

양극산화로 제작된 이산화티타늄 나노튜브 박막을 이용한 휴믹산 제거

윤동민 · 장준원 · 박재우[†]

한양대학교 토목공학과

(2007년 12월 14일 접수, 2008년 3월 3일 채택)

Removal of Humic Acid Using Titanium Dioxide Nanotube Thin Film Fabricated by Anodization

Dong-Min Yun · Jun-Won Jang · Jae-Woo Park[†]

Department of Civil Engineering, Hanyang University

ABSTRACT : Titanium dioxide nanotubes were fabricated by self-organized electrochemical potentiostatic anodization of titanium thin film with an electrolyte solution of sodium sulfate 1M and sodium fluoride 0.5wt% aqueous solution at 20°C for 20min. Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM) and X-ray Diffractometer(XRD) were used to evaluate the micromorphology and crystalline structure of the titanium dioxide nanotube thin film. Titanium dioxide nanotube were fabricated with diameters approx. 100nm and tube length from approx. 1 μm. Titanium dioxide films formed through anodization and annealing process at 450°C contained a phase of anatase. Also, this study was performed to evaluate the application of titanium dioxide thin film for treating humic acid dissolved in water. The reaction tended to follow the Langmuir-Hinshelwood kinetics with zero order. Comparative experiments with thin film and anatase powder showed the same zero order kinetics when 0.3g of powder had been used.

Key Words : Titanium Dioxide, Photocatalyst, Anodization, Humic Acid, Nanotube, Potentiostat

요약 : 티타늄 박막을 1 M의 황산나트륨 수용액과 0.5 wt%의 불화나트륨에 의해 제조된 전해질 용액에 담지하고 전기화학적 양극산화법으로 약 20분간 20°C의 온도로 수행하여 티타늄다이옥사이드 나노튜브 필름을 제작하였다. 주사전자현미경과 X선 회절분석기를 이용하여 각각 미세구조와 결정구조를 측정하였으며, 나노튜브의 직경은 대략 100 nm 정도이고, 길이는 1 μm 정도로 나타났다. 이 후 티타늄다이옥사이드 나노튜브는 450에서 풀림공정을 수행하였으며, 아나타제 결정형으로 나타났다. 또한 본 연구에서는 제작된 나노튜브 박막을 이용하여 물에 용존된 휴믹산의 제거실험을 수행하였으며 Langmuir-Hinshelwood kinetic 0차 반응의 경향을 보였으며, 약 0.3 g 정도의 파우더형 광촉매와 같은 효율을 보였다.

주제어 : 티타늄 다이옥사이드, 광촉매, 양극산화, 휴믹산, 나노튜브, 일정전위

1. 서론

휴믹산은 0.1~200 mg/L의 농도로 자연수계 내에 존재하여¹⁾ 중금속과 상호결합작용에 의해 착화합물을 형성하여 지표수뿐만 아니라 지하수를 오염시키고 정수과정에서 생성되는 트리할로메탄(Trihalomethane substance, THMs)의 전구물질로 대부분을 차지하는 것으로 알려져 있다.²⁾ 부수적인 장치가 필요없고 상온 및 상압에서 운전이 가능하며, 다른 이물질의 첨가 없이 원폐수 물질을 수중에서 직접 제거 할 수 있는 고급산화법(Advanced Oxidation Processes, AOPs)이 수중 휴믹산 제거에 주로 사용되고 있다.

AOPs으로 알려진 광촉매 반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 광촉매 물질로 이산화티타늄(Titanium Dioxide, TiO₂)이 주로 사용된다. TiO₂는 반도체성 물질로 축

매표면에서 밴드갭(Band Gap) 에너지 이상의 광원을 받으면 활성산소의 생성과 물 분자의 배위가 동시에 일어나 산소로부터는 수퍼옥사이드 음이온(O₂⁻), 물로부터는 강한 산화력을 가진 수산화 라디칼(OH·)이 생성되어 독성 및 난분해성 유기화합물을 CO₂나 H₂O 등의 무해한 화합물로 분해시킨다.³⁾ 광촉매 반응은 수중에 함유된 유기물과 중금속을 동시에 처리할 수 있을 뿐만 아니라 기존의 방법으로 제거가 불가능한 난분해성 물질을 분해성 물질로 전환시킬 수 있어 다른 폐수처리 공정에서 전·후 처리시스템에 접목시킬 수 있다.⁴⁾

