

가역적 산화환원 매체를 이용한 Pt-TiO₂ film에서의 물분해 수소제조 연구

이 구, 남우석, 한귀영*
성균관대학교
(gyhan@skku.ac.kr*)

Study of the H₂ production from water splitting on Pt-TiO₂ film using reversible redox mediator

Koo Lee, Wooseok Nam, Gui Young Han*
Department of Chem. Eng., Sungkyunkwan University, Suwon, Korea
(gyhan@skku.ac.kr*)

서론

기존의 화석연료를 대신할 새로운 대체에너지 모색 과정의 하나로, 태양광과 물을 이용하여 청정대체에너지인 수소에너지를 경제적으로 생산하기 위한 연구가 진행되어 왔다. 수소를 생산하기 위한 방법으로는 물의 전기분해, Reforming, 열화학사이클, 열분해, 생물학적 방법 등 여러 가지 방법들이 있으나, 자원의 무한성과 무공해성 측면에서 본다면 광촉매에 의한 수소생산이 가장 이상적인 방법으로 평가받고 있어, 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 Pt가 담지된 TiO₂ 광촉매에 의한 물 분해에 있어서, 전해질의 농도, Redox mediator의 농도 및 광촉매에 담지된 금속이온의 양을 변수로 채택하여 이러한 인자들이 수소 발생에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며, 이에 따라 광촉매의 작업안정성 확보, Redox mediator 및 전해질의 농도에 따른 반응 특성 파악 및 광반응 조건에 따른 생산효율을 확인하여 이러한 인자들의 물분해 반응에 대한 효과 평가 및 최적의 반응조건을 도출하는 것을 그 목적으로 한다.

본론

본 연구에서는 광 부식에 비교적 안정적이므로 널리 사용되고 있는 TiO₂ 광촉매를 사용하였으며, 수소생산에 대하여 활성이 높다고 알려져 있는 Pt를 도핑하여 그 효율을 높였다. 반응기는 안쪽의 길이가 각각 250mm, 200mm이고, 높이 44mm의 아크릴 재질로서 상부 window가 pyrex glass이므로 iodate가 254 nm의 파장에서 직접 분해되는 것은 차단된다.

제조한 광촉매를 water layer가 6mm로 일정하도록 300ml의 용액에 slurry 형태로 교반하여 TiO₂ 반응기의 하부에 침전시킨 뒤, 광분해 반응을 시킨다. 먼저 KOH의 농도에 따른 영향을 알아보기 위하여 mediator의 농도를 1.0m mole로 고정하고 Pt-TiO₂의 양을 0.1g으로 동일하게 한 후, KOH의 농도를 0.1N, 0.01N, 0.001N로 변화 시켜 가며 추이를 분석하였다. 다음으로 KI의 농도에 따른 영향을 알아보기 위하여 KOH의 농도를 0.01N로 하고 Pt-TiO₂의 양을 0.1g으로 동일하게 한 후, KI의 농도를 0.5 m mole, 1.0 m mole, 1.5 m mole 및 5.0 m mole로 변화 시켜 가며 분석하였다. 마지막으로 Pt 담지량에 따른 영향을 알아보기 위하여 KOH의 농도를 0.01N로, KI의 농도를 1.0 m mole로 한 후, Pt-TiO₂의 양을 0.1g, 0.3g, 0.5g으로 변화 시켜 가며 분석하였다. 매 실험시 정량의 용액을 투여하였으며, 액상 부피를 제외한 반응기 내의 기체상 부피는 1900ml이다. 일정량의 광촉매를 끓여서 탈기 후 초고순도 N₂로 purge하여 냉각시킨 KOH - KI 혼합 용액에 투여한 뒤, 현탁액 상태로 반응 용기에 넣고 다시 초고순도 질소로 purge한 후 septum으로 용기를 단단히 밀폐시킨다. 그 후 질소 분위기에서 상압으로 유지된 반응용기를 광화학반응 장치에 장착시킨 후 매 30분마다 생성되는 수소 및 산소량을 측정하였다.

실험 도중에 반응기 내에 존재하는 Purging gas와 반응 생성물의 검출은 가스크로마토

그래프(GC)를 사용하였으며, 시료의 채취는 gas-tight syringe를 이용하여 septum에서 $100\mu\text{l}$ 씩 채취하여 분석하였다. GC의 carrier gas로는 Ar gas를 이용하였다. 또한 발생하는 수소량이 반응 초기에는 미량이므로 sensor의 감도를 높인 조건에서 실험하였다. GC 분석 시 수소 및 산소 peak의 정량은 peak의 면적을 자동적분 프로그램에 의하여 적분하여 사용하였으며, 미리 calibration하여 plotting 한 조건에 맞춰서 발생한 수소의 μmole 로 환산하였다.

