

유기용매상에서 제조된 수소제조용 CdS-TiO₂ 나노복합 광촉매의 특성 연구

장점식*, 소원욱*, 김광재*, 문상진*

*한국화학연구원 정밀·생화학공정개발연구센터

Photoelectrochemical and Hydrogen Production Characteristics of CdS-TiO₂ Nanocomposite Photocatalysts Synthesized in Organic Solvent

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-TiO₂ nano-composite sol was prepared by the sol-gel method in organic solvents at room temperature and further hydrothermal treatment at various temperatures to control the physical properties of the primary particles. Again, CdS-TiO₂ composite particulate films were made by casting CdS-TiO₂ sols onto F:SnO₂ conducting glass and then heat-treatment at 400°C. Physical properties of these films were further controlled by the surface treatment with TiCl₄ aqueous solution. The photocurrents and hydrogen production rates measured under the experimental conditions varied according to the CdS/[CdS+TiO₂] mole ratio and the mixed-sol preparation method. For CdS-TiO₂ composite sols prepared in IPA, CdS particles were homogeneously surrounded by TiO₂ particles. 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 : Nano-composite(나노복합체), Photocatalyst(광촉매), TiO₂(티타니아), CdS(황화카드뮴), Hydrogen production (수소제조)

1. 서 론

태양광을 다른 유용한 에너지로 전환시키고자

하는 연구가 많은 분야에서 활발하게 진행되고 있다. 특히 고효율의 광촉매를 이용하여 물로부터 수소를 제조코자 하는 연구는 화학원료 및 청정

연료로서의 수소의 장점과 지구상에 다쳐올 환경 및 에너지 문제로 인하여 많은 과학자의 관심을 집중시키고 있다. 태양광을 이용한 수소에너지의 직접 생산에 대한 연구는, 아직 높은 광변환 효율 및 광안정성을 가지는 광촉매 개발의 어려움으로 인하여 큰 성과를 거두고 있지는 못하지만 다양한 방법으로 꾸준히 진행되어 오고 있다. 광촉매로서 유기계 광증감제 등이 사용되었으며, 낮은 락간격의 무기계 반도체물질을 큰 락간격의 화합물과 접합시켜 광안정성과 광흡수 효율을 동시에 향상시키고자 하는 연구들도 시도되었다¹⁻³⁾.

Gratzel 등은 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. n-GaAs 위에 TiO₂, SnO₂, Nb₂O₅, Al₂O₃등을 얇게 증착하여 n-GaAs를 광흡수층으로 다른 산화물들을 부식방지층으로 사용하고 한 연구 및 작은 락간격의 n-Si, GaAs, InP, CdS 표면위에 TiO₂를 증착시킨 연구들이 시도되었으나 접합 계면에서의 에너지 준위가 조화되지 못하여 높은 광변환 효율을 달성하지 못하였다⁴⁻⁵⁾. 큰 락간격을 갖는 반도체 화합물에 불순물(dopant)을 첨가하여 광흡수 효율을 높이하고자 하는 방법도 연구되었다. TiO₂에 Cr, Ni, Nb 등을 첨가하였을 때나 SrTiO₃에 Ni, Cr, V을 첨가하여 효율이 증가하는 것을 관찰하였다⁶⁻⁸⁾.

Gurunnathan 등은 Rh, Cu등이 입혀진 Fe₂O₃, WO₃, Bi₂O₃ 광촉매상에서 물의 광분해 반응을 통해 금속 조촉매의 존재시 수소발생이 5배 이상 증가(380 $\mu\text{mol/gcat} \cdot \text{hr}$)하는 것을 관찰하였다⁹⁾. 그러나, 이러한 일련의 연구들은 아직 현상학적 이해를 높이는 수준에 그치고 있는 실정이다. 또한, 최근 일본 동경공대의 Domen 그룹, 나가오카대의 Inoue 그룹 등은 K₄Nb₆O₁₇, La₂Ti₃O₉, BaTi₄O₉ 등의 알칼리금속이 이온교환된 층상산화물 촉매들을¹⁰⁻¹¹⁾, 포항공대의 이재성 교수팀, Kudo 그룹

