



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

PbMoO<sub>4</sub> 촉매에서 Rhodamine B의  
광분해 반응



화학공학과

송영인

工学碩士 學位論文

Thesis for the Degree of Master of Engineering

# Photocatalytic decomposition of Rhodamine B over $\text{PbMoO}_4$ catalyst



by

Young In Song

Department of Chemical Engineering

The Graduate School

Pukyong National University

February 2014

공학석사학위논문

PbMoO<sub>4</sub> 촉매에서 Rhodamine B의  
광분해 반응

지도교수 홍성수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2014년 2월

부경대학교 대학원

화학공학과

송영인

# Photocatalytic decomposition of Rhodamine B over $\text{PbMoO}_4$ catalyst

Advisor: Prof. Seong Soo hong

by

Young In Song

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements  
for the degree of

Master of Engineering

in Department of Chemical Engineering, The Graduate School,  
Pukyong National University

February 2014

# 송영인의 공학석사 학위논문을 인준함

2014年 2月



주 심 공학박사 주 창 식 (印)

위 원 공학박사 유 준 (印)

위 원 공학박사 홍 성 수 (印)

목 차 .....	i
표 목차(List of tables) .....	iv
그림 목차(List of figures) .....	v
Abstract .....	x
1. 서 론 .....	1
2. 이 론 .....	4
2.1. 광촉매에 대한 일반적인 이론 .....	4
2.2. $\text{PbMoO}_4$ 의 구조 .....	11
2.3. 수열 합성법 .....	13
2.4. 마이크로웨이브 파 .....	15
2.4.1. 마이크로웨이브파 특징 .....	15
2.4.2. 마이크로파의 특성 .....	17
2.4.3. 유전체 손실기구 .....	17
2.4.4. 마이크로파의 열적/비열적 효과 .....	20

2.4.5. 전이 상태 위치 .....	23
2.4.6. 용매의 종류에 따른 마이크로파 영향 .....	26
2.4.7. 마이크로웨이브 응용분야 .....	26
2.4.7.1. 유기 합성 반응 .....	26
2.4.7.2. Green Chemistry .....	27
2.4.7.3. 무기재료 합성 .....	27
2.4.7.4. 기타 적용분야 .....	28
<b>3. 실험</b> .....	<b>29</b>
3.1. 합성물질 .....	29
3.2. 촉매합성 .....	29
3.3. 촉매의 특성 분석 .....	33
3.4. 광촉매의 광활성 측정 및 반응 장치 .....	35
<b>4. 결과 및 고찰</b> .....	<b>37</b>
4.1. 마이크로웨이브법으로 제조한 $\text{PbMoO}_4$ 의 광촉매 반응 .....	37
4.1.1. XRD 결과 .....	37
4.1.2. Raman 결과 .....	43

4.1.3. BET 결과	48
4.1.4. DRS 결과	50
4.1.5. PL 결과	55
4.1.6. SEM 결과	60
4.1.7. 광실험 결과	62
4.2. 마이크로웨이브법으로 제조한 $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 촉매의 광분해 반응	67
4.2.1. XRD 결과	67
4.2.2. Raman 결과	70
4.2.3. DRS 결과	72
4.2.4. PL 결과	74
4.2.5. SEM 결과	76
4.2.6. 광실험 결과	78
5. 결 론	81
6. REFERENCE	82

## List of Tables

Table 2-1. Photocatalyst's Various application areas.

Table 2-2. Microwave frequency range(GHz)

Table 4-1. Textural properties of  $\text{PbMoO}_4$  materials.

Table 4-2. Textural properties of  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  materials.



## List of Figures

Fig. 2-1. Schematic illustration of Photocatalytic mechanism.

Fig. 2-2. Band bending at the n-type and p-type semiconductor interface  
( $E_f$  : Fermi level)

Fig. 2-3. Scheelite structures of  $PbMoO_4$

Fig. 2-4. Hydrothermal treatment equipment - Oven, Autoclave.

Fig. 2-5. Behavior of microwave in the material:(A) transparent (nonpolar polymer, low-loss insulator and ceramics), (B) reflect(conductor polymer, metal and conductor materials), (C) absorber (polarpolymer, dielectric ceramics,  $FeO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiC$  etc.) and (D) selective absorber (matrix = low loss materials and fiber, particles, additives =absorbing materials).

Fig. 2-6. Polarization mechanism by microwave heating:

(a) electron polarization, (b) atomic polarization,

(c) orientation polarization and (d) space charge polarization

Fig. 2-7. Typical response of the total polarizability of a crystal as a function of electric field frequency.

Fig. 2-8. Relative stabilization of more polar TS than GS.

Fig. 2-9. The position of the transition state along the reaction coordinates

Fig. 3-1. Schematic synthesis process for  $\text{PbMoO}_4$

Fig. 3-2. Schematic synthesis process for  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

Fig. 3-3. Schematic diagram of reaction experimental apparatus.

Fig. 4-1. X-ray diffraction patterns of nanosized hydrothermal method and microwave method.

Fig. 4-2. X-ray diffraction patterns of nanosized  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various pH values.

Fig. 4-3. X-ray diffraction patterns of nanosized  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various time values.

Fig. 4-4. X-ray diffraction patterns of nanosized  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various temperature values.

Fig. 4-5. Raman of  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using hydrothermal method and microwave-assisted process.

Fig. 4-6. Raman of  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various pH values.

Fig. 4-7. Raman of  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various time values.

Fig. 4-8. Raman of  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various Temperature values.

Fig. 4-9. UV-vis diffuse reflectance of hydrothmal method and microwave method.

Fig. 4-10. UV-vis diffuse reflectance of  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various pH values.

Fig. 4-11. UV-vis diffuse reflectance of  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various time values.

Fig. 4-12. UV-vis diffuse reflectance of  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various temperature values.

Fig. 4-13. PL spectra  $\text{PbMoO}_4$  ctalysts prepared using hydrothermal method and microwave-assisted process.

Fig. 4-14. PL spectra  $\text{PbMoO}_4$  ctalysts prepared using microwave-assisted process at various pH values.

Fig. 4-15. PL spectra  $\text{PbMoO}_4$  ctalysts prepared using microwave-assisted process at various time values.

Fig. 4-16. PL spectra  $\text{PbMoO}_4$  ctalysts prepared using microwave-assisted process at various temperature values.

Fig. 4-17. SEM images of  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using hydrothermal method (a) and microwave-assisted hydrothermal method

(b):synthesis temperature=100°C, microwave irradiation time=60min,  
pH of solution=11.

Fig 4-18. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using hydrothermal method and microwave-assisted process.

Fig 4-19. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various pH values.

Fig 4-20. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various time values.

Fig 4-21 Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various temperature values.

Fig 4-22. X-ray diffraction patterns of nanosized at various Chromium values.

Fig. 4-23. Raman of  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various Chromium values.

Fig. 4-24. UV-vis diffuse reflectance of  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  prepared at various Chromium values.

Fig. 4-25. PL spectra  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared using hydrothermal method and microwave-assisted process.

Fig. 4-26. SEM images of  $\text{PbMo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_4$  catalysts prepared using hydrothermal method (a) and microwave-assisted hydrothermal method (b): synthesis temperature =  $100^\circ\text{C}$ , microwave irradiation time = 60 min, pH of solution = 11.

Fig. 4-27. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various Chromium values in ultraviolet light.

Fig. 4-28. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various Chromium values in visible light.



# Photocatalytic decomposition of Rhodamine B over PbMoO<sub>4</sub> catalyst

Young In Song

Department of Chemical engineering, The Graduate School,  
Pukyong National University

## Abstract

Lead molybdate(PbMoO<sub>4</sub>) were successfully synthesized using a microwave-assisted method and characterized by XRD, FT-Raman, SEM, PL and DRS.

We also investigated the photocatalytic activity of these materials for the decomposition of Rhodamin B under UV-light irradiation. From XRD and FT-Raman results, well-crystallized PbMoO<sub>4</sub> crystals have been successfully synthesized with the microwave-assisted hydrothermal method and had 42-52 nm particle size. The PbMoO<sub>4</sub> catalysts prepared using microwave-assisted process enhanced the photocatalytic activity when compared to that prepared by hydrothermal method and the catalysts prepared at pH of solution=11 and 105°C showed the highest photocatalytic activity. The PL peaks appears at about 540 nm at all catalysts and it was also shown that the excitonic PL signal is proportional to the photocatalytic activity for the decomposition of Rhodamin B. SEM analysis confirmed the results of the structure of the catalyst was well.

