

유기오염물질의 전기분해를 위한 TiO₂/ITO 전극 구조 개발

도석주 · 김 참 · 이세근 · 이성준 · 김호영
대구경북과학기술연구원 NT 연구부 나노 · 신소재 연구팀

Development of TiO₂/ITO Electrode for the Electrochemical Degradation of Organic Dye Pollutant

Seok Joo Doh · Cham Kim · Se Geun Lee · Sung Jun Lee · Ho Young Kim
Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST) Department of Nano Technology
Advanced Nano · Materials Research Team

Abstract

We studied electro-chemical treatment of organic dye pollutant by using TiO₂/ITO electrode, which was prepared by spin coating and post-annealing at 550°C. At +5V DC voltage, the degradation rate of dye(C.I : Basic_Blue_26) was quite small (~3.0% at 1hr) due to shottky barrier between solution and TiO₂. However, at sufficient large voltage (+10V), the degradation rate significantly increased (53.3% at 1hr) by OH radical generation by electron tunneling to conduction band of TiO₂ semiconductor. We suggest that the TiO₂/ITO electrode be applied to the electro-chemical treatment of dye pollutants without light source.

1. 서 론

본 논문은 가정용 및 산업용 오염물질을 효율적으로 처리하기 위한 전기화학장치의 산화물반도체전극 제조 및 응용에 관한 것이다. 종래에는 산화물반도체의 광산화 공정에 의해 오염물질을 처리하거나 [1,2], 금속전극을 이용한 전기 분해에 의한 방법으로 폐수를 처리하는 연구가 많았다. 그러나, 광산화 공정의 경우 자외선 조사 장치를 따로 구성해야 하는 문제가 발생하며, 광촉매 회수를 위해 반응기의 구조가 복잡해지는 단점이 존재한다.[3] 또한 금속전극에 의한 단순히 전기분해에 의한 방법으로는 수산화이온(OH⁻)이 주로 생성되고, 수산화라디칼(OH[•])은 잘 생성되지 않는 단점이 존재하며, 장기간 사용시 금속전극이 용출되어 2차오염이 되는 문제가 발생하여 잘 쓰이지 않았다.

본 논문의 전극에서는 생성되는 것이 주로 수산화라디칼이므로 오염물질의 처리효율이 매우 크다. 또한, 산화물반도체전극을 이용하므로, 금속전극에 비해서 화학적 내구성이 매우 강하고, 값이 저렴한 장점이 존재하며, 스펀 코팅을 이용하므로 제조가 매우 간단한 장점이 있다.

2. 실험

본 논문의 TiO₂/ITO 전극은 TiO₂ 전구체 용액의 스펀코팅 방법으로 제조하였다. 먼저, 티타늄-아이소프로포사이드(TTIP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 아세트산, DMF(Dimethyl formamide), TiO₂(Degussa P25)의 혼합으로 스펀코팅 용액을 제조하였다. 기판의 경우 인듐주석산화물(ITO) 전극이 150nm 두께로 코팅된 유리 기판을 이용하였으며, 3000rpm 스펀 코팅 속도로 스펀코팅 용액을 코팅하였다. 스펀 코팅 후 고분자 전구체 및 유기용매를 제거하고, TiO₂ 결정상을 얻기 위하여, 550°C에서 10분 동안 열처리를 실시하였다.

완성된 TiO_2/ITO 전극에 대하여, 주사전자현미경 분석(FE-SEM, Hitachi), X선 회절 분석(XRD, D/Max-2500, Rigaku)을 실시하여 결정구조 및 표면구조를 관찰하였다. 또한 TiO_2/ITO 전극의 염료 분해 반응을 조사하기 위하여, 전기화학 cell을 구성하였다. 이 때 working electrode는 TiO_2/ITO , counter 전극은 백금(Pt)를 이용하였으며, 거리는 2cm를 유지 하였다. 염료(C.I : Basic_blue_26)의 전압인가 시간에 따른 분해를 관찰하기 위하여 자외선-가시광선 분광 분석(UV-Vis spectroscopy, Varian)을 실시하였고, 염료의 초기 농도는 5ppm으로 하였다.

