

TiO₂의 염료제거반응에 미치는 전자수용체의 영향

이종호 · 홍태기 · 오한준* · 장재명** · 지충수**

한서대학교 화학과, *한서대학교 재료공학과, **국민대학교 금속재료공학부

Effects of Electron Acceptors on the Destruction of Dyes by Photocatalyst TiO₂

J.H.Lee, T.K.Hong, 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

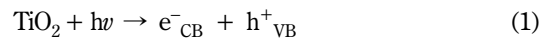
The TiO₂ films for photocatalytic reaction were synthesized by anodizing process and the photocatalytic efficiencies of anodized TiO₂ were evaluated by the degradation rate of aniline blue. The effects of electron acceptors such as potassium bromate, hydrogen peroxide and ammonium persulfate on the TiO₂ photocatalytic degradation of aniline blue were examined. The results have shown that KBrO₃ and H₂O₂ have markedly improved the degradation rate of aniline blue. But (NH₄)₂S₂O₈ has significantly inhibited the degradation rate.

Key words: Electron acceptor, Photocatalyst, TiO₂

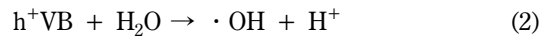
1. 서 론

인간의 생활에 편리함을 주기위해 만들어진 수많은 화합물들 중에 상당수가 오히려 인류의 생존을 위협하는 환경오염 물질로 작용하게 되었음은 누구나 다 아는 사실이다. 따라서 심각한 환경문제를 해결하려는 인류의 노력은 다양한 과학기술을 활용하게 되었으며 그러한 다양한 방법중에서 1970년대 후반부터 알려져 폐수처리에 있어서 가장 획기적인 방법으로 주목을 받는 분야가 광촉매 기술을 사용하는 것이다. 광촉매 기술이란 태양 에너지를 이용하여 에너지원을 얻거나 또는 인간에게 유해한 오염물질을 분해시키는 분야의 기술로서 현재까지 보고된 바에 의하면 광촉매 반응에 사용할 수 있는 반도체 물질은 TiO₂, ZnO, ZrO₂, V₂O₃ 등이며 조건 및 활성을 고려해 볼 때 TiO₂가 대표적인 물질로 부각되어 현재 많은 연구결과가 발표되고 있다^{1,2)}. 현재까지 밝혀진 광촉매 반응을 구체적으로 살펴보면 TiO₂의 표면에 400 nm이하의 빛이 조사되면 (1)식

에 나타난 바와 같이 빛에 의하여 TiO₂ 내



부에 전자(e⁻CB)와 정공(h⁺VB)이 발생되고 표면에 산화 환원 반응이 진행되어 반응성이 큰 hydroxyl radical(·OH)이 형성되므로서 주위의 오염 물질들을 분해시키는 것으로 알려져 있다^{2,5)}.



그러나 실제로 광촉매를 사용한 폐수처리 과정에서 나타나는 문제점들이 있는데 그중 하나는 TiO₂를 박막의 형태로 사용하기 때문에 촉매의 회수가 곤란하다는 것과 그보다 개량된 방법으로 코팅에 의한 막형태로 사

용되나 가공성과 밀착성 등의 문제로 효율적인 광촉매 사용이 제약을 받고 있다는 것이다.

또한 광촉매 반응이 진행되는 동안 전자와 정공의 재결합 반응으로 인한 에너지의 낭비가 수반되므로서 촉매의 효율성이 떨어지는 문제점이 나타남으로서, 이러한 현상을 극복하기 위한 방법으로 전자수용체를 첨가하여^{3,5)} 촉매반응을 촉진시키려는 연구가 시도되고 있다. 따라서 본 연구실에서는 사용형태의 문제점을 극복하기 위하여 전기화학적 방법인 양극 산화법을 사용하여 기저 Ti 금속 표면에 광촉매용 TiO_2 피막을 제조하였으며, 제조된 TiO_2 의 광촉매반응에 미치는 H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$, $KBrO_3$ 등 전자수용체들의 영향에 대하여 비교 고찰해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

실험에 사용한 시약은 염료로서 aniline Blue(Fluka)를 사용하였으며, $KBrO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$ (Aldrich) 등을 구입하여 사용하였으며, 그의 시약들은 특급시약을 사용하였다. 또한 용매로 사용한 물은 모두 3차 증류수를 사용하였다.

