

1. Single Semiconductor Photocatalysis [1부]

김동현

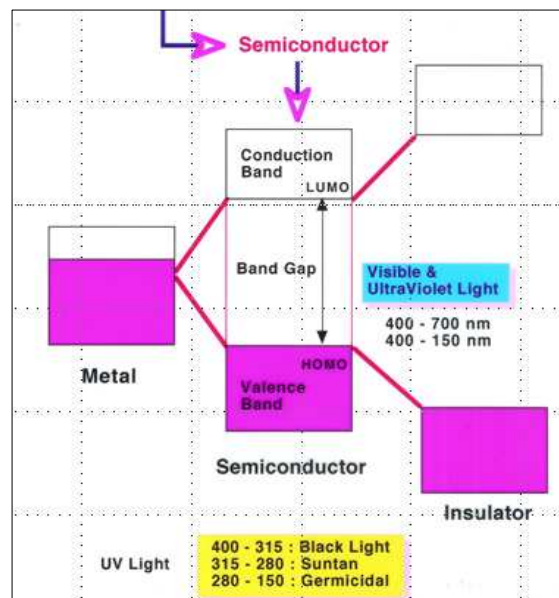
University of Illinois

1.1 광촉매반응 원리

광촉매반응에 대한 간단한 이론적 배경을 정리하도록 하겠습니다.

광촉매의 대표 격인 TiO_2 (이산화티타늄)를 예로 설명하도록 하겠습니다. TiO_2 가 광촉매로 많이 연구되어온 이유는 1. 유해성이 없고, 2. 가격이 저렴하며, 3. 촉매로서 안정(stable)하고, 4. 강한 산화력을 가지고 있으며, 5. 반응 표면적(surface area)이 크다는 다양한 장점이 있기 때문입니다.

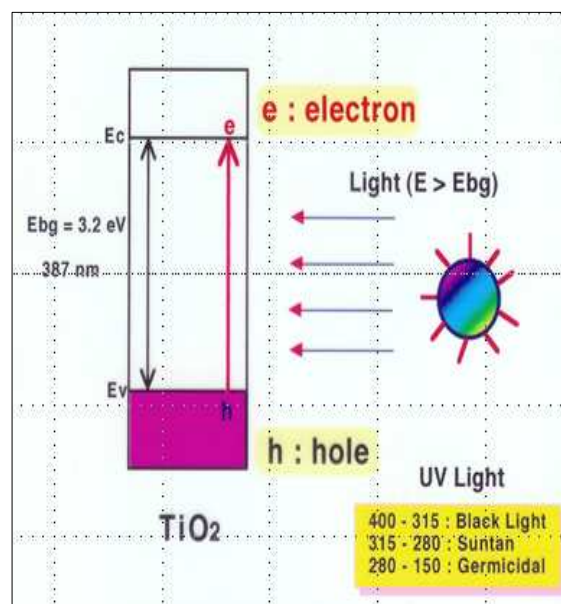
TiO_2 는 반도체 성질을 가지며, Valance Band(원자가띠)와 Conduction Band(전도띠) 사이에 에너지 차이가 있습니다. 이를 Band Gap이라고 합니다. 이 밴드갭 때문에 빛에 의해서 전자와 정공이 분리될 수 있는 것입니다.



광촉매반응(photocatalysis)은 광촉매(반도체)에 특정 파장 영역의 빛을 쬐어 주게 되면 반도체의 Valance Band(원자가띠)에 있던 전자(electron)가 Conduction Band(전도띠)로 여기 되어 이동되며, Valance Band의 전자가 있던 자리에는 정공(hole)이 생기게 됩니다.

Valance Band의 전자를 Conduction Band로 올려 보내기 위해서는 두 Band 사이의 에너지에 해당하는 크기의 에너지보다 큰 에너지를 가진 빛이 필요합니다. TiO₂는 387nm 보다 짧은 파장의 빛, 즉 자외선이 쬐여져야지만 광촉매의 역할을 하게 되는 것입니다. 전자를 여기 시키기 위한 빛의 파장은 다음의 공식에서 구하실 수 있습니다.

