

## 물의 광분해 반응에 의한 수소제조연구

박대철, 정경환  
한국화학연구소 촉매연구부

### A Study of Hydrogen Production from Photocatalytic Decomposition of Water

Dae-Chul Park and Kyeong-Hwan Chung  
Catalysis Research Division,  
Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT),  
Yoonsung P. O. Box 107, Taejeon, Korea 305-606

#### 서론

산업이 급속히 발전함에 따라 에너지의 사용이 급증하면서 지구 온난화, 오존층 파괴, 산성비 등 지구대기오염의 환경 문제가 최근들어 심각하게 대두되고 있다. 이중 지구온난화의 주원인이 되고 있는 이산화탄소는 발전소, 제철, 화학공업, 수송기관 및 가정에서 배출되는 양이 크게 증가하고 있어 이를 회수, 고정화하여 재활용하는 기술은 지구환경보존의 차원에서 매우 중요하다. 현재 이산화탄소의 재활용은 공업적으로 아직 미흡한 상태이나 이산화탄소의 접촉 수소화반응에 대한 촉매의 개발이 이루어짐에 따라 메탄올의 합성은 물론 저급탄화수소, 고급탄화수소, 고급알코올, 방향족 탄화수소, 개미산, 개미산 에스테르 등 다양한 화학제품의 합성이 가능하게 되었다.

이러한 이산화탄소의 재활용 기술은 대부분 수소를 필수원료로 하고 있어 효율적인 방법으로 수소를 제조하는 기술을 개발하는 것은 화학공업의 원료확보와 대체 에너지원의 확보라는 차원에서 관심을 모으고 있다. 수소의 제조방법중에서도 광촉매를 이용하여 물의 광분해 반응으로부터 수소를 얻는 방법은 매우 경제적이고 청정한 기술이다. 이러한 광분해 반응 시스템은 광감응도가 뛰어난 광촉매를 개발하는 것이 매우 중요하며 이로부터 궁극적으로는 자연의 물과 태양광으로부터 수소를 생산할 수 있는 것이다.

이 연구에서는 물의 광분해 반응에서 여러가지 광촉매의 수소생성에 대한 촉매활성을 조사하고 광감응도가 우수한 광촉매계를 개발하고자 하였다. 광촉매외에 수소의 생성을 증가시킬 수 있는 첨가제를 탐색하고 첨가효과도 조사하여 물의 광분해 반응으로부터의 수소생성에 대한 효율적인 반응시스템을 검토하였다.

#### 실험 및 방법

물의 광분해 반응은 진공시스템과 연결되고 기체순환펌프가 설치된 폐쇄기체순환계(closed gas circulation system) 장치에서 실시하였다. 반응장치는 반응기 내부에 이중관 석영반응기를 장치하고 여기에 고압수은 UV 램프(ACE glass Co.)를 넣어 450 W의 UV광이 반응기 내부로 조사되도록 하였다. 광반응중에 발생하는 열에 의한 온도상승을 막기위해 이중관 내부에 냉각수를 순환시키면서 반응기의 온도를  $20 \pm 1$  °C로 유지하였다. 광반응에 의해 생성된 기체들은 미리 충전된 N<sub>2</sub> 가스와 함께 기체순환펌프에 의해 폐쇄기체 순환계 내부에서 순환하며 순환장치와 직접 연결된 가스크로마토그래프 (GC 8A-TCD, MS 5A column, Shimadzu Co.)를 사용하여 반응시간에 따라 생성기체의 성분과 양을 분석하였다. 광반응은 순수한 물 또는 첨가제가 혼합된 2차 증류수 500 ml를 반응물로 사용하였으며 광촉매 1.0 g과 현탁시켜 행하였다.

반응에 사용된 촉매의 특성은 XRD (Rikagu D/MAX-B, CuK $\alpha$ , 35 kV, 15 mA),

SEM (JEOL, JSM-840A), UV/VIS Recording Spectrophotometer (UV 2100, Shimadzu) 등을 이용하여 조사하였다.

### 결과 및 고찰

물의 광분해 반응에는 반도체 특성을 지니는 금속산화물 또는 금속화합물 광촉매가 주로 활성을 보인다.  $\text{TiO}_2$  등 금속산화물 촉매에 금속을 접합시키면 금속과 반도체의 전자적 특성이 접합되어 촉매활성이 향상된다. 표 1에는  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{SrTiO}_3$ 에 Pt 등 금속 또는 금속산화물을 담지시킨 광촉매의 수소생성에 대한 촉매활성을 정리한 것이다.

