

A study on the photodegradation of 4-hydroxy-biphenylcarboxylic acid by TiO₂

Hyung-Tak Jun, Bok-Hee Kim, Jung-Hoon Lim*, Sanghee Lee*, Dong Hee Kim* and Soo-Chang Yu*[†]
Division of New Materials Engineering, Research Institute of Advanced Materials Development, Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea
*Department of Chemistry, Kunsan National University, Chonbuk 573-701, Korea
(Received March 6, 2002)

Abstract The relationship between the orientation of molecules adsorbed on TiO₂ and their photoproducts was examined by employing HBPCA (4-hydroxy-biphenylcarboxylic acid) as a model organic pollutant. For this purpose, the photoproducts after irradiation with UV radiation at various pH were compared by utilizing UV and Raman spectroscopies. It was found from these studies that pH affected the photoproducts probably due to the different orientations of the adsorbed molecules, and that the orientation of the adsorbed molecules and their photoproducts were closely correlated.

Key words TiO₂, Photoproduct, Biphenylcarboxylic acid, pH, Orientation, Raman, UV

TiO₂에 의한 4-hydroxy-biphenylcarboxylic acid의 광분해 연구

전형탁, 김복희, 이상희*, 임정훈*, 김동희*, 유수창*[†]

전북대학교 신소재공학부, 신소재개발연구소, 전북, 561-756

*군산대학교 화학과, 전북, 573-701

(2002년 3월 6일 접수)

요 약 HBPCA를 유기질 공해물질의 모델로서 선정하고 TiO₂에 흡착시켜서 흡착된 분자의 배향성과 광분해 생성물의 관계에 대하여 조사하였다. 용액의 pH를 변화시켜서 UV광을 조사한 뒤 생성된 광분해 생성물을 UV와 Raman 분광기로 스펙트럼을 얻어 분석·비교하였다. 용액의 pH는 흡착된 분자의 배향에 영향을 미쳐서 광분해 생성물이 달라지며, 흡착된 분자의 배향과 광분해 생성물과의 관계는 아주 밀접하게 관련되어 있음을 확인하였다.

1. 서 론

1970년대 초, 태양광을 TiO₂에 조사하면 TiO₂ 표면에서 물이 H₂와 O₂로 분해된다는 것이 알려지면서 광촉매에 대한 연구가 시작되었으며, 유기 화합물들도 TiO₂에 의하여 산화·분해된다는 것이 확인되었다. TiO₂의 밴드 갭은 3.2 eV로 파장 380 nm 이하의 광을 조사하면, 광 에너지에 의하여 전자가 여기되어 정공을 생성하고[1] 이 전자와 정공이 TiO₂ 표면에 흡착된 물질과 반응하여 산화·환원반응이 동시에 진행하게 됨으로써 흡착된 물질의 분해가 일어나게 되는 것이다. 서스펜션 수용액에서는 TiO₂ 표면에 흡착된 OH 음이온이나 물분자에 의하여 형성된 OH 라디칼의 반응에 의해 유기질 오염물

질들의 광분해가 일어나게 된다[2, 3]. 이러한 TiO₂ 광촉매의 강력한 산화분해 특성을 이용하려는 그 동안의 노력이 항공, 방오, 탈취 등의 환경정화기술에 많은 발전을 가져오게 되었다[4, 5].

TiO₂에 의한 광분해에 관한 연구가 여러 조건에서 많이 이루어져 왔지만, TiO₂에 흡착된 분자의 배향에 대해서는 거의 연구되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 TiO₂에 흡착된 분자의 배향과 광분해 후 생성된 물질에 관하여 연구하였다. 유기질의 오염물질의 모델로 Fig. 1의 HBPCA(4-hydroxy-biphenylcarboxylic acid)를 선정하고 용액의 pH를 변화시켜서 빛을 조사하였다. pH의 변화는 분자의 전자구조를 변화시키고 따라서 TiO₂에

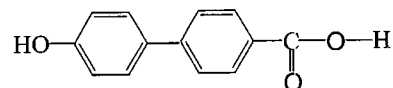


Fig. 1. Structure of 4-hydroxy biphenylcarboxylic acid (HBPCA).

