

제 1 차 년 도  
연 차 보 고 서

KSRI-90-55-IR

## 광전기화학을 이용한 수소제조에 관한 연구

A study on preparation of Hydrogen using  
photoelectrochemical Reactions( I )

연 구 기 관  
재단법인 한국표준연구소

과 학 기 술 처

BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET		1. 관리번호	2. 수행부서 유기분석연구실	3. 발행일 1990. 5
4. 제목/부제 광전기 화학을 이용한 수소제조에 관한 연구(1차년도)			7. 주제분야 0702 1407	
5. 저자(공저자) 허귀석, 서정기, 김달호, 김동명		8. 수행기관 보고서번호 KSRI-90-55-IR		
6. 수행기관(KSRI 이외의 공동 혹은 위촉연구기관) 한국표준연구소		9. 계약번호		
		10. 자료내역		
11. 위탁기관 과학기술처				
12. 보충사항				
13. 초록(주요 참고문헌이나 관련문헌이 있을 경우 여기에 명시한다)  광촉매를 이용하여 물로부터 효율적으로 수소를 제조할 수 있는 광화학 반응 시스템의 개발에 관한 1차년도의 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 카드뮴과 아연황화물이 함유된 촉매시스템과 각각의 단일 촉매시스템을 개발하여 각 시스템간의 광변환 효율에 대한 비교실험을 수행하였다. 혼합촉매 시스템은 단일촉매 시스템에 비하여 수소 발생효율이 우수하였으며, 광촉매의 효율은 촉매의 지지체의 재질과 제조방법에 따라 크게 차이가 났다. 광촉매 개발을 위한 효율측정 실험과 촉매의 조성 및 특성변화에 대한 기초적 실험이 수행되었다.				
14. 키워드(6~12개)  광촉매, 수소제조, 광화학반응, 황화카드뮴, 황화아연, 혼합촉매시스템				
15. 배포구분 01		16. 해제기간		17. 면수 92
				18. 가격

BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET		1. REPORT NO.	2. PERFORMING LAB. Org. Anal. Lab.	3. REPORT DATE 1990. 5
4. TITLE/SUBTITLE A Study on Preparation of Hydrogen using Photoelectrochemical Reactions (I)			7. SUBJECT CATEGORY 0702 1407	
5. AUTHOR(S) G.S. Heo, J.K. Suh, D.H. Kim, D.M. Kim		8. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO. KSRI-90-55-IR		
6. PERFORMING ORGANIZATION NAME Korea Standards Research Institute		9. CONTRACT OR GRANT NO.		
		10. TYPE OF REPORT		
11. SPONSORING ORGANIZATION MOST				
12. SUPPLEMENTARY NOTES				
13. ABSTRACT <p>First year research on the development of photochemical reaction system for the efficient preparation of hydrogen from water using photocatalysts were performed.</p> <p>Comparisons of efficiency of photo-transformation between mixed and single catalyst system containing CdS and ZnS were studied.</p> <p>Efficiency of hydrogen production with mixed catalysts is better than that with single catalyst, and the catalytic efficiency is quite dependent on the material properties of supporter and the preparation procedure of catalysts. Preliminary experiments for the development of photocatalysts have been done regarding the measurement of efficiency and effects of catalyst compositions</p>				
14. KEYWORDS <p>Photocatalyst, hydrogen production. Photochemical reaction.</p> <p>ZnS. CdS. mixed catalytic system.</p>				
15. CLASSIFICATION 01		16. SCHEDULE OF DECLASSIFICATION		17. NO. OF PAGES 92
				18. PRICE

# 제 출 문

## 과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “광전기 화학을 이용한 수소제조에 관한 연구”의 1차년도 보고서로 제출합니다.

1990년 5월 15일

주관연구기관명 · 한국표준연구소

총괄연구책임자 : 허 귀 석

참여연구원 : 서 정 기

김 달 호

김 동 명

# 여 백

# 요 약 문

## I. 제 목

광전기화학을 이용한 수소제조에 관한 연구.

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

현재 인류의 연간 총 에너지 소비량은  $10^{17}$  Kcal이며, 이같은 소비량은 15~20년마다 2배씩 증가하는 추세이다. 현재 주 에너지원으로 사용되고 있는 화석 연료 및 핵에너지로 부터 사용할 수 있는 부존 자원의 총 에너지량은  $10^{19} \sim 10^{20}$  Kcal로 추정되고 있으므로 이러한 에너지원으로는 앞으로 기껏해야 1세기 정도밖에 사용할 수 없다고 추산이 되고 있다. 화석 연료와 핵 연료의 사용은 환경에 유해한 영향을 끼치는 많은 문제점을 나타내고 있다. 특히 화석연료 연소시 발생하는 유해가스 및 발암성 물질이 대기중에 축적되어 인류의 환경에 큰 위협을 주고 있으며, 핵 연료에 의한 핵 발전도 최근의 몇몇의 사고에서 보듯이 항상 큰 위협의 부담을 안고서 사용하여야 한다. 그러므로 자원적인 제약을 받지 않고 환경에 피해를 주지않는 경제적인 에너지원의 개발은 인류의 지속적인 발전을 위해서 반드시 개발되어야 할 과제이다. 이를 가능하게 하는 에너지원으로서 선진국에서 개발중인 핵융합 발전은 오래동안 막대한 개발비를 투자하였음에도 불구하고 아직도 기술적으로 해결하여야 할 점이 많아, 개발 전망이 불투명한 형편이다. 이에 비하여 태양에너지를 대체 에너지로 개발하는 것은 훨씬 적은 비용으로 가능할 뿐더러 보다 빠른 장래에 이루어질 수 있으리라고 예측되므로 앞으로 이 분야에 대한 보다 적극적인 투자가 이루어져야 할 것이다.

환경에 영향을 주지 않는 깨끗한 대체 에너지로서의 태양열 변환 방법에 관한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 특히 태양에너지를 저장할 수 있는 에너지형태로 변환시키는 시스템에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 반도체 물질을 이용한 광전기 화학반응에 의한 에너지 변환시스템은 수소를 발생시킬 수 있으므로 이러한 목적에 가장 적합한 것으로 주목되고 있다. 자연계에서 생물학적 광합성 반응의 효율이 1~2% 정도 밖에 되지 않는데 비하여 광전기 화학 반응을 이용하면 10% 정도의 높은 효율로서 수소나 메탄을 같은 연료를 생산할 수 있어 이 에너지 변환시스템에 관한 연구는 무해하고 경제적인 에너지원으로서 장차 인류의 에너지문제를 해결하는데 큰 기여를 할 것으로 생각된다.

### Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

1972년 일본의 Honda 그룹에 의하여  $TiO_2$  전극에 빛을 쬐이면 물이 분해되어 수소와 산소가 발생하는 실험이 발표되었는데 이로서 태양 에너지가 화학적 에너지로 저장될 수 있음을 실험적으로 실현하였다. 그러나 여기서 사용된  $TiO_2$  전극은 태양 에너지의 일부분만이 이용되는 단점이 있어 이를 보완하기 위한 여러가지 전극에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 반도체 촉매의 광에너지 변환 효율을 높이기 위한 실험을 하였다.

광 촉매의 표면을 변화시켜 효율이 높고 안정한 반도체 촉매를 개발하려는 연구를 진행하였다.

황화 카드뮴과 황화 아연의 혼합물을 실리카겔과 나피온 폴리머 막에 입힌 광 촉매를 제조하였다. 광촉매를 수용액에 넣은 후 광 화학 반응을



시킨 결과 물이 환원되어 수소가 발생되었다. 이 광화학반응에서는 황화나트륨을 소모시약으로 사용하였으며 수소의 발생량은 가스 크로마토그래피를 사용하여 측정하였다. 촉매의 조성은 원자흡광 분석장치를 이용하여 측정하였다.

두 촉매 시스템의 수소 발생 효율을 비교한 결과 나피온을 기저로 만든 촉매가 실리카겔을 기저로한 촉매에 비하여 광 촉매반응에 더 효과적인 것으로 나타났다.

#### IV. 연구의 활용

광촉매의 자체 산화에 의한 부식문제를 해결하기 위하여 촉매의 surface modification 등의 여러 방법이 시도되고 있으며 혼합촉매에 의한 촉매 효과에 대한 근본적인 이해를 위한 기초실험이 활발히 진행되고 있어 조만간 변환효율이 좋은 촉매의 개발이 이루어질 것으로 예상되고 있다. 광촉매에 의한 전기화학반응은 물의 전기분해뿐 아니라 여러가지 유용한 전기화학 반응을 일으킬 수 있으므로 전기화학 반응의 공업적 이용에도 크게 이용되리라고 전망된다. 태양에너지를 화학적 에너지로 변환할 수 있는 광촉매 제조 및 측정 기술을 본 연구에서 확립함으로써 효율적으로 물로부터 수소를 생산하는 광분해 기술을 개발하면 경제적으로 수소를 발생 할 수 있는 시스템을 실용화 함으로서 값싸고 무한정으로 이용할 수 있는 대체 에너지 활용이 될 수 있을 것이다.



## SUMMARY

### I. Title

A study on preparation of hydrogen using photoelectrochemical reactions.

### II. Objectives

Because of the limitation of fossil fuels which is supposed to be depleted in the end of next century and the environmental contamination by accumulating the toxic gases and carcinogens in the air flaming the fossils fuel, development of alternative fuels which is indifinitive resource and contamination-free to replace the present energy resource have been studied for long time. Solar energy appears to be the best option for long term energy needs. The widespread utilization of a solar technology primarily depends upon the construction of inexpensive systems based on materials that can be used to cover the large areas. The most efficient chemical systems for the production of electricity and the promotion of chemical reactions that can produce fuels, such as hydrogen or other useful products, by the utilization of solar energy are based on semiconductor materials.

The most efficient chemical systems for the production of fuels

such as hydrogen or other useful products by solar energy based on the semiconductor materials are actively studied. Development of high efficiency system to produce hydrogen or methanol using photoelectrochemical reaction will be significant contribution to develop the inexpensive and safe future energy.

### III . Contents and Scope

Development of system to increase the light energy using semiconductor transfer efficiency energy catalysts.

- 1) Production of semi-conductor photocatalysts.
- 2) Studies on surface modification to develop the high efficient and stable semiconductor catalysts.
- 3) Establishment of analytical methods in photochemical reaction.

### IV . Results and Applications

#### 1 . Results

- 1) Production of photocatalyst by coating CdS and ZnS on the surface of silica gel and Nafion polymer.
- 2) Studies on the modification of catalyst surface.
- 3) Performance test of made photocatalysts for hydrogen generation from water by photo-chemical reaction.
- 4) Establishment of the reaction analysis method to

measure amount of hydrogen production by gas chromatography.

## 2. Applications

The above results with modification of catalyst surface shows the possibility to solve the problems of corrosion of photocatalysts by autooxidation.

Electrochemical reaction by photocatalyst can be applied not only to electrolysis of water but also to the various useful electrochemical reaction in industry. Establishment of production of photocatalysts to transfer from solar energy to chemical energy and measurement of electrochemical reactions in this study will be utilized to develop the economic and safe future energy.

# 목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 반도체에서의 광전기화학 반응 .....	3
제 1 절 광전기화학 시스템	3
제 2 절 반도체형 광촉매 .....	6
제 3 절 광전기화학 셀 .....	10
제 4 절 입자반도체 시스템 .....	17
제 5 절 통합된 화학시스템 .....	22
제 6 절 광전기화학반응의 응용 .....	24
제 3 장 광촉매반응에 관한 이론적고찰 .....	27
제 1 절 다성분 Array 시스템 .....	28
제 2 절 광증감제층 내의 에너지전이와 소멸 .....	33
제 3 절 광증감제층 내에서의 전하이동 .....	37
제 4 절 반도체 표면으로의 전자에너지 전이 .....	40
제 5 절 전자 - 홀 쌍의 전환 .....	43
제 6 절 Array 내에서의 표면과 경계면의 분석	46
제 4 장 수소제조용 광촉매의 제조와 효율측정	47
제 1 절 실험장치 및 방법 .....	47
제 2 절 광촉매의 제조 .....	48
제 3 절 광촉매의 조성 및 물성측정 .....	51
제 4 절 광촉매의 효율측정 .....	67
제 5 장 결 론 .....	70
참 고 문 헌 .....	74

# 제 1 장 서 론

1970년대 말을 전 후하여 광전기 화학에 대한 관심이 높아졌는데 주된 원인은 두차례에 걸친 석유값의 폭등으로 에너지의 대체에 대해서 여러 각도로 연구를 시작하면서 부터이었다. 즉 새로운 에너지원을 개발하여 석유에너지에 대신하여 쓰고자 하는 것과 석탄-석유를 쓰게 되면서 대두된 공해문제에 대해서도 걱정을 하지 않아도 되는 “깨끗한 에너지”를 찾고자 하는 필요성 때문이었다. 이런 연구중의 하나가 주위에 있는 에너지원으로 태양에너지(자외선에서 부터 적외선까지를 포함하고 있으며 광자당 약 0.9 ~ 3.2 eV의 에너지 즉 87 ~ 308 KJ mole<sup>-1</sup>)를 이용할 수 있는 가능성에 대한 것이다. 자연계에서 일어나는 생물학적 광 합성과정은 태양 에너지를 연료로 바꾸는 효율이 고작 1~2% 정도 밖에 되지 않으므로 효능면에서나 환경적인 면에서 우위를 차지하는 방법으로 전기를 얻든지, 수소나 메탄을 같은 연료를 얻는 연구를 시작한 것이다. 이런 연구는 반도체 물질을 이용한 광 전기화학이 가장 가능성이 높은 것으로 지적되었다.

광전기화학의 실험은 1839년 Becquerel에 의해 Becquerel 효과<sup>1)</sup>라고 불리우는 광전효과(photovoltaic effect)를 관찰하면서 부터 시작 되었다. 이것은 염화은 전극을 전해질에 넣고 대 전극(counter electrode)과 연결하였을 때 빛을 쬐이면 전압이 발생되고 전류가 흐르는 현상을 발표한 것이다. 즉 반도체 물질인 염화은을 이용한 반도체 전해질 접촉면에서의 계면현상인 것이다. 이런것은 1954년 Brattain과 Garrett<sup>2)</sup>

에 의해 germanium 반도체 표면에서 일어나는 화학반응은 Ge 반도체의 성질 뿐만 아니라 빛에 의해서도 조절될 수 있음이 밝혀지면서 빛이 조사된 반도체 - 전해질의 접촉면에서의 이론적인 설명을 할 수 있었다. 같은 시기에 처음으로 p-n 접촉 실리콘 태양전지가 개발되었다<sup>3)</sup>. 이런 반도체 전해질의 접촉과 관련된 이론으로 평활점 전위<sup>4)</sup> (flat band potential), 표면에너지상태 (surface state)<sup>5)</sup>와 광 부식 (photocorrosion)<sup>6)</sup> 등이 계속 발표되었다.

1960년 Berg는 금속전류에서 빛에 의한 전류흐름이 일어남을 관찰하였다. 그는 적하 수는 전극에 빛을 쬐이면 금속전극에 있는 전자가 빛을 흡수하여 에너지가 증가되고 따라서 전극에서의 반응이 일어나는 원리를 이용하여 광 폴라로그래피 (photopolarography)를 개발하였다<sup>7)</sup>.

1965년 Barker와 Gardner에 의해 금속으로부터 전해질 쪽으로 광 전자의 방출과 방출된 전자와 용매나 용질과의 반응에 대한 연구가 발표되었다. 그 뒤 반도체 전극의 성질에 대한 연구는 Gerischer<sup>8)</sup>과 Memming<sup>9)</sup>, Myamlin과 Pleskov<sup>10)</sup> 등에 의해 진행되어 실용적인 이용에 대한 첫 논문이 1972년 일본의 Honda 그룹에 의해 발표되었다<sup>11)</sup>. 반도체 전극인  $\text{TiO}_2$ 에 빛을 쬐이면 물로부터 산소가 발생하는 것을 보였고, 이로부터 광전기분해에 의해 산소와 수소가 얻어질 수 있음을 제시하였다. 즉 태양에너지로 부터 화학적 에너지를 저장할 수 있는 것이다. 여기서 사용된  $\text{TiO}_2$  전극은 안정하나 bandgap 에너지가 커서 태양에너지의 일부만 이용되는 단점이 있고, 따라서 작은 bandgap 에너지를 갖는 여러가지 전극에 대한 연구가 시작되었다. 태양 에너지가 갖는 최대 광도는 약 1.1 ~ 1.5 eV에 해당되기 때문에 반도체 전극 중에서 Inp나 GaAs등에 대한 연구가 활발하게 이루어졌다.



## 제 2 장 반도체에서의 광전기화학 반응

### 제 1 절 광전기화학 시스템

빛을 받아서 유용한 연료를 생성할 수 있는 광전기화학 시스템 (Fig. 2-1)<sup>12</sup>에서 빛은 광활성인 반도체(1)에 쏘여지며, 이 반도체는 지지체(2)에 위에 입혀져 있다. 반도체 주위의 점선은 필름이나 얇은 막을 표시하는데 반도체가 분해되는 것을 방지하고 반도체에 의해 잡힌 빛의 효율을 증대시키기 위해 사용된 증감제 (sensitizer)을 포함하고 있다. 반도체층 내에서 빛에너지는 전자와 홀 ( $e^-h^+$ ) 쌍으로 바뀌어지고 이 전자-홀 쌍은 산화제와 환원제를 운반할 수 있다. Fig. 2-1에서 왼쪽은 산화가 일어나서 물이 산소로 되는 과정을 나타내었고 반면 오른쪽은 환원이 일어나서 양성자가 수소로 바뀌는 것을 나타낸 것이다. 즉 Fig. 2-1에서 실질효과는 빛에너지가 수소와 산소로 바뀌는 것이다. 소위 말하는 물의 분해반응 (water splitting reaction)에 의해 환원이 일어나는 쪽에서는 유용한 연료나 혹은 연료를 생성하는데 사용될 수 있는 어떤 것이 생성되고, 산화가 일어나는 쪽에서는 chlorine와 같은 유용한 산화제나 산소가 생성된다. 최근의 실험은 반도체 표면에서 직접 최종생성물을 발생시키기 위해 시도했지만 효율이 낮았다. 그래서 광에 의해 발생된 전자나 홀을 빠른 전자전이 반응을 시킨 후 이 전하를 알려진 촉매를 통해서 교체시키고 최종생성물을 생성시키는 것이 필요했다. 즉 화학종 D (5)는 전자주개 물질을 나타낸 것이며 광에 의해서 발생된 홀에 의해 산화되고 화



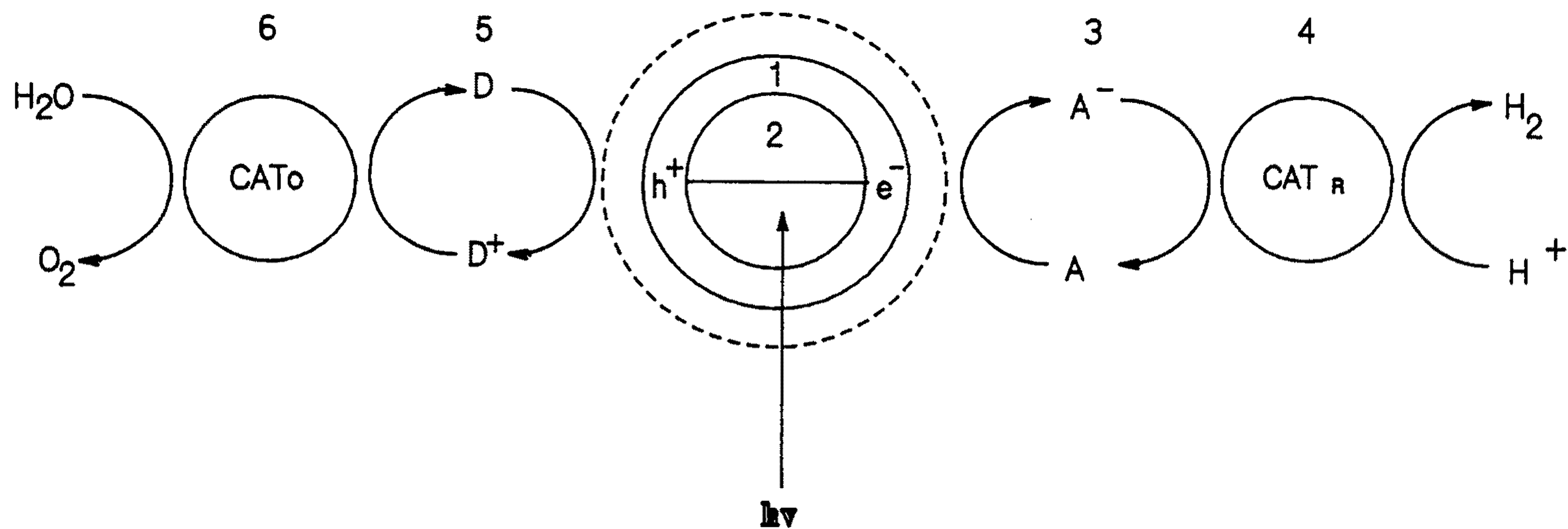


Fig. 2-1. Schematic diagram of system for utilization of solar energy in a photoelectrosynthetic reaction (e.g.,  $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$ ). 1 and 2 represent the light-absorbing system and support; the dashed line around 1 and 2 represents a possible stabilizing layer on the system. 3 and 5 are redox couples, either in solution or incorporated onto the surface of the system; they act as the primary electron and hole acceptors. The final reaction is catalyzed by oxidation and reduction catalysts,  $CAT_O$  and  $CAT_R$ , respectively.

학종 A (3) 는 광에 의해서 발생된 전자에 의해 환원되는 전자받게이다. 이러한 시스템은 광에 의해서 발생된 전하가 촉매 ( 4 와 6 ) 를 통해서 원하는 전자전이 반응으로 이동되기 때문에 이런 시스템을 mediator 또는 relays 라고 부른다. 즉 전체 반응을 수행하기 위해서 함께 작용하는 서로 다른 기능을 가진 많은 성분들 ( 광의 포획, 촉매반응 ) 로 구성 되어서 반응이 일어나는 시스템이다. 이런 시스템을 우리는 “ 통합된 화학시스템 ( integrated chemical system ) ”<sup>16)</sup> 이라 부른다. 본 연구에서는 각 성분들 ( e.g. 반도체, 폴리머, 금속, 촉매 ) 를 포함하는 불균질한 시스템을 제작하려고 한다. 각 성분들에서는 특유의 반응이 일어나고 합성적인 효과도 나타난다. 이러한 통합된 시스템을 만드는 것은 때때로 화학합성에 일반적으로 잘 알려지지 않은 기술, 예를들면 spin coating, chemical vapor deposition, 진공증발, 분자빔 epitaxy 와 같은 기술을 필요로 한다.

## 제 2 절 반도체형 광촉매

빛을 모아서 빛에너지를  $e^-h^+$  쌍으로 전환시키는 물질은 반도체이다. 원자핵 영역에서 움직이는 전자의 움직임을 취급하는 gap model 로써 고체의 전자적 성질을 표시할 수 있다. 고체가 형성될 때는 채워진 원자궤도와 빈궤도로 되어 있는 isolated atom이 약  $5 \times 10^{22} \text{ atoms. cm}^{-3}$  을 포함하는 격자속에 모아진다. 이것은 매우 가깝게 붙어 있어서 연속적인 band를 형성하는 새로운 분자궤도가 생성된다. Valance band는 결합전자와 채워진 결합궤도를 포함하고 반면 conduction band는 비어 있는 반결합 궤도로 구성되어 있다 ( Fig. 2-2 ). 이러한 band는 forbidden region 즉 bandgap에 의해  $E_g$ 의 에너지를 가지고 분리되어 있다. 고체의 전자적 성질은 이 gap의 크기에 의존한다.

이 gap이 매우 커서 예를들어  $6 \sim 7 \text{ eV}$ 와 같으면 이 물질은 절연체이다( 예를들면  $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$  ). 그 중간의 gap을 가진 물질, 예를들어  $0.7 \sim 3.5 \text{ eV}$  영역의 값이면 반도체로 여긴다. 이러한 물질의 저항은  $E_g$  값과 불순물이 포함된 정도에 달려 있다. 광전기화학 전지에 사용 되어온 대표적인 반도체들은 Table 2-1 과 같다. 태양에너지 스펙트럼의 어떤 부분을 흡수하는가를 나타내는 그 물질의 색깔은  $E_g$ 에 의해 결정된다. 스펙트럼의 가시광선 영역은  $1.5 \text{ eV}$  ( 붉은색 )에서 약  $3 \text{ eV}$  ( 보라색 ) 범위에 있다. Si와 GaAs와 같이  $1.5 \text{ eV}$  이하의  $E_g$  값을 갖는 반도체는 모든 가시광선을 흡수하기 때문에 검은색이다. 반면  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{SrTiO}_3$ 와 같은  $3 \text{ eV}$ 이상의  $E_g$  값을 갖는 것은 가시광선 영역의 빛은 반사하고 단지 UV영역의 빛만을 흡수하기 때문에 흰색이다. 태양에너지 변환에 필요한 최

Table 2-1 광전기화학전지에 사용된 반도체들과 그들의 band gaps (eV)

Si	1.12
WSe <sub>2</sub>	~ 1.1
MoSe <sub>2</sub>	~ 1.1
GaAs	1.4
InP	1.4
CdTe	1.4
CdSe	1.8
GaP	2.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 2.3
CdS	2.5
WO <sub>3</sub>	2.8
TiO <sub>2</sub> (rutile)	3.0
SrTiO <sub>3</sub>	3.2
SnO <sub>2</sub>	3.5

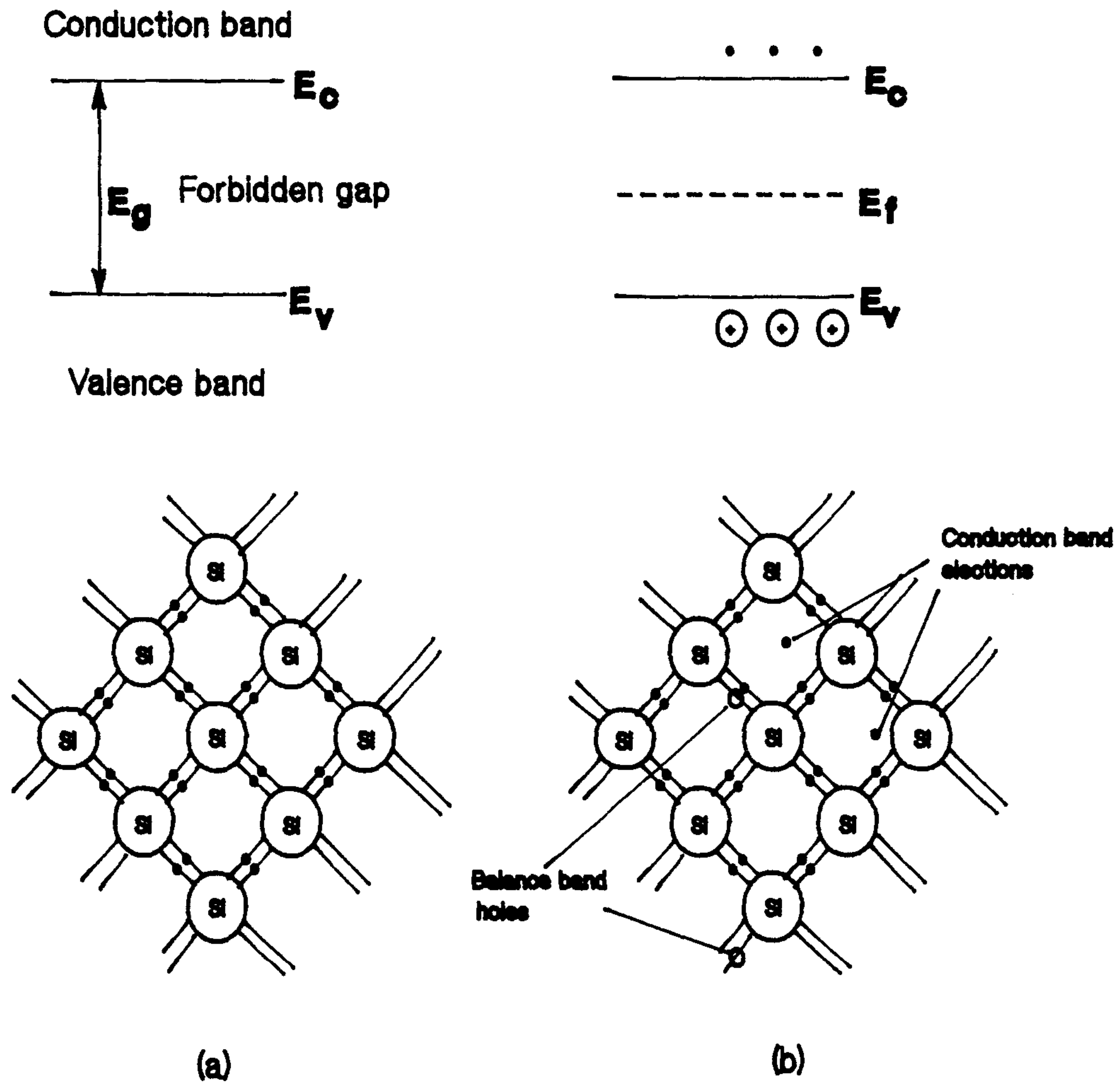


Fig. 2-2. Energy bands and two-dimensional representation of a semiconductor lattice.

적  $E_g$  값은 약  $1.1 \sim 1.3 \text{ eV}$ 이다. 실용적인 태양에너지 변환을 위해서는 반도체는 풍부하고 값싼 원소로 이루어져야 하고 형태와 순도에 있어서 효율이 좋게 쉽게 만들 수 있는 것이어야 한다. 예를들어 silicon은 이러한 요구에 알맞고 집적회로 chip과 같은 전자장치에 널리 사용된다.