3. 결과 및 토론

Figure 1은 열처리 전/후의 TiO_2/ITO 전극 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. Fig. 1(a)는 열처리 전의 표면사진이다. 그림과 같이 ~32nm 정도의 TiO_2 (P25)가 관찰되고, 나머지 결정화되지 않은 부분이 관찰된다. Fig. 1(b)는 550°C에서 10분 동안 열처리한 후의 표면사진이다. 그림과 같이 TiO_2 (P25, ~32nm)와 TTIP 전구체로부터 결정화된 TiO_2 (~17nm)가 관찰되었다. 따라서 스핀 코팅 후 열처리를 통해서 결정화된 TiO_2 를 얻을 수 있었다. 이 TiO_2 의 결정상은 활성이 크다고 알려진 아나타제(anatase)상인 것으로 X선 회절 분석을 통해서 관찰되었다.

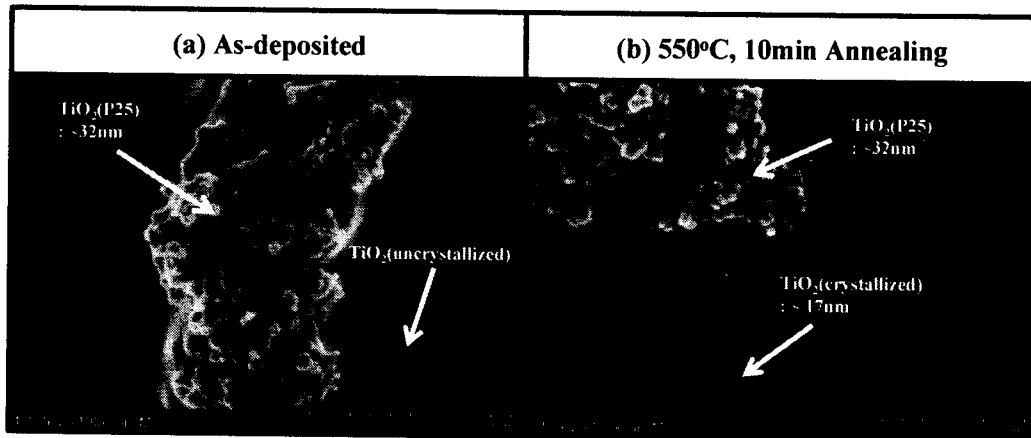


Figure 1. Scanning electron micrographs of (a) as-deposited films, and (b) 550°C, 10min annealed films

Figure 2는 인가전압에 따른 Basic_Blue_26(BB26) 염료의 분해 특성을 나타낸 것이다. 전압은 $\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{Glass}$ 전극에 인가하였으며, 비교예로 ITO/Glass 전극에도 인가하여 실험을 진행하였다. Counter 전극으로는 백금(Pt)을 사용하였고, 실험은 빛이 완전 차단된 암실에서 진행하였다.

Figure 2의 (a)는 인가전압이 (+)5V 일 때, 시간에 따른 BB26 염료의 분해를 나타낸 것이다. 그림과 같이 전압을 인가하지 않은 Bias=None 조건에서는 전극의 종류에 관계없이 염료의 분해가 거의 이루어 지지 않았다. 전압을 (+)5V 인가하였을 경우, $\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{Glass}$ 전극 및 ITO/Glass 전극 모두 분해 현상이 관찰되었다. 그러나, 분해율은 크지 않았으며, 1시간 전압 인가 조건에서 ITO/Glass 전극을 사용한 경우 7.5%, $\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{Glass}$ 전극을 사용한 경우 3.0% 분해 됨을 관찰하였다. 특이한 것

은 ITO/Glass 전극이 TiO₂/ITO/Glass 전극보다 더 큰 분해율을 보이는 것으로 관찰된 것이다. 이는 (+)5V 정도의 전압은 전자가 TiO₂의 전자 전도대 영역으로 tunneling하기에 충분하지 않은 전압이기 때문인 것으로 판단된다. (Fig. 3 (b) 참조)