TiO₂는 거의 모든 조건에서 화학적 및 생물학적으로 안정하며, 가격이 싸다는 장점을 가지고 있다. TiO₂ 분말을 사용시 광촉매 반응에 이용할 수 있는 넓은 반응면적을 제공할 수 있어 수중에서의 유기화합물 및 중금속의 처리에 많은 연구가 있었으며,^{5~7)} 파우더 형태의 광촉매의 광반응시 영향을 미치는 인자에 대한 연구도 있었다.⁸⁾ 하지만 분말형태의 광촉매는 산화처리 효과가 뛰어나지만, 처

[†] Corresponding author

E-mail: jaewoopark@hanyang.ac.kr

Tel: 02-2220-1483

Fax: 02-2293-9977

리 후 촉매의 회수 및 분리 등의 문제점을 가지고 있다.⁹⁾

따라서 TiO₂ 분말을 사용하기 보다는 박막형태로 TiO₂를 고정화시킨 광촉매반응의 활용에 대한 연구가 필요하다. 박막형태의 TiO₂를 제조하는 방법 중 티타늄족의 원료에 기체를 담코팅한 후 열처리를 통하여 TiO₂막을 얻는 졸겔법은 현재 박막형태의 광촉매를 얻는 방법으로 가장 많이 이용되고 있지만, 불순물의 잔존에 의하여 순수한 티타니아막을 얻을 수가 없으며, 생성된 TiO₂에 결정결함이 많아 촉매활성을 저하시키는 문제점을 가지고 있다.¹⁰⁾ 하지만 양극산화에 의해 제조된 산화티탄 박막은 밀착성의 측면에서 우수한 특성을 가질 뿐만 아니라, 간단한 전기장 치판으로 그 제조가 가능하다.¹¹⁾ 따라서 본 연구에서는 양극산화로 제작된 TiO₂ 광촉매 박막을 제조하여 수용액 상에서의 휴믹산의 제거 가능성을 분말형태의 TiO₂ 광촉매와 비교하여 살펴보고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 양극산화 TiO₂ 박막의 제조

광촉매용 TiO₂ 박막을 제조하기 위해 두께 250 μm, 99.5%의 순도의 Alfa Aesar사 제품인 티타늄(Titanium) 박막을 20 mm × 60 mm로 절단하여 사용하였다. 표면의 유기물 등의 오염 물질을 제거하기 위해 HF : HNO₃ : H₂O를 각각 1 : 4 : 5의 부피비로 혼합하여 30초에서 1분간 침지시켜 화학 에칭 후 탈이온수로 20분간 초음파 세척을 진행하고 건조시켜 양극산화를 진행시켰다(Fig. 1). 전해액으로 황산나트륨(Na₂SO₄) 1 M과 불화나트륨(NaF) 0.5 wt%을 사용하였으며, 음극은 99.9%의 백금(Platinum)으로 사용하였고 두극의 간격은 5 cm로 고정하였다. 최대 전류 5 A, 최대 전압 60 V까지 공급할 수 있는 직류전원 장치를 사용하여 20 V, 40 V에서 각각 정전압법으로 20분간 진행하였다. TiO₂의 세 가지 결정구조인 Brookite, Anatase, Rutile 중 가장 광활성이 좋은 Anatase 결정형태로 변환하기 위해 전기로에서 400~450°C에서 열처리 하였다.

2.2. 휴믹산의 제거

양극산화로 제조된 TiO₂의 광활성을 확인하기 위하여 본 연구에 이용한 실험장치는 Fig. 2에서와 같이 반응기 쪼렘,

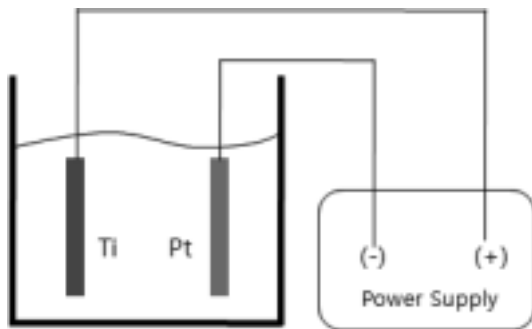


Fig. 1. Schematic view of Ti anodization.

