

태양에너지를 이용한 이산화탄소 전환 기술의 현황

김예지 · 김종민 · 정연식*

신소재공학과, 한국과학기술원, 대전광역시, 34141

Current Status of Solar-energy-based CO₂ Conversion to Fuels

Ye Ji Kim · Jong Min Kim · Yeon Sik Jung*

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, South Korea

Received September 18, 2017; Revised November 30, 2017; Accepted December 5, 2017

ABSTRACT: As a promising solution to global warming and growing energy demand, photocatalytic CO₂ conversion to useful fuels is widely studied to enhance the activity and selectivity of the CO₂ photoreduction reactions. In this review, an overview of fundamental aspects of the CO₂ reduction photocatalysts is provided. The recent development of the photocatalyst is also discussed, focusing on the mechanisms of light harvesting and charge transfer. Besides, this review sets its sight on inspiring new ideas toward a practical CO₂ conversion technology.

Key words: Artificial photosynthesis, Photocatalyst, Photoelectrochemical CO₂ reduction

1. 서론

19세기에 산업혁명이 일어난 이후, 화석연료를 주에너지원으로 사용함에 따라 전 세계 이산화탄소 배출량은 급격히 증가해왔다. 이산화탄소는 온실가스 전체 부피 중 76%를 차지하며 지구온난화로 인한 심각한 환경문제들을 야기하는데, 이러한 이산화탄소를 감축함과 동시에 화석연료를 대체할 신재생 에너지원으로 이산화탄소를 연료로 전환하는 기술이 최근 들어 많은 관심을 받고 있다.

이산화탄소의 전환기술은 크게 화학적 전환과 생물학적 전환으로 나눌 수 있는데, 화학적 전환은 기술적 특성에 의해 다시 전기화학적 전환(electrochemical conversion), 광 전기화학적 전환(photoelectrochemical conversion), 열화학적 전환(thermochemical conversion) 등으로 나눌 수 있다. 이 중에서 지구에 들어오는 태양에너지를 활용하여 추가적인 에너지의 투입 없이 이산화탄소의 화학적 전환을 가능하게 하는 광화학적 전환 기술이 최근 친환경적 미래 기술로써 많은 각광을 받고 있다. 이러한 광화학적 이산화탄소 전환은 식물에서 일어나는 광합성을 모방한 것으로써, 태양광을 이용하여 이산화탄소를 유용한 화합물로 전환한다. 이러한 이산화탄소 전환 기술은 탄소의 순환 측면과 간헐적인 태양에너지를 화학연료 형태로 저장할 수

있기에 많은 주목을 받고 있으나, 기술의 상용화를 위해서는 반응을 촉진시킬 수 있는 고효율의 촉매 개발이 매우 필수적이다. 이에 본 리뷰에서는 주로 광화학적 이산화탄소 전환 반응을 더욱 촉진시키는 촉매에 관해 살펴보고자 한다.

이산화탄소 환원 반응에는 반응에 참여하는 전자(electron)와 양성자(proton)의 개수에 따라 다양한 환원 반응과 생성물이 존재하고, pH7의 수용액상에서의 여러가지 반응과 각 반응의 표준 산화 환원 전위(표준수소전극 기준)가 Table 1의 Eq. 1에서

Table 1. Various reactions related to carbon dioxide reduction in an aqueous solution of pH 7 and the standard redox potential of each reaction (reference = standard hydrogen electrode)^{4,5)}

Eq.	Reaction	E^0 vs SHE (V)
1	$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^{\cdot -}$	-1.85
2	$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow HCOO^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	-0.665
3	$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow CO_{(g)} + OH^-_{(aq)}$	-0.521
4	$CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow HCOH_{(l)} + 4OH^-_{(aq)}$	-0.485
5	$CO_{2(g)} + 5H_2O_{(l)} + 6e^- \rightarrow CH_3OH_{(l)} + 6OH^-_{(aq)}$	-0.399
6	$CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} + 8e^- \rightarrow CH_4_{(g)} + 8OH^-_{(aq)}$	-0.246
7	$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_2_{(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	-0.414

*Corresponding author: ysjung@kaist.ac.kr

Eq. 6에 나타나 있다. 이산화탄소 환원 연구에서 자주 언급되는 문제점은 이산화탄소 환원에 필요한 전위에서 다양한 전기화학적 반응이 경쟁할 수 있다는 것이다. 특히, 수용액상에서는 물이 분해되어 수소를 발생시키는 수소환원반응(hydrogen evolution reaction)의 표준 산화환원 전위가 일반적인 이산화탄소 환원 반응의 표준 산화환원 전위와 100 mV 정도 차이 나는 것에서 예상할 수 있듯이, 수소발생반응이 경쟁적으로 잘 일어난다. 이와 같이 경쟁하는 반응의 생성물에 비해 원하는 생성물이 얼마나 전환되는지를 나타내는 것을 보여주는 척도로서 Faradaic Efficiency (FE)가 활용될 수 있다. FE가 높다는 것은 원하는 반응이 불필요한 반응에 비해 우세하게 일어났다는 것을 의미한다. 이와 더불어, 과전위(overpotential)가 낮다는 것은 촉매가 원하는 반응을 전기화학적으로 발생시키는데 비교적 작은 전기적 에너지가 필요하다는 것을 의미한다. 따라서 낮은 과전위에서 FE가 높은 촉매의 개발이 중요하다.

2. 반도체의 물리적 특성에 대한 이해

광화학적 이산화탄소 전환 과정에서 열역학적으로 매우 안정한 이산화탄소를 환원시키는 위해서는 전기에너지의 공급이 필요한데, 외부에서 들어오는 태양에너지를 반응에 필요한 전기에너지로 전환하여 필요한 전자를 공급하거나 보충할 수 있는 것은 반도체이다¹⁻³. 광화학적 이산화탄소 전환은 전극물질로 쓰이는 반도체와 전해질의 경계면에서 일어나는 반응이기 때문에 반응

과정의 메커니즘을 잘 이해하기 위해서는 광화학적 전환 촉매로 사용되는 반도체의 기본적인 물리적 특성의 이해가 필수적이다.

일반적으로 반도체 전극을 이용하는 광화학적 이산화탄소 전환은 외부에서 공급되는 전기를 이용해서 금속 전극에서 이산화탄소 전환을 하는 전기화학적 방식과 많이 비교된다. 이 두 가지의 특성이 차이 나는 이유는 반도체와 금속의 에너지 밴드 구조(band structure)가 다르기 때문이다.

반도체는 금속과 달리 낮은 에너지 대에 있는 가전자대(valence band, VB)와 높은 에너지 대에 있는 전도대(conduction band, CB) 사이에 에너지 밴드갭(E_g)이 있어서, 빛이 비췌면 광자(photon)의 에너지가 에너지 밴드갭보다 크거나 같으면 광발생된(photogenerated) 전자가 VB에서 CB로 가며 들뜬 상태가 되고, VB에는 양전하를 띤 정공이 남는다⁶. 이렇게 생긴 전자와 정공은 둘 다 전기화학적 반응을 일으키는데 이용될 수 있다.

불순물을 도핑(doping)하여 만든 외인성 반도체(external semiconductor)는 특정 불순물의 주입에 의해 정공이 생기는 p-type과 잉여전자가 생기는 n-type으로 나뉜다⁶. 도핑은 원래 진성 반도체 상태일 때의 밴드 구조를 그대로 유지한 채 donor level과 acceptor level을 생성하지만, heavy doping의 경우에는 실질적 에너지 밴드갭(effective band gap) 및 밴드 엣지(band edge)의 위치를 변경할 수 있다. 이와 같이 밴드갭을 제어 및 최적화할 수 있다면, 광촉매적 활성도를 극대화할 수 있을 것이다⁷.

반도체가 전해액 속에 위치할 때, 전해액의 산화환원 전위가 반도체의 페르미 준위와 맞지 않기 때문에 두 가지 상의 겹스자

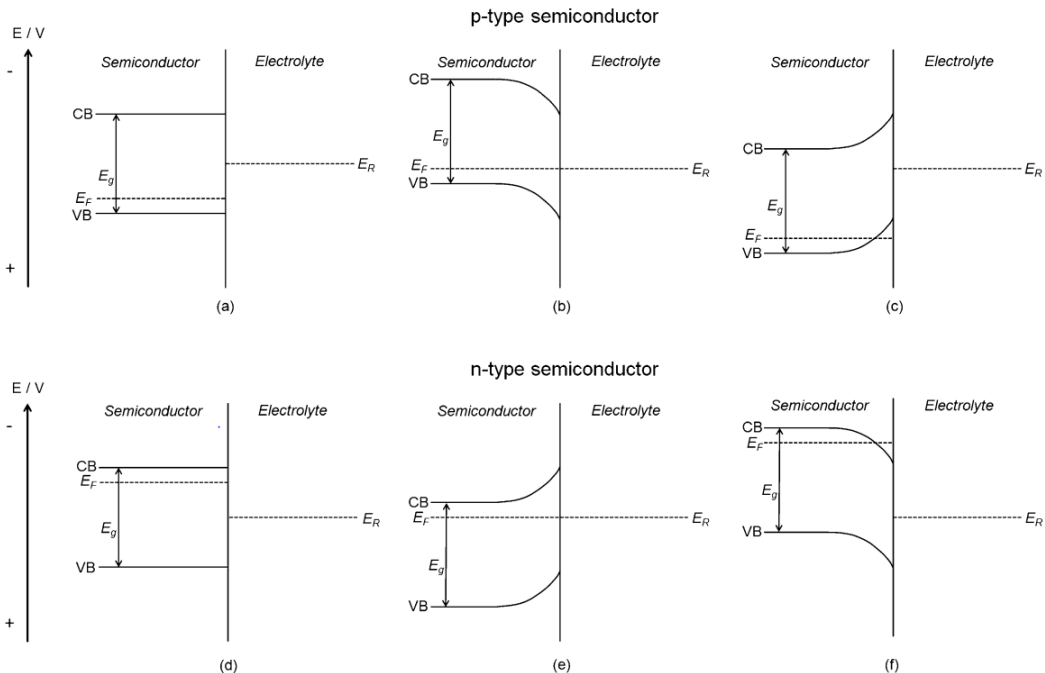


Fig. 1. Band diagrams for p-type semiconductors (a-c) and n-type semiconductors (d-f) immersed in an electrolyte having redox potentials of E_R . (a) and (d) Before arriving at the equilibrium state, (b) and (e) in an equilibrium state, (c) and (f) when positive or negative potential is applied to the semiconductor, respectively⁸⁹. Reproduced with permission (89). Copyright 2014. American Chemical Society

