

단순 침전법으로 제조한 가시광선용 CdZnS/ZnO 광촉매의 재활용 특성

이근대^{1,*}, 박성수¹, 진영읍¹, 홍성수²

¹부경대학교 공업화학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365
²부경대학교 화학공학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365

(2017년 1월 10일 접수; 2017년 2월 7일 수정본 접수; 2017년 2월 27일 채택)

Recycling Properties of Visible-Light Driven CdZnS/ZnO Photocatalyst Prepared by a Simple Precipitation Method

Gun Dae Lee^{1,*}, Seong Soo Park¹, Youngeup Jin¹, and Seong Soo Hong²

¹Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University
365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 48547, Korea

²Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 48547, Korea

(Received for review January 10, 2017; Revision received February 7, 2017; Accepted February 27, 2017)

요 약

CdZnS/ZnO 복합체를 저온에서의 침전 및 건조 과정을 거쳐 제조한 다음, 가시광선 조사하에서 로다민 B 염료의 광분해에 대한 광촉매로서의 활성 특히 광촉매 재활용 특성에 대해 중점을 두고 고찰하였다. 광반응 과정에서의 광촉매 변화를 조사하기 위해 X선 회절분석기, 전계방사형 주사전자현미경, X-선 광전자 분광법, UV-vis 확산반사 분광법 그리고 광자발광 분광기 등을 이용하여 반응 전후의 광촉매 시료에 대해 물성분석을 행하였다. 계속적으로 반복되는 반응을 통하여 CdZnS/ZnO 광촉매는 보다 향상되고 안정된 활성을 나타냄을 볼 수 있었다. 로다민 B의 광분해반응에 대해 가능한 두 가지의 반응기구 중에서도 본 연구에서는 발색단 골격의 탈알킬화 반응보다는 발색단 콘쥬케이트 구조의 절단 과정을 거쳐 주로 반응이 진행되는 것으로 확인되었다. 이러한 결과들로부터 단순 침전법으로 용이하게 제조할 수 있는 CdZnS/ZnO는 비교적 높은 활성과 재활용성을 지닌 가시광선용 광촉매로 사용 가능하다는 것을 알 수 있었다.

주제어 : CdZnS/ZnO 복합체, 광촉매, 단순 침전법, 재활용 안정성

Abstract : CdZnS/ZnO composite was prepared through low-temperature precipitation and drying method. The property of CdZnS/ZnO as a recyclable photocatalyst for the degradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation was examined. The sample was characterized by XRD, FE-SEM, XPS, UV-vis DRS and photoluminescence techniques before and after repeated reaction to investigate the change of properties during the photocatalytic reaction. During repeated reaction, the CdZnS/ZnO showed an improved photocatalytic activity and recycle stability. Among two feasible reaction pathways for photocatalytic degradation of RhB, the cleavage of conjugated chromophore was found to predominate over N-dealkylation of chromophore skeleton in the present work. The results indicate that the CdZnS/ZnO, prepared by a simple precipitation method, can be used as a visible-light driven photocatalyst with enhanced cycle stability and activity.

Keywords : CdZnS/ZnO composite, Photocatalyst, Simple precipitation, Cycle stability

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gdlee@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6443; Fax: +82-51-629-6429

doi: 10.7464/ksct.2017.23.2.196 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

최근 급속한 산업발전에 따라 많은 환경문제가 발생하였고, 이에 따라 환경오염 문제를 해결하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 환경오염 문제 처리를 위한 여러 가지 방안 중에서도 특히 반도체 광촉매를 이용하는 오염처리 방법은 궁극적으로는 재생가능한 에너지원인 태양광을 이용할 수 있고 또한 다양한 유기 및 무기 오염물을 분해처리할 수 있다는 점에서 학문적인 면에서 뿐만 아니라 실용적인 면에서 있어서도 큰 관심을 모으고 있다.

TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, SnO₂, WO₃, CeO₂, ZrO₂, MoO₃, CdS, ZnS 등을 포함하는 다양한 반도체 물질들이 비교적 작은 밴드갭 (band gap)과 적절한 밴드 전위를 지니고 있어 실용가능한 광촉매로 채택되었고 실제로 널리 활용되고 있다[1]. 이와 같은 다양한 반도체 광촉매 중에서도 TiO₂는 비교적 강한 산화력, 높은 화학적 안정성 및 내구성 그리고 낮은 독성 및 비용 등으로 인해 현재 광촉매로 가장 널리 사용되고 있다[2]. 그러나 TiO₂는 비교적 큰 밴드갭으로 인해 자외선에 의해서만 활성화될 수 있다는 문제점을 지니고 있어, 광촉매 반응에서 궁극적으로 목표로 하는 가시광선용 광촉매로 활용하는 데 있어서는 한계점을 지니고 있다. 따라서 현재까지도 TiO₂ 광촉매의 활성을 그대로 유지하면서도 빛 흡수를 가시광선 영역으로 확장하기 위한 많은 연구가 진행되고 왔다[3].

그러므로 최근 가시광선 영역에서도 높은 활성을 나타내는 광촉매 제조에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 이 중에서도 CdS는 오래전부터 가시광선 영역에서도 활성을 나타내는 물질로 알려져 왔다. 특히 CdS는 약 2.4 eV의 작은 밴드갭과 적절한 밴드구조를 지니고 있어 현재 수소발생용 가시광선 광촉매로도 크게 주목을 받고 있고 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[4]. 또한 CdS는 독특한 광화학적 및 물리적 특성으로 인해 최근에는 폐수중의 염료 오염물 처리를 위한 가시광선용 광촉매로도 크게 관심을 모으고 있다[5-8].

그러나 광촉매 반응중 CdS내의 황화이온은 전자 주개 (electron donor)로 작용하게 되고, 광조사에 의해 생성된 정공 (positive hole)에 의해 쉽게 산화될 수가 있어 최종적으로는 CdS의 광부식(photo-corrosion)이 발생하게 된다. 또한 CdS내에서는 광에 의해 생성되는 전하이송체들의 재결합이 빨리 진행됨으로써 광촉매로서의 활성이 저하된다는 문제점을 지니고 있어 광촉매로서의 활용에 있어서의 제한 요소로 작용하고 있다[9]. 따라서 CdS의 광안정성 및 활성을 증가시키기 위해 CdS 표면의 귀금속 담지, 비교적 밴드갭을 지닌 반도체와의 결합 그리고 CdS 격자내의 주족 원소들의 삽입 등과 같은 다양한 시도가 이루어지고 있다[10,11].

이와 같은 방법들 중에서도 CdS와 ZnS를 결합하여 CdZnS 형태의 3성분 금속 황화물을 제조하는 방법은, CdS의 광촉매 활성을 증가시키기 위한 가장 효과적이면서도 실행가능성이 큰 방법으로 평가되고 있다. 즉 CdS와 ZnS가 결정구조가 유사하여 고용체(solid solution)를 형성하기가 용이하고 또한 이 황화물의 조성을 변화시킴으로써 최종 황화물의 밴드구조를

쉽게 조절할 수 있다는 장점을 지니고 있다[9,12]. 특히 CdZnS 형태의 고용체는 CdS나 ZnS에 비해 광부식에 대한 안정성도 큰 것으로 보고되고 있다[13]. 따라서 최근에는 보다 용이한 CdZnS 고용체 합성 방법에 대한 관심이 크게 증가하였고, 또한 수중 오염물 제거를 위한 가시광선용 광촉매로서의 CdZnS 활용에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[14].

