

일체형 포토어노드를 활용한 메틸렌블루의 분해

심은정*, 배상현**, 윤재경***, 주현규***

*충남대학교 화학과, ** 연세대학교 환경공학과,

**한국에너지기술연구원 에너지전환연구부

Photocatalytic Degradation of MB with One-body Photoanode

Eunjung Shim*, Sanghyun Bae, Jaekyung Yoon** and Hyunku Joo**†

**Dept. of Chemistry, Chungnam Nat'l Univ.,
220 Gung-dong, Yusong-ku, Daejeon, 305-764, Korea*

***Dept. of Environ. Engr., Yonsei Univ.,
162 Il-san-dong, Wonju, Gangwon-do, 220-701 Korea*

***Energy Conv. Research Dept., Korea Institute of Energy Research
71-2 Jang-dong, Yusong-ku, Daejeon, 305-343, Korea*

ABSTRACT

Methylene blue(MB) was photocatalytically degraded with one-body photoanode and solar simulator to investigate the possible application to both environmental purification and photoelectrochemical cell for hydrogen production. Photoactive titanium dioxide was formed on both sides of Ti plate following steps such as rinsing-annealing-calcination or anodizing(20 V, 30 V)-annealing(350°C, 450°C) after etching. The prepared titania plate(2 cm×2 cm, ca 1.6 mg TiO₂ on the basis of 1 μm thickness) was used to degrade MB(10 ppm in 200 mL solution). The reaction tended to follow the Langmuir-Hinshelwood kinetics with zero order. Comparative experiments with Degussa P25 showed the same zero order kinetics when 2 mg of P25 had been used, while the first order kinetics when 200 mg used. This concludes the feasibility of the prepared titania plate as a material for the purification of low-level harmful organics and an electrode or a membrane for photoelectrochemical system for hydrogen production.

KEY WORDS : photoanode(광전극), H₂ production(수소제조), titania plate(이산화티탄 판), one-body(일체형)

1. 서 론

본 연구는 아나타제 구조의 티타니아가 전자수집(electron collection) 기능이 있는 금속지지체의

표면에 생성된 일체형 포토어노드(photoanode)의 제조 및 활용에 관한 것이다. 언급된 일체형 포토어노드는, 판상의 티타늄 금속 지지체층의 양면 또는 어느 한 면에 산화물층이 형성된 구조로서, 세척, 산세 및 열처리 등의 순차적 단계를 통하여 제

† Corresponding author : hkjoo@kier.re.kr

조되는데, 아나타제 구조를 가지며 자외선 및 일부 가시광 영역 흡수 가능한 동시에 전자/정공의 전하쌍을 생성함으로써 광전압을 일으키는 티타니아 근간의 산화물인 광촉매 물질이 금속 지지체층에 안정적으로 고정화된 것으로 요약될 수 있다. 상기와 같은 특성을 갖는 광촉매 물질로는, 일반적으로, 반도체 성질의 금속 산화물들, 예를 들어, 삼산화텅스텐(WO₃), 산화아연(ZnO), 탄화규소(SiC), 황화카드뮴(CdS), 갈륨비소(GaAs) 등이 있으나, 일반적으로는 아나타제(anatase)구조의 티타니아가 사용되는데, 이는, 티타니아가 광촉매로서의 효율이 우수하면서도 비교적 저가일 뿐만 아니라, 공급이 원활한 동시에 광부식성이 없는 등의 안정성이 확인되었기 때문이다. 그러나 일반적으로 광촉매가 입자나 콜로이드 용액 상태로 제조됨으로써, 에너지 전환 및 환경 정화 시 특정 지지체에 고정화되어 활용될 경우, 고정화가 어려울 뿐 아니라, 고정화된 후 쉽게 탈리되는 등의 많은 제약이 문제점으로 지적되어 왔다. 이러한 제반 문제점들을 해결하기 위하여 지지체 표면에 안정하게 생성되게 함으로써 환경 정화 소재 적용 및 수소를 효율적으로 생성시키는 광전기화학셀의 전극 재료로의 활용 가능성을 확인하고자 하였다.

