

광촉매반응의 응용

이근대* · 이호인

서울대학교 공과대학 공업화학과 (151-742) 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1

*부산공업대학 도장공학과 (608-739) 부산직할시 남구 용당동 100

(1992년 3월 5일 접수)

Application of Photocatalysis

Gun-Dae Lee* and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Surface Coating Engineering,
Pusan National University of Technology, Pusan 608-739, Korea

(Received March 5, 1992)

요 약 : 촉매화학의 새로운 한 분야인 광촉매반응에 대한 관심은 계속적으로 증가하고 있다. 최근 광촉매 반응은 값싸고 재생 가능한 에너지원과 화학적으로 유용한 물질을 얻을 수 있는 새로운 방법으로 주목을 받게 되었다. 본고에서는 광촉매반응의 기본원리 그리고 여러가지 불균일계 및 균일계 광촉매반응을 소개한다. 또한 앞으로의 광촉매반응의 응용에 있어서의 문제점과 전망에 대해 알아본다.

Abstract: The interest in photocatalysis, which is a new branch of catalysis, is steadily increasing. Recently photocatalysis is attracting considerable attention as new methods and processes for obtaining cheap and renewable sources of energy and for syntheses of chemically useful products. In this review article, the principles and some examples of heterogeneous and homogeneous photocatalyses are described. In addition, the problems yet to resolve and the prospect of application of photocatalysis are discussed.

1. 서 론

우리 주위에서 손쉽게 볼 수 있는 광촉매반응의 예로 흔히들 건물외벽에 칠해진 오래된 페인트의 산화반응을 들게 된다. 이와같은 현상은 페인트내의 안료로 사용된 TiO_2 가 태양에너지를 이용하여 일종의 광촉매반응을 일으킴으로써 페인트필름 중의 유기성분을 산화시켜 나타내게 된다. 그러나 최근 이와같은 광촉매반응을

보다 바람직한 방향으로 이용하기 위한 연구가 시도되고 있으며, 실제로 여러 분야에서 광촉매 반응을 응용한 연구결과가 발표되고 있다[1].

광촉매반응에 대한 연구는 촉매화학의 분야에 있어서도 비교적 그 역사가 짧은 분야로 특히 1970년대 이후로 활발하게 진행되기 시작하였다. 1970년대 초 물의 광분해 반응에 대한 Fujishima와 Honda의 연구결과[2, 3]가 발표된 이후로, 태양에너지의 전환 및 저장에 대한

관심이 고조되었고, 이와 더불어 여러 차례의 오일쇼크를 거치면서 광촉매반응에 대한 연구도 급속하게 진행되기 시작하였다. 초기의 광촉매반응에 대한 연구는 주로 태양에너지의 전환 및 저장에 치중되었으나[4, 5], 최근에는 여러 분야에 광촉매반응을 응용한 연구결과가 보고되고 있다. 이러한 것 중 대표적인 예로는, 여러가지 유기화합물의 산화반응[6-8], 수소나 암모니아의 제조[9, 10], 유기산이나 시안화물 등의 폐기물의 처리[11-13], 염소계 탄화수소의 분해[14, 15], 그리고 여러가지 유기합성반응[16] 등에의 광촉매반응의 응용을 들 수 있다.

현재까지도 광촉매반응에 대한 정확한 정의는 확립되어 있지 않지만 일반적으로 광촉매반응에서는 반응물은 빛에너지를 흡수하지 않고 광촉매가 빛에너지를 흡수하여 이 에너지를 이용하여 반응을 일으키는 것으로 알려져 있다. 따라서 이에 대한 논란의 여지가 있지만 실제로 한 가지 예를 든다면 이와같은 광촉매반응의 특성을 보다 명확히 나타낼 수 있다. 즉 알칸(alkane)과 산소의 반응을 예로 든다면, 분자상태의 산소는 200 nm 이하의 파장을 가진 빛을 흡수하여 원자상태로 해리하게 된다. 또한 알칸에 있어서도 C-C 및 C-H 결합이 파괴되기 위해서는 160 nm 이하의 파장을 가진 빛이 필요하게 된다(Table 1 참조). 그러나 200-360 nm 범위의 빛을 흡수하는 TiO₂ 존재하에서 알칸과

산소를 반응시킬 경우, 약 300 nm의 빛을 조사하더라도 여러가지 부분산화반응이 일어나게 된다[1]. 따라서 이 경우 광촉매인 TiO₂가 빛에너지를 흡수함으로써 전체적인 반응이 진행됨을 알 수 있다.

이와같은 광촉매의 작용으로 인해, 일반적인 촉매반응 즉 dark reaction에 비해 광촉매반응에서는 보다 낮은 온도에서도 반응의 진행이 가능하게 되며, 이에 따라 생성물들의 선택도도 변하게 된다. 실제로 TiO₂상에서의 이소프로필알코올과 산소와의 반응을 보면, 빛을 조사하지 않고 약 400 K에서 반응시킬 경우, 프로펠렌이 주로 생성되지만, 약 300 K에서 자외선을 조사할 경우 아세톤이 주생성물로 된다[17]. 따라서 이와같은 광촉매반응의 특성으로 인해 여러가지 탄화수소의 부분산화와 같은 반응에 있어서 생성물들의 선택도를 보다 바람직한 방향으로 변화시킬 수 있는 가능성이 제시되고 있다. 그리고 현재 인류가 당면하고 있는 에너지원의 고갈이라는 측면에서 볼 때 광촉매반응을 응용한 새로운 에너지원의 이용에 대한 기대 또한 크다고 할 수 있다.

광촉매반응은 크게 산화물반도체를 이용하는 불균일계 광촉매반응과 유기금속화합물을 이용하는 균일계 광촉매반응으로 구분할 수 있다. 본고에서는 광촉매반응의 기본원리와 불균일계 및 균일계 광촉매반응에 대한 몇 가지 예, 그리고 광촉매반응의 응용에 있어서 앞으로의 과제와 전망 등에 대해 고찰하고자 한다.

