

가역적 산화-환원 매개체를 이용한 Pt- or Ir-TiO₂ 박막에서 물분해에 의한 수소제조

남우석, 한귀영

성균관대학교 화학공학과

Photocatalytic production of hydrogen by water splitting using the reversible redox mediator on the Pt- or Ir-TiO₂ thin films

Wooseok Nam, Gui Young Han

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University

1. 서론

최근 30여 년간 반도체 광촉매 화학반응 시스템을 응용한 다양한 방법들은 매우 많은 관심과 연구의 대상이 되어왔다. 특히 태양광 에너지를 직접 이용하여 물을 분해하고 수소를 생산하는 기술은 태양에너지의 화학적 저장 방법중 한가지로 매우 큰 관심을 받아왔다(1-4). 반도체 물질에서 광전기 화학적 효과는 빛에너지를 흡수하여 전자와 정공으로 여기하는 것에서 출발한다. Fujishima와 Honda의 광전기화학 cell을 이용하여 물을 분해하고 수소를 발생시킬 수 있음을 처음으로 발표한 이후 보다 효율적이고 실용적인 반응 시스템을 개발하기 위한 수많은 연구와 노력들이 있어 왔다(1-5).

그 중에서 일반적인 방법은 다양한 반도체 물질들을 산화물 위에 담지하는 방법으로, 수소와 산소의 환원전위보다 큰 에너지를 흡수하여 물을 환원시키는 방법이다. 특히 백금(Pt) 또는 이리듐(Ir)은 광화학반응에 대하여 매우 큰 활성을 지닌다고 알려지고 있다(6). 그러나 귀금속을 담지한 광촉매는 순수한 물을 이용한 물의 환원 반응에서 수소와 산소를 효율적으로 발생시키지 못하였다. 그 이유는 생성된 수소와 산소가 기상으로 전환되어 배출되기 전에 재결합 반응을 통해서 물이 되기 때문이다(7). 따라서 이들의 재결합을 막는 것이 전체적인 반응 효율을 높이는 방법임을 쉽게 알 수 있다. 이번 실험에서는 요오드 이온을 이용하여 생성된 수소와 산소의 재결합을 방지하고 수소와 산소의 발생을 두개의 반응기에서 각각 진행하여 생성된 기체들의 반응을 억제하여 전체적인 반응 효율을 높였다. 요오드 이온은 백금 촉매 하에서 산화가 되면서 생성된 산소를 흡수하며 이리듐 촉매 하에서 수소를 흡수하여 산화된 요오드가 환원이 되기 때문에 순수한 수소를 발생시킬 수 있다(8).

따라서 이번 연구에서는 효율적인 수소의 제조를 위해서 가역적 산화환원 매개체의 농도와 담지되는 조촉매의 양 그리고 전해질의 농도 변수에 대하여 실험하여 최적 조건을 도출하였다.

2. 실험

실험에 사용된 TiO₂는 sol-gel method를 이용하여 제조하였다. 산도를 조절하여 투명한 sol을 제조하고 환원시킨 백금과 이리듐의 농도를 조절하여 박막으로 제조하였다. 제조한 박막은 반응기의 바닥에 설치하고 상부에서 빛을 조사하여 물을 분해하였다. 또한 제조한 촉매의 성능을 평가하기 위해서 slurry type의 반응을 시행하였다.

실험에 사용된 slurry type 반응기와 film type 반응기의 그림을 다음에 나타내었다. Slurry 반응기의 용량은 125 cm³이고 상부에 gas-tight silicon septum을 설치하여 기체를 수집 분석하였다. 수중 및 기상의 산소는 다른 한편에 설치된 gas bubbler를 통해서 탈기시

졌다. Slurry 반응은 이리듬의 양을 0에서 1.5 wt%까지 조절된 광촉매를 0.2g 투입하고 0.01 N KOH 수용액을 100 cm³ 주입하였다. 각각의 상황에 맞춰서 KI 또는 KIO₃를 0.1M 혼합한 후 반응을 실시하였다. 주 반응은 Figure 1 에 나타낸 반응기로 실험하였다. 또한 slurry 반응의 결과를 종합하여 Table 1에 나타내었다.

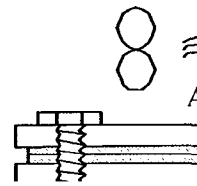


Figure 1. Experimental set-up for oxygen evolution.

