

산화갈륨 나노구조 광촉매 특성을 이용한 이산화탄소 저감 및 에틸렌 생성 작용

서다희^{1,2}, 류희중¹, 서종현^{1,3}, 황완식^{1,2} 

¹ 한국항공대학교 신소재공학과

² 한국항공대학교 스마트드론융합학과

³ 한국항공대학교 반도체학과

CO₂ Reduction and C₂H₄ Production Using Nanostructured Gallium Oxide Photocatalyst

Dahee Seo^{1,2}, Heejoong Ryou¹, Jong Hyun Seo^{1,3}, and Wan Sik Hwang^{1,2}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Korea Aerospace University, Goyang 10540, Korea

² Department of Smart Drone Convergence, Korea Aerospace University, Goyang 10540, Korea

³ Department of Semiconductor Science, Engineering and Technology, Korea Aerospace University, Goyang 10540, Korea

(Received September 24, 2021; Revised October 18, 2021; Accepted October 19, 2021)

Abstract: Ultrawide bandgap gallium oxide (Ga₂O₃) semiconductors are known to have excellent photocatalytic properties due to their high redox potential. In this study, CO₂ reduction is demonstrated using nanostructured Ga₂O₃ photocatalyst under ultraviolet (254 nm) light source conditions. After the CO₂ reduction, C₂H₄ remained as a by-product in this work. Nanostructured Ga₂O₃ photocatalyst also showed an excellent endurance characteristic. Photogenerated electron-hole pairs boosted the CO₂ reduction to C₂H₄ via nanostructured Ga₂O₃ photocatalyst, which is attributed to the ultrawide and almost direct bandgap characteristics of the gallium oxide semiconductor. The findings in this work could expedite the realization of CO₂ reduction and a simultaneous C₂H₄ production using a low cost and high performance photocatalyst.

Keywords: Gallium oxide, Photocatalyst, Carbon dioxide, Ethylene

탄소 중립이라는 시대적 요구에 따라 이산화탄소를 저감하는 여러 가지 방법들이 제시되고 있다. 그중에서 광촉매를 이용한 방법은 반응부산물인 거의 없고 가격 경쟁력이 뛰어나기 때문에 탄소 중립 실현을 위해 지속적인 관심을 받고 있다 [1]. 이산화탄소 저감을 위한 광촉매 소재로는 TiO₂, ZnO, CdS, SiC 등의 반도체 기반 소재들이 활발

히 연구되고 있다. 이런 반도체 기반 광촉매들은 산화 환원력이 높기 때문에 이산화탄소 환원이 가능하고, CO와 CH₄과 같은 유용한 반응 부산물 생성이 가능하다는 장점이 있다 [1,2]. 현재 복합촉매나 조촉매를 이용하여 이산화탄소를 저감하고, C-C 결합의 탄화수소를 생성하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [3-5]. 하지만 복합촉매와 조촉매는 추가적인 공정이 필요하고, 장시간 사용에 따라서 성능 및 신뢰성이 저하되는 단점이 보고되었다 [3-5]. 본 연구에서는 높은 에너지 밴드 갭(4.5 eV)을 가진 산화갈륨 반도체 광촉매를 이용하여 공기 중 이산화탄소를 저감하고 그 반응물로 부가가치가 높은 에틸렌을 생성하는 결과를 보고하

✉ Wan Sik Hwang; whwang@kau.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고자 한다. 기존의 반도체 광촉매 대비 높은 에너지 밴드 갭을 갖는 산화갈륨은 유기물과 이산화탄소 분해에 탁월한 특성을 보였다 [6-7]. 또한 기존의 광촉매를 이용하여 이산화탄소를 분해할 때는 C-C 기반의 반응 생성물을 얻었지만 [8-10], 본 연구의 산화갈륨 광촉매를 통해서도 C=C 결합의 부산물이 확보되었다.

그림 1에서 보는 바와 같이 산화갈륨 나노 파우더 1.6 g을 4개의 석영관 바닥에 균일하게 분산하여, 석영관을 통과하는 기체가 산화갈륨 광촉매 표면에서 반응할 수 있도록 하였다. 광원으로는 254 nm 중심 파장을 갖는 ultraviolet-C (UVC) 램프가 이용되었다. 이산화탄소는 0.5 standard liter per minute (SLPM)으로 질량 유량 제어기를 통해 주입되었다. 반응을 마친 부산물은 석영관 끝에 연결된 이산화탄소 및 에틸렌 측정기를 통해서 분석되었다.

