

工學碩士 學位論文

전이 금속이 첨가된 광촉매를 이용한
4-Chlorophenol의 광분해 특성 연구

指導教授 金 一 奎

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함



2005年 2月 21日

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

河 賢 貞

河賢貞의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 12月 21日

主 審 工學博士

李 濟 根



委 員 工學博士

李 柄 憲



委 員 工學博士

金 一 奎



List

List	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
ABSTRACT	vi
1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 폐놀계 유기 화합물의 처리 방법	3
2.1.1 고온 · 고압에 의한 습식 산화법	3
2.1.2 활성탄에 의한 흡착법	3
2.2 광촉매 공정	4
2.2.1 광촉매란?	4
2.2.2 반도체 광촉매의 원리	5
2.2.3. 광촉매의 종류	7
2.2.4. 전이 금속의 첨가	8
3. 실험 방법	14
3.1. TiO_2 powder, 전이 금속- TiO_2 powder 제조 방법	14
3.2. 촉매의 특성 분석	14
3.3. 반응기 제작	16
3.4 중간 생성자 연구 실험	16
4. 실험 결과 및 고찰	18
4.1. sol-gel법에 의해 제조된 광촉매의 특성 분석	18
4.2. 다양한 영향에 의한 광촉매 분해 효율 실험 결과	26
4.2.1. 공실험에 의한 제거 효율	26
4.2.2. TiO_2 주입량에 따른 4-CP 광분해 효율 비교	31

4.2.3. 반응기내 용액의 유속에 따른 4-CP 광분해 효율 비교	31
4.2.4. 공기 유량에 따른 4-CP 광분해 효율 비교	35
4.2.5. pH에 따른 4-CP 광분해 효율 비교	38
4.2.6. 다양한 전이금속을 첨가한 광촉매에 따른 4-CP 광분해 효율 비교	38
4.2.7. 광촉매에 첨가되는 Pt와 Pd의 함량에 따른 4-CP 광분해 효율 비교	39
4.2.8. Cl^- 의 생성과 ionic strength의 영향	46
4.3. 중간 생성자 확인 결과	47
5. 결론	50
6. 참고 문헌	52
감사의 글	58

List of Tables

Table 1. Physical properties of rutile and anatase	12
Table 2. BET surface area of various photocatalysts	23
Table 3. Standard reduction potential of various transition metal	43
Table 4. Electronegativity of various transition metal	43
Table 5. Physical properties of intermediates	48

List of Figures

Figure 1. Energy band structure of semiconductor	9
Figure 2. Photocatalytic mechanisms	10
Figure 3. Band gap energy of semiconductors	11
Figure 4. Comparison of rutile with anatase	12
Figure 5. Photocatalytic mechanisms of Metal-TiO ₂	13
Figure 6. Manufacture of Metal-TiO ₂ by sol-gel method	15
Figure 7. Schematic diagram of a photocatalytic reactor	17
Figure 8. Calcination temperature and calcinating duration dependent XRD patterns of TiO ₂ powders	21
Figure 9. Effect of calcination temperature and calcinating duration on degradation of 4-CP	22
Figure 10. UV-Vis spectra of various photocatalysts	24
Figure 11-a. UV-Vis spectra of various Pd contents	25
Figure 11-b. UV-Vis spectra of various Pt contents	25
Figure 12. Blank test of 4-CP	28
Figure 13-a. Effect of calcination temperature and calcinating duration on degradation of 4-CP	29
Figure 13-b. Effect of calcination temperature and calcinating duration on degradation rate constants of 4-CP	30
Figure 14-a. Effect of TiO ₂ dosage on degradation of 4-CP	33
Figure 14-b. Effect of TiO ₂ dosage on degradation rate constants of 4-CP	33
Figure 15-a. Effect of flow rate(and retention time) on degradation of 4-CP	34
Figure 15-b. Effect of flow rate(and retention time) on degradation rate constants of 4-CP	34
Figure 16-a. Effect of air flow rate on degradation of 4-CP	36
Figure 16-b. Effect of air flow rate on degradation rate constants of 4-CP	36
Figure 17. Effect of air flow rate on DO	37
Figure 18-a. Effect of pH on degradation of 4-CP	41

Figure 18-b. Effect of pH on degradation rate constants of 4-CP	41
Figure 19. Effect of photocatalysts on degradation of 4-CP	42
Figure 20-a. Effect of Pt contents onto TiO ₂ on degradation of 4-CP	44
Figure 20-b. Effect of Pt contents onto TiO ₂ on degradation rate constants of 4-CP	44
Figure 21-a. Effect of Pd contents onto TiO ₂ on degradation of 4-CP	45
Figure 21-b. Effect of Pd contents onto TiO ₂ on degradation rate constants of 4-CP	45
Figure 22. Comparison of 4-CP degradation with addition of NaClO ₄ to the appearance of chloride ion	46
Figure 23. Mass spectrum of 4-CP intermediates	49

A Study on the photodegradation of 4-Chlorophenol by photocatalysts with various transition metals

Hyun-Jung Ha

Division of Environmental System Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT

4-Chlorophenol(4-CP), a toxic organic compound, is widely used for production of dyes, drugs, and fungicide. The presence of 4-CP in natural environments has caused severe environmental pollution problems. In most of the treatment methods such as adsorption on activated carbon and air bubbling, the pollutants are just removed from one phase to another phase and create secondary environmental problems. For example, activated carbon adsorption produces spent carbon as a waste by-product, and air bubbling creates an air pollutant problem. 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.

In this research, the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol(4-CP) in TiO_2 aqueous suspension has been studied. The effect of calcination temperature for manufacturing of TiO_2 photocatalysts, dosage of TiO_2 photocatalysts, retention time, air flow rate, pH and type of photocatalysts on photodegradation has been investigated.

TiO_2 photocatalysts are prepared by a sol-gel method. The dominant anatase-structure on TiO_2 particles is observed after calcining the TiO_2 gel at 500°C for 1hr. Photocatalysts with various transition metals(Fe, Cu, Nd, Pd and Pt) loading are tested to evaluate the effect of transition metal impurities on photodegradation. The photocatalytic degradation

in most cases follows first-order kinetics. The maximum photodegradation efficiency is obtained in an optimal condition with TiO_2 dosage of 0.4 g/L, retention time of 1 min, air flow rate of 2500cc/min and pH of 7. The photodegradation efficiency with Pt- TiO_2 or Pd- TiO_2 is higher than that of pure TiO_2 powder. The optimal content value of Pt or Pd is 2wt.%. However, the photodegradation efficiency with Fe(1.0wt.%) - TiO_2 or Cu(1.0wt.%) - TiO_2 is lower than that of pure TiO_2 powder.

1. 서론

산업의 고도화에 따라 각 산업체로부터 배출되는 유기 독성 화합물과 농약, 축산 분뇨 등으로 상수원과 하천, 근해의 오염은 세계적인 문제로 그 심각성이 커지고 있다. 특히, 환경 시스템내에서 난분해성이며, 맹독성인 여러 종류의 할로겐 화합물질이 주요한 오염원으로 부각되고 있다. 이러한 할로겐 화합물 중에서 chlorophenol은 목재 보판재, 제초제, 살균제 등의 용도로 과다하게 사용되며 또 가죽이나 섬유, 펄프 제지 공정에서도 배출되고, 또한 그 사용량과 환경 시스템내에서의 독성, 난분해성으로 특히 중요한 환경오염원으로 알려져 있다.^{1~5)}

이러한 chlorophenol은 암과 기형을 유발할 수 있고, 생물학적 처리에 의해 미처리된 페놀류를 함유하고 있는 슬러지를 매립 처분할 경우 토양 및 지하수 오염의 원인이 되는 등 2차 오염을 유발할 가능성도 내포하고 있다. 그리고 페놀계 유기화합물이 지닌 독성으로 인해 생물학적 분해가 어렵기 때문에 고온, 고압의 공정을 동반하는 습식 산화법과 용매 추출법, 활성탄에 의한 흡착법등에 의해 처리되고 있는데, 이러한 방법은 오염물질을 단지 한 상(phase)에서 다른 상(phase)으로 이동시켜 2차 오염을 유발할 뿐만 아니라 새로운 2차 오염 물질을 생성하고, 비용도 많이 드는 등 그 처리의 한계를 가져오고 있다.^{1~3),6)} 이에 따라 새로운 처리 기술의 개발이 필요하며 이와 같은 관점에서 최근 고급산화처리(Advanced Oxidation Process)에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.

고급산화처리는 보통의 산화공정에서 사용하는 산화제보다 더욱 강력한 산화력을 가지는 OH 라디칼(산화전위차:2.8V)을 반응기 중에 생성시켜 이 라디칼이 물에 함유되어 있는 유기화합물을 CO₂나 H₂O 또는 HCl등의 무해한 화합물로 분해시키는 기술을 말한다. 이러한 기술로는 오존이나 과산화수소에다 UV를 조사하는 방법, 철염(II)과 과산화수소를 사용하는 Fenton 산화법, 초음파를 조사하는 방법 그리고 본 연구에서 논의하고자 하는 TiO₂등 반도체 금속산화물과 UV를 이용한 광산화 기술 등이 있다.^{7~11)}

그 중에서도 최근 새로운 오염물 처리기술로서 크게 주목을 받고 있는 광촉매에 의한 수처리 방법은 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고되고 있다. 또한 온도, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 적게 받으므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 그 밖에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 지니고 있으며,

특히 2차 오염물질의 생성이 거의 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다.

이와 같은 광촉매 반응에 있어서는 고체 반도체 물질이 촉매로 이용되는 경우가 많으며, 여러 반도체형 광촉매들 가운데 TiO_2 는 가격이 저렴하고, 적절한 bandgap 에너지를 가지며, 광반응 도중 광부식 및 화학적 부식에 안정하다는 장점으로 이를 이용한 여러 독성 유기화합물의 처리에 많은 연구가 진행되어 왔었다. 광촉매 산화반응은 TiO_2 입자의 band gap energy($=3.2\text{eV}$)보다 큰 에너지에 해당하는 광에너지(390nm 이하)를 TiO_2 촉매 입자가 흡수하여 valence band와 conduction band에 각각 정공(h^+)과 전자(e^-)를 생성시킴으로서 시작된다. 정공은 촉매 표면에 흡착되어 있는 수산기 이온(hydroxyl ion)이나 H_2O 와의 산화 반응에 의해 강력한 산화력을 지닌 OH 라디칼을 생성시켜 유기화합물을 산화시키거나 혹은 정공이 직접 유기화합물과 반응하여 CO_2 와 H_2O 등과 같은 무해한 분해산물을 생성시켜 유기화합물을 제거하게 된다.¹²⁻¹³⁾

그러나 TiO_2 는 띠 간격이 크기(3.2eV) 때문에 자외선($<400\text{nm}$)만이 이용가능하고, 여기된 전자와 정공도 재결합이 빠르게 일어나는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해, TiO_2 촉매에 전이 금속을 첨가한 연구가 진행되고 있다. 전이 금속의 첨가는 전자-정공의 재결합율을 감소시키는 trap site의 첨가, 가시광선의 활용을 도와주는 띠 간격 에너지(E_g , bandgap energy)의 감소 등 여러 가지 장점을 갖는 것으로 판단된다.¹⁴⁾

그러나 전이금속을 첨가한 연구가 현재 진행되고는 있지만, 4-CP를 제거하는데 사용하는 전이금속은 Fe나 Mn등으로 제한되어 있고, 각 논문에서는 한 가지 전이금속이 단독으로 연구되고 있으므로, 조업 조건이 모두 달라 절대적인 비교가 어렵다. 그리고 첨가하는 전이 금속의 최적 함량에 대해서는 아직 확실한 결과를 찾지 못한 상태이다.

따라서 본 연구의 목적은 다음과 같다.

첫째, 졸-겔법으로 제조되어진 TiO_2 powder의 특성 분석을 하였다. 둘째, semi-batch 반응기를 사용하여 4-Chlorophenol의 광분해 반응에서 필요한 최적의 TiO_2 주입량, 순환 유속, 공기 유량, 그리고 pH를 찾았다. 셋째, 졸-겔법으로 제조된 TiO_2 에 다양한 전이금속을 첨가하여 TiO_2 powder와 분해효율을 비교하여, 가장 높은 분해 효율을 나타내는 전이 금속을 찾고, 그 전이금속의 최적의 첨가 함량을 찾았다. 마지막으로, 위의 조건에서 가장 효율이 높은 광촉매를 이용하여 4-CP 광분해과정의 중간생성 물질에 대한 연구를 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 폐놀계 유기 화합물의 처리 방법

2.1.1 고온·고압에 의한 습식 산화법

Zimmerman 법으로 익히 알려진 습식 산화법은 스웨덴의 Zimmerman, F.J.에 의하여 최초로 개발된 공정으로서 유기물질과 산화 가능한 무기물질을 액상의 반응조건(170-360℃, 5-200기압)하에서 기체상의 공기 또는 산소를 이용하여 산화시키는 기술이라 할 수 있다. 고온/고압 반응조건은 기체산소의 액상으로의 용해도 및 확산속도를 증가시킴으로써 산화반응의 강력한 추진력을 제공하게 된다. 구체적으로 말해서 고압 조건은 물을 액상으로 존재하게 함과 동시에 물 자체가 열전달 촉진매체로 작용하게 하고, 고온조건은 온도에 따른 산소의 확산속도를 지수함수적으로 증가시킴으로써 산화속도를 촉진시키게 된다. 따라서 본 공정은 생물학적인 공정으로는 처리하기 어려운 난분해성 및 독성의 유해화학물질을 함유하고 있는 폐수(높은 COD/BOD-비율) 및 소각하기에는 유기물 함량이 저 농도로서 에너지가 과다하게 소비되는 폐수의 처리에 효과적으로 적용될 수 있다.

그런데 습식산화공정(thermal wet air oxidation)은 운전비(공기압축기 및 액상주입펌프의 동력비가 주입)는 저렴하지만 고온, 고압에 따른 과도한 초기 시설투자비(처리용량, 반응조건, COD-제거율, 공정재질의 함수가 됨)가 소요되며 반응 측면에서는 COD-제거율(40-80%)이 낮고, 반응 중간생성물로서 생성되는 물질이 분해되지 않아 2차 오염물질을 생성한다.

2.1.2 활성탄에 의한 흡착법

폐놀화합물의 또 다른 처리방법으로 흔히 사용되는 흡착법은 상대적으로 저비용의 높은 효율을 가지고 있어 많이 사용되고 있다. 흡착이란 흡착제(adsorbent)를 사용하여 용액으로부터 어떤 기질(substrate)을 제거하는 것을 말한다. 흡착은 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 구분되며 물리적 흡착은 흡착력이 약하고, 피흡착물질의 화학적 특성이 변하지 않는 반면 화학적 흡착은 흡착제와 피흡착물질의 전자 이동이 일어나 일종의 화학적 결합과 유사하다. 흡착 현상은 다음과 같은 3단계로 이루어지는데, 먼저 피흡착 물질이 일정한 농도의 벌크 흐름에서 격막을 통해 흡착제 표면으로 이동하는 단계이다. 그 다음은 피흡착 물질이 흡착제의 입자내에서 확산하는 단계인데, 이 단계는 세공내 확산과 표면 확산의 두 가지로 나

눌 수 있다. 마지막은 흡착질이 흡착제 표면에서 흡착되는 단계이다. 이 세 단계 중 가장 느린 단계가 전체의 흡착 속도를 지배하게 된다.

위와 같은 흡착법에서는 활성탄이 흡착제로 많이 사용되고 있는데 이는 활성탄의 비표면적이 크고, 활성화로 인하여 표면에 여러 가지 작용기가 존재하여 흡착 효율이 높기 때문이다. 활성탄은 그 크기와 형상에 따라 입상활성탄(Granular Activated Carbon; GAC), 분말활성탄(Powdered Activated Carbon; PAC)과 섬유상 활성탄(Activated Carbon Fiber; ACF)으로 나뉜다.

그러나 활성탄 흡착법은 사용 후 활성탄 찌꺼기를 매립, 소각하면서 2차 오염이 발생하거나 고가의 화학물질을 투입하여야 하기 때문에 많은 처리비용을 필요로 한다.

폐놀 화합물을 처리하기 위한 위와 같은 방법들의 한계성으로 인해 새로운 처리 기술이 필요하며, 본 연구에서 폐놀계 유기화합물의 하나인 4-chlorophenol을 처리하기 위해 고도산화처리 방법 중 하나인 광촉매 분해에 대해 연구할 것이다.

2.2 광촉매 공정

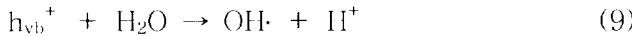
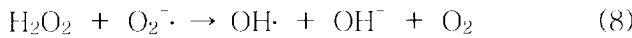
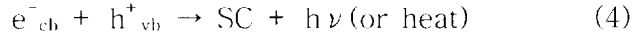
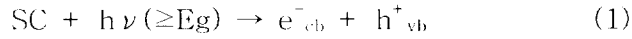
2.2.1 광촉매란?

광촉매라는 용어 자체로는 빛이 마치 촉매로서 작용하는 것 같은 어감을 주기도 하지만, 사실은 광반응을 가속시키는 촉매(catalyst of photoreactions)를 지칭하는 것이다. 일반적인 촉매로서의 충족요건과 마찬가지로 광촉매는 반응에 직접 참여하되 자신은 소모되지 않아야 하며 기존의 광반응과는 다른 메커니즘 경로를 제공하여 반응속도를 가속시킨다. 한편 광감응체(photosensitizer)란 용어가 광촉매(photocatalyst)란 용어와 뚜렷한 구별 없이 동일한 의미로 쓰이는 경우가 많으나 빛을 직접 흡수하여 다른 분자의 반응에 영향을 미치는 경우만을 광감응체라고 한다. 그러나 광촉매는 촉매가 직접 빛을 흡수하지 않는 경우도 포함한다. 촉매는 전체 광반응의 Gibbs 자유 에너지인 $\Delta G > 0$ 인 경우를 광감응 반응, $\Delta G < 0$ 인 경우를 광촉매반응으로 구분하기도 한다. 이러한 정의에 따른다면 유기물질을 광분해시키는데 사용되는 금속 산화물계 반도체 물질은 광촉매로서 분류되나 동일한 반도체 물질이 물의 광분해 반응을 비롯한 여러 화학연료 광합성 반응에 사용될 경우에는 광촉매가 아닌 광감응체라고 불러야만 옳다. 또한 광촉매는 분자상

태로 용액 중에 존재하는 균일계 광촉매(예: 각종 전이금속 착물)와 주로 반도체 물질로서 매질에 입자상으로 분산되어 있는 불균일계 광촉매로 분류할 수 있는데 주로 연구되는 대상은 불균일계 광촉매이다.