[†]Corresponding author
Tel: +82-63-469-4577
Fax: +82-63-466-2085
E-mail: scyu@kunsan.ac.kr

흡착되는 분자의 배향도 달라져서 광분해 생성물이 달라질 것으로 예상된다.

2. 실험 방법

Lianos가 제시한 방법[6]에 따라 Triton X-100과 시클로헥산(cyclohexane)이 혼합된 역미셀(reverse micelle) 용액에서 나노입자 TiO₂를 제조하고 유리판에 균일하게 coating하였다. 역미셀 용액은 다음과 같이 제조하였다. 먼저 cyclohexane 10 ml에 H₂O와 Triton X-100을 각각 0.4 M과 0.2 M이 되도록 채취하여 상온에서 30분 동안 강하게 교반하여 혼합한 다음, titanium isopropoxide를 0.2 M 첨가하고 황색을 띠는 투명한 겔이 생성될 때까지 2시간 동안 교반하였다. 이렇게 만들어진 역미셀 용액에 LB trough(KSV minitrough)를 이용하여 큐벳에 들어갈 정도의 크기인 유리판을 담근 다음, 1초에 약 1 mm 정도씩 들어올려 유리판에 졸을 균일하게 코팅시켰다. 코팅된 유리판은 5°C/min의 승온속도로 450°C까지 가열하고 30분간 유지한 다음, 5°C/min의 냉각속도로 냉각하였다. 이러한 과정을 통해 제조된 TiO₂는 monodisperse spherical 구조를 가짐이 AFM과 TEM으로부터 밝혀졌다. TiO₂로 코팅된 유리판을 1.0×10⁻⁴ M의 HBPCA 용액과 함께 석영 큐벳에 집어넣었다. 광분해하고자 하는 물질인 HBPCA를 물과 메탄올이 1:1인 용매에 용해한 뒤 NaOH로 적정한 결과 pKa 값이 5.4이었다. 광분해 용액을 염기성으로 유지하기 위하여 0.1 N NaOH를 가하여 pH 12가 되게 하였고, 산성용액으로 유지하기 위하여 0.1 N HCl을 가해 pH 2가 되게 하였다. 적정곡선을 분석한 결과 카르복실기의 수소와 적정에 의한 당량 점만이 pKa 5에서 관찰되어 광분해를 시킨 pH 12에서도 하이드록실기(OH)가 음이온화 되지않고 카르복실산만 음이온화 된 상태임을 확인할 수가 있었다.

HBPCA를 광분해시키기 위하여 75-Watt mercury lamp (PTI)를 사용하여 필터없이 TiO₂가 coating된 유리판 위에 초점을 맞춰 빛을 조사하면서 일정한 시간 간격으로 UV 스펙트럼을 얻었다. 분석하고자 하는 물질이 들어있는 큐벳 앞에 물(H₂O)로 채운 큐벳을 놓아 IR열에 의하여 분석물질이 분해되지 않도록 하였다. 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-Vis 분광기(UV-2401PC)를 이용하여 얻었으며, TiO₂ 표면에서의 HBPCA 흡착력을 알아보기 위해 μm 넓이 범위에서 스펙트럼을 얻을 수 있는 Renishaw Raman Microsystem 2000을 사용하여 Raman과 surface-enhanced Raman scattering(SERS) 스펙트럼을 얻었다. 광원으로는 632.8-nm line과 최대출력 25 mW의 Spectra Physics model 127-75RP He Ne laser를 사용하였다. 자료는 Olympus 50× 대물렌즈를 사용하여 얻었

