

TiO₂ 광촉매 내 비양론적 산화물 존재의 4CP 분해율에 대한 영향

김광욱[†] · 이일희 · 김영준* · 이미혜** · 김광호*** · 신동우****

한국원자력연구소

305-600 대전시 유성구 덕진동 150

*한남대학교 화학공학과

306-798 대전시 대덕구 오정동 133

**기술신용보증기금

600-014 부산시 중구 중앙동 4가 17-7

***부산대학교 무기재료공학과

609-735 부산시 금정구 장전동 산 30

****(주)나노

660-882 진주시 사봉 11081-1

(2002년 12월 12일 접수, 2003년 2월 4일 채택)

Effect of the Non-Stoichiometry of Photocatalytic TiO₂ on 4CP Decomposition

Kwang-Wook Kim[†], Eil-Hee Lee, Young-Jun Kim*, Mi-Hye Lee**, Kwang-Ho Kim*** and Dong-Woo Shin****

Korea Atomic Energy Research Institute, 150, Dukjin-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133, Ojeong-dong, Daedeok-gu, Daejeon 306-798, Korea

**Busan Technology Appraisal Center, Korea Technology Credit Guarantee Fund, 17-7, Joongang-dong 4 ka, Joong-gu, Busan 660-014, Korea

***Department of Inorganic Materials Engineering, Busan National University, San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

****NANO Co. Ltd., 11081-1, Sabong, Jinju 660-882, Korea

(Received 12 December 2002; accepted 4 February 2003)

요 약

상업적으로 제조되는 3종류의 광촉매용 미립 TiO₂ 분말에 대하여, UV 조사 시 생성되는 OH radical의 상대적 양과 비화학 양론적 산화티탄(TiO_{x(0<x<2)})의 상관관계를 조사 하였다. 비화학 양론적 산화티탄의 상대적인 양은 SIMS 및 XPS에 의해서 분석이 시도되었고, TiO₂ 분산용액에서 순간적으로 발생하는 OH radical은 DMPO와 반응시켜 보다 안정적인 radical로 전이시킨 후 ESR Spectrometer를 이용하여 DMPO-OH의 ESR(Electron Spin Resonance)를 측정하였다. UV조사 시 발생되는 OH radical의 양은 이산화티탄 미립자 내 비화학 양론적 산화티탄(TiO_{x(0<x<2)})의 양, 즉 비양론율에 비례함을 확인하였다. 더불어 용액내의 이산화티탄 입자의 분산성이 차이가 나게 되면 동일한 분산조건하에서 입자의 총 표면적이 달라지게 되고, 이에 따라 생성되는 OH radical의 양이 달라지게 된다. 이런 이유로 4CP의 분해율은 용액 내 분산된 미립자의 총 표면적과 산화물의 화학적 비양론율에 의하여 동시에 영향 받음을 확인하였다.

Abstract – The relationship between the relative amount of OH radical and the degrees of non-stoichiometry TiO_{x(0<x<2)} was studied for the commercially available 3 photocatalytic TiO₂ powders. The presence and relative amounts of OH radical were confirmed by SIMS and XPS techniques relatively. The OH radical occurred instantaneously was reacted with the spin trapping agent, DMPO. This caused more stable radical prior to analyzing the Electron Spin Resonance (ERS) of DMPO-OH using EPR Spectrometer. Comparison the data of XPS for TiO_{x(0<x<2)} and ESR for DMPO-OH showed that the higher the degree of non-stoichiometry TiO₂, the more the OH radicals in the slurry. In addition, the dispersibility of the powder in the solution strongly affected the total surface area of particles and consequently the amount of OH radical, since the radical always occurred at the surface. Thus the decomposition of 4CP was influenced not only the degree of non-stoichiometry TiO_x but the total surface area of particles.

Key words: Photocatalyst, TiO₂, Non-Stoichiometry, OH Radical, Dispersibility, Nano

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nkwwkim@kaeri.re.kr

1. 서 론

광촉매 TiO_2 는 활성이 반 영구적이고, 태양광 이용 시 깨끗하며 저렴하게 활용될 수 있어 폐수처리 및 환경 기능성 소재로서 높은 잠재력을 가져 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다[1-10]. 지금까지 Degussa P-25를 비롯한 많은 종류의 TiO_2 가 전 세계적으로 상용화되어 있으며, 그 TiO_2 종류에 따라 응용 결과가 달라지게 된다. TiO_2 제조 과정의 차이는 입자 결정과 화학적 조성 및 TiO_2 의 구조에 영향을 주어 TiO_2 입자 크기, 응집체의 형상 그리고 물리 화학적 특성에 많은 변화를 주며, 또한 입자 내의 화학적 양론 조성을 바꿀게 하여 최종적으로 TiO_2 을 이용한 수용상의 용존 유기물의 분해 시 다양한 분해 특성 결과로 나타나게 된다. 수용에서 TiO_2 광촉매 반응에 영향을 미치는 변수로서는 광촉매의 종류, 광촉매의 사용량, pH, 용존 산소, 공존 물질, 보조 산화제 및 분해 대상 물질로 이들에 대한 연구는 비교적 많이 되어 있는 상태이나[8-10], 이들은 광촉매가 접하는 수용상의 환경적 요소에 따른 광촉매의 특성 변화에 관한 것으로 이들 결과로부터 광촉매 자체의 고유 특성을 정확히 평가하는 것은 어려우므로, TiO_2 시료의 재료적 특성을 직접 평가하는 것이 필요하다.

광촉매의 유기물 분해는 주로 광촉매 표면에 흡착된 OH와 정공의 작용으로부터 생성되는 OH radical의 산화작용에 의한 것으로 알려져 있다[10-16]. 따라서 광촉매의 유기물에 대한 반응성을 좋게 하기 위해서는 기본적으로 광촉매로부터 가능한 많은 OH radical을 발생시키는 것이 중요하다. TiO_2 광촉매의 화학적 양론 비 O/Ti가 2 이하에서는 촉매 내부에 결함구조를 가지는 것으로 알려져 있고, 이들 결함 구조는 TiO_2 광촉매 표면에 물의 화학 흡착과 흡착된 물의 H와 OH로 해리되는 속도에 영향을 주어 이로 인한 TiO_2 표면에 물로부터 OH의 화학 흡착속도를 증가시키는 것으로 발표되고 있다[12, 13, 16]. 따라서 TiO_2 광촉매 내의 화학적 비양론율(non-stoichiometry)의 측정은 TiO_2 광촉매의 고유 특성을 이해하는데 매우 중요한 정보를 줄 수 있지만, 지금까지 TiO_2 광촉매 내의 화학적 비양론율에 따른 수용에서 생성되는 OH radical의 영향에 대하여 실제로 측정된 자료는 거의 없는 상태이다.

