

물/H₂S로부터 수소제조를 위한 고효율 CdS-TiO₂ 복합 광촉매

Highly Efficient CdS-TiO₂ Nano-Bulk Composite Photocatalyst for anoxic hydrogen production over Water and H₂S

장점석, 지상민, 김현규, 배상원, 손효창, 홍석준,

Pramod H. Borse, 이재성*

포항공과대학교 환경공학부 및 화학공학과

*E-mail : jlee@postech.ac.kr

1. 서론

광촉매를 이용한 광화학적 수소제조는 직접적인 태양에너지 이용이라는 점에서 많은 관심을 받아왔다. 그래서, 태양광 조사하에서 물로부터 수소를 생산할 수 있는 고효율 가시광 광촉매를 개발하고자 많은 연구를 진행해오고 있다. 그 중CdS는 가시광 조사하에 물로부터 산화 및 환원 모두를 이끌 수 있는 이상적인 밴드갭과 밴드 위치를 가지고 있다. 하지만, 순수한 CdS는 수소제조를 위해 높은 활성을 가지고 있지않으며, 가전자대에서 생성된 정공은 CdS 자체와 반응하여 Cd²⁺와 S⁰로 분해된다. CdS의 광활성 개선 및 광안성의 향상을 위하여 CdS는 ZnO, TiO₂, LaMnO₃와 같은 다른 물질과 복합화 되거나 층상화합물의 층간에 삽입되었다. 여기에 CdS 광촉매의 개선을 위한 새로운 방법으로서 본 연구팀에서는 나노입자를 가진 TiO₂를 가지고 고 결정성을 가지는 벌크 CdS 주위를 감싸는 나노-벌크 복합광촉매를 합성하였다. 복합광촉매 시스템은 hole scavenger로서 sulfide와 sulfite를 포함하는 물로부터 가시광($\lambda \geq 420\text{nm}$) 조사하에서 수소생산의 예상치 못한 높은 속도를 나타내었다.

2. 실험방법

CdS 광촉매를 합성하기 위해 isopropyl alcohol(IPA)안에 용해된 Cd(NO₃)₂ 용액에 양론적으로 Na₂S 수용액을 천천히 적가한다. 침전된 파우더는 여과 및 건조를 수행하였다. CdS의 결정성을 증가시키기 위하여 침전된 파우더를 He flow하에서 1073K, 1시간 동안 열처리를 수행하였다. CdS-TiO₂ 나노-벌크 복합체를 합성하기 위하여 벌크 CdS를 IPA용액에 넣고 교반하면서, titanium isopropoxide (CdS에 대한 Ti 몰비는 1: 4)를 주입한다. 마지막으로 증류수를 천천히 적가한 후 하루 정도 교반을 수행한다. 얻어진 파우더는 여과 및 건조 후 CdS-TiO₂ 복합체안의 TiO₂ 결정성을 증가시키기 위하여 400°C, 1-3시간 동안 열처리를 수행한다. 각 입자들의 결정상 및 광학적 특성은 X-ray diffractometer(Mac Science Co., M18XHF) 및 UV-Visible diffuse reflectance spectrometer (Shimadzu, UV 2401)에 의해 결정되었다. 광촉매의 형상은 Transmission electron microscope (JEOL JEM 2010F, Field Emission Electron Microscope)로 관찰하였다. 광촉매 반응은 UV cutoff filter($\lambda \geq 420\text{ nm}$)

가 장착된 Hg-Arc lamp (500W)를 사용하였으며, 반응전에 1wt% Pt를 Photodeposition에 의해 광촉매 위에 침적시켰다. 반응은 Sodium sulfide와 Sodium Sulfite를 포함하는 100mL 수용액안에 0.1g 광촉매를 분산시켜 수행하였다. 발생된 수소량은 gas chromatography (TCD, molecular sieve 5-Å column)에 의해 정량분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1A은 400°C에서 소성된 TiO₂ (a), He flow하에서 1시간동안 열처리한 CdS (b), 나노-벌크 형태를 가진 CdS-TiO₂ (c)의 XRD pattern을 보여준다. CdS-TiO₂ 나노-벌크 복합광촉매에서 CdS의 결정성은 Single CdS 경우 만큼 잘 발달된 hexagonal 결정상을 보였다. TiO₂는 single과 나노-벌크 복합광촉매안에서 모두 anatase 상을 보였다.

