

TiO₂ 박막 코팅 전극체를 이용한 광촉매-전해 반응기에서 4CP 분해 연구

김광욱[†] · 이일희 · 김영준* · 이미혜** · 신동우***

한국원자력연구소

305-600 대전시 유성구 덕진동 150

*한남대학교 화학공학과

306-798 대전시 대덕구 오정동 133

**기술신용보증기금

600-014 부산시 중구 중앙동 4가 17-7

*** (주)나노

660-882 진주시 사봉 1108-1

(2002년 12월 12일 접수, 2003년 2월 4일 채택)

A Study of 4CP Decomposition by an Electrolytic-Photocatalytic Reactor Using an Electrode Coated with TiO₂

Kwang-Wook Kim[†], Eil-Hee Lee, Young-Jun Kim*, Mi-Hye Lee** and Dong-Woo Shin***

Korea Atomic Energy Research Institute, 150, Dukjin dong, Yusong-gu, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133, Ojeong-dong, Daedeok-gu, Daejeon 306-798, Korea

**Busan Technology Appraisal Center, Korea Technology Credit Guarantee Fund, 17-7, Joongang-dong 4 ka, Joong-gu, Busan 600-014, Korea

***NANO Co. Ltd., 11081-1, Sabong, Jinju 660-882, Korea

(Received 12 December 2002; accepted 4 February 2003)

요 약

TiO₂ 광촉매에 반응에 의해 생성된 전자-전공 쌍의 재결합 억제를 통한 광촉매 반응의 증진 효과를 보기 위하여, anatase 구조의 TiO₂ 박막, 높은 비표면적 그리고 낮은 표면저항을 갖는 전극을 양극으로 사용하는 광촉매-전해 반응기에 의한 4CP의 TOC 분해 실험을 수행하였다. UV의 조사와 산소가 발생되는 전위가 공급되는 광촉매성 양극은 전극 표면의 광촉매 반응에 의해 발생된 전자를 음극으로 빼어 내며, 전해 반응에 의해 발생되는 산소가 전자 수용체로 작용하는 효과에 의해 약 90% 정도의 광분해 증진 효과를 보였다. 이 광촉매 증진 효과는 광촉매-전해 반응기에 공급되는 셀 전압이 일정 이상에서만 나타났다. RuO₂과 IrO₂ 산화막을 가지는 촉매성 산화물 전극의 광촉매 반응은 전극 제작을 위한 소결 시 Ti 지지체 자체의 산화로부터 생성되어 전극 표면에 존재하게 되는 TiO₂에 의한 것이었다.

Abstract – In order to study an enhancement of TiO₂ photocatalytic reaction efficiency by a prohibition of the recombination of photogenerated electron-hole pairs, a degradation of TOC of 4CP was carried out by using a photocatalytic-electrolysis reactor with an anode coated with a TiO₂ thin film of anatase structure, a low surface resistivity, and a large surface area. At the photocatalytic anode under UV irradiation and with a potential to generate oxygen gas evolution being applied, the photocatalytic enhancement was about 90% because of taking out the generated electrons through an external bias into a cathode, and because of the oxygen generated by electrolysis reaction acting as an acceptor to the electrons. The photocatalytic enhancement effect occurred only when the cell voltage applied to the photocatalytic-electrolysis reactor was over a certain value. The photocatalytic reaction observed on the catalytic oxide electrodes of RuO₂ and IrO₂ was because of the existence of TiO₂ on the electrode surface caused due to the oxidation of Ti substrate itself during sintering for the fabrication of the electrodes.

Key words: Photocatalyst, Electrolysis, TiO₂, Recombination, Electron-Hole, Nano

1. 서 론

광촉매 TiO₂는 활성이 반 영구적이고, 태양광을 이용할 시 깨끗하며 저렴하게 활용될 수 있어 폐수처리 및 환경 기능성 소재로서 높은 잠재

력을 가져 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다[1-10]. TiO₂ 광촉매는 UV에 의해 여기되면 전공과 전자를 발생시켜 이들이 물속에 존재하는 전자 공여체(electron donor)나 전자 수용체(electron acceptor)인 OH⁻나 산소 등과 반응하여 OH radical을 생성하게 되고, 이렇게 생성된 OH radical은 높은 산화력을 가져 폐수처리에 활용된다. 그러나 Fig. 1에서 보이는 것처럼 광 생성된 전자-전공 쌍은 모두 산화-환원 반응에 참여

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nkwkim@kaeri.re.kr

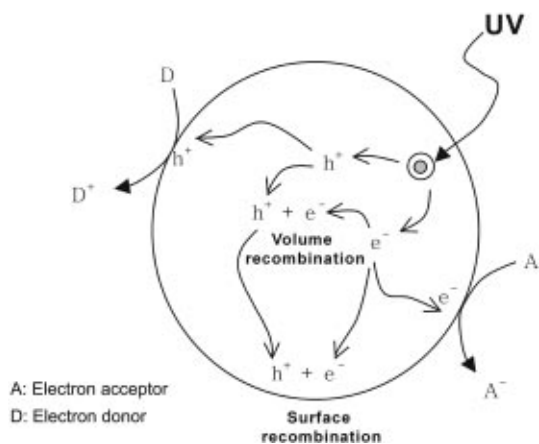


Fig. 1. Schematic photo-excitation and de-excitation.

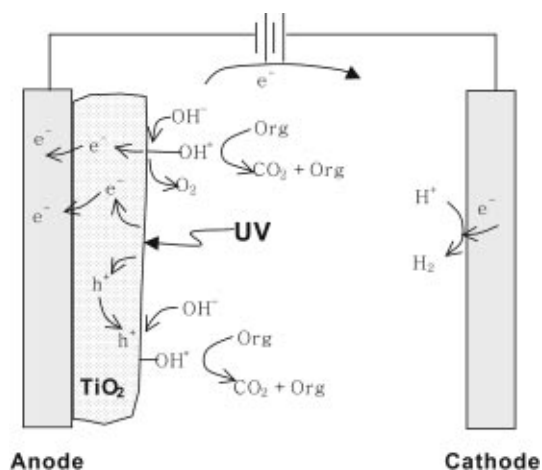


Fig. 2. Schematic photocatalytic-electrolytic reaction.

