

## 해수전해질을 이용한 양극산화 TiO<sub>2</sub> 제조; 광전기화학적 수소제조 및 Cr(VI) 환원처리 연구

심은정\*, 박민성\*\*, 허아영\*\*, 주현규\*, 윤재경<sup>†</sup>

\*한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터, \*\*연세대학교 화공생명공학과

## Anodization of TiO<sub>2</sub> with Seawater Electrolyte; Evaluation of Hydrogen Production in PEC and Photocatalytic Cr(VI) Reduction

EUNJUNG SHIM\*, MINSUNG PARK\*\*, AYOUNG HER\*\*, HYUNKU JOO\*, JAEKYUNG YOON\*<sup>†</sup>

\*Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong,  
Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*\*Dept. of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei Univ., 134 Shinchon-dong,  
Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

### ABSTRACT

The present works were performed that titanium foil was anodized in various dilution ratios of seawater and distilled water with 10V external voltage applied, then annealed at 450°C to obtain TiO<sub>2</sub> on the Ti substrate. The prepared samples were characterized by instruments (XRD, SEM, and photocurrent) and used to investigate rate of hydrogen production in photoelectrochemical cell as well as Cr(VI) reduction. As the results of experiments, the anodized TiO<sub>2</sub> in seawater electrolytes, which are ranged from 15 to 50 times dilution of seawater, was showed a relatively higher hydrogen production (ca. 97~110  $\mu\text{mol/hr}\cdot\text{cm}^2$ ) and Cr(VI) reduction (ca. 95% reduction).

**KEY WORDS** : Seawater electrolyte(해수전해질), Anodization(양극산화), TiO<sub>2</sub>(광촉매), Hydrogen(수소), Cr(VI)(6가크롬), PEC(광전기화학셀)

### 1. 서 론

본 연구는 자외선 영역의 흡수로 전자/정공의 전하쌍을 생성함으로써 광전압 및 전류를 일으키는 물질을 포함한 전극, 즉 티타니아 근간 금속지지체

표면에 양극산화된 TiO<sub>2</sub> 광전극의 제조를 통한 광전기화학적 수소제조와 이를 환경정화에 응용한 연구에 관한 것이다.

이 소재는 해수 전해질내 상대전극으로 구리를 사용하여 정전압에서 판상(foil)의 티타늄 금속지지체 표면에 산화물층이 형성된 형태로 제조 후 열처리를 통하여 다양한 결정구조를 갖게 하여 티타니

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

[ 접수일 : 2009.9.15 수정일 : 2009.9.30 게재확정일 : 2009.10.23 ]

아 근간의 산화물인 광촉매 물질이 금속지지체에 안정적으로 고정화 된 것으로 요약할 수 있다<sup>1-4</sup>. 광촉매 물질로는 반도체 성질의 다양한 금속산화물이 있으나 일반적으로 아나타제(anatase) 구조의 티타니아가 사용되는데 이는 티타니아가 광촉매로서의 효율이 우수하면서 비교적 저가이고 안정성이 확인되었기 때문이다. 그러나 일반적인 광촉매는 입자나 콜로이드 용액상태에서 제조됨으로써 에너지 전환 및 환경 정화시 특정 지지체에 고정화 할 수 없는 어려움이 있었으며 고정화 후에도 쉽게 탈리되는 문제점들이 있다. 이를 극복하기 위한 연구들이 진행되어 왔으며 최근 들어 많은 성과가 보고되고 있다<sup>1-10</sup>. 이와같은 고정화 연구는 주로 양극산화법을 이용하여 티타늄 지지체에 TiO<sub>2</sub> 산화물이 형성되도록 유도하는 것이며 양극산화 전해질의 종류 및 농도, 수소이온농도(pH), 양극산화온도, 시간, 전압 등의 변수에 의해 성능이 좌우된다. 기존의 연구<sup>12,13</sup>에서는 불소화합물이 포함된 혼합전해질에 의한 나노튜브형태의 TiO<sub>2</sub>를 제조하여 소재 및 광화학수소제조에 응용하였다<sup>6-10</sup>.

