

## 제6-2부 Mixed transition metal oxide photocatalyst

일리노이대학교 김동현

### 6.3 Application of Mixed oxide photocatalyst

#### 6.3.1 H<sub>2</sub>O splitting

광촉매의 전도도띠가 물의 환원전위보다 더 음의 값을 가지게 되면 이 물질은 물로부터 수소를 만들 수 있다고 생각할 수 있습니다. 단, bandgap 에너지 보다 큰 에너지의 빛이 조사된다는 조건에서입니다. 반면에 원자가띠가 물의 산화반응(즉, 산소 생성)보다 더 양의 방향으로 위치하고 있으면 물에서 산소를 생성할 수 있다는 것입니다. 따라서 이론적으로 물이 분해되어 수소와 산소로 되기 위해서는 최소한 1.23eV의 밴드갭을 가진 광촉매가 필요합니다. 하지만 광촉매반응으로 물분해가 되어 수소와 산소가 만들어지기 위해서는 최소한 2개의 전자와 4개의 정공이 광촉매의 표면에 있어야 합니다. 이와 같은 다수의 전하 캐리어가 필요한 경우에는 광범위한 영역의 에너지가 반응에 참여하여야 합니다. 즉 이러한 경우에는 bandgap 에너지뿐만 아니라 phonon 에너지가 빛 흡수가 일어나게 하기 위해서 필요합니다. 즉, 광촉매 물분해 반응에 필요한 조건을 만족시키기에는 bandgap 에너지 보다 큰 에너지가 필요하다는 것입니다.

앞에서 설명하였듯이 혼합 산화물 광촉매는 단일 물질 광촉매에 비해서 bandgap을 조절할 수 있는 장점이 있습니다. 그렇기 때문에 넓은 범위의 혼합 산화물들은 가시광선 이용 물분해 반응에 적용 가능할 수 있습니다. 비록 지금까지 연구된 혼합 산화물들은 1.23eV 보다 큰 밴드갭을 가지고 있지만, 실제로 순수한 물을 분해하는 경우는 매우 제한적이었습니다. 그 이유는 1) 밴드 가장자리 에너지가 물의 산화-환원반응 에너지와 맞지 않았으며, 2) 매우 낮은 전하 캐리어 분리 효율과 매우 낮은 표면 반응과 3) 빠른 수소와 산소의 재결합에 의한 물 생성, 그리고 4) O<sub>2</sub>가 존재하는 경우에 매우 불안정한 광촉매 등이었습니다.

가시광선을 이용한 순수한 물에서 수소와 산소의 생성반응에서 광촉매의 안정성을 보인 물질은 매우 드문데 그 예로 In<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>TaO<sub>4</sub>와 (Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)입니다. 수소발생을 위해 Ni/NiO와 금속 덩어리 등을 광촉매 표면에 침착하여 수소 발생지역으로 작용하게 하였습니다.

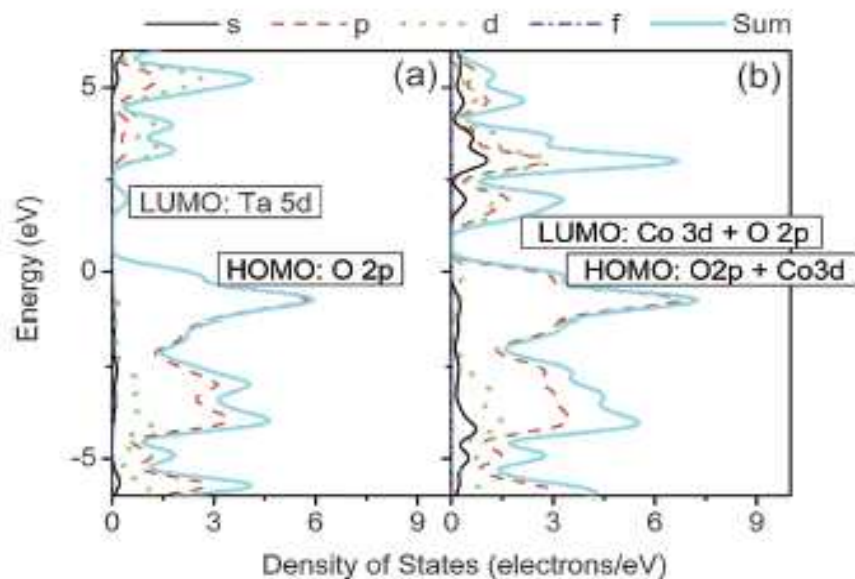
Ni-doped indium-tantalum-oxide를 SSR route를 통해 만든 결과 420nm 파장의 가시광선을 이용한 경우 quantum yield가 약 0.66%였습니다. RuO<sub>2</sub> 또는 NiO<sub>x</sub> 나노입자가 표면에 존재하는 것이 물의 환원반응, 즉 수소생산에 필요합니다. RuO<sub>2</sub>가 InTaO<sub>4</sub>에 존재할 경우에는 수소와 산소의 생성이 각각 0.75 및 0.35 $\mu$ mol/h였습니다. 반면에 NiO<sub>y</sub>가 공동촉매로 사용되었을 때에는 3.2와 1.1 $\mu$ mol/h였습니다.

