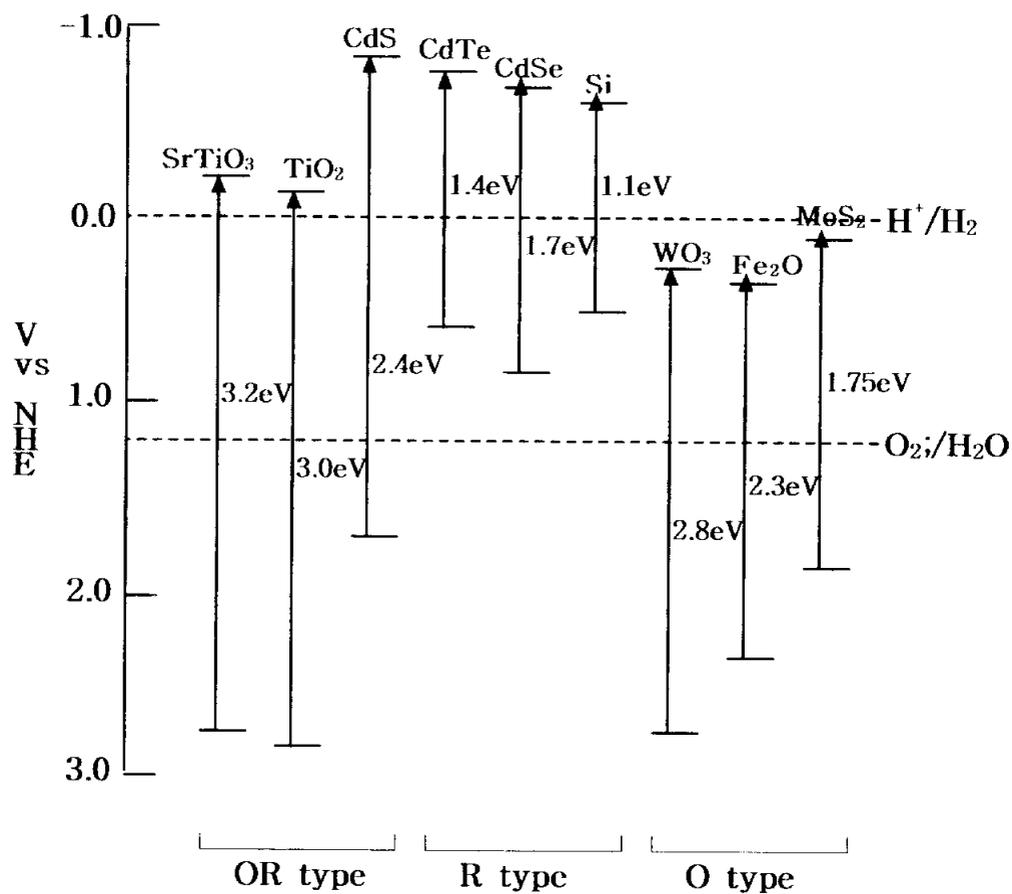


Fig. 1. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semiconductors in aqueous solution at pH 0.

흡착되는 반응물 들의 수 와 표면위의 수산화기의 양이 anatase 보다 rutile 이 더 작기 때문인 것으로 추정되고 있다. TiO_2 는 sol-gel 법에 의해 비교적 손쉽게 합성될 수 있으며 상업적으로는 독일 Degussa사의 P-25가 광촉매로 널리 사용된다. P-25는 비다공성 입자로, 결정구조는 anatase와 rutile이 약 7:3의 비를 이루며, BET표면적은 $55 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균 입자의 크기는 30nm이고 $0.1\mu\text{m}$ 의 지름을 가진 집합체를 이루고 있다.

2.4 광촉매상에서의 유기물 분해반응 메카니즘

광촉매 반응의 유기물 분해반응에서의 일반적인 메카니즘은 Fig. 2와 같다. 적당한 띠틈간격을 갖는 반도체에 띠틈간격 이상의 에너지를 가지는 빛을 조사하였을 때 반도체의 전도띠에는 전자가 생성되고 원자가띠에는 정공이 생성된다. 이렇게 생성된 전자와 정공은 촉매 표면으로 이동하고, 반응물이 촉매표면으로 확산되어 각각의 반쪽 전지 반응이 진행된다. 즉 정공이 반응물을 산화시키고 전자는 반응물을 환원시키는 반응이 각각 진행된다. 이 반응이 수용액 중에서 진행될 때는 정공이 촉매 표면의 OH와 반응하여 OH 라디칼을 생성한다. 계속해서 생성된 OH 라디칼이 강한 산화력을 가지므로 대상물질을 산화시키게 된다.

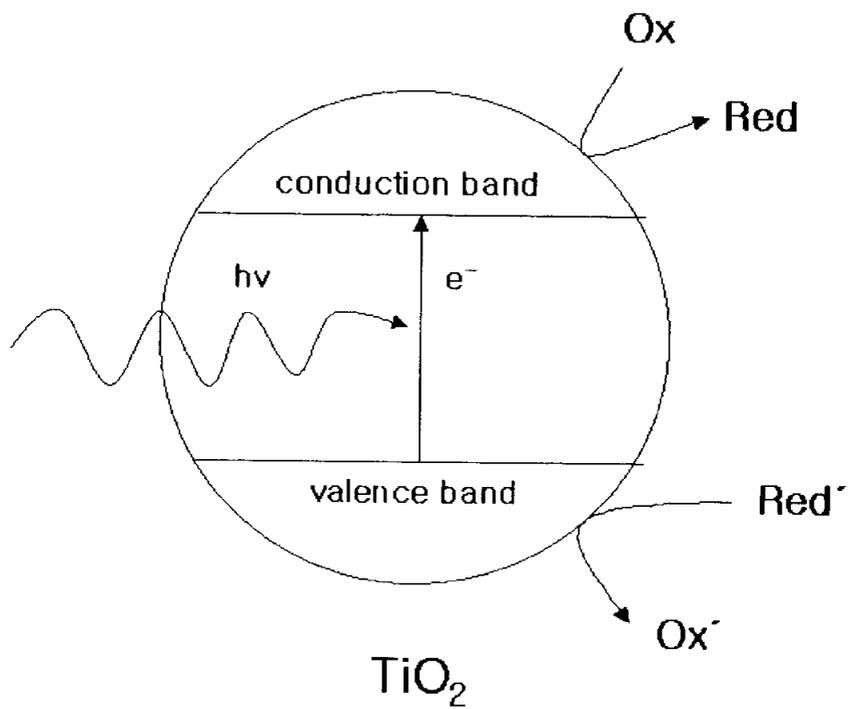


Fig 2. Schematic illustration of the principle of photocatalysis.

3. 실험

3.1. 촉매의 제조와 특성분석

서로 다른 Si/Ti 비를 지니는 세 종류의 titanium-silicalite (TS-1) 촉매를 in-situ crystallization 법으로 제조했다[6]. 그리고 개략적인 촉매 제조과정을 Fig. 3에 나타내었다.

Si의 source로는 tetraethyl orthosilicate (TEOS), Ti의 source로는 tetraethyl orthotitanate (TEOT)를 사용하였다. 그리고 Tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH)를 template로 사용하였다. 적정량의 TEOT를 2-propanol에 첨가하고 자석 교반기를 이용하여 반응액을 교반하였다. 그리고 TEOS를 첨가한 후, 실온에서 30 분동안 교반하였다. 그 다음 물과 TPAOH의 용액을 위의 혼합 용액에 첨가하고, 이 혼합물을 완전히 균일한 겔로 만들기 위해서 실온에서 2시간 더 교반했다. 겔은 5일 동안 448K에서 Teflon-lined autoclave 내에서 결정화시켰다. 얻어진 zeolite는 원심분리기를 이용하여 액체상으로부터 분리한 다음, 373K에서 건조시킨 후, 8시간 동안 773K에서 소성시켰다. 겔 조성은 Table 2에 나타냈다. Degussa P25 TiO₂는 비교 촉매로 사용하였다.

