한국지반환경공학회 논문집
제11권 제10호 2010년 10월 pp. 33~39

산화피막 형성 기술을 이용한 기능성 정밀여과형 TiO_2 금속막 개발

Fabrication of Functional Microfiltration TiO_2 Metal Membrane Using Anodization

최 승 필[1] · 김 건 태[2] · 김 종 오†
Choi, Seungpil · Kim, Geontae · Kim, Jongoh

ABSTRACT : A self-organized nano-structured, photocatalytic TiO_2 membrane with large surface area of anatase crystallites was successfully fabricated by anodization. The nano-structured anodized TiO_2 membrane was characterized using EDX, SEM and XRD techniques and the effect of electrolyte type and concentration to fabricate TiO_2 metal membrane was also investigated. Regular nano tubular arrays were obtained By the EDX, SEM and XRD patterns, the anodized TiO_2 membrane showed the enhanced photocatalytic properties of anatase phase. Photocatalytic activities of fabricated TiO_2 metal membrane was also experimentally investigated as model compound of humic acid.

Keywords : TiO_2, Anodization, Photosensitized, Metal membrane

요 지 : 산화피막 형성 기술(anodization)을 이용하여 나노크기의 TiO_2 튜브가 표면에 내재된 자기 조직형(self-organized) 광감응 TiO_2 금속막을 개발하였다. 개발된 TiO_2 금속막의 특성은 EDX, SEM, XRD로 분석하였고, 전해질 성분과 농도 등에 따른 TiO_2 나노튜브 형성 유무를 실험적으로 조사하였다. 광반응 특성을 보유한 아나타제형의 나노튜브가 성공적으로 내재된 것을 확인할 수 있었다. 휴믹산을 모델 유기물로 사용하여 광감응 TiO_2 금속 분리막의 유기물 제거 특성을 실험적으로 검토하였다.

주요어 : TiO_2, 산화피막 형성, 광감응, 금속막

1. 서 론

최근 빛 에너지를 이용한 청정·대체 에너지의 제조와 환경유해 물질의 제거를 위한 수단으로 TiO_2를 이용한 광촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. TiO_2는 우수한 광화학적 안정성, 높은 산화-환원력 및 상업적 적용성을 갖기 때문에 전 세계적으로 그 수요가 급증하고 있는 유망한 광촉매 소재로 알려지고 있다. TiO_2를 이용한 수중 유해 유기화합물질의 처리에서 부산물을 발생시키지 않으며, 열 등을 사용하지 않아 안전성을 높일 수 있고 공정과 관련된 유지비도 절감시킬 수 있는 장점을 가지고 있다(김종호 등, 2004). 또한, 수처리의 물리적 단위기술로써 분리막(membrane)의 적용에 대한 관심이 국내·외적으로 급격히 증가하고 있다. 분리막 공정은 타 단위 공정에 비하여 양호한 처리 수질을 확보할 수 있고 환경·운전인자의 변동에 의한 처리 효율에의 영향을 최소화할 수 있는 장점을 지닌다(Judd 등, 2003).

그러나 TiO_2를 이용한 광촉매 공정에서는 광촉매로 사용되는 TiO_2 대부분이 분말상태로 사용되어져 적용 후의 처리수와 광촉매의 분리 및 회수 등의 문제점을 가지고 있다(Temakone 등, 1995; Quan 등, 2006). 분리막 또한 오염물질의 근원적 무해화(무기화 - mineralization)가 아닌 오염물질과 처리수의 단순한 고액분리(solid-liquid separation)에 의한 기술로 처리수의 회수와 동시에 오염물질이 함유된 농축수의 재처리가 반드시 필요하게 되는 큰 단점이 있다(이진우 등, 2009).

이러한 문제점을 해결하기 위하여 TiO_2를 박막(thin film) 형태로 지지체에 고정화시키는 분야에 대해 많은 연구가 행해지고 있으나 고정화로 인한 접촉 표면적(surface area)의 감소로 고정화 후에 촉매의 활성이 낮아지고 오히려 쉽게 탈착되거나 열화 되기 쉬운 단점을 보고하고 있다(김영도, 2000; 김영도, 2004; Molinari 등, 2000).

본 연구에서는 환경정화 수단으로 널리 이용되고 있는 TiO_2 입자의 안정적 증착과 활용을 위하여 산화피막 형성 기술(anodization)을 이용하여 금속 분리막의 표면에 나노크기의 광감응형 TiO_2 튜브를 내재시킨 기능성 정밀여과형 금속막을 제작하고 제작한 TiO_2 금속막의 광감응 특성을 실험적으로 검토하였다.

