

GOVP1199104847

제 2 차 년 도
연 차 보 고 서

KSRI-91-80-IR

광전기화학을 이용한 수소제조에 관한 연구
(제 2 차 년 도)

A study on preparation of Hydrogen using
photoelectrochemical Reactions(Ⅱ)

연 구 기 관
재단법인 한국표준연구소

과 학 기 술 처

| | | | | |
|---|--|------------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET | | 1. 관리번호 | 2. 수행부서 유기분석연구실 | 3. 발행일 1991. 4. |
| 4. 제목/부제 광전기 화학을 이용한 수소 제조에 관한 연구 (2차년도) | | | 7. 주제분야 0702 1407 | |
| 5. 저자(공저자) 허귀석, 서정기, 김달호 | | 8. 수행기관 보고서번호 KSRI-91-80-IR | | |
| 6. 수행기관(KSRI 이외의 공동 혹은 위촉연구기관) 한국표준연구소 | | 9. 계약번호 | | |
| | | 10. 자료내역 | | |
| 11. 위탁기관 과학기술처 | | | | |
| 12. 보충사항 | | | | |
| 13. 초록(주요 참고문헌이나 관련문헌이 있을 경우 여기에 명시한다) | | | | |
| <p>TiO₂ 입자위에 Pt와 RuO₂ 촉매를 입힌 광촉매를 제조하였다. 이러한 촉매는 빛에 의해 유도된 산화환원 반응에 의해 물로부터 수소와 산소를 생성하는데 매우 효율적이었다. 이 시스템에서는 광증감제로 사용된 Ru(bpy)₃⁺²의 여기된 상태의 전하 이동에 의해 relay로 사용된 Methyl viologen (MV⁺²)이 환원된다.</p> <p>이 보고서에서는 Ru(bpy)₃⁺²/MV⁺²을 사용한 광분해 model을 적용해서 물로부터 생성된 수소를 분석했다. 그리고 다른 광촉매 system CdS·ZnS/Pt/Nafion 촉매를 제조하고 효율을 서로 비교하였다.</p> | | | | |
| 14. 키워드(6~12개) | | | | |
| TiO ₂ , 광증감제, 광분해 model, CdS·ZnS/Pt/Nafion 촉매 | | | | |
| 15. 배포구분 01 | | 16. 해제기간 | | 17. 면수 75 |
| | | | | 18. 가격 |

| | | | | |
|--|--|--|--|----------------------------|
| BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET | | 1. REPORT NO. | 2. PERFORMING LAB. Org. Anal. Lab. | 3. REPORT DATE 1991. 4. |
| 4. TITLE/SUBTITLE A Study on Preparation of Hydrogen using Photoelectrochemical Reactions (II) | | | 7. SUBJECT CATEGORY 0702 1407 | |
| 5. AUTHOR(S) G.S. Heo, J.K. Suh, D.H. Kim | | 8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO. KSRI-91-80-IR | | |
| 6. PERFORMING ORGANIZATION NAME Korea Standards Research Institute | | 9. CONTRACT OR GRANT NO. | | |
| | | 10. TYPE OF REPORT | | |
| 11. SPONSORING ORGANIZATION | | MOST | | |
| 12. SUPPLEMENTARY NOTES | | | | |
| 13. ABSTRACT Colloidal TiO ₂ particles were coated with ultrafine deposits of Pt and RuO ₂ . Such a catalyst is surprisingly efficient in coupling H ₂ and O ₂ production to a light-driven redox reaction in which an electron relay such as methly vologen (MV ⁺²) is reduced by the charge transfer excited state of Ru(bpy) ₃ ⁺² . In this report the Ru(bpy) ₃ ⁺² /MV ⁺² based model system is used to generate hydrogen from water photolysis. We compared the efficiency of light-induced water splitting with CdS·ZnS/Pt/Nafion system. | | | | |
| 14. KEYWORDS colloidal TiO ₂ , photosensitize, electron relay, photochemical conversion models, CdS·ZnS/Pt/Nafion catalytic system | | | | |
| 15. CLASSIFICATION 01 | | 16. SCHEDULE OF DECLASSIFICATION | | 17. NO. OF PAGES 75 |
| | | | | 18. PRICE |

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “광전기 화학을 이용한 수소제조에 관한 연구”의 2차년도
보고서로 제출합니다.

1991년 4월 25일

주관연구기관명 : 한국표준연구소

총괄연구책임자 : 허 귀 석

참 여 인 원 : 서 정 기

김 달 호

여 백

요 약 문

I. 제 목

광전기화학을 이용한 수소제조에 관한 연구(II)

II. 연구개발의 목적 및 중요성

현재 인류의 연간 총 에너지 소비량은 10^{17} kcal이며, 이같은 소비량은 15-20 년마다 2배씩 증가하는 추세이다. 현재 주 에너지원으로 사용되고 있는 화석연료 및 핵 연료로 부터 사용할 수 있는 부존자원의 총 에너지량은 10^{19} - 10^{20} kcal로 추정되고 있으므로 이러한 에너지원으로는 앞으로 기껏해야 1세기 정도 밖에 사용할 수 없다고 추산이 되고있다.

화석연료와 핵 연료의 사용은 환경에 유해한 영향을 끼치는 많은 문제점을 나타내고 있다. 특히 화석연료의 연소시 발생하는 유해가스 및 발암성 물질이 대기중에 축적되어 인류의 환경에 큰 위협을 주고 있으며, 핵연료에 의한 핵 발전도 최근의 몇몇 사고에서 보듯이 항상 큰 위험부담을 안고서 사용하여야 한다. 그러므로 자원적인 제약을 받지않고 환경에 피해를 주지 않는 경제적인 에너지원의 개발은 인류의 지속적인 생존을 위해서 개발되어야 할 과제이다.

이를 가능하게하는 에너지원으로서 선진국에서 개발중인 핵 융합 발전은 오래동안 막대한 개발비를 투자하였음에도 불구하고 아직도 기술적으로 해결하여야 할 점이 많아, 개발전망이 불투명한 형편이다. 이에 비하여 태양에너지를 대체에너지로 개발하는 것은 훨씬 적은 비용으로 가능할 뿐만아니라 빠른 장래에 이루어질 수 있으리라고 예측되므로 앞으로 이 분야에 대한 보다 적극적인 투자가 이루어져야 할 것이다.

환경에 영향을 주지않는 깨끗한 대체에너지로서의 태양열 전환방법에 관한 많은 연구가 이루어 지고 있으며, 특히 태양에너지를 저장할 수 있는 에너지형

태로 변환시키는 시스템에 관한 연구가 활발이 진행되고 있다. 반도체 물질을 이용한 광전기 화학반응에 의한 에너지 변환시스템은 수소를 발생시킬 수 있으므로 이러한 목적에 가장 적합한 것으로 주목되고 있다. 자연계에서 생물학적 광합성 반응의 효율이 1-2% 정도 밖에 되지 않는데 비하여 광전기화학반응을 이용하면 10%정도의 높은 효율로서 수소나 메탄올 같은 연료를 생산할 수 있어 이 에너지 변환시스템에 관한 연구는 무해하고 경제적인 에너지원으로서 장차 인류의 에너지문제를 해결하는데 큰 기여를 할 것으로 생각된다.

III. 연구개발의 내용과 범위

본 실험에서는 태양에너지의 광화학적인 전환을 위해 제안된 모형에 대한 연구와 인공적인 광화학적인 전환과정을 구성하여 물과 빛에서 직접 수소를 생성하는 연구를 수행 하였다.

가시광선에 의한 물의 광분해를 위하여 $\text{Ru}(\text{pby})_3^{+2}$ 와 MV^{+2} , RuO_2 , Pt가 dopping된 TiO_2 suspension으로 구성된 system을 개발 하였으며, 또한 태양에너지 전환모형에서 에너지이동을 위한 매질 및 미세환경 효과를 주는 micelle의 영향에 대한 연구를 수행 하였다.

태양에너지의 전환을 위한 광촉매 개발을 위해서 CdS 와 같은 반도체 입자에 Pt, Pd, RuO_2 와 같은 부촉매를 혼합함으로써 수소발생효율이 촉매의 개발에 관한 연구를 수행하였다.

IV. 연구의 활용

본 연구에서 물로부터 수소를 생산하는 광 분해기술을 개발하여 경제적으로 수소를 생산할 수 있는 시스템을 실용화한다면 값싸고 무한정한, 대체에너지로 이용할 수 있다.

수소연료는 공해가 없는 미래의 연료로서 가장 기대되어 미국은 1994년 시험 비행에 들어갈 비행기와 우주선의 혼합형 항공기인 NPA연료로 수소를 이용할 계획이며, 소련도 수소연료항공기의 개발에 이미 성공하였다.

그러므로 태양에너지와 물로 이용해 수소를 값싸게 생산할 수 있는 광촉매의 개발이 이루어지면 현재 사용하고 있는 석탄, 석유 등의 기존 에너지를 대체할 수 있어 이의 활용성은 무한하다고 볼 수 있다.

여 백

S U M M A R Y

I. Title

A study on preparation of hydrogen using photoelectrochemical reactions.

II. Objectives

Because of the limitation of fossil fuels which is supposed to be depleted in the end of next century and the environmental contamination by accumulating the toxic gases and carcinogens in the air flaming the fossil fuels, development of alternative fuels which is indifinitive resource and contamination-free to replace the present energy resource have been studied for a long time.

Solar energy appears to be the best option for long term energy needs. The widespred utilization of a solar technology primarily depends upon the construction of inexpensive systems based on matirials that can be used to cover the large areas.

The most efficient chemical systems for the production of electricity and the promotion of chemical reactions that can produce fuels, such as hydrogen or other useful products, by the utilization of solar energy are based on semiconductor materials.

The most efficient chemical systems for the production of fuels such as hydrogen or other useful products by solar energy based on the semiconductor materials are actively studied.

Development of high efficiency system to produce hydrogen or methanol using photoelectrochemical reaction will be significant contributions to develop the inexpensive and safe future energy.

III. Contents and Results

In this report the light-induced water splitting systems are developed and discussed in details. Chapter three is divided into three parts.

The first part covers about chemical actinometry which can be used for the calculations of quantum yield.

The second part describes about the preparation procedures of the colloidal TiO_2 catalyst. Colloidal TiO_2 particles were coated with ultrafine deposits of Pt and RuO_2 . Such a catalyst is efficient in coupling H_2 and O_2 production to a light-driven redox reaction in which an electron relay such as methyl viologen (MV^{+2}) is reduced by the charge transfer excited state of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$. In this report the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}/\text{MV}^{+2}$ based model system is used to generate hydrogen from water photolysis.

Third part describes about the characteristics of CdS·ZnS/Pt/Nafion catalyst system.

IV. Applications

The widespread utilization of a solar technology, now and in the near future, primarily depends upon the construction of inexpensive systems

based on materials that can be used to cover large areas. The most efficient chemical systems for the production of electricity and the promotion of chemical reactions that can produce fuels, such as hydrogen or other useful products, by the utilization of solar energy are those based on semiconductor materials.

Establishment of production of photocatalysts to transfer from solar energy to chemical energy and measurement of electrochemical reactions will be utilized to develop the economic and safe future energy

여 백

CONTENTS

| | |
|---|----|
| Chapter 1. Introduction ----- | 1 |
| Reference----- | 3 |
| Chapter 2. Theoretical considerations on water photolysis ----- | 4 |
| Section 1. Chemical conversion of solar energy----- | 4 |
| Section 2. Photoinduced charge separation and electron relay in Molecular and Polymer Assemblies ----- | 13 |
| Section 3. Water photolysis by polymer system ----- | 18 |
| Reference----- | 21 |
| Chapter 3. Preparation of Photocatalysts and measurement of their efficiency ----- | 22 |
| Section 1. Experimental design and Methods ----- | 22 |
| Section 2. The production of hydrogen using TiO ₂ catalyst system ----- | 33 |
| Section 3. The production of hydrogen using CdS· ZnS/Pt/Nafion catalyst system ----- | 43 |
| Reference ----- | 61 |
| Chapter 4. Conclusions ----- | 62 |

여 백

목 차

| | |
|--|----|
| 제 1 장 서론 ----- | 1 |
| 참고문헌----- | 3 |
| 제 2 장 물의 광 분해에 관한 이론적 고찰----- | 4 |
| 제 1 절 태양에너지의 화학적 전환----- | 4 |
| 제 2 절 분자나 고분자 Assemblies에서 광 유도된 전하의 분리와 전자의 relay----- | 13 |
| 제 3 절 Polymer system에 의한 물의 광 분해----- | 18 |
| 참고문헌----- | 21 |
| 제 3 장 수소제조용 광촉매의 제조와 효율측정 ----- | 22 |
| 제 1 절 실험장치 및 방법 ----- | 22 |
| 제 2 절 광 촉매로서 TiO ₂ 를 사용한 수소제조----- | 33 |
| 제 3 절 광 촉매로서 CdS·ZnS/Pt/Nafion을 사용한 수소제조--- | 43 |
| 참고문헌----- | 61 |
| 제 4 장 결론 ----- | 62 |

제 1 장 서 론

무한하고 공해가 없는 에너지를 얻기 위해 최근 몇년동안에 태양에너지를 광화학적으로 전환하기 위한 노력이 활발히 이루어지고 있다^{1,2}. 지상으로 비치는 태양이 지역이나 시간, 계절, 날씨에 따라 다르기 때문에 전환된 태양 에너지를 대규모로 사용하기 위해서는 태양에너지의 저장이 가능해야 한다. 태양 에너지를 쉽게 저장할 수 있고 이동할 수 있기 위해서는 이를 화학적으로 전환하는 방법이 가장 적합한 방법이다.

광에너지를 화학적으로 변환시키기 위해서는 에너지 소모적인 역반응을 방지하기 위한 불균일 반응 장치를 필요로 한다. 이러한 이유 때문에 molecular assemblies³⁻⁸ 나 폴리머⁹⁻¹² 들로 구성되어 있는 전환 방법에 관한 연구가 시도 되었었다. micelles 나 liposomes 또는 bilayer membrane 과 같은 molecular assemblies 을 사용하면 전자의 한쪽 방향으로의 흐름을 용이하게 하는 미세한 불균일 반응환경을 만들 수 있다. 거대 불균일 전환시스템은 고체 지지체나 membrane 으로 폴리머를 사용해서 만들 수 있으며, 폴리머에 의해 지지된 금속콜로이드와 polynuclear 금속착물들을 물분해 시스템에서 촉매로서 사용 가능하다.

지상에 있는 모든 생명활동을 유지하고 있는 녹색식물에 있어서의 광합성은 전체과정이 광화학과정을 통해서 이루어진다.¹³⁾ 이 자연에 있어서의 천연적인 광화학 반응들이 인공적인 광화학적인 전환 과정을 구성하는데 중요한 정보를 준다. Thylakoid라 불리는 이중막 내의 반응성분들을 배열시킴으로서 광합성에 있어서 광유도된 전자의 흐름을 실현시킬 수 있게 되었다. 그러므로 폴리머와 assemblies의 분자구성은 인공적인 변환시스템의 구성에 매우 중요한 역할을 하고 있다. Gratzel 등은 TiO_2 입자에 Nb_2O_5 를 doping 시키고 Pt 와 RuO_2 를 부촉매로 하고 $Ru(bpy)_3^{+2}$ 을 광증감제, Methyl viologen을 전자수

용체로한 광합성 모방 모형을 이용한 물 분해에 관한 연구를 보고하고 있다¹⁴.

본 연구에서는 광합성을 모방하는 광화학적인 전환 모형을 연구하고 이를 적용한 실험을 통해 수소제조에 관한 연구를 수행하였으며, Nafion/Pt/CdS·ZnS film과 sacrificial 전자주게인 sulfide ion을 이용한 수소발생 촉매 시스템을 개발하여 수소생성방법에 관한 연구를 수행하였다.

참고문헌

- 1a. Gratzel, M.: Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 84, 891 (1980)
- 1b. Lehn, J.-M.: Commentarii, 3, 1 (1982)
- 2a. Summary of 4th Internat. Conf. Photochem. Conversion and Storage of Solar Energy, 1982
- 2b. Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Connolly, J.S., Ed., Academic Press (1981)
3. Gratzel, M.: Acc. Chem. Res. 14, 376 (1981)
4. Calvin, M.: Acc. Chem. Res.: 11, 369 (1987)
5. Fendler, J.H. : J. Photochem. 17, 303 (1981)
6. Calvin, M., Willner, I., Laane, C., Otvos, J.W. : J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 20.
7. Foreman, T.K., Sobol, W.M., Whitten, D.G., J. Am. Chem. Soc. 103, 5333 (1981)
8. Kuhn, H. : Pure Appl. Chem. 51, 341 (1979)
9. Kaneko, M., Ochiai, M., Kinoshita, K., Jr., Yamada, A. : J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 20. 1011 (1982).
10. Kaneko, M., Yamada, A., Tsuchida, E., Kurimura, Y. : J. Polym. Sci., Polym. Lett. 20. 593 (1982)
11. Kaneko, M., Yamada, A. : Kobunshi, 28, 85 (1979)
12. Nishijima, T., Nagamura, T., Matsuo, T. : J. Polym. Sci., Polym. Lett. 19, 65 (1981)
13. Govindjee, R. : Bioenergetics of Photosynthesis, Academic Press, 1975

제 2 장 물의 광 분해에 관한 이론적 고찰

제 1 절 태양에너지의 화학적 전환

1. 태양에너지의 특성과 화학적 전환

지상에서 태양스펙트럼은 약 250 nm에서 2400 nm 범위에 걸쳐 있으며 500 nm의 빛이 최대값을 지닌다. 400nm 이하의 UV 영역의 빛은 전체의 5% 이하이며 400 - 800 nm의 가시광선 영역의 빛이 전체의 약 절반을 차지한다. 그러므로 가시광선 영역의 빛을 전환하는 것이 중요하다.

태양에서 지상에 도달하는 전체에너지는 3×10^{24} J/year에 해당되며 이는 인간이 소모하는 에너지의 약 일만배에 해당된다. 그러므로 약 10%의 효율을 지닌 전환장치가 있다면, 지구사막의 불과 1/50에 해당되는 면적 에서도 지상의 모든 에너지 수요를 만족시킬 수 있다.

Solar cell에 의해 태양빛을 전기로 전환하려는 것이 현재의 연구의 주요 목표가 되고 있는 듯 하다. 그러나 빛이 쬐일때의 불규칙성 및 간헐성을 고려한다면 저장이 중요한 문제이기 때문에 태양빛을 연료로 전환하는 것이 더욱 바람직하다.

연료를 생성하기 위해서는 전자원(electron source) 이 필요한데 물은 경제적으로 볼때 무한한 전자원이다. 그러므로 태양에너지에 의해서 물을 에너지원으로 사용하고 광화학적인 변환시스템의 개발은 매우 매력적인 에너지 전환 시스템이 될 수 있다.

2. 광합성에서의 화학적인 과정

광합성은 가시광선영역의 빛의 도움을 받아서 물로부터 전자를 얻어서 이

산화탄소로부터 산소와 탄수화물을 생성하는 반응이다. 광합성에 있어서 전자흐름의 개요는 그림 2-1과 같다. 물에서 생성된 전자는 PS-II와 PS-I에 의해 2번 여기 (excitation)되고 여기서 Chlorophyll 분자들은 여기에 중요한 역할을 하고 에너지 농축 (energy concentration)과 전하분리에도 중요한 역할을 한다.

Chl(1)은 긴 알킬고리 (phytyl group)을 포함하고 있는 porphyrin의 마그네슘 착물인데 이것은 단백질과의 착물로서 Thylakoid 이중막내에 상당히 체계적으로 배열되어있다. Antenna Chl에 의해 흡수된 빛에너지는 반응중심 Chl 쪽으로 이동한다. 반응중심 Chl 1개당 antenna Chl은 200~300개가 있다. 여기 (excitation)된 반응중심 Chl은 인접해 있는 전자받게분자 (pheophytin)에 의해서 산화되고 그다음은 산화된 Chl⁺ 이 전자주게 분자 (plastoquinone 또는 Fe-quinone)에 의해서 환원된다. 결과적으로 전하의 분리가 일어난다. 이 light-harvesting과 전하분리를 Fig 2-2 에서 그림으로 나타냈다.

물이 산화가 일어나기 위해서는 $E_0' = 2.33 \text{ V}$ (pH 7, vs. NHE)의 산화 환원전위가 물 분자로 부터 한개의 전자를 떼어 내는데 필요하다 (식(1)). 그러나 촉매하에서 중간체 (intermediates)가 안정되고 물분자 2개로 부터 생긴 4개의 전자가 중간체를 따로 분리하지 않고 산화될때 (four-electron process 라 불림)는 단지 0.82V의 산화환원전위 만을 필요로 한다 (식(2)).