Table 1. Energy Conversion Table

λ/nm	ν/cm^{-1}	kcal mole^{-1}	kJ mole^{-1}	eV
200	50000	143.0	598	6.20
250	40000	114.4	479	4.96
300	33333	95.3	399	4.13
350	28571	81.7	342	3.54
400	25000	71.5	299	3.10
450	22222	63.5	266	2.75
500	20000	57.2	239	2.48
550	18181	52.0	217	2.25
600	16666	47.7	199	2.07
650	15385	44.0	184	1.91
700	14286	40.9	171	1.77

2. 광촉매반응의 기본이론

일반적으로 불균일계 광촉매반응은 반도체 표면상에서 진행된다. Fig. 1과 같이 band gap 이상의 빛에너지를 흡수한 반도체 내에서는 가전자대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로의 전자전이가 일어나게 되고, 이때 생성된 가전자대의 양공(positive hole) 또는 전도대의 전자가 흡착물질이나 표면관능기로 이동하여 반응에 참여할 수 있게 된다. 그리고 이 경우 전자의 이동으로 인해 전기장(electric field)이 형성되고, 이에 따라 반도체내의 표면 부분에서는 전자대(electron band)의 bending

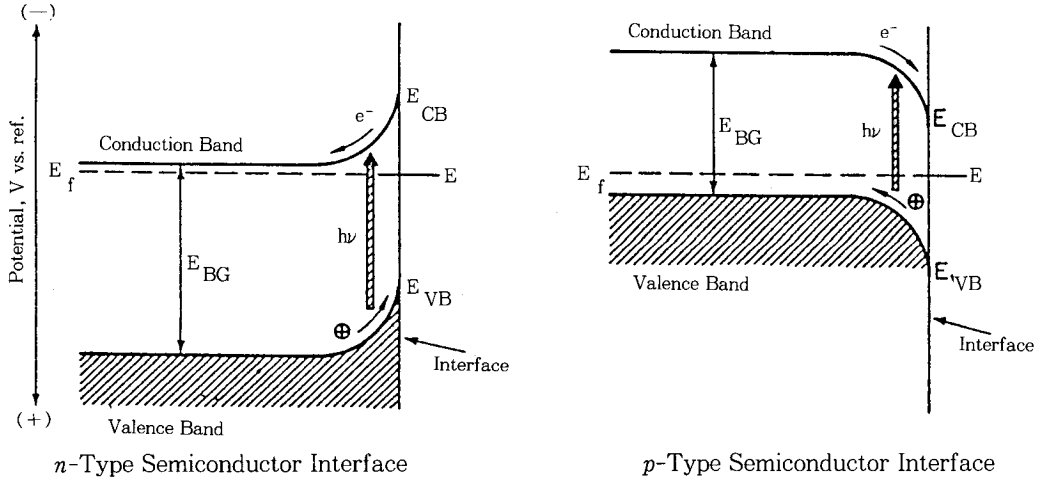
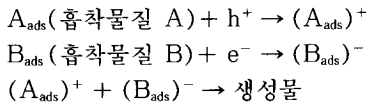


Fig. 1. Band bending at semiconductor interface.

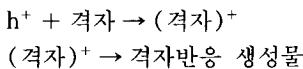
이 일어나는 공간전하층(space charge region)이 형성된다[18].

이와같은 과정을 통해 형성된 양공(h⁺)이나 전자(e⁻)는 다음의 3가지 반응 중 한 가지를 통해 소멸하게 된다.

(1) 광촉매반응



(2) 격자의 변화



(3) 양공과 전자의 재결합



위 반응 중 (1)반응에 있어서는 생성된 양공과 전자가 최종적으로는 다시 결합한 경우이지만, 이미 흡수된 빛에너지는 반응의 활성화에너지를 공급하는 데 사용된 것이다. 그리고 반응에 사용된 반도체는 변화하지 않은 상태로 있게 된다. (2)반응의 경우를 보면, 반응에 사용된 반도체는 반도체 자신이 반응의 진행에 따라 변화를 일으키게 된다. 실제로 CdS와 같은 황화물계 반도체는 빛의 조사에 의해 수용액중에서 쉽게 광부식(photocorrosion)을 일으키게 된다 [19]. (3)의 반응은 생성된 양공과 전자가 광촉매반응에 참여하지 않고, 직접 재결합한 경우이다. 따라서 Fig. 1에 나타난 것과 같이 공간

전하층에서의 전자대의 bending은 생성된 양공과 전자가 서로 반대방향으로 움직이게 함으로써 궁극적으로 재결합을 방지하는 효과를 나타내게 된다. 이에 따라 생성된 양공이나 전자가 촉매반응에 참여할 수 있는 가능성이 커지므로, 이와같은 현상은 불균일계 광촉매반응에 있어서 중요한 요소라 할 수 있다.

불균일계 광촉매반응에 이용되는 대표적인 반도체로는 TiO₂, ZnO 등을 들 수 있고, 이외에도 여러가지 반도체가 사용될 수 있으며, 이들 중 몇 가지 반도체의 가전자대와 전도대의 위치를 나타내어 보면 Fig. 2와 같다[20]. 이 때 반도체의 가전자대 및 전도대의 위치와 반응 물질 즉, 전자주개(electron donor) 혹은 전자받개(electron acceptor)로 작용하는 물질의 산화 또는 환원 전위(oxidation or reduction potential)의 상대적인 위치가 중요하게 된다. Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 전자주개로 작용하는 물질의 경우는 그 산화전위가 반도체의 가전자대보다 음의 위치에 있어야하고, 전자받개로 작용하는 물질의 경우는 그 환원전위가 반도체의 전도대보다도 양의 위치에 있어야만 열역학적인 면에 있어서 산화 또는 환원반응이 가능하게 된다[21]. 따라서 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 이론적인 면에 있어서 물의 광분해에 의한 H₂와 O₂의 생성반응에 사용될 수 있는 반도체는 SrTiO₃와 CdS 등임을 알 수 있다.