결론

위에서 논의한 바와 같이 먼저 KOH의 농도에 따른 영향을 알아보기 위하여 mediator인 KI의 농도를 1 m mole로 고정하고 Pt-TiO₂의 양을 0.1g으로 동일하게 한 후, KOH의 농도를 0.1N, 0.01N 및 0.001N로 변화 시켜 가며 추이를 분석하였다. KOH의 농도에 따른 수소 발생량의 추이는 0.001N < 0.1 N < 0.01 N 순으로 나타났으며 pH 12 부근에서 최대의 수소발생량을 보였다. 이는 OH⁻의 농도가 증가함에 따라 기본적으로는 수소발생량이 증가하지만, 일정치 이상의 OH⁻가 존재할 경우, 이 과량의 OH⁻가 수용액상에서 광분해에 의해 생성된 H⁺의 확산을 방해하며, H₂O₂를 생성하여 광에너지를 흡수하는 부반응에 의하여 생기는 optimum range로 보인다.

다음으로 KI의 농도에 따른 영향을 알아보기 위하여 KOH의 농도를 0.01N로 하고 Pt-TiO₂의 양을 0.1g으로 동일하게 한 후, KI의 농도를 0.5mmole, 1.0mmole, 1.5mole 및 5.0mmole로 변화 시켜 가며 분석하였다. 실험 결과에서 볼 수 있듯이, KI의 농도에 따른 수소 발생량의 추이도 1.0mM 부근에서 최대치를 보이며 이후 mediator의 농도가 증가함에 따라 수소발생량이 감소하는 경향을 보였다. 이는 광촉매의 환원 site에 생성된 electron들과 과량의 I⁻이온들이 경쟁적으로 흡착하여 H₂의 발생이 억제되기 때문이라는 Abe 등의 결과와도 부합되며, 이 optimum range 역시 redox mediator의 농도 증가에 따른 반응의 활성화와, 과량의 I⁻이온들에 의한 반응의 저해에 의하여 생기는 것으로 보인다.

마지막으로 Pt의 담지량에 따른 영향을 알아보기 위하여 KOH의 농도를 0.01N로, KI의 농도를 1mM로 고정한 후, Pt의 담지량을 0wt%, 0.5wt%, 0.75wt% 및 1.0wt%로 변화 시켜 가며 분석하였다. 앞서 보고된 많은 논문에서도 Pt담지량에 따른 optimum range가 보고된 바 있으며, 대개 0.4wt% ~ 1.0wt% 미만의 영역에서 최대의 수소발생율을 보였으며, 1wt%이상의 영역에서는 담지량의 증가에 따라서 발생율이 감소하는 경향을 보였다. 실험 결과에서도 볼 수 있듯이, Pt가 담지되지 않은 광촉매에서는 수소의 발생이 관측되지 않았으며, 0.75wt% 부근에서 수소의 발생이 최대로 되는 것을 확인 할 수 있었다.

- [1] R. Abe, K. Sayama and H. Arakawa, *Chemical Physics Letters*, vol.371, p.360, (2003)
- [2] R. Abe, K. Sayama, K. Domen and H. Arakawa, *Chemical Physics Letters*, vol.344, p.339, (2001)
- [3] W. Shangguan and A. Yoshida, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 24, p. 399, (1999)
- [4] E. A. Malinka, G. L. Kamalov, S. V. Vodzinskii, V. I. Melnik and Z. I. Zhilina, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol.90, p.153, (1995)
- [5] Karakitsou K. and Verykios X. E., *Journal of Catalysis*, vol 152, p. 360, (1995)

Table 1. Operating Conditions of Gas Chromatograph

Department	Specification
Column	S. S. Tube (\varnothing 1/8 inch, 26feet)
Packing material	Molecular sieve 5A + Carboxen 1004 + Hayesep - Q
Carrier gas	Ar
Detector	TCD
Column Oven Temp.	80°C
Injection Temp.	100°C
Detection Temp.	120°C

