

[논문] 한국태양에너지학회 논문집
Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol. 23, No. 4, 2003

광합성을 모사한 광촉매 물분해 수소 제조

전명석*, 홍준기**, 전영갑*, 최호석**

*한국에너지기술연구원

**충남대학교 화학공학과

The photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ mimicking a Z-scheme mechanism

Jeon, Myung-Seok*/ Hong, Joon-Gi**/ Chun, Young-Gab*/ Choi, Ho-Suk**

*Energy Conversion & Storage Research Center, Korea Institute of Energy Research,
Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical Engineering Chungnam National University, 220, Gung-dong,
Yuseong-Gu, Daejeon 305-764, Korea

Abstract

We studied the water splitting into H₂ and O₂ using two different semiconductor photocatalysts and redox mediator, mimicking the Z-scheme mechanism of the photosynthesis. H₂ evolution took place on a Pt-SrTiO₃ (Cr-Ta doped) photocatalyst using I⁻ electron donor under the visible light irradiation. The Pt-WO₃ photocatalyst showed an excellent activity of the O₂ evolution using IO₃⁻ electron acceptor under visible light. H₂ and O₂ gases evolved in the stoichiometric ratio(H₂/O₂=2) under visible light using a mixture of the Pt-WO₃ and Pt-SrTiO₃ (Cr-Ta doped) suspended in NaI aqueous solution. We proposed a two-step photo-excitation mechanism using redox mediator under the visible irradiation.

Keywords : Photocatalyst, Water splitting, Redox mediator, Z-scheme

1. 서 론

태양 에너지의 변환과 저장에 대한 효과적인 시스템을 구축하기 위해, 인공 광합성 시스템이 많은 주목을 받아왔다. 양론적인 물 분해 (H₂/O₂=2)는 인공 광합성에 있어서 가장 기본적인면서 가

장 중요한 반응이다. 많은 광촉매들 M-TiO₂ (M: Pt, Rh, NiO_x) [1-3], M-titanate (M: RhO_x, NiO_x) [4,5], ZrO₂ [6], Ni-niobate [7], Ni-tantalate[8])이 UV하에서 물을 분해한다고 보고 되었다. 기존의 광합성 시스템의 메카니즘은 그림. 1(a)에 나타내었다. UV는 태양광

의 약 4%를 차지하는 반면에, 가시광선은 약 50%를 차지한다. 그러므로 가시광선을 이용하는 광촉매 시스템의 개발은 효율적으로 태양광을 이용하는데 있어서 반드시 필요한 부분이다. 그러나 그러한 효과적이면서 재생 가능한 광촉매 시스템은 아직 초보단계를 벗어나지 못했다.

양론적인 산소의 발생은 실제 광합성 반응에 있어서 매우 중요하다. 그러나 이전에는 수소발생에 비해 잘 인식되지 못했다. 대부분의 산화물계 광촉매들은 안정적이며 산소를 발생시킬 수 있다. 그러나 WO_3 처럼 가시광선을 흡수하는 광촉매들은 수소발생에는 활성을 나타내지 못했다. 왜냐하면 전도띠 (conduction band)의 전위가 물의 환원전위(H^+/H_2) 보다 더 양성(positive)이기 때문이다[9]. 경우에 따라서, 몇몇 혼합 혹은 도핑(doping)된 광촉매들은 가시광선 하에서 희생시약(sacrificial reagents; 메탄올 등)을 이용하여 수소를 발생시키는 것이 보고 되었으며[10-12], 최근 일본의 산업기술종합연구소(AIST)가 태양 빛으로 물을 분해해 수소와 산소를 발생시키는 광촉매를 개발하였는데[13]. 이는 종래의 광촉매는 주로 파장이 짧은 자외선만을 이용해 물을 분해할 수 있었으나, 이번에 개발한 광촉매는 400~500 나노미터의 가시광선으로 물을 분해할 수 있는 산화물계열의 광촉매로서, 반도체의 인듐탄타레이트의 일부를 니켈로 치환한 미세 입자상태의 산화물로 흡수된 광선은 0.66%(Quantum Yield: 402nm)가 물의 분해에 사용 되었다. 즉 촉매 0.5g을 250ml 반응기에 섞은 뒤 가시광선($\lambda > 420nm$)을 조사하여 수소는 16.6, 산소는 8.3 $\mu mol/h$ 의 생성속도로 발생하였다. 그러나 수소와 산소로의 총체적인 물 분해는 아직 기초적인 단계로 효율향상 등 해결해야 할 문제가 많다.

녹색식물의 자연 광합성에서, carbohydrate와 산소는 Z-scheme 반응을 이용하여 CO_2 와 물로부터 형성된다. Z-scheme는 두 개의 광-여기(photo-excitation) 주체와 많은 산화환원 매개체

로 구성 되어진다. 가시광선 하에서 양론적인 수소와 산소로의 광촉매적 물 분해를 실현하기 위해서, 비가역적인 희생시약을 사용하는 것이 아니라, 가역적인 산화환원(redox) 매개체 (Ox/Red)를 이용하여 Z-scheme 메카니즘을 모방한 시스템(그림. 1(b))을 구성하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

WO_3 는 Koujundo Chemical에서 제공하는 시약을 이용하였으며, Cr과 Ta이 도핑된 $SrTiO_3$ 는 다음의 고상 하소(solid state calcination)방법에 의해 제조되었다[12]. Cr_2O_3 (Cr:1mol% of Ti) 와 Ta_2O_5 (Ta:1mol% of Ti), $SrCO_3$, TiO_2 파우더를 증류수(20ml/10g)와 함께 막자

