

일메나이트 상에서 광화학반응에
의한 유기물의 분해

Decomposition of Organic Compound by Photo-Chemical
Reaction on Ilmenite

최 임 규* 하 백 현**
Im-Kyu Choi Baik-Hyon Ha

ABSTRACT

Photo-decomposition experiments to produce hydrogen from organic compound such as alcohols and organic acids were investigated using the Korean natural ilmenite, which was used as ore itself as well as the calcined in vacuum. The decomposition activities of alcohol on ore (30-60 mesh) which was not calcined did not decrease even if it was repeatedly used. But crushed ore which had newly formed ilmenite surface revealed enhanced activities. The ilmenite powder calcined in vacuum showed 3-8 times higher activities than the ore powder itself and also the decomposition activity of formic acid was much higher than that of alcohols.

1. 서 론

수소는 석유 다음으로 올 가장 이상적인 대체에너지가 될 것으로 전망되며 태양광으로 물을 분해하여 수소를 얻기 위한 연구가 최근 매우 활발하다. 1-4) 화학적 광에너지 변환법은 금속산화물을 사용하는 광전극법, 4-7) [Ru(bpy)₃]²⁺ 등을 사용하는 금속착체법 4) 및 TiO₂ 등을 사용하는 광촉매법 3,8) 이 있어, 이들 방법으로 유기물을 분해하거나 합성시키는 연구가 많이 되고 있다. 그러나 일메나이트

(ilmenite: FeTiO₃)를 광촉매로 사용하여 수소를 생성시키는 연구는 지금까지 없는 것으로 알고 있다. 따라서 국산 일메나이트에 빛을 조사시키므로써 여러가지 유기물 수용액을 광분해하여 수소가 생성되는 실험을 하였다.

일메나이트는 광에너지를 받아 촉매효과를 내는 n형 반도체로써 에너지대 구조이론 2,11,15)에 따라 ⊕ ⊖의 전하분리 효과를 발생하며, 감압소성 처리하면 FeO, Fe₂O₃ 및 TiO₂가 표면격자 구조상에 불균일한 조성을 만들고, 이것이 촉매활성점 내지는 전하분리 효과를 촉진시키는 요인이 된다. 이와같은 일메나이트 촉매에 유기물이 접촉되면 광 Kolbe 반응에 따라 분해되어 수소와 탄산가스를 발생하게 된다.

* 한양대학교 화학공학과 대학원

** 正會員 : 한양대학교 공대

이와같은 연구를 발전시켜 촉매입자에 현저한 분극현상을 가져올 수 있는 적당한 처리를 한다면 결국 국산 일메나이트 촉매는 수소를 저렴하게 생산할 수 있고, 오염된 수질 중, 유기물을 분해시켜서 폐수처리에 응용할 수 있다는 가능성을 생각할 수 있어 전보 9)에 이어 본 연구를 하게 되었다.

2. 실험

2-1 일메나이트와 시약

일메나이트는 충남 홍성군 금마면의 하천사로서 원광은 입경이 30~60 mesh 정도의 검은 모래형이다. 이 원광을 200 mesh (0.4~4.0 μm) 이상의 분말로 만들어 출발시료로 사용하였다. 유기분해물로 사용한 화합물은 의산, 초산, 수산 등의 일본 순정(주) 1급 시약이다.

2-2 일메나이트 시료의 전처리

일메나이트 분말은 원광 그대로 사용하거나 이를 석영 앰플에서 2×10^{-2} Torr의 감압하에 600°C 로 3시간 동안 소성시켜 광조사 시료로 사용하였다.

2-3 실험방법

유기물 수용액 30 ml를 pyrex 제 광조사 반응관에 넣고 수용액 중에있는 용존산소를 질소가스로 몰아낸 다음 전처리된 일메나이트 분말 시료를 공기 접촉없이 투입시켜서 봉한 다음 광조사시켰다. 광원은 태양등 (450 W의 고압수은등) 으로 100 mm 거리에서 3시간 동안 조사시켰다. 투입된 미분말의 광촉매는 자석식 교반기를 구동시켜 50% 유기물 수용액에서 빛을 균일하게 받도록하였다. 수소의 정량은 질소 캐리어의 MS-5A 충전칼럼을 갖는 Gas-chromatography를 사용하였다. 광반응기에서의 분석시료 채취는 Micro-Syringe를 사용하였고, 검량선으로 부터 보정하였다.

3. 결과

3-1 원광시료에 의한 알코올의 분해

메틸알코올 50%수용액 5 ml에 전처리하지 않은 시료원광 50 g를 투입하여 시료의 대부분이 알코올 수용액에 적셔진 기상상태에서 광조사시켰다. 3시간의 광조사에 대한 수소의 생성량을 측정한 다음 시료원광을 꺼내서 증류수로 세척하고 90°C 오븐에서 24시간 동안 건조재생시켜 반복사용하는 시료로 사용하였다. 이 시료를 또다시 50% 알코올 수용액에 투입시켜 광조사시키는 연속실험을 5회 반복한 결과는 Fig.1과 같다. 반복하는 매회마다 1.4 μl 의 수소가 생성되었으며 반복사용하여도 활성은 저하하지 않았다. 이 실험을 확인하기 위하여 전처리하지 않은 원광그대로를 메틸알코올 수용액에 넣고 빛을 차단한 공실험과 메틸알코올 수용액만으로 광조사시키는 공실험을 하였으나 어느것도 수소가 검출되지 않았다.

