

플러롤($C_{60}(OH)_x$)/이산화티탄 화합물을 이용한 가시광하에서의 오염물 분해 및 수소 생산

박이슬, 최원용*
 포항공과대학교 환경공학부
 (wchoi@postech.ac.kr*)

Visible-light induced photocatalytic reaction of fullerol($C_{60}(OH)_x$)/ TiO_2 for a pollutant degradation and a hydrogen evolution

Yiseul Park, Wonyong Choi*
 School of Environmental Science & Engineering Pohang University of Science and Technology
 (wchoi@postech.ac.kr*)

서론

환경 및 에너지 문제가 큰 이슈로 부각되고 있는 요즘, 광촉매 반응은 최근 환경정화와 태양에너지 전환에 이르기까지 폭넓은 분야에서 활발히 연구되고 있다[1]. 환경 분야에서의 광촉매는 OH 라디칼과 같은 강력한 산화제를 발생시켜 오염물질을 분해하고, 물을 광분해시켜 수소와 산소를 생산함으로써 에너지와 환경문제를 동시에 해결할 수 있다는 점에서 많은 주목을 받고 있다. 그러나 대부분의 광촉매는 자외선에 의해서만 활성화될 수 있다. 자외선은 전체 태양광에너지의 5% 미만이므로 태양광을 효율적으로 이용하기 위해서는 가시광에 의해 활성화 될 수 있는 광촉매를 개발이 중요하며, 다양한 방법의 가시광 광촉매의 제조 및 개질법(예: 금속 도핑, composite 광촉매, ion implantation, 염료 감응)이 연구 되고 있다. 본 연구에서는 가시광을 흡수하는 fullerol ($C_{60}(OH)_x$)을 TiO_2 와 결합시켜 가시광하에서의 오염물질 및 수소생성에 이용하고, 반응메커니즘들을 구체적으로 규명해 보았다. Fullerol의 전구체인 fullerene(C_{60})는 특유의 전기적 성질로 인해, 솔라셀에서 전자전달제로 사용되어 광 효율을 높이는 데 효과가 있다고 알려져왔다[2]. 그러나 fullerene 전자 전달력은 뛰어나지만 물에서 거의 녹지 않기 때문에 물 분해를 통한 수소생성과 오염물 분해 등 수용액상 반응의 응용에는 제한적이였다. 따라서, 이러한 제한을 극복하고자 fullerene 표면이 OH기로 개질된 수용성의 fullerol을 TiO_2 에 결합시켜 광 반응성을 알아보았다. Fullerol/ TiO_2 를 사용하여 가시광에서 오염물 분해와 수소생성을 보고한 연구는 이번 연구가 처음이며, 기존의 전자 전달체로서의 fullerene이 아닌, 가시광 감응체로서의 역할을 새롭게 발견하였다. Fullerol과 TiO_2 사이의 전자기동기작 또한 전기화학 및 여러 반응 실험을 통하여 검증하였다.

실험

본 연구에서 사용된 TiO_2 는 Degussa P25이며, fullerene과 fullerol은 MER corporation에서 구입하였다. Fullerol은 C_{60} polyhydroxide로써 구조식은 $C_{60}(OH)_x$ ($x=10-15$)이다. Fullerol/ TiO_2 는 45 μ M fullerol용액에 TiO_2 를 잘 분산시킨 뒤, pH 3에서 3시간 동안 교반 시킨 후 필터링, 건조를 통해서 얻어졌다. 물에 녹지 않는 C_{60} 를 toluene에 분산시켜 TiO_2 에 붙인 C_{60}/TiO_2 와 C_{60} 를 ultrasonication에 의해 물에 분산시킨 용액을 TiO_2 와 교반시켜 붙인 $C_{60}(\text{sonolysis})/TiO_2$ 를 제조하여 fullerol/ TiO_2 과 반응성을 비교, 분석하였다. 광반응성 실험으로 4-chlorophenol(4CP)과 Cr(VI)의 분해실험, 수소

생성 실험이 진행되었다. 광원으로 300 W Xe lamp를 사용하였고, 420 nm cutoff filter를 사용하여 가시광영역의 빛을 조사하였다. 반응 용액의 초기농도는 4CP가 100 μM , Cr(VI)가 200 μM 이며, 촉매농도는 1 g/L, 반응기 용량은 30 mL, 초기 pH는 3이다. 4CP의 농도는 HPLC를 통해, Cr(VI)의 농도는 1,5-diphenylcarbazide (DPC) 시약을 이용한 DPC 발색법으로 측정하였다. 수소 생성실험은 10 mL 반응기에 5 mL의 반응용액을 넣고 진행되었으며, 전자주개(electron donor)로 EDTA 10 mM이 사용되었다. H_2 의 농도는 gas chromatograph (Agilent 6890A) TCD detector로 측정하였다.

