

수소제조에 관한 박막형 CdS-TiO₂ 복합 광촉매계의 표면처리 효과

장점식, 소원욱, 김광재, 문상진

*한국화학연구원 정밀·생화학공정개발연구센터

Effect of Surface Treatment of CdS-TiO₂ Composite Photocatalysts with Film Type on Hydrogen Production

Jum-Suk Jang, Won-Wook So, Kwang-Je Kim, Sang-Jin Moon

**Fine & Bio-chemical Process R&D Center,
Korea Research Institute of Chemical Technology
Jang-Dong 100, Yusong-Gu, Daejeon 305-343, Korea*

ABSTRACT

CdS and TiO₂ nanoparticles were made by the precipitation method and sol-gel method, respectively, and they were mixed mechanically and then treated with the hydrothermal processing. CdS-TiO₂ composite particulate films were thus prepared by casting CdS-TiO₂ mixed sol onto SnO₂ conducting glass and a subsequent heat-treatment at 400°C. Again, the physico-chemical and photoelectrochemical properties of these films were controlled by the surface treatment with TiCl₄ aqueous solution. The photocurrents and the hydrogen production rates measured under the present experimental conditions varied in the range of 3.5~4.5 mA/cm² and 0.3~1.8cc/cm²-hr, respectively, and showed the maximum values at the CdS/[CdS +TiO₂] mole ratio of 0.2. Also, the surface treatment with TiCl₄ aqueous solution caused a considerable improvement in the photocatalytic activity, probably as a result of close contacts between the primary particles by the etching effect of TiCl₄. It was found that the photoelectrochemical performance of these particulate films could be effectively enhanced by this approach.

주요기술용어: TiO₂(이산화티타늄), Photocatalyst(광촉매), Photoelectrochemical(광전기화학), Hydrogen production (수소 제조)

1. 서 론

에너지 자원의 고갈과 환경문제로 인한 대체

에너지 개발이 중요한 관심사로 대두되면서 광촉매를 이용한 수소제조기술 개발에도 많은 연구가 이뤄지고 있다. 그러나, 태양광을 이용한

수소에너지의 직접 생산에 대한 연구는 효율적인 가시광계 광촉매 개발의 어려움으로 인하여 큰 성과를 거두지 못하고 있다. 최근에는 여러 연구자들이 CdS, SrTiO₃, ZnS 등과 같은 입자형 광촉매를 이용하여 수소 생산 효율을 향상시키기 위해 노력하고 있으나 낮은 활성과 광부식 등 아직도 해결해야 할 많은 문제점을 남겨두고 있다¹⁾.

Linkous와 여러 연구자들은 직접 물분해에 대한 전단계 연구 내지 광안정성의 문제로 인해 H₂S와 같은 sulfide나 sulfite 같은 희생 물질들을 사용하여 가시광계 CdS 광촉매 시스템의 수소제조 연구를 시도하였다²⁻⁵⁾. Naman 등은 TiO₂, CdSe, CdS 등의 광촉매를 사용하여 H₂S로부터 수소를 제조하는 경우 수용액상에서 에탄올 아민이 효과적인 반응 중간체로 작용한다고 보고하였다⁶⁾. 본 연구팀에서도 CdS 입자막 표면을 TiCl₄ 용액으로 표면처리하여 CdS 입자막의 다공성 구조를 보다 치밀한 구조로 변형하고 전기적 접촉을 향상시킴으로써 광분해 효율과 광부식을 효과적으로 개선시킬 수 있었다⁷⁾. 또한, CdS-TiO₂ 복합 광촉매계를 제조하여 광 여기된 전자-정공의 재결합 방지와 결과적인 광부식 방지, 광전류값 증가의 효과를 얻었다⁸⁾. 한편, 광촉매의 입도, 결정상과 같은 물리적 변수도 효율에 큰 영향을 미치는 것으로 알려지고 있는데, Vucemilovic 등은 광활성을 개선할 목적으로 수소 제조용 CdS 광촉매의 입자를 침전법에 의해 제조하면서 입자의 직경을 원하는 크기로 조절하여 좋은 결과를 얻었다⁹⁾. Masumoto 등은 NaCl 첨가에 따른 CdS 입자의 상전이를 고찰하였다. 그 결과 첨가된 NaCl은 CdS 분자들과 재배열하여 cubic에서 hexagonal로의 상전이를 용이케 하며 광활성에도 좋은 영향을 미치는 것으로 보고하였다¹⁰⁾.