2.2.2 반도체 광촉매의 원리

불균일계 광촉매는 대부분 반도체 성질을 지니고 있는 물질이다. 반도체는 무기 고체화합물로서 이의 광화학적 활성을 설명하기 위해서는 고체물질의 전자구조를 설명할 때 흔히 사용되는 띠이론(band theory)을 도입할 필요가 있다. 분자궤도 이론(molecular orbital theory)에 의하면 분자궤도(molecular orbitals)는 원자궤도(atom orbitals)들의 선형 결합에 의해 표현될 수 있으며 구성원자의 수가 증가할수록 분자궤도 간의 에너지 차이가 줄어든다. Figure 1에 반도체의 에너지 띠 구조를 간략히 나타내었다. 반도체의 에너지 띠 중에서 전자에 의해 가득차게 점유된 가장 높은 에너지의 띠를 공유띠(valence 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(valence band edge, E_{vb})와 전도띠 가장자리(conduction band edge, E_{cb})라고 부르며 이들의 차이($E_{cb}-E_{vb}$)가 띠간격 에너지, E_g 에 해당한다. 반도체에 빛이 조사될 경우, 그 반도체의 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자($h\nu \geq E_g$)가 흡수되어 공유띠에서 전도띠로 전자여기(electron excitation)를 일으키고 이때 공유띠에는 정공(hole)이, 전도띠에는 전자(electron)가 생성되는데 이를 전자-정공쌍 생성(electron-hole pair generation)이라고 한다. TiO_2 와 같이 띠간격이 큰 반도체(3.2 eV)는 짧은 파장의 빛(<400nm)만을 흡수하고 태양에너지의 대부분을 차지하는 가시광선을 흡수하지 못하는 반면, Si와 같이 띠간격이 작은 반도체(1.12 eV)는 가시광선을 흡수하여 여기될 수 있다. 이러한 반도체의 광여기(photoexcitation)는 빛에너지가 전기나 화학에너지로 전환되는 단계이다. 결과적으로 반도체내의 전자와 정공의 일부는 재결합을 피해 표면으로 이동할 수 있을 만큼 충분히 lifetime을 가지고 반도체의 표면에 흡착된 적절한 전자주개(electron donor) 분자(D)나 전자받개(electron acceptor) 분자(A)가 존재할 경우 전자 전이를 일으킨다. 이와 같은 반도체 광촉매(SC)가 이용한 광산화 · 환원반응의 일반적 경로와 수중에서 일어날 수 있는 연쇄반응을 아래 반응식으로 나타낼 수 있다.^{13),15)}



여기서 $h\nu$ 는 조사되는 빛에너지를 나타내는데 다시 h 는 planck 상수이고, ν 는 frequency로 빛의 속도를 파장으로 나눈 값이다. 반도체 입자의 suspension 또는 콜로이드 상에서의 광산화·환원 반응은 입자 표면에서 동시에 일어나며 입자 하나를 미세한 광전기화학 셀로 간주 할 수 있다. 위에서 설명한 광촉매 메커니즘을 Figure 2에서 그림으로 도식화하여 나타내었다.

반도체 광촉매의 조건으로서 세 가지를 꼽을 수 있다. 첫 번째 조건은 계면 전자전이의 열역학적 가능성이다. 반도체 광촉매 표면에서 전자전이가 일어나려면, 띠 가장자리(E_{cb} 와 E_{vb})와 용액속 전자주개나 전자 받개의 각각의 산화 환원 전위의 위치가 매우 중요하다. 두 번째 조건은 반도체의 화학적, 광화학적 안정성이다. 몇몇 반도체는 산, 염기에 대하여 화학적으로 매우 불안정하여 광촉매로 쓰이기에는 부적절하다. 또한 반도체 격자 내에 생성된 전자와 정공은 때로 격자를 이루는 양이온이나 음이온과 반응하여 반도체를 광화학적으로 부식(photocorrosion)시킨다. 이러한 점에 있어서 반도체 광촉매로 가장 널리 쓰이고 있는 산화티타늄(TiO_2)이 다른 반도체 물질에 비하여 부식에 대한 대응력이 월등하여 화학적, 광화학적으로 매우 안정하다. 마지막 조건은 광촉매의 태양광 이용이다. 일반적으로 광촉매로 널리 쓰이는 산화물계 반도체는 띠 간격이 넓어 태양광을 효율적으로 흡수할 수 없다. 가시광선을 흡수하여 광활성을 보이는 광촉매의 개발은 현재도 활발하게 연구되고 있는 분야이다.

2.2.3. 광촉매의 종류

현재 개발되어 있거나 실제 응용 및 상업화에 이용되고 있는 대부분의 반도체 광촉매는 금속산화물 계통으로서 TiO_2 (3.2 eV), WO_3 (2.8 eV), SrTiO_3 (3.2 eV), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.2 eV), SnO_2 (3.5 eV), ZnO (3.2 eV)등이 있다. 또한, 금속황화물 계통인 CdS (2.4eV), ZnS (3.6 eV), MoS_2 (1.2 eV)등도 반도체 광촉매로서 연구되고 있다. 여기서 괄호 안의 값들은 해당 반도체들의 띠간격 에너지, E_g 를 나타낸다. Figure 3은 위와 같은 광촉매로 사용되는 물질의 band gap energy를 나타낸 것이다.¹²⁾ 앞에서 기술하였듯이 일반적으로 반도체 광촉매가 가져야 할 조건은 주변의 산화·환원시키고자 하는 물질의 산화·환원 에너지 전위가 띠간격 영역안에 존재해야 한다는 것과 장시간 광반응 중에도 안정해야 한다는 것이다. 이러한 관점에서 살펴볼 때, 금속황화물 반도체는 일반적으로 광부식이 쉽게 발생하는 등 안정도가 떨어지는 단점이 있다. 다양한 형태를 지닌 철산화물($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$)은 경제성은 있으나 역시 광부식이 쉽게 발생하므로 적절치 못하다. ZnO 의 경우는 용액 속에 존재할 때 ZnO 표면에서 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 를 형성하여 일정시간 후에는 비활성화되고 산에 약한 단점이 있다. 반면에 TiO_2 는 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며, 인체에 무해하고 가격이 저렴하다는 경제적인 장점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 산화물 반도체의 광산화반응 활성도에 있어서도 $\text{TiO}_2(\text{anatase}) > \text{TiO}_2(\text{rutile}) > \text{ZnO} > \text{ZrO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{V}_2\text{O}_3$ 의 순으로, TiO_2 가 가장 큰 활성도를 보이고 있다. 이러한 여러 가지 측면에서 TiO_2 는 광촉매로서 우수한 특성을 지니고 있어서 현재까지 가장 광범위하게 사용되고 있으며 실제적 응용 측면에서는 TiO_2 가 거의 유일한 광촉매로 인식되고 있다.

이러한 광촉매로서의 TiO_2 는 rutile과 anatase의 두 가지 결정구조를 가지고 있다. Rutile과 anatase는 공통적으로 Ti^{4+} 이온의 주위에 6개의 O^{2-} 이온이 둘러싸고 있는 TiO_2 팔면체의 체인으로 표현되어지나, Anatase는 Figure 4에서 보여지는 것처럼 결정단위와 결정단위가 꼭지점끼리 (점접촉) 연결되어 있는 결정모양이고, rutile은 결정단위와 결정단위가 측면모서리끼리(선접촉) 연결되어 있는 결정모양이다. 따라서, rutile이 anatase에 비해 결정구조가 안정되어 있어 경도, 비중이 높다. 또한 결정 구조의 차이에 의해 광학적 특성도 차이가 나며, 빛의 굴절 정도가 달라 눈으로 볼 때의 색깔도 다르다. anatase 및 rutile의 결정구조와 결정구조에 따른 물리적 차이를 Table 1에 요약해놓았다.

TiO₂는 상업적으로는 독일 Degussa의 P-25가 광촉매로서 가장 널리 사용되고 있으나, sol-gel법에 의해 비교적 손쉽게 합성될 수 있어 본 연구에서는 sol-gel법에 의해 직접 제조하여 실험을 행하였다.

2.2.4. 전이 금속의 첨가

그러나 자외선에 의해 여기된 전자와 정공은 재결합이 빠르게 일어나는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해서는 빛의 조사 강도를 더 높여주거나, 전하수를 증가시켜 광자의 흡수를 더 강하게 할 수 있다. 그러나 그 중에서도, 전이 금속 등을 첨가하여 전자-정공의 수명을 연장시켜 재결합을 감소시키는 방법에 대해서 많은 연구가 행해지고 있다. Figure 5는 전이 금속을 첨가하였을때 광촉매 메카니즘을 나타낸 것이다. 일반적으로, 산소 분자가 존재할 때, conduction band에 있는 전자에 의해 산소는 환원되어 O₂⁻ 라디칼을 형성하는데 이 과정은 표면으로 올라오는 전자의 수에 제한이 있어, 제한적으로 라디칼을 형성한다. 그러나 TiO₂에 전이 금속이 첨가될 경우 표면에 붙어있는 전이 금속에 의해서 전자가 끌려오고, 산소 분자와 반응하여 O₂⁻ 라디칼을 형성하고, 연속적으로 산화 반응을 겪게 된다. 한편, 전자와 재결합하지 못한 정공은 bulk solution에서 OH· 라디칼(H₂O와 정공에 의해 생성된)에 의해 일어나는 반응과 함께 TiO₂ 표면에서 오염 물질과 직접 산화 반응을 겪게 된다. 다시 말해서, 전이 금속을 첨가하면 정공이나 OH· 라디칼 같은 산화 종의 생성을 증가시킴으로써 광촉매 효율을 증가시키는 것으로 기대된다.

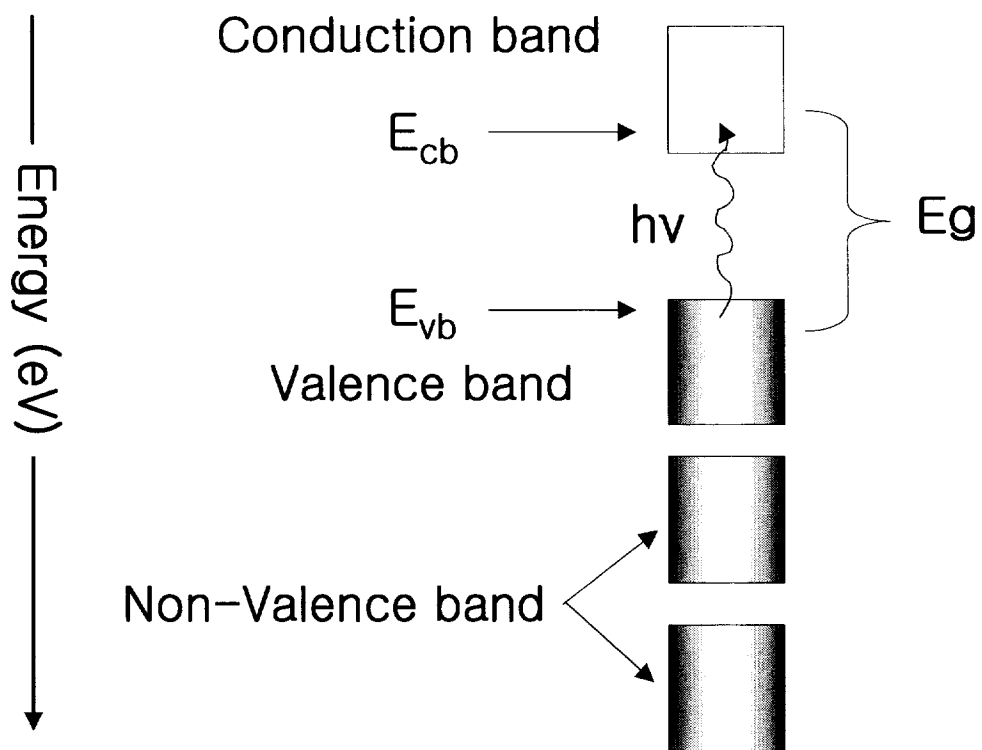


Figure 1. Energy band structure of semiconductor

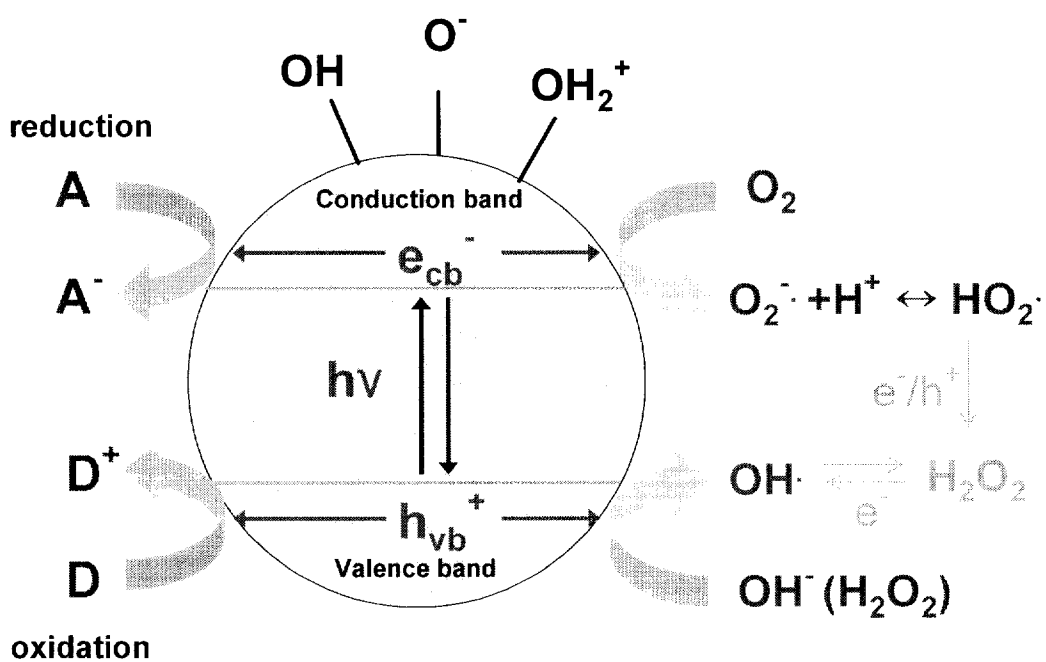


Figure 2. Photocatalytic mechanisms

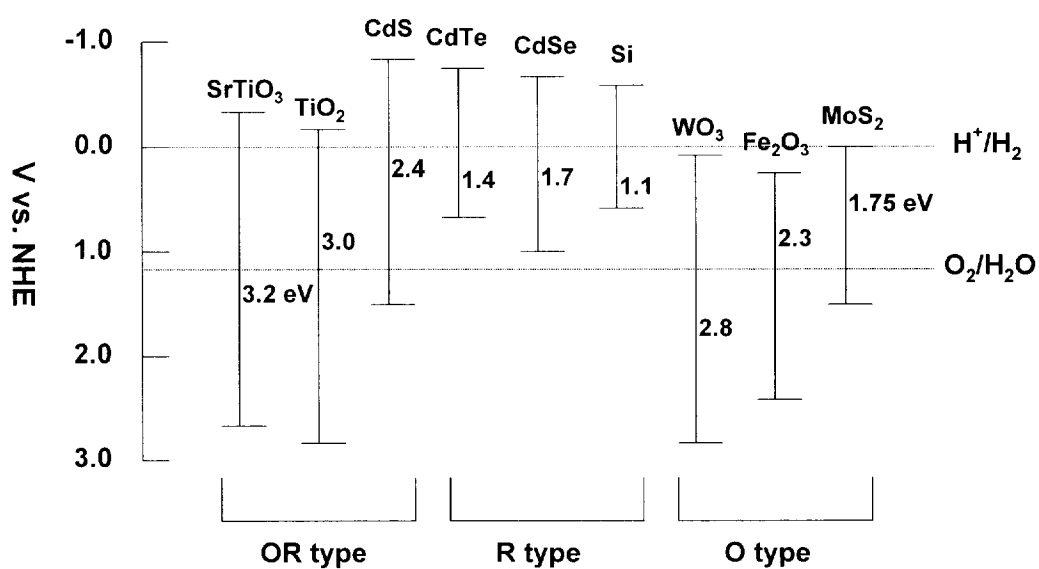
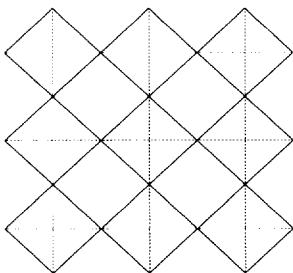
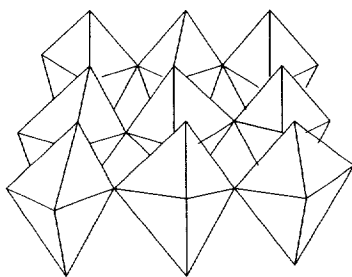
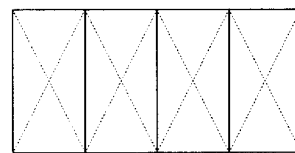
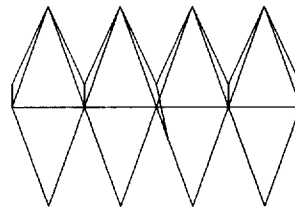


Figure 3. Band gap energy of semiconductors



<Anatase>



<Rutile>

Figure 4. Comparison of rutile with anatase

Table 1. Physical properties of rutile and anatase

	Anatase	Rutile
투명도	불투명	투명
결정	tetragonal	tetragonal
경도	5.6~6	6~6.5
비중	3.8~3.9	4.2
Band gap energy	3.23 eV	3.02 eV
사용처	광촉매 재료	백색도료, 안료

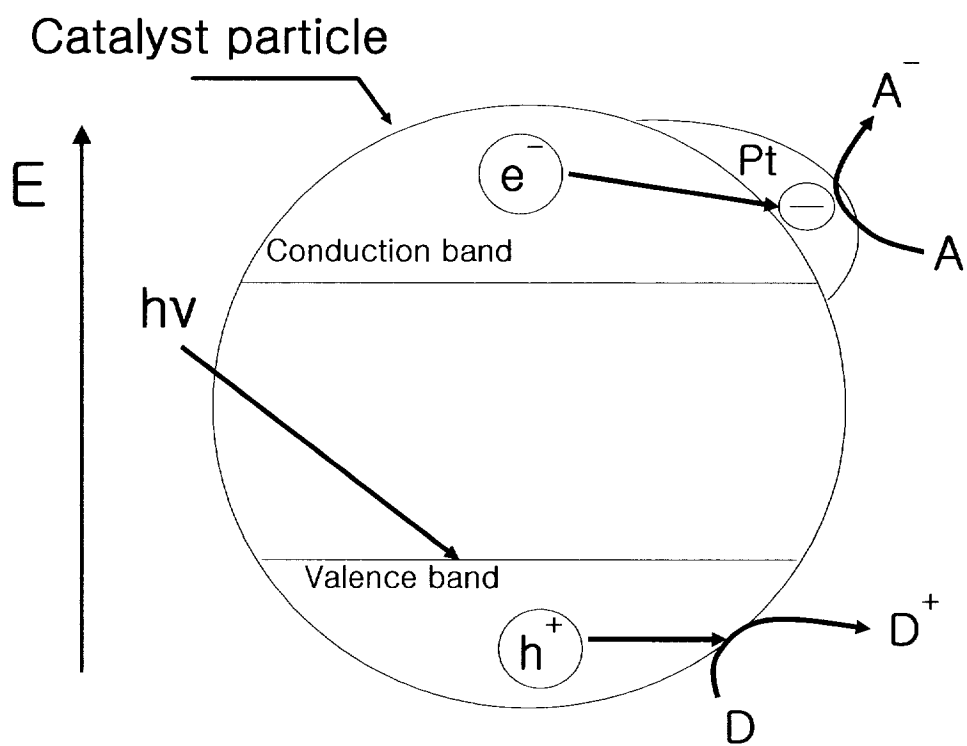


Figure 5. Photocatalytic mechanisms of Metal-TiO₂

3. 실험 방법

3.1. TiO_2 powder, 전이 금속- TiO_2 powder 제조 방법

본 실험에서 사용한 TiO_2 powder는 졸-겔법을 이용하여 제조하였다. 전구체로는 Titanium Tetraisopropoxide($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$)와 2-propanol을 이용하였고, HCl은 pH를 조절하기 위해 사용하였다.