현재 CdZnS 합성 방법으로는, 공침법(coprecipitation), 콜로이드법, 화학적 환원법, 역마이셀(reverse micelles) 법, 양이온 교환법, 용매열(solvothermal) 법 등과 같은 다양한 방법들이 활용되고 있다[9,10,15]. 그러나 CdZnS 에 있어서도 입자들의 응집이 쉽게 발생하여 활성점이 감소하고 CdZnS 내에서 광에 의해 생성되는 전자와 정공의 재결합이 빨리 진행된다는 문제점을 나타내고 있다[14]. 이에 따라 CdZnS 황화물에 대해서도 또 다른 산화물 혹은 황화물 형태의 반도체와의 결합을 통한 복합체 광촉매 형성, 그래핀(graphene) 혹은 carbon nanotube와의 결합 그리고 다른 금속의 도핑 등의 방법을 통하여 CdZnS 광촉매의 활성을 더욱 향상시킬 수 있는 방안이 시도되고 있다[11,14,16,17].

이전의 연구를 통하여 CdZnS/ZnO 형태의 복합체 광촉매는 비교적 손쉬운 방법으로 제조할 수 있으며 또한 가시광선용 광촉매로서의 활성을 지니고 있음을 알 수 있었다[18]. 따라서 본 연구에서는 CdZnS/ZnO 광촉매를 단순 침전법으로 제조한 다음, 가시광선 조사 하에서 로다민(rhodamine) B 염료의 광분해에 대한 활성 특히 광촉매 재활용 특성에 대해 중점을 두고 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 광촉매의 제조

CdZnS/ZnO 광촉매 제조는 이미 문헌에 발표된 것과 유사한 방법으로 제조하였다[18]. 먼저 ZnO의 제조에서는 0.2 M 농도의 Zn(NO₃)₂·6H₂O를 출발물질로 사용하였으며, 여기에 2 M 농도의 NaOH를 가하여 pH가 8이 될 때까지 조절하면서 교반하였다. 이때 반응온도는 80 °C를 유지하였다. 이후 침전된 황화물인 흰색의 Zn(OH)₂를 약 30 분간 숙성한 뒤, 원심분리하여 회수한 후 100 °C로 24시간 건조시켜 최종적으로 ZnO를 제조하였다[19].

그리고 본 연구에서는, CdZnS 형태의 황화물 중에서도 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S의 조성을 지닌 황화물 그리고 CdZnS:ZnO = 1:4의 비율을 지닌 황화물을 광촉매로 택하였으며, 이는 이와 같은 형태의 조성을 지닌 황화물에서 밴드갭의 넓이와 전도대의 위치가 적절한 조화를 이루어 광촉매로서의 활성이 가장 우수한 것으로 발표되고 있기 때문이다[16].

CdZnS/ZnO 광촉매 제조를 좀 더 자세히 살펴보면, 앞에서 나타낸 방법으로 얻은 ZnO를 일정량 채취한 다음 0.2 M 농도의 Zn(NO₃)₂·6H₂O 용액과 Cd(NO₃)₂·4H₂O 용액을 각각 1:1의 몰 비로 혼합한 용액에 첨가하고 침전제로 0.2 M 농도의 Na₂S·9H₂O를 가하여 침전물을 얻었다. 이때 반응온도는 80 °C를 유지시켰으며 반응을 마친 후 황화물을 약 30 분간 숙성

한 뒤 원심분리하여 침전물을 회수한 후 100 °C로 24 시간 건조시켜 최종 CdZnS/ZnO 광촉매를 얻었다. 여기서 ZnO는 흰색을 나타내었지만, CdZnS/ZnO 형태의 광촉매는 노란색을 나타내었다.

2.2. 광촉매의 특성분석

제조된 촉매들의 결정구조와 광촉매 반응과정에서의 결정 구조 변화를 확인하기 위해서 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD; Philips X'pert diffractometer/Cu K α radiation)를 이용하여 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 범위에서 결정각을 확인하였으며, 합성된 물질들의 입자 크기 및 입자 형태 등을 알아보기 위해 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM; JSM-6700F, JEOL)을 이용하였다. 그리고 반응 전후의 촉매 표면의 조성을 알아보기 위해 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS; THERMO VG SCIENTIFIC Multi Lab 2000)을 사용하였다. 또한 제조된 촉매들의 흡광특성을 알아보기 위해 UV-vis 확산반사 분광법(UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, UV-vis DRS; Varian Cary 100)을 이용하여 측정하였으며, 촉매의 분광학적 특징을 살펴보기 위해 광자발광 분광기(photoluminescence spectrometer, PL; Hitachi F-4500, Fluorescence spectrophotometer)를 사용하였다.

2.3. 광촉매의 활성측정

100 mL 크기의 광촉매 반응기는 Pyrex로 제작하였으며 광원 방향에 석영창(quartz window)을 장착하였다. 광촉매의 농도는 예비실험을 통하여 최적으로 나타난 3 g L^{-1} 로 하고 반응물인 로다민 B의 초기 농도는 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 로 하여 실험을 진행하였다. 반응기에 조사되는 광원으로는 300 W 제논램프를 사용하였으며 420 nm 필터를 사용하여 자외선을 차단한 가시광선영역 하에서 실험을 진행하였다. 광반응을 시작하기 전에 반응물의 흡탈착 평형을 위해 광이 조사되지 않는 조건 하에서 광촉매를 포함한 반응용액을 30 분 동안 교반한 다음, 광촉매 반응을 시작하였다. 광촉매 반응이 진행되는 동안 반응용액은 자석 교반기로 교반하였고, 반응물을 일정 시간 간격으로 채취하여 분광광도계(Optizen POP)를 이용하여 분석하였다. 광촉매의 재활용 특성을 조사하기 위해서는 동일한 광분해 반응 실험을 3번 이상 연속적으로 반복하였으며, 각각의 실험이 끝날 때마다 원심분리하여 광촉매를 회수한 후 새로운 로다민 B 용액에 첨가하여 광촉매 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 물리화학적 특성

제조된 촉매의 결정구조를 알아보기 위해 X-선 회절분석을 하였고, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. ZnO의 경우를 보면 $2\theta = 31.8^\circ, 34.5^\circ, 36.4^\circ, 47.6^\circ, 56.7^\circ, 62.9^\circ, 68.0^\circ$ 등에서 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112)에 해당하는 특성 피크(JCPDS 05-0664)가 나타남으로부터 wurtzite 구조를 지

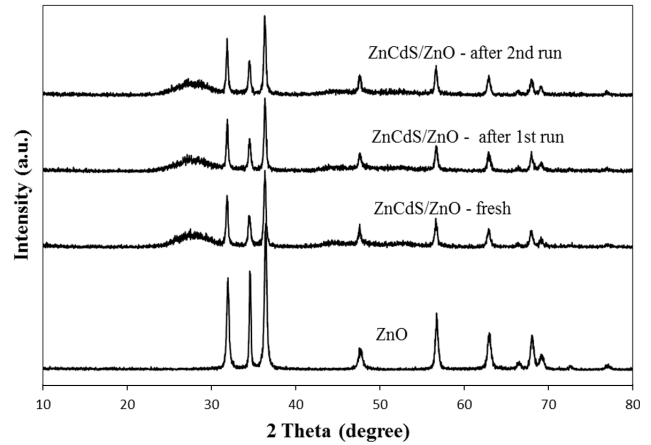


Figure 1. XRD patterns of ZnCdS/ZnO and ZnO catalysts.

