

## 아산화동계 보임빛활성빛촉매박막의 살균과정에 대한 운동학적고찰

허지성, 김강호

최근에 빛촉매를 리용하는 살균처리에 대한 연구[2, 3]가 광범히 진행되고있다. 빛촉매는 빛을 받으면 전자-구멍쌍을 생성하며 산소와 물이 있는 조건에서 활성이 센 라디칼을 만들어 미생물을 살균할수 있다.

아산화동은 금지띠너비가 2.1eV정도로써 보임빛대역에서 빛을 흡수하며 빛촉매로서 전망이 좋은 재료이다.  $\text{TiO}_2$ 이나  $\text{ZnO}$ 와 같은 빛촉매들에 비하여 보임빛흡수능력이 높고 금속류화물과 같이 금지띠너비가 작은 다른 빛촉매들에 비하여 독성이 낮으며 가격이 낮고 환경에 좋은것으로 하여 리용가치가 크다. 또한  $\text{O}_2$ 분자를 흡착하여 전자를 쉽게 제거하므로 빛생성된 전자-구멍쌍의 재결합을 억제하여 빛촉매효률을 높일수 있다.[1]

이러한 빛촉매를 그래펜과 복합하면 나노립자들과의 충분한 계면접촉을 실현할수 있으며 빛생성된 전자가 쉽게 그래펜으로 넘어가므로 빛촉매효률을 높일수 있다.[1]

우리는 아산화동과 산화그래펜을 복합하여 보임빛활성이 높은 빛촉매를 제조하고 대장균과 황색포도알균에 대한 빛촉매적살균특성을 평가하였으며 빛촉매적살균과정에 대한 운동학적모형을 제기하고 운동학적파라미터들을 결정하였다.

### 1. 빛촉매제조와 살균특성평가

빛촉매는 전구체들을 하나의 반응기에 차례로 넣으면서 제자리합성하였다.

산화그래펜(GO)을 증류수에 넣고 초음파분산시킨 다음 류산동수용액을 넣고 다시 초음파분산시켜 GO결면에 충분히 흡착시킨다. 다음  $60^\circ\text{C}$ 에서 교반하면서 폴리에틸렌글리콜을 넣고 일정한 시간이 지나서 가성소다수용액을 넣는다. 포도당수용액과 질산은의 암모니아수용액을 일정한 시간간격으로 넣고 5h동안 반응시킨다. 침전물을 원심분리하여 증류수로 충분히 씻고  $80^\circ\text{C}$ 에서 건조시킨다. 비교를 위하여  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{GO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}-\text{GO}$ 복합빛촉매도 이와 같은 방법으로 제조하였다.  $\text{TiO}_2$ 의 전구체로는 테트라부톡시티탄을 리용하였다.

시료를 폴리비닐알콜용액에 넣고 초음파분산시킨다. 다음 일정한 크기의 가제천을 분산용액에 잠그고 초음파처리한 다음 방치하여 충분히 흡착시키고 건조하면 빛촉매박막이 얻어진다.

살균특성은 다음과 같이 검토하였다.  $10^3\text{CFU/mL}$ 인 균체용액이 들어있는 배양접시에 빛촉매박막시료를 넣고 LED광원으로 일정한 시간동안 빛조임하였다. 빛조임전후에 균체용액을 분취하여 12h 배양한 다음 균무지수를 세는 방법으로 살균률을 검토하였다. 살균률은 (초기균무지수-빛조임후 균무지수)/초기균무지수로, 미생물의 생존률은 빛조임후 균무지수/초기균무지수로 계산한다.

모형균체로는 그람음성균인 대장균(*Escherichia coli*)과 그람양성균인 황색포도알균(*Staphylococcus aureus*)을 리용하였다.

## 2. 빛촉매적살균과정의 운동학적모형

운동학적모형을 얻기 위하여 다음과 같은 가정을 하였다.

우선 빛촉매결면이 에네르기적으로 고르로우며 미생물은 여러개의 흡착자리에 흡착된다. 빛촉매와 작용한 미생물이 죽으면 쉽게 탈착된다. 이러한 가정은 랭뮤어-힌셀우드물림새와 류사한데 다만 미생물이 여러개의 활성점에 흡착될수 있다는것이 다르다.

살아있는 미생물을  $A$ , 죽은 미생물을  $D$ , 결면흡착자리를  $S$ , 하나의 미생물이 흡착되는 자리의 수를  $m$ 이라고 하면 빛촉매적살균과정은  $A + mS \rightleftharpoons AS_m \rightarrow D$  와 같다. 이 과정의 첫 단계에서 덮임률은

$$\theta = \frac{(K'[A])^{1/m}}{1 + (K'[A])^{1/m}} = \frac{Kx^n}{1 + Kx^n} \quad (1)$$

으로 된다. 살균과정에서 기본단계는 흡착된 미생물과 빛생성된 라디칼들이 호상작용하는 두번째 단계이며 따라서 빛촉매적살균과정의 속도는

$$v = \frac{dx}{dt} = -k\theta = -k \frac{Kx^n}{1 + Kx^n} \quad (2)$$

으로 나타낼수 있다. 여기서  $x$ 는 미생물의 생존률,  $K'$ 는 흡착평형상수,  $K$ 는 결보기흡착상수(무분량)이며  $k$ 는 빛촉매적살균과정의 속도상수,  $n$ 은 억제계수로서  $1/m$ 과 같다.