에너지 및 환경분야에 광촉매를 사용하기에는 적정 띠틈에너지, band edge 위치 그리고 안정성이 중요하다¹⁻²⁾. 띠틈에너지 및 band edge 위치를 변경시키고자 하는 새로운 물질 개발 및 개질은 상대적으로 많이 진행되어 왔다고 판단되나 안정성 측면에서 많은 연구가 되지 않고 있다. 나노구조의 반도체 사용은 높은 비표면적과 향상된 전하쌍 분리 기능을 가질 수 있다고 알려져 왔

며, 광촉매 측면에서는 quantum confinement가 나노크기 재료에 일어나 띠틈에너지를 변화시켜 증가된 광흡수를 일으키는 특성이 보고되기도 하였다³⁾. 이런 현상과 더불어 3차원적인 형태보다 수직으로 형성된 와이어 또는 튜브가 효율이 향상된다는 보고를 최근 Misra 연구그룹에서 하고 있는 바⁴⁻⁶⁾, 광전기화학적 셀분리형 수소 제조 시스템⁷⁾ 적합한 포토노드를 아래와 같이 제조하여, cationic 염료인 메틸렌블루(MB)를 분해능과 분석 자료를 통하여 활성을 평가하고자 한다.

2. 실험내용 및 방법

비교실험을 위한 광촉매로 Degussa P25(아나타제 : 루타일=8 : 2)를 사용하였으며(2~200 mg of P25/200 mL), 메틸렌블루(Fig. 1, Showa chemical, 95%)를 2차 증류수 200 mL에 10 ppm으로 제조하

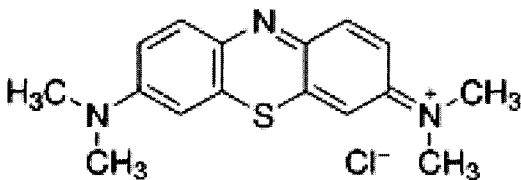


Fig. 1 Structure of MB

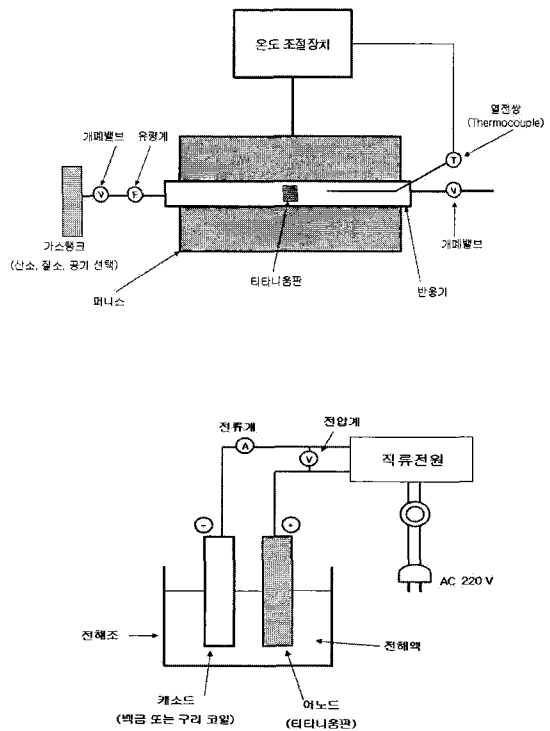


Fig. 2 Schematic view of apparatuses for the annealing (top) and anodizing(bottom)

Table 1 Method for the preparation of one-body titania plate samples

		대기산화				세제 세척만	세제 세척 후 산세만
		350℃		450℃			
		1시간	5시간	1시간	5시간		
무처리		③				①	②
양극산화	20 V (1% H ₃ PO ₄)	④					
	20 V (0.5 M H ₃ PO ₄ + 0.14 M NaF+ 0.1 M NaNO ₃)	⑤	⑥	⑦	⑧		
	30 V (0.5 M H ₃ PO ₄ + 0.14 M NaF+ 0.1 M NaNO ₃)	⑨	⑩	⑪	⑫		

③ 또는 ⑤~⑫의 경우 공통적으로 세제 세척 후 5% HF 산세 과정 적용

여 반응기(부피 약 280 mL, 내경 6.34 cm, 높이 8.8 cm)에 넣어 제조된 티타니아 플레이트(2 cm×2 cm)를 수면 밑 0.5 cm 되는 곳에 고정하여 AM1.5 필터가 장착된 쏘라시물레이터(300 W 51 mm×51 mm Collimated, Oriol USA)로 빛을 조사하며 분해하였다. MB의 분해 경향은 UV/Vis 분광광도계(SINCO, S-3150)로 특성 피크인 λ=661 nm의 흡수율을 시간대별로 관찰하였다.