하지 못하고 일부는 열로 변환되는 재결합(recombination) 과정을 갖게 된다. 전자-전공 쌍의 재결합은 광촉매 효율을 감소시키는 가장 큰 요인 중의 하나로서 이의 억제에 필요하다. 이 재결합을 조절하기 위하여 여러 가지 방법이 연구되고 있다. 용액 중에 전자 제거제(electron scavenger) 역할을 할 수 있는 전자 수용체 물질을 공급하거나, 광촉매 표면 일부에 금속을 담지시켜 광촉매 표면에서 발생하는 전자를 금속으로 이동시켜 전자-전공 재결합을 지연시킬 수 있다[8-10]. 또 다른 전자-전공 재결합 억제 방법으로는 전기화학적 방법을 사용하여 TiO_2 광촉매를 산화전극으로 사용하여 표면에 생성된 전자를 강제로 빼내어 음극으로 보내는 방법을 생각할 수 있다. DSA(dimensionally stable anode)라 불리는 산화물 전극(TiO_2 , SnO_2 , RuO_2 , IrO_2 등)은 전기화학적으로 안정된 전극으로 산소 발생 전위 공급 하에 전극 표면에서 OH radical을 생성시키는 것으로 알려져 있다[11-18]. 따라서 전해용 양극으로 사용될 전극체 표면에 광 촉매성 TiO_2 를 코팅시킨 후 여기에 산소가 발생할 수 있는 전위 공급과 동시에 UV를 조사시키는 경우 Fig. 2에서 보는 것처럼 전해 작용에 의해 산소가 발생하는 과정에서 전극 표면으로부터 OH radical이 형성되고, 또한 UV 조사에 의해 생성된 전공에 의해 OH radical이 발생되며 이때 생성된 전자는 외부에서 공급되는 전위에 의해 음극 쪽으로 방출시킬 수 있어 전자-전공 재결합을 지속적으로 억제시킬 수 있어 광분해 효율을 증진시킬 수 있다. 이 때 전극에서 다량으로 발생하는 산소는 전자 수용체로 작용하는 용액의 용존 산소량을 높여 TiO_2 표면에서 발생하는 전자-전공 재결합을 억제하는 작용을 하게 된다. 그러므로 양극으로 작용하는 광촉매 전극을 사용하는 전해 반응기에서는 광촉매 반응 시 일어나는 전자-전공 재결합을 쉽게 억제시켜 광

촉매 효율을 증가시킬 수 있을 것으로 생각한다.

광촉매-전해 반응기에 사용되는 광촉매성 TiO_2 박막을 가지는 산화물 전극은 낮은 과전압에서 전해적으로 동작하며 또한 광촉매 반응에 의해 발생하는 전자가 전극으로 잘 흐를 수 있는 특성을 갖는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 이러한 특성을 갖는 광촉매성 산화물 양극을 제작하여 광촉매-전해 반응 시 광촉매 반응에서 발생하는 전자를 외부 회로로 빼어냄으로써 전자-전공 재결합 억제에 미치는 광촉매 증진 효과를 조사하였고, 또한 촉매성 산화물 전극으로 사용되는 RuO_2 , IrO_2 전극에 대해서도 광촉매-전해 동작 특성을 함께 살펴보았다.

2. 실험

Fig. 2와 같은 광촉매-전해 반응 실험을 위하여 본 연구에서 사용된 장치의 개략도가 Fig. 3에 나타나 있다. UV lamp로는 450 W Mercury vapor lamp(Hanovia Co.)를 사용했으며 광원 중의 약 250 nm 이하의 단파장 UV를 차단하기 위한 cut-off 필터인 Vycor absorption sleeve를 함께 사용하였다. 직경 9.5 cm, 길이 30 cm의 아크릴 반응기는 UV 램프가 삽입될 수 있으며 chiller($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$)로부터 냉각수가 순환될 수 있는 Quartz immersion well(Ace glass)과 광촉매성 TiO_2 박막을 가지는 양극과 Ti 음극이 장착될 수 있도록 구성되었다. 외부에 위치하는 펌프와 500 ml 플라스크를 이용하여 광촉매-전해 반응기 내부로 총 2,000 ml의 반응 용액이 순환 되도록 하였다. TiO_2 의 박막 코팅을 가지며 전해 반응 양극으로 사용되는 전극의 지지체로는 6 mm × 3 mm mesh를 갖는 D 6.5 cm × L 29 cm의 Madras Ti를 사용하였다. 음극으로는 양극 지지체와 같은 D 7.5 cm × L 29 cm의 Ti를 사용하였다. 양극과 음극 사이의 셀은 potentiostat(Wonatech, WMPG1000HP)에 의해 정 전류로 제어되었으며 양 전극간의 간격은 5 mm로 유지되었다. 전해 반응을 위해서는 용액이 일정한 전기 전도성을 가져야 하므로 유기물 분해 특성 실험을 위한 모든 광촉매/전해 실험에서는 동일한 50 ppm의 4CP(4-chlorophenol)이 용해되어 있는 0.2 M NaNO_3 의 용액을 사용하였다. 용액 중의 유기물 농도는 반응 중에 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하여 용액 중의 TOC(Total Organic Carbon: Shimadzu TOC-5000A)를 측정하였다. 광촉매-전해 전극의 Ti 지지체가 전극으로서 또한 TiO_2 코팅 박막으로서의 넓은 표면적을 가지게 하기 위하여 Ti 지지체를 $61 \pm 1^\circ\text{C}$ 상태의 35% 염산에 1시간 동안 담가 에칭을 수행하였다. 에칭된 Ti 지지체 위에 TiO_2 , RuO_2 , IrO_2 의 산화막을 코팅하기 위해서 본 연구팀의 이전 논문[17-19]에서 촉매성 산화물 전극체 제조에 사용되었던 방법과 동일한 방법을 사용하였다. 에칭된 Ti 지지체는 수세/건조된 후 TiCl_3 , TiCl_4 , IrCl_3 , RuCl_3 (0.2 M in 1 : 1 v/o HCl) 등의 precursor 용액에 침지식(dipping)

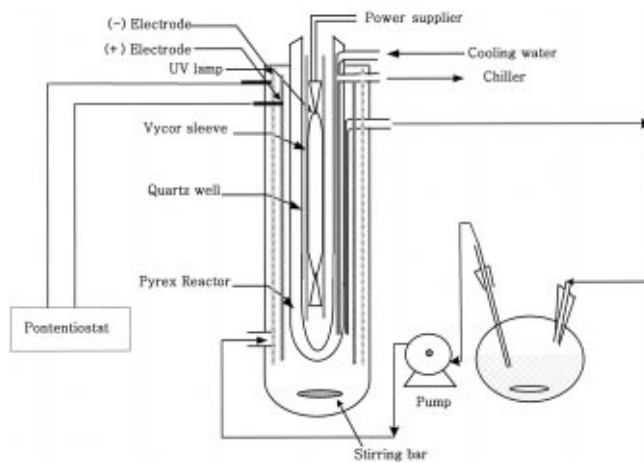


Fig. 3. Experimental apparatus for a photocatalytic-electrolytic reactor.