TiO_2 의 구조 분석에는 X-선 회절분석기 (Phillips, Model PW17¹⁰)와 주사 전자 현미경 (SEM/EDS, Model JSM 5410/EDS)와 Image analyser (Image pro-plus, Mediacybernetics)를 사용하였으며 염료의 분해효율은 UV/Vis 분광광도계를 (Unicam 8700)를 사용하며 측정하였다.

2.2. 실험방법

본 실험에 사용한 광촉매용 TiO_2 는 전기화학적 방법인 양극산화법을 사용하여 제조하였으며 Ti 금속 표면의 유기물을 제거하기 위한 전처리로서 40% 노르말 헥산 용액에서 6분간 탈지시킨 후 증류수로 수세를 실시하고 더운 공기로 건조시킨 다음 양극산화피막 처리를 실시하였다. 또한 산화 조건으로는 인가전압을 180V로 일정하게 하고, 전해액으로 1.5M 황산용액, 0.3M 과산화수소 용액, 0.3M 인산용액을 조건에 따라 혼합하여 사용하였다. 이때 음극으로는 스테인레스 스틸(STS304)이 사용되었으며 극간거리는 6 cm로 고정 시켰으며 전류밀도를 $30mA/cm^2$ 으로 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달시킨 후 정전압 방식으로 각 30분간 양극산화를 실시하였으며 모두 온도조절과 용액을 교반할 수

있는 항온 전해조에서 양극산화를 하였다. 양극산화를 통해 생성된 산화 피막의 결정구조는 X-선 회절 분석기를 사용하였으며, 입사각은 1.5도로 고정하고 20가 20도부터 80도 사이에서 측정하였다. 또한 표면층의 관찰은 주사전자 현미경을 통하여 표면 형태 및 기공의 모양 변화를 관찰하였으며, 시편 표면적과 표면부 기공 내부의 빛을 받을 수 없는 부분과의 비율 조사를 위해 SEM 사진을 통한 Image analyser를 실시하였다. TiO_2 의 광촉매 반응은 염료의 분해 효율을 통해 측정하였는데 그 방법은 다음과 같다.

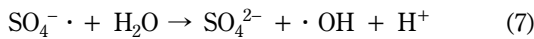
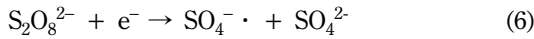
원통형 반응기($\Phi=5$ cm, $h=7$ mm)에 제조된 TiO_2 박막을 넣은 후 0.01 mM aniline blue 용액(pH4.0)을 9.9 mL 첨가하고, 전자수용체의 영향을 비교해 보기 위하여 최종농도가 0.1 mM이 되도록 제조한 H_2O_2 (pH 4.0), $(NH_4)_2S_2O_8$ (pH4.0), $KBrO_3$ (pH4.0)용액을 0.1 mL 첨가하여 반응 용액의 최종 부피가 10 mL가 되도록 혼합하였다. 그리고 반응 용액으로부터 70 cm위에 100W의 고압 수은등을 장치한 후 조사 시간에 따른 TiO_2 의 광촉매 반응을 측정하였다. 즉 반응시간에 따른 aniline blue의 분해 농도를 관찰하기 위하여 600 nm에서 자외선 분광 광도계를 사용하여 흡광도의 변화를 측정하였으며, 이때 반응온도는 15°C가 유지되도록 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

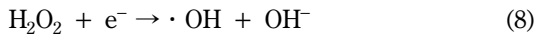
일반적으로 TiO_2 는 rutile, anatase, brookite의 3종류 결정구조를⁶⁾ 가지고 있으나 공업용과 광촉매 물질로 사용되고 있는 것은 rutile과 anatase 형태이며, 특히 광촉매 반응은 anatase가 주로 사용되며, 그 이유는 광여기에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합이 다른 결정 구조에 비하여 쉽지않아 광촉매 물질로서 높은 효율을 나타내는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 따라서 본 연구실에서 양극산화법으로 TiO_2 피막을 4종류 다양한 산성용액에서 제조하여 본결과 산화조건을 (1) 1.5M 황산용액, (2) 1.5M 황산용액 + 0.3M 과산화수소 용액, (3) 1.5M 황산용액 + 0.3M 인산용액, 그리고 (4) 1.5M 황산용액 + 0.3M 과산화수소 용액 + 0.3M 인산용액 등 4종류의 혼합용액으로 하고, 180V의 인가전압에서 모두 anatase형 TiO_2 가 형성되었으며, 모두 양호한 광촉매 작용을 한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 광촉매 반응은 빛이 조사된 표면부에서 진행되므로 양극산화된 표면층의 표면 형태 및 기공의 모양 변화를 주사전자 현미경을 통하여 관찰하고, 시편의 표면적과 표면부 기공 내