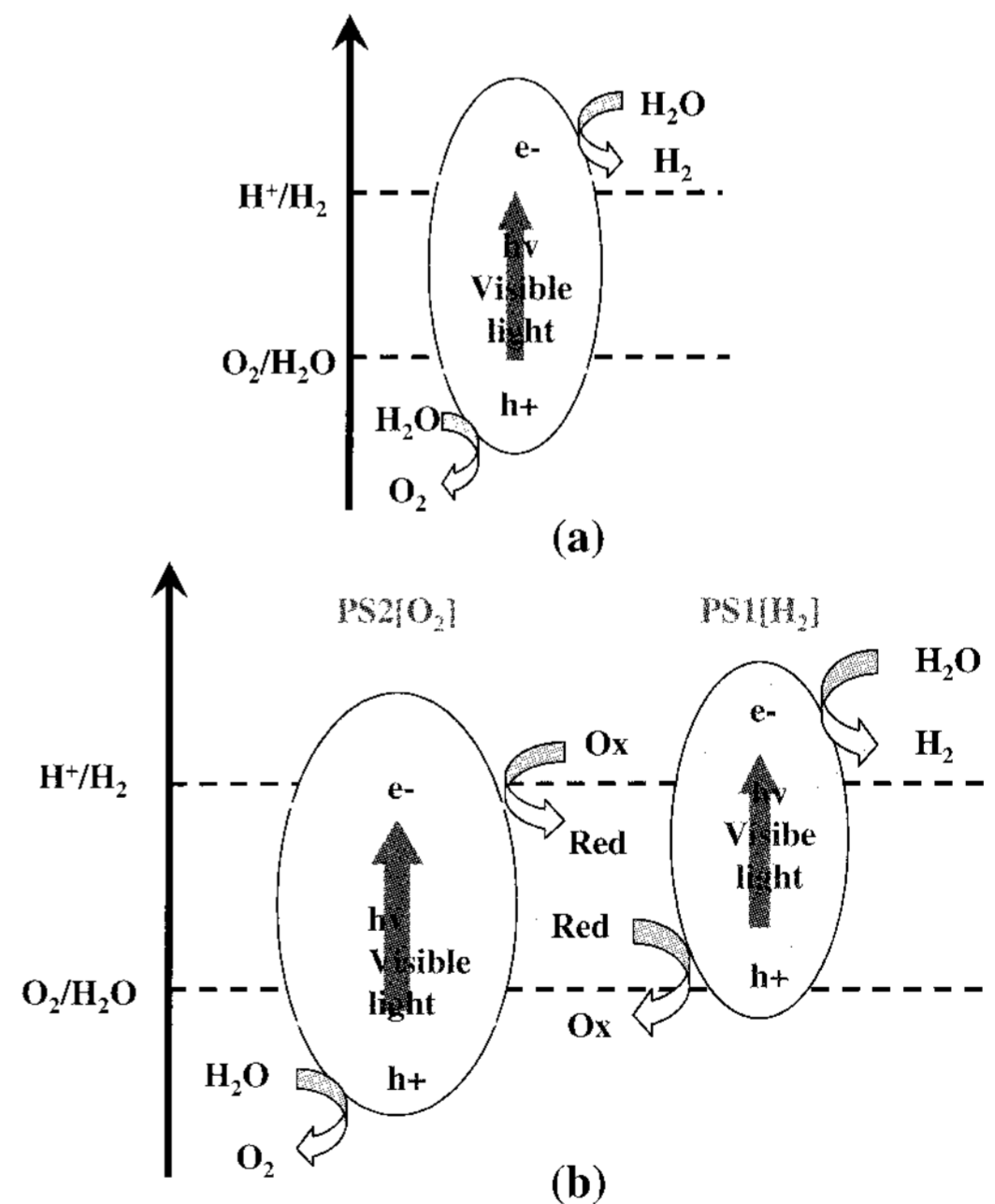


그림. 1. Reaction mechanism of the photocatalytic water splitting into H_2 and O_2 : (a) the conventional photocatalytic reaction mechanism and (b) the reaction mechanism mimicking the Z-scheme system

사발(mortar)에서 잘 섞어주었다. 1100°C에서 1시간동안 열처리한 후, 다시 파우더를 막자사발에서 잘 혼합한 후, 1100°C에서 19시간동안 열처리를 하였다. 열처리는 공기 중에서 열처리로를 이용하여 이루어졌다. Pt를 담지한 광촉매들은 H_2PtCl_6 수용액으로부터 24시간의 광환원을 통해 제조되었다.

2-2. 광촉매 반응과 특성

광촉매 반응은 pyrex 재질의 원통형 반응기에서 수행되었다. 500ml 용량의 반응기 안에는 증류수(250ml), 광촉매(0.2g) 그리고 NaI (100mmol/l) 혹은 $NaIO_3$ (4mmol/l)를 넣어 주었다. 광원으로는 Xe 램프(600W, Oriel instruments)를 사용하였다. Cut-off 필터를 이용하여 UV영역의 빛을 차단하였다.

수소와 산소의 발생량은 GC/TCD(molecular sieves 5A, argon carrier)를 통해 관찰하였으며, I^- 와 IO_3^- 이온은 ion-크로마토그래피(Waters, ion-analyzer, IC-Pak Anion)로 분석하였다. 또한 제조된 파우더들의 흡수 스펙트럼은 UV-Vis 스펙트로미터 (Perkin Elmer, Lambda 2)로 측정하였다. 결정의 상태 및 구조는 XRD(Rigaku, DMAX /2000-Ultima Plus)를 통해 분석하였다.

