

TiO₂ 광촉매 막의 전기화학 반응에 의한 유기물의 산화

현 상 훈[†] · 이 기 홍

연세대학교 세라믹공학과
(1996년 3월 5일 접수, 1996년 5월 27일 채택)

Oxidation of Organic Compounds through the Electrochemical Reaction Using TiO₂ Photocatalytic Membranes

Sang-Hoon Hyun[†] and Kee-Hong Lee

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received March 5, 1996, Accepted May 27, 1996)

요 약 : 반도성 세라믹 광촉매 막 반응기(membrane reactor)에 의한 난분해성 유독 유기물질의 효율적인 분해공정을 개발하기 위한 기초 연구로서 TiO₂ 광촉매 막의 전기화학 반응에 의한 개미산(formic acid)의 산화/분해 효율성에 대해 연구하였다. 막 반응기는 용액의 여과(filtration)와 광전기화학 반응에 의한 유기물의 광분해를 동시에 수행할 수 있도록 제작되었다. 복합막의 담체입과 동시에 전극의 역할을 할 수 있는 전기 전도성 SnO₂ 또는 stainless steel 다공성 튜브상에 pH가 1.45인 TiO₂ 졸을 졸-겔 침지 코팅하여 광촉매 복합막을 제조하였으며 광원으로는 365nm 파장을 갖는 UV를 사용하였다. TiO₂ 광촉매 막의 전기화학 반응에 의한 개미산의 산화효율은 전극에 걸어주는 전압과 반응시간에 따라 증가하였으나 투과량(flux)에는 거의 무관하였다. TiO₂/SnO₂ 복합막을 사용한 경우 외부 전압을 27V 걸어주었을 때 77% 정도의 산화효율을 얻을 수 있었으며 TiO₂/stainless steel 복합막에서는 90% 이상이었다. 광촉매 전기화학 반응을 이용함으로써 높은 투과량하에서도 개미산의 산화효율을 단순한 TiO₂ 광촉매 반응에서 보다 6~7배 가량 증진시킬 수 있었다.

Abstract: The oxidation/degradation efficiency of formic acid through the photoelectrochemical reaction has been investigated as a basic research in order to develop the process for degrading toxic organic compounds dissolved in water. A TiO₂ photoelectro-membrane reactor for purification of water, in which filtration as well as photoelectrocatalytic oxidation of organic compounds could be carried out simultaneously, was developed. Porous SnO₂ tubes prepared by slip casting and commercial porous stainless steel tubes, being electrically conductive, were used as not only supports but also working electrodes. The UV light with the wavelength of 365 nm was applied as a light source for photocatalytic reactions. The photoelectrocatalytic composite membranes were prepared by coating the support surface with the TiO₂ sol of pH 1.45. The oxidation efficiency of formic acid increased with the reaction time and the applied voltage, but was almost independent of the solution flux. The results showed that more than 90% of formic acid could be degraded at 27V using the TiO₂/stainless steel composite membrane, while about 77% in case of the TiO₂/SnO₂ composite membrane. It was also concluded that the oxidation efficiencies of formic acid could be significantly improved by about 6~7 times by the photoelectrochemical reaction in comparison with those by the photocatalytic reaction only.

1. 서 론

반도체 촉매 특성을 이용한 TiO_2 광촉매 반응은 초기에 대체 에너지 개발을 위한 물의 광분해에 주로 이용되었으나[1], 최근에는 초순수의 제조나 환경 분야에 있어서 수처리 또는 대기 오염물질 제거를 위한 공정개발에 이들 반응을 이용하려는 많은 연구가 이루어지고 있다[2-6]. 본 연구실에서도 이미 수용액 중의 유기물 산화 공정에 있어서 종래에 흔히 사용되어져온 TiO_2 분산 수용액 시스템[2-4]이나 또는 TiO_2 박막형 반응 시스템[5]에 비해 유기물 분해 공정의 효율성과 응용성을 증진시키기 위하여 여과(filtration)와 광분해를 동시에 수행할 수 있는 새로운 막 반응기에 대한 연구 결과를 보고한 바 있다[6, 7]. 그러나 단순히 광촉매 반응만을 이용할 경우에는 광촉매 반응속도가 낮아서 투과량/처리량이 증가함에 따라 산화효율이 현저히 감소하는 것이 문제점으로 지적 되었다. 광촉매 막 반응 시스템의 실용화를 위해서는 높은 투과량하에서도 높은 분해효율이 요구되어지기 때문에 광분해 속도를 증진시키는 것이 선결과제라고 할 수 있다.