1) 학생회원, 강릉원주대학교 공과대학 토목공학과 석사과정
2) 비회원, 코오롱건설(주) 기술연구소 팀장
† 정회원, 강릉원주대학교 공과대학 토목공학과 부교수(E-mail : jokim@gwnu.ac.kr)

2. 실험 재료 및 방법

2.1 광감응 TiO_2 분리막 제작

직경과 길이가 각각 12mm와 100mm인 관형(tubular type)의 티타늄(Ti, titanium) 금속막(99.6 wt%, 화이버텍사, Korea)을 사용하였다(그림 1(a)). Ti 금속막의 공칭공경은 0.5㎛이며 여과유효 막 면적은 58.4cm^2/개 이다. pH와 pF 변화에 따른 TiO_2 나노튜브 생성을 파악하기 위해 다양한 전해액 농도를 대상으로 실험을 행하였다. 전해액의 주요 성분으로는 KH_2PO_4, Na_2HPO_4, Citric acid, Oxalic acid등을 사용하였으며, fluorine source로 HF, NaF, KF, NH4F를 사용하였다. 산화피막 형성을 위한 반응 시스템의 장치도를 그림 1(b) 나타내었다. 제작된 TiO_2 금속막은 anatase 결정형태로 상전이(phase transition) 시키기 위해 전기로에서 500℃에서 30분간 후열처리를 행하였다.

2.2 광감응성(photocatalytic activities)

그림 2에는 제작된 TiO_2 금속막의 광감응성을 검토하기 위한 lab-scale TiO_2 금속막 반응 시스템의 개요도를 나타내었다. 자외선 램프는 Blacklight(372nm, 16W)를 사용하였으며, 자석교반기를 이용하여 반응기 내부 용액 농도분포를 균일한 상태로 유지하였다. 반응기는 아크릴 재질로써 크기가 지름 182mm, 길이 500mm이며, 유효 용량은 7L이다.

광감응 TiO_2 금속 분리막에 의한 오염물질의 제거능 및 여과성능을 평가하기 위해 모델 유기물로써 휴믹산을 대상시료로 사용하였으며, 휴믹산 1g을 0.1N NaOH 20mL에 녹인 후 증류수를 가하여 1,000mg/L의 표준용액으로 만들어 적절히 희석하여 사용하였다.

pH는 pH meter(MP 120-pH meter, Schwerzenbach, Switzerland)를 이용하여 측정하였으며 0.1N NaOH와 0.1N HNO_3를 이용하여 pH 7±0.2로 조절하였다. 수질 분석을 위해 30분마다 시료를 채취하였다. 30분 간격으로 채취한 시료는 47mm 유리섬유여과지로 여과한 후 수질분석을 행하였으며, TOC 분석기(Apollo 9000 TOC analyzer, U.S.A)를 이용하여 총 유기물의 변화를 분석하였다. 아노다이징 공정 후 얻어진 TiO_2 분리막은 energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDS), field emission scanning electron microscope(FE-SEM SU-70, Hitachi, Japan) 및 X-ray diffractometry(XRD D-Max 2200, Rigaku Co. Ltd., Japan)을 사용하여 분석하였다.

2.3 TiO_2 나노튜브 생성 메커니즘

그림 3은 TiO_2 나노튜브 생성 메커니즘에 대한 것으로 Ti 산화막의 생성과정을 도식적으로 나타낸 것이다. 일반적인 nano-porous 기둥모양의 티타니아(TiO_2) 기판표면을 형성하기 위해 사용되는 전해질 용액으로 sulphuric acid(H_2SO_4), orthophosphoric acid(H_3PO_4) 및 oxalic acid를 포함하는 적당한 산(acids)이나 유기용매를 base solution으로 사용하며, 소량의 fluoride source solution을 첨가하여 사용할 예정이다. 간단한 경우의 산화 피막 형성 공정을 살펴보면, 전해질 용액속의 물 분자는 양극에서 Ti 금속과 만나 티나니아를 식 (1)과 같이 형성한다.

