

가시광선하에서 황화물계 광촉매를 이용한 로다민 B의 광분해 반응기구에 대한 비교 연구

이승현¹, 정영재¹, 이종민¹, 김대성¹, 배은지¹, 홍성수², 이근대^{1,*}

¹부경대학교 공과대학 공업화학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45
²부경대학교 공과대학 화학공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45

(2019년 1월 22일 접수; 2019년 2월 19일 수정본 접수; 2019년 2월 22일 채택)

Comparative Studies on Mechanism of Photocatalytic Degradation of Rhodamine B with Sulfide Catalysts under Visible Light Irradiation

Sung Hyun Lee¹, Young Jae Jeong¹, Jong Min Lee¹, Dae Sung Kim¹,
Eun Ji Bae¹, Seong Soo Hong², and Gun Dae Lee^{1,*}

¹Department of Industrial Chemistry
45 Yongso-ro, Nam-Gu. Busan 48513, Korea
²Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
45 Yongso-ro, Nam-Gu. Busan 48513, Korea

(Received for review January 22, 2019; Revision received February 19, 2019; Accepted February 22, 2019)

요 약

CdS 및 CdZnS/ZnO를 침전법으로 제조하여 가시광선하에서의 로다민 B의 광분해 반응에 대한 광촉매로 이용하였다. 제조된 광촉매들은 X선 회절분석기와 UV-vis 확산반사 분광법 등으로 특성을 분석하였으며, 그 결과 원하는 결정구조를 지닌 광촉매들이 생성되었으며 또한 CdS 및 CdZnS/ZnO 두 가지 광촉매 모두 자외선뿐만 아니라 가시광선 영역의 빛도 효율적으로 흡수함을 알 수 있었다. 여러 종류의 활성 화학종에 대한 포집제를 첨가하면서 각각의 광촉매에 대한 활성을 조사하였으며, 특히 두 가지 촉매상에서의 반응기구 차이점에 중점을 두고 고찰하였다. 이때 CH₃OH, KI 및 p-benzoquinone을 각각 ·OH 라디칼, 광여기 정공 그리고 ·O₂⁻ 라디칼에 대한 포집제로 이용하였다. 각각의 광촉매상에서는 서로 다른 반응기구에 의해서 반응이 진행되는 것으로 나타났다. CdS 광촉매 반응에서는 ·O₂⁻ 라디칼이 그리고 CdZnS/ZnO 광촉매 반응에 있어서는 광여기 정공이 중요한 역할을 하는 것으로 판단되며, 따라서 CdS와 CdZnS/ZnO 각각의 광촉매상에서는 발색단 골격의 탈알킬화 반응 및 발색단 콘쥬게이트 구조의 절단 과정을 통하여 반응이 우선적으로 진행된다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 CdS, CdZnS 그리고 ZnO 각각 반도체들의 전도대와 가전자대의 띠틈 전위와 활성 화학종 생성에 대한 산화 환원 전위의 차이에 주로 기인한 것으로 생각된다.

주제어 : 황화물, 광촉매, 로다민 B, 광분해 반응, 반응기구

Abstract : CdS and CdZnS/ZnO materials were prepared using precipitation method and used as photocatalysts for the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation. The prepared photocatalysts were also characterized by XRD and UV-vis DRS. The results indicated that the photocatalysts with intended crystalline structures were successfully obtained and both the CdS and CdZnS/ZnO can absorb visible light as well as UV. The photocatalytic activities were examined with the addition of scavenger for various active chemical species and the difference of reaction mechanisms over the catalysts were discussed. The CH₃OH, KI and p-benzoquinone were used as scavengers for ·OH radical, photogenerated positive hole and ·O₂⁻ radical, respectively. The CdS and CdZnS/ZnO showed different photocatalytic degradation mechanisms of RhB. It can be

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gdlee@pknu.ac.kr ; Tel: +82-51-629-6443; Fax: +82-51-629-6429

doi: 10.7464/ksct.2019.25.1.046 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

postulated that $\cdot\text{O}_2^-$ radical is the main active species for the reaction over CdS photocatalyst, while the photogenerated positive hole for CdZnS/ZnO photocatalyst. As a result, the predominant reaction pathways over CdS and CdZnS/ZnO photocatalysts were found to be the dealkylation of chromophore skeleton and the cleavage of the conjugated chromophore structure, respectively. The above results may be mainly ascribed to the difference of band edge potential of conduction and valence bands in CdS, CdZnS and ZnO semiconductors and the redox potentials for formation of active chemical species.

Keywords : Sulfide, Photocatalyst, Rhodamine B, Photocatalytic degradation, Reaction mechanism

1. 서론

현대 산업사회의 지속적인 발전을 위해서 가장 선결해야 할 문제중의 하나가 환경오염 문제라 할 수 있다. 환경에 대한 오염원으로는 여러 가지가 있으며, 그중에서도 수질오염을 보면 특히 섬유산업으로부터 배출되는 폐수가 여러 가지 오염물질중에서도 가장 심각한 오염을 유발하는 것으로 알려져 있다[1]. 즉, 섬유 및 염색 산업으로부터 발생하는 폐수는 그 배출되는 물의 양이 상대적으로 많을 뿐만 아니라 오염물질이 복잡하고 분해되기 어려운 화학구조를 지니고 있는 경우가 많다[2]. 이와 같은 수질 오염물질 제거를 위한 방안으로 오래전부터 분리 혹은 산화 처리기술 등이 제시되었다. 그러나 이러한 오염물질 처리 방법은 2차 오염물질의 발생, 저효율, 장시간 처리, 그리고 고비용 등과 같은 문제점을 나타내고 있다[3]. 최근 이러한 문제점을 해결하면서도 보다 친환경적인 방법으로 알려진 고도 산화 처리공정(advanced oxidation process)들이 새로운 오염물질 처리방법으로 제안되었고, 그 중 하나의 방법인 광촉매를 이용한 오염물질 분해 반응은 특히 저농도의 난분해성 유기 오염물질들의 완전 분해가 가능하다는 장점을 지니고 있다. 따라서 반도체 광촉매를 이용하는 오염물질 제거 방법은 궁극적으로는 재생 가능한 에너지원인 태양광을 이용할 수 있고, 또한 여러 종류의 유기 및 무기 오염물질들을 분해 처리할 수 있다는 점에서 학문적인 면에서 뿐만 아니라 실용적인 면에서 있어서도 큰 관심을 모으고 있다.

1970년대 초 반도체 광촉매를 이용하여 여러 종류의 유기 오염물의 분해에 대한 연구를 시작한 이후로 현재까지도 광촉매 반응을 이용한 오염물질 처리 방법에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 이와 같은 광촉매 반응에서는 밴드갭(band gap) 이상의 에너지를 지닌 광조사에 의해 광촉매내에서 여기된 전자와 정공(positive hole)이 생성되어 반응물질과 직접 반응하거나, 또는 여기된 전자와 정공이 광촉매 표면으로 이동한 후 산소나 표면 OH 등과 반응하여 반응성이 큰 화학종을 생성하여 이들 고효율 화학종이 반응물질의 분해 반응에 관여하는 것으로 알려져 있다[4].

여러 종류의 반도체 화합물들이 광촉매로 활용 가능한 것으로 알려져 있으며, 특히 TiO_2 , ZnO, Fe_2O_3 , SnO_2 , WO_3 , CdS, ZnS 등이 비교적 작은 밴드갭과 적절한 밴드 전위를 지니고 있어 현재 광촉매로 널리 채택되고 있다[5]. 그중에서도 TiO_2 는 여러 가지 장점, 즉 강한 산화력, 화학적 안정성 그리고 낮은 독성 및 가격 등을 지니고 있어 현재 광촉매로 가장 널리 활용되고 있다. 그러나 TiO_2 는 효과적인 광반응을 위한 광원

으로 자외선을 필요로 하며, 또한 광조사에 의해 생성되는 여기 전자와 정공사이의 재결합 속도가 빠르다는 문제점을 지니고 있다[6]. 따라서 광촉매 반응에서 궁극적으로 목표로 하는 가시광선용 광촉매의 활용이라는 면에서 볼 때, TiO_2 는 광촉매로서의 한계점을 지니고 있다고 할 수 있다.

