

이산화티타늄 광촉매를 이용한 총유기탄소 분석방법

박범근¹ · 김성미¹ · 이영진¹ · 백종후¹ · 신정희^{1,+}

The method for total organic carbon analysis employing TiO₂ photocatalyst

Buem Keun Park¹, Sung Mi Kim¹, Young-Jin Lee¹, Jong-Hoo Paik¹, and Jeong Hee Shin^{1,+}

Abstract

Biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) methods are conventional analytical methods to analyze water quality. Both of these methods are technically indirect measurement methods, require complicated preconditions, and are time-consuming. On the other hand, the total organic carbon (TOC) method is a direct and fast measurement method which is more intuitive and accurate than the BOD and COD methods. However, general TOC analysis methods involve complicated processes and high power consumption owing to the process of phase transition from liquid to gas by a high-temperature heater. Furthermore, periodic consumables are also required for the removal of inorganic carbon (IC). Titanium dioxide (TiO₂) is one of the most suitable photocatalysts for simple processes. Its usage involves low power consumption because it only reacts with the organic carbon (OC) without the requirement of any other reagents and extra processes. We investigated a TiO₂ photocatalyst-based TOC analysis for simple and affordable products. TiO₂-coated fiber substrate maintained under carbon included water was exposed to ultraviolet (UV) radiation of wavelength 365 nm. This method is suitable for the real-time monitoring of water pollution because of its fast reaction time. Its linear property is also sufficient to match the real value.

Keywords : Total organic carbon, TiO₂, Photocatalyst, Gas sensors, Spray coating, Water quality analyze.

1. 서 론

기존의 수질 분석은 물속의 유기 화합물들을 개별적으로 다루기 어려워 생화학적 산소요구량 (Biochemical oxygen demand, BOD), 화학적 산소요구량 (Chemical oxygen demand, COD)를 통해 유기물 함량을 간접적으로 나타내고 있다 [1,2]. BOD는 기존 수질 분석 항목에서 가장 기본적인 방법으로 호기성 미생물이 일정 기간 물속에 있는 유기물을 분해할 때 사용하는 산소의 양을 계산하여 물속 유기물을 정량화한다. BOD의 경우 시료를 5일 동안 방치하여 측정하기에 많은 시간이 소요되며 이런 방식은 실시간 수질 오염 분석에 적합하지 않다 [3,4]. COD는 기존에 BOD와 같이 수질을 평가하는 주요 항목으로 사용되었다. COD의 경우 강산인 황산(Sulfuric acid, H₂SO₄)과 산화

제인 과망간산칼륨(Potassium permanganate, KMnO₄), 중크롬산칼륨(Potassium dichromate, K₂Cr₂O₇)을 사용하여 물을 산화시키고 소비되는 산화제의 양을 산소량으로 환산하는 분석 방법이다 [5]. 이런 방식은 물속에 포함된 유기물질이 미생물에 난분해성인 특성을 가지거나, 생물학적으로 완전히 분해가 가능하거나, 유기물의 성장이나 활동을 방해하는 물질을 포함하는 경우 실제 값보다 낮은 측정값을 얻게 된다. 이러한 문제들로 인해 직접적으로 물속의 유기화합물을 측정하는 총 유기탄소 (Total organic carbon, TOC) 분석을 통한 방법이 기존의 방법들보다 수질 오염 분석에 더 적합한 방식이다. 기존의 TOC 분석은 총탄소에서 무기물을 제거하여 측정하는 가감법 (Total carbon - Inorganic carbon, TC - IC)과 제거 불가능한 유기탄소를 측정하는 비정화성유기탄소 (Nonpurgeable organic carbon, NPOC) 측정법이 있다 [6]. 일반적으로 무기탄소를 제외하기 위해서는 인산(Phosphoric Acid)와 같은 산을 사용하여 제거한다. 또한 TOC 분석을 위해 사용하는 장비는 고온연소방식, 고온촉매연소방식으로 이산화탄소(Carbon Dioxide, CO₂)를 발생시키기 때문에 680°C 이상의 고온을 사용하기 때문에 많은 에너지가 필요하다 [7]. 이런 문제점으로 인해 상용화 되어 있는 TOC 분석기들의 경우 여러 부분의 파트로 나뉘며 이에 따라 장비의 사이즈가 커지고 가격이 올라가는 문제가 있다. 그리고 많은 에너지가

