

양극산화에 의해 제조된 TiO₂를 이용한 광촉매 반응에서의 전극효과

안소정, 정지훈*
 경기대학교 화학공학과
 (jhjung@kyonggi.ac.kr*)

Electrode effects of anodized TiO₂ for photocatalysis

Sojeong Ahn, Jihoon Jung*
 Department of Chemical Engineering, Kyonggi University
 (jhjung@kyonggi.ac.kr*)

서론

광촉매 산화공정은 1970년대 Fujishima와 Honda가 물의 광분해 반응 연구를 발표한 이후 관심의 대상이 된 기술로서[1], OH radical의 강력한 산화력을 이용한 수중의 난분해성 유기물질 분해에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다[2, 3]. 이러한 광촉매 산화공정을 이용함에 있어서 TiO₂ powder가 주로 사용되었으나 촉매의 분리 및 재활용 등의 문제로 인하여 실제 공정에 적용하기 위해서 광촉매 고정화는 반드시 필요하다[4-6].

이를 해결하기 위한 광촉매의 고정화 기술로써 가장 대표적인 방법으로 sol-gel coating이 적용되고 있으나, 이러한 방법은 촉매의 고정화로 인한 비표면적 감소뿐만 아니라 촉매와 지지물질간의 결합력이 약하여 사용횟수가 증가함에 따라 촉매 활성이 떨어지는 단점이 있다. 또한 광촉매 산화 공정에서 전자-정공 재결합과 Cl⁻ 같은 이온과 OH radical의 결합이 반응속도를 낮추는 원인이 되고 있다[7].

이러한 문제점을 극복하고자 앞선 연구에서, 양극산화 조건을 달리하여 titanium plate 표면에 TiO₂ film을 형성하여, SEM, XRD 그리고 메틸렌 블루의 분해를 통하여 광촉매 특성을 알아보았으며[8], UV/TiO₂공정에 titanium 전극을 이용하여 페놀 및 염색폐수의 분해 속도가 상승되는 것을 확인하였다[9].

이에 본 연구에서는 양극산화를 통해 TiO₂ film이 형성된 titanium plate 전극에 0.01A, 85 volt를 흘려주어 광촉매 반응 효율을 향상시키고자 하였다.

본론

본 연구에서는 2cm×12.5cm의 크기의 titanium plate(purity>99.8%, T:0.5mm)를 다양한 current density, voltage 그리고 electrolyte(황산용액)에서 양극산화를 실시하였다. Titanium plate는 ethanol과 acetone을 이용하여 탈지한 후, DC power supply(JIE KOREA HAN-30010A)를 이용하여 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달시킨 후, 정전압 방식으로 30분간 양극산화를 실시한 후, 증류수로 세척하여 30분 동안 110℃에서 건조시킨다. 양극산화가 진행되는 동안 변화하는 current와 voltage는 A/D converter(천마데이터시스템, sl 98s1)를 이용하여 컴퓨터로 monitoring하였다.

TiO₂의 광촉매 산화반응은, 1L 크기의 반응기에 9 Watt 저압수은 램프를 사용하였고, 주입된 시료는 모의 폐수로서 메틸렌 블루를 사용하였으며, 반응이 진행되는 동안 aeration과 stirring을 통하여 용존 산소량을 일정하게 유지시킴과 아울러 촉매와의 접촉을 원활히 하였다.

또한 반응 효율을 높이기 위해 공급된 전류는 독립된 power supply를 통해 TiO₂ film이 형성된 titanium plate에 공급하였다. 비교 실험을 위해 titanium plate와 같은 크기의 quartz plate에 TiO₂ sol(E&B KOREA, ST-150W(10%))을 3mm/sec로 dip-coating 하여 300℃에서 2시간 동안 열처리하여 하였다. 메틸렌 블루의 분해농도는 UV/Vis. spectroph

otometer(Ocean Optics, Model PC2000)를 사용하여 염료의 분해량에 따라 달라지는 흡광도를 668nm와 293nm에서 비교 측정한 후, 염료의 색 제거율과 염료 분해율로 각각 환산하였다.

