

TiO₂ 박막을 이용한 광촉매 반응의 응용

김영관* · 김성호** · 김동현***

Application of Photocatalytic Reaction Using TiO₂ Thin Film

Kim, Yeong-Kwan* · Kim, Sung-Ho** · Kim, Dong-Hyun***

ABSTRACT

Photocatalytic reaction using TiO₂ thin film was applied for the inactivation of coliform bacteria and the degradation of formic acid. UV processes coupled with and without TiO₂ were tested for the river water samples. It took 5 and 15 minutes, respectively, to obtain 99% destruction of coliform bacteria in the total coliform test, which demonstrated the effectiveness of the photocatalytic reaction. Complete degradation of formic acid determined by TOC analysis was observed in 20 minutes by ozone/photocatalysis, while formic acid was degraded as little as about 20% during the first 100 minutes by ozone treatment alone. When ozone was supplied to the TiO₂/UV system, however, it provided a synergetic effect for the degradation of formic acid.

1. 서 론

용수 또는 폐수에 함유되어 있는 유기화학물질을 처리함에 있어 기존의 산화처리 공정을 조합한 새로운 처리공정의 필요성이 요구되는 가운데 최근 여러가지 고도처리공정들의 연구가 진행되고 있으며, 그 예로 UV/O₃, H₂O₂/O₃, UV/H₂O₂ 및 광촉매 산화 공정을 들 수 있다. 광촉매로 이용할 수 있는 물질은 ZnO, TiO₂, ZnS, CdS 등이 있으나 반도체 촉매의 기본적인 특성, 즉 광학적 활성, 가시광선 및 자외선 영역 빛의 이용도, 생물학적·화학적 안정성, 그리고 경제적인 측면에서 살펴볼 때 TiO₂가 우수한 것으로 알려지고 있다.¹⁾

광촉매 산화반응에서 OH 라디칼 생성 메카니즘 및 광산화 반응 경로는 확실하게 정리되지는 않았고 아직도 학자들간의 많은 논쟁이 있으나 보편적으로 제시되고 있는 model들을 종합해서 정리하면 다음과 같이 몇 가지 단계를 거쳐 이루어지게 된다. Fig. 1에 도시한 바와 같이 TiO₂ 반도체 표면에 UV가 조사되면 TiO₂ valence band에 있는 전자가 conduction band로 전이되게 되고 valence band에는 전자가 비어있는 positive hole이 남게 된다. 이때 전자가 전이되는데 필요한 광에너지는 band gap에 해당하는 약 3.2eV 정도의 에너지가 필요하며 390 nm보다 적은 파장이 이에 해당된다.

이렇게 발생된 h⁺_{VB}(valence band에 남은 positive hole)와 e⁻_{cm}(conduction band에 전이된 전자)는 TiO₂ 표면에서 확산, 이동되게 되는데 이렇게 확산된 h⁺_{VB}은 물속의 수산화 이온과 반응해서 OH 라디칼을 생성하고 또 물분자와 반응해서

* 강원대학교 환경·생물공학부 교수
** 강원대학교 환경·생물공학부 석사과정
*** 전력연구원 재료부식 연구소

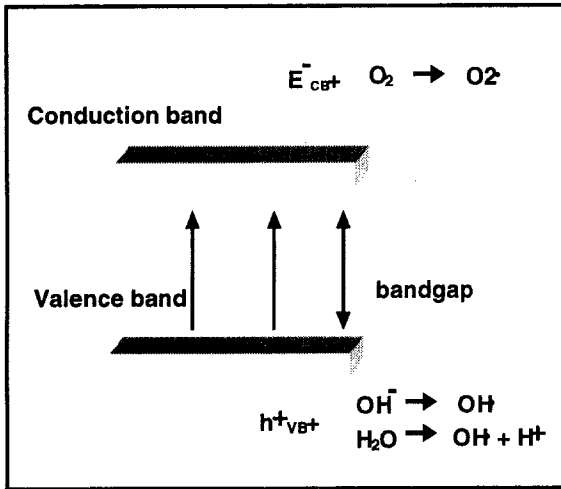


Fig. 1 Photo-reaction involved in semiconductor photocatalysis

Table 1. Formation of radicals and the reaction mechanism from illumination of TiO₂ in water