Table 1. The rate of  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  evolution over various photocatalysts[1].

photocatalysts	evolution rate of gases ( $\mu\text{mol/hr}$ )	
	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$
Pt(0.3 wt%)/ $\text{TiO}_2$	2	0
Rh(0.3 wt%)/ $\text{TiO}_2$	2	0
RuO <sub>2</sub> (1.0 wt%)/ $\text{TiO}_2$	2	0
NiOx(1.0 wt%)/ $\text{TiO}_2$	2	0
Pt(0.3 wt%)/ $\text{SrTiO}_3$	9	2
Rh(0.3 wt%)/ $\text{SrTiO}_3$	20	4
NiOx(1.0 wt%)/ $\text{SrTiO}_3$	9	2

금속을 담지시킨  $\text{TiO}_2$  광촉매는 물의 광분해 반응에 활성을 보이긴 하나 수소생성률은 매우 낮았고 담지된 금속에 따른 차이는 나타나지 않았다. 그러나  $\text{SrTiO}_3$ 에 금속을 담지시킨 광촉매의 경우  $\text{TiO}_2$  광촉매에 비해 수소생성률이 높아졌다. 이와 같은 현상은  $\text{SrTiO}_3$  광촉매의 광감응도가 뛰어나 물의 광분해 반응에서 광에너지에 의한 전자운동이 활발해지기 때문으로 설명되고 있다. 물의 광분해 반응에 대하여  $\text{TiO}_2$ 외에  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  등 IVb족과 Vb족 금속산화물도 촉매활성은 보였으나 수소생성률은 매우 낮았다.

물의 광분해 반응에서 수소의 생성에 대한 촉매 활성을 향상시키기 위하여 금속산화물에 알칼리 금속을 결합시킨 금속화합물 광촉매에 대한 촉매활성을 조사하였다. Pt가 담지된 반도체 금속화합물에서의 수소생성률을 표 2에 정리하였다.

Table 2. The rate of hydrogen evolution over Pt-loaded photocatalysts.

photocatalysts	rate of $\text{H}_2$ evolution ( $\mu\text{mol/hr}$ )
Pt(0.1)/ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	32
Pt(0.1)/ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	11
Pt(0.1)/ $\text{Na}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	19
Pt(0.1)/ $\text{Ca}_2\text{Nb}_5\text{O}_{17}$	-
Pt(0.1)/ $\text{K}_2\text{Zr}_4\text{O}_9$	-

Pt를 담지시킨 반도체 금속화합물 광촉매의 수소생성률은 Pt(0.1)/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 광촉매에서 가장 높았다. K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 금속화합물은 층상화합물 구조를 이루고 있으며[2], 금속을 담지시키면 금속이 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 금속화합물의 층과 층사이에 이온상태로 존재하고 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>의 층에서 금속으로 이동하는 전자에 의해 수소이온이 환원되어 수소가 발생한다.

Pt가 담지된 반도체 금속화합물 광촉매중에서 수소생성에 대해 가장 높은 활성을 보인 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 금속화합물에 여러 금속을 각각 담지시켜 담지금속에 따른 촉매활성을 조사한 결과를 표 3에 정리하였다. Fe, Co, Cu, Zn, Al등을 각각 0.1 wt% 담지시킨 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 광촉매에서 광반응에 의한 수소의 생성을 조사하였으나 수소가 전혀 생성되지 않았다. 그러나 표 3에 제시한 바와 같이 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 광촉매에 Cs, Pt, Ru, Ir 금속을 담지한 광촉매에서는 수소 생성에 대한 촉매활성을 나타내었다. 특히, Cs를 0.1 wt% 담지시킨 Cs(0.1)/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 촉매는 약 1500 μmol/hr의 높은 수소생성률을 보였다. 이는 Cs의 이온화에너지가 375.7 kJ/mol로 다른 금속에 비해 매우 낮아서 광에너지에 의한 전자의 여기가 상대적으로 쉽게 일어나기 때문인 것으로 생각되었다.

Table 3. The rate of hydrogen evolution from water photolysis over metal-loaded K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> photocatalysts.

loaded metal*	rate of H <sub>2</sub> evolution (μmol/hr)
Cs	1473
Pt	32
Ru	trace
Ir	trace
Ni	trace
Fe, Co, Cu	-
Zn, Al	-

\*loading amount : 0.1 wt%

금속이 접합된 반도체 촉매는 환원-산화 과정을 거치면 수소생성에 대한 촉매활성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 이는 담지된 금속이 환원-산화과정을 거치면서 완벽한 금속산화물 형태가 되어 전자의 운동이 활발해지기 때문이다.