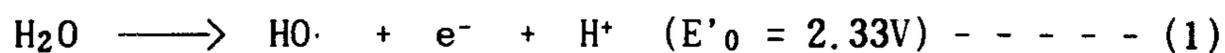


그림 2-1의 광합성 과정에서 O₂ 가 발생하는 자리에서는 four-electron process가 일어난다. 물이 산화되는 자리에는 서로 상호작용하는 4개 이상의

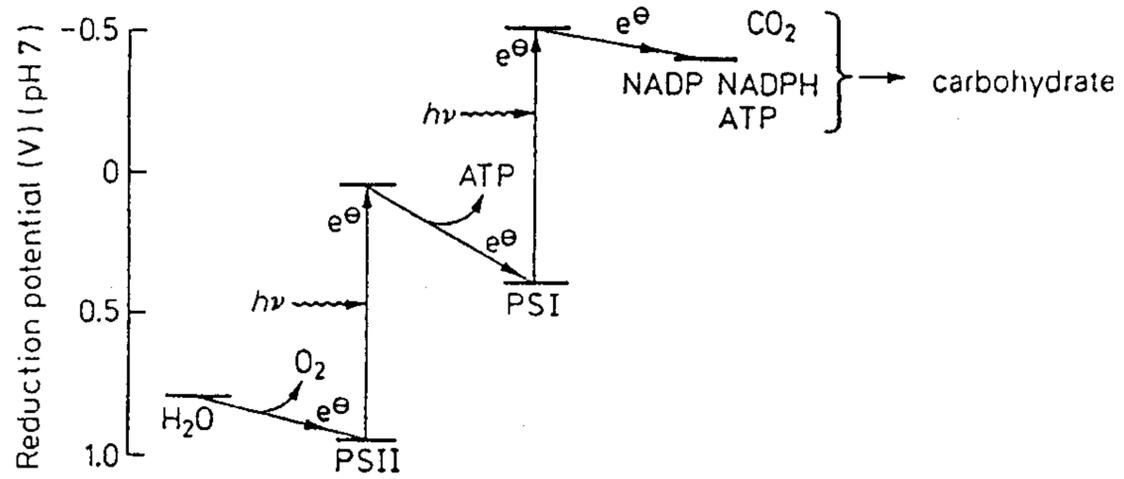
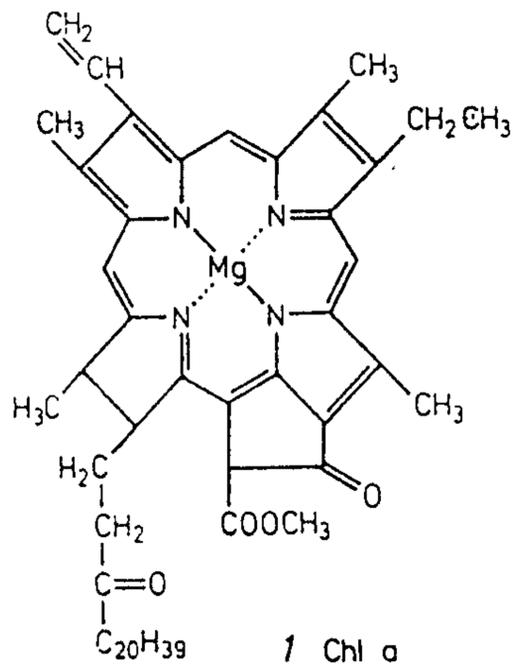


Fig.2-1. Electron flow in photosynthesis.

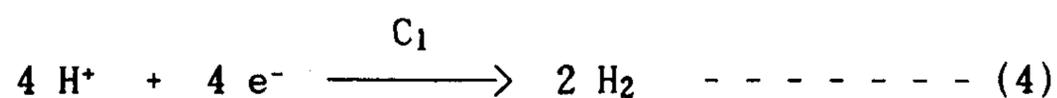
Mn 이온을 포함하고 있어서 물의 four-electron 반응에 의해 산소가 생성된다. 이러한 multi-electron 반응에서 물이 양성자에 의해 환원되어 수소의 발생이 일어난다.

3. 광화학적 전환모형

태양에너지의 광화학적 전환을 위해 제안된 한 모형¹⁾이 그림 2-3에 나와있다. 이 모형은 photoreaction couple, 두종류의 electron mediator, 산화 촉매 및 환원촉매로 구성되었다. 이것은 단일 화합물이 모든 기능을 다하기 힘들기 때문에 여러가지 화합물들이 필요한 기능들을 나누어할 수 있도록 구성되었다. 물론 단일성분이 전체의 전환을 수행한다면 최상의 모형이 될 것이다.

P_1 과 P_2 는 광화학반응의 중심으로서 빛을 모으는 단위로서의 역할을 하고 있다. 그들은 금속착물과 같은 단일화합물 (P)이나 두 종류의 화합물로 되어 있을 수 있다. 이 광반응 중심은 가시광선영역의 빛을 강하게 흡수해야 한다. T_1 과 T_2 는 전자매체 (electron mediator) 로서 역반응을 방지하기 위하여 광화학적으로 급격하게 전하를 분리한다.

C_1 과 C_2 는 산화 및 환원 촉매 자리이다. 만약 물이 광분해 된다면 C_2 에서 산화가 일어나서 O_2 가 생성되고 C_1 에서는 환원이 일어나서 H_2 가 생성된다(식 (3)과 식(4)).



물의 광분해에 관한 이 모형에서 C_1 의 전위는 $-0.41 V$ 보다 낮아야하고 C_2

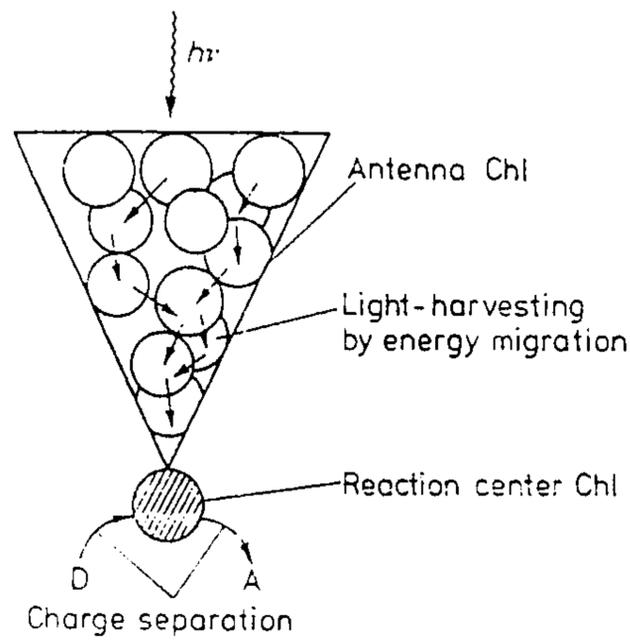


Fig.2-2. Light harvesting and charge separation by Chl.
D:donor, A:Acceptor

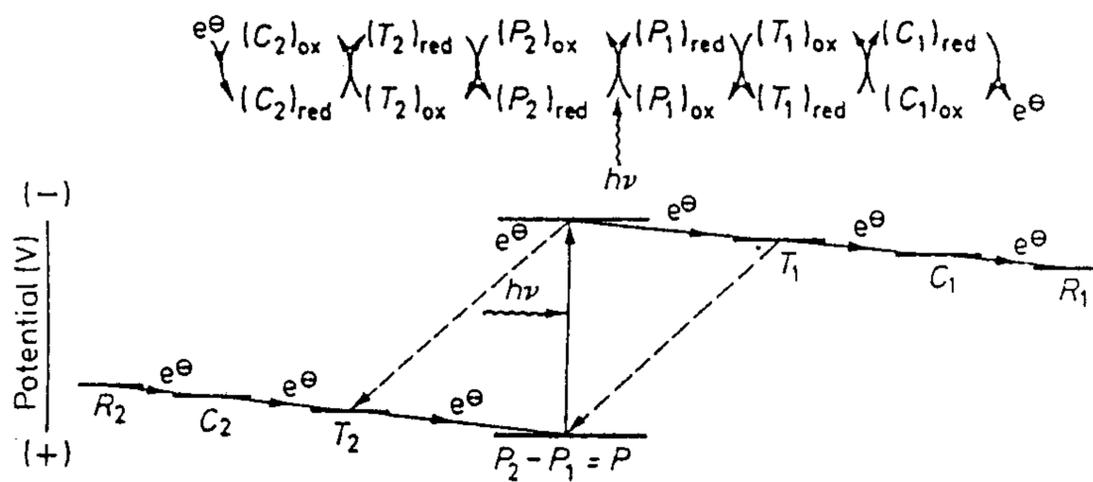
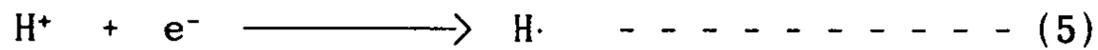


Fig.2-3. A model system for photochemical conversion of solar energy.
 R_2 : Reducing agent, R_1 : Oxidizing agent; C_2 : Oxidation catalyst;
 C_1 : Reduction catalyst; T_1, T_2 : Electron mediators;
 $P_2 - P_1 = P$: Photoreaction center

의 전위는 0.82 V보다 높아야 한다. 양성자의 환원이 일어나기 위해서는 식 (4)($E_0 = -0.41V$)의 두 전자과정(two-electron process)이 -2.52 V를 필요로 하는 식 (5)의 단계별 반응에 있어서 첫단계 반응보다도 훨씬 빨리일어난다.



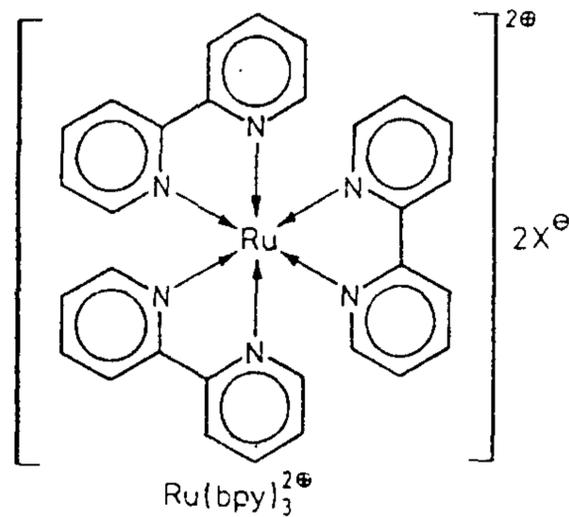
광분해 모형의 양쪽 촉매자리에서는 multi-electron process가 더 잘 일어난다.

그림 2-3의 광화학적 전환모형에서 가장 문제가되는 점은 에너지 소모적인 바람직 하지않는 역전자전이 (back electron transfer : 점선으로 표시된것) 와 부반응 전자전이 (side electron transfer), 즉 $(C_1)_{red}$ 에서 $(T_2)_{ox}$ 까지의 전자전이다. 만약 모든 성분들이 자유롭게 부딪힐수 있는 균일용매에서 반응이 일어난다면 이러한 바람직하지 못한 전자전이를 방지하는 것은 거의 불가능하다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 molecular assembly나 polymer와 같은 비균질 전환시스템 (heterogeneous conversion system) 이 많은 연구자들의 관심거리가 되었다. $T_2 - C_2$ 자리로 부터 $T_1 - C_1$ 자리를 따로 분리시키면 전자전이 부반응은 방지할 수 있을것이다.

두 종류의 역전자전이가 일어나는 가능성은 반응성분들을 선택함으로써 줄일 수가 있다. 여기된 상태의 P가 T_1 에 의해 산화될때 단지 가능한 역전자 반응은 $(T_1)_{red}$ 에서 $(P)_{ox}$ 로의 반응이다. 반대로 P^* 가 T_2 에 의해 환원될때 역반응은 단지 $(P)_{red}$ 에서 $(T_2)_{ox}$ 로의 반응이다. 각 경우의 역전자전이는 반응역학에 근거한 분자의 구성에 의해 방지 될수있다.

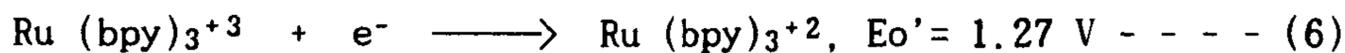
물의 광분해를 위한 광반응 중심(P)의 모형은 다음과 같은 요구조건을 필요로 한다.

- (1) 1000이상의 몰 흡광계수 (molar extinction coefficient, ϵ)를 지니고 가시광선을 흡수해야 한다.
- (2) 바닥상태의 산화환원전위가 0.82 V 이상 이어야 한다 (pH7)
- (3) 여기상태의 산화환원전위가 -0.41 V 이하 이어야 한다 (pH7)
- (4) 여기 상태의 수명은 전자공여체나 전자수용체와 반응할 만큼 충분히 긴 시간 이어야 한다 (산화환원제)
- (5) 여기된 상태는 산화 환원제 쪽으로나 그쪽으로 부터 전자전이 과정을 통해 효과적으로 소멸되어야 한다.



물의 광분해를 위해 반응중심으로 전망이 좋은 물질은 Tris (22'-bipyridyl) ruthenium (II) 착물 ($Ru(bpy)_3^{2+}$)이다²⁾. 물에서 이 착물의 최대흡수는 태양 스펙트럼의 최대값인 500 nm 근처인 452 nm에서 일어나며 ϵ 값은 상당히 높아 1.38×10^4 을 나타낸다. 산화환원전위 ($Ru^{3+/2+}$) $E_o' = 1.27 V$ (식 (6))는 물을 산화하기에 충분하다.

여기 된다는 것은 금속으로부터 리간드로의 전하의 이동이며 여기된 상태 (triplet)의 전위는 $E_o' = 0.83 V$ (식(7))로서 양성자를 환원시키기에 충분할 만큼 낮은값이다.



이러한 전위는 이론적으로 물의분해를 허용한다. 그러나 이착물에서 물이 분해되기 위해서는 촉매에서 multi-electron process가 일어나야한다. 여기된 상태의 수명은 650 ns이며 여기된 상태는 효과적으로 산화환원으로 전자전이가 일어난다.

4. 태양에너지 전환모형을 위한 Polymer나 Molecular Assemblies

micelles 이나 liposome 와 같은 분자집단이나 polymer가 태양에너지 전환 모형에서 유용하게 사용되는데, 그들의 효과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 에너지이동을 위한 매질

합성된 고분자들은 얻어진 에너지의 이동매질로서의 역할을 한다.

(2) 미세 환경효과

micelle과 polymer의 정전기적인 그리고 소수성의 미세환경은 여기된 상태로 부터 전하의 분리를 용이하게 한다.

(3) multi-electron process를 위한 촉매

합성된 고분자들은 multi-electron 반응을 위한 중요한 촉매로서 금속콜로이드를 안정화시킨다. Polynuclear metal 착물은 물의 광분해를 할수있는 multi-electron process를 위한 유용한 촉매이다.

(4) 불균일 전환모형의 구성

분자집합체나 고분자들은 반응자리와 생성물을 분리 할 수 있다. 막으로나 움직이지않는 carrier 로서 그들을 사용하면 광에 의해서 유도된 anisotropic 전자흐름을 유도한다.

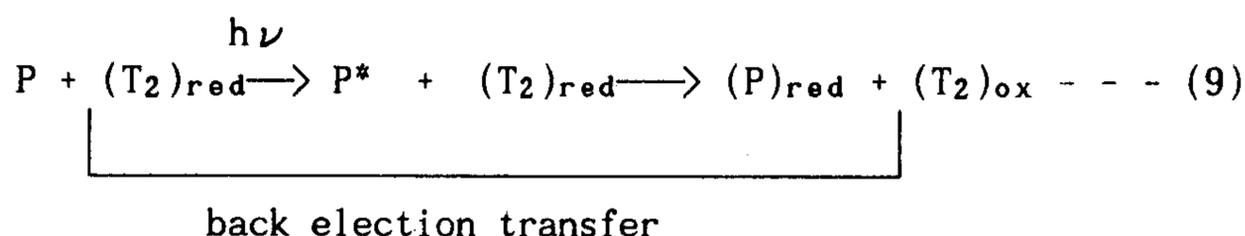
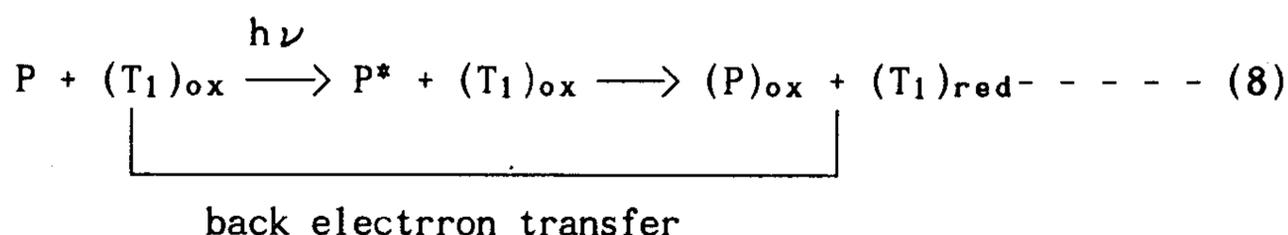
(5) 막, 필름 그리고 sheets형태의 전극제작

여기된 상태의 전자전이 반응에 기초한 새로운 형태의 photodiode는 전극을 광활성인 화합물로 입힌 polymer 막을 사용하여 구성할 수 있다.

고분자들은 solar concentrator로서 반응축매의 지지체로서, 그리고 유기 전지를 위한 전극으로서 사용된다. 이러한 것들중에서 단지 빛의 포집 (light harvesting)에는 몇가지의 연구만 이루어져 왔다. 에너지의 이동이나 전이 그리고 합성 고분자에 있어서 excimer 나 exciplex 생성이 연구되었으며 3, 4) 고분자 사슬내에 반응중심으로서 leuco crystal violet와 antenna로서 광증감제를 주입시킨 모델이 제안되었다⁴⁾.

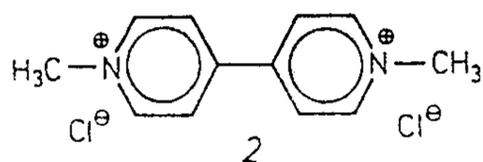
제 2 절 분자나 고분자 Assemblies에서 광 유도된 전하의 분리와 전자의 relay

광유도된 전하의 분리는 전자가 P* 에서 (T₁)_{ox}로 이동하거나 혹은 (T₂)_{red} 에서 P*로 이동할때 일어난다.

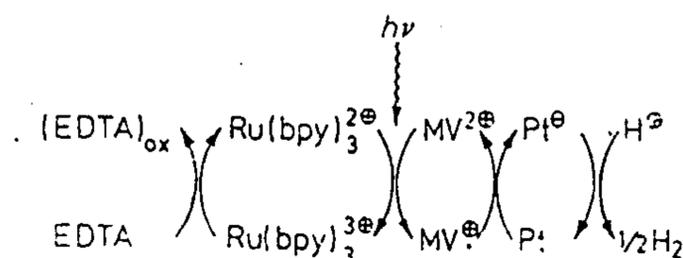


보통 역반응은 매우 빨라서 분리된 전하가 다시 재결합 해서 에너지를 소모한다. 산화 또는 환원제가 생성물과 급격히 반응할때는 역반응이 방지되므로 전하의 분리가 완전히 이루어진다.

대개 P 로서는 Ru (bpy)₃⁺²가 사용되며 (T₁)_{ox}으로서는 methylviologen (1,1'- dimethyl-4,4'- dipyridinium dichloride, MV⁺²)이 많이 사용되고있다.



몇개의 EDTA 나 THEOA와 같은 환원제는 (sacrificial reducing agent) 생성된 Ru(bpy)₃⁺²을 환원해서 전하의 분리를 일으키고 MV⁺을 생성시킨다⁵⁾.



Scheme 1

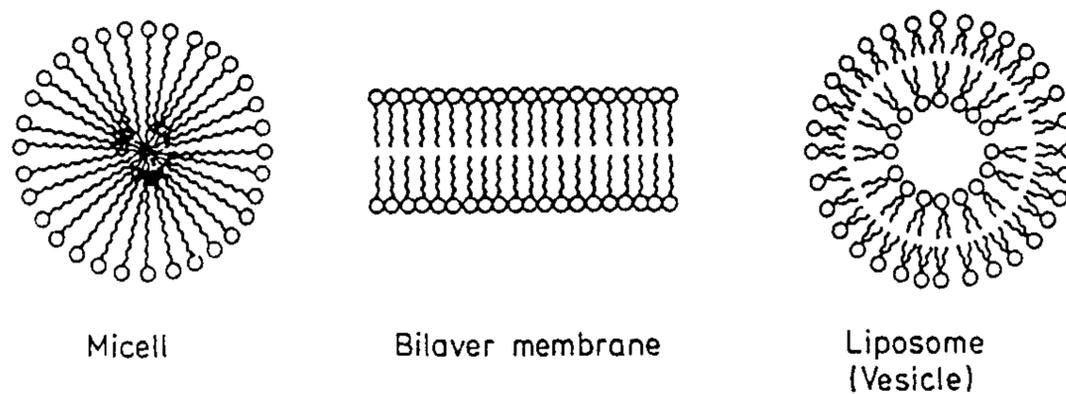


Fig.2-4. Illustrative structure of micelle, bilayer membrane, and liposome (Vesicle). \circ Ionic group; \sim Long alkyl group.

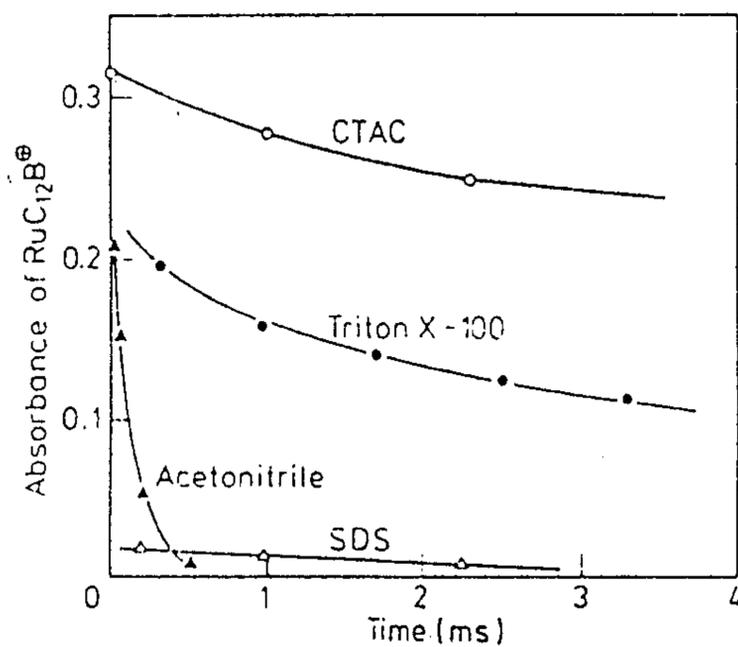


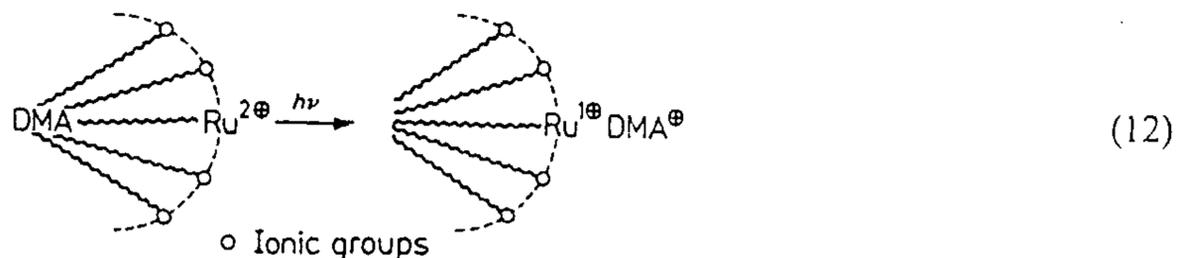
Fig.2-5. Effect of micelle on the lifetime of photochemically reduced $\text{RuC}_{12}\text{B}^{\oplus}$.

