

## 양극산화법에 의한 광촉매용 TiO<sub>2</sub> 제조 및 특성

장재명 · 김성갑 · 오한준\* · 이종호\*\* · 지충수

국민대학교 금속재료공학부

\*한서대학교 재료공학과

\*\*한서대학교 화학과

### Preparation and Photocatalytic Characteristics of TiO<sub>2</sub> by Anodic Oxidation Process

J.M. Jang, S.K. Kim, H.J. Oh\*, J.H. Lee\*\*, and C.S. Chi

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul, 136-702

\*Dept of Materials Engineering, Hanseo University, Seosan, 352-820

\*\*Dept of Chemistry, Hanseo University, Seosan, 352-820

(2000년 10월 2일 받음, 2000년 12월 4일 최종수정본 받음)

**초 록** 양극산화법을 이용하여 광촉매 특성을 나타내는 TiO<sub>2</sub> 피막을 제조하고 염료의 분해반응을 통하여 광분해 효율을 조사하였다. 양극산화법에 의해 제조된 산화피막은 모두 광촉매 분해특성이 있었으며 양극산화의 조건에 따라서 TiO<sub>2</sub> 피막의 성장거동과 피막 형태에 차이가 나타났다. 황산용액에서 양극산화된 TiO<sub>2</sub> 피막은 불규칙적인 입자모양으로 anatase와 rutile이 혼합된 조직이었으며, 인산이 첨가된 혼합용액에서 형성된 TiO<sub>2</sub>는 anatase로 셀 모양의 피막형태로 생성되었다. 광촉매 특성에 적합한 양극산화의 인가 전압은 180V인 것으로 나타났다.

**Abstract** TiO<sub>2</sub> films for photocatalytic reaction were synthesized by anodizing process. The photocatalytic efficiencies of anodized TiO<sub>2</sub> were evaluated by the rate of decomposition of aniline blue. The properties of photocatalysis on anodic TiO<sub>2</sub> films have been observed, but the efficiencies of photocatalytic reaction depended on the conditions of films formation. The microstructure of the anodic film formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution differed from that of TiO<sub>2</sub> films formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution. It has been shown that the appropriate applied-voltage for anodizing of titanium for photocatalysis was 180V in both aqueous solutions.

**Key words** : photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, anodizing, anatase, aniline blue, UV

### 1. 서 론

광촉매용 물질로 널리 사용되고 있는 TiO<sub>2</sub>는 벤젠, 페놀 등과 같은 독성 및 난분해성 유기화합물을 산화 분해시킬 뿐 아니라, 수처리에서 사용되는 염소와 오존보다 훨씬 강한 산화력을 나타내므로 폐수처리 및 가스정화처리를 위한 AOP(Advanced Oxidation Processes) 기술의 필수적인 물질로 잘 알려져 있다.<sup>1)</sup> 또한 광반응에 의한 물분해를 통하여 청정에너지로 주목받고 있는 수소를 얻을 수 있는 광촉매 물질로도 널리 알려져<sup>2)</sup> 있을 뿐 아니라, 산화티탄의 광여기에 의해 생성되는 정공(hole)의 강력한 산화력에 의해 항균소재로도 널리 이용되고 있다.<sup>3)</sup>

이러한 광촉매용 물질로서 무한한 가능성을 갖는 이산화티타늄은 주로 anatase의 결정형태를 갖는 TiO<sub>2</sub> 분말을 얇은 박막상태로 만들어 촉매로 사용하는데, 이 경우 일정한 형태가 필요한 촉매의 사용에 제약을 받을 뿐만 아니라, 가공성과 밀착성의 문제로 인하여 원하는 제품형상을 제조하는데 어려움이 있다.<sup>4)</sup> 또한 폐수처리의 경우 분말형태를 그대로 광촉매 반응에 이용하고 있으나, 광촉매 물질인 TiO<sub>2</sub>

를 회수하기 위하여 별도의 장치가 필요하고 폐수 성분이 촉매 표면에 흡착되었을 경우 세척하기가 쉽지 않기 때문에 효율이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 이러한 단점들과 사용상의 제약에 대한 문제점을 보완하기 위하여, 본 연구에서는 전기화학적 방법인 양극산화법에 의해 광촉매용 TiO<sub>2</sub>를 제조하고 TiO<sub>2</sub> 시료의 광촉매 특성을 조사하였다.