<p>1. Absorption of Light by TiO₂ Semiconductor</p> $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h^+_{\text{VB}} + e^-_{\text{cm}}$ <p>2. $h^+_{\text{VB}} + e^-_{\text{cm}}$ diffusion</p> <p>3. Positive Hole Reaction</p> $h^+_{\text{VB}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH} \cdot$ $h^+_{\text{VB}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} \cdot + \text{H}^+$ $h^+_{\text{VB}} + \text{Organic} \rightarrow \text{Organic}^+$ $\text{OH} \cdot + \text{Organic} \rightarrow \text{Organic}^+$ <p>Electron Reaction</p> $e^-_{\text{cm}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot -}$ <p>1) $2\text{O}_2^{\cdot -} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH} \cdot + 2\text{OH}^- + \text{O}_2$</p> <p>2) $\text{O}_2^{\cdot -} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2 \cdot$</p> $\text{O}_2^{\cdot -} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ $\text{HO}_2 \cdot + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ $\text{OH} \cdot + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH} \cdot$ $\text{OH} \cdot + \text{Organic} \rightarrow \text{Organic}^+$ $e^-_{\text{cm}} + \text{Organic} \rightarrow \text{Organic}^-$

OH 라디칼, H⁺ 이온을 생성시키기도 하며 직접

유기물과 반응하여 유기물을 산화하기도 한다. e⁻_{cm}은 수중 산소와 반응해서 superoxide(O⁻₂) 라디칼을 만들고 다시 이 superoxide 라디칼은 Table 1의 1)과 같이 물분자와 반응해서 두 개의 OH 라디칼과 두 개의 수산화 이온 그리고 산소 한분자를 만들거나 2)와 같이 H⁺와 반응하여 HO₂·를 만들고 결국은 H₂O₂를 생성해 이 H₂O₂가 몇 가지 반응경로를 거쳐 OH라디칼로 만들어 진다. 이렇게 생성된 OH라디칼이 유기물산화에 관여하게 되는데 이러한 연속적 과정을 Table. 1에 나타내었다.

TiO₂ 표면에 유기물이 흡착되어 valence band에서는 양공에 의해 산화가 이루어지고 conduction band에서는 전자에 의해 환원이 이루어져서 유기물이 분해제거된다는 주장도 하고 있으며 전자를 잘 수용하는 할로젠 화합물^{2),3)}의 경우가 이에 해당된다고 할 수 있다.

TiO₂를 이용한 photooxidation reaction의 최근까지의 국내의 연구 동향을 살펴보면 cement 또는 concrete를 지지체로 사용한 anthracene 분해⁴⁾, TiO₂ 분말 및 TiO₂가 코팅된 제올라이트에 의한 난분해성 물질인 방향족 화합물, 즉 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 분해⁵⁾, 그리고 TiO₂ 분말을 이용한 정수처리에 있어 수인성 병원균인 coliphage Q β의 소독⁶⁾등에 관한 연구등이 이루어졌으며, liquid phase에서의 광산화와 더불어 최근 많은 관심의 대상이 되고 있는 분야로써 gas phase에서 TiO₂를 이용한 광산화에 대한 연구가 진행되고 있다. Dibble and Raupp(1992)와 Nimlos et al.(1993) 등은 지지체에 고정된 TiO₂ 표면에서 gas phase의 trichloroethylene(TCE) 분해에 대해서 연구하였다.

TiO₂는 거의 모든 조건에서 화학적 및 생물학적으로 안정하며, 가격이 싸다는 장점을 가지고 있다. 광촉매 반응은 용액이나 기체상에서 반응이 가능한데 TiO₂ 분말을 사용시 광촉매반응에 이용할 수 있는 넓은 반응면적을 제공할 수 있어 유기화합물의 산화처리 효과는 뛰어난 것⁷⁾으로 알려져 있으나 처리후 촉매의 회수 및 분리 등의 문제점을 갖고 있다. 따라서, TiO₂ 분말의 사용보다는 지지체에 TiO₂를 박막으로 고정화시킨 광촉매반응의 활용에 대한 관심이 증가하고 있다. TiO₂ 박막을 이용한 개미산의 분해⁸⁾에 대한 연구에 의하면, 광촉매 반응의 효과는 TiO₂ 박막의 두께에 비례하는 것으로 알려지고 있다.