유에너지를 최소화하기 위해 반도체와 전해액의 계면에서 전자의 흐름이 생긴다(Fig. 1a, d). 이 전자의 흐름은 반도체 쪽의 밴드 구조를 바꾸고, 전해액과 반도체 사이의 평형이 이루어진다.⁷⁾ 그리고 이러한 계면에서의 전자 흐름은 다수 캐리어(majority carrier)의 공핍 영역(depletion region)을 만든다. 평형을 이루고 난 후에 band diagram 상에서, 이 공핍 영역에 의해 VB와 CB의 가장자리가 구부러지고, 이는 Fig. 1b, e에 나타나 있다. 띠가 구부러졌다는 것은 전기장이 형성되었다는 것을 의미하고, 이 전기장에 의해 전자와 정공은 각각 반대 방향으로 움직인다. 평형 상태에서 공핍 영역이 형성된 전극과 전해질의 경계면으로 이동한 소수 전하 운반자(minority charge carrier)들은 전기화학적 반응을 일으키는데 이용될 수 있다. 반도체의 계면에서 산화 반응이 일어날지, 환원반응이 일어날지는 반도체와 전해질의 계면으로 이동해오는 전하의 종류에 따라 결정된다. p-type반도체는 광환원(photoreduction) 반응에 이용되는데, 전자가 CB의 전위 변화도(potential gradient)를 타고 반도체의 표면쪽에 몰리기 때문이다(Fig. 1b). 이렇게 모인 전자가 환원 반응에 참여한다. 반대로, n-type 반도체에서는 평형을 찾아가며 VB에 생긴 정공들이 반도체의 표면으로 이동해 광산화반응에 이용된다(Fig. 1e). 보통, p-type반도체가 광전 음극(photo-cathode)으로 사용되어 이산화탄소 환원이 일어난다. 하지만 외부에서 전압을 걸어주면 p-type반도체가 광전양극(photoanode)으로 사용될 수도 있다. 예를 들어, p-type 반도체에 양의 전압을 걸어주면 반도체의 페르미준위가 내려가며 띠가 구부러진 방향을 바꾸어서, 다수캐리어의 공핍 영역 이던 부분을 정공이 쌓이는 영역으로 만들 수 있다(Fig. 1c). 마찬가지로, n-type 반도체에 음의 전압을 걸어주면 반도체와 전해질의 경계면에 전자들이 쌓이게 되고, 이 전자들이 음극 반응(cathodic reaction)에 참여하게 될 수 있다(Fig. 1f)⁸⁾.

이와 같은 반도체의 특성들을 이용하여 촉매의 효율을 높일 전략을 생각해볼 수 있다. 반도체 전극의 촉매 효율을 높이는 방법으로는 먼저 외부 전압을 걸어주어 광화학적 촉매의 활성도를 높이는 방법이 있다. 전기장이 없을 경우, 광 발생된 전자 정공 쌍의 재결합(recombination of photogenerated electron-hole pair)이 너무 빨리 일어나서 반도체와 전해질 경계면에서 일어나는 산화나 환원 반응에 참여하도록 옮겨가지 못하는 반면 외부 전압으로 인해 띠가 더 많이 구부러질수록, 전자와 정공은 같은 방향의 전기장 안에서 반대방향으로 움직이기에 전자 정공 쌍의 분리가 더욱 잘 일어난다. 그 결과 반도체와 전해질 경계면에서 전하 전달이 더욱 잘 일어나게 된다.

또 다른 방법으로는, 보조 촉매(co-catalyst)를 이용할 수 있다. 보조 촉매는 전자를 가두어두는 곳으로서의 기능을 할 수도 있고, 그 결과 전자 정공의 분리를 돕고 생성물의 선택도(selectivity of the product)를 높일 수도 있다. 이러한 보조 촉매는 상(phase)에 따라 두 가지 형태로 분류할 수 있는데, 첫 번째는

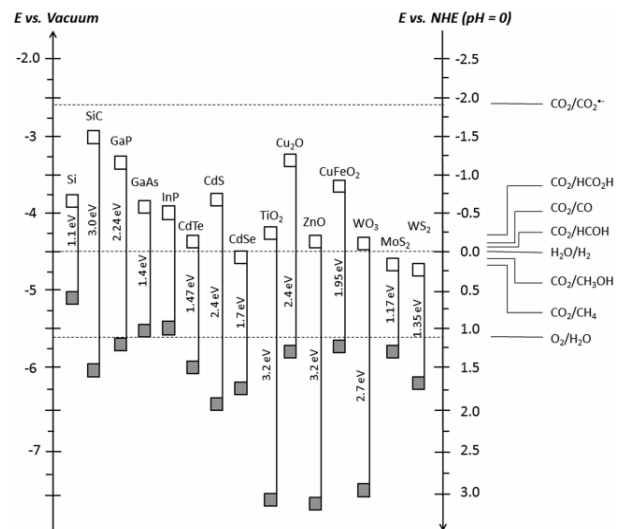


Fig. 2. The empty squares and filled squares represent the band edge of conduction bands and valence bands, respectively. Various carbon dioxide reduction potentials at pH 0 and the oxidation / reduction potential of water are shown together⁸⁹⁾. Reproduced with permission (89). Copyright 2014. American Chemical Society

금속이나 산화물의 나노 입자를 반도체 광전극(photoelectrode)의 표면에 얇게 도포하는 것이다. 이 때, 금속 보조 촉매의 페르미 준위가 반도체의 CB보다 낮고 산화환원 전위보다 높다면 보조 촉매는 전자 전달자로서의 역할을 할 수 있다⁹⁾. 또한 금속산화물 보조 촉매는 정공을 가두어두는 역할을 할 수도 있다. 이에 금속과 금속 산화물을 광전극에 함께 사용할 경우, 각각 전자와 정공을 가두어 두는 역할을 하도록 할 수 있다⁹⁾.

광 전기화학적 셀에서 태양에너지로 이산화탄소 환원을 효율적으로 하기 위해서는, 밴드갭이 가시광선 영역과 겹쳐야 가시광선으로 전자가 CB에서 VB로 올라갈 수 있다. 그에 따라, 에너지 밴드갭은 1.75 eV~3.0 eV에 걸쳐 있어야 한다. 또한, 반도체 CB의 모서리가 이산화탄소 환원반응들의 표준 환원 전위보다 더 음의 방향에 위치해야 한다. 이러한 조건들을 만족하여 일반적으로 많이 사용되는 반도체들의 CB와 VB가 이산화탄소와 물의 산화 환원 표준 전위와 함께 Fig. 2에 함께 표시되어 있다⁹⁻¹²⁾.

3. 반도체 기반 이산화탄소 환원 시스템의 구성

보통 반도체를 기반으로 하는 광화학적 이산화탄소 환원을 위한 시스템에는 크게 두 가지 구성이 있다. 하나는 광 전기화학적 셀(photoelectrochemical cell, PEC)인데, 이는 Fig. 3a처럼 반도체 광 전극과 상대전극으로 이루어져 있다. 광 전극은 집광하여 전하의 분리를 촉진시킨다. 그리고 광 발생된 에너지를 얻은 전자가 이산화탄소를 환원시키도록 하는 반쪽 전기 화학반응을

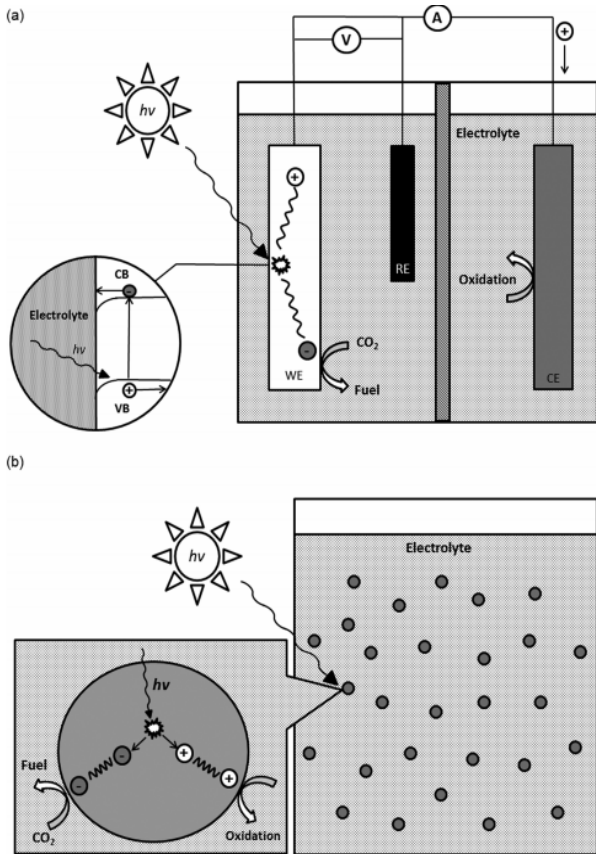


Fig. 3. (a) When light is projected on a photoelectrochemical cell (PEC). The p-type semiconductor is located on the working electrode (WE) and acts as a cathode. A reference electrode (RE) and a counter electrode (counter electrode) are represented. In the illustration, the band structure of the semiconductor is bent at the interface with the electrolyte, and the generated electrons and holes are separated. (b) The photocatalyst particles are dispersed in an electrolyte containing carbon dioxide. Here, the photocatalyst particles cause both the oxidation reaction and the reduction reaction⁸⁹. Reproduced with permission (89). Copyright 2014. American Chemical Society

일으킨다. 또 다른 구성은 반도체 입자들의 부유액을 이용하는 형태이다(Fig. 3b). 수마이크로에서 수나노 크기에 이르는 반도체 입자들은 이산화탄소가 녹아있는 전해액 안에서, 각 입자간의 서로 다른 부분에서 광환원 반응과 광산화 반응이 동시에 일어난다.

