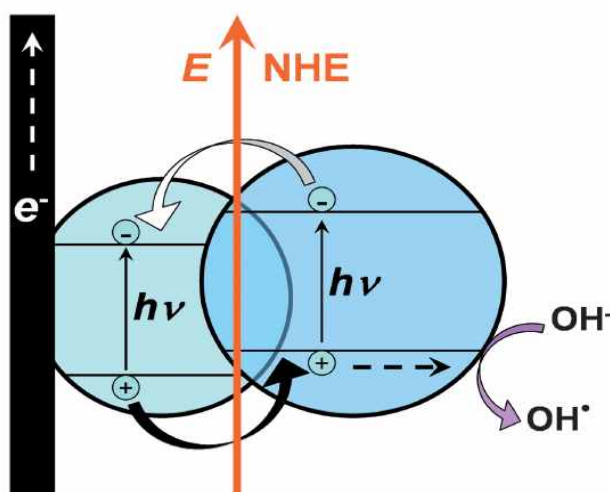


## 제3부 Coupled Semiconductor Photocatalysts

일리노이대학교 김동현

이번에는 두 개의 다른 반도체를 결합한 경우의 광촉매에 대해서 알아보겠습니다. 이 경우의 목적은 각각의 반도체에 형성된 전자와 정공의 재결합을 방지하는 것입니다.



Coupling two different semiconductor particles and charge separation  
Cited from J. Mater. Chem., 2009, 19, 5089--5121

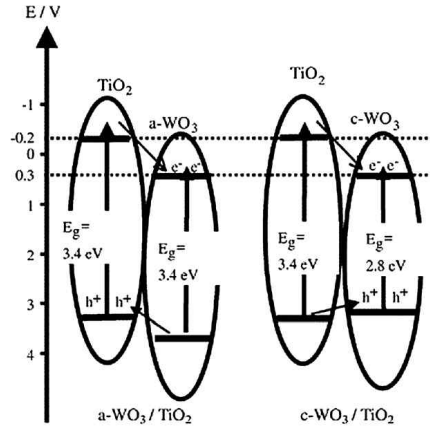
위의 그림과 같이 전도도띠의 전자가 다른 반도체로 이동하고, 반대로 정공은 이동하는 구조가 재결합을 방지할 수 있는 두 반도체의 이상적인 결합입니다. 하지만 2개의 다른 반도체 결합 광촉매가 이론적으로는 완벽해 보이지만, surface area, defect density, crystallinity 그리고 quantum size effects 등에 의해서 밴드구조가 이론적인 것과는 같지 않기 때문에 실제로는 전자-정공 재결합 방지에 의한 광촉매 성능이 항상 향상되는 결과를 얻지는 못합니다.

반면에 밴드갭이 매우 커서 빛에 반응하지 않는 반도체와 빛에 반응하는 반도체의 결합 광촉매의 경우에도 광촉매성능을 향상시키는 결과를 보였습니다. 다음과 같이 3개의 경우에 대해서 알아보도록 하겠습니다.

### 3.1 TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>

TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>의 경우가 전자와 정공이 분리되어 광촉매성능이 향상되는 경우입니다. 즉 TiO<sub>2</sub>의 전자가 WO<sub>3</sub>로 이동되기 때문인데, W(V)가 생기기 때문입니다. 또한 Surface acidity가 증가하기 때문이기도 합니다. W의 농도가 증가하게 되면 광촉매 성능이 향상된다고 보고되기도 하였습니다. 하지만 TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 결합에 있어 W가 재결합 장소로 사용되기도 하고,

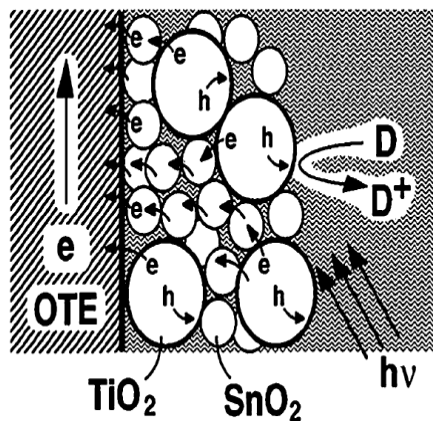
아래 그림과 같이 W가 결정질(crystalline)일 경우에는 원자가띠의 위치가 변경되어 TiO2의 정공이 W로 이동되게 됨으로 전자와 정공의 분리가 제대로 일어나지 못하게 됩니다.



