

## 침상구조의 루틸상 TiO<sub>2</sub> 초미분체를 이용한 광촉매 반응에 대한 연구

황두선 · 구숙경 · 김광수\* · 민형섭 · 이은구\* · 김선재†

세종대학교 나노기술연구소/나노공학과

\*조선대학교 재료공학과

### Study on Photocatalytic Reaction Using Acicular TiO<sub>2</sub> Rutile Powder

Doo-sun Hwang, Suk-kyeong Ku, Kwang Su Kim\*, Hyung Seob Min, Eun Gu Lee\* and Sun-Jae Kim†

Sejong Advanced Institute of Nano Technologies, Sejong University, Seoul 143-747

\*Department of Material Science and Engineering Chosun University, Gwangju, 501-759

(2002년 7월 11일 받음, 2002년 8월 9일 최종수정본 받음)

**Abstract** The redox properties of a homogeneously-precipitated TiO<sub>2</sub> rutile powder with a BET surface area of ~200 m<sup>2</sup>/g, consisting of an acicular primary particle, were characterized using photocatalytic reaction in aqueous 4-chlorophenol, Cu-EDTA and Pb-EDTA solutions under ultraviolet irradiation, compared to those of commercial P-25 TiO<sub>2</sub> powder with a spherical primary particle as well as home-made anatase TiO<sub>2</sub> powder with ~200 m<sup>2</sup>/g BET surface area. Here, the anatase powder also includes mainly the primary particles very similar to the acicular shapes of the rutile TiO<sub>2</sub> powder. The rutile powder showed the fastest decomposition rate and the largest amount in the photoredox, compared with the anatase or P-25 powder, while the anatase powder unexpectedly showed the slowest rate and the smallest amount in the same experiments regardless of almost the same surface area. From results, the excellent photoredox abilities of this rutile powder appears to be due to specific powder preparation method, like a homogeneous precipitation leading to direct crystallization from the solution, regardless of their crystalline structures even when having the similar particle shape and surface area.

**Key words:** ultrafine TiO<sub>2</sub> powder, rutile phase, photocatalytic reaction, 4-Chlorophenol, Cu-EthyleneDiamine-Tetraacetic Acid (EDTA), Pb-EDTA

### 1. 서 론

지금까지 수처리를 위한 정화공정에서 활발히 적용되던 화학적 처리법, chlorination, ozonolysis 등의 경우에는 유독한 화학약품을 사용해야 하고, 활성탄 흡착이나 air stripping을 사용하는 경우에는 오염물질이 단순히 상변화에 그쳐 반드시 후처리가 필요하다는 문제점이 있었다.<sup>1~5)</sup> 후처리 공정이 필요 없으면서 오염물질의 완전한 제거를 위해 적용되고 있는 고급산화공정 중에서 지난 수년간 주로 TiO<sub>2</sub> 반도체의 광촉매 반응을 이용하는 수처리에 관한 연구가 계속 증가되고 있는데 이것은 반도체를 이용한 수처리 시 유기화합물 또는 중금속의 완전한 제거와 함께 처리공정의 간편함과 저렴한 유지비용 때문이다.

광촉매 반응의 효과적인 적용과 지표면에 도달하는 태양 광의 5% 미만인 400nm 이하의 자외선(UV) 파장 대를 최대한 활용하기 위해서는 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 변형이 필요하다. 광촉매 물질을 구성하는 crystallite의 반지름이 10nm 이하로 되면, 전하운반자(charge carrier)들이 양자역학적으로 행동하게 되면서 이의 결과로 밴드 갭(E<sub>g</sub>)의 크기가

커지면서 이로 인하여 산화/환원 포텐셜이 커지게 되는 동시에 carrier들이 표면으로의 확산이 용이하게 되어 전자/정공 재결합을 막아줄 수 있게 된다.<sup>6)</sup> 또한, 이 촉매는 용액 속에서 투명하므로 빛의 산란을 막아 빛의 효율적 이용을 도와주게 된다. 한편, 저온균일침전법으로 제조되어 비표면적이 180~200m<sup>2</sup>/g 이상으로 큰 TiO<sub>2</sub> 초미분체는 광촉매 성능에서, 열등한 능력을 보이는 결정구조인 루틸상을 가지고 있음에도 불구하고 오히려 아나타제 또는 주요한 상이 아나타제인 TiO<sub>2</sub> 분말보다도 그 광촉매 특성이 활발하여 구리, 납 등의 금속이온을 수용액에서 회수하는데 탁월한 환원능력을 보였다.<sup>7,8)</sup> 이 같은 환원능력은 TiO<sub>2</sub> 입자가 침상구조로서 두께가 3~7nm 이고 길이가 70~150nm로 매우 미세하여 UV에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합 반응보다 수용액 내의 금속이온들과 먼저 광촉매 반응이 일어날 수 있는, 방사형으로 응집된, 입자구조를 가지고 있기 때문이라고 생각되었다. 그러나, 아직까지 루틸상 결정구조를 가지면서 비표면적 값이 비슷한 조건에서 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조한 결과가 없어 아나타제상과의 광분해 능력의 차이를 정확히 비교할 수 없었으며, 그에 따라 TiO<sub>2</sub> 광촉매 물질의

† E-mail: sjkim1@sejong.ac.kr

반응기구를 일반적으로 열등한 광촉매인 루틸상을 제외하고 아나타제상을 기준으로 설명함으로써 아직까지 제대로 된 이론을 내놓지 못하고 있다.

따라서, 우리는 저온균일침전법에 의해 50°C의 낮은 온도에서 침전과 동시에 결정상을 갖도록 제조한 침상구조를 갖는 100% 루틸상 TiO<sub>2</sub> 초미분체의 광촉매 능력을 정확히 평가하는데 큰 관심이 있다. 이를 위해 루틸상 TiO<sub>2</sub> 초미분체의 광분해를 위한 산화와 환원능력에 대한 특성평가와 함께 고급산화공정에서의 광 반응기구가 TiO<sub>2</sub> 입자표면에서 원래부터 존재하는, 약하게 결정화된 TiO<sub>2</sub> 입자에 붙어있는 OH<sup>-</sup> 보다, 물 분해에 의해 얻어지는 OH<sup>-</sup>이 더 효과적임을 규명하고자 하였다. 이 결과들은 모두 상용으로 사용되는 Degussa P-25 분말과 비슷한 비표면적 값을 갖는 100% 아나타제형 TiO<sub>2</sub> 분말들을 이용한 경우와 비교하였다.

