

ZnO_xS_{1-x}의 가시광 흡광성 및 Pt 광담지를 통한 가시광 활성 향상

김 찰*, 도석주, 이세근, 이성준, 김호영
 대구경북과학기술연구원
 (charming0207@dgist.ac.kr*)

Visible-light response of a ZnO_xS_{1-x} composite semiconductor and its improved photocatalytic activity under visible light irradiation via Pt photodeposition

Cham Kim*, Seok Joo Doh, Se Geun Lee, Sung Jun Lee, Ho Young Kim
 Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST)
 (charming0207@dgist.ac.kr*)

서론

광촉매로써 가장 일반적으로 다루어지고 있는 TiO₂는 넓은 band-gap energy (3.2 eV)로 인하여 가시광을 흡수하지 못하는 것으로 알려져 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 TiO₂에 귀금속, 전이금속 및 비금속 등을 도핑하여 band gap 내에 하나의 donor level을 형성시킴으로써 가시광 흡광도를 증가시키려는 연구가 시도되었다[1]. 반면, 본 연구팀에서는 가시광을 흡수할 수 있는 새로운 형태의 복합반도체인 ZnO_xS_{1-x}를 제조하여 광촉매가 태양광 하에서 응용될 수 있도록 하였다. 제조된 ZnO_xS_{1-x}는 높은 threshold wavelength (ca. 520 nm)와 함께 우수한 가시광 활성을 보였으며, 이는 광촉매의 제조 과정 중 생성된 oxysulfide가 sulfur와 oxygen의 hybrid orbital 형태로 valence band를 이룸으로써 좁은 band gap을 형성하였기 때문인 것으로 확인되었다. 또한, 본 연구에서는 ZnO_xS_{1-x}에 백금 입자를 광담지시켜 광촉매 반응 중 나타날 수 있는 전자와 정공의 재결합(recombination)을 억제시키고, ZnO_xS_{1-x}의 가시광 활성을 증가시키고자 하였다. 백금 입자가 담지된 광촉매를 Pt/ZnO_xS_{1-x}라고 명명하였으며, 제조된 광촉매들을 가시광을 흡수하지 않는 수질 오염 물질인 4-chlorocatechol (4-CC)의 광촉매 산화반응에 적용하였다.

이론

반도체 물질의 band gap을 조절하여 가시광 흡광도를 높이려는 시도는 크게 세 가지로 분류될 수 있다[2]. 첫째는 서론에서 언급한 donor level 형성, 둘째는 valence band 조절, 셋째는 conduction 및 valence band를 모두 조절하는 것이다. 본 연구에서는 oxygen과 sulfur가 oxysulfide를 이루어 반도체의 valence band를 조절할 수 있다는 문헌 보고에[3] 착안하여 새로운 형태의 반도체인 ZnO_xS_{1-x}를 제조하고자 하였다.

제조된 ZnO_xS_{1-x}의 PL 분석 결과 약 500nm 파장 영역에서 가시광 조사 시 전자와 정공의 재결합이 있음을 확인하였다. 이러한 재결합은 광촉매 반응의 효율을 감소시키는 가장 큰 원인으로 보고되고 있다. 광촉매에 백금을 담지하는 경우, 부분적으로 전위를 낮춰 전자가 쉽게 모일 수 있도록 함으로써 (Fig. 1) 재결합율을 낮출 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서, 광촉매 표면에 백금을 광담지 함으로써 ZnO_xS_{1-x}의 가시광 활성을 더욱 높일 수 있을 것으로 기대되었다.

실험

ZnO_xS_{1-x} 복합반도체는 Zn 전구체인 zinc nitrate (Kanto, 99 %, Zn(NO₃)₂)를 1 M NaOH (Samjun, 1M buffer solution)와 6.7 M Na₂S (Acros, 60~62 %)의 혼합 용액에 공침시켜 제조하였으며, aging 및 건조 과정을 거친 후 얻어진 분말을 400 °C, 질소분위기에서 2시간 동안 소성시켜 촉매를 최종적으로 완성하였다. 제조된 ZnO_xS_{1-x}에 백금을 광담지시키기 위

하여 백금 전구체인 염화백금산 (Kojima, H_2PtCl_6)을 사용하였다. 또한, 2wt%의 Pt/ZnO_xS_{1-x} 광촉매를 얻기 위하여 ZnO_xS_{1-x} 와 염화백금산의 혼합 수용액을 제조하였으며, 10분 동안 질소 퍼징을 실시하였다. 광원으로는 300W Xe-arc lamp를 사용하였으며, 자외선에서 근적외선에 이르는 다양한 파장의 빛을 혼합 수용액에 3시간 동안 조사하였다. 합성된 촉매는 주사투과전자현미경 (STEM, Philips CM 200), X-ray 회절 분석 (XRD, Rigaku D/MAX-2500), 자외선-가시광선 분광 분석 (Varian Cary 5000)을 통해 특성을 분석하였다.

