

2. Single Semiconductor Photocatalysis [2부]

김동현

University of Illinois

2.1 TiO₂

TiO₂는 광촉매로 가장 많이 연구되어 왔습니다. 그 이유는 저렴한 가격, 무해성, 그리고 높은 산화력이기도 하지만, 무엇보다도 photostability가 아주 뛰어나기 때문입니다. 수처리 및 대기 환경오염물질 처리에 많은 연구가 진행되었고, 유기화학물질의 분해, 금속이온 분리 그리고 살균에 대한 성능이 입증되었으며 물분해에 대한 연구도 진행되었습니다.

TiO₂에서의 전자와 정공에 의한 산화-환원반응은 주로 표면에서 일어나는 것으로 알려졌습니다. 그러나 많은 전자와 정공은 매우 짧은 시간(ns)에 재결합(recombination)하는 것으로 확인되었습니다. 그리고 수산화기(·OH)가 생성되어 강한 산화력을 보이게 되는 것입니다.

TiO₂ 광촉매로서 분말(powder)형태가 많이 사용되었는데, 특히 판매되는 Degussa P25와 Sachtleben Hombikat UV100가 표준물질로 많이 연구에 사용되었는데, 이 표준물질을 상대로 효율향상을 비교하는 연구도 많이 진행되었습니다.

박막(thin film) TiO₂도 연구에 사용되었습니다. 예를 들어 수처리 연구에 있어 단위 처리 용액 부피당 첨가할 수 있는 TiO₂의 양은 당연히 분말의 경우가 월등히 많이 넣을 수 있습니다. 박막의 경우는 지지체(substrate)의 모양에 따라 박막으로 코팅될 수 있는 TiO₂의 양이 제한되기 때문입니다. 더군다나 박막 TiO₂를 만들 때 TiO₂의 박막이 특정 두께가 넘어가면 지지체에서 떨어져 나오게 되기 때문에 박막을 만드는 한계가 있습니다.

따라서 분말 TiO₂를 이용한 수처리의 경우가 더 좋은 효율을 볼 수 있습니다. 하지만 분말 TiO₂는 수처리 후에 처리수에서 분리해내야 하는 공정이 필요하기 때문에 역시 한계성이 있습니다. 또한 수처리 과정에서 분말 TiO₂가 오염(금속흡착 등)되면 박막의 경우에는 처리가 쉽지만 분말의 경우에는

처리 후 다시 분리해야 하는 공정이 들어가게 되기 때문에 역시 하나의 문제점으로 지적되었습니다. 그래서 1990년대 말부터 2000년대 초까지의 TiO₂ 광촉매의 연구나 상업화를 보면 수처리 보다는 광촉매를 공기정화용으로 사용하는 연구가 많이 진행된 것 같습니다. 이는 분말의 적용 한계를 극복하기 위한 박막 TiO₂의 적용 연구였던 것 같습니다.

TiO₂ 광촉매의 결정상은 anatase와 rutile이 있습니다. 많은 연구에서 anatase가 더 광촉매 효율이 좋은 것으로 알려졌습니다. TiO₂를 가열하게 되면 500도 정도에서 상변화가 생겨 anatase가 rutile로 바뀌게 됩니다. 연구에는 주로 anatase가 많이 사용되었습니다.

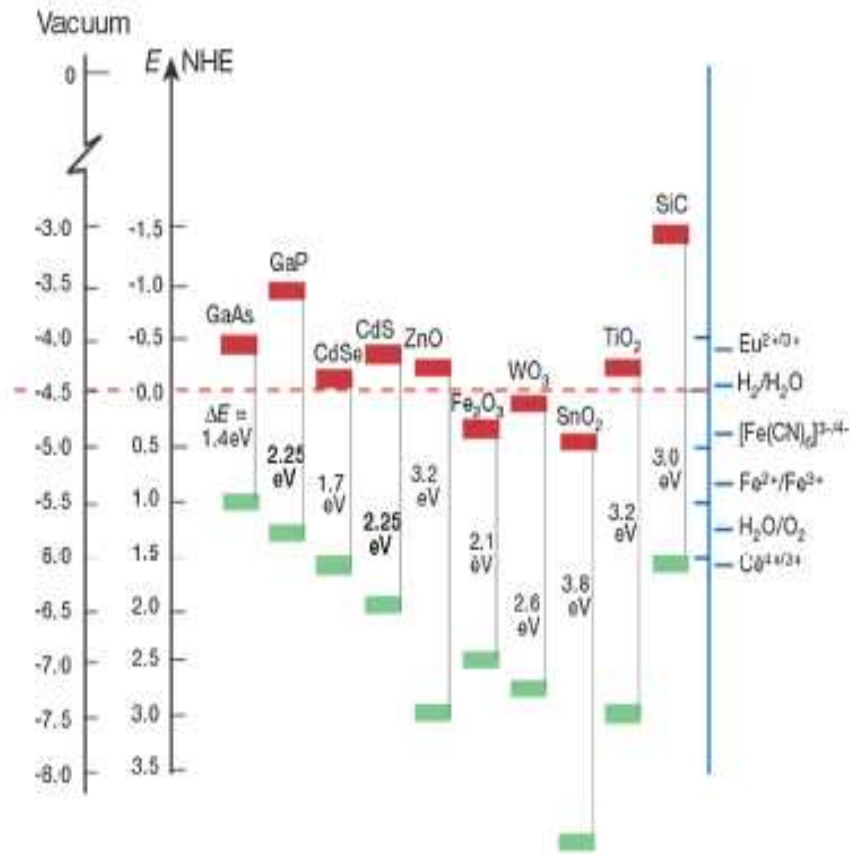
TiO₂ 광촉매반응의 효율에 영향을 주는 요소로는 TiO₂ 자체 요소와 반응조건에 따른 외부요소가 있습니다. 자체요소로는 TiO₂의 morphology, particle size, degree of aggregation, surface area, and crystalline structures를 들 수 있습니다.

