



Ti가 치환된 분자체상에서 acetic acid의 광촉매 산화 및 분해



공업화학과

김 성 갑

Ti가 치환된 분자체상에서 acetic acid의 광촉매 산화 및 분해

지도교수 이 근 대

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2007월 2월

부경대학교 대학원

공업화학과

김 성 갑

김성갑의 공학석사 학위논문으로 인준함





위 원 공학박사 이 근 대 (인)

목	차

목 차
List of Figure 3
List of Tables 4
Abstract5
1. 서 론
2. 이 론
2.1. TiO2의 특성 및 TiO2 상에서의 유기물 분해 반응 메카니즘
2.2. 불균일 광촉매의 반응 메카니즘17
2.3. 액상 반도체 광촉매 제조기술 : 졸-겔법에 의한 광촉매의 제조
2.4. 액상 반도체 광촉매 제조기술 : 수열합성법에 의한 광촉매의 제조 23
a CH 24
3. 실 험
3.1. TS-1의 합성
3.2. Ti-MCM-41의 합성
3.2.1. MCM-41의 합성 메카니즘
3.3. 특성분석
3.4. 광촉매 실험
4. 결과 및 고찰

4	.2.	TiC) ₂ , TS-	-1 그리고	Ti-MCM-41	상에서의	acetic	acid의	광촉매	산화	및	
		분해	특성 …				•••••			•••••	37	7
5	겨	로									····· / '	Q
0.	.5	L									т	J
참.	고	문헌	••••••••••	•••••				•••••	•••••	•••••	44	1



List of Figures

Figure 1.	Structure of rutile and anatase TiO _{2.} 13
Figure 2.	Schematic illustration of the principle of photocatalyst.
Figure 3.	Energy-level diagram indicating energy positions of the
	conduction and valence bands for various semicondutors in
	aqueous solution at pH 0
Figure 4.	Schematic diagram of liquid crystalline templating(LCT)
	mechanism
Figure 5.	Preparation schemes of TS-1(Si/Ti=50) catalyst
	28
Figure 6.	Preparation schemes of Ti-MCM-41 catalyst 29
Figure 7.	Schematic diagram of experimental apparatus
Figure 8.	X-ray diffraction pattern of TS-1
Figure 9.	X-ray diffraction pattern of Ti-MCM-41
Figure 1). Diffuse reflectance spectra of TS-1 and Ti-MCM-41 and TiO_{2} $^{\cdot}$
Figure 1	I. Product formation rate during (a) PCO and (b) PCD of acetic acid
	on TiO ₂
Figure 1	2. Product formation rate during (a) PCO and (b) PCD of acetic acid on
	TS-1 40

Figure 13. Product formation rate During (a) PCO and (b) PCD of acetic acid on

Ti-MCM-41

List of Tables

Table 1. Comparison of Photocatalysis with Thermal Catalysis. 9
Table 2. The properties of sol-gel method. 22
Table 3. The amounts of product formed during 4000s of PCO and
subsequent TPO of acetic aicd on TiO_2 , TS-1 and Ti-MCM-41
42
OXYNA STREETS

Photocatalytic oxidation and decomposition of acetic acid over Ti-substituted molecular sieves

Department of Industrial Chemistry, Graduate School Pukyong National University

Abstract

The photocatalytic oxidation and decomposition of monolayer of acetic acid adsorbed on TiO₂(Degussa P-25), titanium silicalite(TS-1) and Ti-MCM-41 were carried out, and the photocatalytic and product distributions over the catalysts were compared with each other. TS-1 and Ti-MCM-41 catalysts were prepared by in-situ crystallization and the Si/Ti ratio in the catalysts was 50. The catalysts were charaterized using XRD and UV-DRS. During photocatalytic oxidation (PCO), CO₂ and HCHO were formed on P-25, whereas CH4 instead of HCHO formed on TS-1 and Ti-MCM-41. In photocatalytic decomposition (PCD) on P-25 TiO₂, CO₂, CH₄ and C₂H₆ were formed. On the contrary, CO₂ and CH₄ were formed on TS-1 and Ti-MCM-41 during PCD. The rates of product formation in PCO were higher compared with PCD. The TS-1 and Ti-MCM-41 catalysts are less active per gram of catalyst. But, the TS-1 and Ti-MCM-41 catalysts have much higher adsorption capacities for organics. Therefore, it seems that the TS-1 and Ti-MCM-41 catalysts have advantages in applications to PCO of organic contaminations under conditions where the organic concentrations vary widely.



1. 서론

휘발성 유기화합물은 자동차 운행의 급증과 유류 유기용제의 사용 확대로 배출이 증가하여 최근 인체에 대한 유해성이 알려지면서 많은 주목을 받고 있다. VOC 중 벤젠과 같은 대부분의 방향족 탄화수소는 강한 발암성 및 백혈병, 중추신경 장애, 염색체 이상 등을 유발시킨다. 또한, 염화탄화수소는 오존층 파괴와, 지구온난화, 그 리고 휘발성 유기화합물의 연쇄반응에 의하여 광화학 산화물이 생성되어 광화학 스 모그 등을 일으켜 눈의 자극, 가시거리 저하, 동식물 및 농작물에 피해를 줄뿐만 아 니라 오존은 대기중의 SO₂를 산화시켜 산성비의 원인이 되는 황산 mist의 생성을 촉진시킨다. 또한 대기중의 자극적이고 불유쾌한 냄새를 함유한 악취 물질로서 환 경 및 건강에 많은 약 영향을 초래하므로 VOC 감축을 대기질 관리의 주요정책수 단으로 이용하는 국가가 증가하는 추세이다. 특히 포름알데하이드(formaldehyde) 같은 VOC 물질은 새집증후군이라 불리는 신종 알레르기를 낳게 되었다.

이러한 휘발성 유기화합물을 제거하기 위한 방법으로는 크게 VOC의 파괴와 회수 두 가지 방법으로 분류되는데, 파괴에는 열 산화법과 촉매 산화법이 이에 해당되며 회수는 VOC를 최종 처리하기 전에 포집하는 기술로서 흡착, 흡수, 응축을 이용한 방법들이 이에 해당된다. 그러나 이러한 방법 외에 VOC 파괴의 다른 방법으로서 광촉매 산화법이 새로운 프로세스로 주목받고 있다. 광촉매에 의한 VOC의 제거 공 정은 처음에는 주로 폐수속의 VOC의 제거에 관한 연구가 주를 이루었다. 대개 폐 수 속에 함유되어 있는 benzene, toluene, phenol, DCA, CCl₄, CHCl₃, hexane, methyl orange, formica cid등의 반응물질을 powder type의 촉매와 고출력의 UV lamp를 사용해 제거하려는 시도가 많이 되어왔다. 광촉매에 의한 폐수의 정화는 고 출력의 광원과 장시간을 요구하는 등 효율이 떨어지는 문제점으로 인해 아직은 널 리 사용되지 못하여 왔다.