Cr ion substitute  $\text{PbMoO}_4$  catalysts were used to examine the photocatalytic decomposition of Rhodamin B under visible light irradiation. They showed a good photocatalytic activity under visible light irradiation.



# 1. 서 론

현재 산업 발전이 진행되어 그에 따른 많은 환경오염 문제가 발생하고 있다. 우리가 자주 접하는 환경오염 문제로는 주로 수질 또는 대기 오염이 대표적이며 간간히 토양 오염도 일어나는 것을 알 수 있다. 특히 이러한 오염은 산업발전으로 인해 많은 공장들이 여러 곳에 지어짐에 따라 많은 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다. 이러한 오염 중 대표적인 예를 들면 다음과 같이 나열할 수 있다. 먼저 대기 오염의 경우 산업 공단이나 자동차 배기가스 등에서 나오는 매연이나 분진 등이 대표적이다. 매연에는 산성비의 원인이 되는 질소나 황산화물 등의 산성 화합물들이 존재한다. 그 외의 물질 중에 분진에 의한 스모그와 광화학 스모그 등의 문제가 발생하기도 한다. 최근에는 중국의 황사에 의한 오염 역시 심각하게 논의되고 있다. 그리고 공장폐수나 축산폐수 등의 오염물질에 의한 수질오염도 심각한 문제로 대두되고 있다. 이 중 공장폐수로 인한 오염은 큰 사회문제로 대두되었다. 먼저 중금속 오염으로 인한 물고기의 집단 폐사나 유기 부유 물질에 의한 부영양화 현상을 볼 수 있다. 이외에도 낙동강 폐놀 사건 등은 우리에게 수질오염의 심각성을 일깨워 주는 대표적인 사례로 알려져 있다. 이외에도 지하수의 오염으로 인한 문제 등으로 인해 수질오염의 심각성 역시 많이 알려져 있다. 마지막으로 토양 오염을 들 수 있는데 토양의 경우 주로 쓰레기 침출수나 아니면 기타 원인에 의한 것으로 알려져 있다[1].

이러한 오염에 대한 정화 기술의 발전에는 각각의 오염원 및 종류에 따라 각각의 예방 혹은 처리 방법이 개발 되고 있다. 이 중 대기 쪽을 먼저 살펴보면 굴뚝 등에 설치해 사용하는 전기 집진 장치나 물이나 화학 약품을 이용한 흡착법, 그 외에 기타 화학 반응을 이용한 오염물 제거법 등이 알려져 있다. 그리고 수처리의 경우 활

성탄이나 기타 흡착제 등을 이용한 오염물 흡착법이나, 이온 수지 등을 이용한 중금속 제거 법, 그 외의 기타 부유 물질 제거 등의 방법을 통해 물을 정화시키고 있다. 마지막으로 토양의 경우에는 식물이나 박테리아를 이용한 생물학적 방법이나 화학 물질을 이용한 화학적인 방법, 그리고 성토 작업 등을 이용해서 토양을 정화하는 것으로 알려져 있다.

이렇게 이용되는 방법 외에 광촉매를 이용하여 대기나 수처리 쪽에 이용하는 방법이 많이 연구되고 있다. 주로 대기 정화 쪽에서는 유기오염물질, 즉 VOC를 제거하는데 많은 연구가 진행되고 있으며, 수처리 쪽에서는 유기화합물을 제거하는데 많은 연구가 진행되고 있다. 이 외에도 대기 중의 질산화물이나 황산화물의 산화 또는 환원 반응을 통한 오염물의 제거나 수중의 중금속 제거 등에도 많은 연구가 진행되는 것으로 알려져 있다[2-5].

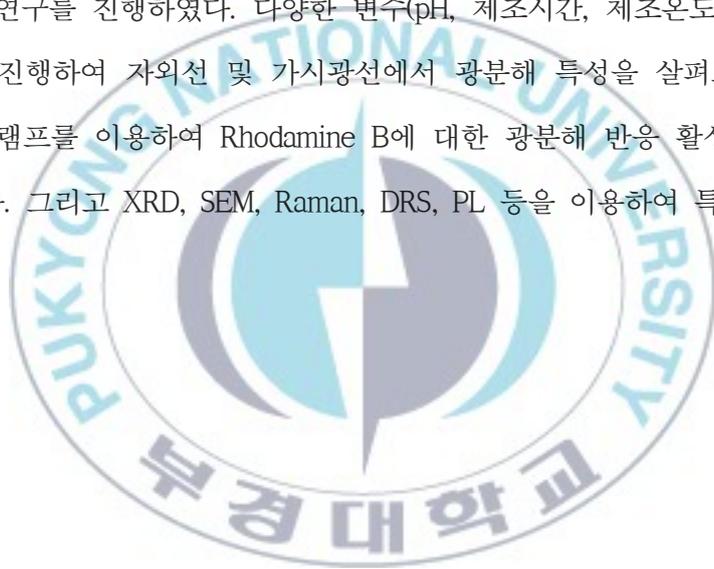
이러한 현실에서 촉매의 반응성을 높이기 위해 입자 크기를 줄이는 연구를 하고 있다. 이에 최근 나노 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 나노물질의 경우 기존의 물질과는 다른 또 다른 물성을 지닌 것으로 알려지면서 많은 관심이 증대되고 있다. 이와 같은 나노물질을 광촉매에 이용하기 위한 연구 역시 활발히 진행 중이다. 특히 광촉매의 경우 일반적으로 비표면적, 즉 반응면적이 넓을수록 반응에 유리하기 때문에 나노물질로 합성할 경우 넓은 비표면적을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그렇기 때문에 나노 물질로 합성하는 연구가 많이 진행되고 있다[6, 7].

나노 크기의 광촉매 합성에 관한 연구 중에서 입자크기가 100nm 이하의 물질을 합성하고자 많은 노력을 기울이고 있다. 합성방법은 크게 고상법, 액상법, 그리고 기상법 등이 존재한다. 먼저 고상법에는 열분해법, 환원법, 용융염합성법 등이 존재하고 액상법에는 졸겔법, 수열합성법, 공침법, 분무건조법, 동결건조법 등이 존재하며 마지막으로 기상법에는 증발-응축법(승화법), 기상화학반응법, 화학증착법(CVD법),

기상산화법, 기상 열분해법 등이 존재하는 것으로 알려져 있다.

최근에는 결정성 향상 및 합성시간 단축과 반응성을 증가 시킬 수 있는 고에너지 원인 마이크로파공정을 이용하여 좀 더 좋은 조건에서 나노크기의 입자를 합성하는 것으로 알 수 있다. 일반적으로 사용하는 액상법의 경우 나노 크기의 광촉매를 제조하는 데 많은 시간이 걸린다. 이에 마이크로파 공정을 이용하여 빠른 시간에 나노입자로 합성하는 방법으로 많은 연구가 진행되고 있다[8-12].

본 실험에서는 마이크로파 공정을 이용하여 나노크기의 입자를 합성한  $\text{PbMoO}_4$  촉매를 가지고 연구를 진행하였다. 다양한 변수(pH, 제조시간, 제조온도, 금속 치환)를 두고 실험을 진행하여 자외선 및 가시광선에서 광분해 특성을 살펴보았다. 제조한 촉매는 제논 램프를 이용하여 Rhodamine B에 대한 광분해 반응 활성을 보고 실험을 진행하였다. 그리고 XRD, SEM, Raman, DRS, PL 등을 이용하여 특성분석을 진행시켜 보았다.