Energetic diagram of amorphous and crystalline WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>  
 Cited from J. Electroanal. Chem., 2005, 577, 167--177

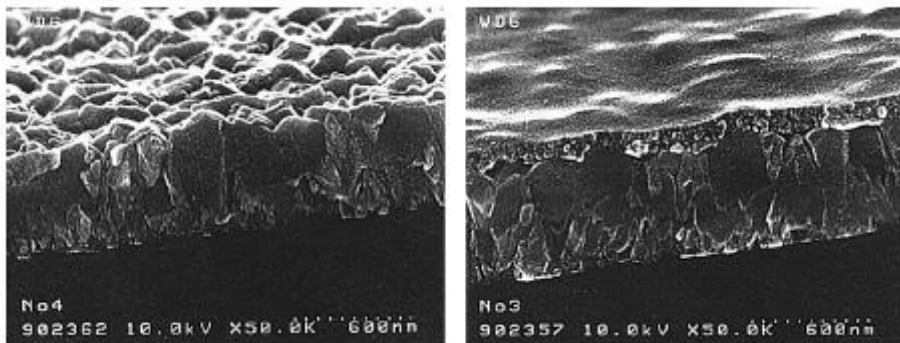
### 3.2 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>

앞에서 설명하였듯이 SnO<sub>2</sub>는 3.8eV의 큰 밴드갭을 가지고 있습니다. 따라서 자체적으로는 광촉매의 성능이 미미합니다. 하지만 다른 반도체와 결합하였을 때 큰 광촉매성능의 향상을 보였습니다. 이는 TiO<sub>2</sub>에 형성된 전자가 SnO<sub>2</sub>로 빠르게 이동되어 전자-정공 재결합속도를 낮추었기 때문입니다. 이는 특히 광전지촉매반응에서 확연하게 보여졌습니다. 아래의 그림은 전압을 걸어준 광전지촉매반응인데 전자가 SnO<sub>2</sub>로 이동하고, TiO<sub>2</sub>의 정공이 산화반응에 참여하면서 광촉매반응 성능이 향상되게 되는 것입니다.



Idealized photoinduced charge separation in a SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> semiconductor film.  
 Cited from Chem. Mat., 1996, 8, 2180-2187

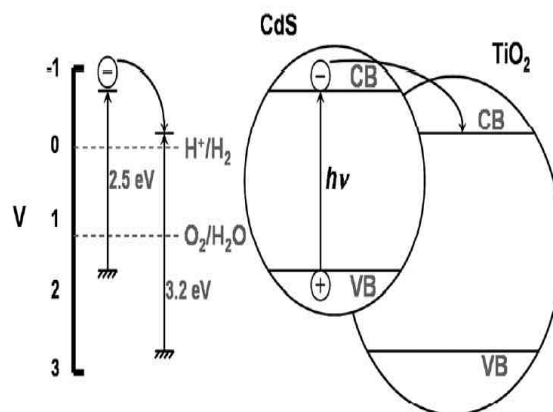
다른 연구에서는 하나의 박막 반도체에 다른 반도체를 박막으로 형성한 경우가 있습니다. 즉 2개의 층이 명확하게 분리된 경우라서 전자의 이동을 명확하게 볼 수 있었으며, 역시 광촉매반응 성능이 향상되는 결과를 볼 수 있었습니다. 아래의 그림과 같이 SnO<sub>2</sub> 박막위에 TiO<sub>2</sub> 박막을 형성하였습니다. 광촉매반응 성능이 향상되는 결과를 보였습니다. 반면에 전자에 의한 광촉매 환원반응은 오히려 반응성능이 저하되었습니다. 그 이유는 SnO<sub>2</sub> 박막이 형성된 지지체는 전도성물질이 아니고, TiO<sub>2</sub>로부터 전달된 전자는 지지체와 SnO<sub>2</sub>박막 사이의 전해질이 접촉하는 부분에만 존재하게 되기 때문에 환원반응속도가 저하되게 된 것입니다.



SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> deposited on glass substrate.  
Cited from J. Electrochem. Soc., 2000, 147, 2279--2283

TiO<sub>2</sub> 박막두께가 늘어날수록 광촉매반응 성능은 감소하게 됩니다. 그 이유는 TiO<sub>2</sub> 박막 표면에 형성된 전자가 SnO<sub>2</sub>로 이동되지 못하고 재결합 사용되기 때문입니다.

### 3.3 TiO<sub>2</sub>/CdS

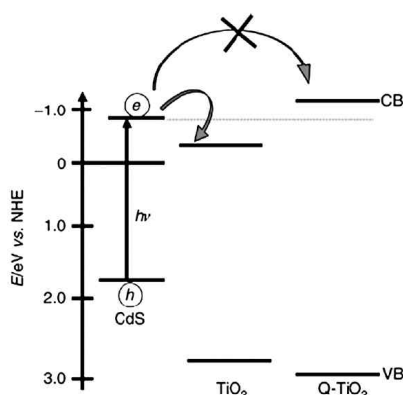


Band positions in the coupled TiO<sub>2</sub>/CdS system.  
Cited from Journal of Nanomaterials, 2006, 87326

위의 그림에서 보듯이 CdS는 2.5eV이고 TiO<sub>2</sub>는 3.2eV입니다. 그리고 CdS의 원자가띠와 전도도띠가 모두 TiO<sub>2</sub>보다 높은 에너지 위치에 존재합니다. CdS는 밴드갭이 2.5이므로 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 전자와 정공이 생성됩니다. 생성된 전자는 TiO<sub>2</sub> 전도도띠로 이동하게 되며, 전하분리가 일어나게 됩니다. 그래서 CdS/TiO<sub>2</sub>는 오염물분해, 수소생산, 그리고 태양전지등에 다양하게 적용되었습니다. 이 경우는 CdS가 주된 촉매로 사용되었습니다.

