

## 가시광선하에서 CdS와 CdZnS/ZnO 광촉매를 이용한 로다민 B, 메틸 오렌지 및 메틸렌 블루의 광분해 반응

전현웅, 정민교, 안병윤, 홍민성, 성상혁, 이근대\*

부경대학교 공업화학과  
48513 부산광역시 남구 용소로 45

(2020년 11월 3일 접수; 2020년 12월 4일 수정본 접수; 2020년 12월 5일 채택)

## Photocatalytic Degradation of Rhodamine B, Methyl Orange and Methylene Blue with CdS and CdZnS/ZnO Catalysts under Visible Light Irradiation

Hyun Woong Jeon, Min Gyo Jeong, Byeong Yun An, Min Seong Hong,  
Sang Hyeok Seong, and Gun Dae Lee\*

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University,  
45, Yongso-ro, Nam-Gu, Busan 48513, Korea

(Received for review November 3, 2020; Revision received December 4, 2020; Accepted December 5, 2020)

### 요 약

본 연구에서는 단순 침전법으로 제조한 CdS 및 CdZnS/ZnO 광촉매를 이용하여 가시광선하에서 로다민 B, 메틸 오렌지 및 메틸렌 블루 등에 대한 광분해 반응 연구를 수행하였다. 특히 염료와 광촉매의 물리화학적 성질이 전체 광촉매 반응의 반응 경로에 미치는 영향에 대해 중점을 두고 검토하였다. X선 회절분석법, UV-vis 확산반사 분광법 그리고 X선 광전자 분광분석법 등을 이용하여 제조된 촉매들의 물리화학적 특성을 분석하였다. CdS 및 CdZnS/ZnO 광촉매 모두 자외선뿐만 아니라 가시광선 영역에 있어서도 우수한 광흡수 특성을 나타내었다. 메틸 오렌지의 경우에는 CdS 및 CdZnS/ZnO 각각의 광촉매 상에서 동일한 반응기구를 통해 반응이 진행되는 반면, 로다민 B 및 메틸렌 블루는 각각의 광촉매 상에서 서로 다른 반응 경로를 통해 광분해 반응이 진행되는 것으로 나타났다. 특히 메틸렌 블루의 광분해 반응을 보면, CdZnS/ZnO 광촉매 상에서는 주로 단일 분자 형태로 전체 반응이 진행되지만, CdS 상에서는 반응 초기부터 이량체를 형성하였다. 이와 같은 결과들은 CdS 및 CdZnS/ZnO 각각의 반도체 광촉매들의 전도대의 띠틈 전위 차이와 염료들의 흡착 특성 차이에 기인한 것으로 판단된다.

주제어 : CdS, CdZnS/ZnO, 광촉매, 염료, 분해 반응

**Abstract :** In this study, the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB), methyl orange (MO) and methylene blue (MB) was carried out under visible light irradiation using CdS and CdZnS/ZnO photocatalysts prepared by a simple precipitation method. This study focused on examining the effect of physicochemical properties of dye and photocatalyst on the reaction pathway of photocatalytic degradation. The prepared photocatalysts were characterized by XRD, UV-vis DRS and XPS. Both the CdS and CdZnS/ZnO photocatalysts exhibit an excellent absorption in the visible light and the UV light regions. It was observed that the photocatalytic degradation of MO proceeds via the same reaction mechanism on both the CdS and CdZnS/ZnO photocatalysts. However, the photocatalytic degradation of RhB and MB was found to proceed through a different reaction pathway on the CdS and CdZnS/ZnO catalysts. It is interesting to note that MB dimer was formed on the CdS catalyst at the beginning of the photocatalytic reaction, while the MB monomer was degraded during the overall photocatalytic reaction on CdZnS/ZnO. The above results may be mainly ascribed to the difference of band edge potential of the conduction band in the CdS and CdZnS/ZnO semiconductors and the adsorption property of dye on the catalysts.

**Keywords :** CdS, CdZnS/ZnO, Photocatalyst, Dye, Degradation

\* 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.2020.26.4.311 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.

## 1. 서 론

오늘날의 현대 산업사회의 지속적인 발전을 위하여 해결해야 할 중요한 문제로 대두되는 것 중의 하나가 환경오염 문제라고 할 수 있다. 그중 수질오염의 경우를 보면 다양한 오염 발생원이 있을 수 있지만, 특히 섬유, 인쇄, 가죽, 화장품 등의 산업으로부터 방출되는 폐수는 다양한 형태의 염료를 상당량 포함하고 있어 여러 가지 수질 오염원 중에서도 가장 심각한 오염을 유발하는 것으로 알려져 있다[1]. 현재 전 세계적으로 100,000가지 이상의 염료가 시판되고 있으며, 매년 생산되는 전체 염료의 량도  $7 \times 10^5$ 톤 이상인 것으로 보고되고 있다[2]. 현재 널리 사용되고 있는 염료들은 아조(azo), 티아진(thiazine), 플루오레세인(fluorescein) 등의 화학 구조를 가진 경우가 많고, 이들 염료들은 물에 대한 용해도가 높을 뿐만 아니라 발색단(chromophore)의 화학 구조가 높은 결합 에너지를 지니고 있어 수중에서도 장기간 안정한 형태를 유지할 수 있다. 그리고 이러한 염료들은 생분해성이 낮고 또한 잠재적으로는 발암성 물질 혹은 유전적 변이를 유발하는 물질로도 작용할 수 있다[1]. 따라서 이와 같이 독성이 높은 염료 오염물을 보다 안전한 방법으로 제거하기 위한 방안에 대한 관심과 요구가 크게 증가하고 있다[3].

수질 오염물질 제거를 위한 방안에 대해서는 비교적 오래전부터 다양한 방법들이 연구되었고 또한 활용되고 있지만, 기존의 오염물질 처리 방법들은 2차 오염물질의 발생, 저효율, 장시간 처리, 그리고 고비용 등과 같은 문제점을 나타내는 경우가 많다[4]. 최근 이러한 문제점을 해결하기 위한 새로운 오염물질 처리 방법으로 고도 산화 처리공정(advanced oxidation process)이 제안되었고, 그중 하나의 방법인 불균일계 광촉매를 이용한 오염물질 분해 반응은 보다 안전하고 친환경적인 방법으로 앞으로의 전망이 매우 큰 것으로 보고되고 있다[1]. 즉 이와 같은 오염물질 처리 방법에 있어서는 상대적으로 적은 비용이 필요하고 조작 방법이 간단하며 또한  $\cdot\text{OH}$  라디칼과 같은 고활성의 화학종이 반응에 관여함으로써 오염물질을 완전 분해하여 최종적으로는  $\text{CO}_2$ 나  $\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 독성이 없는 물질로 변환시킨다는 장점을 지니게 된다[5].

현재 여러 종류의 반도체 화합물들이 불균일계 광촉매로 적용 가능한 것으로 알려져 있으며, 그중에서도 특히  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{ZnO}$  등이 가장 널리 연구되었고 실제로 여러 분야에서 활용되고 있다. 즉,  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{ZnO}$ 는 강한 산화력, 화학적 안정성 그리고 낮은 독성 및 가격 등과 같은 여러 가지 장점을 지니고 있어 현재 광촉매로 가장 큰 관심을 모아 왔다. 그러나 이들 반도체 광촉매들은 높은 활성을 나타내기 위하여 자외선 광원을 필요로 하며, 또한 광촉매 반응 도중 생성되는 여기 전자와 정공 사이의 재결합 속도가 빠르다는 것과 같은 문제점을 지니고 있다[6]. 이에 따라 최근 지속가능한 에너지원인 가시광선을 광원으로 할 수 있는 광촉매의 개발에 대한 관심과 연구가 크게 증가하였고, 특히 황화물계 화합물들은 작은 밴드갭(band gap)을 지니고 있어 가시광선용 광촉매 가능 물질로 크게 주목을 받고 있다[7]. 그중에서도 오래전부터 안료로도 널리 사용되고

있는 CdS는 밴드갭이 작아 가시광의 흡수가 용이하다는 점에서 가시광선용 광촉매로도 크게 관심을 모으고 있다[8]. 실제로 최근 CdS는 수소 발생을 위한 가시광선용 광촉매로도 크게 주목을 받고 있으며[9], 또한 독특한 광화학적 및 물리적 특성을 지니고 있는 CdS는 수중의 염료 오염물 처리를 위한 가시광선용 광촉매로서도 크게 관심을 모으고 있다[10]. 그러나 순수한 CdS 화합물에 있어서는 광촉매 반응 과정에서 비교적 낮은 활성이 나타날 수 있으며 또한 광부식(photocorrosion)이 발생할 수 있다는 심각한 문제점을 지니고 있다. 즉, CdS 광촉매 내에서는 광조사에 의해 생성되는 여기 전자와 정공의 재결합이 빨리 진행됨으로써 광촉매로서의 활성이 저하될 수 있으며, 특히 CdS에 있어서는 광촉매 반응중 광조사에 의해 반도체 내부에서 생성된 정공이 전자 주개(electron donor)로 작용하는 CdS의 황화 이온을 산화시킴으로써 광부식이 발생한다는 문제점을 지니고 있다[11].