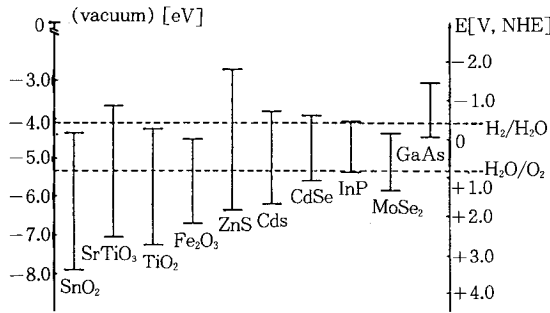


Fig. 2. Position of band edges of various semiconductors in contact with redox electrolytes at pH=7.

그리고 반도체 촉매들의 band gap이 적을수록 더 낮은 에너지를 가진 빛, 즉 궁극적으로 태양광을 이용할 수 있다는 측면에서는 유리할 수 있으나, 이와같이 작은 band gap을 가진 반도체는 빛에 의해 분해되기 쉽다[21]. 또한 큰 band gap을 가진 금속산화물의 경우에도 그것이 환원된 상태에서는 band gap보다 작은 에너지를 가진 빛에 의해서도 광촉매로서의 활성을 나타내는 경우가 있다. 예를들면 약 7.8 eV의 band gap을 지닌 MgO의 경우 환원된 상태에서는 band gap보다 적은 에너지를 가진 빛을 가지고도 광촉매 역할을 할 수 있으며, 이러한 현상은 빛의 조사에 의한 이산화물의 excited charge transfer complex 형성[22]에 기인한 것으로 알려져 있다.

많은 불균일계 광촉매 반응에 있어서 순수한 반도체를 촉매로 사용하는 경우보다 Pt, Pd, Cu 등의 금속을 담지시킨 반도체 촉매가 더 높은 효율을 나타내는 경우가 많다[23, 24]. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 n-형 반도체를 예로 든다면 순수한 반도체 촉매의 경우 빛이 조사되는 부분에서는 산화반응이, 그리고 빛이 조사되지 않는 부분에서는 환원반응이 일어나게 된다(p-형 반도체에서는 반대경향을 나타낸다)[17]. 그러나 일반적으로 어두운 부분에서의 반응이 빛이 조사되는 부분의 반응에 비해서 효율적으로 진행되지 못하므로 이 경우 금속을 담지시킴으로써 생성된 전도대 전자의 금속으로의 이동을 촉진시켜 전체반응을 보다 효율적으로 진행시킬 수 있다[25]. 그리고 광촉매반응에 사용되는 금속 담지 반도체촉매의 제조에도 광촉매반응, 즉 광

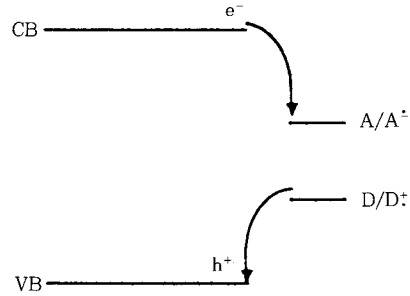


Fig. 3. Thermodynamic constraints for interfacial electron transfer at an illuminated semiconductor surface.

환원반응(photo-reduction)이 이용되고 있다[26, 27].

광촉매반응에는 광에너지뿐만 아니라 열에너지도 관여할 수 있으므로 광촉매의 활성을 평가하는 데에는 주의를 필요로 한다. 일반적인 촉매반응에서는 촉매량에 따라 반응속도가 변하는 경우가 있지만, 광촉매반응에서는 일정량 이상의 촉매에 의해서는 더 이상 반응속도가 증가하지 않는다. 즉 입사광을 흡수할 수 있는 일정량의 촉매 이외에는 반응에 관여하지 못한다. 따라서 광촉매의 활성을 나타내는 데에 있어서는, 단위량 또는 단위표면적당 활성보다는 전체 반응에 대한 다음과 같은 양자수율(quantum yield)로 표시하는 것이 적당하다.

$$\text{양자수율} = \frac{\text{반응계에 사용된 광양자(photon)수}}{\text{반응계에 흡수된 광양자(photon)수}}$$

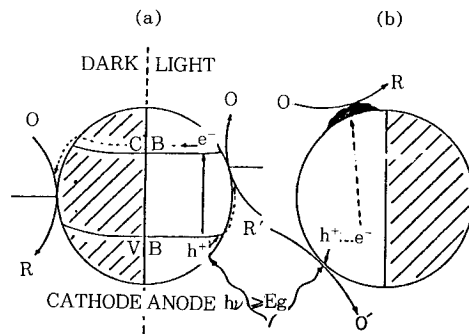


Fig. 4. Different configurations of particulate catalyst system for carrying out photocatalysis.

(a) n-type semiconductor catalyst

(b) metal-n-type semiconductor catalyst

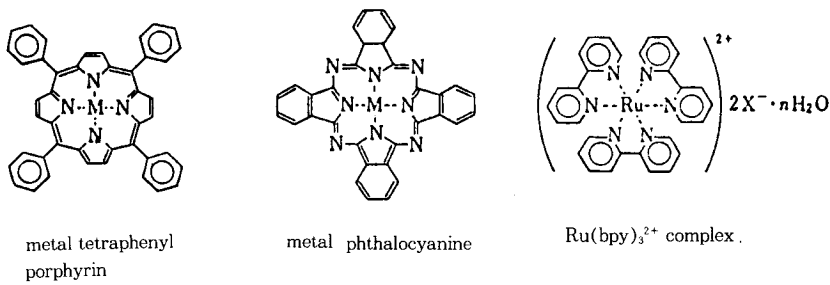


Fig. 5. Structures of metal complexes.

