

## 양극 산화된 TiO<sub>2</sub> nanotube를 이용한 수소 생산 연구

\*홍 원성<sup>1)</sup>, 박 종혁<sup>2)</sup>, \*\*한 귀영<sup>3)</sup>

### Hydrogen production by anodized TiO<sub>2</sub> nanotube under UV light irradiation

\*Won Sung Hong, Jong Hyeok Park, \*\*Gui Young Han

**Key words** : Hydrogen(수소), TiO<sub>2</sub> nanotube(티타니아 옥사이드 나노튜브), Anodization(양극산화), Photoelectrochemistry(광촉매), water-splitting(물분해)

**Abstract** : Photocatalytic water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using semiconductors has received much attention, especially for its potential application to direct production of H<sub>2</sub> for clean energy from water utilizing solar light energy.

Since the report of Fujishima and Honda on the water splitting by photoelectrochemical cells, numerous different semiconducting materials have been used as photocatalysts for hydrogen generation from water. Among them, platinized titania significantly accelerates hydrogen production from water. For geometrical improvement of TiO<sub>2</sub> particle, porous TiO<sub>2</sub> structure was proposed and studied such as nanofiber, nanorod and nanotubes.

This research focuses on finding out the optimum temperature and electrolyte to produce H<sub>2</sub> by solar water splitting.

#### Nomenclature

u : temperature velocity, °C/min

V: reactor volume, ml

#### 1. 서론

최근 국제 유가가 점차 급등하면서 2008년 1월 배럴당 100달러를 기록한 것은 1983년 뉴욕상업거래소가 문을 연 이후 처음 이었다. 이러한 국제 유가의 급등으로 인해 대체에너지원의 유망한 분야로 수소에너지 개발에 대한 관심이 집중되고 있다.

수소의 생산방법으로는 수증기개질법, 열화학분해법, 미생물법, 부생수소법, 석탄가스화 및 열분해법등을 열거할 수 있으나, 이 방법들은 대체로 원유나 화석연료를 변환하거나 화석연료를 연소시키며 생산된 전기를 사용, 또는 고온의 열원을 필요로 하는 등의 문제점들을 갖고 있다. 반면에 광전기화학법 또는 광촉매법은 태양전지처럼 광전기를 만드는 반도체와 태양광을 이용하여 수소를 생성하는 물의 광분해 반응으로 물이라는 자원의 무한성과 무공해성 때문에 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 가장 이상적인 에너지원으

로 평가받고 있으며, 1970년대 초 물의 광분해 반응에 대한 Fujishima와 Honda의 연구결과가 발표된 이후로 광촉매 반응은 유기물의 산화 분해 반응, 수처리 및 태양 에너지의 전환과 저장 등 여러 분야에 이용되고 있다.<sup>(1)</sup>

TiO<sub>2</sub> nanotube의 형태는 다른 형태에 비해 광촉매, 센서, 광전기분해, 태양전지 분야 등의 응용에 있어 우수한 물성을 갖는 것이 최근 보고되고 있고, 티타니아 나노튜브와 나노 튜브 어레이는 나노세공을 갖는 알루미늄 나노튜브 템플레이트 속에서의 증착법을 비롯하여 졸겔 전사법, seeding 법, 수 열합성법 등 다양한 방법을 통하여 제조되고 있다.

이들 중 이번 연구에서는 fluoride bath 중에서 티타늄 금속의 전기 화학적 산화 반응에 의해서 얻어진 아주 잘 정렬된 나노 튜브 구조를 이용하였다.<sup>(2)</sup> 전기 화학적 산화 반응에 의해서 얻어

1) 저자1,2,3의 소속 : 성균관대학교 화학공학과

E-mail : [somya0937@hanmail.net](mailto:somya0937@hanmail.net)(저자1)

[lutts@skku.edu](mailto:lutts@skku.edu)(저자2)

[gyhan@skku.edu](mailto:gyhan@skku.edu)(저자3)