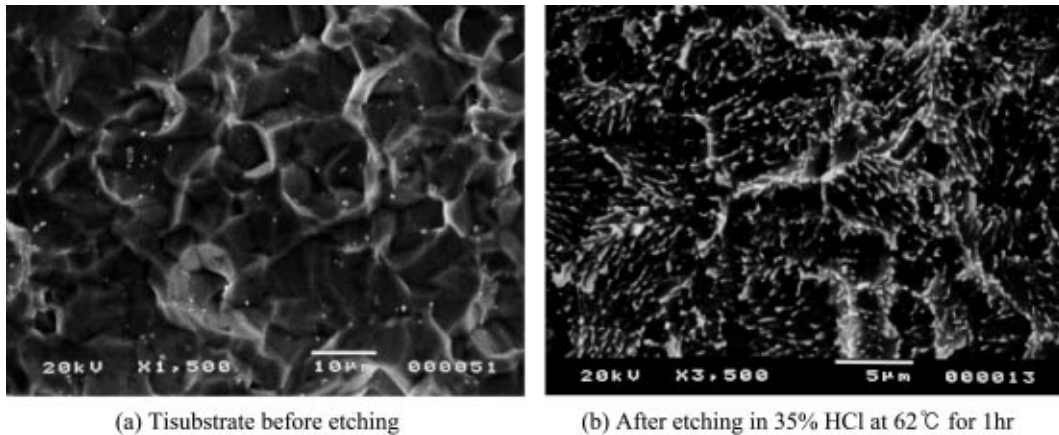


Fig. 4. SEM micrographs of the Ti substrate before and after etching.

방법을 사용하여 코팅한 후, 5분간 90°C에서 건조와 350°C에서 10분의 소결 과정을 4회 반복하여 코팅 수를 높인 후 최종적으로 400-700°C에서 1시간 동안 열처리하여 광촉매성 산화물 양극으로 제조하였다. 제조된 전극의 박막 결정 구조는 XRD 또는 XPS에 의해 분석되었다. 제작된 전극의 표면 저항은 일정한 간격의 probe를 갖는 multi-meter에 의해 10회 이상 측정한 후 평균 값으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

광촉매-전해 반응기에서 전해 반응과 광촉매 반응을 위해 동시에 사용되어야 하는 전극은 광촉매 반응에 의해 발생된 전자를 외부 회로로 원활하게 방출할 수 있는 전도성을 가져야 하므로, 일반적으로 TiO_2 광촉매 고정층을 만들기 위해 사용하는 유리, 섬유 등의 무기질 지지체 위에 유기 결합제(binder)를 사용하여 TiO_2 입자를 고정하는 법을 사용하지 않고, 본 연구에서는 Ti 금속 지지체에 염화 티타늄 용액을 도포한 후 이를 소결시켜 직접 광촉매성 TiO_2 층을 형성시켰다. 광촉매-전해 전극을 위한 지지체에 산화물 박막 코팅 시 지지체의 표면 상태는 precursor 용액의 painting 상태 및 소결 후 산화물의 점착 강도(anchor effect), morphology, 비표면적 등에 큰 영향을 주므로[14, 17, 18] 전극 제작을 위해 Ti 지지체를 먼저 염산에 1시간 동안 담가 표면 에칭을 하였다. Fig. 4에는 SEM에 의한 Ti 지지체의 에칭 전후의 morphology가 나타나 있다. 에칭에 의한 Ti 지지체의 무게 감소는 1.34 wt% (7.08 mg/cm² hr) 이었으며, 표면으로부터 약 8-9 µm 정도 깊이로 균일하게 에칭되어 표면적이 넓어졌음을 볼 수 있다. 염산 에칭 후 표면은 회색으로 변화되는 것이 관찰되었는데, 이는 염산 에칭에 의해 용해된 Ti 이온이 수소 소이온과 결합하여 형성된 titanium hydride(TiH_2)에 의한 것으로 다른 문헌에서도 염산 에칭 시 생성되는 표면에 이 화합물의 존재가 확인되었다[17, 20-22].

TiO_2 가 광촉매성을 갖기 위해서는 결정 구조가 rutile 구조보다는 anatase 구조를 갖는 것이 필요하다고 알려져 있다[10, 23]. 에칭된 지지체가 Ti이므로 이를 소결하면 표면에 TiO_2 가 형성될 수 있으므로, Ti 지지체를 소결에 의해 간단히 지지체 표면에 anatase 구조의 TiO_2 박막이 형성되는 가능성을 보기 위하여 염산 에칭된 Ti 지지체를 직접 300-800°C에서 소결시킨 후 XRD 분석을 하였고, 그 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 소결온도 400°C 이하에서는 Ti 지지체 표면에 Ti 성분만 존재를 하나 500°C 이상부터 지지체의 표면이 산화되어 rutile 구조인 TiO_2 만이 생성이 되고, 700°C 이상부터는 표면은 거의 완전한 Ti 금속 성분이 없는 완전한 rutile 구조 TiO_2 로 됨을 볼 수 있어 Ti 지지체 자체를 직접 소결해서는 표면에 anatase 구조의 TiO_2 를 만들 수 없음을 알

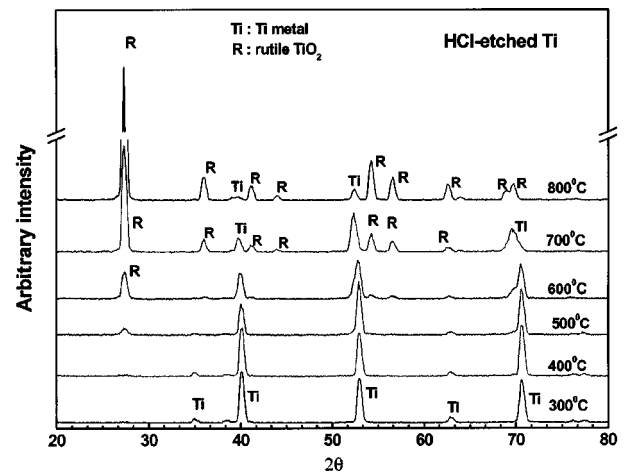


Fig. 5. XRD patterns after sintering the etched Ti substrates with sintering temperature.