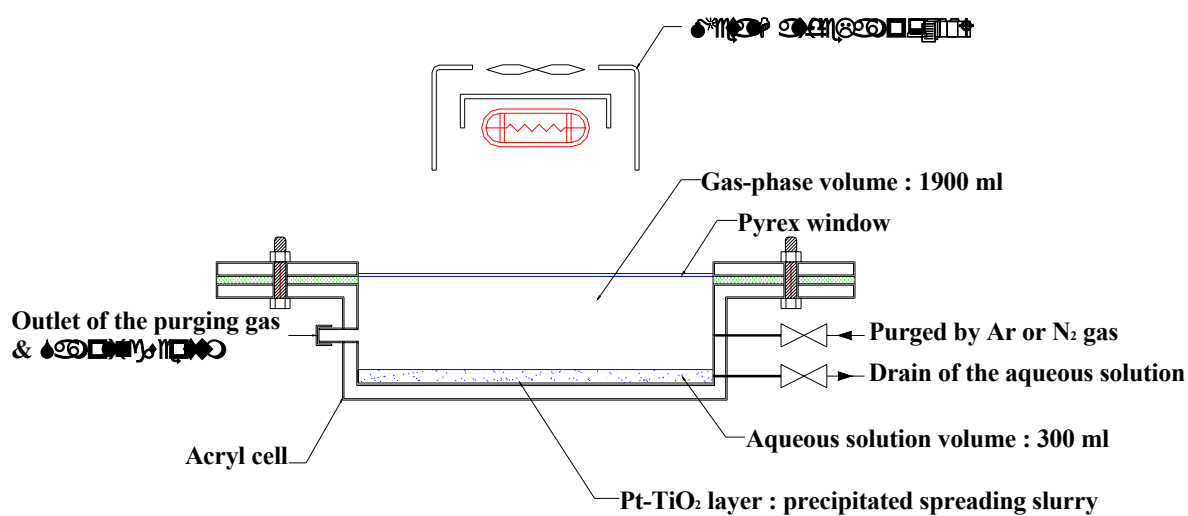


Figure 1. Apparatus for photo catalytic decomposition of water

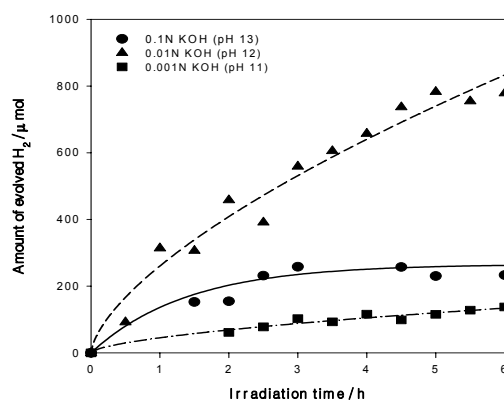


Figure 2. Photo catalytic reaction profile of the decomposition of water ; Effect of concentration of KOH. Catalyst : 1wt% Pt-TiO₂ 0.1g, water : 1m mol KI solution 300ml, metal halide lamp (400 W)

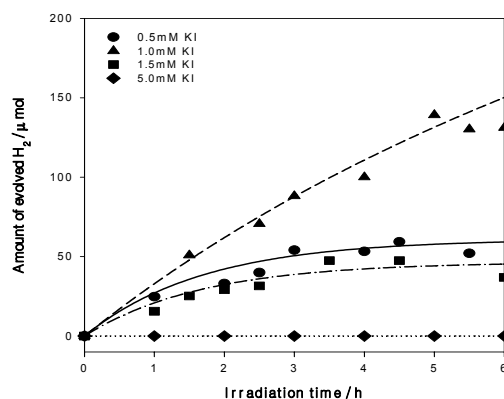


Figure 3. Photo catalytic reaction profile of the decomposition of water ; Effect of concentration of KI. Catalyst : 1wt% Pt-TiO₂ 0.1g, water : 0.01N (pH 12) KOH solution 300ml, metal halide lamp (400 W)

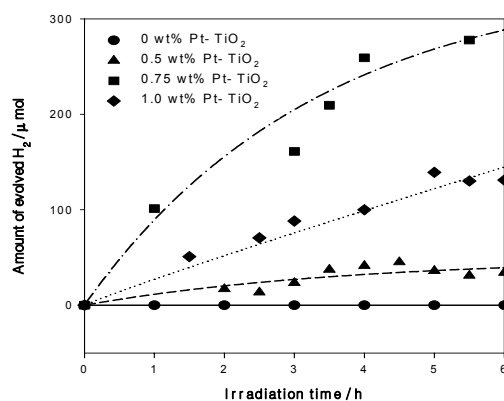


Figure 4. Photo catalytic reaction profile of the decomposition of water ; Effect of concentration of Pt loading. water : 0.01N (pH 12) KOH and 1 m mol KI solution 300ml, metal halide lamp (400 W)