

산화티탄의 광전기화학 특성을 이용한 퍼클로레이트 이온 제거

민형섭 · 이전국[†]

재료기술 연구본부

한국과학기술연구원, 서울시 성북구 하월곡동 39-1

Photoelectrochemical Degradation of Perchlorate Ions by TiO₂

Hyung-Seob Min and Jeon-Kook Lee[†]

Materials Science and Technology Research Division

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(2008년 6월 25일 접수 : 2008년 8월 8일 최종수정 : 2008년 8월 11일 채택)

Abstract Titanium oxide films and powders are attached onto carbon cloths via RF reactive sputtering and an epoxy resin mixture, respectively. TiO₂/carbon composite materials were used to investigate the photoelectrochemical degradation of perchlorate ions in water. The energy band gaps of the RF-sputtered TiO₂ thin films ranged from 3.35-3.44 eV. A photocurrent of the powdered TiO₂ as illuminated by ultra-violet light for 30 min. was 2.79 mA/cm². Perchlorate ions in water were shown to be degradable by a UV-illuminated TiO₂ powder/carbon/Nafion/carbon composite.

Key words TiO₂, photoelectrochemical, perchlorate ion, hydrogen generation.

1. 서 론

퍼클로레이트는 자연적으로 혹은 인공적으로 만들어지며 퍼클로릭산, 암모늄 퍼클로레이트, 포타슘 퍼클로레이트 혹은 소듐퍼클로레이트 염의 형태로 존재한다. 한국의 산업화 공장 지대 부근의 낙동강 수계에 퍼클로레이트 이온이 일부 오염되어 있다. 퍼클로레이트 이온은 물에 아주 잘 녹고(2.09 kg/L, NaClO₄), 끓여도 제거되지 않으며, 활성탄소와 같은 광물에도 흡착되지 않는 성질로 인해, 기존 물리적인 정수 방법으로는 ppb (parts per billion) 레벨까지 제거하기 어렵다. 그러므로, 퍼클로레이트 이온이 기준치 이상 함유된 물을 먹을 수 있는 위험이 상존하게 된다.

다양한 방법으로 퍼클로레이트 이온을 제거한다.^{1,2)} 이온교환법으로 퍼클로레이트 이온을 제거할 수 있지만 다른 오염물이 남는 단점이 있다.³⁾ 생물학적 처리의 경우, 퍼클로레이트는 터미널 전자 억셉터로 작용하여, 아세트이트 등의 유기물이 남는 단점이 있다.⁴⁾ 시스템의 운영이 편리하고 퍼클로레이트를 6 µg/L 이하 농도까지 제거하기 위해 수소와 촉매를 이용한 환원 반응을 사용한다. 이 경우, 광전기화학 변환에 의해 생성된 수소를 이온전도 고분자막을 통하여 반대 편 표면으로 이동하여 촉매

와 수소 환원 반응에 의해 오염 물질이 제거된다.

물에 녹아있는 퍼클로레이트 이온을 제거하는 장치의 개요도는 Fig. 1과 같다. 빛이 조사된 TiO₂ 소재의 광전기화학 반응에 의해 H⁺이온이 발생되어 이온전도 고분자막(Nafion, DuPont)을 통과하여 반대 편 표면으로 이동된다. 촉매에 의해 활성도가 높아진 수소는 흐르는 물에 녹아있는 퍼클로레이트 이온을 염소 이온으로 환원시킨다. 염소 이온은 탄소 필터 흡착 방법 등으로 쉽게 제거할 수 있다.⁵⁾

TiO₂는 화학적, 광화학적으로 매우 안정하며, 공업적으로 대량 생산이 가능하다. 결정구조는 아나타제나 루타일이며 띠허격이 각각 3.23 eV와 3.02 eV으로 물 분해에 충분하나, 자외선을 흡수하며 가시광선의 흡수도가 낮아서 태양광에 의한 효율이 낮은 단점이 있다. Rodriguez⁸⁾ 등은 유리 위에 형성한 TiO₂ 박막을 이용하여 4-Chlorophenol을 분해하였다. 이 경우, 오염된 물이 TiO₂가 형성된 유리기관을 지나가면서, 빛에 의해 촉매 반응이 활성화 되어 오염 물질을 분해하였다. 활성탄소와 TiO₂ 광촉매를 혼합하여 오염물질을 제거하기도 한다.⁹⁻¹²⁾ 빛에 의한 수소 발생은 TiO₂를 사용한 광전기화학법을 사용한다.¹³⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 TiO₂의 광전기 화학 반응⁶⁻⁸⁾을 이용하여 물을 분해하고, 발생된 수소를 활용하여 퍼클로레이트 이온을 제거한다. 이러한 방법은 외부에서 수소를 공급할 필요가 없는 새로운 방법이다.