본 연구에서는 TiO₂ 박막을 이용한 광촉매반응의 수질 오염물질 처리에 대한 응용가능성을 검토하였다. 이를 위해서 자체 제조한 TiO₂ sol을 유리

판에 코팅하여 형성시킨 TiO₂ 박막을 이용하여 coliform bacteria와 formic acid를 대상으로 이들의 멸균과 산화분해에 대한 실험을 하였다.

2. Sol-Gel 코팅 및 실험방법

2.1 Sol-Gel 코팅액 조제

Titanium tetra-isopropoxide, (Ti(Opr)ⁱ)₄, Aldrich.), H₂O, HNO₃를 각각 100ml, 1200ml, 8.5ml의 비율로 혼합하여 가수분해 시킨 후 80°C에서 10hr동안 peptization을 시켜 colloid 상태의 액을 만든 다음 이 colloid 액을 상온에서 약 7일에 걸쳐 물을 증발시켜 코팅액을 조제하였다.

본 실험에서는 5cm×10cm pyrex 유리판에 TiO₂를 고정화하여 사용하였으며 TiO₂ sol의 제조액을 유리판에 코팅하여 충분히 자연건조 시킨후 100°C에서 400°C까지 3°C/min의 속도로 상승시키면서 열처리를 하였다.

2.2 실험방법

Coliform bacteria의 멸균과 formic acid의 분해를 위한 실험장치의 모식도는 각각 Fig. 3과 Fig. 4와 같다. Coliform bacteria 멸균실험은 강원도 춘천시 소양강에서 채취한 강물을 사용하였다. 이 실험에서는 TiO₂가 코팅된 유리판 위에 시료 1~2ml을 놓고 유리판의 상부 4cm 위치에서 UV를 조사하였다. 사용된 UV lamp는 20W black light이었으며 상부에 반사판을 두어 UV 조사선의 소실을 감소시켰다. UV lamp에서 1cm 하단에서 측정된 빛의 강도는 3.5μW/cm²×100이었다. 광촉매 반응에 미치는 algae의 영향을 감소시키기 위하여 강물을 pore size 6μm의 filter paper로 여과한 후에 시료로 사용하였고 5분 간격으로 30분까지 실험하였다. 시료는 적정 희석배수로 희석하여 membrane filter (pore size 0.2μm)로 여과한 후에 bacteria가 잔류되어 있는 membrane filter를 m-Endo agar 배지에서 24~48±2h 동안 배양한 후 colony의 수를 측정하였다.

Formic acid의 분해실험에서는 가로 17cm, 세로 7cm, 높이 5 cm의 반응조에 TiO₂ 박막이 고정된 유리판을 넣고 6 cm의 높이에서 UV lamp를 조사하였고 coliform bacteria의 사멸실험에서와 같이 UV 조사선의 상부로의 소실을 감소시키기 위하여

상부에 반사판을 설치하였다. TiO₂ 광촉매 반응의 효과를 확인하기 위하여 O₃ 공정, TiO₂/O₃ 공정, TiO₂/UV 공정, 그리고 TiO₂/UV/O₃ 공정에 의한 네 가지 조건에서 비교 실험을 하였다. 공급된 O₃의 양은 동일하게 0.86 g/h이었으며 오존은 오존발생기(Fischer, OZ502)를 이용하여 공급하였다. Formic acid의 농도는 0.65 mmol로 조절하였고 20분 간격으로 100분까지 반응시키면서 시료를 채취하여 TOC Analyzer(Shimazu, 5000A)로 TOC의 농도를 측정하였다.