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (1)$$

이렇게 형성된 TiO_2 산화층은 전해질 용액에 포함되어 있는 소량의 불소이온(fluorine ion, F^-)에 의해 식 (2)와 같이 해리된다. 이런 해리작용은 전체 산화막에 걸쳐 발생하며

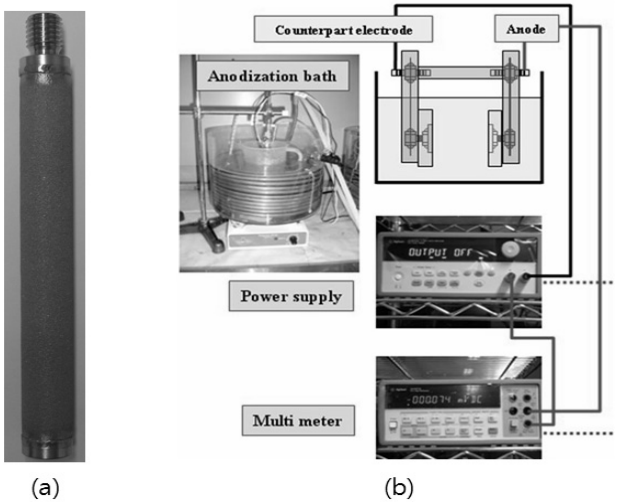


그림 1. 티타늄 금속막(a)와 산화피막 형성 제작 시스템 장치도(b)

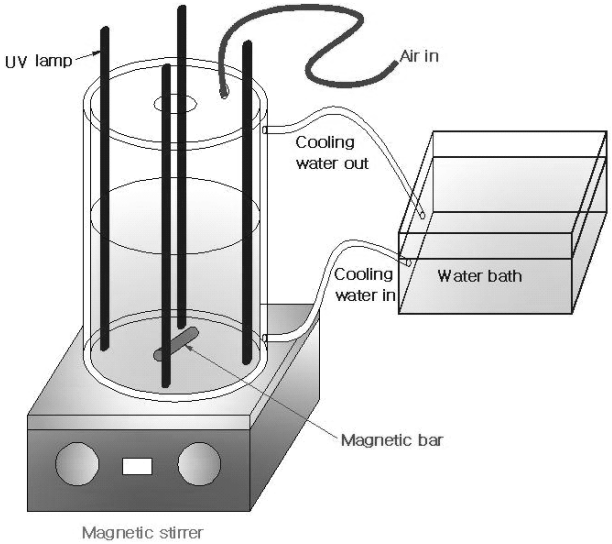


그림 2. TiO_2 금속막의 광감응 특성 파악을 위한 반응조의 장치 개요도

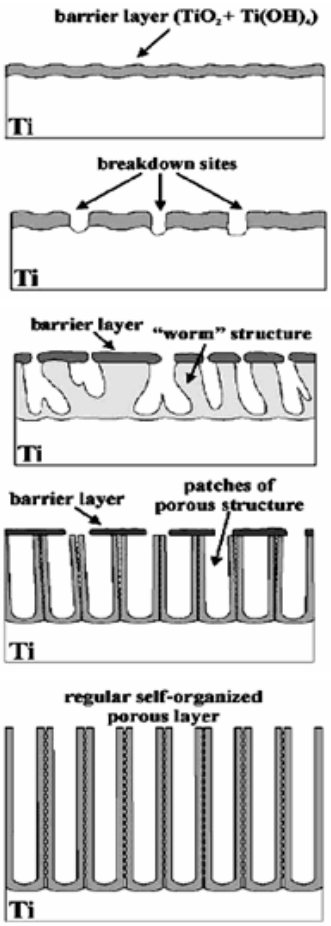


그림 3. Ti 산화막 생성과정

나노크기의 기공을 형성하게 된다. 또한 산화 피막 형성 기술(anodization) 시간이 증가될수록 식 (1)의 산화반응과 식 (2)의 해리반응이 동시에 발생하게 되고, 이로부터 나노 기공을 갖는 광촉매 TiO_2 분리막을 얻을 수 있다. 그림 3은 산화피막 형성 기술을 이용하여 얻을 수 있는 이론적인 가상의 Ti 산화막 구조를 보여주고 있다.

$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O \quad (2)$$

한편 나노 기공을 갖는 TiO_2 층의 두께 증대 및 기공크기의 축소를 위해서는 여러 가지 전해액에 대한 연구가 필요할 것으로 판단되며, 특히 전해액의 pH, fluorine ion 농도, base electrolyte의 종류에 따라 생성되는 TiO_2 층의 구조가 변화되며, 이런 실험 변수와 nano porous TiO_2 구조와의 상관관계에 대한 연구가 필요하며 이를 바탕으로 생성 메카니즘에 대한 해석이 요구된다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 전해액의 성분 및 농도변화에 따른 나노 튜브 생성

pH 및 pF 변화에 따른 TiO_2 나노튜브 생성에 대한 실험조건과 생성 유무를 표 1에 나타내었다. Deionized(DI) water에 KH_2PO_4, Na_2HPO_4, Citric acid, Oxalic acid, H_2SO_4, NaOH를 서로 다른 함량으로 첨가하여 다양한 전해액을 제조하였고, 이에 추가로 F^- source를 첨가함으로써 티타늄 산화피막 형성을 위한 pH 및 pF가 변화된 전해액을 제조할 수 있었다. 전해액 1부터 전해액 12까지는 TiO_2 나노튜브가 형성됨을 알 수 있었으며, 전해액 13부터 전해액 17까지는 TiO_2

표 1. 전해질의 성분과 농도변화에 따른 TiO_2 나노튜브 형성 결과 [번호(No.)는 그림 4에 나타난 SEM 사진의 번호.]