메틸렌 블루의 분해를 통해 최적의 양극산화 조건을 알아보려고 전해질의 농도는 0.25 mole의 황산용액으로 일정하게 유지하고, 전류밀도가 $110\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때 전압의 변화에 따른 메틸렌 블루의 색 제거율과 분해율에 대해 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 180 volt에서 가장 좋은 색 제거율과 분해율을 나타내었는데, 이는 전압이 180 volt일 때 광촉매 활성을 나타내는 anatase 결정이 제일 크게 성장되었고, SEM을 통한 표면 분석 결과 pore의 크기가 가장 균일하고, $0.1\mu\text{m}$ 로 가장 작기 때문인 것으로 생각된다[8].

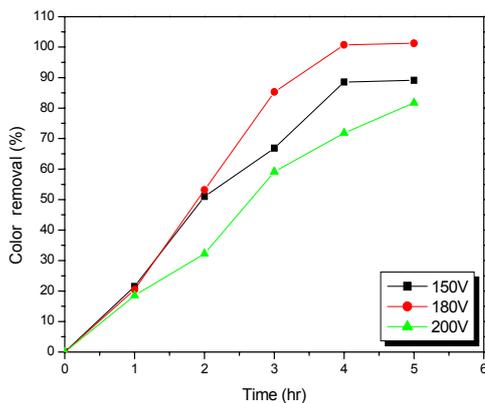


Fig. 1 Color removal of methylene blue by anodized TiO_2 at $0.25\text{M H}_2\text{SO}_4$, $110\text{mA}/\text{cm}^2$ and different voltages.

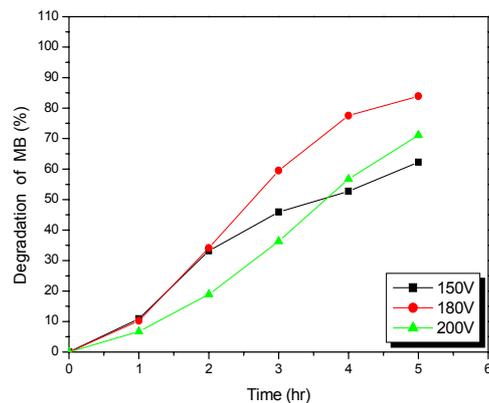


Fig. 2 Degradation of methylene blue by anodized TiO_2 at $0.25\text{M H}_2\text{SO}_4$, $110\text{mA}/\text{cm}^2$ and different voltages.

Fig. 3과 Fig. 4에는 전압과 전류밀도가 180 volt, $110\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 각각 일정하고 전해질의 농도 변화를 달리하여 TiO_2 film을 형성하였을 때, 메틸렌 블루의 분해에 미치는 영향을 나타내었다.

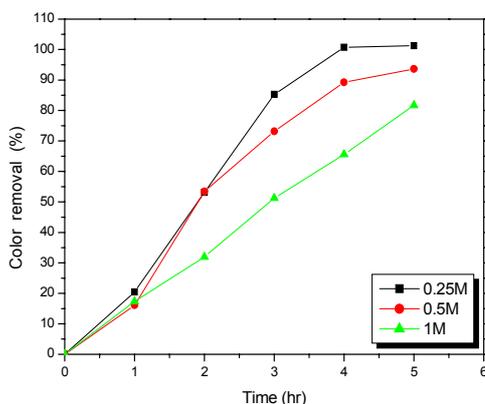


Fig. 3 Color removal of methylene blue by anodized TiO_2 at $110\text{mA}/\text{cm}^2$, 180V and different conc. of electrolyte

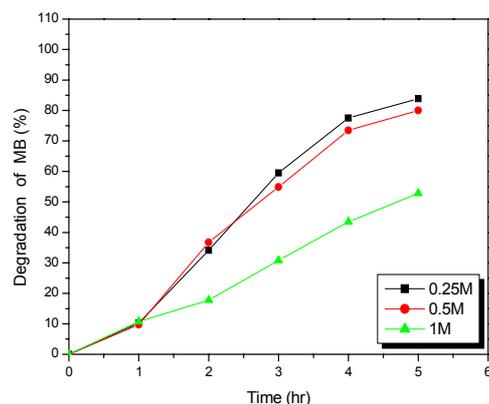


Fig. 4 Degradation of methylene blue by anodized TiO_2 at $110\text{mA}/\text{cm}^2$, 180V and different conc. of electrolyte

색 제거의 경우 반응시간 2시간 이후부터 전해질의 농도가 0.5mole일 때보다 0.25mole일 때 반응속도가 더 빨라졌으나, 분해속도는 거의 같은 것을 확인할 수 있었으며, 특히 1mole의 황산용액에서 반응속도가 현저히 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 0.25mole일 때와 0.5mole의 결정구조는 거의 흡사하였지만, 0.5mole일 때부터 rutile의 결정구조가 생성되기 시작하면서, 1mole의 전해질에서 형성된 TiO₂ film의 경우 rutile 결정구조가 현저히 증가하여 광촉매 활성이 떨어져 생긴 결과로 사료된다. 또한 전해질의 농도 증가함에 따라 pore의 크기가 균일하지 않고, 증가하여 비표면적 감소로 인하여 반응속도가 감소하였을 것으로 생각된다[8].