TiO_2 광촉매 반응의 기본 메카니즘[3, 7, 8] 측면에서 볼 때 반응속도를 지배하는 가장 중요한 인자는 광원에 의해서 생성된 전자와 정공(hole)쌍의 재결합(recombination) 정도이다. 이들간의 재결합은 촉매 역할을 하는 정공의 수를 감소시켜 반응속도를 억제하기 때문에 반응속도를 증가시킬 수 있는 가장 효율적인 방법은 TiO_2 에 전극을 부착시켜 외부에서 전압을 걸어 줌으로써 생성된 전자와 정공이 재결합전에 전자를 전극 쪽으로 끌어당겨 재결합을 방지하는 것이다. Kim과 Anderson[8]은 전극 물질로 SnO_2 층을 입힌 유리판 위에 TiO_2 졸을 코팅하여 제조한 박막형 광촉매 막에 전압을 걸어주므로써 유기물의 산화효율을 상당히 증진시킨 바 있다.

따라서 본 연구에서는 전기전도성을 갖는 다공질

SnO_2 나 stainless steel 튜브를 광촉매 복합막의 담체인 동시에 전극으로 사용될 수 있는 새로운 타입의 TiO_2 광촉매 막반응기의 개발을 시도 하였다. 또한 TiO_2 광촉매 막의 전기화학 반응에 있어서 용액의 투과량(flux), 외부에서 걸어주는 전압, 그리고 반응시간이 개미산의 산화효율에 미치는 영향을 규명하여 순수한 광촉매 반응에 의한 산화효율과 비교평가 하였다.

2. 실 험

2. 1. 전기전도성 다공질 담체 제조

2. 1. 1. SnO_2 담체

TiO_2 광촉매 복합막의 지지체임과 동시에 전극으로 사용할 수 있는 다공성 SnO_2 튜브는 Table 1에 주어진 조합의 슬립을 이용한 캐스팅법에 의하여 제조되었다. 등전점(isoelectric point)이 pH 4~5[9]인 SnO_2 슬립은 pH를 1.35로 하였을 때 안정하였으며 캐스팅에 필요한 점도 및 건조강도를 갖도록 하기 위하여 결합제로써 PVA를 첨가하였다. 또한 SnO_2 자체가 난소결성 물질이므로[10] 질산 구리(cupric nitrate)를 슬립 제조시 용매인 물에 1.0wt% 녹여서 소결조제로 사용하였다. 튜브의 두께는 졸-겔 코팅에 있어서 코팅층의 형성여부 및 막 반응기의 투과량(flux)을 좌우하기 때문에 본 실험에서는 30초 정도 캐스팅하여 튜브가 1mm 정도의 일정한 두께를 갖도록 하였다. 광촉매 복합막의 담체로서 적합한 강도와 기공율 및 미세구조를 얻기 위하여 성형한 SnO_2 튜브를 1일 동안 상온 건조시킨 후 $900^\circ C \sim 1100^\circ C$ 까지 $4^\circ C/min$ 의 승온속도로 열처리한 다음 최종 온도에서 2시간 동안 열처리하였다. 최종 SnO_2 튜브(내경 11mm, 길이 70mm, 외부 표면적 $28.6cm^2$)의 겉보기 기공율은 archimedes법, 기공크기 및 분포는 mercury porosimeter(Micromeritics, Auto Pore III, USA), 그리고 전기전도성은 Impedance/grain-

Table 1. Preparative Conditions of SnO_2 Slip

Item	Starting materials				
	SnO_2 powder	H_2O	HNO_3	Cupric Nitrate	PVA
Composition(wt%)	49.08	49.08	0.68	1.00	0.16
Source	Junsei Chemical Co., Ltd.(C.P.)	Distilled Water	Junsei Chemical Co., Ltd.(E.P.)	Junsei Chemical Co., Ltd.(E.P.)	WAKO Pure Chemical Co.

phase analyzer(HP4194A, USA)로 측정되었으며 미세구조 관찰은 SEM(Hitachi, S-2000, Japan)에 의하였다.

2. 1. 2. Stainless steel 담체

전기전도성이 탁월한 다공성 stainless steel 담체 튜브(내경 17mm, 길이 82mm, 외부표면적 48.9cm², 기공크기 > 10 μ m)는 Tanhay-SMC Pneumatics Corp. (Japan)에서 수입한 SUS 316 재질의 튜브를 사용하였다. Stainless steel 튜브가 담체로서 적합한지를 규명하기 위하여 순수 투과량을 측정된 결과 튜브 자체의 투과량이 너무 커서 본 실험에서는 사용하기가 부적합하였으므로 튜브 내부를 본 논문[7]의 전편에서와 동일한 TiO₂ 슬립으로 침지 코팅(dip coating)한 후 사용하였다.

