



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

ZnS-CdS/ZnO의 합성 및
가시광에서의 광촉매 활성



2014년 2월

부경대학교 대학원

공업화학과

이현정

공학석사 학위논문

ZnS-CdS/ZnO의 합성 및
가시광에서의 광촉매 활성



부경대학교 대학원

공업화학과

이현정

李賢淨의 工學碩士 學位論文을 認准함

2014年 2月



主 審 工學博士 朴 聖 秀 (印)

委 員 工學博士 孫 敏 榮 (印)

委 員 工學博士 李 根 大 (印)

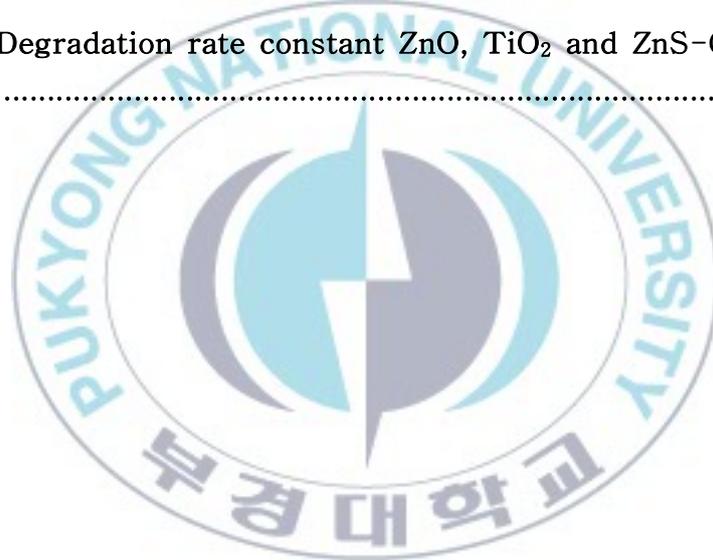
목 차

목 차	i
List of Tables.....	iii
List of Figures.....	iv
Abstract	vi
제 1 장 서 론.....	1
제 2 장 이 론	3
2-1. 광촉매.....	3
2-1-1. 광촉매 정의 및 역사.....	3
2-1-2. 광촉매의 종류.....	4
2-1-3. 광촉매의 반응 메카니즘.....	8
2-1-4. 광촉매의 기능.....	11
2-2. 산화아연(ZnO)의 특성.....	13
2-3. 광촉매의 제조 방법.....	17
2-4. 광촉매 영향 인자.....	21
2-4-1. 표면적 확대.....	21
2-4-2. 표면 개질.....	21
제 3 장 실험.....	24
3-1. 시약.....	24
3-1-1. ZnO의 precursor.....	24
3-1-2. ZnS의 precursor.....	24

3-1-3. CdS의 precursor.....	24
3-2. 촉매제조.....	25
3-2-1. ZnO 촉매의 합성.....	25
3-2-2. ZnS-CdS/ZnO 촉매의 합성.....	25
3-3. 제조된 촉매의 특성 분석.....	28
3-3-1. 특성분석 장치.....	28
3-3-2. 광촉매 활성 실험.....	29
제 4장 결과 및 고찰.....	32
4-1. ZnS-CdS 함량에 따른 ZnO 촉매의 특성분석.....	32
4-1-1. XRD.....	32
4-1-2. UV-vis DRS.....	36
4-1-3. BET.....	36
4-1-4. FE-SEM.....	36
4-2. ZnS-CdS/ZnO 촉매에 의한 흡착활성.....	41
4-3. 가시광선영역 하에서의 ZnS-CdS/ZnO 촉매의 광촉매적 활성.....	43
4-3-1. 최적의 촉매 첨가량 도출.....	43
4-3-2. ZnS-CdS/ZnO 함량별 광촉매적 활성.....	43
4-3-3. ZnS-CdS/ZnO, ZnO 와 TiO ₂ 의 광촉매적 활성 비교.....	47
4-3-4. 반응 속도 상수.....	50
제 5 장 결론.....	53
참고 문헌	54

List of Tables

Table 1. Comparison of photocatalyst and conventional heterogeneous catalyst.....	6
Table 2. Character of ZnO.....	16
Table 3. The 2θ , FWHM value and average crystal size(D) of different ZnS-CdS/ZnO nanoparticles.....	35
Table 4. Nitrogen adsorption characteristics of the neat ZnO and ZnS-CdS/ZnO	38
Table 5. Degradation rate constant ZnO, TiO ₂ and ZnS-CdS/ZnO... ..	52



List of Figures

Fig 1. Positions of the band edges for some semiconductors in contact with aqueous electrolyte at pH 0.....	7
Fig 2. Scheme of the photocatalytic process	10
Fig 3. Application fields of photocatalyst.....	12
Fig 4. Structure of ZnO.....	15
Fig 5. Synthesis method of metal oxide	18
Fig 6. Preparation schemes of ZnS-CdS/ZnO catalysts	26
Fig 7. Experimental apparatus for preparation of catalysts.....	27
Fig 8. Experimental apparatus for photocatalytic activity	30
Fig 9. Structure of Rhodamine B	31
Fig 10. XRD pattern of prepared ZnO catalyst	33
Fig 11. XRD patterns of prepared ZnS-CdS/ZnO catalysts.....	34
Fig 12. DRS Spectra of ZnO and ZnS-CdS/ZnO catalysts	37
Fig 13. FE-SEM images of the (a) neat ZnO nanoparticles and (b) ZnS-CdS/ZnO (1:4) nanoparticles.....	39
Fig 14. FE-SEM images of the (a) ZnS-CdS/ZnO (1:2) nanoparticles and (b) ZnS-CdS/ZnO (1:1) nanoparticles.....	40
Fig 15. Adsorption of Rhodamine B on ZnO, TiO ₂ and ZnS-CdS/ZnO (under no light, catalyst loading 0.3g, Rh B).....	42
Fig 16. Photocatalytic activity of ZnS-CdS/ZnO (1:1) under visible light; effect of catalyst loading.....	44
Fig 17. Photocatalytic activity of ZnO and ZnS-CdS/ZnO under vi	

	sible light; effect of ZnS-CdS concentration	45
Fig 18.	Photocatalytic activity of ZnO and ZnS-CdS/ZnO under visible light; effect of ZnS-CdS concentration.....	46
Fig 19.	Photocatalytic activity of ZnO, TiO ₂ and ZnS-CdS/ZnO under visible light.....	50
Fig 20.	Photocatalytic activity of ZnO, TiO ₂ and ZnS-CdS/ZnO under visible light.....	51
Fig 21.	Photocatalytic degradation rate of ZnO, TiO ₂ and ZnS-CdS /ZnO	52



Synthesis and photocatalytic activity of ZnS-CdS/ZnO nanocomposite under visible light irradiation

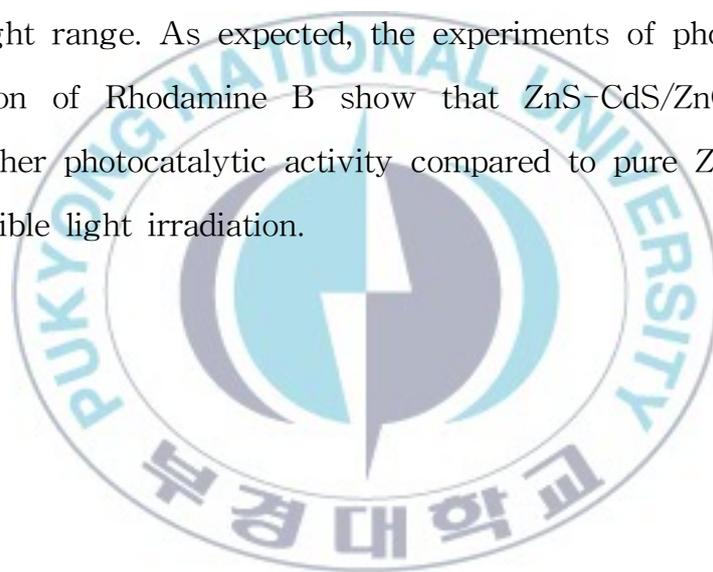
HYUN JUNG LEE

Department of Industrial Chemistry, Graduate school
Pukyong National University

Abstract

ZnO has attracted attention as a multifunctional material suitable for a variety of applications due to its unique properties and high chemical stability. Recently ZnO, an n-type semiconductor, has emerged as one of the most promising photocatalyst in the degradation and complete mineralization of environmental pollutants. Although remarkable development has been made in recent years for the photocatalysts working under ultraviolet light, there are limits for the photocatalysts to be applied under visible light. Thus, in this study, the visible light responsive ZnS-CdS/ZnO materials were successfully fabricated using the chemical precipitation method and used as photocatalysts in photocatalytic degradation of Rhodamine B. Combination of semiconductors such as metal oxides (ZnO) and metal sulphides (ZnS and CdS) as photocatalysts with visible light can be used

for degradation of a wide range of dye contaminations. The CdS was used as a photosensitizing agent to activate ZnO due to its narrow direct band gap and ZnS was also deposited on the ZnO to increase the efficiency and stability of the system. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. The prepared samples show high crystallinity. The absorption spectrum extends to the visible light range. As expected, the experiments of photocatalytic degradation of Rhodamine B show that ZnS-CdS/ZnO exhibits much higher photocatalytic activity compared to pure ZnO sample under visible light irradiation.



제 1 장 서 론

전 세계적으로 급격한 산업 발전이 진행됨에 따라 환경오염 문제가 크게 부각되고 있다. 이 중 유기염료를 포함하는 산업폐수의 대량 배출이 심각한 수질 오염 문제로 나타나고 있다. 세계적으로 총 염료생산량의 20%가 염색공정에서 소비된 후 산업폐수로 방출되고 있다. 우리나라에서도 하천 오염에서 16.6%로 높은 비율을 차지하는 폐수가 염색 또는 염료 폐수이다. 이 물질들은 자연조건하에서 산화, 가수분해나 기타 화학반응을 통해서 일부는 분해되나 대부분은 분해되지 않으며, 따라서 여러 종류의 독성물질 발생 요인으로 작용함으로써 환경을 위협하고 있는데 이를 개선할 대책이 시급하다[1-5]. 이를 처리하기 위해서 1970년대에 태양에너지를 이용하는 광촉매로 폐수의 유기염료를 산화시키는 시도가 등장하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 이 처리방법은 태양에너지를 흡수한 물속의 반도체 광촉매가 히드록시라디칼과 수퍼옥사이드 음이온을 생성시켜 유기물을 산화시켜 열화하는 것을 목적으로 한 것으로 반도체 광촉매로는 산화티탄이 대표적이다. 그러나 산화티탄(TiO_2)은 여기된 전자와 정공사이의 재결합 속도가 매우 빠른 것으로 알려져 있다[6]. 또, 효과적으로 광산화 반응이 가능하도록 하기 위해서는 태양광의 극히 일부인 387.5 nm이상의 자외선 광을 필요로 한다. 이것은 실제로 순수한 산화티탄 상에서의 광반응에 대한 에너지원으로 태양광을 이용할 수 없음을 의미한다[7-9]. 그러므로 옥외의 태양광이나 실내의 형광등에 포함되는 극히 일부의 자외선광 뿐만 아니라 가시광의 일부라도 이용하고자하는 시도는 당연하다고 할 수 있다. 또 공기정화장치와 같이 광촉매를 장치 안에 내장하고 있는 발광 다이오드(LED)등

의 전용 광원을 사용해서 빛을 조사하는 경우에도 가시광의 광원이 저렴하다. 따라서, 최근 들어 광촉매 분야에 있어서 가시광선을 이용하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있고 그 대체물질로서 여러 가지 물질에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. ZnO는 3.37eV의 밴드 갭 에너지를 가지는 II-VI 족 반도체이다[10]. 그리고 이것은 60MeV의 큰 여기 결합을 가지고 있기 때문에 자외선 영역에서 강한 여기 방출을 한다. 특히, ZnO는 독성이 없고 값싼 물질이며 이것은 압전기, 바리스터, 가스센서 등에 응용된다. 본 실험에서도 우수한 물리적, 광학적 성질을 갖는 반도체 산화물 광촉매로서 응용 가능성이 큰 산화아연(ZnO)을 기저 물질로 이용하고 유기염료의 광분해 효율 향상, 광 흡수밴드의 가시광 영역으로의 확장 시키기 위해 금속 황화물인 황화아연(ZnS)과 황화카드뮴(CdS)를 도핑하여 ZnS-CdS/ZnO 나노 분말을 합성하였다. 일반적으로 CdS 광촉매는 가시광을 흡수할 수 있으나 안정성이 떨어져서 광부식이 일어나는 단점이 있다[11]. 그러나 강한 산화환원 능력을 가지고 광부식 저항성이 좋은 ZnS과 결합시켜 만들 경우 안정성을 개선시킬 수 있다[12-16]. 또한 최근 나노 물질의 경우 기존의 물질과는 다른 또 다른 물성을 지닌 것으로 알려지면서 많은 관심이 증대되고 있다. 특히 광촉매의 경우 일반적으로 비표면적, 즉 반응면적이 넓을수록 반응에 유리하기 때문에 나노물질로 합성 할 경우 넓은 비표면적을 얻을 수 있는 장점이 있다[17]. 따라서, 본 실험에서도 액상 합성 방법 중 침전법을 이용하여 주로 입자 크기가 100nm 이하의 나노 크기 물질을 합성하였고, 가시광하에서의 염료의 분해를 통한 ZnS-CdS/ZnO의 광촉매적 활성에 대한 연구를 진행하였다.

제 2 장 이 론

2-1. 광촉매

2-1-1. 광촉매의 정의 및 역사

광촉매 반응이란 촉매 반응의 한 종류로서 빛에너지를 흡수하여 광화학 반응을 일으키는 반응을 일컫는데, 일반적인 열화학 촉매반응과는 여러 가지 면에서 큰 차이가 있다(Table 1). 광촉매는 반도체 등의 분말을 용액에 넣고, 그 밴드갭 이상의 에너지의 광을 조사하면, 음의 전하를 갖는 전자(e^-)와 양의 전하를 갖는 정공(h^+)이 생성 되고 이것의 강한 환원 또는 산화작용에 의해 용액중의 이온종이나 분자종을 분해시키는 등 다양한 반응을 일으키게 된다. 광촉매 반응에 관한 연구는 촉매화학 분야에 있어 가장 역사가 짧은 분야의 하나로서, 그 시초는 무기 화합물에 의한 광분해 반응으로 1960대 중반에 이르러 구소련의 Kransnovskii와 Brin에 의해 산화텅스텐(WO_3), 이산화티탄(TiO_2), 산화아연(ZnO) 등의 분말을 물에 현탁하여 3가의 철 이온 등을 가한 후 광을 조사시키면 산소가 발생한다는 사실이 발견되었다[18]. 이것이 반도체 분말계에 의한 물 분해, 즉 광촉매에 의한 물분해의 최초 예이다.