## 2. 이 론

### 2.1 광촉매에 대한 일반적인 이론

광촉매는 촉매분야의 연구에서 늦게 시작된 분야로 1970년대부터 연구가 진행되었다. 1972년 Fujishima와 Honda에 의해  $\text{TiO}_2$ 에 의한 물의 자발적인 광분해 반응에 대한 연구가 진행되면서 부터 본격적인 연구가 진행되었다[13]. 일반적으로 광촉매란 빛에너지를 받아 반도체적인 성질을 이용하여 산화/환원 반응을 일으킬 수 있는 물질을 말한다. 주로 태양광 중 자외선(주로 380nm 이하의 빛)을 받아 내부의 전자 중 일부가 들뜸 현상을 일으키는데 이렇게 들뜬 상태가 되어 전자가 위로 올라오게 되면서 반응이 진행되게 된다. 전자 들뜸 상태에 의해 전자가 표면에 나와 반응을 진행하게 되면 이것은 주로 환원 반응을 진행시키며 전자 주개 역할을 하게 된다. 그리고 이렇게 전자가 나간 자리에는 전공이라 하며 이렇게 비어있는 자리는 다른 분자에게서 전자를 얻을 수 있는 상태가 된다. 여기서 일어나는 반응은 산화반응이 일어나게 되는 것이다[14]. 다음의 Fig. 2-1에 내타내어 보았다. 여기서는 물의 산화 분해 때의 메카니즘을 나타내 놓았는데 먼저 전자가 빠져 나간 자리에서는 전자들의 이 부족하기 때문에 물에 있는 전자 하나를 획득하여 물을  $\text{H}^+$ 기와  $\cdot\text{OH}$ 를 생성시켜 산화반응을 진행시킨다. 그리고 빠져나간 전자가  $\text{O}_2$  분자를 만나서  $\cdot\text{O}_2$  라디칼을 만들어 이차 반응을 진행시킬 수 있도록 해준다. 그리고 이러한 연구는 1970년대 2차례의 오일 쇼크를 일어남에 따라 여러 분야에 적용시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 이렇게 진행되는 것을 분야는 Table 2-1.에서 나타낸 것처럼 분류 할 수 있다.

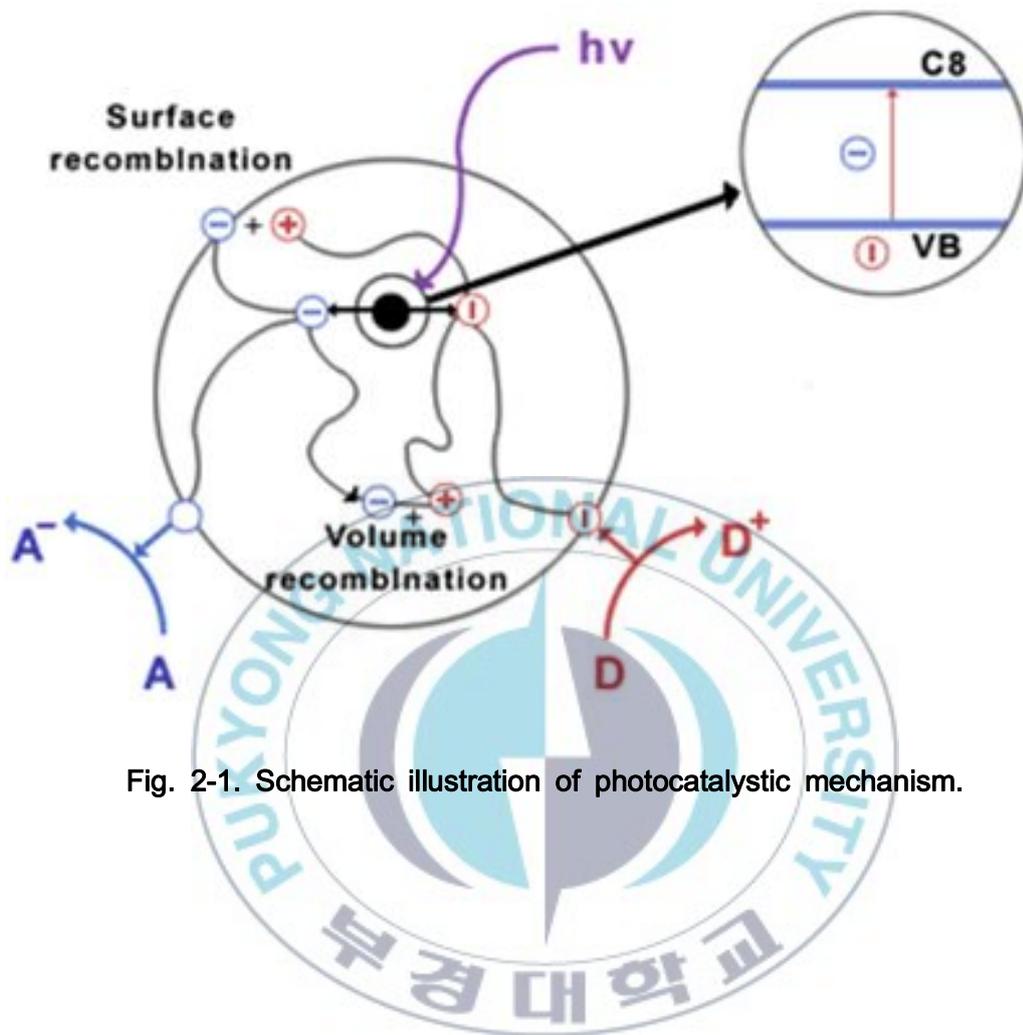


Fig. 2-1. Schematic illustration of photocatalytic mechanism.

Table 2-1. Photocatalyst's various application areas.

적용 분야	적용 예
광촉매를 이용한 태양광 에너지 전환기술 - 태양 전지 분야	고효율 가시광 활성 물분해 촉매 개발 가시광 감응제 개발 광촉매를 이용한 N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> 전환 기술 연료 감응 TiO <sub>2</sub> 태양전지 개발 반도체 광전극 개발
화학 공정에 응용	기존의 고온고압 공정을 대체할 수 있는 광화학적 청정공정 개발 광촉매 공정과 다른 공정과의 병합
수질/대기 정화부분	지속성 유해화학물질(POPs) 광분해 제거 기술 광촉매를 이용한 정수/폐수/살균 등의 수질 정화 기술 광촉매를 이용한 폐수 내의 중금속 회수 및 제거 기술 광촉매를 이용한 대기 정화 기술 광촉매 반응기 설계, 제작 기술 광촉매를 이용한 해양 유류 오염 정화 및 조류 증식 조절 기술 기타 다른 정화 공정과의 병합, 융합 기술의 개발
금속부식 방지 기술	희생전극으로 TiO <sub>2</sub> 를 이용한 금속 부식 방지 기술 TiO <sub>2</sub> 박막으로 코팅된 금속기질의 방식 효과 연구
환경 기능성 광촉매 소재 개발	가시광 영역에서의 사용가능한 촉매 개발 초친수성 및 자정 향균 기능을 가진 광촉매 개발, 코팅-졸합성 기술 광촉매 코팅 기술 및 코팅 제품의 생산 - 실내외 건축자재, 생활 및 사무 용품, 의료용품 등의 개발 광분해성 광촉매/고분자 복합소재 개발

이러한 광촉매 메커니즘을 이해하기 위해서는 광촉매가 빛을 흡수하여 화학에너지로 전환하는 것에 대해 살펴볼 필요가 있다. 빛 에너지를 받아 이를 화학에너지로 전환하는 광촉매 반응은 기본적으로 반응에 필요한 에너지 이상의 빛이 조사되었을 때 반응이 진행된다. 일반적인 광촉매는 반도체적 성질을 가지며 전자적으로 볼 때 내부에 띠 간격(band gap)을 가지는 것으로 알려져 있다. 이러한 띠 간격 이상의 에너지가 조사되어 반응이 진행된다. 이때의 반응에서 흡수한 에너지량은 Plank 식을 통해 구할 수 있다. Plank 식은 다음과 같다[15].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad [J/photon]$$

여기서 h = Plank constant ( $6.6256 \times 10^{-34}$  J·s/photon)

c = speed of light ( $2.9979 \times 10^8$  m/s)

$\lambda$  = wavelength of radiation (m)

$\nu$  = frequency of radiation ( $s^{-1}$ )

$\bar{\nu}$  = corresponding wavenumber ( $m^{-1}$ )

이때 광자 1 mol이 흡수한 에너지는 아래와 같이 나타낸다.

$$E = N_0 \frac{hc}{\lambda} = 1197 \times \frac{10^{-4}}{\lambda} \quad [kJ/mole] \text{ or } [kJ/einsteinin]$$

여기서  $N_0$  = Avogadro's number

이렇게 흡수된 에너지는 원자가 띠(valance band)에서 전도띠(conduction band)로 전자가 여기 된다. 이렇게 여기된 전자는 반응을 일으킬 수 있을 만큼의 에너지를 지닌다. 이렇게 들뜬 상태의 전자는 환원반응을 일으키게 되며 이것에 의해 생기는 전공에 의해 산화 반응이 일어나게 된다. 이러한 반응이 진행됨에 따라 내부에서는 전기장(electric field)이 형성되며, 이에 따라 반도체 내의 표면 부분에서는 전자띠굽

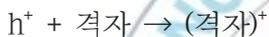
힘현상(electron band bending)이 일어나는 공간전하층(space charge region)이 형성된다[16].

