자발적 산화반응 유도가능 복합형 환경정화소재 Fe_2O_3/CNF 개발

김주형, 최원용* (한국에너지공과대학교 환경기후기술연구소)

1. 서론: 가속화된 공업화와 복잡한 인류활동에 의해 수중에 잔존하고 있는 유기오염물질들이 많아지면서 음용수로 활용하기 점점 어려워지고 있는 상황이다[1]. 유기오염물질들을 제거하기 위한 방법들로 물리적인 분리막제거, 화학적인 제거와 같은 방법들이 거론되어지고 있다. 일반적으로는 화학적인 제거방식을 위해 고도산화기술을 주로 활용하게 된다. 그 중 가장 활발히 이용되는 기술은 Fenton 산화반응기술로, 산화철 (예: Fe_2O_3, Fe^{2+}, Fe^{3+})과 과산화수소의 반응으로 생성되는 •OH 을 활용한다[2]. 산화반응효율 증진을 위해 추가적인 에너지와 과량의 과산화수소를 주입하여 진행하곤 한다. 하지만, 수중에 잔존한 미량의 유기오염물질을 제거하기 위해 과량의 값비싼 에너지나 운반하기 어려운 과산화수소를 주입하는 것은 환경적이나 경제적으로 바람직한 접근법은 아니다. 위와 같은 Fenton 반응에 활용되는 Fe_2O_3는 지구에 가장 많이 존재하며, 무해한, 값싼 금속산화물이지만, 산화철을 환경정화기술 적용 시에 여러 단점이 존재한다. 이는 1) 활성산소종 생성 어려움, 2) 필수적인 산화제 사용, 3) 필수적인 에너지 (예: 빛, 전기) 사용 등으로 산화철 스케일-업 및 실용화에 가장 제한적인 단점으로 대두된다. 현재까지는 산화철 기반 환경정화기술의 단점들을 보완하기 위해 다른 유, 무기 기반 광전환소재와의 이종접합, 추가적인 에너지 및 과량의 산화제 투입 등의 방식을 선호한다. 하지만, 보다 경제적이고, 효율적이고, 친환경적인 환경정화기술을 개발하는 것이 궁극적인 목표로써 본 연구에서는 산화철과 탄소나노파이버를 결합한 복합형 환경정화소재 Fe_2O_3/CNF를 개발해 추가적인 에너지와 과량의 산화제 없이도 수중오염물질 분해가 가능한 궁극의 환경정화기술에 관해 연구하였다[3].

2. 본론

1) 4-CP 제거효율 비교: 우선, 그림 a에서 Fe_2O_3 /CNF를 다양한 환경정화소재들과 4-CP 제거효율을 비교하였다. 다른 환경정화소재의 경우 현저히 낮은 4-CP 제거효율을 보였다. 하지만, Fe_2O_3/CNF만이 추가적인 에너지와 과량의 산화제가 없는 조건에서도 매우 효과적인 4-CP 제거효율을 나타내는 것으로 확인되었다. 특이하게도, 동일한 전기증착법으로 제조된 Fe_2O_3 /FTO에서는 비슷한 산화력을 보이지 않는 것으로 확인되었다. 이를 통해 Fe_2O_3 와 CNF의 조합에서만 특유한 interfacial junction으로 인해 수중 유기오염물질 제거능력을 발현시키는 것을 확인할 수 있었다.

2) 4-CP 제거 반응 스캐빈저 효과 평가: 그림 b는 Fe_2O_3/CP의 4-CP 제거 메커니즘을 확인하기 위해 여러 활성산소종 ($O_2^{\bullet-}$, •OH) 스캐빈저를 추가하였다. 일반적으로 $O_2^{\bullet-}$과 •OH 의 스캐빈저로 잘 알려진 SOD와 TBA를 추가한 뒤 4-CP 반응을 진행한 결과, 4-CP 제거가 효과적으로 억제되는 것으로 나타났다. 위 결과를 통해 Fe_2O_3/CNF의 4-CP 제거 반응 메커니즘은 Fe_2O_3/CNF가 수중의 산소 (혹은 공기중의 산소)를 활성산소종 $O_2^{\bullet-}$과 •OH 으로 전환해 오염물질을 제거하는 데에 사용하는 것으로 알 수 있었다.

