

## CdS-ZnS 광촉매를 이용한 물의 광전기 분해에 의한 수소 발생

허귀석

한국표준연구소 유기분석연구소

### Hydrogen Generation from Water Using CdS-ZnS Photocatalysts

Gwi Suk Heo

Organic Analytical Laboratory, Korea Standards Research Institute Taedok Science Town, Taejeon 305-606, Korea

**Abstract** Mixed photocatalyst containing cadmium sulfide and zinc sulfide was prepared on silica gel powder and Nafion film. Photo-irradiation of aqueous mixture containing the photocatalysis generated hydrogen by water cleavage reaction. Use of sodium sulfide as sacrificial reagent help the photo-reaction. Evolution of the hydrogen was measured by gas chromatographic analysis. Composition of the catalyst was determined by atomic absorption spectrophotometer. 0.2 mL of hydrogen was generated per hour. The maximum catalytic activity was obtained after 8-12 hours later. Hydrogen generation efficiency by the two different catalytic system was compared and showed that the Nafion-based catalyst is more efficient than the silicagel-based catalyst for the photoreaction

#### 1. 서론

환경에 영향을 주지 않는 깨끗한 대체 에너지로서의 태양열 변환 방법에 관한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 특히 태양에너지를 저장할 수 있는 에너지형태로 변환시키는 시스템에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 반도체 물질을 이용한 광전기 화학반응에 의한 에너지 변환시스템은 수소를 발생시킬수 있으므로 이러한 목적에 가장 적합한 것으로 주목되고 있다. 자연계에서 생물학적 광합성 반응의 효율이 1-2%정도 밖에 되지 않는 데 비하여 광전기 화학 반응을 이용하면 5% 이상의 높은 효율로서 수소나 메탄을 같은 연료를 생산할 수 있게 됨으로서 이 에너지 변환시스템에 대한 관심이 크게 일고있다<sup>(1-3)</sup>.

1971년 일본의 Honda 그룹에 의하여 TiO<sub>2</sub> 전극에 빛을 쬐이면 물이 분해되어 수소와 산소가 발

생하는 실험이 발표되었는데 이로서 태양 에너지가 화학적 에너지로 저장될 수 있음을 실험적으로 실현하였다<sup>(4)</sup>. 그러나 여기서 사용된 TiO<sub>2</sub> 전극은 태양 에너지의 일부분만이 이용되는 단점이 있어 이를 보완하기 위한 여러가지 전극에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 반도체 촉매의 광에너지 변환 효율을 높이기 위해서 dye sensitization에 관한 연구가 많이 이루어지고 있으며, 전극의 표면을 변화시켜 효율이 높고 안정한 반도체 촉매를 개발하려는 연구도 진행되고 있다<sup>(5-7)</sup>.

반도체 전극에서 빛에 의한 에너지 변환이 일어나기 위해서는 반도체내의 valance band (VB)에 있는 전자가 빛을 받아 여기하여 conduction band (CB)로 전이가 일어나고 이에 의해 electron-hole pair가 생성되어야 한다(Fig. 1). 생성된 electron-hole pair는 전극의 표면에서 산화와 환원 반응을 일으키므로 여러가지 화학반응물이 생성되게 된다.

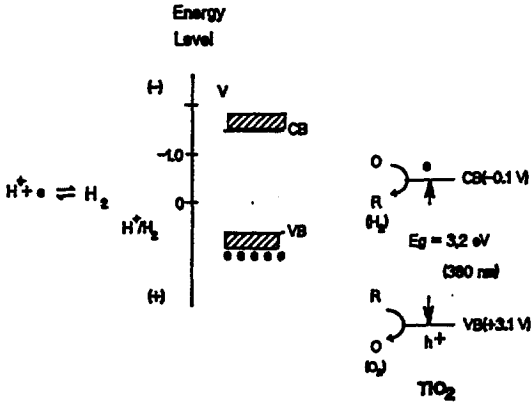


Fig. 1. A Diagram of Energy Level of TiO<sub>2</sub>. The Diagram shows that sunlight has a weak intensity in the wave number which corresponds to the energy gap of TiO<sub>2</sub>.