No.	Electrolyte component							pH	Nano tube forming
	KH_2PO_4	Na_2HPO_4	Citric acid	Oxalic acid	H_2SO_4	NaOH	F^-		
1	-	-	1.0	-	-	-	1.0	5.86	O
2	-	-	0.5	-	-	-	0.5	5.75	O
3	1.0	-	0.2	-	-	-	0.179	4.97	O
4	1.0	-	0.2	-	-	-	0.133	4.64	O
5	1.0	-	0.2	-	-	-	0.158	4.62	O
6	1.0	-	0.2	-	-	-	0.094	4.46	O
7	-	-	-	0.1	-	-	0.135	4.84	O
8	1.0	-	0.2	-	-	-	0.083	4.52	O
9	-	1.0	0.2	-	-	-	0.081	3.81	O
10	-	-	0.5	-	-	0.2	0.007	2.94	O
11	-	-	-	-	1.0	-	0.062	2.5	O
12	-	-	-	-	0.1	-	0.01	2.01	O
13	0.025	0.025	-	-	-	-	0.135	6.8	X
14	0.25	0.25	-	-	-	-	0.135	6.82	X
15	0.5	0.5	-	-	-	-	0.135	6.6	X
16	1.0	-	-	-	-	-	0.135	5.59	X
17	1.0	-	-	-	-	-	0.02	4.36	X

나노튜브가 형성되지 않았음을 확인할 수 있었다. 결과를 바탕으로 TiO_2 나노튜브의 생성 가능 유무를 그림 4와 같은 pH vs. pF 그래프로 나타내었다. 가운데의 경계선을 기준으로 상부는 TiO_2가 안정한 영역이고, 하부는 TiO_2가 상대적으로 불안정하여 용해되어 있는 F^-(fluoride ion)에 의해 TiO_2 금속막이 에칭(etching) 되어 나노 튜브가 생성되는 영역이라 할 수 있다. 그림 4에서 제시한 TiO_2 나노튜브 생성 및 성장 가능영역의 pH와 pF 조건을 만족한다면 다양한 종류의 산성 전해액을 이용하여 TiO_2 나노튜브를 생성할 수 있을 것으로 판단된다.

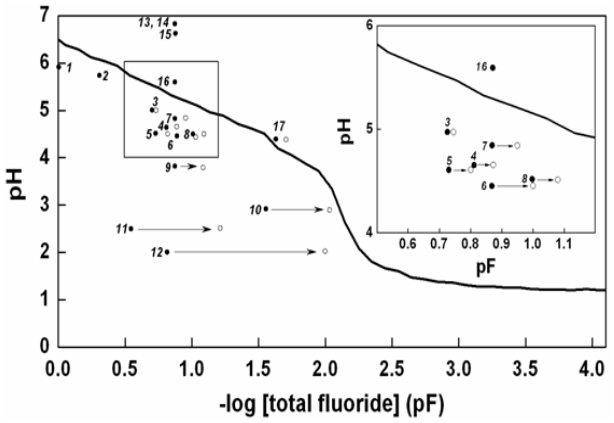


그림 4. pH 및 pF 변화에 따른 TiO_2 나노튜브 생성

또한, 그림 5는 그림 4에서 표시한 1에서 17까지의 각각의 pH 및 pF 조건에서 산화피막 형성 공정 후 얻어진 시편 FE-SEM 사진이다. 경계선 아래 영역인 1에서 12까지의 경우에는 TiO_2 나노튜브가 생성되었으나, 13에서 17은 TiO_2가 안정한 영역에 속해 있기 때문에 TiO_2 나노튜브가 생성되지 않았음을 확인할 수 있었다.

