

유무기 인공광합성 소재 및 활용

Organic and Inorganic Materials for Artificial Photosynthesis and Their Applications

이남훈 · 김성수 · 이상명 | Namhun Lee · Sungsoo Kim · Sang-Myung Lee

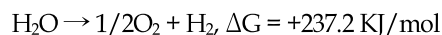
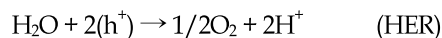
Department of Chemical Engineering, Kangwon National University,
1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do 24341, Korea

E-mail: sangmyung@kangwon.ac.kr

1. 서론

전세계적으로 화석연료의 무분별한 사용 및 이에 따른 환경오염이 이슈화되면서 화석연료 사용에 따른 대기 내 이산화탄소 양을 줄이는 다양한 방법이 고려되고 있다. 이산화탄소를 이용하는 대표적인 예로써 식물의 광합성을 들 수 있으며 식물의 광합성 단계는 명반응(photosystem II)을 통해 형성된 ATP와 전자를 이용하여 암반응(photosystem I)에서 이산화탄소를 캘빈회로 반응을 통해 포도당을 형성하고, 식물의 에너지원으로 사용되는 두 단계로 알려져 있다(그림 1). 이에 태양광을 이용한 자연계의 광합성 단계 중, 명반응의 물분해(water splitting) 및 암반응의 이산화탄소 환원반응(CO₂ reduction) 또는 산화환원반응을 이용한 효소반응 등을 모사하고자 많은 연구가 진행되었으며 이를 인공광합성(artificial photosynthesis)이라 한다.

대표적인 인공광합성의 예로써, 물분해(water splitting)는 태양광 또는 자연광을 이용하여 흡수된 입사광자(incident photons)가 광촉매에 의해 전자(electron)와 정공(electron hole)으로 분리되어 물을 수소이온(H⁺) 및 산소(O₂)로 분해하고, 형성된 수소이온은 광촉매 반응을 통해 형성된 전자를 이용하여 수소로 환원되어 수소용 연료전지 및 이산화탄소 환원반응(CO₂ reduction)에 이용된다(그림 2). 일반적으로 물분해 반응은 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)과 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)으로 반응이 이루어지며 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



Author



이남훈

2012 강원대학교 화학공학과 (학사)
2014 강원대학교 화학공학과 (석사)
2014-현재 강원대학교 화학공학과 (박사과정)



김성수

2014 강원대학교 화학공학과 (학사)
2016 강원대학교 화학공학과 (석사)
2016-현재 강원대학교 화학공학과 (박사과정)



이상명

2001 서울대학교 응용화학부 (학사)
2003 서울대학교 응용화학부 (석사)
2008 서울대학교 응용화학부 (박사)
2008-2009 한국과학기술연구원 (Post-Doc.)
2009-2011 미국 NIH (Post-Doc.)
2011-현재 강원대학교 화학공학과 조교수

위의 반응식을 이용한 물분해 기법은 전극 표면에서 얼마나 충분한 전기장을 형성할 수 있는가에 대한 문제의 해결이 중요시 여겨졌다. 이를 위해 1970년대에 Honda 교수와 Fujishima 교수는 이산화티타늄(TiO_2)를 이용하여 밴드 갭(band gap) 차이를 줄이고자 시도하였으며,¹ 이를 바탕으로 삼산화 텅스텐(WO_3), 바나듐산 비스무트(BiVO_4) 및 삼산화철(Fe_2O_3) 등을 기반으로 많은 연구를 진행하였다. 또한 인공광합성 효율 증대를 위해 빠른 전하이동, 장시간의 안정성 및 넓은 파장대의 흡수성 등이 중요시 여겨지고 있다. 특히 이산화탄소(CO_2) 환원반응은 인공광합성에 의해 형성된 수소 및 전자를 이용하여 사용되는 촉매의 종류에 따라 이산화탄소(CO) 및 포름산(formic acid)으로 생성이 가능하며 화학원료의 재료 및 액체연료로 사용된다. 근래에는 식물의 광합성 단계 중, 최종적인 산물을 얻기 위한 효소반응을 모사하는 인공 나뭇잎 연구가 활발히 진행되고 있다.

