

혼합반도체 시스템에서의 광화학적 수소제조 :

Cds-WO₃RuO₂, CdS-TiO₂

서 정 기 · 허 귀 석
한국표준과학연구원 분석화학연구소

Photochemical hydrogen production from coupled
semiconductor systems : CdS-WO₃/RuO₂, CdS-TiO₂

J. K. Suh · G. S. Heo

*Chemical Analysis Lab., Korea research Institute of
Standards and Science, Taejon, 305-606*

Abstract : Hydrogen production in visible light with the following semiconductor systems, CdS-WO₃, CdS-TiO₂, have been investigated in the presence of redox catalyst(Pt, RuO₂). MeOH, EtOH, isopropanol, sulfide/sulfite mixture, lactic acid were used as sacrificial reagents. The optimal condition for H₂ evolution was found to be in aqueous lactic acid media for CdS-WO₃/RuO₂. The photochemical efficiency for this system was 1.05% and the H₂ evolution rate was 26.5ml/min. at 6.07×10^{-5} einstein/sec photon rate

1. 서 론

최근의 많은 문헌에서 TiO₂ suspensions에 빛을 쬐어서 물로부터 수소를 생성하는 실험을 해왔다. TiO₂는 410nm 이하의 파장의 빛만 흡수할 수 있는 반면(이것은 band gap이 3.0eV이다). 지구표면에 도달하는 빛은 UV 범위의 빛은 약하고 470nm 근처의 빛에서 최대의 파장을 지닌다.

반도체 suspensions에 의해 가시광선 영역의 태양스펙트럼을 사용할 수 있는 광촉매 시스템은 주로 3가지 방법으로 이루어지고 있다. (1) band gap이 큰 반도체가 광증감제의 도움을 받는 경우, (2) band gap이 작은 반도체를 이용하는 경우, (3) band gap이 작은 반도체와 큰 반도체의 혼합물을 사용하는 경우이다. 첫번째 방식은 반도체로서 TiO₂를 사용하고 광 증감제로서 Ru(bpy)₃+²⁺(tris

(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)]¹²⁾, RuL⁺²(L=2, 2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate)³⁾, M-quinolinol⁴⁾이 가장 일반적으로 사용되어 왔다. CdS는 band gap이 작은 반도체로서 가장 자주 선택되어진다.^{5,6)} 그리고 (CdS+TiO₂)⁷⁾, (ZnS+CdS)^{8,9)}는 가장 자주 연구되고 있는 혼합반도체이다. 그러나, 이들 각각의 시스템은 실용적인 사용을 위해서는 해결해야 할 문제점들을 지니고 있다. 인공광합성 실험에 사용된 광증감제의 안정도는 논의의 여지가 있는 문제이다²⁾. 이러한 광증감제를 고분자 구조위에 고정시키거나 TiO₂와 같은 반도체 물질에 고정시키는 것이 안정성을 증가시키는 한 방법으로 보고되고 있다¹⁰⁾. 한편 CdS, ZnS는 용액매질에서 광붕괴가 되는 것으로 알려지고 있다. 이러한 문제의 해결은 EDTA, alcohol, sulfide, sulfite와 같은 sacrificial reagent를 첨가함으로써 해결할 수 있었다¹¹⁾. CdS+Pt/TiO₂와 같은 서로 다른 band gap을 지닌 반도체를 혼합한 시스템은 alcohol하에서는 좋은 결과를 나타냈지만¹²⁾ sulfide 용액하에서는 좋지 못한 결과를 보였다¹³⁾. 더구나 이러한 혼합된 반도체에서 몇몇 반응 메커니즘이 제안되었지만^{13, 14)}, 혼합효과에 관한 이유가 완전히 명확하지 않다. 어떤 주어진 형태의 광촉매 시스템에서 특별한 sacrificial substrate의 적합성 및 특징을 확립한 실험적인 연구나 이론적인 연구가 충분하지 않다. 가령, 몇몇 sacrificial reagents는 광증감제에 대해서 잘 산화되는 반면 이들은 쉽게 전자를 빛을 쬐인 반도체의 balance band holes로 이동시킨다. 반도체 광촉매의 효율을 제한하는 주요한 요인 중의 하나는 광 유도된 전자-홀이 빨리 재결합되기 때문으로 설명되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 노력에서 서로 다른 에너지 준위를 지닌 두 반도체를 결합하는 것이다. 가령, CdS-TiO₂ 혼합반도체에서는 광에 의해 여기된 CdS의 conduction band(CB)에서 전자가 TiO₂의 CB로 전이되거나 직접 redox 촉매로 이동되는 것으로 설명되고 있다. 이러한 혼합반도체에서 수소생성 효율이 증가함을 Serpone et al.¹⁵⁾과 Bard와 그의 공동연

구자들¹⁶⁾의 연구에서 볼 수 있다. 혼합반도체간의 전자전이를 그림으로 나타내면 그림 1에서와 같다.