일반적으로 광 전기화학적 셀에서 p-type 반도체가 태양광으로 이산화탄소를 환원시키는데 이용된다. 이는 전해질에 p-type 반도체가 담겼을 때, 소수 전하 운반자인 전자가 계면에서의 반응에 참여하기 때문에 광음극으로서 역할을 하기 때문이다. 따라서 본 리뷰에서는 실리콘을 포함하여 III-V, II-VI, 산화물과 같은 p-type 반도체 광촉매들을 주로 소개 한다.

4. 광수확 및 전하 전달 방법에 따른 이산화탄소 전환 시스템의 분류 및 각 시스템의 연구 동향

태양빛은 파장에 따라 크게 세 가지 빛으로 이루어져 있다고 볼 수 있으며 자외선, 가시광선, 적외선이 각각 4%, 53%, 43%씩 차지한다. 지금까지 이러한 다양한 파장대의 태양빛을 가능한 넓은 범위에서 효율적으로 이용할 수 있는 에너지 밴드 구조를 갖는 광촉매는 아직까지 개발되지 못했다. 이에 흡수할 수 있는 스펙트럼을 넓게 하여 광수확(light harvesting)을 효율적으로 하기 위한 연구들이 많이 보고되어 왔다. 또한, 위에서 언급했듯이 반도체와 전해질의 경계면에서의 산화 환원 과정은 수피나노에서 0.1초 정도의 시간 규모에서 일어나는데 반해, 광 발생된 전하의 재결합 과정은 수나노초 정도의 매우 짧은 시간 스케일로 일어난다¹³). 그에 따라, 광 발생된 전자와 정공을 공간적으로 분리할 수 있다면 전자와 정공의 재결합을 늦춰서 반도체와 전해질의 계면에서 일어나는 산화/환원 반응에 참여하는 정도를 높일 수 있다. 따라서 광촉매의 효율을 결정하는 광수확 방식 및 광 발생된 전하들을 전달하는 방법에 따라 광화학적 이산화탄소 전환 촉매를 네 가지로 분류하고자 한다. 네 가지 카테고리에는 원스텝 여기 시스템(one-step excitation system) (Fig. 4a), 감광된 반도체 시스템(photosensitized semiconductor system) (Fig. 4b), 투스텝 여기 비균일 시스템(two-step excitation semiconductor heterojunction system) (Fig. 4c), 투스텝 여기 Z 체계 시스템(Z-scheme) (Fig. 4d, e)이 있다.

원스텝 여기 시스템에서는 Fig. 4a와 같이 반도체가 광수확하고, 광 발생된 전하는 곧바로 분리되는 귀금속 나노 입자와 같은 보조 촉매로 곧바로 이동하여 전하 분리가 이루어진다. 이 때, 보조 촉매의 페르미준위가 반도체의 CB 모서리보다 아래에 있고, VB보다 위에 있어서 전자와 정공이 각각 반도체에서 귀금속으로 이동하도록 한다. 그 결과, 전자의 이동도와 수명(life time)을 늘이는 효과가 있다.

감광된 반도체 시스템에서에서는 Fig. 4b에서 보이듯, 반도체가 전자 수용체(electron acceptor)이자 감광제의 운반자 역할을 한다. 그리고 감광제의 종류에는 유기 염료, 무기 양자점, 금속 착물이 있다¹⁴⁻¹⁶). 이 시스템은 네 가지 주요 구성으로 이루어져 있는데, 반도체와 반도체에 붙어있는 염료 분자(dye molecule), 이산화탄소 환원 보조 촉매, 전자 도너(electron donor)가 해당된다. 여기서 보조 촉매는 주로 금이나 백금과 같은 재료가 사용된다. 염료 분자는 들어온 빛에 의해 여기(excited) 상태가 되어 최고준위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO)에서 최저준위 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)로 전자가 이동한다. 이어서, 염료에서 광 발생된 전자가 반도체의 CB로 이동하고, 이 전자들이 다시 반도체에 흡착된 이산화탄소 분자로 가서 환원 반응을 일으킨다. 이 때, 산화된 염료 분자들은 전자 도너를 희생시키거나 물

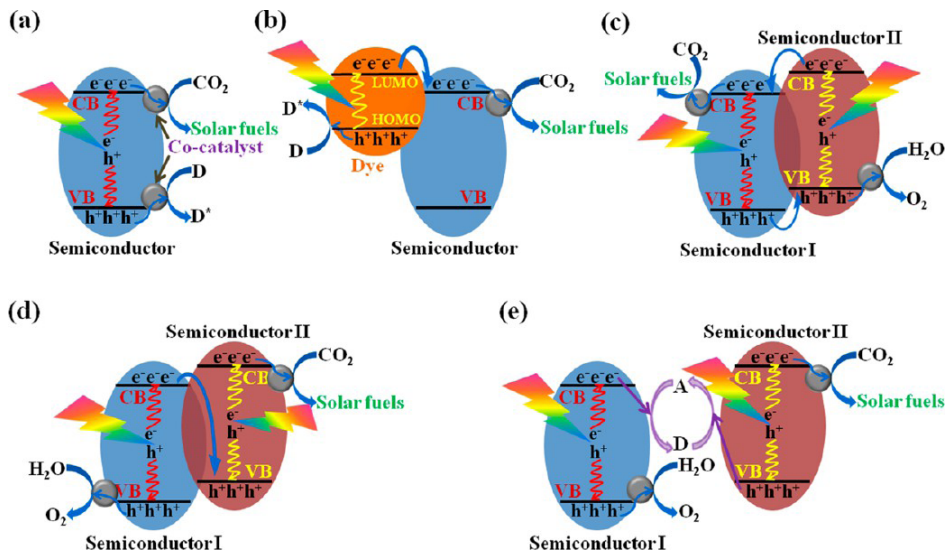


Fig. 4. (a) The mechanism of charge separation in carbon dioxide reduction is generally divided into four types. (a) one-step excitation system, (b) photosensitized semiconductor system, (c) two-step excitation semiconductor heterojunction system, (d) and (e) two-step excitation Z-scheme⁹⁰ Reproduced with permission (90). Copyright 2014. American Chemical Society

을 산화시키는 방법을 이용해 재활용할 수 있다.

그런데, 감광된 반도체 시스템에는 희생용 시약(sacrificial reagent)인 Triethylamine (TEA)나 Triethanolamine (TEOA)가 전자 도너로 이용되어 광 발생된 정공을 없애는데 이용된다. 정공이 쌓여 있으면 전자와 재결합이 촉진되기 때문에 이산화탄소의 광화학적 환원 효율을 높이기 위해 필수적인 것이다¹⁷⁻²². 뿐만 아니라, 이 시스템은 주로 유기 용매에서 광 촉매적 이산화탄소 반응을 일으킨다²²⁻²⁶. 희생용 시약과 유기용 용매를 사용한다는 점은 비효율적이고, 환경에도 유해하므로 실제 이산화탄소 전환 분야에 적용하기에는 많은 어려움이 따른다. 그에 따라, 본 리뷰에서는 이 시스템 보다는 유기 용매와 희생용 시약을 사용하지 않는 다른 시스템들을 좀 더 살펴보고자 한다.

투스텝 여기 이산화탄소 환원 과정은 비균일 시스템과 Z-체계 시스템 두 가지로 분류할 수 있는데, 이들은 최소한 두 가지 반도체가 연결된 시스템이고 두 가지 반도체가 모두 광자로 인해 CB와 VB 각각에서 정공과 전자를 발생시키게 된다. 이렇게 발생된 전하가 이동하는 방향은 두 가지 반도체의 CB와 VB의 상대적인 위치에 따라 결정된다^{12,27}. 반도체 비균일 시스템(semiconductor heterojunction system)에서, 전자는 원칙적으로 더 양의 전위에 CB를 가진 물질 쪽으로 투입되고, 정공은 더 음의 전위에 VB를 가진 물질 쪽으로 움직인다(Fig. 3c). 이 시스템의 장점은 전자와 정공이 반대 방향으로 움직여 서로 다른 반도체를 향하기 때문에 공간적으로 전하가 분리되어 이후에 일어나는 이산화탄소 환원 과정에 유리하다는 점이다.

두 가지 반도체가 직접적으로 연결된 Z-체계(direct Z-scheme) (Fig. 4d)에서 광 발생된 전자들은 반도체 II의 CB에서 반도체 I의 VB로 곧바로 이동하거나 전도성 있는 매개체를 통해 이동할

수 있다. 이는 완전 고체 상태 Z-체계라고도 불린다⁶⁸. 이 시스템의 밴드 구조(band structure)는 비균일 접합 반도체(heterojunction semiconductor) 시스템과 유사하기 때문에 전자의 이동 방향을 함께 그려줘야만 구분이 가능하다. 계면에서의 전자 이동 방향은 Z-체계에서와 비균일 접합(heterojunction)일 때 서로 반대이다.

