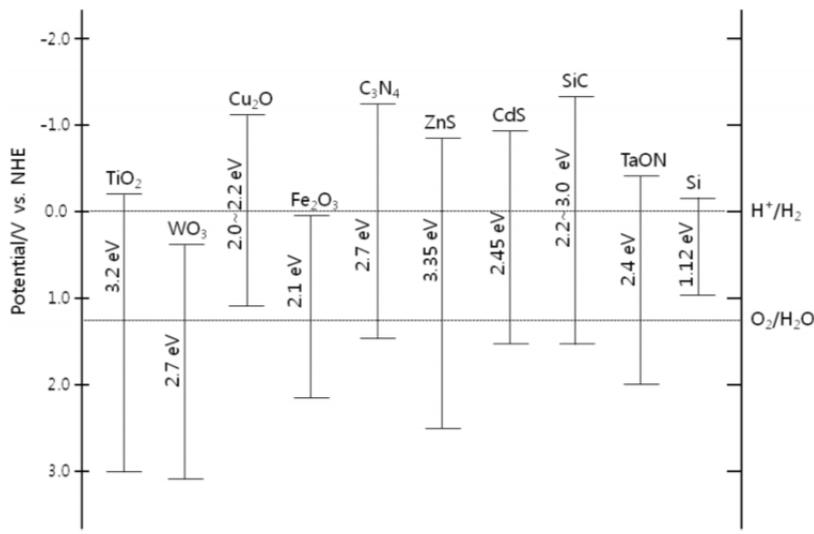


최근 물 분해 광음전극 연구동향 (2) – FTO-photocatalyst

중앙대학교 화학신소재공학부

권기창, 김수영

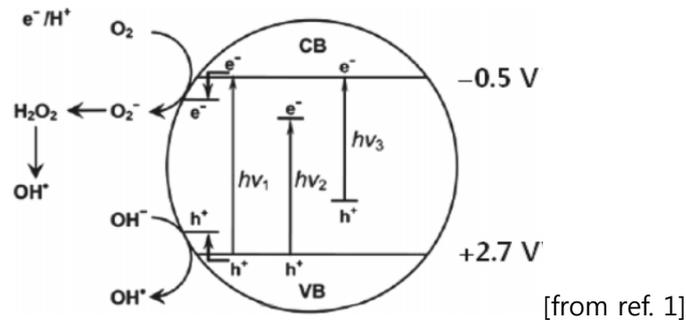
광 촉매 반응은 크게 두 가지로 구분될 수 있는데, 산소의 존재 하에서 비가역적으로 이루어지는 유기물 분해반응과 물을 분해하여 수소와 산소로 전환하여 화학에너지를 생산하는 물 분해 반응으로 볼 수 있다. FTO를 기반으로 한 광 촉매 물 분해 반응 연구는 이산화 티타늄 (TiO_2)을 이용한 연구가 보고된 이래로, 다양한 물질들이 개발되어 수소생산 연구에 사용되고 있다. TiO_2 는 3.2 eV의 큰 밴드 갭을 가지고 있어 전자를 여기 시키기 위해서는 자외선에 해당하는 빛이 필요하다. 하지만 태양광에 포함된 자외선은 약 4%의 수준으로 태양에너지를 활용하여 수소를 생산하는 데에는 적합하지 않다고 할 수 있다. 따라서 낮은 광 흡수 특성을 개선하기 위해서, 다양한 물질을 이용한 TiO_2 도핑으로 밴드 갭을 적절하게 맞추는 연구가 시도되고 있다. 특히, 이러한 시도를 크게 2가지로 분류하면, 첫 번째로는 금속이온 도핑, 두 번째로는 비금속 물질 도핑이 있다. 금속물질 도핑은 대부분 d-orbital을 가지는 전이금속 (Ru, Au, Ag, Pt, Co, Fe, V, Ni, Cr, Mn 등)을 사용하며, 비금속 물질로는 C, S, N, P, B, I, F 등이 첨가되어 밴드 갭을 작게 하려는 시도가 많이 이루어지고 있다. 이 외에도 텅스텐산화물, 구리산화물, 카본나이트라이드 등 다양한 반도체 물질을 이용하여 광 촉매로 시도하려는 연구가 많이 수행되고 있으며 특히 수소이온/수소의 환원반응이 일어나는 에너지 준위와 밴드 갭 준위를 조절하는 연구가 눈에 띄게 증가하고 있다. 이번 보고서에서는 이러한 다양한 반도체물질을 활용한 물 분해 수소생산 연구결과들을 간략하게 알아보고자 한다.



