

## Biogenic TiO<sub>2</sub> 나노입자 전처리가 클로로포름 광분해에 미치는 영향

권수열 · Greg Rorrer\* · Lewis Semprini\* · 김영\*\*†

한국방송통신대학교 환경보건학과

\*School of Chemical, Biological & Environmental Engineering, Oregon State University, USA

\*\*고려대학교 환경시스템공학과

## Effect of Pretreatment of Biogenic Titanium Dioxide on Photocatalytic Transformation of Chloroform

Sooyoul Kwon · Greg Rorrer\* · Lewis Semprini\* · Young Kim\*\*†

Department of Environmental Health, Korea National Open University

\*School of Chemical, Biological & Environmental Engineering, Oregon State University, USA,

\*\*Department of Environmental Engineering, Korea University

(Received 14 December 2010, Revised 28 December 2010, Accepted 29 December 2010)

### Abstract

Photocatalysis using UV light and catalysts is an attractive low temperature and non-energy-intensive method for remediation of a wide range of chemical contaminants like chloroform (CF). Recently development of environmental friendly and sustainable catalytic systems is needed before such catalysts can be routinely applied to large-scale remediation or drinking water treatment. Titanium dioxide is a candidate material, since it is stable, highly reactive, and inexpensive. Diatoms are photosynthetic, single-celled algae that make a microscale silica shell with nano scale features. These diatoms have an ability to biologically fabricate TiO<sub>2</sub> nanoparticles into this shell in a process that parallels nanoscale silica mineralization. We cultivated diatoms, metabolically deposited titanium into the shell by using a two-stage photobioreactor and used this biogenic TiO<sub>2</sub> to this study. In this study we evaluated how effectively biogenic TiO<sub>2</sub> nanoparticles transform CF compared with chemically-synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles and the effect of pretreatment of diatom-produced TiO<sub>2</sub> nanoparticles on photocatalytic transformation of CF. The rate of CF transformation by diatom-TiO<sub>2</sub> particles is a factor of 3 slower than chemically-synthesized one and chloride ion production was also co-related with CF transformation, and 79~91% of CF mineralization was observed in two TiO<sub>2</sub> particles. And the period of sonication and mass transfer due to particle size, evaluated by difference of oxygen tension does not affect on the CF transformation. Based on the XRD analysis we conclude that slower CF transformation by diatom-TiO<sub>2</sub> might be due to incomplete annealing to the anatase form.

**keywords** : Chloroform, Diatom-produced biogenic TiO<sub>2</sub>, Photocatalysis, Titanium dioxide

## 1. 서론

광촉매반응에 의한 처리는 저온에서도 가능하며 많은 에너지를 필요로 하지 않는 공정으로 다양한 유해화학물질을 처리할 수 있는 것으로 알려져 있다.

특히 TiO<sub>2</sub>는 반도체재료로 사용하는 물질로 자외선을 받으면 유기물질을 분해할 수 있는 능력을 띠는 가장 대표적인 광촉매물질로, 안정적이며, 반응성이 있고 경제적인 물질로 알려져 있다. 기존의 화학적으로 제작된 TiO<sub>2</sub>는 액상이나 기체상태의 다양한 유기오염물질을 처리할 수 있어 지하수 처리나 상수처리에 적용되어 오고 있는데 클로로포름을 무해한 물질로 전환시킬 수 있다는 연구 결과들이 발표되어 있다(Choi and Hoffmann, 1997; Hoffmann et al.,

