

## 수소제조용 CdS 입자막 전극의 표면처리 효과

장점석, 장혜영, 소원욱, \*이영우, 문상진

한국화학연구소 화학기술연구부  
\*충남대학교 화학공학과

### Effect of Surface Treatment on Hydrogen Production of Cadmium Sulfide Particulate Film Electrodes

Jum-Suk Jang, Hye-Young Chang, Won-Wook So, \*Young-Woo Rhee, Sang-Jin Moon

Advanced Chemical Technology Division,  
Korea Research Institute of Chemical Technology  
\*Department of Chemical Engineering,  
College of Engineering, Chungnam National University

#### Abstract

To improve the photochemical energy conversion efficiency and the stability of CdS particulate film electrode which is used to produce hydrogen from the aqueous H<sub>2</sub>S solution photoelectrochemically, surface treatment of this film was carried out using TiCl<sub>4</sub> solution. CdS particles for preparation of the films were synthesized by precipitation reaction of Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 9H<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>S · 4H<sub>2</sub>O. Then, the CdS sol was hydrothermally treated for 12hr in an autoclave with the variation of treatment temperature to control the crystalline phase of particles. CdS film electrode was thus prepared by annealing at 400°C for 12hr of the wet-film cast at room temperature, and subsequently surface treated with TiCl<sub>4</sub> solution. The electrodes were characterized using XRD, SEM, and the photocurrent meter. The photocurrents of CdS film electrodes prepared with surface treatment were up to two times higher than the electrodes without surface treatment, indicating about 4.0 mA/cm<sup>2</sup>. Hydrogen production rate in a continuous flow system using photoelectrochemical or photochemical cells prepared with surface treatment also increased in proportion to the increase of photocurrents.

## 초록

가시광선을 이용하여 수용액 상태의 황화수소로부터 수소를 제조하기 위해 사용되는 CdS 입자막전극의 광효율 개선과 광안정성 향상을 위해 막전극을 표면처리하였다. CdS 입자막 전극에 사용되는 CdS 입자는  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합 침전법에 의해 제조하였다. 입자 결정상을 제어하기 위해 고압반응기에서 온도를 바꿔가며 12시간 동안 수열처리하였다. 이렇게 제조된 CdS 졸을 이용하여 캐스팅법으로 막전극을 제조하였으며,  $\text{TiCl}_4$  수용액을 사용하여 후처리 하였다. CdS 입자의 결정상은 XRD pattern으로 확인하였고, 평균 입자입자크기는 XRD pattern과 Scherrer 식에 의해 계산하였다. 입자 형상과 막 표면 형태는 SEM으로 관찰하였다. 수소 발생은 Xe램프가 장착된 연속흐름 광반응 장치를 이용하여 광전기화학적 방법과 광화학적 방법으로 각각 측정하였다.  $\text{TiCl}_4$ 로 표면처리한 막전극의 광전류는 처리하지 않았을 때 보다 평균 2배가량 증가한  $4.0 \text{ mA/cm}^2$  정도를 나타내었다. 수소발생량도  $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol/hr}$  정도로서 처리하지 않았을 때 보다 크게 증가하였다.

## 1. 서론

Fujisihima 와 Honda가  $\text{TiO}_2$  광전극으로부터 물분해를 보고한 이래로 물과 황화수소와 같은 자연 원료로부터 수소의 광전기화학적(Photoelectrochemical: PEC) 혹은 광화학적(Photochemical: PC)제조에 많은 연구가 이루어지고 있다[1-3]. 특히 황화수소는 오일이나 천연가스 정제의 부산물로 풍부하고, 물분해에 비해 요구되는 광전기화학 전위가 상대적으로 낮아 많은 관심이 집중되고 있다. 빛이 광촉매나 광전극에 흡수되면 광 유도된 전하가 분리되어 전자/정공쌍이 만들어지고, 이 전자/정공쌍은 광촉매의 표면에서 직접 산화/환원반응에 참여하거나(PC법), 각각 작업전극과 상대전극의 표면으로 이동하여 독립적인 산화와 환원반응이 일어나게 된다(PEC법) [4-5]. 따라서 가시광선 영역의 빛을 흡수하여 광화학반응에 효과적으로 이용할수 있는 광촉매 물질의 개발은 태양광의 직접적인 활용이란 관점에서 볼때 매우 중요한 과제이

다.

$\text{TiO}_2$ 는 값싸고, 안정하며, 내부식성 등의 우수한 특징이 있어 환경촉매, 태양전지 분야 등에서 우선적으로 연구가 진행되어 온 물질이다. 그러나, 밴드갭 에너지(3.2 eV)가 커서 가시광 영역에서의 광 흡수율은 매우 낮은 편이며, 따라서  $\text{TiO}_2$  자체만으로는 태양에너지 이용에 한계가 있다.

