

광촉매(Photocatalyst) 원리 및 응용

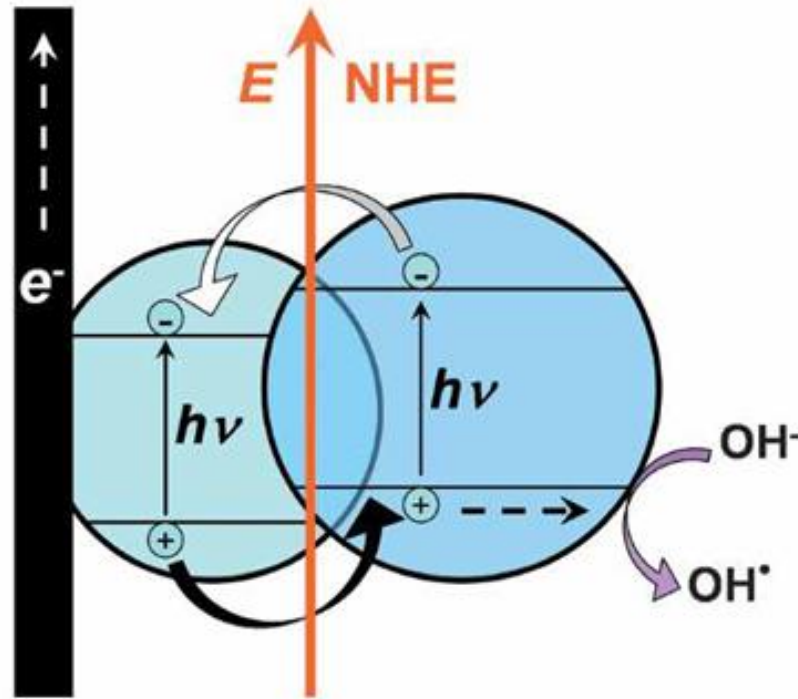




INDEX

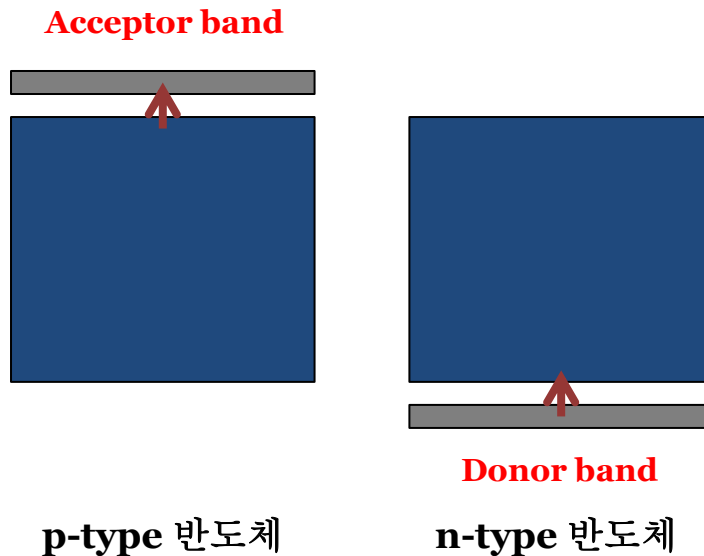
- 광촉매의 원리 및 성질
- 광촉매 성능 발현 물질
 - (semiconductots, Quantum Dot)

