



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

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

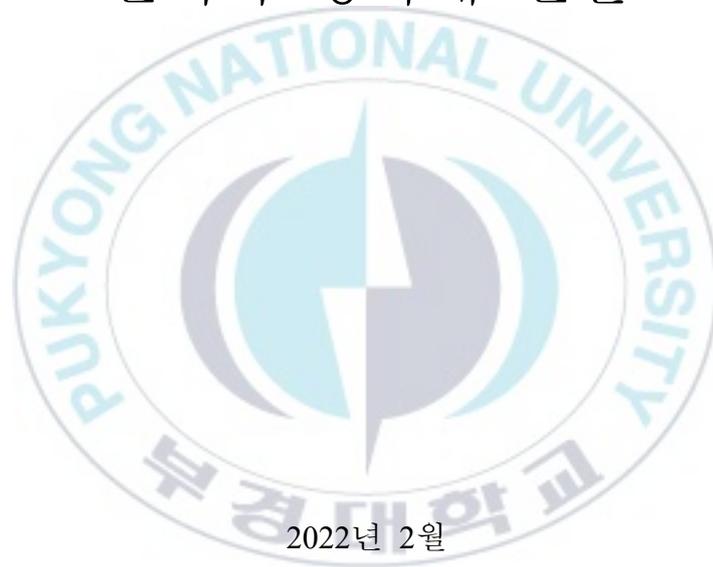
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#) 

이 학 석 사 학 위 논 문

이온 교환된 CdS를 이용한 벤질 알코올의
벤즈알데하이드 또는 데옥시벤조인으로의
선택적 광촉매 전환



2022년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 과

이성규

이 학 석 사 학 위 논 문

이온 교환된 CdS를 이용한 벤질 알코올의
벤즈알데하이드 또는 데옥시벤조인으로의
선택적 광촉매 전환

지도교수 김 현 성

이 논문을 이학석사 학위 논문으로 제출함.

2022년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 과

이성규

이성규의 이학석사 학위논문을 인준함.

2022년 2월 25일



위 원 장 이학박사 박 명 기 (인)

위 원 이학박사 이 송 이 (인)

위 원 이학박사 김 현 성 (인)

목 차

목차.....	i
표 목차.....	iii
그림 목차.....	iv
초록.....	vi
I. 서 론.....	1
II. 연구 배경.....	4
1. 광촉매.....	4
1.1. 광촉매 정의.....	4
1.2. 광촉매 역사.....	4
1.3. 광촉매 활용.....	5
2. 불균일 촉매.....	5
3. 황화 카드뮴(CdS).....	5
4. 분자궤도함수와 띠 간격.....	6
4.1. 띠 간격 정의.....	6
4.2. 띠 간격 활용.....	7
5. C-C 짝지음 반응.....	8
III. 실험 방법.....	9

1. 시약.....	9
2. CdS 합성법	9
3. CdS 이온 교환.....	10
4. 벤질 알코올 짝지음 실험	10
5. 사용 장비	11
IV. 결과.....	13
1. 이온 교환된 CdS 합성 결과	13
2. Ag ₂ S@CdS와 Au ₂ S@CdS의 광전환 과정.....	22
3. 광촉매에 따른 벤질 알코올의 전환 결과	22
4. 광반응 메커니즘 규명	26
5. 광전자 스펙트럼 분석을 통한 전자 이동 현상 규명	35
V. 결론.....	40
VI. 참고문헌.....	41

표 목차

표 1. ICP-OES 분석을 통한 Au ₂ S(n%)@CdS의 Au ⁺ /Cd ²⁺ mol% 비율과 Ag ₂ S(n%) @CdS의 Ag ⁺ /Cd ²⁺ mol% 비율.....	16
표 2. Zinc Indium Sulfide(ZnInS) 합성물의 다양한 합성 방법에 대한 벤질 알코올의 광전환 비교	25
표 3. $\lambda_{ex}=410\text{nm}$ 과 $\lambda_{em}=530\text{nm}$ 에서 측정된 CdS, Ag ₂ S(5%) 및 Au ₂ S(5%)@CdS의 피코초 시간 분해 순간 PL 현상의 수명을 나타낸 표	34



그림 목차

그림 1. Au ₂ S@CdS와 Ag ₂ S@CdS의 띠풀 간격을 활용한 벤질 알코올 산화환원 모식도	7
그림 2. (a) CdS, (b) Au ₂ S(5%)@CdS, (c) Ag ₂ S(5%)@CdS의 SEM 이미지와 (d) 각 촉매들의 XRD 패턴 이미지와 CdS의 레퍼런스 XRD 패턴	15
그림 3. Brunauer-Emmett-Teller를 이용한 (a) CdS (b) Ag ₂ S(5%)@CdS (c) Au ₂ S(5%) CdS의 비표면적 측정 결과	16
그림 4. (a) 순수한 CdS, Au ₂ S(5%)@CdS, Ag ₂ S(5%)@CdS의 HR-TEM 이미지와 Au ₂ S(5%)@CdS와 Ag ₂ S(5%)@CdS의 원소별로 대응한 HAADF-STEM 이미지	19
그림 5. (a) 순서대로 순수한 CdS, Au ₂ S(5%)@CdS, Ag ₂ S(5%)@CdS의 촉매 색깔과 UV-Vis 분광법 결과	20
그림 6. Au ₂ S@CdS 및 Ag ₂ S@CdS를 사용하는 광촉매의 산화환원 공정을 통한 벤질 알코올의 벤즈알데하이드 및 C-C 짝지음 생성물 전환 경로	21
그림 7. (a) 순수한 CdS, Au ₂ S@CdS 및 Ag ₂ S@CdS에 대한 벤질 알코올의 변환 및 생성물 수율에 관한 그래프와 (b) Ag ₂ S(5%)@CdS의 반응 시간에 따른 변화, 그리고 (c) Ag ₂ S의 비율과 (d) Au ₂ S의 비율에 따른 생성물 수율에 대한 그래프	24
그림 8. 벤즈알데하이드, 벤조인, 하이드로벤조인을 시작 물질로 사용하여 반응 경로를 조사하기 위한 제어 실험 결과	27

그림 9. 대기 분위기에서 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 변환 및 생성물 수율	28
그림 10. 전자 제거제로서 TEMPO를 사용한 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 변환 및 생성물 수율.....	30
그림 11. DMPO 스핀-트래핑(spín-trapping) ESR 스펙트럼 측정 결과. LED(6W) 조사 및 암흑상태의 1 ml의 CH_3CN 에서 10 mg의 DMPO, 10 mg의 리그닌 모델 화합물 및 1 mg의 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 일 때의 결과.....	31
그림 12. CH_3CN 에 분산된 순수한 CdS, $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 광발광 스펙트럼. ($\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$).....	33
그림 13. $\lambda_{\text{ex}}=410\text{nm}$ 과 $\lambda_{\text{em}}=530\text{nm}$ 에서 측정된 순수한 CdS, $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 피코(picó)초-분해 순간 PL 관찰 그래프.....	34
그림 14. (a) UPS 스펙트럼과 (b) Valance edge regions의 CdS, $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 와 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 측정 결과.....	36
그림 15. $\text{Au}_2\text{S}@CdS$ 및 $\text{Ag}_2\text{S}@CdS$ 의 페르미 레벨 이동에 대한 개략도와 CdS 비교	37
그림 16. 실시간 고해상도 XPS (a) Cd 3d, (b) S 2p, (c) Au 4f 및 Ag 3d 코어 레벨 프로파일 및 (d) $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 와 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{CdS}$ 에서 광생성 전자 및 정공 전달의 개략도	39

이온 교환된 CdS를 이용한 벤질 알코올의 벤즈알데하이드 또는
데옥시벤조인으로의 선택적 광촉매 전환

이 성 규

부 경 대 학 교 대 학 원 화 학 과

요약

촉매는 전환 효율을 최적화하면서 고부가가치 생성물을 만들기 위한 선택성을 높이는 것이 중요하다. 이 연구에서는 가시광선 영역에서 흡수하는 CdS 나노 입자를 간단한 형태의 이온 교환을 이용해서 $Ag_2S@CdS$ 와 $Au_2S@CdS$ 의 헤테로 구조를 만들어 주고 이를 이용해 방향족 알코올을 벤즈알데하이드 및 데옥시벤조인 및 하이드로벤조인과 같은 C-C 짝지음 생성물을 이루게 해 고부가가치 알코올로 전환해주었다. $Au_2S@CdS$ 를 광촉매로 사용한 경우 99%가 벤즈알데하이드를 주산물로, $Ag_2S@CdS$ 를 광촉매로 사용한 경우 95%가 데옥시벤조인을 주산물로 얻어지는 것을 확인하였다. 그리고 광촉매 반응 동안에 발생하는 광발생 전자 및 정공 이동은 다양한 제어 실험을 진행해 관찰해보았고 실시간 고해상도 X선 광전자 분광법(In-situ High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 사용하여 체계적으로 조사하였다. 또한, 본 연구에서 제안한 광촉매 시스템을 이용하면 간단한 이온 교환을 이용해 조촉매 성분을 바꿔줌으로써 벤질 알코올을 높은 선택도로 벤질알데하이드 또는 데옥시벤조인으로 광전환이 가능하였다. CdS 광촉매 시스템을 통해 방향족 알코올의 광화학적 전환이 가능하고 원하는 최종 생성물은 조촉매 양이온 종을 바꿔 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구에서 제안하는 단순 이온 교환을 이용한 전략은 향후 다양한 CdS 광촉매 반응에 적용할 수 있을 것이라 기대된다.

Selective Photocatalytic Conversion of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde or Deoxybenzoin
over Ion-exchanged CdS

Sunggyu Lee

Department of Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

In catalysis, the optimization of the conversion efficiency of a catalyst to improve its selectivity for the production of valued-added products is crucial. In this study, visible light absorbing CdS nanoparticles were partially modified with Au₂S and Ag₂S via a simple cation exchange process to prepare heterostructure photocatalysts (denoted as Au₂S@CdS and Ag₂S@CdS), which were employed for the conversion of aromatic alcohols to valued-added products, such as benzaldehyde and C-C coupling products, including deoxybenzoin and hydroxybenzoin. When Au₂S@CdS was used as the photocatalyst, benzaldehyde was obtained as the main product with a selectivity of 99%, and when Ag₂S@CdS was used as the photocatalyst, deoxybenzoin was obtained as the main product with a selectivity of 95%. The critical photogenerated electron and hole transfer occurring during the photocatalytic reaction was systemically investigated by carrying out various control experiments and using in-situ high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy. In addition, with the photocatalytic system proposed in this study, benzyl alcohol could be photoconverted into benzaldehyde or deoxybenzoin almost completely with high selectivity by altering the cocatalyst component via simple ion exchange. With the CdS photocatalytic system, the desired final product of the photochemical conversion of aromatic alcohols could be obtained by varying the cocatalyst cationic species. Thus, the simple ion exchange strategy proposed in this study can be applied to various CdS-photocatalyzed reactions in the future.

I. 서 론

방향족 알코올을 다양한 부가가치를 가지는 생성물로 전환시키는 것은 광촉매 관점에서 매우 큰 의미를 갖는다.^[1-5] 방향족 알코올의 주요 산화 생성물 중 하나는 벤즈알데하이드이고, 이 물질은 의약품에서부터 첨가제에 이르기까지 다양한 유기 화합물 합성에 사용되고 있다.^[6-9] 현재 실험실에서의 벤즈알데하이드 생산은 독성 중크롬산염과 과망간산염 산화제를 사용한 화학양론적 산화를 통해서 합성하거나 또는 화학 산업에서는 톨루엔의 가수분해 및 연속 염소화를 통해 생산되고 있다.^[10] 다른 주요 산화 생성물인 벤조인, 데옥시벤조인, 하이드로벤조인을 포함하는 C-C 짝지음 생성물은 모두 바이오 활성 고분자 개시제의 합성을 위한 전구체로 사용된다.^[11-17] 예를 들어, 데옥시벤조인은 PCl_3 또는 SOCl_2 를 사용한 페닐아세트산의 염소화 및 벤젠과의 AlCl_3 촉매 C-C 짝지움에 의해 산업적으로 생산되어진다.^[18]

벤질 알코올의 촉매 변환은 독성 화학 첨가제에 의한 화학양론적 산화를 동반한다. 하지만 환경 문제적 관점에서 방향족 알코올의 산화환원 변환은 독성 물질을 줄이면서 높은 선택성을 가지는 것이 가장 바람직하다. 그래서 이를 만족하는 친환경적 산화 공정 개발은 좋은 연구 주제로 꼽히고 있다.^[19-22] 특히, 가시광선을 사용하는 광촉매는 산업적인 면에서 중요한 물질을 많이 생산하면서도 효율적이고 또한 친환경적인 방법으로 주목을 받았다. 불균일 광촉매는 다양한 전환 과정과 광범위한 유기 화합물 합성에 사용되는 에너지 소비를 줄여주는 잠재력을 갖고 있는 촉매로 각광 받고 있다.^[23-28] 광촉매를 이용한 전환 경로를 이해하는 것 외에도 방향족 알코올을 광촉매를 활용해 수소 양이온을 수소 가스로 환원하고 유기 화합물을 산화시키는 능력을 가진 불균일 광촉매 시스템을 설계하고 제작하는 것 역시 중요한 연구 주제로써 자리잡고 있다. 특히,

반도체 기반의 불균일 촉매를 이용해 벤질 알코올을 부가가치 화학 물질로 전환하면서 가시광선을 이용하는 광촉매는 산업적으로 중요한 화학 물질의 생산을 위해 지속 가능하고 친환경적인 접근 방식이 떠오르고 있다. 벤질 알코올의 광촉매 전환의 주요 생성물은 벤즈알데하이드이지만 C-C 짝지음 생성물을 높은 선택성으로 가지는 물질은 아니다.^[29-54] 다양한 광촉매 시스템이 벤질 알코올 산화에 대해 조사되어지고 있으며 선택도가 높은 다양한 형태의 광촉매가 보고되고 있으나 대부분 벤즈알데하이드만 생성하였다.