3. 결 과

3-1. UV-Vis 흡수 스펙트라

WO_3 , $SrTiO_3$ 와 Cr, Ta이 도핑된 $SrTiO_3$ 를 그림. 2에 나타내었다. WO_3 는 480nm 부근부터 흡수율이 증가하기 시작했고 띠틈간격은 약 2.5eV로 평가되었다. 도핑이 되지 않은 $SrTiO_3$ 는 395nm에서 UV를 흡수하기 시작했고, 띠틈간격은 3.1eV로 평가되었다. 그러나 도핑이 된 $SrTiO_3$ 는 700nm 근처에서부터 매우 넓게 흡수대가 확장했음을 알 수 있다.

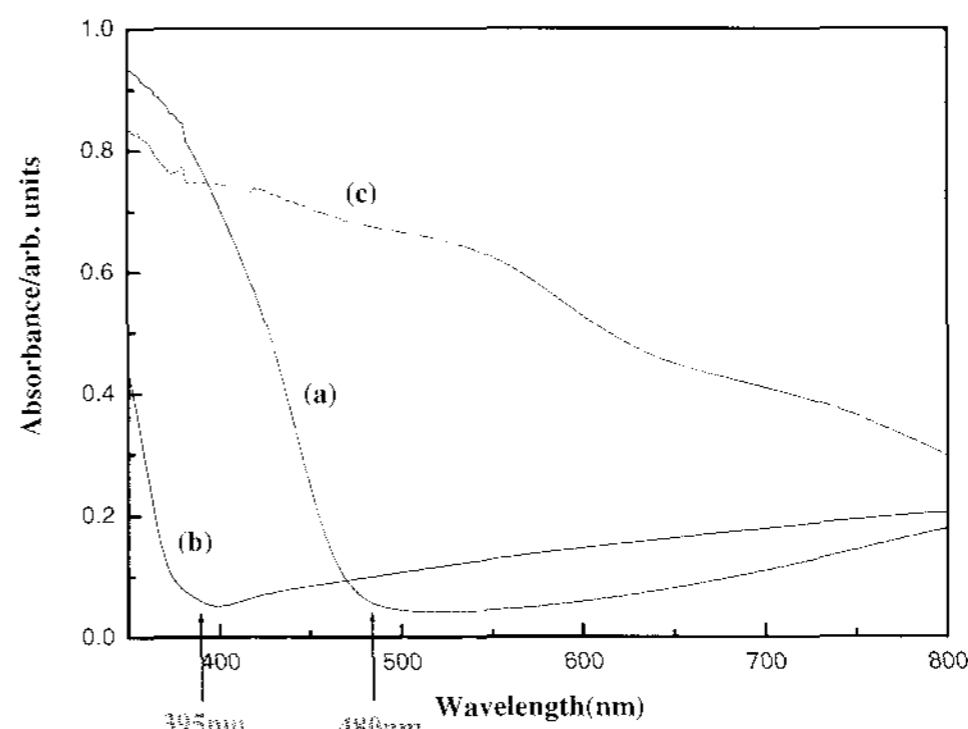


그림. 2 The UV-Vis absorbance spectra of (a) WO_3 (b) $SrTiO_3$ (c) $SrTiO_3$ (Cr-Ta dop)

Ta만을 도핑 했을 때는 가시광선에서의 흡수가 이루어지지 않았으며, Cr만이 도핑이 된 경우는 Cr과 Ta이 도핑된 경우와 비슷한 흡수 스펙트럼을 나타내었다 (그림. 3). 그러므로, Cr의 도핑이 $SrTiO_3$ (Cr-Ta doped)의 가시광 흡수를 가능하게 함을 알 수 있다.