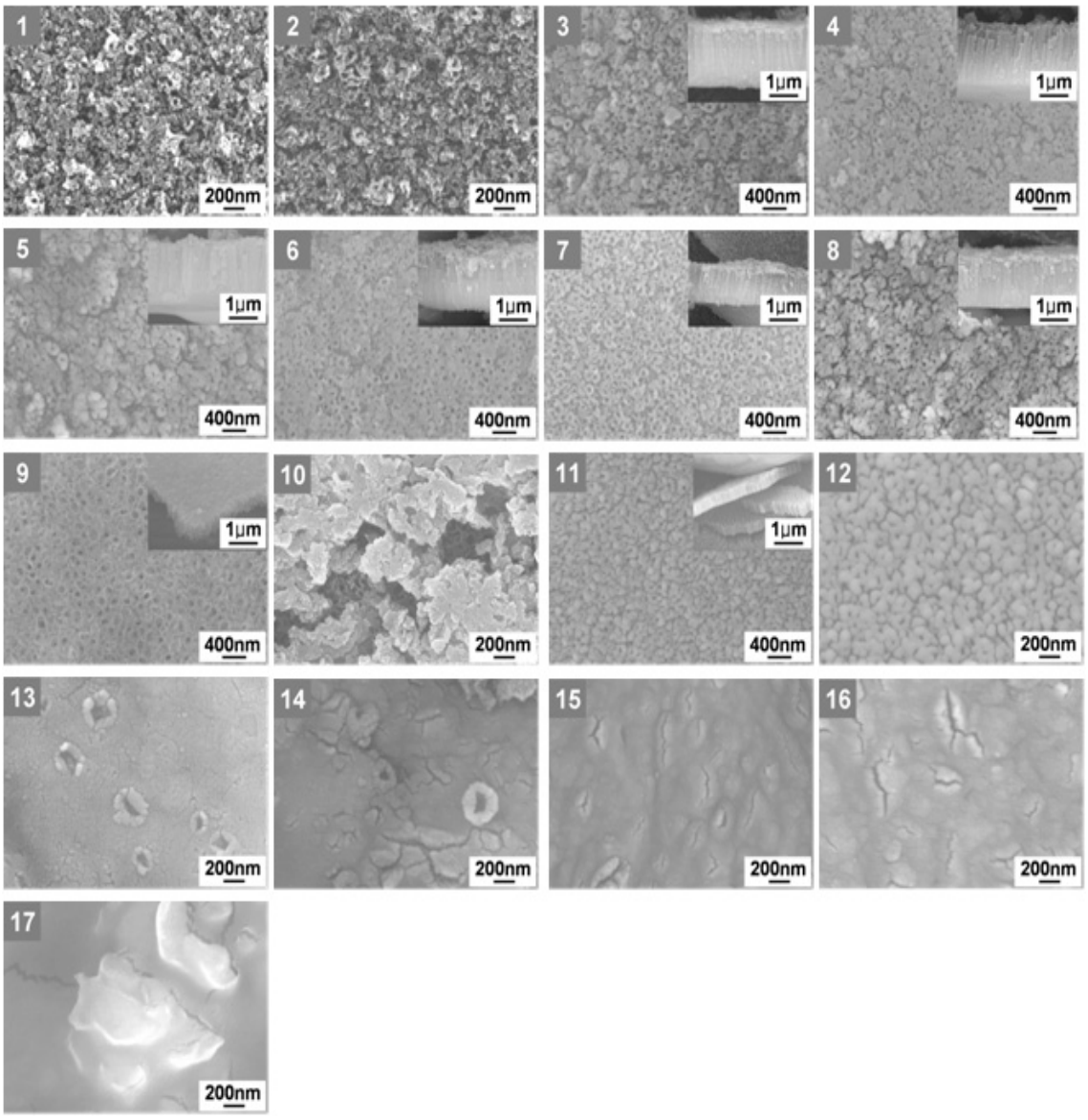


그림 5. 전해액의 성분 및 농도변화에 따른 나노 튜브 생성에 대한 FE-SEM 사진

앞의 연구결과를 바탕으로 0.15 M NH4F이 첨가된 1 M KH_2PO_4 전해액에서 인가전압 24 V를 가하고, 1시간 동안 산화피막 형성을 위한 anodizing 공정을 수행하였다. 그림 6은 위의 실험 조건하에서 제작된 TiO_2 금속 분리막의 표면 FE-SEM 결과이다. anodizing 공정의 적용 전후를 비교해 볼 때 산화피막 형성을 위한 anodizing 공정의 적용에 의해 산화피막 형성 전의 마이크로 기공은 유지하면서 나노 크기를 갖는 실린더 구조의 TiO_2 나노튜브가 금속막의 표면에 적절히 형성됨을 확인할 수 있었다. 나노 크기의 튜브가 자체적으로 형성된(self-organized) 광감응형 TiO_2 금속막은 anodizing 공정의 적용 전에 비해 훨씬 넓은 표면적을 나타내고 있어 오염물질의 흡착제거에도 상당한 이점을 지닐 것으로 판단된

