

TiO₂의 광촉매 효율성에 관한 연구

이종호* · 오한준* · 장재명** · 지충수**

한서대학교 화학과, *한서대학교 재료공학과, **국민대학교 금속재료공학과
(2000. 10. 20 접수)

Study on the Photocatalytic Efficiencies of TiO₂

J.H. Lee*, H.J. Oh*, J.M. Jang** and C.S. Chi**

Dept. of Chemistry, Hanseo University, Seosan 352-820 Korea

*Dept. of Materials Engineering, Hanseo University, Seosan 352-820 Korea

**School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702 Korea

(Received October 20, 2000)

요 약: 광촉매 특성을 지닌 TiO₂ 피막을 인가 전압 180 V에서 양극산화법을 이용하여 제조하고, 산화 조건에 따른 구조적 차이에 대하여 조사하였다. 황산 및 황산+과산화수소 용액의 경우 TiO₂의 구조가 rutile과 anatase형이 혼합된 형태를 지녔으나, 황산+인산 및 황산+인산+과산화수소 혼합용액의 경우에는 대부분 anatase형의 TiO₂가 제조되었음을 알 수 있었다. 양극산화법에 의해 제조된 TiO₂는 모두 광촉매 특성을 나타냈으며, 아닐린 블루 분해 반응의 경우 모든 산화 조건에서 반응차수가 1로 나타났으며 속도상수 값이 거의 유사함을 알 수 있었다.

Abstract: Photocatalytic TiO₂ films were prepared by anodic oxidation at 180 V and their structural difference caused by oxidation conditions was studied. The microstructure of TiO₂ films in H₂SO₄ and H₂SO₄/H₂O₂ solution was mixed type of rutile and anatase. However, the TiO₂ layer formed in H₂SO₄/H₃PO₄ and H₂SO₄/H₃PO₄/H₂O₂ mixture was mostly anatase type. All TiO₂ films prepared by anodic oxidation exhibited photocatalytic properties. The photocatalytic degradation of aniline blue was first order reaction with similar rate constants at all oxidative conditions examined in this work.

Key words: TiO₂, photocatalyst, anatase, aniline blue, order of reaction

1. 서 론

산업 사회의 발달과 인구의 증가로 야기된 오염된 환경을 복구하기 위하여 매우 다양한 과학적 방법들이 이용되고 있으며, 그러한 방법 중에서 최근 부각되고 있는 것이 산업 폐수 및 생활용수 등에 존재하는 수많은 유기 화합물들을 제거하기 위한 수처리 방법

으로 광촉매 물질을 사용하여 오염 물질들을 분해시키는 것이다.

현재 사용되거나 연구되고 있는 광촉매 물질로는 TiO₂ (anatase or rutile), ZnO, ZrO₂ 등이 있다. 그 중에서도 가장 효율이 뛰어난 것으로 주목받는 물질이 이산화 티타늄(TiO₂, anatase type)으로, 이 물질은 자체가 화학적, 생물학적 안정성 및 강력한 산화력²을 지녔을 뿐만 아니라, 태양광의 자외선 영역에서도 쉽게 환원되는 능력을³ 나타냄으로써 가장 경제적으로 최대의 광촉매 효율을 나타낼 가능성을 나타내기 때문이다. 그러나 현재 연구되고 있는 방법은 TiO₂ (ana-

* Corresponding author
Phone : +82-(0)41-660-1335 Fax : +82-(0)41-660-1335
E-mail : jhlee@hanseo.ac.kr

tase)를 분말의 형태로 코팅하거나 혼합하여 슬릿지 형태로 반응시킴으로써 분리작업의 어려움이 수반되는 등 가공성 및 재활용면에서 많은 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 문제점들을 보완하기 위하여 기존 형태의 티타늄 금속을 양극 산화법으로 처리하여 피막의 형태로 TiO_2 (anatase)를 합성하였으며, 최적의 TiO_2 를 만들기 위하여 산화조건을 달리하여 합성하였다. 또한 광촉매 특성을 조사하기 위하여, 널리 사용되고 있는 염료로서 아닐린 블루를 사용하여 TiO_2 의 광촉매 효율성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