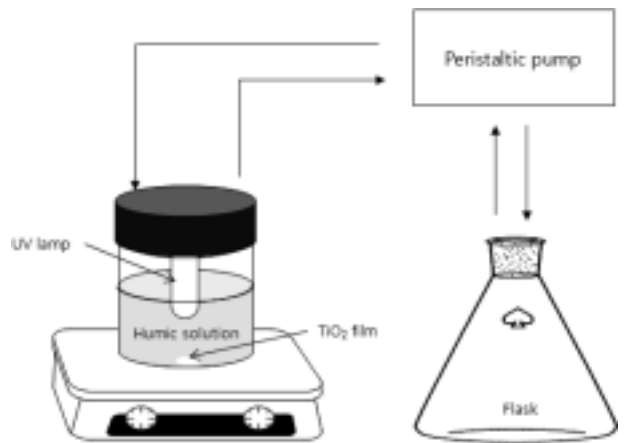


Fig. 2. Schematic diagram of HA removal system.

Sankyo 16W(UV-C)자외선램프, 교반기, 펌프로 구성되어 순환식반응기로 실험을 진행하였다. 수질오염공정시험법에 따라 Humic Acid 수용액은 초기 1,000 mg/L의 표준용액을 10 mg/L로 희석하여 사용하였다. 분말형태의 광촉매의 효율을 비교하기위해 각각 Anatase 분말(Showa) 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g, 1 g을 Humic Acid 수용액상에 넣고 90분간 광분해 하여 실험하였다.

2.3. 분석방법

Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM)을 이용하여 양극산화로 제조된 TiO₂ 표면을 관찰하였으며, X-ray Diffraction(XRD)로 열처리 전후의 결정형이 변하는 것을 확인하였으며, 이때 조건은 1.5도의 입사각과 2θ의 범위는 20~80도 사이로 측정하였다. Humic acid의 농도는 Total Organic Carbon(TOC) analyzer로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양극산화법으로 TiO₂ 피막 제작

양극산화시 티타늄 박막에 생성되는 나노 포어 사이즈는 전압에 비례한다고 알려져 있으며, TiO₂ 박막의 길이는 전해질에 따른 시간에 따라 그 성장길이가 결정된다고 알려져 있다. 따라서 양극산화에 앞서 전류밀도와 전압과의 관계를 알아보았다. Fig. 3과 4는 양극산화 박막 생성 시 전류와 전압의 관계를 나타낸 그림이다. Fig. 3에서 초기 0 V에서 40 V까지는 전압에 따른 티타늄 박막에 걸리는 전류밀도가 회귀분석 결과 0.164 mA/cm²의 1차함수(R²=0.96)로 증가하여, 전압이 전류밀도에 비하여 더욱 민감한 것을 확인 할 수 있다. 따라서 양극산화의 두 가지 형태인 정전류법과 정전압법 중에서 정전압법을 사용하여야 한다. 또한 40 V 이후부터는 기울기가 1.188 mA/cm²인 것을 확인(R²=0.97)할 수 있는데, 이때는 전류밀도가 전압에 비해 민감하므로 정전류법으로 양극산화를 진행해야 한다.¹²⁾

