

## TiO<sub>2</sub>가 담지된 활성탄을 이용한 Methylene Blue의 광분해

이태준 · 조경태 · 이종대<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 화학공학과  
(2006년 1월 20일 접수 ; 2006년 6월 2일 채택)

### Photocatalytic Degradation of Methylene Blue using TiO<sub>2</sub> Supported on Activated Carbon

Tae-Jun Lee · Kyong-Tae Cho · Jong-Dae Lee<sup>†</sup>

*Dept. of Chemical Engineering, Chungbuk National University Cheongju 361-763, Korea  
(Received January 20, 2006 ; Accepted June 2, 2006)*

**Abstract** : The photocatalytic degradation of methylene blue(MB) was investigated using TiO<sub>2</sub> as photocatalyst and UV radiation. TiO<sub>2</sub> supported with activated carbon(AC) was prepared by SOL-GEL method and depended on several parameters such as the mass ratio of TiO<sub>2</sub>/AC, pH and experimental time. The presence of the anatase and rutile crystal phase was determined by XRD analyses of the prepared TiO<sub>2</sub>. The degradation of MB with TiO<sub>2</sub>/AC was about 20% higher than that of AC alone. A variation of photodegradation was negligible under UV radiation conditions ( ≥ 40W). It was experimentally showed that the photodegradation rate was increased with increasing the amount of photocatalyst. The optimal catalyst was prepared by impregnation of 5wt%-TiO<sub>2</sub> with AC and was calcined at 300°C, and showed about 99% removal efficiency for 3hrs.

Keywords : TiO<sub>2</sub>, methylene blue, UV radiation, photocatalytic degradation.

## 1. 서 론

산업의 발전에 따라 자연의 자정작용의 범위를 넘어서는 유해 물질 및 난분해성 물질 등이 폐수 속으로 유입되어 방류 되는 경우가 자주 발생되고 있다. 이에 따라 법적규제가 강화되고 있으며, 오염물질을 제거하기 위한 다양한 물

리, 화학적인 처리 방법들이 개발되고 있다. 그 중에서 인체 무해성, 유기화합물의 분해 특성 및 유해 부산물이 생성되지 않고 우수한 에너지 효율성을 갖는 광촉매를 이용한 산화기술에 대한 연구가 상당 부분을 차지하고 있다. 이러한 광촉매 물질로는 가격이 저렴하고, 내마모성이 우수하며, 화학적으로 안정한 이산화티타늄이 주로 사용된다[1-3]. 광촉매 연구는 단순히 TiO<sub>2</sub> 분말을 현탁액 상태로 만든 후 오염물질

<sup>†</sup>주저자 (e-mail : jdlee@chungbuk.ac.kr)

에 투입하거나[4,5],  $TiO_2$ -SOL을 반응기의 표면에 얇은 막으로 도포하여 자외선을 조사하여 유기물을 분해하는 방법[6-8], 그리고 다공성의 흡착체에 광촉매를 부착하여 흡착 및 광분해 능력에 의한 효율을 증가시키는 것들이 대부분이었다[9]. 이는 유기물이 광촉매에 의해 산화, 분해되는 기본적인 현상에 대한 연구와 반응속도 및 메카니즘에 대한 연구에는 적합할 수 있다. 그러나  $TiO_2$  분말을 현탁액 상태로 투입하는 경우 높은 효율은 나타나지만 이산화티탄의 직경이 약  $0.1\mu m$ 이하로 매우 작아서 분리 및 회수가 어렵기 때문에 상업화에 필요한 연속식 운전에는 부적합하며, 광촉매 시스템을 대용량화 하는데 어려움이 있다. 또한 유기물을 효과적으로 제거하기 위해 흡착제와 광촉매를 단순 혼합하여, 그 처리능력을 증가시키려고 하였지만, 상업화 하는데 있어서는 광촉매의 분리에 한계를 보여 주고 있다. 또한 반응기의 표면에  $TiO_2$ -SOL을 도포하는 경우 비표면적의 감소로 반응성이 낮아져 상업화 하는데 어려움이 있다 [10].

