

신규 혼합 Metal Sulfide 반도체 광촉매에 의한 물분해 수소제조 연구

박대철, 백진욱, 박양진
한국화학연구원 화학기술부

Novel Mixed Metal Sulfide Semiconductor Photocatalysts for Photogeneration of Hydrogen

Dae-Chul Park, Jin-Ook Baeg, Yang Jin Park
Advanced Chemical Technology Division,
Korea Research Institute of Chemical Technology

서론

화석 연료를 대체하기 위한 무공해 청정에너지 개발은 태양에너지와 같은 청정하면서도 무한한 에너지를 새로운 화학 원료 물질이나 전기적 에너지로 전환하는 화학반응들과 연관된다. 막대한 태양에너지를 이용하여 물을 직접 광분해 하여 차세대 청정 대체에너지원인 수소로 전환하는 것은 가장 이상적인 환경 친화적 에너지 시스템의 확보이며, 이에 대한 연구 개발은 앞으로 가장 촉망받는 핵심과학기술의 획득이 될 것이다. 태양에너지의 새로운 전환은 여러 가지 방법과 수단으로 가름할 수 있는데, 그 중의 하나가 여러 가지 광촉매 물질을 개발하고 이를 이용한 물의 광분해이다.

1972년 Honda와 Fujishima는 TiO_2 반도체 광촉매를 발견하면서, 물의 광분해에 의한 태양광 에너지 변환의 가능성이 나타남에 따라 크게 이목을 집중하게 되었고, 그에 대한 연구는 비약적으로 발전을 계속하고 있다.

물을 광분해하여 수소를 제조하는 방법은 광전기화학적 방법(photoelectrochemical process)과 광촉매(photocatalyst)를 이용한 방법이 있다.

광전기화학적 방법(photoelectrochemical process)은 반도체 전극과 전해액으로 구성되어있는 photoelectrochemical cell에서 광에 의한 물분해를 하는 방법으로 발견초기엔 TiO_2 반도체전극과 백금 전극을 가진 photoelectrochemical cell에 광을 조사하여 물을 분해하는 방식으로 이 cell에서 발생한 전압이 물의 전기분해에 필요한 전압(1.23 V)에는 미치지 못함으로 0.25 V 정도의 외부전압을 걸어 물분해를 하였다. 최근 Gratzel등에 의해 개발된 photoelectrochemical cell은 반도체물질로 TiO_2 를 사용하며, 가시광선의 이용효율을 높이기위해 색소 분광증감제(dye sensitizer)를 사용하여 태양광 이용효율을 10% 정도로 올렸으나, 사용되어지는 분광증감제(ruthenium bipyridyl complex)의 안정성 문제 즉 태양광에 존재하는 자외광에 의한 ruthenium bipyridyl complex의 광분해로 인한 수명과 효율의 저하 그리고 가격 또한 고가여서 실용화되기에는 많은 문제점들이 있다. 또한 발생전압이 매우 낮아 직접물분해 반응에 의한 수소제조에는 적용하지 못한다는 단점이 있다.

그보다 조금 진보된 단일산화물인 반도체 구조인 SrTiO_3 등도 개발되었으나, 수소발생효율이 너무 낮다 ($5\mu\text{mol/g}\cdot\text{cat}\cdot\text{hr}$).

일본의 K. Domen 등은 기존의 TiO_2 나 SrTiO_3 보다 활성이 보다 우수한 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_7$ 과 같은 Perovskite계 광촉매를 개발하여 자외광을 사용하여 물분해 활성을 수백 $\mu\text{mol/g}\cdot\text{cat}\cdot\text{hr}$ 수준으로 끌어올렸다.