최근, 혐기성 조건에서 C-C 결합 생성물을 만들기 위한 벤질 알코올의 광촉매 산화에 대한 ZnInS 및 CdS를 사용하는 연구들이 진행되고 있다.^[47-54] 예를 들어, Zn/In의 비율을 조절한 ZnInS나 여러가지 형태의 CdS 양자점이 있는 물질을 광촉매로 하여 벤질 알코올을 벤조인, 하이드로벤조인, 데옥시벤조인과 같은 C-C 짝지음 생성물로 전환하기 위한 촉매로 사용되고 있다.^[49-50,53-55] 하지만 벤조인, 하이드로벤조인 및 데옥시벤조인을 형성하는 광촉매의 선택성은 여전히 낮은 결과를 보이고 있다. 따라서 C-C 짝지음 생성물을 선택적 형성을 높이면서 광촉매 시스템을 개발하는 것이 필요한데 황화카드뮴(CdS)은 적절한 밴드갭($E_g = 2.41 \text{ eV}$)과 가시광선 흡수로 인해 다양한 화합물의 화학적 변형을 위한 유망한 광촉매로 각광 받고 있다.^[55]

다양한 종류의 금속 또는 금속 화합물의 조합은 구성 성분의 협력 작용으로 우수한 광촉매 활성을 나타낸다. 그래서 적절한 띠 간격 에너지를 갖는 금속 또는 금속 황화물과 CdS의 조합과 같은 다양한 전략이 연구되고 있다.^[53-57] 일반적으로 띠 불연속(band offset)이 다른 두 개 이상의 반도체 구성 요소를 단일 구조로 결합하면 계면에서 광전위구배 (photogradient)가 형성되어 이중 접합 구조를 따라 빛에 의해 생성된

전자(e^-)와 정공(h^+)의 이동이 촉진된다. 이를 이용해, 이중 접합 광촉매를 통해 벤질 알코올을 이용해 빛을 사용한 전환을 최적화하기 위해 연구가 진행되었다.^[49-57] 앞선 연구들을 바탕으로 한 조성으로 CdS 이중 접합 구조 광촉매를 합성하기 위해 최근 양이온 교환이 광범위하게 조사되고 있다.

이 연구에서는 CdS의 조촉매로 Ag^+ 및 Au^+ 와 같은 양이온 종을 선택하여 가시광선에서 벤질 알코올을 주요 생성물(벤즈알데하이드 및 C-C 짝지음 생성물인 데옥시벤조인)로 바꾸면서 동시에 높은 선택성을 보이는 것을 확인했다. 광전환 생성물에 대해 CdS 광촉매 시스템의 높은 선택성은 다음과 같이 정리할 수 있다. (1) 강한 빛에 의해 생성된 정공의 이동으로 인한 연속적인 광산화는 벤즈알데하이드를 만들고 (2) 케틸 라디칼(ketyl radical) 짝지음을 만들어 최종 C-C 짝지음 생성물로서 데옥시벤조인을 생성하기 위한 빛에 의해 생성된 전자 이동을 향상시켜 연속적인 산화환원 중성 공정을 만들어냈다. 또한, 실시간 고해상도 X선 광전자 분광법(In-situ High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy) 및 기타 다양한 제어 광촉매 측정을 통해 CdS와 조촉매인 양이온 교환 금속 황화물 사이의 효율적인 전하 이동 발생을 밝혔다.

II. 연구 배경

1. 광촉매

1.1. 광촉매 정의

광촉매(photocatalyst)는 빛을 쓰는 반응에서 광반응을 가속화하는 촉매를 칭한다.^[68] 크게 광분해와 광생성 촉매로 구분되는데, 광분해에서 빛은 흡착된 기질에 의해 흡수되고 광생성 촉매에서 광촉매 활성화는 2차 반응을 겪을 수 있는 하이드록실 라디칼($\bullet\text{OH}$)과 같은 자유 라디칼을 생성하는 전자-정공 쌍을 생성하는 것이 중요하다.

1.2. 광촉매 역사

광촉매는 독일의 Alexander Eibner가 처음 언급하여 파란색 염료의 표백으로 산화아연(ZnO)에 빛을 조사한 1911년 연구에서부터 시작되어 우라닐염과 우라늄염을 통한 연구가 1938년까지 이어지다 25년 이상 동안 크게 연구가 진행되지 않았다. 그 후, 1964년의 TiO_2 와 ZnO 를 이용한 이소프로판의 광산화를 통한 연구로부터 광촉매에 대한 연구가 진행되었고 1972년 후지시마 아키라와 혼다 켄이치의 TiO_2 전극과 백금 전극 사이에서 발생하는 물의 전기화학적 광분해를 발견함으로써 활발한 광촉매 연구가 진행되었다.^[59]

1.3. 광촉매의 활용

광촉매는 시간이 지날수록 더 활발하게 연구가 진행되고 있는 전도 유망한 물질 중 하나이다. 불균일 광촉매는 다양한 반응을 포함하는데 부분 혹은 전체 산화, 탈수소화, 수소 전달, 오염 물질 제거 등 다양한 형태로 사용되고 있고 현재는 강한 산화 능력과 무독성인 ZnO를 이용해 종이를 생산하거나, TiO₂을 활용한 물 분해 반응이나 혹은 다른 물질을 섞은 Pt/TiO₂와 같은 형태의 불균일 촉매를 활용하여 띠 간격(Band gap)을 조절하여 여러 가지 형태로 활용하기도 한다.^[60-62]

2. 불균일 촉매

불균일 촉매(Heterogenous catalyst)는 균일 촉매(Homogenous catalyst)에서는 반응물과 광촉매가 같은 상으로 존재하는 반면 불균일 촉매에서는 촉매의 상이 반응물 혹은 생성물의 상과는 다른 촉매 작용을 하는 것을 말한다.^[63,64] 흔히 미국에서 대량으로 생산되는 유기 화학 생성물은 금속 촉매를 포함한 공정을 통해서 대량으로 생성되고 있는데 이 공정 대부분에서 불균일 촉매를 이용하고 있으며 관련 특허도 많이 등록되어 있다. 대표적으로 Ziegler-Natta 중합 반응이나, 수성 가스 반응, Haber-Bosch 공정 등 여러 가지 형태로 현재 사용되어지고 있다.^[63]

3. 황화 카드뮴(CdS)

CdS는 노란색 고체 무기 화합물로 황화아연(ZnS)과 마찬가지로 두 가지 결정형태를 가진다.^[65] CdS는 Wurtzite(육각 구조)와 Blende(다이아몬드 구조)

형태로 나뉘지고 CdS의 띠 간격은 2.41 eV로 빛이 조사되면 전도도가 증가되는 반도체 특징을 가지고 있다.^[63,66] 비록 분진 형태로 취하면 유독하지만 과거엔 염료, 현대에 이르러서는 반도체로써 태양 전지로도 사용되는 등 여러 형태로 이용되고 있다.^[55,68]

4. 분자 궤도 함수와 띠 간격

4.1. 띠 간격의 정의

두 원자로부터 분자 궤도 함수가 형성되면 양쪽의 원자 궤도 함수로부터 2개의 분자 궤도 함수가 만들어지게 된다. 이러한 원자가 몰수만큼 존재해 일렬로 정렬하게 되면 이 에너지 궤도 함수들은 하나의 띠(Band)처럼 보이게 된다.^[63] 이 때, 전자를 포함하는 가장 높은 에너지 띠를 원자가 띠(Valence Band)라 부르고 전자가 포함 되어있지 않은, 그보다 높이 비어 있는 띠를 전도 띠(Conduction Band)라고 부른다.^[63] 가장 높은 원자가 띠와 가장 낮은 전도 띠의 사이의 차이를 띠 간격(Band gap)이라 하는데, 이 사이의 에너지 차가 큰 물질 혹은 원자가 띠에 전자가 가득 찬 원소를 부도체(Insulator)라 부른다.^[63] 만약 부분적으로 전자가 궤도에 존재하는 경우 전도 띠와 원자가 띠 사이의 경계가 뚜렷하지 않고 전자가 띠 내에서 높은 에너지 준위로 전이하는데 많은 에너지를 필요하지 않게 되고 띠 내에 전자가 채웠던 공간에는 정공을 남겨놓게 되고 이동하게 되며 이런 물질을 전도체(conductor)라 한다.^[63] 그리고 낮은 온도에서 부도체이나 전도 띠는 에너지적으로 원자가 띠에 매우 가까이에 있어서 높은 온도에선 전자가 비어 있는 전도 띠로의 이동이 가능하여 낮은 에너지 준위에 있던

전자가 정공으로 이동해 작은 전류가 흐를 수 있게 할 수 있는 물질을 반도체(semiconductor)라 한다.^[63]

4.2. 띠 간격의 활용

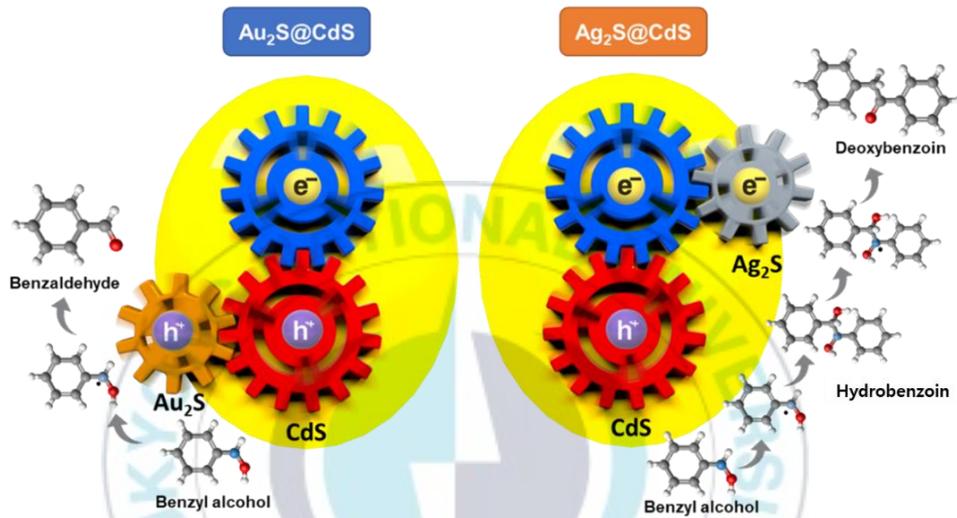
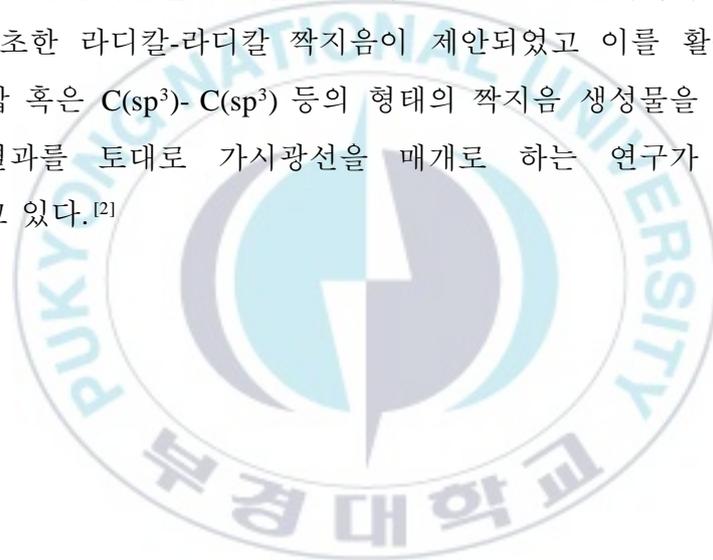


그림 1. Au₂S@CdS와 Ag₂S@CdS의 띠 간격을 활용한 벤질 알코올 산화환원 모식도

물질에 따른 띠 간격은 많은 문헌을 통해서 밝혀진 값이다.^[12] 여기서 개념을 활용하여 둘 이상의 광촉매가 각각 수소 발생과 산소 발생을 일으킬 경우 두 물질 사이에서 산화환원 반응을 일으키는 반응을 붙여 놓거나 조촉매를 활용하여 전도성 띠와 원자가 띠의 띠 간격을 조정하여 광산화환원을 이루는 연구가 활발히 진행 중이다.^[1-5,12]

5. C-C 짝지음 반응

본문에서 사용되는 C-C 짝지음(coupling)은 탄소(Carbon)과 탄소의 짝지음으로 발생하는 결합을 일컫는 말이다. 벤질릭(Benzylic) 혹은 아릴(Allyl)기에 있는 C(sp³)-H 결합에서 광촉매 혹은 유기 촉매를 사용하여 C(sp³)-H 결합에서 광산화환원을 하여 라디칼을 만든 뒤 라디칼 물질 간의 결합을 유도하는 연구결과를 바탕으로 실험이 진행되었다.^[1-5] 광촉매를 사용할 경우 광산화환원에 의한 C-C 짝지음에 대해 열역학적 전위와 여기 상태에 기초한 라디칼-라디칼 짝지음이 제안되었고 이를 활용해 C(sp³)-C(sp²) 결합 혹은 C(sp³)-C(sp³) 등의 형태의 짝지음 생성물을 만들어낼 수 있다는 결과를 토대로 가시광선을 매개로 하는 연구가 더 활발히 이루어지고 있다.^[2]



III. 실험 방법

1. 시약

CdS의 합성을 위해 시약으로 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%, Junsei)와 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Yakuri)을 사용한다. 합성된 CdS를 이온 교환 해주기 위해서 AgNO_3 (Samchun Chemicals)와 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kojima)을 사용한다. 그리고 합성과 반응에 필요한 용매로 3차 증류수(EMD Millipore Milli-Q Direct16을 통해 얻음), Ethanol(95 %, Samchun Chemicals), Acetonitrile(99.8 %, Samchun Chemicals)을 이용한다. 이후 짝지음 생성물을 관찰하기 위해서 벤질 알코올(99 %, Kanto)을 시작물질로 사용하였고 가스 크로마토그래피 및 제어 실험을 위해 벤즈알데하이드(Samchun Chemicals), 데옥시벤조인 (Deoxybenzoin, Alfa Aesar), 하이드로벤조인(meso-Hydrobenzoin, Tokyo Chemical Industry), 벤조인(Benzoin, 99 %, Alfa Aesar)을 사용하였다.

2. CdS 합성법

250mL 비커에 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10.7 g)을 증류수 80 mL에 녹인 후, 50mL 비커에 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (8.31 g)을 증류수 20 mL에 녹인 용액을 한 번에 넣어준다. 그 후, 30분간 교반 시켜주고 용액을 30 mL씩 테플론 용기(용량 : 50 mL)에 넣어준 후에 200 °C에서 12시간 동안 오븐에서 수열합성 (hydrothermal)을 진행한다. 합성이 끝나고 나면 오븐에서 꺼내 열을 식힌 뒤 증류수로 3회, Ethyl alcohol로 1회가량 세척하여 불순물을 제거해준 뒤 60도 오븐에서 하룻밤동안 건조한다.

3. CdS 이온 교환

건조를 끝낸 CdS를 0.1 g을 준비해 바이알(용량: 20mL)에 넣어주고 증류수 10mL를 넣어준다. AgNO₃ 혹은 AuCl를 증류수에 녹인 후 해당 수용액을 CdS의 mol%로 계산하여 천천히 떨어뜨려 넣어준다. 그 다음 1시간 동안 교반 시킨 뒤, 증류수 3회, Ethanol로 1회로 세척하여 불순물을 제거하고 60도 오븐에서 하룻밤동안 건조해준다.