일반적으로 티타늄의 경우 짧은 시간과 낮은 전압의 양극산화 피막처리에 의해 광촉매 특성을 갖는 산화티타늄 피막을 만들 수 있으나, 이 경우 대부분은 산화 피막층이 얇거나 결정성이 양호하게 나타나지 않아 추가적으로 열처리를 해야만 광촉매의 높은 효율을 나타내는 anatase 결정을 제조할 수 있었다.<sup>5)</sup> 그러나 본 연구에서는 전해액에서 양극산화 조건의 최적화를 통하여 추가적인 열처리를 행하지 않고도 광촉매 특성을 나타내는 TiO<sub>2</sub>피막을 제조하는 것을 목적으로 하였으며 제조된 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 특성으로는 염료(아닐린블루)의 분해효율을 통해 조사하였다. 또한 광촉매의 효율은 결정구조뿐 아니라 빛과 반응할 수 있는 입자의 크기와 형태에 의한 표면적의 크기도 중요한 변수가 되므로 생성된 TiO<sub>2</sub> 피막 표면의 형태 변화와 양극산화 조건에 따

른  $\text{TiO}_2$ 의 성장거동에 대해서도 조사를 실시하였다.

## 2. 실험 방법

광촉매 효과를 나타내기 위한 산화피막을 제조하기 위한 기저금속으로서 일반 상업용 순도(99.6%)를 갖는 티타늄 금속을 사용하였으며 시편은 0.3mm 두께의 시트(sheet) 형태로 이용하였다. 면적은  $30 \times 70\text{mm}$ 의 크기로 제작하였고 소재 표면의 유기물을 제거하기 위한 전처리로서 40% 노르말 황산용액에서 6분간 탈지시킨 후 증류수로 수세를 실시하고 더운 공기로 건조시킨 다음 양극산화피막 처리를 실시하였다. 또한 양극산화피막 제작을 위한 전해액으로는 1.5M 황산용액과 1.5M 황산용액에 인산을 0.3M 추가한 혼합용액의 2종류를 사용하였으며 양극산화는 140, 180, 220V의 전압을 인가하여 산화피막을 제작하고 각각의 조건별로 생성되는 피막의 거동을 관찰하였다. 이때 음극으로는 스테인레스 스틸(STS304)이 사용되었으며 극간거리는 6cm로 고정 시켰으며 전류밀도를  $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달시킨 후 정전압 방식으로 각 30분간 양극산화를 실시하였으며, 온도조절과 용액을 교반할 수 있는 항온 전해조를 이용하였다.

양극산화를 통해 생성된 산화피막의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(Philips, Model PW1710)를 사용하였으며, 입사각은 1.5도(degree)로 고정하고  $2\theta$ 가 20도부터 80도 사이에서 측정하였다. 또한 광촉매 반응은 빛이 조사된 표면부에서 진행되므로 양극산화된 표면층의 표면상태와 특히, 전체면적 중에서 실제로 빛과 직접 접촉될 수 있는 표면부의 비율정도가 광촉매반응에 미치는 영향이 크므로 표면층의 관찰을 위하여 주사전자현미경을 통하여 표면형태 및 기공의 모양변화를 관찰하였으며, 시편의 표면적과 표면부 기공 내부의 빛을 받을 수 없는 부분과의 비율을 조사하기 위하여 Image analyzer(Image pro-plus, Media Cybernetics)를 사용하였다.

제조된  $\text{TiO}_2$  피막의 광촉매 특성은 염료(Aniline blue, Fluka)의 분해효율을 통해 조사했으며 사용된 aniline

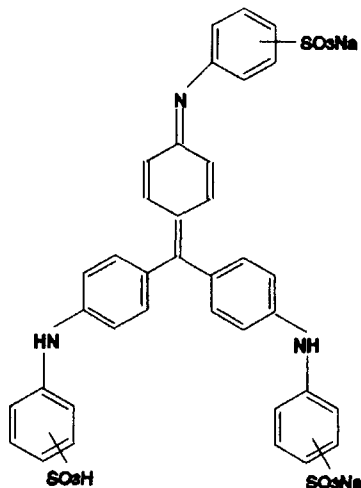


Fig. 1. The chemical structure of aniline blue for the photocatalytic degradation experiment.

