



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0112314
(43) 공개일자 2018년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C02F 1/461 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C02F 1/46109 (2013.01)

C02F 2001/46142 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0043038

(22) 출원일자 2017년04월03일

심사청구일자 2017년04월03일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

조강우

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

홍석원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

이창하

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

김영철, 김 순 영

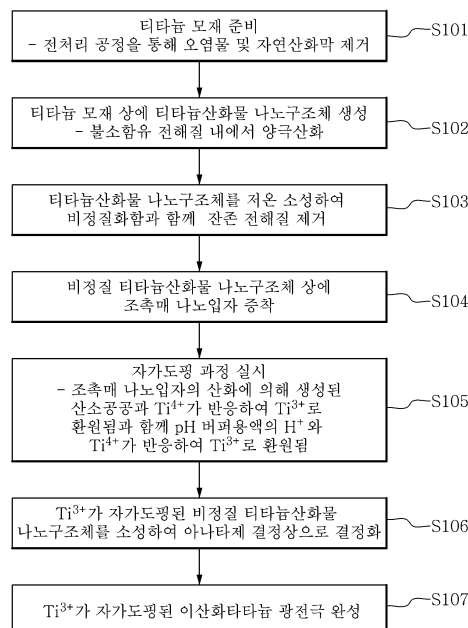
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법 및 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치

(57) 요약

본 발명은 이산화티타늄(TiO_2)의 Ti^{4+} 를 Ti^{3+} 로 자가도핑시켜 이산화티타늄의 광흡수율 및 전기전도도를 향상시킴에 있어서, Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 자가도핑 효율을 향상시킴과 함께 Ti^{3+} 가 Ti^{4+} 로 재산화되는 것을 억제시킬 수 있는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법 및 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



치에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법은 티타늄 모재를 불소함유 전해질에 넣고 양극산화시켜 티타늄 모재 상에 티타늄산화물 나노구조체를 형성하는 단계; 상기 티타늄 모재를 저온 열처리하여 비정질 티타늄산화물 나노구조체로 변환시키는 단계; 비정질 티타늄산화물 나노구조체를 포함한 티타늄 모재 상에 조촉매 나노입자를 증착하는 단계; 조촉매 나노입자가 증착된 티타늄 모재를 pH 버퍼용액에 넣고 전원을 인가하여 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 Ti^{4+} 를 Ti^{3+} 로 환원시키는 단계; 및 Ti^{3+} 가 자가도핑된 비정질 티타늄산화물 나노구조체를 소성하여 자가도핑된 결정질 티타늄산화물 나노구조체로 변환시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

명세서

청구범위

청구항 1

티타늄 모재를 불소함유 전해질에 넣고 양극산화시켜 티타늄 모재 상에 티타늄산화물 나노구조체를 형성하는 단계;

상기 티타늄 모재를 저온 열처리하여 비정질 티타늄산화물 나노구조체로 변환시키는 단계;

비정질 티타늄산화물 나노구조체를 포함한 티타늄 모재 상에 조촉매 나노입자를 증착하는 단계;

조촉매 나노입자가 증착된 티타늄 모재를 pH 버퍼용액에 넣고 전원을 인가하여 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 Ti^{4+} 를 Ti^{3+} 로 환원시키는 단계; 및

Ti^{3+} 가 자가도핑된 비정질 티타늄산화물 나노구조체를 소성하여 자가도핑된 결정질 티타늄산화물 나노구조체로 변환시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 조촉매 나노입자가 증착된 티타늄 모재를 pH 버퍼용액에 넣고 전원을 인가하여 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 Ti^{4+} 를 Ti^{3+} 로 환원시키는 단계;는,

pH 버퍼용액의 수소이온(H^+)과 Ti^{4+} 이온의 반응에 의한 Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 환원과정이 진행됨과 함께,

비정질 티타늄산화물 나노구조체에 산소공공(oxygen vacancy) 공공이 형성되고, 산소공공(oxygen vacancy)과 Ti^{4+} 이온의 반응에 의한 Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 환원과정이 진행되는 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 조촉매 나노입자가 산화물로 산화되어 조촉매 나노입자가 위치한 부위의 비정질 티타늄산화물 나노구조체에 산소공공(oxygen vacancy)이 생성되며,

생성된 산소공공(oxygen vacancy)은 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 Ti^{4+} 이온과 반응하여, Ti^{4+} 이온이 Ti^{3+} 이온으로 환원되는 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 조촉매 나노입자는 전이금속인 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 조촉매 나노입자는 백금계열의 전이금속이며, Pt와 Pd 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 조촉매 나노입자는 Cu와 Ag 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 pH 버퍼용액은 KH_2PO_4 용액, NaHCO_3 용액 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법.

청구항 8

광전기화학 반응이 진행되는 공간을 제공하는 광전기화학 수처리조;

상기 광전기화학 수처리조에 구비된 광양극 및 음극;

광양극 및 음극에 전원을 인가하는 전압공급장치; 및

광양극에 가시광선 또는 자외선을 조사하는 광원;을 포함하여 이루어지며,

상기 광양극은 전이금속 산화물을 구비함과 함께 Ti^{3+} 이온이 자가도핑된 이산화티타늄 광전극인 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 음극은 용존산소의 2전자 환원이 가능한 촉매가 담지된 전도성물질로 구성되며,

상기 음극에 전원 인가시 용존산소, 음극의 환원반응에 의해 생성되는 수소이온(H^+) 그리고 2전자($2e^-$) 간의 반응에 의해 과산화수소(H_2O_2)가 생성되는 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 용존산소의 2전자 환원이 가능한 촉매는 탄소나노튜브, 그래핀산화물(graphene oxide), 탄소섬유 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 전이금속 산화물은 백금계열 전이금속의 산화물이거나 구리산화물(CuO)과 은 산화물(AgO) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치.

청구항 12

제 8 항에 있어서, 상기 광전기화학 반응은 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 광촉매 기작에 의해 생성된 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)과 유기오염물질과의 반응, 전원 인가에 의해 음극에서 생성된 과산화수소(H_2O_2)과 유기오염물질과의 반응을 포함하는 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치.