티타늄판(두께 0.5 mm)은 세척, 산세 후 판의 단위면적당(cm²) 산소를 40~60 ml/min의 유량으로 흘려주며 열처리(Fig. 2 위) 하거나, 산세 후 양극산화(anodizing, Fig. 2 아래)하고 열처리 하는 방식으로 제조하였다. 세제를 사용한 세척 후 산세는 5% 불산용액(HF, DC chemical, 50%)으로 하였으며, Ti 표면에 자연적으로 생성된 루타일구조의 산화막을 제거하고 dangling bond를 만드는 역할을 하게 된다. 불산의 농도가 너무 낮으면 기 생성된 루타일층이 불균일한 처리가 되며, 너무 높으면 티타늄판이 급속히 용해될 수 있다. 열처리는 350℃과 450℃에서 10시간의 경우 5시간의 경우와 차이가 없어 1~5시간 정도 수행하였으며, 양극산

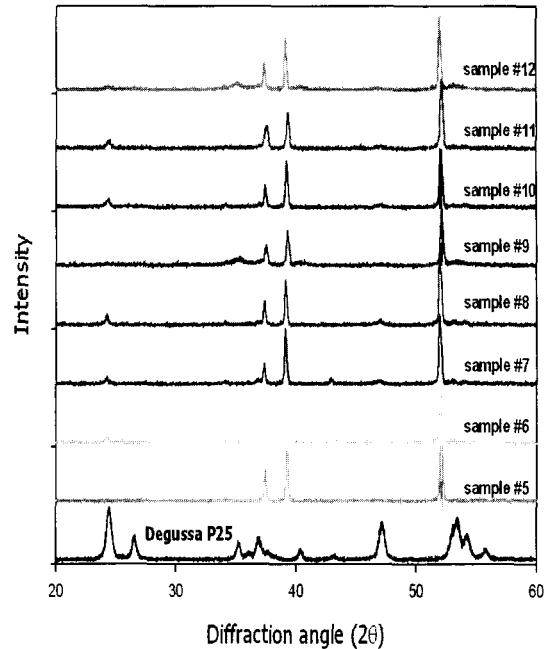


Fig. 3 XRD results for the selected samples

화의 경우 구리 또는 백금 코일을 상대 전극으로 하여 인산(H₃PO₄, Junsei chemical 85%), 불화소다(NaF, DC chemical, 97%) 그리고 질산나트륨(NaNO₃, Junsei chemical, 99%) 등이 약 100 : 15 : 20 정도의 부피비로 적절히 혼합된 전해질 내에서 20 V, 30 V의 바이어스를 걸어 수행되었다.

상기 전해질 구성 용액은 각각의 기능이 존재하며, 불화소다는 튜브형 산화물의 생성을 유발하며, 인산염과 나트륨염은 양극산화 동안에 지지체 표면에 생성되는 티타니아에 흡착되는데, 열처리 과정에서 산소와 치환되어 가시광 감응을 유발할 수 있는 산소공백 및 도핑 효과를 보기 위함이다. 이렇게 다양하게 제조된 시료들은 Table 1과 같으며, 시료들의 표면은 SEM/EDAX(Hitachi, S-4700), 결정구조는 XRD(Miniflex, Rigaku)로 측정하였다.