TS-1 촉매의 결정구조를 조사하기 위하여 Cu-K α target을 장착한 X-ray diffraction (XRD)를 사용하였으며, 표면적 측정에는 Quantachrome Autosorb를 사용했다. UV diffuse reflectance spectra (UV-DRS)를 얻었으며, 이 때 Varian Cary 100을 사용하였고 기준물질로는 polytetrafluoroethylene을 사용했다. 최종 생성물인 고체 촉매의 Ti/Si 비는 Shimadzu XRF-1700을 사용하여 조사하였다.

3.2. 광촉매 반응기

Fig. 3에는 본 실험에 사용한 장치의 개략도를 표시하였으며, Fig. 4에는 본 실험에서 사용한 반응기의 구조를 나타내었다. Batch type 액상 반응기는 석영으로 제작되었고 immersion type으로 구성하였다. 자외선 램프를 반응기 속에 깊이 파묻히도록 하여 자외선이 촉매 표면과 최대한 접촉할 수 있도록 하였다.

3.3. 광원

반응기에 조사하는 광원은 500W 고압수은램프(Kum-Kang Co.)를 사용하였으며, 광원의 효율을 높이기 위하여 반응기를 빛이 차단된 상자 안에 넣어 밀폐시켰다. 전력은 고압수은램프 조절기를 사용하여 균일하게 공급하였으며 자외선 장치를 켜는 때 수십초내에 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.

3.4. 분산계수의 측정

광이 조사되지 않는 조건에서 촉매와 4-NP 사이의 상호작용을 알아보기 위

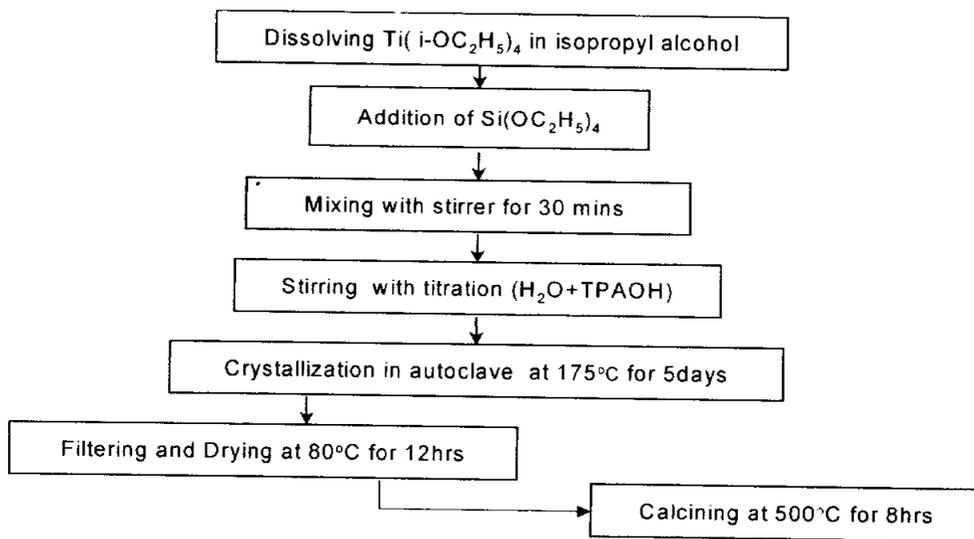


Fig. 3. Preparation schemes of TS-1 (Si/Ti = 50) catalyst.

Table 2. Molar compositions of gel for TS-1 synthesis

| Sample | Si/Ti ratio | TPAOH | 2-Propanol | TEOT | TEOS | H ₂ O |
|--------|----------------|-------|------------|-------|------|------------------|
| TS-1-A | 5 | 0.5 | 8.00 | 0.200 | 1 | 36 |
| TS-1-B | 30 | 0.5 | 3.75 | 0.033 | 1 | 36 |
| TS-1-C | 50 | 0.5 | 3.00 | 0.020 | 1 | 36 |

해서 4-NP의 분산계수를 pH 2와 10에서 측정하였다. 이때 pH는 H₂SO₄와 NH₄OH로 조절하였다. 1 g/l의 촉매를 0.726 mmol/l 의 4-NP 수용액에 첨가한 후 혼합 용액을 1시간 동안 교반한 다음, 혼합용액으로부터 촉매를 Hanil Supra 21K 원심분리기를 사용해서 10,000 rpm에서 여과했다. 수용액중의 4-NP 농도는 Shimadzu UV-240 UV-VIS spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

3.5. 광촉매 실험

광촉매 반응기는 500ml annular quartz body와 sampling port와 gas inlet and outlet ports로 구성하였다. 램프를 둘러싼 quartz cylindrical jacket에 차가운 물을 순환시켜서 반응 온도를 30±2°C로 일정하게 유지시켰다. 광실험을 하기 전에 반응 용액에 촉매를 첨가한 다음, 충분한 흡착이 이루어질 수 있도록 1시간 동안 광이 존재하지 않는 상태에서 계속해서 교반하였다. 분산 용액은 500W 고압 수은 등을 사용하여 광을 조사하였다. 광을 조사하여 광촉매반응이 진행되는 동안, 분산 용액은 자석 교반기로 교반하였고 계속해서 공기를 주입하였다. 촉매의 농도는 1 g/l 로, 4-NP의 초기농도는 0.726 mmol/l로 조절하였다. 반응 용액의 pH는 황산 혹은 암모니아수로 조절하였다. 과산화수소를 산화제로 사용하는 경우, 일정량의 과산화수소를 반응용액에 첨가하였다. 시료는 일정 시간 마다 채취하였고 시료중의 촉매는 Hanil Supra 21K 원심분리기로 10,000 rpm에서 여과하였다. 여액중의 4-NP의 농도는 Shimadzu UV-240 spectrophotometer로 분석하였으며, 이로부터 반응물의 분해속도를

구하였다.

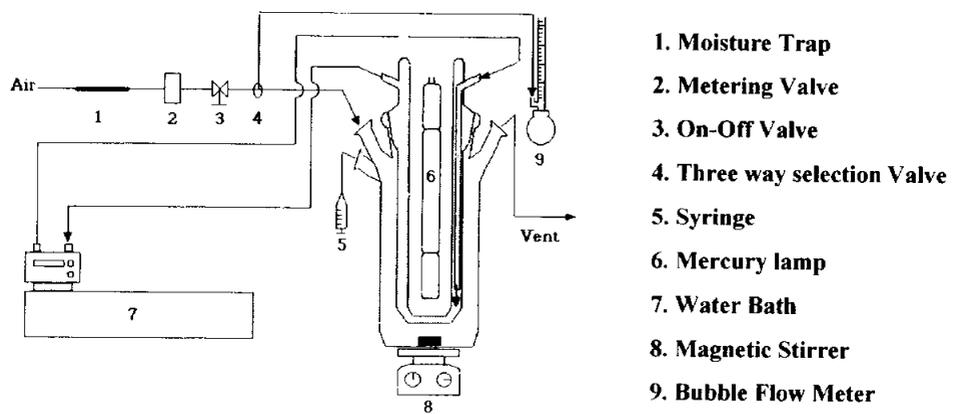


Fig 4. Schematic diagram of experimental apparatus.