이에 따라 최근 가시광선하에서도 높은 활성을 나타내는 광촉매의 개발에 대해 많은 연구가 진행되고 있고, 특히 황화물계 화합물들은 적절한 밴드 구조를 지니고 있어 가시광선 활성 반도체 광촉매 가능 물질로 크게 주목을 받고 있다[7]. 이 중에서도 CdS 화합물은 밴드갭이 작고 가시광의 흡수 능력이 뛰어나다는 점에서 오래전부터 가시광선 활성 광촉매로 크게 관심을 모으고 있는 물질 중의 하나이다[8]. 특히 CdS는 최근 수소발생용 가시광선 광촉매로도 크게 주목을 받고 있고 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며[9], 또한 CdS는 독특한 광화학적 및 물리적 특성을 지니고 있어 수질 오염물질 중의 하나인 염료 오염물 처리를 위한 가시광선용 광촉매로도 크게 관심을 모으고 있다[10,11]. 그러나 순수한 CdS는 광촉매 반응 과정에서의 비교적 낮은 광활성 및 광부식(photocorrosion) 발생이라는 심각한 문제점을 지니고 있다. 즉, 광촉매 반응중 광조사에 의해 생성된 정공이 전자 주개(electron donor)로 작용하는 CdS내의 황화이온을 산화시킴으로써 광부식이 발생하며, 또한 CdS 내에서는 광에 의해 생성되는 여기된 전자와 정공의 재결합이 빨리 진행됨으로써 광촉매로서의 활성이 저하된다는 문제점을 지니고 있다[12].

이러한 CdS의 광촉매로서의 문제점을 해결하기 위한 방안으로 CdS 표면의 귀금속 담지, CdS 격자내로의 주족 원소의 첨가, 고분자 혹은 층상 화합물과 같은 매질 내부로의 CdS 입자 삽입, 상대적으로 넓은 밴드갭을 지닌 다른 반도체 물질과의 결합, CdS/산화물 형태의 이종구조물(heterostructure) 형성 등과 같은 다양한 방법이 제안되었다[13,14]. 최근 이와 같은 CdS의 문제점을 해결하기 위해 합성된 CdZnS/ZnO 광촉매를 로다민 B의 광분해 반응에 적용하여 얻은 연구 결과들을 보면, CdZnS/ZnO는 비교적 높은 활성과 재활용성을 지닌 가시광선용 광촉매로서의 가능성이 매우 높은 것으로 발표되고 있다[15]. 즉 CdS 격자내에 Zn이 첨가되어 CdZnS 형태의 고용체(solid solution)를 형성함으로써 광촉매로서의 안정성이 증가하며, 또한 CdZnS/ZnO 형태의 이종구조물을 형성에 의해 광조사에 의해 생성된 전자와 정공에 대해 보다 효율적인 분리가 가능해져 광촉매로서의 활성이 향상되는 것으로 보고되고 있다[16].

그리고 로다민 B와 같이 알킬아민 작용기를 지닌 염료의 광분해반응은 일반적으로 크게 두 가지의 경쟁적인 반응기

구, 즉 발색단 골격(chromophore skeleton)의 탈알킬화 반응(dealkylation) 혹은 발색단 콘주케이트 구조의 절단 과정을 통하여 반응이 진행되는 것으로 발표되고 있다[17]. 이 때 광촉매 반응의 반응조건에 따라 두 가지 반응기구중 하나에 의해 우선적으로 반응이 진행되며, 가장 중요한 반응조건으로는 광촉매 반응과정에 참여하여 가장 중요한 역할을 하게 되는 반응성 산소 화학종(reactive oxygen species)의 종류인 것으로 보고되고 있다[18]. 여기서 광촉매 반응과정에 관여하는 가장 대표적인 반응성 산소 화학종으로는 $\cdot\text{OH}$ 또는 $\cdot\text{O}_2^-$ 등을 들 수 있다. 그리고 앞서 언급한 로다민 B의 광분해 반응에 대해 CdZnS/ZnO 광촉매를 적용한 결과를 보면, CdZnS/ZnO는 CdS와는 서로 상이한 촉매 반응성을 나타내며 특히 반응 진행 과정에서 촉매의 광부식 현상이 나타나지 않는 높은 안정성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 로다민 B의 광분해 반응에 대한 두 가지의 반응기구중, 발색단 골격의 탈알킬화 반응이 우선적으로 진행되는 CdS와는 달리 CdZnS/ZnO 광촉매 상에서는 발색단 콘주케이트 구조의 절단 과정에 의해 반응이 주로 진행된다는 것을 볼 수 있다[15].

따라서 본 연구에서는 로다민 B의 광분해 반응이 CdZnS/ZnO 혹은 CdS 광촉매상에서 진행될 때 각각 서로 다른 반응기구에 의해 우선적으로 반응이 진행된다는 차이점에 대해 중점을 두고 고찰하였다. 즉 CdS의 광부식에 대한 안정성을 증가시키기 위해 CdZnS를 형성하고 또한 광여기 전자와 정공의 재결합을 억제하기 위하여 ZnO와의 이중 구조물 생성을 생성시켜 제조한 CdZnS/ZnO가 광촉매로서의 안정성과 활성뿐만 아니라 반응기구에 있어서도 CdS와는 다른 결과를 나타냄으로부터, 광촉매 반응과정에서도 각각의 촉매상에서 서로 다른 활성 화학종이 주로 반응에 관여하는 것으로 추정할 수 있다. 이와 같은 연구를 위해 반응과정에서 광촉매 반응 과정에서 관여할 수 있는 여러 종류의 활성 화학종(active chemical species)에 대한 포집제(scavenger)들을 첨가하여 반응을 진행하고 그 결과를 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 광촉매의 제조

본 연구에서 사용한 CdS 및 CdZnS/ZnO 광촉매들은 이미 문헌에 발표된 것과 유사한 방법으로 제조하였다[19]. 먼저 CdS 광촉매의 제조과정을 간략하게 보면, 0.2 M Cd(NO₃)₂ 용액을 강하게 교반하면서 침전제로 과량의 0.2 M Na₂S 용액을 천천히 가한 후, 1 h 이상 계속적으로 교반하면서 침전물을 얻는다. 얻어진 침전물에 대해 증류수 및 에탄올을 이용하여 수차례 세척한 다음, 원심분리하여 최종 침전물을 얻었다. 이 침전물을 90 °C에서 12 h 건조하여 CdS를 제조하였다. 그리고 CdZnS/ZnO 제조과정을 보면 다음과 같다. 이 때 광촉매의 조성으로는 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S의 조성을 지닌 황화물 그리고 CdZnS:ZnO = 1:4의 비율을 지닌 화합물을 광촉매로 택하였으며, 이는 이와 같은 형태의 조성을 지닌 광촉매에서 밴드갭의 넓이와 전도대의 위치가 적절하여 광촉매 활성이 가장 우수한 것

으로 알려져 있기 때문이다[20]. CdZnS/ZnO 제조에 있어서는 먼저 ZnO를 제조하였으며, 이 때 80 °C의 온도를 유지하면서 교반되고 있는 0.2 M Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 용액에 2 M 농도의 NaOH를 가하여 전체 용액의 pH가 8이 될 때까지 조절하였다. 그리고 침전물인 흰색의 Zn(OH)₂를 얻고 약 30 min 동안 숙성한 뒤, 원심분리하여 침전물을 회수한 후 100 °C에서 24 h 건조시켜 최종적으로 ZnO를 제조하였다[21]. 그 다음 얻어진 ZnO를 일정량 채취한 후, 1:1의 비로 혼합된 0.2 M Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 와 0.2 M Cd(NO₃)₂ · 4H₂O 혼합 용액에 첨가하고 침전제로 과량의 0.2 M Na₂S · 9H₂O를 가하여 침전물을 얻었다. 이때 반응온도는 80 °C를 유지하였으며 반응 후 생성된 화합물에 대해 약 30 min 동안의 숙성 및 원심분리 과정을 거쳐 침전물을 회수한 다음 100 °C에서 24 h 건조시켜 최종적으로 CdZnS/ZnO 광촉매를 얻었다. 이 때 CdZnS/ZnO 광촉매는 흰색의 ZnO와는 달리 노란색을 나타내었다.

2.2. 광촉매의 특성분석

제조된 촉매들의 결정구조를 조사하기 위해서 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD; Philips X'pert diffractometer/Cu K α radiation)를 이용하여 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 범위에서 결정각을 확인하였다. 또한 제조된 촉매들의 광흡수 특성을 알아보기 위해서는 UV-vis 확산반사 분광법(UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, UV-vis DRS; Varian Cary 100)을 사용하였다.