따라서 본 연구에서는 몇 가지의 광촉매성 TiO_2 시료에 대하여 XPS, SIMS 등에 의하여 광촉매 내의 상대적 화학적 비양론율을 정량적 또는 정성적으로 비교 평가하였고, ESR spectrometer를 이용하여 UV 조사 하에서 이들 시료로부터 발생되는 OH radical의 상대적 양을 측정하여 광촉매 내의 화학적 비양론율, OH 발생량과 유기물 분해능의 상관성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 TiO_2 는 Degussa P-25와 (주)나노의 NT-20, NT-C의 세가지 시료를 전처리 없이 사용하였으며, TiO_2 slurry를 만들기 위하여 사용된 물은 2차 증류와 이온 교환수지(Mill-Q plus)를 거쳐 전도성이 $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 인 초 순수를 사용하였다. 광 반응을 위하여 사용된 UV lamp는 450 W Mercury vapor lamp(Hanovia Co.)를 사용했으며, 광원 중의 약 250 nm 이하의 단파장 UV를 차단하기 위한 cut-off 필터인 Vycor absorption sleeve를 사용하였다. 반응기는 UV 램프가 삽입되며 chiller ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$)로부터 냉각수가 순환될 수 있는 Quartz immersion well(Ace glass)과 이것이 삽입되는 500 ml Pyrex tube(Ace reaction vessel 7863)로 구성되어 있으며 총 1,000 ml 부피의 TiO_2 slurry(1.5 g/l)는 외부 reservoir로부터 펌프에 의해 반응기 내로 순환되었다. TiO_2 slurry는 TiO_2 시료와 용액을 처음 magnetic stirrer에 의해 교반과 초음파 교반을 하여 충분히 혼합한 후 이를 순환 반응기에 주입되도록 만들어졌다. 반응기 내에서 TiO_2 slurry가 광 반응기 하부로 침전되는 것을 방지하며 광 반응기 내에 균일하게 분산되게 하기 위하여 반응기 하부에 충분한 교반력

을 가지는 magnetic bar를 사용하였다.

유기물 분해 특성을 보기 위해서는 50 ppm의 4CP(4-chlorophenol)를 TiO_2 slurry를 용해시켜 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하여 용액 중의 TOC(Total Organic Carbon: Shimadzu TOC-5000A)를 측정 하였다. OH radical은 수명이 매우 짧고 반응성이 빠르므로, TiO_2 표면에서 순간적으로 발생되는 OH radical을 보다 안정적인 radical로 전이(adding)하게 하는 spin trapping agent인[17-19] DMPO(5,5'-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide)와 반응시킨 후, 이를 EPR(Electron Paramagnetic Resonance) spectrometer(Bruker EMX 10/12) 통해 DMPO-OH의 ESR(Electron Spin Resonance)를 측정하여 생성되는 OH radical의 상대적 양을 측정 하였다. DMPO와 OH의 adding은 일정한 부피의 20 mM DMPO를 담고 있는 주사기를 이용하여 UV가 조사되는 TiO_2 slurry를 순간적으로 채취하여 수행하고, 이를 바로 dry ice를 이용하여 quenching 시킨 후 ESR을 측정하였다. TiO_2 slurry 내의 분산된 입자의 실제 크기는 입도분석기(Particle size analyzer: Microtrac UPA-150)를 이용하여 분석되었고, TiO_2 시료 입자의 밀도(bulk density)는 Pycrometer(Micrometrics AccuPyc 1,330)를 사용하여 측정되었다.

TiO_2 시료의 재료적 특성인 결정구조를 보기 위하여 XRD를 사용했으며, 비화학적 양론율을 평가하기 위하여 O_2^+ 이온 빔에 의한 2차 이온 질량 분석기(SIMS)(Secondary Ion Mass Spectrometry: Camenca-ims 4f)와 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy: VG scientific ESCALB-200R)를 사용한 피크 분리 방법을 사용하였고, 시료의 주요 성분 분석은 EPMA(Electron probe microanalyzer: JEOL JXA 8,600 with EDX detector)에 의해 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

TiO_2 시료의 결정 구조를 보기 위한 XRD 분석 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. P-25는 TiO_2 의 anatase의 구조를 보이는 25.3° , 48.1° , 55.1° 에서 뚜렷한 피크를 보이면서 rutile 구조를 보이는 27.4° , 36.1° , 54.3° 에서 일부 피크를 보이는 것으로 보아 알려진 것처럼[20] rutile 구조를 일부 가지는 anatase-rutile 혼합 구조인 반면에, NT-C와 NT-20 시료의 결

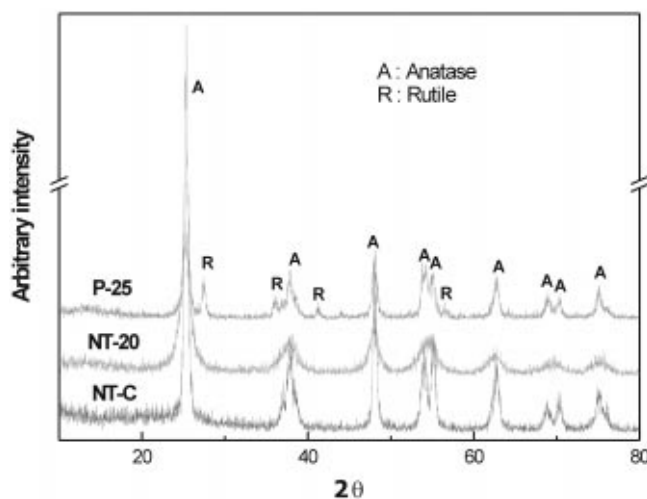


Fig. 1. XRD patterns of TiO_2 samples.