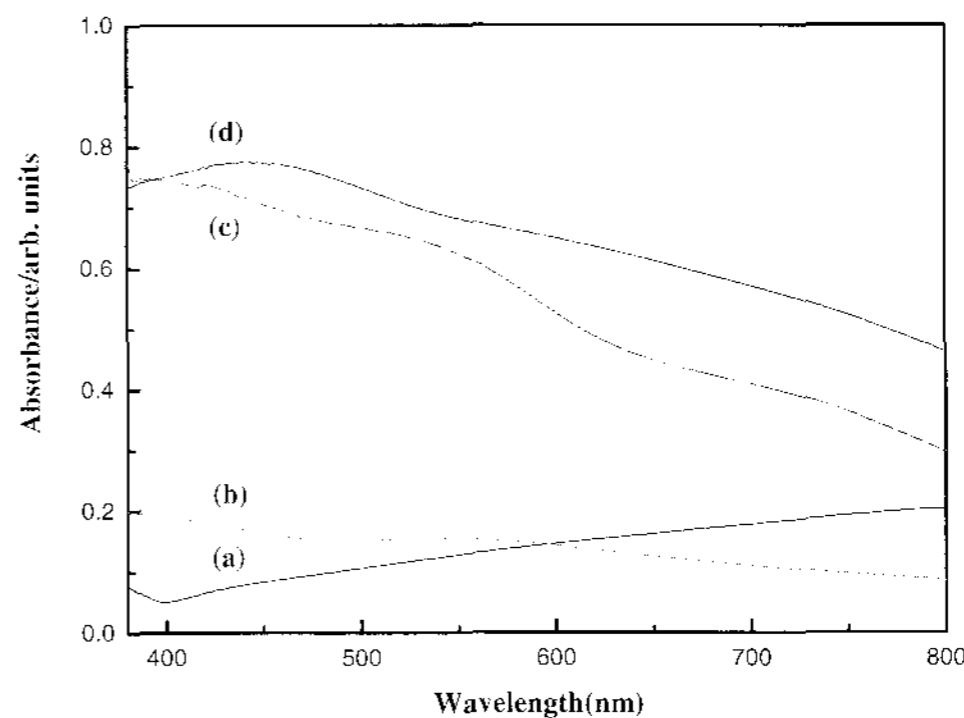


그림. 3 The UV-Vis absorbance spectra of (a) $SrTiO_3$ (b) $SrTiO_3$ (Ta doped, 1mol%) (c) $SrTiO_3$ (Cr doped, 1mol%) (d) $SrTiO_3$ (Cr-Ta doped, 1mol%)

3-2. XRD

Cr과 Ta이 1mol% 도핑된 $SrTiO_3$ 는 도핑이 되지 않은 $SrTiO_3$ 와 XRD 분석결과가 거의 유사

했다. 전구체를 이용하여 만든 SrTiO₃ (Cr-Ta doped, 1mol%) 광촉매는 SrTiO₃의 구조를 잘 나타냈으며, 또한 결정이 잘 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나 Cr과 Ta의 도핑에 대한 흔적을 발견할 수는 없었다. 그래서 비교분석을 위해 Cr과 Ta의 비율을 10mol%로 증가시켜 촉매를 제조한 후, XRD를 측정하였다. 그 결과 10mol%의 SrTiO₃의 XRD 결과는 SrTiO₃보다 더 많은 피크를 형성 하였고, 기존의 SrTiO₃의 결정구조에 영향을 주었음을 알 수 있다(그림. 4).

각 금속이온들의 반경을 비교해 보면, Ti⁴⁺ (0.75Å), Sr²⁺ (1.32Å), Cr³⁺ (0.76Å) 그리고 Ta⁵⁺ (0.78Å) 이었다. 그러므로 Cr³⁺과 Ta⁵⁺이온들은 도핑이 될 때, 반경이 비슷한 Ti⁴⁺ 원자와 치환이 되었으리라 생각된다. Cr³⁺의 치환은 SrTiO₃의 양전하의 부족으로, Ta⁵⁺의 치환은 전체 전하를 중성화시키기 위해 이루어 질것이라 생각된다.

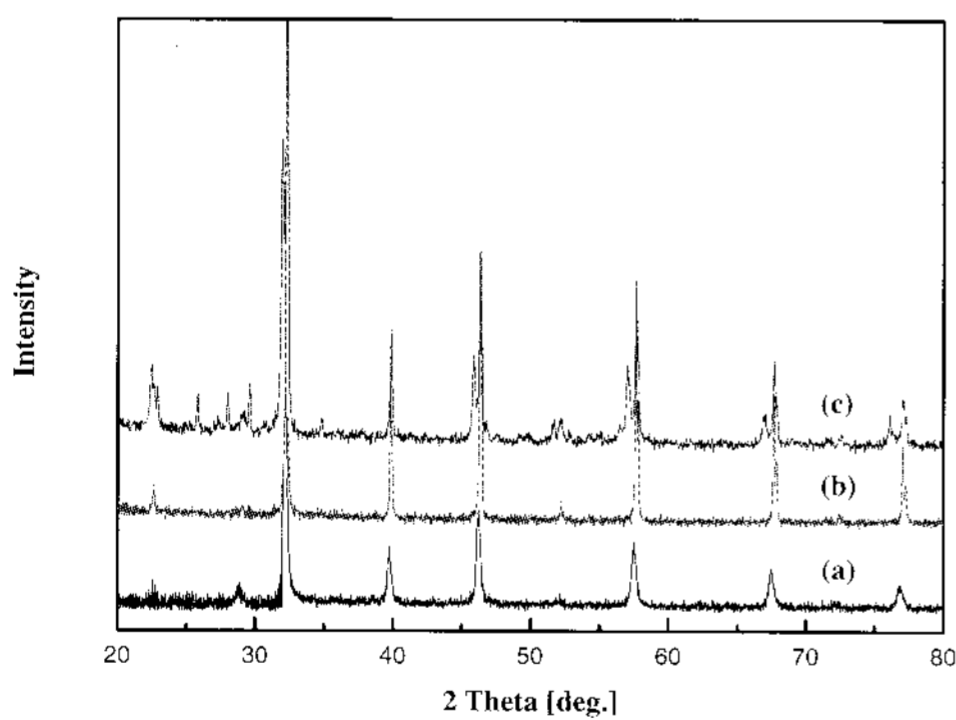


그림. 4. The X-Ray Diffraction of (a) SrTiO₃ (b) SrTiO₃ (Cr-Ta doped, 1mol%) (c) SrTiO₃ (Cr-Ta doped, 10mol%)

3-3. NaI 수용액으로부터의 수소발생 (PS1(H₂))

가역 전자주개인 I⁻를 이용하여 실험을 하였다. 가시광선을 이용한 Pt-SrTiO₃ (Cr-Ta doped,

1mol%)의 경우, 약 30시간 정도 실험이 진행되었고, 발생된 수소의 총량은 약 8mol이었다 (그림. 5)