## 2. 실험 방법

표면적이 큰 루틸상 TiO<sub>2</sub> 초미분체를 제조하기 위해 출발물질로 TiCl<sub>4</sub>(3N, Aldrich Co.)를 사용하는 저온균일침전법을 적용하였다. TiCl<sub>4</sub>의 회석공정 중에 일어나는 물과 반응하는 TiCl<sub>4</sub>의 활발한 가수분해 반응을 억제하기 위해 물 대신 얼음 조각을 천천히 첨가하여 4.7M 농도의 TiOCl<sub>2</sub> 안정한 수용액을 먼저 제조하였다. 그 다음에 안정한 수용액의 Ti<sup>4+</sup> 이온농도가 0.4~0.7M 되도록 적당량의 증류수를 첨가하여 얻은 TiOCl<sub>2</sub> 수용액을 50°C에서 4시간 동안 단순히 가열하여 침전반응을 행한 후, 0.1 $\mu$ m의 기공크기를 갖는 중공사막을 이용한 수세공정을 거쳐 100°C에서 12시간 건조하여 Cl<sup>-</sup> 이온의 농도를 1ppm 이하로 가지면서 두께 3~7nm와 길이 70~150nm의 침상구조로 이루어진 약 0.3 $\mu$ m의 이차입자 크기와 180~200m<sup>2</sup>/g의 BET 비표면적 값을 갖는 100% 루틸상 TiO<sub>2</sub> 분말(HPPLT 분말, Homogeneous Precipitation Process at Ambient or Low Temperatures)을 얻었다. 이 제조공정에 대한 자세한 설명은 전에 보고한 논문과 특허들에 자세히 나와있다.<sup>9~11)</sup>

비교실험을 목적으로 비표면적 값이 큰 아나타제상 TiO<sub>2</sub> 초미분체를 얻기 위해, Seo<sup>12)</sup> 등이 보고한 것처럼, 앞에서 제조한 TiOCl<sub>2</sub> 수용액에 NH<sub>4</sub>OH 수용액을 적하시켜 Ti 산화물 침전물을 얻고, 생성된 침전물에 포함되어 있는 Cl<sup>-</sup> 이온의 농도를 1ppm 이하가 되도록 수세한 후, 450°C에서 1시간 동안 열처리하여 아나타제상 TiO<sub>2</sub>를 형성시킨 다음, 다시 150°C의 5M NaOH 수용액에 12시간 동안 담그고 건조하여 10nm 이하의 구형의 이차입자로 이루어진 약 10 $\mu$ m

크기의 이차입자 표면에 길이 150nm와 직경 15~20nm의 나노튜브를 갖는, BET 방법으로 측정된 비표면적 값이 약 200m<sup>2</sup>/g인, 100% 아나타제상 TiO<sub>2</sub> 분말(나노튜브 분말)을 제조하였다. 본 실험에 사용된 TiO<sub>2</sub> 분말들의 결정구조와 BET 비표면적 값은 Table 1에 요약하였다.

제조한 TiO<sub>2</sub> 분말들과 UV를 이용한 광촉매 반응 평가는 회분식 반응기로 수행되었다. 이 광촉매 반응에 사용된 UV light source는 소비전력 800watt로 조절된 high pressure mercury arc lamp(Oriel Instruments, 1000W Research Arc Lamp Sources)로서 30cm 떨어진 거리에서 석영재질의 비이커(외경 37mm×두께 2mm×높이 120mm)의 외부를 조사함으로써 실험을 수행하였다. 이때, 정확한 광촉매 반응의 기준을 확보하기 위해 상용인 Degussa P-25 분말을 이용해서 비교하였다. 시료량은 똑같이 100ml로 하였고, 유기물 산화실험에서는 4-chlorophenol(4CP, Sigma Co.) 10mmol을 미리 준비하여 이것을 희석하여 1mmol로 사용하였고, 금속이온의 환원실험에서는 구리와 납 원소의 양은 각각 금속이온의 농도가 50ppm과 150ppm이 되도록 만든 Cu-EDTA와 Pb-EDTA 수용액을 사용하였다. 광촉매 반응 중에 TiO<sub>2</sub> 분말과의 균일한 반응을 위해 계속 교반이 되도록 하였다. 광촉매 반응에 따라 분해된 총유기탄소량(TOC, total organic carbon) 분석은 TOC 분석기(Shimadzu 5000)로, 4-chlorophenol 자체의 분해량은 luminescence spectrometer(Aminco, Bowman series 2)로 구한 스펙트럼의 강도 비교로 분석하였고, 4CP로부터 분해되거나 수용액 내에 존재하는 Cl<sup>-</sup> 이온의 농도는 ion chromatography(IC, Dionex 4500I)를 이용해 분석하였다.

금속원소의 환원실험에서는 광촉매 반응실험 후 atomic absorption spectrophotometer(Perkin-Elmer 5100 PC)을 이용하여 용액 속에 남아있는 금속이온의 농도를 측정하여 분석하였다. 이때, 모든 광촉매 반응을 위해 초기 30분 동안은 암실에서 교반, 유지하여 흡착반응을 수행한 다음 실시하였으며, 화학분석은 정해진 시간동안 빛을 쬐어 주고 나서 0.1 $\mu$ m 기공을 갖는 여과기로 현탁된 TiO<sub>2</sub> 촉매와 수용액을 분리시킨 후 시행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

최근에 S.J. Kim 등은 TiCl<sub>4</sub>로부터 제조된 TiOCl<sub>2</sub> 수용액을 단순히 70°C 이하에서의 단순가열/침전반응에 의한 결정체의 자발적인 균일침전 반응을 일으키고 100~150°C에서 건조함으로써 150m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적을 갖는 루틸

Table 1. Physical properties of various TiO<sub>2</sub> powders used in the experiment.

	HPPLT (powder)	HPPLT (slurry)	P-25	nanotube
Crystalline Phase	100% Rutile	100% Rutile	70% Anatase + 30% Rutile	100% Anatase
Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g, BET)	180~200	-	~ 55	~ 200

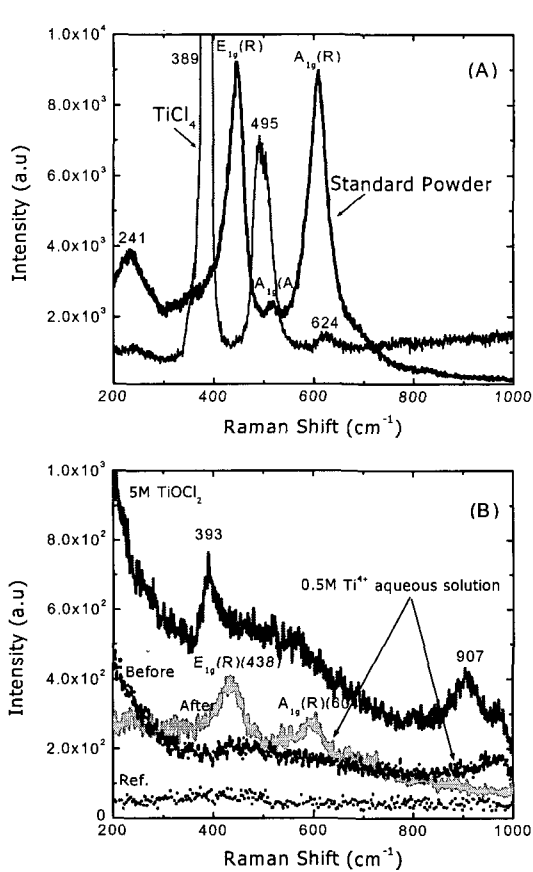


Fig. 1. Raman spectra of crude TiCl<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> standard powder from Aldrich Co, 5 kmol/m<sup>3</sup> TiOCl<sub>2</sub>, 0.5 kmol/m<sup>3</sup> TiOCl<sub>2</sub> and glass bottle as a reference, where the spectra for 0.5 kmol/m<sup>3</sup> TiOCl<sub>2</sub> were obtained before and after the precipitation at 50°C for 4h.