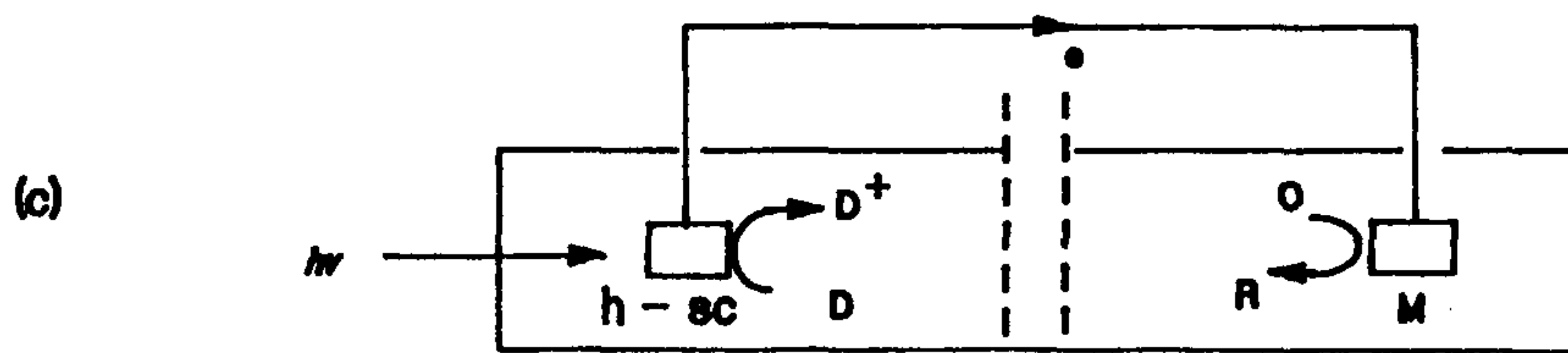
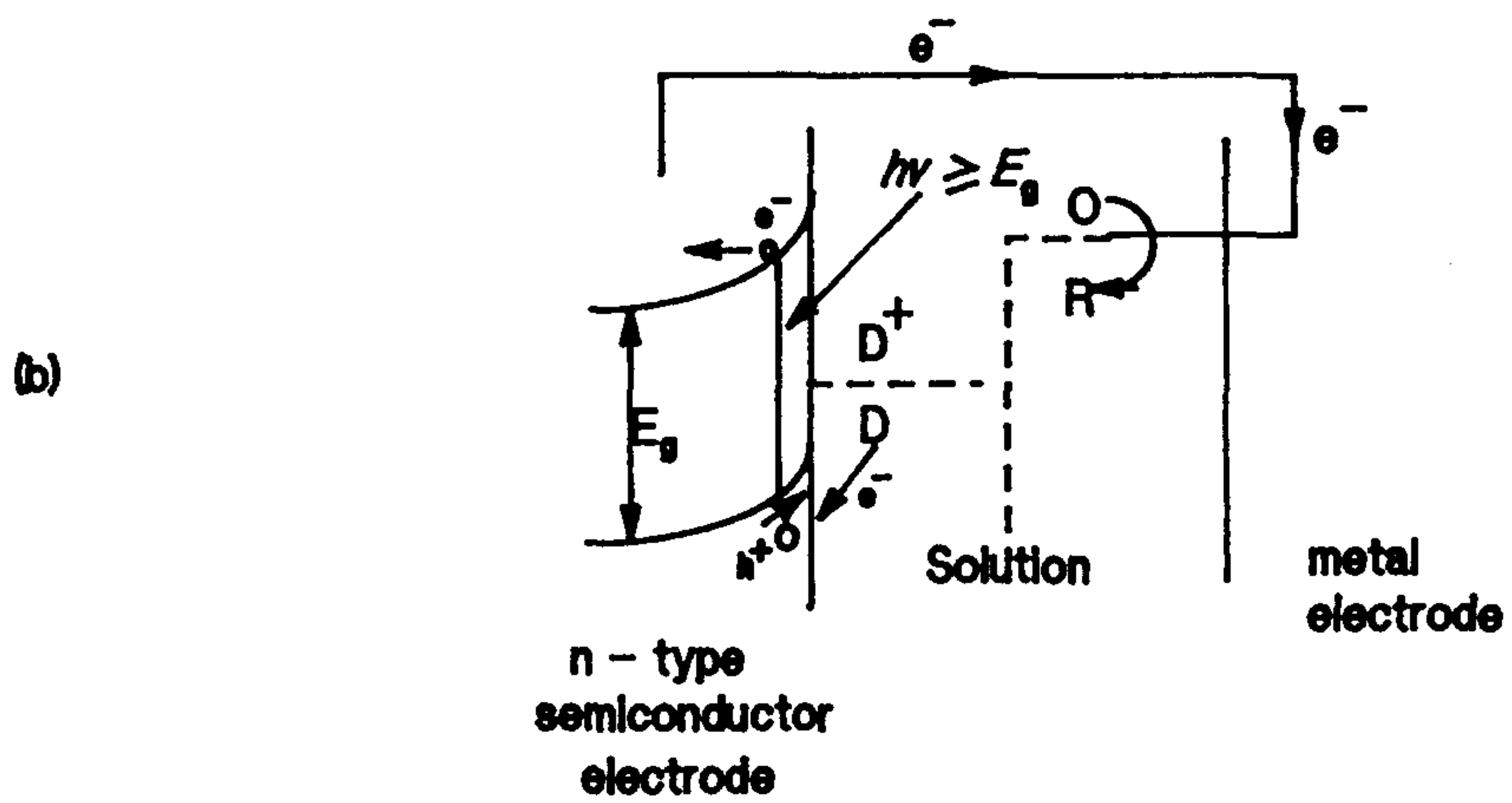
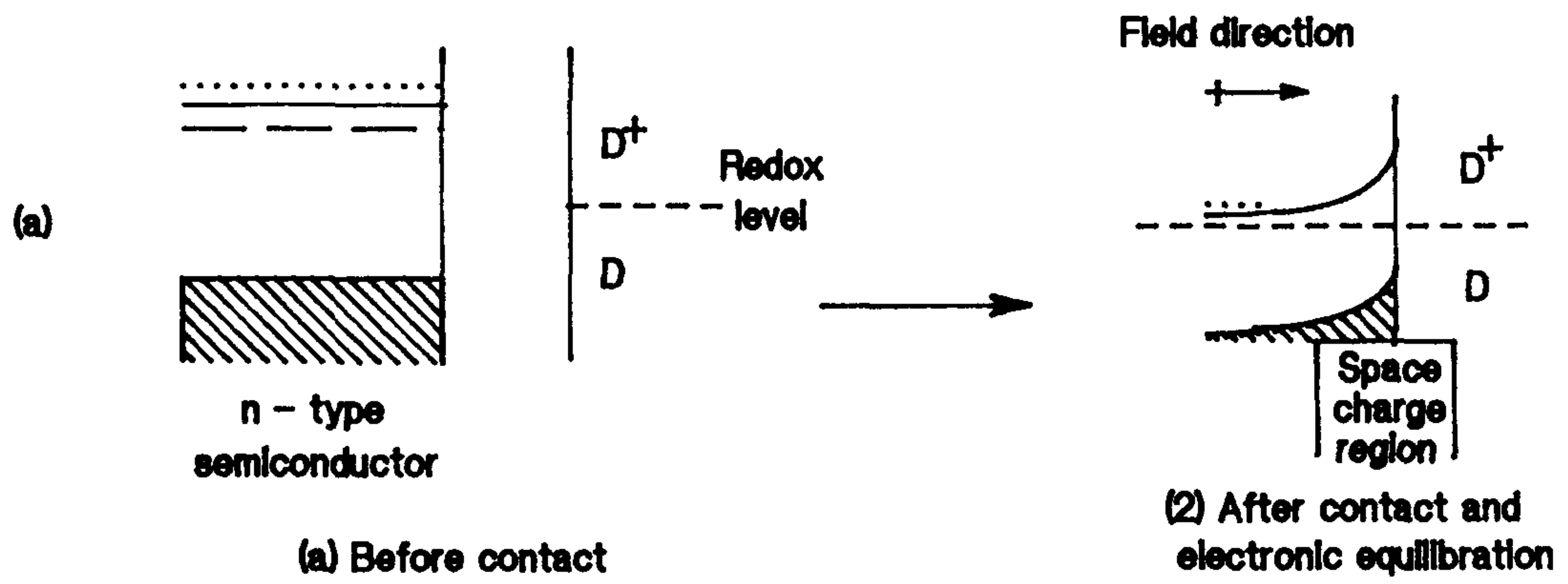
태양에너지 장치에서는 태양빛이 확산되기 때문에 넓은 표면적이 필요하다. 가령 미국 남부지역의 지표에서 일사량(solar flux)는 약  $230 \text{ w/m}^2$  (24시간 평균)이므로 약 10%의 전환효율에서도  $1 \text{ m}^2$ 의 반도체 표면에서 단지 23 W만이 유용한 에너지로 얻을 수 있다. 텍사스에서 전체 solar influx는 약  $2 \times 10^3 \text{ kw}\cdot\text{h/m}^2 \text{ year}$ 이라 한다. 미국의 1인당 에너지 사용은 약  $10^5 \text{ kw}\cdot\text{h/year}$ 에 해당하므로 10%의 전환효율을 가진 태양에너지 장치를 통해서 텍사스에 있는 각 사람의 필요한 대체에너지를 만들기 위해서는 약  $500 \text{ m}^2$ 의 반도체 물질이 필요할 것이다. 이렇게 넓은 면적이 필요하므로 거의 확실히 반도체들은 얇은 필름형태나 작은 입자들이어야 할 것이다. 반도체 시스템을 유용하게 사용하기 위한 열쇠는 명백히 매우 값싼 물질과 향상된 효율에 달려 있다.



### 제 3 절 광전기화학 셀

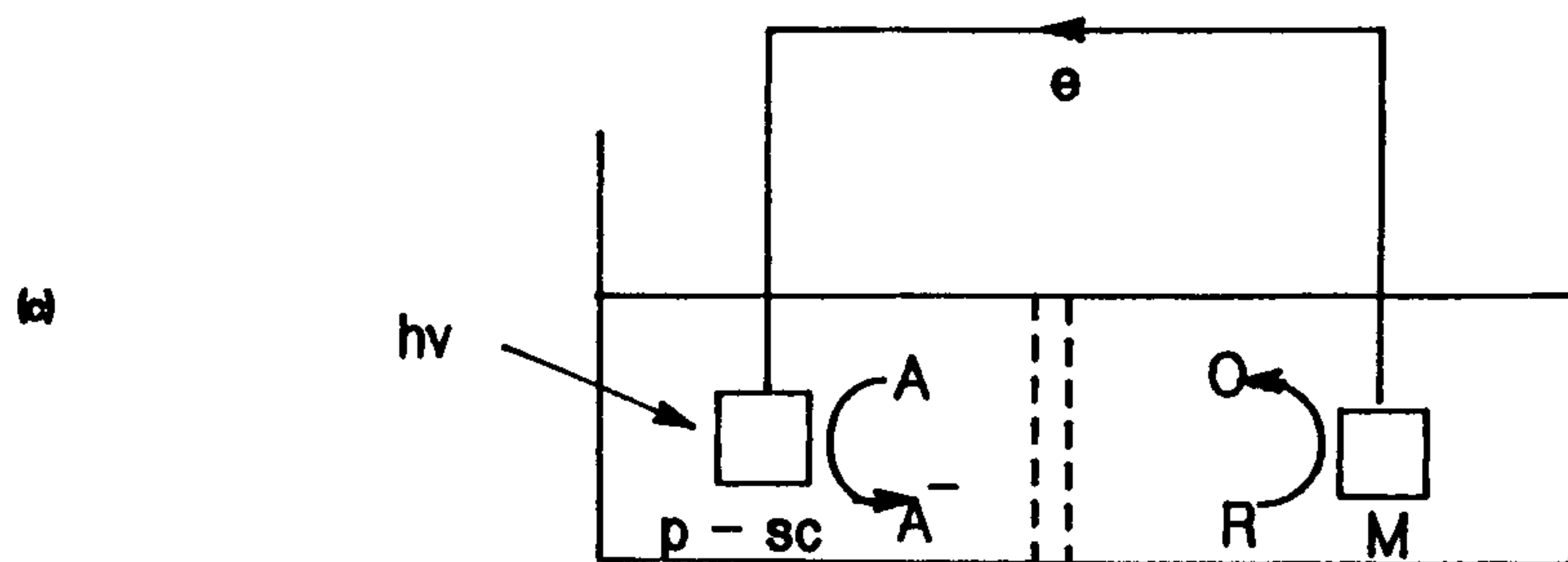
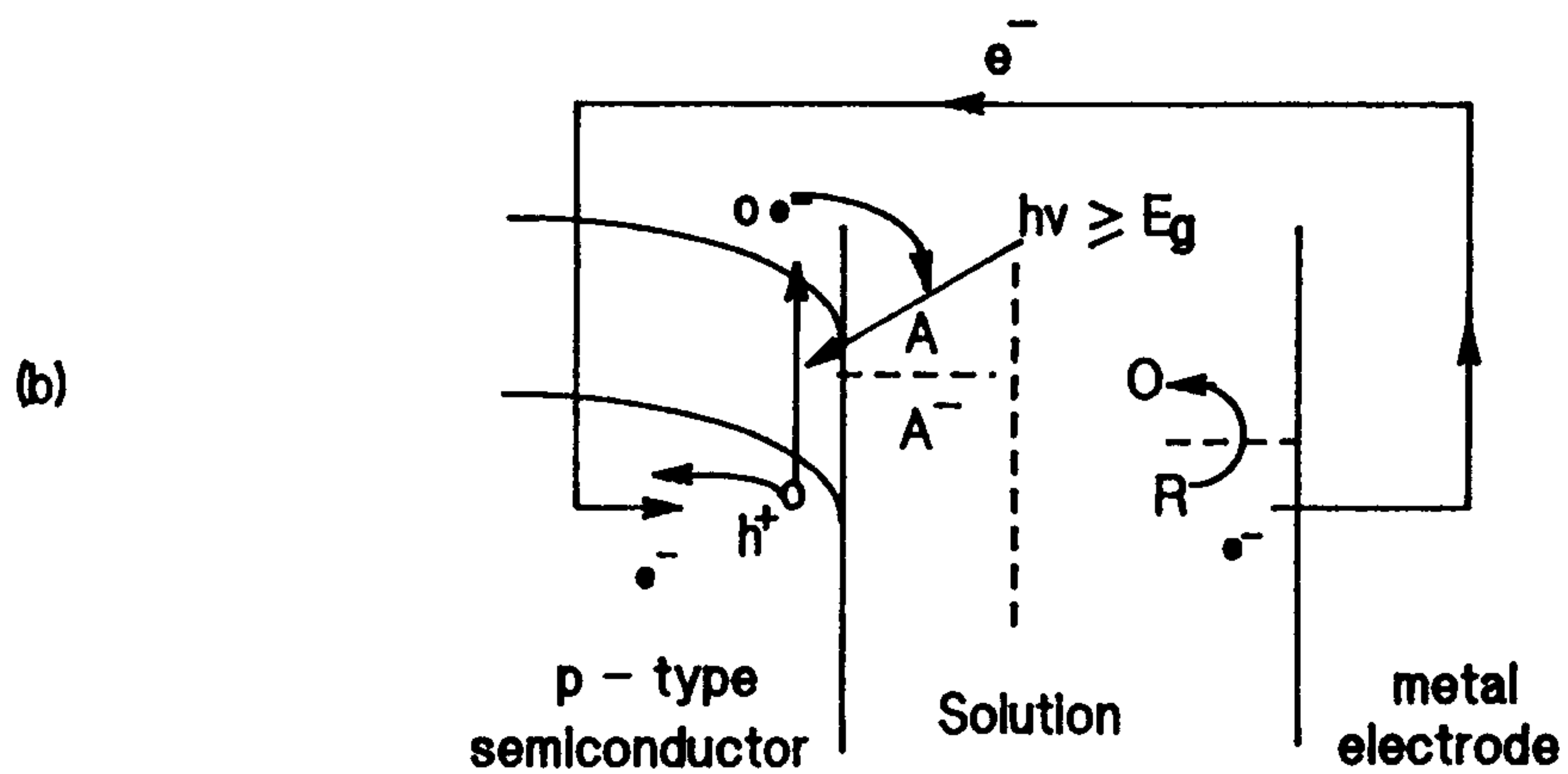
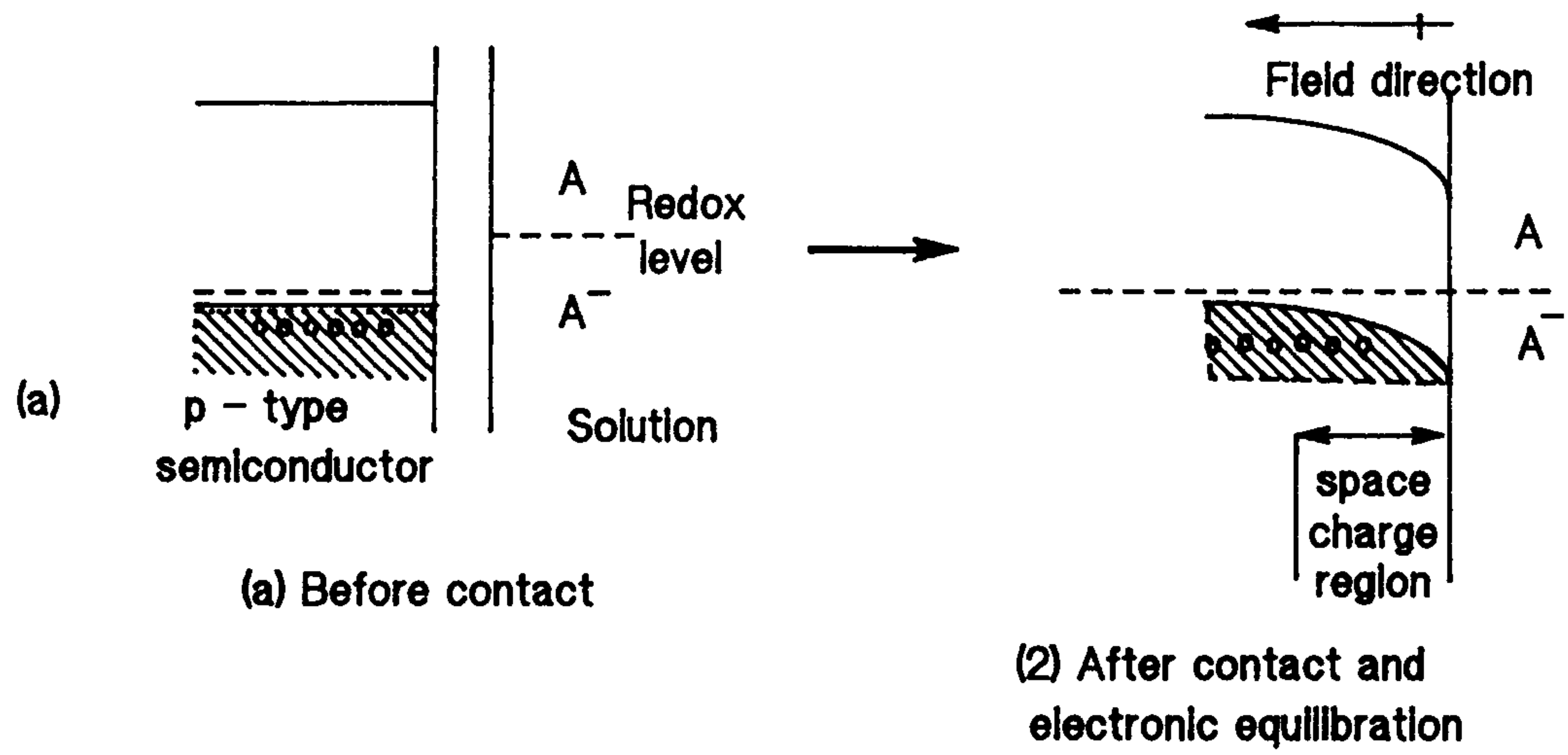
반도체에 기초한 광전기화학 셀 ( PEC cells )에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다.<sup>14-20)</sup> 빛이 반도체에 흡수될 때 생성되는  $e^-h^+$ 은 화학반응을 일으키거나, 외부회로에 전류를 흘려서 전기를 발생시킬 수 있다. 반도체가 산화와 환원쌍  $D, D^+$ 를 포함하는 용액속에 담겨져 있을 때 electrostatic equilibrium이 형성되며, 이때 경계면에서 전기장의 생성을 야기한다. 이 전기장은 반도체 속으로 수백 Å까지 확장되고, 이것을 공간 전하영역 ( space charge region )이라 한다. 이 영역은 전자와 홀이 재결합되기 전에 분리하기 때문에 중요하다 ( Fig. 2-3 ). 가령 광전기화학셀은 액체속에 n-type 반도체를 넣고 그것을 외부회로를 통해 금속전극과 연결하므로써 제조될 수 있다. 반도체에 빛을 쬐이면, space charge region에서 생성된 hole들은 반도체의 표면쪽을 향하여 움직이고 여기서 그들은  $D$ 를  $D^+$ 로 산화시킨다. 전자들은 bulk semiconductor 쪽으로 움직이고 외부회로를 통해서 전류를 생성하고 금속전극에서는 환원반응을 일으킨다. 즉 광전기화학셀은 태양으로부터의 빛에너지를 화학에너지와 전기에너지를 바꾸는데 사용될 수 있다. 반도체와 용액 사이의 전기장에서  $e^-h^+$ 쌍의 분리는 고체상태의 광전압셀 ( 예를들어, 실리콘 solar photovoltaic cell )의 p-n접합에서 일어나는 과정과 유사하다. 그러나, 고체상태의 전지에서 빛은 외부회로를 통해서 전자를 생성하지만 화학반응을 일으키지 않는다. 액체와 결합한 전지에서 화학반응은 경계면에서 일어나고 액체에서 이온이 이동함으로써 전하가 이동된다. 이러한 원리에 기초한 에너지전환을 위한 최초의 전지중의 하나는 Fujishima과 Honda<sup>21)</sup>에 의해서





(a)

Fig. 2-3(a) Schematic representation of n-type semiconductor photoelectrochemical cell.



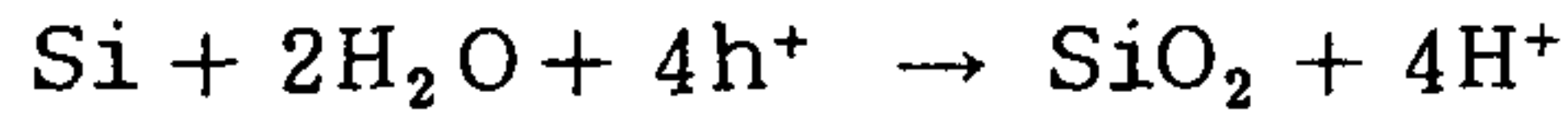
(b) Schematic representation of p-type semiconductor cell.

기술되었는데 반도체로서 n-type의  $\text{TiO}_2$  단결정을 사용하였다. 이 전지에서  $\text{TiO}_2$ 에 UV 영역의 빛을 쬐이면, 물의 산화로 인해 산소가 생성되었으며 대전극에서는 산소의 환원이 일어났다.

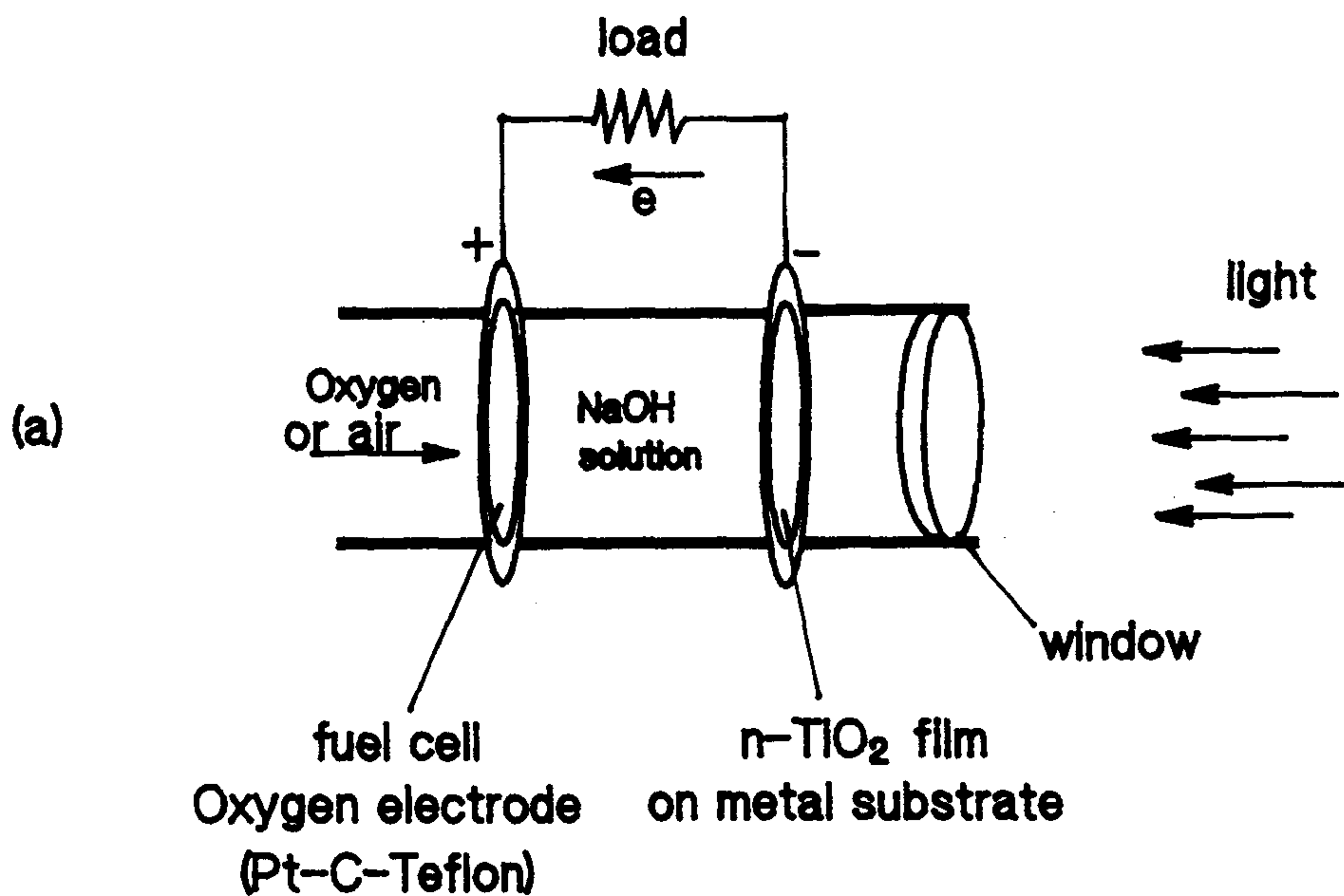
$\text{TiO}_2$ 는 쉽게 이용할 수 있고 안정하기 때문에 흥미있고 널리 광화학 반응에 사용되고 있다. 그러나, 그것의 bandgap이 너무 커서 약 5%의 태양 spectrum만이 이용될 수 있다. 즉  $\text{TiO}_2$ 로 얻을 수 있는 실제 효율은 너무 낮다. 작은 band gap 가진 다른 반도체들이 연구되고 있고 안정한 작동을 할 수 있는 광전압전지를 만들기 위한 기술이 고안되고 있다. 그러한 것들 중에 대표적인 예가 Table 2-2에 있다. 광전압전지의 효율은 cell에 의해 생성된 전기적인 양(watts)을 그곳에 쬐인 광량(radiant power)으로 나눈 값으로 정의했다. 이러한 액체 광전압전지는 좋은 효율과 안정성을 갖고 있으나 대부분이 값비싼 반도체 물질중 몇가지만 사용되고 있다.

광전기 전지의 보다 더 전망있는 응용은 전기보다는 화학종의 직접 생성에 그들을 이용하는 것이다. 고체상태의 광전압장치에 의한 전기화학전지를 계획할 수 있는 반면, 용액속에 잠겨진 반도체를 직접 이용하여 그 장치의 제작을 간단히 할 수 있다. 만약 좋은 안정성을 얻을 수 있다면, 아마 보다 더 가치있는 모형이 될 수 있을 것이며, 매우 값싼 반도체를 사용하여 이러한 원리에 기준한 시스템을 구성할 수 있다면, 이는 특히 매력적이다. 용액속에 담겨져 있는 반도체가 지닌 근본적인 문제는 불안정성의 문제이다. 반도체에서 hole이 생성되었을 때, 용액속에 있는 화학종 보다는 반도체 그 자체물질을 산화시킬 수 있다. 예를들면 unprotected n-형 실리콘전극이 광전기화학 전지에 사용된다면 광에 의해 발생된 hole

은 빠르게 다음 반응을 진행한다.



그리고 표면은  $\text{SiO}_2$ 의 절연층으로 덮혀지게 된다. 이러한 광분해 과정을 감소시키기 위해 많은 시도가 이루어졌다. 예를들면, 아래층에 있는 반도체를 보호하기 위하여 얇은층의 전도성이 있는 metal silicides를 사용하는 것이다.<sup>22</sup> 실리콘 표면에 pt나 Iridium의 얇은 막을 축적시키고, 그 다음 불에 달구면 투명한층(두께가 약 10~20 nm)의 표면이 생성된다. 이것이 전자전이 과정동안에 conductive layer를 제공함으로써 아래에 있는 실리콘을 보호한다(Fig. 2-5).  $\text{RuO}_2$ 와 같은 적절한 촉매를 표면에 첨가했을 때 오랫동안 전극물질의 표면에 분해가 일어나지 않고 chlorine과 같은 강력한 산화제의 생성이 가능하다. 이 반도체와 silicide 그리고 촉매를 포함하는 integrated system은 Fig. 2-1의 왼쪽에 보여 준 산화시스템을 나타낸다. 환원 system인 오른쪽의 보기로써 p-형 반도체(예로서 GaAs, Si) 위에서 수소생성을 고려해 보자. p-형 반도체에서 광에 의해 발생된 전자는 환원을 일으키기 위해 표면으로 이동하고 반면 홀(hall)은 반도체의 bulk 쪽으로 움직인다(Fig. 2-4 (b)). 비록 p-형 반도체는 보다 더 안정한 경향이 있지만(그들은 근본적으로 광붕괴로부터 cathodically 보호되기 때문) 그들은 여전히 그들의 표면에서 수소를 생성하기 위해서는 촉매를 필요로 한다. 예를들면 p-형 반도체인 GaAs나 Si에서, 비록 용액속에서 전자의 CB 에너지는 양성자를  $\text{H}_2$ 로 직접 환원시키기에 충분할만큼 negative하지만 빛을 쬐일 때 수소 생성은 좋은 효율로 발생되지 않는다. 이것은 대부분의 전극물질에서 수소생성을



Key:

e = electron

o = hole

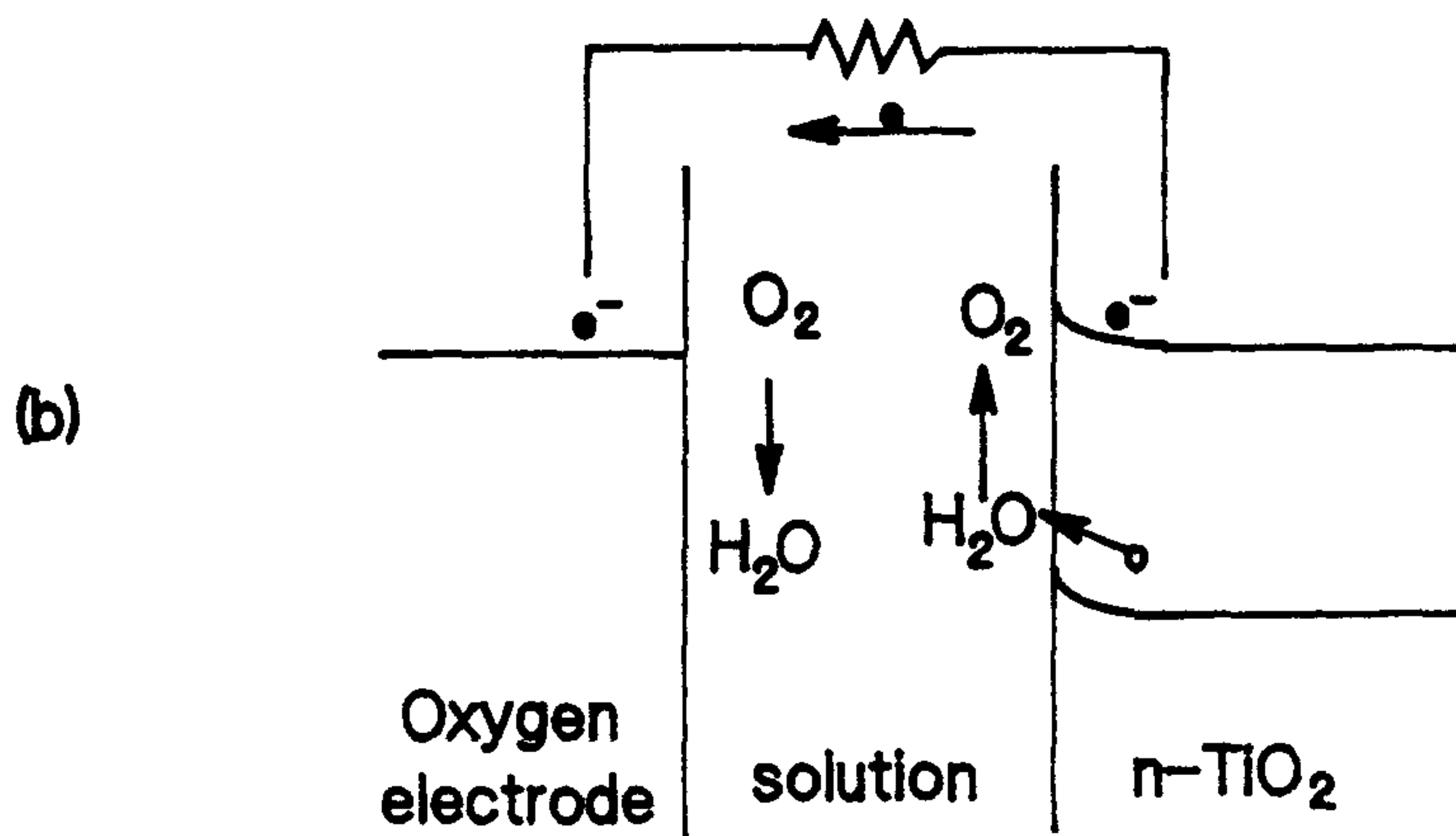


Fig. 2-4. Photoelectrochemical solar cell based on polycrystalline (e.g., chemically vapor deposited or oxidized Ti metal) TiO<sub>2</sub> photoanode, where water is oxidized, and fuel cell cathode (Pt and C will also work), where oxygen is reduced. (a) diagram of cell; (b) energy levels and movement of holes and electrons in cell. See D. Laser and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1027(1976).