따라서 최근 이와 같이 적절한 광흡수 특성을 보이지만 몇 가지 단점을 나타내는 CdS의 광촉매로서의 문제점을 해결하기 위한 여러 가지 방안들이 제시되고 있다. 즉, CdS 격자 내의 주족 원소의 첨가, CdS 표면에 대한 귀금속 담지, 고분자 또는 층상 화합물과 같은 매질 내부로의 CdS 입자들의 삽입, 상대적으로 넓은 밴드갭을 지닌 또 다른 반도체 물질과의 결합, CdS/산화물 형태와 같은 이종 구조물(heterostructure) 형성 등과 같은 다양한 방법이 제안되고 있다[12,13]. 이와 같은 CdS의 문제점을 해결하기 위한 방안의 하나로 합성된 CdZnS/ZnO를 로다민 B의 광분해 반응에 대한 광촉매로 적용하여 얻은 연구 결과들을 살펴보면, CdZnS/ZnO는 비교적 높은 활성과 재활용성을 지닌 가시광선용 광촉매로서의 가능성이 매우 높은 것을 알 수 있다[14]. 즉, CdZnS 형태의 고용체(solid solution)는 CdS에 비해 광촉매로서의 안정성이 증가하며, 또한 CdZnS/ZnO 형태의 이종 구조물에 있어서는 광조사에 의해 생성된 전자와 정공의 보다 효율적인 분리가 가능해져 결과적으로는 CdZnS/ZnO 광촉매가 비교적 높은 활성과 재활용성을 나타내는 것으로 보고되고 있다[15]. 그리고 로다민 B의 광분해 반응에 대한 CdS와 CdZnS/ZnO 광촉매 각각의 활성을 비교한 최근의 연구 결과를 보면, 이 두 가지 광촉매 상에서 로다민 B는 서로 다른 반응기구를 따라 광분해 반응이 진행된다는 것을 알 수 있었다. 즉, CdS, CdZnS 그리고 ZnO 각각 반도체들의 전도대와 가전자대의 띠 끝 전위(band edge potential)를 포함한 여러 가지 물리화학적 특성 차이에 의해 동일한 염료에 대해서도 CdS와 CdZnS/ZnO 광촉매 상에서 서로 다른 광분해 반응 경로가 나타나는 것으로 발표되었다[16].

본 연구에서는 로다민 B, 메틸 오렌지 및 메틸렌 블루의 3 종류 염료를 분해 대상 물질로 택하고, 이들 염료의 광분해 반응에 대해 CdS와 CdZnS/ZnO를 광촉매로 각각 적용하여 그 분해 반응 결과를 서로 비교하고자 하였다. 이와 같은 로다민 B, 메틸 오렌지 및 메틸렌 블루의 3 종류 염료는 현재 섬유산업에서도 널리 사용되고 있으며[17], 또한 산업폐수에 포함되어 배출될 경우에는 낮은 농도에서도 인간을 포함한 동식물과 주위 생태계에 심각한 부작용을 일으킬 수 있는 것으로 보고되

고 있다[18]. 따라서 이들 염료들은 최근 여러 가지 광촉매 반응에서 분해 대상 물질로 널리 사용되고 있다. 특히 로다민 B, 메틸 오렌지 및 메틸렌 블루의 3 종류 염료는 분자 구조와 크기뿐만 아니라 광흡수 특성도 크게 차이가 나며[19], 수용액 상태에서도 산성 혹은 염기성 안료로서의 서로 다른 물성을 지니고 있음으로부터 광촉매를 이용한 분해 반응에 있어서도 상이한 특성을 나타낼 것으로 예측할 수 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 로다민 B의 광분해 반응에 대해서는 CdS와 CdZnS/ZnO 각각이 광촉매로서의 안정성과 활성뿐만 아니라 반응 기구에 있어서도 서로 다른 결과들이 나타난다는 것이 보고되어 있다. 따라서 본 연구에서는 로다민 B뿐만 아니라 이 염료와는 물리화학적 특성이 상이한 메틸 오렌지와 메틸렌 블루를 포함하여 총 3 종류 염료에 대해 CdS와 CdZnS/ZnO 광촉매를 이용한 광분해 반응을 진행하고 그 결과를 서로 비교하여 분해반응 대상 물질인 염료의 물리화학적 성질과 광촉매의 특성 등이 전체 광촉매 반응에 있어서의 반응 경로에 미치는 영향에 대해 검토하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 광촉매의 제조

본 연구에서는 기존의 문헌에 발표된 것과 유사한 방법, 즉 단순 침전법으로 CdS와 CdZnS/ZnO 광촉매를 제조하여 사용하였다[20]. 먼저 이들 광촉매의 제조과정을 간략하게 살펴보면, CdS의 제조에 있어서는 일정량의 0.2 M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액을 교반하면서 과량의 0.2 M Na<sub>2</sub>S 용액을 침전제로 천천히 가한 후, 1시간 이상 계속적으로 교반하면서 침전물을 얻는다. 얻어진 침전물을 증류수 및 에탄올로 수차례 세척한 다음, 원심분리법을 이용하여 최종 침전물을 얻었다. 이 침전물을 90 °C에서 12시간 건조하여 CdS를 제조하였다. 그리고 CdZnS/ZnO 광촉매에 있어서는 황화물계 광촉매의 조성으로는 Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S를 그리고 CdZnS:ZnO의 비는 1:4의 비율을 지닌 화합물을 광촉매로 택하였다. 즉, 이와 같은 형태의 조성을 지닌 화합물 광촉매에서는 밴드갭의 넓이와 전도대와 가전자대의 띠틈 전위 등이 적절하여 광촉매로서의 활성이 우수한 것으로 알려져 있다[21]. CdZnS/ZnO 제조에 있어서는 먼저 ZnO를 제조하였다. 80 °C 온도의 0.2 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 용액을 교반하면서 여기에 2 M 농도의 NaOH를 가하여 전체 용액의 pH가 8이 될 때까지 조절하여 침전물인 흰색의 Zn(OH)<sub>2</sub>를 얻은 다음 약 30분간 숙성한 뒤, 원심분리를 이용하여 침전물을 회수하였다. 그리고 이 침전물을 100 °C로 24시간 건조시켜 최종적으로 흰색의 ZnO를 제조하였다[22]. 그 다음 이와 같은 방법으로 얻어진 ZnO를 일정량 채취한 후, 0.2 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 0.2 M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O를 1:1의 비로 혼합한 용액에 첨가하고 침전제로 다시 과량의 0.2 M Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O를 가하여 침전물을 얻었다. 이때 반응온도는 80 °C를 유지하였으며 반응후 화합물을 약 30분간의 숙성시키고 원심분리 과정을 거쳐 침전물을 회수하였다. 그리고 이 침전물을 100 °C에서 24시간 건조시켜 노란색을 띄는 최종 CdZnS/ZnO 광촉매를 얻었다.