이러한 문제점들을 극복하기 위하여 광촉매를 일정 크기 이상의 다공성 담지체에 고정함으로써 광촉매의 효율성을 증가시키는 방법들이 다양하게 연구되어 왔다[11-15]. 본 연구에서는 광촉매를 제조하고 고정화하여, 기존의 흡착에 의한 분리 기술과 광촉매에 의한 오염 물질의 분해 기술을 결합하여 유해물질 제거 특성을 최대화시킬 수 있는 연구를 하였다. 환경오염물질로는 염색공정에서 발생하는 MB를 선택하였고, 광촉매는 광활성이 높은 것으로 알려진 아나타제 결정상의 이산화티탄을 제조하여 사용하였다. 고정화 담체로는 비표면적이 크고, 오염물질의 흡착 능력이 뛰어난 활성탄을 사용하여,  $TiO_2$ 를 점착하는 실험을 진행 하였으며, 실험 조건에 따른 MB의 제거 특성 등을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 광촉매의 제조 및 고정화

실험에 사용된 광촉매( $TiO_2$ )는 SOL-GEL법을 이용하여 제조한 후, 활성탄에 담지하여 실험하였다. 광촉매의 제조 방법은  $HNO_3$  용액에 titanium isopropoxide(TTIP, Junsei, 98%)을

첨가하고 2시간 동안 교반하여  $TiO_2$  현탁액을 제조하였다. 이미 제조한  $TiO_2$  현탁액에 활성탄(입상, 비표면적 :  $1400cm^2/g$ )을 투입하여, 담지 시간에 따라 광촉매를 담지한 후 원심분리 및 세척을 반복하였다. 광촉매가 담지된 활성탄은 전기로를 이용해  $300^\circ C$ 에서 1시간 동안 소성하였다.

활성탄과  $TiO_2$ 의 무게비, 담지 시간, 담지 온도 등에 변화를 주고 광촉매를 활성탄에 고정화 시켰으며, 이에 따른 고정화 형태 및 광분해율을 살펴보았다. 제조된 광촉매의 특성은 XRD(X-Ray Diffractometer, SCIENTAG DMS 2000)에 의해 확인을 하였으며, 표면 특성은 SEM(scanning electron microscope, LEO-1530FE)을 이용하여 확인하였다. 또한 활성탄에 담지된 광촉매의 양을 확인하기 위하여 열분석기(Thermogravimetric Analysis, TA4100)를 사용하였다.

### 2.2. 광촉매를 이용한 MB의 분해 특성

활성탄에 담지된 광촉매의 특성을 조사하기 위하여 수용액 상에서의 광활성을 측정하였다. 실험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같은 회분식 반응조를 이용하였다. 광원으로는 광분해 효율이 가장 잘 나타나는 것으로 알려진 UV-C lamp (Black Light)를 20~100W로 변화시키면서 조사하였다. MB의 분해율은 UV-spectrophotometer(Shimadzu, model No. UV-1601)을 사용하여 측정하였으며, 시료로 사용된 MB는 증류수와 혼합하여 10ppm, 50ppm, 100ppm의 농도로 제조하여 제거 특성을 조사하였다.

실험은 여러 조건에서 제조된 활성탄에 담지된 광촉매를 일정 농도의 MB 용액 250mL에 투입한 후 자외선을 조사하면서 시간의 변화에 따른 MB의 농도 변화로 광촉매의 활성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 고정화 광촉매의 특성 분석

본 연구에서 SOL-GEL법으로 제조된 활성탄에 담지된 광촉매( $TiO_2/AC$ )의 특성을 XRD를 이용하여 조사하였다. 광촉매로 사용되는 아나타제 형과 루틸 형 중에 우수한 광촉매로서 활성을 보이는 것은 아나타제 형인 것으로 보고