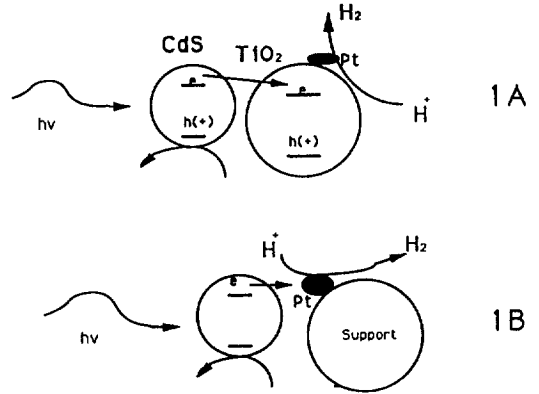


Fig. 1 반도체 입자간의 전자전이 (A) TiO₂의 CB에 의한 전자전이 (B) Pt에 의한 직접전자전이

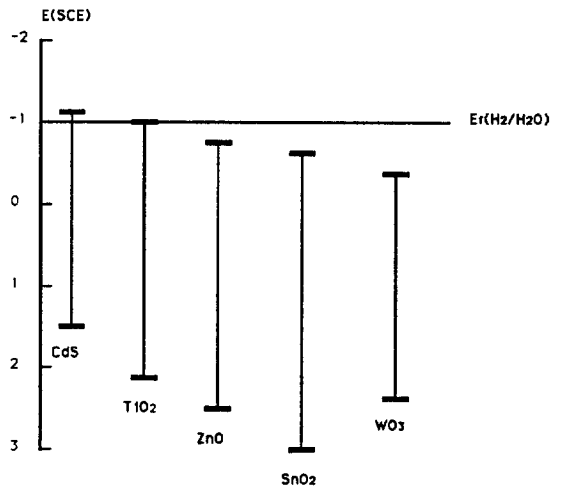


Fig. 2 CdS, TiO₂, ZnO, SnO₂, WO₃의 상대적인 band edges.

본 연구에서는 CdS와 혼합한 반도체는 TiO₂외에 WO₃을 선택하였으며 보다 효율이 증가됨을 볼 수 있었다. WO₃은 선택은 그림 2에서 보는 바와 같이

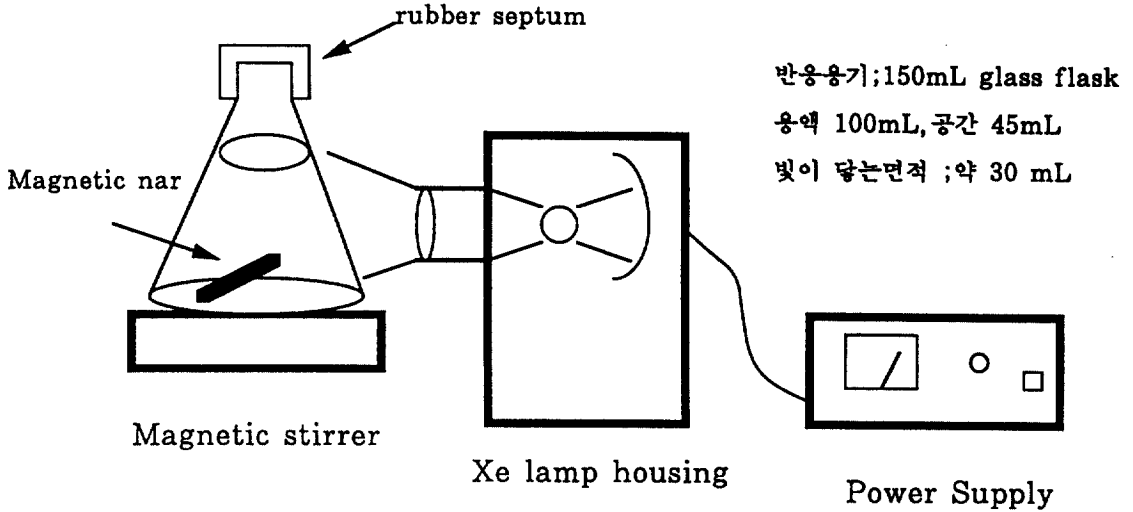


Fig. 3 수소생성을 위한 광반응장치

conduction band가 H_3O^+/H_2 쌍의 산화환원 전위보다 positive한 위치에 있기 때문이다. 한편, 전자(홀)의 이동 촉매로서 Pt, Pd, Rh, RuO_2 , W은 수소발생에 결정적으로 중요한 역할을 해왔으므로 이들 각각의 영향을 실험하였다. 또한 이들 혼합반도체에 적합한 sacrificial reagent를 찾고자 MeOH, EtOH, Isopropanol, sulfite/sulfide 혼합용액, Lactic acid와 같은 여러가지의 매질을 사용하여 그들의 효과를 실험하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 촉매의 제조

사용한 반도체 및 시약은 아래와 같은 상업용을 사용하였다. CdS(Aldrich Chem. Co. 98%, TiO_2 (J. T. Baker, Chem. Co.), WO_3 (Johnson Matthey Chemicals), RuO_2 (Aldrich, Chem. Co. powder 99.9%), Pt, Pd, Rh(Aldrich chem. co. powder 99.9%), Lactic acid(Fisher Scientific, 85%), Alcohols(J. T. Baker, reagent grade).

여기서 사용된 반도체들이 결정형태는 XRD 실험에서 확인되었다.

혼합반도체 촉매를 사용할 경우 두 반도체를 무게 비율로 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3으로 섞은 다음 전자전이 촉매(Pt, Pd, RuO_2 , Rh)를 전체량의 5% 되게 혼합하였다. 이들 혼합반도체를 sacrificial reagent와 섞은 후 magnetic bar를 이용해 1시간씩 저어서 균질한 상태가 되도록 한 다음 혼합반도체의 비에 따른 수소발생 효과를 실험적으로 관찰하였다.

2.2. 광원

광원은 Oriol 1kw Xe lamp(Model 6269)를 사용하였으며 전체적인 광반응 장치는 그림 3과 같다.