4-CC의 분해 반응에서는 300 W ozone-free Xenon-arc lamp에 가시광을 선택적으로 투과시킬 수 있는 cut-off filter (CVI)를 장착하여 광원으로 사용하였다. 광촉매의 양은 50 μ M 4-CC 1 L당 1 g으로 고정하였고, 광 조사 후 일정한 시간 간격마다 4-CC의 분해량을 자외선-가시광선 분광 분석을 이용하여 측정함으로써 촉매 활성을 평가하였다.

결과 및 토론

제조된 ZnO_xS_{1-x} 복합광촉매는 Fig. 2a에서 나타난 바와 같이 ZnO의 hexagonal wurtzite 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 또한 순수한 ZnO의 diffraction pattern과 비교하였을 때 peak shift를 보였다. 이는 ZnO_xS_{1-x} 의 경우, ZnS와 ZnO가 단순한 mixture 형태로 만들어진 것이 아니라 두 물질이 일종의 solid solution으로 제조되었다는 것을 의미한다. Fig. 2b에 보인 DRS 분석에 따르면 세 물질은 서로 완전히 다른 흡광 pattern을 보이고 있었다. Fig. 1에 보인 것과 같이 넓은 band-gap energy를 가지는 ZnS와 ZnO는 400 nm 이하의 자외선 파장 영역의 빛만을 흡수하고 있는 반면, ZnO_xS_{1-x} 는 약 520 nm의 threshold wavelength와 약 400 nm의 maximum wavelength를 보여 주었다. 이는 ZnO_xS_{1-x} 의 제조 과정 중 ZnS와 ZnO가 solid solution을 이루므로써 모태가 되는 두 반도체 물질과는 완전히 다른 물질이 형성되었고 그에 따라 새로운 band structure가 만들어진 것으로 예상되었다. 세 물질의 XPS 분석 결과(not shown)에 따르면 ZnO_xS_{1-x} 를 이루고 있는 구성 성분인 zinc, oxygen,

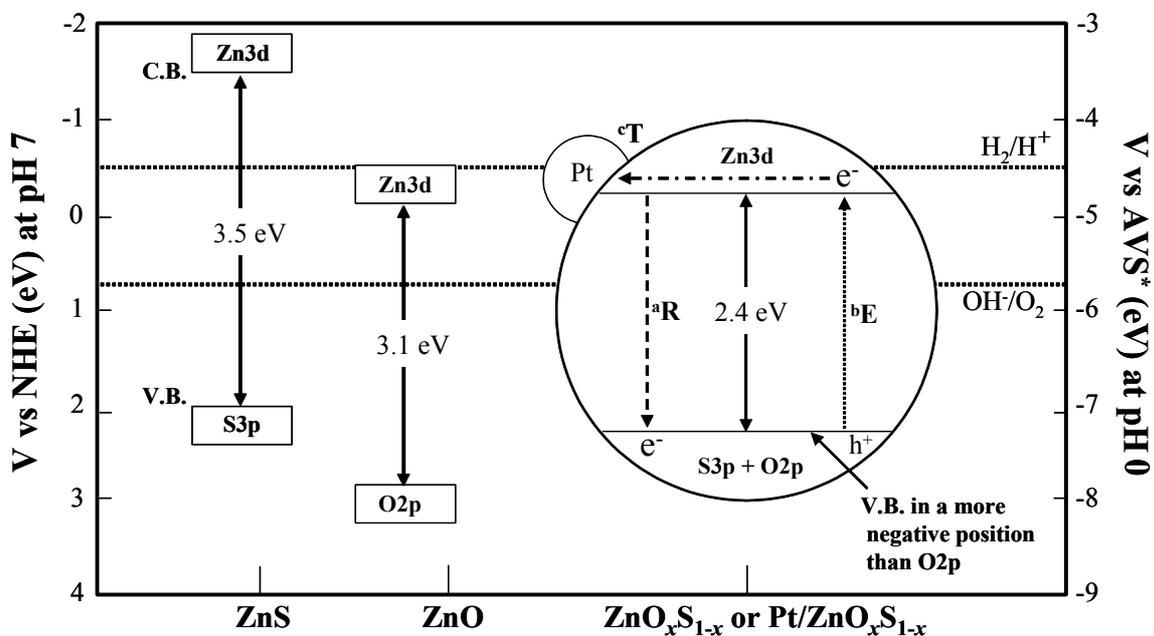


Fig. 1. Calculated band gap diagram for ZnS, ZnO, and ZnO_xS_{1-x} (or Pt/ZnO_xS_{1-x}) and electron-hole pair of Pt/ZnO_xS_{1-x} and electron trapping of Pt. (^arecombination, ^bexcitation, ^celectron trapping, *Absolute vacuum scale)

sulfur가 순수한 ZnS, ZnO의 그것들과는 다른 결합에너지를 보였는데, 이러한 사실은 solid solution이 생성되었다는 것을 뒷받침하고 있다[4]. 이와 같이 광촉매의 band structure가 조절되는 것에는 세 가지 접근 방법이 알려져 있는데[2], $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 의 경우 지금까지 시도된 적이 없는 광촉매이므로, 기존의 접근 방법에 적용하였을 때 논리적으로 타당한 band structure를 제시하고자 하였다.