본 연구의 목적은 앞선 선행연구의 결과<sup>1-4, 6-10</sup>를 토대로 양극산화 전해질로서 해수를 활용하여 광전기화학적 수소제조용 전극 및 이를 환경정화용 소재로 활용하고자 하였다. 해수내에는 다양한 이온성분이 존재하며 높은 염분농도에 의해 전기전도도가 높다. 특히 해수에는 총 염분농도(약 3.5%) 기준에서 염소이온이 약 55%로 일반해수에서 약 20,000ppm 이상을 차지한다. 염소이온은 불소와 같이 강한 산화력을 지니며 이를 자연계에 존재하는 해수로부터 양극산화 전해질로 활용한다면 TiO<sub>2</sub> 전극의 제조시 전해질 제조에 의한 2차오염을 줄일 수 있으며 친환경적인 전극제조 방법이 될 수 있을 것으로 판단되어진다. 또한 본 연구에서는 해수를 전해질화하여 양극산화를 통해 얻어진 TiO<sub>2</sub>를 표면특성 분석 및 수소제조에 이용함과 동시에 수처리용 소재로 응용하기 위한 연구로 다양한 수중 오염물질중 독성이 강하고 발암물질로 알려진 6가크롬(Cr(VI))을 대상물질로 비교적 독성이 약한 3가크롬(Cr(III))으로 전환하도록 광화학적 환원처리를 시도하였다.

이는 과거 수처리에서 고급산화법(AOPs: advanced oxidation processes)로 알려진 TiO<sub>2</sub>/UV 공정의 한 분야로 미량 유기물을 산화처리하기 위한 공정이었으나 본 연구에서는 광촉매의 산화/환원 특성을 이용 Cr(VI)을 환원반응을 유도하였다.

## 2. 실험내용 및 방법

해수를 활용하여 양극산화에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub>는 Ti foil(0.25mm, purity 99.6%, Goodfellow, England)을 사용하였으며 증류수를 이용 해수를 다양한 범위로 희석(3~150배)하여 양극산화용 전해질로 이용하였다. 10V 전압에서 다양한 희석비의 해수전해질을 제조하여 전해조의 온도를 25℃로 유지한 후 상대전극을 구리를 사용하여 45분간 양극산화 후 5시간동안 산소분위기(400mL/min)에서 450℃의 온도로 열처리하여 결정구조의 변화를 유도하였으며 XRD(Miniflex, Rigaku, Japan) 및 SEM(Hitachi, S-4700, Japan)을 통하여 표면구조를 확인하였다.

해수는 우리나라의 동해안지역 해수를 취수하였으며 실험 및 분석에 앞서 전처리로서 0.45mm의 필터를 사용하여 해수 원수내 존재하는 입자상 물질을 제거하였다. 해수시료의 분석<sup>10</sup>에서 음이온(chloride,

Table 1 Quality of seawater electrolyte

Composition	Concentration
pH	7.77
Total Dissolved Solids (TDS, mg/L)	33,600
Salinity (%)	33.09
Hardness (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	6,450
Sodium (mg/L)	11,809
Potassium (mg/L)	405
Calcium (mg/L)	262
Magnesium (mg/L)	1,210
Silica (mg/L)	4.3
Chloride (mg/L)	20,181
Sulfate (mg/L)	2,838
Bromide (mg/L)	67
Boron (mg/L)	4.3

bromide, sulfate) 및 양이온(sodium, potassium, magnesium, calcium), 기타이온(silica, boron)은 IC-AS 14 column 또는 CS12 column(ICS-90, dionex cooperation, USA), ICP-OES(optima 5300DV, Perkin Elmer, Germany)을 이용하였으며 Table 1과 같다.

수소제조 실험 및 Cr(VI) 환원반응은 1kW Xenon lamp(Oriel, USA)를 광원으로 사용하였으며 수소 분석은 GC-TCD(HP-5890, USA), Cr(VI)분석은 diphenylcarbazide법을 이용하였다. 또한 제조된 샘플의 전기화학적 특성 파악을 위하여 potentiostat(G300 w/PHE200 software, GAMRY Instruments Electrochemistry, USA)으로 광전류를 측정하였다. 해수를 이용한 수소제조<sup>10,11)</sup>, 광전기화학셀을 이용한 수소반응 및 Cr(VI) 환원반응시스템의 자세한 내용은 앞서 출판된 논문에 자세히 설명되어 있다<sup>1-4)</sup>.

