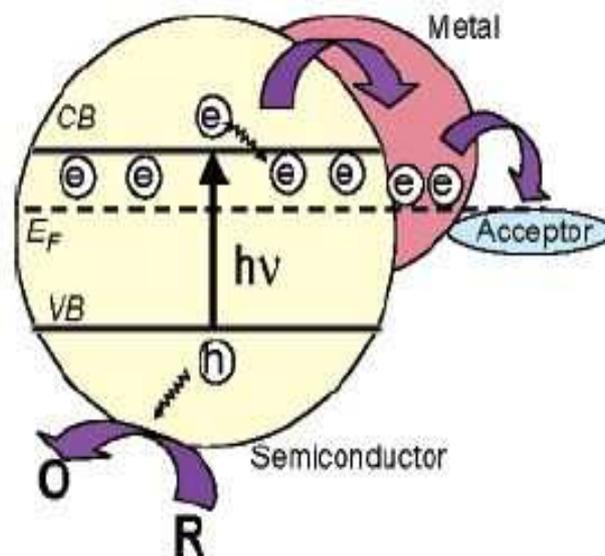


제4-1부 Metal/Semiconductor Photocatalyst

일리노이대학교 김동현

금속과 반도체가 나노미터 크기로 합해지면 그들의 다른 Fermi level 때문에 광촉매 성능이 향상된다고 알려져 있습니다. 반도체와 금속입자 사이에 Schottky barrier이 형성될 수 있으며, 이것 때문에 coupled 반도체에서와 같이 charge carrier 이동이 일어나게 됩니다.

아래 그림에서 보는 것처럼 반도체의 밴드갭 보다 큰 에너지의 빛이 조사되면 반도체의 전도도띠로 전자가 이동되고, Fermi level이 마이너스 값이 커지는 쪽으로 이동하게 됩니다. 여기에서 반도체의 Fermi level과 금속의 Fermi level이 달라지게 되어, 반도체의 전도도띠에 있던 전자가 금속으로 이동하게 됩니다.

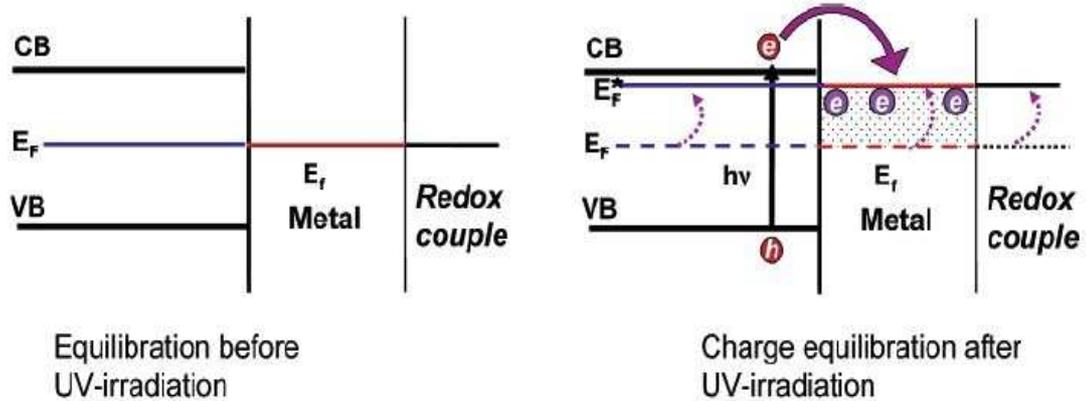


Fermi Level Equilibration in a Semiconductor-Metal Nanocomposite System

Cited from J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 4943--4950.

이동된 전자에 의해 금속의 Fermi level도 마이너스쪽으로 이동하게 되며, 결과적으로 금속으로부터 반도체를 둘러싸고 전해액에 있는 전자를 받을 수 있는 물질로 전자가 이동되게 됩니다. 이렇게 하여 환원반응이 일어나게 되며, TiO₂에서는 정공에 의한 산화반응이 일어나게 됩니다. 즉 광촉매의 성능을 가장 저해시키는 전자-정공 재결합이 줄어들게 되는 것입니다. 이것이 바로 금속과 반도체가 합해졌을 때 광촉매 성능이 증가하게 되는 이유가 되는 것입니다. Ag, Au 및 Pt에 대해서 말씀드리도록 하겠습니다.