지금까지 Oxide계 광촉매를 이용한 가시광을 이용한 물분해 수소제조 연구결과 가운데 최고의 결과로 평가 되는 것은 최근 일본 Arakawa 박사 연구팀에 의해 개발되어 <네이처>최근호에 발표된 $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ 광촉매이다. 이촉매는 402nm 광원에서 0.66%의 광효율(시간당 수소발생량: $16.6\mu\text{mol}/0.5\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{hr}$)을 내는데 그쳐, 실용화를 위해서는 최

소한 100배 이상의 광효율이 증가 되어야겠는데, 이들 Oxide계 광촉매는 광촉매의 양이온(In 또는 Ta 등)이 변할시 band gap energy의 감소하여 가시광을 흡수할 수 있으나, 이와 동시에 동반된 광촉매의 물분해효율의 감소를 막을 방법을 아직까지 찾지 못해 실제적으로 매우 낮은 광이용효율을 내는 약점이 있다. 그러므로, 수소제조기술의 실용화를 목표로하는 경우에는 광촉매로서 한계가 있다고 할 수도 있는 것이다.

가시광선영역에서 물을 광분해 할 수 있는 대표적인 sulfide계 광촉매는 CdS로써, 물분해 광촉매로써, 이상적인 band gap energy 와 band edge position을 가지고 있으나, photocorrosion에 약한 단점을 가지고 있다. 따라서, CdS의 photocorrosion을 막기 위하여 Nafion같은 proton exchange 가될 수 있는 polymer 물질로 coating 시키거나, CdS촉매를 개질하여 촉매의 수명을 증가시키는 연구가 행하여지고 있다. CdS의 photocorrosion을 막기 위한 또 다른 방법은 sulfite 나 sulfide등의 hole scavenger를 사용하는 것인데, 이들 물질은 상용화된 간단한 방법으로 대량으로 생성되는 산업 폐기물로부터 얻을 수 있으며, 특히 석탄 및 석유 정제과정에서 대량으로 생기는 SO₂ 함유 산업 폐가스로 부터 얻을 수 있어, 이들 폐가스 발생 산업과 연계한 경우 물의 광분해로 의한 청정 원료인 수소의 제조 뿐 만 아니라 산업폐기물 처리도 동시에 이룰 수 있다. 따라서, 현실적으로 실용화에 가장 근접한 수소제조 시스템이라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 가시광선영역에서 물분해 광촉매로써, 이상적인 band gap energy 와 band edge position을 가진 반도체입자가 담지된 신규 복합 sulfide계 광촉매 시스템개발 및 이의 개량을 연구 목표로 한다.

실험

1. 복합 TiO₂/sulfide계 광촉매 제조

Cu(NO₃)₂·3H₂O 21.43g, SnCl₂·2H₂O 1.21g, TiO₂ powder 39g을 증류수 200mL에 첨가 후, H₂S gas로 2시간 bubbling하여 TiO₂/1.0Sn_{0.95}Cu_{0.05}S침전물을 얻었다. 이 침전물을 pH가 7이 될 때까지 물로 잘 세척한 다음, 130℃ 및 질소기류의 분위기에서 2시간 진공 건조하여 TiO₂/1.0Sn_{0.95}Cu_{0.05}S분말(42.3g)을 얻었다. 이 건조된 TiO₂/1.0Sn_{0.95}Cu_{0.05}S분말을 200-500℃에서 2 - 4시간 동안 환원분위기에서 소성하여 최종 TiO₂/1.0Sn_{0.95}Cu_{0.05}S를 얻었다.

2. 수소 발생량 측정

1에 의하여 얻어진 광촉매 1.0g을 Na₂S 농도가 0.24 M, Na₂SO₃ 농도가 0.36 M인 수용액 500mL에 넣고 현탁하여 폐쇄기체순환계 광반응장치(Fig 1)에 넣고 교반하면서, 상온, 상압에서 Xe lamp 또는 Hg lamp 및 광 filter로 조성된 광을 조사하여 발생한 수소의 량을 가스 Gas Chromatography(5A molecular sieve, 1/8 X 2m) 및 Gas Burette으로 정량분석 하였다.