TiO_2 를 합성하기 위하여 판상(sheet)인 티타늄(Ti) 금속(순도 99.6%, 두께 300 μm)을 30 × 70 mm (W × T)의 크기로 절단하여 사용하였으며, 양극 산화 과정은 탈지, 수세, 양극 산화, 건조의 순으로 실행하였다. 즉, 시편 표면의 유기물을 제거하기 위한 탈지는 40% n-hexane (Merck, 99%) 용액에 6분간 담근 후 증류수로 세척하고, 뜨거운 공기로 충분히 건조 시킨 다음 양극 산화 피막 처리를 하였다. 또한 산화 조건에 따른 구조 및 특성의 차이를 비교하기 위하여 인가전압은 본 실험실에서 실험하여 본 결과 최적의 산화 상태를 나타낸 180 V로 일정하게 하고, 양극 산화 피막 제작을 위한 전해액으로는 1.5 M 황산용액, 0.3 M 과산화수소 용액, 0.3 M 인산용액을 산화 조건에 따라 혼합하여 사용하여 산화 피막을 제작하였다. 이때 황산과 인산은 Merck 제품을 구입하여 사용하였으며 과산화수소는 Junsei 회사 제품을 구입하여 사용하였다. 음극으로는 양극과 동일한 판상 Ti를 사용하였으며 극간 거리는 6 cm로 고정시켰고, 전류밀도는 30 mA/cm²으로 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달시킨 후 정전압 방식으로 처리하였다. 양극 산화를 통해 생성된 산화 피막의 결정 구조는 X-선 회절 분석기(Philips, Model PW1710)를 사용하였으며, 입사각은 1.5도 (degree)로 고정하고 2 θ 가 20도부터 80도 사이에서 측정하였다. 또한 광촉매 반응은 빛이 조사된 표면부에서 진행되므로 양극 산화된 표면층의 표면 상태가 광촉매 반응에 미치는 영향이 크므로 표면층의 관찰을 위하여 주사 전자현미경을 통하여 표면 형태 및 기공의 모양 변화를 관찰하였다.

위와 같은 산화법에 의해 제조된 TiO_2 의 광촉매 특성을 알아보기 위하여 염료로 널리 사용되고 있는 aniline blue (Fluka)의 분해 반응에 미치는 TiO_2 의 영향에 대하여 실험하였다. aniline blue의 분해 반응 실험은 원통형 pyrex 유리 반응기($\phi=7.0$ cm, $h=2.0$ cm)를 제작하여 사용하였으며, TiO_2 시편을 반응기의 바닥에 놓은 후 최종 부피 30 mL, 최종 농도가 3.125 μM , 6.25 μM , 12.5 μM 그리고 25.0 μM 이 되도록 aniline blue 용액(pH 4.0)을 첨가한 후, 고압 수은등(100 W)을 사용하여 1시간 동안 반응시킨 후 aniline blue의 분해 농도를 UV-Vis. 분광 광도계(Unicam 8700)를 사용하여 600 nm에서의 흡광도를 비교 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화 조건에 따른 TiO_2 피막의 구조

일반적으로 양극 산화 피막의 경우 생성되는 피막의 두께는 전압에 비례하며, 생성거동은 전해 조건과 금속의 종류에 따라 다르게 나타나는 경향이 있다. 또한 본 연구실에서 인가전압의 차이에 의한 광촉매 특성을 고찰해 본 결과 180 V의 경우가 가장 촉매의 기능이 좋은 것으로 판명되어 본 실험에서는 인가전압을 180 V로 일정하게 하면서 산화 조건을 달리 하였다. 즉 (1) 1.5 M 황산용액, (2) 1.5 M 황산용액+0.3 M

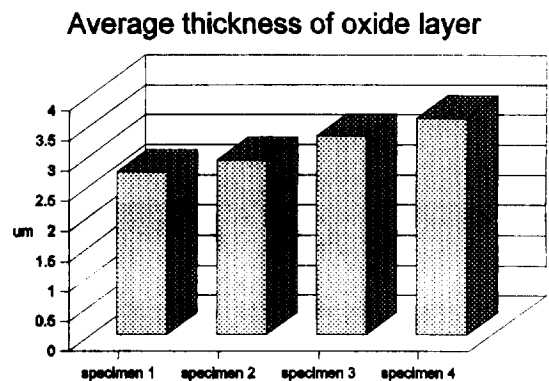


Fig. 1. Average thickness of TiO_2 layers formed in various acidic solution at 180 V.