그 후 1970년대 초 산화티탄(TiO_2) 전극에 의해 물이 수소와 산소를 분해된다는 사실이 일본의 Fujishima와 Honda에 의해 보고되면서[19] 에너지 문제를 해결할 수 있는 새로운 에너지의 개발이라는 명목 아래 전 세계적으로 주목받았다. 후지시마와 혼다가 보고한 것은 반도체 전극을 사용한

광전기화학 전지이지만, 그 후에 이것을 마이크로화한 반도체 미립자 광촉매가 개발되었다. 또한 반도체 광촉매를 이용한 물 분해뿐만 아니라, 물과 다양한 유기물의 혼합액에서의 수소 발생이나 탄산가스의 환원, 질소 고정 및 새로운 유기물 합성 등 다양한 분야의 연구가 진행되어왔다 [20-22].

한편, 산화티탄(TiO_2) 등의 광촉매 반응을 이용한 수중의 유해물질 분해에 관한 연구가 1970년대 후반까지 추진되었는데, 종래의 미생물을 사용한 활성법에서 처리가 어려웠던 유기염소화합물이나 계면활성제, 농약, 다이옥신 등 지금까지 100종 이상의 물질을 분해할 수 있는 성질이 확인되었다. 광촉매가 일반 제품에 응용되기 시작한 것은 1990년대에 일본 TOTO사가 도기 제품에 광촉매를 도포하는 방법을 고안한 이후, 막 상태의 TiO_2 광촉매가 개발되면서 광촉매를 사용한 유해 유기물질의 처리가 실용화 단계에 이르게 되었고, 현재는 다양한 제품이 개발되어 여러 분야에 응용되고 있다. 이처럼 광촉매를 이용한 환경오염물질의 처리로 발상을 전환하여 현재에 이르고 있으며, 21세기 환경 관련 산업의 중심으로서 큰 역할을 담당할 것으로 예상된다[23].

2-1-2. 광촉매의 종류

환경적 측면에서 가능한 광촉매 물질로서는 $\text{TiO}_2(\text{anatase})$, $\text{TiO}_2(\text{rutile})$, ZnO , CdS , ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_3 , WO_3 과 페롭스카이트형 복합금속산화물 (SrTiO_3) 등 매우 다양하다. 그 가운데 현재 개발되어 있거나 실제 응용 및 상업화에 이용되고 있는 대부분의 반도체 광촉매는 금속산화물 계통으로서 TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , 그리고 금속 황화물 계통인 ZnS 등 다양하다. 이 중 ZnO 는 가시광선 영역의 감응이 좋고, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌의 분해에 탁월한 효과를 가지고 있다. 이와 같이

산화환원 반응에 사용되는 반도체 물질의 종류는 다양하지만, 실제 광촉매 반응에 사용할 수 있는 반도체 물질은 극히 소수이고, 다음과 같은 요구 조건을 충족하여야 한다. 우선 광학적으로 활성이 있으면서 광부식이 없어야 한다. 또한 생물학적으로나 화학적으로 비활성이어야 하며, 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있어야 할 뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 저렴해야 한다.

그리고 일반적으로 광촉매 반응에 대한 산화물 반도체의 활성은 $\text{TiO}_2(\text{anatase}) > \text{TiO}_2(\text{rutile}) > \text{ZnO} > \text{ZrO}_2 > \text{SnO}_2 > \text{V}_2\text{O}_3$ 의 순으로 알려져 있다. Fig. 1에 광촉매로 사용가능한 반도체 재료들의 에너지 밴드 갭의 크기와 위치를 도시하였다.



Table 1. Comparison of photocatalyst and conventional heterogeneous catalyst

	Conventional heterogeneous catalyst	Photocatalyst
Material of catalyst	Metal or Metal oxide	Semiconductor
Physical type	Particle	Particle & photovoltaic cell
Reaction phase	gas/solid	gas/solid, liquid/solid
Reaction condition	High temperature & high pressure	Normal temperature & normal pressure
Input energy	Thermal energy (kT)	Light energy (hv)
ΔG	$\Delta G < 0$	Even $\Delta G > 0$ is possible
Role	Enhancement of reaction rate as change of reaction path through inter action with catalyst surface	Generation of electrons and holes by excitation of photocatalyst and their electron transfer reactions

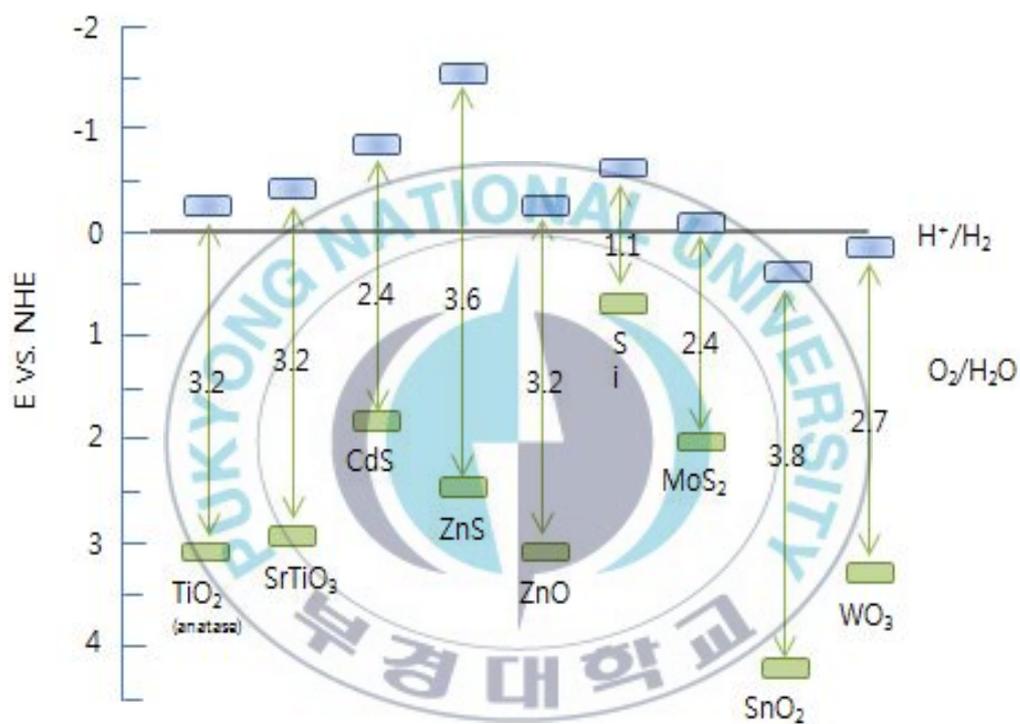


Fig. 1. Positions of the band edges for some semiconductors in contact with aqueous electrolyte at pH 0.

2-1-3. 광촉매 반응 메카니즘[24]

광촉매 반응의 메카니즘을 이해하기 위해서는 광촉매가 빛을 흡수하여 화학에너지로 전환되는 것에 대해 살펴볼 필요가 있다. 빛에너지를 받아 이를 화학에너지로 전환하는 광촉매 반응은 기본적으로 반응에 필요한 에너지 이상의 빛이 조사 되었을 때 반응이 진행된다. 일반적인 광촉매는 반도체적 성질을 가지며 전자적으로 볼 때 내부에 띠 간격(band gap)을 가지는 것으로 알려져 있다. 이러한 띠 간격 이상의 에너지가 조사되어 반응이 진행된다. 이때의 반응에서 흡수한 에너지양은 Plank 식을 통해 구할 수 있다. Plank식은 다음과 같다.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad [J/photon]$$

여기서 h = Plank constant ($6.06256 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}/\text{photon}$)

c = speed of light ($2.9979 \times 10^8 \text{m/s}$)

λ = wavelength of radiation (m)

ν = frequency of radiation (S^{-1})

$\bar{\nu}$ = corresponding wavenumber (m^{-1})

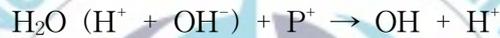
이때 광자 1 mol 이 흡수한 에너지는 아래와 같이 나타낸다.

$$E = N_0 \frac{hc}{\lambda} = 1197 \times \frac{10^{-4}}{\lambda} \quad [kJ/mole] \text{ or } [kJ/einstein]$$

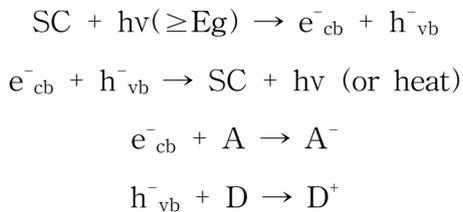
여기서 N_0 = Avogadro's number

Fig. 2에서 반도체의 표면은 가전자대(valence band; VB)와 전도대(conduction band; CB)로 이루어져 있으며, 가전자대 전자는 VB와 CB사이의 띠 간격 에너지(band gap energy) 이상에 해당하는 빛을 받아 전도

대로 전이 되는데 이 현상을 전자 여기 (electron excitation)라 한다. 이렇게 여기된 전자는 반응을 일으킬 수 있을 만큼의 에너지를 지닌다. 전자가 들뜨면 가전자 대에는 정공(hole)이, 전도 대에는 전자(electron)가 생성되는데 이를 전자-정공쌍 생성(electron-hole pair generation)이라 하고 이들은 여러 방법으로 재결합하여 평형 상태로 되 돌아온다. 해리된 전자와 정공이 반도체 내부에서 재결합되기도 하지만, 일부는 표면에서 다른 물질과 만나 화학반응 촉진시킨다. 광촉매 표면에 물이 결합 상태일 경우에는 가전자대에 정공과 반응하여 OH가 생긴다. 흡착된 물질로부터 전자를 빼어 반응물을 활성화시키는 것이다.



전도대에서는 산소분자가 전자를 받으면 환원반응이 유도되어 O_2^- (수퍼옥사이드이온) 등 활성화된 산소이온이 생성되어 산화력을 갖고 각종 산화반응이 일어난다. 이처럼 빛에 의해 들뜬 전자와 정공이 생성되고 이들에 의해 화학반응이 진행되는 현상을 빛이 화학반응을 촉진시킨다는 뜻으로 광촉매 반응이라고 부른다. 반도체 광촉매를 이용한 광산화·환원 반응의 일반적 경로를 다음 반응식으로 나타내었다.



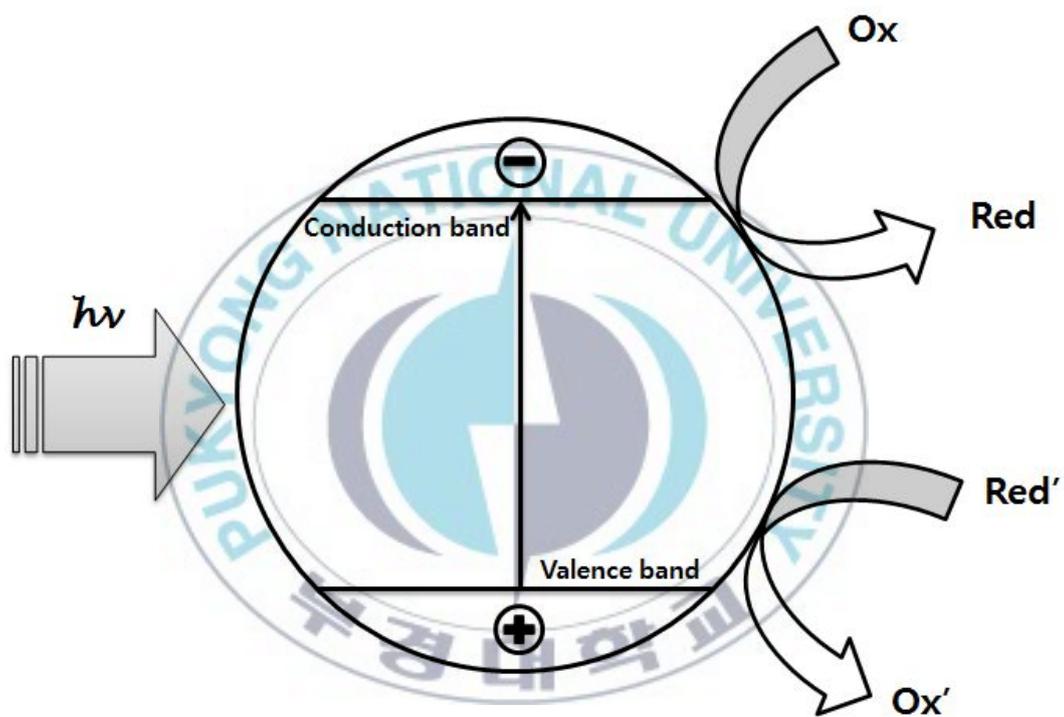


Fig. 2. Scheme of the photocatalytic process.

2-1-4. 광촉매의 기능[25]

1) 유기물 분해 기능

광촉매는 정공의 뛰어난 산화력이 각종 유기물을 분해할 뿐만 아니라 NO_x, SO_x를 제거하는데도 탁월한 효과를 갖고 있다. 일본에서는 광촉매 블록 및 타일을 제조해 일본 도로공사와 공동으로 도로 및 고가도로 기둥, 터널내벽에 부착시켜 자동차 배기가스를 정화하는 실험을 통해 NO_x, SO_x가 90% 제거되는 효과를 확인했다.

2) 향균·살균·방취 기능

일반 향균제는 향균력이 있는 물질이나 그 주변에 박테리아가 접촉했을 때 효과를 나타내지만, 광촉매는 촉매 표면에서 빛에너지를 받아 전자가 계속해서 이동하므로 정공이 한 곳에서만 형성되지는 않는다. 따라서 박테리아와의 접촉 가능성이 매우 높아 향균, 살균 및 방취 능력이 기존 향균제에 비해 뛰어나다. 특히 일반 향균제는 시간이 경과함에 따라 향균력이 둔화되지만, 광촉매 향균타일을 설치할 경우 그 기능이 반영구적으로 유지되고, 유지 보수비도 거의 들지 않는다.