두 가지 반도체가 가역적인 산화 환원 운반체(전자 도너/수용체 쌍(electron donor/acceptor pair) 또는 전도성 매개체와 연속적으로 연결되어있는 Z 체계(Fig. 4e)도 있다. 이 경우에는 이산화탄소 환원과, 환원된 redox mediators의 산화가 한쪽 광촉매에서 일어난다. 그와 동시에 다른 쪽 광촉매에서는 산화된 redox mediators의 환원과 물 분해로 산소가 발생하는 반응이 일어난다. 이는 자연계의 식물에서 일어나는 광합성 반응을 가장 유사하게 모방한 시스템이다²⁸.

4.1 원스텝 여기 시스템 (one-step excitation system)

1970년대에 이산화티탄(TiO_2) 광촉매로 이산화탄소 전환에 대한 첫 번째 연구가 보고된 이래로 오랫동안 이산화탄소 전환의 광촉매로 널리 연구되어 왔다²⁹. 이는 이산화티탄이 화학적으로 매우 안정하고 독성이 없으며 저렴하기 때문이다. 하지만 이산화티탄의 넓은 밴드갭으로 인해 비효율적인 빛의 흡수와 광 발생된 전하들의 빠른 재결합, 그리고 역반응이 일어날 가능성의 문제점이 노출되었고, 원스텝 여기 시스템에서 이러한 문제점을 해결하기 위한 여러 가지 연구들이 보고되어 왔다.

첫 번째로, 결정상(crystal phase)을 조정하거나, 결정상의 비균일 접합(phase heterojunction)을 만드는 방법이 있다. 자연적으로 존재하는 이산화티탄의 결정구조에는 루틸상(rutile phase),

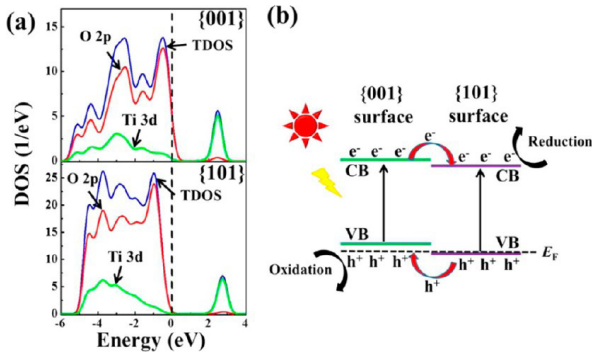


Fig. 5. (a) The density of states (DOS) of {001} plane and {101} plane of anatase titanium dioxide. (b) Homo-junction between {001} plane and {101} plane³⁵⁾. Figure reproduced with permission from ref 35. Copyright 2014 American Chemical Society

아나타제상(anatase phase), 브루카이트상(brookite phase)이 있다. 이 중 루틸상이 가장 일반적으로 존재하는데, 전하들의 빠른 재결합 때문에 촉매 활성이 좋지 않다. 그에 반해, 아나타제상은 촉매 활성이 매우 좋아 광화학적 이산화탄소 전환 촉매로 널리 연구되고 있다. 브루카이트상은 준안정적이라서 순수한 브루카이트상의 이산화티탄 촉매를 만들기 어려워서 거의 연구되지 않았으나, 2012년 Li의 그룹에서 순수한 브루카이트는 루틸상보다 촉매 활성이 좋고, 표면에 결함이 있는 브루카이트상은 산소 빈칸을 만들기 위한 에너지가 더 낮아서 아나타제 상보다도 활성이 우수하다고 보고하였다¹³⁾. 이후로, 적절한 마이크로 구조를 형성하거나 결정면을 조정하여 촉매 활성이 더욱 좋은 브루카이트상 이산화티탄 촉매를 만들 수 있다는 연구들도 발표되었다^{13,30,31)}.

두 번째로, 결정면을 조정하여 표면에 비균일 접합 부분을 만드는 방법이 있다. 이산화티탄의 아나타제상의 경우, 낮은 지수를 가진 면(low index facet)의 표면에너지의 순서가 {101}(0.44 Jm⁻²) < {010}(0.53 Jm⁻²) < {001}(0.90 Jm⁻²)²⁷⁾인데, 이렇게 표면 에너지가 다른 이유는 각 면마다 배위결합수가 다르기 때문이고, 이로 인해 촉매 활성이 달라지는 결과를 보인다. 이렇게 촉매 활성이 다른 결정면들이 표면에 함께 공존하게 되면 광화학적 이산화탄소 환원 활성도가 증가할 수 있다는 연구가 Yu 그룹으로부터 보고되었다^{30,32,33)}. 또한 Fig. 5가 보여주듯이 두 가지 결정면은 서로 다른 전자 상태 밀도와 CB와 VB의 모서리 위치를 가지고 있어, 전하를 공간적으로 분리할 수 있음을 Density Functional Theory (DFT) 계산 방법으로 예측하였다³⁵⁾.

세 번째로는 이산화티탄 표면에 결함 영역(defect site)을 만들거나 표면 에너지 준위(surface state)를 만들어서 이산화탄소가 표면에 더 잘 달라붙게 하여 환원반응을 촉진시키는 방식이다. 대표적으로 수소 플라즈마 처리를 통해 산소 빈자리를 만들거나³⁴⁾ 비 귀금속^{32,35)}, 무기 염기(inorganic base)³²⁾, 유기 아민 염기(organic amine)³⁶⁾를 표면에 처리하는 방법이 있다.

지금까지 살펴본 세 가지 방법은 전하의 분리를 돕거나 이산화탄소가 촉매의 표면에 더 잘 달라붙게 하여 이산화탄소 환원 촉매의 활성을 높이기 위한 접근 방식이었고, 이제부터는 이산화티탄의 넓은 밴드갭을 제어하여 태양빛을 효율적으로 사용할 방법에 대해 논하고자 한다. 이산화티탄의 넓은 밴드갭은 자외선 영역의 빛만 흡수하나, 가시광선까지 흡수하게 하기 위한 노력의 일환으로 도핑을 하는 방법이 있다. 양이온을 도핑하는 것은 이산화티탄의 CB에 영향을 주고, 음이온 도핑은 VB에 상당한 영향을 준다³²⁾. 예를 들어, F, N, C, S, P와 같은 음이온은 아나타제상의 격자 안에서 이산화티탄의 산소 자리에 들어가게 된다. 그러면 도핑된 원소의 오비탈과 O 2s 오비탈이 하이브리드화(hybrid orbital with O 2s) 되어 VB 모서리의 위치를 바꾸게 된다^{32,33)}. 이러한 음이온 중에서도, C와 N의 p오비탈이 O 2p 오비탈과 섞여서 VB의 변화에 기여하기 때문에 적절한 도핑 원소라 할 수 있다^{27,37)}. Cu, Co, Ni, Ce, Mo, In, Ti, V, Cr과 같은 금속 양이온을 도핑하는 것은 이산화티탄의 결정성을 향상시킬 뿐만 아니라 빛의 흡수율을 높이는 효과가 있다⁴⁰⁻⁴⁴⁾. 양이온 도핑 레벨을 높일수록 흡수 영역대가 자외선 쪽에서 가시광선의 장파장 영역으로 이동한다는 연구 결과가 있었으며⁴⁰⁻⁴⁹⁾ 두 가지 도핑을 동시에 함으로써 광 촉매적 특성을 향상시키는 연구도 보고되었다^{39,50)}.

밴드갭 제어를 통한 또 다른 방법으로는, 금속/금속 산화물 보조 촉매를 이용하는 방법이 있다. 이때 이들의 페르미 준위가 이산화티탄의 CB 모서리 보다 아래에 있으면 금속 보조 촉매와 반도체 사이의 경계면에는 쇼트키 베리어(schottky barrier)가 생기게 되는데, 이는 전하분리(charge separation)와 다중 전자 이동 과정을 촉진시키고 이산화탄소 전환 과정의 속도를 높인다⁵¹⁾. Zhang과 Wang의 그룹에서는 CH₄를 생산하기 위한 촉매 활성도를 높이는 순서가 Ag < Rh < Au < Pd < Pt라는 것을 보고하였는데, 이는 이산화티탄에 보조 촉매로 올려졌을 때 전하 분리를 잘하는 순서이다. 하지만 Pt의 경우, CH₄를 생산하는 과정에서 물을 수소로 환원시키는 반응이 경쟁적으로 발생하여 이산화탄소 환원의 선택도(selectivity)를 떨어트린다⁵²⁾. 게다가, Pt가 CO를 생산하는 반응의 경우 표면에 CO가 달라붙는 피독 현상이 있다. 그래서 결합 에너지(binding energy)를 비교했을 때 Ag/CO가 Pt/CO보다 작기 때문에 촉매의 피독 현상이 덜한 Ag가 이산화티탄에 일반적으로 올려지는 보조 촉매로 많이 사용된다⁵³⁻⁵⁵⁾. 비슷하게, Au/Cu, Cu/Pt, Cu/Pd, Au/Pt와 같이 나노 합금(nanoparticles) 역시 이산화티탄의 VB에 영향을 주어 좋은 보조 촉매로 알려져 있다⁵⁶⁻⁵⁹⁾.

더불어 최근에는 귀금속 보조 촉매를 이용하여 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 효과를 일으키고, 이 효과로 가시광선을 이용한 광촉매 시스템을 개발하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

표면 플라즈몬 공명 효과를 일으키는 많은 나노 입자 중에서

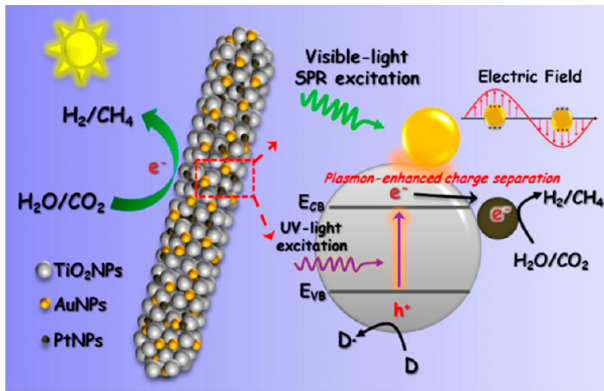


Fig. 6. A schematic representation of hydrogen generation and carbon dioxide reduction occurring on Au/Pt/nanofiber⁵⁸. Figure reproduced with permission from ref 58. Copyright 2013 American Chemical Society.