청구항 13

제 8 항에 있어서, 상기 광양극은 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 자가도핑된 이산화티타늄 광전극인 것을 특징으로 하는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법 및 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이산화티타늄(TiO_2)의 Ti^{4+} 를 Ti^{3+} 로 자가도핑시켜 이산화티타늄의 광흡수율 및 전기전도도를 향상시킴에 있어서, Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 자가도핑 효율을 향상시킴과 함께 Ti^{3+} 가 Ti^{4+} 로 재산화되는 것을 억제시킬 수 있는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법 및 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 국내에서 발생한 가습기 살균제 노출사고는 기존 생활밀착형 제품의약품 기반 관리기술의 유해성에 대한 문제로 주목받고 있다. 가습기 살균제의 주성분인 PHMG(polyhexamethylene guanidine)는 정기 손상과 암발생을 촉발하여 유전자 변형까지 야기할 수 있다. 이러한 생활밀착형 제품시장은 규모가 빠르게 커지고 있지만 유해물질 사용에 따른 화학약품 관리규제는 다소 뒤쳐져 있다.

[0003] 한편, 난분해성 미량 유기오염물질에 대한 수질 오염에 대한 대처로 강력한 수처리 기술인 고도산화기술의 필요성이 증대되고 있는데, 광촉매 기반 산화 기법은 기존 과산화수소 및 오존 기반의 고도산화공정의 대체 기술로써 새로운 가시광 광촉매에 대한 많은 방법들이 제안되어 왔다. 또한, 유해 미생물을 제거하는 방법은 주로 약품 기반의 염소 소독이 있으나, 염소 소독은 레지오넬라 등 일부 감염성균에 대하여 내성이 있어 충분한 소독이 어렵고, 염소 성분이 물 속에 존재하는 경우 다양한 자연유기물질과 반응하여 THMs(Trihalomethanes), 클로라민 등과 같은 유해한 소독부산물을 생성한다는 문제점이 있다.

[0004] 대표적인 광촉매인 이산화티타늄(TiO_2)을 지지체에 고정화하여 사용하는 기존의 수처리 방법은 자외선(UV)에 한정된 광흡수, 낮은 전기전도도, 광화학적으로 생성된 전자-정공의 재결합(recombination) 등의 문제로 인해 수처리 효율이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 측면에서 고정화된 이산화티타늄을 광전극(photo-anode)으로 활용하고 광조사와 함께 외부 전압을 인가하여 산화-환원 반응을 촉진시키는 방법이 제안된 바 있다(한국공개특허 제 2016-60191호 참조). 하지만, 이 방법은 이산화티타늄의 낮은 전도도와 자외선에 한정된 광흡수라는 한계를 극복하지 못하였다.

[0005] 본 출원인은 이산화티타늄의 전기전도도를 향상시키고 가시광 영역의 광흡수율을 증진시키는 방법으로 티타늄 산화물 나노 구조체를 전기적으로 환원(cathodization)하여 Ti^{4+} 의 일부를 Ti^{3+} 로 자가도핑하는 방법이 제안한 바 있다(한국등록특허 제1400861호 및 한국등록특허 제1401655호 참조). 하지만, 이 방법들은 열처리하여 아나타제(anatase) 구조가 형성된 이산화티타늄 나노 구조체를 전기적으로 환원하기 때문에 안정화된 결정구조로 인해 자가도핑이 나노구조체의 표면에만 한정되고, 이로 인해 광흡수율 및 전기전도도의 향상이 제한된다는 한계점이 있다. 또한, Ti^{4+} 의 환원에 의해 생성된 Ti^{3+} 가 안정되지 않아 Ti^{4+} 로 재산화될 가능성이 높다.

[0006] 한편, 광전극(양극)을 활용한 광전기화학적 수처리 시스템의 경우에 음극에서 일어나는 환원반응을 통해 수소가스가 발생할 수 있고 이는 안전상의 문제가 있을 수 있다. 따라서, 수소발생 반응을 지연시키는 대신 음극 표면의 환원반응을 통해 수처리에 필요한 산화제의 형성을 보조할 수 있는 방법이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2016-60191호

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제1400861호

(특허문헌 0003) 한국등록특허 제1401655호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출한 것으로서, 이산화티타늄(TiO_2)의 Ti^{4+} 를 Ti^{3+} 로 자가도핑시켜 이산화티타늄의 광흡수율 및 전기전도도를 향상시킴에 있어서, Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 자가도핑 효율을 향상시킴과 함께 Ti^{3+} 가 Ti^{4+} 로 재산화되는 것을 억제시킬 수 있는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법 및 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0009] 또한, 본 발명은 이산화티타늄(TiO_2)의 결정화 전에 Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 자가도핑 공정을 진행하여 자가도핑이 이산화티타늄(TiO_2)의 표면 뿐만 아니라 내부에서도 진행되도록 함으로써 이산화티타늄(TiO_2)의 에너지밴드갭(energy bandgap)을 낮추어 이산화티타늄의 광흡수율 및 전기전도도 특성을 보다 더 향상시킬 수 있는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법 및 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치를 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법은 티타늄 모재를 불소함유 전해질에 넣고 양극산화시켜 티타늄 모재 상에 티타늄산화물 나노구조체를 형성하는 단계; 상기 티타늄 모재를 저온 열처리하여 비정질 티타늄산화물 나노구조체로 변환시키는 단계; 비정질 티타늄산화물 나노구조체를 포함한 티타늄 모재 상에 조촉매 나노입자를 증착하는 단계; 조촉매 나노입자가 증착된 티타늄 모재를 pH 버퍼용액에 넣고 전원을 인가하여 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 Ti^{4+} 를 Ti^{3+} 로 환원시키는 단계; 및 Ti^{3+} 가 자가도핑된 비정질 티타늄산화물 나노구조체를 소성하여 자가도핑된 결정질 티타늄산화물 나노구조체로 변환시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 조촉매 나노입자가 증착된 티타늄 모재를 pH 버퍼용액에 넣고 전원을 인가하여 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 Ti^{4+} 를 Ti^{3+} 로 환원시키는 단계;는, pH 버퍼용액의 수소이온(H^+)과 Ti^{4+} 이온의 반응에 의한 Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 환원과정이 진행됨과 함께, 비정질 티타늄산화물 나노구조체에 산소공공(oxygen vacancy) 공공이 형성되고, 산소공공(oxygen vacancy)과 Ti^{4+} 이온의 반응에 의한 Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 환원과정이 진행된다.

