

【論文】

일메나이트 상에서 물의 광분해에 의한 수소의 생성

Hydrogen Formation by Photo-splitting of Water on Ilmenite

최 임 규* 하 백 현**

Im-Kyu Choi Baik-Hyun Ha

ABSTRACT

Thermally treated Korean ilmenite was characterized and used for water splitting to obtain hydrogen by photo-catalytic reaction. Experiments on specific surface area, X-ray diffraction and EDS showed that the formation of FeO, Fe₂O₃ and TiO₂ ilmenite crystal surface increased the specific surface area with maximum value, phase change of TiO₂ at 600°C and heterogeneity. The hydrogen evolved in caustic soda solution on these ilmenites indicated that there was a maximum yield point at about 600°C. This point was explained with the change of the surface area due to sintering of newly formed FeO, Fe₂O₃ and TiO₂, as well as crystal phase change of anatase to rutile at 600°C. Produced hydrogen increased also as the concentration of caustic soda, but become constant at the near 1N solution.

1. 서 론

최근 태양에너지를 이용한 환경정화 및 선택적 광화학반응과 관련된 광촉매의 연구가 매우 주목되고 있다.¹⁻³⁾ 그 내용을 보면 백금 등의 귀금속을 양극, TiO₂ 등의 반도체를 음극으로 하는 광 전극반응에 의한 수소의 생성과 반도체 상에 귀금속을 Doping 한 미립자 광촉매에 의한 수소의 생성이 주류를 이룬다. 이 때 사용되고 있는 반도체는 보통 TiO₂, SrTiO₃, CdS, WO₃, ZnO, Fe₂O₃ 등이다.

본 연구는 이들의 연구와 관련하여 국내에서 천연으로 많이 존재하는 일메나이트를 물 분해

반응의 광촉매로 선택하였다. 즉, 일메나이트는 천연산 n형 반도체⁴⁻⁵⁾로서 그 용도와 관련, 광화학 반응에 응용하려는 것이다. 특히 국산 자원개발과 그의 이용이라는 측면에서 귀금속을 Doping 하지 않은 천연 그대로의 실험에 주안점을 두고 우선 물분해를 위한 일메나이트의 특성을 BET 비표면적, XRD 및 EDS 등으로 규명하고 물 분해에 의한 수소의 생성현상을 관찰하였다.

2. 실 험

2-1 시 료

본 연구에 사용된 시료는 충남 홍성의 하천사

* 한양대학교 공대 화학공학과 대학원

** 正會員 : 한양대학교 공대

Table 1-(a) Physical property of ilmenite

chemical formula	color	crystal form	shape	hardness	sp.gr	magnetism
FeTiO ₃	iron-black	rhombohedral	sand	5.5 - 6	4.3-5.0	ferri-weak

Table 1-(b) Chemical analysis of ilmenite

Component	TiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	other
Content (%)	54.9	41.0	2.34	0.99	0.18	Tr	Tr	Tr

로서 그 물리 화학적 성질은 Table 1과 같다. 보통 일메나이트는 FeTiO₃이나 천연산이기 때문에 알루미늄, 실리카, 마그네슘 등의 불순물이 수% 존재한다. 그 외에도 미량의 V₂O₅나 Cr₂O₃ 등이 존재하고 있다.

2-2 시료의 전처리

여기서 사용한 모든 시료는 소형 진동분쇄기에서 200 mesh 이상(입경 0.4 ~ 4.0 μm)으로 분쇄하고, 이를 석영앰플에 넣어 2×10⁻² Torr 이하의 진공에서 3시간 동안 소정의 전처리를 해서 공기의 접촉없이 광 반응조에 옮겼다.

2-3 비표면적 측정

분쇄기에서 얻은 시료의 전처리 온도 변화에 따른 비표면적계산은 액체질소 온도에서 질소흡착등온선으로 부터 BET Plot에 의하여 구하였다. 이때 사용한 흡착장치는 미국 Micromeritics Limited Accusorb 2100 E의 자동 표면적 측정장치를 사용하였다.

2-4 EDS 실험

분쇄기에서 얻은 시료는 그 입자형상과 크기, 그리고 표면조성변화를 알기 위하여 EDS 실험

을 하였다. 이때 사용한 장치는 JEOL JSM-35 CF 및 Link Systems 860 Analyzer였고, Sample Coating은 Au 금속을 사용하였다.

2-5 XRD 실험

일메나이트의 전처리과정에서 변화되는 결정 구조 또는 시료표면상에 생성되는 분해생성물을 확인하기 위하여 X선회절분석을 하였다. 이때 사용한 장치는 XRD Rigaku D/Max를 사용하였다.

2-6 spectrum 분석

2-6-1 태양등 spectrum

사용한 광원은 450W의 수은등으로서 이등이 낼 수 있는 spectrum 특성을 확인하였다. 본 spectrum 분석에 사용된 기종은 Tracer Northern 회사의 TN-1710A multiple detector/Router optical spectrometer이었다.