[from ref. 1]

1. 이산화티타늄 (TiO₂)

이산화 티타늄은 1972년 Fujishima와 Honda에 의해 처음으로 광 촉매 효과가 개발된 이래로, 물 분해와 공기 정화를 위한 효율적인 촉매재료로 고려되고 있다. 또한 self-cleaning 효과를 가지고 있어 재료의 표면을 스스로 정화하는 것으로도 많이 연구가 진행되고 있다. 이 물질은 큰 밴드 갭 에너지로 인해서 태양광에 4%에 해당하는 자외선만을 흡수할 수 있으며, 태양광의 45%에 해당하는 태양광을 활용하는 광 촉매로서는 활용하기 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해서 전이금속 물질과 비금속 물질을 TiO₂에 도핑하여 밴드 갭을 낮춰 가시광선 흡수가 가능한 연구가 진행되고 있다.



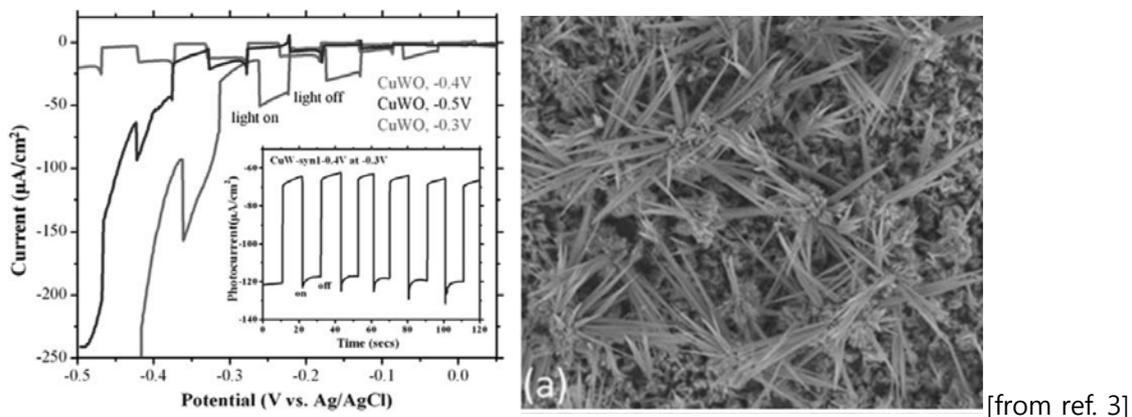
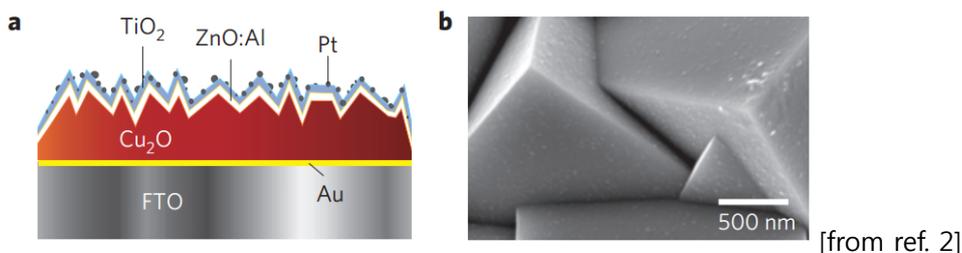
위 그림은 이산화 티타늄이 빛을 흡수하여 전자가 여기 되어 전자-정공 쌍을 형성하는 것을 개략적으로 나타낸 모식도이다. 위와 같이 형성된 전자와 정공이 수소 생산반응에 효율적으로 사용되기 위해서는 서로 재결합하여 열을 발생하는 반응을 최대한 억제하여야만 한다. 일련의 라디칼 (radical) 반응을 통해서 중간물질들을 거쳐 수소와 산소 기체를 생성하게 된다. 위 그림에서 금속으로 이산화 티타늄 도핑을 하게 되면 전도 띠 에너지를 낮추게 되며, 비금속 물질을 도핑 할 경우 원자가 띠 에너지를 높게 된다. 이 두 가지 방법은 밴드 갭을 줄여주는 역할을 하여 가시광선을 흡수할 수 있게 한다. 일반적으로, 지금까지의 연구에서, 금속성 물질을 도핑 할 경우 생성된 전자의 이동이 용이해지며, 전자-정공 쌍의 재결합하는 현상과 전자가 물질 내부에 갇히는 현상을 줄일 수 있어 광 촉매로서의 효율을 향상시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다. 금속성 물질을 도핑하는 방법으로는 이온주입법 (ion-implantation), 스퍼터링 (sputtering), 수열합성법 (hydrothermal), 졸겔 (sol-gel) 방법 등이 보고되고 있다. 이들 방법은 이산화 티타늄의 결정성을 증가시키기 위해서 고온에서 소결하는 공정이 추가로 필요하다. 비 금속성 물질을 도핑하기 위해서는 티타늄 원료물질과 도핑물질을 수분해 (hydrolysis), 기상 박막 증착법 (chemical vapor deposition), 플라즈마 처리법 (plasma treatment) 등이 있다.