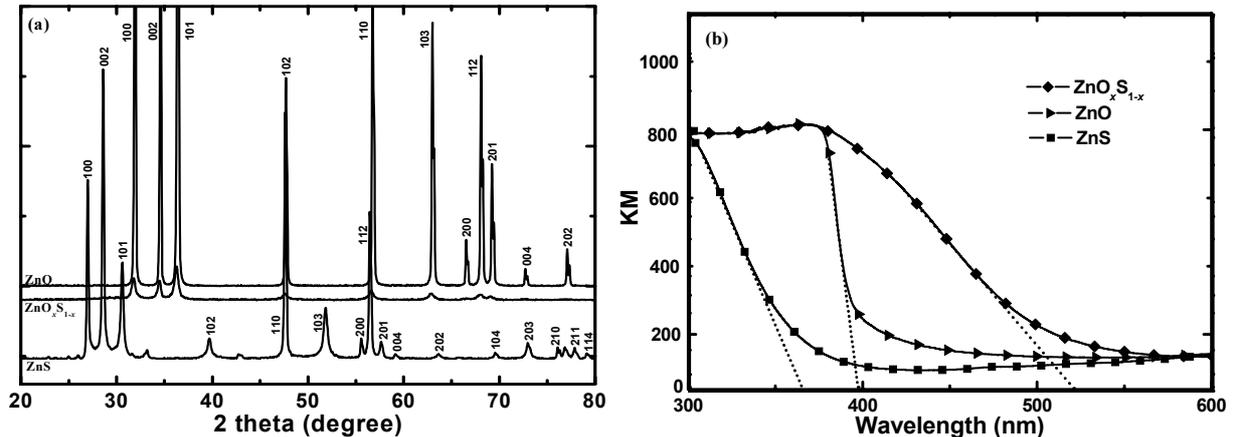


Fig. 2. X-ray diffraction pattern (a) and UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS) (b) of ZnS, ZnO, and $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$. The intensities of DRS spectra were normalized.

Sulfur의 경우 황산(H_2SO_4)에서는 +6가의 cation 이온으로 존재하지만 ZnS에서는 -2의 anion으로 존재한다. 이에 착안하여 우리는 Fig. 1에 제시되어 있는 $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 의 valence band를 고려하였다. 즉, sulfur가 anion으로 존재하므로 같은 anion인 ZnO의 oxygen과 일종의 hybrid orbital을 이루며 valence band를 구성하는 것이다. Sulfur와 oxygen이 hybrid orbital을 이루며 valence band를 형성하는 것은 이미 일반적으로 알려져 있는 사실이며, 이 물질은 oxysulfide로 명명되어 왔다[2,3]. 이 때, S3p orbital은 O2p orbital에 비하여 분명히 높은 potential energy를 가지므로 $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 의 valence band가 negative potential energy 쪽으로 이동하게 된다. 반면, XPS 결과(not shown)에 따르면 $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 의 Zn2p_{3/2}가 ZnO의 Zn2p_{3/2}와 유사한 electronic state를 보이는 반면, ZnS의 Zn2p_{3/2}와는 완전히 다른 electronic state를 보였다[4]. 이에 착안하여 $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 의 conduction band의 경우, ZnO의 그것과 유사한 band edge (LUMO)를 보이며 형성될 것으로 예상되었다. 전체적으로 Fig. 1에 제시한 바와 같이 $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 는 모태가 되는 반도체인 ZnS, ZnO에 비해 좁은 2.4 eV의 band-gap energy를 가지는 것으로 나타났다. Fig. 2b에 따르면 $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 는 약 520 nm의 threshold wavelength를 보였고 이를 energy로 환산하면 역시 2.4 eV 정도이므로 결과가 일치한다고 할 수 있다. 또한 $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 의 band gap 사이에 OH⁻/O₂ 산화-환원 potential이 존재한다. 이것은 광촉매 반응 중 수산화라디칼이 생성되어 광산화 반응에 매우 효과적임을 의미하므로 이상적인 band structure라고 할 수 있다.