이와같은 에너지 변환 과정의 효율을 높이기 위해서는 첫째, VB와 CB 사이의 에너지 차(band gap energy)가 가시광선 영역에 가까워야 하며, 둘째, 촉매가 화학적으로 안정하여 사용수명이 길어야 하고, 셋째, 생성된 electron-hole pair가 산화 환원 반응이 일어나기 전에 electron-hole recombination이 일어나지 않아야 하며, 넷째, 촉매에 의한 에너지 변환의 실용성을 고려하여 촉매를 값싸게 만들 수 있어야 한다. TiO<sub>2</sub> 반도체 촉매에 의한 광 에너지 변환 시스템의 경우는 band gap energy가 380nm의 광에너지의 해당하므로 태양 에너지의 극히 일부만을 흡수하므로 광화학 반응의 효율이 낮을 수 밖에 없다. 그러므로 광화학 반응의 효율을 높이기 위해서는 지구상에 닿는 태양 에너지의 대부분을 차지하는 가시광선 영역을 사용할 수 있는 반도체 촉매를 개발하여야 한다.

본 실험에서는 CdS와 ZnS가 silica gel powder와 Nafion film에 입혀진 광촉매를 제조하여 이에 대한 광화학 반응연구를 수행하였다. CdS와 ZnS의 semiconducting material이 혼합된 촉매 시스템이 단일 촉매 시스템인 경우와 비교할 때 광촉매 효율이 어떻게 나타나는지를 시험하기 위해서 4가지의 촉매를 제조하여 이에 대한 조성과 효율을 측정하였다.

## 2. 실험 결과 및 고찰

### 2.1 광화학 반응 장치

광화학 반응을 위한 광원으로는 500 W Xenon lamp를 사용하였으며 Xenon lamp의 점광과 전원 공급을 위한 power supply는 제작하여 사용하였다. Lamp housing은 두개의 collimating lense와 reflection mirror로서 lamp의 빛을 집광하게 되어있으며 cooling fan이 장착되어 있다 (Fig. 2). 점광에 필요한 초기 전압은 약 5000V가 필요하였으며, 점광 중의 전압은 20 amperes, 20 volts로 유지되었다. Lamp housing은 lamp로부터 발생하는 ozone의 피해를 받지 않기 위해서 hood에서 장착하여 사용하였다. Lamp housing에서 나온 광은 1개의 볼록 렌즈에 의해서 다시 집광시킨 후 반사거울을 사용하여 수직 상방향으로 반사시켜 반응용기에 빛이 모이게 하였다. 볼록렌즈는 렌즈 holder를 magnetic base에 장착시켜 iron plate 위에 고정시킨 다음 iron plate를 고정시킨 jack 으로서 높이가 조절되게 하였다. 반응용기는 30mL Pyrex vial (밀면 지름, 2.5cm, 길이 8cm)을 rubber septum 으로서 막은 후 다시 copper wire로서 조여맨 후 사용하였다.

광원의 광량은 Radiometer (United Detector Technology, Inc., 40x Opto-Meter)에 Cosine diffusor (1000 : 1)와 Neutral Density filter (Melles Griot Co., optical density, 3.0)를 장착하여 측정하였다. 볼록렌즈에 의해서 집광된 광원 (지름 1cm)을 측정결과 10,000mW의 광 에너지가 얻어졌으며, 반응용기의 밀면에서 측정했을 때는 5,000mW의 광량이 측정되었다.