먼저 Titanium Tetraisopropoxide(Junsei chemical)용액에 2-Propanol(Junsei chemical)을 1:1로 혼합한 후, HCl을 첨가하여 pH 3으로 조절하였는데, 그 이유는 pH가 3일 때 Isopropoxide-Propanol-HCl 용액이 가장 안정한 콜로이드 상태로 존재하기 때문이다. pH를 조절한 용액은 300rpm으로 3시간 동안 교반기로 교반시켜 주었다. 안정화된 TiO_2 sol을 드라이 오븐에서 105°C 로 24hr 건조시킨다. 그리고 난 뒤 다양한 온도와 시간에 따라 소성시킨다.

금속- TiO_2 powder는 Titanium Tetraisopropoxide와 2-Propanol을 혼합하고 acidify 시킨 용액에 Fe, Cu, Nd, Pd 그리고 Pt의 전구체인 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 그리고 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 것을 제외하고는 TiO_2 powder 제조방법과 동일하다. 본 실험에서는, 위의 방법으로 제조된 순수한 TiO_2 powder 전체 무게에 대한 전이 금속 원자의 무게비가 1%일 때 전이 금속(1.0wt.%) - TiO_2 로 표기하였다.

Figure 6은 sol-gel 방법에 의한 금속- TiO_2 powder 제조 방법을 도식화한 것이다.

3.2. 촉매의 특성 분석

위와 같이 제조된 광촉매는 특성을 알고 비교하기 위해서 특성 분석을 하였다.

TiO_2 촉매의 결정 상태, 성분 등을 알아보기 위한 X-ray diffraction pattern은 PHILIPS (Netherland)사의 X'Pert-MPD System을 이용하여 측정하였다.

비표면적을 알아보기 위해서는 BET 방법으로 KICT-SPA3000을 이용하여 N_2 로 흡착시켜 측정하였다.

그리고 광촉매의 UV-Vis 빛의 흡수 정도를 보기 위해서 UV-VIS-NIR spectrophotometer(Hitachi, U-3501)을 이용하여 흡광도 변화를 측정함으로써 살펴보았다.

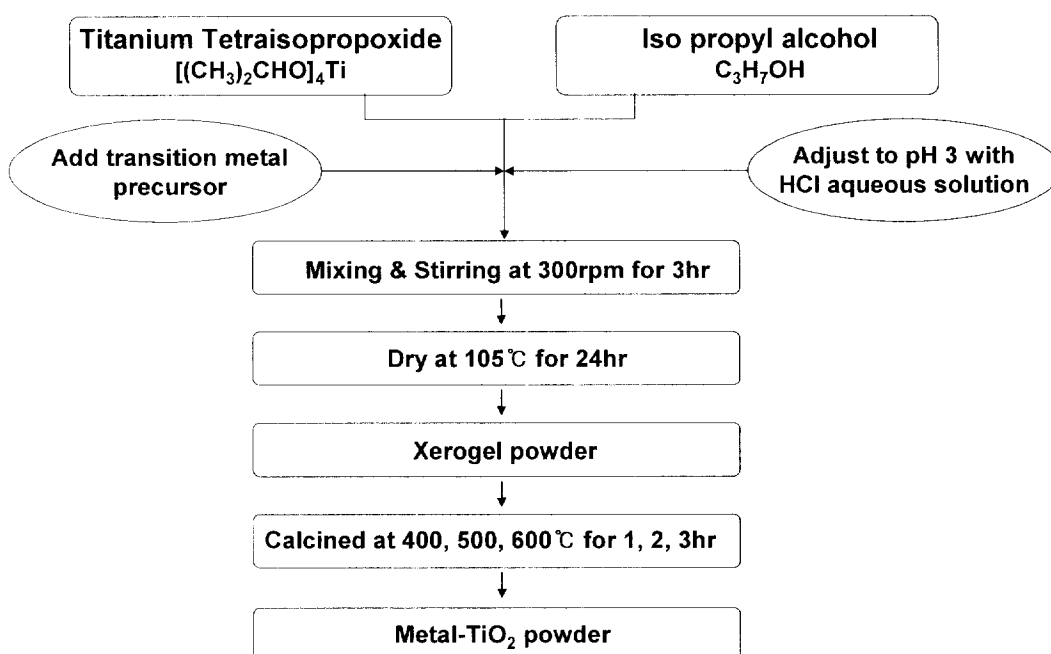


Figure 6. Manufacture of Metal-TiO₂ by sol-gel method

3.3. 반응기 제작

Figure 7은 광촉매 실험 장치를 나타낸 것이다. 본 연구에서는 초기 4-Chlorophenol(C_6H_5ClO , ACROS ORGANICS, 99+ %) 농도 10mg/L로, 연속 회분식(semi-batch) 반응기를 사용하여 실험을 행하였다. 본 실험에 사용한 실험 장치는 반응기, 자외선램프, 용액 저장조, 교반기 펌프 등으로 구성되어 있다. 반응기는 용량이 500mL인 자외선이 투과 가능한 pyrex glass로 제조하였으며, 중앙 tube에 UV lamp(15W, Sankyo Denki Com. Blacklight Blue lamp, F15T8BLB, 파장 : 315~400nm)를 주입하였고, 광원이 외부로 방출되는 것을 차단하고 반응기 전 영역에 자외선이 균일하게 조사되도록 반응기 외벽을 거울로 둘러쌌다. 그리고 자외선램프에 의한 과열을 방지하기 위해 중앙 tube 외부에 냉각관을 설치해 냉각수를 주입시켜, 일정한 온도를 유지시켜 주었다. 역시 pyrex glass로 제조한 용액 저장조의 용량은 2300mL이며, 광촉매 반응의 필수 조건인 산소의 공급을 위해서 air compressor를 통해 반응기내에 공기를 계속적으로 공급하였다. pH와 DO는 각각 용액 저장조에서 측정하였으며, 용액저장조의 반응용액은 정량펌프를 이용하여 반응기에 유입되도록 하였다. 반응기와 용액 저장조 하단에는 교반기를 설치하여 반응 용액이 균질한 상태를 유지하도록 하였다.

일정한 시간 간격에 따라 용액 저장조에서 일정량의 sample을 채취했다. 채취한 sample은 1800rpm으로 7분 30초간 원심분리 시킨 뒤, 상층액만 취해서 헥산으로 추출한 뒤, 전자 포획 검출기가 장착된 Gas Chromatograph(GC-ECD, Hewlett-Packard, Model 4890)로 분석했다. oven, injection 그리고 detector 온도는 각각 140℃, 230℃ 그리고 250℃를 유지시켜 주었다.

3.4 중간 생성자 연구 실험

4-CP는 광촉매 분해를 통해 여러 가지 중간 생성자를 가진다. 이것을 알아보기 위해 GC-MS를 이용해 중간 생성자 연구 실험을 하였다. 광분해 반응이 일어난 반응 용액을 먼저 acidify시킨다. 그런 다음 methyl alcohol과 hexane을 넣어 잘 흔들어 주고, 방치하였다. 방치된 용액 중 hexane 부분만을 취하여, rotary evaporator를 이용해서 hexane을 1ml로 농축하여 GC-MS를 측정하였다. 사용된 GC-MS는 SHIMADZU GC-MSD QP-2010A를 사용하였다.

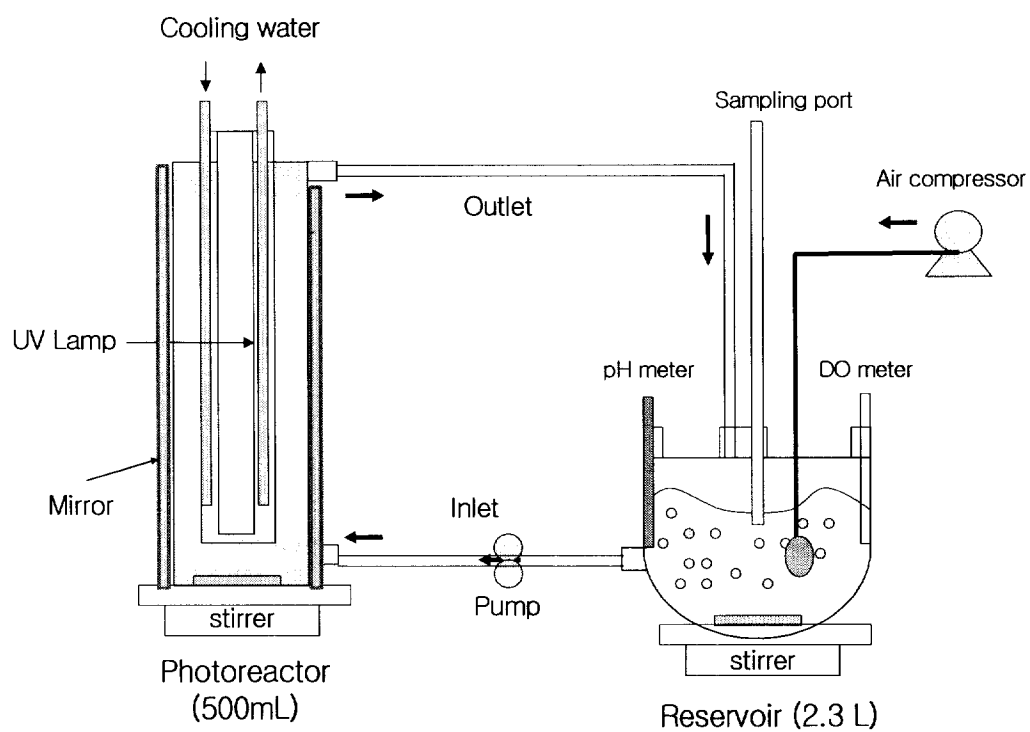


Figure 7. Schematic diagram of a photocatalytic reactor

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. sol-gel법에 의해 제조된 광촉매의 특성 분석

TiO₂는 만드는 방법에 따라 결정상태가 달라지지만 anatase, rutile과 brookite의 세 가지 종류를 가진다고 보고되어 있다. 따라서 본 연구에서 sol-gel법에 의해 제조된 광촉매의 결정 구조를 XRD(X-Ray Diffraction)를 이용해 분석하였다. TiO₂ powder를 제조할 때, 소성 온도와 시간에 대한 영향을 알아보기 위해서 100, 500, 600℃와 같이 다양한 온도(A)와 1hr, 2hr, 3hr등 다양한 시간(B)동안 소성한 TiO₂ powder의 XRD 분석을 하였다. Figure 8은 분석한 XRD 그래프를 나타내고 있다. C. Wu에 따르면 anatase 구조는 25.5°, 38.1°, 48.2°, 53.9°, 55.4° 그리고 62.8°(2θ)에서 피크를 나타내는 반면에, rutile 구조에서는 27.4°, 36.1°, 41.2° 그리고 54.3°(2θ)에서 피크를 나타낸다고 했다.¹⁶⁾ 결과에 따르면, 400℃, 1hr에서 소성한 TiO₂ powder에서는 약간의 anatase만 나타나고, 500℃, 1hr에서 좀 더 많은 anatase가 나타나는 반면에 600℃, 1hr에서는 anatase와 rutile 구조가 함께 공존해서 나타나는 것을 알 수 있다. 그리고, 시간에 따른 결정구조의 변화를 살펴보면, 500℃, 1hr에서 소성한 TiO₂ powder에서는 anatase만 나타나는 반면, 500℃, 2hr에서는 anatase와 rutile이 공존하며, 더 나아가서 500℃, 3hr에서는 rutile의 피크가 더 강해지는 것을 볼 수 있다. 이것으로써 소성시키는 온도와 시간이 증가할수록 anatase에서 rutile로 전이가 일어나는 것을 예측할 수 있다.

다른 연구에서, 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.¹⁷⁾ 그리고 Sclafani and Herrmann(1996)에 의하면, 수용액에서, anatase는 rutile보다 O₂⁻ 형태의 산소 이온을 더 많이 흡착함으로써, 전자와의 반응으로 O₂⁻ 라디칼을 더 많이 형성하고, 그에 따라 정공은 표면에서 OH⁻ 그룹과 반응하여 OH· 라디칼을 더 많이 생성하게 된다고 하였다. 본 연구에서는, 제조된 여러 가지 TiO₂ powder 중 가장 반응 활성이 좋은 촉매를 찾기 위해, 4-CP 광촉매 분해 실험을 하였다. 그 결과는 Figure 9에 나타나있다.

예상과 같이, anatase 구조가 가장 안정적으로 나타난 500℃, 1hr에서 소성한 TiO₂ powder를 사용한 실험이 가장 높은 분해 효율을 보여줬다. 이와 유사한 결

과를 다른 연구에서도 보여주고 있다.^{7),18)} 그러므로, 4-CP를 이용한 광촉매 분해 실험엔 500℃, 1hr 소성한 촉매를 사용하였다.

광촉매 분해 반응에서는 TiO_2 촉매 표면적이 클수록 광분해 반응이 일어날 수 있는 반응 site가 증가하기 때문에, 반응 효율도 좋아질 것이라고 예상된다. 그래서 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.¹⁹⁾ Table 2에 다양한 광촉매의 비표면적을 BET로 측정하여 나타내었다. 분석 결과를 살펴보면, 소성 온도가 400℃인 광촉매에서는 비표면적이 115.84 m^2/g 으로 나타났지만, 소성 온도가 500, 600℃로 증가할수록 비표면적은 각각 69.14, 30.14로 오히려 감소했다. 이러한 결과는 다른 연구에서도 관찰할 수 있는데, 이는 작은 입자가 큰 입자로의 응집이 일어나는 것으로 설명하고 있다.²⁰⁾ 그러나 소성 온도와 시간별로 4-CP 분해 효율을 나타낸 Figure 9와 비교해보면 비표면적이 가장 높은 400℃, 1hr에서 소성한 광촉매가 가장 높은 분해 효율을 나타내고 있지는 않다. 이는 광분해 반응이 TiO_2 광촉매 표면에서도 일어나지만, 물 분자와 정공(h^+)의 반응으로 생성된 OH 라디칼이 TiO_2 표면에서만 머무르지 않고, bulk phase로 확산되어 그 곳에서 4-CP와의 분해 반응이 일어나기도 하는데²¹⁾, 그 때문인 것으로 생각된다. 그 외에 촉매의 비표면적에서는 어떤 특별한 경향을 나타내지 않는데, 이와 유사한 경우가 다른 논문에서도 관찰되었다.²²⁻²³⁾ 그러므로 광촉매 분해 반응에 있어서 비표면적이 차지하는 중요성의 비중은 그다지 크지 않을 것으로 생각되어진다.

광촉매로 사용되는 TiO_2 는 band gap energy가 3.2 eV로 비교적 크다. 넓은 band gap energy는 광부식에 대해서는 안정하지만 자외선만이 이용가능하다는 단점을 가지고 있다. TiO_2 가 보다 효율적인 광촉매의 특성을 갖기 위해서는 물질 본래의 특성을 가지면서 보다 장파장 쪽의 빛을 흡수하여야 한다. 본 연구에서는 이를 보완하기 위해 전이 금속을 첨가하였다. Figure 10은 TiO_2 powder와 전이 금속이 함유된 금속- TiO_2 powder의 파장별 흡수특성을 UV-Vis spectrometer로 측정한 것이다. Figure 10(a)에서, 순수한 TiO_2 powder가 자외선 영역에서만 높은 흡광 강도를 가지는 것에 반해, Nd(1.0)- TiO_2 를 제외하고 금속을 첨가한 모든 광촉매는 UV 파장 영역에서뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 빛의 흡수를 보여준다. 이러한 결과는 금속이 첨가된 촉매는 가시선에서도 정공과 전자를 생성하게 된다는 것을 의미하며 TiO_2 보다는 좀 더 넓은 영역의 빛을 이용

하는 장점을 가지게 되고 따라서 광효율이 증가할 것으로 기대할 수 있다. 그러나 본 실험에서 사용한 UV lamp는 315~400nm의 파장을 방출하므로, 그 사이의 흡광 강도를 나타낸 Figure 10(b)을 보면, 350nm 이하 파장에서는 모든 광촉매에서 높은 흡광 강도를 보였지만 350nm 이상 파장에서는 Nd(1.0)-TiO₂를 제외하고, 금속을 첨가한 광촉매가 순수한 TiO₂ powder보다 높은 흡광 강도를 보이고 있다. 이러한 결과는 금속을 첨가한 광촉매가 빛을 더 잘 흡수하기 때문에 보다 높은 광효율을 보일 것으로 기대된다.