[†]Corresponding author

E-Mail : jkleem@kist.re.kr (J. -K. Lee)

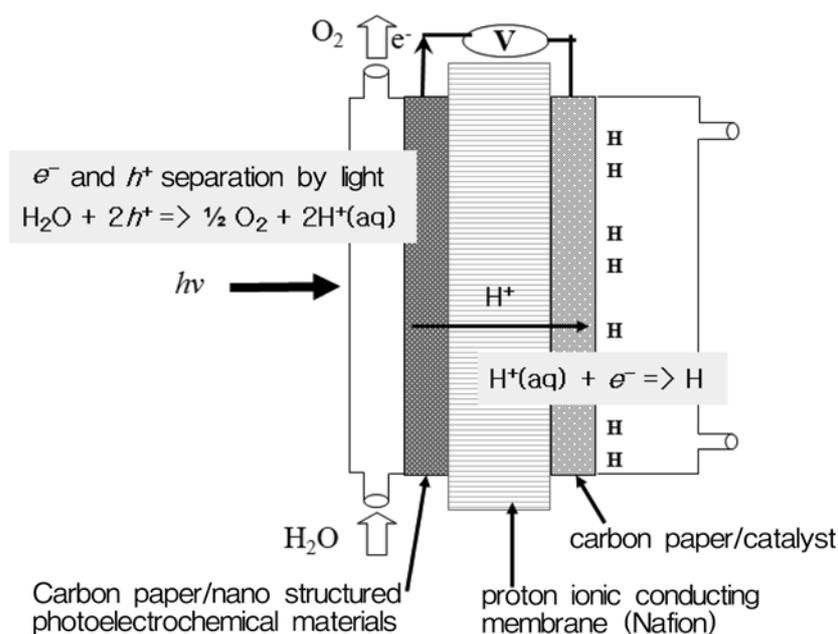


Fig. 1. Schematics of hydrogen generation by the photoelectrochemical water split by TiO_2 .

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 TiO_2 는 박막 혹은 분말 형태를 사용하였다. RF 마그네트론 반응 스퍼터링을 이용하여 탄소 직물 위에 TiO_2 박막을 형성하여 실험하였다. 3인치 크기의 Ti (99.99%) 타겟을 사용하여, 초기 진공은 1×10^{-6} 토르이고, 증착 압력은 1×10^{-2} 토르이며, 알곤과 산소의 분압을 변화시키며 기판을 가열하지 않고, 200 W의 RF 파워로 한 시간 동안 증착하였다.

얻어진 TiO_2 박막은 석영 튜브 전기로에서 산소를 10 cc/min로 흘려주면서, 700°C에서 30분간 열처리하여 결정화 하였다.

TiO_2 분말은 에폭시 레진(Epoxy resin)과 혼합하여 탄소 직물에 부착하였다. 산화티탄 분말(Aldrich, 99.9% 아나타제)와 에폭시 레진(Diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA)과 아세톤을 잘 섞어 준 뒤, 탄소 직물 위에 스폰이드를 이용하여 몇 방울 떨어뜨린 다음 실온에서 건조시켰다. 질소 분위기, 460°C 가열된 석영 전기로에서 2시간 동안 열처리하여 에폭시 레진을 제거하였다.

FE-SEM (FEI XL-30 FEG Co.)을 이용하여 TiO_2 /탄소 직물의 미세 구조를 관찰하였고, EDX (Energy Dispersive X-ray microanalysis)을 이용하여 성분을 분석하였다. 결정학적 특성은 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$, 40 kV, 20 mA, DMax-300 Rigaku Co.) x-선 회절분석을 통해 관찰하였다.