은 Sr₂Nb₂O₇, Sr₂Ta₂O₇ 등과 같은 층상산화물 구조에 Pb, Pt, Cs, Ni등과 같은 금속을 담지시켜 수십-수백 $\mu\text{mol/gcat} \cdot \text{hr}$ 정도의 상당한 수소 발생량을 보고하고 있다¹²⁻¹⁴⁾. 하지만, 이들은 모두 밴드갭이 3eV 이상되는 UV 감응성 촉매계로서의 한계를 가지고 있다. 본 연구팀에서는 태양광 반응기에 직접 적용이 가능한 가시광 감응계 촉매의 개발을 위해 CdS-TiO₂ 복합 입자막 광촉매계를 연구하여 왔는데, CdS-TiO₂ 물리적 혼합 입자들의 수열처리나 입자막 표면의 TiCl₄ 수용액 처리 등에 의해 상기 다른 연구들 수준 이상의 광안정성 및 광변환 효율을 얻을 수 있었다. 그러나 물리적으로 광촉매 입자를 혼합하는 경우, 복합 입자들 사이의 불균일한 접촉과 CdS와 TiO₂ 입자 성장속도 및 결정크기의 현격한 차이 등으로 최상의 접촉성을 나타낸다고는 보기 어려웠다¹⁵⁻¹⁷⁾.

본 연구에서는 이중 입자 사이의 접촉성을 향상시키기 위해 유기용매상에서 동시 졸-겔법에 의해 준비한 CdS-TiO₂ 복합 광촉매입자의 결정상 구조 및 TiCl₄ 수용액으로 처리하기 전·후 복합 입자막의 표면 특성을 조사하였고, 이에 따른 물리적, 광전기화학적 특성과 수소발생속도 등 촉매 활성과의 상관성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 유기용매에서 나노크기 CdS+TiO₂ (CT) 복합입자의 준비

CdS-TiO₂ 복합 졸은 isopropanol(IPA) 안에 0.5M 농도가 되도록 Cd(NO₃)₂ · 4H₂O (Kanto Chem., Japan)을 먼저 녹인 후 TTIP (titanium-tetraisopropoxide, 97% Aldrich)와 peptizing agent로서 질산을 소량 첨가하고, 교반을 행하면서 0.5 M Na₂S · 9H₂O (J.T.Baker, U.K.) 수용액을 상온에서 천천히 첨가하여 얻었다. CT의 물비에 대한 영향을 관찰하기 위해 CT의 총 물비에 대한 CdS와 TiO₂의 상대적인 물비를 변화시켰다. 합성된 CT졸은 85°C에서 aging을 한 후

줄 안에 남아 있는 염을 제거하기 위해 여러차례 증류수로 세척하였다. 입자의 결정상을 제어하기 위해 수열처리공정을 도입하였으며, 이때 수열처리 온도는 160~240°C로 변화시키며 12시간 동안 처리하였다.

2.2 CdS-TiO₂ 복합입자막 제조와 물성 측정

광전류 측정 및 수소발생 실험에 쓰일 입자막 전극을 제조하기 위해 수열처리된 CT 나노졸과 binder 물질인 polyethyleneglycol(PEG, Fluka, MW 20,000)을 혼합하여 교반하였다. 이 혼합물을 SnO₂ 전도성 유리 위에 일정 두께가 되도록 먼저 캐스팅하고, 400°C에서 1시간 동안 소성하여 다공성의 입자막을 제조하였다. 복합 입자막의 표면처리 효과를 조사하기 위해, 상기 CT 나노입자막을 TiCl₄(99.995%, Aldrich) 수용액으로, 30분 동안 상온에서 처리한 후 전기로에서 450°C, 30분 동안 소성하였다. 광전류 측정을 위한 전극의 크기는 1×1 cm²였으며, silver paste로 구리선과 연결한 후 에폭시 수지로 마무리하여 준비하였다. 이때 상대전극으로는 Pt gauze를 사용하였다. 수소발생 측정용 입자막 전극은 제작된 CT막(7.5×7.5cm²)위에 R.F. plasma sputter (40W, 40s)를 이용하여 Pt 조촉매를 일정량 증착시켰으며, S.S frame과 평판 유리를 이용하여 sealing 하였다. 결정상은 CuK α line을 사용하는 X-ray Diffractometer (XRD, Rigaku-Denki D/MAX-III β 40KV, 25mA)에 의해서 확인하였고, CT 입자막의 두께와 형상은 Scanning Electron Microscopy(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. CT 입자막의 흡수 파장(band edge)을 측정하기 위하여 UV-visible spectrophotometer(DRS mode)를 사용하였으며,

