

## 질소를 도핑한 $TiO_2$ 를 이용한 부식산 분해

### Degradation of Humic Acid Using N-Doped $TiO_2$

소 지 양\*      이 등 석\*\*  
So, Ji-Yang      Rhee, Dong-Seock

---

#### Abstract

N-doped Titanium oxides were prepared by using urea as a source of nitrogen. The photoactivities of the doped  $TiO_2$  were evaluated on the basis of degradation of humic acid in aqueous solutions with different light sources, ultraviolet lamp, fluorescent lamp and solar light. XRD analysis was conducted to identify the crystal structure of the synthesized photocatalysts. N-doped  $TiO_2$  and pure- $TiO_2$  was anatase type. SEM results showed that spherical particles were formed, which are the characteristics of the anatase form. N doped  $TiO_2$  showed higher  $UV_{254}$  decrease ratio and DOC removal ratio compared to pure- $TiO_2$ . The humic acid degradation reaction using the UV-A lamp and UV-C lamp was assigned to pseudo-first order reaction. For solar light, only pure- $TiO_2$  and N- $TiO_2$  exhibited the pseudo-first order reaction.

키워드 : 도핑  $TiO_2$ , 부식산,  $UV_{254}$  감소율, DOC 제거율

Keywords : Doped  $TiO_2$ , Humic acid,  $UV_{254}$  decrease ratio, DOC removal ratio

---

#### 1. 서론

부식질은 일반적으로 카르복실, 카르보닐, 메톡실, 하이드록실 및 페놀릭 작용기를 가진 유기고분자물질이며 생물학적 난분해성 물질로 알려져 있다[3]. 부식질은 자연계에 존재하는 금속 이온과 높은 착화합 친화도를 가지며, 수 처리시 부식산은 노란색에서 검은색을 띄고 있어 물의 색도를 유발하고 대부분 콜로이드 상태로 존재하기 때문에 탁도와 상관관계가 있다. 또한 응집공정을 방해하거나 활성탄 흡착공정에서 비가역적 흡착의 원인이 되기도 하며, 염소 소독시 trihalometanes(THMs)과 같은 발암성 유기염소계 화합물을 생성하여 문제를 발생시킨다[2][5]. 최근에는 이러한 문제점을

을 해결하고자 고도산화처리기술(AOP)에 관한 연구들이 대두되었다. 고도산화 처리 기술 중 광촉매를 이용한 산화법은 상온 및 상압에서 대부분의 오염물질을 분해할 수 있으며 자외선 조사시 광화학적 활성을 가지게 되어  $O_2^-$  및  $\cdot OH$ 에 의해 유기 오염물질을  $H_2O$ 와  $CO_2$ 로 완전 무해화 시킨다. 여러 종류의 광촉매 중  $TiO_2$ 는 가격이 저렴하고, 광학적, 생물학적, 화학적으로 매우 안정된 물질이며 인체 유해성이 없다는 장점을 지니고 있어 광촉매 산화법에서 가장 널리 사용되고 있다. 단, 아나타제 구조의  $TiO_2$ 가 활성을 갖으려면 3.2 eV 이상의 에너지를 갖는 빛 에너지를 필요로 한다. 이러한 에너지를 갖는 빛의 파장은 385nm부근인 자외선영역이다. 이는  $TiO_2$ 가 사용할 수 있는 빛에너지에 한계가 있어 무한에너지원인 태양광(가시광, 45%, 자외선, 5%)을 이용하는데 어려움이 있음을 의미한다. 최근에는 이와 같은 한계점을 극복하고

---

\* 강원대학교 대학원 환경공학과 석사과정

\*\* 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사, 교신저자

가시광의 활용성을 높이기 위해 화학적, 물리적 방법으로 TiO<sub>2</sub> 표면에 도판트(dopant)를 도핑하는 연구가 주를 이루고 있다[3][6]. 그러나 기존의 연구들은 주로 촉매 자체의 특성 분석에 치우치거나 단일물질인 유기용매를 대상으로 금속이나 비금속이 도핑된 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 활성 평가를 수행하였으나 부식결과 같이 고분자 유기물질 대한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 유기물 분해에 사용되고 있는 TiO<sub>2</sub>의 광활성을 높이고자 질소와 황을 도핑하여 자외선 뿐 아니라 가시광 영역에서도 광활성이 높은 광촉매를 만들고자 하였다. 또한 자외선 뿐 아니라 가시광에서 수중 난분해성 물질인 부식산의 분해를 시도함으로써 수중 유기물질의 처리시스템에서의 가시광 활용을 도모하였다.