I. Coupled Semiconductor Photocatalyst



각각의 반도체에 형성된 전자와 정공의 재결합을 방지
새로운 에너지 준위의 형성으로 인한 band gap 감소

II. Doped Semiconductors



< Doping >

순수한물질 (host)에 불순물 (dopants)을
넣어전하운반자(전자& 정공)의 수를 증가
시키고 고체의 전도도를 증가

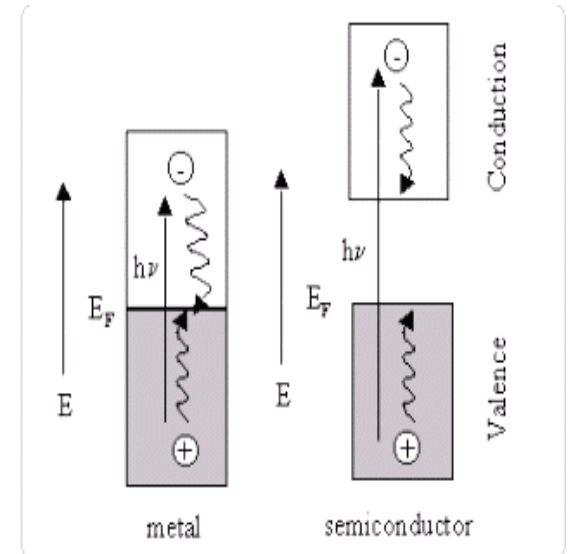
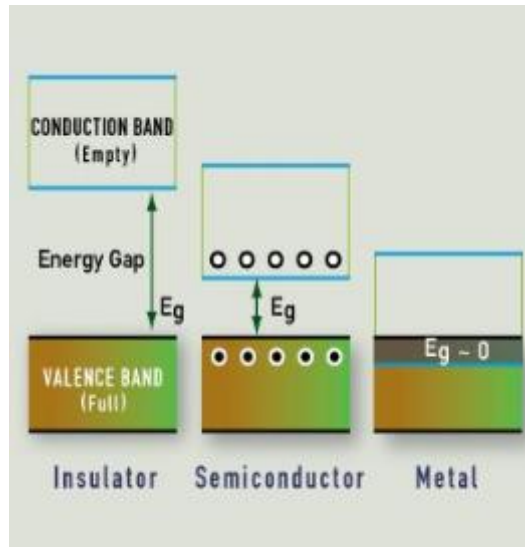
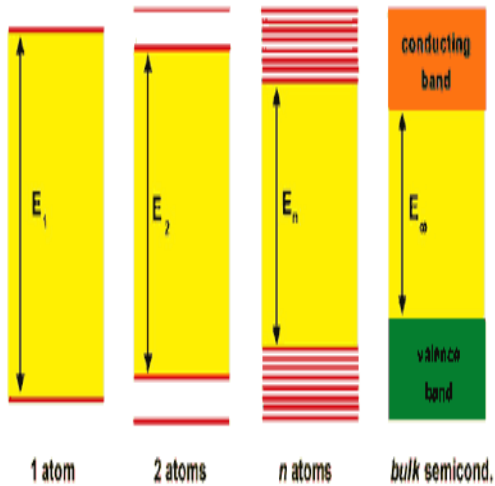
p-type 반도체	n-type 반도체
<p>제 3족 불순물 첨가(In, Ga) 최외곽전자가 7개가 되어 받개 특성의 정공 생성 - 받개 불순물</p> <p>Dopants가 host보다 전자가 부족하여 host의 원자가 띠(valence band)로부터 전자를 받아들일 수 있는 acceptor band를 형성</p> <p>Host의 원자가 띠 에는 정공(hole)이 형성되고 정공은 유동적</p>	<p>제 5족 불순물 첨가(Sb, As, P) 여분의 전자가 추가됨 - 주개 불순물</p> <p>Dopants가 여분의전자를가지고있어 host의 전도대(conduction band)에전자를 줄수있는 donor band 를형성</p> <p>전도 띠 의 전자는 유동적</p>

