

## 유기오염물질의 광분해를 위한 가시광 감응 광촉매 개발

김찰 · 도석주 · 이세근 · 이성준 · 김호영  
대구경북과학기술연구원 NT 연구부 나노·신소재 연구팀

### Development of a Visible-light Sensitive Photocatalyst for the Photochemical Degradation of an Organic Pollutant

Cham Kim · Seok Joo Doh · Se Geun Lee · Sung Jun Lee · Ho Young Kim  
Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology (DGIST) Department of Nano Technology  
Advanced Nano · Materials Research Team

#### Abstract

A ZnS-ZnO complex semiconductor was obtained through co-precipitation of  $Zn(NO_3)_2$  in the mixed solution of  $Na_2S$  and  $NaOH$  followed by calcination at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  in  $N_2$  atmosphere. Due to its narrower band-gap energy, the prepared ZnS-ZnO showed much better absorptivity for visible light than pure ZnS and ZnO. Thus, the ZnS-ZnO showed the highest activity for the photocatalytic degradation of 4-chlorocatechol (4-CC) under visible light irradiation.

#### 1. 서론

광촉매로서 일반적으로 다루어지고 있는  $TiO_2$ 는 넓은 band-gap energy로 인하여 대부분 자외선을 흡수하는 것으로 알려져 있다. 이러한 광촉매들을 약 95% 이상이 가시광 파장대인 태양광 하에서 사용하기 위해 가시광을 흡수할 수 있도록 개질시키는 연구가 많이 진행되어 왔다.  $TiO_2$ 의 경우, 제조 과정 중 귀금속, 전이금속, 및 비금속 등을 도핑시켜 하나의 localized band-gap을 형성시킴으로써 가시광 흡광도를 증가시키는 시도가 매우 일반적이다[1-2]. 반면, 다른 band-gap energy를 가지는 두 반도체 물질을 화학적으로 결합시켜 새로운 band-gap energy를 가지는 복합반도체를 형성시킴으로써, 가시광 흡광도를 얻는 연구가 주목받고 있다.

본 연구에서는 다른 band-gap energy를 가지는 ZnS(3.7 eV)와 ZnO(3.0 eV)를 공침법을 통해 새로운 band-gap을 가지는 ZnS-ZnO 복합반도체를 제조함으로써, 가시광 조사 하에서도 광활성을 가지는 가시광 감응 광촉매를 개발하고자 하였다. 제조된 ZnS-ZnO는 가시광을 흡수하지 않는 수질 오염 물질인 4-chlorocatechol (4-CC)의 광촉매 산화반응에 적용하였다.

#### 2. 실험

ZnS-ZnO 복합반도체는 Zn 전구체인 zinc nitrate (Kanto, 99%,  $Zn(NO_3)_2$ )를 1 M  $NaOH$ 와 6.7 M  $Na_2S$ 의 혼합 용액에 공침시켜 제조하였다. 용액 상에 침전된 입자들을 충분히 aging하여 여과시킨 후, 12시간 동안 진공건조기로 건조시켰다. 얻어진 분말을  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 질소분위기에서 2시간 동안 소성시켜 최종적으로 촉매를 완성하였다.

합성된 촉매의 주사전자현미경 분석(FE-SEM), X선 회절 분석(XRD), X선 광전자 분광 분석(XPS), 자외선-가시광선 분광 분석(UV-Vis spectroscopy) 등은 각각 S-4800 FE-SEM (Hitachi), D/MAX-2500 (Rigaku), VG EscaLab 220-IXL (VG scientific), Cary 5000

UV-Vis spectrophotometer (Varian)를 이용하여 수행하였다.

4-CC의 분해반응은 300 W ozone-free Xenon-arc lamp에 가시광을 선택적으로 투과시킬 수 있는 cut-off filter를 장착하여 광원으로 사용하였다. 광촉매의 양은 50  $\mu$ 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[3].

### 3. 실험 결과 및 고찰

공침법으로 제조된 ZnS-ZnO의 주사전자현미경 및 EDS 분석 결과를 Figure 1에 제시하였다. ZnS-ZnO의 입자는 약 20 nm를 전후로 하여 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. EDS 분석 결과를 통해, 물질을 이루고 있는 원소는 각각 zinc가 약 45%, sulfur가 약 22%, oxide가 약 33%임을 알 수 있었다.