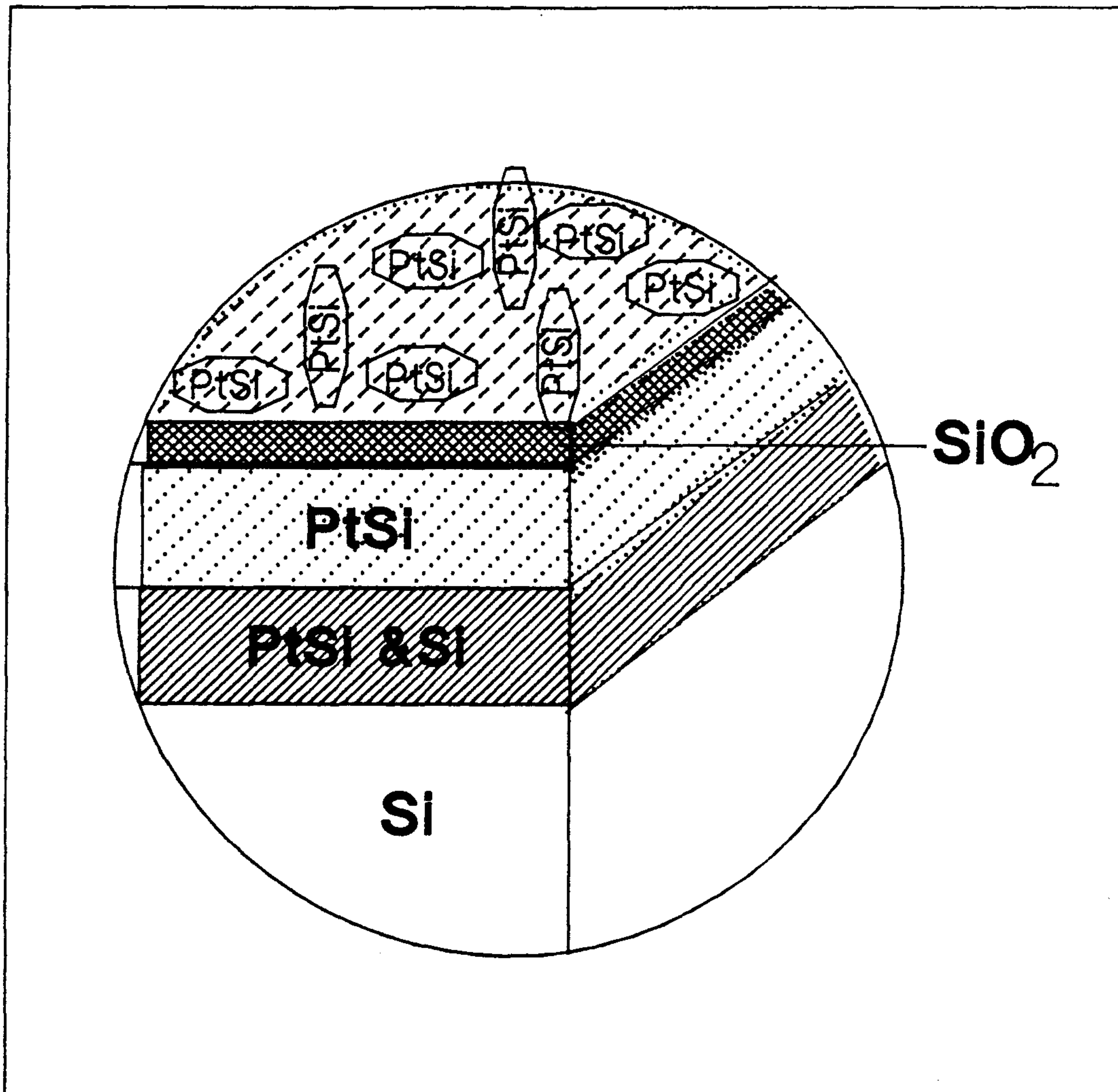


Fig. 2-5. Structure of layer formed on Si upon deposition of Pt and annealing, as determined by Auger electron spectroscopy (see G.A. Hope, F.R.F. Fan, and A.J. Bard, J. Electrochem. Soc., 130, 1488(1983)).



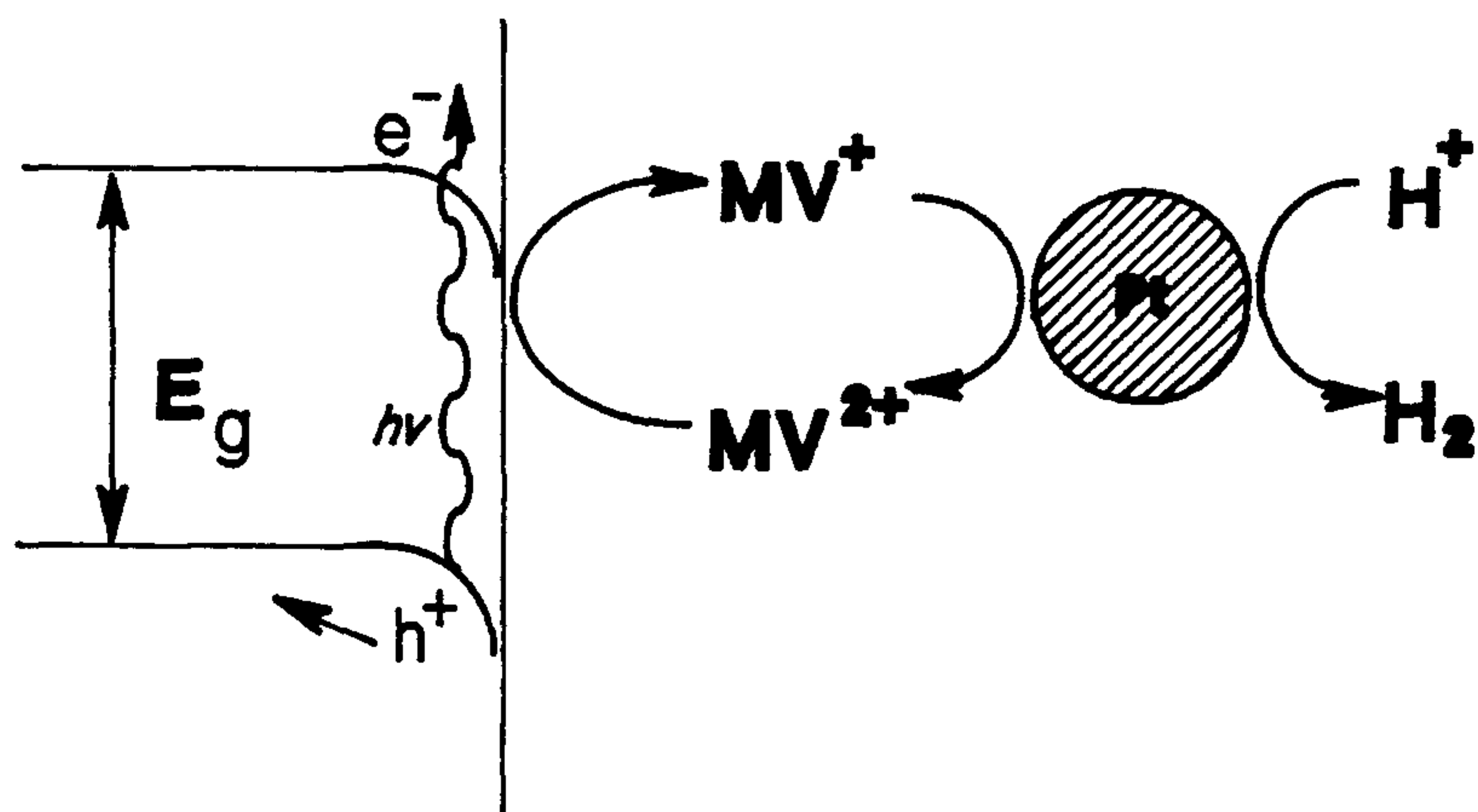
위한 느린반응속도 때문이다. 즉, 대부분의 반도체들은 높은 수소 over potential 을 지닌다. 그러나 p-Si<sup>23</sup> 와 p-GaAs<sup>24</sup> 을 가지고 설명해 왔던 것처럼, 바로 전자 산화환원 쌍 MV<sup>2+</sup>/MV<sup>+</sup> (여기서 MV<sup>+</sup>는 methyl viologen) 과 미세한 Pt 입자를 사용함으로써 광에 의해 생성되는 수소 발생을 증가시킬 수 있었다. Pt는 촉매의 역할을 하고 전자의 pooling 을 허용함으로써 전자전이 반응들이  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  와  $MV^+ \rightarrow MV^{2+} + e^-$  이 둘다 똑 같은 속도로 일어날 수 있도록 한다 (Fig. 2-6). 작은 금속입자에서 촉진된 전자이동을 나타내는 전기화학적 모형에 관한 연구도 보고되고 있다.<sup>25)</sup>

#### 제 4 절 입자반도체 시스템

반도체 전극을 사용한 광전기화학 전지의 연구로부터 나온 기본적인 개념은 유사한 목적을 위해 반도체 입자를 사용하는 시스템을 구성하는 데 응용되었다. TiO<sub>2</sub> 입자 위에 pt가 퍼져 있을 때 그 입자는 어떤 외부에서의 전류를 흘리지 않고서도 광에 의해서 유도된 산화와 환원이 일어나는 “short-circuited” 광전기화학셀로써 묘사될 수 있다. 이러한 입자는 광전기화학셀에서 사용된 반도체들 보다도 비용이 싸고 간단하다. 그러나 그들은 광자를 흡수함으로써 생성된 산화와 환원자리가 매우 밀접하기 때문에 재결합의 가능성이 높고 전환효율이 낮은 것이 단점이다. 더구나 산화와 환원생성물 둘다 함께 생성되고 PEC cell에서 처럼 분리된 생성물이 되기 보다는 혼합물이 된다. 이러한 입자시스템은 TiO<sub>2</sub> 입자에 의한



**P-GaAs / Electrolyte / Catalyst(suspended)**



$h\nu \geq E_g$  (band gap)

Fig. 2-6. Representation of hydrogen generation scheme.

$\text{CN}^-$ 의 광산화에 응용되었다 ( Fig. 2-7 )<sup>6)</sup> 여기서  $\text{CN}^-$ 이 산소와 반응하는 동안에 반응속도는 매우 느리고 시안화물이 생성되는 과정에서 시안화물을 제거하기 위해서는 chlorince 과 같은 산화제를 사용하였다. 그러나 anatase ( or pigment grade ) form으로 되어 있는  $\text{TiO}_2$  suspension이 cyanide 용액에 있을 때 빛을 쬐이면, 광촉매 반응이 일어났다. 광에 의해 발생된 hole들은  $\text{CN}^-$ 을 산화시키고 한편 광에 의해 발생된 전자들은 산소와 반응하였다. 이 경우에 빛은  $\text{O}_2$ 와  $\text{CN}^-$ 의 반응을 촉진시킨다.  $\text{TiO}_2$ 의 표면에서 산소의 환원이 매우 잘 일어나므로  $\text{TiO}_2$ 를 금속화할 필요는 없다. 그러나 다른 응용에서 입자를 platinization 시키는 것이 필요하다. 예를들면 Bernand Krautler가  $\text{TiO}_2$ 만을 사용해서 acetic acid의 광분해로  $\text{CH}_4$ 와  $\text{CO}_2$ 를 생성시키는 일을 했을 때 그 반응속도는 매우 느렸다. 이 반응에서 입자의 plantinization이 필요하였는데, 이는 이 과정에서 산소가 반응물이 아니었고 양성자가 환원되기 위해서는 촉매를 필요로 했기 때문이다. 많은 다른 반도체물질들 (  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  )이 이러한 과정에 사용되었다. 이러한 조건하에서 수행되는 반응들은 수소의 생성과 함께 많은 유기물의 산화, Pt나 Cu와 같은 금속의 침전, 빛에 의해 생성되는 polymerization, 물과 암모니아, 메탄으로부터 매우 적은량의 아미노산의 생성과 같은 흥미있는 반응을 보여 주었다. 입자에서 발생하는 이러한 형태의 대표적인 반응들이 Table 2-3에 나와 있다. 이러한 입자시스템을 반도체 전극을 가진 광전기화학셀로부터 얻어진 Data에 근거해서 제작될 수 있다는 것을 인식하는 것이 중요하다.

Table 2-2. 대표적인 액체 결합 광전압전지

반도체	Eg. eV	Redox System	Efficiency %
n-GaAs (xyl)	1.4	Se <sub>2</sub> , Se <sup>2-</sup>	12 (solar)
n-GaAs (poly)	1.4	Se <sup>2-</sup> , Se <sup>2-</sup>	7.8 (solar)
n-CdTe (xyl)	1.4	Te <sup>2-</sup> , Te <sup>2-</sup>	10 (632.8 nm)
n-Si (xyl)	1.4	Fe <sup>+/0</sup> (MeOH)	10 (solar)
p-SW <sub>2</sub> (xyl)	1.4	Fe <sup>+/0</sup> (MeCN)	7 652.8)
o-InP (xyl)	1.4	V <sup>3+/wt</sup>	9.4 (solar)

Table 2-3. 대표적인 불균질입자에서의 광반응

Reactants	Products	Semiconductor
CN <sup>-</sup> , O <sub>2</sub>	CNO <sup>-</sup>	TiO <sub>2</sub> , ZnO , CdS
CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH , HCHO	TiO <sub>2</sub> , CdS , Gap
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O , O <sub>2</sub>	Pt/TiO <sub>2</sub> , Pt/SrTiO <sub>3</sub> Pt/CdS/RuO <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	amino acids	Pt/TiO <sub>2</sub>
many organics, H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	Pt/TiO <sub>2</sub>
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O}_2 \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \text{ (MeCN)} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	TiO <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	Pt/TiO <sub>2</sub>

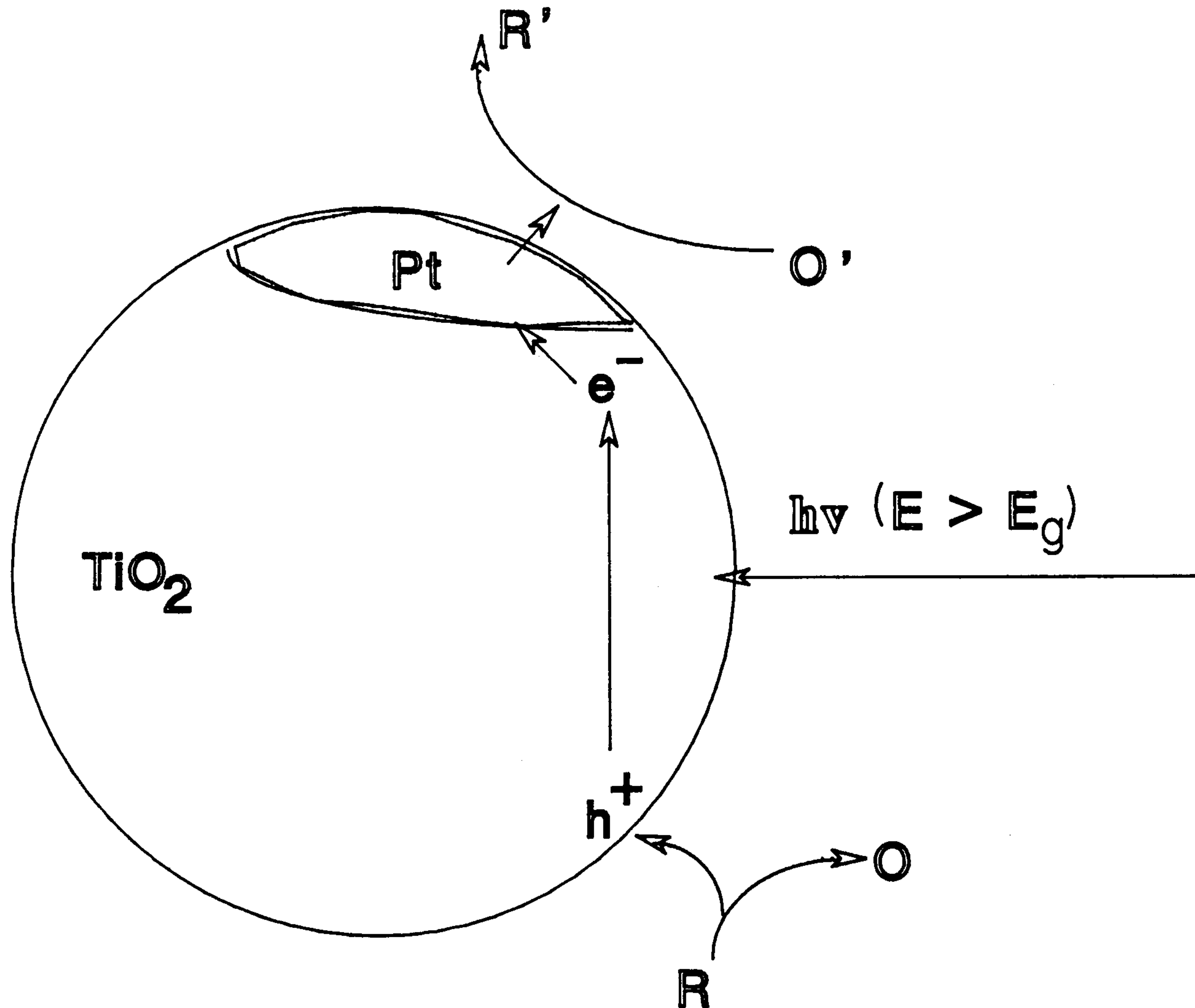


Fig. 2-7. Schematic representation of a photocatalytic reaction on a platinized semiconductor particle.

## 제 5 절 통합된 시스템 (Integrated chemical system)

보다 실용적인 광전기화학 시스템을 만들기 위해서는 안정성과 효율이 좋아야 하며 새로운 구조와 값싼물질로 구성되어야 한다. 실용적인 광전기화학시스템을 구축하는데 입자시스템은 여러가지 단점이 있다. 그들은 용매에 퍼져 있기 때문에 연속적으로 흐르는 시스템에서는 사용하기에 불편하다. 콜로이드와 같은 작은 크기에서는 시간에 따라 가라 앉거나 함께 모이는 경향이 있다. 더구나 빛에 의해 유도된 반응들이 입자의 표면에서 일어나고 입자의 bulk내에 흡수된 빛의 대부분은 산화와 환원반응을 일으키지 않는다 ( Fig. 2-8 ). 이러한 상태에서 반도체를 위한 투명한 지지물이 유용할 것이다. 더구나 지지체의 선택은 촉매를 끼워넣어 섞을 수 있고 “ relay ”구조를 만들 수 있으므로 vectorial 전자전이를 허용할 수 있어 산화와 환원생성물은 서로 다른 위치에서 생성되어서 폴리머 필름과 같은 표면구조에서는 생성물을 분리할 수 있다.<sup>27</sup>

## SUPPORTED SEMICONDUCTOR DISPERSIONS

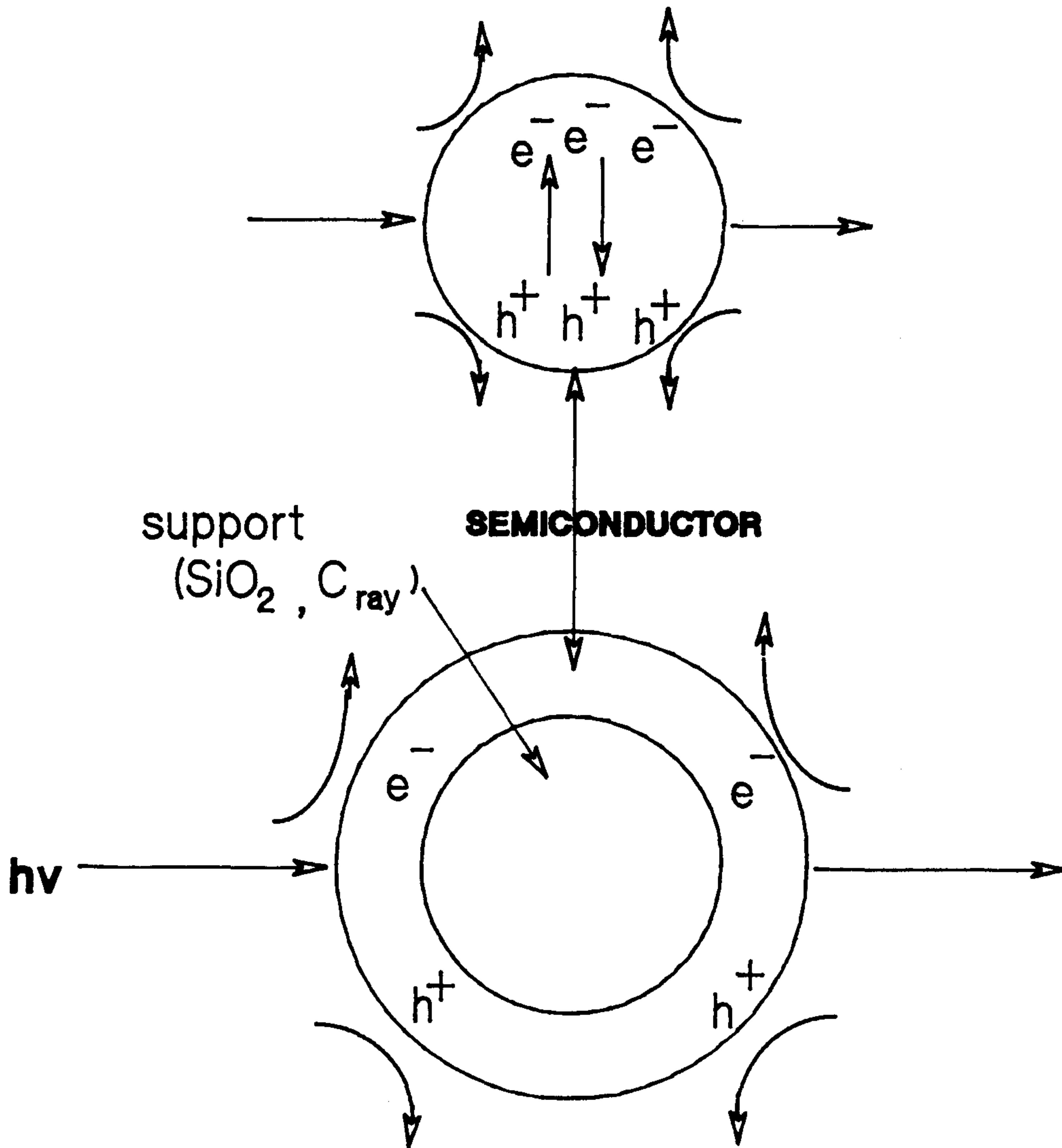


Fig. 2-8. A comparison of supported and unsupported semiconductor. In unsupported particle (top) light absorbed in bulk leads to  $e^- h^+$  pairs that mainly recombine. Semiconductor supported on a transparent substrate (bottom) allows  $e^- h^+$  pairs to form mainly near surface.

## 제 6 절 광전기화학반응의 응용

광전기화학시스템은 태양에너지를 이용하기 위한 실제적이고 과학적인 입장에서 계속적으로 흥미있는 것이 될 것이다. 이러한 시스템이 직접 전기를 생성하는데 사용될 수도 있는 한편 최근에는 비결정질 물질이나 얇은 필름을 사용하는 고체상태의 광전압전지 장치의 비용이 급속히 감소되었다. 이것은 아마 직접 전기를 생성시키는데 가장 유용한 것이 될 것이다. 그러나 광전기화학시스템은 다음과 같은 화학반응을 일으키는데는 특히 유용하다.

### 1. 수소를 만들기 위한 물의 분해와 같은 연료생산 또는 methanol이나 formaldehyde를 생산하기 위한 CO<sub>2</sub>의 환원

이러한 곳에 태양에너지를 이용하는 것은 쉽게 저장할 수 있는 화학에너지 형태로 만드는 장점이 있다. 이 방법으로 만들어진 H<sub>2</sub>는 천연가스 대신 사용될 수도 있고 후에 전기를 생성하기 위해 사용하는 산소와 같은 적절한 산화제와 함께 연료전지에 이용될 수도 있다. CO<sub>2</sub>의 환원에서 나온 생성물은 수송수단에 사용되는 액체연료로 이용될 수 있을 것이다.

### 2. 물의 정제

입자형태의 TiO<sub>2</sub>와 같은 반도체시스템은 산소의 존재하에서 용액속에 있는 유기물, SO<sub>2</sub>, CN<sup>-</sup>과 같은 오염물을 산화시킬 수 있다. 빛이 쬐여진 반도체는 생성된 수산기 때문에 매우 강력한 산화제로 작용한다.

### 3. N<sub>2</sub> 환원을 통한 photofertilization

비록 그 효율은 적지만, N<sub>2</sub>를 NH<sub>3</sub>로 환원하는 것은 반도체를 이용한



광화학반응에서 가능하다. 이 반응은 농작물의 경작 및 화학비료의 생산에 매우 중요하다. 일반적으로 이 반응은 수소를 이용하고 고온과 고압을 필요로 한다. 만일 이러한 반응을 효과적으로 일으킬 수 있는 매우 값싼 반도체가 발견될 수 있다면 반도체를 직접 화학비료로써 사용하는 것이 가능할 수도 있고 이 분야에서 photofertilization (e.g.,  $N_2 \rightarrow NH_3$ ) 을 이용할 수 있어 반도체는 질소고정 박테리아를 대신할 수 있을 것이다.

#### 4. 바다물로부터 $Cl_2$ 의 생성

Chlorine은 공업화학에서 널리 사용되고 있으며 이의 생산법은 많은양의 전기를 소모하는 전기화학적 방법을 사용하는 chloroalkali 공정을 사용하고 있다. 그러므로 값싼 반도체 시스템을 가지고  $Cl_2$  의 발생시키는 것은 매우 유용할 것이다.

#### 5. 새로운 광합성 및 광촉매 반응

Table 2-3에 볼 수 있는 것처럼 많은 반응들이 빛이 쬐여진 반도체에서 수행되었다. 에너지비용이 증가함에 따라 이러한 반응에 의해 여러가지 유기분자와  $H_2O_2$  와 같은 유용한 화학물질을 생산하는 것은 점차 경제적 가치를 갖게될 것이다. 인공적인 광합성 시스템에 의한 아미노산이나 protein 생산의 가능성도 고려할만하다. 대부분의 곡식의 성장을 위한 태양에너지의 효율은 단지 1%정도에 불과하다. 팽창하는 세계인구의 식량생산을 위해서는 높은 효율에서 작동하는 화학시스템을 만드는 것이 필요할 것이고, 반도체물질은 이러한 시스템에 좋은 역할을 할 수 있으리라 본다. 실용적인 시스템을 가져다 줄 수 있는 광전기화학분야에서의 중요한 연구분야는 무엇인가?

확실히 새로운 반도체물질이 중요하게 될 것이다. 대부분의 연구는 지금까지는 Si, GaAs, TiO<sub>2</sub>나 CdS와 같은 몇가지 물질을 포함하는 것에서만 이루어져 왔다. 많은 다양한 이성분, 삼성분 반도체화합물이 존재하고 있지만, 광전기화학전지에서 연구되지 않고 있었다. Eg와 운반에너지론을 예상하는데 사용될 수 있는 이론적인 안내들은 특히 유용할 것이다. 이론화학은(적어도 bulk 반도체에 대해서는) 이러한 성질들을 계산 가능하게 되는 단계에 이르렀다. 비록 반경험적인 안내들이나 관계들이 어떠한 물질이 연구될 가치가 있는가를 예견하는데 있어서 유용할 것이다. 반도체의 표면 성질을 나타낼 수 있는 이론적인 모형과 빛을 쬐는 가운데서 그들의 안정성을 예견하는 것이 또한 필요하다. 입자시스템에 대해 물리적으로 특정 지을 수 있는 새로운 방법이 연구되어야 한다. 전기영동, 전기화학, 분광학, spin trapping과 함께 ESR와 같은 많은 방법들이 입자의 특징을 연구하는데 사용되었다. 전자 이동반응의 성질과 표면에서의 광자의 반응과정을 보다 직접적으로 감지할 수 있는 방법이 필요하다.

마지막으로 산소환원, 수소생성, 그리고 CO<sub>2</sub> 및 질소의 환원과 같은 반응을 위한 새로운 촉매의 발견이 반도체 PEC 시스템의 구성뿐만 아니라 일반적인 전기화학에서 관심거리가 될 것이다. 이때 촉매는 가능하면 귀금속이 아닌 것이 좋다. 새로운 화합물군의 생성과 같은 무기화학에서 발전은 전이금속화학종에 의한 균질한 촉매작용을 더욱 잘 이해하게 하고 있다. 이러한 화학종은 mediator로서의 역할을 할 뿐 아니라 광화학시스템에 있어서 relay 역할도 할 수 있으므로 앞으로 이러한 화합물을 이용한 광전기화학 반응에 대한 새로운 연구가 확실히 이루어 질 것으로 기대된다.

### 제 3 장 광촉매반응에 관한 이론적고찰

물로부터 수소를 제조하기 위해서 Multi-layer Integrated 광전기화학 장치에 대한 연구가 진행되고 있다.

이 장치는 수소와 산화물 생성을 위한 촉매들 ( Pt, Ni, RuO<sub>2</sub> 등 ) 과 광에 민감한 반도체 ( TiO<sub>2</sub>, CdS, Si 등 ) 와 안정한 염료나 광에 민감한 분자, 그리고 보호막이나 광증감제 ( photosensitizer ) 로써 역할을 하는 유기중합체층 ( e.g. Nafion, polyvinyl pvidine 등 ) 으로 구성되어 있다. 새로운 물리 및 유기합성기술을 사용함으로써 만들어진 integrated system 에서 수소 발생의 효율을 측정하고 효율적인 작동을 위한 기초적인 연구가 활발히 진행되고 있다.

이 광화학 시스템에서 연구되고 있는 기초 연구는 각상 ( phase ) 의 크기와 분산모형의 영향, 광증감제 내부와 상 ( phase ) 사이의 전자와 에너지전이에 대한 메카니즘, 장치내에서의 전하이동에 대한 모형과 접촉면의 특징과 그 위에 계속되는 촉매과정에 대한 연구로 요약될 수 있다.

물의 분해로부터 유용한 연료의 생산을 위해 광에서 유도한 산화 환원 과정의 성공적인 접근은 모두 경계면에서 광 유도된 전하의 분리를 내포하고 있다. 이러한 장치에서 직면한 가장 어려운 문제점은 전자와 홀의 재결합 에너지를 보호하는 것이다. 이는 반도체 전극가루, 콜로이드의 표면에서 가장 효과적으로 수행되었다. 이러한 장치에서 작용하는 일반적인 광전기 화학적 원리들은 잘 알려져 있지만<sup>28,29)</sup>, 물로부터 수소의 광화학적 생산을 위한 최적장치에 관한 상세한 연구는 충분히 이루어지지 못하였다

효율적으로 수소를 생산할 수 있는 광화학 반응 장치를 개발하기 위해서는 다음과 같은 연구가 이루어져야 한다.

- (1) 반도체의 불안정성(부식)과 빛에 의해서 유도된 전자의전이에 의한 화학반응에서 관찰된 과전압을 최소화 하기 위한 촉매 표면연구
- (2) 가능한 많은 태양스펙트럼 영역을 포함하기 위한 시스템의 개발이 필요하다.

## 제 1 절 Multicomponent array 시스템

이상적인 기능을 하는 광전기 화학 장치를 Fig. 3-1에 도표로 나타내었다. 여기된 반도체의 VB에서는 광에 의해서 발생된 hole이 있는데 여기서 전자주계로부터 전자를 받는다. 광에너지의 이용은 반도체의 VB보다도 단지 약간 덜 positive한 산화전위를 지닌 전자주계로부터 얻어진다. 또한 빛에 의해 반도체를 여기시키면 전자들이 CB쪽으로 가게 된다. 여기서 전자받계가 효과적으로 환원된다. 다시한번 말하면 전자받계의 환원전위가 CB의 환원전위 보다 약간 덜 negative하다면 가장 좋은 에너지 전환이 이루어 진다.

태양 에너지를 유용한 화합물로 전환하기 위한 반도체 장치는 보통 반도체 가루의 colloidal suspension 이나 광전기화학 전지(PEC cell)의 형태로 사용된다.

초기의 연구에서, 표면을 움직이지 않고, 효율을 증가시키고 광분해로부터 보호하기 위해서 반도체 표면의 변환이 필요하다는 것이 명백해졌다. 이러

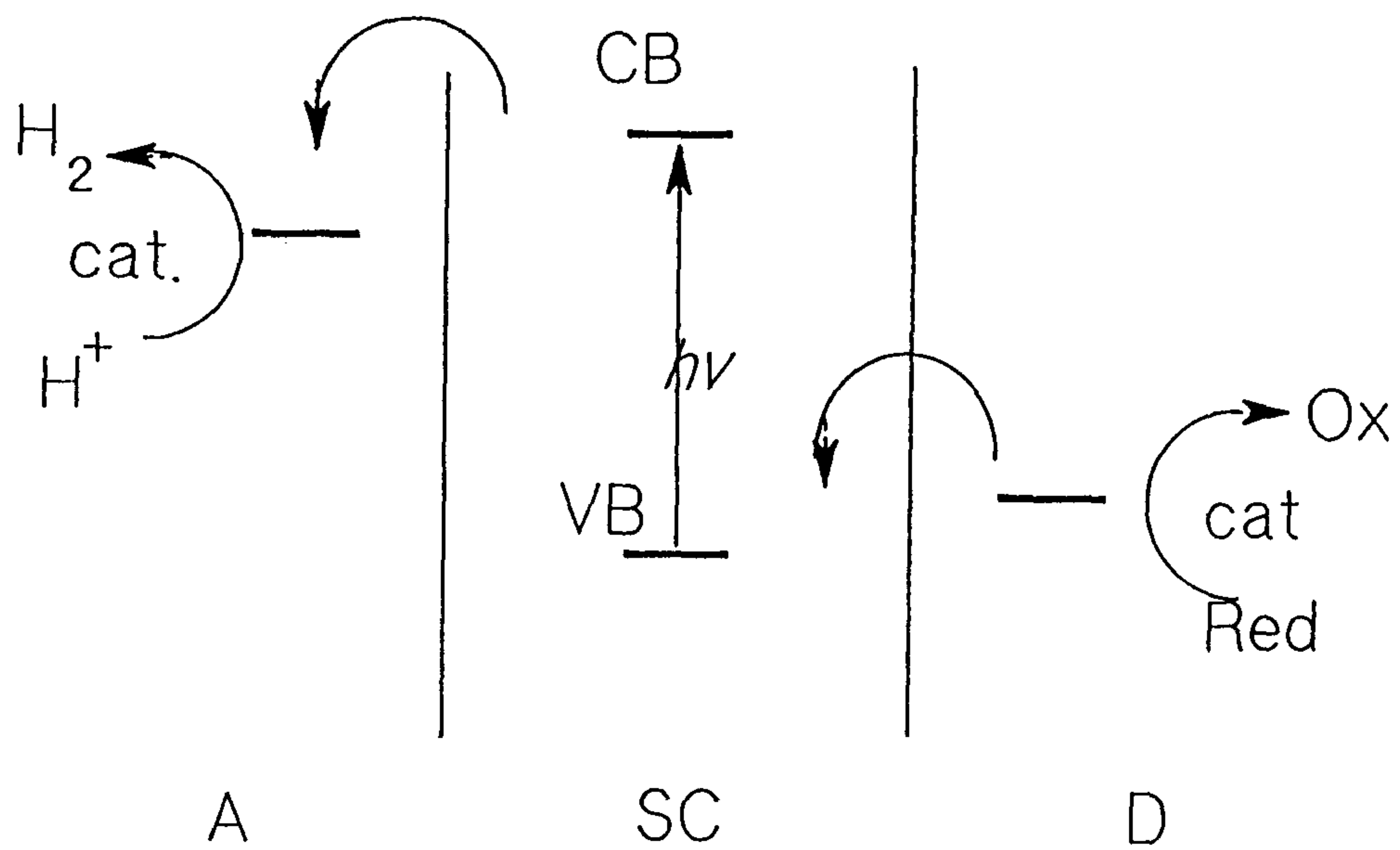


Fig. 3-1. Phtocatalysis on irradiated semiconductor.