### 2.2. 광촉매의 특성분석

X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD; Philips X'pert diffractometer/Cu Kα radiation)를 이용하여 제조된 촉매들의 결정구조를 조사하였으며, 이때 2θ = 10 ~ 80° 범위에서 결정각을 확인하였다. 또한 UV-vis 확산반사 분광법(UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, UV-vis DRS; Varian Cary 100)을 사용하여 제조된 촉매들의 광흡수 특성을 관찰하였다. 그리고 제조된 촉매의 표면 특성과 산화 상태를 확인하기 X선 광전자 분광기(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS; Thermo Scientific, MultiLab 2000)을 이용하여 분석을 수행하였다.

### 2.3. 광촉매의 활성측정

광촉매 반응실험에는 100 mL 용량의 Pyrex 재질 광촉매 반응기를 제작하여 사용하였으며, 이 때 반응기에서 광원 방향으로 석영창(quartz window)을 장착하였다. 그리고 300 W 제논램프를 광원으로 사용하였으며, 420 nm 필터를 사용하여 자외선 영역의 빛을 차단하고 가시광선만을 조사하면서 광촉매 반응실험을 진행하였다. 반응과정에서 광촉매의 농도는 1 g L<sup>-1</sup>로 하였고 또한 반응물인 염료, 즉 로다민 B, 메틸 오렌지 및 메틸렌 블루 각각의 농도는 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>로 설정하여 실험을 진행하였다. 그리고 각각의 광촉매 반응을 시작하기 전에는 반응물의 흡탈착 평형을 조성하기 위해 광이 조사되지 않는 조건하에서 광촉매와 반응물질을 포함한 용액을 30분 동안 교반한 다음, 광촉매 반응을 시작하였다. 반응 도중에도 광촉매를 포함한 반응 용액을 자석 교반기로 교반하였고, 반응물을 일정 시간 간격으로 채취하고 원심분리를 이용하여 반응물내의 광촉매를 완전히 제거한 다음 분광광도계(Optizen POP)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매의 특성분석

X선 회절분석법을 사용하여 제조된 광촉매 화합물들의 결정구조를 관찰하였으며 그 결과를 Figure 1에 나타내었다.

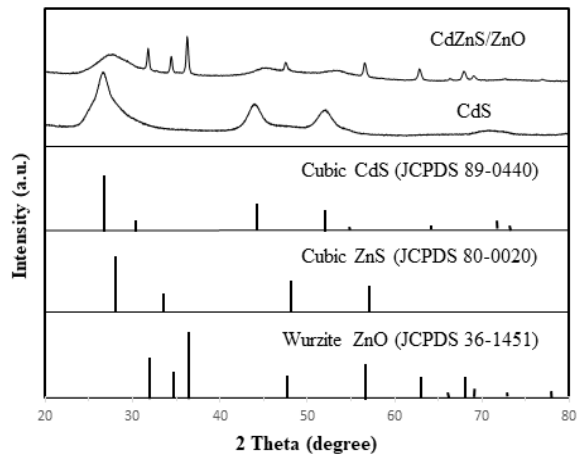


Figure 1. XRD patterns of CdS and CdZnS/ZnO photocatalysts.

Figure 1의 결과 중에서 먼저 CdS에 대한 X-선 회절분석 결과를 보면,  $2\theta = 26.6^\circ, 44.0^\circ, 52.0^\circ$  등에서 뚜렷한 특성 피크가 나타남을 알 수 있다. CdS 화합물은 일반적으로 육방(hexagonal) 혹은 입방(cubic)의 결정구조를 가지게 된다. 이때 육방 결정구조의 CdS는  $2\theta = 24.8^\circ, 28.2^\circ$  등에서 (100), (101)면의 특성 피크가 나타나며, 입방 결정구조 CdS의 경우에는  $2\theta = 26.5^\circ, 43.9^\circ, 52.0^\circ$  등에서 (111), (220), (311)면에 해당하는 특성 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다[23]. 이러한 결과들로부터 본 연구에서 제조된 CdS는 전형적인 입방 결정구조를 지니고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 낮은 온도에서 제조되거나 침전법을 이용하여 제조되는 CdS는 입방 결정구조를 가지게 되는 것으로 보고되고 있다[24]. 따라서 비교적 낮은 온도에서 침전법을 이용하여 CdS를 제조한 본 연구에 있어서도 CdS는 입방 결정구조를 지니게 됨을 확인할 수 있다. 그리고 Figure 1의 CdS에 대한 X-선 회절분석 결과를 보면 특성 피크들이 비교적 넓은 폭을 지닌 것을 볼 수 있고, 이로부터 본 연구에서 제조된 CdS 입자들은 크기가 작고 결정성이 비교적 낮은 입자들로 구성되어 있음을 유추할 수 있다[25].

Figure 1에서 나타난 CdZnS/ZnO 광촉매에 대한 X-선 회절분석 결과를 보면, 먼저  $2\theta = 30 \sim 40^\circ$  범위 중에서 특히  $2\theta = 31.8^\circ, 34.4^\circ, 36.2^\circ$  등에서 뚜렷한 피크들이 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 피크들은 일반적인 ZnO의 결정구조인 헵타면형(Zinc Blende) 구조와 우르츠광형(Wurtzite) 구조 중에서도 전형적인 우르츠광형 구조 ZnO의 (100), (002), (101)에 해당하는 특성 피크(JCPDS 36-1451)임을 알 수 있고, 따라서 본 연구에서 제조된 CdZnS/ZnO 광촉매 화합물을 구성하고 있는 ZnO는 우르츠광형 구조를 지니고 있음을 확인할 수 있다. 또한  $2\theta = 56.5^\circ, 62.8^\circ, 67.9^\circ$  등의 결정각에서도 우르츠광형 구조의 ZnO에 해당하는 특성 피크들을 관찰할 수 있다. 그리고 CdZnS/ZnO에 대한 X-선 회절분석 결과에서는  $2\theta = 25 \sim 30^\circ$  범위에 걸쳐 넓은 폭의 비교적 큰 피크가 나타남을 볼 수 있으며, 이는  $Cd_xZn_{1-x}S$  형태의 황화물에 대한 전형적인 X-선 회절 피크인 것으로 알려져 있다[26]. 특히 CdS 혹은 ZnS에 대한 특성 피크들이 관찰되지 않음으로부터 본 연구에서 제조한 CdZnS/ZnO 광촉매 내의  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  화합물은 CdS와 ZnS의 단순한 혼합물이 아니고 고용체 형태의 화합물을 구성하고 있다는 것을 확인할 수 있다[27]. 또한 이와 같이 CdZnS에 대해 비교적 넓은 폭의 피크가 관찰됨으로부터 이 황화물은 작은 크기의 입자들로 구성된 것임을 추정할 수 있다[26].

Figure 2에는 본 연구에서 제조하여 사용한 광촉매들의 광흡수 특성을 알아보기 위해 UV-vis 확산반사 분광법을 이용하여 측정된 CdS 및 CdZnS/ZnO 광촉매들의 흡광도 측정 결과를 나타내었다. 일반적으로 태양광을 광원으로 사용할 수 있는 광촉매는 가시광선으로부터 자외선에 이르는 비교적 넓은 범위의 빛을 흡수할 수 있는 특성을 가지는 것이 중요하다.

Figure 2에서 보면 본 연구에서 제조하여 사용한 CdS 광촉매는 약 650 nm 이하의 파장을 지니는 넓은 범위의 빛을 흡수함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 CdS의 광 흡수단(absorption edge)이 약 630 nm이라고 발표한 다른 문헌에서의 결과와도 잘 일치

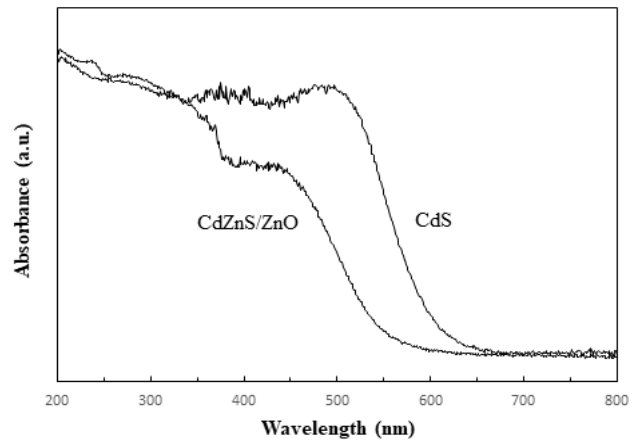


Figure 2. UV-vis DRS of CdS and CdZnS/ZnO photocatalysts.