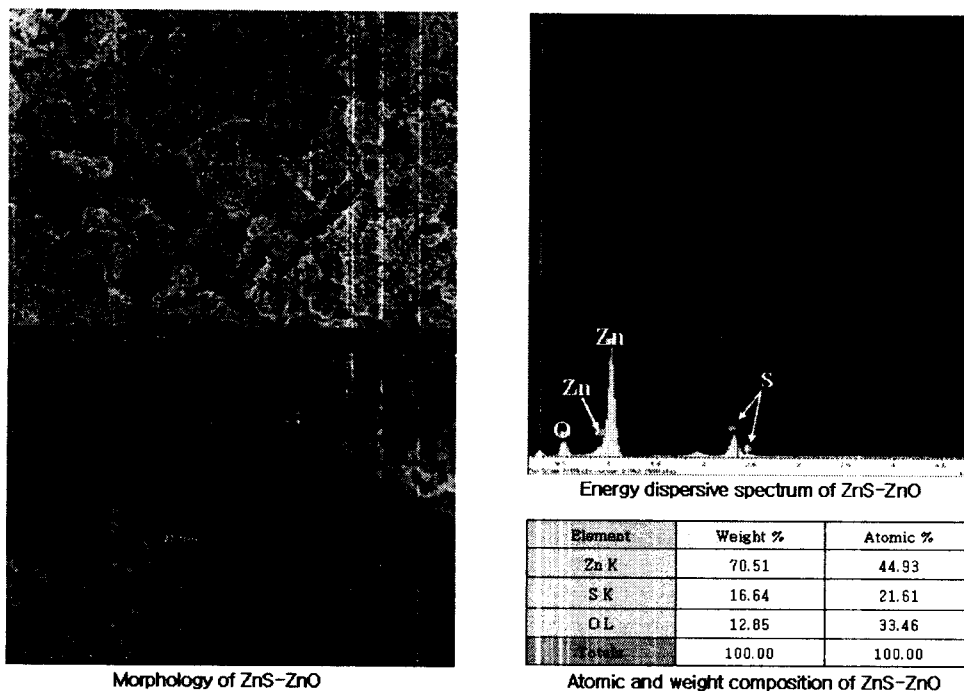


Figure 1. Scanning electron micrographs and energy dispersive spectra of ZnS-ZnO.

이러한 원소들이 어떤 결정 구조를 가지면서 서로 결합하고 있는지 확인하기 위하여 X선 회절 분석과 X선 광전자 분광 분석을 실시하였고, 이를 Figure 2에 각각 제시하였다. Figure 2(a)에 제시한 순수한 ZnS (Wako, 99%)와 ZnO (Kanto, 99%)의 XRD peak pattern과 비교하면 ZnS-ZnO는 ZnS의 cubic zincblende 구조 (JCPDS Card No. 05-0566)와 ZnO의 hexagonal wurtzite 구조 (JCPDS Card 36-1451)를 동시에 가짐을 알 수가 있었다. 이것은 ZnS와 ZnO가 어떤 화학적 결합을 이루지 않고 완전히 따로 존재 하거나, 혹은 그들이 따로 존재하되 계면에

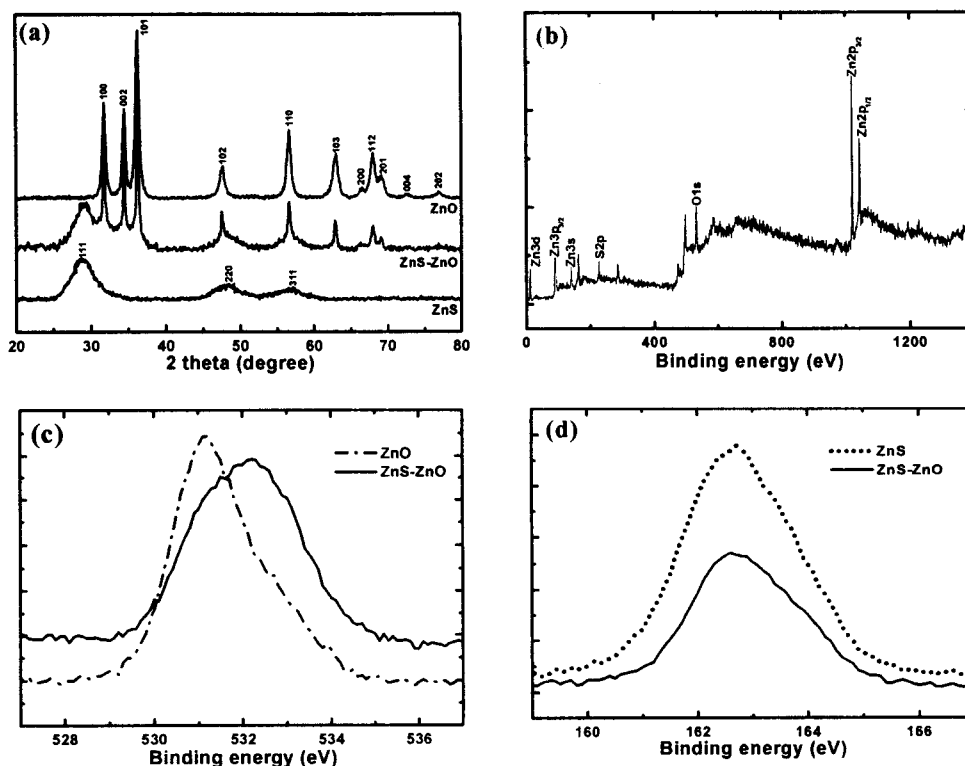


Figure 2. X-ray diffraction patterns of ZnO, ZnS-ZnO, and ZnS (a), XPS hole scanning spectrum of ZnS-ZnO (b), and the fine spectra of O1s (c), S2p (d).

