



2011年 2月

碩士學位論文

# 스테인레스 mesh에 도포된 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Phenol 및 Chlorophenol류 수용액의 광산화분해 반응

# 朝鮮大學校大學院

環境工學科

金種 或

# 스테인레스 mesh에 도포된 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Phenol 및 Chlorophenol류 수용액의 광산화분해 반응

Photocatalytic Photooxidation of phenol and chlorophenols aquouse solution using TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated on the surface of stainless wire mesh

2011年 2月 25日

# 朝鮮大學校大學院

環境工學科

金 種 或

# 스테인레스 mesh에 도포된 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Phenol 및 Chlorophenol류 수용액의 광산화분해 반응

## 指導教授 丁梧鎭

이 論文을 工學碩士 學位申請 論文으로 提出함.

2010年 10月

朝鮮大學校大學院

環境 工學科

金種國

# 金種國의 碩士學位論文을 認准함

委員	員長	朝鮮大學校	敎授	田	榮	男	ED
禾女	員	朝鮮大學校	敎授	李	仁	化	ĘП
委	員	朝鮮大學校	敎授	丁	梧	鎭	FD

2010年 11月

# 朝鮮大學校 大學院

# TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS	i
LIST OF TABLE	ii
LIST OF FIGURES	iii
SCHEMETIC DIAGRAM	vii
ABSTRACT	viii
제 1 장 서 론	1

제 2 장 이론적	배경	 6
2.1 TiO <sub>2</sub> 결정구조		6
2.2 TiO <sub>2</sub> 광촉매 t	반응	 7

# 제 3 장 실험 재료 및 방법 ····· 9

3.1	실험 및 재료	로	9
3.2	TiO <sub>2</sub> 계 졸 저	∥조	9
3.3	광촉매 제조		10
3.4	광촉매-광분	해 실험	11
3.5	실험방법		14
3.6	분석방법		14

제	4 장	결과	및	고찰			 17
4.1	TiO <sub>2</sub>	광촉매	의	구조화학적	! 특성	5	 17
4.2	광촉	매-광신	난화	효율검토			 23

43	수용액	상에서	일어나는	2-CPO	광분해	메커니즘	 31
4.0	$\top \Box \neg$	0 1111	౽끼니는	201-1	공군에	메기니ㅁ	01

## 

# LIST OF TABLE

Table 1.	Chemical structure and characteristics of the target	
	compounds	12
Table 2.	The Half life and reaction rate constant( $\kappa$ ) of the	
	target compounds during photooxidation under the	
	optimize experimental conditions	31
Table 3.	GC/MS analysis of qualitative experiment result	35
Table 4.	Fitted results from kinetic modeling	40

# LIST OF FIGURES

Figure 1.	Structure of rutile and anatase $TiO_2$	6
Figure 2.	Proposed mechanism of UV-light photon absorption	
	and excitation by titanium dioxide.	7
Figure 3.	Automatic spray coating equipment	11
Figure 4.	Photocatalytic reactor for batch experiment	13
Figure 5.	Photocatalytic reactor for continuous flowing	
	experiment.	14
Figure 6.	XRD patterns of $TiO_2$ particles prepared at 200 °C.	17
Figure 7.	XRD patterns of TiO <sub>2</sub> particles prepared at $450$ °C.	18
Figure 8.	XPS patterns for the $TiO_2$ thin film doped with	
	Ag(I) on Stainless steel mesh	19
Figure 9.	SEM images of the substate and ${\rm TiO_2}$ particles	
	coated on the surface of stainless steel mesh	20
Figure 10.	SEM images of the $TiO_2$ particles coated on the	
	surface of stainless steel mesh.	21
Figure 11.	TEM bright field image of polycrystalline $TiO_2$	
	nanoparticles and selected area diffraction pattern	
	at $TiO_2$ nanoparticles were coated on the surface	00
<b>-</b> 10	stainless steel mesh at 200 C.	22
Figure 12.	Particle size distribution of $TiO_2$ nanoparticles	00
<b>F</b> : 40	oained by DLS.	22
Figure 13.	Photooxidation of 2-CP aquouse solution using	
	surface of quartz glass tube by spray coating and	
	Not coated quartz glass tube under $10W \text{ UV}$ lamp()	
	max = 253 nm) in batch experimental system Initial	
	concentration of 2–CP. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ and Volume	
	of test solution=2000 mL and air-flow rate supplied	
	in this photoreactor is 4 L/min.	23

- Figure 16. Effect of hydrogen peroxide on photooxidation rate aquouse 2-CP solution in continuous flow of system. 10W UV lamp  $(\lambda_{max}=253)$ nm) and photocatalytic nanoparticles  $(1.0\% \text{Ag}(I) - \text{TiO}_2)$ coated on the surface of stainless wire mesh by spray coating method. Initial concentration of 2-CP,  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  and Volume of test solution=2000 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> flow-rete=5.0 mL/min, and air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min. ..... 27
- Figure 17. Effect of hydrogen peroxide on photooxidation rate of aquouse Phenol and Chlorophenols solution in continuous flow system. 10W UV lamp (λ<sub>max</sub>=253 nm) and photocatalytic nanoparticles (1.0%Ag(I) -TiO<sub>2</sub>) coated on the surface of stainless wire mesh by spray coating method. Initial concentration of Phenol and Chlorophenols, C<sub>0</sub> = 10 mg/L and Volume of test solution=2000 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> flow-rete =

5.0 mL/min and air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min. 28 Figure 18. Photodestruction rates of 2-CP aquouse solution for the 10W UV lamp ( $\lambda_{max}$ =253 nm) and photocatalytic nanoparticles (1.0% Ag(I) - TiO<sub>2</sub>) coated on the surface of stainless wire mesh by spray coating method in the continuous flow experimental system. Initial concentration of 2-CP, C<sub>0</sub>=10 mg/L and volume of test solution=2000 mL and air-flow rate supplied in this photoreactor is 4

- Figure 21. Mass spectra of intermediate A(3-chlorocatechol) and B(chlorohdroquinone) photooxidation of 2-chlorophenol. 34
- Figure 22. HPLC chromatogram of carboxylic acid analysis using the ion-exclusion column. (a) Initial sample before photocatalysis starts (photocatalysis time = 0 minute). The only peak is the inorganics which cannot be retained in the acid column. (b)Sample

# SCHEMETIC DIAGRAM

Schem	1.	Schematic	diagram	for prepara	tion of	TiO <sub>2</sub>	•••••	10
Schem	2.	The init	ial reac	tion prod	ucts o	observed	from	
		2-chlorog	ohenol					38
Schem	3.	Proposed	reaction	pathways	of ph	otooxidatio	n of	
		2-chlorog	ohenol und	ler acidic c	condition	l <b>. ····</b>	•••••	39

# Abstract

# Photocatalytic Photooxidation of phenol and chlorophenols aquouse solution using TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated on the surface of stainless wire mesh

By, Kim, Jong Kook Advisor : Prof. Jung, Oh Jin, Ph.D. Department of Environmental Engineering, Graduate School of Chosun University

TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized using spray process. Particles with and without silver ion dopant were obtained. X-ray photoelectron spectroscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy measurements confirmed the stoicheometry of the TiO<sub>2</sub> nanoparticles. X-ray diffraction patterns showed a polycrystalline anatase structure of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Transmission electron microscopy revealed that these particles are of nanoscale dimensions. Exact particle size and size distribution analyses were done by dynamic light scattering. The average particle size was determined to be 31~38nm. The nanosize particles provide large surface area of photocatalysis and a large number of free surface charge carriers which are crucial for the enhancement of photocatalytic activity. In order to improve the

photocatalytic activity, silver metal ion(Ag<sup>+</sup>) was added to pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

In this study,  $TiO_2$  nanoparticles was added with 1.0%  $Ag^+ion$ was coated as thin films on the surface of stainless steel mesh(SS) and quartz glass tube(QGT). The coating depth was about 500nm. and the structure of TiO<sub>2</sub> nanoparticles were polycrystalline particles with The effects of Ag(I) dopant almost anatase type. on the photocatalytic activity were revealed by the degradation of phenol and chlorophenols with an UV light source. The phtocatalytic efficiency was enhanced by the introduction of Ag<sup>+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated on the surface stainless steel mesh [TiO<sub>2</sub>(Ag<sup>+</sup>)-SS] showed the largest enhancement. These effects were related to the position of the Ag+dopant in the nanparticles and the difference in the Ag<sup>+</sup>ionic radii respect to that Ti<sup>4+</sup>. Especially, the phtocatalytic efficiency of the TiO<sub>2</sub>(Ag<sup>+</sup>)-SS was remarkably enhanced by introduction of only auxiliary oxidant as a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. However, effect of auxiliary oxidant without photocatalysis was almost limited in the photodegradation process of the contaminate organic solution.

This study investigated the photocatalytic-photooxidation kinetics of 2-chlorophenol aqueous solution without pH control. Intermediates and by-products generated during the process were rigorously identified and The major products are four carboxylic acids: tartaric, quantified. oxalic, maleic, and hydroxymalonic acid. The generation of these organic acids is in agreement with theoretical product ions. But hydroxylated compounds are more favorable to produce than thir corresponding non-hydroxylated ones. the information Based on concerning the generation of organic acids and other intermediates, the complete reaction pathways toward mineralization can be proposed and mathematically modelled. The fitted second-order rate constants are in the same order magnitude with the results from other studies. Using these oxidation pathways and the corresponding kinetic model, by-products generated in photodegradation process can be predicted. This can help in optimizing the design and operation of any photo-oxidation process on the organic contaminates.

# 제1장 서론

자연환경 중에서 일어나는 모든 광화학 반응은 태양 에너지를 통해 발생 한다. 그러므로 우리는 태양의 성질과 그 다양성에 관해서 충분히 이해하여 야 할 필요가 있다.

태양은 내부각 반응에 의해 가열되어 전자복사선을 방출하는 대단히 커다란 기체의 공이다. 태양의 전자복사선(EMR)은 모든 공간으로 직접 방출하며, 그것은 계속하여 지구에 유입되고 있다. 태양 에너지의 유입량은 약 1.3 kW/m<sup>2</sup>(19 kcal/min; solar flux)로 계속해서 대기권에 유입된다. 이 에너지 의 약 50%는 대기권 밖으로 재 방출되고 나머지 50%의 광 에너지는 구름이 나 연기 혹은 다른 입자물질에 의하여 산란된 후에 지구표면에 도달한다. 우리가 지구표면에서 경험하고 있는 태양 에너지는 서로 다른 파장으로 특성 화 된 자외선과 가시광선의 혼합물로부터 만들어진다. 지구표면에 도달한 최대강도의 파장은 약 500 nm이다.

진동수 분배와 태양광 강도는 계절에 따라서 그리고 날마다 시간적으로 변한다. 그리고 외부 환경조건 즉 대기권의 오존농도, 그리고 구름, 연기 및 먼지 입자의 존재 유무에 따라 달라진다. 이론적으로 구름은 가시광선보다 자외선을 투과하기 쉽다. 그러나 구름의 두께에 따라 달라지기 때문에 실질 적인 관계는 복잡하다. 지구와 태양의 거리가 그리고 태양의 흑점이 멀리 떨어져 있을지라도, 태양 특히 자외선 파장은 광화학 반응에 영향을 미칠 수 있다.

입자-파동성 이라는 광의 이중성 개념은 20세기에 Plank와 Einstein에 의해서 확립된 광화학 이론을 이해하기 위하여 광자(photon)와 관련된 전자 복사 에너지의 관계식(1.1)에서 보여준 바와 같이 파장의 크기에 따라 변한다. 주어진 파장에서, 광자의 mole(Avogadro 수)농도는 식(1.1)으로부터 계산된 에너지이다. 이 양(quantity)을 Einstein이라 하며 화학적 용어로 가시광선과 자외선 광자를 포함한 에너지는 유기분자의 공유결합에서 관찰

- 1 -

된다<sup>1)</sup>.

$$E(kJ/mol) = 120,000/\lambda(nm)$$
 (1.1)

오늘날 산업의 발달과 공업화에 따라 환경오염문제는 국내뿐만 아니라 전 세계적인 주요 관심사가 되어가고 있으며, 특히 수질오염에 있어서 오염 물질이 다양해져가고 있으며 이들 오염물질들은 대다수 높은 농도의 유기물 을 함유하고 있어 처리하기에 매우 힘들며, 계속적인 새로운 오염물질이 발생되는 실정이다. 또한 오염원에 대한 규제도 더욱 강화되어 가고 있다.