광량은 이 그림의 power supply와 lamp housing에 위치한 lense를 적절히 focusing함으로써 조절할 수 있다. 시료에 쬐여지는 빛의 세기는 power radiometer(RK 5710, Laser Precision Corp.)의 sensor를 반응용기의 위치에 놓고 측정하였다. 실험은 주로 $560mW/cm^2$ 의 광세기에서 실험하였으나 광효율을 측정하는 실험에서는 태양광의 세기와 비슷하게 하기 위해 $80mW/cm^2$ 의 빛의 세기로 조

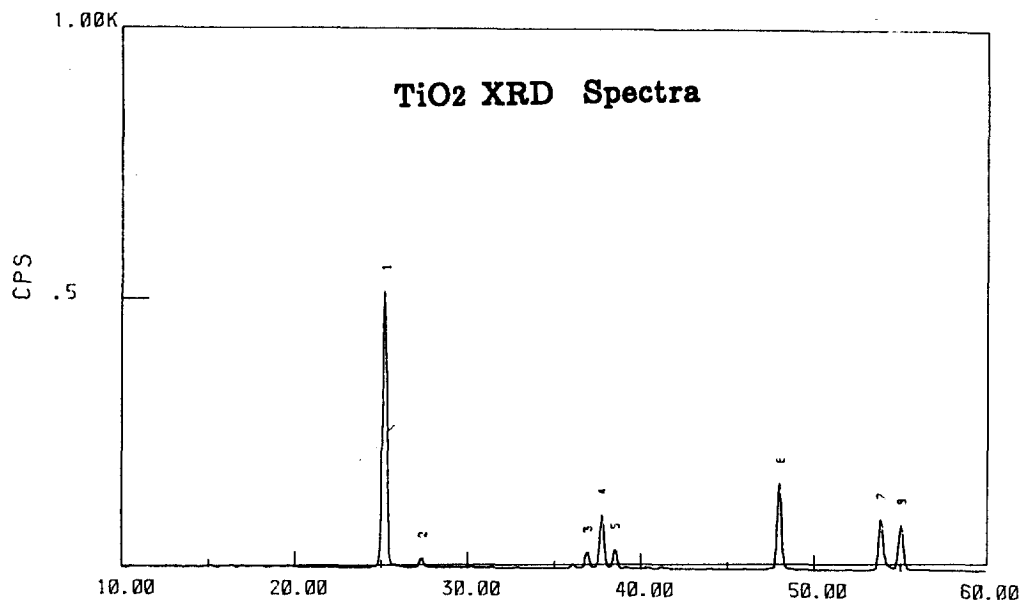


Fig. 4 X-ray diffraction spectra of TiO_2 powder at room temperature.

절한 후 수소를 발생시켰다.

2.3 XRD에 의한 반도체 구조확인

각각의 반도체 입자의 XRD Spectrum을 확인하고 Reference Data Book으로 부터 구조를 확인하였다. 이들 반도체입자들은 열처리 함에 따라 그들의 구조가 변화됨을 보여 주었고 구조가 변화함에 따라 수소의 생성효율도 달리 나타났다. TiO_2 반도체의 경우 rutile 형태에 비해 anatase 형태일 경우 RuO_2 을 doping 시켰을 때 더욱 효율이 좋음을 참고문헌¹⁷⁾에서 볼 수 있었다.

본 실험에서는 그림 4의 XRD Spectrum에서와 같이 anatase로 확인된 TiO_2 로 실험하였다. WO_3 의 경우 그림 5 a, b의 spectrum에 나타난 바와 같이 800°C 에서 약 3시간 열처리 함으로써 그 구조가 Orthorhombic에서 Triclinic 형태로 변함을 볼 수

있었다. 열처리하지 않은 경우의 구조에서 더 좋은 수소 발생 효율을 보여 주었다. CdS 역시 600°C 에서 열처리 함으로써 구조가 변하여 이들 구조변화에 대한 수소발생 효율은 다음의 실험효과에 대한 논의에서 설명하고자 한다. CdS의 XRD Spectrum은 그림 6 a, b와 같다.

2.4 광화학적 효율의 측정

광화학적 효율(photochemical efficiency)은 사용한 광량에 대한 수소발생량의 비로 표시되며 다음 식으로 정의된다.

$$\begin{aligned} \text{Photochemical efficiency (P.E)} \\ = \frac{(2) \times (\text{H}_2 \text{ rate, mole/sec.})}{(\text{photon rate, einstein/sec.})} \end{aligned}$$