Table 1. Major elements and their relative atomic mole % of TiO_2 samples

Sample	Ti	Fe	S	Si
P-25	99.4	-	-	0.6
NT-C	99.39	-	0.42	0.19
NT-20	97.98	0.48	0.82	0.55

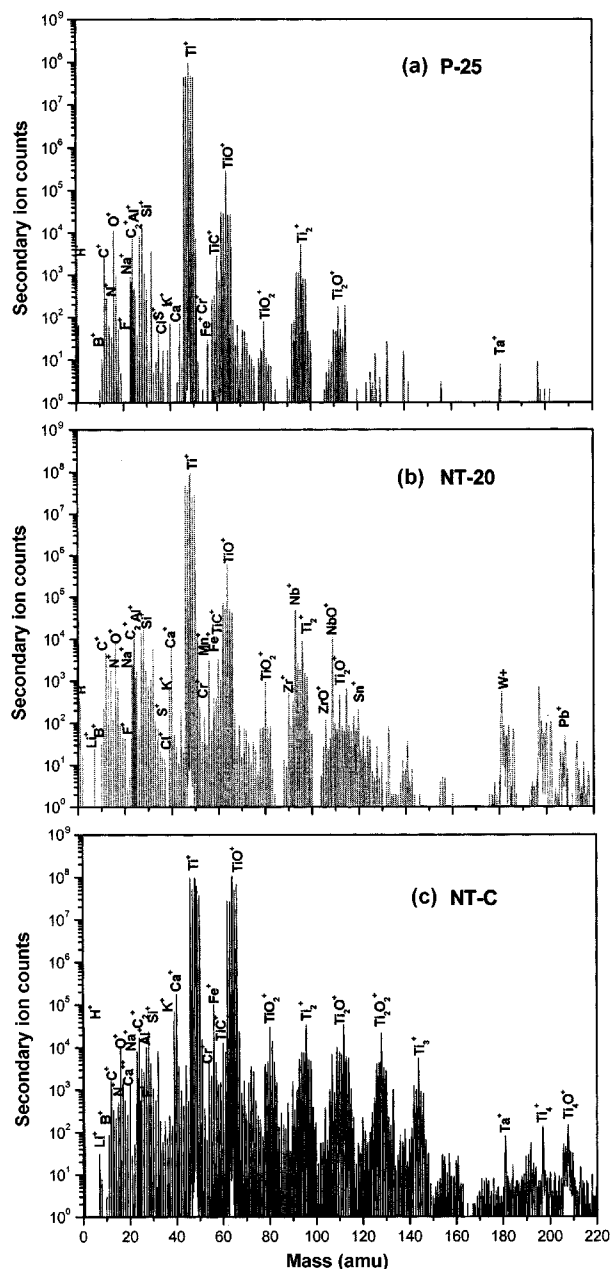


Fig. 2. Mass spectra of TiO_2 samples by SIMS.

정 구조는 rutile 구조가 없는 완전한 anatase 구조로 만으로 되어 있는 것으로 생각된다. EPMA에 의한 시료 bulk의 주요 성분은 Table 1과 같다. P-25는 주성분이 Si를 일부 가지는 거의 순수한 Ti로 구성되어 있으며, NT-C는 P-25에 비하여 Si는 작지만 S가 일부 포함되어 있는 것으로 보이고 NT-20은 Fe를 포함하여 P-25나 NT-C에 비하여 S나 Si가 다소 많이 포함된 것으로 보인다.

Fig. 2에는 1차 이온 빔인 O_2^+ 를 시료 표면에 충돌시켜 나오는 2차 이온의 결과를 보이는 SIMS의 결과가 나타나 있다. 1차 이온 빔에 의해 발생하는 이온이 재결합되어 다양한 cluster 이온이 발생하게 되는데 P-25, NT-20, NT-C 시료의 Ti^+ 에 대한 intensity는 거의 비슷하나 Ti 산화화합물 이온의 종류인 TiO^+ , TiO_2^+ , Ti_2O^+ , Ti_2O_2^+ 등은 NT-C가 훨씬 많음을 볼 수 있다. NT-C시료에서 다양한 cluster 이온이 발생한다는 것은 시료 자체에 TiO_2 성분 이외에 다양한 화학적 비양론성 Ti 산화 화합물 ($\text{TiO}_x, 0 < x < 2$)이 존재하여 1차 이온 빔에 의해 보다 다양한 이차 Cluster

이온으로 발출된다는 것을 의미한다. 따라서 측정된 세가지 시료 내의 상대적 화학적 비양론적 산화물의 양은 $\text{NT-C} > \text{NT-20} > \text{P-25}$ 순서로 존재한다고 일단 추정 할 수 있다.

Fig. 3에는 P-25, NT-20, NT-C TiO_2 시료의 내부 산화물의 상태를 보기 위하여 narrow scanned된 O 1s와 Ti $2p_{3/2}$ 피크에 대하여 피크 분리 (peak de-convolution)된 결과가 나타나 있다. Ti $2p_{3/2}$ peak에서 완전한 TiO_2 는 결합에너지(binding energy)인 458.8 eV에 위치하여야 한다. 그러나 이 결합에너지만을 이용해서는 Ti $2p_{3/2}$ peak를 best fitting을 할 수 없다. Ti 화합물에 대한 Ti $2p_{3/2}$ XPS 결합에너지를 보이는 XPS database [21]에 따르면 TiO 는 455.1 eV, $\text{TiO}_{1.5}$ 는 456.1 eV, Ti는 454 eV에 나타난다. 여기서 Ti에 대한 산소 원자 수가 줄수록 결합에너지가 줄어드는 것을 알 수 있다. 따라서 NT-C의 경우 Ti $2p_{3/2}$ 의 피크를 best fitting하기 위하여 458.8 eV 보다 작은 457.79 eV에 peak를 추가하여야 완전한 peak 분리를 할 수 있었고 이 추가된 피크는 non-stoichiometric TiO_2 , 즉 $\text{TiO}_{x(1 < x < 2)}$ 로 생각될 수 있다. Ti $2p_{3/2}$ 의 피크분리의 건전성을 보기 위하여 O 1s 피크의 해석을 수행하였다. Ti에서와 같은 방법으로 O 1s 피크에서 TiO_2 에 의한 결합에너지는 529.9 eV에서 나타나지만 이것만으로는 역시 O 1s 피크를 best curve-fitting을 할 수 없었다. XPS database에 나타난 Table 1에서 보이는 Si의 산화물인 SiO_2 는 530.7 eV 부근에서, Fig. 2에 보이는 TiO_2 시료 표면에 검출되는 미세한 Ta, Al, Mn, Fe 등의 impurity 성분인 중금속 산화물의 결합에너지는 530~531 eV에서 나타난다. 그러나 O 1s의 TiO_2 와 MO_2 의 결합에너지만으로 피크 분리를 할 수 없는 532 eV 결합에너지 근처에 다른 성분에 의한 피크가 존재하고 있음을 Fig. 3에서 관찰할 수 있다. 이 성분은 TiO_2 표면에 공기 중으로부터 흡착되어 존재하게 되는 C로 생각된다. 이를 확인하기 위한 C 1s에 대한 피크가 Fig. 4에 나타나 있다. Fig. 4의 C 1s에서 284.5 eV에서 결합에너지를 가지는 C의 피크 외에 288.5 eV 근처에 다른 피크가 존재하는 것을 관찰할 수 있다. XPS database에서 탄소와 산소로 구성된 화합물의 결합 에너지는 286-290 eV에서 많이 나타나는 것으로 보아 Fig. 4의 288.5 eV 근처의 피크는 탄소와 산소의 결합에 의한 것으로 생각된다. 따라서 Fig. 3의 O 1s 피크 532 eV 전후의 피크는 TiO_2 표면에 흡착된 탄소와 산소의 결합에 의한 것으로 생각될 수 있다. 따라서 TiO_2 시료의 XPS O 1s의 피크를 TiO_2 , $\text{TiO}_x + \text{MO}_2$ 및 탄소에 해당되는 결합에너지를 가지고 피크 분리하였을 때 O 1s를 가장 잘 curve-fitting을 할 수 있었다. Table 2에는 Fig. 3의 P-25, NT-20, NT-C TiO_2 시료의 XPS O 1s와 Ti $2p_{3/2}$ 피크 분리를 위하여 사용된 각 성분의 결합에너지 위치와 이때 분리된 각 피크 면적과 이를 통해 계산된 $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$ 의 비율이 나타나 있다. O 1s와 Ti $2p_{3/2}$ 피크 분리의 건전성을 보기 위하여 Ti $2p_{3/2}$ 피크에서 TiO_2 에 해당하는 면적과 O 1s에서 TiO_2 에 해당하는 면적을 XPS의 Ti와 O의 sensitivity factor로 나눈 값에 의해 계산된 Ti와 O의 원자 몰 비율은 거의 1 : 2에 가까움을 볼 수 있어, Fig. 3의 Ti $2p_{3/2}$ 피크분리가 적절하였음을 알 수 있다. 분리된 각 피크 값으로부터 계산된 TiO_2 내 화학적 비양론율인 $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$ 비율은 대략 30-50% 정도가 되었다. 산화물 내의 TiO_2 시료에 TiO_x 성분이 예상보다 다소 크게 나타나는 것은 계산 값이 각 시료 bulk의 평균적인 TiO_x 값이라기 보다는 표면의 상태를 보여 주는 것으로 생각된다. XPS 측정이 시료 내부의 특성이 아닌 표면으로부터 수 Å 정도의 표면특성을 보여 주고, 또한 재료의 표면구조는 내부 구조와는 다르게 불완전하여 XPS 결과로부터 측정된 TiO_x 비율이 높게 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 Fig. 3에서 계산된 TiO_x 값은 Fig. 2에서와 같이 각 시료 내에 존재하는 비화학량론의 대략적 상대적 크기를 보여줄 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 3으로부터 계산된 각 시료 표면에 존재하는 TiO_x 양의 상대적 크기 순은 Fig. 2의 SIMS에 의해 예측된 결과와 동일하게 $\text{NT-C} > \text{NT-20} > \text{P-25}$ 순이다.

