

## 수소제조용 광전극을 활용한 Cr(VI) 환원처리에 관한 연구

심은정\*, 박윤봉\*, 배상현\*\*, 윤재경\*\*\*, 주현규\*\*\*<sup>†</sup>

\*충남대학교 화학과, \*\*연세대학교 환경공학과,  
\*\*한국에너지기술연구원 온실가스연구센터

## Photocatalytic Cr(VI) Reduction with a Photoanode for Hydrogen Production

Eunjung Shim\*, Younbong Park\*, Sanghyun Bae\*\*, Jaekyung Yoon\*\*\*, Hyunku Joo\*\*\*<sup>†</sup>

*\*Dept. of Chemistry, Chungnam Nat'l Univ.,  
220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea*

*\*\*Dept. of Environ. Engr., Yonsei Univ.,  
162 Majiri Wonju-si Gangwon-do 220-701, Korea*

*\*\*\*Fossil Energy & Environment Research Dept., Korea Institute of Energy Research  
71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea*

### ABSTRACT

Titanium foil and mesh(anodized tubular TiO<sub>2</sub> electrode, ATTE) were anodized in a bath at 5°C with 20V external bias applied, then annealed at different temperatures(450°C ~ 850°C) to obtain tubular TiO<sub>2</sub> on the Ti substrate. The prepared sample was used to investigate rate of hydrogen production as well as Cr(VI) reduction. The ATTEs annealed at relatively lower temperatures showed higher activity than those at relatively higher temperatures. In particular, the Cr(VI) reduction was pH-dependent. To improve photocatalytic Cr(VI) reduction with the ATTEs, two configurations, fixing foil type and rotating mesh type, were also compared. As a result, the rotating mesh type was much more effective for Cr(VI) reaction than the former due to the more efficient use of the light. In the rotating type reactor, as the rotating speed increased, the rate of the Cr(VI) reduction was getting faster.

**KEY WORDS** : Anodized tubular TiO<sub>2</sub> electrode(ATTE) (광전극), H<sub>2</sub> production(수소제조), Cr(VI) reduction(Cr(VI)환원), fixed plate(고정형 반응기), rotating mesh(회전형 반응기)

### 1. 서 론

본 연구는 자외선 영역의 흡수로 전자/정공의 전하쌍을 생성함으로써 광전압 및 전류를 일으키는 티타니아 근간의 금속지지체 표면에 양극산화

된 TiO<sub>2</sub> 광전극의 제조와 이를 환경정화에 응용한 연구에 관한 것이다. 이 소재는 전해질 내에서 상대전극을 백금 또는 구리를 사용하여 정전압에서 판상(foil) 또는 메쉬(mesh)의 티타늄 금속지지체 표면에 산화물층이 형성된 형태로 제조 후 열처리를 통하여 아나타제(anatase) 및 루타일(rutile) 구조를 갖게 하여 티타니아 근간의 산화물인 광촉매

<sup>†</sup>Corresponding author : hkjoo@kier.re.kr

물질이 금속지지체에 안정적으로 고정화 된 것으로 요약될 수 있다. 광촉매 물질로는 일반적으로 반도체 성질의 금속 산화물로 삼산화텅스텐 ( $\text{WO}_3$ ), 산화아연( $\text{ZnO}$ ), 탄화규소( $\text{SiC}$ ), 황화카드뮴( $\text{CdS}$ ), 갈륨비소( $\text{GaAs}$ ) 등이 있으나 일반적으로 아나타제 구조의 티타니아가 사용되는데 이는 티타니아가 광촉매로서의 효율이 우수하면서 비교적 저가일 뿐 아니라 공급이 원활한 동시에 부식성이 없는 등 안정성이 확인되었기 때문이다. 그러나 일반적인 광촉매는 입자나 콜로이드 용액 상태로 제조됨으로써 에너지 전환 및 환경 정화시 특정 지지체에 고정화시킬 때 어려움이 있으며 고정 후에도 쉽게 탈리되는 문제점이 있어 이를 극복하기 위한 방안으로 지지체 표면에 안정된 산화물을 생성되게 함으로써 다양한 용도로 활용성을 높이기 위해 수행되었다.