근래에  $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 가 물분해 효율 2.5%를 보였습니다. 이 때 사용한 빛의 파장은 420~440nm 이었습니다. 여기에는 rhodium-chromium 혼합 산화물이 공동 촉매로 사용되었습니다. 이물질은  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 와  $\text{ZnO}$  분말을  $\text{NH}_3$ 를 흘려주면서 1123K에서 만들었습니다. 노란색의 분말이며 빛 흡수가 약 510nm에서 일어납니다. 전도도띠의 밑 부분은 Ga 4s와 4p orbitals로 구성되어 있으며, 원자가띠의 윗부분은 N 2p와 Zn 3d orbitals로 구성되어 있으며 그 결과로 band narrowing이 생기게 됩니다. 공동 촉매를 첨가시키는 것과 입자크기는 반응성에 큰 영향을 미치는 요인입니다. 공동 촉매인 Rh는 1wt%와 Cr은 1.5wt%에 입자크기는 15~20nm가 최적의 조건이었습니다.

### 6.3.2 Evolution of H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub>

광촉매반응 수소 생성반응과 비교하여 오직 산소발생 관련 물질연구도 물질의 기본적인 물성(즉, 결정상 및 전자구조 그리고 광학적 및 광촉매적 물성) 이해를 위해 매우 중요합니다. 가시광선을 이용한 물분해 산소생성을 위한 많은 물질들이 개발되었음에도 불구하고, 주로 수소생성 물질에 대해서만 언급을 하도록 하겠습니다. 대부분의 경우 공동 촉매를 사용하거나 또한 희생시약을 사용한 경우 높은 효율의 수소생성이 가능했습니다.  $\text{In}_{12}\text{NiCr}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{42}$ 을 이용한 가시광선 수소생성 연구가 있었습니다. 이 경우 메타놀이 희생시약으로 그리고 Pt이 공동촉매로 사용되었습니다. 이 물질의 bandgap은 2.14eV 이었으며, 흡수띠도 잘 일치되었습니다. 560nm 정도의 파장에서부터 수소발생이 있었습니다.

