

금속담지된 TiO₂ 나노튜브를 활용한 Cr(VI)환원의 광화학적 효율 연구

허아영*, 이창하*, 박민성*, 심은정**, 윤재경**, 주현규**[†]

*연세대학교 화공생명공학과, **한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

Study on Photocatalytic Cr(VI) Reduction with Metal Deposited Anodized TiO₂ Tube

AHYOUNG HEO*, CHANGHA LEE*, MINSUNG PARK*, EUNJUNG SHIM**,
JAEKYUNG YOON**, HYUNKU JOO**[†]

*Dept. of Chemical and Biomolecular. Engr., Yonsei Univ., 262 Seongsanno, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

**Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yusong-ku, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

The present work is performed to photocatalytically reduce Cr(VI) by means of metal deposited anodized TiO₂ tubes, which are prepared by anodization of Ti foil followed by metal deposition. Stably immobilized photo-reactive materials are favored in the field of detoxification in a conventional aqueous medium, preventing gradual loss of efficiency and process malfunction due to detachment of the materials. The prepared samples are characterized by SEM, TEM, EDAX, and photocurrent. The metal deposited-TiO₂ electrode shows higher efficiency for Cr(VI) reduction (ca. 20%) and higher ability for adsorption (4~5 times) than pure one.

KEY WORDS : Photoanode(광전극), Anodized nanotubular TiO₂ electrode(ATTE, 양극산화 TiO₂전극), Electrolyte deposition(전해질 담지법), Cr(VI), Photocatalytic reduction(광환원)

1. 서 론

본 연구에서는 양극산화를 통하여 고정화된 TiO₂에 금속을 담지하여 수처리용 소재로 응용하고자 하였다. 이를 위하여 다양한 수중 오염물 중 독성이 강하고 발암물질로 알려져 있는 Cr(VI)를 대상물질

로 하여 독성이 없는 Cr(III)으로 광화학적 환원처리를 시도하였다. 일반적으로 Cr은 자연상태에서 Cr(III)와 Cr(VI)의 두종류의 산화상태로 존재한다. Cr(VI)는 발암물질이며, 인간의 피부에 염증 등을 유발시키고 Cr(III)보다 수백배 높은 유해성을 가진다고 알려져 있다. Cr(VI)는 많은 나라에서 규제를 하지만 electroplate, leather tanning 혹은 paintmaking와 같은 산업적 공정들로부터 빈번하게 나오고있다.

[†]Corresponding author : hkjoo@kier.re.kr

[접수일 : 2010.5.27 수정일 : 2010.7.22 게재확정일 : 2010.8.20]

수중에서 chromate ($\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}$)와 dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)이 산화이온 상태로 존재하는데 Cr(VI)는 무기체 표면에 약하게 흡착하여 유동성을 가지는 반면 Cr(III)는 즉시 침전되거나 자연상태 혹은 알칼리성 pH에서 무기체나 유기체의 표면에 잘 흡착하는 특성을 가지고 있다¹⁾. 이것과는 별개로 광화학적 산화/환원 반응을 활용하여 Hg(II)²⁾, As(V)/As(III)^{3,4)}, Cr(VI)/Cr(III)^{5,6)}의 무기유해물질을 처리한 경우도 보고되었다. 사용되는 광촉매 물질로는 일반적으로 반도체 성질의 금속 산화물로 삼산화텅스텐(WO₃), 산화아연(ZnO), 탄화규소(SiC), 황화카드뮴(CdS), 갈륨비소(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 지지체에 고정화시킬 때 어려움이 있으며, 고정 후에도 쉽게 탈리되는 문제점이 있어 이를 극복하기 위한 방안으로 지지체 표면에 안정된 산화물을 생성되게 하는 방법이 사용되었고, 또한 효율을 증대시킬 수 있는 금속담지가 병렬적으로 추가되었다.

사용된 소재는 일정한 전해질 내에서 상대전극을 백금 혹은 구리를 사용하며, 정전압 혹은 정전류에서 티타늄 금속지지체의 양면에 티타니아(TiO₂) 산화물층이 형성되게 양극산화하여^{7,8)}, 전해질담지법(ELD, electrolyte deposition)을 통해 다양한 금속입자들(Pt, Pd, Ru)을 생성된 티타니아 층에 담지하여 제조된다. 이는 전자전환력이 강한 금속입자가 빛을 받아 여기된 전자를 수집하고 정공과의 재결합을 방지함으로써 효율향상을 기대하기 위함이다. 또한 적절한 단계에서 열처리를 통하여 아나타제 및 루타일 구조로 결정화 및 담지된 금속이온의 환원을 도모하였다.