Table 1에 나타낸 바와 같이 Pt 존재 하에 수소의 발생은 산소 발생이 억제되면서 수소가 대부분인 반면, Ir 존재 하에서는 수소의 생성이 억제가 되고 산소의 생성이 많아짐을 확인할 수 있다.

Table 1. Summary of results of tube type slurry reactor tests.

Photocatalyst (Slurry 0.2g)	KOH (N)	Ele
		KI
TiO ₂ (Degussa P-25)	0.10	0.10
		0.20

이것은 반응에 사용된 가역적 산화환원 매개체에 의해 각각의 반응이 억제가 되고 목적물의 생산에 유리하게 반응이 진행되는 때문이다.

3. 결과 및 토의

3.1 전해질 농도의 영향

물의 광촉매 분해에 대한 영향으로 전해질의 농도를 평가하였다. 전해질은 KOH 용액을 사용하였다. Pt-TiO₂ 광촉매를 이용한 물분해 실험에서 전해용액의 pH가 11이상 13이하인 경우에 수소의 발생율은 반응시간에 따라서 점진적으로 감소한다고 보고되었다. 또한 pH가 7이하로 내려가게 되면 수소의 발생이 일어나지 않는다고 보고하였다(8). 이러한 결과는 발생 수소가 역반응에 의해 물로 산화가 된다는 것을 의미한다. 반면 Karakitsou 등은

pH의 전체 범위에 대하여 가역적 산화환원 매개체가 없는 경우에는 pH의 초기 값에 따라서 수소의 발생율이 달라진다는 것을 실험적으로 보였다. 이번 연구에서는 결과가 Abe 등과 비슷하였으며 그 결과를 Figure 2에 나타내었다(8).

Figure 2. Effect of concentration of KOH on the hydrogen evolution rate. (1 wt% Pt-TiO₂ 0.1 g, 1 mM KI solution)

이번 실험에서는 앞선 다른 연구자들과 비슷한 결과를 얻었으며(9), 실험 결과 pH 12에서 최대의 수소 발생율을 얻었다. 대략 0.01 N의 KOH 수용액상태였으며, 수소를 생산하기 위한 최적 조건으로 판단된다. 이와 같은 경향은 산소의 발생율에서도 확인할 수 있다. 역시 pH 12에서 산소의 발생율이 최대가 됨을 알 수 있었다. 이 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3. Effect of concentration of KOH on the oxygen evolution rate. (1 wt% Ir-TiO₂ 0.1 g, 1.5 mM KIO₃ solution)

실험결과에서 pH가 13이상이 되면 역반응이 우세하여 생산된 수소와 산소의 재결합이 증가 된다는 것을 알 수 있다.

3.2 가역적 산화환원 매개체 농도의 영향

다음으로 가역적 산화 환원 매개체의 농도에 대한 영향을 살펴보았다. 이번 연구에 사용된 가역적 산화 환원 매개체는 I^-/IO_3^- 이온이다. 촉매 하에서 KI의 농도를 1 mM에서 1

M 농도까지 변화 시키면서 수소의 발생율을 살펴보았다. 실험 결과 pH 12에서 I⁻의 농도가 1 mM인 경우에 최대의 수소 발생율을 얻었음을 Figure 4에서 알 수 있다. 이와 같은 결과에서 수소의 생산에 가역적 산화환원 매개체의 최적 농도가 존재함을 알 수 있으며 이번 실험에서는 1 mM임을 확인하였다. 반대로 산화되어 생성되는 IO₃⁻이온을 환원시키기 위한 반응은 0.5 mM에서 4 mM 농도까지 실험을 실시하였다. 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 4. Effect of concentration of KI on the hydrogen evolution rate. (1 wt% Pt-TiO₂ 0.1 g, 0.01 N KOH solution)

Figure 5. Effect of concentration of KIO₃ on the oxygen evolution rate. (1 wt% Ir-TiO₂ 0.1 g, 0.01 N KOH solution)

실험 결과에서는 IO₃⁻이온의 농도가 대략 1.5 mM 정도가 되어야 최대의 산소 발생율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 이 결과를 토대로 두 반응 시스템에서 각각 수소와 산소를 발생시키기 위해서는 가역적 산화환원 매개체의 농도 구배가 반응속도를 결정할 것임을 알 수 있다.