3. 실험 결과

제조된 각 시료들의 UV/Vis 흡수는 400 nm이하 파장에서 흡수가 일어나는 P25와 달리 700 nm

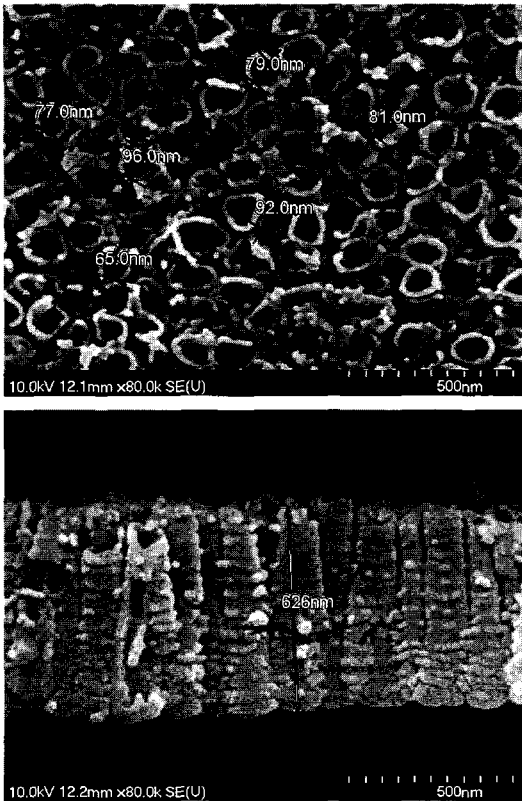


Fig. 4 SEM images for sample ⑤(top: top view, bottom: side view)

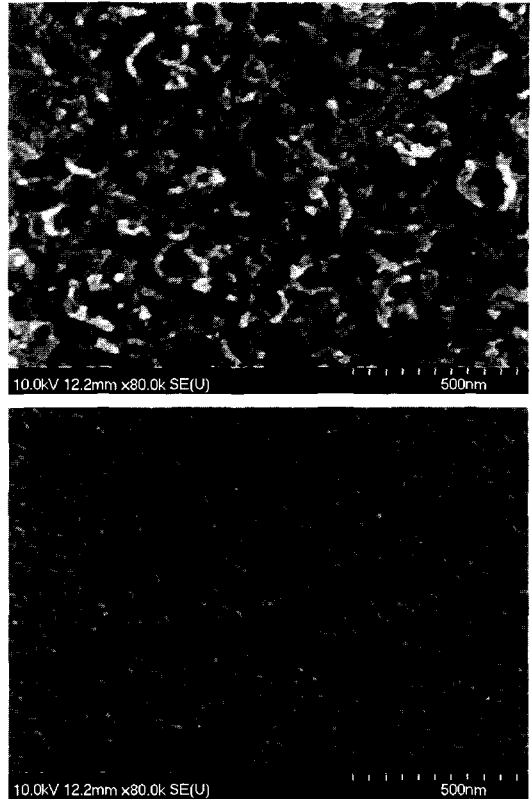


Fig. 5 SEM images for sample ⑪ and ⑫(top view)

이하 넓은 영역에서 흡수가 일어나는 경향을 보이며, 세 개의 shoulder 피크가 관찰되었다. 600 nm~800 nm 영역에서 넓은 흡수대가 나타나지 않은 것으로 보아 필름내에 Ti^{3+} 가 생성된 것은 아닌 것으로 판단되며, O/Ti 비율이 거의 2에 근접한다고 할 때, TiO_2 박막의 전자구조 perturbation에 의한 가시광흡수로 보기도 어렵다. 본 연구에서는 가시광 감응 티타니아 플레이트 제조가 목적이 아니므로, 컷오프 필터를 사용한 파장별 광감응성을 측정하지는 않았으며, 이 후 논문에서 언급하고자 한다. XRD를 활용한 결정구조 분석은 Fig. 3에 나타내었다. ①~⑤번 시료는 회절각 2θ 가 25.2° 에서 나오는 아나타제 피크가 나오지 않는 반면, ⑥~⑫번 시료는 거의 비슷한 결정화도를 나타내는 유사한 크기의 피크가 생성됨을 확인하였다.

제조된 시료들의 표면 형태를 확인하기 위하여 수행한 SEM분석을 보면(Fig. 4~Fig. 5), 세척만 실시하거나 세척 후 산세를 한 경우(①, ②) 매끈한 표면이 관찰되었으며, 산소분위기에서 열처리 한 경우는(③) 직경 100 nm정도의 타원형 그래인들이, 양극산화 후 열처리 한 시료 ④의 경우 직경 10 nm 크기의 원형 그래인이 생성됨을 확인하였다. 시료 ④까지는 NaF가 사용되지 않았으므로 원형 및 타원형의 그래인들이 생성되었다고 판단되며, 시료 ⑤~⑧까지는 직경 80~100 nm, 길이 600~700 nm의 튜브가 생성되었으며, 앞서 언급한 대로 시료 ⑤를 제외하고는 아나타제 결정구조가 확인되었다. 시료 ⑨~⑫의 경우 적용 바이어스가 30 V로서 튜브 형태가 손상되거나, 처리 온도까지 높을 경우 기공이 사라진 두꺼운 박막 형태로 변화됨을