Fig. 4는 티타늄 박막의 양극산화시 시간에 따른 전류밀도의 거동이다. 양극산화 반응의 시작과 함께 전류는 급

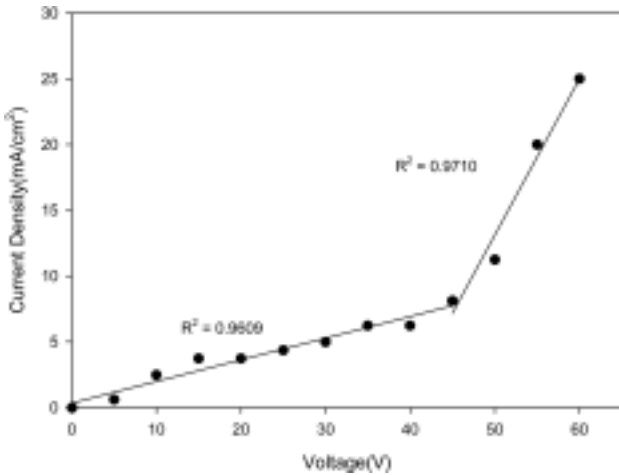


Fig. 3. Current vs. voltage characteristic of titanium anodization in a 1 M Na₂SO₄ + 0.5 wt(%) NaF solution.

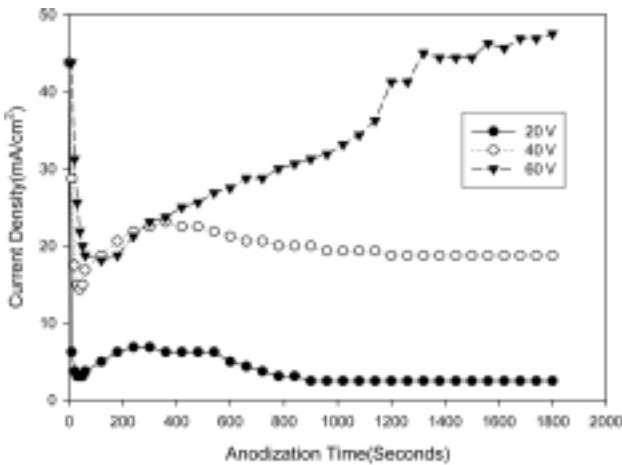


Fig. 4. Current transient curves during electrochemical anodization in 1 M Na₂SO₄ + 0.5 wt(%) NaF at 20 V, 40 V and 60 V for 30 min.

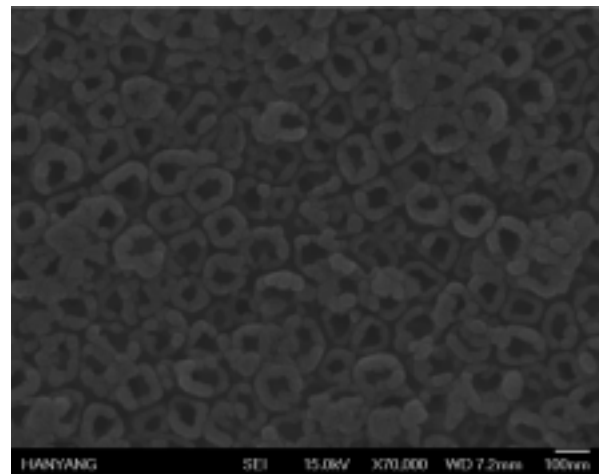
속히 감소하여 첫 번째 최저점을 보여주며, 이때 화학적, 전기적 에칭으로 용해되어 산화막이 생기면서 표면 위에 미세한 구멍과 균열들이 생긴다. 이들은 나노튜브 세공 생성의 핵으로 작용하며 포화될 때까지 전류를 다시 증가한다. 전류 증가 이후 전류는 서서히 감소하면서 나노튜브 깊이 방향으로 성장이 일어난다. 마지막으로 양극산화 반응이 진행되면서 산화막 하부의 금속막은 서서히 소모되어 없어지고, 불연속적인 금속 섬(island)만 남으면서 전류 값은 거의 0으로 떨어지는데, 이 상태의 나노튜브를 전해 욕 속에 계속 방치해 두면 산화물의 추가적인 화학적 용해로 인해 나노튜브가 붕괴되기 시작한다.