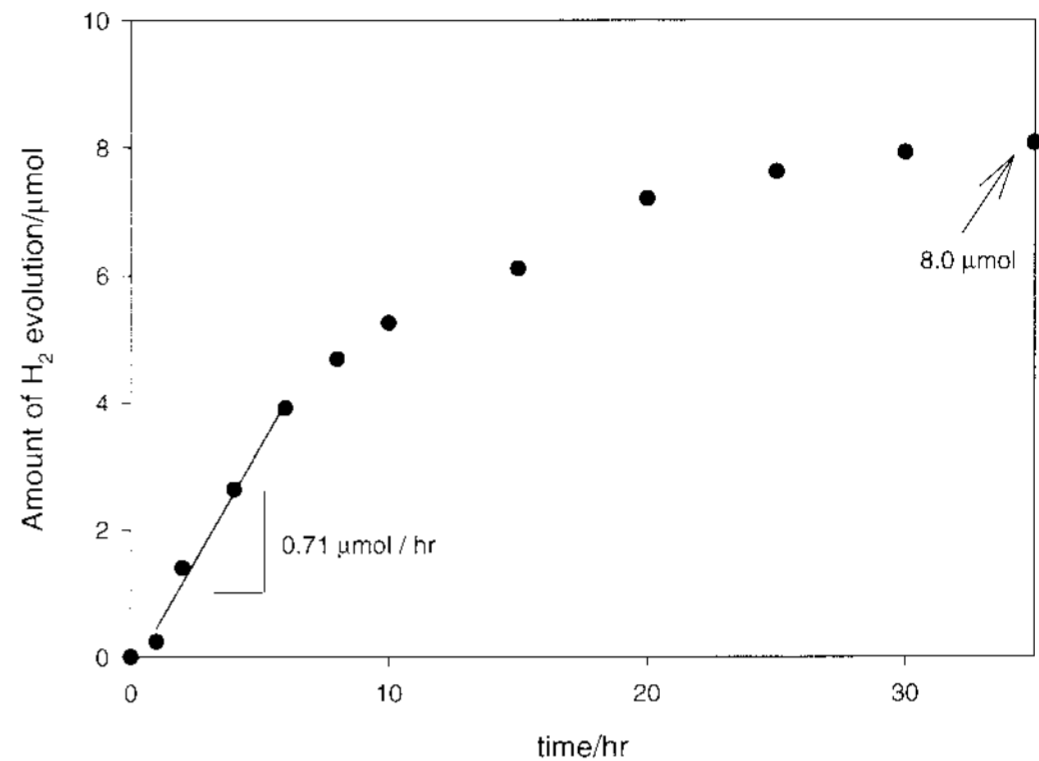


그림. 5. The H₂ evolution on Pt (0.3wt%) - SrTiO₃ (Cr-Ta doped, 1mol%) from NaI aqueous solution (100mmol/l) under visible light (>420nm)

초기의 수소발생 속도는 0.71μmol/hr 였다. 그러나 발생속도는 점차 감소하기 시작하였으며, 30시간이후에는 반응이 멈춤을 관찰할 수 있었다 (그림. 5). IO₃⁻는 전자받개이기 때문에, 수소발생 반응 동안 I⁻의 산화에 의한 IO₃⁻의 생성은 IO₃⁻의 양을 증가시켜 IO₃⁻의 환원력은 H⁺가 H₂로의 환원력과 경쟁을 하게 되고, 결과적으로 수소발생량을 감소시키는 결과를 초래하였다.

또한 Pt의 담지는 수소발생에 있어서 반드시 필요한 요소이다. 담지된 Pt는 수소가 발생하는 지점이다. Pt는 물의 전기분해에 있어서 수소를 발생하는데 가장 낮은 초과 전압을 가지고 있기 때문이다.

또한 Cr과 Ta를 각각 도핑한 광촉매들을 가지고 가시광선 하에서 실험을 행한 결과, Cr이 도핑된 광촉매는 수소를 발생한 반면, Ta이 도핑된 광촉매에서는 수소가 발생을 하지 않았다. 이는 앞의 UV-Vis 흡수 스펙트럼 결과가 말해주듯이, Cr이 가시광선을 흡수하기 때문이다. 그러나 Cr

만이 도핑된 광촉매를 가지고 행한 실험에서는 Cr과 Ta이 같이 도핑된 광촉매보다 수소발생에 있어서 큰 차이를 보였다 (표. 1). 메탄올을 희생 시약으로써 이용한 수소발생의 경우에도 비슷한 경향을 보인다[12]. Ta의 이용은 가시광선을 흡수하는 용도보다는 좀 더 많은 양의 수소를 발생시키고자 하는데 목적이 있다.

표. 1. The H₂ evolution from NaI aqueous solution over various photocatalysts under visible light (>420nm)

Photocatalyst	Dopant (1mol%)	Amount of the evolved H ₂ (μmol/30hr)
SrTiO ₃	Cr, Ta	8.0
SrTiO ₃	Cr	2.3
SrTiO ₃	Ta	0

도핑이 되지 않은 Pt-SrTiO₃는 NaIO₃ 전자받개를 이용할 경우, 산소를 발생시키는데 좋은 활성을 보인다. 그러나 Cr과 Ta이 도핑된 광촉매는 NaIO₃ 용액으로부터 산소를 발생시키지 않는 데, 이는 Cr과 Ta이 산소발생을 억제시키기 때문이다.