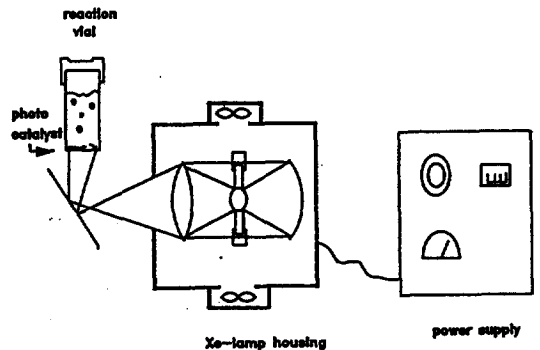


Fig. 2. A Schematic Diagram of Photo-reaction System.

## 2.2 광촉매의 제조

본 실험에 사용된 시약 및 재료는 다음과 같이 구입하여 사용되었다. Silica gel powder (Junsei Chemical Co.), Nafion film (Aldrich Co. Nafion-117, 180 $\mu$ m thickness), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Junsei Chemical Co), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Shinyo Pure Chemical Co.), Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (Ihizu Pharmaceutical Chemical Co.), H<sub>2</sub>S gas (Matheson Co.).

본 실험에서는 아래와 같은 4 종류의 광촉매를 제조하여 이의 수소 발생 효율에 대한 비교 실험을 하였다.

- (1) CdS와 ZnS가 혼합되어 silica gel powder에 입혀진 촉매 (CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub>)
- (2) CdS와 ZnS가 혼합되어 Nafion film에 입혀진 촉매 (CdS·ZnS/Nafion)
- (3) CdS만 Nafion film에 입혀진 촉매 (CdS/Nafion)
- (4) ZnS만 Nafion film에 입혀진 촉매 (ZnS/Nafion)

촉매의 supporting material로서는 silica gel powder와 Nafion film이 사용되었다. Silica gel powder는 다공성으로 표면적이 넓기 때문에 단위면적당 광화학 반응이 일어날 수 있는 면적이 클 것으로 예상되어 사용되었고, Nafion film은 ion exchange surface를 갖고 있어 층이 얇은 mono-layer coating이 가능할 수 있어 본 실험에 사용되었다. 또한 Nafion film은 평면형태로서 촉매시스템의 모양을 임의로 변경이 가능한 장점이 있다.

ZnS·CdS/SiO<sub>2</sub> 촉매제조. 같은 moles 수의 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.340 g)와 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.355 g)을 50mL 이온수에 녹여 혼합용액을 만든 후 여기에 oven-dried SiO<sub>2</sub> powder (1.0 g) 가하였다. 혼합물을 2시간 동안 stirring 한 후 H<sub>2</sub>S gas를 포화시킨 수용액 50mL를 서서히 가하여 진노랑색의 침전을 형성시켰다. 혼합물을 24시간 stirring한 후 glass filter (fine porosity)로 여과하여 glass filter상에 있는 황색 여과물을 10°C에서 10-15분간 건조시킨 후 얻어진 분말촉매 (1.23 g)는 실온에서 dark 상태로 decicator안에 보관되었다. 여기서 SiO<sub>2</sub> 촉매 위에 입혀진 sulfide의 양은 0.23 g으로서 전체 무게의 18.7%이었다.

ZnS·CdS/Nafion 촉매 제조. 먼저 Nafion을 적당

한 크기로 잘라 oven에서 건조시킨 후 무게를 재고(42mg), 질산에서 20분간 가열하여 (60~90°C) Nafion film의 변색된 표면을 제거하여 투명화시킨 후 3번 물로 washing하였다. 투명한 Nafion film을 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.5 mole, 29.748 g)와 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.5 M, 30.849 g)을 녹인 혼합 수용액에서 10분간 반응 시키고 H<sub>2</sub>S 포화수용액 50mL를 서서히 가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 24시간 방치한 후 ZnS·CdS/Nafion촉매를 물로 세번 washing 한 다음 물속에서 10분 동안 sonication하여 표면에 약하게 흡착된 촉매를 제거하였다. Filter paper로서 촉매 표면의 물기를 제거하고 dark 상태로 decicator에서 진공 건조시킨 후 얻어진 촉매 (49mg)를 실온에서 보관하였다. 촉매위에 입혀진 sulfide의 양은 7mg으로서 전체무게의 14.3%이었다. 물에 젖은 상태의 Nafion 촉매를 실내의 형광빛 아래서 장시간 방치했을때 촉매가 무색으로 변하였다. 이는 광촉매가 sacrificial reagent가 없는 상태에서 물과 광화학 반응이 일어나 Nafion 위의 sulfide 촉매에 부식이 생겨 sulfide가 산화된 것으로 생각된다.

