복합형 광전환소재 Fe_2O_3/CP 개발 및 이의 탈-산화제 기반 유기오염물질 완전분해 및 무해화

김주형, 최원용* (한국에너지공과대학교 환경기후기술연구소)

1. 서론: 가속화된 공업화와 복잡한 인류활동에 의해 수중에 잔존하고 있는 유기오염물질들이 많아지면서 음용수로 활용하기 점점 어려워지고 있는 상황이다[1]. 이를 위해 물리적인 분리막제거, 화학적인 제거와 같은 방법들을 활용하고 있다. 일반적인 화학적 제거방식을 위해 고도산화기술을 주로 활용하게 된다. 그 중 가장 활발히 이용되는 기술로는 Fenton 산화반응기술로, 산화철(예: Fe_2O_3, Fe^{2+}, Fe^{3+})과 과산화수소의 반응으로 생성되는 •OH을 활용한다[2]. 산화반응효율 증진을 위해 추가적인 에너지와 과량의 과산화수소를 주입하지만, 수중에 잔존하는 미량의 유기오염물질을 제거하기 위해 과량의 값비싼 에너지나 운반하기 어려운 다량의 과산화수소를 주입하는 것은 환경적이나 경제적으로 바람직한 접근법은 아니다. 뿌남ㄴ 아니라, Fenton 반응에 활용되어지는 소재 Fe_2O_3는 지구에 가장 많이 존재하는 무해한 값싼 금속산화물이다. 하지만, 산화철 기반 광촉매를 환경정화기술 적용 시 아래와 같은 단점이 존재한다. 이는 1) 활성산소종 생성 어려움, 2) 빠른 빛 여기 전자-정공 쌍의 재결합, 3) 낮은 양자효율, 4) 필수적인 산화제 사용 등으로 산화철 기반 광촉매의 스케일-업 및 실용화에 가장 문제시 되어지고 있다. 그리하여, 본 연구에서는 산화철과 탄소페이퍼를 결합한 복합형 광전환소재 Fe_2O_3/CP를 개발해 과량의 과산화수소가 없는 조건하에서도 수중오염물질의 완전분해 및 무해화가 가능한 궁극의 환경정화기술에 대해 연구하였다[3].

2. 본론

1) 광전환소재의 BPA 분해 평가: 그림 a에서는 산화철 및 다양한 광전환소재의 가시광 조사하에서 BPA 제거효율을 비교하였다. 이를 통해 단순 탄소페이퍼 (CP)나 산화철 파우더 등 여러 광전환소재의 BPA 제거효율이 미미한 것으로 나타났으나, 오직 Fe_2O_3/CP만이 효과적인 광촉매 효율을 나타내는 것으로 확인할 수 있었다. 그리고 Fe_2O_3/CP의 광촉매 효율을 동일한 전기증착법으로 제조된 graphene sheet (GS), carbon nanofiber sheet (CNF) 기반 Fe_2O_3 광전환소재의 제거효율을 비교한 결과 Fe_2O_3/GS, Fe_2O_3/CNF, Fe_2O_3/CP 순으로 높아지는 것으로 나타났다. 이를 통해 Fe_2O_3/CP만이 추가적인 과량의 산화제가 없는 조건에서 가장 효과적으로 수중오염물질을 제거할 수 있는 것으로 확인되었다.

2) BPA 분해 및 TOC 제거효율 평가: 그림 b에서는 Fe_2O_3/CP의 BPA 제거효율 및 이의 TOC 제거효율을 비교하였다. Fe_2O_3/CP가 가지는 BPA 제거효율은 다른 가스 조건하에서도 비슷한 것으로 보이나, 실제 수중 유기탄소총함유량 (TOC) 값에서는 완전히 반대되는 추세를 보였다. Ar 조건하에서는 BPA의 완전 제거를 보였으나 TOC는 거의 제거되지 않은 것을 알 수 있다. 이를 통해 산소가 결핍된 조건하에서는 BPA의 제거가 단순 부산물로의 전환임을 알 수 있었고, 산소 존재시에만 BPA 완전분해 및 TOC 제거에 도달하는 것을 알 수 있었다. 일반적인 고도산화기술에서 산소 유무에 의해 오염물질 제거 메커니즘이 달라지는데 반해[4], 보기 드물게 산소유무와 관계없이 BPA 완전 제거 및 전환이 가능함을 알 수 있었고, 산소 존재하에 TOC까지 모두 제거될 수 있음을 확인할 수 있었다. 그리하여 Fe_2O_3/CP의 효과적인 수중오염물질 분해 뿐만 아니라 TOC의 완전 제거까지도 가능한 경제적이고 친환경적인 환경정화기술임을 증명할 수 있었다.

