

방사촉매반응에 의한 수소생산

Hydrogen Gas Production from Water by Radiocatalysis

정호승, 정진호, 정홍호, 이면주, 진준하, 박경배
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

^{60}Co 에서 조사되는 감마선을 이용하여 물을 방사분해하여 수소를 제조하였다. 생성되는 수소량을 증가시키기 위해 MCM-41, 깃벌, 나노입자 산화티탄늄(nTiO_2)과 같은 여러 무기물질들을 촉매로 이용하였다. 물분해에 의한 수소생성량은 촉매를 사용한 경우가 사용하지 않은 경우보다 높게 나타났으며, 촉매의 종류에 따라 다르게 발생하였다. 가장 높은 효율을 보인 촉매는 광전기화학적 특성이 뛰어난 anatase 구조를 가진 나노입자의 산화티탄늄이었다. 동일량의 Cu 활성물질을 입힌 anatase, P25, bentonite에서도 anatase가 가장 많은 수소를 발생하였다.

Abstract

Hydrogen was produced from water by gamma rays irradiated from a ^{60}Co source. In order to improve the efficiency of hydrogen production, various inorganic materials such as MCM-41, tidal clay and nanoparticle titanium dioxide(nTiO_2) are used as catalysts. The amount of hydrogen was higher in the presence of the catalysts than with gamma irradiation alone, and was dependant on the kind of catalysts. The nanoparticle titanium dioxide which has the structure of anatase with novel photoelectrochemical characteristics showed the highest efficiency in producing hydrogen. Among Cu-impregnated catalysts such as Cu/anatase, Cu/P25 and Cu/bentonite, the Cu/anatase gave the best hydrogen production.

1. 서론

최근 들어 고갈되고 있는 화석에너지의 대체에너지로서 수소에 대한 연구가 활발히 이뤄지고 있다. 이러한 연구들 중 청정기술의 하나인 물로부터 수소를 제조하는 방법은 다음과 같이 전기분해, 열화학법, 생물학적 방법, 광화학적 방법 등으로 나뉘질 수 있다. 이들 방법 중에서도 광촉매에 UV를 조사하여 수소를 제조하는 광화학적 방법은 다른 기존의 방법보다 수소생산에 드는 비용은 적으나 현재까지 대용량의 수소를 생산하기에는 부족한 상태이다. 이와 유사한 방법으로 광원을 달리하여 감마선을 광촉매와 물의 현탁액에

조사하여 수소를 제조하는 방사선법이 있다[1]. 이 방사선법의 광원을 핵폐기물에서 방사되는 감마선으로 이용하면 폐에너지 재생과 함께 핵발전소의 또 다른 에너지생성이라는 전환점을 제시할 수 있다. 최근에는 수소발생 촉매로서 광촉매 뿐만 아니라 Y형 제올라이트에 흡착된 수분으로부터 수소가스를 생성시켰으며 또한 나노입자의 알루미늄을 이용하여 수소를 발생시킨 바 있다[2, 3].

본 연구에서는 천연 혹은 합성 무기물질들을 촉매로 이용하여 감마선에 의해 물분해를 통한 수소를 생산하고자 하였다. 또한 활성물질로 Cu를 표면에 입혀 좀더 반응효과를 높이고자 하였다.

2. 실험

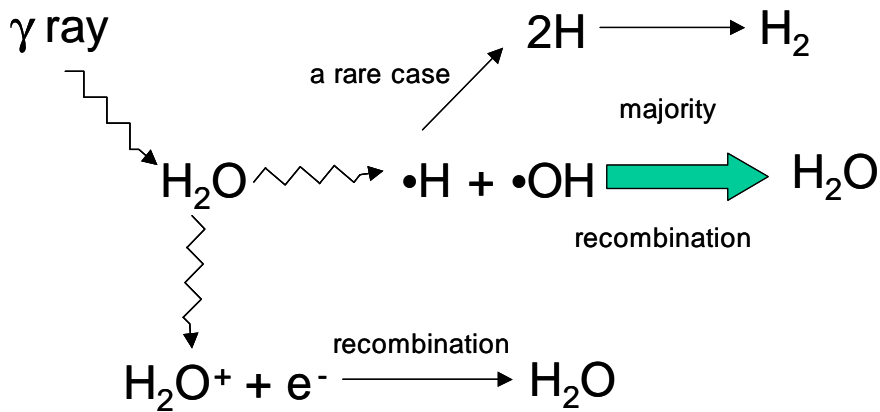
갯벌은 여수지역에서 채취한 후 산처리하여 건조된 시료를 이용하였고, 합성촉매로 쓰인 MCM-41과 나노입자의 산화티탄늄은 기존의 발표된 문헌과 동일한 방법으로 제조하였다 [4, 5]. 상용화된 제품으로 anatase와 bentonite는 Aldrich사를 통해 구입하였고 P25 (anatase 78%, rutile 22%)는 Degussa사로부터 구입하였으며, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Showa, 99%)를 이용하여 impregnation 방법으로 촉매표면에 입혔다. 이때 Cu의 양은 시료 20g당 0.005mol이 되게끔 하였다.

