

TiO₂-Coconut Shell Powder Carbon 복합체 (TCSPC) 제조 및 흡착 광촉매 산화 활성 평가

Preparation and Adsorption-photocatalytic Activity Evaluation of TiO₂-Coconut Shell Powder Composite (TCSPC)

이민희 · 김종규*[†]

Min Hee Lee · Jong Kyu Kim*[†]

인천대학교 도시환경공학과 · *경남대학교 토목공학과

Department of Urban & Environmental Engineering, Incheon National University

*Department of Civil Engineering, Kyungnam University

(Received April 30, 2015; Revised June 29, 2015; Accepted June 29, 2015)

Abstract : A novel TiO₂-Coconut Shell Powder Composite (TCSPS), prepared by the controlled sol-gel method with subsequent heat treatment, was evaluated as an innovative photocatalytic absorbent for the removal of methylene blue. Optimal preparation conditions of TCSPC were obtained by a response surface methodology and a central composite design model. As compared with the results obtained from one-factor-at-a-time experiments, the values were approximated to the nearest condition of these values and the following experimental parameters were set as the optimum : 600°C calcination temperature and 20 g of coconut shell powder loading amount.

Key Words : Adsorption, Photocatalysis, Coconut Shell Powder, Central Composite Design

요약 : 새로운 형태의 TiO₂가 합성된 코코넛 껍질 분말 복합체를 제조하기 위해 솔-젤 합성법과 열처리를 사용하였고, 제조된 TCSPC는 MB를 대상으로 제거효율을 평가하였다. TCSPC를 제조하기 위한 최적의 조건은 반응표면분석법의 중심합성설계법을 사용하여 조사하였다. 소성온도가 400°C에서 600°C 증가함에 따라 BET 비표면적은 254 m²/g에서 398 m²/g로 증가하고 기공용적, 기공률 또한 증가하며, 그 이유는 소성과정 시 발생한 열분해(pyrolysis)에 의해 코코넛 껍질 분말이 가지고 있는 헤미셀룰로우스, 셀룰로우스, 그리고 리그닌과 같은 물질들의 polymerization 반응 때문인 것으로 판단된다. 코코넛 껍질 분말의 양이 10 g에서 20 g으로 증가 할수록 BET 비표면적은 303 m²/g에서 398 m²/g로 증가하였으며, 30 g으로 증가 시에는 BET 비표면적은 345 m²/g으로 감소하는 경향을 나타내었다. Response optimization을 사용하여 얻은 최적의 합성조건은 소성온도 642°C, 코코넛 껍질 분말 주입량이 22.7 g으로 나타났다.

주제어 : 흡착, 광촉매산화, 코코넛 껍질 분말, 중심합성설계법

1. Introduction

입자의 크기가 1~100 nm 범위의 나노물질을 이용한 수처리 기술이 최근 들어 크게 발전해 왔으며, 특히 이산화티타늄(TiO₂)나노입자를 촉매나 광촉매로 이용한 기술은 유기물 분해나 미네랄화에서 높은 효율을 보여 큰 주목을 받고 있다. TiO₂을 이용한 광촉매 반응은 광화학과 촉매 연계반응으로 광촉매 표면에 밴드갭(band gap) 에너지와 같거나 또는 그 이상의 에너지를 조사하면 전자(e⁻)와 정공(h⁺)이 발생하며, 수산화이온, 수소이온, 물, 그리고 산소등과 반응하여 산화력이 우수한 하이드록시 라디칼(OH·) 및 슈퍼 옥사이드 이온(O₂⁻)을 생성하여, 수중의 유기오염물질을 효과적으로 분해할 수 있는 것으로 보고되고 있다.^{1,2)} 특히 TiO₂는 반영구적으로 사용이 가능하며, 경제적이며, 물리화학적으로 안정된 성질을 가지고 있다.³⁾ 따라서 액상과 기상의 유기오염물질을 처리하기 위한 친환경적 정화소재로 널리 사용되고 있다.⁴⁾ 하지만 TiO₂ 나노분말을 직접적으로 수처리