[0012] 조촉매 나노입자가 산화물로 산화되어 조촉매 나노입자가 위치한 부위의 비정질 티타늄산화물 나노구조체에 산소공공(oxygen vacancy)이 생성되며, 생성된 산소공공(oxygen vacancy)은 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 Ti^{4+} 이온과 반응하여, Ti^{4+} 이온이 Ti^{3+} 이온으로 환원된다.

[0013] 상기 조촉매 나노입자는 전이금속이다. 또한, 상기 조촉매 나노입자는 백금계열의 전이금속이며, Pt와 Pd 중 어느 하나이다. 이와 함께, 상기 조촉매 나노입자는 Cu와 Ag 중 어느 하나이다.

[0014] 상기 pH 버퍼용액은 KH_2PO_4 용액, NaHCO_3 용액 중 어느 하나이다.

[0015] 본 발명에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치는 광전기화학 반응이 진행되는 공간을 제공하는 광전기화학 수처리조; 상기 광전기화학 수처리조에 구비된 광양극 및 음극; 광양극 및 음극에 전원을 인가하는 전압공급장치; 및 광양극에 가시광선 또는 자외선을 조사하는 광원;을 포함하여 이루어지며, 상기 광양극은 전이금속 산화물을 구비함과 함께 Ti^{3+} 이온이 자가도핑된 이산화티타늄 광전극인 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 음극은 용존산소의 2전자 환원이 가능한 촉매가 담지된 전도성물질로 구성되며, 상기 음극에 전원 인가시 용존산소, 음극의 환원반응에 의해 생성되는 수소이온(H^+) 그리고 2전자($2e^-$) 간의 반응에 의해 과산화수소

(H₂O₂)가 생성된다.

[0017] 상기 용존산소의 2전자 환원이 가능한 촉매는 탄소나노튜브, 그래핀산화물(graphene oxide), 탄소섬유 중 어느 하나이다. 또한, 상기 전이금속 산화물은 백금계열 전이금속의 산화물이거나 구리산화물(CuO)과 은 산화물(AgO) 중 어느 하나이다.

[0018] 상기 광전기화학 반응은 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 광촉매 기작에 의해 생성된 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)과 유기오염물질과의 반응, 전원 인가에 의해 음극에서 생성된 과산화수소(H₂O₂)과 유기오염물질과의 반응을 포함한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법 및 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치는 다음과 같은 효과가 있다.

[0020] 이산화티타늄에 Ti³⁺를 자가도핑시켜 광흡수 및 전기전도도 특성을 향상시킴에 있어서, 백금계열 전이금속의 산화를 통해 이산화티타늄에 산소공공(oxygen vacancy)을 형성시켜 Ti³⁺이 산소공공(oxygen vacancy)에 결합되도록 함으로써 Ti³⁺의 재산화를 억제시킬 수 있다.

[0021] 또한, 이산화티타늄 나노구조체의 결정화 공정 진행 전에 자가도핑 공정을 진행하여 이산화티타늄 내부에서의 자가도핑 비율을 높임으로써 이산화티타늄의 에너지밴드갭을 낮추어 광흡수 및 전기전도도 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0022] 이와 함께, 광전기화학적 수처리장치를 구성함에 있어서 용존산소의 2전자 환원이 가능한 촉매를 음극에 담지시킴으로써 수소이온(H⁺)의 생성은 억제시킴과 함께 수처리 산화제인 과산화수소(H₂O₂)의 생성은 촉진시켜 수처리 효율을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법을 설명하기 위한 순서도.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치의 구성도.

도 3은 실험예 1에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극과 비교예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 표면에 대해 각각 X-ray Photoelectron spectroscopy로 측정한 결과를 도시한 결과.

도 4는 실험예 3에서 광원과 전압인가 조건의 변화에 따른 메틸렌블루의 제거효율을 측정한 결과.

도 5는 실험예 3에서 광원과 전압인가 조건의 변화에 따른 대장균의 제거효율을 측정한 결과.

도 6은 실험예 3에서 광원의 변화에 따른 메틸렌블루의 제거효율을 측정한 결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법에 관한 기술을 제시한다.

[0025] 이산화티타늄(TiO₂)은 '발명의 배경이 되는 기술'에서 언급한 바와 같이, 자외선 조사 환경 하에 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)을 생성시켜 수중 오염물질을 제거하는 역할을 하며, 전기화학적 수처리장치의 양극(anode)로 사용되는 경우 수중 오염물질의 산화환원반응을 촉진시키는 역할을 한다. 그러나, '발명의 배경이 되는 기술'에서 언급한 바와 같이, 이산화티타늄(TiO₂) 자체는 전기전도도가 낮고 광흡수가 자외선에 한정된 문제점이 있으며, 이를 해결하기 위해 이산화티타늄(TiO₂)의 Ti⁴⁺를 Ti³⁺로 자가도핑의 형태로 환원시키는 기술이 제시된 바 있다(한국등록특허 제1400861호 및 한국등록특허 제1401655호 참조).

[0026] 본 발명은 이산화티타늄(TiO₂)의 Ti⁴⁺를 Ti³⁺로 환원시킨 이른 바, 자가도핑된 이산화티타늄을 제조함에 있어서, Ti⁴⁺의 Ti³⁺로의 자가도핑 효율을 향상시킴과 함께 Ti³⁺가 Ti⁴⁺로 재산화되는 것을 억제시켜 Ti³⁺에 의한 가시광 흡

수능 및 우수한 전기전도도 특성을 유지시킬 수 있는 기술을 제시한다.