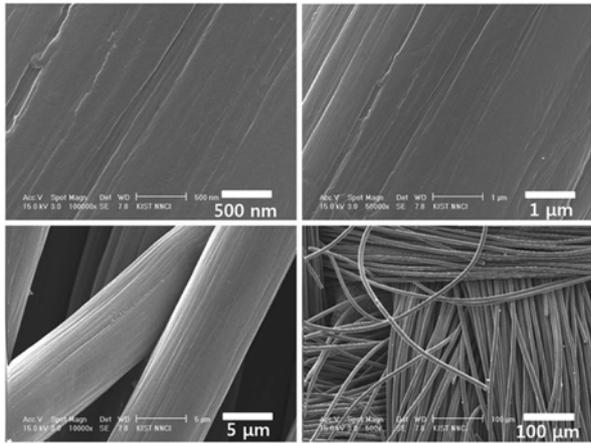
전기화학적 특성분석은 반전지를 이용하여 순환전위전류시험법(cyclic voltammetry, Zahner elektrik IM6ex)으로 분석하였다. 3전극 반전지는 0.05 M Na_2SO_4 전해액

과 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 크기의 백금 상대전극을 사용하였다. Ag/AgCl 전극을 기준전극으로 사용하였다. 주사속도는 50 mV/s 이고 Ag/AgCl 전극을 기준으로 $-0.5 \text{ V} \sim 1 \text{ V}$ 의 전위 범위에서 관찰하였다. 파장 365 nm, 파워 $350 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 자외선 램프(Spectroline ENF-260C)와 포텐서스타트(IM6ex)를 이용하여 자외선 조사에 따른 광전기 화학 특성을 분석하였다.

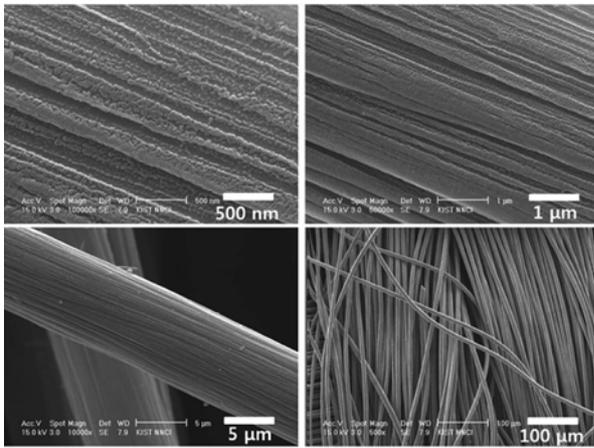
3. 결과 및 고찰

Figure 2 (a)는 탄소 직물의 표면 미세구조이다. 단위 탄소섬유는 표면 상태가 비교적 매끄럽다. 탄소 직물에 형성된 TiO_2 박막의 미세 구조는 Fig. 2(b)와 같다. 탄소 섬유 위에 TiO_2 박막이 얇게 형성되어 있고, 탄소 직물을 구성하는 단일 탄소 섬유 위에 형성된 산화티탄 박막의 단면 미세구조는 Fig. 3과 같다. 탄소 섬유 위에 230 nm 두께로 TiO_2 가 형성되었고, 계면에 기공이 관찰되어 TiO_2 층과 탄소 섬유와의 결합이 약한 것으로 사료된다.

RF 마그네트론 스퍼터링법에서 공정 가스인 알곤과 산소 가스 분압 변화에 따른 산화티탄의 광 흡수 띠 변화는 Fig. 4와 같다. 광흡수 띠의 급격한 변화를 분석하여 반도체 산화물의 에너지 밴드 갭을 예측할 수 있다.¹⁶⁾ 300-400 nm 파장에서의 광흡수 띠의 급격한 변화는 에너지 띠 간격을 예측할 수 있다. 교차점에서의 파장 364 nm는 3.44 eV의 에너지 띠 간격에 해당하고, 파장 370 nm는 3.35 eV의 에너지 띠 간격을 예측할 수 있다.



(a) carbon A



(b) sputtered TiO₂ thin films

Fig. 2. Microstructures of (a) carbon cloth and (b) TiO₂ coated carbon cloth.