¹ 한국세라믹기술원 전자융합본부(Electronic Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology), Jinju 52851, Korea

⁺Corresponding author: jeongheess@kicet.re.kr

(Received: Sep. 3, 2021, Revised: Sep. 12, 2021, Accepted: Sep. 15, 2021)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

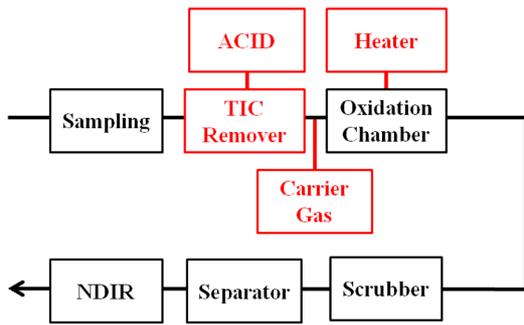


Fig. 1. Conventional TOC methods.

필요하기에 실시간 모니터링을 위한 온라인 장비로서의 문제가 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 섬유기관에 이산화티타늄 (Titanium dioxide, TiO₂)을 코팅하여 자외선(Ultraviolet ray, UV)을 조사하여 광촉매 반응(Photocatalyst)을 활용한 새로운 TOC 분석 방법을 개발한다 [8,9]. 새로운 TOC 분석 방법은 기존의 TOC 분석 방법들은과는 다르게 무기탄소 제거를 위한 산 사용과 고온의 사용이 불필요하게 된다. 이런 방식이 빠지게 되면 기존의 TOC 분석 장비에 비해 간단한 구조로 구성이 가능하여 부피가 작은 장비로 제작할 수 있다. 또한 기존에 며칠씩 걸리던 수질 분석을 빠른 시간에 측정이 가능하게 된다. 장비가 작아지고 소모 에너지가 작아지며 측정 시간이 짧게 되면 기존의 장비로는 불가능한 실시간 수질 분석이 가능한 장치로 개발이 가능하다.

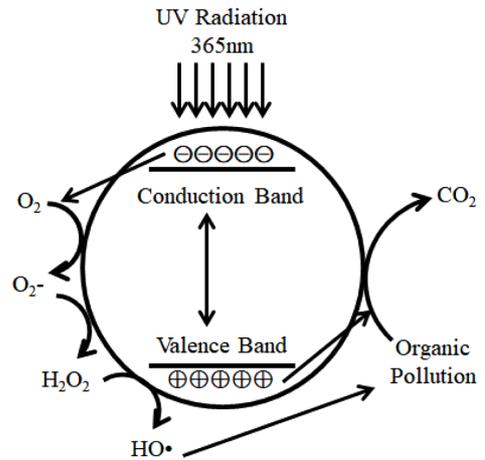
2. 연구 방법

2.1 수중 유기탄소 분석을 위한 CO₂ 발생용 TiO₂ 광촉매 반응

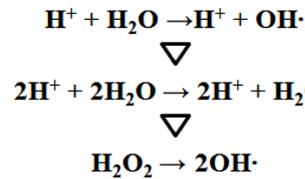
TOC를 분석하기 위해서는 물속의 유기탄소를 CO₂ 가스로 전환시켜야한다. CO₂ 가스발생을 위해 TiO₂의 광촉매 반응을 사용한다. TiO₂는 광촉매반응을 일으키는 가장 대표적인 물질로서 화학적으로 안정하고 취급이 용이하여 대기오염과 수질오염 같은 환경오염으로 인한 문제가 심각해지며 광촉매를 이용한 다양한 연구가 이루어졌다 [10]. 또한 다양한 광촉매반응 물질 중 환경오염물질의 분해에 필요한 것은 전도대(Conduction band, CB)의 높이가 수소의 생성 전위보다 큰 것이 효과적이며 TiO₂의 경우 CB의 높이가 수소의 생성 전위보다 높아 오염물질의 처리에 적합하다 [10]. TiO₂에 특정파장 이하 파장의 빛을 조사해 주면 TiO₂ 표면에서 전자(e⁻)와 정공(h⁺)이 생성되어 아래와 같이 반응을 한다 [11].

광촉매 반응으로 생성되는 OH·는 유기탄소화합물을 CO₂로 산화시키는 강력한 산화제이다.

또한 TiO₂는 뛰어난 살균력을 가지고 있어 독성 물질과 난분



Reaction by Hole



Reaction by Electron

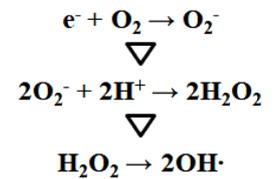


Fig. 2. TiO₂ photocatalyst reaction.