II. Semiconductors

Band gap

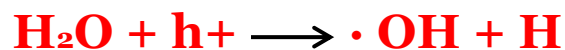
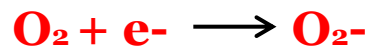
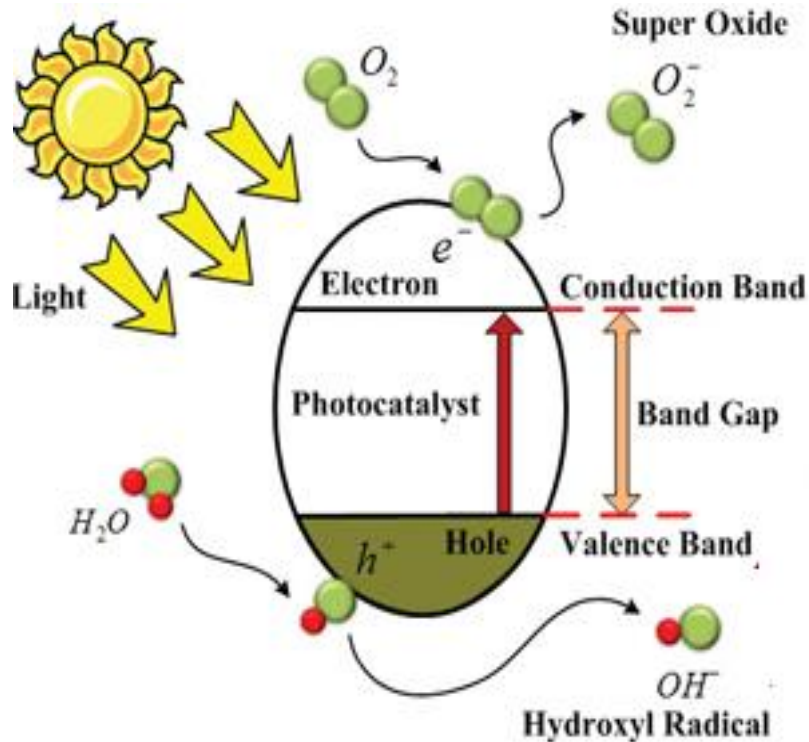
전자에 의해 가득 채워진 가장 높은 에너지 띠인 공유 띠 (valence band)와 전자가 점유하지 않아 비어있는 전도 띠(Conduction Band) 사이에는 전자가 점유할 수 없는 금지된 에너지 띠 간격

