

PF1) 광전기촉매 공정과 전기/UV 공정을 이용한 염료의 색 제거

박영식*, 김동석¹

대구대학교 보건과학부, ¹대구가톨릭대학교 환경과학과

1. 서 론

고도산화법은 상대적으로 비선택적이며 순간적으로 빠르게 반응하는 OH 라디칼을 생성시켜 유기물질을 분해하는 방법으로, OH 라디칼을 생성시키는 방법에 따라 크게 광화학적, 비광학적 방법으로 분류된다.(김현용, 2003) 이러한 고도산화법 중 최근에는 TiO₂를 이용한 불균일계 광촉매 산화법(UV/TiO₂)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

UV/TiO₂ 공정은 광학적으로 OH 라디칼을 생성시키는 방법으로 유기물질을 완전히 분해하여 저 농도까지 처리할 수 있으며, 유해물질을 인체에 무해하거나 독성이 낮은 물질로 전환할 수 있어 공업용수 등으로 재이용이 가능하다.

그러나 광촉매로 사용되는 TiO₂ 분말은 광촉매 효율은 높지만 처리 후 광촉매 회수라는 문제점이 발생하며, 이를 해결하기 위하여 많은 연구자들이 유리판, stainless steel, 테프론 튜브, 실리카 beads 등의 담체에 TiO₂ 고정화를 시도하였다.(Jung et al., 2002) TiO₂ 광촉매 공정은 TiO₂ 표면에 적절한 파장을 가지는 UV 광을 조사하면 전자(e⁻)와 정공(h⁺)이 발생하는데, 정공이 용액 속의 hydroxyl 이온을 산화시켜 OH 라디칼을 생성하여 용액 중의 유기물을 산화시키고 전자는 수용체(receptor, 즉, O²)에 의해 포획된다. 그러나 정공이 유기물과 상호작용하기 전에 전자와 정공이 재결합(recombine)할 수 있는데, 전자와 정공의 재결합이 산화 공정의 효율 손실의 가장 큰 요인 중의 하나이다.(Catanho et al., 2006)

전자와 정공의 재결합을 막기 위하여 귀금속 침적(noble metal deposition), 이온 도핑(ion doping), 복합 반도체 산화물(coupled semiconductor oxide) 등을 이용한다.(Zhang et al., 2004) 최근에는 양극 바이어스(anodic bias)를 사용하면 전하 재결합 현상을 해결할 수 있는 것을 발견한 이후 광촉매 공정과 전기분해 공정을 결합한 광전기촉매 분해 공정이 전자와 정공을 막는 방법의 대안으로 고려되기 시작하였다.(Rodríguez et al., 2000)

본 연구는 전극에 TiO₂를 코팅하면 광촉매 반응 후 광촉매를 분리할 필요가 없으며, TiO₂가 코팅된 전극을 광전기촉매 공정에 사용시 전기분해 반응에 의한 전자와 정공의 재결합을 막을 수 있어 광촉매 반응의 2가지 문제점인 광촉매 회수와 전자와 정공의 재결합으로 인한 효율 손실을 막을 수 있다고 판단하여 광촉매를 코팅한 전극과 Ti 전극 표면에 TiO₂를 형성시킨 전극을 이용한 광전기촉매 공정 및 성능 비교를 위하여 기존 촉매성 산화물 전극(DSA, dimensionally stable anode)으로 사용되는 Ti와 Ru/Ti 전극을 사용한 전기/UV 공정의 적용가능성을 고찰하였다.

2. 재료 및 실험 방법

본 실험에 사용한 염료는 양이온성 염료인 Rhodamine B(RhB)이었으며, 실험에 사용한 TiO_2 는 Degussa의 분말 P-25 TiO_2 와 2w%의 TiO_2 sol(NPX-300, (주) 나눅스)을 사용하였다. 전극은 Ti 판을 기준으로 하여 Ti 판 자체를 소성하여 TiO_2 를 전극 표면에 형성시킨 Th- TiO_2 전극, TiO_2 sol을 코팅한 SG- TiO_2 전극, 분말 P-25 TiO_2 를 코팅한 P- TiO_2 전극, Ti 판 자체를 전극으로 사용한 Ti 전극과 Ru가 Ti 판에 코팅된 Ru/Ti 전극을 사용하였다.