이와 같은 과정을 통해 생성된 전자(e<sup>-</sup>)나 전공(h<sup>+</sup>)은 다음의 3가지 반응 중 한 가지 반응을 통해 소멸하게 된다.

(1) 광촉매 반응



(2) 격자의 변화



(3) 전자의 전공의 재결합



일반적인 광촉매 반응의 경우 (1) 반응처럼 진행되며 최종적으로 전자와 전공이 결합하는 형태가 된다. 이 경우 외부에서 빛에너지를 받아 반응이 진행되므로 반도체인 광촉매는 변화하지 않고 기본적인 상태를 유지하게 된다. 그리고 (2) 반응의 경우는 자가 반응이 일어나는 경우로 초기 광촉매 연구에 이용된 CdS(황화카드뮴)와 같은 물질에서 일어나는 광부식(photocorrosion)이 일어나는 것을 의미한다[17]. (3) 반응은 생성된 전자와 전공이 직접 반응하는 것을 나타낸다. 이러한 경우 광촉매 활성에 큰 영향을 미치며 광촉매 반응의 활성을 저하시키는 중요 요소로 작용한다. 이러한 현상을 띠 굽힘(bending) 현상이라 하며 Fig 2-2.을 통해 살펴볼 필요가 있다. 광촉매 반응 시 전공과 전자가 각각 반응에 참여해 직접 재결합이 일어나지 않아야

광촉매로서의 활성을 가지게 된다. 그러나 그렇지 않고 직접 재결합이 일어나는 경우 오히려 광촉매로서의 활성은 갖지 못하고 광촉매반응의 효율을 떨어뜨리는 결과만 야기하게 된다. 그렇기 때문에 띠 굽힘 현상이 전자와 전공을 서로 반대로 움직이게 하여 전자와 전공간의 재결합을 막음으로써 광촉매의 활성을 유지하게 해주며 궁극적으로는 재결합 현상을 방지하는 효과를 나타내게 된다[16].



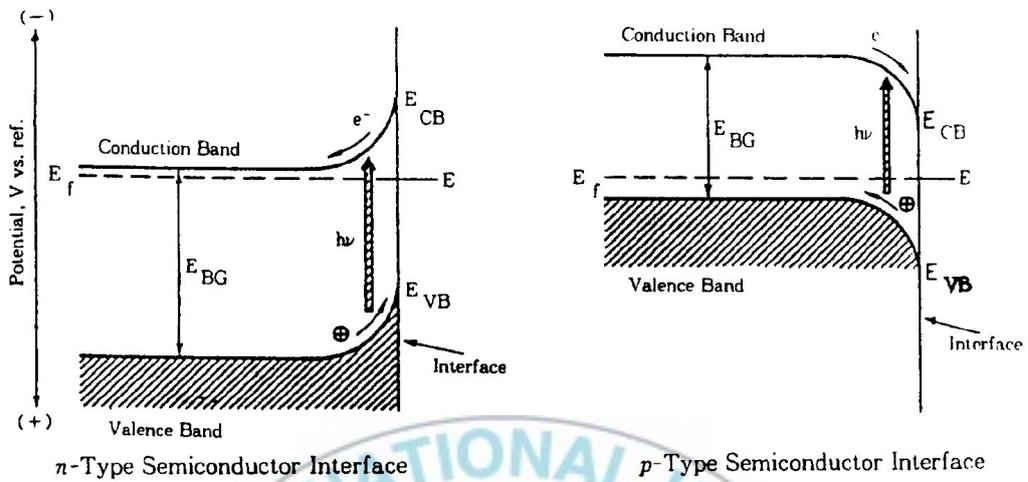


Fig. 2-2. Band bending at the n-type and p-type semiconductor interface ( $E_f$  : Fermi level).



## 2.2 $\text{PbMoO}_4$ 의 구조

몰리브덴 그룹에 속하는 회중석 구조 화합물인  $\text{PbMoO}_4$  물질은 매력적인 물질이며 발광특징과 흥미로운 구조를 가지고 있다. 그래서 물리적, 화학적 특성으로 신틸레이터, 레이저 호스트 재료, 암흑물질을 위한 극저온 감지기 또는 이중의 촉매 등 여러 가지 기술로 응용되고 있습니다.

$\text{PbMoO}_4$ 의 구조는 Fig. 2-3을 통해서 볼 수 있으며 주로 이 구조는 회중석 구조라고 한다.

$\text{PbMoO}_4$ 촉매는 주로 물 분해를 위한 광촉매로 보고 되었다. 주로 제조되는 방법은 고체상태로 소결, 초크라스키법, 수열합성법 등이 있다[18].



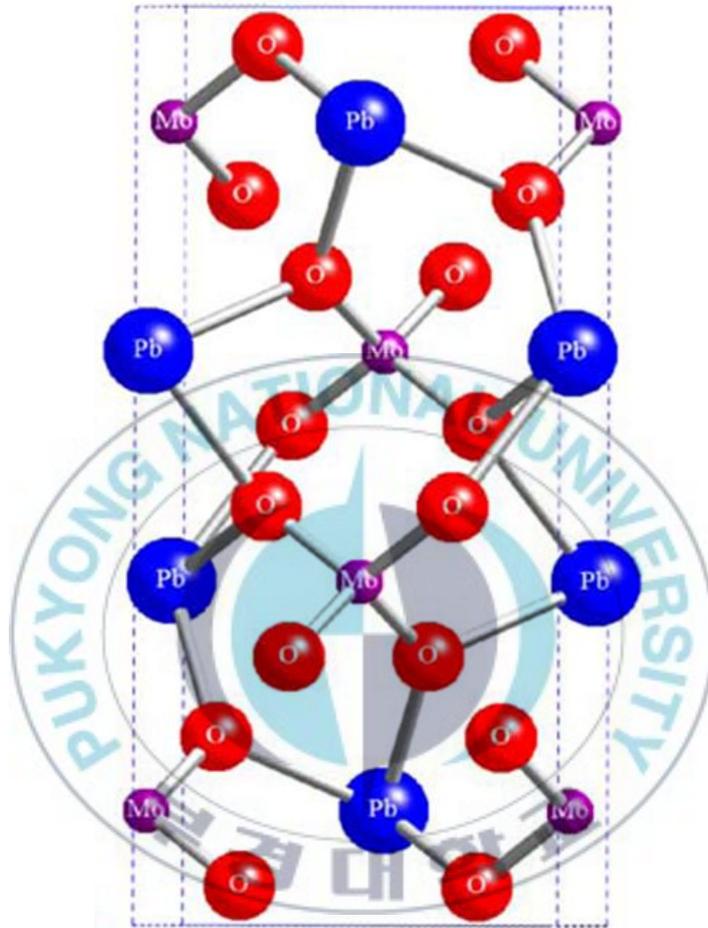


Fig. 2-3. Scheelite structures of  $\text{PbMoO}_4$

### 2.3. 수열 합성법

광촉매인  $\text{PbMoO}_4$ 의 합성법 중의 하나인 수열합성법(hydrothermal technique)은 고온고압의 조건에서 물이나 수용액을 이용하여 결정을 만드는 합성방법으로써 주로 고압솥의 일종인 Autoclave를 이용해서 입자를 합성하는 방법으로 알려져 있다. 에너지원으로 열이나 마이크로웨이브 파 등을 가하여 합성 반응기의 온도를 올려주어 반응기에 걸리는 압력을 고압이 되도록 하여 물질을 제조하는 방법이다. 일반적으로 산업체에서는 고압솥을 이용한 공정으로 알려져 있으며 실험실에서는 Fig. 2-4 에 나타낸 것처럼 주로 건조기 등에 Autoclave을 넣고 숙성과정을 통해서 합성시키는 것이 일반적이다. 그리고 마이크로웨이브 장치를 이용하여 합성을 할 경우 최고 파워에 따라 합성시간을 단축시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[19-22].