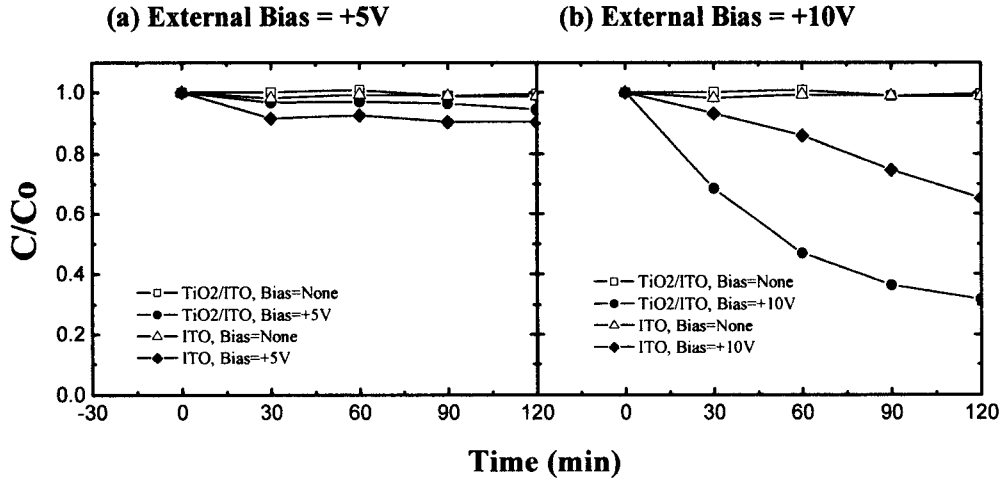


Figure 2. Degradation of dye (Basic blue 26) with time. [(a) Bias = +5V, (b) Bias = +10V]

Figure 2의 (b)는 인가전압이 (+)10V 일 때, 시간에 따른 BB26 염료의 분해를 나타낸 것이다. 그림과 같이 전압을 인가하지 않은 Bias=None 조건에서는 전극의 종류에 관계없이 염료의 분해가 거의 이루어 지지 않았다. 전압을 (+)10V 인가하였을 경우, TiO₂/ITO/Glass 전극 및 ITO/Glass 전극 모두 분해 현상이 관찰되었으며, 1시간 전압 인가 조건에서 ITO/Glass 전극을 사용한 경우 14.1%, TiO₂/ITO/Glass 전극을 사용한 경우 53.3% 분해 됨을 관찰하였다.

ITO/Glass 전극의 경우에는 (+)5V일 때 7.5%, (+)10V일 때 14.1%로 전압에 비례해서 분해율이 증가 하였다. 이는 ITO 전극이 n-type의 전극으로 일반적인 전기분해에 의해 염료가 분해되기 때문이다. 그러나, TiO₂/ITO/Glass 전극의 경우에는 (+)5V일 때 3.0%, (+)10V일 때 53.3%로, 전자가 TiO₂의 전자 전도대 영역으로 tunneling하기에 충분한 전압이상에서는 기하급수적으로 분해율이 증가 하였다. (Fig. 3 (b)참조) 이는 산화물반도체를 이용할 경우에 물(H₂O) 분자의 전자가, 산화물반도체의 전자 전도대로 tunneling하여 이동하고, 물분자가 수산화라디칼(OH radical, OH•)로 변환되어 산화효율이 매우 커졌기 때문이다.

표 1. 1hr DC 전압 인가시 Basic_Blue_26 염료 흡착 및 분해율.

DC Bias	ITO/Glass	TiO ₂ /ITO/Glass
None	0%	0%
(+)5V	7.5%	3.0%
(+)10V	14.1%	53.3%

표 1은 본 실험의 결과를 표로 정리한 것이다. 표와 같이 ITO/Glass 전극은 전압에 비례하여 분해율이 증가하였고, (7.5% → 14.1%) TiO₂/ITO/Glass 전극은 임계 전압 이상에서 기하급수적으로 분해율이 증가하였다. (3.0% → 53.3%) 따라서, 본 실험의 산화물반도체전극을 임계 전압 이상에서 이용할 경우 UV 램프의 사용 없이 오염물질을 효율적으로 처리할 수 있을 것으로 기대된다.