blue의 분자구조는 그림 1에 나타내었다. 광분해 반응 실험은 원통형 Pyrex glass 반응기( $\Phi=7.0\text{cm}$ ,  $h=2.0\text{cm}$ )를 제작하여  $25^\circ\text{C}$ 에서 실험하였으며 제조된  $\text{TiO}_2$  박막( $2.5\text{cm} \times 3.0\text{cm}$ )을 반응기 바닥에 놓고, 0.01 mM aniline blue 용액(pH 4.0) 30mL를 첨가한 후, 고압 수은등(100W)을 광원으로 사용하였다. 이때 반응용기의  $\text{TiO}_2$  표면층과 광원의 거리는 수직으로 70cm의 거리로 유지되었으며 aniline blue의 분해 농도는 UV/Vis. 분광광도계(Unicam 8700)를 사용하여 염료의 분해되는 양에 따라 다르게 차이가 나는 600nm에서의 흡광도로 비교 측정<sup>6)</sup>하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 양극산화피막의 특성

일반적으로 양극산화피막의 경우 생성되는 피막의 두께는 전압에 비례하는 경향이나 생성거동은 전해조건과 금속의 종류에 따라 다르게 나타났다. 그림 2는 Ti를 황산용액과 황산에 인산이 첨가된 혼합용액에서 양극산화시킬 때 인가된 전압에 따른  $\text{TiO}_2$  산화피막의 두께를 SEM을 이용하여 측정된 결과를 나타낸 것이다. 인가전압과 생성되는 산화피막 두께는 전해용액과 관계없이 비례하는 경향을 보이고 있었으며 황산용액에서 양극산화피막의 두께 성장율은  $1.38 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{V}$ 이었다. 그러나, 황산용액과 인산용액이 혼합된 경우는  $1.7 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{V}$ 로 인산이 첨가된 황산용액의 경우가 피막의 성장률이 약 23% 정도 향상되는 것을 알 수 있었다.

그림 3과 4는 생성된 산화피막들의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로  $\text{TiO}_2$ 는 rutile, anatase, brookite의 3종류<sup>7)</sup>의 결정구조를 가지고 있으나 공업용과 광촉매 물질로 사용되고 있는 것은 tetragonal 결정구조를 갖는 rutile과 anatase이며 특히 광반응을 위한 촉매 물질로는 anatase가 주로 사용되며, 이것은 광여기에 의해 생성되어 분리된 전자와 정공의 재결합이 쉽게 되지 않아 광촉매 물질로서 높은 효율을 나타낼 수 있기 때문이다.<sup>8)</sup> 따

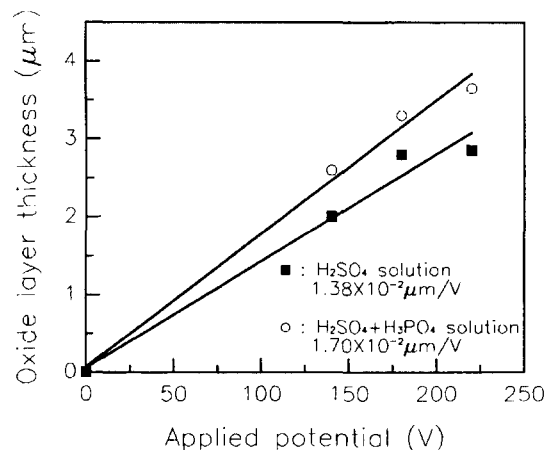


Fig. 2. Thickness of the  $\text{TiO}_2$  layer as a function of applied anodic voltage for 30 min at different electrolytes.

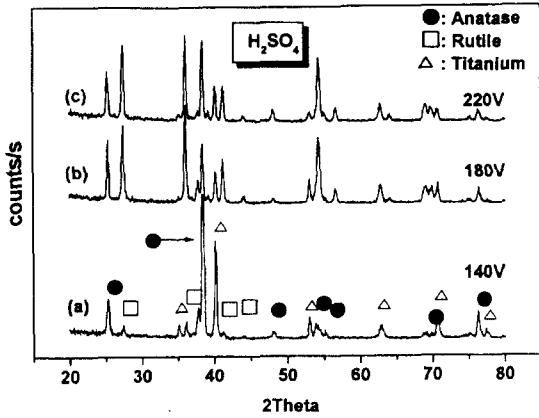


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of anodized oxide layers formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte.

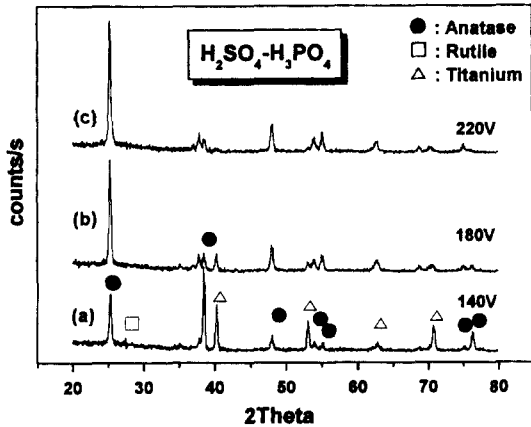


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of anodized oxide layers formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolyte.