산업관련 환경오염 개선을 위한 연구들을 살펴보면, 산업현장에서 발생되는 유기오염 물질을 처리하기 위한 기존의 처리 방법에는 화학적 처리, 생물학적 처리, 오존 산화법 및 자외선과 오존을 함께 사용하는 방법 등이 있다. 화학적 처리방법의 경우, 오염물질을 제거하기 위해 폐수에 따른 화학 물질을 첨가하므로 폐수 중에 용존 성분이나 슬러지의 양이 증가하게 되어 2차 수처리가 필수적이다. 난분해성 유기물의 소각시에는 심각한 유전병을 유발시키는 dioxins등의 2차 오염물질이 생성되기도 한다. 한편 대부분의 수처리에 이용되고 있는 생화학적 처리는 계면활성제나 클로로페놀과 같은 내성유기물의 처리에는 부적합하고 산화반응 속도가 온도에 민감하여 처리 조건이 까다롭고 처리가 완결될 때까지 많은 시간이 걸린다는 단점을 가지고 있다. 이 외에도 기존의 수처리 기술은 2차 오염물질 생성이라는 공통의 문제점을 안고 있다<sup>2)</sup>.

최근에는 광촉매를 사용하여 수처리하는 방법에 대해 많은 연구가 진행되고 있다<sup>3)</sup>. 이 방법의 경우, 폐수로부터 물질을 직접 제거하고 온도의 영향을 거의 받지 않는 등 처리조건에 제약이 거의 없는 장점이 있다. 또한 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 유해 유기물을 ppm수준으로 제거할 수 있고 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 장점이 있으며 그중에서도 2차 오염물질의 생성이 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다<sup>4)</sup>.

산업의 고도화로 인해 염소 치환기를 가진 유기 화합물이 유기 용매로서 대량 생산 되었으며, 그 사용량이 매년 증가함에 따라 토양과 지하수를 광범 위하게 오염시키고 있다. 이들 화합물은 휘발성 유기 용매의 일종인데, 비중 이 물보다 큰 소수성 물질이며, 맹독성, 돌연변이 유도체 물질로서 생물학적 및 화학적 분해가 매우 어렵고 반감기가 대단히 긴 특성이 있다<sup>5)</sup>. 만약 토양 이나 지하수에 유입될 경우 소량의 농도에도 토양의 부식물질에 부착되어 광범위한 지역의 지하수오염을 초래 할 수 있다.

이러한 문제들로 인하여 최근 유해한 난분해성 수중 오염물질을 생물학적 분해가 가능한 형태로 처리하는 과정에 산화법이 이용되고 있다. 그러나 기존의 오존이나 과산화수소에 의한 산화제로는 다양해진 오염물질을 처리 하는데 있어서 한계가 있고 새로운 공정으로 전환해야 할 필요성에 의해 고급산화(AOP: Advanced Oxidation Processes)에 관한 연구가 활발해지고 있다<sup>6,7)</sup>. 고급산화법은 강력한 살균 및 산화력을 가지는 특수이온(·OH)을 중간생성물질로 생성하여 수중 오염물질을 산화 처리하는 보다 진보된 수 처리 기술이며, 최근 AOP 중에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 수 처리에 적용하는 연구 가 활발히 이루어지고 있다<sup>8,9)</sup>.

TiO<sub>2</sub>는 자신이 빛을 받아도 변하지 않아도 반영구적으로 사용이 가능하며, 염소(Cl<sub>2</sub>)나 오존보다 산화력이 우수하여 유기물을 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해시키 는 특성을 가지고 있으며, TiO<sub>2</sub>로 만들어진 광촉매는 다른 광촉매보다 우수 한 성능을 갖고 있어 광촉매 물질로 가장 널리 사용되고 있다. TiO<sub>2</sub>는 광학적 활성(photo-activity)이 우수하고 광원으로 가시광선, 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있으며, 생물학적, 화학적으로 비활성을 나타내고 광학적으 로 안정(photo stable)된 물질이다. 그리고 TiO<sub>2</sub>가 광촉매 활성을 갖기 위해 서는 3.2 eV의 band gap 이상의 빛을 받아야 한다. 그러나 태양광인 백색 광원 중 3.2eV 이상에 해당되는 자외선은 4% 이내로 태양광 이용에 제한을 받는다<sup>10-12)</sup>. 이와 같은 단점을 개선하기 위해서 특정 지지체를 이용하여, 화학적 변형(chemical modification)을 통해 장파장 영역에서 광양자 수득율 을 증가시킬 수 있는 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 사용하여 thin film을 합성하거나, TiO<sub>2</sub> thin film입자의 틈새 혹은 치환자리에 Nd(III), Pt(IV), Fe(III), Pd(II), Ag(I)와 같은 금속을 혼입하여 태양광(근자외선-가시광선) 광양자 수득율을 증가시키는 연구들<sup>13,14)</sup>이 진행되어 왔다. 도핑된 이온이나 원소는 band gap 을 억제하는 역할을 한다<sup>15-17)</sup>. 광촉매 활성은 제2상(secondary phase)의 몰비, 열처리조건, 분말의 크기 등에 영향을 받는다. 광촉매 나노 복합분말은 나노 분말 합성이 용이하고 화학양론적 조절이 쉽고 균질한 혼합 복합분체를 제조할 수 있는 졸-겔법이 가장 적절한 방법으로 고려되어왔다.

광촉매 코팅재료들 중 낮은 온도에서 PAN 섬유 박막코팅은 Sol-Gel을 제조 하여 dip coating을 낮은 온도에서 가수분해하여 코팅하는 방법<sup>18)</sup>은 광분해 하였을 때 처리수와 같이 녹아 손실될 염려가 있으며, 코팅재료가 오래 지속 적이지 못하며, 소성온도에도 많은 어려움이 있다. 광촉매 코팅 과정 중 소성 온도에 따라 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 구조와 관련이 있기 때문에 anatase구조를 제조 하기 위해선 소성온도 비중이 크다<sup>19)</sup>. 그리고 지지체에 코팅된 TiO<sub>2</sub> 광촉매 가 물에 녹아 흘러나오기 쉬우며, 설치-분리하는데 제한이 따르며, 코팅면적 에 비해 광분해 효율이 크지 못하다. 그리고 내열성을 지닌 유리, 금속, 세라 믹스 등의 재료에 TiO2를 고정화 하는 기술은 고전적 방법에 의해 가능하며, 열선, 반사유리나 타일 등에 실용화되어 있다. 400℃ 이상의 고온에서 가열 된 기체상에 유기계 티탄 화합물을 미스트 상이나 증기상으로 분무하고 소성 시켜 막을 형성하거나, 유기티탄화합물 용액을 도포한 후 건조, 소성하여 막 을 이루는 방법 등이 있다. 하지만, 이러한 기술들을 열에 약한 섬유나 고분자에 적용하기는 많은 제한이 따른다<sup>20)</sup>. 섬유나 고분자와 같은 열에 약한 물질들에 현재 적용되고 있는 방법은 상온 경화가 가능한 바인더를 사용하거나, 종이나 섬유의 원료에 광촉매를 녹여 생성물에 첨가하는 방법, 그리고 표면과의 상호작용력을 이용하여 입자를 결합시키는 방법 들이 이용 되고 있다. 하지만 TiO2 광촉매에 자외선이 조사되면, 주변의 거의 모든 유기물들이 분해되기 때문에 섬유에 직접 적용하거나, 유기계 바인더를 적용 하는데 한계가 따르며, 무기계 접착제를 사용하면 TiO2에 의한 광촉매 분해 에 대한 내구성은 있지만, 접착강도를 향상시키기 위해서는 첨가량을 증가 시킬 필요가 있고, 무기계 접착제가 TiO<sub>2</sub> 표면을 덮어 결과적으로 광촉매의 활성이 크게 저하되는 문제점을 가지고 있다. 하지만 본 연구에 사용된 stainless wire mesh는 위에서 언급된 문제점을 보완할 수 있는 코팅재료이 다. stainless wire mesh는 소성온도에도 제한을 받지 않으며, 코팅면적도 보다 넓고 무게가 또한 가벼워 설치-분리하는데도 제한조건이 없으며, 코팅 손실양이 거의 없다.

본 연구에서 대상물질인 Chlorophenol류는 소독제인 염소와 수중에 잔류하 고 있는 페놀과 화학반응을 일으켜 생성되며, 산업 발달로 인하여 유해물질 을 함유하 폐수가 다량 발생하고 있으며, 특히 난분해성 유기물은 생물학적 분해속도가 매우 느리고, 독성이 높아 생태계에 심각한 영향을 미칠 우려가 있다. 이러한 난분해성 유기물 중 페놀은 특히 산업 전반에 걸쳐 그 용도가 다양하고 소요되는 양이 많아<sup>23)</sup> 후처리에 유의해야 할 물질이라고 할 수 있다. 그런데 페놀은 공정에 따라 염소와 반응시켜 클로로페놀 형태의 화합 물로 사용하는 경우가 많으며<sup>24)</sup>, 페놀이 함유된 폐수를 염소를 이용하여 산화처리하는 방법을 적용할 때에도 유해한 클로로페놀이 발생될 수 있다. 이체에 유해한 물질로서 페놀에 비해서 300~500배의 불쾌한 냄새를 내고 피부점막, 위장관 등에서 흡수되어 중추신경에 유독작용을 미칠 뿐만 아니라 발암물질로 분류되어 미국과 유럽연합에서도 이에 대한 규제를 강화하고 있 다<sup>21)</sup>. 또한 Chlorophenol은 물에 대한 용해도가 크고 높은 증기압을 가지고 있기 때문에 인체와 주변 환경, 특히 수자원에 쉽게 확산될 수 있으므로 일반 페놀에 비해 그 위험성이 더 크다 할 수 있다<sup>22)</sup>. 그러므로 페놀 등의 유기물이 함유된 폐수를 처리할 경우 염소를 사용하여 산화시키기 보다는 후처리가 간편하고 산화력이 강한 광촉매-광산화반응으로 처리하는 것이 바람직하다고 할 수 있다. 따라서 본 연구는 stainless wire mesh와 석영유 리관 표면에 TiO<sub>2</sub> Sol-Gel를 spray법으로 coating하고 Ag(I)를 dopping하 여 정수처리 과정에서 극미량으로 존재할 수 있는 Chlorophenol류<sup>25,26)</sup>를 광 분해 하여 광분해 효율과 그들의 반응 기구를 검토하였다.

# 제 2 장 이론적 배경

## 2. 1 TiO<sub>2</sub> 결정 구조

TiO<sub>2</sub>는 구조에는 8면체의 결합으로 각각의 8면체의 일그러짐 정도와 8면체 사슬의 결합방식에 따라 rutile, anatase 및 brookite의 서로 다른 결정 구조 를 갖는다. 그 중에서 rutile과 anatase형의 구조를 Figure 1에 나타내었다.



Figure 1. Structure of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>.

TiO<sub>2</sub>의 이론적 밀도는 Anatase형은 3.94, Rutile은 4.27이며, 평균 굴절률 은 두께 550 nm인 박막의 경우 Anatase 2.57, Rutile 2.74이다. rutile과 anatase는 공통적으로 Ti<sup>4+</sup>이온 주위에 6개의 O<sub>2</sub> 이온이 둘러싸여 있는 TiO<sub>2</sub> 팔면체 사슬로 표현되는 구조를 갖는다. 두 결정 구조의 차이는 팔면체의 뒤틀림과 반복 구조의 차이로 특징지어진다. rutile에서의 O<sub>2</sub> 이온 팔면체는 규칙적이지 않고, 미세하게 뒤틀린 사방정계로 표현되나, anatase 에서는 팔면체가 매우 심하게 뒤틀려 사방정계보다 대칭성이 크게 떨어진다. 그리고 Ti-Ti간 거리는 anatase가 rutile보다 크나 Ti-O의 거리는 anatase 가 rutile보다 짧다. 또한 rutile형의 구조는 각 팔면체가 10개의 다른 팔면체 와 접하고 있는 반면, anatase구조는 각 팔면체가 8개의 다른 팔면체에 접하 고 있다. 이러한 구조적 차이에 의해 anatase와 rutile간의 밀도와 전기적인 결합의 차이가 나타난다<sup>27)</sup>.

## 2. 2 TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응

본 연구에 사용되는 TiO<sub>2</sub>는 반도체 광촉매로서 가장 많이 사용되는 대표적 인 촉매는 TiO<sub>2</sub>이다. 일반적인 금속류 물질과는 다르게 반도체 물질들은 에너지 적으로 서로 겹쳐지지 않는 두 종류의 띠(band)를 지니고 있다.



Figure 2. Proposed mechanism of UV-light photon absorption and excitation by titanium dioxide.

