

# 광 촉매 환원

중앙대학교 화학신소재공학부

오정현, 김수영

광화학적 환원의 성능은 다음과 같은 변수로 평가한다[1-5].

- 1) 활성도(Activity): 단위 시간 동안 발생한 생성물의 양 [ $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ] 혹은 촉매의 단위 질량에 대해 단위 시간 동안 발생한 생성물의 양 [ $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ]으로, 가스 크로마토그래피(GC) 등을 통해 생성물의 양을 분석한다[6].
- 2) 양자 효율(Quantum efficiency): 실제 실험마다 활성도를 측정하기 위해 사용하는 광원(光源)이 다르므로 이를 표준화된 변수로 바꾸어 비교할 필요성이 있다. 이 때의 표준화된 변수가 양자 효율(혹은 Quantum yield)이며, 다음과 같이 정의된다.

$$\text{QE}(\%) = \frac{\text{Number of reacted electrons}}{\text{Number of absorbed photons}} \times 100(\%)$$

광화학적 환원에 필요한 전자의 수를 알고 있는 경우 분자 항을 생성물의 몰 수로 변환할 수 있다. 가령 수소 발생 반응(HER)에 필요한 전자 수는 2개이므로 식은 다음과 같다 [7].

$$\text{QE}(\%) = \frac{\text{Number of evolved H}_2 \text{ molecules} \times 2}{\text{Number of absorbed photons}} \times 100(\%)$$

그러나 흡수한 광자의 수를 측정하는 것은 어렵기 때문에, 분모 항을 입사된 광자의 수로 치환하여 근사적으로 계산하기도 한다. 이 때는 Apparent quantum yield라고 명명한다.

- 3) 향상 인자(Enhancement factor): 광촉매에 조촉매를 추가로 부착한 경우 고려하는 인자로, 광촉매를 단독으로 사용하였을 때에 비해 조촉매가 추가되었을 경우 향상된 활성도의 비를 의미한다[4].
- 4) 최대 광전류(Maximum photocurrent): 환원 장치에서 측정하는 광전류의 최대값으로, 기준 전극 대비 전위를 명시한 상태에서 값을 언급한다. 높은 광전류는 많은 광자의 흡수 및 전자 전달자의 생성을 의미하므로, 최대 광전류 값이 높을수록 환원이 많이 일어남을 알 수 있다.
- 5) IPCE(Incident photon-to-current conversion efficiency): 입사된 광자 대비 생성된 전자의 수를 가지고 전환율을 계산한 인자로, 태양 전지와 광촉매의 효율을 측정하는데 이용된다. IPCE는 각 단파장에 따라 계산된 값을 스펙트럼으로 나타내거나 특정 단파장에 대한 값을 기준값으로 삼는데, 특히 가시광선을 활용하는 광촉매의 경우 400 nm에 대한 IPCE 값을 통해 성능을 비교한다.

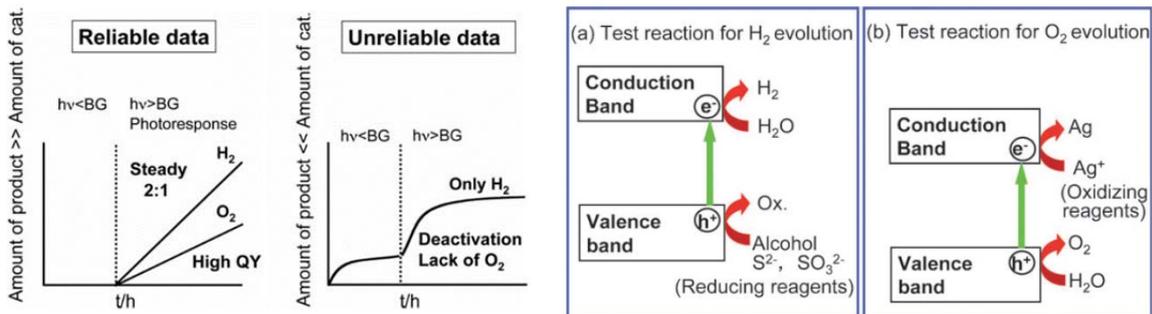
6) 물분해 (solar-to-hydrogen efficiency, STH): 광촉매를 활용한 물 분해 장치의 성능을 확인하는 인자로, 다음과 같이 계산된다.

$$STH = \frac{\text{Output energy as H}_2}{\text{Energy of incident solar light}} = \frac{r_{H_2} \times \Delta G}{P_{sun} \times S}$$

여기서  $r_{H_2}$ 는 수소 발생 속도(rate),  $\Delta G$ 는 반응에 따른 깁스 자유 에너지 차이로 237 kJ/mol,  $P_{sun}$ 은 태양광의 에너지 플럭스로 AM 1.5G 조건에서  $1.0 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ ,  $S$ 는 반응기의 면적이다.

