

CdS-TiO₂ 복합 광촉매계에 의한 수소제조

김수선, 장점석, 소원욱, 김광제, 문상진

한국화학연구원 화학기술연구부
대전광역시 유성구 장동 100 번지

Hydrogen production using CdS-TiO₂ composite photocatalysts

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

Advanced Chemical Technology Division
Korea Research Institute of Chemical Technology
Jang-Dong 100, Yusong-Gu, Daejon, Korea, 305-343

Abstract

In the case of photocatalytic hydrogen production from water, the performance-property relationships of CdS-TiO₂ film type composite catalysts were investigated. To control the physical properties of the primary particles, the mixture of CdS and TiO₂ nano-sols prepared by the sol-gel method at room temperature was hydrothermally treated at 240°C for 12hr. The film electrodes were prepared by the casting method.

The photocurrents measured by a photoelectrochemical method and the hydrogen production rates measured by a photochemical method were closely dependent on the physical properties such as crystalline form, primary particle size and CdS/TiO₂ mole ratio, and these varied in the range of 1.2~2.6 mA/cm² and 1.0~1.6x10⁻³mol/hr, respectively.

초록

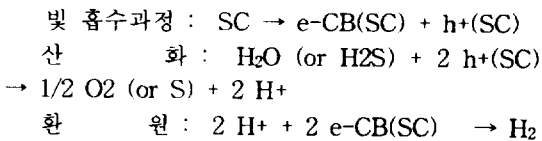
CdS-TiO₂ 필름형 복합 광촉매계를 이용하여 물로부터 수소의 제조시, 촉매입자의 물리 화학적 특성변화에 따른 광전류값과 수소발생속도 등 촉매활성과의 상관성을 조사하였다. 졸-겔법에 의해 상온에서 얻어진 CdS 및 TiO₂ nano-sol을 240°C에서 수열처리하여 물성세 어블 하였으며, 캐스팅법에 의해 입자막으로 제조하였다. 광전기화학적으로 측정된 입자막 전극의 광전류값 및 광화학적으로 측정된 수소발생속도는 각 입자의 결정형, 입자크기 및 CdS/TiO₂ 몰비 등에 따라 1.2~2.6 mA/cm², 1.0~1.6x10⁻³ mol/hr의 범위에서 변화하였다. 본 CdS계 가시광형 촉매의 활성은 입자막을 구성하는 각 CdS, TiO₂ 일차입자의 물성과 상호 작용에 크게 좌우됨을 알 수 있었으며, 순수 CdS계에 비해 현저한 광안정성의 증가를 보여 주었다.

1. 서론

광전기화학적 혹은 광화학적 에너지변환 공정은 태양에너지를 전기 혹은 화학에너지로 직접전환하는 것이 가능하기 때문에 늘 독특한 관심을 끌어왔다. 특히 Fujishima와 Honda가 n형TiO₂ 반도체 전극에 기초한 광전기화학 셀을 이용하여 물을 광분해한 이래 태양에너지 이용에 대한 관심이 더욱 고조되었다[1]. 그러나, 순수한 물로부터 태양광을 이용하여 수소에너지를 직접 생산코자 하는 연구는 효율적인 광촉매 개발의 어려움으로 인하여 큰 성과를 거두지 못하고 있다. 최근에는 여러 연구자들이 TiO₂, SrTiO₃, CdS, ZnS 등과 같은 입자형 광촉매를 이용하여 수소 생산 효율을 향상시키기 위해 노력하고 있으나 낮은 활성과 광부식 등 아직도 해결해야 할 많은 문제점을 남겨두고 있다[2]. Linkous 등[3]은 polysulfide 염기성 전해질계에서 CdS 계 광촉매를 사용하여 H₂S로부터 수소를 제조할 경우 순수한 물보다 용이하게 수소생성이 가능하며(이론적으로 순수한 물 1.23V의