한 목적 때문에 얇은 금속필름, 표면변환 기술, 그리고 폴리머 층(polymer layer)이 사용되게 되었다. 효율적인 화학적 태양에너지 전환장치를 구성하기 위해서는 다성분과 다상(multi phase) 장치가 필요하였다.

이 장치는 처음 들어오는 빛을 받아서 그것을 반응 중심으로 이끌어서 효과적인 전자-홀 쌍 분리를 수행하고, 원하는 반응을 일으킨 다음, 생성물을 분리시킨다. 균질한 용액의 광화학 장치나 단순한 반도체만을 사용한 장치에서는 아마 태양으로부터 실제적인 연료를 생산하는데는 적합하지 않을 것이다.

필요한 것은 위에서 언급한 특징을 지닌 바로 다상-다성분 집적장치(multiphase-multicomponent integrated system)의 개발일 것이다. 화학자들은 복잡한 분자나 거대 분자의 생산을 위해 온갖 합성방법을 개발해 왔으나, 반면 상대적으로 목적에 맞는 설계와 종합 집적장치의 개발은 별로 시도하지 않았다.

집적장치를 시도한 화학 시스템의 예로는 변형된 반도체전극(Pt/TiO<sub>2</sub>/Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/RuO<sub>2</sub>/solution)과 micelle system 이 있다. 유용한 화학 합성 방법뿐만 아니라 고체물리학이나 반도체에서 나온 기술들(즉, molecular beam epitaxy, sputtering, Ion implantation, spin coating, photoresist technique)이 여기에 이용될 수 있을 것이며, electron, beam 인쇄와 같이 분자크기에 관한 표면특성과 구조를 고안할 수 있는 매우 광범위한 집적회로의 생산과 관련된 많은 방법들이 여기에 유용하게 사용될 수 있을 것이다. 이러한 장치는 표면분광학, 전기화학, interface process 에 대한 전문적인 지식을 필요로 할 것이며, 이러한 Integrated system 은 각각의 장치보다는 더욱더 유용하고 다른 성격을 지니게



될 것이다. 이러한 합성적인 효과는 각 부분의 단순한 합이 아닌 전체의 복합적인 시스템으로 되어 있는 생물학적인 체계에서 잘 알려져 있다. 무기연료의 생산을 위한 실제적인 시스템의 구성을 위해 이와같은 복합 시스템을 적용하는데 있어서 우리가 직면한 중대한 문제점들이 있다. 넓은 band gap 을 지닌 반도체에서 가장 높은 전압이 발생하는 반면 대부분의 효과적인 빛의 흡수는 작은 band gap 을 지닌 반도체에서 이루어 진다. 더구나 가끔 유용한 반도체 시스템에서는 전자나 홀의 반응 속도가 느리고 반도체 금속표면과 반도체 양쪽에 전자 또는 광활성인 증감제( sensitizer )를 사용한 수정된 시스템의 구성이 가능하다면은 이러한 문제점들을 제거될 수 있을 것이다.

Fig. 3-2에서 cell 은 왼쪽에서 오른쪽으로 가면서 다공성 지지체, 여러가지의 두께로 입혀져 있는 금속, p 또는 n형 반도체, 그리고 유기층으로 구성되어 있고, 오른쪽과 왼쪽면은 염다리( salt bridge )로 연결해서 net charge 의 발생을 분산시킨다. 이러한 장치가 물의 분해에 적용된다면 수소는 왼쪽에서 산소는 오른쪽에서 발생될 것이다. 이 cell 은 사용하는 동안이나 사용하기 전후에 표면특성을 분광학적인 기술과 전기화학적인 기술에 의해 연구되어 질 수 있다. 효율적인 multilayer Integrated System 을 개발하기 위해서는 시스템의 구성과 성능검사와 그 장치가 작동하는 동안에 있어서 근본적인 과정에 관한 다음과 같은 연구가 필요하다.

- (1) 증감제층( sensitizer layer )내에서의 에너지 전이와 소멸
- (2) 증감제층에 있어서의 전하이동
- (3) 반도체 / 증감제 경계면에서의 에너지 및 전자전이

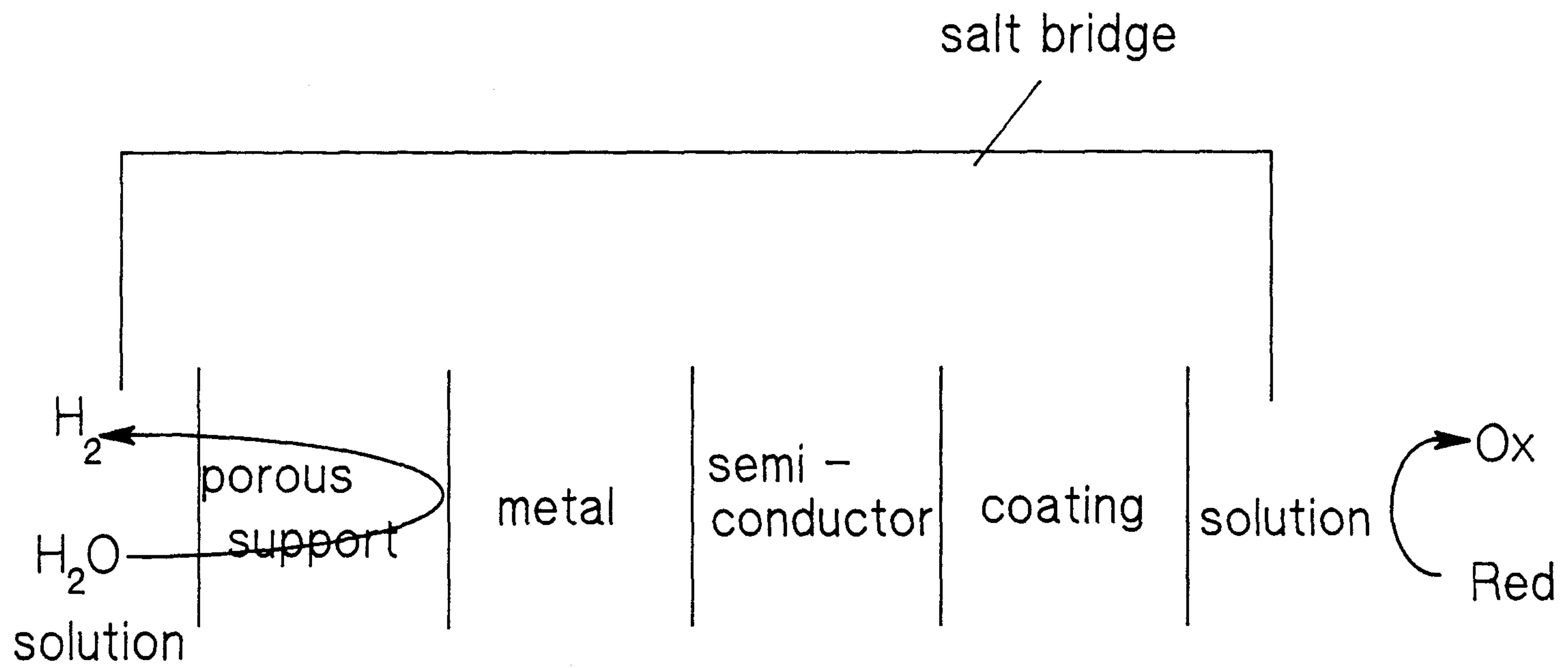


Fig. 3-2. A catalytic multicomponent array for fuel generation.

- (4) 증감제층 내와 경계면에서의  $e^- h^+$  쌍의 전환
- (5) 금속 / 반도체 경계면의 특징과 경계면에서의 촉매작용

## 제 2 절 광증감제층 내의 에너지전이와 소멸

Band gap 이 넓은 반도체들은 Fig. 3-3에 나타낸 형태로 염료나 광 흡수제를 사용하면 광에 대해 민감해 질 수 있다는 것이 알려졌다.<sup>30)</sup> 이것은 보다 더 작은 에너지를 지닌 광자를 사용할 때의 효과를 나타낸다. 그러나 Fig. 3-3에서 나타낸 증감제 (S)의 빈 궤도와 채워진궤도함수 (MO), 그리고 VB와 CB와의 관계를 만족시켜야 한다. 더구나 증감제 S가 광촉매로서 역할을 한다면 S의 음이온이나 양이온은 재생되어야 한다. 이러한 것은 대전극이나 용액에서 다른 화학종과 반응하고 경계면으로부터 멀리 확산될 수 있으며 S와 반응할 수 있는 산화환원쌍 용액을 필요로 한다.

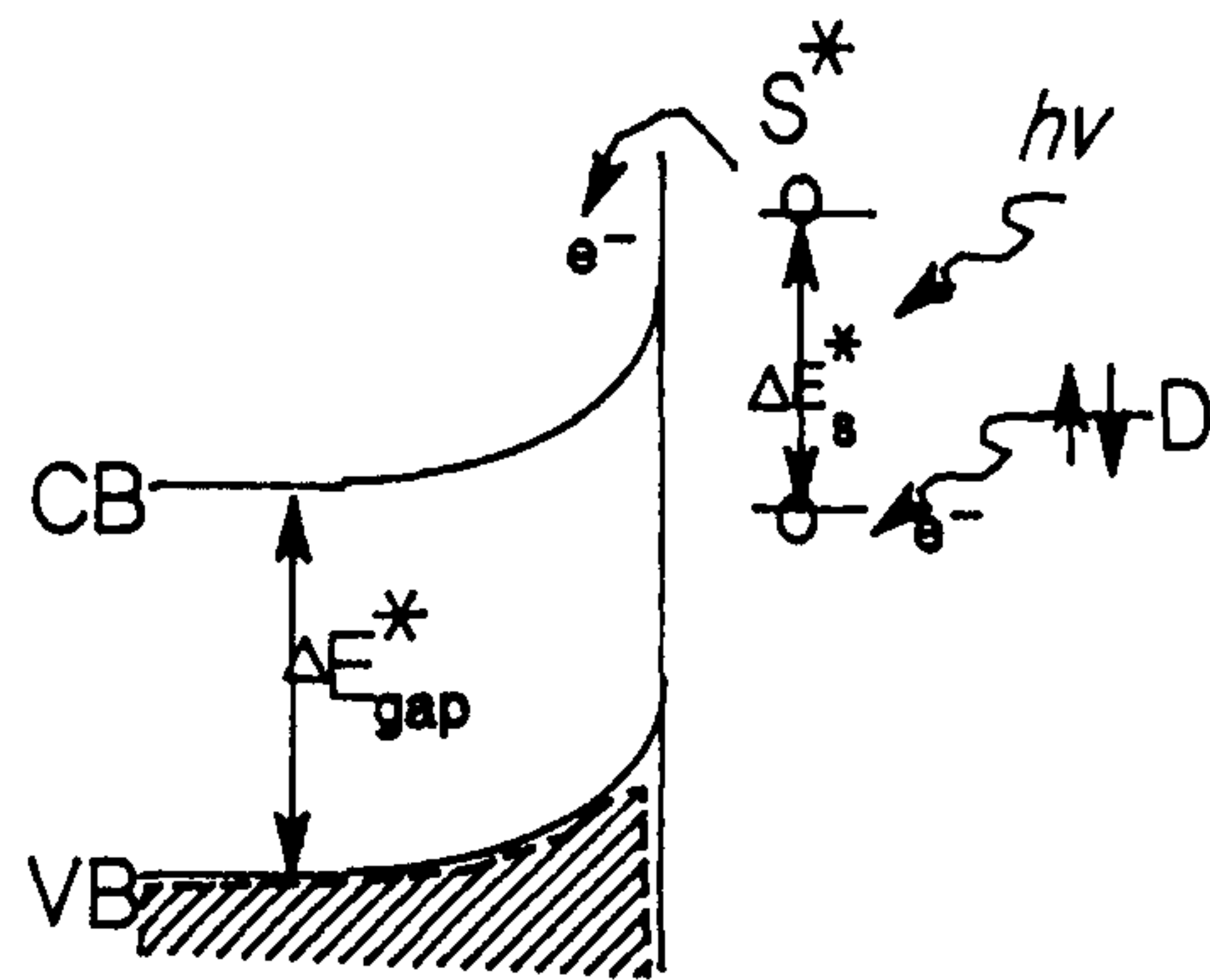
증감작용에서는 전극표면의 확산길이 이내에 위치한  $S^*$  분자가 경계면에서 반응할 가능성이 높다.<sup>31)</sup> 여기된 분자의 확산길이 (diffusion length)  $L_{s^*}$  는 다음과 같이 나타낸다.

$$L_{s^*} \approx \sqrt{6 D_s \tau_{s^*}} \quad (1)$$

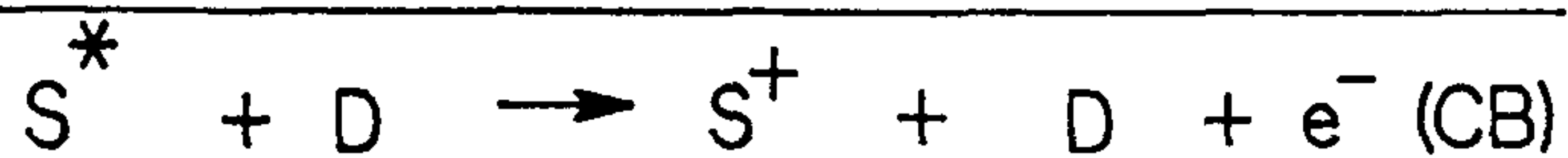
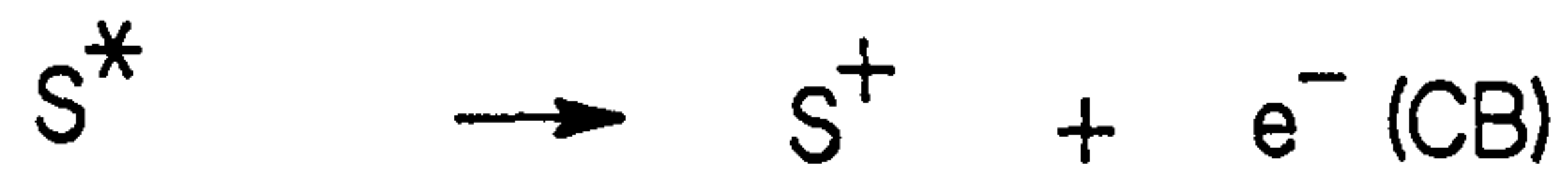
$D_s$  = S 분자의 확산상수 ( $S^*$ 에 대해서도 똑 같은 값으로 가정함)

$\tau_{s^*}$  = 는 여기된 분자의 수명이다.

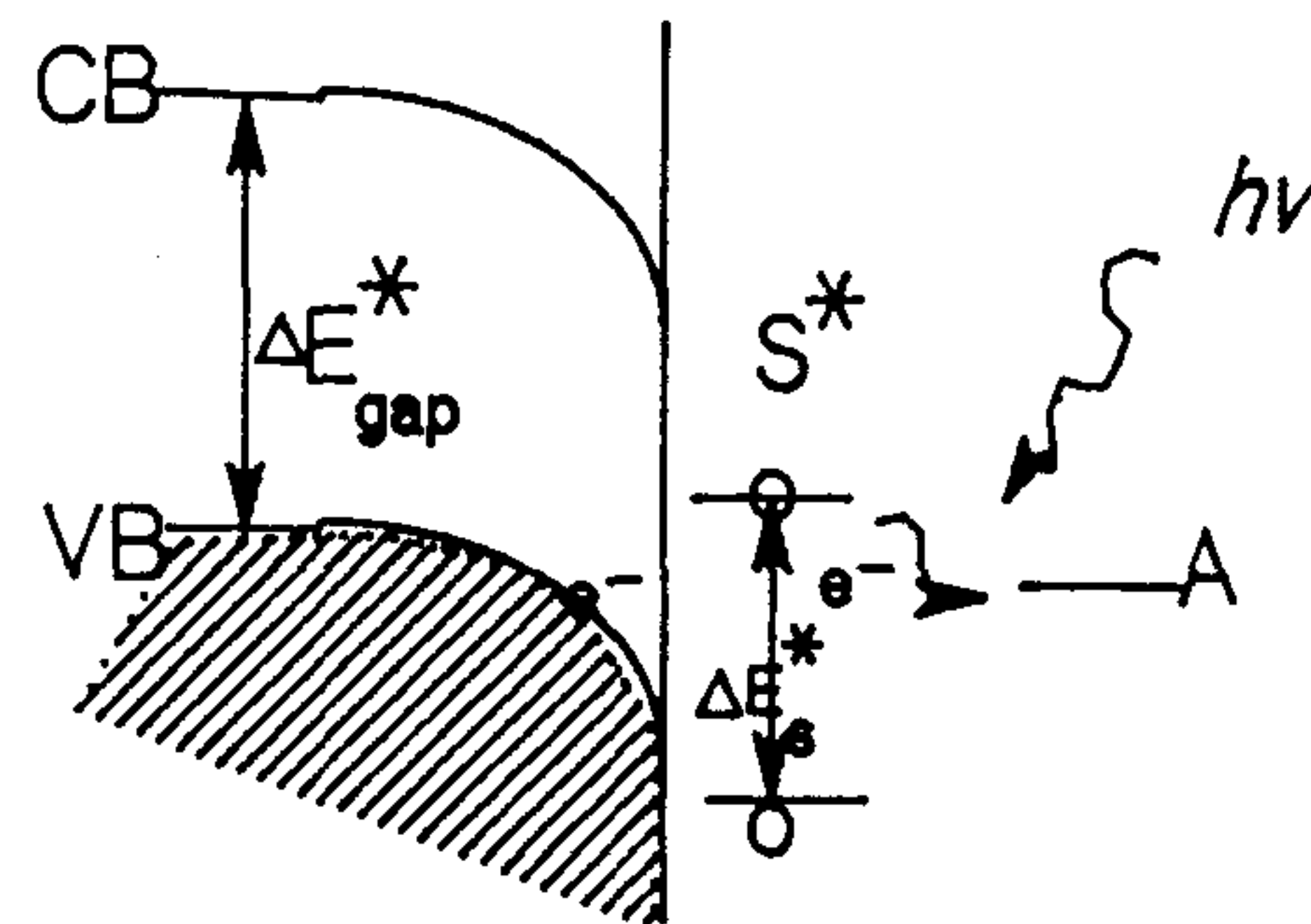
(a) n-type semiconductor



net process:



(b) p-type semiconductor



net process:

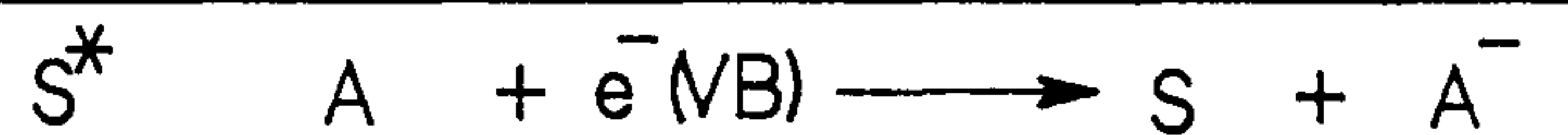


Fig. 3-3. Representation of energy level requirements for sensitized photoelectrochemistry at a semiconductor surface.

수명이 긴 singlet state에서  $\tau_{s^*} \approx 10^{-7}$  sec 이고  $D_s \approx 2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec 이므로  $L_{s^*} \approx 350 \text{ \AA}$  이다. 즉,  $L_{s^*}$  보다도 경계면에서 멀리있는 여기분자는 쓸모가 없다. 표면에 흡착시키거나 화학결합시킨 증감제분자에서는 이러한 난점을 제거할 수 있다. 그러나, 이렇게 해서 생긴 단일층(monolayer)은 매우 낮은 광 밀도를 지닌다. 만약에 증감제 분자가 고분자 물질과 결합되어 있다면 그 고분자 물질은 반도체 표면에 화학적으로 결합되어 있거나 흡착된 상태로 있게 된다.

그러면 접촉면 근처에서는 반도체를 여기시키기 위한 down-chain 에너지 전이<sup>32-35)</sup> 현상이 이용될 수 있다. 이 경우 monolayer 가 많은 수의 발색단을 지닌 고분자로 되어 있기 때문에 상당한 optical density 를 얻을 수 있을 것이다.<sup>36)</sup> 고분자물질에서의 에너지 전이에 대한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다. 이 연구 결과는 여기이동상수(excitation migration constant)  $\Omega_E$  가 확산상수  $D_s$  를 대신하는 경우 외에는 식(1)의  $L_{s^*}$  와 같은 확산길이가 존재함을 보였으며, 여러 경우에 있어서  $\Omega_E$  의 값은  $10^{-4}$  cm/sec 을 넘는 것으로 측정되었다.<sup>37-39)</sup>

즉, 고분자를 사용한 증감제(polymeric sensitizer)는 열록체에서 광자를 받아드리는 색소와 유사하다(Fig. 3-4).

반도체에 고분자물질을 결합시키기 위해 다양한 방법이 개발되고 있으며<sup>40)</sup>, 구조와 에너지 이동에 관계되는 일반적인 원리가 밝혀지고 있다. 그러나 가시광선영역의 빛을 흡수하는 발색단(chromophores)들을 포함하는 고분자물질과 Fig. 3-3에서의 에너지준위를 만족하는 것에 대한 연구는 아직 이루어지지 않고 있다.

적절한 monomer 의 합성과 에너지 전이속도에 대한 고분자물질의 특징,

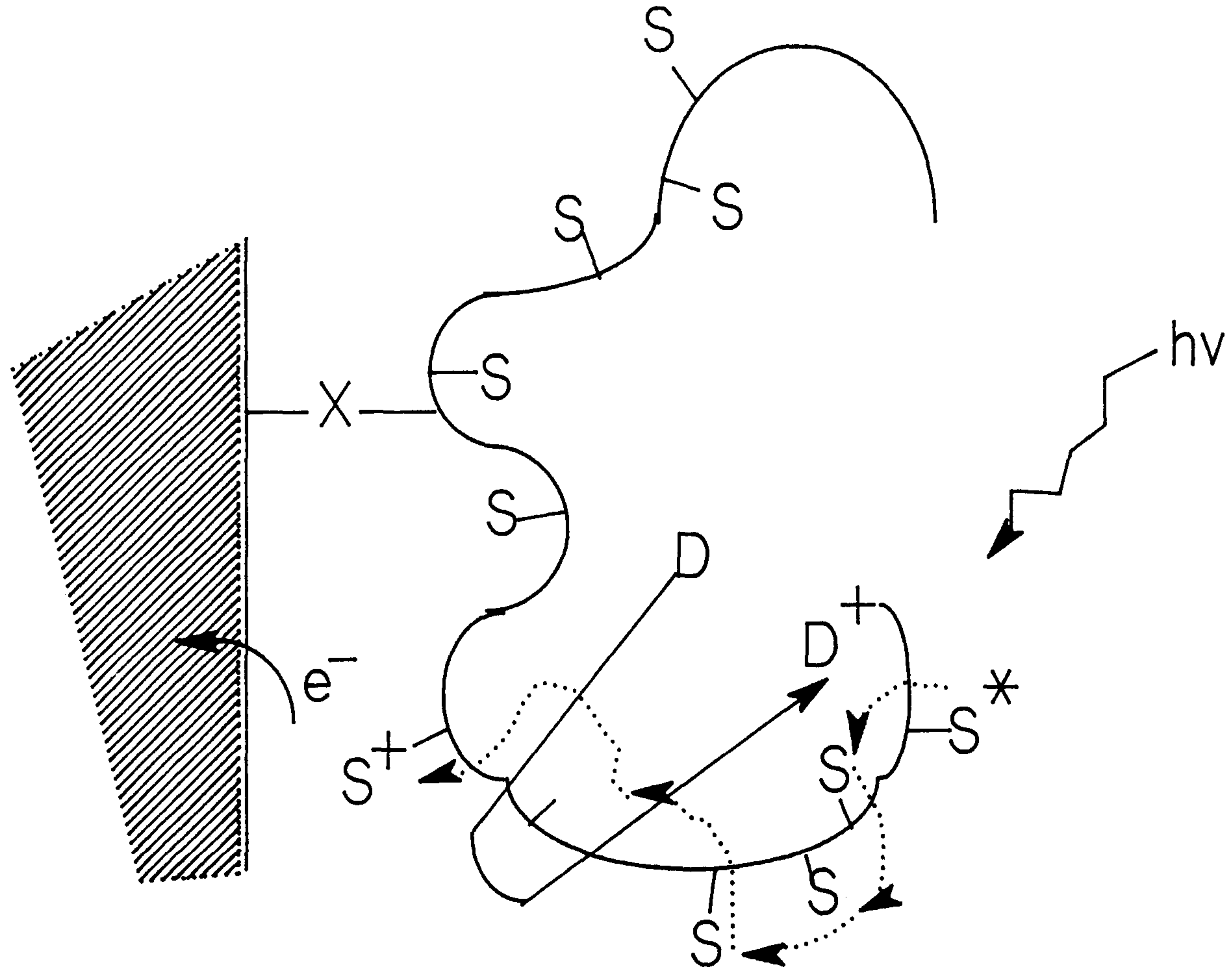


Fig. 3-4. Illustration of photon harvesting polymer sensitizing n-type semiconductor (cf, Fig.3-3(a))



광화학안정도, 광산화환원 성질에 대한 연구는 광증감제를 이용한 광화학반응시스템의 개선을 위해서 선행되어야 할 것이다.

이러한 노력은 태양에너지로부터 연료를 생산하는 것 뿐만 아니라, 고분자광화학 (polymer photochemistry)의 영역에도 크게 기여할 것이다.

### 제 3 절 광증감제층 내에서의 전하이동

고분자 물질에 의한 광자의 포집과 하부에 있는 기질에 의한 전하의 이동은 접촉면으로부터 용액까지의 전하이동을 필요로 한다. 이러한 전하의 이동은 전도성이 있는 고분자 물질<sup>41)</sup>과 고분자 전극<sup>42)</sup>에 대해 연구되어 왔다. 일반적으로 전하의 이동은 Fig. 3-5와 같은 방식으로 일어날 수 있다.

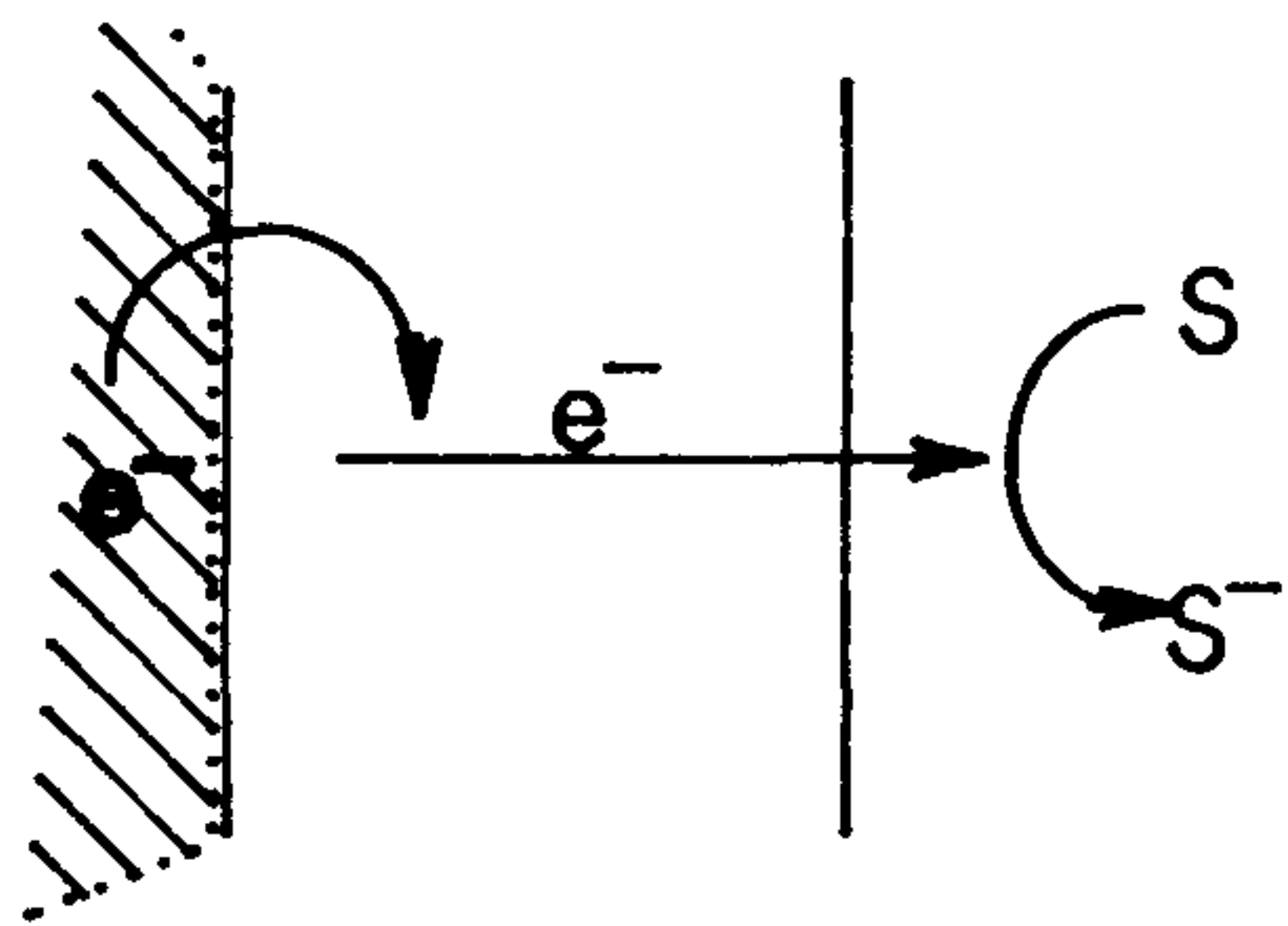
- (A) 층을 통과하는 순수한 전자적인 전도,
- (B) 반응물질의 층내부로의 확산
- (C) 층 내부에 있는 전자활성그룹 간의 전자 hopping
- (D) 반응성이 있는 성분의 용액으로의 확산

대부분의 경우 용액쪽에서 폴리머 쪽으로 반대이온의 질량이동이 일어나야 한다. 이러한 과정은 폴리머 전극에서 관찰되었고, 유용한 폴리머 층을 구성하기 위해서는 이러한 전하이동 속도가 빨리 일어날 수 있어야 한다.