1995; Squillance et al., 1999). TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에 의한 클로로포름 처리 메카니즘은 크게 3단계를 거치게 된다. 즉 전하전달 생성반응(charge carrier generation reaction)에서는 가해진 자외선 광양자가 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착되어 전자와 양성자가 생성된다. 이때 생성된 전자와 양성자는 TiO<sub>2</sub>가 일차 수화되어 형성된 물질(Ti<sup>IV</sup>OH)과 반응하여 중간 산물(Ti<sup>III</sup>OH 또는 (Ti<sup>IV</sup>OH)<sup>+</sup>)을 생성한다. 이때 형성된 중간산물은 상호전자전달반응(interfacial charge transfer reactions)에 의해 전자를 처리하고자 하는 오염물질에 전달함으로써 산화 또는 환원반응을 유발시켜 오염물질을 다른 물질로 변환시키게 된다. 클로로포름의 경우도 유사한 반응 단계를 거쳐 클로로포름 래디칼들을 형성하게 되며 이 래디칼들이 산소와 결합하는 경우 최종적으로 1몰의 클로로포름은 0.5몰의 산소와 결합하여 3몰의 염소이온을 생산하게 된다. 따라서 클로로포름의 변환(transformation)여부는 생성되는 염소이온을 측정함으로써 판단할 수 있게 된다.

† To whom correspondence should be addressed.

kimyo@korea.ac.kr

최근 들어서는 환경친화적이고 지속가능하며, 대규모 지하수복원 현장이나 정수장에서 사용가능한 광촉매 시스템에 대한 요구가 증대되고 있다.

Biogenic TiO<sub>2</sub>는 Diatom이라는 해양 조류미생물이 실리카를 분해하는 과정에서 생산하는 nano 크기의 TiO<sub>2</sub> (Crawford et al., 2001; Hildebrand, 2000)로 기존에 사용되던 화학적으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 비해 환경친화적인 특징을 가지고 있어 많은 연구자들에 관심의 대상이 되고 있다.

Diatom은 광합성을 하는 단세포 조류이며, 마이크로 크기의 실리카 셸(shell)을 형성하는 특징을 가지고 있다. 이 셸은 상하부 벨브와 밴드로 구성되어 있으며 마이크로 크기에서 나노크기까지의 정형적인 결정체형태의 구조를 가지고 있다. 한편 diatom은 셸에 실리카와 함께 나노크기의 TiO<sub>2</sub> 구조를 생물학적 대사작용을 통해 형성할 수 있는 것으로 알려져 있으며 이렇게 형성된 TiO<sub>2</sub>를 Biogenic TiO<sub>2</sub>라고 한다. 본 연구에서 사용한 반응조는 2단계 배양을 통해 생물학적인 TiO<sub>2</sub>를 함유한 diatom을 배양하였는데, 1단계에서는 용해성 실리콘이 주입된 반응조에서 실리콘이 부족한 상태가 될 때까지 diatom을 배양하게 되며, 2단계에서는 이 실리콘이 부족한 diatom 세포에 용해성 실리콘과 타이타늄을 동시에 주입하면서 배양하는 단계로 2단계에서는 diatom이 실리콘과 타이타늄을 생물학적 대사작용으로 동시에 셸에 나노크기의 입자를 형성하게 된다(Huang and Rorrer, 2002; Jeffryes and Rorrer, 2008). 즉 광화학적 생물 반응조의 배양을 통해 타이타늄을 diatom 셸에 삽입하게 되는 것이다. 광화학적 생물 반응조에서 배양한 diatom 셸에 고농도로 코팅한 TiO<sub>2</sub>를 SEM 현미경으로 찍어보면 타이타늄이 얇게 코팅된 모습을 확실히 알 수 있었으며 셸 표면에 형성된 물질은 물로 9번을 세척해도 없어지지 않고 그대로 유지되고 있는 것으로 조사되었다. 한편 TiO<sub>2</sub>가 코팅된 층에 대한 원소분석을 수행한 결과 산소가 가장 많은 양을 차지하고 있으며 그 다음이 실리카, 타이타늄 순으로 나타나 TiO<sub>2</sub>가 biosilica 셸 표면에 코팅되어 있다는 것을 확인할 수 있었다(Jeffryes and Rorrer, 2008).

이상과 같이 Biogenic TiO<sub>2</sub>를 생산하는 연구는 많이 진행되고 있으나 이와 같은 입자를 실제 화학적 나노 TiO<sub>2</sub> 입자와 같이 유해물질을 처리하는 광촉매제로 사용할 수 있는지에 대한 연구는 아직 초기 단계에 있다.