Fig.2는 한번 사용한 시료에 대하여 건조조건에 따르는 영향이 있는가를 알아보기 위한 실험결과이다. 광조사로 건조시킨 시료가 암실에서 건조시킨 시료보다 약 1.2~1.3배 더

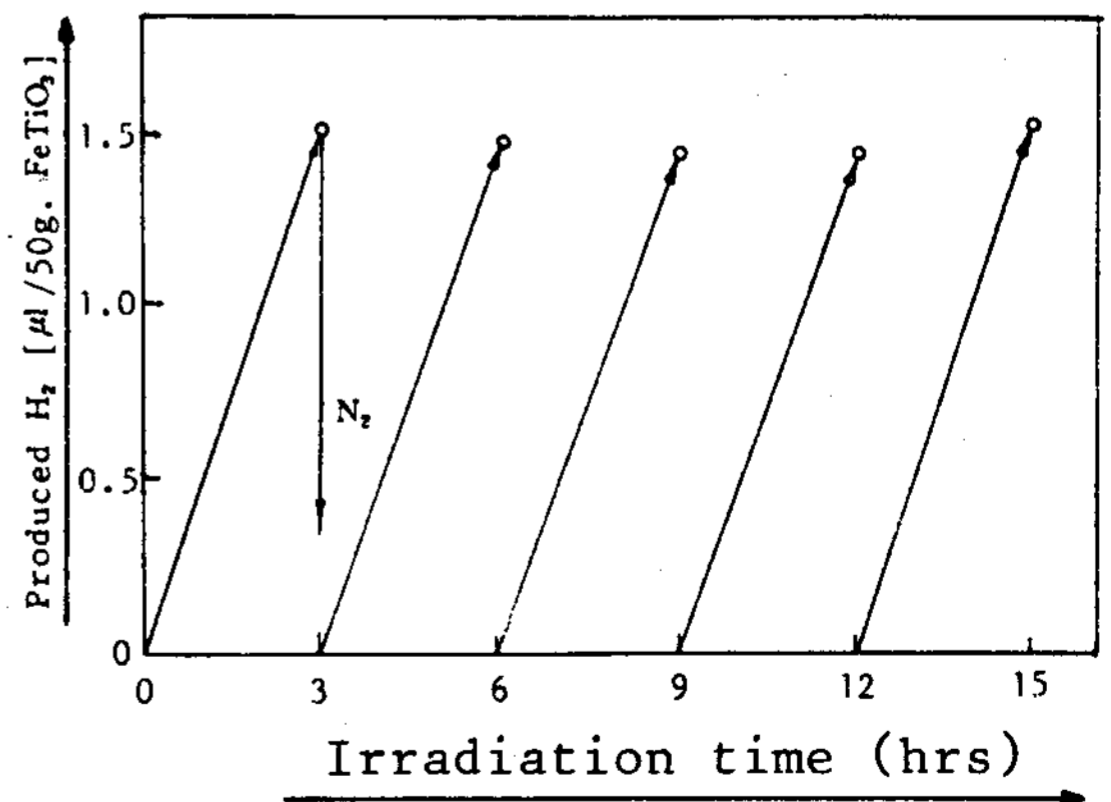


Fig. 1 Produced hydrogen amount from the aqueous methanol on ilmenite sand

많은 수소를 생성시켰다.

Fig. 3은 시료가 액상과 기상에서의 반응활성을 알아보기 위하여 시료원광 50g에 대하여 50% 메틸알코올 수용액 5ml를 넣어 시료

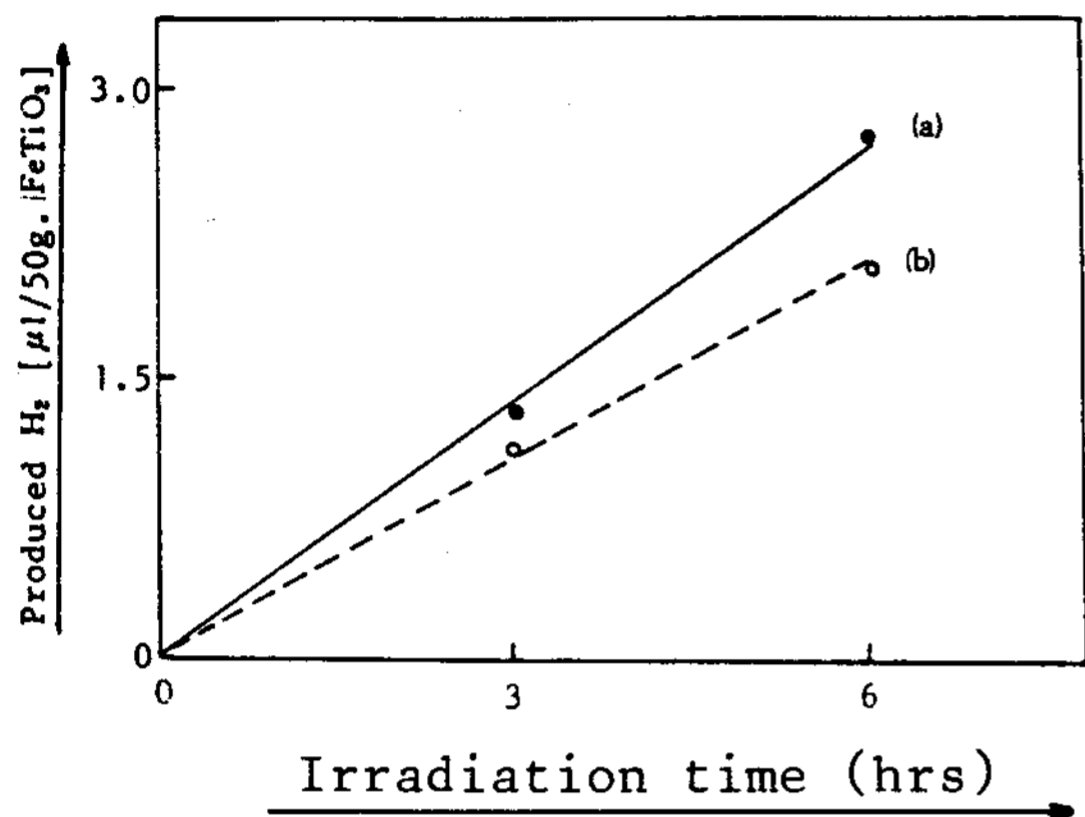


Fig. 2 Produced hydrogen amount from the aqueous solution of 50% methanol on ilmenite sand which is treated by drying in dark(b) and in light sources(a)