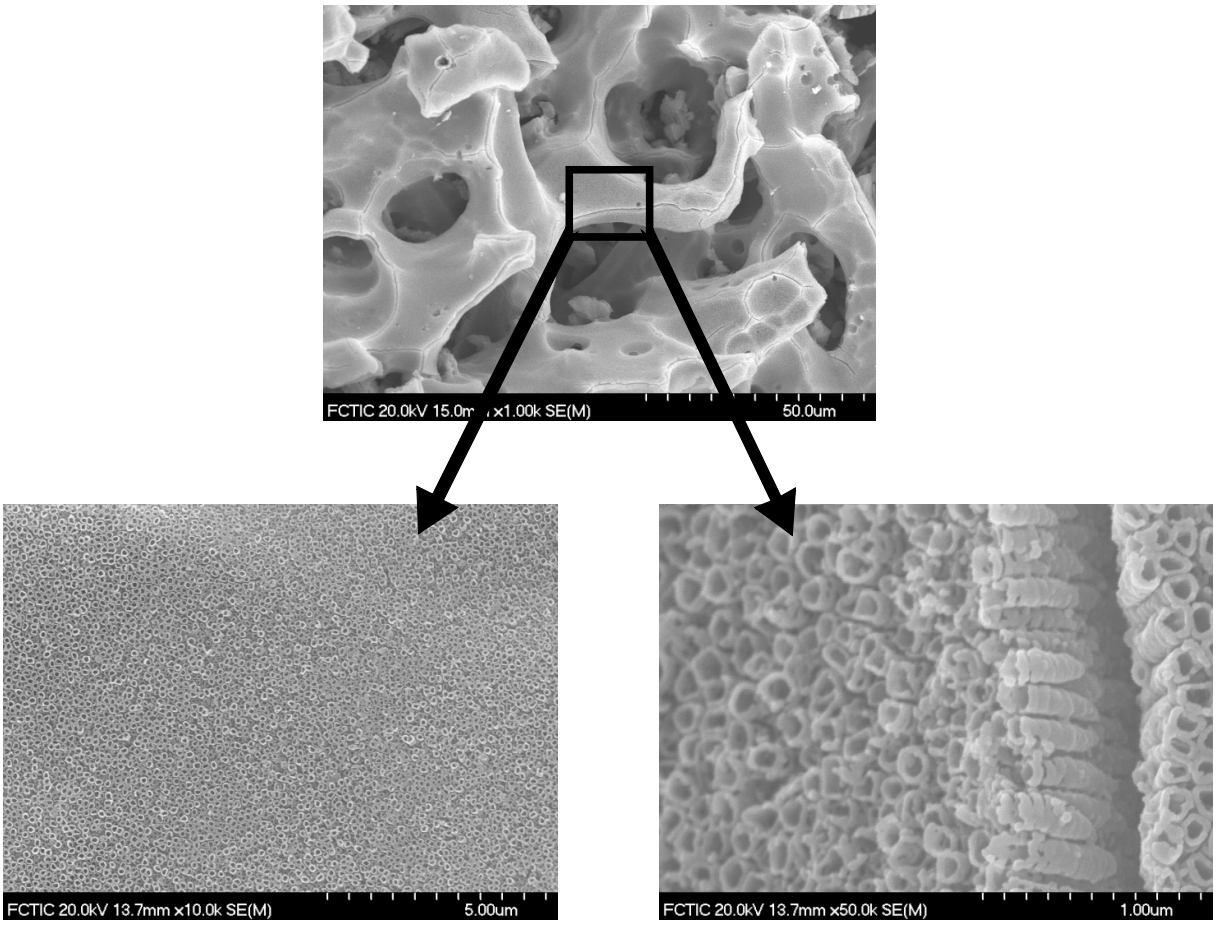
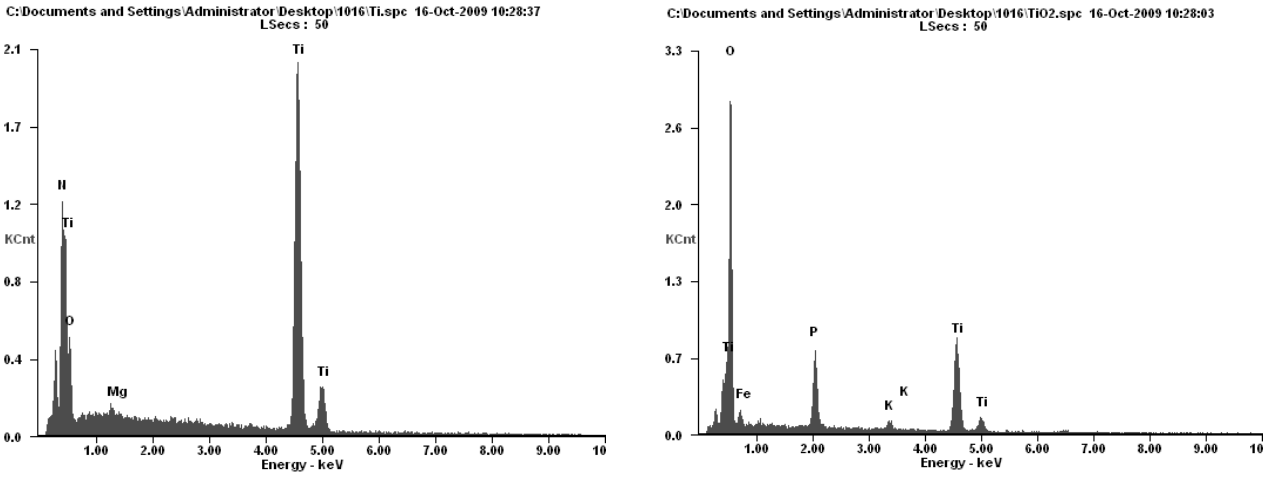