및 공기처리 공정에 사용하기에는 몇 가지 어려움을 가지고 있다. 첫째 TiO₂의 낮은 비표면적은 결과적으로 수중의 유기오염물질에 대한 낮은 흡착력을 보여준다. 둘째, 수중의 TiO₂ 분말들은 쉽게 뭉쳐져서 광원에서 발생한 광자를 차단하여 전체적인 광촉매 산화력을 감소시킨다. 또한, 사용된 나노분말을 재사용하기 위해 필터링과 같은 분리공정을 반드시 거쳐야 하는 단점을 가지고 있다. 이러한 기존의 단점들을 극복하기 위해 최근에는 활성탄, 실리카, 점토질 물질, 그리고 다공성 물질들과 같은 높은 비표면적을 가진 다양한 지지체를 TiO₂와 합성하는 다양한 연구가 진행되었다.⁵⁻⁷⁾ 그 중 활성탄은 기상과 액상의 유기오염물질을 처리하기 위해 널리 사용되고 있으며, 높은 화학적 안정성을 가지고 있다.^{8,9)} 활성탄을 TiO₂의 지지체로 사용할 경우 광촉매 반응에 의해 분해된 유기오염물질에서 생성된 중간계 물질들(intermediates)을 흡착하므로 잔류 오염물질을 완전히 처리할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 TiO₂를 활성탄에 합성 또는 고정화 시키는 방법은 가수분해나 중합 반응

[†] Corresponding author E-mail: jongkim@kyungnam.ac.kr Tel: 055-249-2745 Fax: 0505-999-2165

을 이용하는 솔-젤법과 같은 화학적 방법, 진공상태에서 활성탄 표면에 TiO₂를 증착시키는 물리적 방법 등이 사용되었다.^{10,11)} 이러한 기존의 제조방법에서는 먼저 활성탄을 제조한 후 TiO₂와 합성시키는 다단계(multistage)의 제조방법을 사용하므로 높은 제조비용이 요구될 뿐만 아니라 수회에 걸쳐 탄화와 소성과 같은 열처리 공정을 거치므로 많은 양의 이산화탄소를 배출하게 된다. 따라서 본 연구에서는 농업 폐기물인 코코넛 껍질 분말을 이용하여 TiO₂와 합성한 후 한번의 탄화 공정(one-step-process)을 통해서 새로운 형태의 TiO₂가 합성된 코코넛 껍질 분말 복합체(TiO₂-Coconut Shell Powder Composite, TCSPC)를 제조하였다. 높은 탄소 함량과 낮은 무기물질 함량을 가지고 있는 코코넛 껍질 분말은 높은 흡착능력, 낮은 회재 함량 그리고 높은 기계적 강도를 가진 탄소의 생산이 가능하다. 또한 제조된 TCSPC를 구형 형태로 만들기 위해 반자동 대량생산공정(semi-AMPL)을 이용하였다. 높은 비표면적과 광촉매 반응 효율이 우수한 복합체를 제조하기 위해 탄화온도와 코코넛 껍질 분말 주입량의 영향을 평가하였으며, 대표적인 염기성 염료인 메틸렌 블루를 대상으로 액상에서 제거 실험을 통해 제조된 TCSPC의 광촉매 반응 효율을 조사하였다. 사용된 매개변수의 영향을 평가하기 위해 반응표면분석법(RSM)의 중심합성설계법(CCD)을 사용하였다.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of TCSPC

TCSPC의 주된 성분인 코코넛 껍질 분말은 0.2~0.4 mm의 입경을 가지고 있으며, 솔-젤 합성법에 의해 제조된 TiO₂와 합성하여 새로운 형태의 복합체를 생성한다. TCSPC의 생성 방법은 다음과 같다. NHO₃ (68~70% Sigma-Aldrich) 16 mL에 증류수 250 mL를 첨가한 후, 이 용액에 titanium (IV) isopropoxide (TTIP, 97%, Sigma-Aldrich) 60 mL와 isopropyl alcohol (99.8%, Sigma-Aldrich) 6 mL을 혼합시켰다. 그리고 혼합된 용액에 각각 다른 양(10, 20, 30 g)의 코코넛 껍질 분말을 주입하였다. 제조된 혼합물에서 솔벤트와 물을 완전제거하고 TiO₂가 코코넛 껍질 분말과 균일하게 혼합되기 위해 진공 순환 증발기(Vacuum rotatory evaporator, ES600; Wool Co. Ltd.) 옮긴 후, 60°C에서 2 h 동안 진공 순환시킨다. 건조된 혼합물을 회수한 후, 증류수(10 wt%)와 밀가루(10 wt%)를 주입하여 반죽한 후, semi-AMPL (ES1000; Wool Co. Ltd.)을 이용하여 구형 형태의 TCSPC를 제조하였다. 제조된 구형 TCSPC는 소성시 발생하는 표면 균열을 방지하기 위해 50°C의 오븐에서 1h 동안 건조하였다. 건조된 구형 TCSPC는 400~800°C의 소성온도를 가진 전기로에서 소성시켜 최종적으로 2~5 mm 크기의 구형 TCSPC를 제조하였다.