닌 ZnO임을 알 수 있다. 그리고 본 실험에서의 제조한 ZnO에 있어서 분석기기의 측정한계 내에서는 다른 불순물이나 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 에 해당하는 피크는 관찰되지 않았다. 이로부터 비교적 낮은 온도에서 단순 침전법으로 제조한 ZnO도 전형적인 결정구조를 잘 형성하고 있음을 확인할 수 있다[20,21]. 그리고 CdZnS/ZnO 경우를 보면, 두 가지 구성물질인 ZnO와 CdZnS 각각에 대한 결정상이 잘 나타남을 알 수 있다. 즉 CdZnS/ZnO 광촉매는 ZnO에 의한 피크들 이외에도 $2\theta = 22 \sim 32^\circ$ 범위에서 넓은 폭의 피크가 나타남을 볼 수 있고, 이는 CdZnS 형태의 황화물에 대한 전형적인 X-선 회절 피크인 것으로 알려져 있다[22,23]. 또한 CdS 혹은 ZnS 각각에 대한 특성피크가 나타나지 않음으로부터 제조된 황화물은 CdS와 ZnS의 혼합물이 아니고 CdZnS 형태의 고용체임을 확인할 수 있다[13]. 그리고 CdZnS에 대해서 넓은 폭의 피크가 나타남으로부터 작은 크기의 결정체들이 형성되었음을 유추할 수 있다[13,24].

Figure 2에는 제조된 CdZnS/ZnO 광촉매들의 광흡수 특성을 알아보기 위해 UV-vis 확산반사 분광법으로 흡광도를 측정

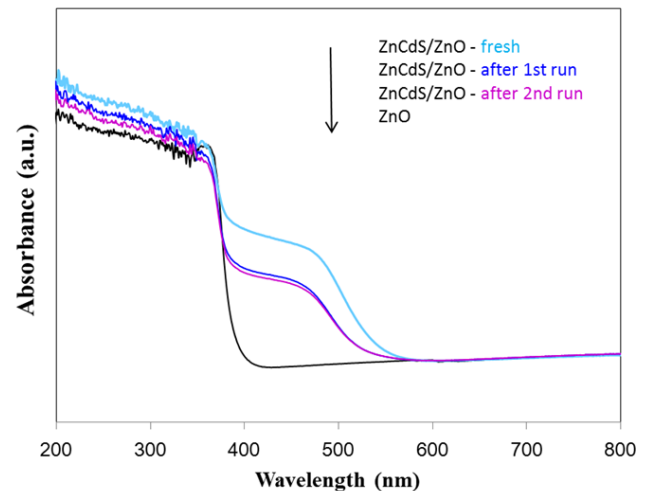


Figure 2. UV-vis DRS of ZnCdS/ZnO and ZnO catalysts.

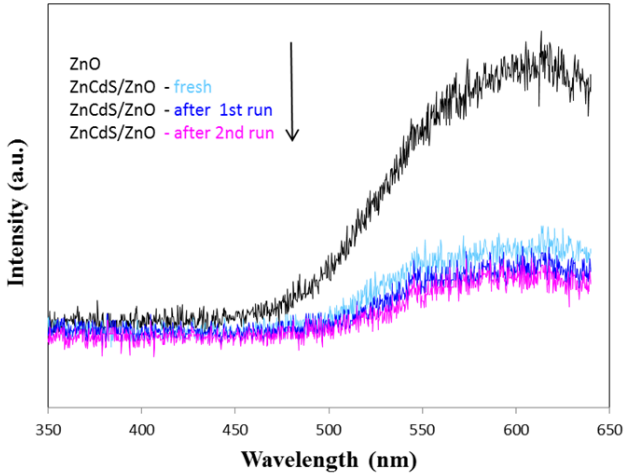


Figure 3. PL spectra of ZnCdS/ZnO and ZnO photocatalysts.

한 결과를 나타내었다. ZnO는 400 nm 이하의 빛만 흡수하여 가시광선 영역의 빛 흡수는 거의 나타나지 않는 반면, CdZnS/ZnO의 경우에는 ZnO와 CdZnS 각각의 빛 흡수특성에 따라 자외선뿐만 아니라 가시광선 영역의 빛도 효율적으로 흡수함을 볼 수 있다. 즉 CdZnS/ZnO의 가시광선 흡수특성은 CdZnS에 기인한 것임을 알 수 있다. 실제로 CdZnS/ZnO 복합체에 있어서의 가시광선 영역의 빛에 대한 흡광도는 전체 화합물중 CdZnS의 함량에 따라 증가하는 것으로 보고되고 있다[25].

PL 스펙트럼은 광조사에 의해 반도체 물질 내부에서 생성되는 전자 이송체들의 이동, 분리 혹은 재결합 등에 의해서 발생되며, 따라서 반도체 물질의 PL 특성은 그 물질의 광촉매로서의 성능과 밀접한 관련성이 있는 것으로 알려져 있다 [26]. 즉, PL 강도가 큰 반도체 물질일수록 광여기에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합이 빠른 것을 나타내며, 따라서 그 물질의 광촉매로서의 활성은 낮아지게 된다. Figure 3에는 제조된 CdZnS/ZnO 광촉매들에 대해 여기광의 파장을 325 nm로 하여 얻은 PL 측정 결과를 나타내었다. 일반적으로 ZnO에 있어서는 입자의 크기 및 모양 혹은 제조 방법에 따라 다양한 형태의 PL 스펙트럼이 나타나며[27], CdZnS의 PL 방출밴드의 피크 위치는 약 400 nm 근처인 ZnS의 방출밴드의 피크와 약 700 nm 정도인 CdS의 방출밴드의 피크 사이의 값을 가지는 것으로 알려져 있다[28,29]. 본 연구의 결과인 Figure 3에서 보면 ZnO에 CdZnS를 첨가함에 따라 방출밴드의 중심 위치는 거의 유사하지만 그 강도가 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉 CdZnS/ZnO에 있어서는 CdZnS와 ZnO의 이종접촉 (heterojunction) 효과가 광조사에 의해 생성된 전자와 정공들의 효율적인 분리 및 재결합 억제에 큰 역할을 하고 있는 것으로 생각된다[26].

광촉매의 표면화학종과 그 상태를 조사하기 위해 X-선 광전자 분광분석을 수행하였고, 이 때 제조된 촉매들에 대해 Cd, Zn, S, O, C 이외의 다른 물질들은 측정되지 않았다. 이 때 CdZnS/ZnO 광촉매들의 Cd 3d, Zn 2p, S 2p, O 1s에 대한