며, 521 cm⁻¹에서 나오는 silicon 밴드로 보정하였다. 모든 스펙트럼의 분해능은 2 cm⁻¹이며 필요한 경우 Renishaw 회사에서 제공된 프로그램을 이용하여 background 교정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 pH 2와 pH 12의 HBPCA 용액에 빛을 조사한 뒤 얻은 UV 스펙트럼이다. HBPCA의 pKa가 물과 메탄올이 1:1인 용액에서 약 5.4 정도를 나타내므로 pH 2에서는 산성형태로 pH 12에서는 염기성형태로 존재한다. Fig. 2에서 살펴보면 각 pH에서 UV스펙트럼들의 거동이 다르게 나타남을 알 수 있다. pH 2 인 용액에서의 스펙트럼 거동은 294 nm에서 흡수 스펙트럼의 최대값의 강도가 조사시간에 따라 직선적으로 감소하는 한편, 236 nm에서 새로운 밴드가 나타났다. 반면에 pH 12인 용액에서의 스펙트럼 거동은 316 nm의 밴드가 없어지는 대신에 약 276 nm와 282 nm에 새로운 밴드가 형성됨을 알 수가 있었다. 이러한 차이는 pH 2와 pH 12에서 서로 다른 광분해물이 생성되어 나타났을 것으로 판단된다. 동일한 생성물이지만 pH 조건이 다르므로 서로 다른

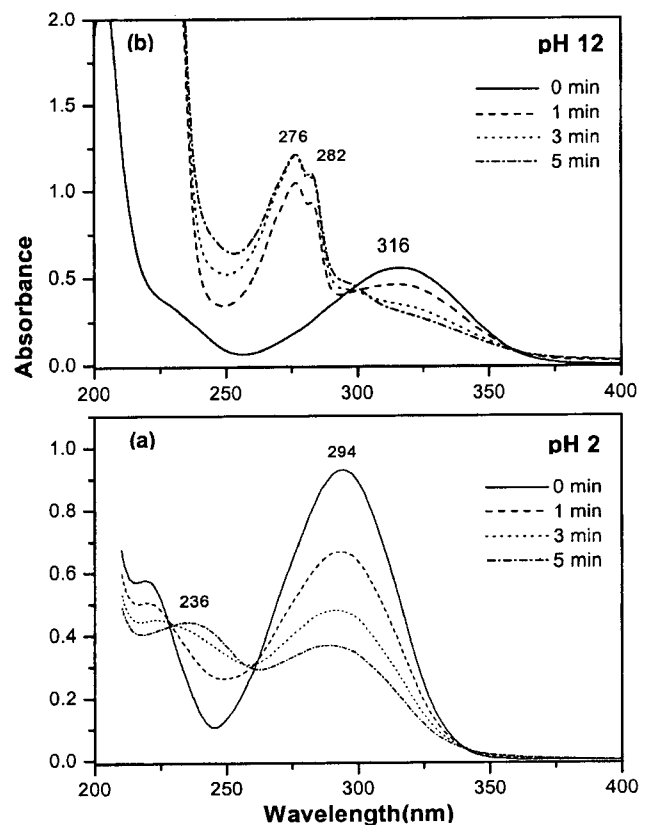


Fig. 2. UV spectra of HBPCA with irradiation time at (a) pH 2 and (b) pH 12.