3) 활성산소종 생성을 위한 EPR 분석: 마지막으로, 그림 c에서는 Fe_2O_3/CNF에 의한 활성산소종 생성여부를 직접적으로 확인하기 위해 EPR 분석을 진행하였다. CNF에서는 활성산소종 시그널(* : $O_2^{\bullet-}$; ● : •OH)을 전혀 확인할 수 없지만, Fe_2O_3/CNF의 경우에는 확실한 활성산소종 픽들을 확인할 수 있었다. 특히, SOD를 첨가했을 때는 두 가지 픽들이 거의 측정되지 않는 것으로 확인되었다. 이는 SOD가 $O_2^{\bullet-}$ 활성산소종의 스캐빈저임 뿐만 아니라, •OH의 생성에 $O_2^{\bullet-}$ 존재가 매우 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 O_2가 1전자 환원반응으로 $O_2^{\bullet-}$가 생성되고, 1전자를 더 받아 H_2O_2가 생성된다. 더 나아가 생성된 H_2O_2가 1전자를 받아 최종적으로 •OH로 전환되게 된다[4]. 그리하여, Fe_2O_3/CNF가 수중 (혹은 공기중의 산소)를 환원시켜 활성산소종을 효과적으로 생성할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

3. 결론: 복합형 환경정화소재 Fe_2O_3/CNF가 수중의 중금속 및 무기오염물질을 추가적인 에너지나 과량의 환원제 없이도 정량적으로 환원적 제거를 할 수 있는 것으로 확인되었다. 이는 산화철 기반 탄소나노소재 시스템에서도 굉장히 보기 드문 현상으로, 아래와 같은 탄소나노소재의 단점인 1) 단순 흡착성 제거, 2) 필수적인 후속 분리공정, 3) 필수적인 추가적 에너지 및 과량의 환원제 사용 등을 산화철과의 결합으로 극복해내었다. 이는 Fe_2O_3와 CNF의 조합에 의한 표면전자분포도 차이에 의해 유도되며, CNF 표면에 위치한 oxygen-containing functional group (C-OH)이 효과적인 전자주개로 작용해 C-OH 작용기에서 전자를 Fe_2O_3에 존재한 Fe^{3+}에 저장하고, 중금속 및 무기오염물질들이 Fe_2O_3 표면에서 환원되는 것임을 확인할 수 있었다. 그리하여, 다른 단순 탄소나노소재에서는 보기 드물게 산화철과의 결합으로 환원성 제거 성능을 발현시킬 수 있으며, Fe_2O_3/CNF는 시트형태로 제조되어 손쉽게 반응기에서 분리해낼 수 있어 기존 파우더 타입의 환경정화시스템과 독보적인 차별성을 가진다. 종합적으로 Fe_2O_3/CNF는 추가적인 에너지와 환원제가 없는 조건에서도 자발적인 환원반응을 유도할 수 있어 Fe_2O_3/CNF를 대면적화해 수조 내부에 얇게 코팅하거나 장착해 개발도상국이나 농촌지역과 같이 에너지를 조달받기 어려운 지역에서도 지속적인 중금속 및 무기오염물질을 손쉽게 제거할 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: Yiseul Park[1], Chuhyung Kim[1], Minsun Kim, Soonhyun Kim, Wonyong Choi, 2019, Ambient-temperature catalytic degradation of aromatic compounds on iron oxide nanorods supported on carbon nanofiber sheet, Applied Catalysis B: Environmental, 259, 118066, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118066.
4: Hyejin Kim, Jonghun Lim, Seonggyu Lee, Hak-Hyeon Kim, Changha Lee, Jinwoo Lee, Wonyong Choi, 2019, Spontaneous generation of H_2O_2 and hydroxyl radical through O_2 reduction on copper phosphide under ambient aqueous condition, Environmental Science and Technology, 53, 2918-2925, https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06353.