4. 벤질 알코올 짝지음 실험

CdS 광촉매는 벤질 알코올의 광촉매 산화 또는 산화환원 반응에 사용된다. Pyrex 유리관(용량 : 10 mL)에 준비한 촉매 5 mg을 넣어주고 벤질 알코올의 양을 무게로 측정하여 몰농도(0.1 M)와 아세트니트릴(1 mL)를 측정해 넣어주고 분산시켰다. 그 뒤 초고순도 아르곤 가스(순도 99.999%)를 2분간 넣어주어 용기 내 산소를 전부 제거해준다. 다음 뚜껑으로 밀봉한 뒤 백색광 다이오드(LED) 혹은 청색 발광 다이오드(445 nm, 6W) 앞 20 cm에 배치하고 교반하며 반응시킨다. 반응 후, 광촉매 반응물을 원심 분리기 (7분간 8000 rpm)를 이용해 분리시켜주고 상층액에 내부 표준물질 (톨루엔)을 넣어주어 희석한다. 가스 크로마토그래피 (Gas Chromatography) 결과로부터 벤질 알코올 전환율 및 각 생성물의 선택성을 다음과 같이 구하였다.

$$\text{변환율(Conversion Yield) (\%)} = (C_{i\text{BA}} - C_{f\text{BA}}) / C_{i\text{BA}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{선택도(Selectivity) (\%)} = C_{\text{Product}} / (C_{i\text{BA}} - C_{f\text{BA}}) \times 100 \quad (2)$$

여기서 $C_{i\ BA}$ 는 벤질 알코올의 초기 농도이고 $C_{f\ BA}$ 는 반응 후 벤질 알코올의 농도다. $C_{Product}$ 는 벤즈알데하이드 및 C-C 짝지음 생성물(하이드로벤조인, 벤조인, 테옥시벤조인)과 같은 반응 후 얻어지는 생성물의 농도다.

5. 사용 장비

시료의 결정 구조를 분석하기 위해 X선관(40kV, 30mA)이 장착된 X선 회절계 (PHILIPS/X'Pert-MPD System)에서 X선 회절(XRD) 패턴을 얻었다. Ni 여과 단색 $Cu\ K\ \alpha$ 방사선 사용($K\ \alpha = 1.54056\ \text{\AA}$). 샘플의 전체 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지는 Schottky field emission scanning electron microscope(7600F, JEOL)을 사용하여 얻었다. 샘플의 질소 흡착 등온선은 BELsorp-Max 시스템(BEL)을 사용하여 77K 온도에서 수집되었다. 불꽃 이온화 검출기(FID)와 모세관 극성 컬럼(DB-5, Agilent)이 장착된 가스 크로마토그래피(Gas chromatography) 기기(model 8860, Agilent Instruments)를 사용하여 반응물 및 생성물의 흡착량을 정량적으로 측정하였다. ICP-OES(Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)(Optima 7300 DV, Perkin Elmer)를 사용하여 CdS에서 교환된 이온(Ag^+ 및 Au^+)을 정량적으로 분석했다. 샘플의 결정 구조, 미세 구조 및 화학적 조성은 주사 투과 전자 현미경(S-TEM)(Themis Z 3.1)(Thermo Fisher Scientific, Themis Z 3.1)에는 Cs S-CORR 프로브 교정기(80–300kV, 300kV에서 공간 분해능 $<0.06\text{nm}$)가 장착된 기기를 사용하였다. 또한 적분구가 장착된 Shimadzu UV-2600 UV-Vis 분광 광도계를 사용하여 자외선 가시광선(UV-Vis) 확산 반사율 측정을 진행하였다. 샘플의 자외선 광전자 분광법(UPS) 프로파일은 가전자대 구조를 조사하기 위해 여기 에너지 60 및 130 eV에서 Kratos Axis Ultra 시스템에서 얻었다. 시료의 전자구조는 포항가속기연구소 10A2 빔라인에서

전자분석기(R2000, Gamma Data Scienta)가 장착된 X선 광전자 분광기에서 고해상도 XPS(HR-XPS) 측정하여 결정하였다. 445nm 청색 LED(10W)(Solis High-Power LED, Thorlabs, Inc., Newton, NJ, USA)를 광원으로 사용하고 측정하는 동안 시편에서 25cm의 뷰포트 거리에 배치하여 샘플의 전자 밀도 변화를 조사했다. 샘플의 Cd 3d, S 2p, Ag 3d 및 Au 4f 코어 레벨 XPS 프로파일은 표면 감도를 향상시키기 위해 각각 480, 230, 430 및 150 eV의 광자 에너지에서 얻었다.



IV. 결과

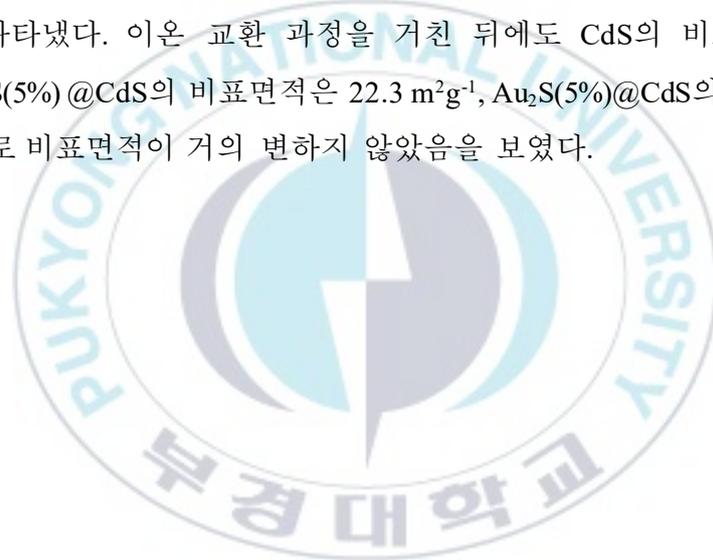
1. 이온 교환된 CdS 합성 결과

CdS 나노 입자를 유지하면서 동시에 Ag_2S 와 Au_2S 의 형태가 붙어있는지 확인하는 것은 중요하다. 그림 2는 CdS와 Au^+ 와 Ag^+ 로 이온 교환을 진행한 샘플들의 SEM 이미지와 XRD 패턴 결과로 물질의 형태와 결정이 처음과 동일하게 유지되는지 확인할 수 있다. CdS는 이전에 보고된 수열합성 방법을 통해 합성되었다.^[56] 그림 2(a)에 표시된 FE-SEM 이미지에서 확인 가능하듯이, 합성을 통해 얻은 CdS 나노 입자는 매끄러운 표면과 40~100 nm의 크기를 가지며 불규칙한 형태적 특성을 보이고 있다. 이는 이중 Ag/Au 황화물은 양이온 교환 전략을 이용해 CdS 나노 입자에 형성되었고 카드뮴 양이온은 황화물 하위 격자 내에 들어간 것을 확인할 수 있다. AgNO_3 및 AuCl_3 이 CdS 나노 입자의 수용 혼합물에 넣어졌을 때, Ag^+ 및 Au^+ 양이온은 CdS 나노 입자의 Cd^{2+} 입자와 바로 대체되어 Ag_2S 와 Au_2S 를 형성하였는데 이는 물 분자가 Ag^+ 및 Au^+ 양이온보다 Cd^{2+} 양이온에 우선적으로 결합하기 때문인 것으로 보인다.^[70] 그림 2(b)와 (c)에서 보이는 SEM 이미지로 보아 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)@CdS$ 및 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)@CdS$ 샘플이 양이온 교환 반응 후 원래의 형태학적 특징과 입자 크기를 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 그림 2(d)에서 확인 가능하듯이 모체가 되는 CdS 나노입자의 XRD 패턴은 (102)에 해당되는 $2\theta = 24.8^\circ$, 26.5° , 28.2° , 36.6° , 43.7° , 47.9° , 51.8° , 66.8° 및 75.4° 에서 피크를 나타냈고, (101), (110), (103), (112), 및 (203) Wurtzite(육각형)형 CdS의 평면은 각각 그림 2(d)와 같다. $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)@CdS$ 및 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)@CdS$ 의 XRD 패턴은 순수한 CdS 나노 입자와 같으며 이온 교환 과정에서 CdS의 결정 구조가 유지되었음을

잘 보였다. 또한, 이온 교환 공정 후의 CdS 나노 입자 상의 Ag₂S 및 Au₂S 형성은 소량의 수 나노미터 크기의 작은 영역으로 골고루 분산되어 XRD 패턴에서 확인할 수 없었다.

교환된 Ag⁺ 및 Au⁺의 정확한 양은 ICP-OES를 사용하여 결정되었다. (표 1) 이온 교환을 위해 추가된 양이온의 수와 일치하는 Cd²⁺의 양이 들어간 것이 확인되어 이온 교환이 같은 비율로 이루어졌음을 확인하였다.

Brunauer-Emmett-Teller 방법을 통한 77 K에서 질소 흡착을 통해 이온 교환한 CdS와 CdS 나노 입자의 비표면적을 측정 및 계산한 그래프를 그림3에 나타냈다. 이온 교환 과정을 거친 뒤에도 CdS의 비표면적은 23 m²g⁻¹, Ag₂S(5%)@CdS의 비표면적은 22.3 m²g⁻¹, Au₂S(5%)@CdS의 비표면적은 24.1 m²g⁻¹로 비표면적이 거의 변하지 않았음을 보였다.



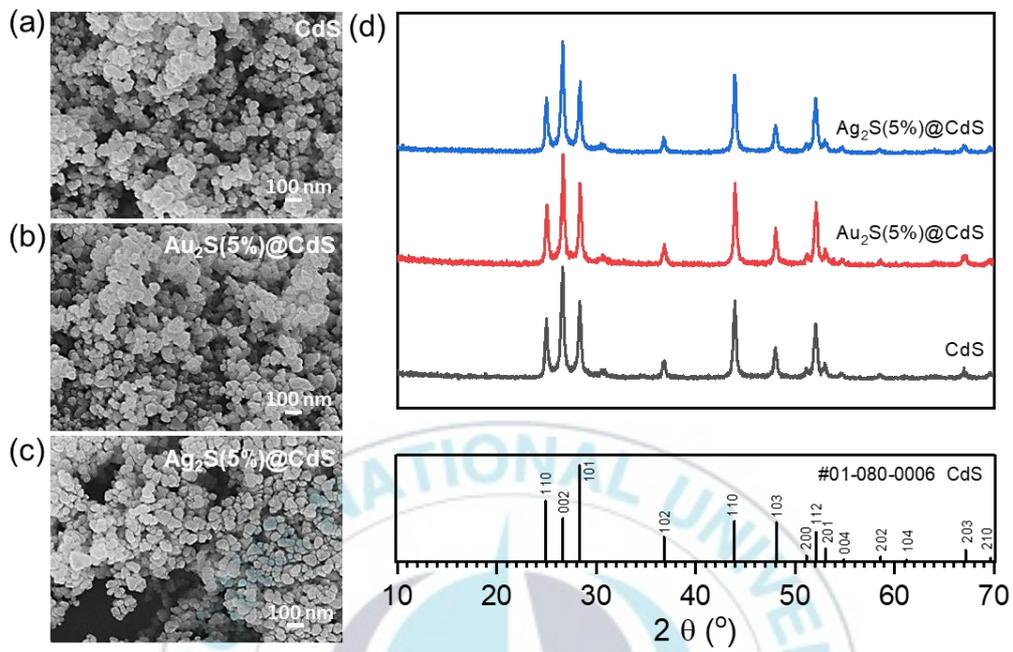


그림 2. (a) CdS, (b) Au₂S(5%)@CdS, (c) Ag₂S(5%)@CdS의 SEM 이미지와 (d) 각 촉매들의 XRD 패턴 이미지와 CdS의 레퍼런스 XRD 패턴

표 1. ICP-OES 분석을 통한 $\text{Au}_2\text{S}(n\%)\text{@CdS}$ 의 $\text{Au}^+/\text{Cd}^{2+}$ mol% 비율과 $\text{Ag}_2\text{S}(n\%)\text{@CdS}$ 의 $\text{Ag}^+/\text{Cd}^{2+}$ mol% 비율

Sample	$\text{Au}^+/\text{Cd}^{2+}$ ratio (mol%)
$\text{Au}_2\text{S}(1\%)\text{@CdS}$	0.9
$\text{Au}_2\text{S}(3\%)\text{@CdS}$	2.6
$\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$	4.7
$\text{Au}_2\text{S}(7\%)\text{@CdS}$	6.6

Sample	$\text{Ag}^+/\text{Cd}^{2+}$ ratio (mol%)
$\text{Ag}_2\text{S}(1\%)\text{@CdS}$	0.9
$\text{Ag}_2\text{S}(3\%)\text{@CdS}$	2.8
$\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$	4.7
$\text{Ag}_2\text{S}(7\%)\text{@CdS}$	6.8

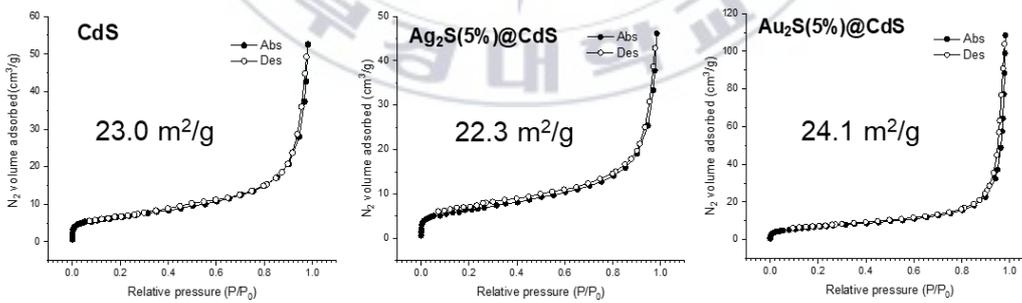


그림 3. Brunauer-Emmett-Teller를 이용한 (a) CdS (b) $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ (c) $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 비표면적 측정 결과

HR-TEM 이미지를 측정하여 각 입자에 대한 격자 무늬와 격자 간격을 측정하였다. 그림 4(a)에서 확인할 수 CdS 나노 입자는 wurtzite 형태의 (100) 평면에 해당하는 $\sim 3.61\text{\AA}$ 의 면간 간격을 갖는 격자 무늬를 보였다.^[71] 특히, 그림 4(a)에서 확인할 수 있듯이, CdS 나노 입자 위에 수 나노미터의 Ag_2S 와 Au_2S 가 고분산 영역으로 형성되어 이중 접합 구조를 형성하였다. $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 HR-TEM 이미지에서 d 간격 값은 CdS의 (100) 평면에 대해 $\sim 3.61\text{\AA}$, Ag_2S 의 (-112) 평면에 대해 $\sim 2.51\text{\AA}$ 인 것으로 측정되었다.^[70] $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 HR-TEM 이미지는 CdS의 (200) 평면에 대한 d 간격 값이 $\sim 2.29\text{\AA}$ 인 반면 Au_2S 의 (110) 평면에 대한 d-간격 값은 $\sim 3.41\text{\AA}$ 로 측정되었다.^[71] 또한 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 샘플의 원소 분포를 분석하기 위해 고해상도 STEM-EDX 원소를 대치하여 기록하였으며(그림 4(b)), Ag_2S 및 Au_2S 는 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 에서 각각 CdS 나노 입자에 균일하게 분포되었다.