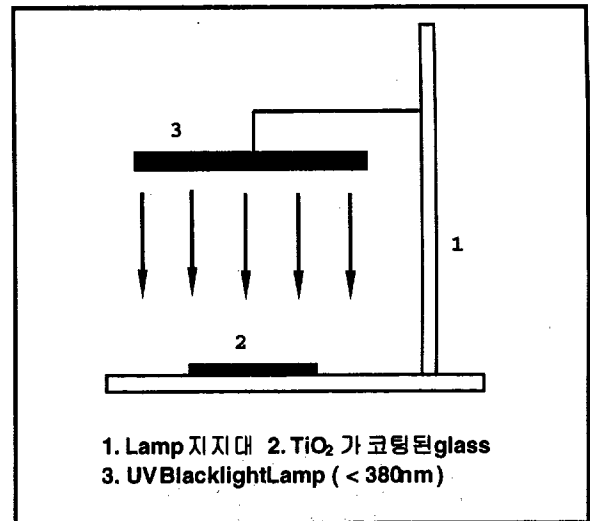


Fig. 2. Experimental unit for the coliform inactivation

3. 결과

3.1 TiO₂ 박막

Fig. 4는 본 실험에서 사용한 TiO₂로 박막을 입힌 유리판을 전자현미경(SEM)으로 조사하여 코팅된 피막의 두께를 나타낸 그림으로 20kv의 에너지에서 20,000배의 배율로 촬영하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 TiO₂ 박막 2개층의 두께는 약 600~700 nm이었고 2회에 걸쳐 입혀진 박막의 가운데층을 경계로 2개의 층이 중첩되어 있는 것을 볼 수 있다.

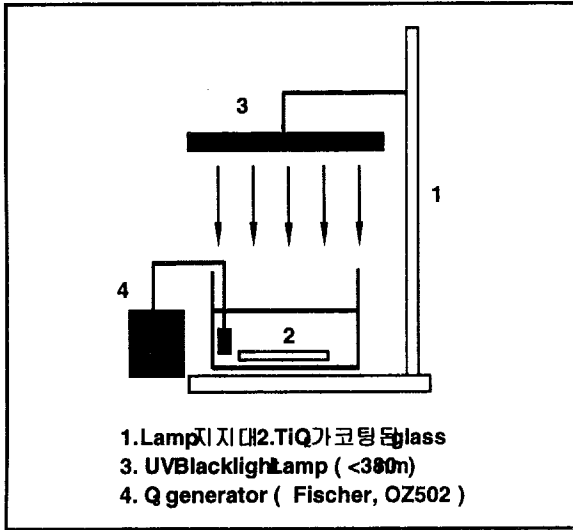


Fig. 3. Experimental unit for the degradation of formic acid

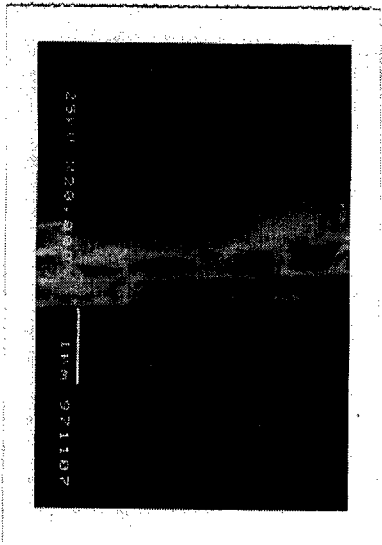


Fig 4. SEM photo of TiO₂ thin film on pyrex glass plate

3.2 Coliform bacteria 사멸실험 및 개미산의 분해실험

TiO₂/UV와 UV공정만을 이용한 coliform bacteria의 사멸실험에 대한 실험결과를 Fig. 5에 나타내었고 O₃ 공정, TiO₂/O₃ 공정, TiO₂/UV 공정, 그리고 TiO₂/UV/O₃ 공정을 이용한 formic acid의 분해 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. Coliform bacteria의 멸균실험의 결과에서 TiO₂/UV를 사용한 경우 5분 만에 10⁶에서 10³까지의 감소를 나타내었으며, UV 공정만에 의한 실험 결과 15분 후에 10⁶에서 10³까지의 감소를 나타냄으로써 TiO₂ 광촉매반응에 의한 멸균효과를 확인하였다.