2.2. Adsorption and photocatalytic reaction experiments

흡착 및 광촉매 반응 실험은 2~5 mm 크기의 구형 TCSPC를 카트리지 형태의 스테인리스 스틸망에 주입하여 회분식 반응조에 거치 후 실시하였다. 11 × 11 × 27 cm 용적을 가진 반응조는 내부에 유기물 표면흡착을 방지하기 위해 스테인레스 스틸 재질로 제작되었으며, TUV11W germicidal UVC 램프를 광원으로 사용하였으며 254 nm의 방출 파장을 가지고 있다. 또한 반응조 하부에는 0.2 L/min의 산소를 주입하였다. 주입된 산소는 이산화티타늄의 표면에서 발생하는 전자-정공의 재결합을 지연 시키는 electron scavenger 역할을 함으로 수중의 유기물 제거효율을 증가시킬 뿐만 아니라 반응조 내의 원수가 잘 순환되는 역할을 한다.

2.3. Analysis

제조한 TCSPC의 표면특성을 분석하기 위해 주사현미경(SEM; S-570/Hitachi)을 사용하여 분석하였으며 TCSPC 기공의 사이즈, 용량 그리고 비표면적과 같은 기공 구조 분석을 위해서는 Brunauer-Emmett-Teller (BET, Quantachrome NOVA2200e)분석 방법을 사용하였다. TCSPC의 흡착, 광촉매 산화력을 평가하기 위해 사용된 메틸렌블루(MB)는 UV/Vis spectrophotometer (Shimadzu 1650PC)를 사용하여 최대 흡수 파장인 665 nm에서 측정된 흡광도와 검량선 식을 이용하여 농도를 측정하였다.

2.4. Response Surface Method (RSM) with Central Composite Design (CCD)

회분식 실험 결과를 기초로 반응표면분석법(Response Surface Method)을 이용하여 최적의 TCSPC 제조 조건 분석을 실시하였으며, 실험계획은 중심합성계획(Central Composite Design)을 적용하였다. 본 연구에서 사용한 독립변수(independent factors)는 소성온도(x_1)와 코코넛 껍질 분말 주입량(x_2)이며, MB 잔류 농도 (Y)를 종속변수(dependent factors)로 각각 설정하였다. 최적의 TCSPC 제조 조건의 결정은 정준분석(surface analysis)과 능선분석(contour analysis)을 작성하여 판단하였으며 각 변수의 설정범위는 기초실험을 통하여 큰 영향을 미치는 변수와 그 범위를 설정하였으며, 다음과 같은 다항식으로 전개된다.

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

여기서 Y는 종속변수이고, b_0 는 상수, b_i 는 1차 선형계수, b_{ii} 는 2차 비선형계수, b_{ij} 는 interaction, 그리고 x_i 와 x_j 는 독립변수이다. CCD에 의한 실험 결과는 Minitab software 16을 사용하여 통계처리를 하였으며, 모든 실험은 3회 반복 측정하여 그 평균값을 회귀분석에 사용하였다.

3. Results and Discussion

3.1. Effect of calcination temperature

높은 비표면적과 광촉매 활성 능력이 우수한 TCSPC를 제조하기 위해 400~800°C의 다양한 온도에서 소성을 하였다. 높은 온도에서의 소성공정을 통해 코코넛 껍질 분말에 함유된 많은 양의 휘발성 물질들이 제거되므로 다량의 기공을 가질 수 있고 또한 솔-젤법에 의해 형성된 비결정 상태의 TiO₂는 아나타제 타입의 결정형으로 전환이 가능하다.^{12,13)} Fig. 1은 20 g의 코코넛 껍질 분말이 주입된 TCSPC (이하 TCSPC20)의 SEM imaging 분석 결과를 제시하였으며 결과로부터 각각의 소성 온도에 따른 TCSPC의 표면특성을 확인할 수 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 TiO₂가 탄화된 코코넛 껍질 분말 입자와 비교적 균질하게 부착되었고, 또한 육안으로도 쉽게 형성된 기공을 확인할 수 있다. 소성 온도의 영향을 조사해 본 결과 Fig. 1과 같이 소성온도가 증가할수록 표면기공 및 전체적인 비표면적이 증가됨을 확인할 수 있다. Table 1은 20 g의 코코넛 껍질 분말을 주입한 TCSPC20의 BET 비표면적 및 기공 구조 분석을 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 소성온도가 400°C에서 600°C 증가함에 따라 BET 비표면적은 254 m²/g에서 398 m²/g로 증가하고 기공용적, 기공률 또한 증가한다. 이와 같은 이유는 소성공정 시 발생한 열분해(pyrolysis)에 의해 코코넛 껍질 분말이 가지고 있는 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 그리고 리그닌과 같은 물질들의 polymerization 반응 때문인 것으로 판단된다(Li 등).¹⁴⁾ 그러나 소성온도가 600°C에서 800°C로 증가할 때에는 BET 비표면적이 398 m²/g에서 311 m²/g로 감소하며 기공용적, 기공률 또한 감소한다. 그 이유는 소성온도가 600°C 이상 증가할 시 TiO₂의 나노 입자들의 수축현상 및 TiO₂결정자들이 빠른 속도로 증가함에 따라 TCSPC의 기공 및 비표면적이 감소하는 것으로 판단된다.