[0027] Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 자가도핑 효율을 향상시키고 함께 Ti^{3+} 가 Ti^{4+} 로 재산화되는 것을 억제시키기 위한 방법으로, Ti^{3+} 의 Ti^{4+} 로의 환원과정을 진행하기 전에 이산화티타늄(TiO_2)에 백금계열의 조촉매를 증착하는 방법을 적용한다. 이산화티타늄(TiO_2)에 증착된 Pt, Pd 등의 백금계열 조촉매는 Ti^{3+} 의 Ti^{4+} 로의 환원과정에서 PtO, PdO로 산화되며, 백금계열 조촉매가 산화됨에 따라 이산화티타늄(TiO_2)에는 산소공공(oxygen vacancy)이 생성된다. 이 과정에서, 이산화티타늄(TiO_2)의 Ti^{4+} 는 산소공공(oxygen vacancy)과 결합하여 Ti^{3+} 로 환원된다. Ti^{3+} 가 이산화티타늄(TiO_2)의 산소공공(oxygen vacancy)과 결합되는 형태임에 따라, Ti^{3+} 가 안정된 형태를 이루며 Ti^{4+} 로 재산화되는 것이 억제된다.

[0028] Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 환원은 상술한 조촉매 방식 이외에 Ti^{4+} 과 수소이온(H^+)의 반응에 의해서도 이루어진다. 본 발명에 있어서, Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 환원과정은 pH 버퍼용액 내에서 진행되며, 이에 따라 pH 버퍼용액으로부터 공급되는 수소이온(H^+)과 Ti^{4+} 의 반응이 유도된다.

[0029] 정리하면, 본 발명에 있어서 Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 환원은 1) 조촉매의 산화에 의해 생성된 산소공공(oxygen vacancy)과 Ti^{4+} 의 반응과 2) pH 버퍼용액의 수소이온(H^+)과 Ti^{4+} 의 반응 등의 두 가지로 경로로 진행된다. 이와 같이 두 가지 경로로 Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 자가도핑이 진행됨에 따라 자가도핑 효율이 향상되며, 조촉매의 산화에 의해 생성된 산소공공(oxygen vacancy)에 Ti^{3+} 의 결합됨에 따라 Ti^{3+} 가 Ti^{4+} 로 재산화되는 것을 억제시킬 수 있다.

[0030] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법 및 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 소형 수처리장치를 상세히 설명하기로 한다. 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법에 대해 설명하기로 한다.

[0031] 도 1을 참조하면, 판 또는 메쉬(mesh) 형상의 티타늄(Ti) 모재를 준비한다(S101). 티타늄 모재 상의 오염물질을 제거하기 위해 전처리 공정을 적용할 수 있다. 구체적으로, 아세톤 등의 유기용매에 티타늄 모재를 넣고 초음파 세척을 진행할 수 있으며, 티타늄 모재를 옥살산(oxalic acid) 등의 환원용매에 넣고 가열하여 티타늄 모재 상의 자연산화물(native oxide)을 제거할 수 있다.

[0032] 전처리 공정이 완료된 상태에서 티타늄산화물 나노구조체 생성과정을 진행한다(S102). 구체적으로, 티타늄 모재를 불소함유 전해질에 넣고 양극산화시켜 티타늄 모재 상에 티타늄산화물 나노구조체 생성시킨다. 구체적으로, 0.1M 내외의 불소이온과 5wt% 내외의 증류수, 1wt% 내외의 젖산(lactic acid)이 포함된 에틸렌글리콜 용액에 티타늄 모재를 위치시키고 Pt 재질의 상대전극 대비 50~100V의 전압을 티타늄 모재에 1~3시간 정도 인가하여 티타늄 모재 상에 티타늄산화물 나노구조체를 생성시킨다. 상기 젖산은 에틸렌글리콜 용액에 포함되지 않을 수도 있다. 생성된 티타늄산화물 나노구조체는 나노튜브(nanotube), 나노로드(nanorod), 나노니들(nanoneedle), 나노섬유(nanofiber) 등의 형상을 갖는다.

[0033] 티타늄 모재 상에 생성된 티타늄산화물 나노구조체의 기계적 강도를 증진시키기 위해 생성된 티타늄산화물 나노구조체를 제거하고 재차 양극산화를 진행하여 티타늄산화물 나노구조체를 생성시킬 수도 있다. 생성된 티타늄산화물 나노구조체를 제거한 후 재차 양극산화를 진행하면, 티타늄산화물 나노구조체가 제거된 부위에 티타늄산화물 나노구조체가 우선성장하여 티타늄산화물 나노구조체의 기계적 강도가 향상된다. 생성된 티타늄산화물 나노구조체의 제거는, 10wt% 내외의 에탄올을 포함한 증류수 내에서 초음파 처리하여 달성할 수 있으며, 에탄올의 첨가는 생략할 수 있다.

[0034] 티타늄 모재 상에 티타늄산화물 나노구조체가 형성된 상태에서, 티타늄 모재를 200℃ 이하의 낮은 온도에서 1시간 정도 소성하여 티타늄산화물 나노구조체를 비정질화함과 함께, 티타늄 모재 및 티타늄산화물 나노구조체에 잔존하는 전해질을 제거한다(S103).

[0035] 이어, 비정질 티타늄산화물 나노구조체 상에 조촉매 나노입자를 증착하는 과정을 진행한다(S104). 상기 조촉매 나노입자는 Pt, Pd 등의 백금계열 전이금속으로서, 화학기상증착 또는 스퍼터링 등의 물리기상증착 공정을 통해 증착할 수 있다. 상기 조촉매 나노입자는 후술하는 자가도핑 과정에서 산화물 형태로 산화되며, 조촉매의 산화

에 의해 티타늄산화물 나노구조체에 산소공공(oxygen vacancy)가 생성되며, 산소공공(oxygen vacancy)과 Ti^{4+} 의 반응이 진행되는데, 이에 대해서는 후술하여 상세히 설명하기로 한다. 또한, 최종 완성되는 자가도핑된 결정질 티타늄산화물 나노구조체가 수처리장치의 소독 목적으로 사용되는 경우, 상기 조촉매 나노입자로 Cu, Ag가 활용될 수도 있다.

[0036] 비정질 티타늄산화물 나노구조체 상에 조촉매 나노입자가 증착된 상태에서, 자가도핑 과정을 진행한다(S105). 여기서, 자가도핑이라 함은 비정질 티타늄산화물 나노구조체에 Ti^{3+} 이온이 도핑되는 효과를 의미하는 것으로서, 실제적으로는 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 Ti^{4+} 이온이 Ti^{3+} 이온으로 환원되는 현상이다. 자가도핑 과정은 다음의 과정으로 진행된다.