$\text{TiO}_2$ 의 광촉매적 산화/환원 반응을 활용하여  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{As(V)/As(III)}$ ,  $\text{Cr(VI)/Cr(III)}$ 의 무기유해 물질을 처리한 경우가 있으나 이는 파우더형 광촉매( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ )를 이용한 연구였다. 일반적으로 크롬은 수중에서  $\text{Cr(III)}$  또는  $\text{Cr(VI)}$ 의 상태로 존재하며  $\text{Cr(VI)}$ 의 경우 chromate( $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ )와 dichromate( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )의 음이온 상태로 존재하는데  $\text{Cr(VI)}$ 는 무기물 표면에 흡착하여 유동성을 가지는 반면  $\text{Cr(III)}$ 는 침전될 수 있다.

본 연구는 양극산화를 통하여 고정화된  $\text{TiO}_2$ 를 광전기화학적 수소제조에 이용함과 동시에 수처리용 소재로 응용하기 위한 연구로서 다양한 수중 오염물 중 독성이 강하고 발암물질로 알려져 있는  $\text{Cr(VI)}$ 를 대상물질로 하여 독성이 없는  $\text{Cr(III)}$ 으로 광화학적 환원처리를 시도하였다. 과거 수처리 적용을 위해 이용된 파우더형 광화학반응( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )은 미량 유기물을 산화분해하기 위한 연구였으며 이는 고급산화법(AOPs: Advanced Oxidation Processes)으로 알려져 있다. 본 연구는 광촉매의 산화뿐 아니라 환원 특성을 이용하여  $\text{Cr(VI)}$ 의 환원반응을 유도하였으며 이를 다양한 형태의 금속지지체(foil 또는 메쉬)에 양극산화하고 반응기 구조를 개선하여  $\text{Cr(VI)}$  환원효율을 개

선하고자 하였다.

## 2. 실험내용 및 방법

양극산화에 의해 제조된  $\text{TiO}_2$ 는 두 종류로 Ti foil(0.25 mm, Goodfellow, England) 또는 Ti mesh(0.23 mm, open area 20%, Goodfellow, England)를 사용하였으며 20V 전압에서 0.5% 불산(Hydrofluoric acid 50%, DC chemical)의 전해질을 제조하여 전해조의 온도를  $5^\circ\text{C}$ 로 유지한 후 상대전극을 Pt나 Cu를 사용하여 45분간 양극산화 후 산소 분위기(400 ml/min)에서  $450\sim 850^\circ\text{C}$ 의 온도로 열처리하여 결정구조의 변화를 유도하였으며 XRD(Miniflex, Rigaku, Japan) 및 SEM (Hitachi S-4700, Japan)을 통하여 결정구조 및 Ti 지지체에 생성된 나노튜브형태의 표면구조를 확인하였다. 또한 pH 변화에 따른 반응효율과의 상관성을 관찰하기 위하여 zeta potential(ELS-8000, Otsuka Electronics, Japan)을 이용  $\text{TiO}_2$ 의 표면전하를 측정하였다.

$\text{Cr(VI)}$  환원반응은 1 kW Xenon lamp (Oriental, USA)를 광원으로 사용하였으며 중크롬산칼륨( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Oriental chemical, 99.5%)을 증류수에 spiking 한 후 150 mL 반응기에서 조제 하였다.  $\text{Cr(VI)}$ 의 분석은 Diphenylcarbazide법을 이용하였으며 UV-Visible spectrophotometer(SCINCO, S-3150, Korea)에 의해 발색된 시료를 540 nm에서 흡수율을 측정하여 정량 분석 하였다. 광화학 반응에 사용된 시스템은 Fig. 1과 같다. Fig. 1(a)는 Ti foil로부터 제조된 포토어노드를 반응기의 중앙에 고정위치하게 되어 있다. 그러나 이러한 방식은 빛에너지의 효율면에서 제조된 면적에서만 반응이 일어나는 일반적인 반응기 형태이며, 동일한 반응기에서 빛에너지의 이용 효율을 높이기 위해 Fig. 1(b)와 같이 빛이 통과될 수 있는 메쉬 형태의 판을 여러 개(1~4개) 설치할 수 있도록 설계 하였다. 이는 메쉬가 회전하면서 빛을 이용하는 면적이 높아질 뿐 아니라 메쉬의 공극을 통과한 빛이 뒤에 위치한 광촉매 메쉬에 전달되어 효율을