모든 광촉매는 외부 광원으로부터 에너지를 받으면 전자-정공 쌍들이 형성되어 광활성을 보이지만 곧 그것들의 재결합이 발생하여 광활성이 저하되는 단점을 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 광촉매에 백금을 광담지시켜 재결합율을 감소시키는 연구가 많이 수행되어 왔다. 이러한 사실에 착안하여 본 연구에서는 제조된 $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 에 백금을 광담지시켜 Pt/ $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 를 제조함으로써 전자와 정공의 재결합율을 낮추고자 하였다. EDS 분석에 따르면, 2wt%의 Pt/ $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ 의 zinc, oxygen, sulfur 외에 백금의 peak를 선명하게 보여주었다. 이로써 실험에 제시했던 광담지

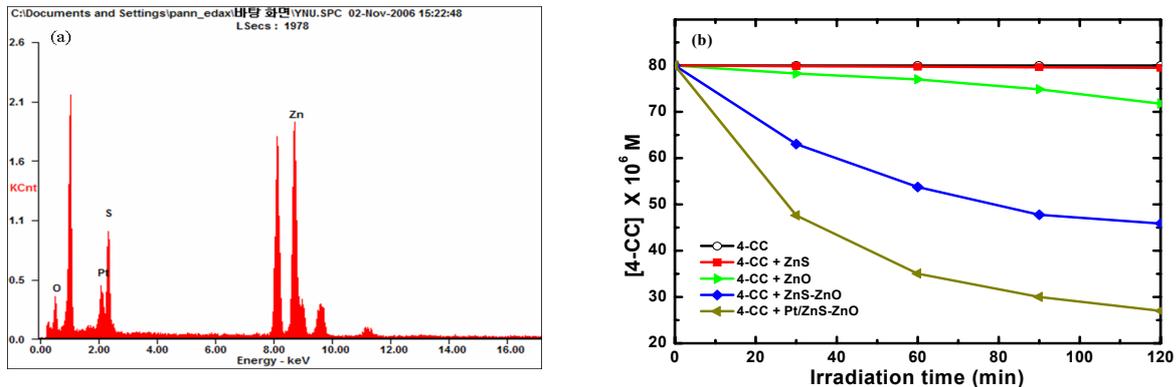


Fig. 3. Electron dispersive spectrum of Pt/ZnO_xS_{1-x} (a) and photocatalytic activities of various photocatalysts for the degradation of 4-CC under visible light irradiation (b).

방법을 통해 백금 입자가 ZnO_xS_{1-x}에 담지되었음을 확인할 수 있었다. 제조된 ZnO_xS_{1-x} 및 Pt/ZnO_xS_{1-x}는 4-CC의 광촉매 산화분해반응에 적용되었다. ZnO_xS_{1-x}는 Fig. 2b에 나타난 가시광 흡광성으로 인하여 Fig. 3b에서와 같이 ZnS, ZnO에 비하여 높은 가시광 활성을 보였다. 또한, Pt/ZnO_xS_{1-x}는 ZnO_xS_{1-x}에 비교 하였을 때 약 15% 높은 광촉매 활성을 보여주었는데, 이는 표면에 담지된 백금 입자가 일종의 전자포획점으로 작용하여 광촉매의 재결합율을 낮추었기 때문인 것으로 판단되었다.

결론

1. Sufur는 oxygen과 hybrid orbital을 이루어 oxysulfide를 형성한다는 사실에 착안하여 새로운 형태의 가시광 감응 광촉매인 ZnO_xS_{1-x}를 제조하였다.
2. ZnO_xS_{1-x}에서 발생하는 전자-정공 쌍의 재결합율을 억제하기 위하여 백금을 광담지시켜 Pt/ZnO_xS_{1-x} 광촉매를 제조하였다.
3. ZnO_xS_{1-x}는 가시광 흡광성으로 인하여 ZnS, ZnO에 비하여 우수한 가시광 활성을 보였으며 Pt/ZnO_xS_{1-x}는 백금의 전자 포획으로 인하여 추가적인 활성 증가 (약 15%)를 나타내었다.

참고문헌

1. Sakthivel, S., Janczarek, M. and Kisch, H., "Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO₂", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19384-19387(2004).
2. Tsuji, I., Kato, H., Kobayashi, H. and Kudo, A., "Photocatalytic H₂ Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-Controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Their Surface Nanostructures", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13406-13413(2004).
3. Ishikawa, A., Takata, T., Kondo, N. J., Hara, M., Kobayashi, H. and Domen, K., "Oxysulfide Sm₂Ti₂S₂O₅ as a Stable Photocatalyst for water Oxidation and Reduction under Visible Light Irradiation ($\lambda \leq 650$ nm)", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13547-13553(2002).
4. Kim, C., Doh, S. J., Lee, S. G., Lee, S. J. and Kim, H. Y., "Development of a Visible-Light Sensitive Photocatalyst for the Photochemical Degradation of an Organic Pollutant", *Applied Chemistry*, **10**(2), 585-588(2006).