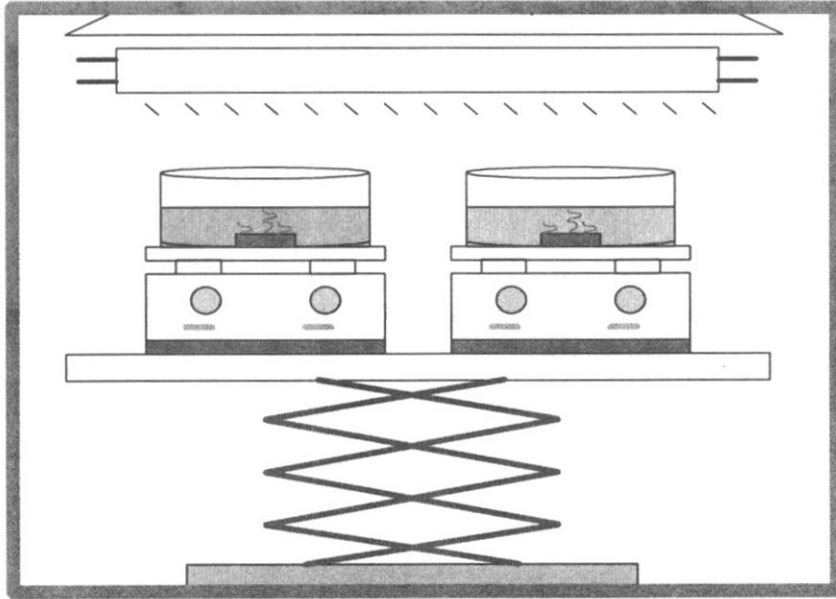


Fig. 1. Experimental apparatus for photocatalytic degradation.

되고 있으며, 아나타제와 루틸 형의 결정상 구조가 적당한 비율로 섞여 있을 때 광활성이 가장 뛰어나다고 알려졌다[16]. Fig. 2는 활성탄에 담지된 TiO<sub>2</sub>의 결정상 구조를 조사하기 위하여 TiO<sub>2</sub>-SOL을 24시간 건조한 후, 300°C에서 소성한 후 TiO<sub>2</sub> 분말을 XRD를 통해 분석한 결과로 결정상 구조는 주로 아나타제(A) 구조를 갖고 루틸(R) 형 결정상이 혼재된 광촉매임을 확인할 수 있었다.

고, 광촉매가 담지된 활성탄의 표면 특성을 SEM과 XRD를 이용하여 확인하였다. 표면분석 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 TiO<sub>2</sub>입자가 활성탄 표면에 미세한 크기로 균일하게 분포되어 부착된 것을 알 수 있었다. Fig. 3은 1M-HNO<sub>3</sub> 용액과 TTIP의 부피비를 3:1로 혼합하고, 활성탄을 5g 담지시켰을 경우 SEM 측정결과이다.

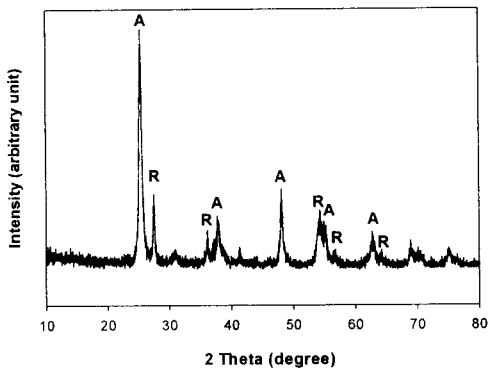


Fig. 2. XRD pattern of prepared TiO<sub>2</sub>.

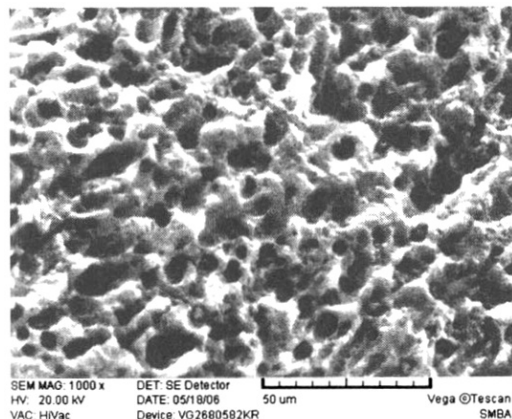


Fig. 3. SEM image of TiO<sub>2</sub>/AC.