Figure. 2에 도시한 바와 같이 TiO<sub>2</sub> 반도체 표면에 UV를 조사하게 되면, TiO<sub>2</sub>가 전자띠(valance band)에 있는 전자가 전도 띠(conduction band)로 전이하게 되고 가전자 띠에는 전자가 비어 있는 양전하 구멍(positive hole) 을 생성하게 된다. 이 때 전자가 전이되는데 필요한 광 에너지는 전자 전이 에너지에 해당하며, TiO<sub>2</sub> anatase 구조의 전자 전이에너지는 3.2 eV이고 이 를 파장으로 환산하면 380 nm이며 rutile 구조는 3.0 eV인데 이는 410 nm 에 해당된다<sup>28)</sup>. 즉, TiO<sub>2</sub> 표면에 Band gap 이상의 에너지를 갖는 파장 (λ<400 nm)의 자외선(UV)을 조사할 경우, TiO<sub>2</sub> 표면에 존재하는 전자 (electron)는 Valence band에서 Conduction band로 전이가 일어나게 되는 데, 이로 인하여 Valence band에는 hole(h<sup>+</sup>)이 생성된다. 이렇게 생성된 전자와 hole(h<sup>+</sup>)은 TiO<sub>2</sub> 표면으로 확산 이동하게 되고, TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착된 물이나 ·OH<sup>-</sup>과 hole(h<sup>+</sup>)은 서로 반응하여 ·OH 라디칼을 생성하기도 하며 수중에 존재하는 산소와 전자가 반응하여 ·O<sub>2</sub><sup>2-</sup> 라디칼을 생성한다. TiO<sub>2</sub> 표면의 유기물질 등을 분해하게 되는데 이를 광촉매 반응이라고 한다. 또한 ·OH 라디칼과 ·O<sub>2</sub><sup>2-</sup> 라디칼은 반응의 중간 생성물로 생겨난 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의해서 도 생성 된다<sup>29)</sup>.

광촉매-광화학 반응의 원리를 다음과 같이 요약할 수 있다.

광의 의한 연쇄반응

$$TiO_2 + h_V \rightarrow e^- + TiO_2(h^+)$$
 (2)

자유전자에 의한 반응

$$e^{-} + O_2 \rightarrow \bullet O_2^{-} \tag{3}$$

$$\bullet O_2^- + H^+ \leftrightarrow \bullet HO_2 \tag{4}$$

Hole에 의한 반응

$$h^{+} + H_2 O \rightarrow \bullet OH + H^{+}$$
(5)

$$OH^- + h^+ \rightarrow \bullet OH$$
 (6)

탄화수소화합물은 주로 양정공에 의한 산화반응에 의해 분해되어, CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O와 같은 무해한 물질로 전환된다.

$$(\text{Organics}) + h^{+}_{VB} \rightarrow H_2O + CO_2 \tag{7}$$

# 제 3 장 실 험

## 3. 1 시약 및 재료

본 연구에 사용된 Phenol(99%), 2-Chlorophenol(98%), 4-Chlorophenol (98%), 2,4-DiChlorophenol(95%), itanium tetraisopro poxide(98%) Acetylacetone(99%), isopropyl alcohol(99.7%) 및 Ag(I)(99.9%), acetylacetonate(98.5%)은 Aldrich 시약을 그리고 Type 304 Stainless steel 은 MCS industrial supply사 제품을 사용하였다, 그리고 실험에 사용된 증류수 는 3차이상의 증류수를 실험에 사용하였다.

## 3. 2 TiO<sub>2</sub>계 졸(Polymeric 졸) 제조

TiO<sub>2</sub> polymeric 졸은 가수분해 속도를 느리게 하기 위해서 Ti 알콕사이드 를 킬레이트화 시킨다. 따라서 출발 물질은 금속 알콕사이드(alkoxide)로 TIP(titaniumisopropoxide, Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)를 사용하였으며, 킬레이트 (chelate)화 시키기 위하여 소량의 IPA(iso-propyl alcohol, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH)와 AcAc(acetylacetone, CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)를 충분히 교반 시킨 후 산 촉매로 써 질산(HNO<sub>3</sub> 65% )을 첨가시킨 탈 이온수에 천천히 적하 시키면서 교반 하였다. 조성은 Ti : IPA : AcAc :Water : HNO<sub>3</sub> 의 몰비를 1 : 8 : 1 : 50 : 0.15로 하였다. 이렇게 형성된 졸은 투명하며 안정된 형태를 유지하였으며, 4.5 wt%의 TiO<sub>2</sub> polymeric 졸이 되었다<sup>30</sup>.

이러한 TiO<sub>2</sub> polymeric 졸의 제조방법은 Scheme 1. 에 나타내었다.



Scheme 1. Schematic diagram for preparation of  $TiO_2$ .

## 3. 3 광촉매 제조

TiO<sub>2</sub>광촉매에서 coating기술은 광산화 반응에 매우 중요한 영향을 미친다. TiO<sub>2</sub> 코팅기술은 그 코팅 방법에 따라 크게 습식코팅방법과 건식코팅방법으 로 나누어지는데, 습식코팅은 접착층을 담체에 담지하는 방법으로 여기에는 dip-coating, screen printing coating, spin coating, spray coating, sol-gel coating등이 있고, 건식코팅은 진공상태에서 기체상의 화학물질을 담체표면에 코팅하는 것으로, CVD, PVD등이 있다. 본 연구에서는 습식코팅 법 중 Figure 3과 같은 spray coating 장치를 이용하여 순수 광촉매 및 Ag(I) 금속혼입 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 각각 제조하였다.



Figure 3. Automatic spray coating equipment.

#### 3. 3. 1 Spray coating 방법

4.5% TiO<sub>2</sub>의 분산 용액을 Scheme 1의 실험과정으로 처리하여 얻은 용액 을 Auto Spray Coater(Figure 3)를 사용하여 균일하게 3회 반복적으로 분 사하고 200℃에서 2시간 동안 소성하여 stainless steel mesh와 석영유리관 표면에 nano size TiO<sub>2</sub>입자를 coating하였다. 그리고 TiO<sub>2</sub>의 분산 용액에 대한 1%의 Ag(I)를 혼입하여 TiO<sub>2</sub>입자의 코팅방법과 같은 방법으로 TiO<sub>2</sub> 입자가 코팅된 Substrate 표면에 1%의 Ag(I)를 혼입 하였다.

## 3. 4 광촉매-광분해 실험

#### 3. 4. 1 Chlorophenol류 분해 실험

Spray coating 방법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 광촉매로 Phenol, 2-Chlorophenol, 4-Chlorophenol, 2,4-Dichelorophenol의 광분해효율을 검토하기 위해 선정 된 대상 물질들의 화학구조와 그들의 특성은 Table 1과 같다.

Chamical formula	MW	$\lambda_{\text{max}}$
	(g/mol)	(nm)
Phenol	94.11	280
OH Cl	128.56	280
2-Chlorophenol ст	128.56	280
4-Chlorophenol cr Cr 2, 4-Dichlorophenol	163.00	280

Table 1. Chemical structure and characteristics of the target compounds.

## 3. 4. 2 회분식 실험장치

회분식 실험 장치(Figure 4)는 안지름 20 cm와 높이 30 cm의 용기 내부에 거울처리 한 cylindrical pyrex-glass와 Stainless steel의 외피로 구성 되었 다. 그리고 이 장치의 중심부는 power supply에 연결된 UV-lamp(λmax = 253 nm 광원을 장치하도록 하였다.

이 장치는 중심부의 광원에서 가장 가까운 거리에 광촉매로 코팅된 stainless steel mesh나 quartz glass tube를 장치하였다. 그리고 실험용액 에 공기를 포화시키고 교반하였다.



Figure 4. Photocatalytic reactor for batch experiment.

#### 3. 4. 3 연속 실험장치

길이 100 cm와 안지름 7.5 cm의 석영유리관으로 Figure 5와 같은 연속실 험을 위한 광반응용기를 제작하였다. 그리고 광반응용기의 외벽은 은박호일 로 덮어 외부로 광에너지가 손실되는 것을 차단하였다. 광 반응용기 내부에 광촉매로 코팅된 stainless steel mesh를 장치하였고, 중심부에는 UV lamp (λmax = 253 nm)를 넣을 수 있는 석영관을 넣어 두었다. 이 장치에 일정한 유속으로 공기를 포화시키면서 교반 하였다. 그리고 필요시 일정농도의 과산 화수소 용액을 자동 유량공급 펌프를 통해 일정유속으로 주입 하였다.



Figure 5. Photocatalytic reactor for continuous flowing experiment.

## 3. 5 실험방법

본 실험을 수행하기 전에 시료는 어두운 곳에서 30분 동안 기계적으로 교반 하였으며, 시료와 광촉매 사이의 흡착과 탈착의 평형을 유지시킨 다음 실험 조건(광촉매의 종류 및 산화제 농도)을 달리하면서 실험용액의 광분해 반응 을 수행하는 동안 일정시간마다 vial에 일정양의 용액을 분취하여 분해시간에 따른 광분해 효율 및 광산화 반응 메카니즘을 규명하였다.

#### 3. 6 분석방법

X선 회절분석기(XRD; Japan, Rigaku Co., D/MAX 3C)로 광촉매의 회절 pattern을 얻어 JCPDS file에 의해 TiO<sub>2</sub>의 구조적 특성을 규명하였다. XRD 의  $\theta$ -2 $\theta$  scane들은 Rigaku(Tokyo, Japan) 제품의 CuK<sub>d</sub> radiation을 이용 하여 기록하였다. 또한 TiO<sub>2</sub>의 표면에 대한 조직형태와 평균 나노입자크기와 입자분배는 Amray(Bedford, MA, USA) 1810T 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. Sustrate에 Coating된 TiO<sub>2</sub>와 doping된 Ag(I)의 조성을 분석 하기위해 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)와 energy dispersive X-ray Spectroscopy(EDS)법을 이용하였다. SSI-M Probe XPS는 Al Ka 들뜸 복사선이 사용되었고 특히 Ti 2p, Ag 4d, O 1s, 및 C 1s의 높은 분해 능 주사(Scanning)를 위해 기록되었다. 나노입자의 조성을 측정하기 위해 그리고 Ti와 Ag의 원자가 전자상태를 확인하기 위해 Ti 2p와 Ag, 4d궤도함 수영역을 XPS와 EDS로 분석하였다. TiO2나노입자의 크기(nanosize)와 입자 들의 다결정구조를 확인하기위해 투과 전자현미경(JEOL 2000 FX TEM)이 사용되었다. 또한 입자들의 분배 크기(Size)는 Lexel 95 dynamic light scattering(DLS) spectrophotometer로 488 nm의 레이저 광원으로 측정 하였다.

일정 시간간격마다 분취한 시료용액을 분광검출기(280 nm)와 column (Pheno-menex Luna 5µ C18(2) 150×4.60 mm)이 부착된 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC; Sykam S2100)로 분석하였다. 용리용액으로는 65% Acetonitrile이 사용되었으며, 본 실험에 들어가기 전에 미리 표준곡선을 작성하여 두고 분취한 용액을 직접 분석하여 외부에서 받을 수 있는 영향을 최소화 하였다.

광촉매-광산화반응 중에 생성되는 중간체와 메카니즘을 규명하기 위해 HP5971 질량선택 검출기와 DB-5 모세관 column(30m×0.25mm i.d.×0.33 µm, film thickness)이 부착된 Gas Chromaatograph-mass spectrometer (Shimadzu, GC/MS-QP5050)이 사용되었다. 최적실험조건의 연속 광촉매-광분해실험 장치로부터 30, 60 및 90분에 2-CP용액 100 mL를 분취한 후 최적의 분리성분의 chromatogram을 얻기 위해 회전 감압농축기(Brinkmann Co., Westbury, NY, USA)로 50배 농축하였다. 그리고 Reacti-Vap<sup>TM</sup>시스템 (Pierce Co., Rockford, IL, USA)를 이용하여, 40℃에서 분석물 농축용액이 담긴 바이얼 중에 질소기체를 불어넣어 수분을 1차 구축하고, 100 µℓ의 실릴화 시약(BSTFA+1% TMCS, Pierce Co.)과 2 mL의 Pyridine을 더하여 65℃에서 60분동안 유도화반응을 한 다음 분석물 용액을 실온으로 냉각하여 즉시 GC/MS에 주입하여 분석하였다. 주입구의 온도는 250℃이었고 컬럼의 온도는 처음 3분 동안 80℃로 일정하게 유지시킨 다음, 24시간동안 분당 10℃의 비율로 280℃까지 증가하였다. 그리고 GC/MS의 Interface의 온도는 300℃ 로 유지되었다. 질량선택 검출기의 기록 장치는 e/m 50~550까지 1.2 sec./decade의 속도로 주사되었다. 그리고 전자충격(electron impact) mode로 70 ev의 표준전자 이온화 방법을 이용하여 질량 스펙트라를 얻었다. 비분할 (splitless)방법으로 시료용액을 주입하고, 운반기체로는 99.999%의 초고순도 He gas를 사용하여 0.9 mL/min의 유속으로 흘려주었으며 GC/MS의 scan mode로 검출시간대를 확인하여 sim mode로 정량하였다.