CdS는 광과장 520 nm에서 threshold 값을 가지므로 가시광 영역의 빛을 상당부분 흡수할 수 있어 물분해를 위한 광촉매로 널리 연구가 되고 있다. 그러나 이런 중간 밴드갭 물질들은 대체로 광흡수율에 비해 하여 증가하는 광부식 문제로 인해 이를 해결하기 위한 노력이 큰 과제가 되고 있다.[6-7]. 따라서 본  $\text{H}_2\text{S}$ 와 같은 sulfide 나 sulfite 같은 희생 물질들은 오히려 물과 함께 사용되어 CdS의 광안정성을 향상시키기 위한 한 방안이 되고 있기도 하다 [8-11].

본 연구에서는 이러한 광흡수 효율과 광안정성을 동시에 향상시키고자 하는 목적

으로, 황화수소 광분해용 나노크기 CdS 입자막을 제조함에 있어  $TiCl_4$  수용액으로 입자막을 후처리 함으로써 이에 따른 광전류 발생과 수소발생 속도 등의 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 나노크기 입자막 전극 제조

먼저 0.5 M  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Kanto Chem., Japan) 수용액과 0.5 M  $Na_2S \cdot 9H_2O$ (J.T.Baker, U.K.) 수용액을 상온에서 혼합 침전시킴으로써 나노크기 CdS 졸을 합성하였다. 입자의 결정성을 향상시키기 위해 온도를 변화시켜 가며(180-240°C) 이 졸을 다시 12시간 동안 수열 처리하였다. 입자막을 제조하기 위해 이 수열처리된 20 wt% CdS 졸과 binder물질인 polyethyleneglycol(PEG, Fluka, MW 20,000)을 혼합하여 하루 정도 교반하였다. 나노크기 입자막은 준비된 혼합물로부터  $SnO_2$  전도성 유리 위에 캐스팅법으로 제조하였으며, 400°C에서 1시간동안 소성하였다. 광전류 및 PEC형 수소발생 측정용 막은 silver paste로 구리선과 연결한 후 에폭시 수지로 마무리하여 준비하였다. 이때 상대전극으로는 plasma sputter를 이용하여 (40W, 2분)  $SnO_2$  전도성 유리 위에 수백 Å 두께로 코팅된 Pt막을 사용하였다. 광전류 측정에 사용된 나노크기 입자막 전극의 크기는  $1 \times 1$  cm였으며, 수소발생 속도 측정에 사용된 입자막 전극의 크기는  $3 \times 3$  cm,  $7.5 \times 7.5$  cm 두 종류였다.

### 2.2. 입자막 전극의 표면처리 및 물성 측정

상기의 나노크기 CdS 입자막을  $TiCl_4$  (99.995% Aldrich) 수용액의 농도를 바꿔가며 30분 동안 상온에서 처리한 후 전기로에서 400°C, 30분 동안 다시 한번 소성하였다. 다른 제반 처리 조건은 상기  $TiCl_4$  미처리 경우와 동일하였다. 결정상은  $CuK\alpha$  line을 사용하는 X-ray Diffractometer (XRD; Rigaku-Denki D/MAX-III B)에 의해서 확인하였고, CdS 입자 막의 두께와 형상은 Scanning Electron Microscope(SEM; Philips XL 30S FEG)에 의해 관찰하였다. 입자막의 광전류는 Xe램프 (광세기; AM1.5)와 SCE 기준전극이 부착된 Potentiostat/Galvanostat(EG & G 273A)를 사용하여 측정하였다.

### 2.3. 수소 발생량 측정

수소발생은 molecular sieve 5A column ( $1/8" \times 2$  m)이 장착된 GC (HP 6890)를 사용하여 정성분석하였으며, 수소 발생속도는 Fig. 1에 도시한 연속흐름 광반응 장치를 이용하여 시간에 따른 압력증가를 측정함으로써 계산하였다. 이때 Photocell의 조립시 상대전극의 유무에 의해 각각 광전기화학적 및 광화학적 방법의 측정이 가능하였다. 광전기화학적 시스템은 CdS 입자 막전극과 Pt를 코팅한 상대 전극으로 구성되어 있고, 광화학적 시스템은 CdS 입자막 전극 표면에 Pt를 직접 코팅한 일체형 전극 하나로 구성되어 있다. 수소 발생량 실험시  $H_2S$ 가 용해된 모사 전해질 용액으로 0.1 M  $Na_2S$ 와 0.02 M  $Na_2SO_3$  수용액을 사용하였다. 광원으로는 Xe 램프를 사용하였고, 광원의 세기는 100 mW/cm<sup>2</sup>(A.M 1.5)였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