입자막의 photoluminescence(PL)를 측정하기 위하여 spectrofluorophotometer (RF-5301 PC, Shimadzu, Japan)를 사용하였다.

2.3 수소 발생량 측정

수소발생은 molecular sieve 5Å column (1/8 × 2m)이 장착된 GC (HP 6890)를 사용하여 정성 분석하였으며, 수소 발생속도는 연속흐름 광반응 장치¹⁷⁾를 이용하여 시간에 따른 압력증가를 측정함으로써 계산하였다. 수소발생을 위한 광화학적 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.

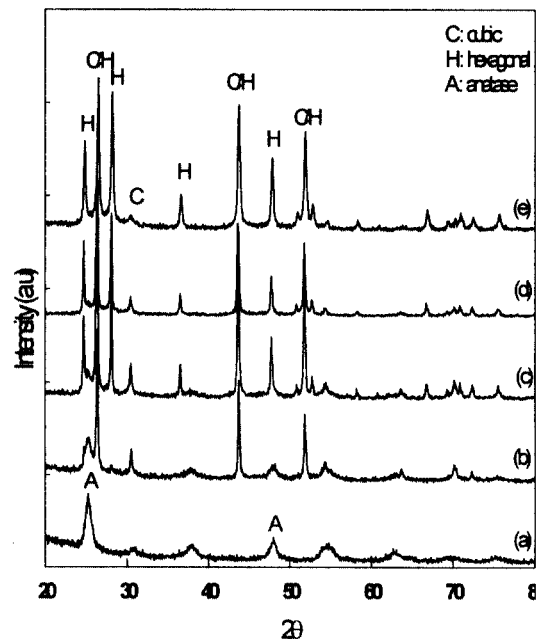


Fig. 1. XRD patterns of CT particles prepared with hydrothermal treatment at 240°C for 12hr and at various [CdS]/[TiO₂+CdS] mole ratios of (a) 0, (b) 0.2, (c) 0.5, (d) 0.8, (e) 1.0.

3. 실험 결과 및 고찰

유기용매상에서 합성된 CdS-TiO₂ 나노복합 졸의 물비변화가 수열처리시 결정상에 미치는 영향을 조사하기 위해 240℃, 12hr 동안 수열처리하였다[Fig. 1]. 물비변화는 CT 총몰수를 고정시키고 CdS와 TiO₂의 상대적인 양을 변화시키면서 0.0~1.0 범위에서 제어하였다. 본 수열처리 조건에서 물비 1.0인 순수 CdS는 hexagonal구조를 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 TiO₂입자가 CdS의 상전이를 방해하는 것으로 생각된다. 한편, 물비가 0.0인 순수 TiO₂ 입자의 경우, TiO₂의 anatase peak만이 관찰되었다. CdS 입자의 평균 일차입자 크기는 XRD pattern으로부터 다음의 Sherrer 식(1)을 사용하여 계산하였다. 순수 CdS와 TiO₂ 입자의 평균 입자크기는 각각 27, 7nm였으며, CT복합계의 CdS 입자 크기는 물비 전 구간에서 약 27 nm 정도로 큰 변화를 보이지 않았다 [Table 1].

Table 1. Crystal size and structure of CT particles prepared with hydrothermal treatment at 240℃ for 12hr after the sol-gel synthesis.