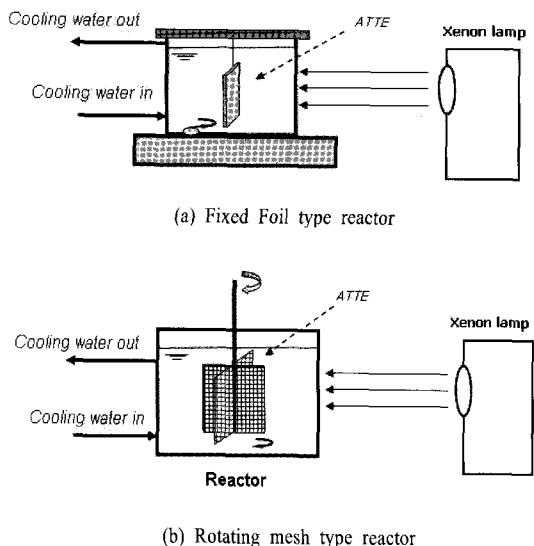


Fig. 1 Photocatalytic reactor configurations

증가시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 교반기에 메쉬가 고정되어 있어 반응효율을 위해 회전하는 동시에 교반이 되는 장점이 있다.

### 3. 실험 결과

Fig. 2는 양극산화 후 다양한 열처리에 제조된

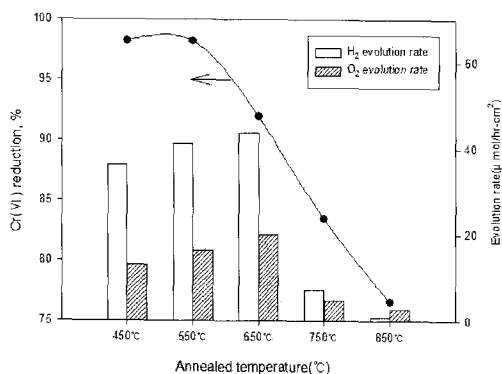


Fig. 2 Comparison of Cr(VI) reduction and H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> evolution with anodized TiO<sub>2</sub> ([Cr(VI)]<sub>0</sub>=2 mg/L, pH=3, reaction time: 2 hr, Reactor type: Fixed foil reactor)

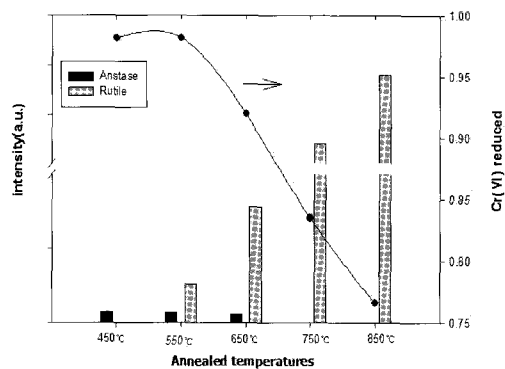
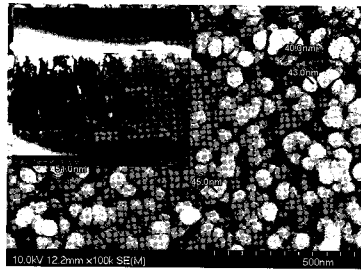


Fig. 3 Comparison of Cr(VI) reduction efficiency at pH 3 and XRD patterns with anodized TiO<sub>2</sub> annealed at 450~850°C