부의 빛을 받을 수 없는 부분과의 비율을 조사하기 위해서 Image analyser 분석을 하여본 결과 (1)과 (2) 산성 용액 조건에서는 표면부에 크기가 작고 조밀한 입자들과 불균일한 기공부가 혼합된 거친 표면 상태를 보이며 표면적이 약 40% 정도로 나타났으나, 인산이 첨가된 (3)과 (4) 용액 조건에서 제조된 TiO₂ 표면조직인 기공과 기공 벽의 형태를 갖는 셀 구조(Fig. 1)가 비교적 확실하게 나타남을 알 수 있었으며 표면적은 약 20% 정도임을 알 수 있었다. 또한 TiO₂의 광촉매 작용은 식(1)에 나타난 바와 같이 빛에 의하여 형성된 전자와 정공이 수용액상에서 radical을 형성시켜 주변의 유기물질을 분해시키는 것으로 알려져 있으나 전자와 정공의 재결합으로 인한 효율성의 한계가 나타나는 것으로 알려져, 촉매의 효율성 향상을 위하여 전자 수용체를 반응용액에 첨가하여 그 결과를 고찰해 보았다.

H. Al-EKabi 등⁸⁾에 의하면 persulphate ion은 전자와 반응하여 sulphate ion과 sulphate radical ion을 형성하며⁶⁻⁷⁾



과산화수소는 전자와 결합하여 ·OH을 형성시킨다고 하였다⁸⁾.



또한 bromate ion은 전자들과 반응하여 bromide ion이 된다고 하였다⁹⁾.

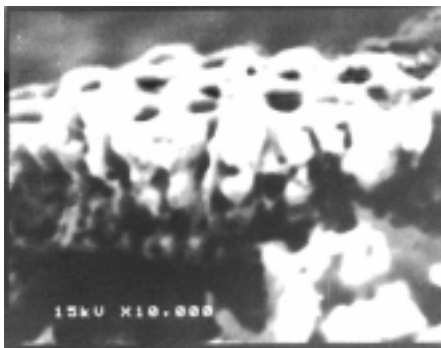
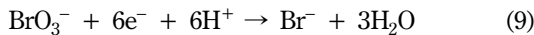


Fig. 1. SEM micrograph of TiO₂ layers formed in acidic solution at 180 V.

위와같이 S₂O₈²⁻, H₂O₂, BrO₃⁻ 등은 전자들을 소모함으로써 TiO₂에 의해 생기는 전자와 정공의 재결합 과정을 억제함은 물론 형성되는 radical에 의해 유기오염물질들을 분해시키는 효율성에 영향을 끼치는 것으로 보고하였다. Fig. 2와 3은 전해액으로 1.5M H₂SO₄ 용액으로 형성시킨 TiO₂에 aniline blue의 분해 반응이 진행된 결과이다.

Fig. 2와 3에서 알수 있듯이 TiO₂의 광촉매 반응이 과산화수소가 첨가되면 180 min의 반응 시간후 분해율이 39.96%에서 45.82%, KBrO₃의 경우 57.08%로 분해율이 향상되었으나, (NH₄)₂S₂O₈용액이 첨가되면 오히려 6.4%로 현저히 aniline blue의 분해가 억제되었음

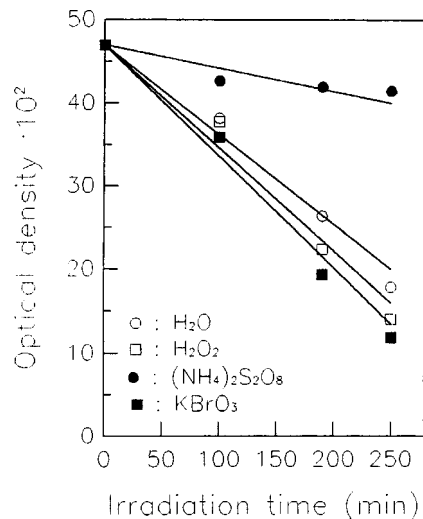


Fig. 2. The change of optical density for aniline blue on irradiated TiO₂ layer formed in H₂SO₄ solution.