Mole ratio (CdS/CT)	1.0	0.8	0.5	0.2	0.0
Particle size (nm)	24	27	28	27	7
Crystal* structure	H ^c	H ^c	H ^{ca}	C ^a	A

*Superscript denotes a mixture of cubic form of CdS or/and anatase (A) form of TiO₂

Fig. 2. SEM photographs of CT film composed of CT particles prepared in IPA and with physical mixing at various CdS/CT mole ratios of (a) 0.8(IPA), (b) 0.5(IPA), (c)0.2 (IPA), (d) 0.2(PM) ; hydrothermal treatment temperature= 240℃, heat treatment temperature= 400℃.

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

여기서 D 는 입자크기, β 는 반치폭(FWHM), 2θ 는 Bragg 각도, λ 는 X-ray의 파장이다.

Fig. 2(a)~(c)는 유기용매상에서 동시 제조된 CT 입자 막전극의 단면사진으로, CdS (2차)입자를 TiO_2 입자가 균일하게 둘러 싸고 있는 모양을 보여 준다. 외형적인 CdS 입자는 물속에서 CdS 단일 침전법에 의해 제조된 경우에 비해 크기도 크고 다양하며 형태도 다소 불규칙한 입자들이 촘촘히 연결되어 있는 모습을 보여주었다. 사진을 더 확대하여 볼 때 이 큰 입자들은 아주 작은 1차입자들이 여러개 뭉쳐져서 형성된 것을 확인할 수 있었는데, 원래 의도대로 1차입자 차원에서의 CdS 입자와 TiO_2 입자 사이의 균일한 접촉은 용이하지 않았다. 그러나 상기 XRD 상에서 보듯이 각각의 입자 성장에 영향을 줄 정도로 어느 정도의 상호 작용이 존재하며, 줄 전체적으로도 물리적으로 혼합한 경우(Fig. 2(d))에 비해 접촉성이 증대되었고 CdS 입자를 중심으로 하여 TiO_2 입자가 더 균일하게 감싸고 있었다. 한편 물비 변화에도 불구하고 TiO_2 입자는 뭉침현상을 보이지 않아 20nm정도의 외형적인 크기에서 큰 변화를 나타내지 않았으며, 상대적으로 큰 CdS 2차입자를 꽤 균일하게 감싸고 있는 모습을 보여주었다.

Fig. 3는 물비변화에 따른 CT 입자막을 제조한 후 TiCl_4 수용액으로 각각 표면처리한 경우이다. 표면처리하지 않은 경우와 비교하여 입자간의 necking 현상이 증대되었고 다공성 구조가 감소함을 볼 수 있는데, 이는 TiCl_4 수용액이 CdS의 1차입자간 뭉침을 에칭하여 입자끼리 보다 치밀하게 연결된 구조를 형성한 때문으로 생각되었다. 이 CT 복합계에서 CdS의 물비가 감소함에 따라 이런 현상은 확연하게 나타났다. CT 입자막의 물비가 0.2 (IPA내 합성 및 물리적 혼합 모두)인 경우 표면처리 하지 않은 경우에 비해 상당히 다른 표면 형상을 나타내는데,

Fig. 3. SEM photographs of CT film composed of CT particles prepared in IPA and with physical mixing(PM) with surface treatment using TiCl_4 and at various CdS/CT mole ratios of (a) 0.8(IPA), (b) 0.5(IPA), (c) 0.2(IPA), (d) 0.2(PM) ; hydrothermal treatment temperature = 240°C , heat treatment temperature = 400°C .

이는 CdS 입자의 상대적인 양이 적어 TiCl₄의 영향이 보다 크게 나타난 것으로 추측된다.

Fig. 4는 이들 CT 입자막(Fig. 2)의 UV-visible spectra (DRS mode)를 나타낸 것으로, 100% TiO₂ ($E_g = 3.3$ eV)에서는 순수한 TiO₂의 흡수 파장(380nm)을, 그 외 혼합계에서는 CdS ($E_g = 2.4$ eV)의 흡수 파장(540nm 근처)을 나타내었다. 물비 변화에 따른 차이는 두드러지지 않아 어떤 화학적 결합에 의한 oxysulfide 등의 생성없이 단순 물리적 혼합 상태임을 추측케 하였다.