일체형 포토어노드를 활용한 메틸렌블루의 분해

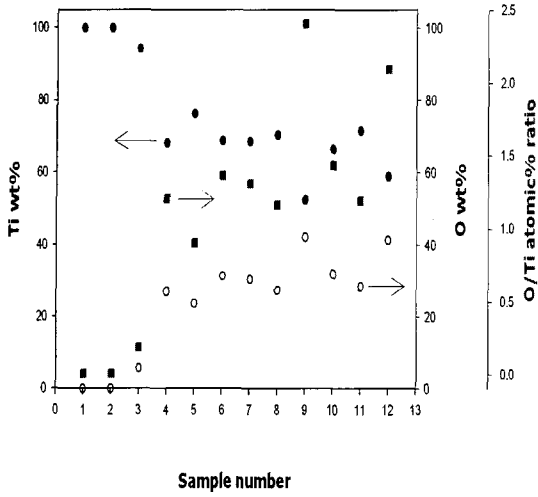


Fig. 6 Atomic% and O/Ti ratio of samples from EDAX

확인하였다. 이상의 결과로 볼 때, 박막의 형태는 양극산화 전압이 중요한 역할을 하며, 결정구조에는 열처리 온도 및 시간이 중요한 변수로 작용함을 알 수 있었다.

시료들의 박막 조성비와 비율을 확인하기 위하여 수행된 EDAX분석에서는 Ti와 O 그리고 O/Ti의 비율의 변화를 시료(또는 박막 두께)에 따라 조사

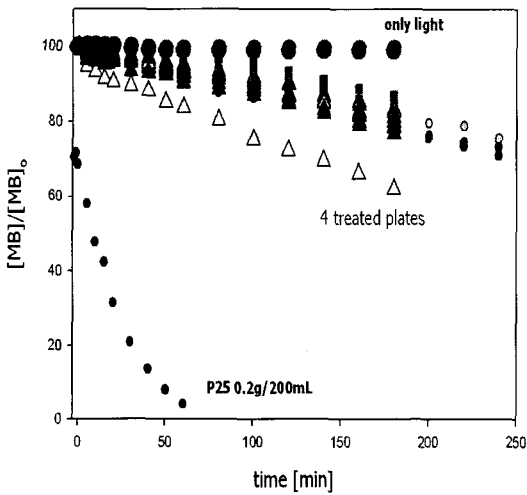


Fig. 7 Photocatalytic degradation of MB with titania plates ($MB_0 = 10 \text{ ppm}$)

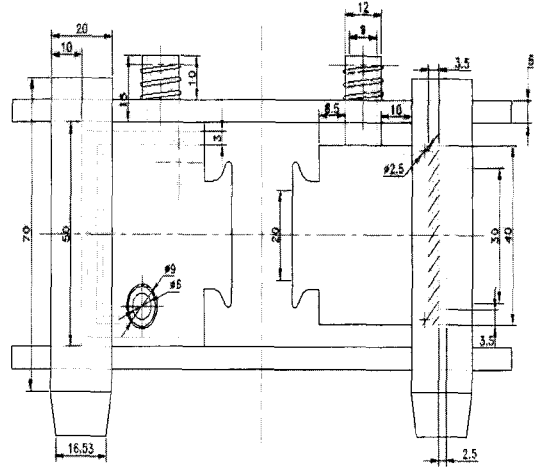


Fig. 8 Schematic view of advanced PEC cell for H_2 production with the titania plates

하였다. Fig. 6에 나타냈듯이 시료 ①에서 ⑫로 갈수록 티타니아의 함유량은 감소하고, 산소의 함유량은 증가하고 있는데, 이는 O/Ti 원소비율이 2에 근접해 감을 확인할 수 있다. 시료 ⑫의 경우 박막 두께가 $2.2 \mu\text{m}$ 로서, O/Ti가 거의 2로 측정된 바, 생성된 산화물층의 두께가 $1 \mu\text{m}$ 이하인 경우 티타늄 지지체가 EDAX 조성분석에 포함되어 비율이