2.3. 광촉매의 활성측정

광촉매 실험에는 광원 방향으로 석영창(quartz window)을 장착한 100 mL 크기의 Pyrex 재질 광촉매 반응기를 제작하여 사용하였으며, 광촉매의 농도는 3 g L⁻¹로 하고 반응물인 로다민 B의 농도는 10⁻⁵ mol L⁻¹로 설정하여 실험을 진행하였다. 그리고 광원으로는 300 W 제논램프를 사용하였으며, 이 때 420 nm 필터를 사용하여 자외선 영역의 빛을 차단하고 가시광선 영역 하에서 광촉매 실험을 진행하였다. 또한 광반응을 시작하기 전에 반응물의 흡탈착 평형 조성을 위해 광이 조사되지 않는 조건하에서 광촉매와 반응물질을 포함한 용액을 30 min 동안 교반한 다음, 광촉매 반응을 시작하였다. 광촉매 반응 도중에는 반응용액을 자석 교반기로 교반하였고, 반응물을 일정 시간 간격으로 채취하여 분광광도계(Optizen POP)를 이용하여 분석하였다. 이때 로다민 B가 최대 흡수강도를 나타내는 554 nm에서의 흡광도를 측정하여 반응시간에 따른 반응물의 농도 변화를 구하였다. 그리고 반응기구 추론을 위해 필요시에는 반응을 시작하기 전의 광촉매 반응에 관여할 것으로 예상되는 여러 종류의 활성 화학종에 대한 포집제들을 반응용액에 첨가하여 반응을 진행하고 그 결과를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성분석

제조된 광촉매 화합물들의 결정구조를 확인하기 위해 X-

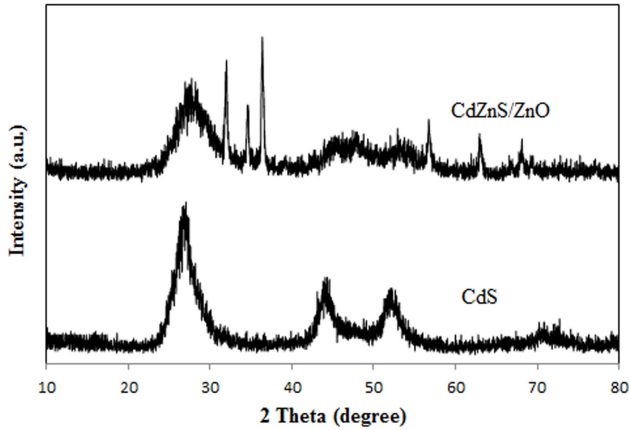


Figure 1. XRD patterns of CdS and CdZnS/ZnO catalysts.

선 회절분석을 하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 일반적으로 CdS는 입방(cubic) 혹은 육방(hexagonal)의 결정구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 이 때 입방 결정구조 CdS의 경우에는 $2\theta = 26.5, 43.9, 52^\circ$ 등에서 (111), (220), (311)면에 해당하는 특성피크를 나타내는 반면, 육방 결정구조 CdS의 경우에는 $2\theta = 24.8, 28.2^\circ$ 등에서 (100), (101)면에 해당하는 특성피크가 나타나는 것으로 보고되고 있다[22]. 먼저 Figure 1의 CdS에 대한 X-선 회절분석 결과를 보면, $2\theta = 26.9, 44.1, 52.2^\circ$ 등에서 뚜렷한 특성피크가 나타남을 볼 수 있고, 이로부터 본 연구에서 제조된 CdS는 입방 결정구조를 지니고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과가 나타난 것은 본 연구에서 CdS 제조가 비교적 낮은 온도에서 그리고 침전법을 이용하여 제조되었기 때문인 것으로 생각된다. 즉 낮은 온도에서 제조되거나 침전법을 통하여 제조되는 CdS는 일반적으로 입방 결정구조를 가지는 것으로 알려져 있다[23, 24]. 또한 Figure 1에 나타난 CdS 특성피크들이 비교적 넓은 폭을 지니므로써 본 연구에서 제조된 CdS는 입자들이 그 크기가 작고 결정성이 비교적 낮은 입자들로 구성됨을 추측할 수 있다[24].

그리고 Figure 1의 CdZnS/ZnO의 X-선 회절분석 결과를 보면, 먼저 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 범위에서 뚜렷한 피크가 나타남을 알 수 있다. 이들 피크를 보다 자세히 살펴보면 $2\theta = 31.7^\circ, 34.4^\circ, 36.2^\circ$ 등에서 나타나는 wurtzite ZnO의 (100), (002), (101)에 해당하는 특성피크(JCPDS 05-0664)임을 확인할 수 있고, 따라서 본 연구에서 제조된 CdZnS/ZnO 광촉매 황화물내의 ZnO는 wurtzite 구조를 지니고 있음을 알 수 있다. 이외에도 $2\theta = 56.7^\circ, 62.9^\circ, 68.0^\circ$ 등에서 wurtzite 구조의 ZnO에 대한 특성피크들을 관찰할 수 있다. 또한 $2\theta = 25^\circ \sim 30^\circ$ 범위에서 비교적 넓은 폭의 피크가 나타남을 볼 수 있으며, 이는 $Cd_xZn_{1-x}S$ 형태의 황화물에 대한 전형적인 X-선 회절 피크인 것으로 보고되고 있다[25].

그리고 $Cd_xZn_{1-x}S$ 형태의 황화물에서 Cd 혹은 Zn의 함량이 증가하면 일반적으로 CdS 혹은 ZnS의 특성피크들이 각각 나타나는 것으로 보고되고 있다[26]. 그러므로 Figure 1에서 볼 수

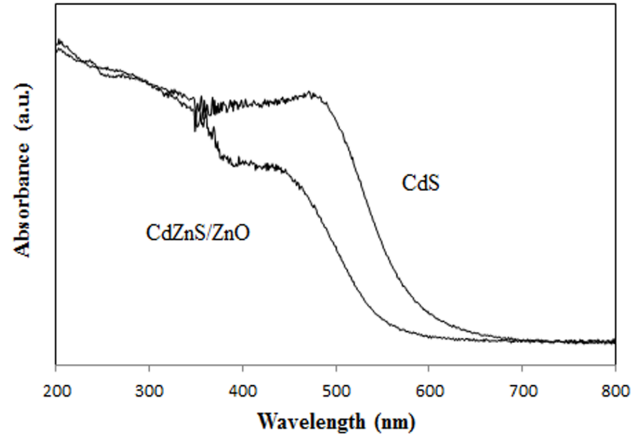


Figure 2. UV-vis DRS of CdS and CdZnS/ZnO catalysts.

있듯이 본 연구에서 제조한 CdZnS/ZnO 황화물 내의 $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 는 CdS와 ZnS의 단순한 혼합물이 아니고 고용체 형태의 황화물을 구성하고 있는 것을 추측할 수 있으며, 또한 넓은 폭의 피크가 관찰됨으로부터 작은 크기의 입자들로 구성된 것임을 알 수 있다[25].

Figure 2에는 본 연구에서 제조된 광촉매들의 광흡수 특성을 알아보기 위해 UV-vis 확산반사 분광법을 이용하여 조사한 CdS와 CdZnS/ZnO의 흡광도 측정결과를 나타내었다. 특히 가시광선 하에서도 활성을 나타낼 수 있는 광촉매는 자외선으로부터 가시광선 영역에 이르는 넓은 범위의 빛을 흡수하는 특성을 가지는 것이 중요하다. 일반적으로 CdS의 광흡수단(absorption edge)은 약 630 nm로 알려져 있으며[10], Figure 2에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 제조한 CdS의 측정 결과에서도 이와 유사한 광 흡수 특성이 나타남을 알 수 있다. 또한 CdZnS/ZnO 광촉매도 자외선뿐만 아니라 가시광선 영역의 빛도 효율적으로 흡수함을 볼 수 있다. 일반적으로 ZnO에서는 400 nm 이하의 빛만 흡수하여 가시광선 영역의 빛 흡수는 거의 나타나지 않으므로 CdZnS/ZnO의 가시광선 흡수특성은 CdZnS에 기인한 것임을 알 수 있다. 실제로 CdZnS/ZnO 형태의 황화물에서 CdZnS 함량증가에 따라 가시광선 영역의 빛에 대한 흡광도도 증가하는 것으로 보고되고 있다[16]. 이 때 CdZnS에 의한 가시광선 영역의 광 흡수 특성에 대해 살펴보면, 먼저 CdZnS의 광 흡수단은 순수한 CdS와 ZnS 각각의 광 흡수단, 즉 약 630와 400 nm 사이의 값을 갖는 것으로 알려져 있으며[20], 특히 CdZnS 중의 Cd 함량이 감소할수록 CdZnS 황화물의 광 흡수단 파장도 감소하는 것으로 발표되고 있다[27]. Figure 2에서 보면 본 연구에서도 제조된 CdZnS/ZnO 광촉매의 광 흡수단도 CdS와 ZnS의 광 흡수단 사이의 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 UV-vis 확산반사 분광법의 측정 결과로부터 본 연구에서 제조된 CdS와 CdZnS/ZnO 광촉매는 모두 가시광선 영역의 빛을 잘 흡수할 수 있음을 확인할 수 있었고, 특히 CdS의 경우가 상대적으로 다소 넓은 파장 영역의 가시광선을 보다 효율적으로 흡수할 수 있음을 알 수 있다.