그리고 formic acid의 분해실험의 결과 O₃을 사용한 경우 100분 동안 약 20%의 formic acid가 분해되었고 O₃/UV 공정을 사용한 경우에는 100분 동안 약 30%의 분해율을 나타내었다. TiO₂/UV공정을 사용한 경우 꾸준히 감소를 나타내어 100분 후에 완전히 분해되었으며, TiO₂/UV/O₃ 공정을 사용한 경우 40분후 완전히 분해되었다. O₃ 공정 및 O₃/UV 공정을 이용한 실험결과에 비하여 TiO₂/UV공정의 효과가 매우 큰 것은 TiO₂의 광촉매 반응시 형성되는 OH 라디칼의 강한 산화력에 의한 것으로 보여지며, TiO₂/UV/O₃ 공정의 효과가 더욱 현격하게 나타난 것은 TiO₂에 의한 formic acid의 산화 뿐만 아니라 O₃의 산화력 및 UV/O₃ 반응에 의하여 생성되는 수산화기(·OH, hydroxyl radical)가 formic acid의 산화반응에 있어서 상승효과를 나타낸 것으로 생각된다.

4. 결 론

TiO₂ 박막을 이용한 광촉매반응에 의한 coliform bacteria의 멸균실험 및 formic acid의 분해실험의 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Coliform bacteria 사멸실험의 경우 TiO₂/UV를 사용한 실험결과 5분, 그리고 UV공정만에 의한 실험결과 15분 후에 coliform bacteria의 수가 10⁶에서 10³으로 감소되어 TiO₂에 의한 광촉매 효과가 뚜렷하였다.

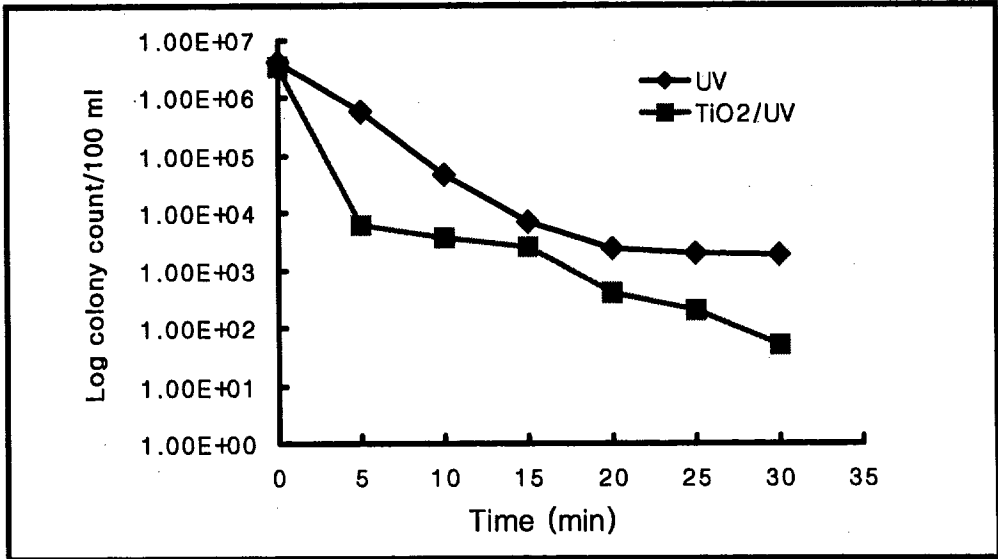


Fig 5. Inactivation of coliform bacteria.

