

총 설

광화학적 수소제조를 위한 나노복합 광촉매의 설계

장점석 · 김현규* · 이재성†

포항공과대학교 화학공학과
790-784 경북 포항시 남구 효자동 산 31
*한국기초과학연구원 부산센터
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30
(2007년 7월 10일 접수, 2007년 7월 14일 채택)

Design of Nanocomposite Photocatalysts for Solar Hydrogen Production

Jum Suk Jang, Hyun Gyu Kim* and Jae Sung Lee†

Eco-friendly Catalysis and Energy Laboratory (NRL), Department of Chemical Engineering/School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), San 31 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Kyungbuk 790-784, Korea

**Busan Center, Korea Basic Science Institute (KBSI), San 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea*

(Received 10 July 2007; accepted 14 July 2007)

요 약

광촉매에 의한 수소제조는 재생 가능한 물과 태양에너지로부터 직접적으로 수소에너지를 생산할 수 있는 가장 유망한 기술이다. 지난 수십 년간의 연구에도 불구하고, 고효율과 내구성을 가지는 새로운 가시광 광촉매 소재를 개발하는 것에는 여전히 많은 기술적인 과제가 남아있다. 본 총설에서는 광화학적 수소제조를 위한 새로운 광촉매 소재 개발에 있어서 나노복합 소재의 적용에 대하여 논의하고자 한다. 잘 알려진 소재와 기능의 합리적인 조합과 변형은 가시광 조사 하에 높은 광활성을 가지는 우수한 광촉매를 얻기 위한 효과적인 방법이다.

Abstract – Photocatalytic water splitting (PWS) is the most promising technology to produce H_2 energy directly from renewable water and solar light. In spite of the remarkable progress made in the last decade, there are still many technical challenges remaining particularly in finding new photocatalytic materials with high efficiency and durability. This article discusses the application of nanocomposite materials in search of new photocatalytic materials for solar hydrogen production from water. It has been demonstrated that smart combination and modification of known materials and functions could be fruitful approach for the purpose.

Key words: Photocatalysts, Water Splitting, Hydrogen Production, Nanocomposite

1. 서 론

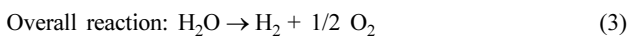
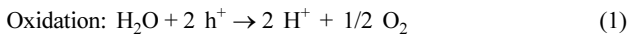
수소는 그 자체의 높은 에너지 용량과 환경친화성으로 인해 미래의 주요 에너지 매개체로서 각광받고 있다. 가까운 미래에 수소는 이미 정립되어 있는 기술에 의해 화석연료로부터 생산될 것으로 예측되고 있지만, 궁극적으로는 태양에너지, 물과 같은 재생 가능한 에너지원으로부터 제조되어야 한다. 광화학적 반응을 이용하여, 풍부하고 재생 가능한 물과 태양 에너지원으로부터 직접적으로 수소를 얻을 수 있는 광촉매적 수소제조는 이러한 목적을 위해 가장 유망한 기술이며, 만약 경제적이고 경쟁력을 가진 기술이 성공적으로 개발된다면 미래에 에너지와 환경문제 모두를 해결할 수 있는 핵심 기술이 될 것이다. 1972년 Fujishima와 Honda[1]가 단

결정 TiO_2 전극을 가지고 물분해를 처음으로 시도한 후에 물분해 실험은 과거 수십년동안 자외선 조사하에서 놀랄만한 결과를 얻었다[2-4]. 하지만, 지구상에 도달하는 태양스펙트럼은 단지 약 4%의 자외선 빛을 포함하기 때문에 자외선하에서 우수한 활성을 보이는 광촉매에 대한 이러한 성과들은 불행하게도 대규모 수소제조를 위한 실용성 측면에서는 그 가치가 제한된다. 태양스펙트럼 중에서 가시광영역은 약 46%를 차지하고 있어서 에너지 이용 측면에서 더 풍부하고, 유용한 영역이다. 그러므로, 가시광 광촉매 개발은 오늘날 광촉매 연구에 있어서 중요한 연구분야이다. 가시광하에서 광촉매를 이용해서 물을 분해하는 실험은 기술적인 어려움으로 인해 소위 ‘화학의 성배(the holy grail of chemistry)’로 불리운다. 하지만, 광촉매적 수소제조를 가까운 미래에 중요한 에너지 전환기술로 만들기 위해서 최근에 세계적으로 많은 연구들이 진행되고 있다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jlee@postech.ac.kr

2. 광촉매에 의한 물분해 (photocatalytic water splitting, PWS)

광화학적 물분해는 반도체 광촉매가 그 자체의 밴드갭 에너지보다 더 큰 에너지를 가지는 광자(photon)를 흡수할 때 시작된다. Fig. 1에서 보여주는 것처럼 광촉매내에 흡수된 에너지는 반도체의 가전자대(valence band)에서 정공(holes)을, 전도대(conduction band)에서 광전자(photoelectron)를 생성한다. 생성된 광전자와 정공은 광촉매의 표면으로 각각 이동하여 아래의 반응식과 같이 수소와 산소를 양론적(2:1)으로 생산하기 위해 물을 환원과 산화시킨다.



광화학적 산화-환원 반응은 Fig. 1에서 보여주는 것처럼 반도체 표면에 침적된 금속(Cat1) 혹은 금속산화물(Cat2) 공촉매(co-catalyst)에서 대개 일어난다. 이들 공촉매는 광여기에 의해 생성된 전하 이동체를 포집하고, 광화학적 산화-환원 반응을 위한 촉매반응 사이트로서의 역할을 한다[5]. 열역학적으로 물로부터 수소와 산소를 제조하기 위해서는 237 kJ/mol의 표준 Gibbs 자유에너지 변화값(ΔG°) 혹은 1.23 eV의 에너지를 필요로 한다. 그러므로, 반도체 광촉매가 물분해를 위해 효과적으로 사용되기 위해서는 1.23 eV보다 더 큰 밴드갭(E_g)을 소유해야만 한다. 이외에도 유용한 전자와 정공의 전달을 위해 전도대는 물의 환원전위(reduction potential)보다는 더 음의 전위에 위치해야 하고, 반면에 가전자대는 물의 산화전위(oxidation potential)보다도 더 양의 전위에 위치해야 한다(Fig. 1).

태양광 조사 하에 광촉매를 이용하여 수소를 제조할 경우 앞서 언급한 물과는 달리 H_2S 와 같이 수소를 포함하는 다른 화합물 또한 수소의 원료가 될 수 있다. H_2S 의 광촉매 분해는 물의 분해보다도 훨씬 적은 39.3 kJ/mol의 표준 Gibbs 자유에너지 변화값(ΔG°) 혹은 약 0.2 eV의 에너지를 필요로 한다. 따라서, H_2S 의 광촉매적

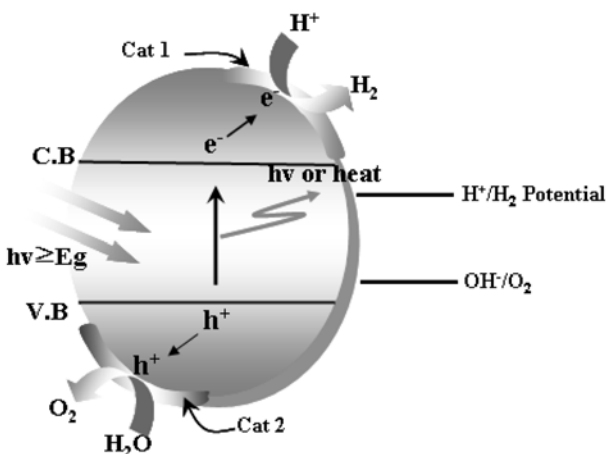


Fig. 1. A model that illustrates the principle of photocatalytic water splitting. Note that the bottom of the conduction band should be located more negative than the water reduction potential, whereas the top of the valence band more positive than the water oxidation potential.