3-4. NaIO₃ 수용액으로부터의 산소발생 (PS2(O₂))

가역 전자받개인 IO₃⁻는 다양한 광촉매들과 반응하여 산소를 발생시킬 수 있다. 그러나 대부분의 광촉매들은 UV하에서 반응하여 산소를 발생한다. 본 실험에서는 가시광선 하에서 산소발생에 가장 좋은 활성을 나타낸다고 알려져 있는 WO₃를 가지고 실험을 하였다. 산소의 초기 발생속도는 5.59μmol/hr 였다. 이 실험의 경우, 수소는 전혀 발생하지 않았다(그림. 6).

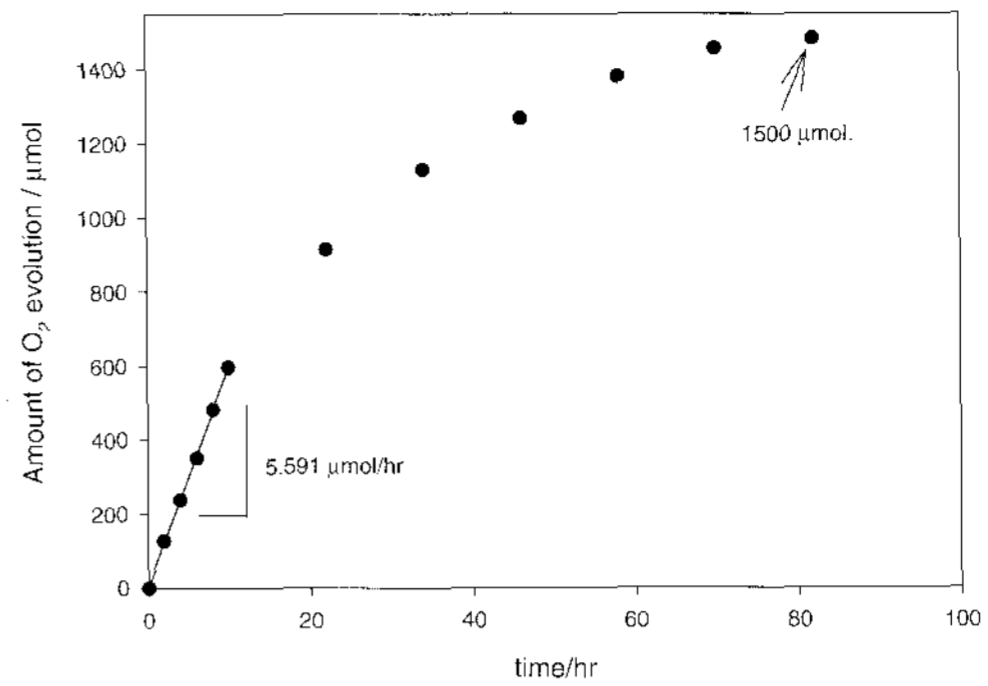


그림. 6. The O₂ evolution on Pt (0.5wt%) - WO₃ from NaIO₃ aqueous solution (4mmol/l) under visible light (>420nm)

WO₃의 전도띠 전위는 +0.09V(vs NHE, pH=7)이고 H⁺/H₂와 IO₃⁻/I⁻의 산화, 환원 전위는 각각 -0.41V와 0.67V(vs NHE, pH=7)이다. 그러므로 WO₃ 전도띠의 전자는 IO₃⁻를 I⁻로 환원을 시킬 수는 있으나, H⁺를 수소로 환원시키지는 못한다. WO₃ 공유티의 전위는 O₂/H₂O전위 (0.82V vs NHE, pH=7)와 비교했을 때, 높은 양전하(2.79V vs NHE, pH=7)를 나타낸다. 그러므로 WO₃ 공유티의 정공은 물로부터 산소를 발생시킬 수 있을 뿐만 아니라 I⁻를 IO₃⁻로 산화시킬 수 있다. 그림. 6에 산소발생량을 나타내었고, 발생된 산소의 총량은 1.5mmol 이었다. 이 반응 또한 IO₃⁻가 I⁻로 대부분 전환이 되었을 때 종결되었다. 그러나 앞에서 언급한 바와 같이 WO₃의 공유티의 정공은 I⁻를 IO₃⁻로 산화시킬 수 있기 때문에 역반응이 일어나게 된다. 그러나 실험이 종결된 뒤에는 IO₃⁻는 거의 남아 있지 않게 된다. 이것은 I⁻가 IO₃⁻로 산화가 일어나게 되는 반응보다 물이 산소로 산화하는 반응이 더 빠르게 진행되기 때문이다.

3-5. IO₃⁻/I⁻ 산화환원 매개체를 이용한 수소와 산소발생(PS1(H₂)+PS2(O₂))

PS1(H₂)와 PS2(O₂)의 조합을 통해 물을 양론

적으로($H_2/O_2=2$) 분해할 수 있었다. 실험은 NaI 수용액상에서 Pt-SrTiO₃(Cr-Ta doped)와 Pt-WO₃ 두 광촉매를 혼합하여 실험을 하였다. 수소와 산소의 양론비($H_2/O_2=2$)는 250시간이상 지속되었으며, 촉매들은 아무런 변화도 일어나지 않았다(그림. 7). 가시광선 하에서 실험을 시작한 순간부터 양론적인 물분해가 이루어졌다. 두 광촉매를 통한 반응 메카니즘은 그림. 1(b)이고 자연 광합성의 Z-Sscheme 반응과 유사하다. 다르게 말하면, 인공 광합성 시스템이라고 말할 수 있다. 반응 후의 I⁻이온의 농도는 거의 변화가 없었으며, IO₃⁻의 농도는 거의 나타나지 않았다. 이것은 물 분해 반응 동안 IO₃⁻/I⁻의 평행비가 거의 0임을 의미한다.