합성된 광촉매는 SEM, XRD분석으로 입자형태 및 결정구조를 알아보았으며, 파장이 다른 4가지 광원(형광등, UV-A 램프, UV-C 램프, 태양광)을 이용해 부식산 분해 실험을 진행하였다. 부식산 분해 정도는 UV<sub>254</sub> 감소율, DOC 제거율을 측정하였으며 DOC 값으로부터 각 광촉매의 부식산 분해속도 상수 및 반감기를 알아보았다. 이와 같은 부식산 분해효율을 통해 질소의 도핑이 밴드갭의 감소 및 전자-정공의 재결합 속도를 늦추는데 영향을 주었는지에 대한 간접적인 지표로 삼고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 광촉매 제조

본 실험에서 TiO<sub>2</sub> 분말을 합성하기 위한 티타늄 전구체로서 Titanium Tetraisopropoxide(이하 TTIP, Junsei, 98%, Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)를 사용하였다. 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>를 합성하기 위해 질소의 공급원으로 Urea(Wako, 99%, H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>)를 사용하였다. Urea의 첨가량은 TTIP에 대해 몰비 1:4로 하였다 [4]. 먼저 삼구플라스크에 TTIP 10g을 넣고, Dropping funnel에 가수분해를 위한 증류수 50ml와 에탄올 100ml를 넣어 TTIP에 천천히 적가 시킨다. Dropping funnel의 물질이 다 적가된 후 추가로 1시간을 교반(300rpm)하였다. Rotary evaporator를 사용하여 에탄올을 분별 증류하였으며 70℃ 건조기에서 24hr 동안 건조하여 물을 제거 하였다. 건조된 물질은 500℃의 전기로에서 3시간동안 소성하여 노란색의 파우더 입자를 얻었다. 이와같은 과정으로 합성된 광촉매를 N-TiO<sub>2</sub>라 명명하였다.

### 2.2 광촉매의 특성 분석

합성된 TiO<sub>2</sub>의 형상 및 입자표면을 관찰하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope(FESEM; HITACHI, S-4300)을 사용하였다. 또한 시료의 열처리 시간 및 온도변화에 따른 결정상의 변화를 관찰하기

위해 Cu target K $\alpha$ -ray( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ )으로 하는 X-선 회절분석기(PANalytical, X'pert-pro MPD)를 사용하였다. X선 회절분석에서 얻은 회절패턴 중 피크의 반치폭(FWHM; full width at half maximum)으로부터 입자의 크기를 구할 수 있다. 이와 같은 방법은 1918년 Scherrer에 의해 개발된 방법으로 아래의 식을 통해 구할 수 있다.

$$D_p = \left( \frac{K \cdot \lambda}{\beta_1 \cos \theta} \right) \quad (1)$$

여기서,

$D_p$  = Crystallite size weighted by volume

$K$  = Scherrer constant(somewhat arbitrary)

$\lambda$  = Wavelength of radiation

$\beta_1 = \text{Integral breadth of peak in radiation } 2\theta$

### 2.3 광촉매를 이용한 부식산 분해 실험

분해 대상시료인 부식산(이하 HA)은 Aldrich Chem. Co.(HI, Lot-No 675-2) 제품을 구입하여 사용하였다. 부식산 1000mg을 증류수 1L에 녹인 후 용해성을 높이기 위해 1N-NaOH로 pH 10 $\pm$ 0.2로 조절하여 실온에서 24시간동안 교반하였다. 제조된 1000ppm 모용액을 여과(GF/C)하여 불용분을 제거하였으며, 실험에는 모용액을 20ppm(4L)으로 희석하여 사용하였다.