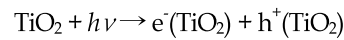
인공광합성을 이용한 연구는 광촉매를 기반으로 일련의 과정을 통해 진행되며 이에 광촉매 효율을 증가시키고자 다

양한 형태의 광촉매 소재개발이 중요시되고 있으며, 이에 본 총설에서는 인공광합성을 위한 소재의 종류에 대한 연구동향에 대해 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 이산화티타늄(TiO_2)

TiO_2 의 경우, 빛의 유무와 무관하게 넓은 pH 범위에 대해 높은 안정성 및 광촉매 효율을 보이며 전극 표면에 정공이 빠르게 이동하여 산화반응에 참여하는 역할이 가능한 대표적인 물질이다. 일반적으로 TiO_2 를 이용한 전자 및 정공 형성과정은 다음과 같은 반응을 통해 이루어진다.



위의 반응에서 생성된 전자 및 정공을 이용하여 TiO_2 과 수용액 사이에서 발생하는 산소 발생반응에 대한 반응식을 그림

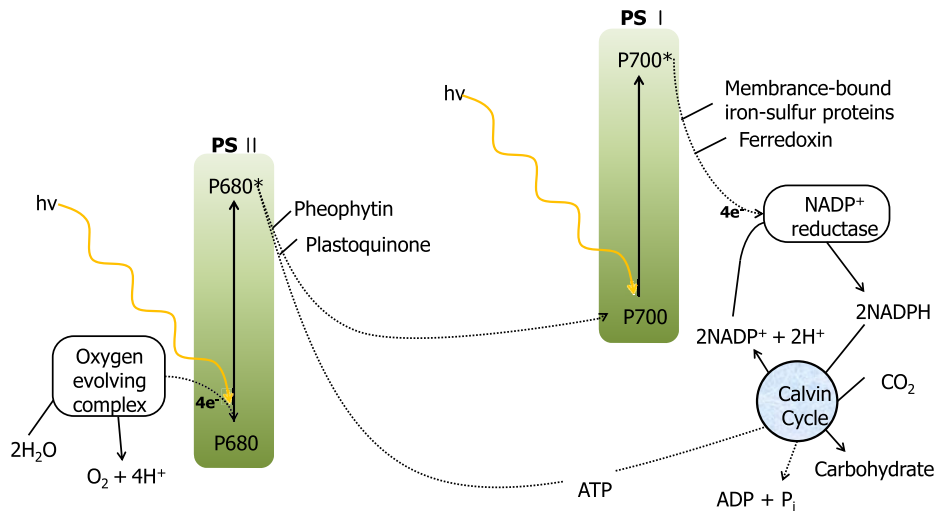


그림 1. 천연 광합성에 대한 명반응(Z-Scheme)과 암반응(Calvin cycle) 메커니즘 모식도.

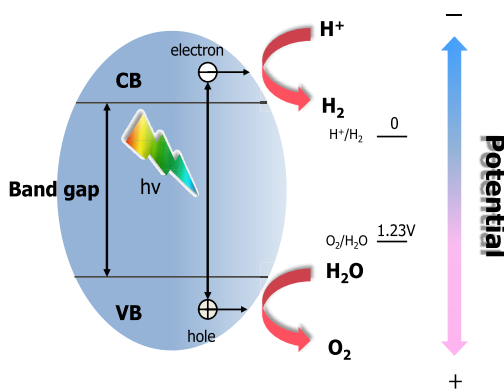


그림 2. 반도체 입자에 의한 광촉매 물 분해 공정을 표현한 모식도.

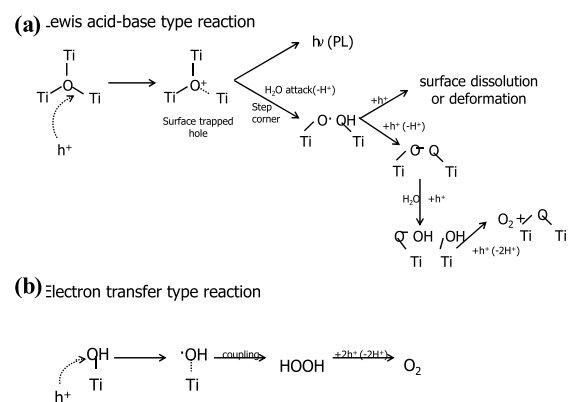


그림 3. (a) TiO_2 에서 일어나는 O_2 evolution의 3가지 메커니즘과 (b) 전자 전달 형태의 예

3에 나타내었다. 이 반응식에 의해 형성된 전자는 높은 인공 광합성 효율을 위해 전도대(conduction band, CB) 영역에서 쉽고 빠르게 이동시키고자 하는 노력이 진행되었다. 특히 TiO_2 은 넓은 밴드갭(band gap)을 나타내어 자외선 영역의 빛을 흡수하지만 태양광의 경우, 5% 정도의 자외선 전자(ultraviolet photon)를 방출함으로써 순수한 TiO_2 을 이용한 연구에는 한계점이 있다. 따라서 더 넓은 범위의 빛을 흡수하기 위해 가시광선 영역까지 흡수 가능한 많은 연구가 진행되고 있으며 이를 위해 빠른 전자 이동을 도와주는 다양한 계열(metal, metal oxide, transition metal 및 non-metal)의 공촉매(cocatalyst)를 도입하고자 하였다.