Ni(0.1)/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 광촉매는 수소생성률이 매우 낮았으나, 환원-산화 과정을 거친 NiO(0.1)/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 광촉매는 수소 생성률이 87 μmol/hr로 촉매활성이 크게 증가하였다. NiO(0.1)/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>의 경우, 수소생성률이 크게 증가한 것은 환원에 의해 금속과 담체간의 강한 상호작용이 일어나 촉매활성이 향상되었기 때문이다[3]. 즉, 부분적으로 환원된 담체에서 금속으로 전자가 전달되어 금속의 전자수가 늘어남에 따라 촉매활성이 높아지는 것이다.

그러나 IVb족과 Vb족 금속화합물에 Cs를 담지시킨 광촉매에서의 수소생성률과 이 촉매를 수소와 공기기류에서 환원-산화시킨 Cs<sub>2</sub>O 담지촉매에서의 수소생성률을 비교한 결과, 촉매에 따라 약간의 차이는 있었으나 전반적으로 수소 생성률의 차이는 크지 않았다. 이는 환원-산화 처리를 거치지 않은 Cs(0.1)/K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 촉매의 경우에도 Cs가 쉽게 산화하는 특성을 가지고 있기 때문에[4] 수소와 공기로 각각 환원-산화처리한 Cs<sub>2</sub>O/금속화합물 광촉매와 비슷한 촉매활성을 보이는 것으로 생각되었다.

물의 광분해 반응에서 수소의 생성효율을 향상시키기 위해 촉매활성이 뛰어난 광촉매를 개발하는 방법외에 효과적인 첨가제를 연구개발하는데도 관심이 모아지고 있다. 첨가제로는 메탄올, 카보네이트류 등이 사용되고 있으며 이를 첨가한 물의 광분해 반응 결과를 표 4에 정리하였다.

물의 광분해 반응에 첨가제를 주입함에 따라 전반적으로 수소의 생성률은 향상되는 결과를 보였다. 카보네이트류를 첨가제로 사용한 경우에는 수소와 산소의 생성외에 일산화탄소가 함께 생성되었다. 첨가제로 포름알데히드를 10 부피% 첨가한 경우 첨가제를 넣지 않은 경우보다 수소생성률이 30 배 가량 크게 증가하였다. 또한 산소는 전혀 생성되지 않았으며 이러한 현상은 광반응중에 일어나는 포름알데히드의 산화반응에 의해 산소가 소모되기 때문으로 판단되었다.

Table 4. The results of photocatalytic reaction for additive containing water.

photocatalysts	additives	amount	rate of H <sub>2</sub> evolution ( $\mu\text{mol/hr}$ )
NiO(0.1 wt%)/K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> <sup>*1</sup>	CH <sub>3</sub> OH	10 vol%	1300
Pt(0.1 wt%)/ZrO <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	NaHCO <sub>3</sub>	0.33 mol	142
Pt(0.1 wt%)/TiO <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	NaHCO <sub>3</sub>	0.33 mol	4
Cs(0.1 wt%)/K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	HCHO	10 vol%	33270
.....			
NiO(0.1wt%)/K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> <sup>*3</sup>	-	-	87
Pt(0.1 wt%)/ZrO <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	-	-	trace
Pt(0.1 wt%)/TiO <sub>2</sub> <sup>*2</sup>	-	-	2
Cs(0.1 wt%)/K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub>	-	-	1473

\*1 ref. 2

\*2 ref. 5

\*3 ref. 6

### 참고문헌

1. K. Sayama and H. Arakawa, *Chem. Lett.*, 253(1992).
2. A. Kudo, K. Sayama, A. Tanaka, K. Asakura, K. Domen, K. Maruya, and T. Onishi, *J. Catal.*, **120**, 337(1989).
3. S. T. Tauster, S. C. Fung, and R. L. Garten, *Amer. Chem. Soc.*, **100**, 170(1978).
4. G. Wolfgang, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5-th Ed., VCH New York, vol. A6, 1986, p.153.
5. A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, K. Aika, and T. Onishi, *J. Catal.*, **120**, 337(1988).
6. K. Sayama and H. Arakawa, *J. Phys. Chem.*, **97**, 531(1993)..