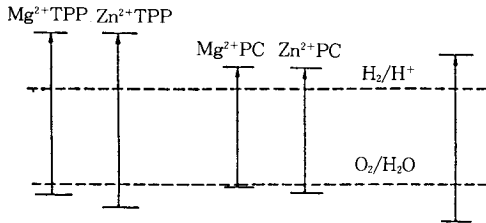


Fig. 6. Energy level of metal complex at ground and excited state.
 TPP: tetraphenyl porphyrin
 PC: phthalocyanine

그리고 일반적으로 반도체 산화물촉매의 활성은 그 입경이 작을수록 높게 나타나는 경향이 있으며, 이러한 것을 미립자효과라고도 부른다 [28].

일반적으로 균일계 광촉매 반응에서는 염료 또는 금속착화합물들이 촉매로 이용되고 있으며, Fig. 5에는 균일계 광촉매반응에 사용되는 몇 가지 금속착화합물의 구조가 나타나 있다 [29]. 그리고 Fig. 6에는 이들 금속착화합물들의 바닥상태와 들뜬상태의 전자준위를 나타내었다.

3. 불균일계 광촉매반응

불균일계 광촉매반응중에 있어서도 비교적 기본적이며 현재 관심을 모으고 있는 몇 가지 반응을 소개한다.

3. 1. 광분해반응

반도체 산화물 촉매상에서의 몇 가지 물질의

광분해반응은 일반적인 분해반응과는 다른 특성을 나타낸다. 일반적으로 반도체 산화물촉매의 광분해에 대한 활성을 측정하는 반응으로 N₂O의 분해반응이 주로 이용되고 있다. ZnO상에서의 N₂O의 N₂와 O₂로의 분해반응의 경우, 광분해와 열분해반응 각각에 대한 활성화에너지는 13, 35 kcal/mole이며, 다른 반응속도식이 제시되고 있다[30]. 따라서 이 두 가지 반응은 서로 다른 반응메커니즘을 통해 진행된다는 것을 알 수 있다. N₂O 이외에도 H₂O₂, CH₃I 등이 광분해 현상을 일으키는 것으로 알려져 있다 [31, 32].

3. 2. 광동위원소 교환반응

동위원소 교환반응도 광조사에 의해 실온에서도 빨리 진행되는 경우가 있다. 특히 산소의 동위원소 교환반응은 가장 간단한 해리반응으로, 그리고 여러가지 산화반응에 있어서 기본적인 반응으로 관심을 모으고 있다. TiO₂상에서의 ¹⁸O₂와 ¹⁶O₂ 간의 동위원소 교환반응을 보면 광을 조사할 경우 실온에서도 약 3분만에 평형이 이루어지는 반면, 빛을 조사하지 않는 경우 그 반응속도는 아주 느리게 된다[33]. 그리고 TiO₂와 같은 산화물 반도체의 격자산소와 ¹⁸O₂와의 동위원소 교환반응도 광에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다[34].

3. 3. 광산화반응

포화탄화수소의 부분산화반응은 여러가지 유기화합물의 합성에 있어서 중요한 반응이라 할 수 있다. 알칸(alkane)의 산화로부터 CO₂와 H₂O가 생성되는 반응을 보면, 일반적으로 이러

한 반응에 대한 $-\Delta G$ 값이 크므로, 기존의 불균일계 촉매반응에 의해서는 부분산화반응의 생성물을 얻기가 힘들게 된다. 더욱이 일반적으로 열에 의한 산화반응이 일어나기 시작하는 온도인 400°C 이상에서는 자유라디칼(free radical)이 생성되기 쉽고, 이 또한 완전산화반응을 유발하는 한 가지 요인으로 작용하기 쉽다. 따라서 알칸의 산화에 광촉매반응을 응용할 경우, 그 반응온도를 크게 낮출 수 있고, 또한 자유라디칼의 생성을 방지할 수 있으므로 부분산화반응의 생성물들을 얻기가 용이해진다. 일반적으로 알칸으로부터 실온에서도 TiO_2 와 같은 촉매의 존재하에서 광조사에 의해 여러가지 부분산화반응의 생성물이 얻어지게 된다[6]. 그리고 이때 알칸의 분자구조는 광산화반응의 생성물들의 선택도와 그 자신의 광산화반응 용이도에 영향을 미치게 된다. Djeghri 등[35]의 연구결과에 의하면 TiO_2 상에서의 알칸의 광산화반응에 있어서 n-알칸의 경우 부분산화반응 생성물인 ketone과 aldehyde 각각에 대한 선택도가 56, 20%, iso-알칸의 경우 각각에 대한 선택도가 61, 19%, 그리고 neo-알칸의 경우 각각 43, 14%로 나타내게 된다. 그리고 광산화반응의 용이도를 보면 3차 탄소 > 4차 탄소 > 2차 탄소 > 1차 탄소의 순으로 나타난다[35].

알코올의 광산화반응에 의한 주생성물들도 일반적으로 aldehyde와 ketone이다[36]. 특히 이소프로필 알코올의 아세톤으로의 광산화반응을 보면 이 반응에 대한 양자수율은 거의 1에 가깝게 나타나 있다[37]. 그리고 C_3H_6 의 CH_3CHO 로의 선택적 산화[38]와 C_6H_6 의 hydroxylation[39] 등에도 광촉매반응이 이용될 수 있다.

일반적으로 광산화반응에 대한 산화물반도체의 활성은 $\text{TiO}_2(\text{anatase}) > \text{TiO}_2(\text{rutile}) > \text{ZnO} > \text{ZrO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5$ 의 순으로 알려져 있고, 그 각각의 경우에 있어서도 제조방법에 따라 다소 활성의 차이가 나타나는 것으로 알려져 있다[40].

그리고 공해물질의 처리라는 관점에서도 중요한 여러가지 무기물의 광산화반응에 대한 다수의 연구결과가 발표되고 있다. 예를들면, CN^- 과 SO_4^{2-} 등의 산화제거[13, 41], 할로젠 이온의 산화[42], S의 SO_4^{2-} 로의 산화[43], Hg의 산화[44], NH_3 의 산화[45], 그리고 CO의 산화

[46]등이 있다.