3) 초친수성, 셀프 클리닝 기능

일반적으로 재질의 표면에는 유기물이 붙어있어 소수성을 띠게 되며 따라서 세척 할 때 유기물을 제거하기 위해 세제를 사용하지 않으면 세척이 잘 안된다. 그런데 광촉매로 처리된 표면은 자외선을 받으면 광촉매 활성을 일으켜 표면에 오염된 유기물들을 분해하여 없애버리므로 친수성이 된다.

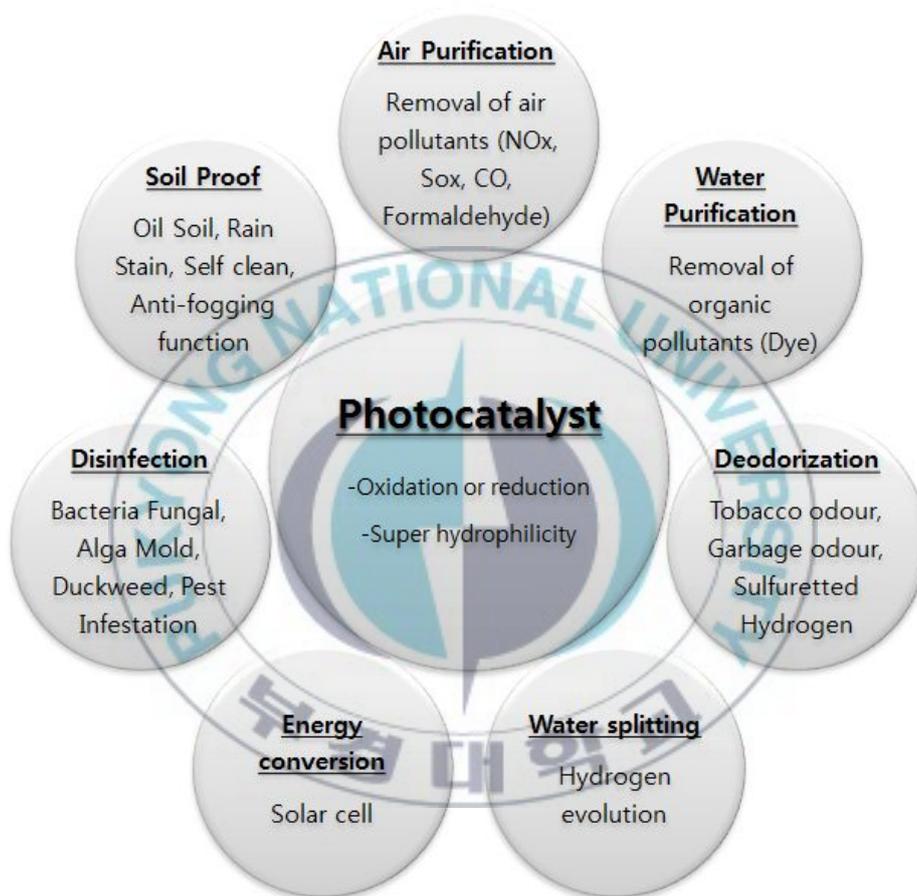


Fig. 3. Application fields of photocatalyst.

2-2. 산화아연(ZnO)의 특성

ZnO는 약 3.4eV의 직접천이형 wide 밴드갭 구조를 갖는 II-VI족 화합물 반도체이다. 육방정계 섬유아연석(hexagonal wurtzite) 구조(Fig. 4)를 가지고 있으며, Zn와 O는 사면체 결합(tetrahedral bonding)으로 이루어져 있다. 격자 상수는 $a=0.3249\text{nm}$, $c=0.5205\text{nm}$, 그리고 $u=0.345$ 의 값을 가지고 있다. 또한 녹는점이 1975°C 로 열적 안정성이 뛰어나다. 자세한 사항은 Table 2에 나타내었다.

광학적 특성으로는 가시광선 영역의 투과성을 가지며 발광 기구는 크게 밴드갭과 관련된 Near band edge (NBE) emission과 결함 등에 관련된 emission으로 나누어 볼 수 있다. 특히, ZnO는 상온에서도 다른 화합물 반도체에 비해 약 60MeV의 큰 exciton 결합 에너지를 가지고 있으므로 상온에서도 안정되고 고효율의 레이저 방출이 용이하다[26-27]. 또한 ZnO는 Zn와 O의 강한 결합력으로 인해 2000°C 정도의 높은 용점을 가지며 외부 압력에 대한 저항성이 우수하고 광에도 안정한 장점을 가지고 있어 광전소자, 압전소자, 가스 센서, 디스플레이, 태양 전지 등 투명전극으로서 많은 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 ZnO는 도핑하지 않은 상태에서 n-형 특성을 보이며 이것은 Zinc 침입, 산소 결공 같은 자연결함 또는 수소에 의한 영향으로 알려져 있다[28-30]. 따라서 이러한 자연결함이나 수소에 의한 영향을 줄이고 박막의 결정성을 향상시키기 위한 연구가 더욱 필요하다.

산화 아연의 활용의 이유로는 TiO_2 가 다양한 광촉매 중에서 가장 높은 효율을 자랑하며, 높은 산화능력, 광화학적 안정성 등의 이유로 유기염료들에 의한 수질오염 정화에 많이 이용되는 실정이다. 하지만 산업폐수물을 대단위로 정화함에 있어서 TiO_2 는 대량의 UV빛을 사용하는데 안정하지

못하고 비경제적인 단점을 가지고 있다. 이러한 이유로 TiO_2 를 대신해 비슷한 밴드갭을 가지고 있고, 입자표면에 많은 활성점을 가지고 있는 ZnO가 출현하게 되었다. 또한 ZnO는 TiO_2 에 비해 태양광을 좀 더 많이 흡수할 수 있고, blue 19[31], Remazol Black B[32] and Remazol red RR[33]과 같은 azo-reactive dye들을 분해함에 있어서 높은 효율을 보여준다. 그러므로 현재 TiO_2 를 대체하기 위한 ZnO 광촉매에 대한 활발한 연구가 진행 중이다.



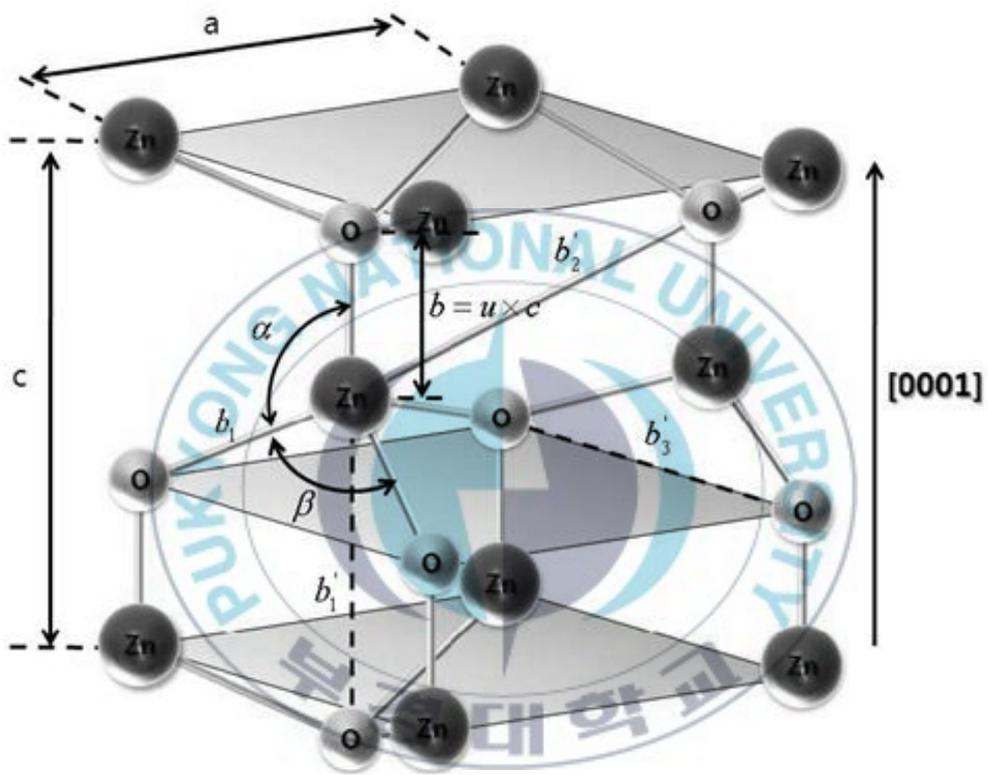


Fig. 4. Structure of ZnO.

Table 2. Character of ZnO

Materials Properties	ZnO
Molar mass	81.408 g/mol
Crystal structure	Hexagonal wurtzite
Lattice constant (Å)	a=b=3.250, c=5.206
Molecular weight	81.38
Density	5.606 g/cm ³
Melting point	1975 °C
Boiling point	2360 °C
Band gap energy	3.27 eV
Exciton binding energy	60 meV
Thermal conductivity	0.006 cal/cm·K

2-3. 광촉매의 제조 방법[34]

무기재료 측면에서 미세한 입자나 분말을 제조하는 방법은 크게 두 가지 방법으로 대별된다.

- 1) 분할법: 큰 덩어리를 곱게 분할하는 방법으로 크기감소과정(size reduction process) 또는 파쇄과정(breaking down process)으로 불리기도 한다.
- 2) 조립법: 작은 입자를 키워서 크게 하는 방법으로 입자성장과정(particle growth process) 또는 build up process으로 불리기도 한다.

위에서 분할법은 액체 또는 고체를 되도록 곱게 따로 따로 되도록 분할하는 방법이다. 반면 조립법은 이온 또는 원자로부터 시작하여, 이것을 크게 키우는 것으로서, 여러 가지 유효한 방법이 개발되고, 원하는 특성을 지닌 미세분말 및 입자를 얻기가 분할법보다 용이하고 제어, 관리가 가능하므로, 실제적으로 공장규모로 채용되고 있고, 또 이후 더욱 발전되어 갈 것으로 보인다.

반도체 광촉매를 포함한 금속 산화물들의 제조기술 및 합성법은 조립법을 이용한 것으로서 크게 액상과 기상으로 구별되어 제조되어진다. 액상에서의 합성법은 다시 침전법, 균일침전법, 졸-겔법(sol-gel method), 용매증발법 등으로 분류될 수 있다(Fig. 5)기체상으로부터의 합성법은 증발/응축법, 기상합성법, 화학증착법, 기상산화법, 기상분해법, 기상환원법 등이 있다.

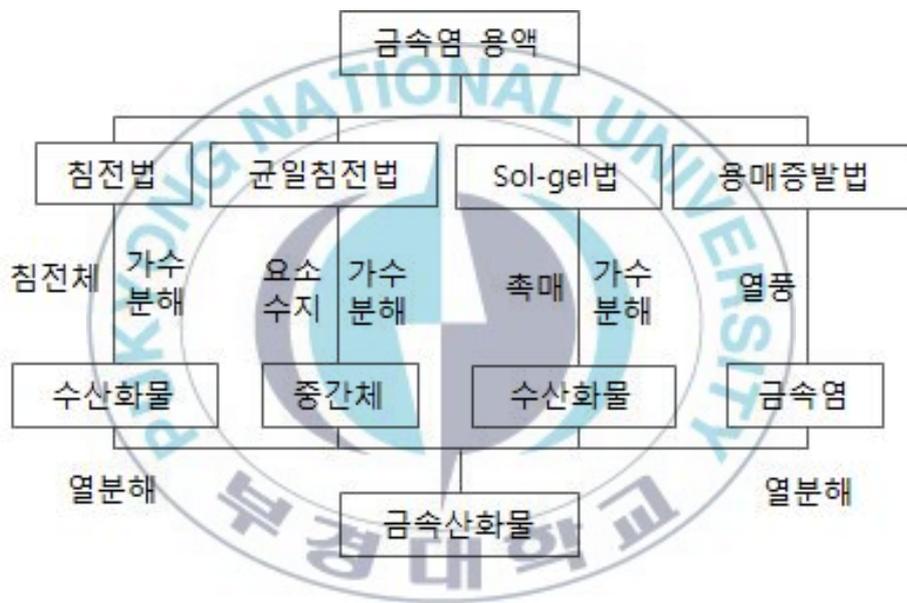


Fig. 5. Synthesis method of metal oxide.

침전법(precipitation)[35]은 금속염의 수용액에 침전제나 환원제를 첨가하여 금속이나 산화물 분말을 제조하거나, 용융염에서 화학적 방법으로 금속이나 산화물의 분말을 얻는 방법으로 생성조건에 따라 분말의 특징이 달라진다. 침전법에 의하여 생성되는 입자의 크기와 모양은 과포화도에 의하여 좌우되며, 과포화도가 작은 용액으로부터 침전된 입자는 일반적으로 거대한 크기의 다면체 형상을 가지며 결정상 구조를 보인다. 반면 과포화도가 큰 용액으로부터 침전된 입자는 크기가 작고 분결정상의 구조를 가지며 불규칙한 형상을 보인다.

(1) 수산화물 침전법

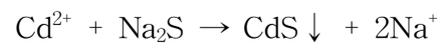
많은 중금속을 이온은 OH⁻와 반응하여 금속수산화물로 침전된다. 침전제로서는 NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, CaO 등 알칼리를 사용할 수 있다. Ca(OH)₂가 가장 침전물의 침강속도가 크고 유리하나, 반응속도가 느리기 때문에 어느 정도의 반응시간이 필요하다. 이와 같이 수산화물 침전물의 침강을 신속하게 하기 위하여 pH를 금속 수산화물이 침전하기 좋은 영역으로 조절하여야 하며 여기에 고분자 응집제를 첨가하면 침전에 더욱 효과적이다.



(2) 황화물 침전법

많은 금속이온은 S²⁻과 강한 반응성을 갖고 있으며 수산화물에 비교하여 용해도적이 매우 적은 황화물을 생성한다. 황화물제로는 H₂S, Na₂S를 사용하는데 황화물은 수산화물 보다 용해도적이 작아 난용성, 안정성, 여과성이 좋으나 콜로이드상으로 존재하기 쉬어 침강성이 떨어져 응집제 첨가가 때

론 필요하게 된다. 또한 황화물의 용해도도 pH에 의하여 영향을 받으며 pH가 낮을수록 용해도는 증가한다.