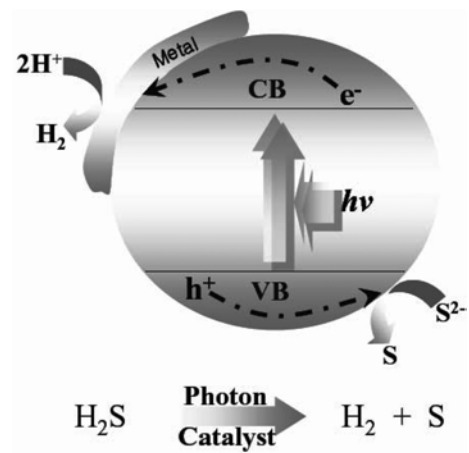


Fig. 2. A model that illustrates the principle of photocatalytic hydrogen production from H_2S . Note that photocatalysts generated hydrogen and sulfur by the photodecomposition of H_2S .

분해는 물분해 보다 열역학적으로 훨씬 유리한 반응이다[6]. 일반적으로 H_2S 기체는 알칼리 수용액안에 효과적으로 용해되며, 용해된 알칼리 금속 황 수용액은 광화학적 수소제조를 위해 황화물계 광촉매의 정공 제거제 혹은 희생시약으로 사용된다. H_2S 의 광분해 반응은 빛의 조사에 의해 반도체 표면에서 생성된 광전자와 정공에 의해 진행된다. 생성된 전자와 정공 쌍은 광촉매 입자의 표면으로 이동하여 흡착된 반응물과 산화와 환원반응을 하여 수소와 황을 생성한다(Fig. 2).

광촉매적 H_2S 분해 동안 발생하는 반응은 아래의 식과 같이 나타낼 수 있다[7, 8].



전체반응은 알칼리 수용액 안에서 용해된 H_2S 가 H_2 와 S^0 로 분해되는 것이지만, 물 또한 반응식 (5)를 통하여 수소 제조에 기여한다[8].

3. 단일 광촉매 성분의 복합화

불행하게도 순수한 물로부터 수소를 제조할 수 있는 광촉매 물질들은 상당히 제한되어 있다. 예를들면, CdS (2.4 eV)와 CdSe (1.7 eV)와 같은 Chalcogenides들은 가시광하에서 이상적인 밴드갭 에너지와 물의 산화-환원을 위한 에너지 준위를 가진다[9,10]. 하지만, 그들은 희생시약이 없으면 가시광 조사하에서 가전자대에 생성된 정공에 의해 Cd^{2+} 와 S^0 로 산화되어 광부식이 쉽게 일어나는 문제점을 가지고 있고, 단일상에서는 낮은 광활성 효율을 나타낸다[11]. 그래서, 우리는 광촉매 물분해 기술이 수소에너지 생산을 위해 중요한 역할을 하도록 하기 위해 우수한 활성과 안정성, 가격 경쟁력을 가지는 새로운 물질을 개발할 필요가 있다. 가시광 조사하에서 효과적으로 물분해가 가능한 광촉매를 개발하기 위한 몇가지 접근방법을 소개하면 다음과 같다(Fig. 3)[12]. 첫째로는 새로운 단일상 산화물 가시광 광촉매 개발, 둘째로는 가시광을 흡수하는 sensitizer와 UV 조사하에 활성이 있는 광촉매를 결합하는 방법,

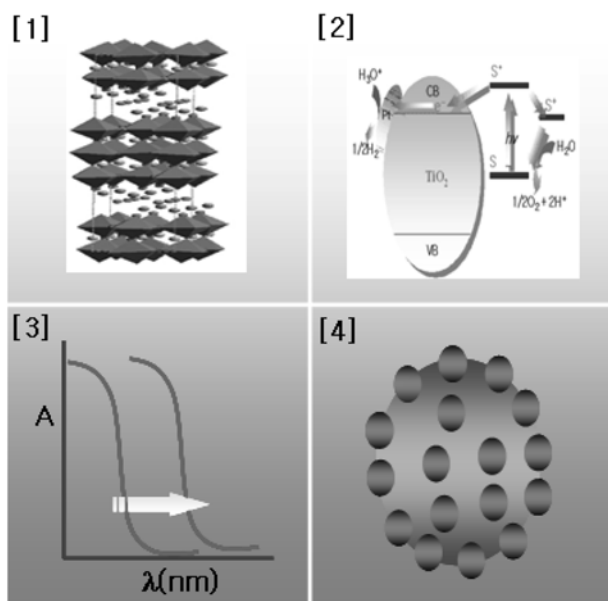


Fig. 3. Search for the visible light induced Photocatalyst. [1] New single phase materials, [2] Decorating UV-active photocatalysts with a photosensitizer (PS), [3] Modification of UV-active photocatalysts and [4] Fabrication of multi-component photocatalyst by forming composites.

셋째는 UV 조사하에 활성이 있는 광촉매를 양이온 혹은 음이온을 이용하여 개질(modification)하여 밴드갭 에너지를 조절하는 방법, 마지막으로는 복합체를 형성하기 위해 다성분 광촉매를 조립하는 방법등이 있다.

앞서 언급한 것처럼 광촉매적 물분해를 위한 광촉매는 에너지 밴드갭과 에너지 밴드위치 두 가지 요구조건을 모두 만족해야만 한다. 단일성분 광촉매가 이러한 요구 조건을 만족할 수 없을 때 다 성분 광촉매는 이러한 문제를 해결할 수 있는 대체방안이 될 수 있다. 광촉매 분야에 있어서 서로 다른 소재들의 기능을 결합하는 방법에는 여러 가지가 있다. 첫번째 방법으로는 electron shuttle로서 사용되는 산화-환원제를 포함하는 수용액 안에 산소를 발생시킬 수 있는 촉매(oxygen producing catalyst, OPC)와 수소를 발생시키는 촉매(hydrogen producing catalyst, HPC)를 단순히 혼합하는 시스템(e.g. WO₃/Cr,Ta-doped SrTiO₃ in I⁻/IO₃⁻ 수용액[13-15])이 있다. 두번째 복합화 방법은 층상화합물 반도체의 층간사이에 가시광 활성을 가지는 나노입자 광촉매를 삽입(e.g. CdS or Fe₂O₃/HNb(Ta)WO₆[10,16], Fe₂O₃/HTiNb(Ta)O₃[17])하는 것이다. 세번째 방법으로는 광여기된 전자와 정공을 효율적으로 분리하기 위해 두가지 다른 밴드위치를 가지는 반도체(e.g. CdS/TiO₂[8,18])를 결합하는 방법이 있다. Nozik[19]은 광전기화학(photoelectrochemical, PEC) 전지를 위해 n-TiO₂/p-GaP 다이오드 전극을 제조하였고, p-n 접합형 PEC 전지는 광화학적 물분해 반응에 있어 단일계 전지인 n-TiO₂ 또는 p-GaP 보다 더 높은 활성을 나타내는 것을 확인하였다. 일반적으로 n-형과 p-형 반도체로서 만들어진 다이오드 구조는 단일계 반도체로 구성되어 있는 디바이스와 비교하였을 때 크게 향상된 활성을 나타낸다는 것을 태양전지(photovoltaic cells) 혹은 광전기화학 전지(photoelectrochemical (PEC) cell) 분야에 보도되었다[20].

본 총설에서는 본 연구팀의 실험결과를 근거로 하여 광화학적

수소제조에 있어 나노복합 광촉매를 제조하는 접근방법을 소개하고자 한다.

4. 산화물 복합광촉매

4-1. 광촉매 p-n 접합 나노다이오드(photocatalytic nanodiode, PCD)