촉매에 중점을 둘 경우 전환 수(TON)와 전환 빈도(TOF)를 계산하여 평가한다.

물 분해 장치의 성능을 확인할 때는 주의해야 할 사항이 몇가지 있다. 먼저  $H_2$ 와  $O_2$ 의 생성 비율이 (sacrificial reagent가 없는 경우) 반응식의 양론 계수와 같은 2:1이어야 한다. 만약 만약 이 비율이 2:0.5처럼 산소가 부족한 경우는 물 분해에 의한 수소 발생인지 sacrificial reaction에 의한 수소 발생인지가 명확하지 않으므로 신뢰할 수 있는 결과가 아니다. 또한 빛을 조사하는 시간이 길어질수록 발생하는 수소와 산소의 양이 2:1을 유지하면서 선형적으로 증가해야 한다. 또한 photoresponse를 고려해야 하는데, 광촉매의 밴드 갭 이상의 빛이 조사되었을 때 반응이 일어나야 하며, 그렇지 않은 경우는 역시 신뢰할 수 있는 결과라고 보기 어렵다.



[from Ref. 2]

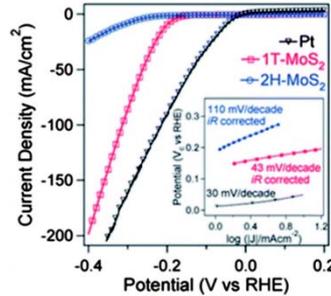
물 분해 장치에서 광원(光源)은 Hg 램프 혹은 Xe 램프를 사용한다. 자외선을 이용하는 경우 고압 Hg 램프, 가시광선을 이용하는 경우는 Xe 램프를 사용한다. 이외에도 AM 1.5G 조건에 맞추어진 solar simulator를 쓰는 경우도 있다. 특정 파장에 대한 활성을 정확하게 알기 위해서 pyrex filter나 quartz filter를 사용하기도 한다.

물 분해에 이용되는 광촉매는  $TiO_2$ 를 필두로 한 여러 금속 산화물과 그 밖의 반도체를 들 수 있다.  $TiO_2$ 는 최초로 발견된 광촉매로, 415 nm 이하의 자외선을 받으면 전자와 정공을 생성하여 반응이 일어나는데, 이를 Honda-Fujishima 효과라 부르며 1970년대 Honda와 Fujishima가 개발한 물 분해 장치를 통해 알려졌다.[8].  $TiO_2$ 가 발견된 이후에 여러 금속 산화물이 물 분해 활성을 보임이 밝혀졌으며, 금속 황화물, 금속 질화물과 같은 다른 계통의 물질도 추가로 물 분해에 효과적임이 알려졌다. 이를 계통으로 나누면  $d^0$  금속 산화물(Ti, Zr, Nb, Ta, W, Mo 기반),  $d^{10}$  금속 산화물(In, Ga, Ge, Sn, Pb 기반)이며, 여기에 속하는 물질은 결정 형성이 원활하고 적절한 에너지 레벨을

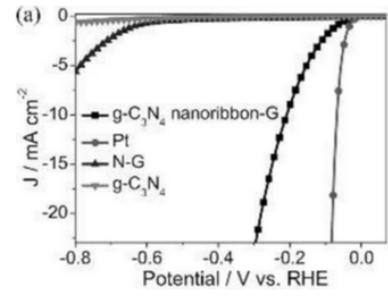
가짐이 알려져 있다[2,9]. 이 밖에도  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 와 같은 금속 수산화물,  $\text{FeS}$ 나  $\text{CoS}$ ,  $\text{MoS}_2$ 와 같은 금속 황화물,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 나  $\text{WC}$  등의 금속 카바이드 또한 물 분해에 이용되고 있다. 특히  $\text{MoS}_2$ 와  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 뛰어난 물 분해 특성을 보이고 있어 많은 주목을 받고 있다[10-12].