해성 유기화합물의 분해가 가능하다. 빛에 의해 자기 자신이 변하지 않아 내구성과 내마모성이 뛰어나기 때문에 반영구적으로 사용이 가능하다 [12].

2.1 TiO₂ 광촉매 기판 제작

섬유기관에 스프레이 코팅을 위해 코팅용액을 만들어 주어야 한다. 테트라에틸 규산염 광물(Tetraethyl orthosilicate, TEOS), 에탄올(Ethanol), 질산(Nitric acid, HNO₃), 폴리에틸렌 글리콜



Fig. 3. Manufacture of coating solution for spray coating.

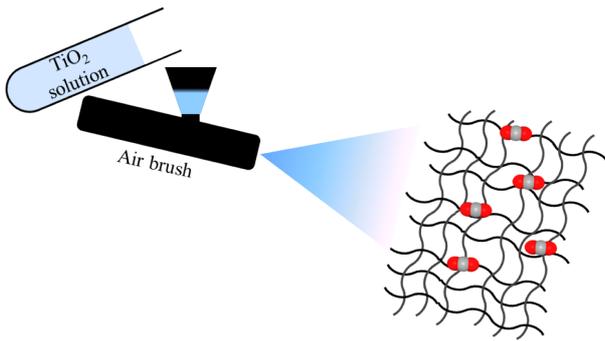


Fig. 4. TiO₂ coating solution used fiber substrate coating.

(Polyethyleneglycol, PEG)을 섞어 바인더 용액을 만들어준다 [13]. 만들어진 바인더 용액에 TiO₂(Degussa, p25)을 넣어 코팅 용액을 만들어준다. 바인더 용액은 10%, 50%, 100% 농도로 에탄올에 희석을 하여 실험 하였으며 바인더 농도별로 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%, 4 wt%, 5 wt%의 TiO₂ 분말을 넣어 코팅 용액을 제조하였다.

위에서 제작한 코팅 용액을 섬유기관에 스프레이 코팅을 하였다. 섬유 기관은 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 소재로 이루어진 섬유 기관을 사용하였다.

2.3 광촉매 반응 효율 비교 방법

제작한 TiO₂ 코팅 기관은 6 W, 365 nm의 UV light(VL-4.L, VILBER)를 4.5 cm의 거리에서 조사하여 광촉매 반응 효율을 비교하였다. 반응 효율 비교에는 pH 지시약중 하나인 메틸레드(Methyl red, MR)가 사용 되었다 [14]. MR는 용액을 0.1 mM로 희석 시켜 사용하였으며 실제 MR의 색상이 변화하는 것을 보았으며 특정 파장(500 nm)에서의 흡광도 비교를 통해 광촉매 반응 효율을 비교하였다. 흡광도 비교는 UV/VIS/NIR Spectrophotometer (V-570, JAS.CO)를 통해 분석하였다.