서는 서로 화학적인 작용을 하고 있을 두 가지 가능성을 제시한다. Figure 2(C)에 따르면, ZnS-ZnO의 oxygen peak가 큰 결합에너지 쪽으로 shift가 일어났음을 쉽게 확인할 수 있었다.

또한, Figure 2(d)를 통해 ZnS-ZnO의 sulfur peak가 ZnS의 sulfur peak에 비해 비대칭성이 강함을 알 수 있었다. 이것은 ZnS-ZnO의 경우, 164 eV에서 나타나는 S2p<sub>1/2</sub>의 peak가 ZnS에 비해 강하게 나타나 162.5 eV에서 나타나는 S2p<sub>3/2</sub> peak와 중첩되어 나타나는 결과이다. 결과적으로, Figure 2(a), (c), (d)를 통해 ZnS-ZnO는 ZnS 입자와 ZnO 입자가 분리되어 존재하지만 그것들의 계면에서는 서로 화학적인 결합을 이루고 있다고 할 수 있다.

Figure 3에는 ZnS-ZnO, 순수한 ZnS, ZnO의 자외선-가시광 분광 분석 결과 (UV-Vis DRS) 및 4-CC의 광분해 반응에 대한 각 광촉매들의 활성을 제시하였다. 이미 알려져 바와 같이, ZnS(3.7 eV)와 ZnO(3.0 eV) [4]는 넓은 band-gap energy로 인하여 가시광을 거의 흡수하지 못하는 것으로 나타났다. 반면, ZnS-ZnO는 480 nm 부근에서 threshold wavelength를 가지며 약 420 nm 부근에서 maximum wavelength를 보이는 것으로 나타났다. 또한, Figure 3(a)로부터 산출한 각 촉매의 band-gap energy를 나타낸 Table 1은, ZnS-ZnO가 순수한 ZnS와 ZnO에 비해 훨씬 좁은 band-gap을 가짐으로써 가시광을 흡광할 수 있다는 사실을 뒷받침 해 준다. ZnS-ZnO의 낮은 band-gap energy와 높은 가시광 흡광도는 ZnS 입자와 ZnO 입자 계면에서의 화학적 상호작용에 기인하며, 이는 광촉매들의 활성 차이에 가장 중요한 원인이 된다고 할

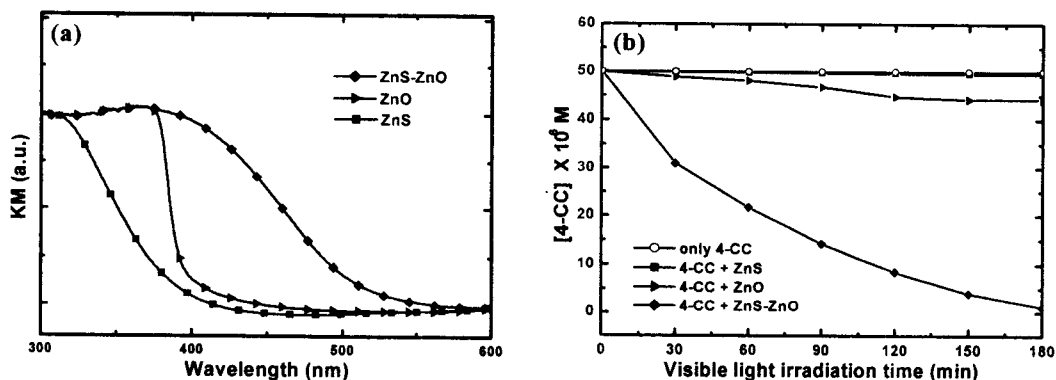


Figure 3. UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS) of ZnS-ZnO, ZnO, and ZnS (a), and their photocatalytic activities under visible light irradiation (b).

수 있다. 이러한 ZnS-ZnO는 4-CC의 광분해 반응에서 ZnS와 ZnO에 비해 월등히 높은 가시광 활성을 보였다.

Table 1. Calculated band gap energy of ZnS, ZnO, and ZnS-ZnO

Photocatalyst	ZnS	ZnO	ZnS-ZnO
	3.65 eV	3.12 eV	2.37 eV

#### 4. 결 론

- 서로 다른 band-gap energy를 가지며 가시광을 흡수하지 못하는 ZnS와 ZnO를 공침 시켜 ZnS-ZnO 복합반도체를 제조함으로써 가시광 감응 광촉매를 제조하였다.
- ZnS와 ZnO 입자 계면에서의 화학적 상호 작용은 ZnS-ZnO의 좁은 band-gap (2.37 eV) 과 높은 가시광 흡광도의 원인 물질이었으며, 이로 인해 우수한 가시광 활성도를 얻을 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

- S. Sakthivel, M. Janczarek, and H. Kisch, Visible light activity and photochemical properties of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19384 (2004).
- C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, Enhanced nitrogen doping in TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Nano letters*, **3**, 1049 (2003).
- P.V. Kamat, R. Huehn, and R. Nicolaescu, A "sense and shoot" approach for photocatalytic degradation of organic contaminants in water, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 788 (2002).
- Y. Xu, and M.A.A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral.*, **85**, 543 (2000).