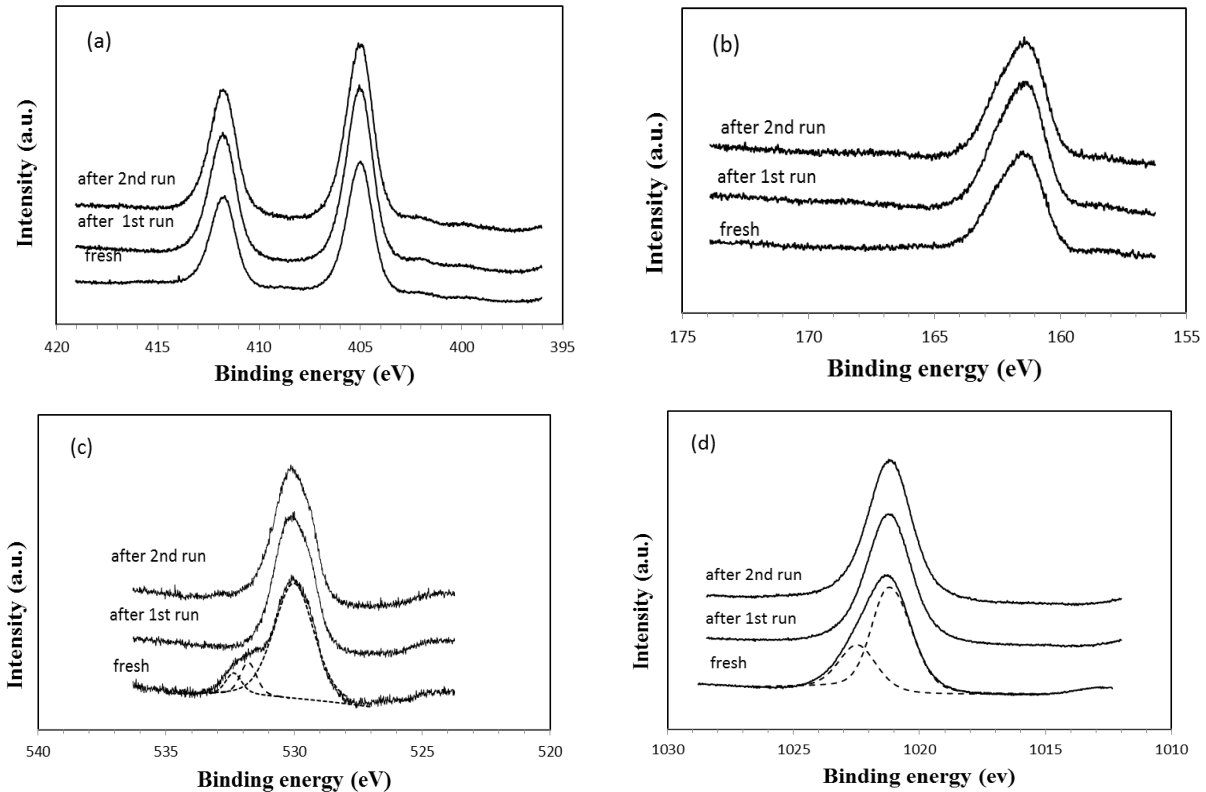


Figure 4. XPS spectra of ZnCdS/ZnO (a) Cd 3s, (b) S 2p, (c) O 1s, and (d) Zn 2p.

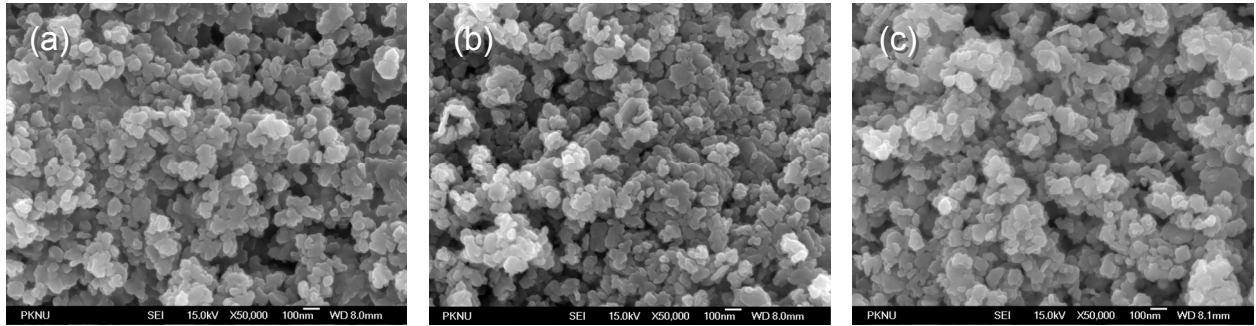


Figure 5. FE-SEM images of ZnCdS/ZnO catalyst (a) fresh, (b) after 1st run, and (c) after 2nd run.

스펙트라를 Figure 4에 나타내었다. 먼저 Cd 3S 스펙트럼 (Figure 4(a))을 보면, 결합에너지 411.7과 405.0 eV에서 두 개의 피크가 나타남을 볼 수 있고 이 피크들은 CdZnS 고용체내의 Cd²⁺에 기인하는 것으로 알려져 있다[25, 30]. 특히 이 두 개 피크의 결합에너지 차가 약 6.7 eV인 것은 CdZnS내의 Cd가 +2의 산화상태를 지니고 있음을 나타낸다[25]. 그리고 Figure 4(b)를 보면 S 2p의 피크가 161.5 eV에 나타남을 알 수 있고, 이는 다른 보문을 통해 발표된 CdZnS내의 S²⁻의 결합에너지 값과 잘 일치함을 알 수 있다[30]. Figure 4(c)를 보면 제조된 촉매의 O 1s 스펙트럼은 3개의 피크로 구성됨을 알 수 있고, 530.0과 531.5 eV의 두 종류 피크는 각각 ZnO와 Zn(OH)₂의 O 1s에 기인한 것인 반면 532.5 eV의 피크는 O₂나 H₂O와 같은 화학종의 흡착에 따른 흡착산소에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다[21, 31, 32]. 그리고 Zn 2p 측정에 대한 결과인 Figure 4(d)를 보면, 제조된 촉매의 Zn 2p 스펙트럼은 1021.2와 1022.4 eV의 두 가지 피크로 구성된 것을 볼 수 있다. 이 때 1021.2와 1022.4 eV에서 나타나는 피크는 wurzite 구조의 ZnO 및 Zn(OH)₂ 각각의 Zn²⁺에 해당하는 것으로 알려져 있다[33, 34]. 이와 같은 결과로부터, X-선 회절분석에서는 나타나지 않았지만 제조된 촉매표면에 Zn(OH)₂가 존재함을 유추할 수 있다. 이와 같은 결과는 제조된 촉매표면에 아주 소량의 Zn(OH)₂가 존재하거나 또는 제대로 결정을 형성하지 않은 상태로 존재하기 때문인 것으로 추정된다[21, 32]. 특히 낮은 온도에서 수용액으로부터 ZnO를 생성시킬 경우, 최종 생성물 표면에 Zn(OH)₂가 쉽게 형성될 수도 있는 것으로 발표되고 있다[21,35].

제조된 광촉매들의 형상을 FE-SEM으로 조사하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)에서 보면 제조된 CdZnS/ZnO 광촉매들은 50~80 nm 크기의 입자들이 응집된 상태로 존재함을 알 수 있다.

3.2. 광촉매의 활성 및 재활용 안정성

제조한 CdZnS/ZnO 광촉매에 대해서는, 가시광선 조사하에서 로다민 B의 광분해반응을 수행하여 그 활성을 평가하였다. 또한 광촉매의 재활용성도 측정하였으며, 이는 광촉매들의 실용적인 면에 있어서 안정성 혹은 재활용성이 중요하기 때문이다. 일반적인 금속 황화물들은 광촉매 반응과정에서 안

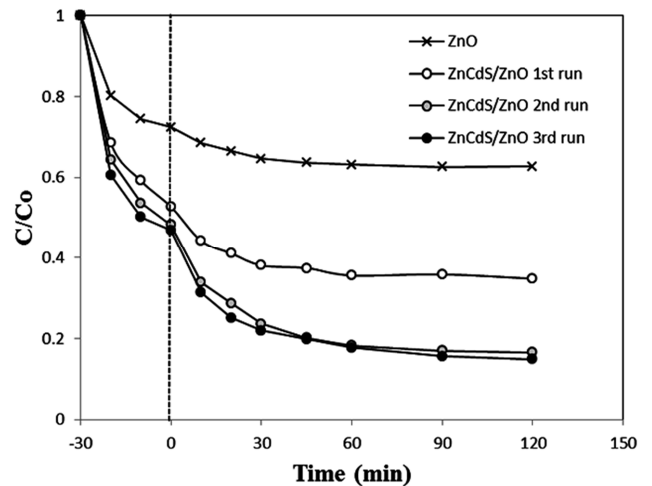


Figure 6. Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light irradiation.