섬유기관의 코팅여부는 광학현미경(Optical microscope, BX51,

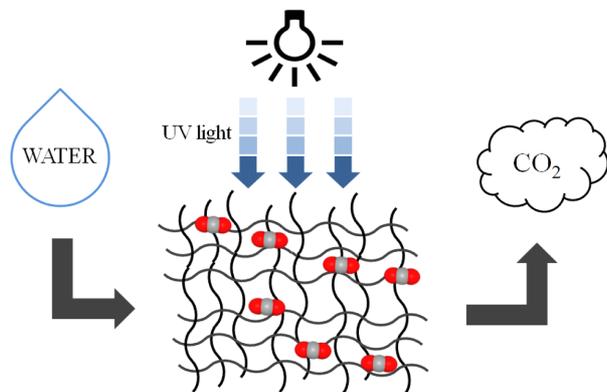
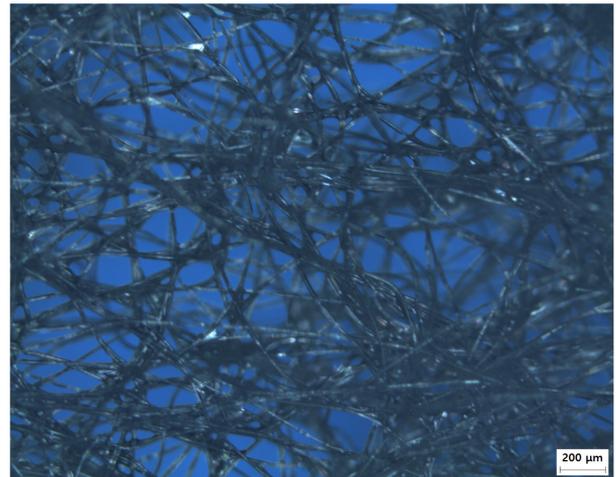
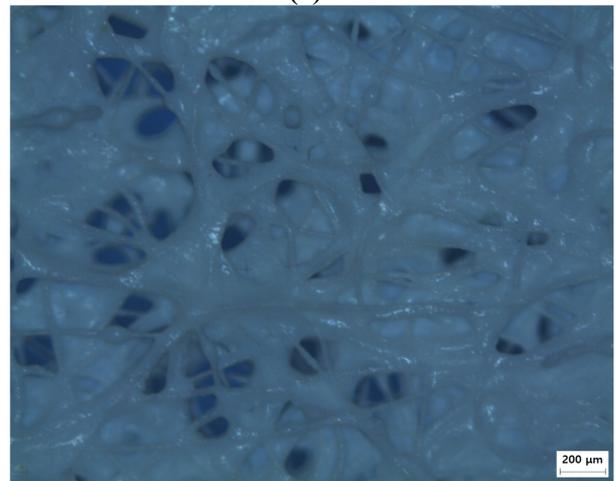


Fig. 5. Photocatalytic method TOC measurement.



(a)



(b)

Fig. 6. Optical microscope image of substrate (a) before coating, (b) after coating.

OLYMPUS)을 통해 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 광촉매 기관의 광촉매 반응

10%, 50%, 100% 바인더농도에 1-5 wt%까지 1 wt% 비율로 TiO₂를 넣어 제작한 코팅용액으로 광촉매 반응 효율을 비교하였다. 아래 Fig. 7은 섬유기관에 TiO₂를 코팅한 뒤 MR 용액에 기관을 넣고 UV light를 조사하여 광촉매 반응을 시킨 사진이다.

3.2 TiO₂ 농도에 따른 광촉매 효율

시간에 따른 코팅용액 내의 TiO₂ 농도별 차이에 따른 광촉매 효율을 비교해 보았다. 희석하지 않은 TP 바인더를 사용 하였

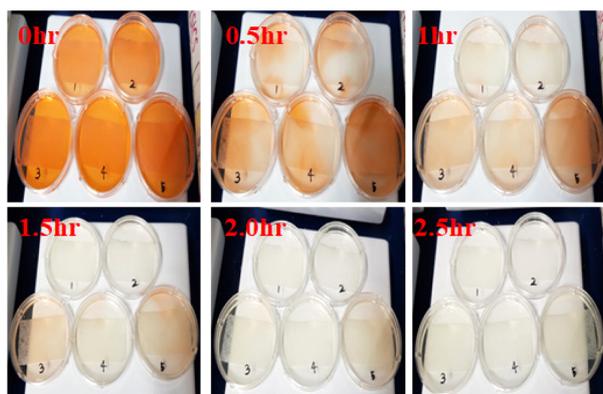


Fig. 7. Real time decomposition of methyl red during photocatalytic reaction with time.

으며 TiO₂ 농도를 1-5 wt%를 넣어서 제작하였다. 5 wt% 이상의 경우 바인더에 TiO₂ 분말이 전체 교반되지 않았다. 광촉매 효율을 비교하였을 때 1-2 wt% 때의 경우 보다 3 wt% 이상이 들어갔을 때부터는 더 좋은 효율을 보였다. 반응 시간 또한 기존의 수질분석 방식들에 비해 1hr 이내에 대부분의 MR가 분해되는 것을 확인했으며 기존 방식에 비해 100배 이상 빠른 시간에 분석이 가능하다. 0.5 hr까지 광촉매 효율을 보았을 때 3 wt%의 TiO₂가 들어갔을 때가 가장 좋은 효율을 보였으며 3 wt%이상의 TiO₂를 사용하였을 때 크게 효율이 상승하지 않아 3 wt%가 최적의 조건이라 판단하고 이후의 실험은 3 wt%로 진행하였다.