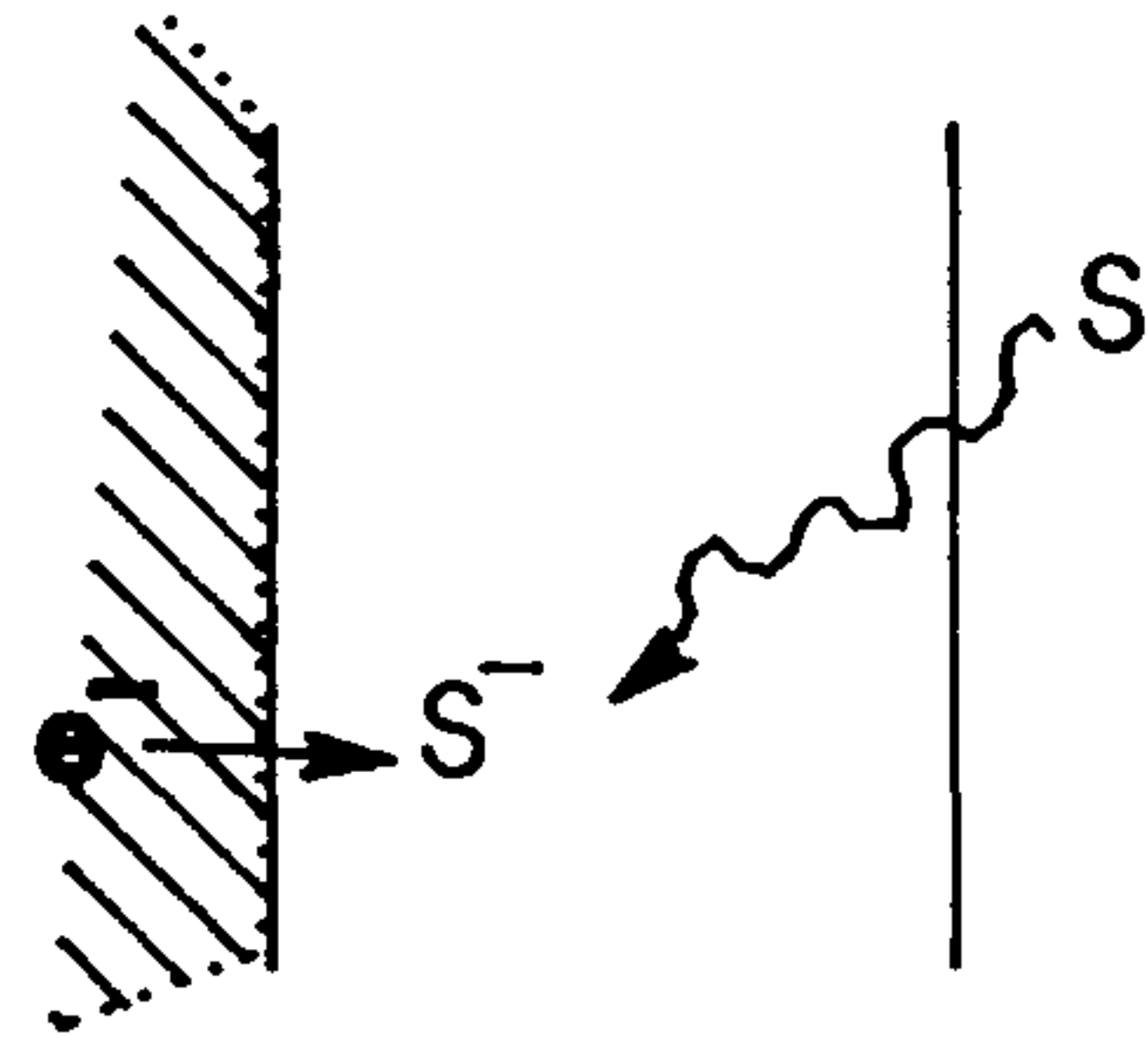
예를 들어서 두꺼운 염료층을 증감제로서 반도체 위에 사용할 경우 이러한 필름의 높은 저항에 의해 전하이동이 방해받는다. 효과적으로 광자를 모으고 용액쪽으로 전하를 이동하기 위해서는 적절한 산화환원 성질

S = reducible substrate in solution

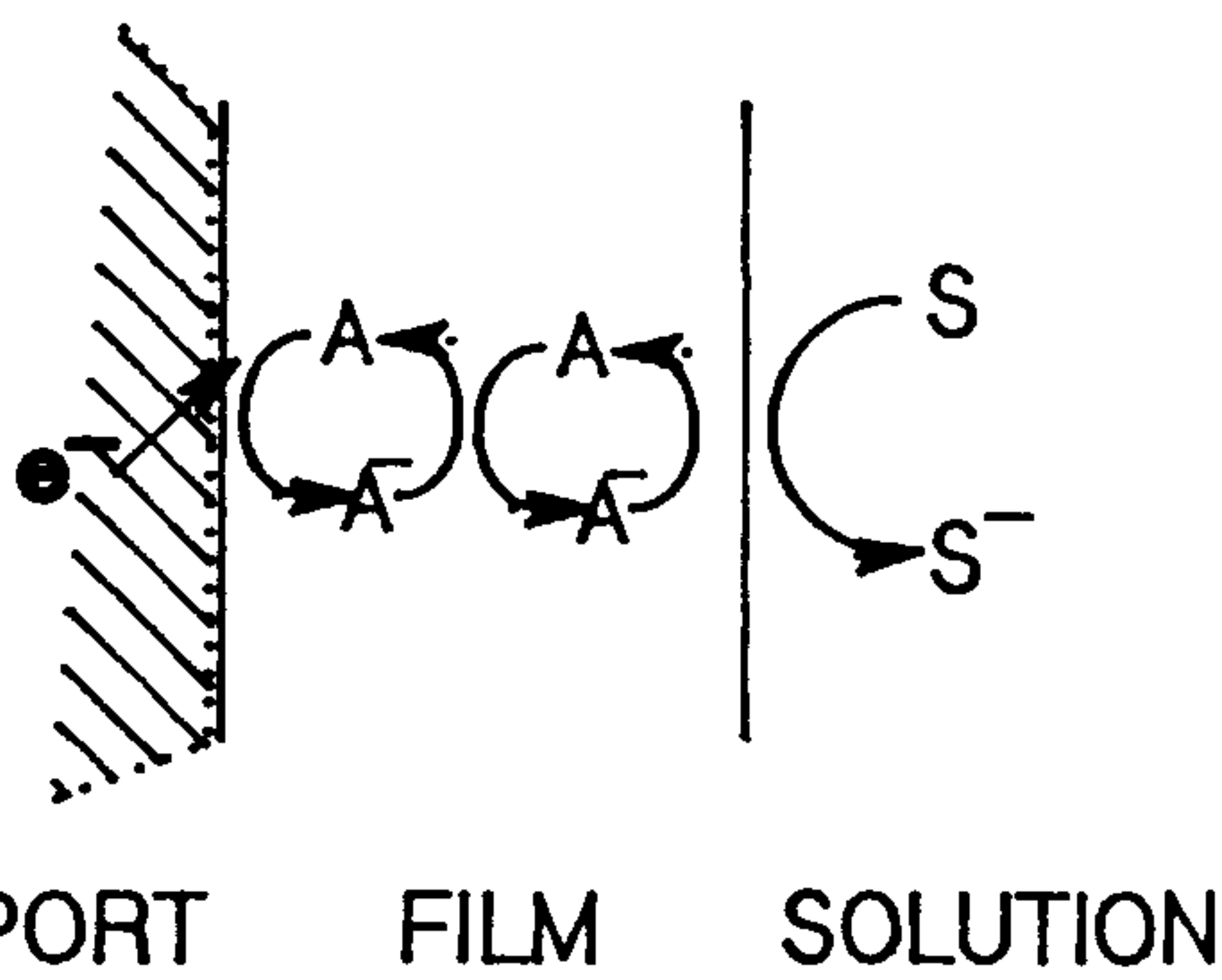
A = film component



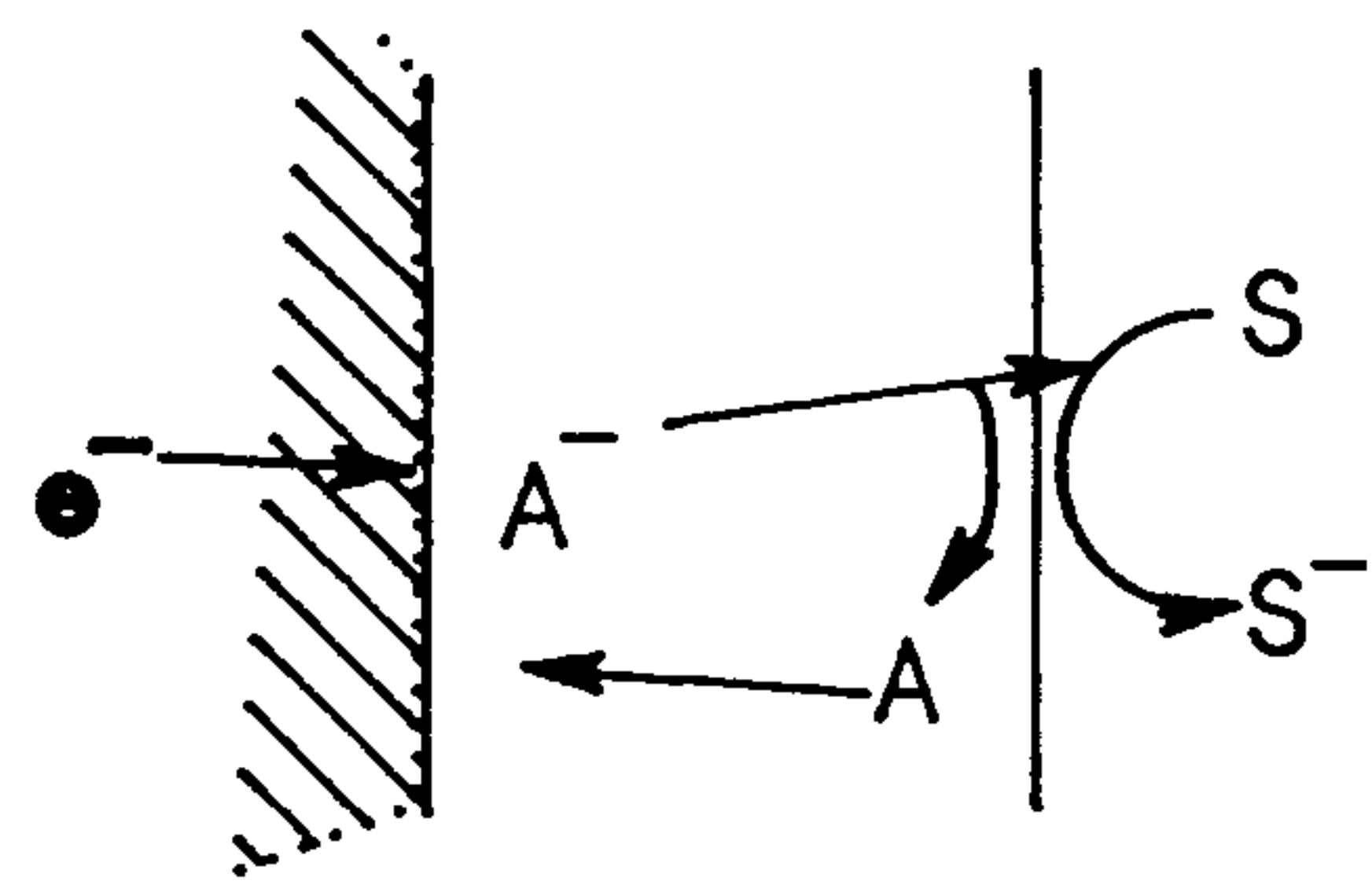
(a) electronic conduction or semiconduction



(b) substrate penetration



(c) mediated transport



(d) diffusion

Fig. 3-5. Charge transfer in sensitizer layers.

을 지니며, 저항이 낮은 필름을 사용하여야 한다. 빠른 충전전하이동을 위해서 다음과 같은 시도가 가능하다.

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  ( $\text{bpy} = \text{bipyridine}$ )<sup>(42c-e)</sup> 포함하는 polysulfonated fluorocarbon Nafion 과 같은 전자 hopping 시스템에서는 그룹들 간의 빠른 전자이동을 필요로 한다.

Dahms 와 Ruff<sup>(43)</sup> 는 용액의 전자전이반응에서 이러한 이동속도는 유효 확산계수로 표시되고 필름내의 전자활용성인 화학종  $C_A$  (또는 “loading”)의 농도에 의존해야 한다고 하였으나, 최근의 연구 결과는 이러한 의존도를 나타내지 않고 있다.

$$D_{\text{eff}} = D_0 + K_{\text{et}} \delta^2 \pi C/4 \quad (2)$$

여기서  $K_{\text{et}}$  는 전자전이속도상수,  $\delta$  는 전자이동거리,  $D_0$  는 실제확산계수이다. 이러한 전자이동과정의 성질, 필름의 불균질성의 역할, 여과과정의 중요성, 그리고  $D_{\text{eff}}$  와  $K_{\text{et}}$  와의 관계 등에 대한 보다 깊은 연구가 필요하다. 전도성 필름의 제조는 최근에는 “biconductive polymer”<sup>(44)</sup>의 제조에 집중되고 있다. 이러한 폴리머는 전자적으로 전도성 구조로 잘 알려진 화학종을 섞음으로서 제조될 수 있는데 전자적인 전도와 이온전도에 의해 전하의이동이 이루어진다.

유일하게 잘 알려진 이러한 것의 예는  $\text{TTF}^+$  ( $\text{TTF} = \text{tetrathiafulvalenium}$ )을 Nafion 에 섞어 넣은 것이다. KBr 용액에서 반응시킴으로서 마이크로 크기의  $\text{TTFBr}$ 의 전도성 영역이 Nafion film을 통해 형성된다.

이러한 필름 내부에 형성된 “분자망 (molecular wires)” 필름의 유효전도도를 크게 증가시켰다. Integrated chemical system에서는 폴리머

층을 사용하므로 폴리머 층에 전도성이 있는 상(탄소입자)을 직접 섞어 넣는 것이 필요하다. 이러한 기술은 폴리머 제조에 널리 사용되고 있으며, 최근에 murry 등<sup>45)</sup>에 의해 시도되었다. 그러나 이러한 시스템에 대한 매우 기초적인 연구만 수행되어 왔고 그들을 광 증감제와 함께 사용하는 것과 반도체 전극의 증감에 대한 연구는 아직까지 잘 이루어지지 않고 있다.

#### 제 4 절 반도체 표면으로의 전자에너지 전이

반도체표면에서 발광이나 비발광에 의한 전자에너지의 전이는 증감제에 축적되어 있는 에너지의 붕괴를 위한 하나의 통로를 제공한다. 이러한 과정의 역학은 광화학반응을 이해하는데 매우 중요하다. 여기된 분자로 부터 금속표면으로의 에너지 전이는 그 이론이나 방법이 반도체에 적용 되지만 현재까지 거의 실험이 수행되지 않았다. 금속표면 근처에 있는 형광 양자수율의 거리의존성은  $5 \text{ \AA}$  보다 더 먼거리에 대해서는 잘 설명되고 있다. 먼 거리에서는 흡수하는 금속으로의 발광전이가 일어나므로 양자수율이 자유분자값보다 감소한다. 또한 표면으로부터 반사된 광자들과 직접방출된 광자사이의 간섭으로 인하여 양자수율에 있어서 현저한 변동이 있다.  $200 \text{ \AA}$  보다 더 짧은 거리에서는 비발광에너지 전이가 금속표면으로 일어나기 때문에 양자수율은 급격히 감소한다. 이러한 에너지 이동에 대한 고전적인 이론은 Chance, Prock 와 Silbey<sup>46)</sup>에 의해 최근 간행되었는데 이론과 실험에

서 정량적인 일치를 볼 수 있었다. 이러한 고전이론은 다음과 같은 가정을 기초로 하고 있다.

- (1) 분자는 point-dipole 진동자로서 나타낼 수 있으며,
- (2) 금속은 local (K-independent) dielectric function 으로서 특징 지을 수 있고,
- (3) 모든 경계면은 무한히 날카롭다.

식(3) 과 같다.

$$W_{et} = (W_R / 4 \hat{d}^3) \text{Im}((\epsilon_2 - \epsilon_1) / (\epsilon_2 + \epsilon_1)) \quad (3)$$

여기서  $W_R$  은 발광속도상수,  $d = 2 \pi d / \lambda$ ,  $\epsilon_2$  은 금속의 complex dielectric function,  $\epsilon_1$  은 중첩층 (overlayer) 의 dielectric function 이다.

위의 논의한 것을 고려해보면 간접적인 band gap 물질의 증감작용 (sensitization) 에 대한 새로운 mechanism 을 제안할 수 있다. 다른 하나의 메카니즘은 광여기된 분자로 부터 비발광에너지 이동에 의한 전자-홀 쌍의 여기이다. 이 메카니즘은 광전기화학에 관한 많은 납득할 만한 특징을 지닌다. 첫째 이것은 보다 더 효과적으로 간접적인 band gap 전이를 일으키게 하는 방법을 제공한다. 어떤 유용한 반도체들은 자외선 근처에서 직접 gap 을 지니며 태양 스펙트럼과 잘 조화를 이루지 못하지만 간접전이에 의한 긴 파장끌기 특성을 지닌다. 이러한 흡수는 운동량보존을 위한 광자의 지원이 필요하므로 매우 약하다.

간접전이에 의한 여기는 여기된 분자 쌍극자 ( dye )를 통해서 일어날 수 있는데, 이러한 전이는 매우 짧은 범위 (  $r^{-6}$  )이고 재결합이 문제가 되지 않는 공간전하영역에서 전자-홀 쌍이 생성되는 표면근처에 에너지를 축적한다. 이러한 염료의 다층 필름 ( multilayer film )을 만듦으로서 광화학효율을 크게 향상시킬 수 있을 것이다.

예를 들어 빛을 흡수하여 안테나 역할을 하는 pyrazine 필름과 표면에서 가장 가까운 단층 ( monolayer )으로 여기이온이 이동하고, 그 다음 하층으로 다시 이동됨이 관찰되었다.<sup>47)</sup> 이와같이 연결되는 에너지이동 과정을 이용하면 매우 효과적으로 빛을 반도체로 이동시킬 수 있을 것이다



## 제 5 절 전자-홀 쌍의 전환

반도체 표면에서 전하의 분리와 경쟁적으로 일어나는 반응과정은 광전기 화학에 있어서 쓸모가 없다. 반도체 표면근처에서 여기된 상태의 분자는 많은 반여기과정을 겪는다. 이는 방출, 발광이 없이 기저상태로 되돌아가거나, 광화학적 재배열이나 산화에 기인하는 반 여기 (de-excitation) 과정과 유도된 반여기과정으로 분류된다. 여기서 유도된 반 여기과정은 촉매에 의한 광화학적 재배열이나 산화, 외부의 무거운원소의 영향, 반도체로의 에너지이동 등에 기인한다.

### 1 . 증감제의 선택

많은 증감제 분자나 반도체전극들에 대한 연구가 이루어졌다<sup>30,48,49</sup>). 어떤 분자들은 반도체표면위에서의 분자배열이나 특수한 분자궤도의 성질과 같은 인자들로 인해 반도체표면으로 전자를 주거나 받는 경향이 크다. 만약 증감제분자가 물리적으로 표면에 흡착되었다면 배향효과 (orientational effect)를 거의 조절할 수 없다. 여기된 분자의 전자전이 반응에 관한 앞의 연구는 반도체 증감제선택을 위한 약간의 정보를 제시한다.

### 2 . 증감제가 반도체표면에 결합하는 형태

반도체 표면에 분자화학종을 화학적으로 붙이거나 표면의 변환에 대해서 일부 연구가 이루어지고 있다<sup>40,42</sup>)

이 화학적인 결합방법을 체계적으로 변화해보면 (Fig.3-6), 바람직한 전

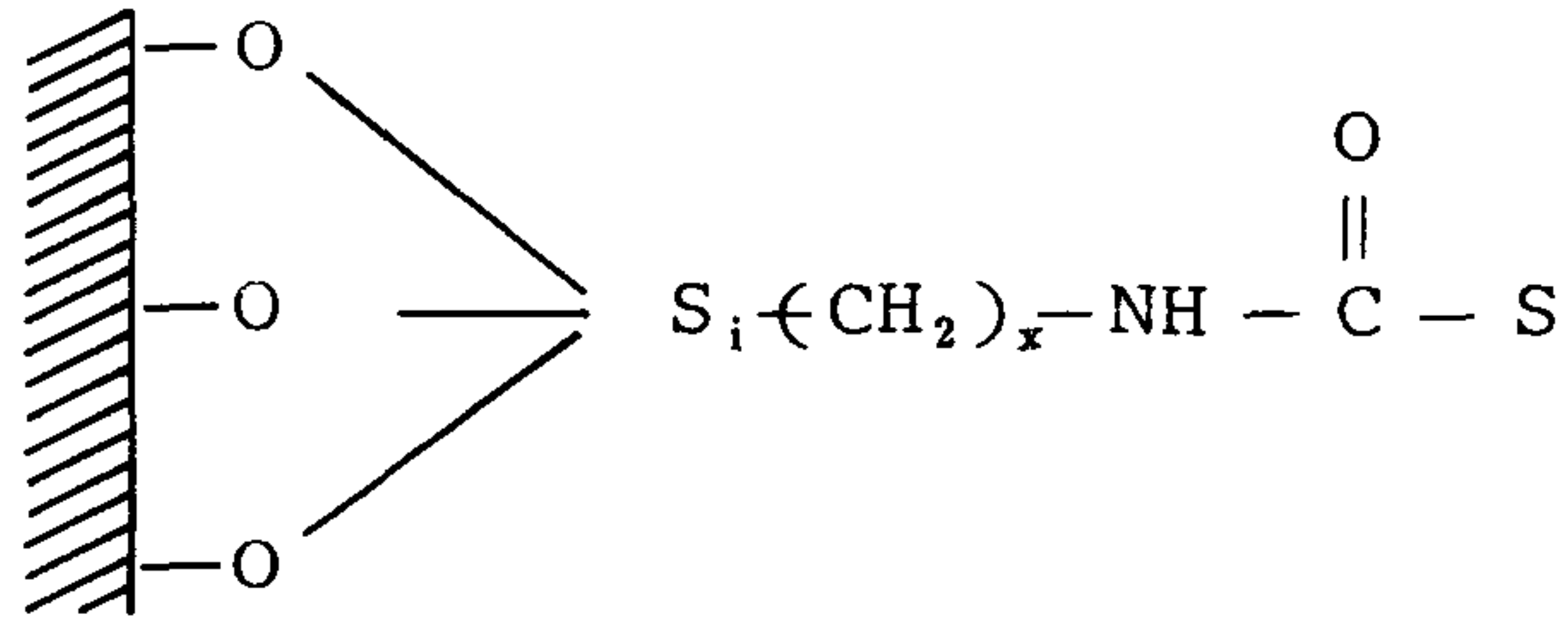
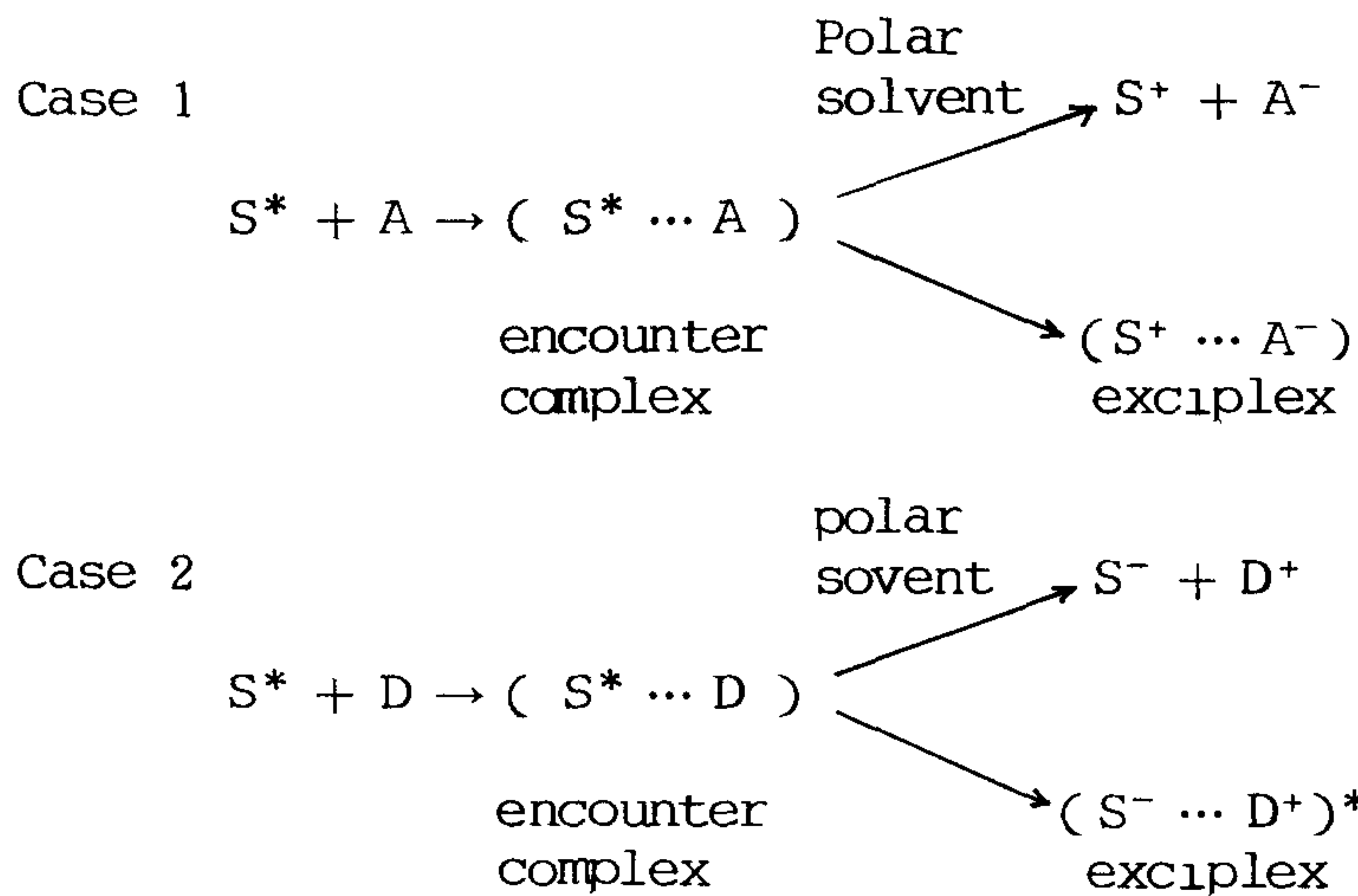
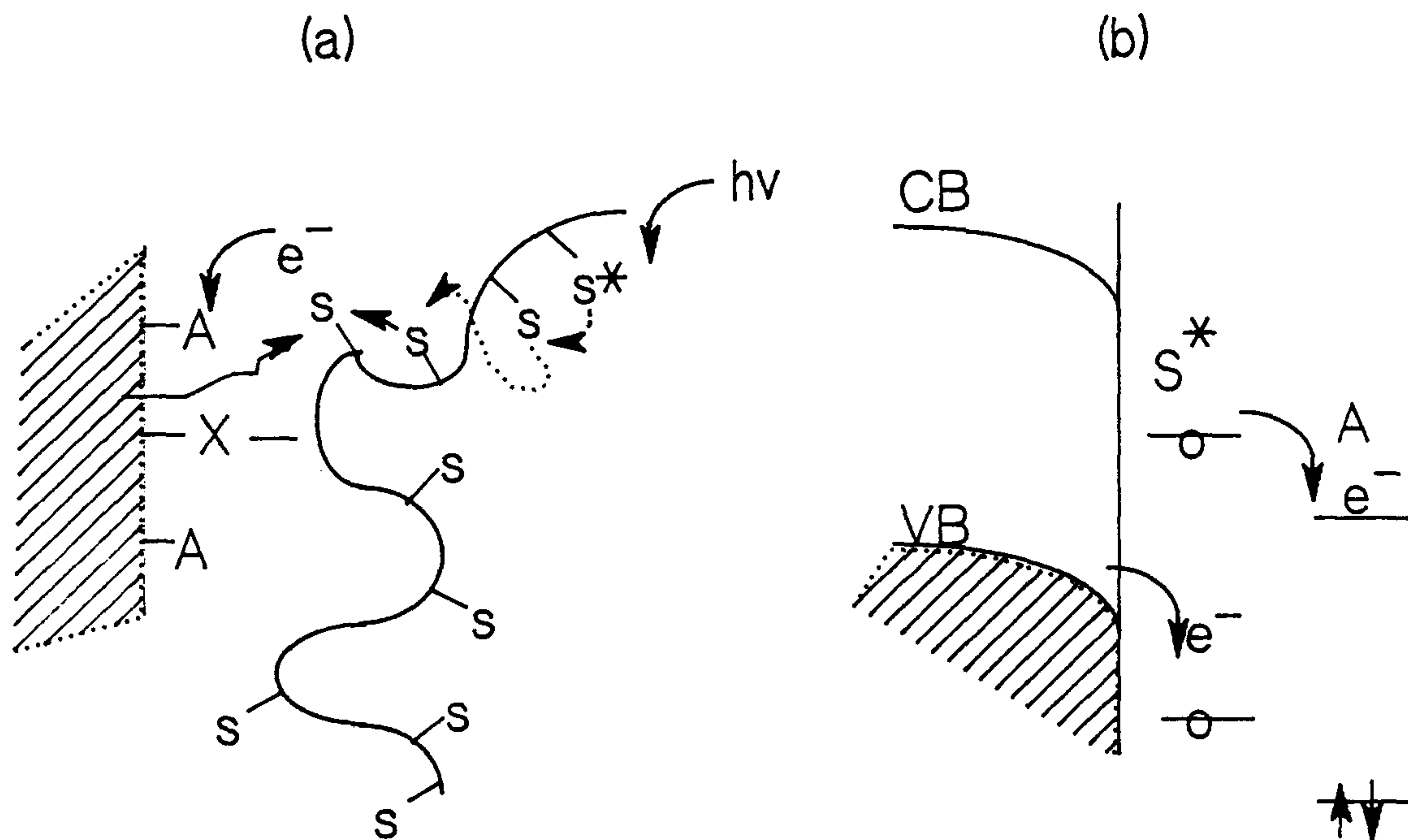


Fig. 3-6. 표면에 화학적으로 결합된 S의 여러가지 분리의 예

자 홀 쌍 분리를 위한 최적조건을 알 수 있을 것이다. 경계면으로 부터 증감제 발색단 (chromophore)의 평균분리는 폴리머 위의 표면 결합자리의 물분율, 폴리머의 분자량, 단단한 정도, 폴리머-용매사이의 상호작용에 의존한다.

**3. Exciplex 형성을 통한  $e^-$ ,  $h^+$  분리의 증가<sup>50-54)</sup>**





net process:

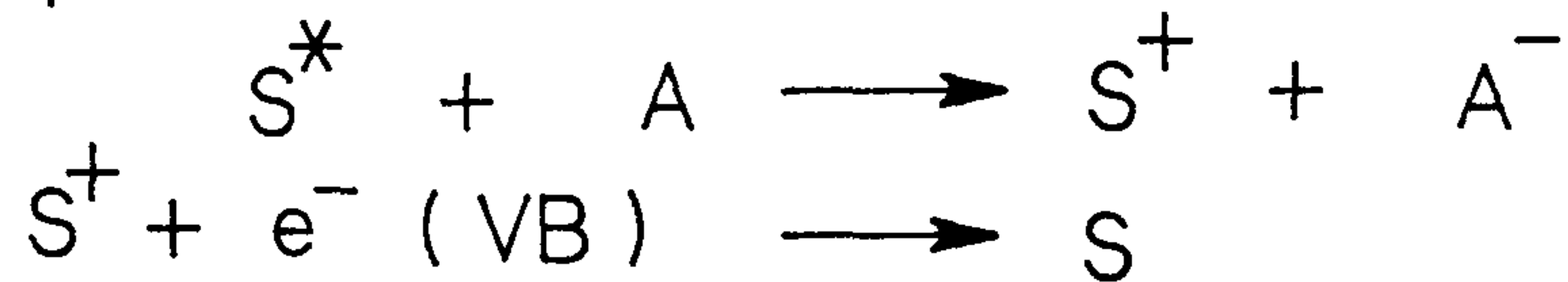


Fig. 3-7. (a) Representation of energy transfer to a surface bound electron acceptor

(b) Energy level scheme for p-type semiconductor

Note that this is exactly like Fig.3-3(b) except for the mechanistic details. For an n-type semiconductor the required energy level diagram would be like Fig.3-3(a)

비극성인 분위기에서는 encounter complex는 일시적인 전하이동 complex를 형성해서 모분자인 S 상태보다 더 긴 파장의 빛을 방출한다. 극성인 용매의 경우는 이온상 분리의 확률이 증가되고 exciplex 형광은 소멸된다. Fig. 3-7에서 처럼 전자주거나 전자받게와 증감제가 결합된 표면은  $e^-$ ,  $h^+$  분리를 증가시킬 수 있다. 더구나, 전극 근처에서 형성된 S 음이온이나 양이온기는 급격히 산화되거나 환원될 수 있으므로  $S^+$  나  $S^-$ 의 긴 안정도에 대한 필요성을 줄인다. 표면결합된  $A^-$  이나  $D^+$  화학종의 반응이 진행되기 위해서는 용액중의 산화 환원쌍과 반응해야 한다.

## 제 6 절 Array 내에서의 표면과 경계면의 분석

광전기 화학장치를 구성하기 위해 사용한 bulk phase 사이의 경계면은 이러한 장치의 특징과 수명, 효율을 조절하는데 중요한 역할을 한다. 이런 까닭에 각 경계면의 화학적인 활동과 전자적인 구조를 모형화하고 특징지우는 것이 필요하다. 초고진공하에서 실험은 의미있는 현장정보 (in-situ data)를 주지는 못하지만 가동되고 있는 조건하에서의 구조와 관련된 전자적 및 원자적인 표면구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이러한 맥락에서 가장 좋은 방법은 electron spectroscopy와 thermal desorption spectroscopy의 잘 조화해서 사용하는 것이다.