2-4. 광촉매의 영향 인자^[36]

광촉매의 핵심 기술은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 표면적을 최대한 늘리는 것이고 다른 하나는 자외선뿐만 아니라, 자외선 파장보다 에너지가 낮고 파장이 긴 가시광선영역에서도 광촉매 활성이 일어나도록 하는 기술이다.

2-4-1. 표면적 확대

광촉매의 효율이 좋기 위해서는 촉매가 가능하면 넓은 영역에서 많은 빛을 받는 것이 중요하다. 즉, 일반적인 촉매는 잘 알려진 바와 같이 표면반응이기 때문에 비표면적이 클수록 그 효율이 증가한다. 그러나 광촉매에서의 비표면적은 양면성을 가지고 있다. 그 이유는 촉매에 활성화 과정의 첫 단계로서, 조사된 빛이 촉매의 표면에 우선적으로 도달해야 하기 때문이다. 즉 입자가 너무 미세할 경우, 분말을 분산시켜 사용하는 경우 입자에 의한 산란이 심해 질 수 있으며, 코팅하여 사용하는 경우에는 요철의 증가로 인한 그늘로 인해 빛을 가릴 수도 있기 때문이다. 다른 한편으로는 비표면적은 광촉매의 다음 단계인 수산화기와 산소의 흡착 면적에 직접적인 영향을 주게 되므로 일반 촉매와 같은 경향을 보일 수도 있다. 결론적으로 광촉매의 비표면적은 이와 같은 두 인자를 적절히 최적화하여 결정되어야 할 것이다.

2-4-2. 표면 개질

광촉매 반응 연구에서 가장 활발한 분야 중 하나가 자연광, 즉 가시광선

을 이용할 수 있는 시스템의 개발과 높은 산화-환원력을 갖는 반도체의 개발이다. 어떤 반도체를 광촉매로 이용하기 위해서는 광학적 안정성과 효율성이 필수이다. 광촉매에 의한 광반응에서 전자-정공의 재결합은 분명 불리한 반응이며, 이때 만일 적당한 전자-정공의 trap이 존재한다면, 전자-정공의 재결합 속도를 늦춰 결과적으로 산화-환원 반응에 유리하게 될 것이다. 반도체 표면 개질(surface modification)은 위와 같은 반도체 광촉매의 제한을 극복하고자 하는 일련의 개선 기술이며, 이들은 크게 반도체 표면의 금속도금, 복합 반도체 광촉매, 전이금속도핑, 표면감광응체기술 등으로 나눌 수 있다.

(1) 금속도금

광촉매를 귀금속에 담지 또는 도금하여 광반응의 속도를 증가 시키거나 반응 생성물을 변화시킬 수 있다[37-40]. 금속이 담지 된 광촉매는 빛의 조사로 전자/정공 쌍이 생성되며, 이때 전자는 금속 쪽으로 이동하여 금속 표면에서 광촉매 반응에 참여하게 되고 금속과 반도체의 경계는 shottky barrier로 작용하여 전자/정공의 재결합을 지연시키고 정공은 자유롭게 반도체 표면으로 이동하여 유기물의 산화반응에 참여하게 된다[41-42].

(2) 복합 광촉매

촉매를 복합화 시키면 전자/정공쌍의 전하 분리효과를 증가시키고 광에 의해 여기되는 에너지 범위를 넓혀주는 작용을 한다. 최근 예로 CdS-TiO₂은 복합반도체 시스템에서의 광여기 과정을 보여주고 있다[43]. 이 복합반도체 시스템에서, 입사된 광에너지는 TiO₂(3.2eV)부분을 활성화시키기에는 너무 작지만, CdS(2.5eV)의 전자를 여기 시키기에는 충분히 높은 에너지이다. 따라서, CdS의 공유띠에서 전도띠로 여기 된 전자는 TiO₂의 전도띠로

이동하게 되고, CdS의 공유띠에 생성된 정공은 그대로 CdS에 남게 된다. CdS에서 TiO₂로의 전자 이동은 전하의 분리 효과를 증가시켜 광촉매 반응의 효율을 향상시킨다.

(3) 전이금속 도핑

다양한 전이금속이온을 도핑하여 띠간격 에너지를 줄이는 방법이 많이 연구되어왔다[44-47]. 반도체의 에너지 띠간격 사이에 산화·환원 전위를 갖는 금속이온을 도핑 시킬 경우 금속이온은 격자 내에서 전자 또는 정공의 trap site로 작용하여 전하쌍 재결합 속도를 변화시킬 수 있다. 반도체 광촉매 연구에서 흔히 이용되는 전이 금속의 도핑 효과는 전자를 trapping하여 전자-정공의 재결합을 지연시키고자 하는 것이다. 몇몇 전이 금속이온이 전자-정공의 재결합을 지연시키며, 매우 적은 양이 도핑 되었을 때만 효과를 나타내고, 많은 양이 도핑 되었을 경우 오히려 역효과를 내는 것으로 알려져 있다.

제 3 장 실 험

3-1. 시약

3-1-1. ZnO의 precursor

ZnO 합성에서는 Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, JUNSEI)를 precursor로 사용하였고, 2M의 Sodium hydroxide (NaOH, JUNSEI)는 pH를 조절하는데 사용하였다. 용매는 증류수를 사용하였다.

3-1-2. ZnS의 precursor

ZnS 합성에서는 Zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, JUNSEI)를 precursor로 사용하였고, Sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ACROS)를 침전제로 사용하였다. 용매는 증류수를 사용하였다.

3-1-3. CdS의 precursor

CdS 합성에서는 Cadmium nitrate ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SHIMAKYU)를 precursor로 사용하였고, Sodium sulfide nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ACROS)를 침전제로 사용하였다. 용매는 증류수를 사용하였다.

3-2. 촉매 제조

3-2-1. ZnO 촉매의 합성

본 실험에 사용된 촉매는 침전법으로 제조되었다. 최초 0.2M의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 출발 물질로 사용하였으며 용매는 증류수를 사용하였다. 2M의 NaOH로 pH가 8이 될 때까지 조절하면서 교반한다. 이때 반응온도는 80°C를 유지한다. 이 후 침전된 화합물을 약 30분간 aging 한 뒤 필터 후 100°C로 24시간 건조시킨다.

3-2-2. ZnS-CdS/ZnO 촉매의 합성

최초 0.2M의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 기준으로 NaOH로 pH가 8이 될 때까지 조절하면서 교반하여 ZnO를 합성한 후 ZnS는 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, CdS는 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 를 각각 precursor로 사용하여 $NaS \cdot 9H_2O$ 침전제를 가하여 침전 제조되었다. ZnS와 CdS의 molar ratio는 1:1로 하였으며, ZnS-CdS:ZnO는 (1:4, 1:2, 1:1 molar ratio) 각각 세 가지로 합성하였다. 이때, 반응온도는 80°C를 유지시킨다. 반응을 마친 후 화합물을 약 30분간 aging 한 뒤 필터 후 100°C로 24시간 건조시킨다. ZnO은 본래 흰색의 분말이지만, ZnS와 CdS를 함께 합성한 후에는 노란색을 나타내었다. Fig. 6과 7에 합성 순서와 장치의 개략도를 나타내었다.

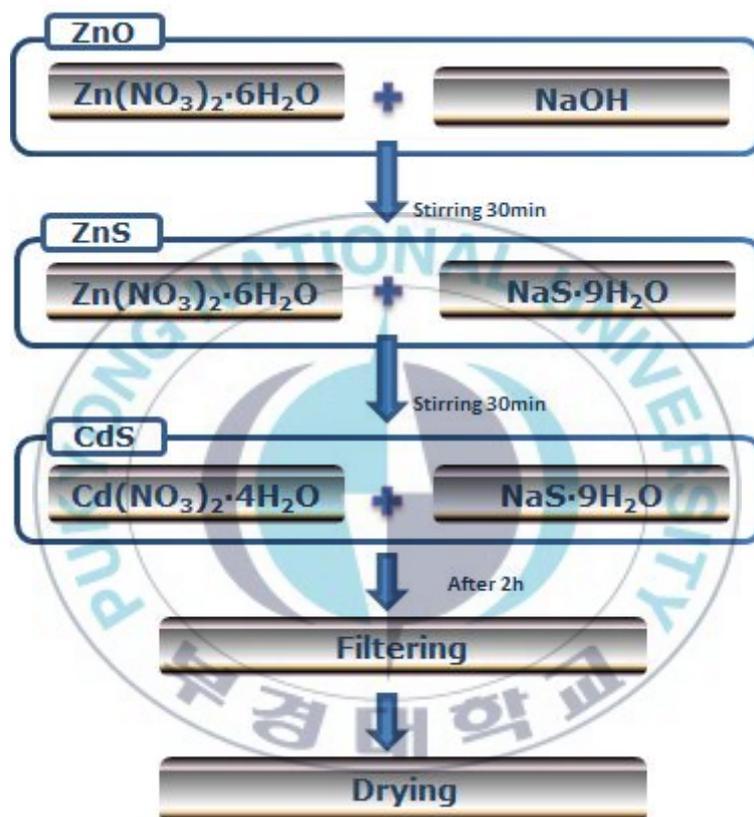


Fig. 6. Preparation schemes of ZnS-CdS/ZnO catalysts.

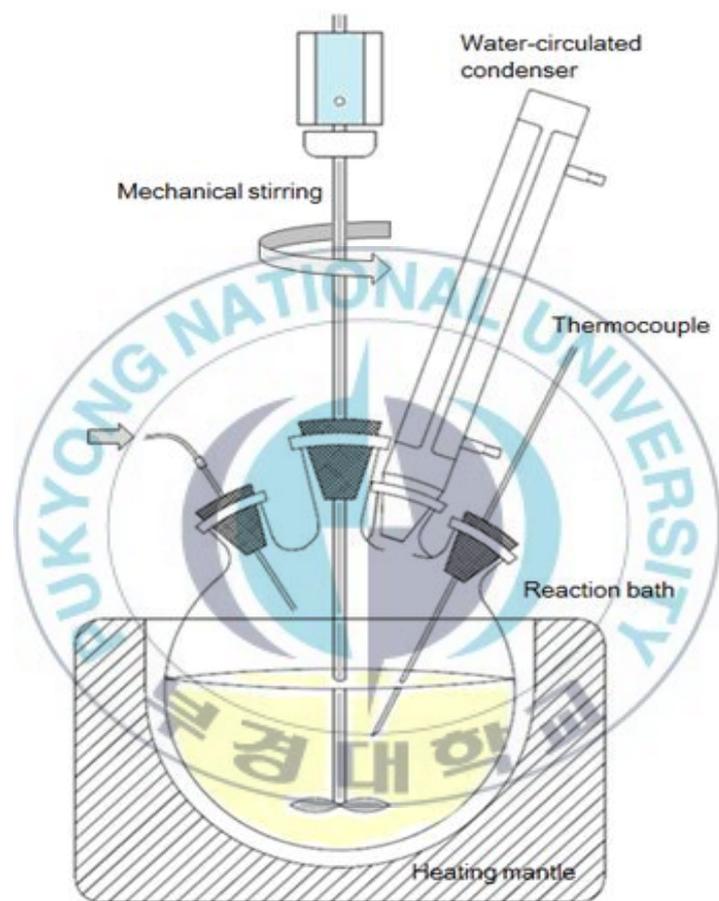


Fig. 7. Experimental apparatus for preparation of catalysts.

3-3. 제조된 촉매의 특성 분석

3-3-1. 특성분석 장치

1) X-선 회절 (X-ray diffraction)

최종 생성물의 결정상을 확인하기 위해서 X선 회절 분석기(XRD, PHILIPS X'Pert-MPD System)를 이용하여 결정각 2θ 의 범위를 $5\sim 80^\circ$ 까지 0.02° 의 간격으로 측정하여 확인해 보았다. 이 때 X-선 회절 분석 결과와 Scherrer's equation을 통해 입자크기를 계산하였다[48].

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

여기서, D은 결정입자의 크기이고, K는 상수 (=0.89), λ 는 X-선의 파장 (CuK α =0.15406nm), β 는 실제 반 폭치, θ 는 피크 중심의 회절각도이다. 그리고 불균일한 변형력의 영향은 무시하였으며, XRD 장비의 기계적 선폭은 보정하였다.

2) UV-vis DRS (UV-vis diffuse reflectance spectroscopy)

합성된 촉매의 흡광도 및 띠 간격을 알아보기 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS)(Varian Cary 100)를 이용하여 측정하였다. 여기서 사용된 기준물질은 PTFE(polytetrafluorethylene)가 사용되었다.

3) BET (Brunauer-Emmett-Teller)

촉매의 표면적, 기공 부피 및 기공의 분포 등을 측정하기 위해 표면 측정 장치 (Quntachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 측정하였다. 이때 샘플의 전처리는 250°C 에서 전처리를 하였으며 연속흐름식으로 헬륨을 희석제

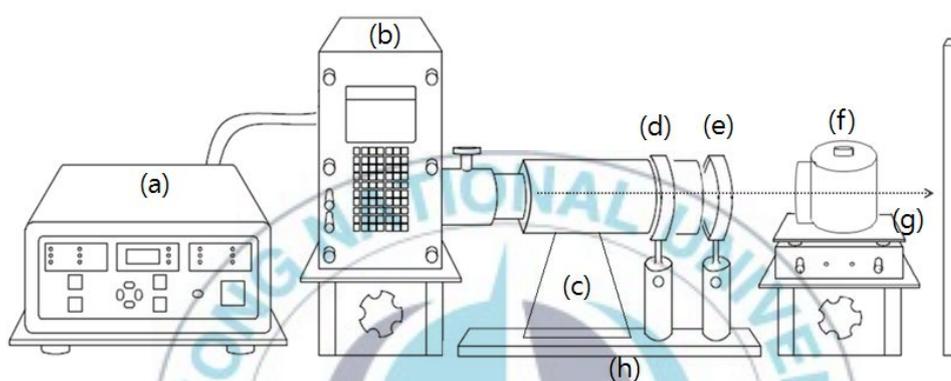
로 하여 흡착물에 대한 질소 분압을 변화시켜 흡착량의 변화를 BET식에 의해 해석하여 기울기와 절편으로부터 표면적을 계산 비교하였다.

4) FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)

최종 생성물의 미세구조 및 입자 크기, 입자 모양 등을 알아보기 위해 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6700F, JEOL(JAPAN))을 이용하였다. 전 처리는 Os코팅을 하여 charge생성을 최소화 하였고, 미세 입자 관찰을 더욱 용이하게 하였다.

3-3-2. 광촉매 활성 실험

실험을 위한 광촉매 반응기는 100ml Pyrex reactor에 광원 방향에 quartz circle plate를 장착하였다. 반응기에 조사되는 광원은 300W Xenon lamp를 사용하였으며 cut-off filter를 사용하여 400nm 이하의 자외선을 차단한 가시광선영역 하에서 실험이 진행되었다. 한편 광원에 의해 반응액의 온도가 상승하여 반응활성에 영향을 줌으로 반응액과 램프 사이에 쿨러를 설치하여 광원으로부터 나오는 적외선을 제거하고 반응액의 온도를 일정하게 유지시켰다. 광을 조사하여 광촉매 반응이 진행되는 동안, 분산 용액은 자석 교반기로 교반하였다. 그리고 촉매의 농도는 1~4g/L로 하고 반응물은 염기성 염료 중 하나인 로다민 B(Fig 9)의 초기 농도는 1×10^{-5} mol/L으로 하여 실험하였다. 시료는 일정 간격의 계획된 시간에 따라 각각 상용 5ml syringe를 사용하여 채취하였고 시료중의 촉매는 CN-CA재질의 syringe filter(Heaion USA)를 통하여 여과하였다. 여액 중의 반응물의 농도는 Shimadzu UV-240 spectrophotometer로 분석하였으며, Fig. 8에는 본 실험에 사용한 장치의 개략도를 표시하였다.



- | | |
|---------------------------|-------------------|
| (a) Power supply | (e) Focusing lens |
| (b) 300 W Xenon lamp | (f) Batch reactor |
| (c) Water filter (quartz) | (g) Stirrer |
| (d) Cut-off filter | (h) Rail |

Fig. 8. Experimental apparatus for photocatalytic activity.

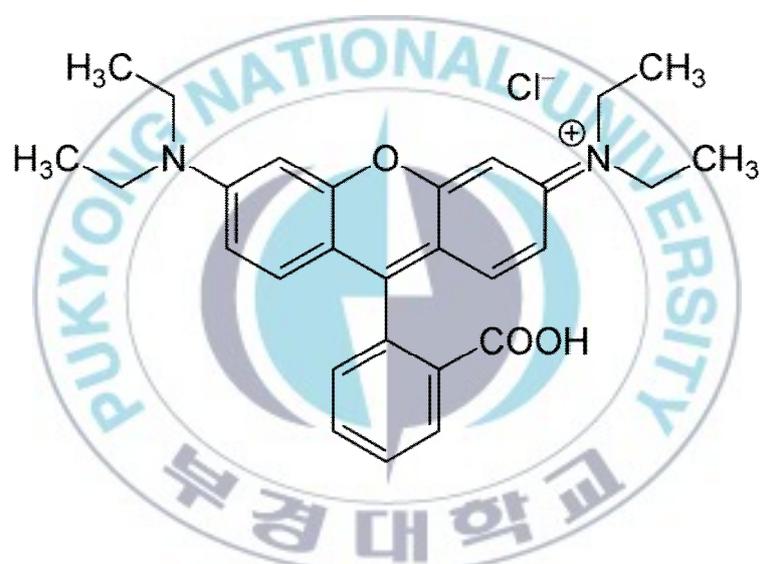


Fig. 9. Structure of Rhodamine B.

제 4 장 결과 및 고찰

4-1. ZnS-CdS 함량에 따른 ZnO 촉매의 특성분석

4-1-1. XRD

침전법으로 제조된 나노 입자들의 결정 구조와 결정도를 알아보기 위해 X-선 회절패턴으로 2θ 를 0.02° 의 간격으로 측정되었다. Fig. 10는 ZnS와 CdS를 첨가하지 않은 순수 ZnO의 그래프이다. ZnO 나노 입자는 hexagonal wurtzite의 결정 구조를 보인다(JCPDS card no. 89-0510). Fig. 11은 ZnS-CdS를 양이 늘어날수록 기본 hexagonal의 ZnO의 피크가 점차 약해지고 Cubic의 ZnS(JCPDS file no. 89-2191)와 CdS(JCPDS file no. 80-0019)가 보다 낮은 각도에서 나타나고 있다. 이는 (111)회절 피크로 다소 넓은 FWHM을 보인다. 이처럼 ZnS-CdS/ZnO의 결정을 확인 할 수 있었고 Table 3은 XRD 결과에 따라 Scherrer's equation을 이용하여 1차 입자의 크기를 계산한 결과이다. $30\text{nm} \sim 85\text{nm}$ 의 값이 나왔고, 순수한 ZnO에 비해 ZnS-CdS가 들어간 ZnO의 입자 크기가 감소한 것을 알 수 있다.

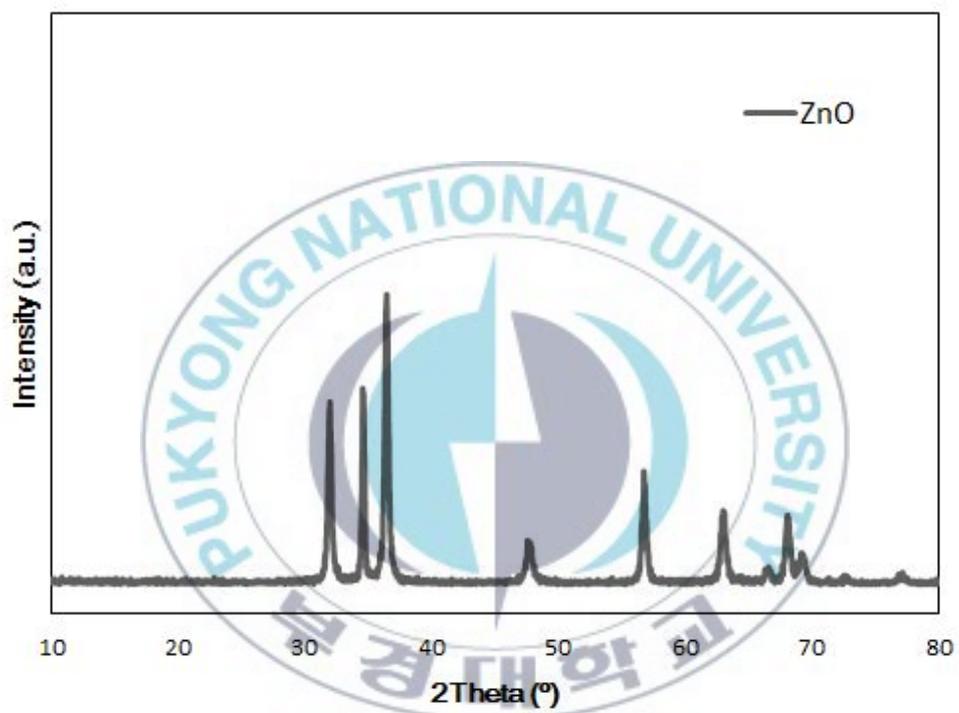


Fig. 10. XRD pattern of prepared ZnO catalyst.

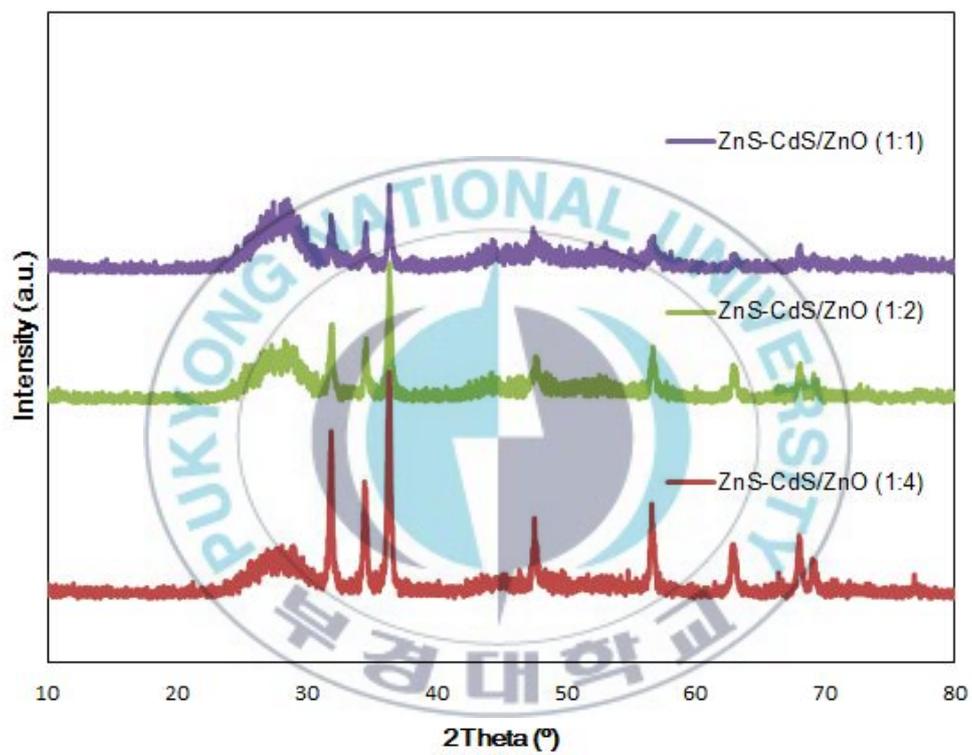


Fig. 11. XRD patterns of prepared ZnS-CdS/ZnO catalysts.

Table 3. The 2θ , FWHM value and average crystal size(D) of different ZnS-CdS/ZnO nanoparticle.

Sample	2θ value($^{\circ}$)	FWHM(β)($^{\circ}$)	Crystal size(D) (nm)
ZnO	36.2764	0.0984	84.01
ZnS-CdS/ZnO (1:4)	36.4228	0.1574	52.54
ZnS-CdS/ZnO (1:2)	36.3920	0.2755	30.02
ZnS-CdS/ZnO (1:1)	36.3954	0.2755	30.02

4-1-2. UV-vis DRS

제조된 촉매가 광원으로부터 흡수하는 파장에 따른 흡광도 측정을 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (Varian Cary 100)가 사용되었다. Fig. 12에서 볼 수 있듯이 제조된 촉매들은 200~900nm의 에너지 영역에서 UV-vis DRS가 관찰 되었다. 순수한 ZnO는 400nm 이상의 가시광 영역에서 흡수를 거의 보이지 않고 자외선 영역의 흡수만 보이고 있다. 이에 비해, ZnS-CdS/ZnO (1:4, 1:2, 1:1)는 점차적으로 가시광 영역의 긴 파장대로 absorption edge가 이동한 것으로 측정되었다.

4-1-3. BET

BET 분석을 통해 촉매들의 표면적을 측정하여 Table 4에 나타내었다. ZnS-CdS의 함량이 증가할수록 표면적이 증가하는 것으로 나타났다. ZnS-CdS/ZnO (1:1)의 표면적은 $117.796\text{m}^2/\text{g}$ 으로 측정되어 가장 큰 표면적을 나타내었다.

4-1-4. FE-SEM

ZnS-CdS의 양에 따른 입자들의 형상과 크기를 FE-SEM 이미지 결과를 통해 관찰하였다. Fig. 14 (b)의 입자가 Fig. 13 (a)와 (b) 그리고 Fig. 14 (a)에 비해 훨씬 작아졌음을 확인 할 수 있다. 합성시 들어간 ZnS-CdS의 양이 적은 경우 입자의 크기가 크게 나타났으며 들어간 ZnS-CdS의 양이 많은 경우 입자의 크기가 점차 작아진 것이다. 이는 촉매 제조 시 들어간 ZnS-CdS가 촉매 입자 형성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

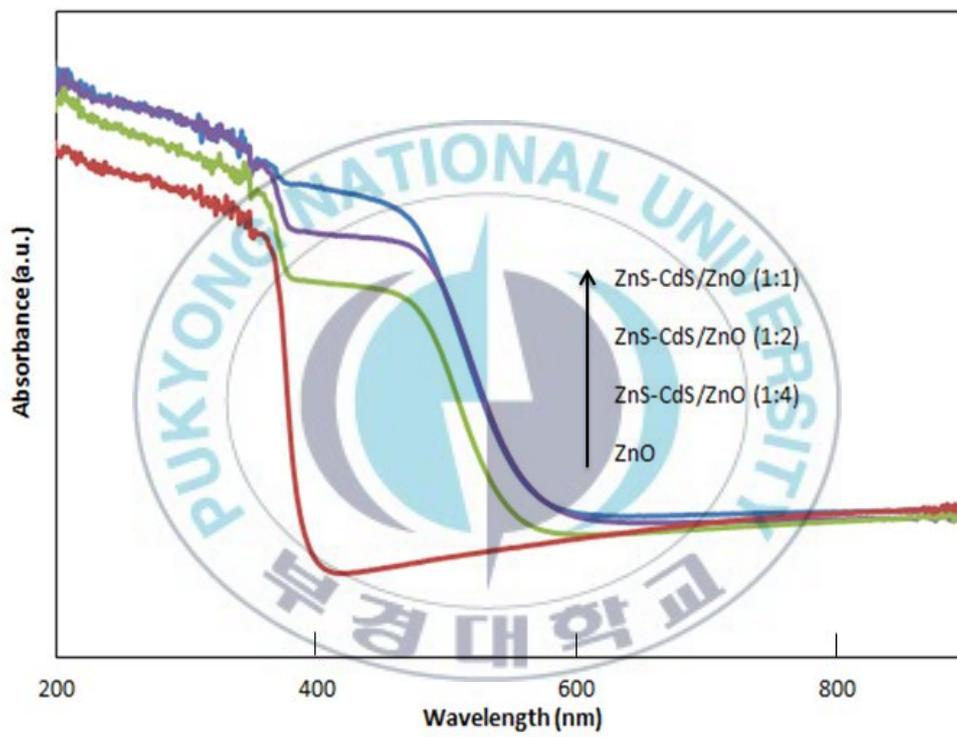
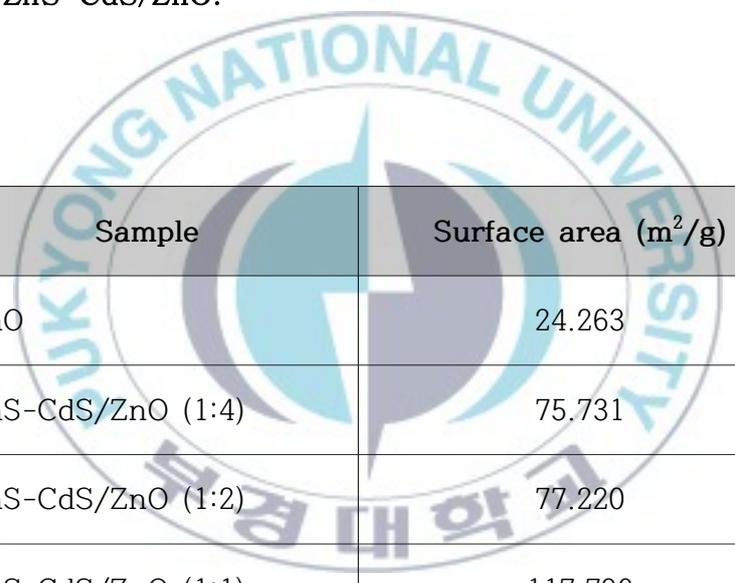


Fig 12. DRS spectra of ZnO and ZnS-CdS/ZnO catalysts.