3.3 바인더 농도 변화에 따른 광촉매 효율

코팅용액 내의 TiO₂를 3 wt%를 고정하여 바인더 농도 100%와 50%, 10%로 희석하여 코팅하였다. 바인더를 희석해서 사용시 희석하지 않은 것 보다 1 hr 이전의 짧은 시간에서 광촉매의

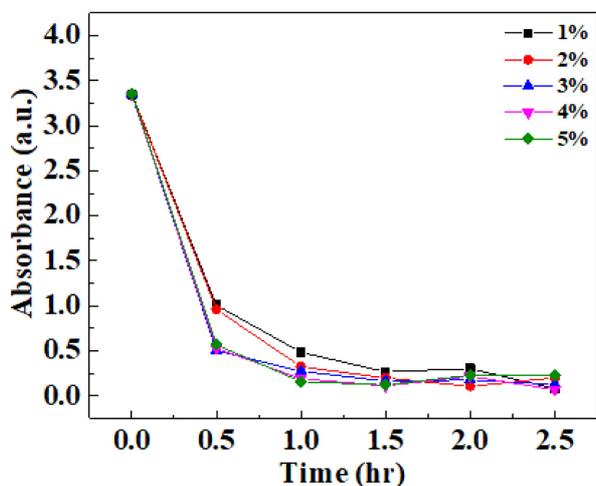


Fig. 8. Comparison of photocatalyst efficiency by TiO₂ concentration over time.

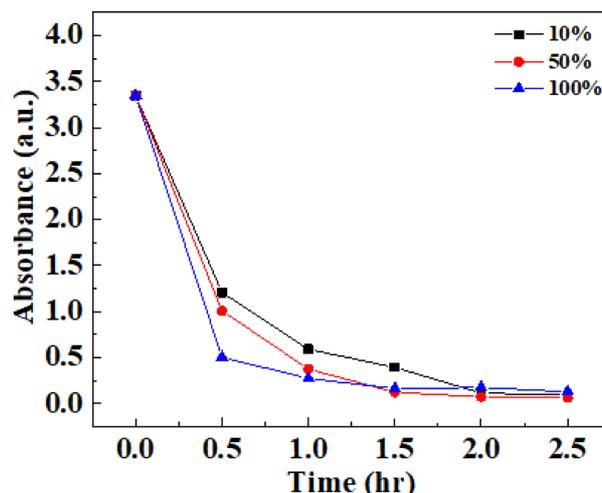


Fig. 9. Comparison of photocatalyst efficiency according to binder concentration.

반응 효율이 낮아지는 것이 확인되었다. 10%, 50%로 희석을 하였을 때 희석 전에 비해 짧은 시간에서의 반응 효율은 낮았으나 1.5 hr 이상의 긴 시간으로 갈수록 희석한 바인더를 사용하였을 때 광촉매 반응 효율이 좋아지는 것을 확인했다. 이 결과는 동일한 wt%의 TiO₂를 코팅할 시 바인더의 농도가 높아질수록 코팅되는 TiO₂의 양이 많아 지는 것으로 판단할 수 있다.

3.4 TiO₂기판을 사용한 CO₂ 발생

국내 하수처리시설 유입수의 경우 50 ppm 전후의 TOC를 보인다 [15]. 프탈산수소칼륨(potassium hydrogen phthalate)을 사용하여 1,000 ppm Total Carbon(TC) 표준물질을 제작하고 증류수에 희석하여 50 ppm의 TC 표준물질을 제작하였다 [15]. 10 ml의 희석한 표준물질을 사용하였다. 광촉매 반응을 통해 CO₂를 발생 시켰으며 CO₂ 측정은 SCD-30(Sensirion) 센서로 측정하였다. 광촉매 반응에 의해 CO₂가 꾸준히 발생하는 것을 확인하였으며 이는 TiO₂가 코팅된 기판이 물속에 있는 유기탄소물질을 계속 분해하여 CO₂가 발생하는 것이라 판단하였으며 이는 실제 오염수에 대한 TOC 분석에서의 사용이 가능함을 나타냈다. Fig. 10은 TC 표준물질을 농도별로 광촉매 반응을 시켜 발생하는 CO₂농도를 측정하는 것이다. 25 ppm 이상의 경우 광촉매 반응으로 발생하는 CO₂의 농도 측정으로 선형적인 상승을 보이는 것으로 측정되었다. 하지만 50 ppm이하의 농도에서는 그 이상농도의 물에서와는 달리 CO₂ 농도의 상승이 원활하지 않아 실 적용에는 무리가 있을 것으로 판단된다. 저농도에서는 물속에 포함된 유기탄소를 분해하여 발생하는 CO₂와 유기물(Polypropylene)이 포함된 기판에서 발생하는 CO₂가 측정값에 영향을 미쳐 신뢰성이 떨어지는 것으로 판단하였다. 추후 유기물이 포함되지 않은 기판으로 추가 실험을 하여 기판에서 발생