Tel : (031)290-7269 Fax : (031)290-7272

진 TiO<sub>2</sub> nanotube를 이용하여 수소를 생산 하는 것이다. 또한 TiO<sub>2</sub> nanotube를 이용하여 물 분해 수소 생산에 온도가 어떠한 영향을 미치는지를 알아보고, 더 나아가 온도 외에 여러 종류의 전해액을 사용하여 전해액이 물 분해 수소 생산에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1 실험 방법

이번 실험에 사용할 TiO<sub>2</sub> nanotube film을 제조하기 위해 먼저 Titanium foil(0.25mm thick, 99.5%, Alfa Aesar)을 50\*50mm<sup>2</sup>로 자른 다음 전처리 하였다. 전처리 순서는 Titanium foil을 D.I. water/ Acetone/ D.I. water 순서로 각각 10분간씩 sonication을 사용하여 Titanium foil에 점착 되어있는 이물질을 세척한 후, N<sub>2</sub> gas를 이용하여 잘 말려주었다. 양극산화를 위한 전해액으로는 0.5%(wt) Hydrofluoric acid(50%, J.T. Baker)와 acetic acid를 7:1로 혼합하여 pH를 2.5 ~ 2.6로 제조 하였으며, 이때 첨가되는 acetic acid는 0.5%(wt) HF용액만 사용했을 때 보다 nanotube 형상과 크기에는 변화를 주지는 않지만, TiO<sub>2</sub> nanotube를 기계적으로 단단하게 형성하는데 영향을 준다.<sup>(2)</sup>

위에서 제조된 전해액에 준비된 Titanium foil과 Platinum mesh를 각각 (+)극과 (-)극에 연결하여 Direct current power supply(VUPOWER AK-6003)로 20V로 일정 voltage가 유지되게 조절하여 3시간 동안 25°C로 유지하여 양극산화를 실시하였다. 양극산화가 진행되는 동안 magnetic bar를 이용하여 90rpm으로 혼합하여 주었는데, 이는 금속/ 전해액 계면 사이에 double layer의 두께를 감소시키고 Ti 전극 표면상의 local current density 와 온도를 균일하게 유지시켜주는 역할을 한다. 양극산화가 끝난 후에 Titanium foil을 D.I. water로 세척하여 N<sub>2</sub> gas로 말려주었다.<sup>(3)</sup> 이렇게 준비된 Titanium foil을 소성하기 위해 Tube Furnace에서 O<sub>2</sub>를 10°C/min의 속도로 흘려 보내면서 승온하여 TiO<sub>2</sub> nanotube의 형성 구조가 최적인 소성 온도 400°C에서 6시간 소성한 후, 다시 5°C/min 속도로 냉각하여 TiO<sub>2</sub> nanotube를 제작하였다.<sup>(3)</sup>

소성된 TiO<sub>2</sub> nanotube film 과 Platinum mesh를 구리 전선으로 연결하여 제조된 촉매를 전해액에 따라 실험하기 위해 전해액의 pH를 12.41 ~ 12.56로 하여 전해액 0.01N KOH/1mM KI, 0.01N KOH, 0.01N KOH/1mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.01N KOH/1mM Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>를 각각 사용하여 반응기 온도 50°C로 고정한 상태에서 물 분해 실험을 각각 진행 하였다. 또한 반응기 온도에 따른 TiO<sub>2</sub> nanotube의 물분해 수소 생산 특성을 알아보기 위해 반응기 온도를 25°C, 50°C, 75°C, 100°C에서 실험 하였다.

### 2.2 촉매 및 SEM image

사용 촉매는 Fig. 1과 같으며 TiO<sub>2</sub> nanotube의

SEM image를 Fig. 2에 나타내었다. Nanotube는 길이가 650nm정도이며, 두께는 13nm 그리고 직경은 80~120nm이다.



Fig. 1 Image of photoelectrochemical catalyst

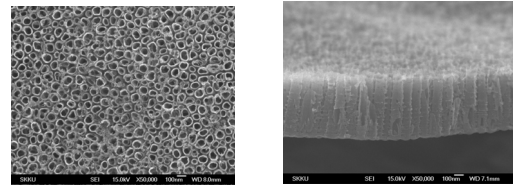


Fig. 2 SEM images of TiO<sub>2</sub> nanotubes

### 2.2 반응 장치

실험에 사용된 반응기의 크기는 부피 83mL의 SUS 재질로서 반응기의 정면의 window가 Quartz glass로 구성되어 있다. 제조한 촉매를 반응기에 넣은 후, DI water를 끓여서 탈기 후 Ar gas로 30분간 purge 후 냉각시킨 DI water로 제조된 각각의 전해액을 반응기에 45mL씩 인입하여 각각 실험을 실시하였다.