TiO_2 와 fullerol간의 전자의 흐름을 분석하기 위해, 전기화학실험이 수행되었다. FTO (fluorine-doped SnO_2) 전극에 시료를 코팅시켜서 측정하였으며, 전극으로는 saturated calomel electrode (SCE)와 graphite가 각각 기준전극(reference electrode)과 대전극(counter electrode)으로 사용되었다.

결과 및 토론

그림 1은 가시광하에서의 fullerol, TiO_2 , fullerol/ TiO_2 , $\text{C}_{60}/\text{TiO}_2$, $\text{C}_{60}(\text{sonolysis})/\text{TiO}_2$ 의 4CP, Cr(VI) 분해속도를 비교하여 보여주고 있다. 그림 1(a)에서 보여지는 것과 같이, fullerol 자체만으로는 가시광 활성을 보이지 않지만, fullerol이 TiO_2 와 결합된 fullerol/ TiO_2 의 경우 TiO_2 보다 반응성이 증가하였다. 그러나 $\text{C}_{60}/\text{TiO}_2$, $\text{C}_{60}(\text{sonolysis})/\text{TiO}_2$ 의 경우엔 반응성이 TiO_2 보다 감소하였다. 그림 1(b)의 Cr(VI) 환원 결과에서도 fullerol/ TiO_2 의 경우 반응성이 크게 증가하였다. 이러한 결과의 원인을 분석하기 위해 전기화학 실험을 수행하였다. 그림 2(a)은 반응실험과 같은 촉매조합의 전류생성을 보여주고 있다. 실험결과와 유사하게 fullerol/ TiO_2 의 전류생성이 월등히 컸고, 다른 촉매들은 낮은 값을 나타내며 서로 비슷하였다. Fullerol/ TiO_2 가 다른 촉매들에 비해 더 좋은 활성과 광전류 생성을 나타내는 이유는 다른 촉매들에 비해, fullerol과 TiO_2 가 강하게 결합되어 있기 때문으로 여겨진다. Fullerol/ TiO_2 의 경우 fullerol의 OH그룹과 TiO_2 표면의 OH그룹이 탈수반응을 통해 $\text{C}_{60}-\text{O}-\text{Ti}$ 결합을 형성하여 강한 결합을 보이는 반면, $\text{C}_{60}/\text{TiO}_2$ 와 $\text{C}_{60}(\text{sonolysis})/\text{TiO}_2$ 의 경우는 TiO_2 표면에 물리적으로 붙어있는 상태로 결합이 약하기 때문에 C_{60} 와 TiO_2 간의 전자전달 효율이 떨어지게 된다. 이러한 fullerol/ TiO_2 의 높은 전자전달 효율성으로 인해, 광반응속도가 높은 것으로 사료된다.

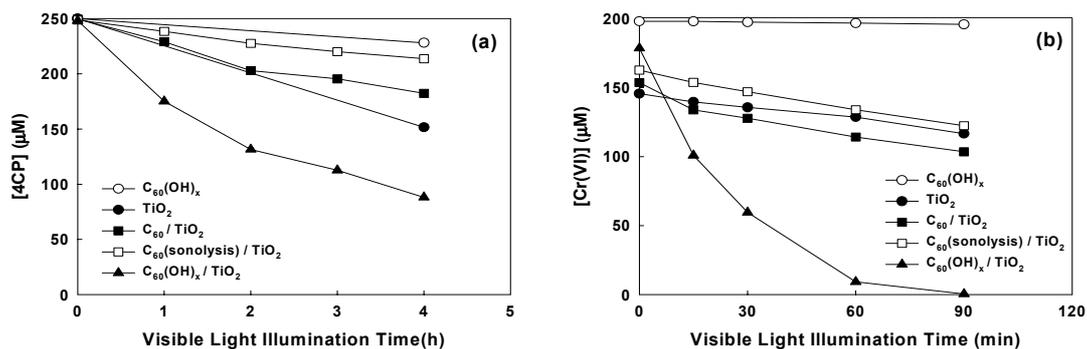


그림 1. 가시광하에서의 fullerol, TiO_2 , fullerol/ TiO_2 , $\text{C}_{60}/\text{TiO}_2$, $\text{C}_{60}(\text{sonolysis})/\text{TiO}_2$ 의 (a)4CP, (b)Cr(VI) 분해속도 비교.