함을 볼 수 있다[28]. 따라서 CdS 광촉매는 가시광선 영역의 빛 흡수 특성이 우수함을 알 수 있다. 그리고 CdZnS/ZnO 광촉매의 경우도 보면 약 550 nm 이하의 파장을 지니는 가시광선으로부터 자외선에 이르는 넓은 범위 영역의 빛을 효율적으로 흡수함을 알 수 있다. 일반적으로 ZnO에서는 가시광선 영역의 빛 흡수는 거의 나타나지 않고 약 400 nm 이하 빛의 흡수만 일어나므로, 본 연구에서 제조한 CdZnS/ZnO 광촉매의 가시광선 흡수 특성은 CdZnS에 기인한 것임을 확인할 수 있다. 실제로 CdZnS/ZnO와 유사한 형태의 광촉매에서도 전체 화합물 중의 CdZnS 함량증가에 따라 가시광선 영역의 빛에 대한 흡광도가 증가하는 것으로 발표되었다[15]. 그리고 CdZnS 화합물의 일반적인 광흡수 특성에 대해 살펴보면, 먼저 CdZnS의 광 흡수단은 순수한 CdS와 ZnS 각각의 광 흡수단, 즉 630과 400 nm 사이의 값을 갖는 것으로 알려져 있으며 특히 CdZnS 중의 Cd 함량이 감소할수록 ZnS와 유사한 특성을 띄게 됨으로써 CdZnS 화합물의 광 흡수단 파장도 감소하는 것으로 보고되고 있다[29]. Figure 2에 나타난 결과에서도 보면 본 연구에서 제조한 CdZnS/ZnO 광촉매의 광 흡수단도 CdS와 ZnS의 광 흡수단 사이의 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이상의 UV-vis 확산반사 분광법의 측정 결과를 종합해 보면, 본 연구에서 제조하여 사용한 광촉매의 경우 CdS 뿐만 아니라 CdZnS/ZnO 광촉매의 경우도 가시광선 영역의 빛을 효율적으로 흡수할 수 있음을 확인할 수 있었고, 특히 CdS의 경우 가시광선 영역에서 광 흡수단과 흡광도가 더 큰 값을 나타냄으로부터 CdS 광촉매가 상대적으로 더 넓은 파장 영역의 가시광선을 보다 효율적으로 흡수할 수 있음을 알 수 있다.

Figure 3에는 본 실험에서 광촉매로 제조된 CdZnS/ZnO의 표면 특성과 산화 상태를 확인하기 XPS를 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. 먼저 Figure 3의 (a)와 (b)에서 보면 Cd의 경우는 405.6 eV ( $Cd3d_{5/2}$ ) 및 412.2 eV ( $Cd3d_{3/2}$ )에서 그리고 Zn의 경우에는 1023.7 eV ( $Zn2p_{3/2}$ ) 및 1046.9 eV ( $Zn2p_{1/2}$ )에서 각각 피크가 나타남을 알 수 있고, 이로부터  $Cd^{2+}$ 와  $Zn^{2+}$  형태의 화학종이 광촉매내에 존재함을 알 수 있다[30]. Figure 3(c)의 결과를 보면 162.1 eV에서 S2p의 피크를 볼 수 있으며, 이는 금속 황화물내의  $S^{2-}$ 를 나타내는 전형적인 피크로 알려져 있고

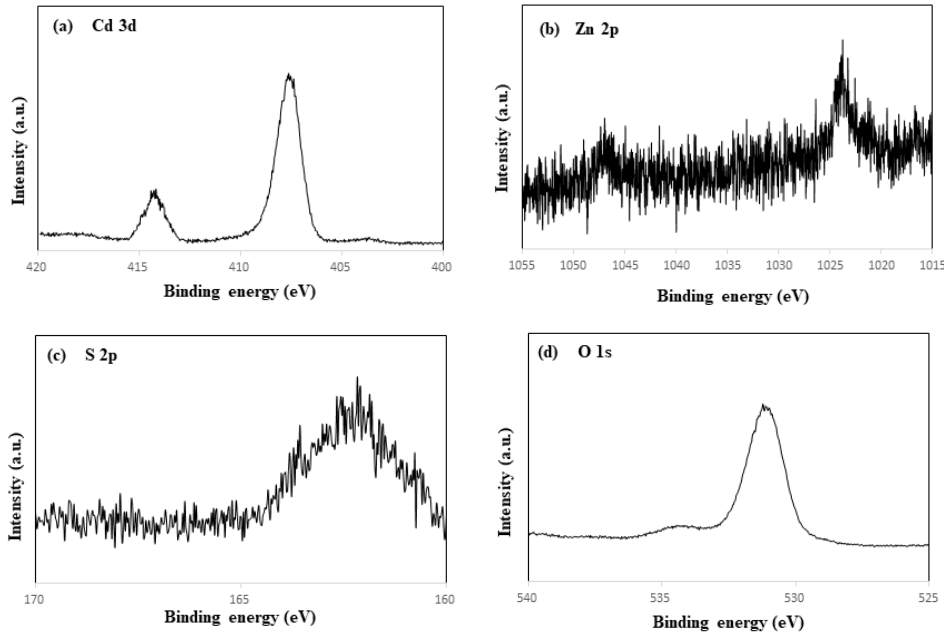


Figure 3. XPS spectra of (a) O<sub>1s</sub> (b) Zn<sub>2p</sub> (c) S<sub>2p</sub> and (d) O<sub>1s</sub> for CdZnS/ZnO photocatalyst.

또한 이러한 피크가 나타내는 결합 에너지(binding energy)로부터 Zn-S 그리고 Cd-S 사이의 결합이 이루어져 있음을 유추할 수 있다[31]. 그리고 Figure 3(d)에서는 531.0 eV에서 O<sub>1s</sub>에 해당하는 피크를 볼 수 있고 이로부터 전형적인 산화물 내의 산소, 즉 O<sup>2-</sup>의 존재를 확인할 수 있다[32]. 또한 534.2 eV에서도 작은 피크가 나타남을 볼 수 있고, 이는 표면에 흡착한 -OH의 산소에 의한 것으로 추정된다[32].

### 3.2. 광촉매를 이용한 염료의 분해 반응

본 연구에서 광분해 반응 대상 화합물로 사용된 로다민 B (RhB), 메틸 오렌지(MO) 및 메틸렌 블루(MB)는 각각 크산텐(xanthene), 아조, 티아진(thiazine) 계열의 대표적인 염료로 알려져 있다[18]. 즉, 이와 같은 3 종류 염료는 분자 구조와 크기 뿐만 아니라 광흡수 특성을 포함한 여러 가지 물리 화학적 성질도 크게 차이가 나게 된다. Figure 4에는 본 연구에서 사용한 3 종류 염료의 일반적인 분자 구조를 나타내었다[19]. 특히 이와 같은 로다민 B, 메틸 오렌지 및 메틸렌 블루 등의 3 종류의 염료는 가장 대표적인 유기 염료로 알려져 있고, 또한 Figure 4에 나타낸 화학 구조를 보면 벤젠 고리를 비교적 많이 포함하고 있어 화학적 안정성이 높아 일반적인 조건에서는 분해 제거하기가 매우 어려운 물질들로 보고되고 있다[33]. 따라서 이와 같은 난분해성 유기 오염물질 경우에 있어서 광촉매를 이용한 분해처리 반응이 가장 효율적인 처리 방법으로 제안되었다[34]. 그리고 광촉매 상에서의 이와 같은 유기 염료들의 반응은 대표적인 감광 반응(photosensitized reaction)으로도 잘 알려져 있다. 그러므로 실제 반응 조건하에서의 유기 염료의 분해 반응에 있어서는 광촉매에 의한 분해 반응뿐만 아니라 감광 반응도 크게 관여할 것으로 예측된다[35].