2-6-2 광반응조의 투광율

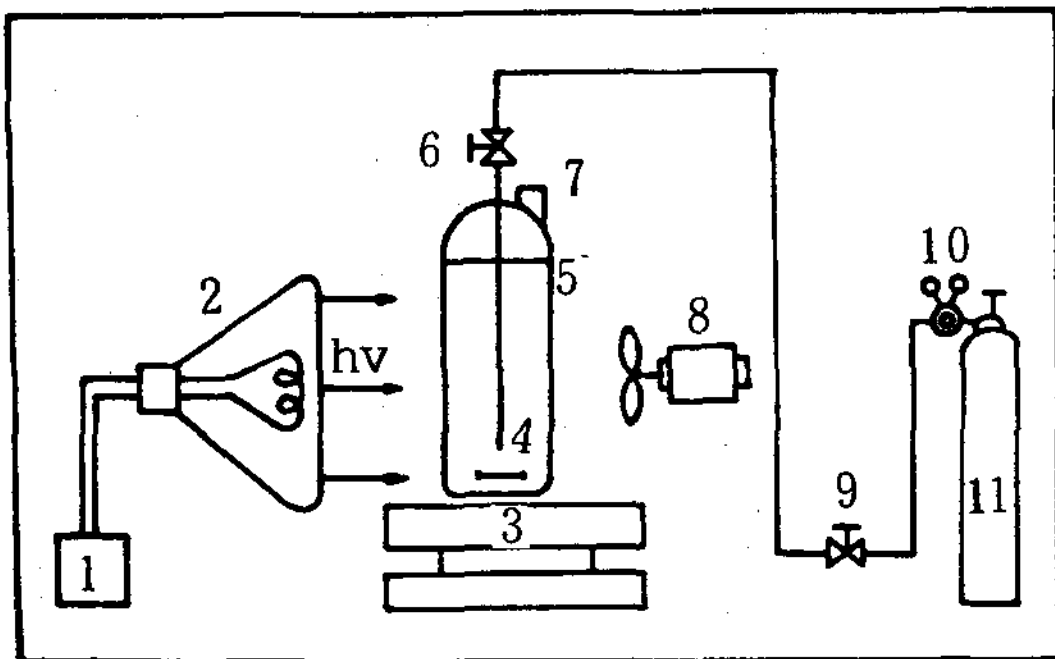
높이 100 mm, 직경 30 mm, 두께 2 mm인 광반응조(Fig.1의 5)의 투광율을 분석함으로써 시료가 받을 수 있는 빛의 파장범위와 강도를

확인하였다.

2-7 실험장치 및 실험방법

시료의 열처리는 감압, 소성용 석영관속에 미립자 분말시료를 넣고, 2×10^{-2} Torr이하의 감압하에 $100 \sim 800$ °C 온도에서 전처리하였다. 전처리된 시료의 광조사반응은 Fig.1과 같은 PYREX제 광반응조(용존산소를 N_2 gas로 충분히 제거시킨 산 또는 염기성 수용액 30ml)에 투입하고 반응조를 봉한 뒤 태양등으로 100mm 거리에서 조사시켰다. 광반응으로 발생된 H_2 의 정량은 Backman 회사의 Gas Chromatography GC 5를 사용하였고, Carrier gas는 N_2 , Column filler는 80mesh Molecular sieve 5A를 사용하였다. Sampling은 2ml의 micro-syringe를 사용하고, 검량선으로 부터 보정하였다.

NaOH 수용액 30ml 속에서 시료의 전처리 온도의 영향을 관찰하기 위하여 상온부터 800 °C까지의 온도를 변화시켜 전처리한 시료에 대하여 3시간동안 광조사로 발생한 수소를 정량하



- 1. Constant voltage transformer
- 2. Sunlamp
- 3. Magnetic stirrer
- 4. Stirrer bar
- 5. Photo-cell
- 6,9. Coke
- 7. Packing rubber
- 8. Cooling fan
- 10. Regulator
- 11. N_2 cyclinder

Fig.1 Experimental apparatus

였고, NaOH농도의 영향을 측정할 때에는 600 °C로 3시간동안 감압소성시킨 시료를 써서 0.3 Normal부터 농도를 증가시키면서 3시간동안 광조사에 의한 수소생산량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