더불어, Figure 11은 Pd-TiO₂와 Pt-TiO₂ 광촉매에서 금속의 함량에 따른 파장별 흡수 특성을 나타낸 것이다. Figure 11에 따르면, Pd와 Pt의 첨가량이 증가할수록 흡수량이 늘어나는 경향을 보여준다. 이 결과로서 금속의 첨가량이 증가할수록 광분해 효율이 증가할 것으로 예상된다.

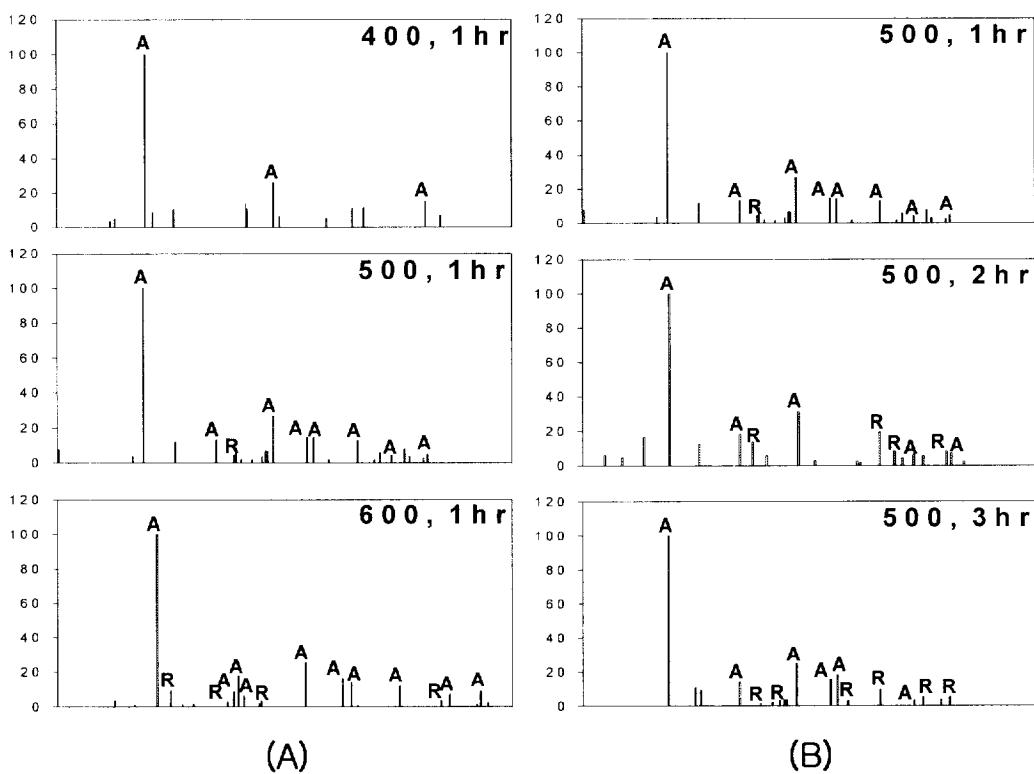


Figure 8. Calcination temperature and calcinating duration dependent XRD patterns of TiO_2 powders

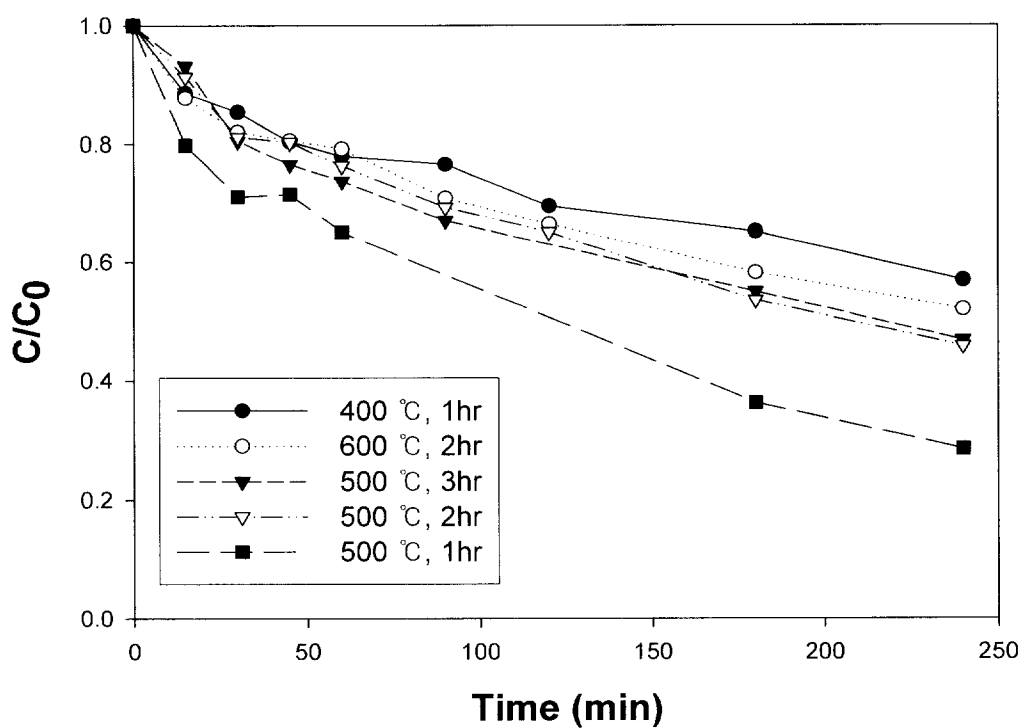


Figure 9. Effect of calcination temperature and calcinating duration on degradation of 4-CP

Table 2. BET surface area of various photocatalysts

sample	BET surface area(m ² /g)
Degussa(P-25)	58.65
400°C, 1hr	115.84
500°C, 1hr	69.14
600°C, 1hr	30.14
500°C, 1hr	69.14
500°C, 2hr	80.16
500°C, 3hr	77.88
TiO ₂ powder	69.14
Fe(1.0)-TiO ₂	64.07
Cu(1.0)-TiO ₂	84.70
Nd(1.0)-TiO ₂	100.85
Pd(1.0)-TiO ₂	79.89
Pt(1.0)-TiO ₂	74.86
Pd(0.5)-TiO ₂	92.81
Pd(1.0)-TiO ₂	79.89
Pd(2.0)-TiO ₂	105.62
Pd(3.0)-TiO ₂	108.49
Pt(0.5)-TiO ₂	82.35
Pt(1.0)-TiO ₂	74.86
Pt(2.0)-TiO ₂	73.92
Pt(3.0)-TiO ₂	88.86

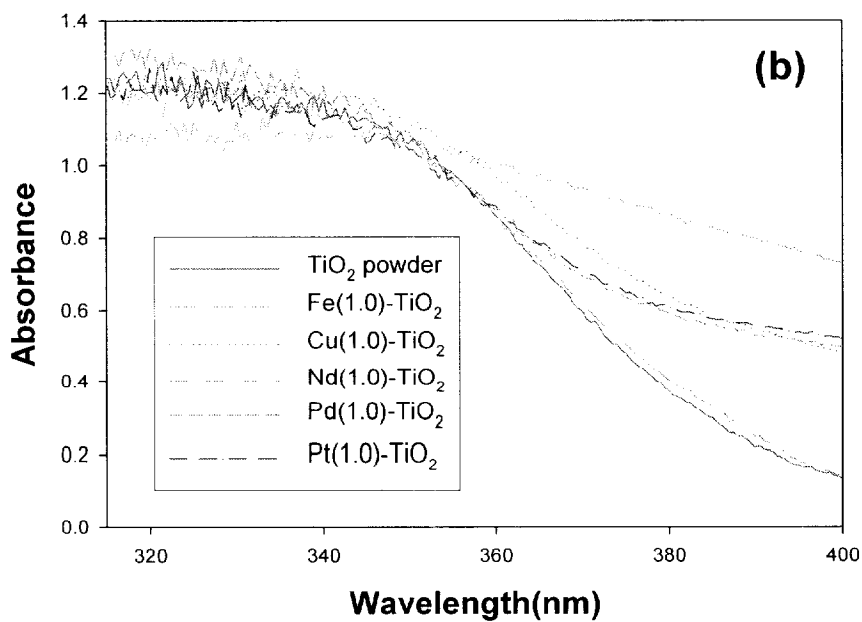
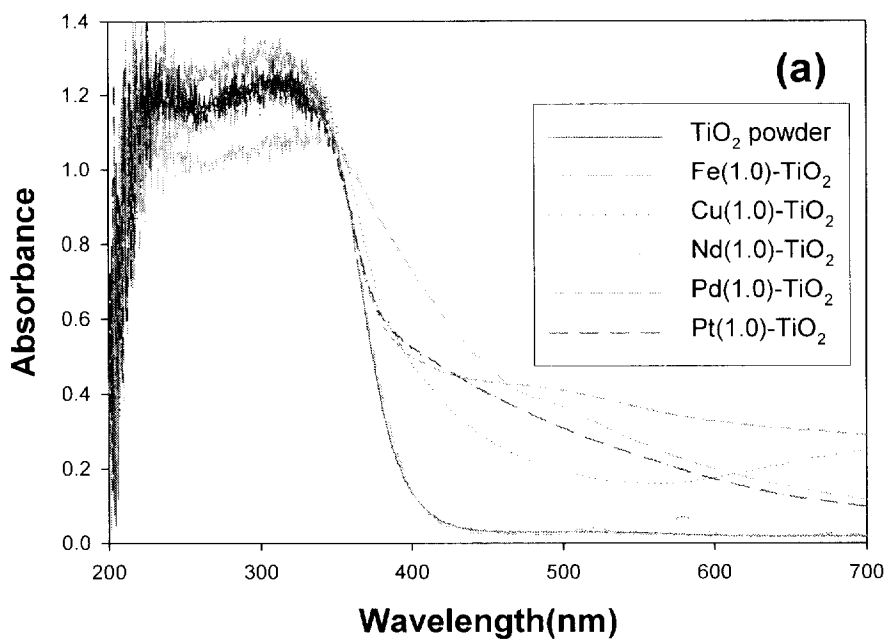


Figure 10. UV-Vis spectra of various photocatalysts

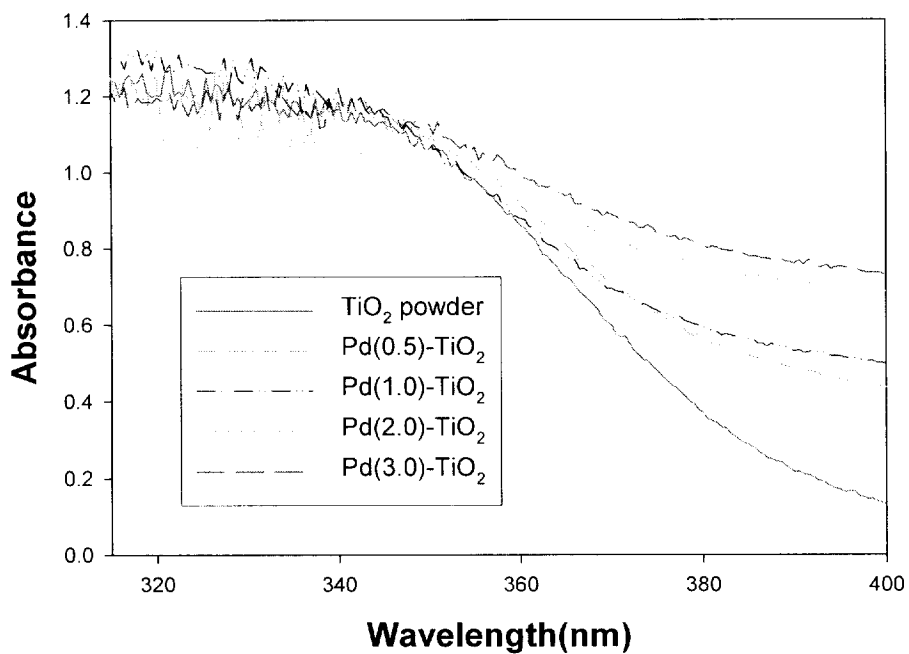


Figure 11-a. UV-Vis spectra of various Pd contents

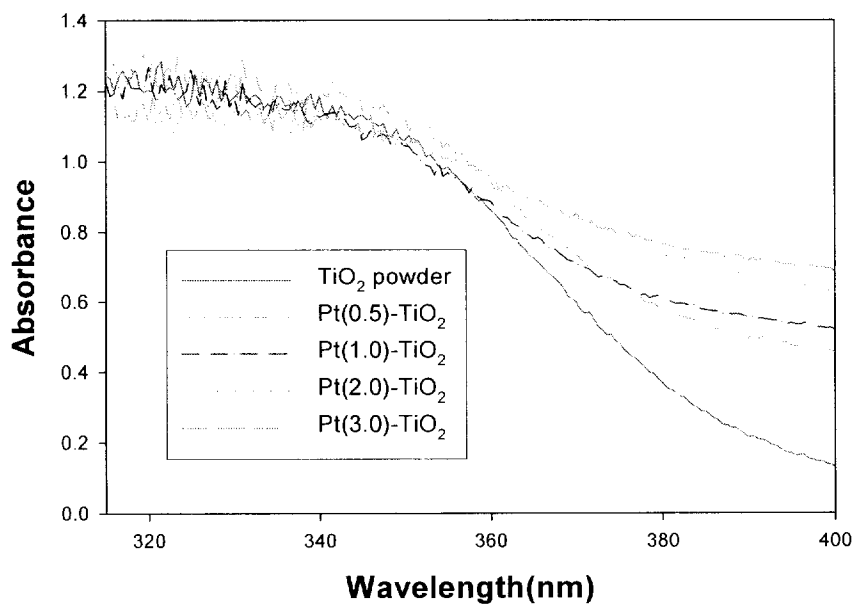


Figure 11-b. UV-Vis spectra of various Pt contents

4.2. 다양한 영향에 의한 광촉매 분해 효율 실험 결과

4.2.1. 공실험에 의한 제거 효율

UV와 광촉매에 의한 광분해 실험을 하기 전에 광분해의 효과를 더 확실하게 관찰하기 위해 공실험을 수행하였다. 먼저 TiO_2 powder를 첨가 하지 않고, UV lamp도 꺼놓은 상태에서 교반만 하였을 때, 증발에 의한 제거가 있는지를 살펴보고, TiO_2 powder만 주입하였을 때, 단지 TiO_2 powder에 의해 흡착제거 되는 양을 알아보았고, 마지막으로 UV lamp만 켜놓았을 때 광분해 되는 양을 알아보았다. Figure 12는 공실험 결과를 나타낸 것이다. 공실험 결과, 4-CP는 교반만 해주었을 때는 약 7%, TiO_2 powder만 첨가하였을 때는 약 8% 그리고 UV에 의한 광분해는 약 16%가 분해되는 것을 알 수 있었다. 이것으로써, 증발에 의한 4-CP 제거는 무시할 수 있었다. 그리고 UV에 의해서만 광분해가 어느 정도 된다는 것은 다른 논문을 통해 이미 알려져 있다. 따라서 본 논문에서는 UV lamp를 켜놓은 상태에서 광촉매를 첨가하였을 때, 어느 정도 제거 효율이 증가하는지에 대한 실험을 행하였다. 단, TiO_2 powder에 의한 흡착제거를 제외한 순수한 광촉매 분해 제거 효율을 알아보기 위해, sample을 채취하기 전 1시간은 흡착을 위해 UV lamp를 켜지 않은 상태에서 운전하였다.

TiO_2 광촉매 분해 반응은 1차 반응 속도식을 따르고 있다고 보고되고 있다.²⁴⁻²⁶⁾ 따라서 1차 반응 속도식은 식 (11)과 같이 표현될 수 있다.²⁷⁾

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (11)$$

식 (11)에서 $t=0$ 일 때, $C=C_0$ 로 된다면 식 (12)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (12)$$

여기서 C_0 는 오염 물질의 초기농도이다. 또한 k 는 실험에 의해 측정된 겉보기 반응 속도상수를 나타내며, 반응조건에 따라서 달라질 수 있고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

본 연구에서는 광촉매 반응에 대한 1차 반응 속도식으로 표현하기 위하여 시간

t 와 $\ln(C/C_0)$ 의 함수로 나타냈으며, Figure 13은 소성 온도와 시간에 따른 4-CP의 광분해 속도 상수를 나타낸 것이다. Figure 13-a 그래프를 보면, 반응이 모두 일차 반응을 따르는 것을 알 수 있으며, 얻어지는 그래프의 직선의 방정식 중 각 기울기에 (-)를 곱해준 값이 반응 속도임을 알 수 있다.

이렇게 해서 얻어진 반응 속도를 이용하여 소성 온도와 소성 시간에 따른 반응 속도를 비교하면, Figure 13-b와 같은 그래프를 얻을 수 있다.