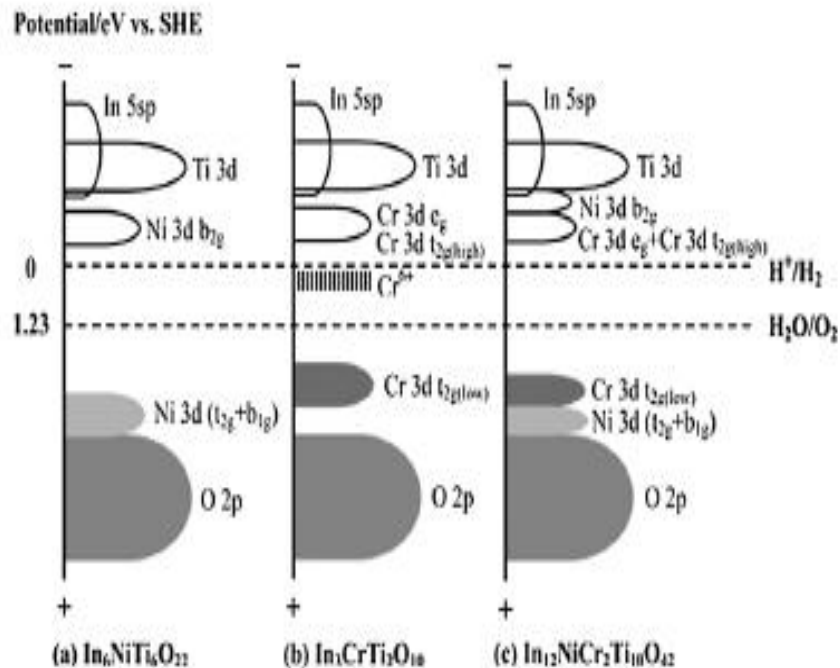
$\text{Na}_{1-x}\text{La}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 를 메타놀을 희생시약으로, 그리고 420nm 이상의 가시광선을 이용하여 수소생성을 측정한 결과 수소생성 속도는 Co의 농도에 영향을 받는 것으로 확인되었습니다. 아래 그림과 같이 Co 3d는 O 2p와 혼성을 이루어 이 물질의 LUMO와 HOMO를 구성하는데 기여하는 것으로 밝혀졌습니다. Co 농도가 너무 작으면 H<sub>2</sub> 환원반응이 일어나기 어려운 에너지 상태가 되며, Co 농도가 너무 높으면 산화-환원반응이 일어나기 어려운 에너지 상태가 됩니다.



Densities of states of NaTaO<sub>3</sub> (a) and Na<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>Ta<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (b).

Cited from Appl. Phys. Lett., 2007, 91, 254108

In<sub>6</sub>NiTi<sub>6</sub>O<sub>22</sub>, In<sub>3</sub>CrTi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, In<sub>12</sub>NiCr<sub>2</sub>Ti<sub>10</sub>O<sub>42</sub>는 각각 2.48, 2.0 그리고 2.14eV의 bandgap을 가지고 있습니다. 이 물질들은 H<sub>2</sub> 생성반응에 있어서 각기 다른 반응성능을 보였습니다. 세 물질 중에서 In<sub>12</sub>NiCr<sub>2</sub>Ti<sub>10</sub>O<sub>42</sub>가 가장 높은 수소생성 효율을 보였습니다. 아래 그림과 같이 Ni 또는 Cr은 연속적인 전도도 및 원자가띠를 만들지 않는다는 것을 설명하였습니다. 반면에 Ni와 Cr이 같이 존재할 경우에는 연속적인 밴드를 형성한다는 것을 보였습니다. 이것은 연속 밴드에서 전하 캐리어가 잘 이동할 수 있다는 뜻이며, 결과적으로 광촉매 활성에 영향을 미친다는 것을 의미합니다.



Schematic band structures of In<sub>6</sub>NiTi<sub>6</sub>O<sub>22</sub> (a), In<sub>3</sub>CrTi<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (b), and In<sub>12</sub>NiCr<sub>2</sub>Ti<sub>10</sub>O<sub>42</sub> (c).

Cited from J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 12848--12854

### 6.3.3 Degradation of organic compounds

혼합 전이금속 반도체의 활성을 시험하기 위하여 가시광선 조사 하에서 유기화합물의 광촉매분해 연구가 많이 진행되었습니다. 염료의 분해반응에 있어 광촉매반응이 일어나는 3가지 경로는 1) 광촉매반응에 의한 분해 2) 광감응에 의한 분해, 3) 직접적인 광분해반응이 있습니다. 이러한 반응경로들은 많은 혼합 산화물 광촉매를 이용하여 많은 연구가 진행되었습니다. CaIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 경우에는 흡수띠가 480nm입니다만 580nm의 빛에서 메틸렌블루를 분해할

수 있었습니다. 이는 광감응반응에 의한 염료의 분해반응 예라고 할 수 있습니다.  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$ 에 흡착한 염료에서 빛에 의해 여기된 전자는 광촉매의 전도도띠로 이동됩니다. 그리고 흡착된 산소와 반응하여  $\text{O}_2^-$ 를 만들게 되며, 이것이 염료를 분해하게 되는 것입니다. 반면에  $\text{AgAlO}_3$ 를 이용한 Alizarin red dye의 분해반응에서는 순수하게 광촉매반응에 의한 분해반응이며, 광감응에 의한 반응은 아니라는 것입니다.