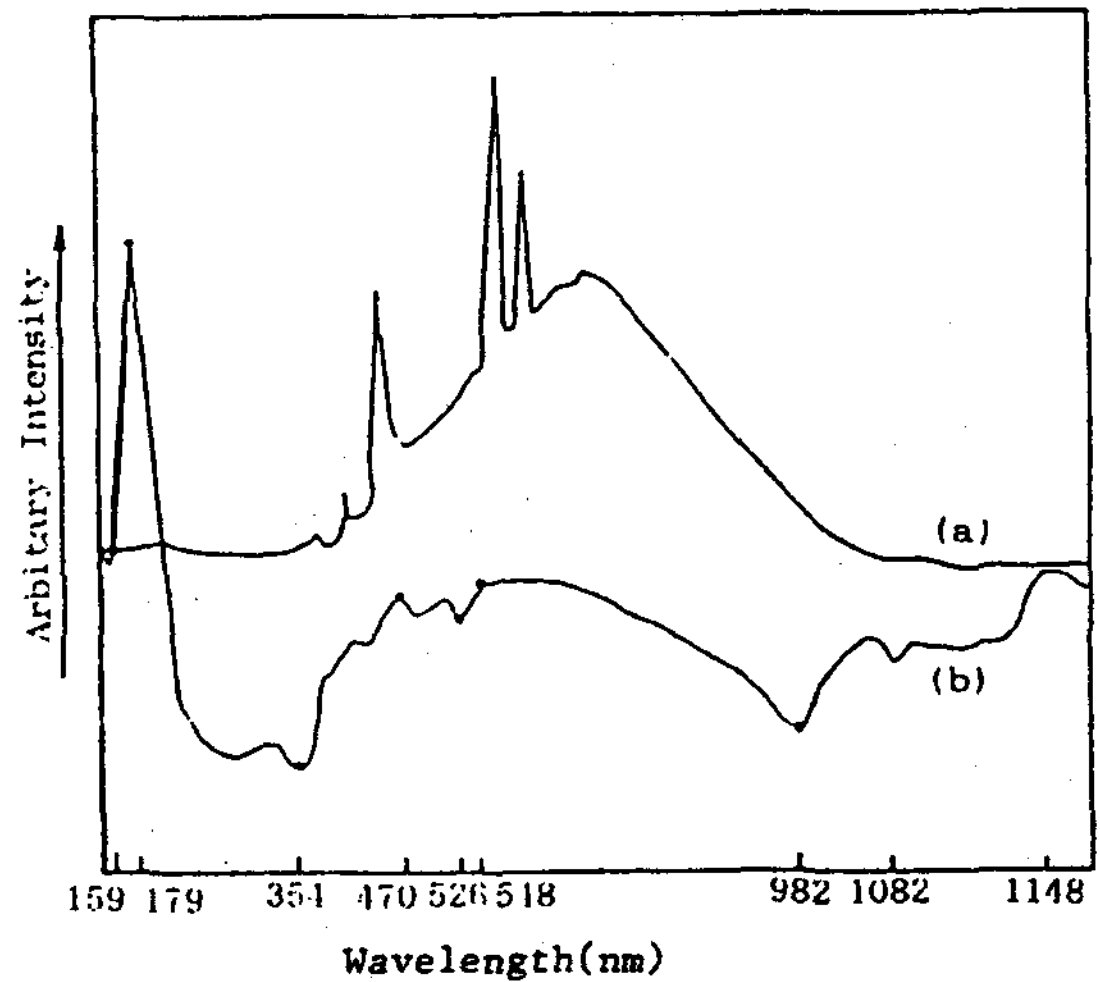
3-1 조사 광원의 spectrum 특성

태양등은 Fig.2-(a)와 같이 367 ~ 400nm의 자외선과 400 ~ 750nm의 가시광을 함께 갖는 특성을 가지며, 이러한 광이 광반응조의 PYREX투우브를 통한 후의 파장 분포는 Fig.2-(b)과 같이 160 ~ 180nm의 자외선이 70%, 360 ~ 750nm의 가시광이 40% 투광하였다.

3-2 전처리조건에 따른 시료의 특성

3-2-1 비표면적 실험

진공상태에서 소성온도상승에 따라 BET비표면적은 Fig.3과 같이 일반적으로 상승하였다.



- a) Source spectrum
- b) Spectrum passed the photo-cell window
(Actual light sources for the photo-reaction)

Fig.2 Light spectrum

이와 같은 현상은 시료표면이 감압 소성으로 인하여 요철이 생기고, FeO, Fe₂O₃, TiO₂가 표면에 노출되었기 때문인 것으로 생각된다. 한편 600 °C 이상에서는 비표면적이 다소 감소하는 현상은 생성되었던 시료표면의 요철이 고온의 sintering으로 인하여 응결되어 표면적이 감소된 것으로 생각된다.