상 TiO<sub>2</sub> 초미분체 (HPPLT 분말)를 제조하는 새로운 방법을 발견하였다.<sup>9-11)</sup> 그들의 논문에서 침전, 건조된 TiO<sub>2</sub> 분말에 대한 TEM의 SAD와 XRD 패턴을 분석한 결과 균일한 크기로 침전된 구형의 이차입자는 루틸상의 결정상태와 수십 나노크기의 일차입자를 갖는 것으로 이미 관찰되었다. 이 저온균일침전법은 TiO<sub>2</sub> 초미분체 제조에 새로운 저가의 공정을 제공하는 것으로서 자발적인 균일침전의 원인은 물이 정량비 보다 부족한 상태에서 TiCl<sub>4</sub>와 반응하게 되고 이때 생긴 노란색 수산화물이 동시에 생성되는 염산에 녹으면서 미세하게 존재하게 되는 TiO(OH)<sub>2</sub>와 같은 핵의 존재와 성장, 그리고 강산조건에서의 자발적인 결정화 때문인 것으로 예측되었다. 이것은 100°C에서 장시간의 시효공정이 포함된 FeCl<sub>3</sub>의 수산화물 용액으로부터 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정체를 얻는 T. Sugimoto 등의 방법<sup>13)</sup>과 Ti-isopropoxide로부터 얻은 졸을 가열하여 결정상 TiO<sub>2</sub>를 얻는 M. Gopal 등의 방법<sup>14)</sup>들과 비슷하지만 오히려 짧은 반응시간으로 고품질의 분말을 대량으로 생산하는데 저온균일침전법의 이점이 더 클 것으로 생각된다.

먼저, 저온균일침전법으로 제조된 침전상태와 건조상태 분말들의 TiO<sub>2</sub> 결정구조를 상온에서 측정된 라만 스펙트럼과 XRD 패턴을 이용하여 분석하였다. Fig. 1은 TiCl<sub>4</sub>

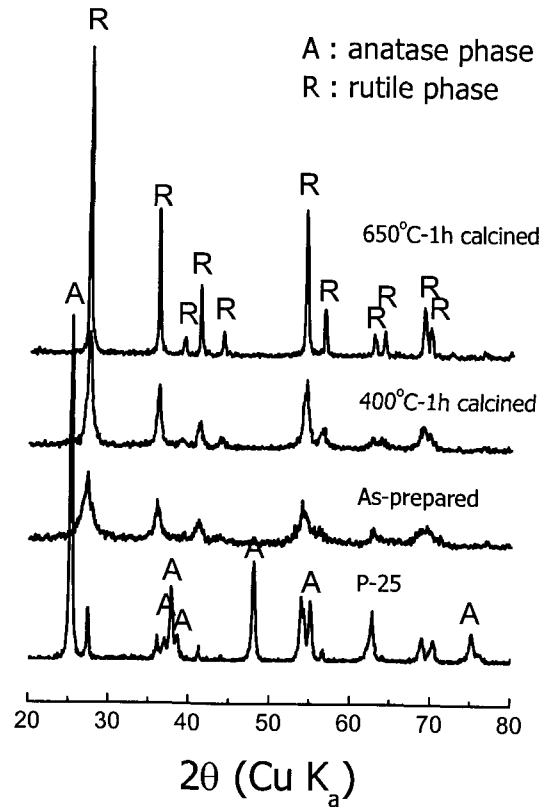


Fig. 2. XRD patterns of the TiO<sub>2</sub> powder by HPPLT before and after calcination at various temperatures for 1h in air.

원액, 5M과 0.5M Ti<sup>4+</sup>을 갖는 TiOCl<sub>2</sub> 수용액에 대한 것과 표준분말로서 루틸상과 아나타제상이 혼합된 TiO<sub>2</sub> 분말 (Aldrich Co.)에 대한 라만 스펙트럼을 측정하여 비교한 것이다. 표준분말에서 보는 것처럼 TiO<sub>2</sub> 분말의 결정구조는 아나타제상의 특성 락인 A<sub>1g</sub>(A) (515cm<sup>-1</sup>), 루틸상의 특성 락인 E<sub>1g</sub>(R) (443cm<sup>-1</sup>)과 A<sub>1g</sub>(R) (606cm<sup>-1</sup>)로 구별할 수 있다. 여기에서 241cm<sup>-1</sup>에서의 락은 phonon scattering에 의한 것으로 TiO<sub>2</sub> 결정구조 특성과는 관계없다. 라만 스펙트럼 측정을 위해, 부식성이 큰 TiOCl<sub>2</sub> 수용액에서 Ti<sup>4+</sup>의 농도는 TiCl<sub>4</sub>에 물 또는 얼음을 더 첨가함으로써 조절하였으며 측정은 glass bottle에 넣은 상태에서 시행하였다. TiCl<sub>4</sub> 원액에 물 또는 얼음이 첨가됨에 따라 그 특성이 TiCl<sub>4</sub>와 크게 달라져서 0.5M Ti<sup>4+</sup>을 갖는 TiOCl<sub>2</sub> 수용액의 라만 스펙트럼에서 원래 아무런 락을 보이지 않는 물과 같은 특성만을 보이고 있다. 그러나, 0.5M Ti<sup>4+</sup>을 갖는 TiOCl<sub>2</sub> 수용액을 50°C에서 4시간 동안 가열한 후 침전체가 존재하는 수용액 자체에 대한 스펙트럼 (Fig. 1 (B)에서 "Aft"로 표기)을 분석해 보면 이미 침전 상태에서 표준시편과 비교할 때 위치가 약간 다르지만 E<sub>1g</sub>(R)과 A<sub>1g</sub>(R)에 해당하는 락들이 분명히 존재하므로 루틸상의 결정질로 TiO<sub>2</sub> 침전체가 형성된 것으로 보인다. 이때, reference 스펙트럼은 빈 glass bottle에 대한 것이다. 여기에 보이지는 않았지만 이 침전된 분말을 여과 후 50°C에서 그대로 건조하였을 경우에도 스펙트럼의 강도만 다를 뿐 똑 같은 결과를 보였다. 또, Fig. 2의 XRD 결과에서 "as-