공유띠 가장자리(valance band edge, E_{vb})와 전도띠 가장자리(conduction band edge, E_{cb})의 차이



II. Photocatalyst

□ mechanism

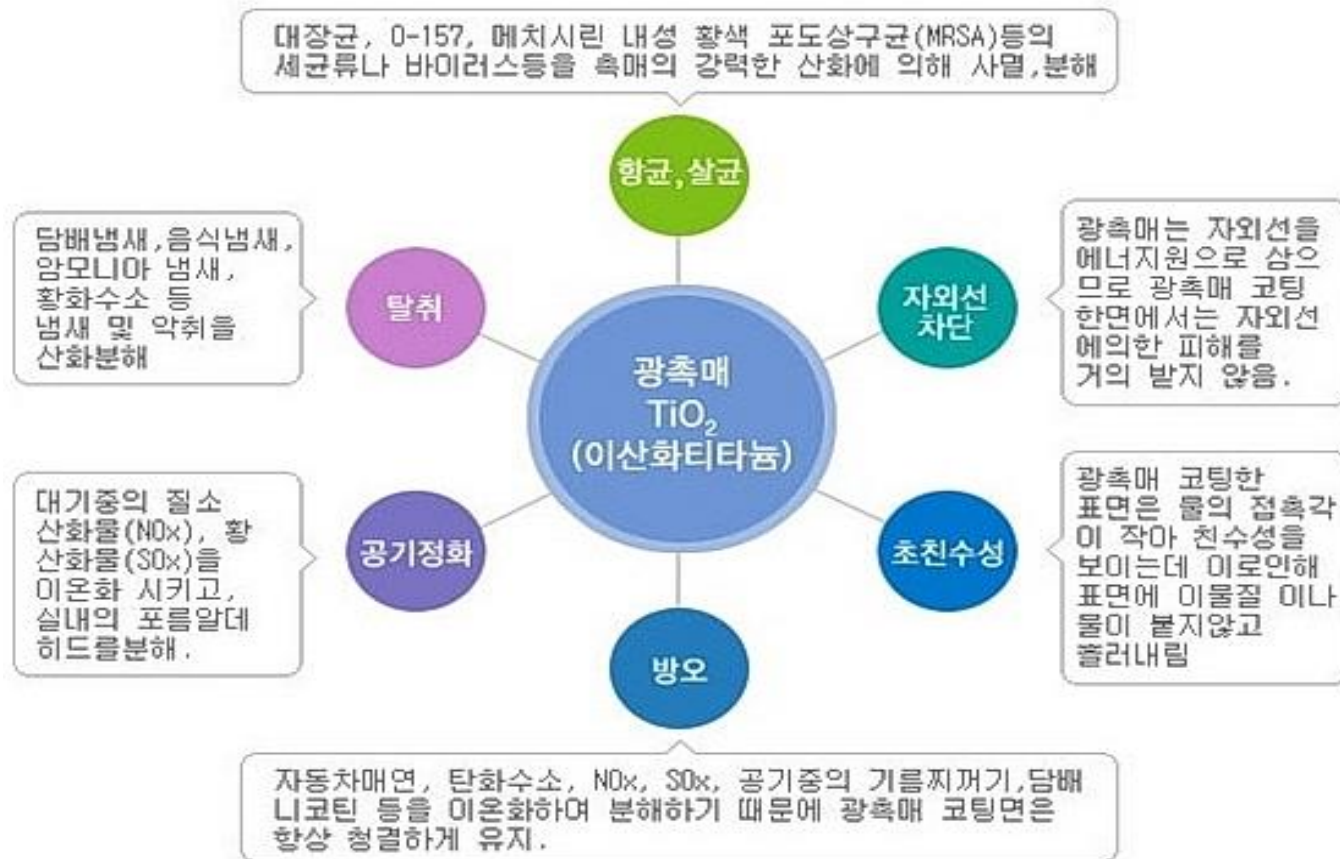


□ 산화제의 산화력

HO· (수산화라디칼)	2.80
O ₃ (오존)	2.07
HO ₂ · (과산화수소)	1.78
ClO ₂ (이산화염소)	1.57
HOCl (하이포염소산)	1.49
Cl ₂ (염소)	1.36
HO ₂ (과산화기)	1.70

II. Photocatalyst

Application

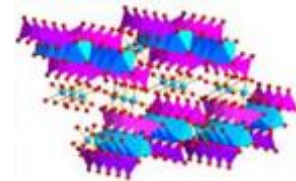


II. Doped Semiconductors

Materials

현재 개발되어 있거나 실제 응용 및 상업화에 이용되고 있는 대부분의 반도체 광촉매는 금속산화물 계통으로서 $\text{TiO}_2(3.2\text{eV})$, $\text{WO}_3(2.8\text{eV})$, $\text{SrTiO}_3(3.2\text{eV})$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(3.1\text{eV})$, $\text{ZnO}(3.2\text{eV})$, 그리고 금속황화물 계통인 $\text{ZnS}(3.6\text{eV})$ 등 다양

이온교환이 가능한 층상 구조를 가진 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (페로프스카이트)



제올라이트는 미세 다공질 결정성 무기물로서 여러 가지 크기의 유기분자들과 착물을 이루거나, 흡수가 가능.

그 입자의 크기는 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 이, 규칙적이며 주기적인 채널과 동공을 가지고 있으며 유기물과 제올라이트가 착물을 형성할 때 제올라이트 결정의 내부와 외부에 모두 형성



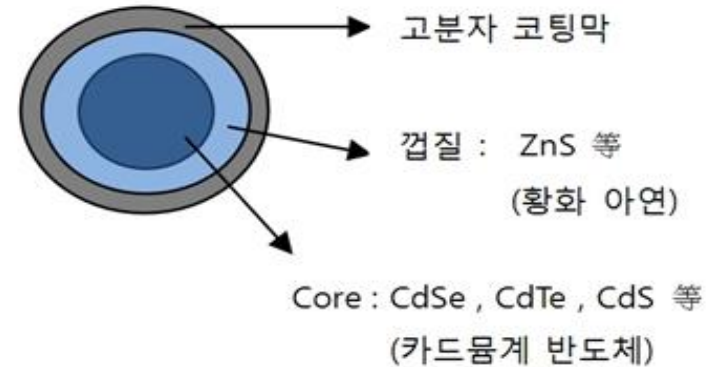
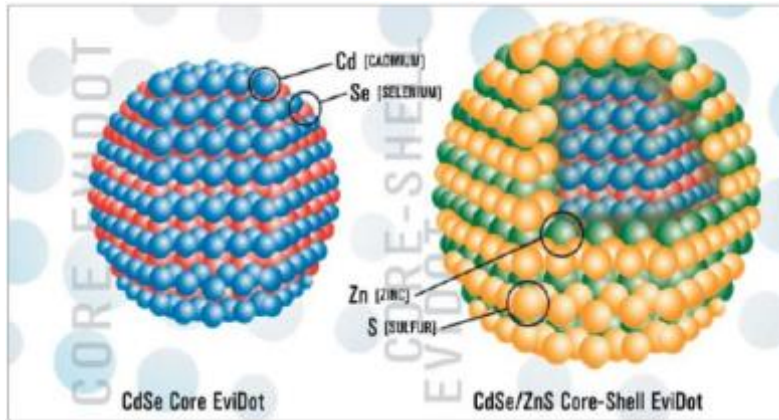
제올라이트 4A