흡수스펙트럼이 나타났을 가능성을 확인하기 위하여, 염기성용액에 빛을 조사하여 광분해시킨 뒤 다시 pH 2로 용액의 pH를 조정하여 다음 UV 스펙트럼을 얻어 원래 pH 2에서 빛을 조사하여 분해시킨 뒤 얻은 스펙트럼과 비교하였다. 두 개의 스펙트럼이 서로 다른 결과를 보였는데 이것으로부터 pH가 다른 상태에서 광분해된 생성물들은 서로 다르다는 것을 확인할 수가 있었다. 이 현상을 좀더 명확히 하기 위해 또 다른 염기성용액(pH 6)에서 광분해를 시킨 뒤 시간에 따른 UV스펙트럼의 거동을 살펴보았다. 실험결과에 의하면 기대한 것처럼 pH 6에서 광분해된 물질에 대한 스펙트럼과 pH 12에서의 얻은 스펙트럼이 정확히 똑같았다. 하지만 HBPCA처럼 단순한 물질이라도 복잡한 광분해물을 생성하므로 어떠한 광분해 물질들로 구성되었는지에 대해서는 좀더 연구를 진행할 필요가 있다고 하겠다. HBPCA 광분해의 pH 의존성은 TiO_2 표면의 전하, TiO_2 의 산화전위값, 흡착되는 물질의 흡착력, 흡착배향등 여러 가지 변화에 원인이 있을 것으로 생각된다[7-14]. TiO_2 에 흡착된 분자의 배향성을 제외한 다른 모든 가능성에 대해 그 동안 많은 연구가 이루어져왔는데 이들은 분해반응속도와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려졌다. HBPCA는 오랫동안 빛을 조사시켜도 각 pH에서 UV스펙트럼의 최대 흡광도가 변하지 않았는데 이것은 광분해 생성물이 분해속도와 상관관계가 없음을 보여주고 있다. 이러한 관점에서 볼 때 흡착된 HBPCA의 다른 배향들이 서로 다른 생성물을 만들어 내는데 중추적인 역할을 하였을 것으로 생각된다.

HBPCA는 카르복실산의 작용으로 pH 2에서는 산성형으로 존재하고 pH 12에서는 염기성형으로 존재한다. 산성과 염기성 여부에 따라 카르복실기의 전자구조가 달라지고 그로 인해 흡착력에 영향을 미친다. 산성형은 TiO_2 에 배위되지 않기 때문에[15-17] TiO_2 에 무질서하고 약하게 흡착되어 광분해 되는데 Langmuir-Hinshelwood 식을 따르게 된다. Fig. 2의 a에 나타난 것처럼 빛 조사 시간에 따른 흡광도의 강도 감소를 보면 이러한 사실이 명확해진다. 즉, 광분해가 일어나기 위해서는 TiO_2 표면에 흡착되어야 하는 것이 선행조건이므로 만약에 흡착이 일어나지 않았다면 광분해가 일어나지 않았을 것이다. 그렇지만 pH 12에서는 음이온화된 HBPCA가 TiO_2 에 강하게 흡착(화학흡착)되기 때문에 일정한 배향을 가지게 된다. 광산화가 일어나기 전에 TiO_2 표면에 흡착되는 것이 선행조건일 뿐만 아니라, 분자의 입체 장애가 유기 반응의 메커니즘에 영향을 미치는 것[18]을 고려해 볼 때 분자의 흡착 배향이 어떻게 되어있느냐에 따라 OH 라디칼의 반응방향도 달라져 결국 다른 생성물을 만들어 낼 수 있을 것으로 생각된다.

SERS는 분자의 배향을 연구하는데 좋은 방법중의 하나인데 이것은 어떤 진동모드가 금속표면에 수직인 방향

으로 진동을 할 때, 그 모드에 해당되는 SERS 밴드의 강도가 증가되거나 진동수를 이동하여 쉽게 분자의 배향을 분간할 수 있기 때문이다. SERS를 이용하여 HBPCA와 유사한 biphenylcarboxylic acid(BPCA)의 흡착 배향성 연구에서, BPCA가 염기성으로 존재할 때는 carboxylate(COO^-) 그룹은 산소 음이온의 비편재화된 π 전자나 비결합 전자들을 통해 Au나 Ag 표면에 흡착되어 SERS밴드가 관찰되었으나 산성형으로 존재할 때는 관찰되지 않았다[12]. 이러한 현상은 TiO_2 표면에 대해서도 적용될 수 있는데, TiO_2 입자가 나노미터 크기를 가지면 SERS에 대해서는 금속과 거의 같은 작용을 하기 때문이다[17]. 이것을 증명하기 위해 Fig. 3에 보인 것처럼 TiO_2 면으로부터 SERS 스펙트럼을 얻었다. Fig. 3의 a는 고체상태에서의 HBPCA에 대한 라만 스펙트럼이며, Fig. 3의 b와 c는 각각 HBPCA를 NaOH 용액에 녹인 후 얻은 라만스펙트럼과 SERS 스펙트럼이다. 큐벳 안에서 광분해시킬 때와 같은 조건으로 만들기 위하여 0.1N NaOH로 용액의 pH 12를 조정하여 후 코팅된 TiO_2 표면에 한 두 방울 떨어뜨려 상온에서 건조시킨 뒤 라만 현미경을 통해 스펙트럼을 얻었다. 따라서 SERS 스펙트럼을 얻을 때 TiO_2 표면의 전하는 광분해 시킬 때와 동일하다고 할 수 있다. 염기성용액에서 HBPCA의 라만 스펙트럼