실험에 사용된 산화갈륨 나노 파우더는 CRM Material (중국 장시성 난창시)에서 구매되었다. 산화갈륨 나노 구조물의 표면은 전자주사현미경을 통해서 관찰되었다 [그림 2(a)]. 산화갈륨 나노 구조물의 길이는 평균 3 μm 였다. 산화갈륨 나노 구조물의 광학적 에너지 밴드 갭은 약 4.51

eV 값으로 추출되었다. 즉 254 nm 광원(4.88 eV)에서 산화갈륨 나노 구조물 표면에 광촉매 효과로 전자와 홀이 생성될 수 있음을 알 수 있다. 이렇게 생성된 전하들이 광촉매 효과를 유발할 수 있을 것으로 판단된다.

여기서, α 는 흡광계수, h 는 플랑크상수, ν 는 주파수, 직접전이 밴드갭 특성 상수가 적용되었다.

3회 동일한 시간 동안 UVC 광원을 노출함에 따라 산화갈륨 광촉매 효과에 의해 이산화탄소가 분해되는 것과 그에 따른 에틸렌 발생 결과를 그림 3에 나타내었다.

산화갈륨에 UVC 조사 시, 석영관 내의 이산화탄소 농도가 감소하고, 동시에 에틸렌 농도가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, UVC 광원을 제거하면, 원래의 조건으로 복원되는 것을 알 수 있다. 이 결과는 산화갈륨 나노 구조물 표면에서 생성된 전하들이 광촉매 반응을 유발하여 효과적으로 이산화탄소가 제거될 수 있음을 보여준다. 또한, 그 반응 생성물로 C_2H_4 가 생성되는 것을 알 수 있다. 산화갈륨 반도체 촉매를 이용하여 이산화탄소를 분해하고, 그에 따라 에틸렌 생성을 보고하는 연구 결과는 아직 보고되지 못했다. 산화갈륨의 높은 산화 환원력과 소재의 특성이 그림 3과 같은 특성을 나타내는 것으로 판단된다. 추후 이산화탄소 분해에 의한 에틸렌 생성과정이 어떠한 메커니즘으로 산화갈륨에 의해 촉진되는지 연구가 필요할 것으로 판단된다. 이산화탄소 분해 반응의 촉매로 사용된 산화갈륨을 다시 재사용하였을 때의 광촉매 효율을 그림 4에 나타내었다. 여기서 촉매 효율은 산화갈륨을 처음 촉매로 이용할 때의 에틸렌 생성량을 100% 촉매 효율이라고 하고, 광촉매를 재활용 시 생산되는 에틸렌의 양을 초기 생성량과 비교하여 촉매 효율이 계산되었다. 약 4회의 반복 실험을 통해서도 약 91.2%의 촉매 효율을 유지하는 것이 확인되었다. 참고로, 기존의 CdS, TiO_2 광촉매는 이산화탄소

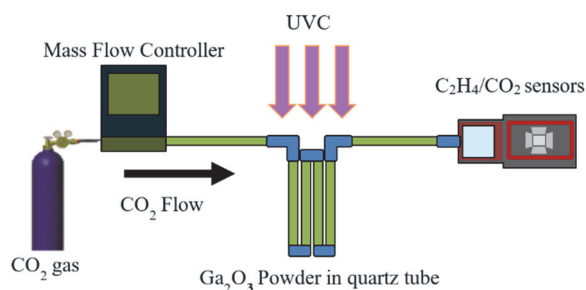


Fig. 1. Experimental set-up and gas flow scheme.

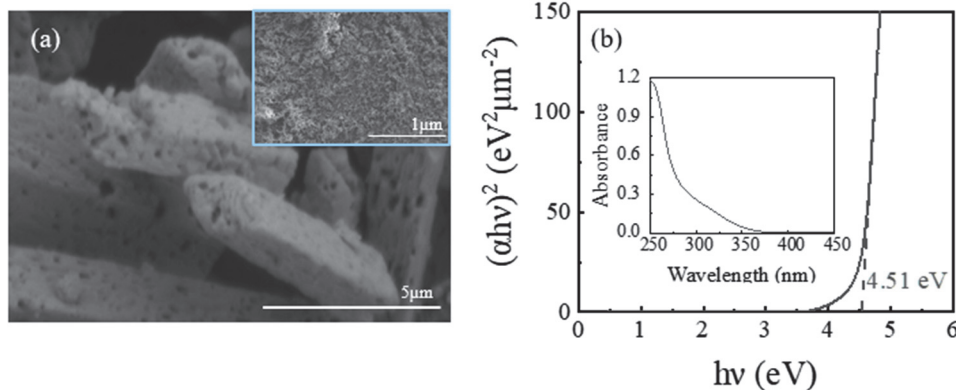


Fig. 2. (a) Scanning electron microscope (SEM) image of Ga_2O_3 , scale bar 5 μm and inset scale bar 1 μm and (b) optical absorbance spectra and Tauc plot for nanostructured Ga_2O_3 photocatalyst.