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		i) $d^0$ ion to construct crystal structure and energy structure															
		ii) $d^9$ ion to construct crystal structure but not energy structure															
		iii) Non-metal to form impurity levels as dopants															
		iv) to be used for cocatalysts															

[from Ref. 2]

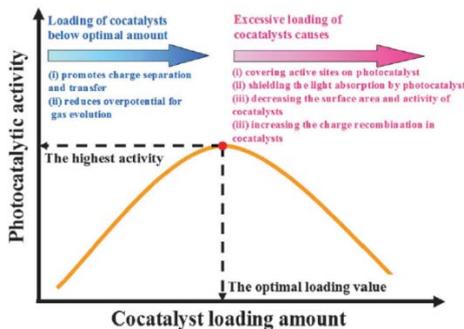


[from Ref. 10]

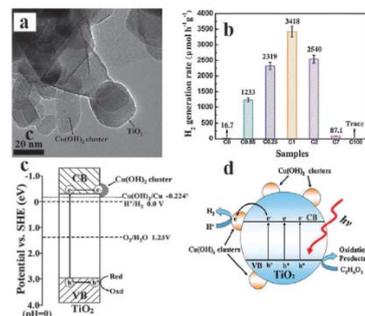


[from Ref. 11]

단일 물질을 광촉매로 사용하는 것을 넘어서 다른 물질을 조촉매(co-catalyst)로 활용하는 방안도 연구되었다. 조촉매를 추가하는 경우 조촉매가 수소 발생 혹은 산소 발생 반응을 일으키는 역할을 하거나, 에너지 레벨을 조정하는 등의 역할을 하며 조촉매의 추가 비율에 따라 물 분해 성능이 좌우된다. 널리 이용된 조촉매는 Co, Ni, Pt 등의 전이 금속이나 금속 산화물 계통으로, 단독으로도 광촉매 기능을 수행하는 물질이다. 이외에도 그래핀, GO, CNT 등의 탄소 물질이 사용되는데 이러한 물질 또한 그 자체로도 수소 발생이 가능하나 촉매의 지지체 역할을 하기도 한다.

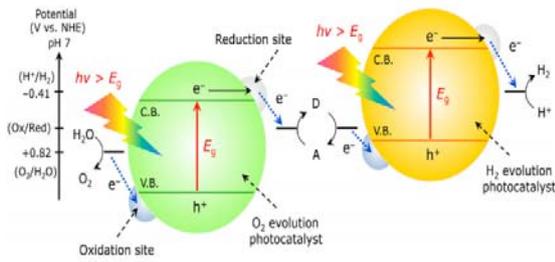


[from Ref. 4]



물 분해 장치의 매개는 증류수(pure water)를 주로 사용하지만, 보다 효과적인 반응을 위해 염기( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$  등) 혹은 산( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )을 이용하거나, 메탄올 및 질산은 등의 물질을 첨가한다. 특히 산을 이용하는 경우 용매 속의 수소 이온의 농도를 비약적으로 높일 수 있기 때문에 보다 효과적인 물분해가 가능해진다. 다만 pH가 변화할 경우 물 분해의 산화환원 퍼텐셜 또한 변화하기 때문에 이를 고려할 필요가 있다[9].

둘 이상의 광촉매가 각각 수소 발생과 산소 발생을 담당하는 경우 Z-scheme이라고 하는데, 이 과정에서는 둘 사이의 물질이 산화환원 반응을 일으키며 전자를 전달하게 된다. 이때 이 물질의 산화 환원 상태를 redox couple (혹은 redox shuttle)이라고 말하며, 그 일부는 다음과 같다[14].



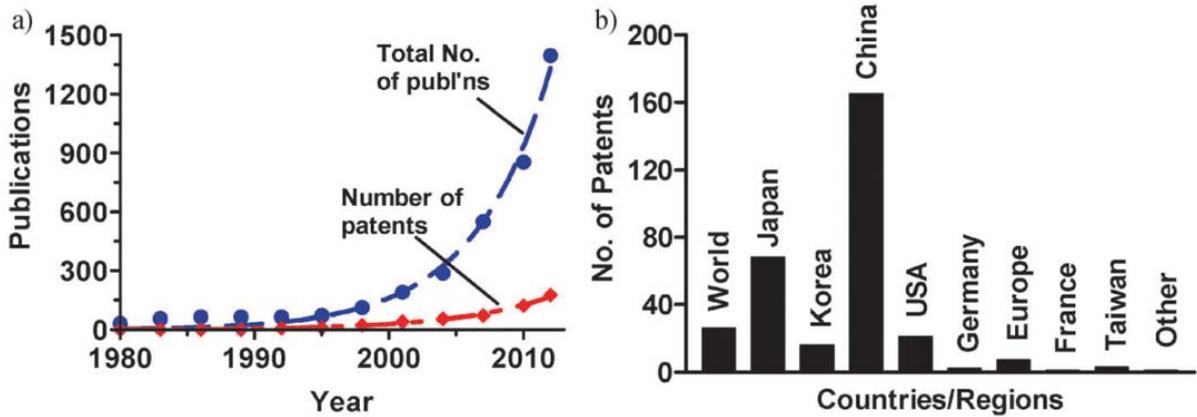
reaction	potential vs NHE/V
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	$0 - 0.059 \times \text{pH}$
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$	0.30 <sup>a</sup>
$\text{Co}(\text{phen})_3^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$	0.36 <sup>a</sup>
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	0.536
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{NO}_2^-$	0.867
$\text{IO}_3^- + 6\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	$1.085 - 0.059 \times \text{pH}$
$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$1.229 - 0.059 \times \text{pH}$