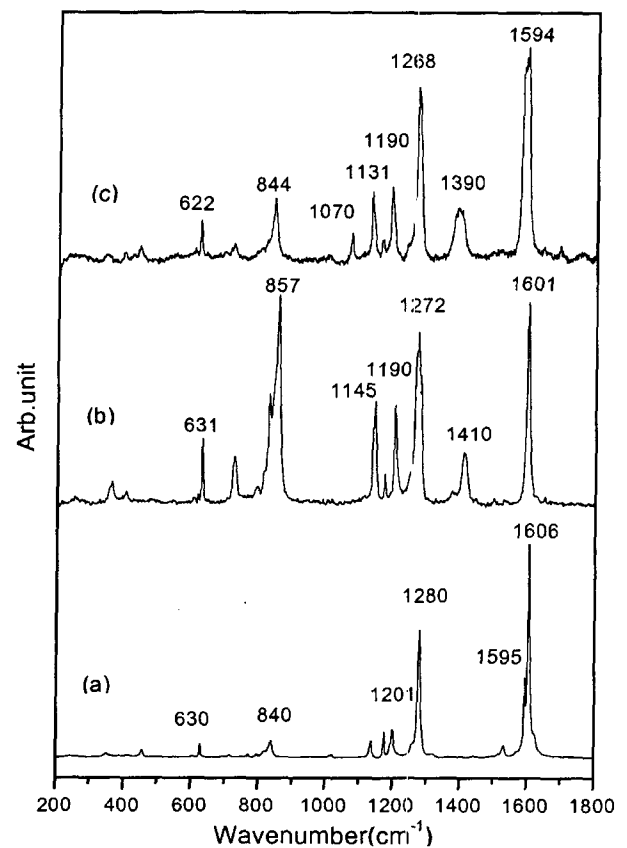


Fig. 3. Raman spectra of HBPCA in the (a) solid state, (b) basic solution, and (c) SERS.

형태는 Fig. 3의 b에서 보는 것처럼 1410 cm⁻¹에 특징적인 밴드가 나타나 있는데 이 밴드는 COO⁻ 그룹의 신축 진동모드에 해당되는 밴드로서 HBPCA가 carboxylate 형태로 존재함을 의미한다. Fig. 3b와 3c의 근본적인 차이점은 carboxylate의 밴드위치가 TiO₂ 표면에 흡착되면서 1410에서 1390 cm⁻¹으로 이동했다는 것이다. 이 밴드는 금속표면에 흡착되는 정도의 세기에 따라 다르기는 하지만 일반적으로 장파장 쪽으로 이동함으로써 카르복실산이 화학흡착 되었음을 반영하는 것으로 알려져 있다. 분자가 산소의 음이온에 존재하는 비공유 전자쌍에 의해 약간 금속면으로부터 tilt된 상태로 흡착되면 약 1393 cm⁻¹에 밴드가 나타난다[11]. 따라서 HBPCA는 산소음이온의 비공유 전자쌍을 통해 TiO₂에 약간 tilt된 상태로 화학흡착이 일어났음을 알 수가 있다. 이러한 경우에 HBPCA는 Fig. 4에 보인 것처럼 pH 12에서 TiO₂ 표면에 규칙적으로 배향되어 있다고 생각된다. 그러나 산성형에서는 흡착이 매우 약하거나 또는 거의 존재하지 않아 카르복실레이트의 흡착에 해당되는 어떠한 밴드들도 관찰할 수가 없었다[18]. 이것은 HBPCA 분자가 TiO₂ 표면에 불규칙적으로 배향되어 있음을 의미한다. 이러한 현상은 HBPCA가 TiO₂ 표면에 비공유 전자쌍이나 π 전자 등과 같이 약한 물리흡착(physisorption) 등을 일으킬 수 있는 여러 작용기(OH, Biphenyl, 카르복실산)들을 가지고 있기 때문에 충분히 가능하다고 생각된다. 이러한 물리흡착에 의해 나타나는 SERS 밴드는 흡착력이 약해서 진동수 이동이 거의 없고 배향에 따른 밴드강도의 증감만 관찰되는 것이 일반적이다. 실제로 Au 표면에서