ZnS/Nafion과 CdS/Nafion의 단일 촉매 시스템은 위의 혼합촉매 제조방법과 같은 방법으로 제조하였다. ZnS는 흰색으로 Nafion 위에 입혀졌고 CdS는 아주 진한 노랑색으로 입혀졌다.

## 2.3 광촉매의 조성 및 물성 측정

광촉매의 조성은 AAS, EDAX, XPS를 사용하여 측정하였으며, 광촉매의 물성 측정은 SEM에 의해서 촉매 표면의 형상을 관찰함으로써 이루어졌다.

본 실험에서 광촉매 조성 및 물성을 측정하기 위하여 사용된 기기는 다음과 같다.

Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS), Scanning Electron Microscope (SEM, ISI-DS 130C), EDAX (Philips Co. PV9900).

Atomic Absorption Spectroscopy에 의한 조성분석. 표준용액의 제조 - Zn stock solution (1001.4 ppm)과 Cd stock solution (1066.6 ppm)을 묽혀서 0.1, 0.5, 1.0 ppm의 표준용액을 제조하였으며, 표준용액에 의한 검량선 결과는 Fig. 4와 같다. CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub>중의 Cd와 Zn의 함량분석은 일정량의 (19mg)촉매를 질산에 녹인후 filtering (Whatman filter #42)한 다음 이온수를 가하여 500mL 용액

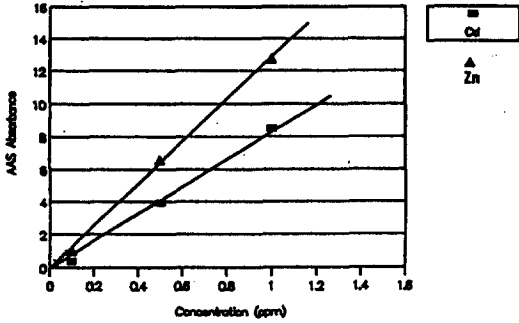


Fig. 3. The Calibration Curves of Cd and Zn from the Analysis of Standard Solution by Atomic Absorption Spectrophotometer.

Table 1. AAS Analytical Conditions for Analysis of Nafion and SiO<sub>2</sub> Catalysts.

Standard Atomic Absorption Conditions for Zn and Cd Analysis		
Zn (Cd)*	Light Source : Hollow cathode	Band Pass:1 nm
	Burner Head:Single Slot	Slit Width:320 μm
	Lamp Current:5(3)mA	Wavelength:213.9 (228.8) nm
	Sensitivity:0.01 μg/mL	Linear Range:1 (2) μg/L
	Flame Description : Air-acetylene Oxidizing, Fuel Lean, Blue	

\* Values on parenthesis are correspond to Cd measurement.

을 만든후 이 용액을 다시 10배로 희석하여 AAS 분석을 하였다. CdS·ZnS/Nafion 중의 조성분석은 일정량의 (25mg)촉매를 진한 질산에 녹인 후 (60 °C에서 10 분간) Nafion film을 제거한 다음 이온 수를 가하여 500mL 용액을 만들고 이를 다시 5배로 희석하여 AAS 분석을 하였다. AAS의 분석조건은 Table 1과 같다.