3. 4. 광환원반응

산화물반도체상에서 광조사에 의해 C_2H_2 , C_2H_4 등과 같은 불포화 유기화합물로부터 수소화(hydrogenation)된 생성물들이 얻어진 연구결과가 발표되었으나, 이 경우 산화물 표면의 OH기의 수소가 반응에 참여하게 된다[47]. 따라서 촉매반응이라 할 수 없다. 그러나 물이 존재할 경우, 물의 광분해에 의해서 생성된 수소가 다시 수소화반응에 참여함으로써 여러가지 수소화반응, 예를 들면 N_2 또는 CO_2 의 수소화반응이 일어난다는 연구결과가 발표되었다[48, 49].

Fe^{3+} [50], MnO_4^- [51, 52], $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [51, 52], Pd^{2+} [51, 52], Cu^{2+} [24], Ag^+ [53] 등과 같은 금속 이온이 반도체상에서 광환원(photoreduction)에 의해 금속으로 석출된다는 것은 오래전부터 잘 알려져 왔다. 이와같은 광환원기술은 분산도가 높은 금속담지촉매의 제조 특히 불균일계 광촉매의 제조에 자주 이용되고 있다[26, 27]. 그리고 이때 금속의 분산도는 반도체 및 금속의 종류, 환원 희생시약(sacrificial reducing agent)의 유무, 그리고 광환원의 조건에 따라 변하게 된다.

3. 5. 물의 광분해반응

물의 광분해에 의한 수소와 산소의 생성반응은, 광에너지의 화학적에너지로의 전환방법중에서도 가장 관심을 모으고 있는 반응이다. Bulatov와 Khidekel[54]에 의해 Pt/ TiO_2 촉매를 이용한 물의 광분해에 대한 최초의 연구결과가 발표되었으나 크게 관심을 끌지 못하였고, 그 후 TiO_2 단독에 의한 흡착수의 광분해에 대한 연구결과[48]가 발표되어, 이 분야에 대한 관심이 크게 고조되었다. 그러나 TiO_2 자체가 수소발생용촉매로서의 활성이 낮고, TiO_2 단독에 의한 물의 광분해반응은 재현성이 부족하다[55]. 그리고 금속을 담지시키지 않은 SrTiO_3 단독에 의해 물의 광분해가 가능하지만[56], 그 활성이 낮아 현재에는 반도체에 금속성분이 담지된 촉매가 높은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다[57].

금속담지 반도체촉매를 이용한 물의 광분해

반응에 있어서도 금속성분상에서의 역반응($H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$)으로 인해 완전한 물의 광분해 반응은 이루어지기 힘들다. 그러나 NaOH와 같은 전해질 용액으로 촉매표면에 얇은 막을 형성 시킬 경우 역반응을 억제하고 양자수율을 크게 증가시킬 수 있다[58]. 그리고 광촉매에 의한 물의 분해에 있어서 많은 경우 생성물들의 화학양론적 조건 즉 $H_2/O_2=2$ 를 만족하지 못하는 경우가 있으므로 이에 대한 주의가 필요하다. 그러나 최근 양론적 조건을 만족하면서도 높은 양자수율을 나타낸 실험결과가 발표되고 있다 [59, 60].

일반적으로 물의 광분해반응은 반응초기에 유도기가 나타난 다음 계속적인 반응의 진행에 따라 활성이 증가하게 된다[61].

3. 6. 광이성질화, 광복분해반응

산화물 반도체상에서 C_4H_8 의 이성질화반응은 실온에서도, 그리고 광을 조사하지 않는 조건에서도 일어날 수 있지만, 광을 조사할 경우 그 반응이 현저하게 촉진될 수 있다. 특히 ZnO상에서도 1- C_4H_8 의 이성질화반응이 높게 나타나고, TiO_2 상에서는 2- C_4H_8 의 이성질화반응성이 높게 나타난다[62].

PVG(porous Vycor glass)에 담지된 Mo 또는 Nb의 산화물촉매상에서는 C_3H_6 가 광복분해 반응(photometathesis)을 일으켜 C_2H_4 와 2- C_4H_8 등이 얻어지게 된다[63].

3. 7. 기타의 광에너지 전환반응

광에너지를 화학적 에너지로 전환시키기 위

한 방법으로 여러가지 반응이 제시되고 있으며, 그 몇 가지 예가 Table 2에 나타나 있다[29].

일반적으로 약 1000°C 부근에서 진행되는 수성가스 제조반응에 광촉매반응을 응용하는 경우 이보다 훨씬 낮은 온도에서도 반응의 진행이 가능하게 된다. 광수성가스 제조반응에서 만약 CO를 선택적으로 생성시킬 수 있다면 물의 분해와 탄소의 가스화를 동시에 행할 수 있게 된다[64]. 그리고 이와같은 반응에서는 탄소원으로 석탄을 사용할 수도 있다[65].

알코올과 물로부터 수소를 발생시키는 반응에서는 40%이상의 양자수율을 얻을 수 있고 [66, 67], 이 반응은 여러가지 광촉매의 활성을 측정하는 반응으로도 자주 이용되고 있다. 이 경우 여러가지 알코올의 반응성은 $CH_3OH > C_2H_5OH > n-C_3H_7OH = i-C_3H_7OH$ 의 순으로 나타난다[68]. 그리고 이와같은 반응에서는 CdS와 ZnS같이 광용해를 잘 일으키는 촉매도 알코올의 환원력때문에 안정하게 유지될 수 있다.

탄수화물등의 천연유기물을 물과 반응시킴으로써 수소를 얻을 수도 있다[69-71]. 따라서 식물의 광합성에 의해 생성된 물질을 다시 광촉매를 이용하여 수소로 전환시키는 것이 태양에너지 전환방법의 한가지 예로 제시되고 있다 [69-71].