앞서 언급한 것처럼 TiO_2 표면 산소의 빈자리(vacancy)에 의한 격자 결합 구조는 TiO_2 표면에 물의 흡착에 영향을 주며 또한 물이 OH로 해

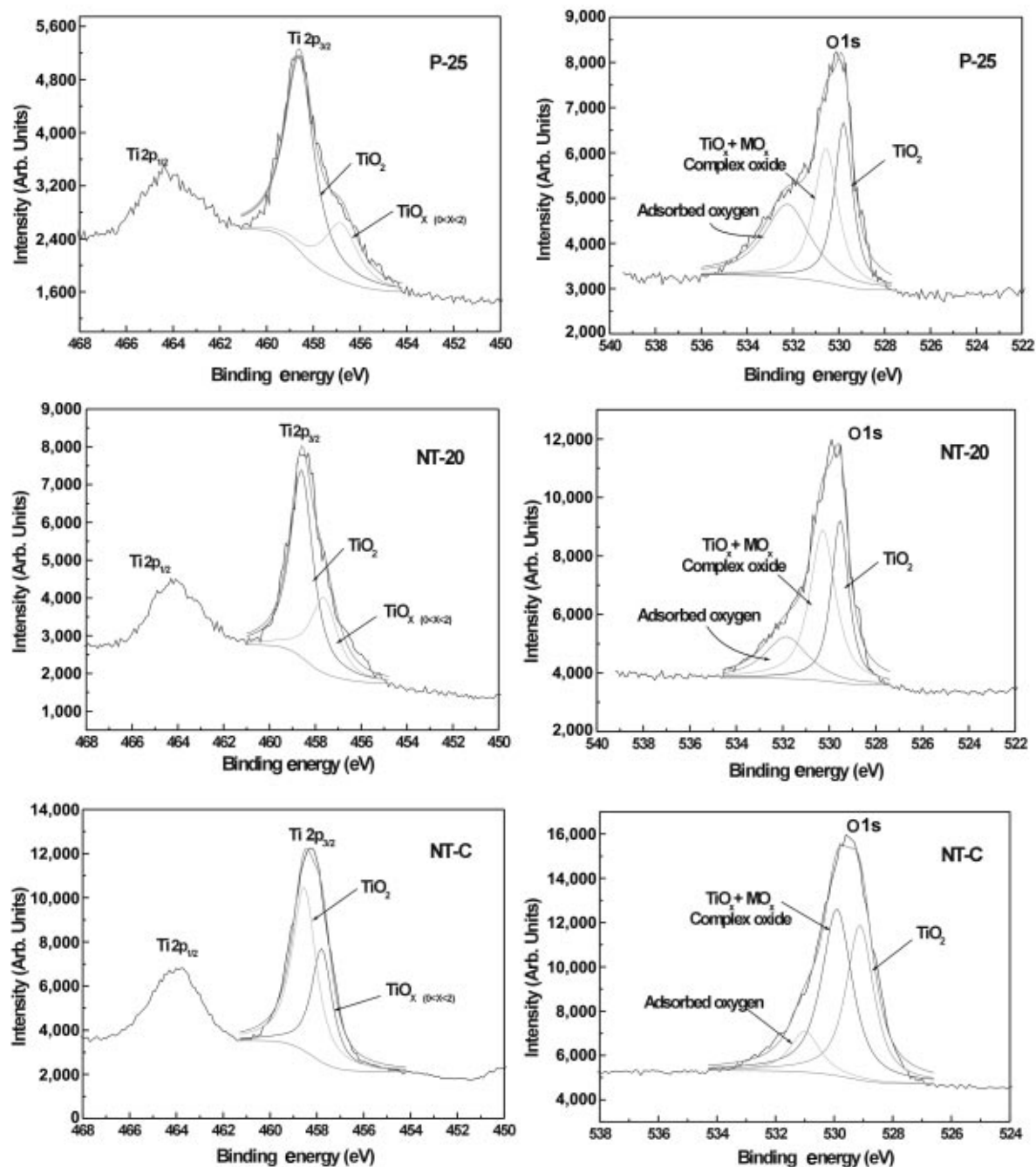


Fig. 3. Deconvoluted XPS peaks of $\text{Ti } 2p_{3/2}$ and $\text{O } 1s$ of TiO_2 samples.

