

TiO₂ nanotube plate의 질산성질소 전기분해 효율 평가

김다은* · 이용호 · 최효연 · 한희주 · 박대원†

서울과학기술대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과¹
(2018년 6월 20일 접수: 2018년 9월 10일 수정: 2018년 9월 18일 채택)

The Evaluation of Electrolytic Nitrate Removal Efficiency of TiO₂ Nanotube Plate

Da Eun Kim* · Yongho Lee · Heeju Han · Hyo yeon Choi · Daewon Pak†

*Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of Science & Technology,
Seoul, 01811, Korea*

(Received June 20, 2018; Revised September 10, 2018; Accepted September 18, 2018)

요약 : 본 연구에서는 전기분해 방법을 이용한 질산성질소(NO₃⁻-N) 분해가 TiO₂ nanotube plate 및 구리, 니켈, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 주석, 티타늄을 환원전극으로 사용하였을 때 가능한지를 평가하였다. 전극의 전기화학적 특성 평가는 임피던스 측정을 하여 비교하였고, TiO₂ nanotube plate의 표면 분석은 주사전자현미경을 통해 SEM 및 BET 분석법을 이용한 비표면적 분석을 통해 비교하였다. 질산성질소 전해실험의 경우 90분의 실험을 진행하였으며, 실험 결과 전극 표면의 부식이 수반되지 않은 TiO₂ nanotube plate가 기타 금속 전극에 비해 질산성질소 환원 반응속도가 가장 뛰어난 것으로 확인되었다.

주제어 : 고도산화처리, TiO₂ nanotube plate, 양극산화법, electrolysis, 질산성질소 감소

Abstract : In this study, TiO₂ nanotube plate and metal electrodes(Copper, Nickel, Stainless Steel, Aluminum, Tin, Titanium) were compared on cathodic reduction of nitrate (NO₃⁻-N) during electrolysis. The electrochemical characteristics were compared based on electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The surface morphology was obtained using scanning electron microscopy (SEM) method. Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was implemented for the specific surface area analysis of the cathodes. To study kinetics, 90 minute batch electrolysis of nitrate solution was performed for each cathodes. In conclusion, under the condition of relatively low (0.04 A cm⁻²) current density, TiO₂ nanotube plate showed no surface corrosion during the electrolysis, and the reaction rate was measured the highest in the kinetic analysis.

Keywords : Advanced oxidation process, TiO₂ nanotube plate, Anodization, Electrolysis, Nitrate reduction

†Corresponding author
(E-mail: daewon@seoultech.ac.kr)

1. 서론

산업발전에 의해 유기화합물의 합성 증가로 난분해성 유기물 발생이 심각한 문제로 대두되고 있다. 난분해성 유기물에 의한 생물농축 문제 및 환경보전 측면에서 배연 및 탈황폐수를 비롯한 하·폐수 내에 이들 물질의 분해가 시급하다. 특히 수중 내 질산성 질소는 적조 현상이나 부영양화의 원인으로 작용하는 대표적인 오염물질로 인체 내에 흡수될 경우 아질산성 질소로 환원되며 청색증을 일으키는 것으로 알려져 있기 때문에 매우 유해하여 필수적으로 처리해야만 하는 물질이다[1,2].

이런 질산성 질소 폐수의 처리방법은 크게 세 가지로 나뉠 수 있다. 첫 번째로는 물리화학적 처리방법이 있다. 물리화학적 처리방법은 생물학적으로 처리되지 않는 난분해성 물질을 제거할 수 있는 장점이 있지만, 산이나 알칼리를 사용하여 분해하거나 응집제 등을 이용해 응집 및 침전하여 처리하는 방식으로 이루어지기 때문에 처리 후 슬러지 발생량이 많은 큰 단점이 있다. 또한 일정 수준의 처리 효율을 위해서 약품을 증가적으로 투입하기 때문에 실질적으로 적용할 시에 운전비 상승의 문제점도 있다. 두 번째로는 생물화학적 방법으로 처리하는 방법이 있는데, 설비 투자비가 높지도 않고, 운전비가 저렴하여 산업폐수 및 하수처리에 다수 적용가능한 장점이 있다. 그러나 대상 폐수가 생물학적으로 난분해성을 가질 경우 수반되는 독성에 의하여 운전이 원활하게 이루어지지 않으며, 처리수의 화학적 특성이나 적용될 환경의 계절, 온도 등의 조건에 의해 불일정한 성능을 지닌 채로 운영될 가능성이 있다. 때문에 이와 같은 두 가지 방법의 단점을 고려하여 이 논문에서는 전기화학적 처리방법에 대해 연구하고자 하였다.

전기화학적 처리방법의 경우 전극의 산화 환원 반응에 의해 하·폐수 내 색도와 유기물 등을 처리하는 방법이다. 앞서 제시된 방법들에 비해 반응기가 작아 설치가 간단하기 때문에 경제적인 측면이 존재한다[3]. 또한 대상 오염물의 제거 속도가 아주 빠른 편이며, 반응 후 생성되는 생성물은 CO₂ 나 N₂ 등의 안정한 화합물과 저분자 유기화합물로 슬러지 발생은 거의 일어나지 않는다. 때문에 부가적인 2차 처리가 요구되지 않아 환경 친화적인 방법이라고 볼 수 있다.