p-n 접합형 다이오드는 에너지 손실을 유도하는 전자-정공 재결합을 최소화하기 위하여 전자-정공 쌍을 효율적인 분리함으로써 높은 광촉매 활성을 얻고자 하는 복합화 기술이다. 우수한 활성을 가지는 광촉매를 개발하기 위해 p-n 접합 개념의 도입, 나노입자의 크기 제어, p-형과 n-형의 접합기술을 활용한다면, p-n형 광촉매 나노다이오드(photocatalytic nanodiode, PCD)를 효과적으로 설계하고, 합성할 수 있다. 본 연구팀에서는 적절한 n-형 반도체의 후보 물질로서 PbBi₂Nb₂O₉(Aurivillius phase) 층상화합물을 선택하였다. PbBi₂Nb₂O₉는 A21am 구조이며, a=b=5.496Å, c=25.55Å인 고결정성의 층상페로스카이트다. HRTEM 사진으로부터 PbBi₂Nb₂O₉는 명확한 층상구조임을 알 수 있다(Fig. 4). 또한, PbBi₂Nb₂O₉는 가시광하에서 산소, 수소의 발생 및 이소프로필 알코올의 분해에도 효율적인 광촉매임을 확인하였다[21]. n-형 반도체인 PbBi₂Nb_{1.9}W_{0.1}O₉(PBNWO)를 제조하기 위해 PbBi₂Nb₂O₉에 hexavalent tungsten(W^{VI})을 도핑하였다. 도핑물질로서 텅스텐이 선택된 중요한 이유는 Tungsten의 원자가 이외에 W^{VI}(0.74 nm)의 원자크기가 Nb^V(0.78 nm)의 원자크기와 유사하기 때문이다. 한편 CaFe₂O₄는 1.9 eV의 밴드갭을 가지는 p-형 금속산화물 반도체로 이미 보고된 재료이다[22]. 본 연구팀은 두 가지 반도체 입자들을 결합하기 위한 방법으로 p-n 접합형 다이오드 입자의 구조를 고안하였다[23]. 즉 p-형 CaFe₂O₄의 나노 크기의 결정입자가 마이크로 크기의 벌크형 물질인 n-형 PbBi₂Nb_{1.9}W_{0.1}O₉ 층상화합물의 표면을 수식하고 있는 구조이다. 먼저 CaFe₂O₄ 나노입자와 PbBi₂Nb_{1.9}W_{0.1}O₉ 마이크로 입자를 줄-겔, 고상반응법에 의해 개별적으로 합성하였다. 그리고, 제조된 PbBi₂Nb_{1.9}W_{0.1}O₉의 벌크형 입자 표면 위에 균일하게 분포된 CaFe₂O₄ 나노입자를 얻기 위해서 수열합성반응(423 K, 7일) 안에서 수열처리를 수행하였다. Fig. 5A는 n-형 PbBi₂Nb_{1.9}W_{0.1}O₉의 표면위

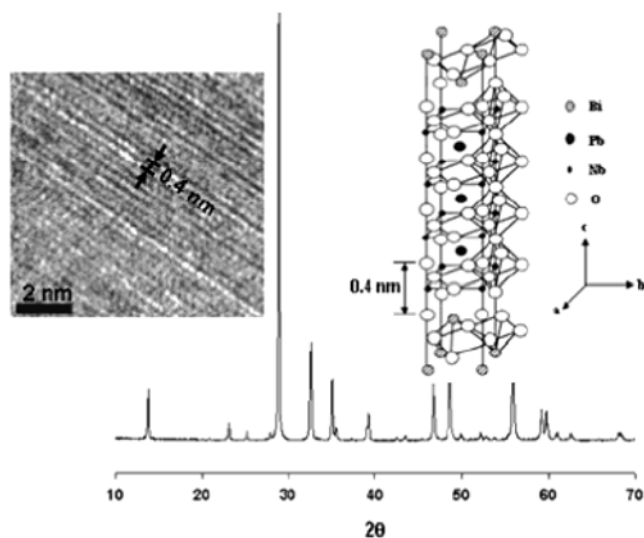


Fig. 4. X-ray diffraction pattern and the high-resolution TEM image of PbBi₂Nb₂O₉, sintered at 1473 K for 24 h and its structure model.

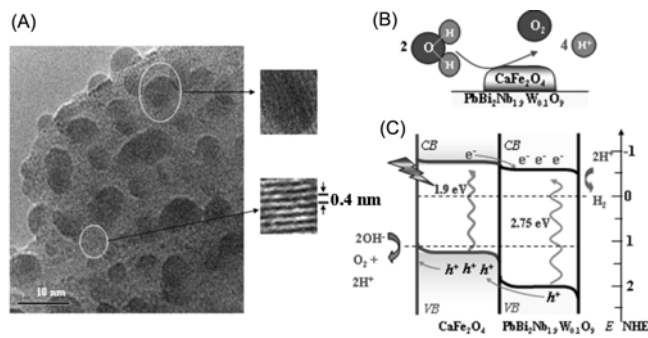


Fig. 5. Proposed photocatalytic nanodiode (PCD) consisting of p-type CaFe_2O_4 and n-type $\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_9$ base perovskite. (A) HRTEM of the fabricated PCD showing the nanocrystalline p- CaFe_2O_4 interfaced on the layers of n- $\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_9$ base. (B) Schematic of one PCD working for water oxidation; (C) Schematic energy band model of a PCD showing the formation of p-n junction and the process of water oxidation. The band positions were derived from flat band potential measurements.

에 균일하게 분산되어 있는 나노입자를 명확히 보여주는 전형적인 HRTEM을 나타낸다. p-n형 접합체의 형상은 5~10 nm의 나노결정 입자들이 잘 분산되어 있음을 알 수 있고, 나노입자의 확대사진에서는 입자의 나노결정성을 확인할 수 있다. Fringe의 확대된 부분은 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_9$ 구조에 해당하는 0.4 nm의 층상두께를 가지는 고결정성인 층상화합물의 존재를 설명해 준다. 이러한 실제적인 관찰에 근거하여 우리는 Fig. 5B 안에서 설명된 것과 같이 PCD의 도식적인 모델을 제안하였다. 광촉매 반응에서 중요한 역할을 하는 계면에서 각각의 나노입자는 bulk 입자와 나노수준의 p-n 접합을 형성한다. PCD의 작용원리는 도식적인 p-n 접합의 에너지 밴드모델로부터 설명이 가능하며, 각 물질의 밴드갭은 흡수스펙트럼에서, 밴드 위치는 flat-band potential 측정으로부터 결정하였다(Fig. 5C). 열적평형에서 두 반도체의 에너지 레벨은 정렬되며, 접합체가 전해질 용액안에 담겨질 때 전도대와 가전자대의 밴드끝은 구부러진다. PCD의 작동은 n-형과 p-형 반도체가 밴드갭 에너지 이상의 광자를 흡수함으로써 시작되며, 생성된 정공과 전자들은 Fig. 5C 안에서 보여주는 에너지 도식에 대응하는 전기장의 영향하에서 분리된다. 생성된 정공은 p-형 CaFe_2O_4 쪽으로 이동하고, 전자는 n-형 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_9$ 쪽으로 이동한다. 따라서, p-n 다이오드 형성의 궁극적인 효과는 전자-정공의 재결합을 최소화하기 위해 전자-정공 쌍을 효율적으로 분리하는 것에 있다. PCD의 n-형과 p-형 반도체의 UV-Visible 흡수파장과 측정된 밴드갭 에너지를 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 물질의 값과 함께 Fig. 6과 Table 1에 나타내었다. 질소가 도핑된 TiO_2 는 Ashai 등[24]에 의해 개발된 잘 알

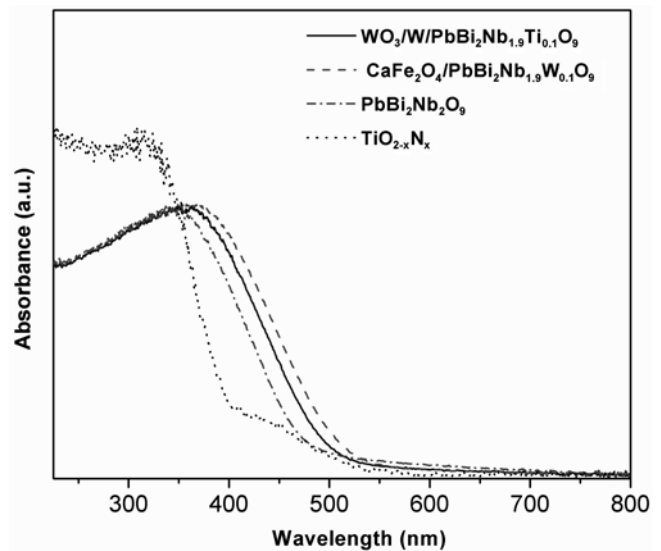


Fig. 6. Optical transitions probed by UV-Vis spectroscopy for $\text{WO}_3/\text{W}/\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_9$, $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_9$, $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ and nitrogen-doped TiO_2 .