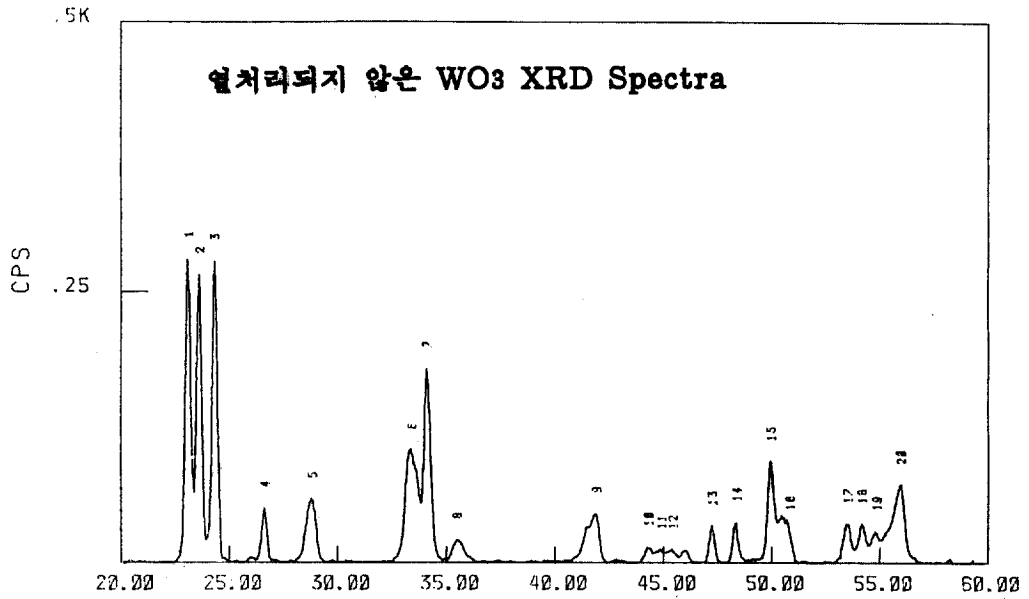


Fig. 5a X-ray diffraction spectra of untreated WO₃ powder at room temperature.

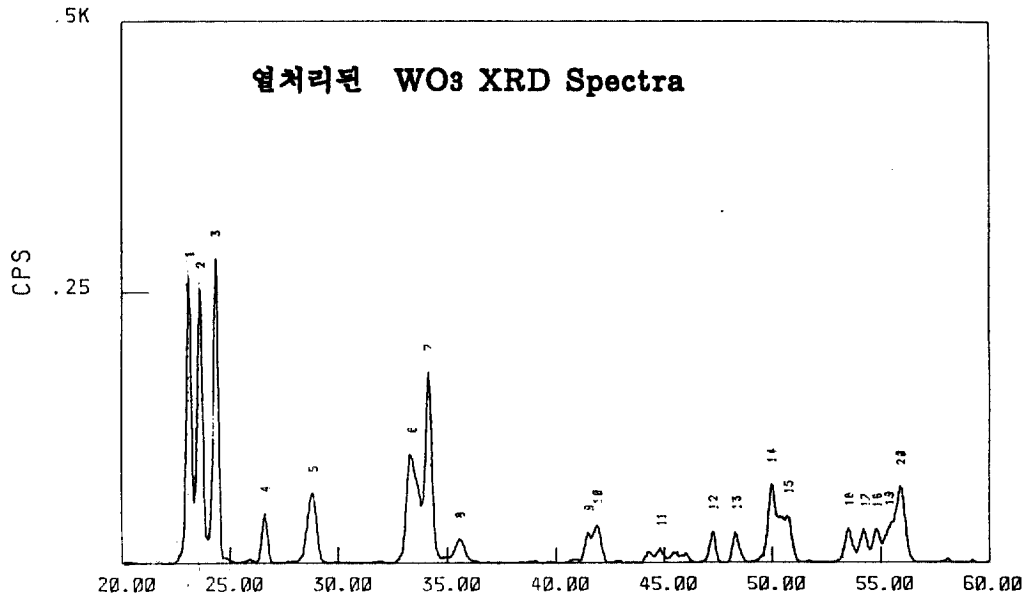


Fig. 5b X-ray diffraction spectra of 800°C thermal treated WO₃ powder.

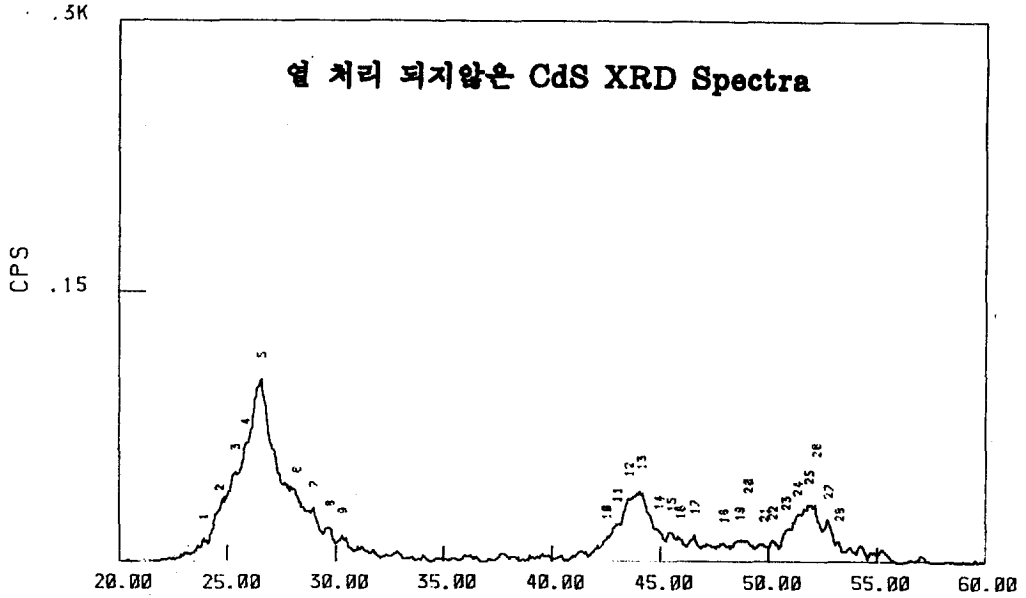


Fig. 6a X-ray diffraction spectra of bare CdS powder at room temperature.