모든 전극의 크기는 63 mm × 110 mm 이었고, UV램프와 마주하는 작업전극은 평판형 전극(+극)을 사용하였으며, 상대전극은 메쉬형 전극(-극)을 사용하였고 작업전극과 상대전극의 거리는 2 mm이었다. 상대전극은 Pt가 코팅된 메쉬형 Pt/Ti 전극을 사용하였다. 실험에 사용한 반응기는 아크릴로 제작하였으며, 반응 부피는 3 L이었다. 1쌍의 전극을 UV램프 양 옆에 각각 장착하였으며, 반응기의 온도를 $20 \pm 2^\circ C$ 로 유지하기 위하여 반응기의 한 편을 구멍이 뚫린 칸막이로 막고 플라스틱 외피를 사용한 아이스 물을 투입하여 온도를 조절하였다. 반응기내에서의 교반을 위하여 에어펌프를 사용하여 2 L/min의 공기를 주입하였고, 교반기로 반응기 상부에서 일정속도로 교반하였다. UV램프는 8 W UV램프(Sankyo Denki) 3개를 반응기의 전극 사이에 장착하였다. 직류 전원공급기(Hyunsung E&E, 50V 20A)를 이용하여 전극에 전원을 공급하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광전기촉매 공정에서 전극 종류에 따른 RhB 분해

Fig. 1에 UV램프 전력을 24 W로 고정하고, 전해질로 Na_2SO_4 1 g/L를 투입한 조건에서 전류를 0.25 A-1.0 A로 변화시키면서 각 전극에 따른 RhB 농도 변화를 나타내었다.

그림에서 보듯이 분말 TiO_2 를 코팅한 P- TiO_2 전극의 경우를 제외하고 다른 전극은 모두 전류가 증가함에 따라 RhB 농도가 감소하는 것으로 나타났다. 분말 TiO_2 를 코팅한 Fig. 1 (d)의 경우 0.25 A와 0.5 A의 RhB 감소율은 큰 차이를 보여 주지 않았으며, 0.5 A 이상의 전류를 인가할 수 없어 실험이

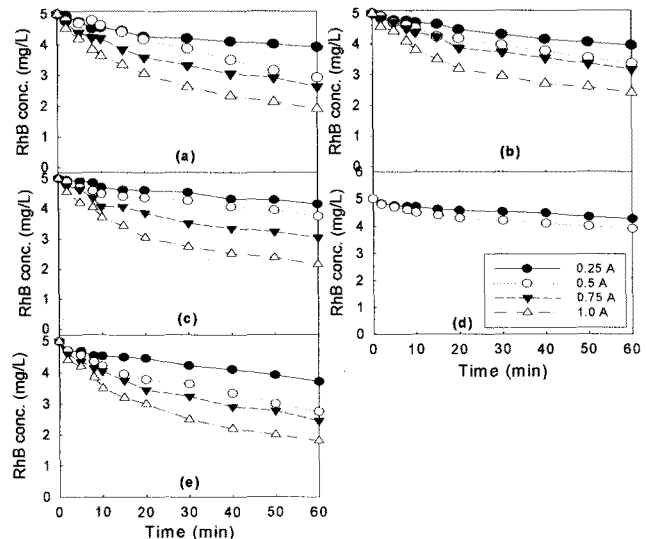


Fig. 1. Effect of current on RhB concentration in photoelectrocatalytic process (a) Ti (b)Th- TiO_2 (c) SG- TiO_2 (d) P- TiO_2 (e) Ru/Ti.

불가능하였다. 1 A를 적용하였을 때 60분의 반응시간 후 최종 RhB 농도를 측정한 결과 Ru 전극의 RhB 농도 감소가 가장 큰 것으로 나타났고, Ru/Ti > Ti > SG-TiO₂ > Th-TiO₂로 나타나 전기/UV 공정이 광전기촉매 공정보다 성능이 우수한 것으로 나타났으나 그 차이는 크지 않았다.

