

제6-1부 Mixed transition metal oxide photocatalyst

일리노이대학교 김동현

혼성 전이금속 광촉매(이하 MTMP)의 개발은 새로운 연구분야라고 볼 수 있습니다. 가시광선과 MTMP를 이용한 수소생산 연구는 근래에 매우 활발히 연구되고 있습니다. 하지만 아직 물분해에 의한 수소생산에 사용될 수 있는 MTMP의 종류는 매우 적습니다. 또한 가시광선을 이용한 유기물질 분해에 대한 연구도 진행되고 있는데, 가시광선을 이용한 MTMP의 가장 매력적인 장점은 2개가 있는데, 1) 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있다는 점과 2) 다른 원소들의 다양한 조합이 가능하다는 점입니다. 이론적으로 광촉매의 밴드구조를 계산하게 되면 밴드갭 에너지를 구할 수 있지만 동시에 가시광선에 반응할 수 있는 광촉매를 디자인할 수 있습니다. 혼합 산화물의 광촉매반응성 향상을 위한 변형, 즉 도핑, 다른 반도체와의 coupling 그리고 전자와 정공을 잡기 위한 nanocluster의 삽입과 같은 연구도 진행되었습니다. 혼합 산화물뿐만 아니라 혼합 SULFIDES, OXYNITRIDES 와 OXYHALIDES 등이 연구되었습니다.

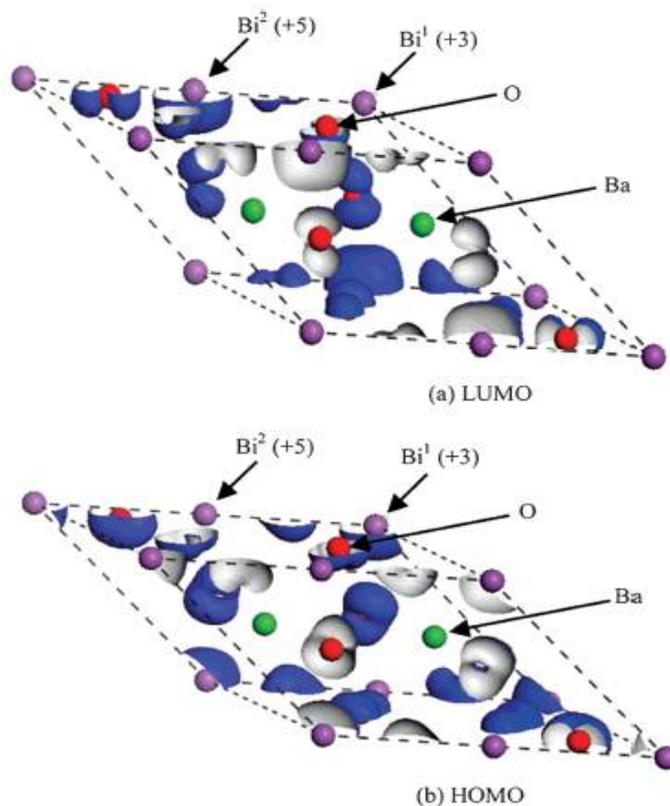
6.1 Band structure and optical properties

광촉매의 광흡수능과 광촉매성능은 기본적으로 전자밴드 구조에 관련됩니다. 만일 어떤 광촉매가 가시광선 영역의 빛에서 효율적인 광촉매성능을 보이려면 몇 가지 조건에 부합되어야 합니다. 첫 번째는 밴드갭이 3.0eV 이하이어 합니다. 두 번째는 전도도 및 원자가 에너지가 적절한 위치에 있어야 합니다. 셋째는 전도도띠와 원자가띠에서의 전자와 정공의 이동성이 높아야 합니다. 대부분의 경우 혼성산화물 광촉매가 가시광선에서 효율적인 것은 O2p와 주입된 물질의 혼성 orbital이 원자가띠의 에너지 위치를 높게 하거나 또는 전도도띠의 에너지 위치를 낮추어 결과적으로 밴드갭 에너지가 작아지게 되기 때문입니다.

Bi^{3+} 를 가지고 있는 혼성산화물은 bandgap narrowing의 좋은 예입니다. BiVO_4 는 tetragonal 구조를 가지는 것과 monoclinic 구조를 가지는 것이 있습니다. 그런데 tetragonal조는 bandgap이 2.9eV이고, monoclinic구조는 2.4eV입니다. 이는 원자가띠를 구성함에 있어 tetragonal구조는 O 2p orbital을 사용하는데, monoclinic구조는 O 2p와 Bi orbital을 사용하게 되어 red shift가 일어나게 되기 때문입니다. 그런데 다른 연구에서는 제조방법을 다르게 하였더니 monoclinic 구조의 밴드갭에너지가 2.34eV, tetragonal 구조가 3.11eV를 가지는 것으로 보고되었습니다.