전기화학적 질산성질소 처리 방식에 사용되

는 환원전극으로는 다양한 재질이 실험적으로 사용되어왔다. 구리, 철, 티타늄 등을 사용하여 질산성질소를 질소로 환원이 가능하다고 한 선행연구[4]를 비롯한 단일 재질 전극을 환원전극으로 사용하는 형태의 연구에서부터 팔라듐-구리촉매를 나노 결정 형태의 TiO₂에 담지 시킨 촉매 전극[5,6,7] 등 이 성분 이상의 촉매를 개발하여 담지체 위에 담지하거나 도금을 하는 등의 다 성분 재질의 촉매전극 개발까지 많은 선행연구들이 발표되었다. 특히 티타늄(Ti) 재질의 전극의 경우 대부분 나노 구조의 이산화티탄 (TiO₂)으로 연구에 많이 사용되고 있는데, 인체에 무독하며 폐기 시에도 2차 오염에 문제가 없기 때문에 이미 고도산화처리기술을 이용한 수처리에 광촉매로서 많이 활용되고 있다[8]. 뿐만 아니라, 촉매적 특성이 강한 나노구조의 TiO₂는 높은 capacitance를 가지고 있어 전기화학적 특성도 뛰어난 편에 속하기 때문에 반도체 산업 내에서도 많이 연구되어지고 있다[9]. 이런 환경오염적 측면과 전기화학적 특성을 고려하였을 때, 촉매전극으로써의 가능성이 뛰어날 것으로 판단하여 대상물질로 나노구조의 TiO₂를 선정하였다. 나노구조의 TiO₂의 경우 대부분의 연구에서는 분말 형태(Degussa P-25)로, CVD나 sol-gel법 등을 이용하여 제조하는 방식이지만 이러한 방식들은 고가의 원료나 고진공 설비 등이 사용되어야 하는 단점이 있다[10]. 앞선 단점들을 극복하고 또한 광촉매가 아닌 전기분해용 단일성분의 촉매전극으로 개발하기 위해 Ti plate를 양극 산화하여 표면에 TiO₂ nanotubular layer를 생성하는 방식으로 TiO₂ nanotube plate를 제조하여 다른 금속성분의 전극들과 비교함으로써 질산성질소 처리에 적용가능한지 평가하고자 하였다.

본 연구에서는 전기분해 시 TiO₂ nanotube plate를 포함한 다양한 재질의 cathode의 표면에서 일어나는 환원반응을 통해 질산성질소의 처리 효율을 비교하여 질산성질소 처리에 적합한 cathode를 제시하는데 의의가 있다. 전기분해 실험을 위해서는 환원전극(cathode)뿐만 아니라 부식에 강한 불용성 산화전극(anode) 또한 필요한데, 본 실험에는 IrO₂/Ti의 DSA(Dimensionally Stable Anode) 전극을 사용하였다. 대상 cathode 재질로는 양극 산화한 TiO₂ nanotube plate를 비롯한 6종(Cu, Ni, Stainless Steel, Al, Sn, Ti)의 금속전극을 제조하여 회분식 전기분해 리액터를 이용하여 질산성질소 전기분해 실험을 진행하였

다. 특히 TiO₂ nanotube plate가 질산성질소 환원에 적합한 재질인지 평가하기 위해 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 적용하여 전기화학적 특성을 비교하였고, 여러 전해질 조건 하에서 전기분해 실험을 진행하여 질산성질소 처리효율 및 반응속도 등을 비교하여 결론을 도출하고자 하였다.

2. 실험

2.1. TiO₂ nanotube plate 전극 및 기타 환원 전극 제조 및 표면 분석

TiO₂ nanotube plate를 제외한 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 주석(Sn) 스테인리스 스틸(Stainless Steel) 전극들은 95.0 - 99.5 % 순도의 순 금속을 구매하여 작은 사이즈(1 cm x 4 cm) 및 큰 사이즈(5 cm x 5.5 cm)의 두 가지 크기로 디자인하여 워터젯을 이용해 커팅하였으며, 커팅된 제품은 기타 표면 처리를 하지 않았고, 커팅 후 에탄올, 아세톤, 증류수에 순서대로 총 10분씩 초음파 세척을 진행하였다. 작은 사이즈의 전극은 전극의 저항을 측정하기 위해 사용하였고, 큰 사이즈의 전극은 3개씩 제조하여 질산성질소 용액 전기분해 실험 시 사용하였다.

TiO₂ nanotube plate의 경우 양극산화법(anodization)을 진행하기 전에 티타늄 판(99.5 %, 1 mm 두께)을 1 cm x 4 cm 와 5 cm x 5.5 cm의 크기로 커팅하였다. 이후 아세톤, 에탄올과 증류수를 이용하여 20분 간 초음파처리 후 실내온도로 방냉하였다. 양극산화는 가장 기본적인 이전극법을 이용하여 제작하였으며 대상전극으로는 티타늄 시편을, 상대전극은 양쪽으로 대상전극보다 큰 사이즈의 두 개의 백금 mesh(6 cm x 8 cm)판을 사용하였다. 정류기는 XG150-10(AMETEK, USA) 제품을 사용하였으며 사용된 전해질은 NH₄F와 H₂O가 포함된 에틸렌글리콜 용액을 제조하여 사용하였다. 양극산화는 이중자켓 Cell을 이용하여 15시간 동안 정전압, 정전류 상태로 진행하였다. 양극산화 종료 직후 시편을 증류수와 에탄올로 세척한 후 최종적으로 450 °C에서 한 시간 열처리를 실시, 결정상 구조를 anatase nano-TiO₂ 형태로 제조하였다. 자세한 TiO₂ nanotube 제조 방법 및 모식도는 선행 연구[11]를 참조하였다.