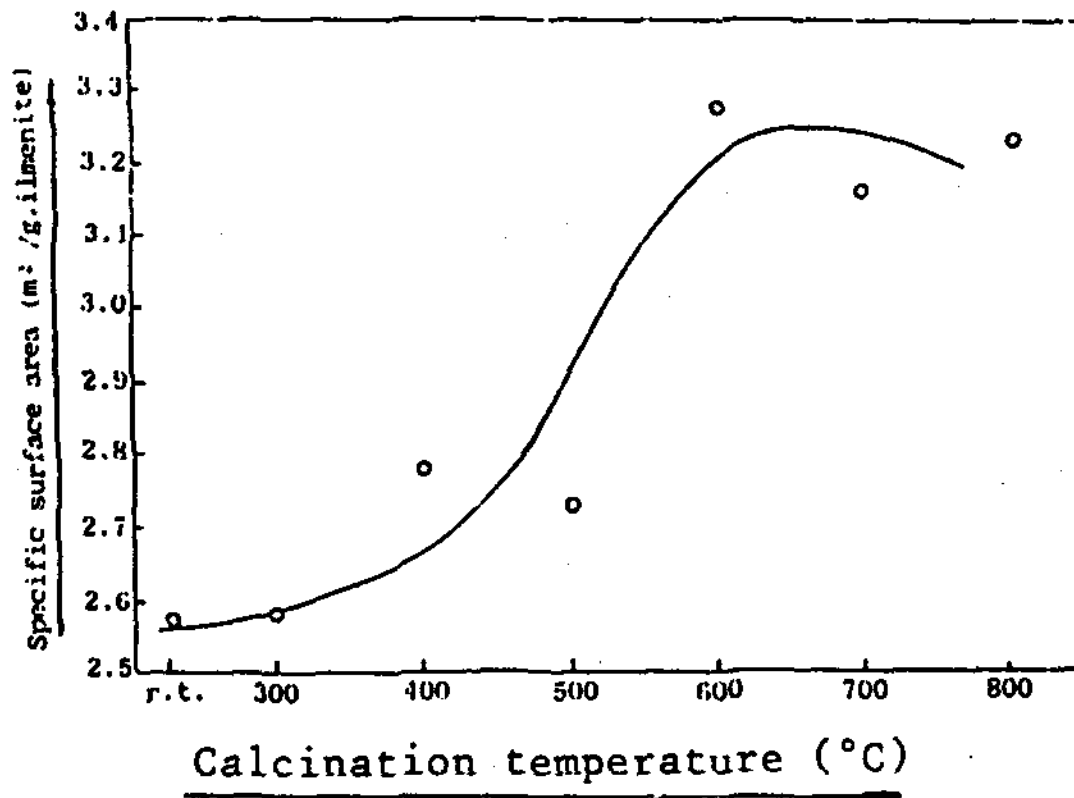


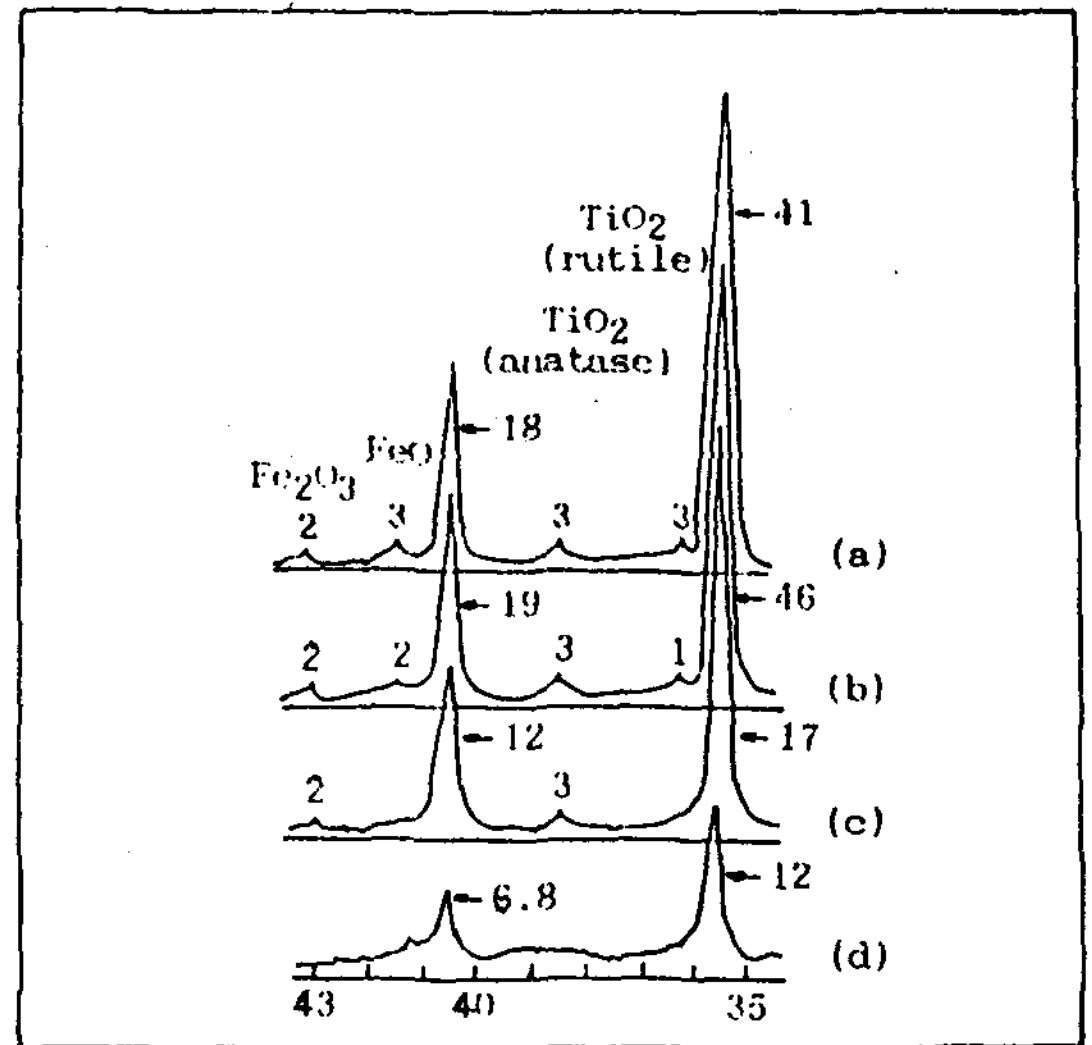
Fig.3 Specific surface area on pretreated ilmenite ore

3-2-2 XRD 실험

XRD 실험결과 Fig.4와 같이 일메나이트 원광에서 없었던 FeO, Fe₂O₃, TiO₂(anatase) 피크가 온도상승에 따라 일반적으로 증가되었고, 600 °C 이상에서 TiO₂(rutile)가 생성됨을 알 수 있다. 또한 600 °C 이상에서는 Anatase의 일부가 rutile로 변화되고 있다.

3-2-3 EDS 실험

Fig.5는 열처리하지 않은 시료분말 (ore sand)과 전처리한 시료분말(600 °C/20hrs)을 비교한 EDS(Energy Dispersive X-Ray spectrometer)분석도이다. 전처리하지 않은 시료보다 전처리한 시료의 inten-



Pretreated temperature
(a) 800°C (b) 600°C
(c) 300°C (d) Original ore

Fig.4 X-ray diffraction spectrum on various pretreated ilmenite including original ore