려진 가시광 활성 광촉매이다. PCD는 주요 가시광 영역을 포함하는 green 영역 주위의 흡수스펙트럼에 있어서 가파른 시작점을 보였고, 접합체 자체는 옐로우색이었다. PCD의 광촉매적 활성을 평가하기 위해 희생제와 존재하에서 물의 광분해를 조사하였고, 광촉매로서 0.1 wt% Pt를 광촉매 표면에 침적시켰다. Table 1에 기록된 것처럼, PCD는 우수한 광활성을 나타낸다. PCD의 산소발생 ($4 \times$ 발생된 산소 분자의 수/흡수된 광자의 수)의 양자효율은 약 38%로서 측정되었다. 이러한 양자효율 값은 가시광하에서 산소발생을 위해 지금까지 보고된 어떤 결과보다 우수한 것이다. 정공 제거제로서 메탄올을 사용하여 수소발생 실험을 수행하였을 때 발생속도는 산소발생에 비해 더 느린 속도를 보였으며, 수소발생을 위한 양자 효율도 약 4.2%를 나타내었다.

그러므로, p-n 접합형 다이오드는 에너지 손실을 유도하는 전자-정공 재결합을 최소화하여 전자-정공 쌍의 효율적인 분리를 원활하게 함으로써 광촉매적 물분해에 있어서 높은 활성을 나타내는 복합화 기술이다.

4.2. $\text{WO}_3/\text{W}/\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_9$ 나노복합 광촉매(nanocomposite photocatalyst, NCPC)

위에서 언급한 고무적인 결과에도 불구하고, p-n 접합을 형성하는 두가지 반도체사이의 계면은 전자 전달 공정을 방해할 수 있는

Table 1. Band gap energies and photocatalytic activities for H_2 and O_2 evolution

Catalysts	Band gap energy		Hydrogen evolution		Oxygen evolution	
	Eg(eV)	λ_{ab} (nm)	$\mu\text{mol/gcat}\cdot\text{h}$	Q.Y.(%)	$\mu\text{mol/gcat}\cdot\text{h}$	Q.Y.(%)
$\text{WO}_3/\text{W}/\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_9$	2.79	443	49.3	6.1	741	41
$\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_9$	2.75	450	34.8	4.2	675	38
$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2.88	431	7.6	0.95	520	29
CaFe_2O_4	1.99	623	Trace	0	Trace	0
$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$	2.73	451	Trace	0	221	14

Catalyst loaded with 0.1 wt% Pt, 0.3 g; light source, 450 W W-Arc lamp(Oriel) with UV cut-off filter($\lambda \geq 420$ nm). Reaction was performed in aqueous methanol solution for H_2 generation (methanol 30 ml + distilled water 170 ml) or in an aqueous AgNO_3 solution for O_2 generation (0.05 mol/l, 200 ml).

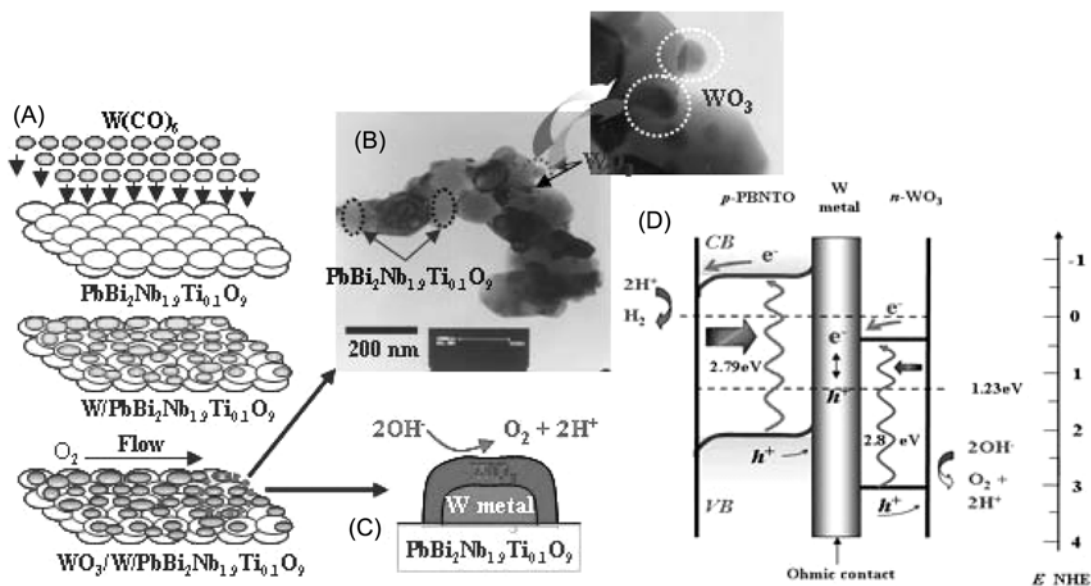


Fig. 7. (A) The Schematic illustrates technique adopted for fabrication of Nanocomposite photocatalyst (NCPC). (B) Typical HRTEM of the fabricated NCPC showing the WO_3 nano-dimensional entities stacking over the surfaces of $\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_9$ base material. (C) Cross sectional schematic of a typical single WO_3 -encapsulated W layer that stacks over base material of p-type $\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_9$. (D) Schematic energy band model diagram of the system shown in Figure 4(C) displaying the formation of W interlayer between p-type and n-type metal oxide semiconductors.

다량의 결함(defects)들을 보유하고 있다는 사실에 주목해야 한다. 이러한 문제를 해결하기 위한 시도로서 본 연구팀은 Ohmic 접합을 가지는 p-n 다이오드 구조의 개념을 가시광 복합광촉매 개발에 도입하였다. 나노복합 광촉매(nanocomposite photocatalyst, NCPC) 입자들은 고상반응(solid state reaction, SSR)과 화학기상 증착(chemical vapor deposition, CVD)법에 의해 p-형 반도체/금속/n-형 반도체의 배열을 가지도록 조립되었다. $\text{WO}_3/\text{W}/\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_9$ 광촉매는 p-형 반도체인 층상페로브스카이트 물질 위에 CVD에 의해 텅스텐 클러스터를 침적시키고, 이어서 텅스텐 금속 층의 윗면에 n-형 WO_3 상층을 얻기 위해 이들 클러스터를 부분적으로 표면 산화시킨다. Fig. 7A는 이러한 NCPC의 조립 공정을 도식적으로 설명한다[25].

Fig. 7B는 NCPC 입자들의 HRTEM 이미지를 보여준다. NCPC는 150~200 nm의 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_9$ (PBNT0) 큰 입자의 표면 위에 30~40 nm WO_3 클러스터가 쌓여 있는 입자배열을 가진다. 복합체에 존재하는 각 성분은 입자형상을 관찰하는 동안 수행된 원소분석(in situ energy dispersive x-ray analysis)에 의해 확인되었다. WO_3 는 잘 알려진 n-형 반도체이고[26], p-형 반도체인 PBNT0를 제조하기 위해서는 Ti^{4+} 를 $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 에 도핑함으로써 얻는다. 실험적인 결과에 근거하여 우리는 Fig. 7C에 설명된 것처럼 NCPC를 위한 도식적인 모델을 제안하였다. PBNT0의 물질 위에 WO_3 로 덮여 있는 W층은 광촉매적 공정에 있어서 Ohmic 접합의 중요한 역할을 나타내며, 이들의 유무는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) depth-profile 분석에 의해 WO_3/W 배열을 나타내는 W^0 와 W^{6+} 를 감지함으로써 확인할 수 있다[27]. NCPC의 작용원리는 Fig. 7D 안에 에너지 밴드 모델의 형태로 도식적으로 보여지며, 여기서 PBNT0의 밴드 위치는 flatband potential을 측정하는 것으로부터 결정되었다[28, 29]. 텅스텐 산화물을 위한 밴드갭의 위치는 보고된 문헌으로부터 얻었다[26]. NCPC가 밴드갭 이상의 에너지를 가진 광자

를 흡수하면, 생성된 전자와 정공은 각각의 반도체의 공간-전하 영역 안에서 분리되고, 산화-환원 반응을 위해 직접적으로 유용하게 사용된다. 따라서, n-형 반도체안에서는 정공, p-형 반도체에서는 전자인 소수 캐리어는 계면으로 이동하고, 각각의 산화와 환원 반응을 개시하기 위해 전해질 용액으로 주입된다. 한편 각각의 반도체 안에서 생성된 다수 캐리어들은 두가지 반도체 사이에 존재하는 Ohmic W층을 향하여 이동 하며, 비복사 결합(nonradiative recombination)에 의해 소멸된다. 그래서, 이러한 공정안에서 형성된 전자와 정공의 최적의 수는 p-형 PBNT0에서는 환원반응, n-형 WO_3 에서는 산화반응이 유용하게 하면서 반도체-용액 계면에서 산화-환원 반응을 촉진할 수 있다. NCPC의 전체적인 효과는 PCD와 마찬가지로 정류 작용에 의한 전자, 정공 분리 이외에도, 두가지 밴드갭의 부분적인 결합에 의해 산화-환원 반응을 위해 필요한 더 높은 전위차를 얻는 것이다. 이들 효과는 가시광하에서 산화-환원 반응에서 더 높은 광촉매 활성을 유도한다.