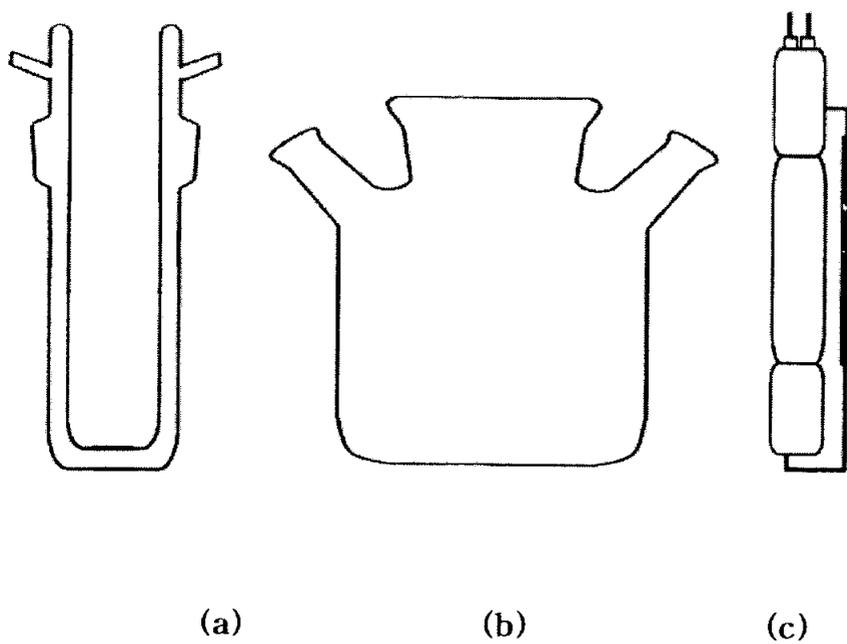


Fig. 5. Schematic diagram of three components : (a) cooling vessel, (b) reaction vessel, (c) light source.

4. 결과 및 고찰

4.1. 촉매의 특성

Fig. 6에는 Si/Ti비가 다른 3종류의 TS 1촉매의 XRD pattern을 나타내었다. 3종류의 TS-1촉매는 모두 높은 결정성을 나타냄을 볼 수 있다. 그리고 Table 3에는 TS 1 제조용액 및 최종 결정 생성물에서의 Si/Ti몰비를 나타내었다. 가장 낮은 Si/Ti 비를 가지는 TS-1 C의 XRD pattern은 MFI구조와 잘 일치함을 알 수 있다. 일반적으로 TS-1격자내에 포함될 수 있는 titanium의 최대 몰 분율은 0.025(Si/Ti 39)로 알려져 있다[7]. 따라서 그 이상의 티타늄은 extra-framework Ti를 형성하며 일반적으로 anatase 형태로 존재하는 것으로 보고되고 있다. 본 실험에서 제조한 모든 TS 1촉매는 Si/Ti몰비가 39보다 낮으므로 extra-framework titanium을 가지는 것으로 판단된다. 따라서 각 촉매의 XRD pattern은 TS 1과 anatase의 XRD pattern이 혼합된 것으로 생각된다. 그러나 높은 Si/Ti 비를 가지는 TS-1일수록 extra-framework titanium은 감소하게 된다. Fig. 7은 TS-1촉매들과 TiO₂ (P-25)의 DRS (diffuse reflectance spectra) 측정결과들을 보여주고 있다. 약 230과 310nm에서 나타나는 absorption band는 각각 TS-1 격자 내의 Ti와 anatase에 의한 것으로 알려져 있다 [8]. Fig 7에 볼 수 있듯이 약 310nm의 absorption band는 TS 1내의 Si/Ti 비가 증가할수록 감소했고, 이로부터 extra-framework 양은 Si/Ti 비가 증가할수록 감소하는 것을 확인할 수 있다. TS-1-C의 경우에는 격자내 310nm 에서 매우 작은 band가 나타났고, 이것은 대부분의 titanium 원자가 격자내에 포함되어있고 extra-framework titanium의 양은 매우 작다는 것을 의미한다.

Table 4에는 TS-1촉매들의 표면적을 나타내었다. TS-1-A는 상대적으로

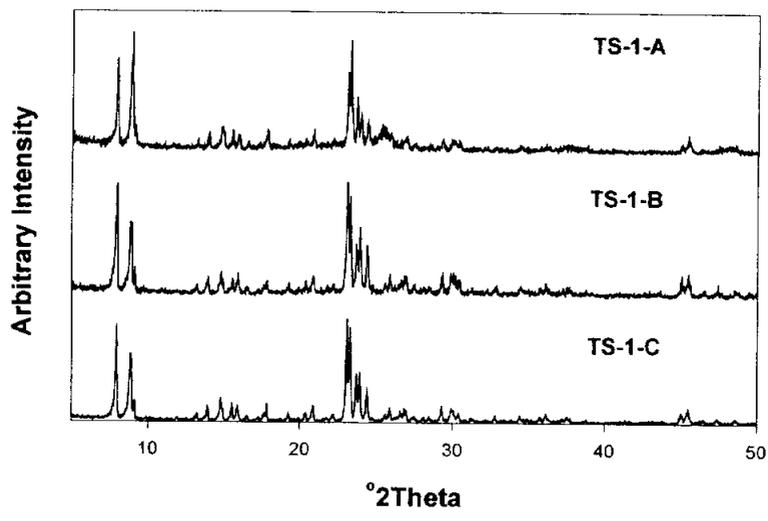


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of TS-1.

Table 3. Si/Ti molar ratio in the synthesis mixture and the final solid product

| Catalyst | Si/Ti ratio in synthesis mixture | Si/Ti ratio in final product |
|----------|----------------------------------|------------------------------|
| TS-1-A | 5 | 3.33 |
| TS-1-B | 30 | 13.66 |
| TS-1-C | 50 | 26.29 |

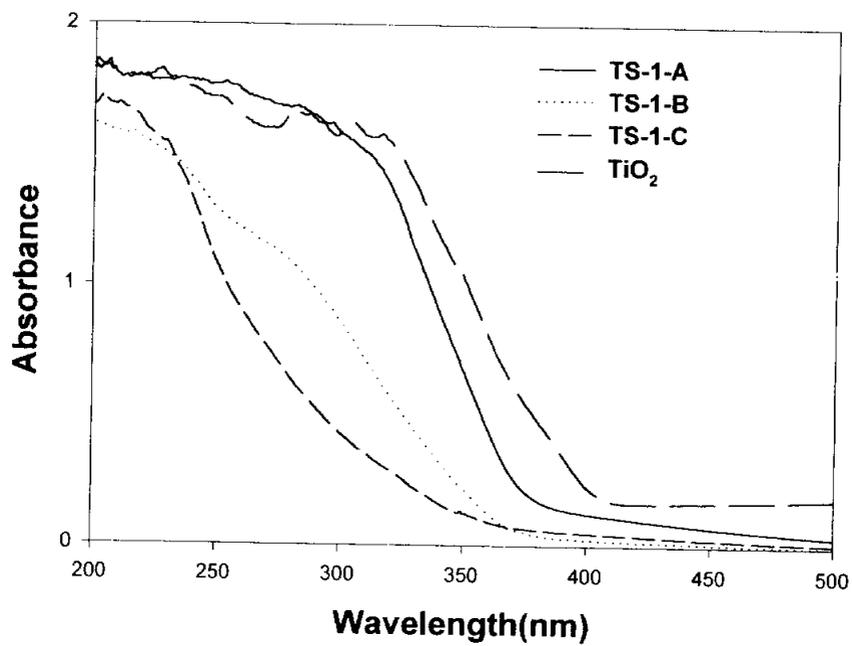


Fig. 7. Diffuse reflectance spectra of TS-1 and TiO₂.

Table 4. Surface areas of TS 1

| Catalyst | Surface area(m ² /g) |
|----------|---------------------------------|
| TS-1-A | 282 |
| TS-1-B | 341 |
| TS-1-C | 355 |

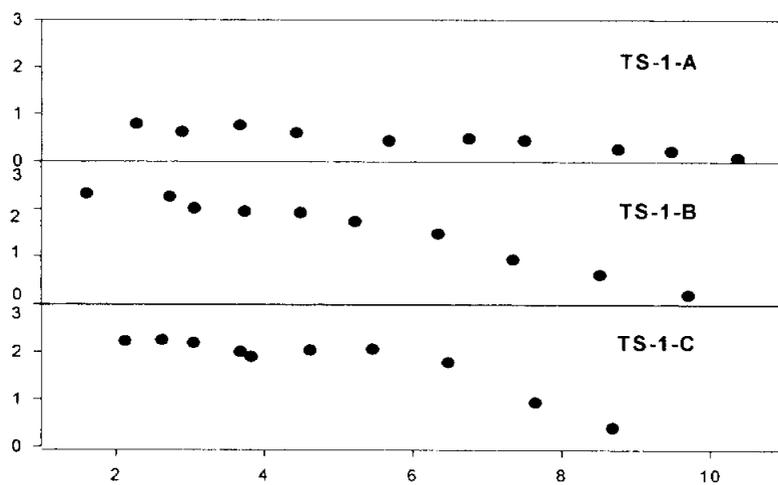


Fig. 8. Change in the distribution coefficient of 4-nitrophenol as a function of pH.