Table 4. Nitrogen adsorption characteristics of the neat ZnO and ZnS-CdS/ZnO.



Sample	Surface area (m ² /g)
ZnO	24.263
ZnS-CdS/ZnO (1:4)	75.731
ZnS-CdS/ZnO (1:2)	77.220
ZnS-CdS/ZnO (1:1)	117.796

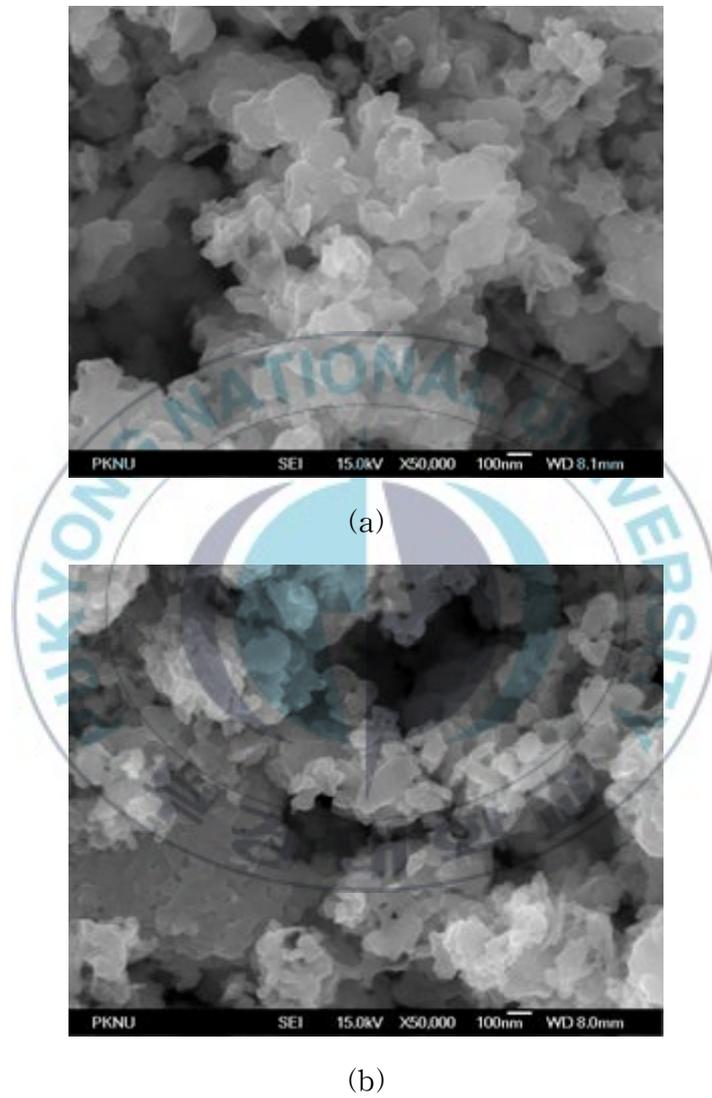


Fig. 13. FE-SEM images of the (a) neat ZnO nanoparticles and (b) ZnS-CdS/ZnO (1:4) nanoparticles.

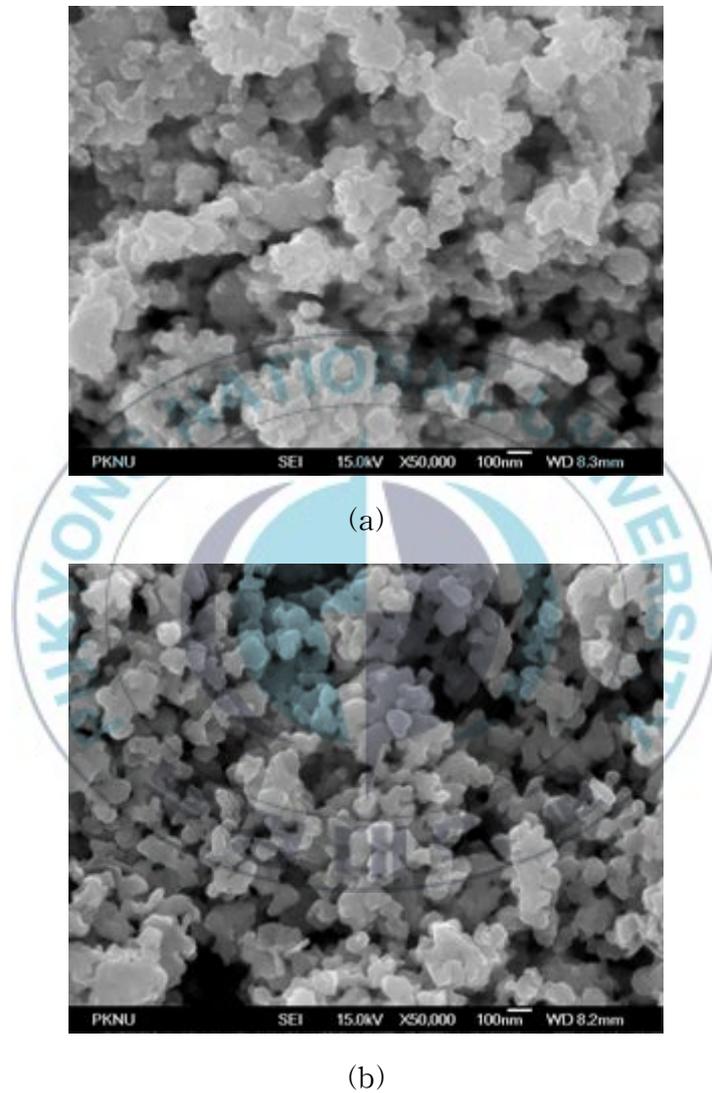


Fig. 14. FE-SEM images of the (a) ZnS-CdS/ZnO (1:2) nanoparticles and (b) ZnS-CdS/ZnO (1:1) nanoparticles.

4-2. ZnS-CdS/ZnO 촉매에 의한 흡착활성

실험에서 제조된 촉매들을 처음 30분간 광원 없이 흡착 활성을 관찰하였다. 촉매의 양은 100mL 반응기에 0.3g을 사용하였고, 반응물로는 농도 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 로다민 B를 대표물질로 하여 본 실험을 실시하였다. Fig. 15와 같이 흡착 반응이 10분정도에서 거의 완료되었으며, 비교군들과 비교하였을 때 ZnS-CdS/ZnO (1:4, 1:2, 1:1) 촉매가 ZnO와 TiO_2 (anatase form, JUNSEI)에 비해 흡착능력이 향상됨을 알 수 있었다. 일반적으로 TiO_2 는 가장 많이 알려진 대표적 광촉매로 촉매 활성 실험의 비교군에 함께 포함시켜 비교하였다.



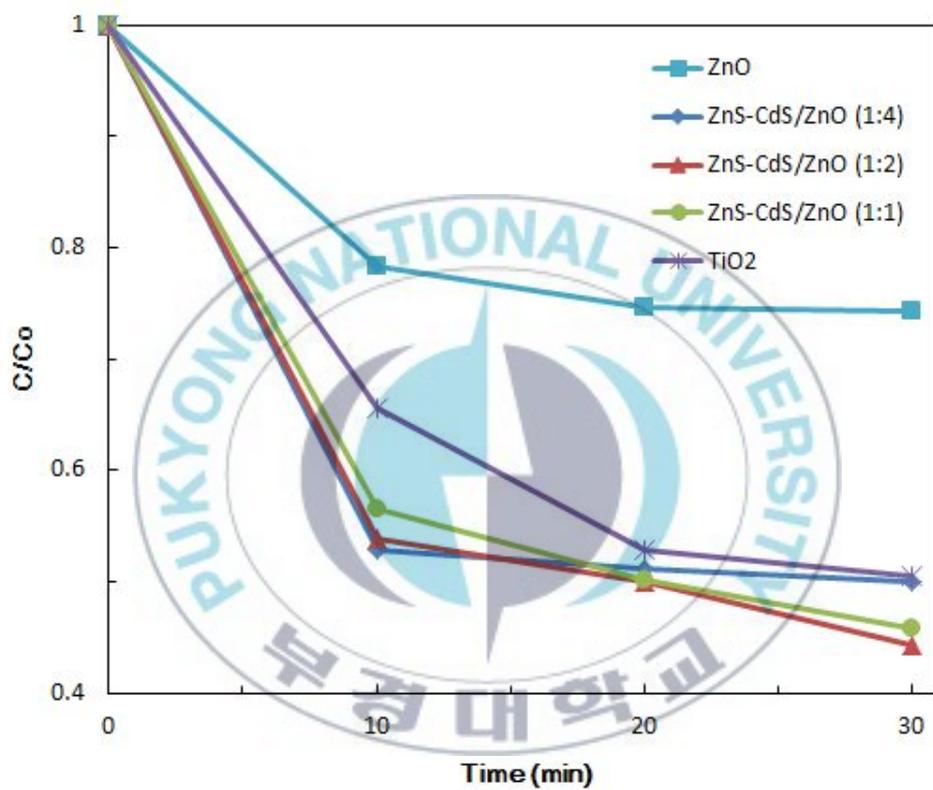


Fig. 15. Adsorption of Rhodamine B on ZnO, TiO₂ and ZnS-CdS/ZnO (under no light, catalyst loading 0.3g, Rh B).

4.3. 가시광선 하에서의 ZnS-CdS/ZnO 광촉매적 활성

4-3-1. 최적의 ZnS-CdS 첨가량 도출

Fig. 16은 가시광선영역 하에서 ZnS-CdS/ZnO (1:1) 촉매의 반응물의 광분해에 대한 결과를 보여준다. 여기서 촉매 첨가는 100mL 반응기에 0.1~0.4g 까지 실시하였고 반응물로는 농도 1×10^{-5} mol/L의 로다민 B를 대표물질로 하여 본 실험을 실시하였다. DRS 결과에서 나타낸 것과 같이 가시광선영역 하에서 반응이 확실히 진행되었고 촉매량을 0.3g으로 실시했을 때 흡착력과 광촉매적 활성이 가장 높았다. 지나치게 많은 양의 광촉매는 오히려 반응물 중의 빛 통과를 방해하는 것으로 판단된다.

4-3-2. ZnS-CdS/ZnO 함량별 광촉매적 활성

Fig. 17-18은 가시광선영역 하에서 ZnS-CdS/ZnO 촉매의 함량 별 광분해 반응을 나타낸 것이다. 여기서 반응물로는 농도 1×10^{-5} mol/L의 로다민 B와 촉매는 100mL 반응기에 0.3g을 사용하였다. ZnS-CdS/ZnO (1:4, 1:2, 1:1)로 비율이 증가함에 따라 광활성 역시 비례적으로 증가함을 알 수 있다. 이것은 ZnS와 CdS가 첨가됨에 따라 본래 ZnO의 광 여기 특성을 개선시키고 밴드 갭 에너지를 변화시킴으로써 결과적으로 같은 빛을 조사 했을 때 더욱 활성이 좋아짐을 알 수 있는 것이다.

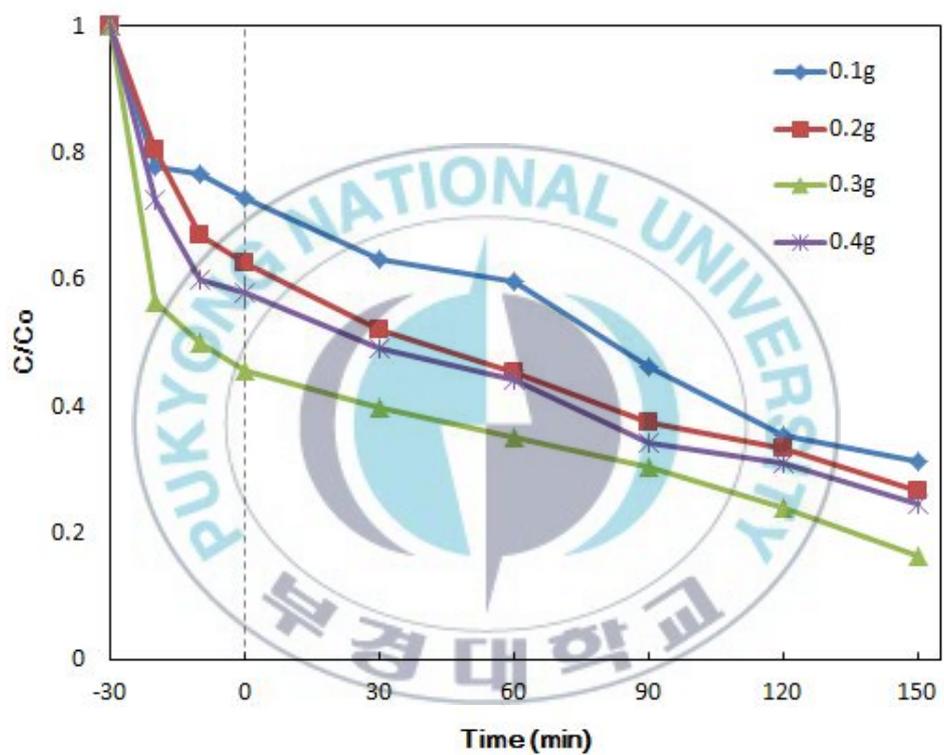


Fig. 16. Photocatalytic activity of ZnS-CdS/ZnO (1:1) under visible light; effect of catalyst loading.