금속계열 중 대표적으로 백금(Pt)을 예로 들 수 있다. TiO_2 에서 형성된 전자는 두 단계의 페르미 준위를 통해 이동하며 백금과 이산화 타이타늄 사이에 형성된 쇼트키 장벽(Schottky barrier)에 의한 광촉매 반응에 의해 형성된 전자 및 정공의 재결합을 방지 및 효율적인 전자트랩(electron trap)으로 사용된다고 알려져 있다. Nakajima 등은 백금과 이산화 타이타늄 사이에서 전자의 전달이 효과적으로 이루어지는 확인하기 위해 광 발광(photoluminescence, PL)을 이용하여 백금 유무에 따른 광 발광 세기 변화를 확인하였으며 백금이 도입되었을 때에 50% 정도 세기가 감소하는 것을 확인, 이로부터 전자가 백금으로 이동한다는 것을 증명하였다.² 위의 상관관계를 이용하여 인공광합성에 의해 형성된 수소를 이용한 이산화탄소 환원반응에 대한 연구가 활발히 진행되었으며, 최근 TiO_2 에 도입된 금속이온의 종류 변화에 따른 효율 비교 및 산화마그네슘(magnesium oxide, MgO)를 도입을 통한 환원을 증대에 대한 연구 및 Pt/GO로 이루어진 양극과 Pt/ TiO_2 형태의 음극을 이용하여 효율비교를 진행하였다.³

근래에는 비금속 계열의 이온을 도입하여 가시광선 영역의 빛 에너지 흡수 및 인공광합성 반응을 진행하고자 많은 연

구가 진행되었으며 대표적인 비금속 계열의 예로 질소를 이용한 방법에 대해 소개하고자 한다. 1980년대에 Sato 교수는 불순물이 포함된 염화암모늄(ammonium chloride, NH_4Cl)을 이용하여 TiO_2 과 칼시네이션 반응을 하였을 때에 빛의 흡수 영역이 가시광선 영역으로 이동하는 것을 확인하였으나 초기에는 주목 받지 못하였다.⁴ 위의 현상을 이용한 본격적인 연구로 2000년도 초반 Asahi 등은 질소가 도입된 TiO_2 을 이용하여 가시광선 영역에서 광촉매 현상이 나타나는 것을 보고 하였으며,⁵ 건·습식법(dry or wetting process)을 이용한 파우더 형태 및 스퍼터링 공정(sputtering process)을 이용한 TiO_2 박막을 형성하였다. 또한 질소 이외의 황, 탄소, 인, 불소 등 다양한 비금속이 도입된 TiO_2 을 형성하는 연구가 진행되었으며 질소의 도입 전/후에 따른 에너지 레벨 변화 모식도 및 인공광합성을 이용한 유기물의 분해 반응 메커니즘을 그림 4에 나타내었다.

2.2 삼산화 텅스텐(WO_3)

WO_3 은 저렴한 비용과 pH에 대한 안정성, 친환경적인 이점 및 상대적으로 작은 band gap 덕분에 TiO_2 보다 광전기 화학적 물분해에 적합한 재료로 많은 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 태양광에너지를 이용한 광전기화학적 물분해 디바이스에 WO_3 을 광전극으로 사용했을 때 이론적인 수소기체 전환 효율은 4.8% 정도로 TiO_2 (2.2%)를 사용했을 때보다 두 배 가량 높은 값을 가지고 있다.