전해액이 주입된 반응기는 Ar gas로 30분간 재 purging 한 후 septa를 이용하여 용기를 단단히 밀폐시켰다. G/C를 이용하여 반응기 내부의 산소량을 측정하여 purge가 완전히 된 것을 확인한 뒤에 400W ultra medium halide lamp를 이용하여 광반응을 실시하였다. 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 3 과 같다.

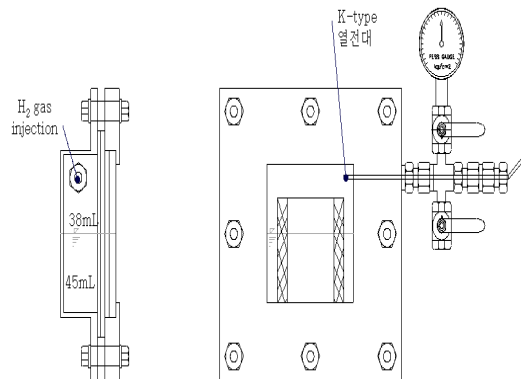


Fig. 3 Reactor images of water-splitting system.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 반응기 온도에 따른 물 분해 특성

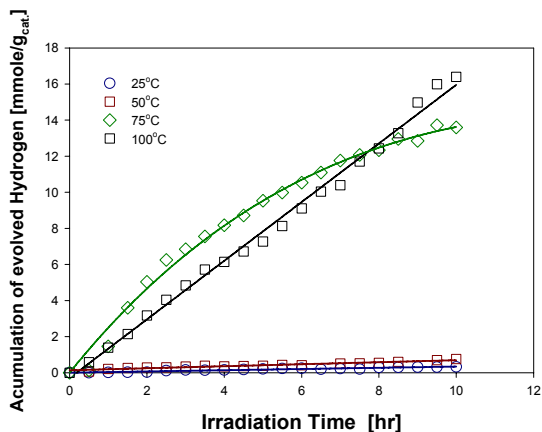


Fig. 4 반응기 온도 변화에 따른 수소 누적량

위의 Fig. 4를 보면 반응기 온도 25°C와 50°C일 경우 10시간 동안 수소 누적량을 보면 아주 적은 누적량을 보이지만, 반응기 온도를 75°C이상으로 하였을 경우 반응기내 수소의 누적량이 현저히 많은 것을 알 수 있었다. 이는 온도가 증가하면 산화 환원 반응의 포텐셜이 변화하면서 광활성의 전자 운동이 증가하여 물 분해 수소 생산 효율이 높아진 것이라 보인다.<sup>(6)</sup>

#### 3.2 전해액 종류에 따른 물 분해 특성

0.01N KOH/1mM KI와 0.01N KOH를 각각 전해액으로 하여 실험한 결과인 Table 1.을 보면 0.01N KOH인 전해액을 사용 하여 실험 하였을 때가 0.01N KOH/1mM KI 전해액을 사용하여 실험 하였을 경우 보다 적게 나왔으며, 이러한 현상은 수소가 누적되지만 역반응인  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$  에 의해 재결합의 속도가 더 빠르게 일어나서 생성된  $H_2$ 의 누적량이 줄어드는 것으로 보인다.<sup>(4)</sup>

Table 1 전해액에 따른 수소 누적량

전해액	반응기 온도(°C)	수소 누적량 (mmol/g <sub>cat</sub> . 10hr)
0.01N KOH	50	0.71
0.01N KOH/1mM KI		0.76
0.01N KOH/1mM Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>		2.77
0.01N KOH/1mM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		0.65

또한 역반응을 방지 하기 위해 0.01N KOH/1mM KI 전해액을 사용하였을 경우 전해액의 pH가 9이상일때 1mM KI의  $I^-$ 가  $I^- + 6OH^- + 6H^+$ 의 전자가