이들 화합물들의 광학적 특성은 앞서 논의한 다른 시료들과 함께 Fig. 6안에 나타내었다. 각 물질의 UV-visible 흡수파장대로부터 본 연구팀은 물질들의 밴드갭 에너지를 측정하였고, 그 결과를 Table 1안에 정리하였다. 또한, 합성된 물질의 광활성을 평가하기 위해 전자 제거제로 사용되는 AgNO_3 의 존재하에서 물로부터 산소의 발생을 측정하였으며, 그 중에서 NCPC는 최고의 성능을 나타내었다. NCPC로부터 얻어진 산소발생의 양자효율은 약 41%였다. 수소는 정공 제거제로서 methanol을 포함한 수용액으로부터 제조되었다. NCPC는 가시광 조사 하에서의 수소발생에서 가장 높은 활성을 보였으며, dark condition 하에서는 수소를 발생하지 않았으며, 가시광 조사 후에 수소발생은 시작되었다. 수소발생의 속도는 중간에 배기한 후 연속적인 실험에서도 거의 일정하게 유지되었다. 그래서, NCPC 물질은 촉매의 광부식에 대하여 우수한 안정성을 나타낸다. Table 1안에 보여주는 것처럼, 수소발생을 위한 QY

는 약 6.1%로서 다른 시스템과 비교하였을 때 매우 높은 수치이다. NCPC 구조는 두가지 밴드갭의 부분적인 결합에 의해 산화-환원 반응을 위해 더 높은 전위차를 가지게 하고, 효율 손실 요인인 전자-정공 결합을 최소화하여 효율적인 전자-정공 분리를 이루게 한다.

5. 황화물계 복합광촉매 (metal sulfide based composite photocatalysts)

5-1. CdS/TiO₂ 나노-벌크 복합광촉매(nano-bulk composite, NBC)

CdS는 가시광 조사하에 물로부터 산화 및 환원 반응을 동시에 시킬 수 있는 이상적인 밴드갭과 밴드 위치를 가지고 있다. 하지만, 순수한 CdS는 물로부터 수소와 산소의 발생실험을 수행할 경우 가 전자대에서 생성된 정공은 CdS 자체와 반응하여 Cd²⁺와 S⁰로 분해된다. 따라서, 항상 sulfide와 sulfite와 같은 정공 제거제 존재하에서 수소발생 실험을 수행 한다. CdS의 광활성을 향상시키기 위하여 기존의 연구그룹은 CdS에 ZnO, TiO₂, LaMnO₃와 같은 밴드갭 위치가 다른 반도체 물질과 복합화 하거나 층상화합물의 층간에 삽입하는 연구를 수행하였다[30-34]. 본 연구팀에서는 CdS 광촉매의 광활성 개선을 위한 새로운 방법으로서 나노입자 TiO₂가 고 결정성을 가지는 벌크형 CdS 주위를 감싸는 나노-벌크 복합(nano-bulk composite, NBC)광촉매를 설계하여 합성하였다. 복합광촉매 시스템은 가시광($\lambda \geq 420$ nm) 조사하에서 hole scavenger로서 sulfide와 sulfite를 포함하는 물로부터 수소를 제조하는데 있어 예상치 못한 높은 속도를 나타내었다[8, 35].

Fig. 8은 제조된 단일상과 복합체의 XRD pattern을 보여준다. CdS(벌크)/TiO₂ NBC 광촉매에서 CdS의 결정성은 단일상 CdS의 경우만큼 잘 발달된 hexagonal 결정상을 보였다. TiO₂는 단일상과 나노-벌크 복합광촉매안에서 모두 anatase 상을 보였다. 비교군으로 선택된 CdS/TiO₂(벌크) 복합체의 배열에 있어서는 벌크한 TiO₂는 잘 발달된 anatase 상을 CdS 나노입자는 순수한 cubic 상을 확인할 수 있었다.

CdS-TiO₂ 복합 광촉매의 UV-visible 흡수파장대로부터 CdS와 TiO₂는 마치 두 성분의 물리적인 혼합물처럼 CdS와 TiO₂의 각 결

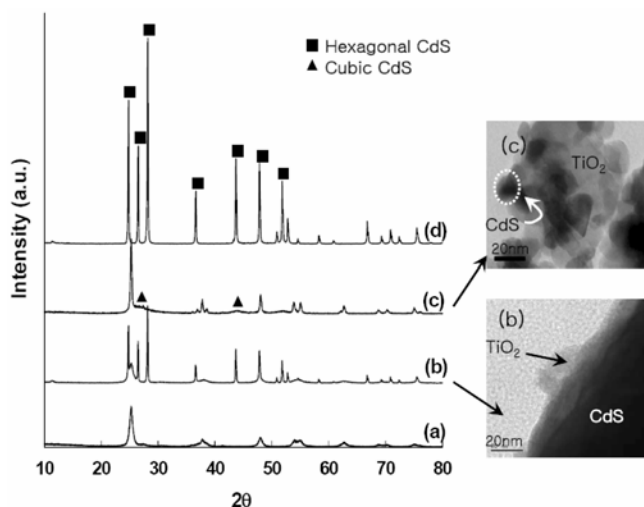


Fig. 8. X-ray diffraction patterns (XRD) of (a) TiO₂ calcined at 673 K, (b) CdS(bulk)/TiO₂, (c) CdS/TiO₂(bulk), and (d) CdS calcined at 1,073 K. TEM images of (b) and (c) show morphologies of the composite samples.

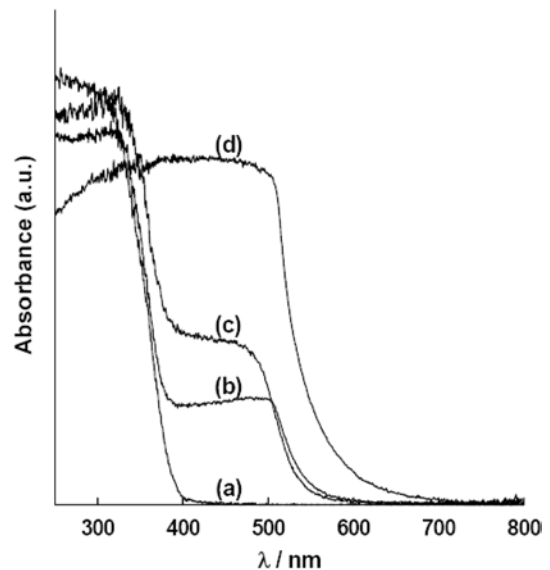


Fig. 9. Diffuse reflection spectra of (a) TiO₂ calcined at 673 K, (b) CdS(bulk)/TiO₂, (c) CdS/TiO₂(bulk), and (d) CdS calcined at 1073 K.

Table 2. Rates of H₂ evolution from an aqueous electrolyte solution over CdS and CdS/TiO₂ composite photocatalysts

Photocatalysts	BET area [m ² /g]	Bandgap energy		H ₂ evolution [μmolh ⁻¹]
		E _g (eV)	λ _{ab} (nm)	
CdS-673 K	28.8	2.18	570	6.9
CdS-1073 K	<1.0	2.18	570	96.4
CdS(bulk)/TiO ₂	97.0	2.25	550	422.4
CdS/TiO ₂ (bulk)	26.0	2.25	550	1.3

Catalyst; 0.1 g, light source; 500 W Hg-Arc lamp (Oriental) with UV cut-off filter ($\lambda \geq 420$ nm), 1 wt% of Pt was deposited on photocatalysts by photodeposition method under visible light ($\lambda \geq 420$ nm) and reaction was performed in 100 mL electrolyte solution.