따라서 본 연구는 기존의 상용화된 화학적으로 제조된 TiO<sub>2</sub>가 아니라, Diatom의 대사활동에 의해 형성된 Biogenic TiO<sub>2</sub>라는 광촉매를 이용하여 대표적인 수질오염물질인 클로로포름(chloroform) 제거에 관한 적용가능성을 연구하고자 하였으며, 구체적인 연구 목적으로는 1) 이 공정에

의해 클로로포름(chloroform, CF)이 제거될 수 있는지 평가 2) 제거된다면 일반적으로 사용하는 화학적으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 나노입자와 비교하여 클로로포름 제거에 대한 효율성이 어느 정도 인지를 파악 3) 구체적으로 클로로포름의 제거율은 얼마이며 4) 초음파가 Biogenic TiO<sub>2</sub> 나노입자의 크기분포에 어떤 영향을 끼치는지 5) Biogenic TiO<sub>2</sub> 나노입자의 크기분포가 클로로포름의 제거율에 미치는 영향 등이며 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 의한 클로로포름의 전환정도 등을 염소이온농도를 측정하여 물질수지를 수립하여 추정하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. Biogenic TiO<sub>2</sub> 준비

앞서 언급한 2단계 배양반응기에서 배양한 TiO<sub>2</sub>가 코팅된 diatom 세포(Jeffryes and Rorrer, 2008)를 본 연구에 적합한 광촉매용으로 사용하기 위해 다음과 같은 과정을 거쳐 준비하였다. 우선 반응조에서 분리시킨 Diatom-TiO<sub>2</sub> slurry를 현미경 유리슬라이드에 붙인다. 이때 biogenic TiO<sub>2</sub>와 처리효율을 비교하기 위하여 화학적으로 합성한 시약용 TiO<sub>2</sub> 가루를 동일한 방법으로 준비하였다. TiO<sub>2</sub>가 있는 유리슬라이드를 상온의 진공상태(약 10 in Hg)에서 24시간을 건조시켰으며 건조시킨 유리 슬라이드 내 TiO<sub>2</sub> 물질을 활성화시키기 위해 450°C 고로에 넣고 2시간 동안 작열시켰다. 활성화된 TiO<sub>2</sub> 물질을 순수한 증류수가 함유된 bottle에 주입하여 제거 실험을 수행하였다.

### 2.2. serum bottle을 이용한 회분식 반응조 운전

2.1 mL serum bottle에 클로로포름, TiO<sub>2</sub>등을 주입한 후 UV 램프 및 shaker가 장착된 30°C 내외로 유지시킨 항온조에 넣고 회분식 광촉매 실험을 수행하였다. 이때 Biogenic TiO<sub>2</sub> (평균 크기 19 nm, 81.8 ± 3.9 g TiO<sub>2</sub>/100 g SiO<sub>2</sub>)의 주입량은 0.243 mg이었으며, bottle 증류수(1.5 mL)의 클로로포름의 농도는 140 ppm 내외가 되도록 하였다. 한편 실험실에서 배양한 Biogenic TiO<sub>2</sub>의 처리효율을 평가하기 위하여 기존의 화학적으로 합성한 anatase 형태의 TiO<sub>2</sub> 나노입자(< 25 nm, 99.7%, ALDRICH)를 구입하여 주입량 0.278 mg, bottle 증류수의 클로로포름의 농도는 141 ppm 내외가 되도록 준비하여 비교실험을 수행하였다. 회분식 반응조에 주입한 TiO<sub>2</sub> 주입량 및 클로로포름 농도는 Table 1에 정리하였다. 클로로포름의 변환정도는 염소이온농을 기준으로 판단하였다. 한편 광화학적 처리효과에 대한 영향인자로는 입자크기와 산소라고 판단하였으며 이에 대한 영향을 살펴 보았다. TiO<sub>2</sub>의 입자크기를 변화시켜보기 위하여 TiO<sub>2</sub> slurry에 초음파 처리를 한 후 그 영향을 조사하였으며, 산소 농