[0037] pH 버퍼용액에 조촉매 나노입자가 증착된 비정질 티타늄산화물 나노구조체를 포함하는 티타늄 모재를 음극으로 위치시킨 후, 상대전극에 $10\sim 20mA/cm^2$ 의 전류밀도로 60~240초 동안 전원을 인가한다. 이와 같은 전원 인가에 의해, 티타늄 모재에서는 음극환원이 발생되어 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 Ti^{4+} 이온이 Ti^{3+} 이온으로 환원된다.

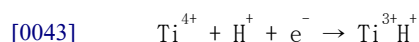
[0038] 구체적으로, pH 버퍼용액의 수소이온(H^+)이 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 Ti^{4+} 이온과 반응하여 Ti^{4+} 이온이 Ti^{3+} 이온으로 환원된다(아래의 식 1 참조). pH 버퍼용액으로는 KH_2PO_4 용액, $NaHCO_3$ 용액을 이용할 수 있다. pH 버퍼용액의 수소이온(H^+)과 Ti^{4+} 이온의 반응에 의한 Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 환원은 양성자 삽입(proton intercalation)에 의한 환원반응으로 정의할 수 있다.

[0039] Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 환원은 양성자 삽입(proton intercalation)에 의한 환원반응 이외에 산소공공(oxygen vacancy)와 Ti^{4+} 이온의 반응에 의해서도 진행된다. 구체적으로, 상술한 자가도핑 과정에서 비정질 티타늄산화물 나노구조체 상에 증착된 Pt 또는 Pd 등의 조촉매 나노입자는 PtO 또는 PdO의 산화물로 산화된다. 조촉매 나노입자가 산화물로 변환됨에 따라, 조촉매 나노입자가 위치한 부위의 비정질 티타늄산화물 나노구조체에는 산소공공(oxygen vacancy)가 생성된다. 생성된 산소공공(oxygen vacancy)은 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 Ti^{4+} 이온과 반응하며, 이에 따라 Ti^{4+} 이온이 Ti^{3+} 이온으로 환원된다(아래의 식 2 참조).

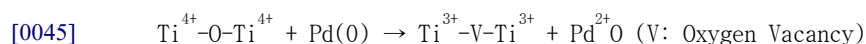
[0040] Ti^{4+} 를 Ti^{3+} 로 환원시켜 이산화티타늄에 Ti^{3+} 를 자가도핑시키는 이유는, 전술한 바와 같이 Ti^{3+} 에 의해 광흡수 파장대가 가시광 영역으로 확대됨과 함께 이산화티타늄의 전기전도도가 향상되기 때문이다. 따라서, Ti^{3+} 에 의한 광흡수 및 전기전도도 특성이 유지되기 위해서는 Ti^{3+} 의 Ti^{4+} 로의 재산화가 억제될 필요가 있다.

[0041] 본 발명의 경우, 양성자 삽입(proton intercalation)에 의한 환원반응 이외에 조촉매 나노입자의 산화에 의해 생성된 산소공공(oxygen vacancy)과 Ti^{4+} 의 반응을 통해 Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 환원반응이 진행되고, 환원된 Ti^{3+} 이온이 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 산소공공(oxygen vacancy)에 결합된 형태를 이룸에 따라, Ti^{3+} 가 안정된 형태를 이루어 Ti^{4+} 로 재산화되는 것이 억제된다.

[0042] (식 1)



[0044] (식 2)



[0046] 상술한 자가도핑 과정을 통해 Ti^{3+} 이온이 자가도핑된 비정질 티타늄산화물 나노구조체가 완성된다. 이와 같은 상태에서, 자가도핑된 비정질 티타늄산화물 나노구조체를 Ar, N_2 등의 불활성가스 분위기 하에서 400~500℃의 온도에서 1~2시간 소성하여 비정질상의 티타늄산화물 나노구조체를 결정질 티타늄산화물 나노구조체로 변환시키면 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법은 완료된다(S106)(S107). 최종 완성된 자가도핑된 결정질 티타늄산화물 나노구조체 즉, 자가도핑된 이산화티타늄 광전극은 아나타제(anatase) 결정상을 이룰 수 있다.

