

광촉매에 의한 염료의 제거 반응에 관한 연구

이종호 · 오한준* · 장재명** · 지충수**

한서대학교 화학과, *한서대학교 재료공학과, **국민대학교 금속재료공학부

Study on the Destruction of Dyes by Photocatalyst

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*

The TiO_2 films for photocatalyst were synthesized by anodic oxidation and the specimens were prepared in H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ and $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ solutions at 140V, 180V, and 220V respectively. Anatase-type TiO_2 has been observed from most of the layers formed in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$. However the addition of H_2O_2 to the solution has not affected the crystallinity of the film and photocatalytic efficiency, but accelerated the growth of layer. The destruction time of aniline blue was decreased on TiO_2 film obtained in acidic electrolytes and higher applied voltage. It has been shown that the reasonable photocatalytic efficiencies of TiO_2 were observed at anodic film in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ solutions at 180V.

key words: anodizing, TiO_2 , photocatalyst, dye

1. 서 론

현재 유기 화합물에 의한 수자원의 오염을 제거하기 위한 다양한 방법들이 제안되어 활용되거나 연구중이며, 그러한 방법 중에서 최근 주목을 받는 방법이 광촉매를 사용하여 폐수처리를 하는 방법이다.

최근의 연구결과에 따르면 광촉매를 이용하여 염색 공장¹⁾, 제지 공업²⁾, 세척업³⁾ 분야 등에서 활용 가능하며, 생물학적으로 쉽게 분해가 되지 않는 유기 오염 물질들이 매우 경제적이며 부작용이 없이 분해됨이 확인되었다. 또한 여러 광촉매 물질들 중에서 TiO_2 가 매우 안정한 물질이며, 산화력이 강한 장점에 태양광에 의해서도 쉽게 환원4되는 장점을 지녔기 때문에 현재 TiO_2 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 현재 사용되고 있는 방법은 TiO_2 를 코팅하거나, 슬러지 형태로 혼합하여 반응 시킴으로서 가공성 및 재활용면에서 단점 및 사용상의 문제점이 수반되고 있다.

따라서 본 연구에서는 사용상의 제약에 대한 문제점을 극복하기 위하여 전기화학적 방법인 양극 산화법을 사용하여 TiO_2 를 제조하였으며, 제조 조건 즉, 전해액 및 인가전압의 차이에 의한 TiO_2 의 광촉매 특성을 염료의 분해 반응을 통하여 비교 고찰해 보았다.

2. 실험 방법

산화피막을 제조하기 위해 순수한 티타늄 금속판(순도 99.6%, 두께 300 μm)을 $30 \times 70 \text{ mm (W} \times \text{T)}$ 의 크기로 제작하였으며, 소재 표면의 이물질을 제거하기 위한 전처리로 40% 노르말 핵산 용액에서 6분간 탈지 시킨 후 증류수로 세척하고 더운 공기로 충분히 건조 시킨 다음 양극 산화 피막 처리를 하였다. 또한 양극 산화 피막 제작을 위한 전해액으로는 1.5M 황산 용액, 0.3M 과산화수소 용액, 0.3M 인산 용액을 산화 조건에 따라 혼합하여 사용하였으며, 양극 산화는 140V, 180V,

220V의 전압을 이용하여 산화 피막을 제작하였다. 이때 음극으로는 스테인레스 스틸(STS306)이 사용되었으며, 극간 거리는 6 cm로 고정 시켰으며 전류밀도는 30 mA/cm²로 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달시킨 후 정전압 방식으로 온도 조절 및 용액을 교반할 수 있는 항온 전해조에서 30분간 양극 산화를 실시 하였다.