0.5M H₂SO₄, 150 volt에서 전류밀도만을 변화시켜 형성된 TiO₂ film의 메틸렌 블루의 광촉매 반응에 대한 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 나타내었듯이 전류밀도의 변화에 따른 색 제거 속도에 어떠한 차이도 나타나지 않았으며, 또한 메틸렌 블루의 분해에의 경우, 전류밀도가 55mA/cm²일 때가 150mA/cm²일 때보다 분해 속도가 조금 더 빠른 것을 Fig. 6을 통해 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 전류밀도만을 달리하여 형성된 TiO₂ film들의 결정구조뿐만 아니라 표면의 pore 크기도 유사하였기 때문에 반응 속도에 큰 차이가 나지 않는 것으로 사료된다[8].

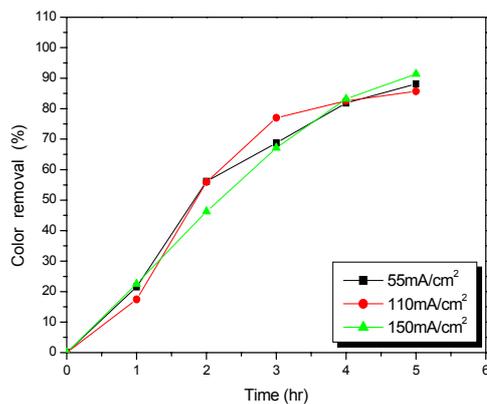


Fig. 5 Color removal of methylene blue by anodized TiO₂ at 0.5M H₂SO₄, 150V and different current densities.

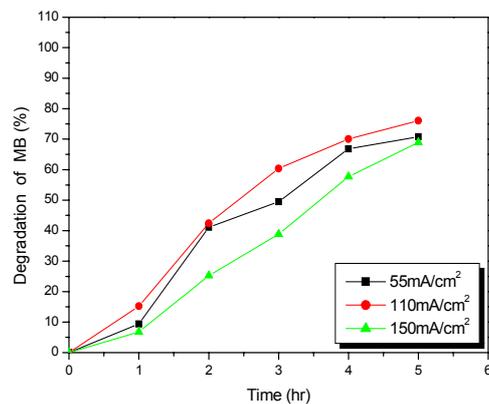


Fig. 6 Degradation of methylene blue by anodized TiO₂ at 0.5M H₂SO₄, 150V and different current densities.

앞의 실험을 통하여 최적의 양극산화 조건에서, TiO₂ film이 형성된 2개의 titanium plate에 0.01A의 미세 전류와 85 volt의 전압을 유지하여 전극으로 사용함으로써 광촉매 반응 효율을 상승시키고자 하였으며, 그 결과를 Fig. 7과 Fig. 8을 통해 나타내었다. TiO₂ film이 형성된 titanium을 전극으로 사용한 경우, 반응 1시간일 때 80%의 색 제거율을 나타내는 반면 전류를 흘려주지 않은 경우는 20%의 제거율을 나타내었으며, 메틸렌 블루 분해율의 경우는 55%와 20%를 각각 나타냄으로써 전극을 사용한 경우 초기 반응속도가 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과가 단순한 전기 분해 반응인지를 확인하기 위하여 TiO₂ film이 형성된 titanium plate에 전류를 흘려준 결과, 5%의 색 제거율과 7%의 분해율을 나타냄으로써 메틸렌 블루가 전혀 분해되지 않는 것을 확인할 수 있었다. UV만을 단독으로 사용한 경우는 6%의 색 제거율과 1%의 분해율을 나타냄으로써 분해 효율이 없는 것으로 나타났다. 또한 광촉매 고정화에 가장 보편적으로 사용되고 있는 sol-gel coating된 광촉매의 실험 결과, 초기 반응 1시간에, 63%의 색 제거율과 37%의 분해율을 나타냄으로써 양극산화를 통해 형성된 TiO₂ film보다 빠른 반응속도를 나타내었으나 전기를 흘려준 경우보다는 낮은 반응 속도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 이러한 결과

는 광촉매가 고정화된 titanium plate를 통해 전류를 흘려줌으로써, 전자의 공급과 회수로 인하여 TiO_2 표면의 전자-정공 불균형을 가져와 재결합률을 낮추게 되며, 이로 인해 OH radical의 생성이 가속되기 때문으로 생각된다.