정하지 못하며 광부식을 잘 일으키는 것으로 알려져 있고 [36], 특히 CdS와 ZnS에 있어서는 가시광선하에서도 쉽게 광부식이 발생하는 것으로 보고되고 있다[13]. Figure 6에는 가시광선하에서 CdZnS/ZnO 촉매의 로다민 B 광분해 반응에 대한 활성 실험결과를 나타내었다. 실제 광촉매 활성측정에 있어서는 동일한 광촉매 반응을 최소 3번 이상 연속적 반복하여 실험을 진행하였으며, 이 때 각각의 광촉매 실험은 빛이 조사되지 않는 조건하에서 30분 흡착 및 계속적인 120 분의 광분해 반응 실험으로 구성하였다. 그리고 그 자체로도 대표적인 광촉매로 알려져 있는 ZnO만을 광촉매로 이용하여 동일한 조건하에서 실험을 수행한 결과도 함께 비교하였다.

먼저 광촉매를 첨가하지 않은 상태에서 로다민 B의 광분해 특성을 조사하였으며, 광촉매가 없는 경우에는 가시광선 조사에 의해서 로다민 B의 광분해 현상이 관찰되지 않았다. ZnO 만을 광촉매로 사용한 경우를 보면 그 활성이 매우 낮음을 알 수 있으며, 이는 Figure 2에서도 볼 수 있듯이 ZnO가 가시광선을 흡수하지 못하기 때문이다. 그러나 이 때 가시광선 영역의 빛을 전혀 흡수하지 않는 ZnO가 가시광선 조사하에서도 일부 광촉매 활성을 보이는 것은 반응물인 염료에 의한 감광반응(photosensitized reaction)에 의한 것으로 보이며, 이러

한 감광반응은 효율이 매우 낮은 반응으로 알려져 있다[37]. 즉 감광반응에서는 광촉매 표면에 흡착한 염료가 먼저 가시광선에 의해 여기되고, 이 때 여기된 전자 등이 광촉매로 전달되는 과정을 거치면서 염료들의 분해반응이 진행되게 된다[38].

Figure 6에서 볼 수 있듯이, 연속적으로 반복한 광촉매 반응실험에 있어서 첫 번째 반응에 있어서는 CdZnS/ZnO 광촉매는 비교적 낮은 활성을 나타냄을 알 수 있다. 그러나 두 번째 및 세 번째 실험에 있어서 CdZnS/ZnO는 오히려 증가한 활성을 보였으며 그 활성도 거의 일정한 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 금속 황화물계 광촉매 반응에 있어서의 일반적인 실험결과, 즉 반복적인 반응실험에 있어서 광촉매 활성이 크게 감소하는 결과와는 매우 다르다는 것을 알 수 있다[9,13]. 최근 일부 논문들에서 황화물계 광촉매들이 반복되는 반응실험에 있어서 그 활성이 증가하는 결과를 보고하고 있지만, 각각의 경우에 있어서 서로 다른 원인으로 설명되고 있고 그 확실한 원인이 규명되지 않고 있다[24,39,40].

본 연구에 있어서도 Figure 6에서 볼 수 있듯이 반복되는 실험에 있어서 CdZnS/ZnO 광촉매의 활성이 증가한 원인을 조사하기 위해 반응 전후의 광촉매에 대해 특성분석을 행하였다. 먼저 X-선 회절분석 결과(Figure 1)을 보면 반복되는 반응실험에서도 광촉매의 결정구조에는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 또한 수소발생을 위한 가시광선 광촉매 반응에서 사용되는 CdZnS 광촉매 입자들은 반응실험 과정에서 응집이 쉽게 발생하게 되고, 이러한 현상이 광촉매 활성에 영향을 미치는 것으로 발표되기도 하였다[10]. 그러나 Figure 5에서 볼 수 있듯이 본 연구에 있어서는 광촉매 반응 전후에 광촉매 입자들의 응집에 따른 입자크기 변화는 거의 관찰되지 않았다.

그러나 X-선 광전자 분광분석 결과에 있어서는 반응 전후에 광촉매 표면특성 변화 특히 O 1s 와 Zn 2p 스펙트럼에 있어서의 변화를 관찰할 수 있다. 즉 Figure 4(c)와 4(d)에서 볼 수 있듯이, 계속적으로 반복되는 실험과정에서 Zn(OH)₂ 화합물에 기인한 531.5 eV의 O 1s 그리고 1022.4 eV의 Zn 2p 피크의 크기가 작아지거나 거의 없어짐을 알 수 있다. 따라서 광촉매 제조과정에서 광촉매 표면에 비교적 낮은 농도로 형성되었던 Zn(OH)₂ 화합물이 교반되는 수용액내에서 진행되는 광촉매 반응을 통하여 광촉매 표면으로부터 제거된다는 것을 추정할 수 있다. 또한 UV-vis 확산반사 분광분석 결과(Figure 2)에서도 보면, 처음 제조된 광촉매에 비해서 반복 실험을 거친 광촉매 들의 가시광선 영역의 빛 흡수가 감소함을 알 수 있다. 따라서 CdZnS/ZnO 광촉매에 있어서 가시광선 영역의 빛에 대한 흡광도는 전체 화합물중 CdZnS의 함량에 따라 증가한다는 사실로부터[25], 본 실험에 있어서의 광촉매 반응을 통하여 광촉매 표면으로부터 CdZnS도 일부 제거된다는 것을 유추할 수 있다. 이러한 결과들은 본 연구에 있어서 촉매제조 방법에 기인한 것으로 생각된다. 즉 본 연구에 있어서는 낮은 온도에서의 침전 및 건조과정을 거쳐 CdZnS/ZnO 광촉매를 제조하게 되고, 따라서 빠른 속도로 교반되는 수용액내에서 진행되는 광촉매 반응과정을 통하여 ZnO 표면에 비교적 약하게 결합된 CdZnS나 Zn(OH)₂ 화합물중 일부가 박

리되는 것으로 추정된다.