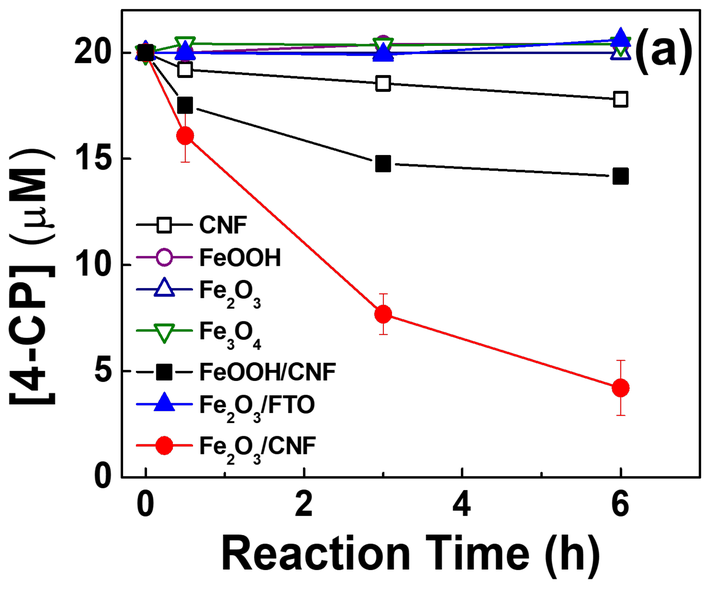


Fig. a. 다양한 환경소재의 4-CP 제거효율 비교 그래프

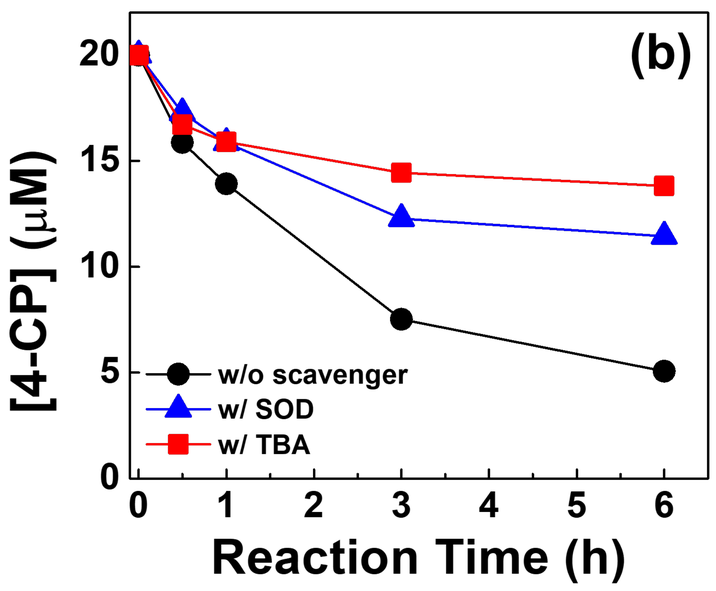


Fig. b. Fe_2O_3/CP의 4-CP 제거 반응 스캐빈저 효과

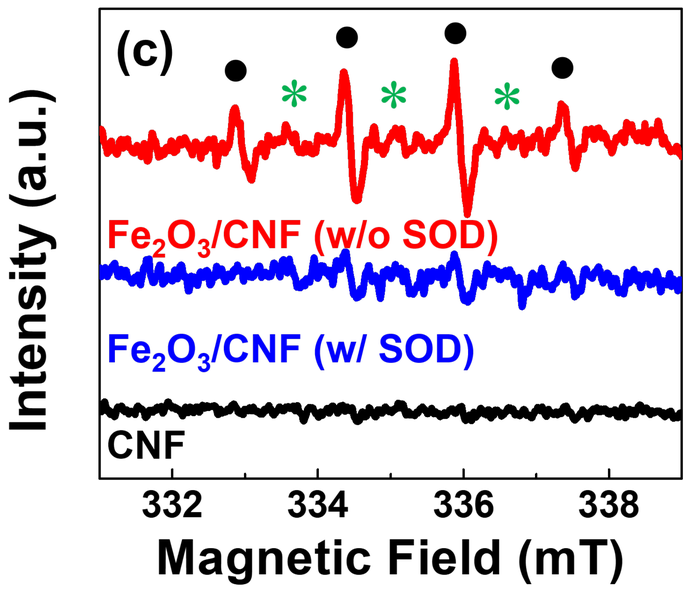


Fig. c. EPR 분석 그래프