3.2. 광촉매 활성 및 반응기구

본 연구의 광촉매 실험에서 분해 대상물질로 사용된 로다민 B는 triphenylmethane 계열의 염료로서, 이와 같은 triphenylmethane 계열의 염료는 섬유, 인쇄, 식품 및 화장품 산업 등과 같은 여러 종류의 산업에서 널리 사용되지만 분해처리가 어려워 대표적인 수질 오염물질인 것으로 알려져 있다[28]. 따라서 많은 광촉매 반응 실험에서 분해물질로 연구되어 왔다.

이전의 연구들을 살펴보면, 로다민 B와 같이 알킬아민 작용기를 지닌 화합물의 광분해 반응은 일반적으로 크게 두 가지의 경쟁적인 반응기구, 즉 발색단 골격(chromophore skeleton)의 탈알킬화 반응(dealkylation) 혹은 발색단 콘쥬게이트 구조의 절단 과정 등을 통하여 반응이 진행되는 것으로 발표되고 있다[17]. 이 때 로다민 B는 554 nm에서 그리고 로다민 B의 완전한 탈알킬화 반응의 최종 생성물인 로다민은 498 nm에서 각각 최대 흡수피크를 나타내는 것으로 알려져 있다[29]. 그러므로 광촉매에 의한 로다민 B의 광분해 반응이 탈알킬화 반응기구를 통해 진행될 경우, 반응 과정에서의 생성물들의 최대 흡수파장 변화에 있어서는 554로부터 498 nm로의 단파장 쪽 옮김(hypsochromic shift)현상이 나타나게 된다[17,29]. 반면에 발색단 콘쥬게이트 구조의 절단 과정을 통하여 반응

이 진행될 경우에는 반응 과정에서 생성물들의 최대 흡수파장의 변화가 나타나지 않게 된다.

Figure 3에는 가시광선하에서 CdS 및 CdZnS/ZnO 광촉매를 이용한 로다민 B의 광분해 반응 도중 시간별로 반응용액을 채취하여 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정된 결과를 나타내었다. 여기서 볼 수 있듯이 실제 광촉매 반응이 진행되기 전에 광조사가 되지 않은 조건하에서도 광촉매 표면에의 반응물 흡착에 의해 554 nm의 피크가 일부 감소하는 것을 볼 수 있다. 먼저 Figure 3(a)의 CdS 경우를 보면 광촉매 반응과정에서 생성물들의 최대 흡수파장의 단파장 쪽 옮김 현상이 크게 나타남을 볼 수 있고, 따라서 CdS 광촉매 표면상에서 로다민 B는 주로 탈알킬화 반응기구를 통해 분해 반응이 우선적으로 진행된다는 것으로 알 수 있다. 반면에 Figure 3(b)의 CdZnS/ZnO 경우에 있어서는 반응 도중에 생성물들의 흡수파장의 단파장 쪽 옮김 현상이 거의 관측되지 않음으로부터, CdZnS/ZnO 촉매상의 로다민 B 광분해 반응은 콘쥬게이트 구조의 절단 과정에 의해 우선적으로 진행된다는 것을 볼 수 있다.

이로부터 본 연구에서는 CdS 혹은 CdZnS/ZnO 광촉매상에서 로다민 B의 광분해 반응이 진행될 때 각각 서로 다른 반응기구에 의해 우선적으로 반응이 진행된다는 것을 알 수 있다. 따라서 CdS의 광부식에 대한 안정성을 향상시키기 위해 CdZnS 형태의 고용체를 생성시키고 또한 광여기 전자와 정공의 재결합을 억제하기 위하여 ZnO와의 이종 구조물을 형성시켜 제조한 CdZnS/ZnO가 광촉매로서의 안정성뿐만 아니라 반응기구에 있어서도 CdS와는 다른 결과를 나타냄으로부터, 각각의 촉매상에서의 광촉매 반응과정에서도 서로 다른 활성 화학종이 주로 반응에 관여하는 것으로 예측할 수 있다.

이와 같은 반응기구의 차이점에 대한 연구를 위해 반응과정에서 광촉매 반응 과정에서 관여할 수 있는 여러 종류의 화학종에 대한 포집제들을 첨가하여 반응을 진행하고 그 결과를 검토하였다. 이 때 광촉매 반응에 일반적으로 관여하는 대표적인 화학종인 $\cdot\text{OH}$ 라디칼, 광여기 정공(photogenerated positive hole; h^+) 그리고 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼 각각에 대한 포집제로 CH_3OH , KI 및 p-benzoquinone (BQ)을 택하였으며, 반응진행 과정에 있어서는 반응용액내에서의 이들 포집제들의 농도를 0.001 M로 조절하여 실험을 진행하였다[30,31].

Figure 4에는 가시광선하에서 CdS 및 CdZnS/ZnO 촉매의 로다민 B 광분해 반응에 있어서 포집제 영향에 대한 실험결과를 나타내었다. 가시광선하에서 CdS 광촉매를 이용한 로다민 B 광분해 반응은 오래전부터 연구되어 왔으며, 이 반응은 대표적인 감광반응(photosensitized reaction)으로 알려져 있다[28]. 즉 감광반응에서는 광촉매 표면에 흡착한 염료가 먼저 가시광선에 의해 여기되고, 이 때 여기된 전자 등이 광촉매로 전달된 후 염료들이 생성되는 여러 종류의 활성 화학종과 계속적으로 반응하면서 염료들의 분해반응이 진행되게 된다[32]. 이 때 광촉매와 염료가 모두 가시광선에 의해 여기될 수 있으나, 전체 반응에 대해서 염료의 여기반응이 광촉매 여기보다 더 크게 관여를 하는 것으로 알려져 있으며, 이는 염료 광여기에 대한 양자 효율(quantum efficiency)이 광촉

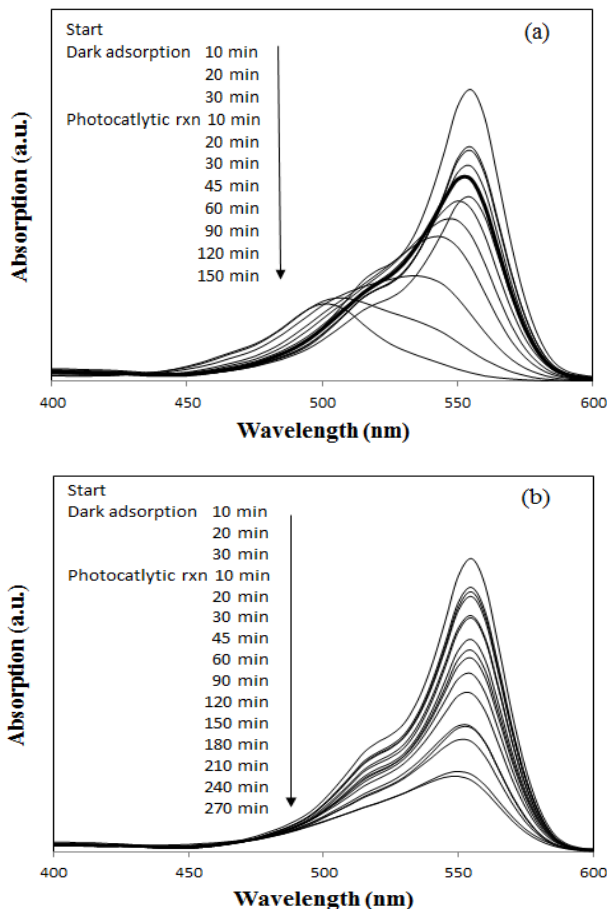


Figure 3. UV-vis spectral change of rhodamine B (RhB) solution in the presence of photocatalyst (a) CdS and (b) CdZnS/ZnO under visible light irradiation.