적은 표면적을 나타내며, 이것은 TS-1의 기공 일부가 TiO_2 에 의해 막히기 때문인 것으로 생각된다.

세 종류의 TS-1 촉매에 대한 4-NP의 분산계수(D)를 pH의 함수로 측정하였고, 그것을 Fig. 8에 나타내었다. TiO_2 의 등전점 (PZC)은 pH 6.4에서 나타나는 것으로 알려져 있다. 그러므로 TS-1의 PZC가 pH 6.4이하인 것으로 추측되며, 이는 SiO_2 가 TiO_2 보다 더 산성이 강하기 때문이다. 염기성 용액에서, 4-NP($\text{pK}_a=7.15$)는 deprotonated 형태를 띄게 되고, 따라서 pH값이 6이하에서 D값은 거의 일정하게 나타난다. pH 6 이상에서는 pH가 증가함에 따라서 D값이 감소했다. TS-1-A는 상대적으로 낮은 D값을 나타냈고, 이것은 TS-1-A의 pore 일부가 TiO_2 에 의해 막히기 때문인 것으로 생각된다.

4.2. 과산화수소가 존재하지 않는 경우의 4-NP 광촉매 분해반응

촉매나 UV광 조사가 없는 경우, 4-NP의 분해는 거의 나타나지 않았다. 실제로 산성 조건하에서, 반응 용액에 TS-1을 첨가하는 경우 4-NP의 농도는 크게 감소하였다. 그러나 t-butyl alcohol과 같은 강한 흡착능을 갖는 물질의 첨가에서는 용액내의 4-NP의 농도가 다시 증가하였고, 이로부터 흡착된 4-NP이 t-butyl alcohol로 교체되는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 광조사가 없는 경우 4-NP의 흡착만이 일어나고 상온에서 TS-1상에서 4-NP의 반응은 일어나지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 광반응, 즉 촉매없이 UV광 조사만에 의한 4-NP의 광분해 반응도 어느정도 전체 광반응에 영향을 미치는 것으로 생각되며, 이는 UV램프의

cooling jacket의 quartz wall이 300nm보다 짧은 파장의 빛을 통과시키기 때문이다. 실제 광촉매가 존재하지 않는 경우에도 광반응이 약간 일어난다는 것을 알 수 있었다. 그러나 광촉매 반응에서 촉매 분말들이 반응 용액에 가해지는 경우, 촉매 입자들은 반응 용액안으로 빛이 침투하는 효과를 차단할 수 있다. 따라서 광촉매 반응이 진행될 때 전체 반응에 대한 광반응의 기여는 거의 무시할 정도인 것으로 판단된다.

Fig. 9와 10에는 pH 3, 10 각각에서 과산화수소가 없을 때 TS-1 및 TiO₂ 촉매상에서의 4-NP의 광분해 반응 결과를 나타내었다. TiO₂의 경우는 4-NP의 흡착은 상대적으로 낮았지만, 반면 반응 속도는 pH3과 pH10 모두에서 TS 1에 비해 더 높았다. 여러 종류의 유기화합물들의 광분해 반응에서 반응액의 pH는 중요한 인자로 작용한다는 사실은 이미 잘 알려져 있다 [10,11]. 또한 TiO₂상에서의 4-NP의 광분해 반응속도는 TiO₂의 PZC근처의 pH에서 가장 높게 나타난다고 발표되었다 [11]. 본 연구에 있어서도 pH가 낮거나 높을 때 광분해 반응속도는 낮게 나타났다. 그리고 TiO₂상의 4-NP의 광분해 반응속도는 pH 3과 10에서 거의 유사하다는 것을 알 수 있었다. 광조사가 없는 경우, TS-1상의 4-NP 흡착은 TS-1의 Si/Ti 비와 용액의 pH에 의존한다는 것을 알 수 있었다. pH 10에서 deprotonated 4-NP 분자는 음의 전하를 띤 TS-1에 쉽게 흡착할 수 없다. 반면, pH 3에서 4-NP은 양으로 하전된 TS-1에 쉽게 흡착할 수 있고 TS-1에 흡착되는 4-NP은 양은 Si/Ti비가 증가할수록 증가했다. 이것은 높은 Si/Ti비를 가진 TS-1이 표면적이 더 넓고 특히 TS-1-A과 같은 경우 extra framework titanium의 존재가 반응물의 흡착점으로서의 접근을 방해하기 때문인 것으로 생각된다 [8]. 상대적으로 많은 양의 extra-framework Ti를 가지는 TS-1-A의 경우에 4-NP의 광분해 반응은 비

교적 빠른 속도로 진행되었고, TS 1-B와 TS-1-C 촉매상의 광분해반응속도는 pH 3과 10 모두에서 낮게 나타났다.

TS-1은 온화한 조건하에서도 유기 화합물의 선택적인 산화에서 높은 촉매 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다 [8,12]. 그러나 이러한 경우에도 단지 산화제로서 과산화수소가 존재할 때만 높은 촉매 활성을 나타내게 된다 [12].

Fig. 9와 10에서 볼 수 있듯이, 과산화수소가 없을 때 TS 1-B와 TS-1-C 촉매는 그 촉매 내의 전체 티타늄 양이 적음을 고려한다고 하더라도 4-NP의 광분해에 대해 매우 낮은 광촉매 활성을 가진다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, 과산화수소가 없을 때, extra framework titanium은 framework titanium에 비해 4 NP의 광분해 반응에서 상대적으로 높은 활성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

4.3 과산화수소가 존재하는 경우의 4-NP 광촉매 분해반응

Fig. 11은 TS-1-C촉매상의 4-NP의 광분해반응에 대한 과산화수소의 영향을 보여 주고 있다. pH 3에서 5.5 mmol/l의 과산화수소 첨가로 반응 속도가 크게 증가하여 용액중의 4 NP의 농도는 거의 0으로 급속하게 감소하였다.

그러므로 첨가되는 과산화수소의 농도 (11 mmol/l)를 증가시키는 경우에도 유사한 결과가 나타났다. 이러한 결과는 흡착된 과산화수소가 산성 조건하에서 UV광 조사에 의해 쉽게 분해하여 반응에 참여하기 때문인 것으로 생각된다. pH 10에서는 첨가하는 과산화수소의 농도가 11 mmol/l로 증가될 때까지 반응 속도는 계속적으로 증가하였다.

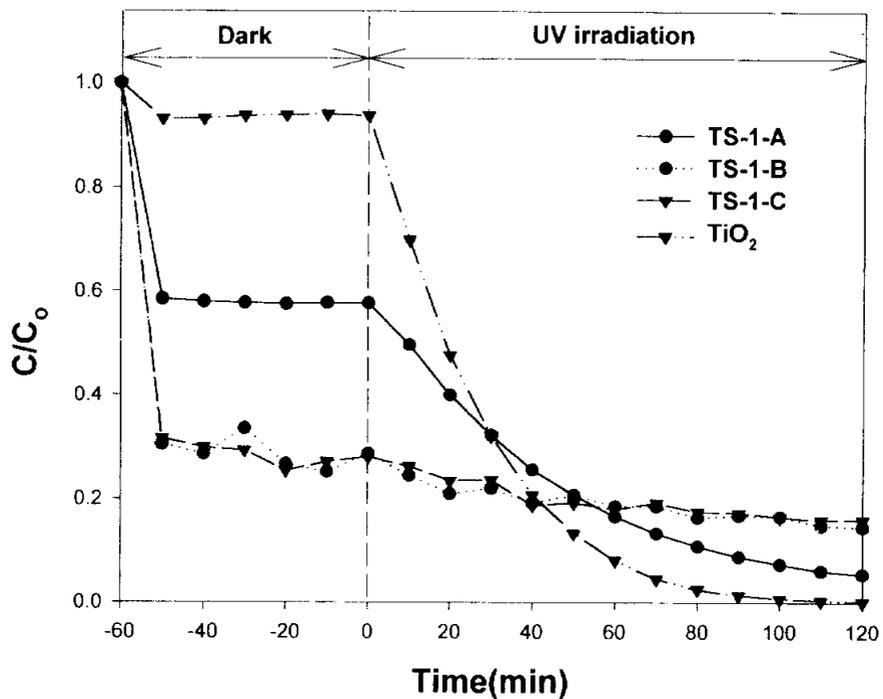


Fig. 9. Photocatalytic decomposition of 4 nitrophenol over TS-1 and TiO₂ at pH 3 in the absence of H₂O₂.