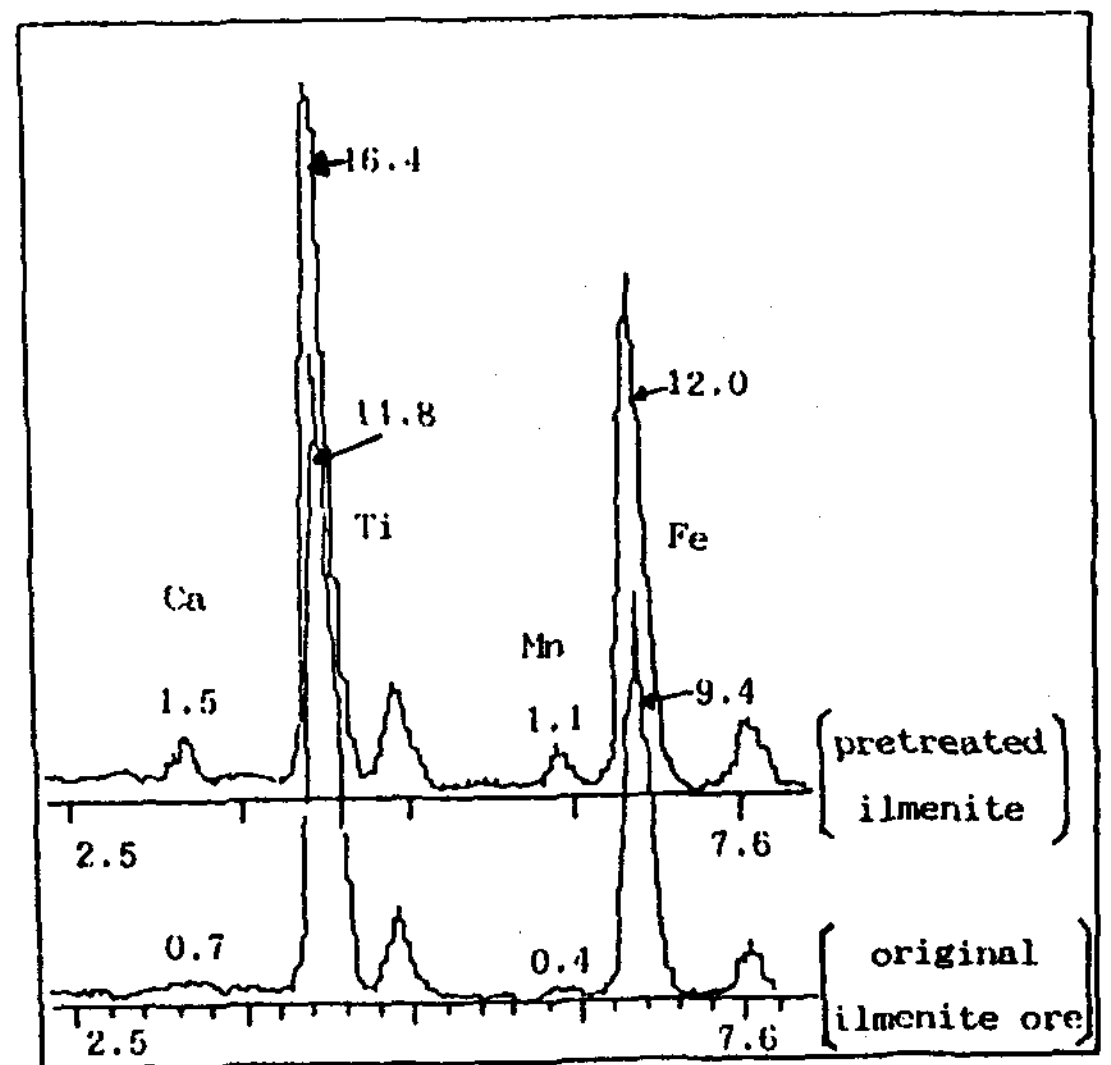


Fig.5 Comparison of EDS between original ore and pretreated (600°C) ilmenite

sity가 Ti은 10.8%, Fe는 27.7% 증가 되었으며, 특히 Ti보다 Fe강도가 약 17% 더 증가되었다. XRD에서도 입증된 바와 같이 전 처리로 인한 표면격자 구조상에 일메나이트로부터 생긴 표면생성물의 불균일한 조성이 생긴 것으로 판단된다.

3-3 NaOH 수용액에서의 수소의 생성

3-3-1 공실험

우선 일메나이트상에서 광조사에 의한 수소의 생성유무를 확인하기 위하여 일메나이트없이 순수한 물을 튜브에 넣고 광조사한 경우는 분해 생성물이 없었다. 그러나 시료를 600 °C, 3시간 동안 진공중에서 전처리한 시료를 순수한 물속에서 광조사할 경우는 0.14 μl의 수소가 생성

하였다. 이때 물분해로 생성되는 수소와 산소의 정량비는 Fig.6 과 같이 약 2:1이었다. 이것은 일메나이트상에서의 물분해가 화학양론적으로 분해함을 알 수 있다. Fig.7은 여러 조건하에서 물로부터 생성된 수소의 양을 나타낸 것이다. 이때 NaOH 수용액중에서의 광 조사에 의한 수소의 생성을 관찰하기 위하여 시료없이 1N NaOH 수용액만으로 3시간동안 광조사(A)를 시킨 결과 수소의 생성은 전연 없었으나 감압소성을 하지 않은 시료(B)와 감압을 하였어도 소성 처리를 하지 않은 시료에 대한 광반응 결과(C)