Table 2. Areas and binding energies of deconvoluted peaks of $\text{Ti } 2p_{3/2}$ and $\text{O } 1s$ peaks of XPS of TiO_2 samples, and calculated $\text{TiO}_x/\text{TiO}_2$ and relative atomic mole ratios of TiO_2

Sample		$\text{Ti } 2p_{3/2}$		$\text{O } 1s$			T2/T1	$\text{O/Ti atomic ratio of } \text{TiO}_2$
		$\text{T1}(\text{TiO}_2)$	$\text{T2}(\text{TiO}_x)$		$\text{O2}(\text{TiO}_x)$	O3 (Other)		
P-25	B.E.	458.6	456.8	529.8	530.6	532.2	0.338	2.094
	area	6342.5	2144.4	4869.2	5466.6	5684.9		
NT-20	B.E.	458.6	457.6	529.5	530.3	531.9	0.469	2.192
	area	8711.4	4087.0	7001.3	9931.4	4571.3		
NT-C	B.E.	458.6	457.8	529.1	529.9	531.0	0.681	2.132
	area	12534.1	8530.4	9800.1	13666.6	3266.3		

*B.E.: Binding energy(eV) for deconvolution

* TiO_2 atomic ratio: $(\text{O1/O sensitivity factor of } 0.66)/(\text{T1/ Ti sensitivity factor of } 1.8)$

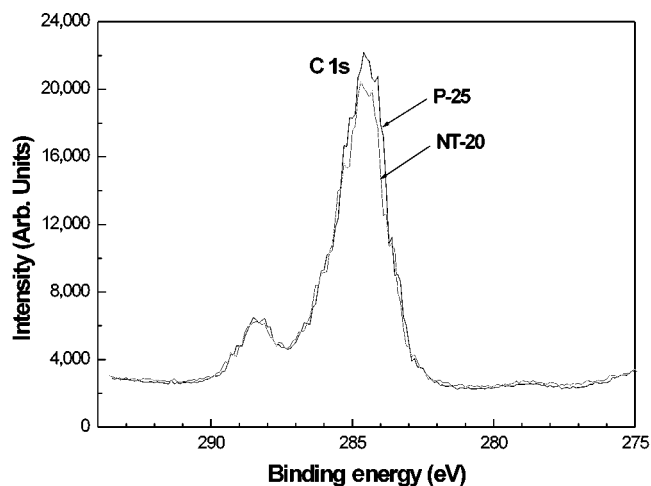


Fig. 4. Narrow scanned XPS peak of C 1s of TiO_2 samples.

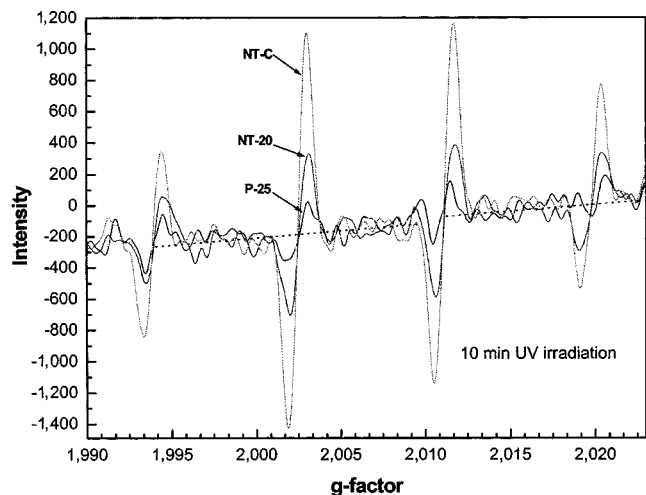


Fig. 5. Electron spin resonance spectra of DMPO-OH radical adduct after UV irradiations of TiO_2 samples.

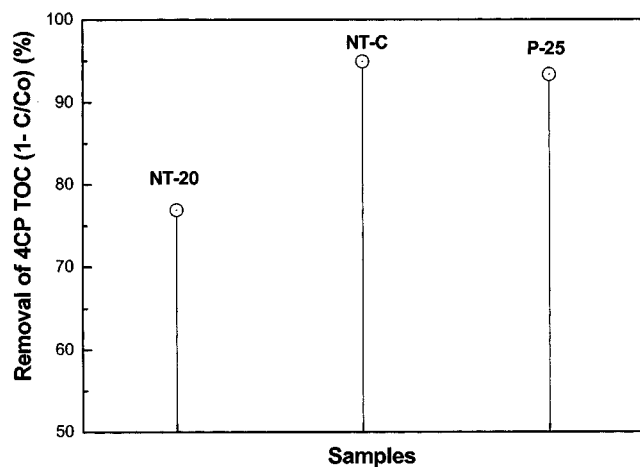


Fig. 6. Removal yield of 4CP TOC in TiO_2 slurry system after UV irradiation for 2 hours.

리하는 속도를 증가시키는 것으로 알려져 있으므로[12, 13, 16, 22], 산소 빈자리에 의해 갖게 되는 화학적 비양론율인 TiO_x 를 많이 가지는 TiO_2 시료는 기본적으로 표면에 많은 OH^- 를 가져 UV 조사 시 보다