Bulk 용액에서의 전자받개는 micelle이 없는 system 에서 보다도 한층더 D^+ 와 A^- 를 분리하는데 효과적이다(식(11)). bpy ring 에 긴 알킬사슬을 포함하고 있는 $Ru(bpy)_3^{+2}$ ($RuC_{12}B^{+2}$) 가 micelle에 의해 녹아있다. 여기서 착물그룹은 표면에 위치해 있다.

dimethylaniline (DMA)이 용해되어 있는 micellar 용액에 빛을 쬐이면 전하의 분리가 일어나서 $RuC_{12}B^+$ 와 DMA^+ 가 생성 된다 (식(12)).

생성물은 쉽게 재결합하고 상당히 짧은 시간내에 사라진다. 그러나 생성물의 수명은 micelle의 전하에 상당히 많이 의존한다⁸⁾. $RuC_{12}B^+$ 는 양이온 micelle인 CTAC (cetyl trimethyl ammonium Chloride)에서 가장 수명이 길고 음이온 micelle인 SDS에서 가장 수명이 짧다. Micelle 표면에 있는 양이온 전하는 생성된 DMA^+ 을 micelle의 내부에서 외부로 밀어낸다. 즉 $RuC_{12}B^+$ 와 DMA^+ 의 역반응이 방지된다.

N-alkyl-N'-methyl-4,4'-dipyridinium dichloride ($C_n MV^{+2}$; $C_n =$ dodecyl, tetradecyl, hexadecyl, and octadecyl)와 $Ru(bpy)_3^{+2}$ 사이에서 광유도된 전하의 분리는 CTAC micelle의 존재여부에 큰 영향을 받는다⁹⁾. $Ru(bpy)_3^{+2*}$ 에 의한 환원에서 viologen은 소수성이 되고 micelle 속으로 안정화 된다 (Eq.13). 이와같은 결과로 재결합 반응은 양성을 띤 micelle 표면에 의해 지연되고 이것은 역전자전이 반응의 속도상수를 적어도 500배 까지 감소시킨다.



제 3 절 Polymer system에 의한 물의 광 분해

multi-electron 과정을 위해서 고분자에 의해 지지된 금속 콜로이드나 polynuclear 금속착물입자들은 촉매로써 매우 유용하다. 가시광선영역에서 물을 분해하는 band gap 이 작은 불안정한 반도체들은 전도성고분자 film으로 입혀줌으로써 안정화 시킬수 있다.

1. 고분에 지지된 금속콜로이드

산화제와 환원제 (sacrificial reductant and oxidant)를 제거 함에 따라 Scheme 1 과 5의 반응의 열역학이 물을 O_2 와 H_2 로 분해하는데 적합하다. 이 시스템은 전자 mediator (T_2) 가 없다는 점이 그림 2-3의 전환시스템과의 차이이다. Poly (styrene-co-maleic anhydride) 위에 지지된 RuO_2 그리고 PVA 위에 지지된 Pt 콜로이드, $Ru(bpy)_3^{+2}$, MV^{+2} 를 포함하는 용액시스템에 빛을 쬐이면 물이 분해되어 O_2 와 H_2 가 동시에 생성된다¹⁰⁾. 비록 그림 2-6에 의한 물의 광분해가 열역학적으로는 가능하지만 O_2 분석 data의 부족과 착물반응의 재현성이 나쁜점이 해결되지 못하고 있다.

RuO_2 를 보호하기 위해 사용된 poly (styrene-co-maleic anhydride)¹¹⁾함께 가시광선 영역하에서 MV^{+2} 의 환원은 H_2 를 생성했다. 이때 Pt를 촉매로 사용하였다¹⁰⁾. MV^{+2} 를 포함하는 광반응시스템에서 실제로 무엇이 일어나는가를 이해하기 위해서는 여러가지 유기물질에 의한 MV^{+2} 광환원 반응에 대한 조사가 필요하다. 가시광선에 의한 물의 광분해를 일으키는 $Ru(bpy)_3^{+2}$, MV^{2+} , RuO_2 , Pt가 doping 된 TiO_2 suspension으로 구성된 시스템¹²⁾에서도 위의 system 처럼 유사한 문제점을 갖고있다.

2. 고분자가 입혀진 반도체

대전극으로 Pt를 연결한 n-TiO₂ 전극에 UV 빛을 쬐임으로써 물이 분해되어 TiO₂에서는 O₂, Pt 전극위에서는 H₂가 생성됨을 보여주었다¹³⁾ 그림 2-7에서 처럼 경계면에서 band bending에 의해 liquid junction 반도체의 표면에 빛을 쬐면 광 유도된 전하의 분리가 이루어진다.

ZnO와 같은 다른 n-type 반도체도 물분해에 영향을 준다. 이 system에서의 문제점은 ZnO (3.2 eV)나 SiO₂ (3.0 eV)와 같은 band gap이 안정한 반도체들은 단지 near UV 영역의 빛의 이용만 허용한다. Si(1.1 eV), GaAs (1.35 eV), CdS(2.4eV)에 poly (pyrrole)을 입힘으로써 광붕괴로 부터 전극을 보호했다. 이러한 안정화시킨 좁은 band gap의 n형 반도체들이 Pt 대전극과 연결해서 물의 광분해에 사용될 수 있다.

RuO₂ dispersion을 주입시킨 poly(pyrrole)로써 입혀진 CdS 전극에 가시광선을 쬐임으로써 표면에 O₂가 생기고 Pt 전극에서 H₂가 발생했다¹⁴⁾(그림 2-7). 이 개조된 CdS 전극은 광에 의해 생성된 홀의 68%가 물을 산화시켜 O₂를 생성하는데 사용되고 32%는 CdS를 붕괴시킨다. 광에 의해서 유도된 전하의 분리는 반도체와 물표면에서 쉽게 일어나기 때문에 고분자를 입힘으로써 반도체 표면의 붕괴를 방지할 수 있다. 그러므로 이는 가시광선에 의해 물 분해반응을 시킬 수 있는 실용적인 시스템의 개발을 가능하게 할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

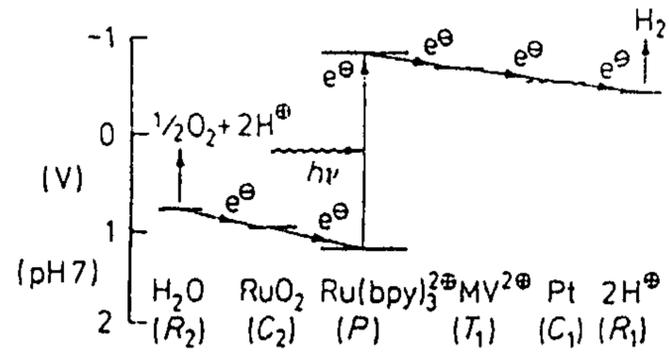


Fig.2-6. A model of water photolysis.

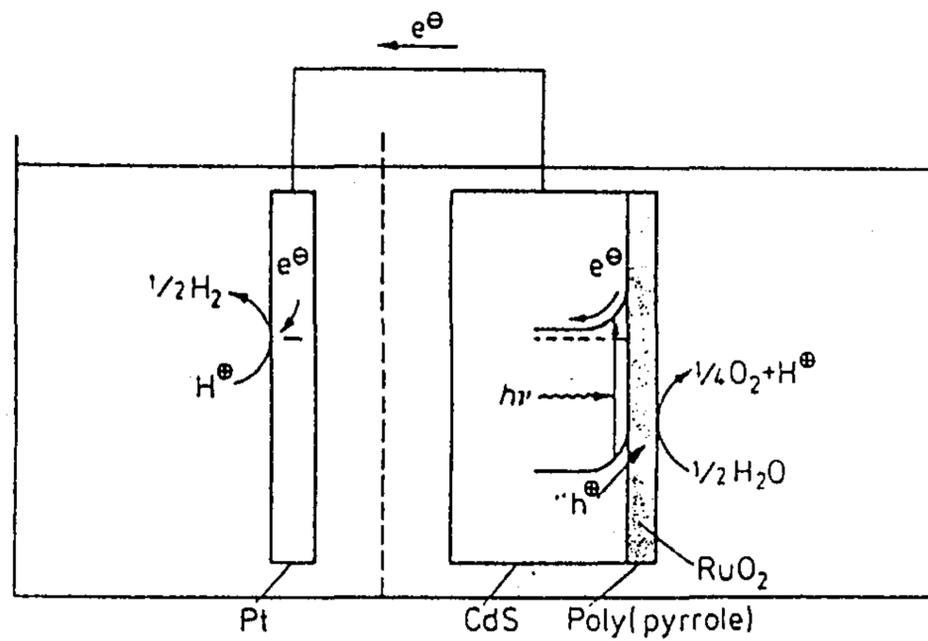


Fig.2-7. Water photolysis by polymer coated semiconductor of narrow bandgap.

참고문헌

1. Kaneko, M., Yamada, A., :Symp. Unsolved Probl. Polymer Chem. (Soc. Polym. Sci. Jpn.)
2. Creutz, C., Sutin, N.: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 72, 2858 (1975)
3. Tazuke, S., Inoue, T., Tanabe, T., Hirota, S., Saito, S.: J. Polym. Sci. Polym. Lett. 19, 11 (1981)
4. Tazuke, S., Tomono, H., Kitamura, N., Sato, K., Hayashi, N.: Chem. Lett. 1979, 85
5. Takuma, K., Kajiwara, M., Matsuo, T.: Chem. Lett. 1977, 1199
6. Turro, N.J., Gratzel, M., Braun, A.M.: Angew. Chem. 92, 712 (1980)
7. Wallace, S.C., Gratzel, M., Thomas, J.K.: Chem. Phys. Lett. 23, 359 (1973)
8. Tsutsui, Y., Takuma, K., Nishijima, T., Matsuo, T.: Chem. Lett. 1979, 617
9. Brugger, P.A., Infelta, P.P., Braun, A.M., Gratzel, M.: J. Am. Chem. Soc. 103, 320 (1981)
10. Kalyanasundaram, K., Gratzel, M.: Angew. Chem. 91, 759 (1979) 128 (1981)
11. Kaneko, M., Hamanishi, K., Yamada, A.: Ann. Meet. Chem. Soc. Jpn. p. 1128 (1981)
12. Borgarello, E., Kiwi, J., Pelizzetti, E., Visca, M., Gratzel, M.: J. Am. Chem. Soc. 103, 6324 (1981)
13. Fujishima, A., Honda, K.: Nature, 238, 37 (1972)
14. Frank, A.J., Honda, K.: J. Phys. Chem. 86, 1933 (1982)

제 3 장 수소제조용 광촉매의 제조와 효율측정

제 1 절 실험장치 및 방법

1. 광량의 측정

빛을 연속적으로 쬐기 위한 광원은 1 kW Xe-lamp (Oriel사, Model 6269)와 power supply (Oriel사, Model 68820)로 구성된 Xe-lamp system을 사용하였으며 IR 빛을 차단하기 위해 15cm 길이의 Water filter를 사용하였다. 또한 가시광선 영역의 빛을 사용하기 위해서는 385 nm UV cut-off filter를 사용하였다. 광반응에 반응용기로서는 30 mL 크기의 Pyrex 병을 사용하였으며, 10 mL의 반응용액을 채운후 광반응을 관찰하였다. 광반응 장치는 Fig.3-1과 같다. 광원의 광량은 potassium Ferrioxalate를 사용한 화학적 광량측정법(chemical actinometry)으로 측정하였으며, 측정방법은 다음과 같다.

Hatchard와 Parker에 의해 개발된 potassium ferrioxalate system이 요즈음의 광화학 반응에서의 용액상태의 광량계로 사용되고 있다. 이것은 넓은 범위의 파장범위에서 매우 민감하고 사용하기 간편한 방법이다. 이 방법은 $K_3Fe(C_2O_4)_3$ 의 황산용액이 2500 Å에서 5770 Å 까지 파장범위에서 빛을 쬐었을 때 iron이 ferrous 상태로 환원되고 oxalate ion이 산화되는 광화학 반응을 이용한 방법이다. 이 방법은 Fe^{+2} 생성의 양자수율(quantum yield)을 정확하게 측정할 수 있으며, 반응물에 의한 빛의 흡수는 4800 - 2537 Å 범위에서 매우 좋다. 양자수율은 단지 천천히 그리고 일정한 형태로 Table 3-1과 같이 파장이 감소함에 따라 증가한다. 이 수율은 생성물의 농도, 입사광의 세기와 온도에 매우 적게 의존한다.

$K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ 제조: 1.5 M $K_2C_2O_4$ 용액과 1.5 M $FeCl_3$ 용액의 부피를

Photolysis System for Water Splitting

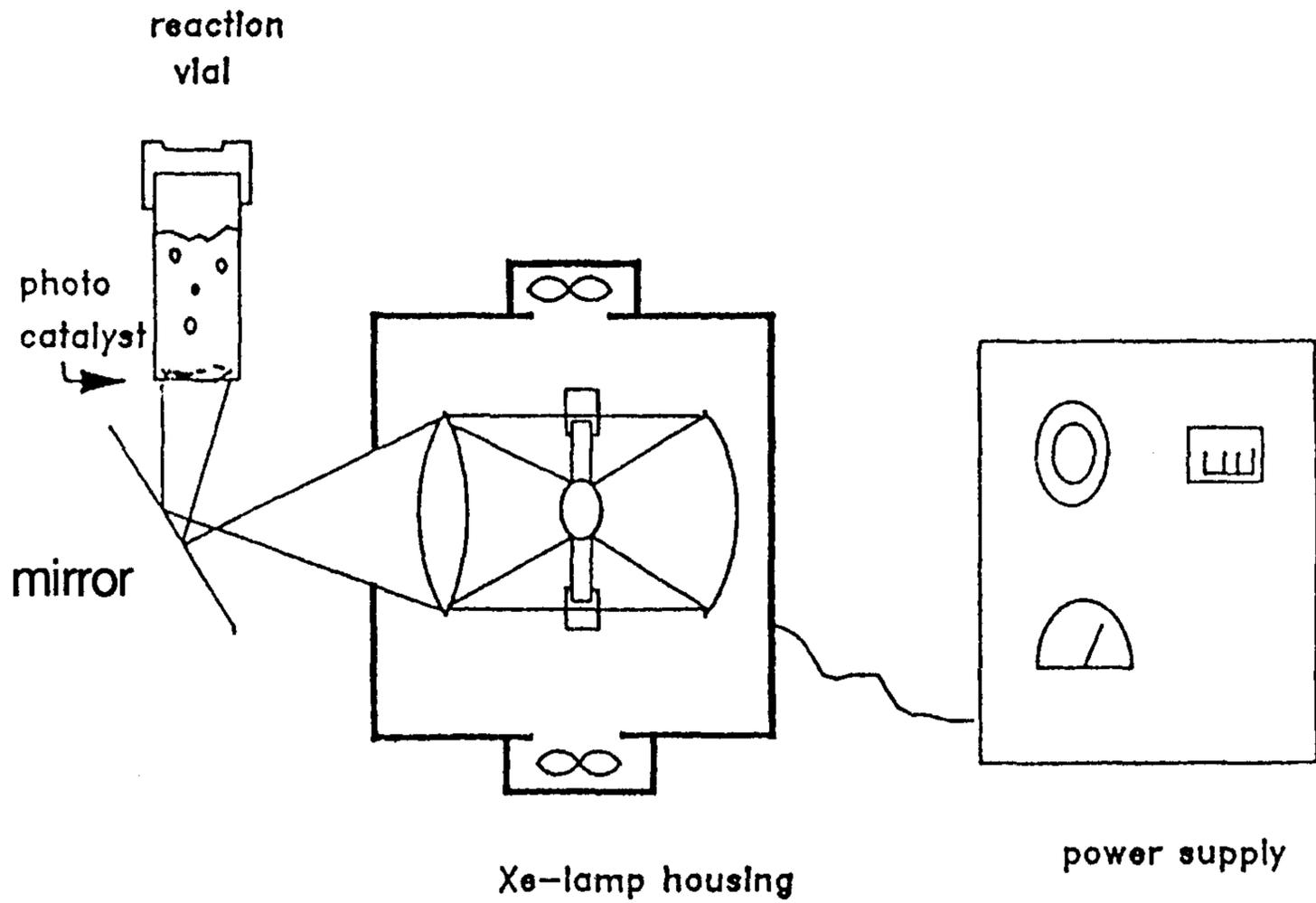


Fig. 3-1 A Schematic Diagram of Photo-reaction System

Table 3-1. Quantum yield of Fe^{2+} in the $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ chemical actinometer at 22 °C.

| Wavelength, Å | $[\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3], M$ | Fraction of Light Absorbed ($l = 15 \text{ mm}$) | $\Phi_{\text{Fe}^{2+}}$ |
|---------------|--|---|-------------------------|
| 5770 | 0.15 | 0.118 | 0.013 |
| 5790 | | | |
| 5460 | 0.15 | 0.061 | 0.15 |
| 5090 | 0.15 | 0.132 | 0.86 |
| 4800 | 0.15 | 0.578 | 0.94 |
| 4680 | 0.15 | 0.850 | 0.93 |
| 4360 | 0.15 | 0.997 | 1.01 |
| | 0.006 | 0.615 | 1.11 |
| 4050 | 0.006 | 0.962 | 1.14 |
| 3660 | 0.006 | 1.00 | 1.21 |
| | 0.15 | 1.00 | 1.26* |
| | 0.15 | 1.00 | 1.15 |
| | 0.15 | 1.00 | 1.20* |
| 3340 | 0.006 | 1.00 | 1.23 |
| 3130 | 0.006 | 1.00 | 1.24 |
| 2970 | 0.006 | 1.00 | 1.24 |
| 3020 | | | |
| 2537 | 0.006 | 1.00 | 1.25 |

^a Most of the data shown are those of Hatchard and Parker;^{90b} values marked with an asterisk are from Lee and Seliger.^{78g}

3:1로 섞은 후 생성된 침전물인 $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ 를 3번 재결정을 한 후 이를 암실에 보관하였다. 이 결정은 색깔이 푸른색이지만 UV에 의해 분해가 일어나면 노란갈색으로 변하였다. 그러므로 ferrioxalate 용액을 다룰때는 red photographic safelight를 사용하는 암실에서 취급하였다. 0.006 M $K_3Fe(C_2O_4)_3$ 용액은 파장이 4300Å 까지 높은 광량 (quantum yield) 을 갖으므로 넓은 파장 영역의 광원의 광량을 편리하게 측정 가능하다. 이 화합물은 1 cm의 통과길이에서 3900 Å 까지 99 % 이상의 빛을 흡수하며, 4300 Å에서는 50 %의 빛을 흡수한다.

0.006 M $K_3Fe(C_2O_4)_3$ 용액을 제조하기 위하여 2.947 g 의 푸른색 결정을 800 ml의 물에 녹인후 1.0 N H_2SO_4 100 ml을 첨가하고 1 L가 되도록 물을 첨가했다. Fe^{+2} 의 분석을 위해서 다음 3가지의 표준용액을 제조하였다: 용액 (a) 0.4×10^{-6} M Fe^{+2}/mL ($FeSO_4$ 6.08 mg을 0.1 N H_2SO_4 100 mL에 녹임), 용액 (b)는 0.1 % (by weight) 1,10-phenanthroline/water, 용액 (c) 1.0 N NaO_2CCH_3 600 mL와 1.0 N H_2SO_4 를 섞은 후 1 L로 만듦.

다음은 20 mL 짜리 플라스크 11개를 준비하고 pipett으로 standard 용액 (a)를 0, 0.5, 1.0, 4.5, 5.0 mL를 첨가한 후 각각의 플라스크에 0.1 N H_2SO_4 를 첨가하여 10 mL가 되도록 하였다. 그리고나서 약 2 ml의 (b) 용액과 5 mL의 (c) 용액을 첨가한 후 잘 섞은 뒤 60 min 이상 보관하였다. 각 용액의 투광도는 5100Å 파장에서 1 cm pathlength 시료 cell 을 사용하여 측정하였다. Fe^{+2} 착물의 몰랄농도대 흡광도 ($\log I_0/I$) 는 직선성을 주었다.