1/8 수준), Pt, Ag₂S와 같은 조촉매 성분들의 영향 또한 매우 큼을 관찰하였다. Naman 등[4]은 TiO₂, CdSe, CdS 등의 광촉매를 사용하여 H₂S로부터 수소를 제조하는 경우 수용액상에서 에탄올아민이 효과적인 반응 중간체로 작용한다고 보고하였다. Gruzdkov 등[5]은 양이온교환막에 CdS와 Cu, Ag 같은 금속을 공침시켜 광촉매의 빛 흡수범위를 확장하는 결과를 얻었다. Gratzel 등[6-8]은 슬러리형 반응기에서 CdS에 TiO₂ 또는 RuO₂를 첨가하였을 경우 수소생성속도가 크게 증가하는 것을 발견하였는데(광변환 효율 ~2% 수준), 이는 CdS에서 광유도된 전자가 TiO₂ 또는 RuO₂의 전도대로 이동함으로써 전자-정공의 재결합이 방지되어 광효율이 증진되는 것이라고 설명하였다. 결국 현재 가시광촉매 분야의 세계적인 수준도 이와 같이 함황화합물이나 함산소화합물 등을 전해질계에 포함시켜 sacrificial agent로 도입하는 경우에 한하여 순수 물 분해에너지 기준 5% 이하 수준이라고 생각된다. 또한 이러한 일련의 노력들에도 불구하고 현재까지 가장 성공적인 가

시광형 광촉매계의 하나로 알려지고 있는 본 CdS 복합계에 대한 연구도 그렇게 체계적으로 수행되지는 못한 것으로 생각된다. 본 연구에서는 CdS 입자를 기본물질로 하여 나노크기의 TiO₂를 전극막 형태로 복합화함으로써 광활성 뿐 아니라 광안정성 측면에서의 성능이 향상된 가시광형 촉매계를 용이하게 형성할 수 있었다. CdS막은 그의 적절한 가시광 흡수대(Eg~2.4 eV)와 적절한 밴드 edge 포텐셜로 인해 성공적인 광촉매계를 형성하고 있는데, 빛을 조사하면 valence band에 있던 전자들이 conduction band로 이동하게 되어 전자와 정공이 생기게 된다. 이 때 생긴 정공은 물이나 H₂S와 같은 전해질 용액을 산화시켜 H⁺와 산소(혹은 S)를 생성하고, 전자는 수소이온과 반응하여 수소를 생성하게 된다. 이러한 일련의 과정들은 아래와 같이 나타낼 수 있다.



본 연구에서는 sol-gel 및 수열처리법에 의해 제조된 CdS 및 CdS-TiO₂ 복합 광촉매계를 이용하여 H₂S 모사전해질 수용액으로부터 수소제조시 촉매의 물성변화에 따른 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 나노크기 CdS/TiO₂ (CT)입자 준비

CT 졸은 Cd(NO₃)₂·4H₂O(98%, Kanto Chem Co.)를 먼저 녹인 후 TTIP(titanium-tetraisopropoxide, 97% Aldrich)와 peptizing agent로서 HNO₃를 첨가하고, 교반을 시키면서 Na₂S·9H₂O(98.5 %, J.T.Baker)

수용액을 상온에서 천천히 첨가하여 얻었다. CT의 몰비에 대한 영향을 관찰하기 위해 CT의 총 몰비를 0.1M로 고정한 후 CdS와 TiO₂의 상대적인 몰비를 변화시켰다. 합성된 CT졸은 85℃에서 aging한 후 졸안에 남아있는 염을 제거하기 위해 여러 차례 세척하였다. CdS 입자의 결정상을 제어하기 위해 수열처리공정을 도입하였는데, 수열처리 온도(RT~ 240℃)가 가장 중요한 변수로 작용하였다[Fig.2]. 본 연구의 CT 샘플들은 고압반응기에서 240℃, 12시간동안 수열처리하여 결정상이 잘 발달된 것을 사용하였다.

2.2. CdS/TiO₂ 입자막 전극 제조와 물성 측정

입자막 전극을 제조하기 위해 수열처리된 20 wt% CT 졸과 binder 물질인 polyethylene-glycol(PEG, Fluka, MW 20,000)을 혼합하여 교반하였다. 나노크기 입자막은 준비된 혼합물로부터 SnO₂ 전도성 유리위에 캐스팅법으로 제조하였으며, 400℃에서 1시간 동안 소성하였다. 광전류 측정을 위한 전극의 크기는 1×1 cm²였으며, silver paste로 구리선과 연결한 후 에폭시 수지로 마무리하여 준비하였다. 수소발생 측정용 전극은 제작된 CT막(7.5×7.5 cm²) 위에 plasma sputter를 이용하여 (40W, 40초) Pt를 증착시켜 얻었다.