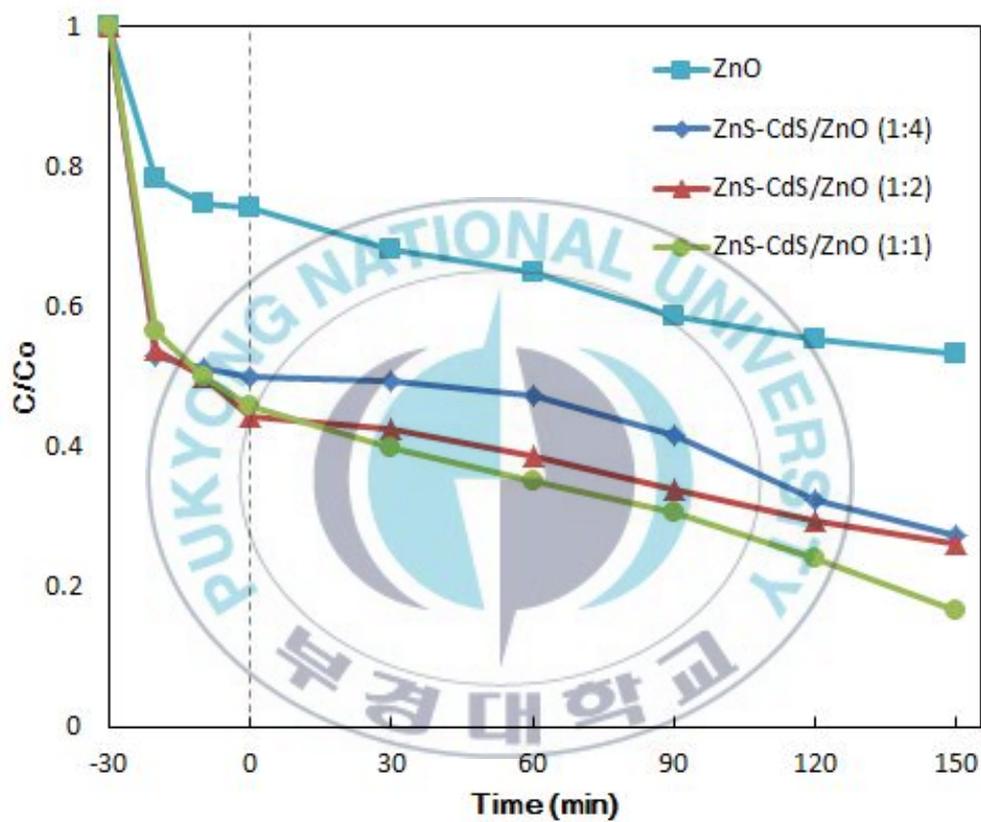


Fig. 17. Photocatalytic activity of ZnO and ZnS-CdS/ZnO under visible light; effect of ZnS-CdS concentration.

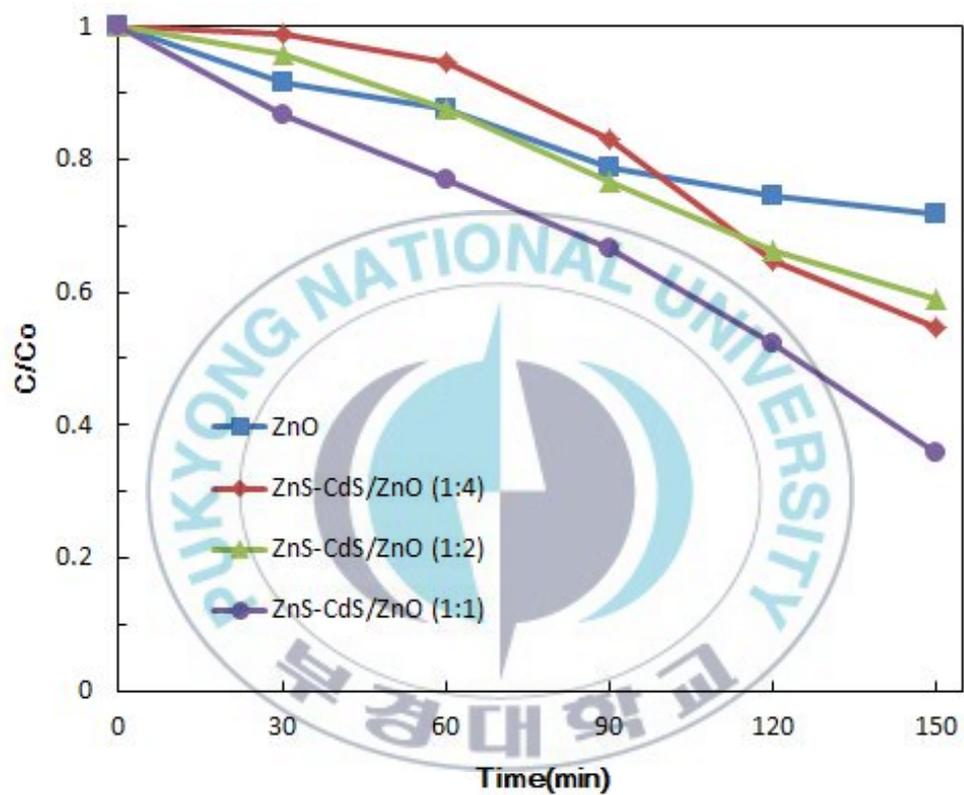


Fig. 18. Photocatalytic activity of ZnO and ZnS-CdS/ZnO under visible light; effect of ZnS-CdS concentration.

4-3-3. ZnS-CdS/ZnO, ZnO 와 TiO₂의 광촉매적 활성 비교

Fig. 19-20에서 보는 바와 같이 ZnS-CdS/ZnO의 비교군으로 ZnO와 TiO₂ (anatase form, JUNSEI)를 사용하였다. 여기서 반응물로는 농도 1×10^{-5} mol/L의 로다민 B과 각각 0.3g씩의 촉매를 사용하여 가시광선영역 하에서 진행되었다. ZnS-CdS/ZnO는 기존의 광촉매인 ZnO보다 훨씬 좋은 광촉매 활성이 나타났고, ZnS-CdS가 첨가됨에 따라 기존의 광촉매의 물성을 변화시켜 고효율의 특성을 지님을 알 수 있다. 또한, TiO₂도 처음 30분간 흡착 실험에서는 비슷한 경향을 보였지만 점차 ZnS-CdS/ZnO가 더 나은 활성을 보여 즉, ZnS-CdS/ZnO 광촉매가 가시광선 하에서 오염물을 흡착제거할 수 있는 장점을 지닌 물질로 판단되었다.



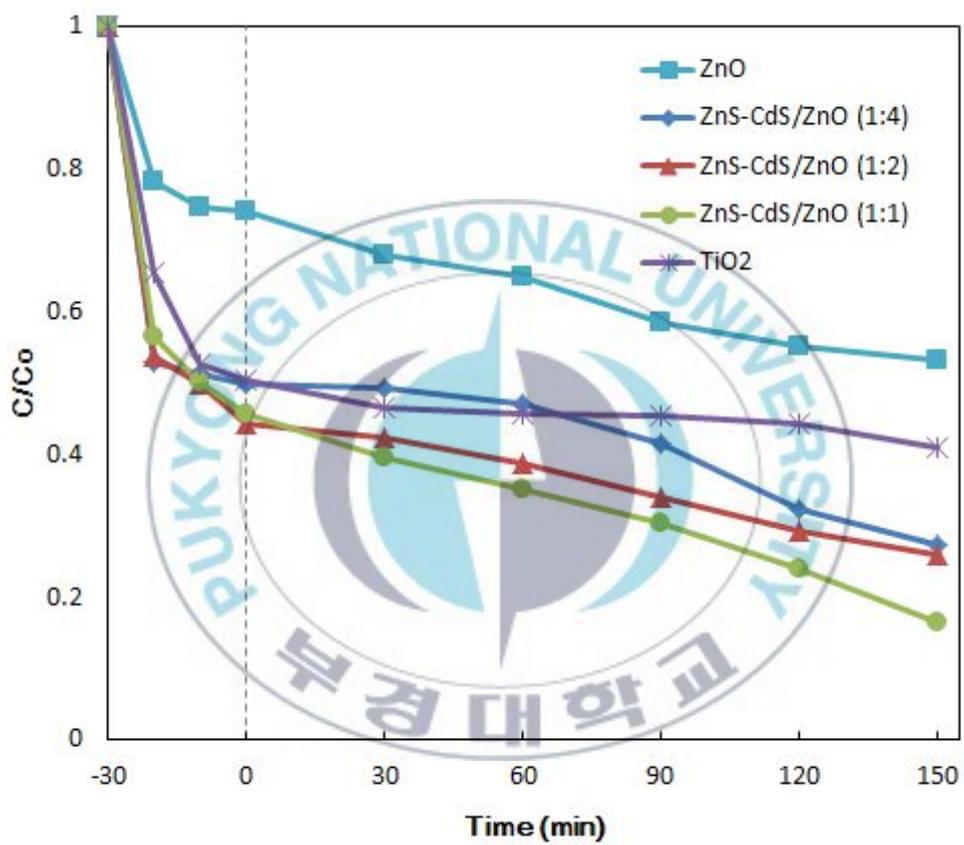


Fig. 19. Photocatalytic activity of ZnO, TiO₂ and ZnS-CdS/ZnO under visible light.

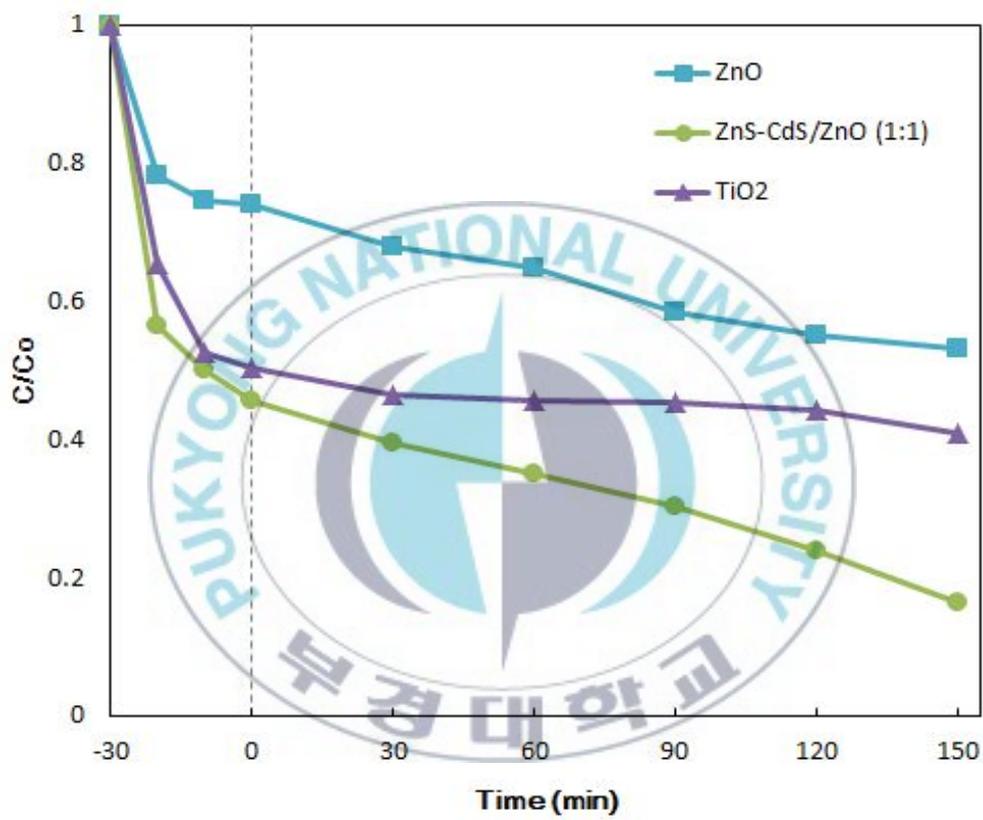


Fig. 20. Photocatalytic activity of ZnO, TiO₂ and ZnS-CdS/ZnO under visible light.

4-3-4. 반응 속도 상수

각 반응의 150분 동안의 로다민 B 용액의 분해반응을 반응물 A가 분해되는 1차 속도 법칙이라고 생각하면, 속도의 법칙은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

위의 식은 다음과 같이 고쳐 쓸 수 있다.

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

이 식은 k가 시간에 무관한 상수이므로 직접 적분 할 수 있다. 따라서

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

이 되고, 이법칙은 다음과 같은 해를 갖는다.

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt, [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

따라서 시간 t에 대해 $\ln\frac{[A]}{[A]_0}$ 를 그래프로 도시하면 그 기울기가 속도 상수 k가 된다. 이렇게 구한 속도 상수를 Fig. 21에 나타냈다. ZnS-CdS/ZnO (1:1)이 속도상수가 $5.8 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ 로 가장 로다민 B의 분해 속도가 빠르다.

