

극성제어를 통한 물분해용 공액고분자 광촉매 개발

조제용 | 동국대학교 융합에너지신소재공학과 (E-mail: whwp78@dongguk.edu)

태양광 기반 물분해용 광촉매들은 수소생산의 관점에서 큰 주목을 받고 있다. 그 중 고분자반도체는 대량 생산, 미세구조, 에너지전위 등이 제어 가능하다는 잠재력을 바탕으로 최근 새로운 광촉매 후보군으로 제안되고 있다. 하지만 현재까지 광촉매 성능과 구조 사이의 연관성에 관한 연구 부족 및 무기물 소재 대비 부족한 성능으로 인하여 연구가 활발하지 못한 상황이다. 본 연구에서는 고분자 광촉매의 주사슬 및 곁사슬의 화학구조 제어를 통하여 극성특성을 개선하였으며, 이를 통해 액체환경에서 반응특성이 향상할 수 있음을 보고하였다. 나아가 시뮬레이션과 분광학적 분석을 통해 화학구조에 따른 주사슬과 곁사슬의 역할을 체계적으로 고찰하였으며, 개발된 광촉매가 가시광 환경에서 $72.5 \mu\text{mol h}^{-1}$ ($2.9 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)의 수소발생반응을 나타냄을 확인하였다.

고분자는 화학구조 변화를 통하여 광흡수 능력 및 에너지밴드 구조의 제어가 가능하여 최근 광촉매 소재로서 그 가능성이 연구되고 있으나, 소수성 특성으로 수소발생반응(HER)에 있어 낮은 효율을 보이고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제를 극복하기 위해 주사슬에는 dibenzo[b,d] thiophene sulfone (FS) 그리고 곁사슬에는 oligo(ethylene glycol) (TEG)를 도입한 고분자를 설계하였다. Molecular dynamics 시뮬레이션을 통해 극성 그룹을 포함하는 FS-TEG 고분자 경우 알킬 곁사슬의 FS-Oct에 비하여 향상된 친수성을 보임을 확인하였으며(그림 1), FS-TEG 고분자의 향상된 고분자-물 상호작용은 FS-Hex 고분자 대비 20° 낮은 접촉각 및 4배 향상된 흡수성을 통하여 추가 검증되었다. 한편, 에너지레벨적 관점에서 fluorene 기반 FP 고분자들은 trimethyl-amine(TEA) hole-scavenger와 홀전달을 진행하는데 충분하지 못한 특성을 가지는 반면에 FS 고분자들은 홀전달에 필요한 driving force를 가

지고 있음을 확인하였다.

합성된 고분자들의 HER 특성은 물/메탄올/TEA (1:1:1) 용매와 가시광선(300 W Xe 광원)을 사용하여 측정하였다. 두께에 따른 특성변화를 관측 시 79 nm까지 수소생산이 선형증가함을 확인하였으며, 이는 물과 TEA가 고분자 내부로 원활하게 침투하였기 때문이다. FS-TEG 고분자의 경우 기존 FS-Hex 고분자($34.3 \mu\text{mol h}^{-1}$) 대비 향상된 HER인 $72.5 \mu\text{mol h}^{-1}$ 를 나타내었으며 420 nm에서 10%의 높은 외부양자효율을 기록하였다. 고분자구조에 따른 HER 성능을 transient absorption spectroscopy를 통하여 추가 분석하였다. FS-TEG 및 FS-Hex 두 고분자 모두 비슷한 TEA 침투 정도에 의해 100 ps에서 최대 전자밀도를 보임을 확인하였다. 하지만 FS-TEG에서 향상된 전자밀도가 관측되었으며, 이는 극성이 증대된 화학구조에 의한 고분자입자 크기의 변화 및 친수성의 증가에 의한 결과로 추측되었다. 나아가 극성환경 친화도가 좋은 FS-TEG 고분자는 FS-Hex 고분자에 비하여 향상된 광생성 전자 생존시간을 가짐을 관측하였다. 추가적으로 유리기관 지지체에 고분자 광촉매를 도포하여 최적화 시 $13.9 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 까지 HER이 향상됨을 확인하였다. 본 연구는 고분자 광촉매에서 극성그룹이 HER 성능에 미치는 큰 영향에 대하여 증명하였다. 본 연구는 미래 유기반도체 광촉매 소재의 화학구조 설계에 있어 새로운 중요한 지표가 될 것으로 기대된다.

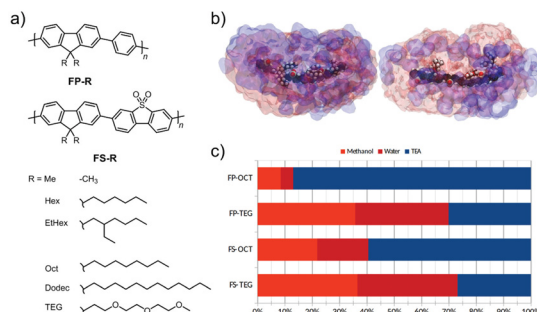


그림 1. (a) 고분자 광촉매의 화학구조, (b) 1:1:1 물/메탄올/TEA 환경에서 FS-Oct와 FS-TEG 고분자들의 (b) 표면 시뮬레이션 및 (c) 성분 분포비율.

본 연구결과는 Energy & Environmental Science에 "Side-chain tuning in conjugated polymer photocatalysts for improved hydrogen production from water"의 제목으로 2020년 6월에 게재되었다(DOI: 10.1039/d0ee01213k).