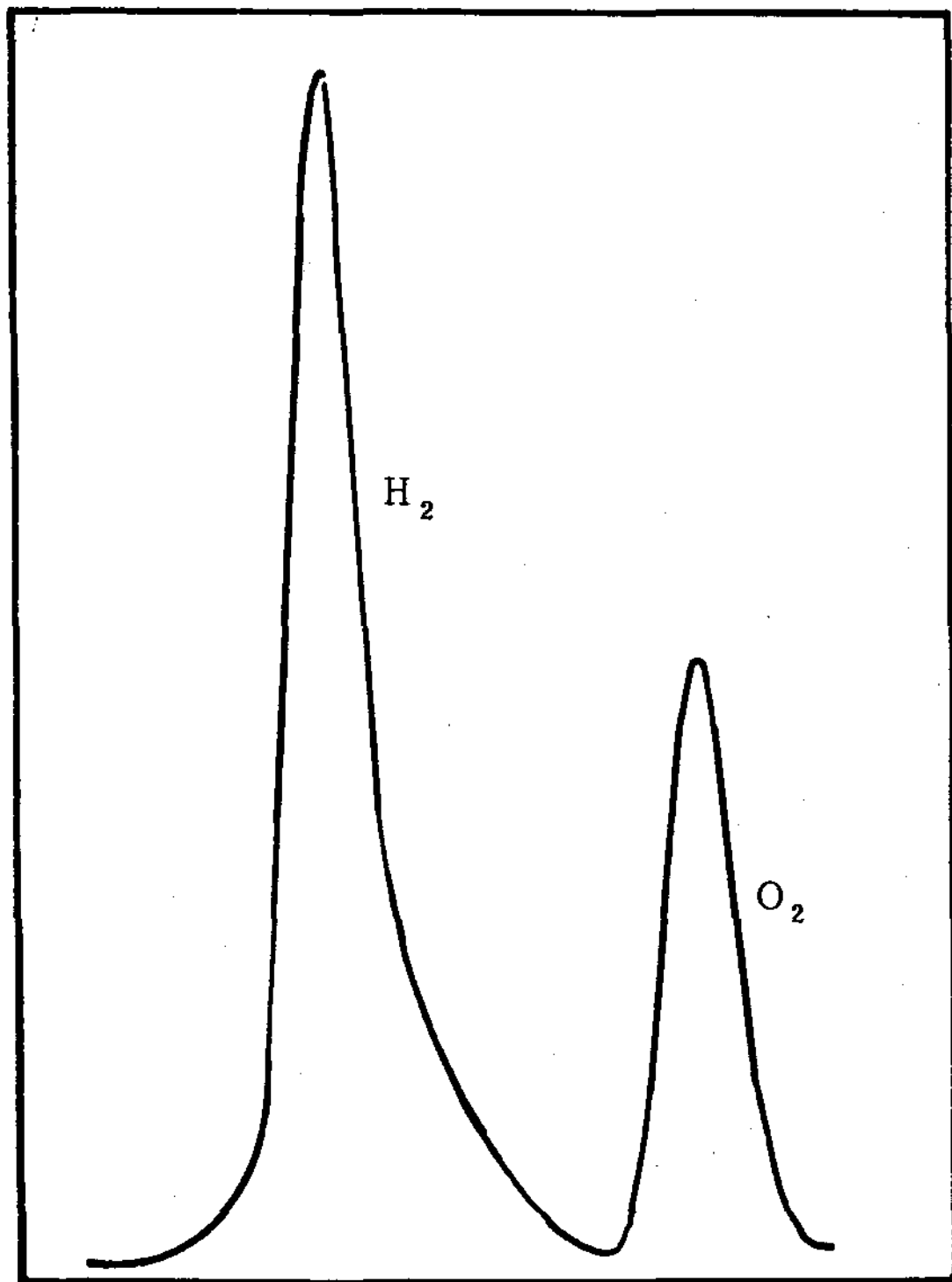
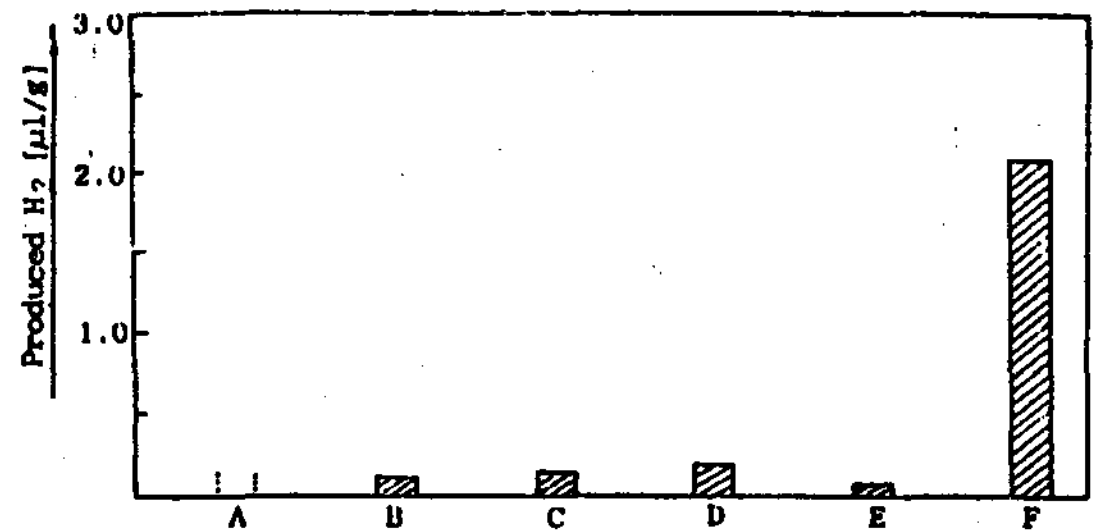


Fig.6 Gas chromatograms of produced gas on ilmenite pretreated at 600°C, 3hrs



- a) Solution only with irradiation
- b) Solution + ilmenite (no calcined) + irradiation
- c) Solution + ilmenite (no calcined, vacuum treated) + irradiation
- d) Solution + ilmenite (calcined at 600°C, 3hrs under the atmosphere) + irradiation.
- e) Solution + ilmenite (calcined at 600°C, 3hrs under the vacuum) without irradiation
- f) Solution + ilmenite (calcined at same condition of (e))with irradiation

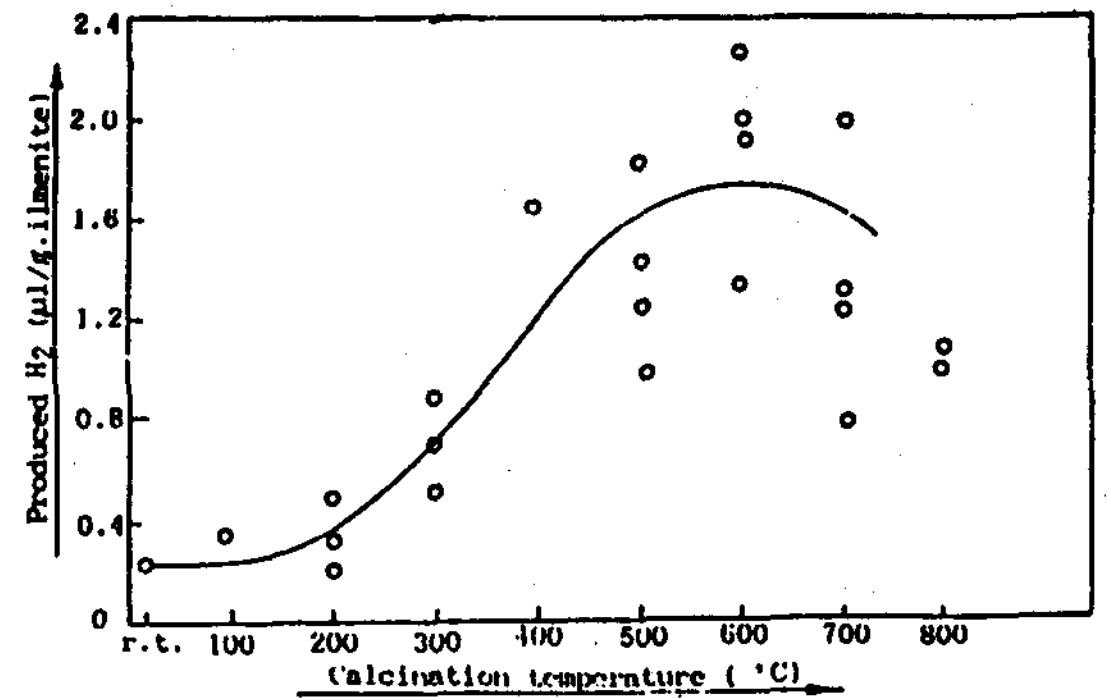
Fig.7 Evolved hydrogen on ilmenite (1N NaOH solution)