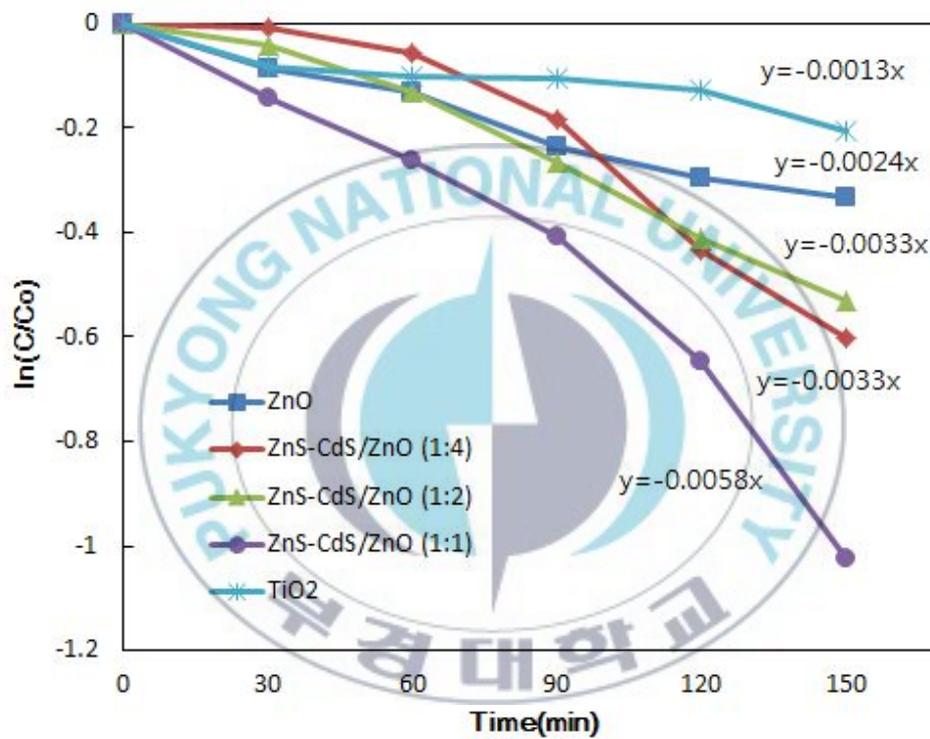


Fig. 21. Photocatalytic degradation rate of ZnO, TiO₂ and ZnS-CdS/ZnO.

Table 5. Degradation rate constant ZnO, TiO₂ and ZnS-CdS/ZnO.

Sample	rate constant, k(min ⁻¹)
ZnO	1.3×10 ⁻³
TiO ₂	2.4×10 ⁻³
ZnS-CdS/ZnO (1:4)	3.3×10 ⁻³
ZnS-CdS/ZnO (1:2)	3.3×10 ⁻³
ZnS-CdS/ZnO (1:1)	5.8×10 ⁻³

제 5 장 결 론

본 실험을 통해 ZnS-CdS/ZnO 촉매를 이용한 가시광선영역 하에서의 로다민 B 염료의 흡착반응과 광촉매 분해 반응에 대하여 다음과 같은 사실을 확인 할 수 있었다.

첫째, 제조된 ZnO와 ZnS-CdS/ZnO (1:4, 1:2, 1:1)은 저온에서 침전법으로 합성되어, 높은 결정성을 보이며 30nm~85nm의 평균 입자 크기를 보인다. 둘째, ZnS-CdS의 함량이 증가할수록 가시광선 파장 영역대의 빛을 흡수함을 알 수 있었고, 표면적 또한 점차 증가하였다.

셋째, 광분해 반응에서 제조된 ZnS-CdS/ZnO (1:4, 1:2, 1:1) 촉매는 가시광선을 흡수 특성과 일치하는 광분해 특성을 보였고, 0.3g이 최적 촉매량이라는 것을 알았다.

넷째, 광분해 반응에서 ZnS-CdS의 함량이 높은 ZnS-CdS/ZnO (1:1)이 150분 동안 가장 높은 광촉매 활성을 나타내었다. ZnO와 상용화 되어 있는 TiO₂ 보다도 더 나은 활성을 보이는 것을 알 수 있다.

다섯째, 반응 속도 상수를 계산하였을 때 ZnS-CdS/ZnO (1:1)이 $5.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 다른 촉매들에 비해 높은 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Hans Seob Lee, Nack Joo Kim, and Cheol Hun Yoon. "A study on the removal of COD and color to wastewater using plasma generator." *J Kor Oil Chem Soc.* 23.4 (2006): 273-279.
2. Zheng, Zuoxing, et al. "Decolorization of polymeric dyes by a novel *Penicillium* isolate." *Process Biochemistry* 34.1 (1999): 31-37.
3. Socha, A., et al. "Electrochemical and photoelectrochemical treatment of CI Acid Violet 1." *Dyes and pigments* 73.3 (2007): 390-393.
4. Srinivasu, P. D. N. "Control of environmental pollution to conserve a population." *Nonlinear analysis: real world applications* 3.3 (2002): 397-411.
5. Khanna, Neha. "Measuring environmental quality: an index of pollution." *Ecological Economics* 35.2 (2000): 191-202.
6. Li, X. Z., et al. "Photocatalytic activity of WO_x-TiO_2 under visible light irradiation." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141.2 (2001): 209-217.
7. Ni, Meng, et al. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11.3 (2007): 401-425.
8. Romero, R., et al. "Nb $2O_5$ thin films obtained by chemical spray pyrolysis." *Surface and interface analysis* 36.8 (2004): 888-891.
9. Fujishima, Akira, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe. *TiO 2 photocatalysis: fundamentals and applications*. BKC Incorporated, (1999).

10. Lu, Fang, Weiping Cai, and Yugang Zhang. "ZnO hierarchical micro/nanoarchitectures: solvothermal synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance." *Advanced Functional Materials* 18.7 (2008): 1047-1056.
11. Meissner, D., et al. "Fundamental problems of water splitting at cadmium sulfide." *Chemical physics letters* 127.5 (1986): 419-423.
12. Štengl, Václav, and Daniela Králová. "TiO₂/ZnS/CdS nanocomposite for hydrogen evolution and orange II dye degradation." *International Journal of Photoenergy* (2011).
13. Chandra De, Gobinda, Anadi Mohan Roy, and Sitansu Sekhar Bhatta charya. "Effect of n-Si on the photocatalytic production of hydrogen by Pt-loaded CdS and CdS/ZnS catalyst." *International journal of hydrogen energy* 21.1 (1996): 19-23.
14. Roy, A. M., and G. C. De. "Immobilisation of CdS, ZnS and mixed ZnS - CdS on filter paper: Effect of hydrogen production from alkaline Na₂S/Na₂S₂O₃ solution." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157.1 (2003): 87-92.
15. Subrahmanyam, M., V. T. Supriya, and P. Ram Reddy. "Photocatalytic H₂ production with CdS-based catalysts from a sulfide/sulfite substrate: An effort to develop MgO-supported catalysts." *International journal of hydrogen energy* 21.2 (1996): 99-106.
16. Koca, Atif, and Musa Şahin. "Photocatalytic hydrogen production by direct sun light from sulfide/sulfite solution." *International Journal of Hydrogen Energy* 27.4 (2002): 363-367.
17. Linsebigler, Amy L., Guangquan Lu, and John T. Yates Jr. "Photoc

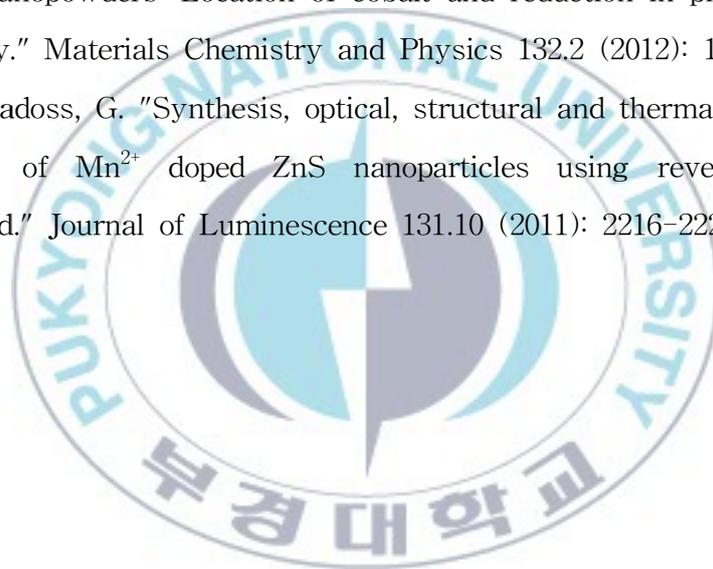
- atalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results." *Chemical Reviews* 95.3 (1995): 735-758.
18. Krasnovskii, A. A, Brin, G. P. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 147 (1962): 656.
 19. Fujishima, Akira. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *nature* 238 (1972): 37-38.
 20. G. Munvera and F. S. Stone, *Discussion Faraday Soc* 52 (1972): 205.
 21. Karakitsou, Kyriaki E., and Xenophon E. Verykios. "Effects of altermultivalent cation doping of titania on its performance as a photocatalyst for water cleavage." *The Journal of Physical Chemistry* 97.6 (1993): 1184-1189.
 22. K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka and M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 58 (1985): 2023
 23. Maeda, Kazuhiko. "Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 12.4 (2011): 237-268.
 24. Mills, Andrew, Richard H. Davies, and David Worsley. "Water purification by semiconductor photocatalysis." *Chem. Soc. Rev.* 22.6 (1993): 417-425.
 25. Nakata, Kazuya, and Akira Fujishima. "TiO₂ photocatalysis: Design and applications." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13.3 (2012): 169-189.
 26. Zu, P., et al. "Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature." *Solid State*

- Communications 103.8 (1997): 459-463.
27. Bagnall, D. M., et al. "Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE." *Journal of crystal growth* 184 (1998): 605-609.
 28. Vanheusden, K., et al. "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors." *Applied Physics Letters* 68 (1996): 403.
 29. Vanheusden, K., et al. "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders." *Journal of Applied Physics* 79.10 (1996): 7983-7990.
 30. Vanheusden, K., et al. "Green photoluminescence efficiency and free-carrier density in ZnO phosphor powders prepared by spray pyrolysis." *Journal of luminescence* 75.1 (1997): 11-16.
 31. Lizama, Cristian, et al. "Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions." *Catalysis Today* 76.2 (2002): 235-246.
 32. Gouvea, Carlos AK, et al. "Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution." *Chemosphere* 40.4 (2000): 433-440.
 33. Akyol, A., H. C. Yatmaz, and M. Bayramoglu. "Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions." *Applied Catalysis B: Environmental* 54.1 (2004): 19-24.
 34. Alan J. Rubin, *Aqueous Environmental Chemistry of Metals*, Ann Arbor Science Publishers Inc (1976).
 35. Patnaik, P. *Dean's Analytical Chemistry Handbook*, 2nd ed. McGraw

-Hill (2004).

36. Ross, Robert T., and Ta Lee Hsiao. "Limits on the yield of photochemical solar energy conversion." *Journal of Applied Physics* 48.11 (1977): 4783-4785.
37. G. D. Hong, "Editor's postscript: Ceramist." *J. Kor. Ceram. Soc* 4.2 (2001): 118-118.
38. Sato S, *New J. Chem.* 12 (1988): 859.
39. Sato, S., and J. M. White. "Photocatalytic reaction of water with carbon over platinized titania." *J. Phys. Chem.:(United States)* 85.4 (1981).
40. Sato, Shinri. "Photoelectrochemical preparation of Pt-TiO₂ catalysts." *Journal of Catalysis* 92.1 (1985): 11-16.
41. Borgarello, Enrico, et al. "Photochemical cleavage of water by photocatalysis." (1981): 158-160.
42. Linsebigler, Amy L., Guangquan Lu, and John T. Yates Jr. "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results." *Chemical Reviews* 95.3 (1995): 735-758.
43. Qian, Shasha, et al. "An enhanced CdS/TiO₂ photocatalyst with high stability and activity: Effect of mesoporous substrate and bifunctional linking molecule." *Journal of Materials Chemistry* 21.13 (2011): 4945-4952.
44. Dholam, R., et al. "Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr-or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst." *International Journal of Hydrogen Energy* 34.13 (2009): 5337-5346.

45. Ullah, Ruh, and Joydeep Dutta. "Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles." *Journal of Hazardous materials* 156.1 (2008): 194-200.
46. Fu, Min, et al. "Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles." *Applied Surface Science* 258.4 (2011): 1587-1591.
47. He, Rongliang, Rosalie K. Hocking, and Takuya Tsuzuki. "Co-doped ZnO nanopowders: Location of cobalt and reduction in photocatalytic activity." *Materials Chemistry and Physics* 132.2 (2012): 1035-1040.
48. Murugadoss, G. "Synthesis, optical, structural and thermal characterization of Mn²⁺ doped ZnS nanoparticles using reverse micelle method." *Journal of Luminescence* 131.10 (2011): 2216-2223.



감사의 글

대학원에 들어 올 때가 엇그제 같은데 벌써 졸업이라니 아쉽기도 하고, 부족한 논문이지만 이렇게 마무리하게 되어 기쁘기도 하고 여러 생각이 듭니다. 무턱대고 실험실에 찾아왔던 저에게 많은 기회를 열어주신 이근대 교수님 정말 감사합니다. 항상 관심 가져주시고 살펴 주셔서 저에게 큰 힘이 되었고 배우고 느낀 점이 너무나도 많습니다. 그리고 지금까지 아낌없는 조언과 가르침을 주신 모든 교수님들께도 진심으로 감사드리고 싶습니다. 실험실 생활 하면서 정말 좋은 사람들을 많이 만난 것 같습니다. 함께 해서 든든했던 진욱선배, 상진선배, 힘든 일은 도맡아 하고 친구처럼 때론 언니처럼 다양한 역할을 했던 주호선배, 찾아가면 언제나 즐겁게 해주고 예뻐해 주는 베프 해심이 언니, 성실의 아이콘으로 배울 점이 많았던 동호선배, 바쁜데도 실험 하나하나 다 가르쳐 준 원영선배, 언제나 잘 도와주는 영인선배, 툭툭거리도 잘 받아주는 마룡선배, 간식 창고 채워주는 원효선배, 실험실 활력소들인 근백이, 하영이 여기에 다 언급은 못했지만 도움 주신 분들이 끝이 없는 것 같습니다. 앞으로도 계속 끈끈한 정 이어나가면 좋겠습니다. 또, 오래전부터 항상 응원해주고 같이 해주는 친구들 보영이, 혜정이, 혜지, 희경이, 정화 다들 고맙고 일일이 표현하지 않아도 다 이해할 거라 생각합니다. 마지막으로 늘 묵묵히 믿고 지켜봐 주시는 부모님, 오빠, 언니 모두 감사하고 다들 건강 했으면 좋겠습니다. 이제 부터 또 시작이니까 부족한 점 계속해서 채워가며 열심히 나아가겠습니다. 감사합니다.

2014년 2월

이현정 올림