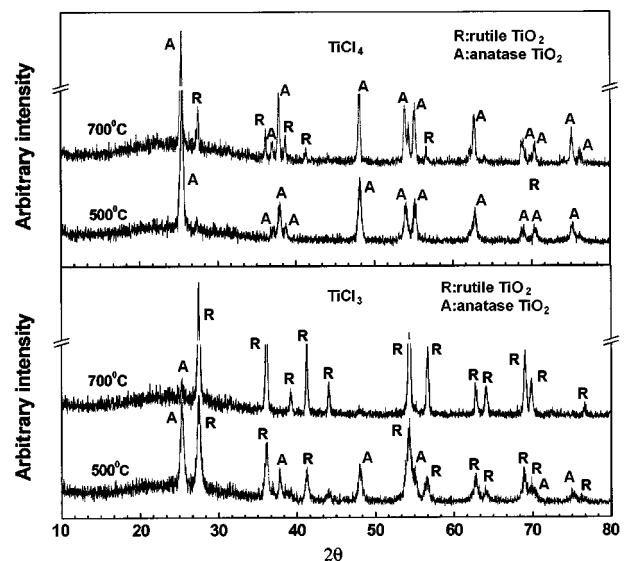


Fig. 6. XRD patterns after sintering the etched Ti substrates with TiCl_4 coating with sintering temperature.

수 있었다.

에칭된 Ti 지지체의 단순 소결에 의해서는 표면에 anatase 결정 구조

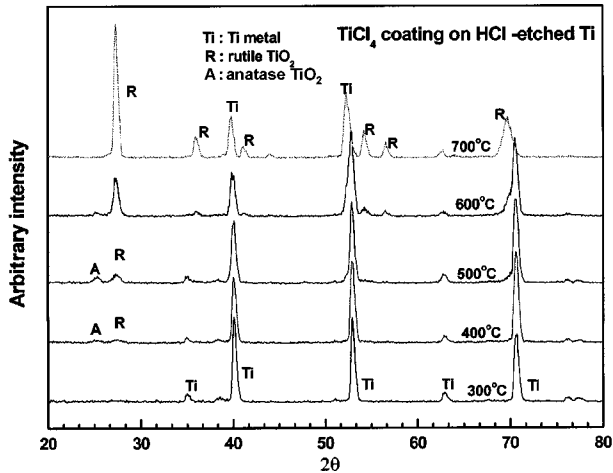


Fig. 7. XRD patterns after sintering the etched Ti substrates with TiCl_4 coating with sintering temperature.

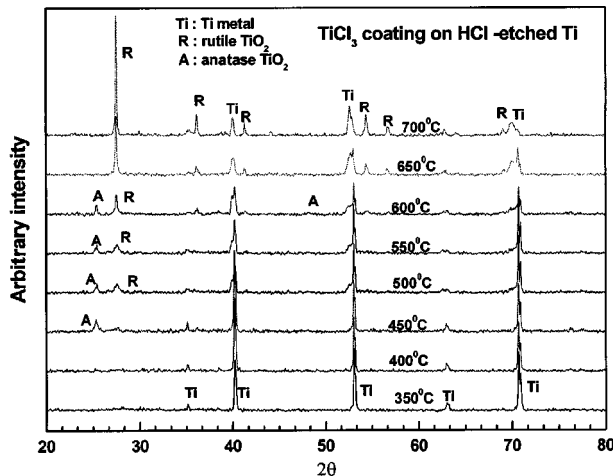


Fig. 8. XRD patterns after sintering the etched Ti substrates with TiCl_3 coating with sintering temperature.

를 만들 수 없어 표면에 TiCl_4 와 TiCl_3 precursor 용액을 코팅한 후 소결을 시켜 보았다. 에칭된 Ti 지지체에 코팅하기 전에 이들 precursor 용액을 500 °C와 700 °C에서 직접 소결시켜 보았고 그 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. TiCl_4 용액을 소결시켰을 때는 500 °C와 700 °C에서 모두 거의 순수한 anatase 구조를 가지나, TiCl_3 용액을 소결시켰을 경우 500 °C에서는 anatase-rutile 혼합 구조가 보이고 700 °C에서는 대부분이 rutile로 상 전이가 일어남을 볼 수 있다. 에칭된 Ti 지지체의 표면에 TiCl_4 와 TiCl_3 precursor 용액을 코팅한 후 소결을 시킨 후 측정된 XRD 결과가 Fig. 7과 8에 나타나 있다. Fig. 6의 결과와는 다르게 TiCl_4 와 TiCl_3 precursor가 Ti 지지체에 코팅되어 있는 두 경우 모두 소결온도가 약 400 °C 이상에서부터 anatase-rutile 혼합 결정 구조가 생성됨을 관찰할 수 있고, 600 °C 이상에서는 anatase 성분은 없어지고 오직 rutile 구조만 남는 것을 볼 수 있다. 또한 작지만 TiCl_3 가 코팅이 된 경우가 400-600 °C에서 TiCl_4 가 코팅된 경우 보다 anatase 성분이 다소 더 많음을 관찰할 수 있다. 이러한 변화는 TiCl_3 와 TiCl_4 만의 TiO_2 로 산화과정과 염산 에칭 후 표면에 생성된 TiH_2 와 Ti 지지체 및 TiCl_3 과 TiCl_4 복합 산화과정에서 생기는 산화 기구의 변화 차이에 기인한 것으로 사료된다.