CdS 입자의 결정상을 제어하기 위해 고

압반응기에서 12시간 동안 온도를 변화시키면서 수열처리하였다. 수열처리 온도가 증가함에 따라 cubic form에서 hexagonal form으로 상전이 되어 240°C에서는 완전한 hexagonal form으로 성장하였다(Fig. 2). 평균 일차입자의 크기도 수 나노미터에서 수십 나노미터까지 증가하였다. 나노크기 CdS 입자의 평균 일차입자 크기는 XRD pattern 으로부터 다음의 Sherrer 식(1)을 사용하여 계산하였다[11]. 완전히 성장한 hexagonal form의 CdS 일차입자의 평균 크기는 20 nm( $\pm 3$  nm) 정도였다.

$$D = 0.94 \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

여기서 D는 입자크기,  $\beta$ 는 반치폭(FWHM),  $2\theta$ 는 Bragg 각도,  $\lambda$ 는 X-ray의 파장이다.

0.1M TiCl<sub>4</sub> 수용액으로 처리한 CdS 막표면을 다음 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서, 표면처리 하지 않은 CdS 입자막은 입자끼리 엉겨있는 다공성의 형태를 보여주었다. 이러한 다공성 구조는 소성 과정동안 결합제로서 사용된 PEG가 제거되면서 생겨난 것으로 생각된다. 반면에 표면처리된 CdS 막은 처리전에 비해 두께가 더욱 얇아졌으며, 입자끼리 보다 치밀하게 연결된 구조를 나타내었다. 이는 TiCl<sub>4</sub>에 의한 CdS 막의 에칭효과와 소성후 CdS 입자 표면에 형성된 TiO<sub>2</sub>층의 존재에 기인하는 것으로 생각된다. 농도에 따라 다소 차이를 보이지만 TiCl<sub>4</sub>로 표면처리된 입자막의 광전류는 처리하지 않은 경우에 비해 대체로 2배 정도 증가한 4.0 mA/cm<sup>2</sup> 정도를 나타내었다.

수소발생량에 대한 표면처리 효과를 직접적으로 비교하기 위해 연속흐름 광반응기에서 수소발생량을 측정하였다. Fig. 4는 시간에 대한 광전기화학적 수소 발생량을 나타낸 것이다. 표면처리한 CdS 입자막 전극의

경우  $1.33 \times 10^4$  mol/hr 정도로서 처리하지 않은 경우의  $6.22 \times 10^5$  mol/hr에 비해 2배 이상임을 알 수 있었다. 이런 결과는 CdS 입자 막전극을 표면처리하는 것이 입자 자체와 전해 용액사이에 형성된 계면에서 전극과 전해질 용액간의 접촉면적을 증가시키고, 여기된 전자/정공쌍이 입자끼리의 치밀성으로 인해 더욱 원활이 전달되기 때문으로 생각된다. Fig. 5는 시간에 따른 광화학적 수소 발생량을 나타낸 것으로 수소 발생량도 광전기화학적 경우와 유사한 경향을 보였다. 표면처리한 경우의 수소 발생 속도는  $2.42 \times 10^4$  mol/hr 정도로서 표면처리 하지않은 막의 경우  $1.22 \times 10^4$  mol/hr에 비해 2배 정도 증가하였다. 이와 같이 광화학적방법에 의한 수소발생 속도는 광전기화학적 방법에 비해 높은 값을 나타내었다. 이는 막 전극 표면에서 여기된 전자/정공쌍이 인접해 있는 전해질과 직접 산화-환원 반응을 일으킴으로써, 광전기화학적 방법의 전자이동에 따른 소모와 재결합이 상대적으로 감소되었기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

상온에서 침전법에 의해 제조된 CdS 졸을 240°C, 12시간 수열처리하여 평균 입자크기 20 nm 정도의 hexagonal 입자를 제조하였다. TiCl<sub>4</sub> 수용액으로 표면처리한 CdS 막전극의 광전류값은 4.0 mA/cm<sup>2</sup> 정도로서 처리하지 않은 입자막 전극에 비해 2배 정도 높았다. 광전기화학적 방법으로 측정하는 수소발생량도 처리하지 않은 전극에 비해 역시 2배 정도 높은 값을 나타내어 표면처리 효과가 매우 큼을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 대체에너지연구사업의 연구기금으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. A. Fujishima and K. Honda: Nature, 37(1972), 238
2. R.C. Kalnthly and J.O. Bockris, : Int. J. Hydrogen Energy, 12(1987), 1, 23-26
3. S.A. Naman and K.A. Emara : Int. J. Hydrogen Energy, 12(1987), 9, 629-632
4. A.J. Bard : J. Phys. Chem, 86 (1982), 2, 172-177
5. S.A. Naman : Int. J. Hydrogen Energy, 22(1997), 8, 783-789
6. J.Y. Choe, K.J. Kim and D. Kim : Metals and Materials, 3(1997), 265
7. E.N. Savinov, Y.A. Gruzdkov and V.N. Parmon : Int. J. Hydrgen Energy, 14(1989), 1, 1-9
8. C.A. Linkous, T.E. Mingo and N. Z. Muradov : Int. J. Hydrgen Energy, 19(1994), 3, 203-208
9. C.A. Linkous, N. Z. Muradov and S. N. Ramser : Int. J. Hydrgen Energy, 20(1993), 9, 701-709
10. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, and D.P.Gaur "Metal Alkoxidees" Acaedmic Press. New York, 1978
11. Taylor, A. "X-ray Metallography" Wiley, New Yourk, U.S.A.(1983), 674