먼저 Figure 5에는 CdS와 CdZnS/ZnO 각각의 광촉매들이 이

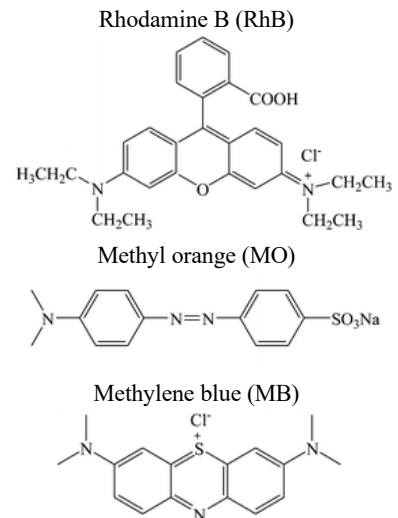
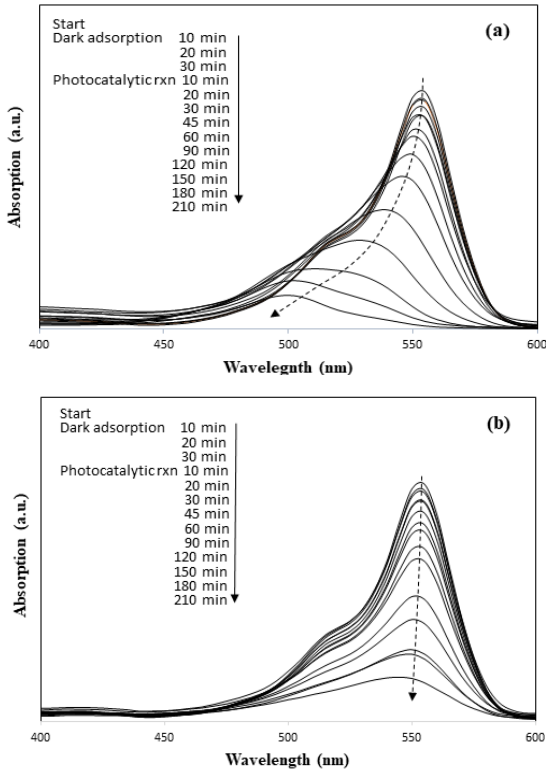
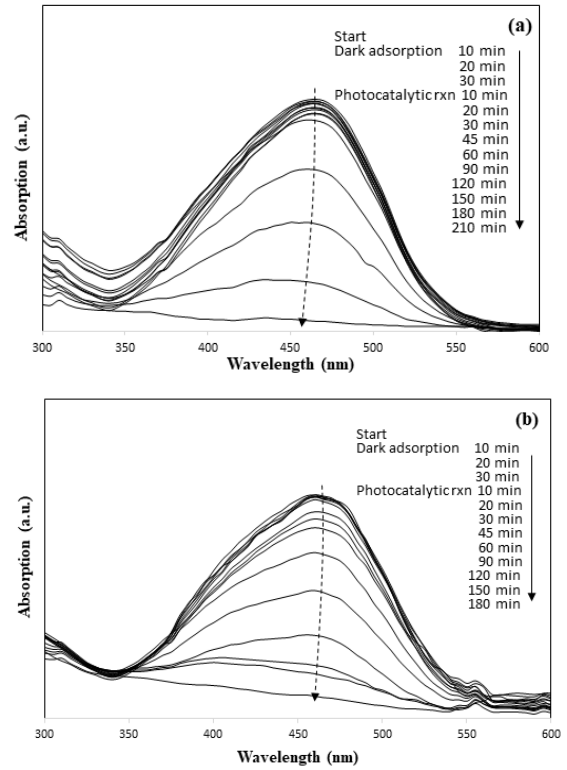


Figure 4. Molecular structures of dyes [19].

용한 로다민 B의 광분해 반응 결과를 나타내었다. 전체 반응에 있어서 광촉매의 첨가량을 기존의 연구와는 다르게 1 g L<sup>-1</sup>로 설정하여 광촉매 반응을 수행하였지만 전체적인 반응 경향은 기존의 연구와 유사하게 나타남을 알 수 있었다. Figure 5(a)에서 CdS 광촉매를 이용한 로다민 B의 분해반응을 보면 반응 도중에 생성물들의 최대 흡수 파장의 단파장쪽 옮김(hypsochromic shift) 현상이 크게 나타남을 볼 수 있지만, 반면에 Figure 5(b)의 CdZnS/ZnO 광촉매를 이용한 경우에 있어서는 이와 같은 현상이 거의 관측되지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 로다민 B의 분해반응 과정에서 생성물들의 최대 흡수파장 변화 현상의 유무는 반응기구 차이에 의한 것으로 알려져 있다[36]. 즉, 로다민 B의 광분해 반응이 탈알킬화 반응기구를 통해 진행될 경우에는 반응 과정에서의 생성물들의 최대 흡수



**Figure 5.** UV-vis spectral changes during photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) using (a) CdS and (b) CdZnS/ZnO photocatalyst under visible light irradiation.



**Figure 6.** UV-vis spectral changes during photocatalytic degradation of methyl orange (MO) using (a) CdS and (b) CdZnS/ZnO photocatalyst under visible light irradiation.

파장 변화에서는 단파장쪽 움푹 현상이 나타나는 반면, 발색단 콘쥬에이트 구조의 절단 과정을 통하여 반응이 진행될 경우에는 반응 과정에서 생성물들의 최대 흡수파장의 변화가 나타나지 않는 것으로 알려져 있다[36]. 따라서 CdS 광촉매상에서 로다민 B는 주로 탈알킬화 반응기구를 통해 분해 반응이 우선적으로 진행된다는 것으로 알 수 있고, CdZnS/ZnO 광촉매상에서 로다민 B의 분해 반응은 콘쥬에이트 구조의 절단 과정에 의해 진행된다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 차이는 주로 이들 광촉매를 구성하는 반도체들의 전도대와 가전자대의 띠 끝 전위 (band edge potential)와 반응 활성종 생성에 대한 산화환원 전위의 차이에 기인한 것으로 발표되었다[16].

CdS와 CdZnS/ZnO 광촉매들을 이용하여 메틸 오렌지의 광분해 반응을 수행하고, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6의 (a)와 (b)에서 보면 전반적으로 CdS와 CdZnS/ZnO 각각의 광촉매를 사용한 경우에 있어서 반응과정에 있어서의 중간 생성물들이 나타내는 스펙트럼 변화, 특히 생성물들의 최대 흡수파장의 변화가 거의 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다. 이로부터 메틸 오렌지의 광분해 반응에 있어서는 CdS와 CdZnS/ZnO 두 가지 촉매 상에서 동일한 반응기구를 통해 광분해 반응이 진행된다는 것을 유추할 수 있다. 일반적으로 메틸 오렌지의 광분해 반응도 크게 두 가지 반응기구, 즉 환원 반응기구 또는 산화 반응기구 중의 하나를 통해 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다. 즉 환원 반응기구에 있어서는 먼저 광여기 전자가 -N=N- 결합을 환원시킨 다음 계속적으로 생성되는