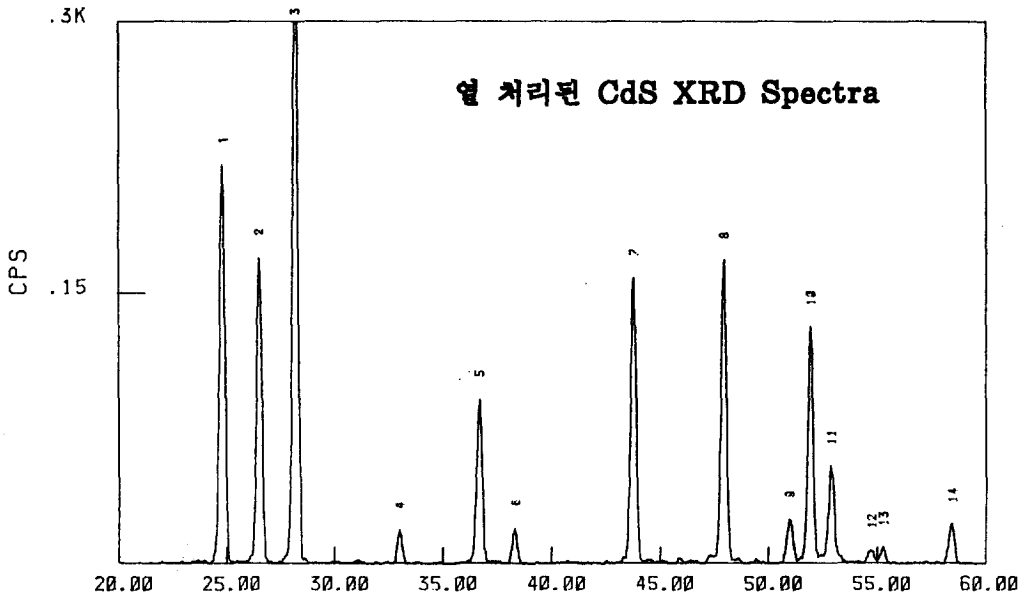


Fig. 6b X-ray diffraction spectra of 600°C thermal treated CdS powder.

본 실험에서의 photon rate은 다음과 같이 계산된다. Xe lamp에서 나오는 광의 세기를 radiometer로 측정된 결과 564mW/cm²였으며 빛이 쬐인 촉매의 면적은 약 31.2cm²였다. 그러므로 전체의 광량은 564mW/cm²×31.2cm²=17,600mW이었다.

한편 Xe lamp에서 나오는 빛이 300~520nm 영역의 빛이므로 1J은 0.35×10⁻⁵ einstein에 해당한다. 이는 다음과 같이 환산하였다.

i) 300nm 빛인 경우

$$E = hv = h \cdot \frac{C}{\lambda}$$

$$= 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m/sec}}{300 \times 10^{-9} \text{ m}}$$

$$= 6.63 \times 10^{-19} \text{ J/photon}$$

여기서 1 einstein은 1 mole의 양자를 말하므로 1 einstein = 6.63×10⁻¹⁹ J×6.02×10²³ = 3.99×10⁵ J, 그러므로 1J = 0.25×10⁻⁵ einstein이 된다.

ii) 520nm 빛인 경우도 위와 같은 방법으로 계산하면 1J = 0.44×10⁻⁵ einstein이 된다. 본 실험에서는 300~520nm 영역의 빛을 사용했으므로 평균하면 1J = 0.35×10⁻⁵ einstein이 된다. 그러므로 전체 사용한 빛의 량이 17.6 W (= 17.6 J/sec)이므로 photon rate은 6.07×10⁻⁵ einstein/sec이다. 이 광량에서 수소발생량은 26.5mL/h(3.17×10⁻⁷ mole/sec)였으며, 이때 사용한 촉매는 CdS+TiO₂/RuO₂ (600mg+300mg/45mg)의 혼합반도체를 사용하였으며, 광반응은 20% Lactic acid 수용액 매질에서 실험하였다.

그러므로 본 실험의 광화학적 효율(P,E)는 다음과 같다.

$$P,E = \frac{(2) \times (3.17 \times 10^{-7} \text{ mole/sec})}{6.07 \times 10^{-5} \text{ einstein/sec}} = 1.05 \times 10^{-2}$$

$$= 1.05 \%$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 결정구조에 따른 수소 발생량의 변화

본 실험에 사용한 여러가지 형태의 반도체들은 그들의 종류 변화 뿐만 아니라 결정구조도 수소 발생량에 많은 영향을 미쳤으며 이들 결정구조중 효율이 좋은 것을 선택하였다. 먼저 CdS의 경우 구조변화에 따른 수소발생량은 다음과 같이 달리 나타났다. 열처리는 600°C에서 3시간동안 Ar 분위기하에서 처리하였다. 열처리 전후의 수소발생량의 차이는 다음과 같다.

열처리된 CdS	열처리 전의 CdS
0.2 mL/h	1.48 mL/h

이때 촉매의 형태는 CdS 100mg, pt 3mg을 Ethanol : 물(0.5ml : 9.5ml) medium에 혼합한 후 사용하였으며 빛의 세기는 560mw/cm²이며 빛이 닿은 면적은 약 7.2cm²였다. 이후의 모든 실험에서는 열처리되지 않은 결정구조인 CdS를 사용하였다. 한편 WO₃의 경우는 800°C에서 약 3시간 Ar 분위기에서 열처리한 다음 아래의 촉매형태로 수소발생 효과를 관찰하였다.