2. 2. TiO₂ 광촉매 복합막 제조

본 논문의 전편[7]에서와 동일한 방법으로 다공성 담체 튜브 표면을 TiO₂ 졸로 침지 코팅하여 TiO₂ 복합막이 제조되었다. 코팅용 TiO₂ 졸의 제조 및 pH에 따른 코팅특성 실험결과로부터 복합막 합성에 최적으로 평가된 pH 1.45인 졸[6, 7]을 본 실험의 코팅에 사용하였다. TiO₂ 졸을 코팅시킨 튜브를 실온과 데시게이터 속에서 각각 1일씩 건조시킨 다음 0.5 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 350 $^{\circ}$ C까지 가열하여 2시간 동안 열처리한 후 상온까지 로냉시켜 제조한 TiO₂ 복합막을 최종 광촉매막으로 사용하였다. 복합막의 표면 미세구조 및 균열여부는 SEM으로 관찰되었다.

2. 3. 광촉매 막 반응장치 및 산화효율 측정

광촉매 TiO₂ 막을 이용한 수처리 공정의 실용화를 위해서는 광촉매 막 반응기의 구조가 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 Fig. 1에서와 같이 정밀 또는 환외여과와 광촉매 반응이 동시에 수행될 수 있도록 막 반응기를 고안하였으나 일차적으로 광전기화학 반응에 의한 유기물 산화효율 측정 실험만을 실시하였다. Fig. 1에 주어진 광촉매 막 반응기는 광촉매 전기화학 반응이 일어날 수 있도록 본 논문의 전편[7]에서 제시한 막 반응기를 보완한 형태이다. 광촉매 반응에 필요한 광원은 365nm의 파장 범위를 갖는 UV lamp(Syllania Blacklight Bulb, 15W \times 2, USA)를 사용하였으며 UV lamp는 막 반응기의 양쪽 측면에 설치하여 순수한 석영 유리관을 투과하여 다

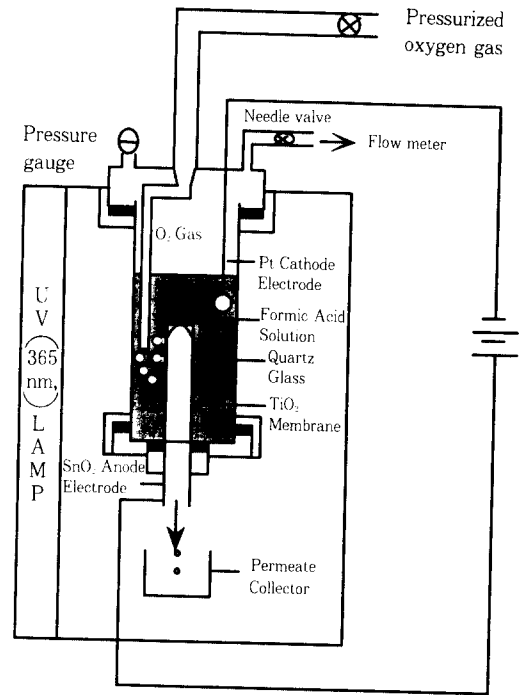


Fig. 1. Photoelectrocatalytic membrane reactor.

공성 담체 표면에 조사시킬 수 있도록 설치하였다. 반응에 필요한 산소는 stainless steel 파이프를 통하여 용액내부로 공급될 수 있도록 하였다. 전기화학 반응에 필요한 전압을 걸어주기 위해서 그림에서와 같이 Pt wire 전극을 처리 용액 속에 삽입한 반면에 반대편 전극으로는 TiO₂ 복합 분리막의 담체인 전기전도성 SnO₂ 튜브가 되도록 하였다. 막 반응기에서의 투과량은 단위 시간당 막을 통과한 용액의 양을 TiO₂ 복합막의 외부 표면적으로 나누어 준 값으로 표시되었다.

광촉매막의 전기화학 반응에 의한 유기물 분해효율을 측정하기 위한 일차적인 실험으로 본 논문의 전편[7]에서와 마찬가지로 개미산을 선정하여 TiO₂ 복합막에 대하여 측정하였다. 개미산의 산화율은 TOC(Shimadzu, TOC-5000, Japan)를 사용하여 유입액 내의 총 탄소함량(C₀ ppm)과 투과액 내의 탄소함량(C ppm)을 측정한 후 다음 식 (1)에 의하여 구하였다. 본 실험에서는 초기 용액의 총 탄소 함량이 30 ppm 정도에 대응하는 농도의 개미산 용액을 사용하였다.