그리고 PL 분석결과(Figure 3)를 살펴보면, 반복되는 실험을 통하여 광촉매들의 PL 피크강도가 다소 증가함을 볼 수 있다. 이 때 PL 피크는 광조사에 의해 생성되는 전자와 정공의 재결합에 의해 발생하며, 따라서 PL 피크강도가 작을수록 이러한 전하이송체들의 재결합 속도가 낮다는 사실은 널리 알려져 있다[41]. 또한 최근에 발표된 보문에 의하면, 두 가지 이상의 서로 다른 반도체 복합체에 있어서는 반도체간의 강한 접촉이 이루어질수록 상호간의 보다 효율적인 전하이송이 가능하게 되어 결과적으로 광조사에 의해 생성되는 전하이송체들의 분리가 용이한 것으로 알려져 있다[42,43]. 그러므로 본 연구에서 사용한 CdZnS/ZnO 광촉매에 있어서도, CdZnS 과 ZnO의 두 가지 반도체 물질사이의 강한 결합이 이루어질수록 작은 밴드갭을 지닌 CdZnS에서 가시광선에 의해 생성되는 광여기 전자가 ZnO으로 보다 용이하게 전달되고 이에 의해 전하이송체들의 재결합이 억제되는 것으로 생각된다. 즉 반복되는 광촉매 반응과정을 통하여 ZnO 표면에 비교적 약하게 결합된 CdZnS가 제거되고 상대적으로 강한 결합을 이룬 CdZnS만이 ZnO 표면에 잔류한 CdZnS/ZnO 경우가 오히려 PL 피크강도가 작게 나타나는 것으로 추정된다. 이상의 결과들로부터 본 연구에 있어서 반복되는 실험에 있어서 CdZnS/ZnO 광촉매의 활성이 증가하는 이유를 추정해보면, 첫 번째 반응과정에서는 ZnO 표면에 비교적 약하게 결합된 CdZnS 일부가 박리되고 이에 의해 반응물의 흡착도 일부 불안정하게 됨으로써 광촉매 반응의 진행에 역효과가 나타나는 것으로 생각되며 또한 계속적으로 연속되는 광촉매 반응에 있어서는 상대적으로 강한 결합을 이룬 CdZnS만이 ZnO표면에 잔류하는 CdZnS/ZnO가 형성됨으로써 가시광선 조사에 의해 생성되는 전자와 정공의 분리가 효율적으로 이루어져 광촉매 활성이 증가하는 것으로 추정된다. 그러나 이러한 실험결과에 대한 원인을 보다 정확하게 규명하기 위해서는 앞으로도 계속적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

일반적으로 로다민 B와 같이 알킬아민 작용기를 지닌 염료의 광분해반응은 크게 두 가지의 경쟁적인 반응기구, 즉 발색단 골격(chromophore skeleton)의 탈알킬화 반응(dealkylation) 혹은 발색단 콘쥬케이트 구조의 절단 과정 등을 통하여 반응이 진행되는 것으로 발표되고 있다[44]. 이 때 로다민 B의 완전한 탈알킬화 반응이 일어날 경우의 최종 생성물은 로다민이 되게 되고, 이 로다민은 498 nm에서 흡수피크를 나타내게 된다[45]. 따라서 광촉매 반응을 이용한 로다민 B의 광분해 반응이 주로 탈알킬화 반응기구를 통해 진행될 경우, 반응과정에서 생성물들의 흡수파장을 측정해보면, 554로부터 498 nm로의 최대 흡수파장의 단파장쪽 옮김(hypsochromic shift) 현상이 나타나게 된다[44, 45]. 반면, 발색단 콘쥬케이트 구조의 절단 과정 등을 통하여 반응이 진행될 경우에는 반응과정에서 최대 흡수파장의 변화가 나타나지 않게 된다.

Figure 7에는 가시광선하에서 CdZnS/ZnO 촉매를 이용한 로다민 B의 광분해 반응 도중 일정시간 간격으로 반응용액을 채취하여 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 나타내었

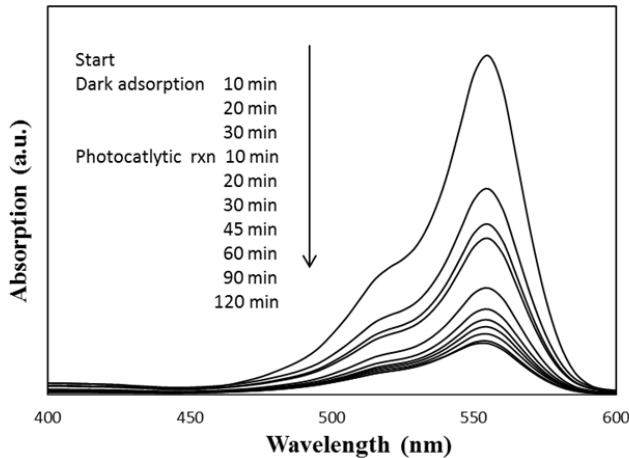


Figure 7. UV-vis spectral change of rhodamine B (RhB) solution in the presence of CdZnS/ZnO under visible light irradiation.

다. 여기서 볼 수 있듯이 실제 광촉매 반응이 진행되기 전에 광조사 가 되지 않은 조건하에서도 광촉매 표면에서의 반응물 흡착에 의해 554 nm의 피크가 크게 감소하며 계속되는 광촉매 반응에서도 계속적으로 흡수피크 크기가 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 광촉매 반응 과정에서 단파장쪽 옮김 현상은 나타나지 않음을 볼 수 있다. 따라서 본 연구에 있어서 CdZnS/ZnO 광촉매에 의한 로다민 B의 분해반응은 주로 발색단 콘쥬케이트 구조의 절단 반응기구를 통해서 진행된다는 것을 알 수 있다. 실제 이와 같은 염료성 오염물질의 광분해 반응에 있어서 반응경로는 나름대로 중요성이 지니게 된다. 즉, 광분해반응이 주로 탈알킬화 반응기구를 통해 진행될 경우, 탈색 현상은 쉽게 나타나지만 염료의 완전한 분해를 통한 무기질화(mineralization)까지 이루어졌다는 것을 의미하지 않게 된다. 반면에 발색단 콘쥬케이트 구조의 절단 반응기구를 통해 반응이 진행될 경우에는 염료의 무기질화가 보다 쉽게 이루어질 수 있게 되고, 이는 분해반응의 대상물질인 염료의 보다 효율적인 제거를 의미하게 된다[46]. 이전의 여러 논문들을 통해, 광촉매를 이용한 로다민 B의 분해 반응에 있어서 전체 반응 중 위의 두 가지 반응경로가 기여하는 정도에 대해 영향을 미치는 요인들에 대한 여러 가지 연구결과들이 발표되었다. 예를 들면, 광촉매 표면에서의 반응물인 로다민 B의 흡착방식[37,47], 광촉매의 전도대에 대한 로다민 B의 전자주개 전위의 상대적인 위치[48], 광촉매반응 도중 과산화수소의 생성 여부[44] 등과 같이 여러 가지 요인이 반응경로에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있고 실제로 유사한 광촉매와 반응 조건을 사용한 연구에 있어서도 각각 상이한 반응경로에 대한 결과들이 발표되기도 한다[49,50]. 따라서 광촉매를 이용한 로다민 B의 분해 반응에 있어서, 여러 가지 반응변수들이 반응경로에 미치는 영향에 대해서는 앞으로도 계속적으로 체계적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

이상의 결과들을 종합해 볼 때, 단순 침전법으로 손쉽게 제조할 수 있는 CdZnS/ZnO는 비교적 높은 활성과 재활용성을 지닌 가시광선용 광촉매로 사용 가능한 것으로 생각된다.

4. 결론

CdZnS/ZnO 복합체를 단순 침전법으로 제조한 다음, 가시광선 조사 하에서 로다민(rhodamine) B 염료의 광분해에 대한 광촉매로서의 활성 특히 광촉매 재활용 특성에 대해 중점을 두고 고찰하였다. 저온에서의 침전 및 건조 과정을 거쳐 제조한 CdZnS/ZnO 복합체 광촉매는 CdZnS 및 ZnO 각각에 해당하는 고유한 결정구조를 지니고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 소량의 Zn(OH)₂도 표면에 형성되어 있음을 알 수 있었다. ZnO에 대해 CdZnS를 첨가함으로써 광흡수 범위를 가시광선 영역까지 확대할 수 있었고, 또한 광조사에 의해 생성되는 전자와 정공의 재결합 속도도 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다. 연속적으로 반복한 광촉매 반응실험을 통하여, 첫 번째 실험에 있어서 CdZnS/ZnO 광촉매는 가시광선하에서 로다민 B의 광분해에 대해 비교적 낮은 활성을 보였으나 계속되는 반복실험에 있어서는 보다 향상되고 안정한 활성을 나타냄을 볼 수 있었다. 로다민 B의 광분해반응에서 일반적으로 나타나는 두 가지의 경쟁적인 반응기구, 즉 발색단 골격(chromophore skeleton)의 탈알킬화 반응(dealkylation) 혹은 발색단 콘쥬케이트 구조의 절단 반응 중 본 연구에 있어서 로다민 B의 광분해반응은 주로 콘쥬케이트 구조의 절단 과정을 통하여 반응이 진행되는 것으로 확인되었다. 이상의 결과들로부터 단순 침전법으로 용이하게 제조할 수 있는 CdZnS/ZnO는 비교적 높은 활성과 재활용성을 지닌 가시광선용 광촉매로 사용 가능한 것임을 알 수 있었다.