따라서 본 실험에서는 TiO₂ 나노튜브와 금속막을 유지시키기 위해 양극산화 반응시간을 20분으로 고정하였다. 정전압 60 V로 양극산화 시켰을 때 전류가 계속적으로 증가하였는데, 이는 화학적, 전기적 에칭과 나노튜브 세공 생성이 포화되지 않아 계속적으로 전류가 증가한 것으로 보인다.¹³⁾

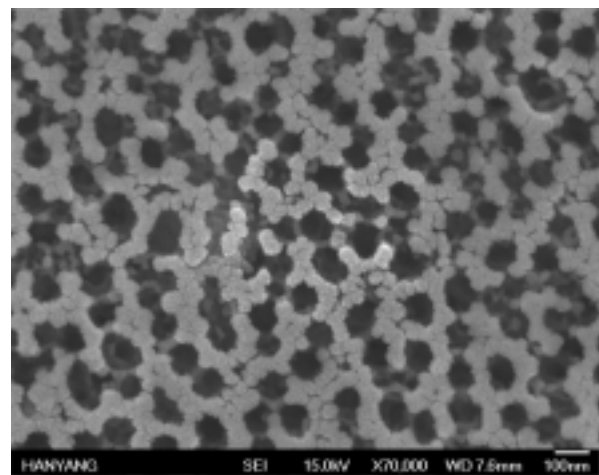
Fig. 5와 6은 양극산화로 제작된 나노튜브이다. 20 V로 20분간 진행하였을 때 50~100 nm 정도의 포어사이즈를 가지는 나노튜브 형태를 나타내지만, 40 V로 20분간 진행하였을 때 입자의 구조가 튜브형이 아닌 망상구조를 나타낸다. 이는 양극산화시 이산화티타늄의 결정핵에서 튜브형태가 성장하기 전에 결정핵 주변으로 응집하여 성장함으로써 균일한 형태가 이루어지지 못하게 된다. 따라서 40 V에서는 안정적인 튜브형태를 만들 수 없다. 나노튜브의 성장길이는 20 V로 진행하였을 때 약 1 μm이었으며, 40 V로 진행하였을 때 성장된 TiO₂ 박막 또한 1 μm 정도였다. 나노튜브의 성장 속도는 양극산화의 시간에 비례한다는 이전연구결과와 일치한다.^{14,15)}

3.2. 양극산화 박막의 XRD분석

Fig. 7의 (a)는 양극산화 직후 TiO₂ 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이며, (b)는 450 °C에서 열처리 후 박막 표면의 결정형을 나타낸 것이다. 열처리 후 박막은 TiO₂의 세 가지 결정형 brookite, anatase, rutile을 가질 수 있다. 이 중



(a)



(b)

Fig. 5. FE-SEM images of anodization nanotube layers formed in 1 M Na₂SO₄ + 0.5 wt(%) NaF ; (a) 20 V (b) 40 V.

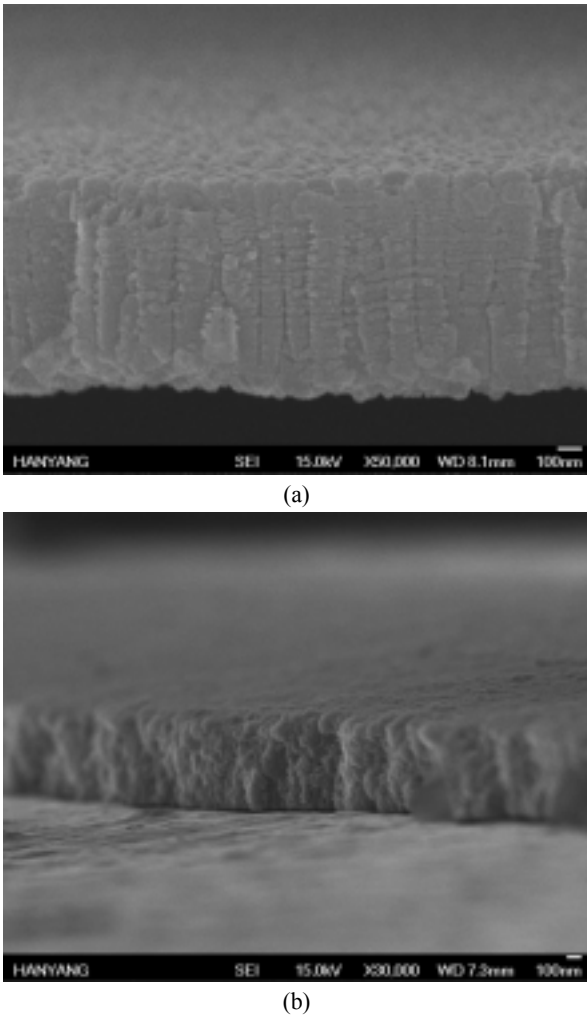


Fig. 6. FE-SEM cross-section image of nanotubes formed for 20 min in 1 M Na₂SO₄ + 0.5 wt(%) NaF ; (a) 20 V (b) 40 V.