정상을 그대로 유지하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 9). CdS-TiO₂ 나노-벌크 복합체는 약 10~20 nm의 입자크기를 가진 TiO₂가 약 1~2 μm의 입자크기를 가진 CdS를 둘러싸고 있는 nano-bulk heterojunction 형태이다(Fig. 8). 각 샘플들의 5시간 동안의 평균 수소발생량 및 다른 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다. 세가지 형태의 CdS 광촉매의 수소발생량으로부터 CdS의 결정성이 높을 수록 더 높은 활성을 나타냄을 알 수 있다. 이는 광여기 되는 물질의 결정성이 복합체 형성에 있어서 중요함을 의미한다. 그러므로, CdS-TiO₂ NBC 광촉매의 형성은 벌크 CdS의 광촉매적 활성을 촉진시키기 위한 효과적인 전략이다. Fig. 10은 가시광 조사하에서 CdS(벌크)/TiO₂ 광촉매를 이용하여 여러 가지 전해질 용액 안으로부터 수소를 발생시킨 실험결과를 보여준다. 이러한 복합 광촉매는 NaOH 수용액 안에 용해된 H₂S 전해질용액으로부터 가장 높은 수소발생속도를 보였다. 위의 결과로부터 H₂S를 알칼리 수용액에 용해하면 황화물계 광촉매의 희생시약으로서 효과를 발휘하여, H₂S를 분해 제거하는 환경적인 측면과 수소제조라는 에너지적인 측면에서 모두 효과를 거둘 수가 있다.

CdS-TiO₂ NBC 광촉매에서 TiO₂ 나노입자의 중요한 역할은 Fig. 11에 묘사된 것처럼 CdS로부터 광여기된 전자를 효과적으로 분리하여 CdS 표면으로부터 분리시키는 전자전달체로서 작용한다. CdS

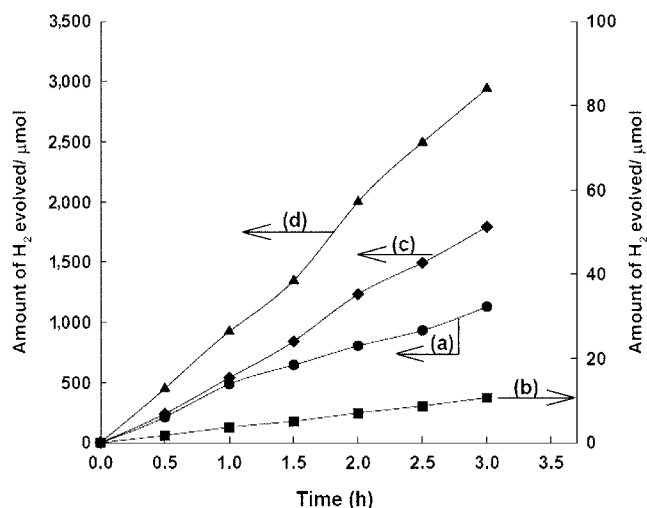


Fig. 10. Photocatalytic hydrogen production over various electrolyte solutions; (a) 0.1 M Na_2S + 0.02 M Na_2SO_3 , (b) H_2S dissolved in H_2O , (c) H_2S dissolved in 0.1M NaOH, and (d) H_2S dissolved in 1 M NaOH. Catalyst: CdS(bulk)/ TiO_2 composite (0.1 g loaded 1 wt% Pt), Light source: Hg-arc lamp (500 W) equipped with UV cut-off filter ($\lambda \geq 420$ nm).

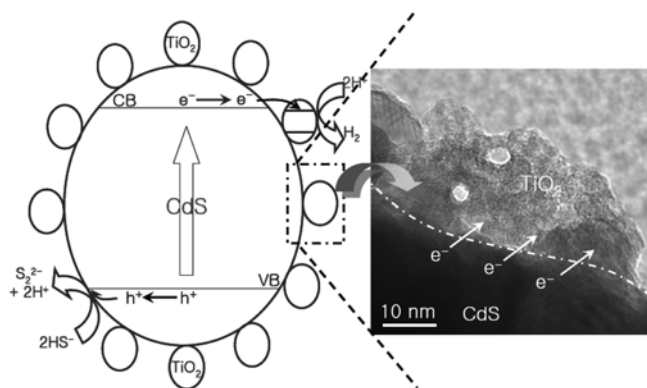


Fig. 11. A new configuration model consisting of bulky CdS with high crystallinity decorated with nanosized TiO_2 particles. The possible role of TiO_2 nanoparticles is to provide sites for collecting the photoelectrons generated from CdS, enabling thereby an efficient electron-hole separation as depicted.

(벌크) 광촉매는 고 결정성으로 인해 전자의 이동이 효과적으로 이루어지며, 이로 인해 낮은 결정성을 가진 CdS 입자에 비해 가시광 조사하에서 높은 광촉매 활성을 보였다. CdS- TiO_2 NBC 광촉매에서는 나노크기 TiO_2 입자가 CdS(벌크) 입자를 둘러싸고 있는 나노-벌크 구조를 형성하여 CdS(벌크)에 생성된 광전자가 TiO_2 나노입자를 향하여 빠르게 표면으로 확산됨으로써 효과적인 charge 분리를 이룬 것으로 이해된다. 역으로 nano-CdS/bulk TiO_2 로 구성된 복합체의 활성이 지극히 낮은 점으로 보아(Fig. 10) 적절한 나노-벌크 복합광촉매의 설계가 높은 광활성을 얻기 위해 중요한 것임을 확인할 수 있었다.

5-2. CdS-AgGaS₂ 광촉매 다이오드(photocatalytic diodes, PCD)

앞서 언급했듯이 두 종류의 광촉매를 복합화한 고효율 p-n 나노 다이오드 복합광촉매 기술은 이상적인 에너지 밴드구조를 가지는 물질을 설계 및 합성하고, 이들을 나노수준에서 복합화하여 고도

의 기능성 재료를 얻고자 하는 핵심적 나노 기술이다. 지금부터 설명하려는 나노다이오드는 앞서 언급된 산화물과는 달리 황화물계 소재를 기반으로 하여 형성된 접합체이다. 나노다이오드의 구성요소로는 p-형 AgGaS₂와 n-형 CdS 반도체를 후보군으로 선택하였으며, 수열처리법을 이용하여 물리적으로 조립하여 광촉매적 나노 다이오드를 제조하였다. 가시광 조사하에서 광화학적 수소제조를 위한 이러한 sulfide계 p-n 접합형 입자 나노다이오드 광촉매는 이전에는 보고된 적이 없었다.

광촉매 나노다이오드를 조립하기 위해 n-형과 p-형 반도체의 한 쌍을 필요로 하며, 이러한 다이오드 구조의 조립법은 광촉매 활성화에 매우 중요한 역할을 한다.

본 연구팀은 벌크형 AgGaS₂의 표면에 CdS 나노입자를 접합시켜 광촉매 나노다이오드를 합성하는 방법으로서 수열처리법을 사용하였다. 먼저, 고상법과 H_2S 후 처리에 의해 벌크형 AgGaS₂를 제조하였다[36]. CdS를 이미 제조된 AgGaS₂의 표면 위에 침전법에 의해 합성 및 침적시켰으며, 수열처리법에 의해 CdS의 결정성을 성장시킴과 동시에 계면에서의 원활한 접합을 유도하였다[37]. UV-Visible 흡수 파장대로부터 CdS/AgGaS₂ 나노다이오드 광촉매도 CdS/ TiO_2 NBC 광촉매의 경우처럼 마치 두 성분인 CdS와 AgGaS₂가 물리적으로 혼합물을 형성하는 것처럼 각 결정상을 그대로 유지하는 것을 확인할 수 있었다[37]. CdS/AgGaS₂ 광촉매 나노다이오드는 약 20 nm 미만의 입자크기를 가진 n-형 CdS가 약 1~2 μm 의 입자크기를 가진 p-형 AgGaS₂의 계면 위에 잘 침적되어 분산되어 있는 형태이다(Fig. 12). 제조된 광촉매의 활성을 평가하기 위해 가시광 조사하에 0.1 M Na_2S 와 0.02 M Na_2SO_3 를 포함하는 수용액으로부터 수소발생실험을 수행하였다(Fig. 13). CdS/AgGaS₂ 광촉매 나노다이오드는 비슷한 결정성을 가진 p-형 AgGaS₂와 n-형 CdS 나노입자의 각각의 수소발생량을 합한 것 보다 더 높은 광활성을 나타내었다. p-형 반도체 AgGaS₂는 296 $\mu\text{mol/h}$ 의 수소발생량을 나타낸 반면, CdS/AgGaS₂ 나노다이오드는 432 $\mu\text{mol/h}$ 의 수소발생량을 보였다. 또한, CdS/AgGaS₂의 수열합