### 3. 실험결과

해수를 증류수와 다양한 비율로 희석을 통하여 전해질로 만든 후 이를 양극산화 전해질로 사용하여 양극산화 후 열처리한 샘플을 SEM으로 분석하

였다(Fig. 1). 분석결과 해수의 희석비율에 따라 Ti 표면에서 형성된 TiO<sub>2</sub>의 성상이 달라짐을 볼 수 있다. 해수를 3배 희석하였을 경우 TiO<sub>2</sub>의 형태는 구형의 산화물이 형성되어 있음을 볼 수 있었다(Fig. 1(a)). 그러나 희석비율 15배 및 50배에서는 구형의 산화물이 없어지고 나선형의 조밀하고 불규칙적인 TiO<sub>2</sub>의 형태를 보이고 있었다(Fig. 1(b)-(c)). 150배 희석하여 제조된 샘플에서는 산화물층의 두께가 감소한 불규칙적인 형태를 띠고 있었다(Fig. 1(d)). 불소가 포함된 전해질에 의한 양극산화를 통하여 제조된 연구에서는 대부분의 광촉매 물질인 TiO<sub>2</sub>가 규칙적인 배열의 튜브형태를 띠고 금속 Ti표면에 barrier층을 두고 일체화하여 조밀하게 밀집된 형태를 띠고 있었으며 양극산화 조건에 따라 튜브의 직경, 두께, 길이 등이 다른 결과를 얻었다<sup>1-4, 6-10)</sup>. 그러나 해수전해질의 경우 규칙적인 튜브형태의 배열을 볼 수 없었다. 또한 희석되지 않은 해수원수를 전해질로 사용하거나 양극산화 전압을 10V 이상으로 인가하였을 경우 양극산화로 형성되었던 TiO<sub>2</sub> 산화물이 탈리되어 표면에 Ti 금속표면이 심하게 노출되는 결과를 볼 수 있었다.

1000W Xe lamp로 태양광을 모사하여 1M KCl 전해질에 해수전해질에 의해 양극산화 및 열처리된 TiO<sub>2</sub> 전극을 적용한 3극셀 시스템에서 potentiostat

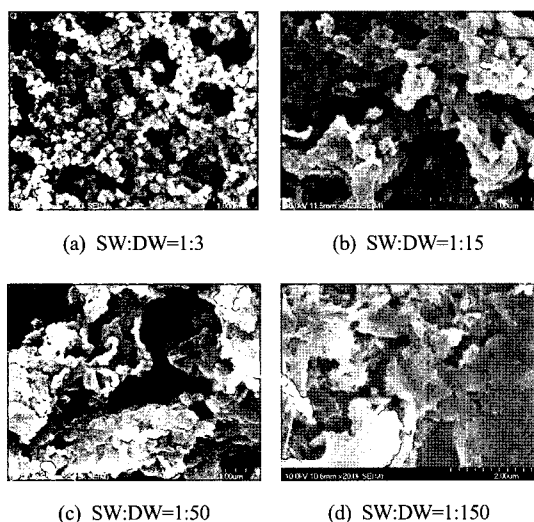


Fig. 1 SEM images of anodized TiO<sub>2</sub> with diluted seawater electrolyte (10V, anodized for 45 min at 25°C and annealed at 450°C under ambient oxygen, SW : Seawater, DW: Distilled water).

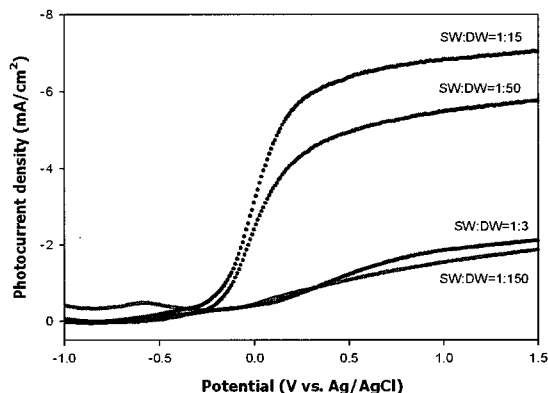


Fig. 2 Photocurrent density of anodized TiO<sub>2</sub> in 1M KCl(aq) with Xenon lamp. Scanning started at a negatively potential with a scanning rate of 20mV/s (reference electrode-Ag/AgCl, counter electrode-Pt coil)

을 이용한 cyclicvoltametry(CV) 측정결과는 Fig. 2와 같다. 작동전극에 인가되는 전압은 Ag/AgCl 전극대비 -1.0~+1.5V이고 제조된 모든 샘플은 약 -0.2V의 onset potential을 일관되게 보여주었으며 약 1.0V의 외부전압으로 충분한 전자이동을 유발시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 다만 최대 생성 광전류밀도(photo-current density)는 전극의 제조조건에 따라 다양한 차이를 나타낸다.