양극 산화를 통해 생성된 산화 피막의 결정 구조를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기(Philips, Model PW1710)를 사용하여 thin film 방법으로 측정하였으며, 입사각을 1.5도(degree)로 2θ가 20도에서 80도 사이에서 결과를 관찰하였다. 또한 광촉매 반응은 빛이 조사된 표면부에서 진행되므로 양극 산화된 표면층의 표면 상태, 특히 전체 면적 중에서 실제로 빛과 직접 접촉될 수 있는 표면부의 비율 정도가 광촉매 반응에 미치는 영향이 크므로 표면층의 관찰을 위하여 주사전자 현미경(SEM/EDS, Model JSM5410/EDS)을 통하여 표면 형태 및 기공의 모양 변화를 관찰하였으며 시편의 표면 적과 표면부 기공 내부의 빛을 받을 수 없는 부분과의 비율 조사를 위해 SEM 사진을 통한 Image analyser(Image pro-plus, Mediacybernetics)를 실시하였다.

위와 같은 여러 전해액 및 인가전압 차이에 의해 제조된 TiO₂의 광촉매 특성은 염료(aniline blue, Fluka)의 분해율을 통해 조사하였다. 광분해 반응 실험을 원통형 Pyrex glass 반응기 (∅=7.0 cm, h=2.0 cm)를 제작하여 25°C에서 실험하였으며 제조된 TiO₂박막 (2.5 cm × 3.0 cm)을 반응기 바닥에 놓고, 0.01mM aniline blue(pH 4.0)용액 30 mL를 첨가한 후, 고압수은등(100W)을 광원으로 사용하여 조사 시간에 따른 aniline blue의 분해 농도를 UV/Vis 분광 광도계(Unicam 8700)를 사용하여 600 nm에서의 흡광도로 비교 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

염료의 광분해 반응을 일으키는 TiO₂의 역할에 대하

여 규명해 보고자 제조 조건에 따른 산화 피막의 구조를 분석하였다. 표 1은 전해액의 종류 및 인가 전압의 변화에 따른 TiO₂ 피막의 두께를 측정된 결과이다. 이 결과에 의하면 1.5M 황산 용액을 전해액으로 사용하고 전압을 140V로 하여 양극 산화시켰을 경우에 TiO₂ 피막의 두께가 1.98 μm였으며, 180V에서 2.78 μm, 220V에서 2.87 μm로 부하 전압을 증가 시킴에 따라 선형적인 증가가 나타났으며, 전해액을 1.5M 황산 용액과 0.3M 과산화수소 용액을 혼합한 용액으로 하였을 경우 황산 용액만을 전해액으로 사용한 경우보다 전압 증가에 따른 산화 피막의 생성 두께 증가율이 약 14% 증가하였으며, 1.5M 황산 용액 + 0.3M 인산 용액, 그리고 1.5M 황산 용액 + 0.3M 인산 용액 + 0.3M 과산화수소 용액의 경우에는 두께의 증가율이 각각 23%, 44.8% 증가하였음을 알수 있었다. 즉 TiO₂ 피막의 두께는 부하전압이 클수록 그리고 전해 조건이 1.5M 황산 용액 < 1.5M 황산 + 0.3M 과산화수소 혼합용액 < 1.5M 황산 + 0.3M 인산 혼합용액 < 1.5M 황산 + 0.3M 인산 + 0.3M 과산화수소 혼합용액의 순으로 두께의 생성율이 증가함을 알수 있었다. 그림 1은 인가 전압

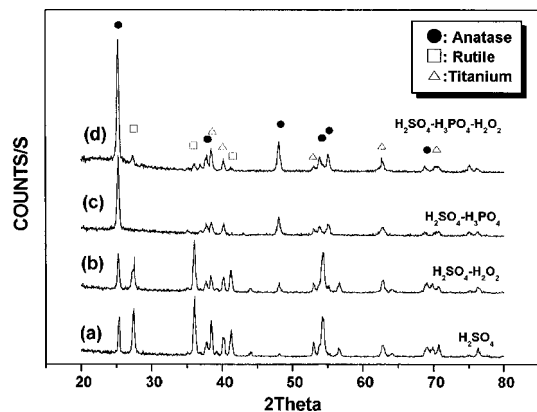


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of anodised oxide layer formed in various electrolytes at 180V. (a) 1.5M H₂SO₄, (b) 1.5M H₂SO₄ + 0.3M H₂O₂, (c) 1.5M H₂SO₄ + 0.3M H₃PO₄ (d) 1.5M H₂SO₄ + 0.3M H₃PO₄ + 0.3M H₂O₂