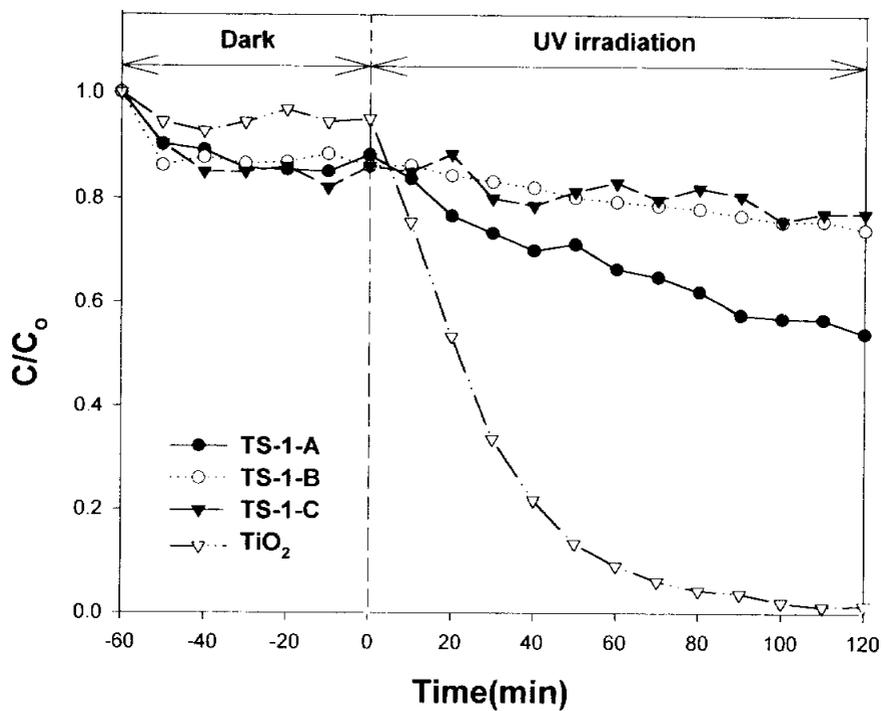
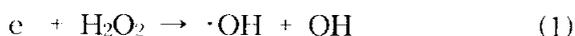


Fig. 10. Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over TS-1 and TiO_2 at pH 10 in the absence of H_2O_2 .

그러나 pH 10에서 과산화수소의 농도가 11 mmol/l 일 때 반응 속도는 pH 3에서 과산화수소가 5.5 mmol/l 일 때 보다 낮다는 것을 볼 수 있다. 즉 Fig. 11의 결과에서 볼 때, 낮은 pH 일수록 과산화수소의 첨가에 의한 반응속도 증가효과가 더 크다는 것을 알 수 있다. TS-1-A와 TS-1 B에서도 유사한 결과를 보여주었다.

Fig. 12에서는 pH 3에서 과산화수소 (11 mmol/l) 존재하에 TS-1과 TiO₂ 촉매상에서의 4-NP의 광분해 반응속도를 나타내었다. Fig. 12에서 볼 수 있듯이, 과산화수소 존재하에서는 TS-1촉매상에서의 반응속도가 TiO₂상에서의 반응속도와 비교될 수 있을 정도로 높음을 알 수 있다. 일반적으로 광촉매 반응에서는 과산화수소를 첨가 할 때 반응속도가 크게 증가하는 것으로 알려져 있다 [13]. 이와 같은 현상은 여러 가지 효과로 설명될 수 있다. 즉, 과산화수소는 산소 분자 보다 더 나은 전자 수용체이며 (반응 (1)), 또한 과산화수소는 광에 의해 분해되어 OH 라디칼을 생성시킬 수 있다 (반응 (2)).



반응 (1)은 전자-정공 재결합을 감소시키는 효과를 나타내고 따라서 광촉매 반응에서 정공의 효율이 증가되게 된다. 그리고 반응 (2)에 의해서는 많은 량의 $\cdot OH$ 라디칼이 생성되게 되며, $\cdot OH$ 라디칼은 여러 종류의 유기 화합물의 광촉매 분해 반응에서 반응 개시 물질로 알려져 있다.

Fig. 12에 나타난 결과는 같은 량 (1g/l)의 TS-1과 TiO₂ 촉매를 사용하여 얻은 결과이다. 따라서, TiO₂와 TS-1 내의 titanium 양만을 비교하여 고려한

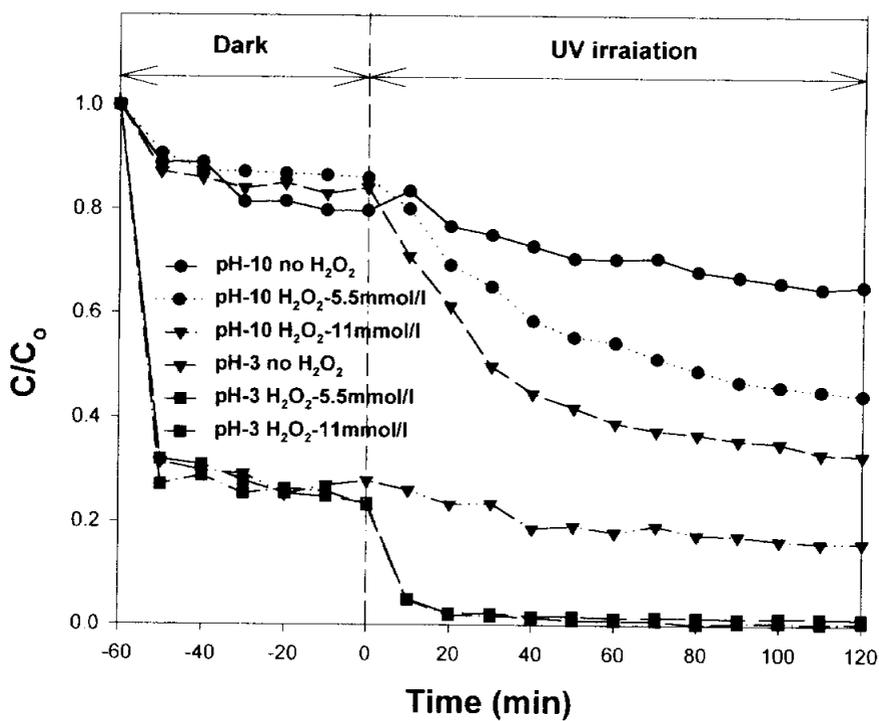


Fig. 11. Effect of H_2O_2 on the photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over TS-1-C at different pH values.