Fig. 5는 이들 CT 입자막의 PL spectra를 나타낸 것이다. 100% TiO₂에서는 blue emission (410nm 근처)이, 100% CdS에서는 green emission (560nm 근처)이 주종을 이루고 있으며, 혼합계에서는 양쪽의 혼합에 의한 emission을 나타내었다. 역시 물비의 변화에도 불구하고

emission shift 등 두드러진 차이는 관찰되지 않았으며, 흡수 파장대 보다 약 20~30nm정도 차이가 나는 전형적인 결과들을 나타내었다. Fig. 2 ~ Fig. 5의 결과들로부터, 본 실험에서 제조된 CT입자는 제3의 화합물을 생성함이 없이 CdS입자를 중심으로 TiO₂입자가 균일하게 싸고 있는 형상을 띄고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6(a)는 CT계 입자막의 광전류 값을 보여주는데, CdS의 물비가 1.0에서 0.2로 감소함에 따라 광전류값은 1.28에서 2.66mA/cm² 까지 증가하다가, 물비 0.2 이후부터는 다시 감소하는 현상을 나타내었다. CT입자의 물비가 0.0인 경우 즉, TiO₂입자만이 존재하는 막의 경우는 광전류값이 0.22mA/cm²으로 가장 낮은 값을 나타내었다. CdS의 물비가 커지면 광흡수율이 높아져 광전류 값은 커져야 하나 오히려 감소하며 0.2 정도의 작은 물비에서 최대값을 보이는 것으로 보아,

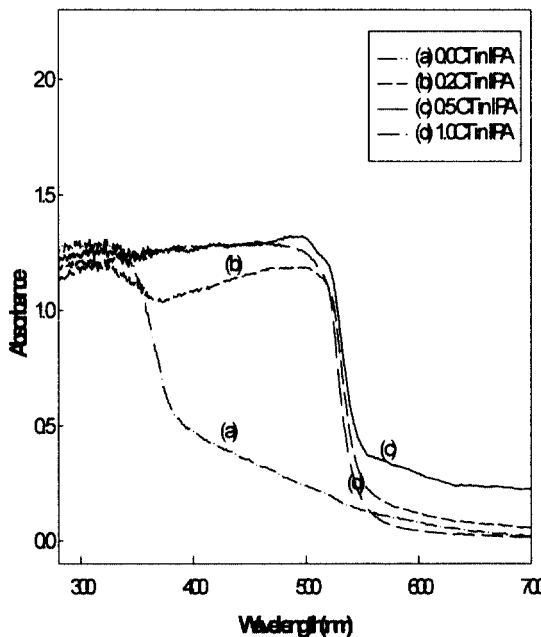


Fig. 4. Diffuse reflectance spectra of CT film electrode composed of CT particles prepared in IPA at various CdS/CT mole ratios ; hydrothermal treatment temperature=240 °C.

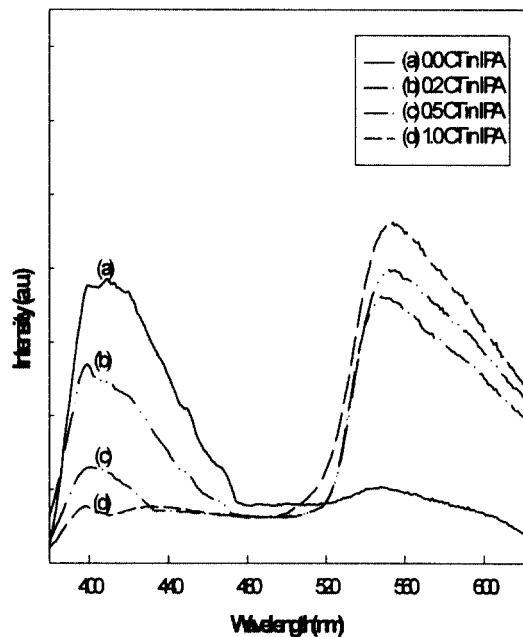


Fig. 5. Photoluminescence spectra of CT film electrode composed of CT particles prepared in IPA at various CdS/CT mole ratios ; hydrothermal treatment temperature = 240 °C.