해수를 15배 희석한 전해질로 제조된 TiO<sub>2</sub> 전극이 양의 인가전압에 따른 가장 가파른 광전류밀도 상승을 보였으며 +1.5V가 인가 되었을때 약 -7.5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 측정되었다. +1.5V가 인가될 때 흐르는 광전류밀도값은 해수전해질의 제조 조건이 15배 및 50배에서 상대적으로 높았으며 3배 및 150배의 경우 -2 mA/cm<sup>2</sup> 이하의 낮은 값을 보였으며 Fig. 1의 SEM 성장과도 관련이 있는 것으로 나타났다. 즉 구형의 TiO<sub>2</sub> 또는 얇은 산화막만이 형성된 3배 및 150배의 해수전해질보다는 나선형에 가까운 비교적 조밀한 형태의 TiO<sub>2</sub>가 형성된 15배 및 50배 희석비율에서 광전류밀도의 상승정도가 높다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3는 해수전해질로 양극산화 후 열처리된 샘플의 XRD 분석결과이다. 450°C의 열처리 온도에서

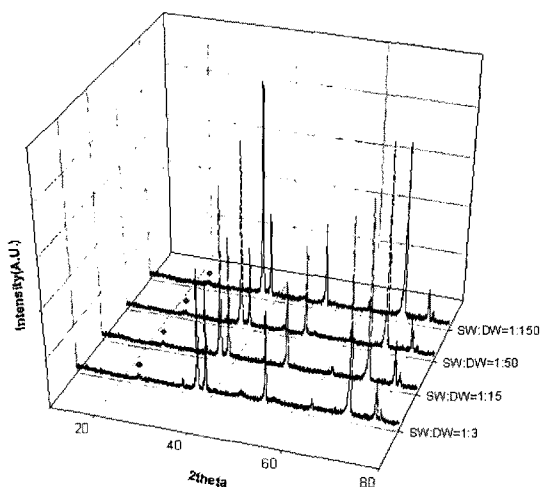


Fig. 3 XRD patterns of anodized TiO<sub>2</sub> with diluted seawater electrolyte (●: anatase phase).

아나타제 결정피크(2θ=25.2°)를 볼 수 있으며 열처리 온도가 증가할수록 아나타제 결정이 사라지고 루타일 결정이 증가하기 때문에 위의 온도범위에서 열처리를 실시하였다<sup>49)</sup>.

Fig. 4는 해수전해질의 희석비율에 따라 제조된 전극을 광어노드(photoanode)로 사용하여 광전기화학셀에서의 수소발생 실험을 수행한 결과이다. 그 결과 해수를 희석하여 양극산화로 제조된 전극중에서 수소제조율은 50배(약 110μmol/hr-cm<sup>2</sup>), 15배(약 97μmol/hr-cm<sup>2</sup>), 3배(약 51μmol/hr-cm<sup>2</sup>), 150배(약 42μmol/hr-cm<sup>2</sup>) 순으로 나타났다. 이 결과는 Fig. 2의 광전류밀도 측정결과와 수소제조율을 비교하였을 경우 광전류값이 높은 해수희석비율 조건인 15배 및 50배에서 상대적으로 수소발생효율이 높은 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 5는 수소제조용 전극의 광활성 및 환경소재로서의 가능성을 평가하기 위해 해수의 희석비율에 따라 Cr(VI)의 환원효율을 정리한 결과이다. 각 반응은 2시간 반응후 Cr(VI)의 환원반응 결과이며 이때 사용된 광촉매로서 전극표면의 크기는 8cm<sup>2</sup> (2cm x 4cm)로 반응기의 중앙에 위치하게 된다. 결과에서 볼 수 있듯이 Cr(VI) 환원은 희석비율이 낮은 경우 (15배 이하)에서 약 75% 미만의 효율을 보이고 있으나 15배를 정점으로 95% 이상의 환원을 보이며

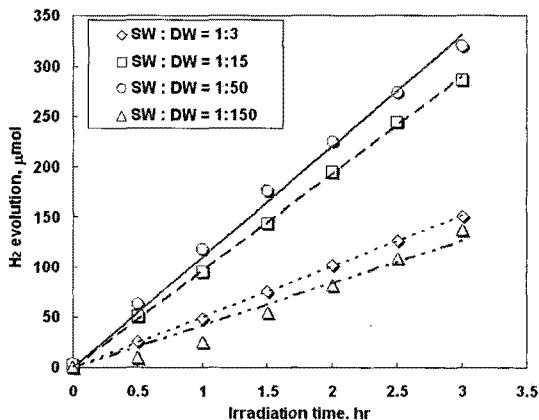


Fig. 4 Time-coursed hydrogen evolution profiles with anodized TiO<sub>2</sub> in the various dilution ratios of seawater (SW) to distilled water (DW).