도 이산화탄소 환원과 관련해서는 은 나노 입자들에 대한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다. 예를 들어, 이산화탄소 환원의 광화학적 촉매로 쓰기 위해, 이산화티탄 나노선에 은 나노입자를 올린 연구가 보고되었다. 여기엔 에틸렌글리콜을 기반으로 한 수열법(hydrothermal process)과 마이크로파를 이용한, 화학적 환원방법이 이용되었다. 이 연구를 통해 아나타제상과 루틸상이 섞인 이산화티탄 나노선으로 이루어진 필름(nanowire film)에 은 나노 입자가 고르게 분포되어있는 것이나, 은 나노입자와 이산화티탄의 합성물은 표면 플라즈몬 공명 효과 덕분에 가시광선을 광수확하여 이산화탄소 환원에 이용할 수 있다고 밝혀졌다. 더군다나 이산화탄소를 CH_3OH 로 환원하는 반응은 은 나노 입자가 전자 전달 특성이 좋다는 점과 가시광선을 이용할 수 있다는 특성이 합쳐져 매우 효율적으로 일어난다는 연구도 보고되었다⁵³⁻⁵⁵.

또 다른 예시로, 금과 이산화티탄을 함께 이용하여 가시광선 영역대의 광화학적 이산화탄소 환원 반응을 일으키는 연구들도 보고되었는데, 대표적으로 결정질의 얇은 이산화티탄 껍데기 속에 금으로 된 코어가 있는 구 형태(yolk-shell hollow sphere)의 다공성 촉매가 보고되었다⁵⁶. 이러한 형태에서는 금 나노 입자와 이산화티탄이 효율적으로 분리되어 있어, SPR효과로 금 나노 입자 주변에 생긴 부분적 전자기장(local electromagnetic field)으로 전자 정공이 잘 생길 뿐만 아니라 분리되는 것까지 촉진시킨다. 그 결과 이산화탄소 환원 반응이 활성화 되고, 다수 전자 정공 이동 과정으로 인해 이전에는 잘 합성되지 않던 C_2H_6 같은 생성물이 발생했다.

귀금속을 이용해 표면 플라즈몬 공명 효과를 일으키는 연구가 대부분이지만, 구리 같은 비귀금속을 이용해 표면 플라즈몬 공명 효과를 일으켜 가시광선을 이산화탄소 환원에 이용하고자 하는 연구들 역시 드물게 보고된다. 또한 한 가지 금속 나노 입자를 이용한 연구뿐만 아니라, Au/Cu⁵⁷, Au/Pt⁵⁸와 같은 금속 합

금을 플라즈몬 나노 입자나 보조 촉매로 이용하는 연구도 많다. 예를 들어, 이산화티탄 나노화이버(nanofiber)에 금과 백금 나노 입자가 고르게 분포된 촉매를 Electro-Spinning 방법으로 만든 연구가 있다⁵⁸. 이 촉매는 수소 발생 반응과 이산화탄소 환원 반응 모두에 대한 활성을 높였다. Pt의 전자 싱크 능력(electron sink function - 이산화티탄과 백금 사이에 생긴 쇼트키 베리어에 전자가 잡혀 있기 때문에 생긴 현상)과 금 나노 입자의 SPR효과가 시너지를 낸 결과라 할 수 있다(Fig. 6).

요약하자면, 결정상(crystal phase), 결정 면(crystal facet), 표면, 밴드갭을 조정하는 기술을 개발하거나, 표면이 감광하도록 만드는 것과 같은 방법으로 이산화티탄의 한계점을 극복하려는 노력들이 있었다. 이외에도 이산화티탄의 나노 구조를 제어하고, 플라즈모닉 나노 복합체를 만드는 방법을 통해 광화학적 이산화탄소 전환의 효율을 높일 수 있다는 연구도 활발히 진행되고 있다(0D- 논문 40, 45-47, 51, 59-61, 1D-38, 48, 50, 61-64, 2D-32, 61).

4.2 투스텝 여기 비균일 시스템 (two-step excitation semiconductor heterojunction system)

이 시스템에서 전자는 더 양의 전위에 CB 모서리를 가진 물질 쪽으로 움직이고, 정공은 더 음의 전위에 VB를 가진 물질 쪽으로 움직여서 전자와 정공이 각각 서로 다른 반도체를 향한다. 이는 공간적으로 전하가 분리되게 되어 이후에 따라 일어나는 이산화탄소 환원 과정에 유리한 점으로 작용한다. 최근의 두개 이상의 반도체 결합한 비균일 촉매는 대표적으로 이산화티탄 기반, 산화물이나 산소산염 기반, 탄소 나노 구조체 기반, $g-C_2N_4$ 기반의 비균일(heterostructure) 구조에 대한 연구들이 있다.

먼저 이산화티탄 기반의 비균일 구조(TiO_2 -based heterostructure)는 이산화탄소 환원 분야에서 광 화학적 촉매로 가장 많이 연구되는 형태이다. 주로, 금속 산화물, Oxometalates, 황화물(sulfide), 질화물(nitride), 할로겐화물(halide), PANI (Polyaniline), MOF (metal-organic framework)가 이산화티탄과 결합된 형태가 많다. 대표적인 예로, Cu_2O/TiO_2 합성물은 P-N 비균일 접합(Heterojunction)을 갖고 있는데 자외선이 비추졌을 때, Cu_2O 의 CB쪽에서 광 발생된 전자가 TiO_2 의 CB로 내려가고, TiO_2 의 VB에서 광 발생된 정공이 Cu_2O 의 VB로 내려간다. (Fig. 7) 이는 전하를 공간적으로 분리시켜 매우 활성이 높고 선택도가 높은 이산화탄소 환원 시스템을 형성한다. 참고로 이 촉매에 가시광선을 비추는 경우에는 감광된 반도체 시스템과 같다. Cu_2O 에서 광 발생된 전자가 TiO_2 의 CB로 이동하여 이산화탄소 환원에 이용된다⁷⁰.

산화물이나 산소산염 기반의 비균일 구조에는 CuO/KnB_3O_8 ⁶⁵, $ZnTe/ZnO$ ⁶⁶, ZnO/CuO ⁶⁷, $Ni-Ni_3(BO_3)_2/NiO$ ⁶⁸, $Cds/Cu-Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$ nanotubes (Cu-TNTs)⁶⁹와 같은 것들이 있고,

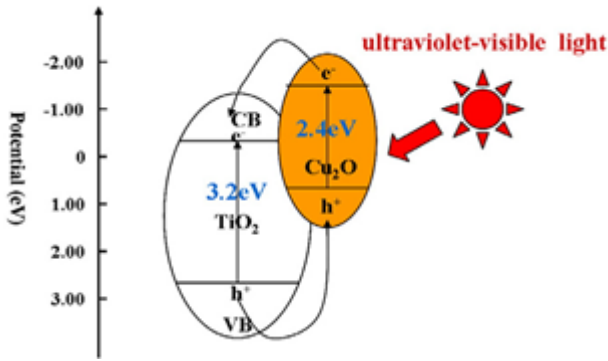


Fig. 7. A schematic diagram of the charge separation occurring when UV is irradiated to the Cu_2O/TiO_2 interface⁹¹. Figure produced with permission from ref 91. Copyright 2014 Elsevier B.V.

대부분 적절한 밴드 구조를 가진 p-type 반도체와 n-type 반도체의 접합으로 이루어져 있어 효율적으로 전하 분리를 한다고 알려져 있다.

탄소 나노 구조체 기반의 비균일 구조 역시 이산화탄소 환원을 위한 hybrid photocatalyst로 널리 연구되고 있다. 사용되는 탄소 나노 구조체에는 $G^{28,71-74}$ (graphene), GO^{74-78} (graphene oxide), $rGO^{79,80}$ (reduced graphene oxide), GQD^{81} (graphene quantum dot)와 같은 것들이 전도성이 좋아서 고체 비균일 구조에서 보조 촉매로 사용된다. 1D물질인 CNT의 경우, 광발생된 전하쌍을 공간적으로 분리하는 역할을 한다. 이것이 가능한 이유는 d- π 오비탈이 겹쳐져서 CNT의 길이방향으로 π conjugation이 일어나기 때문이다. 2D물질은 높은 표면적과 좋은 전기적 특성을 가지고 있기에 G, GO, rGO등을 이용한 연구가 많다. 이들 중에서도 가장 널리 연구되고 있는 것으로, graphene-based TiO_2 가 있다(Fig. 8). 이는 그냥 TiO_2 에 비해, Ti^{3+} 가 표면에 더 많아서 전하의 재결합을 방지할 수 있으며 Ti^{3+} 와 graphene의 시너지 효과로, graphene의 함량이 높아질수록 생산물 중 C_2H_6 의 비중이 높아져서 선택도가 높아진다⁷⁸. 보통 광발생된 전하의 분리를 돕기 위해, 탄소 나노 구조를 기반으로 한 비균일 촉매에 다양한 보조 촉매를 올리기도 한다. Au, Ag, Pb, Pt, Ni, NiOx 등이 보조 촉매로 많이 이용 된다.