3.3 전해질 농도의 영향

백금이 담지된 광촉매가 수소를 효율적으로 발생 시키며 광촉매 표면에서 수소를 생성 시키기 위한 활성점으로 작용한다는 것은 잘 알려져 있다. 그러나 너무 많이 백금을 담지하

면 광촉매 표면을 가리게 되어서 오히려 광촉매의 효율을 떨어뜨리게 된다. 따라서 적절한 담지량이 존재하며 일반적으로는 1 wt%로 알려져 있다(10).

이번 실험에서는 백금의 담지량을 0에서 5 wt%까지 변화시키면서 수소의 발생율을 측정하였으며 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6. Effect of Pt loading on the hydrogen evolution rate. (Pt-TiO₂ 0.1g, 0.01N KOH , 1 mM KI solution)

실험 결과에 나타난 바와 같이 Pt의 담지량이 0.745 wt%에서 최적의 반응율을 나타내었다. 일반적으로 알려진 1 wt% 보다는 적지만 박막에서의 높은 분포가 주된 이유라고 판단된다. 이리듐은 백금보다 IO₃⁻의 환원력이 우수하다. 그러나 이리듐도 담지량에 최적의 조건이 존재하며 이를 파악하기 위해서 담지량을 1.5 wt%까지 변화시키면서 산소의 발생율을 측정하고 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7. Effect of Ir content on the oxygen evolution. (Ir-TiO₂ 0.2 g, 0.01 N KOH, 0.1 M KIO₃)

실험결과 1.0 wt%에서 최적의 반응율을 나타내었으며 그 이상이 되면 점차 반응율이 낮아짐을 알 수 있다.

3. 결 론

광촉매를 이용한 물분해 수소제조에 있어서 백금과 이리듐이 담지된 광촉매를 이용하여 물을 효율적으로 분해 할 수 있었다. 각각의 반응 조건에서 최적의 조건이 존재하였으나 전체적인 반응 효율을 결정하는 것은 가역적 산화환원 매개체인 요오드 이온의 농도이다. 수소제조에서는 1 mM이 최적이었으나, 산소 제조에서는 1.5 mM이 최적이었다. 즉 수소생산에서 요오드 이온의 산화가 더욱 빠르기 때문에 전체적인 반응 속도가 감소 하게 된다. 이를 보정하기 위한 연구가 필요하다. 그러나 광촉매 반응을 통해서 효율적인 수소 생산이 가능함을 확인 하였다.

4. 참 고 문 헌

1. Fujishima A.; Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electron, *Nature* 1972, 238, 37
2. S. Sato, Photocatalytic activities of indium oxide powder prepared from indium hydroxide, *J Photochem. and Photobiol. A*, 1988, 45, 361
3. Y. C. Liu, G. L. Griffin, S. S. Chan, and I. E. Wachs, Photo-oxidation of Methanol using $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$: Catalyst Structure and Reaction Selectivity, *J Catal.*, 1985, 94, 108
4. J. C. Yu, J. Yu, L. Zhang and W. Ho, Enhancing effects of water content and ultrasonic irradiation of the photocatalytic activity of nano-sized TiO_2 powders, *J Photochem. and Photobiol. A*, 2002, 148, 263
5. A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, K. Aida and T. Onishi, Photocatalytic Decomposition of Water over $\text{NiO-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ Catalyst, *J Catal.*, 1988, 111, 67
6. P. Reyes, H. Rojas and J. L. G Fierro, Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO_2 catalysts, *Appl. Catal. A*, 2003, 248, 59
7. R. Abe, K. Sayama and H. Arakawa, Significant effect of iodide addition on water splitting into H_2 and O_2 over Pt-loaded TiO_2 photocatalyst: suppression of backward reaction, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 371, 390
8. R. Abe, K. Sayama, K. Domen and H. Arakawa, A new type of water splitting system composed of two different TiO_2 photocatalysts (anatase, rutile) and a IO_3^-/I^- shuttle redox mediator, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 344, 339
9. K. Lee, W. Nam, G. Y. Han, Int. Study about effects of water splitting conditions such as pH, KI concentration and Pt-loading on H_2 evolution *J. Hydrogen Energy*, 2004, 29, 1343
10. K. Karakitsou and X. E. Verykios, Definition of the Intrinsic Rate of Photocatalytic Cleavage of Water over $\text{Pt-RuO}_2/\text{TiO}_2$ Catalysts, *J Catal.*, 1995, 152, 360