실제 제조되는 결정형은 anatase와 rutile이다. 열역학적으로 rutile이 전체 온도 범위에서 안정한 상이고, 나머지는 준안정상이다. 특히 brookite는 고온고압에서 생성되며 매우 불안정하며 순수한 결정형을 합성하기도 어려운 단점을 가지고 있다. 따라서 열처리 온도에 따라서 460~770 K에서 anatase 구조가, 1,188 K가 되면 rutile 구조로 바뀐다.^{16~18)} 양극산화 직후 약간의 rutile 형질을 가진 무결정의 TiO₂ 박막에서 450℃에서 열처리 후 anatase 결정형을 확인 할 수 있었다.

3.3. 휴믹산의 제거실험과 효율비교

Fig. 8과 같이 10 mg/L의 휴믹산 용액에 자외선만을 조사하여 90분 동안 광분해 실험을 실시한 결과 휴믹산의 제거율은 1% 미만이며, 알루미늄 호일로 반응기를 덮어 외부의 빛을 차단한 상태에서 휴믹산 용액에 양극산화로 제조된 TiO₂ 박막을 첨가한 광촉매 흡착 실험을 실시한 결과 또한 제거율이 5% 미만으로 나타났다. 그러나 휴믹산 용액에 열처리한 TiO₂ 박막에 자외선을 조사한 광촉매

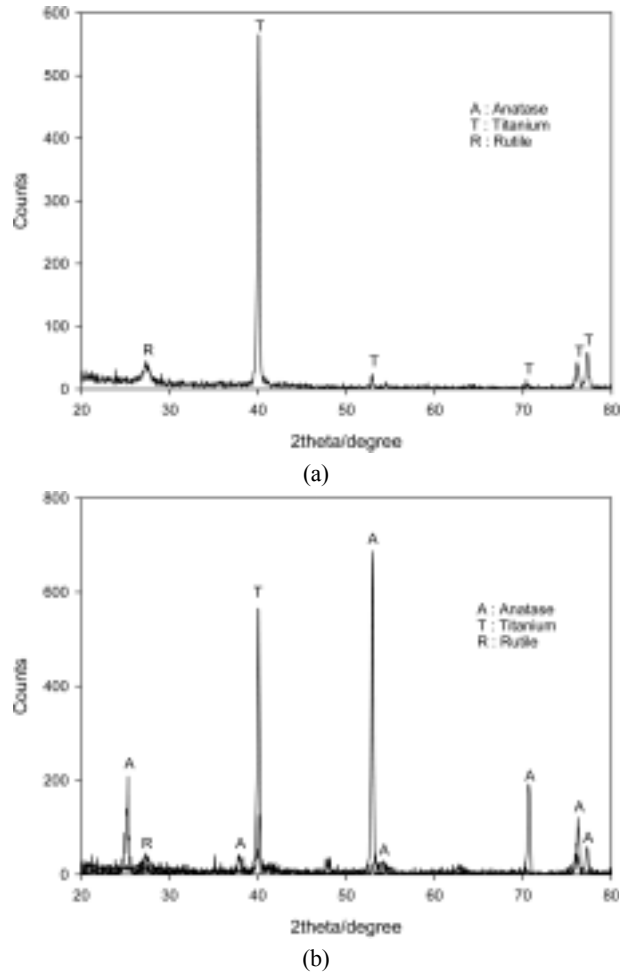


Fig. 7. XRD patterns of thin film ; (a) as-formed sample (b) sample annealed at 450℃ during 2 hours(heating and cooling rate of 30℃/min).