반응용기에서의 빛의 세기를 정하기 위해서는 적당한 농도의 ferrioxalate 용액을 용기에 첨가하고 빛을 쬐었다. 반응용기를 채우는데 사용된 용액의 전체 부피 V_1 은 pipett 으로서 정확하게 측정하였다. 빛을 쬐이는 동안 산소가 제거된 질소를 통과시키면서 용액을 저어주었다. Fe^{+2}/mL 의 농도가 약 5×10^{-8}

mole이 생성될 수 있도록 빛을 쪼이는 시간을 조절하였다. t초 동안의 빛을 쪼인 후, 용액을 잘 저어서 부피 10 mL(V_2)의 용액을 부피 25 mL(V_3)의 플라스크에 넣는다. 연속해서 phenanthroline 용액 (b) 2 ml와 취해진 photolyte 부피의 약반에 해당하는 부피의 buffer 용액 (c)를 첨가하였다. 그 다음 물로써 25 mL 부피선까지 묽힌 후, 잘 섞어서 1시간 동안 보관하였다. 그 다음 똑같은 용액을 제조하여 빛을 쪼이지 않고 reference beam에서 blank로 사용하였다. 1 cm, 5 cm, 등 적절한 std 통과길이에서 5100 Å에서 용액의 투광도를 측정하였다. 광반응 동안에 생성된 Fe^{+2} 이온의 수는 다음과 같이 계산하였다.

$$Fe^{+2} = \frac{6.023 \times 10^{20} V_1 V_3 \log_{10} (I_0/I)}{V_2 \cdot L \cdot e} \quad (\text{식 3-1})$$

여기서 V_1 = 빛을 쪼인 actinometer 용액의 부피 (ml)

V_2 = 분석을 하기 위해서 취한 부피 (ml)

V_3 = V_2 가 묽혀져서 된 최종부피 (ml)

$\log_{10} (I_0/I)$ = 5100 Å에서 측정된 용액의 optical density

L = 분광광도계의 cell 길이

e = Fe^{+2} 착물의 몰랄흡광계수 (약 1.11×10^4 l/mole-cm)

여기서 얻어진 Fe^{+2} 이온의 수, 적절한 파장에 대한 $\Phi_{Fe^{+2}}$ 의 값, 빛을 쪼인 시간, 광량계 용액에 의해 흡수된 빛의 분율을 사용하여 입사광의 세기는 다음 식에서 계산하였다.

$$I_0 = \frac{Fe^{+2}}{\Phi_{Fe^{+2}} t(1-10^{-e[A]l})} \text{ quanta/sec} \quad (\text{식 3-2})$$

위와 같은 방법으로 앞서 설명한 실험과정에 따라 표준용액을 제조해서 UV에 의해 Fe^{+2} 의 몰랄농도대 흡광도 ($\log I_0/I$)의 관계 (Table 3-2)를 구하고, 표준검량선을 작성하였다(Fig. 3-2). 다음은 0.006 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 용액 1 mL에 (b) 용액 2 mL, (c) 용액 0.5 mL를 첨가한 후 물을 첨가하여 전체부피가 25 mL가 되도록 2개의 시료를 만든 후, 한개의 시료는(시료 A) 60 sec 동안 Xe Lamp에 쬐이고 다른 하나는(시료 B) 광반응을 시키지 않고 reference 용액으로서 사용하였다. 이렇게 해서 측정된 UV absorbance 값이 0.956이 나왔다. 작성된 검량선에서 이 값은 $[\text{Fe}^{+2}] = 0.118 \times 10^{-3}$ [M]에서 해당하였다. 즉 빛을 쬐인 쪽의 ferrioxalate 용액에서 0.118×10^{-3} M의 Fe^{+2} 이온이 생성되었다. 그러므로 생성된 이온의 수는 식 (3-1)에 의해,

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{+2} &= \frac{6.023 \times 10^{20} \times V_1 V_3 \log(I_0/I)}{V_2 l e} \\ &= \frac{6.023 \times 10^{20} \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.0251 \times 0.956}{10^{-3} \text{ L} \times 1 \text{ cm} \times 0.86 \times 10^4} \\ &= 0.167 \times 10^{19} \text{ 개} \end{aligned}$$

다음은 식 3-2에 의해 입사광의 세기 I_0 를 구하였다.

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{\text{Fe}^{+2}}{\Phi_{\text{Fe}^{+2}} \cdot t \cdot (1 - 10^{-e[A]l})} \\ &= 3.08 \times 10^{-16} \text{ quanta/sec} \end{aligned}$$

여기서 $\text{Fe}^{+2} = 0.167 \times 10^{19}$, $\Phi_{\text{Fe}^{+2}} = 1$ 를 가정함. (Table 3-1에서)

$$t = 60 \text{ sec}, \quad e = 0.86 \times 10^4 \text{ l/mole cm}$$

$$[A] = 0.118 \times 10^{-3} \text{ M}, \quad l = 1 \text{ cm}$$

Table 3-2. [Fe²⁺] 의 몰랄농도에 대한 흡광도 측정 data*.

| [Fe ²⁺] (x10 ⁻³ [M]) | 흡 광 도 |
|---|--------|
| 0.000 | 0.0025 |
| 0.012 | 0.1103 |
| 0.023 | 0.2175 |
| 0.035 | 0.3060 |
| 0.047 | 0.4049 |
| 0.059 | 0.4955 |
| 0.070 | 0.6036 |
| 0.082 | 0.7015 |
| 0.094 | 0.7292 |
| 0.106 | 0.8472 |
| 0.118 | 0.9590 |

*셀 통과길이 : 1 cm, 파장 : 510 nm, ref. cell : 물

기기 : Varian CARY 219 spectrophotometer

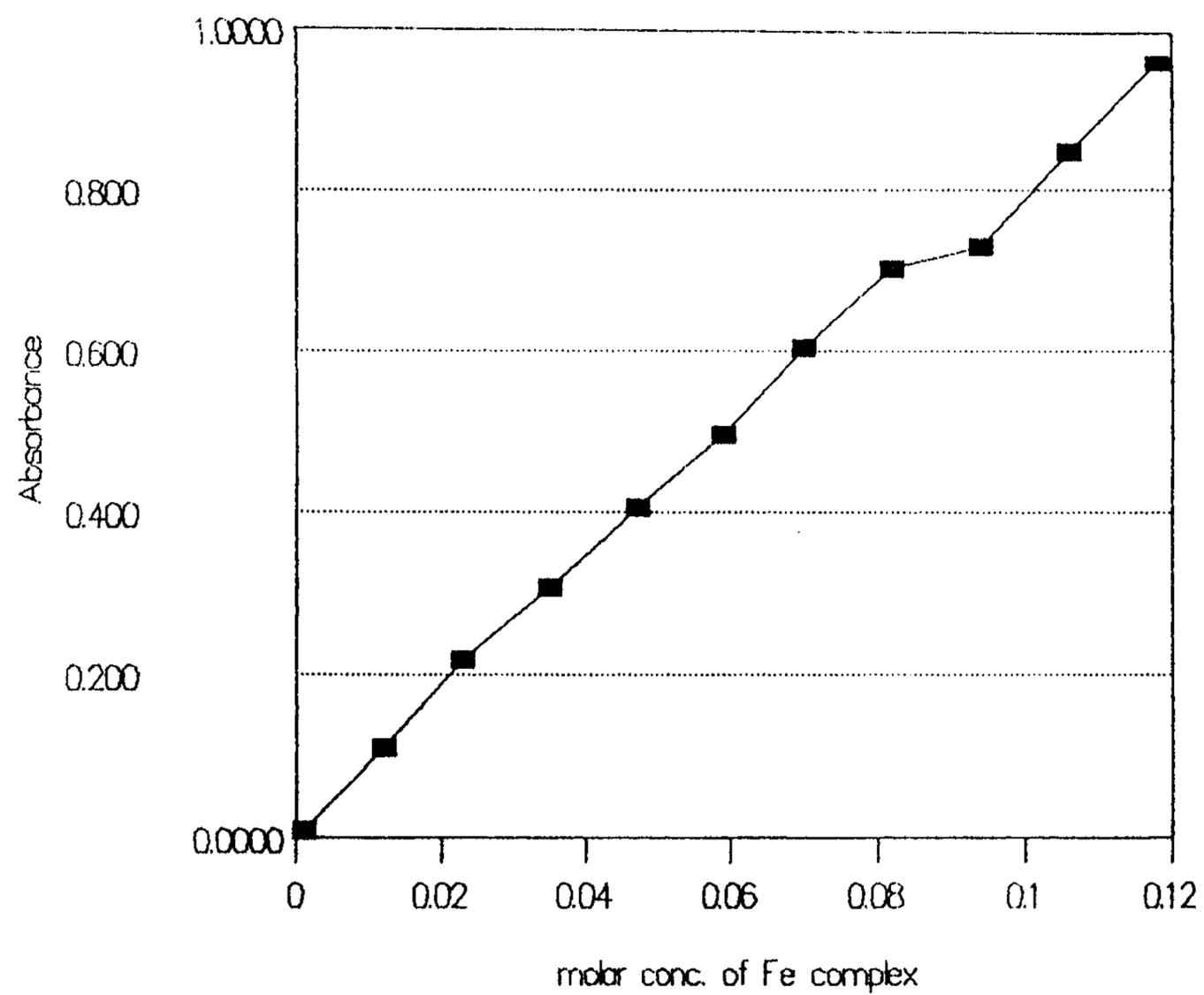


Fig. 3-2 Standard Calibration Curve of $[Fe^{+2}]$

2. 수소의 분석 및 양자수율의 계산

광 반응을 시킴으로서 발생한 수소는 기체 크로마토그래피(GC)에 의해서 분석하였다. GC 분석조건은 Table 3-3 과 같으며, 이 조건에서 얻어진 시료의 크로마토그램을 Fig.3-3에 나타내었다. 수소의 정량분석을 위해서는 표준연구소에서 중량법에 의해 제조한 1차 표준가스인 1 % H₂/ N₂를 사용하였으며, 분석하려는 시료와 표준가스를 각각 0.5 mL씩 gas tight syringe로써 주입한 후 peak height를 비교해서 정량하였다. 각각의 촉매성분에 대해 발생한 수소의 양을 매시간마다 측정하였다. (2절, 3절 참조)

이상과 같이 측정한 광량 및 수소분석 결과에서 광촉매에 대한 양자수율(Φ_B)은 식 3-3에 의해 계산하였다.

$$\Phi_B = \frac{n_B t_a \Phi_A}{n_A t_b} \quad \text{식 (3-3)}$$

여기서 t_a : actinometry 용액에 빛을 쬐인시간

t_b : 반응물에 빛을 쬐인시간

n_A : actinometry 용액에서 생성된 Fe²⁺의 몰수

n_B : 생성물의 몰수

Φ_A : actinometry 용액에서 Fe²⁺ 양자수율

TiO₂ 광촉매 시스템에서는 1분동안 1.67 x 10⁻³ mL가 발생 하였다. 즉, 1분간 0.74 x 10⁻⁷ [M]의 수소가 생성되었다. 앞의 광량측량 측정 실험에서 1분간 발생한 Fe²⁺의 몰수는 0.118 x 10⁻³[M]이므로 식 (3-3)으로 부터 TiO₂ 광촉매의 광효율은

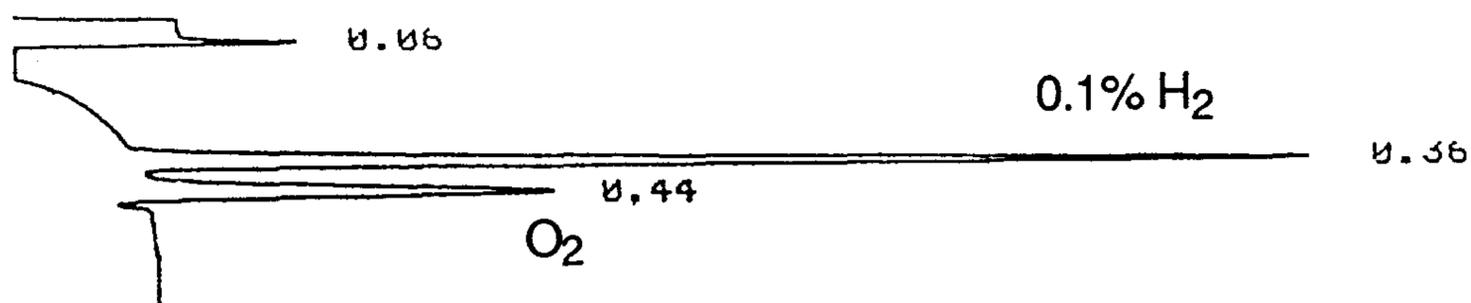
$$\Phi_{H_2} = \frac{0.74 \times 10^{-7} [M] \times 60 \text{ sec} \times 1}{0.118 \times 10^{-3} [M] \times 60 \text{ sec}}$$

$$= 6.3 \times 10^{-3} \quad (\text{여기서 } \Phi_A \text{는 } 1 \text{로 가정하였다})$$

0.63%가 얻어졌다. 이 actinometry 에 의한 광효율 측정법은 비교 광효율 측정에 사용된 actinometry 표준용액의 농도와 광화학반응으로 변환되는 물질의 농도를 같게 유지하고서 광효율을 비교하는 방법이다. 그러므로 이를 heterogeneous 한 광촉매 반응 시스템에 적용시 정확한 비교 농도를 정할 수 없는 문제점을 갖고 있다. 특히 물의 광분해 반응의 경우 광반응 매질과 반응 성분이 둘다 물이므로 실제 광분해에 참여한 물의 양을 정확하게 알 수가 없다. 따라서 위의 광효율 측정실험에서는 광촉매의 양이 증가함에 따라 많은 양의 수소가 발생하므로 광효율도 증가하는 결과를 얻게 되었다. 불균일계 촉매 하에서의 광반응 효율을 정확하게 측정하는데 있어 발생한 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 태양전지 시스템의 광효율 측정 결과와 비교하여 비교 효율로서 광효율을 표현함이 낫다고 생각된다.

Table 3-3 수소분석을 위한 GC 분석 조건

| Experimental Conditions | |
|-------------------------|---|
| GC | HP 5880 GC |
| column | 1/8", 6ft, stainless Porapak Q (80/100 mesh) |
| carrier gas | reference column : 30 mL/min., N ₂ sample column : 30 mL/min., N ₂ |
| oven | 50 °C isothermal |
| injector | 100 °C packed column injector |
| Detector | TCD, negative polarity, 150 °C |
| Sample size | 0.5 mL gas |



HP 5880H MANUAL INJECTION @ 11:34 HPR 1, 1991
AREA %

| RT | AREA | TYPE | AREA % |
|------|--------|------|--------|
| 0.06 | 73.70 | BP | 5.409 |
| 0.36 | 957.13 | PH | 70.247 |
| 0.44 | 331.69 | HA | 24.344 |

TOTAL AREA = 1362.51
MULTIPLIER = 1

Fig. 3-3 Chromatograms of H₂, O₂ gases. Analytical condition : see Table 3-3

제 2 절 광 촉매로서 TiO_2 를 사용한 수소제조

1. 촉매의 제조와 특징

본 실험에서는 TiO_2 콜로이드 입자에 Pt와 RuO_2 의 미세한 입자를 침전 시켜서 만든 촉매시스템을 이용한 수소제조 실험을 수행하였다. 이 촉매는 여기된 상태의 $Ru(bpy)_3^{+2}$ 의 전자전이에 의해서 환원된 methyl viologen (MV^{+2}) 과 같은 electron relay가 관계되는 산화환원 반응에 의해 수소와 산소가 생성된다. 후에 발견되었지만 이러한 시스템은 비록 methyl viologen이 없을 지라도 작용함이 보고 되었다(1). 이러한 경우에 있어서 촉매입자에 붙어있는 광증감제만이 광활성이고 TiO_2 의 conduction band (CB)가 electron relay 로서 작용한다. $Ru(bpy)_3^{+2}/MV^{+2}$ 에 기초한 모형은 촉매의 조성, 용액의 pH, dye 농도, 온도와 같은 인자들이 물의 분해에 어떤 영향을 미치는가에 대한 연구가 보고 되었다. electron relay가 없는 용액하에서의 실험들과 광증감제가 없는 상태에서 UV 빛에 의한 TiO_2 의 band gap 여기(excitation)에 대한 실험이 진행되어 왔다. 이러한 결과들에서 물 분해시 반응기구(mechanism)와 관련된 중요한 결론들이 유도될 수 있다고 기대되었다.

본 실험에서는 제 2장의 Fig.2-6에서 설명한 물 분해 모형에 기초한 수소발생 실험을 실시하고 이 결과를 제 3절에 기술한 CdS ZnS/Pt/Nafion film 광촉매하의 수소 발생 결과와 비교함으로써 보다 효율적인 촉매 시스템을 개발하고자 하였다.

촉매의 제조는 다음과 같이 이루어졌다. TiO_2 입자에(J.T. Baker Chemical Co.의 'Baker Analyzed' reagent) RuO_2 (Aldrich Chemical Co., 99.9%)을 5-10mg 첨가한 후 TiO_2/RuO_2 에 Pt입자를 loading 시켰다. Pt를 입히는 데는 H_2PtCl_6 용액을 제조한 후 citrate로 환원하는 방법과² 아주 미세한 (입자 반경

<30A) Pt입자를 지닌 용액을 $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ 입자와 섞은 다음 photoplatinization 시키는 방법이 있다.

본 연구에서는 두번째 방법을 사용하였으며, 이 방법에서 photoplatinization 을 실시하였다³. Photoplatinization 과정은 H_2PtCl_6 (3 mg)과 4% aq. formaldehyde 용액을 12 mg의 $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ 와 섞은 후 물로서 20 mL가 되도록 하였다. 그 다음 N_2 기체에 의해 deaeration 한 후 1 KW의 Xe Lamp 에서 2시간 동안 쪼여 Pt 이온을 conduction band electron들에 의해 환원시켰다.

TiO_2 의 valance band에서 발생된 hole 들은 formaldehyde의 산화에 의해서 채워지며, 이때 TiO_2 표면위에 RuO_2 역할이 크다. 다음단계는 이 섞어진 용액을 centrifuge 한 다음 상층액인 HCHO와 물을 버린 후 건조하였다. 건조된 입자에는 1 g의 TiO_2 에 대해 80 mg의 pt가 loading 되었다. H_2PtCl_6 의 농도를 조절함으로써 pt loading 량을 조절할 수 있었다. 위 두가지의 pt loading 방법은 거의 비슷한 활성을 지닌다. 그러나 citrate reduction에 비해 photoplatinization 이 간편하고 재현성이 우수하다⁴.

여기서 사용된 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 INUISHO PRECIOUS METALS CO., LTD. 의 특급 시약을 사용하였다. Methyl viologen dichloride hydrate (98%, Aldrich Chem. Co.)을 electron relay 로써 사용하고 광증감제로 사용한 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ 는 다음과 같이 합성하였다.

2. $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ 의 합성.

물의 광분해를 위한 광반응 중심으로의 요구조건을 만족하는 광반응 중심 물질로서 (tris (2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) 착물 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$))을 제조하여 본 실험에서 광반응 중심으로 사용하였으며 이 착물의 흡수파장을 측정하였다.

이 착물은 다음과 같이 합성 하였다. 1.0g의 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 와 1g의 bipyridine

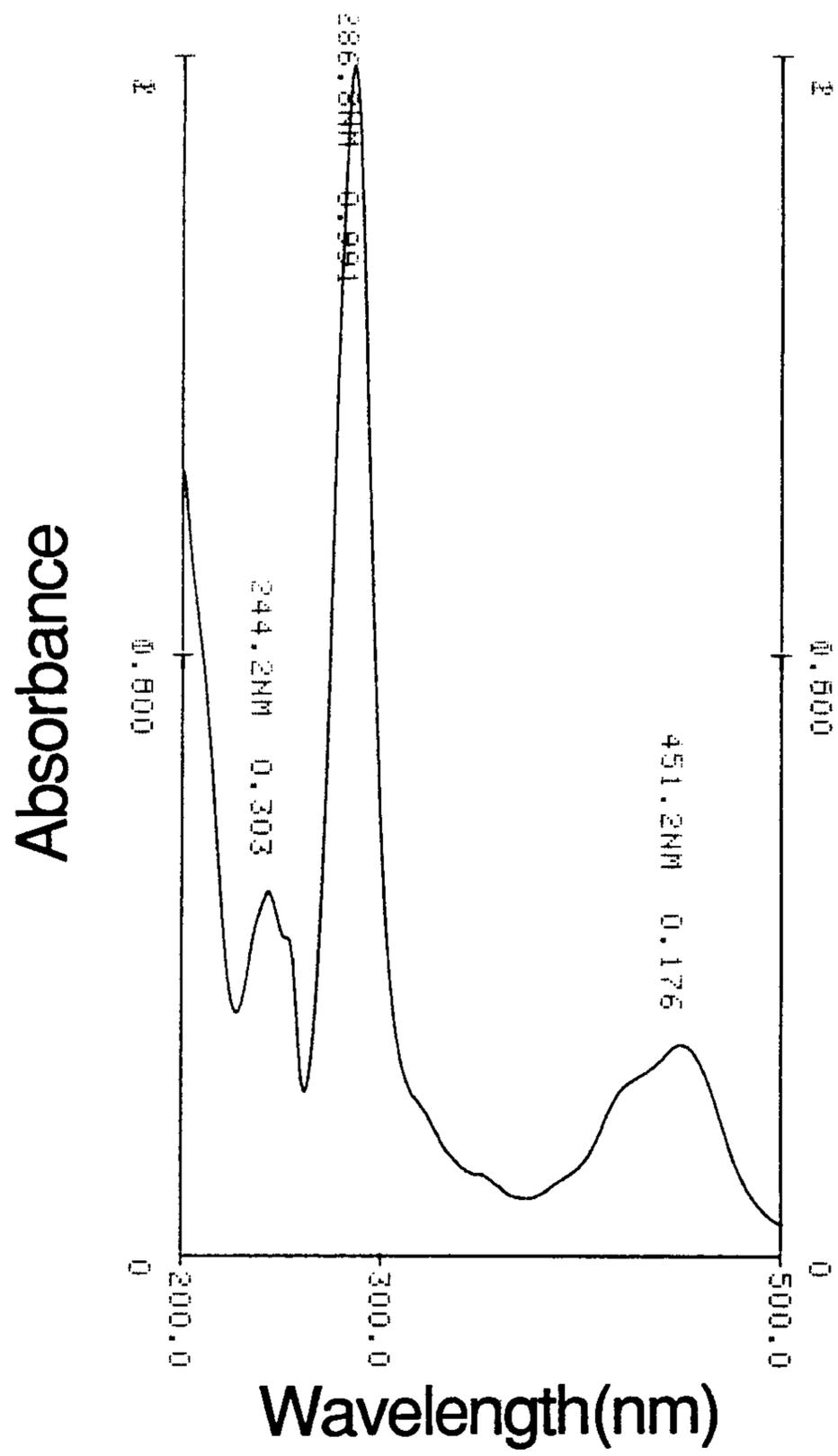


Fig. 3-4 UV Spectra of Ru(bpy)₃²⁺.