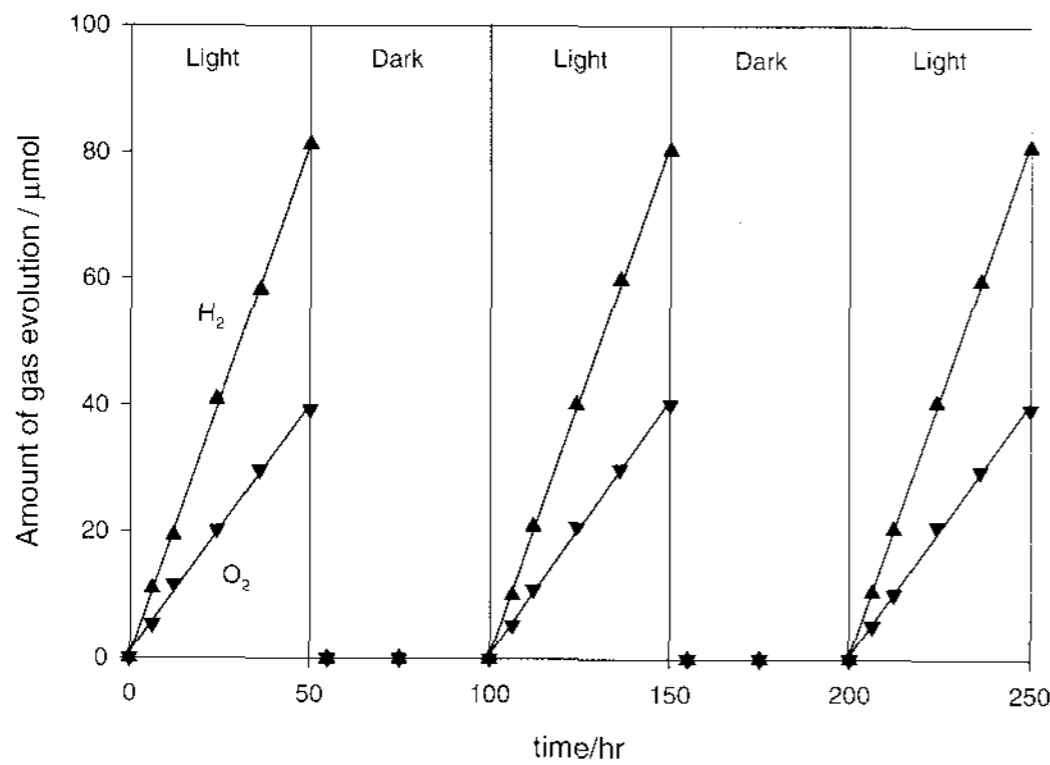


그림. 7. Photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ under the visible light (>420nm) from NaI aqueous solution (100mmol/l)

반응 동안, NaI 수용액상에서 두 광촉매가 상승작용을 일으켰다고 할 수 있다. 두 광촉매가 혼합된 반응에서 수소의 발생속도는 1.6μmol/hr였으며, 산소의 발생속도는 0.8μmol/hr였다. 이 반응에서 수소의 발생속도는 Pt-SrTiO₃ (Cr-Ta doped)(0.71μmol/hr) 만을 이용한 수소 발생속도에 비해 많이 향상되었다. 수소 발생속도가 증가를 한 것은 Pt-SrTiO₃ (Cr-Ta doped)가 형성한 IO₃⁻이온의 농도가 매우 낮게 유지가 되기

때문이라 생각된다. 이것은 IO₃⁻의 농도가 낮은 이유는 Pt-WO₃가 빠르게 IO₃⁻이온을 I⁻이온으로 환원시키기 때문에 가능하다.

그림. 8은 빛의 파장대에 따른 가스의 발생속도를 나타내었다. 활성은 빛의 파장대가 증가할수록 감소하였다. 460nm의 cut-off 필터를 사용하였을 때부터, 산소가 발생하지 않았다. 이것은 그림. 9에서 보듯이 WO₃는 480nm이하에서 빛의 흡수가 이루어지기 시작한다. 그렇기 때문에 460nm 이상의 빛에는 거의 활성을 띠지 않는다. 그리고 빛의 조사 없이, 단지 기계적인 촉매반응으로는 가스가 발생하지 않았다.