이와 같이 제조된 X/TiO₂(X=Pt,Pd,Ru) 광전극을 활용해 수중의 유해물질인 Cr(VI)을 독성이 약한 Cr(III)로의 환원 실험을 통해 환경정화 소재로의 활용 가능성과 SEM, TEM, EDAX 등을 통해 티타늄에 생성된 TiO₂의 특성과의 상관관계를 확인하였다.

2. 실험내용 및 방법

TiO₂는 0.25mm 두께의 Ti foil(0.25mm, Hyundai titanium, Korea)를 사용하여 20V의 전압에서 전해조의 온도를 5°C로 일정하게 유지시키고 ‘전해질 I, 0.5% HF (50%, DC chemical)’를 전해질로 사용하거나 0.1A의 전류에서 전해조의 온도를 25°C로 일정하게 유지시키고 ‘전해질 II, 0.3M NH₄F(sigma aldrich)+2vol% H₂O+HO(CH₂)₂OH(sigma aldrich)⁹⁾를 혼합전해질로 사용하여 제조하였다. 상대전극은 Pt나 Cu를 사용하여 분당 1V씩 전압을 올려주면서 45분간 또는 3시간 양극산화를 하였다. 금속담지를 위해 각 금속 전구체인 chloroplatinic acid(H₂PtCl₆·6H₂O), palladium chloride(PdCl₂), ruthenium chloride(RuCl₃)를 증류수와 혼합하여 다양한 농도의 전해질을 제조한 후 양극산화된 제조전극과 Pt 코일을 상대전극으로 하여 potentiostat(G300, w/PHE200 software, GAMRY instruments, USA)을 사용 0.01A의 전류를 300초 동안 흘려 ELD를 진행하였다. 혼합가스(10% H₂ in argon)를 분당 400ml씩 흘려주면서 500°C의 온도 영역에서 분당 2°C씩 승온하여 2시간 동안 온도를 유지시킨 후 서서히 냉각시켜 담지된 금속입자의 환원열처리를 진행하였다. 양극산화로 제조된 TiO₂는 SEM(Hitachi S-4700, Japan)과 TEM(EM912 omega, carl zeiss, Germany)을 통해 Ti 위에 생성된 나노튜브 형태의 표면구조와 담지된 금속입자의 형태를 확인하였고 EDAX(HORIBA, 7200-H, England)를 통해 담지된 금속의 담지율을 확인하였다.

제조된 X/TiO₂(X=Pt, Pd, Ru)활성을 확인하기 위하여 유해물질인 Cr(VI)을 초기농도 2, 10mg/l에서 pH=3¹⁰⁾의 조건으로 온도를 일정히 유지시켰으며,

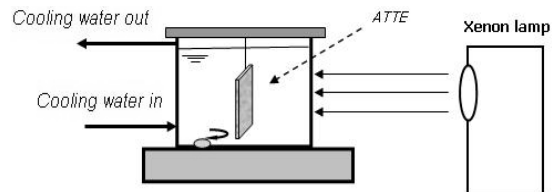


Fig. 1 Photocatalytic reactor configurations.