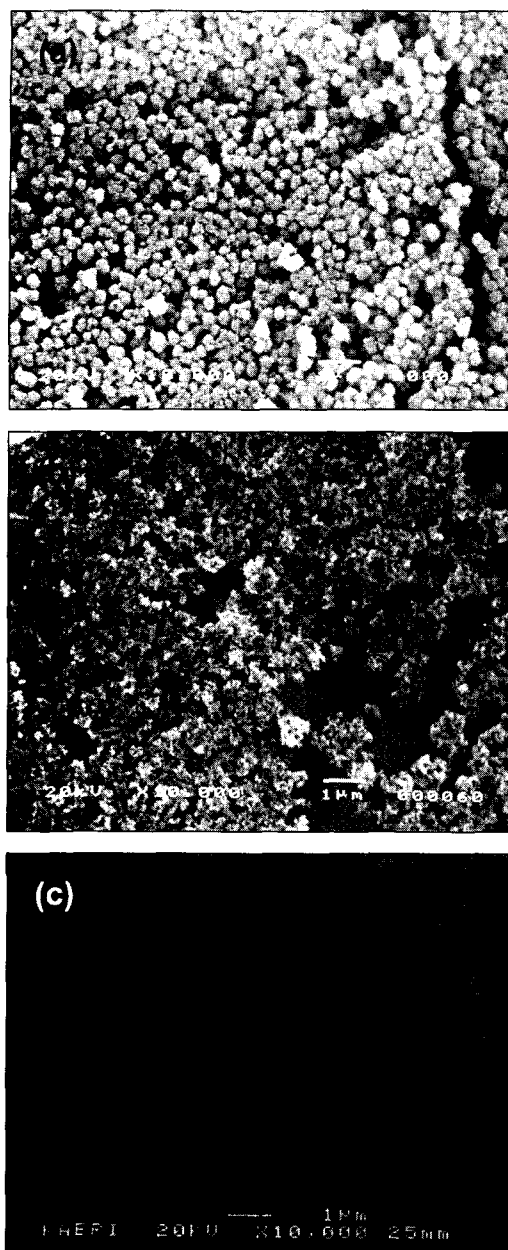


Fig. 3. SEM photographs of various  $\text{TiO}_2$  ultrafine powders: (a) rutile  $\text{TiO}_2$  powder (or HPPLTed  $\text{TiO}_2$  powder), (b) commercially obtained P-25  $\text{TiO}_2$  powder and (c) anatase  $\text{TiO}_2$  powder.

prepared" 분말은 균일침전에 의해 얻은 침전물을  $50^\circ\text{C}$ 에서 다시 4시간 건조한 것인데, 이 분말이 저온에서 건조되었음에도 불구하고 상대적으로 약하지만 복합상인 P-25 분말과는 달리 이미 완전한 루틸상 구조를 보이고 있음을 확인할 수 있다. 일반적으로  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 와 같은 안정한 Ti 수산화물은 열처리 온도가 올라가면 비정질, 아나타제상, 루틸상 순서로  $\text{TiO}_2$ 의 상변태를 일으킨다. 그러나, Fig. 2에 보인 XRD 결과와 마찬가지로, 아나타제상  $\text{TiO}_2$ 가 안정한 영역인  $400\sim 650^\circ\text{C}$ 의 온도에서  $50^\circ\text{C}$ 의 균일침전으로 얻은 루틸상  $\text{TiO}_2$  분말을 열처리하면, X-선 스펙트럼의 강도만 증가할 뿐 아나타제상은 전혀 나타나지 않고 루틸상

$\text{TiO}_2$ 의 특성을 그대로 유지하는 것이 관찰된다. 따라서,  $\text{TiOCl}_2$  수용액으로부터 균일침전에 의해 얻어지는 루틸상  $\text{TiO}_2$  초미분체는 건조온도에서 결정화가 일어난 것이 아니라  $50^\circ\text{C}$ 의 수용액 내에서 침전되는 도중에 이미 결정화가 된다고 말할 수 있다. 또한, 이 루틸상  $\text{TiO}_2$  분말이나 슬러리 상태에서는 아나타제상, 비정질상의  $\text{TiO}_2$  또는 Ti 수산화물이 전혀 존재하지 않음을 추측할 수 있다.

저온균일침전법으로 제조된 루틸상  $\text{TiO}_2$  분말과 슬러리의 광촉매 특성을 살펴보기 위해 수용액에서 4CP의 산화반응을 이용한 분해실험과 Cu-EDTA로부터 구리이온의 환원반응을 이용한 회수실험을 하고 P-25와 이차입자 표면에 나노튜브 형상을 갖는 아나타제상  $\text{TiO}_2$  분말과 그 특성을 비교하였다. 먼저,  $\text{TiO}_2$  분말의 광촉매 특성을 측정하기 전에 사용될 분말의 미세구조적 특성을 SEM과 TEM으로 관찰하여 Fig. 3과 4에 각각 보였다. 이 분말들은 각각 에탄올 용액에서 3분간 초음파로 분산시킨 후 분산된 용액을 그대로 측정용 기관 위에 뿌리고 건조하여 관찰한 것이다. 루틸상  $\text{TiO}_2$  분말은 매우 미세한 침상구조의 일차입자들이 방사형으로 응집된 약  $0.3\mu\text{m}$ 의 밤송이 구조로 되어 있고, 복합상으로 구성된 P-25 분말은 구형의  $20\sim 40\text{nm}$ 의 일차입자로 구성되어 있는 반면에, Ti 수산화물을 열처리하여 얻은 아나타제상  $\text{TiO}_2$  분말을  $150^\circ\text{C}$ 의 5M NaOH 수용액에 장시간 담구어 다시 얻은 아나타제상  $\text{TiO}_2$  분말은 약  $10\mu\text{m}$  크기의 이차입자의 표면에 매우 미세한 침상입자가 존재하고 그 입자들은 나노튜브 형태를 이루고 있음을 볼 수 있다. 이러한 미세구조적 특성으로부터 일차입자의 응집은 크지만 비표면적 값이 약  $200\text{m}^2/\text{g}$ 으로 비슷한 전혀 다른 결정구조의 HPPLT 분말과 나노튜브 분말들, 그리고 비표면적 값은 약  $55\text{m}^2/\text{g}$ 으로 작지만 분산이 쉬운 복합상 P-25 분말의 광촉매적 특성들이 결정구조와 비표면적 값에 의해 어떻게 결정되는지를 확인하기 위해 광촉매 반응을 유도하였다.

저온균일침전법으로 제조된 HPPLT 분말의 4CP에 대한 광촉매 산화반응특성을 우선적으로 관찰하기 위해  $1.0\text{g/L}$ 의  $\text{TiO}_2$  분말이 들어있는 4CP 수용액에 UV를 15분간 쬐고 현탁액에서  $\text{TiO}_2$  분말을 제거한 다음 수용액에 남아있는 4CP의 형광 스펙트럼을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 여기에서 적용된 형광분석법은 어떤 물질에 특정파장의 에너지를 주면 물질을 구성하는 전자가 그 에너지를 얻어 바닥상태에서 들뜬 상태로 상승되고 다시 바닥상태로 되돌아오면서 빛을 방출하는 성질을 이용한 것이다. 즉, 어떤 물질에 에너지를 조사하였을 때 그 물질들은 물질마다 고유의 파장을 갖는 성질을 이용하였는데 본 연구의 경우  $250\text{nm}$ 에서 에너지를 주어서 상승시킨 다음 4CP의 특성인  $310\text{nm}$ 에서 방출되는 빛을 이용해서 측정하였다. 광반응 시간이 길어짐에 따라 4CP의 특성에 해당하는  $310\text{nm}$  peak의 강도는 감소하고 이와 함께 약  $360\text{nm}$  부근에서 또 다른 peak의 강도가 점차로 증가하고 있다. 이것은 광촉매 반응에 따라 4CP의 농도감소와 더불어 4CP와는 전혀 다른 중간생성물이 형성됨을 의미한다. Fig. 6은 4CP, 중간