그림 2(b)에서 보여주는 것과 같이, fullerol/ TiO_2 의 가시광 흡수 능력은 TiO_2 에 비해 월등히 좋았고, 넓은 파장 범위에서 가시광 흡수가 이루어졌다. 이러한 가시광 흡수 능력이 염료감응 광촉매와 같이 C_{60} 가 가시광을 흡수하여 TiO_2 에게 전자를 전달해 주면서 나타나는 것인지, 다른 경로가 있는 것인지를 알기위해 Cyclic Voltammetry를 사용하여

fullerol의 전위를 측정된 결과 -0.1 V(vs NHE)로 $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 의 전위인 -0.3 V (vs NHE) 보다 아래에 위치하여, 일반적인 염료감응 광촉매의 이론으로는 설명이 불가능하였다.

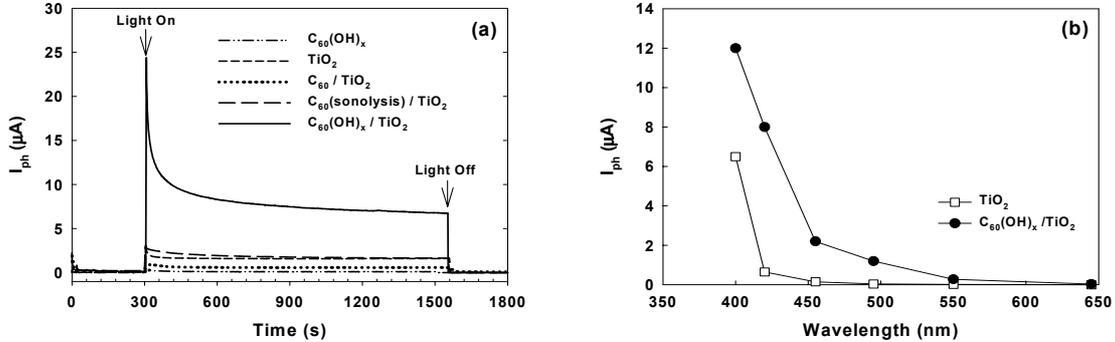


그림 2. (a) fullerol, TiO_2 , fullerol/ TiO_2 , $\text{C}_{60}/\text{TiO}_2$, $\text{C}_{60}(\text{sonolysis})/\text{TiO}_2$ 의 전류생성 및 (b) 파장에 따른 TiO_2 와 fullerol/ TiO_2 의 전류생성 비교.

따라서, Kim[3]에서 발표한 표면결합(surface-complex)형성에 의한 가시광 흡수와 비슷한 현상이 일어나는 것으로 보고, 이를 증명하기 위해, TiO_2 와 fullerol의 각각의 스펙트럼의 합과 fullerol/ TiO_2 의 스펙트럼을 비교하여 표면결합 정도를 알아보았다.

각각의 스펙트럼의 합과 실제 스펙트럼의 차이를 비교해 보았을 때, TiO_2 의 경우 산술적인 TiO_2 와 fullerol의 스펙트럼의 합이 실제 fullerol/ TiO_2 스펙트럼과 다르게 나타났다. 가시광 영역의 파장에서는 실제 스펙트럼의 흡수세기가 더 증가하였고, 자외광 영역에서는 흡수가 감소하는 결과를 보였다. 가시광에서의 흡수는 예상한 것과 같이 fullerol이 TiO_2 표면에서 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}_{60}$ 결합을 형성하면서, C_{60} 가 가시광을 받아 여기 되어 생성된 전자를 TiO_2 로 전달해주는 것으로 설명할 수가 있다. 한편, 자외광 영역의 흡수 감소는 표면의 OH기 등이 탈수반응에 의해 그 수가 줄어들면서, 조색단인 OH기의 흡수가 줄어들기 때문이다. 이는 fullerol이 TiO_2 표면에 탈수반응을 하면서 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}_{60}$ 를 형성한다는 것을 간접적으로 보여주는 증거이다. 반면, F- TiO_2 의 경우 산술적 합의 스펙트럼과 실제 스펙트럼이 거의 일치하는 것을 볼 수 있는데, 이는 TiO_2 표면의 OH가 F로 치환되어져서 fullerol이 TiO_2 표면에 붙지 못해서 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}_{60}$ 결합을 형성하지 못하기 때문이다. 위 실험을 통해 fullerol이 TiO_2 표면에서 이루는 결합으로 인해 가시광을 흡수할 수 있게 된 것을 확인 할 수 있었다.