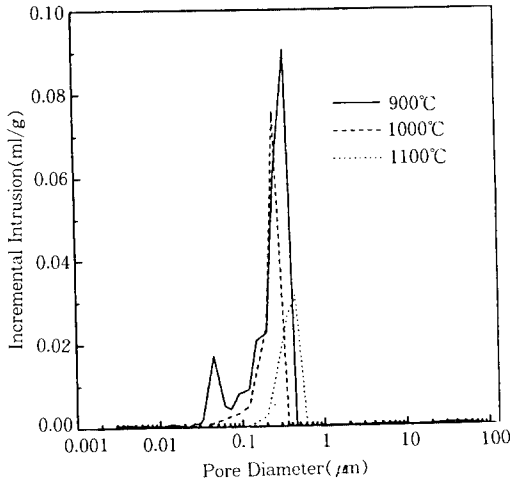


Fig. 2. Pore size distributions plotted as an incremental pore volume for SnO₂ supports presintered at various temperatures.

$$\text{산화효율}(\%) = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3. 1. 전기 전도성 SnO₂ 다공성 담체

광촉매 복합막의 담체임과 동시에 막 반응기의 전극(anode)으로 사용될 수 있는 SnO₂ 튜브는 전기전도성과 여과 특성을 갖고 있어야 하므로 담체의 기공크기와 분포, 기공율 및 미세구조 특성 등을 분석하였다. Fig. 2는 900~1100°C 범위의 온도 까지 열처리한 SnO₂ 담체의 기공크기와 분포를 보여 주고 있다. 900°C에서 열처리한 담체는 bimodal 기공크기 분포와 0.36μm 정도의 평균기공 크기를 갖고 있음을 알 수 있다. 그러나 열처리 온도가 1000°C인 경우에는 평균 기공크기가 0.25μm 정도로 줄어들고 unimodal한 기공크기 분포를 갖고 있지만, 1100°C부터는 소결이 급격하게 진행되어 침투된 수분의 양이 줄어들고 입자성장이 일어나면서 기공크기도 0.45μm로 다시 증가하고 있다. Fig. 3의 열처리 온도에 따른 기공율 변화에서 알 수 있듯이 900°C와 1000°C에서 열처리한 담체는 여과막으로서 적합한 50% 이상의 기공율을 갖고 있으나 1100°C의 경우에는 30% 정도의 낮은 기공율을 보여주고 있다.

SnO₂ 튜브는 담체로서의 역할뿐만 아니라 전기 화

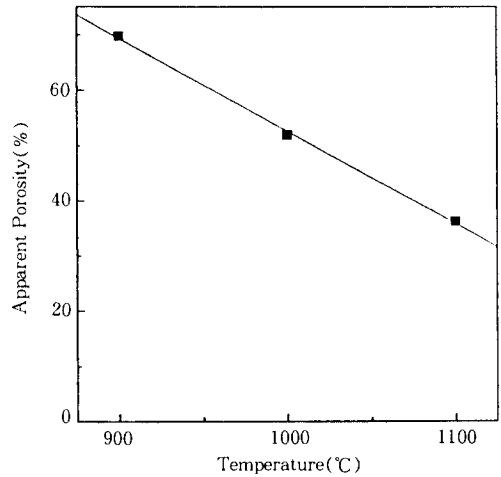


Fig. 3. Variation of the apparent porosity of SnO₂ supports with the presintering temperature.

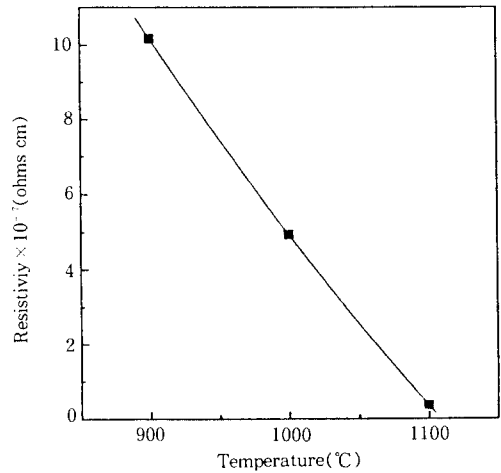


Fig. 4. Variation of the electrical resistivity of SnO₂ supports with the heat-treatment temperature.

학적 반응을 일으키기 위한 전극으로도 사용되어야 하기 때문에 어느 정도 전기 전도성을 갖고 있어야 한다. 따라서 최적의 담체 및 전극 제조조건을 선정하기 위하여 슬립 캐스팅법으로 pallet 형태의 시편을 제작하여 열처리 온도에 따른 전기 저항값의 변화를 측정 하였으며 결과가 Fig. 4에 주어져 있다. 일반적으로 SnO₂ 결정은 -269°C 이하에서 절연체이나 실온 이상에서는 온도와 순도에 따라 10⁻⁶~10⁻¹ S·cm⁻¹ 정도의 전기 전도도를 갖는 반도체성 물질이다