$g-C_2N_4$ 기반의 비균일(heterostructure) 구조는 금속이 이용되지 않으면서 가시광선에 반응하는 광 촉매이기 때문에, 지구에 풍부한 자원을 이용하고, 화학적으로 매우 안정한 특성을 가지기 때문에 관심을 받았다. 하지만, 이러한 촉매는 실제로 사용하기에는 전하의 재결합 속도가 너무 빨라서 효율이 낮아지는 문제가 발생하고, 이러한 문제를 해결하기 위해 반도체와 비균일 접합(heterojunction)을 하는 연구들이 보고되었다. $g-C_2N_4$ 와 이질접합을 형성하여 전하의 재결합을 늦추는 반도체로, AgX ($X = Cl, Br$)⁸², $MNbO_3$ ($M = K, Na$)^{31,83}, ZnO ⁸⁴)가 있다. $g-C_2N_4$ 의 CB에서 광발생된 전자가 반도체의 CB로 가서 이산

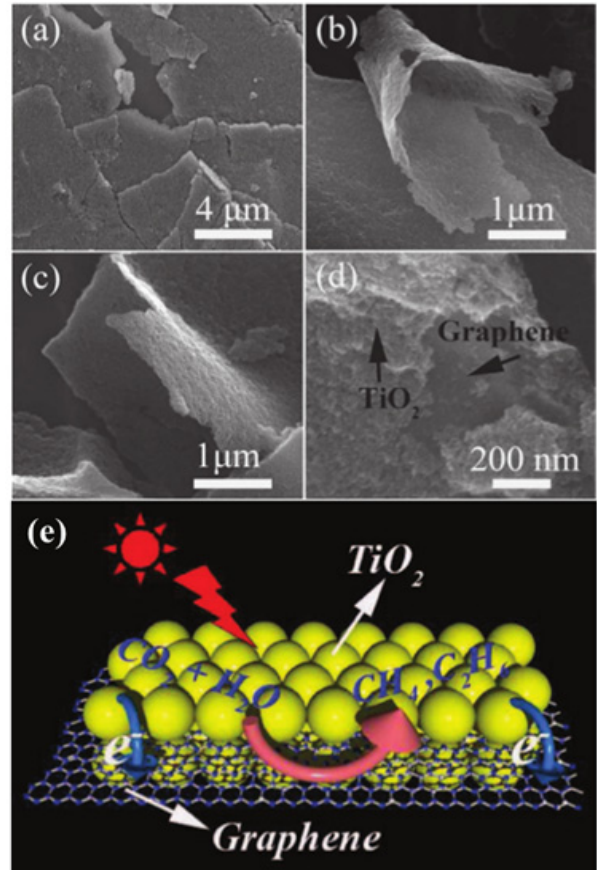


Fig. 8. (a) - (d) Photographs of $G-TiO_2$ catalysts taken at different magnifications using FE-SEM. (e) A schematic diagram of the process in which charge separation takes place and CH_4 and C_2H_6 are generated in the $G-TiO_2$ system⁷⁸ Reproduced with permission (78). Copyright 2013, Wiley Online Library

화탄소 환원에 이용되고, 반도체의 VB에서 온 정공이 $g-C_2N_4$ 의 VB로 가서 물이나 희생용 사약의 산화반응에 이용된다. $g-C_2N_4$ 와 이질접합하여 재결합을 늦추는 또 다른 반도체로, $rGO^{74,82}$ 나 $UiO-66^{83}$, $Co-ZIF-9^{81}$ 과 같은 MOF도 있다. 여기서 rGO와 이질접합한 경우에는, C-O-C 공유 결합과 $\pi-\pi$ 오비탈이 겹치는 효과의 시너지효과로 전자가 정공과 빠르게 재결합하지 않고 오래동안 살아있게 된다. MOF 경우에도 보조 촉매와 같은 역할을 하여 전하의 공간적 분리를 돕는다. 그 결과 이러한 시스템에서 이산화탄소 환원 촉매의 효율이 높아진다.

4.3 투스텝 여기 Z체계 시스템(Z-scheme system)

두 가지 반도체가 직접적으로 연결된 Z-체계(direct Z-scheme)에서 광 발생된 전자들은 반도체II의 CB에서 반도체I의 VB로 곧바로 이동하거나 전도성 있는 매개체를 통해 이동할 수 있다. 이는 완전 고체 상태 Z체계라고도 불린다²⁸. 이 시스템의 밴드 구조(band structure)는 위의 비균일 반도체 시스템과 똑같이 생겼기 때문에 전자의 이동 방향을 함께 그려줘야만 구분이 가능

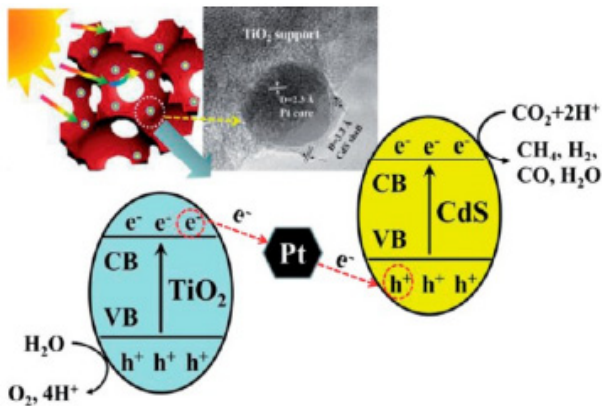


Fig. 9. A schematic diagram showing the mechanism that charge separation occurs in 3DOM $Pt@CdS/TiO_2$ ⁸⁷ Figure reproduced with permission from ref 87. Copyright 2015 The Royal Society of Chemistry

하다. 계면에서의 전자 이동 방향은 Z-체계에서와 비균일 접합 (heterojunction)일 때 서로 반대이다. 예를 들어, $ZnO/g-C_2N_4$ 광촉매에서, 밴드 구조를 봤을 때, 비균일 접합시와 Z-체계 두 가지 전하 이동 메커니즘 모두로 이산화탄소 환원 활성도가 증가한 이유를 설명할 수 있다. 하지만, PL 분석 결과 hydroxyl radical 들이 촉매의 표면에 형성되었고, superoxide anion radical의 환원 전위가 ZnO 의 CB보다 위에 있고, $g-C_2N_4$ 의 CB보다 아래에 있음이 밝혀졌다. 그리고 hydroxyl radical의 산화전위가 $g-C_2N_4$ 의 VB보다 아래에 있고, ZnO 의 VB보다 위에 있다는 것도 밝혀졌다. $ZnO/g-C_2N_4$ 복합 시스템에서 superoxide anion radical와 hydroxyl radical이 동시에 발견되었음은 광 발생된 전자와 정공이 각각 $g-C_2N_4$ 의 CB와 ZnO 의 VB에 존재함을 증명한다. 그에 따라, 이 시스템은 비균일 접합 타입 보다는 Z체계에 해당함을 알 수 있다²⁸⁾. 이와 같은 Z체계에서는 두 가지 반도체 모두의 CB가 이산화탄소의 산화/환원 전위보다 낮고, VB는 물의 산화반응의 산화/환원 전위보다 더 높아서 전하의 전달 방법을 명확하게 설명하기가 어려운 문제가 있다. 또 다른 Z 체계에서는 이산화탄소 환원을 도운 전하 전달 메커니즘을 명확하게 설명할 수 있다. I반도체의 CB가 이산화탄소 환원 반응의 산화/환원 전위에 비해 훨씬 높다면, 너무 많은 전자가 모여서 이산화탄소 환원을 시키지 못할 것이다.

또 다르게는, 두 가지 반도체가 가역적인 산화 환원 운반체(전자 도너/수용체 쌍(electron donor/acceptor pair)) 또는 전도성 매개체와 연속적으로 연결되어있는 Z 체계(two semiconductors connected in series with reversible redox shuttles or conductive medium)가 있다. 이 경우에는 이산화탄소 환원과, 환원된 redox mediators의 산화가 한쪽 광촉매에서 일어난다. 그와 동시에 다른 쪽 광촉매에서는 산화된 Redox Mediators의 환원 또는 물 분해로 산소가 발생하는 반응이 일어난다. 이렇게 자연계의 식물

에서 일어나는 광합성 반응을 모방한다²⁸⁾.

이때 이용되는 전도성 매개체에는 금속, G, GO, rGO 등이 있다. 최근의 연구에서는 Ag, Pt, Au 나노 입자들이 두 가지 반도체의 계면에 분산된 상태로 있어서 전자를 전달하는 매개체 역할을 하는 연구들도 많이 이루어지고 있다. 반도체I-금속-반도체II 체계에서는 Fig. 9에 나타난 3DOM (3D ordered macroporous) $Pt@CdS/TiO_2$ 와 같이, 반도체 I과 반도체 II 둘 다에서 빛에 의해 여기(excitation)가 일어나서 서로 방향의 전자 전달이 발생한다. 3D의 다공성 내부에서는 빛의 산란이 일어나서 이산화탄소 구조체의 광수확 능력이상당히 향상되는데다가, Pt 나노 입자가 적절한 전도성 매개체로 이산화탄소의 CB와 CdS의 VB의 다리 역할을 잘 한다. 이 결과로, Pt 다리가 없는 CdS/TiO_2 시스템에서 보다 CH_4 를 생산하는데 25배 높은 선택도를 가진다 (Fig. 9)⁸⁷⁾.

비슷한 원리를 이용한 예시로, 전자 전달 매개체로 rGO를 크게 분포시킨 촉매가 있다. $Fe_2V_4O_{13}/rGO/CdS$ ⁸⁸⁾와 $TiO_2/rGO/CdS$ ³¹⁾같은 형태의 촉매에서는 rGO가 넓은 평면 형태로 π 오비탈이 합쳐진 구조를 가지기 때문에 전하 분리가 잘 유지되어 촉매의 활성도를 높인다. 즉 Z체계 구성은 광 발생된 전하를 공간적으로 분리하는 것을 도울 뿐만 아니라, 이산화탄소 광환원 과정 중 일어나는 산화/환원 과정들을 촉진시킨다.