완성된 전극은 Scanning Electron

Microscope(TESCAN VEGA3, USA)를 이용하여 표면의 나노튜브구조 형성을 확인하였다. SEM분석뿐만 아니라 비표면적(BET: Brunauer-Emmett-Teller) 분석 방법[12]을 도입하여 비표면적의 변화가 질산성질소 환원능에 영향을 미치는지 확인하였다. 이 논문에서 BET 분석의 경우 Krypton 가스를 사용하였으며, 그에 따른 비표면적(S_{bet} : specific surface area)의 경우 원 논문에서는 기본적으로 시료 무게당(g) 으로 계산하는 방식이었으나, 이 연구에서는 이전 문헌에서 고안된 계산된 무게당 비표면적을 단위면적당(geometric area, cm²)으로 환산하는 방법[13]를 사용하여 비교하였다.

2.2. Cathode의 전기화학적 특성 평가

먼저 작은 사이즈로 제조된 전극을 이용하여 cathode 재질별 저항을 측정하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 전기화학적 특성 분석을 위한 장비는 potentiostat/galvanostat(AMETEK PAR, 2273)을 사용하였고, 작동전극은 직접 제조한 촉매전극을, 기준전극은 Saturated Calomel Electrode(SCE, 포화 KCl)을, 상대전극은 백금(Pt 99.5 %) 전극을 이용하였다. 전해질은 0.1 N H₂SO₄이었으며, 온도는 25°C 항온을 유지하였다. 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 사용하여 저항을 측정 및 분석하였다. Parameter 추출에는 Randle's equivalent circuit(Randle's 등가회로 - R(CR) 모델)을 사용하였으며, 그래프 피팅에는 Zsimpwin(Princeton Applied Research, England) 프로그램을 활용하였다.

2.3. 모형폐수 내 질산성질소 제거효율 평가 방법

내경 5 cm x 5 cm x 7 cm 의 두께 2 cm의 아크릴리액터로 5 cm x 5.5 cm 크기의 2개의 양극과 3개의 음극으로 실험하였으며 전해질 160 mL를 전기분해할 수 있도록 제작하였다. AMETEK XG150-10를 사용하여 0.04 A cm⁻²의 전류밀도를 제어하였으며, 질산성 질소 모형폐수의 경우 3,000 mg l⁻¹ NaNO₃로 기본 용액을 제조하였고 전도도 향상을 위해 1 % NaCl 또는 0.5 %의 Na₂SO₄를 사용하여 전도도 및 염소 이온의 농도를 조절하였다. 또한 염소의 영향을 자세하게 비교하기 위하여 1,000 mg l⁻¹, 3,000 mg l⁻¹, 5,000 mg l⁻¹ NaCl이 포함된 질산성질

소 용액을 제조하여 염소이온의 영향을 비교하였다. 이렇게 제조된 모형 질산성질소 폐수 내의 질산성질소(NO_3^- -N)의 경우 chromotropic acid method를 적용한 test n tube를 사용하여 농도변화를 분석하였는데, 총 전기분해 실험시간 (RT: Reaction Time)은 90분으로 15분마다 샘플을 채취하여 on-time으로 그 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO_2 nanotube plate 전극 제조 및 표면 분석

수처리 전해실험용 전극으로 개발하기 위해 가장 중요한 것은 일정한 효율을 보일 수 있도록 고르고 바른 표면을 가지게 하는 것이 중요하다. 양극산화법의 경우 나노튜브의 형태로 성장하게 되는데, 특히 티타늄 포일이 아닌 판에서 성장시킬 경우 적정 길이 내에선 나노튜브의 한쪽 면은 판에서 떨어지지 않고 붙은 상태로 자라나게 하는 것이 가능하다. 티타늄의 표면에 TiO_2 nanotubular layer를 성장시키는 양극산화법의 경우 전해질의 조건 및 인가전압과 시간 등에 따라 나노튜브의 형태와 크기가 다양하게 나타날 수 있다.

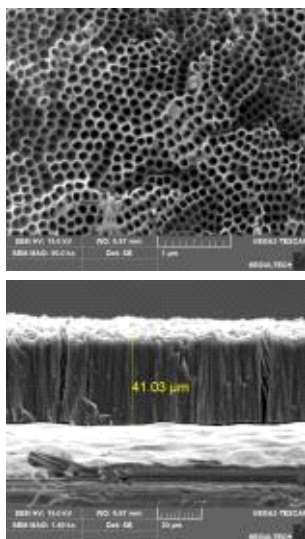


Fig. 1. SEM image showing horizontal(left) and vertical(right) view of an anodized TiO_2 nanotubular layer on Ti plate in 50,000x magnification.

Fig. 1은 주사전자현미경을 통해 티타늄 판에 성장시킨 TiO_2 nanotubular layer의 표면 및 옆면 사진이다. 표면의 경우 나노튜브 형태로 일정한 간격을 유지하며 나노튜브의 한쪽 끝이 오픈되어있는 구조로 이루어져있음을 관찰할 수 있었으며, 옆면의 경우 TiO_2 nanotubular layer가 약 $41.03 \mu\text{m}$ 로 성장한 것을 확인할 수 있었다. 튜브의 직경은 약 $0.010 \mu\text{m}$ 로 측정되어 나노 사이즈의 크기로 TiO_2 nanotube가 생성된 것을 확인할 수 있었으며 이러한 나노튜브의 구조는 기존 선행연구[14]과 비슷한 구조의 형태를 띠고 있는 것을 보아 성공적으로 생성되었다고 판단하였다.