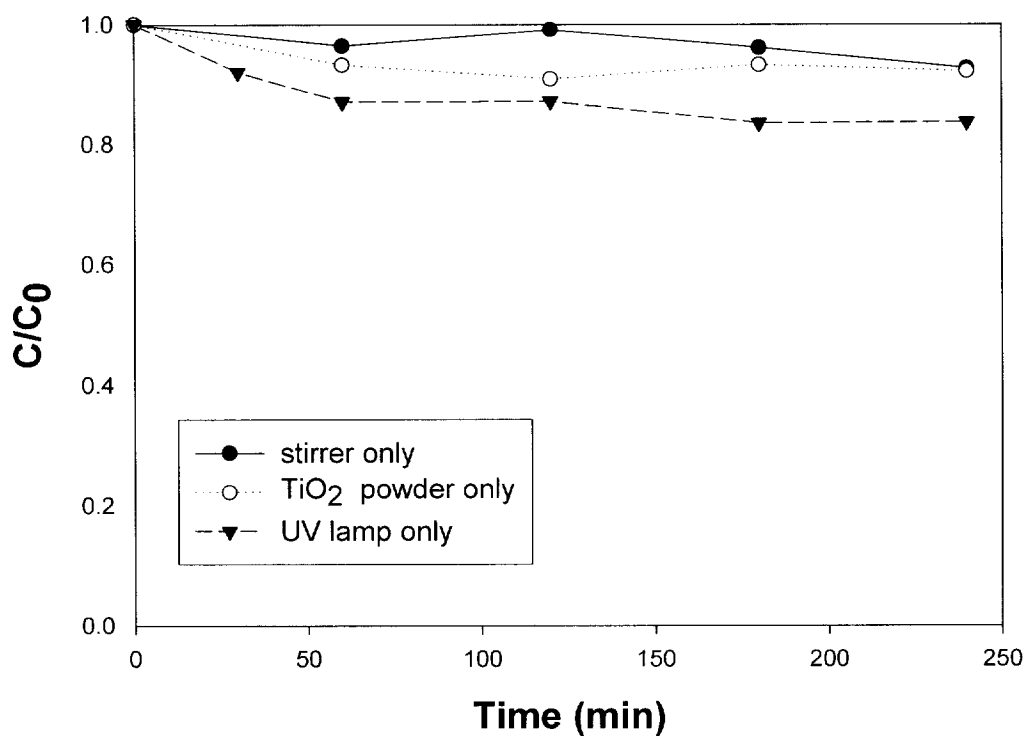


Figure 12. Blank test of 4-CP

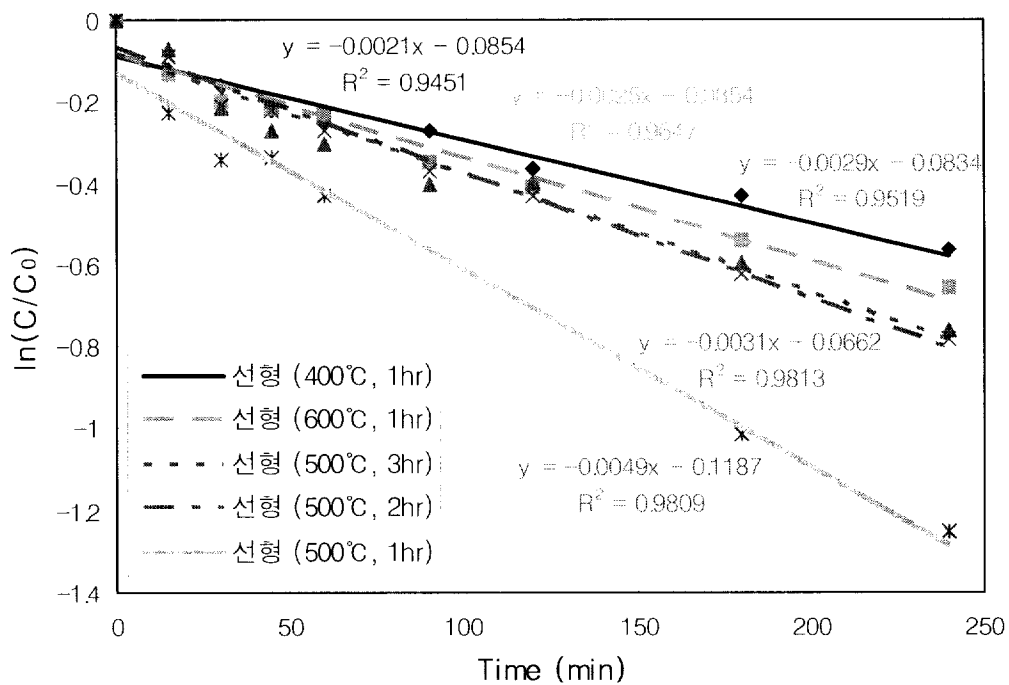


Figure 13-a. Effect of calcination temperature and calcinating duration on degradation of 4-CP

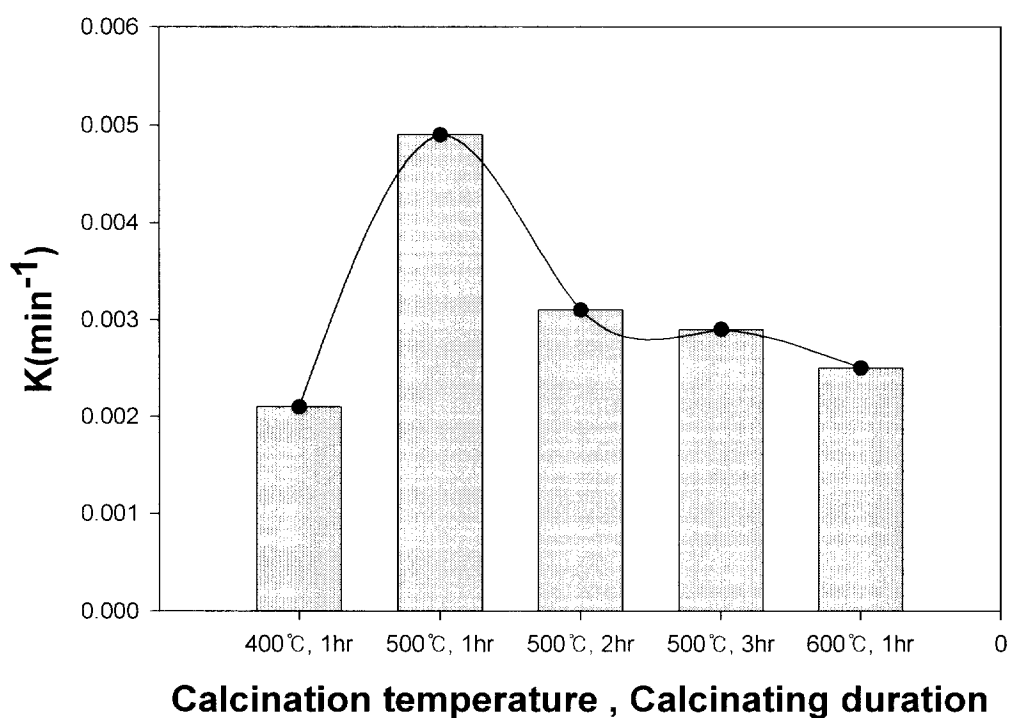


Figure 13-b. Effect of calcination temperature and calcinating duration on degradation rate constants of 4-CP

4.2.2. TiO_2 주입량에 따른 4-CP 광분해 효율 비교

TiO_2 주입량에 따른 4-CP의 분해 효율을 알아보기 위하여 반응기 체류 시간 0.64min 그리고 air flow rate 2500cc/min 조건에서 TiO_2 주입량을 0.1, 0.3, 0.4 그리고 0.5g/L 로 변화시켜 가면서 실험해보았다. Figure 14은 TiO_2 주입량에 따른 4-CP 분해 효율을 보여준다. TiO_2 주입량이 증가함에 따라 4-CP 분해 효율도 증가했다. 그러나 0.4g/L를 주입했을 때 최적의 분해 효율을 보이다가 그 이상으로 TiO_2 를 주입하면 오히려 분해 효율이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 비슷한 결과를 다른 논문 결과에서도 관찰할 수 있는데,^{7),28~33)} 이는 대략 두 가지 이유로 설명할 수 있다. 첫 번째는 TiO_2 를 계속적으로 주입함에 따라 TiO_2 particle끼리 응집이 일어나 반응이 일어날 수 있는 촉매 표면적이 줄어들기 때문이고, 두 번째는 TiO_2 주입량이 늘어남에 따라 TiO_2 particle에 의해 광에너지의 분산이 일어나고, 불투명도가 증가하여 광촉매 표면에 도달하는 광에너지를 차단하는 shielding effect에 의한 것이다.

4.2.3. 반응기내 용액의 유속에 따른 4-CP 광분해 효율 비교

광촉매 분해 반응은 주로 TiO_2 광촉매 표면에서 이루어지기 때문에 수용액상에서 촉매에 흡착되는 오염물질의 양을 결정하는 반응기내 용액의 유속은 매우 중요하다. Figure 15는 semi-batch 반응기에서 유속에 따른 4-CP의 광분해 효율을 보여주고 있다. Figure 15에 따르면 반응기내 용액의 유속이 증가할수록 광분해 효율도 증가하다가 480ml/min의 유속에서 최대 광분해 효율을 보인다. 그리고 그 이상에서는 오히려 광분해 효율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 사실, TiO_2 현탁 용액에서 반응기내 용액의 유속에 의한 혼합은 더 강한 축방향 흐름을 제공하기 때문에 각각 다른 비중력을 가진 성분들의 분산에 더 이롭다. 그러므로 기계적으로 교반시키는 것보다 더 많은 분산을 유도한다. 낮은 유속에서는 광촉매 반응기내의 혼합이 불완전하여 낮은 분해 효율을 보인 반면에, 높은 유속에서는 이상 흐름을 발생시켜 완전한 혼합 상태를 얻게 된다. 그러므로 오염 물질과 광촉매간의 접촉 면적이 늘어나게 되고, 그에 따라 분해 효율도 증가하게 된다. 그러나 최적의 유속보다 더 높은 유속에서는 오히려 광분해 효율이 감소하게 되는데, 이는 유속이 증가함에 따라 반응기내에 머무르는 체류 시간이 감소하게 되는데, 이로 인해 자외선 에너지를 흡수하여, 전자가 여기되어 물질 전달을 통한 반응이 일어날 시간이 충분하지 못하여 광분해 효율이 오히려 줄어드는 것으로 사료되어진다.^{7),28~29),34~36)}

가장 광분해 효율이 좋은 480ml/min의 유속에서 반응기내 체류 시간은 약 1분인데, 다른 연구에서도 체류 시간이 약 1분일 때 광분해 효율이 가장 높게 나타났다. 그러므로, 반응기 크기에 상관없이 체류 시간이 약 1분일 때, 광분해 효율이 가장 높을 것으로 생각된다.

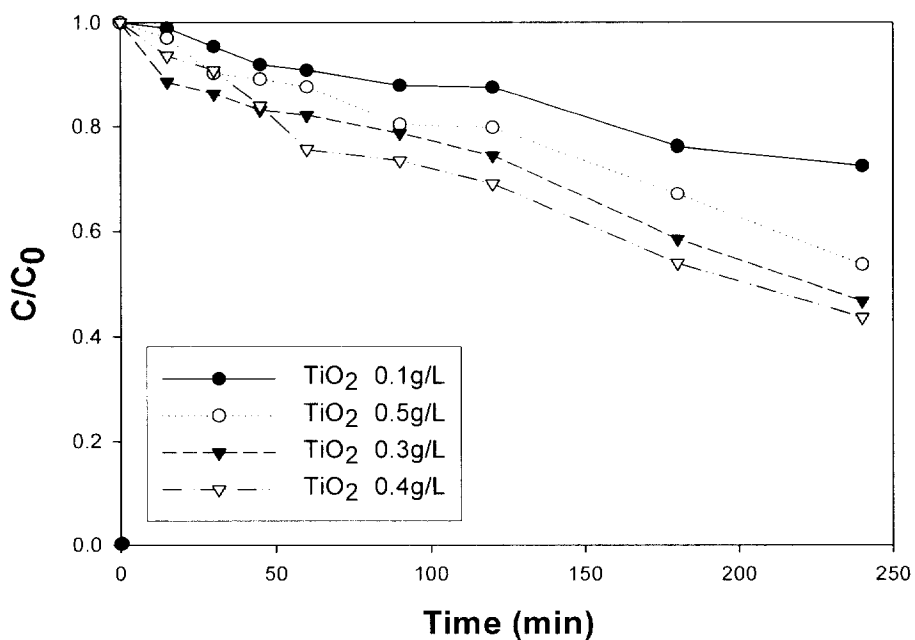


Figure 14-a. Effect of TiO₂ dosage on degradation of 4-CP

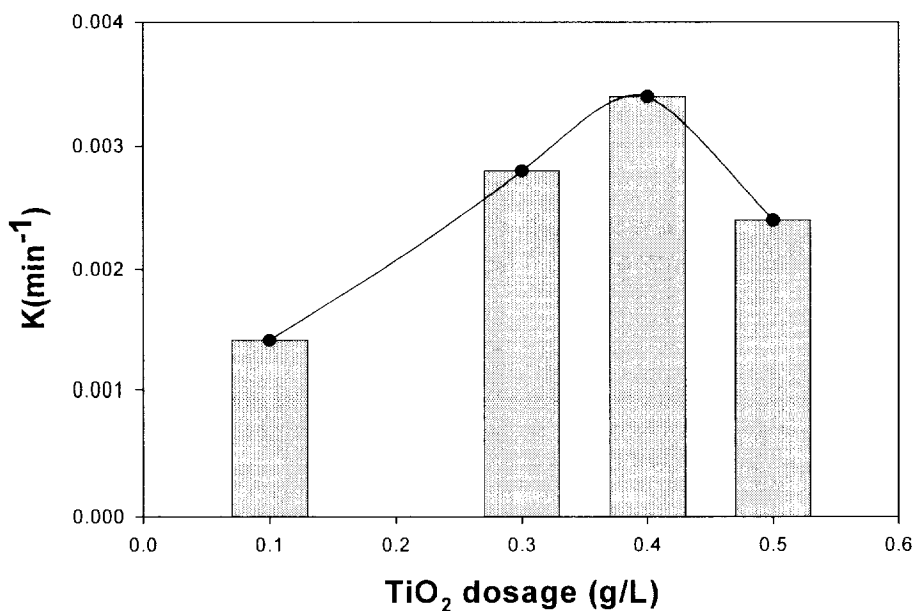


Figure 14-b. Effect of TiO₂ dosage on degradation rate constants of 4-CP

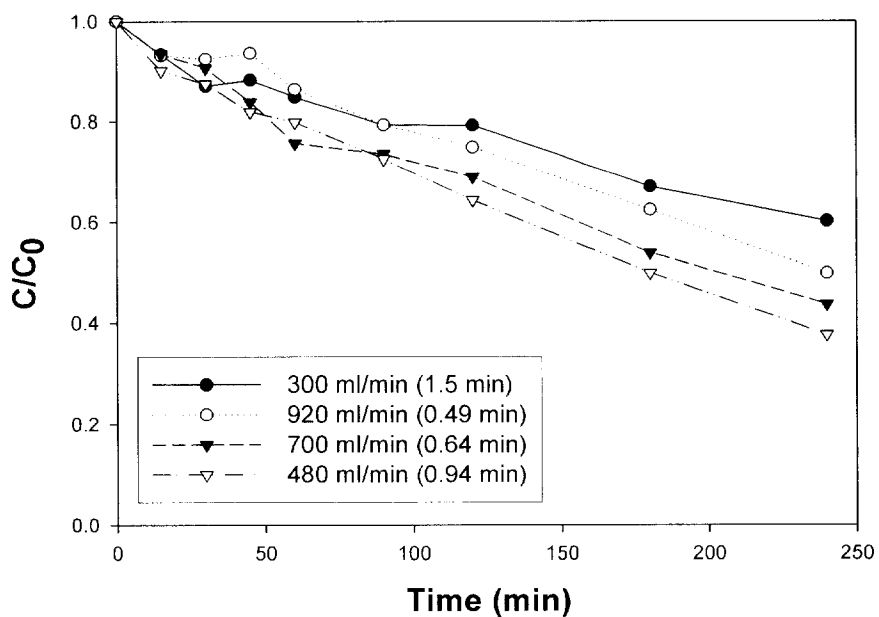


Figure 15-a. Effect of flow rate(and retention time) on degradation of 4-CP

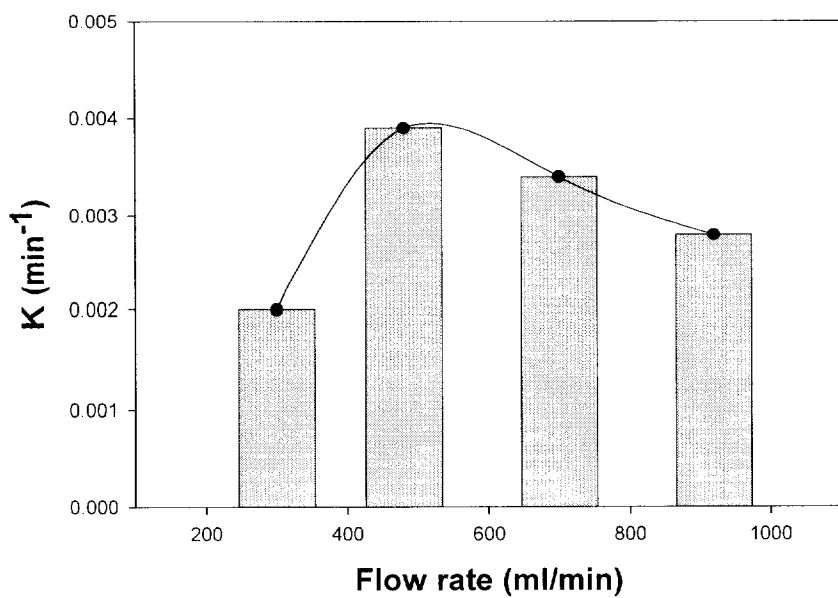
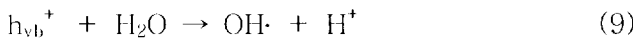
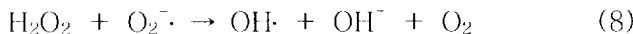


Figure 15-b. Effect of flow rate(and retention time) on degradation rate constants of 4-CP

4.2.4. 공기 유량에 따른 4-CP 광분해 효율 비교

광촉매 반응에 있어서 산소는 conduction band의 전자와 반응하여 전자와 정공의 재결합을 방해할 뿐 아니라 $O_2^{\cdot-}$ 라디칼을 생성하여 분해 반응에 참여하여 더 높은 분해 효율을 얻는데 기여한다. 따라서 광촉매 반응의 필수 조건인 용존 산소를 유지하기 위해 air compressor를 사용하여 공기를 지속적으로 공급 시켰다. 광촉매 분해 반응에서 이와 같은 공기 유량의 영향을 알아보기 위해 유량계를 사용하여 다양한 공기 유량에서의 4-CP 분해 효율을 알아보았다. Figure 16은 그 결과를 나타낸 것이다. Figure 16에 의하면, 공기 유량에 따라 4-CP 광분해 효율은 약간씩 증가했다. 이는 공기 유량이 증가할 때 마다 용존 산소가 증가하게 되는데, 산소가 촉매 표면의 conduction band에 위치한 전자와의 연쇄 반응(5~8)을 통해 전자가 소모되어 conduction band의 전자와 valence band의 정공의 재결합을 방지시켜줌과 동시에 $HO_2^{\cdot}$ 와 $OH^{\cdot}$ 라디칼의 생성을 증가시키고, 동시에 OH^- 생성도 증가시켜 반응 (9)~(10)과 같이 가전자대에서 생성되는 $OH^{\cdot}$ 의 증가에도 큰 영향을 미치기 때문이다.^{8),29~31)}



또한 이 결과는 순수한 산소 대신 공기를 사용하여 광촉매 분해를 함으로써 경제적으로도 이득을 얻을 수 있는 것을 보여주고 있다.