Pt와 RuO_2 를 담지시킨 CdS상에서 H_2S 의 광분해가 일어날 수 있다[72]. 이 경우 가시광선을 이용할 수 있다는 장점이 있지만, S의 축적이 문제점으로 남아 있다. 그리고 Pt/CdS상에서는 SO_3^- 와 물과의 반응에 의해 수소를 얻을 수도 있다[73].

4. 균일계 광촉매반응

주로 염료나 금속 착화합물을 촉매로 이용하는 균일계 광촉매반응에 대한 연구도 최근 급속하게 진행되고 있다. 여기에서는 주로 광에너지 전환이라는 면에서 중요한 물의 분해에 관련된 균일계 광촉매반응에 대해서 간단히 소개하고자 한다.

식물에서 광합성을 일으키는 엽록소가 일종의 금속착화합물이므로 최근 균일계 광촉매반응에서 광에너지 전환용 촉매로서 porphyrin이

Table 2. Reactions for the Conversion of Light Energy

reaction	ΔG° (kcal/mole)	catalyst
$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$	57	Pt/ TiO_2 etc.
$H_2O + C \rightarrow H_2 + CO$	24	RuO_2/TiO_2
$H_2O + 1/2 C \rightarrow H_2 + 1/2 CO_2$	10	Pt/ TiO_2
$H_2O + 1/4 C_2H_6 \rightarrow 4/7 H_2 + 1/2 CO_2$	12	Pt/ TiO_2
$H_2O + 1/2 CH_4 \rightarrow 3 H_2 + 1/2 CO_2$	22	Pt/ TiO_2
$H_2O + CH_3OH \rightarrow 3 H_2 + CO_2$	2	Pt/CdS etc.
$(CH_3)_2CHOH \rightarrow H_2 + (CH_3)_2CO$	2	Pt/ TiO_2 etc.
$H_2O + 1/6 C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 H_2 + CO_2$	-5	Pt/ TiO_2 etc.
$H_2S \rightarrow H_2 + S$	8	Pt/ RuO_2/CdS

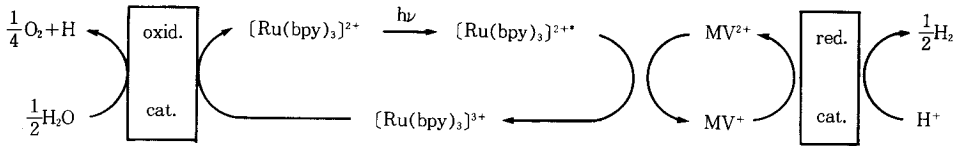


Fig. 7. Photosplitting of water by $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. MV^{2+} :methylviologen.

나 phthalocyanine 등과 같은 금속착화합물이 관심을 모으고 있다. 이와같은 금속착화합물들은 가시광선 영역의 빛을 흡수하며, 그 흡광도도 높고 또한 그 전자준위도 물을 분해시키기에 적당한 조건을 갖추고 있다. 이들 중에서도 특히 관심을 모으는 물질은 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 이다. 이 물질이 물의 광분해에 참여하는 과정을 간단히 나타내면 Fig. 7과 같다. 이 경우 EDTA와 같은 산화되기 쉬운 희생시약을 첨가하여, Pt 콜로이드를 환원촉매로 그리고 RuO_2 등을 산화촉매로 이용하여 수소와 산소를 생성시키게 된다 [74]. 그리고 Pt와 RuO_2 를 동시에 담지시킨 TiO_2 콜로이드를 사용하는 경우 수율이 크게 증가한다는 보고도 있다[75]. 또한 Fe계 착화합물인 Prussian blue를 물의 광분해촉매로 이용한 경우도 있다[76].

일반적으로 균일계 광촉매의 경우 불균일계 광촉매에서 볼 수 있는 전자대의 bending에 의한 양공과 전자와의 재결합 방지가 곤란하므로 물의 완전 분해가 어렵게 된다.

이외에도 염화주석을 배위자로 가진 Rh착화합물을 촉매로 하여 가시광선조사에 의해 이소

프로필 알코올의 액상탈수소반응을 일으킬 수도 있다[77].

5. 과제와 전망

현재 인류가 당면하고 있는 에너지원의 고갈이라는 면에서 볼 때, 앞으로 촉매반응을 이용하여 해결해야 할 가장 궁극적인 문제중의 하나는 광촉매를 이용한 태양에너지의 이용이다.

물의 광분해를 일으킬 수 있는 산화물반도체들은 가시광선을 거의 흡수하지 않는다. 예를 들면 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 TiO_2 같은 경우에는 410 nm보다 짧은 파장의 빛만을 흡수하므로 실제로 태양에너지의 약 5%정도만을 이용하게 된다[78]. 그리고 산화물 반도체 중에서 태양광을 흡수할 수 있는 것도 있지만 그 폭이 좁아 물의 광분해에는 적합하지 않게 된다.

띠폭이 넓은 반도체에 불순물을 doping함으로써 흡수파장을 장파장쪽으로 이동시킬 수 있다. 실제로 Borgarello 등[79]에 의해 TiO_2 에 Cr를 doping한 Pt/ TiO_2 / RuO_2 촉매를 이용하여 가시광선에 의해 물을 분해시킨 실험결과도 보고되었으나, 아직까지는 현재 doping 등과 같은 방법을 이용하여 가시광선 영역의 빛을 흡수하고 또한 양자수율을 높이는 것이 과제로 남아 있다.

주로 금속착화합물을 이용하는 균일계 촉매에는 가시광선을 이용하여 물을 분해시킬 수 있는 가능성을 지닌 것이 많지만 전하의 재결합을 방지하여 수율을 증가시키는 보다 효율적인 방법이 요구되고 있다.