본 연구에서는 물리적 혼합에 의해 준비된 CdS-TiO₂ 복합 광촉매계의 물성 변형 및 TiCl₄ 수용액에 의해 처리된 복합 입자막 계의 표면 특성을 조사하였고, 이에 따른 물리화학적, 광전기화학적 특성과 수소발생속도 등 촉매 활성과

의 상관성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 물리적 혼합에 의한 나노크기 복합 입자입자(CdS +TiO₂)의 준비

나노크기 CdS 졸은 0.5 M Cd(NO₃)₂ · 4H₂O(Kanto Chem., Japan) 수용액과 0.5 M Na₂S · 9H₂O (J.T.Baker, U.K.) 수용액을 상온에서 혼합 침전시킴으로써 준비하였으며, 나노크기 TiO₂ 졸은 titanium alkoxide와 산촉매를 사용하여 졸-겔법에 의해 합성하였다¹¹⁾. 이 두가지의 졸을 비이커에서 일정비로 잘 섞어 혼합계를 준비하였다. CT (CdS +TiO₂)의 물비에 대한 영향을 관찰하기 위해 CT의 총 함량을 고정하고 CdS의 물비를 변화시켰으며, 입자의 크기와 결정상은 이 혼합액을 180~240°C, 12시간 동안 수열처리함으로써 제어하였다.

2.2 CdS-TiO₂ 복합 입자막 제조와 물성 측정

광전류 측정 및 수소발생 실험에 쓰일 입자막 전극을 제조하기 위해 수열처리된 CT 졸과 binder 물질인 polyethyleneglycol(PEG, Fluka, MW 20,000)을 혼합하여 교반하였다. 이 혼합액을 불소가 도핑된 SnO₂ 전도성 유리위에 일정 두께로 캐스팅하였으며, 400°C에서 1시간 동안 소성하여 다공성의 입자막을 제조하였다. 입자막의 두께는 binder물질의 농도 및 캐스팅 양에 의해 변화되었는데, 표준 시료는 대략 5~10um범위의 두께를 가지도록 조절되었다.

입자막의 표면처리 효과를 보기 위해, 상기의 CT 입자막을 TiCl₄ (99.995%, Aldrich) 수용액의 농도를 바꾸어 가며 30분 동안 상온에서 처리한 후 전기로에서 450°C, 30분 동안 다시 소성하였다. 광전류 측정을 위한 전극의 크기는 1 × 1 cm²였으며, silver paste로 구리선과 연결한 후 에폭시 수지로 마무리하여 준비하였다. 이때

상대전극으로는 Pt gauze를 사용하였다. 수소발생 측정을 위한 입자막 photoreactor 시스템은 제조된 CT막(7.5×7.5 cm²) 위에 최종적으로 R.F. plasma sputter (40W, 40초) 이용하여 Pt 촉매를 동일량 증착시켰으며, S.S frame과 평판 유리를 이용하여 sealing 하였다.

결정상은 CuK α line을 사용하는 X-ray Diffractometer (XRD, Rigaku-Denki D/MAX-III B 40KV, 25mA)에 의해서 확인하였고, CT 입자막의 두께와 형상은 Scanning Electron Microscope (SEM, Philips XL 30S FEG)에 의해 관찰하였다. 입자막의 광전류는 Xe-램프 (광세기 : 100mW/cm², AM 1.5)와 SCE 기준전극이 부착된 Potentiostat/Galvanostat (EG & G 273A)를 사용하여 측정하였다.