을 50 mL의 DMF (NN'-dimethylformamide)에 넣고 약 3시간동안 저으면서 가열하였다. 약 3시간 후에 DMF가 천천히 휘발되고 약 10 mL 부피만 남게 하였다. 이 남아있는 DMF 용액을 tetra-n-butylammonium chloride가 포화된 아세톤에 천천히 가하면 이때 Ru(bpy)₃Cl₂가 생성되었다⁵. 침전된 화합물을 건조해서 광증감제로 사용하였으며 이 착물의 UV-vis 영역에서의 흡수 spectrum은 Fig 3-4와 같았다. 이 화합물은 286 nm의 UV 영역과 가시광선 영역인 450 nm에서 흡수피이크를 가지므로 이 화합물은 태양 spectrum 최대 흡수파장인 500 nm 와 근접함을 알 수 있었다.

3. 수소발생 실험결과.

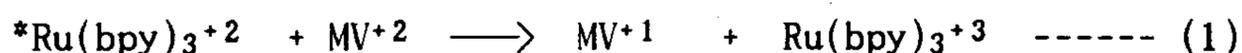
가시광선에서 수소발생 속도를 11 mL의 용액으로 부터 측정할때, 항상 Ru(bpy)₃²⁺ (2x10⁻⁴ M), MV²⁺ (5x10⁻³ M), TiO₂ (50mg - 100mg)을 사용하였으며 Pt loading을 위한 H₂PtCl₆ 6H₂O 의 양은 10mg - 20mg을 그리고 RuO₂ 는 10 mg을 사용하였다. Fig. 3-5에서 시간에 따른 수소발생량을 볼수 있다. 이 실험조건하에서 수소발생량은 시간당 약 0.1 mL의 수소가 발생하는 것을 볼수 있는데, 이는 뒤에 기술된 3절에서 사용한 촉매 시스템 보다도 약 2배가량 더 많은 수소발생량 이었다. 그러나 이때 사용한 촉매의 양은 두 시스템 간에 크게 다르다. 이 실험에서는 약 70 mg의 촉매를 사용하였으나 3절의 경우는 약 10 mg의 전체 촉매 위에 약 1 mg 정도의 반도체 입자가 입혀져 있는 촉매를 사용했다.

촉매를 위의 제조과정을 따라 제조한 다음 MV²⁺, Ru(bpy)₃²⁺를 첨가한 후 광반응을 실시 했을때 촉매는 상당한 시간의 activation 시간을 필요로 했다. 처음 30분간 Xe Lamp의 빛을 쬐인후 수소발생량을 측정했을때는 미량의 수소만 볼수 있었으나 다시 용액 윗쪽의 공간을 N₂로 purging 한 후 30분간 측정했을때는 처음 보다 더 많은 양의 수소가 발생했다. 단위 시간당 수소발생량

이 일정시간 까지 계속 증가 하였는데(Fig. 3-6), 약 3시간 이후 부터는 대략 일정한 양의 수소가 발생되었다. 산화환원 촉매로써 Pt와 RuO₂ 역할에 대한 반응기구는 Fig. 3-7 과 같다⁶. TiO₂ 위에 흡착된 광증감제는 빛에 의해서 여기되고, 여기된 광증감제는 전자를 수소가 발생하는 Pt 자리와 연결된 TiO₂ 반도체 위의 conduction band로 준다. 한편 RuO₂는 물을 산화시켜 물로부터 산소를 생성시키고 S*는 S로 다시 전환된다.

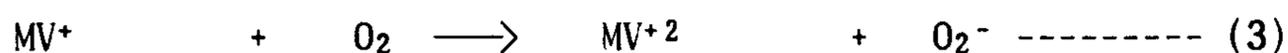
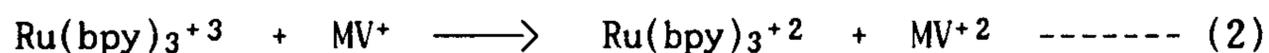
TiO₂ 위에 입혀지는 Pt양에 대한 영향을 측정하기 위해 다음과 같은 실험을 실시하였다. Fig. 3-8은 10mg - 30mg 사이의 H₂PtCl₆ · 6H₂O 를 첨가한 후 동일한 photoplatinization 과정을 거친 촉매에 대해서 수소발생 실험을 한 결과이다. 다른 성분들은 모두 동일한 조건하에서 실험을 실시 하였다. Micheal Gratzel ⁷ 은 Pt 양에 따라 H₂ 발생량이 증가했으나 과량의 Pt 에서는 오히려 줄어들었다고 보고하였다. 그러나 본 실험에서는 그림에서와 같이 Pt 양에 따라 수소발생량이 증가하지 않았다. 이는 TiO₂ 50 mg당 1 - 4 mg의 Pt를 사용하였던 Micheal Gratzel의 실험에 비해 너무 많은 양의 Pt가 사용되었기 때문이라 생각된다. Pt가 없는 촉매하에서는 수소가 발생되지 않았다.

MV⁺² 이 포함된 용액하에서 Ru(bpy)₃⁺² 은 아래와 같은 전자전이 반응을 거쳐 deactivation 된다.



이 반응이 bulk 용액에서 일어남에 따라 MV⁺ 은 TiO₂ 입자표면으로 확산된다.

이 반응과 경쟁적으로 역반응과 산소에 의한 환원이 일어난다.



이러한 경쟁반응은 용액속에 산소가 쌓여짐에 따라 더욱 많이 일어나며 약 1/3 atm의 산소압력하에서 MV^+ 의 수명이 약 5 μsec 인 것으로 보고되고 있다. 물의 광분해가 잘 일어나기 위해서는 MV^+ 으로 부터 TiO_2 입자로의 전자의 주입이 단지 수 μs 이내로 빨리 일어나야 한다. 입자의 농도가 증가함에 따라서 MV^+ 에서 TiO_2 로의 전자주입이 빨리 일어날 것이다

본 연구에서는 자외선 및 가시광선 영역하에서 물의 분해를 위한 촉매로써 TiO_2 와 관련된 몇가지의 특징을 살펴보았다. 한층 더 이러한 system에서의 수소발생 효율을 높일수 있는 방법을 연구할 필요성이 있으며 본 실험에서 얻은 수소발생효율과 량과 3절와 같은 다른 촉매하의 수소발생 효율을 비교함으로써 보다 더 효율적인 광촉매시스템을 찾기위한 연구를 계속 수행할 예정이다.

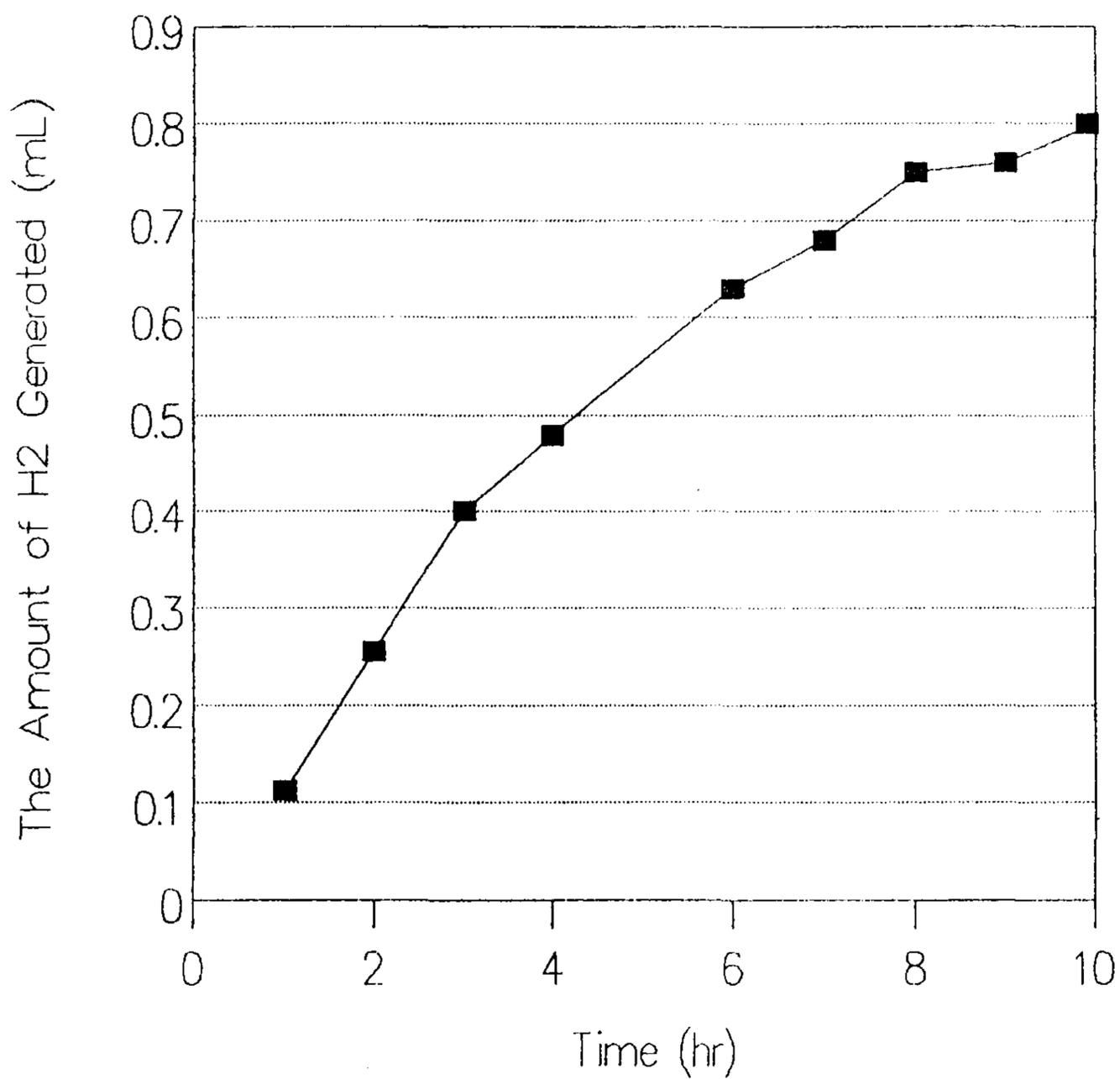


Fig. 3-5 Time dependence of hydrogen generation by irradiation.
 Reaction condition : TiO₂ 50 mg, H₂ptCl₆·6H₂O 10 mg, RuO₂ 10mg,
 [Ru(bpy)₃⁺²] = 2 x 10⁻³ M, 1 mL; [MV⁺²] = 5 x 10⁻³M, 10 mL; T = 25
 °C. Photo-platinization time : 2h.

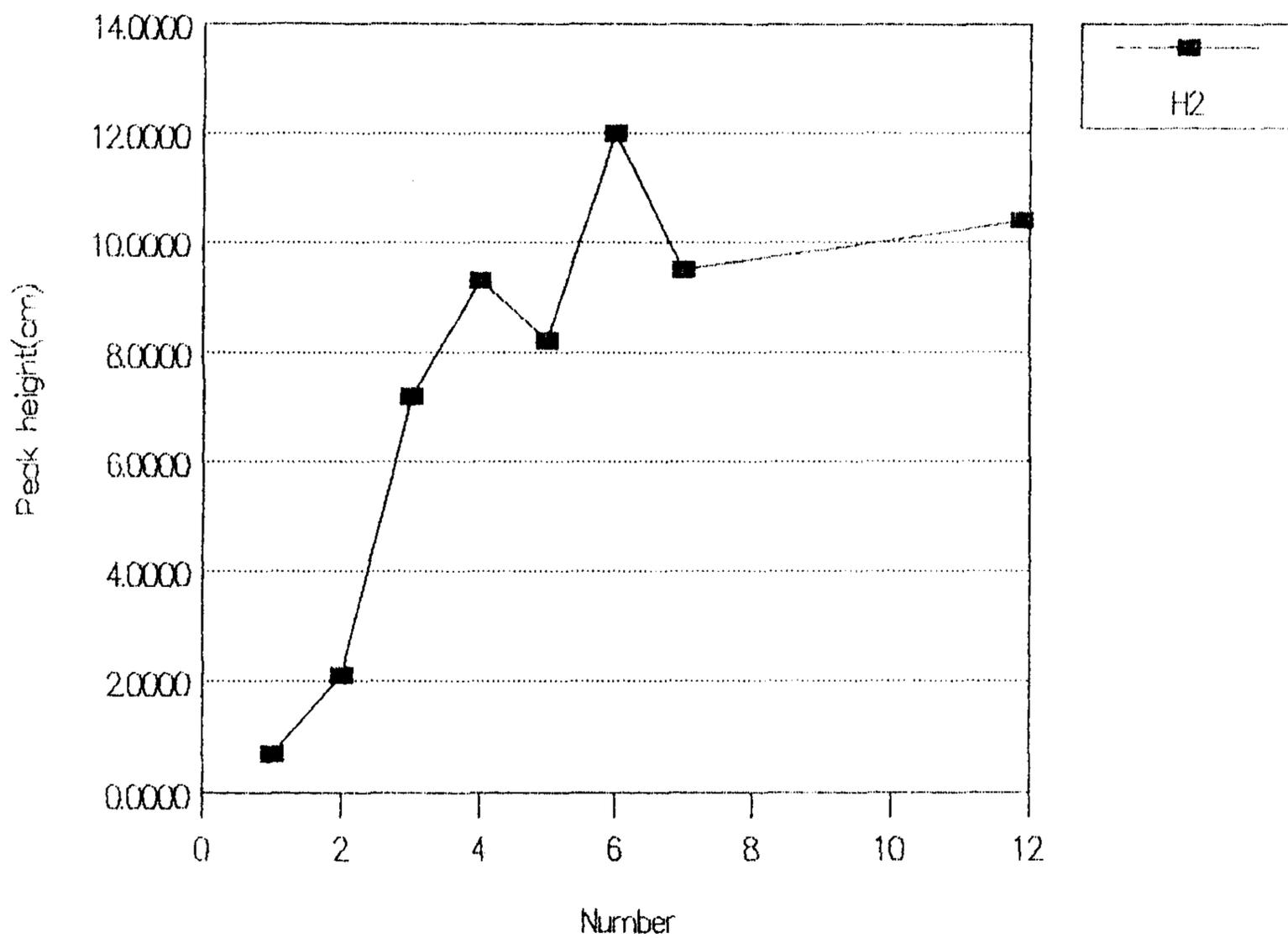


Fig. 3-6 Time dependence of catalyst's activity. Reaction condition : TiO_2 10mg, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 23mg, RuO_2 10mg; $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}] = 2 \times 10^{-3}\text{M}$, 1 mL; $[\text{MV}^{+2}] = 5 \times 10^{-3}\text{M}$, 10 mL.

SENSITIZER / COLLOIDAL SEMICONDUCTOR

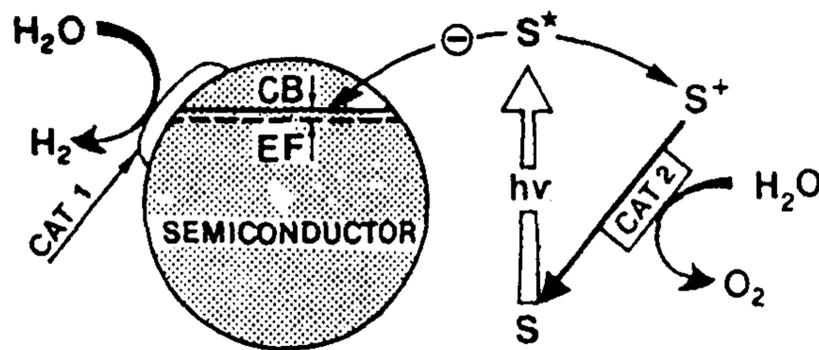


Fig. 3-7 Schematic illustration of the process involved in the dye-sensitized decomposition of water. S: sensitizer R: electron relay.

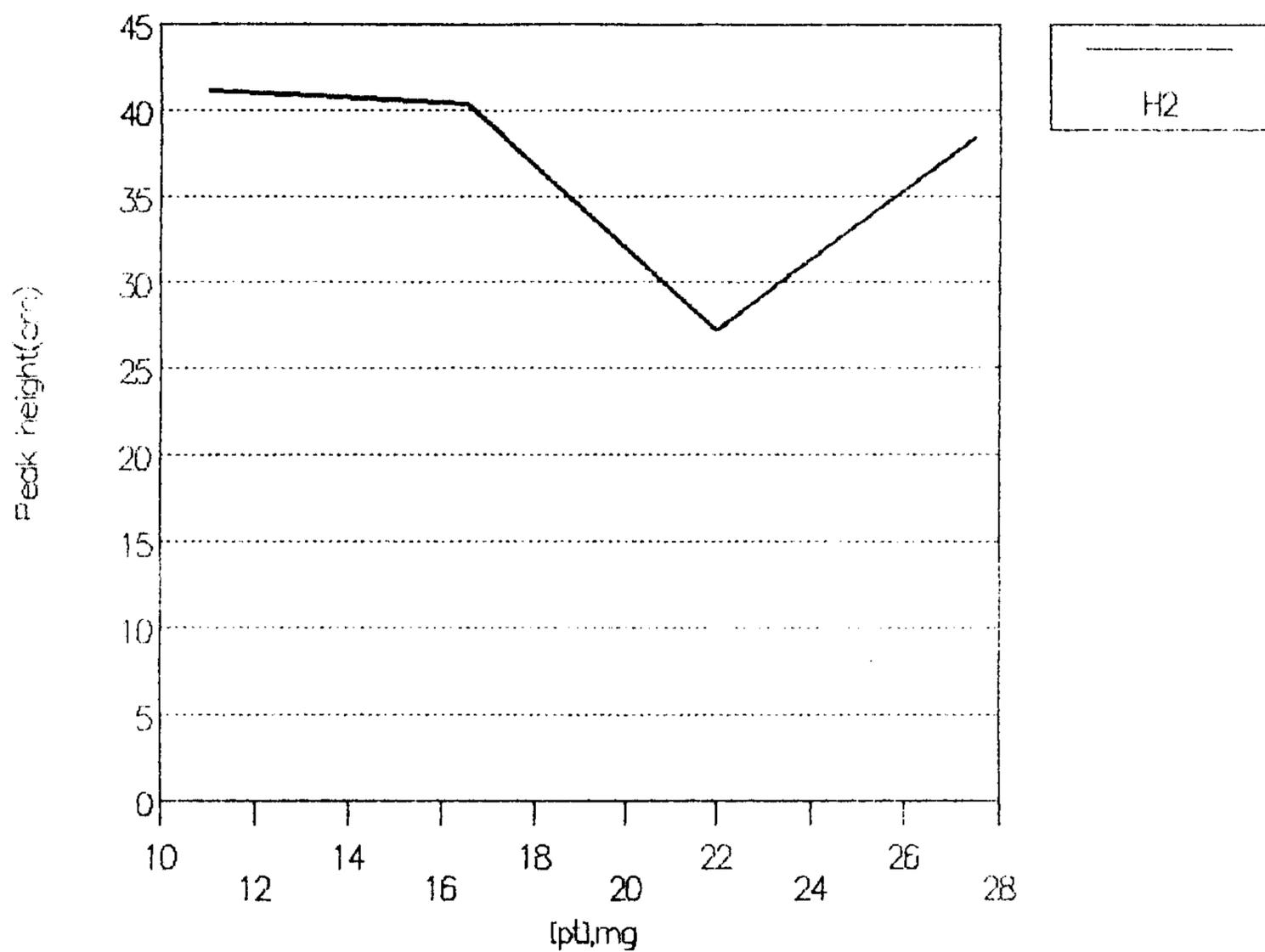
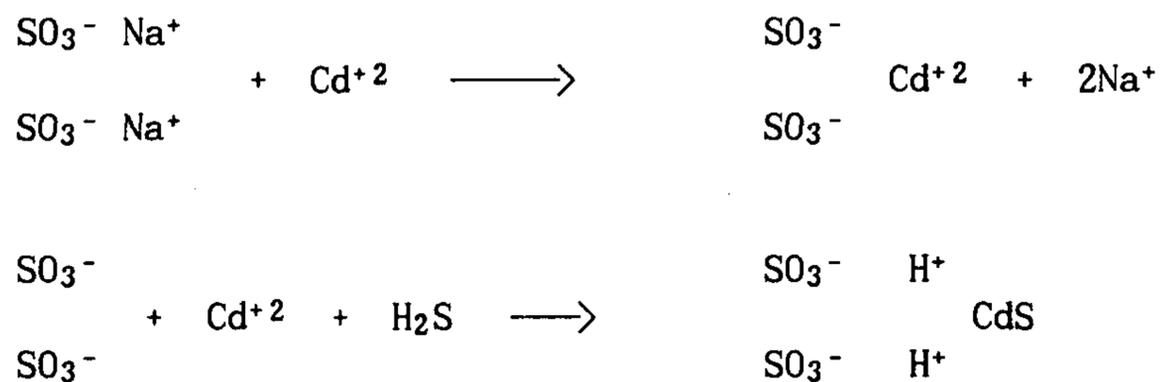


Fig. 3-8. Effect of the amount of Pt on the water splitting reaction. TiO_2 50 mg, RuO_2 10 mg, $[\text{MV}^{+2}] = 5 \times 10^{-3}[\text{M}]$, 10 mL; $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}] = 2 \times 10^{-3}\text{M}$, 1 mL.

제 3 절 광 촉매로서 CdS·ZnS/Pt/Nafion을 사용한 수소제조

광촉매로써 CdS 입자를 사용한 광반응에 대한 많은 연구가 보고되고 있다⁸. 주로 이 반응에서는 수용액에 광반응 촉매 suspension에 빛을 쬐임으로써 수소를 발생시켰다. 특히 "sacrificial donor"라고 불리는 전자주게 물질들 (sulfide, tartrate)이 광촉매와 함께 이용되었다.

