

광전류 향상을 위한 유기 전해질 활용 양극산화 된 TiO₂ 전극의 광활성 연구

*심 은정¹⁾, 허 아영²⁾, 박 민성²⁾, 윤 재경¹⁾, **주 현규¹⁾

Study on photoactivity of anodized TiO₂ photoanode used of organic electrolyte for development of photocurrent

*Eunjung Shim, Ahyoung Heo, Minsung Park, Jaekyung Yoon, **Hyunku Joo

Abstract : In this paper, TiO₂ nanotube is prepared and the preparation is influenced by electrochemical etching rate and chemical dissolution rate. Especially, the chemical dissolution rate is lowered as the length TiO₂ nanotube increases. Titanium foil were anodized at various bias or current such as 20V, 55V and 0.1A (bath temperature 25°C) in organic electrolytes (ethylene glycol, glycerol) and then annealed at 450°C and 650°C to obtain the crystallized tubular TiO₂ on the Ti foil. Higher efficiency (89.1%) for the Cr(VI) reduction was obtained with the prepared sample compared to that (20.9%) with the sample in 0.5% HF electrolyte earlier studied.

Key words : Anodization(양극산화), Glycerol(글리세롤), Ethylene Glycol(에틸렌글리콜) Photocurrent(광전류), Cr(VI) reduction(Cr(VI)환원)

1. 서론

본 연구는 전자 수집(electron collection) 기능이 있는 아나타제 구조의 티타니아를 티타늄 금속 지지체 표면에 양극산화 기법으로 생성된 일체형 포토어노드(photoanode)의 제조 및 활용에 관한 것이다. 언급된 일체형 포토어노드는 판상의 금속 티타늄 지지체에 산화물층이 고정화된 구조로서 양극산화, 세척 및 건조, 열처리 등을 순차적 단계를 통하여 제조된다. 이렇게 제조된 일체형 포토어노드는 아나타제 구조를 가지며 자외선 및 일부 가시광 영역 흡수가 가능한 동시에 전자/정공의 전하쌍을 생성함으로써 광전압을 일으키는 티타니아 근간의 산화물인 광촉매 물질이 금속 지지체 층에 안정적으로 고정화된 것으로 요약될 수 있다. 일반적으로 광촉매가 입자나 콜로이드 용액 상태로 제조됨으로써, 에너지 전환 및 환경 정화 시 특정 지지체에 고정화되어 활용될 경우 고정화가 어려울 뿐 아니라 고정화 된 후 쉽게 탈리되는 등의 많은 제약이 문제점으로 지적되어왔다^{1,2)}. 이런 제반 문제점들을 해결하기 위하여 지지체 표면에 안정하게 생성되게 함으로써 환경 정화 소재 적용 및 수소를 효율적으로 생성시키는 광전기화학셀의 전극 재료로의 활용 가능성을 확인하고자 하였다^{1,2)}.

본 연구에서는 기존의 0.5% 불산 전해질 활용 양극산화 된 TiO₂ 나노튜브의 길이에 한계를 알고 다양한 조건 변화로 동일 면적에 물질 함량을 늘려 Cr(VI) 환원 및 수소제조를 위한 광전류 향상을 위한 효율 증대를 하고자 하였다. 나노튜브의

길이는 전압 혹은 전류에 의해 Ti⁴⁺이온이 산출되는 비율 즉 전기화학적 에칭율과 전해질에 의해 TiO₂가 용해되는 화학적 용해율에 영향을 받는다. H⁺가 많이 포함 된 전해질에서는 전해질에 의한 화학적 용해율이 높아 산화막의 생성과 동시에 나노튜브의 끝 즉 전해질과 닿아있는 최초의 산화막 부분이 전해질에 의해 용해되어 버리므로 양극 산화 시간에 관계없이 길이에 제한적이다. 하지만 화학적 용해율보다 전기화학적 에칭율이 높은 유기 전해질의 경우 전해질에 의한 산화막의 용해가 적으므로 양극산화 시간만 늘리면 나노튜브의 길이를 수백 마이크로까지 성장시킬 수 있게 되는 것이다³⁾.