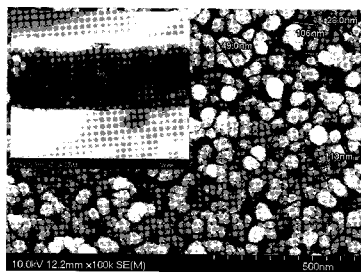
ATTE에 의한 광전기화학셀에서 수소 및 산소발생 및 Cr(VI)환원 효율(C(시간대별 농도)/C<sub>0</sub>(초기 농도), %)을 나타낸 결과이다. 수소발생 실험 결과 열처리온도 650°C에서 약 40 umol/hr·cm<sup>2</sup> 이상으로 높았으며 450~550°C에서 각각 35 umol/hr·cm<sup>2</sup> 이상의 수소발생량을 보였으나 750~850°C에서는 현저히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 또한 수소발생 실험 조건과 동일한 ATTE를 Cr(VI) 환원실험에 적용한 결과 450°C의 온도로 열처리 한 조건에서 95%이상의 환원효율을 보였다. 이 결과를 바탕으로 Cr(VI) 환원실험에 사용할 양극산화 된 TiO<sub>2</sub>의 열처리는 450°C로 수행하였다.

Fig. 3은 450~850°C에서 열처리된 샘플의 XRD 분석결과로 450~650°C의 온도에서는 아나타제 결정의 피크(2θ=25.2°)를 볼 수 있으며 열처리 온도가 증가할수록 아나타제 결정이 사라지고 루타일 결정이 크게 증가함을 알 수 있었다. 이는 낮은 온도(450°C)에서 생성된 아나타제 결정이 온도가 높아짐에 따라 점차 주위의 루타일 결정과 합쳐지면서 루타일로 결정화 된 것으로 사료된다.

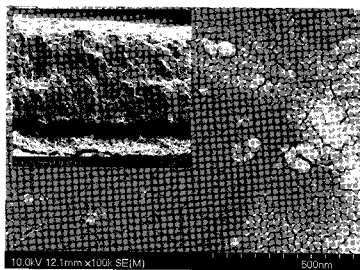
Fig. 4는 양극산화를 통해 제조된 TiO<sub>2</sub>가 불산 전해질에 의해 나노튜브형태를 갖게 된 결과이다. 이와 같이 양극산화에 의해 생성된 나노튜브의 길이는 350~600 nm, 내경은 40~60 nm, 나노튜브벽의 두께는 40~50 nm이고 열처리 온도에 따라 나노튜브의 형태도 변화함을 알 수 있었다. 열처리



(a) 450°C



(b) 650°C



(c) 850°C

Fig. 4 SEM image of Anodized TiO<sub>2</sub>(20V, 0.5% HF electrolyte, anodized for 45min at 5°C)

온도가 높아짐에 따라 나노튜브 지지체인 Ti로부터 2차적인 고온산화가 일어나 산화막의 두께가 3.5~13 μm로 두꺼워지며 나노튜브와 Ti foil 사이에 매우 조밀한 산화피막이 형성된 것을 확인하였고 열처리 온도가 높아질수록 나노튜브의 형태는 사라지고 조밀한 산화피막이 형성되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 pH에 따른 Cr(VI) 환원효율 및 열처리 온도별 ATTE의 표면전하를 측정된 결과이다. Cr(VI) 환원효율은 pH 3에서 95% 이상을 보였으

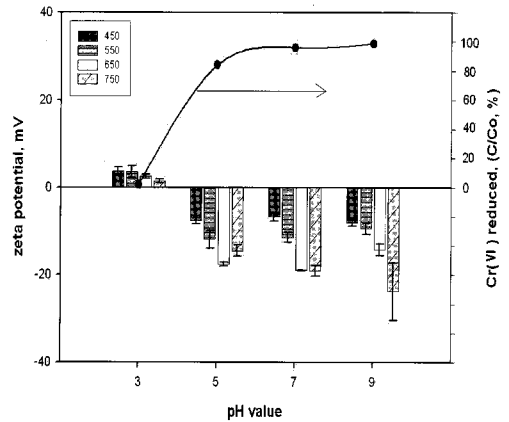


Fig. 5 Correlation between Cr(VI) reduction and zeta potential of anodized TiO<sub>2</sub> annealed at various temperatures