기상의 광분해는 액상에 비해 반응시간도 많이 단축이 될 뿐만 아니라 저출력의 광원으로도 비교적 쉽게 광분해 시킬 수 있으며, 적당한 기질 표면에 코팅만 하면 UV광원을 조사하는 것만으로도 오염물질을 분해시킬 수 있는 장점이 있다. 기상의 VOC제거는 액상과 마찬가지로 여러 물질들을 분해대상으로 하고 있는데, formaldehyde, acetaldehyde, benzene, toluene, MEK(Methyl Ethyl Ketone), trichloethylene(TCE) 등에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. Aldehyde류는 악 취를 발생하는 VOC로 몇몇 연구가에 의한 연구가 수행되었고, TCE는 광촉매 반응 으로 가장 많이 선택되는 물질 중 하나이며, MEK는 UV영역에서 흡광도가 좋기 때 문에 UV에 의한 광반응이 쉽게 일어나 광촉매를 처음 시도하기에 적합한 물질이 며, benzene 과 toluene은 반응이 쉽게 일어나지 않는 물질로 알려져 있다. 작용기 에 의한 광촉매 반응을 분류한다면 alcohol > aldehydes > aromatics > ketones > alkenes > alkanes 의 순서로 용이하게 일어나게 된다. 광촉매 반응의 정의는 촉 매가 빛 에너지를 흡수하여 광화학 반응을 일으키는 반응을 일컫는데, 일반적인 열화학 촉매반응과는 차이가 있다. 자세한 비교는 Table.1에 나타내었다.

광촉매 반응에 관한 연구는 촉매화학 분야에 있어 가장 역사가 짧은 분야의 하나로서, 그 시초는 다음과 같다. 광촉매 반응은 무기 화합물에 의한 광분해 반응으로 1960년대 중반에 이르러 소련의 Krasnovskii과 Brin에 의해 WO₃, TiO₂, ZnO 등의 분말을 물에 현탁시켜 3가의 철 이온 등을 가한 후 빛을 가하면 산소가가 발생한다는 사실이 발견되 었다. 그리고 1970년대 초 TiO₂ 전극에 의해 물이 수소와 산소로 분해 된다는 사실[1] 이 일본의 Fujishima와 Honda에 의해 보고되어 지면서 원유문제를 해결할 수 있는 새 로운 에너지의 개발이라는 명목아래 전 세계적으로 주목받았다. 이후 반도체 광촉매를 이용한 물 분해 뿐 만 아니라 물과 다양한 유기물의 혼합액에서의 수소 발생이나 탄산 가스의 환원, 질소 고정 및 새로운 유기물 합성 등 다양한 분야의 연구가 진행되었다 [2-4]. 뿐만 아니라, 광촉매를 이용한 환경오염물질의 처리로 발상을 전환하여 현재에 이르고 있으며, 21세기 환경 관련 산업의 중심으로서 큰 역할을 담당할 것이다. 특히 물질 처리 기술로 이용되는 표준 활성오니 방식, 장기폭기(활성)방식, 회분식 활성오 니 방식 등과 같은 생물학적 처리방법과 응집침전법, 부상분리법(가압부상), 활성탄 을 이용한 흡착법, 기포제거방법 등과 같은 물리 화학적 처리방법들은 근본적인 문

Table 1. Comparison of Photocatalysis with Thermal Catalysis

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

제점을 지니고 있다. 즉, 활성탄과 같은 흡착제를 이용하는 흡착처리 방법에 있어서는 이 방법자체에 의해서 완전한 오염물질의 분해가 이루어지지 않으므로 흡착된 오염물 질의 제거를 위한 또 다른 2차 처리과정이 필요하게 된다. 화학적 산화처리에 있어서도 일반적으로 유기물질의 완전한 분해가 이루어지지 않으며, 이러한 처리방법은 오염물 질의 농도가 비교적 높은 경우 경제성을 띄게 된다. 또한 수처리에 널리 이용되고 있는 생물학적 처리에 있어서도 비교적 처리속도가 느리고 전체 반응계가 생물학적 활성을 나타낼 수 있는 처리조건이 까다롭다는 문제점 등을 나타내고 있다. 그리고 열을 에너 지원으로 이용하는 촉매를 이용한 방법은 고가의 귀금속 촉매와 높은 운전비로 경제성 에 있어서 문제가 되고 있다. 이러한 문제점들로 인하여 기존의 수처리 방법을 개선 또 는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술이 시급하게 요구된다.

이러한 문제점을 극복하기 위해서 최근에는 고도 산화처리 기술의 일종인 광촉매 반 응에 관한 연구가 크게 주목을 받고 있으며, 광촉매에 의한 수처리 방법은 수중에서 오 염물질을 직접 분해처리 하는 공정이며, 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고 되고 있다[5]. 또한 온도, pH, 오염물 의 농도 등의 영향도 비교적 작게 나타나므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 그밖에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 낮은 농도에서도 분해속도가 감소 하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 지니고 있으며, 특히 2차 오염물질의 생성이 거의 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다[6]. 이러한 이유에서 광촉매는 포화 및 불포화 지방족 탄화수소, 알코올, 카르복실산, 페놀, 계면활성제, 제초제, 살충제, 내성 유기물 및 염료 등과 같은 화합물의 분해에 활용되고 있다. 이외에도 광촉매를 이용한 미생물의 처리, 탈취제의 분해 등에 실용 화를 위해 연구 개발이 계속되고 있다. 환경적 측면에서 사용 가능한 광촉매 물질로는 TiO₂(anatase), TiO₂(rutile), ZnO, CdS, ZrO₂, SnO₂, V₂O₃, WO₃ 과 Perovskite 결정 구조인 복합금속산화물 등 매우다 양하다. 그 가운데 현재 개발되어 있거나 실제 응용 및 상업화에 이용되고 있는 대부분 의 반도체 광촉매는 금속산화물 계통으로서 TiO₂, WO₃, SrTiO₃, a-Fe₂O₃, ZnO, 그리 고 금속 황화물 계통인 ZnS 등 다양하다. 일반적으로 우수한 반도체 광촉매로서 가져 야 할 기준은 산화 환원전위가 산화/환원시키고자 하는 물질의 띠간격 영역 안에 존재 해야 한다는 점과 장시간 안정해야 하며 가시광선에서 활용이 가능해야 한다는 것이다. 이런 점으로 볼 때 금속 황화물 반도체는 일반적으로 광부식이 쉽게 발생하는 등 안정 도가 떨어지는 단점이 있다. 다양한 형태를 지닌 철산화물(a-Fe₂O₃, a-FeOOH, β -FeOOH, δ-FeOOH, γ-FeOOH) 역시 경제성은 있으나 광부식이 쉽게 발생하므로 적 절치 못하다[7].