Anatase 구조를 갖는 TiO_2 가 코팅된 Ti 지지체가 전해 전극으로 사용되기 위해서는 지지체의 표면저항이 충분히 낮아야 전극에 전류 공급시 공급전압이 낮아진다. 따라서 에칭된 Ti 지지체의 소결온도에 따른

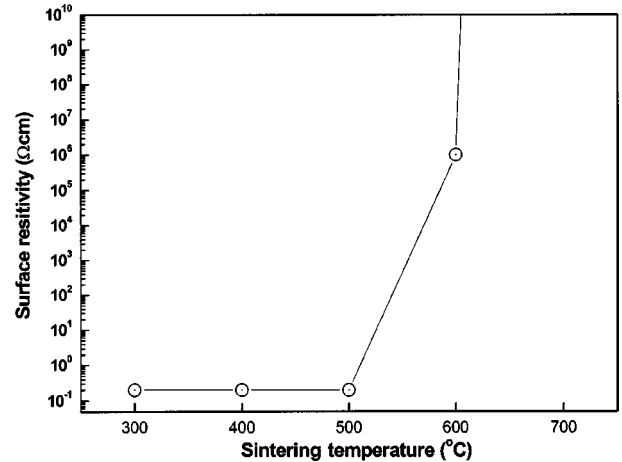


Fig. 9. Surface resistivities of the Ti substrates with sintering temperature.

Ti 지지체의 산화물 표면의 저항 값이 측정되었고, 그 결과가 Fig. 9에 나타나 있다. Ti 지지체의 표면저항은 500 °C 전까지는 0.1 Ωcm 이하의 값을 보이나, 600 °C 이상부터는 급격히 증가하여 700 °C에서는 거의 절연체가 됨을 볼 수 있다(여기서 표면저항 측정은 일반적인 multi-meter로 측정되어 기기의 분해능 때문에 측정치 0.1 Ωcm 이하의 측정 표면저항 값은 실제 값 보다 높을 수 있다). 문헌에 Ti 산화물이 TiO_x 인 구조로 되어 있을 때 x 가 1.5 < x < 2 구간에서 Ti 산화물의 전기 전도도가 매우 높은 구간이 있는 것으로 알려져 있으므로[11] Fig. 9로부터 소결온도 600 °C 미만에서는 지지체 표면의 산화물이 전기 전도도가 높은 비양론성 구조를 가지는 것으로 추정된다. 광촉매로서 동작을 하는 TiO_2 산화물은 완전한 화학적 양론 비를 가진 산화물이 아닌 일부 화학적 비양론성 산화 화합물($\text{TiO}_{x, 0 < x < 2}$)이 존재할 때 보다 OH radical을 효과적으로 발생시키는 것으로 알려져 있고[10, 24-27], 또한 산소발생 전위에서 OH radical을 발생시키기 위한 촉매성 산화물 전극에서도 완전한 MO_2 가 아닌 화학적 비양론 산화물($\text{MO}_{x, 0 < x < 2}$)로 존재하여야 하는 것으로 알려져 있다[17, 28-30]. 이러한 사실들과 Fig. 8과 9의 결과로부터 광촉매-전해 반응기에 필요한 광촉매성 박막을 가지는 전해용 산화물 전극은 에칭된 Ti 지지체에 TiCl_3 를 코팅한 후 600 °C 이상의 고온 소결보다는 약 500 °C 정도에서 소결해 제작하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있었고, 이러한 조건에서 제작된 표면에 TiO_2 는 약간의 비양론성 산화물 갖는 전극은 광촉매성과 낮은 표면저항을 가져 전해-광촉매 전극으로 적절한 것으로 생각된다. 이후 모든 실험은 이 조건에서

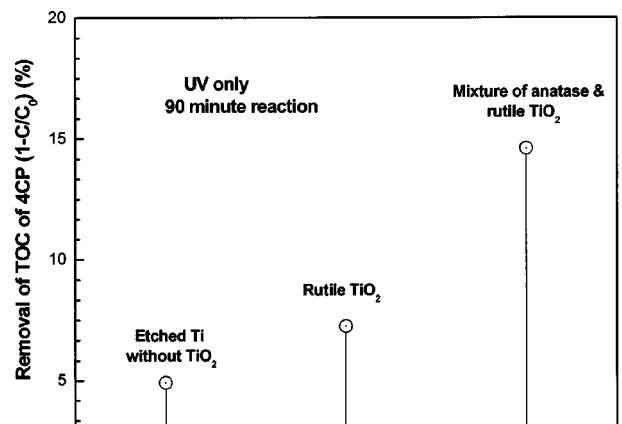


Fig. 10. Removal yields of TOC of 4CP by TiO_2 -coated anodes under UV irradiation without electrolysis.

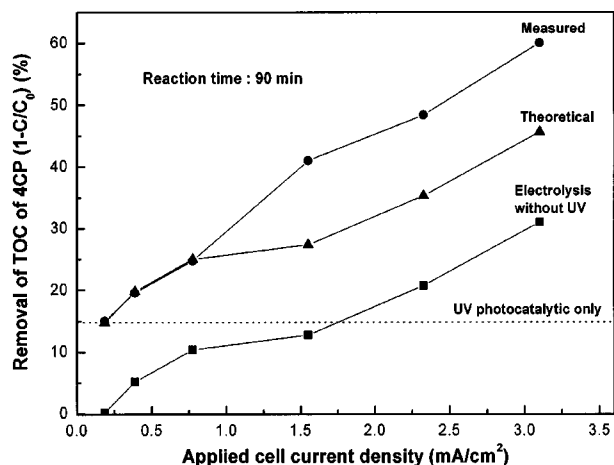


Fig. 11. Removal yield of TOC of 4CP by TiO_2 -coated anode under UV irradiation and electrolysis with applied cell current density.

제작된 광촉매-전해 반응 양극을 사용하여 수행하였다.