SOL-GEL법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub> 광촉매 분산용액에 활성탄을 투입하여, TiO<sub>2</sub>를 담지시키

담지 조건의 변화에 따라 활성탄에 대한 TiO<sub>2</sub>의 담지 정도를 TGA를 이용하여 확인하여 보았다. TiO<sub>2</sub>의 담지량은 진술한 질산과 TTIP 용액에 활성탄의 무게를 5g으로 고정 한 후 담지시간과 온도를 변화시키면서 측정하였는데, 활성탄에 대한 TiO<sub>2</sub>의 담지량 변화는 Table 1에서와 같이 담지 시간이 증가함에 따라 활성탄에 담지된 TiO<sub>2</sub>의 양이 증가함을 알 수 있었다. 또한 같은 조건에서 담지 온도를 20℃에서 60℃로 상승할 경우 담지량이 증가함을 알 수 있다. 따라서 활성탄과 TiO<sub>2</sub>의 무게비가 같은 조건에서 담지시키는 온도를 높이고 시간을 증가시키면 TiO<sub>2</sub>의 담지량도 증가함을 확인할 수 있었다.

Table 1. Changes of the Loaded TiO<sub>2</sub> Contents with Time and Temperature

Sample	Time	Temperature	TiO <sub>2</sub> content (wt%)
1	1hr	20℃	4.04%
2	2hrs	20℃	5.24%
3	4hrs	20℃	8.87%
4	1hr	60℃	5.65%

3.2. 실험 조건에 따른 효율

SOL-GEL법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub>-powder가 실제로 광분해 특성을 갖고 있는지를 확인하기 위하여 MB를 대상으로 분해 특성을 확인하여 보았다. 실험은 MB 용액 100mL를 제조한 후 이미 제조한 TiO<sub>2</sub> 1g을 투입하였으며, 광원으로는 UV-C를 사용하여 진행하였다. Fig. 4에서와 같이 자외선의 조사시간이 180분 정도 경과했을 때 MB의 분해 효율이 약 80% 정도에 이르는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 본 연구에서 SOL-GEL법을 이용하여 제조한 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 MB를 분해하는데 광촉매에 의한 제거 효과가 있음을 알 수 있었다.

이미 제조한 TiO<sub>2</sub>-SOL에 유기물의 제거 효율을 극대화하기 위하여 수처리용 흡착제인 활성탄을 투입하여 광촉매가 담지된 활성탄을 제조하였으며, 이를 이용하여 MB의 분해율을 확인하여 보았다. 우선 활성탄과 TiO<sub>2</sub>의 담지 비율에 따라 자외선을 조사하면서 MB의 분해 실험을 진행하였다. 먼저 1M-HNO<sub>3</sub> 용액 55.5mL

에 TTIP를 부피비로 3:1로 넣고, 혼합 후 활성탄을 2.1g, 5.0g, 11.7g을 투입하여 TiO<sub>2</sub>를 담지시켜 활성탄을 제조하였으며, 이를 200ppm의 MB용액 250mL에 각 0.1g씩 넣은 후 자외선을 조사하였다. 실험 결과 Fig. 5에서와 같이 투입된 활성탄의 양이 작을수록 담지된 활성탄의 양이 증가하였고, 광분해능이 좋은 경향이 나타났으며, 투입된 활성탄이 5g 이상 일 때 광분해 효과가 비슷한 경향으로 나타났다. 따라서 다음 실험은 1M-HNO<sub>3</sub>와 TTIP 용액을 3:1의 부피비로 만들고, 5g의 활성탄을 투입하여 광촉매를 제조하고 광분해 특성을 살펴보았다.

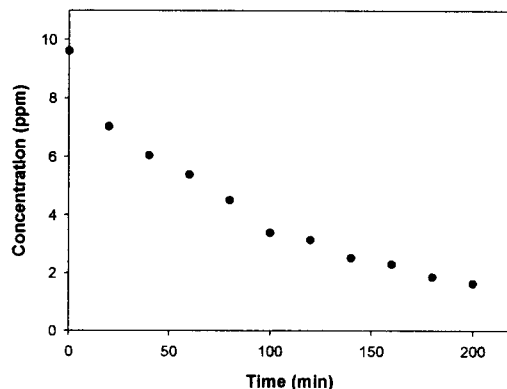


Fig. 4. Photocatalytic decomposition of MB by TiO<sub>2</sub> powder.