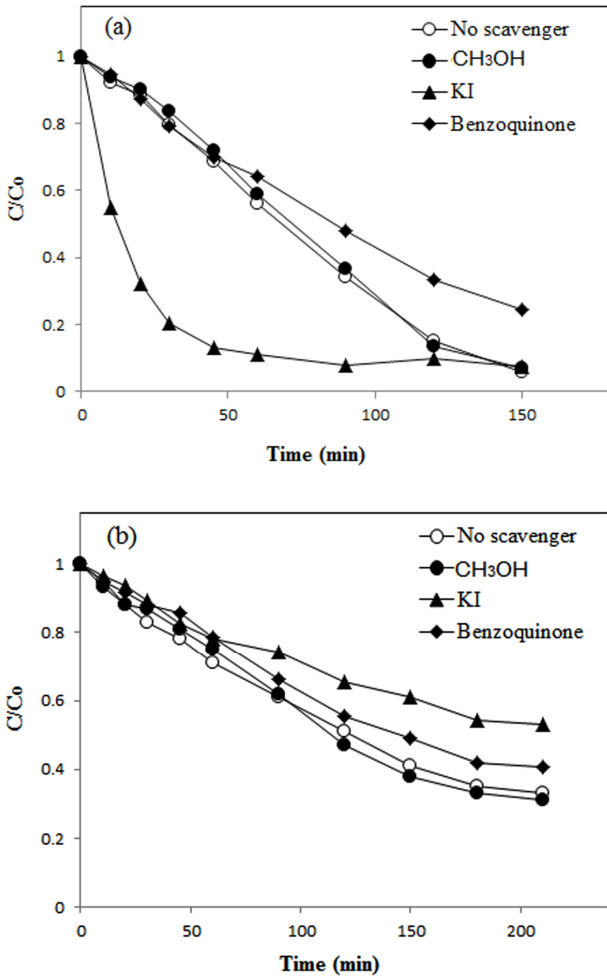


Figure 4. Effect of scavenger on the photocatalytic degradation of rhodamine B in the presence of photocatlyst (a) CdS and (b) CdZnS/ZnO under visible light irradiation.

매 여기에 대한 양자 효율보다 높기 때문인 것으로 발표되고 있다[33].

먼저 Figure 4(a)의 CdS 광촉매 반응에 대한 포집제 첨가 결과를 보면, CH₃OH을 첨가한 경우에는 포집제를 첨가하지 않은 경우와 거의 차이가 없음을 볼 수 있다. 이로부터 CdS 광촉매상에서의 로다민 B의 광분해 반응에는 $\cdot\text{OH}$ 라디칼이 거의 관여하지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 광촉매 반응에 있어서 $\cdot\text{OH}$ 라디칼은 광여기 정공과 OH⁻ 이온이 반응하여 생성되는 것으로 보고되고 있으나, 실제로 CdS 내에서 생성된 광여기 정공은 산화력이 충분하지 않아 $\cdot\text{OH}$ 라디칼을 생성시키지 못하는 것으로 알려져 있다[34]. 그리고 광여기 정공의 포집제인 KI를 첨가한 경우에는 오히려 반응속도가 크게 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이로부터 CdS에서 생성되는 광여기 정공은 로다민 B의 광분해 반응에는 직접적으로 관여하지는 않지만 KI가 정공을 포집하고 이에 따라 생성된 광여기 전자들의 수명이 증가하여 반응에 더 많이 관여하는 것으로 추정된다. 즉 광여기 전자는 주로 산소와 반응하여 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼을 생성하여 여러 종류의 물질의 광분해 반응에 참

여하는 것으로 알려져 있다[33]. 또한 CdS 광촉매에 있어서 가장 큰 문제로 지적되고 있는 광부식은 광여기 정공과 CdS 구조내의 S²⁻가 반응하여 진행되므로[35], 광여기 정공 포집제인 KI 첨가는 광촉매인 CdS의 광부식을 억제하여 반응성이 더욱 향상된 것으로 생각할 수 있다. 그리고 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼에 대한 포집제인 BQ를 첨가한 경우에는 반응속도가 감소한 것을 볼 수 있으며, 이는 앞에서 언급한 바와 CdS 광촉매상에서의 로다민 B의 분해반응에 중요한 역할을 하는 것으로 판단되는 O_2^- 라디칼이 제거됨에 따라 반응속도가 감소한 것으로 생각된다. 따라서 이러한 결과들로부터 CdS 광촉매상에서의 로다민 B의 광분해 반응에는 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼이 가장 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

Figure 4(b)의 CdZnS/ZnO 광촉매 반응에 대한 결과를 보면, CdS 광촉매의 경우와 유사하게 CH₃OH을 첨가한 경우에는 포집제를 첨가하지 않은 경우와 반응속도가 거의 차이가 나지 않음을 볼 수 있다. 이로부터 CdZnS/ZnO 광촉매상에서의 로다민 B의 광분해 반응에도 $\cdot\text{OH}$ 라디칼은 거의 관여하지 않는 것으로 판단된다. 이는 CdZnS/ZnO 내에서 생성된 광여기 정공도 OH⁻ 이온과 반응하여 $\cdot\text{OH}$ 라디칼을 생성시키기에 충분한 산화력을 가지지 못한 것에 기인한 것으로 생각된다[36]. 반면에 광여기 정공의 포집제인 KI를 첨가한 경우에는 상대적으로 크게 반응속도가 감소하는 것을 볼 수 있으며, 따라서 CdZnS/ZnO 광촉매상에서의 로다민 B의 광분해 반응에는 광여기 정공이 크게 관여하는 것으로 판단된다. 이때 CdS와 이에 비해 상대적으로 큰 밴드갭을 지닌 반도체 예를 들면 ZnS와 같은 물질을 혼합하는 경우에는 광부식 현상이 크게 줄어드는 것으로 보고되고 있다[37]. 따라서 CdZnS 내에서 생성되는 광여기 정공은 광부식에는 거의 관여를 하지 않고 반응물의 광분해 반응에 더욱 많이 참여하는 것으로 판단된다. 특히 광촉매의 광여기 정공은 그 자체로도 로다민 B 내의 발색단 콘주케이트 구조 절단 과정 등을 통하여 염료를 쉽게 분해시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다[28]. 이러한 결과들로부터 CdZnS/ZnO 광촉매상에서의 로다민 B의 광분해 반응에는 광여기 정공이 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다. 특히 CdS의 가전자대(valence band)에 비해 더욱 양의 전위 값을 지니는 CdZnS의 가전자대에 생성되는 광여기 정공은 보다 용이하게 로다민 B의 분해를 유발할 수 있을 것으로 생각된다[14].

Figure 5에는 가시광선하에서 CdS 광촉매를 이용한 로다민 B의 광분해 반응 과정에서 여러 가지 활성 화학종에 대한 포집제를 첨가한 경우에 반응 도중 시간별로 반응용액을 채취하여 UV-Vis 흡수 스펙트럼 변화를 측정된 결과를 나타내었다. Figure 5의 결과를 보면 CH₃OH와 KI, 즉 $\cdot\text{OH}$ 라디칼과 광여기 정공에 대한 포집제를 첨가한 경우는 아무런 포집제를 첨가하지 않은 경우(Figure 3(a))와 유사하게 반응 과정에서 생성물들의 최대 흡수파장 변화에 있어서 단파장쪽 움푹 현상이 현저하게 나타남을 알 수 있다. 반면에 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼 포집제인 BQ를 첨가한 경우에는 이러한 단파장쪽 움푹 현상이 거의 관찰되지 않음을 볼 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이