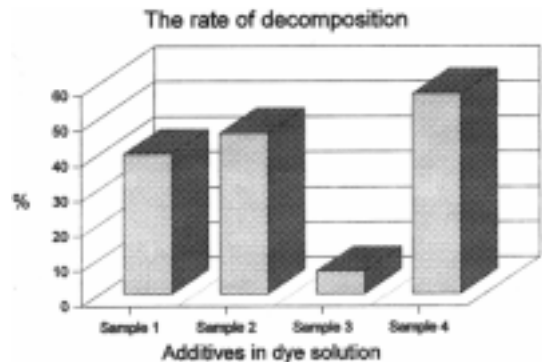


Fig. 3. The photocatalytic degradation rate of aniline blue on TiO₂ anodic layer formed in H₂SO₄ solution for 180 min. sample 1: H₂O sample 2: H₂O₂ sample 3: (NH₄)₂S₂O₈ sample 4: KBrO₃

을 알수 있었다. 그러나 반응시간이 250min의 경우에는 H₂O의 경우는 62%의 염료가 분해되었으며 H₂O₂가 첨가된 용액에서는 70%, (NH₄)₂S₂O₈가 첨가된 용액의 경우는 12%, 그리고 KBrO₃가 첨가된 용액에서는 75%의 염료분해율을 나타냈으며 특히 H₂O₂가 첨가된 용액의 경우 염료분해 반응은 일정시간이 지난후에도 염료분해반응은 감소되지 않고 계속 진행되는 경향을 나타냈다.

Fig. 4와 5에는 전해액으로 1.5M 황산용액과 0.3M 과산화수소 용액을 혼합한 용액에 의해 제조된 TiO₂의 광촉매 반응을 측정한 결과이다. 이 경우에도 앞의 결

과와 유사하게 (NH₄)₂S₂O₈ 용액이 첨가되면 염료의 분해율이 상당히 억제됨을 알 수 있었다.

Fig. 6~9는 산화조건으로 황산 용액+인산용액 그리고 황산+인산+과산화수소 용액을 전해액으로 하여 TiO₂를 제조하여 광촉매 특성을 고찰한 결과이다. 두 조건 모두 과산화수소와 KBrO₃를 전자수용체로 첨가 하였을 경우 앞의 결과와 같이 광촉매 효율이 증가되고 있으나, 특히하게 (NH₄)₂S₂O₈의 경우에는 인산이 첨가되지 않고 제조된 TiO₂의 경우에 비하여 염료의 분해억제율이 매우 감소되는 것으로 나타났다.

그러나 여러 조건에서 제조된 TiO₂의 표면에서 나타

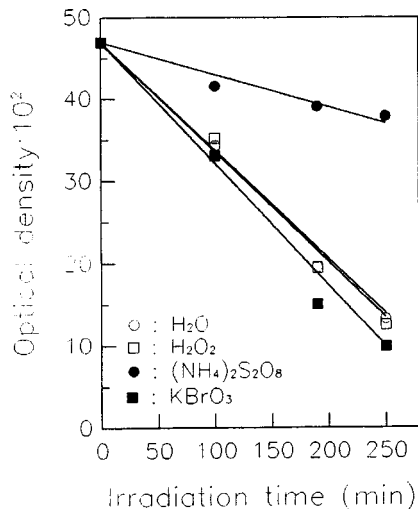


Fig. 4. The change of optical density for aniline blue on irradiated TiO₂ layer formed in H₂SO₄ + H₂O₂ solution.

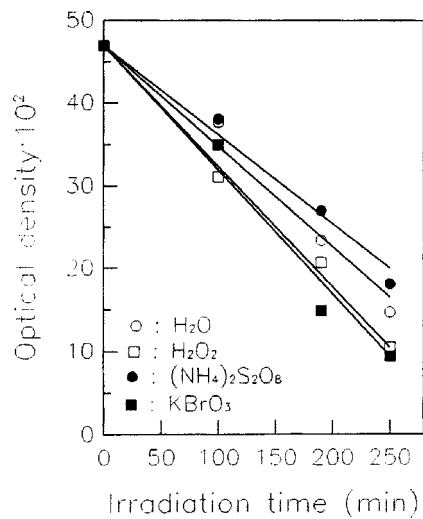


Fig. 6. The change of optical density for aniline blue on irradiated TiO₂ layer formed in H₂SO₄+H₃PO₄ solution.