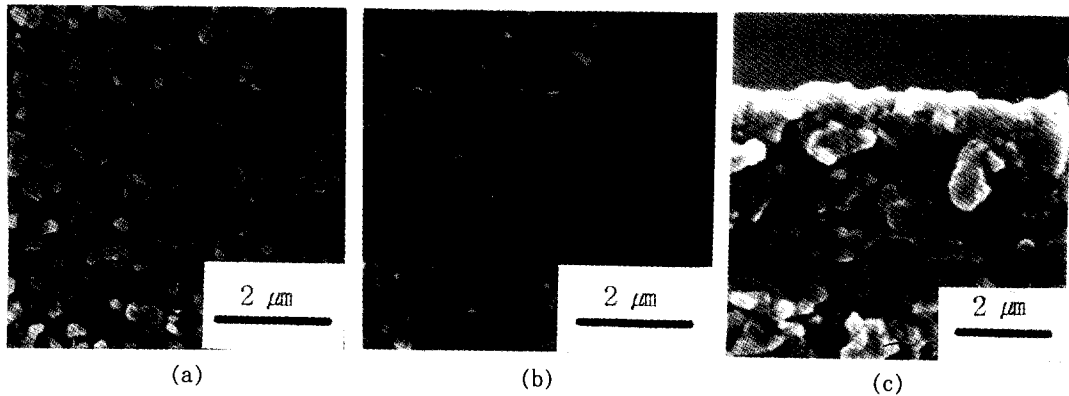


Fig. 5. SEM micrographs of the TiO₂/SnO₂ composite membrane : (a) SnO₂ support surface, (b) TiO₂/SnO₂ surface, and (c) TiO₂/SnO₂ fracture surface.

[11]. 금속과 같은 전도성 물질은 약 $10^5 \sim 10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 정도의 전기전도성을 갖는 반면에 절연체의 경우에는 $10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 정도 이하이다. 본 연구에서 제조한 SnO₂ 담체는 완전 소결체가 아니라 30% 이상의 기공율을 가진 다공질 재료이므로 기공율에 따라 전자의 흐름이 방해받게 되어 전기전도도가 저하될 것으로 예측할 수 있다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 열처리 온도가 증가할수록 기공율이 감소하기 때문에 전기전도 저항값이 낮아지고 있다. 열처리 온도가 900°C 정도로 낮은 담체는 $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($10^8 \text{ ohms} \cdot \text{cm}$ 저항율) 이하의 전기전도도를 갖고 있는 반면에 1100°C 에서 열처리한 담체의 경우는 약 $3 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($3 \times 10^6 \text{ ohms} \cdot \text{cm}$ 저항율) 정도로서 전극으로 사용 가능한 전기전도도값을 얻을 수 있었으며 Fig. 3의 열처리 온도에 따른 기공율 변화와도 좋은 일치를 보여주고 있다. 그러나 1100°C에서 열처리할 경우에는 담체의 변형과 수축이 심하여 제조상에 어려움이 있기 때문에 본 실험에서는 약 $2 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($5 \times 10^7 \text{ ohms} \cdot \text{cm}$ 저항율)의 전기전도도 값을 갖고 있을 뿐만 아니라 기공크기 분포가 일정하고 담체로서의 충분한 강도를 발휘할 수 있는 1000°C에서 열처리한 담체를 최적 담체로 선정하였다.

3. 2. 광촉매 복합막

복합막을 이용한 광촉매 반응에 있어서 UV 조사에 의한 광산화 반응의 효율을 증대시키기 위해서는 촉매 역할을 하는 TiO₂가 담체 위에 넓은 비표면적을 갖는 다공성 박막층으로 코팅되어야 한다. 코팅용 TiO₂ 졸 및 코팅층의 미세 구조 특성 등은 이미 본

논문의 전편[6]에서 상세히 언급되어져 있기 때문에 본 절에서는 pH가 1.45인 TiO₂ 졸로 담체를 코팅한 결과에 대해서만 언급하고자 한다. Fig. 5는 1000°C에서 열처리한 다공성 SnO₂ 담체를 TiO₂ 졸로 침지 코팅 하였을 때의 표면 SEM 사진들이다. Fig. 5(a)는 코팅하기 전의 SnO₂ 담체의 표면사진으로서 비교적 균일한 미세구조를 보여주고 있는데 반하여 Fig. 5(b)의 코팅층 표면에는 균열은 존재하지 않지만 코팅층이 균일하지 않고 매끄럽지 않음을 알 수 있다. 이는 담체의 기공크기 분포(Fig. 2)에서 알 수 있는 바와 같이 1000°C에서 열처리한 경우에는 평균 기공크기가 0.25μm 정도로 클 뿐만 아니라 기공크기도 비교적 넓게 분포 되어 있어서 졸-겔 침지 코팅시에 기공 크기에 따른 모세관 압력차 때문에 겔층 생성속도가 불균일한데 기인된다고 할 수 있다. 특히 코팅층의 두께가 Fig. 5(c)의 파단면 SEM 사진에서처럼 3~4μm 정도로 아주 얇을 때에는 이러한 현상이 두드러지게 된다. 또한 다공성 stainless steel 담체인 경우는 기공 크기가 10μm 이상으로 크기 때문에 균일한 코팅층을 얻을 수가 없었다. 그러나 광촉매 반응성만을 고려한다면 TiO₂ 층의 불균일성이나 균열 등이 조금 존재 하더라도 광분해 효율에는 큰 문제가 되지 않는다.