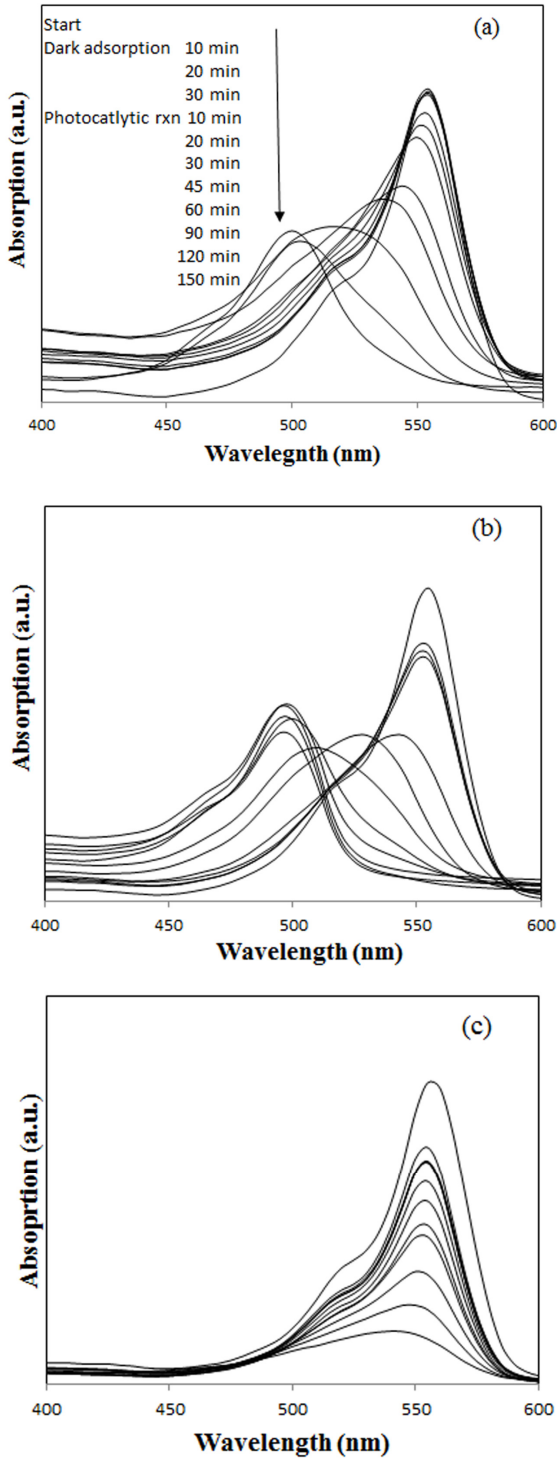


Figure 5. UV-vis spectral changes during photocatalytic degradation of RhB using CdS photocatalyst in the presence of scavenger (a) CH₃OH, (b) KI, and (c) p-benzoquinone.

최대 흡수피크를 554 nm에서 나타내는 로다민 B의 발색단 골격의 탈알킬화 반응이 일어날 경우 최종 생성물은 498 nm에서 최대 흡수피크를 지니는 로다민으로 되게 되며, 따라서 발색단 골격의 탈알킬화 반응에 의해서 로다민 B의 분해반응이 우선적으로 진행될 경우 이와 같은 단파장쪽 움김 현상이

나타나게 된다. 반면에 발색단 콘쥬게이트 구조의 절단 과정을 통하여 로다민 B의 분해반응이 우선적으로 진행될 경우에는 반응 도중 단파장쪽 움김 현상이 거의 관찰되지 않고 554 nm 근처의 흡광도가 계속적으로 감소하게 된다. 그러므로 이러한 결과들로부터 CdS 광촉매상에서의 로다민 B의 광분해 반응과정에서 생성되는 $\cdot\text{OH}$ 라디칼과 광여기 정공은 전체 반응속도에는 어느 정도 영향을 미칠 수도 있으나 반응경로에는 큰 영향을 미치지 않으며, 반면에 반응과정에서 생성되는 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼은 전체 반응경로를 결정하는 데에 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과들을 통해, CdS 광촉매상에서의 로다민 B의 광분해 반응은 발색단 골격의 탈알킬화 반응에 의해서 우선적으로 진행되며, 특히 이때 반응과정에서 생성되는 화학 활성종중의 하나인 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼이 발색단 골격의 탈알킬화 반응에서 중요한 역할을 한다는 것을 추정할 수 있다.

Figure 6에는 Figure 5와 동일한 반응 조건에서 광촉매를 CdZnS/ZnO로 변경하여 진행한 실험 결과를 나타내었다. Figure 6에 나타낸 CH₃OH, KI 및 BQ 등의 세 종류의 포집제, 즉 $\cdot\text{OH}$ 라디칼, 광여기 정공 그리고 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼에 대한 포집제를 첨가한 각각 경우와 아무런 포집제를 첨가하지 않은 경우(Figure 3(b))를 비교해 보면, 모든 경우 반응 도중 현저한 단파장쪽 움김 현상이 관찰되지 않음을 알 수 있다. 즉 모든 경우 반응 도중 단파장쪽 움김 현상없이 554 nm 근처의 흡광도가 계속적으로 감소함을 볼 수 있다. 이 때 Figure 6(a)와 (c)의 결과, 즉 $\cdot\text{OH}$ 라디칼과 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼에 대한 포집제인 CH₃OH 와 BQ를 반응용액에 첨가한 경우는 아무런 포집제를 첨가하지 않은 경우(Figure 3(b))와 유사한 UV-Vis 흡수 스펙트럼 변화를 나타내고 있음을 관찰할 수 있고, 그리고 Figure 6(b)의 광여기 정공 포집제인 KI를 첨가한 경우를 보면 반응 시간에 따른 흡광도 변화가 상대적으로 작음을 알 수 있다. 이러한 결과들로부터 CdZnS/ZnO 광촉매상에서의 로다민 B의 광분해 반응에서 발색단 콘쥬게이트 구조의 절단 반응기구를 통해서 전체 반응이 우선적으로 진행된다는 것을 알 수 있으며, 이 때 $\cdot\text{OH}$ 및 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼은 전체 반응에 큰 영향을 미치지 않으며 반면에 광여기 정공이 발색단 콘쥬게이트 구조의 절단 반응에서 핵심적인 역할을 한다는 것을 유추할 수 있다.

이상의 결과들을 종합해보면, 가시광선하에서 CdS 광촉매상에서의 로다민 B의 광분해 반응에 있어서는 먼저 감광반응에 의해 광촉매 표면에 흡착한 염료가 먼저 가시광선에 의해 여기된 다음 여기된 전자들이 광촉매로 전달된 후 염료들이 반응과정에서 생성되는 화학 활성종중의 하나인 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼과 반응함으로써 발색단 골격의 탈알킬화 반응에 의해서 전체 반응이 우선적으로 진행되는 것으로 판단된다[32]. 이 때 광촉매 내에서는 광여기 염료로부터 전달되는 전자뿐만 아니라 광촉매 자체의 광여기에 의해서도 전도대에 광여기 전자들이 존재할 수 있으며, 이러한 광여기 전자들은 산소와 반응하여 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼을 쉽게 생성하는 것으로 알려져 있다 [33, 34]. 즉, CdS 전도대의 띠끝(band edge) 전위와 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$

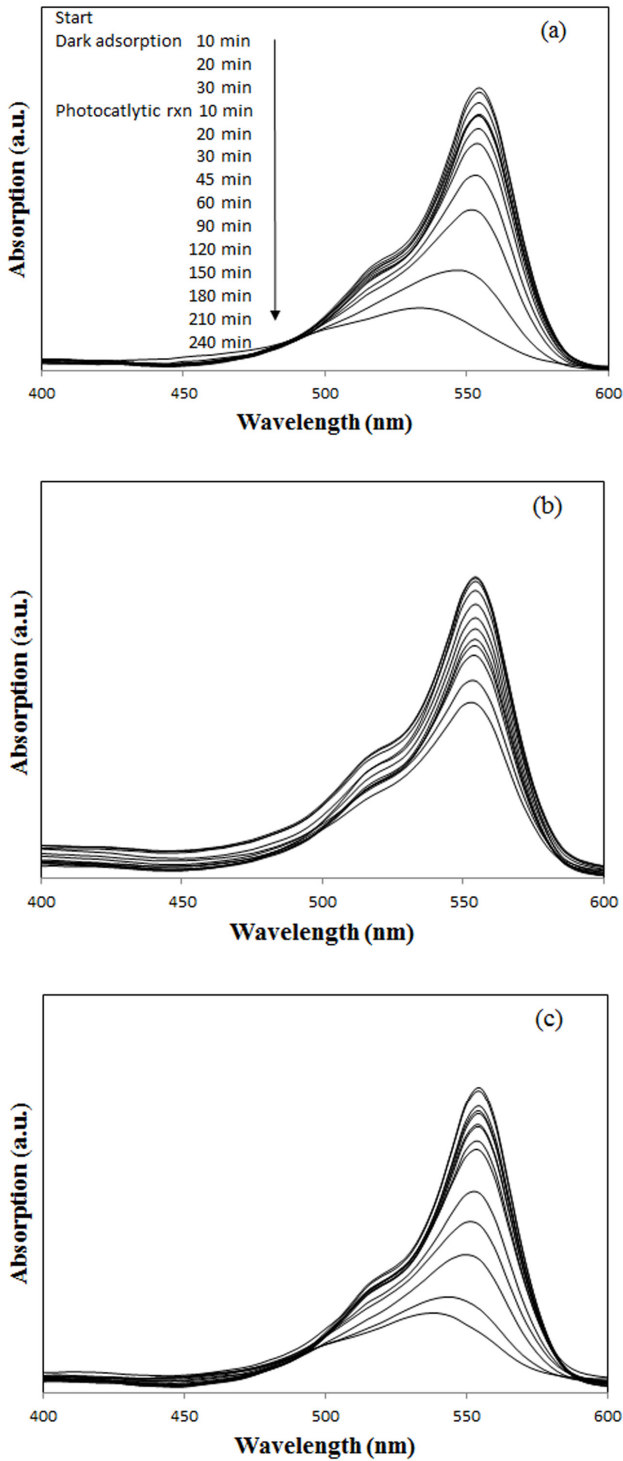


Figure 6. UV-vis spectral changes during photocatalytic degradation of RhB using CdZnS/ZnO photocatalyst in the presence of scavenger (a) CH₃OH, (b) KI, and (c) p-benzoquinone.