**Table 1.** Amounts of chemically- and biologically-synthesized TiO<sub>2</sub> added

TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> mass added into batch reactors (mg)	CF conc. in batch reactors (mg/L)
Chemically-Synthesized Anatase Form of TiO <sub>2</sub> (< 25 nm, 99.7%)	0.278	141 ± 5.5
Diatom-Synthesized TiO <sub>2</sub> (Avg. 19 nm, 81.8 ± 3.9 g TiO <sub>2</sub> /100 g SiO <sub>2</sub> )	0.243	140 ± 6.1

도의 영향을 알아보기 위하여 산소농도를 변화시켜 처리효율을 비교하였다.

자외선 통과율을 최대한으로 유지시키기 위해 회분식 반응조로는 보로실리케이트 재질의 병을 사용하였으며, 클로로포름은 휘발성이 강하므로 Teflon Cap과 알루미늄 Cap으로 밀봉한 후 headspace상의 농도를 측정 후 Henry's Law를 적용하여 농도를 산출하였다. 클로로포름 분석은 FID가 장착된 Gas Chromatography(GC, HP 6890 USA)에 GS-GASPRO(60 m × 0.032 mm) 컬럼을 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 클로로포름 제거율 및 염소이온 생성율

Table 2는 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 클로로포름 제거율을 보여주고 있는데 대조군(TiO<sub>2</sub> 주입 안함) 및 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 초음파 처리하지 않은 경우, 15분 처리한 경우 및 30분 처리한 경우의 자료이다. Table의 모든 자료는 3배수로 실험한 결과이며, 반응시간 10.2 시간 후의 클로로포름 제거율 및 염소이온 발생 퍼센트의 평균과 표준편차 값을 보여주고 있다. 이 결과에서 TiO<sub>2</sub>를 주입하지 않은 대조군 반응조에서는 클로로포름이 거의 제거되지 않고 (3.4±5.1%) 있음을 알 수 있으며, TiO<sub>2</sub>를 주입한 모든 반응조에서는 조사시간 10 시간 후에 클로로포름을 80±3.7~91±5.2%로 제거할 수 있음을 보여주고 있다. 한편 모든 초음파 처리 조건에서의 클로로포름 제거율이 유사한 것으로 보아 초음파 처리시간이 제거율에 큰 영향을 주지 않는다는 결과도 얻을 수 있었다.

한편 Table 2에는 클로로포름의 완전분해율(mineralization)을 평가하기 위하여 각 반응시간에 따른 염소이온농도를 측정하여 결정된 염소이온농도 생성율 자료도 나타나 있다. 이론적으로는 1몰의 클로로포름이 100% 분해되면 3몰의 염소이온이 생성되어야 한다. 본 연구에서는 주입한 2 μmol의 클로로포름이 완전분해 되면 6 μmol의 염소이온이

생성되어야하나 실험결과 반응시간 10.2시간동안 80±3.7~91±5.2(평균±표준편차)%의 염소이온만이 생성된 것을 알 수 있다. 이처럼 반응시간 10시간동안 클로로포름은 대부분 제거 되었으나, 염소이온으로 전환된 것은 80~91%로 이는 염소이온이 유기물 또는 무기물 부산물과 관련 있는 것으로 추정된다.

#### 3.2. Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub> 나노입자의 클로로포름 제거율 및 염소이온 생성율

Table 3은 Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub> 나노입자를 이용하여 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자와 똑같은 방법으로 UV 조사시간 35시간에서의 클로로포름 제거 결과를 보여주고 있다. 반응시간 12시간에서의 제거율(자료 없음)은 30~45% 내외로 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 비해 매우 작았으며 UV 조사시간 35시간 후에야 클로로포름이 대부분 제거됨을 보여주고 있다. 이는 클로로포름 제거속도가 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 비해 약 3배정도 느리다는 것을 보여주고 있으며 이 실험에서도 초음파의 영향은 크지 않다는 것을 알 수 있다.