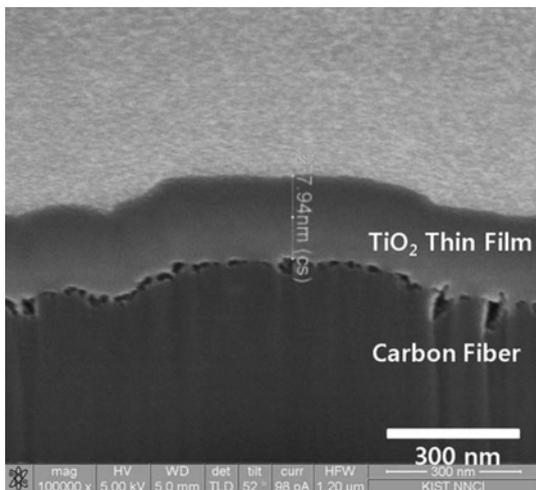
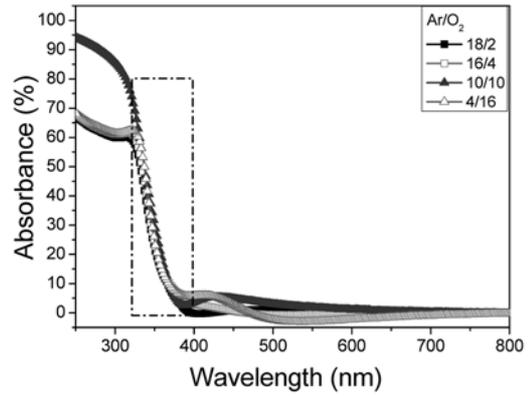
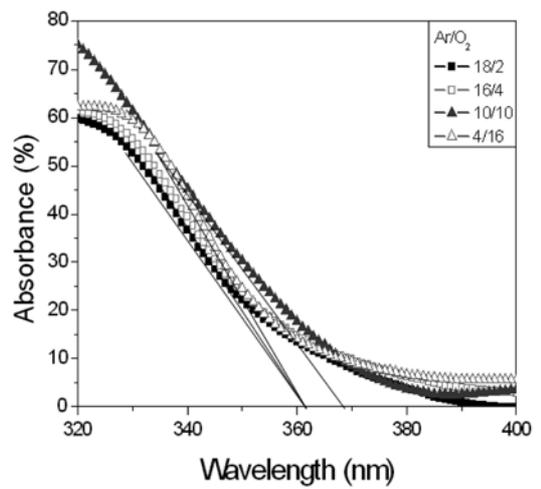


Fig. 3. Cross sectional microstructure of TiO₂ thin film layers on the single carbon fibers in carbon cloth.



(a)



(b)

Fig. 4. Absorption spectra of the TiO₂ thin films on borosilicate glasses as a function of O₂/Ar processing gas ratio during RF magnetron sputtering.

고체 물질의 전자 구조는 흔히 띠 이론(Band theory)으로 설명하는데, 반도체의 경우, 전자에 의해 가득 채워진 가장 높은 에너지 띠인 공유띠(valence band)와 전자가 점유하지 않아 비어 있는 전도 띠(Conduction band) 사이에는 전자가 점유할 수 없는 금지된 에너지 띠 간격(Band gap, E_g)이 존재 한다. 반도체의 경우, E_g = 0.3~3.5 eV이다.

반도체는 띠 간격 이상의 에너지를 갖는 광자(hν > E_g)를 흡수 하여 공유띠에서 전도띠로 전자 여기를 일으키고, 이때 공유띠에는 정공(hole)이, 전도띠에는 전자가 생성된다. 이 경우, TiO₂처럼 띠 간격이 큰 반도체(E_g = 3.0~3.2 eV)는 짧은 파장의 빛만 흡수하여 여기되나, 전도 띠 내의 에너지 준위가 연속적이어서 전자와 정공의 재결합이 빠르다. 이러한 전자와 정공의 화학전위 에너지를 이용하여 계면에서 환원과 산화 반응을 일으켜 빛에너지를 화학에너지로 변환시키는 것이 광촉매이다. 광전

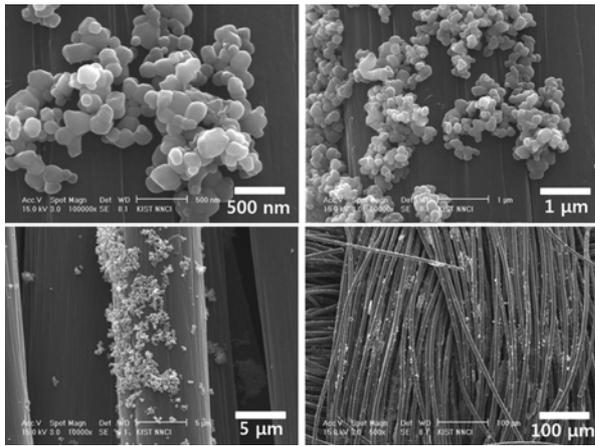


Fig. 5. Microstructure of the TiO₂ powders attached to the carbon cloth.