본 연구에서는 우선 TiO₂ 복합막을 이용한 광전기화학 반응이 단순한 광촉매 반응에 비해 유기물의 산화 효율을 얼마나 증진시킬 수 있는지 규명하는 데 초점을 두었으며 복합막 제조 조건 및 미세구조 특성 등이 산화효율에 미치는 영향 등에 대한 연구는 차후에 수행될 예정이다.

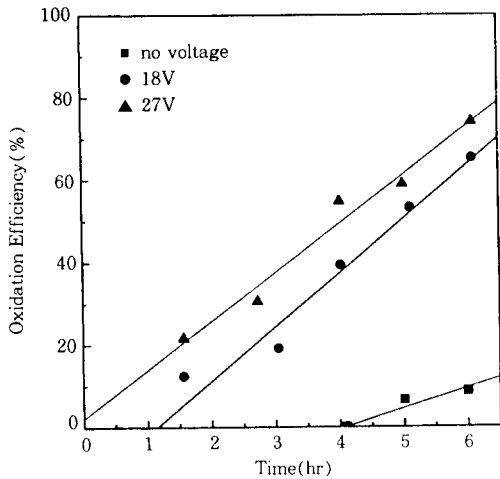


Fig. 6. Oxidation efficiency of formic acid vs. reaction time at the flux of 8 l/m²·h in the TiO₂/SnO₂ photoelectromembrane reactor.

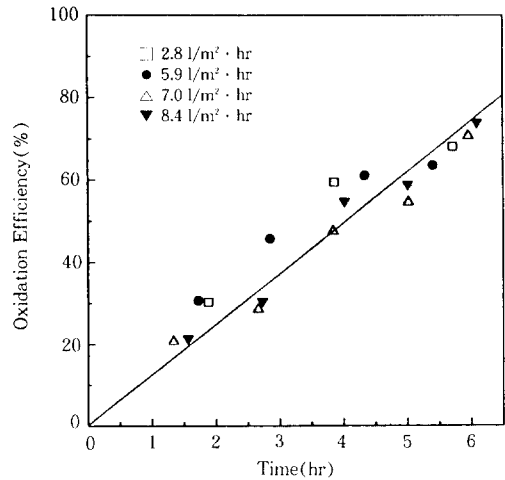


Fig. 7. Oxidation efficiency of formic acid vs. reaction time at 27V in the TiO₂/SnO₂ photoelectromembrane reactor.

3. 3. 개미산 산화율

3. 3. 1. TiO₂/SnO₂ 복합막

일정한 투과량(8.4 l/m²·h)하에서 TiO₂/SnO₂ 복합막에서의 전압과 반응시간에 따른 개미산의 산화효율 변화에 대한 대표적인 예가 Fig. 6에 주어져 있다. 전체적으로 볼 때 반응시간이 증가할수록 산화효율은 거의 직선적으로 증가할 뿐만 아니라 외부전압이 18V에서 27V로 증가하면 산화효율도 10% 정도 증가하고 있음을 알 수 있다. Single pass 타입의 반응기입에도 불구하고 반응시간에 따라 산화효율이 증가하는 것은 Fig. 1의 반응장치에서 알 수 있는 바와 같이 반응액쪽에 TiO₂ 코팅층과 UV 광원이 있을 뿐만 아니라 산소 bubbling에 의한 교반효과에 기인된다고 볼 수 있다. 즉 TiO₂ 표면에서 일단 산화된 용액이 전량 미세기공을 통하여 투과되지 않고 원액과 재혼합되어 시간이 지남에 따라 반응기내의 잔류 용액의 개미산 농도가 낮아지기 때문이다. 또한 동일 투과량하에서 외부 전압을 걸어주지 않고 단순히 광촉매 반응만에 의한 산화효율은 반응초기 4시간까지는 거의 측정할 수 없을 정도로 6시간 경과 후에도 10% 정도에 불과하다. 반면에 광전기 화학반응에 의한 산화율은 6시간 경과 후 60~77% 정도로서 단순한 광촉매 반응에 의한 산화율에 비해 6~7배 가량 증진 되고 있는 점이 괄목할 만한 결과이다. 이는 서론에서 설명한 바와 같이 외부 전압이 증가할수록 광

촉매 TiO₂ 공간 전하층에서의 전자대 bending이 급격히 일어나 전위 장벽(potential barrier)이 낮아지게 됨과 동시에 생성된 전자가 전기전도성을 가진 전극쪽으로 끌려가게 되므로 전자와 정공의 재결합이 줄어들기 때문이다. 결과적으로 광산화반응의 촉매역할을 하는 정공(hole)의 수가 증가하게 되어 반응속도가 빨라지게 된다.