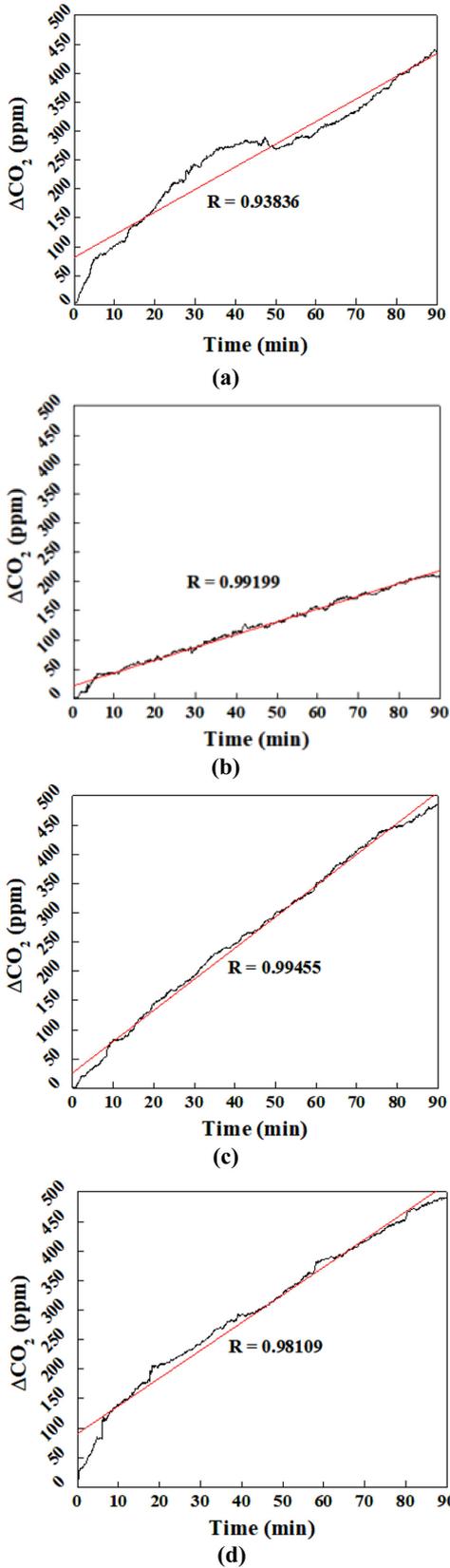


Fig. 10. Result of CO₂ generation during photocatalytic reaction by TC reference material concentration (a) 25 ppm, (b) 50 ppm, (c) 75 ppm, and (d) 100 ppm.

하는 CO₂ 농도가 TOC 측정에 미치는 영향을 판단해 보아야 할 것으로 판단하였다. 그리고 50 ppm 이상의 표준물질을 사용하여 측정된 CO₂ 농도는 10 분의 발생으로 주입한 표준물질의 ppm 과 같은 농도의 CO₂ 농도가 발생하는 것으로 확인하였다. 또한 센서의 경우 선형성이 중요한데 TiO₂ 광촉매 방식을 사용할 경우 CO₂ 농도의 증가량이 표준물질의 농도가 상승함에 따라 높은 기울기를 가지며 선형적으로 상승함으로 상승기울기를 계산하여 주입된 시료의 TOC 농도를 측정할 수 있다. 기존의 방식에 비해 빠른 측정이 가능한 것으로 실시간 모니터링 장비 제작에 적합할 것이라 판단된다.