방사선에 의한 수소기체 발생실험은 기체를 포집할 수 있는 용기 안에 촉매와 물을 4g/500ml이 되게끔 혼합한 후 아르곤가스로 충분히 여과시켰다. 이 장치는 상온의 조사실에서 ^{60}Co 을 이용하여 157kGy의 방사선으로 교반과 함께 조사하였다. 발생되는 기체의 정량은 GC-Mass Spectrometer(Finnigan MAT 271)를 이용하여 분석하였다.

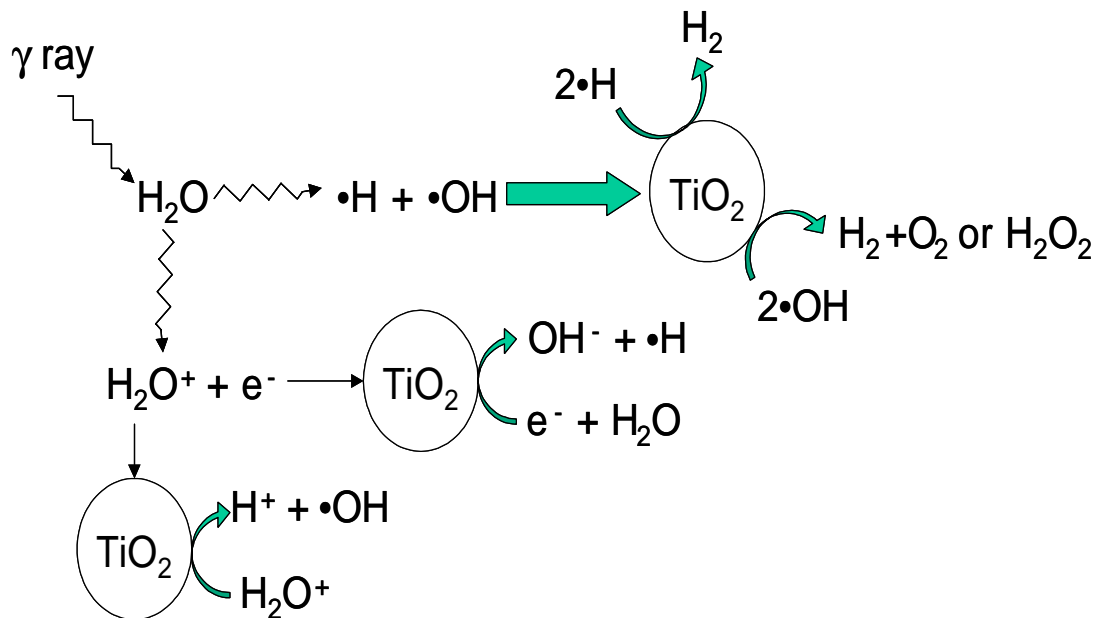
3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 ^{60}Co 에서 방사된 감마선을 이용하여 물분해 반응을 통해 수소생산을 시도하였으며 반응의 효율을 높이기 위하여 촉매물질을 도입하였다. 이의 선행단계로 촉매를 선정하기 위하여 높은 비표면적을 갖도록 합성된 다공성 MCM-41과 산처리한 갯벌, 그리고 졸겔법으로 합성한 나노입자의 산화티탄늄을 이용하였다. 이에 대한 물분해 결과에 따른 수소와 산소발생정도를 Table 1에 나타내었다. 촉매물질을 사용하여 물 분해를 시도한 경우가 사용하지 않은 경우보다 생성된 수소량이 많음을 알 수 있었다. 그리고 여러 촉매 중에서 합성한 산화티탄늄을 이용하여 물분해 반응을 시킨 경우가 월등하게 높은 효율을 보였다. 이는 감마선에 의하여 산화티탄늄이 MCM-41이나 갯벌보다 높은 광전기화학적 성질을 나타냄을 알 수 있었다. 다시 말하여 Fig. 1(a)에 나타난 것과 같이 감마선에 의한 물분해로 생기는 라디칼이나 전자 그리고 H_2O^+ 이온이 물로 재결합하는 반응을 늦추며 Fig. 1(b)와 같이 산화티탄늄의 표면에서 수소와 산소가 발생하는 반응을 보여준다[1].