3.2. TiO_2 nanotube plate 및 기타 전극들의 전기화학적 특성 평가

티타늄의 경우 반도체 금속의 대표적인 물질이며 또한 TiO_2 의 형태로 산화가 되기 때문에 저항이 상당히 높게 관찰될 가능성이 있다. 그러나 금속 산화물은 보통 코팅의 두께에 따라 저항이 변화가 되고 또 그 표면 구조에 따라서도 측정되는 저항의 변화가 크게 관찰되기 때문에 부식의 가능성이 높은 수처리용 전극으로서의 효율성을 평가하기 위해서는 TiO_2 nanotube plate의 저항을 반드시 측정해야 한다고 판단하였다. 앞서 새로이 제조한 TiO_2 nanotube plate를 비롯한 7종 전극의 이런 전기화학적 특성을 비교하는 형태로 TiO_2 nanotube plate의 전극으로서의 효율성을 판단하기 위해 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 진행하였다.

전기화학적 임피던스 분광법은 전해질 용액 속에서 전극의 표면 특성을 조사하는 방법으로 넓은 범위의 주파수대에 걸친 교류신호를 주사했을 때 반응 신호를 비교하는 방법인데, 전해전지 안에서 전하전지만이 일어나는 반응만 있고 다른 복잡한 화학반응을 수반하지 않는 계를 임피던스라는 개념으로 생각해보았을 때 전해질 용액 자체의 저항(R_s), 전하전이 반응에 관련되는 저항(R_{ct}), 그리고 이중층에 관련되는 축전기(C_{dl})로 이루어진 Randle's 등가회로 $R(CR)$ 모델을 적용하여 R_{ct} 를 포함한 파라미터를 추출하였고, 분석을 진행하였다. Fig. 2는 등가회로를 적용하기 전과 등가회로를 적용하고 난 후의 nyquist plot으로 저항을 도시한 것이다. 이 회로를 적용하여 측정된 데이터를 커브 피팅할 경우 오차범위가 3% - 5% 이내로 측정되어 등가회로가 적합하다고 판단하였다.

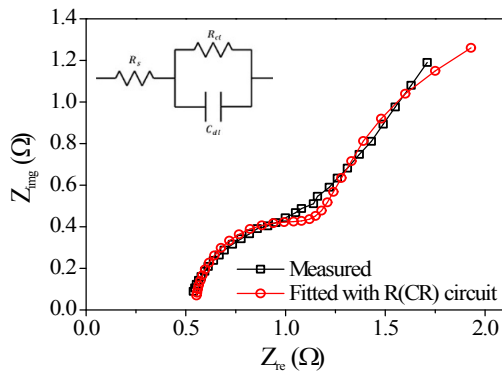


Fig. 2. Nyquist plot of Cu electrode before fitting of graph(black), and after fitting of graph using Randle's equivalent circuit(red) with an inset of Randle's equivalent circuit.

전하 전달 저항 R_{ct} 는 전극 내 전기화학 반응이 발생하는 곳에서의 저항을 의미하고, 전기화학 반응은 촉매의 표면에서 일어나므로 전하 전달 저항이 커진다는 것은, 촉매의 금속 입자 표면에서 전자 전달이 잘 일어나지 않는 것을 의미한다. 그러므로 R_{ct} 가 낮게 나온 전극이 더욱더 전기화학적 특성이 활성화된 전극으로 판단된다. 총 7개의 전극의 R_{ct} 값을 비교한 결과, 가장 낮은

R_{ct} 값을 보인 것은 0.6338 Ω의 구리이며, 그 다음이 TiO₂ nanotube plate로 1.304 Ω 으로 측정되었다. 이 중 알루미늄의 경우에는 기타 금속에 비해 굉장히 높은 저항 값을 보였는데, 이는 그래프 피팅 자체가 오차범위 5% 이상이 되지 않는 이상 불가능하였다는 점을 감안한 결과임을 밝힌다.

전해질 용액 자체의 저항(R_s)의 경우 0.5 Ω - 2.0 Ω 이내로 측정되었으며, 계산된 R_s 값은 구리, TiO₂ nanotube plate, Stainless Steel, 니켈, 알루미늄, 주석, 티타늄의 순서대로 저항이 점점 더 높아지는 경향으로 측정이 되었다. TiO₂ nanotube plate의 전해질 용액 자체 내에서 발생하게 되는 R_s 와 R_{ct} 는 기타 전극과 비교했을 때 구리 외의 전극들에 비해 가장 낮았기 때문에 전극으로의 효용성이 있다고 일차적으로 판단하였다.

3.3. 질산성 질소 전기분해 제거 효율 비교

일단 각각 30분의 동일한 3,000 mg l⁻¹ 농도의 NaNO₃ 용액 내에서 90분간 전해실험 NaCl 없이 1회와 1.0 %의 NaCl을 추가하여 1회, 총 2회의 전해실험을 시행하고 나서 전해실험에 사용한 3개의 음극 중 중앙의 음극을 꺼내어 표면을 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다.