- [0047] 한편, 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 결정화를 위한 소성공정 전에 자가도핑 과정이 진행됨에 따라, 비정질 티타늄산화물 나노구조체의 표면 뿐만 아니라 내부에서도 자가도핑 과정이 진행되어 이산화티타늄(TiO_2)의 에너지밴드갭(energy bandgap)이 낮아져 이산화티타늄의 광흡수율 및 전기전도도가 향상된다. 이와 같은 에너지밴드갭 특성은 후술하는 실험결과에 의해 뒷받침된다.
- [0048] 이상, 본 발명의 일 실시예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법을 설명하였다. 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치에 대해 설명하기로 한다.
- [0049] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치는 광전기화학 수처리조(110)를 구비한다.
- [0050] 상기 광전기화학 수처리조(110)는 광전기화학 반응이 진행되는 공간을 제공하며, 광전기화학 반응에 의해 수처리조 내의 수중 유기오염물질은 환원, 제거된다. 상기 광전기화학 반응이라 함은 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 광촉매 기작에 의해 생성된 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)과 유기오염물질과의 반응, 전원 인가에 의해 음극에서 생성된 과산화수소(H_2O_2)과 유기오염물질과의 반응을 포함하는 의미이다.
- [0051] 상기 광전기화학 수처리조(110) 내에는 수중에 침지되는 광양극(photo-anode)(121)과 음극(cathode)(122)이 구비되며, 상기 광전기화학 수처리조(110)의 일측에는 광양극(121) 및 음극(122)에 전원을 인가하는 전압공급장치(130)가 구비된다. 또한, 상기 광전기화학 수처리조(110)의 일측에는 광양극(121)에 가시광선 또는 자외선을 조사하는 광원(도시하지 않음)이 구비된다.
- [0052] 상기 광양극(121)은 전극의 역할 이외에 광조사시 즉, 가시광선 또는 자외선 조사시 광촉매 반응을 통해 수산화라디칼($\cdot\text{OH}$)을 생성시키는 광촉매 역할을 하며, 상기 광양극(121)으로는 상술한 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 의해 제조되는 자가도핑된 이산화티타늄 광전극이 적용된다. 즉, 상기 광양극(121)은 본 발명에 따른 전이금속 산화물을 구비함과 함께 Ti^{3+} 이온이 자가도핑된 이산화티타늄 광전극이 적용된다. 상기 전이금속 산화물을 이루는 전이금속은 Pt, Pd와 같은 백금계열의 전이금속 또는 Cu, Ag 등의 전이금속이 해당된다.
- [0053] 백금계열의 전이금속 산화물은 광조사시 생성된 전자를 일시적으로 수용할 수 있는 특성을 갖고 있어, 광조사시 생성된 전자가 정공과의 재결합(recombination)에 의해 소멸되는 것을 방지할 수 있다. 한편, 병원성미생물 등의 소독용이 목적이면 구리산화물(CuO) 또는 은 산화물(AgO)을 전이금속 산화물로 이용할 수 있으며, 백금계열의 전이금속 산화물을 함께 적용하는 것도 물론 가능하다.
- [0054] 상기 음극(122)은 용존산소의 2전자 환원이 가능한 촉매가 담지된 전도성물질로 구성된다. 구체적으로, 흑연, 스테인리스스틸, 티타늄 등의 전도성물질에 용존산소의 2전자 환원이 가능한 촉매가 담지된 것을 음극으로 적용할 수 있으며, 용존산소의 2전자 환원이 가능한 촉매로는 탄소나노튜브, 그래핀산화물(graphene oxide), 탄소섬유 중 어느 하나가 이용될 수 있다. 상기 탄소나노튜브, 그래핀산화물(graphene oxide), 탄소섬유 등의 촉매는 수중의 용존산소, 음극의 환원반응에 의해 생성되는 수소이온(H^+) 그리고 2전자($2e^-$) 간의 반응을 촉진시켜 용존산소를 과산화수소(H_2O_2)로 환원시키는 역할을 한다. 음극의 환원반응에 의해 생성되는 수소이온(H^+)은 안전상의 문제를 유발시킬 수 있는데, 상술한 용존산소의 2전자 환원반응에 의해 제거되며, 이와 함께 용존산소의 2전자 환원반응에 의해 과산화수소(H_2O_2)라는 수처리 산화제가 생성됨에 따라 광전기화학적 반응에 의한 유기오염물질 제거효율이 향상될 수 있다.
- [0055] 이상, 본 발명의 일 실시예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조방법 및 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치에 대해 설명하였다. 이하에서는, 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0056] <실험예 1 : 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 제조>
- [0057] 99.9% 순도의 티타늄 모재(크기 : 3cm x 2cm)를 0.1M NH_4F , 5wt% 증류수, 1wt% 젖산을 포함한 에틸렌글리콜 용액 내에 담그고, 동일한 크기의 플래티늄(Pt) 호일(foil)을 약 5cm 간격으로 위치시켰다. 이후, Pt 대비 50V의 전압을 2시간 인가하여 티타늄 표면에 티타늄산화물 나노구조체를 생성시켰다(단계 1).
- [0058] 이어, 10wt% 내외의 에탄올을 포함한 증류수 내에서 초음파 처리(sonication)하여 1차적으로 생성된 티타늄산화물 나노구조체를 제거하였다(단계 2). 그런 다음, 상기 티타늄산화물 나노구조체 생성조건(단계 1을 의미함)을

동일하게 적용하여 티타늄산화물 나노구조체를 생성시켰다(단계 3). 증류수 세척 후, 대기 환경에서 200℃ 온도에서 1시간 소성하여 표면의 전해질을 제거하였다(단계 4). 이후, 스퍼터링 공정을 이용하여 티타늄산화물 나노구조체가 생성된 티타늄 모재 상에 Pd 나노입자를 증착시켰다(단계 5).

[0059] 0.1M KH_2PO_4 용액에 NaOH를 첨가하여 중성 pH를 만들고 이 용액에 Pd 나노입자가 증착된 티타늄 모재를 담그고, 동일한 크기의 플래티늄 호일과 약 5cm 간격으로 위치시킨 후 15mA/cm²의 전류를 90초 동안 인가하여 Pd 나노입자의 산화 및 자가도핑을 유도하였다(단계 6). 자가도핑된 비정질 티타늄산화물 나노구조체를 N_2 를 주입하는 환경에서 450℃의 온도에서 1시간 고온 소결하여 아나타제 결정상 구조로 변환시켰다(단계 7).

[0060] 또한, 실험예 1에 의해 제조된 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 특성을 비교하기 위해 비교예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 제조하였다. 비교예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극은 실험예 1의 제조과정과 전체적으로 동일하며, 단계 6과 단계 7의 순서만 바꾸어 적용한 것이다.

[0061] <실험예 2 : 전기화학적 특성 비교>

[0062] 도 3은 실험예 1에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극과 비교예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 표면에 대해 각각 X-ray Photoelectron spectroscopy로 측정된 결과를 도시한 결과이다. 도 3을 참조하면, 비교예의 경우 이산화티타늄 광전극 표면에서 Ti^{3+} 가 관측되는 반면, 실험예 1에서는 Ti^{3+} 가 관측되지 않았다. 이를 통해 아나타제 결정상 구조가 형성된 이후에 자가도핑 과정을 진행하면 자가도핑이 표면에만 국한된 반면, 결정화 이전에 자가도핑 과정을 진행한 실험예 1 즉, 본 발명의 경우 자가도핑이 주로 이산화티타늄 내부에서 이루어짐을 알 수 있다.

[0063] 또한, 실험예 1에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극과 비교예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극에 대해 에너지밴드갭(energy bandgap)을 측정된 결과, 실험예 1은 1.41eV, 비교예는 2.46eV인 것으로 나타나 실험예 1에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극이 더 낮은 에너지의 광을 흡수하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있고, 이는 동일한 광조사 조건에서 더 높은 비율로 광에너지를 흡수할 수 있다는 것을 의미한다.