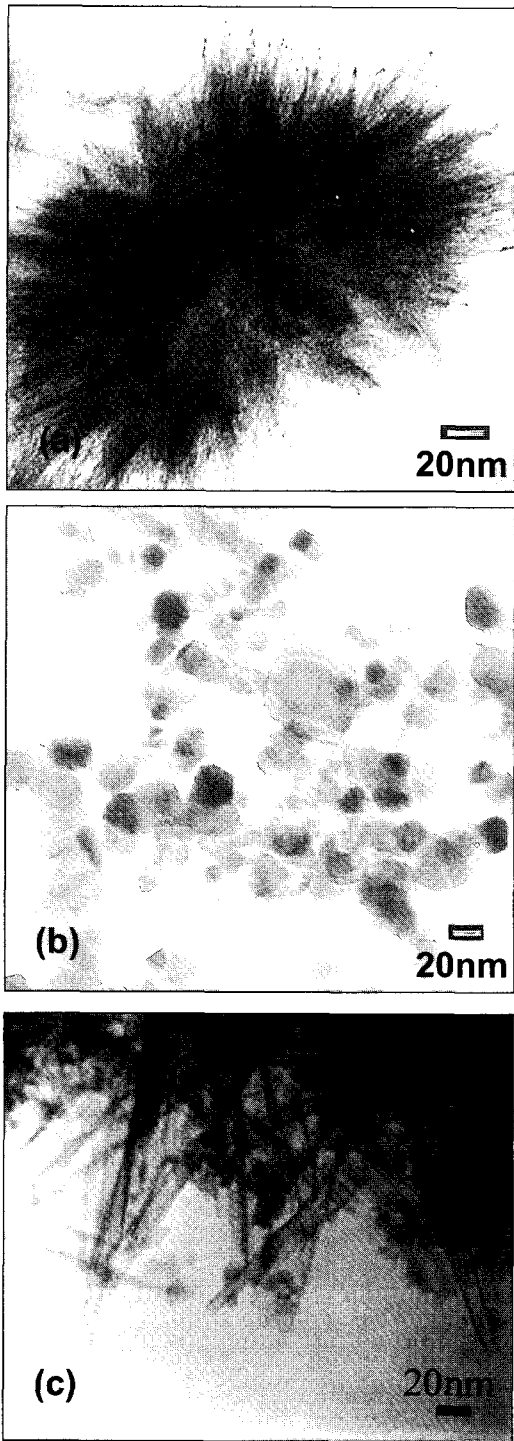


Fig. 4. TEM photographs of various TiO<sub>2</sub> ultrafine powders: (a) rutile TiO<sub>2</sub> powder (or HPPLTed TiO<sub>2</sub> powder), (b) commercially obtained P-25 TiO<sub>2</sub> powder, and (c) anatase TiO<sub>2</sub> powder.

생성물, Cl<sup>-</sup> 이온의 농도와 수용액의 pH 값을 UV 조사시간에 따라 측정된 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 4CP의 농도는 Fig. 5에 보인 형광 스펙트럼을 측정하여 그 강도를 비교하여 계산하였으며 동일한 조건에서 P-25와 나노튜브 분말에 대해서도 적용하였다. 중간생성물과 Cl<sup>-</sup> 이온의 농도, 수용액의 pH 값은 세가지 분말 모두 비슷한 경향으로 변화하였으므로 HPPLT 분말을 적용한 경우에만 나타나

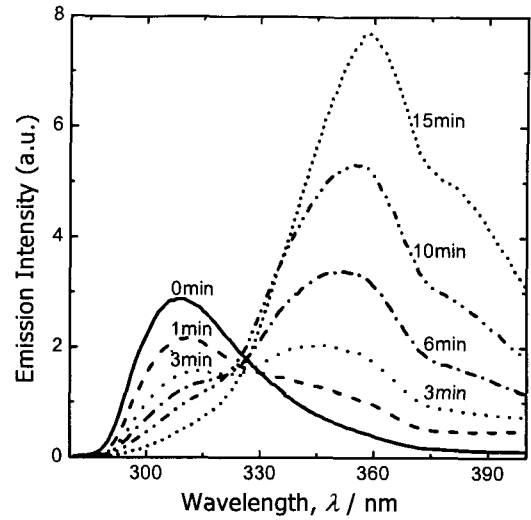


Fig. 5. Fluorescence spectrum profiles of 4-chlorophenol by photocatalytic process on the rutile TiO<sub>2</sub> powders under UV light (experimental condition:  $\lambda_{ex} = 250\text{nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 310\text{nm}$ ).

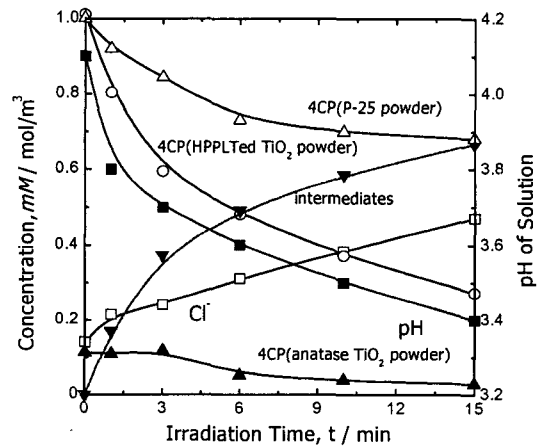


Fig. 6. Concentrations of 4-chlorophenol (4CP), intermediates, and Cl<sup>-</sup> ions; and pH value in the aqueous solution with a degradation of 4CP in the case of using rutile TiO<sub>2</sub> powder. (For comparison, the concentrations of 4CP during its degradation in the cases of using P-25 and anatase TiO<sub>2</sub> powder are also added)

었다. 여기서 중간생성물의 총농도는 다음의 Fig. 8에 보인 TOC 결과와 4CP의 농도 차에 의해 구하였으며, 중간생성물은 모두 6개의 탄소를 갖는다는 가정 하에 산출하였다. 조사 전 30분 동안 교반한 상태에서 HPPLT 분말과 P-25 분말은 초기 흡착이 전혀 없는 반면에 나노튜브 분말인 경우에는, 실제로는 아니지만, 그 흡착량도 95% 정도로 매우 큼을 볼 수 있다. 그러나, 4CP 수용액에 NaOH를 첨가하면 310nm의 강도는 급격히 사라지는 것을 확인하였다. 그러므로, NaOH 수용액 처리를 거친 나노튜브 형상의 TiO<sub>2</sub> 분말의 경우 수용액에 남아있는 4CP의 양이 표면에 존재할 수 있는 잔류 NaOH에 의한 영향을 받을 수 있으므로 4CP의 분해를 정확히 확인하기 위해서는 총유기탄소량을 조사할 필요가 있다. 어쨌든, 15분 조사 후에 결과를 살펴보면, UV 조사시간이 길어짐에 따라 나노튜브는 약 2%

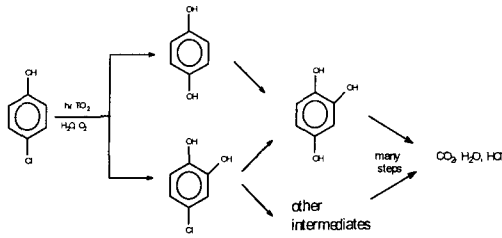


Fig. 7. The first two oxidative steps in the degradation of 4-chlorophenol.