반면 TiO₂로서 생물학적 혹은 화학적으로 불활성이고, 광부식이나 화학적 부식에 대 해 안정하며 결정적으로 값이 저렴하다는 강점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 산화물 반 도체의 광산화 반응 활성도에 있어서도 TiO₂(anatase) > TiO₂(rutile) > ZnO > ZrO₂ > SnO₂ > V₂O₃ 의 순으로, TiO₂가 가장 큰 활성도를 보이고 있다. 그러나 TS-1과 Ti-MCM-41 같은 분자체의 framework 나 cavity 내에 titanium을 넣는 것은 특 별한 포어 크기와 내부의 형태, 높은 비표면적을 가지는 이점이 있다. [8,9]

따라서 본 연구에서는 TS-1과 Ti-MCM-41 상에서 acetic acid의 광촉매 산화 (photocatalytic oxidation, PCO)와 분해(photocatalytic decomposition, PCD)에 관하여 연구를 수행하였다. 광촉매 활성과 포화 덮임률을 측정하기 위해 광촉매 산 화와 그 후의 승온산화(temperature programmed oxidation, TPO)법이 사용되었 다. 반응실험은 촉매상에 기체상의 유기화합물을 과량 흘려서 monolayer의 acetic acid를 흡착시켜 수행하였다. 그리고 나서 촉매표면에 O₂의 존재와 부재시에 UV 를 조사하여 그에 다른 각각의 생성물을 mass spectrometer를 사용하여 검출하였 다. 비교를 위해 TiO₂(Degussa P-25)상에서 광촉매 산화와 분해실험을 수행하였 다.

2. 이 론

2.1 TiO₂의 특성 및 TiO₂ 상에서의 유기물 분해반응 메카니즘

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

광촉매로 사용되는 TiO2의 구조는 anatase, brookite, rutile과 같이 세 가지 다른 결 정구조로 분류할 수 있으며, 이 중 anatase 구조가 광촉매 활성이 가장 높은 것으로 보 고 되고 있다[13,14]. 열역학적으로 rutile이 전체 온도 범위에서 안정한 상이며 나머 지는 준안정상이다. 특히 brookite는 매우 불안정하며 순수한 결정을 합성하기도 어려 워 공업적으로 사용되지 않고 있어 광촉매 반응에 사용되는 TiO2는 일반적으로 rutile 과 anatase를 이용하고 있다. rutile 과 anatase는 공통적으로 Ti⁴⁺이온 주위에 6개의 O²⁻이온이 둘러쌓고 있는 TiO₂ 팔면체의 체인으로 표현되어지며, 두 결정 구조의 차이 는 이 팔면체의 뒤틀림과 반복 구조의 차이로 특징 지워진다. rutile과 anatase의 결정 단위 셀 구조는 Figure2 에 나타내었다[15,16]. rutile에서의 O²⁻ 이온 팔면체는 규칙 적이지 않고, 미세하게 뒤틀린 사방정계로 표현되나, anatase에서는 팔면체가 매우 심 하게 뒤틀려 사방정계보다 대칭성이 크게 떨어진다. 그리고 Ti-Ti의 거리는 anatase가 rutile보다 크나(anstase:3.79Å, 3.04Å, rutile:3.57Å, 2.96Å), Ti-O의 거리는 anatase가 rutile보다 짧다(anatase:1.934Å, 1.980Å, rutile:1.949Å, 1.980Å)[17]. 또한 rutile구조에서는 각 팔면체가 10개의 다른 팔면체와 접하고 있는 반면, anatase 구조에서는 각 팔면체가 8개의 다른 팔면체에 접하고 있다. 이러한 구조에서의 차이는 anatase와 rutile간의 밀도와 전기적인 결합의 차이를 만든다[18]. anatase(3.2eV)가 rutile(3.0eV)보다 약간 높은 띠간격을 가지며, 광반응 효율에 있어서도 Anatase(3.23eV)가 Rutile(3.02eV)보다 약간 높은 band gap을 가지지만 양자 수율은



anatase가 rutile보다 더 좋은 경우가 많다. 이는 rutile 표면에서 빠른 재결합 반응이 일어나고 표면에 흡착된 반응물들의 concentration과 표면 위의 hydroxyl 양에 있어 서 대조적으로 anatase 보다 rutile 이 더 적기 때문인 것으로 추정되고 있다. 따라서 이산화 티탄늄 광촉매의 영향인자로는 이산화티탄늄 구조, 표면적, 결함 및 수산기 등 을 들 수 있다. 또한 rutile형이 anatase형에 비해 결정구조가 안정되어 있어 경도, 비 중 등이 높고 또한 광학적 특성도 차이가 난다.

이러한 TiO2 광촉매의 유기 오염물 분해를 위한 광촉매 반응 경로는 다음과 같다. 앞 서 설명한 바와 같이 TiO2 입자에 띠간격(band gap: CB-VB) 이상의 광에너지를 조 사하게 되면, 광촉매 이산화티타늄은 빛을 흡수하여 전자가 채워져 있는 가전자대 (valence band:VB)의 전자는 이 빛 에너지를 흡수하여 전자가 비어있는 전도대 (conduction band:CB)로 여기하게 된다. 가전자대에는 전자가 빠져나간 자리가 비 게 되고 이것을 정공(hole)이라 하며 전도대로 여기 된 전자를 여기전자(excited electron)라 한다. 정공과 전자는 쌍을 이루게 되며 전하 분리쌍(charge seperation pair) 또는 정공-전자 쌍(hole-electron pair)을 이룬다[19].(반응식 1) 전자와 정공은 대단히 강한 환원력과 산화력을 갖고 있다. 정공에 의한 산화반응은, 정공과 화합물의 직접적인 반응(반응식 2)과 OH라디칼 생성을 통한 간접적인 반응 (반응식 4-6)의 크게 두 가지 경로로 나뉜다. 정공은 표면에 물 분자를 산화시켜 자신은 원래의 상태로 되고 산화된 물분자는 · OH 라디칼을 형성한다. 특히, OH 라디칼 생성은 TiO2 광촉매 산화력의 가장 중요한 핵심요소로서 이 라디칼은 강력 한 산화물질인 오존보다 큰 산화력을 갖는다. 여기 된 전자는 표면에 흡착된 산소 등에 전자 전이가 일어나며 전자를 받은 산소는 과산소 라디칼을 형성하여 물 등과 반응하여 과산화수소를 형성하며 발생된 과산화수소도 강력한 산화작용을 하게 된 다(반응식 6). 만약 촉매 표면에 흡착된 유기물이 없으면 정공 -전자쌍은 재결합하 여 원래의 상태로 돌아간다. 광촉매 반응의 작용은 정공 전자 쌍 간의 재결합과 산 화 - 환원반응간의 경쟁 반응이며 전하분리 쌍의 유지시간이 길면 길수록 산화환원 반응이 유리하다. 따라서 광촉매의 성능은 가능한 긴 수명의 정공-전자쌍의 유지이 다. 정공 전자 중 어떤 한 종을 먼저 제거하여 주면 재결합할 수 있는 자리가 없어