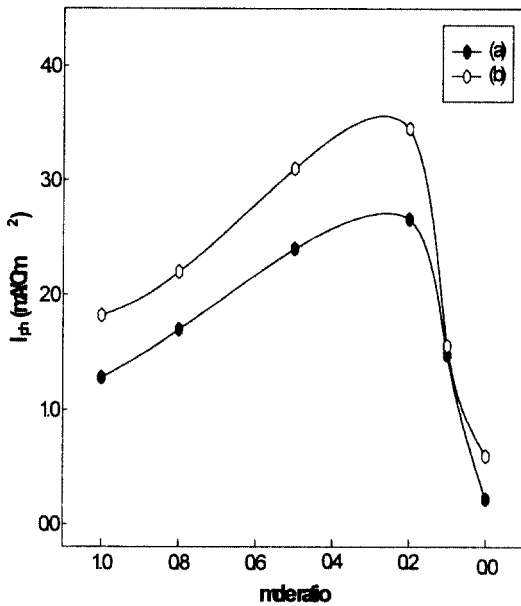


Fig. 6. Effect of CdS/CT mole ratios on photocurrent of CT film electrode composed of CT particles prepared in IPA (a) without, (b) with surface treatment by $TiCl_4$; hydrothermal treatment temperature = $240^\circ C$.

전자-정공의 재결합에 의한 전류 손실을 최소화 하는 것이 큰 관건임을 알수 있었다. 최적 CdS의 몰비 이하로 CdS 양이 적어지면 절대적인 광흡수량이 떨어져 유도되는 광전류값이 감소하였다. 그러나 순수 TiO_2 입자막의 경우 급격히 광전류값이 떨어지는 것으로 보아, 주로 CdS 측에서 생성된 광전하를 TiO_2 가 효과적으로 전달해 주는 역할을 하고 있음을 추정할수 있었다. Fig. 6(b)는 $TiCl_4$ 수용액으로 표면처리된 CT계 입자막의 몰비에 따른 광전류 값의 변화를 보여 준다. 몰비에 따른 광전류값의 변화는 역시 같은 경향을 나타내었는데, 표면 처리하지 않은 경우와 비교할 때 $0.60 \sim 3.45 mA/cm^2$ 의 범위로 약 1.5배 정도 더 높은 값을 나타내었다. 이런 결과는 Fig. 2와 Fig. 3의 입자막 구조 차이와 관련이 있는 것으로 추정되는데, 졸로 부터 제조된 CT 입자막은 소성과정을 거치는 동안 입자끼리의 뭉침현상이 발생하며, binder 물질이 빠져 나가

면서 다공성 구조를 형성하게 된다. 이런 구조는 광여기된 전자와 정공의 효율적인 이동을 방해하여, 전자와 정공의 재결합을 촉진시킴으로 광전류를 저하시킨다. $TiCl_4$ 수용액은 특히 이런 CdS 입자끼리 간의 뭉침을 예방하여 입자끼리 보다 치밀하게 연결된 구조를 만드는 작용을 하고, 또한 TiO_2 를 추가로 공급하여 전하 전달이 용이하게 일어나게 하는 역할을 하는 것으로 생각된다. 따라서 이들 결과에서 보는 것처럼 일차로 두 CdS- TiO_2 입자들간의 효과적인 접촉이 매우 중요하며, $TiCl_4$ 에 의한 후처리 공정 역시 이들 사이의 접촉을 증진시켜 주는 매우 효율적인 방법임을 알수 있었다.

실제로 이같은 차이가 광화학적 수소발생량과 직접적인 상관성을 가지는지 비교하기 위해 연속흐름 광반응기에서 수소발생량을 측정하였다. Fig. 7은 Fig. 6(a)의 높은 광전류값을 나타