본 논문의 전편[6]에서도 언급한 바와 같이 단순한 광촉매 반응에 의한 산화효율은 투과량이 증가(>3 l/m²·h)할수록 현저히 감소하기 때문에 실제 수처리 공정에 응용하는 데는 문제점이 있다. 즉, 투과량이 증가할수록 유기물과 광촉매막과의 접촉시간이 짧아져서 반응속도가 느린 경우에는 산화율이 낮아지게 된다. 따라서 투과량과 반응시간에 따른 광촉매 전기화학 반응에 의한 산화율 변화를 일정 전압(27V) 하에서 측정하였으며 그 결과가 Fig. 7에 주어져 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응초기에는 투과량이 높을수록 산화율이 조금 떨어지나 4시간이후에는 거의 투과량에 무관하게 높은 산화율을 보여 주고 있다.

Fig. 8은 투과량이 산화율 변화에 미치는 영향을 좀 더 명확하게 규명하기 위하여 일정전압과 반응시간(6h) 하에서 산화율 변화를 측정한 결과이다. 산화율은 투과량에 관계없이 27V 전압을 걸어 주었을 때 8.4 l/m²·h의 높은 투과량 하에서도 77% 정도의

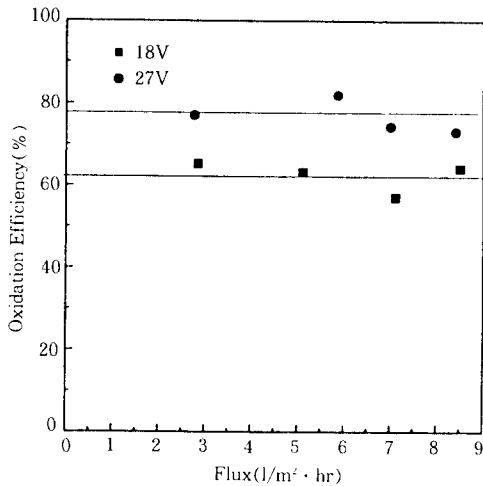


Fig. 8. Oxidation efficiency of formic acid vs. flux after 6 h in the TiO₂/SnO₂ photoelectromembrane reactor.

높은 산화율을 얻을 수 있었다. 이는 단순히 광촉매 반응속도를 증진시키기 위하여 본 논문의 전편[6]에서와 같이 1차 산화제인 H₂O₂를 용액내에 첨가 하였을 때보다도 광촉매 전기화학 반응이 훨씬 효율적임을 입증할 수 있는 결과이다.

이상과 같이 본 연구에서 개발한 광전기 TiO₂/SnO₂ 복합막을 이용함으로써 외부에서 27V 정도의 낮은 전압만 걸어주어도 유기물의 산화 반응속도가 상당히 빨라지기 때문에 높은 투과량 하에서도 만족 할만한 산화효율을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 실제 수처리 공정에 응용될 수 있는 가능성이 있음을 알 수 있었다.

3.3.2. TiO₂/Stainless steel 복합막

광전기 TiO₂ 복합막 담체의 전기전도성에 따른 유기물의 산화율 변화를 비교하기 위하여 전기전도성이 뛰어난 다공성 stainless steel를 담체로 한 TiO₂ 복합막의 개미산 산화율을 Fig. 9에서와 같이 측정하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 외부 전압이 27V이고 투과량이 4.5ml/m² · h인 조건하에서 산화율은 Fig. 6과 7의 TiO₂/SnO₂ 복합막에서와 같이 반응시간에 따라 거의 직선적으로 증가하고 있으며 반응시간이 4시간 정도만 경과해도 90% 이상의 높은 효율을 보여주고 있다. 특히 동일한 전압과 투과량 범위내에서 Fig. 7의 TiO₂/SnO₂ 막에서의 산화율 50~60%에 비해 상당히 높은 값을 알 수 있다. 이는

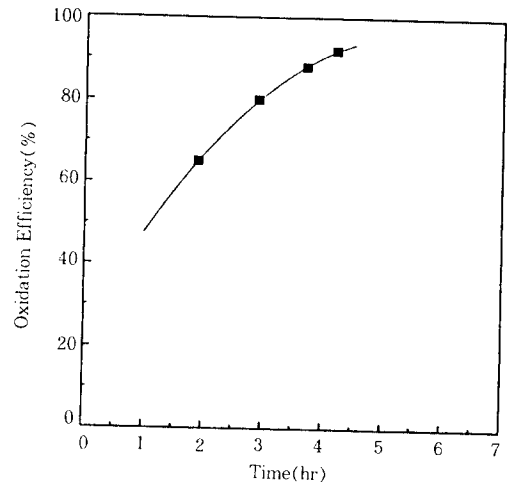


Fig. 9. Oxidation efficiency of formic acid vs. reaction time at the flux of 4.5 l/m² · h in the TiO₂/stainless steel photoelectromembrane reactor (applied voltage of 27V).