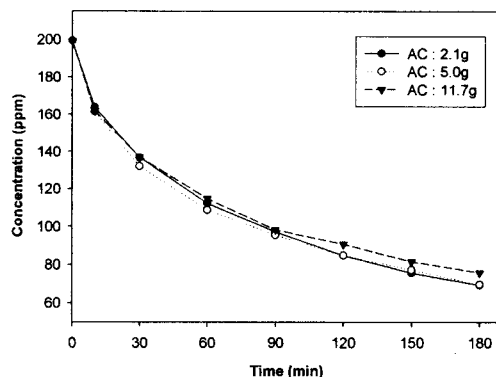


Fig. 5. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/AC.

활성탄과 담지되는 TiO<sub>2</sub> 담지 조건에 따라 변화하는 광촉매의 담지량을 TGA로 확인하여, 그에 따른 MB의 분해정도를 측정하여 보았다. 광촉매가 많이 담지 될수록 분해 효과가 클 것으로 예상했지만 Fig. 6에서와 같이 오히려 담

지량이 적었던 시료에서 분해 효과가 좋았다. 이는 광촉매가 활성탄 표면에 너무 많이 담지되어 활성탄의 기공을 막아 흡착하는데 장애가 되어 역효과를 나타낸 것으로 보여진다. Fig. 6에서 180분 경과 후 모두 95% 이상의 분해율을 보여 주었다.

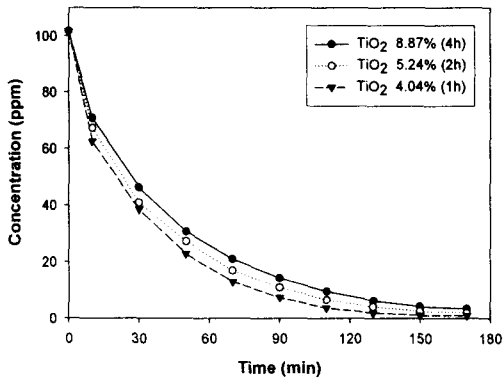


Fig. 6. Photocatalytic activity as a function of impregnated titania loading.

광촉매가 담지된 활성탄에 자외선의 강도에 따라 MB의 분해율의 변화를 확인하기 위해 담지시간이 2시간인 활성탄을 가지고 실험을 진행하였다. 그 결과 Fig. 7에서와 같이 자외선의 강도가 증가할수록 MB의 분해 효율이 증가함을 알 수 있었으나, 자외선의 강도가 40W 이상에서는 큰 차이를 나타내지 않음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 40W의 자외선이 에너지 측면을 고려할 경우 최적임을 알 수 있다.

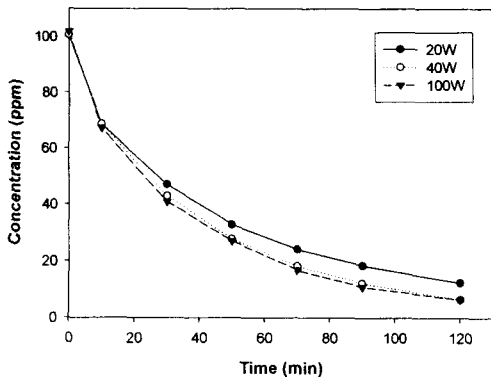


Fig. 7. Effects of UV irradiation on MB decomposition.

본 연구에서 제조된 광촉매가 담지된 활성탄이 담지되지 않은 활성탄과 비교하여 수용액 내에서 MB를 제거하는데 어느 정도인지를 살펴본다. Fig. 8에서와 같이 아무것도 넣지 않고 MB에 자외선만 조사한 경우 MB의 농도가 변화하지 않았다. 일반 활성탄과 광촉매 담지 활성탄을 비교하면 160분 경과 후 약 20% 정도의 광촉매가 담지된 활성탄이 MB를 제거하는데 있어 효과가 더 잘 나타났다. 이는 일반 활성탄의 경우 흡착에 의해서만 MB가 제거되지만, 광촉매 담지 활성탄의 경우 활성탄에 의한 흡착과 동시에 흡착된 MB가 광촉매에 의해 광분해 되는 것을 보여주고 있다.

