

Bi₂O₃/TiO₂ 광촉매에 의한 물로부터의 증대된 수소제조

이 상 기, 이 호 인
서울대학교 공과대학 공업화학과

**Advanced Production of Hydrogen from Water Decomposition
by Using Bi₂O₃/TiO₂ Photocatalysts**

Sang Gi Lee and Ho-In Lee
Department of Chemical Technology, College of Engineering,
Seoul National University

서 론

TiO₂ 광촉매를 이용한 물분해반응에 의한 수소생성에 대한 연구는 수소에너지가 가지는 고효율 및 고청정성외에도 에너지원으로 무한한 태양광을 이용한다는 점에서 연구의 관심대상이 되어 왔다[1-5]. 그러나 순수한 물의 분해인 경우, 수소생성량이 극히 미량이어서 수소생성효율을 높이기 위한 연구들이 또한 진행되어 오고 있다. Pellizetti 등[6]은 이전의 논문에서 CdS 촉매상에서 sulfide가 수소생성반응에 매우 좋은 효율을 나타내며 그때의 광효율이 약 25%에 이른다는 것을 발표한 바 있다. 이러한 연구는 산업폐가스중에 포함되어 있는 황화수소를 처리한다는 환경적인 측면이외에도 이로부터 수소를 생산함으로써 에너지를 회수한다는 측면에서도 연구의 의의가 크다. 이전의 학회[7]에서 이미 본 연구실에서 제조한 polysulfide계통의 황이 니켈이 담지된 TiO₂촉매상에서 물분해에 의한 수소생성반응에 매우 효율적인 정공소비제임을 발표한 바 있었다. 그러나 최근의 연구결과, 니켈보다는 Bi₂O₃가 담지된 TiO₂ 촉매를 이용함으로써 polysulfide가 정공소비제로서의 역할이 더욱 원활하여 수소생성의 효율을 증대시킬 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 Bi₂O₃가 담지된 촉매에 대하여 물분해에 대한 수소생성의 효율을 조사하였으며, 이러한 높은 광효율을 나타내는 인자들을 도출해내고자 하였다.

실 험

Carrier-gas-flow형 광촉매 반응기는 광이 조사되는 부분과 인접한 부분의 quartz를 제외하고는 전체가 Pyrex로 구성되어 있으며, 이의 부피는 약 600 cm³ 이었다. 램프작동시 적외선에 의한 온도상승을 막기 위해 램프와 직접 접하는 부분과 반응기 외벽을 냉각시킬 수 있는 큰 통속에 냉각수를 흘려주어 과도한 온도상승을 막아 주었으며, 외부 냉각수를 자동온도조절장치와 연결시켜 반응기의 온도를 30 ± 1 °C로 유지시켰다. 광원으로 사용한 자외선 램프는 고압수은등(450 W, Kum-Kang Co.)이었으며, 안정한 광유량을 위해서 수은램프용 안정기를 부착하여 실험하였다. 광원이 조사되는 반응액의 부피는 500 ml로 고정하여 실험하였으며, 매실험시 먼저 N₂ 기체를 충분히 흘려주어 계내에 존재하는 산소를 제거하였고, 실험중에도 계속적으로 N₂ 기체를 20 cc/min의 속도로 흘려주어 발생되어 나오는 수소를 기체크로마토그래프 (Yanaco, G1800T)로 분석하였다. 실험에 사용한 촉매는 Bi₂O₃가 무게비로 1, 2, 5, 8, 10 그리고 20 wt% 담지된 TiO₂ 촉매였으며, 촉매를 담지시키고 나서 이를 500 °C에서 소성하고 난 후 실험에 사용하였다. 촉매사용량은 비스무스가 담지된 형태로 200 mg이었다. 촉매의 활성을 보다 증대시키기 위하여 Bi₂O₃가 담지된 촉매를 여러가지 온도에서 환원

및 재산화처리시켰다. 물분해에 의해 발생된 수소발생속도로부터 광효율을 계산하기 위해 $K_3Fe(C_2O_4)_3$ chemical actinometer를 이용하여 광량을 측정하였으며, 그 결과 시간에 따른 광유량은 1.59×10^{18} photons/sec였고, 이를 수소발생속도로 환산해보면 약 4.7 mmol/hr에 해당하였다. 실험에 사용한 정공소비제로서의 황이온은 다음과 같은 과정으로 제조하였다.

1. NaOH 80 g을 2000 ml 물에 녹인다. 2. 황분말 6.4 g 을 1번 용액에 넣는다.
3. 2번 용액에 5 ml의 CS_2 를 넣는다. 4. 최소 24 시간정도 혼합용액을 교반시킨 후, 녹지 않은 여분의 황을 걸러내어 황이온이 포함된 시료를 제조한다. 이렇게 제조한 polysulfide 용액의 색은 붉은 색에 가까웠으며, 용액중에 녹아있는 황의 양은 수용액 1 ml당 1.51 mg이었다.