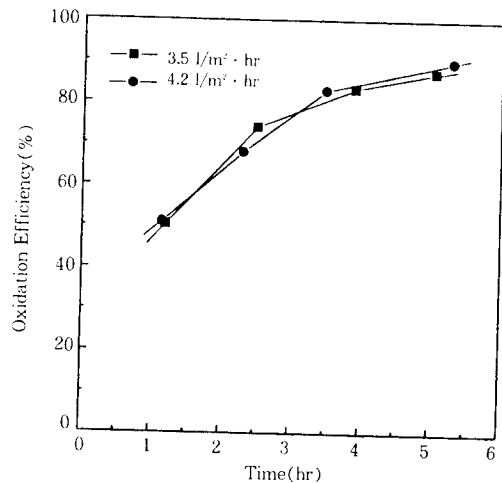


Fig. 10. Oxidation efficiency of formic acid vs. reaction time at 18V in the TiO₂/stainless steel photoelectromembrane reactor.

stainless steel의 전기전도도($10^5 \sim 10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)가 다공성 SnO₂ 담체의 전기전도도 $2 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 에 비해 훨씬 높는데 기인된다고 할 수 있다.

Fig. 10은 18V의 전압하에서 투과량에 따른 산화율 변화를 보여주고 있다. 앞서 결과들로부터 예측할 수 있는 바와 같이 반응속도가 매우 빠르기 때문에

Fig. 7의 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 경우에서 보다는 산화율은 투과량에 무관하다고 할 수 있다. 그러나 stainless steel 은 전기전도성면에서는 우수하나 처리 용액내에서 장시간 사용할 경우 부식되어 처리수의 또 다른 오염원이 될 수 있는데 반하여 본 연구에서 제조한 다공성 SnO_2 담체는 전기전도성면에서는 다소 미흡하나 화학적 안정성면에서는 적합하다고 할 수 있다. 따라서 앞으로 보다 효율적인 광전기 촉매 막반응기 개발을 위해서는 처리수에 대하여 안정하면서도 전기전도성이 양호한 담체-전극 개발에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다.

4. 결 론

광전기 막 반응기를 이용한 난분해성 유기물질의 효율적인 분해공정을 개발하기 위한 기초연구로서 전기전도성을 갖는 다공질 SnO_2 튜브와 stainless steel 튜브를 담체 및 전극으로 사용하여 여과와 광전기화학 반응에 의한 유기물의 광분해를 동시에 수행할 수 있는 새로운 막 반응기가 제작되었다. TiO_2 광촉매 복합막의 전기화학 반응에 의한 개미산(formic acid)의 산화효율은 반응시간과 전압에 따라 증가하였으나 투과량에는 거의 무관하였다. $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 복합막의 광촉매 반응(반응시간 6h)에 의한 개미산의 산화효율은 10%에 불과한 반면에 광전기화학 반응(외부전압 27V, 투과량 8.4 l/m^2)에 의한 산화율은 77% 정도이었다. 전기전도성이 높은 다공성 stainless steel 튜브를 사용한 $\text{TiO}_2/\text{stainless steel}$ 복합막에서는 외부전압이 27V이고 4시간 동안 반응시켰을 때 90% 이상의 산화효율을 얻을 수 있었다. 또한 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 복합막의 광촉매 전기화학 반응을 이용함으로써 $8.4 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ 정도의 높은 투과량하에서도 개미산의 산화

효율을 단순한 광촉매 반응에서 보다 6~7배 가량 증진시킬 수 있었다.

참고문헌

1. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1971).
2. B. Kraeutler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5985(1977).
3. D. F. Ollis and A. L. Pruden, *Journal of Catalysis*, **82**, 404-417(1983).
4. R. W. Matthews, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, 457-471(1984).
5. J. Sabate and M. A. Anderson, *Journal of Catalysis*, **27**, 166-167(1991).
6. S. J. Shim, M. E. Thesis, Yonsei University (1994).
7. S. H. Hyun, S. J. Shim and Y. K. Jung, *Memb. J.*, **4(3)**, 152-162(1994).
8. D. H. Kim and M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 479-483(1994).
9. J. S. Reed, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, 134. John Wiley & sons., Inc., New York(1988).
10. M. Zaharescu, S. Mihain, S. Zuca and K. Matiasovsky, *Journal of Material Science*, **26**, 1666-1672(1991).
11. M. Zaharescu, S. Mihain, S. Zuca and K. Matiasovsky, *Journal of Material Science*, **26**, 1673-1676(1991).