5. 결론

본 리뷰에서는 반도체를 이용한 광 전기화학적 이산화탄소 전환 촉매를 광수확 방법과 광 발생된 전하들의 전달 메커니즘에 따라 네 가지로 분류하였다. 그 범주에는 원스텝 여기 시스템, 감광된 반도체 시스템, 투스텝 여기 비균일 시스템, 투스텝 여기 Z체계 시스템이 있다. 각 시스템별로 이산화탄소 환원 광촉매의 연구 동향에 대해 살펴보고, 이를 통해 효율을 더욱 증진시키기 위해 고려해야 할 점들을 생각해 볼 수 있다. 앞으로 연구의 지향점으로서 이상적인 광 촉매는 다음과 같은 다섯 가지의 특성을 가지고 있어야 한다. (1) 좁은 밴드갭을 갖고 있으면서 광수확 특성이 우수해야 하고, (2) CB와 VB의 모서리가 이산화탄소 환원과 물의 산화반응을 일으키기에 적절한 위치에 있어야 한다. 또한, (3) 효율적으로 전하를 공간적 분리시켜야 하고, (4) 가능한 큰 표면적을 갖고 있어야 하며, (5) 적절한 다공성 구조를 갖고 있어서 반응물과 생성물의 물질 전달이 잘 일어나야 한다. 이러한 모든 조건을 만족시켜 실제로 상용화되기까지는 광화학 적 이산화탄소 환원 기술이 갈 길이 먼 상황이다. 하지만, 지구 온난화 문제와 자원 고갈 문제의 해결책을 찾기 위해, 재료 본연의 특성과 나노 구조를 더욱 효율적으로 이용하여 광화학 적 이산화탄소 환원 촉매의 효율과 안정성, 선택도를 높이는 연구들은 계속되어야 할 것이다.

후 기

This work was funded by the Saudi Aramco-KAIST CO₂ Management Center.

References

1. Y. Hori, "Electrochemical CO₂ reduction on metalelectrodes." In *Modern aspects of electrochemistry*, Springer: pp. 89-189. 2008.
2. M. Halmann, "Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells." In *Nature*, Vol. 275, pp. 115-116. 1978.
3. P. Russell, et al., "The electrochemical reduction of carbon dioxide, formic acid, and formaldehyde." In *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 124, pp. 1329-1338. 1977.
4. P. S. Surdhar, et al., "Reduction potential of the carboxyl radical anion in aqueous solutions." In *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 93, pp. 3360-3363. 1989.
5. J. Qiao, et al., "A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels." In *Chemical Society Reviews*, Vol. 43, pp. 631-675. 2014.
6. K. Rajeshwar, et al., "Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement." Academic press. 1997.
7. F. Meng, et al., "Visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped La₂Ti₂O₇ nanosheets originating from band gap narrowing." In *Nano Research*, Vol. 5, pp. 213-221. 2012.
8. P. Kissinger, et al., "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded." CRC press. 1996.
9. W. Tu, et al., "Photocatalytic Conversion of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects." In *Advanced Materials*, Vol. 26, pp. 4607-4626. 2014.
10. J. Li, et al., "Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review." In *Catalysis Science & Technology*, Vol. 5, pp. 1360-1384. 2015.
11. B. Kumar, et al., "Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂." In *Annual review of physical chemistry*, Vol. 63, pp. 541-569. 2012.
12. S. N. Habisreutinger, et al., "Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors." In *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 52, pp. 7372-7408. 2013.
13. Y.-P. Yuan, et al., "Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion." In *Energy & Environmental Science*, Vol. 7, pp. 3934-3951. 2014.
14. S. Das, et al., "A review on advances in photocatalysts towards CO₂ conversion." In *RSC Advances*, Vol. 4, pp. 20856-20893. 2014.
15. G. Mele, et al., "Photoreduction of carbon dioxide to formic acid in aqueous suspension: a comparison between phthalocyanine/TiO₂ and porphyrin/TiO₂ catalysed processes." In *Molecules*, Vol. 20, pp. 396-415. 2014.
16. X. Zhang, et al., "Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production." In *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 4, pp. 2365-2402. 2016.
17. S. Wang, et al., "A stable ZnCO₂ O₄ cocatalyst for photocatalytic CO₂ reduction." In *Chemical Communications*, Vol. 51, pp. 1517-1519. 2015.
18. J. Yin, et al., "Self-supported nanoporous NiCO₂O₄ nanowires with cobalt-nickel layered oxide nanosheets for overall water splitting." In *Nanoscale*, Vol. 8, pp. 1390-1400. 2016.
19. Z. Wang, et al., "Reinforced photocatalytic reduction of CO₂ to CO by a ternary metal oxide NiCO₂O₄." In *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, pp. 16040-16046. 2015.
20. P. Kumar, et al., "Heterostructured nanocomposite tin phthalocyanine@ mesoporous ceria (SnPc@CeO₂) for photoreduction of CO₂ in visible light." In *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 42414-42421. 2015.
21. P. Kumar, et al., "Nitrogen-doped graphene-supported copper complex: a novel photocatalyst for CO₂ reduction under visible light irradiation." In *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 54929-54935. 2015.
22. P. Kumar, et al., "Photo-induced reduction of CO₂ using a magnetically separable Ru-CoPc@TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ catalyst under visible light irradiation." In *Dalton Transactions*, Vol. 44, pp. 4546-4553. 2015.
23. R. Kuriki, et al., "Visible-Light-Driven CO₂ Reduction with Carbon Nitride: Enhancing the Activity of Ruthenium Catalysts." In *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 54, pp. 2406-2409. 2015.
24. D.-I. Won, et al., "Highly Robust Hybrid Photocatalyst for Carbon Dioxide Reduction: Tuning and Optimization of Catalytic Activities of Dye/TiO₂/Re (I) Organic-Inorganic Ternary Systems." In *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 137, pp. 13679-13690. 2015.
25. T. Phongamwong, et al., "Role of chlorophyll in spirulina on photocatalytic activity of CO₂ reduction under visible light over modified N-doped TiO₂ photocatalysts." In *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 168, pp. 114-124. 2015.
26. P. Kumar, et al., "A novel Ru/TiO₂ hybrid nanocomposite catalyzed photoreduction of CO₂ to methanol under visible light." In *Nanoscale*, Vol. 7, pp. 15258-15267. 2015.
27. Y. Ma, et al., "Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations." In *Chemical reviews*, Vol. 114, pp. 9987-10043. 2014.
28. W. Yu, et al., "Enhanced photocatalytic activity of gC₃N₄ for selective CO₂ reduction to CH₃OH via facile coupling of ZnO: a direct Z-scheme mechanism." In *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, pp. 19936-19947. 2015.
29. T. Inoue, et al., "Photoelectrocatalytic reduction of carbon di-

- oxide in aqueous suspensions of semiconductor powders." In *Nature*, Vol. 277, pp. 637-638. 1979.
30. L. Liu, et al., "Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry." In *Acs Catalysis*, Vol. 2, pp. 1817-1828. 2012.
 31. M. Ge, et al., "A review of one-dimensional TiO₂ nanostructured materials for environmental and energy applications." In *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 4, pp. 6772-6801. 2016.
 32. J. Yu, et al., "Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of anatase TiO₂ by coexposed {001} and {101} facets." In *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136, pp. 8839-8842. 2014.
 33. Q. Xu, et al., "Cubic anatase TiO₂ nanocrystals with enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity." In *Chemical Communications*, Vol. 51, pp. 7950-7953. 2015.
 34. Y. Yan, et al., "Slightly hydrogenated TiO₂ with enhanced photocatalytic performance." In *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, pp. 12708-12716. 2014.
 35. M. Manzanares, et al., "Engineering the TiO₂ outermost layers using magnesium for carbon dioxide photoreduction." In *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 150, pp. 57-62. 2014.
 36. Y. Liao, et al., "Efficient CO₂ Capture and Photoreduction by Amine-Functionalized TiO₂." In *Chemistry-A European Journal*, Vol. 20, pp. 10220-10222. 2014.
 37. R. Asahi, et al., "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides." In *science*, Vol. 293, pp. 269-271. 2001.
 38. Z. Zhang, et al., "Product selectivity of visible-light photocatalytic reduction of carbon dioxide using titanium dioxide doped by different nitrogen-sources." In *Applied Surface Science*, Vol. 355, pp. 45-51. 2015.
 39. S. K. Parayil, et al., "Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuel using carbon and nitrogen co-doped sodium titanate nanotubes." In *Applied Catalysis A: General*, Vol. 498, pp. 205-213. 2015.
 40. F. Gonell, et al., "Copper-doped titania photocatalysts for simultaneous reduction of CO₂ and production of H₂ from aqueous sulfide." In *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 180, pp. 263-270. 2016.
 41. O. Ola, et al., "Copper based TiO₂ honeycomb monoliths for CO₂ photoreduction." In *Catalysis Science & Technology*, Vol. 4, pp. 1631-1637. 2014.
 42. M. Park, et al., "Effective CH₄ production from CO₂ photoreduction using TiO₂/xmol%Cu-TiO₂ double-layered films." In *Energy Conversion and Management*, Vol. 103, pp. 431-438. 2015.
 43. J. Y. Do, et al., "Dramatic CO₂ photoreduction with H₂O vapors for CH₄ production using the TiO₂ (bottom)/Fe-TiO₂ (top) double-layered films." In *Chemical Engineering Journal*, Vol. 275, pp. 288-297. 2015.
 44. T. Wang, et al., "In situ synthesis of ordered mesoporous Co-doped TiO₂ and its enhanced photocatalytic activity and selectivity for the reduction of CO₂." In *Journal of materials chemistry A*, Vol. 3, pp. 9491-9501. 2015.
 45. B. S. Kwak, et al., "Methane formation from photoreduction of CO₂ with water using TiO₂ including Ni ingredient." In *Fuel*, Vol. 143, pp. 570-576. 2015.
 46. Z. Xiong, et al., "Efficient photocatalytic reduction of CO₂ into liquid products over cerium doped titania nanoparticles synthesized by a sol-gel auto-ignited method." In *Fuel Processing Technology*, Vol. 135, pp. 6-13. 2015.
 47. L. Matějová, et al., "Preparation, characterization and photocatalytic properties of cerium doped TiO₂: on the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide." In *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 152, pp. 172-183. 2014.
 48. H.-Y. Wu, et al., "Photocatalytic reduction of CO₂ using molybdenum-doped titanate nanotubes in a MEA solution." In *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 63142-63151. 2015.
 49. M. Tahir, et al., "Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄." In *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 162, pp. 98-109. 2015.
 50. X. Xia, et al., "Solution synthesis of metal oxides for electrochemical energy storage applications." In *Nanoscale*, Vol. 6, pp. 5008-5048. 2014.
 51. X. Meng, et al., "Photocatalytic CO₂ conversion over alkali modified TiO₂ without loading noble metal cocatalyst." In *Chemical Communications*, Vol. 50, pp. 11517-11519. 2014.
 52. J. Di, et al., "Biomimetic CNT@ TiO₂ composite with enhanced photocatalytic properties." In *Chemical Engineering Journal*, Vol. 281, pp. 60-68. 2015.
 53. E. Liu, et al., "Photoconversion of CO₂ to methanol over plasmonic Ag/TiO₂ nano-wire films enhanced by overlapped visible-light-harvesting nanostructures." In *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 1049-1057. 2015.
 54. Y. Zhang, et al., "Fabrication of Oxygen-Doped Double-Shelled GaN Hollow Spheres toward Efficient Photoreduction of CO₂." In *Particle & Particle Systems Characterization*, Vol. 33, pp. 583-588. 2016.
 55. T. Sun, et al., "Enhanced hydrogen evolution from water splitting using Fe-Ni codoped and Ag deposited anatase TiO₂ synthesized by solvothermal method." In *Applied Surface Science*, Vol. 347, pp. 696-705. 2015.
 56. W. Tu, et al., "Au@ TiO₂ yolk-shell hollow spheres for plasmon-induced photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuel via a local electromagnetic field." In *Nanoscale*, Vol. 7, pp. 14232-14236. 2015.
 57. S. t. Neațu, et al., "Gold-copper nanoalloys supported on TiO₂ as photocatalysts for CO₂ reduction by water." In *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136, pp. 15969-15976. 2014.
 58. Z. Zhang, et al., "Au/Pt nanoparticle-decorated TiO₂ nanofibers with plasmon-enhanced photocatalytic activities for solar-to-fuel conversion." In *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, pp. 25939-25947. 2013.
 59. Z. Xiong, et al., "Photocatalytic reduction of CO₂ on Pt²⁺-Pt⁰/