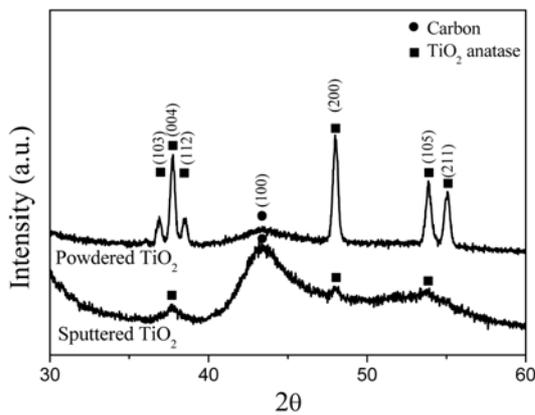


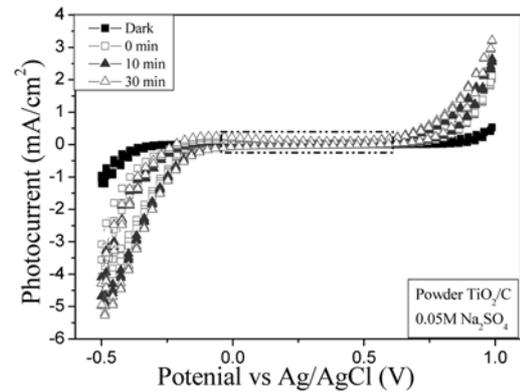
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of TiO₂ thin films (Carbon B) and powders (carbon C).

변환을 이용한 오염 물질 제거에서는 태양에너지가 직접 물을 분해하여 수소를 얻기 때문에 더 높은 오염물질 제거 효율을 얻을 수 있다.

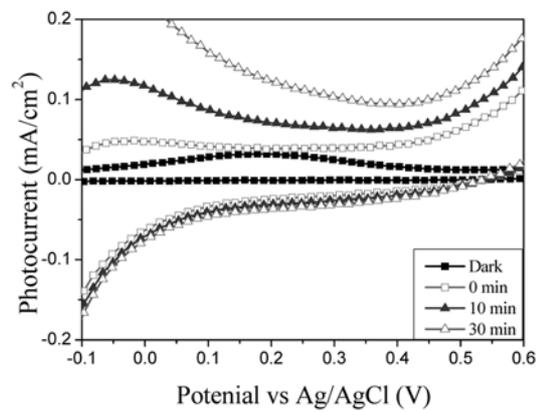
TiO₂ 분말과 에폭시 레진을 혼합하여 탄소 직물에 부착한 뒤에 후열처리한 시편의 표면 미세 구조는 Fig. 5와 같다. 100 nm 크기의 TiO₂ 분말이 탄소 섬유 위에 부착되었지만 탄소와의 결합 상태는 약하다.

탄소 직물 위에 형성된 TiO₂의 결정 구조는 Fig. 6와 같다. TiO₂ 박막의 경우는 x-선 회절분석 2θ = 37°와 47° 부근에서 TiO₂ 아나타제 상이 약하게 관찰된다. TiO₂ 분말의 경우는 TiO₂ 아나타제 상이 뚜렷하게 관찰되었다.