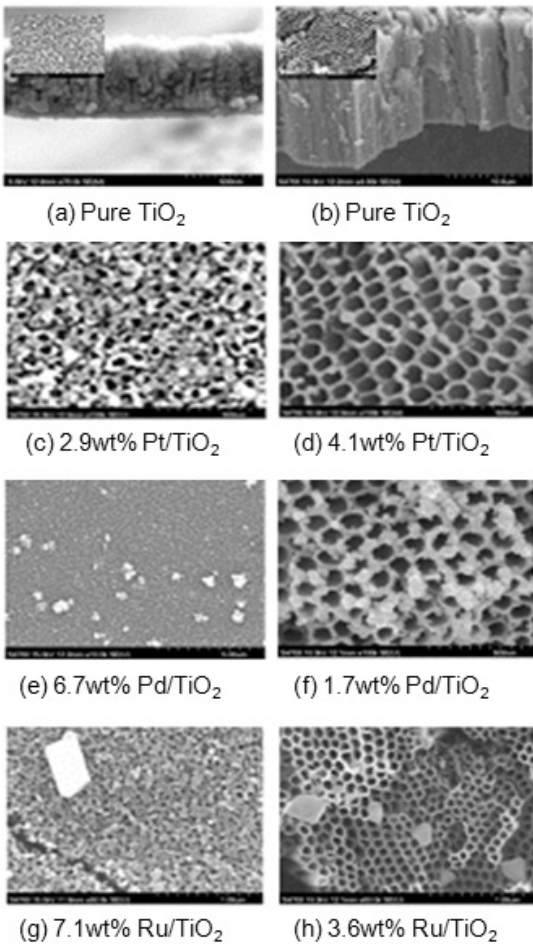


Fig. 2 SEM images of metal deposited anodized TiO₂ (a) with electrolyte I (b) with electrolyte II (c), (d) and (e) metal deposited on (a) (d), (f) and (g) metal deposited on (b).

광화학반응에 사용된 반응시스템은 Fig. 1과 같다.

Ti foil로부터 제조된 광어노드를 반응기의 중앙에 고정시킨 후 교반과 함께 반응이 이루어진다. 이와 같이 Cr(VI)의 분석을 위해서 diphenylcarbazide 법을 이용하였으며 UV-Visible spectro photometer (SINCO, S-3150, Korea)를 이용하여 $\lambda=540\text{nm}$ 의 흡수율을 측정하여 정량 분석 하였다. 광원은 1kW Xe lamp(Oriel, USA)와 300W solar simulator (Oriel, USA)를 사용하여 반응성을 확인하였다.

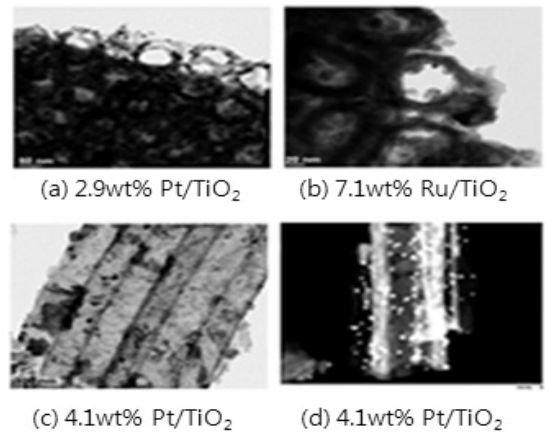


Fig. 3 TEM image of metal deposited anodized TiO₂ (a) and (b) metal deposited anodized TiO₂ with electrolyte I (c) and (d) metal deposited anodized TiO₂ with electrolyte II.

3. 실험 결과

양극산화로 제조된 TiO₂는 전해질 내의 F⁻ 이온에 의해 나노튜브 형태를 가지게 되고¹¹⁾ 형성된 나노튜브에 ELD를 통하여 금속 담지한 형태를 Fig. 2의 SEM분석과 Fig. 3의 TEM분석을 통해 확인할 수 있다.

Fig. 2(a)와 (b)는 전해질 I과 전해질 II에서 생성된 TiO₂나노튜브의 길이를 SEM분석을 통해 확인한 것으로 전해질 I을 사용하였을 때 나노튜브의 길이가 약 0.6 μm 성장한 반면 전해질 II를 사용하였을 때 약 15 μm 까지 성장함을 볼 수 있다¹²⁾. 이는 전해질 I을 활용할 경우 양극산화 된 TiO₂ 전극은 전해질내의 높은 H⁺이온의 농도로 인해 화학적 용해율이 높아 양극산화 시간에 무관하게 길이가 0.6 μm 로 제한적인데 반해 전해질 II의 경우는 TiO₂ 나노튜브의 화학적 용해율이 낮아 양극산화 시간에 의해 0.1A 정전류에서는 ~15 μm 로 수십 마이크로까지 길이 성장이 가능하기 때문이다. Fig. 2(c)~(h)는 각각 전해질 I과 전해질 II를 사용하여 제조된 TiO₂나노튜브에 ELD¹³⁾를 사용하여 Pt, Pd, Ru금속을 담지시킨 모습이다. 이를 통해 금속별 담지형태를 확인할 수 있으며 담지형태는 Ru, Pd, Pt순으로 담지된 금속의 크기가 작아지면서 균일한 크기의 금속담지가