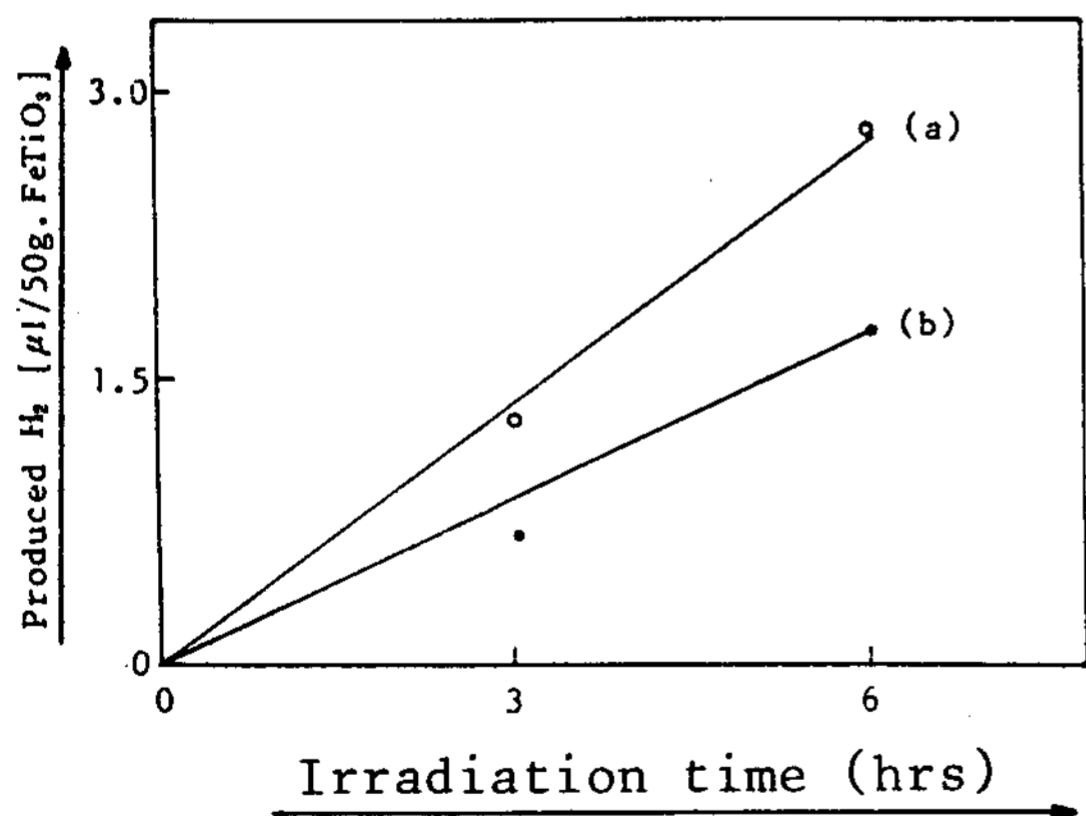


Fig. 3 Produced hydrogen amount from liquid solution(b) and vapor phase(a) on ilmenite sand

#Solution : 50% CH₃OH aqueous

의 상당 부분이 적셔진 상태로 하여 3시간 동안 광을 조사시켰고, 10ml를 넣어 시료가 수용액에 완전히 잠긴 상태로 하여 광조사시켜 생성된 수소를 측정된 결과이다. 액이 적게 투입된 경우가 수소의 생성이 다소 증가하고 있었다.

Table 1은 시료의 분쇄에 의한 새표면의 활성을 알아보기 위하여 소형진동 분쇄기에서 200mesh (0.4~4.0 μ m) 이상으로 분쇄한 새표면의 시료와 분쇄한 후 24시간 동안 대기 중

Table 1 Produced hydrogen amount by exposed and newly formed surface of ilmenite

Samples	Produced H ₂ (μ l/3hrs. irradiation)
Exposed surface in air	1.3
Newly formed surface	2.7

에서 방치된 시료에 대하여 각각 50% 메틸알코올 수용액 30ml를 가하고 3시간 동안 빛을 조사시켜 시료의 활성을 조사한 결과이다. 분쇄 즉시 사용한 새표면의 시료가 방치하였던 시료보다 수소가 2배 정도 많이 생성하였다.

3-2 전처리된 시료분말에 의한 유기물 분해

Fig. 4는 0.6N HCOOH 수용액에서 2×10^{-2} Torr의 감압조건과 3시간의 소성조건을 고정시키고 소성온도만을 변화시켜 전처리한 시료에 광조사시켜 생성된 수소를 정량한 것이다. 수소의 생성은 시료의 전처리 온도가 상승하더라도 300 $^{\circ}$ C까지는 변화가 없으나 그 이상의 온도부터 증가하기 시작하여 600 $^{\circ}$ C에서 최대가 되는 경향을 보이고 있다.