CdS+WO₃/RuO₂(200mg+100mg/45mg)을 lactic acid, water(20ml, 80ml) medium에 혼합한 후 사용하였다. 이때의 WO₃가 열처리 된 것을 사용한 경우와 열처리되지 않은 것은 사용했을때 다음과 같은 수소발생량의 차이를 보였다.

열처리된 WO ₃	열처리 전의 WO ₃
4.25 mL/h	8.5 mL/h

이때 사용된 광의 세기는 역시 560mW/cm²였으며 빛이 닿은 면적은 약 30cm²였다. 이상의 결정구조에 대한 수소발생 실험에서 TiO₂는 anatase 형태에서 WO₃는 Orthorhombic 형태에서 CdS의 경우는 열처리되지 않은 형태에서 더 좋은 효율을 보여주고 있으므로 앞으로의 모든 실험에서 이러

한 형태의 반도체를 사용하였다. 이들 결정구조에 대한 XRD spectrum은 그림 4-6과 같다.

특히 WO_3 의 경우 WO_3 -Pt/CdS를 사용한 문헌¹⁸⁾에서는 300°C 보다 800°C 에서 열처리한 경우가 효율이 더 좋은 것으로 나타나서 본 연구의 실험과는 반대로 나타났다. 이러한 차이는 본 실험에서는 전자이동 촉매를 Pt 대신 RuO_2 를 사용하였으며 sacrificial reagent도 서로 다른 것을 사용했기 때문이라 생각된다. 특히 주목할 만한 것은 CdS- WO_3 혼합반도체를 사용할지라도 Pt를 촉매를 했을 경우는 alcohol medium에서 좋은 수소발생 효율을 보여주지만, RuO_2 를 사용했을 경우는 alcohol medium 하에서는 수소의 발생을 볼 수 없었다. 이처럼 전자(홀) 이동 촉매가 중요한 역할을 함을 볼 수 있다. 다음은 전자(홀) 이동 촉매의 종류를 Pt, Pd, Rh, RuO_2 를 각기 사용하여 이들의 효과를 알아보았다.

3.2 전자(홀)전이 촉매의 영향

혼합 반도체 촉매의 영향을 고려하기에 앞서 먼저 반도체로서는 band gap이 작아서 가시광선 영역에서 전자-홀 분리가 쉽게 일어나는 CdS를 사용하였다. 이때 생긴 전자나 홀을 이동하는 촉매로서는 Pt, Pd, RuO_2 , Rh을 사용하였으며 실험 결과는 그림 7과 같다.

그림 7에서 나타나듯이 같은 실험조건하에서 RuO_2 가 가장 좋은 촉매 역할을 하는 것을 볼 수 있다. 특히 그림 7에서는 모든 촉매 형태에서 시간이 지남에 따라 수소의 발생량이 증가할 뿐 아니라 단위 시간당 수소발생 속도가 증가하고 있다. 이는 촉매의 조건이 최대의 효율을 지닐때까지는 상당한 시간이 소요됨을 의미한다. 거의 10시간 이상 $560\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 Xe lamp을 쬐었음에도 계속 효율은 증가하고 있었다. 여러 실험에서 수소의 생성속도가 증가하는 induction period를 관찰하였으며, 많은 문헌에서 이러한 induction period에 관하여 언급하고 있다.^{18, 19)}

The effect of electron transfer catalyst

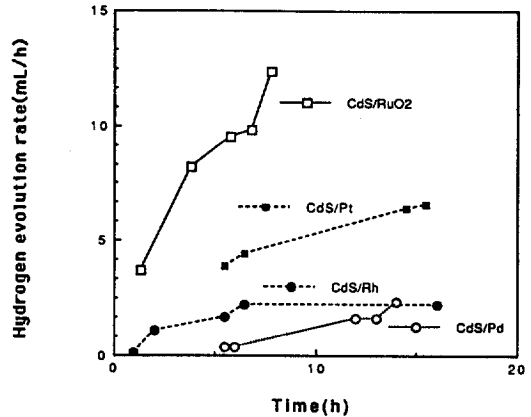


Fig. 7 Lactic acid/water(20ml/80ml) medium에서의 수소발생량 Xe Lamp : $560\text{mW}/\text{cm}^2$, CdS : 300mg, 각각의 금속의 량 : 15mg.

3.3 Sacrificial reagent의 영향

전자(홀)전이 촉매외에 주어진 광촉매 시스템에서 수소발생에 영향을 미치는 중요한 인자로서 sacrificial reagent의 적합성이나 특성이 중요하다. 여러가지의 sacrificial reagent의 종류에 따른 효과를 실험조건과 함께 Table 1에 나타내었다.

여기서 첫째 반응과 두번째 반응에 대한 수소발생량은 앞에서 논의한 induction period로 인해 수소발생효율이 시간에 따라 변화하였다. 그러므로 본 실험에서는 2시간 반응후 다시 두번째 반응을 시킨 후 수소생성량을 관찰한 것이다. 특히 주목할 만한 사실은 반도체 CdS- WO_3 와 RuO_2 를 사용한 촉매에서는 lactic acid에서만 수소의 생성 반응을 보였으며 지금까지 잘 알려진 alcohols이나 sulfide hole scavenger에서는 수소가 생성되지 않았다는 것이다. Methanol을 사용한 Pt/CdS나 CdS+ TiO_2 /Pt의 성능에 대해서는 다른 연구자들에 의해 보고되어 왔다¹²⁾. 그러나 본 연구에서 Pt 대신 RuO_2 를 사용했을 때 alcohol medium에서 수소가

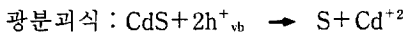
발생되지 않았으며, alcohol 하에서는 H₂ 외에 비록 정량은 하지 않았지만 많은 양의 산소가 발생됨을 G. C에서 확인할 수 있었다. 이는 전자전이 촉매의 종류와 sacrificial reagent의 조화가 매우 중요함을 말해 주고 있다.