부식산 분해 실험을 위한 장치는 Fig. 1과 같다. 광원부에 해당하는 부분은 유기물의 흡착을 최소화하고자 스테인레스 재질의 관을 사용하였다. 튜블러 타입의 스테인레스관 가운데 램프가 장착될 수 있도록 제작 하여, 필요로 하는 램프를 교체하여 사용하였다. 광원으로는 UV-C 램프(20W, 253.7nm), UV-A 램프(20W, 368nm), 삼파장 형광등(20W, 이하 FL)을 사용하였다. 반응조 내 체적은 2.15L이며 정량펌프를 사용하여 800mL/min의 유속으로 시료를 순환시키는 반회분식(semi-batch)형태의 반응조이다. 시료 저장조는 빛이 투과되지 않도록 차단하였으며 광촉매 분말의 고른 분산을 위해 광분해 반응시간동안 일정한 속도로 교반시켜 주었다. 인공광원을 이용한 부식산 분해 반응조건은 Table 1에 정리하였다.

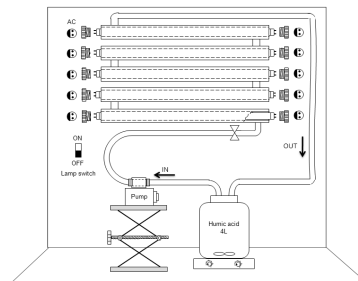


Fig. 1 Semi batch-type reactor for decomposition of HA

Table 1 Operation parameters of photooxidation reactor

Initial pH of sample	9.0±0.2
Catalyst amount	0.3g/L
Reactor volume	2.15L
Flow rate	800mL/min

태양광아래에서의 부식산 분해 반응을 알아보기 위해 고도 105m의 건물 옥상(37.86° N, 127.74° E)에서 실험하였다. 실험은 하루 중 태양광의 세기가 가장 센 오전 11시에서 오후 3시까지 실험하였다. 당시의 날씨 조건은 Table 2에 정리하였다.

Table 2 Conditions of the experiment under solar light

요 소	1차	2차	3차	
평균기온 (°C)	관측	15.7	17.2	15.7
	평년	15.8	16.0	16.4
최고기온 (°C)	관측	21.7	24.6	23.9
	평년	21.4	22.6	23.8
최저기온 (°C)	관측	7.6	8.2	7.1
	평년	10.4	9.9	9.4
일교차(°C)		14.1	16.4	16.8
운 량(할)		0.6	0.1	1.6
일사(MJ/m <sup>2</sup> )		26.47	26.67	26.20
일조(hr)	관측	12.0	12.2	11.6
	평년	4.9	6.9	8.7
증발량 (mm)	관측	5.9	6.3	5.9
	평년	4.5	5.2	4.2

[출처] 기상청 홈페이지 : <http://www.kma.go.kr>

시료는 Fig. 2에서 보이는 바와 같이 20ppm의 부식산 2L를 비커에 담아 광촉매와 교반 후 태양광에 노출되는 시간부터 4시간 동안 분해 반응을 진행시켰다. 원활한 광분해 반응을 일으키기 위해 마그네틱 교반기를 사용하여 광촉매를 고르게 분산시켜 주었다. 광촉매 투여량 및 시료의 초기 pH는 각각 0.3g/L, 9±0.2으로 하였다.

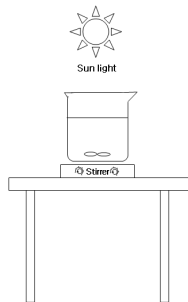


Fig. 2 Reactor for decomposition of HA under the solar light

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 합성된 N-TiO<sub>2</sub>의 특성분석