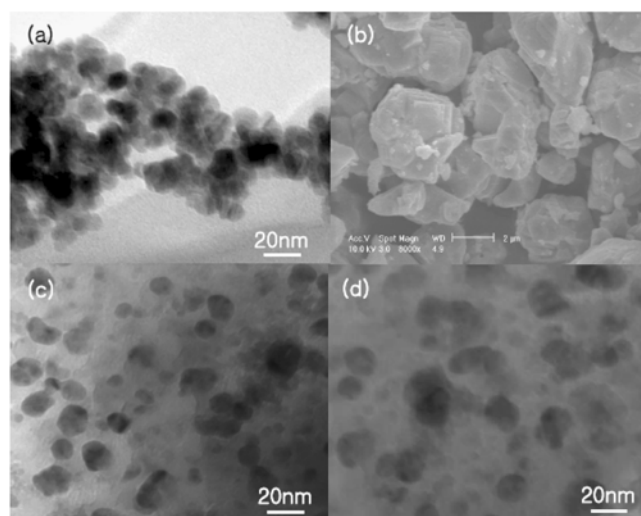


Fig. 12. TEM and SEM images of (a) CdS treated hydrothermally at 393 K for 1 day, (b) AGS treated under H_2S flow at 1,123 K for 3 h, (c) CdS/AGS PCD treated hydrothermally at 393 K for 1 day, (d) CdS/AGS PCD treated hydrothermally at 423 K for 1 day, and (e) 1 wt% Pt deposited on CdS/AGS PCD treated hydrothermally at 423 K for 1 day.

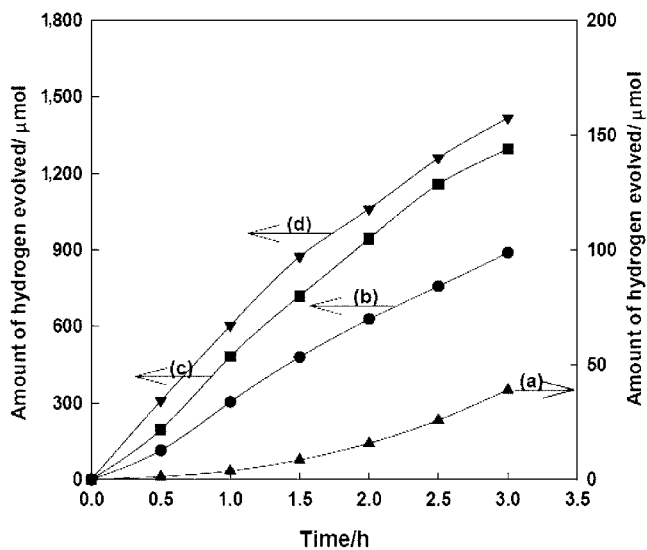


Fig. 13. Photocatalytic hydrogen production at room temperature over (a) CdS treated hydrothermally at 393 K for 1 day, (b) AGS treated under H_2S flow at 1,123 K for 3 h, (c) CdS/AGS PCD treated hydrothermally at 393 K for 1 day, and (d) CdS/AGS PCD treated hydrothermally at 423 K for 1 day. All samples were heat-treated under H_2S/He flow for 3 h before the reaction. Catalysts: 0.1 g loaded with 1 wt% Pt, Electrolyte: 0.1 M Na_2S + 0.02 M Na_2SO_3 .

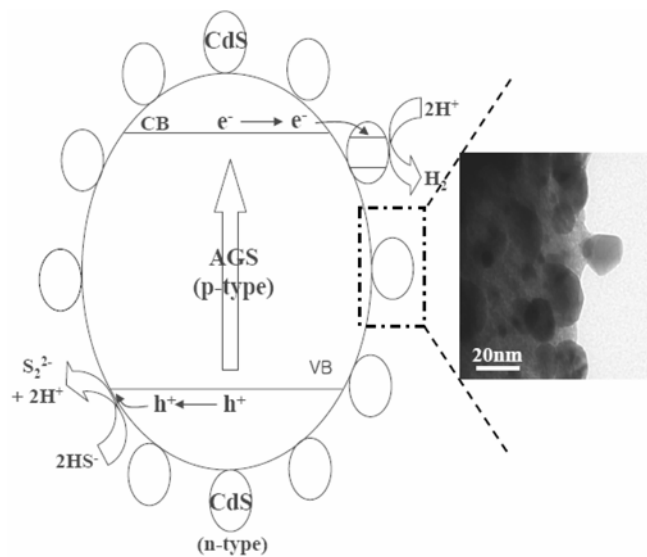


Fig. 14. A configuration model consisting of bulky AGS, p-type semiconductor with high crystallinity decorated with nanosized CdS particles, n-type semiconductor. Inset shows the TEM image that supports this structure model.

성온도를 393 K에서 423 K으로 증가시켰을 때 수소의 발생속도는 약 10%(432 $\mu\text{mol/h}$)가 증가하였다. 이러한 결과는 CdS/AgGaS₂와 같은 광촉매 나노다이오드의 조립조건이 광촉매 활성에 중요한 영향을 미친다는 것을 의미한다.

p-n 접합형 광촉매 나노다이오드의 도식적인 모형을 TEM 이미지와 함께 Fig. 14 안에 나타내었다. p-n 접합형 다이오드 시스템으로부터 관찰된 상승작용(synergy)은 모형도안에서 나타난 것처럼 생성된 전자와 정공들이 반대방향으로 이동하는 정류작용에 의

해 효율적인 전하 분리가 발생하기 때문이다. 이러한 효과는 전자-정공의 재결합 기회를 대폭 감소시킴으로 인하여 가시광 조사하에서 수소제조를 위한 높은 광촉매적 활성을 나타내게 한다.

지금까지의 결과들로부터 p-n 접합 CdS/AgGaS₂ 나노다이오드의 조립은 수열합성법에 의해 성공적으로 이루어졌으며, 가시광조사하에서 수소발생을 위해 우수한 활성을 가지는 광촉매 개발에 훌륭한 전략임을 확인할 수 있었다.

6. 결 언

본 총설에서는 수소 생산을 위한 일차적 에너지원으로서 궁극적으로 태양광을 이용하고, 물을 분해하여 수소를 얻기 위하여 필요한 고효율 가시광 광촉매 설계 및 개발에 대한 우리의 연구노력을 요약하였다. 우리는 광촉매 p-n 나노다이오드, Ohmic 층을 가지는 나노복합 광촉매, 나노-벌크 복합광촉매의 효율적인 배열을 조립하는 기술을 소개하였다. 이러한 접합기술들은 생성된 전자-정공 쌍의 재결합을 방지하여 효율적인 전자-정공 분리를 유도하고, 그 결과 가시광하에서 물분해 또는 수소제조를 위한 높은 활성을 나타낸다. 그러므로, 본 총설에서 언급된 광촉매 복합화 기술들은 광화학적 수소제조에 필요한 효율적인 광촉매 개발을 위한 전략으로서 채용할 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 수소에너지사업의 일환과 교육인적자원부의 BK21 프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Fujishima, A. and Honda, K., "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, **238**(5358), 37-38 (1972).
2. Domen, K., Kudo, A. and Onishi, T., "Mechanism of Photocatalytic Decomposition of Water into H_2 and O_2 over $NiO-SrTiO_3$," *J. Catal.*, **102**(1), 92-98(1986).
3. Inoue, Y., Asai, Y. and Sato, K., "Photocatalysts with Tunnel Structures for Decomposition of Water. Part 1. $BaTi_4O_9$, a Pentagonal Prism Tunnel Structure, and Its Combination with Various Promoters," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**(5), 797-802(1994).
4. Kudo, A. and Kato, H., "Photocatalytic Decomposition of Water into H_2 and O_2 over Novel Photocatalyst $K_3Ta_3Si_2O_{13}$ with Pillared Structure Consisting of Three TaO_6 Chains," *Chem. Lett.*, **20**(9), 867-868(1997).
5. Sakata, T., in Serpone, N. and Pelizzetti, E.(Ed.), *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York(1989).
6. Naman, S. A., Ahwi, S. M. and Al-Emara, K., "Hydrogen Production from the Splitting of H_2S by Visible Light Irradiation of Vanadium Sulfides Dispersion loaded with RuO_2 ," *Inter. J. Hydrogen Energy*, **11**(1), 33-38(1986).
7. Tambwekar, S. V. and Subrahmanyam, M., "Photocatalytic Generation of Hydrogen from Hydrogen Sulfide: An Energy Bargain," *Inter. J. Hydrogen Energy*, **22**(10-11), 959-965(1997).
8. Jang, J. S., Li, W., Oh, S. H. and Lee, J. S., "Fabrication of CdS/