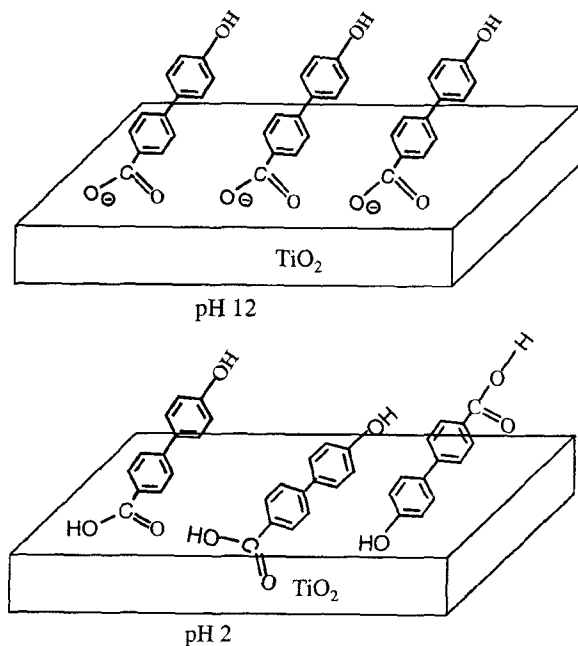


Fig. 4. Adsorption orientation of HBPCA on the TiO₂ surface at differing pH.

벤젠고리들의 π 전자들을 통해 biphenyl의 물리흡착이 일어남을 SERS로 확인한 바 있다[12]. 따라서 이러한 일련의 실험적인 결과로부터 서로 다른 흡착력과 흡착배향이 광분해 경로에 영향을 미칠 수 있음을 제안하고자 한다.

결론적으로, 다른 pH 조건에 존재하는 TiO₂ 표면에서의 HBPCA의 광분해 생성물을 분석하여 pH가 광분해 생성물의 종류에 영향을 미칠 수 있는 가능성을 발견하였다. 이러한 현상은 pH에 따라 분자의 전자구조가 달라지고 그로 인해 흡착된 분자의 배향이 달라져서 나타난 것으로 생각되었으며 SERS 스펙트럼을 통해 확인하였다. OH 음이온이나 래디칼로부터의 반응은 TiO₂ 표면에서 시작되므로 분자의 배향이 달라지면 분해되는 부위도 달라져서 광분해 생성물이 달라지기 때문이다. 이 실험 결과의 중요성은 분자의 배향과 광분해 생성물의 종류가 밀접하게 연관되어 있다는 것을 UV와 Raman 분광법을 통해 처음으로 확인하였다는데 있으며 이러한 사실을 바탕으로 분자의 배향을 조절하면 광분해 생성물을 조절할 수 있다는 데 있다. 이의 실현은 Ag, Au, Pt, Cu 등과 같은 금속들을 TiO₂와 같이 합침 시킴으로써 이루어질 수 있는데 이것은 분자들의 흡착배향이 금속에 따라 다르기 때문이다.