Fig. 5는 시료분말을 600 $^{\circ}$ C의 소성온도와

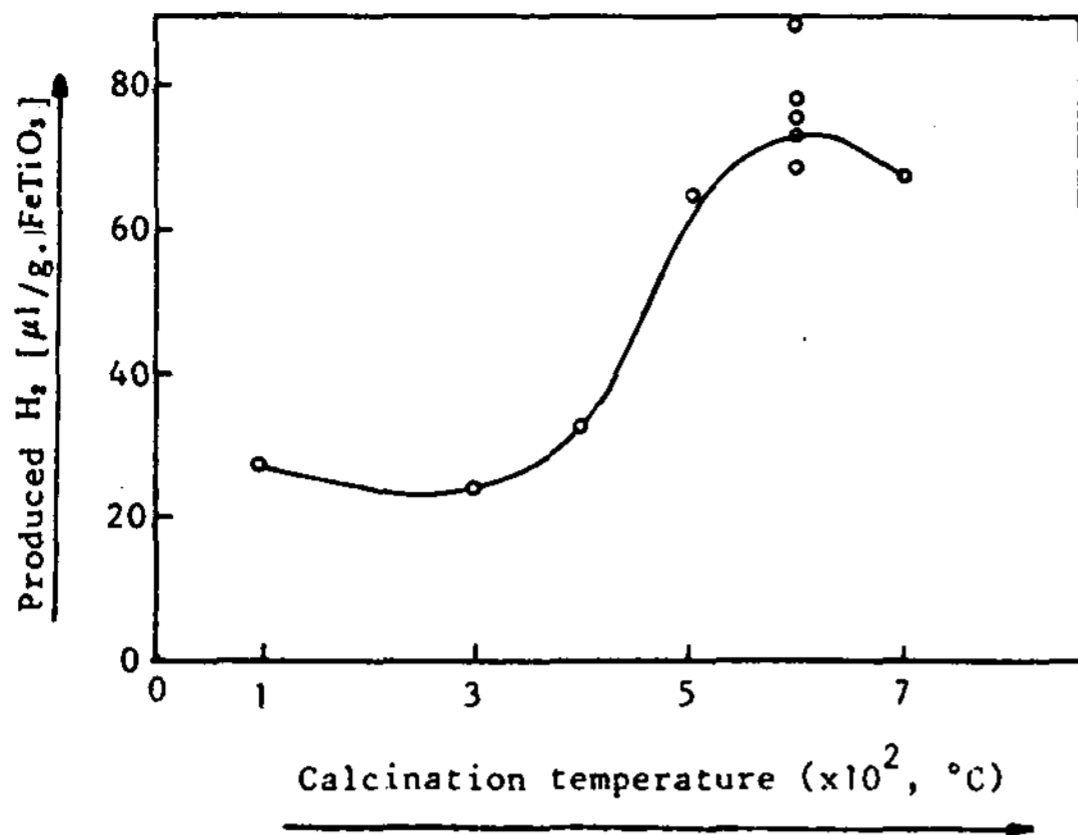


Fig. 4 Produced hydrogen amount from the solution of 0.6N formic acid on ilmenite powder as the function of calcination temperature
#Irradiation time : 3hrs
Calcination time : 3hrs

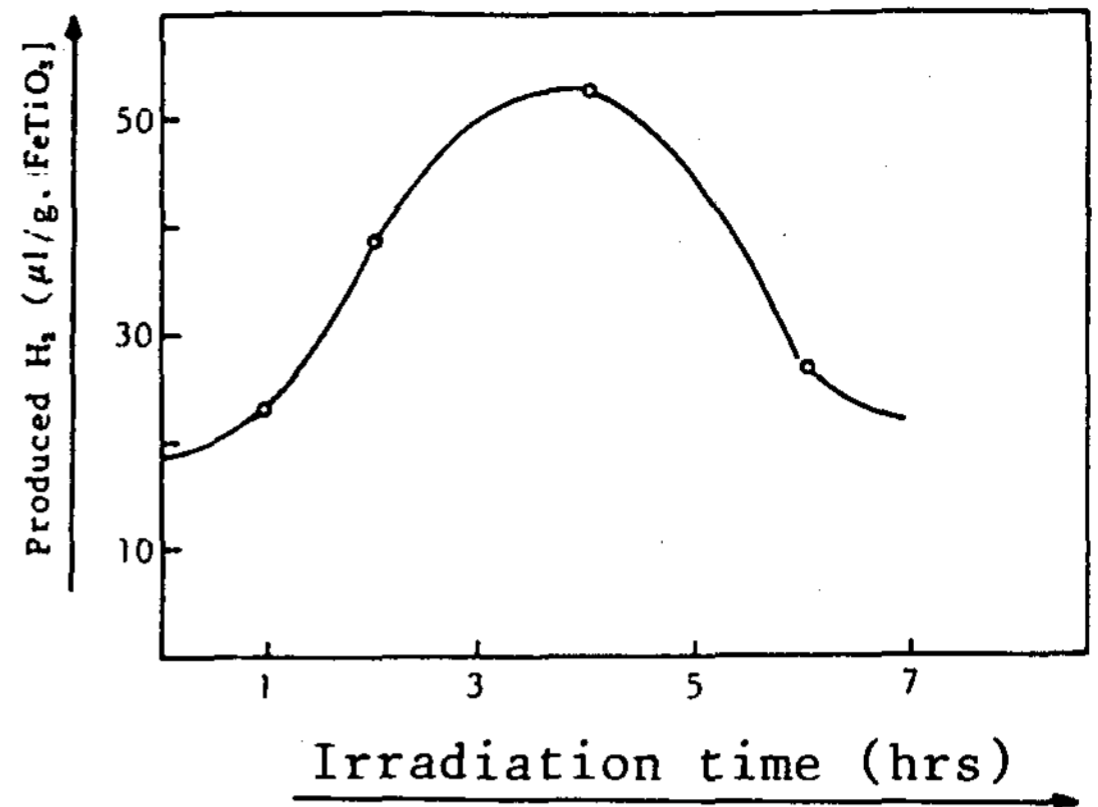


Fig. 5 Produced hydrogen amount from the solution of 0.6N formic acid on ilmenite powder as the function of calcination time
#Irradiation time : 3hrs
Calcination temperature : 600°C