광촉매-광산화반응 중에 생성되는 2CP 중간체의 정량분석을 위해 역상 컬럼 인 C-18 Vydac<sup>™</sup> column(50mm×0.5mm; Vydac Co., Hesperia, CA, USA) i.d.×0.33µm, film thickness)이 부착된 HPLC 시스템을 사용하였다. 그리고 카르복실 산류의 분석을 위해 Supelcogel<sup>™</sup> 이온 배재 컬럼(Ion Exclusion Chromatographic Column; C-610H, 30cm×7.8mm: Supelco Co., Bellefonte, PA., USA)이 부착된 HPLC를 사용하였다. 2-CP와 방향족 중간체 를 분리하기 위한 Eluent는 산성 완충용액(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>; pH 3.0)과 아세토니 트릴 혼합용액을 그리고 카르복실 산류의 분리를 위한 Eluent는 0.1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액이 사용되었다. 분석물 용액 중의 염화이온의 농도는 전기전도도 검출기가 달려 있는 Dionex<sup>™</sup> 이온 크로마토그래프로 분석하였다. 이온 크로마토그래프 의 용리액은 80% H<sub>2</sub>O, 10% 아세토니트릴, 및 10% 191 mM NaOH 혼합물 용액이었고, 유속은 1 mL/min이며 injection loop에 주입된 분석물 용액의 부피는 50 µℓ이었다.

# 제 4 장 결과 및 고찰

#### 4. 1 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 구조적 특성

## 4. 1. 1 광촉매의 구조화학적 특성

spray coating 방법으로 제조된 광촉매의 XRD 분석결과를 Figure 6에 나 타내었다. X선 구조분석 결과 전형적인 TiO<sub>2</sub> 다결정 anatase 분말입자의 peak로 관찰되었다. Figure 6의 결과에서 보면 TiO<sub>2</sub> 다결정 anatase 분말입 자는 (101), (004), (200), (105) 및 (211)에서 회절선을 나타내었다. 이들 peak를 가지고 계산된 격자상수로부터 해석한 결과 이들의 film 구조는 정방 정계 Bravais격자로 확인되었다. 그리고 450℃로 소성시킨 TiO<sub>2</sub> film 표면에 대한 XRD 회절 Patterns을 Figure 7에 나타내었다. 분석결과 anatase 81.4%, rutile 18.6%로 약 8:2정도의 anatase-rutile 결정을 갖는 구조로 확 인 되었다. 이 결과에 의해 200℃로 소성시킨 광촉매가 anatase의 결정구조 를 만드는데 가장 적합한 것으로 판단된다.



Figure 6. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> particles prepared at 200℃.



Figure 7. XRD patterns of TiO₂ particles prepared at 450℃.

입자들 중의 상대적인 양이온 조성은 XPS와 EDS에 의해 관찰되었다. Ag(I)가 혼입된 시료의 XPS의 관찰결과는 Figure 8과 같다. 이 결과에 의하 면 Ti, O, Ag, 및 C에 관련된 피크들이 효과적으로 분리되었다. 매우 작은 C 피크의 존재는 시편이 오염된 결과로 나타난 현상이며, Ag(I)의 혼입양은 약 1.0%로 확인되었다. Ag(I)농도 역시 EDS로 관찰되었지만 본 논문에는 data 를 실지 않았다. 이들의 결과에 의하면 TiO<sub>2</sub> 나노입자 중에 Ag(I)가 균일하 게 분포되었음을 알 수 있었다. Figure 8에서 보면, 458.4 eV 와 464.1 eV 에 위치한 2개의 피크가 관찰되는데, 453.8(2*p*<sub>3/2</sub>)와 459(2*p*<sub>1/2</sub>)eV<sup>31)</sup> 에서 금속성 Ti<sup>o</sup>의 피크가 얻어질 것으로 예상된다. TiO<sub>2</sub>에서 예상되는 바와 같이 4가양이온(Ti<sup>4+</sup>)의 존재 때문에 Ti(2*p*<sub>3/2</sub>)와 Ti(2*p*<sub>1/2</sub>) 피크의 이동현상이 각각 나타난다. Ti(2*p*<sub>3/2</sub>)와 Ti(2*p*<sub>1/2</sub>) 피크에 이동현상이

TiO<sub>2</sub>의 형성과정에서 역시 존재하게 된다<sup>31,32)</sup>. Ag<sup>0</sup> 피크위치(118 eV)<sup>31)</sup> 로부터 이동된 Ag 4*d*피크는 122 eV<sup>33)</sup>에서 나타난다. 따라서 Ag는 Ag<sup>+</sup>이온 으로 존재함을 알 수 있었다.



Figure 8. XPS patterns for the TiO<sub>2</sub> thin film doped with Ag(I) on Stainless steel mesh.

spray coating 방법으로 stainless steel mesh표면에 coating하고 doping 한 TiO<sub>2</sub>(Ag<sup>+</sup>)광촉매를 200℃로 소성하여 분석한 SEM 사진을 Figure 9와 Figuer 10에 나타내었다. SEM의 관찰결과, TiO<sub>2</sub> 입자의 크기는 약 30~50 nm로 균일하게 분포되었으며 substrate에 coating된 TiO<sub>2</sub>입자들의 두께 (coating depth)는 약 500 nm로 확인되었다. SEM사진를 관찰하면, 나노 사이즈 구조의 TiO<sub>2</sub> 엉김체를 눈으로 확인할 수 있으나 입자들이 거칠어서 입자들의 크기를 판별하기가 쉽지 않았다. 그래서 보다 정확한 입자들의 사이즈를 측정하기 위해 TEM으로 관찰한 결과를 Figure 11에 실었다. 그리 고 Figure 11의 내부에 TiO<sub>2</sub>의 회절 패턴을 삽입해 두었다. 여기에서 관찰 된 입자들의 평균 사이즈는 약 36 nm 이었으며, 이는 TiO<sub>2</sub>의 전자회절 패턴 과 거의 일치하였다. Figure 12는 TiO<sub>2</sub> 나노입자들의 분포상태를 DLS로 측정한 결과이다. 이 결과에 의하면 보다 작은 사이즈의 TiO<sub>2</sub> 나노입자들의 꼬리부분이 보다 큰 입자들의 사이즈 방향으로 연장됨을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 얻어진 대부분의 입자들의 크기의 범위는 대략 31~38 nm로



Figure 9. SEM images of the substate and TiO<sub>2</sub> particles coated on the surface of stainless steel mesh.



Figure 10. SEM images of the TiO<sub>2</sub> particles coated on the surface of stainless steel mesh.



Figure TEM polycrystalline bright image of 11. field  $TiO_2$ nanoparticles and selected area diffraction pattern at nanoparticles surface  $TiO_2$ were coated on the stainless steel mesh at 200℃.



Figure 12. Particle size distribution of  $TiO_2$  nanoparticles obtained by DLS.

## 4. 2 광촉매-광산화 효율 검토

#### 4. 2. 1 TiO2 광촉매 유무에 따른 2-CP 수용액의 광분해

Figure 1의 회분식 실험 장치에 원통형 석영관 표면위에 TiO<sub>2</sub>를 coating한 석영관과 그렇지 않는 일반 석영관을 장치하고 반응용기에 2-CP 수용액 2.0 L을 넣어 UV광원(λmax=253 nm, 10W)으로 광분해 시킨 결과는 Figure 13 과 같다. UV만의 조사시 광분해 반감기는 135분이지만, 원통형 석영관에 TiO<sub>2</sub>를 coating한 광촉매를 사용할 경우 광분해 반감기는 62분으로 2배 이상 광분해속도가 빠름을 알 수 있었다.



Figure 13. Photooxidation of 2-CP aquouse solution using TiO<sub>2</sub> anatase type nanoparticles coated on the surface of quartz glass tube by spray coating and Not coated quartz glass tube under 10W UV lamp(λ<sub>max</sub>=253 nm) in batch experimental system. Initial concentration of 2-CP, C<sub>0</sub>=10 mg/L and Volume of test solution=2000 mL and air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min.

#### 4. 2. 2 Substrate 종류에 따른 광촉매-광산화반응 효율

Figure 1의 회분식 실험 장치를 이용하여 spray법으로 TiO<sub>2</sub>를 coating한 석영관(QGT)과 stainless steel mesh(SS), 그리고 stainless steel mesh에 coating한 TiO<sub>2</sub> film에 Ag(I)를 dope한 광촉매를 이용하여 2-CP 수용액을 UV광원(Amax=253 nm, 10W)으로 광분해 시킨 결과는 Figure 14와 같다. Ag(I)를 dope한 광촉매가 120분 이내에 90%이상의 광분해효율을 보여 주 었다. 그리고 광산화 효율의 크기는 TiO<sub>2</sub>-QGT < TiO<sub>2</sub>-SS < 1.0 % Ag (I)- TiO<sub>2</sub>-SS의 순서로 증가하였다.



Figure 14. Photooxidation of 2-CP aquouse solution using TiO<sub>2</sub> anatase type and 1.0% Ag(I)-TiO<sub>2</sub> nano particles coated on the surface of stainless steel mesh by spray coating under 10W UV lamp(λ<sub>max</sub>=253nm) in batch experimental system. Initial concentration of 2-CP, C<sub>0</sub>=10 mg/L and Volume of test solution=2000 mL and air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min.





Ag<sup>+</sup>이온과 같은 귀금속 이온(noble metal ion)을 TiO<sub>2</sub>와 혼입 하게 되면 TiO<sub>2</sub>의 전도대 띠에 있는 들뜬 전자가 표면에 있는 은 이온으로 이동하게 된 다(식. 9). 이는 은 이온의 일함수(work function)는 4.6 eV로 TiO<sub>2</sub>의 일함 수(4.2 eV)보다 크기 때문에 은이온의 페르미 준위(fermi level)이 낮아 전자 는 TiO<sub>2</sub>에서 은 이온으로 이동을 하게 된다<sup>34)</sup>. 전자의 이동으로 은 이온이 은 금속(silver metal)으로 환원되고 은 금속의 전자는 원자가 띠의 정공으로 이동하게 되어 광화학반응과정에서 생성되는 전자의 청소꾼으로 행동하게 된다. 이 결과, 전자-정공 재결합을 억제하게 된다<sup>35)</sup>(식.10). 따라서 광촉매 -광산화효율을 증강시켜준다.

 $e_{cb}^{-} + Ag^{+} - TiO_{2} \rightarrow Ag - TiO_{2}$ (9)

$$Ag - TiO_2 + h_{vb}^{+} \rightarrow Ag^{+} - TiO_2$$
(10)

은 이온이 포함되지 않는 TiO<sub>2</sub>보다 은 이온이 포함된 광촉매는 (e<sup>-</sup>)-(h<sup>+</sup>) 재결합 시간이 길어지게 되어, 원자가 띠의 정공은 유기 오염물을 분해할 수 있는 ·OH radical을 더욱 많이 생성할 수 있다. 전자-정공 재결합으로 TiO<sub>2</sub> 는 빛을 받기 전의 상태로 돌아가 다시 빛을 받게 되면 위의 반응단계를 반 복하게 된다. 이 때문에 TiO<sub>2</sub>는 계속해서 사용할 수 있는 광촉매가 된다. 따라서 Ag(I)이온이 혼입된 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 coating된 광촉매는 2-CP 수용액과 같은 유기화합물 수용액의 광산화 반응 효율을 보다 증강시켜 준다.

동일한 실험조건에서 단지 광원과 광촉매와의 거리를 달리하면서 실험한 결 과를 Figure 15에 나타내었다. 이 결과에서 보면 광원과 광촉매와의 거리가 좁혀질수록 높은 광분해 효율을 기대 할 수 있을 것으로 보여준다.