라서 생성된 양극산화 피막의 결정구조가 anatase일 경우 광촉매 효과가 크게 나타나게 된다. 그림 3에서 황산용액에서 140V의 전압에서 생성된 TiO<sub>2</sub> 산화피막은 anatase와 rutile의 회절피크로 보아 산화피막의 조직은 anatase와 rutile이 혼합되어 있었으며, 약간의 Ti 피크도 존재하는데 이것은 황산에서 생성된 산화피막의 경우 피막의 두께가 비교적 얇기 때문에 기저조직인 Ti의 회절피크도 같이 나타난 것으로 보인다. 인가 전압이 180V와 220V의 높은 전압의 경우 상대적으로 rutile의 회절강도가 약간 감소하는 경

향을 나타내고 있으며 피막두께의 증가에 따라 Ti 회절피크의 강도도 상대적으로 감소되었다.

그러나 황산에 인산이 첨가된 혼합용액에서 생성된 산화피막의 회절 분석결과(그림 4)를 보면 140V의 경우 anatase와 Ti에 대한 회절피크가 혼합되어 나타났으나 180V와 220V의 인가 전압에서는 황산의 경우보다도 피막 두께의 증가율이 크므로, Ti 기지의 피크들은 거의 사라지고 anatase에 대한 회절 피크만이 명확하게 나타났다. 따라서 황산에 인산이 첨가된 용액에서 생성된 산화피막은 거의 anatase 결정인 것으로 판단된다.

그림 5는 황산용액에서 생성된 피막의 표면조직이며 140V의 전압에서 형성된 피막의 경우 표면부에 크기가 작고 조밀하게 형성된 입자들과 불균일한 기공(pore)부가 혼합되어 거친 표면상태로 생성되어 있었으며, 부하전압이 180V에서 220V로 높아질수록 표면부의 기공이 커지며 동시에 산화피막의 입자 크기도 증가하였다. 그러나 황산용액에 인산이 첨가된 용액에서 성장된 산화피막의 표면부는 황산의 경우와는 다른 모양을 보여준다. 즉 인산이 첨가된 용액에서는 140V의 전압에서 생성된 산화피막의 표면은 비록 불균일 하지만, 기공과 기공벽(pore wall)의 형태를 갖는 셀 구조가 비교적 확실하게 나타나고, 인가 전압의 증가와 더불어 셀 구조는 성장하여 220V에서는 산화피막이 균일한 셀 구조를 갖는 표면으로 되어있었다. 이때 기공의 직경은 평균 0.5~1.0μm이며 기공벽의 두께는 0.8~1.2μm로 황산용액에 인산의 첨가는 산화피막 구조에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

### 3.2. 광촉매 특성조사

양극산화법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub> 피막의 광촉매 특성을 염료(Aniline blue)의 분해효율을 통하여 조사했으며 그 결과는 표 1과 같다. 광분해 반응 실험에 사용된 TiO<sub>2</sub> 박막의 겉보기 표면적은 7.5cm<sup>2</sup>이며 0.01 mM aniline blue 용액(pH 4.0) 30mL에 침전시킨 후 수은등을 비추어 염료의 분해되는 양을 UV/Vis. 분광 광도계를 사용하여 600nm에서의 흡광도로 비교 측정한 결과이다. 이러한 광분해 실험은 수은등의 열에너지에 의한 분해효과와 자연적인 염료 분해의 효과를 비교하여 보정하기 위하여 염료만 들어있는 반응용기를 동시에 조사시킨 후 그 차이를 감안하여 순수한 광촉매의 효과만을 계산하여 나타내었다. 표 1을 통하여 황

Table 1. The rate of decomposition for aniline blue on irradiated TiO<sub>2</sub> layer formed by anodizing.