Table 1. Circuit parameters obtained from nyquist plot using Zsimpwin program for all cathodes

	Cu	Ni	Stainless Steel	Al	Sn	Ti	TiO ₂ nanotube plate
R_s	0.5477	1.221	1.048	1.278	1.544	1.815	0.8203
C_{dl}	1.29x10 ⁻³	6.37x10 ⁻⁵	1.26x10 ⁻⁴	8.39x10 ⁻⁶	1.27x10 ⁻¹	1.79x10 ⁻⁵	3.48x10 ⁻⁴
R_{ct}	0.6338	106.5	332.6	2.100x10 ⁶	17.65	57.54	1.304

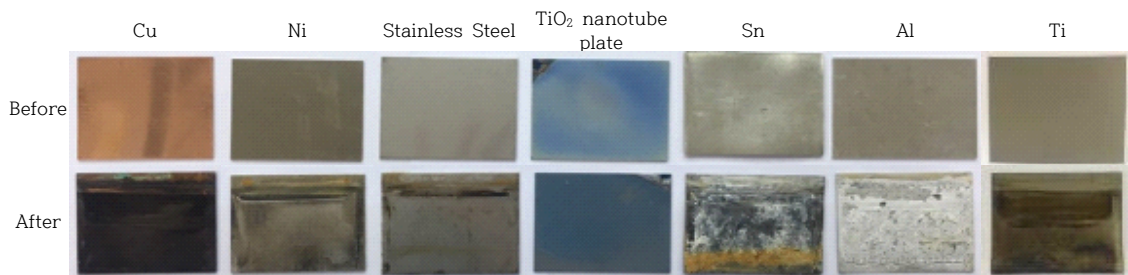


Fig. 3. Surface observation of all different cathodes before and after 2 times of electrolysis in 3,000 mg l⁻¹ NaNO₃ with or without 1.0 % NaCl.

0.04 A cm⁻²의 정전류 조건으로 상대적으로 낮은 전해실험 조건 하에서 실험을 진행하였음에도 불구하고, 알루미늄과 주석의 경우 극심하게 표면이 흰색으로 부식된 것을 확인할 수 있었다. 기본적으로 가해진 전압과 전류에 의해 전극 자체가 전해질 내에서 산화된 것으로 판단된다. 때문에 표면 부식이 심하게 관찰된 알루미늄과 주석의 전해 실험 결과는 반응속도를 기타 전극과 같이 비교할 수 없다고 판단하였고, 앞서 전제로 한 전극의 임피던스 계와의 비교성도 고려하여 이후 전해실험 및 기타 분석에서 그 결과를 제외하였다.

또한 전해실험 전과 후를 비교해 볼 때 가장 전극 표면에 큰 변화가 없는 것으로 관찰된 것은 TiO₂ nanotube plate로 확인되었다. 이는 TiO₂ nanotube plate의 경우 환원음극으로 사용할 시에 전극 자체의 부식이 기타 전극보다 느리게 일어나거나 일어나지 않는 것으로 판단됨으로 환원 전극으로써 충분히 사용 가능하다는 결과를 도출할 수 있었다.

총 7개의 전극 중 5개의 환원전극(Cu, Ni, Stainless Steel, Ti, TiO₂ nanotube plate)의 전해 실험 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 먼저 3,000 mg l⁻¹ NaNO₃ 용액 내에 [NO₃⁻-N]의 초기농도는 약 500-600 mg l⁻¹로 당량수대로 보았을 때 적절하게 검출된 것으로 확인되었다. 또한 전극의 부식이 크게 일어났던 알루미늄과 주석을 제외한 5 종의 전극 모두 90분의 전해실험 후에는 초기농도에 비례하여 90% 이상의 NO₃⁻-N의 저감율을 보였으며, 특히 Fig. 4에 log plot으로

미루어보았을 때 그 기울기가 직선 형태를 그리는 일차 반응(first-order reaction)을 따르는 것으로 확인되었다. 일차 반응을 따른다는 의미는 초기 농도가 높을수록 환원되는 반응속도가 높아지는 것을 의미한다고 판단할 수 있다. 때문에 초기농도가 이보다 더 높은 농도의 NO₃⁻-N도 전해실험을 통해 저감 가능하다는 것을 입증할 수 있는 결과라고 판단하였다.

질산성질소 저감율의 경우 TiO₂ nanotube plate > Cu > SS > Ti > Ni의 순서대로 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 앞서 전기화학적 특성을 비교했을 때와는 조금 다른 경향인데, 전하 전이 전달 능력(R_{ct})만을 비교하였을 때 가장 전극으로서의 효용성이 높았던 것은 구리 전극으로 분석되었고, 전기 이중층의 capacitance를 비교하였을 때도 구리 > TiO₂ nanotube plate > SS > Ti > Ni 순으로 감소하였다. 이는 질산성질소의 저감율이 전기화학적 특성만을 고려하였을 때 TiO₂ nanotube plate 보다 구리 전극이 더 높게 나타나거나 빠르게 반응했어야 하는 결과를 뒷받침하는 실험 결과이다. 그러나 반응의 경향성을 보았을 때 가장 뛰어난 질산성질소 저감율을 보인 것은 TiO₂ nanotube plate인 것으로 확인되었다. 이유는 비표면적 분석을 진행하였을 때 확인할 수 있다. BET 방법을 이용하여 비표면적을 측정할 경우, S_{bet} 측정값은 시료 무게 당으로 분석되는데, 이 값을 시료의 geometric 면적(cm²)에 비례하는 형태로 계산을 했을 경우 real surface area per geometrical area(S_{bet/geo}) 측정이 가능하다. S_{bet/geo}의 계산 결과는 Table 2에 나타