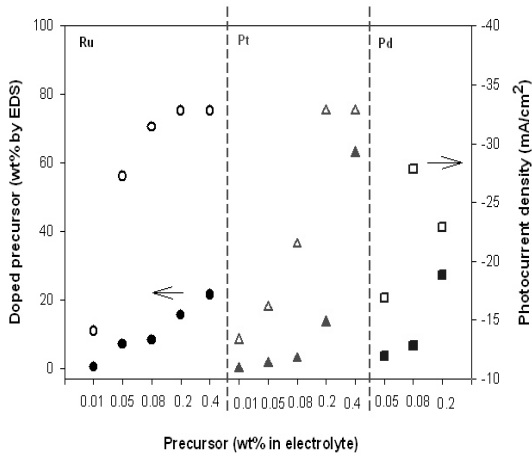


Fig. 4 Plot of weight fraction of metals deposited on TiO₂ (full symbols) and photocurrent density (empty symbols) vs. precursor weight fraction in electrolyte.

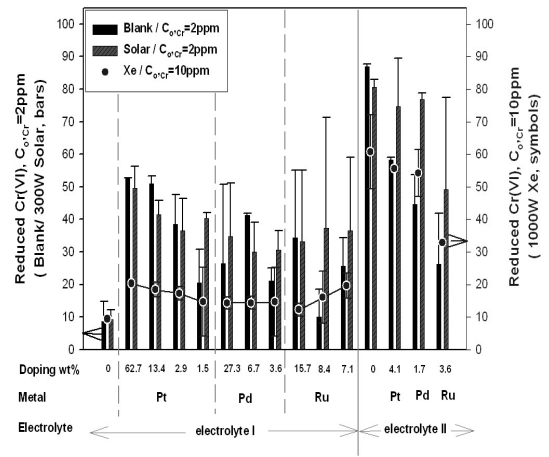


Fig. 5 Cr(VI) reduction of the samples under various light source.

이루어졌다. 이는 Fig. 3의 TEM분석을 통하여 담지된 Pt금속의 크기는 10nm 내외로 튜브 전체에 담지되었고(Fig. 3(c), (d)) Ru금속 담지샘플이 Pt금속 담지샘플과 비교하여 금속입자의 뭉침현상으로 인한 불안정한 담지형태를 보이는 것으로도 확인 할 수 있다(Fig. 3(a), (b)).

이와 같이 확인된 금속입자의 담지율과 그에 따른 광전류 값을 Fig. 4를 통해 확인할 수 있다. EDAX를 통해 각각의 전구체를 동일한 농도 0.08wt% 에서 담지시 Pt의 담지율은 2.9wt%, Pd의 담지율은 6.7wt%, Ru의 담지율은 8.4wt%로 확인되었고 특히 Pt와 Ru는 담지율이 증가할수록 광전류 값도 증가함을 확인할 수 있다. 이는 금속의 전자수집기능에 의해 금속의 담지율이 증가할수록 이동되는 전자의 양에의 영향도 증가하기 때문이라 추측된다. 반면 Pd는 담지율이 증가하였을 때 광전류값이 감소하는 현상을 보여 전류 측정 시 TiO₂에 불안정하게 붙은 Pd입자들이 전해질에 녹아 나오면서 광전류에 영향을 미친 것으로 사료된다.

X/TiO₂(X=Pt, Pd, Ru)은 다양한 광원으로 초기 농도를 달리하여 Cr(VI)를 Cr(III)로 환원하는 광활성 반응을 진행하였고 이는 Fig. 5에 있다. 1kW xenon lamp를 광원으로 사용하여 Cr(VI)의 초기농도 10ppm