3) 광전류 생성 평가:그림 c에서는 Fe_2O_3/CP의 charge separation 효과를 확인을 위해 여러 광전환소재와의 광전류 생성그래프를 비교하였다. 광전환소재에서 광전류 측정이 가지는 의미는 단순 빛에 의해 생성되는 전류를 정량적으로 확인하는 것 뿐만 아니라, 측정되는 광전환소재의 빛 여기 전자-정공 쌍이 효과적으로 분리되는 것인지 확인할 수 있는 직접적인 지표이다. 대조군 실험결과 빛의 유무와 관계없이 광전류 생성이 극히 미미한 것을 확인할 수 있었다. 이는 동일한 Fe_2O_3 기반 광전환소재들이 빛 여기 전자-정공 쌍의 재결합에 굉장히 불리한 조합인 것을 증명하는 결과이다. 이에 반해, Fe_2O_3/CP에서만 빛의 유무에 따라 다량의 광전류가 흐르는 것을 알 수 있었으며, 이로써 Fe_2O_3와 carbon paper (CP)의 조합만이 효과적으로 전자-정공 쌍을 분리할 수 있는 것으로 나타났다. 그리하여 Fe_2O_3/CP 표면에 남아있는 정공이 직접적으로 수중오염물질과 반응하는 것을 확인할 수 있었다.

3. 결론:복합형 광전환소재 Fe_2O_3/CP는 가시광 조사하에 수중오염물질을 추가적인 산화제 (예: H_2O_2) 없이도 완전 제거 및 무해화 할 수 있음을 확인하였다. 이는 산화철 기반 광촉매 시스템에서 굉장히 보기 드문 현상이며, 산화철의 단점인 1) 어려운 활성산소종 생성, 2) 빠른 빛 여기 전자-정공 쌍의 재결합, 3) 낮은 양자효율, 4) 필수적인 산화제 사용 등을 탄소나노소재와의 결합으로 극복해내었다. 이는 Fe_2O_3와 CP의 조합만이 가지는 탁월한 빛 여기 전자-정공 쌍의 분리능력과 탄소페이퍼 표면의 oxygen-containing functional groups가 효과적인 전자받개로 작용하여 Fe_2O_3에서 여기된 전자를 효과적으로 분리해 남아있는 정공이 유기오염물질과 반응하도록 유도할 수 있게 되었다. 또한, Fe_2O_3/CP는 시트형태로 제조되어 손쉽게 반응기에서 분리해낼 수 있어 기존 파우더 타입의 환경정화시스템과 독보적인 차별성을 가진다. 그리하여, Fe_2O_3/CP의 특성을 활용한다면 개발도상국이나 농촌지역과 같이 전기에너지와 화학약품들을 조달받기 어려운 특수지역에서도 수중유기오염물질의 완전제거에 용이하며 친환경적이고 경제적인 궁극적인 환경정화기술로 활용되어질 것으로 판단된다.

참고문헌:

1: Jebin Ahmed, Abhijeet Thakur, Arun Goyal, 2021, Chapter 1: Industrial wastewater and its toxic effects, Biological Treatment of Industiral Wastewater, 1-14, https://doi.org/10.1039/9781839165399-00001.

2: Brenna C. Hodges, Ezra L. Cates, Jae-Hong Kim, 2018, Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials, Nature Nanotechnology, 13, 642-650, https://doi.org/10.1038/s41565-018-0216-x.

3: Chuhyung Kim, Suyun Chae, Yiseul Park, Wonyong Choi, 2022, Synergistic coupling of Fe_2O_3 and carbon paper that enables photocatalytic mineralization of organic contaminants in the absence of chemical oxidants under visible light, ACS ES&T Engineering, 2, 232-241, https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00363.

4: Jungwon Kim, Wonyong Choi, 2010, Hydrogen producing water treatment through solar photocatalysis, Energy Environmental Science, 3, 1042-1045, http://doi.org/10.1039/c003858j.

