

광촉매를 이용한 새로운 고도산화공정의 개발

정지훈*

경기대학교 화학공학과

(jhjung@kyonggi.ac.kr*)

Development of AOP using Photocatalysts

Jihoon Jung*

Chemical Eng Dept, Kyonggi University

(jhjung@kyonggi.ac.kr*)

서론

광촉매의 고정화는 광촉매의 회수비용 절감과 함께 유지 관리측면에서 꼭 필요한 기술이다. 광촉매의 고정화에는 솔-젤 코팅과 CVD증착등 여러 가지 방법이 있으나 제조비용, 광촉매의 활성 감소, 부착력의 약화 등 기술적인 문제를 가지고 있다. 이에 본 연구실에서는 티타늄 표면을 양극산화시켜 광촉매 활성을 가지는 티타니아를 제조하였다. 양극산화에 의해 제조된 티타니아 피막은 높은 광학 활성을 가짐과 아울러 전기화학 반응과 결합함에 따라 큰 반응성의 향상을 가져온다. 그러나 티타늄 금속이 고가이고, 양극산화에 매우 큰 전력이 소모됨에 따라 경제성이 떨어짐으로 인해 산업화에 걸림돌로 작용하고 있다. 이에 본 연구에서는 알루미늄 금속 표면을 양극산화시켜 알루미늄 피막을 생성시키고, 알루미늄 피막위에 다시 티타니아를 솔-젤 기법으로 재코팅 하였다. 즉 알루미늄을 양극산화 시켜 표면에 다공성의 높은 표면적을 가진 알루미늄 층을 형성시키고 이 위에 솔-젤 방법으로 티타니아를 코팅하면 넓은 촉매표면적으로 인한 반응효율 향상을 얻을 수 있을 것으로 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 금속 표면을 양극산화시켜 알루미늄 피막을 제조하고, 이 피막위에 다시 티타니아를 솔-젤 법으로 코팅시켰다. 아울러 알루미늄 표면에 티타니아를 솔-젤 코팅시킨 것과 티타늄을 직접 양극산화시켜 티타니아 피막을 생성시킨 것을 함께 제조하여 각각의 반응성을 비교 분석하였다.

본론

1. 실험방법 및 장치

양극산화는 2cm×12.5cm의 크기의 Ti plate (purity>99.8%, T:0.5mm)와 Al plate (purity>99.0%, T:0.5mm)를 사용하였고, 음극으로는 같은 크기의 Cu plate를 극간 거리 6cm로 고정하여 사용하였으며, electrolyte로는 H₂SO₄을 사용하였다. Titanium과 Aluminum plate는 ethanol과 acetone을 이용하여 탈지한 후, NaOH 10% 및 HCl 10%를 용액으로 표면을 에칭 하였다. 양극산화는 DC power supply를 이용하여 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달 시킨 후, 정전압 방식으로 30분간 양극산화를 실시한 후, 증류수로 세척하여 30분동안 110℃에서 건조시켰다. 양극산화를 위해 티타늄에는 180V, 알루미늄에는 25V의 전압을 가해주었으며, 최대 전류밀도는 각각 110mA/cm²와 5mA/cm²이었다. TiO₂ film의 결정구조는 XRD(CuKα, 30KV, 30mA, PW1840, Philips)로 확인하였으며, TiO₂ film의 표면과 두께는 FESEM(JSM 6500F, JEOL)을 통하여 관찰하였다. 솔-젤 코팅은 titanium plate와 aluminum plate 위에 TiO₂ sol(E&B KOREA, ST-150W(10%))을 3mm/sec로 dip-coating 한 후 건조하는 과정을 4번 반복한 후 300℃에서 2시간 동안 열처리하였다.