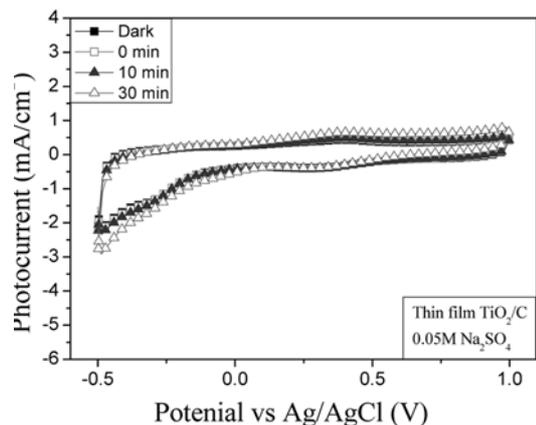
산화티탄 분말이 부착된 탄소 직물의 황산화 나트륨 전해액에서의 광전류-전압 특성은 Fig. 7과 같다. 전해액의 농도는 0.05 M이고, pH는 3이고, 조사된 자외선의 파장은 365 nm 이며, 50 mV/s 속도로 포텐셜 스캔하였다. 자외선을 30분 조사하면, 포텐셜 영역에서의 광전류가 커진다. TiO₂ 분말의 경우, 자외선 조사 전에는 1 볼트 포



(a)



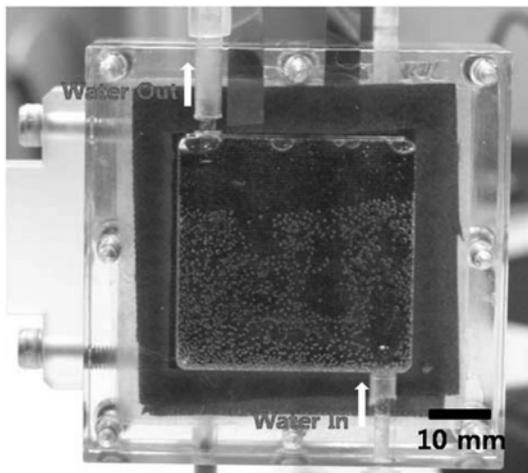
(b)



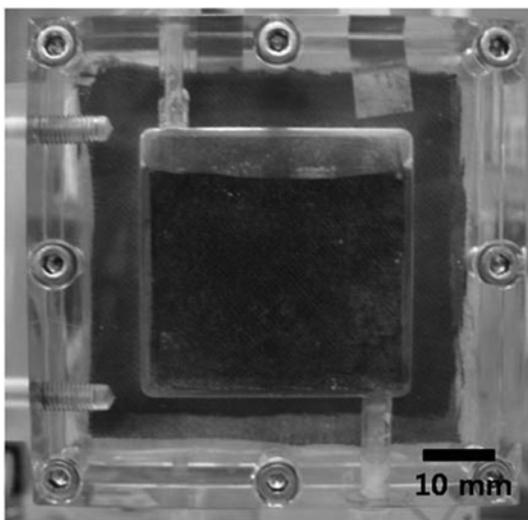
(c)

Fig. 7. Photocurrent-voltage curves of the TiO₂ on carbon cloths in dark and under UV lamp illumination recorded in different working times; (a) and (b) for TiO₂ powders and (c) for TiO₂ thin films.

텐셜에서 0.55 mA/cm²의 전류가 관찰된다. 이는 1 볼트 인가에 따른 탄소 직물에 형성된 전기 이중층에 의한 차지 전류로 사료된다. 자외선 조사 초기에 1 볼트 포텐셜에서 2.16 mA/cm²의 전류가 발생하지만, 30분 후 3.34



(a)



(b)

Fig. 8. Water splitting by the UV irradiated TiO₂ on carbon cloth; (a) oxygen bubbles and (b) collected hydrogen gases.

mA/cm²의 전류가 관찰된다. 이 값에서 자외선 조사 이전의 전기이중층 차지 전류인 0.55 mA/cm²을 제외하면, 자외선 조사 후 30분 유지된 TiO₂에서 생성된 광전류는 2.79 mA/cm²이다.

TiO₂ 박막의 경우, 자외선 조사 전 1 볼트 인가 시의 전류는 0.40 mA/cm²으로 TiO₂ 분말의 경우와 유사하다. 그러나, 자외선을 30분 조사하여도 0.6 mA/cm² 정도의 전류가 발생한다. 분말에 비해 박막의 경우, TiO₂의 비표면적이 적어서 광전효과가 적은 것으로 사료된다.

탄소 직물에 부착된 산화티탄 분말과 에폭시 레진 복합체의 경우, 자외선 조사에 따른 산소와 수소 발생 모습을 Fig. 8에 나타내었다. 광전화학변환 소재에서의 물의 분해는 다음 반응에 의한다.