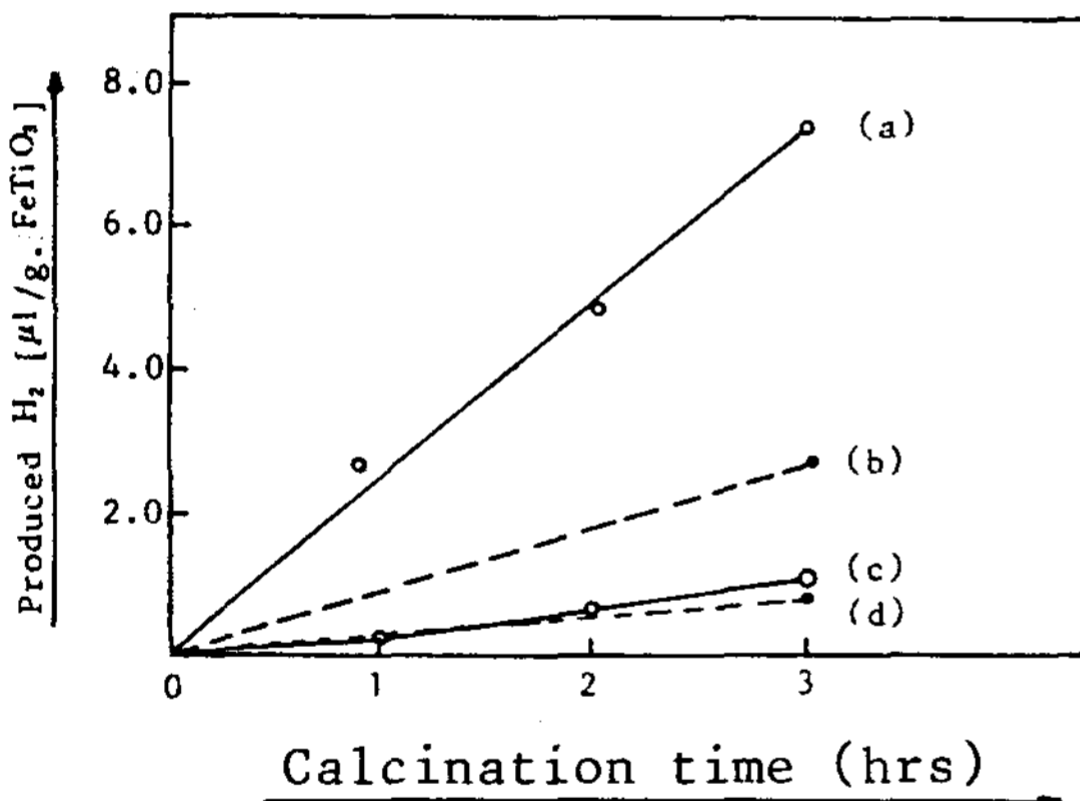


Fig. 6 Produced hydrogen amount on ilmenite powder which is treated by following methods:
(a) Pretreatment : 600°C, 2x10⁻² torr/3hrs, CH₃OH solution
(b) Without pretreatment : 90°C, oven/6hrs, CH₃OH solution
(c) Pretreatment : 600°C, 2x10⁻² torr/3hrs, C₂H₅OH solution
(d) Without pretreatment : 90°C/6hrs, C₂H₅OH solution

감압조건을 고정시키고 소성시간별로 전처리한 시료를 0.6 N HCOOH 수용액에서 광화학반응으로 생성된 수소를 정량한 것이다. 소성시간이 연장되는데 따라 수소생성이 증가하다가 4 시간 근처에서 최대점을 나타낸 다음 차차 감소하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 6은 전처리한 시료(실선)와 전처리하지 않은 시료(파선)를 각각 50% 메틸알코올 및 에틸알코올 수용액에 넣어 3시간의 광조사로 생성된 수소를 각각 정량한 것이다. 이 결과 전처리한 시료가 메틸알코올을 분해 (a) 하는 활성은 처리하지 않은 시료(b)보다 약 3 배, 에틸알코올보다 약 8 배의 수소가 생성되었다.

Fig. 7은 알코올 수용액 중에 NaOH 첨가의 영향을 관찰하기 위한 실험으로 시료분말을 전처리하여 알코올과 NaOH의 혼합된 용액에서 3 시간의 광반응으로 생성된 수소를 정량한 것이다. 메틸알코올 수용액만으로 광반응시킨 시료보다 NaOH를 첨가한 시료의 것이 수소생성이 약 3.5 배 증가하였다.