이 실험에서 주목할 점은 공기를 공급하지 않은 실험에서도 4-CP가 약 46% 가량 분해된 것이다. 4-CP 광촉매 분해 실험에서, 용액 저장조는 오픈 시스템으로 운행되었기 때문에 대기와의 접촉을 통해 산소가 계속적으로 용액에 공급됨으로써, 광촉매 분해 과정에서 필요한 산소를 충분히 공급해주었다고 생각되어진다. 그러나 실험이 진행됨에 따라 측정된 DO의 농도를 관찰하였을 때(Figure 17), 실험이 진행 된지 4시간 경과 후, DO의 농도가 떨어지는 것으로 미루어보아 대기로부터 접촉을 통해 공급되는 공기(산소)의 양에는 한계가 있다고 생각된다. 그러므로, 실제 운영에서는 공기의 폭기에 비용을 들여 분해 효율을 높일 것인지, 공기 폭기의 비용은 쓰지 않고, 낮은 분해 효율을 얻을 것인지에 대한 고찰이 이루어져야 한다고 생각된다.

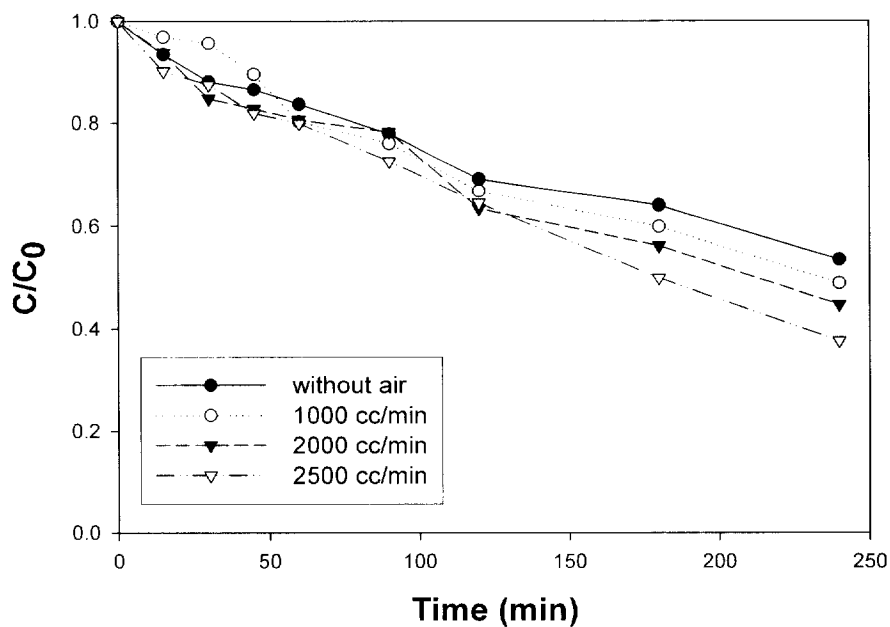


Figure 16-a. Effect of air flow rate on degradation of 4-CP

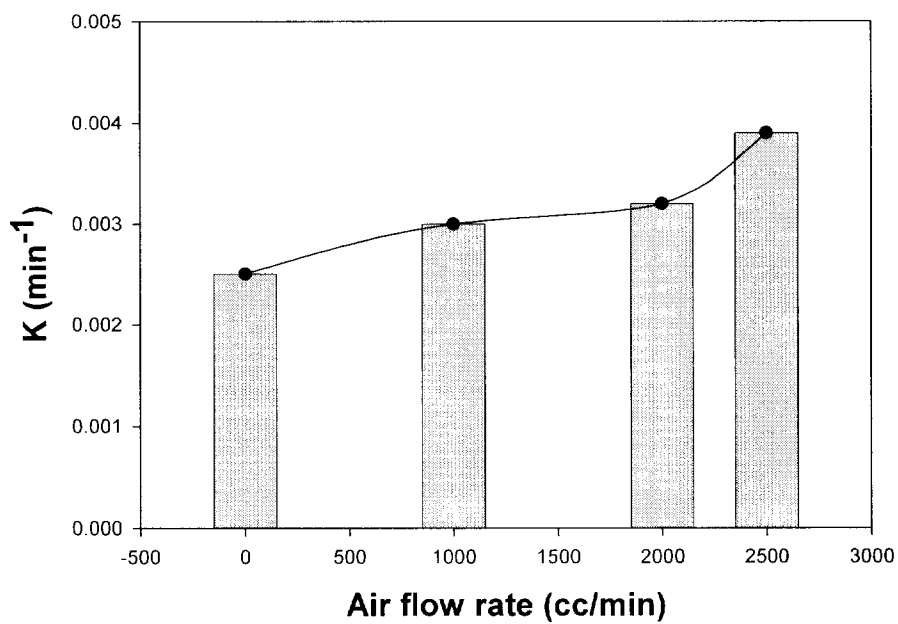


Figure 16-b. Effect of air flow rate on degradation rate constants of 4-CP

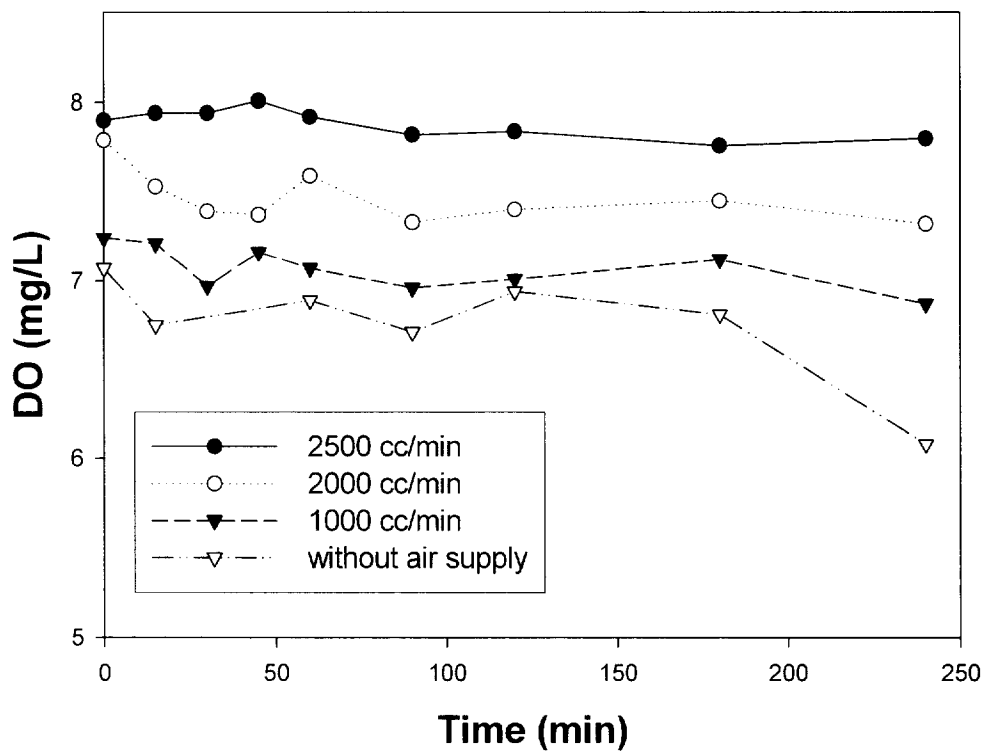


Figure 17. Effect of air flow rate on DO

4.2.5. pH에 따른 4-CP 광분해 효율 비교

광촉매 반응에 있어서 pH는 매우 중요한 인자로 알려져 있다. pH가 광촉매 분해에 미치는 영향은 지금까지 여러 연구자들에 의해 연구되었지만 아직까지 일괄적인 결과는 못 찾고 있는 실정이다.^{30~32),37~44)} 그러므로 본 논문에서도 4-CP 광분해 반응에서 pH가 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였다. 4-CP 용액에 TiO_2 powder만 첨가하였을 때 용액의 pH는 약 5이며, pH 영향 실험은 pH를 3~11 범위로 변화시켜가며 진행하였다. 다양한 pH는 실험이 진행되는 동안 1N H_2SO_4 와 1N NaOH를 사용하여 오차 범위 ± 0.5 로 일정하게 유지하였다. Figure 18는 pH에 따른 4-CP의 분해 효율과 속도 상수를 나타낸 것이다. 결과에 의하면 pH가 중성일 때(pH=7) 약 70%로 가장 높은 분해 효율을 보이고, 산성과 염기성에서는 그보다 낮은 효율을 보였다. TiO_2 표면 전하는 pH에 의해 큰 영향을 받는다. 본 연구에서 사용한 TiO_2 의 경우 수용액에서 등전하점(isoelectric point)은 pH 6부근이다. 즉, 6보다 낮은 pH에서 TiO_2 표면은 양성을 띠고, 높은 pH에서는 음성을 띤다.¹⁵⁾ 그러므로 산성 및 염기성 조건에서 반응에 의해 생성된 Cl^- 등의 음이온과 기타 양이온이 촉매 표면에 흡착되어 반응을 방해한 것으로 생각된다. 이와 같이 촉매 표면에 흡착되어 표면 활성을 감소시키는 이온을 촉매독(poison)이라고 하며, 이러한 현상은 촉매의 등전하점과 TiO_2 표면의 화학적 민감도에 주로 의존한다.⁴⁵⁾

4.2.6. 다양한 전이금속을 첨가한 광촉매에 따른 4-CP 광분해 효율 비교

광촉매로 TiO_2 를 사용하여 4-CP를 분해한 결과, 비교적 안정된 분해 효율을 얻었다. 그러나 앞에서 언급한바와 같이 TiO_2 는 띠 간격이 크기(3.2 eV) 때문에 자외선(<400nm)만이 이용가능하고, 여기된 전자와 정공도 재결합이 빠르게 일어나는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해, TiO_2 촉매에 전이 금속을 첨가한 많은 연구가 진행되고 있다.^{23),44),46~51)} 따라서 본 연구에서도 Fe, Cu, Nd, Pd 그리고 Pt와 같은 전이 금속을 첨가한 광촉매를 이용하여 광분해 효율 실험을 수행하였다. 전이 금속을 건조 중량에 비례해 1.0% 첨가한 TiO_2 광촉매를 사용하였으며 초기 농도는 5mg/L로 하였다. 그 결과는 Figure 19과 같다. 240분의 반응 시간이 지난 뒤, 순수한 TiO_2 powder를 사용하였을 때 4-CP가 65% 분해되는 것에 반해 Pt(1.0wt.%)– TiO_2 와 Pd(1.0wt.%)– TiO_2 광촉매를 사용한 실험에서는 각각 90%, 75%로 높은 분해 효율을 얻었다. 반도체에 전이 금속을 첨가하면 반도체 표면 특성을 변화시켜 광촉매 활성을 증가시키게 되는데, 금속은 실제로 반도체 표면의

작은 부분을 덮지만, 표면에서 cluster를 형성한다. 그리고 자외선에 의해 여기된 전자가 금속에 의해 포획됨으로써, 반응을 저해하는 전자와 정공의 재결합을 억제시키고, 이로 인해 정공이 다시 산화반응을 계속하여 분해 효율이 올라가는 것으로 사료되어진다.

그러나 Fe(1.0wt.%)–TiO₂와 Cu(1.0wt.%)–TiO₂ 광촉매를 사용한 실험에서는 순수 TiO₂ powder를 사용하였을 때보다 낮은 광분해 효율을 보여줬다. 4-CP 광분해 실험에서, Fe–TiO₂ 광촉매는 TiO₂의 반응성에 유해한 영향을 주거나 영향을 안주는 것으로 예상된다.²²⁾ 그리고 Brazova[2002]은 TiO₂ 표면에서 구리는 Cu⁰ 그리고 Cu₂O가 혼합해서 존재한다고 하였다. 자외선에 의해 여기된 전자와 Cu²⁺의 환원반응은 superoxide anion(O₂^{·-}) 라디칼의 형성과 경쟁적으로 일어난다. 따라서 광촉매 시스템에서, peroxideic 종의 형성과 페놀 분자의 분해는 감소하게 된다. 또 다른 논문에서는, Cu²⁺ 이온과 현탁하는 유기 화합물의 혼합 구조는 광촉매 표면에서 촉매독으로 작용할 수 있다고 하였다.⁵²⁾

또한 Fe, Cu 그리고 Nd를 첨가한 광촉매가 낮은 효율을 보이는 또 다른 이유로는 각 금속이 가지고 있는 고유의 성질, 즉 전기음성도와 표준 환원전위의 차이에 인한 것으로 보인다. 전기음성도란 원자가 전자를 끌어당기는 성질이고, 표준 환원전위는 전자를 받아서 환원하려는 성질을 나타낸 값이다. 각각의 전이 금속은 TiO₂ 표면에 붙어 TiO₂의 전자를 포획하여 전자와 정공의 재결합을 효율적으로 억제하여 반응 효율을 높이는데 목적이 있다. 그렇기 때문에 전이 금속과 전자간의 반응이 그 어느 반응보다 중요하다. 그러므로 각각의 금속의 전기음성도와 표준 환원전위가 반응 효율에 밀접한 영향이 있을 것으로 사료되어진다. 표 4와 표 5는 각각 본 연구에 사용된 전이금속의 표준 환원전위와 전기음성도를 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이 Fe, Cu, 그리고 Nd에 비해 Pd와 Pt의 표준 환원전위와 전기음성도 값이 모두 큰 것을 알 수 있다. 그러므로 각 전이금속이 가지고 있는 표준 환원전위와 전기음성도 값이 반응 효율에도 영향을 미친 것으로 생각되어진다.

4.2.7. 광촉매에 첨가되는 Pt와 Pd의 함량에 따른 4-CP 광분해 효율 비교

앞에서 Pd와 Pt를 첨가한 TiO₂ 광촉매를 사용하여 순수 TiO₂ powder보다 높은 효율을 얻었다. 그래서 광분해에서 첨가되는 전이 금속의 함량이 미치는 영향을 알아보기 위해 Pd–TiO₂와 Pt–TiO₂ 촉매를 이용하여 다양한 함량에 따른 4-CP 분해 실험을 하였다. Figure 20과 Figure 21은 각각 그 결과를 보여준다.

광분해 효율은 Pd와 Pt의 함량이 0에서 2wt.%로 증가함에 따라 증가했고, 금속의 함량이 2wt.%보다 더 증가되면 오히려 감소했다. 금속 함량이 낮을 때, 금속 cluster는 재결합을 억제하는 역할로 작용한다. 자외선에 의해 여기된 전자는 TiO_2 conduction band에서 금속의 conduction band로 이동하고, 이로 인해 정공은 TiO_2 valence band에 축적된다. 그러므로 자외선에 의해 생성된 전자와 정공을 능률적으로 분리할 수 있다. 그러나 TiO_2 표면에 금속 함량이 높을 경우, 금속 함량이 높아짐에 따라 전자와 정공의 재결합을 억제시키는 site가 증가하다가, 최적 금속 함량보다 높아지면 전자와 정공의 재결합 시킬 site가 증가됨에 따라 trap site간의 거리가 짧아져 재결합을 촉진하는 역할로 작용하는 것으로 생각된다.^{46~47),49)}

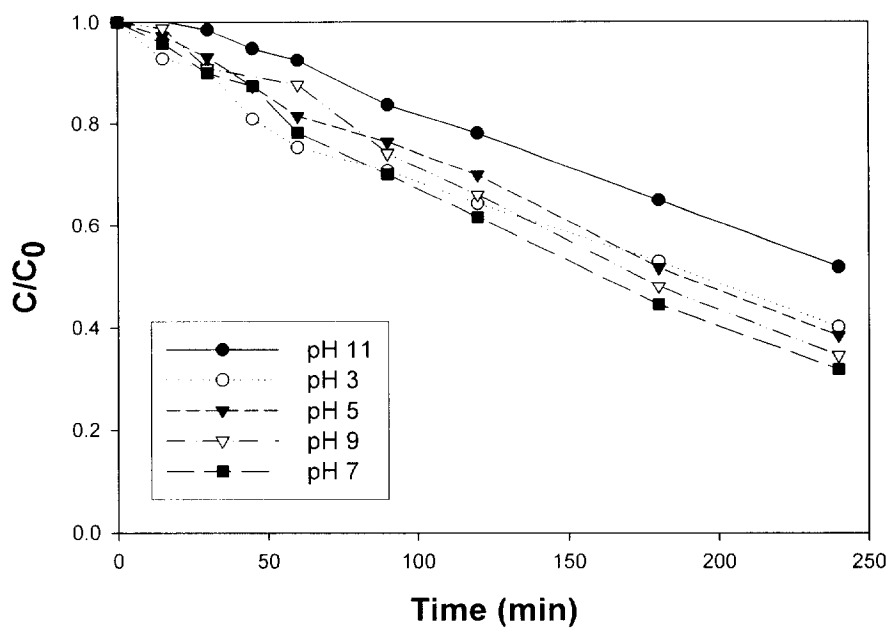


Figure 18-a. Effect of pH on degradation of 4-CP

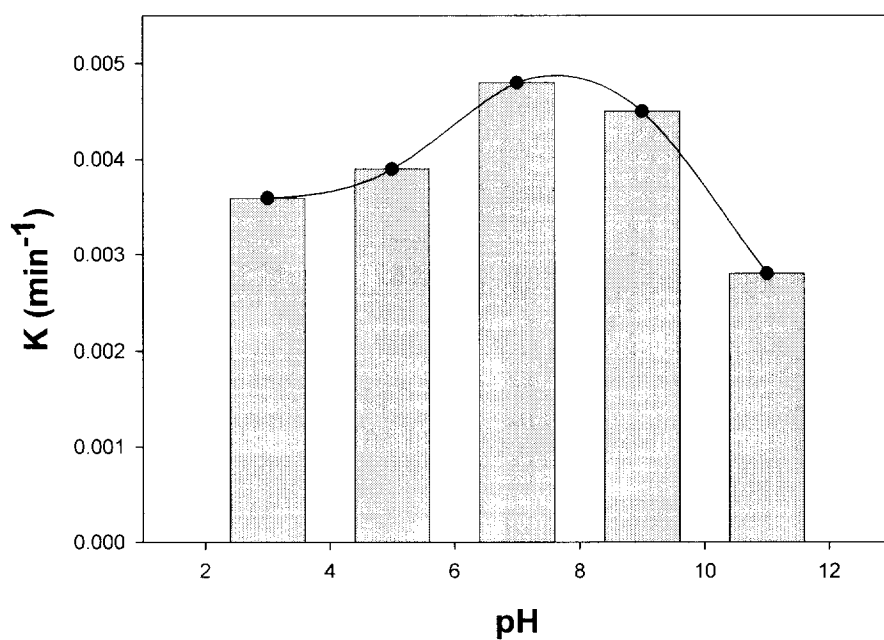


Figure 18-b. Effect of pH on degradation rate constants of 4-CP

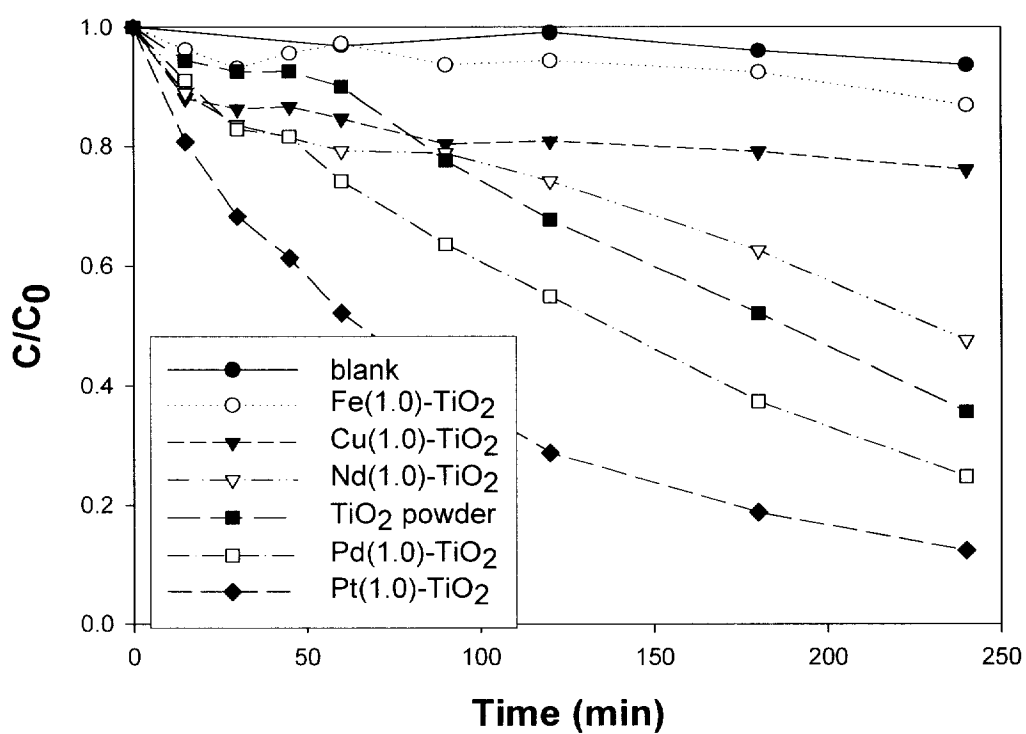


Figure 19. Effect of photocatalysts on degradation of 4-CP

Table 3. Standard reduction potential of various transition metal

Reduction half-reaction	E° (V)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0.036
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0.520
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$	0.159
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0.337
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pd}$	0.987
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}$	1.2