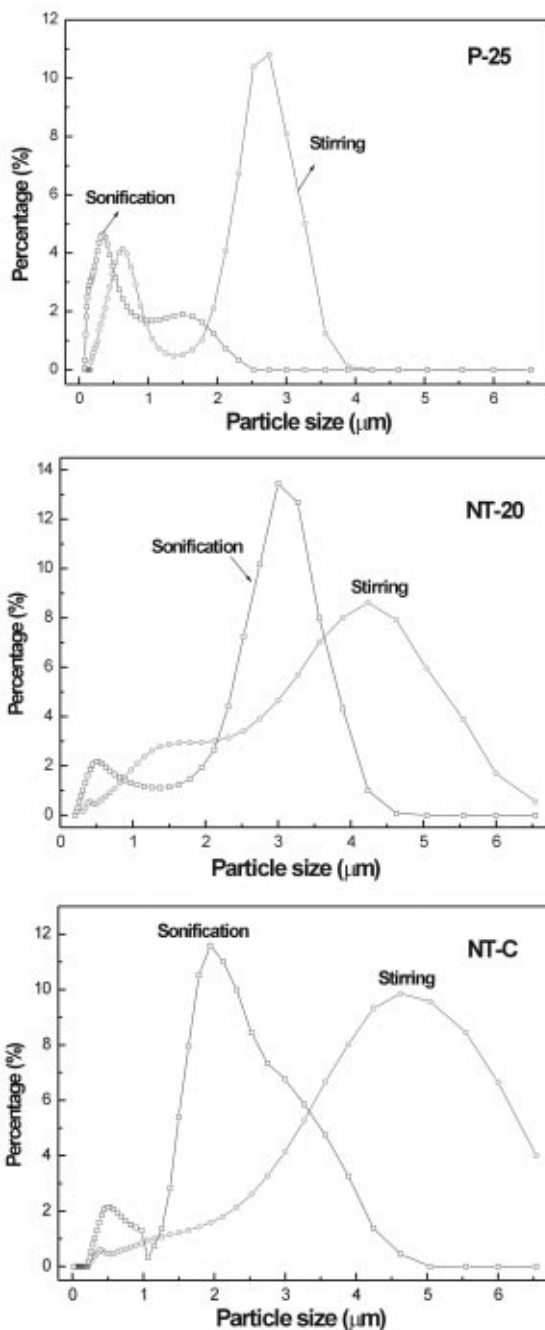


Fig. 7. Particle size distributions of TiO_2 samples with mixing condition.

많은 활성 OH radical을 만들 수 있을 것으로 생각된다. 이와 유사한 계인 RuO_2 또는 IrO_2 의 촉매성 산화물 전극(catalytic oxide electrode)에서도 물로부터 전극 표면에 OH를 흡착하여 전기화학적으로 OH radical을 생성하기 위하여 화학적 비양론성 산화물 성분인 MO_x 가 필요한 것으로 알려져 있다[23-27]. 본 연구에서는 실제로 UV 조사에 의해 생성되는 정공과 표면에 흡착된 OH^- 로부터 생성된 TiO_2 시료 표면의 OH radical의 양을 측정하여 보았다. Fig. 2와 3의 결과에서 나타난 TiO_2 시료의 화학적 비양론율에 따라 UV 조사 시 생성되는 OH radical의 양이 변화될 것으로 예상되었다. OH radical은 불안정하고 매우 수명이 짧으므로 DMPO와 같은 spin trap 시약을 사용하여 OH radical을 안정화시켜 OH radical을 확인할 수 있다[17-19]. 450 W lamp로부터 UV가 조사 하에서 4CP가 없는 P-25, NT-20, NT-C TiO_2 slurry 용액의 일부를

순간적으로 sampling 하여 DMPO와 접촉 시켜 OH radical이 DMPO에 spin trap되게 한 용액의 ESR이 측정된 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 5는 DMPO-OH adduct ESR의 전형적인 1:2:2:1[17, 28] 비율을 갖는 피크 스펙트럼을 보여 주는데, 피크의 상대적 크기는 생성된 OH radical의 상대적 양을 말한다. 화학적 비양론성 산화물인 TiO_x 이 많은 NT-C의 시료에서 역시 가장 큰 DMPO-OH adduct 피크가 보이고, TiO_x 이 가장 작은 P-25의 시료에서 DMPO-OH adduct 피크가 가장 작게 나타남을 볼 수 있다. 분산된 TiO_2 표면 중 입사된 UV에 노출된 면만이 활성화되고, slurry 내의 광촉매의 양이 충분히 분산되어 있다고 가정하면, 어떤 한 순간 UV에 수직 방향으로 조사되는 반응기 내 TiO_2 표면적은 거의 비슷할 것으로 생각되며, Fig. 5에서 측정되는 OH radical의 양은 OH radical의 생성에 영향을 주는 TiO_2 표면의 화학적 비양론율에 비례할 것으로 생각된다. Fig. 5에서 측정된 OH radical의 상대적 크기는 Fig. 2와 3의 결과와 같이 NT-C>NT-20>P-25의 순서이다. 이들 결과로부터 같은 anatase 구조를 가지더라도 TiO_2 재료 특성인 화학적 비양론성에 따라 UV 조사로부터 생성되는 OH radical의 생성은 영향을 받을 수 있다.

OH radical은 높은 산화력에 의해 수중에 용존되어 있는 유기물을 기 본적으로 이산화탄소와 물로 분해시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[1-20]. Fig. 6에는 분산된 1.5 g/l의 TiO_2 slurry에 의해 분해된 4CP의 TOC의 제거율이 나타나 있다. TOC 제거율은 NT-C≈P-25>NT-20의 순으로 나타났다. 4CP가 TiO_2 입자 표면에서 생성된 OH radical에 의해 분해되고, 반응기 내 slurry의 모든 TiO_2 입자가 빠른 속도로 움직이므로 모든 입자가 동일한 확률로 UV에 여기 된다고 가정하면, 4CP 유기물 분해율은 slurry 내 UV에 조사되는 반응기 내 TiO_2 입자의 실제 총 표면적과 TiO_2 입자의 화학적 비양론율에 따른 OH 생성율이 비례할 것으로 생각된다. 따라서 Fig. 2와 3에서 P-25의 화학적 비양론율은 낮지만 TOC 제거율이 높은 이유는 동일 TiO_2 농도를 가지는 slurry 내의 전체 입자에 대한 UV 조사 표면적이 높아 비록 P-25의 화학적 비양론율은 낮지만 전체 동일 부피 내에서 생성되는 OH radical의 양이 많아지기 때문으로 추정된다. 이를 확인하기 위하여 slurry 제조 조건에서 실제 용액 중에 분산된 TiO_2 입자의 크기를 입도분석기(particle size analyzer)를 이용하여 측정된 결과가 Fig. 7에 나타나 있고 그 평균 값이 Table 3에 나타나 있다. SEM을 통하여 측정된 각 시료의 건조상태 고체 입자의 morphology와 크기가 Fig. 8과 Table 3에 나타나 있다.