specimen 1: 1.5 M H_2SO_4

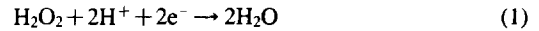
specimen 2: 1.5 M H_2SO_4 +0.3 M H_2O_2

specimen 3: 1.5 M H_2SO_4 +0.3 M H_3PO_4

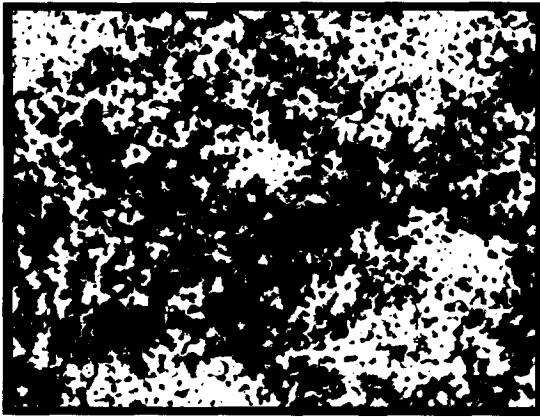
specimen 4: 1.5 M H_2SO_4 +0.3 M H_3PO_4 +0.3 M H_2O_2

과산화수소용액, (3) 1.5 M 황산 용액 + 0.3 M 인산용액, 그리고 (4) 1.5 M 황산용액 + 0.3 M 인산용액 + 0.3 M 과산화수소용액 등 4 종류의 다양한 용액에서 제조하여 광촉매 특성을 시험하였으며 이때 인가 전압은 모두 180 V로 부하하였다. Fig. 1은 산화 조건에 따른 TiO₂ 산화 피막의 두께를 SEM을 이용하여 측정하고 산화피막의 평균두께를 나타낸 것이다. 그림에서 TiO₂ 산화 피막의 두께는 황산에서 제조된 피막의 두께는 2.7 μm를 나타냈으며 황산용액에 과산화수소가 첨가된 경우는 2.9 μm, 황산용액과 인산용액의 혼합용액의 경우는 3.3 μm, 그리고 황산과 인산에 과산화수소가

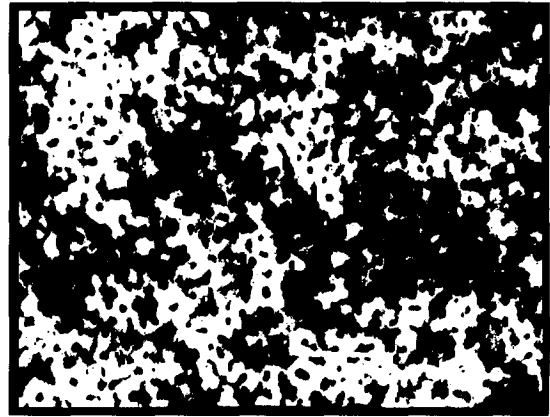
첨가된 용액에서 제조된 산화피막의 두께는 3.6 μm로 나타났다. 따라서 황산용액과 황산과 인산의 혼합용액에서 산화제로서 과산화수소가 첨가될 경우는 피막의 두께는 약 7-10% 정도 증가하고 있다. 이는 산화제로 첨가된 H₂O₂가 산성용액에서 양극 산화가 진행될 때 Ti 금속 표면에서 생성되는 전자를 다음의 반응⁶에 의해 소모 시키기 때문이다.



(1) 반응의 결과 금속 Ti의 산화반응이 촉진되고 산화피막의 성장률이 증대되는 것으로 추정된다.



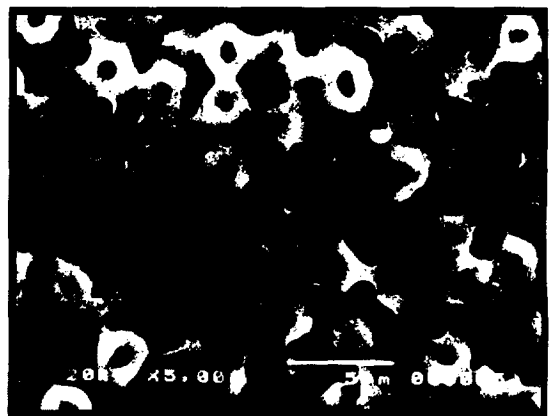
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. SEM micrographs of TiO₂ layers formed in various acidic solution at 180 V.