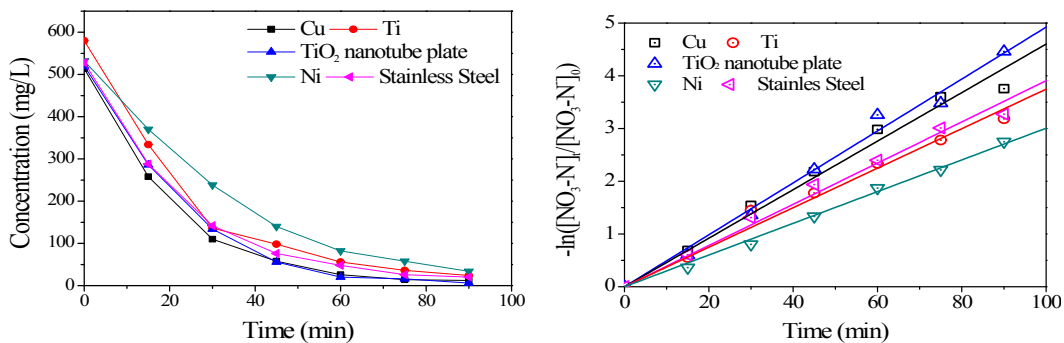


Fig. 4. The effect of the different cathodes on nitrate removal in concentration vs. time graph (left) and semi-log plot of nitrate removal efficiency (right) in 3000 mg l⁻¹ NaNO₃ electrolyte with 0.5 % Na₂SO₄.

Table 2. $S_{bet/geo}$ results for all cathode materials

	TiO ₂ nanotube plate	Cu	Ni	Stainless Steel	Ti
$S_{bet/geo}$: real surface area per geometrical area (m ² cm ⁻²)	8.55x10 ⁻²	3.40x10 ⁻⁴	2.65x10 ⁻⁴	2.73x10 ⁻⁴	1.88x10 ⁻⁴

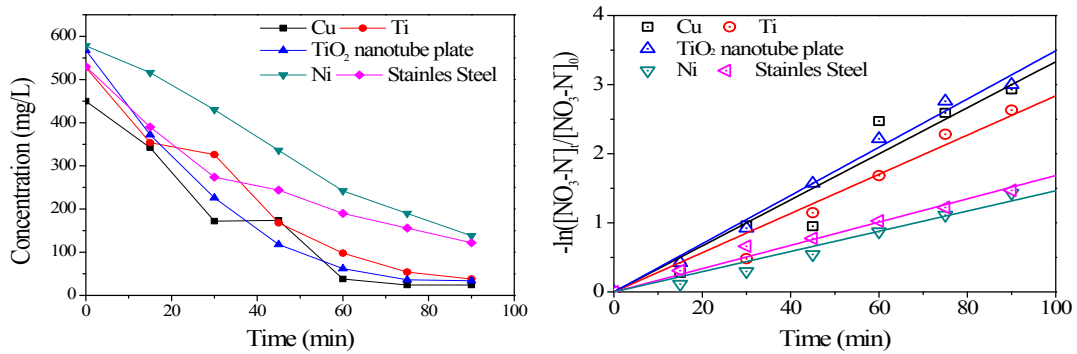


Fig. 5. The effect of the different cathodes on nitrate removal in concentration vs. time graph (left) and semi-log plot of nitrate removal efficiency (right) in 3000 mg l⁻¹ NaNO₃ electrolyte with 1.0 % NaCl.

내었다. 결과적으로 비표면적은 TiO₂ nanotube plate > Cu > SS > Ni > Ti의 순으로 측정되었다. TiO₂ nanotube plate의 경우 BET 결과로 얻게 된 $S_{bet/geo}$ 이 8.55x10⁻²로 구리의 3.4x10⁻⁴보다 크게 측정이 되었는데, 이러한 실질 비표면적의 증가를 적용할 경우 TiO₂ nanotube plate의 경우 단위면적당 R_{ct}값이 구리보다 훨씬 낮아지게 되며, 저항의 감소로 인한 전하 전이전달 능력이 증가되었으리라고 판단할 수 있고, 결국 질산성질소 저감율에 긍정적인 영향을 미친 것으로 판단하였다.

Fig. 5에는 기존 3000 mg l⁻¹의 NaNO₃의 용액에 1.0 % NaCl을 추가한 전해질을 제조하여 실험한 결과를 도시하였다. 대부분의 전기분해를 이용한 난분해성 물질 분해의 경우 염소 이온의 유무에 따라 차아염소산이나 염소가스 등이 중간 단계에 생성됨으로써 간접산화력이 발생하여 난분해성 물질의 분해가 더욱 가속화되는 경향이 있다[15]. 그러나 Fig. 4의 그래프 경향을 Fig. 5와 비교하였을 때 육안으로도 비교 가능할 정도로 1.0 %의 NaCl을 첨가하여 전해실험을 진행했을 때 오히려 질산성질소 저감율은 상대적으로

감소되는 것으로 확인되었다.