Table 1. Film thickness as a funtion of applied voltage and acidic electrolytes

Electrolytes	Voltage			
	140V	180V	220V	
1.5M H ₂ SO ₄	1.98 m	2.78 m	2.87 m	
1.5M H ₂ SO ₄ + 0.3M H ₂ O ₂	2.0 m	2.86 m	2.92 m	
1.5M H ₂ SO ₄ + 0.3M H ₃ PO ₄	2.57 m	3.19 m	3.61 m	
1.5M H ₂ SO ₄ + 0.3M H ₃ PO ₄ + 0.3M H ₂ O ₂	2.13 m	3.55 m	4.89 m	

180V에서 제조된 TiO₂ 피막의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그림이다. 실험 결과에 의하면 황산 용액 및 황산용액과 과산화수소 혼합용액의 경우에 140V에서는 산화 피막의 결정 형태가 anatase와 rutile 피크 외에 Ti 금속의 피크도 혼합되어 나타났으나 전압이 증가되면 rutile 피크가 감소되었으며, 티타늄 금속의 피크가 전혀 나타나지 않았다. 또한 황산 + 인산 혼합용액과 황산 + 인산 + 과산화수소 혼합용액의 경우에는 앞의 전해 조건 결과와는 달리 140V에서 anatase 피크와 티타늄 금속의 피크가 혼합되어 나타났으며 180V와 220V에서는 오직 anatase 피크만 나타남을 알 수 있었다. 따라서 인가전압이 증가되면 산화 피막의 두께가 증가되어 소지금속인 티타늄의 피크가 없어지는 것으로 생각되며 산성 용액의 종류는 황산 + 인산 + 과산화수소 혼합 용액의 경우가 광촉매로서 가장 효율이 높은 것으로 알려진⁵⁾ anatase 결정 형성에 적합한 것으로 나타났다. 그림 2와 3은 전해액으로 1.5M 황산 용액 및 1.5M 황산 + 0.3M 과산화수소 혼합 용액을 사용하여 인가 전압 180V에서 양극산화시켜 제조한 TiO₂ 피막의 표면 조직 사진과 Image 분석 결과를 나타낸 그림이다. 사진(위)의 흰선으로 표시된 부분은 선 분석위치(line profile)이며, 선분석 위치의 표면 기복 상태(depth profile)를 통해 pore 내부 부분과 cell

wall 부분의 높낮이를 알 수 있었으며, 산소의 선 분석 결과 TiO₂의 셀 구조에서 돌출된 cell wall 부분에서 산소 강도가 증가하고 있음을 보여 준다. 이러한 분석

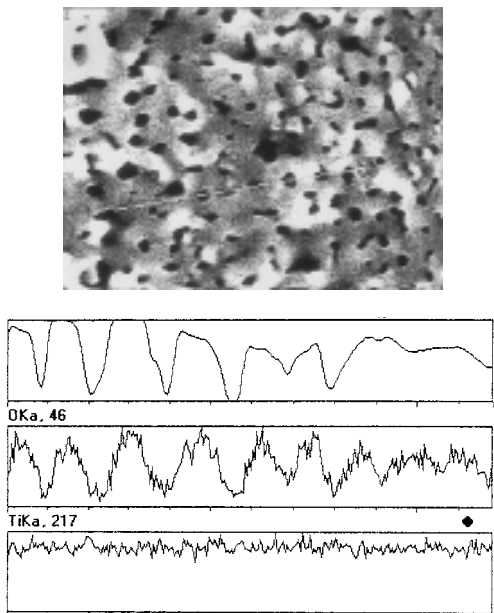


Fig. 2. SEM micrographs and image analysis of TiO₂ layers in H₂SO₄ electrolytes.