TiO₂ 나노튜브의 생성원리는 일정한 시간동안 일정한 전류와 전압을 흘려주면 티타늄 금속으로부터 전해질로 Ti⁴⁺이온이 산출되어 전해질내의 O²⁻ 혹은 OH⁻ 이온과 반응하여 최초의 얇은 TiO₂ 산화막을 생성하게 되는데 이렇게 생성된 산화막은 티타늄금속으로부터 계속적으로 산출되는 Ti⁴⁺

1) 저자의 소속 한국에너지기술연구원

E-mail : jung7874@naver.com

Tel : (042)860-3438

2) 저자2의 소속 연세대학교 화공생명공학과

E-mail : ah12034r@nate.com

Tel : (042)860-3438

3) 저자3의 소속 연세대학교 화공생명공학과

E-mail : bluevol_0411@yonsei.ac.kr

Tel : (042)860-3438

이온들에 의해 작은 구멍들이 생기게 된다⁴⁾. 이때 생긴 작은 구멍(Barrier layer)을 기준으로 최초 생성된 산화막이 전해질과 가까운 나노튜브의 끝(Top)이 되며 튜브형태로 길게 성장이 되는 것이다⁵⁾. 이때 이렇게 길이가 성장된 나노튜브는 같은 단위면적당 TiO₂ 광촉매 물질 함량과 증가와 동시에 광전류 향상을 통해 수소제조 효율을 증대하는데 기여할 것으로 사료된다.

TiO₂의 광촉매적 산화/환원 반응을 활용하여 Hg(II), As(V)/As(III), Cr(VI)/Cr(III)과 같은 다양한 유해물질을 효과적으로 처리할 수 있는 것으로 알려져 있다. 이런 이유로 본 연구에서는 제조된 광감응 물질을 사용하여 Cr(VI)을 Cr(III)로의 환원 실험을 통해 환경정화 소재로의 활용 가능성과 광촉매로서의 활성을 확인하고자 하였다. 이후 가시광 감응력 증대를 위한 개질을 통하여 효율 향상을 기대할 수 있으며, 광전기화학셀에서의 광어노드로의 병용도 가능할 것으로 판단된다.

2. 실험내용 및 방법

샘플들은 0.25mm 두께의 Ti foil (99.6% purity, Goodfellow, England)를 사용하여 55V의 정전압과 0.1A 정전류에서 전해조의 온도를 25°C로 일정하게 유지시키고 길이 성장을 위해 '0.3M NH₄F (sigma aldrich), 2vol% H₂O, Ethylene Glycol (sigma aldrich)' 과 광전류 향상을 위해 '0.15M NH₄F, 3vol% H₂O, Glycerol(sigma aldrich)'를 전해질로 사용하여 제조하였다. 상대전극은 Pt를 사용하여 분당 1V씩 천천히 전압을 올려주면서 30분에서 72시간까지 다양한 시간영역에서 양극산화를 진행 하였다. 열처리 경우는 산소 혹은 공기를 분당 400ml씩 흘려주면서 450°C와 650°C의 온도에서 분당 2°C정도로 서서히 올려주고 2시간동안 온도를 유지시킨 후 서서히 냉각시켰다.

초기농도 2, 5, 10mg/l의 Cr(VI) 150ml를 water-jacket으로 온도를 일정히 유지하였으며, 광원은 1 kW xe lamp(Oriel, USA)를 사용하여 반응을 하였다. 양극산화로 제조된 TiO₂는 XRD (D/MAX 2005H, Rigaku)를 통해 아나타제와 루타일 구조를 확인할 수 있었고 SEM (Hitachi S-4700)을 통해 Ti 위에 생성된 나노튜브 형태의 표면구조를 확인할 수 있었다. Cr(VI)의 분석은 diphenylcarbazide법을 이용하였으며 UV-Visible spectro photometer (SINCO, S-3150, Korea)를 이용하여 λ=540nm의 흡수율을 반응 시간대별로 관찰하였다. 또 cyclicvoltametry(CV)가 측정 가능한 potentiostat (G300, w/PHE200 software, GAMRY

Instruments Electrochemistry, PA, USA)을 이용하여 1M KCl용액에서 포토어노드의 전기적 특성 파악을 수행하였다.