(a) 1.5 M H₂SO₄

(b) 1.5 M H₂SO₄ + 0.3 M H₂O₂

(c) 1.5 M H₂SO₄ + 0.3 M H₃PO₄

(d) 1.5 M H₂SO₄ + 0.3 M H₃PO₄ + 0.3 M H₂O₂

또한 양극산화에 의해 생성된 산화피막의 표면조직을 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 황산용액에서 생성된 피막의 표면조직은 크기가 작고 조밀하게 형성된 입자들과 불균일한 기공(pore) 부위가 혼합된 상태를 나타내고 있으며 여기에 과산화수소가 첨가된 용액의 경우는 황산용액의 경우와 비슷한 표면조직을 나타내나 표면부의 입자는 훨씬 성장된 상태로 나타났다. 또한 황산과 인산의 혼합용액에서 성장된 피막의 표면은 황산의 경우와 다른 조직을 나타내고 있다. 즉 인산이 첨가된 용액의 경우는 표면조직이 기공과 기공벽(pore wall)의 형태를 갖는 셀(cell) 구조를 나타내게 된다. 또한 이 용액에 과산화수소가 첨가된 경우는 셀구조의 크기에 약간의 영향을 주며 표면조직의 형태는 변하지 않았다. 따라서 Ti의 양극산화시 용액에 첨가된 과산화수소는 표면조직의 형태에는 영향을 주지 않으나 표면 두께의 형성에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

또한 Fig. 3은 양극산화에 의해 생성된 TiO_2 피막의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로

TiO_2 는 rutile, anatase, brookite의 세 종류⁷의 결정 구조를 가지고 있으나, 광촉매 물질로 주로 사용되고 있는 것은 anatase형태이다. 이 구조는 광여기에 의해 생성되어 분리된 전자와 정공의 재결합이 쉽게 되지 않아, 광촉매 물질로서 높은 효율을 나타낼 수 있기 때문에 anatase의 경우 광촉매 효과가 크게 나타나게 된다. X-선 회절분석 결과에서 황산에서 생성된 피막과 황산과 과산화수소의 혼합용액에서 생성된 TiO_2 피막의 경우는 anatase와 rutile의 피크가 혼합되어 나타났으며 Ti 회절 피크도 같이 나타났다. 그러나 이때 나타난 Ti의 회절 피크는 산화피막의 두께가 얇기 때문에 기저조직인 Ti의 회절 피크가 나타난 것으로 사료되며 산화피막은 anatase와 rutile의 두 결정이 혼합되어 존재하는 것으로 나타났다. 그러나 황산에 인산이 첨가된 용액에서 생성된 산화피막과 이 용액에 과산화수소가 첨가된 경우는 피막두께의 증가에 의해 기저조직의 Ti의 회절피크는 대부분 사라지고 anatase의 회절피크가 명확하게 나타났다. 따라서 황산에 인산이 첨가된 용액에서 양극 산화 처리를 통하여 과산

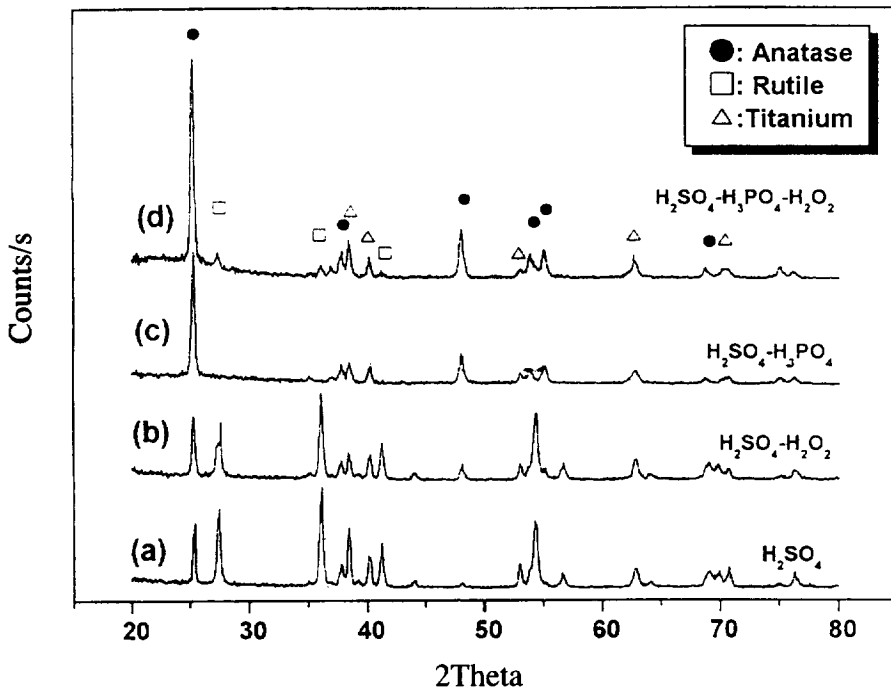


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of anodized oxide layers formed in acidic electrolytes.