광촉매 산화반응은, 1L 크기의 반응기에 9 Watt 저압수은 램프를 사용하였고, 주입된

이 논문은 2004학년도 경기대학교 해외파견 연구비에 의해 연구되었음

시료는 2ppm의 메틸렌 블루를 사용하였으며, 반응이 진행되는 동안 aeration과 stirring을 통하여 용존산소량을 일정하게 유지시킴과 아울러 촉매와의 접촉을 원활히 하였다. 메틸렌 블루의 분해농도는 UV/Vis. spectrophotometer (OceanOptics, PC2000)를 사용하여 염료의 분해량에 따라 달라지는 흡광도를 293nm와 660nm 에서 비교 측정한 후, 염료 분해율로 환산하였다. 반응 효율을 높이기 위해 공급된 전류는 독립된 power supply를 통해 TiO₂ film이 형성된 titanium 과 aluminum plate에 공급하였다.

2. 티타니아 피막의 특성분석

고정화된 TiO₂ film의 표면 형태 및 결정구조를 알아보기 위하여 FESEM 과 XRD를 사용하여 관찰하였다.

티타니아 피막의 전자현미경 관찰결과는 Fig.1.에서 보는바와 같다. 양극산화에 의해 생성된 티타니아피막은 그 조직이 매우 치밀하고 무수히 작은 핀홀을 가지고 있으나 두께가 1 μ m 이하로 얇은 반면, 솔-젤 코팅에 의해 생성된 티타니아 피막은 표면에 많은 크랙이 생성되어 있으며 두께가 4 μ m 이상으로 상대적으로 두껍다.