산화환원 전위(redox potential)는 각각 -0.57 및 -0.28 eV로 알려져 있으며[38], 따라서 CdS의 광여기 전자들은 산소와 반응하여 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼을 쉽게 생성할 것으로 판단된다. 또한 일반적인 광촉매 반응에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려진 $\cdot\text{OH}$ 라디칼은 CdS 광촉매상에서는 거의 생성되지 않는

것으로 생각되며, 이는 CdS 가전자대의 띠끝 전위(+ 1.68 eV)와 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ 산화환원 전위(+ 2.38 eV) 차이에 기인한 것으로 생각된다. 즉, 일반적으로 수용액내의 광촉매 반응에서 $\cdot\text{OH}$ 라디칼은 광여기 정공과 OH^- 이온이 반응하여 생성되지만 실제로 CdS 내에서 생성된 광여기 정공은 산화력이 충분하지 않아 $\cdot\text{OH}$ 라디칼을 생성시키지 못한다는 것을 예측할 수 있다[34]. 그리고 CdS 내에서 생성되는 광여기 정공은 반응물의 광분해 반응보다는 광촉매 자체의 광부식 반응에 우선적으로 관여하는 것으로 추정된다.

그리고 CdS의 광안정성 및 활성을 증가시키기 제조된 CdZnS/ZnO 촉매상에서의 로다민 B의 광분해 반응의 결과를 보면 CdS의 경우와는 다른 결과들이 나타남을 알 수 있다. 즉 CdZnS/ZnO 촉매상에서는 광조사하에서 생성되는 광여기 정공들이 우선적으로 반응물과 반응하여 전체 반응이 로다민 B 내의 발색단 콘쥬케이트 구조 절단 과정에 의해 진행되는 것으로 판단된다. 그리고 CdZnS/ZnO 촉매의 경우에도 보면, CdZnS 가전자대의 띠끝 전위는 + 2.001 eV로 알려져 있으며[14], 따라서 가시광선 조사하에서 CdZnS/ZnO 촉매에서 생성되는 광여기 정공은 $\cdot\text{OH}$ 라디칼을 생성시키기에 충분한 산화력을 가지지 못한 것으로 판단된다[36]. 그러므로 CdZnS/ZnO 촉매상에서의 광분해 반응에서도 $\cdot\text{OH}$ 라디칼은 반응에 거의 관여하지 않는 것으로 생각된다. 그러나 이러한 CdZnS내에서 생성되는 광여기 정공 그 자체로도 로다민 B와 직접적으로 반응하여 발색단의 콘쥬케이트 구조를 파괴시키기에는 충분한 반응성을 지니고 있는 것으로 발표되고 있다[39]. 반면에 CdZnS/ZnO 내의 광여기 정공은 광촉매 자체의 광부식에도 거의 관여하지 않는 것으로 보고되고 있으며, 이는 CdS 격자내의 Zn 첨가에 따른 전체 격자구조의 변화 혹은 광여기 정공의 이동성(mobility) 변화에 기인한 것으로 발표되고 있다[40,41]. 그리고 CdZnS/ZnO 촉매상에서의 로다민 B의 광분해 반응에서는 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼도 전체 반응에 기여하는 정도가 상대적으로 낮은 것으로 보이며, 이는 광여기 염료로부터 전달되는 전자뿐만 아니라 CdZnS 광촉매 자체의 광여기에 의해서도 CdZnS의 전도대(+ 0.555 eV)에 광여기 전자들이 존재할 수 있으나 이러한 전자들은 CdZnS/ZnO 전체 촉매의 내부에 존재하며 상대적으로 낮은 전위를 갖는 ZnO의 전도대(-0.1 eV)로 쉽게 이동함으로써 $\cdot\text{O}_2^-$ 라디칼을 생성시킬 수 있는 가능성이 낮은 데에 기인한 것으로 사료된다[42].

4. 결론

대표적인 황화물계 광촉매인 CdS 그리고 광촉매로서의 안정성과 활성 증가를 위해 제조한 CdZnS/ZnO를 이용하여 가시광선하에서의 로다민 B의 광분해 반응에 대한 광촉매 활성을 조사하였으며, 특히 이 두 가지 촉매상에서의 반응기구 차이점에 중점을 두고 고찰하였다. 이와 같은 광촉매 반응기구를 보다 자세히 규명하기 위해 광촉매를 이용한 유기 화합물의 광분해 반응에 일반적으로 관여하는 대표적인 화학종인

•OH 라디칼, 광여기 정공 그리고 •O₂⁻ 라디칼에 대한 포집제를 반응 용액에 첨가하고 그 영향을 조사하였으며, 그 결과 CdS 및 CdZnS/ZnO 두 가지 광촉매에서 서로 다른 결과가 나타남을 알 수 있었다. 이로부터 CdS 및 CdZnS/ZnO 두 가지 광촉매상에서는 서로 다른 반응기구에 의해 우선적으로 전체 반응이 진행된다는 것을 알 수 있었다. 즉 CdS 광촉매상에서는 발색단 골격의 탈알킬화 반응 그리고 CdZnS/ZnO 광촉매상에서는 발색단 콘주케이트 구조의 절단 과정을 통하여 반응이 우선적으로 진행된다는 것을 볼 수 있었다. 이는 CdS 광촉매 반응에서는 •O₂⁻ 라디칼이 반응에 크게 관여하며, 반면에 CdZnS/ZnO 광촉매 반응에 있어서는 광여기 정공이 핵심적인 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다.

감사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2017년)에 의하여 연구되었음.