TiO₂의 입자크기, aggregation 정도, 그리고 표면적에 따라 반응물질이 흡착되는 정도가 결정되기 때문에 이들은 광촉매 효율을 결정하는 요인의 하나가 됩니다. 이러한 요건을 충족시키기 위한 mesoporous TiO₂를 만드는 연구가 많이 진행되고 있습니다.

반면 외부요소로는 irradiation intensity, the pH of the aqueous system, the presence/absence of electron/hole scavengers, and the bias potential if applied to TiO₂ film photoelectrodes 등이 있습니다.

2.2 ZnO

ZnO는 TiO₂와 비스한 CB(Conduction Band)와 VB(Valence Band)를 가지고 있기 때문에 광촉매 성능도 비슷합니다, 그래서 많은 연구가 진행되었습니다. 그러나 ZnO의 가장 큰 문제는 광촉매반응 중에 안정하지 못하다는 것이었습니다. 그래서 결국은 안전한 pH영역에서만 사용이 가능한 것으로 알려졌습니다. 또한 장시간 빛에 노출되면 ZnO가 분해되는 문제점을 보였습니다.



[출처: J. Mater. Chem., 2009, 19, 5089--5121]

2.3 SnO₂

위의 그림에서 보듯이 SnO₂는 밴드갭에너지가 3.8입니다. 즉 330nm 이하 파장의 빛에서 광촉매반응이 일어날 수 있습니다. 따라서 물분자를 환원할 수 없기 때문에 그다지 광촉매로서는 많은 관심을 받지 못했습니다. 하지만 다른 반도체와 결합하여 새로운 밴드에너지 레벨을 만들게 되면 광촉매로서의 역할을 할 수 있는 조건이 되었습니다. 밴드갭 에너지가 2.54eV로 변형되어 490nm의 빛에서 반응을 할 수 있는 물질도 연구되었습니다.

2.4 WO₃

WO₃의 밴드갭 에너지는 2.6eV입니다. 즉 가시광선 영역에서 광촉매반응을 일어나게 할 수 있는 조건입니다. 그림에서 보듯이 valence band edge가 TiO₂와 유사한 위치에 있어, 매우 좋은 산화력을 가지고 있습니다. WO₃가 광촉매로 연구된 이유는 TiO₂보다 밴드갭 에너지가 0.6eV 작기 때문에

가시광선 영역의 빛을 이용할 수 있다는 것입니다. 또한 WO₃는 산성용액에서 매우 안정되게 반응할 수 있어 산성의 폐수처리에 많은 연구가 진행되었습니다. 물분해 연구에 있어서도 가시광선 영역의 빛을 이용할 수 있기 때문에 연구가 진행되었습니다. 하지만 위의 그림에서 보듯이 물 환원 에너지보다 conduction band edge가 낮아서 환원반응이 일어날 수 없습니다.

대신에 WO₃는 electrochromic이나 photochromic devices에 대한 연구가 진행되었습니다. 즉 전기화학적 또는 광학적 조건에서 WO₃ 박막이 광학적 상태가 변화하기 때문에 smart window로서 연구가 진행되었습니다.

2.5 Fe₂O₃

Fe₂O₃의 밴드갭에너지는 2.1eV입니다. WO₃와 매우 유사한 밴드를 가지고 있습니다. 물을 산화시키기에 좋은 conduction band 에너지를 가지고 있지만, 물을 환원시키지는 못하는 valence band 에너지를 가지고 있습니다. 하지만 Fe₂O₃에 형성된 전자와 정공을 소비할 수 있는 물질이 있는 경우에는 광촉매반응이 효율적으로 잘 일어나는 것으로 보고되었습니다. 그리고 Fe³⁺를 전자 소비제로 사용할 경우 물을 산화시켜 산소가 발생하는 결과를 보이기도 하였습니다. 또한 전기를 부가(bias)시켜주게 되면 가시광선 영역에서 물을 분해하여 수소와 산소를 발생시키는 결과를 보이기도 하였습니다. 유기 화학물질도 적절한 전자 소비제를 첨가함으로써 분해할 수 있었습니다. 하지만 효율은 그다지 좋지 못하였습니다.

2.6 CdS

CdS의 밴드갭에너지는 2.25eV입니다. 매우 많은 연구가 진행된 광촉매중의 하나입니다. CdS의 valence band edge는 위에서 언급한 metal oxide 광촉매 보다는 높습니다. 그 이유는 metal oxides의 valence band edge는 산(O) 2p 상태에서 만들어지는 것인데 반하여, CdS에서는 황(S)의 2p에서 만들어지는데, 전기음성도가 S가 작기 때문에 valence band edge의 에너지 위치가 달라지는 것입니다.

CdS는 quantum size 영향에 대해서 많은 연구가 진행되었습니다. 예를 들어 광촉매의 입자가 작아지게 되면 광촉매반응을 시작하는 빛의 파장도 변화하게 된다는 것입니다. conduction band edge의 에너지가 낮은 광촉매들

의 공통적인 문제점인 생성된 정공에 의한 자기 분해(photocorrosion)문제가 있습니다. 그리고 물을 분해하는 반응에는 적절하지 못하다는 연구보고도 있습니다.

이상입니다.....