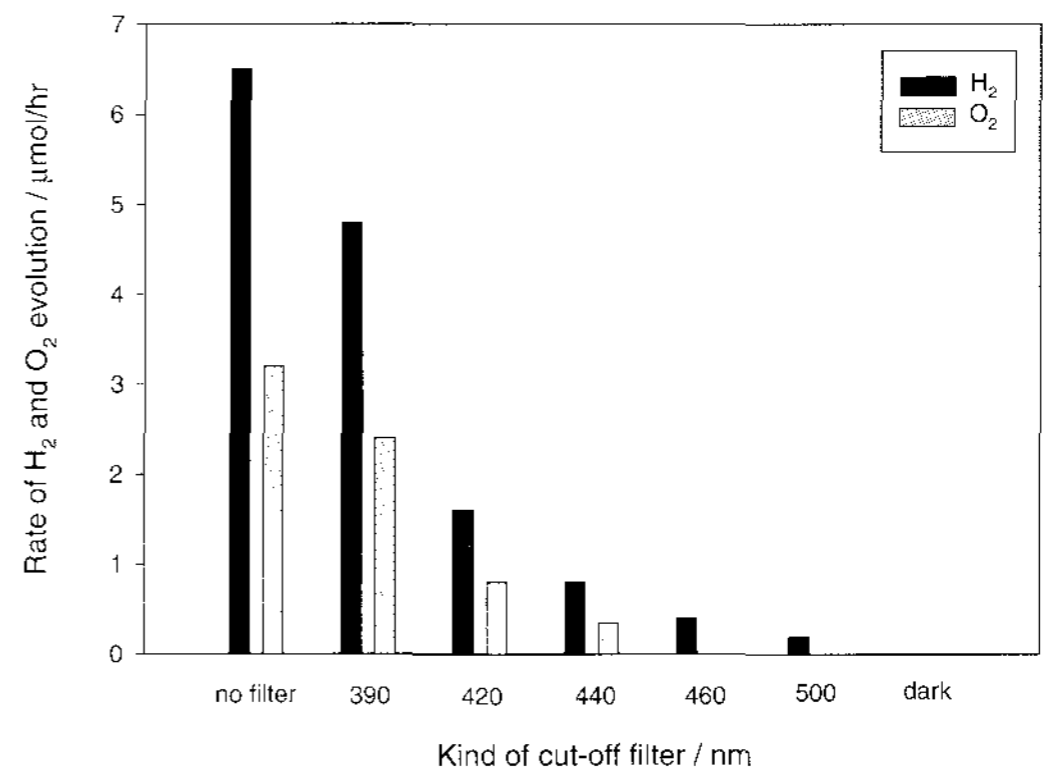


그림. 8. Dependence of gas evolution rate on the wavelength of the irradiated light

4. 결 론

가시광선 하에서 산화물계 광촉매를 통해 물을 양론비($H_2/O_2=2$)적으로 수소와 산소를 분해하였다. NaI 수용액상에서 Pt-SrTiO₃ (Cr-Ta doped, 1mol%)와 Pt-WO₃, 두 광촉매를 이용한 물 분해는 250시간동안 지속이 되었으며, 반응은 자연계 광합성의 Z-scheme 반응과 유사한 두 단계의 광-여기 메카니즘을 통해 이루어졌다. 광촉매를 따로 실험을 한 경우보다, 두 광촉매를 혼합했을 때가 더 좋은 활성을 나타내었다. 반응

후, 광촉매는 거의 변화가 없었으며, 산화환원 매개체(IO_3^-/I^-)의 농도 역시 큰 변화가 없었다. 또한 빛의 조사 없이 단순한 기계적인 촉매 반응에 의해서는 수소와 산소 모두 발생하지 않았다. 그러므로 빛이 조사되는 한, 지속적인 수소와 산소의 양론비적인 물 분해가 가능하다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행되는 국책 연구개발사업(고효율 수소제조기술개발연구)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. Yamaguti, S. Sato, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 81 1237 (1985).
2. K. Sayama, H. Arakawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 150 (1992); K. Sayama, H. Arakawa, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93 1647 (1997).
3. S. Tabata, N. Nishida, Y. Masaki, K. Tabata, Catal. Lett. 34 245 (1997); A. Kudo, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, Chem. Phys. Lett. 133 517 (1997).
4. J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, L. Hilaire, Isr. J. Chem. 22 168 (1982); K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, N. Kosugi, H. Kuroda, J. Phys. Chem. 90 292 (1980).
5. T. Takata, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J.N. Kondo, K. Domen, J. Photochem. Photobiol. A 106 45 (1997); S. Ikeda, M. Hara, J.N. Kondo, K. Domen, H. Takahashi, T. Okubo, M. Kakihana, J. Mater. Res. 13 852 (1998); Y. Inoue, M. Kohno, T. Kaneko, S. Ogura, K. Sato, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94 89 (1998).
6. K. Sayama, H. Arakawa, J. Phys. Chem. 97 531 (1993); K. Sayama, H. Arakawa, J. Photochem. Photobiol. A 94 67 (1996).
7. K. Domen, A. Kudo, A. Shinozaki, A. Tanaka, K. Maruya, T. Onishi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 356 (1986); A. Kudo, K. Sayama, A. Tanaka, K. Asakura, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, J. Catal. 120 337 (1989); H.G. Kim, D.W. Hwang, J. Kim, Y.G. Kim, J.S Lee, Chem. Commun. 1077 (1999).
8. K. Sayama, H. Arakawa, J. Photochem. Photobiol. A 77 243 (1994); A. Kudo, H. Kato, Chem. Lett. 867 (1997); H. Kato, A. Kudo, Chem. Phys. Lett. 295 487 (1998); H. Kato, A. Kudo, Chem. Lett. (1999) 1207; M. Machida, J. Yabunaka, T. Kijima 12 812 (2000).
9. D.E. Scaife, Solar Energy 25 41 (1980).
10. A. Kudo, I. Mikami, Chem. Lett. (1998) 1027; A. Kudo, S. Hijii, Chem. Lett. 1103 (1999).
11. Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, Chem. Phys. Lett. 332 271 (2000).
12. T. Ishii, S. Nakagawa, H. Kato, A. Kudo, in: Abstract of the Japan Chemical Society Spring Meeting. 78 322 (2000).
13. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Nature, vol 414, 625 (2001)