[0064] 이와 함께, 실험예 1에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극과 비교예에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극에 대해 Electrochemical Impedance Spectroscopy를 이용하여 전기전도도를 대변하는 Donor Density값을 측정된 결과, 실험예 1은 $2.69 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$, 비교예는 $1.13 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ 로 나타났다. 따라서, 본 발명에 따른 자가도핑된 이산화티타늄 광전극은 기존의 방법보다 광에너지 흡수율 뿐만 아니라 전기전도도의 향상도 우수한 것을 알 수 있다.

[0065] <실험예 3 : 자가도핑된 이산화티타늄 광전극을 이용한 광전기화학적 수처리장치의 성능평가>

[0066] 자가도핑된 이산화티타늄 광전극 3cm x 2cm를 60mL의 처리대상수에 담그고 상대전극으로 Platinum Wire, 기준전극으로 Ag/AgCl을 사용하였다. 그리고, 400 nm이하의 파장을 갖는 자외선, 400nm이상의 파장을 갖는 가시광, 1V NHE의 인가전압의 다양한 조합으로 에너지를 공급하여 처리대상수의 정화 과정을 관찰하였다. 처리대상수는 10 μM 의 Methylene Blue 또는 10⁷CFU/mL의 대장균을 사용하였다.

[0067] 도 4는 실험예 3에서 광원과 전압인가 조건의 변화에 따른 메틸렌블루의 제거효율을 측정된 결과이다. 도 4를 참조하면, 지표유기물인 메틸렌블루의 제거율은 가시광, 자외선 조사 조건 모두에서 광만 조사하거나 인가전압만 조사한 것보다 광과 인가전압을 함께 공급할 경우 비약적으로 향상되는 것을 확인하였다. 이는 인가전압을 통해 광활성화된 전자가 상대전극으로 유도하고 자가도핑된 이산화티타늄 광전극의 향상된 전기 전도도가 전자의 이동을 용이하게 하기 때문이다.

[0068] 도 5는 실험예 3에서 광원과 전압인가 조건의 변화에 따른 대장균의 제거효율을 측정된 결과이다. 앞서 기술한 바와 같이 광 또는 인가전압을 단독으로 공급하는 것보다 광과 인가전압을 동시에 공급하는 것이 소독 효율 측면에서도 우수한 것(소독율 80~90%)을 확인하였다. 또한, 그 결과를 광전극을 사용하지 않고 자외선만으로 소독능을 평가한 결과(소독율 10% 내외)와 비교해 볼 때에도 우수한 것을 알 수 있다.

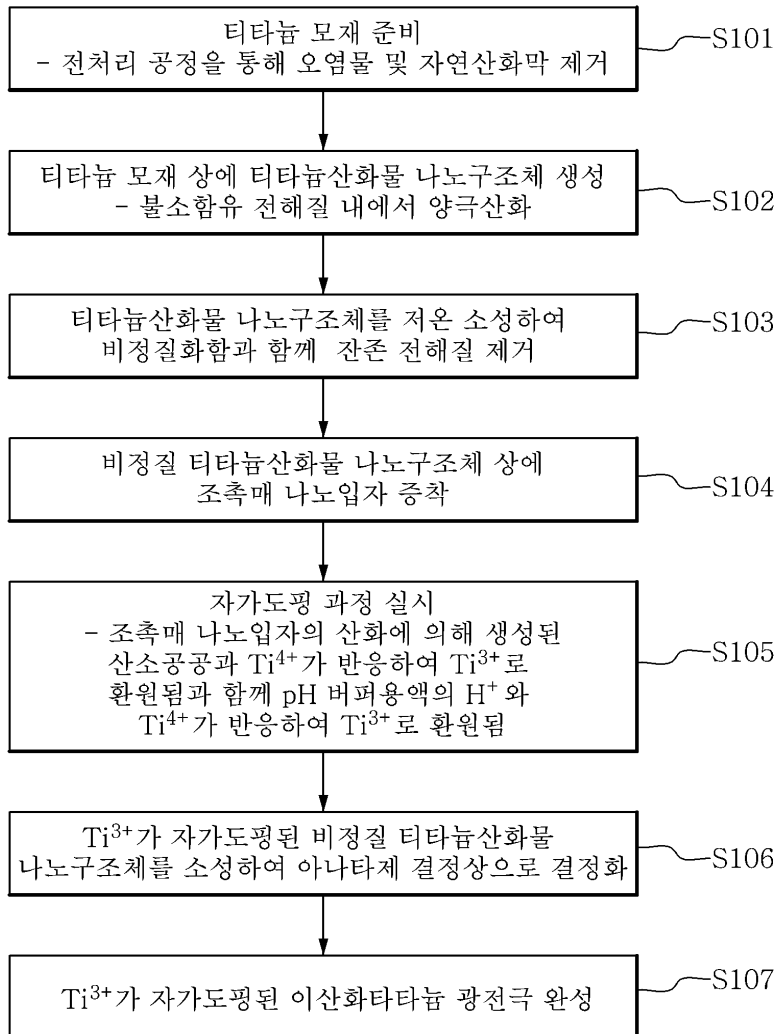
[0069] 도 6은 실험예 3에서 광원의 변화에 따른 메틸렌블루의 제거효율을 측정된 결과이다. 본 결과는 1V NHE의 인가전압 하에서 자외선 또는 가시광을 함께 공급하여 비교한 예이다. 가시광과 자외선 조사 조건에서 모두 본 발명 즉, 실험예 1이 비교예보다 우수한 유기물 제거 성능을 보이는 것을 확인할 수 있고 특히, 가시광 조건에서는 비교예보다 실시예의 유기물 제거 성능이 월등히 높게 나타났다.