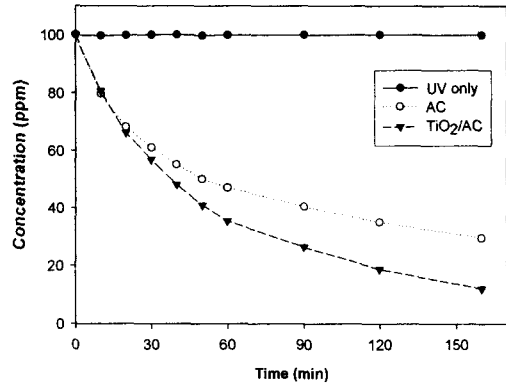


Fig. 8. Photocatalytic decompositions by AC and TiO<sub>2</sub>/AC.

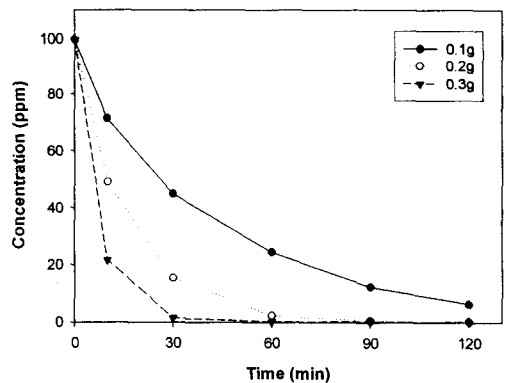


Fig. 9. Effects of TiO<sub>2</sub>/AC amount on MB decomposition.

광촉매가 담지된 활성탄의 양과 제거하고자 하는 MB의 양을 각각 변화시면서 MB의 제거

특성을 확인하여 보았다. Fig. 9에서와 같이 농도를 100ppm으로 고정하고 시료(1)의 양을 각각 0.1g, 0.2g으로 변화시켰을 때 광촉매의 주입양이 많을수록 빠른 시간 내에 MB가 제거됨을 알 수 있었다. 반대로 광촉매가 담지된 활성탄의 양을 0.1g으로 고정하고 MB의 농도를 변화시켜 제거 특성을 확인하여 보았다. Fig. 10에서는 Fig. 9의 결과와 같이 광촉매가 담지된 활성탄 대비 MB의 양이 작을수록 이를 제거하는데 걸리는 시간이 감소되었다.

광촉매의 MB 제거 특성은 Fig. 10에서와 같이 200ppm 농도를 기준으로 광촉매 g당 1,250ppm정도가 제거됨을 알 수 있었다.

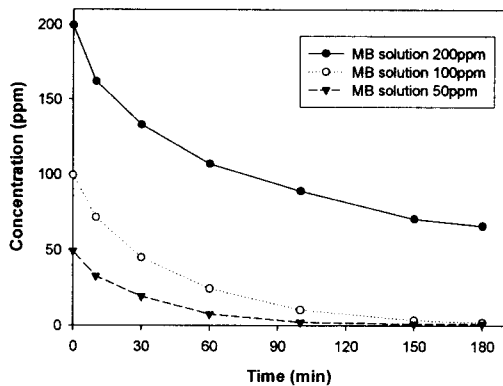


Fig. 10. Effects of MB concentration on photodegradation.

#### 4. 결론

광촉매가 담지된 활성탄을 이용하여 수용액 내에서 MB의 광분해 특성 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SOL-GEL법으로 제조된 광촉매는 주로 아나타제 결정상 형태로 존재하고 일부 루틸 결정상 형태도 존재함을 확인하였고, 담지시 온도와 시간이 활성탄내 광촉매의 담지량을 결정하는데 중요한 요소임을 알 수 있었다.
2. TiO<sub>2</sub>가 담지된 활성탄의 광분해 특성은 담지된 광촉매 효과와 활성탄의 흡착특성과 상호보완적 관계가 있는 것으로 나타났으며 조사된 자외선 램프가 40W 이상에서 큰 차이가 없는 것으로 생각된다.