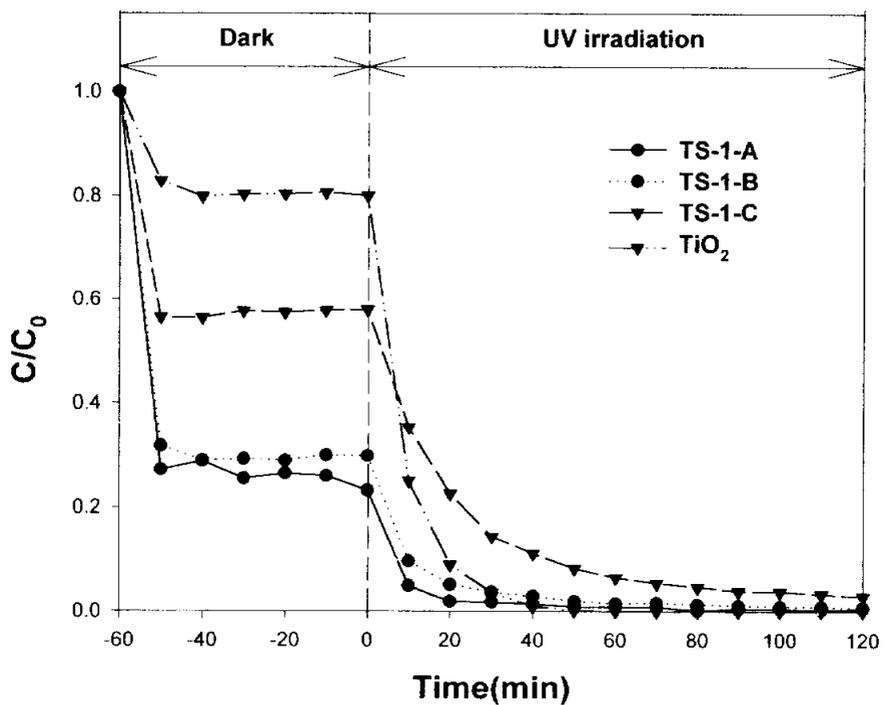


Fig. 12. Photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over TS-1 and TiO₂ at pH 3 in the presence of H₂O₂.

다면, 과산화수소의 존재하에서는, TS-1 격자내에 있는 티타늄은 TiO_2 (P-25)의 티타늄보다 훨씬 높은 활성을 지닌 활성점으로 작용한다는 것을 알 수 있다. 그러나, 과산화수소 첨가에 의한 TS-1의 광촉매 활성 증가 원인은 정확히 밝혀져 있지 않다. 특히 촉매내에 존재하는 일정량의 티타늄의 양을 기준으로 할 때, TiO_2 (P-25) 내의 Ti에 비해 TS-1 촉매의 Ti가 훨씬 높은 반응속도를 나타낸다는 것을 알 수 있다. TS-1의 광촉매 활성 증가에 대한 과산화수소의 작용을 자세히 조사하기 위하여, TS-1-C 촉매상의 4-NP 광분해 반응에 대한 산소 농도의 영향을 살펴 보았고, 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 산소는 효과적인 전자수용체이며, 광촉매상에서의 지속적인 반응을 통해 과산화수소를 생성한다고 알려져 있다. Fig. 13에서 볼 수 있듯이 TS-1-C 촉매상에서 산소농도 증가에 의한 광촉매 활성 증가는 과산화수소 첨가에 의한 활성 증가보다 훨씬 작음을 알 수 있고, 이로부터 보다 효과적인 전자수용체로서의 과산화수소 작용이 과산화수소의 첨가에 의한 TS-1의 광촉매 활성을 증가의 주된 요인이 아니라는 것을 유추할 수 있었다. 그리고 Fig. 13의 결과를 보면, 산소가 존재하지 않을 때, 4 NP의 농도가 매우 작게 감소한다는 사실을 알 수 있다. 즉 산소가 존재하지 않을 경우, TS-1의 광촉매 작용은 거의 무시할 정도가 되고, UV광 조사에 의해 순수 광반응만 진행되기 때문에, 본 실험 조건하에서는 순수한 광반응이 전체 반응에 기여하는 정도는 매우 작음을 알 수 있다. 4-NP의 광촉매 분해반응에서는 $\cdot\text{OH}$ 라디칼반응이 중요한 역할을 하는 것으로 발표되었다 [11]. 그러므로 그것은 과산화수소의 첨가에 의한 TS-1 광촉매 활성 증가는 주로 보다 효율적인 $\cdot\text{OH}$ 라디칼의 생성에 의한 것으로 가정할 수 있다. 그러나 반응 (2)는 광촉매의 존재에 상관없이 일어날 수 있다.

따라서 일부 과산화수소의 광분해에 의해 생성된 $\cdot\text{OH}$ 라디칼이 반응에 참여

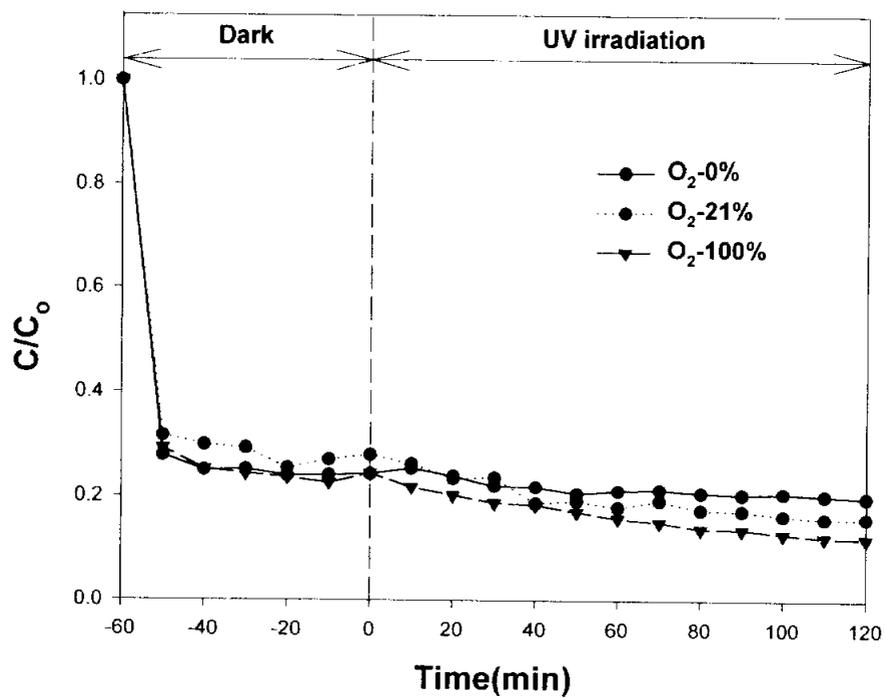


Fig. 13. Effect of oxygen concentration on the photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol over TS-1-C at pH 3 in the absence of H₂O₂.

할 수 있다는 것을 고려한다고 하더라도 광분해에 의한 $\cdot\text{OH}$ 라디칼 생성작용으로 과산화수소 첨가에 의한 TS-1의 광촉매 활성 증가를 설명할 수가 없다. 그러므로 본 실험 조건하에서는 TS-1 광촉매상에서 과산화수소로부터 $\cdot\text{OH}$ 라디칼 생성시키는 또다른 경로가 있다는 것을 유추할 수 있다. 과산화수소와 TS-1의 framework 티타늄의 상호작용에 의해서 불안정한 hydroperoxidic species가 쉽게 형성될 수 있다는 것이 발표되었다 [8,14]. 본 연구에서도 TS-1 분말이 과산화수소 용액과 혼합되었을 때 밝은 노란색을 띄는 현상을 관찰할 수 있었고, 이로부터 과산화수소와 TS-1의 상호작용으로 titanium-hydropeoxide가 형성된다는 것을 알 수 있다 [15].

Karlsen과 Schoffel은 과산화수소와 TS-1의 상호작용으로 형성되는 titanium-hydropeoxide 내에 있는 O-O 결합 길이가 1.52Å이라는 것을 발표하였다. 즉 titanium-hydropeoxide 경우가 과산화수소와 비교해서 O-O band가 훨씬 활성화되어 있다는 것을 알 수 있다. 그러므로 과산화수소 보다는 titanium-hydropeoxide로부터 UV광 조사에 의해서 $\cdot\text{OH}$ 라디칼이 더 쉽게 생성될 수 있음을 추론할 수 있다.