3. 실험 결과

양극산화를 통해 제조된 TiO₂는 전해질 내의 F⁻ 이온에 의해 나노튜브 형태를 가지게 되고 유기 전해질에 의해 수 마이크로까지 길이가 성장하게 되며 이는 Fig 1.의 SEM분석을 통해 확인할 수 있었다.

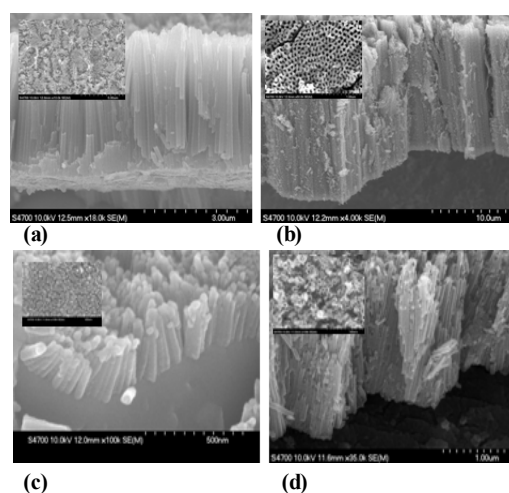


Fig 1. SEM image of anodized samples (ethylene glycol electrolyte, anodized for 3hour at 25°C. a) 55V, b) 0.1A, 20V, Glycerol electrolyte, anodized at 25°C c) 3hour, d) 24hour)

불산 전해질에서 양극산화 된 TiO₂ 전극은 전해질내의 높은 H⁺이온의 농도로 화학적 용해율이 높아 양극산화 시간에 무관하게 길이가 600nm로 제한적인데⁶⁾ 반해 유기 전해질 에틸렌글리콜에서의 TiO₂ 나노튜브는 화학적 용해율이 낮아 양극산화 시간에 의해 55V 정전압에서는 ~11.75µm 과 0.1A 정전류에서는 ~15µm로 수십 마이크로까지 길이가 성장이 가능함을 알 수 있었다. 또한 양극산화 동안 주기적으로 강한 산화가 일어나 나노튜브 벽을 따라 물결모양의 주름이 생긴 불산 전해질과는 달리 양극산화 내내 일정한 산화로 인해 매끈한 나노튜브를 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 글리세롤의 경우 긴 양극산화 시간에 비해 나노튜브의 길이가 크게 성장하지 못하였는데 이는 글리세롤의 높은 점성으로 인해 원활한 이온 교환이 이루어지지 못하였기 때문으로 사료된다. 하지만 광전류 측정결과를 통해 나노튜브

의 길이와 효율이 반드시 비례하지는 않는 것을 확인할 수 있었으며 이는 Fig.2에 나타내었다.

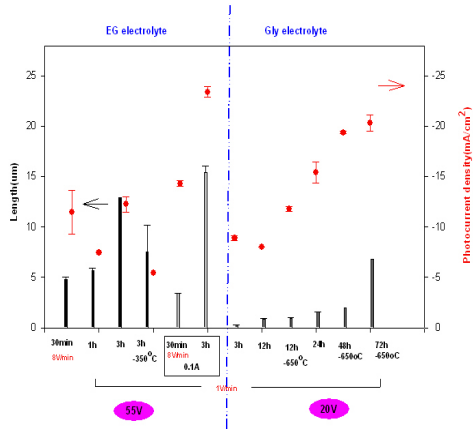


Fig. 2 Effect of photocurrent by anodized TiO₂ nanotube length in organic electrolyte (annealed at 450°C and 650°C in ambient oxygen 400 mL/min)