#### 4. 2. 3 보조 산화제로서 H2O2 주입에 따른 광촉매-광분해 효율

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입농도의 변화에 따른 실험용액의 광촉매-광분해 효율을 관찰하기 위해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 변화시켜 일정유속(5.0 mL/min)으로 반응용기에 주입 하고, 최적조건의 광촉매인 TiO<sub>2</sub> Ag(I)와 광원과에 거리를 3 cm로 하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 광분해 속도에 미치는 영향을 검토한 결과를 Figure 16에 나타내었 다. 산화보조제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 달리하면서 광촉매-광분해 한 결과, 주입된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도의 증가에 비례하여 2-CP의 광산화 효율은 증가 하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액의 주입 부피는 시료부피에 비해 매우 작기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입 부피가 시료용액의 농도변화에 영향을 주지 않는다. 이러한 사실을 고려하여 볼 때 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 존재는 광촉매-광산화 효율에 크게 영향을 줌을 알 수 있다. 10 mg/L 2-CP 수용액에 20 mmole-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 첨가하여 Figure 16의 실험 조건으로 광촉매-광분해 한 결과 10 mg/L의 2-CP 수용액은 60분 이내에 99%의 2-CP가 제거되었다. 과산화수소 용액에 장시간 자외선을 조사하면 ·OH 라디칼이 생산될 수 있다 할지라도, 난분해성 고농도의 유기화합물인 2-CP 화합물을 분해할 수 있을 만큼의 ·OH 라디칼을 충분히 생산하는 데에 는 한계가 있다<sup>36)</sup>. 그러므로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-UV 시스템은 광산화 효율을 보다 증강시켜 준다.



Figure 16. Effect of hydrogen peroxide on photooxidation rate of aquouse 2-CP solution in continuous flow system. 10W UV lamp(λ<sub>max</sub>=253 nm) and photocatalytic nanoparticles (1.0%Ag(I)-TiO<sub>2</sub>) coated on the surface of stainless wire mesh by spray coating method. Initial concentration of 2-CP, C<sub>0</sub>=10 mg/L and Volume of test solution=2000 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> flow-rete=5.0 mL/min, and air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min.

Figure 14와 동일한 실험조건으로 10 mg/L의 Phenol, 2-CP, 4-CP, 2,4-CP 수용액에 20 mmole H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액을 첨가하여 광분해 하였을 때의 실

험결과를 Figure 17에 나타내었다. 먼저 화학구조의 입체효과가 보다 작은 Phenol이 가장 먼저 분해되었으며, 이후에는 2,4-CP < 4-CP < 2-CP 순으 로 제거되었으나, 모든 실험용액은 150분 이내에 99%가 제거되었다. 이상의 결과들로 보아 광촉매-광산화 반응 시 미량의 보조 산화제를 첨가하면 산화 반응 효율이 보다 증강됨을 알 수 있었다.



Figure 17. Effect of hydrogen peroxide on photooxidation rate of aquouse Phenol and Chlorophenols solution in continuous flow system. 10W UV lamp(λ<sub>max</sub>=253 nm) and photocatalytic nanoparticles(1.0%Ag(I)-TiO<sub>2</sub>) coated on the surface of stainless wire mesh by spray coating method. Initial concentration of Phenol and Chlorophenols, C<sub>0</sub>=10 mg/L and Volume of test solution=2000 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> flow-rete=5.0 mL/min and air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min.

#### 4. 2. 4 체류시간에 따른 2-CP 수용액의 광분해

연속실험장치(Figure 5)를 이용하여 2-CP 실험용액의 유속을 달리하면서 Figure 18의 하단에 설명된 실험조건으로 광촉매-광분해한 결과는 Figure 18과 같다. stainless steel mesh 표면에 coating한 TiO<sub>2</sub>와 함께 Ag(I)를 dope한 광촉매가 사용되었다.



Figure 18. Photodestruction rates of 2-CP aquouse solution for the 10W UV lamp(λ<sub>max</sub>=253 nm) and photocatalytic nanoparticles(1.0% Ag(I)-TiO<sub>2</sub>) coated on the surface of stainless wire mesh by spray coating method in the continuous flow experimental system. Initial concentration of 2-CP, C<sub>0</sub>=10 mg/L and volume of test solution=2 L and air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min

이 결과에서 보면 실험용액의 유속이 증가할수록 광촉매-광산화 효율이 증가 함을 알 수 있었다. 이것은 실험용액의 머무름 시간이 감소할수록 광분해 효율이 증가함을 의미한다. 본 실험에 사용된 반응기는 연속-순환식이므로 유속이 감소하면 머무름 시간이 증가하여 저장소 안의 시료용액은 광촉매와 UV 광량을 더욱 많이 접촉한다. 유속이 가장 조건 10 L/h으로 흘려보내면서 광촉매-광분해한 결과 시료용액 농도(10 mg/L)의 2-CP용액 광촉매-광산화 분해 하는데 요구되는 반감기는 60분이었다. 그리고 유속(1.5 L/h)을 감소시 켜 2-CP 실험용액을 stainless steel mesh 표면에 coating한 TiO<sub>2</sub>와 함께 Ag(I)를 dope한 광촉매 중에서 광촉매-광분해한 결과 반감기는 40분으로 증가하였으나, 반응용기에 20 mmole 과산화수소를 주입하고 2-CP 실험용 액을 1.5 L/h 유속으로 연속주입 하면서 광촉매-광분해한 결과, 2-CP의 반 감기는 28분으로 광분해속도는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입여부에 따라 1.5배 이상 급격히 증가하였다(Figure 19).



Figure 19. Photodestruction rates of 2-CP aquouse solution for the 10W UV lamp( $\lambda_{max}$ =253 nm) and photocatalytic nanoparticles (1.0% Ag(I)-TiO<sub>2</sub>) coated on the surface of stainless wire mesh by spray coating method continuous flow experimental system. Initial concentration of 2-CP, C<sub>0</sub>=10 mg/L and volume of test solution = 2000 mL , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> flow-rate=5.0 mL/min and air-flow rate supplied in this photoreactor is 4 L/min

#### 4. 3 수용액 상에서 일어나는 2-CP의 광분해 메커니즘

최적실험조건에서 광촉매-광분해 실험결과 페놀, 2-CP, 4-CP, 2,4-DCP는 2시간이내에 거의 소멸되었다. 그리고 방향족탄화수소 화합물의 산화분해반 응은 1차 반응이었다. 이들의 광분해과정에서 관찰된 반감기와 1차 반응속도 는 Table 2와 같다

Table 2. The Half life and reaction rate  $constant(\kappa)$  of the target compounds during photooxidation under the optimize experimental conditions.

Target compound	half life(min)	$\kappa(mg/L^{-1}mim^{-1})$
Phenol	30	$9.37 \times 10^{-2}$
2-Chlorophenol	40	$8.10 \times 10^{-2}$
4-Chlorophenol	50	$7.01 \times 10^{-2}$
2, 4-Chlorophenol	120	$1.84 \times 10^{-2}$

Table 2는 Figure 17의 실험결과를 1차 반응속도 방정식으로 해석한 결과 로, 페놀의 반감기와(반응속도상수)는 30분(k=9.37×10<sup>-2</sup>mg/L<sup>-1</sup> mim<sup>-1</sup>), 2-CP는 40분(k=8.10×10<sup>-2</sup> mg/L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), 4-CP는 50분(k=7.01×10<sup>-2</sup> mg/L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) 2,4-DCP는 120분(k=1.84×10<sup>-2</sup> mg/L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)이었다. 따라서 Table 2에서 관찰된 광산화반응속도는 2,4-DCP<4-CP<2-CP<페놀 순으로 증가함을 알 수 있다.

2-CP 수용액의 광촉매-광산화반응 생성물의 silyation 유무에 따라 이들의 화합물을 GC/MS분석한 결과, silyation를 하지 않는 경우 어미 합성 피크, 2-CP 및 중간 피크는 관찰되지 않았지만 silyation를 하면 중간 피크들이 관찰되었다. Figure 20은 광촉매반응의 60분 후에 2-CP의 유도체화 산화 생성물의 전형적인 크로마토그램으로 8개의 피크가 관찰되었으며, 4개 주요 피크 2, 6, 7, 8의 질량 스펙트럼을 Figure 21에 대표적으로 나타내었다. 11.8과 12.3분의 머므름시간에 나타난 첫 번째 2개의 피크, 1과 2는 비 유도체화 되거나 silane에 의해 유도체화된 2-CP의 어미 피크로 각각 확인 되었다. 피크 3, 4 및 5의 머므름시간은 14.3 14.9 그리고 15.6분이며, 2개의 수산 기 그룹에 의해 불완전하게 유도체화된 chlorodihydroxy benzene이라는 중 간 생성물이 얻어졌으며, chlorohydroxybenzenes는 silyation시약에 의해 silyl 그룹으로 유도되었다. 주요 생성물 피크 6, 7 및 8의 머므름 시간은 16.0 16.5 그리고 16.9분이며, 이들의 질량 스펙트럼에서는 유도체화된 chlorodihydroxybenzene이라는 완전한 생성물이 얻어짐을 알 수 있다. 동일 한 기본 이온 피크의 질량 스펙트럼 M<sup>+</sup>의 m/e는 218이고 M-[Si<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 의m/e는 144로 이는 유도체화된 chlorodihydroxybenzene의 표준물질과 동일하였다. M<sup>+</sup>과 M-[Si<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>피크 사이의 m/e값이 다른 점은 silyl기로 유도체화된 ·OH기가 손실되었기 때문이다. 14.9(16.5)와 15.6 (16.9)분의 머므름 시간에 검출되는 2개의 A와 B 유도체의 중간생성물의 질량스펙트럼 이 얻어지는데 이는 염소 원자의 동위원소존재로 나타나는 144 와 146의 질 량스펙트럼임을 확인할 수 있다. A와 B피크의 이온조각들 사이에는 약간의 차이가 관찰되는 되는 것으로 보아, 2종류의 중간체사이에는 유사한 화학구조가 존재함을 알 수 있다<sup>45)</sup>.



Figure 20. Total ion chromatogram by the electron impact GC/MS analysis of the oxidation products of 2-CP with silylation. Experimental condition: flow rate 100 mL/min, [2-CP]=  $10^{-3}$  M, I=1.3×10<sup>-2</sup> M NaNO<sub>3</sub>, pH=3.0.

Chlorodihydroxybenzenes는 또한 2개 수산기 이온과 하나의 염소원자를 가지며 A와 B 피크처럼 설명할 수 있다. 근본적으로 이 3개의 이성체 생성 물은 유사한 질량스펙트럼을 보여준다. 파편이온 피크들이 보여주는 약간의 차이를 제외하면 m/e 51, 63, 79, 108, 115, 186 및 218의 질량스펙트럼이 나타난다. 예컨대 m/e 51과 79에서 나타나는 피크 6과 7의 상대적인 양은 피크 8보다 크다. 그리고 m/e 108에서 나타나는 피크 7의 상대적인 양은 피크 6과 8보다 크다. 이들의 3종류의 피크 6, 7, 및 8의 머므름시간 이나 질량 스펙트라를 비교하여보면 m/e 144에서 유도체화된 3-chlorocatechol, 4-chlororesorcinol 및 chlorohydroquinone이 각각 관찰되었다.



Figure 21. Mass spectra of intermediate A(3-chlorocatechol) and B (chlorohdroquinone) photooxidation of 2-chlorophenol.

Table 3는 GC/MS의 정량분석실험 결과이다. 실란 유도체 화합물과 데이터 베이스(NIST Mass Spectra Library, 1998)의 질량스펙트라를 비교한 결과, 이들은 동일한 물질이었다. Table 3에서 보여준 바와 같이 확인된 물질들은 고순도의 물질로 동정되었다. 실란화 반응은 카르복실기의 수소와 trimethyl silyl(TMS)기가 치환되어 일어나기 때문에, TMS는 실란화 하기 전의 화합물(카르복실산 인증물질)의 수소원자와 치환되어야만 한다. 결국, 광촉매-광산화반응에서 생성된 유기산의 인증물질을 실란화 반응으로 줄일 수 있다(Table 3). 이 유기산들은 2~4개의 탄소를 갖는다. 이들의 대부분은 유기산이다. 그러나 그들 중의 상당수는 매우 특별하고 상업적으로는 거의 이용할 수는 없다. 여기에서 확인된 유기산류의 표준용액은 조제방법에 따라 조제하여 HPLC로 분석하여 머무름시간을 확인하고 그들의 피크를 면적법으 로 정량하였다.