그림 6. 산화피막 형성 공정 후의 TiO_2 금속막과 FE-SEM 사진



(a) Ti 금속 분리막

(b) 나노 튜브를 내재한 TiO_2 금속 분리막

그림 7. EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 측정 결과

다. 이를 통하여 상대적으로 분해하기 어려웠던 난분해성 유기 화합물들을 비교적 장시간 동안 흡착하여 유기물을 산화시킬 수 있는 ROS(Reactive Oxygen Species)와의 접촉효율증가에도 유리할 것으로 판단된다.

그림 7은 아노다이징 공정을 적용하기 전의 Ti 금속 분리막(a)과 아노다이징 공정을 적용한 후 표면에 나노 튜브를 내재한 TiO_2 금속 분리막 (b)의 EDX 측정 결과이다. TiO_2 나노튜브를 생성하기 전에는 순수한 Ti 금속 분리막의 산소 함유량이 9.01wt%에 불과하였으나 TiO_2 나노 튜브를 표면에 내재한 후에는 산소 함유량이 41.2wt%로 증가하였다. 이는 Ti 금속 분리막이 아노다이징 공정에 의해 나노 크기의 TiO_2 튜브가 금속 분리막의 표면에 적절하게 생성되었음을 알 수 있다.

그림 8은 티타늄 금속막(c), 산화피막 형성 공정 후 열처리 전(b)과 열처리 후(a)에 대한 XRD 분석결과이다. 광촉매 처리의 경우 TiO_2의 입자상이 아나타제(anatase)일 경우가 효율이 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 나노 기공의 형성으로 비표면적이 증대된 티타니아 박막에 광촉매 효율을 향상시키기 위하여 아나타제상 티타니아를 형성하기 위한 후열처리를 행한다. 후열처리의 온도는 450~600℃가 가장 적당한데, 450℃ 미만일 경우에는 아나타제로의 상전이가 어렵고, 600℃를 초과할 경우에는 루타일상(rutile狀)으로

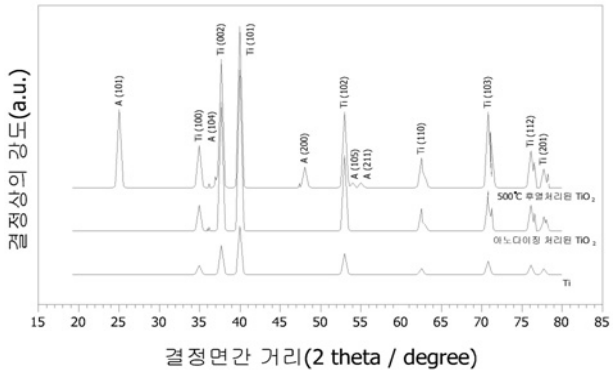


그림 8. 티타늄 금속막의 산화피막 형성 공정 전·후의 X-ray diffraction (XRD) patterns

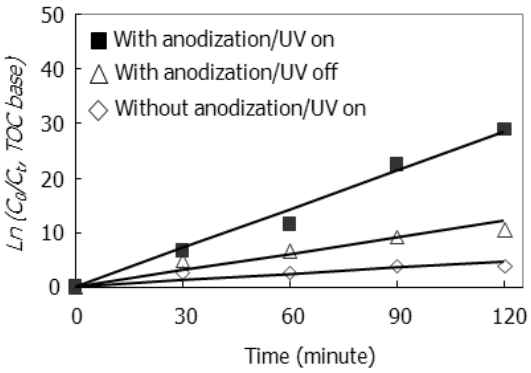


그림 9. 산화피막 형성 공정 전·후와 UV조사 유무에 따른 유기물 제거

상전이가 발생하거나 다른 생성물이 발생할 우려가 있다. 500℃에서 30분간 후열처리한 결과 TiO_2 박막층이 아나타제상으로 상전이 된 것을 알 수 있었다. 산화피막 형성 후 TiO_2는 비결정질 상태를 보여주고 있었으며, 열처리 후 anatase상의 peak가 관찰되었다.