에서 pH=3으로 실험 시 전해질 I을 이용하여 양극 산화 된 순수 TiO₂보다 양극산화 후 금속담지된 TiO₂의 환원율이 9.4%에서 20.3%로 약 2배 증가함을 확인할 수 있다. 또한 담지된 Pt, Pd, Ru금속에 따른 환원율의 차이를 볼 수 있으며 각각의 금속은 담지율에 따른 경향성을 보였다. Pt금속이 담지 되었을 경우 제조된 샘플은 담지율에 따른 환원율의 증가 추세를 보이지만 Pt의 담지율이 62.7wt%, 13.4wt%, 2.9wt%, 1.5wt%일 때, 이에 상응하는 Cr(VI) 환원율이 20.3(±0.4)%, 18.4(±2.2)%, 17.3(±2.1)%, 14.5(±10.6)%을 보여 담지율과 Cr(VI) 환원율이 선형적 관계가 아님을 알 수 있다. Pd금속 담지에서는 담지량과 Cr(VI) 환원율이 일정하였으며 Ru금속 담지에서는 담지율이 작아질수록 높은 환원율을 보여 각각 3.6wt% Pd 담지와 7.1wt% Ru 담지에서 최적의 환원율 13.8(±6.9)%와 19.6(±3.9)%을 보였다. 제조된 금속담지 샘플의 효율성을 비교하였을 때 1.5wt% Pt, 3.6wt% Pd, 7.1wt%, Ru 담지시 14.6(±10.6)%, 13.8(±6.9)%, 19.6(±3.9)%의 환원율을 보여 Pt가 담지율에 비해 가장 우수한 담지효율을 보였다. 금속담지에 의한 흡착력을 확인하기 위해 Cr(VI) 초기농도가 2ppm 이고 pH=3인 조건에서 빛을 조사하지 않고 흡착실험을 진행하였을 때 금속담지된 TiO₂ 광촉매의 경우 ~52.5%의 흡착율로 순수 TiO₂ 광촉매의 8.7(±0.6)%

흡착율보다 3~5배 정도의 높은 흡착력을 보였다. 이러한 흡착력은 Cr(VI)이 pH에 따라 1가 또는 2가 음이온($\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$)으로 존재하고 TiO_2 나노튜브는 낮은 pH로 갈수록 표면전하가 positive하게 나타나 TiO_2 나노튜브와 Cr(VI)사이에서 전기적인 친화력이 증가하는데⁵⁾ 광촉매에 담지된 금속 또한 낮은 pH에서 TiO_2 보다 positive한 성질을 띄게 되어 정전기적 인력에 의해 Cr(VI)이온의 높은 흡착이 나타났을 것이라 추정된다. 금속에 의한 흡착율은 모든 금속에서 담지율과 흡착율에 직선적 관계를 보이지 않았고 1.5wt% Pt가 담지된 소재에서 20.4(± 10.3)%의 환원율을 보여 3.6wt% Pd, 7.1wt% Ru의 21.1(± 4.0)%, 25.6(± 8.8)%의 환원율과 비교하였을 때 Pt의 흡착율이 가장 우수하여 흡착율과 환원율 모두 담지율 대비 Pt의 활성이 가장 좋음을 확인 할 수 있었다. 이는 전자 친화도 순(Pt>Ru>Pd)으로 전자를 가하려는 성질이 강한 Pt가 빛에 의해 여기된 전자와 정공의 재결합율을 줄이고 더 많은 정공을 생성하게 되므로 더 높은 효율을 가지는 것으로 판단된다. 본 실험에서는 효율이 Pt>Pd>Ru의 순서임을 관찰할 수 있는데 이는 티타니아 위에 불안정하게 담지된 Ru 금속이 실험도중 탈리되면서 높은 표준편차와 함께 낮은 실험 효율을 나타내었기 때문으로 추정된다.

전해질 II를 사용하여 제조된 TiO_2 나노튜브에 금속담지를 시도 하여 1kW Xe lamp의 광원을 사용한 Cr(VI) 환원 반응과 흡착력에서 금속담지에 따른 효과를 기대할 수 없었으나 가시광 감응성 확인을 위해 300W solar simulator의 광원을 통한 활성 반응에서 각 샘플의 가시광감응 효과를 확인 할 수 있었고 각 샘플의 흡착력과 비교해 가시광 감응성은 Pt담지 광촉매에서의 16.4%, Pd담지 광촉매에서의 32.2%, Ru담지 광촉매에서의 22.9% 증가하였음을 확인하였다.

