

TiO₂ 광촉매를 이용한 Reactive Orange의 광분해 특성에 관한 연구

박기민, 이승재, 황대웅, 김성수, 김태영*, 김승재, 조성용
 전남대학교 환경공학과
 (tykim001@chonnam.ac.kr*)

A study on the degradation characteristic of reactive orange using TiO₂ photocatalyst

Ki Min Park, Seung Jae Lee, Dae Woong Hwang, Seong Su Kim,
 Tae Young Kim*, Seung Jai Kim, Sung Yong Cho
 Department of Environmental Engineering, Chonnam National University
 (tykim001@chonnam.ac.kr*)

1. 서론

이산화티탄 (TiO₂) 광촉매는 우수한 광화학적 안전성, 효과적인 전하분리, 높은 산화·환원력, 상업적 적용성을 갖기 때문에 가장 유망한 광촉매 소재로 알려지고 있다.¹⁾ 이러한 특성 때문에 TiO₂ 광촉매는 건축물, 자동차, 의료, 농업, 전자, 전기, 환경분야 등과 같은 여러 분야에서 사용되고 있으며, 최근 재료 및 용도의 개발이 활발히 진행되고 있는 실정이다.²⁾ 광촉매는 1972년 일본의 후지시마 혼다에 의하여 광촉매 이론이 정립되면서 80년대에 들어 일본의 많은 회사들이 광촉매를 응용한 상품개발에 노력을 기울였고,³⁾ 우리나라의 경우 90년도 초반부터 연구를 시작하기 시작하였다. TiO₂은 광이 조사되면 전기가 통하게 되는 반도체이며, 광(light, $\lambda < 390 \text{ nm}$) 여기를 받아서 촉매작용을 하는데 강력한 산화력을 가지는 OH 라디칼을 생성하는 단계는 hole(h⁺)/electron(e⁻)쌍의 생성을 유발시키는 단계로부터 시작된다. 생성된 정공이 물 분자와 수산화 이온과 결합하여 Hydroxyl Radicals (OH·)을 형성하게 되며, 촉매표면에서 산소나 전자수용체 (e.g. H₂O₂, Na₂S₂O₈)는 감소한다. 전도대에 있는 전자는 산소분자와 결합하여 superoxide 이온 (O₂·⁻)을 형성 한다. 형성된 superoxide 이온은 물 분자와 결합하여 Hydroxyl Radicals과 OH⁻ 그리고 O₂를 형성한다. 흡수된 유기물은 또한 촉매표면에서 직접 산화 되거나 OH·에 의해 산화 되며, h⁺/e⁻쌍의 재결합과 CB Electrons에 의한 흡수된 OH·의 환원은 이 방법의 낮은 quantum efficiency의 원인이 된다.^{4,5)} 본 연구에서는 titanium(IV) isopropoxide(TTIP)를 이용하여 TiO₂ 나노입자를 제조하여, reactive orange (R.O)를 광분해 해봄으로서 제조된 광촉매의 간접적 효율평가를 통한 자료를 확보하여 향후 광촉매 응용분야에 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용된 광촉매의 원료(TTIP, titanium(IV) isopropoxide)는 일본 Junsei chemical사의 특급시약을 사용하였으며, 에탄올은 Merck사의 99.9%를 사용하였다. 그림 1에 에탄올 용액에 TTIP용액과 HCl수용액 (0.5%V/V)을 혼합하는 과정으로 광촉매의 입자제조 공정을 도시하였다. 제조된 광촉매는 FE-SEM(Hitachi, S-4700, Japan), EDX(Hitachi, Ex-200, Japan), XRD (Rigaku, DNAX/1200)을 사용하여 입자의 크기 및

결정구조를 분석하였다. 시료로 사용된 R.O는 분자량이 617.54g, dye content 50%, (Aldrich chemical Co)을 사용하였다. 광원으로는 (주)한성자외선에서 주문한 UV-A 램프를 사용하였으며, 표 1에 사용된 UV-lamp의 제원에 대해 나타내었다. 실험 장치는 그림 2에 나타낸 바와 같이 반응조, 자외선램프, 자외선램프 고정대, 순환항온조, 등으로 구성되었으며, 반응조는 용량 2ℓ로 pyrex 재질의 유리반응기를 사용하였다. 제조된 TiO₂ 광촉매 분말을 0.5g, 1g, 1.5g로 각각 취해 1.5ℓ의 R.O용액 (약 65ppm)에 투여한 후 UV-A 램프를 0분부터 5시간동안 연속 조사하면서 1시간단위로 시료를 채취하여 시료의 분해정도를 UV spectrophotometer (Shimadzu, Model UV-1602)로 측정하였다. 실험 변수로는 온도와 pH를 변화시키면서 진행하였다.