지므로 계속적으로 반응이 유도된다.

TiO_2 + h_V \longrightarrow h_{vb}^+ + e_{cb}^-	(1)
Substrate + h_{vb}^{+} \longrightarrow Oxidized substrte	(2)
$Ti^{\mathbb{N}} - OH^* + e_{cb}^{-} \longrightarrow Ti^{\mathbb{M}} - OH$	(3)
$Ti^{IV}-OH + h_{vb}^{+} \longrightarrow Ti^{III}-OH^{+}$	(4)
H_2O + h_{vb}^+ \longrightarrow OH + H^+	(5)
Substrate + ∙OH → Oxidized substrte	(6)
$O_2 + e_{cb} \longrightarrow O_2$	(7)

h_{vb}⁺ 는 매우 높은 위치 에너지 상태이며 촉매 표면에 수화된 OH기를 산화시키고 원래의 상태로 된다. 산화된 OH⁻는 OH 라디칼로 변화되며 산화력이 큰 화학종 으로 변한다. 이 OH 라디칼은 촉매 표면에 흡착된 기질들과 반응을 진행하는데, 이 과정이 결국 산화반응을 일으키는 속도 결정 단계이다, Ti[™]-OH 이 생성되는 수가 증가하고 충분한 수명을 갖는다면 광촉매 산화반응은 매우 효과적으로 일어난 다. CB로 여기 된 전자 e_{cb}⁻ 는 표면에 있는 이웃한 Ti[™] 에 또는 촉매 내부에 있는 Ti 에 전자를 주어 IV가에서 Ⅲ가로 환원시킨다(반응식 3). 만약 촉매 표면에 이 전자를 받아 줄 수 있는 전자받개의 기능을 갖는 화학종이 산소라면 O₂는 O₂⁻로 환 원 된다.(반응식 7) 빛에 의한 전하분리는 매우 빠르게 일어나고 재결합 과정과 산 화반응은 경쟁관계이며 이들 관계가 광촉매 반응 효율을 의미한다. 즉 반응식 4에 나타난 반응이 반응식 3에 나타난 반응보다 우세하게 일어난다면 광촉매 반응효율 (photocatalyst quantum yeild)는 증가하게 된다.



Fig. 2. Schematic illustration of the principle of photocatalyst.

51

2.2 불균일 광촉매의 반응 메카니즘

불균일계 광촉매는 대부분 반도체 물질이며 반도체는 무기 고체 화합물로서 이의 광 화학적 활성을 설명하기 위해서 띠이론(band theory)을 도입할 필요가 있다[12]. 분자 궤도 이론에 의하면 분자궤도는 원자궤도들의 선형 결합에 의해 표현될 수 있으며 구 성원자의 수가 증가할수록 분자궤도간의 에너지 차이가 줄어든다. 고체를 구성하는 원 자는 무수히 많으므로 분자궤도간의 에너지 차이는 무시할 만큼 작아져서 결국 연속적 인 에너지의 띠(band)를 형성한다. 이렇게 하여 형성된 띠와 띠 사이에는 전자가 점유 할 수없는 에너지 띠간격(band gap, Eg)이 존재한다. 반도체의 에너지 띠 중 전자에 의 해 가득 차게 점유된 가장 높은 에너지의 띠를 공유띠(valance band, VB), 전자에 의 해 접유되지 않은 가장 낮은 에너지의 띠를 전도띠(conduction band, CB)라고 한다. 공유띠와 전도띠의 가장 높은 에너지 경계와 가장 낮은 에너지 경계를 각각 공유띠 가 장자리(valance band edge, Evb)와 전도띠 가장자리(conduction band edge, Ecb)라 고 부르며 이들의 차이 (Ecb - Evb)가 띠간격 에너지, Eg에 해당한다.

반도체에 빛이 조사될 경우, 그 반도체의 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자(hv ≥ Eg) 가 흡수되어 공유띠에서 전도띠로 전자여기(electron excitation)를 일으키고 이때 공 유띠에는 정공(hole)이, 전도띠에는 전자(electron)가 생성되는데 이를 전자-정공 쌍 생성(electron-hole pair generation)이라고 한다. 이러한 반도체의 광여기 (photoexcitation)는 빛에너지가 전기나 화학에너지로 전환되는 첫 번째 단계이다. 금속도 빛을 흡수하여 여기 되나 전도띠 내의 에너지 준위가 연속적이어서 전자와 정 공의 재결합이 엄청나게 빠르다. 이런 상황에서는 흡수된 빛 에너지가 다른 형태의 에 너지로 전환될 시간적 여지가 전혀 없다. 전자와 정공이 재결합할 때는 여분의 에너지 가 다시 빛으로 방출되거나(fluorescence), 격자 진동(lattice vibration)의 열에너지로 변환된다. 그러나 반도체의 경우 에너지 띠 간격이 존재하여 양쪽 띠 가장자리에 위치 한 전자와 정공의 빠른 재결합을 막아준다. 결과적으로 반도체내의 전자와 정공의 일부 는 재결합을 피해 표면으로 이동할 수 있을 만큼 충분히 긴 lifetime을 가지며 반도체의 표면에 흡착된 적절한 전자주개(electron donor) 분자(D)나 전자받개(electron acceptor) 분자(A)가 존재할 경우 전자 전이를 일으킨다. 이와 같이 반도체의 원자가 띠 및 전도띠의 위치와 전자주개(electron dornor) 또는 전자받개(electron accepter) 로 작용하는 반응물질의 산화전위(oxidation potential) 혹은 환원전위(reduction potentail)의 상대적인 위치가 열역학적으로 매우 중요하다. 실제 반응이 일어나기 위 해서는 전기 화학적으로 반도체의 띠간격이 클수록 산화•환원반응에 대한 구동력이 커 지므로 반응에 유리하다고 할 수 있다. 반도체의 원자가와 전도띠의 위치는 Fig. 1.에 나타내었다. VB의 깊이는 그 반도체의 산화력(酸化力)의 강도를 나타내고, CB의 높이 는 환원력(還元力)의 강도를 나타낸다고 볼 수 있다.