Anodizing condition		The rate of decomposition for aniline blue (%)					
Solution	Voltage	1h	2h	3h	4h	5h	6h
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140V	8.67	12.80	15.60	24.50	33.60	48.80
	180V	12.68	20.81	33.73	52.39	65.79	72.25
	220V	13.27	19.43	31.52	46.45	60.66	67.54
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	140V	4.37	6.13	8.56	14.40	27.30	32.10
	180V	10.92	17.72	29.13	48.54	65.29	69.66
	220V	14.04	25.12	37.44	52.71	63.05	67.73

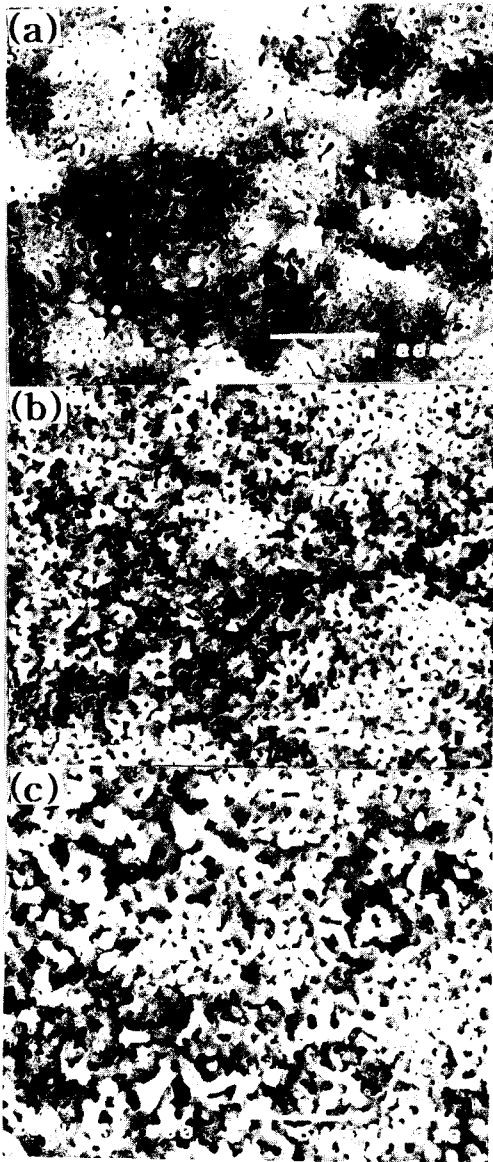


Fig. 5. SEM micrographs of  $\text{TiO}_2$  layers formed in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. (a) 140V, (b) 180V, (c) 220V

산에서 제조된 피막과 황산에 인산이 첨가된 용액의 경우 모두 광촉매 효과가 나타났으나, 피막의 제조 조건에 따라 염료의 분해 효율은 약간의 차이가 나타났다. 즉 황산에서 제조된 시편의 경우 140V에서 제조된 피막은 염료의 분해율은 6시간 동안 약 49%를 분해시킨 반면 180V에서 제조된 피막에서는 같은 시간 동안 약 72%를 분해하였으며 220V의 경우 약 68%로서 효율이 약간 감소하기는 하였으나 일정한 크기 이상의 전압에서 생성된 피막들의 염료의 분해율은 피막들간에 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한 황산용액에 인산이 첨가된 용액에서 생성된 피막의 경우에도 정도 차이는 있으나 황산에서 제조된 피막의 경우와 비슷한 경향을 나타냈다. 이렇게 140V에서 생성된 피막들의 경우에 광촉매 분해율이 낮게 나타난 것은, 생성된 피막의 XRD(그림 3, 4 참조) 결과에서 X-선 회절선 상에 기저 조직의 Ti 피크가 혼합되어 나타나는 것과 피막두께의 측정결과를 통하여 알 수 있듯이, 양극산화 처리에 의해 생성된  $\text{TiO}_2$  피