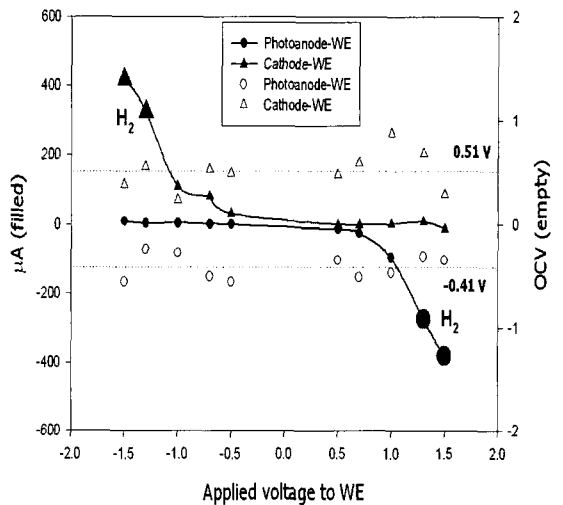


Fig. 9 Relation between OCV/anodic current and evolution of H_2

1을 약간 넘는 수준으로 측정된 것으로 판단된다.

태양광과 유사한 스펙트럼을 가진 AM1.5 필터가 장착된 쏘라시플레이트 광원을 사용하여 메틸렌블루용액에 담겨진 제조된 시료들에 빛을 조사하여 광분해를 수행하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 P25 200 mg을 투입한 1차 반응 경향과 달리 0차 반응 경향을 보여주었다. 제조된 박막 두께를 1~2 μm, TiO₂의 밀도를 3.9 g/cm³ 가정했을 때, 면적 4 cm²의 표면에 생성된 TiO₂의 양을 추정해보면, 약 1.6~3.1 mg이다. 시료 하나의 경우 광촉매양 기준 1/100임을 알 수 있으며, Langmuir-Hinshelwood 반응식 (1)을 따른다고 할 때, 식 (1)은 상대적으로 기질의 농도가 낮으면(P25의 경우) 농도에 따른 일차식으로, 기질의 농도가 높으면(시료의 경우) 0차식으로 변화되는 것으로 설명될 수 있다.

$$r = k \frac{KC}{1 + KC} \quad (1)$$

실제로 P25의 양을 줄여 MB분해 실험을 수행해본 결과, 5 mg 이하 P25 투입할 경우 시료의 결과와 유사한 0차 반응 경향과 분해율을 보여주었다.

제조된 티타니아 플레이트 시료는 환경정화, 특히 광촉매의 고정화 및 탈리현상이 문제가 되는 저농도 유해물질 액상처리용으로 충분히 활용이 가능하지만, 본 연구의 목적은 환경정화가 아니라 태양광 활용 수소제조용 ‘바이오촉매가 활용된 셀 분리형 광전기화학셀’의 전극 또는 셀 분리 겸용 소재로 연구되었다. 제작 중인 반응기는 Fig. 8과 같으며, open circuit voltage(OCV), 전류, 수소 발생량간의 상관관계 등이 연구될 것이다. 현재 P25를 활용한 외부 바이어스, OCV, 수소발생량간의 관계를 비교자료로 얻었으며 결과는 Fig. 9에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 태양광 활용 수소제조용 ‘바이오촉매가 활용된 셀 분리형 광전기화학셀’의 전극 또는 셀 분리 겸용 소재로, Ti plate 또는 foil를 지지체로 이용하여 양극산화 제조한 티타니아판의 광활성을 MB분해로 확인하였다. 에너지/환경 액상 반응에서 문제가 되는 광촉매 고정화 또는 탈리 현상을 해결할 소재로 판단되며, 바이오촉매와의 hybrid 시스템 구축을 위한 연구가 진행 중에 있다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Khaselev O, Turner JA, Science, Vol. 280, 1998, pp. 425-427.
- 2) Ashai R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y., Science, Vol. 293, 2001, pp. 269-271.
- 3) Huynh WU, Dittmer JJ, Alvisatos AP, Science, Vol. 295, 2002, pp. 2425-2427.
- 4) Raja KS, Misra M, Paramguru K, Mater. Lett., Vol. 59, 2005, pp. 2137-2141.
- 5) Raja KS, Misra M, Paramguru K, Electrochim. Acta, Vol. 51, 2005, pp. 154-165.
- 6) Raja KS, Mahajan VK, Misra M, J. of Power Sources, Vol. 159, 2006, pp. 1258-1265.
- 7) 주현규 외, “광촉매와 바이오촉매를 이용한 촉매 분리형 수소 제조장치”, 출원번호 10-2005-0096207(2005. 10. 12).