반응의 경우 휴믹산의 제거율이 36%으로 나타났다. 일반적으로 휴믹산의 제거는 Langmuir- Hinshelwood(L-H)반응 모델을 따르며 그 식은 아래와 같다.¹⁹⁾

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \tag{1}$$

$$t = \frac{1}{Kk} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{1}{k}(C_0 - C) \tag{2}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) \cong kkt = k't \tag{3}$$

- 여기서 C : Concentration at time t(mg/L)
- k : Reaction rate constant(mg/L · min)
- K : Adsorption coefficient of humic acid(L/mg)
- k' : Apparent rate constant(1/min)

실험 결과 값에 의하면 TiO₂박막의 k'값은 0.00322/min로 나타났다. L-H 반응식은 기질의 농도가 낮으면 농도에 따

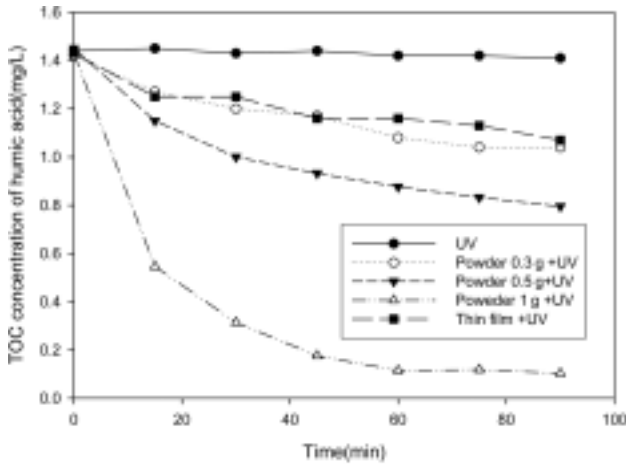


Fig. 8. Removal of humic acid by UV, TiO₂ powder 0.3 g, 0.5 g, 1 g, and thin film by anodization.

큰 일차식으로, 기질의 농도가 높으면 농도에 따른 0차식으로 변화되는데, 분말형태의 TiO₂ 0.3 g과 TiO₂ 박막은 0차반응을 보였으며, 분말 1 g을 넣었을 때 1차 반응 경향을 보였다.

양극산화 박막에 생성된 TiO₂의 양을 파우더형태와 같이 정량적으로 분석하는 것은 어려우므로 전기당량식에 따라 생성된 TiO₂ 양을 간접적으로 측정하였다. 양극산화에 의해 전극에 석출되는 물질량은 통과한 전기량에 비례하며, 전기량이 일정하면 물질의 석출량은 그 물질의 화학당량에 비례하게 된다. 페러데이 상수 값은 96487C이고, TiO₂의 분자량 79.866이며, 20 V로 양극산화로 두 전극사이에 걸리는 전류를 0.5 A로 할 때 TiO₂의 양은 식 (4)에 의하여 구할 수 있다.

$$m = \frac{MAIt}{F} \tag{4}$$

- 여기서 F : Faraday constant
- M : Molecular mass
- A : Ampere(A)
- t : Time(sec)

따라서 20분간 양극산화에 의하여 생성된 TiO₂의 양은 0.0497 g이다. 실험결과에서 휴믹산의 제거시 양극산화 박막의 제거효율은 파우더 형태의 TiO₂ 0.3 g과 같은 효율을 나타냈으므로 TiO₂ 박막이 파우더 형태보다 약 6배 정도 효율이 좋은 것으로 나타났다. 이에 따라 고정화로 인해 광촉매의 효율이 저감되지 않고, 우수한 성능을 나타내는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서 제작된 TiO₂ 박막은 양극산화에 의하여 제작되었으며, 적절한 전압의 형태를 찾기 위하여 시간에 따