Table 1. Characteristics of TCSPC20 with different calcination temperatures

Calcination temperature (°C)	BET (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)	Porosity (%)
400	254	0.12	2.3	64.27
600	398	0.19	2.1	65.43
800	311	0.15	2.3	63.78

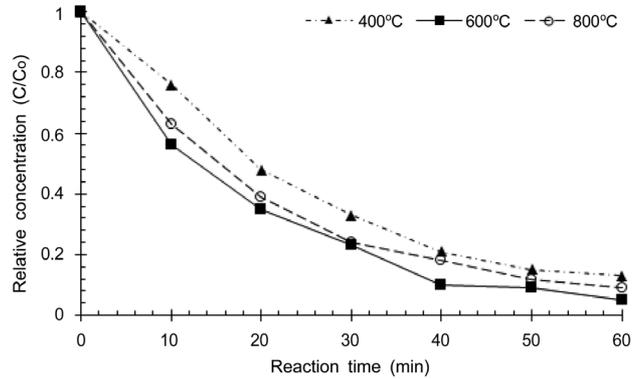


Fig. 2. Effect of calcination temperature on adsorption and photocatalytic degradation efficiency (initial concentration of MB=10 mg/L in each test run, TCSPC20 concentration=100 g/L, pH=7, UVC intensity=10.5 mW/cm², solution temperature=18±0.5°C).

Fig. 2는 400°C, 600°C, 800°C의 소성온도에 의해 제조된 TCSPC20을 활용하여 수중의 메틸틸블루(MB) 제거 효율을 나타낸 그래프이다.

600°C의 소성온도에서 제조된 TCSPC20의 처리효율이 다른 소성온도에서 제조된 TCNSP20 보다 높은 처리효율을 보여주고 있다. 이러한 결과는 600°C의 소성온도에서 제조된 TCSPC20의 높은 비표면적과 작은 기공사이즈에 의한 높은 흡착력 및 광분해 효율에 의한 것으로 판단된다.

3.2. Effect of coconut shell powder (CSP) loading amount

최적의 코코넛 껍질 분말 주입량을 산정하기 위해 일정한 양의 TiO₂가 혼합된 용액에 각각 다른 양의 코코넛 껍질 분말을 주입하여 600°C의 소성온도에서 소성을 하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 코코넛 껍질 분말의 양이 10 g에서 20 g으로 증가 할수록 BET 비표면적은 303 m²/g에서

Table 2. Characterization of TCSPCs with different coconut shell powder loading amount

Loading amount (g) (name of composite)	BET (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)	Porosity (%)
10 (TCSPC10)	303	0.16	2.4	65.02
20 (TCSPC20)	398	0.19	2.1	65.43
30 (TCSPC30)	345	0.18	2.3	65.11

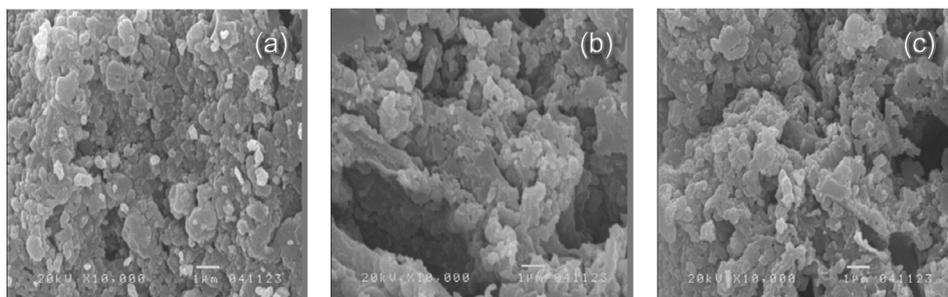


Fig. 1. SEM image of TCSPC20 at different calcination temperature (a) 400°C (b) 600°C (c) 800°C.