생성된 수소는 각각 $0.24 \mu\ell$ 이었다. 그러나 소성시켰어도 진공처리를 하지 않은 시료 (D)는 $0.32 \mu\ell$ 였고, 진공 및 소성을 동시에 행한 시료에 대해서는 반대로 광을 차단시켜 반응시켜 본 결과(E) $0.1 \mu\ell$ 에 불과하였다. 진공소성을 동시에 행한 시료에 광을 조사시킬 때 (F) $2.04 \mu\ell$ 의 수소가 생성되어, 광을 차단시킨 경우보다 약 20배의 증가가 있었다. B, C, D와 같이 소성이나 감압을 하지 않으면 수소 생성은 극히 적다. 그리고 E와 같이 감압 소성처리를 했더라도 광조사가 없으면 역시 물분해는 일어나지 않았다. 그러나 전처리를 했더라도 광조사가 없는 경우도 미량의 수소가 생성되고 있는 것은 일메나이트를 취급중에 자연광의 침입이 수소의 생성을 일으킨 것으로 생각된다. 따라서 감압소성하에 처리한 시료가 수소의 생성을 크게 증가시킨 것은 전적으로 일메나이트가 갖는 광촉매 효과에 의한 물의 분해임을 확인할 수 있었다.

특히 B, D의 경우와는 달리 진공중에서 열처리한 시료의 경우가 수소의 생성을 크게 증가시킨 것은 공기와 접할 때와는 달리 진공중 산소의 차단으로 인해서 FeO, Fe₂O₃, TiO₂ 등의 산소결함이 증가하고 이러한 결함이 수소생성을 크게 증가시킨다고 생각된다.⁵⁻⁸⁾ 따라서 본 연구에서의 시료의 전처리는 모두 이와 같이 진공하에서 실시하였다.

3-3-2 시료의 소성온도에 의한 영향

Fig. 8은 상온부터 800 °C까지 감압소성 처리한 시료가 1N NaOH 수용액에서 3시간동안 광반응을 하여 생성된 수소량을 나타낸 것이다. 상온부터 200 °C까지는 $0.24 \mu\ell$ 정도를 유지하다가 이 온도를 넘어서면서 부터 수소 생성량은 증가하기 시작하여 600 °C에서 최대를 나타내고 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 앞서 비표면적특성실험의 Fig. 3에



Irradiation time : 3hrs
Solution : 1N NaOH

Fig. 8 Hydrogen production vs. pretreatment temperature

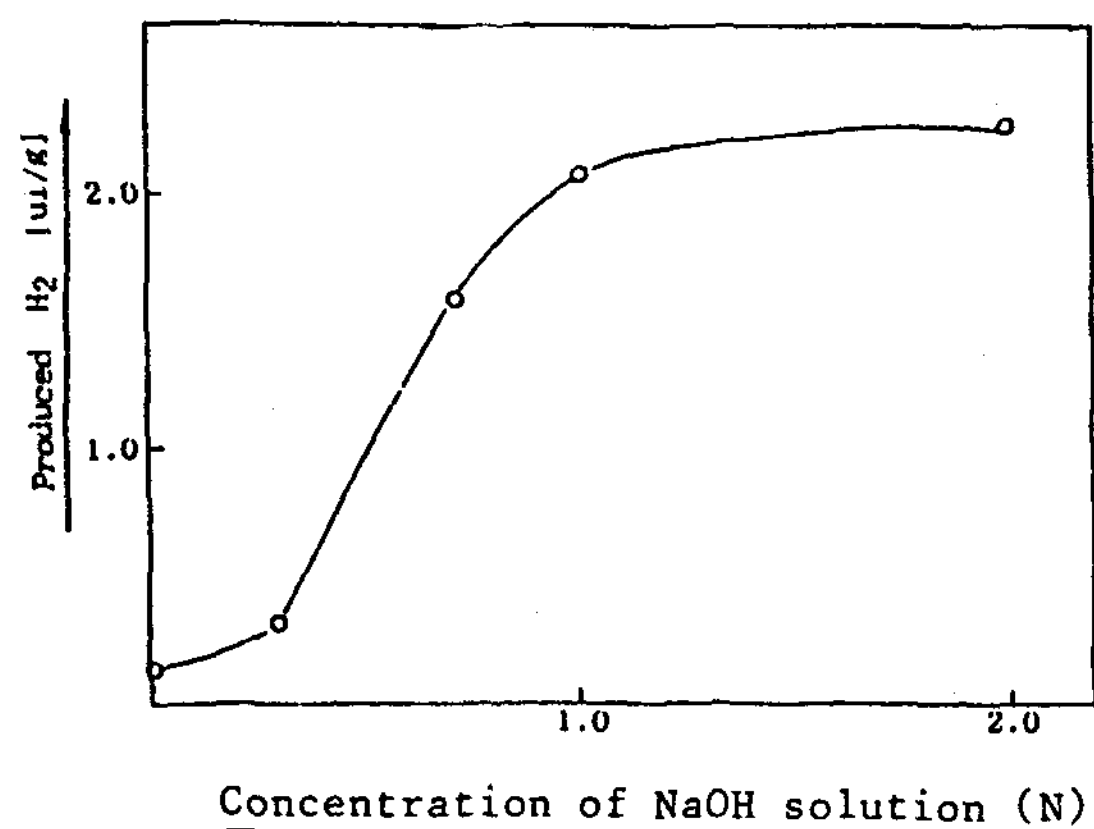
서 확인된 바와 일치하며 300 °C 이상부터는 XRD에 나타난 바와 같이 일메나이트(FeTiO₃) 시료표면에서 FeO, Fe₂O₃, TiO₂(anatase)가 ilmenite로 부터 분리되면서 표면의 성질이 변화되었고, 이들의 각 결정상의 수가 온도증가와 함께 증가한 것과 관계되는 것으로 생각할 수 있다. 더우기 TiO₂가 anatase에서 rutile로 변화되고 있고⁷⁾ 고온으로 인해 생성된 미세한 FeO, Fe₂O₃, TiO₂가 Sintering으로 인하여 응결되고 또한 표면적 실험에서 나타난 바와 같이 600 °C 이상에서 표면적이 감소된 것도 600 °C에서의 수소생성의 최대점을 만드는 것과 관계가 있는 것으로 생각할 수 있다.