최근에는 광 유도 전자를 이용한 전환 효율을 향상시키기 위해 나노와이어, 나노튜브, 나노벨트 또는 나노판상 형태 등의 구조 기반의 연구들이 보고되었다. 높은 접촉 면적을 가지고 있는 나노구조 기반의 WO_3 광전극은 산화환원이 일어나는 활성 부위의 밀도를 증가시켜 전하 분리와 광집 효율을 높일 수 있다. 하지만 물분해를 위해서는 물을 환원하고 산화

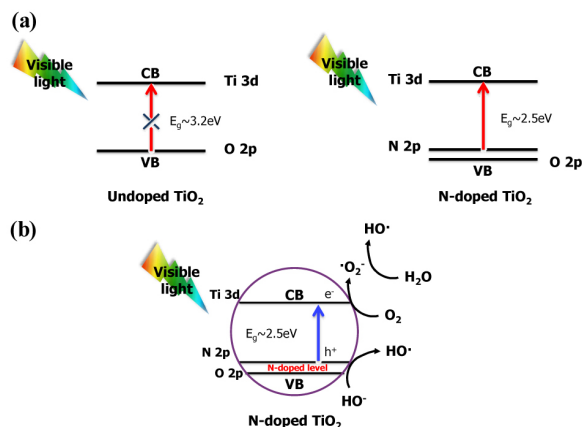


그림 4. (a) 질소가 도핑 또는 도핑되지 않았을 때의 TiO_2 의 에너지 레벨 도표, (b) 가시광 조사시 N-doped TiO_2 에서 일어날 수 있는 유기 오염물의 분해에 대한 메커니즘.

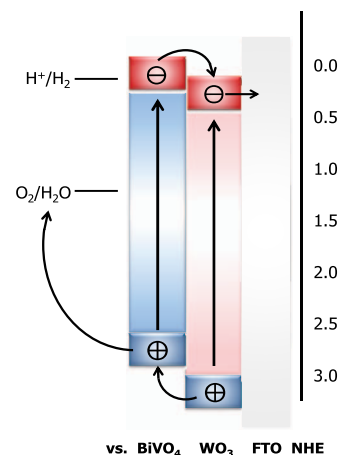


그림 5. 물분해(pH = 0)를 위한 $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ 복합전극의 포텐셜 에너지와 전자 전달 모식도.

할 수 있는 강한 음성과 양성의 포텐셜이 필요하기 때문에 도핑 또는 복합 반도체와 같은 이중전극 시스템의 WO₃을 연구 개발하는 시도들이 계속되고 있다.

물분해에서의 산화텅스텐 광전극의 단점을 극복하기 위해 비스무스가 복합된 나노필름을 합성해 전류 밀도를 향상시킨 결과들이 있었으며(그림 5), Tacconi 등은 WO₃/TiO₂ 복합전극이 WO₃이나 TiO₂ 각각의 경우보다 두 배에 가까운 IPCE 값을 가짐을 입증했다.⁶

따라서 텅스텐과 티타늄 산화물을 복합시킨 다양한 전극 시스템들은 그 혼합비율 및 주 필름의 종류에 따라 다른 결과들을 보여주었으며, Zhao 교수는 TiO₂/WO₃는 가시광선 영역 대신 UV 영역에서 월등한 광감응률을 나타내지만 WO₃/TiO₂는 가시광선 영역에서도 매우 높은 광전류 및 낮은 암전류를 나타낸다고 보고하였다.⁷ WO₃와 TiO₂의 복합전극은 광감응성과 광전류 밀도, 안정성 면에서 크게 향상되었지만 가시광선에서의 약한 광감응성을 보완하기 위해 CdS를 TiO₂/WO₃와 함께 고온에서 하소시켜 결정상의 CdS-TiO₂-WO₃를 합성하였고, 이를 이용하여 흡수단이 장파장으로 이동하였음을 확인했다. 광전류 밀도 또한 각각의 경우보다 훨씬 높은 값(1.6 mA/cm²)을 보여주었다.⁸ WO₃은 알칼리 수용액 상에서 전기화학적으로 매우 불안정하기 때문에 표면에서 강한 산화물을 형성하는 Fe₂O₃와 혼합된 복합전극을 사용하기도 한다. 이 Fe₂O₃와 WO₃ 복합체들은 알칼리 수용액에서의 광촉매 효율이 대체로 안정적이었다.⁹ 또한 WO₃ 기반이 되는 전기화학적 거동의 단점을 보완하기 위해 CdSe/CdS/ZnO/WO_x 형태의 접합 반도체 디바이스가 개발되었으며 물분해를 위한 광전극으로 이용했다. 800 nm에 달하는 가시광선 영역에서의 광감응을 가능케 했으며, CdS(2.4 eV)와 CdSe(1.7 eV)은 낮은 밴드 갭의 이점으로 가시광선 영역에서도 높은 광전류 밀도를 가질 수 있었다.¹⁰