본 연구에서는 반도체 촉매 입자들을 polymer matrix에 고정시켜서 광반응을 시킴으로써 수소의 발생을 증가시키는 방법을 연구하였다. CdS는 polymer matrix (Nafion)에 다음과 같이 고정시킬수 있다⁹. Nafion 은 Du pont 에서 생산된 perfluorinated sulfonate 양이온 교환수지를 사용하였다. Nafion 필름을 Cd²⁺를 포함한 용액속에 담구면 Nafion에 있는 음이온 자리에 Cd²⁺이

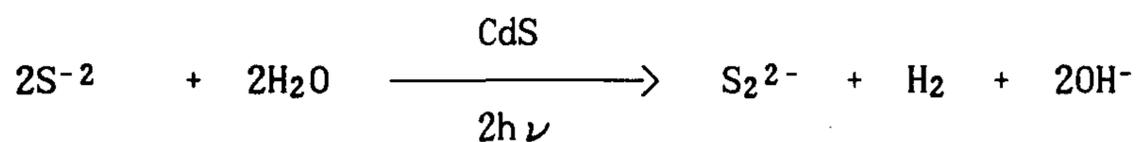


음이 이온교환이 일어나 Nafion표면에 강하게 결합한다. 그다음 이 film을 H₂S gas로 처리함으로써 CdS 입자가 polymer matrix 내부에 침전된다.

침전조건을 적절하게 조절함으로써 그리고 Cd²⁺ 와 H₂S 의 처리를 여러번 반복함으로써 CdS의 양을 조절할 수 있었다.

Mediator 또는 relay 로써 작용하는 산화환원쌍을 막내에 주입 시킬 수 있다. 예를들면 Nafion에 CdS를 생성시킨 후에 양이온 교환에 의해 methyl

viologen (MV²⁺) 를 주입시켜서 Nafion/CdS/MV²⁺를 만들수 있다. 이 촉매는 처음의 색깔이 노란빛 을 띄나 빛을 쬐임으로써 푸른색으로 변하는데 이것은 CdS에서 생성된 전자가 MV²⁺을 환원시켜서 MV⁺ 을 만들기 때문이다. 또한 Pt 를 산화환원쌍막내에 주입시킬 수 있다. 예를들면 Nafion film을 Pt(NH₃)₂I₂에 담가둔 후 NaBH₄ 용액 내에서 처리하면 Pt가 막내에 주입된다. 이 film을 0.1M Na₂S 용액(pH=13)에 담근다음 빛을 쬐이면 다음 반응이 일어나 며 수소가 생성된다.



CdS의 결정구조는 α (cubic)와 β (hexagonal)가 있어서 촉매의 효율에 중 요한 영향을 미친다.

위의 촉매에서 보다 양의 수소를 생성시키기 위해서 Pt와 같은 귀금속을 사 용하였다. 본 연구의 1차년도에서는 Nafion/CdS ZnS 촉매의 제조와 표면의 조 성 및 특성에 대해 자세히 조사한 바 있다. 본 연구의 2차년도에서는 Nafion/Pt/CdS ZnS 촉매에 대해 광반응을 시킨 결과 1차년도에 비해 과량의 수 소가 생성됨을 알았다. 뿐만아니라 Pt촉매대신 Pd 및 Ni를 사용했을때도 수소 발생량의 증가를 볼수있었으며 그밖의 산화촉매로써 RuO₂를 첨가하고 용액의 조건을 변화시킴으로써 보다 더 효율적인 촉매시스템을 만들 수 있었다.

1. 촉매의 제조 및 특성

모든 촉매의 제조에 Nafion R 117 (perfluorinated membrane, 0.007 in thickness Du Pont사)를 사용하였다. Nafion film은 사용하기전 끓는 HNO₃에 서 씻은후, 다시 끓는 증류수로 세척한 후 사용하였다. 먼저 Nafion film에 Pt를 균일하게 입히기 위해서 묽은 H₂PtCl₆·6H₂O 용액 (0.25 mM)에 필름을 2

- 3 시간 담구어 두었다. Pt 착물이 침투된 Nafion film을 이번에는 0.1M NaBH₄ 용액에 하루동안 담구어 두었다. 이때 격렬한 기체가 발생되었는데 이는 Nafion film의 전체표면에서 Pt 착물이 Pt 금속입자로 환원되기 때문이다. 이 Pt가 입혀진 필름을 끓는 증류수로 씻어 사용 하였다. Nafion film에 있어서 Pt의 농도는 Pt 착물용액에 담구어 두는 시간에 따라 조정될 수 있었다. 이러한 platinization은 CdS·ZnS를 입히기 전에 이루어 졌으며, CdS ZnS를 입히는 방법은 1차년도에서 이 촉매를 Nafion film에 입히는 방법과 동일한 방법을 사용하였다.

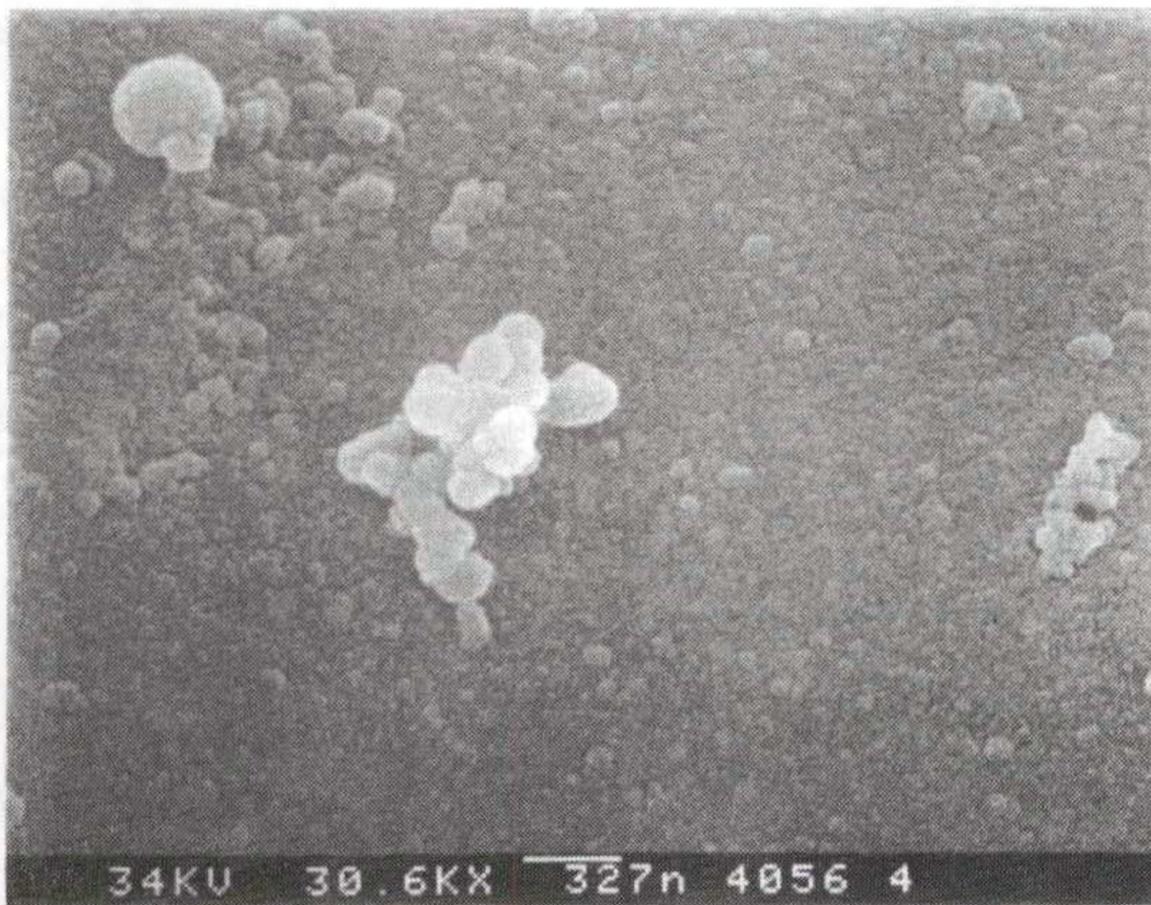
Pt 촉매 대신 Pd과 Ni를 입힌 Nafion/Pd/CdS·ZnS 촉매 및 Nafion/Ni/CdS·ZnS 촉매를 제조하였는데 pd을 입힐경우 PdCl₂ 0.5mM 용액을 사용하였고, Ni을 입힐 경우 NiSO₄ 6H₂O 0.7mM을 사용해서 앞의 platinization과정과 동일한 과정을 거쳐서 제조하였다. Fig. 3-9 (a) (b) (c) 에서는 제조된 각 촉매의 표면을 Scanning electron microscopy (SEM)으로 확인한 결과이다. Nafion에 형성된 결정구조 (α - 와 β -CdS)는 제조방법에 따라 크게 의존하는데 SEM에 의하면 표면의 거칠기에 있어서 현저한 차이가 나타났으며 β -CdS (Cubic)가 α -CdS (hexagonal) 에 비해 표면이 훨씬 거칠었다. 본 실험에서 사용한 촉매제조법은 β -CdS 결정을 형성하는 방법이였으며, SEM 사진으로 보았을 때도 표면이 α -CdS (hexagonal)와는 다른 거친 β -CdS 결정 형태이었다.

Pt가 입혀진 Nafion에 CdS ZnS를 다음과 같은 방법으로 입혔다. 먼저 0.5M Cd(NO₃)₂ 4H₂O 와 0.5M Ni(NO₃)₂ H₂O 을 각각 10 mL씩 혼합한 용액을 제조한 후 이 용액에 10분간 담가두었다. Nafion 만을 꺼내어서 H₂S 가 포화된 수용액 30 mL에 넣고 magnetic bar로 약 10분간 저어주었다. 촉매를 꺼내어서 물로 씻은후 사용하였다.

같은 방법으로 Nafion/Pd, Nafion/Ni 위에도 CdS 혹은 ZnS만 입힌 촉매와

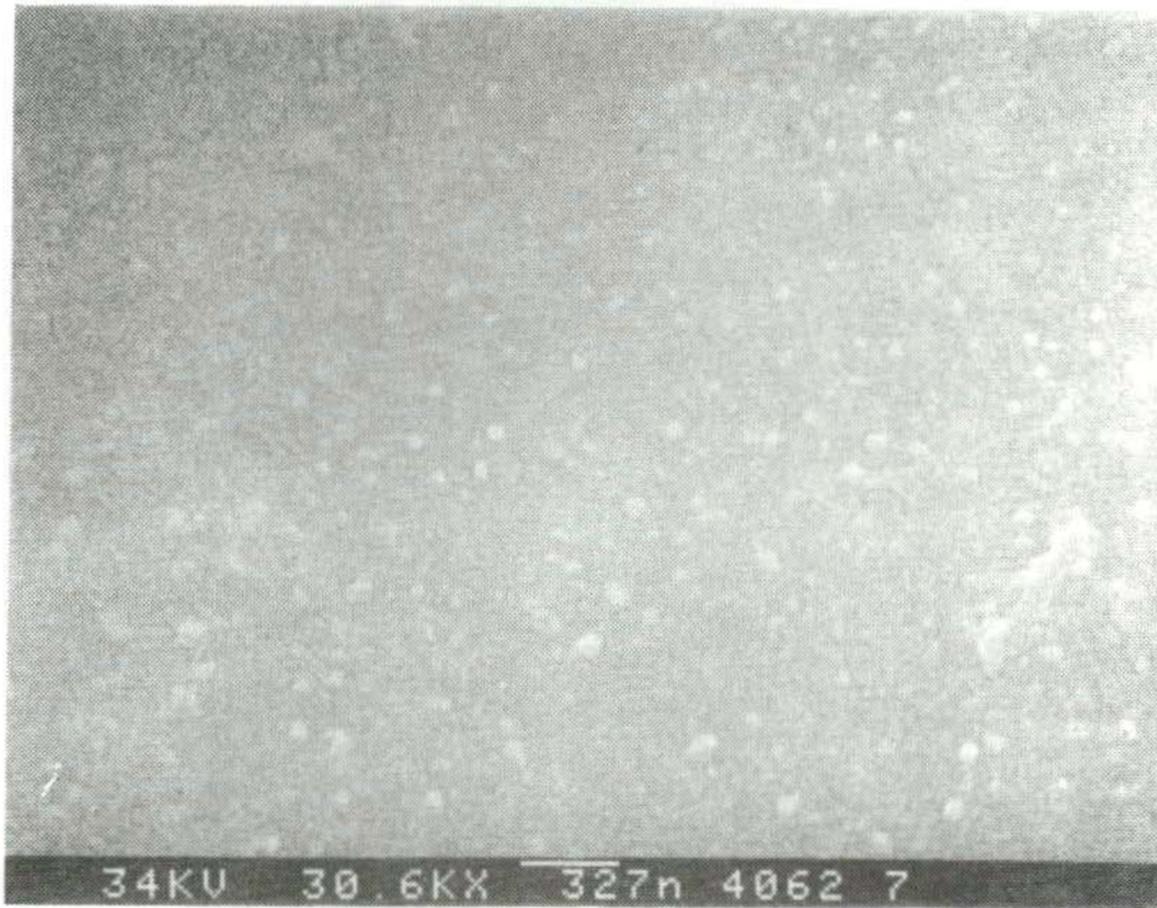


(a)



(b)

Fig .3-9. (A) Scanning Electron Microscope Images of Surface of the (a) Pt/Nafion and (b) CdS·ZnS/Pt/Nafion.

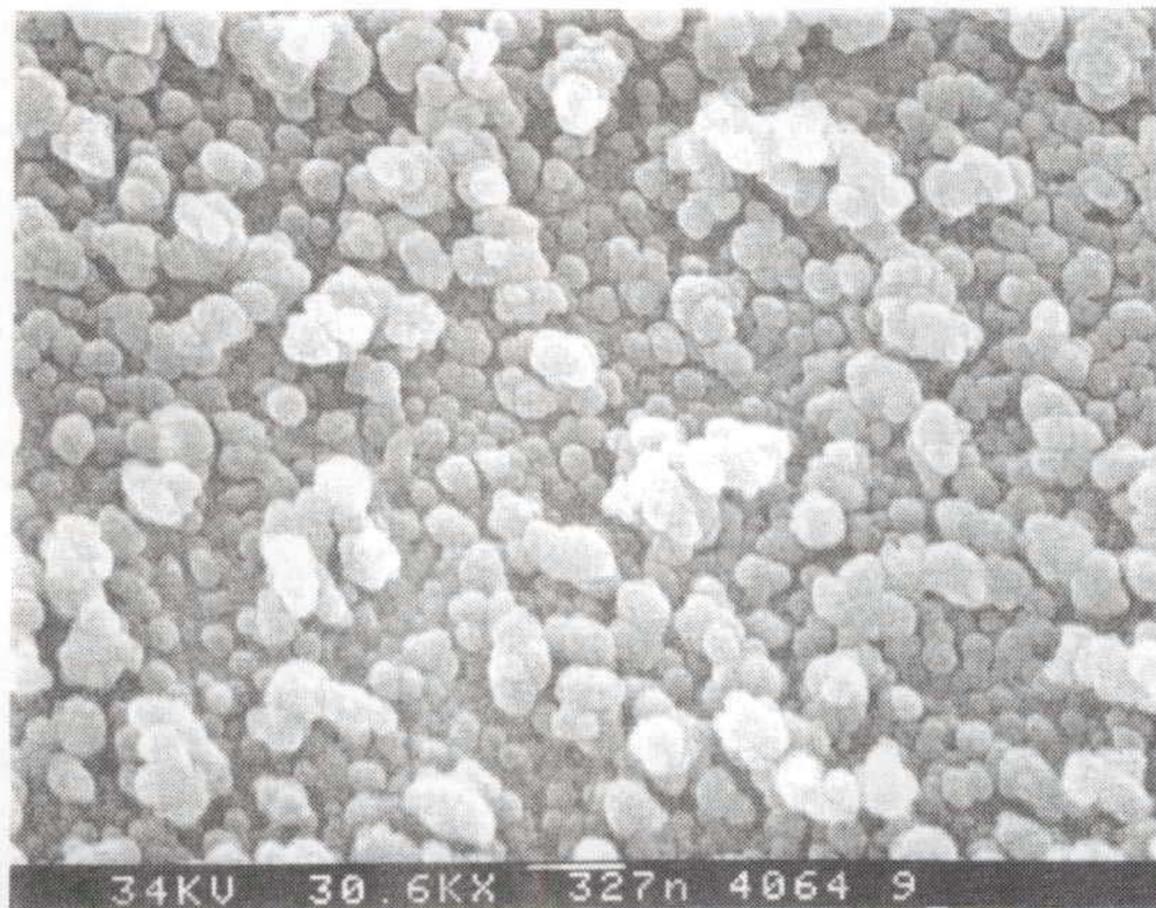


(a)

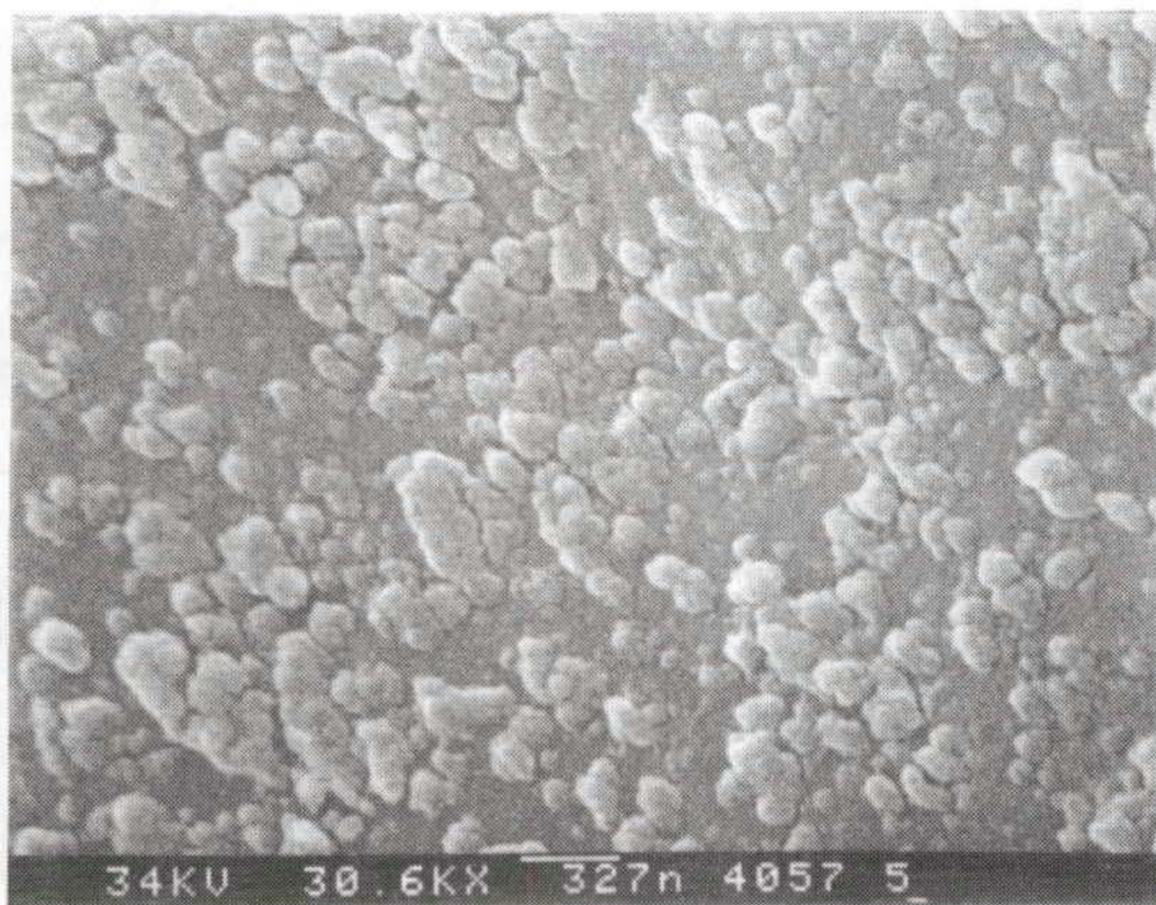


(b)

Fig. 3-9. (B) Scanning Electron Microscope Images of Surface of the (a) Pd/Nafion and (b) CdS·ZnS/Pd/Nafion.



