

제4-2부 Metal/Semiconductor Photocatalyst

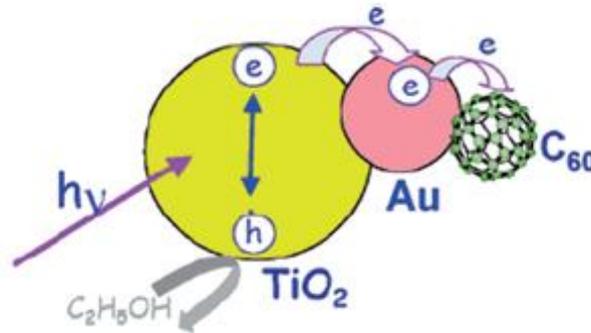
일리노이대학교 김동현

4.2 TiO₂/Au

직경이 5nm 보다 작은 Au입자는 TiO₂와 같이 있는 경우에 저온에서의 CO 산화반응, water-gas-shift 반응에 있어서 매우 높은 반응성을 보였습니다. Au/TiO₂에 가시광선을 조사하면 광전류가 발생하는데 이것은 Au의 surface plasmon resonance 때문입니다.

Au/TiO₂ 혼합체를 만드는 방법에는 impregnation, photodeposition, deposition-precipitation과 sol-gel 방법이 있는데 제조 방법에 따라 광촉매 성능에 차이를 보였습니다.

C60/C60-redox couple은 Au/TiO₂의 Fermi level을 규명하는 물질로 사용되었는데, Au/TiO₂ 혼합체에서의 Fermi level의 이동은 Au의 입자크기에 따라 달라졌습니다.



Photoelectron transfer in Au/TiO₂ probed by C₆₀/C₆₀ couple.

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

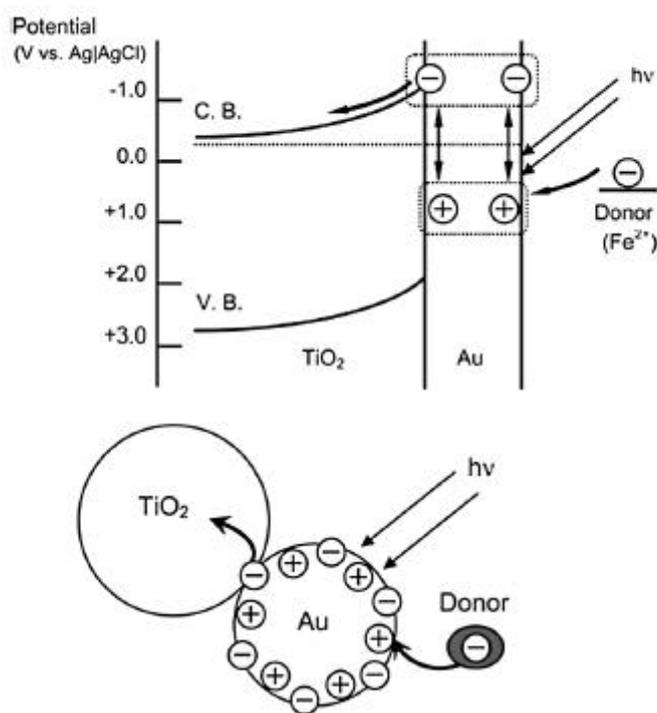
Au 입자크기가 Au/TiO₂ 시스템의 광전기화학적 행동에 미치는 영향은 위의 그림과 같이 각 전하의 이동을 구별 지움으로서 입증할 수 있었습니다. 빛에 의해 생성된 전자는 TiO₂의 Ti⁴⁺에 있게 되며, Au가 첨가되면 전자는 Au로 이동되게 됩니다. 그 후에 C₆₀가 주입되면 Au에 있던 전자들은 C₆₀로 이동되어 결국 C₆₀가 환원되어 C₆₀⁻가 형성되게 됩니다. 이러한 방법은 광촉매 화원반응을 규명하는데 매우 유용한 방법입니다.

Au/TiO₂는 광촉매반응 효율이 매우 좋은 것으로 보고되고 있습니다. Au에 의해 신속하게 광전자를 TiO₂의 전도도 띠에서 없애지게 할 수 있어 결과적으로 전자-정공 재결합을 줄이는 효과가 있는 것입니다. 반면에 Au⁺ 및 Au³⁺의 존재는 전하이동의 trap으로 사용될 수 있어 역시 전자-정공 재결합을 줄이는 역할을 하게 되는 것입니다.