이러한 수열합성법은 일반적으로 고온고압에서 물질을 합성하기 때문에 상온상압의 합성법보다 반응이 빠르게 진행되며 반응 시 물질의 분산 등이 더 좋아 균일한 결정성을 갖는 물질을 얻기 쉬운 방법으로 알려져 있다. 이러한 수열반응에 영향을 미치는 인자로는 pH, 평형농도, 반응온도, 압력, 용매의 농도 등이 관여하는 것으로 알려져 있다. 이러한 것을 조절을 하게 되면 자신이 원하는 크기의 입자나 입자 분포를 고르게 하는 등의 결과를 얻을 수 있다. 그리고 다른 합성법과 달리 불균일화나 결정성이 나쁘지 않기 때문에 많은 이점이 있는 것으로 알려져 있다. 하지만 수열합성법의 경우 연속공정이 어렵고, 반응용기의 선택상  $200^\circ\text{C}$ (15atm)이하의 조건에서 반응을 진행시켜야 하는 단점이 존재한다[23-26].

이러한 수열 합성법을 이용해서 만드는 물질에는 무기 공업 재료 및 전자구조 세라믹스, 도료, 연마제 등의 합성에 이용하고 있다.

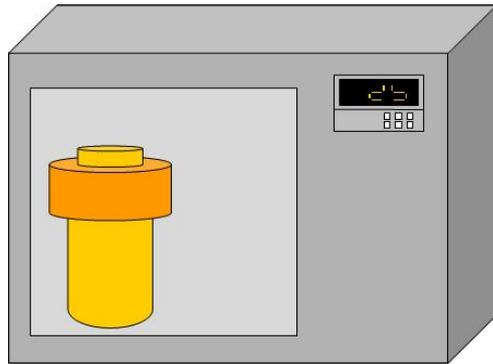


Fig. 2-4. Hydrothermal treatment equipment - Oven, Autoclave.



## 2.4. 마이크로웨이브 파

### 2.4.1. 마이크로웨이브파 특징

최근 마이크로웨이브파를 이용한 조리기구인 전자렌지가 각 가정에 널리 보급되어 현재 식품의 조리에 많이 이용되고 있다. 전자렌지에 사용되는 마이크로파는 센티미터파라고도 하며, 적외선과 라디오파 사이에 위치하여 파장의 범위는 약 1cm에서 1m 정도이며, 주파수는 약 300MHz에서 30GHz인 전자기파이다. 보통 전파의 경우 다음의 Table 2-2에 나타나는 것과 같이 분류하며, 현재 일반적으로 사용되는 전자렌지의 경우 2450 MHz의 주파수를 가진 전자기파를 사용하고 있다. 마이크로파는 현재 통신, 식품의 가열, 목재 건조, 고무의 가화, 폐기물 처리 등 여러 분야에서 쓰이고 있다[27].

마이크로파는 가시광선이나 자외선보다 장파장에 있어 매우 작은 에너지를 갖기 때문에 화학반응을 직접 일으키는 것은 불가능하다. 그러나 다른 파장과는 달리 마이크로파 에너지는 공명현상의 원리로 물질을 가열시킨다. 공명현상이란 마그네트론에서 발생한 마이크로파에 의해 물질 내의 고유 진동수를 가지는 분자가 같은 진동수를 가진 외부의 힘을 주기적으로 받아서 진폭이 뚜렷하게 증가하는 현상을 말하며, 공진현상이라고도 일컬어진다. 우리가 주로 쓰는 마이크로파의 경우 진동수 2450MHz로 진동하며, 물질은 이 고유 진동수에 해당되는 전파나 파동 에너지를 흡수한다. 마이크로파의 진동수가 물 분자 등의 진동수와 같기 때문에 물 분자가 진동 및 충돌하여 마찰열이 발생하게 되고, 이 열이 물질 전체를 가열하기 때문에 에너지 손실이 거의 없이 전기 에너지가 열 에너지로 바뀔 수 있다[28].

오늘날에는 이러한 마이크로파를 식품의 가열, 산업체의 건조 및 가열 공정 등에도 적용하고 있으며, 더 나아가 유기 합성 및 무기 합성에도 응용하게 되었다. 합성 과정에서 기존의 에너지원은 전도를 통해 열을 물질에 전달하고 물질 내의 전도 및

대

**Table 2-2. Microwave frequency range(GHz) [29, 30]**

Designation	Frequency Range (GHz)
HF	0.003-0.030
UHF	0.030-0.300
VHF	0.300-1.000
L band	1.000-2.000
S band	2.000-4.000
C band	4.000-8.000
X band	8.000-12.000
Ku	12.000-18.000
K	18.000-27.000
Ka	27.000-40.000
Millimeter	40.000-300.000
Sub-millimeter	>300.000

류현상으로 물질 전체가 가열되는 원리임에 반해, 마이크로파 에너지는 고유 진동수가 같은 분자를 직접 가열시키기 때문에 기존의 열원에 비하여 시간 및 에너지를 줄일 수 있는 장점을 가지고, 화학 분야에 다양하게 응용되고 있는 추세이다[31,32].

#### 2.4.2. 마이크로파의 특성

마이크로파는 주어진 Fig 2-5에서 보는 것과 같이 매체의 종류에 따라 반사되거나 흡수 또는 투과가 일어나게 된다. 예를 들어, 높은 전기전도도를 가지는 금속재료들은 마이크로파를 반사하기 때문에 가열되지 않으며, 세라믹 재료들은 상온에서 마이크로파를 투과시키지만 물질의 종류와 온도에 따라 투과, 흡수 또는 반사가 일어나는 정도가 변하게 된다. 예를 들면, 높은 전기전도도 특성이 있는 금속 재료들은 마이크로파를 반사하므로 가열되지 않는다.  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  및 실리카계 유리 등과 같은 세라믹스 재료들은 상온에서 마이크로파를 투과시키지만, 일부는 임계온도 이상의 고온에서는 이들의 손실정접계수( $\tan \delta$ )값이 기하급수적으로 증가하므로 마이크로파와 점차적으로 coupling하여 효과적으로 흡수하여 가열되거나 열점(hotspot)에 의한 thermal run away 현상이 발생하기도 한다. 물을 비롯하여 극성 용매, 극성 고분자 등과 같은 극성 재료,  $Co_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$  등과 같은 전도체 또는 자성체 재료들은 마이크로파를 잘 흡수하여 가열되지만, 낮은 손실정접 값을 갖는 단열재료 또는 무극성 고분자 재료들은 마이크로파를 흡수하지 않으므로 가열 되지 않는 특징이 있다.

#### 2.4.3. 유전체 손실기구

마이크로파의 가열 원리는 분극 기구들에 의한 유전 특성으로 인해 설명할 수 있다.

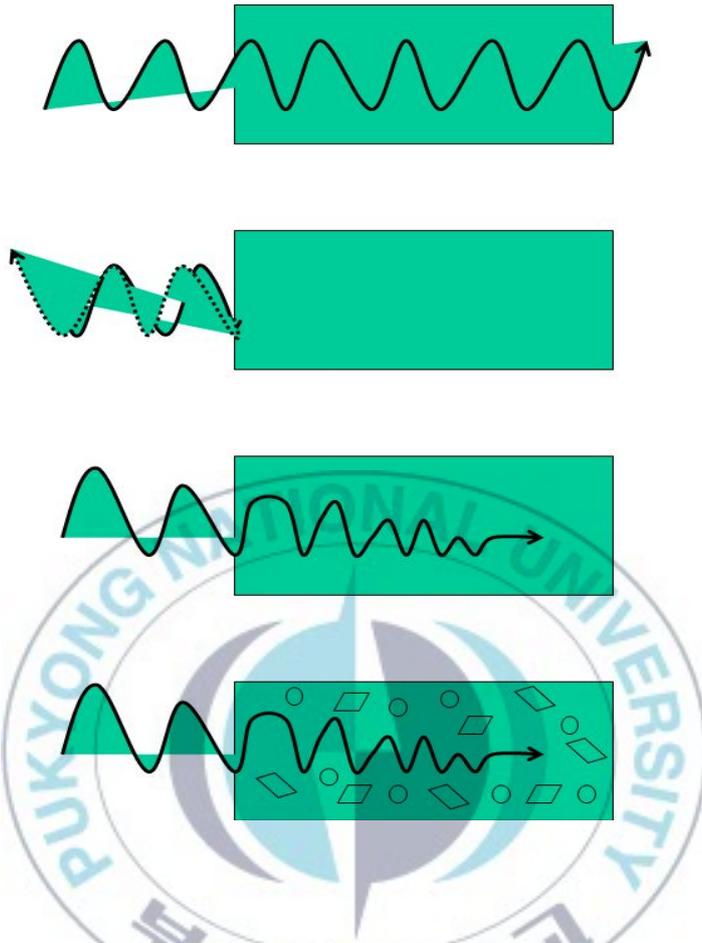


Fig. 2-5. Behavior of microwave in the material:(A) transparent (nonpolar polymer, low-loss insulator and ceramics), (B) reflect(conductor polymer, metal and conductor materials), (C) absorber (polarpolymer, dielectric ceramics, FeO, ZrO<sub>2</sub>, SiC etc.) and (D) selective absorber (matrix = low loss materials and fiber, particles, additives =absorbing materials).