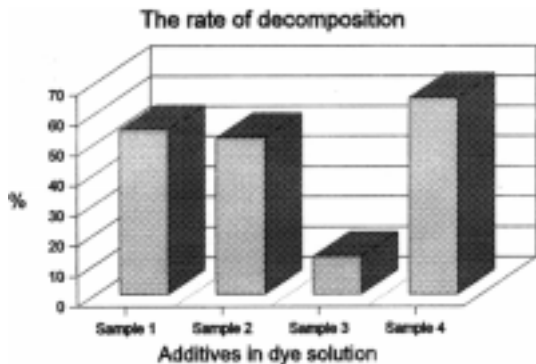


Fig. 5. The photocatalytic degradation rate of aniline blue on TiO₂ anodic layer formed in H₂SO₄+H₂O₂ solution for 180 min.
sample 1: H₂O sample 2: H₂O₂ sample 3: (NH₄)₂S₂O₈ sample 4: KBrO₃

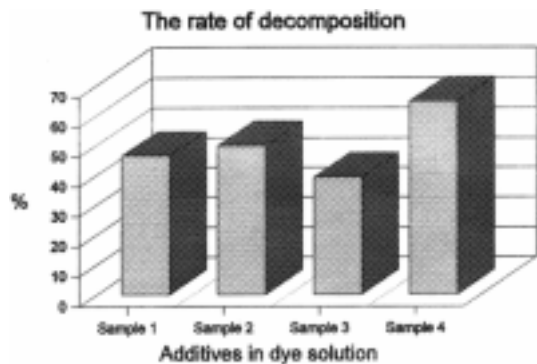


Fig. 7. The photocatalytic degradation rate of aniline blue on TiO₂ anodic layer formed in H₂SO₄+H₃PO₄ solution for 180 min.
sample 1: H₂O sample 2: H₂O₂ sample 3: (NH₄)₂S₂O₈ sample 4: KBrO₃

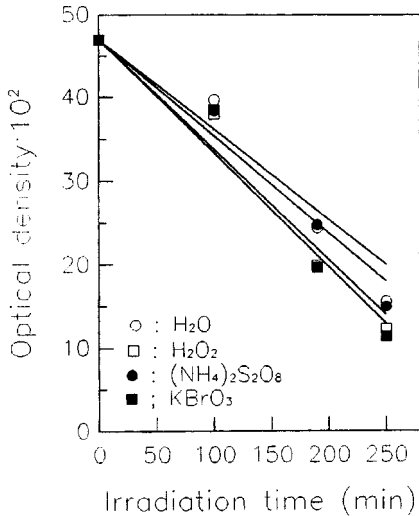


Fig. 8. The change of optical density for aniline blue on irradiated TiO₂ layer formed in H₂SO₄+H₂O₂+H₃PO₄ solution.

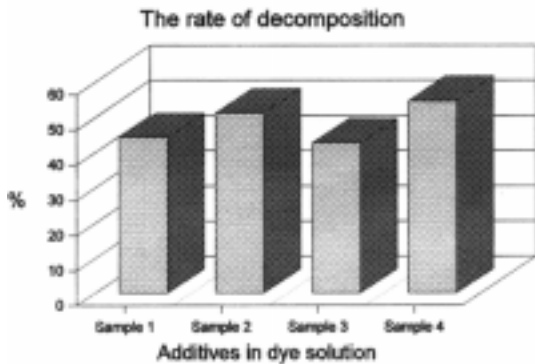
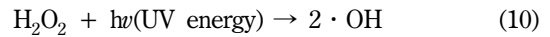


Fig. 9. The photocatalytic degradation rate of aniline blue on TiO₂ anodic layer formed in H₂SO₄+H₂O₂+H₃PO₄ solution for 180 min.
 sample 1: H₂O sample 2: H₂O₂ sample 3: (NH₄)₂S₂O₈ sample 4: KBrO₃

난 염료분해반응은 TiO₂ 광촉매의 제조조건과 표면의 상태에 관계없이 전자 수용체로 작용하는 첨가제의 종류에 따라 비슷한 경향을 나타냈다. 또한 KBrO₃가 첨가된 용액에서와 H₂O₂가 첨가된 용액의 경우 반응시간이 180 min의 경우는 KBrO₃가 첨가된 용액에서의 염료분해 반응은 H₂O₂가 첨가된 용액에 비해 약간 반응효율이 높게 나타나 일정시간이 지난후에(250 min) 염료분해율은 서로 비슷하게 나타났다. 그러나 식 (8)과 (9)에 의하면 첨가된 전자수용체중에서 H₂O₂는 전자1개를 소모시키며 bromate ion의 경우는 전자 6개를 소모시키므로 재결합되지 않은 정공에 의해 발생된 라