- TiO₂ Nano-Bulk Composite Photocatalysts for Hydrogen Production from Aqueous H₂S Solution under Visible Light," *Chem. Phys. Lett.*, **425**(4-6), 278-282(2006).
9. Koca, M. and Sahin, M., "Photocatalytic Hydrogen Production by Direct Sun Light from Sulfide/Sulfite Solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**(4), 363-367(2002).
 10. Wu, J., Lin, J. M., Shu, Y. B. and Sato, T., "Synthesis and Photocatalytic Properties of Layered HNbWO₆/(Pt, Cd_{0.8}Zn_{0.2}S) Nanocomposites," *J. Mater. Chem.*, **11**(12), 3343-3347(2001).
 11. Frank, A. J. and Honda, K., "Visible-Light-Induced Water Cleavage and Stabilization of n-Type CdS to Photocorrosion with Surface-Attached Polypyrrole-Catalyst Coating," *J. Phys. Chem.*, **86**(11), 1933-1935(1982).
 12. Lee, J. S., "Photocatalytic Water Splitting under Visible Light with Particulate," *Catal. Survey from Asia*, **9**(4), 217-227(2004).
 13. Abe, R., Sayama, K. and Sugihara, H., "Development of New Photocatalytic Water Splitting into H₂ and O₂ using Two Different Semiconductor Photocatalysts and a Shuttle Redox Mediator IO³⁻/I⁻," *J. Phys. Chem. B*, **109**(33), 16052-16061(2005).
 14. Abe, R., Sayama, K., Domen, K. and Arakawa, H., "A New Type of Water Splitting System Composed of Two Different TiO₂ Photocatalysts (Anatase, Rutile) and a IO₃⁻/I⁻ Shuttle Redox Mediator," *Chem. Phys. Lett.*, **344**(3-4), 339-344(2001).
 15. Sayama, K., Mukasa, K., Abe, R., Abe, Y. and Arakawa, H., "Stoichiometric Water Splitting into H₂ and O₂ using a Mixture of Two Different Photocatalysts and an IO₃⁻/I⁻ Shuttle Redox Mediator under Visible Light Irradiation," *Chem. Commun.*, (23), 2416-2417(2001).
 16. Wu, J., Uchida, S., Fujishiro, Y., Yin, S. and Sata, T., "Synthesis and Photocatalytic Properties of HTaWO₆/(Pt, TiO₂) and HTaWO₆/(Pt, Fe₂O₃) Nanocomposites," *Inter. J. Inorg. Mater.*, **1**(3-4), 253-258(1999).
 17. Jang, J. S., Kim, H. G., Reddy, V. R., Bae, S. W., Ji, S. N. and Lee, J. S., "Photocatalytic Water Splitting over Iron Oxide Nanoparticles Intercalated in HTiNb(Ta)O₅ Layered Compounds," *J. Catal.*, **231**(1), 213-222(2005).
 18. Barbeni, M., Pelizzetti, E., Borgarello, E., Serpone, N., Graetzel, M., Balducci, L. and Visca, M., "Hydrogen from Hydrogen Sulfide Cleavage. Improved Efficiencies via Modification of Semiconductor Particulates," *Inter. J. Hydrogen Energy*, **10**(4), 249-53(1985).
 19. Nojik, A. J., "p-n Photoelectrolysis Cells," *Appl. Phys. Lett.*, **29**(3), 150-153(1976).
 20. Khaselev, O. and Turner, J. A., "A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting," *Science*, **280**(5362), 425-427(1998).
 21. Kim, H. G., Hwang, D. W. and Lee, J. S., "An Undoped, Single-Phase Oxide Photocatalyst Working under Visible Light," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(29), 8912-8913(2004).
 22. Matsumoto, Y., "Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis with Iron Complex Oxides," *J. Sol. Stat. Chem.*, **126**(2), 227-234(1996).
 23. Kim, H. G., Borse, P. H., Choi, W. and Lee, J. S., "Photocatalytic Nanodiodes for Visible-Light Photocatalysis," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(29), 4585-4589(2005).
 24. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y., "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science*, **293**(5528), 269-271(2001).
 25. Kim, H. G., Jeong, E. D., Borse, P. H., Jeon, S., Yong, K., Lee, J. S., Li, W. and Oh, S. H., "Photocatalytic Ohmic Layered Nanocomposite for Efficient Utilization of Visible Light Photons," *Appl. Phys. Lett.*, **89**(6), 064103/01-03(2006).
 26. Hwang, D. W., Kim, J., Park, T. J. and Lee, J. S., "Mg-Doped WO₃ as a Novel Photocatalyst for Visible Light-Induced Water Splitting," *Catal. Lett.*, **80**(1-2), 53-57(2002).
 27. Kojima, I. and Kurahashi, M., "Application of Asymmetrical Gaussian/Lorentzian Mixed Function for X-ray Photoelectron Curve Synthesis," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **42**(2), 177-181(1987).
 28. White, J. R. and Bard, A. J., "Electrochemical Investigation of Photocatalysis at CdS Suspensions in the Presence of Methylviologen," *J. Phys. Chem.*, **89**(10), 1947-1954(1985).
 29. Roy, A. M., De, G. C., Sasmal, N. and Bhattacharyya, S. S., "Determination of the Flatband Potential of Semiconductor Particles in Suspension by Photovoltage Measurement," *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**(8), 627-630(1995).
 30. Linkous, C. A., Muradov, N. Z. and Ramser, S. N., "Consideration of Reactor Design for Solar Hydrogen Production from Hydrogen Sulfide using Semiconductor Particulates," *Inter. J. Hydrogen Energy*, **20**(9), 701-709(1995).
 31. Jang, J. S., Choi, S. H., Park, H., Choi, W. and Lee, J. S., "A Composite Photocatalyst of CdS Nanoparticles Deposited on TiO₂ Nanosheets," *J. Nanosci. & Nanotech.*, **6**(11), 3642-3646(2006).
 32. Zou, Z., Ye, J., Sayama, K. and Arakawa, H., "Direct Splitting of Water under Visible Light Irradiation with an Oxide Semiconductor Photocatalyst," *Nature*, **414**(6864), 625-627(2001).
 33. Kato, H. and Kudo, A., "Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium," *J. Phys. Chem. B*, **106**(19), 5029-5034(2002).
 34. Hwang, D. W., Kim, H. G., Lee, J. S., Kim, J., Li, W. and Oh, S. H., "Photocatalytic Hydrogen Production from Water over M-Doped La₂Ti₂O₇ (M=Cr, Fe) under Visible Light Irradiation ($\lambda \geq 420$ nm)," *J. Phys. Chem. B*, **109**(6), 2093-2102(2005).
 35. Jang, J. S., Ji, S. M., Bae, S. W., Son, H. C. and Lee, J. S., "Optimization of CdS/TiO₂ Nano-Bulk Composite Photocatalysts for Hydrogen Production from Na₂S/Na₂SO₃ Aqueous Electrolyte Solution under Visible Light ($\lambda \geq 420$ nm)," *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **188**(1), 112-119(2007).
 36. Jang, J. S., Choi, S. H., Shin, N., Yu, C. and Lee, J. S., "AgGaS₂-type Photocatalysts for Hydrogen Production under Visible Light: Effects of Post-synthetic H₂S Treatment," *J. Sol. Stat. Chem.*, **180**(3), 1110-1118(2007).
 37. Jang, J. S., Hwang, D. W. and Lee, J. S., "CdS-AgGaS₂ Photocatalytic Diodes for Hydrogen Production from Aqueous Na₂S/Na₂SO₃ Electrolyte Solution under Visible Light ($\lambda \geq 420$ nm)," *Catal. Today*, **120**(2), 174-181(2007).