## 제 4 장 수소제조용 광촉매의 제조와 효율측정

### 제 1 절 실험장치 및 방법

광화학반응을 위한 광원으로는 500 W 및 1000 W Xenon lamp를 사용하였으며 Xenon lamp의 점광과 전원공급을 위한 power supply는 제작하여 사용하였다. Lamp housing은 두 개의 collimating lense와 reflection mirror로서 lamp의 빛을 집광하게 되어 있으며 cooling fan이 장착되어 있다. (Fig. 4-1) 점광에 필요한 초기전압은 약 500 V가 필요하였으며, 1000 W lamp의 경우 점광중의 전압은 50 amperes, 20 volts로 유지되었다. Lamp housing은 lamp로부터 발생하는 ozone의 피해를 받지 않기 위해서 hood에서 장착하여 사용하였다. Lamp housing에서 나온 광은 1개의 볼록렌즈에 의해서 다시 집광시킨 후 반사거울을 사용하여 수직 상방향으로 반사시켜 반응용기에 빛이 모이게 하였다. 볼록렌즈는 렌즈holder를 magnetic base에 장착시켜 iron plate 위에 고정시킨 다음 iron plate를 고정시킨 Jack으로서 높이가 조절되게 하였다.

반응용기는 30 mL Pyrex vial (밑면 지름, 2.5 cm, 길이 8 cm)을 rubber septum으로서 막은 후 다시 copper wire로서 조여맨 후 사용하였다.

광원의 광량은 Radiometer (United Detector Technology, Inc., 40x Opto Meter)에 Cosine diffusor (1000 : 1)와 ND filter (Melles Griot Co., optical desity 3.0)를 장착하여 측정하였다. 볼록렌즈에 의해 집광된 광원 (지름 1 cm)의 광량을 측정한 결과 10,000 mW의 광에

너지가 얻어졌으며, 반응용기의 밑면에서 측정했을 때는 5,000 mW의 광량이 측정되었다.

## 제 2 절 광촉매의 제조

본 실험에 사용된 시약 및 재료는 다음과 같이 구입하여 사용되었다. Silica gel powder (Junsei Chemical Co.), Nafion film (Aldrich Co. Nafion-117, 180 mm thickness),  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Junsei Chemical Co.),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Shinyo Pure Chemical Co.),  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Ihizu Pharmaceutical Chemical Co.),  $\text{H}_2\text{S}$  gas (Matheson Co.).

본 실험에서는 CdS 와 ZnS가 silica gel powder 와 Nafion film 에 입혀진 광촉매를 제조하여 이에 대한 광화학 반응연구를 수행하였다. CdS 와 ZnS의 semiconducting material이 혼합된 촉매 시스템이 단일 촉매 시스템인 경우와 비교할때 광촉매 효율이 어떻게 나타나는지를 시험하기 위해서 4 가지의 촉매를 제조하였다.

- (1) CdS 와 ZnS가 혼합되어 silica gel powder에 입혀진 촉매 ( CdS · ZnS/SiO<sub>2</sub> )
- (2) CdS 와 ZnS가 혼합되어 Nafion film에 입혀진 촉매 ( CdS · ZnS/Nafion )
- (3) CdS 만 Nafion film에 입혀진 촉매 ( CdS/Nafion )
- (4) ZnS 만 Nafion film에 입혀진 촉매 ( ZnS/Nafion )

촉매의 supporting material 로서는 silica gel powder 와 Nafion



film이 사용되었다. Silica gel powder는 다공성으로 표면적이 넓기 때문에 단위면적당 광화학 반응이 일어날 수 있는 면적이 클것으로 예상되어 사용되었고, Nafion film은 ion exchange surface를 갖고 있어 층이 얇은 mono-layer coating이 가능할 수 있어 본 실험에 사용되었다. 또한 Nafion film은 평면형태로서 촉매시스템의 모양을 임의로 변경이 가능한 장점이 있다.

### 1. ZnS·CdS/SiO<sub>2</sub> 촉매제조

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (1.15 mmol, 0.340 g)와 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (1.15 mmol, 0.355 g)을 50 mL 이온수에 녹여 혼합용액을 만든 후 여기에 oven-dried SiO<sub>2</sub> powder (1.0 g)를 가하였다. 혼합물을 2시간동안 stirring한 후 H<sub>2</sub>S gas를 포화시킨 수용액 50 mL를 서서히 가하여 진노랑색의 침전을 형성시켰다. 혼합물을 24시간 stirring한 후 glass filter (fine porosity)로 여과하여 glass filter 상에 있는 황색 여과물을 110 °C에서 10-15분간 건조시킨 후 얻어진 분말촉매 (1.23 g)는 실온에서 dark 상태로 decicator 안에 보관되었다. 여기서 SiO<sub>2</sub> 촉매 위에 입혀진 sulfide의 양은 0.23 g (18.7 wt %)이다.

### 2. ZnS·CdS/SiO<sub>2</sub> 촉매제조

먼저 Nafion을 적당한 크기로 잘라 oven에서 건조시킨 후 무게를 재고 (42 mg), 질산에서 20분간 가열하여 (60-90 °C) Nafion film의 변색된 표면을 제거하여 투명화 시킨후 3번 물로 washing 하였다. 투명한 Naf-

ion film을  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.5 mole, 29.748 g)와  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.5 M, 30.849 g)을 녹인 혼합 수용액에서 10 분간 반응시키고 여기에  $\text{H}_2\text{S}$  포화수용액 50 ml를 서서히 가하였다. 반응혼합물을 실온에서 24 시간 방치한 후  $\text{ZnS} \cdot \text{CdS}/\text{Nafion}$  촉매를 물로 세번 washing 한 다음 물속에서 10 분동안 sonication하여 표면에 약하게 흡착된 촉매를 제거하였다. Filter paper로서 촉매 표면의 물기를 제거하고 dark 상태로 dessicator에서 진공 건조시킨 후 얻어진 촉매 (49 mg, sulfide 7 mg, 14.3 wt %)를 실온에서 보관하였다. 물에 젖은 상태의 Nafion 촉매를 실내의 형광빛 아래서 장시간 방치했을때 촉매가 무색으로 변하였다. 이는 광촉매가 sacrificial reagent가 없는 상태에서 물과 광화학 반응이 일어나 Nafion 위의 sulfide 촉매에 부식이 생겨 sulfide가 산화된 것으로 생각된다.

$\text{ZnS}/\text{Nafion}$ 과  $\text{CdS}/\text{Nafion}$ 의 단일 촉매 시스템의 위의 혼합촉매 제조방법과 같은 방법으로 제조하였다.  $\text{ZnS}$ 는 흰색으로 Nafion 위에 입혀졌고  $\text{CdS}$ 는 아주 진한노랑색으로 입혀졌다.

### 제 3 절 광촉매의 조성 및 물성 측정

본 실험에서 광촉매 조성 및 물성을 측정하기 위하여 사용된 기기는 다음과 같다. Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS), Scanning Electron Microscop (SEM, ISI-DS 130 C), EDAX (Philips Co. PV9900), X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS, VSW Scientific Instrument Co.).

광촉매의 조성은 AAS, EDAX, XPS 를 사용하여 측정하였으며, 광촉매의 물성 측정은 SEM에 의해서 촉매 표면의 형상을 관찰함으로써 이루어졌다.

Atomic Absorption Spectroscopy에 의한 조성분석, 표준용액의 제조 - Zn stock solution (1001.4 ppm)과 Cd stock solution (1066.6 ppm) 을 묽혀서 0.1, 0.5, 1.0 ppm의 표준용액을 제조하였으며, CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub> 중의 Cd와 Zn의 함량분석은 일정량의 (19 mg) 촉매를 질산에 녹인 후 filtering (Whatman filter # 42) 한 다음 이온수를 가하여 500 ml 용액을 만든 후 이 용액을 다시 10배 희석하여 AAS 분석을 하였다. CdS·ZnS/Nafion 중의 조성분석은 일정량의 (25 mg) 촉매를 진한 질산에 녹인 후 (60 °C에서 10 분간) Nafion film을 제거한 다음 이온수를 가하여 500 ml 용액을 만들고 이를 다시 5배로 희석하여 AAS 분석을 하였다. AAS의 분석조건은 Table 4-1 과 같다.

Cd, Zn 이온에 대한 검량선은 Fig. 4-2 같이 0.1-1.0 mg/L 범위에서 linear 하게 나타났으며, 검량선으로부터 계산된 각 이온의 함량은 다음과 같다.: CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub> 촉매 - Zn ( 0.24 ppm, 3.7 mmole ), Cd ( 0.46 ppm, 4.1 mmole ) . CdS·ZnS/Nafion 촉매 - Zn ( 0.27 ppm, 4.16 mmole ),

Table.1. AAS Analytical Conditions for Analysis of Nafion SiO<sub>2</sub> Catalysts.

Standard Atomic Absorption Conditions for Zn and Cd Analysis	
Zn (Cd)	Light Source:Hollow cathode Band Pass : 1 mm
	Burner Head :Single Slot Slit Width : 320 mm
	Lamp Current : 5 (3) mA Wavelength : 213.9 ( 228.8 )nm
	Sensitivity :0.01 ug/mL Linear Range :1 (2) ug/L
	Flame Description :Air-acetylene
	Oxidizing, Fuel Lean, Blue

Cd ( 1.10 ppm, 9.80 mmole). AAS에 의한 분석 결과로부터 SiO<sub>2</sub> 촉매에는 같은 mole 수의 Zn, Cd 이온이 존재함을 알 수 있었다.

EDAX에 의한 조성분석으로부터 Fig. 4-3 같은 스펙트럼이 얻어졌으며, 다음과 같은 조성분석 결과를 얻었다. CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub> 촉매에서는 7.13 atomic%의 Cd와 5.29 atomic%의 Zn을 확인할수 있고, CdS·ZnS/Nafion 촉매에서는 39.4 atomic% Cd, 6.12 atomic% Zn, 을 확인했다.

광반응에 의한 촉매의 조성변화를 관찰한 결과 Fig. 4-4 에서와 같이 Zn 과 Cd의 비가 현저하게 변한것을 확인할수 있다. 약 50 시간 사용한 CdS·ZnS/Nafion 촉매의 경우 Zn/Cd 값이 0.15에서 7.4로 변한것을 볼 수 있다. 또한 표면의 색이 노란색에서 검정색으로 변한것을 확인하였다. 광반응을 시키기 전의 Zn/Cd의 조성은 AAS에서 분석한 결과와 비교해 보면 거의 일치함을 알수 있다.

## Photolysis System for Water Splitting

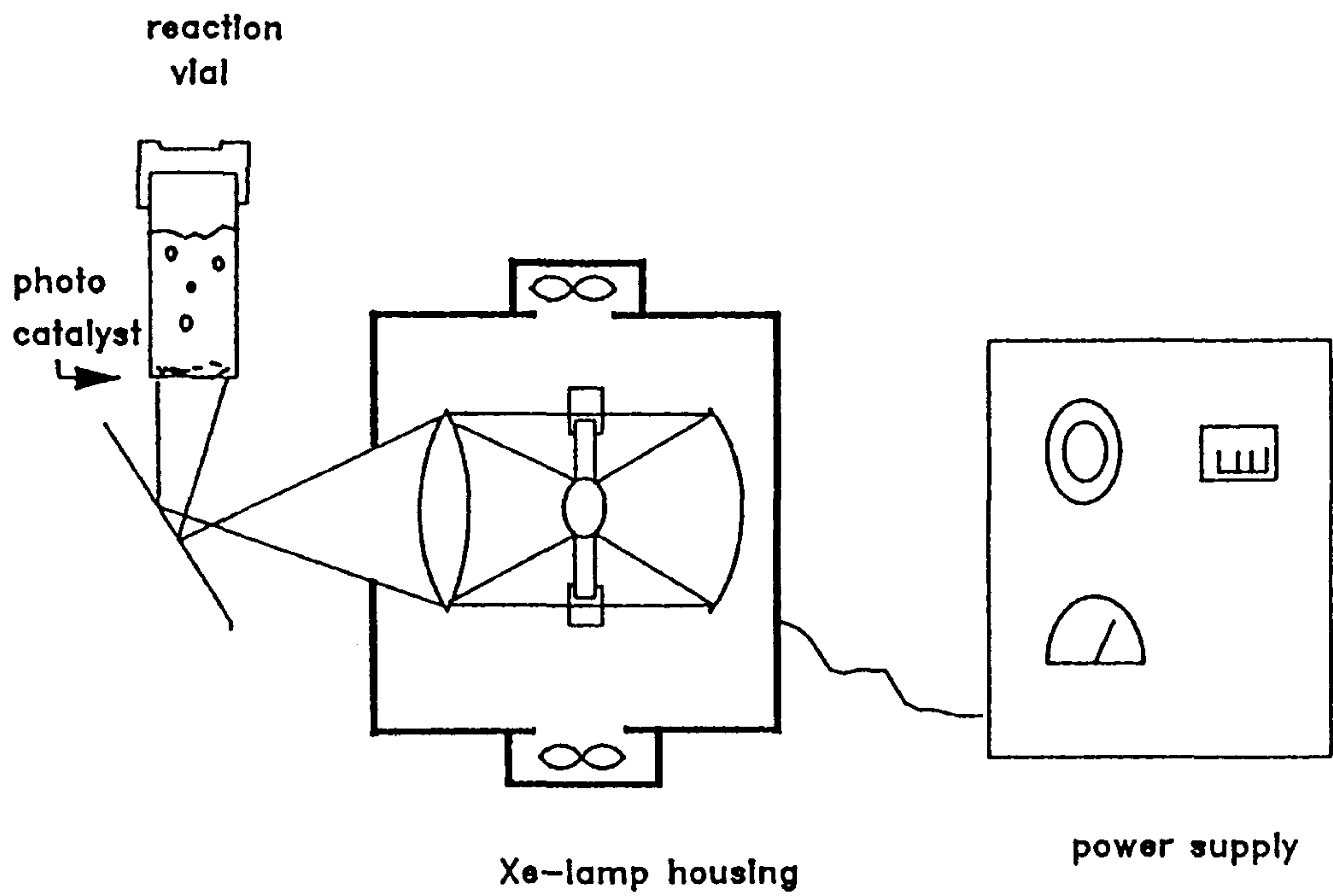


Fig. 4-1. A Schematic Diagram of Photo-reaction System.

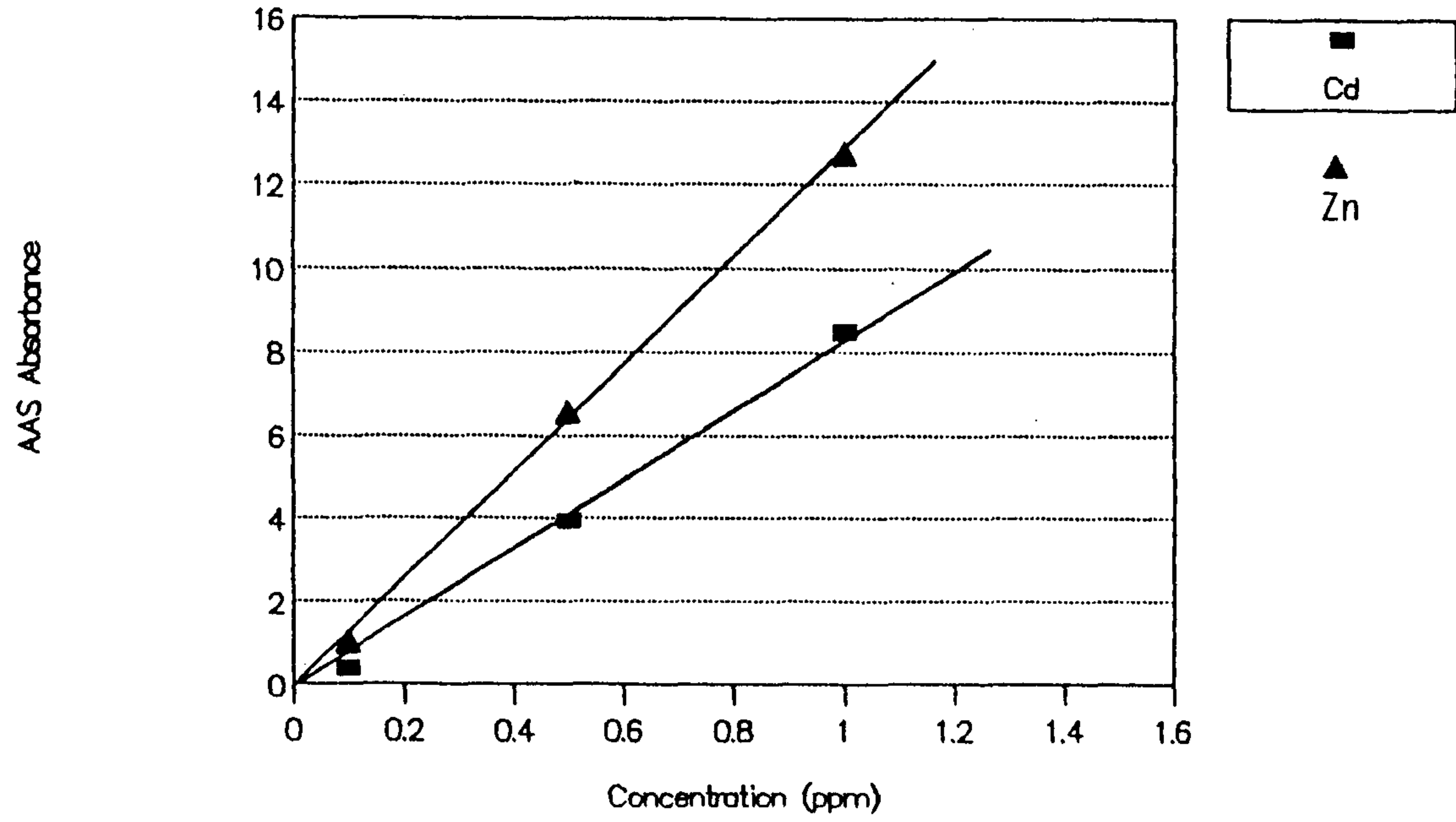


Fig. 4-2. The Calibration Curves of Cd and Zn from the Analysis of Standard Solution by Atomic Absorption Spectrophotometer.



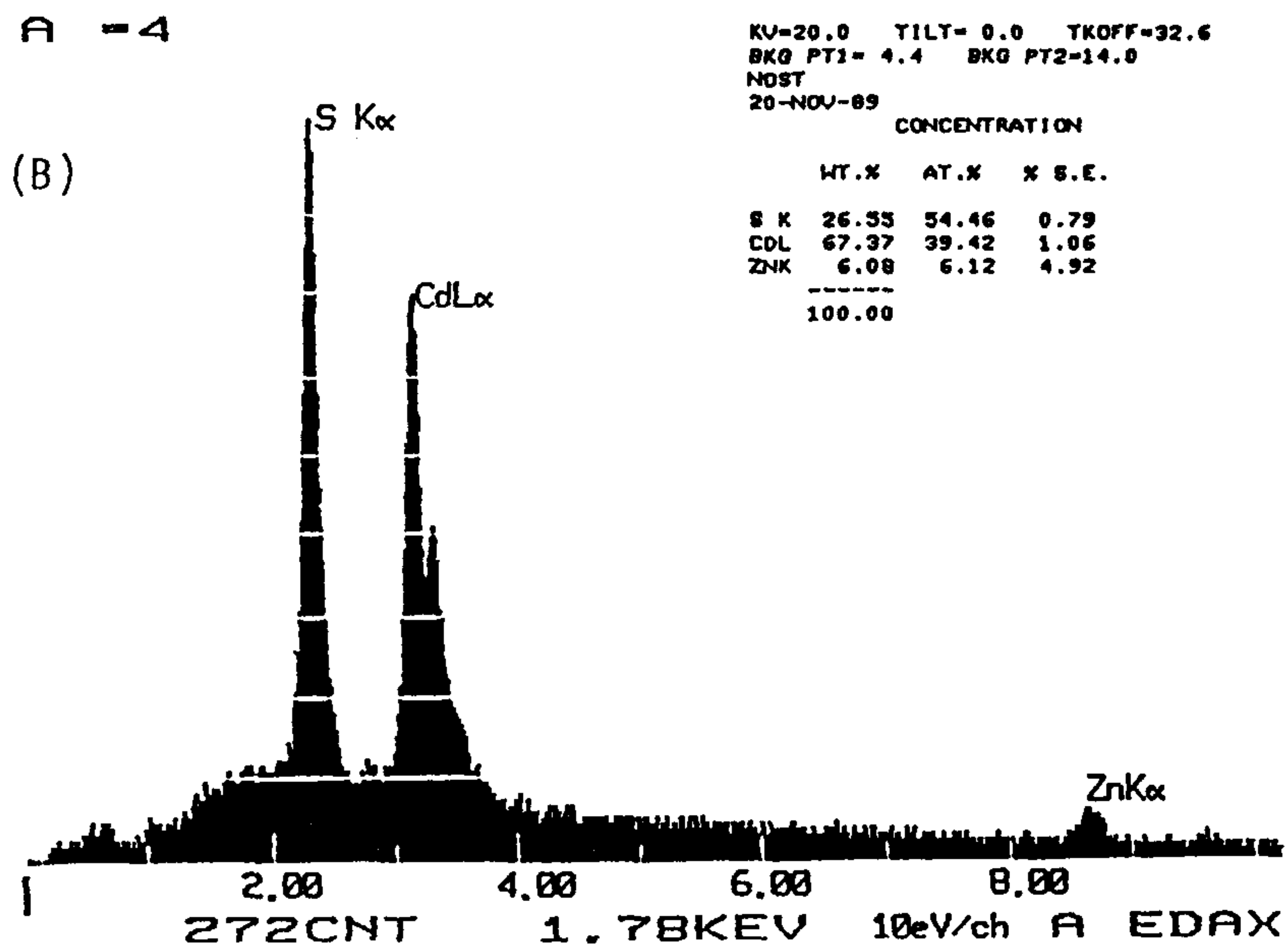
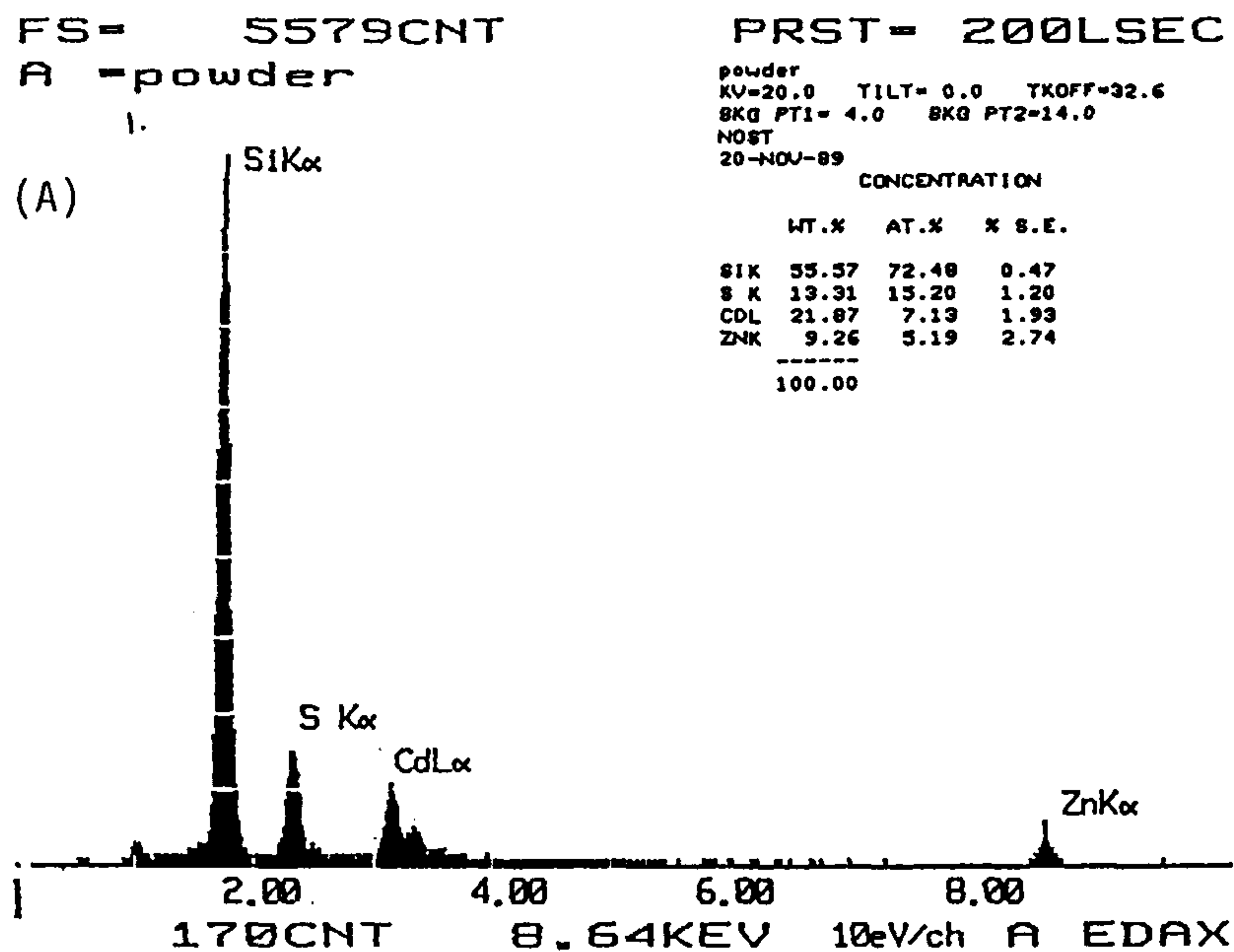
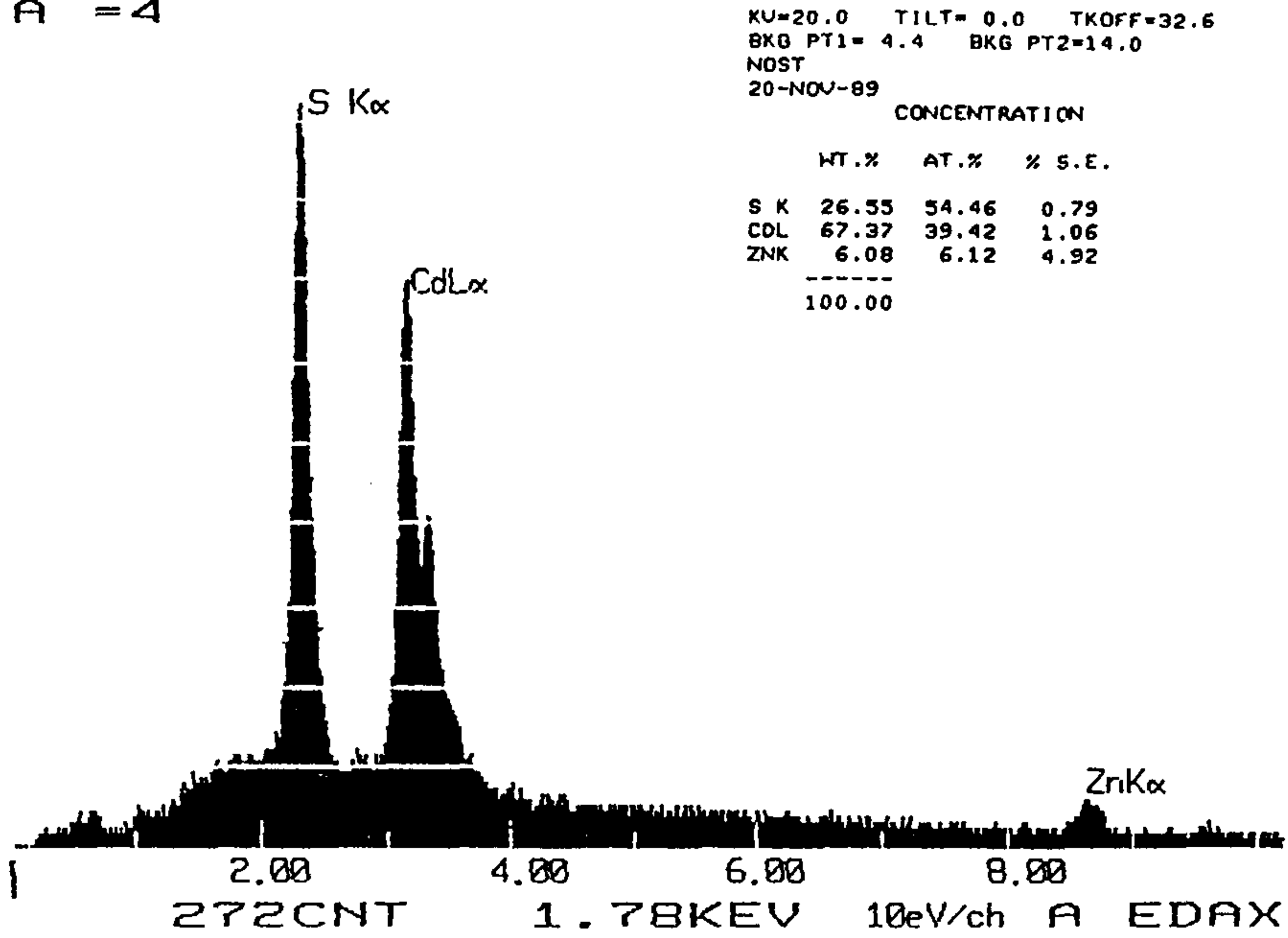


Fig. 4-3. Analytical Results for Cd and Zn Analysis by EDAX.  
(a) CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub> catalyst. (b) CdS·ZnS/Nafion catalyst.