아래 그림은 평형상태, 빛이 조사되어 전자와 정공이 형성되고 Fermi level의 위치가 변하며, 전자가 전자를 받는 물질로 이동되는 과정을 보여주고 있습니다.



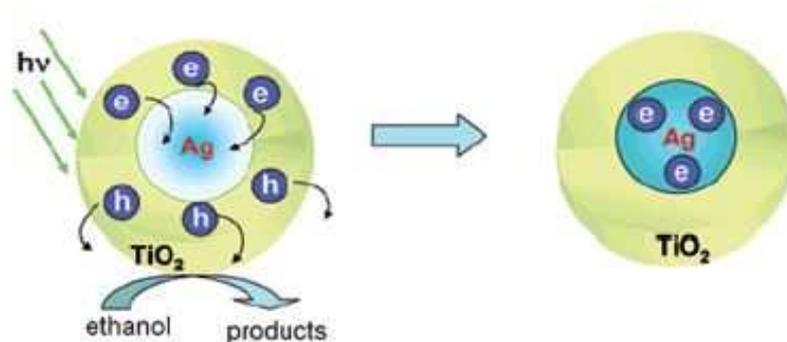
Electron transfer and Fermi level shift at a metal/semiconductor interface.

Cited from J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 4943–4950.

4.1 TiO₂/Ag

TiO₂에 Ag를 합하는 방법은 여러 가지가 있습니다. 물속에 녹아 있는 Ag⁺ 이온이 자외선에 의해 TiO₂ 표면에 Ag로 환원되어 올라가게 됩니다.

두 번째 방법은 Ag/TiO₂ core-shell을 만드는 방법입니다. Ag⁺를 환원하여 Ag를 만든 다음에 그 위에 TiO₂를 합성시키면 core-shell이 형성됩니다. 아래의 그림과 같이 전자를 받을 수 있는 물질이 없는 경우 자외선에 의해서 생성된 TiO₂의 전자들이 Ag core에 남아있게 됩니다. 물론 TiO₂에 생성된 정공은 TiO₂ 표면으로 이동하여 산화반응을 일어나게 합니다. 자외선에 의해서 TiO₂에 생성된 전자는 Ag와 TiO₂의 Fermi level이 평형에 이르게 될 때까지 계속 Ag로 이동됩니다. 약 66개의 전자가 Ag로 이동할 수 있는 것으로 예측됩니다. 이와 같은 전자저장 능력은 광에너지를 전자로 바꾸어 이용할 수 있다는 점에서 관심을 받고 있습니다.



Electron accumulation in an Ag/TiO₂ core-shell particle under UV irradiation.

Cited from Langmuir, 2004, 20, 5645--5647

Ag/TiO₂ 혼합구조는 광촉매 성능을 향상시킬 수 있습니다. 이것은 다수의 heterojunction이 형성되기 때문입니다. 예를 들어 anatase가 rutile 보다 성능이 높다고는 하지만 anatase와 rutile이 적정 비율로 합해져 있는 경우가 더 높은 광촉매 성능을 보이는 것입니다.

Ag 나노입자를 TiO₂ nanosheet에 끼어 넣을 수 있는데, TiO₂ film에 비해서 큰 광전류를 얻을 수 있습니다. 이것은 Ag에 의해 TiO₂ 층사이의 광전자 이동을 수월하게 해주기 때문입니다. 가시광선 영역의 빛에 의해서 광촉매 반응이 일어날 수 있는데 470nm 빛을 Ag/TiO₂에 조사하여 Rhodamine B를 산화하는 과정을 보면;

- 1) 염료에 빛에 의해 생성된 전자가 TiO₂ 전도도띠로 이동됩니다.
- 2) TiO₂에서는 밴드갭보다 작은 에너지의 빛으로는 전도도띠에 전자가 생성될 수 없습니다.
- 3) Schottky barrier 영향 때문에 염료에서 TiO₂로 이동한 전자는 Ag로 이동하게 됩니다.
- 4) Ag 입자는 염료의 흡착 자리로 작용합니다.

ITO유리에 제작한 Ag/TiO₂ 박막전극에 전압을 걸어주면 HCOOH를 매우 효율적으로 분해할 수 있습니다. Ag와 걸어진 전압이 광촉매 성능 향상에 기여합니다. Ag는 TiO₂로부터의 전자를 받으며 전압에 의한 전자 이동이 용이하도록 하게 하는 것입니다.