제올라이트 Y(X)

가시광선의에서 촉매 활성이 뛰어난 Bi_2WO_6

III. 양자점(Quantum Dot)



약 2~10nm 크기의 중심(core)과 주로 ZnS 등으로 이루어진 껍질(shell)로 구성되며 수용액상에 분산 시키기 위해 고분자 코팅을 한 10~15nm 크기의 나노입자

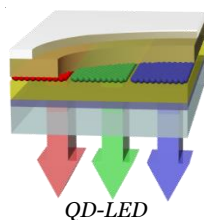
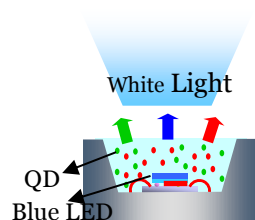
나노크기의 II~IV 반도체 입자

ex) CdSe, CdTe, CdS

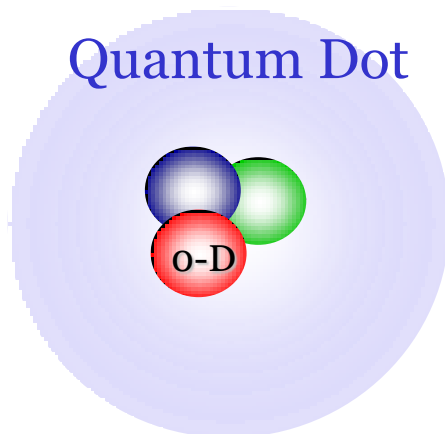
III. 양자점(Quantum Dot)