한편 Table 3에는 Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub> 나노입자를 이용한 경우의 UV 조사시간 35시간에서의 염소이온 발생량 자료도 나타나 있다. Table에서 보는 바와 같이 총 클로로포름 제거량의 79±7.6~87±5.4(평균±표준편차)%에 해당하는 염소이온이 발생하였다. 이는 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 경우와 유사한 결과로 보여진다.

#### 3.3. 입자크기가 클로로포름 제거에 미치는 영향

상기 결과를 통해 biogenic TiO<sub>2</sub> 입자에 의한 클로로포름 제거율이 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 비해 적다는 것을 알 수 있었다. 그 원인을 찾아보기 위해 두 물질사이의 입자크기가 서로 상이할 것이라는 가설을 하고 두 입자의 입자크기를 coulter counter를 이용하여 측정하여 보았다. 그 결과 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 크기는 0.7 to 2 μm였으며, Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub> 입자크

**Table 2.** CF removal efficiency and chloride release percentage during 10.2 hours of exposure to UV light by chemically-synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles

Operating condition	CF removal efficiency (average ± standard deviation, %)	Chloride release percentage (average ± standard deviation, %)
control	3.4 ± 5.1	0 ± 1.7
sonication for 0 min	94 ± 3.7	82 ± 9.0
sonication for 15 min	89 ± 4.3	80 ± 3.7
sonication for 30 min	84 ± 3.3	91 ± 5.2

**Table 3.** CF removal efficiency and chloride release percentage during 35 hours of exposure to UV light by diatom-TiO<sub>2</sub> nanoparticles

Operating condition	CF removal efficiency (average ± standard deviation, %)	Chloride release percentage (average ± standard deviation, %)
control	15 ± 5.8	0 ± 0.1
sonication for 0 min	91 ± 3.3	79 ± 7.6
sonication for 15 min	93 ± 3.1	87 ± 5.4
sonication for 30 min	94 ± 0.60	79 ± 6.2

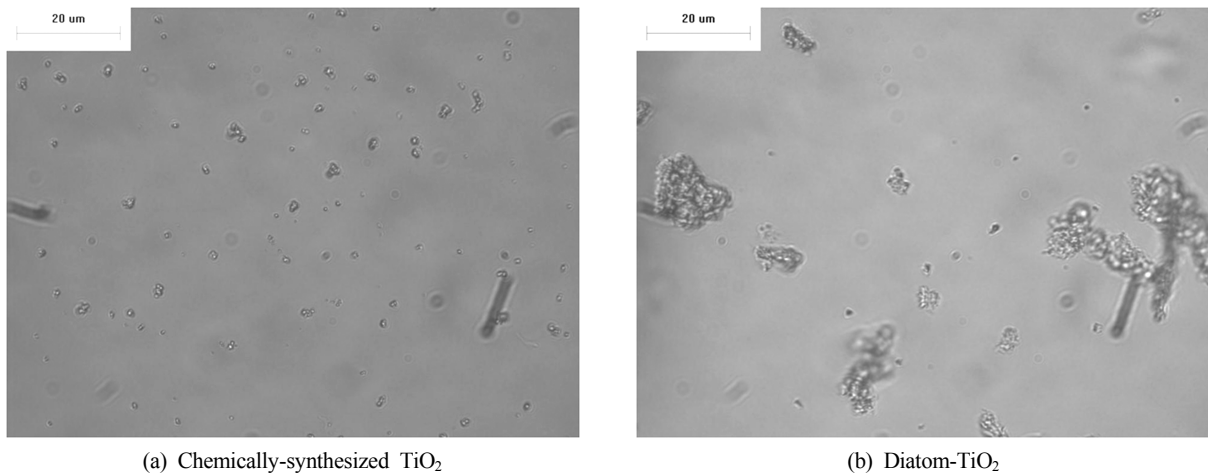


Fig. 1. Diatom- and chemically-synthesized TiO<sub>2</sub> images under leica inverted microscope.

기는 2 to 10  $\mu\text{m}$ 로, Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub> 입자크기가 더 크다는 것을 알게 되었다.