NT-20, NT-C의 시료는 뚜렷한 경계를 가지는 각 직경이 $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 와 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 인 입자들이 응집(agglomeration)된 덩어리 형태를 보이나, P-25는 단일입자와 응집 덩어리의 경계가 불분명한 매우 미세한 입자들이 성결게 응집되어 있다. TiO_2 slurry 용액을 준비할 때 TiO_2 시료를 먼저 자석 교반기로 교반을 하고 이후 보다 균일한 분산을 위해 초음파 교반

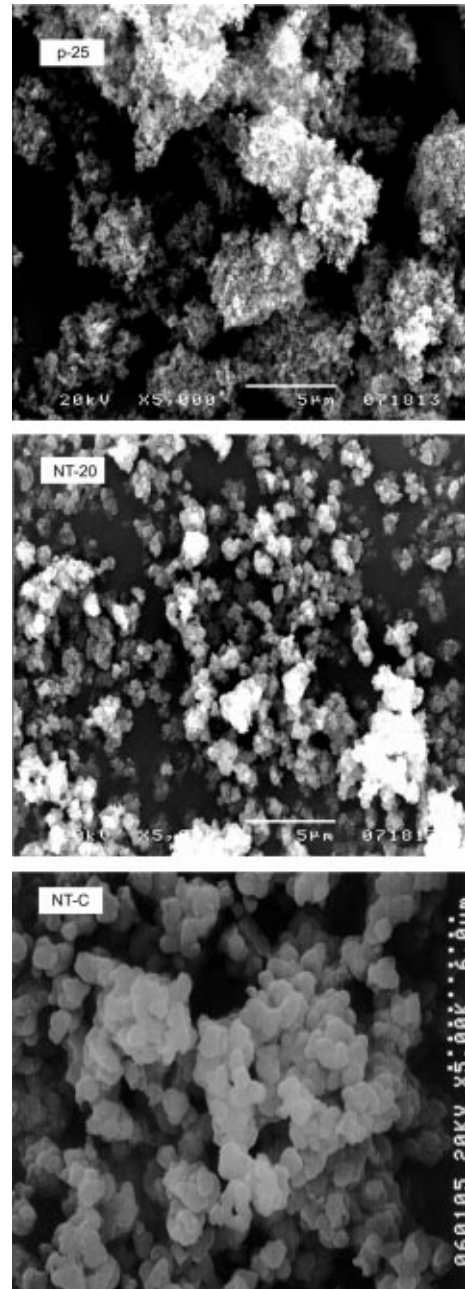







Fig. 8. SEM photographs of TiO_2 samples.

Table 3. Average size of crystalline, dry particle, and dispersed particle in solution of TiO_2 samples

	Crystalline size by TEM	Single particle	Agglomerated particle size	Mixing	Dispersed particle size in solution
P-25	~20 nm		4-5 μm 	M	0.52 μm : 46% 2.49 μm : 54%
				M+S	0.34 μm
NT-20	~4-5 nm	~0.1 μm 	2-3 μm 	M	2.96 μm
		0.4-0.6 μm	~8 μm 	M+S	0.48 μm : 77% 2.96 μm : 23%
				M	3.8 μm
NT-C	~25 nm			M+S	2.09 μm

*M: Magnetic mixing, S: Sonification mixing

Table 4. Relative ratios of total surface area of particles in the slurry, total OH radical generation, and removal yield of 4CP TOC of TiO₂ samples

	Relative ratio of total surface area	Relative ratio of generated OH radical at TiO ₂ surface	Relative ratio of total generated OH radical within reactor	Relative ratio of 4CP destruction
R _{P-25/P-25}	1	1	1	1
R _{NT-20/P-25}	0.3394	2.576	0.874	0.819
R _{NT-C/P-25}	0.1672	6.551	1.095	1.017

할 시, 용액에 분산된 입자의 크기는 각 교반 상태에 따라 초기 SEM에서 보는 크기 보다 크게 달라짐을 Fig. 8과 Table 3에서 볼 수 있다. P-25의 경우 초기 응집된 시료의 크기는 4-5 μm 이었으나 용액 중에서 초음파 교반 후 slurry 상에서의 평균 분산 입자크기는 약 0.34 μm 정도로 NT-C의 분산 입자보다 훨씬 작게 됨을 볼 수 있는데, 이것은 응집된 morphology 상태에 영향을 받기 때문으로 생각된다. P-25는 자석 교반 시 TiO₂ 입자 크기는 평균적으로 0.52 μm 46%, 2.49 μm 54% 구성되어 있으며, NT-20은 자석 교반 후 초음파 교반을 병행했을 때 0.48 μm 77%, 2.96 μm 23%로 구성된 2개의 평균 입자 크기를 갖는 분포(bimodal size distribution)를 보였다. 이러한 결과는 용액 중에 분산된 TiO₂ 시료 전체 표면적을 단순히 SEM 상에서 보이는 입자 크기 보다는 교반 상태에 따른 실제적인 용액 중의 분산된 입자의 크기로 고려해야 한다는 중요한 결과를 보이는 것이다. Slurry 용액 중의 입자 크기를 알고 있으므로 각 시료의 bulk 밀도를 알고 있으면 일정한 광촉매 시료 농도를 갖는 slurry 내의 상대적 총 입자 면적 비를 계산할 수 있다. Table 4에는 동일한 TiO₂ slurry 농도에서 Table 3의 입자 크기와 Fig. 9에 나타난 각 시료의 측정된 bulk density 값을 이용하여 P-25를 기준으로 계산된 slurry 내에 총 입자 표면적의 상대적 비교 값이 나타나 있다. Table 3에서 보듯이 P-25의 slurry 내 입자 크기가 가장 작으므로 P-25시료의 총 입자 면적은 NT-20과 NT-C의 경우 보다 각각 약 3배, 5.9배 정도 더 크게 나타났다. Fig. 5에 보이는 DMPO-OH의 ESR 스펙트럼 피크의 상대적 크기는 TiO₂ 입자의 화학적 비양론율의 차이에 의해 TiO₂ 표면에 순간적으로 생성된 OH radical의 상대적 양을 의미하는 것으로, Table 4에는 g-factor 2.003 위치에서 측정된 각 시료의 상대적 값이 나타나 있다. 반응기 내 slurry의 총 입자의 상대적 면적 값과, 입자 표면에서 생성되는 OH radical 상대적 값을 알고, 앞서 언급한 반응기 내 slurry의 모든 TiO₂ 입자가 빠른 속도로 움직이므로 모든 입자가 동일한 확률로 UV에 여기 된다는 가정을 사용하면 반응기 내에서 생성되는 총 OH radical의 상대적 양을 계산할 수 있다. 반응기 내의 4CP 분해가 반응기 내에서 생성된 OH radical과 4CP가 접촉하는 횟수에 비례한다면, 일정한 시간에 분해된 4CP의 양은 수중 내 발생하는 총 OH radical의 양에 비례할 것으로 생각된다. Table 4에는 P-25를 기준으로 상대적 총 생성 OH radical 양과 4CP의 TOC 제거율이 나타나 있다. P-25를 기준으로 한 NT-C의 총 생성 OH radical 양과 4CP의 TOC 제거율의 비는 각각 1.09, 1.02로 이들 값의 비가 거의 같고, 또한 NT-20의 경우도 0.87, 0.82 정도로 거의 같다. 이렇게 계산된 총 생성 OH radical 양과 4CP의 TOC 제거율 비가 같다는 것은 4CP의 분해에 사용된 OH radical의 발생은 TiO₂ 시료 내 화학적 비양론율과 slurry 내의 TiO₂ 입자의 총 표면적의 적(product)에 비례한다는 것을 의미한다. 이상의 결과들로부터 유기물을 분해는 OH radical 생성에 영향을 주는 TiO₂ 입자 내의 화학적 비양론성 성분과 이들 입자들이 slurry 상태로 분산될 때의 입자 크기, 즉 전체 입자 표면적에 영향을 받음을 알 수 있다.