Ag/TiO₂를 이용한 광촉매 환원반응에 대해 알아보도록 하겠습니다. Ag는 TiO₂ 전도도띠에 생성된 광전자를 끌어오고 동시에 선택적으로 환원될 물질을 흡착하는 역할을 하게 됩니다. 반면에 TiO₂ 표면에는 정공이 남아 있어 산화반응이 일어나는 자리로 작용합니다. 이 경우의 광촉매 성능 향상은 Ag에 의한 선택적 흡착과 전자와 정공의 분리에 의한 것입니다.

Ag/TiO₂에 의한 selenate ion의 광환원반응을 보면 Ag가 없는 경우는 selenate는 TiO₂의 전자에 의해서 환원됩니다. 그리고는 selenate가 모두 환원되면 Se는 계속 환원되어 H₂Se가 됩니다. 하지만 Ag가 존재하는 경우에는 Se는 바로 H₂Se로 환원됩니다. 물론 광전자는 TiO₂에서 Ag로 그리고 Se로 이동되는 것입니다.

금속과 반도체가 접촉하여 Schottky barrier이 생기게 되는데, 금속은 composit에서 항상 순수한 금속만으로 존재하지는 않습니다. 금속의 일부분은 이온을 형성하기 위해 산화될 수 있습니다. Sol-gel 방법으로 만들어지는 Ag/TiO₂의 경우에 Ag₂O, AgO 그리고 Ag로 존재하게 됩니다. Ag의 첨가량이 적을 경우에는 Ag₂O와 AgO가 형성됩니다. 하지만 Ag 첨가량이 충분할 경우에는 세 종류의 상태가 모두 존재하지만 Ag가 가장 많은 부분을 차지합니다. Ag₂O는 TiO₂ 밴드에 새로운 밴드를 형성하게 됩니다. Ag의 다양한 원자가 때문에 산소와 관련된 surface states가 생기게 됩니다. Ag/TiO₂에 의한 Rhodamine B의 분해성능 향상은 산화되거나 금속상태의 Ag가 효과적으로 광전자를 잡을 수 있기 때문입니다.

금속나노입자들은 빛에 장시간 노출될 경우 형태가 변형될 수 있습니다. 예를 들어 40~60nm의 Ag입자는 물속에서 레이저에 의해 작은 입자로 깨질 수 있습니다. 유리판 위의 Ag입자도 빛에 의해 변형됩니다. 빛에 의해 Ag 나노입자가 특수한 광학적 특성을 가지는 triangular nanoprism으로 바뀌게 됩니다.

나노물질의 촉매 활성도는 크기와 형태에 영향을 받습니다. 또한 전자를 받는 물질과 전자를 주는 물질(용액에서)이 금속의 산화 및 환원반응에 영향을 주게 됩니다. Ag/TiO₂에서 자외선이 조사되고 산소가 존재할 경우에는 Ag는 줄어들게 됩니다. 이상의 문제점들은 composit 광촉매를 설계하는데 매우 중요한 요인으로 작용하게 됩니다.

빛에 의해서 색을 바꾸는 photochromic 물질들은 smart window, display 그리고 기억소자로 사용될 수 있습니다. 기존의 photochromic 물질이 단색에 반응하는 반면에, 다색 photochromism은 다른 필터들의 조합을 필요로 합니다. 만약에 이것이 단일 물질로 가능하다면, photochromic 장치는 다양하게 응용될 가능성이 있습니다. 예를 들어 재사용 가능한 컬러 복사용지, 전자종이 및 광메모리 등입니다.

아래 그림은 Ag/TiO₂ film입니다. film의 본래 색은 brownish-gray입니다. 가시광선 빛을 쬐어주면 조사된 빛 파장의 색을 띄게 됩니다. 그리고 자외선을 조사하면 다시 본래의 색으로 돌아오게 됩니다. 이와 같은 광범위한 다색반응 성질은 Ag/TiO₂가 350부터 700nm까지의 빛을 흡수하기 때문입니다. 이것은 Ag입자의 다양한 크기와 형태에 기인하며 또한 TiO₂의 높은 굴절률 때문입니다.



Multi-colored Ag/TiO₂ film.
Cited from Nat. Mater., 2003, 2, 29--31

다음에는 Au/TiO₂와 Pt/TiO₂에 대해 설명하도록 하겠습니다.