감마선에 의한 가수분해현상으로 수소가외에 산소도 생성되는데 촉매를 쓰지 않은 경우와 MCM-41과 갯벌을 촉매로 사용한 경우에는 산소가 생성되지 않았으나, 산화티탄늄에서는 H_2/O_2 의 비가 약 4.0이 되는 양만큼 산소가 생성되었다. 이는 Fig. 1(b)에 나타난 두 개의 OH 라디칼이 산화티탄늄 표면에서 반응하여 수소와 산소를 발생시킨 것이라고 유추된다.



(a) Reaction mechanism in the absence of catalysts.



(b) Reaction mechanism in the presence of catalysts.

Fig. 1 Gamma radiolysis of water and catalyst/water suspension[1]

Table 2는 여러 촉매에 impregnation 방법으로 활성물질 Cu를 입힌 촉매를 사용하여 수소를 생산한 결과이다. 발생된 수소량은 anatase>bentonite>P25 순으로 차이를 나타내었다. 촉매 담체로 쓰인 두 종류의 산화티탄늄(anatase와 P25)의 생성된 수소발생결과를 보면 약 1.8배의 차이를 나타낸다. 이는 P25내에 78%만이 광전기화학적 특성이 강한 anatase 구조를 가지고 있기 때문에 이런 결과를 나타냈다. 그리고 bentonite의 생성된 수소량이 광전기화학적특성이 있는 P25보다 높은 이유는 활성물질로 쓰인 Cu가 bentonite 표면의 Na 이온과 교환하여 산화티탄늄의 Cu보다 좀더 고르게 분산되어 있기 때문이라고 유추된다. 생성된 산소량은 Table 1의 산화티탄늄과는 다른 비로 약 절반

Table 1. The production of H₂ and O₂ from water by gamma irradiation with various catalysts

Catalyst	H ₂		O ₂ evolved		Mole ratio (H ₂ /O ₂)
	ml	×10 ⁻³ mole	ml	×10 ⁻³ mole	
No catalyst	0.44	0.020	–	–	–
MCM-41	2.90	0.130	–	–	–
Tidal clay	3.42	0.153	–	–	–
nTiO ₂	58.70	2.621	14.628	0.6530	4.0

가량 정도 생성되었다. 이는 물분해에 따른 수소와 산소의 발생량이 정량적이지 않음을 알 수 있었다.

Table 2. The effect of supporting materials on the efficiency of catalysts

Catalyst	H ₂ evolved		O ₂ evolved		Mole ratio (H ₂ /O ₂)
	ml	×10 ⁻³ mole	ml	×10 ⁻³ mole	
Cu/anatase	51.5	2.299	19.487	0.8699	2.6
Cu/P25	27.9	1.246	18.833	0.4570	2.7
Cu/bentonite	45.5	2.03	10.238	0.8407	2.4

4. 결론

본 연구에서는 감마선과 촉매를 이용한 물분해를 통해 수소를 생산하였다. 촉매들 중 MCM-41이나 갯벌보다 광전기화학적 특성이 높은 anatase 구조를 가진 나노입자의 산화티탄늄이 가장 많은 양의 수소를 발생시켰다. 또한 Cu 활성물질을 표면에 입힌 촉매들에서는 이온교환에 따른 고른 Cu 분산력을 가진 Cu/bentonite가 Cu/anatase와 유사한 성능을 보였다. 따라서, anatase 형태의 나노 산화티탄늄에 Cu를 고르게 분산시킬 수 있다면 가장 효율적인 촉매를 합성할 수 있다고 생각한다.

5. 참고문헌

1. Y. Wada, K. Kawaguchi and M. Myouchin, *Progress in Nuclear Energy*, Vol. 29, 251-256, 1995.
2. M. Nakashima and N. Masaki, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 47, 241-245, 1996.
3. T. A. Yamamoto, S. Seino, M. Katsura, K. Okitsu, R. Oshima and Y. Nagata, *Nanostructured Materials*, Vol. 12, 1045-1048, 1999.
4. S. Y. Jeong, J. K. Suh, J. M. Lee, and O. Y. Kwon, *J. Colloid Interface Sci.* Vol 192, 156-160, 1997.
5. K. Y. Jung and S. B. Park, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* Vol. 127, 117-122, 1999.