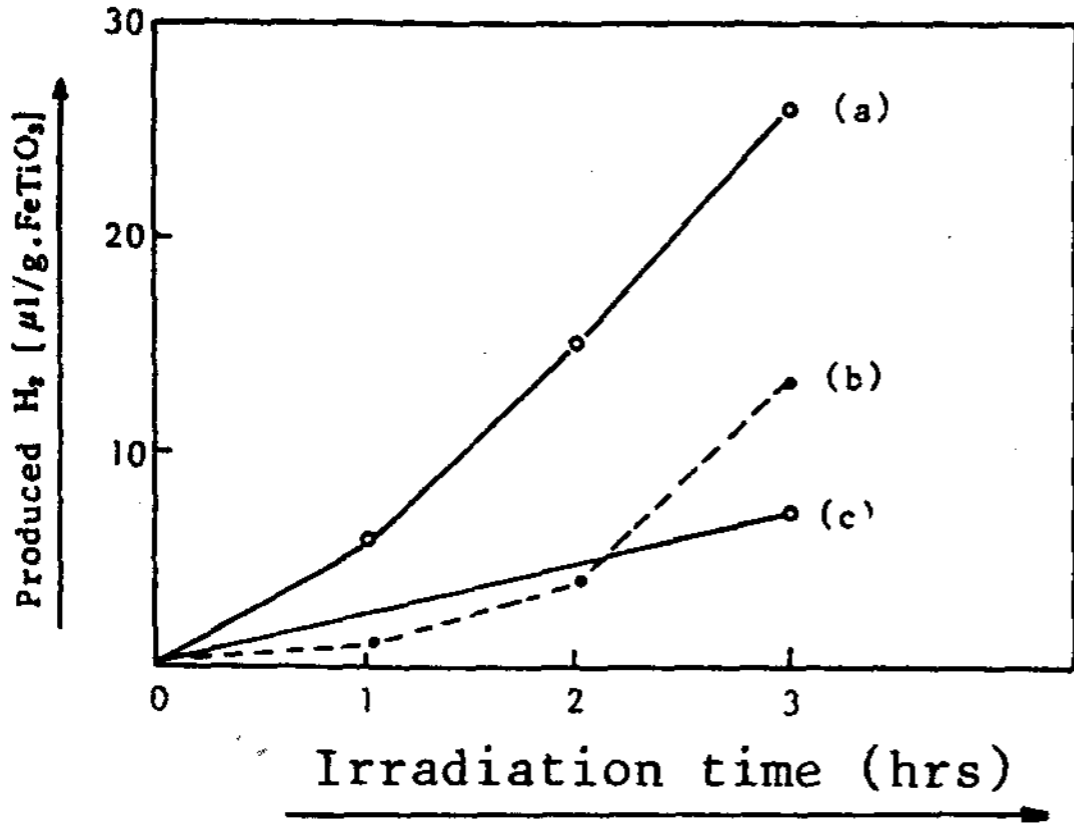


Fig. 7 Produced hydrogen amount from following solution on ilmenite powder which is pretreated at 600°C, 3hrs
 (a) MeOH/0.3N NaOH
 (b) MeOH/0.6N NaOH
 (c) 99.6% MeOH only

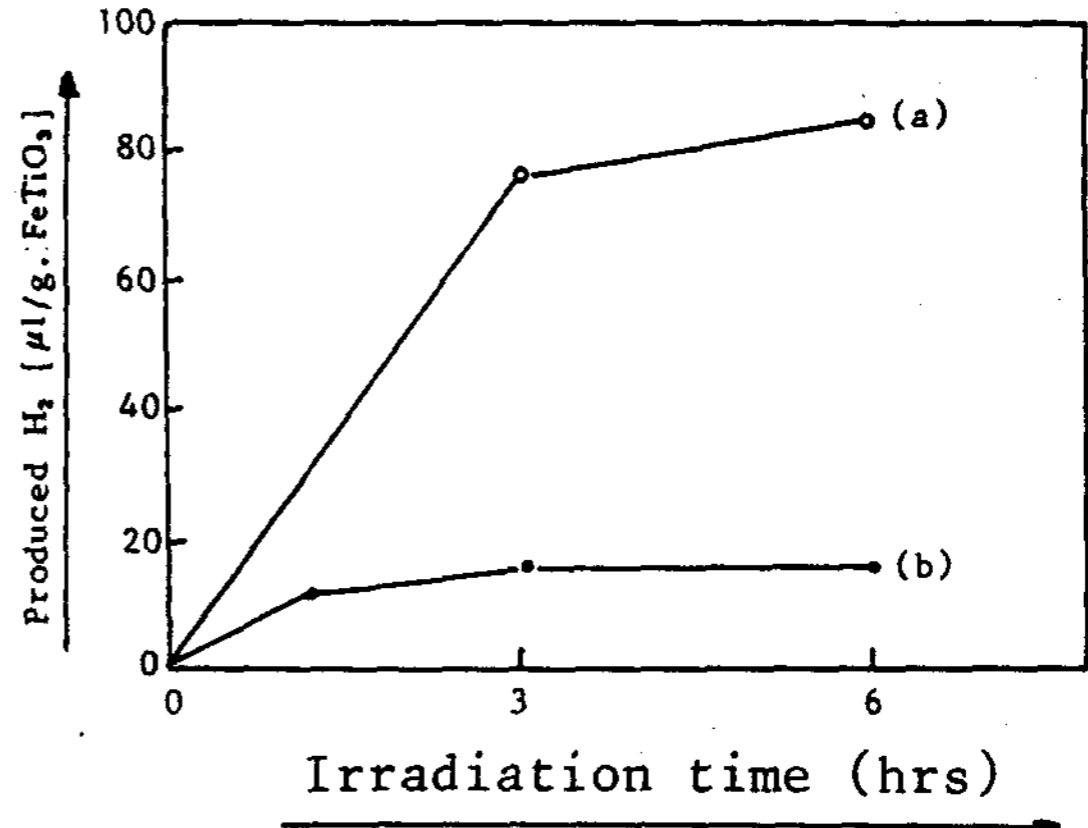


Fig. 8 Produced hydrogen amount from the solution of 0.6N HCOOH on ilmenite powder which is pretreated at 600°C, 3hrs
 (a) Irradiation
 (b) Without irradiation