Rhodamine B 염료를  $\text{BiWO}_6$ 를 이용하여 가시광선 조사하에서 분해할 때 TOC와  $\text{NH}_4^+$  및  $\text{NO}_3^-$  농도를 측정한 결과 염료가 완전히 분해하는 반응은 염료가 색을 잃는 반응 보다 월등히 느림을 알 수 있었습니다. 이 경우 반응은 일차적으로 염료의 고리가 깨지고 다음으로 남은 부분의 염료가 분해되는 것입니다.

메틸오렌지와 가스상태의 벤젠을 분해하는 반응에  $\text{AgAlO}_2$ ,  $\text{AgCrO}_2$  및  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 을 광촉매로 이용하여 각각의 성능을 비교하였습니다. 이 중에서  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 가 메틸오렌지를 분해하거나 벤젠을 분해하는 두 반응에서 가장 높은 광촉매성능을 보였습니다. 이 때 사용한 빛은 파장은 570nm보다 큰 파장이었으며, 이 물질의 bandgap은 1.75eV이었습니다. 또한 전 영역의 빛을 조사하면서 P25와 벤젠분해 비교실험을 수행한 결과 표면적이 P25보다 작은데도 불구하고 더 좋은 광촉매성능을 보였습니다.

$\text{BaBiO}_3$ 는 밴드갭이 2.05eV이며, 아세트알데히드 및 메틸렌블루분해에 매우 높은 성능을 보여주었습니다. 아세트알데히드를  $\text{CO}_2$ 로 변화시키는 경우 빛의 파장을 350nm에서 550nm로 변경했을 때 높은 반응효율을 보여주었습니다. 440nm 필터를 사용하였을 경우 80%에 이르는  $\text{CO}_2$  전환율을 기록했습니다. 반면에 메틸렌블루를 분해하는 경우에도 높은 효율을 보였습니다.

$(\text{AgNbO}_3)_{1-x}(\text{NaNbO}_3)_x$ 를 이용하여 isopropanol을 분해하는 경우 x는 촉매의 물리화학적 성질(입자크기, 표면적, isopropanol 흡착정도) 및 밴드구조에 영향을 준다는 결과를 보여주었습니다. x=0.4가 가장 최적의 조건으로 보고되었습니다.

혼합 산화물전극과 가시광선을 이용한 광전기촉매반응에 대해서 간략히 알아보도록 하겠습니다. Bandgap이 2.67eV인  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 를 이용하여 여러 종류의 염료분해 반응을 실험하였습니다. 가시광선 조사와 3V(전기적으로 염료를 분해할 수 있는 전압)를 걸어주어 광전지촉매 반응을 일어나게 한 결과 전지산화반응과 광촉매에 의한 상승효과가 있음을 확인하였습니다. 분해중간 생성물질을 분석한 결과 염료는 탈색을 주도하는 azo 결합을 우선적으로 분해하고, 다른 유기화학물질의 고리를 분해하는 것으로 보고했습니다.  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 를 이용하여 4-chlorophenol을 광촉매전자반응으로 분해하는 경우 빛이 없는 상황에서의 전지산화반응은 전극표면이 비활성화 됩니다. 그 이유는 중간 생성물이 광촉매막 표면에 흡착되어 활성면적을 줄이기 때문입니다. 하지만 광전기촉매반응에서는 전하캐리어가 중간생성물과 반응하여 분해하기 때문에 전극이 비활성화 되는 문제점을 제거할 수 있었습니다.

다음에는 마지막 편으로 “광촉매는 재조명 받을 수 있을까?”에 대해 설명드리도록 하겠습니다.