그렇다고 Au가 무작정 많아진다고 해서 광촉매반응성이 비례하여 좋아지는 것은 아닙니다. 그 이유는 Au에 있는 불순물이 재결합장소로 사용될 수 있기 때문입니다.

Au 크기가 커지면 반응성은 좋아지는데, 이유는 Au가 커지면 Au로 이동한 전자와 정공과의 거리가 멀어지기 때문입니다.

Plasmon-induced charge separation에 대한 광촉매반응에 대한 내용이 아래 그림에 설명되어 있습니다.



Charge separation upon visible-light irradiation on Au/TiO₂.

Cited from J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 7632—7637

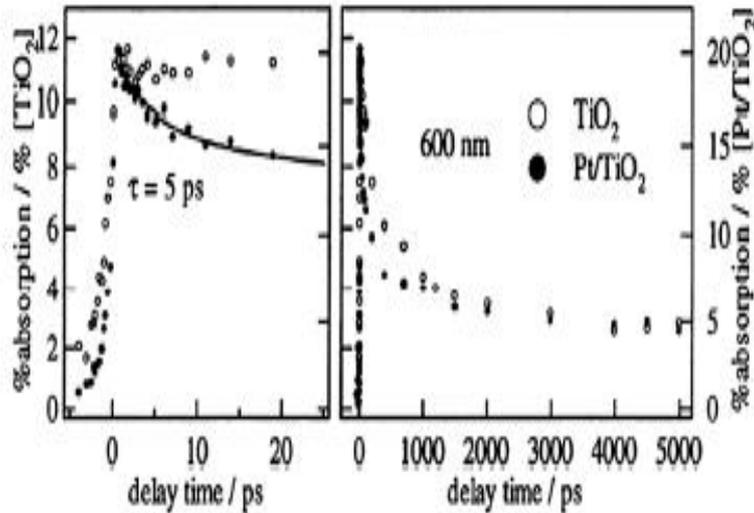
Au/TiO₂에 가시광선 영역의 빛을 조사해주면 광전자가 Au에서 발생하게 되면 이 전자들은 TiO₂로 이동하게 됩니다. Au에 있는 정공으로 물속에 존재하는 Donor, 즉 메타놀이나 에탄올, 에서 전자를 공급 받게 되고 메타놀이나 에탄올은 산화되는 반응이 일어나게 됩니다.

Au/TiO₂의 광촉매반응 효율은 결국 Au와 TiO₂ 사이에서 전자가 얼마나 잘 이동되느냐에 따라 전자-정공 재결합 속도가 결정되게 되며, 이에 따라 결정되는 것입니다. 우리는 이론적으로 Au와 TiO₂ 사이의 전자 이동경향에 대해서 예측할 수 있습니다. 그러나 현실적으로는 광촉매반응성을 평가하기 위해서는 Au 입자크기, 결합부분, O₂ vacancy, 표면상태, 용액의 조성 등 많은 영향 요인이 존재합니다.

4.3 TiO₂/Pt

이번에는 TiO₂에 Pt이 올라가 있는 경우에 대해서 알아보도록 하겠습니다. Pt이 있는 경우에는 TiO₂에 생성된 광전자를 매우 빠른 속도로 잡아가는 경향이 있습니다. 또한 Pt는 특정 물질에 대한 흡착성능 때문에 광촉매반응 효율 향상에 영향을 미치게 됩니다. 하지만 일부 연구에서는 Pt/TiO₂ 사용 시 광촉매반응효율에 아무런 효과가 없었던 것으로 보고된 적도 있습니다. Pt/TiO₂에서의 전자의 이동이 매우 복잡하게 진행되고 있음을 알 수 있습니다.

아래 그림의 transient absorption spectra에서 보듯이 TiO₂ 보다 Pt/TiO₂에서 decay가 더디게 일어나는 것을 볼 수 있습니다. 이것은 바로 Pt/TiO₂에서는 광전자가 Pt로 이동하였다는 것을 반증해주는 것입니다. TiO₂에서는 초반에 이런 decay가 보이지 않습니다. 이 결과는 Pt에 의해서 전자-정공이 분리되었다는 것을 의미합니다.