결과 및 고찰

Fig. 1은, 위에서 제조한 황용액이 5 ml 포함된 500 ml 반응액에 대하여 니켈이 담지된 촉매의 경우와 비스무스가 담지된 촉매의 경우에 대하여 시간에 따른 수소발생속도를 나타낸 그림으로서, 비스무스가 담지된 촉매의 경우가 니켈이 담지된 촉매의 경우에 비해 약 5 배 정도 우수한 촉매활성을 나타내었다. 비스무스를 담지했을 때 나타나는 수소발생속도치는 비교실험으로 행한 부분환원된 니켈담지 5 wt% NiO_x ($x < 1$)/ TiO_2 촉매를 이용하여 25 ml의 메탄올 수용액에서의 최대 수소발생속도가 845 μ moles/hr인 점을 감안한다면 비교적 큰 값이다. 이로써 비스무스가 담지된 촉매를 사용함으로써 물분해반응에 의한 수소생성의 효율을

증대시킬 수 있음을 알았다. 이 경우, TiO_2 상에 담지된 비스무스 산화물이 물분해반응에서 미치는 역할은 광의 조사에 의해 생성된 정공을 원할하게 소비(이는 일반적으로 광촉매반응에서 반응의 속도결정단계라고 알려져 있음)하는 것이다.

비스무스의 담지에 따른 수소생성속도 및 이의 주요인자를 고찰하기 위하여 여러가지 담지량이 다른 비스무스 담지촉매에 대해 수소발생속도를 살펴보았다. 반응액중에 황용액이 5 ml 포함된 시료에 대하여 비스무스 담지량에 따른 수소발생속도를 살펴본 결과, 비스무스의 담지량이 작은 영역($x < 5$ wt%)에서는 담지량이 증가함에 따라 수소발생속도도 증가하는 경향을 나타내었다. 반면 비스무스의 담지량이 그 이상으로 커지면 더 이상의 활성증가는 보이지 않고 오히려 수소발생속도가 감소하는 경향을 보여주었다.

비스무스의 첨가에 따른 반응활성에 영향을 미치는 주요 반응인자로 크게 2 가지를 고찰하였는데, 그 하나로는 비스무스 촉매상에 흡착하는 황이온의 흡착량

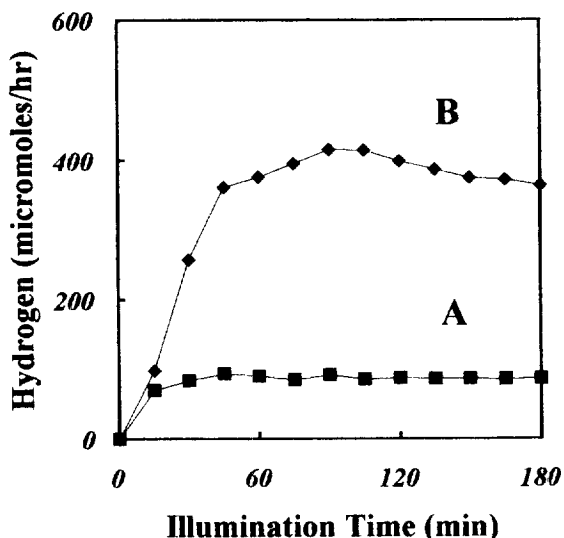


Fig. 1. Comparison of the rate of hydrogen evolution between (A) 5 wt % NiO_x ($x < 1$)/ TiO_2 and (B) 5 wt % Bi_2O_3 / TiO_2 .

이며, 또 하나로는 광의 조사에 의해 수산화티타늄을 형성할 수 있는 표면수산화기의 양이다. Fig. 2는 비스무스의 첨가량에 따른 촉매표면에 흡착한 황이온의 양과 촉매표면에 형성된 수산화기의 양을 나타낸 그림이다. 촉매표면에 흡착한 황이온의 양은 그림의 (A)의 직선과 같이 비스무스의 첨가량이 증가함에 따라 거의 비례적으로 증가하는 경향을 볼 수 있으며, 반면 표면 수산화기의 농도는 그림의 (B)의 직선과 같이 비스무스 첨가량에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 이처럼 황이온의 흡착과 같이 반응을 증대시켜 주는 요인이 있는가 하면 또 한편으로는 산화에 직접적으로 참여할 수 있는 수산화기와 같은 것의 흡착을 저해하는 부의 영향을 주는 요인이 있기 때문에 적정 비스무스의 담지량에서 최고의 활성을 보이는 실험결과가 도출되었다고 생각된다.