다른 활성종들이 산화 반응을 유발하는 반면, 산화 반응기구에 있어서는 광여기 전자가 먼저 반응 용액중의  $O_2$  혹은  $H^+$  등과 반응하여  $\cdot O_2^-$  혹은  $\cdot OH$  라디칼 등을 생성시켜 이들 화학종들이 메틸 오렌지 분자를 산화시키는 것으로 발표되었다[37]. 따라서 환원 반응기구의 경우에는 아조 계열의 염료인 메틸 오렌지 화합물에서 발색단인 -N=N- 결합이 우선적으로 환원 제거됨에 따라 반응 과정에서의 생성물들의 최대 흡수파장 변화에서도 단파장쪽 움푹 현상이 나타나는 반면, 산화 반응기구에서는 메틸 오렌지 분자들이 산화 분해되어 그 농도가 낮아지는 과정에 있어서도 -N=N- 화학 구조가 오랫동안 유지되어 생성물들의 최대 흡수파장의 단파장쪽 움푹 현상이 나타나지 않게 된다[38]. 이러한 사실들과 Figure 6에서 나타낸 본 연구의 결과들을 고려해 볼 때, 본 연구에 있어서는 CdS와 CdZnS/ZnO 두 가지 광촉매 상에서 모두 산화 반응기구를 통해 메틸 오렌지의 광분해 반응이 진행되는 것으로 판단된다. 즉, 본 연구에서 사용한 CdS와 CdZnS/ZnO 두 가지 광촉매 상에는 광조사와 의해 광촉매 표면상에서 생성되는 활성 화학종에 의해서 메틸 오렌지 분자가 산화 분해되면서 그 농도가 감소하는 과정에 있어서도 발색단인 -N=N- 화학 결합은 오랫동안 유지되는 것으로 생각된다. 특히 메틸 오렌지 분자 내의 여러 가지 화학 결합들에 대한 결합 에너지를 고려할 때도 -N=N- 구조에 대한 결합 에너지가 가장 큰 값을 나타냄으로부터 메틸 오렌지 분자 내의 -N=N- 결합은 상대적으로 매우 안정한 구조임을 알 수 있다[35]. 실제로 본 연구의 메틸 오렌지 광분해 반응 실험

험을 진행하는 과정에서는 각각의 실험 마지막 단계에 이르러 반응 용액 중의 메틸 오렌지 농도가 아주 낮은 경우에 있어서도 반응 용액이 약간의 노란색 색조를 나타내고 있는 것을 관찰할 수 있었고, 이로부터도 메틸 오렌지 분자 내의 발색단 특히 -N=N- 아조 결합이 반응 용액내에 어느 정도 잔존한다는 것을 유추할 수 있었다[39].

그리고 본 연구에서 사용한 CdS와 CdZnS/ZnO 두 가지 광촉매 상에서 모두 산화 반응기구를 통해 메틸 오렌지의 광분해 반응이 진행되는 것에 대한 이유를 추정해보면 다음과 같다. 기존의 발표된 연구 결과를 살펴보면, SnS<sub>2</sub> 광촉매를 사용한 경우에는 메틸 오렌지의 광분해 반응이 환원 반응기구를 통해 진행되는 반면, CdS 광촉매 상에서의 메틸 오렌지의 광분해 반응은 산화 반응기구를 통해 진행되는 것으로 보고되었다[37]. 그리고 이와 같은 반응 경로의 차이는 각각의 반도체 광촉매들의 전도대(conduction band) 띠끝(band edge) 전위 차이에 기인한 것으로 발표되었다. 즉, SnS<sub>2</sub>와 CdS의 전도대 띠끝 전위는 각각 -0.83 및 -0.61 V로 알려져 있다. 따라서 SnS<sub>2</sub>의 전도대에 생성된 광여기 전자는 메틸 오렌지 분자에 대해 환원 반응기구를 통해 광분해 반응을 진행시킬 수 있지만, 반면에 CdS 전도대의 광여기 전자는 메틸 오렌지 분자내의 -N=N- 결합을 환원시킬 수 없는 것으로 알려져 있다. 그러나 -0.33 V의 산화환원 전위(redox potential)를 갖는 O<sub>2</sub> / •O<sub>2</sub> 반응을 고려해볼 때 CdS 전도대의 광여기 전자는 용액중의 산소와 반응하여 •O<sub>2</sub> 라디칼을 쉽게 생성할 수 있고, 이들 라디칼들이 메틸 오렌지 분자를 산화 분해함으로써 산화 반응기구를 나타내는 것으로 발표되었다[37]. 본 연구에서 사용한 Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S 및 ZnO 반도체의 전도대 띠끝 전위도 각각 -0.37와 -0.14 V로 알려져 있다[11]. 따라서 가시광선 광조사에 의해 Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S 내에서 생성되는 광여기 전자는 쉽게 ZnO로 이동할 수 있음을 알 수 있고, 실제로 Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S 혹은 ZnO의 전도대에 전자가 존재하더라도 이 전자들은 -N=N- 결합을 쉽게 환원시킬 수 없는 것으로 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 CdS 광촉매뿐만 아니라 CdZnS/ZnO 광촉매 상에서의 메틸 오렌지의 광분해 반응도 산화 반응기구를 통해 진행되는 것으로 판단된다[11].

Figure 7에는 CdS 및 CdZnS/ZnO 광촉매들을 이용한 메틸렌 블루의 광분해 반응실험 결과를 나타내었다. 먼저 CdS 광촉매를 이용한 Figure 7(a)의 결과를 보면 점선으로 표시된 순수한 메틸렌 블루 용액의 스펙트럼에서는 664 nm에서 최대 흡수파장을 나타내는 반면, 메틸렌 블루 용액에 CdS 광촉매를 첨가한 경우에는 664 nm에서는 어떠한 피크도 나타나지 않고 약 605 nm에서 최대 흡수파장을 보이는 새로운 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 이와 같은 605 nm에서 최대 흡수파장을 나타내는 물질은 전형적인 메틸렌 블루의 이량체(dimer)인 것으로 알려져 있다[40]. 이로부터 본 연구에서는 광촉매로 사용하기 위하여 제조된 CdS 화합물이 반응 용액에 첨가되는 경우에는 수용액내에서 메틸렌 블루의 이량체화(dimerization)를 촉진시키는 것으로 판단된다. 특히 메틸렌 블루와 같은 티아진 계열의 화합물은 일반적으로 높은 이량체화 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다[41]. 또한 메틸렌 블루는 용액 상태에 있어서도 용질

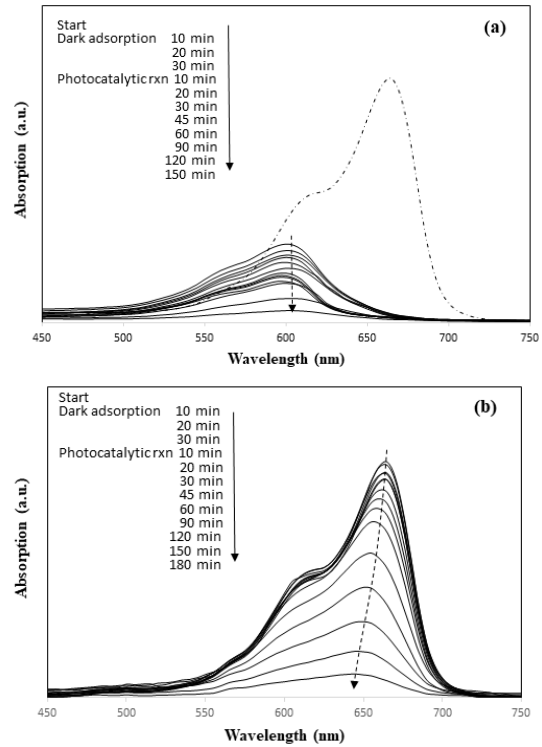


Figure 7. UV-vis spectral changes during photocatalytic degradation of methylene blue (MB) using (a) CdS and (b) CdZnS/ZnO photocatalyst under visible light irradiation.

의 농도, 용매의 화학적 조성 그리고 용액내의 다른 이온의 존재 등과 같은 여러 가지 요인에 의해서도 이량체화 특성이 매우 민감하게 변하는 것으로 보고되고 있다[42, 43]. 그리고 메틸렌 블루가 다른 물질에 흡착하는 경우에 있어서도 흡착 특성 및 흡착 상태가 메틸렌 블루의 이량체화 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 특히 메틸렌 블루가 강하게 흡착할수록 이량화 현상이 촉진되는 것으로 발표되었다[44].