3. MB의 제거 특성은 일반 활성탄보다 약 20% 이상 우수함을 알 수 있었고, 투입된 광촉매의 양이 증가할수록 MB의 농도가 낮을수록 제거특성은 효율적이다.

#### 감사의 글

이 논문은 2005학년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음 (This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2005)

#### 참고문헌

1. J.-M. Herrmann and C. Guillard, Photocatalytic Degradation of Pesticides in Agricultural Used Waters, C.R. Acad. Sci. (Paris), 3(23), 417 (2000).
2. H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J.-M. Herrmann, Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in Water by UV-irradiated Titania, Appl. Catal. B: Environ., 39, 75 (2002).
3. X. Z. Li and Y. G. Zhao, Advanced Treatment of Dyeing Wastewater for Reuse, Water Sci. Technol., 39(10), 249 (1999).
4. B. E. Butters and A. L. Powell, Method and System for Photocatalytic Decontamination, U.S. Patent 5,462,674 (1995).
5. S. Malato, J. Blanco, C. Richter, D. Curco and J. Gimenez, Low-concentrating CPC Collectors for Photocatalytic Water Detoxification: Comparison with a Medium Concentrating Solar Collector, Water Sci. Technol., 35(4), 157 (1997).
6. G.-M. Anuncia, M. J. Oliver, H. Dalibor and S. Carlos, Enhanced Photocatalytic

- Oxidation of Organics Using a Porous Titanium Dioxide Membrane, U. S. Patent, 6,117,337 (2000).
7. L. P. Roverto, L. G. Jose, A. B. Miguel and E. C. Alberto, The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports *Catal. Today*, 62, 175 (2000).
  8. T. Ataushi, Z. Lianfeng, K. Tatsuo and S. Noriaki, Degradation of Phenol in Aqueous Solution by TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Coated Rotating-drum Reactor, *J. Chem. Eng. of Japan*, 33(1), 188 (2000).
  9. D. D. Dionysios, B. Ganesh, T. S. Makram, D. K. Amid, B. Isabelle and L. Jeanmichel, Rotating Disk Photocatalytic Reactor : Development, Charaterization and Evaluation for the Destruction of Organic Pollutants in Water, *Water Res.*, 34, 2927 (2000).
  10. D. W. Chen and A. K. Ray, Photocatalytic Kinetics of Phenol and Its Derivatives over UV Irradiated TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B: Environ.*, 23, 143 (1999).
  11. M. Toyoda, Y. Nanbu, T. Kito, M. Hirano and M. Inagaki, Preparation and Performance of Anatase-Loaded Porous Carbons for Water Purification, Desalination, 159, 273 (2003).
  12. N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto and H. Yoneyama, Influence of Carbon Black as an Adsorbent Ised in TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Films on Photodegradation Behaviors of Propyzamide, *J. of Catalysis*, 177, 240 (1998).
  13. T. Torimoto, Y. Okawa, N. Takeda and H. Yoneyama, Effect of Activated Carbon Content in TiO<sub>2</sub>-loaded Activated Carbon on Photodegradation Behaviors of Dichloromethane, *J. of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 103, 153 (1997).
  14. H. El-Sheikh, P. Newman, H. Al-Daffae and S. Phull, Deposition of Anatase on the Surface of Activated Carbon, *Surface & Coatings Technology*, 187, 284 (2004).
  15. M. C. Lu, J. N. Chen and K. T. Chang, Effect of Adsorbents Coated with Titanium Dioxide on the Photocatalytic Degradation of Propoxur, *Chemosphere*, 38, 617 (1999).
  16. R. R. Bacsa and J. Kiwi, Effect of Rutile Phase on the Photocatalytic Properties of Nanocrystalline Titania during the Degradation of P-coumaric Acid, *Appl. Catal. B: Environ.*, 16, 19 (1998).