3. 결과 및 토론

그림 3은 제조된 광촉매와 현재 상업용으로 많이 사용되고 있는 Dagussa p-25 광촉매의 FE-SEM사진을 보여주고 있다. 분석결과 p-25 광촉매는 평균입자 크기가 약 20~26nm의 크기를 보였고, 제조된 광촉매는 약 15~24nm의 크기를 보임으로서 제조된 광촉매의 입자크기가 p-25와 비슷함을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서 제조된 광촉매의 EDX분석결과(그림 4) 순수하게 Ti와 O로 이루어져 있음을 알 수 있었다. Ti와 O의 비율은 p-25에서 약 1:2 비율로 나타났으며, 제조된 광촉매는 약 1:2.8의 비율로 존재함을 알 수 있었다. XRD 분석결과(그림 5)는 p-25와 제조된 광촉매 모두 Anatase와 Rutile 구조가 존재하였으나, 제조된 광촉매에서 Rutile 구조가 조금 낮게 나타났다. 그림 6은 실험 조건을 온도 25℃, pH 7로 고정한 후 광촉매량을 각각 0.5g, 1g, 1.5g 로 주입하여 광분해 효율을 측정한 결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 광촉매량이 증가할수록 R.O의 분해율도 증가하는 경향을 보이고 있으며, 5시간 경과후의 광분해 효율을 1g과 1.5g에서 비교하여 보면 p-25의 경우 약 90.3%와 91.9%로 나타났고, 제조된 광촉매는 각각 96.2%와 95.8%로 나타났다. 이러한 값은 광촉매와 UV의 접촉면적에 의한 것으로 너무 많은 광촉매 입자는 서로가 빛을 접하는 면적을 저해시켜 일어나는 것으로 사료된다. 그림 7은 광촉매 투여량을 1g으로 고정 후 pH 7 영역에서 온도를 15℃, 25℃, 35℃로 조정하여 광촉매의 온도에 의한 영향력을 실험한 결과를 나타낸 그림이다. 광촉매는 R.O를 광분해 함에 있어 온도에 의한 영향은 거의 받지 않는 것으로 나타났으며, 이러한 결과로 광촉매는 코팅된 매질이나 주변의 온도변화에 상관없이 사용가능함을 보여준 것이라 할 수 있다. 광촉매의 주입량을 1g으로 고정한 후 pH 변화에 따른 실험결과를 그림 8에 나타내었다. pH를 변화시켜 실험한 결과 산성영역에서 광촉매의 분해율이 중성이나 염기성 영역보다 좋은 것으로 조사되었다. 이러한 결과의 원인으로는 광분해 실험종료 후에 R.O 시료내에 있는 광촉매를 자연 침전 시켰을 때 산성영역에 있는 광촉매의 침전속도가 늦게 나타났는데, 이는 zeta potential에 의한 입자간에 서로 밀어내는 힘이 적용되어 응집력이 약해져서 중성이나 염기성 영역에서 보다 광촉매와 UV의 접촉 표면적이 더 크게 나타났을 것으로 사료된다.

4. 결론

Reactive Orange의 광분해반응에 대해 광촉매의 주입량, 온도, pH의 변화에 따른 실험을 수행하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

- 1) 광촉매의 주입량이 증가할수록 reactive orange의 분해율이 증가되는 경향을 나타냈다.
- 2) 광촉매의 효율은 외부의 온도에 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났고 염기성 영역보다 산성 영역에서 효율이 증가되는 경향을 보였다.

3) 제조된 광촉매는 Reactive Orange의 광분해에 있어 5시간정도의 조도유지시간이 필요하며 그때의 분해율은 약 96% 정도에 이르는 것으로 나타났다.

5. 참고문헌

(1) R. W. Matthews and S. R. McEvoy, J. Photochem. Photoviol. A: Chem., 66, 335(1992)
 (2) Fujishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T., TiO₂ Photocatalysis : Fundamentals and Applications, BKC Inc.(1999)
 (3) Fujishima, A., Hashimoto, K., Nature, 37, 238 (1972)
 (4) M. D. Driessen and V. H. Grassian, " Photooxidation of richloroethylene on Pt/TiO₂ ", J. Phys. Chem., B102, 1418-1423, (1998).
 (5) J.A. Byrne, B.R.Eggins, N.M.D. Brown, B. Mckinnery, M. Rouse, "Immobilization of TiO₂ powder for the treatment of polluted water", Appl. Catal. B Environ., 17, 25-36, (1998).