결과를 수치화시키기 위하여 식 (1)에 따라 Fig. 4와 Fig. 5의 log plot의 기울기를 이용하여 $k_{NO_3^- - N}$ 값을 계산하여 염소 이온이 존재할 때와 존재하지 않을 때의 반응속도를 비교하여 Table 3에 나타내었다. 질산성질소에 환원에 대한 반응속도는 Fig. 4와 Fig. 5의 곡선을 그리는 질산성질소 감소의 경향을 비교하였을 때 일차 반응모델(first-order kinetic model)을 이용하여 모사할 수 있다고 판단하였다. 이 모델은 질산성질소 제거 속도에 대한 지표로, $k_{NO_3^- - N}$ 는 반응상수이며, 모형 폐수 내에 잔존하고 있는 질산성질소의 농도를 초기 농도로 나눠주고, 이 값에 log를 취하여 시간에 따라 나열한 후, 추세선을 첨가하여 기울기 값을 구하고 그 값을 반응 상수값($k_{NO_3^- - N}$)으로 도출하여 비교하는 것이 가능하다.

$$\begin{aligned}
 d[NO_3^- - N]/dt &= k_{NO_3^- - N} \times_{msd} [NO_3^- - N] & (1) \\
 d[NO_3^- - N]/[NO_3^- - N]_0 &= k_{NO_3^- - N} \times_{msd} dt \\
 \ln([NO_3^- - N]_t/[NO_3^- - N]_0) &= k_{NO_3^- - N} \times_{msd} dt
 \end{aligned}$$

Table 3. $k_{NO_3^- - N}$ analysis result of all cathodic materials

$k_{NO_3^- - N}$	Cu	Ti	TiO ₂ nanotube plate	Stainless Steel	Ni
0.0 % NaCl	0.0460	0.0375	0.0492	0.0391	0.0301
1.0 % NaCl	0.0346	0.0284	0.0341	0.0300	0.0146

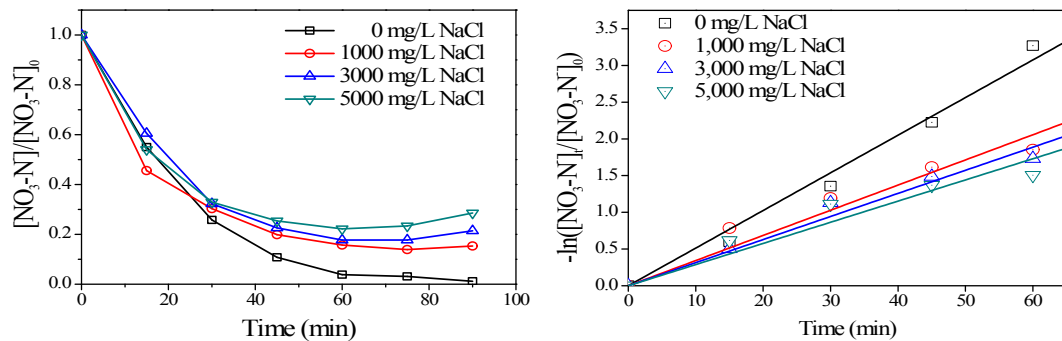


Fig. 6. The effect of different concentration of chlorine ions(Cl^-) on nitrate removal in concentration vs. time graph(left) normalized and semi-log plot of nitrate removal efficiency(right) in $3000 \text{ mg } \ell^{-1} \text{ NaNO}_3$ electrolyte using IrO_2/Ti anode and TiO_2 nanotube plate cathode.

Table 3의 값을 비교해보면 모든 환원전극에서 염소이온이 존재할 때 오히려 반응속도가 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 반응속도가 낮아지는 경우는 감소되는 질산성질소의 양이 반응을 저해하는 물질에 의하여 줄어들었거나, 염소 추가로 인한 전극 표면의 효율이 낮아지기 때문인 것이라고 예상하였고 입증을 위하여 조금 더 세밀한 kinetic의 분석이 필요하다고 판단하였다. 때문에 염소 이온의 양에 따라 질산성질소의 저감율이 감소되는지 확인하고자 저 농도의 염소 이온을 단계별로 질산성질소 용액 내에 추가하여 경향을 관찰하여 Fig. 6에 도시하였다.

또한 일차 반응모델에 적용 가능한 60분까지의 농도변화를 log plot의 형태로 변환하여 Fig. 6의 오른쪽 그래프에 나타내었는데, 그 추이를 분석한 결과, 염소 이온이 없을 때 가장 빠른 반응속도를 보이는 것으로 확인되었다. 이는 염소이온이 수질 내에 존재할 경우 질산성질소의 저감율이 감소되고, 염소이온의 농도에 따라서도 질산성질소의 저감율이 영향을 받는다는 것을 입증하는 결과이다.

또한 질산성 질소 농도의 변화는 시간별 수집된 농도를 초기농도로 나눠 normalize된 상태로 그 추이를 분석하였는데, 그 결과 60분의 전해실험 이후 60분에서 90분 동안에는 오히려 질산성질소의 농도가 천천히 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 염소 이온의 증가로 전극 표면의 효율이 낮아지는 것은 아니라는 결과의 반증이라고 볼 수 있다. 즉, 추가적으로 늘어나는 질산성질소의 경향을 확인하기 때문에 오히려 염소이온의 추가는 환원되었던 질산성질소가 재산화되는 과정을 동반한다는 결과를 뒷받침한다고 판단할 수 있고, 환원전극의 표면 반응 자체를 저해하는 것은 아니라고 볼 수 있다.

산화의 경우에는 환원전극에서 일어나는 것이 아닌 산화전극(anode)의 표면이나 용액 내에서 간접산화에 의해서 일어나는 반응이다. 때문에 염소이온의 추가는 산화전극 표면에서의 염소이온이 산화되며 발생한 염소나 차아염소산에 의한 간접산화, 또는 이리듐 산화전극을 사용하였을 때의 표면에서의 산화반응을 강력 화시키는 것으로 판단되며, 질산성질소의 완전한 환원을 위해서는 이리듐 이외의 다른 촉매의 산화전극을 사용하거

나, 염소이온이 없는 수질 내에서 진행해야지만 질산성질소로의 재산화를 억제할 수 있다고 판단하였다.