Ag^+ 및 Au^+ 과 이온 교환 시 CdS의 색상은 그림 5(a)에서 볼 수 있듯이 각각 진한 노란색에서 황록색과 녹색으로 변경되었다. 그림 5(b)에서 확인할 수 있는 CdS, $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 나노 입자의 광학 특성은 확산 반사 UV-Vis 분광법을 사용하여 조사되었다. CdS 나노 입자는 CdS의 고유 띠 간 전자 전이에 해당하는 약 510 nm에서 가시 범위 흡수 개시를 나타냈다. CdS의 띠 간격(E_g)은 확산 반사율 UV-Vis 결과에서 얻은 Tauc plot에서 2.42eV로 추정되었다. Ag^+ 와 Au^+ 로 교환한 후, 550 nm 이상의 파장에서 약한 테일링(tailing) 흡수 밴드가 나타났는데 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 테일링 흡수는 Ag_2S 및 Au_2S 의 작은 고유 띠 간격에 의해 형성된 CdS 표면에 작은 Ag_2S 및 Au_2S 영역에 의해 생겨난 것으로 확인된다. $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 띠 간격(E_g)은 각각 2.43 및 2.43 eV로 계산되었으며 이는 CdS 나노 입자의 띠 간격과 유사하다. 이는

때 간격을 변경한 CdS 격자 구조로 교환 양이온의 원자 수준 도핑이 아니라 CdS 격자 구조의 보존으로 인해 미세한 $\text{Ag}_2\text{S}@\text{CdS}$ 및 $\text{Au}_2\text{S}@\text{CdS}$ 이중 구조의 형성에 기인할 수 있다. CdS 기반 샘플은 약 450 nm에서 강한 광흡수를 나타내어 실험 광원으로 청색 LED(450 nm)를 조사하여 광촉매 반응에 적합하게 만들었다.



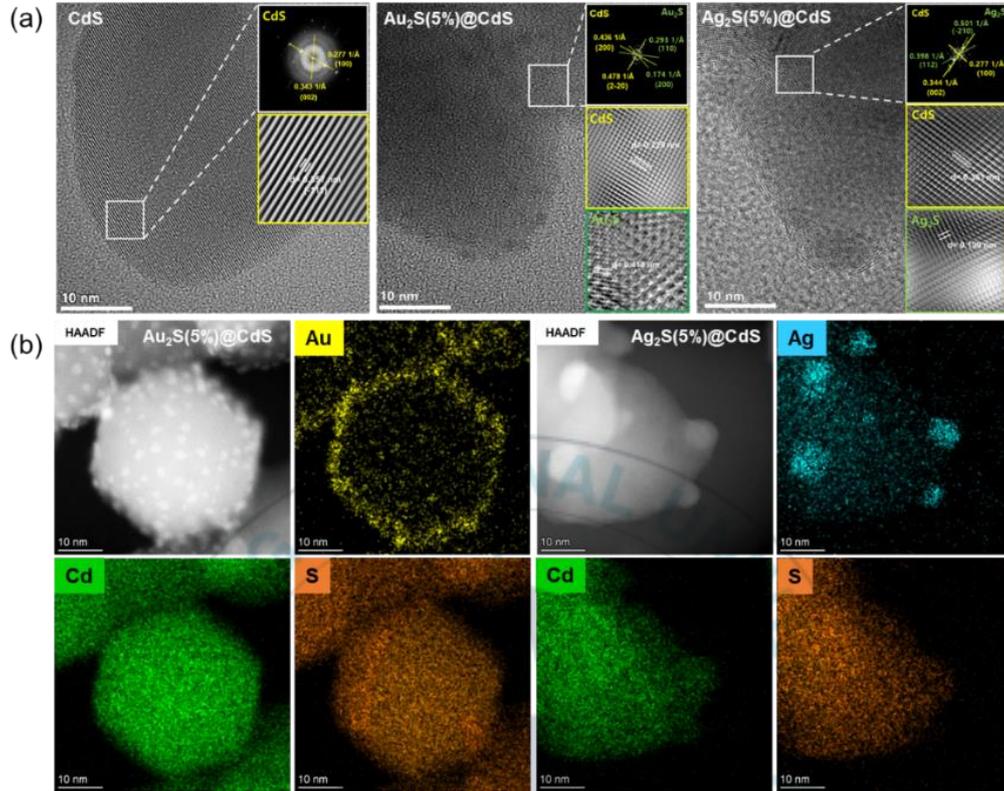


그림 4. (a)순수한 CdS, Au₂S(5%)@CdS, Ag₂S(5%)@CdS의 HR-TEM 이미지와 Au₂S(5%)@CdS와 Ag₂S(5%)@CdS의 원소별로 대응한 HAADF-STEM 이미지

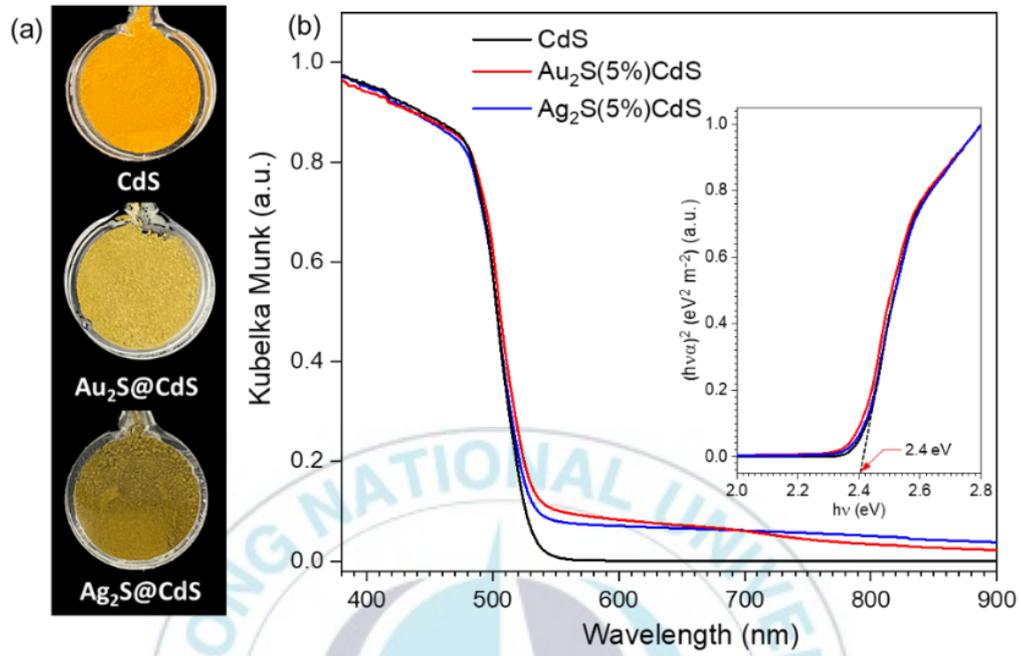


그림 5. (a) 순서대로 순수한 CdS, Au₂S(5%)@CdS, Ag₂S(5%)@CdS의 촉매 색깔과 (b) UV-Vis 분광법 결과

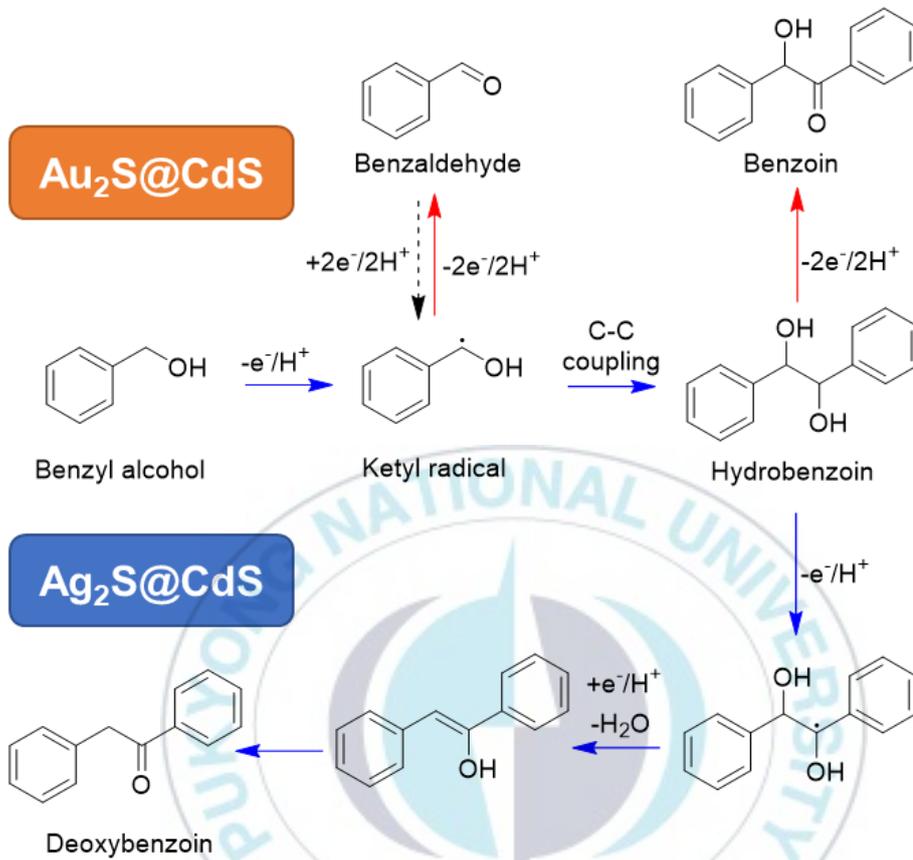


그림 6. $\text{Au}_2\text{S@CdS}$ 및 $\text{Ag}_2\text{S@CdS}$ 를 사용하는 광촉매의 산화환원 공정을 통한 벤질 알코올의 벤즈알데하이드 및 C-C 짝지음 생성물 전환 경로

2. Ag₂S@CdS와 Au₂S@CdS의 광전환 과정

일반적으로 벤질 알코올은 광촉매 산화 과정에서 광생성된 정공과 반응한 후 탈양성자화 되어 혐기성 조건에서 케틸 라디칼(ketyl radical)을 형성한다.^[49,50] 벤즈알데하이드는 그림 6의 상단과 같이 케틸 라디칼의 산화와 탈양성자화를 순차적으로 거쳐 얻어진다. 반면, C-C 짝지음 생성물의 경우 케틸 라디칼의 결합으로 하이드로벤조인이 생성된다. 그 후, 벤질 알코올이 벤즈알데하이드로 산화되는 것과 같은 방식으로 하이드로벤조인은 광촉매에 의해 벤조인으로 산화될 수 있다. 또 다른 경로로, 하이드로벤조인의 광촉매 산화환원 반응은 그림 6의 하단과 같이 데옥시벤조인을 생성할 수 있다. 이런 과정을 통해서, C-C 짝지음을 통해 3개의 생성물(하이드로벤조인, 벤조인, 데옥시벤조인)을 얻을 수 있다.

3. 광촉매에 따른 벤질 알코올의 전환 결과

Au₂S(5%)@CdS는 LED 조사 하에서 4시간 후 벤질 알코올의 광산화에 대해 순수한 CdS 나노 입자보다 더 활성인 것을 확인할 수 있었고 벤즈알데하이드에 대한 100% 선택성과 함께 100% 전환 수율을 보였다. Au₂S(5%)@CdS에 대한 시간에 따른 결과는 그 광산화 생성물이 오로지 벤즈알데하이드만 나오는 것을 보여주었다. (그림 7(b)) 한편, Ag₂S(5%)@CdS는 4시간 동안 LED 조사 하에서 벤질 알코올의 광환원 반응에 대해 상당히 다른 활성을 나타냈다. 또한 앞선 3가지 C-C 짝지음 생성물 중 데옥시벤조인에 대해 95% 이상의 높은 선택도로 100% 전환 수율을 보였다. 흥미롭게도, 초기에 데옥시벤조인, 하이드로벤조인은 소량의 벤즈알데하이드와 함께 검출되었지만 Ag₂S(5%)@CdS에 대한 생성물의

시간에 따른 결과(그림 7(b))에서 살펴볼 수 있듯이 반응 3시간 후에는 테옥시벤조인만 검출된 것을 확인할 수 있다. 테옥시벤조인에 대한 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)@\text{CdS}$ 의 선택성을 증가시키는 반응을 유도하는 Ag_2S 의 역할을 조사하기 위해 Ag_2S 의 비율을 다르게 하여 각기 다른 x값을 가지는 $\text{Ag}_2\text{S}(x%)@\text{CdS}$ 광촉매를 준비하고 동일 조건에서 광반응을 수행하였을 때의 결과를 그림 7(c)에 나타내었다.

2% 미만의 Ag^+ 이온이 교환되었을 때는 순수한 CdS와 비슷하게 C-C 짝지음 생성물인 벤조인, 하이드로벤조인 및 테옥시벤조인이 낮은 전환 수율(~40%)로 얻어졌다. Ag^+ 이온 교환량이 증가함에 따라 테옥시벤조인으로의 전환율과 선택도가 증가하였다. 그림 6의 반응식에서 알 수 있는 바와 같이 Ag_2S 는 케틸 라디칼의 C-C 짝지음을 유도하고 하이드로벤조인을 광산화물 통해 벤조인으로 가는 것이 아닌 광산화환원 반응을 통해 테옥시벤조인으로 효과적으로 전환시켰다. 마찬가지로 $\text{Au}_2\text{S}(x%)@\text{CdS}$ 에서 Au_2S 의 양을 달리한 결과는 그림 7(d)에서 볼 수 있듯이 벤즈알데하이드에 대한 선택성을 유지하면서 전환 수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 $\text{Au}_2\text{S}(5%)@\text{CdS}$ 의 Au_2S 가 벤질 알코올의 순차적인 광산화를 일으켜 벤즈알데하이드를 생성하는 반면, $\text{Ag}_2\text{S}(5%)@\text{CdS}$ 의 Ag_2S 는 케틸 라디칼을 생성하고 광산화환원 반응을 통해 테옥시벤조인으로 전환되는 걸 볼 수 있다. 본 연구에서 수행한 $\text{Ag}_2\text{S}(5%)@\text{CdS}$ 광촉매 우수성을 증명하기 위하여 이전에 보고된 ZnInS 를 포함하여 여러 형태의 이중 광촉매를 이 연구에 사용된 반응 조건과 동일하게 실험을 진행하였다.(표 2)^[49,69] 가장 높은 C-C 짝지음 생성물을 가지는 ZnInS (표 2의 Entry 2)도 80% 미만의 전체 전환 수율을 보여줬지만 $\text{Ag}_2\text{S}(5%)@\text{CdS}$ 는 조사된 모든 광촉매 중에서 가장 높은 전환수율(100%)과 C-C 짝지음 생성물 선택성(테옥시벤조인, 97%)을 나타냈다.