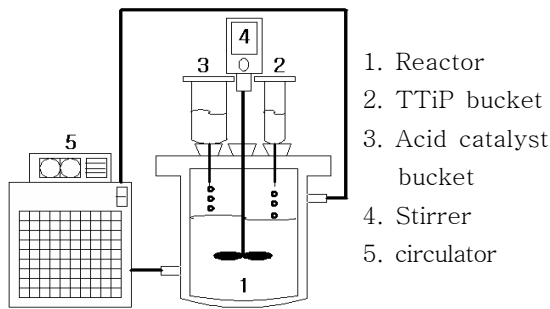


Figure 1. Schematic diagram of the TiO₂ photocatalytic manufacture reactor.

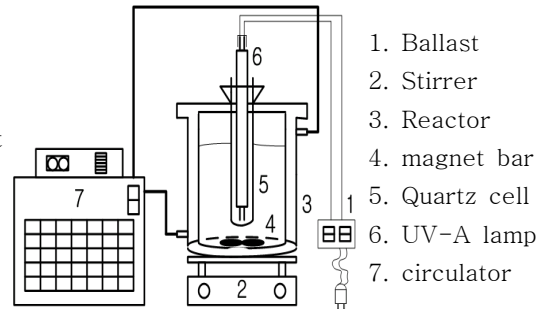


Figure 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Operating conditions of the UV-Lamp.

Type		Wattage (W)	Dimensions (mm)		Shape	Cap (B)	Lamp Current	Ultraviolet output	Average useful life (h)
			Length	Diameter					
A (BLB)	TLD (15W/08)	15	437.4	28	Straight	G13	0.34	3.1	4000