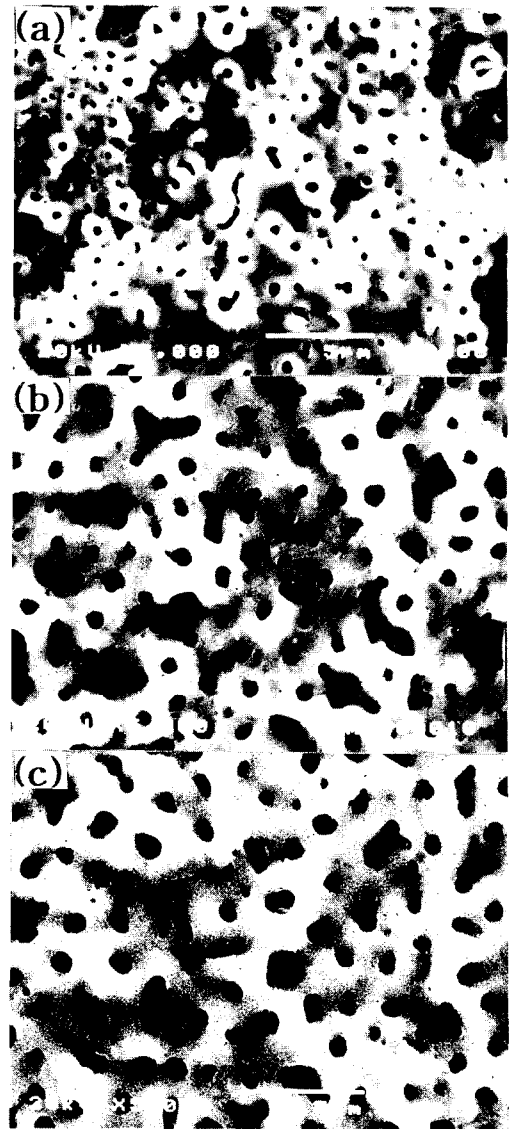


Fig. 6. SEM micrographs of  $\text{TiO}_2$  layers formed in  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  solution. (a) 140V, (b) 180V, (c) 220V

막은 두께가 약  $2.5\mu\text{m}$  이하로 얇게 되어 광촉매의 분해율이 높게 나타나지 않은 것으로 사료된다.

또한 광촉매의 효율을 결정하는 변수들 중에서 중요한 인자로는  $\text{TiO}_2$ 의 결정구조와 실제적으로 표면에서 광(light)과 직접적으로 반응할 수 있는 표면적이므로 이것에 대한 조사를 위해 SEM의 표면조직 사진을 이용하여 이미지 분석을 실시하고 측정된 표면적비가 광촉매 효율에 미치는 영향에 대하여 분석하였다. 그림 9는 황산용액에서 제조된  $\text{TiO}_2$  피막의 표면에서 빛과 직접적으로 반응할 수 있는 면적과 빛이 반응할 수 없는 면적의 비율을 나타낸 그림이다. 140V에서 생성된 표면의 경우 빛과 반응할 수 있는 면적비는 전체 생성된  $\text{TiO}_2$  표면면적의 84%를 차지하고 있다. 또한 전압 증가와 더불어 피막표면의 입자가 성장하여 빛과 직접 반응할 수 있는 면적은 점차 감소하여 180V에서는 67%, 220V에서는 63%로 감소하였다. 그러나 그림 10은 황산에 인산이 첨가된 용액에서 생성된 피막 중에서 빛과

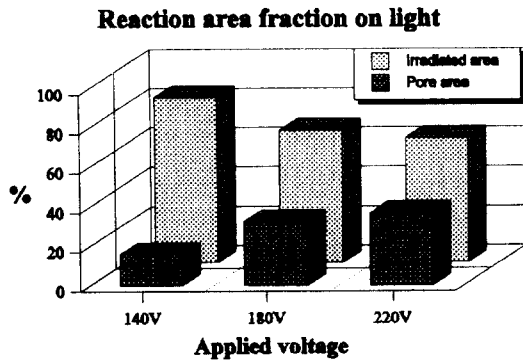


Fig. 7. Surface area fraction between pore and outer surface areas on oxide layer formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

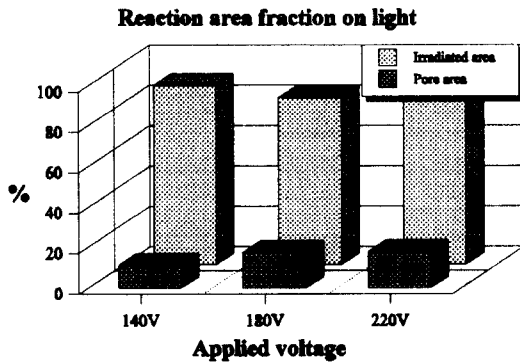


Fig. 8. Surface area fraction between pore and outer surface areas on oxide layer formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution.

반응할 수 있는 면적비를 나타낸 것으로 전압의 증가에 따라 초기의 셀 구조가 성장하므로(그림 6 참조), 이것에 의한 차이로 인해 빛과 반응할 수 있는 표면적은 140V의 경우 89%, 220V 경우 82%로 되었으며 황산의 경우에 비해 변화는 크지 않았다.