Fig. 10에는 전해분해가 없이 예정된 Ti 지지체, 700 °C에서 소결되어 표면이 rutile TiO_2 로 된 지지체, 그리고 500 °C에서 소결되어 anatase와 rutile 혼합 구조의 TiO_2 를 가지는 지지체에 UV를 90분 조사시킬 때 4CP의 TOC 분해율이 낮아 나타난다. TiO_2 코팅이 없는 경우 TOC 분해율은 약 5% 정도로 이는 거의 UV 자체 만에 의한 4CP 분해 결과로 생각되고(광촉매 전극이 없이 오직 UV에 의한 4CP의 TOC 분해율은 3-4% 정도였다), rutile TiO_2 와 anatase TiO_2 코팅을 가지는 지지체에 의한 4CP 분해율은 각각 7%와 15% 정도를 보였다. 이 결과는 알려진 것처럼 anatase 구조를 가지는 TiO_2 가 rutile 구조를 가지는 TiO_2 보다 광촉매 효율이 높음을 의미한다. Fig. 11에는 anatase TiO_2 로 코팅된 전극을 사용하여 전극에 공급되는 전류 밀도에 따른 UV 조사가 없는 전해 반응과 UV 조사와 전해 반응이 동반되는 경우 4CP의 TOC 분해율이 나타나 있다. UV 광촉매에 의한 분해가 15% 정도라는 것을 고려할 때 양극에 공급되는 전류밀도가 약 0.7 mA/cm² 정도까지는 독립적으로 수행된 전해 반응과 광분해 반응의 4CP의 TOC분해율의 합이 광촉매-전해 반응에 의한 TOC 분해율과 거의 일치하고 있으나, 전류밀도가 약 0.7 mA/cm² 이상부터는 광촉매-전해 반응에 의한 TOC 분해율이 전해 반응과 광분해 반응의 4CP의 TOC 분해율의 합인 이론치보다 일정한 값만큼 높게 나타남을 관찰할 수 있다. 이는 다음 두 가지 이유로 설명될 수 있다. 첫째는 Fig. 2에서 설명한 것처럼 UV에 의해 TiO_2 표면 여기에 의해 발생된 전자를 potentiostat에 의한 외부 회로로 빼어 전자-전공의 재 결합율이 낮아져 광촉매 효율이 증가되었고, 둘째로 전해 반응에 의해 생성된 전자 수용체인 산소가 광촉매 반응으로부터 생성되는 전자와 반응하여 superoxide(O_2^-)로 되고 이것이 일반적으로 알려진 것처럼[11, 12, 31] 몇 단계의 경로를 거쳐 OH radical로 변환되어 유기물 분해에 참여하여 광분해 효율이 증가시켰기 때문에 광촉매-전해 반응에서 광촉매의 효율이 증가되었다고 생각된다. 두 경우 모두 광분해 반응에 의해 생성되는 전자를 소모시켜 전자-전공의 재결합을 억제시켜 광분해 반응의 효율을 증가시키는 것이 된다. Fig. 12에는 TOC 분해율을 (전해 동반 광촉매 반응 - 단독 광촉매 반응 - 단독 전해 반응)/(단독 광촉매 반응) 관점에 의해 계산한 광분해 증진 효율이 공급 전류 밀도에 대하여 나타나 있다. 광촉매-전해 반응에 의해 광분해 증진은 전류밀도가 0.7 mA/cm² 이상부터 90% 정도로 거의 일정함을 볼 수 있다. 또한 Fig. 12에는 광촉매-전해 반응 시 전해 셀의 i-V 관계를 보이는 정전류로 공급된 전류 밀도에 대한 양극과 음극간에 걸리는 전압이 함께 나타나 있다. 광분해 증진 효과는 양 극간의 전압이 12 volt 이상에서만 일어남을 볼 수 있는데, 이것은 광촉매 반응에 의해 생성된 전자가 TiO_2

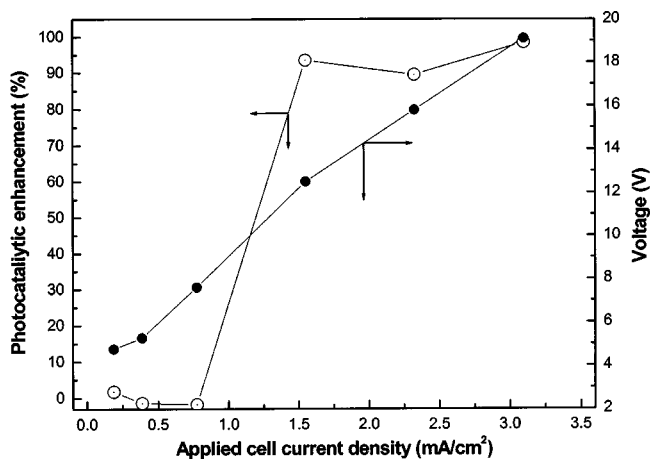


Fig. 12. Photocatalytic enhancement and cell voltage with applied cell current density.

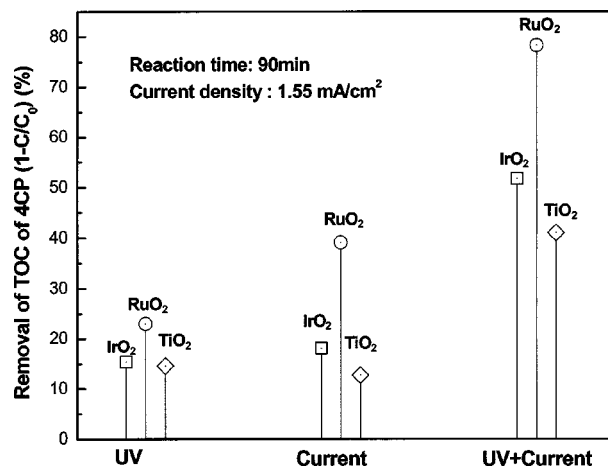


Fig. 13. Removal yields of TOC of 4CP by IrO_2 , RuO_2 and TiO_2 anodes under UV irradiation with electrolysis.

코팅 막으로부터 Ti 지지체를 거쳐 음극으로 흘러가기 위해서는 일정한 과전압(overpotential)이 필요함을 의미한다. 이 과전압은 금속인 Ti 지지체와 TiO_2 반도체 계면에 생성되는 전자 trapping 현상을 갖게 하는 Schottky barrier[10]를 넘기 위한 전압과 생성된 전자가 TiO_2 표면에서 Ti 지지체로 흐를 시 발생하는 전압 강하를 극복하기 위해 요구되는 전압으로 생각될 수 있다.