- $\text{Wavelength(nm)} = 1240 / (\text{Band Gap Energy})$



아래의 그림에서 다양한 종류의 광촉매에 대한 Conduction Band와 Valance Band의 위치 및 밴드갭을 볼 수 있습니다.

우리는 이를 통해 광촉매반응을 일어나게 하기 위해 어떤 파장의 빛이 필요한가를 파악할 수 있습니다. 또한 광촉매반응에 의해 어떠한 물질들이 산화되고 환원될 수 있는지에 대한 정보를 알 수 있으며, 광촉매가 생성하는 정공(hole)의 산화력을 예상할 수 있는데, TiO₂의 경우 오존보다도 강한 산화력을 가지고 있습니다.

이런 강한 산화력 때문에 1990년~2000년 초반까지의 광촉매 연구는 환경 오염물 분해반응, 즉 어떤 유해한 오염물질들이 광촉매로 분해가능한가를 규명하는 연구가 다양하게 진행 되었습니다. 하지만 광촉매 재료측면, 즉 광촉매 성능을 향상시키는 연구는 그다지 광범위하게 연구되지는 않았던 것 같습니다.

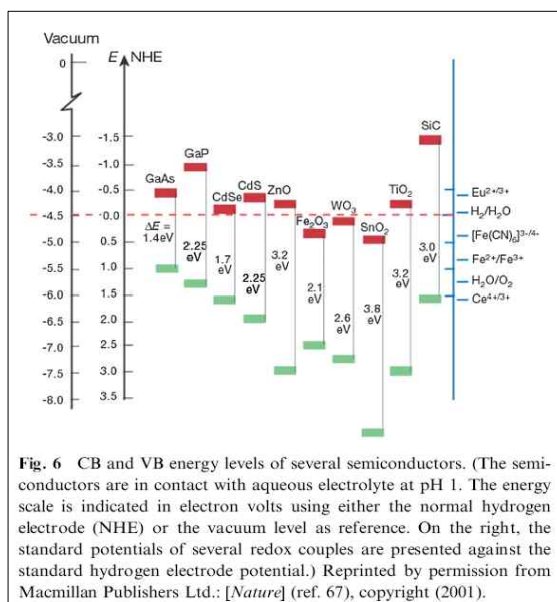
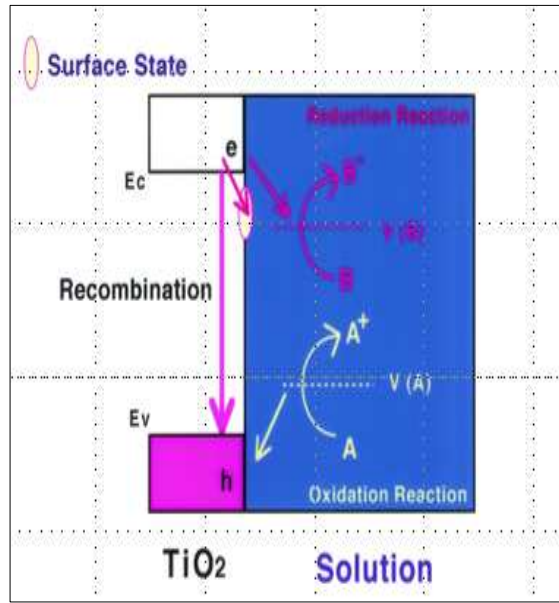


Fig. 6 CB and VB energy levels of several semiconductors. (The semiconductors are in contact with aqueous electrolyte at pH 1. The energy scale is indicated in electron volts using either the normal hydrogen electrode (NHE) or the vacuum level as reference. On the right, the standard potentials of several redox couples are presented against the standard hydrogen electrode potential.) Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd.: [Nature] (ref. 67), copyright (2001).