른 전류-전압 관계를 찾아내어 양극산화시 정전압법으로 TiO₂ 박막을 제조하였다. TiO₂의 표면과 상을 FE-SEM과 XRD에 의해서 확인하였으며, 20 V로 양극산화시 나노튜브가 형성되고, 40 V로 양극산화시 망상구조가 나타났다. 열처리 전의 비결정질의 구조에서 450°C에서 열처리 후 Anatase형인 광촉매 결정형이 형성되었다. 휴믹산의 제거 실험에서는 파우더형 TiO₂와는 간접적인 정량분석을 통해 확인한 결과 양극산화로 생성된 박막상의 TiO₂가 파우더 형태보다 6배 정도 효율이 높은 것으로 나타났다. 추후 제작된 나노튜브 박막을 이용하여 금속 및 음이온 도핑을 통해 가시광영역까지 활성이 가능한 TiO₂ 박막을 제조하여 실제 수처리 시스템에 응용할 예정이다.

참고 문헌

1. David, G. K. and Christopher, J. M., "Metal ion binding by humic acid, application of the NICA-Donnan model," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1687~1698(1996).
2. Kim, D. J. and Christine, L. T., "Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a solid humic acid : A comparison of dissolved of clay bound humic," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 580~587(1999).
3. Matthews, R. W., "Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide," *Water Res.*, **20**(5), 569~578(1986).
4. Chun, H. D., "Advanced oxidation process with TiO₂ photocatalyst," *J. of KSEE*, **16**(7), 809~818(1994).
5. 남은정, 조일형, 최종욱, 이민환, 이흥근, "TiO₂ 광촉매를 이용한 humic acid와 중금속의 동시제거," *한국물환경학회지*, **17**(2), 179~190(2001).
6. 장민환, 이승목, 양재규, "TiO₂ 광촉매를 이용한 Cr(VI)와 휴믹산의 동시제거," *대한환경공학학회지*, **25**(6), 694~700(2003).
7. 김현용, 조일형, 양원호, 김민호, 이흥근, "TiO₂ 광촉매반응을 이용한 수중의 은이온 제거에 관한 연구," *대한위생학회지*, **15**(2), 58~64(2000).
8. 김광욱, 김영준, 이미혜, 신동우, "TiO₂ 수용상에서의 광촉매반응에 대한 pH, 양이온, 음이온, 용존산소, 자외선 및 유기물의 영향," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(6), 762~770(2004).
9. Quan, X., Ruan, X., Zhao, H., Chen, S., and Zhao, Y., "Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO₂ nanotube film electrode," *Environ. Pollut.*, **147**(2), 409~414(2006).
10. 최원용, "Titania 광촉매 반응 연구," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(8), 1011~1022(2003).
11. Gong, D., Grimes, C. A., and Varghese, O. K., "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation," **16**(12), 3331~3334(2001).
12. Yoo, B. Y., Hernandez, S. C., Koo, B., Rheem, Y., and

- Myung, N. V., "Electrochemically fabricated zero-valent iron, iron-nickel, and iron-palladium nanowires for environmental remediation applications," *Water Sci. Technol.*, **55**(1-2), 149~156(2007).
13. Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., and Grimes, C. A., "Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films," *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1291~1296(2005).
 14. Bauer, S., Kleber, S., and Schmuki, P., "TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes," *Electrochemistry Communication*, **8**, 1321~1325(2006).
 15. Ghicov, A., Tsuchiya, H., Macak, J. M., and Schmuki, P., "Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes," *Electrochemistry Communication*, **7**, 505~509(2005).
 16. Oliver, D., Tracy, L. T., Goralski, E. D., Walck, S. D., and John, T. Y. jr., "The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of titania rutile single crystals," *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 52~57(2004).
 17. Tads, H., Salto, Y., and Kawahara, H., "Photodeposition of Prussian blue on titania particles," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1), 140~144(1991).
 18. Xu, Y. and Langford, C. H., "Photoactivity of titanium dioxide supported on MCM41, Zeolite X. and Zeolite Y." *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 3115~3121(1997).
 19. Ao, C. H., Leung, M. K. H., Lam, R.C.W., Leung, Y. C. D., Vrijmoed, L. L. P., Yam, W. C., and Ng, S. P., "Photocatalytic decolorization of anthraquinonic dye by TiO₂ thin film under UVA and visible-light irradiation," *Chem. Eng. J.*, **129**, 153~159(2007).