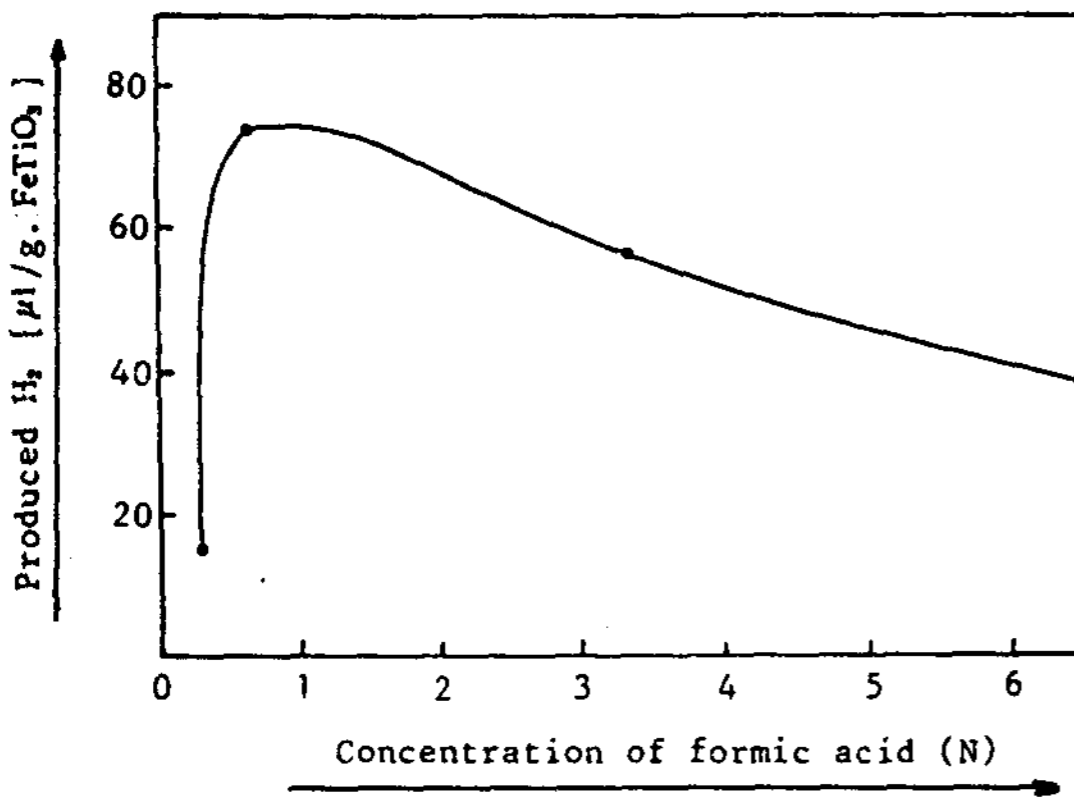


Fig. 9 Produced hydrogen amount on ilmenite powder which is pretreated at 600°C, 3hrs, as the function of formic acid concentration

Fig. 8은 의산과 시료의 작용으로 인한 수소의 생성 여부를 관찰하기 위하여 시료없이 HCOOH 수용액 만으로 광조사시키는 공실험을 하였으나 생성된 수소는 전연없었다. 또 이 수용액에 600°C, 3시간의 전처리된 시료분말을 투입하고 빛을 차단시킨 상태에서 6시간 동안 공실험을 하였다. 여기에서 생성된 수소

량은 3시간을 기준으로 약 15 μl이었다(b). 그러나 여기에 빛을 조사시킨 결과 수소의 생성량이 증가되고 (a) 분해생성물 중에서 이산화탄소도 검출되었다. 따라서 이 반응은 광화학적 유기산의 분해임을 알 수 있다.

Fig. 9는 HCOOH의 농도의 영향을 관찰하기 위한 실험결과로서 600°C, 3시간의 감압 소성처리된 시료에 HCOOH 농도를 증가시켜가면서 3시간의 광조사로 생성되는 수소량을 측정하였다. HCOOH의 농도가 약 1 Normal 근처에서 수소 생성량이 최대값을 갖는다.

Fig. 10은 초산 및 수산 수용액에서 전처리된 일메나이트 광촉매를 3시간의 광반응으로 생성된 수소의 양을 HCOOH에 의한 수소의 생성량과 비교한 것이다. 수산이나 초산보다 의산의 활성이 크게 나타났다.

4. 고 찰

알코올과 유기산이 일메나이트를 전처리한 경우나 처리하지 않은 그대로 사용하였을 경우나 모두 분해하여 수소를 생성하고 있다. 그러

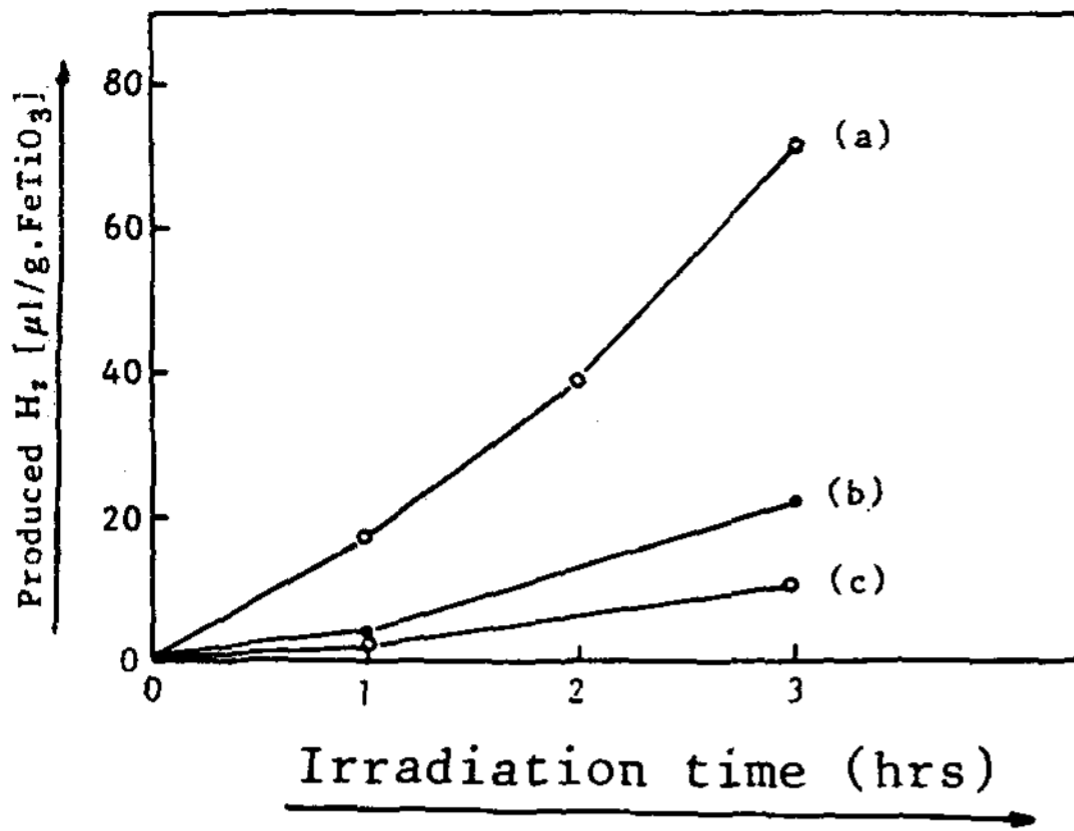


Fig. 10 Produced hydrogen amount on ilmenite powder (calcinated at 600°C, 3hrs) in the various organic acid solution:
 (a) 0.6N HCOOH
 (b) 0.3N CH₃COOH
 (c) 0.6N COOH
 COOH

나 그 생성량은 전처리를 실시한 경우가 훨씬 커서 대략 3~8 배 더 커지는 것을 알 수 있다. 또한 전처리 온도가 증가함에 따라 활성이 증가하고 있다. 이와같은 현상은 전보 9)에서의 물의 분해 때와같이 전처리시에 일메나이트로부터 분리되어 생성된 표면의 FeO, Fe₂O₃ 및 TiO₂가 광조사시에 전하분리 효과를 가져와서 활성이 증가된다고 할 수 있어 물의 분해 경우와 똑같이 설명할 수 있다.