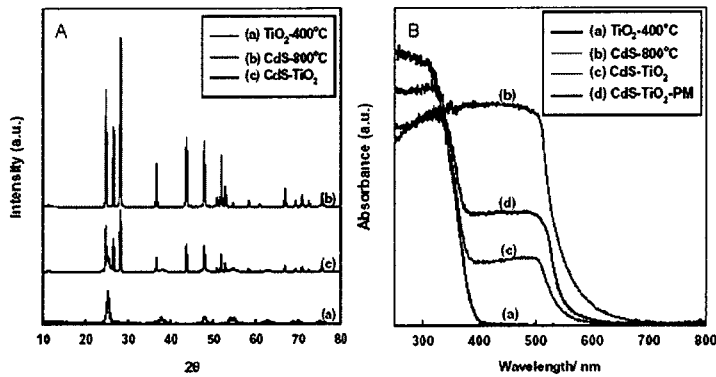


Fig. 1. A. X-ray diffraction patterns of (a) TiO₂-400°C, (b) CdS-800°C, (c) CdS-TiO₂. B. UV-VIS diffuse reflectance spectra of (a) TiO₂-400°C, (b) CdS-800°C, (c) CdS-TiO₂, (d) CdS-TiO₂ physically mixed (PM)

그림 1B는 광촉매를 위한 UV-diffuse reflectance(DR) spectra이다. CdS-TiO₂ 복합 광촉매의 UV-DR spectra로부터 CdS와 TiO₂는 마치 두 성분의 물리적인 혼합물처럼 CdS와 TiO₂의 각 결정상을 그대로 유지하는 것을 확인할 수 있었다. CdS-TiO₂ 나노-벌크 복합체는 약 10 - 20 nm의 입자크기를 가진 TiO₂가 약 1-2 nm의 입자크기를 가진 CdS를 둘러싸고 있는 nano-bulk heterojunction 형태이다 (그림. 2A). 가시광 조사하에 희생시약으로서 0.1M Na₂S와 0.025M Na₂SO₃를 포함하는 수용액의 광촉매적 분해 결과를 그림 2B안에 나타내었다(모든 촉매의 경우 420 nm용 cutoff filter를 사용하였다.). CdS-TiO₂ 나노-벌크 복합광촉매는 비슷한 결정성을 가진 CdS 광촉매보다 더 높은 광활성을 나타내었다. 이전의 보도에서처럼 벌크 CdS가 정상상태 수소발생상태가 유지되기 위해서는 1-2시간정도의 분명한 induction period가 존재하였다. 하지만, CdS-TiO₂ 복합 광촉매의 경우 induction period는 나타나지 않았다. 명확하지는 않지만, 나노-벌크 복합체 형성에 기인한 효과적인 Charge separation 영향인 것으로 사료된다.