Fig. 3은 합성된 N-TiO<sub>2</sub> 및 pure-TiO<sub>2</sub>의 결정상을 알아보기 위해 XRD분석을 하여 상용 제품인 P-25와 비교하였다. 그 결과 N-TiO<sub>2</sub> 및 pure-TiO<sub>2</sub> 모두 아나타제 피크가 나타나는 특징을 보였다. 아나타제상의 주 peak(25.5° (2θ))로부터 반치폭(FWHM)을 구한 뒤 Scherrer식에 대입하여 입자 크기를 알아본 결과 N-TiO<sub>2</sub>의 입자 크기는 12nm로 계산되었으며, pure-TiO<sub>2</sub>의 경우 25nm의 크기를 갖는 것을 알 수 있었다. P-25는 다른 상업 brand의 TiO<sub>2</sub>에 비하여 일반적으로 높은 광활성을 보여 광촉매 반응에 표준물질처럼 인식되고 있으며 Anatase와 rutile이 7 : 3의 비율로 혼재되어 있다. 또한 1차 입자크기가 30nm(Anatase:27, Rutile:16)인 것으로 보고되었다[7].

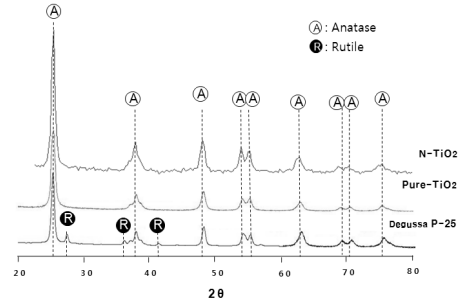


Fig. 3 XRD patterns of synthetic TiO<sub>2</sub>

Fig. 4의 SEM으로 합성된 TiO<sub>2</sub>의 표면을 분석해 본 결과, N-TiO<sub>2</sub>의 경우 약 1~2μm 정도 되는 작은 구형의 입자와 5~10μm 크기의 큰 입자가 섞여있는 있었고 pure-TiO<sub>2</sub>의 경우 괴상의 형태를 띄고 있었으며 약 10μm 이상 입자들이 뭉쳐 있는 것이 관찰되었다. Scherrer식으로부터 산출한 입자 크기에 비해 큰 입자들이 관찰되었으나 N-TiO<sub>2</sub>보다 pure-TiO<sub>2</sub>의 입자가 더 작다는 공통된 결과를 얻을 수 있었다. 이와 같은 분석결과로 질소의 도핑이 입자의 크기 형상에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

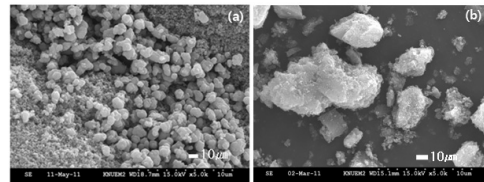


Fig. 4 Scanning electron micrograph of prepared (a) N doped TiO<sub>2</sub>, (b) pure-TiO<sub>2</sub>

### 3.2 부식산 분해실험 결과

#### (1) UV-C램프 아래에서의 부식산 분해효율

광촉매가 없는(Absent catalyst) 반응시스템에서 광원만을 조사할 경우, 13%의 UV<sub>254</sub>감소율과 9%의 DOC제거율을 나타내었다. 이로써 UV 램프만으로는 부식산 분해가 잘 일어나지 않는 것을 알 수 있었다. 반면 OH radical 생성의 주요인이 되는 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 첨가한 반응에서는 UV단독 시스템에서 보다 월등히 높은 부식산 분해가 일어났다. 질소가 도핑된 TiO<sub>2</sub>와 광효율을 비교하기 위해 상용의 P-25와 pure-TiO<sub>2</sub>를 비교군으로 사용하였다. Fig. 5는 UV-C램프아래에서의 부식산 분해 효율을 나타낸 것이다. UV<sub>254</sub>감소율에서는 P-25, N-TiO<sub>2</sub>, pure-TiO<sub>2</sub> 순으로 흡광도값의 감소가 같이 이루어진 것을 알 수 있으며, 각각의 감소율은 92%, 90%, 68%이다. N-TiO<sub>2</sub>의 경우 비금속이 도핑되지 않은 pure-TiO<sub>2</sub>에 비해 UV<sub>254</sub> 감소율이 좋은 편이나 상용제품인 P-25에 대해 초기반응 시간 동안 부식산 분해가 느린 것을 알 수 있다. DOC제거율에서는 반응시간 60분 내에서는 pure-TiO<sub>2</sub>와 N-TiO<sub>2</sub>의 DOC제거율(35, 36%)이 비슷하였으나 150분 이후로는 질소가 도핑된 TiO<sub>2</sub>가 월등히 높은 64%의 DOC제거율을 보였으며 P-25는 가장높은 76%의 DOC제거율을 나타냈다.