일반적으로 광촉매반응에서는 촉매량 대 반응성의 그림에서, 어느정도 이상의 촉매량에서는 반응성이 더 이상 증가하지 않는 형태를 나타낸다. 이는 일정농도(대략 200 mg 정도의 촉매량)의 촉매에서는 광에 노출되는 면은 일정한 데 비해 광에 의해 생성되는 전자와 정공의 반응이 충분히 빠르지 못해 나타나는 현상으로 대개의 광촉매반응의 경우 이러한 일반적인 경향을 따른다. 그러나 비스무스를 담지시킨 촉매에서, 흡착한 황이온의 양이 반응에 직접적인 영향을 미치고 아울러 촉매표면에 흡착한 수산화기가 정공과 반응한 후 용액중에 산화시킬 수 있는 물질이 풍부하면서 이의 산화반응이 저해받지 않을 정도로 빠르다면 촉매량을 증가시키기에 따라 반응성도 그에 비례하게 증가하는 경향을 보일 것이다. 실제로 본 연구의 결과 촉매량을 1.2 g까지 증가시켰을 경우에도 반응성은 지속적으로 증가하였으며, 이때의 광효율이 약 25%에 이르렀다.

비스무스를 광담지시킨 경우에는 기존의 함침법에 의한 비스무스 담지촉매보다 더욱 우수한 반응활성을 보여 주었다. 광담지촉매의 경우 함침법에 의한 촉매를 400 °C에서 환원시킨 촉매와 거의 유사한 비스무스 산화물상태를 가지고 있음을 두 촉매의 승온환원곡선으로부터 알 수 있었으며, 이 경우에도 촉매표면에 흡착한 황이온의 양은 반응활성과 직접적인 연관을 가짐을 확인하였다.

결론

1. 비스무스를 담지시킨 촉매의 경우, 기존의 니켈담지촉매보다 훨씬 우수한 반응활성을 보였으며, 이는 비스무스 산화물이 광에 의해 생성된 정공을 받아들여 산화반응에 참여하여 산화반응을 활성화시켰기 때문이었다.

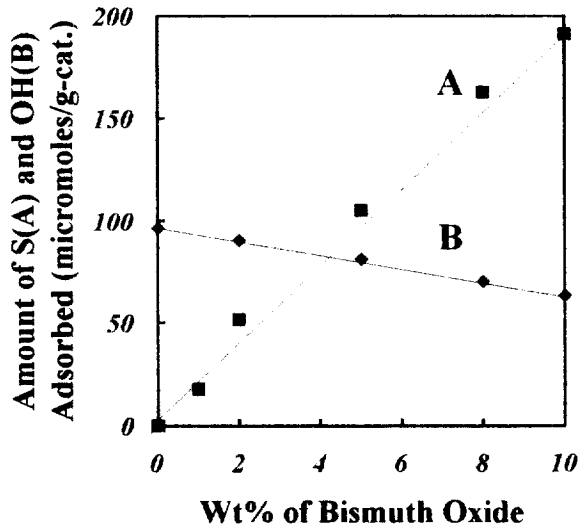


Fig. 2. The amount of sulfur (A) and hydroxyl ion (B) adsorbed on the catalyst surface as a function of weight percent of bismuth oxide to titania.

2. 비스무스를 담지시킨 촉매의 경우에는 니켈담지촉매와는 달리 용액중의 황이온이 비스무스 표면에 흡착하여 이것이 반응활성점으로 작용함으로 인해 더욱 우수한 반응활성을 보였다.

3. 담지량에 따른 반응성 실험결과, 5 wt% 정도의 비스무스 산화물을 첨가했을 때 수소생성반응의 활성이 최고로 나타났다. 이처럼 반응성이 최대점을 보이는 이유는 비스무스상에 황이온이 흡착하는 양과 촉매표면의 수산기의 양이 변수로 작용하였기 때문이었다.

4. 비스무스를 광담지시켰을 때에 나타나는 비스무스 산화물의 형태는 비스무스를 함침법에 의해 제조한 촉매를 환원시켰을 때 생성되는 산화물의 형태와 유사하였으며, 이 산화물의 형태가 반응에 직접적인 영향을 주는 산화물종이었다.

참고문헌

1. Fujishima, A. and Honda, K., *Nature (London)*, **238**, 37 (1972).
2. Pichat, P., Hermann, J.-M., Disdier, J., Courbon, H., and Mozzanega, M.-N., *Nouv. Journal de Chimie*, **5**, 627 (1981).
3. Domen, K., Naito, S., Onishi, T., and Tamaru, K., *J. Phys. Chem.*, **86**, 3657 (1982).
4. Kawai, T. and Sakata, T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **23**, 1047 (1979).
5. Sato, S., *New J. Chem.*, **12**, 859 (1988).
6. Pellizetti, E., Borgarello, N., Serpone, N., and Gratzel, M., in "Catalysis on the Energy Scene" (S. Kaliaguine and A. Mahay, Eds.), pp. 327-334, Elsevier, Amsterdam, 1984.
7. 이상기 · 이호인, *화학공학의 이론과 응용*, 1권 2호, 1519 (1995).