Fig. 3. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semicondutors in aqueous solution at pH 0.

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

출-젤법에 의한 광촉매의 제조법은 액상에서 광촉매를 제조하는 방법에서 출 발물질을 가수분해/중·축합반응을 시켜 1,4m크기 이하인 콜로이드 입자가 분산되 어있는 sol 상태의 화합물로 만든 후 이 입자들이 3차원적으로 결합된 망목구조 를 갖는 gel을 형성시킨 다음 calcination 또는 pyrolysis하여 산화물 또는 복합 산화물을 만드는 방법이다. Sol-gel법의 출발원료는 가용성의 알콕사이드 (alkoxide), 염, 산화물, 수산화물 및 착물들이 있지만 이 중 가장 보편적으로 사 용되는 것은 알콕사이드이다. 금속 알콕사이드는 쉽게 가수분해 되고 연이어 중 합되어 gel을 형성한다. 금속 알콕사이드는 일반적인 유기용매에 잘 녹고, 입자성 장시 화학반응에 의한 속도조절이 가능하다. (SFB법)은 TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 알코올 용매 중에서 암모니아수와 반응시켜 단분산 구형 SiO₂ 미립자를 얻는데 성공하였다. 그 후 SFB법에 따라 각종 금속 알콕사이드로부터 응집이 없는 미립자를 얻기 위한 연구가 계속되고 있다.

Sol-gel법을 이용하면 고도의 화학적 균질성을 가진 나노 크기의 다성분의 분말 을 얻을 수 있다. 대부분의 알콕사이드 화합물은 가수분해가 빠르기 때문에 반응속 도를 적절히 조절해야 하고, 또 가격이 비싼 점이 흠이다. 가수분해 반응을 조절하 면 입도분포가 아주 균일한 나노 크기의 구형의 분말입자를 합성할 수 있다. 여러 가지 반도체 콜로이드 (Fe₂O₃, WO₃, ZnO, TiO₂)가 sol-gel법에 의해서 합성되어 그 특성이 연구되었다. 특히 TiO₂ 광촉매를 실험실에서 합성하여 사용하는 경우 대 부분이 sol-gel법에 의해 만들어지며 출발물질로는 TiCl₄나 Ti(OCH(CH₃)₂)₄가 주 로 사용된다. 사용된 출발 물질에 따라 생성물의 물성이 크게 달라지며 졸-겔법에 영향을 주는 인자로는 알콕사이드의 선택, 졸의 초기 pH, 첨가하는 촉매의 종류 및 양, 알콕사이드와 물의 비, 건조온도/분위기 등이다. TiO₂를 광촉매로 사용하기 위 해서는 결정구조 외에도 비표면적, 기공구조 등이 중요하다. 이는 졸-겔 법에 의한 제조 시 촉매 역할을 하는 산의 첨가나 염기의 첨가로 조절 할 수 있다. 촉매의 제 로 시 졸-젤법을 사용하는 가장 큰 이유 중의 하나는 비표면적이 큰 물질을 얻을 수 있기 때문인데 이것은 졸-젤법이 분자 수준의 균일한 혼합이 가능하며 저온 공 정이 가능하여 입자의 응집을 일으키는 고온의 열처리 과정을 피할 수 있고 건조된 겔 중에 포함된 유기물이 열처리를 행하는 동안 제거되면서 기공구조를 형성하기 때문이다. 촉매로서 첨가되는 산이나 염기도 이와 비슷한 역할을 하며 기공구조를 변화시킨다. sol-gel 법의 장·단점을 Table 2에서 설명하였다.



Advantages	Disadvantages
1. Better homogeneity.	1. High cost of raw materials.
2. Better purity.	2. Large shrinkage during
3. Low temperature preparation:	processing.
Savings in energy.	3. Residual microporosity.
Minimize evaporation losses.	4. Residual hydroxyl and organic
Minimize air pollution.	solutions.
No reaction with container.	5. Health hazards of organic
Bypass phase separation.	solutions.
4. New non-crystalline solids.	6. Long processing time.
5. New crystalline phase from	7. Difficulty in producing large
new non-crystalline solids.	amounts.
6. Better glass products from	E I
the special properties of gels.	
7. Special products, e.g., films	FU OT IN
and fibers.	4

Table 2. The properties of sol-gel method

2.4. 액상 반도체 광촉매 제조기술 : 수열합성법에 의한 광촉매의 제조 액상법의 일종인 수열합성법(hvrdothermal technique)은 고온고압의 물 또는 수 용액을 이용하여 물질을 합성하는 프로세스를 총칭한다. 수열합성법은 금속염, 산화 물, 수화물 혹은 금속분말을 용액 상태나 현탁액 상태의 닫힌계에서 가열하여 가수 분해 후 축합 반응으로 크기 및 형상이 제어된 분말을 합성하거나 결정을 성장시키 는 방법을 말한다. 수열합성법은 일반적으로 고온, 고압 하에서 출발원료를 용매에 과포화 용해시킨 후, 열역학 변수를 달리하여 결정화하는 방법으로 상온상압보다는 반응이 빠르고 분산성이 좋아 생성물은 균일한 결정성을 갖는 고용체 화합물로 얻 어지기 쉬운 특징이 있다. 또한 수열반응에 영향을 주는 열역학 변수인 성장물질의 평형농도, 압력, 온도, 용매의 농도, pH와 광화제 등을 조절하여, 이들 변수를 제어 함으로써 결정화 속도, 결정의 형상, 입경, 입도분포를 제어할 수 있는 장점을 갖고 있다. 또한 다른 분말제조 및 결정성장 기술과 비교하여 수열합성기술은 입자의 동 질성(homogeneity)과 균일성(uniformity)을 용이하게 제어할 수 있고, 고순도 분말 을 제조할 수 있는 이점을 가지고 있다. 수열합성기술은 제조하는 합성물에 따라 분말과 단결정으로 구분된다. 분말 수열합성법은 종자의 유무에 따라 균일 또는 불 균일 핵생성에 의하여 수 nm에서 수십 📖 크기의 분말을 제조하는 방법이다. 반면 에 단결정 결정성장법은 종자를 핵으로 하여 결정을 성장시킴으로서 직경 수백 📖 의 분말에서 수십 cm의 잉고트를 제조하는 기술이다.