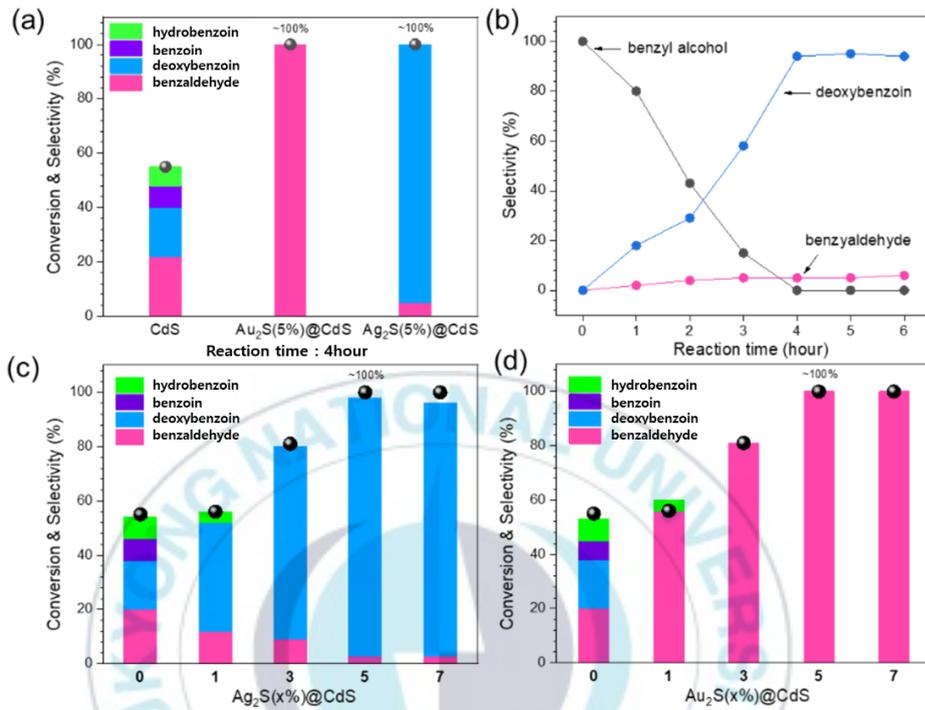


그림 7. (a) 순수한 CdS, Au₂S@CdS 및 Ag₂S@CdS Au₂S에 대한 벤질 알코올의 변환 및 생성물 수율에 관한 그래프와 (b) Ag₂S(5%)@CdS의 반응 시간에 따른 변화, 그리고 (c) Ag₂S의 비율과 (d) Au₂S의 비율에 따른 생성물 수율에 대한 그래프.

표 2. Zinc Indium Sulfide(ZnInS) 합성물의 다양한 합성 방법에 대한 벤질 알코올의 광전환 비교. (a와 b는 각각 ref 49, ref 69 참고하여 합성하였다)

Entry	Catalyst	Conversion yield (%)		Product Yield (%)		
			benzaldehyde	C-C coupling product		
				benzoin	hydrobenzoin	deoxybenzoin
1	Zn _{0.2} In ₂ S _{3.2} ^a	50	13	12	24	1
2	Zn _{0.6} In ₂ S _{3.6} ^a	74	-	-	71	3
3	ZnIn ₂ S ₄ ^a	47	-	-	44	2
4	ZnIn ₂ S ₄ ^b	22	8	-	13	-
5	Zn ₂ In ₂ S ₅ ^b	31	10	1	19	-
6	Zn ₃ In ₂ S ₆ ^b	25	4	-	19	-
7	Zn ₄ In ₂ S ₇ ^b	28	2	10	10	1
8	Zn ₅ In ₂ S ₈ ^b	41	9	2	30	-
9	Zn ₆ In ₂ S ₉ ^b	24	4	-	19	-
10	Ag ₂ S(5%)@CdS	100	3	-	-	97



4. 광반응 메커니즘 규명

$\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 선택적인 광촉매 반응에 대한 메커니즘을 설명하기 위하여 다양한 조건에서 광촉매 반응을 진행하였다. 우선적으로 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 광환원 메커니즘을 설명하기 위해 중간체 C-C 짝지음 생성물인 하이드로벤조인을 사용하여 추가적인 대조 실험을 수행하였다. (그림 8) $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 는 4시간동안 LED를 조사한 뒤 광산화환원 반응을 통해 하이드로벤조인에서 데옥시벤조인으로 100% 수율로 바뀌는 것을 보였다. 반면, $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 는 또 다른 경로로 광산화를 통해 하이드로 벤조인에서 벤조인으로 전환되는 100% 수율을 보였다. 특히, 순수한 CdS 나노 입자는 하이드로벤조인에서 벤조인과 데옥시벤조인으로의 전환에 대해 약 40%의 수율을 보여 C-C 결합 생성물에 대한 선택성이 좋지 않았다. 하지만 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 존재 하에서 하이드로 벤조인의 광반응에 대한 결과는 벤질 알코올의 생성물과 일치하였다.

광촉매 내에서 생성되는 여기 전자(excited electron) 및 정공(excited hole)들의 반응 영향의 여부를 판단하기 위하여 다양한 제거제를 첨가하여 메커니즘을 규명하였다. 일반적으로 O_2 효과적인 여기 전자 제거제로 작용할 수 있다. 그림 9에서 알 수 있듯이 대기 중 O_2 의 존재는 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 에 대한 C-C 짝지음 생성물의 형성을 완전히 억제한 반면 벤즈 알데하이드는 상대적으로 낮은 전환 수율(~10%)로 생성되었다. $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 경우 대기 중 O_2 존재하의 산화 광반응에서 전환 효율이 약 55%로 약간 감소하지만 알데하이드에 대한 선택성은 여전히 100%였다. 이 결과는 여기된 전자가 높은 선택성을 갖는 C-C 짝지음 생성물의 형성에 중요하다는 결과와 일치한다.

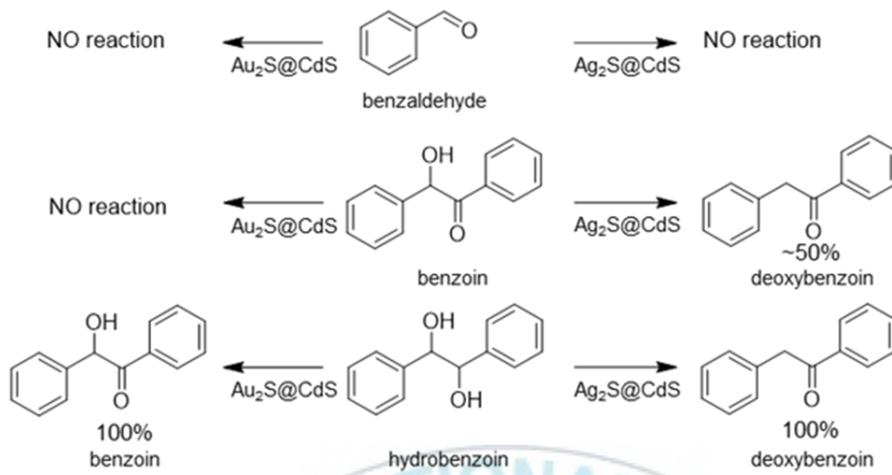
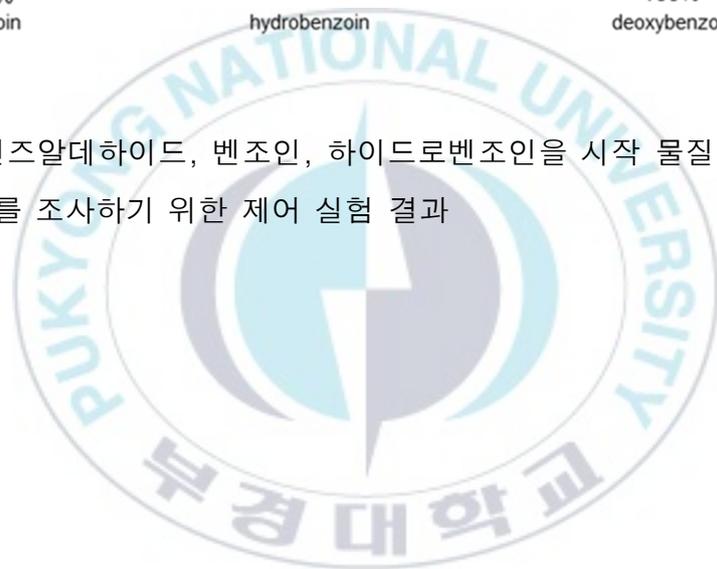


그림 8. 벤즈알데하이드, 벤조인, 하이드로벤조인을 시작 물질로 사용하여 반응 경로를 조사하기 위한 제어 실험 결과



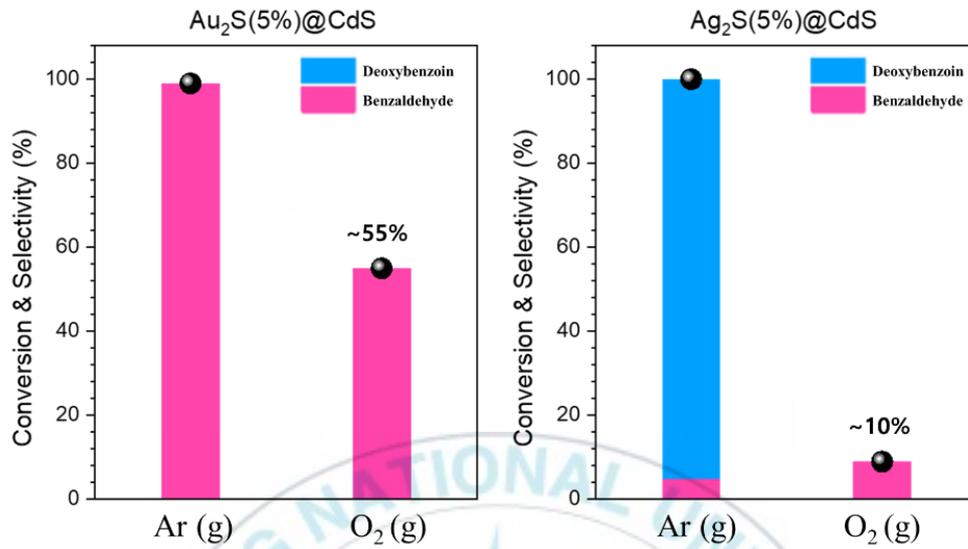


그림 9. 대기 분위기에서 Au₂S(5%)@CdS 및 Ag₂S(5%)@CdS의 변환 및 생성물 수율.

$\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 선택적인 광촉매 반응이 라디칼 기반의 반응이라는 것을 증명하기 위하여 라디칼 제거제를 첨가하여 촉매 반응의 경향을 연구하였다. $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 에 의한 C-C 짝지움에 대한 광촉매 전환의 라디칼 특성은 라디칼 제거제인 2,2,6,6-Tetramethyl piperidinyloxy(TEMPO) (광발생 전자 제거제)를 이용하여 조사하였다.^[74] TEMPO를 벤질 알코올의 5배 진하게 하여 추가한 뒤 같은 방법으로 실험하였고 그림 10에서 확인 가능하듯이 TEMPO의 존재 하에서 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 광촉매 전환 수율은 5% 미만으로 감소하였고, 전환된 주 생성물은 C-C 짝지움 생성물이 아닌 벤즈알데하이드였다. 이는 광발생 전자 포획에 의해 촉매의 광산화 환원 능력이 감소하고 벤질 알코올의 산화 반응이 지배적이기 때문으로 해석된다.

광촉매 반응 동안 라디칼 포획 시약인 2-Hydroxy-5,5-dimethyl-1-pyrrolidinyloxy(DMPO)를 사용하여 생성된 라디칼 종을 관찰하기 위해 전자 상자성 공명(ESR)을 사용했다.^[72] 그림 11에서 볼 수 있듯이 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 나노 입자를 사용했을 때 광촉매 반응 동안 탄소-DMPO 라디칼 종에 해당하는 전자 스핀 공명 피크가 생성되었다. 이러한 결과는 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 나노 입자를 사용한 벤질 알코올의 광촉매 전환이 라디칼 메커니즘을 통해 진행되었음을 분명히 할 수 있다.

광촉매 반응 동안 라디칼 포획 시약인 2-Hydroxy-5,5-dimethyl-1-pyrrolidinyloxy(DMPO)를 사용하여 생성된 라디칼 종을 관찰하기 위해 전자 상자성 공명(ESR)을 사용했다.^[72] 그림 11에서 볼 수 있듯이 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 나노입자를 사용했을 때 광촉매 반응 동안 탄소-DMPO 라디칼 종에 해당하는 전자 스핀 공명 피크가 생성되었다. 이러한 결과는 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 및 $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 나노 입자를 사용한 벤질 알코올의 광촉매 전환이 라디칼 메커니즘을 통해 진행되었음을 분명히 할 수 있다.

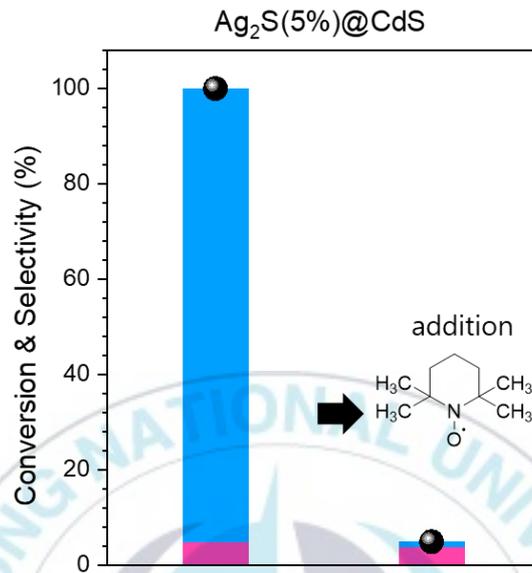


그림 10. 전자 제거제로서 TEMPO를 사용한 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{CdS}$ 의 변환 및 생성물 수율.