분해생성물 중에는 수소외에 탄산가스가 생성되는 것으로 보아 Bard¹⁰⁾의 광Kolbe 반응에 의한 유기물의 분해인 것으로 생각된다.

전처리를 하지않은 원광시료상에서의 알코올의 분해를 보면 열처리한 시료에 비하여 그 생성량은 적으나 여러차례 용액을 비우고, 건조해서 되풀이 사용하더라도 활성에는 변화가 없다. 따라서 이러한 현상은 천연 그대로의 일메나이트 표면상에서도 활성점이 있음을 알 수 있다. 또 시료원광이 액상에서 보다 기상에서 용액에 흡수되어 소비되는 광량이 적으므로 기상으로

촉매표면에 흡착되면 광분해 반응의 효율을 증진시킬 수 있다고 생각된다. 그런데 이를 분쇄하여 새로운 표면을 노출시키면 활성이 크게 증가하고 있는데 이는 결국 분쇄하므로써 생긴 새로운 표면이 생성될 때 활성점이 증가하나 이를 공기 중에 오래 방치하여 두면 활성이 떨어지는 것으로 보아 결국 공기 중에서 불안정한 활성점은 모두 없어지고 안정한 활성점만 남아 작용하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 진공 중에서 전처리를 실시하면 활성이 크게 증가되고 있는데 이는 전보 9)의 물의 경우와 마찬가지로 산소결손에 의한 n형 반도체적 성격이 증가하여 활성이 증가하고 있음을 알 수 있으며 물의 분해시나 유기물의 분해시 모두 같은 활성점에 기인된 반응임을 알 수 있고, 유기물 수용액의 경우가 수소생성 수율이 단순한 물의 경우⁹⁾보다 크다는 것을 알 수 있다. 또한 유기산의 경우가 알코올의 경우보다 수소의 생성량이 큰 것은 산의 전리로 인하여 HCOO⁻¹¹⁾가 생성되고, 전자가 광에 의하여 일메나이트 표면에서 분리된 양(+)전하 hole에 빠져들어 전하분리를 안정하게 해 주는 효과가 나타나기 때문이다. 유기물에 NaOH를 첨가하면 유기물만의 경우보다 약 3.5 배의 수소 생성량이 증가한다. 이것은 NaOH가 시료표면과 용액계면에서 물을 잘 흡착시켜주고 OH ion이 전하의 재결합에 의한 역반응을 억제시키고 반도체 입자의 에너지 준위를 부(-)로 밀어올리는 전하분리 효과를 주기 때문이라고 생각된다.¹¹⁾

이 연구에서 볼 때 일메나이트 시료를 진공 중에서 열처리를 실시해서 시료표면에 FeO, Fe₂O₃나 TiO₂를 입히고 결정표면에 산소결함^{13,14)}을 만들어 주면 광촉매 반응에 효과가 크게 나타나지만 원광 그대로도 활성이 있는 것으로 보아 전하분리^{11,12)}를 촉진시켜 줄 수 있는 전자 수용체를 일메나이트 표면에 형성시켜 준다면 전처리 없이도 수소의 생성량

에 있어 그의 활성이 더욱 크게 증가될 것으로 생각된다.

5. 결 론

일메나이트 원광 그대로 사용할 경우는 유기물의 광조사 분해의 활성 저하가 없으며 생성물은 수소와 탄산가스이다. 이 시료의 감압·소성 처리에 의하여 FeO, Fe₂O₃ 및 TiO₂ 를 일메나이트 표면에 형성시키고 결합 증가에 의한 n형 반도체적 특성을 증가시킴에 따라 물 및 유기물을 분해시키는 활성이 크게 증가함을 알 수 있었고, 알코올보다는 유기산의 분해활성이 크다는 것을 알았다.

이와같은 연구를 발전시켜 시료표면에 현저한 분극현상을 가져올 수 있는 적절한 처리를 할 수 있다면 수소의 저렴한 생산과 아울러 오염된 수질중, 유기물을 분해시켜 폐수처리에 응용할 수 있다는 가능성을 생각할 수 있다.

REFERENCES

1. T. Sakata and T. Kawai, Hyoman, 17, 618 (1979)
2. T. Kawai and T. Sakata, Gendai Gagaku, No. 1, 52 (1981)
3. T. Sakata, Kagaku Kogyo, (12), 60 [1068] (1982)
4. 日本化學會編, 化學總說 No.39, 無機光化學, 學會出版 Censor (1983)
5. A. Fujishima and K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 1148 (1971)
6. A. Fujishima and K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 1041 (1975)
7. H. Tamura, DENKI KAGAKU, 49 (7), 410 (1981)
8. T. Kawai and T. Sakata, J. Chem. Soc. 694 (1980)
9. Im-Kyu Choi and Baik-Hyon Ha, J. Solar Energy, Soc (Korea), Vol. 8, No. 1, (1988)
10. B. Kraeuther and A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 100, 5985 (1978)
11. T. Kawai and S. Kawai, DENKI KAGAKU, 53 (1), 3 (1985)
12. S. Sata, DENKI KAGAKU, 53 (1), 9 (1985)
13. H. Tsubomura and M. Matsumura, Hyoman, 16, 1 (1978)
14. K. Yamaguti and S. Sato, J. Chem. Soc. Jpn. No. 2, 258 (1984)
15. T. Kwai and T. Sakata, J. Chem. Soc. Jpn. No. 2, 277 (1984)