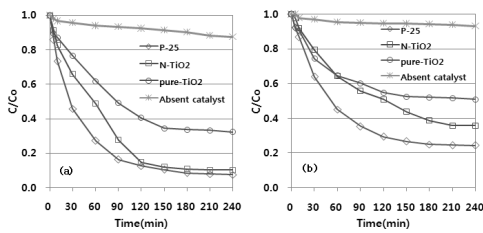


Fig. 5 Degradation of HA under UV-C lamp, (a) UV<sub>254</sub>, (b) DOC

#### (2) UV-A램프 아래에서의 부식산 분해효율

Fig. 6에서보면 UV-A램프 아래에서도 광촉매가 없는 환경에서는 부식산의 분해가 잘 일어나지 않음을 알 수 있으며 P-25, N-TiO<sub>2</sub>, pure-TiO<sub>2</sub>의 순으로 부식산 분해효율이 좋은 것으로 나타났다. 각각의 광촉매는 UV<sub>254</sub>감소율에서 84%, 75%, 478%의 효율을 보였으며, DOC제거율에서는 75%, 63%, 40%의 효율을 나타내었다.

UV-C영역의 빛을 조사할 경우에 비추어 볼 때 UV<sub>254</sub>감소율이 약 10% 낮은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 자외선의 세기가 증가할수록 광촉매 반응에 따른 부식산 분해효율이 증가한다는 보고와 일치한다[1]. 또한 UV-C광원을 사용한 경우, 120분을 기점으로 광분해효율이 평형점에 도달하였으나 UV-A에서는 240분 동안 지속적인 분해가

일어났다.

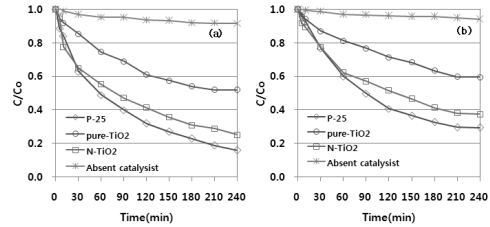


Fig. 6 Degradation of HA under UV-A lamp, (a) UV<sub>254</sub>, (b) DOC

#### (3) 형광등(FL) 아래에서의 부식산 분해효율

광촉매가 없는 환경에서 삼파장 형광등을 조사한 결과 약 2~3의 UV<sub>254</sub>감소율 및 DOC제거율을 갖는 것으로 나타났다. 이는 UV램프를 사용한 경우의 UV<sub>254</sub>감소율(13%)과 DOC제거율(9%) 보다 낮은 분해효율로 부식산 분해에 광원의 종류 및 세기가 영향요소로 작용됨을 알 수 있었다. 광촉매를 투여한 시스템에서의 UV<sub>254</sub>감소율 및 DOC감소율을 살펴보면 N-TiO<sub>2</sub>는 UV<sub>254</sub>감소율이 26%로 P-25(58%)보다 낮은 효율을 나타내었으나 14%의 효율을 나타낸 pure-TiO<sub>2</sub>에 비해서는 약 2배 높은 분해 효율을 가져왔다. DOC제거율에서는 P-25(48%), N(31%), pure(12%) 순으로 효율이 좋음을 확인하였다. P-25의 경우, 부식산을 구성하는 탄소의 고리결합을 끊거나 이중결합을 단일결합으로 만들어 탄소를 제거하는 능력이 다른 TiO<sub>2</sub>들에 비해 좋았다. 또한 질소를 도핑한 TiO<sub>2</sub>의 경우 질소를 도핑하지 않은 pure-TiO<sub>2</sub>에 비해 부식산 분해가 잘 일어나는 것으로 미루어 보아 질소의 도핑이 자외선 영역 뿐 아니라 형광등 아래에서도 부식산 분해 효율 향상을 일으킨 것으로 판단된다.