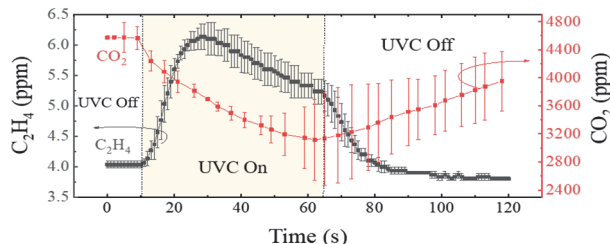


Fig. 3. CO₂ reduction and subsequent C₂H₄ production via Ga₂O₃ photocatalytic effect under UVC.

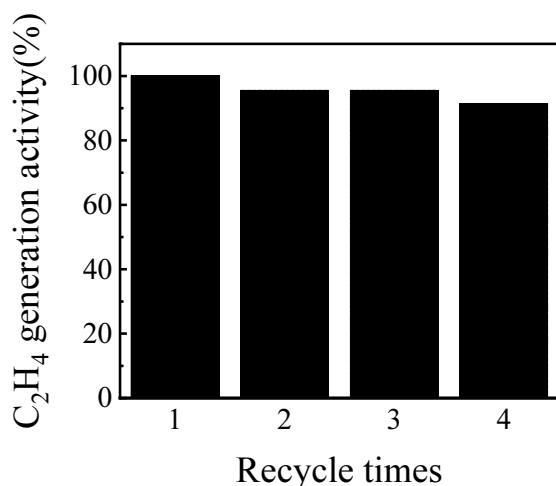


Fig. 4. Photocatalytic recycling test of Ga₂O₃ for the C₂H₄ generation.

분해 및 에틸렌 생산의 반응효율이 각각 25% [5], 80% [3] 값을 보였다. 추가로 산화갈륨 표면 분석을 통해서 촉매 반응 후 산화갈륨 표면의 잔류 부산물 분석 등 체계적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

산화갈륨에 UVC를 조사하였을 때, 산화갈륨의 광촉매 특성에 의해 이산화탄소가 저감되었다. 또한 그 반응의 부산물로 C=C 결합 탄화수소 화합물인 에틸렌이 생성되었다. 사용한 산화갈륨 촉매는 재사용 시에도 안정적인 촉매 효율을 유지할 수 있었다. 본 실험을 통해 조촉매나 복합체를 형성하지 않은 단일 반도체 촉매로 이산화탄소를 분해하며, C=C 결합 탄화수소 화합물을 생성해낼 수 있음을 확인되었다. 본 연구 결과를 통해서 산화갈륨 광촉매를 이용하여 대기 중의 이산화탄소를 저감하고, 부가가치가 높은 탄화수소 화합물을 생산해 내는 새로운 친환경 시스템 개발이 활발해질 것으로 기대된다.

ORCID

Wan Sik Hwang

<https://orcid.org/0000-0002-0060-9348>

감사의 글

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.NRF-2020M3H4A1A02084895).

REFERENCES

- [1] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal, and J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 3112 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3EE41272E>]
- [2] J. Ran, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, *Adv. Mater.*, **30**, 1704649 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201704649>]
- [3] J. Hao, D. Yang, J. Wu, B. Ni, L. Wei, Q. Xu, Y. L. Min, and H. Li, *Chem. Eng. J.*, **423**, 130190 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130190>]
- [4] H. M. Jeong, Y. Kwon, J. H. Won, Y. Lum, M. J. Cheng, K. H. Kim, M. Head-Gordon, and J. K. Kang, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1903423 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201903423>]
- [5] F. Tian, H. Zhang, S. Liu, T. Wu, J. Yu, D. Wang, X. Jin, and C. Peng, *Appl. Catal., B*, **285**, 119834 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119834>]
- [6] H. Tsunooka, K. Teramura, T. Shishido, and T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8892 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp910835k>]
- [7] T. H. Yoo, H. Ryou, I. G. Lee, J. Cho, B. J. Cho, and W. S. Hwang, *Catalysts*, **10**, 545 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10050545>]
- [8] M. Akatsuka, Y. Kawaguchi, R. Itoh, A. Ozawa, M. Yamamoto, T. Tanabe, and T. Yoshida, *Appl. Catal., B*, **262**, 118247 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118247>]
- [9] E. M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. Jacobs, J. Martens, and P. Ruiz, *Proc. 10th International Symposium, Louvain-la-Neuve* (Elsevier, Belgium, 2010) p. 351.
- [10] K. Teramura, H. Tsunooka, T. Shishido, and T. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **467**, 191 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.10.079>]