4. 결 론

pH가 다른 조건에 존재하는 TiO₂ 표면에서 HBPCA의 광분해 생성물을 분석하고, pH가 광분해 생성물의 종류에 영향을 미칠 수 있음을 발견하였다. 이러한 현상은 pH에 따라 분자의 전자구조가 달라지고 그로 인해 흡착된 분자의 배향이 달라지는 것을 SERS 스펙트럼을 통해 확인하였다. OH 음이온이나 래디칼로부터의 반응은 TiO₂ 표면에서 시작되므로 분자의 배향이 달라지면 분해되는 부위도 달라져서 광분해 생성물이 달라지기 때문이다. 즉, 흡착분자의 배향과 광분해 생성물의 종류가 밀접하게 연관되어 있다는 것을 UV와 Raman 분광법을 통해 처음으로 확인하였으며, 이러한 사실은 분자의 배향을 조절하면 광분해 생성물을 조절할 수 있음을 의미한다.

참 고 문 헌

- [1] T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda and H. Yoneyama, "Effect of activated carbon content in TiO₂-loaded activated carbon on photodegradation behavior of dichloromethane", J. Photochem. Photobiol. A. 103 (1997) 153.
- [2] A.L. Purden, D and F.J. Ollis, "Photoassisted heteroge-

- neous catalysis : the degradation of trichloroethylene in water", *Catal.* 82 (1983) 404.
- [3] A.M. Linsebigler, G. Lu and J.T. Jr. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ surface-principles, mechanisms, and selected results", *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
- [4] B. V. Amsterdam, "Photocatalytic purification and treatment of water and air", D.F. Ollis and H. Al-Ekabi, Eds., Elsevier Science Publishers (1993).
- [5] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [6] E. Stathatos, P. Lianos, F. Del Monte, D. Levy and D. Tsiourvas, "Formation of TiO₂ nanoparticles in reverse micelles and their deposition as thin films on glass substrates", *Langmuir.* 13 (1997) 4295.
- [7] E.R. Carraway, A.J. Hoffman and M.R. Hofmann, "Photocatalytic production of H₂O² and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids", *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 786.
- [8] M. Trillas, J. Peral and X.J. Domnech, "Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system", *Chem. Tech. Biotechnol.* 67 (1996) 237.
- [9] A. Zaban, S. Ferrere, J. Sprague and B.A. Gregg, "pH-dependent redox potential induced in a sensitizing dye by adsorption onto TiO₂", *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 55.
- [10] J.C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed and P. Pichat, "Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions", *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 990.
- [11] E. Pelizzetti and C. Minero, "Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ Particles", *Electrochimica Acta* 38 (1993) 47.
- [12] K.H. Yu, J.M. Rhee, Y. Lee, K. Lee and S.-C. Yu, "Surface-enhanced raman scattering study of 4-biphenylcarboxylic acid", *Langmuir.* 17 (2001) 52.
- [13] D. Bahnemann, D. Bockelmann and R. Goslich, "Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions", *Solar Energy Materials* 24 (1991) 564.
- [14] M.A. Fox and M.T. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis", *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
- [15] K.D. Dobson and A.J. McQuillan, "In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aromatic carboxylic acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and Ta₂O₅ from aqueous solutions", *Spectrochim. Acta A.* 56 (2000) 557.
- [16] K.D. Dobson and A.J. McQuillan, "In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and Ta₂O₅ from aqueous solutions", *Spectrochim. Acta A.* 55 (1999) 1395.
- [17] J.M. Bello, D.L. Stokes and T. Vo-Dinh, "Titanium dioxide based substrate for optical monitors in surface-enhanced raman scattering analysis", *Anal. Chem.* 61 (1989) 1779.
- [18] X. Xu and C.H. Langford, "UV- or visible-light-induced degradation of X3B on TiO₂ nanoparticles: the influence of adsorption", *Langmuir.* 17 (2001) 897.