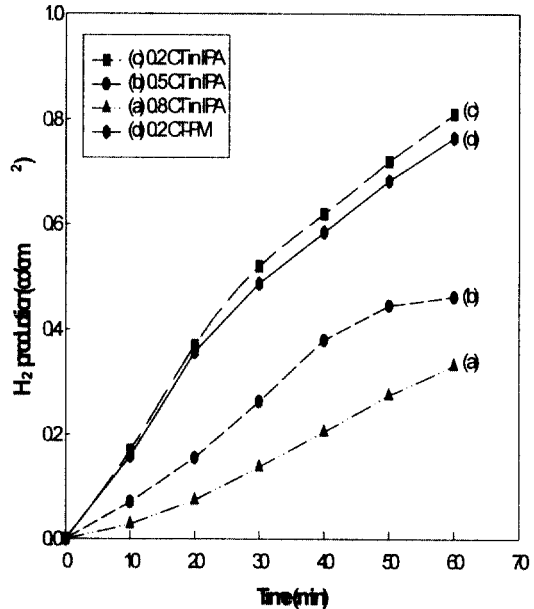


Fig. 7. The amount of hydrogen produced from CT film electrode composed of CT particles prepared in IPA and with physical mixing (PM) at various CdS/CT mole ratios of (a) 0.8(IPA), (b) 0.5(IPA), (c) 0.2(IPA), (d) 0.2(PM); hydrothermal treatment temperature = $240^\circ C$.

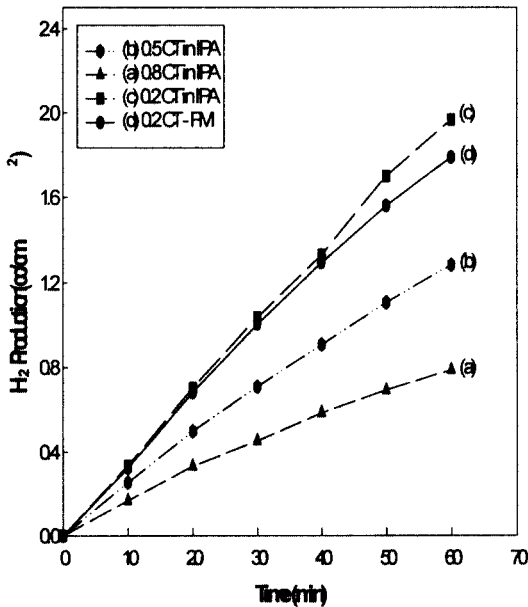


Fig. 8. The amount of hydrogen produced from CT film electrode composed of CT particles prepared in IPA and with physical mixing (PM) with surface treatment by TiCl₄ and at various CdS/CT mole ratios of (a) 0.8(IPA), (b) 0.5 (IPA), (c) 0.2 (IPA), (d) 0.2 (PM); hydrothermal treatment temperature=240°C.

내는 CT 물비 0.8, 0.5, 0.2를 선택하여 제조한 CT 입자막의 시간에 따른 광화학적 수소발생량을 나타낸 것이다. 가장 높은 광전류값을 나타낸 0.2 CT 입자막의 수소발생량이 0.82cc/cm²hr 정도로 가장 높은 값을 나타내어, 역시 광전류값과 수소발생량이 상관성을 가짐을 확인할 수 있었다. Fig. 8은 Fig.6(b)의 TiCl₄ 수용액으로 처리한 입자막에 대한 광화학적 수소 발생량이다. 표면처리한 CT 입자막의 수소발생량(0.2 CT)은 처리하지 않은 경우에 비해 2.5배 이상의 높은 값을 나타내어 Fig.6의 단순 광전류값 비교 보다 훨씬 두드러진 결과를 나타냄을 볼 수 있었다. 한편, CT 입자막을 TiCl₄ 용액으로 표면처리하기 전·후 공히, 유기용매 상에서 동시에 제조한 CT 입자가 물리적인 혼합에 의해 준비한 CT 입자보다 더 높은 수소발생량을 나타내어 일차적으로

긴밀한 접촉을 유지함이 역시 중요함을 알 수 있었다. 결국, 이같이 광전류나 수소발생량을 통해서 보여지는 일련의 결과들은 복합 입자계의 접촉성을 증진시키는 이러한 방법들이 보다 효율적인 광촉매계의 개발에 하나의 중요한 수단으로 사용될 수 있음을 나타내었다.