현재 광촉매반응의 응용은 단순히 태양에너지의 전환에만 국한되지 않고 여러 분야로 그 응용범위가 넓어지고 있다. 특히 여러가지 유기합성반응에 광촉매반응을 응용한 연구결과가 발표되고 있다. 유기합성에 광촉매반응을 응용

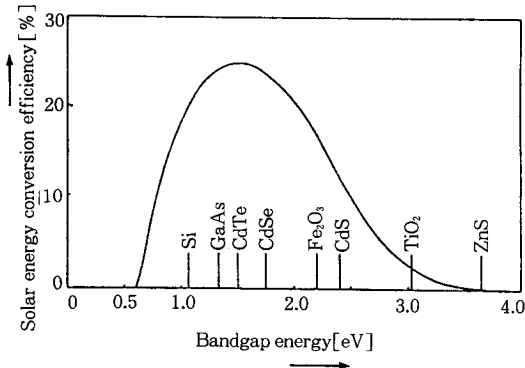


Fig. 8. Theoretical solar energy conversion efficiency versus semiconductor band gap.

한 것중에서 효시적인 것으로는 Pt/TiO₂를 이용한 photo-Kolbe반응을 들 수 있다[80]. 일반적인 초산의 전해반응에서는 에탄과 CO₂가 주 생성물이지만[81], 광촉매를 이용한 경우에는 메탄과 CO₂가 생성된다[80]. 이와같이 광촉매를 이용하는 경우에는 일반적인 유기전해와는 다른 생성물의 분포를 나타냄으로써 현재 관심을 모으고 있다.

Pt/TiO₂ 광촉매를 이용하여 NH₃와 CH₄로부터 간단한 아미노산의 생성이 가능하며[82], 이때 CH₄대신 glucose를 이용하면 polypeptide의 생성도 가능하게 된다[83]. 특히 최근에는 여러 가지 염료나 반도체를 촉매로 하여 가시광선을 조사함으로써 여러 종류의 아미노산을 보다 효율적으로 얻을 수 있다는 연구결과가 발표되었다[84].

또한 최근에는 실제 식물에서 진행되는 vitamin-C의 합성반응과 거의 유사한 반응으로, 여러 종류의 식물에 존재하는 flavonoids라는 광촉매를 이용하여 산소와 sorbitol로부터 vitamin-C를 합성한 연구결과도 발표되고 있다[85].

고분자 물질의 중합에도 광촉매를 이용하여 개시반응을 일으킬 수 있다. Methyl methacrylate의 중합의 경우를 보면, 직접적인 개시반응을 일으키기에 불충분한 에너지를 가진 빛을 가지고도 Pt/TiO₂를 첨가하여 개시반응을 일으킬 수 있다[86]. 이 경우 광개시제의 선택의 폭이 넓어지며, 분자량 조절이 용이하다는 이점을 지니게 된다.

그리고 1급 amine의 이량화(dimerization)에 의한 2급 amine의 생성[87], tetrahydrofuran 또는 알코올의 이량화[88]에도 광촉매반응이 이용되고 있다.

이외에도 광촉매반응은 여러가지 오염물질이나 폐수의 처리에도 그 응용이 가능하며[89], 공업용 폐수나 희박용액으로부터의 귀금속 회수나 정제에도 이용될 수 있다[90].

따라서 향후 광촉매반응에 대한 지속적인 연구와 완전한 실용화가 이루어진다면, 새로운 에너지원의 이용이라는 면에서 뿐만 아니라 여러 가지 화합물의 보다 효율적인 합성에 있어서도 광촉매반응의 역할이 크게 증가할 것이다.

참 고 문 헌

1. M. Formenti and S. F. Teichner, *A Specialist Periodical Report, Catalysis*, **2**, 87 (1978).
2. A. Fujishima and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148(1971).
3. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37(1972).
4. S. Claesson and L. Engstrom(eds.), *Solar Energy-Photochemical Conversion and Storage*, National Swedish Board for Energy Source Development, Project No. 5562071(1977).
5. J. Connolly(ed.), *Proceedings of the Third International Conference on the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Boulder, Colorado(1980).
6. M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau and S. J. Teichner, *Chem. Tech.*, **1**, 680(1971).
7. L. P. Childs and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **67**, 35(1981).
8. N. Djeghri and S. J. Teichner, *J. Catal.*, **62**, 99(1980).
9. F. T. Wagner and G. A. Somorjai, *Nature*, **285**, 559(1980).
10. M. Halmann and K. Zukerman, "Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis", eds. E. Pelizzetti and N. Serpone, 521, Reidel, Dordrecht(1986).
11. B. Kraeutler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5985(1978).
12. S. N. Frank and A. J. Bard, *ibid*, **99**, 303 (1977).
13. J. H. Carey and B. G. Oliver, *Water Poll. Res. J. Canada*, **15**, 157(1980).
14. J. H. Carey, J. Lawrence and H. M. Tosine, *Bull. Environ. Contamn. Toxicol.*, **16**, 697(1976).
15. D. F. Ollis, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 480 (1985).
16. M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 314 (1983).