정도까지만 4CP를 제거하므로 광촉매 반응에 의한 제거효율은 미미한 반면, 초기 흡착이 없었던 두 분말에서 HPPLT 분말은 P-25 보다 4CP 제거량이 약 40% 많아 광촉매로서 더 효과적인 것임을 알 수 있다.

한편, UV 조사시간이 길어짐에 따라 광촉매 반응이 진행되면서 수용액의 pH가 감소하는 것은 주로 반응 중 생성된 HCl 때문으로 이것은  $\text{Cl}^-$  이온 농도가 증가하는 것으로 알 수 있다. 여기에서 초기  $\text{Cl}^-$  이온의 농도가 zero가 아닌 것은 제조된 분말에 약간의  $\text{Cl}^-$  이온이 존재함을 의미한다. H. Al-Ekabi<sup>11)</sup> 등의 연구에서는  $\text{TiO}_2$ 를 이용한 4CP의 광촉매 반응 동안 6가지의 중간생성물들이 형성된다고 보고하고 있지만 이 물질들은 최종적으로  $\text{CO}_2$ 와 HCl로 분해된다고 하였다. 본 연구에서도 15분의 짧은 4CP의 광 반응 동안  $\text{Cl}^-$  농도가 증가하지만 중간생성물이 상당량 존재하는 것으로 나타나고 있으므로 광 반응에 의해 4CP가 완전히 무기화 되어  $\text{CO}_2$ 로 변화하지도 않고 대부분 중간생성물로 먼저 변환된 것으로 생각된다.<sup>1)</sup> 실제로 Xiaojing Li<sup>4,5)</sup> 등의 연구에선 4CP의 광촉매 반응경로를 다음의 Fig. 7과 같이 설명되고 있다.

즉, 광촉매를 이용한 분해반응에서 4CP는 처음에 주로 hydroquinone과 4-chlorocatechol이 생성되다가 이것은 다시 많은 중간반응을 거쳐 최종적으로  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  그리고 HCl로 분해된다. 따라서, 광촉매로서  $\text{TiO}_2$  분말을 이용하여 수용액에서 4CP를 제거할 때 다량으로 생성되는 중간생성물을 고려할 때, 광촉매 능력평가를 위해 더 긴 시간의 UV 조사가 필요하고 반응 중 4CP의 농도변화보다는 총유기탄소의 농도변화를 분석하는 것이 더욱 적절하리라 생각된다.

Table 1에 보인 것처럼, 결정구조는 전혀 다르지만 비슷한 비표면적 값을 갖는 HPPLT 분말과 나노튜브 분말, 비표면적은 작지만 주로 아나타제상으로 구성된 P-25 분말, 건조 전단계로  $\text{OH}^-$ 가 표면에 많이 붙어 있을 것으로 예상되는, 건조과정을 거치지 않아서 슬러리 상태로 된 HPPLT 분말을 이용해서 수용액에서 4CP 제거에 관한 광촉매 반응실험을 300분 동안 수행하고 총유기탄소량 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이때, 광촉매 반응실험에 사용된  $\text{TiO}_2$  촉매 양은 1.0g/L로 고정시켰는데 이것은 1.0g/L 보다 적은 양을 사용하였을 경우에는 광 반응이 잘 일어나지 않았고 그 이상이 되면 촉매량이 증가하면서 빛의 산란(scattering) 현상도 증가하여 오히려 제거율이 감소하

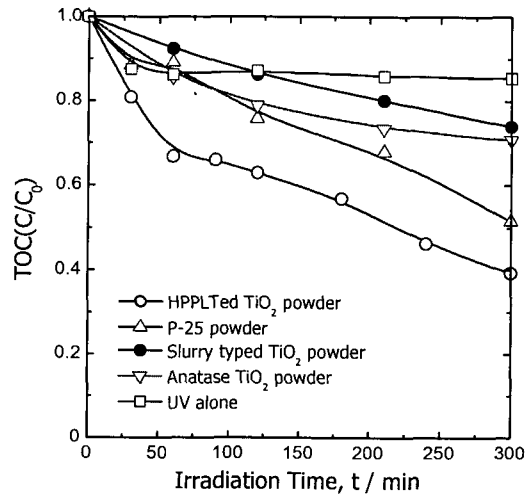


Fig. 8. Variations in the amount of total organic carbon (TOC) during the degradation of 4CP by photocatalytic process on various  $\text{TiO}_2$  powders under UV light

였기 때문이었다. 분말의 조건에 관계없이 광촉매 반응 전에 4CP와  $\text{TiO}_2$  입자와의 흡착이 전혀 없으나 반응시간이 길어짐에 따라 분말의 비표면적 값의 차이보다는 그 제조방법에 따라 유기탄소의 제거정도가 다르게 나타나고 있다. Fig. 1의 라만 스펙트럼으로부터 결정성을 확인한 슬러리 상태의 HPPLT 분말은  $\text{TiO}_2$ 를 사용하지 않고 UV만을 사용한 결과보다 초기에는 더 나쁠 정도로 오히려 광분해 반응이 늦게 시작된다. 그러나, 건조된 HPPLT 분말을 이용한 반응에서 1시간 이상에서의 반응속도는 P-25 분말과 거의 비슷한 결과를 보여주지만 반응초기에 2배 이상 빠르게 반응이 일어나 전체 반응시간 동안의 유기탄소 제거량이 10% 이상 큰 것을 볼 수 있다. 한편, HPPLT 분말과 비표면적 값이 비슷한 나노튜브 분말은 초기에는 P-25 분말과 거의 비슷하지만 반응시간이 길어질수록 그 제거속도가 오히려 느려지는 것을 볼 수 있다. 따라서, Fig. 5에서 보인 나노튜브 분말에 의한 초기 4CP 양의 큰 감소는 흡착에 의한 것이 아니라 30분의 암 상태 교반에서 4CP의 다른 유기물로의 전환이었던 것으로 여겨진다. 또, HPPLT 분말이 우수한 광촉매 효과는 이 분말의 미세구조가 P-25 분말과는 달리 침상구조이며 표면적이 넓어 빛을 받는 면적 또한 크기 때문에 광 반응에 의한 정공과 전자의 효율적인 이용이 더 많기 때문이라 생각되지만 나노튜브 분말의 결과로부터 이 같은 광촉매적 특성은 결정구조와 비표면적 값의 차이가 아니라 제조방법의 차이에서 생긴, 예를 들어, 광 반응장소를 제공할 수 있는  $\text{TiO}_2$  입자의 형상, 입자표면의 결정면 또는 표면결합과 같은 물리적인 성질에 크게 좌우되는 것으로 생각된다.