Table 4. Electronegativity of various transition metal

atomic number	element	electronegativity
26	Fe	1.83
29	Cu	1.90
46	Pd	2.2
60	Nd	1.1~1.3
78	Pt	2.28

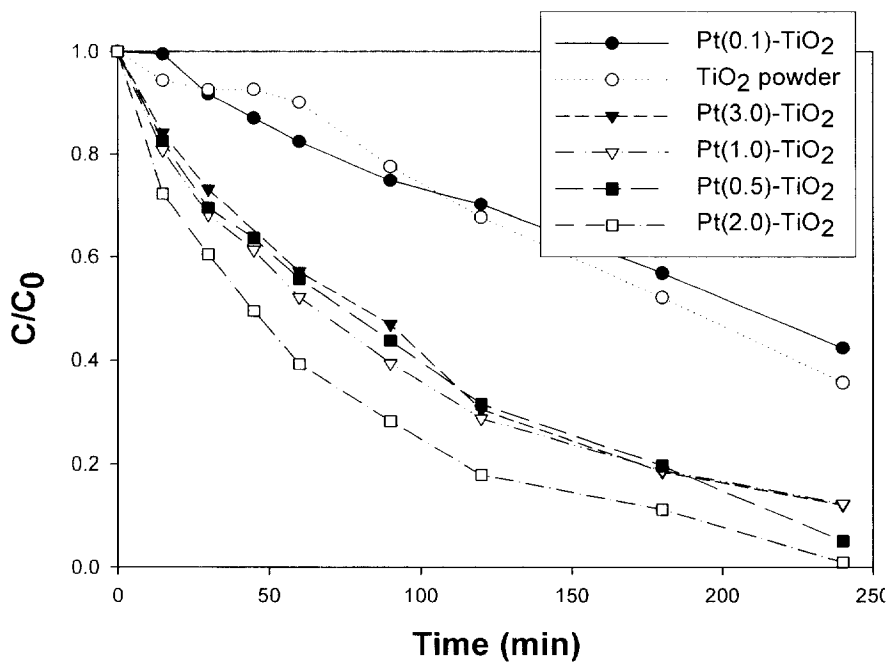


Figure 20-a. Effect of Pt contents onto TiO₂ on degradation of 4-CP

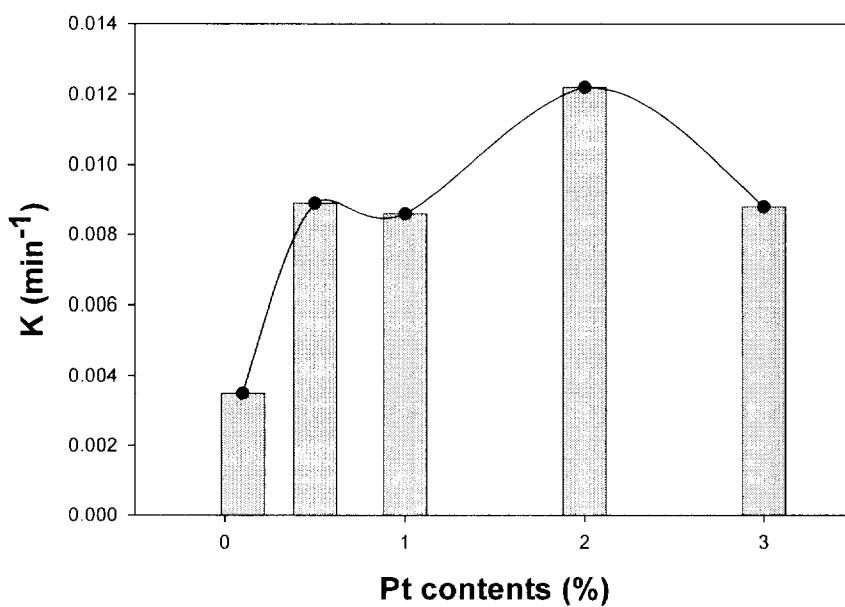


Figure 20-b. Effect of Pt contents onto TiO₂ on degradation rate constants of 4-CP

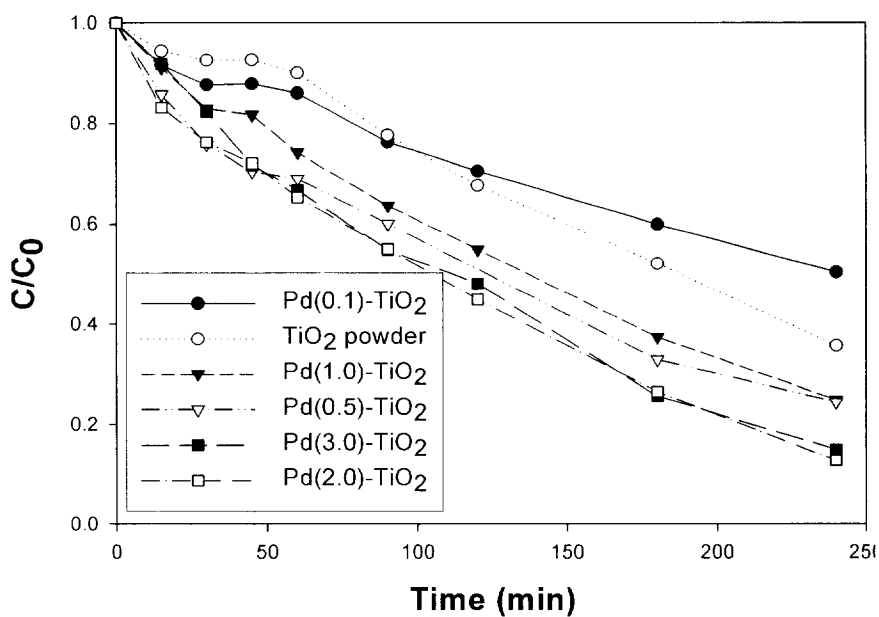


Figure 21-a. Effect of Pd contents onto TiO₂ on degradation of 4-CP

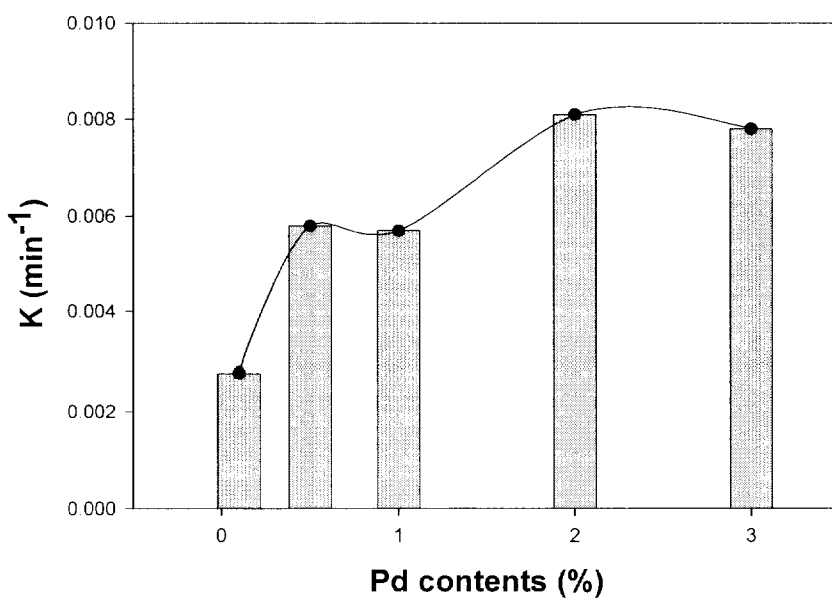


Figure 21-b. Effect of Pd contents onto TiO₂ on degradation rate constants of 4-CP

4.2.8. Cl^- 의 생성과 ionic strength의 영향

위의 실험들은 지하수 중에 존재하는 4-CP를 목적으로 저농도(5mg/L)로 연구하였다. 그래서 이번 실험에서는 NaClO_4 0.05M을 반응기에 넣어주어, ionic strength의 영향을 알아보았고, TiO_2 광촉매 실험의 최종 생성물로 추정되는 Cl^- 의 농도를 측정하였다. 결과는 Figure 22에 나타냈다.

보는 바와 같이 UV와 TiO_2 powder를 이용하여 광분해를 진행하면, 4-CP의 농도가 점점 줄어들며 따라 Cl^- 의 농도가 점점 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 4-CP가 여러 분해 중간생성물을 거쳐 최종 생성물인 Cl^- 로 분해되는 것을 말해주고 있다. 그리고 ionic strength를 고려해서 가장 분해 효율이 높았던 광촉매인, Pt(2.0)- TiO_2 에 NaClO_4 0.05M를 첨가하여 4-CP 광분해 효율을 측정하였다. Figure 22와 같이, Pt(2.0)- TiO_2 만 첨가하였을 때보다 Pt(2.0)- TiO_2 에 NaClO_4 를 같이 첨가하였을 때, 더 높은 분해 효율을 보여줬다.

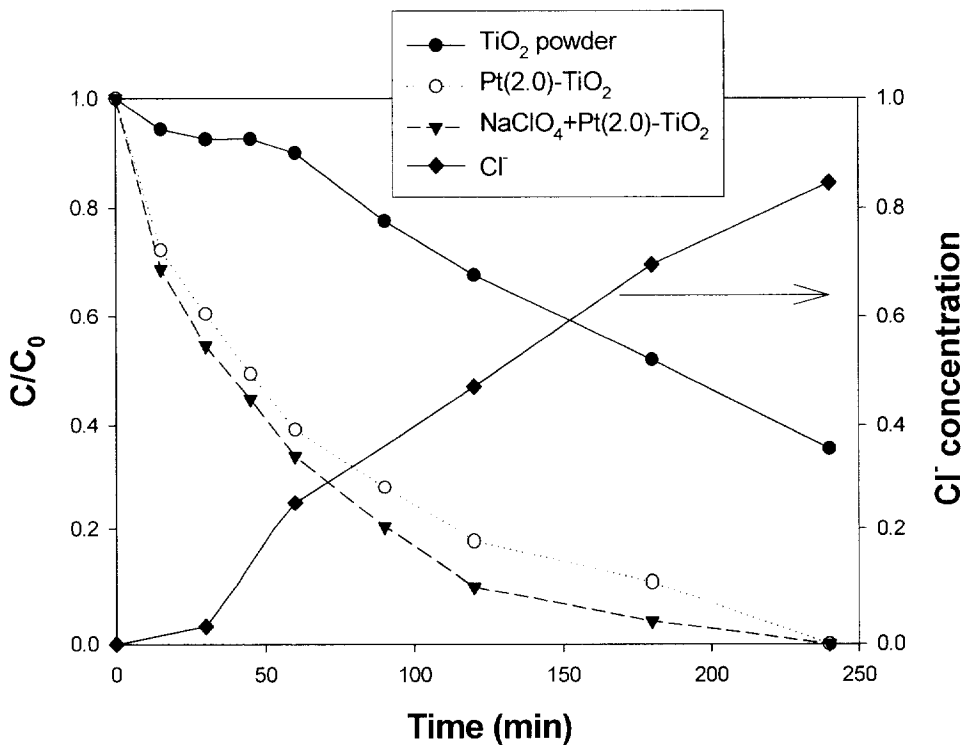


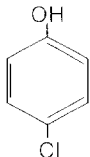
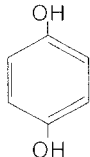
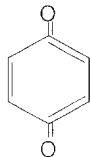
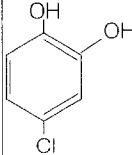
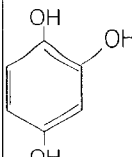
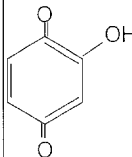
Figure 22. Comparison of 4-CP degradation with addition of NaClO_4 to the appearance of chloride ion

4.3. 중간 생성자 확인 결과

4-CP는 TiO_2 촉매하에서 광분해 될 때, 여러 가지 중간생성물을 거쳐 분해되는 것으로 알려져 있는데, 광촉매에 있어서 중간생성물은 대단히 중요한 영향을 미친다. 4-CP 중간생성자에 대해 연구한 논문에 의하면, 4-CP는 광촉매 분해에 의해서 4-chlorocatechol(4-CC), hydroquinone(HQ), benzoquinone(BQ)등을 거쳐 hydroxyhydroquinone(HHQ), hydroxybenzoquinone(HBQ)등을 생성한 뒤 CO_2 HCl등으로 분해되는 것으로 알려져 있다⁵³⁻⁵⁷. 위의 중간 생성자에 대한 물리적 성질은 Table 3에 나타내었다. 본 연구에서도 위에서 구한 최적의 조건하에서 생성되는 4-CP의 중간 생성자를 알아보기 위해 GC-MS를 이용하여 분석하였다. 분석기기를 이용한 중간생성물의 결과를 Figure 22에 나타내었다. 각 물질들에 대한 mass spectrum은 NIST(National Institute of Science and Technology)의 데이터베이스와 비교하여 분석하였다.

Figure 22에서 보듯이 retention time 18.9min에서 BQ가 발견되었고, 그 외에 알려져 있는 4-CP의 중간생성물은 발견되지 않았다. 이는 각 중간생성물의 물리적 특성으로 인한 것으로 보인다. 그러므로 LC-MS를 사용함으로써 더 나은 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

Table 5. Physical properties of intermediates.

명명	구조	분자량	녹는점	끓는점	물 용해도	v. p.
4-CP (4-chlorophenol)		128.56	43℃	217℃	27.1g/L at 20℃	0.10mm at 20℃
HQ (hydroquinone)		110.1	172℃	218 (287)℃	7% at 25℃	4.0 mm at 150 ℃
BQ (benzoquinone)		108.09	115℃	sublimed 180℃	약간 용해성	0.09 mm at 20 ℃
4-CC (4-chlorocatechol)		144.5	—	—	—	—
HHQ (hydroxyhydroquinone)		126	140℃	—	가용성	20 mm at 185 ℃
HBQ (hydroxybenzoquinone)		124	—	—	—	—

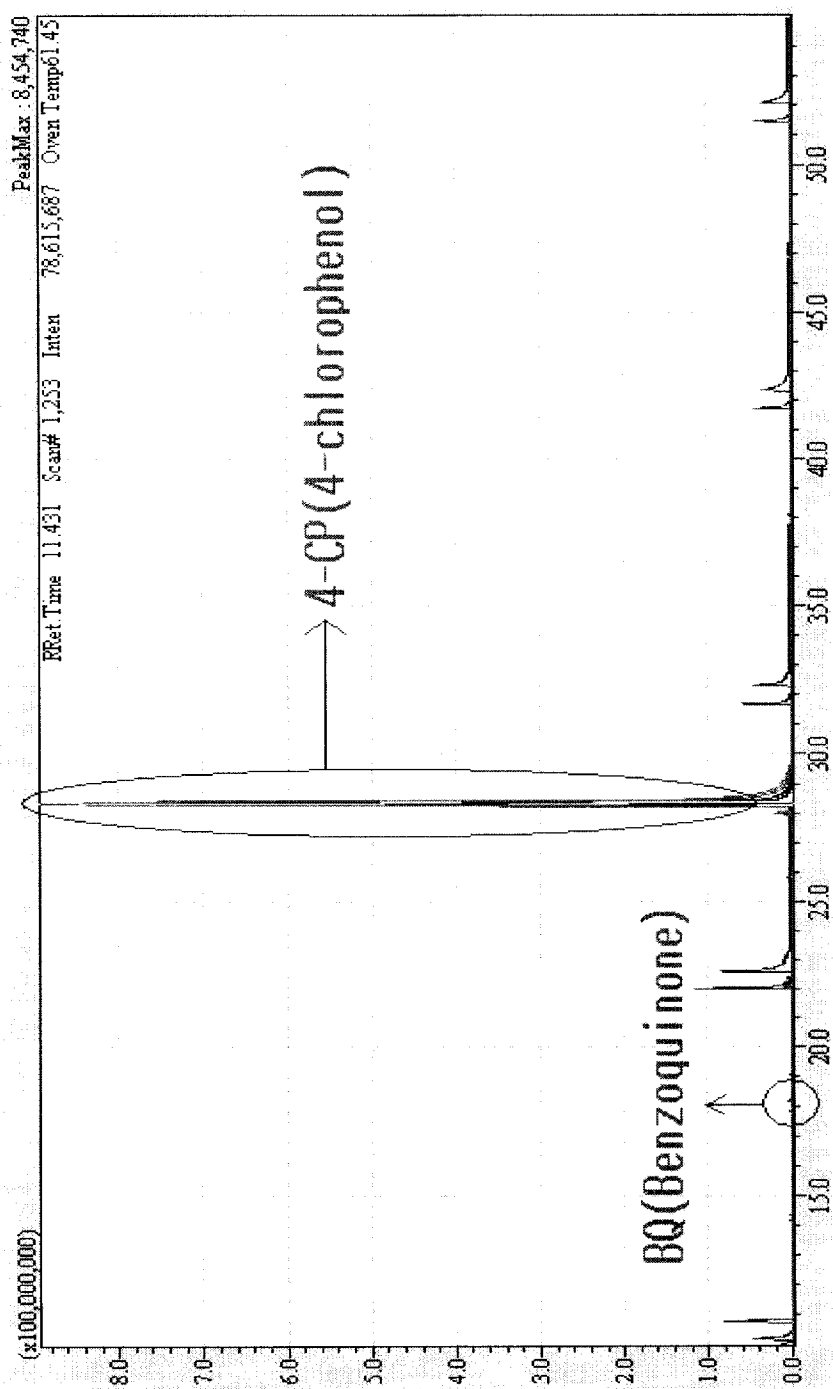


Figure 23. Mass spectrum of 4-CP intermediates

5. 결론

semi-batch 반응기를 이용한 수용액상에서의 4-CP는 광촉매에 의해 안정적으로 분해되었으며, 모든 경우에서 광촉매 분해는 1차 반응을 따랐다. 그 외에 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구에 사용한 sol-gel법에 의해 제조한 TiO_2 powder는 소성 시간과 소성 온도가 증가할수록 anatase에서 rutile로의 전이가 일어났고, 500°C , 1hr 소성한 광촉매가 가장 안정한 anatase 구조를 보여주었으며, 4-CP를 이용한 광분해 실험에서도 500°C , 1hr 소성한 광촉매가 가장 높은 분해 효율을 보여줬다.