한편 현미경을 통해 두 입자의 크기를 비교하여 보았다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub> 입자가 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 비해 크기가 크다는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 입자의 크기가 클로로포름 제거에 영향을 준다는 것을 알 수 있었으며, 입자의 크기에 따라 제한을 받는 물질전달속도 때문에 입자가 큰 Diatom에 의한 TiO<sub>2</sub> 입자의 경우 클로로포름 제거율이 감소하는 것으로 추정하였다.

#### 3.4. 초음파가 TiO<sub>2</sub> 입자크기에 미치는 영향

Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub> 입자의 클로로포름 제거율을 증가시키기 위하여 입자의 크기를 감소시키기 위하여 입자에 초음파를 적용시켜보았다.

Fig. 2는 초음파 적용시간에 따른 biogenic TiO<sub>2</sub> 입자의 크기 분포를 보여주고 있는데 적용시간에 무관하게 크게 변화하지 않는 것을 알 수 있다. 한편 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 경우도 유사한 결과를 보여주었다. 결국 초음파로는 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기를 감소시키는 것은 어려울 것으로 판단되며 입자의 크기를 줄일 수 있는 새로운 방법

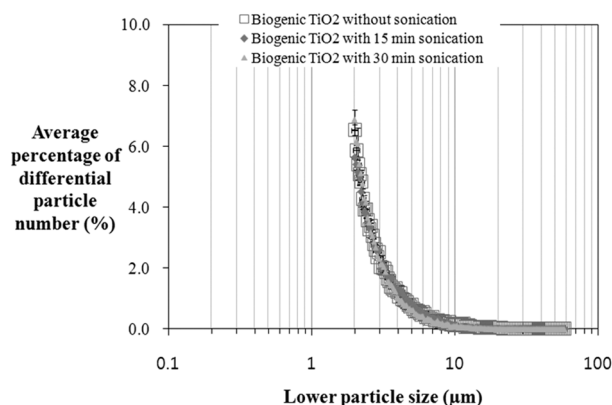


Fig. 2. Sonication Effects on the Particle Size Distribution of Diatom-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles.

을 모색하여야 할 것으로 판단된다.

#### 3.5. 산소농도가 클로로포름 제거에 미치는 영향

앞서 추정된 대로 입자크기에 의한 물질전달 제한으로 클로로포름 제거율이 감소되는지를 평가하기 위하여 산소농도에 따른 클로로포름 제거율의 추이를 살펴보았으며 그 결과는 Table 4와 같다. 산소농도 경사가 크다면 물질전달속도는 증가하게 될 것이고 따라서 클로로포름 제거율도 커지게 될 것이라 가설 하에 실험을 수행하였다. 100% 산소를 충전한 TiO<sub>2</sub>가 없는 대조군, 산소를 21% 및 100%로 충전한 TiO<sub>2</sub>를 주입한 활성 반응조를 각각 3배수로 제작하여 실험하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 경우 반응시간 10.2시간동안의 클로로포름 제거율은 산소를 100% 충전했을 때가  $96 \pm 1.0$  (평균 값 $\pm$ 표준편차)%, 21% 충전했을 때의  $84 \pm 3.3\%$ 에 비해 다소 증가 하였다는 것을 알 수 있다. 그러나 Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub> 입자에 대한 반응시간 23.0시간동안의 결과에서는 산소농도가 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 입자의 크기 등에 의한 물질전달율의 차이가 클로로포름 제거율에 대한 결정적인 영향인자는 아니라는 결론을 얻을 수 있었다.

#### 3.6. 열처리(Annealing)의 영향

일반적으로 TiO<sub>2</sub>의 경우 열처리 온도에 따라 서로 다른 결정의 TiO<sub>2</sub>가 생성되는데 광촉매 처리에 가장 효과적인 TiO<sub>2</sub>로는 Anatase로 알려져 있으며, 본 연구자의 실험실에서 연구결과에 따르면 Anatase에 적합한 열처리온도는 720°C 정도이다.

