

가역적 산화환원 매체를 이용한 광촉매반응에서 물분해에 의한 수소제조

남우석, 박재숙, 한귀영
성균관대학교 화학공학과

Photocatalytic production of hydrogen by water splitting using the reversible redox mediator

Woo Seok Nam, Jae Sook Park, Gui Young Han
Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University

서론

미래 자원 고갈에 따른 새로운 대체 에너지원으로 주목을 받고 있는 수소를 생산하는 방법은 주로 화석 연료에의 분해를 통해 얻는 것이다. 여기에는 막대한 열 에너지 소모와 환경오염 문제가 수반되고 있다. 직접 물을 전기분해하는 경우도 결과적으로 같은 문제가 발생한다. 이에 반해, 70년대 Fujishima와 Honda에 의해 광촉매를 이용하여 물을 분해할 수 있음이 보고되면서, 광촉매는 다른 열원의 도움과 환경문제를 일으키지 않는 청정 에너지 생산기술로서 많은 연구가 진행되고 있다.

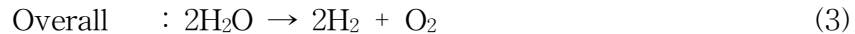
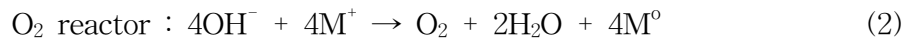
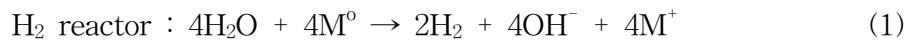
주로 TiO_2 를 기본으로 많은 연구가 진행되어 왔으나, TiO_2 만으로는 낮은 광효율을 지니므로 TiO_2 광촉매에 귀금속물질을 doping 시켜서 광효율을 증대시키는 방법이 활발히 연구되고 있다. 이 외에도 수많은 metal oxides들과 perovskite-type 촉매들이 광반응 효율을 높이기 위해서 연구되고 있다. 한편, 희생시약을 첨가하여 수소의 source로 이용하거나, 가시광의 흡수를 유도하기 위한 dye를 첨가하는 방법, 각종 전해질을 이용하여 광여기된 전하나 혹은 정공을 쉽게 이동시키거나 광촉매로부터 제거함으로써 광효율을 높이려는 연구가 진행되고 있다[2]. 그러나 희생시약으로 사용되는 유기물은 반응 시 이산화탄소가 발생된다.

따라서, 본 연구에서는 이산화탄소의 발생을 억제하고 추가적인 유기물질의 공급 없이도 순수한 물에서 수소를 얻을 수 있도록, 광반응 조건에서 가역 반응이 가능한 무기물질을 선정하였으며, 가역 반응을 통해서 수소와 산소가 발생할 수 있도록 두 가지 doped-catalyst를 선정하였다. 또한, 각각 수소와 산소를 발생시켜 전체적인 효율의 증대를 얻고자 연구하였다. 또한 이에 적합한 반응 시스템을 설계하고 운전조건을 찾고자 하였다.

이론

본 연구에서는 얻고자 하는 대상물을 수소와 산소로 이원화 시켰다. 따라서 반응에 필요한 광촉매를 목적에 맞게 두 가지로 선정하고, 두 개의 반응기에서 목적물을 따로 따로 생산하여서, 생산 공정에서 발생할 수 있는 분리 문제를 해결하였다. 또한, 광반응에서 가역적 무기물질을 이용하므로 한 반응기에서 산화되거나 환원된 시약은 다른 반응기로 이송되어 생산하고자 하는 목적물이 광촉매에서 생산되는데 필요한 driving force로 작용하는 효과를 얻을 수 있다. 이에 대한 기본적인 dual-reactor의 화학적 메커니즘을 다음과

같이 나타내었다[3].



M : redox mediator or charge-carrying agent.

두 개의 반응기를 병렬로 연결하고, 수소와 산소의 생산에 적합한 두 가지 doped-catalyst를 선정하여 수소와 산소를 각각의 reactor에서 발생시켰으며, 더불어 광반응에서 가역적인 무기물질을 이용하여 수소가 발생하는 reactor에서 산화시키고 산소가 발생하는 reactor에서 환원시켜서 전체적으로 물의 분해가 일어나도록 하였다. 또한, 이를 통해서 광효율의 증대효과를 얻고자 하였다.