17. R. I. Bickley, *A Specialist Periodical Report, Catalysis*, **5**, 308(1982).
18. G. A. Somorjai, "Chemistry in Two Dimensions Surfaces", 551, Cornell University Press, Ithaca(1981).
19. D. Meissner, R. Memming, L. Shuben, S. Yesodharan and M. Graetzel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 121(1985).
20. J. -F. Reber, "Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors", ed. H. Schiavello, 335, Reidel, Dordrecht(1985).
21. M. A. Fox, "Topics in Current Chemistry, Electrochemistry 1", ed. E. Steckhan, 73, Springer-Verlag, Berlin(1987).
22. R. S. Knox, *Solid State Phys., Suppl.*, **5**, 1 (1963).
23. B. Kraeutler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4317(1978).
24. H. Reiche, W. W. Dunn and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2248(1979).
25. A. J. Bard, *J. Photochem.*, **10**, 59(1979).
26. S. Sato and J. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7206(1980).
27. S. Sato, *J. Catal.*, **92**, 11(1985).
28. T. Sakata, T. Kawai and K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 50(1982).
29. 佐藤眞理, 工業觸媒反應 II, 觸媒學會編, 180, 講談社, 東京(1985).
30. K. Tanaka and G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1037(1971).
31. J. Cunningham and A. L. Penny, *ibid*, **76**, 2353(1972).
32. A. H. Boonstra and C. A. H. A. Mutsaers, *J. Chem. Soc.*, **79**, 1940(1975).
33. K. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, **78**, 555(1974).
34. H. Courbon, M. Formenti and P. Pichat, *ibid*, **81**, 550(1977).
35. N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet and S. J. Teichner, *Discuss. Faraday Soc.*, **58**, 185 (1974).
36. P. R. Harvery, R. Rudham and S. Ward, *ibid*, **79**, 1381(1983).
37. R. I. Bickley, g. Munuera and F. S. Stone, *J. Catal.*, **31**, 398(1973).
38. S. Yoshida, Y. Magatani, S. Noda and T. Funabiki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 601(1981).
39. 寺谷蔽介, 高木 弦, 高橋素子, 野田久尙, 生尾 光, 田中一範, 日本化學會誌, 283 (1984).
40. M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner and P. Vergnon. *J. Coll. Interf. Sci.*, **39**, 79(1972).
41. K. Kogo, H. Yoneyama and H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1705(1980).
42. J. M. Herrmann and P. Pichat, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **76**, 1138(1980).
43. Y. Matsumoto, H. Nagai and E. Sato, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4664(1982).
44. U. Kaluza and H. P. Boehm, *J. Catal.*, **22**, 347(1971).
45. W. R. McLean and M. Ritchie, *J. Appl. Chem.*, **15**, 452(1965).
46. Th. Wolkenstein, *Adv. Catal.*, **23**, 157 (1973).
47. A. H. Boonstra and C. A. H. A. Mutsaers, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2025(1979).
48. G. N. Schrauzer and T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7189(1977).
49. B. Aurian-Brajani, M. Halmann and J. Manassen, *Solar Energy*, **25**, 165(1980).
50. A. A. Kranovskii and G. P. Brin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **168**, 1100(1966).
51. M. M. iyake, H. Yoneyama and H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1492 (1977).
52. H. Yoneyama, N. Nishimura and H. Tamura, *J. Phys. Chem.*, **85**, 268(1981).
53. S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara and T. Kagiya, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **79**, 2685(1983).
54. A. V. Bulatov and M. I. Khidekel, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1902(1976).
55. H. Van Damma and W. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4373(1979).
56. H. Yoneyama, M. Koizumi, and H.

- Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 3349 (1979).
57. S. Sato and J. M. White, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 83(1980).
58. S. Sato and J. M. White, *J. Catal.*, **69**, 128 (1980).
59. 佐藤眞理, 電氣化學, **54**, 977(1986).
60. S. Sato, *New J. Chem.*, **12**, 859(1988).
61. 山口徑一, 佐藤眞理, 日本化學會誌, 258 (1984).
62. S. Kodama, M. Yabuta and K. Kubokawa, *Chem. Lett.*, 1671(1982).
63. M. Anpo, I. Tanahashi and Y. Yubokawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **78**, 2121 (1982).
64. S. Sato and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **85**, 336(1981).
65. S. Sato and J. M. White, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **19**, 542(1980).
66. T. Kawai and T. Sakata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 694(1980).
67. T. Sakata and T. Kawai, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 341(1981).
68. P. Pichat, J. M. Herrman, J. Disdier, H. Courbon and M. N. Mozzanega, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 627(1981).
69. T. Kawai and T. Sakata, *Nature*, **286**, 474 (1980).
70. T. Sakata and T. Kawai, *Nouv. J. Chim.*, **5**, 279(1981).
71. 坂田忠良, 科學, **51**, 744(1981).
72. N. Serpone, E. Borgarello, M. Graetzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 342(1984).
73. M. Matsumura, Y. Saho and M. Tsubomura, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3807 (1983).
74. P. Keller, A. Moradpour, E. Amouyal and H. Kagen, *Nouv. J. Chim.*, **4**, 337(1980).
75. J. Kiwi, E. Borgarello, E. Pelizzetti, M. Visca and M. Graetzel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19**, 646(1980).
76. M. Kaneko, N. Takabayashi and A. Yamada, *Chem. Lett.*, 1647(1982).
77. S. Shinoda, H. Moriyama, Y. Kise and Y. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 348 (1978).
78. J. -F. Reber, "Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors", ed. M. Schiavello, 329, Reidel, Dordrecht(1985).
79. E. Borgarello, J. Kiwi, M. Graetzel, E. Pelizzetti and M. Visca, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2996(1982).
80. B. Kraeutler and A. J. Bard, *ibid*, **100**, 5985(1978).
81. B. Kraeutler and A. J. Bard, *ibid*, **99**, 729 (1977).
82. H. Reiche and A. J. Bard, *ibid*, **101**, 3127 (1979).
83. T. Kawai, M. Fujii, S. Kanbe and S. Kawai, The 5th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Osaka(1984).
84. T. Sakata, "Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis", eds. E. Pelizzetti and N. Serpone 397, Reidel, Dordrecht (1986).
85. F. Baykut, G. Benlioglu and G. Baykut, *ibid*, 161.
86. B. Kraeutler, H. Reiche, A. J. Bard and R. G. Hocker, *J. Polym. Sci.*, **17**, 535(1979).
87. S. Nishimoto, B. Ottani, T. Yoshikawa and T. Kagiya, *J. Am. Chem.*, **105**, 7180(1983).
88. S. Yanagida, T. Azuma, H. Kawakami, H. Kizumoto and H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 21(1984).
89. R. W. Matthews, *Nature*, **11**, 23(1984).
90. J. J. Curran, J. Domenich, N. Jaffrezic-Renault and R. Philippe, *J. Phys. Chem.*, **89**, 957(1985).