- TiO₂ nanoparticles under UV/Vis light irradiation: a combination of Pt²⁺ doping and Pt nanoparticles deposition." In *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, pp. 10049-10062. 2015.
60. J. Mao, et al., "Pt-loading reverses the photocatalytic activity order of anatase TiO₂ {001} and {010} facets for photo-reduction of CO₂ to CH₄." In *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 144, pp. 855-862. 2014.
61. L. Ye, et al., "Opposite photocatalytic activity orders of low-index facets of anatase TiO₂ for liquid phase dye degradation and gaseous phase CO₂ photoreduction." In *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 16, pp. 15675-15680. 2014.
62. T. Ohno, et al., "Photocatalytic reduction of CO₂ over exposed-crystal-face-controlled TiO₂ nanorod having a brookite phase with co-catalyst loading." In *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 152, pp. 309-316. 2014.
63. Q. Li, et al., "Photocatalytic reduction of CO₂ on MgO/TiO₂ nanotube films." In *Applied Surface Science*, Vol. 314, pp. 458-463. 2014.
64. J. Fu, et al., "Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of electrospun mesoporous TiO₂ nanofibers by solvothermal treatment." In *Dalton Transactions*, Vol. 43, pp. 9158-9165. 2014.
65. G. Yin, et al., "Photocatalytic carbon dioxide reduction by copper oxide nanocluster-grafted niobate nanosheets." In *ACS nano*, Vol. 9, pp. 2111-2119. 2015.
66. Y. Huang, et al., "Preparation of 2D hydroxyl-rich carbon nitride nanosheets for photocatalytic reduction of CO₂." In *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 33254-33261. 2015.
67. W.-N. Wang, et al., "Surface engineered CuO nanowires with ZnO islands for CO₂ photoreduction." In *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 7, pp. 5685-5692. 2015.
68. Y. Yu, et al., "A new Ni/Ni₃(BO₃)₂/NiO heterostructured photocatalyst with efficient reduction of CO₂ into CH₄." In *Separation and Purification Technology*, Vol. 142, pp. 14-17. 2015.
69. H. Park, et al., "Artificial photosynthesis of C₁-C₃ hydrocarbons from water and CO₂ on titanate nanotubes decorated with nanoparticle elemental copper and CdS quantum dots." In *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 119, pp. 4658-4666. 2015.
70. M. M. Gui, et al., "One-pot synthesis of Ag-MWCNT@TiO₂ core-shell nanocomposites for photocatalytic reduction of CO₂ with water under visible light irradiation." In *Chemical Engineering Journal*, Vol. 278, pp. 272-278. 2015.
71. M. M. Gui, et al., "Visible-light-driven MWCNT@TiO₂ core-shell nanocomposites and the roles of MWCNTs on the surface chemistry, optical properties and reactivity in CO₂ photo-reduction." In *RSC Advances*, Vol. 4, pp. 24007-24013. 2014.
72. M. M. Gui, et al., "Enhanced visible light responsive MWCNT/TiO₂ core-shell nanocomposites as the potential photocatalyst for reduction of CO₂ into methane." In *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 122, pp. 183-189. 2014.
73. M. A. Asi, et al., "Visible-light-harvesting reduction of CO₂ to chemical fuels with plasmonic Ag@AgBr/CNT nanocomposites." In *Catalysis today*, Vol. 216, pp. 268-275. 2013.
74. Z. Fang, et al., "Comparison of catalytic activity of carbon-based AgBr nanocomposites for conversion of CO₂ under visible light." In *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 18, pp. 299-307. 2014.
75. Q. Zhang, et al., "Photoreduction of carbon dioxide by graphene-titania and zeolite-titania composites under low-intensity irradiation." In *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 30, pp. 162-168. 2015.
76. J. Benedetti, et al., "Synthesis and characterization of a quaternary nanocomposite based on TiO₂/CdS/rGO/Pt and its application in the photoreduction of CO₂ to methane under visible light." In *Rsc Advances*, Vol. 5, pp. 33914-33922. 2015.
77. W.-J. Ong, et al., "Graphene oxide as a structure-directing agent for the two-dimensional interface engineering of sandwich-like graphene-gC₃N₄ hybrid nanostructures with enhanced visible-light photoreduction of CO₂ to methane." In *Chemical Communications*, Vol. 51, pp. 858-861. 2015.
78. W. Tu, et al., "An In Situ Simultaneous Reduction-Hydrolysis Technique for Fabrication of TiO₂-Graphene 2D Sandwich-Like Hybrid Nanosheets: Graphene-Promoted Selectivity of Photocatalytic-Driven Hydrogenation and Coupling of CO₂ into Methane and Ethane." In *Advanced Functional Materials*, Vol. 23, pp. 1743-1749. 2013.
79. L. Zhang, et al., "ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites as efficient photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂." In *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 6256-6262. 2015.
80. A. Wang, et al., "Preparation and characterizations of BiVO₄/reduced graphene oxide nanocomposites with higher visible light reduction activities." In *Journal of colloid and interface science*, Vol. 445, pp. 330-336. 2015.
81. H. Li, et al., "Carbon Quantum Dots/Cu₂O Heterostructures for Solar-Light-Driven Conversion of CO₂ to Methanol." In *Advanced Energy Materials*, Vol. 5. 2015.
82. W.-J. Ong, et al., "Heterostructured AgX/gC₃N₄ (X= Cl and Br) nanocomposites via a sonication-assisted deposition-precipitation approach: Emerging role of halide ions in the synergistic photocatalytic reduction of carbon dioxide." In *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 180, pp. 530-543. 2016.
83. H. Shi, et al., "Conversion of CO₂ into renewable fuel over Pt-gC₃N₄/KNbO₃ composite photocatalyst." In *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 93615-93622. 2015.
84. S. Wang, et al., "Semiconductor-redox catalysis promoted by metal-organic frameworks for CO₂ reduction." In *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 16, pp. 14656-14660. 2014.
85. W.-J. Ong, et al., "Surface charge modification via protonation of graphitic carbon nitride (gC₃N₄) for electrostatic self-assembly construction of 2D/2D reduced graphene oxide (rGO)/gC₃N₄ nanostructures toward enhanced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane." In *Nano Energy*, Vol. 13, pp. 757-770. 2015.

86. L. Shi, et al., "Electrostatic Self-Assembly of Nanosized Carbon Nitride Nanosheet onto a Zirconium Metal-Organic Framework for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction." In *Advanced functional materials*, Vol. 25, pp. 5360-5367. 2015.
87. Y. Wei, et al., "3D ordered macroporous TiO₂-supported Pt@CdS core-shell nanoparticles: design, synthesis and efficient photocatalytic conversion of CO₂ with water to methane." In *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, pp. 11074-11085. 2015.
88. P. Li, et al., "All-solid-state Z-scheme system arrays of Fe₂V₄O₁₃/RGO/CdS for visible light-driving photocatalytic CO₂ reduction into renewable hydrocarbon fuel." In *Chemical Communications*, Vol. 51, pp. 800-803. 2015.
89. J. L. White, et al., "Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: Photocatalysts and photoelectrodes." In *Chemical reviews*, Vol. 115, pp. 12888-12935. 2015.
90. K. Li, et al., "Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels." 2016.
91. J. Wang, et al., "Cu₂O/TiO₂ heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for CO₂ reduction to methanol." In *Catalysis Communications*, Vol. 46, pp. 17-21. 2014.