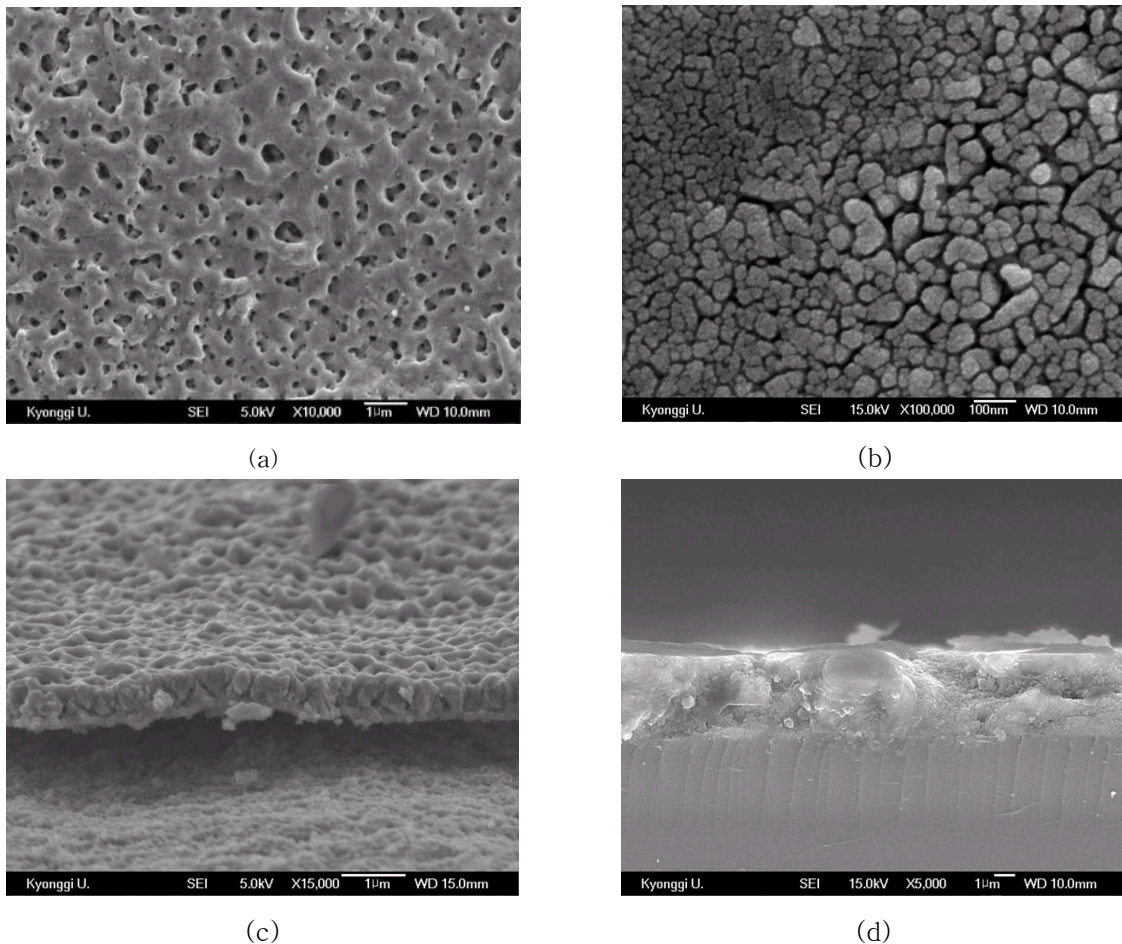
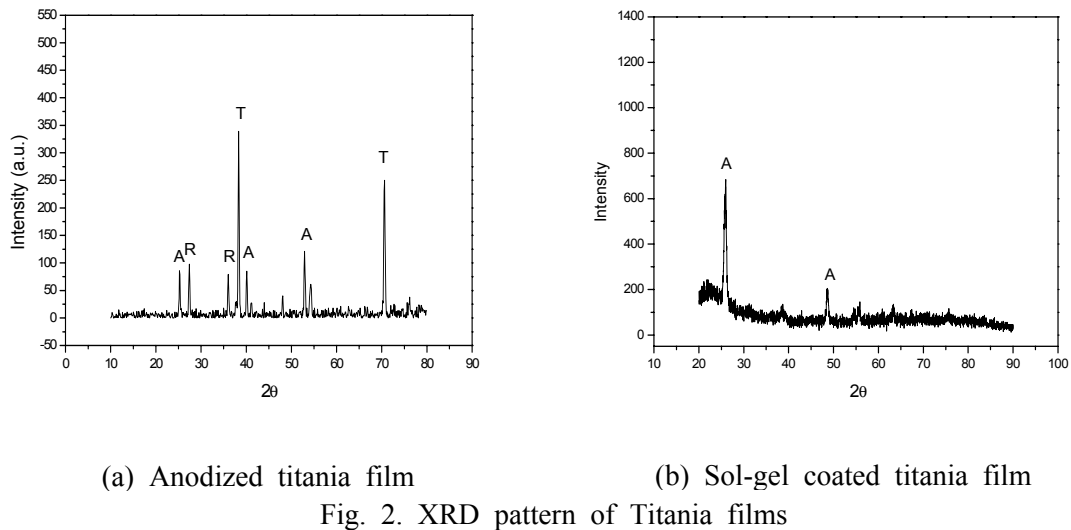


Fig. 1. SEM image of Titania films

- (a) Anodized titania (surface) (b) Sol-gel coated titania (surface)
 (c) Anodized titania (cross section) (d) Sol-gel coated titania (cross section)

생성된 티타니아 피막의 XRD 분석결과는 Fig.2. 와 같다. 양극산화에 의해 생성된 티타니아 피막은 anatase 결정이 대부분이나 rutile 결정이 소량 포함되어 있었으며, 솔-젤 코팅으로 생성된 티타니아 피막은 anatase 결정만이 존재함을 알 수 있었다.