실험결과 및 고찰

앞에서 논한바와 같이 여러 가지 장점들을 가진 sulfide계 광촉매의 단점인 photocorrosion을 방지하여 촉매의 수명을 향상시키려는 다양한 연구들이 이루어져 왔는데, 그중 하나는 광촉매에 금속이온을 담지 시키는 것으로 이 담지된 금속은 Photoinduced metal-support interaction(PMSI)에 의하여 광촉매에서 생성된 전자를 끌어들이므로써 광촉매반응을 촉진시키고, 전자-정공 재결합을 방지하여 촉매 수명향상에 의한 반응활성 감소를 억제할 수 있다.

위와 같이 광촉매에 금속이온을 담지 시켜 광촉매의 photocorrosion을 방지하는 것보다 진보된 또 다른 방법으론 두 종류 이상의 상이한 band gap energy 와 band edge position을 가진 다른 종류의 반도체물질들을 접합시켜 새로운 광촉매를 개발하는 방법

이다. 이 방법을 이용하면 광촉매의 photocorrosion을 방지하여 촉매의 수명을 향상시키고, 동시에 가시광선영역에서 물분해 광촉매로써, 이상적인 band gap energy 와 band edge position을 가진 신규 복합 sulfide계 광촉매 개발의 가능성을 한층 높일 수 있다.

이방법의 기본원리는 다음과 같다. 즉 두 종류 이상의 상이한 band gap energy 와 band edge position을 가진 다른 종류의 반도체물질들의 접합으로 이루어진 광촉매(Fig 2)에 빛을 조사시 band gap energy가 낮아 가시광의 빛을 흡수하고 상대적으로 conduction band의 reduction potential이 큰 반도체물질에서 광전자가 먼저 conduction band로 여기 되며, 이 여기된 전자(excited electrons)는 다시 접합된 높은 band gap energy를 가진 반도체의 conduction band로 전이되어(electron transfer) 각 반도체 표면에는 각각의 전자 및 전공이 물과 반응하여 수소 및 산소를 생성하게 된다.

보통, 빛을 광촉매에 조사시켰을 때 생기는 전자와 정공은 수명이 매우 짧아 생성된 전자 및 전공 쉽게 재결합(recombination)하여 물분해반응에 참가하지 못하여 촉매효율이 떨어지는데, 이와 같이 다른 종류의 반도체물질들의 접합으로 이루어진 광촉매에서는 반도체물질들의 접합부에서의 전자전이(electron transfer)가 용이하게 이루어져 전자 및 전공 재결합(recombination)을 지연함으로써, 촉매의 수명향상 및 물분해효율을 증가시키게 된다.

이와 같은 기본 이론을 바탕으로 Si, SiC, TiO₂과 같은 반도체물질들에다 복합 sulfide계 광촉매를 접합시켜, 새로운 반도체 입자에 접합된 복합 sulfide계 광촉매의 합성을 시도하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

물 분해반응은 대략 Fig 1에서와 같이 진공 시스템과 기체 순환펌프가 설치되고 폐쇄된 순환장치에서 진행된다. 기체 순환장치의 한쪽 끝머리에 GC를 직접 연결하여 반응에서 생성되는 수소를 정량하며, 순환장치에 연결된 반응기 내부에 고압수은램프 또는 폐쇄된 순환장치용으로 제작된 Xe 램프 및 광필터를 넣어 광이 반응기안으로 조사되도록 한다. 그리고 Na₂S 농도가 0.24 M, Na₂SO₃ 농도가 0.36 M인 수용액 500mL에 넣고, 여기에 일정량의 촉매(1g)를 현탁 시킨다. 진공시스템을 가동하여 반응기 내부기류를 질소 분위기로 바꾼 다음 광반응을 진행한다. 발생한 수소의 양을 가스 Gas Chromatography(5A molecular sieve, 1/8 X 2m) 및 Gas Burette으로 정량분석 하였다.

Fig 1, 2에는 위의 실험결과를 요약한 것을 나타내었다. 반도체물질들이 접합된 sulfide계 광촉매(A_x/M_yM'_zS)는 기 개발된 M_yM'_zS 광촉매 보다 가시광 조사 하에서 월등히 증가된 수소 발생량을 내었다. 이는 반도체물질들의 의해 접합된 sulfide계 물질과의 전자 전달이 용이해져서 생성된 전자-전공의 재결합이 방지되어 촉매의 광전환 효율이 향상되었으며, 또한 접합된 반도체물질들의 conduction band의 높은 energy level에 기인한 것으로 보여진다.