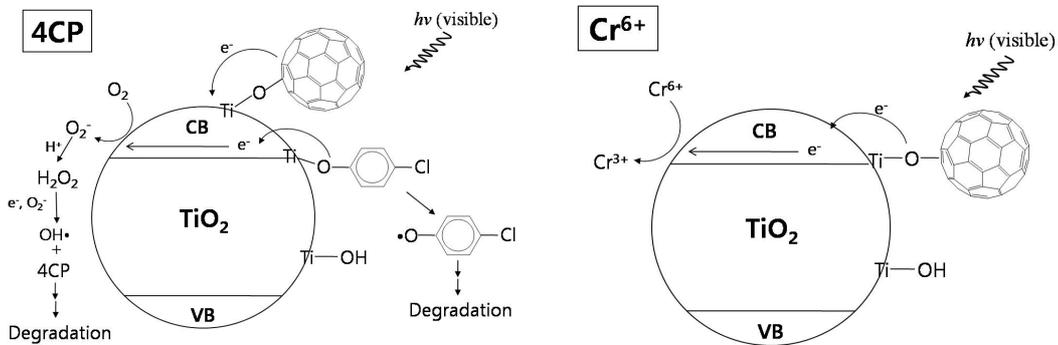


그림 3. 가시광하에서의 4CP와 Cr(VI)의 fullerol/ TiO_2 에 의한 분해 반응 메커니즘.

그림 3에서는 가시광하에서의 4CP와 Cr(VI)의 fullerol/TiO₂에 의한 분해 반응 메커니즘을 정리하여 나타내었다. 위의 메커니즘은 OH radical scavenger 첨가, NaF 첨가의 영향, H₂O₂의 농도 측정, 질소조건에서의 반응 등의 결과를 통하여 증명되었다. 4CP는 TiO₂ 표면에 결합을 형성하여 가시광하에서의 분해가 가능하지만, fullerol에 의해 생긴 활성산소종들에 의해 분해가 가속화된다. 반면, Cr(VI)는 fullerol로부터 TiO₂로 전달된 전자가 Cr(VI)를 Cr(III)로 환원시키는 것으로 밝혀졌다. 위의 오염물질 분해실험을 통해서 fullerol로부터 TiO₂로 전자가 전달됨을 확인하였다. 이렇게 생성된 전자를 이용하여 수소생성이 될 것이라 예상되어 실험을 해보았다.

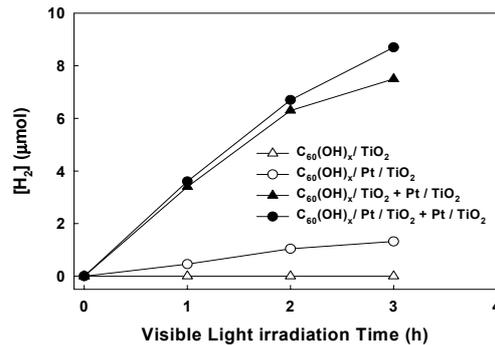


그림 4. Fullerol/TiO₂를 이용한 수소생성 및 Pt/TiO₂ 첨가 영향.

그림 4의 결과가 나타내는 것과 같이, fullerol/TiO₂ 만을 넣고 실험을 하였을 때는 수소가 거의 생성되지 않았으나, Pt/TiO₂에 fullerol이 붙어 있는 fullerol/Pt/TiO₂의 경우 수소가 생성되었다. 또한, Pt/TiO₂를 첨가하자 그 생성속도가 8배 이상 증가하였다. 이는 Pt/TiO₂의 전자전달 매개체 역할로 인한 것으로 보이며, Pt/TiO₂의 농도 및 다른 반응성에 영향을 줄 수 있는 인자들을 변화시켜 가면서 위 반응의 조건을 최적화 할 것이다.

결론

본 연구에서는 기존에 솔라셀에서 전자전달체로 많이 사용되었던 C₆₀의 수용액상에서의 응용제한을 극복하고자 물에 녹는 형태인 C₆₀(OH)_x(fullerol)을 사용하여 가시광하에서의 오염물질 분해와 수소생성을 관찰하였다. 본 연구를 통해 4CP와 Cr(VI)가 fullerol이 TiO₂ 표면에 결합 되었을 때, 반응성이 크게 향상되는 것을 알 수 있었다. 수소생성 또한 가능하기 때문에, 오염물질의 분해를 함과 동시에 수소 생성이 되는 환경 친화적인 반응 시스템을 기대할 수 있다.

참고문헌

1. *TiO₂ Photocatalysis - Fundamentals and Applications*; BKC, Inc.: Tokyo, Japan, (1999)
2. Kamat, P. V., Haria, M. and Hotchandani, S. "C₆₀ cluster as an electron shuttle in a Ru(II)-polypyridyl sensitizer-based photochemical solar cell", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5166-5170 (2004)
3. Kim, S. and Choi, W. "Visible-light-induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and phenolic compounds in aqueous suspension of pure titania: Demonstrating of the existence of a surface-complex-mediated path", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5143-5149 (2005)