먼저 에틸렌글리콜 전해질은 나노튜브의 길이 성장을 위해 선택된 전해질로 시간이 길어질수록 나노튜브의 길이가 수 마이크로로 늘어나는 것을 확인할 수 있었으며 3시간 양극산화조건에서 정전압과 정전류로 양극산화를 진행한 결과 튜브의 길이는 2~3um정도 차이를 보였고 광전류는 10mA/Cm² 이상 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 정전압과 정전류 모두 양극산화 초기 전류는 같지만 시간이 지날수록 정전압의 경우는 전류가 점점 떨어져 나노튜브 생성 산화 반응의 속도가 점점 느려지고 균일하지 못하는데 반해 정전류의 경우 반응 초기의 전류를 마지막까지 유지시켜주므로 산화 반응이 꾸준히 이루어지고 나노튜브가 티타늄 금속 전반에 걸쳐 고르게 분포되는 것을 양극산화 후 확인 할 수 있었다. 그리고 광전류 향상을 위해 선택된 글리세롤 전해질의 경우 0.1A 정전류에서 3시간 양극산화 된 에틸렌글리콜 전해질 TiO₂와 비교하였을 때 전해질에 의한 화학적 용해율이 낮은 유기 전해질임에도 불구하고 높은 점성으로 인해 활발한 이온교환이 이루어지지 못해 전류밀도가 낮아져 나노튜브 형성이 저하된 것으로 사료되나 튜브의 길이 대비 광전류는 20.02mA/Cm²으로 에틸렌글리콜의 23.4mA/Cm²에 3mA/Cm²의 차이를 보여 단위면적당 TiO₂ 물질 함량과는 무관하게 광전류 향상의 효과를 가짐을 확인할 수 있었다. 하지만 이는 동일 면적의 전극에 조사되는 광에 의해 생성되는 전하쌍의 양은 튜브길이가 증가 할수록 늘어날 수 있는 동시에 인가전압이 늘어나지 않으면 늘어난 전하쌍의

흐름을 유발시킬 만한 추진력을 얻지 못하여 효과를 볼 수 없게 된다. 또한 이러한 경우 전해질 내 전자도우미의 농도도 중요한 역할을 하게 된다. 따라서 늘어난 튜브의 길이에 맞춰 인가 전압 및 전자 도우미의 농도 등의 반응변수별 영향을 조사할 필요가 있다.

또한 이렇게 제조된 TiO₂는 광전류 향상에 따른 수소제조 효율 증대에 궁극적인 목적을 두고 있으나 더불어 환경정화 소재로 활용이 가능하다. 하여 광활성 반응 실험으로 Cr(VI) 환원을 수행하였고 이는 Fig.3에서 확인할 수 있다.

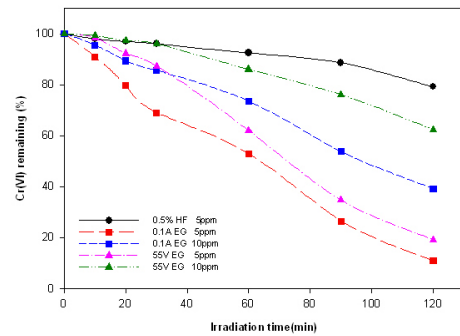


Fig. 3 Comparison Cr(VI) reduction of Anodized TiO₂ nanotube by HF and organic electrolyte (annealed at 450°C for 2hour(EG) and 5hour(HF) in ambient oxygen 400 mL/min)