또한, 산소발생반응을 위한 코발트 기반의 WO₃ 복합체가 연구되었으며 물에서의 광안정성이 보완된 코발트와 WO₃ 복합물은 에너지 전환 공정의 반응 속도를 가속화하였고,¹¹ 에너지 전환효율을 향상시키기 위해 구리, 세슘 및 은 전구체를 함께 반응시킨 필름을 보고하기도 하였다.¹²⁻¹⁴ 온도 조절을 이용한 하소법을 통해 그 결정상을 유지하면서 질소, tellurium을 도핑한 연구들은 상대적으로 장파장대에서의 감광성과 높은 광전류 밀도를 제공했다.¹⁵⁻¹⁶

2.3 펩타이드 필름(Peptide Film)

앞에서 언급했던 WO₃과 TiO₂ 등의 전도성 금속들과 달리 DNA, 단백질, 펩타이드 또는 지질 기반의 생체물질들은 가시광을 이용한 광촉매 반응에 접목하기에는 아직 어려움이 있다. 따라서 자연 광합성을 모방하기 위한 생체물질들의 확실한 기능 또는 역할들에 대한 규명 및 연구가 부족한 것이

현실이다. 하지만, 생체물질들은 높은 반응 온도와 압력을 요구하는 다른 비유기물질들과 비교해 37 °C 미만, 즉 비교적 온화한 반응 조건에서 필름으로 조립될 수 있는 이점이 있기 때문에 생체 물질 기반의 소재 개발을 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

펩타이드 지지체를 이용한 전기화학적 응용은 일련의 광촉매 플랫폼으로서 인공 광합성의 토대를 마련했고, 하이드록시기와 카르복실기가 풍부한 펩타이드의 자기조립 시 광촉매 역할을 하는 백금 나노입자가 그 구조체에 보다 쉽게 고정화될 수 있다는 결과들이 보고되었다.¹⁷ 또한 필요에 따라 펩타이드 지지체들만 용해시켜 제거함으로써 특정 금속만 석출시켜 금속 와이어만 사용하거나 다시 다른 재료들에 재코팅하는 연구가 보고되었다.

펩타이드를 구성하는 다양한 아미노산 중에서도 전자 및 수소 이온을 동시에 전달하는(proton-coupled electron transfer, PCET) 반응을 수행하는 타이로신은 히스티딘과 함께 대부분의 생촉매에 주요 잔기로 존재하며 이미 그 뛰어난 산화-환원 활성능력이 입증되어 있다. 천연 광합성 반응에서도 타이로신이나 히스티딘과 같은 산화-환원 활성 아미노산들은 망간-칼슘 클러스터와 엽록소의 P680이 5 nm 간격으로 위치해 있으며, 이 타이로신/히스티딘의 산화-환원활성이 망간-칼슘 클러스터에서 물분해에 의해 생성된 전자들을 엽록소의 P680에서 에너지가 여기된 활성 상태로 만들어 준다. 이로부터 착안된 생체모사 광촉매 시스템 중 하나로, 감광제를 펩타이드/히스티딘 리간드로 개질하였을 때 펩타이드 내의 풍부한 불포화 고리들과 감광제의 π-π 결합에 의한 강한 결집이 전자 이동을 가속화한다는 결과들이 있었다(그림 6).¹⁸ 뿐만 아니라 지지체로 사용되었을 때의 펩타이드 필름도 순수하게 감광제만을 사용했을 때 보다 일반적으로 높은 광흡수율을 가지기 때문에 나노구조 섬유질 스캐폴드로 사용되고 있다.

나노구조들의 자기조립 현상을 제어해 최종적인 3차 구조를 가지게 되는 펩타이드 지지체는 자기발광 뿐 아니라 반도체 특성까지 갖는 것으로 알려졌다. 예로써, 기상증착법에 의해 제조된 단결정 FF(다이페닐알라닌) 나노와이어는 FF 파우더에 비해 465 nm 파장에서 훨씬 강한 파란색 계열의 빛을 방출하며, 반도체와 비슷한 전기적 거동 특성을 보이는 것으

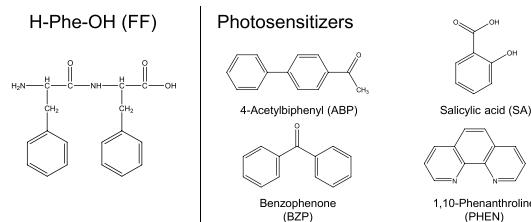


그림 6. 자기조립 펩타이드(FF)와 감광제(ABP, BZP, PHEN, SA)의 화학 구조.

로 보고되었다.¹⁹ 한편 펩타이드의 자기조립에 의한 마이크로 사이즈의 구형 구조체들이 광집 효율을 높인다는 결과들도 보고되었다.