Bi^{5+} 를 가지고 있는 경우는 Bi 6s orbital이 비어 있기 때문에 혼성이 다소 제한적입니다. 그러나 비어있는 6s orbital은 전도도띠 에너지를 변화시킬 수 있습니다. Bi^{3+} 와 Bi^{5+} 를 같이 가지고 있는 BaBiO_3 는 600nm 파장의 빛에도 반응할 수 있는 red shift를 보였습니다. 원자가띠는 O 2p와 Bi^{3+} 6s orbital에 의해서 구성되고, 전도도띠는 Bi^{5+} 의 6s orbital로 만들어 집니다. 아래 그림은 BaBiO_3 의 HOMO와 LUMO 지도가 설명되어 있습니다. HOMO는 O 2p와 Bi^{3+} 6s orbital로 구성되고, 반면에 LUMO는 O 2p와 Bi^{5+} 6s와 6p orbital로 구성되어 있습니다.

니다. 이것은 앞에서 설명한 BiVO_4 의 전도도띠가 Bi의 6p orbital로만 구성되어 있는 것과 차이를 보이는 점입니다. 즉 두 종류의 Bi 양이온이 존재하는 것이 결론적으로 bandgap narrowing에 기여하게 되는 것입니다. (2.05eV)



Density contour maps of the LUMO orbitals (a) and of the HOMO orbitals (b) in BaBiO_3 .
Cited from J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 12779–12785

전도도띠 에너지를 변화시키는 bandgap narrowing 연구는 많은 물질에 대해 연구가 진행되었습니다. NaBiO_3 (bandgap energy 470nm)는 Na 3s와 O 2p orbital 혼성이 전도도띠 부근에서 일어나서 bandgap 에너지가 작아지게 되는 것입니다. AgAlO_2 와 Ag_2CrO_4 에 대한 비교연구도 있었는데, Ag와 Cr orbital의 혼성으로 bandgap 에너지가 1.75eV가 되었습니다.

더 많은 금속이 들어가는 경우, 예를 들어 AgInW_2O_8 의 경우 가시광선에서 산소를 발생하는 결과를 보였습니다. 이 경우 원자가띠의 윗부분은 Ag 4d와 O 2p orbitals로 구성되며, 이는 물질의 Fermi level을 H_2O 의 산화에너지보다 더 양성쪽으로 이동시키는 결과를 보여주었습니다. AgInW_2O_8 의 전도도띠는 3개 금속에 의해 복잡한 구조를 가지게 됩니다. 결과적으로 전도도띠의 아랫부분은 W 5d와 In 5s와 Ag 5s 혼성 orbital로 만들어지게 되는 것입니다. 여기에 가시광선을 조사하게 되면 빛에 의해 발생하는 전자는 오직 W 5d orbital로 여기되

며, 물 환원반응에너지 보다 더 양성쪽으로 위치하게 됩니다. 하지만 자외선과 가시광선을 동시에 조사하게 되면 전자들은 In 5s와 Ag 5s 혼성밴드로 이동하게 되고, 물을 분해할 수 있는 충분히 음성적인 에너지를 가지게 됩니다.

이와 유사한 연구가 $PbBi_2Nb_2O_9$, $Zn_{2.5}VMoO_8$, $In_{12}NiCr_2Ti_{10}O_{42}$, $Ca_{1-x}Bi_xV_xMo_{1-x}O_4$ 등에 대해서도 연구되었습니다.

6.2 Factors determining the photocatalytic properties

6.2.1 Effects of band structures

혼합 산화물 광촉매는 구성물질의 다른 orbitals 사이의 혼성에 의해 전도도띠와 원자가띠의 egde 에너지 위치가 변화할 수 있습니다. 이것이 긴파장의 빛을 흡수할 수 있게 하며, 따라서 가시광선 영역에서의 광촉매반응이 가능해 지는 것입니다. 뿐만 아니라 orbital 혼성은 밴드갭을 작게 해주는 것 이외에도 band structure가 다른 구조, 즉 flat 또는 abrupt할 수 있도록 해줍니다. 이것이 중요한 이유는 band 구조가 전자와 정공의 이동성에 영향을 주기 때문입니다. 일반적으로 전자와 정공은 혼성 전도도 및 원자가띠에서 이동성이 매우 좋아집니다. 예를 들어 Bi^{3+} 를 가지고 있는 혼합 산화물에서 원자가띠에서의 정공의 이동성은 Bi 6s와 O 2p orbital의 혼성에 의해 향상되기 때문입니다. 이는 전도도띠에서의 전자의 이동성에도 같은 영향을 주게 됩니다.

$AgAlO_2$ 의 경우 전도도띠의 이동성은 매우 좋은 반면에 원자가띠의 정공의 이동성은 떨어지는데 이는 flat 구조 때문입니다.