기존의 0.5% 불산 전해질 활용 양극산화 된 600nm 길이의 TiO₂ 나노튜브⁶⁾와 유기전해질 활용 0.1A 정전류에서 3시간동안 양극산화 하여 15um 물질 함량 증가한 TiO₂ 나노튜브를 450°C에서 열처리 후 Cr(VI) 환원 반응성 실험을 실시하였다. 이는 기존의 불산 전해질의 길이 성장의 제한적인 문제를 보완하고 단위면적당 TiO₂ 함량과 광활성 효율 증대를 위해 비교 실험 되었고 그 결과 5ppm의 농도에서 120분 반응 후 각각 ~20.9%와 ~89.1%로 물질 함량이 증가된 유기전해질 TiO₂ 나노튜브의 광활성이 월등히 증가된 것을 확인할 수 있었다. 또한 450°C와 650°C 조건에서 열처리를 통해 결정화 된 TiO₂는 XRD를 통하여 450°C에서는 아나타제 피크를 확인하였고 650°C에서는 아나타제와 루타일 피크가 함께 존재함을 확인하였다. 아나타제와 루타일의 결정에 따른 광활성을 측정을 수행한 결과 초기농도 5ppm에서 0.1A; ~89.1%(450°C) > ~47.5%(650°C)와 55V; ~80.8%(450°C) > ~45.8%(650°C)로 아나타제와 루타일이 동시에 존재하는 650°C 열처리 온도가 아나타제만 존재하는 450°C 열처리 온도보다 최대 ~41.6%의 환원을 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 정전류 0.1와 정전압 55v에서 생성

된 TiO₂의 Cr(VI) 환원반응은 나노튜브의 길이가 약 ~4 μ m 정도 더 긴 0.1A 정전류에서 양극산화 된 TiO₂가 약 10% 정도 높은 환원율을 가짐을 확인하였고 2ppm, 5ppm과 10ppm의 초기 농도에서 0.1A로 양극산화 된 TiO₂를 120분 반응 실험 결과 각각 ~98.2% > ~89.1% > ~60.27%로 나타남을 확인하였다. 이는 양극산화를 통해 생성된 TiO₂의 양이 높은 농도의 Cr(VI)를 환원시키기에 충분하지 못하다는 것을 의미한다.

4. 결론

본 연구에서는 양극산화로 고정화된 TiO₂의 광화학적 활성을 다양한 방법으로 확인하여 과우더형태의 광촉매의 문제점을 보완하는데 이바지하였다. 또한 기존의 불산 전해질에 의한 양극산화의 광전류 및 반응성 실험 수행의 한계를 이해하여 유기전해질 에틸렌글리콜과 글리세롤을 활용 TiO₂ 함량 증가로 광활성 증대는 물론 광전류 향상시키고자 하였다. 기존의 불산 전해질과 에틸렌글리콜 전해질의 Cr(VI) 반응성 비교 실험 결과 ~68.2%(초기농도 5ppm에서 각각 ~20.9%와 ~89.1%) 활성차이로 유기 전해질 에틸렌글리콜에서 양극산화 되어 TiO₂ 물질 함량이 증가된 전극의 광활성이 월등히 높은 것을 확인 할 수 있었으며 광전류 또한 ~4mA/Cm²(각각 ~19.4mA/Cm²과 ~23.4mA/Cm²)의 차이를 보이는 등 여러 면에서 효율 향상을 확인 할 수 있었다. 그밖에 다양한 조건들을 수행하여 환경 정화와 수소 제조 등의 효율 향상에 크게 이바지 할 수 있는 가능성을 제시하였다. 앞으로 양극산화 된 TiO₂의 개질은 가시광 감응을 위한 불순물 첨가와 같은 방향성을 가지고 추진될 계획에 있다.

후 기

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

References

- 1) 주현규 외, “광촉매와 바이오촉매를 이용한 촉매 분리형 수소 제조장치”, 출원번호 10-2005-0096207 (2005. 10. 12)
- 2) 심은정 외, “ 일체형 포토어노드를 활용한 메틸렌블루의 분해”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No.1, 2007. 3, PP.40-45
- 3) M. Paulose, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, L. Peng, K.C. Papat, G.K. Mor, T.A. Desai and C.A. Grimes, 2007. J. Phys. Chem. C 111. 14992-14997
- 4) Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., 2006. Solar Eng. Mat. & Solar Cells 90. 2011-2075
- 5) J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, 2007. Current Opinion in Solid State & Materials Science 11. 3-18
- 6) E.J. Shim, S.H. Bae, J.K. Yoon, H.K. Joo, Materials Science Forum, Vol. 569, 221-224 (2008)