빛촉매반응은 일반적으로 랭뮤어-힌셀우드물림새로 진행된다. 그러므로 이 모형은 비교적 단순하지만 빛촉매적살균과정을 비교적 잘 반영한다.

식 (2)는 해석적으로 적분하기가 어렵다. 이로부터 4차롱계-쿠타법에 의한 미분방정식의 수값풀이와 최량화방법을 결합하여 실험자료를 만족시키는 파라메터들을 결정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

시간에 따르는 빛촉매들의 대장균살균특성은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 모든 시료들에서 시간에 따라 대장균살균률이 높아진다. 또한 보임빛흡수특성이 좋은 시료들에서 살균률이 높다. 빛촉매들의 살균특성을 비교해보면  $\text{TiO}_2$ 이 복합되지 않은 시료들에서 살균률이 더 높다.  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$ 시료의 살균률은 다른 시료들에 비하여 현저히 높으며 2h후에는 살균률이 99%로서 대장균을 거의다 제거할수 있다.

시간에 따르는 빛촉매들의 포도알균살균특성은 그림 2와 같다.

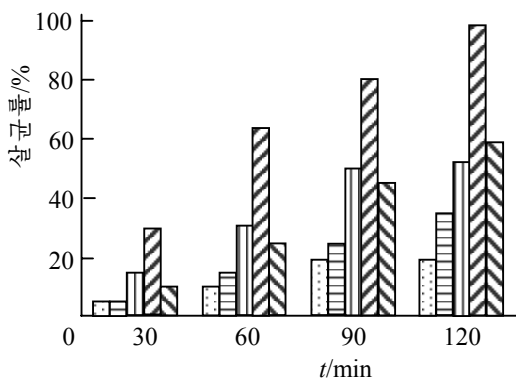


그림 1. 시간에 따르는 빛촉매들의 대장균살균특성

□ —  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ , ▤ —  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{GO}$ ,  
▨ —  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ▩ —  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$ , ▧ —  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}-\text{GO}$

그림 2에서 보는바와 같이 포도알균에 대해서도 대장균에서와 같은 경향성이 있다. 따라서 대장균과 포도알균에 대한 빛촉매적살균물림새는 유사하다고 말할수 있다. 포도알균에 대한 살균률을 보면  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$  빛촉매는 2h 후에 95%로서 제일 좋다.

빛촉매에 GO를 첨가하면 살균활성이 훨씬 높아진다. 이것은 빛촉매와 GO의 복합에 의하여 생성된 전자-구멍쌍들의 재결합이 억제되면서 살균에 효과적인 활성종들이 충분히 생겨나기때문이라고 말할수 있다.

한편  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}-\text{GO}$  시료의 살균률이  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$  시료보다 떨어지는것은 Ag가  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 복합되면서 미생물과 직접적인 호상작용을 하지 못하기때문이라고 볼수 있다.

보임빛조건에서 빛촉매적살균효과를 보면  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$  시료가 다른 시료들과 큰 차이가 있으며 따라서 살균물림새도 다른 시료와 차이날수 있다.

다음으로 빛촉매적살균과정의 운동학적모형과 실험자료를 비교하면 그림 3과 같다.

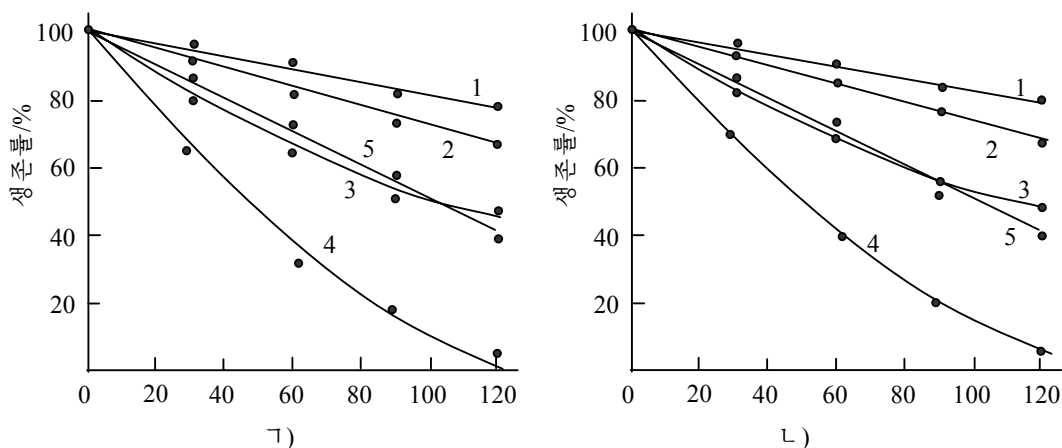


그림 3. 운동학적모형과 실험자료와의 일치성평가결과

ㄱ) 대장균, ㄴ) 포도알균

1- $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ , 2- $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{GO}$ , 3- $\text{Cu}_2\text{O}$ , 4- $\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$ , 5- $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}-\text{GO}$