3. 티타니아 피막의 반응특성

광촉매로서의 반응성을 확인하기 위해 제조한 티타니아 피막은 모두 네가지 형태이다. 즉 알루미늄 금속위에 티타니아를 솔-젤 코팅한 것, 알루미늄 금속을 양극산화시켜 표면에 알루미나를 생성시키고 그 위에 다시 티타니아를 솔-젤 코팅한 것, 티타늄 금속을 양극산화시켜 표면에 티타니아를 생성시킨 것, 티타늄 금속을 양극산화 시키고 그 위에 다시 티타니아를 솔-젤 코팅 시킨 것 이다. 각각의 고정화된 티타니아는 자외선만 사용하였을 때의 반응특성과 자외선을 조사하면서 미세전류를 흘려주었을 때의 반응특성을 관찰하였다.

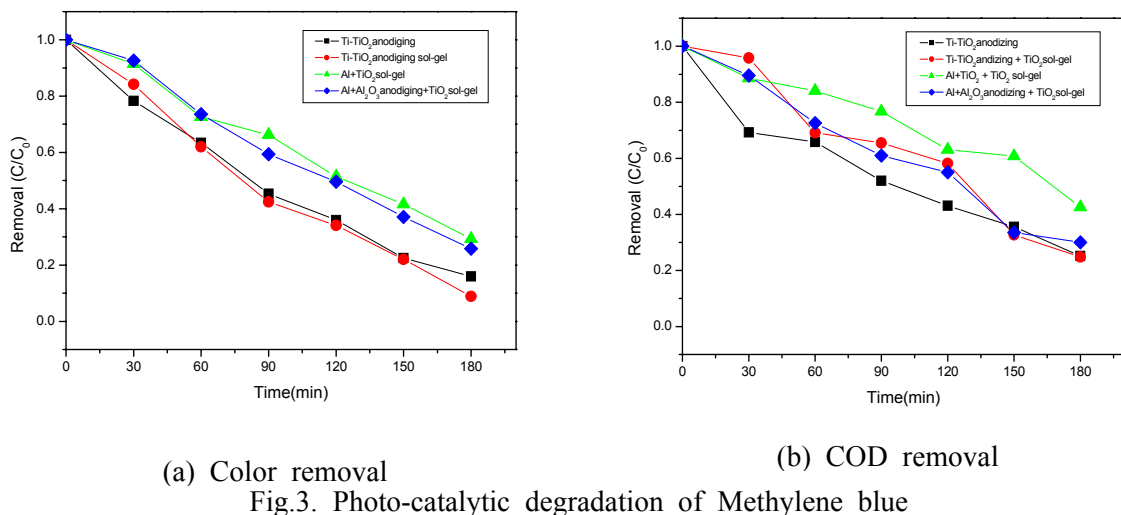
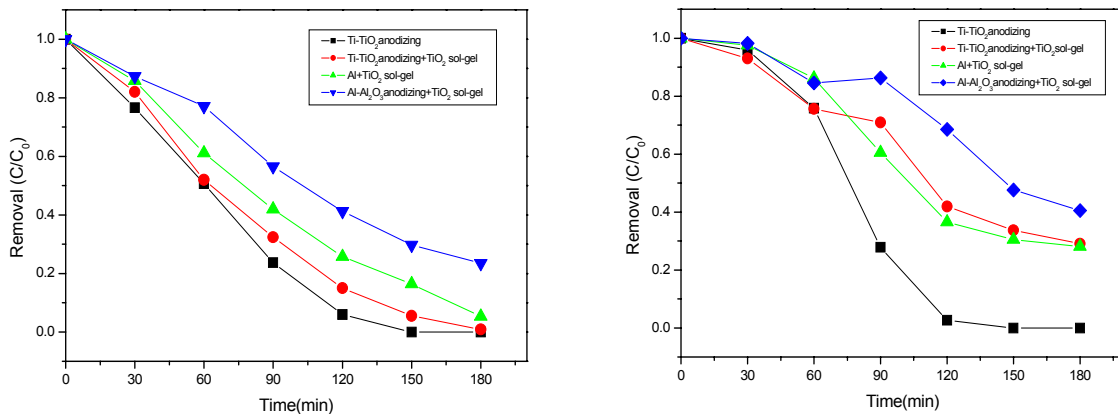