결정상은 CuK α line을 사용하는 X-ray Diffractometer (XRD, Rigaku-Denki D/MAX -III B)에 의해서 확인하였고, CT 입자막의 형상은 Scanning Electron Microscopy(SEM, Philips XL 30S FEG)에 의해 관찰하였다. 입자막의 광전류는 Xe-램프(광세기: 100mW/cm², AM1.5)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 시스템은 CT입자막 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 100mW/cm²(A.M1.5)였다.

3. 실험결과 및 고찰

CdS 입자의 결정상을 제어하기 위해 고압반응기에서 12시간 동안 온도를 변화시키면서 수열처리하였다[Fig.2]. 상온에서 얻어진 CdS 입자는 cubic상을 나타내었으며, 수열처리온도가 증가함에 따라 cubic상에서 hexagonal 상으로 상전이 되어 240℃에서는 hexagonal 상이 지배적인 결정상으로 성장하였다. 하지만, 일반적인 hexagonal 상에 비해 [100]면과 [101]면이 덜 성장하였다. 나노크기 CdS 입자의 평균 일차입자(grain) 크기는 XRD pattern으로부터 다음의 Sherrer 식(1)을 사용하여 계산하였다[9]. 평균 일차입자의 크기는 수 나노미터에서 수십 나노미터까지 증가하였으며, 완전히 성장한 CdS hexagonal grain의 평균 크기는 약 26 nm 정도였다[Table 1].

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

여기서 D는 입자크기, β는 반치폭

(FWHM), 2θ는 Bragg 각도, λ는 X-ray의 파장이다.

CT의 물비변화에 따른 영향을 관찰하기 위해 고압반응기에서 240℃, 12시간 동안 수열처리하였다[Fig.3]. 물비변화는 CT 총물수를 고정시키고 CdS 양을 변화시켜 가며 0~1.0 범위에서 제어하였다. 본 수열처리 조건에서 물비 1.0인 순수 CdS는 hexagonal 구조를 나타내었다. 물비 0.8인 CT입자의 경우는 TiO₂에 기인한 어떠한 peak도 발견되지 않았으며, cubic 상이 포함된 CdS의 hexagonal 구조가 지배적으로 나타났다. 물비가 0.8~0.2로 감소함에 따라 CdS cubic상의 분율이 증가하여 물비 0.2인 CT입자의 경우는 CdS의 cubic상과 TiO₂의 anatase상이 혼합된 XRD pattern을 나타내었다. TiO₂의 함량증가에 따라 열역학적으로 보다 안정한 hexagonal 구조의 생성이 줄어드는 것으로 보아 CdS 결정성장 과정에서 TiO₂ 입자가 CdS의 상전이를 방해하는 것으로 생각되었다. CdS입자의 평균 grain크기는 이 CT 물비 구간에서 약 26 nm 정도로서 큰 변화를 나타내지 않았다 [Table 2]. 한편, 물비가 0인 순수 TiO₂ 입자의 경우, TiO₂의 anatase peak만이 관찰되었다.

Fig.4는 물비변화에 따른 CT 입자 막전극의 단면사진을 나타낸 것이다. 순수한 CdS 입자막의 경우(a) 크기도 다양하고 외형도 불규칙한 큰 입자들이 성글게 연결되어 있는 모습을 보여주는데, 사진을 더 확대하여 볼 때 이 큰 입자들은 아주 작은 일차 입자들이 여러개 뭉쳐져서 형성된 것을 확인할 수 있었다. X-ray line broadening으로부터 추정된 22nm 정도의 일차 grain size에서도 이 일차 입자들의 존재를 추측할 수 있다. 뭉쳐진 큰 입자들 사이로는 큰 공극들이 존재하여 이 막전극의 전체적인 광전도도에는 부정적인 영향을 미칠것으로 추정되었다. CT 혼합계 입자막의 경우 물비 변화에도

불구하고 TiO₂ 입자는 뭉침현상을 보이지 않아 20nm 정도의 외형적인 크기에서 큰 변화를 나타내지 않았으며 상대적으로 큰 CdS 입자를 꽤 균일하게 감싸고 있는 모습을 보여주었다.