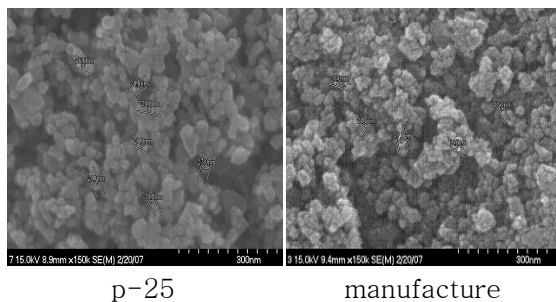


Figure 3. FE-SEM data of photocatalyst

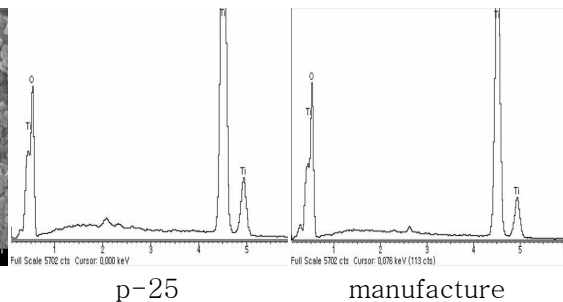


Figure 4. EDX data of photocatalyst

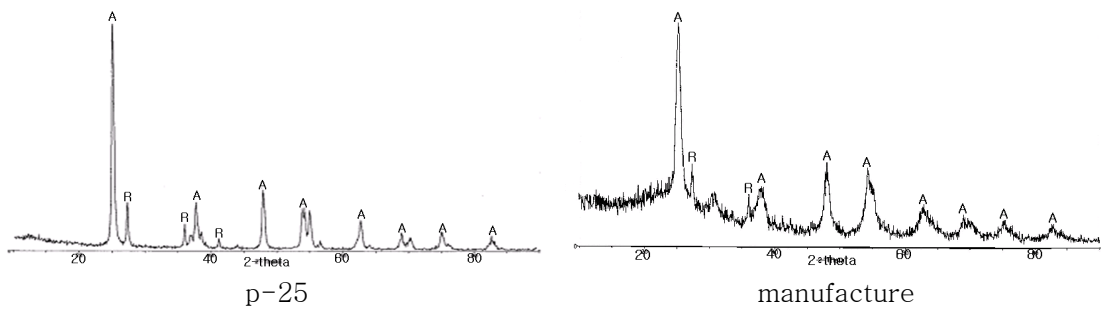


Figure 5. X-ray diffraction patterns of photocatalyst

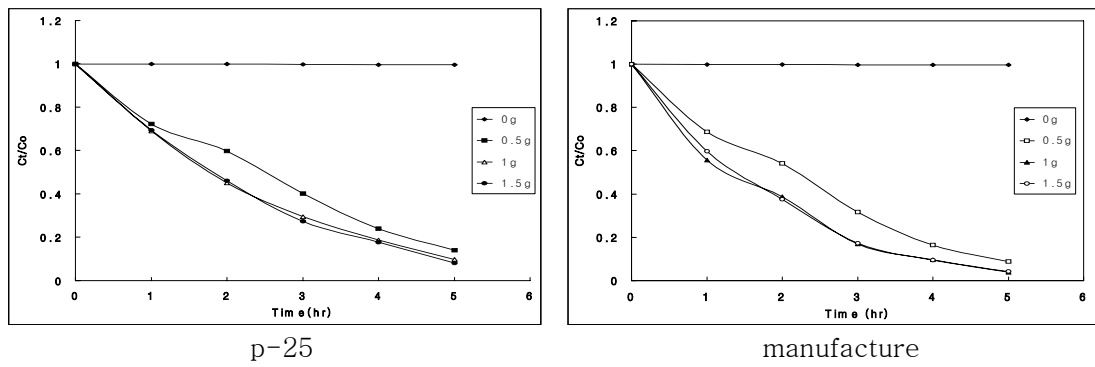


Fig. 6 Photocatalytic degradation of reactive orange at different gram

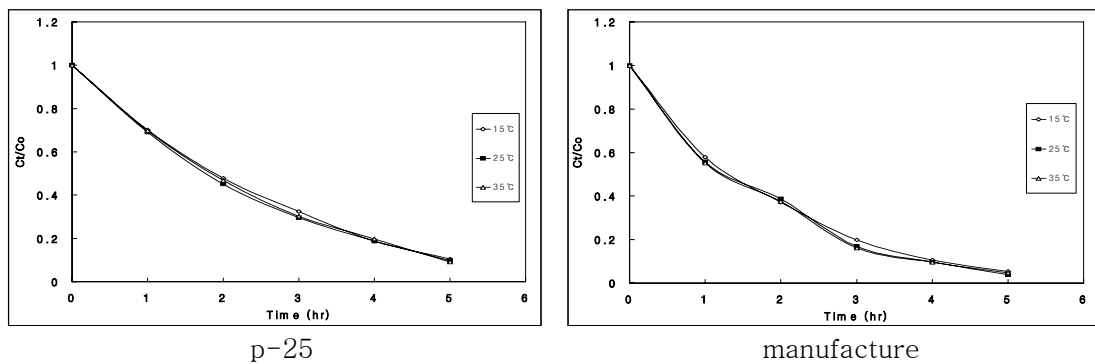


Fig. 7 Photocatalytic degradation of reactive orange at different Temperature

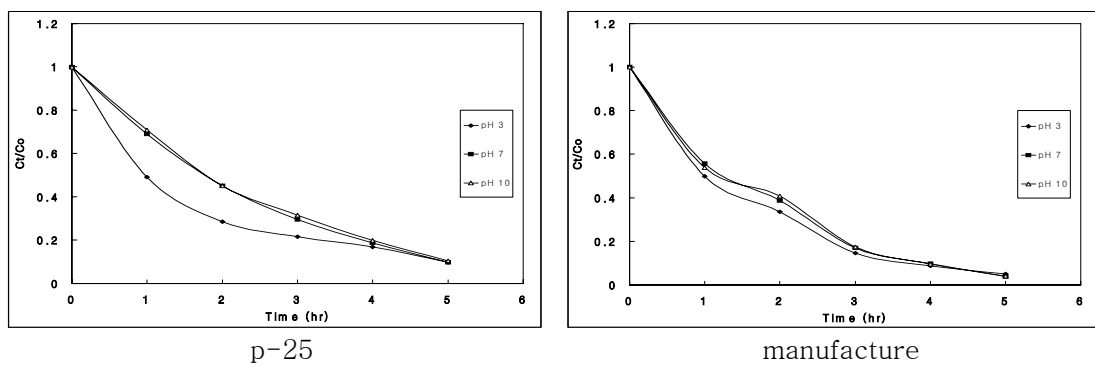


Fig. 8 Photocatalytic degradation of reactive orange at different pH.