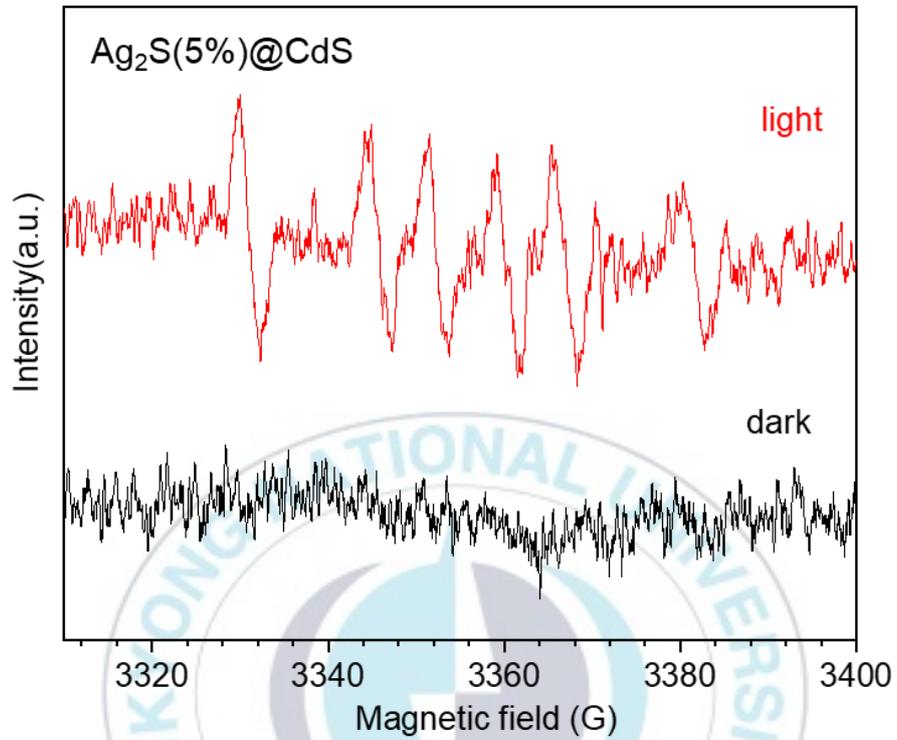


그림 11. DMPO 스핀-트래핑 (spin-trapping) ESR 스펙트럼 측정 결과. 청색 LED(6W) 조사 및 암흑상태의 1 mL의 CH_3CN 에서 10 mg의 DMPO, 10 mg의 리그닌 모델 화합물 및 1 mg의 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 의 결과.^[56]

광발광(Photoluminescence, PL) 실험을 통하여 순수한 CdS, Ag₂S(5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS 나노 입자에서 광생성 전자 전이를 조사하였다. 그림 12에서 볼 수 있듯이 광촉매의 PL 방출 스펙트럼은 410 nm의 여기 파장에서 470-50 nm의 파장 범위에 걸쳐 기록되었다. Ag₂S(5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS 나노 입자의 방출 대역의 세기는 순수한 CdS 나노 입자의 방출 대역에 비해 급격히 감소하였으며, 이는 CdS 나노 입자는 합성 시스템에서 CdS에서 Ag₂S 및 Au₂S로 광생성된 전자와 정공이 이동하는 현상을 나타낸다. 또한, CdS, Ag₂S(5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS에 대한 시간 분해 형광 측정 데이터는 시간 상관 단일 광자 계수(TCSPC) 분석에 의해 얻어졌으며 PL을 통해 확인 가능했다. (그림 13 및 표 3) Ag₂S(5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS의 평균 PL 붕괴 수명은 각각 3.7과 2.7 ns로 CdS(5.3 ns)보다 낮았다. 이러한 광 생성 전하 캐리어 수명의 감소는 복합 CdS 시스템에서 CdS와 Ag₂S 또는 Au₂S 사이의 향상된 전하 이동에 기인할 수 있다. 또한 광생성 전하 캐리어 수명의 감소는 복합 CdS 시스템에서 CdS와 Ag₂S 또는 Au₂S 사이의 전하 이동을 향상시키기 때문이라 예상할 수 있다.

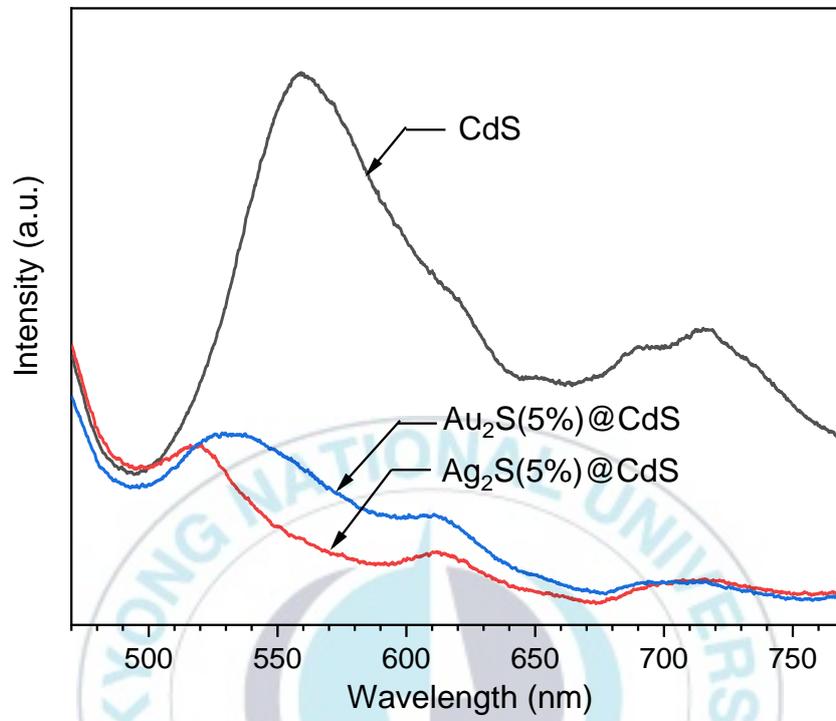


그림 12. CH₃CN에 분산된 순수한 CdS, Au₂S(5%)@CdS 및 Ag₂S(5%)@CdS의 광발광 스펙트럼. ($\lambda_{ex} = 410 \text{ nm}$)

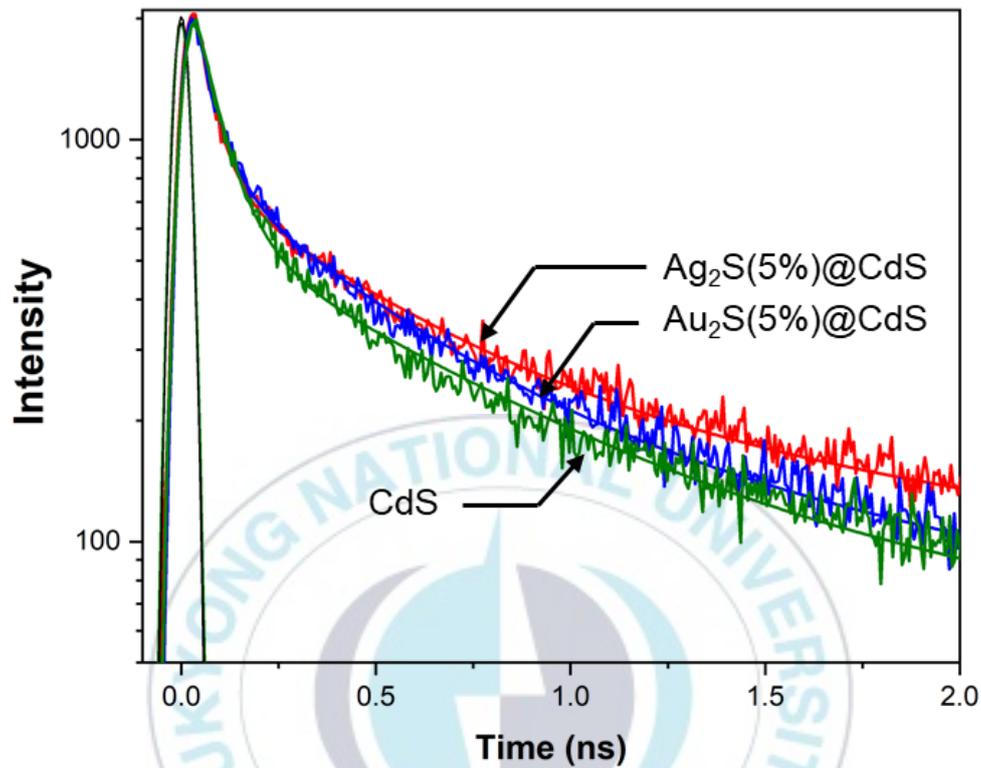


그림 13. $\lambda_{ex}=410\text{nm}$ 과 $\lambda_{em}=530\text{nm}$ 에서 측정된 순수한 CdS, Au₂S(5%)@CdS 및 Ag₂S(5%)@CdS의 피코(pico)초-분해 순간 PL 관찰 그래프

표 3. $\lambda_{ex}=410\text{nm}$ 과 $\lambda_{em}=530\text{nm}$ 에서 측정된 CdS, Ag₂S(5%) 및 Au₂S(5%)@CdS의 피코초 시간 분해 순간 PL 현상의 수명을 나타낸 표

	a ₁	T ₁ (ps)	a ₂	T ₂ (ps)	a ₃	T ₃ (ps)	avg t
Ag ₂ S(5%)@CdS	0.75	4.7	0.19	47	0.060	3900	3.7 ns
Au ₂ S(5%)@CdS	0.71	5.2	0.23	44	0.062	2900	2.7 ns
CdS	0.79	6.7	0.18	61	0.032	5800	5.3 ns

5. 광전자 스펙트럼 분석을 통한 전자이동 현상 규명

순수한 CdS, Ag₂S(5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS 나노 입자의 에너지 다이어그램은 Ag⁺ 및 Au⁺와 CdS 나노 입자의 이온 교환이 띠 간격을 변경하지 않았기 때문에 띠 간격을 설정하여 구성할 수 있었다. (~2.4eV) (그림 15) 순수한 CdS, Ag₂S(5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS 나노 입자의 페르미 준위를 결정하기 위해 그림 14와 같이 UPS 분석이 진행되었다. UPS 스펙트럼은 순수한 CdS 나노 입자는 양이온 교환 과정 이후에 바뀐 것을 확인할 수 있다. 순수한 CdS 나노 입자의 페르미 준위는 중간 띠 간격 위의 2.21 eV에 위치하여 나노 입자가 전형적인 n형 특성을 나타냄을 보인다.^[75] Ag₂S(5%)@CdS의 페르미 준위는 Ag₂S의 띠 간격 에너지가 CdS의 전도 띠에 가까웠기 때문에 예상 전도 띠 바로 아래인 0.14 eV(2.35 eV) 위쪽으로 이동했다. CdS 상에서 Ag₂S의 성장은 CdS의 전도 띠 내에서 Ag₂S로의 광유도된 전자 이동을 유도하여 H⁺를 H₂로 환원시키고 하이드로벤조인 케틸 라디칼을 데옥시벤조인으로의 탈수를 허용하였다. 이는 Ag₂S(5%)@CdS의 존재하에 높은 데옥시벤조인 선택성을 갖는 벤질알코올의 가속된 광환원 반응에 기인할 수 있고 광촉매 측정 결과와도 일치한다. 반면, Au₂S(5%)@CdS 나노 입자의 페르미 준위는 CdS의 원자가 띠 상단에 더 가깝게 아래쪽(0.15 eV)으로 이동하였다. CdS 상의 Au₂S의 도핑은 CdS의 원자가 띠 내에서 Au₂S로의 H⁺의 광유도 이동을 유도하였다. 이는 Au₂S(5%)@CdS의 벤질알코올 산화능력이 향상되었음을 의미하고, 이는 광촉매 측정 결과와 일치한다.

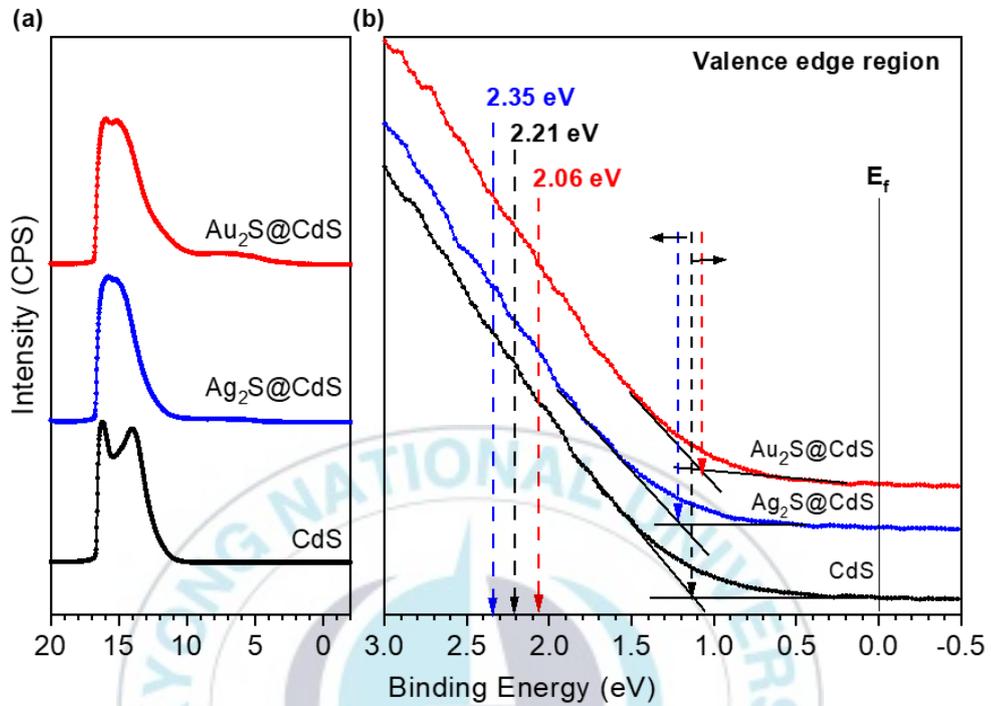


그림 14. (a) UPS 스펙트럼과 (b) Valence edge regions의 CdS, Ag₂S(5%)@CdS와 Au₂S(5%)@CdS 측정 결과

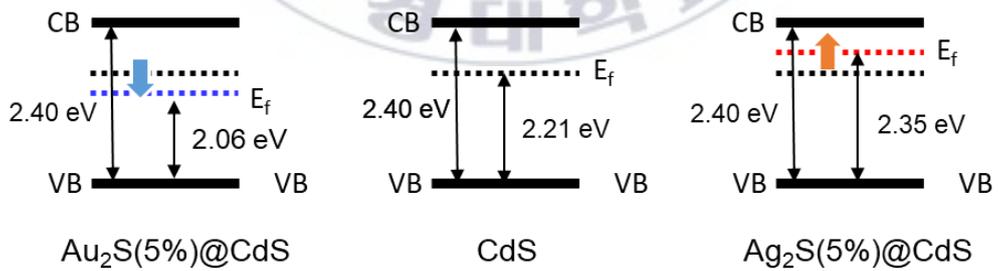


그림 15. Au₂S@CdS 및 Ag₂S@CdS 의 페르미 준위 이동에 대한 개략도와 CdS 비교

Ag₂S(5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS에서 계면 광생성 전자-정공 이동의 가능성을 밝히고 제안된 두 가지 광촉매 반응 경로의 존재를 확인하기 위해 In-situ HR-XPS 분석을 진행하였다. 그림 16과 같이 빛을 조사해줄 때와 빛 조사가 없을 때 순수한 CdS 나노 입자의 HR-XPS 프로파일은 각각 Cd 3d_{5/2} 및 Cd 3d_{3/2}에 해당하는 404.8 및 411.6 eV의 결합 에너지에서 두 가지 전형적인 피크를 보였다.^[76-79] 이런 피크는 CdS에 존재하는 Cd²⁺ 이온에 의해 생겨난 피크이다.^[82] 흥미롭게도 Ag₂S (5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS의 HR-XPS Cd 3d 프로파일은 순수한 CdS(그림 16(a))와 비교할 때 각각 406.0/412.8eV(1.2eV 더 높게 측정) 및 403.7/410.5eV(1.1eV 더 낮게 측정)에서 두 개의 추가 이중선을 보여주었다. 순수한 CdS는 각각 S 2p_{3/2} 및 2p_{1/2}에 해당하는 161.1 및 162.3 eV에서 2개의 S 2p 피크를 보여주었다.^[80] Cd 3d HR-XPS 프로파일과 유사하게 Ag₂S(5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS의 S 2p 프로파일은 각각 162.4/163.6 eV 및 162.0/163.1 eV에서 2개의 이중선을 보였다.^[73,74] 이러한 결합 에너지는 그림 16(b)와 같이 CdS의 S 2p 피크보다 높다. 해당 결과를 통해 잘 정의된 Ag₂S(5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS 이중 구조의 구성에 기여한 하이브리드 복합체에서 CdS와 Ag₂S 또는 Au₂S 사이의 상호 작용을 확인하였다.