2.3 수소 발생량 측정

수소발생은 molecular sieve 5Å column (1/8 × 2m)이 장착된 GC (HP 6890)를 사용하여 정성 분석하였으며, 수소 발생속도는 Fig. 1에 도시한 연속흐름 광반응 장치를 이용하여 시간에 따른 압력증가를 측정함으로써 계산하였다. 수소발생을 위한 광화학적 photoreactor 시스템은 CT 입자막 전극 표면에 Pt를 직접 코팅한 일체형 전극 하나로 구성되었다. 수소 발생량 실험시 전해질용액은 H₂S가 용해된 모사전해질 용액으로 0.1 M Na₂S 와 0.02 M Na₂SO₃ 수용액을 사용하였다. 광원으로는 Xe-램프를 사용하였고, 광원의 세기는 100 mW/cm² (A.M 1.5) 였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 CdS-TiO₂ 복합계의 결정상 변화에 대한 비교 목적으로 CdS 단일 광촉매 입자의 수열처리 온도를 고압반응기에서 12시간 동안 바꿔가며 수열처리를 행한 결과이다. 수열처리 온도가 증가함에 따라 cubic form에서 hexagonal form으로 상전이 되었으며, 240℃에서 안정한

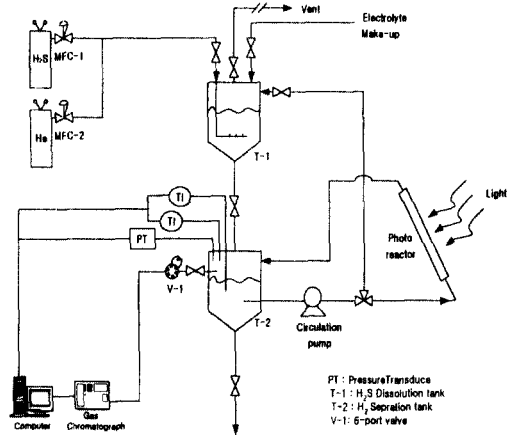


Fig. 1. Continuous flow photoreactor system.

hexagonal form을 얻을 수 있었다.

Fig. 3은 CdS-TiO₂ 복합 광촉매의 물비변화에 따른 결정상의 영향을 조사하기 위해 240℃에서 12시간 동안 수열처리하여 얻은 결과이다. 여기서, CdS 입자의 결정상은 수열처리 온도 외에도 TiO₂농도에 크게 의존하였는데, CT에 대한 TiO₂ 농도가 높을 경우 같은 온도에서도 cubic form에서 hexagonal form으로의 전이가 용이하지 않았다. 이같은 상호 의존성은 TiO₂의 경우에도 있어서도 유사하였는데, CdS 농도가 증가함에 따라 TiO₂의 anatase form은 CdS hexagonal form의 [100]면 부근에서 점점 사라져 결정성이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 즉, 본 가시광용 복합 촉매계의 주된 성분인 CdS는 TiO₂의 함량증가에 따라 열역학적으로 보다 안정하며 촉매 활성도 높은 것으로 알려진 hexagonal 구조로의 전이가 용이치 않아, 적어도 결정성 측면에서는 복합계의 구성이 바람직하지 않은 것으로 나타났다.

한편, CdS 평균 일차입자의 크기는 수열처리 온도가 증가함에 따라 수 나노미터에서 수십 나노미터까지 증가하였다. 나노크기 CdS 입자의 평균 일차입자 크기는 XRD pattern으로부터 다음의 Sherrer 식(1)을 사용하여 계산하였다. Table 1에서 볼수 있는 바와 같이 동일한 수

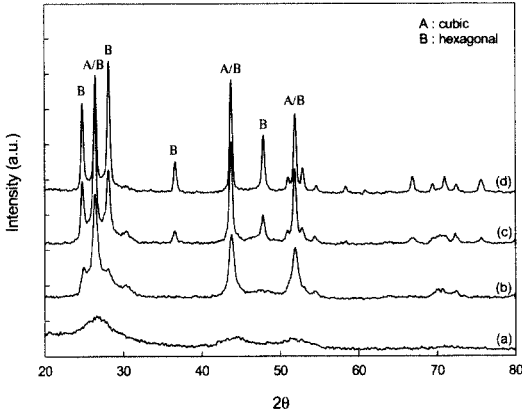


Fig. 2. XRD patterns of CdS particles prepared with hydrothermal treatment at various temperatures of (a)RT, (b)160, (c)200, (d)240°C for 12hr.

열처리 온도에서 CT몰비에 따른 입자 크기의 영향은 20~30nm 정도의 크기로서 뚜렷한 차이를 나타내 보이지는 아니 하였다.