3.2 유기물 제거 특성

그림 9는 Ti 및 TiO_2 금속막의 UV 존재 유무에 따른 유기물 제거 특성을 나타낸 것으로 120분의 여과 시간 동안 30분마다 채취한 시료들에 대하여 총 유기물 농도(TOC)를 분석하여 처리 시간에 대한 유기물 제거 속도 상수를 비교하여 나타낸 것이다. 총 유기물 농도의 제거 속도 상수는 UV 조사하의 TiO_2 금속 분리막 > UV 조사가 없는 TiO_2 금속 분리막 > UV 조사하의 Ti 금속 분리막 순으로 나타났다. UV 조사하의 TiO_2 금속 분리막의 경우 표면에 생성된 TiO_2 나노 튜브와 UV와의 반응을 통하여 생성된 반응 산소종(Reactive Oxygen Species, ROS)에 의해 유기물이 활발하게 산화되어 결과적으로 총 유기물의 제거 효율이 가장 큰 값을 나타낸 이유로 판단된다. UV 조사가 없는 경우의 TiO_2 금속 분리막이 UV 조사하의 Ti 금속 분리막보다 유기물 제거 속도가 큰 것으로 나타났는데 이는 표면에 생성된 나노 크기의 TiO_2 튜브들에 의한 유기물의 흡착 효과로 인하여 결과적으로 더 큰 제거 효율을 나타낸 것으로 판단된다.

4. 결 론

산화피막 형성 기술을 이용하여 나노 튜브가 분리막의 표면에 내재된 광감응형 TiO_2 금속 분리막을 제조하였으며, pH 및 pF 변화에 따른 적정 TiO_2 나노튜브 생성 영역을 실험적으로 확인하였다. 제조된 TiO_2 금속 분리막의 표면에 생성된 나노 튜브의 형상 및 소재의 상전이 특성을 파악하기 위하여 FE-SEM, EDX 및 XRD 등의 방법을 통하여 분석하였고 수처리에의 응용을 위하여 수중의 유기물 제거특성도 실험적으로 파악하였다. 이를 통하여 제조된 광감응형 TiO_2 금속 분리막은 광촉매와 여과의 기능을 동시에 지니는 것으로 확인되었으며 NT(나노기술)과 ET(환경기술)을 융합한 기술 개발에 있어 파급효과를 가지는 하나의 표본적 기술이라 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단 기초연구(313-2008-2-D01093)지

원 사업과 일부 환경부 차세대 핵심환경기술개발 사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 김영도(2000), *광촉매의 세계-환경 정화의 결정적인 수단*, 대영사, pp. 111.
2. 김영도(2004), *광촉매의 실체*, 대영사, pp. 76.
3. 김종호 외 7인 공역(2004), *알기 쉬운 광촉매 이야기*, 전남대학교 출판부, pp. 12～24.
4. 이진우, 최원열, 정종태, 김종오(2009), 자기 조직형 나노튜브의 막 표면 생성 및 광감응 특성, *2009 학술발표회 논문집*, 한국지반환경공학회, pp. 85～92.
5. Judd, S. and Jefferson, B.(2003), Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use, *Filtration & Separation*, Vol, 40, No. 9, pp. 20.
6. Molinari, R., Mungari, M., Drioli, E., Di Paola, A., Loddo, V., Palmisano, L. and Schiayello, M.(2000), Study on a Photocatalytic Membrane Reactor for Water Purification, *Catalysis Today*, Vol, 55, No. 1-2, pp. 71～78.
7. Quan, X., Ruan, X., Zhao, H., Chen, S. and Zhao, Y.(2006), Photoelectrocatalytic Degradation of Pentachlorophenol in Aqueous Solution Using a TiO_2 Nanotube Film Electrode, *Environmental Pollution*, Vol, 147, No. 2, pp. 409～414.
8. Temakone, K., Tilakaratne, C. T. K. and Kottegoda, I. R. M. (1995), Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water with TiO_2 Supported on Polythene Films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol, 87, No. 2, pp. 117.

(접수일: 2010. 8. 13 심사일: 2010. 8. 30 심사완료일: 2010. 9. 13)