따라서 표 1과 같이 광촉매 반응에 의한 염료의 분해율은 황산용액에서 생성된 TiO<sub>2</sub> 피막과 혼합용액에서 생성된 TiO<sub>2</sub> 피막 중에서 140V에서 생성된 피막의 경우는 모두 광과 반응할 수 있는 면적은 넓으나 염료의 분해율이 낮았다. 이것은 140V에서 생성된 TiO<sub>2</sub> 피막의 경우 두께가 너무 얇아 적절한 광촉매의 반응율이 나타나지 않기 때문에 광과 반응할 수 있는 표면적의 크기에 관계없이 염료의 분해율은 모두 낮게 나타난 것으로 보인다. 따라서 광촉매의 반응율이 높게 나타나는 피막을 제조하기 위해서는 180V 이상의 전압에서 양극산화 처리를 실시해야 하며 이때 빛과 반응할 수 있는 표면적의 크기는 중요한 변수로 나타나게 된다. 즉 황산용액의 경우 180V에서 제조된 피막에서는 광과 반응할 수 있는 표면적의 비율은 67%로 나타났으며 220V의 경우에는 표면 입자의 성장에 의해 광과 반응할 수 있는 표면적의 비율이 63%로 감소함에 따라 광촉매의 효율이 72%에서 68%로 감소하였다. 또한 황산에 인산이 첨가된 용액의 경우에도 비슷한 경향이 나타났으며 180V에서 생성된 피막은 빛과 반응할 수 있는 표면적비가 83%에

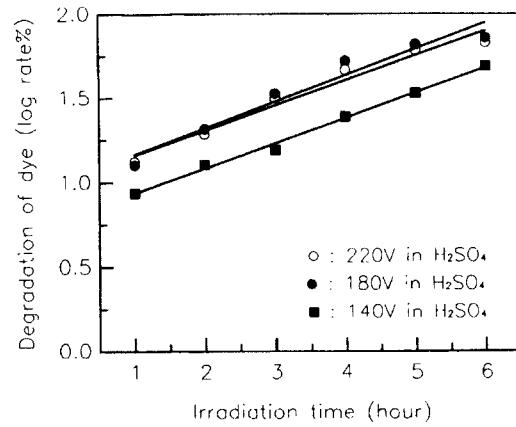


Fig. 9. The photocatalytic degradation rate of aniline blue on TiO<sub>2</sub> anodic layer formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

서 220V의 경우 82%로 감소하였으며, 이에 따라 광촉매 분해율도 70%에서 67%로 약간 감소하였다. 그러나 황산 용액과 황산에 인산이 첨가된 용액에서 생성된 피막은 표면 조직의 특성차이로 인하여 TiO<sub>2</sub> 피막의 광촉매 효율이 약간의 차이를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 그림 5와 6을 비교하여 보면 알 수 있듯이 황산에 인산이 첨가된 용액의 경우 표면조직은 셀 구조를 나타내므로 기공(pore)의 부위는 전혀 빛과 반응을 할 수가 없으나 황산에서 생성된 표면구조는 불균일하게 입자들이 성장하여 나타난 구조이므로 비록 기공 내부라 할지라도 일정 부분까지는 빛과 반응이 가능하므로 실제적으로 반응면적이 증가되는 효과가 나타나는 것으로 보인다. 따라서 광촉매의 염료분해 반응시 TiO<sub>2</sub>의 결정조직 뿐 아니라 빛과의 반응면적을 증가시킬수 있는 피막의 입자구조에 의해 많은 영향을 받는 것으로 나타났다.

### 3.3. TiO<sub>2</sub> 피막의 광촉매 분해특성

일반적으로 빛이 조사된 TiO<sub>2</sub>가 유기물질을 분해시키는 반응물은 Langmuir-Hinshelwood kinetics<sup>9,12)</sup>을 만족시킨다고 알려져 왔으며 아래 식으로 표현될 수 있다.

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot \frac{KC}{1+KC} \quad (1)$$

여기서 k<sub>1</sub>은 활동도 상수이며, K는 흡착평형상수이다. 실제로 이러한 1차 반응의 반응식은 유기물과 무기물의 반응에서 흔히 볼 수 있는 반응으로서 수용액중에 침지된 TiO<sub>2</sub>표면에서 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub><sup>10)</sup>, CN<sup>-11)</sup>과 salicylic acid<sup>12)</sup>의 광촉매 반응시 잘 만족하는 것으로 보고 되었으며, 만약 KC가 작을 경우(KC << 1)에는 아래와 같이 1차 반응의 식으로 나타낼 수 있으므로

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot KC = k' C \quad (2)$$

황산용액과 인산이 첨가된 혼합용액에서 양극산화에 의해 제조한 TiO<sub>2</sub>피막의 염료분해의 반응율을 통하여 광촉매 반응속도를 조사하였다. 일반적인 광촉매 반응은 일정한 시간