유전율은 Clausius-Mosotti식에서 보여 지듯이 분극의 영향을 받음을 알 수 있다.

$$N\alpha/3\epsilon_0 = \epsilon_r - 1 / \epsilon_r + 2$$

여기서  $\epsilon_0$ 은 진공 유전율,  $N$ 은 단위체 적당 입자 수,  $\alpha$ 는 분극을 나타낸다. 주어진 Fig. 2-6과 같이 일반적으로 유전체의 분극기구는 공간전하(spacecharge), 쌍극자(dipole), 이온(ion), 전자(electron) 분극으로 구분할 수 있다. 전자기파의 주파수, 재료의 종류, 온도 등의 요인에 따라 유전손실이 4가지 분극기구의 영향을 받는 정도가 다르며, 재료 내에서 일어나는 유전손실은 외부 전자기장이 가해질 때 발생하는 분극현상과 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 전자분극의 유전율은 매우 작으며 Fig. 2-7에서 보여 지듯이 마이크로파 영역에서는 이온분극보다 훨씬 작은 수치를 가지기 때문에 주로 쌍극자분극과 이온분극에 의한 유전특성이 가장 크다고 볼 수 있다. 마이크로파 파장 하에서 세라믹에 발열은 유전체에 교류를 인가하면 이상적인 경우 전기용량에서는 전류가 전압보다  $90^\circ$  앞서 나가야 하지만 일어나야 하지만 실제로는 유전 손실에 의해  $\delta$  만큼의 전류 지체 일어나게 된다. 이때  $\tan \delta$  값을 loss tangent 혹은 dissipation factor라고 부르며 유전손실의 지표로 사용된다. 이러한 유전 손실의 원인은 전기장의 주파수로 인하여 이온이동이 발생할 때 재료내부의 pore, grain boundary, dislocation, second phase등에 의하여 이온의 이동을 방해받기 때문이다. 또한 외부의 높은 온도가 작용할 경우 격자진동의 영향 또한 이온이동의 방해요소로 작용한다. 그리고 유기화학반응에서 경우는 물과 극성 용매의 발열은 주로 전기장에 의한 쌍극자 재배열에 의한 쌍극자분극의 영향이 크게 미치는 것으로 알려져 있다. 유전체 내부에 양이온과 음이온의 전자가 쌍을 이루고 있는 쌍극자가 무질서하게 배열되어 있는데 여기에 전자기장이 가해지면 재료 내의 쌍극자들은 전기장의 방향으로 재배향이 일어나고 또한 전기장이 역방향으로 변화되면 쌍극

자도 역방향으로 배열되게 된다. 이때, 마이크로파와 같은 1GHz이상의 빠른 전자의 변화가 유전체에 가해지면 질량과 관성을 가지는 물리적 실체인 쌍극자가 주위 분자의 저항으로 인해 전장이 변화하는 속도를 따르지 못하기 때문에 가해진 전기장에 대해서 위상 지연이 발생하게 되며, 지연되는 정도만큼 유전손실이 일어나서 발생하게 되는 것이다. 즉, 분자 내에서 쌍극자의 회전이나 진동이 발생하고, 그 내부 마찰에 의해서 열이 발생된다.

#### 2.4.4. 마이크로파의 열적/비열적 효과

유기화학반응에서의 마이크로파는 열적 효과 (thermal effect) 및 비열적 효과 (non-thermal effect)로서 영향을 미치고 이로 인하여 마이크로파 조사에 의한 화학 반응의 가속화가 일어난다. 예를 들면, 일반적으로 여러 종류의 화학 반응에 마이크로파가 조사되면 화학반응속도가 증가되어 재래식 합성법에 비하여 반응 시간이 급속히 짧아지고, 초기반응물 및 최종 생성물의 화학구조가 복잡할수록 마이크로파의 가열 효과가 극대화된다. 열적효과는 전기장 하에서 분극화가 일어나면서 원자 또는 분자들의 마찰과 교반으로 인한 에너지 손실기구를 통하여 열이 방출되어 재료가 가열되며, 이때 발생된 열원은 일종의 마찰열이라고 할 수 있으며 재래식 열적효과와 거의 동일하다.

마이크로파는 혼합물로 존재하는 분자와 직접 짝을 이뤄 반응하여, 이로 인해 온도의 빠른 상승이 가능하다. 이러한 프로세스는 시료 용기 재질의 열전도도에 의존하지 않기 때문에 가능한 것이며, 그 결과 쌍극자회전 또는 이온성 전도로 작용하는 물질을 신속하게 과열(superheating)된다. 이로 인하여 마이크로파의 비열적 효과가 발생하게 된다. 유기반응에서 비열적 효과는 분극효과에 의한 원자나 분자의 배향 및 충돌 횟수의 증가로 인한 엔트로피의 증가 또는 활성화 에너지의 감소로 반응속

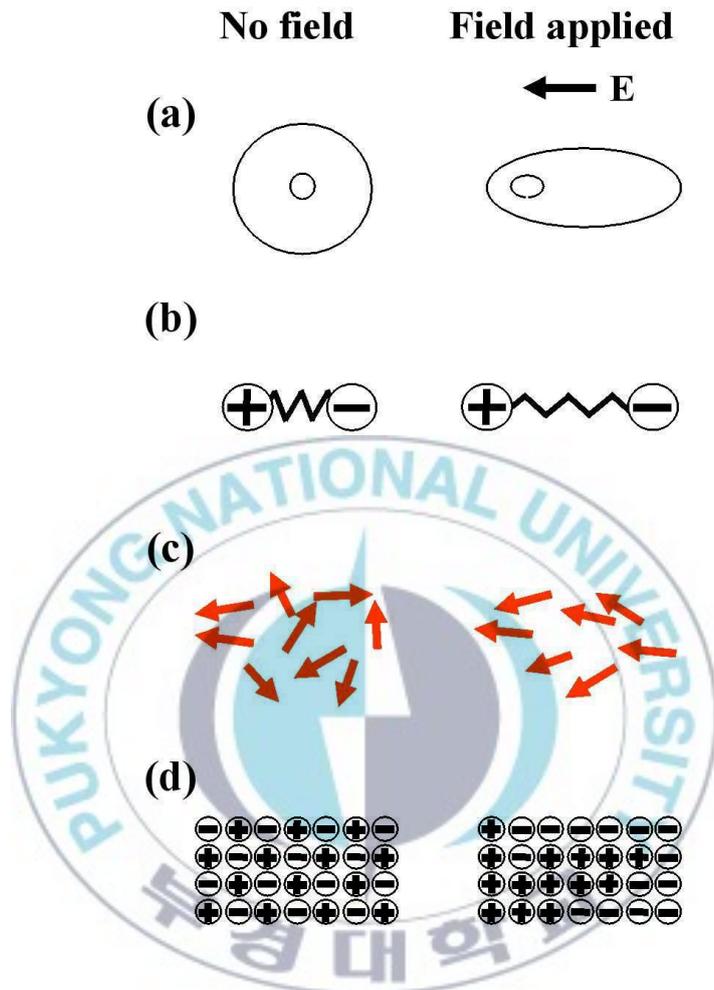


Fig. 2-6. Polarization mechanism by microwave heating: (a) electron polarization, (b) atomic polarization, (c) orientation polarization and (d) space charge polarization