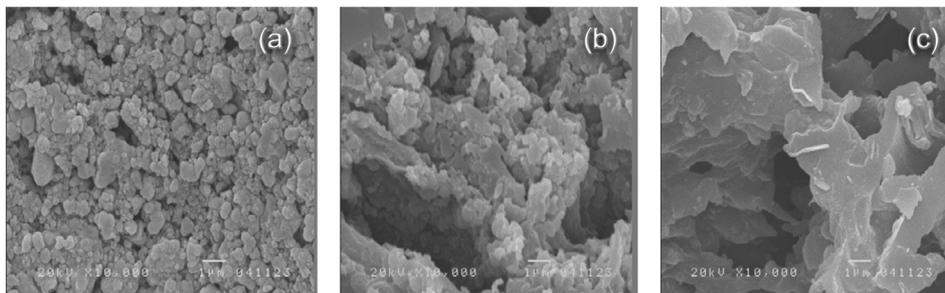


Fig. 3. SEM image of composites (a) TiO₂ only, (b) TCSPC20 (c) CSP only.

398 m²/g로 증가하였으며, 30 g으로 증가 시에는 BET 비표면적은 345 m²/g으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 이유는 TiO₂가 혼합된 용액에 코코넛 껍질 분말을 주입하면 TiO₂만으로 조밀하게 뭉쳐져 있던 TCSPC 표면입자들이 코코넛 껍질 분말과 혼합되어 느슨하게 됨으로써 TCSPC의 기공률 및 비표면적이 증가하고, 일정 양 이상 주입하게 되면 코코넛 껍질 분말 자체만으로 crosslinking 하여 다시 조밀하게 뭉쳐져서 TCSPC의 기공률 및 비표면적이 감소되기 때문이다(Khraisheh 등).¹³⁾

Fig. 3은 TiO₂만을 사용하여 제조한 복합물(TiO₂ only), TiO₂와 코코넛 껍질 분말 20 g을 혼합하여 소성한 복합물(TCSPC20), 그리고 코코넛 껍질 분말만을 사용하여 제조한 복합물(CSP only)을 600℃에서 소성한 후의 SEM image 분석 결과이다. 코코넛 가루 분말을 전혀 혼합하지 않은 TiO₂만을 사용하여 제조한 복합물의 경우 TiO₂표면입자들이 아주 조밀하게 뭉쳐져 있는 것을 알 수 있다. 반면 코코넛 가루 분말만을 사용하여 제조된 복합물의 경우, 입자가 아닌 덩어리를 이루고 있으며 아주 많은 양의 기공을 가지고 있음을 보여준다. 따라서 앞서 설명한 바와 같이 TiO₂가 혼합된 용액에 코코넛 껍질 분말을 주입하면 TiO₂만으로 조밀하게 뭉쳐져 있던 TCSPC 표면입자들이 코코넛 껍질 분말과 혼합되어 느슨한 형태의 구조로 바뀌고 다량의 기공이 생성되는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 일정한 양의 TiO₂가 혼합된 용액에 각각 다른 양의 코코넛 껍질 분말을 주입하여 600℃의 소성온도에서 소성한 복합물들을 활용하여 수중의 메틸릴블루(MB) 제거효율을 나타낸 그래프이다. TiO₂와 코코넛 껍질 분말 20 g을 혼합하여 소성한 복합물(TCSPC20)이 TiO₂만을 사용하여 제조한 복합물(TiO₂ only), 그리고 코코넛 껍질 분말만을 사용하여 제조한 복합물(CSP only) 보다 MB 제거효율이 월등함을 알 수 있다. 코코넛 가루 분말에 의해 생성된 높은 비표면적에 의해 수중의 MB 입자들이 TCSPC의 표면이나 기공에 다량으로 흡착되고, 흡착된 MB 입자들은 TCSPC의 TiO₂에 의해 광분해 됨으로써 지속적으로 높은 처리효율을 가지게 된다. 또한 TCSPC20의 MB 제거효율이 TCSPC10이나 TCSPC30보다 높게 나타났으며, 그 이유는 높은 비표면적을 가진 TCSPC20이 좀 더 높은 제거효율을 가지고 있다고 판단된다.