감사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2015년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Etacheri, V., Valentin, C. D., Schneider, J., Bahnemann, D., and Pillai, S. C., "Visible-Light Activation of TiO₂ Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments," *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **25**, 1-29 (2015).
2. Kumar, S. G., and Devi, L. G., "Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics," *J. Phys. Chem. A*, **115**, 13211-13241 (2011).
3. Hernandez-Ramirez, A., and Medina-Ramirez, I., in: Hernandez-Ramirez, A., and Medina-Ramirez, I., Eds., *Semiconducting Materials in Photocatalytic Semiconductors, Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, Springer, Switzerland, pp. 1-40 (2015).
4. Yue, X., Yi, S., Wang, R., Zhang, Z., and Qiu, S., "Cadmium Sulfide and Nickel Synergetic Co-catalysts Supported on Graphitic Carbon Nitride for Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution," *Sci. Rep.*, **6**, 22268 (2016).
5. Zhu, H., Jianga, R., Xiao, L., Chang, Y., Guan, Y., Li, X.,

- and Zeng, G., "Photocatalytic Decolorization and Degradation of Congo Red on Innovative Crosslinked Chitosan/Nano-CdS Composite Catalyst under Visible Light Irradiation," *J. Hazard. Mater.*, **169**, 933-940 (2009).
6. Fan, Y., Deng, M., Chen, G., Zhang, Q., Luo, Y., Li, D., and Meng, Q., "Effect of Calcination on the Photocatalytic Performance of CdS under Visible Light Irradiation," *J. Alloy. Compd.*, **509**, 1477-1481 (2011).
 7. Chen, F., Jia, D., Cao, Y., Jin, X., and Liu, A., "Facile Synthesis of CdS Nanorods with Enhanced Photocatalytic Activity," *Ceram. Int.*, **41**, 14604-14609 (2015).
 8. Sehati, S., and Entezari, M. H., "Sono-intercalation of CdS Nanoparticles into the Layers of Titanate Facilitates the Sunlight Degradation of Congo Red," *J. Colloid Interface Sci.*, **462**, 130-139 (2016).
 9. Li, Q., Meng, H., Zhou, P., Zheng, Y., Wang, J., Yu, J., and Gong, J., "Cd_{0.5}Zn_{0.5}S Solid Solutions with Controlled Bandgap and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity," *ACS Catal.*, **3**, 882-889 (2013).
 10. Zhou, Y., Wang, Y., Wen, T., Zhang, S., Chang, B., and Guo, Y., "Mesoporous Cd_{1-x}Zn_xS Microspheres with Tunable Bandgap and High Specific Surface Areas for Enhance Visible-Light-Driven Hydrogen Generation," *J. Colloid Interface Sci.*, **467**, 97-104 (2016).
 11. Li, N., Zhou, B., Guo, P., Zhou, J., and Jing, D., "Fabrication of Noble-Metal-Free Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/NiS Hybrid Photocatalysts for Efficient Solar Hydrogen Evolution," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 11268-11277 (2013).
 12. Xiong, Z., Zheng, M., Zhu, C., Zhang, B., Ma, L., and Shen, W., "One-Step Synthesis of Highly Efficient Three-Dimensional Cd_{1-x}Zn_xS Photocatalysts for Visible Light Photocatalytic Water Splitting," *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 334-339 (2013).
 13. Huang, M., Yu, J., Deng, C., Huang, Y., Fan, M., Li, B., Tong, Z., Zhang, F., and Dong, L., "3D Nanospherical Cd_xZn_{1-x}S/Reduced Graphene Oxide Composites with Superior Photocatalytic Activity and Photocorrosion Resistance," *Appl. Surf. Sci.*, **365**, 227-239 (2016).
 14. Wang, X., Tian, H., Cui, X., Zheng, W., and Liu, Y., "One-Pot Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Zn_xCd_{1-x}S/Reduced Graphene Oxide Hybrid Material and Its Enhanced Photocatalytic Activity," *Dalton Trans.*, **43**, 12894-12903 (2014).
 15. Narayanam, P. K., Soni, P., Srinivasa, R. S., Talwar, S. S., and Major, S. S., "Strong and Tunable Blue Luminescence from Cd_{1-x}Zn_xS Alloy Nanocrystallites Grown in Langmuir-Blodgett Multilayers," *J. Phys. Chem., C*, **117**, 4314-4325 (2013).
 16. Min, Y., Fan, J., Xu, Q., and Zhang, S., "High Visible-Photoactivity of Spherical Cd_{0.5}Zn_{0.5}S Coupled with Graphene Composite for Decolorizing Organic Dyes," *J. Alloy. Compd.*, **609**, 46-53(2014).
 17. Zhang, J., Xu, Q., Qiao, S. Z., and Yu, J., "Enhanced Visible-Light Hydrogen-Production Activity of Copper-Modified Zn_xCd_{1-x}S," *ChemSusChem*, **6**, 2009-2015 (2013).
 18. Lee, H. J., Jin, Y., Park, S. S., Hong, S. S., and Lee, G. D., "Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/ZnO Photocatalysts under Visible Light Irradiation," *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 356-361 (2015).
 19. McBride, R. A., Kelly, J. M., and McCormack, D. E., "Growth of Well-Defined ZnO Microparticles by Hydroxide Ion Hydrolysis of Zinc Salts," *J. Mater. Chem.*, **13**, 1196-1201 (2003).
 20. Khan, Z. R., Zulfequar, M., and Khan, M. S., "Chemical Synthesis of CdS Nanoparticles and Their Optical and Dielectric Studies," *J. Mater. Sci.*, **46**, 5412-5416(2011).
 21. Sepulveda-Guzman, S., Reesha-Jayan, B., de la Rosa, E. Torres-Castro, A. Gonzalez-Gonzalez, V., and Jose-Yacamán, M., "Synthesis of Assembled ZnO Structures by Precipitation Method in Aqueous Media," *Mater. Chem. Phys.*, **11**, 172-178 (2009).
 22. Kozlova, E. A., Markovskaya, D. A., Cherepanova, S. V., Saraev, A. A., Gerasimov, E. Y., Perevalov, T. V., Kaichev, V. V., and Parmon, V. N., "Novel Photocatalysts Based on Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)₂ for the Hydrogen Evolution from Water Solution of Ethanol," *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 18758-18769 (2014).
 23. Xie, S., Lu, X., Zhai, T., Gan, J., Li, W., Xu, M., Yu, M., Zhang, Y.-M., and Tong, Y., "Controllable Synthesis of Zn_xCd_{1-x}S@ZnO Core-Shell Nanorods with Enhanced Photocatalytic Activity," *Langmuir*, **28**, 10558-10564 (2012).
 24. Wang, W., Zhu, W., and Xu, H., "Monodisperse, Mesoporous Zn_xCd_{1-x}S Nanoparticles as Stable Visible-Light-Driven Photocatalysts," *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16754-16758 (2008).
 25. Cui, W., Ma, S., Liu, L., Hu, J., Liang, Y., and McEvoy, J. G., "Photocatalytic Activity of Cd_{1-x}Zn_xS/K₂Ti₄O₉ for Rhodamine B Degradation under Visible Light Irradiation," *Appl. Surf. Sci.*, **271**, 171-181 (2013).
 26. Li, D., Wu, Z., Xing, C., Jiang, D., Chen, M., Shi, W., and Yuan, S., "Novel Zn_{0.8}Cd_{0.2}S/g-C₃N₄ Heterojunctions with Superior Visible-Light Photocatalytic Activity: Hydrothermal Synthesis and Mechanism Study," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **395**, 261-268 (2014).
 27. Huang, M. H., Wu, Y., Feick, H., Tran, N., Weber, E., and Yang, P., "Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport," *Adv. Mater.*, **13**, 113-116 (2001).
 28. Li, Y., Ye, M., Yang, C., Li, X., and Li, Y., "Composition- and Shape-Controlled Synthesis and Optical Properties of Zn_xCd_{1-x}S Alloyed Nanoparticles," *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 433-441 (2005).
 29. Kulkarni, S. K., Winkler, U., Deshmukh, N., Borse, P. H., Funk, R., and Umbach, E., "Investigations on Chemically Capped CdS, ZnS and ZnCdS Nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, **169-170**, 438-446 (2001).