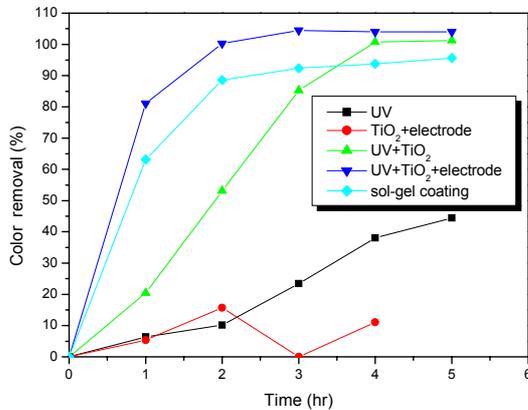


Fig. 7 Comparison of color removal with different photocatalysis

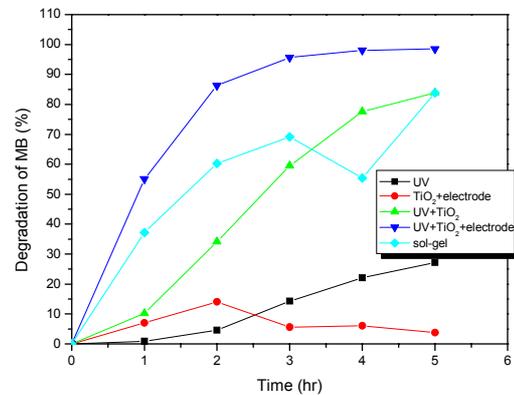


Fig. 8 Comparison of degradation with different photocatalysis

결론

1. 다른 양극 산화 조건이 일정할 경우, 180 volt에서 형성된 TiO_2 film이 가장 좋은 반응 효율을 나타내었다.
2. 다른 양극 산화 조건이 일정할 경우, 0.25mole의 전해질에서 형성된 TiO_2 의 광촉매 반응 효율이 가장 좋았다.
3. 다른 전류밀도에서 형성된 TiO_2 는 광촉매 반응속도에 큰 영향을 미치지 않는다.
4. 0.25M H_2SO_4 , 110mA/cm² 그리고 180 volt에서 형성된 TiO_2 film이 가장 높은 광촉매 반응 효율을 나타내었다.
5. 양극산화를 통해 TiO_2 film이 형성된 titanium plate에 전류를 흘려주면서 광촉매 반응을 시킨 경우가, 전류를 흘려주지 않은 경우보다 높은 반응 효율을 나타내었으며, sol-gel coating보다 반응 속도를 크게 상승 시켰다.

참고문헌

1. A. Fujishima, K. Honda, : *Nature*, 37, 238, 1972
2. Ana M. Peiró, José Antonio Ayllón, José Peral, Xavier Doménech, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 359-373, 2001
3. Ammar Houas, Hindar Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrman, *Applied Catalysis B; Environmental*, 31, 145-157-2001
4. A. Fern'andez, G. Lassaletta, V.M.Jim'enez, A. Dusto, A.R.Gonz'alez-Elipe, J.-M. Herrmann, H.Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Catalysis B: Environmental*, 7, 1995, 49-63.
5. Anita Rachel, Machiraju Subrahmanyam, Pierre Boule, *Applied Catalysis B; Environmental*, 990, 1-8, 2002
6. Jiaguo Yu, Xiujian Zhao, *Materials Research Bulletin*, 35, 1293-1301, 2000
7. 1. G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman and A.B. Ross ; *J. Phys. Chem. Ref. Dat.*, 17, 513, 1988
8. 안소정, 정지훈, *화학공학의 이론과 응용*, 9(1), 1185, 2003
9. 정지훈 ; *화학공학의 이론과 응용*, 6(2), 2677, 2000