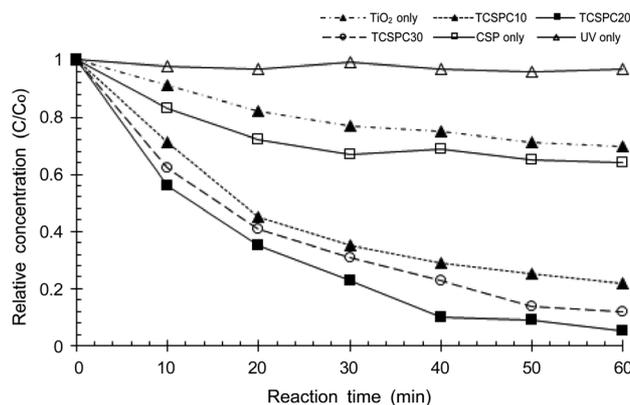


Fig. 4. Effect of CSP loading amount on adsorption and photocatalytic degradation efficiency (initial concentration of MB=10 mg/L in each test run, TCSPC concentration=100 g/L, pH=7, UVC intensity=10.5 mW/cm², solution temperature=18±0.5℃).

3.3. CCD experiments

Table 3은 소성온도 (x₁)와 코코넛 껍질 분말 주입량(x₂)을 독립변수로 하고 MB 잔류농도(y₁)를 종속변수(dependent

Table 3. Predicted MB remaining concentration obtained by central composite design

Run order	Pt type	Tempera- Blocks	Tempera- CSP ¹⁾		Experimental RC ²⁾ of MB ³⁾ (mg/L)	Predicted RC of MB (mg/L)
			ture (°C) x ₁	loading (g) x ₂		
1	0	2	600	20	5	5.5
2	-1	2	400	20	13.7	11.6
3	-1	2	800	20	9.6	8.2
4	-1	2	600	10	22.8	21.4
5	-1	2	600	30	12.7	10.6
6	0	2	600	20	5.1	5.5
7	0	2	600	20	4.9	5.5
8	0	1	600	20	5	5.5
9	1	1	400	10	25.7	26.5
10	1	1	800	10	24.1	24.5
11	1	1	400	30	15.8	17
12	0	1	600	20	4.9	5.5
13	1	1	800	30	11.5	12.4
14	0	1	600	20	5	5.5

¹⁾ CSP (Coconut Shell Powder)

²⁾ RC (Remaining Concentration)

³⁾ MB (Methylene Blue)

factors)로 하여 총 14번의 실험을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

Table 3에서 보는 바와 같이, 중심합성설계에 따라 얻은 MB 잔류농도의 예상값(predicted results)과 직접 실험을 통해 얻은 실험값(experimental results)은 아주 비슷한 값을 보여주고 있으며, 이는 본 연구에서 사용된 중심합성설계 model이 MB 잔류농도를 예측하는데 직접적으로 적용 가능하다는 것을 의미한다. 독립변수인 소성온도와 코코넛 껍질 분말 주입량 그리고 종속변수인 MB 잔류농도의 관계는 다음과 같은 2차 다항식 model에 의해서 나타내어지고, 여기서 x_1 은 소성온도, x_2 는 껍질 분말 주입량이며, Y는 MB의 잔류농도이다.

$$Y = 5.5882 - 1.6667x_1 - 5.4333x_2 + 4.2471x_1x_1 + 10.3471x_2x_2 - 0.6750x_1x_2 \quad (2)$$

상기 반응분석법에 의해 도출된 model의 ANOVA 결과는 Table 4와 같다. Table 4에 나타난 수치들은 각각의 요인이 측정치에 어떻게 영향을 주는가를 의미한다.

Table 4. Analysis of variance for remaining concentration versus calcination temperature and coconut shell powder loading amount

Source of variations	DF ¹⁾	Seq SS ²⁾	Adj SS ³⁾	Adj MS ⁴⁾	F-value ⁵⁾	P-value ⁶⁾
Regression	5	750.083	750.083	150.017	61.32	0
Linear	2	193.793	193.793	96.897	39.61	0
Square	2	554.467	554.467	277.234	113.32	0
Interaction	1	1.822	1.822	1.822	0.74	0.413
Residual error	8	19.571	19.571	2.466		
Total	13	769.654				

- ¹⁾ DF, degree of freedom
- ²⁾ Seq SS, sum of squares
- ³⁾ Adj SS, adjusted sum of squares
- ⁴⁾ Adj MS, adjusted mean squares
- ⁵⁾ F-value = MSR/MSE
- ⁶⁾ The P-value defined as the smallest level of significance leading to rejection of the null hypothesis

본 연구의 모형 식 (2)에 대한 유의성 검정결과 회귀모형의 F-value가 61.32, 그리고 P-value가 0.000이다. 따라서 종속변수(response)에 있는 대부분의 편차는 이 회귀모형에 의해 설명된다.¹⁵⁾ 그리고 F-value가 높고, P-value가 0.005보다 낮으면 이 모형은 통계적으로 유의도가 아주 높다.¹⁶⁾ 본 연구의 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R²값은 0.9746으로 종속변수의 97.46%를 설명 가능한 매우 높은 상관관계를 보였다. 또한 선형향과 비선형향의 유의도도 아주 높게 나타났다. 따라서 주 효과를 나타내는 선형향 뿐만 아니라 비선형 효과도 본 모형에 유의하게 기여하는 것으로 나타났다. Fig. 5는 소성온도와 코코넛 껍질 분말에 대한 MB 잔류농도를 정분분석과 능선분석을 통해 나타낸 것이다.