30. Xu, X., Lu, R., Zhao, X., Zhu, Y., Xu, S., and Zhang, F., "Novel Mesoporous $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanoparticles as Highly Efficient Photocatalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **125**, 11-20 (2012).
31. Shouli, B., Xin, L., Dianqing, L., Song, C., Ruixian, L., and Aifan, C., "Synthesis of ZnO Nanorods and Its Application in NO_2 Sensors," *Sens. Actuators B*, **153**, 110-116(2011).
32. Liangyuan, C., Zhiyong, L., Shouli, B., Kewei, Z., Dianqing, L., Aifan, C., and Liu, C. C., "Synthesis of 1-Dimensional ZnO and Its Sensing Property for CO ," *Sens. Actuators B*, **143**, 620-628 (2010).
33. Li, W. J., Shi, E. W., Zhong, W. Z., and Yin, Z. W., "Growth Mechanism and Growth Habit of Oxide Crystals," *J. Crystal Growth*, **203**, 186-196 (1999).
34. De la Rosa, E., Sepulveda-Guzman, S., Reeja-Jayan, B., Torres, A., Salas, P., Elizondo, M., and Jose-Yacaman, M., "Controlling the Growth and Luminescence Properties of Well-Faceted ZnO Nanorods," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8489-8495 (2007).
35. Wahab, R. Ansari, S. G., Kim, Y. S., Seo, H. K., Kim, G. S., Khang, G., and Shin, H.-S., "Low Temperature Solution Synthesis and Characterization of ZnO Nano-Flowers," *Mater. Res. Bull.*, **42**, 1640-1648 (2007).
36. Zhang, J., Yu, J., Jaroniec, M., and Gong, J. R., "Noble Metal-Free Reduced Graphene Oxide- $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanocomposite with Enhanced Solar Photocatalytic H_2 -Production," *Nano Lett.*, **12**, 4584-4589 (2012).
37. Yu, K. Yang, S., He, H., Sun, C., Gu, C., and Ju, Y., "Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over $NaBiO_3$: Pathways and Mechanism," *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10024-10032 (2009).
38. Wu, T., Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H., and Serpone, N., "Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO_2 Dispersions," *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5845-5851 (1998).
39. Kozlova, E. A., Cherepanova, S. V., Markovskaya, D. V., Saraev, A. A., Gerasimov, E. Y., and Parmon, V. N., "Novel Photocatalysts $Pt/Cd_{1-x}Zn_xS/ZnO/Zn(OH)_2$: Activation during Hydrogen Evolution from Aqueous Solutions of Ethanol under Visible Light," *Appl. Catal. B: Environ.*, **183**, 197-205 (2016).
40. Lei, Z., You, W., Liu, M., Zhou, G., Takata, T., Hara, M., Domen, K., and Li, C., "Photocatalytic Water Reduction under Visible Light on a Novel $ZnIn_2S_4$ Catalyst Synthesized by Hydrothermal Method," *Chem. Commun.*, 2142-2143 (2003).
41. Wei, S., Shifu, C., Sujuan, Z., Wei, Z., Huaye, Z., and Xiaoling, Y., "Preparation and Characterization of p-n Heterojunction Photocatalyst p- $CuBi_2O_4/n-TiO_2$ with High Photocatalytic Activity under Visible and UV Light Irradiation," *J. Nanopart. Res.*, **12**, 1355-1366 (2010).
42. Zong, X., Yan, H., Wu, G., Ma, G., Wen, F., Wang, L., and Li, C., "Enhancement of Photocatalytic H_2 Evolution on CdS by Loading MoS_2 as Cocatalyst under Visible Light Irradiation," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7176-7177 (2008).
43. Huang, H., Li, D., Lin, Q., Zhang, W., Shao, Y., Chen, Y., Sun, M., and Fu, X., "Efficient Degradation of Benzene over $LaVO_4/TiO_2$ Nanocrystalline Heterojunction Photocatalyst under Visible Light Irradiation," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 4164-4168 (2009).
44. Chen, C., Zhao, W., Li, J., and Zhao, J., "Formation and Identification of Intermediates in Visible-Light-Assisted Photodegradation of Sulforhodamine-B Dye in Aqueous TiO_2 Dispersion," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3604-3611 (2002).
45. Zhuang, J., Dai, W., Tian, Q., Li, Z., Xie, L., Wang, J., and Liu, P., "Photocatalytic Degradation of RhB over TiO_2 Bilayer Films: Effect of Defects and Their Location," *Langmuir*, **26**, 9686-9694 (2010).
46. Cruz, A. M., and Perez, U. M. G., "Photocatalytic Properties of $BiVO_4$ Prepared by the Co-precipitation Method: Degradation of Rhodamine B and Possible Reaction Mechanisms under Visible Irradiation," *Mater. Res. Bull.*, **45**, 135-141 (2010).
47. Chen, F. Zhao, J., and Hidaka, H., "Highly Selective Deethylation of Rodamine B: Adsorption and Photooxidation Pathways of the Dye on the TiO_2/SiO_2 Composite Photocatalyst," *Int. J. Photoenergy*, **5**, 209-217 (2003).
48. Takirawa, T., Watanabe, T., and Honda, K., "Photocatalysis through Excitation of Adsorbates. 2. A Comparative Study of Rhodamine B and Methylene Blue on Cadmium Sulfide," *J. Phys. Chem.*, **82**, 1391-1396 (1978).
49. Li, X., and Ye, J., "Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over $Pb_3Nb_4O_{13}/Fumed\ SiO_2$ Composite under Visible Light Irradiation," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13109-13116 (2007).
50. Merka, O., Yarovy, V., Bahnemann, D.W., and Wark, M., "pH-Control of the Photocatalytic Degradation Mechanism of Rhodamine B over $Pb_3Nb_4O_{13}$," *J. Phys. Chem. C*, **115**, 8014-8023 (2011).