본 실험에 사용하기 위하여 Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub> 입자를 열처리하였는데 이 열처리에 의해 변화한 입자의 성상을 확인해 보고, 광촉매 처리에 효과적이라는 Anatase가 형성되었는지를 파악해 보았다. 이를 위해 배양반응기에서 배양한 TiO<sub>2</sub>가 코팅된 diatom shell을 720°C에서 완전히 열처리한 시료와 본 연구에 사용한 반응조에서 채취한 biogenic TiO<sub>2</sub> 슬러리에 대한 XRD 분석을 수행하였다.

**Table 4.** CF transformation under 21% and 100% oxygen tension by chemically-synthesized TiO<sub>2</sub> and diatom-TiO<sub>2</sub> nanoparticles

Operating condition		CF removal efficiency(%)
Chemically-synthesized TiO <sub>2</sub> (10.2 hour exposure)	without chem-TiO <sub>2</sub> under 100% oxygen tension	16 ± 6.5
	21% oxygen tension	84 ± 3.3
	100% oxygen tension	96 ± 1.0
Diatom-TiO <sub>2</sub> nanoparticles (23 hour exposure)	without bio-TiO <sub>2</sub> under 100% oxygen tension	16 ± 6.5
	21% oxygen tension	94 ± 1.1
	100% oxygen tension	91 ± 2.4

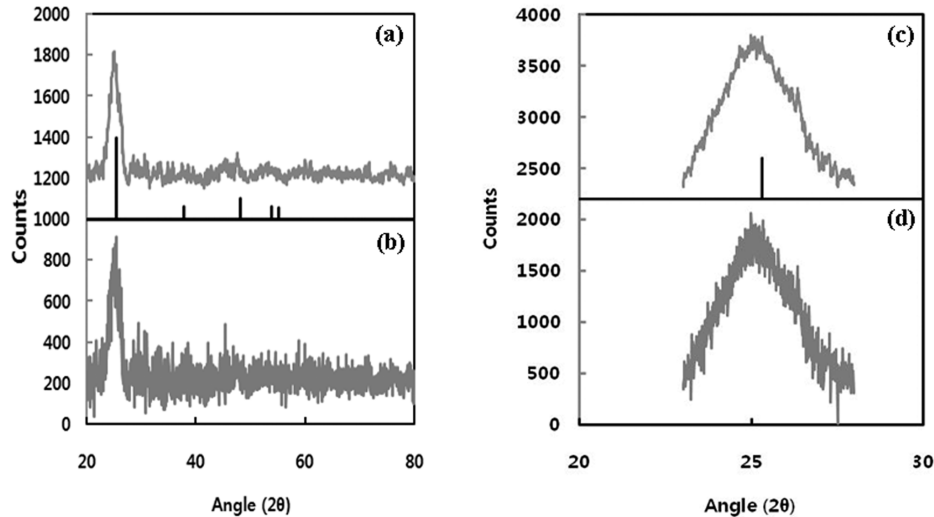
**Fig. 3.** XRD Analysis for Diatom-TiO<sub>2</sub> slurry annealed at different temperature.

Fig. 3은 두 경우의 XRD 자료를 보여주고 있는데 Fig. 3(a), (b)는 각각 720°C에서 열처리한 슬러리와 본 연구에서 사용한 슬러리를 완전히 스캔한 자료이며, Fig. 3(c), (d)는 두 슬러리의 anatase 피크만을 스캔한 자료이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 720°C에서 열처리한 biogenic TiO<sub>2</sub>의 피크에 비해 본 연구에 사용한 biogenic TiO<sub>2</sub>의 피크의 높이가 2배 이상 차이나는 것을 알 수 있다. 이 결과에서 본 연구에 사용한 biogenic TiO<sub>2</sub>는 열처리과정(본 연구에서는 450°C)이 충분하지 못해 완전한 Anatase 형태로 결정화되지 않은 것으로 사료되며 이것이 클로로포름의 제거율이 그리 크지 못한 중요한 이유 중 하나로 판단된다.

#### 4. 결론

Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub>를 광촉매로 사용하여 클로로포름을 제거하기 위한 기초 연구로 수행한 본 연구의 결론을 정리하면 다음과 같다.