MB 잔류농도는 소성온도가 550°C~700°C에서, 코코넛 껍질 분말의 주입량이 20 g~25 g에서 가장 낮은 값을 갖게 된다. 좀 더 구체적인 최적의 소성온도 및 코코넛 껍질 분말 주입량을 유출하기 위해 Response optimization을 사용하여 최적의 값들을 구하였다. Fig. 6은 최소의 MB 잔류농도를 갖기 위한 최적의 curve를 보여주고 있다. TCSPC를 제조하기 위한 최적의 조건은 소성온도 642°C, 코코넛 껍질분말 주입

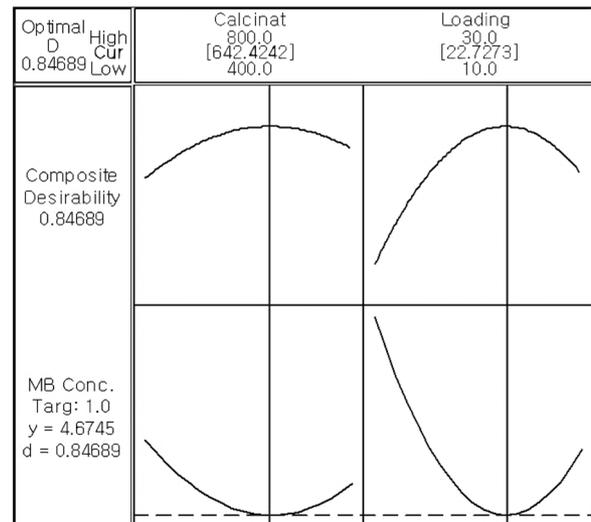


Fig. 6. Optimization curve for the preparation conditions of TC-SPC composite.

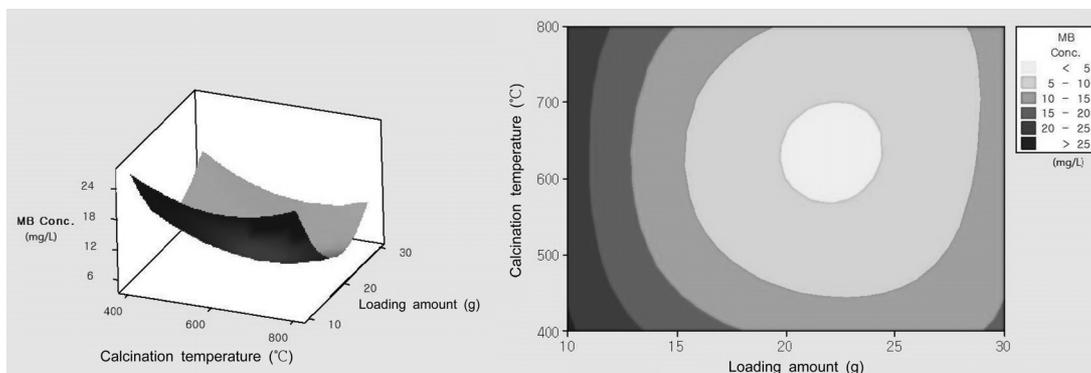


Fig. 5. Response surface-3D (a) and contour plot (b) of MB remaining concentration versus calcination temperature and CSP loading amount.

량이 22.7 g으로 나타났다. 따라서 Response optimization을 통해 얻은 결과들을 one-factor-at-a-time 실험을 통해 얻은 결과(소성온도 600°C, 주입량 20 g, Fig. 2, 4)들과 비교해 볼 때, 거의 유사한 결과를 유출해 낸 것을 알 수 있다. 즉, 본 연구에 사용된 회귀분석 모델은 최적의 TCSPC 제조하는데 사용 가능하다고 판단된다.