이미 언급했듯이, Fig. 11의 결과를 볼 때 과산화수소의 첨가에 의한 반응속도의 증가는 낮은 pH에서 더 높게 나타남을 알 수 있다. Tozzola 등[14]은 과산화수소와 TS-1의 상호작용으로 형성된 titanium-hydropeoxide은 염기성 조건하에서 더 안정한 형태로 변하는 것으로 발표하였다. 이러한 사실로부터 산성 상태 조건하에서 titanium-hydropeoxide은 보다 용이하게 $\cdot\text{OH}$ 라디칼을 생성시킬 수 있음을 알 수 있다. 이러한 사실들 또한 $\cdot\text{OH}$ 라디칼이 titanium-hydropeoxide 으로부터 쉽게 생성될 수 있다는 가설을 지지한다.

그리고 촉매에 흡착되는 반응물의 양 또는 용액중의 반응물 농도도 반응 속

도에 영향을 미칠 수 있다고 생각할 수 있다. 즉 Fig. 11에서 볼 수 있듯이 TS-1 촉매상의 4-NP의 흡착은 pH에 따라 크게 차이가 남을 알 수 있다. Fig. 14에는 과산화수소가 존재하지 않는 경우 4-NP의 초기 농도의 효과를 나타내었다. 여기서 볼 수 있듯이 4-NP의 초기 농도의 변화에 따라 촉매에 흡착되는 4-NP양이 크게 달라지게 되고 또한 광 조사의 시작시점에서의 용액 내의 4-NP의 농도도 크게 달라진다는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 14에서 볼 수 있듯이 광촉매 반응속도는 4-NP의 초기농도에 따라 크게 변하지 않았고, 따라서 용액중의 반응물 농도와 4-NP의 흡착이 Fig. 11과 Fig. 12에서 나타낸 반응 속도에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

위의 결과들로부터 titanium-hydroperoxide은 framework Ti와 과산화수소의 상호작용으로 형성되고, $\cdot\text{OH}$ 라디칼은 titanium-hydroperoxide으로부터 보다 용이하게 형성된다는 것을 알 수 있었다.

4.4. 반응속도에 대한 TS-1내의 Si/Ti 비의 영향

TS-1의 extra framework Ti양은 TS-1의 Si/Ti 비가 감소함에 따라 증가하였고, 이는 TS-1 격자내에 존재할 수 있는 티타늄의 최대 mol fraction이 0.025 (Si/Ti 몰비 39와 일치함) 이기 때문이다. extra-framework Ti와 framework Ti은 여러 종류의 광촉매 반응에서 서로 다른 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다[2, 3, 17]. 본 연구에서도 과산화수소 존재하에서의 4-NP 광분해 반응에 대한 extra framework Ti와 framework Ti의 활성 차이를 조사하였다.

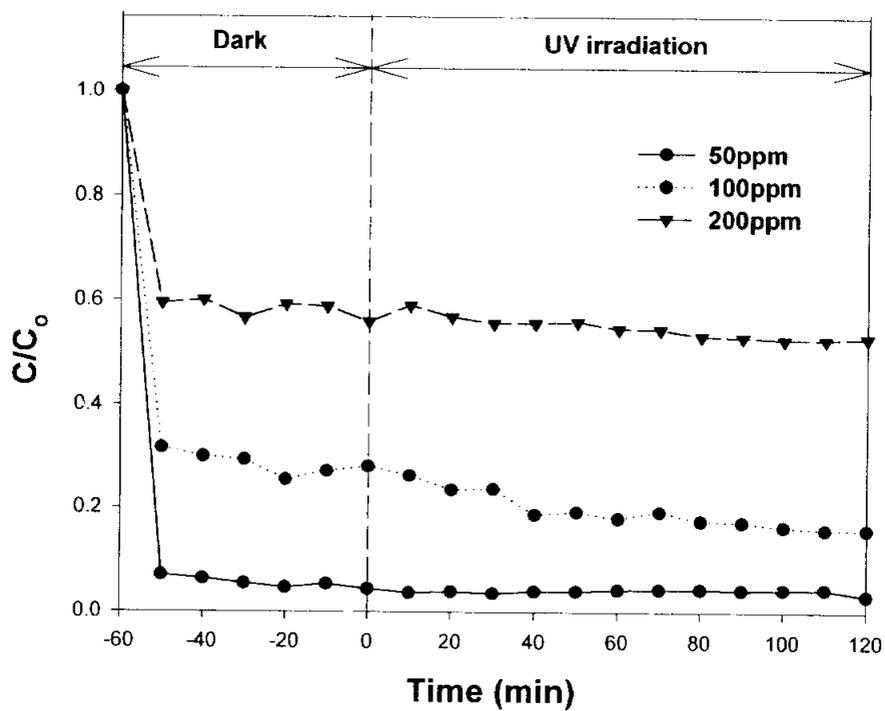


Fig. 14. Effect of initial concentration of 4-nitrophenol on the photocatalytic decomposition over TS-1-C at pH 3 in the absence of H_2O_2 .

4 NP의 광분해 반응은 아래와 같이 간단한 식으로 나타낼 수 있는 first order kinetics을 따르는 것으로 보고되고 있다 [11,18] ;

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' t \quad (3)$$

Fig. 9와 12에 나타난 결과들을 이용하여 $\ln(C_0/C)$ 의 시간에 따른 변화를 그래프로 도시하였을 때 직선이 나타남을 볼 수 있었고, 이때 그 직선의 기울기는 겔보가 일차 반응 속도 상수 k' 와 같게 된다. Table 5에는 과산화수소가 있을때와 없을때의 세종류의 TS 1촉매상에서의 k 의 값들을 나타내었다.

과산화수소가 없을 때 Si/Ti 비가 상대적으로 낮은, 즉 extra-framework Ti를 더 많이 포함하고 있는 TS-1-A는 TS-1-B와 TS-1-C에 비해 더 큰 반응 속도 상수를 나타내었다. 그러나 과산화수소 존재하에서는 대부분의 titanium이 격자내에 존재하는 TS-1 C 상에서의 속도상수는 크게 증가하였고, 이로부터 framework Ti이 과산화수소 존재하에서는 매우 활성이 높은 반응점으로서 작용한다는 것을 알 수 있었다. 가장 높은 Si/Ti 비를 갖는 촉매, 즉 가장 적은 량의 Ti를 갖는 TS-1-C가 가장 높은 반응 속도를 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과들은 extra-framework Ti과 framework Ti의 과산화수소에 대한 반응성의 차이에 의해 나타난 것으로 생각된다. 이러한 사실들은 TS-1-C상에서는 titanium-hydroperoxide가 과산화수소와 framework에 존재하는 Ti 반응으로 형성되며 $\cdot\text{OH}$ 라디칼은 titanium-hydroperoxide로부터 쉽게 형성될 수 있음을 의미한다. 이상의 결과로부터 $\cdot\text{OH}$ 라디칼은 titanium-hydroperoxide로부터 쉽게 형성될 수 있으며, 이 $\cdot\text{OH}$ 라디칼은 TS-1촉매다. 가장 높은 Si/Ti 비를 갖는 촉매, 즉 가장 적은 량의 Ti를 갖는 TS-1-C가 가장 높은 반응 속도를 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과들은 extra-framework Ti과 framework

Table 5. Effect of H₂O₂ on the photocatalytic decomposition of 4-nitrophenol^a

| Catalyst | Apparent rate constant (min ⁻¹) | |
|-------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| | In absence of H ₂ O ₂ | In presence of H ₂ O ₂ ^b |
| TS-1 A | 0.020 | 0.030 |
| TS 1-B | 0.006 | 0.039 |
| TS 1-C | 0.006 | 0.045 |
| TiO ₂ (P-25) | 0.047 | 0.118 |

^apH of solution = 3.