Display/Lighting

Light Emitting Device

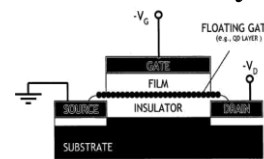


Quantum Dot



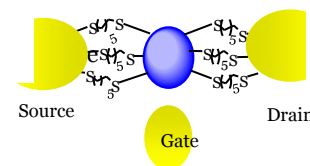
Electronics

Memory



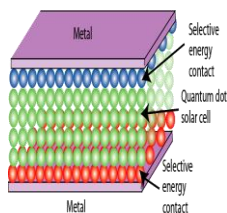
Semiconductor
Charge trap material

Single Electron Devices



P. Alivisatos, Berkely

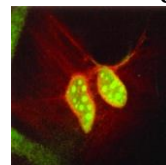
Energy/Environment



Photocurrent
Generating
materials

Bio-Application

Bio-tag

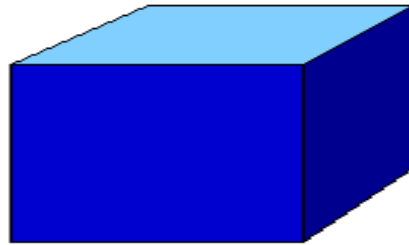


Bio tagging, sensing,
Multifunctional
materials

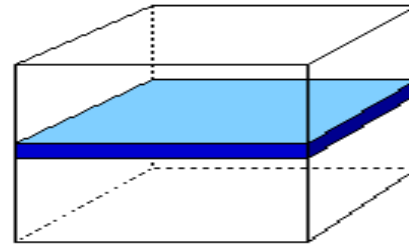
Science 1998

III. 양자점(Quantum Dot)

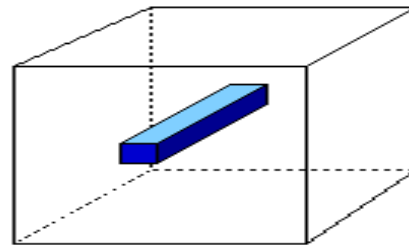
Quantum confinement effect



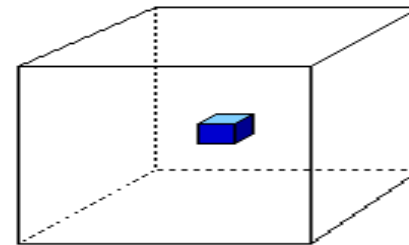
Volumen-Halbleiter
(Bulk)



Quantum Well
(1D Confinement)



Quantum Wire
(2D Confinement)

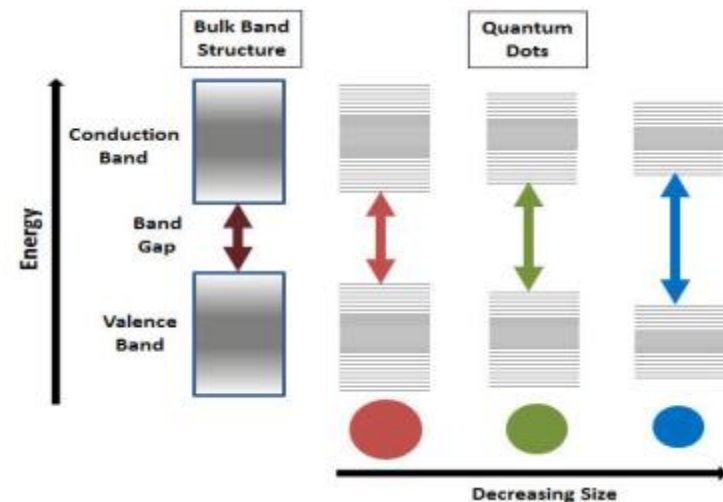
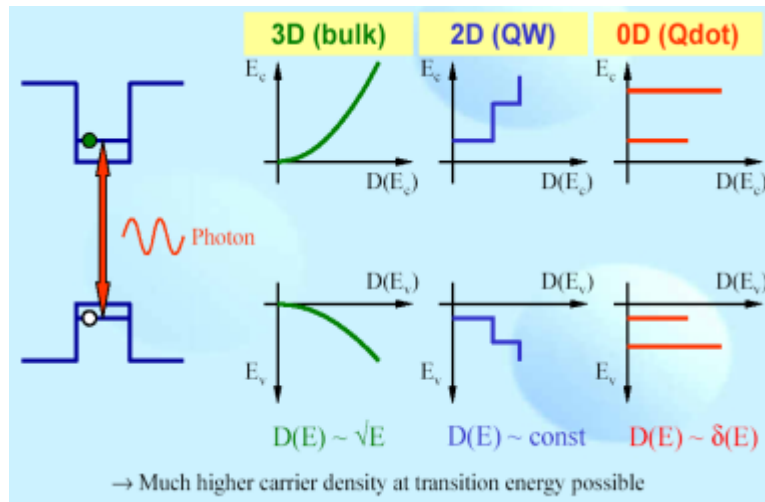


Quantum Dot
(3D Confinement)

QD와 같이 입자가 수십 나노미터 이하인 경우에서 전자가
공간 벽에 의해 불연속적인 에너지 상태형성 하며
공간의 크기가 작아질수록 전자의 에너지 상태가
높아지고 넓은 띠 에너지를 갖게 되는 현상