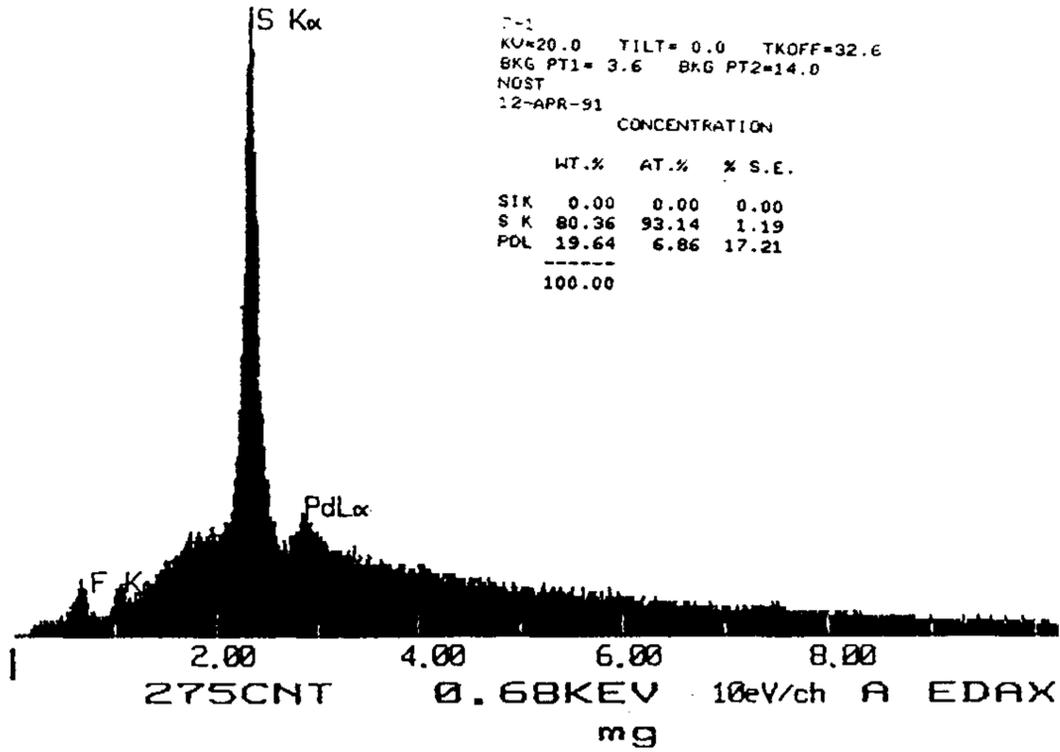
(a)



(b)

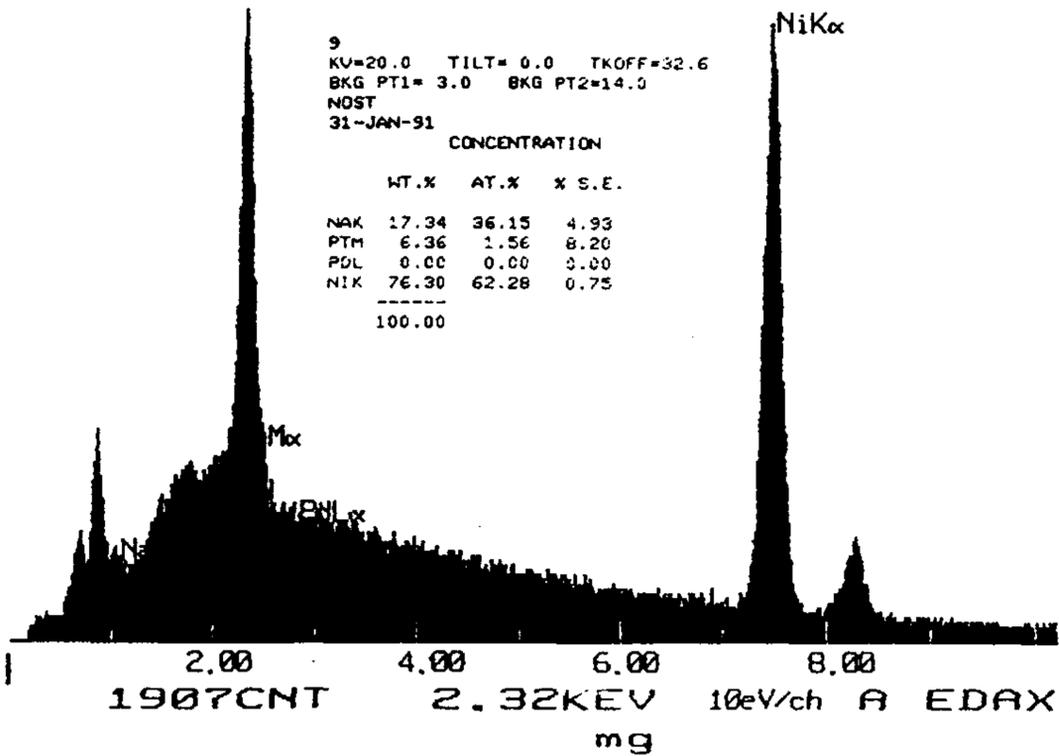
Fig. 3-9 (C) Scanning Electron Microscope Images of Surface of the (a) Ni/Nifion and (b) CdS·ZnS/Ni/Nafion.

12-APR-91 14:30:17 EDAX READY
 RATE= 1220CPS TIME= 187LSEC
 FS= 3248CNT PRST= 200LSEC
 A =7-1



Pd/Nafion

31-JAN-91 15:25:35 EDAX READY
 RATE= 2401CPS TIME= 156LSEC
 FS= 2027CNT PRST= 200LSEC
 A =9



Ni/Nafion

12-APR-91 14:40:00 PEAK IDENT
RATE= 2691CPS TIME= 68LSEC
FS= 2046CNT PRST= 200LSEC
A =8

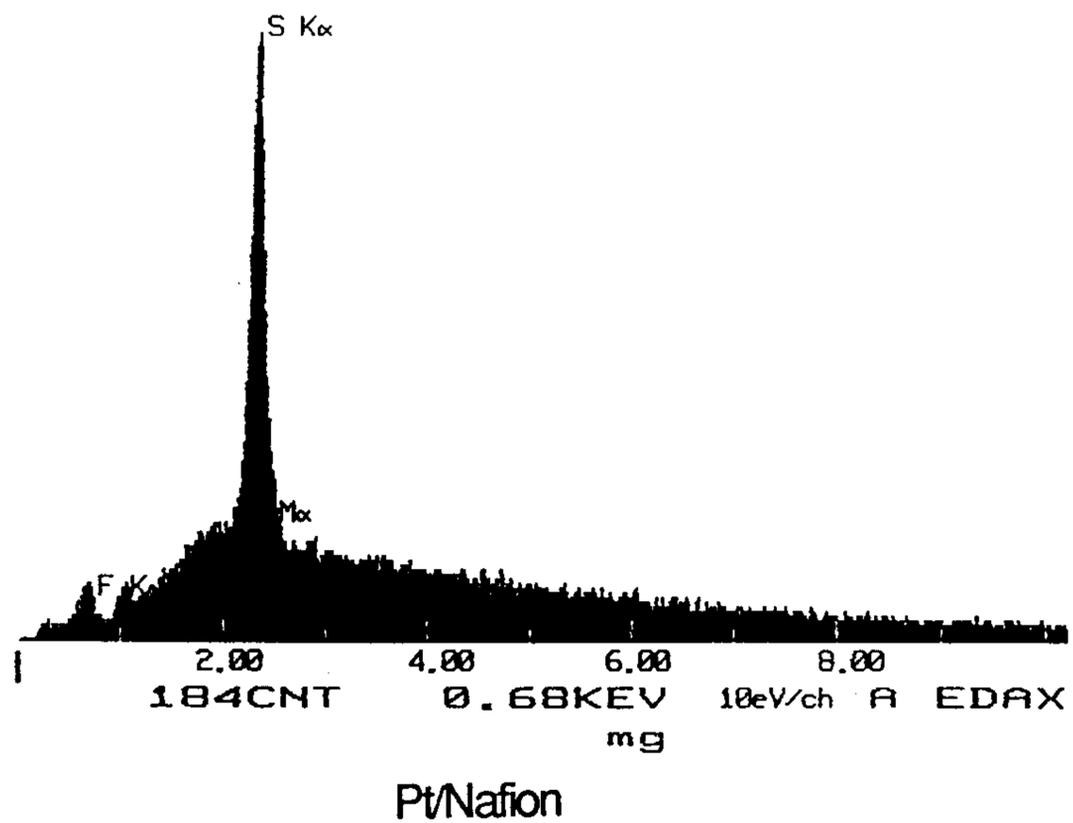
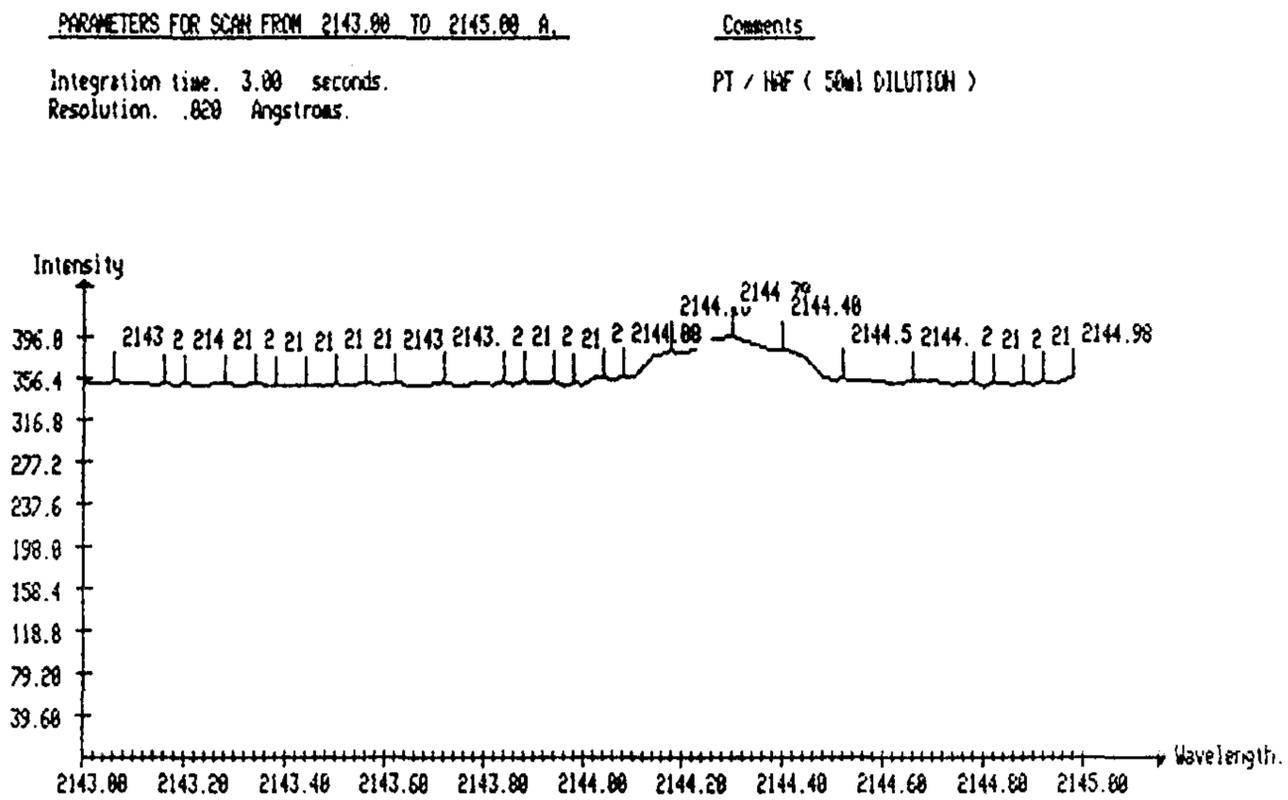


Fig.3-10 Analytical results for Pt, Pd, Ni on Nafion polymer by EDAX ; (a) Pd/Nafion, (b) Ni/Nafion, and (c) Pt/Nafion.

(a) sample



(b) pure pt 10 ppm.

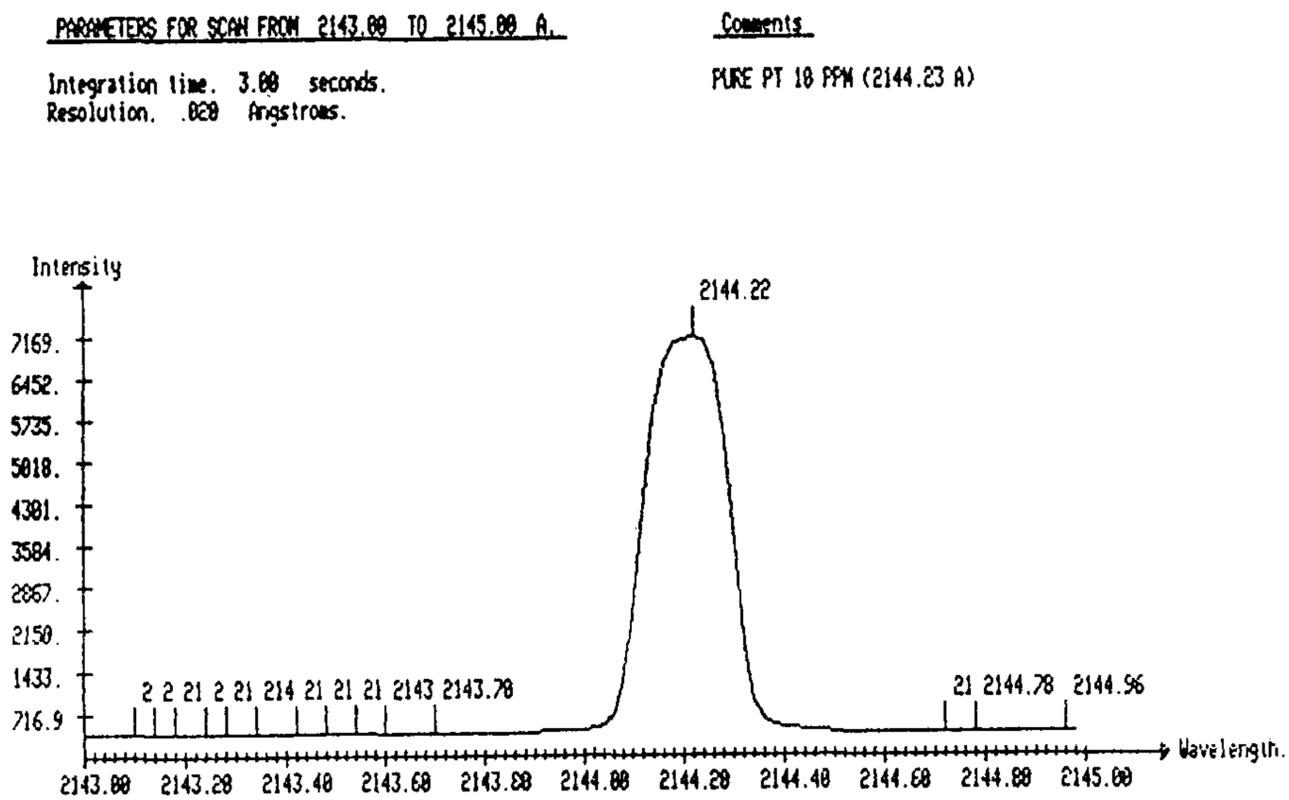


Fig.3-11 Analytical results for pt/Nafion by Inductively Coupled Plasma : (a) sample, (b) pure Pt 10 ppm.

CdS ZnS를 함께 입힌 촉매를 제조하였다. 이들 각 촉매에서 polymer 위에 입혀진 실제 반도체 입자의 무게는 입자를 입히기 전과 입힌후의 무게를 비교해서 측정하였다 (Table 3-4).

Table. 3-4 Polymer 위에 입혀진 반도체 입자의 양

| System (1 g당) | CdS 침전 (mg) | ZnS 침전 (mg) | CdS ZnS 침전 (mg) |
|---------------|-------------|-------------|-----------------|
| 1. Nafion/Pt | 71.21 | 53.6 | 37.4 |
| 2. Nation/Pd | 33.8 | 42.7 | 41.0 |
| 3. Nafion/Ni | 61.7 | 36.2 | 37.6 |

촉매 Nafion/Pt/CdS ZnS 1 g 당 CdS ZnS 의 양은 약 37.2 mg 이었다. 제조된 촉매 system에서 Nafion Polymer 위에 입혀진 Pd, Ni을 EDAX (Philips Co. PV 9900)를 통해 확인할 수 있었다 (Fig. 3-10). 그러나 Polymer 위에 입혀진 Pt는 극히 미량이 포함되어 EDAX로 확인할 수 없었다. 그러므로 Nafion/Pt 10mg을 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (v/v 50:50) 10mL에 녹인 후 다시 물 50mL 뭍힌 다음 ICP (Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 분석하였다 (Fig. 3-11). 이때 10ppm Pt 표준용액과 비교하여 50 mL용액속에 0.07 ppm의 Pt가 있음을 확인할 수 있었다. 그러므로 무게로 계산해 보면 약 3.5 ng의 아주 미량의 Pt가 10 mg의 Nafion에 입혀져 있었다.

2. 수소발생 실험결과

수소발생 실험에 사용한 광원 및 수소분석은 제 1절에서 설명한 것과 같은 장치를 사용하였다. 위에서 제조한 촉매의 수소발생량결과를 실험조건과 함께 Fig. 3-12 에 나타내었다.

수소실험결과에서 Pt, Pd 또는 Ni이 수소발생에 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있고 이들의 역할은 TiO₂ 에서의 Pt의 역할 (그림 3-7)과 같은 역할을 한다고 생각된다. Ni의 경우다소 적은양의 수소가 발생되었는데 이는 그림 3-9에서 볼 수 있듯이 과량의 Ni이 Nafion에 입혀진 까닭이라고 생각된다. 이는 A. J. Bard의 결과⁷에서 Pt의 loading이 4 wt% 이상이 되었을때는 오히려 수소 발생량이 줄어든것과 유사한 결과이다.

그림 3-12에서는 CdS·ZnS을 동시에 침전시킨것이 CdS 또는 ZnS 만을 Nafion/금속 촉매에 입힌것에 비해 보다 많은양의 수소가 발생됨을 볼수 있다

수소의 발생속도는 시간이 지남에 따라 다소 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 처음에는 1시간당 약 40 μ L정도 생성되는 수소가 약 20시간 광반응을 시킨후에는 시간당 약 30 μ L로 생성속도가 줄어들어 촉매의 활성이 감소됨을 볼 수 있었다. 이렇게 activity가 떨어지는 것은 시간이 지남에 따라 검은색을 띤 침전물이 촉매표면에 생성되는 것의 영향이라 생각되며, 이것을 끊는 물에 끊이면 제거되어 원래의 활성을 되찾을 수 있었다.

전자주게 물질로 사용되는 Na₂S 의 최적농도를 알아보기 위하여 농도변화에 대해 시간당 수소발생량을 조사 하였다(Fig.3-13). 약 0.5M의 농도에서 최대값을 나타내었다.

산화반응을 촉진시키기 위한 촉매로서 RuO₂를 첨가한 후 그 영향을 조사하였다. RuO₂의 양을 1.2mg - 6.9mg까지 변화시켰으나 수소발생량에 있어서는 별다른 차이를 보이지 않았다. 그러나 용액에 0.05M 의 SDS(sodium dodecyl sulfate)를 1 mL 첨가한 결과 RuO₂의 양이 증가함에 따라 H₂ 발생량이 증가함을 볼 수 있었다 (Fig. 3-14).

RuO₂의 영향은 그림 3-15에서와 같은 반응 mechanism으로 설명될 수 있다. 빛에 의해 생성된 반도체에서의 전자와 홀에서 전자는 수소생성에 홀은 산소

생성에 관여한다. 이 경우에 낮은 band gap을 지닌 CdS와 같은 물질은 가시광선 영역의 빛에서도 활성을 지닌다. 이 경우에 매우 활성이 큰 산화촉매를 필요로 하므로, 본 실험에서는 RuO₂를 사용하였다. CdS가 함유된 물속에 빛을 쬐이면 다음과 같이 CdS가 산화되어 황(sulfur)이 생성되는 광 부식이 일어난다.



그러므로 RuO₂, RuO₃, 또는 Pt를 CdS표면에 입힘으로써 광 부식을 방지하고 hole의 반응을 물이 산화되는 쪽으로 유도할 수 있다.



에너지 이동을 위한 매질 및 미세 환경 효과를 제공하는 SDS의 영향을 실험하였다 (Fig. 3-16). 동일 실험조건에서 SDS를 첨가한 경우 (a)와 첨가하지 않은 경우 (b)에 수소발생에 있어서 차이를 보였다. SDS의 ionic field는 광유도 전하분리의 효율을 증가시킬 수 있다. 즉, 첨가한 SDS는 빛에 의해서 유도된 반도체의 전자와 홀의 분리를 증가시키기 때문에 RuO₂가 물을 산화하는데 더욱 효과적이고 Pt가 물을 환원시키는데 더욱 효과적으로 작용할 수 있다. 그러므로 0.05M SDS 1 mL을 포함한 0.5M Na₂S 액하에 있는 Nafion/Pt 혹은 Pd/CdS·ZnS 촉매하에서 가장 많은 수소가 발생하였고 (Fig. 3-17), 약 25 mg의 촉매사용시에 시간당 0.06 mL의 수소가 발생하였다.