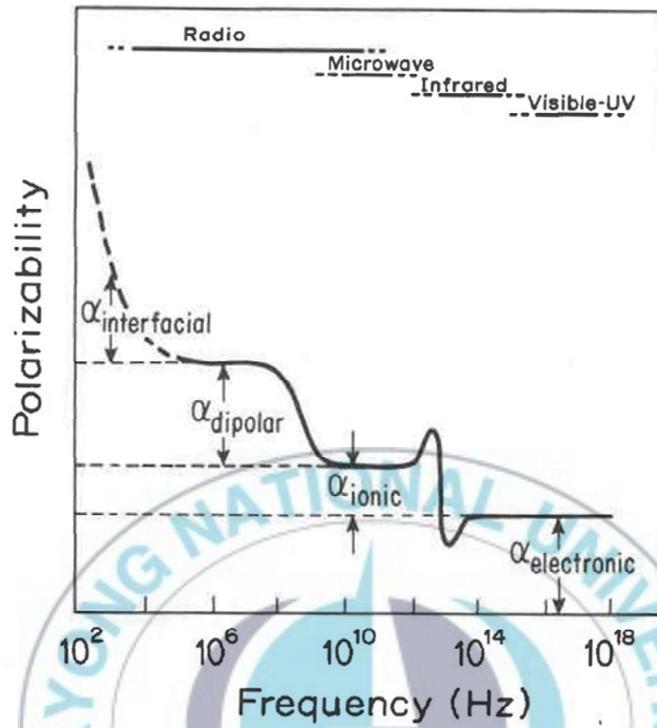


Fig. 2-7. Typical response of the total polarizability of a crystal as a function of electric field frequency [33].

도가 증가한다고 보고되었다.

마이크로파의 비열적 효과는 아래에 주어진 식(1)과 식(2)에 의해 설명 할 수 있다.

$$k = A \exp(-G /RT) \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H -T\Delta S \quad (2)$$

여기서, k는 반응속도, A는 상수,  $\Delta G$ 는 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대 온도,  $\Delta H$ 는 엔탈피,  $\Delta S$ 는 엔트로피를 나타낸다. 반응 속도의 증가는 A의 증가 또는  $\Delta G$ 의 감소를 의미한다. 마이크로파는 유기반응에서 극성 분자들의 충돌을 증가시키므로 상수 A가 증가되거나 쌍극자들을 연속적으로 분극화시키므로  $T\Delta S$ 항이 증가되어서  $\Delta G$ 가 감소된다.

#### 2.4.5. 전이 상태 위치

화학반응에서 반응단계에 따라 TS의 위치가 변하는 Hammond 가설을 토대로 하여 반응 단계에 미치는 마이크로파 영향을 추론할 수 있다. 주어진 Fig. 2-8와 Fig. 2-9에서 볼 수 있듯이 만약 낮은 활성화 에너지가 요구되는 화학반응의 경우에는  $TS \approx GS$ 의 조건이 되기 때문에 화학반응이 진행되는 과정 중에서 TS와 GS 사이에서 극성이 조금 변하므로 화학반응이 진행되는 과정 중에는 마이크로파 영향이 거의 미치지 않는다. 만약 높은 활성화 에너지가 요구되는 화학반응의 경우에는 화학반응이 진행되는 과정 중에서 TS가 마지막 단계에서 증가하면 반응물의 극성이 크게 증가하므로 화학반응이 진행되는 과정 중에서 마이크로파 영향이 크게 미친다고 결론 지을 수 있다. 이는 재래식 화학반응에 비하여 마이크로파 조사 하에서 화학반응이 빠른 반응계에 비하여 화학반응이 느린 반응계에서 마이크로파 영향이 매우 크게 미친다고 보고한 Lewis의 결과들과 일치한다[33].

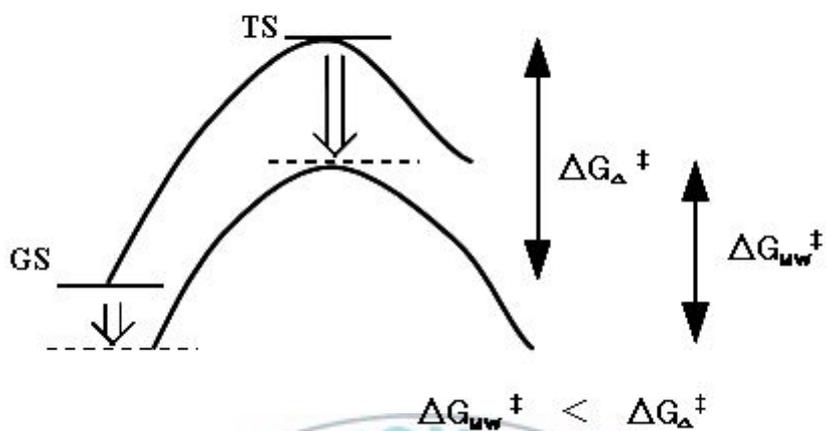


Fig. 2-8. Relative stabilization of more polar TS than GS.

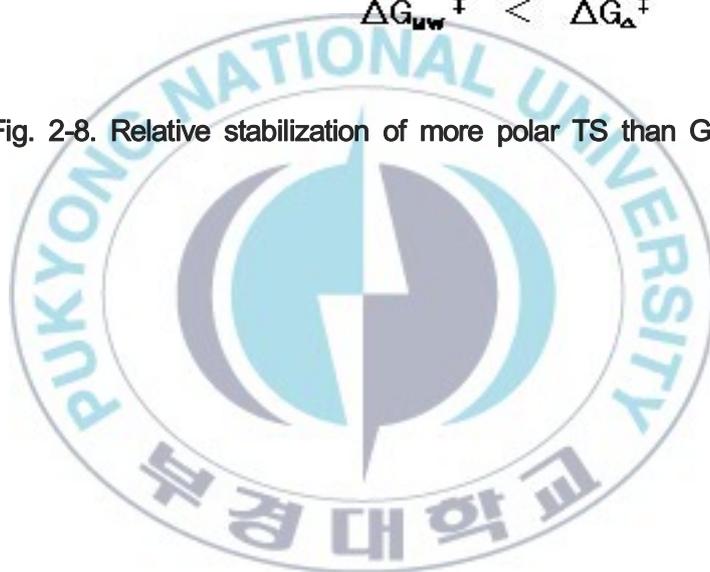
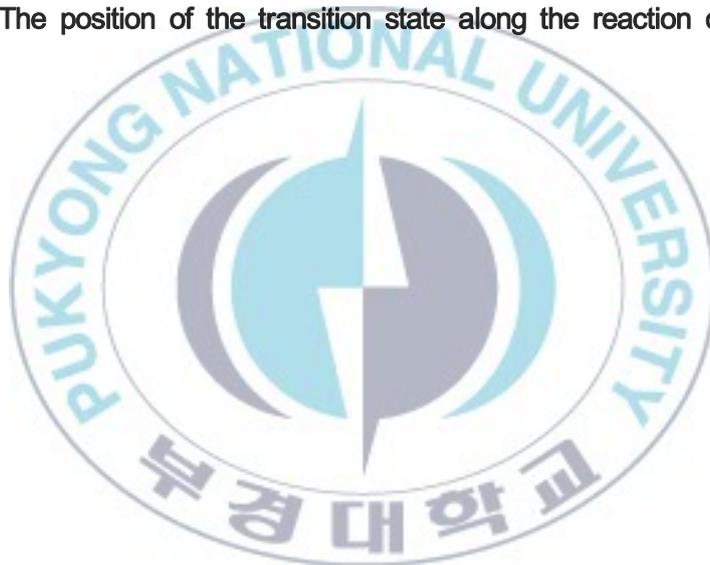




Fig. 2-9. The position of the transition state along the reaction coordinates



#### 2.4.6. 용매의 종류에 따른 마이크로파 영향

화학반응에 사용되는 반응 용매의 종류에 따라 마이크로파 영향이 상이하게 미친다. 극성 용매를 사용하는 화학반응에서는 용매의 극성 분자들과 마이크로파간의 상호작용에 의하여 열이 발생되고, 열전달은 용매 분자들로부터 나머지 반응물로 전달된다. 따라서 극성 용매들의 마이크로파 흡수로 말미암아 반응물에는 마이크로파 효과가 미치지 못하므로 화학반응 속도가 가속화되지 않는다[34]. 무극성 용매 (Xylene, toluene, carbon tetrachloride, hydrocarbons)를 사용하는 화학반응에서는 마이크로파가 무극성 용매에서는 거의 흡수되지 않고 투과시키고, 반응물이 극성을 가지면 집중적으로 반응물에 마이크로파가 흡수되므로 열전달이 반응물로부터 용매 분자들로 전달된다. 또한 용매를 사용하지 않는 화학반응에서는 용매의 간섭 또는 방해받지 않고 마이크로파가 반응물에 집중적으로 공급되므로 마이크로파 효과를 극대화 할 수 있고, 부가적으로 경제성, 청정성, 안정성 등의 장점을 얻을 수 있다. 마이크로파를 효과적으로 적용할 수 있는 무용매 화학반응으로는 반응물들 중에서 반응물의 한 종류가 고체 담체에 담지하여 화학반응을 행하는 경우 등이다[34].