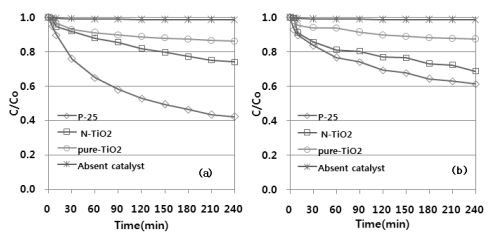


Fig. 7 Degradation of HA under FL, (a) UV<sub>254</sub>, (b) DOC

#### (4) 태양광 아래에서의 부식산 분해효율

광촉매가 없는 환경에서는 6%의 UV<sub>254</sub>감소율 및 4%의 DOC제거효율을 나타내어 앞선 결과들과 마찬가지로 광촉매 없이는 분해가 잘 일어나지 않음을 확인하였다.

광촉매를 투여한 실험 조건에서는 P-25가 72%

의 UV<sub>254</sub>감소율 및 58%의 DOC제거율을 나타내어 가장 높은 분해효율 보였다. P-25에 이어 N(55%)>pure(50%) 순으로 UV<sub>254</sub> 감소율이 좋음을 알 수 있었으며, DOC제거율에서도 마찬가지로 P-25(58%)>N(46%)>pure(39%) 순으로 총유기탄소의 제거가 잘 이루어지는 것을 알 수 있다. 이로써 N을 도핑한 TiO<sub>2</sub>의 경우 pure-TiO<sub>2</sub>보다 밴드갭 감소 및 전자-정공의 재결합 감소 효과가 더 커 태양광을 효율적으로 이용할 수 있었던 것으로 판단된다. 또한 P-25의 경우 자외선 뿐 아니라 가시광 영역에서도 가장 높은 부식산 분해효율을 나타내었는데 이와 같은 이유를 P-25가 가지는 결정상의 비율 때문이라 판단되며, 광촉매 제조시 사용되는 Ti 전구체의 종류 및 용매종류, 합성방식의 차이로 인한 영향이 광효율에 영향을 미친것으로 사료된다.

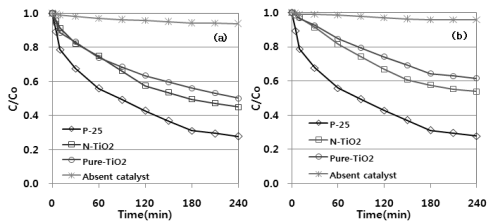


Fig. 8 Degradation of HA under solar light, (a) UV<sub>254</sub>, (b) DOC

### 3.3 광원에 따른 유사일차 반응 및 반감기

#### (1) UV-C램프 아래에서의 부식산 분해

UV-C/TiO<sub>2</sub> 시스템에서 부식산 분해에 사용한 모든 광촉매는 120분을 기점으로 분해효율이 평형에 도달하는 경향성을 나타내었다. 이에 초기 120분 동안의 DOC값으로부터 초기 분해 반응속도를 산출하였으며 표 3에 반응속도 상수 및 반감기를 정리하였다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub>광촉매를 사용한 분해 반응은 유사 1차 반응(pseudo-first order reaction)을 따른다. 그림 8에서 보면 UV-C램프 아래에서의 부식산의 광분해도 유사 1차 반응을 따르고 있음을 알 수 있으며 N-TiO<sub>2</sub>의 반응속도 상수 및 반감기는 각각 0.0056 min<sup>-1</sup>, 124min으로 P-25에 비해 2배 느린반응을 하였으나, pure-TiO<sub>2</sub>의 광분해 속도에 비해서는 빠른 것을 알 수 있다.