3.2 전기분해, 광촉매 반응의 RhB 분해
 광전기촉매 공정의 개별 공정이 광전기촉매 공정에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 광전기촉매 공정에서 0.5 A의 전류를 인가할 수 없었던 P-TiO₂ 전극에 의한 공정은 제외하고 UV램프 전력을 24 W로 고정하고, 전해질로 Na₂SO₄ 1 g/L를 투입한 뒤, 전류를 1 A로 고정하고 전기분해 공정에 적용하여 시간에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 RhB 제거율 순서는 Ru/Ti ≃ Ti > SG-TiO₂ > Th-TiO₂ 전극의 순서로 나타났다. DSA 전극의 성능이 TiO₂ 전극보다 전기분해 성능이 다소 우수한 것으로 나타났다.

전극에 전류를 인가하지 않고 UV만 조사한 광촉매 공정과 UV만 적용한 UV 공정의 RhB 농도감소를 Fig. 3에 나타내었다.

그림에서 보듯이 UV 공정에 의한 RhB 농도감소는 적은 것으로 나타났으며, Ti와 Ru/Ti 전극의 경우 UV만 적용한 경우와 차이가 나타나지 않았다. 이는 전극 표면에서 광촉매 반응이 일어나지 않았으며, Ti 전극과 Ru/Ti 전극을 이용한 공정은 광전기촉매 공정이 아니라 전기/UV 공정이라는 것을 의미한다.

TiO₂를 전극 표면에 형성하거나 코팅한 전극은 UV만 적용한 경우보다 RhB 농도가 낮게 나타났고, TiO₂가 형성되거나 코팅된 전극은 P-TiO₂ > Th-TiO₂ > SG-TiO₂의 순서로 나타났으나 차이는 크지 않았다.

복합공정(광전기촉매 공정)에서 RhB 제거 농도가 단일공정(전기분해 공정과 광촉매 공정)의 RhB 제거농도 합보다 높을 경우 시너지 효과가 나타난다고 판단할 수 있다. Fig. 2의 전기분해 공정 및 Fig. 3의 광촉매 공정을 종합하여 광촉매 공정과 전기분해 공정의

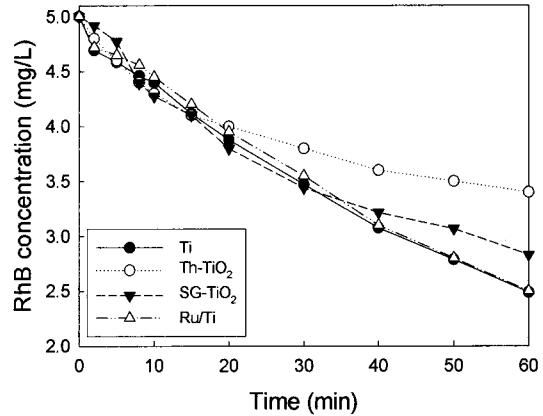


Fig. 2. Effect of electrode type on RhB concentration in electrolytic process.

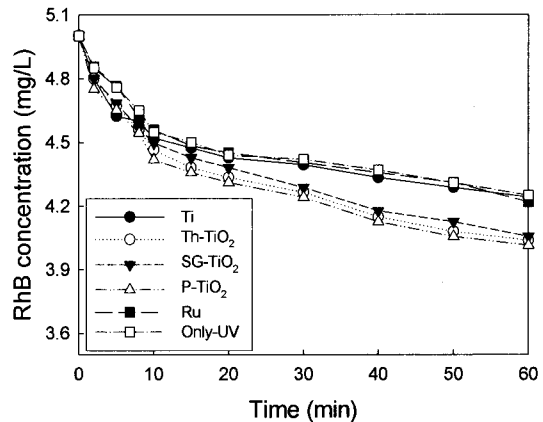


Fig. 3. Effect of electrode type on RhB concentration in photocatalytic process.

RhB 제거농도 합과 Fig. 1의 광전기촉매 공정의 RhB 제거농도를 정리하여 Fig. 4에 나타내어 시너지 효과를 고찰하였다.