4. 결 론

본 논문에서는 섬유기판에 TiO₂를 코팅하여 광촉매 반응을 이용하는 TOC 분석 방법을 제안하였다. MR의 분해를 통한 흡광도 감소량 변화에 따른 광촉매 반응 효율을 확인하였다. 광촉매 반응 효율은 3 wt%의 TiO₂ 분말이 들어간 희석하지 않은 TP 바인더를 사용하였을 때 1hr 이내의 짧은 시간에서의 반응 효율이 가장 좋았으며 반응시간을 1 hr 이상으로 할 때는 바인더를 희석해서 코팅할 시 더 좋은 효율을 나타냈다. 실제로 하수처리장의 유입수와 유사한 농도의 TC 표준물질을 제작하여 광촉매 방식 TOC 분석기판을 사용하여 TOC 분석을 해 보았을 때 10 분의 시간이 지나면 제작한 농도와 동일한 양의 CO₂가 발생하는 것을 확인하였으며 발생하는 CO₂ 농도는 시료 물질의 TOC 농도가 증가함에 따라 더 가파른 기울기로 상승하는 모습을 보였다. CO₂ 농도의 상승이 선형적으로 상승함으로 센서로 적용하기에 적합하다 판단된다. 이로 인해 제안한 분석 방법에서는 기존에 사용되던 산성 사용 부분이 제거 되었으며 기존에 사용하는 방식보다 짧은 시간에서 분석이 가능하다는 장점이 있다. 산성 사용의 제거와 짧은 시간, 낮은 에너지 소모로 새로운 장비의 제작에 효율적인 방법이 될 것이라 추측된다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 환경부 환경기술개발사업 ‘상하수도 혁신 기술개발사업(No. RE202001418)’의 지원을 받아 수행되었다.

REFERENCES

[1] J. A. Aziz and T. H. Y. Tebbutt, “Significance of COD, BOD and TOC correlations in kinetic models of biological oxidation”, *Wat. Res.*, Vol. 14, No. 4, pp. 319-324, 1980.
 [2] A. H. Lee and H. Nikraz, “BOD:COD Ratio as an Indicator for Pollutants Leaching from Landfill”, *Journal of Clean*

- Energy Technologies*, Vol. 2, No. 3, pp. 263-266, 2014.
- [3] J. K. Kim, J. C. Jung, and T. J. Kim, "A Study on Measurement of Biochemical Oxygen Demand of Livestock Wastewater", *Journal of Applied Micromagnetic Energy*, Vol. 3, No. 1, pp. 7-11, 2005.
- [4] S. Jouanneau, L. Recoules, M. J. Durand, A. Boukabache, V. Picot, Y. Primault, A. Lakel, M. Sengelin, B. Barillon, and G. Thouand, "Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review", *Wat. Res.*, Vol. 49, pp. 62-82, 2014.
- [5] D. Mamais, D. Jenkins, and P. Prrr, "A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater", *Wat. Res.*, Vol. 27, No. 1, pp. 195-197, 1993.
- [6] G. Visco, L. Campanella, and V. Nobili, "Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements", *Microchemical Journal*, Vol. 79, No. 1-2, pp. 185-191, 2005.
- [7] T. J. Kehoe, "Determining TOC in waters", *Environmental Science & Technology*, Vol. 11, No. 2, pp. 137-139, 1977.
- [8] S. Ortelli, A. L. Costa, and M. Dondi, "TiO₂ Nanosols Applied Directly on Textiles Using Different Purification Treatments", *Materials*, Vol. 8, No. 11, pp. 7988-7996, 2015.
- [9] M. M. Rashid, B. Simoncic, and B. Tomsic, "Recent advances in TiO₂-functionalized textile surfaces", *Surfaces and Interfaces*, Vol. 22, pp. 1-71, 2021.
- [10] R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert, "Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, No. 10, pp. 3581-3599, 2013.
- [11] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann, "Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials", *Chemical reviews*, Vol. 114, No. 19, pp. 9919-9986, 2014.
- [12] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications", *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 13, No. 3, pp. 169-189, 2012.
- [13] J. Y. Kim, J. S. Lee, J. H. Hwang, T. Y. Lim, M. J. Lee, S. K. Hyun, and J. H. Kim, "Fabrication of Hydrophobic Anti-Reflection Coating Film by Using Sol-gel Method", *Korean Journal of Materials Research*, Vol. 24, No. 12, pp. 689-693, 2014.
- [14] S. D. Kim, D. G. Jung, S. Y. Kwon, Y. C. Choi, J. Y. Lee, S. M. Koo, and S. H. Kong, "Total Organic Carbon Analysis Chip Based on Photocatalytic Reaction", *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 29, No. 2, pp. 128-132, 2020.
- [15] Y. B. Cho, Y. K. Oh, D. C. Shin, and C. H. Park, "Distribution of Total Organic Carbon and Correlations between Organic Matters of Sewage Treatment Plants", *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, Vol. 17, No. 4, pp. 207-214, 2014.