한편, 실제  $\text{TiO}_2$  입자와 흡착이 많이 일어나는 조건에서의 광촉매 반응을 위해 Fig. 9의 구리이온을 환원시키는 실험결과를 살펴보면, 제조방법이 다른 분말의 종류에 따라  $\text{TiO}_2$  입자와 Cu-EDTA와의 흡착정도에 큰 차이가 있음을 볼 수 있다. 이 흡착반응은  $\text{TiO}_2$ -EDTA-Cu 순서로 이온

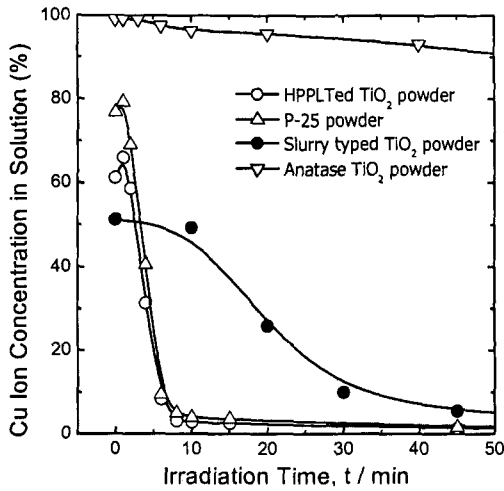


Fig. 9. Cu ion concentration remained in the aqueous solution during the degradation of Cu-EDTA by photocatalytic process on various TiO<sub>2</sub> powders under UV light.

결합에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>15~17)</sup> 여기에서 비표면적 값이 큰 아나타제상 분말은 거의 흡착이 없지만 루틸상이 존재하는 HPPLT 분말과 P-25 분말에서는 비표면적 값이 클 때 흡착량이 크고 특히, 전조가 안된 슬러리 형태의 TiO<sub>2</sub> 분말을 사용하였을 경우인, TiO<sub>2</sub> 표면에 OH<sup>-</sup>의 양이 많을 때 더 흡착이 많다는 것을 알 수 있다. 그러나, Cu의 환원은 HPPLT 분말이 P-25 분말보다 더 빠르게 일어나지만 흡착량이 제일 많았던 슬러리 상태로 된 HPPLT 분말은 60분이 되어야만 구리이온의 환원량은 다른 두 분말과 비슷하게 되므로 TiO<sub>2</sub> 입자표면에 붙어 있는 OH<sup>-</sup>는 반응초기에 오히려 광촉매 반응을 방해한다는 것을 알 수 있다. 이것은 TiO<sub>2</sub> 입자표면에 존재하는 OH<sup>-</sup>가 정공의 제거를 도와 환원반응을 촉진시킬 수 있는 EDTA의 역할을 방해한 것 같다. 즉, Cu 이온과의 결합이 EDTA를 통한 결합보다 먼저 TiO<sub>2</sub>-OH<sup>-</sup>-Cu 순서로 어느 정도 일어나기 때문에 UV를 조사받은 TiO<sub>2</sub> 표면으로부터 Cu 이온을 환원시킬 수 있는 전자의 이동이 TiO<sub>2</sub> 표면의 OH<sup>-</sup>에 의해 억제된 것 같다. 또, 나노튜브 분말로서 비표면적 값이 큰 아나타제상 분말의 광촉매 능력은 오히려 매우 낮았는데, 이 결과들로부터 광촉매 반응은 비표면적 값과 결정구조의 차이에 의해 달라지는 것이 아니라 제조방법에 의해서 달라지고, 같은 제조방법에서도 TiO<sub>2</sub> 입자표면에 붙어 있는 OH<sup>-</sup>를 어느 정도 제거하는 것이 광활성을 향상시키는데 중요하다는 것을 알 수 있다. 이것은 슬러리 상태의 TiO<sub>2</sub> 분말을 50°C의 전조하는 과정에서 24시간 동안의 전조시간 내에서는 시간이 증가함에 따라 그 광촉매 반응성이 증가한다는 것을 확인함으로써 알 수 있었다. 또, Pb-EDTA 수용액으로부터 Pb 이온을 회수한 결과에서도 똑같은 광반응 경향을 보임을 확인하였다.

또, 금속이온의 환원능력이 P-25 분말보다 더 뛰어났던 HPPLT TiO<sub>2</sub> 분말의 광활성은 입자의 형상에 의해 어떤 영향을 미쳤는지를 관찰하기 위해 광촉매 반응 후의 입자를

TEM으로 관찰하여 Fig. 10에 보였다. 여기에서 사용된 구리와 납의 농도는 각각 300wppm과 500wppm로 고농도를 사용한 것인데 이것은 환원된 금속입자의 관찰을 쉽게 하기 위한 것이다. 이 사진들은 실제 같은 조건에서 광촉매 반응이 일어난 후 구리와 납 이온이 환원된 형태를 보여주고 있는데, P-25 분말을 이용한 경우 구리 덩어리가 미세한 TiO<sub>2</sub> 입자가 뭉쳐진 응집체 내에서 드문드문 환원반응이 일어났음을 볼 수 있는 반면에, HPPLT 분말을 이용한 경우에는 각각 TiO<sub>2</sub> 입자 주변을 많은 구리 덩어리가 둘러싸고 있는 것을 볼 수 있어 그 환원량이 더 많았음을 알 수 있다. 또, Pb-EDTA 수용액에서도 P-25 분말을 사용한 경우에는 구리를 회수한 결과와 비슷하지만 HPPLT에 의한 분말을 사용할 경우 구리 이온 실험의 경우와는 달리 TiO<sub>2</sub> 이차입자보다 크거나 비슷한 크기의 판상의 Pb 입자들이 집중적으로 모여 있는 것을 볼 수 있다. 그런데, HPPLT 분말은 부탄올 용액에서 초음파에 의해 평균적으로 약 20~30nm까지 깨어져 분산되는데, 이 분산된 TiO<sub>2</sub> 입자를 사용할 경우에도 금속이온의 제거량은 분산정도에 관계없이 거의 일정한 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터, 분산성이 좋은 P-25 분말보다 HPPLT TiO<sub>2</sub> 분말이 높은 금속이온 환원능력을 보인 것은 응집체 형태 보다는 일차입자가, 전자와 정공의 재결합을 막을 수 있는, 매우 가는 두께를 갖는 침상구조라는 것이 광활성에 큰 영향을 끼쳤기 때문인 것 같다.

#### 4. 결 론

3~7nm 두께와 70~100nm의 길이의 침상구조를 갖는 100% 루틸상 TiO<sub>2</sub>과 이차입자 표면에 길이 150nm와 직경 15~20nm의 나노튜브 형상을 갖는 100% 아나타제상 TiO<sub>2</sub> 분말, 그리고 복합상을 갖는 상용의 P-25 분말을 이용하여 4-chlorophenol, Cu-EDTA와 Pb-EDTA 수용액에서 광촉매 반응에 관해 조사하였다. TiOCl<sub>2</sub> 수용액으로부터 균일침전에 의해 얻어지는 루틸상 TiO<sub>2</sub> 분말은 4-chlorophenol과 금속-EDTA 수용액을 광 분해할 때 상용의 P-25 분말 또는 더 큰 비표면적을 갖는 아나타제상 TiO<sub>2</sub> 분말에 비해 빠른 분해속도를 보였고, 그 산화와 환원량도 동일조건에서 더 많아 광촉매 물질로서 매우 효과적인 것으로 나타났다. 이것은 광촉매에 의한 산화, 환원반응은 TiO<sub>2</sub>의 아나타제상의 존재 또는 비표면적의 크기 때문이기 보다는 주로 제조방법의 차이에 큰 영향을 받는다는 것을 의미한다. 이때, TiO<sub>2</sub>의 표면에 붙어 있는 OH<sup>-</sup> 이온은 산화, 환원반응을 느리게 일어나게 하므로 분말을 제조할 때 어느 정도 이를 제거하는 것이 더 높은 광활성에 필수적임을 알 수 있었다. 또, 광촉매 효과는 HPPLT 분말의 미세구조가 P-25 분말과는 달리 침상구조이며 표면적이 넓어 빛을 받는 면적 또한 크기 때문에 광반응에 의한 정공과 전자의 재결합도 크다고 생각되지만, 나노튜브 분말의 결과로부터 광촉매적 특성은 결정구조와 비표면적 값의 차이가 아니라 제조방법의 차이에서 생긴, 광 반응장소를 제공할 수 있는 TiO<sub>2</sub> 입자표면의 결정면 또는 표면결합과 같은 물리