$Q^a$ Authentic chemical formula90%HOCH2COOH (Glycolic acid)64%(COOH)2 (Oxalic acid)95%HOCH2COCH2OH (N/A)91%HOCH2CH(OH)CH2OH (Glycerol)83%COOHCOCH(CH3)2 (3-Methyl-2-oxobutyric acid)95%HOOC(CH2)2COOH (Succinic acid)91%HOOCCH=CHCOOH (Maleic aid)56%HOOCCH(CH3)COOH (Methylmalonic acid)91%HOOCCHOHCOOH (Hydroxymalonic acid)91%HOOCCHOHCOOH (Tartaric acid)91%HOOCCH2CHOHCOOH (Malic acid)	14510 0. 40/1	The analysis of quantative supermission result.
90%HOCH2COOH (Glycolic acid)64% $(COOH)_2$ (Oxalic acid)95%HOCH2COCH2OH (N/A)91%HOCH2CH(OH)CH2OH (Glycerol)83%COOHCOCH(CH3)_2 (3-Methyl-2-oxobutyric acid)95%HOOC(CH2)_2COOH (Succinic acid)91%HOOCCH=CHCOOH (Maleic aid)56%HOOCCH(CH3)COOH (Methylmalonic acid)91%HOOCCHOHCOOH (Hydroxymalonic acid)91%HOOCCHOHCOOH (Tartaric acid)91%HOOCCH2CHOHCOOH (Malic acid)	Q <sup>a</sup>	Authentic chemical formula <sup>b</sup>
64%(COOH)2 (Oxalic acid)95%HOCH2COCH2OH (N/A)91%HOCH2CH(OH)CH2OH (Glycerol)83%COOHCOCH(CH3)2 (3-Methyl-2-oxobutyric acid)95%HOOC(CH2)2COOH (Succinic acid)91%HOOCCH=CHCOOH (Maleic aid)56%HOOCCH(CH3)COOH (Methylmalonic acid)91%HOOCCH(CH3)COOH (Methylmalonic acid)91%HOOCCHOHCOOH (Hydroxymalonic acid)91%HOOC(CHOH)2COOH (Tartaric acid)91%HOOCCH2CHOHCOOH (Malic acid)	90%	HOCH <sub>2</sub> COOH (Glycolic acid)
95%HOCH2COCH2OH (N/A)91%HOCH2CH(OH)CH2OH (Glycerol)83%COOHCOCH(CH3)2 (3-Methyl-2-oxobutyric acid)95%HOOC(CH2)2COOH (Succinic acid)91%HOOCCH=CHCOOH (Maleic aid)56%HOOCCH(CH3)COOH (Methylmalonic acid)91%HOOCCHOHCOOH (Hydroxymalonic acid)91%HOOC(CHOH)2COOH (Tartaric acid)91%HOOCCH2CHOHCOOH (Malic acid)	64%	(COOH) <sub>2</sub> (Oxalic acid)
91%HOCH2CH(OH)CH2OH (Glycerol)83%COOHCOCH(CH3)2 (3-Methyl-2-oxobutyric acid)95%HOOC(CH2)2COOH (Succinic acid)91%HOOCCH=CHCOOH (Maleic aid)56%HOOCCH(CH3)COOH (Methylmalonic acid)91%HOOCCHOHCOOH (Hydroxymalonic acid)72%HOOC(CHOH)2COOH (Tartaric acid)91%HOOCCH2CHOHCOOH (Malic acid)	95%	$HOCH_2COCH_2OH$ (N/A)
83%COOHCOCH(CH_3)_2 (3-Methyl-2-oxobutyric acid)95%HOOC(CH_2)_2COOH (Succinic acid)91%HOOCCH=CHCOOH (Maleic aid)56%HOOCCH(CH_3)COOH (Methylmalonic acid)91%HOOCCHOHCOOH (Hydroxymalonic acid)72%HOOC(CHOH)_2COOH (Tartaric acid)91%HOOCCH_2CHOHCOOH (Malic acid)	91%	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH (Glycerol)
95%HOOC(CH2)2COOH (Succinic acid)91%HOOCCH=CHCOOH (Maleic aid)56%HOOCCH(CH3)COOH (Methylmalonic acid)91%HOOCCHOHCOOH (Hydroxymalonic acid)72%HOOC(CHOH)2COOH (Tartaric acid)91%HOOCCH2CHOHCOOH (Malic acid)	83%	COOHCOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (3-Methyl-2-oxobutyric acid)
91%HOOCCH=CHCOOH (Maleic aid)56%HOOCCH(CH_3)COOH (Methylmalonic acid)91%HOOCCHOHCOOH (Hydroxymalonic acid)72%HOOC(CHOH)_2COOH (Tartaric acid)91%HOOCCH_2CHOHCOOH (Malic acid)	95%	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH (Succinic acid)
56%HOOCCH(CH_3)COOH (Methylmalonic acid)91%HOOCCHOHCOOH (Hydroxymalonic acid)72%HOOC(CHOH)_2COOH (Tartaric acid)91%HOOCCH_2CHOHCOOH (Malic acid)	91%	HOOCCH=CHCOOH (Maleic aid)
91%HOOCCHOHCOOH (Hydroxymalonic acid)72%HOOC(CHOH)_2COOH (Tartaric acid)91%HOOCCH_2CHOHCOOH (Malic acid)	56%	HOOCCH(CH <sub>3</sub> )COOH (Methylmalonic acid)
72%HOOC(CHOH)_2COOH (Tartaric acid)91%HOOCCH_2CHOHCOOH (Malic acid)	91%	HOOCCHOHCOOH (Hydroxymalonic acid)
91% HOOCCH <sub>2</sub> CHOHCOOH (Malic acid)	72%	HOOC(CHOH) <sub>2</sub> COOH (Tartaric acid)
	91%	HOOCCH <sub>2</sub> CHOHCOOH (Malic acid)

Table 3. GC/MS analysis of qualitative experiment result.

<sup>a</sup>Q is the match quality when compared with the spectrum in the NIST database; <sup>b</sup>The authentic structure is obtained by substituting TMS group (i.e., Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) with hydrogen atom from the silylated compounds identified by GC/MS.

광촉매-광화학반응하기 전의 시료용액에 대한 chromatrograms은 Figure 22(a)이고, 90분의 광촉매-광산화반응 후의 분석물에 대한 chromatogram는 Figure 22(b)와 같다.

2-CP광촉매 광분해과정에서 생성되는 중간체와 최종생성물 농도의 변화를 광분해시간의 함수로 나타낸 결과는 Figure 23과 같다. 이 결과들은 확인된 불포화 탄소-탄소결합의 유기산류(예컨대, muconic acid and maleic acid) 와 포화 탄소-탄소결합의 유기산류(i.e., tartaric acid, oxalic acid, glycolic acid)의 농도를 서로 비교한 결과 불포화 유기산류의 농도가 보다 매우 낮은 이유는 불포화탄소류가 보다 높은 반응성을 갖기 때문이다<sup>37)</sup>. 염화이온의 농도는 2-CP의 분해속도에 거의 비례한다는 사실이 Figure 23에서 확인되 었다. 또한 낮은 농도의 3-chlorocatechol(3-CCA)와 chlorocatechol(CCA) 이 검출되었다. 이들의 결과에 의하면 첫 번째 단계에서 2-CP가 분해함과 동시에 염소가 제거되거나 아니면, 두 번째 단계에서 3-chlorocatechol 및 chlorocatechol이 제거되면서 탈염소화반응이 일어난다.



Figure 22. HPLC chromatogram of carboxylic acid analysis using the ion-exclusion column. (a)Initial sample before photocatalysis starts(photocatalysis time=0 minute). The only peak is the inorganics which cannot be retained in the acid column. (b)Sample taken after 90 minutes of photocatalysis. The identity of each peak is listed.



Figure 23. Results of quantification of various oxidation byproducts in photooxidation of 2-CP. Marked symbols are experimental results, and lines are results from the kinetic modeling. 2-CP=2-Chlorophenol; MaA=Maleic Acid; HMA=Hydroxymalonic acid; OA=Oxalic Acid; TA= Tartaric Acid; Cl<sup>-</sup>= Chloride.

이러한 결과들은 방향성 고리화합물이 분열한 후에는 화합물의 내부에 염화 물이 존재하지 않음을 의미한다. 따라서 고리분열 전에 hydroxylated hydroquinone(HHQ)이 형성될 것이다. 그리고 catechol, 3-chlorocatechol, 4-chlororesocinol, 그리고 chlorohydroquionone의 4종류의 반응생성물은 2-CP의 광촉매-광산화 반응의 중간생성물로 관찰된다. 반응 생성물의 생성 과정을 Scheme 2에 나타내었다. ·OH radical들이 ortho자리에 위치한 염소 원자를 공격한 결과 첫번째 생성물이 얻어 진다<sup>38)</sup>. 다른 3종류의 화합물은 각각의 ortho, meta 및 para자리에 위치한 수소의 자리에서 2-CP의 탈수소 화반응이 진행되면서 새로운 생성물이 만들어지는데, 2-CP의 84.7%가 광분 해하면 catechol의 생성수율 0.8%, 3-chlorocatechol의 생성수율 6.1%, 4-chlororesorcinol의 생성수율 2.0%및 chlorohydroquinone의 수율 11.2% 가 각각 얻어진다. 외관상으로는 ortho와 para 위치의 주요 반응생성물은 3-chlororesorcinol과 chlorohydroquinone이다. 반면에 meta 위치의 수산화 생성물(3-chlororesorcinol)이나 탈염소화 생성물(catechol)은 3-chlororesorcinol과 chlorohydroquinon보다 중요도가 작은 물질이다. (Scheme 3)탈염소화 경로의 중요도가 보다 덜하다는 사실은 염소그룹의 전자흡출성 으로 설명될 수 있으므로 보다 적은양의 4-chlororesocinol의 형성은monochlorophenols의 고리에 위치하고 있는 수산화 그룹(·OH)의 전 자 주개성질로 설명될 수 있다. 따라서 ·OH radical은 meta 위치보다 오히 려 ortho나 para 위치<sup>39)</sup>에 강한 화학결합을 한 결과, ortho와 para 화합물은 meta 화합물보다는 더욱 많은 양의 중간생성물을 만들어낸다.



Scheme 2. The initial reaction products observed from 2-chlorophenol.



Scheme 3. Proposed reaction pathways of photooxidation of 2-chlorophenol under acidic condition.

hydroxylated hydroquinone의 산화반응이 계속 진행된 결과 다양한 짧은 사슬의 카르복실산기의 전구체로 확인된 muconic acid (MuA)가 생성 된다 <sup>40,41)</sup>. 본 실험에서 발견된 4종류의 중요한 짧은 사슬의 카르복실산은 타타르 산(TA), 옥살산(OA), 말레산(MaA), 및 글리콜산(GA)이다. 또 다른 2종류의 유기산인 사과산과 호박산(Table 4)은 muconic acid 또는 말레산의 산화반 응으로부터 생성된다. 보다 많은 hydroxylated group들을 갖는 부산물들은 산화반응을 계속하여 숙신산이나 말래산보다 높은 농도의 타타르산을 생성하 기 때문에 결론적으로 말레산과 숙신산의 농도를 타타르산의 농도와 비교 할 필요가 없다.

Tuble 1. Thted Tegute hom kinetie modeling.						
Compound	$z_i k_i^a (M^{-1} sec^{-1})$					
2-Chlorophenol (2CP)	1500					
3-Chlorocatechol (3CCA)	3600					
Chlorohydroquinone (CHQ)	3600					
Hydroxyhydroquinone (HHQ)	9000					
Muconic Acid (MuA)	6000					
Tartaric Acid (TA)	100					
Maleic Acid (MaA)	6000					
Hydroxymalonic Acid (HMA)	10					
Oxalic Acid (OA)	0.01					
Glycolic Acid (GA)	0.01					

Table 4. Fitted results from kinetic modeling.

 ${}^{a}z_{i}$  is the stoichiometric coefficient between photocatalysis and each compound, and  $k_{i}$  is the second order rate constant.

유콘산과 말레산이 타타르산으로 산화되는 것처럼 동일한 시간대에 대부분 의 옥살산이 생성될 수 있다. 그리고 일부분의 옥살산은 타타르산의 산화반 응에서도 생성되기도 한다. 그러나 뮤콘산이나 말레산의 광산화반응속도와 비교하였을 때, 타타르산의 2차 반응속도상수는 보다 작기 때문에 타타르산 의 산화반응은 그리 중요하지 않는 반응이라고 볼 수 있다. 글리콜산의 생성 경로는 아세트산이나 뮤콘산의 산화반응경로와 비슷하다<sup>42)</sup>. 이 경로에 따라 일차적으로 뮤콘산은 말론산으로 이차적으로 말론산은 아세트산으로 산화된 다. Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 말론산 대신에 hydroxymalonic acid (HMA)이 그리고 아세트산 대신에 글리콜산으로 나타내었다. 수산화된 생성 물들의 광촉매-광산화반응으로 얻어진 포화 탄소-탄소결합 화합물인 모든 카복실산(예컨대 타타르산, 말레산, 옥살산 및 수산화 말론산)은 안정한 화 합물들이며 이러한 화합물들은 광촉매-광산화반응과정으로부터 부산물로 얻 어짐을 알 수 있다.