A = 4



A = 1-1

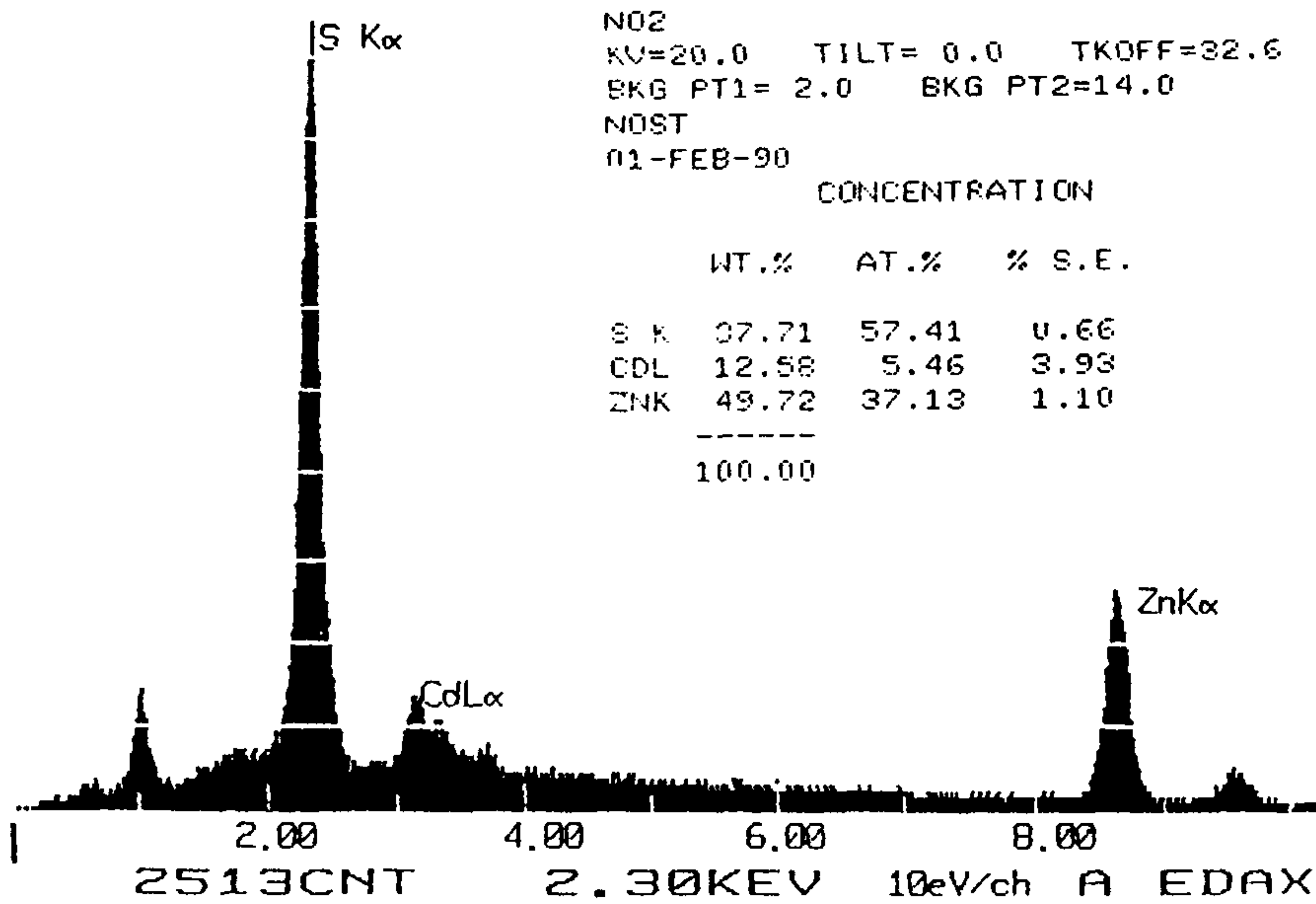
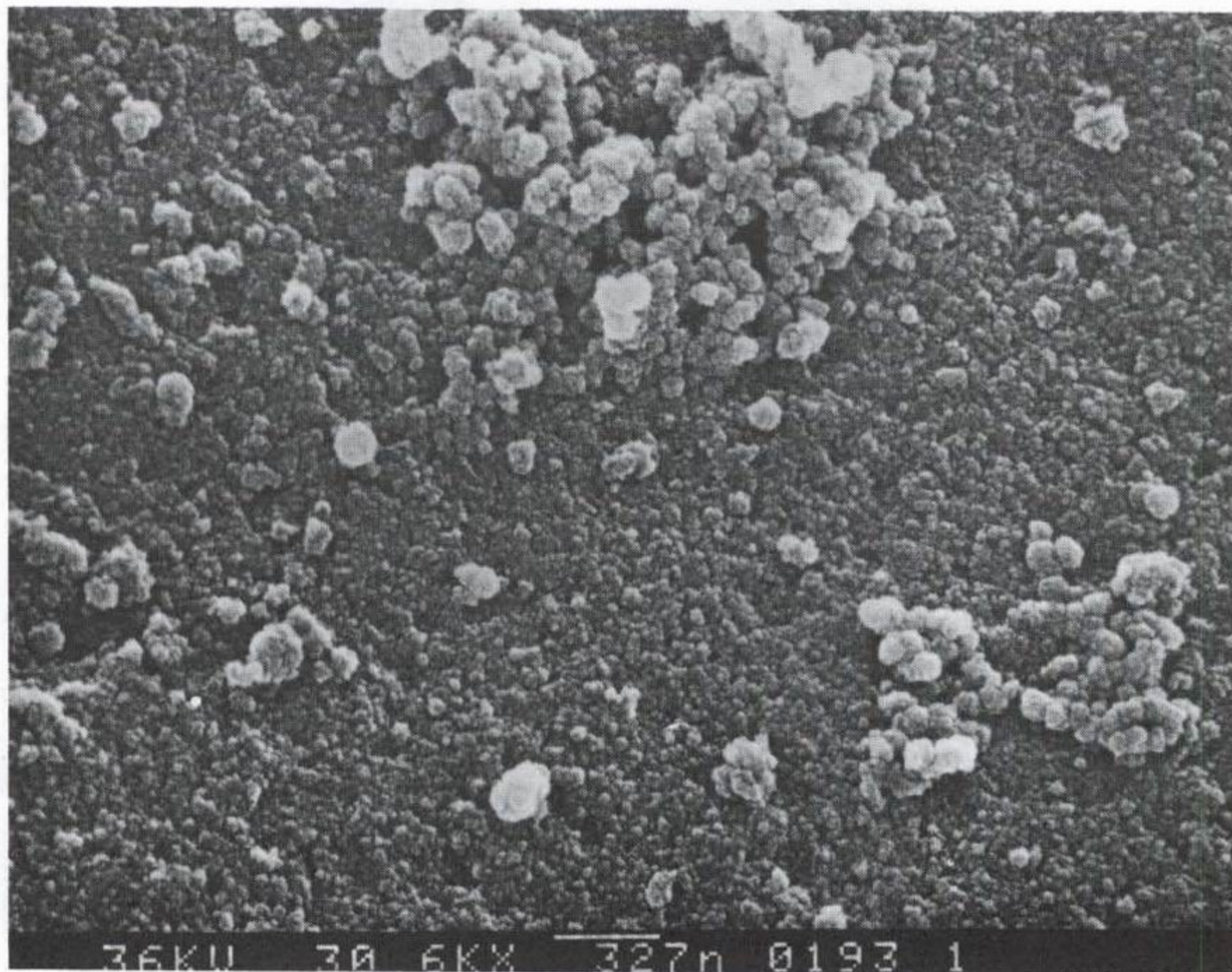
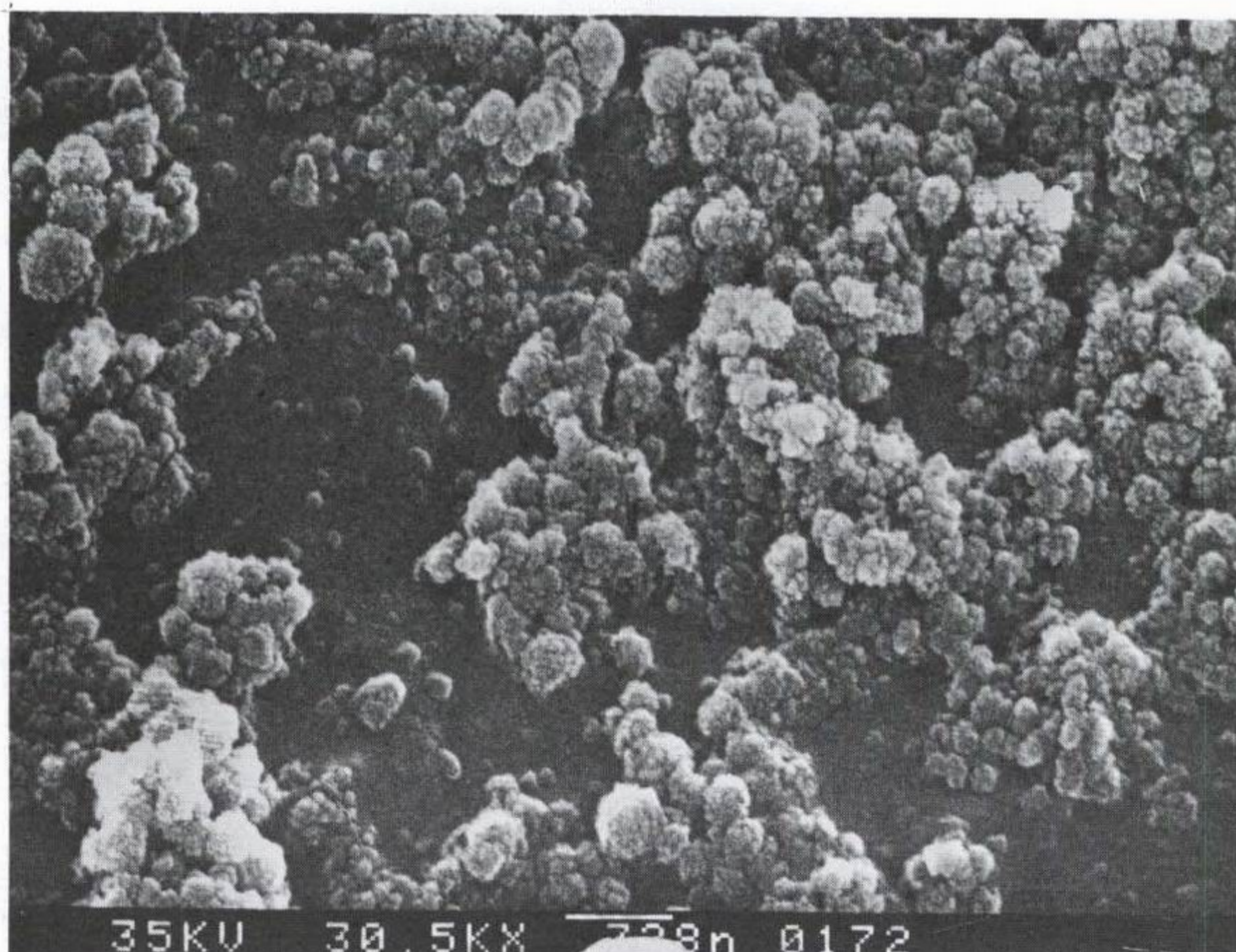


Fig. 4-4. Analytical results for Cd and Zn analysis by EDAX  
(a) before irradiation  
(b) after irradiation for 50 hour





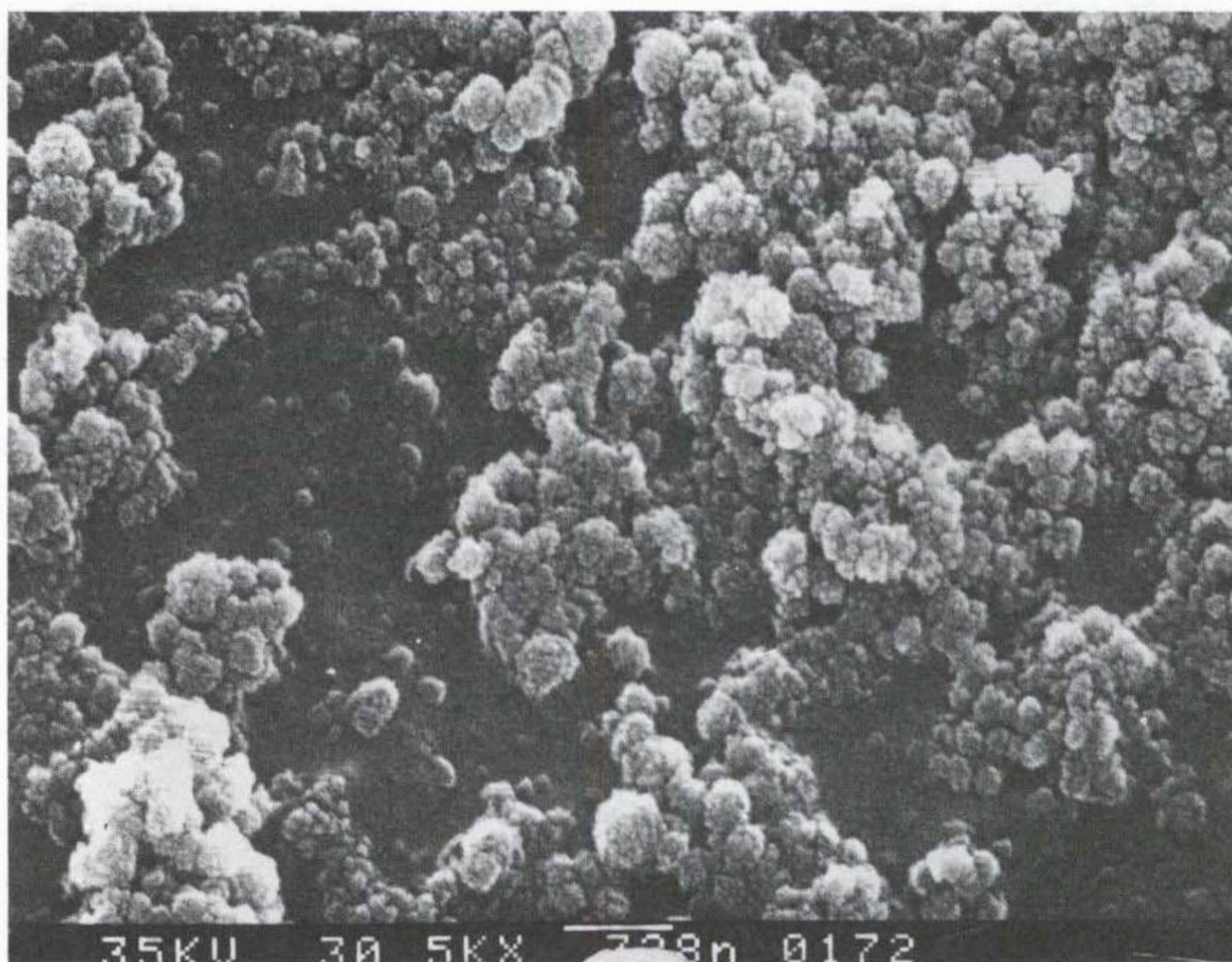
(a)



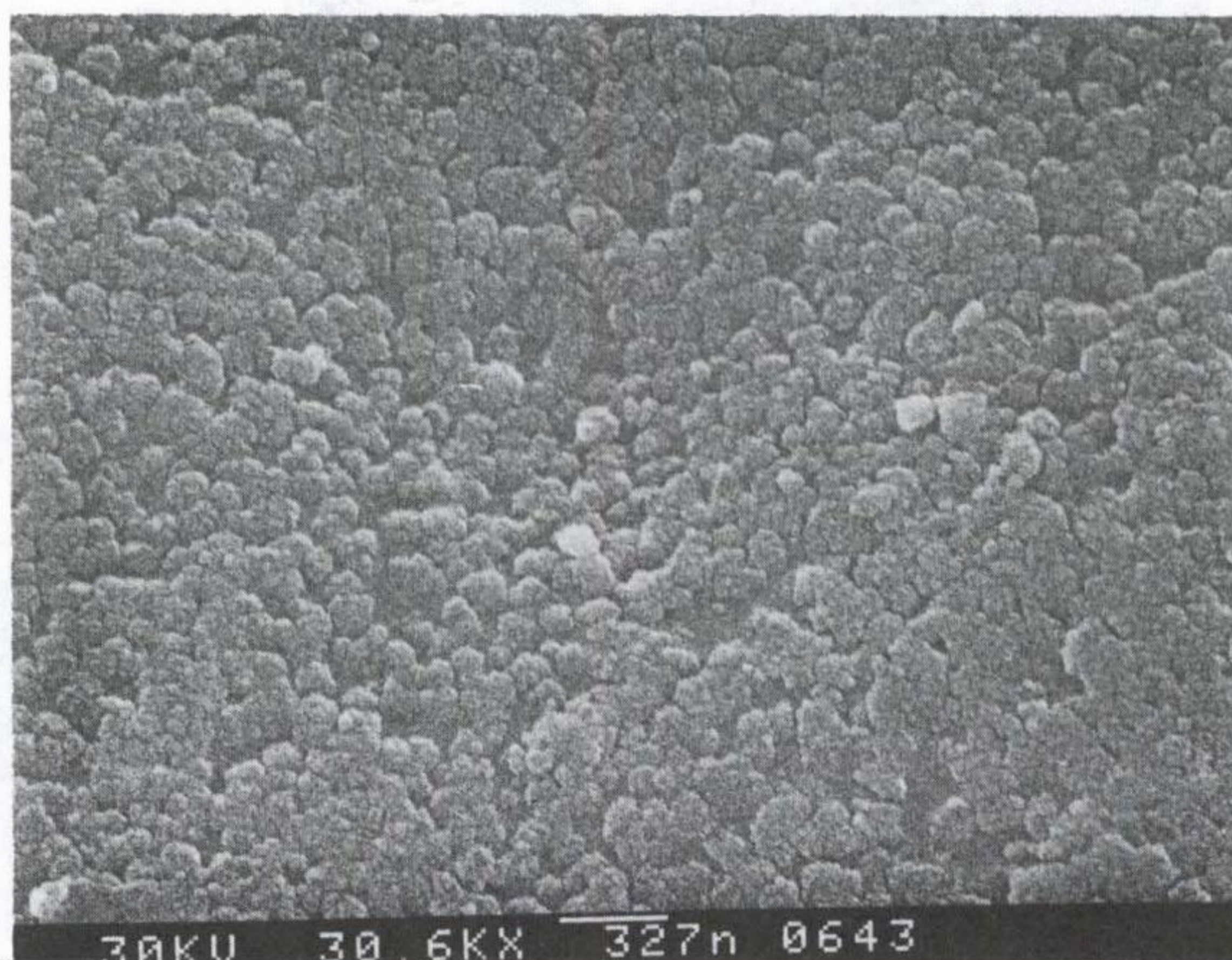
(b)

Fig. 4-5. Scanning Electron Microscope Images (30,000 expansion) of the Surface of the (A) CdS.ZnS/SiO<sub>2</sub> Catalyst and (B) CdS.ZnS/Nafion Catalyst.





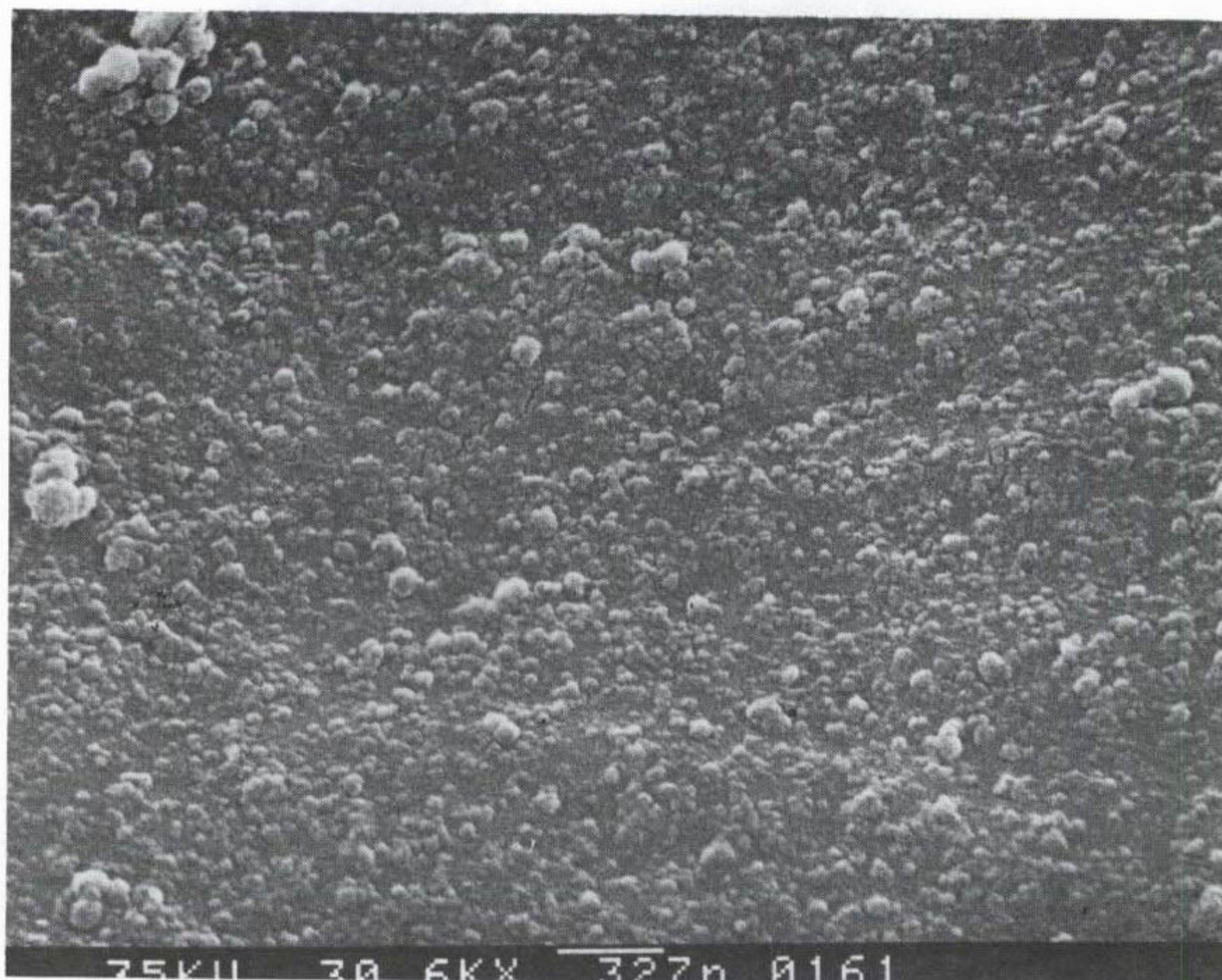
(a)



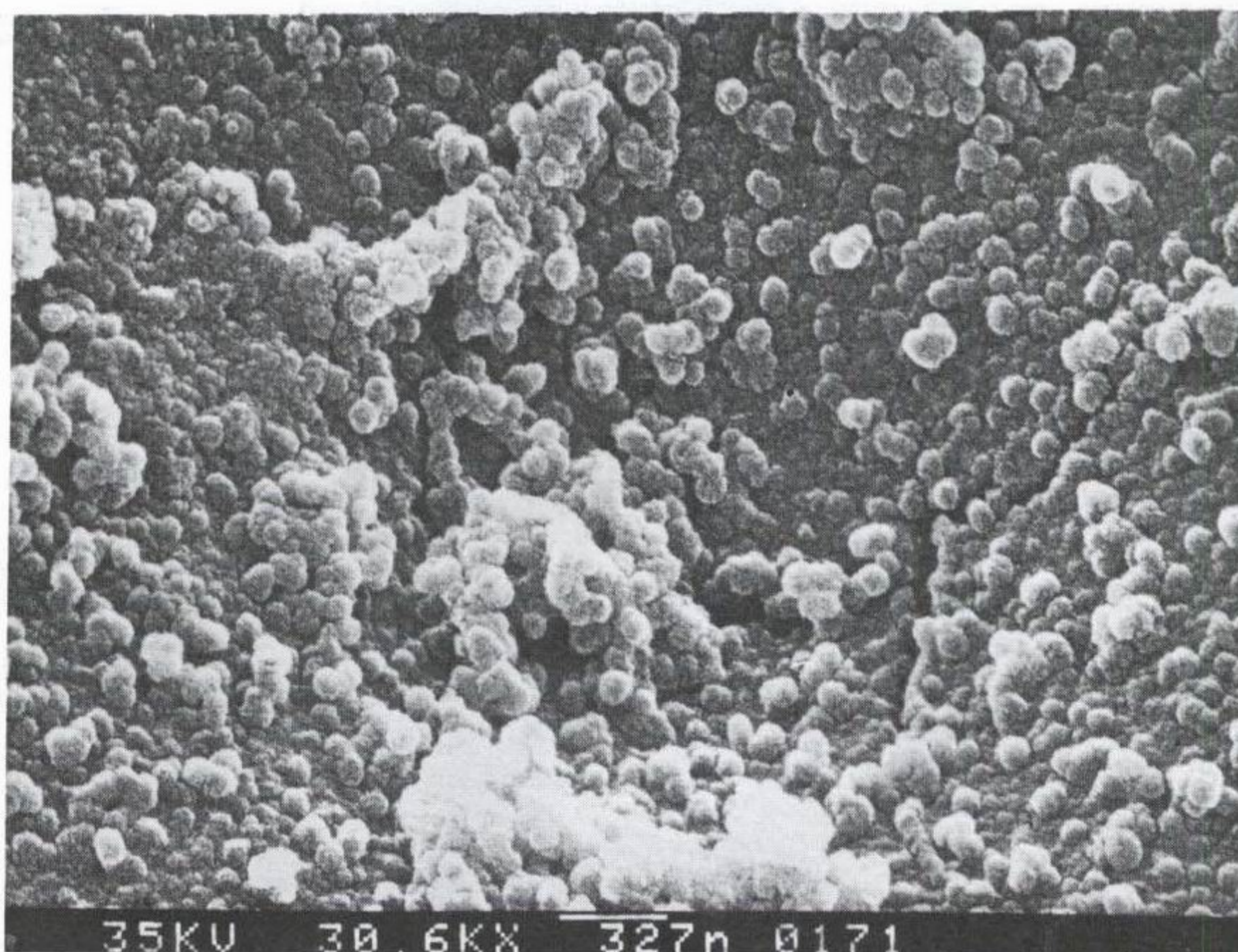
(b)

Fig. 4-6. SEM images (30,000 expansion) of surface of the  
(a) CdS.ZnS/Nafion, excess sulfide coating  
(b) CdS.ZnS/Nafion, equimolar coating of sulfide.





(a)



b

Fig. 4-7. Scanning Electron Microscope Images (30,000 expansion) of the Surface of the (a) CdS/Nafion Catalyst and (b) ZnS/Nafion Catalyst.



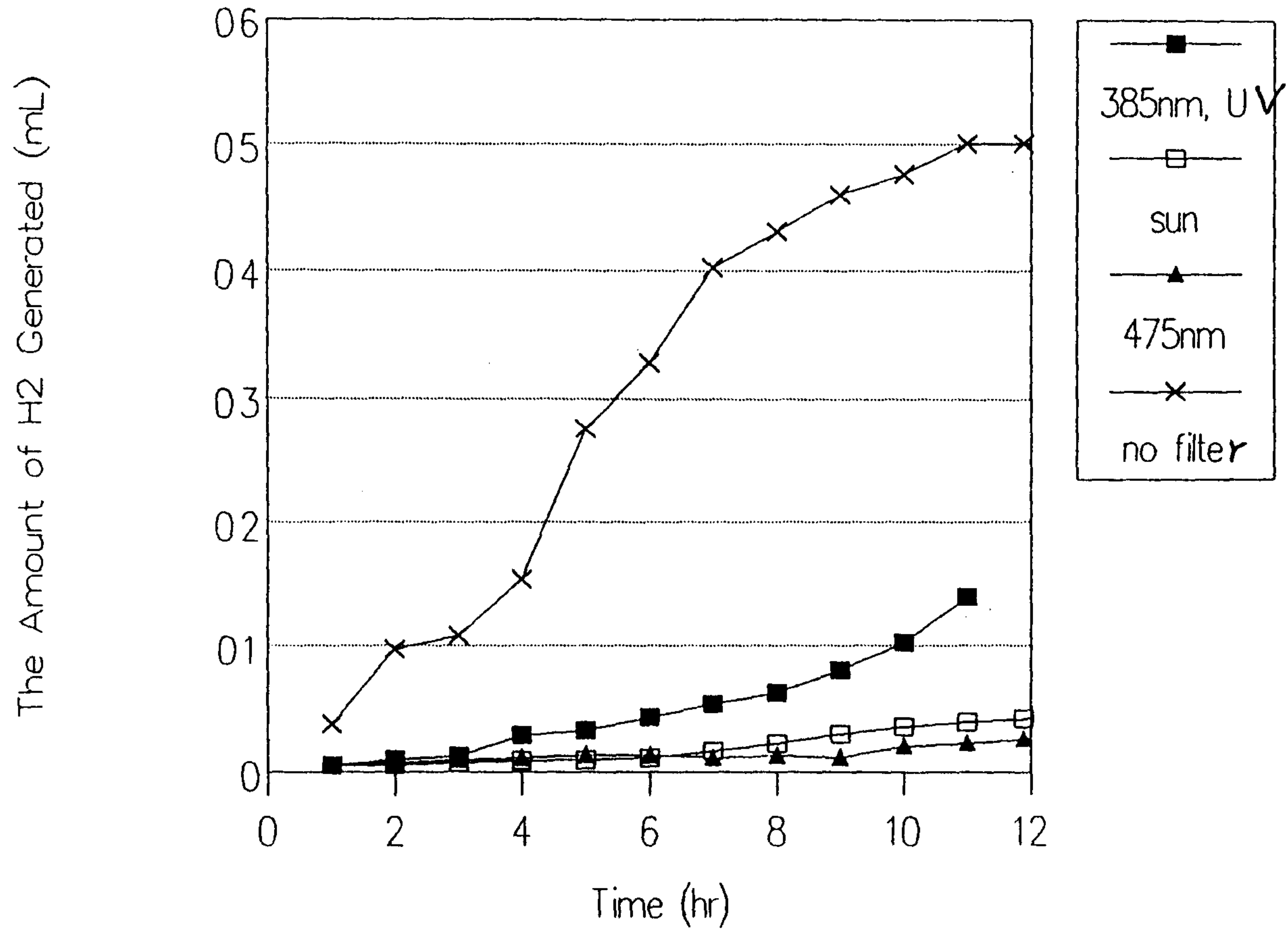


Fig. 4-8. Photogeneration of H<sub>2</sub> from ZnS.CdS/Nafion by various light source 50mg of catalyst in 12ml of deaerated 0.5M Na<sub>2</sub>S solution was used.



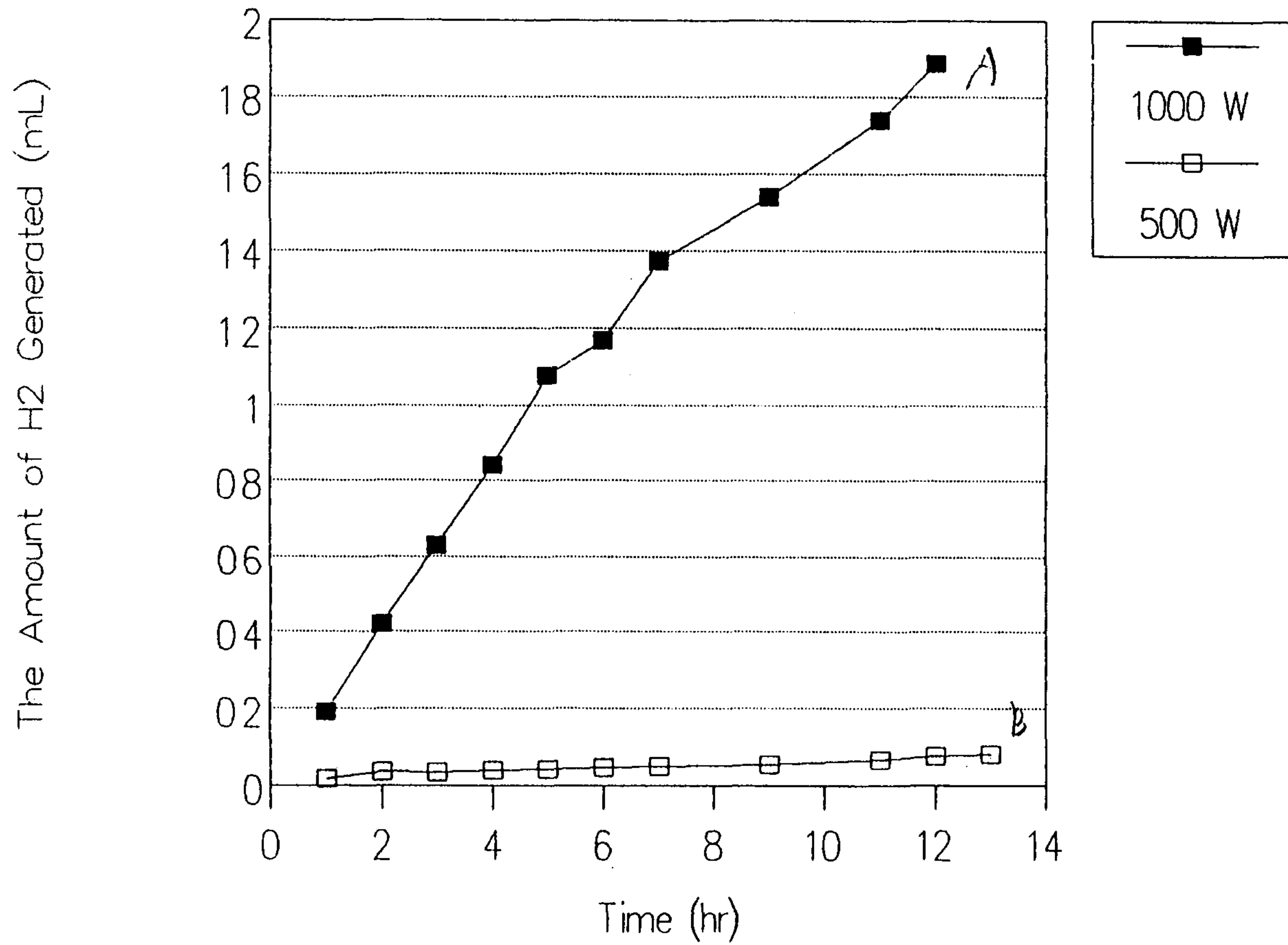


Fig. 4-9. Hydrogen production by light irradiation on ZnS.CdS/Nafion curve(a): 1000 W Oriel Xe lamp curve(b): 500 W Oriel Xe lamp.

