

수소 발생을 위한 이종접합 유기 광촉매 나노입자 개발

차효정 | 경북대학교 수소 및 신재생에너지학과 (E-mail: hcha@knu.ac.kr)

유기 반도체 광촉매는 가시광선 흡수가 용이하고 분자 합성을 통한 에너지 레벨 조절이 가능하기 때문에 현재 활발한 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 비 풀러렌 수용체 BTP-4F(Y6) 또는 풀러렌 수용체인 PCBM을 공여체 폴리머 PBDB-T-2F(PM6)와 혼합한 이종접합 유기 나노입자를 개발하였고, 유기 나노입자에서 일어나는 광물리학적 이해를 통하여 유기 반도체의 광촉매 특성을 최적화하였다.

태양 에너지는 풍부한 재생에너지 형태지만 에너지 저장에 어려움이 있기 때문에 물로부터 수소를 생성하여 태양에너지를 연료로 저장하는 기술을 개발하고 있다. 수소는 광전기화학 전지 또는 광촉매를 통해 생성할 수 있으며 광촉매 입자가 물에 분산된 ‘미립자’ 시스템은 태양에너지를 이용하여 수소를 생성하는 가장 저렴한 방법이다. 주로 자외선 영역 활성 무기 반도체 기반의 광촉매가 지금까지 가장 광범위하게 연구되어졌고, 전체 물 분해(overall water splitting)는 TiO_2 를 사용하여 처음 달성되었으며, 최근에는 Al이 도핑된 SrTiO_3 를 사용하여 자외선 파장(350-360 nm)에서 96%의 외부 양자 효율(EQE)로 보고되었다. 그러나 이러한 자외선 파장은 태양에너지의 5% 미만을 제한적으로 흡수하기 때문에 최근 광촉매 연구에서는 가시광

활성 광촉매를 통해 5~10%의 태양광에서 수소로의 변환 효율(η_{STH})을 목표로 하고 있다. 따라서 최근 유기 반도체를 기반으로 하는 광촉매 개발에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이는 가시광선을 흡수하는 동시에 다양한 광촉매 프로세스를 구동하기 위해 적절한 에너지 수준을 합성적으로 조절할 수 있다. 따라서 희생공여체(sacrificial donor)를 포함하는 수용액에서 수소 발생 반응을 구동할 수 있는 광촉매 개발에 관심이 집중되고 있다.

기존의 단일 고분자를 사용한 유기 광촉매 나노입자에 비해 이종접합(heterojunction)형 나노입자는 긴 전하 수명을 보이며 희생공여체가 있는 상태에서 수소 발생을 효율적으로 유도 할 수 있다. 본 연구에서 최적화된 이종접합 유기 광촉매 나노입자는 공액 고분자인 PM6와 Y6 또는 PCBM 전자주개(electron acceptor)로 구성되어 있으며 각각 400~900 nm에서 1.0~5.0%, 400~700 nm에서 2.6~8.7%의 외부 양자 효율을 보고하였다. 시분해 분광법(transient absorption spectroscopy)을 사용하여 개발된 이종접합 유기 나노입자는 희생공여체 또는 조촉매인 Pt가 없는 경우에도 밀리초(milliseconds)에서 초 단위의 긴 전하 수명을 보임을 밝혔다. 따라서 유기 광촉매에서의 긴 전하 수명은 물 분해를 위한 Z-방식(Z scheme) 및 물 산화로의 연구가 확장될 것으로 기대된다.

본 연구결과는 *Nature Energy*에 “Generation of long-lived charges in organic semiconductor heterojunction nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen evolution”의 제목으로 2022년 3월에 게재되었다 (DOI: 10.1038/s41560-022-00990-2).

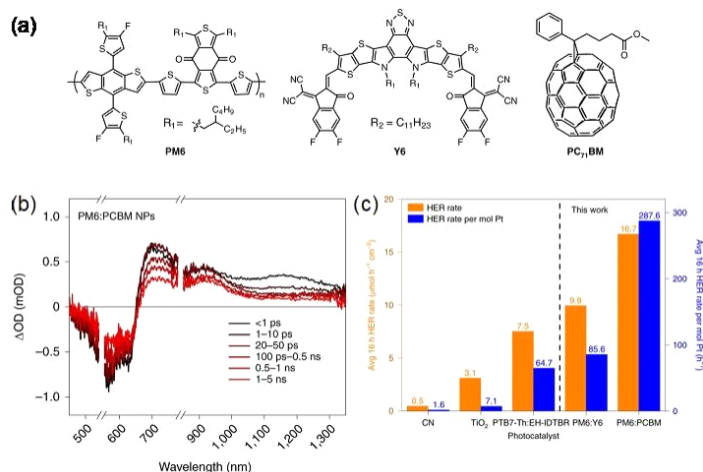


그림 1. (a) PM6, Y6, PCBM 분자구조, (b) PM6:PCBM 나노입자의 시분해 분광 분석, (c) 기존 보고 대비 본 연구결과.