Cd, Zn 이온에 대한 검량선은 Fig. 3같이 0.1-1.0mg/L범위에서 Linear하게 나타났으며, 검량선으로부터 계산된 각 이온의 함량은 다음과 같다: CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub> 촉매-Zn (0.24 ppm, 3.7 mmole), Cd (0.46 ppm, 4.1 mmole); CdS·ZnS/Nafion 촉매-Zn (0.46 ppm, 7.1 mmole), Cd (0.28 ppm, 2.5 mmole). AAS에 의한 분석 결과로부터 SiO<sub>2</sub> 촉매에는 같은 mole 수의 Zn, Cd 이온이 존재함을 알 수 있었고, Nafion 촉매에는 Zn 이온이 Cd 이온에 비하여 3배나 과량으로 있음이 나타났다.

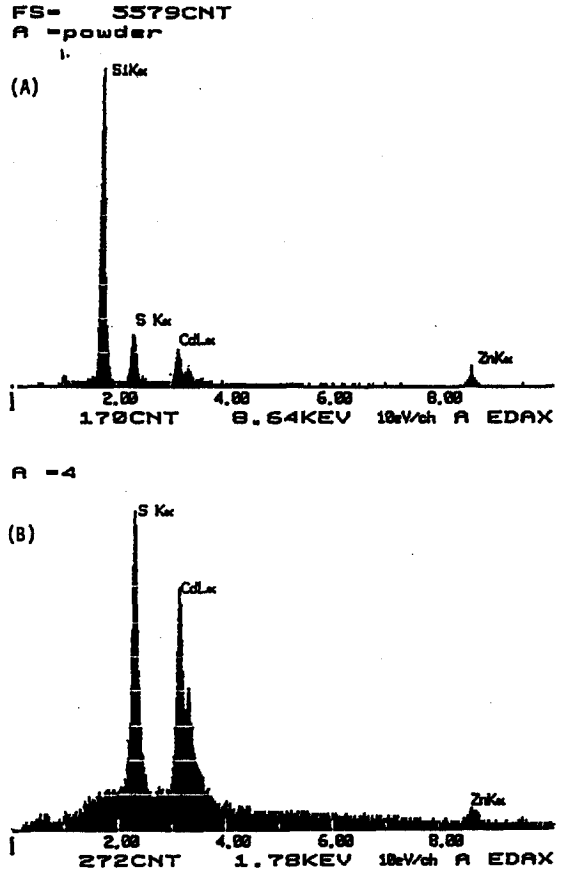


Fig. 4. Analytical Results for Cd and Zn Analysis by EDAX. (A) CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub> catalyst. (B) CdS·ZnS/Nafion catalyst.

EDAX에 의한 조성 분석으로 부터 Fig. 4와 같은 스펙트럼이 얻어졌으며 아래와 같은 조성분석 결과를 얻었다: CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub>-Cd(7.1 ± 1.9 Atomic%), Zn(5.2 ± 2.7%); CdS·ZnS/Nafion-Cd (39.4 ± 1.1%), Zn (6.1 ± 4.9%). SiO<sub>2</sub> 촉매의 조성 에 대한 EDAX 분석결과는 AAS 분석결과와 일치 하였으나, Nafion 촉매의 EDAX에 의한 조성 분석 결과는 AAS 분석결과와는 반대로 Cd 함량이 Zn 보다 4배나 많은 것으로 나타났다. 이러한 측정방법에 따른 차이는 EDAX가 촉매표면의 조성을 측정하는데 비하여 AAS는 촉매의 전체 조성을 측정하는데 기인한다고 생각된다. 즉 Nafion 촉매가 SiO<sub>2</sub> 촉매에 비하여 sulfide 화합물이 두껍게 입혀 있는 까닭에 측정방법간의 차이가 크게 나타나는

것으로 보인다. Nafion film은 단위 면적당 표면적이 SiO<sub>2</sub>에 비하여 크게 작으므로 같은 방법으로 촉매를 제조하면 Nafion film 위에 sulfide가 훨씬 두껍게 입혀질 가능성이 크다. 그러므로 Nafion film 위에 sulfide를 형성시 H<sub>2</sub>S 포화용액을 nitrate 수용액에 가하지 말고 대신 nitrate 수용액에 적신 Nafion film을 H<sub>2</sub>S 용액에 넣어서 sulfide를 형성시키면 보다 얇고 균질한 sulfide coating이 입혀질 것으로 생각된다.