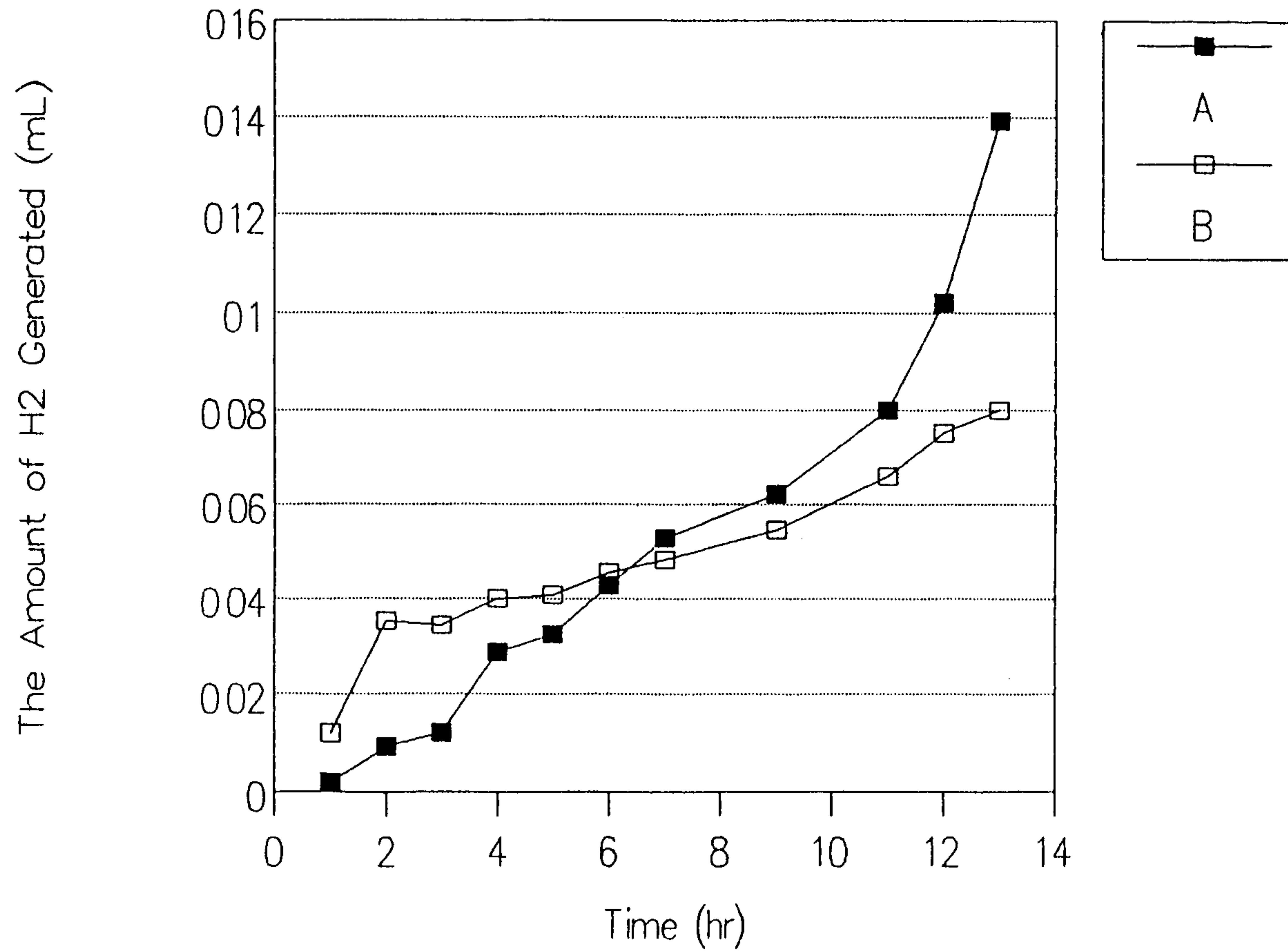
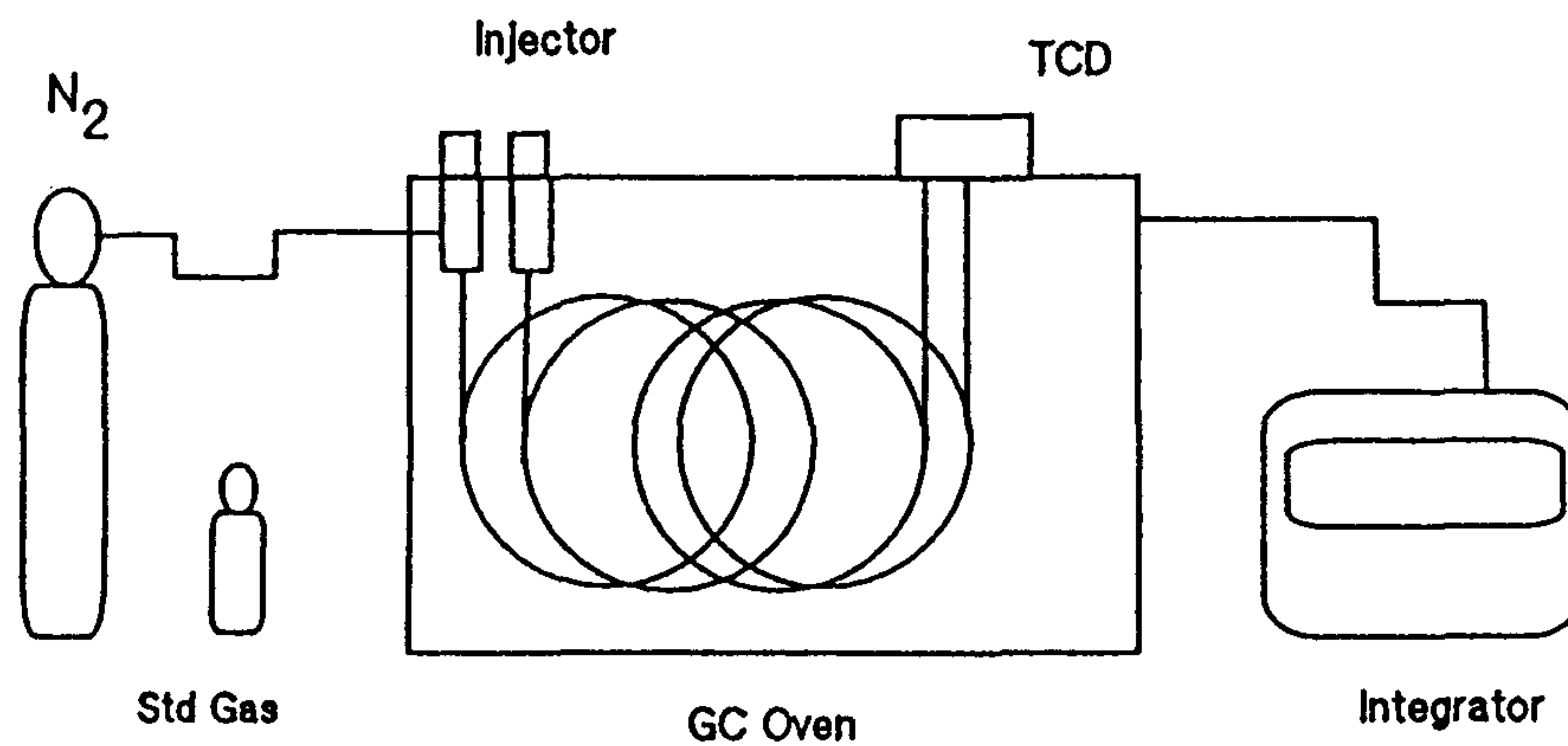


Fig. 4-10. Plot of the catalyst efficiency for H<sub>2</sub> generation  
curve (a): CdS.ZnS/Nafion, equimolar coating of sulfide  
curve (b): CdS.ZnS/Nafion, excess sulfide coating.



## Gas Chromatograph System for H<sub>2</sub> Analysis

### Analytical Conditions:

**Carrier Gas : nitrogen**

**with flowrate 30 mL/min to each of sample and reference column**

**Analytical Column : Porapak Q (80 – 100 mesh), 1/8 inch, 6 ft, SS tube**

**Detector : TCD, negative polarity**

**GC Oven Temp : 40 C**

**Standard Gas : 2063 ppm H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> balance**

Fig. 4-11. Gas Chromatographic System for Hydrogen Analysis from the Water Photolysis Reaction by the Photo-catalyst.

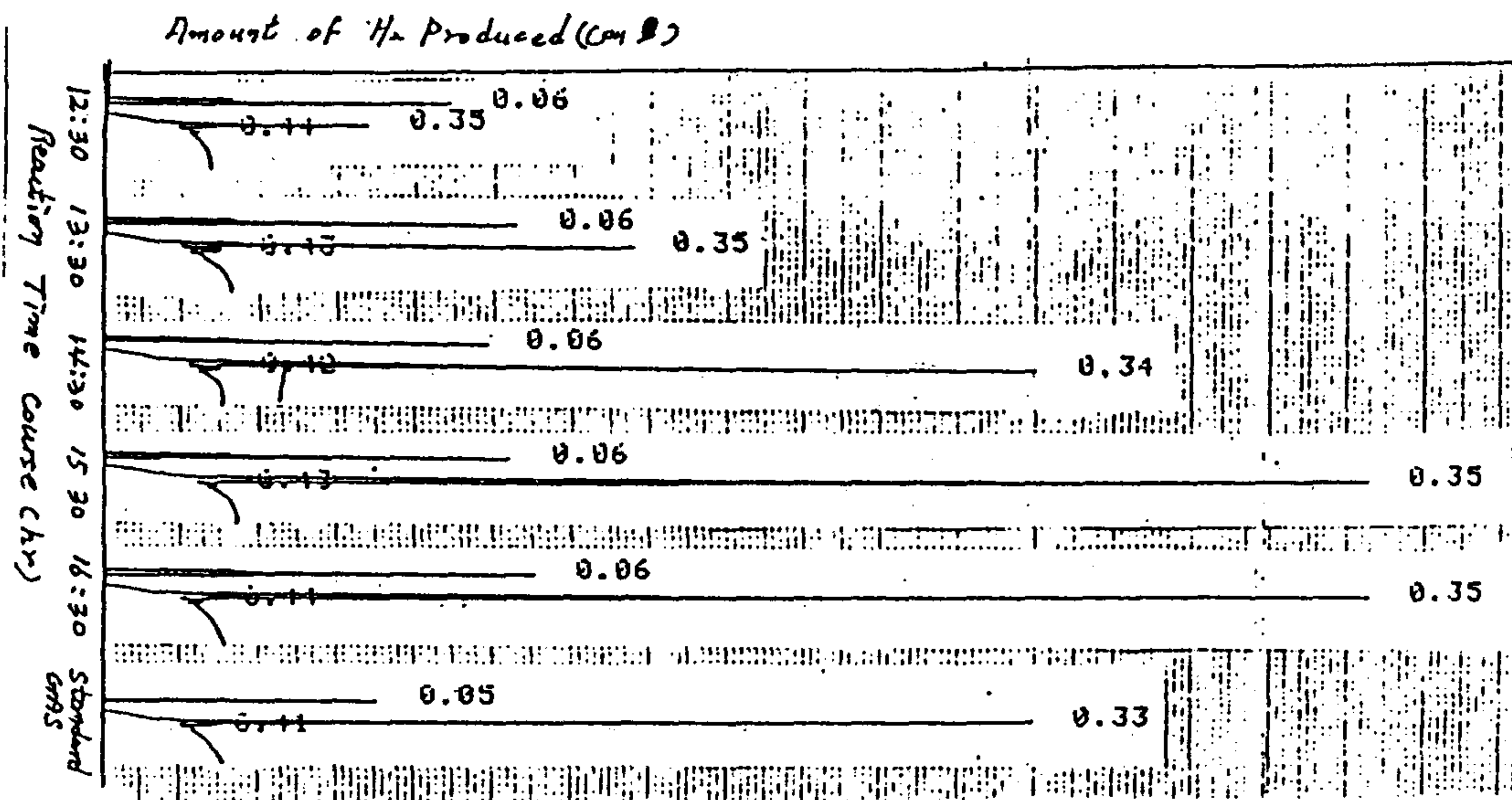


fig. 4-12. GC Chromatograms from the Analysis of Hydrogen Generated from the Photoreaction. Peaks at 0.35 min of retention time correspond to the hydrogen. Sample gas was analyzed by GC every hour.

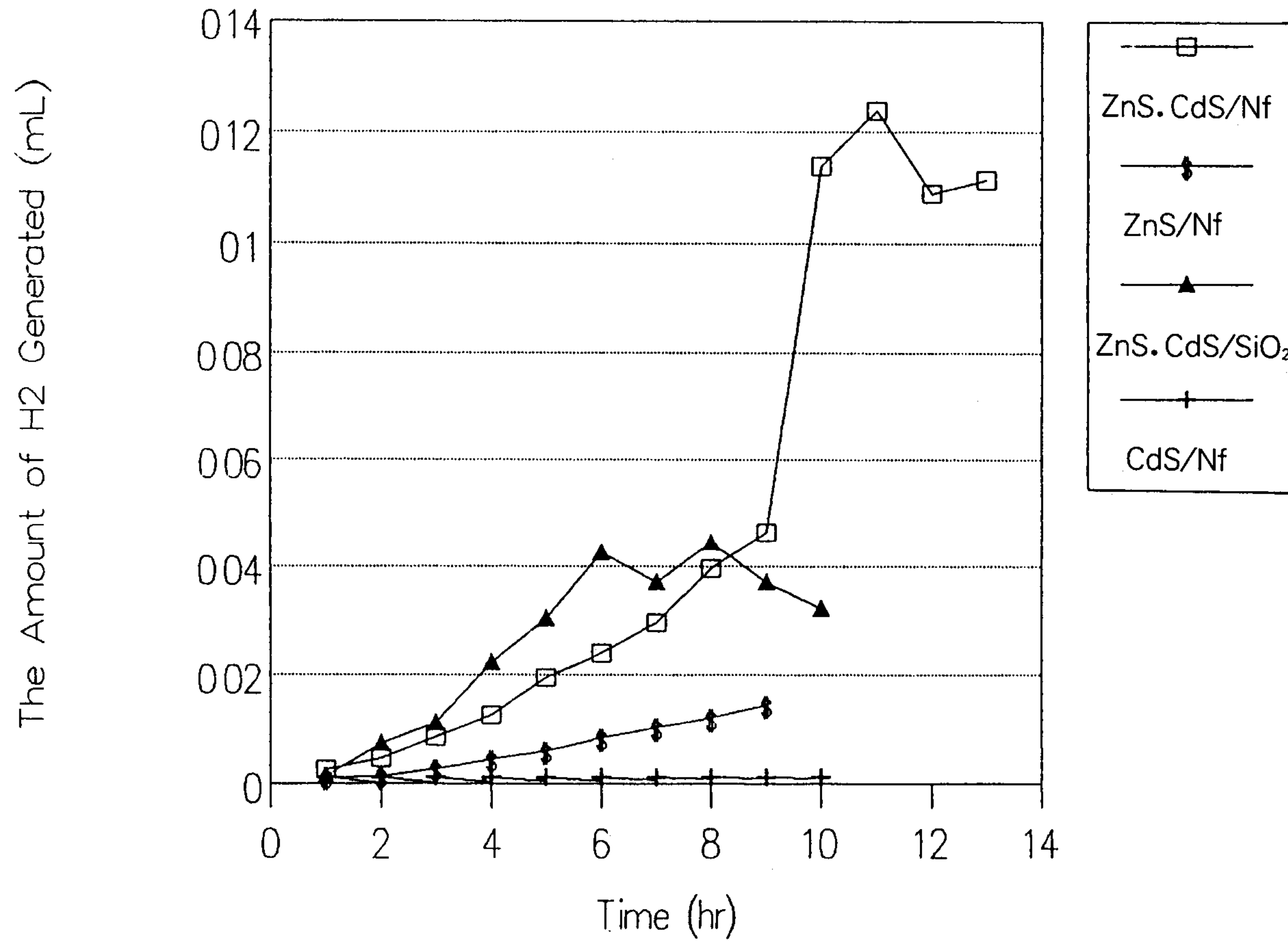


Fig. 4-13. Plots of the Catalyst's Efficiency for the Hydrogen Generation. The efficiency was measured by every hour for 4 different photo-catalysts.

SEM에 의한 표면형상 분석 결과는 다음과 같다.

CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub> 와 CdS·ZnS/Nafion의 표면은 Fig. 4-5와 같다. 또한 촉매제조방법에 따라 효율이 다르게 나타났다. Nafion film 위에 Sulfide를 형성할때에 H<sub>2</sub>S 포화용액을 Nafion film이 담겨져 있는 nitrate 용액에 가했을때 (Fig. 4-6(a))와 nitrate 수용액에 적신 Nafion film을 H<sub>2</sub>S 용액에 넣어서 Sulfide를 형성시켰을때 (Fig. 4-6(b))의 경우를 비교해 보면 후자의 경우 보다 얇고 균질한 Sulfide coating이 이루어졌으며 시간에 따른 수소의 발생량도 약 2배 가량 증가되었다. (Fig. 4-10)

또한 앞에서 제조한 각 촉매의 종류의 SEM에 의한 표면분석 결과는 Fig. 9와 Fig. 10과 같다. SiO<sub>2</sub>의 촉매의 경우 Nafion 촉매에 비하여 표면이 훨씬 균질하게 coating이 되어 있음을 볼 수 있다. Nafion에 단일촉매가 입혀진 경우 (CdS/Nafion, ZnS/Nafion)의 SEM 결과는 ZnS/Nafion 촉매의 경우 CdS/Nafion 촉매에 비하여 coating된 입자의 크기가 훨씬 크게 형성되어 있다 (Fig. 4-7). 이것은 각 Sulfide 화합물의 형성시 일어나는 microcrystallation 과정이 서로 다르기 때문이라 생각된다.



## 제 4 절 광촉매의 효율측정

광화학 반응에 사용된 광원은 Xenone lamp의 광을 filter 하지 않고 전 파장범위의 광을 직접 pyrex 재질의 반응용기에 조사한 것과 385 nm 및 475 nm의 필터를 사용했을때를 비교하였고, Xe lamp을 광원으로 사용하지 않고 직접 햇빛을 광원으로 해서 반응시킨것을 비교 하였다. (Fig. 4-8)

또한 광원을 500 W와 1000 W의 Xe lamp를 각각 CdS·ZnS/Nafion 촉매 하에서 비교한 결과 Fig. 4-9와 같았다. 촉매의 제조방법을 달리 했을때의 효율의 차이는 Fig. 4-10과 같다. 광촉매의 수소발생 효율 측정은 다음과 같이 실시되었다. 일정량의 광촉매를 반응용기(Pyrex vial, 30 ml)에 넣고 여기에 Na<sub>2</sub>S 수용액(0.1 M, 12 ml)을 넣은 후 septum으로 용기를 단단히 밀폐시킨 다음 용액중에 녹아 있는 공기를 제거하기 위해서 용액을 vacuum 상태에서 sonication 시켜서 degassing을 시킨 후 질소로 용기안을 purging 시켰다. 질소 분위기에서 상압으로 유지된 반응용기를 광화학반응 장치에 장착시킨 후 매시간마다 생성되는 수소량을 GC를 사용하여 관찰하였다. (Fig. 4-11). GC의 분석조건은 Table 2와 같다. GC에 의한 수소 분석은 반응용기에 0.5 ml의 질소를 gas-tight syringe로서 주입후 반응용기로부터 0.50 ml의 기체시료를 취하여 GC에 직접 주입함으로서 이루어졌다. 수소는 열전도도가 carrier gas인 질소보다 크므로 TCD를 negative polarity로 고정하여 측정되었으며 (Fig. 4-12), 정량분석에 사용된 표준가스는 본 연구소 표준가스 제

Table 2. The GC Analytical Conditions for Hydrogen Analysis.

Experimental Conditions	
Column	Porapak Q 1/8" 6 ft S.S. 80-100 mesh
Carrier Gas	nitrogen with flow rate reference column : 30 mL/min., sample column : 30 mL/min.
GC Oven Temperature	40 C
Injector	packed column injector. 100 C
Detector	TCD, 100 C, negative polarity
Attenuation	2의 3승 - 2의 7승
Sample	0.5 mL injected
Standard H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	2063 ppm H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 0.5 mL injected

조실에서 무게비로서 제조된 일차 표준가스를 사용하였다. 효율측정에 사용된 각 촉매의 양은 다음과 같다.: CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub>, 50 mg (11.5 mg sulfide), CdS·ZnS/Nafion, 50 mg ( 7 mg sulfide ); CdS/Nafion, 50 mg, ZnS/Nafion, 50 mg ).

GC 분석시 수소 peak 의 정량은 크로마토그램의 baseline 이 때 측정시마다 일정치 않으므로 peak 면적 대신에 peak height 를 사용하였다. 수소의 농도를 발생된 수소의 volume (mℓ )으로 환산하였다.

각 촉매의 수소발생 효율의 측정 결과는 Fig. 4-13 과 같다. CdS/Nafion 촉매가 CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub> 촉매에 비하여 단위시간당 수소발생 효

율이 두배이상 좋았다.

ZnS 와 CdS 를 각각 Nafion에 따로 coating 한 단일촉매 시스템의 경우 ZnS·CdS/Nafion 촉매에 비하여 효율이 현저히 낮았다. 특히 CdS가 입혀진 촉매는 아주 미량의 수소만 ( 0.01 ml ) 검출되었다. ZnS 촉매가 CdS 촉매에 비하여 band gap energy가 큼에도 불구하고 효율이 큰 것은 실험에서 사용된 광원이 UV light을 공급하는 까닭에 ZnS 촉매가 충분히 반응을 할 수 있는 때문이라고 생각되며, CdS 촉매가 효율이 매우 낮은 이유는 빛에 의해서 여기된 전자가 바닥상태로 대부분 recombination 되는 까닭이라고 생각된다.

## 제 5 장 결 론

본 연구에서 제조된 광촉매의 효율 비교 실험결과로부터 혼합 촉매 시스템이 단일 촉매 시스템에 비하여 효율이 아주 우수함을 알 수 있었으며, 광촉매의 효율은 촉매의 supporting material에 따라서 그리고 제조 방법에 크게 차이가 남을 알 수 있었다. 혼합 촉매의 경우 아마도 valence band에 여기된 전자가 보다 쉽게 환원 반응 site로 분리되어 recombination이 비교적 적게 일어날 가능성이 있다고 생각된다. 그러므로 여러 종류의 반도체형 광촉매를 사용하여 혼합촉매를 개발하면 아주 광효율이 우수한 촉매의 개발이 가능할 수 있다고 생각된다.

## captions

- Fig. 2-1. Schematic diagram of system for utilization of solar energy in a photoelectrosynthetic reaction (e.g.,  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$ ). 1 and 2 represent the light-absorbing system and support; the dashed line around 1 and 2 represents a possible stabilizing layer on the system. 3 and 5 are redox couples, either in solution or incorporated onto the surface of the system; they act as the primary electron and hole acceptors. The final reaction is catalyzed by oxidation and reduction catalysts,  $\text{CAT}_o$  and  $\text{CAT}_R$ , respectively.
- Fig. 2-2. Energy bands and two-dimensional representation of a semiconductor lattice.
- Fig. 2-3. Schematic representation of (a) n-type semiconductor photoelectrochemical cell. (b) p-type semiconductor cell.
- Fig. 2-4. Photoelectrochemical solar cell based on polycrystalline (e.g., chemically vapor deposited or oxidized Ti metal)  $\text{TiO}_2$  photoanode, where water is oxidized, and fuel cell cathode (Pt and C will also work), where oxygen is reduced. (a) diagram of cell; (b) energy levels and movement of holes and electrons in cell. See D. Laser and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1027(1976).
- Fig. 2-5. Structure of layer formed on Si upon deposition of Pt and annealing, as determined by Auger electron spectroscopy (see G.A. Hope, F.R.F. Fan, and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1488(1983)).
- Fig. 2-6. Representation of hydrogen generation scheme.
- Fig. 2-7. Schematic representation of a photocatalytic reaction on a platinized semiconductor particle.
- Fig. 2-8. A comparison of supported and unsupported semiconductor. In unsupported particle (top) light absorbed in bulk leads to  $e^- h^+$  pairs that mainly

recombine. Semiconductor supported on a transparent substrate (bottom) allows  $e^- h^+$  pairs to form mainly near surface.

- Fig. 3-1. Photocatalysis on irradiated semiconductor.
- Fig. 3-2. A catalytic multicomponent array for fuel generation.
- Fig. 3-3. Representation of energy level requirements for sensitized photoelectrochemistry at a semiconductor surface.
- Fig. 3-4. Illustration of photon harvesting polymer sensitizing n-type semiconductor (cf, Fig.3-3(a))
- Fig. 3-5. Charge transfer in sensitizer layers.
- Fig. 3-6. Illustration of variable separation of S chemically bound to surface.
- Fig. 3-7. (a) Representation of energy transfer to a surface bound electron acceptor  
(b) Energy level scheme for p-type semiconductor  
Note that this is exactly like Fig.3-3(b) except for the mechanistic details. For an n-type semiconductor the required energy level diagram would be like Fig.3-3(a)
- Fig. 4-1. A Schematic Diagram of Photo-reaction System.
- Fig. 4-2. The calibration Curves of Cd and Zn from the Analysis of Standard Solution by Atomic Absorption Spectrophotometer.
- Fig. 4-3. Analytical Results for Cd and Zn Analysis by EDAX.  
(a) CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub> catalyst. (b) CdS·ZnS/Nafion catalyst.
- Fig. 4-4. Analytical results for Cd and Zn analysis by EDAX  
(a) before irradiation  
(b) after irradiation for 50 hour
- Fig. 4-5. Scanning Electron Microscope Images (30,000 expansion) of the Surface of the (A) CdS.ZnS/SiO<sub>2</sub> Catalyst and (B) CdS.ZnS/Nafion Catalyst.



- Fig. 4-6. SEM images (30,000 expansion) of surface of the  
 (a) CdS.ZnS/Nafion, excess sulfide coating  
 (b) CdS.ZnS/Nafion, equimolar coating of sulfide.
- Fig. 4-7. Scanning Electron Microscope Images (30,000 expansion) of the Surface of the (a) CdS/Nafion Catalyst and (b) ZnS/Nafion Catalyst.
- Fig. 4-8. Photogeneration of H<sub>2</sub> from ZnS.CdS/Nafion by various light source 50mg of catalyst in 12ml of deaerated 0.5M Na<sub>2</sub>S solution was used.
- Fig. 4-9. Hydrogen production by light irradiation on ZnS.CdS/Nafion curve(a): 1000 W Oriel Xe lamp curve(b): 500 W Oriel Xe lamp.
- Fig. 4-10. Plot of the catalyst efficiency for H<sub>2</sub> generation curve(a): CdS.ZnS/Nafion, equimolar coating of sulfide curve(b): CdS.ZnS/Nafion, excess sulfide coating.
- Fig. 4-11. Gas Chromatographic System for Hydrogen Analysis from the Water Photolysis Reaction by the Photo-catalyst.
- Fig. 4-12. GC Chromatogram from the Analysis of Hydrogen Generated from the Photoreaction. Peaks at 0.35 min of retention time correspond to the hydrogen. Sample gas was analyzed by GC every hour.
- Fig. 4-13. Plots of the Catalyst's Efficiency for the Hydrogen Generation. The efficiency was measured by every hour for 4 different photo-catalysts.

## 참 고 문 헌

- (1) E. Becquerel, C.R. Acad. Sci., 9, 561 (1939).
- (2) W.H. Brattain and C.G.B. Garrett Bell Syst. Tech. J., 34, 129 (1955).
- (3) D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G.L. Pearson, J. Appl. Phys., 25, 676 (1954).
- (4) J.F. Dewald, Bell Syst. Tech. J., 39, 615 (1960).
- (5) P.J. Boddy and W.H. Brattain, J. Electrochem. Soc., 109, 1053 (1962).
- (6) D.R. Turner, *ibid.*, 108, 108 (1961).
- (7) H. Berg, Naturwissenschaften, 47, 320 (1960).
- (8) G. Barker and A. Gardner, Elektrokimiya, 9, 1684 (1973).
- (9) R. Memming, J. Electrochem. Soc., 116, 785 (1969).
- (10) V.J. Myamlin and Y.V. Pleseov, "Electro-chemistry of Semiconductors", Plenum Press, New York, 1967.
- (11) A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37 (1972).
- (12) A.J. Bard, J. Photochem., 10, 50 (1979).
- (13) A.J. Bard, F.R.F. Fan, G.A. Hope, R.G. Keil, ACS Symp. Ser., N1. 211, 93 (1983).
- (14) A.J. Bard, J. Photochem., 10, 50 (1979).
- (15) A.J. Bard, Science, 207, 139 (1980).
- (16) S.R. Nozik, Annu. Rev. Phys. Chem., 29, 189 (1979).

- (17) R. Kemming in "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard, ed., Marcel Dekker, Kew York (1979).
- (18) M. Wrighton, *Acc. Chem. Res.*, 12, 303 (1979).
- (19) H. Gerischer in "Physical Chemistry—An Advanced Treatise", H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost, eds., Academic Press, New York (1970).
- (20) S.R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum, New York (1980).
- (21) A. Fujishima and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1148 (1971) ; *Mature*, 238, 37 (1972).
- (22) (a) F.R.F. Fan, G.A. Hope, and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1647 (1982); (b) F.R.F. Fan, R.g. Keil, and A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 220 (1983); (c) G.a. Hope, F.R.F. Fan, and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1488 (1983); (d) F.R.F. Fan, T. Varco-Shea, and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 828 (1984).
- (23) F.R.F. Fan, B. Reichman, and A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 1488 (1980).
- (24) D.C. Bookbinder, N.S. Lewis, M.G. Bradley, A.B. Bocarsly, and M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 7721 (1979).
- (25) D. Miller, A.J. Bard, G. McLendon, and J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5336 (1981).

- (26) S.N. Frank and A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 81, 1484 (1977).
- (27) Cooperative project sponsored by the Gas Research Institute;  
A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, S.E. Webber, J.M. White,  
K. Kakuta, K.H. Park, M.F. Finlayson, and A. Ueno.
- (28) A.J. Bard, *Science* 207 (1980) 139.
- (29) A. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 29 (1978) 189.
- (30) For a review see H. Gerischer, F. Willig, "Reactions of  
Excited dye Molecules at Electrodes", *Topics in Current  
Chemistry* 61 (1973) 33.
- (31) (a) W.J. Albery, A.W. Foulds, *J. Photochem.* 10 (1979) 41.  
(b) T.I. Quickenden, G.K. Yim, *J. Phys. Chem.* 83 (1979)  
2796.
- (32) D.A. Holden, W.A. Rendall, J.E. Guillet. *Ann. NY Acad. Sci.*  
366 (1981) 11 (Proceedings: Luminescence from Biological  
and Synthetic Macromolecules, Eighth Katzir Conference).
- (33) S.E. Webber, "The Triplet State of Polymers with Pendent  
Aromatic Chromophores", (a review), *Contemporary Topics in  
Polymer Science* (to be published, 1982).
- (34) J.S. Hargreaves, S.E. Webber, *Macromolecules* 15 (1982) 424.
- (35) S. Tazuke, H. Tomono, N. Kitamura, K. Sako, N. Hayashi,  
*Chem. Lett.* 85 (1979)
- (36) For example, it can be shown that if P chromophoric units  
of the polymer extend into solution, and the polymer



occupies area  $A$ ,<sup>2</sup>This monolayer is equivalent to a 1 cm pathlength of concentration  $(c)_{\text{eff}} = (P/A)1.67 \times 10^{-5}$

M. An extinction coefficient of  $60,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

(which is smaller than many dyes) would yield an OD of 1.0.

To be of practical use, the polymer extension must be smaller than the diffusion length of an exciton

- (37) P.E. Avots-Avotins, M. Deumie, S.E. Webber, *Macromolecules* 14 (1981) 105.
- (38) J.f. Pratte, S.E. Webber, "Intracell Triplet-Triplet Annihilation in Poly(2-vinylnaphthalene) in Benzene Solution", (submitted).
- (39) J.E. Guillet, private communication.
- (40) (a) K. Itaya, A.J. Bard, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1487.  
(b) P.J. Pearce, A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 112 (1980) 97.
- (41) See, e.g., (a) K.J. Wynne and G.B. Strut, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 23; (b) G. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 20 (1981) 361.
- (42) See, E.g., (a) R.W. Murray in "Electroanalytical Chemistry, Volume 13", A.J. Bard, Editor, Marcel Dekker, Inc., New York, in press; (b) P.J. Pearce and A.J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* 112 (1980) 97; (c) H.S. White, J. Leddy and A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, in press;

- (d) C.R. Martin, I. Rubinstein and A.J. Bard, *ibid.*;
- (e) D. Buttry and F.C. Anson, *ibid.*
- (43) (a) H. dahms, *J. Phys. chem.* 72 (1968) 362.  
(b) I. Ruff and V.J. Friedrich, *ibid.*, 75 (1971) 3297.
- (44) T. Henning, H.S. white, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*  
103 (1981) 3937.
- (45) R.W. Murray, private communication.
- (46) R.R. chance, A. Puock, R. Silbey in *Advances in Chemical  
Physics* Vol. 37, I, Prologine and s.A. Rice, eds., Wiley  
Interscience, New York (1974).
- (47) A. Campion, A.r. Gallo, C.B. Harris, H.J. Robota and  
P.M. Whttmore, *chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 447.
- (48) (a) H. tribursch, H. Gerischir, *Ber. bunsenges Phys. Chem*  
73 (1969) 850.  
(b) M. Spitoer, M. Luke, H. Gerischer, *chem. Phys. Lett.*  
56 (1978) 577.
- (49) W. Arden, P. fromherz, *Ber. Bunsenges. Phys. chem.*  
82 (1978) 868.
- (50) (a) U. Lechish, D.J. Williams, *Macromolecules* 13 (1980)  
1322. (b) U. Lechish, R.w. Anderson, D.J. Williams,  
(b) U. Lechish, R.w. anderson, d.J. williams,  
*Macromolesules* 13 (1980) 1143.
- (51) M. Migita, M. Kawai, N. Magata, Y. sakata, S. Misumi,

Chem. Phys. Lett. 53 (1978) 67.

(52) r. Memming and K. Kobs, Chem. Phys. Lett. 80 (1981) 475

(53) H. Kuhn, J. Photochem. 10 (1979) 111.

(54) A.T. Poulos, C.K. Kelley, R. Simone, J. Phys. chem.  
85 (1981) 823.