한편 다른 측면에서 보면 일메나이트(FeTiO₃)는 n형 반도체로서 빛에 의한 전하분리가 형성되어 수소를 발생할 수 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 그러나 분리된 전자를 수용할 수 있는 전도대의 전도기능이 미약하기 때문에 분리되었던 전자가 정공에 빠르게 되돌아와 재결합하여 수소의 생성을 불리하게 한다고 생각할 수 있다.⁸⁾ 그러나 열처리로 인하여 형성된 FeO, Fe₂O₃, TiO₂ 등의 미립자가 고체입자상으로 분리되어 이들의

화학적 조성이 다르다. 즉 반도체적 성격이 서로 다른 입자들이 혼재하기 때문에 전장의 비대칭성¹⁰⁾이 생겨서 빛에 의한 일메나이트상에서의 전하분리^{8,9)}의 안정성을 증가시킴으로써 H₂ 생성률을 증가시킨다고 생각할 수 있다.

3-3-3 NaOH 농도에 의한 영향

Fig. 9는 NaOH 농도를 변화시켜 가면서 600 °C에서 3시간동안 처리한 일메나이트상에서 3시간동안의 광조사에 의하여 생성된 수소의 양을 나타낸 것이다. NaOH의 농도가 낮은 영역에서는 그 농도의 증가에 따라 수소의 생성은 증가하고 있으나 1 Normal 이상에서는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. NaOH 농도 증가로 인해서 H₂ 생성량이 증가하는 것은 Yamakuji⁷⁾와 Sato⁸⁾ 등의 연구에서 설명된 바와 같이 NaOH는 시료표면과 용액의 계면에서 물을 잘 흡착시켜 주고, OH⁻이온이 분리된 전하가 되 돌아 가는 역반응을 억제시키는 역할을 하기 때문이라고 생각된다.⁷⁻⁹⁾ 따라서 본 연구에서 사



Calcination temperature:
600°C/3hrs
Irradiation time : 3hrs

Fig.9 Influence of NaOH concentration on hydrogen production when irradiating

용된 600 °C에서 3시간동안 처리된 일메나이트상에서의 NaOH 농도의 최적조건은 1 Normal 농도임을 알 수 있고 그 이상의 농도에서는 포화조건이 형성된다고 생각된다.

4. 결 론

한국산 천연 일메나이트를 열처리함으로써 생기는 특성변화를 조사하고, 이것을 광촉매 시료로 사용하여 물을 분해시키는데 이용하였다. 열처리조건에 따르는 시료의 특성을 조사하기 위하여 비표면적 측정실험, X선 회절 (XRD) 실험, 에너지분산 분광(EDS) 실험을 하였다. 이 결과 소성 온도를 상승시키는데 따라 비표면적은 증가하고, 시료의 표면은 일메나이트(FeTiO₃) 원시료성분과 다른 미세한 “이물(FeO, Fe₂O₃, TiO₂)”이 형성되며, 결정격자 구조상의 불균일한 조성이 생기는 것을 발견할 수 있었다. 또한 이 광촉매 시료를 사용하여 NaOH 수용액에서 광반응시킨 결과 물이 분해하여 수소가 생성되었다. 그 양은 시료의 소성온도 상승에 따라 증가하며, 시료표면의 상변화가 많은 600 °C 근처에서 최대점을 나타냈고, 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 이와 같은 현상은 열처리에 따르는 비표면적 곡선과 일치하는 것으로서 곡선의 상승 현상은 전처리 과정에서 형성된 FeO, Fe₂O₃, TiO₂가 반도체적 성질이 서로 다른 미립자들이고 또한 이들이 서로 혼재함으로써 생긴 전장의 비대칭성 때문이라고 생각되며, 하강하는 현상은 고온이 되면서 Sintering이 일어나 생성되었던 “이물”이 상호 응결함으로써 표면적이 감소되는 동시에 anatase형 TiO₂가 rutile형으로 변하기 때문이라고 생각된다.

가성소다의 농도에 따라서도 수소의 생성은 증가하나 1 Normal 보다 커지면 일정한 값을 나타내었다.

REFERENCES

1. A. Fujishima and K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpn, 44, 1148 (1971)
2. A. Fujishima and K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpn, 48, 1041 (1975)
3. T. Sakata, Kagaku Kogyo (12) 60 [1068] (1982)
4. M.A. Butler and D.S. Ginley, J. Electro. Chem. Soc., 125 (2), 228 (1978)
5. H. Tamaru, DENKI KAGAKU, 49 (7), 410 (1981)
6. H. Tsubomura and M. Matsumura, Hyoman, 16, 1 (1978)
7. K. Yamaguti and S. Sato, J. Chem. Soc. Jpn. No.2, 258 (1984)
8. S. Sato, DENKI KAGAKU, 53 (1), 9 (1985)
9. T. Kawai and S. Kawai, DENKI KAGAKU 53 (1), 3 (1985)
10. T. Sakata and T. Kawai, Hyoman, 17, 618 (1979)
11. T. Kawai and T. Sakata, Gendai Gagaku No.1, 52 (1981)
12. 日本化學會編, 化學總說 No.39, 無機光化學, 學會出版 Censor(1983).