SEM에 의한 표면 형상 분석은 각각의 시료를 gold coating 후 분석하였으며, 각각의 촉매 시료에 대한 결과는 다음과 같다. SiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 Nafion 촉매에 비하여 표면이 훨씬 균질하게 coating이 되어있음을 볼 수 있었다. Nafion에 단일 촉매가 입혀진 경우 (CdS/Nafion, ZnS/Nafion)는 ZnS/Nafion 촉매가 CdS/Nafion 촉매에 비하여 coating된 입자의 크기가 훨씬 크게 형성되어 있었다. 이는 각 sulfide 화합물이 형성시 일어나는 micro-crystallizaion 과정이 다른데에 기인된다고 생각된다.

2.4 광촉매에 효율 측정

광화학 반응에 사용된 광원은 Xenon lamp의 광을 filter하지 않고 전 파장 범위의 광을 직접 pyrex 재질의 반응용기에 조사하였으며, 광촉매의 수소 발생 효율 측정은 다음과 같이 실시되었다. 일정량의 광촉매를 반응용기 (Pyrex vial, 30mL)에 넣고 여기서 Na<sub>2</sub>S 수용액 (0.1 M, 12mL)을 넣은 후 septum으로 용기를 단단히 밀폐시킨 다음 용액 층에 녹아 있는 공기를 제거하기 위해서 용액을 vacuum 상태에서 sonication 시켜서 degassing을 시킨 후 질소로 용기안을 purging 시켰다. 질소 분위기에서 상압으로 유지된 반응용기를 광화학반응 장치에 장착시킨 후 매 시간마다 생성되는 수소량을 GC로서 관찰하였다. GC의 분석조건은 Table 2와 같다. GC에 의한 수소 분석은 반응용기에 0.5mL의 질소를 gas-tight syringe로서 주입후 반응용기로부터 0.5mL의 기체시료를 취하여 GC에 직접 주입함으로써 이루어졌다. 수소는 열전도도가 carrier gas인 질소보다 크므로 TCD를 negative polarity로 고정하여 측정되었으며, 정량 분석에 사용된 표준가스는 본 연구소 표준가스 제조실에서 무

Table 2. The GC Analytical Conditons for Hydrogen Analysis.

Experimental Conditions	
Column	Porapak Q 1/8" 6 ft S.S. 80-100 mesh
Carrier Gas	nitrogen
GC Over Temperature	40°C
Injector	packed column injector, 100°C
Detector	TCD, 100°C, negative polarity
Sample	0.5 mL gas injected
Standard Gas	2063 ppm H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>

게비로서 제조된 일차 표준가스를 사용하였다. 효율측정에 사용된 각 촉매의 양은 다음과 같다. : CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub>, 50mg (11.5mg sulfide); CdS·ZnS/Nafion, (50mg) (7mg sulfide); CdS/Nafion, (50mg); ZnS/Nafion, (50mg) .

GC 분석시 수소 peak의 정량은 크로마토그램의 baseline이 매 측정시마다 일정치 않아 면적적분값의 재현성이 나쁘므로 peak 면적 대신에 peak height를 사용하였다.

수소의 농도를 발생된 수소의 volume (mL)으로 환산은 다음과 같이 하였다.