위의 산화반응경로를 Scheme 3에서 설명할 수 있다. 이러한 시스템을 반응 속도 모델로 설명하여 보면, 여러 경우의 반응속도 식을 예상할 수 있다. 첫째, ·OH Radical들과 유기물 중간체들 또는 부산물 사이의 산화반응들은 각각 ·OH Radical들과 유기물의 2차 반응으로 고려해 볼 수 있다<sup>37)</sup>. 둘째, 2종류의 film 이론(Two-Film Theory)은<sup>43)</sup> 기체-액체 질량 수송과정 을 설명할 수 있다. 다층의 연속 또는 평행 반응이 이 경로에 포함되어 있기 때문에, 반응속도식의 시스템은 다음 식으로 유도 할 수 있다.

$$\frac{d[2CP]}{dt} = -(k_1 + k_2)[2CP][\bullet OH]$$
(11)

$$\frac{d[3CCA]}{dt} = k_1 [2CP] [\bullet OH] - k_3 [3CCA] [\bullet OH]$$
(12)

$$\frac{d[CHQ]}{dt} = k_2 [2CP][\bullet OH] - k_4 [CHQ][\bullet OH]$$
(13)

$$\frac{d[HHQ]}{dt} = k_3[3CCA][\bullet OH] - k_4[CHQ][\bullet OH] - k_5[HHQ][\bullet OH]$$
(14)

$$\frac{d[MuA]}{dt} = k_5 [HHQ][ \bullet OH] - (k_6 + k_7 + k_8 + k_9)[MuA][ \bullet OH]$$
(15)

$$\frac{d[TA]}{dt} = k_6 [MA] [\bullet OH] - k_{10} [TA] [\bullet OH] + k_{13} [MaA] [\bullet OH]$$
(16)

$$\frac{d[MaA]}{dt} = k_8[MuA][\bullet OH] - k_{11}[MaA][\bullet OH] - k_{13}[MaA][\bullet OH]$$
(17)

$$\frac{d[HMA]}{dt} = k_9[MuA][\bullet OH] - k_{12}[HMA][\bullet OH]$$
(18)

$$\frac{d[OA]}{dt} = k_7[MuA][\bullet OH] - k_{10}[TA][\bullet OH] + k_{11}[MaA][\bullet OH] - k_{15}[OA][\bullet OH]$$
(19)

$$\frac{d[GA]}{dt} = k_{12}[HMA][\bullet OH] - k_{14}[GA][\bullet OH]$$
(20)

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k_{15}[OA][\bullet OH] + k_{14}[GA][\bullet OH]$$
(21)

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k_{15}[OA][\bullet OH] + k_{14}[GA][\bullet OH]$$
(22)

$$\frac{d[\bullet OH]}{dt} = k_{La}(\bullet OH - \bullet OH)[2CP][\bullet OH] - k_3[3CCA][\bullet OH] - k_4[CHQ][\bullet OH] - k_5[HHQ][\bullet OH] - (k_6 + k_7 + k_8 + k_9)[MA][\bullet OH] - k_{10}[TA][\bullet OH] - k_{11}[MaA][\bullet OH] - k_{12}[HMA][\bullet OH] - k_{13}[MaA][\bullet OH] - [OA][\bullet OH] - k_{14}[GA][\bullet OH]$$
(23)

여기에서 K<sub>i</sub>는 Scheme 3의 ·OH radical과 유기화합물사이에서 얻어지는 2차 반응 속도상수(M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>)이다. K<sub>La</sub>는 부피-질량 수송 계수(sec<sup>-1</sup>)이며, ·OH<sup>\*</sup> radical은 기체-액체 접촉면에서의 ·OH radical의 포화농도 이다. 그리 고 각각의 반응물에 대한 약어는 Scheme 3에 표시되었다. 이들의 미분방정 식의 시스템에서 2-CP의 초기농도 즉, t=0에서, [2-CP] = 1.06×10<sup>-4</sup> M 이고 모든 다른 화학종족에 대한 초기농도는 0이었다. 반응용기를 산소로 포화하였을 때 사용된 K<sub>La</sub>는 0.01 sec<sup>-1</sup>이다<sup>44</sup>). 그리고 4차 Runge-Kutta법 과 MATLAB<sup>TM</sup>프로그래밍언어를 수치해석하여 이들의 속도반응식을 구하하 기 위해 수치모델을 대입하면 2차 속도상수를 구하였다. 이 결과를 Table 4 에 나열하였고 대입된 결과들은 Figure 23에 나타내었다. 대입된 이들의 속 도상수들은 다른 연구 결과<sup>37)</sup>에서도 동일한 크기의 속도차수를 갖고 있었다. 결국 ·OH radical이 유기물질들을 산화반응 하는 동안 반응경로와 반응속 도 모델로 부터 광화학반응에 관여한 유기물질들의 농도의 변화를 예측할 수 있었다.

# 제 5 장 결 론

본 연구는 독성유기화합물로 알려져 있는 Chlorophenol류 수용액을 stainless wire mesh 와 석영유리관 표면에 TiO<sub>2</sub> Sol-Gel를 spray법으로 coating 하고 Ag(I)를 dope한 광촉매의 종류, 시료의 유속, 보조산화제 사용여부 등 다양한 변수들을 적용하여 광산화 시킨 후 이에 대한 광분해효 율, 반응성 및 광산화 반응의 메커니즘을 검토하였다.

광촉매로서 stainless wire mesh와 석영유라관 표면에 Sol-Gel을 spray 방법으로 coating한 TiO<sub>2</sub> film을 이용하여 2-CP 수용액을 광분해 시킨 결 과, 그 광산화 효율은 TiO<sub>2</sub>-석영유리관<TiO<sub>2</sub>-SS<1.0% Ag(I)-TiO<sub>2</sub> -SS 방법의 순서로 증가하였다. 특히 1.0% Ag(I)-TiO<sub>2</sub> -SS 사용하여 광산화 시킨 경우에는 150분 이내에 완전 분해가 되었다. 그리고 동일한 실험조건에 서 단지 광원과에 거리를 좁혀서 실험을 수행한 후 그 결과를 비교하였을 때 광원과에 거리가 좁혀질수록 높은 광분해 효율을 확인할 수 있었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 산화제를 주입하였을 때에는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만 주입하였을 때 기본적인 반응만 일어났으나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도의 증가에 따라 2-CP의 광분해 효율이 증가 하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mmloe을 주입하였을 경우 반감기가 8분 정도로 가장 높은 분해 효 율을 나타내었다. 그리고 또한 최적의 실험조건과 더불어 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mmloe 주입하여 실험한 결과 구조가 간단한 Phenol이 가장 먼저 분해되었으며, 2-CP > 4-CP > 2,4-DCP 순으로 제거되었다. 이러한 결과들로서 우리는 광산화 반응 시 광촉매와 더불어 산화제 역시 광분해 효율의 증가에 매우 중 요한 역할을 함을 알 수 있었다.

또한, 광분해 과정 중에 Phenol, 2-CP, 4-CP 및 2, 4-DCP 의 방향성의 광분해율은 1차 반응속도식으로 해석한 결과 페놀의 반감기는 30분이며 반응속도 상수는 k=9.37×10<sup>-2</sup> mg/L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>이었다, 2-CP는 40분 (k=8.10×10<sup>-2</sup> mg/L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), 4-CP는 50분(k=7.01×10<sup>-2</sup> mg/L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), 2,4-DCP는 120분(k=1.84×10<sup>-2</sup> mg/L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) 되었다. 그리고 본 실험에 사용된 반응기 중 연속-순환식의 경우, 유속의 증가나 머무름 시간의 감소는 저장소 안의 시료를 보다 빠르게 회전시키므로, 광촉 매와 UV 광선에 접촉시간이 증가한 결과 광분해 효율이 증강되었다. 또한 유속을 1.5L/h로 하고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mmloe을 주입하고 SS-TiO<sub>2</sub>[Ag(I)]광촉매 중에서 광분해한 결과 2-CP용액의 반감기는 28분으로, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입하지 않고 SS-TiO<sub>2</sub>[Ag(I)]의 광촉매만을 사용하여 동일 유속으로 광분해한 결과 (반감기; 48분)보다 1.5배 이상 광분해속도가 증강하였다.

stainless wire mesh가 석영관보다 광촉매로 사용하는데 매우 효율적이었 다. stainless wire mesh는 설치하기도 매우 유리하고 분리하기 쉬운 등 작동제한 조건이 적으며, 광촉매의 caoting 효율과 내구성 등이 다른 재료에 비해 우수하였다. 따라서 SS-TiO<sub>2</sub>[Ag(I)]광촉매를 사용하여 휘발성 유기 화합물인 Chlorophenol류 는 광촉매-광산화 과정을 통하여 쉽게 분해 제거 할 수 있음을 확인 하였고, 더불어 정수처리 시스템과 정수기시스템에 SS-TiO<sub>2</sub>[Ag(I)]광촉매 광분해 시스템을 적용 한다면 극미량으로 존재할 가능성이 있는 독성 유기화합물을 보다 경제적으로 간편히 제거 할 수 있으 리라고 기대해 본다. 또한 이들의 원리를 응용하면 세균 등의 미생물체로 오염된 정수의 광산화 분해기술에도 적용할 수 있다.

SS-TiO<sub>2</sub>[Ag(I)]광촉매 광분해 시스템으로 실험대상 화합물(페놀제외)들을 광산화 시킨 결과 1차적으로 염화이온이 제거됨과 동시에 수산화 방향족 화 합물들의 중간생성물(Resorcinol, HQ, HHQ 등)이 얻어진 다음, 이들이 빠른 반응속도로 광산화 분해되어 방향향고리가 열리어 뮤콘산이라는 불포 화지방산이 생성된다. 뮤콘산은 불안정함으로 포화지방산으로 보다 쉽게 산화 분해된다. 우리들은 이 연구결과들로부터 방향족탄화수소의 광산화반응 에서 얻어진 부산물로서 유기산류를 간편하고 신속하게 분석할 수 있는 방 법을 아울러 제시하였으므로 이 실험방법과 실험결과들을 활용하면 다양한 유기오염물의 광분해과정에서 생성되는 유기산들의 정량방법에도 응용할 수 있으리라고 본다. 본 연구에서 발견된 안정한 최종 생성물의 반응속도상수는 2-CP와 비교하여 볼 때 비교적 작았다. 따라서 2-CP의 광촉매-광분해과정 에서 생성된 유기산류는 부산물로서 경제적인 이용가치는 거의 없다. 그러나 극미량의 독성유기화합물로 오염된 환경질을 처리하는 기술로서 SS-TiO<sub>2</sub>[Ag(I)]-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV 기술은 생물학적 분해 등을 포함한 다른 분해기 술 보다 우수하였다. 반응속론적 반응기구의 모델이 제시되었으며, 이 모델은 어미화학종의 농도변화함수로 서술하였다. 여기에서 제시된 유기화합물의 광 분해 부산물인 유기산류는 불포화탄소결합과 포화탄화수소의 유기산류이었으 며 불포화 유기산류는 포화유기산류로 광산화 되기 때문에, 포화 유기산류의 생성수율이 보다 많아지고, 포화유기산류는 Oxalic Acid, Maleic Acid, Glycolic Acid, 및 Tartaric Acid를 포함하고 있다.

# 제 6 장 참고문헌

- 1) 정오진, 기본환경화학, 서울, 자유아카데미, 125-126(2003).
- Herrmann, J.-M., "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants", *Catalysis Today*, 53, 115–129(1999).
- Jung, H. R., Kim, J. S., Joo, H. K., Auh, C. M., and lee, T. K., "Photocatalytic Degradation of PerChlororthlene by TiO<sub>2</sub> Coatrd on Optical Fiber Reactor in the Gas Phase", Hwaiiak Konghak, **39**, 3, 352-356(2001).
- Aghish K. and Panagiotis D.C, "Modeling and Control of a Titania Aersol Reactor", *Aerosol Science and Technology*, **32**, 369-391 (2000).
- Pohl, L. R.; Bhooshan, B.; Whittaker, N. F.; Phosgene, K. A metabolite of chloroform, Biochem. Biopys Res. Commun 1999, 97, 84.
- Kuo, C. and Chen, S., "Ozonation and Peroxone Oxidation of Toluene in Aqueous Solution", *Tnd. Eng. Chem. Res.*, 35, 3973-3983(2001).
- Lau, I. W. C., Wang, P. and fang, H. H. P., "Organic removal of Anaerobically Treated Leachate by Fenton Coagulation", *J. Environ. Eng.*, **127**(7), 666-669(2001).
- Lee, D. J., Senseman, S. A., Sciumbato, A. S., Jung, S, C. and Krutz, L. J., "The Effect of Titanium Dioxide Alumina Beads on the Photocatalytic Degradation of Picloram in Water", *J. Agric. Food Chem.* 51, 2659-2664(2003).
- 9) Horikoshi S., Watanabe N., Onishi H., Hidaka H. and Serpone N.,

"Photodecomposition of Nonylphenol Polyethoxylate Surfactant in a Cylindical Photoreactor with TiO<sub>2</sub> Immobilized Fiberglass Cloth", *Catalysis B: Environmental*, **37**, 117–129(2002).