실험 방법

본 연구에서는 전해질로 많이 이용되는 KOH와 전자의 전달 매체인 무기물질을 KIO_3 로 선택하여 증류수와 혼합하고, 용존산소는 끓여서 거의 탈기가 되도록 하였다. 준비된 용액은 dual-bed를 구성하고, 각각 수소와 산소가 발생시킬 수 있도록, doped-catalyst들 중에서 Pt-TiO₂와 Ir-TiO₂를 선정하였다. 이때 초기 Ir-TiO₂ bed에서는 반응에 참여할 IO₄⁻이온이 존재하지 않으므로 추가로 NaCO₃를 투여하여 IO₃⁻이온을 형성시켜 주었다.

각각의 doped-catalyst는 H₂PtCl₆와 IrCl₃를 전구체로 사용하여 NaBH₄를 이용하여 수중에 분산된 TiO₂에 담지되도록 하였다. Pt와 Ir은 각각 1 wt%가 되도록 정량적으로 투여하였다. 준비된 광촉매는 각각 binder 물질을 이용하여 평판에 고정화시켜서 사용하였으며, 이때 binder 물질은 각각 PVA(poly vinyl alcohol)와 PVDF(poly vinyl demethyl furane)을 위주로한 polymer, TEOS(tetra ethyl ortho-silicate)를 전구체로 이용한 SiO₂ sol. 그리고, amorphous 상인 TiO₂ sol을 이용하여 고정화시키고 각각의 부착성 및 반응영향을 비교하였다. 제조한 binder 100ml에 광촉매를 1, 3, 5g 씩 분산시키고 spin-coating과 dip-coating을 실시하여 반응 cell을 제조하여 사용하였다. 실험은 모두 N₂ 분위기에서 실시하였다[3].

본 실험에 사용한 반응장치는 아크릴수지로 제조하였다. 전장 길이 0.25m, 너비 0.22m, 깊이 0.15m의 직육면체구조에 외부에 냉각용 자켓을 설치하였다. UV-lamp는 365 nm가 주 파장인 400W metal halide lamp를 반응기 상부에 설치하였고, UV 파장들 중 300 nm이하의 영향을 제거하기 위해서 반응기 상부의 pyrex window를 통해서 조사가 되도록 하였다. 반응 cell은 반응기 내부의 중앙에 평판형으로 걸쳐서 설치하였으며, 순환하여 다른 반응기로 공급되면 반응 cell 상부로 분사되도록 설치하였으며, 반응중 생성되는 기체는 GC/TCD (Younglin instrument Co., LTD. M600D)와 Mass spectrometer(Pfeiffer Germany)를 이용하여 in-situ로 측정하였다. Detector의 column은 Carboxen 1004를 이용하여 측정하였다.

실험 결과

반응 cell을 제조하기 위해 사용한 binder중 polymer는 소성 제거시 광촉매와 평판 사이에 coaking을 형성시켰고, 이것이 반응과정에 참여하여 성능의 저하 및 반응 후 탈착이 나타났으나 비교적 우수한 반응성을 나타내었다. SiO₂ sol을 이용하여 제조한 반응 cell은

부착성은 매우 우수하였으나, 광촉매의 양이 적어지거나 coating 회수를 증가시키면 하부 광촉매의 표면에도 silica의 박막이 형성되어 반응성을 저하시켰다. TiO_2 의 amorphous 상으로 binding을 하는 경우 반응성은 매우 우수하였으나 용액 중에서 $-\text{OH}$ 기를 흡착한 TiO_2 바인더들이 상호 응집을 일으키면서 표면 탈착하는 경향이 매우 컸다. 특히 용액의 층이 박막에 얇게 형성되어 UV에 의해 활성을 띄기 쉬울수록 더 많은 탈착이 일어나는 결과를 나타내었다.

반응성은 반응용액의 순환속도에도 영향은 많이 받지 않았다. Pt- TiO_2 의 반응성과 Ir- TiO_2 의 반응성이 차이를 보이더라도 반응기 하부에 존재하는 반응 용액이 충분하게 반응 용액의 buffer로서 작용하므로 전체적인 반응성에는 크게 영향을 끼치지 않았다.

참고 문헌

- [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972)
- [2] K. Domen et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1307 (2000)
- [3] C.A. Linkous et al, *Hydrogen Energy Progress XI*, **3**, 253(1992)