(when internal gas volume of reaction vial = 18mL)

$$\begin{aligned} \text{Volume of H}_2(\text{L}) &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{\text{ppm of H}_2 \times W(\text{g}) \text{ of N}_2 \times RT}{\text{MW of H}_2 \times 1,000,000 \times P} \\ &= (\text{ppm of H}_2) (0.000000252) \end{aligned}$$

각 촉매의 수소발생 효율의 측정 결과는 Fig. 5와 같다. CdS·ZnS/Nafion 촉매가 CdS·ZnS/SiO<sub>2</sub> 촉매에 비하여 단위 시간당 수소 발생 효율이 두 배 이상 좋았으나, 최대 수소발생 효율은 SiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 더 길었다. SiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 수소의 발생량은 비례적으로 증가 하다가 12시간 후에는 더 이상 증가하지 않았으며, CdS·ZnS/Nafion 촉매의 경우는 수소의 발생량이 현저히 증가하다가 8시간 이후로는 더 이상 증가하지 않았다. 이 결과는 ZnS·CdS/Nafion 촉매가 ZnS·CdS/SiO<sub>2</sub> 촉매보다 광반응에 의한 수소변환 효율이 높을 뿐만 아니라 자체산화로 인한 부식도 빨리 일어난다고 볼수 있다.

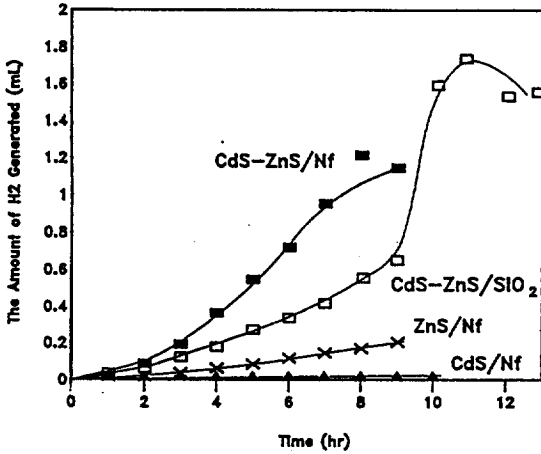


Fig. 5. Plots of the Catalyst's Efficiency for the Hydrogen Generation. The efficiency was measured by every hour for 4 different photo-catalysts and compared.

ZnS와 CdS를 각각 Nafion에 따로 coating 한 단일 촉매 시스템에 경우 ZnS·CdS/Nafion 촉매에 비하여 효율이 현저히 낮았다. 특히 CdS가 입혀진 촉매는 아주 미량의 수소만 (0.01mL) 검출되었다. ZnS 촉매가 CdS 촉매에 비하여 band gap energy가 큼에도 불구하고 효율이 큰 것은 실험에서 사용된 광원이 UV light을 공급하는 까닭에 ZnS 촉매가 충분히 반응을 할 수 있는 때문이라고 생각되며, CdS 촉매가 효율이 매우 낮은 이유는 빛에 의해서 여기된 전자가 바닥상태로 대부분 recombination 되는 까닭이라고 생각된다.

### 3. 결 론

본 연구에서 제조된 광촉매의 효율 비교 실험결과로부터 혼합촉매 시스템이 단일 촉매 시스템에 비하여 효율이 아주 우수함을 알 수 있었으며, 광촉매의 효율은 촉매의 supporting material에 따라서 그리고 제조 방법에 따라서 크게 차이가 남을 알 수 있었다. 혼합촉매의 경우 아마도 valence band에 여기된 전자가 보다 쉽게 환원 반응 site로 분리되어 recombination이 비교적 적게 일어날 가능성이 있다고 생각된다. 그러므로 여러종류의 반도체형 광촉매들 사용하여 혼합촉매를 개발하면 아주 광효율이 우수한 촉매의 개발이 가능할 수 있다고 생각된다.

### 참고문헌

1. b. Kraeutler, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 99 (23), 7729-7731, 1977.
2. S. Sato and J.M. White, J. Am. Chem. Soc., 102 7206-7210, 1980.
3. W.W. Dunn, Y. Aikawa and A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 103, 6893-6897, 1981.
4. A. Fujishima and K. Honda, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1148, 1971.
5. G.N. Schrauzer and T.D. Guth, J. Am. Chem. Soc., 99(22), 7189-7193, 1977.
6. M. Gratzel, Acc. Chem. Res., 14, 376-384, 1981.
7. A.J. Bard, Science, 207, 139-144, 1980.