Table 3 Photodegradation rate constants and half lives calculated by first order kinetics under UV-C lamp

Catalyst	k (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)
Degussa P-25	0.0102	0.98	68
pure-TiO <sub>2</sub>	0.0044	0.96	158
N-TiO <sub>2</sub>	0.0056	0.98	124

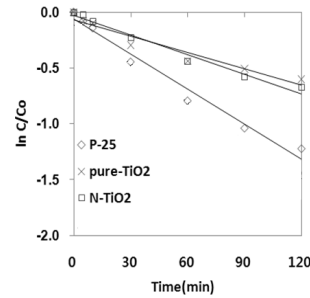


Fig. 9 First order kinetic plot of the degradation of HA under UV-C lamp

#### (2) UV-A램프 아래에서의 부식산 분해

UV-C램프 보다 파장이 긴 UV-A램프에서 P-25 및 pure-TiO<sub>2</sub>의 부식산 분해 반응속도는 약 1.4배, 1.6배 느려진 것을 알 수 있었다. 그러나 파장이 UV-C에서 UV-A로 길어졌음에도 불구하고 N-TiO<sub>2</sub>의 분해 반응속도와 반감기는 크게 변화하지 않았다. 이는 N도핑으로 인해 광원의 세기가 UV-C영역에서 UV-A영역으로 변화하여도 충분한 광활성을 일으킬 수 있는 정도의 밴드갭 에너지가 형성된 것으로 생각된다.

Table 4 Photodegradation rate constants and half lives calculated by first order kinetics under UV-A lamp

Catalyst	k (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)
Degussa P-25	0.0075	0.97	93
pure-TiO <sub>2</sub>	0.0028	0.99	248
N-TiO <sub>2</sub>	0.0055	0.97	126

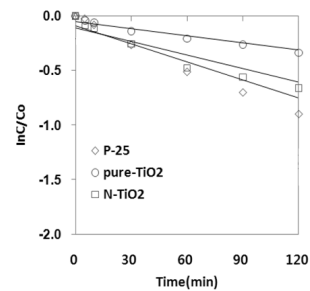


Fig. 10 First order kinetic plot of the degradation of HA under UV-A lamp

#### (3) 형광등(FL) 아래에서의 부식산 분해

형광등 아래에서의 부식산 분해 반응은 1차 반응을 따르지 않았다. P-25의 경우 가장 높은 신뢰도를 보여 주었으나 공학적 신뢰도인 95%에 미치지 못하였다. 이는 광원의 파장에 따른 세기가 광촉매의 광활성에 영향을 준 것으로 판단되며, 연색성이 좋지 못한 형광등의 특징 때문이라 생각된다.

또한 자외선이 없는 환경에서는 광분해 반응이 지속적으로 진행되지 않는 것으로 사료된다.

Table 5 Photodegradation rate constants and half lives calculated by first order kinetics under FL

Catalyst	k (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)
Degussa P-25	-	0.92	-
pure-TiO <sub>2</sub>	-	0.88	-
N-TiO <sub>2</sub>	-	0.72	-

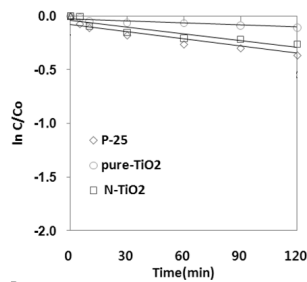


Fig. 11 First order kinetic plot of the degradation of HA under FL

#### (4) 태양광 아래에서의 부식산 분해

태양광아래에서의 부식산 분해는 pure-TiO<sub>2</sub>와 N-TiO<sub>2</sub>만이 1차 반응을 따르고 있었다. 이는 태양광을 이용함에 있어 날씨의 제약조건으로 일정한 조사가 이루어 지지 못하여 일어난 결과라 판단된다. 이에 충분한 태양광의 조사가 이루어 질 수 있도록 반사판 설치 등이 고려되어야 할 것이다.