이렇게 다양한 도핑방법으로 개질된 이산화 티타늄 광촉매의 가시광선 반응 효율은 제조방법에 따라 크게 다르며, 오래 사용하더라도 그 특성이 보존되는 안정성을 어떻게 극복할 것인가에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 도핑방법에 요구되는 기술적인 결함과 비싼 공정을 값싸고 쉬운 공정으로 개선시키기 위한 노력도 요구되고, 가시광 하에서의 물리적, 화학적 안정성에 대한

특성향상에 대한 연구가 진행되어야만 한다.

2. 구리 (Cu) 계열

구리를 포함하는 화합물계열은 비교적 좁은 밴드 갭을 가지고 있어 태양광에서도 특정한 파장 영역을 흡수하기에 매우 적합한 물질 군을 이룬다. 이러한 물질들은 화합물을 이루는 조성을 쉽게 변화시킬 수 있는 장점이 있으며, 밴드 갭 에너지를 1.1 ~ 2.5 eV로 조절이 가능하며 구리의 높은 전도성으로 인해 우수한 전자수송 특성을 보이고 있다. 또한 전도 띠의 위치가 수소를 생산하기 쉬운 음 전위에 위치하고 있어 수소를 생산하는데 특화된 물질이라 할 수 있다. 다만 원자가 띠의 위치가 산소를 생산하기에 어려운 곳에 있으며, 혼합형 물 분해 광 촉매로의 연구 개발이 필요하다. 그러나 구리 화합물은 여러 가지 구조적 변화가 비교적 쉬운 편이며, 이를 이용한 박막, 나노 결정, 나노선, 나노튜브 등의 다양한 형태의 구조가 보고되고 있다. 이러한 구조적인 변화는 물 분해 광 촉매뿐만 아니라 다른 전기적 소자에의 응용에도 많은 연구가 이루어지고 있다.

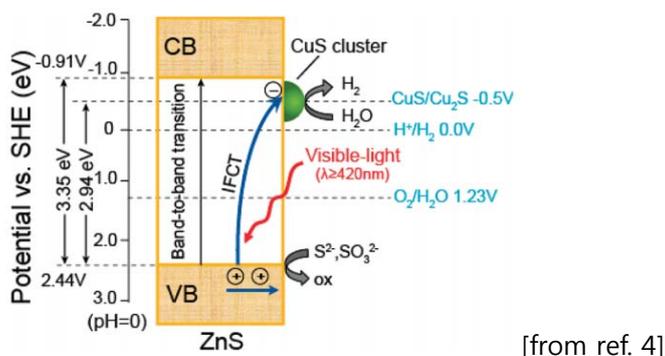


대표적인 물질로는 구리 산화물 (CuO_2)가 있으며, 이 화합물은 좁은 밴드 갭 특성을 보이고 있으며, 전도 띠의 전위가 수소를 생산하는 데에 적합하다. 또한 구리 산화물은 이산화탄소 환원반응에도 좋은 촉매로 보고되고 있으며, 구리 산화물을 이용한 수소발생 반응은 이산화탄소 환원반응의 경쟁반응으로도 알려져 있다. 구리 산화물의 경우 외부 빛에 의해서 생성된 전자가 효율적으로 사용되지 못하면 산화구리가 구리로 환원되는 현상이 일어날 수 있어, 전자의 광 환원반응을 줄여줄 수 있도록 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질과의 접합을 만들어 광 안정성을 높일

수 있다. 최근 연구에서는 구리 산화물을 활용하여 박막을 만들고 플래티늄 나노 입자를 공용 광 촉매로 활용하여 수소를 생산할 수 있는 기술과 구리 산화물 나노 와이어와 산화 텅스텐을 활용하여 복합체를 만들어 광 안전성과 광 촉매효율을 높이기 위한 연구가 진행되어 보고된 바 있다.