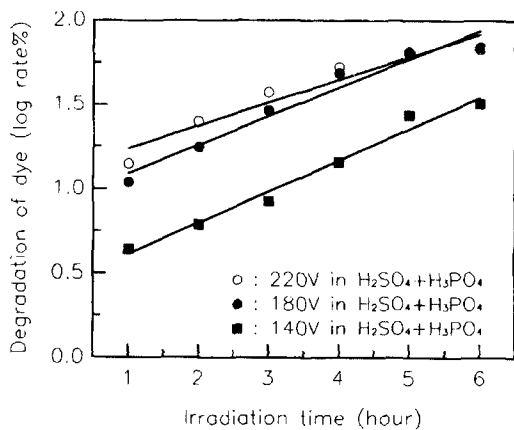


Fig. 10. The photocatalytic degradation rate of aniline blue on TiO<sub>2</sub> anodic layer formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution.

이 지나면 일정한 효율값으로 수렴하는 특성이 나타나며 특히 아닐린 블루의 분해반응의 경우는 일정한 시간이 지나면 자연적인 분해현상이 나타나므로 본 실험에서는 직접적인 광촉매에 의한 염료의 분해반응만을 조사하기 위하여 반응시간을 6시간에 대하여 광촉매 분해특성을 조사했다.

그림 9는 황산용액에서 생성된 TiO<sub>2</sub> 표면에서 광촉매 분해 특성을 반응시간과 염료 분해율의 대수(log)에 대하여 나타낸 것으로서 140V에서 제조된 TiO<sub>2</sub>의 경우 기울기는 0.149로 나타났으며, 180V의 경우는 0.156, 그리고 220V의 경우는 0.148로 나타나 전체적인 기울기는 0.152로서 직선적인 관계를 만족시키고 있다. 그림 10의 황산용액에 인산이 첨가된 용액에서 제조된 피막의 경우에서도 기울기는 0.161로서 약간의 편차가 있으나 양극산화에 의해 제작된 TiO<sub>2</sub>의 염료분해 반응은 반응 시간에 대하여 Langmuir-Hinshelwood의 1차 반응식과 잘 일치하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

광촉매용 TiO<sub>2</sub>를 전기화학적 방법인 양극산화법에 의해 제조하고 염료의 분해효율을 통해 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 양극산화법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub>는 추가적인 열처리 없이 모두 광촉매 분해 특성을 나타냈으며 양극산화 조건에

의해 생성되는 피막의 결정구조와 빛과 접촉할 수 있는 표면적의 차이에 의해 그 효율은 다르게 나타났다.

2) 황산에서 생성된 TiO<sub>2</sub>피막에서는 rutile과 anatase가 혼재하였으며 표면 조직은 불균일한 입자 형태로 나타났고 황산용액에 인산이 첨가된 용액의 경우는 TiO<sub>2</sub> 피막은 대부분 anatase로서 기공내부와 기공벽을 갖는 셀 조직의 형태를 보이며 전해액의 차이에 의해 피막의 표면조직 형태에 상당한 차이가 생겼다.

3) 140V의 인가전압에서 생성된 피막은 전해액에 관계없이 광 촉매 효과가 충분히 나타나지 않았으며 광촉매에 적절한 양극산화 인가 전압은 180V로 나타났다.

4) 황산에서 생성된 TiO<sub>2</sub> 피막과 황산용액에 인산이 첨가된 용액에서 제조된 TiO<sub>2</sub> 피막은 모두 1차 반응식에 의해 염료분해 반응이 진행되었다.

#### 참 고 문 헌

1. A. Ishizaki, 表面技術, **50**, 251 (1999).
2. M. Shimonigoshi, 表面技術, **50**, 247 (1999).
3. W.Y. Lin, et al, J. Electrochem. Soc., **144**, 497 (1997).
4. J. Kuraki and H. Tada, 表面技術, **12**, 1171 (1999).
5. A. Fujishima and K. Kohayakawa, J. Electrochem. Soc., **122**, 1487 (1975).
6. L. Tinucci, E. Borgarello, C. Minero and E. Pelizzetti, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers B.V. 1993, p. 585-594.
7. L. Choy and B. Su, J. Mat. Sci. Letters, **18**, 943 (1999).
8. S. Tokuyoshi, JETI, **44**, 63 (1996).
9. K. Rajeshwar and J. G. Ibanez, Environmental Electrochemistry, Academic Press, 1997, p. 575.
10. H. Yoneyama, N. Nishimura, and H. Tamura, J. Phys. Chem. **85**, 268 (1981).
11. T. L. Rose and C. Nanjundiah, J. Phys. Chem. **89**, 3766 (1985).
12. R.W. Matthews, J. Phys. Chem. **91**, 3328 (1987).