4. 결론

본 연구에서는 TiO₂ nanotube plate가 질산성질소 감소를 위한 환원전극으로써의 효용성이 있는지를 판단하고자 6종의 금속 전극(구리, 니켈, Stainless Steel, 알루미늄, 주석, 티타늄)과 그 환원력을 비교하였는데, 전기화학적 특성과 비표면적의 특성, 그리고 모형 폐수를 이용한 전해실험을 진행하여 그 결과를 비교 분석하는 연구를 진행하였다. 결론은 다음과 같다.

1. 전기분해를 이용한 질산성 질소의 환원은 다양한 전극재질을 사용하였을 때 모두 가능하였다. 그 중 전극표면의 scaling 및 전해질 내 섹탁도 변화가 일어나지 않는 선에서 실험 시간 90분 내에 TiO₂ nanotube plate가 90% 이상의 제거효율로 질산성질소 환원에 가장 뛰어난 것으로 확인되었다.
2. 전극의 전하 전달 저항 (R_{ct})값을 고려하였을 때 질산성질소의 환원력은 구리가 가장 좋을 것이라고 예상되었지만, BET분석법을 이용한 비표면적을 비교하였을 때 TiO₂ nanotube plate가 현저히 높은 비표면적 측정값을 보였고, 이에 따라 단위면적 당 저항값을 비교할 경우 TiO₂ nanotube plate가 가장 전극으로서의 효용성이 높을 것으로 판단되었다. 이와 같은 결과는 전해실험의 결과와 상응하였으며, 이를 통해 cathode의 재질에 따라 질산성질소 감소율과 그 반응속도가 큰 영향을 받는다는 결론을 도출하였다.
3. 전해질 내의 염소이온의 농도가 증가함에 따라 질산성질소의 제거율이 떨어지는 것을 확인하였다. 특히 60분 이후에는 질산성질소가 오히려 재산화되는 것을 확인할 수 있었다. 빠르고 효율적인 질산성질소 제거를 위해서는 전해질 내 염소이온을 제거하는 것이 가장 중요하다. 또한 모든 환원전극에 대해 염소이온에 따른 질산성질소의

재산화가 진행된 것으로 보아 산화전극을 다른 재질로 변경하여 추후 연구하는 것도 완전한 질산성질소 제거를 위해서는 필요하다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 우수기술연구센터(ATC) 사업의 사업비지원(10067622)에 의해 수행되었습니다.

References

1. S. Garcia-Segura, M. Lanzarini-Lopes, K. Hristovski, P. Westerhoff, "Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.236, pp. 546-568, (2018).
2. J. Martínez, A. Ortiz, I. Ortiz, "State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.207, pp. 42-59, (2017).
3. M. Li, C. Feng, Z. Zhang, N. Sugiura, "Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂-Pt anode and different cathodes", *Electrochimica Acta*, Vol.54, No.20, pp. 4600-4606, (2009).
4. I. Katsounaros, D. Ipsakis, C. Polatides, G. Kyriacou, "Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials", *Electrochimica Acta*, Vol.52, No.3, pp. 1329-1338, (2006).
5. O. S. G. P. Soares, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Faria, C. G. Silva, "Photocatalytic nitrate reduction over Pd-Cu/TiO₂", *Chemical Engineering Journal*, Vol.251, pp. 123-130, (2014).
6. Z. Mácová, K. Bouzek, J. Šerák, "Electrocatalytic activity of copper alloys

- for NO₃⁻ reduction in a weakly alkaline solution”, *Journal of applied electrochemistry*, Vol.37, No.5, pp. 557–566, (2007).
7. H. Cheng, K. Scott, P. A. Christensen, “Application of a solid polymer electrolyte reactor to remove nitrate ions from wastewater”, *Journal of applied electrochemistry*, Vol.35, No.6, pp. 551–560, (2005).
 8. H. O. N. Tugaoen, S. Garcia-Segura, K. Hristovski, P. Westerhoff, “Compact light-emitting diode optical fiber immobilized TiO₂ reactor for photocatalytic water treatment”, *Science of the Total Environment*, Vol.613, pp.1331–1338, (2018).
 9. F. Fabregat-Santiago, E. M. Barea, J. Bisquert, G. K. Mor, K. Shankar, C. A. Grimes, “High Carrier Density and Capacitance in TiO₂ Nanotube Arrays Induced by Electrochemical Doping”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.130, No.34, pp. 11312–11316, (2008).
 10. D. Regonini, C. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, “A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol.74, No.12, pp. 377–406, (2013).
 11. D. Kim, Y. Lee, D. Kim, D. Pak, “The Influence of Current Flow on OH Radical Generation in a photocatalytic Reactor of TiO₂ Nanotube Plates”, *Journal of Korean Oil Chemists’ Society*, Vol.34, No.2, pp. 349–356, (2017).
 12. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.60, No.2, pp. 309–319, (1938).
 13. H. Zhou, Y. Zhang, “Electrochemically Self-Doped TiO₂ Nanotube Arrays for Supercapacitors”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.118, No.11, pp. 5626–5636, (2014).
 14. K. Lee, H. Ku, D. Pak, “OH radical generation in a photocatalytic reactor using TiO₂ nanotube plates”, *Chemosphere*, Vol.149, pp. 114–120, (2016).
 15. T. Le Luu, J. Kim, J. Yoon, “Physicochemical properties of RuO₂ and IrO₂ electrodes affecting chlorine evolutions”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.21, pp. 400–404, (2015).