반대로 TiO<sub>2</sub>에 소량의 CdS를 넣었을 경우에도 가시광선에 의한 광촉매반응이 가능했습니다. 즉 CdS sensitized TiO<sub>2</sub>가 되는 것입니다. 또한 TiO<sub>2</sub>/CdS hydrogel을 만들었는데 이때 사용한 CdS(결정질)의 크기는 2nm 였습니다. CdS의 quantum size effect 때문에 CdS와 TiO<sub>2</sub> 사이의 전도도띠 차이가 더 커지게 됩니다. 전자 이동이 더 쉬워진다는 것입니다. 다른 장점은 CdS가 TiO<sub>2</sub>에 의해 보호되기 때문에 물에 안정하지 못했던 CdS를 사용할 수 있게 되었습니다.

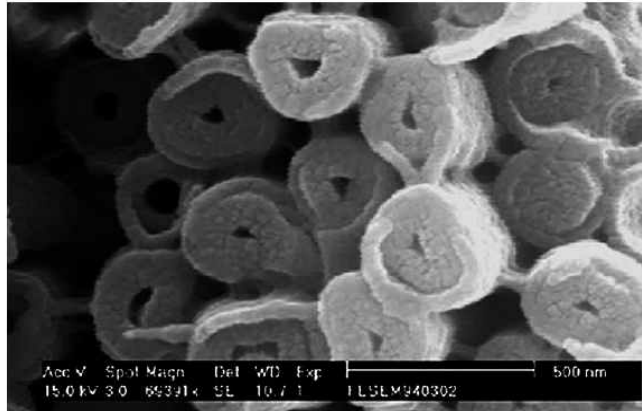
아래의 그림과 같이 TiO<sub>2</sub>를 너무 작은 입자를 사용할 경우에는 TiO<sub>2</sub>의 quantum size effect 때문에 CdS의 전자가 TiO<sub>2</sub>로 이동될 수 없게 됩니다.



Energy level diagram of quantitized TiO<sub>2</sub>/CdS coupled semiconductors.

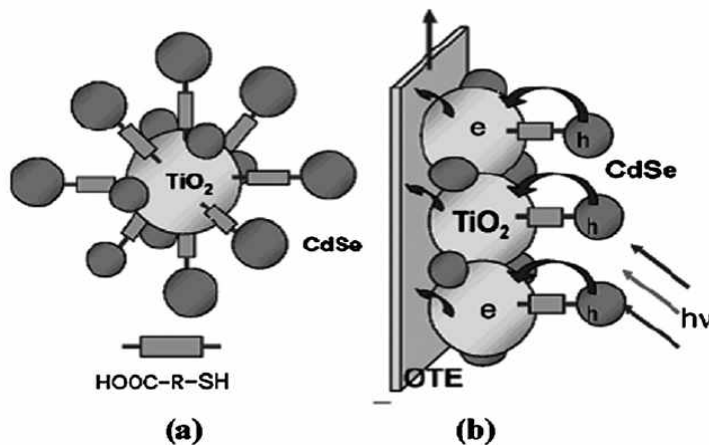
Cited from Phys. Chem., 2002, 4, 198-203

아래의 그림과 같이 CdS입자와 TiO<sub>2</sub> nanosheets을 결합시킨 구조는 2개의 반도체가 물리적으로 또한 전기적으로 최대한 접촉하고 있는 구조를 보여주고 있습니다. 이 구조는 가시광선을 이용한 수소발생과 오염물질 분해 반응에 있어 향상된 반응성을 보여주었습니다. 즉 한방향의 전자 이동성을 향상시켰기 때문입니다.



SEM image of TiO<sub>2</sub>/CdS nanocables prepared by templated liquid-phase deposition.  
Cited from J. Cryst. Growth, 2005, 285, 642--648

유기물질을 이용한 Surface modification 방법으로 CdSe quantum dots을 TiO<sub>2</sub> 입자에 연결시키는 연구가 진행되었습니다. QDs의 광학적 특성은 유지되었지만 방출효율은 80정도 줄었습니다. 이것은 ODs의 전자가 TiO<sub>2</sub>로 이동되었음을 의미합니다.



TiO<sub>2</sub>/CdSe couple linked by organic molecules: (a) particle-particle; (b) Particle-film  
Cited from J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 2385--2393

위에서 설명하였듯이 결합 반도체의 경우 광촉매반응 성능은 표면적, 다공성, 흡착성능, 활성사이트의 분포도 등에 영향을 받는 것으로 확인되었습니다. 전자의 한방향성 이동뿐만 아니라, 반도체의 본래 성질들도 변형된 내용을 보여드렸습니다. 그러나 광촉매반응 성능은 단지 오염물질의 분해정도로 종합적으로 표현되기 때문에, 실질적으로 어느 요인이 반응에 어느 정도로 작용했는지에 대해서는 알 수가 없습니다. 결론적으로 정확한 판단이 매우 어렵다는 것입니다.