고농도 클로로포름(140 mg/L)을 제거하기 위하여 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 입자와 Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub>를 광촉매로 사용하여 자외선을 조사하여 실험한 결과 Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub>의 클로로포름 제거속도는 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 비해 1/3정도 밖에 되지 않는다는 것을 알 수 있었다.

Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub>의 제거 속도가 작은 이유

를 확인하기 위하여 입자의 크기, 물질전달속도 및 열처리 조건 등에 대한 연구를 수행하였다. 두 입자의 크기를 조사한 결과 Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub>가 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 입자에 비해 크기가 큰 것으로 나타났으며, 이는 입자가 작을수록 클로로포름 제거율이 증가될 것으로 판단된다. 그러나 산소농도에 따른 영향은 크지 않은 것으로 나타나 입자의 크기에 따른 물질전달속도는 클로로포름 제거에 큰 제한인자는 아닌 것으로 판단된다. 한편 Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub>의 전처리를 위한 열처리 온도는 클로로포름 제거에 영향을 주는 것으로 나타났다. 현재 진행되는 연구결과에 의하면 biogenic TiO<sub>2</sub>를 720°C에서 열처리 한 경우 클로로포름 제거율이 약 10% 증가하는 것으로 나타났다. XRD 분석에 의하면 본 연구에서 적용한 450°C에서는 biogenic TiO<sub>2</sub> 입자가 완전히 TiO<sub>2</sub> anatase 결정으로 변화되지 않고, 온도를 720°C 내외로 올려야 완전한 TiO<sub>2</sub> anatase 결정을 형성하는 것으로 나타났다. 본 연구를 통해 그간 많이 연구된 화학적으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 입자가 아닌 Diatom에 의한 biogenic TiO<sub>2</sub>를 이용한 클로로포름 제거 가능성 및 영향인자를 확인하였으며, 실제 현장에 적용하기 위해서는 추후 좀 더 구체적인 연구가 필요할 것으로 보여진다. 한편 나노입자가 환경에 배출되는 경우 위해성이 있는 것으로 보고되고 있어, Biogenic TiO<sub>2</sub>가 환경에 배출되지 않는 시스템을 구성하는 연구도 향후 필요하다고 판단된다.

## 사 사

본 연구는 2008~2009년도 한국방송통신대학교 학술진흥재단의 연구년 연구비로 수행되었음.

## 참고문헌

- Choi, W. and Hoffman, M. R. (1997). Novel photocatalytic mechanisms for CHCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>3</sub>, and CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> - degradation and the fate of photogenerated trihalomethyl radicals on TiO<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, pp. 89-85.
- Crawford, S., Higgins, M. J., Mulvaney, P., and Wetherbee, R. (2001). Nanostructure of the diatom frustule as revealed by atomic force and scanning electron spectroscopy. *J. Phycol.*, **27**, pp. 543-554.
- Hildebrand, M. (2000). Silicic acid transport and its control during cell wall silicification in diatoms. *In: Biomineralization: From Biotechnology to Medical Application*, E. Baeuerlein (ed.), Wiley-VCH Weinheim, pp. 171-188.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductors catalysts. *Chem. Rev.*, **95**, pp. 69-96.
- Huang, Y. M. and Rorrer, G. L. (2002). Dynamic of oxygen evolution and biomass production during cultivation of *Agardhiella subulata* microplantlets in bubble-column photobioreactor under medium perfusion. *Biotechnology Progress*, **18**, pp. 62-71.
- Jeffryes, C. and Rorrer, G. L. (2008). Metabolic insertion of nanostructured TiO<sub>2</sub> into diatom biosilica by a two-stage bioreactor cultivation process. *ACS Nano*, **2**, pp. 2103-2112.
- Squillance, P. J., Moran, M. J., Lapham, W. W., Price, C. V., Clawges, R. M., and Zogorski, J. S. (1999). Volatile organic compounds in untreated ambient groundwater of the United States, 1985-1995. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, pp. 4176-4187.