III. 양자점(Quantum Dot)

Quantum confinement effect



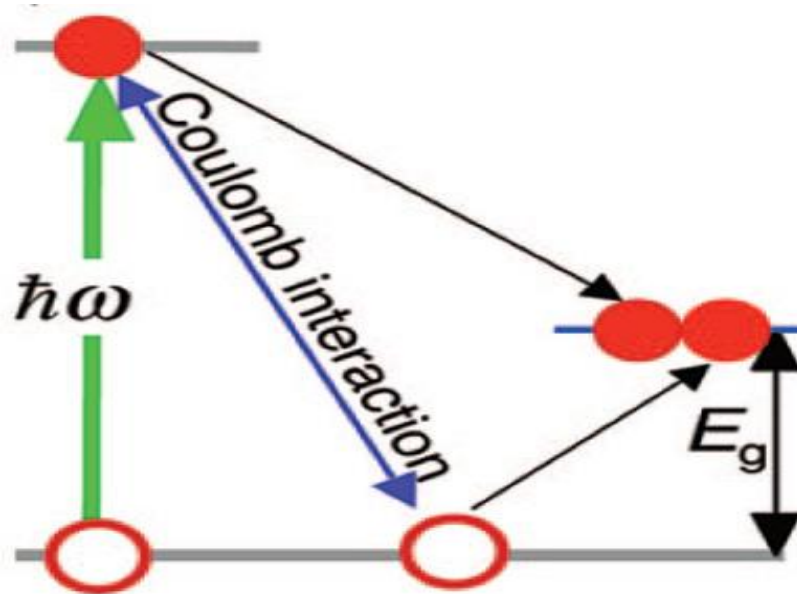
슈뢰딩거 방정식

$$E = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (V \text{는 부피, } h \text{는 플랑크 상수, } n \text{은 주양자수, } m \text{은 질량})$$

$$E = \frac{h^2}{8m\lambda^2} \quad (\lambda \text{는 파장})$$

III. 양자점(Quantum Dot)

☐ Photophysical Properties of Nanocrystal Quantum Dots



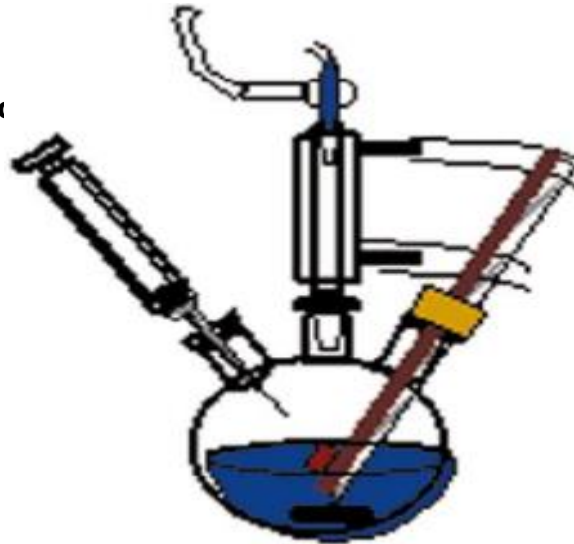
양자점에서 고에너지 전자가 다른 전자로 에너지를 전달하여 다른 전자-정공쌍을 형성하는 다중여기자 형성과정에 대한 모식도

하나의 광자에 의해서 여러 개의 전자-정공쌍이 생성되는 현상은 양자점 이 가질 수 있는 독특한 광물리학적 특성

III. 양자점(Quantum Dot)

Pyrolysis synthesis

Shot burst injection
Organometallic Precursor
ex) Me_2Cd , $(\text{TMS})_2\text{Se}$



Separate Injection
Temp.(350°C) &
Growth Temp.
(280°C)

High Temp Solvent Mixture

MIT의 Bawendi group에서 발표한 방법으로 organometallic reagent를 300-340°C인 coordinating solvent에 넣고 핵생성, 성장, annealing까지 시키는 방법

Tri-n-octylphosphine (TOP)에 $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ 이 녹아있는 용액과
Tri-n-octylphosphine oxide (TOPO)에 TOPSe이 녹아있는 용액을 섞으면 균일한 크기의 quantum dot을 얻을 수 있는
방법으로 입자의 크기는 반응온도에 주로 좌우되었으며 5% 이하의 매우 균일한 입자크기 분포를 유지할 수 있어서
많이 인용되고 있는 방법