Fig. 13에는 위에 사용된 TiO_2 전극을 만드는 방법과 동일한 방법에 의해 제작된 촉매성 산화물 전극인[11-18] IrO_2 , RuO_2 전극을 광촉매-전해 반응의 양극으로 사용 시 UV만 조사되는 경우, 전해 반응만 일어나는 경우, 그리고 광촉매-전해 반응이 동시에 일어나는 경우의 4CP의 TOC 분해율이 나타나 있다. 이들 전극은 UV 만을 조사시켰을 때 4CP의 TOC 분해율이 IrO_2 전극에서는 TiO_2 전극에서와 비슷한 15%이고 RuO_2 전극에서는 22% 정도 분해가 되었는데, 이것은 RuO_2 와 IrO_2 의 광촉매 반응에 의해서라기 보다는 Ti 지지체를 이용한 RuO_2 와 IrO_2 산화물 전극 제작 시 소결과정에서 Ti 지지체 산화에 야기된 TiO_2 의 표면으로 고체 확산(solid diffusion)에 의해 전극 표면에 존재하게 되는 TiO_2 에 의한[17-18, 32-33] 광촉매 반응에 의한 것으로 생각된다. 산화물 전극 제작 시 Ti 지지체 산화물의 표면확산을 확인하기 위하여 IrCl_3 이 다층으로 코팅된 Ti 지지체를 570 °C에서 소결한 후 Ir 산화물 표면의 Ti 존재를 XPS에 의해 측정하여 보았고 그 결과가 Fig. 14에 나타나 있다. Ir에 의한 4p, 4d, 4f 피크뿐만 아니라 Ti 2p_{3/2}의 피크도 동시에 잘 발달되어 있음을 볼 수 있으므로 촉매성 산화물 전극 표면에는 TiO_2 가 일

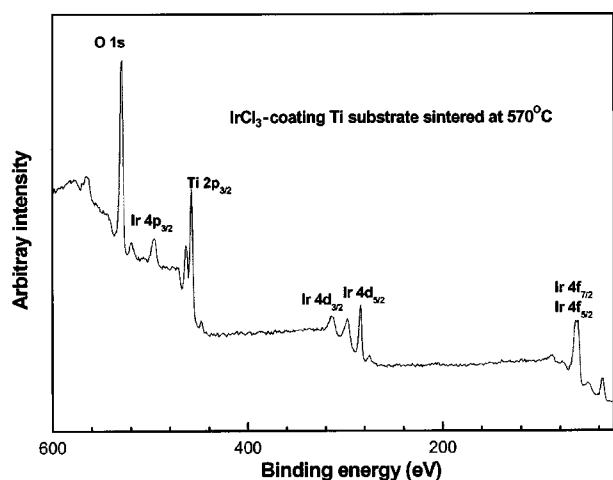


Fig. 14. XPS spectrum of IrCl_3 -coated Ti substrate sintered at 570°C for 1 hour.

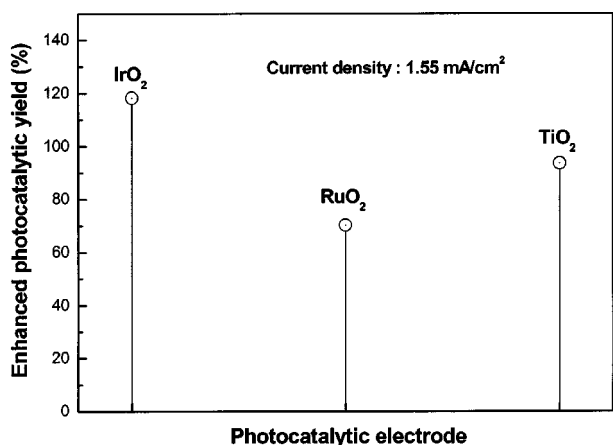


Fig. 15. Photocatalytic enhancements of by IrO_2 , RuO_2 and TiO_2 anodes under UV irradiation with electrolysis.

정량 존재함을 알 수 있다. 이러한 효과는 RuO_2 산화물 전극에서도 동일하게 일어날 것으로 생각된다[17, 18]. UV 조사 없이 전해 분해에 의한 4CP 분해율은 IrO_2 전극 보다는 RuO_2 전극이 더 높게 나타나는데 이 결과는 본 연구팀의 이전 결과와 동일한 것이다[18, 19]. Fig. 12에서 사용된 광촉매 증진 효과의 계산에 사용한 방법을 사용 시, Fig. 14의 결과로부터 TiO_2 가 존재하는 IrO_2 , RuO_2 전극의 광촉매-전해 반응에서 광촉매 증진 효과는 80-120% 정도이었고 그 결과가 Fig. 15에 나타나 있다.