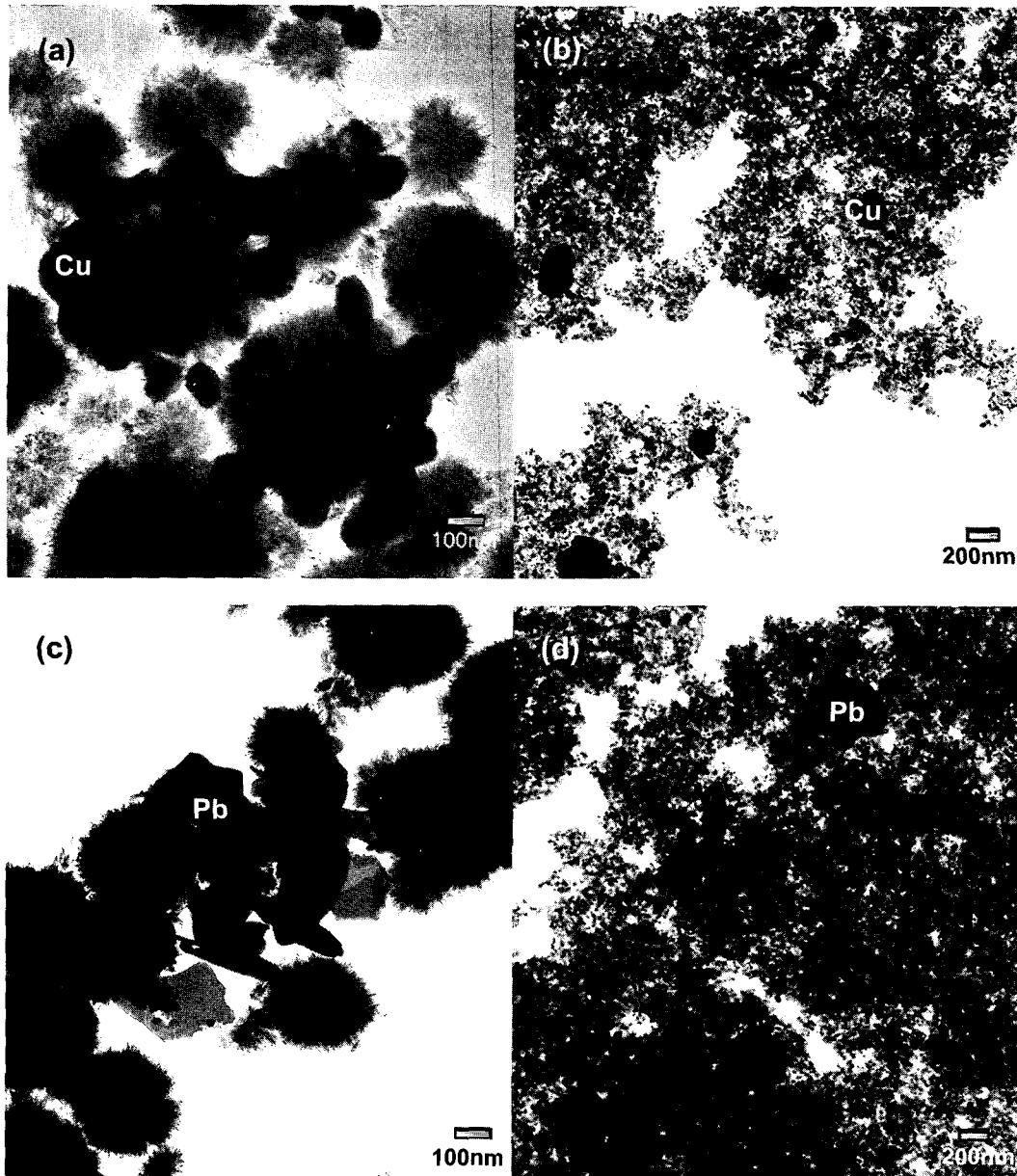


Fig. 10. TEM photographs of Cu/TiO<sub>2</sub> and Pb/TiO<sub>2</sub> composites after the photocatalytic reaction in aqueous Cu- and Pb-EDTA solutions containing 300 wppm and 500 wppm of Cu and Pb ions, respectively. (a) & (c) were from the HPPLTed TiO<sub>2</sub> powder and (b) & (d) were from P-25 TiO<sub>2</sub> powder.

적인 성질에 크게 좌우되는 것으로 생각된다.

#### 참고 문헌

1. Dingwang Chen, Ajay K. Ray, *Appl. Catal. B*, **23**, 143 (1999).
2. Andrew Mills, Phillip Sawunyma, *J. Photochem. Photobiol. A*, **84**, 305 (1994).
3. Istvan Ilisz, Zsuzsanna Laszlo, Andras Dombi, *Appl. Catal. A*, **180**, 25 (1999).
4. Xiaojing Li, Jerry W. Cubbage, William S. Jenks, *J. Org. Chem.*, **64**, 8509 (1999).
5. Xiaojing Li, Jerry W. Cubbage, William S. Jenks, *J. Org. Chem.*, **64**, 8525 (1999).
6. G.A. Somorjai, *Chemistry in two dimensions: Surface* (Cornell University Press, Ithaca, U.S.A., 1981). p 551
7. S.J. Kim, S.D. Park, C.K. Rhee, W.W. Kim and S. Park, *Scri. Mat.*, **44**, 1229 (2001).
8. S.J. Kim, S.D. Park, C.J. Jeon, Y.H. Cho, C.K. Rhee, W. W Kim and E.G. Lee, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **22** (1/2), 63 (2001).
9. S.J. Kim, S.D. Park, Y.H. Jeong and S. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (4), 927 (1999).
10. S.J. Kim, S.D. Park, K.H. Kim, Y.H. Jeong and I.H. Kuk, United States Patent No. 6001326 (1999).



11. S.D. Park, Y.H. Cho, W.W. Kim and S.J. Kim, *J. Solid State Chem.*, **146**, 230 (1999).
12. D.-S. Seo, J.-K. Lee and H. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(7), 700 (2000).
13. T. Sugimoto, K. Sakata and A. Muramatsu, *J. Colloids & Interface Sci.*, **159**, 372 (1993).
14. M. Galal, W.J. Moberly Chan and L.C. De Jonghe, *J. Mater. Sci.*, **32**, 6001 (1997).
15. J.A. Ayres, *Decontamination of Nuclear Reactors and Equipment*, (Ronald Press: New York, 1970), p.6.
16. L. Loy and E.E. Wolf, *Solar Energy*, **34**(6), 455 (1985).
17. M.Z. Hoffmann, D.R. Prasad, G. Jones II and V. Malba, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6360 (1983).