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

3.실 험

3.1. TS-1의 합성

Titanium-Silicalite(TS-1)촉매는 in-situ crystallization 방법으로 제조했다. 특히 MFI 구조내에 높은 분산성을 가진 Ti원자를 얻기 위해서 명확한 용액합성법을 했 다.

Si, Ti source로는 각각 tetraethyl orthosilicate(TEOS), tetraehtyl orthotitanate (TEOT)를 사용하였다. Tetrapropylammonium hydroxide(TPAOH)는 template로 서 사용되었다. TEOT를 정량해서 2-propanol에 용해시키고 반응이 진행되는 광정 에 있어서는 자석 교반기를 이용하여 반응액을 교반하였다. 그 뒤 TEOS를 첨가했 고, 그 후로 용액은 실온에서 30분 동안 교반하였다. 물과 TPAOH의 용액을 위의 혼합 용액에 첨가했다. 이 혼합물을 완전히 균질한 겔로 만들기 위해서 실온에서 2 시간 더 교반했다. 겔은 5일 동안 448K에서 Teflon-lined autoclave에서 결정화 시켰다. zeolite는 원심분리기로 액체상으로 분리했고, 373K에서 건조후, 8시간동 안 773K에서 소성했다.

3.2. Ti-MCM-41의 합성

Si, Ti 로 각각 tetraethyl orthosilicate (TEOS), titanium isopropoxide (TIPO) 가 Si : Ti = 1 : 0.02의 비로 템플레이트인 cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)를 이용하여 제조되어진다.

두 개의 비이커를 사용하여 반응용액을 제조하였다. 먼저 비이커 I에 증류수와 CTAB을 취하여 자석교반기를 이용하여 교반하면서 CTAB이 용해될 때까지 온도 를 가하여 완전히 투명해지면 NaOH와 TEAOH를 첨가하여 실온에서 1시간 동안 교반하여 template solution을 준비한다. 동시에 비이커 II에 에탄올과 TEOS와 TIPO를 혼합하여 역시 격렬하게 교반하였다. 각각의 용액이 균일상의 용액이 될 때까지 충분히 교반한 후, 비이커 II의 용액을 비이커 I 의 용액에 3시간 동안 천천 히 적가시켜 균일한 용액 상태를 유지하도록 격렬하게 교반을 실시한다. 제조된 반 응물에 pH가 10이 되도록 1M 황산 용액을 첨가하여 조절한 후, 4일 동안 383K에 서 Teflon-lined autoclave 내에서 교반 없이 결정화 시켰다. 얻어진 zeolite는 원 심분리기를 이용하여 액체상으로부터 분리한 후 계면활성제가 완전히 제거되도록 증류수를 이용하여 5회 이상 세척한 후, 373K에서 12시간 건조시키고 건조된 입자 를 공기 분위기 하 823K에서 5시간동안 소성시켜 최종적으로 흰색의 Ti-MCM-41 입자를 얻었다 [20].

3.2.1 MCM-41의 합성 메카니즘

제올라이트의 경우 결정 성장에 의해 이루어 지는 반면, MCM-41의 합성경로를 보면 Liquid crystal templating 메카니즘을 따른다[21,22]. 또한 계면활성제 회합 체들을 중다공성 분자체 제조의 중간 매개체로 이용한다. 계면활성제는 분자의 구 조적인 특성으로 인하여 용액 내에서 특정모양의 회합체를 형성한다. 계면활성제는 분자의 구조적인 특성으로 인하여 용액 내에서 특정모양의 회합체(aggregate)를 형상 한다. 형성되는 회합체의 모양과 크기는 계면활성제의 종류, 농도, 염의 존재 유무, 온 도, 수용액의 pH에 따라 구형 미셀, 실린더형 미셀, 육방정계 미셀 또는 판형 구조 등이 형성된다. 그 가운데 육방정계의 구조를 갖는 MCM-41의 합성 과정은 Fig. 5.에 나타 내었다.

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

 $3NaOH + H_3O^+ \Rightarrow 3Na^+ + 2 OH^- + 2H_2O$

의 과정을 거쳐 해리된다. 이 과정에서 해리된 OH는 다시 반응성이 약한 미반응의 TEOS를 공격하여 반응성이 높은 저분자로 용해시켜 주게 된다. 따라서 반응성이 높은 이러한 저분자의 음이온 실리케이트와 양이온 계면활성제 사이에서는 원활한 이온 교 환 과정이 계속적으로 일어나게 된다. 초기 용액의 pH를 낮추는 경우 silicate와 Na 양이온 계면활성제 간의 양이온 교환을 통하여 생성된 NaOH의 해리를 가속시켜 long range ordering의 hexagonal array의 규칙성을 향상시킬 수 있다. 또한 초기 용액의 pH를 낮추는 경우 보다 균일한 hexagonal array의 발달로 인하여 기공 크기분포가 좁 아지며 안정된 hexagonal 구조의 발달을 가져오게 된다. 위 과정을 거친 합성된 시 료는 소성을 통해 느슨하게 벽을 이루고 있는 이웃한 silanol기들의 축중합에 기인하여 격자축소 현상을 나타낸다. 즉, 소성을 통한 축중합 반응과 유기 템플레이트인 계면활 성제의 제거로 인하여 기공의구조가 더욱 균일하고 치밀한 형태의 hexagonal 벽이 완 전한 틀로 자리하게 되는 것이다.



Fig. 4. Schematic diagram of liquid crystalline templating (LCT) mechanism.







A ZI

ot u

3.3. 특성 분석

본 실험을 통하여 합성되어진 TS-1, Ti-MCM-41 분자체의 결정 구조 및 미세 결정 크기를 조사하기 위하여 X-선 회절분석(Philips X'pert diffractometer /Cu Ka radiation)을 실시하였다.

제조된 촉매가 광원으로부터 흡수하는 파장에 따른 흡광도 측정을 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (Varian Cary 100)가 사용되었으며 이때 사용된 기준 물질로서 PTFE (polytetrafluoroethylene)이 이용되었다.

촉매의 종류에 따른 광촉매 표면과 포어(pore) 내부에서의 산화 및 분해 반응에 의한 생성물의 선택도 차이를 확인하기위해 quadropole mass spectrometer(Hiden HPR 20)를 사용하여 실시간으로 측정하였다.