이처럼 펩타이드의 자기조립 현상은 하나의 지지체가 되기 위한 매우 중요한 요소로, 펩타이드 초분자를 나노크기의 구조로 제조할 경우 전기적 특성이 대폭 향상될 수 있다. 다 이페닐알라닌은 알츠하이머병 등 각종 퇴행성 신경질환의 발병과 밀접한 연관성을 가진 섬유상 구조의 주 성분으로 FF(다이페닐알라닌)기반의 반도체 연구들이 초기에 많이 진행되었다. 대표적인 예로, FF 나노튜브를 사용하였을 때 광화학 전환 공정에서의 NADH의 재생산 효율이 증가했다는 것을 확인했다. 또한 광집 효율을 높이는 펩타이드 하이드로겔을 Fmoc-FF의 자기조립으로 합성하여 광감제와 함께 나노 섬유 형태의 구조가 개발된 바 있다. 이 펩타이드 구조체의 카르복실기는 여기된 에너지 전달을 가능하게 할 수 있는 매우 짧은 분자 상호작용 거리를 가지고 있었으며, 물분해로 얻어진 산소 기체는 광감제만을 썼을 때 보다 3배 이상의 지속적을 보여주었다.²⁰

따라서 광분해에 대한 우려가 없으며 안정성이 높은 펩타이드 기반의 자기조립 구조체들은 다양한 형태의 소재로 개발되어 각종 태양전지, 바이오 센서 등의 개발에 응용될 것으로 예상된다.

2.4 그래핀(Graphene)

기존의 비금속 계열의 원소를 이용한 방법 중, 탄소를 이용하여 하전교환율(charge exchange rate) 증대 및 광촉매 효율이 증가되는 현상을 나타내는 탄소기반의 그래핀을 이용한 인공광합성 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 그래핀은 탄소 원자가 단층의 평평한 면 형태를 이루며 높은 열 전도도, 높은 전하 운반성($20,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 및 넓은 표면적($2,630 \text{ m}^2/\text{g}$)을 특징으로 나타낸다.

순수한 그래핀을 이용하여 Teng 그룹은 메탄을 용액에 그래

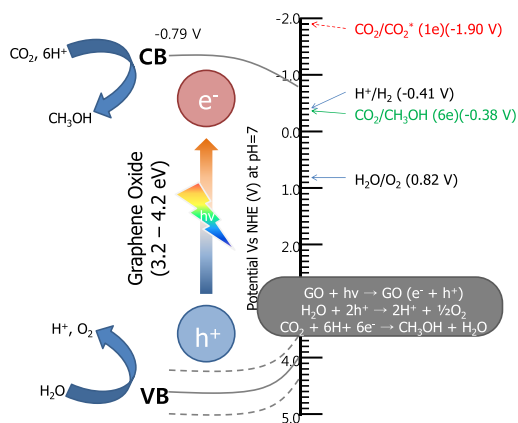


그림 7. 산화그래핀에서 일어나는 CO₂ 환원을 모식화한 도표.

핀을 섞은 후 수은램프를 조사하여 인공광합성을 통해 형성된 정공에 의해 메탄올이 이산화탄소로 변환되는 것을 확인하였다.²¹ 이를 바탕으로 Chen 그룹은 그래핀 옥사이드(graphene oxide)의 산소화된 작용기 수를 조절하여 이산화탄소 환원반응의 효율을 비교, 반응 메커니즘을 보여주었다(그림 7).²²

그러나 산화그래핀은 TiO₂와 유사하게 넓은 밴드갭을 갖고 있어 가시광선 영역의 빛을 흡수하기에는 어려움이 있으므로 금속입자를 도입하여 가시광선 영역의 빛흡수율을 증가시켜 이산화탄소 환원반응 효율을 증대하였다.^{23,24} 금속입자를 도입한 연구의 경우, 효율을 증가시키고자 칼코젠(chalcogenide) 화합물을 도입하는 것이 일반적이었으나 최근에 들어 금속입자 없이 칼코젠 입자를 이용하여 수소생성반응이 가능하다는 것이 확인되었다.²⁵ 이를 이용하여 칼시네이션 반응의 반응가스 종류에 따른 다양한 이온이 도입된 몰리브덴(molybdenum)과 산화그래핀을 지지체로 사용하여 수소 발생반응의 효율을 증대시킨 연구가 진행되고 있다.²⁶