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

- 여기서 D : 입자크기
- β : 반치폭(FWHM)
- 2θ : Bragg 각도
- λ : X-ray의 파장

Fig. 4는 몰비 변화에 따른 CT 입자막 전극의 단면사진을 나타낸 것이다. 순수한 CdS 입자의 몰비가 증가함으로 인하여 CdS 입자간 사이에 다공성 구조가 더 발달함을 확인할 수 있었다. 이 다공성 구조는 소성 과정동안 결합재로서 사용된 PEG가 제거되면서 주로 발생되지만, 순수 CdS의 경우 TiO₂ 비해 일차입자의 평균크기가 훨씬 크기 때문에 CdS의 함량이 많아 질수록 더 큰 다공성 구조가 형성된 것으로 생각된다.

Fig. 5는 몰비 변화에 따른 CT 입자막을 제조한 후 각각을 TiCl₄ 수용액으로 표면처리한

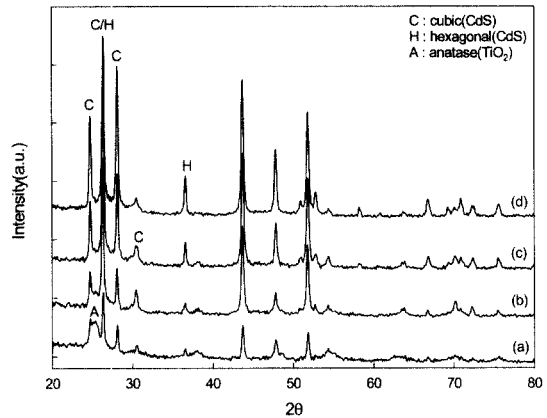


Fig. 3. XRD patterns of CT particles prepared with hydrothermal treatment at 240°C and at various CdS / CT mole ratio of (a) 0.2, (b) 0.5, (c) 0.8, (d) 1.0.

결과를 보여 주고 있다. 표면처리하지 않은 경우에 비해 입자간의 접촉(necking) 현상이 현저히 증가하였으며, 다공성이 적은 구조로 전환되었음을 보여 주는데, 이는 TiCl₄ 수용액이 CdS 일차 입자들을 부분적으로 에칭(etching)하여 입자끼리 보다 치밀하게 연결된 구조를 만드는 작용을 한 때문으로 생각된다. 실제로 표면처리 전후의 입자막의 비표면적을 측정하여 보면

Table 1. Crystal size and structure of CT particles prepared with hydrothermal treatment at 240°C for 12hr and at various mole ratios.

Mole ratio (CdS/CT)	1.0	0.8	0.5	0.2
Particle size (nm)	22	26	27	26
Crystal structure*	H ^c	H ^c	H ^{ca}	C ^a

* Superscript denotes a mixture of cubic(c) and hexagonal(H) form of CdS, and anatase(a) of TiO₂, containing mostly the form mentioned.

Fig. 4. SEM photographs of CT particulate films prepared with heat treatment at 450°C and various mole ratios of CdS/CT: (a) 0.2, (b) 0.5, (c) 0.8, (d) 1.0.

Fig. 5. SEM photographs of CT particulate films prepared with surface treatment using TiCl_4 aqueous solution at various CdS/CT mole ratios of (a)0.2, (b)0.5, (c)0.8, (d)1.0.

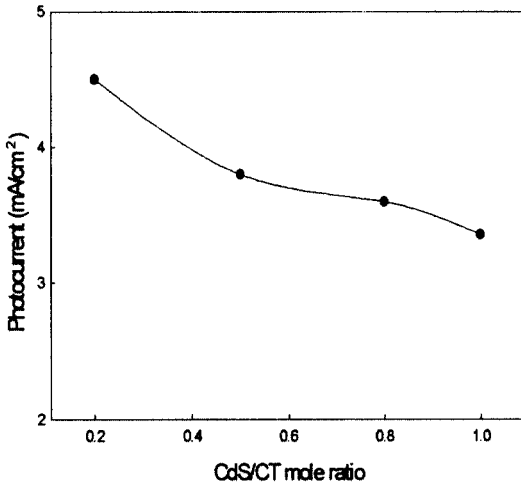


Fig. 6. Effect of CdS/CT mole ratio on photocurrent of CT film electrodes prepared with surface treatment by TiCl₄ aqueous solution.

처리 후 비표면적이 감소함을 나타내었다.