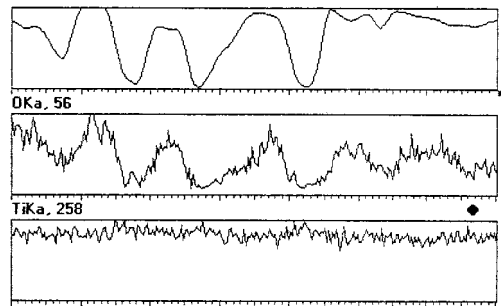
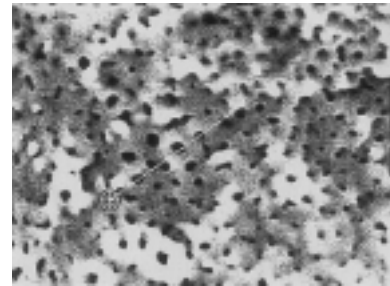


Fig. 3. SEM micrographs and image analysis of TiO₂ layers in H₂SO₄ + H₂O₂ electrolytes

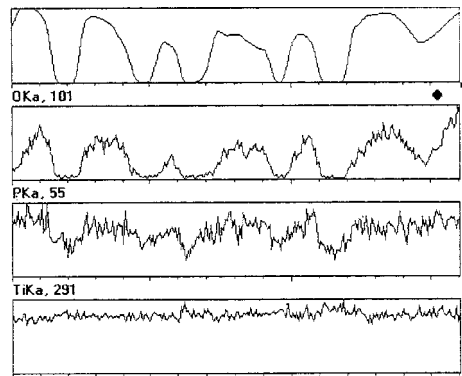
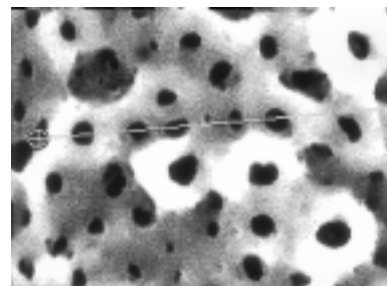


Fig. 4. SEM micrographs and image analysis of TiO₂ layers in H₂SO₄ + H₃PO₄ electrolytes.

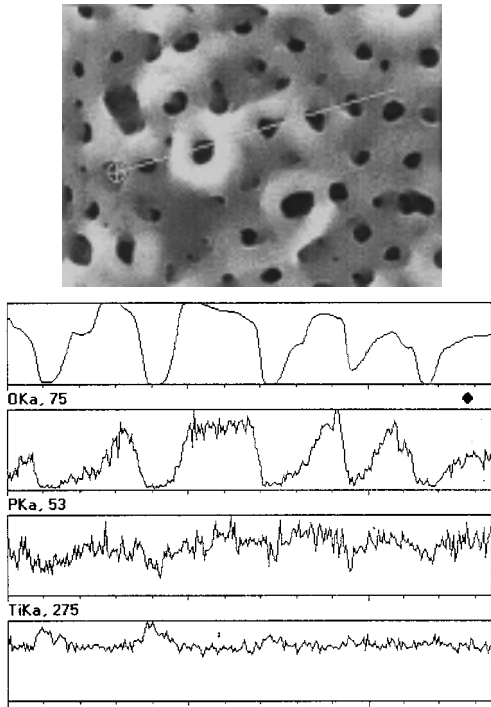


Fig. 5. SEM micrographs and image analysis of TiO₂ layers in H₂SO₄ + H₃PO₄ + H₂O₂ electrolytes