이상의 실험에서 그림 1에서 전자전이 촉매 RuO₂를 선택하고 여기에 적합한 sacrificial reagent인 lactic acid를 사용해서 혼합반도체의 영향을 실험하였다.

3.4 혼합반도체의 영향

혼합반도체의 효과는 Table 2에서 잘 나타나고 있다. CdS보다는 CdS-TiO₂, CdS-WO₃의 수소발생 효과가 훨씬 좋음을 보여주고 있다. 이러한 혼합반도체가 효율이 좋은 것은 다음과 같이 논의로 설명될 수 있다.

CdS만을 광 반응에 사용했을 경우 아래와 같은 광 붕괴가 일어나며 WO₃만을 사용하면 태양스펙트럼의 가시광선을 거의 흡수하지 못하기 때문에 광반응이 일어나지 않는다. 그러나 WO₃와 CdS 혼합 촉매의 사용은 CdS 뿐만 아니라 WO₃의 효율을 동시에 증가시킬 수 있는 장점이 있다.



원리적으로 CdS 입자가 hole들과의 반응을 피할 수 있다면은 광촉매적인 수소생성을 위한 CdS의 안정성 및 효율을 증가시킬 수 있다.

WO₃의 conduction band와 valance band를 고려한다면 e_{cb}⁻는 H⁺을 효과적으로 H₂로 환원시킬 수 없는 반면, h⁺_{vb}은 물을 산화시켜 산소가 생성될 수 있도록 한다. CdS, WO₃ 두 혼합반도체를 lactic acid medium하에서 빛을 쬐일 경우 두 반도체의 valance band level에 양전하를 띤 hold들을 남겨둔 채 전자들은 conduction band로 올라간다. WO₃는 437nm의 빛을 약 64% 흡수할 수 있으며 CdS도 마찬가지로 같은 파장의 빛은 흡수할 수 있다. 이 파장의 빛을 사용하였을 경우 CdS와 WO₃는 동시에 전자와 홀쌍을 생성시킬 수 있다. CdS와 WO₃의

Table 1. Sacrificial reagents 효과실험*

Reagents	수소발생량 mL/h		
	1st 반응	2nd 반응	O ₂
1. MeOH	×	×	○
2. EtOH	×	×	○
3. Isopropanol	×	×	○
4. Lactic acid	0.30	0.65	×
5. Sulfide/Sulfite**	0.20	0.02	×

* 모든 실험에서 촉매는 CdS : WO₃ : RuO₂(20 mg : 10mg : 1.5mg)을 사용하였고 각 reagent 2mL를 물 8mL와 혼합해서 사용하였다. alcohol medium에서는 수소가 발생되지 않고 산소발생이 확인되었다.

* 모든 촉매는 induction period가 있어 반응시간에 따라 수소발생 속도가 증가함으로 2시간 반응 시킨 후 다시 2차 실험을 했다.

** 0.1M Na₂S, 0.1M Na₂SO₄, 1M NaOH

Table 2. 혼합반도체촉매에서의 수소 발생량*

촉매 종류	수소발생속도(mL/h)
1. CdS/Pt	1.8
2. CdS/Pd	1.5
3. CdS/Rh	1.2
4. CdS/RuO ₂	2.8
5. ** (CdS+TiO ₂)/RuO ₂	4.0
6. ** (CdS+WO ₃)/RuO ₂	4.5

* 모든 실험에서 광량세기 564mW/cm² Xe Lamp사용

용액 : Lactic acid : 물(20mL : 80mL)

CdS 300mg. Redox catalyst 15mg

** CdS : TiO₂(WO₃) : RuO₂의 혼합비는 200mg : 100mg : 15mg

band gap energy는 각각 2.4, 2.8eV이다. 에너지 level은 다음과 같다.

	CdS	WO ₃
E _{cb}	-0.8eV	+0.3eV
E _{vb}	+1.6eV	+3.1eV

WO₃가 물로부터 산소를 생성시킬 수 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. 물의 산화 level은 +0.82 eV이다. 즉 WO₃의 VB에 있는 hole들은 물을 산화시킬 수 있다. 이러한 것을 기초로 예상할 수 있는 것은 WO₃의 CB level은 CdS의 VB level보다 덜 positive하기 때문에 CdS의 VB에 있는 홀들은 WO₃의 CB에 있는 전자들에 의해 환원될 수 있다. CdS CB에 있는 전자들은 물의 환원에 관여할 수 있고 WO₃의 VB에 있는 홀들은 물의 산화에 관여할 수 있다. 그러므로 효과적인 물분해 반응이 가능하다. 그러나 CdS의 CB에 있는 전자들이 H⁺를 환원시키기 위해서는 Pt와 같은 금속촉매인 electron transfer catalyst를 필요로 한다. 위의 사실들은 WO₃와 혼합된 CdS/Pt가 다른 시료에 비해 훨씬 더 높은 효율을 보이고 있음으로써 확실시 되고 있다.

본 연구에서는 hole scavenger로 lactic acid를 사용하고 전자전이 촉매로서 RuO₂를 사용하였다. 이상의 본 연구에서 사용한 혼합반도체의 전자전 이과정은 그림 8로 요약할 수 있으며, 지금까지 논의에서 혼합반도체의 영향은 충분히 증명되었다.