Fig. 4에서 보듯이 전극 종류에 따라 광전기촉매 복합공정의 RhB 제거농도가 전기분해와 광촉매 단일공정의 RhB 제거농도 합과 비슷한 경우(Th-TiO₂ 및 SG-TiO₂) 복합공정의 RhB 제거농도 합이 단일공정의 RhB 제거농도보다 높은 경우(Ru/Ti 및 TiO₂ 전극)의 2 가지 경우로 나타났으나 Ti 전극에서의 시너지 효과는 크지 않았으며 Ru/Ti 전극만 유의미한 시너지 효과가 나타났다. 광촉매 반응에서의 전자와 정공

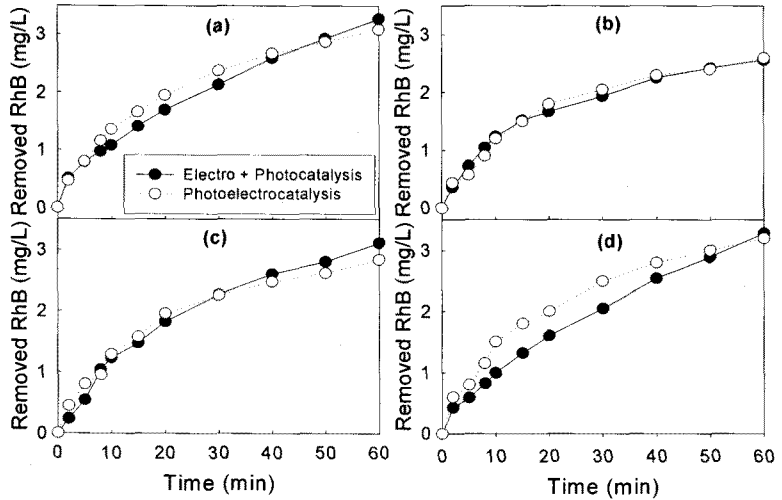


Fig. 5. Comparison of removed RhB concentration between photocatalytic + electrolytic and photoelectrocatalytic process (a) Ti (b)Th-TiO₂ (c) SG-TiO₂ (d) Ru/Ti.

의 재결합을 전기분해 반응에서 막기 때문에 TiO₂ 전극을 이용한 경우의 시너지 효과가 전기/UV 반응의 시너지 효과보다 높을 것이라고 예상한 것과는 다른 결과가 나타났다. 전기/UV 공정에서의 광촉매 반응이 일어나지 않기 때문에 UV와 전기분해와의 상호작용에 의해 발생하는 시너지 효과로 생각되었으며, 향후 전기분해 공정과 UV를 결합한 전기/UV 공정의 시너지 효과에 대해 연구할 필요성이 제기되었다.

3.3. 전기/UV 공정에서 전류와 NaCl 투입량 변화에 따른 RhB 분해

RhB의 완전분해가 가능하였던 Ru/Ti 전극을 사용한 전기/UV 공정을 이용하여 UV램프 전력을 24 W로, NaCl 투입량을 1 g/L로, 전류를 1 A로 고정 한 뒤 전류 변화에 따른 RhB 농도변화를 Fig. 6 (a)에, 최적 전류에서 NaCl 투입량변화에 따른 RhB 농도 변화를 Fig. 6 (b)에 나타내었다.

Fig. 6 (a)에서 보듯이 전류 증가에 따라 RhB 농도 감소가 증가하였으며, 0.75 A 이상에서는 RhB의 거의 완전한 감소가 이루어졌으며, 감소시간도 빨라졌다. 0.75 A와 1 A의 경우 초기반응속도와 반응종결시간만 다소 차이이기 때문에 최적 전류는 0.75 A로 결정하였다. Fig. 6 (b)는 0.75 A에서 NaCl 첨가량 변화에 따른 RhB 농도 변화를 나타낸 것으로 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 초기반응속도가 증가하는 것으로 나타났으며, 반응종결시간은 유사하게 나타났다. 최적 NaCl 첨가량은 0.5 g/L인 것으로 사료되었다.