Fig. 6은 TiCl₄로 표면처리된 CT계 입자막의 몰비에 따른 광전류 값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 CdS의 몰비가 감소함에 따라 광전류 값은 4.5~3.5 mA/cm² 범위에서 증가하는 경향을 나타내었다. 몰비가 0.2인 CT 입자막의 광전류 값은 4.5 mA/cm² 정도로 가장 높았다. 실제로 몰비 0.0에 해당하는 순수 TiO₂의 경우 낮은 가시광 흡수율로 인해 1 mA/cm²에도 훨씬 못미치는 광전류값을 나타내는데, 본 0.2 CT의 경우, 20% 정도의 적은 CdS 함량에도 불구하고 높은 광전류 값을 보여주는 것은 본 복합계 내에서의 두성분의 강한 상호작용이 있음을 추측케 하고 있다. 이 같은 상호작용은 다른 연구들에 의해 제기된 가설, 즉, “CdS에서 1차로 광유도된 전자가 TiO₂로 전이되어 생성된 전자와 정공 쌍간의 재결합을 방지함으로써 높은 광전류를 가능케 하는 것”이라는 것과 맥을 같이 하는 것으로 추정된다¹²⁾. 동시합성에 의해 제조된 CT계의 경우 본 연구에서 같은 표면처리 없이도 CT 몰비에 따라 유사한 경향을 나타내었는데⁸⁾, 본

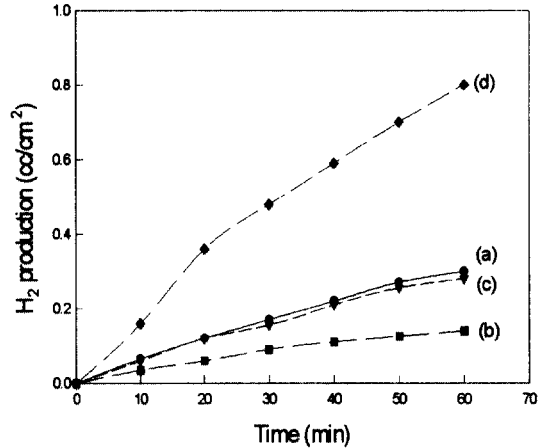


Fig. 7. The amount of hydrogen produced from CT particulate films prepared at various CdS/CT mole ratios of (a)1.0, (b)0.8, (c)0.5, (d)0.2.

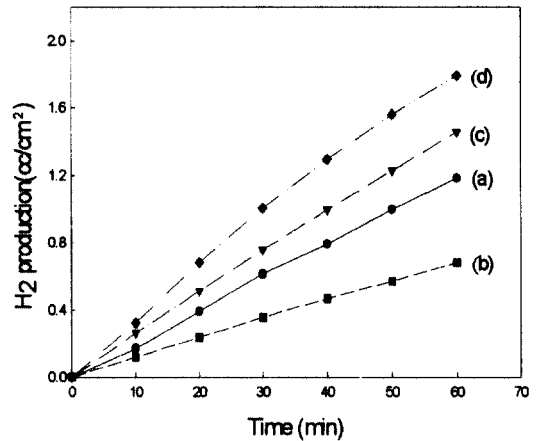


Fig. 8. The amount of hydrogen produced from CT particulate films prepared with surface treatment by TiCl₄ and at various CdS/CT mole ratios of (a) 1.0, (b) 0.8, (c) 0.5, (d) 0.2.

연구의 표면처리 결과는 2배 이상 전반적인 광전류의 상승효과를 가져오면서도 CT 동시 존재에 의한 시너지 효과를 그대로 보여 주었다.

광화학적 수소발생량에 대한 표면처리 효과를 직접적으로 비교하기 위해 연속흐름 광반응기에서 수소발생량을 측정하였다. Fig. 7은 몰비를

변화하여 제조한 입자막을 이용하여 시간에 대한 광화학적 수소발생량을 나타낸 것이다. 가장 높은 광전류값을 나타낸 0.2CT 입자막의 수소발생량이 0.76 cc/cm²hr 정도로 가장 높은 값을 보였는데, 그림의 결과는 CT계의 수소발생량이 광전류 값과 비슷한 경향을 따르나 반드시 같은 정도의 발생속도를 나타내지는 않음을 나타내었다. 예를 들면, 0.8CT는 1.0CT보다 더 높은 광전류값을 보이지만, 수소발생량에 있어서는 더 낮은 값을 나타내었다. 이는 화학적 수소발생이 전류의 흐름 대신 촉매 활성점에서 곧 바로 이루어지기 때문으로 해석되었다.