References

- Rao, A. N., Sivasankarb, B., and Sadasivamb, V., "Kinetic Studies on the Photocatalytic Degradation of Direct Yellow 12 in the Presence of ZnO Catalyst," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **306**, 77-81 (2009).
- Khanna, A., and Shetty, V., "Solar Photocatalysis for Treatment of Acid Yellow-17 (AY-17) Dye Contaminated Water using Ag@TiO₂ Core-Shell Structured Nanoparticles," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**, 5692-5707 (2013).
- Chan, S. H. S., Wu, T. Y., Juan, J. C., and Teh, C. Y., "Recent Developments of Metal Oxide Semiconductors as Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Treatment of Dye Waste-water," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**, 1130-1158 (2011).
- Palominos, R., Freer, J., Mondaca, M. A., and Mansilla, H. D., "Evidence for Hole Participation during the Photocatalytic Oxidation of the Antibiotic Flumequine," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **193**, 139-145 (2008).
- Etacheri, V., Valentin, C. D., Schneider, J., Bahnemann, D., and Pillai, S. C., "Visible-Light Activation of TiO₂ Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments," *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **25**, 1-29 (2015).
- Li, X. Z., Li, F. B., Yang, C. L., and Ge, W. K., "Photocatalytic Activity of WO_x-TiO₂ under Visible Light Irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A*, **141**, 209-217 (2001).
- Lei, Z., You, W., Liu, M., Zhou, G., Takata, T., Hara, M., Domen, K., and Li, C., "Photocatalytic Water Reduction under Visible Light on a Novel ZnIn₂S₄ Catalyst Synthesized by Hydrothermal Method," *Chem. Commun.*, 2142-2143 (2003).
- Ganesh, R. S., Sharma, S. K., Durgadevi, E., Navaneethan, M., Binitha, H. S., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C., Hayakawa, Y., and Kim, D. Y., "Surfactant Free Synthesis of CdS Nanospheres, Microstructural Analysis, Chemical Bonding, Optical Properties and Photocatalytic Activities," *Superlattices Microstruct.*, **104**, 247-257 (2017).
- Yue, X., Yi, S., Wang, R., Zhang, Z., and Qiu, S., "Cadmium Sulfide and Nickel Synergetic Co-Catalysts Supported on Graphitic Carbon Nitride for Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution," *Sci. Rep.*, **6**, 22268 (2016).
- Chen, F., Jia, D., Cao, Y., Jin, X., and Liu, A., "Facile Synthesis of CdS Nanorods with Enhanced Photocatalytic Activity," *Ceram. Int.*, **41**, 14604-14609 (2015).
- Sehati, S., and Entezari, M. H., "Sono-intercalation of CdS Nanoparticles into the Layers of Titanate Facilitates the Sunlight Degradation of Congo Red," *J. Colloid Interface Sci.*, **462**, 130-139 (2016).
- Li, Q., Meng, H., Zhou, P., Zheng, Y., Wang, J., Yu, J., and Gong, J., "Cd_{0.5}Zn_{0.5}S Solid Solutions with Controlled Bandgap and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity," *ACS Catal.*, **3**, 882-889 (2013).
- Zhu, H., Jianga, R., Xiao, L., Chang, Y., Guan, Y., Li, X., and Zeng, G., "Photocatalytic Decolorization and Degradation of Congo Red on Innovative Crosslinked Chitosan/Nano-CdS Composite Catalyst under Visible Light Irradiation," *J. Hazard. Mater.*, **169**, 933-940 (2009).
- Zhou, Y., Wang, Y., Wen, T., Zhang, S., Chang, B., and Guo, Y., "Mesoporous Cd_{1-x}Zn_xS Microspheres with Tunable Bandgap and High Specific Surface Areas for Enhance Visible-Light-Driven Hydrogen Generation," *J. Colloid Interface Sci.*, **467**, 97-104 (2016).
- Lee, G. D., Park, S. S., Jin, Y. E., and Hong, S. S., "Recycling Properties of Visible-Light Driven CdZnS/ZnO Photocatalyst Prepared by a Simple Precipitation Method," *Clean Technol.*, **23**, 196-204 (2017).
- Cui, W., Ma, S., Liu, L., Hu, J., Liang, Y., and McEvoy, J. G., "Photocatalytic Activity of Cd_{1-x}Zn_xS/K₂Ti₄O₉ for Rhodamine B Degradation under Visible Light Irradiation," *Appl. Surf. Sci.*, **271**, 171-181 (2013).
- Chen, C., Zhao, W., Li, J., and Zhao, J., "Formation and Identification of Intermediates in Visible-Light-Assisted Photodegradation of Sulfurhodamine-B Dye in Aqueous TiO₂ Dispersion," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3604-3611 (2002).
- Liang, H., Jia, Z., Zhang, H., Wang, X., and Wang, J., "Photocatalysis Oxidation Activity Regulation of Ag/TiO₂ Composites Evaluated by the Selective Oxidation of Rhodamine B," *Appl. Surf. Sci.*, **422**, 1-10 (2017).
- Lee, H. J., Jin, Y. E., Park, S. S., Hong, S. S., and Lee, G. D., "Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/ZnO Photocatalysts under Visible Light Irradiation," *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 356-361 (2015).
- Min, Y., Fan, J., Xu, Q., and Zhang, S., "High Visible-Photoactivity of Spherical Cd_{0.5}Zn_{0.5}S Coupled with Graphene Composite for Decolorizing Organic Dyes," *J. Alloy. Compd.*, **609**, 46-53 (2014).

21. McBride, R. A., Kelly, J. M., and McCormack, D. E., "Growth of Well-Defined ZnO Microparticles by Hydroxide Ion Hydrolysis of Zinc Salts," *J. Mater. Chem.*, **13**, 1196-1201 (2003).
22. Li, Y., Tang, L., Peng, S., Li, Z., and Lu, G., "Phosphate-Assisted Hydrothermal Synthesis of Hexagonal CdS for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution," *CrystEngComm.*, **14**, 6974-6982 (2012).
23. Tai, G. A., Zhou, J. X., and Guo, W. L., "Inorganic Salt-Induced Phase Control and Optical Characterization of Cadmium Sulfide Nanoparticles," *Nanotechnology*, **21**, 175601-175607 (2010).
24. Jing, D., and Guo, L., "A Novel Method for the Preparation of a Highly Stable and Active CdS Photocatalyst with a Special Surface Nanostructure," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11139-11145 (2006).
25. Wang, W., Zhu, W., and Xu, H., "Monodisperse, Mesoporous $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanoparticles as Stable Visible-Light-Driven Photocatalysts," *J. Phys. Chem.*, **112**, 16754-16758 (2008).
26. Deshpande, A., Shah, P., Gholap, R. S., and Gupta, N. M., "Interfacial and Physico-Chemical Properties of Polymer-Supported CdS · ZnS Nanocomposites and Their Role in the Visible-Light Mediated Photocatalytic Splitting of Water," *J. Colloid Interface Sci.*, **333**, 263-268 (2009).
27. Xie, S., Lu, X., Zhai, T., Gan, J., Li, W., Xu, M., Yu, M., Zhang, Y.-M., and Tong, Y., "Controllable Synthesis of $Zn_xCd_{1-x}S@ZnO$ Core-Shell Nanorods with Enhanced Photocatalytic Activity," *Langmuir*, **28**, 10558-10564 (2012).
28. Yu, K., Yang, S., He, H., Sun, C., Gu, C., and Ju, Y., "Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO₃: Pathways and Mechanism," *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10024-10032 (2009).
29. Zhuang, J., Dai, W., Tian, Q., Li, Z., Xie, L., Wang, J., and Liu, P., "Photocatalytic Degradation of RhB over TiO₂ Bilayer Films: Effect of Defects and Their Location," *Langmuir*, **26**, 9686-9694 (2010).
30. An, T., An, J., Yang, H., Li, G., Feng, H., and Nie, X., "Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Antivirus Drug-Lamivudine in TiO₂ Dispersion," *J. Hazard. Mater.*, **197**, 229-236 (2011).
31. Dong, R., Tian, B., Zhang, J., Wang, T., Tao, Q., Bao, S., Yang, F., and Zeng, C., "AgBr@Ag/TiO₂ Core-Shell Composite with Excellent Visible Light Photocatalytic Activity and Hydrothermal Stability," *Catal. Commun.*, **38**, 16-20 (2013).
32. Wu, T., Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H., and Serpone, N., "Photo-assisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO₂ Dispersions," *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5845-5851 (1998).
33. Watanabe, T., Takizawa, T., and Honda, K., "Photocatalysis through Excitation of Adsorbates. 1. Highly Efficient N-Deethylation of Rhodamine B Adsorbed to CdS," *J. Phys. Chem.*, **81**, 1845-1851 (1977).
34. Khan, U. A., Liu, J., Pan, J., Ma, H., Zuo, S., Yu, Y., Ahmad, A., and Li, B., "Fabrication of Floating CdS/EP Photocatalyst by Facile Liquid Phase Deposition for Highly Efficient Degradation of Rhodamine B (RhB) under Visible Light Irradiation," *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **83**, 201-210 (2018).
35. Kudo, A., and Miseki, Y., "Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253-278 (2009).
36. Li, W., Li, D., Meng, S., Chen, W., Fu, X., and Shao, Y., "Novel Approach to Enhance Photosensitized Degradation of Rhodamine B Under Visible Light Irradiation by the $Zn_xCd_{1-x}S/TiO_2$ Nanocomposites," *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 2987-2993 (2011).
37. Xing, C. J., Zhang, Y. J., Yan, W., and Guo, L. J., "Band Structure-Controlled Solid Solution of Photocatalyst for Hydrogen Production by Water Splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 2018-2024 (2006).
38. Cui, W. Q., An, W. J., Liu, J., J. S. Hu, J. S., and Liang, Y. H., "Synthesis of CdS/BiOBr Composite and Its Enhanced Photocatalytic Degradation for Rhodamine B," *Appl. Surf. Sci.*, **319**, 298-305 (2014).
39. Yang, G. R., Zhang, Q., Chang, W., and Yan, W., "Fabrication of $Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$ Heterostructures with Enhanced Photocatalytic Activity," *J. Alloys Compd.*, **580**, 29-36 (2013).
40. Chan, C. C., Chang, C. C., Hsu, C. H., Weng, Y. C., Chen, K. Y., Lin, H. H., Huang, W. C., and Cheng, S. F., "Efficient and Stable Photocatalytic Hydrogen Production from Water Splitting over $Zn_xCd_{1-x}S$ Solid Solutions under Visible Light Irradiation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 1630-1639 (2014).
41. Liu, G., Niu, P., Sun, C., Smith, S. C., Chen, Z., Lu, G. Q., and Cheng, H.-M., "Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C₃N₄," *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11642-11648 (2010).
42. Kozlova, E. A., Markovskaya, D. A., Cherepanova, S. V., Saraev, A. A., Gerasimov, E. Y., Perevalov, T. V., Kaichev, V. V., and Parmon, V. N., "Novel Photocatalysts Based on $Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)_2$ for the Hydrogen Evolution from Water Solution of Ethanol," *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 18758-18769 (2014).