결합하여  $IO_3^-$ 와  $3H_2O$ 로 형성되며,  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ 로 가는 과정에서  $2H^+$ 가  $I^- + 6OH^- + 6H^+$ 의 반응에 개입하여 수소의 발생이 줄어드는 것으로 보인다. 그렇다고  $2H^+$ 가  $I^- + 6OH^- + 6H^+$   $IO_3^- + 3H_2O$ 에 개입 하여 수소 누적량이 감소하여 수소가 생성되지 않는 것이 아니라  $H_2$  전자의 일부분이 사용되기 때문에 반응기 내부에는  $IO_3^-$ 와  $H_2$  그리고 아주 극소수의  $O_2$ 가 존재한다고 볼 수 있다.<sup>(4)</sup>

하지만 전해액 0.01N KOH/1mM Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>을 보면 앞에서 사용되었던 0.01N KOH/1mM KI에 비해 수소 누적량이 월등히 많아 누적되었다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 희생시약인 1mM Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>를 첨가하면, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>의  $SO_3^{2-}$ 가  $H_2O$  반응하는 과정에서 자외선을 흡수 하게 되면  $SO_3^{2-}$ 가  $SO_4^{2-}$ 와  $H_2$ 가 발생하거나 아니면,  $2SO_3^{2-}$ 와  $2H_2O$ 가 반응하는 과정에서 자외선을 흡수하여  $S_2O_6^{2-}$ 와  $2OH^-$  그리고  $H_2$ 가 생성되어 반응기 내에 수소의 누적량이 빠르게 증가하는 것으로 보인다. 그리고 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>가  $H_2O$ 와 반응하여  $SO_4^{2-}$ 인 sulfur oxidative ion이 반응기 내에 존재하는데 sulfur oxidative ion에서는  $H^+$ 를 생성하는데 영향을 미치지 못하기 때문에 1mM Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 시약과 0.01N KOH시약을 첨가하여 전해액으로 사용하였을 때가 수소 누적량이 가장 많은 것으로 나타났다.<sup>(5)</sup>

### 4. 결론

Titanium foil을 이용하여 양극 산화된 후 제조된 TiO<sub>2</sub> nanotube를 이용하여 반응기 온도에 따른 실험과 전해액 종류에 따른 실험을 실시하였다. 반응기 온도에 따른 실험에서 0.01N KOH/1mM KI 전해액을 사용하여 초기 25°C와 50°C에서 실험을 실시한 결과 수소 누적량이 적은 양을 보였지만 온도를 50°C이상인 75°C와 100°C로 하여 실험을 실시한 결과 수소 누적량이 증가되는 것을 알 수 있었다. 또한 반응기 온도 50°C에서 전해액을 0.01N KOH/1mM Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>로 교체 하여 실험한 결과 수소의 누적량이 다른 전해액에 비하여 수소 누적량이 많음을 알 수 있었다.

### References

- [1] A. Fujishima, K. Honda., 1972, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," Nature, 2238, 37-38
- [2] Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes\*, 2006, "A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications" Solar Energy Material & Solar Cells, 90, 2011-2075
- [3] WooSeok Nam, Guiyoung Han., 2007 "Preparation and Characterization of Anodized Pt-TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Water Splitting" Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 40, No. 3, pp. 266-269
- [4] Ryu Abe<sup>a,b</sup>, Kazuhiro Sayama<sup>a</sup>, Kazunari Domen<sup>b</sup>, Hironri Arakawa<sup>a,\*</sup>, 2001 "A new type of water splitting system composed of

- two different  $\text{TiO}_2$  photocatalysts (anatase, rutile) and a  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$  shuttle redox mediator" *Chemical Physics Letters* 344 339-344
- [5] K. Hara, K. Sayama, H. Arakawa\*, 1999 "UV photoinduced reduction of water to hydrogen in  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  aqueous solutions" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 128 27-31
- [6] M. Younsi, A. Aider, A. Bouguelia, M. Trari\*, 2005 "Visible light-induced hydrogen over  $\text{CuFeO}_2$  via  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  oxidation" *Solar Energy* 78 574-580