그림 16(c)에서 보이듯 Ag₂S(5%)@CdS는 각각 Ag 3d_{5/2} 및 Ag 3d_{3/2}에 해당하는 374.2 및 368.3 eV에서 두 개의 다른 Ag⁺ 피크를 보였다.^[81] 반면 그림 16(d)에서 보이듯 Au₂S(5%)@CdS는 Au 4f_{7/2} 및 Au 4f_{5/2}에 각각 해당하는 86.2 및 89.8 eV에서 두 개의 Au⁺ 피크를 보였다.^[81] Ag⁺ 및 Au⁺의 산화 상태에 대한 HR-XPS 분석은 Ag₂S(5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS 이중 구조의 성공적인 형성을 확인할 수 있었다. Ag₂S(5%)@CdS 및 Au₂S(5%)@CdS 광촉매에서 생성된 전자와 정공의 계면 이동은 청색 LED(445nm) 조사 하에서 HR-XPS 측정을 진행하여 입증되었다.

Ag₂S(5%)@CdS를 조사했을 때 Cd 3d 및 S 2p 피크의 결합 에너지는 조사되지 않은 피크에 비해 각각 0.2 eV 증가하고 0.4 eV 감소했고 동시에 Ag 3d 피크의 결합 에너지는 조사가 없는 상태에서 관찰된 피크의 결합 에너지와 비교하여 약 0.4 eV만큼 감소했다. 이 결과는 광여기 과정에서 Ag₂S(5%)@CdS에서 Ag₂S의 전자 밀도가 증가하는 반면 Cd²⁺의 전자 밀도는 감소함을 시사한다. Ag₂S와 Cd²⁺의 전자 밀도의 이러한 변화는 그림 16(d)와 같이 LED 조사 하에서 CdS의 광생성 전자가 Ag₂S로 이동한다는 직접적인 증거를 제공한다. Ag₂S에 광생성된 전자의 축적은 Ag₂S(5%)@CdS의 광산화환원 능력을 향상시켰으며, 이는 그림 6에 표시된 Ag₂S(5%)@CdS의 광촉매 성능 개선 경로와 잘 일치한다.

반면, Au₂S(5%)@CdS는 반대의 경향을 보였다. 조사 조건에서 Cd 3d_{5/2} 와 3d_{3/2} 그리고 S 2p_{3/2} 와 2p_{1/2} 피크의 결합 에너지는 0.1 eV 감소하고 0.4 증가했다. eV는 빛 조사 없이 얻은 것과 비교하여 각각. 또한, Au 4f_{7/2} 및 Au 4f_{5/2} 피크의 결합 에너지는 암흑 조건에 비해 약 0.2 eV 증가했다. 이는 광여기 과정에서 Au₂S의 전자 밀도가 감소한 반면 Cd²⁺의 전자 밀도가 증가했음을 시사한다. 이를 통해 CdS의 원자가 띠에서 광생성된 정공이 Au₂S로 이동하면서 Au₂S에 광생성된 정공이 축적되면 Au₂S(5%)@CdS의 광산화 능력이 향상되는 것을 알 수 있었고 벤즈알데하이드 생산을 위한 광촉매 성능의 향상과 잘 일치하는 것을 확인하였다.

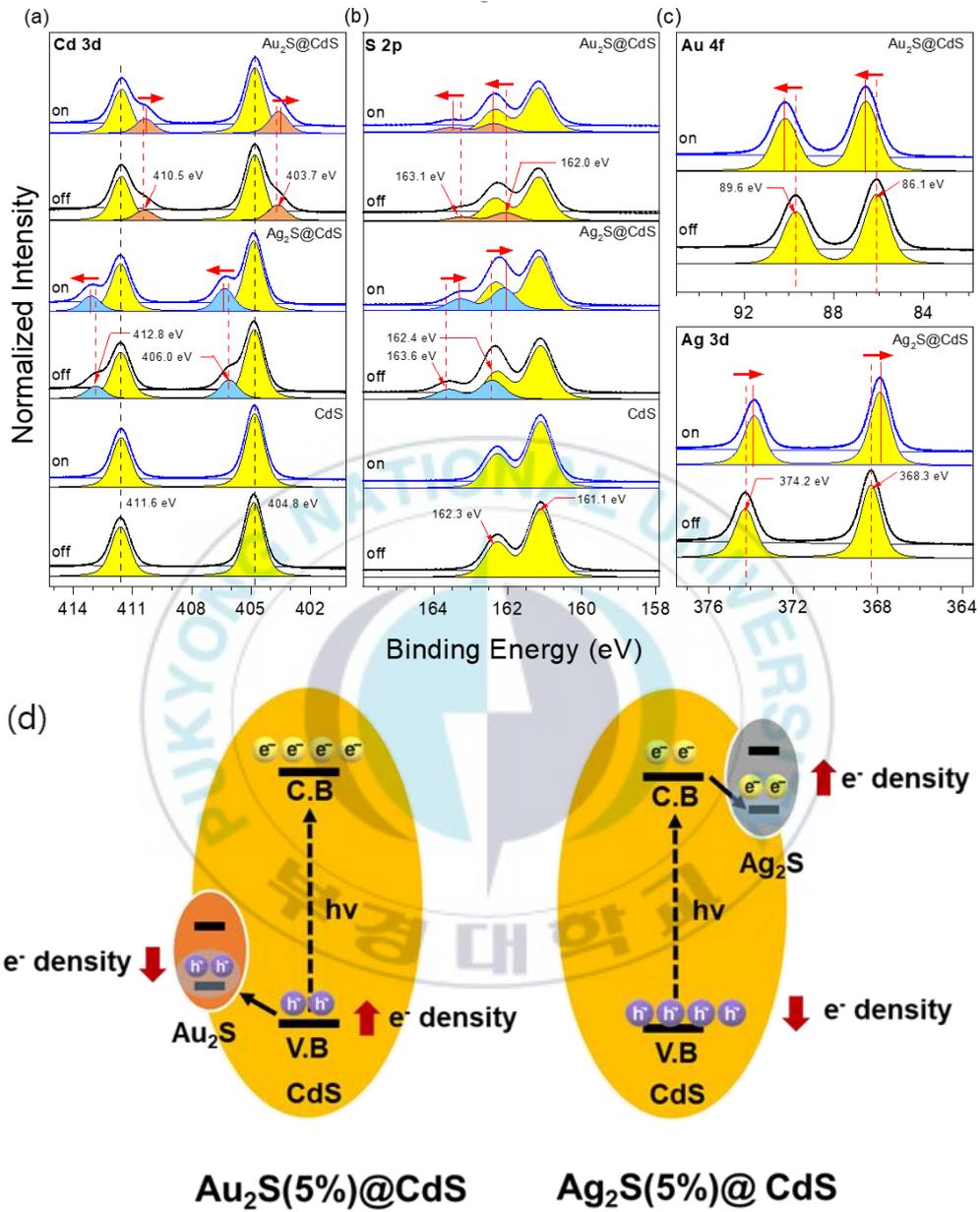


그림 16. 실시간 고해상도 XPS (a) Cd 3d, (b) S 2p, (c) Au 4f 및 Ag 3d 코어 레벨 프로파일 및 (d) Au₂S(5%)@CdS와 Ag₂S(5%)CdS에서 광생성 전자 및 정공 전달의 개략도.

V. 결론

이 연구에서는 벤질 알코올로부터 벤즈알데하이드와 C-C 짝지음 생성물인 데옥시벤조인으로 높은 전환 수율을 갖도록 가시광선을 이용한 광촉매 활용을 제안하였다. 양이온(Ag^+ 또는 Au^+)으로 이온 교환하여 Au_2S 및 Ag_2S 로 CdS 나노 입자를 바꿔 이중 불균일 광촉매를 형성하였다. 해당 촉매로 벤질 알코올의 광촉매 전환의 주요 생성물을 바꿔줄 수 있었다. $\text{Au}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 나노 입자는 CdS와 Au_2S 사이에서 광생성된 정공 이동으로 인해 벤즈알데하이드를 주 생성물로 생성하여 나노 입자의 광산화 능력을 향상시켰고, 대조적으로 $\text{Ag}_2\text{S}(5\%)\text{@CdS}$ 를 사용하는 경우 CdS와 Ag_2S 사이에서 광생성 전자 이동으로 인해 케틸 라디칼의 결합에 의한 하이드로벤조인의 생성과 연속적인 광산화환원으로 C-C 짝지음 생성물인 데옥시벤조인이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

이렇게 간단한 이온 교환 과정을 통해 불균일 광촉매를 형성할 수 있었으며 광촉매의 이온 교환 종을 변경함으로써 방향족 알코올의 광산화 동안 선택적인 생성물 합성이 가능한 것을 보였다. 따라서 이 연구에서는 C-C 짝지음 과정을 통해 벤질 알코올을 보다 더 높은 고부가가치 물질로 전환하기 시킬 수 있는 이중구조 복합체 합성을 위한 새로운 전략을 제공한다.

VI. 참고문헌

- [1] C.Y. Toe, C. Tsounis, J. Zhang, H. Masood, D. Gunawan, J. Scott, R. Amal, Advancing photoreforming of organics: Highlights on photocatalyst and system designs for selective oxidation reactions, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 1140–1175.
- [2] J. Xie, H. Jin, A.S.K. Hashmi, The recent achievements of redox-neutral radical C-C cross-coupling enabled by visible-light, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 5193–5203.
- [3] J.Y. Li, Y.H. Li, M.Y. Qi, Q. Lin, Z.R. Tang, Y.J. Xu, Selective Organic Transformations over Cadmium Sulfide-Based Photocatalysts, *ACS Catal.* 10 (2020) 6262–6280.
- [4] G. Han, Y. Sun, Visible-light-driven organic transformations on semiconductors, *Mater. Today Phys.* 16 (2021) 100297.
- [5] J.-H. Tang, Y. Sun, Visible-light-driven organic transformations integrated with H₂ production on semiconductors, *Mater. Adv.* 1 (2020) 2155–2162.
- [6] Kirk-Othmer, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Edition, Vols. 4 and 5, Wiley, New York, 1993.
- [7] J.A.B. Satrio, L.K. Doraiswamy, Production of benzaldehyde: A case study in a possible industrial application of phase-transfer catalysis, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 43–56.
- [8] G.D. McAllister, A.F. Parsons, Going Green in Process Chemistry: Optimizing an Asymmetric Oxidation Reaction to Synthesize the Antiulcer Drug Esomeprazole, *J. Chem. Educ.* 96 (2019) 2617–2621.

- [9] H. Shoukat, A.A. Altaf, M. Hamayun, S. Ullah, S. Kausar, M. Hamza, S. Muhammad, A. Badshah, N. Rasool, M. Imran, Catalytic Oxidation of Toluene into Benzaldehyde and Benzyl Alcohol Using Molybdenum-Incorporated Manganese Oxide Nanomaterials, ACS Omega. (2021) 19606-19615.
- [10] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vols. 4 and 5, Wiley, New York, 1992
- [11] J.E. McMurry, V.I. Keto, E. Couplings, Carbonyl-Coupling Reactions, Chem. Rev. 89 (1989) 1513–1524.
- [12] Y.S. Suh, J.S. Lee, S.H. Kim, R.D. Rieke, Direct preparation of benzylic manganese reagents from benzyl halides, sulfonates, and phosphates and their reactions: Applications in organic synthesis, J. Organomet. Chem. 684 (2003) 20–36.
- [13] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. Barry Sharpless, Catalytic Asymmetric Dihydroxylation, Chem. Rev. 94 (2002) 2483–2547.
- [14] K. Okano, Tetrahedron report number 935: Synthesis and application of chiral hydrobenzoin, Tetrahedron. 67 (2011) 2483–2512.
- [15] H.Q. Li, Y. Luo, P.C. Lv, L. Shi, C.H. Liu, H.L. Zhu, Design and synthesis of novel deoxybenzoin derivatives as FabH inhibitors and anti-inflammatory agents, Bioorganic Med. Chem. Lett. 20 (2010) 2025–2028.
- [16] H.Q. Li, Y. Luo, R. Song, Z.L. Li, T. Yan, H.L. Zhu, Design, synthesis, and immunosuppressive activity of new deoxybenzoin derivatives, ChemMedChem. 5 (2010) 1117–1122.

- [17] X. Hu, Y. Wang, J. Yu, J. Zhu, Z. Hu, Synthesis of a deoxybenzoin derivative and its use as a flame retardant in poly(trimethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 1–8.
- [18] C. F. H. Allen and W. E. Barker, Desoxybenzoin, *Org. Synth.* 2 (1943) 156.
- [19] M. Ghahremani, R. Ciriminna, V. Pandarus, A. Scurria, V. La Parola, F. Giordano, G. Avellone, F. Béland, B. Karimi, M. Pagliaro, Green and Direct Synthesis of Benzaldehyde and Benzyl Benzoate in One Pot, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 15441–15446.
- [20] L. Wang, Z. Huang, S. Xie, Q. Zhang, H. Wang, Y. Wang, Photocatalytic C–H activation and C–C coupling of monohydric alcohols, *Catal. Commun.* 153 (2021) 106300.
- [21] V.R. Choudhary, R. Jha, P. Jana, Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol by molecular oxygen over uranium oxide supported nano-gold catalyst for the production of chlorine-free benzaldehyde, *Green Chem.* 9 (2007) 267–272.
- [22] P. Bai, X. Tong, Y. Gao, S. Xue, Visible light-driven selective carbon-carbon bond formation for the production of vicinal diols, *Sustain. Energy Fuels.* 4 (2020) 5488–5492.
- [23] M.A. Fox, Organic Heterogeneous Photocatalysis: Chemical Conversions Sensitized by Irradiated Semiconductors, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 314–321.
- [24] V. Augugliaro, L. Palmisano, Green oxidation of alcohols to carbonyl compounds by heterogeneous photocatalysis, *ChemSusChem.* 3 (2010) 1135–1138.