다음 Fig.5는 CT계 입자막의 물비에 따른 광전류 값의 변화를 보여주는데, CdS의 물비가 감소함에 따라 광전류 값이 증가하다가 0.2를 기준으로 다시 줄어드는 경향을 나타내었다. 물비가 0.2인 CT 입자막의 광전류 값은 2.6 mA/cm² 정도로 가장 높았다. 여기서 주목할만한 것은 가시광 흡수율이 우수한 CdS 한 성분만 존재하는 경우보다도 더 우수한 광특성을 보인다는 것인데, 20% 정도의 적은 CdS 함량에도 불구하고 2배 이상의 훨씬 높은 광전류 값을 보여 주어 두 성분사이의 광전기화학적 상호작용이 있음을 강하게 시사하였다. 높은 전류값을 위해 가시광 흡수율이 상대적으로 적은 TiO₂가 과량으로 요구되는 점과 상기 고배율 SEM사진의 균일하고 미세한 TiO₂형상을 감안할 때, CdS에서 1차로 광유도된 전자는 TiO₂로 전이되어 TiO₂ 회로에 의해 2차적인 광전류가 형성되는 것이 아닌가 추정되었다[6]. 혼합계 입자막과 비교하기 위해 순수한 hexagonal상 CdS 막전극으로부터 광전류 값을 측정하였다[Table 3]. 측정 결과 순수한 CdS 입자막의 광전류 값은 cubic상의 경우 0.6 mA/cm², hexagonal상의 경우 1.2 mA/cm² 정도로서 hexagonal상이 2배 정도 큰 값을 나타내었다. 여기에서 0.2CT막의 경우 주성분이 cubic상임을 감안할 때 물성제어 여하에 따라 복합막의 광전기화학적 특성이 더 개선될수 있음을 시사한다고 보여진다.

복합막의 상대적인 광안정성을 측정하기 위해 순수한 CdS막과 0.2CT막을 동일한 조건에서 연속 2회 광전류값을 측정하였다. 그 결과 CdS 입자막은 초기값에 비해 33% 감

소하였다. 하지만, CT 입자막의 경우 오히려 10% 증가하는 경향을 보여주어 복합화로 인해 우수한 광특성 외에도 광안정성도 향상되는 것을 알 수 있었다. 이런 결과는 Fig.4의 입자막 구조특성과도 상관이 있는 것으로 추정된다. Sol로 부터 준비된 CdS 입자막은 소성과정을 거치는 동안 입자끼리의 뭉침 현상과 용매, binder물질의 휘발 등으로 2차입자간 다공성 구조를 형성하고 있는데, 이런 구조는 광원으로부터 여기된 전자와 정공의 효율적인 이동을 방해하여 (necking부족), 전자와 정공의 재결합을 촉진시킴으로써 궁극적으로는 광효율을 저하시키는 것으로 생각된다(Fig.4a). 여기에 비교적 균일한 상태의 TiO₂ 존재는 보조적인 전자 전이대 역할을 하여 광 여기된 전자-정공의 재결합 방지와 결과적인 광부식 방지, 광전류값의 증가를 가져온 것으로 생각된다.

광화학적 수소 발생량에 대한 순수한 CdS 입자의 결정상 영향을 조사하였다(Fig. 6). Cubic상을 가진 입자막의 수소발생량은 4.8×10^{-4} mol/hr, hexagonal 상의 경우는 10.0×10^{-4} mol/hr 정도를 나타내었는데, 이 hexagonal 상의 높은 활성은 다른 입자형 slurry시스템에서도 확인된 바 있다[10]. 본 연구에서 측정된 광전류값이 수소발생량과 유사한 경향을 나타낸 것이 흥미롭다. Fig.7은 물비 0.2, 0.5, 0.8, 1.0인 CT 입자막을 이용하여 시간에 따른 광화학적 수소 발생량을 나타낸 것이다. 가장 높은 광전류값을 나타낸 0.2CT 입자막의 수소발생량이 역시 16.5×10^{-4} mol/hr 정도로서 가장 높은 값을 보였는데, 이 CT계의 수소발생량은 광전류값과 비슷한 경향은 따르나 반드시 같은 정도의 발생속도를 나타내지는 아니하였다. 이는 광화학적 수소발생이 전류의 흐름 대신 활성점에서 곧 바로 이루어지기 때문으로 해석되었다.

4. 결론

순수 CdS의 경우 수열처리 온도에 따라 cubic상에서 hexagonal상으로 상전이 되었다. Hexagonal상의 입자로 구성된 입자막의 광전류 및 수소 발생속도는 각각 1.2 mA/cm², 10.0x 10⁻⁴ mol/hr 정도로서 cubic상 입자막의 0.6 mA/cm², 4.8 mol x10⁻⁴ /hr에 비해 증가하였다.