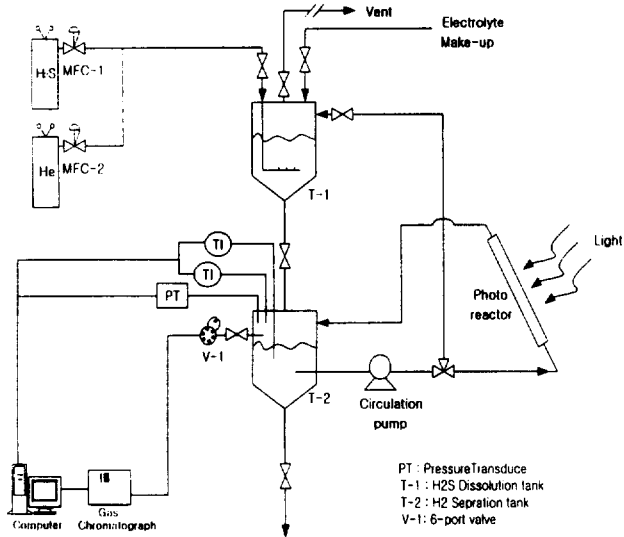


Fig. 1. Continuous flow photoreactor system

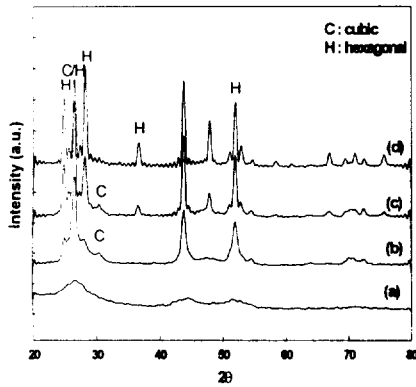


Fig. 2. XRD patterns of CdS particles prepared with hydrothermal treatment at various temperatures of (a) RT, (b) 160, (c) 200, (d) 240°C for 12hr

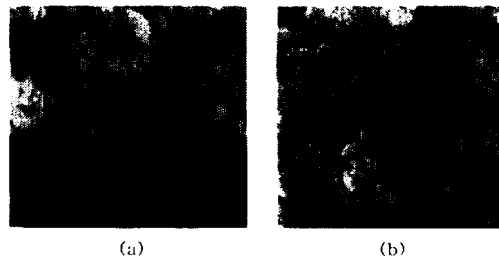


Fig. 3. Scanning electron micrographs of CdS crystalline particulate film obtained before (a) and after (b) surface treatment with 0.1 M TiCl<sub>4</sub>.

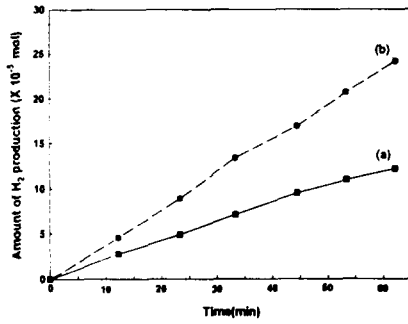


Fig. 4. Photoelectrochemical hydrogen production from CdS particulate film electrode in the presence of 0.1 M Na<sub>2</sub>S + 0.02 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> : (a) untreated CdS electrode, (b) CdS electrode treated with 0.1 M TiCl<sub>4</sub> solution

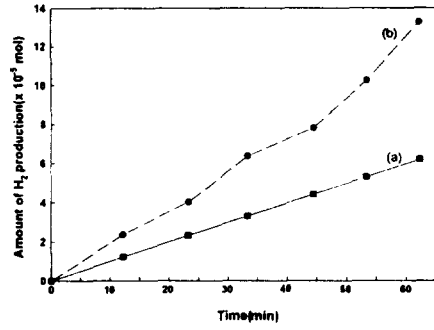


Fig. 5. Photochemical hydrogen production from CdS particulate film electrode in the presence of 0.1 M Na<sub>2</sub>S + 0.02 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> : (a) CdS electrode sputtered with Pt, (b) CdS electrode treated with 0.1 M TiCl<sub>4</sub> solution and sputtered with Pt