Fig.3. 은 자외선만을 조사하면서 메틸렌블루를 광촉매로 분해시킨 반응 결과이다. 알루미늄에 티타니아를 직접 솔-젤 코팅한 것에 비하여, 알루미늄 표면을 양극산화 시킨후 티타니아를 코팅한 것이 반응성이 더 높음을 알 수 있다. 특히 COD 제거반응에서는 150분이 지난후 양극산화를 시키지 않은 촉매는 메틸렌블루를 약 40%의 분해시킨데 비해서, 양극산화를 시킨 촉매는 약 67%를 분해 시켰다. 이는 알루미늄 표면을 양극산화 시킴에



(a) Color removal (b) COD removal
Fig.4. Photo-catalytic degradation of Methylene blue with electric current

따라 티타니아 슬과의 결합력이 높아져서 보다 두꺼운 티타니아 피막을 형성했기 때문으로 판단된다. 티타늄을 양극산화시킨 촉매와 알루미늄을 양극산화 시킨 후 티타니아를 코팅한 것을 비교해 보면, 색도 제거효율은 약 10%의 차이가 나타났으나, COD 제거효율은 차이가 거의 없었다. 따라서 자외선만을 조사했을 때는 고가의 티타늄을 양극산화시켜 제조한 광촉매 피막과 알루미늄을 양극산화시킨 후 티타니아 슬로 코팅하여 제조한 광촉매 피막이나 반응성의 차이가 거의 없음을 알 수 있다.

광촉매에 전기적인 전압을 걸어주면 자외선에 의해 생성된 OH 라디칼의 재결합을 억제해 주기 때문에 반응성의 향상을 기대할 수 있다. Fig.4.는 두개의 고정화된 광촉매에 미세전류를 흘려주면서 자외선을 조사하여 메틸렌블루를 광촉매로 분해시킨 반응 결과로써, 자외선만을 사용했던 경우와는 전혀 다른 결과를 보여주었다. 즉 알루미늄을 양극산화 시키고 그 위에 티타니아를 슬-젤 코팅시킨 경우가 반응성이 가장 낮았으며, 티타늄을 직접 양극산화시켜 표면에 티타니아 광촉매를 생성시킨 경우가 가장 반응성이 높았다. 즉 알루미늄을 양극산화 시킨 촉매는 미세전류에 의해 광촉매의 반응성이 거의 향상되지 않았으며, 알루미늄에 티타니아 슬을 코팅한 경우와 양극산화된 티타니아에 티타니아 슬을 추가로 코팅한 경우는 약간의 반응성 향상이 관찰되었고, 양극산화된 티타니아만을 사용한 경우는 매우 큰 반응성의 향상이 나타났다. 이러한 결과는 표면에 여러개의 피막층이 존재 할수록 저항이 커지게 되고 전류의 흐름이 원활하지 못하게 됨으로 말미암아 효과적인 반응성 향상을 기대할 수 없게 된 것으로 생각된다.

결론

알루미늄 표면을 양극산화시킨 후 그 위에 티타니아를 슬-젤 코팅시킨 경우 자외선만을 사용한 광촉매 반응에서는 티타늄 표면을 양극산화시켜 티타니아를 생성시킨 경우와 거의 비슷한 반응성을 나타내었다. 그러나 미세전류를 함께 흘려준 경우에는 티타늄과는 달리 반응성의 상승이 거의 나타나지 않았다.

참고문헌

1. G.V. Buxton, et al, J. Phys. Chem. Ref. Dat., 17, 513 (1988)
2. N.Sakai, A.Fujishima, T.Watanabe and K.Hashimoto, J. Phys. Chem., 105, 3023 (2001)
3. M.Kaneko, I.Okura, Photocatalysis Science and Technology, Kodansha. Springer. (2002)
4. Anita Rachel, et al, Applied Catalysis B; Environmental, 990, 1-8 (2002)