그림 3에서 보는바와 같이 우리가 제기한 운동학적모형은 실험자료와 비교적 잘 일치한다. 이것은 새로 제기한 모형이 빛촉매적살균과정을 설명하는데 쓸모있는 모형이라는 것을 보여준다. 따라서 미생물이 그람양성이든 그람음성이든 관계없이 빛촉매적살균과정은 우리가 제기한 모형으로 평가할수 있다.

결정한 빛촉매적살균과정의 운동학적파라미터들은 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 모든 시료들에서 실험값과 계산값사이의 상관결수는 0.96이상으로서 일치성이 좋다. 특히  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$  시료에서는 상관결수가 0.99이상으로서 일치성이 매우 좋다.

표. 빛촉매적살균과정의 운동학적파라미터

시료	미생물	$k/\text{min}^{-1}$	$K$	$n$	$r^2$
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$	대장균	0.234	$2.18 \times 10^{-8}$	4.29	0.961
	포도알균	0.234	$2.18 \times 10^{-8}$	4.29	0.961
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{GO}$	대장균	0.278	7.58	8.26	0.987
	포도알균	0.278	7.58	8.26	0.987
$\text{Cu}_2\text{O}$	대장균	0.606	$6.83 \times 10^{-9}$	4.82	0.988
	포도알균	0.595	$6.59 \times 10^{-9}$	4.80	0.979
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$	대장균	14.0	$1.71 \times 10^{-2}$	0.362	0.994
	포도알균	1.50	$6.81 \times 10^{-2}$	0.789	0.999
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ag}-\text{GO}$	대장균	0.483	7.58	8.26	0.988
	포도알균	0.511	4.45	14.4	0.984

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$ 시료에 의한 살균과정의 억제계수는 1보다 작으며 다른 시료들에서는 1보다 크다. 억제계수가 1보다 작다는것은 미생물이 여러개의 흡착자리에 동시에 작용하여 빛생성된 라디칼들과 더 많이 접촉한다는것을 의미한다. 반면에 억제계수가 1보다 크다는것은 하나의 흡착자리에 여러개의 미생물이 작용하므로 살균가능성이 낮아진다는것을 의미한다. 이러한 물림새의 차이로 하여  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$ 시료는 다른 시료들보다 빛촉매적살균활성이 더 높다고 평가할수 있다.

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$ 시료에서 살균과정의 속도상수는 다른 시료들에서보다 크다. 이것은 흡착된 미생물의 살균속도가 다른 시료들에서보다 더 크다는것을 의미하며 억제계수를 통한 해석이 옳다는것을 증명해준다.

매 시료들에서 대장균과 포도알균에 대하여 억제계수를 비교하면 일치한 경향성을 보여준다.  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$ 시료는 미생물의 종류에 관계없이 하나의 미생물이 여러개의 흡착자리에 흡착되며 다른 시료들은 하나의 흡착자리에 여러개의 미생물이 흡착된다.

이러한 고찰에 기초하여 다음과 같은 결론을 내릴수 있다.

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$ 빛촉매박막은 2h동안에 미생물을 거의다 살균할수 있다.

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$ 빛촉매박막의 살균활성은 다른 시료들에 비하여 매우 높다.

## 맺는 말

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{GO}$ 빛촉매박막은 보임빛을 쏘여줄 때 2h동안에 미생물을 95%이상 살균할수 있다. 빛촉매와 산화그래펜을 복합하면 빛촉매적살균활성이 더 높아진다.

## 참고 문헌

- [1] Z. Y. Gao et al.; Solid State Sciences, 14, 276, 2012.
- [2] G. Vereb et al.; Applied Catalysis, B 129, 194, 2013.
- [3] R. H. Pires et al.; Applied Catalysis, A 511, 149, 2016.

## **Kinetic Investigation on Disinfection Process of Visible Light Active Photocatalyst Films based on Cuprous Oxide**

*Ho Ji Song, Kim Kang Ho*

Cu<sub>2</sub>O-GO photocatalyst film can disinfect microbes more than 95% for 2h in visible light irradiation. Composition of photocatalyst and graphen oxide leads photocatalytic disinfection activity to the considerable enhancement.

Key words: photocatalyst, visible light activity, disinfection