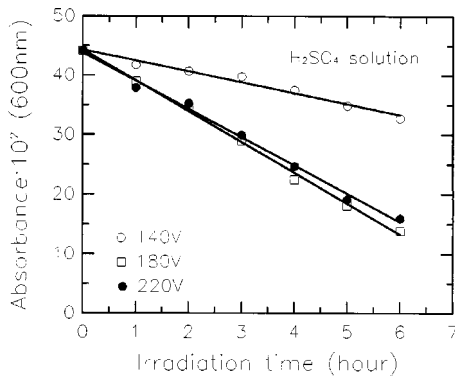


Fig. 6. The photocatalytic destruction of aniline blue on TiO₂ layer formed in H₂SO₄ solution

결과를 통하여 셀 구조의 pore 부위는 빛과 반응할 수 없는 공간도 존재함을 알 수 있었다. 그림에서 알 수 있듯이 TiO₂ 피막의 형성이 확인되었으며, 표면 상태가 매우 porous 하였으며, 과산화수소 첨가에 의한 두께 증가외에는 별 차이가 없음을 확인하였다. 그림 4와 5는 1.5M 황산 + 0.3M 인산 혼합용액과 1.5M 황산 + 0.3M 인산 + 0.3M 과산화수소 혼합 용액을 전해액으로 하여 180V에서 제조된 TiO₂의 표면 조직을 나타낸

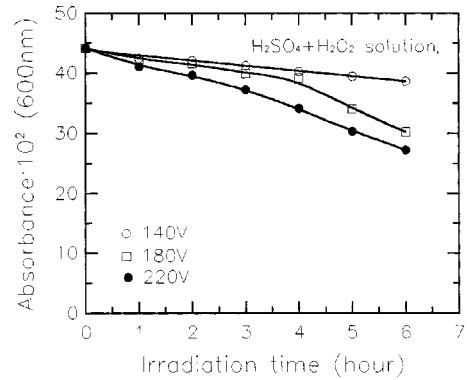


Fig. 7. The photocatalytic destruction of aniline blue on TiO₂ layer formed in H₂SO₄ + H₂O₂ solution.

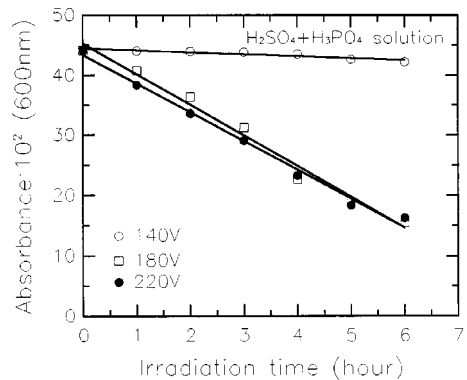


Fig. 8. The photocatalytic destruction of aniline blue on TiO₂ layer formed in H₂SO₄ + H₃PO₄ solution.

그림이다. 그림 2, 3에 비하여 산화 피막의 표면이 기공과 기공벽 형태를 갖는 셀 구조가 비교적 균일하게 형성된 조직임을 알 수 있었다. 또한 과산화수소 첨가에 의한 영향은 앞서와 같이 산화 피막의 두께 증가 외에는 구조적 차이가 없음을 알 수 있었다. 그림 6은 전해액으로 1.5M 황산 용액을 사용하여 부하 전압에 따른 염료의 분해 농도를 측정된 결과이다. 140V의 경우에 600 nm에서의 흡광도가 서서히 감소되는 반면 전압이 증가할수록 급격히 흡광도가 감소되어 염료의 분해가 매우 빨리 진행되는 것을 알 수 있었다. 그림 7-9는 전해액으로 황산 + 과산화수소, 황산 + 인산, 황산 + 인산 + 과산화수소 혼합 용액을 사용하여 전압 차이에 의한 염료의 분해 특성을 측정된 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 황산 + 과산화수소 혼합 용액의 경우를 제외하고 140V에 비해서 180V, 220V에서 아닐린 블루가 매우 빨리 분해되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 앞서 언급했던 TiO₂의 구조와 연관시켜 보면