그러나 산화그래핀은 환원시, 안정성과 활성을 쉽게 잃어버리는 단점을 갖고 있어 이를 보완하기 위해 다양한 반도체들과 함께 복합체로 사용되고 있으며 다른 반도체들과 달리 반도체 복합 광촉매로도 설계가 가능하다. 따라서 입자생성 및 결정화에 중요한 역할을 하는 산화그래핀을 TiO₂, WO₃ 또는 Pt나 Zn의 전구체용액과 함께 반응시켜 나노와이어 성장을 위한 템플릿으로 사용한 보고가 있으며 미세한 나노크기의 CdS 클러스터가 넓은 표면적을 갖는 그래핀 나노시트 표면에 조직화되면서 조촉매인 백금을 사용하여 수소 기체를 생산하는 고효율의 광촉매 시스템이 보고된 바 있다.²⁷

그래핀 계열의 재료는 복합 결정질의 결정화 과정에서 최종적인 3차원 구조를 재구성할 수 있는 최적의 템플릿이 될 수 있다. 산화아연의 형태를 결정하기 위해 산화그래핀의 농도를 조절하여 산화아연을 형태를 결정하였고, 그 형태에 따라 산화아연의 광활성을 조절할 수 있었다. 이는 산화그래핀의 비표면적, 입자결정화, 계면활성 등의 역량이 종합적으로 활용된 사례이다.²⁸

Xu 등이 발표한 ZnO-RGO는 산화아연의 광부패 저항성으로 수용액에서의 안정성을 높일 수 있었다. 산화그래핀으로부터 공유도 전자들의 전달 지속 시간이 증대되었으며, 비표면적이 넓은 산화그래핀이 산화아연 표면을 덮으면서 부식방지코팅이 생성되어 안정성에 대한 시너지 효과가 있었고, RhB와 같은 불포화 고리결합 기반인 감광제들을 $\pi-\pi$ 결합을 통해 효율적으로 고정화 할 수 있었다.²⁹ 위에서 언급한 ZnO 이외에 정전기적 자기조립을 통해 표면전하를 바꾸는 나노복합체에 대한 연구로 양전하를 갖는 TiO₂와 강한 음전하를 갖는 산화그래핀 나노시트에 정전기적으로 코팅하여 가시광선에 대한 광활성을 향상시키는 연구가 KAIST의 박찬범 교수팀에서 보고한바 있다.³⁰ 이는 TiO₂와 산화그래핀

간의 강한 증착에 의해 밴드갭을 좁히게 되어 광유도 전자의 효율적인 전달을 가능케 하였다.

마지막으로 Lu 등은 아민기가 도입된 BiVO₄ 파우더를 산 화그래핀과 함께 합성해 광유도 전자의 분리 효율을 향상시켰으며 BiVO₄ 입자들 또한 뭉쳐서 조대화되는 것을 방지할 수 있었다.³¹ 결과적으로 결정성을 유지하는 BiVO₄ 나노입자들이 고정된 산화그래핀 복합체는 가시광선에 대한 광촉매 효율을 높일 수 있었다. 광유도전자의 분리와 이송과 직결되는 전기 전도도는 매우 중요한 인자이다. 따라서 각종 금속 이온들(Ca²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺)을 소량 첨가하는 것으로 그래핀 계면간의 전반적인 전하이송 중보자 역할을 할 수 있었음이 Xu 등에 의해 확인되었다.³² 소량 첨가된 금속 이온들은 광유도 전자의 전달능력과 함께 광활성의 지속시간을 늘릴 수 있었다.

3. 결론

지금까지 태양광을 이용한 인공광합성 모사 및 이를 이용한 연구에 대해 알아보았다. 인공광합성 연구는 명반응에서 일어나는 광촉매 현상을 얼마나 증대시킬 수 있는지가 가장 큰 이슈라 할 수 있다. 따라서 많은 연구 결과는 적절한 밴드갭을 나타내는 광촉매 소재를 사용하여 전자와 정공을 효율적으로 분리할 수 있도록 하였으며, 높은 광촉매 효율을 나타내기 위해 다양한 방법을 이용하여 금속 또는 비금속 계열의 공촉매를 도입하는 연구에 대해 보여주었다. 또한 기존의 반도체 계열의 광촉매 소재뿐만 아니라, 최근 큰 관심을 받고 있는 그래핀 및 펩타이드를 이용한 광촉매 소재에 대해 논해보았다. 특히, 펩타이드 소재는 인공광합성 모사에서 새로운 형태의 모델을 제시하였으며 이를 기반으로 인공 나뭇잎 연구에 적용할 수 있을 것이라 예상된다. 마지막으로 대체 에너지원으로 가장 각광받는 인공광합성과 관련된 최신 연구들에 대해 살펴보았으며 이를 바탕으로 고효율, 고감도의 인공 광합성이 가능한 소재가 개발될 수 있을 것이라고 예상된다.