CdS와 TiO₂로 구성된 복합 광촉매계의 경우 광전류 및 수소 발생속도는 1.2 ~ 2.6 mA/cm², 1.0 ~ 1.6x10⁻³ mol/hr의 범위로서 CdS/(CdS+TiO₂) 몰비에 크게 영향을 받으며, 몰비 0.2 정도에서 최대값을 나타내었다. 본 촉매계의 활성화는 입자막을 구성하는 각 CdS, TiO₂ 입자의 일차 물성과 상호작용에 의해 크게 영향을 받음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 대체에너지연구사업의 연구기금으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. A. Fhjishima and K.Honda : Nature, 37(1972), 238
2. J.F. Reber and K. Meier : J. Phys. Chem., 88(1984), 5903
3. C.A. Linkous, T.E. Ming and N.Z. Muradov : Int. J. Hydrogen Energy, 19(3)(1994), 203
4. S.A. Naman, N.H. Al-Mishhadani and L.M. Al-Shamma : Int. J. Hydrogen Energy, 20(1995), 303
5. Y.A. Gruzdkov, E.N. Savinov and V.N. Parmon : Int. J. Hydrogen Energy, 12(6)(1987), 393
6. N. Serpone, E. Borgarello and M. Gratzel : J. Chem. Soc. Chem., Commun., (1984), 342
7. M. Barbeni, E. Pelizzetti, E. Borgarello, N. Serpone, M. Gratzel, L. Balducci, and M. Visca : Int. J. Hydrogen Energy, 10(4)(1985), 249
8. E. Borgarello, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel : Chim. Acta, 65(1982), 243
9. A. Taylor, X-ray Metallography Wiley, New York, U.S.A. (1983), 674
10. M. Matsumura, S. Furukawa, Y. Saho and H. Tsubomura : J. Physical Chemistry, 189(8)(1985), 1327

Table 1. Crystal size and structure of CdS particles prepared with hydrothermal treatment at various temperatures. Superscript c denotes cubic form of CdS as a minor component, Containing mostly the form mentioned.

Temperature(°C)	RT	160	200	240
Particle size (nm)	6	23	26	27
Crystal structure	C	C	HC	HC

Table 2. Crystal size and structure of CT particles prepared with Hydrothermal treatment at 240°C for 12hr and at various CdS/CT mole ratios. Superscript c denotes cubic form of CdS and a anatase form of TiO₂ as a minor component.

Mole ratio	1.0	0.8	0.5	0.2	0
Particle size (nm)	22	26	27	26	7
Crystal structure	Hc	Hc	Hca	cubica	anatase

Table 3. Photocurrent value measured from the film electrode of CdS and CT particles prepared with hydrothermal treatment at 240°C for 12hr. *denotes (is-if)/if×100; if and is are photocurrent value at first and second loop, respectively. +/- : increase or decrease ratio

Electrode	I _{ph} (mA/cm ²)		I _{ph} * (ratio, %)
	Loop 1	Loop 2	
CdS	1.20	0.83	- 33
0.2 CT	2.34	2.60	+10

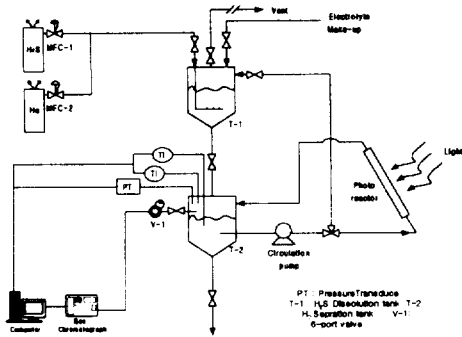


Fig.1. Continuous flow photoreactor system

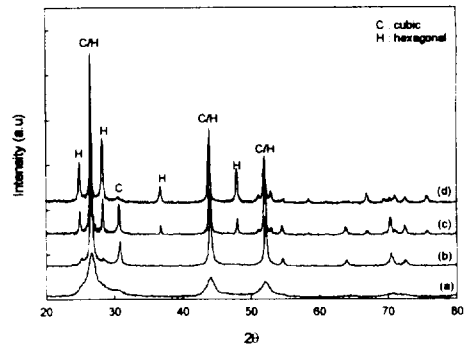


Fig.3. XRD patterns of CT particles prepared with hydrothermal treatment at 240°C for 12hr and at various [CdS]/[TiO₂+CdS] mole ratios of (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.5, (d) 0.8, (e) 1.0.