3.4. 광촉매 실험

실험을 위한 광촉매 반응기는 annular Pyrex 반응기로서 30~50mg의 촉매가 안쪽 에 얇은 층으로 코팅되어 있으며, carrier gas로서 헬륨을, 산화를 위해 산소봄베가 연 결되어 있고, 실시간으로 생성물의 종류 및 그 양을 확인하기 위해 Mass spectrometer가 연결되어 있다. 광반응을 위해 8-W black light UV lamp 6개를 사용 하였고 광효율 증가를 위해 최대한 근접하게 하여 둘러싼 후 사용하였다. 광 반응시 반응기 주위를 8-W black light UV lamp로 둘러싼 다음 빛이 새지 않도록 막은 후 실 험을 수행하였다.

각각의 실험을 수행하기 전 촉매상의 불순물 제거를 위해 20%의 산소하 723K에서 30분동안 가열한 다음 상온까지 온도를 낮추었으며, 광촉매 산화(PCO)와 광촉매 분해 (PCO) 반응을 수행하기 전 300K dark 분위기에서 촉매표면이 흡착평형에 도달할 때 까지 반응물을 2-4회 micro 실린지로 1^µℓ씩 injection 하였고 단분자(monolayer) 흡 착된 반응만을 확인하기 위해 물리 흡착된 기체상의 acetic acid가 탈착되도록 두 시간 동안 방치 하였다. PCO와 PCD후 촉매표면에 남아있는 반응물과 생성물 그리고 중간

생성물의 양을 결정하기 위해 승온 산화법(temperature programmed oxidation, TPO)을 사용하였다. 촉매상에 흡착된 acetic acid의 총량은 광촉매 산화와 승온 산화 후에 형성된 탄소를 함유한 생성물의 양으로부터 추정하였다.

3.4.1 광촉매 분해와 산화(photocatalytic decomposition and oxidation)

광촉매 분해는 100cm/min(STP)의 He flow에서 상온에서 UV light을 조사하여 수 행하였고 생성물은 quadropole mass spectrometer로 확인하였다. 광촉매 산화 (photocatalytic oxidation)는 상온에서 2% O₂하에서 수행하였다.





Fig. 7. Schematic diagram of experimental apparatus.

ot n

4

4. 결과 및 고찰

4.1 Ti-MCM-41과 TS-1의 특성분석.

X-선 회절패턴은 Cu Ka radiation과 curved graphite crystal monochromatator 을 장착한 X-선 회절 분석기를 이용하여 20의 범위를 1°에서 10°까지 0.02°의 간 격으로 측정하였다. 그리고 제조된 촉매가 광원으로부터 흡수하는 파장에 따른 흡광 도 측정을 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (Varian Cary 100)가 사 용되었다. 그리고 BET를 이용하여 제조된 촉매의 표면적을 측정하였다.

TS-1과 Ti-MCM-41의 BET 표면적은 각각 355와 622 m²/g 이었다. Fig 8,9에 TS-1과 Ti-MCM-41의 XRD 패턴을 나타낸다. Fig 8에서 Si/Ti=50의 비를 가지 는 TS-1의 XRD 패턴은 MFI 구조와 잘 일치함을 알 수 있다. Fig 9의 Ti-MCM-41의 XRD pattern은 Siliceous MCM-41의 그것과 비슷한 것으로 보아 촉매가 제대로 합성되었음을 확인할 수 있었다[23].

Fig. 10은 TS-1 과 Ti-MCM-41의 DRS(diffuse reflectance spectra) pattern을 보여준다. 대략 220 과 330 nm 사이의 흡수 밴드는 framework titanium이 격자 내에 제대로 격리되어 있음을 나타낸다[24,25]. 따라서 220~310 nm 근처에서의 각각의 흡수 밴드는 framework 격자내에 티타늄 원자가 제대로 혼입되어 있음을 가리킨다.





Fig. 9. X-ray diffraction pattern of Ti-MCM-41.





Fig. 10. Diffuse reflectance spectra of TS-1, Ti-MCM-41 and TiO₂.

51 V

4

4.2 TiO₂, TS-1 그리고 Ti-MCM-41 상에서의 acetic acid의 광촉매 산화 및 분해특성

Fig. 11은 TiO₂ 상에서의 acetic acid의 PCO와 PCD 동안의 product formation rate를 보여준다. Acetic acid의 PCO동안 TiO₂ 상에서 CO₂와 HCHO가 형성되었 다. 물은 TiO₂상에 강하게 흡착되어 있어 검출되지 않았다 반면 CO₂는 TiO₂상에 약하게 흡착되어 있다.

반면, TS-1과 Ti-MCM-41 촉매 상에서 acetic acid는 PCO 동안 2%O₂의 존재 하에서 CO₂와 CH₄를 형성하였고 CO₂의 formation rate가 CH₄의 그것보다 훨씬 높았다. Fig. 12과 13에 TS-1과 Ti-MCM-41 상에서 acetic acid의 PCO와 PCD 동안의 product formation rate를 나타내었다.

Acetic acid는 TiO₂ 상에서 PCD동안 CO₂, CH₄, C₂H₆로 분해되었다. 반면, TS-1 과 Ti-MCM-41상에서는 CO₂와 CH₄가 형성되었다. 보고된 바와 같이[26], TiO₂상 에서 acetic acid는 PCD동안 CO₂, CH₄, C₂H₆ 그리고 H₂O를 형성하기 위해 parallel pathway로서 분해된다.

 $CH_{3}COOH --> CO_{2} + CH_{4} -----(1)$ $2CH_{3}COOH + O(1) --> C_{2}H_{6} + CO_{2} + H_{2}O -----(2)$

위의 (1)의 반응은 외부산소가 필요한 반면, (2)의 반응은 필요치 않다. 즉 (2)의 반 응에서는 추출된 격자산소(lattice oxygen)가 반응하기 때문인 것으로 추측된다. TiO₂ 상에서는 (1), (2)의 반응이 모두 일어나는 것으로 보이는 반면, TS-1과 Ti-MCM-41상에서는 (2)의 반응만이 일어난다. 이러한 결과는 TiO₂의 표면격자산 소의 추출이 TS-1과 Ti-MCM-41의 framework로 부터의 산소 추출보다 더 용이 하다는 것을 가리키는 것으로 보인다[8,27].