4. 결 론

광촉매 TiO₂인 P-25, NT-C, NT-20 시료에 대한 XPS의 피크 분리와 SIMS에 의해 측정된 화학적 비양론 성분 산화물인 TiO_x 상대적 크기 순은 동일하였으며 그 순서는 NT-C>NT-20>P-25이었다. ESR에 의해 검출된

각 UV에 의해 생성된 OH radical의 상대적 양은 TiO₂ 시료의 화학적 비양론율에 비례하였다. OH radical에 의한 TiO₂ slurry 내 4CP 분해율은 TiO₂ slurry에 분산된 입자의 총 표면적과 TiO₂ 시료의 화학적 비양론율에 동시에 영향을 받고, slurry 내의 입자의 총 표면적에 관련된 입자 크기는 교반 상태에 크게 영향을 받았다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 산업기술개발 사업의 일환으로 수행되었습
니다.

참고문헌

1. Yang, T. and Wan, W., "Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Phenol on TiO₂ Surface," *Journal of Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **69**, 241-249(1992).
2. Muraki, H., Saji, T., Fujihira, M. and Aoyagui, S., "Photocatalytic Oxidation of Water to Hydrogen Peroxide by Irradiation of Aqueous Suspensions of TiO₂," *J. Electroanal. Chem.*, **169**, 319-323(1984).
3. Matsumoto, Y., Shimizu, T. and Sato, E., "Photoelectrochemical Properties of Thermally Oxidized TiO₂," *Electrochimica acta.*, **27**, 419-424(1982).
4. Bard, A. J., "Photoelectrochemistry and Heterogeneous Photo-Catalysis at Semiconductors," *J. Photochemistry.*, **10**, 59-75(1979).
5. Jung, K. Y. and Park, S. B., "Enhanced Photoactivity of Silica-Embedded Titania Particles Prepared by Sol-Gel Process for the Decomposition of Trichloroethylene," *Applied catalysis B: Environmental.*, **25**, 249-256(2000).
6. Zane, D., Decker, F. and Razzini, G., "Characterization of Electrodeposited TiO₂ Films," *Electrochimica acta.*, **38**, 37-42(1993).
7. Gerischer, H., "Photoelectrochemical Catalysis of the Oxidation of Organic Molecules by Oxygen on Small Semiconductor Particles with TiO₂ as an Example," *Electrochimica acta.*, **38**, 3-9(1993).
8. Litter, M., "Heterogeneous Photocatalysis: Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems," *Applied Catalysis B. Envir.*, **23**, 89-114(1999).
9. Hagfeldt, A. and Gratzel, M., "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems," *Chem. Rev.*, **95**, 49-68(1995).
10. Serpone, N. and Pelizzetti, E., *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons(1989).
11. Lu, G., Linsebigler, A. L. and Yates, J. T., "Ti³⁺ Deect Sites on TiO₂(110): Production and Chemical Detection of Active Sites," *J. Phys. Chem.*, **98**, 11733-11738(1994).
12. Kurtz, R. L., Stockbauer, R. and Madey, T. E., "Synchrotron Radiation Studies of H₂O Adsorption on TiO₂(110)," *Sur. Sci.*, **218**, 178-200(1989).
13. Bourgeois, S., Jomard, F. and Perdereau, M., "Use of Isotopic Labeling in a SIMS Study of the Hydroxylation of TiO₂(100) Surfaces," *Sur. Sci.*, **279**, 349-354(1992).
14. Hugenschmidt, M. B., Gamble, L. and Campbell, C. T., "The Inter-

- action of H_2O with a $TiO_2(110)$ Surface," *Sur. Sci.*, **302**, 329-340(1994).
15. Pelizzetti, E. and Minero, C., "Mechanism of the Photo-Oxidative Degradation of Organic Pollutants over TiO_2 Particles," *Electrochimica acta.*, **38**, 47-55(1993).
 16. Smith, P. B. and Bernasek, S. L., "The Adsorption of Water on $TiO_2(001)$," *Sur. Sci.*, **188**, 241-254(1987).
 17. Echigo, S., Yamada, H., Matsui, S., Kawanishi, S. and Shishida, K., "Comparison Between O_3/VUV , O_3/H_2O_2 , VUV and O_3 Processes for the Decomposition of Organophosphoric acid Trimesters," *Wat. Sci. Tech.*, **34**, 81-88(1996).
 18. Lai, C. -S. and Piette, L. H., "Hydroxyl Radical Production Involved in Lipid Peroxidation of Rat Liver Microsomes," *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **78**, 51-59(1977).
 19. Makino, K., Mossoba, M. M. and Riesz, P., "Chemical Effect of Ultrasound on Aqueous Solutions. Evidence for OH and H by Spin Trapping," *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3537-3539(1982).
 20. Jung, K. -S. and Lee, H. -I., "Photocatalysis and Its Application," *J. Korean Chem. Soc.*, **41**, 682-710(1997).
 21. Mouler, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. and Bomben, K. D., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Inc., (1995).
 22. Linsebigler, A. L., Lu, G. and Yates, J. Y., "Photoatalysis on TiO_2 Surface: Principles, Mechanism, and Selected Results," *Chem. Rev.*, **95**, 735-758(1995).
 23. Trasatti, S., *Electrode of conductive Metallic Oxides*, Part A, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam(1980).
 24. Galizzioli, D., Tantarini, F. and Trasatti, S., "Ruthenium Dioxide: a New Electrode Material. II. Non-Stoichiometry and Energetics of Electrode Reactions in Acid Solution," *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 203-214(1975).
 25. Galizzioli, D., Tantarini, F. and Trasatti, S., "Ruthenium Dioxide: a New Electrode Material. I. Behaviour in Acid Solutions of Inert Electrolytes," *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 57-67(1974).
 26. Kim, K. -W., Lee, E. -H., Kim, J. -S., Shin, K. -H. and Kim, K. -H., "Study on the Electroactivity and Non-Stoichiometry of a Ru-based Mixed Oxide Electrode," *Electrochimica acta.*, **46**, 915-921(2001).
 27. Floyd, R. A. and Soong, L. M., "Spin Trapping in Biological Systems. Oxidation of the Spin Trip 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline-1-Oxide by a Hydroperoxide-Hematin System," *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **74**(1), 79-84(1977).