(a) 1.5 M H_2SO_4

(b) 1.5 M H_2SO_4 + 0.3 M H_2O_2

(c) 1.5 M H_2SO_4 + 0.3 M H_3PO_4

(d) 1.5 M H_2SO_4 + 0.3 M H_3PO_4 + 0.3 M H_2O_2

화수소의 첨가 여부와 관계없이 대부분 광촉매의 높은 효율을 갖는 anatase 결정구조의 피막을 제조할 수 있었다.

3.2. TiO₂에 의한 아닐린 블루의 분해 반응 속도

광촉매로서 TiO₂의 역할 및 아닐린 블루의 분해 반응 mechanism 특성을 규명해 보고자 다음과 같은 실험 조건으로 실험 하였다.

겉보기 표면적이 7.5 cm²인 TiO₂ 박막에 각 농도별 aniline blue 용액 (pH 4.0)을 첨가한 후 고압 수은등 (100 W)을 1시간 동안 조사시킨 후 분해된 염료의 양을 UV/Vis. 분광광도계를 사용하여 600 nm에서의 흡광도를 측정하여 반응 속도 및 반응 차수를 계산하였다.

Table 1은 전해액으로 1.5 M 황산 용액을 사용하여 인가전압 180 V 조건으로 형성시킨 TiO₂에 의해 아닐린 블루의 분해 반응이 진행된 결과이다. 아닐린 블루의 초기 농도가 3.125 μM일 경우, 겉보기 면적이 7.5 cm²인 TiO₂에 의한 분해 반응 속도가 4.9913 × 10⁻⁴ μmol/L/s로 측정되었으며, 아닐린 블루가 2배인 6.25 μM의 경우에 반응 속도가 1.1399 × 10⁻³ μmol/L/s로 2배 증가 하였다. 또한 아닐린 블루의 농도가 12.5 μM의 경우에 2.3182 × 10⁻³ μmol/L/s, 25.0 μM의 경우에 3.8550 × 10⁻³ μmol/L/s로 농도의 증가 비율과 아닐린 블루의 분해 반응 속도가 일치되는 것으로 보아

Table 1. The reaction rate of decomposition for aniline blue on irradiated TiO₂ layer formed in H₂SO₄ solution

Concentration of aniline blue	Initial rate (μmol/L/s)
3.125 μM	4.9913 × 10 ⁻⁴
6.25 μM	1.1399 × 10 ⁻³
12.5 μM	2.3182 × 10 ⁻³
25.0 μM	3.8550 × 10 ⁻³

Table 2. The reaction rate of decomposition for aniline blue on irradiated TiO₂ layer formed in H₂SO₄ + H₂O₂ solution

Concentration of aniline blue	Initial rate (μmol/L/s)
3.125 μM	4.7536 × 10 ⁻⁴
6.25 μM	1.0077 × 10 ⁻³
12.5 μM	2.0139 × 10 ⁻³
25.0 μM	3.4429 × 10 ⁻³

TiO₂에 의한 아닐린 블루의 분해 반응 차수가 1임을 알 수 있었다. 아울러 속도 상수값이 1.7044 × 10⁻⁴ s⁻¹임을 알 수 있었다.

Table 2는 전해액으로 1.5 M H₂SO₄ 용액과 0.3 M 과산화수소용액을 혼합한 용액을 사용하여, 인가전압 180V 조건으로 형성시킨 TiO₂에 의해 아닐린 블루의 분해 반응이 진행된 결과를 나타낸 것이다. 이 결과는 Table 1과 유사하게 농도의 증가 비율과 동일하게 아닐린 블루의 분해 반응 속도가 증가한 것으로 보아 반응 차수는 1차 반응이며, 속도상수가 1.5305 × 10⁻⁴ s⁻¹임을 알 수 있었다.