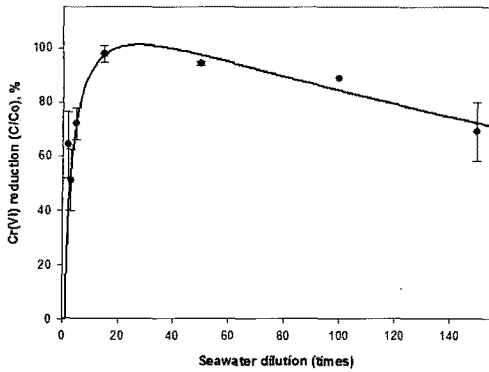


Fig. 5 Comparison of Cr(VI) reduction efficiencies with anodized TiO<sub>2</sub> with diluted seawater electrolyte under UV irradiation ([Cr(VI)]O = 38.5uM, pH 3).

50배 이상의 희석비율에서 효율이 감소하고 있다. 본 결과에서도 볼 수 있듯이 광전류밀도 및 광전기 화학적 수소제조에서 상대적으로 높은 전류값 및 수소제조효율이 높은 양극산화 조건에서 Cr(VI)의 환원효율도 높게 나타나는 결과를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 자연계 존재하는 천연자원인 해수를 활용하여 양극산화용 전해질로 활용, TiO<sub>2</sub> 전극을 제조하는데 있다. 최근 수소제조, 대기 및 수질 환경정화용 촉매로서 사용이 가능한 TiO<sub>2</sub>의 고정화 및 효율향상을 위한 다양한 연구가 진행중이며 이를 위하여 단일 또는 혼합전해질을 이용하고 있다. 본 연구 결과를 통하여 불소가 포함된 혼합전해질과 같이 균일한 배열의 TiO<sub>2</sub>(예, 나노튜브형 TiO<sub>2</sub>)을 얻을 수는 없었으나 해수의 희석비율에 따라 Ti표면에 형성된 금속산화물의 형태가 다름을 알 수 있었으며 potentiostat 측정의 결과를 토대로 광전류밀도가 높은 전극의 경우 광전기화학셀에서의 수소제조율 및 Cr(VI)의 환원효율이 높은 것을 알 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 지식경제부의 지원으로 수행하는 신재생에너지기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 심은정, 배상현, 윤재경, 주현규, “일체형 포토어노드를 활용한 메틸렌블루의 분해”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 18, No. 1, 2007, pp. 40-45.
- 2) 심은정, 배상현, 윤재경, 주현규, “광바이오 수소제조 시스템에서의 플라젤 및 나노여과 멤브레인 활용”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 2, 2007, pp. 151-156.
- 3) 배상현, 강준원, 심은정, 윤재경, 주현규, “광어노드의 수소제조와 광전기 특성에 관한 상관관계 연구”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 3, 2007, pp. 244-249.
- 4) 심은정, 박윤봉, 배상현, 윤재경, 주현규, “수소제조용 광전극을 활용한 Cr(VI) 환원처리에 관한 연구”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 4, 2007, pp. 452-457.
- 5) A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, “TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena”, Surface Science Reports, Vol. 63, 2008, pp. 515-582.
- 6) S. Bae, J. Kang, E. Shim, J. Yoon, H. Joo, “Correlation of Electrical and Physical Properties of Photoanode with Hydrogen Evolution in Enzymatic Photo-electrochemical Cell”, J. Power Sources, Vol. 179, 2008, pp. 863-869.
- 7) S. Bae, E. Shim, J. Yoon, H. Joo, “Photoanodic and Cathodic Role of Anodized Tubular Titania in Light-sensitized Enzymatic Hydrogen Production”, J. Power Sources, Vol.186, 2008, pp. 439-444.
- 8) J. Yoon, E. Shim, S. Bae, H. Joo, “Application of Immobilized Nanotubular TiO<sub>2</sub> Electrode for Photocatalytic Hydrogen Evolution: Reduction of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) in Water”, J. Hazardous Materials, Vol. 161, 2009, pp. 1069-1074.
- 9) J. Yoon, E. Shim, H. Joo, “Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) Using

- Rotating TiO<sub>2</sub> Mesh”, KJChE, Vol. 26, No. 5, 2009, pp. 1296-1300.
- 10) H. Joo, S. Bae, C. Kim, S. Kim, J. Yoon, “Hydrogen Evolution in Enzymatic Photoelectrochemical Cell Using Modified Seawater Electrolytes Produced by Membrane Desalination Process”, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 93, 2009, pp. 1555-1561.
- 11) S. Ji, H. Jun, J. Jang, H. Son, P.H. Borse, J. Lee, “Photocatalytic Hydrogen Production from Natural Seawater”, Photochem. Photobiol. A. Vol. 189, 2007, pp. 141-144.
- 12) G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, “Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotubes Arrays”, Nano Letters, Vol. 5, 2005, pp. 191-195.
- 13) G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, “A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties and Solar Energy Applications”, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 90, 2006, pp. 2011-2015.