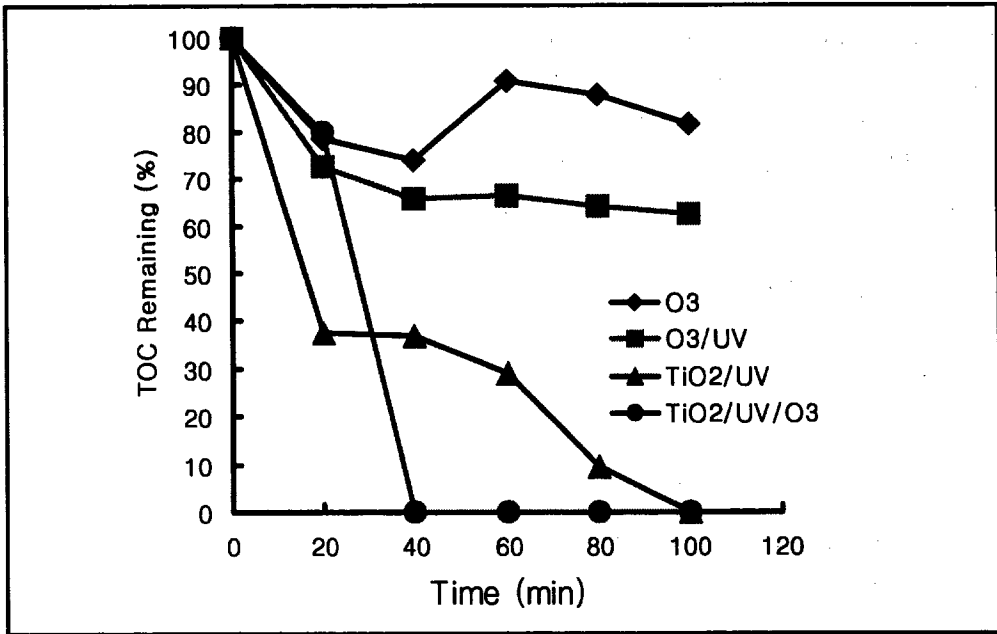


Fig 6. Degradation of formic acid.
(Initial Conc. = 0.65 mM)

- 2) TiO_2 에 의한 광촉매 효과는 개미산의 분해에서도 나타났다. $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ 공정에서는 개미산이 20분, TiO_2/UV 공정에서는 100분 후에 완전제거가 되었고, UV/O_3 공정에서는 약 30%, O_3 공정에서는 100분 동안 약 20%의 감소를 나타내어, O_3 와 UV/O_3 공정에 비해서 TiO_2/UV 와 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ 시스템을 유기산의 분해에 적용할 수 있는 가능성을 보여주었다.
- 3) 간이정수시설에서의 음용수의 정수처리에 TiO_2 박막을 이용한 시스템의 적용가능성이 제시되었다.
- 6) 이석현, 大垣 眞一郎, "Coliphage Q β 에 의한 산화티탄광촉매 고급산화법의 소독효과 평가", 대한환경공학회 춘계학술발표회 논문초록집, 서울대학교, 1997.
- 7) Matthews, R.W., "Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide", J. Phys. Chem., Vol. 91, pp. 3328-3333, 1987.

5. 참 고 문 헌

- 1) Ha, H. and Anderson, M.A., "Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania", J. Env. Eng., ASCE, Vol. 122, No. 2, pp. 217-221, 1996.
- 2) Al-Ekabi, H., Safarzadeh-Amiri, A., Story, J., and Sifton, W., "Advanced technology for destruction of organic pollutants by photocatalysis", in Proceedings of a Symposium on Advanced Oxidation Processes, Toronto, Canada, June, pp. 4-5, 1991.
- 3) Matthews, R.W., "Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide", Wat. Res., Vol. 20, No. 5, pp. 460-467. 1991.
- 4) 김용수, 김호, 공성호, "고정화된 Titanium Dioxide를 이용한 유해물질의 표면광산화" 대한환경공학회 춘계학술발표회 논문초록집, 서울대학교, 1997.
- 5) 김종향, 김동해, 김균, " TiO_2 광촉매를 이용한 음용수중의 난분해성 유기화합물의 분해", 대한환경공학회 춘계학술발표회 논문초록집, 서울대학교, 1997.
- 8) Kim, D. H. and Anderson M. A., "Photo-electrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO_2 thin-film electrode", Env. Sci. Tech., Vol. 28, pp. 479-483, 1994.