- [25] G. Zhang, D. Monllor-Satoca, W. Choi, Band energy levels and compositions of CdS-based solid solution and their relation with photocatalytic activities, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1790–1797.
- [26] D. Friedmann, A. Hakki, H. Kim, W. Choi, D. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: State-of-the-art and future perspectives, *Green Chem.* 18 (2016) 5391–5411.
- [27] I. Funes-Ardoiz, F. Maseras, Oxidative Coupling Mechanisms: Current State of Understanding, *ACS Catal.* 8 (2018) 1161–1172.
- [28] L. Chen, J. Tang, L.N. Song, P. Chen, J. He, C.T. Au, S.F. Yin, Heterogeneous photocatalysis for selective oxidation of alcohols and hydrocarbons, *Appl. Catal. B Environ.* 242 (2019) 379–388.
- [29] T. Mitkina, C. Stanglmair, W. Setzer, M. Gruber, H. Kisch, B. König, Visible light mediated homo- and heterocoupling of benzyl alcohols and benzyl amines on polycrystalline cadmium sulfide, *Org. Biomol. Chem.* 10 (2012) 3556–3561.
- [30] S. Wang, B. Zhu, M. Liu, L. Zhang, J. Yu, M. Zhou, Direct Z-scheme ZnO/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂-production activity, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 19–26.
- [31] L. Xu, S.Z. Zhang, W. Li, Z.H. Zhang, Visible-Light-Mediated Oxidative Amidation of Aldehydes by Using Magnetic CdS Quantum Dots as a Photocatalyst, *Chem. - A Eur. J.* 27 (2021) 5483–5491.

- [32] S. Shenoy, E. Jang, T.J. Park, C.S. Gopinath, K. Sridharan, Cadmium sulfide nanostructures: Influence of morphology on the photocatalytic degradation of erioglucine and hydrogen generation, *Appl. Surf. Sci.* 483 (2019) 696–705.
- [33] S. Wang, X. Zhao, H. Muhammad Adeel Sharif, Z. Chen, Y. Chen, B. Zhou, K. Xiao, B. Yang, Q. Duan, Amine-CdS for exfoliating and distributing bulk MoO₃ for photocatalytic hydrogen evolution and Cr(VI) reduction, *Chem. Eng. J.* 406 (2021) 126849.
- [34] Y. Guo, J. Wang, L. Yang, J. Zhang, K. Jiang, W. Li, L. Wang, L. Jiang, Facile additive-free solvothermal synthesis of cadmium sulfide flower-like three dimensional assemblies with unique optical properties and photocatalytic activity, *CrystEngComm.* 13 (2011) 5045–5048.
- [35] I. Majeed, A. Arif, M. Faizan, M.A. Khan, M. Imran, H. Ali, M.A. Nadeem, M.A. Nadeem, CdS nanorods supported copper-nickel hydroxide for hydrogen production under direct sunlight irradiation, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105670.
- [36] X. Dai, M. Xie, S. Meng, X. Fu, S. Chen, Coupled systems for selective oxidation of aromatic alcohols to aldehydes and reduction of nitrobenzene into aniline using CdS/g-C₃N₄ photocatalyst under visible light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 382–390.
- [37] Y. Zou, Y. Hu, A. Urich, Z. Shen, B. Peng, Z. Ji, M. Muhler, G. Zhao, X. Wang, X. Xu, Steering accessible oxygen vacancies for alcohol oxidation over defective Nb₂O₅ under visible light illumination, *Appl. Catal. B Environ.* 298 (2021) 120584.

- [38] Z. Sun, X. Yang, X.F. Yu, L. Xia, Y. Peng, Z. Li, Y. Zhang, J. Cheng, K. Zhang, J. Yu, Surface oxygen vacancies of Pd/Bi₂MoO_{6-x} acts as “Electron Bridge” to promote photocatalytic selective oxidation of alcohol, *Appl. Catal. B Environ.* 285 (2021) 119790.
- [39] S. Meng, X. Ning, S. Chang, X. Fu, X. Ye, S. Chen, Simultaneous dehydrogenation and hydrogenolysis of aromatic alcohols in one reaction system via visible-light-driven heterogeneous photocatalysis, *J. Catal.* 357 (2018) 247–256.
- [40] C. Han, Z.R. Tang, J. Liu, S. Jin, Y.J. Xu, Efficient photoredox conversion of alcohol to aldehyde and H₂ by heterointerface engineering of bimetal-semiconductor hybrids, *Chem. Sci.* 10 (2019) 3514–3522.
- [41] C. Ling, X. Ye, J. Zhang, J. Zhang, S. Zhang, S. Meng, X. Fu, S. Chen, Solvothermal synthesis of CdIn₂S₄ photocatalyst for selective photosynthesis of organic aromatic compounds under visible light, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–16.
- [42] M. Dan, A. Prakash, Q. Cai, J. Xiang, Y. Ye, Y. Li, S. Yu, Y. Lin, Y. Zhou, Energy-Band-Controlling Strategy to Construct Novel Cd_zIn_{1-x}S Solid Solution for Durable Visible Light Photocatalytic Hydrogen Sulfide Splitting, *Sol. RRL.* 3 (2019) 1–11.
- [43] X. Ye, Y. Chen, C. Ling, R. Ding, X. Wang, X. Zhang, S. Chen, One-pot synthesis of Schiff base compounds: Via photocatalytic reaction in the coupled system of aromatic alcohols and nitrobenzene using CdIn₂S₄ photocatalyst, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 10915–10924.

- [44] Z. Chai, T.T. Zeng, Q. Li, L.Q. Lu, W.J. Xiao, D. Xu, Efficient Visible Light-Driven Splitting of Alcohols into Hydrogen and Corresponding Carbonyl Compounds over a Ni-Modified CdS Photocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 10128–10131.
- [45] M. Sahoo, S. Mansingh, K.M. Parida, A bimetallic Au-Ag nanoalloy mounted LDH/RGO nanocomposite: a promising catalyst effective towards a coupled system for the photoredox reactions converting benzyl alcohol to benzaldehyde and nitrobenzene to aniline under visible light, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 7614–7627.
- [46] C.J. Li, G.R. Xu, B. Zhang, J.R. Gong, High selectivity in visible-light-driven partial photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over single-crystalline rutile TiO₂ nanorods, *Appl. Catal. B Environ.* 115–116 (2012) 201–208.
- [47] Y. Song, J. Zhang, X. Dong, H. Li, A Review and Recent Developments in Full-Spectrum Photocatalysis using ZnIn₂S₄-Based Photocatalysts, *Energy Technol.* 9 (2021) 1–29.
- [48] Q. Lin, Y.H. Li, M.Y. Qi, J.Y. Li, Z.R. Tang, M. Anpo, Y.M.A. Yamada, Y.J. Xu, Photoredox dual reaction for selective alcohol oxidation and hydrogen evolution over nickel surface-modified ZnIn₂S₄, *Appl. Catal. B Environ.* 271 (2020) 118946.
- [49] N. Luo, T. Hou, S. Liu, B. Zeng, J. Lu, J. Zhang, H. Li, F. Wang, Photocatalytic Coproduction of Deoxybenzoin and H₂ through Tandem Redox Reactions, *ACS Catal.* 10 (2020) 762–769.
- [50] G. Han, X. Liu, Z. Cao, Y. Sun, Photocatalytic pinacol C-C coupling and jet fuel precursor production on ZnIn₂S₄ nanosheets, *ACS Catal.* 10 (2020) 9346–9355.

- [51] N. Luo, T. Montini, J. Zhang, P. Fornasiero, E. Fonda, T. Hou, W. Nie, J. Lu, J. Liu, M. Heggen, L. Lin, C. Ma, M. Wang, F. Fan, S. Jin, F. Wang, Visible-light-driven coproduction of diesel precursors and hydrogen from lignocellulose-derived methylfurans, *Nat. Energy*. 4 (2019) 575–584.
- [52] X. Sun, D. Jiang, L. Zhang, W. Wang, Alkaline modified g-C₃N₄ photocatalyst for high selective oxide coupling of benzyl alcohol to benzoin, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 553–560.
- [53] M.Y. Qi, Y.H. Li, M. Anpo, Z.R. Tang, Y.J. Xu, Efficient Photoredox-Mediated C-C Coupling Organic Synthesis and Hydrogen Production over Engineered Semiconductor Quantum Dots, *ACS Catal.* 10 (2020) 14327–14335.
- [54] K.P. McClelland, E.A. Weiss, Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde or C-C coupled products by visible-light-absorbing quantum dots, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 92–96.
- [55] Y.J. Yuan, D. Chen, Z.T. Yu, Z.G. Zou, Cadmium sulfide-based nanomaterials for photocatalytic hydrogen production, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 11606–11630.
- [56] H. Yoo, M.W. Lee, S. Lee, J. Lee, S. Cho, H. Lee, H.G. Cha, H.S. Kim, Enhancing Photocatalytic β -O-4 Bond Cleavage in Lignin Model Compounds by Silver-Exchanged Cadmium Sulfide, *ACS Catal.* 10 (2020) 8465–8475.
- [57] B. Sadtler, D.O. Demchenko, H. Zheng, S.M. Hughes, M.G. Merkle, U. Dahmen, L.W. Wang, A.P. Alivisatos, Selective facet reactivity during cation exchange in cadmium sulfide nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 5285–5293.

- [58] I. Shafiq, S. Shafique, P. Akhter, G. Abbas, A. Qurashi, M. Hussain, Efficient catalyst development for deep aerobic photocatalytic oxidative desulfurization: recent advances, confines, and outlooks, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 00 (2021) 1–46.
- [59] J.M. Coronado, F. Fresno, M.D. Hernández-Alonso, R. Portela, Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications, 2013.
- [60] M. Sandberg, K. Håkansson, H. Granberg, Paper machine manufactured photocatalysts-Lateral variations, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104075.
- [61] A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, Strategies for the development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1534–1539.
- [62] Y. Fan, J. Bao, L. Shi, S. Li, Y. Lu, H. Liu, H. Wang, L. Zhong, Y. Sun, Photocatalytic Coupling of Methanol and Formaldehyde into Ethylene Glycol with High Atomic Efficiency, *Catal. Letters.* 148 (2018) 2274–2282.
- [63] M. Gary L, F. Paul J., T. Donald A., *Inorganic Chemistry*, 5th ed., 자유아카데미, 2016.
- [64] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, 1984.
- [65] W. Egon, H. A.F., *Inorganic chemistry*, New York, Academic Press, 2001.
- [66] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 91 (2015).
- [67] L. Antonio, H. Steven, *Handbook of Photovoltaic science and engineering*, 2nd ed., Wiley, 2011.

- [68] A.C. Poulouse, S. Veerananarayanan, Y. Yoshida, T. Maekawa, D.S. Kumar, Rapid synthesis of triangular CdS nanocrystals without any trap emission, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012).
- [69] J. Lin, X. Wu, S. Xie, L. Chen, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, Visible-Light-Driven Cleavage of C–O Linkage for Lignin Valorization to Functionalized Aromatics, *ChemSusChem.* 12 (2019) 5023–5031.
- [70] S. Xiong, B. Xi, K. Zhang, Y. Chen, J. Jiang, J. Hu, H.C. Zeng, Ag nanoprisms with Ag₂S attachment, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–9.
- [71] H. Zhu, T. Cai, Y. Yuan, X. Wang, Y. Nagaoka, J. Zhao, Z. Liu, R. Li, O. Chen, Pressure-Induced Transformations of Three-Component Heterostructural Nanocrystals with CdS-Au₂S Janus Nanoparticles as Hosts and Small Au Nanoparticles as Satellites, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 6804–6808.
- [72] J.T. Schneider, D.S. Firak, R.R. Ribeiro, P. Peralta-Zamora, Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 15723–15733.
- [73] J. Sakizadeh, J.P. Cline, M.A. Snyder, C.J. Kiely, S. McIntosh, Tailored Coupling of Biomineralized CdS Quantum Dots to rGO to Realize Ambient Aqueous Synthesis of a High-Performance Hydrogen Evolution Photocatalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 42773–42780.
- [74] J. Fang, T. Debnath, S. Bhattacharyya, M. Döblinger, J. Feldmann, J.K. Stolarczyk, Photobase effect for just-in-time delivery in photocatalytic hydrogen generation, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–8.

- [75] C. Tamin, D. Chaumont, O. Heintz, M. Adnan, Estimation of band alignment at CdS/Cu₂ZnSnS₄ hetero-interface by direct XPS measurements.pdf, Surf. Interface Anal. 52 (2020)985–990.
- [76] J. Low, B. Dai, T. Tong, C. Jiang, J. Yu, In Situ Irradiated X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation on a Direct Z-Scheme TiO₂/CdS Composite Film Photocatalyst, Adv. Mater. 31 (2019) 1–5.
- [77] C. Bie, B. Zhu, F. Xu, L. Zhang, J. Yu, In Situ Grown Monolayer N-Doped Graphene on CdS Hollow Spheres with Seamless Contact for Photocatalytic CO₂ Reduction, Adv. Mater. 31 (2019) 1–6.
- [78] N. Feng, Q. Wang, A. Zheng, Z. Zhang, J. Fan, S. Bin Liu, J.P. Amoureux, F. Deng, Understanding the high photocatalytic activity of (B, Ag)-codoped TiO₂ under solar-light irradiation with XPS, solid-state NMR, and DFT calculations, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 1607–1616.
- [79] Z. Yang, X. Xia, L. Shao, L. wang, Y. Liu, Efficient photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by Z-scheme Ag₃PO₄/mixed-valence MIL-88A(Fe) heterojunctions: Mechanism insight, degradation pathways and DFT calculation, Chem. Eng. J. 410 (2021) 128454.
- [80] T. Abe, Y. Kashiwaba, M. Baba, J. Imai, H. Sasaki, XPS analysis of p-type Cu-doped CdS thin films, Appl. Surf. Sci. 175–176 (2001) 549–554.
- [81] T.Y. Liang, S.J. Chan, A.S. Patra, P.L. Hsieh, Y.A. Chen, H.H. Ma, M.H. Huang, Inactive Cu₂O Cubes Become Highly Photocatalytically Active with Ag₂S Deposition, ACS Appl. Mater. Interfaces. 13 (2021) 11515–11523.

[82] B. Gadgil, P. Damlin, A. Viinikanoja, M. Heinonen, C. Kvarnström, One-pot synthesis of an Au/Au₂S viologen hybrid nanocomposite for efficient catalytic applications, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 9731–9737.