그리고 전해질 I과 전해질 II를 사용하여 양극산화한 티타니아에 금속을 담지한 X/ TiO_2 (X=Pt, Pd, Ru) 샘플들은 흡착력과 환원력에 있어서 전해질 II를 사용한 샘플이 전해질 I을 사용한 샘플보다 2배 이상의 효과를 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 양극산화를 통해 고정화된 TiO_2 에 금속 성분을 담지를 환경정화 소재로 사용하였다. Ti foil에 전해질 I과 전해질 II를 일정한 정전압 또는 정전류 하에 양극산화하여 다양한 금속(Pt, Pd, Ru)의 담지를 시도하였고 열처리 후 광전류와 Cr(VI) 환원반응을 통해 광촉매로서의 반응성과 담지된 금속들의 효율성을 비교하고자 하였다. 담지된 TiO_2 표면은 SEM, TEM, EDAX등을 통하여 Ti foil 위에 생성된 TiO_2 나노튜브와 담지된 금속 입자의 형태 및 담지율등을 확인할 수 있었고, Cr(VI)환원을 및 흡착율에서 전해질 II에서 양극산화 된 TiO_2 가 전해질 I에서 양극산화 된 TiO_2 보다 약 2배정도의 높은 반응율을 보임을 확인할 수 있었다. 그리고 담지된 금속 종류에 따라 Pt>Pd>Ru 순으로 Pt가 담지율에 대비 Cr(VI) 환원성과 흡착력이 가장 뛰어난 것을 알 수 있었다. 전해질 I에서 양극산화 된 TiO_2 는 담지 전 보다 금속 담지 후 Cr(VI)의 환원율이 높아진 것으로 보아 금속 담지에 따른 효율 증대 효과를 보임을 확인할 수 있었지만 단위면적당 광촉매 물질 향상을 위해 전해질 II에서 양극산화 된 TiO_2 는 금속 담지 전에 비해 환원율이 떨어져 효율증대를 기대할 수 없었다. 그러나 태양빛과 유사한 300W solar simulator에서 대부분 50%가 넘는 환원율을 보여 광감응 물질로써 TiO_2 의 효율향상은 물론이고 가시광감응 물질로써의 개질향상의 효과를 기대할 수 있었다.

후 기

이 연구(논문)은 교육과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Max Costa, "Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water", Toxicology and Applied Pharmacology, Vol. 188, 2003, pp.

- 1-5.
- 2) D.W. Chen and A.K. Ray, "Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis", *Chemical Engineering Science*, Vol. 56, 2001, pp. 1561-1570.
 - 3) H. Lee and W., "Photocatalytic Oxidation of Arsenite in TiO₂ Suspension: Kinetics and Mechanisms", *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, 2002, pp. 3872-3878.
 - 4) H. Yang, W.Y. Lin and K., "Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 123, 1999, pp. 137-143.
 - 5) Young Ku and In-Liang Jung, "Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide", *Water Research*, Vol. 35, 2001, pp. 135-142.
 - 6) Dirk Hufschmidt, Detlef Bahnemann, Juan J. Testa, Carina A. Emilio, Marta I. Litter, "Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 148, 2002, pp. 223-231.
 - 7) 주현규 외, "광촉매와 바이오촉매를 이용한 촉매 분리형 수소 제조장치", 2005, 출원번호 10-2005-0096207.
 - 8) 심은정 외, "일체형 포토어노드를 활용한 메틸렌블루의 분해", 한국수소및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, 2007, pp. 40-45.
 - 9) Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M. and Shankar, K., "A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications", *Solar Energy Material and Solar Cells*, Vol. 90, 2006, pp. 2011-2075.
 - 10) J.K. Yoon, E.J. Shim, S.H. Bae and H.K. Joo, "Application of immobilized nanotubular TiO₂ electrode for photocatalytic hydrogen evolution: Reduction of hexavalent chromium (Cr(VI)) in water", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, 2009, pp. 1069-1074.
 - 11) J.K. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications", *Current Opinion in Solid state & Material Science*, Vol. 11, 2007, pp. 3-18.
 - 12) M.S. Park, A.H. Heo, E.J. Sim, J.K. Yoon and H.K. Joo, "Effect of length of anodized TiO₂ tubes on photoreactivity: Photocurrent, Cr(VI) reduction and H₂ evolution", *Journal of Power Source*, Vol. 195, 2010, pp. 5144-5149.
 - 13) I. Zhitomirsky, "Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 97, 2002, pp. 279-317.