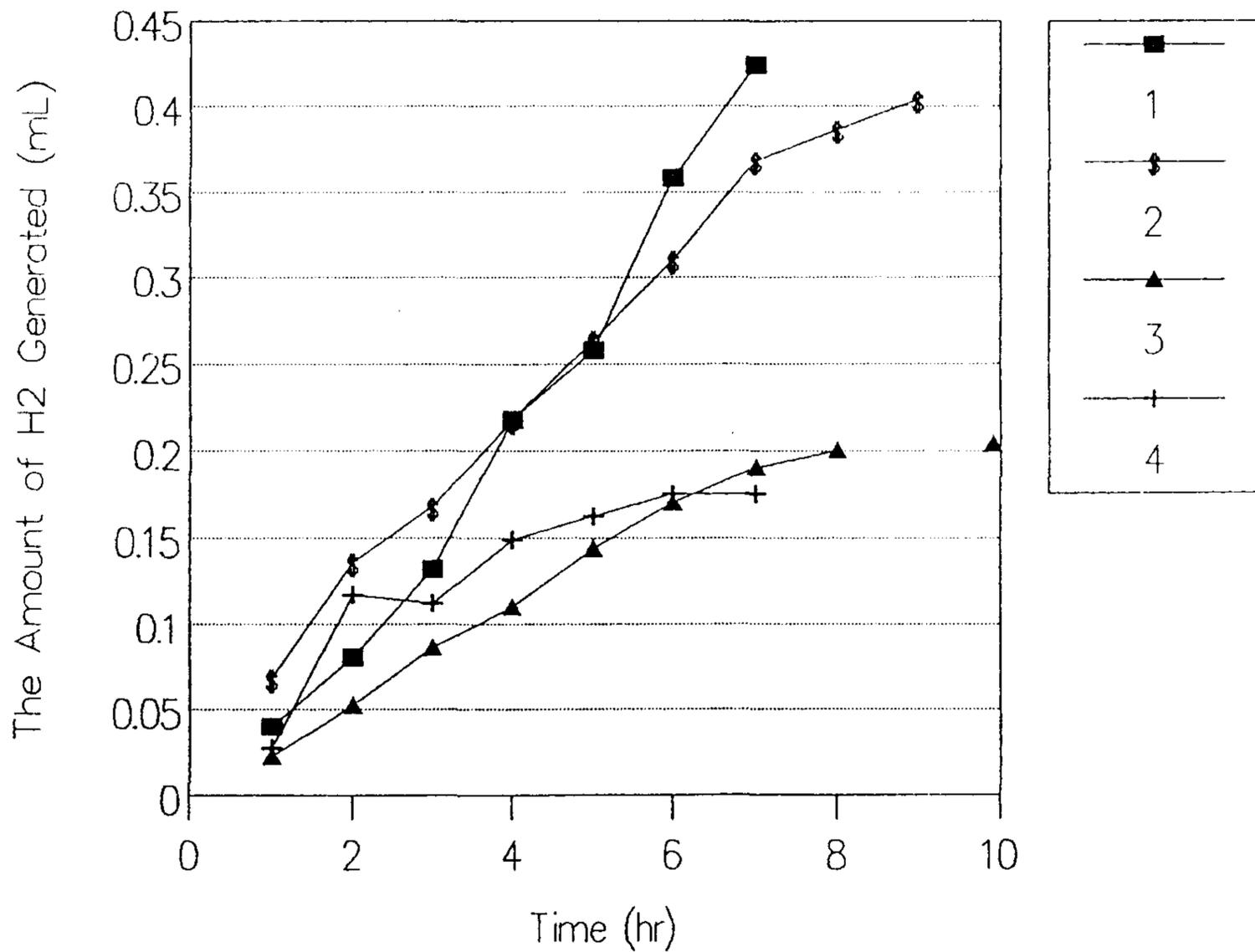


Fig.3-12 Plots of the catalyst's efficiency for H₂ generation. Reaction condition : 0.5M Na₂S, 10mL + catalyst ; 1. CdS·ZnS/Pt/Nafion, 25 mg. 2. CdS·ZnS/Pd/Nafion, 25 mg. 3. CdS·ZnS/Ni/Nafion, 25 mg. 4. CdS·ZnS/Nafion, 25 mg.

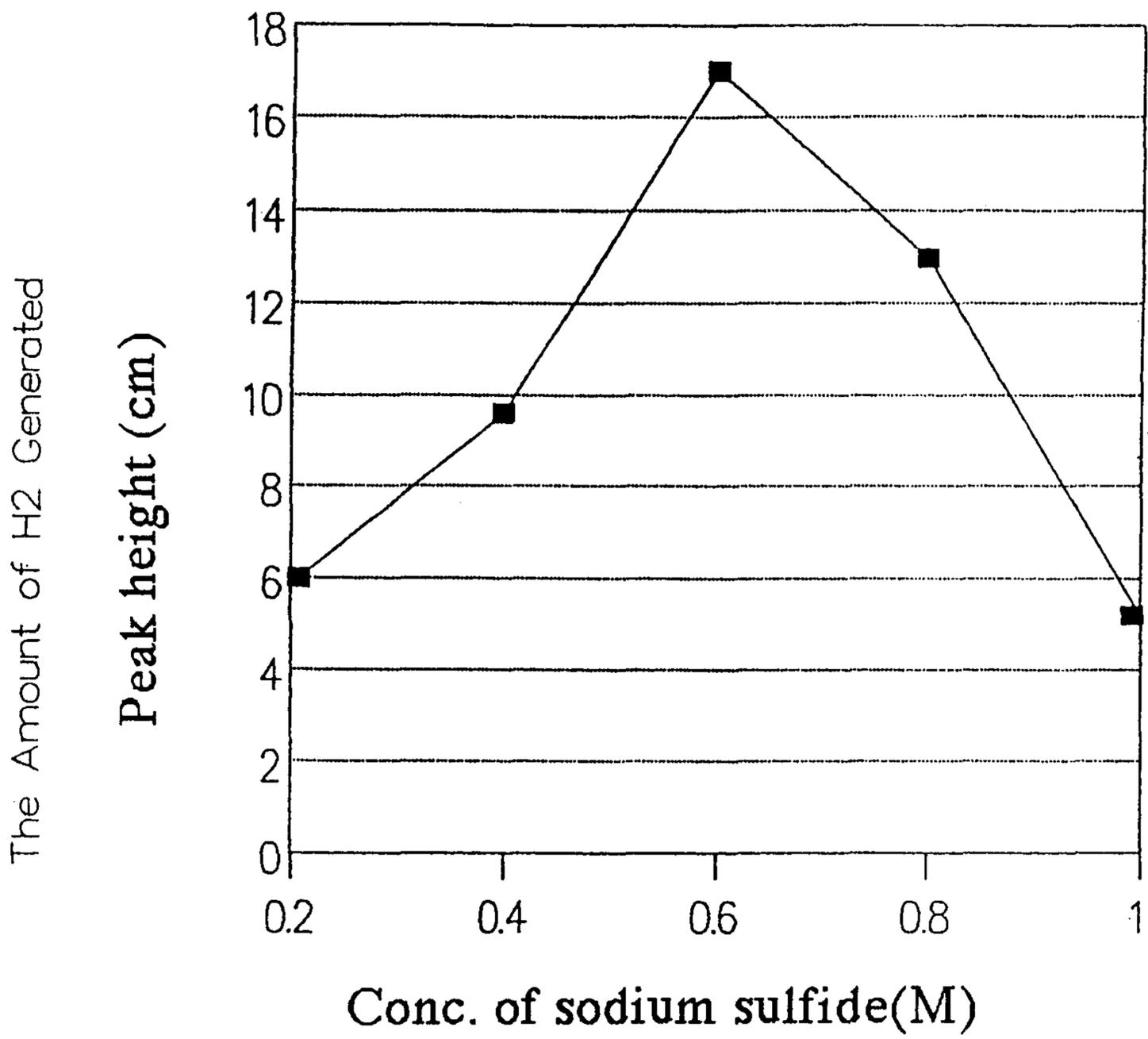


Fig.3-13 Rate of hydrogen formation vs Na₂S concentration
Catalyst : CdS·ZnS/Pt/Nafion, 25 mg

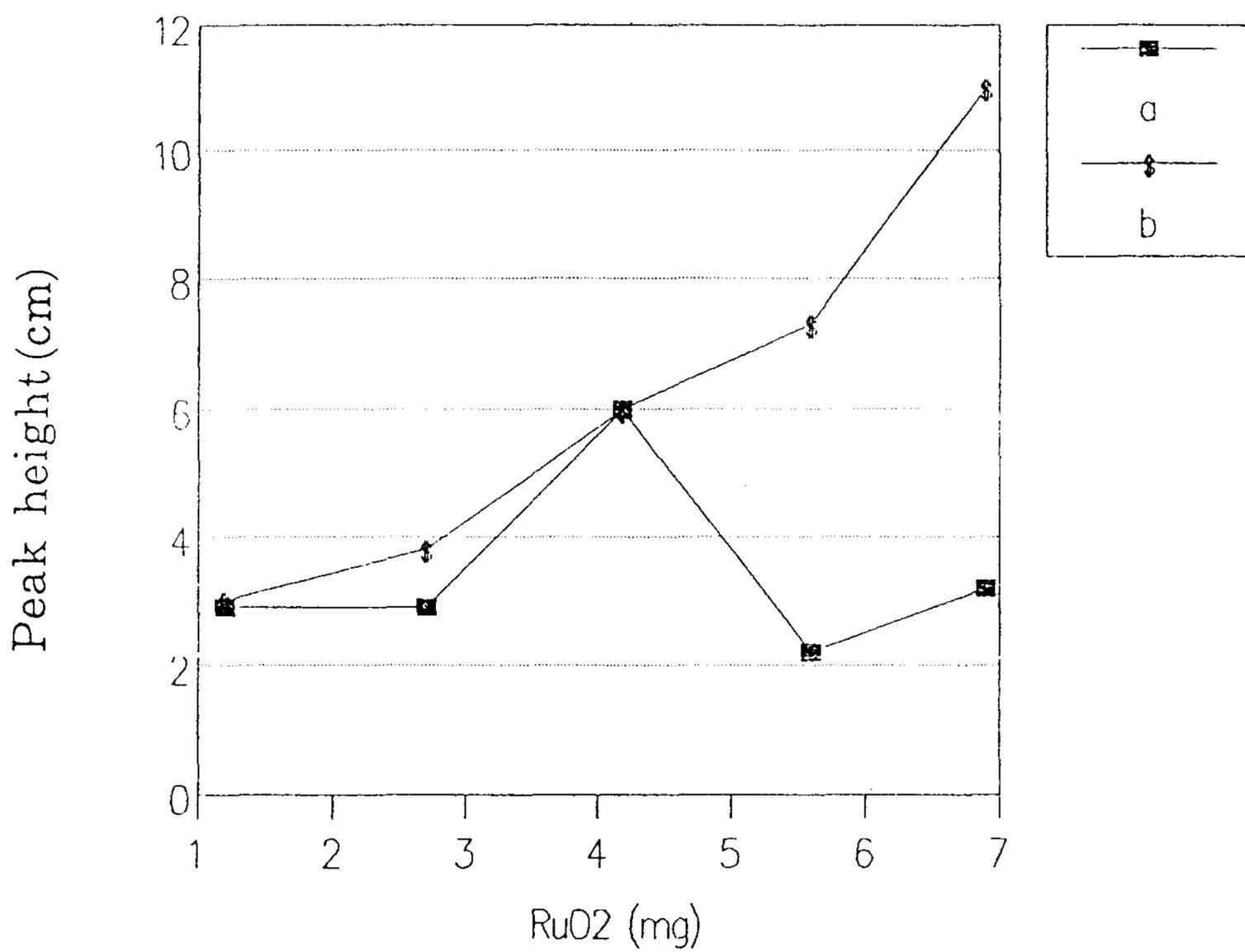


Fig.3-14 Influence of catalyst concentration (RuO₂) on the efficiency of light-induced water splitting : (a) no SDS; (b) 0.05M SDS 2 mL addition

COLLOIDAL SEMICONDUCTOR

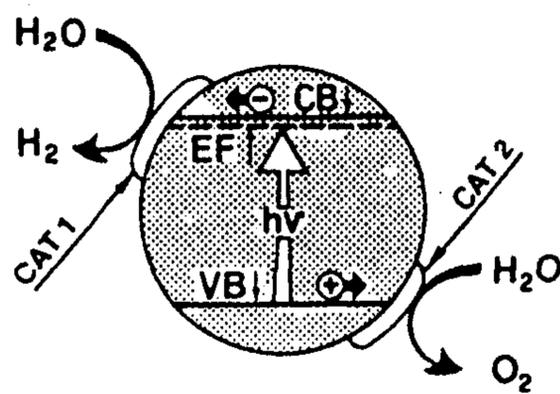


Fig.3-15 Schematic representation of the generation of hydrogen in colloidal semiconductor. Cat 1 : Pt. Cat 2 : RuO_2 .

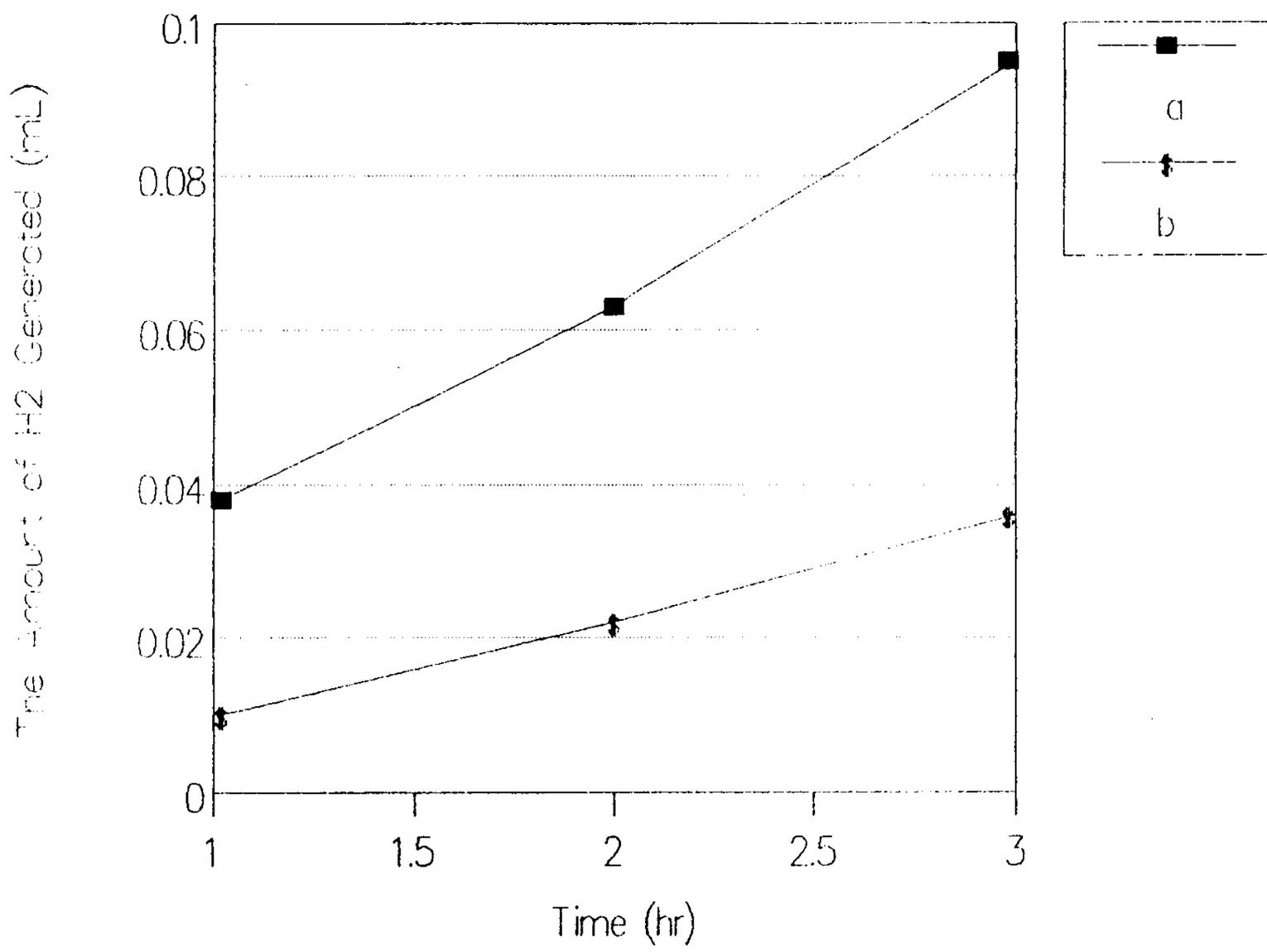


Fig.3-16 Effect of SDS on the efficiency of light-induced water splitting : (a) 0.05M SDS 2 mL addition, (b) no SDS

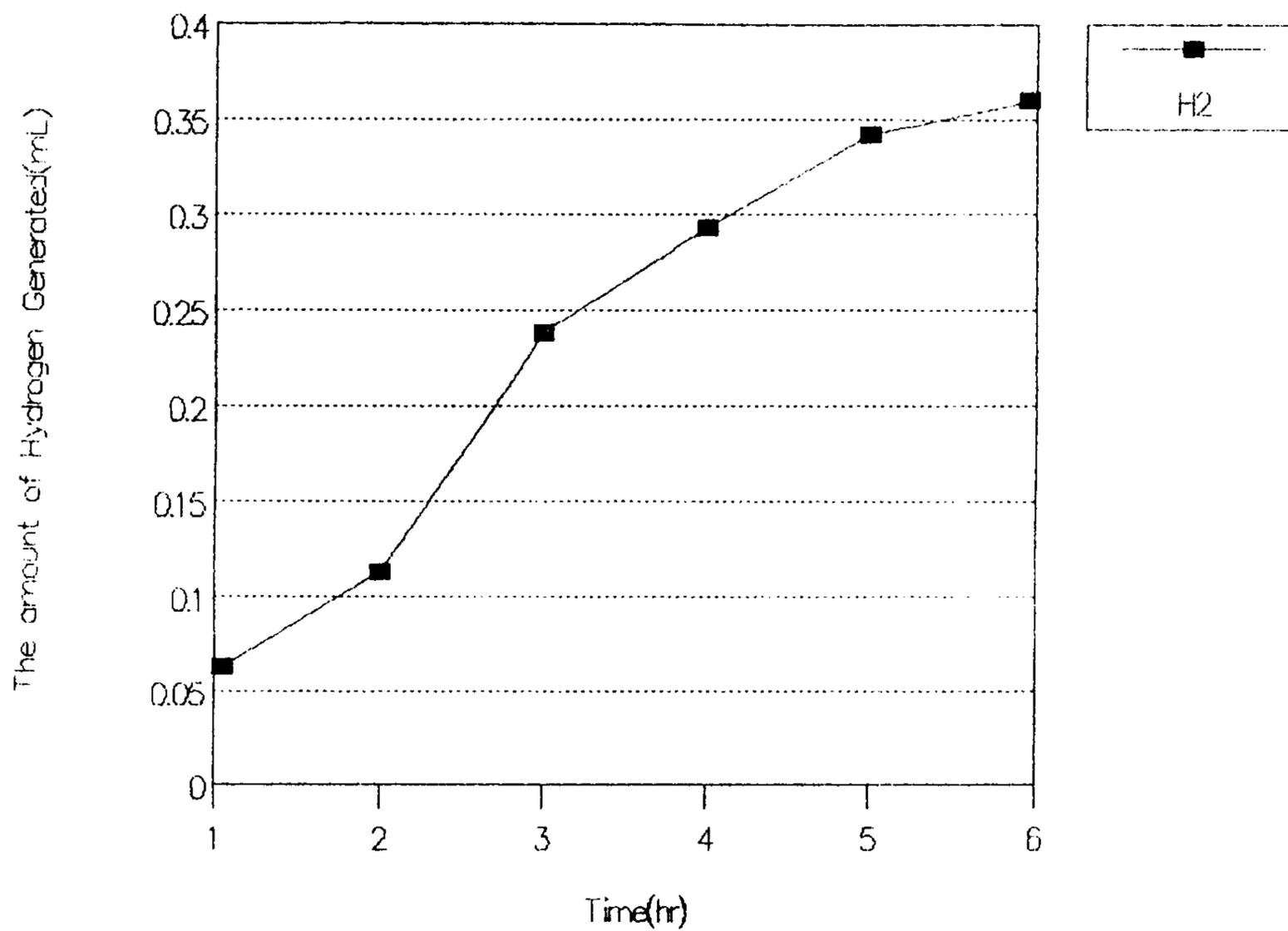


Fig.3-17 Photo-generation of H₂ from CdS·ZnS/Pt/Nafion. Reaction condition : CdS·ZnS/Pt/Nafion, 25 mg; RuO₂, 10mg; 0.5M Na₂S, 10 ml; 0.05M SDS, 2 mL.

참 고 문 헌

1. Borgarello, E. ; Kiwi, J. ; Pelizzetti, E. ; Visca, M. ; Gratzel, M. Nature(London) 1980, 289, 158.
2. Brugger, P. A. ; Cuendet, P. ; Gratzel, M. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 2923.
3. Kraeutler, B. ; Bard, A. J. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 4318.
4. Kiwi, j. ; Gratzel, M. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 7214.
5. James, N. B. ; Thomas, J. M*. J. Am. Chem. Soc. /95:10/May 16, 1973.
6. Gratzel, M. ; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980, 84, 981.
7. Borgarello, E. ; J. Kiwi ; Ezio Pelizzetti ; M. Visca ; M. Gratzel*
J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 6324-6329.
8. S. N. Frank ; A. J. Bard. J. Phys. Chem., 81, 1484 (1977).
9. J. P. Knczynski ; B. H. Milosavljevic ; J. K. Thomas, J. Phys. Chem., 88, 980,
(1984)
10. A. Mau ; C. Huang ; N. KaKuta ; A. J. Bard ; A. Campion ; M. A. Fox ; J. M. White ;
S. E. Webber, J. Am. Chem. Soc., in press.

제 4 장 결 론

본 연구에서 여러가지 촉매 시스템을 사용해서 보다 효율적으로 수소를 발생시킬수 있는 방법을 시도하였다. 첫째, TiO_2 반도체를 이용하여 제조과정이 간단한 광촉매 시스템을 개발하여 이의 성능을 보완하였다. 이 촉매시스템은 냄새가 나거나 유독성 물질을 사용하지 않고 간단히 촉매구성물질들을 혼합시킴으로써 촉매제조가 가능하였다. 약 50mg TiO_2 , 10mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 로 photo-platinization된 촉매를 $5 \times 10^{-3} M MV^{+2}$ 10mL, $2 \times 10^{-3} Ru(bpy)_3^{+2}$ 1 mL 에 섞음으로써 시간당 약 0.1 mL의 수소를 제조할 수 있는 촉매시스템을 개발하였다.

본 연구에서 개발된 두 번째 시스템인 Nafion/Pt/CdS·ZnS 촉매시스템의 경우 촉매 25mg에 대해 시간당 약 0.06 mL의 수소생성이 가능하였다. 이때 Nafion/Pt 위에 함유된 CdS ZnS의 양은 불과 1 mg 정도이었으므로, 순수한 반도체의 양만으로 계산할때는 후자의 경우가 훨씬 효율이 크다고 볼 수있다. 그러나 제조과정상의 어려움 및 Nafion 필름에 입힐때 손실되는 촉매화합물의 양을 고려한다면 전자의 경우가 보다 더 실용적인 광촉매시스템이라 생각된다.

앞으로 촉매의 조성, pH 그리고 온도의 영향등 기본적인 인자에 대한 영향을 조사하여 최적조건의 광반응 시스템을 개발하고자 한다. 본 연구의 3차년도에는 전자전이 반응에 대한 충분한 이해와 아울러 새로운 광증감제의 개발로 보다 효율이 높은 광촉매를 개발할 계획이다.