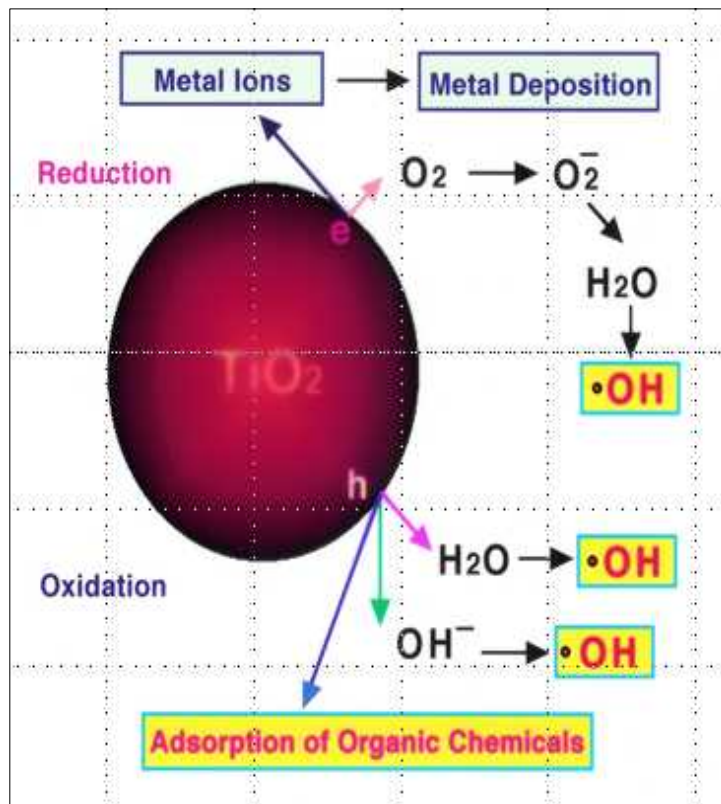
* 그림 출처: J. Mater.Chem, 2009, 19, 5089-5121

아래그림과 같이 광촉매인 TiO₂가 물속에 들어 있고 물속에는 물질(A)과 물질(B)이 있습니다. 여기에 자외선 영역의 빛을 쬐어주면 광촉매에 전자와 정공이 만들어 집니다.

그런데 물에 있는 물질(B)이 빛에 의해 광촉매에 생성된 전자를 받을 수 있는 에너지 위치에 있어 전자를 받아 환원되고, 물질(A)은 광촉매의 정공에 전자를 줄 수 있는 에너지 위치에 있어, 광촉매에 전자를 주고 산화되는 반응이 일어나게 됩니다. 광촉매는 물질(B)에 전자를 주었지만 동시에 물질(A)로부터 전자를 받았기 때문에 자체 변화는 없습니다. 즉 광촉매는 자신의 변화는 없이 산화-환원반응이 일어나게 하는 촉매 역할을 하게 되는 것이고, 이 반응이 빛에 의해 일어나게 되기 때문에 광촉매반응(Photo-Catalysis)이라고 합니다. 이것이 광촉매 수처리 반응의 기본개념입니다.



광촉매반응은 빛에너지가 화학에너지로 변환되는 반응입니다. 아래의 그림은 광촉매에서 일어나는 반응메카니즘에 대한 개략도입니다. 아직도 광촉매반응에 대한 정확한 반응 메카니즘이 모두 규명되지는 않고 있습니다.



광촉매반응에서 생성된 전자와 정공의 많은 부분이 산화-환원반응에 사용될 수 있다면 매우 높은 광촉매 성능을 가질 수 있을 것입니다. 하지만 실제로는 생성된 전자와 정공이 산화-환원반응에 사용되기 보다는 전자와 정공이 재결합(electro-hole recombination)되는 반응에 대부분 사용되어 버립니다. 본래의 위치로 돌아가려는 성질이 더 우세하게 작용하는 것인데, 이런 전자-정공 재결합이 일어나는 장소를 Surface State라고 합니다.

광촉매의 성능을 향상시킬 수 있는 방법이 개발 된다면 광촉매반응은 더 많은 관심을 받을 수 있을 것 같습니다.

-다음에는 Single Semiconductor Photocatalysis에 대해 말씀드리겠습니다.