Table 3에 4000초 동안의 PCO와 TPO 동안 형성된 기체상의 생성물의 양을 나 타내었다. Table 3에 나타난 것처럼, TS-1과 Ti-MCM-41이 TiO₂보다 높은 흡착 능력을 가지고 있음을 알 수 있다. 이것은 TS-1과 Ti-MCM-41이 TiO₂보다 훨씬 높은 비표면적을 가지고 있기 때문이다. TiO₂ 상에서는 대부분의 acetic acid가 산 화된 반면 TS-1과 Ti-MCM-41상에서는 흡착된 acetic acid의 일부만이 산화되었 기 때문이다. 그 이유는 acetic acid의 대부분이 TS-1과 Ti-MCM-41상의 titania site에 흡착되지 않았기 때문에 반응된 양이 작았던 것으로 보인다. 그러나 시간에 따라 반응률이 현저히 감소하지 않은 것으로 보아 acetic acid가 활성점 상에서 높 은 표면 덮임율(surface coverage)를 유지하기위해 다른 사이트에서 titania 사이트 로 확산 되는 것으로 생각된다. PCO 뒤에 TiO₂와 비교하여 TS-1과 Ti-MCM-41 상에서 형성된 CO₂의 양은 훨씬 많다. 이것은 Ti의 분산이 TS-1과 Ti-MCM-41 이 TiO₂보다 매우 높기 때문인 것으로 보인다.





Fig. 11. Product formation rate During (a) PCO and (b) PCD of acetic acid on TiO_2 .





Fig. 12. Product formation rate During (a) PCO and (b) PCD of acetic acid on TS-1.





Fig. 13. Product formation rate During (a) PCO and (b) PCD of acetic acid on Ti-MCM-41.



Catalyst	Amounts of product formed during PCO (µmol/g-catalyst)			Amount of CO ₂ formed during TPO (µmol/g-catalyst)	Total acetic acid adsorbed on catalyst (µmol/g-catalyst)
	CO ₂	CH4	НСНО		
Ťi0 ₂	718		41	68	414
TS-1	176	34		1316	763
Ti-NCN-41	311	40		1039	695
	PUKYO	14	2		ERSIT

Table 3. The amounts of product formed during 4000s of PCO and subsequent TPO of acetic aicd on TiO₂, TS-1 and Ti-MCM-41

5. 결론

TiO₂, TS-1 그리고 Ti-MCM-41 촉매 상에서의 acetic acid의 광촉매 산화와 분 해시 각각의 촉매의 광촉매적 활성과 생성물의 분포를 서로 비교하였다. TS-1과 Ti-MCM-41 촉매상에 흡착된 acetic acid는 PCO동안 2%의 O₂하에서 기체상의 CO₂, CH₄를 형성한 반면, P-25 TiO₂상에서는 CH₄대신 HCHO가 형성되었다.

한편, acetic acid의 PCD 동안 CO₂, CH₄와 C₂H₆가 주생성물로써 TiO₂상에서 생 성되었지만 TS-1과 Ti-MCM-41상에서 C₂H₆는 검출되지 않았다.

생성물 형성율은 PCD가 PCO와 비교하여 낮았다. TiO₂와 비교하여 TS-1과 Ti-MCM-41촉매는 acetic acid에 대한 흡착능이 매우 높았다. 따라서 TS-1과 Ti-MCM-41촉매는 매우 폭넓은 조건하에서 유기 오염물의 광촉매 산화에 대한 응 용에 있어 많은 이점을 가지고 있음을 알 수 있다.



References

- [1]. Fujishima and A. Honda, K. Nature, 37, 238(1972).
- [2]. G. Munvera and F. S. Stone, Discussion Faraday Soc., 52, 205(1972).
- [3]. K. E. Karakitsou and X. E. Verykios, J. Phys. Chem., 97, 1184(1993).
- [4]. K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka and M. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpm., 58, 2023(1985).
- [5]. L. Palmisano, V. Augugliaro, M. Schiavello J. Mol. Catal., 56, 284(1989).
- [6]. D. F. Ollis, E. Pelizzetti and E. Serpone, "Destruction of Water Contaminates", Environ. Sci. Technol., 25(9), 1523(1991).
- [7]. S. Pehkonen, R. Siefert, S. Webb, M. R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. 26, 2056, 1993
- [8] G.D. Lee, V.A. Tuan, J.L. Falconer: Environ. Sci. Technol., Vol.35(2001),p.1252

[9] G.D. Lee, S.K. Jung, Y.J. Jeong, J.H. Park, C.S. Suh, B.H. Ahn and S.S. Hong: J. Ind. Eng. Chem., Vol. 8(2002), p.22.

- [10]. R. Hoppe, A. Ortlam, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff, A. Zukal, Microporous Materials 8, 267(1997).
- [11]. E. Borgarello et al., "Dynamics of Light-Induced water cleavage in colloidal systems", J. Chem. Soc., 104, 2996(1982).
- [12]. Cox, P.A. The Electronic Structure and Chemistry of Solids : Oxford Science Publications, Oxford, 1986

- [13]. B. R. Weinberger, R. B. Garber, Appl. Phys. Lett., 66(18). 2409(1995)
- [14]. Augustynski, "The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂", J. Electrochem. Acta., 38, 43(1993).
- [15]. J. K. Burdett, "Aspects of Metal-Metal Bonding in Early-Transition-Metal Dioxides", Inorg. Chem., 24, 2244(1985).
- [16]. A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi and M. Causa, Phys. Rev. B, 47, 11717(1993).
- [17]. G. E. Poirier, "Scanning Tunneling Microscopic and Auger Electron Spectroscopic Characterization of a Model Catalyst: Rhodium on TiO₂(001)", J. Phys. Chem., 97, 5965(1993).
- [18]. Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu and John T., Chem. Rev. 95, 735(1995).
- [19]. B. E. Yoldas, "Photoluminescence in chemically polymerized SiO₂ and Al₂O₃-SiO₂ systems", J. Mater. Sci., 10, 1856(1975).
- [20]. Y.J. Do, J.H. Kim, J.H. Park, S.S. Park, S.S. Hong, C.S. Suh and G.D. Lee: Catal. Today, Vol. 101(2005) p. 299
- [21].G. S. Attard, J. C. Glyde, and C. G. Goltner, Nature, 378,366-368(1995)
- [22]. C. G. Goltner, S. Henke, M. C. Weissenberger, and M. Antonietti, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 37, 613-616(1998).
- [23]. M.D. Alba, Z. Luan and J. Klinowski: J. Phys. Chem., Vol. 100(1996), p. 2178.
- [24]. M. Anpo and M. Che: Adv. Catal., Vol. 4(1999). P. 119.
- [25]. B.S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura and M. Haruta: Appl. Catal. A, Vol. 215 (2001), p. 137.

- [26]. D.S. Muggli, S.A. Keyser and J.L. Falconer: Catal. Lett., Vol. 55(1998), p. 129
- [27] Muggli, D.S.; Falconer, J. L. J. catal.1999, 187,230