부호의 설명

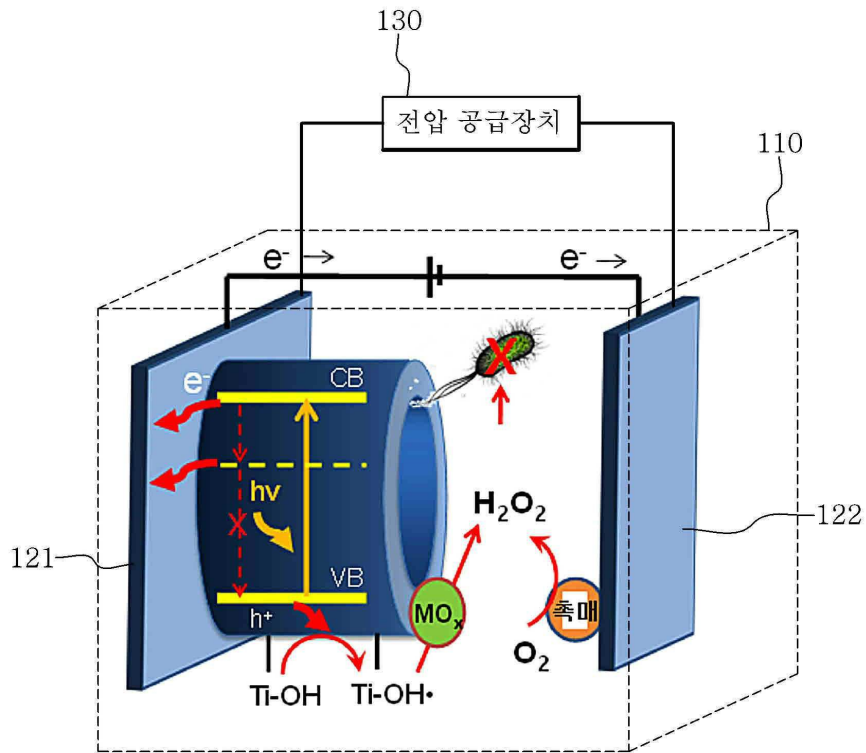
[0070] 110 : 광전기화학 수처리조 121 : 광양극
122 : 음극 130 : 전압공급장치

도면

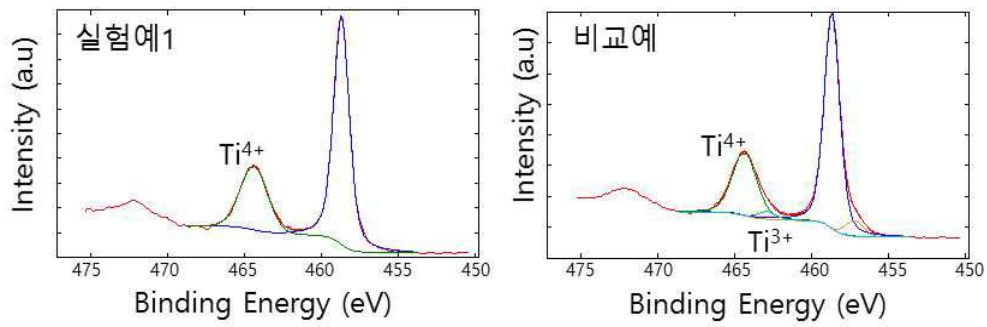
도면1



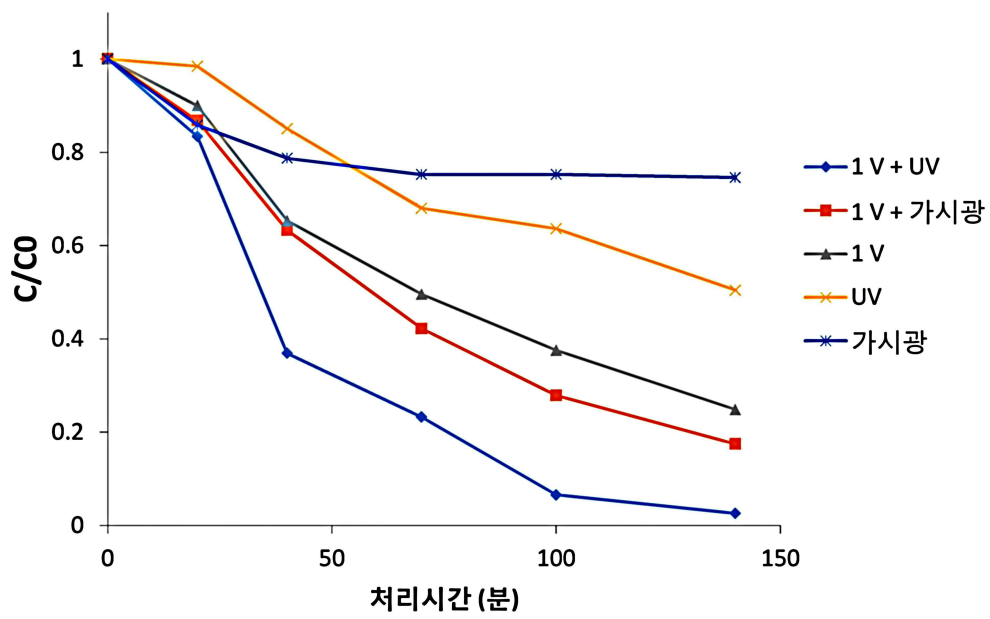
도면2



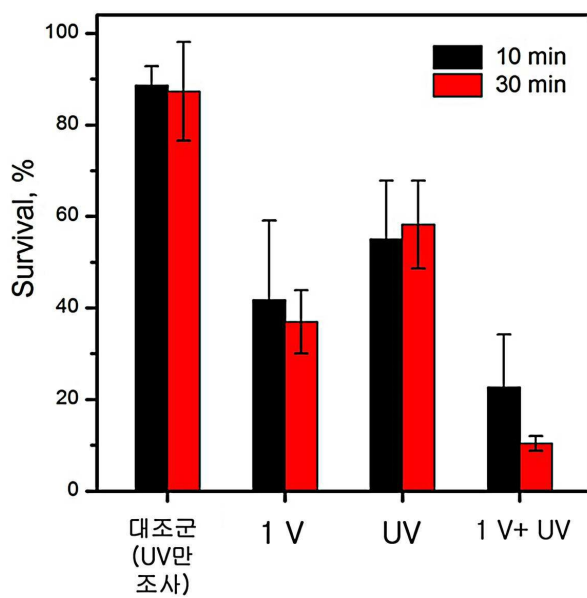
도면3



도면4



도면5



도면6