따라서 본 연구의 반응 조건하에서는 제조된 CdS 광촉매상에 메틸렌 블루의 비교적 강한 흡착이 발생하고 이로 인해 메틸렌 블루의 이량체화 현상이 촉진되는 것으로 추정된다. 실제로 본 연구에서 사용한 3 종류의 염료중에서 산성 염료(acidic dye)인 메틸 오렌지와는 달리, 염기성 염료(basic dye)인 로다민 B와 메틸렌 블루를 비교해 볼 때 유사한 조건하에서는 메틸렌 블루는 로다민 B보다는 훨씬 강하게 흡착하는 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다[19]. 이는 흡착시 입체적 장애(steric hindrance)를 나타내는 로다민 B에 비해 메틸렌 블루가 상대적으로 작은 분자 크기를 지니고 있기 때문인 것으로 보고되고 있다[45]. 그리고 일반적인 광촉매상에서의 메틸렌 블루의 광분해 반응에 있어서 이량체를 형성한 메틸렌 블루는 광분해되기가 어려워 메틸렌 블루 단일 분자에 비해서 이량체의 분해 속도가 느린 것으로 보고되었다[40]. 본 연구에서는 Figure 7(a)의 결과를 볼 때 CdS 광촉매를 이용하여 약 150분 정도의 가시광선을 조사하는 경우에는 605 nm에서 최대 흡수파장을 나타내는 피크가 거의 사라지는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과와 Figure 7(b)의 결과를 비교해볼 때, 본 연구에서 제

조한 CdS 광촉매 상에서 형성되는 메틸렌 블루 이량체는 어느 정도 분해 속도를 나타내며 일정 시간의 광촉매 반응 후에는 그 화학 구조가 분해되는 것을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서 제조된 CdS 광촉매상에서의 메틸렌 블루의 흡착 및 이량체화 현상 그리고 광분해 현상에 대한 보다 자세하고 체계적인 설명을 위해서는 앞으로도 계속적인 연구가 필요한 것으로 판단된다. 즉, 출발 물질 또는 제조 방법을 달리하여 얻어진 CdS 광촉매 그리고 일반적으로 널리 활용되는 광촉매등을 이용한 추가적인 실험을 진행하고 그 결과들을 상호 비교 검토하는 것이 필요한 것으로 사료된다.

Figure 7(b)에 나타난 CdZnS/ZnO 광촉매상에서의 메틸렌 블루의 광분해 반응의 결과를 보면, CdS와는 달리 CdZnS/ZnO 광촉매상에서 메틸렌 블루는 이량체를 거의 형성하지 않고 비교적 빠른 속도로 메틸렌 블루가 광분해된다는 것을 알 수 있다. 그리고 반응 과정에서 생성물들의 최대 흡수파장의 단파장쪽 옮김 현상이 어느 정도 나타나는 것을 볼 수 있고, 이는 메틸렌 블루의 N-탈메틸화(demethylation) 현상에 기인한 것으로 발표되고 있다[46]. 이와 같이 알킬아민(alkylamine) 구조를 조색단(auxochrome)으로 가지는 염료에 있어서의 N-탈알킬화 반응(dealkylation)은 광촉매를 이용한 염료의 광분해 반응의 초기 단계 반응으로서 중요한 역할을 하는 것으로 제안되었다[47]. 즉, 메틸렌 블루의 분해 반응에 있어서 초기 단계인 N-탈메틸화 반응이 일어난 다음 고리 구조를 지닌 발색단의 분해가 계속적으로 진행되면서 전체 염료의 완전한 분해가 진행될 수 있다.

그리고 CdS 혹은 CdZnS 광촉매에서 광조사에 의해 생성되는 정공(positive hole)은 OH<sup>-</sup> 이온과 반응하여 ·OH 라디칼을 생성시키기에는 충분한 산화력을 가지지는 못하지만, 이론적으로는 로다민 B, 메틸 오렌지 및 메틸렌 블루 등을 직접적으로 산화시키는 것이 가능하게 된다[33]. 그러나 일반적으로 CdS 계열의 광촉매를 이용한 메틸렌 블루의 광분해 반응은 주로 광촉매 내에서 생성된 광여기 전자가 반응물인 메틸렌 블루로 이동한 다음 계속적인 반응에 의해 메틸렌 블루가 분해되는 것으로 발표되고 있다[48].

#### 4. 결론

가시광선 흡수 특성이 뛰어난 광촉매인 CdS 그리고 CdS에 비하여 안정성 및 활성 증가를 나타낼 수 있는 CdZnS/ZnO 광촉매를 각각 제조하고, 가시광선하에서 이들 광촉매를 이용하여 서로 다른 계열에 속하는 3 종류의 대표적인 공업용 유기 염료 즉, 로다민 B, 메틸 오렌지 및 메틸렌 블루의 광분해 반응에 대한 연구를 진행하였다. 이와 같은 연구를 통해 염료의 종류에 따라 CdS 및 CdZnS/ZnO 두 가지 광촉매 상에서 나타나는 분해반응의 경로에 있어서 큰 차이가 나타남을 볼 수 있었다. 즉, 메틸 오렌지는 두 가지 광촉매 상에서 동일한 반응기구를 통해 광분해 반응이 진행되는 것을 관찰할 수 있었지만, 반면에 로다민 B와 메틸렌 블루의 경우에 있어서는 각각의 광촉매 상에서 서로 다른 반응 경로를 통해 반응이 진행되는 것으

로 나타났다. 특히 메틸렌 블루의 경우를 보면 CdZnS/ZnO 광촉매 상에서는 단일 분자 형태로 반응이 진행되지만, CdS 상에서는 반응 초기부터 이량체를 형성한 다음 계속적으로 광분해 반응이 진행되는 것을 볼 수 있었다.

#### 감사

‘이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2019년)에 의하여 연구되었음’.