<sup>a</sup>Data from Krishnan et al.<sup>26</sup>

[from Ref. 14]

광촉매를 활용한 이산화탄소의 환원은 퍼텐셜 제어의 어려움으로 인해 물 분해보다는 활발하게 연구되고 있지 못한 실정이다. 그럼에도 불구하고 TiO<sub>2</sub> 등의 촉매를 복합적으로 활용하여 메탄올이나 메탄과 같은 탄화수소를 이산화탄소로부터 환원하려는 연구가 계속되고 있다[15].

광촉매가 활용할 수 있는 빛의 최대 파장이 길어질수록 전환 효율은 증가한다. AQY가 1이라고 가정했을 때, 이론적으로는 500 nm(녹색광)에 대해서 7.9%, 650 nm(적색광)에 대해서 20.6%의 태양 에너지 전환율을 달성할 수 있다. 현재까지는 가시 광선을 효율적으로 활용하는 광촉매는 존재하지 않지만, 효과적인 촉매 합성 및 Z-scheme 등의 기술을 통해 600 nm에서 30%의 AQY에 도달하려는 노력이 지속되고 있다[14,15].



[from Ref. 15]

## [References]

- [1] J. Albo *et al.*, "Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol", *Green Chem.* **17**, 2304–2324 (2015)
- [2] Akihiko Kudo and Yugo Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting", *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253-278 (2009)
- [3] Wenguang Wang *et al.*, "Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of TiO<sub>2</sub> using Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as an additive", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 12033-12039 (2013)
- [4] Jingrun Ran *et al.*, "Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting", *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7787-7812 (2014)
- [5] Savio J. A. Moniz *et al.*, "Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review", *Energy Environ. Sci.* **8**, 731-759 (2015)
- [6] Ryu Abe *et al.*, "Photocatalytic Activity of R<sub>3</sub>MO<sub>7</sub> and R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R=Y, Gd, La; M=Nb, Ta) for Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem. B.* **110**, 2219-2216 (2006)
- [7] Vangala R. Reddy *et al.*, "Effect of Zr substitution for Ti in KLaTiO<sub>4</sub> for photocatalytic water splitting", *Catal. Lett.*, **90**, 39-43 (2003)
- [8] Akira Fujishima and Kenichi Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature* **238**, 37-38 (1972)
- [9] Xiaobo Chen *et al.*, "Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation", *Chem. Rev.* **110**, 6503–6570 (2010)
- [10] Jieun Yang and Hyeon Suk Shin, "Recent advances in layered transition metal dichalcogenides for hydrogen evolution reaction", *J. Mater. Chem. A* **2**, 5979-5985 (2014)
- [11] Yang Zhao *et al.*, "Graphitic Carbon Nitride Nanoribbons: Graphene-Assisted Formation and Synergic Function for Highly Efficient Hydrogen Evolution", *Angew. Chem., Int. Ed.* **53**, 13934-13939 (2014)
- [12] Yidong Hou *et al.*, "Layered Nanojunctions for Hydrogen-Evolution Catalysis", *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 3621-3625 (2013)
- [13] Takashi Hisatomi *et al.*, "Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting", *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7520-7535 (2014)
- [14] Kazuhiko Maeda, "Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor

Photocatalysts", *ACS Catal.* **3**, 1486-1503 (2013)

[15] Stefano Protti *et al.*, "Photocatalytic generation of solar fuels from the reduction of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>: a look at the patent literature", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 19790-19827 (2014)