디칼에 의해 염료가 분해된다면 염료 분해율은 차이가 나타나야되나 본 실험 결과에서는 큰 차이가 나타나지 않았다. 이 현상은 전자수용체를 통하여 TiO₂의 광여기에 의해 발생된 전자를 소모시켜 전자와 정공의 재결합을 방해하여 광촉매의 효율을 높일수 있다는 식 (8), (9)에 의한 이론만으로는 설명될수 없다. 즉 H₂O₂가 수용액에 첨가된 경우는 광촉매에 의해 생성된 정공에 의해 라디칼이 생성될뿐 아니라 첨가된 H₂O₂는 수용액중에서 직접 염료분해와 관련된 자유라디칼을 생성하기 때문에 염료분해효율이 비교적 높게 나타나는 것으로 사료된다. 또한 Bolton⁹⁾ 등에 의하면 수용액 중에 첨가된 H₂O₂는 UV광의 조사에 식(10)과 같이 ·OH와 자유라디칼을 생성한다고 보고하였다.



또한 H₂O₂가 첨가된 염료에서 대부분 긴 반응시간을 통하여 반응효율이 감소하지 않고 염료분해율이 높게 나타나는 것은 반응(10)의 초기분해반응의 속도는 비교적 느리기 때문으로 사료된다.

또한 염료 수용액에 (NH₄)₂S₂O₈가 첨가된 경우는 TiO₂의 표면 상태가 셀 구조를 형성하지 못한 물질의 경우에 현저하게 광촉매 작용을 억제하는 것으로 나타나 이에 대한 연구가 좀 더 진행되어야 될 것으로 사료된다. 그러나 과산화수소가 염료 용액중에 첨가된 경우와 전자 수용체로서 KBrO₃등이 첨가된 경우에는 aniline blue의 광촉매에 의한 분해반응시 광촉매의 효율성을 높이는 것으로 나타났다.

4. 결 론

양극산화 피막법에 의해 광촉매용 TiO₂를 제작하고 이를 통하여 염료인 aniline blue의 분해반응의 효율을 높이기 위하여 여러 전자수용체를 첨가하여 광분해 실험을 실시하고 고찰한 결과 염료수용액에 KBrO₃를 첨가하여 광촉매에 의한 염료분해를 실시한 경우 광촉매의 효율성이 매우 높게 나타났으며 이는 전자수용체가 광촉매의 표면에서 발생된 전자와 반응하여 정공이 전자와 재결합되는 것을 효과적으로 막아주기 때문인 것으로 사료된다.

또한 H₂O₂가 첨가된 경우 전자수용체로서의 역할은 KBrO₃에 비해 효과적이지 못하나 첨가된 H₂O₂가 직접 수용액과 반응하여 자유라디칼을 생성하기 때문에 비

교적 염료분해반응의 효율성이 높게 나타났으며 염료의 분해반응속도는 일정시간이 지난후에도 다른 첨가제의 경우에 비해 감소되지 않았다. 이러한 경향은 여러조건에서 제조된 TiO_2 의 표면에서 모두 비슷한 경향을 나타냈다. 따라서 광촉매의 염료 분해반응시 KBrO_3 와 H_2O_2 를 첨가를 통하여 염료분해 효율을 향상시킬수 있었다.

참고문헌

- 1) D. H. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, **1991**, *ibid.* 25, 1522.
- 2) G. Mills and M. R. Hoffman, **1993**, *Environ. Sci. Technol.* 27, 1681.
- 3) K. Tanaka, T. Hisanaga and K. Harada, **1989**, *New J. Chem.*, 13, 5.
- 4) H. Al-Ekabi, A. M. Draper and P. de Mayo, **1989**, *Can. J. Chem.*, 67, 1061.
- 5) E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero and M. Groetzel, **1991**, *New J. Chem.*, 15, 351.
- 6) S. Tokuyoshi, **1996**, *JETI*, 44, 63.
- 7) K. Rajeshwar and J G.Ibanez, **1997**, “*Environmental Electrochemistry*”, Academic Press, p575.
- 8) Hussain Al-Ekabi , Brian Butters , Dale Delany , John Ireland, Norma Lewis , Tony Powell and Joan Story , 1993, “*Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*”, Elsevier Science Publishers B.V, 321 ~335.
- 9) J. R. Bolton and S. R. cater, **1994**, “*Aquatic and surface photochemistry*”, Lewis Publisher, Florida, 467~490.