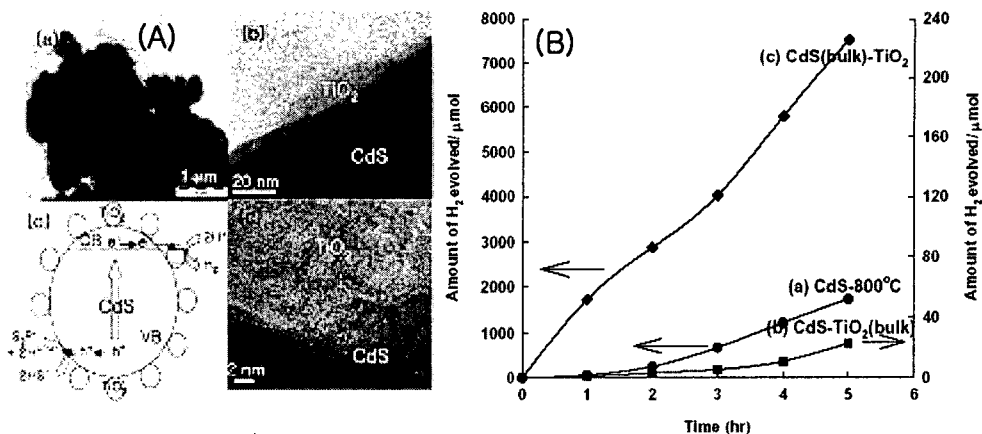


Fig. 2. A. TEM images (a-c) and Proposed Model (d) of CdS-TiO₂ NBC photocatalyst. B. The amount of H₂ evolution with reaction time of (a) CdS-800°C, (b) CdS-TiO₂ (bulk), (c) CdS (bulk)-TiO₂.

5시간동안의 평균 수소발생량 및 다른 물리적 특성을 표 1에 나타내었다. 세가지 형태의 CdS 광촉매의 수소발생량 데이터로부터 CdS의 결정성이 높을수록 더 높은 활성을 나타내었다. 그러므로, CdS-TiO₂ 나노-벌크 복합광촉매의 형성은 벌크 CdS의 광촉매적 활성을 촉진시키기 위한 효과적인 전략이다. TiO₂ 나노입자의 가능한 역할은 그림 3A(d)에 묘사된 것처럼 CdS로부터 광여기된 전자를 효과적으로 분리하여 표면으로 이동시키는 site로서 작용한다.

Table 1. Surface area, band gap energies and photocatalytic activities for H₂ evolution from an electrolyte solution over single CdS and CdS-based composite photocatalyst.

Photocatalysts	Surface area[m ² /g]	Bandgap Energy		H ₂ evolution [μmolh ⁻¹]
		E _g (eV)	λ _{ab} (nm)	
CdS (Aldrich)	9.6	2.25	550	32
CdS-400°C	28.2	2.18	570	25
CdS-800°C	≤ 1.0	2.18	570	347
CdS-TiO ₂	97.0	2.25	550	1562

Catalyst loaded with 0.1wt% Pt, 0.1g; light source, 450W Hg-Arc lamp(Oriel) with UV cut-off filter(λ≥420nm). Reaction was performed in 100ml aqueous solution containing sodium sulfide and sulfide.

4. 결론

벌크 CdS 광촉매는 고 결정성으로 인해 전자의 이동이 효과적으로 이루어졌으며, 이로 인해 낮은 결정성을 가진 CdS 입자에 비해 가시광 조사하에서 전해질 용액으로부터 높은 광촉매적 활성을 보였다. CdS-TiO₂ 나노-벌크 광촉매는 더 높은 활성을 이끌기 위한 성공적인 전

량이었으며, 나노크기 TiO_2 입자로 둘러싸인 벌크 CdS 입자의 나노-벌크 구조 형성은 벌크 CdS로부터 형성된 광전자가 TiO_2 나노입자를 향하여 빠르게 확산됨으로서 효과적인 charge 분리를 이끌었다. 그 결과 CdS- TiO_2 나노-벌크 복합광촉매는 더 높은 광활성을 나타낼 수 있었다.

참고문헌

- [1] Kim, H.G., Hwang, D.W., and Lee, J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(29) (2004) 8912.
- [2] Kato, H., Asakura, K., and Kudo, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(10) (2003) 3082.
- [3] Buhler, N., Meier, K., and Reber, J., *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 3261.
- [4] Frank, A. J., and Honda, K., *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 1933.
- [5] Meissner, D., Memming R., and Kastening, B., *J. Phys. Chem.*, **92**(1988) 3476.
- [6] Spanhel, L., Weller, H., and Henglein, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 6632.
- [7] Shangguan, W., and Yoshida, A., *J. Phys. Chem.*, **106** (2002) 12227.
- [8] Serpone, N., and Borgarello, E., *Inorg. Chim. Acta*, **90**(1984) 1.