4. 결 론

본 CdS-TiO₂ 복합입자계의 결정상(XRD) 분석 및 광학특성(PL & UV spectra) 분석을 통하여 두 입자계가 동시 졸-겔 제조공정 동안 각각의 순수한 형태로 합성됨을 알 수 있었다. 그러나 결정성에는 상호 영향을 미치며, CdS의 물비가 감소함에 따라 hexagonal형에서 cubic형으로 상전이됨을 볼 수 있었다. 입자막의 표면형상(SEM) 분석 결과, CT복합입자계는 CdS 입자를 중심으로 TiO₂입자가 물리적으로 균일하게 감싸고 있는 형태를 나타내었다. 태양광 조건(AM1.5) 하에서 CT의 물비에 따른 광전류값과 수소발생량을 조사한 결과 0.2CT의 경우가 각각 2.66mA/cm², 0.62cc/cm²hr 정도로 가장 높은 값을 나타내었다. TiCl₄ 수용액으로 표면처리한 CT입자막의 경우 광전류값과 수소발생량은 각각 3.45 mA/cm², 1.97cc/cm²hr 정도로 표면처리하지 않은 경우와 비교하여 2~3배 정도 높은 값을 나타내었다. 또한 유기용매상에서 함께 제조된 CT 입자는 물리적 혼합에 의해 제조된 CT 입자에 비해 더 나은 접촉성과 더 높은 수소발생량을 나타내었다. 결국, 먼저 두 CdS-TiO₂ 입자들간의 균일한 분산과 긴밀한 접촉을 유지하는 것이 중요하며, TiCl₄에 의한 표면처리 공정처럼 이들 복합입자계 사이의 접촉을 증진시키는 후처리 방법 또한 광(전기)화학적 효율을 증진시키는 데에 매우 효율적임을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 에너지관리공단 대체에너지연구사업

의 연구기금으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) N. Serpone, E. Borgarello and M. Gratzel : J. Chem. Soc. Chem., Commun., 1984, pp. 342.
- 2) M. Barbeni : Int. J. Hydrogen Energy, 10, 1985, pp. 249.
- 3) E. Borgarello, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel : Chim. Acta, 65, 1982, pp. 243.
- 4) M. Tomkiewicz and J.M. Woodall : J. Electrochem. Soc., 124, 1977, pp. 1436.
- 5) P.A. Kohl, S.N. Frank, and A.J. Bard : ibid., 124, 1977, pp. 225.
- 6) A. K. Ghosh and H. P. Maruska : ibid., 124, 1977, pp. 1516.
- 7) A. Monnier and J. Augustynski : ibid., 127, 1980, pp. 1576.
- 8) P.H.M. Dekorte, L.G.J. DeHaart, R.U.E. Tram and G. Blasse : Solid State Commun., 38, 1981, pp. 213.
- 9) K. Gurunathan and P. Maruthamuthu : J. Hydrogen Energy, 20(4), 1995, pp. 287.
- 10) H. Takahashi, et al. : J. Alloys & Compounds, 285, 1999, pp. 77.
- 11) M. Khono, et al. : J. Chem. Soc. Faraday Trans., 94(1), 1998, pp. 89.
- 12) H.G. Kim, D.W Hwang, J.D. Kim, Y.G. Kim, J.S. Lee : Chem. Commun., 1999, pp. 1077.
- 13) D.W Hwang, H.G. Kim, J.D. Kim, K.Y. Cha, Y.G. Kim, J.S. Lee : J. Catalysis, 2000, pp. 40.
- 14) A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa : J. Phys. Chem. B 104, 2000, pp. 571.
- 15) J.S. Jang, H.Y. Chang, W.W. So, Y.W. Rhee, S.J. Moon : J. the Korean Hydrogen Energy Society 11(3), 2000, pp. 119.
- 16) S.S. Kim, J.S. Jang, W.W. So, K.J. Kim, S.J. Moon : J. the Korean Hydrogen Energy Society 11 (4), 2000, pp. 161.
- 17) J.S. Jang, W.W. So, K.J. Kim, S.J. Moon : Trans. the Korean Hydrogen Energy Society 13 (1), 2002, pp. 34.