Fig. 8은 몰비를 변화하여 제조한 입자막을 TiCl₄ 수용액으로 처리한 후 시간에 대한 광화학적 수소발생량을 측정된 것이다.

표면처리한 CT 입자막의 수소발생량은 처리하지 않은 경우에 비해 훨씬 높은 1.8 cc/cm²hr 정도로서 2배 이상임을 알 수 있었다. 이는 CT 입자막을 표면처리하는 것이 동종 입자끼리는 물론 CT 입자 사이에서도 물리적인 접촉을 현저히 증가시켜, 2차적으로 전기화학적인 특성도 개선시키는 것으로 생각되었다. 또한 표면처리에 의해 전반적으로 광전류값과 수소발생량이 증가하는 것을 볼 때, 소성 후 TiCl₄ 자체에서 기인된 TiO₂도 상당 부분 물성 개선에 기여하는 것으로 생각된다¹³⁾.

4. 결 론

태양광 조건(AM1.5) 하에서 광전기화학적으로 측정된 입자막 전극의 광전류값 및 광화학적으로 측정된 수소발생 속도는 CdS/TiO₂ 몰비 및 각 입자막의 결정형이나 입자크기, 입자막의 표면특성 등에 따라 각각 3.5~4.5 mA/cm², 0.3~1.8cc/cm²-hr범위의 값을 나타내었다. 몰비에 따른 광전류값과 수소발생량은 0.2CT의 경우가 각각 3.5 mA/cm², 1.8cc/cm²hr 정도로 가장 높은 값을 나타내었다. TiCl₄ 수용액에 의한 표면처리는 처리하지 않은 경우에 비해 2배 이상의 개선

효과를 유발하였다. 입자막의 표면처리는 에칭효과에 의해 동종 입자끼리는 물론 이종 입자 사이에서도 물리적인 접촉을 현저히 증가시켜, 2차적으로 광전기화학적인 특성도 개선시키는 것으로 생각되었다.

후 기

본 연구는 에너지관리공단 대체에너지연구사업의 연구기금으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) J. F. Reber and K. Meier : J. Phys. Chem., Vol. 88, 1984, p. 5903.
- 2) C. A. Linkous, T. E. Mingo, and N. Z. Muradov : Int. J. Hydrngen Energy, Vol. 19, No.3, 1994, p. 203.
- 3) C. A. Linkous, N. Z. Muradov and S. N. Ramser : Int. J. Hydrngen Energy, Vol. 20, No. 9, 1993, p. 701.
- 4) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, and D. P. Gaur : "Metal Alkoxides", Acaedmic Press, New York, U.S.A., 1978.
- 5) A. Taylor : "X-ray Metallography", Wiley, New Yourk, U.S.A., 1983, p.674.
- 6) S. A. Naman, N. H. Al-Mishhadani, and L. M. Al-Shamma : Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 20, 1995, p. 303.
- 7) J. S. Jang, H. Y. Chang, W. W. So, Y. W. Rhee, and S. J. Moon : J. of the Korean Hydrogen Energy Society, Vol. 11, No. 3, 2000, p. 119.
- 8) S. S. Kim, J. S. Jang, W. W. So, K. J. Kim, and S. J. Moon : J. of the Korean Hydrogen Energy Society, Vol. 11, No. 4, 2000, p. 161.
- 9) M. I. Vucemilovic, N. Vukelic, and T. Rajh : J. Photochemistry and Photobio-

- logy A : Chemistry, Vol. 42, 1988, p. 157.
- 10) K. Matsumoto and K. Takagi : J. of Electrochem. Soc., Vol. 130, No. 3, 1983, p. 423.
- 11) W. W. So, S. B. Park, and S. J. Moon : J. of Mater. Sci. Lett., Vol. 17, 1998, p. 1219.
- 12) N. Serpone, E. Borgarello, and M. Gratzel : J. of Chem. Soc. Chem., Commun., 1984, p. 342
- 13) S. J. Moon, W. W. So, and H. Y. Chang : J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 9, 2001, E378