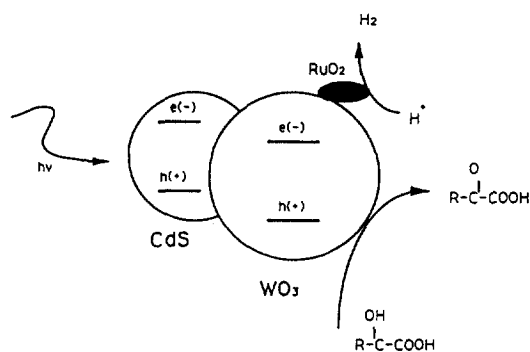


Fig. 8 (CdS+WO₃)/RuO₂ 혼합반도체 시스템에서의 광촉매적인 수소생성에 관한 반응경로.

마지막으로 이들 혼합반도체의 혼합비에 따른 영향을 조사하기 위해 다음과 같은 혼합비로 시료를 제조하였다.

Sample	CdS : TiO ₂ : RuO ₂ (mg)			Lactic acid : 물 (mL)	
1	5	25	1.5	2	8
2	10	20	1.5	2	8
3	15	15	1.5	2	8
4	20	10	1.5	2	8
5	25	5	1.5	2	8

각 시료에 대한 수소 발생량은 다음과 같다.

Sample	수소 생성 속도 (mL/h)	
	1st irradi.	2nd irradi.
1	0.29	0.54
2	0.20	0.42
3	0.96	1.00
4	0.80	1.00
5	0.96	0.86

이때 2nd irradiation은 560mW/cm² 광세기에서 2시간 반응후 실시하였다. 결과적으로 CdS : TiO₂의 비로 1 : 1이나 2 : 1일때 가장 효율이 좋았으며 WO₃도 CdS와의 비가 2 : 1일때 가장 효율이 좋았다. 현재까지 CdS-WO₃/RuO₂ 촉매와 lactic acid medium 하에서 수소생성 효율이 가장 좋았으며 이 촉매의 수소발생효율은 앞절에서 설명한 광화학적 효율로 계산하였다.

4. 결 론

혼합반도체의 효과가 입증되었으며 CdS-WO₃ RuO₂와 lactic acid에서 가장 큰 효율을 보였다. 특히 sacrificial reagent로서 alcohol medium을 사용했을 때 RuO₂는 Pt와는 달리 수소를 발생하지 않았다. 촉매의 광화학적 효율은 1.05%를 얻었으며 촉매의 밀도를 증가시키면 어느 한도까지 증가될 것으로 기대된다. 현재 상태의 촉매로 표면적을 1m²로 한다면 80mW/cm²의 태양광에서 계산상 560mL/h의 속도로 수소를 제조할 수 있다.

참 고 문 헌

1. J. Desilvestro, M. Graetzel, M. Kavan and J. Moser, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2988(1985).
2. R. M. Quint and N. Getoff, *Int. J. Hydrogen Energy*, 13, 269(1988).
3. D. N. Furlong, D. Wells and W. Sasses, *J. Phys. Chem.*, 90, 1107(1986).
4. E. Borgarello, E. Pelizzetti, R. Ballardini and F. Scandola, *Nouv. J. Chim.*, 8, 567(1984).
5. M. Barbeni, E. Pelizzetti, E. Borgarello, N. Serpone, M. Graetzel, L. Balducci and M. Visca, *Int. J. Hydrogen Energy*, 10, 249(1985).
6. R. Rafaeloff, Y. M. Tricot, F. Nome and J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, 89, 553(1985).
7. N. Serpone, E. Borgarello, M. Barbeni and E. Pelizzetti, *Inorg. Chim. Acta.*, 90, 191(1984).
8. O. Enea and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 90, 301(1986).
9. N. Kakuta, K. H. Park, F. M. Finlayson, A. Ueno, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, S. E. Webber and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 89, 732(1985).
10. D. Duonghong, N. Serpone and M. Graetzel, *Helv. Chim. Acta*, 67, 1012(1984).
11. A. J. Bard and M. S. Wrighton, *J. Electrochem. Soc.* 11, 1706(1977).
12. N. Serpone, E. Borgarello, E. Pelizzetti and M. Barbeni, *Chim. Ind. (Milan)*, 67, 318(1985)
13. N. Serpone, E. Borgarello, M. Barbeni and E. Pelizzetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 6, 342(1984).
14. A. Sobczynski, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. Mallouk, S. E. Webber and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 91, 3316(1987).
15. (a) N. Serpone, E. Borgarello and M. Graetzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 342(1984). (b) N. Serpone, E. Borgarello, E. Pelizzetti and M. Barbeni, *Chim. Ind.(Milan)*, 67, 318(1985). (c) E. Borgarello, N. Serpone, M. Graetzel and E. Pelizzetti, *Inorg. Chim. Acta*, 112, 197(1986).
16. A. Sobczynski, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. Mallouk, S. E. Webber and J. M. White, *J. Phys. Chem.*, 91, 3316(1987).
17. Enrico Borgarello, J. Kiwi, Ezio Pelizzetti, Mario Visca, Michael Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6324(1981).
18. M. Ashokkumar and P. Maruthamuthe, *Int. J. Hydrogen Energy*, 16, 591(1991).
19. Yu. A. Gruzdkov, E. N. Savinov and V. N. Parmon, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12, 393(1987).