3. Metal sulfide 계열

금속 황화물은 주로 전이금속과 두 개의 황이 격자모양을 이루며 결정형태를 가지는 있는 물질이며, 전이금속의 종류에 따라서 밴드 갭, 물리적, 화학적 특성이 크게 바뀔 수 있다. 이들 물질 중 최근에 각광받고 있는 물질은 몰리브덴 황화물과 텅스텐 황화물, 아연 황화물이다. 금속 황화물은 광 여기에 의해서 전자-정공 쌍이 빠르게 형성되고 여기된 전자가 비교적 높은 음 전위를 가지고 있어 물 분해의 수소 생산반응에서 매우 높은 활성을 보이는 특성을 보이고 있다. 아연 황화물은 이산화 티타늄과 비슷하게 높은 밴드 갭을 가지고 있어 구리와 카드뮴과 같은 금속성 물질을 도입하여 밴드 갭을 낮추어 되도록 가시 광 영역의 빛을 흡수하도록 특성을 조절하는 연구가 진행되고 있으며, 특히 구리 황화물과 아연 황화물의 접합을 통해서 계면전하이동에 대한 연구가 최근 보고 되어 매우 높은 수준의 수소생산속도를 보고한 바 있다. 두 물질의 접합을 통해서 전자가 이동할 수 있는 에너지를 조절하여 전자이동 속도가 빨라져서 수소생산에 필요한 전자공급이 원활하게 이루어져 수소의 생산속도가 빨라진 것으로 보고되었다. 이 논문에서는 구리 황화물의 도입 농도에 따라서 아연 황화물과 이루는 접합의 형태가 달라지며 수소생산의 효율이 달라질 수 있음을 보고하였다.



또한 최근에는 몰리브덴 황화물과 텅스텐 황화물이 새로운 수소 생산반응의 촉매로서 가능성을 보이고 있다. 몰리브덴 황화물과 텅스텐 황화물은 플래티늄 촉매와 비교했을 때 약간 낮은 수소발생 반응 효율을 보이지만, 두 물질은 값싸고 쉽게 접근할 수 있는 장점이 있다. 몰리브덴 황화물의 경우 최근 연구가 폭발적으로 증가하고 있으며, FTO뿐만 아니라 p-type 실리콘 기판에서의 물 분해 특성 연구가 많이 이루어지고 있는 상황이다. 이들 촉매에 대한 물 분해 특성은 이론적인 광 촉매 기판의 물 분해현상에 대한 연구로 이루어지고 있으며, volcano plot이라는 형태로 쉽게 정리되어 보고된 바 있다.

최근 여러 가지 광 촉매물질을 이용한 물 분해 수소발생 반응에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 가장 큰 이슈는 광 촉매의 밴드 갭을 줄여서 더 많은 가시 광을 흡수할 수 있는 연구와 다른 물질과의 접합, 도핑, 구조적 변화를 이용하여 수소발생 효율을 증대시키는 것이다. 또한, 광 여기에 따른 전자이동이 일으킬 수 있는 광 촉매의 안정성 문제를 해결하는 것이 중요한 이슈로 떠오르고 있다.

References

- [1] Jung Hyeun Kim, "Photocatalysts for hydrogen production from solar water splitting", *Clean Technology* **19**, 191-200 (2013)
- [2] Adriana Paracchino et al., "Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction" *Nature Materials* **10**, 456-461 (2011)
- [3] Le Chen *et al.*, "Electrochemical deposition of copper oxide nanowires for photoelectrochemical application" *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6962-6967 (2010)
- [4] Jun Zhang *et al.*, "Visible light photocatalytic H₂-production activity of CuS/ZnS porous nanosheets based on photoinduced interfacial charge transfer" *Nano Letters* **11**, 4774-4779 (2011)