6.2.2 Effects of physiochemical properties

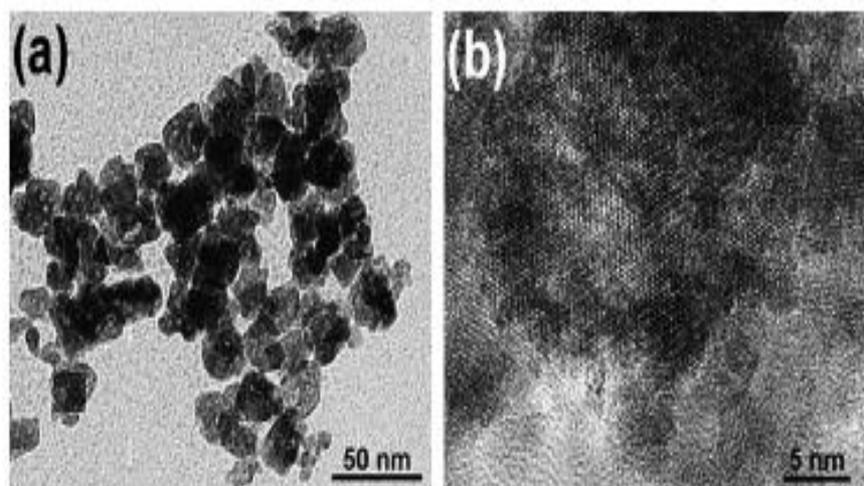
광촉매반응에 영향을 주는 요인으로는 crystallinity, particle size, surface area를 들 수 있습니다. Solid-state reaction(SSR) 방법을 이용하여 혼합 산화물을 만드는 경우 반응온도가 1000도를 넘기 때문에 표면적이 크게 줄어들게 됩니다. 일반 TiO_2 의 경우 표면적이 약 $50\sim 200m^2/g$ 인데 solid state reaction을 이용하게 되면 표면적이 비교가 되지 않을 정도로 작아지게 되어 반응물질의 표면흡착이 작아지게 되고, 다른 반응에도 영향을 주게 되는 것입니다. 그래서 sonochemical, sol-gel, 그리고 deposition-precipitation방법들이 높은 표면적을 유지하는 방법으로 제시되기도 하였습니다. 높은 결정성도 전자와 정공의 이동성에 영향을 주기 때문에 매우 중요합니다.

Sonochemical 방법을 이용하여 $BiVO_4$ 를 만드는 경우 SSR 방법을 이용하는 경우와 비교하면 표면적이 16배가 큰 것을 알 수 있습니다. 또한 광촉매반응성도 SSR 방법에 의한 것보다도 훨씬 높은 것으로 보고되었습니다. Ultrasound 방법을 이용하여 Bi_2MO_6 와 Bi_2WO_6 나노입자를 만드는 연구에서 높은 결정상을 보이기도 하였습니다.

600도의 가열로 나노미터 크기의 $InVO_4$ 입자를 만들 수 있었습니다. 일반적으로 In_2O_3 나 $In(OH)_3$ 를 사용하는 대신에 직접 제조한 $In(OH)_3$ 를 V_2O_5 를 산에 녹여 $InVO_4$ 입자가 들어 있

는 용액을 만들었습니다. 이것을 건조시킨 후 가열하여 최종적으로 InVO_4 입자를 만들 수 있었습니다. 이들의 광촉매반응성은 SSR 방법으로 만든 것에 비해 높은 효율을 보였습니다.

InNbO_4 를 만들기 위해 NON-AQUEOUS SOL-GEL 방법이 사용되었습니다. 이 방법에 의해 만들어진 입자의 크기는 약 30nm이며 표면적은 $54\text{m}^2/\text{g}$ 이었습니다. 이 반응의 핵심요소는 매우 낮은 가열온도(약 200도)를 사용한다는 것입니다. 이 온도에서는 높은 결정상의 물질을 구할 수 있기 때문에 광촉매반응성에 영향을 줄 수 있습니다. 아래 그림이 non-aqueous sol-gel 방법에 의해 만든 InNbO_4 의 TEM 사진입니다. 광촉매반응성도 bulk 물질에 비해 매우 높은 것으로 연구되었습니다.



TEM (a) and HRTEM (b) images of InNbO_4 nanoparticles synthesized via a non-aqueous sol-gel method.

Cited from *Adv. Mater.*, 2007, 19, 2083--2086

$\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ /fumed silica composite 광촉매를 deposition-precipitation 방법에 의해서 만들었습니다. 광촉매반응성에 있어서 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 에 비교해서 매우 높은 성능을 보였습니다. fumed silica의 높은 표면적 때문에 반응물질의 흡착정도가 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 에 비해 5배나 높은 것으로 보고되었습니다. $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ /fumed silica composite 광촉매의 반응경로는 fumed silica에 흡착한 반응물질과 주변에 있는 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 와의 반응에 의해서 일어났으나, 순수 $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 의 경우에는 전형적인 광촉매반응에 의해 일어났습니다.

다음에는 MTMP의 응용성에 대해서 알아보도록 하겠습니다.