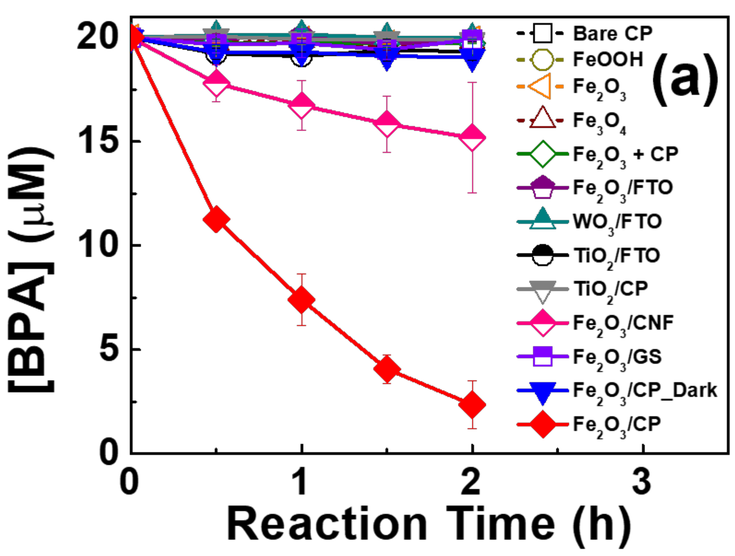


Fig. a. 다양한 광전환소재의 BPA 제거효율 비교 그래프

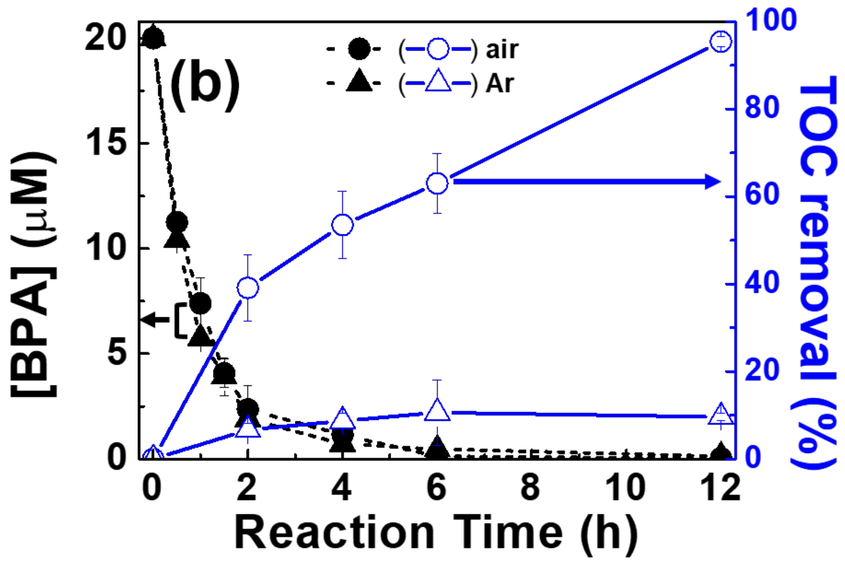


Fig. b. Fe_2O_3/CP의 BPA 분해 및 TOC 제거효율 그래프

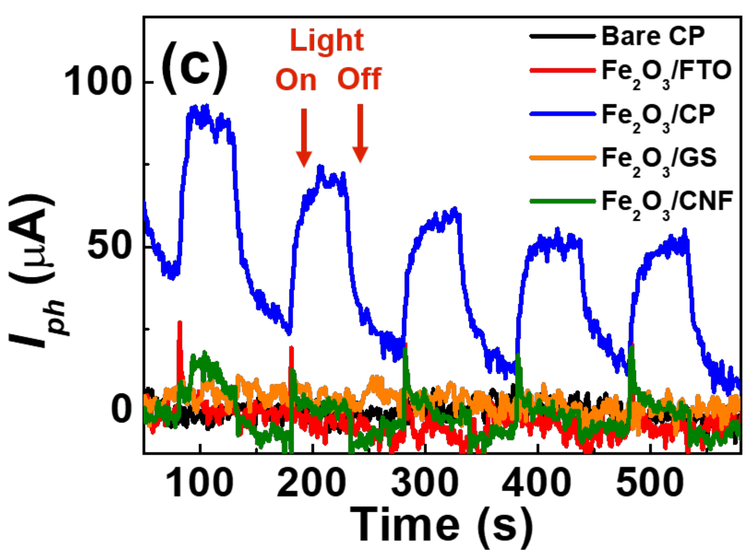


Fig. c. 다양한 광전환소재의 광전류 생성 그래프