나 pH 5, 7, 9에서는 5% 미만의 낮은 효율을 보였다. 또한 이에 따른 ATTE의 표면 전하값은 pH 3에서 양(positive)의 값을 보이거나 그 이상의 pH에서는 음(negative)의 값을 보이는 것으로 나타났다. 이 결과를 볼 때 일반적인 파우더형 광촉매의 zero point charge값인 pH<sub>ZPC</sub> 6~7 사이가 아닌 3에서 5 사이에 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 표면전하가 양의 값을 갖는 pH 3에서 반응효율이 높게 나타난 이유는 Cr(VI)이 수용액상에서

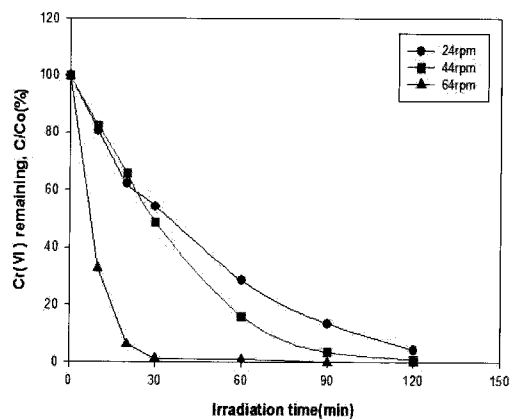


Fig. 6 Effect of rotation speed on Cr(VI) reduction with rotating mesh type reactor([Cr(VI)]<sub>0</sub>=2 mg/L, pH 3, number of mesh: 4)

chromate 음이온으로 존재하기 때문에 ATTE 표면과의 전기적 친화력(electrostatic affinity)이 증가하여 반응이 쉽게 일어나기 때문이다. 그러나 pH 5 이상에서는 음이온 상태인 Cr(VI)과 음의 값을 갖는 ATTE 사이의 전기적 반발력(electrostatic repulsion)이 작용하여 반응의 기회가 감소하게 된 것으로 판단된다.

Fig. 6은 rotating mesh type(Fig. 1(b) 참조) 반응기를 이용하여 Cr(VI)를 환원한 결과이다. 앞의 결과를 바탕으로 최적의 반응 조건(450°C 열처리 ATTE, pH 3)에서의 반응결과이다. Rotating 메쉬 type의 경우 앞의 경우와 동일크기(2 cm×4 cm, 공극율 20%)의 메쉬를 4개 부착한 후 24, 44 및 64 rpm의 회전속도를 주어 반응을 진행하였다. 반응기 중앙에 놓인 4개의 메쉬는 회전축에 위치하며 교반기의 회전속도를 조절하여 반응을 유도하였다. 반응결과 동일한 메쉬 수에서 회전속도가 증가할수록 Cr(VI)의 환원속도는 빨라졌으며 64 rpm에서는 1시간 내에 Cr(VI) 환원이 95% 이상이 되는 빠른 환원결과를 볼 수 있었다. 이는 회전속도가 빨라지면서 광화학반응이 더욱 효과적으로 이루어졌음을 보여주는 결과이다.

#### 4. 결 론

결과적으로 본 연구는 양극산화를 통해 고정화된 TiO<sub>2</sub> 환경정화 응용은 물론 궁극적으로 수소제조에 그 목적을 두고 있다. 순수한 Ti foil 또는 메쉬에 0.5% HF 전해질에서 20V 정전압하에서 45분간 양극산화 후 다양한 온도(450~850°C)로 열처리를 하여 고정화 된 TiO<sub>2</sub>를 다양한 표면분석과 Cr(VI)환원반응 통해 광촉매로서의 반응성을 증명하고자 하였다. 그 결과 낮은 pH에서 반응성이 좋았으며 pH 3의 조건에서 450°C(~95%)>550°C(~95%)>650°C(~91%)>750°C(~83%) >850°C(~75%)의 환원효율을 확인할 수 있었다(Fig. 3과 5). 또한 XRD 및 SEM을 통해 상대적으로 낮은 열처리 온도(450~650°C)에서 제조된 시료의 경우 아나타제와 루타일 결정이 동시에 존재하고 나노튜브