제조된 광촉매의 BET 비표면적 분석 결과, 소성 온도가 증가할수록 BET 비표면적이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 작은 입자가 큰 입자로의 응집이 일어나기 때문으로 생각된다. 그러나 그 외 다른 광촉매에서는 특별한 경향을 나타내지 않았다.

광촉매를 UV-Vis spectrometer로 분석하였더니, 순수한 TiO_2 powder가 자외선 영역에서만 높은 흡수율을 나타내는 반면, 전이 금속을 첨가한 광촉매는 가시광선에서도 높은 흡수율을 보였다. 그리고 전이 금속 첨가 함량을 증가할수록 가시광선 영역에서 더 높은 흡수율을 보였다.

2. 광촉매 분해 효율 실험 결과, TiO_2 주입량을 증가시킬수록 분해 효율이 증가하다가 0.4g/L 의 주입량에서 최적의 효율을 보이고, 더 증가시킬수록 오히려 분해 효율이 감소했는데, 이는 주입량이 증가할수록 TiO_2 powder 간의 응집으로 표면적이 증가하고, TiO_2 powder에 의해서 광에너지가 차단되기 때문인 것으로 생각된다.

본 연구에서 사용된 semi-batch 반응기의 순환 유속을 증가시킬수록 4-CP 분해 효율은 증가하였고, 480ml/min 이상으로 증가시키자 분해 효율이 감소했는데, 이는 유속이 증가할수록 반응기내에 체류 시간이 줄어들어 반응이 일어날 시간이 부족하기 때문인 것으로 생각된다. 유속이 480ml/min 일 때, 반응기내 용액의 체류 시간은 1분이었는데, 다른 연구 실험 결과에서도, 반응기내 용액의 체류 시간이 1분일 때, 전형적으로 가장 높은 분해 효율을 보였다.

반응에서 중요한 역할을 하는 산소의 공급을 위해 air compressor를 이용해 공기를 주입하였는데, 공기의 유량이 증가할수록 광분해 효율이 증가했다. 주목할 만한 점은 공기를 주입하지 않은 반응에서도 4-CP가 40% 분해된 점이다. 이는 본 연구에서 사용된 반응기가 open 시스템이라 대기중으로부터 산소가 용해되어 용액내로 공급한 것으로 보인다. 이 점은 경제적인 측면으로 볼 때, 실제 적용의 유리함을 보여준다.

4-CP의 광분해에서는 pH 7일 때 가장 높은 분해 효율을 보였고, 산성과 염기 상태에서는 효율이 감소하였다. 그 이유는 TiO_2 의 등전하점(isoelectric point)은 pH 6이므로, 산성과 염기성에서는 반응에 의해 생성된 양이온과 음이온이 촉매 표면에 흡착하여 광분해 효율이 저하된 것으로 보인다.

3. 다양한 전이 금속을 첨가한 광촉매에 따른 분해 실험 결과 Pd와 Pt를 첨가한 광촉매는 순수한 TiO_2 powder보다 높은 효율을 보였다. 이는 TiO_2 에 있는 Pd와 Pt가 광분해 반응의 주요 물질인 전자(e^-)와 정공(h^+)의 재결합을 억제시키기 때문인 것으로 생각되어진다. 반면에 Fe, Cu, Nd를 첨가한 광촉매는 오히려 TiO_2 powder보다 낮은 효율을 나타냈다. 그리고 TiO_2 에 첨가되는 Pd와 Pt의 최적 첨가량은 2.0wt.%였다.

4. 4-CP 광분해의 중간 생성자로 BQ(Benzoquinone)이 검출되었다.

6. 참고 문헌

- 1) 류정, 김현규, 원성호, 황상면, 김상민, 김남기, 이용철, “합성수지 흡착제에 의한 p-chlorophenol 및 2,4-dichlorophenol의 액상흡착평형특성에 관한 연구”, J. Korean Ind. Eng. Chem., 14(5), 650~656(2003)
- 2) 정훈봉, 공인철, 이의상, “협기성 미순응슬러지와 순응슬러지의 클로로페놀 탈염 소 능력 비교”, J. of KSEE 20(9) 1279~1286(1998)
- 3) 신현옥, 조영하, 권오섭, “협기성 슬러지와 침출수를 이용한 Chlorophenols의 협기성 분해 특성”, J. KSWQ, 13(2), 155~164(1997)
- 4) Gamil Alhakimi, Saleh Gebril and Lisa H. Studnicki, "Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater", J. Photochem. Photobio. A:Chem., 157, 103~109(2003)
- 5) Bin Yue, Yan Zhou, Jingyu Xu, Zhuzhi Wu, Xuan Zhang, Yefen Zou and Songlin Jin, "Photocatalytic degradation of aqueous 4-chlorophenol by silica-immobilized polyoxometalates", Environ. Sci. Technol. 36, 1325~1329(2002)
- 6) 김지민, 이성우, 이지수, 박주용, 심재우, “활성탄의 종류에 따른 p-chlorophenol의 kinetic 흡착 특성에 관한 연구”, Applied Chemistry, 7(1) 285~288(2003)
- 7) Dingwang Chen and Ajay K. Ray, "Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 ", Applied Catalysis B: Environ. 23, 143~157(1999)
- 8) 정연규, 김진옥, ““ TiO_2 촉매막+UV+ H_2O_2 ” 고도산화법(AOP)을 이용한 페놀 분해”, 대한토목학회논문집, 14(3), 645~654(1994)
- 9) 강준원, “고도산화기술(AOT : Advanced Oxidation Technology)의 수처리 응용”, 화학세계, 39(6), 35~50(1999)
- 10) 이호신, 김경호, 강상규, 이원목, “나노 반도체 광촉매 동향 및 정보분석”, Prospectives of Industrial Chemistry, 7(2), 27~39(2004)
- 11) Il-Kyu Kim, Chin-Pao Huang and Pei C. Chiu, "Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution", Wat. Res. 24(18), 4370~4378(2001)

- 12) Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu and John T. Yates, Jr., "Photocatalysis on TiO_2 surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chem. Rev.*, 95, 735~758(1995)
- 13) Kyoung-Soo Jung and Ho-In Lee, "Photocatalysis and its application", *J. Korean Chemical Society*, 41(12), 682~710(1997)
- 14) Prashant V. Kamat and Dan Meisel, "Nanoparticles in advanced oxidation processes", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, 282~287(2002)
- 15) Marye Anne Fox and Maria T. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis", *Chem. Rev.* 93, 341~357(1993)
- 16) 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)
- 17) 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)
- 18) Lung-Chyuan Chen and Tse-Chuan Chou, "Kinetics of photodecolorization of methyl orange using titanium dioxide as catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1520~1527(1993)
- 19) K. D. Keefer, "The effect of hydrolysis conditions on the structure and growth of silicate polymer, better ceramics through chemistry", ed. C. J. Brinker and D. R. Ulrich, North-Holland, 15~24(1984)
- 20) Ping Cheng, Wei Li, Tianle Zhou, Yanping Jin and Mingyuan Gu, "Physical and photocatalytic properties of zinc ferrite doped titania under visible light irradiation", *J. Photochem. Photobio. A : Chem.* 168, 97~101(2004)
- 21) Electrochemically assisted photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO_2 particulate films", *J. Phys. Chem.*, 98, 6797~6803(1994)
- 22) L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani and M. Schiavello, "Activity of Chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to

- ammonia and for the phenol photodegradation", J. Phys. Chem., 92, 6710~6713 (1988)
- 23) Mantana Moonsiri, Pramoch Rangsunvigit, Sumaeth Chavadej and Erdogan Gulari, "Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products", Chem. Engine. J., 97, 241~248(2004)
 - 24) Matthews, R. W., "Solar-Electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO_2 as a stationary phase", Solar Energy, 38(6), 405~413(1987)
 - 25) Edrondo Pramauro, Marco Vincenti, Vincenzo Aufufliaro, and Leaonardo Palmisano, "Photocatalytic degradation of monuron in squeous TiO_2 dispersions", Environ. Sci. Techno., 27, 1790~1795(1993)
 - 26) Edrondo Pramauro, Alessandra Bianco Prevot, Marco Vincenti, and Giovanna Brizzolesi, "Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous solutions containing TiO_2 suspensions", Environ. Sci. Technol., 31(11), 3126~3131(1997)
 - 27) 류성필, 오윤근, "TiO₂ 광촉매를 이용한 Diazinon의 광분해에 관한 연구", 한국환경과학회지 9(2), 151~158(2000)
 - 28) Tianyoung Zhang, Toshiyuki Oyama, Satoshi Horikoshi, Jincal Zhao, Nick Serpone and Hisao Hidaka, "Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives", Applied Catalysis B : Environ., 42, 13~24(2003)
 - 29) Ralph W. Matthews, "Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide", J. Phys. Chem. 91, 3328~3333(1987)
 - 30) Tianyong Zhang, Toshiyuki Oyama, Satoshi Horikoshi, Hisao Hidaka, Jincal Zhao and Nick Serpone, "Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight", Sol. Energy Mater. & Sol. Cell., 73, 287~303(2002)
 - 31) Dingwang Chen and Ajay K. Ray, "Photodegradation kinetics of 4-

- nitrophenol in TiO_2 suspension", *Wat. Res.* 32(11), 3223~3234(1998)
- 32) Wooseok Nam, Jimin Kim and Guiyoung Han, "Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor", *Chemosphere*, 47, 1019~1024(2002)
 - 33) Young ku, Ren-Ming Leu and Kuen-Chyr Lee, "Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide", *Wat. Res.* 30(11), 2569~2578(1996)
 - 34) John C. Crittenden, Junbiao Liu, David W. Hand and David L. Perram, "Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water", *Wat. Res.* 31(3), 429~438(1997)
 - 35) Hussain Al-Ekabi and Nick Serpone, "Kinetic studies in heterogeneous photocatalysts. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO_2 supported on a glass matrix", *J. Phys. Chem.*, 92, 5726~5731(1988)
 - 36) Barbara Barni, Andrea Cavicchioli, Elisabetta Riva, Luca Zaroni, Felice Bignoli and Ignazio Renato Bellobono, "Pilot-plant-scale photodegradation of phenol in aqueous solution by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide", *Chemosphere*, 30(10), 1861~1874(1995)
 - 37) Rita Terzian and Nick Serpone, "Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components : mineralization of xylenols by illuminated TiO_2 in oxygenated aqueous media", *J. Photochem. Photobio. A : Chem.*, 89, 163~175(1995)
 - 38) Ruey-An Doong, Chin-Hua Chen, R. A. Maithreepala and Sue-Min Chang, "The influence of pH and cadmium sulfide on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide suspensions", *Wat. Res.* 35(12), 2873~2880(2001)
 - 39) J. Theurich, M. Lindner and D. W. Bahnemann, "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous titanium dioxide suspensions : A kinetic and mechanistic study", *Langmuir*, 12, 6368~6376(1996)
 - 40) Kyriaki Karakitsou and Xenophon E. Verykios, "Definition of the intrinsic rate of photocatalytic cleavage of water over $\text{Pt-RuO}_2/\text{TiO}_2$ catalysts", *J. Catalysis*, 152, 360~367(1995)

- 41) Jean-Christophe D'Ollveira, Ghassan Al-Sayyed and Plerre Plchat, "Photodegradatio of 2- and 3-Chlorophenol in TiO_2 aqueous suspensions", Environ. Sci. Technol., 24, 990~996(1990)
- 42) Kuo-Hua Wang, Yung-Hsu Hsieh, Ming-Yeuan Chou and Chen-Yu Chang, "Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution", Applied Catal. B : Environ., 21, 1~8(1999)
- 43) Yuksel Inel and Ayse Neren Okte, "Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide : an initial kinetic investigation of CO_2 photogeneration", J. Photochem. Photobio. A : Chem., 96, 175~180(1996)
- 44) Gratian R. Bamwenda, Susumu Tsubota, Toshiko Nakamura and Masatake Haruta, "Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution : a comparison of activities of Au-TiO_2 and Pt-TiO_2 ", J. Photochem. Photobio. A : Chem., 89, 177~189(1995)
- 45) 정연규, 정연균, 권대용, "광촉매 산화반응을 이용한 2,4-DCP 처리에 관한 연구", 대한토목학회논문집, 15(3), 731~741(1995)
- 46) W. Li, S. Ismat Shah, C. P. Huang, O. Jung and C. Ni, "Metallorganic chemical vapor deposition and characterization of TiO_2 nanoparticles", Mater. Sci. Engine., B96, 247~253(2002)
- 47) Wonyong Choi, Andreas Termin and Michael R. Hoffmann, "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics", J. Phys. Chem. 98, 13669~13679(1994)
- 48) Ling Zang, Wojciech Macyk, Christian Lange, Wilhelm F. Maier, Christina Antonius, Dieter Meissner and Horst Kisch, "Visible-light detoxification and charge gereration by transition metal chloride modified titania", Chem. Eur. J., 6(2), 379~384(2000)
- 49) F. B. Li and X. Z. Li, "The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO_2 catalyst", Chemosphere, 48, 1103~1111(2002)
- 50) Dirk Hufschmidt, Detlef Bahnemann, Juan J. Testa, Carina A. Emilio and Marta I. Litter, "Enhancement of the photocatalytic activity of

- various TiO_2 materials by platinisation", J. Photochem. Photobio. A : Chem., 148, 223~231(2002)
- 51) Mahendra P. Kapoor, Yuichi Ichihashi, Koji Kuraoka and Yasuyuki Matsumura, "Catalytic methanol decomposition over palladium deposited on thermally stable mesoporous titanium oxide", J. Molecular Catalysis A : Chem., 198, 303~308(2003)
- 52) Vlasta Brezova, Alzbeta Blazkova, Eva Borosova, Michal Ceppan and Radim Fiala, "The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO_2 suspensions", J. Molecular Catalysis A : Chem., 98, 109~116(1995)
- 53) 표병기, "Photodegradation of 4-Chlorophenol with Mn-doped TiO_2 Photocatalysts", 고려대학교 화학과 석사학위논문(2002)
- 54) 홍선희, "Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of Fe(III)-doped TiO_2 ", 고려대학교 화학과 석사학위논문(2001)
- 55) J. Theurich, M. Lindner, and D. W. Bahnemann, "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions : A Kinetic and Mechanistic Study", Langmuir, 12, 6368~6376(1996)
- 56) K. Vinodgopal, Ulick Stafford, Kimverly A. Gray, and Prashant V. Kamat, "Electrochemically assisted photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO_2 particulate films", J. Phys. Chem., 98, 6797~6803(1994)
- 57) Hussain Al-Ekabi and Nick Serpone, "Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2. TiO_2 -mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three-component mixture of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media", Langmuir, 5, 250~255(1989)

감사의 글

맨 처음 막막함과 두려움으로 시작한 논문이 마무리되는 이 시점에서, 짧다면 짧고, 길다면 길게 느껴진 대학원 생활을 돌아보게 됩니다. 너무나도 미흡한 저를 이끌어주시고, 지도해주신 김일규 교수님께 큰 감사의 말씀을 드립니다. 또한 논문 심사 과정에서 꼼꼼하게 저의 논문을 검토해주신 이제근 교수님, 이병현 교수님, 그리고 항상 따뜻한 관심과 고마운 조언을 아끼지 않으신 박청길 교수님, 여석준 교수님, 이석모 교수님, 강임석 교수님, 강대석 교수님, 정용현 교수님, 성기준 교수님에게도 감사의 말씀 전하고 싶습니다.

논문에 대한 많은 충고와 조언을 해주신 이상근 선배님, 새로 생긴 실험실을 잘 운영하느라 수고해주시고, 옆에서 힘이 되어준 토양 오염 및 유해 폐기물 실험실원 여러분, 그리고 새로 생긴 실험실이라 실험실 선배님들도 없는 막막한 상황에서 많은 도움을 주신 부경대학교 환경공학과 대학원 선배님들.. 모두모두 감사합니다. 정말 많은 도움을 받았으며, 많은 것을 배우고, 깨달았습니다. 앞으로의 저의 인생에 아주 큰 지침이 될 것입니다. 다시 한번 감사드립니다.

그리고 힘들 때 마다 옆에서 힘이 되어준 친구들에게도 고마움을 전합니다.

마지막으로 언제나 나의 편이 되어서 나의 든든한 보호막이 되어준 나의 가족들에게 정말 감사드리고, 이 논문을 바칩니다.