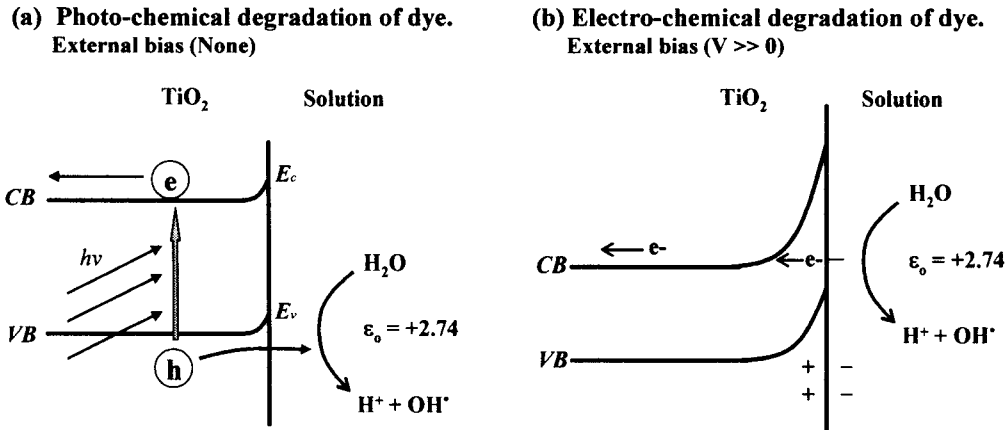


Figure 3. Schematic diagram of (a) Photo-chemical process, and (b) Electro-chemical process

Figure 3은 (a) 광촉매 반응에 의한 수산화라디칼 발생 메커니즘과, (b) 전기화학반응에 의한 수산화라디칼 발생 메커니즘을 비교한 schematic band-diagram을 나타낸 것이다. 광반응에서는 광에 의해 발생된 정공에 의해서 수산화라디칼이 발생된다. 반면 전기화학 반응에서는 직접적으로 전자가 TiO_2 의 전도대 영역으로 이동하여 수산화라디칼이 발생된다. 초기 낮은 DC 전압에서는, 용액과 산화물반도체전극사이에 shottky barrier가 있으므로 전자의 이동이 제한되었다. 그러나, DC 전압을 증가하며, band-bending으로 shottky barrier가 점점 낮아지며, 임계 전압이후에는 shottky barrier를 통해 전자가 이동하여 물 분자가 수산화라디칼로 변환되어 오염물질을 처리하게 된다.

4. 결 론

1. 스펀코팅 및 후열처리 방법을 이용하여 전기화학적 오염물질 처리용 $\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{Glass}$ 전극을 제조하였다. TiO_2 는 아나타제 결정구조이며, $\sim 32\text{nm}$, $\sim 17\text{nm}$ 크기임을 확인하였다.

2. $\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{Glass}$ 전극의 광분해 실험에서, (+)10V일 때 광분해율 53.3%를 확인하였다. 이는 산화물반도체를 이용할 경우에 H_2O 의 전자가, 산화물반도체의 전자 전도대로 tunneling하여 이동하고, H_2O 가 수산화라디칼로 변환되어 산화효율이 매우 커졌기 때문이다. 본 전극을 임계 전압 이상에서 이용할 경우 UV 램프의 사용 없이 오염물질을 효율적으로 처리할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. S. Irmak, E. Kusvuran and O. Erbatur, "Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide". *Applied Catalysis B*, **54**, 85 (2004).
2. M. H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile dyes in aqueous TiO_2 suspensions", *J. Photochem. Photobiol. A, Chemistry* **172**, **89** (2005).
3. S. Mozia, M. Tomaszewska, and A. W. Morawski "A new photocatalytic membrane reactor(PMR) for removal of azo-dye acid red 18 from water", *Applied Catalysis B*, **59**, 131 (2005).