브 형태의 TiO<sub>2</sub>가 형성되어 Cr(VI) 환원 및 수소발생율이 높은 것으로 나타났으나 상대적으로 높은 열처리온도(750~850°C)에서는 루타일 결정만이 존재하며 나노튜브 형태가 사라지며 Cr(VI) 환원 및 수소 발생율이 현저히 감소하는 결과를 얻었다. 또한 ATTE의 zeta potential 분석을 통해 pH 3에서 양의 전하값에 의해 음이온 상태로 존재하는 Cr(VI)와 전기적 친화력(electrostatic affinity)이 높아져 반응 효율이 증가한다는 점을 알 수 있었다. 동일한 부피의 반응기에서 양극산화된 TiO<sub>2</sub>에 의한 Cr(VI)환원효율을 증가시키기 위한 연구로써 빛에너지의 활용성을 높이기 위해 rotating 메쉬 type 반응기를 제작하여 회전속도별 Cr(VI) 환원율을 측정된 결과 fixed foil type 반응기보다 성능이 우수한 결과를 얻었다. 이는 동일 부피의 반응기에서 foil 형은 2×4 cm의 크기에서 빛에너지를 이용해야 하나 메쉬형은 교반축을 중심을 foil형과 동일한 크기에 공극으로 빛에너지가 투과함에 따라 더 많은 빛에너지를 이용할 수 있고 또한 회전속도를 조절할 수 있어 fixed foil type에 비해 높은 반응효율을 얻을 수 있었다.

사용된 광촉매 일체형 소재는 광바이오표매 활용 수소제조 시스템에 포토어노드 및 엔자임 고정화용 캐소드용으로 사용되고 있으며, 최근 시간당 1 cm<sup>2</sup>의 면적에 조사된 빛으로 약 115 umol 정도의 수소발생량을 보여주고 있다.

#### 후 기

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 심은정, 배상현, 윤재경, 주현규, “일체형 포토어노드를 활용한 메틸렌블루의 분해”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 1, 2007. 3, pp. 40-45.

- 2) Chen, D., Ray, A. K., 2001. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysts. *Chem. Eng. Sci.*, 56, pp. 1561-1571.
- 3) Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R.S., Chen, Z., Dickey, E. C. 2001. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J. Mater. Res.*, Vol. 16, No. 12, pp. 3331-3334.
- 4) Habibi, M. H., Vosooghian, H., 2005. Photocatalytic degradation of some organic sulfides as environmental pollutants using titanium dioxide suspension. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 174, pp. 45-52.
- 5) Jessen, H., Joensen, K. D., Jorgensen, J-E., Pedersen, J. S., Sogaard, E. G., 2004. Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. *J. Nanoparticle Res.* 6, pp. 519-526.
- 6) Khalil, L. B., Mourad, W. E., Rophael, M. W., 1998. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr (VI) over some semiconductors under UV/Visible light illumination. *Appl. Catal., B.*, 17, pp. 267-273.
- 7) Ku, Y., Jung, I-L., 2001. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Wat. Res.* 35, pp. 135-142.
- 8) Lawniczak, S., Lecomte, P., Ehrhardt, J., 2001. Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater : Redox processes and immobilization in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp. 1350-1357.
- 9) Mor, G. K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K., Grimes, C. A., 2005. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. *Nano Lett.*, 5, pp. 191-195.
- 10) Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., 2006. A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Eng. Mat. & Solar Cells* 90. pp. 2011-2075.
- 11) Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., Grimes, C. A., Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays. *J. Photochem. & Photobiol. A.*, Vol. 178, 2006, pp. 8-15.
- 12) Varghese, O. K., Paulose, M., Grimes, C. A., Gong, D., Dickey, E. C., Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. *J. Mater. Res.*, Vol. 18. No. 1, 2003., pp. 156-165.
- 13) Bae, S., Shim, E., Yoon, J., Joo, H., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, in press, 2007, doi:10.1016/j.solmat.2007.09.19.
- 14) Bae, S., Kang, J., Shim, E., Yoon, J., Joo, H., *J. Power Sources*, accepted, 2007.12.