- A. Fujishima, T.N. Rao and D.a. Tryk., "Electrochemical Deposition of Titanium Oxide on Boron-Doped Diamond Electrodes" J. Photochem. Photobiol., C1, 1(2000).
- J.K. Han, S.M. Choi and B.T. Lee, Mater. Sci., "Synthesis and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> -ZrO<sub>2</sub> Nano-Sized Powders by Sol-Gel Process" Forum 449-452, 289(2004).
- 12) V. Loddo, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, and A. Sclafani, 'Preparation and Characterisation of (Anatase) Supported on,(Rutile) Catalysts Employed for 4-Nitrophenol Photodegradation in Aqueous Medium and Comparison with, (Anatase) Supported on ,' *Appl. Catal., B*, **20**, 29-45(1999).
- Y. Murata, S. Fukuda, S. Ishikikawa, S. Yokoyama, "Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> rutile microalloyed with 4d and 5d transition elements." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62, 157-162(2000).
- 14) O. J. Jung, W. Li, C.P. Huang, C. Ni, and Ismat Shah,
   "Matallorganic chemical vapor deposition and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles", mater. Sci. and Eng., B96 247~253(2002).
- J. Lichtenger and M.D Amiridis, "Synthesis and visible light photocatalytic activity of porous CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite powders" *J. Catal.*, 223, 296(2004).
- C. Belver, R. Bellod, A. Fuerte and M. Fernandez-Garcia, "Nitrogen-containing TiO<sub>2</sub> photocatalysts-Part1. Synthesis and solid characterization", *Appl. Catal., B*, 65, 301(2006).

- 17) B.T Lee, J.K. Han, A.K. Gain, K.H. Lee and F. Saito., "Syntheses of silver nanoparticles melted into ZnO nanorod and it's photocatalytic activity for degradation of methylene blue" *Mater. Lett.*, **60**, 2101(2006)
- 18) Zhang Liuxue, Liu Peng, Su Zhixing, "Photocatalysis anatase thin film coated PAN fibers prepared at low temperature", *College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000, China Received 21 January 2005; accepted 28 August 2005L.* Montero, S. Conradi, H. Weiss and P. Popp, *J. Chromatogr. A*, 1071, 163(2005).
- O. J. Jung, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, and S. I. Shah, "Study of Nd<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup> and Fe<sup>3+</sup> dopant effect on photoreactivity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *PNAS*, **99**, suppl 2, 6482~6486(2002).
- 20) D. W. Shin, B.-J. Kim, and Y.-T. Kim, "Photocatalytic Degradation of Phenol in UV/TiO<sub>2</sub> Honeycomb Reactor", *Prospec. Indus. Chem.*, 4, 18(2001).
- 21) L. Montero, S. Conradi, H. Weiss and P. Popp., "Determination of phenols in lake and ground water samples by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry" *J. Chromatogr. A*, **1071**, 163(2005).
- 22) D. Li, J. Oh and j. park, J., "Analysis of 12 chlorophenols in waste-water using automated liquid phase microextracion (LPME) device" *Chromatogr. A*, **1012**, 207(2003)
- Mirmohseni, A. and Oladegaragoze, A., "Application of the Quartz Crystal Microbalance", Sensors and Actuators B: Chemical, 98, 28-36(2004).
- 24) Janoschek, R. and Fabian, W. M. F., "Thermodynamic Properties

of Chlorinated Phenol, Cyclo-C5 Compounds, and Derived Radicals from G3MP2B3 Calculations", *J. of Moleculat Structure*, **661-662**, 635-634(2003).

- 25) Chen, G., Wang, Z. and Xia, D., "Electrochemically Codeposited Palladium/Molybdenum oxide Electrode for Electrocatalytic Reductive Dechlorination of 4-chlorophenol", *Electrochemistry Communi cations*, 6, No. 3, 268-272(2004).
- 26) Peiro, A. M., Antonio, A. j., Peral, J., Domenech, X.,
  "TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds" *Applied Catalysis B: Environmental*, **30**, 359 (2001).
- 27) Pandiyan, T., Rivas, M. O., Orozco, M. J., Amezcua, B. G., Martnez, M. A., "UV-TiO<sub>2</sub> Photocatalytic degradation of the X-Ray contrast agent diatrizoate : kinetics and mech anisms in oxic and anoxic solutions." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **146**, 149(2002).
- Matsuda, S., Hatano, H., Tsutsumi, A., "Ultrafine particle fluidization and its application to photocatalytic NOx treatment", *Chemical Engineering Journal*, 82(1-3), 183-188(2001).
- 29) Chen, Y., Sun, Z., Yang, Y., Ke, Q., "Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in *water*" Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry, **142**, 85(2001).
- 30) 권철한, "졸-겔법에 의한 TiO<sub>2</sub>계의 광촉매 특성", 연세대학교 대학원 세 라믹공학과, 43(2004).
- C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg(Eds.), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, (1979).

- 32) S. K. Sen, J. Riga, J. Verbist., "Sol-gel synthesis and chatacterization of neodymium-ion doped nanostructured titania thin films" *Chem. Phys. Lett.*, 39, 560(1976).
- 33) D. D. Sarma, C. N. R. Rao., "Surface Analysis: X-ray Photoelectron Spectroscopy, Auger Electron Spectroscopy, and Secondary Ion Mass Spectrometry", *J. Electron Spectrosc. Relate. Phenom.* 20, 25(1980).
- 34) T. T. Y. Tan, C. K. Yip, D. Beydon, R.amal, "Effects of nano-Ag particles loading on TiO<sub>2</sub> photocatalytic reduction of selenate ions ", *Chemical Engineering Journal*, *95*, 179(2003).
- 35) Anil Kumar, Nupur Mathur, "Photocatalytic oxidation of aniline using Ag<sup>+</sup>-loaded TiO<sub>2</sub> suspensions" Applied Catalysis A : general, 275, 189(2004).
- 36) O. J. Jung, "Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and metal on the sonochemical decomposition of humic substances in wastewater effluent.", *Bull* of the kor environ sci, 10, S-3(2001).
- Hoigne, J., Bader H., "Ozone pre-oxidation of a textile industry wasteater for acute toxicity removal" *Water Res.* 17, 175(1983).
- 38) Buhler, R. E., Staeherin, J., Hoigne, J., "Remediation of groundwater polluted with chlorinated ethylenes by ozone-electron beam irradiation treatment ", *J. Phys. Chem.*, 88, 560(1984).
- Fessendon, R. J., Fessendon, J. S., "Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent" Organic Chemistry PWS publishing: Boston, Massachusetts(1982).
- 40) Eisenhauer, H. R., "The pH dependence of the ozone absorption kinetics in aqueous phenol solutions", *J. Water Pollut. Control*

*Fed.* **43**, 200(1971).

- Yamamoto, Y., Niki, E., Shiokawa, H., Kamiya, Y., "Ozonation of organic compounds. 4. Ozonolysis of .alpha.,.beta.-unsaturated carbonyl compounds in protic solvents", *J. Org. Chem.* 44, 2137 (1979).
- 42) Skarlatos, Y., Barker, R. C., Haller, G. L., Yelon, A., J. Phys. Chem., 79, 2587(1975).
- 43) D. F. Kirk, Eds.; Encyclopedia of Chemical Technology Othmer, Wiley Interscience: New York, USA, 1979; Vol. 5, p 325.
- 44) Chrostowski, P. C., "Ozonation and oxidation competition values : Relationship to disinfection and microorganisms regrowth" Ph.D. Thesis Drexel University:Philadelphia, PA(1981).
- 45) O. J. Jung, "Destruction of 2-Chlorophenol from Wastewater and Investigation of By-products by Ozonation.", *Bulletin of the korean Chemical society*, **22**, 850-856(2001).

## 감사의 글

대학원이라는 울타리에 들어와서 짧고도 길었던 2년여 기간 동안 많은 일 들을 겪으면서 논문을 완성하기까지 아낌없는 격려와 도움을 주신 분들께 몇 마디 감사의 뜻을 남기고자 합니다.

먼저 저를 학업에 전념할 수 있도록 버팀목이 되어주시고 뒷바라지를 해 주셨던 부모님께 이 논문을 바치고 싶습니다. 그리고 대학원 기간 동안 저에게 많은 힘이 되어주신 작은아버지와 작은어머니께 감사의 마음을 전 합니다.

기대에는 많이 못 미쳤지만 여러모로 모자란 제게 많은 것을 가르치시고 자 애쓰시고 항상 신뢰하여 주신 지도교수님 정오진 교수님께 진심으로 머리숙여 깊은 감사를 드립니다. 그리고 보다 나은 논문이 될 수 있도록 심사를 위해 자상한 지도와 세심한 지적을 해주신 전영남 교수님과 이인화 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 대학원 생활동안 항상 염려해주 시고 많은 가르침을 주신 정경훈 교수님, 김시욱 교수님, 신대윤 교수님, 최형일 교수님, 이성기 교수님께도 머리숙여 감사드립니다.

실험실에서 함께 동거동락하며 힘들때마다 제게 많은 조언과 더불어 큰 힘이 되 주셨던 김삼혁 선배님과 실험에만 전념 할 수 있도록 많은 지 원으로 도와주신 동양과학 김두배 과장님께 감사의 마음을 전합니다. 실험실에서 항상 부대끼며 정을 나누었던 근호형, 종민, 상엽, 성훈, 혜경, 선이에게 고마움의 마음을 전하고 특히 종민이 혼자 두고 나가게 되서 형 마음에 걸리는구나... 그래도 잘 할꺼라 믿는다. 파이팅 하자! 그리고 대학원 생활에서 빼놓을 수 없는 상철, 성은, 준호형, 장민이형에 게도 고마움의 마음을 표하며, 그동안 연락을 많이 못했던 소중한 친구들 승백, 태용, 유승, 보연, 지훈, 진표, 윤재, 기환에게 미안한 마음과 감사의 마음을 전 합니다. 그리고 많은 조언과 여러 가지를 가르쳐주셨던 황철호 선배님과 박주영 선배님께 깊은 감사드립니다.

길의 끝은 언제나 또 다른 길의 시작을 의미합니다. 대학원을 마치고

어떠한 길이 제 앞에 나타나더라도 저에게 힘을 주는 분들이 있기에 이제 는 그 길을 해쳐나갈수 있는 용기가 생겼습니다. 대학원에서 보고 배우고 느낀 것들을 디딤돌 삼아 좋은 인생길을 걸어가겠습니다. 모두 감사합니 다.

저작물 이용 허락서									
학 과	환경공학과	학 번	2009	97088	과 정	석	사		
성명	성명 한글 김 종 국 한문 金 種 國 영문 Kim Jong Kook								
주소 전라북도) 남원시 주천면 은송리 305-3									
연락처 e-mail : qwpoalkjk@nate.com									
스테인레스 mesh에 도포된 TiO <sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Phenol 및 Chlorophenol류 수용액의 광산화분해 반응									
								논문제목	논문제목 Photocatalytic Photooxidation of phenol and chlorophenols aquouse
solution using TiO $_2$ nanoparticles coated on the surface of									
	stainless wire mesh								
본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.									
		- [	ł	00 -					
1. 저 <sup>2</sup> 의 2. 위 3. 배 함 4. 저 <sup>3</sup> 5. 해 에	작물의 DB구축 및 인 복제, 기억장치에의 의 목적을 위하여 필 (다만, 저작물의 내용 포·전송된 저작물의 작물에 대한 이용기건 사 표시가 없을 경우( 당 저작물의 저작권을 = 1개월 이내에 대학	터넷을 저장, 요한 별 양변경은 영리즈 난은 5년 에는 저 을 타인( 눈에 이를	포함한 정 전송 등을 성위 내에서 금지함) 역 목적을 위 전도 하고 작물의 이용 에게 양도히 를 통보함	보통신망에 히락함 의 편집과 위한 복제, , 기간종료 용기간을 겨 나거나 출판	의 공기 형식성 저장, 2 3개월  속 연 을 허택	깨를 위한 상의 변경을 전송 등은 실 이내에 장함 각을 하였을	저작물 히락 같 금지 별도의 을 경우		
6. 조· 타 7. 소· 한	선대학교는 저작물 ( 인에 의한 권리 침해) 속 대학의 협정기관0 저작물의 전송・출력	))용의 에 대히    저작 (을 허택	허락 이후 여 일체의 물의 제공 락함	해당 저즈 법적 책임 및 인터넷	¦물로 을 지지 등 정	인하여 발 1 않음 보통신망을	생하는 을 이용		
	동의여부	브 : 동의	외( 〇 )	반대(	)				
			2011 년	2월					
				저작자	) : 김	종 국	(인)		
조선대학교 총장 귀하									