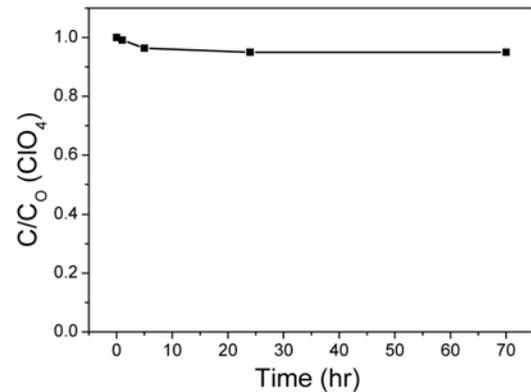


Fig. 9. Perchlorate ion reduction by the photoelectrochemically generated hydrogen.



이 반응이 일어나기 위해서는 약 1.23 eV의 에너지가 필요하다. Fig. 8(a) 처럼, TiO₂ 분말이 코팅된 탄소 직물에 자외선을 조사하면 물이 분해되어 탄소 직물 위에 산소 가스가 버블 형태로 부착된다. 이온 전도체를 사이에 두고 반대편 탄소 직물 표면에서는 Fig. 8(b)처럼 수소 가스가 발생하여 상부에 모여 있다. 이렇게 생성된 수소를 이용하여 퍼클로레이트 이온을 제거할 수 있다.

Fig. 8과 같은 수소 발생 셀에 200 ppm (parts per million) 농도의 퍼클로레이트 이온이 녹아 있는 수용액을 흘려줄 때, 시간에 따른 퍼클로레이트 이온 제거 정도는 Fig. 9와 같다. 5시간 동안 광전화학반응에 의해 수소가 생성되고, 이에 의해 7%의 퍼클로레이트 이온이 제거된다.

4. 결 론

자외선 조사에 의해 광전류가 발생하는 나노 구조 제어 TiO₂ 소재를 제작하였다. 반응 RF 스퍼터링에 의해 제조된 TiO₂ 박막은 3.35-3.44 eV의 에너지 띠허격을 나타낸다. 자외선 조사 후 30분 유지된 분말 TiO₂에서 생성된 광전류는 2.79 mA/cm²이다. 탄소 직물에 부착된 분말 TiO₂/탄소직물/이온전도체/탄소직물 구조에서 수소가 발생하였다. 5시간 동안 광전화학반응에 의해 수소가 생성되고, 이에 의해 7%의 퍼클로레이트 이온이 제거된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 주관 “차세대 환경 기술 개발 과제 (061-071-044)”의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Gu, Y. -K. Ku, and G M. Brown, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 901 (2005).
2. B. E. Logan and D. Lapoint, *Water Research*, **36**, 3647 (2002).
3. J. Xu, J. J. Trimble, L. Steinberg and B. E. Logan, *Water Research*, **38**, 673 (2004).
4. X. Yu, C. Amrhein and M. R. Matsumoto, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1328 (2006).
5. B. Fayyaz, A. Hrale, B. Park, P. Liu, M. Sahimi and T. T. Tsotsis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 9398 (2005).
6. O. Bicondoa, C. L. Pang, R. Ithnin, H. Onishi and G. Thornton, *Nature Materials*, **5**, 189 (2006).
7. O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, *Prog. in Sol. State Chem.*, **32**, 33 (2004).
8. J. Rodriguez, M. Gomez, S. -E. Lindquist and C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **360**, 250 (2000).
9. R. Yuan, R. Guan, W. Shen and J. Zheng, *J. Coll. Interf. Sci.*, **282**, 87 (2005).
10. R. Yuan, R. Guan, P. Liu, J. Zheng, *Colloids and Surfacees A : Phsicochem. Eng. Aspects*, **293**, 80 (2007).
11. K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(12), 8269 (2005).
12. H. Park and W. Choi, *J. Phys. Chem.*, **B109**, 11667 (2005).
13. A. Brudnik, A. Gorzkowska-Sobas and E. Pamuta, *J. Power Sources*, **173**, 774 (2007).
14. T. Sreethawong, Y. Suzuki and S. Yoshikawa, *International J. Hydrogen Energy*, **30**, 1053 (2005).
15. S. U. M. Khan, M. Al-Shahry and W. B. Ingler Jr., *Science*, **297**, 2243 (2002).
16. M. Radecka, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska and M. Rekas, *J. Power Source*, **173**, 816 (2007).