4. 결 론

에칭된 Ti 지지체에 TiCl_3 용액을 코팅을 한 후 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ 에서 소결된 전극은 낮은 표면저항, 높은 비표면적 및 anatase TiO_2 박막 구조를 가져 광촉매-전해 반응을 위한 양극으로 사용될 수 있었고, 이러한 양극을 사용하는 광촉매-전해 반응기에서는 광촉매 반응으로 발생된 전자-전공 쌍의 재결합이 억제되어 광촉매 반응 효율이 약 90% 정도 증진되었다. 광분해 증진효과는 광촉매 반응에 의해 생성된 전자가 TiO_2 코팅 막으로부터 Ti 지지체를 거쳐 음극으로 흘러가기 위해 광촉매-전해 반응기의 음극과 양극에 일정한 전압(12 volt) 이상이 공급될 때만 일어났다. RuO_2 과 IrO_2 산화물을 가지는 촉매성 산화물 전극의 광촉매성 반응은 전극 제작을 위한 소결 시 Ti 지지체 자체의 산화와 이의 표면 확산에 의해 표면에 존재하게 되는 TiO_2 에 의한 것이었다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 산업기술개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Yang, T. and Wan, W., "Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Phenol on TiO_2 Surface," *Journal of Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **69**, 241-249(1992).
2. Muraki, H., Saji, T., Fujihira, M. and Aoyagui, S., "Photocatalytic Oxidation of Water to Hydrogen Peroxide by Irradiation of Aqueous Suspensions of TiO_2 ," *Electroanal. Chem.*, **169**, 319-323(1984).
3. Matsumoto, Y., Shimizu, T. and Sato, E., "Photoelectrochemical Properties of Thermally Oxidized TiO_2 ," *Electrochimica Acta.*, **27**, 419-424(1982).
4. Bard, A. J., "Photoelectrochemistry and Heterogeneous Photo-Catalysis at Semiconductors," *J. Photochemistry.*, **10**, 59-75(1979).
5. Jung, K. Y. and Park, S. B., "Enhanced Photoactivity of Silica-Embedded Titania Particles Prepared by Sol-Gel Process for the Decomposition of Trichloroethylene," *Applied Catalysis B: Environmental.*, **25**, 249-256(2000).
6. Zane, D., Decker, F. and Razzini, G., "Characterization of Electrodeposited TiO_2 films," *Electrochimica Acta.*, **38**, 37-42(1993).
7. Gerischer, H., "Photoelectrochemical Catalysis of the Oxidation of Organic Molecules by Oxygen on Small Semiconductor Particles with TiO_2 as an Example," *Electrochimica Acta.*, **38**, 3-9(1993).
8. Litter, M., "Heterogeneous Photocatalysis: Transition Metal Ions in Photocatalytic systems," *Applied Catalysis B. Envir.*, **23**, 89-114(1999).
9. Hagfeldt, A. and Gratzel, M., "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline systems," *Chem. Rev.*, **95**, 49-68(1995).
10. Linsebigler, A. L., Lu, G. and Yates, J. T., "Photocatalysis on TiO_2 surface: Principles, Mechanism, and Selected Results," *Chem. Rev.*, **95**, 735-758(1995).
11. Rajeshwar, K. and Ibanez, J. G., *Environmental Electrochemistry*, Academic press Inc., London(1997).
12. Scott, K., *Electrochemical Process for Clean Technology*, The Royal Society of Chemistry, U.K.(1995).
13. Kinoshida, K., *Electrochemical Oxygen Technology* John Wiley & Sons, Inc., N.Y.(1992).
14. S. Trasatti, *Electrode of conductive Metallic Oxides*, Part A, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam(1980).
15. Trasatti, S., "Electrocatalysis in the Anodic Evolution of Oxygen and Chlorine," *Electrochimica Acta.*, **29**(11), 1503-1512(1984).
16. Conniellis, C., "Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for Waste Water Treatment," *Electrochimica Acta.*, **39**(11/12), 1857-1862(1994).
17. Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Kim, K. H., "Study on the Electroactivity and Non-Stoichiometry of a Ru-Based Mixed Oxide Electrode," *Electrochimica Acta.*, **46**, 915-921(2001).
18. Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Chung, B. I., "A study on Performance Improvement of Ir Oxide-Coated Titanium Electrode for Organic Destruction," *Electrochimica Acta.*, **47**, 2525-2531(2002).
19. Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Chung, B. I., "Material and Organic Destruction Characteristics of High Temper-

- ature-Sintered RuO_2 and IrO_2 electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **149**, D187-D192(2002).
20. Silva, L. A., Alves, V. A., Silva, M. A. P. D., Trasatti, S. and Boots, J. F. C., "Morphological, Chemical, and Electrochemical Properties of $\text{Ti}(\text{TiO}_2+\text{IrO}_2)$ Electrodes," *Can. J. Chem.*, **75**, 1483-1493(1997).
 21. Krysa, J., Kule, L., Mraz, R. and Rousar, I., "Effect of Coating Thickness and Surface Treatment of Titanium on the Properties of IrO_2 - Ta_2O_5 Anodes," *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 999-1005(1996).
 22. Krysa, J. and R. Mraz, "Experimental Investigation of the Double Layer Capacity, X-ray Diffraction and the Relative Surface Content of TiH_2 During Pretreatment of Titanium Used for the Preparation of Dimensionally Stable Anodes with RuO_2 and/or IrO_2 Coating," *Electrochimica Acta.*, **40**(12), 1997-2003(1995).
 23. Jung, K. S. and Lee, H. I., "Photocatalysis and Its Application," *J. Korean Chem. Soc.*, **41**(12) 682-710(1997).
 24. Kurtz, R. L., Stockbauer, R. and Madey, T. E., "Synchrotron Radiation Studies of H_2O Adsorption on $\text{TiO}_2(110)$," *Sur. Sci.*, **218**, 178-200(1989).
 25. Bourgeois, S., Jomard, F. and Perdureau, M., "Use of Isotopic Labeling in a SIMS Study of the Hydroxylation of $\text{TiO}_2(100)$ Surfaces," *Sur. Sci.*, **279**, 349-354(1992).
 26. Smith, P. B. and Bernasek, S. L., "The Adsorption of Water on $\text{TiO}_2(001)$," *Sur. Sci.*, **188**, 241-254(1987).
 27. Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, Y. J., Kim, K. H. and Shin, D. W., "A Study on Characteristics of an Electrolytic-Photocatalytic Reactor Using an Anode Coated with TiO_2 ," *J. Photochem and Photobiol. A: Chemistry.*, (2003).
 28. Galizzioli, D., Tantarini, F. and Trasatti, S., "Ruthenium Dioxide: a New Electrode Material. II. Non-Stoichiometry and Energetics of Electrode Reactions in Acid Solution," *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 203-214(1975).
 29. Galizzioli, D., Tantarini, F. and Trasatti, S., "Ruthenium Dioxide: a New Electrode Material. I. Behaviour in Acid Solutions of Inert Electrolytes," *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 57-67(1974).
 30. Yeo, R. S., Orehotzky, J., Visscher, W. and Srinivasan, S., "Ruthenium-based Mixed Oxides as Electrocatalysts for Oxygen Evolution in Acid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **128**(9), 1900-1904(1981).
 31. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, **95**, 69-96(1995).
 32. Angelinetta, C. and Trasatti, S., "Effect of Preparation on the Surface and Electro Catalytic Properties of $\text{RuO}_2+\text{IrO}_2$ Mixed Oxide Electrodes," *Materials Chem. Phys.*, **22**, 231-247(1989).
 33. Battisti, A. D., Brina, R., Gaveeli, G., Benedetti, A. and Fagherazzi, G., "Influence of the Valve Metal Oxide on the Properties of Ruthenium Based Mixed Oxide Electrodes: Part I. Titanium Supported $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ Layers," *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 93-104(1986).