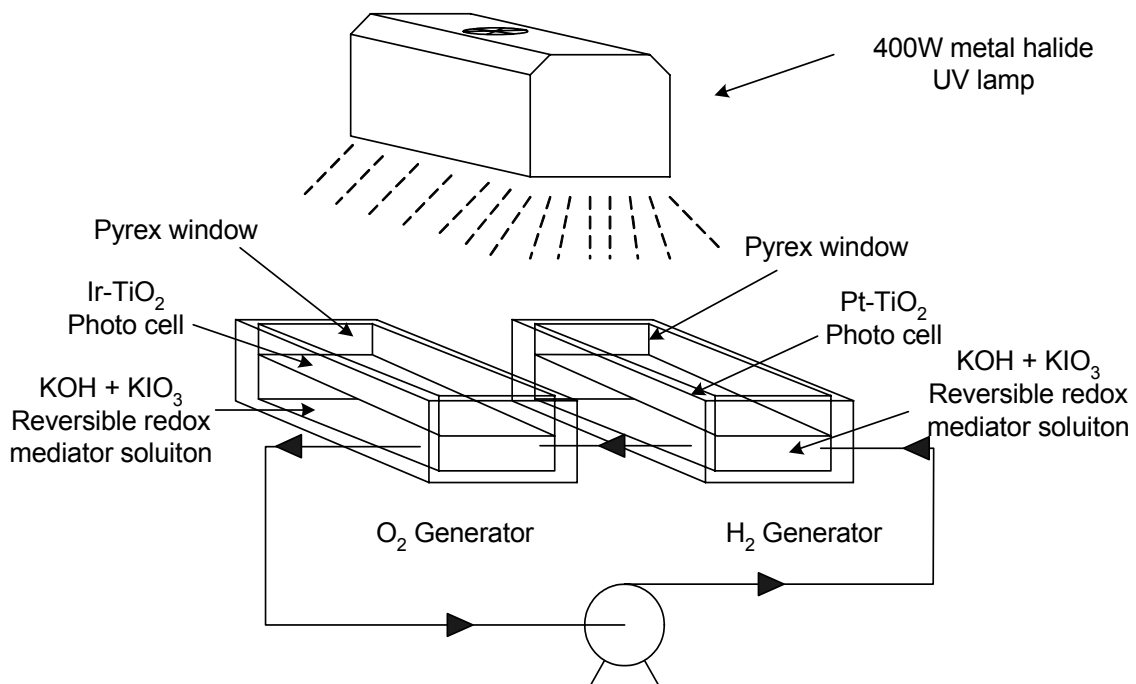


Figure 1. Dual bed Photocatalytic Water-splitting System.

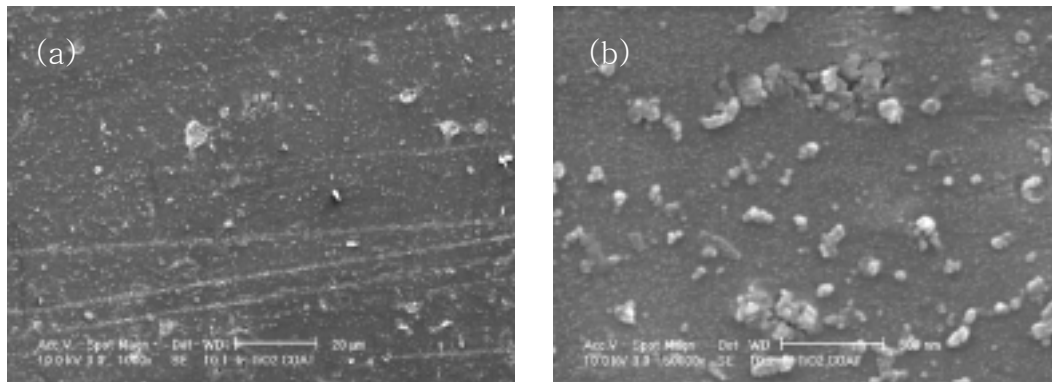


Figure 2. SEM images of (a) Ir-TiO₂ (using SiO₂ binder) and (b) Pt-TiO₂ (using TiO₂ binder) photocatalysts cell.

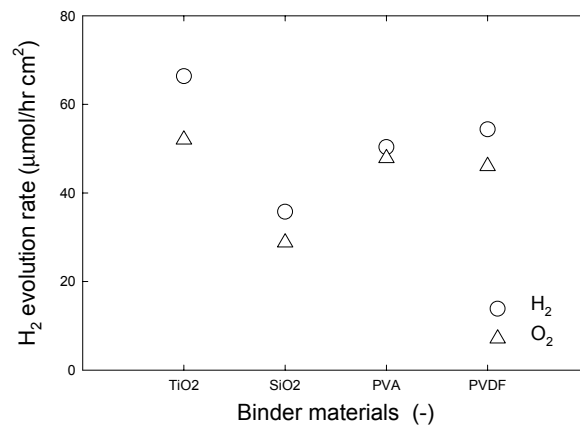


Figure 3. Comparison of effects of binder materials for photocatalytic water-splitting.