4. 요약

분말 TiO_2 를 코팅한 전극은 전기저항으로 인해 0.5 A 이상의 전류를 인가할 수 없었으며, 1 A를 적용하였을 때 60분의 반응시간 후 최종 RhB 농도를 측정할 결과 Ru/Ti 전극의 RhB 농도 감소 가장 큰 것으로 나타났고, $Ru/Ti > Ti > SG-TiO_2 > Th-TiO_2$ 로 나타났다. 전기분해 공정만 적용한 경우 RhB 농도 감소의 순서는 $Ru/Ti \approx Ti > SG-TiO_2 > Th-TiO_2$ 전극의 순서로 나타났다. UV만 적용한 경우 RhB 제거는 작았으며, Ti와 Ru/Ti 전극은 UV만 적용한 경우와 RhB 제거농도가 비슷하였는데 이는 전극 표면에서 광촉매 반응이 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 반면 TiO_2 를 전극 표면에 형성하거나 코팅한 전극은 UV만 적용한 경우보다 RhB 농도가 낮게 나타났고, TiO_2 가 형성되거나 코팅된 전극은 $P-TiO_2 > Th-TiO_2 > SG-TiO_2$ 의 순서로 나타났으나 차이는 크지 않았다. 광전기촉매 공정에서 시너지 효과가 거의 없는 것은 전극 표면에 코팅되거나 형성된 TiO_2 의 양이 적고 광촉매 반응에 의한 분해 정도가 낮아 전자-정공의 재결합 감소효과가 적기 때문인 것으로 사료되었다. Th- TiO_2 와 SG- TiO_2 전극의 경우 전해질로 Na_2SO_4 를 사용한 경우의 RhB 농도가 NaCl을 사용한 경우보다 RhB 낮게 나타났으나, Ti와 Ru/Ti 전극의 경우는 반대 현상이 나타났다. 이와 같은 결과는 광촉매 반응이 높은 Th- TiO_2 와 SG- TiO_2 전극에서의 Cl⁻의 광촉매 반응 저해 현상이 높게 나타났기 때문이라고 사료되었다. 반면 DSA 전극인 Ti와 Ru/Ti 전극의 경우 광촉매 반응이 거의 나타나지 않기 때문에 주반응인 전기분해 반응에서의 촉진 반응이 지배적이기 때문에 Th- TiO_2 와 SG- TiO_2 전극과는 정 반대의 현상이 나타났다고 사료되었다. 전기/UV 공정에서는 최적 전류는 0.75 A, NaCl 투입량은 0.5 g/L로 나타났으며, 최적 UV램프 전력은 16 W인 것으로 나타났다.

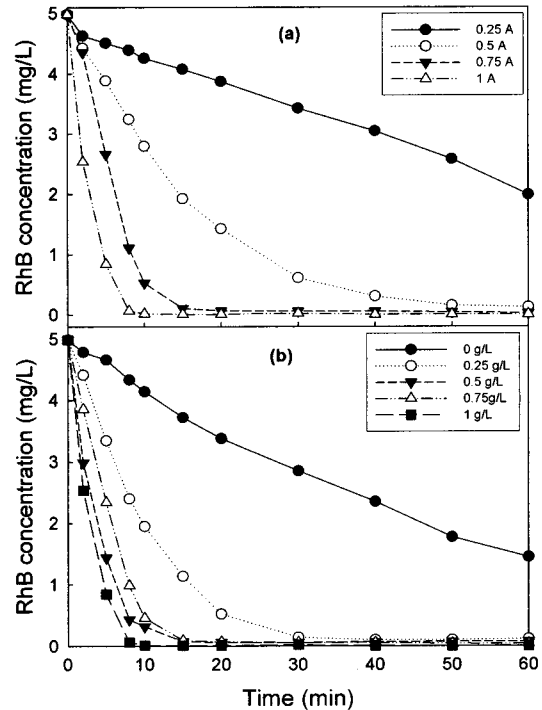


Fig. 6. Effect of current and NaCl dosage on RhB concentration in photo-electrolytic process(a) Current (b) NaCl dosage.

참고 문헌

- 김현용, 2003, 폐수처리를 위한 광촉매 박막 제조 및 특성에 관한 연구, 박사학위논문, 보건학과, 서울대학교, 서울.
- Jung, O.J., Choi, H.I. and Cheong, K.H., 2002, Degradation of some chlorophenols by

- coated-TiO₂ photoreactor, *Environ., Eng., Res.*, 7(1), pp. 1-9.
- Catanho, M., Geoffroy, R.P.M. and Motheo, A.J., 2006, Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA electrodes, *Applied Catalysis B: Environ.*, 62, pp. 193-200.
- Zhang, M., An, T., Hu, X., Wang, C., Sheng, G. and Fu, J., 2004, Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO-SnO₂ coupled oxide, *Applied Catalysis, A: General*, 260, pp. 215-222.
- Rodríguez, J., Gómez, M., Lindquist, S.E. and Granqvist, C.G., 2000, Photo-electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol over sputter deposited Ti oxide films, *Thin Solid Films*, 360, pp. 250-255.