Table 6 Photodegradation rate constants and half lives calculated by first order kinetics under solar light

Catalyst	k (min <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)
Degussa P-25	-	0.86	-
pure-TiO <sub>2</sub>	0.0020	0.97	342
N-TiO <sub>2</sub>	0.0026	0.96	268

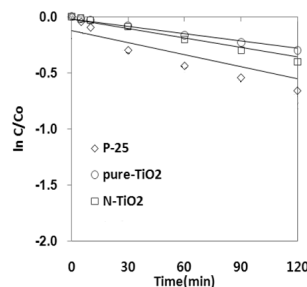


Fig. 12 First order kinetic plot of the degradation of HA under solar light

## 4. 결론

500℃에서 3시간동안 소성하여 광분해 효율이 우수한 아나타제 상을 얻을 수 있었다. N의 도핑으로 TiO<sub>2</sub>의 광분해 효율을 향상시킬 수 있었으나 다른 연구결과들에 비해 N-TiO<sub>2</sub>의 유기물 분해효율이 낮았다. 이는 분해 대상물질인 부식산이 고분자 유기화합물로서 수중 난분해성 물질이기에 무해화되는 정도가 비교적 쉽지 않은 면도 있으며, 질소가 TiO<sub>2</sub>격자 안에 깊이 도핑되어 전자-정공의 재결합 site로 작용하여 순수한 TiO<sub>2</sub>에 비해 전자-정공의 재결합이 빠르게 진행된 것으로 판단된다. 이러한 단점을 보완하기 위해 질소 도핑 TiO<sub>2</sub> 표면에 금속을 도핑하여 전자를 트랩시키는 방안 등이 고려되어야 할 것이다.

광촉매가 없는 환경에서는 부식산의 분해가 거의 일어나지 않았으며 광촉매를 투여한 조건에서는 짧은 파장의 영역으로 갈수록 부식산의 분해효율이 증가 되었다. UV-A램프와 UV-C램프를 사용한 부식산의 분해 반응은 유사-1차 반응을 따르고 있었으나 형광등에서는 유사-1차 반응을 따르지 않았고, 태양광에서는 pure-TiO<sub>2</sub>와 N-TiO<sub>2</sub>만이 유사-1차 반응을 만족하였다. 부식산 분해속도는 UV-C, UV-A 램프아래에서 가장 빨랐으며 태양광 및 형광등아래에서는 분해속도가 저하되었다. 이로써 수처리 시 UV보다 긴 파장의 빛을 광산화공정에 사용하고자 할 때 THM과 같은 염소소독 부산물의 생성에 대한 고려를 해야 할 것이다.

이상의 연구결과를 통하여, 질소를 도핑한 TiO<sub>2</sub>의 합성에 관한 기초자료를 제공할 수 있으며, 수중 난분해성 유기물을 화학적으로 처리하기 위한 연구분야에 도움이 될 것으로 기대된다.

## 참 고 문 헌

- [1] 남은정, 조일형, 최종욱, 이민환, 이흥근, "TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Humic Acid와 중금속 동시제거", *한국물환경학회지*, 17, pp.179-190, 2001.
- [2] 손희중, 정철우, 강임석, "상수원수중의 천연 유기물질 특성과 염소 소독부산물 생성의 관계" *대한환경공학회지*, 26, pp.457-446, 2004.
- [3] 이규환, 이동석, "금속이온 치환법으로 제조된 티타니아를 이용한 유기물 분해에 대한 연구", *산업기술연구소 논문집*, A, 28, pp.19-22, 2008.
- [4] Bacsá, R., Kiwi, J., Ohno, T., Albers, P., and Nadtochenko, V., "Preparation, testing and characterization of doped TiO<sub>2</sub> active in the peroxidation of biomolecules under visible light", *J. Phys. Chem. B*, 109, pp.5994-6003, 2005.

- [5] Rook J. J., "Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters", *Environ. Sci. Tech.*, 11, pp.478-482, 1977.
- [6] Sun, H. K., Phuntsho, M., Okour, Y., Jo, D. L., Kim, K. S., Lee, H. J., Na, S. H., Kim, J. B. and Kim, J. H., "Visible Light Responsive Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>)", *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 19(1), pp.1-16, 2008.
- [7] Uyguner-Demirel, C. S., Bekbolet, M., "Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation", *Chemosphere*, 84(8), pp.1009-1031, 2011.