#### References

1. Neelgund, G. M., and Oki, A., “ZnO Conjugated Graphene: An Efficient Sunlight Driven Photocatalysts for Degradation of Organic Dyes,” *Mat. Res. Bull.*, **129**, 110911-110919 (2020).
2. Nath, I., Chakaborty, J., Heynderickx, P. M., and Verport, F., “Engineered Synthesis of Hierarchical Porous Organic Polymers for Visible Light and Natural Sunlight Induced Rapid Degradation of Azo, Thiazine, and Fluorescein Based Dyes in a Unique Mechanistic Pathway,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **227**, 102-113 (2018).
3. He, K., Chen, G., Zeng, G., Chen, A., Huang, Z., Shi, J., Huang, T., Peng, M., and Hu, L., “Three-Dimensional Graphene Supported Catalysts for Organic Dyes Degradation,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **228**, 19-28 (2018).
4. Chan, S. H. S., Yeong 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).
5. Moussa, H., Girot, E., Mozat, K., Alem, H., Medjahdi, G., and Schneider, R., “ZnO Rod/reduced Graphene Oxide Composites Prepared via a Solvothermal Reaction for Efficient Sunlight-Driven Photocatalysis,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **185**, 11-21 (2016).
6. Li, X. Z., Li, F. B., Yang, C. L., and Ge, W. K., “Photocatalytic Activity of WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **141**, 209-217 (2001).
7. Lei, Z., You, W., Liu, M., Zhou, G., Takata, T., Hara, M., and Li, C., “Photocatalytic Water Reduction under Visible Light on a Novel ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Catalyst Synthesized by Hydrothermal Method,” *Chem. Commun.*, 2142-2143 (2003).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
  11. Li, Q., Meng, H., Zhou, P., Zheng, Y., Wang, J., Yu, J., and Gong, J., “Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S Solid Solutions with Controlled Bandgap and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H<sub>2</sub>-Production Activity,” *ACS Catal.*, **3**, 882-889 (2013).
  12. 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).
  13. Zhou, Y., Wang, Y., Wen, T., Zhang, S., Chang, B., Guo, Y., and Yang, B., “Mesoporous Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S Microspheres with Tunable Bandgap and High Specific Surface Areas for Enhance Visible-Light-Driven Hydrogen Generation,” *J. Colloid Interface Sci.*, **467**, 97-104 (2016).
  14. Lee, G. D., Park, S. S., Jin, Y., 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).
  15. Cui, W., Ma, S., Liu, L., Hu, J., Liang, Y., and McEvoy, J. G., “Photocatalytic Activity of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> for Rhodamine B Degradation under Visible Light Irradiation,” *Appl. Surf. Sci.*, **271**, 171-181 (2013).
  16. Lee, S. H., Jeong, Y. J., Lee, J. M., Kim, D. S., Bae, E. J., Hong, S. S., and Lee, G. D., Comparative Studies on Mechanism of Photocatalytic Degradation of Rhodamine B with Sulfide Catalysts under Visible Light Irradiation,” *Clean Technol.*, **25**, 46-55 (2019).
  17. Xu, N., Wang, R. L., Li, D. P., Meng, X., Mu, J. L., Zhou, Z. Y., and Su, Z. M., “A New Triazine-Based Covalent Organic Polymer for Efficient Photodegradation of Both Acidic and Basic Dyes under Visible Light,” *Dalton Trans.*, **47**, 4191-4197 (2018).
  18. Suresh, P., Murthy, T. N., and Rao, A. P., “Synergetic Visible Light Degradation of Methyl Orange, Rhodamine B and Methylene Blue over Supra Stoichiometric Ferric and Bismuth Molybdates,” *Int. J. Sci. Res.*, **4**, 2372-2378 (2015).
  19. Zhang, D., Li, J., Wang, Q., and Wu, Q., “High {001} Facets Dominated BiOBr Lamellas: Facile Hydrolysis Preparation and Selective Visible-Light Photocatalytic Activity,” *J. Mater. Chem. A*, **1**, 8622-8629 (2013).
  20. Lee, H. J., Jin, Y., Park, S. S., Hong, S. S., and Lee, G. D., “Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S/ZnO Photocatalysts under Visible Light Irradiation,” *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 356-361 (2015).
  21. Min, Y., Fan, J., Xu, Q., and Zhang, S., “High Visible-Photoactivity of Spherical Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S Coupled with Graphene Composite for Decolorizing Organic Dyes,” *J. Alloy. Compd.*, **609**, 46-53 (2014).
  22. 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).
  23. 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).
  24. Zhou, J., and Guo, W., “Inorganic Salt-Induced Phase Control and Optical Characterization of Cadmium Sulfide Nanoparticles,” *Nanotechnology*, **21**, 175601-175607 (2010).
  25. 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).
  26. Wang, W., Zhu, W., and Xu, H., “Monodisperse, Mesoporous Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S Nanoparticles as Stable Visible-Light-Driven Photocatalysts,” *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16754-16758 (2008).
  27. 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).
  28. 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).
  29. Xie, S., Lu, X., Zhai, T., Gan, J., Li, W., Xu, M., Yu, M., Zhang, Y.-M., and Tong, Y., “Controllable Synthesis of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S@ZnO Core-Shell Nanorods with Enhanced Photocatalytic Activity,” *Langmuir*, **28**, 10558-10564 (2012).
  30. Chen, J., Chen, J., and Li, Y., “Hollow ZnCdS Dodecahedral Cages for Highly Efficient Visible-Light-Driven Hydrogen Generation,” *J. Mater. Chem. A*, **5**, 24116-24125 (2017).
  31. Song, L., Zhang, S., and Wei, J., “WO<sub>3</sub> Cocatalyst Improves Hydrogen Evolution Capacity of ZnCdS under Visible Light Irradiation,” *Int. J. Hydrogen Energ.*, **44**, 16327-16335 (2019).
  32. Das, D. and Mondal, P., “Low Temperature Grown ZnO:Ga Films with Predominant c-Axis Orientation in Wurtzite Structure Demonstrating High Conductance, Transmittance and Photoluminescence,” *RSC Adv.*, **6**, 6144-6153 (2016).
  33. Li, Q., Li, X., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A., and Yu, J., “CdS/Graphene Nanocomposite Photocatalysts,” *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500010 (2015).
  34. Carey, J. H., Lawrence, J., and Tosine, H. M., “Photodechlorination of PCB’s in the Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspensions,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16**, 697-701 (1976).
  35. Yu, K., Yang, S., He, H., Sun, C., Gu, C., and Ju, Y., “Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B

- over NaBiO<sub>3</sub>: Pathways and Mechanism,” *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10024-10032 (2009).
36. Zhuang, J., Dai, W., Tian, Q., Li, Z., Xie, L., Wang, J., and Wang, D., “Photocatalytic Degradation of RhB over TiO<sub>2</sub> Bilayer Films: Effect of Defects and Their Location,” *Langmuir*, **26**, 9686-9694 (2010).
  37. Li, X., Zhu, J., and Li, H., “Comparative Study on the Mechanism in Photocatalytic Degradation of Different-Type Organic Dyes on SnS<sub>2</sub> and CdS,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **123**, 174-181 (2012).
  38. Huang, F., Chen, L., Wang, H., Feng, T., and Yan, Z., “Degradation of Methyl Orange by Atmospheric DBD Plasma: Analysis of the Degradation Effects and Degradation Path,” *J. Electrostat.*, **70**, 43-47 (2012).
  39. Zhu, Y., and Dan, Y., “Photocatalytic Activity of Poly(3-hexylthiophene)/Titanium Dioxide Composites for Degrading Methyl Orange,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 1658-1664 (2010).
  40. Murugan, K., Joardar, J., Ganghi, A. S., Murty, B. S., and Borse, P. H., “Photo-induced Monomer/Dimer Kinetics in Methylene Blue Degradation over Doped and Phase Controlled Nano-TiO<sub>2</sub> Films,” *RSC Adv.*, **6**, 43563-43573 (2016).
  41. Voicu, G., Oprea, O., Vasile, B. S., and Andronescu, E., “Photoluminescence and Photocatalytic Activity of Mn-doped ZnO Nanoparticles,” *Digest J. Nanomater. Biostruct.*, **8**, 667-675 (2013).
  42. Ahmed, T., and Edvinsson, T., “Optical Quantum Confinement in Ultrasmall ZnO and the Effect of Size on Their Photocatalytic Activity,” *J. Phys. Chem. C*, **124**, 6395-6404 (2020).
  43. Bujdák, J., “The Effects of Layered Nanoparticles and Their Properties on the Molecular Aggregation of Organic Dyes,” *J. Photochem. Photobiol. C*, **35**, 108-133 (2018).
  44. Ji, X. H., Kan, G. Q., Jiang, X. Z., Sun, B., Zhu, M. F., and Sun, Y., “A Monodisperse Anionic Silver Nanoparticles Colloid: Its Selective Adsorption and Excellent Plasmon-Induced Photodegradation of Methylene Blue,” *J. Colloid Interface Sci.*, **523**, 98-109 (2018).
  45. Martínez-de La Cruz, A., and Alfaro, S. O., “Synthesis and Characterization of Nanoparticles of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Prepared by Coprecipitation Method: Langmuir Adsorption Parameters and Photocatalytic Properties with Rhodamine B,” *Solid State Sci.*, **11**, 829–835 (2009).
  46. Zhang, T., Oyama, T., Horikoshi, S., Hidaka, H., Zhao, J., and Serpone, N., “Photocatalyzed N-Demethylation and Degradation of Methylene Blue in Titania Dispersions Exposed to Concentrated Sunlight,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **73**, 287-303 (2002).
  47. Zhang, T., Oyama, T., Aoshima, A., Hidaka, H., Zhao, J., and Serpone, N., “Photooxidative N-Demethylation of Methylene Blue in Aqueous TiO<sub>2</sub> Dispersions under UV Irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. A*, **140**, 163-172 (2001).
  48. Chauhan, R., Kumar, A., and Chaudhary, R. P., “Visible-Light Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with Fe Doped CdS Nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, **270**, 655-660 (2013).