^bH₂O₂ concentration = 11 mmol/l

Ti의 과산화수소에 대한 반응성의 차이에 의해 나타난 것으로 생각된다. 이러한 사실들은 TS-1-C상에서는 titanium-hydroperoxide가 과산화수소와 framework에 존재하는 Ti 관용으로 형성되며 ·OH라디칼은 titanium-hydroperoxide로부터 쉽게 형성될 수 있음을 의미한다. 이상의 결과로부터 ·OH라디칼은 titanium-hydroperoxide로부터 쉽게 형성될 수 있으며, 이 ·OH라디칼은 TS-1촉매상에서의 4-NP 광분해반응에서 중요한 역할을 하는 것으로 결론 지을 수 있다. 즉 본 실험 조건하에서 대부분의 4-NP의 분자와 ·OH라디칼은 TS-1의 작은 기공내에 존재할 것으로 생각되며, 따라서 과산화수소 존재하에서는 TS-1 촉매상의 4-NP의 광분해 반응속도가 ·OH라디칼의 효과적인 생성 및 반응 분자와 ·OH라디칼의 가까운 접근 때문에 증가하게 되는 것으로 생각된다.

5. 결론

본 연구에서는 각각 3.3, 13.7, 26.3의 Si/Ti 비를 가지는 3종류의 titanium silicalite zeolite(TS-1)를 제조하여 수중의 4-nitrophenol (4-NP)의 분해에 대한 광촉매로 사용하였다. TS-1에서 Si/Ti 비가 감소할수록 extra-framework Ti는 증가했다. 광조사가 이루어지지 않는 조건하에서 TS-1 촉매상의 4-NP 흡착은 TS-1 촉매의 Si/Ti 비와 용액의 pH에 따라서 크게 변하였다. 4-NP의 분해에 대한 TS-1 zeolite의 광촉매 활성화에 대해서는 과산화수소가 큰 영향을 미쳤다. 과산화수소가 존재하지 않는 경우 3.3의 Si/Ti 비를 가지는 TS-1은 상대적으로 높은 광촉매 활성을 나타냈고, 반면 13.7과 26.3의 Si/Ti 비를 가지는 TS-1은 pH에 상관없는 매우 낮은 광촉매 활성만을 나타내었다. 과산화수소의 존재하에서는, 모든 TS-1이 광촉매 활성의 높은 증가를 나타냈다. 특히 산성 분위기에서, 과산화수소의 첨가는 TS-1의 광촉매 활성화에 큰 증가를 나타내는 결과를 가져왔다. 광촉매 활성 증가에 대한 과산화수소의 효과는 Si/Ti 비가 낮은 TS-1촉매일수록 더 높게 나타났다. 이와같은 결과들은 과산화수소와 framework Ti의 상호작용에 의해서 titanium hydroperoxide가 형성되고, 이 titanium hydroperoxide으로부터 UV광 조사에 의해 $\cdot\text{OH}$ 라디칼이 쉽게 형성되기 때문인 것으로 생각된다. 본 실험 조건하에서 대부분의 4-NP의 분자와 $\cdot\text{OH}$ 라디칼은 TS-1의 작은 기공내에 존재할 것으로 생각되며, 따라서 과산화수소 존재하에서는, TS-1 촉매상의 4-NP의 PCD 반응속도가 $\cdot\text{OH}$ 라디칼의 효과적인 생성 및 반응 분자와 $\cdot\text{OH}$ 라디칼의 가까운 접근 때문에 증가하게 되는 것으로 생각된다.

6. 참고문헌

1. S.S. Hong, C.S. Ju, C.G. Lim, B.H. Ahn, K.T. Lim, G.D. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 7 (2) (2001) 99.
2. H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Anpo, M. Hashimoto, C. Louis, M. Che, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16041.
3. M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fuji, M. Honda, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2632.
4. S. Yamashita, M. Nishijo, N. Murao, S. Obta, I. Mizoguchi, *Zeolite* 15 (1995) 490.
5. H. Yamashita, Y. Fuji, Y. Ichihashi, S.G. Zhang, K. Ikeue, D.R. Park, K. Koyano, T. Tatsumi, M. Anpo, *Catal. Today* 45 (1998) 221.
6. G.D. Lee, V.A. Tuan, J.L. Falconer, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1252.
7. A. Thangaraj, R. Kumar, S.P. Mirajkar, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 130 (1991) 1.
8. G.N. Vayssilov, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 39 (1997) 209.
9. M.C. Lu, G.D. Roam, J.N. Chen, C.P. Huang, *Water Res.* 30 (1996) 1670.
10. L. Sanchez, J. Peral, X. Domenech, *Electrochem. Acta* 42 (1997) 1877.
11. D. Chen, A.K. Ray, *Water Res.* 32 (1998) 3223.
12. G. Bellussi, M.S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85 (1994) 177.
13. D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1523.

14. G. Tozzola, M.A. Mntegazza, G. Ranghino, G. Petrini, S. Bordiga, G. Ricchiardi, C. Lamberti, R. Zulian, A. Zecchina, *J. Catal.* 179 (1998) 64.
15. L.Y. Chen, S. Jaenicke, G.K. Chuah, H.G. Aug, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 82 (1996) 203.
16. E. Karlsen, K. Schoffel, *Catal. Today* 32 (1996) 107.
17. H. Kanai, M. Shono, K. Hamada, S. Imamura, *J. Mol. Catal. A* 172 (2001) 25
18. V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Sciavello, A. Sclafani, *Appl. Catal.* 69 (1991) 323.

감사의 글

대학원 생활을 한 2년의 시간을 뒤돌아보니 저 자신에 대해선 좀 더 잘할 수 있었는데란 후회와 저를 잘 지도해 주신 교수님과 선배님들께는 감사의 마음이 생깁니다. 항상 부족했던 저에게 격려의 말씀과 조언을 해주셔서 대학원을 잘 졸업할 수 있게 이끌어 주시고 따뜻한 격려와 조언을 아낌없이 해주신 은사 이근대 교수님께 깊은 감사를 드리고, 지도교수님과 다름없이 평소 따뜻한 격려와 도움을 베풀어주신 화학공학과 홍성수 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 그 외에 저의 논문을 꼼꼼히 심사해주신 이종무, 오대희 교수님 정말 감사합니다. 같은 실험실내에 계셔서 항상 신경써 주신 박진환 교수님께도 감사 드립니다. 또한 문병준, 서차수, 광삼탁 교수님의 가르침 잊지 않겠습니다. 같은 실험실에서 생활하며 제가 나태해질 때마다 따끔하게 질책해주셨고 학문적으로도 부족한 저에게 조언을 아끼지 않고 도와주신 정순기 선배님 정말 감사합니다. 그 외에 임창규, 이용두, 이만식, 김준호, 양진섭, 이광호, 문성우, 오창욱, 이용하 선배님과 류영복, 박이슬 후배님에게도 감사를 드립니다. 또한 고민이 있을 때나 힘겨워할 때 조언해주시고 힘이 되어준 박민하, 김봉찬 선배님께도 감사 드립니다. 그리고 부식 방식 실험실에 계셔서 선후배의 정을 돈독히 쌓아주신 김경래, 신안섭 선배와 취업하신 박정길, 박완식, 강태욱, 양광엽 선배님께도 감사를 드립니다.

그리고 이번 학기부터 대학원 생활을 시작하는 김진호, 도윤정 후배 님과 박사 과정을 시작하시는 류영철 선생님께도 감사의 마음을 전해드리고 싶습니다. 모든 교수님들과 선후배 님들이 항상 건강하시어 앞으로의 연구와 실험에 매진하시고 실험실과 개인에게 무궁한 발전만이 있기를 기원합니다. 그밖에도 학과사무실에서 근무하시는 윤선화, 김민정 조교 선생님께도 감사의 뜻을 전

하고 싶습니다.

끝으로 저의 든든한 후원자이자 제가 존경하고 사랑하는 할아버지, 할머니 그리고 이제까지 저를 키워주신 아버지, 어머니에게 깊은 감사를 드리며 귀여운 동생들 민주, 진주, 동욱에게도 이 영광을 드립니다.

2003년 2월

정 연 주