참고문헌

1. A. Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1487 (1975).
2. H. Nakajima and T. Mori, *Physica B.*, **376**, 820 (2006).
3. J. Cheng, M. Zhang, G. Wu, X. Wang, J. Zhou, and K. Cen, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 7076 (2014).
4. S. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **123**, 126 (1986).
5. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, *Science*, **294**, 269 (2001).
6. P. Chatchai, Y. Murakami, S. Kishioka, A. Y. Nosaka, and Y. Nosaka, *Electrochimica Acta.*, **54**, 1147 (2009).
7. W. Smith, A. Wolcott, R. C. Fitzmorris, J. Z. Zhang, and Y. P. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **21**, 10792 (2011).
8. H. Kim, J. W. Kim, W. Kim, and W. Y. Choi, *J. Phys. Chem. C.*, **115**, 9797 (2011).
9. K. Sivula, F. Le Formal, and M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **21(13)**, 2862 (2009).
10. H. J. Kim, M. S. Seol, J. H. Lee, and K. J. Yong, *J. Phys. Chem.*, **115**, 25429 (2011).
11. J. A. Seabold and K. S. Choi, *Chem. Mater.*, **23**, 1105 (2011).
12. J. E. Yourey and B. M. Bartlett, *J. Mater. Chem.*, **21**, 7651 (2011).
13. Y. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara, and K. Sayama, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1196 (2010).
14. R. Solarzka, A. Krolkowska, and J. Augustynski, *Angew. Chem.*, **122**, 8152 (2010).
15. Y. C. Nah, I. Paramasivam, R. Hahn, N. K. Shrestha, and P. Schmuki, *Nanotechnology*, **21**, 105705 (2010).
16. B. Yang and V. Luca, *Chem. Commun.*, **37**, 4454 (2008).
17. Y.-X. Pan, C. J. Liu, S. Zhang, Y. M. Yu, and Dong, *Chem. Eur. J.*, **18**, 14614 (2012).
18. G. F. Moore, M. Hambourger, G. Kodis, W. Michl, D. Gust, T. A. Moore, and A. L. Moore, *J. Phys. Chem. B.*, **114**, 14450 (2010).
19. J. S. Lee, I. Yoon, J. Kim, H. Ihee, B. Kim, and C. B. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1164 (2011).
20. J. H. Kim, D. Nam, Y. W. Lee, Y. S. Nam, and C. B. Park, *Small.*, **10**, 1272 (2014).
21. T.-F. Yeh, J.-M. Syu, C. Cheng, T.-H. Chang, and H. Teng, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2255 (2010).
22. H. C. Hsu, I. Shown, H. Y. Wei, Y. C. Chang, H.-Y. Du, Y.-G. Lin, K. H. Chen, *Nanoscale.*, **5**, 262 (2013).
23. D. Kumar, A. Lee, T. Lee, M. Lim, and D.-K. Lim, *Nano Lett.*, **16**, 1760 (2016).
24. I. Shown, H.-C. Hsu, Y.-C. Chang, C.-H. Lin, P. K. Roy, A. Ganguly, and K.-H. Chen, *Nano Lett.*, **14**, 6097 (2014).
25. D. H. Youn, S. Han, J. Y. Kim, H. Park, S. H. Choi, and J. S. Lee, *ACS Nano.*, **5**, 5164 (2014).
26. F. Carraro, L. Calvillo, M. Cattelan, M. Favaro, M. Righetto, S. Nappini, and G. Granozzi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 25685 (2015).
27. Q. Li, B. Guo, J. Yu, J. Ran, B. Zhang, H. Yan, and J. R. Gong, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10878 (2011).
28. Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, and Y.-J. Xu, *ACS Nano.*, **5**, 7426 (2011).
29. B. Weng, M.-Q. Yang, N. Zhang, and Y.-J. Xu, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 9380 (2014).
30. J. S. Lee, K. H. You, and C. B. Park, *Adv. Mater.*, **24**, 1084 (2012).
31. Y. Wang, W. Wang, H. Mao, Y. Lu, J. Lu, J. Huang, Z. Ye, and B. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 12698 (2014).
32. N. Zhang, M.-Q. Yang, Z.-R. Tang, and Y.-J. Xu, *ACS Nano*, **8**, 623 (2014).