4. Conclusion

본 연구는 농업 폐기물인 코코넛 껍질 분말을 이용하여 TiO₂와 합성한 후 한번의 탄화 공정을 통해서 새로운 형태의 TiO₂가 합성된 코코넛 껍질 분말 복합체(TiO₂-Coconut Shell Powder Composite, TCSPC)를 제조하기 위해 소성온도와 코코넛 껍질 분말 주입량을 변화시켜 최적의 합성조건을 조사하였다.

1) 소성온도가 400°C에서 600°C 증가함에 따라 BET 비표면적은 254 m²/g에서 398 m²/g로 증가하고 기공용적, 기공률 또한 증가하며, 그 이유는 소성공정 시 발생한 열분해(pyrolysis)에 의해 코코넛 껍질 분말이 가지고 있는 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스, 그리고 리그닌과 같은 물질들의 polymerization 반응 때문인 것으로 판단된다.

2) 코코넛 껍질 분말의 양이 10 g에서 20 g으로 증가할수록 BET 비표면적은 303 m²/g에서 398 m²/g로 증가하였으며, 30 g으로 증가 시에는 BET 비표면적은 345 m²/g으로 감소하는 경향을 나타내었다.

3) Response optimization을 사용하여 얻은 최적의 합성조건은 소성온도 642°C, 코코넛 껍질 분말 주입량이 22.7 g으로 나타났다.

4) 따라서, 본 연구에 사용된 회귀분석 모델은 최적의 TCSPC 제조하는데 사용 가능하다고 판단된다.

KSEE

References

1. Agrios, A. G. and Pichat, P. "State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂," *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 655~663(2005).
2. Ternes, T. A., Meisenheimer M., McDowell D., Sacher F., Brauch H-J., Haist-Gulde B., Preuss, G., Wilme, U. and Zulei-Seibert, N., "Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3855~3863 (2002).
3. Ternes, T. A., "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers," *Water Res.*, **32**, 3245~3260(1998).
4. Kafizas, A., Kellici, S., Darr, J. A. and Parkin, I. P., "Titanium dioxide and composite metal/metal oxide titania thin films on glass: A comparative study of photocatalytic activity," *J. Photochem. Photobio. A Chem.*, **204**, 183~190(2009)
5. Ao, Y., Xu, J., Shen, X. and Yuan, C., "Low temperature preparation of anatase TiO₂-coated activated carbon," *Colloid. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, **312**, 125~130(2008).
6. Dionysiou, D. D., Khodadoust, A. P., Kern, A. M., Suidan, M. T., Baudin, I. and Lane, J. M., "Continuous-Mode Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols and Pesticides in Water Using a Bench-Scale TiO₂ Rotating Disk Reactor," *Appl. Catal. B.*, **24**, 139~144(2000).
7. Dwivedi, C. P., Sahu, J. N., Mohanty, C. R., Mohan, B. R. and Meikap, B. C., "Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal," *J. Hazard. Mater.*, **156**, 596~603(2008).
8. Tamai, H., Katsu, N., Ono, K. and Yasuda, H., "Simple preparation of TiO₂ particles dispersed activated carbons and their photo-sterilization activity," *J. Mater. Sci.*, **37**, 3175~3180 (2002).
9. Iwasaki, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H. and Ito, S., "Cobalt Ion-doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light," *J. Colloid. Interface Sci.*, **224**, 202~204(2000).
10. Kafizas, A., Kellici, S., Darr, J. A. and Parkin, I. P., "Titanium dioxide and composite metal/metal oxide titania thin films on glass: A comparative study of photocatalytic activity," *J. Photochem. Photobio. A Chem.*, **204**, 183~190(2009).
11. Kuo, O., Tseng, Y., Huang, C. and Li, Y., "Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **270**(1-2), 93~100(2007).
12. Li, Y., Zhang, S., Yu, Q. and Yin, W., "The effects of activated carbon supports on the structure and properties of TiO₂ nano particles prepared by a sol-gel method," *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 9254~9258(2007).
13. Khraisheh, M., Kim, J., Campos, L., Al-Muhtaseb, A., Walker, G. and AlGhouti, M., "Removal of carbamazepine from water by a novel TiO₂-coconut shell powder/UV process: composite preparation and photocatalytic activity," *Environ. Eng. Sci.*, **30**(9), 515~526(2013).
14. Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S. and Xia, H., "Effect of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars," *Ind. Crops. Prod.*, **28**, 190~198(2008).
15. Azargohar, R. and Dalai, A. K., "Production of activated carbon from Luscar char: Experimental and modeling studies" *Microp. Mesop. Mater.*, **85**, 219(2005).
16. Talat, M., "Detection of copper (II) in aqueous solution by immobilized urease obtained from Agro-waste: Optimization of process variables," *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, **14**, 474~481(2009).