Table 3과 4는 전해액으로 1.5 M H₂SO₄ 용액과 0.3 M H₃PO₄ 용액을 혼합한 용액, 그리고 1.5 M H₂SO₄, 0.3 M H₃PO₄ 용액에 0.3 M H₂O₂ 용액을 혼합한 용액을 사용하여 인가전압 180 V 조건으로 형성시킨 TiO₂에 의해 아닐린 블루의 분해반응이 진행된 결과이다. Table 3과 4에서 알 수 있듯이 두 산화 조건 모두 반응 차수는 1이었으며, 속도상수는 각각 1.5965 × 10⁻⁴ s, 1.6086 × 10⁻⁴ s임을 알 수 있었다.

L. Tinucci 등⁵에 의한 연구결과에 의하면 분말 형태의 TiO₂에 의한 염색 공장 폐수의 분해 반응 실험에서 희석 비율에 따라 반응 시간이 단축된다고 보고된 바는 있으나, 정확한 TiO₂의 광촉매 반응 속도에 대한 보고는 없었다. 따라서 본 실험에서는 정확한 농

Table 3. The reaction rate of decomposition for aniline blue on irradiated TiO₂ layer formed in H₂SO₄ + H₃PO₄ solution

Concentration of aniline blue	Initial rate (μmol/L/s)
3.125 μM	4.5095 × 10 ⁻⁴
6.25 μM	1.0776 × 10 ⁻³
12.5 μM	2.0742 × 10 ⁻³
25.0 μM	3.8983 × 10 ⁻³

Table 4. The reaction rate of decomposition for aniline blue on irradiated TiO₂ layer formed in H₂SO₄ + H₃PO₄ + H₂O₂ solution

Concentration of aniline blue	Initial rate (μmol/L/s)
3.125 μM	4.9139 × 10 ⁻⁴
6.25 μM	1.0292 × 10 ⁻³
12.5 μM	2.0379 × 10 ⁻³
25.0 μM	3.9621 × 10 ⁻³

도의 차이에 의한 실험 결과, TiO_2 에 의한 아닐린 블루의 분해 경로는 산화 조건의 차이에 의해서 TiO_2 의 구조는 다르게 나타났지만, 아닐린 블루의 분해 반응 경로는 모든 산화 조건에서 반응 차수가 1로 아닐린 블루 초기 농도의 증가 비율에 따라 분해 농도도 증가 되었으며, 속도 상수값도 거의 유사한 것으로 나타남을 알 수 있었다.

4. 결 론

광촉매용 TiO_2 를 다양한 산화조건에서 전기화학적 방법인 양극 산화법에 의해 제조하고, 아닐린 블루의 분해 반응을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TiO_2 피막은 본 실험의 산화조건에서는 모두 형성되었다. 황산 및 황산+과산화수소의 혼합용액인 경우 TiO_2 피막의 표면 조직이 anatase와 rutile의 혼합 형태로 나타났으나, 황산과 인산의 혼합 용액에서 생성된 TiO_2 피막의 표면 조직은 대부분 anatase로써 기공 내부와 기공 벽을 갖는 셀 조직 형태를 보였다. 전해액에 H_2O_2 를 첨가하였을 경우 피막의 결정 구조에는 영향을 주지 않고 피막의 두께 성장을 촉진 시

킴을 알 수 있었다.

2) 양극 산화법에 의해 제조된 TiO_2 를 광촉매로 사용하였을 경우, 아닐린 블루의 분해반응 차수는 4종류의 산성용액 조건 모두에서 아닐린 블루의 초기 농도의 증가 비율과 정비례하여 분해 반응 속도가 증가 되었으며, 속도 상수값은 거의 동일한 값을 가짐을 알 수 있었다.

참고문헌

1. T. Huroshi, 光觸媒機能材料の 現状と開發 應用動向, 電氣評論, 6, 48 (1999).
2. S. R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrode," Plenum-Press, 1980.
3. H. Gerischer, *Topics Appl. Phys.*, **31**, 115 (1979).
4. Y. Paz and A. Heller, *J. Mater. Res.*, **12**, 2759 (1997).
5. L. Tinucci, E. Borgarello, C. Minero and E. Pelizzetti, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers", p. 585-594, 1993.
6. C. H. Hamann and W. Vielstich, "Elektrochemie II, Verlag Chemie, Weinheim", p. 214 (1981).
7. L. Choy and B. Su, *J. Mat. Sci. Letters*, **18**, 943 (1999).