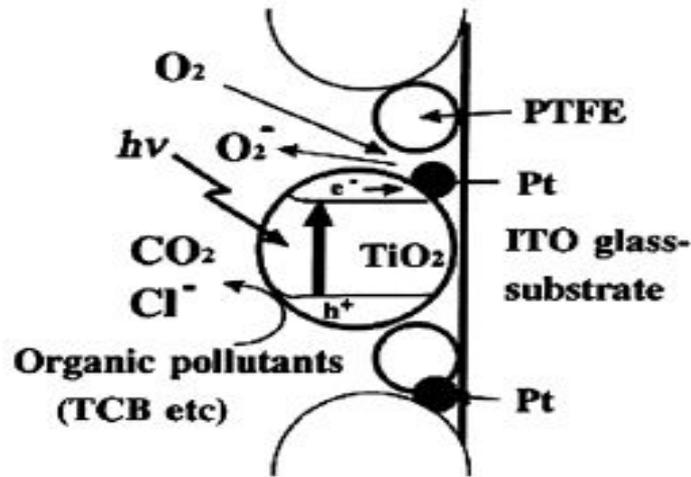
Transient absorption spectra of irradiated TiO₂ and Pt/TiO₂.

Cited from Chem. Phys. Lett., 2001, 336, 424—430

다른 연구에서는 Pt의 농도를 높일수록 Pt/TiO₂의 photoluminescence가 blue shift된다는 것을 보였습니다. 그 이유는 Pt로 이동하여 축적된 전자는 높은 에너지를 가지고 있습니다. 따라서 이 전자가 정공과 재결합을 할 때에 TiO₂에서 보다도 더 짧은 파장(더 큰 에너지)의 빛을 방출하게 되는 것입니다.

H₂ 생성 연구에서 Pt/TiO₂와 Au/TiO₂가 비교되었는데 Pt/TiO₂가 더 좋은 효율을 보였습니다. 이는 Pt가 Au보다 더 좋은 전자 trap으로 작용한다고 말할 수도 있을 것 같습니다. Ag/TiO₂, Pt/Ag/TiO₂와 Pt/TiO₂를 비교한 연구가 있었습니다. Pt/Ag/TiO₂의 경우에 광전자는 TiO₂에서 Ag로 그리고 Pt으로 이동되는 것이 입증되었습니다. 위에서 언급했던 Pt에 의한 반응물의 선택적 흡착도 입증되었습니다.

아래 그림은 특수한 구조의 Pt/TiO₂전극입니다. 이 전극은 TiO₂와 PTFE가 같이 ITO glass 위에 증착되었습니다. 그 다음에 Pt이 광증착 된 것입니다. 이 실험의 반응물질인 TCB(1,2,4-trichlorobenzene)와 O₂가 PTFE에 잘 흡착되기 때문에 Pt으로 이동한 광전자는 O₂와 용이하게 반응하게 되고, TCB는 TiO₂의 정공과 반응하여 산화되게 되는 것입니다. 즉 특정 타깃 케미컬을 잘 흡착되도록 하는 특수한 구조의 광촉매 전극의 예입니다.



Pt loaded TiO₂-PTFE film photoelectrode deposited on ITO glass substrate.
Cited from *Electrochim. Acta*, 1998, 43, 2111--2116

가시광선을 이용한 Pt/TiO₂ 광촉매반응의 한 예입니다. 염료가 있는 용액에 Pt/TiO₂를 넣고 가시광선을 조사하게 되면 염료에서 생성된 전자들이 Pt으로 이동하게 됩니다. 이 전자들은 용액의 산소를 환원시켜 궁극적으로 hydroxyl radical을 생성하게 되고, 이것들이 결국은 염료를 분해하는 반응으로 이어지게 됩니다.

또한 메탄올에서 H₂를 생성하는 연구에서도 Pt/TiO₂의 경우 효율이 증가함을 보여주었습니다. 또한 산소가 없는 조건에서 TiO₂와 Pt/TiO₂를 이용한 광촉매반응에서 다른 종류의 생성물이 생겨남을 볼 수 있었습니다. Pt/TiO₂/Ti 전극을 이용한 광촉매반응에서는 각각의 물질을 이용했을 경우 보다 더 높은 광촉매반응 효율을 보였습니다. 전하의 재결을 막아주게 되면 광촉매반응 효율이 증가함을 보여주는 연구였습니다.

다음에는 Doped Semiconductor 광촉매에 대해서 알아보도록 하겠습니다.