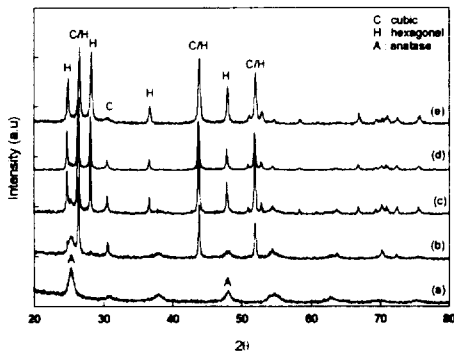


Fig.2. XRD patterns of CdS particles prepared with hydrothermal treatment at various temperatures of (a) RT, (b) 160, (c) 200, (d) 240°C for 12hr

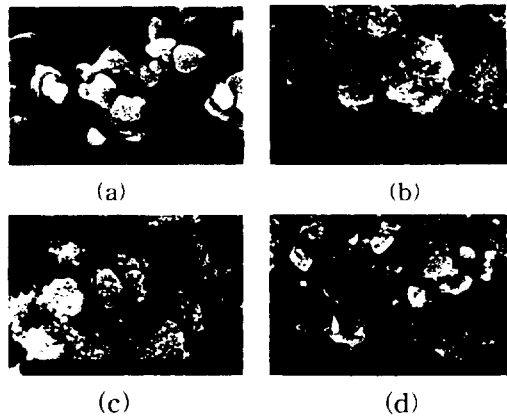


Fig.4. SEM photographs of CT particulate film electrode prepared at various [CdS]/[TiO₂+CdS] mole ratios of (a) 1.0 CT, (b) 0.8 CT, (c) 0.5 CT, (d) 0.2CT.

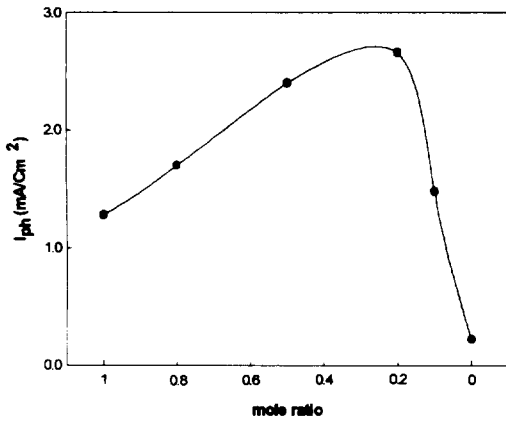


Fig.5. Effect of mole ratio of CT particulate film electrode on photocurrent in the presence of (0.1 M Na₂S + 0.02 M Na₂SO₃) electrolyte solution.

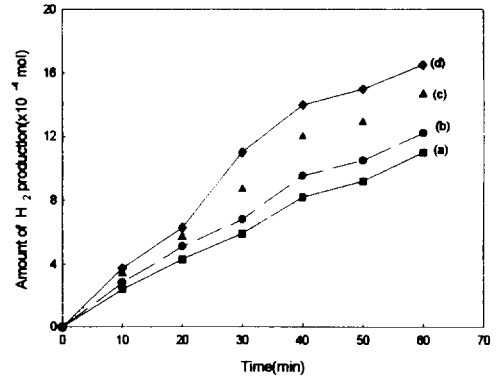


Fig.7. Effect of mole ratio of CT particulate film on photochemical Hydrogen production in the presence of (0.1M Na₂S + 0.02M Na₂SO₃) electrolyte:(a) 0.8 CT, (b) CdS, (c) 0.5 CT, (d) 0.2 CT

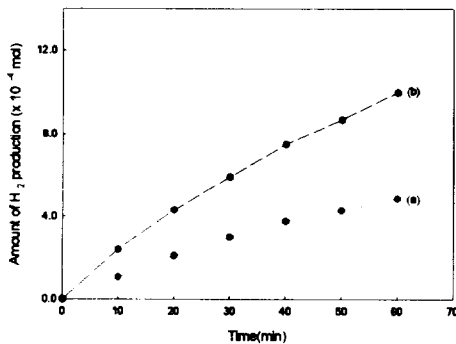


Fig.6. Effect of crystalline form of CdS particles on photochemical hydrogen production of CdS particulate film in the presence of (0.1M Na₂S + 0.02MNa₂SO₃) electrolyte:(a)cubic,(b)hexagonal form.