참고문헌

1. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama and H. Arakawa : Nature, 414 (2001), 625
2. A. Fujisima and K. Honda : Nature, 37 (1972), 238
3. O. Khaselev and J. A. Turner : Science, 280 (1998), 425
4. K. Sayama and H. Arakawa : J. Photochem. Photobiol., A 77 (1994), 243
5. K. Domen, J. Yoshimura, T. Sekine, A. Tanaka and T. Onishi : Catal. Lett., 4 (1990), 339
6. J. M. Lehn, J. P. Sauvage and R. Ziessel : Nouv. J. Chim., 4 (1980), 623
7. Y. Inoue, T. Kubokawa and K. Sato : J. Phys. Chem., 95 (1991), 4059

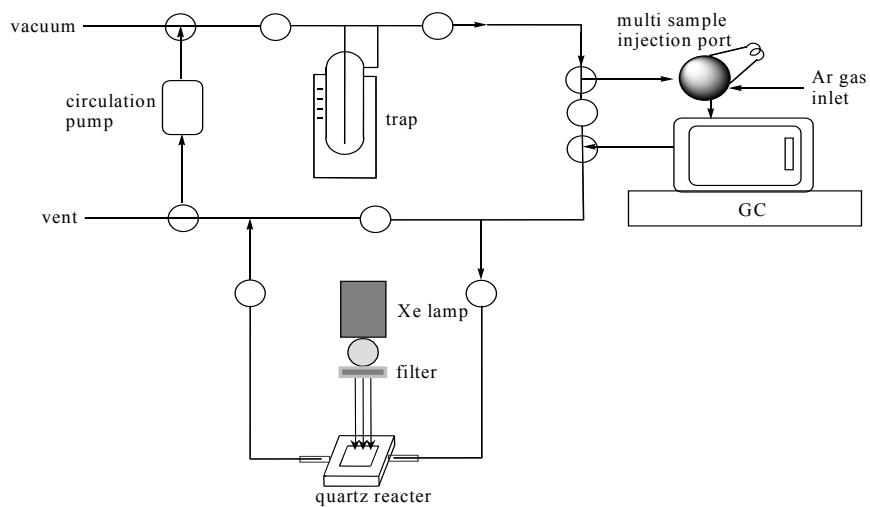


Fig 1. Schematic diagram of the photocatalytic reaction system

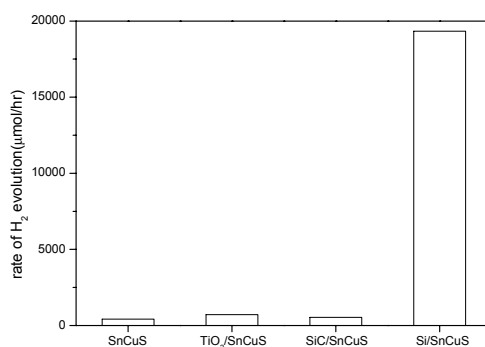


Fig 2. Photocatalytic activities of supported Ax/SnyCuzS for water decomposition(450W Xe lamp)

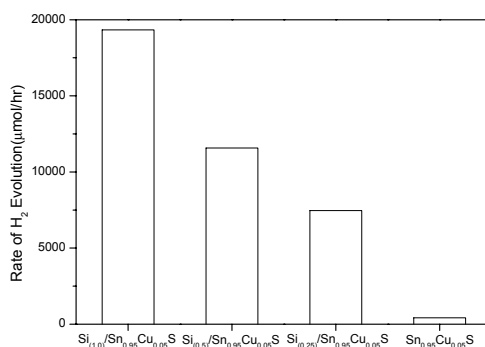


Fig 3. Photocatalytic activities of Six/SnyCuzS & SnyCuzS for water decomposition(450W Xe lamp)