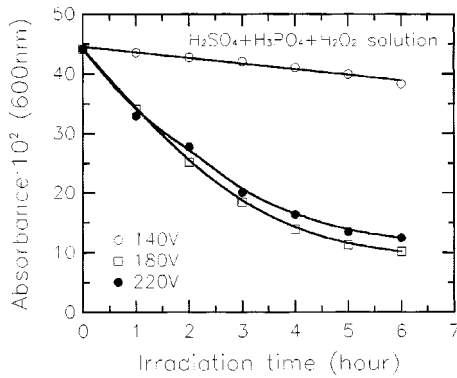


Fig. 9. The photocatalytic destruction of aniline blue on TiO₂ layer formed in H₂SO₄ + H₃PO₄ + H₂O₂ solution.

산화 피막의 두께 및 결정 구조가 광촉매 기능에 매우 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 또한 동일한 부하 전압하에서 산성 용액의 차이에 의한 염료의 분해 특성을 비교해 보면 140V의 경우에는 4종류의 산성 용액 모두 염료의 분해가 매우 천천히 진행되었으나 180V와 220V의 경우에는 황산 + 인산 + 과산화수소 혼합 용액을 전해액으로 사용하였을 경우 아닐린 블루가 가장 빨리 분해되는 것으로 보아 산화 피막의 두께가 일정 수준까지(본 실험조건인 경우 3.5 μm) 형성되어야 최대의 빛 흡수 능력을 나타내게 되며 한계 두께 이상에서는 산화력의 차이가 없음을 확인하였다. 이러한 결과는 코팅된 산화 피막의 경우에 4 μm 이상에서는 광촉매 효율이 더 이상 증가되지 않는다는 연구 보고⁶⁾와 매우 유사한 결과를 얻을 수 있었으며, 결정 구조가 순수한 anatase 형태일 경우에 최대의 광촉매 기능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

사용상의 문제점을 극복하기 위하여 양극 산화법을

이용하여 TiO₂(anatase type)를 제조하였으며, 산화 조건에 따른 구조적 특성에 대하여 고찰해 보았다. 또한 제조된 산화 피막을 이용하여 광촉매로서의 특성을 염료의 분해 반응을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 양극 산화법에 의하여 TiO₂를 제조할 수 있었으며 산화 조건에 따라 결정 구조 및 피막의 두께가 다르게 형성되었음을 알 수 있었다.

2) 과산화수소 용액은 표면 조직 형태에는 별로 영향을 미치지 못했으나 피막의 두께 생성에는 매우 영향이 큰 것으로 나타났으며, 산화 피막의 결정 구조에는 인산 용액의 첨가에 의해 anatase 형의 TiO₂가 잘 형성되며 셀구조의 형태로 비교적 균일한 표면 조직이 나타남을 알 수 있었다.

3) 부하전압의 영향은 140V의 경우에는 서서히 염료를 분해시킨 반면 전압이 증가될수록 염료가 빨리 분해되는 것으로 나타났다.

4) 산성 용액의 조건에 따른 염료의 분해 특성을 비교해 본 결과 황산 + 인산 + 과산화수소 혼합용액을 전해액으로 사용하여 인가전압 180V에서 산화시켜 합성한 TiO₂가 효율적인 산화력이 나타남을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) R. Matthews, *Wat Res.*, 1991, 25, 169.
- 2) N. Duran, M. Dezotti and J. Rodriguez, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1991, 62, 269.
- 3) D. Weichgrebe, A. Vogelpohl, D. Bockelmann and D. Bahnemann, "Proceedings of The First International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", London, Ontario, 1992, Nov., 169.
- 4) H. Gerischer, *Topics. Appl. Phys.*, 1979, 31, 115.
- 5) L. Choy and B. Su, *J. Mat. Sci. Letters*, 1999, 18, 943.
- 6) 김범준, 변동진, 이증기, 박달근, 한국재료학회지, 2000, 10, 4, 264-269.