#### 2.4.7. 마이크로웨이브 응용분야

##### 2.4.7.1. 유기 합성 반응

마이크로파를 이용한 유기 합성 반응은, 매우 단시간에 진행 된다. 종래의 가열반응으로는 수 시간이 걸리는 반응이 마이크로파를 조사한 경우에는 수 십초에서 수 분 정도의 반응시간으로 끝난다. 따라서 마이크로파 반응은 에너지 절약적 반응이고, 부생성물을 생성 생성하지 않고 고 수율 및 높은 선택성으로 진행 된다[35-36].

### 2.4.7.2. Green Chemistry

Green chemistry라는 것은 “친환경적인 물건의 제작”이라는 것으로, 21세기에 들어서 지금까지 우리들은 환경에 친화적이고, 환경부하를 줄이는 제조법을 적극적으로 시행해야만 했다. 유기합성화학에 있어서 green chemistry, 즉 환경 친화적인 유기합성반응을 달성하기 위해서는 청정한 반응방법, 청정한 반응매체 및 청정한 반응시료 등을 합성반응을 하는 것이 필요하다. 마이크로파 반응은 선택적으로 가열을 함으로써 에너지 절약적 반응이고, 부생성물을 생성 생성하지 않고 고 수율 진행된다는 점에서 환경 친화적인 반응이라 볼 수 있다.뿐만 아니라 유기용매를 사용하지 않거나 또는 소량의 사용만으로 효율적인 마이크로파유기합성을 하는 것도 가능하기 때문에, 더욱 더 친환경인 합성방법으로 볼 수 있다.종래의 가열반응을 생각해보면, 기질의 수십 배에서 수백 배의 유기용매를 이용해서, 균일한 반응계로, 수 시간의 가열로 반응을 진행해가는 것이 보통이었다. 배출규제가 더욱 더 엄격해지는 요즘, 유기용매의 사용량을 가능한 억제시켜, 유기합성반응을 하는 것은 사회적 요청에 부응하는 것이기도 하다. 기질을 알루미늄, 실리카, 또는 점토 등에 담지시켜 마이크로파를 조사하고, 반응 후 담지에 이용한 무기산화물을 회수해서 순환시켜 재이용하는 무용매형의 마이크로파합성반응도 개발되고 있다[37].

### 2.4.7.3. 무기재료 합성

마이크로파는 유기합성반응뿐만 아니라, 무기산화물, 초전도무기산화물 또는 산화물 복합체의 합성, 매우 치밀한 고품질 세라믹의 고속합성 및 금속미립자의 합성 등에도 이용되고 있다. 또, 마이크로파에 의해 유해폐기물의 분해나 광촉매로 마이크로파를 병용한 유기오염물질의 처리법등에 대해서도 보고되고 있다[38-40].

#### 2.4.7.4. 기타 적용분야

식품공업이나 의약품 공업에 있어서 살균 및 목재의 건조 등에는 실제로 공업적으로 이용되고 있다. 식품의 살균에는 마이크로파가 물질내부에 침투해서 단시간에 급속가열이 일어나기 때문에 성분파괴가 작고, 식품재료 고유의 맛, 색깔 또는 영양가를 보존하며, 살균 가능한 장점을 가지고 있다[41,42].



## 제 3 장. 실험

### 3.1. 합성 물질

위 실험에서는 다음과 같은 물질을 이용하여 촉매를 합성하였다. 먼저  $\text{PbMoO}_4$  촉매를 제조하기 위해 수열합성법으로 반응을 진행시켜 촉매를 제조하였다.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 를 넣고 마이크로파 공정으로 제조하였다. 촉매 제조에서 활성이 염기성에서 진행되기 때문에 염기 분위기를 만들어 줄  $\text{NaOH}$ 를 사용하여 제조하였다.

그리고 촉매의 활성을 증대시키기 위해 B-site에  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 를 사용하여 치환되는 양을 조절하여 촉매를 제조하였다.

### 3.2. 촉매합성

Fig. 3-1.에 나타난 것처럼 먼저 반응기에 증류수 80mL와  $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 을 넣고 교반시키면서 녹인다. 그리고  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  16mL를 넣고 천천히 교반시킨다. 혼합이 다되면 염기성 분위기를 만들기 위해  $\text{NaOH}$ 를 사용하여 pH를 변화시킨다. pH의 범위는 8부터 11까지 변화 시키고 마이크로파 공정을 이용하여 촉매를 제조한다. 마이크로파 공정 노출시간은 45분, 60분, 75분, 90분으로 변화를 주었다. 제조 온도는 95°C부터 105°C로 제조하였다. 합성이 끝난 후 에탄올 및 증류수로 세척을 해준 뒤, 100°C에서 12시간 건조해준다. 마이크로웨이브의 파워는 900W으로 제조하였다.

금속을 치환시켜 제조한 촉매의 경우 마이크로웨이브법과 마찬가지로 제조하였으며 제조과정은 Fig. 3-2.에 나타내었다. B-site의 Mo에  $\text{Cr}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 을 일정비율로 (0.25~5%) 치환시켜 촉매를 제조하였다. 이 때 마이크로웨이브 파워는 900W로 제조

하였으며 주사시간은 1시간으로 제조하였다. 염기성 분위기로 만들기 위해 NaOH를 사용하여 pH 11로 제조하였다.



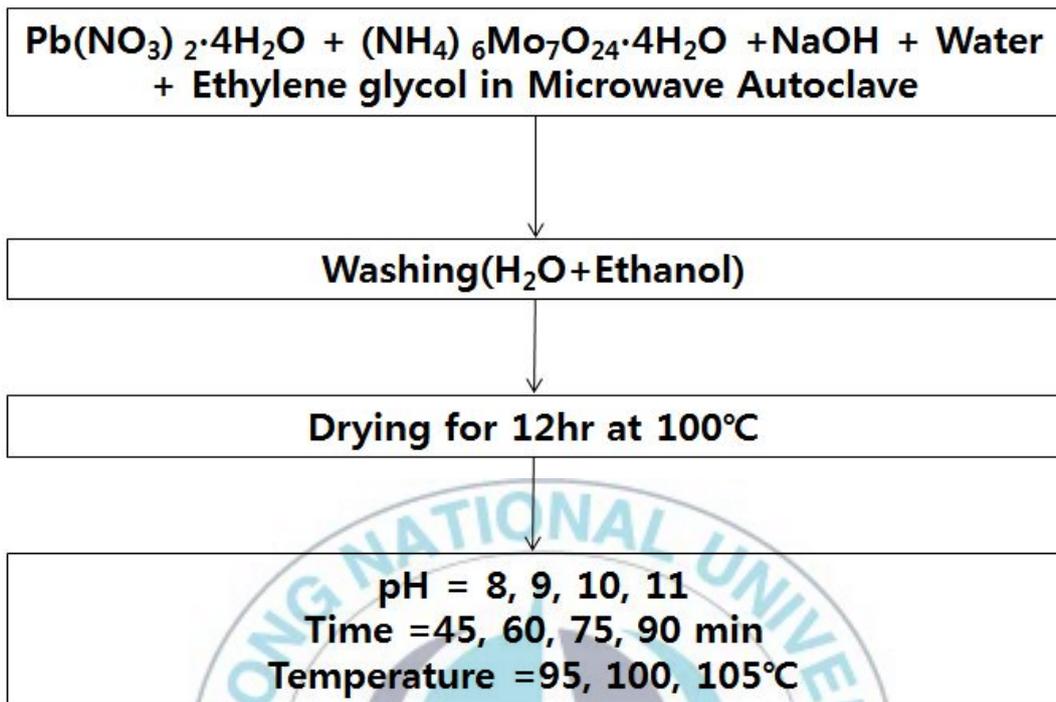


Fig. 3-1. Schematic synthesis process for  $\text{PbMoO}_4$

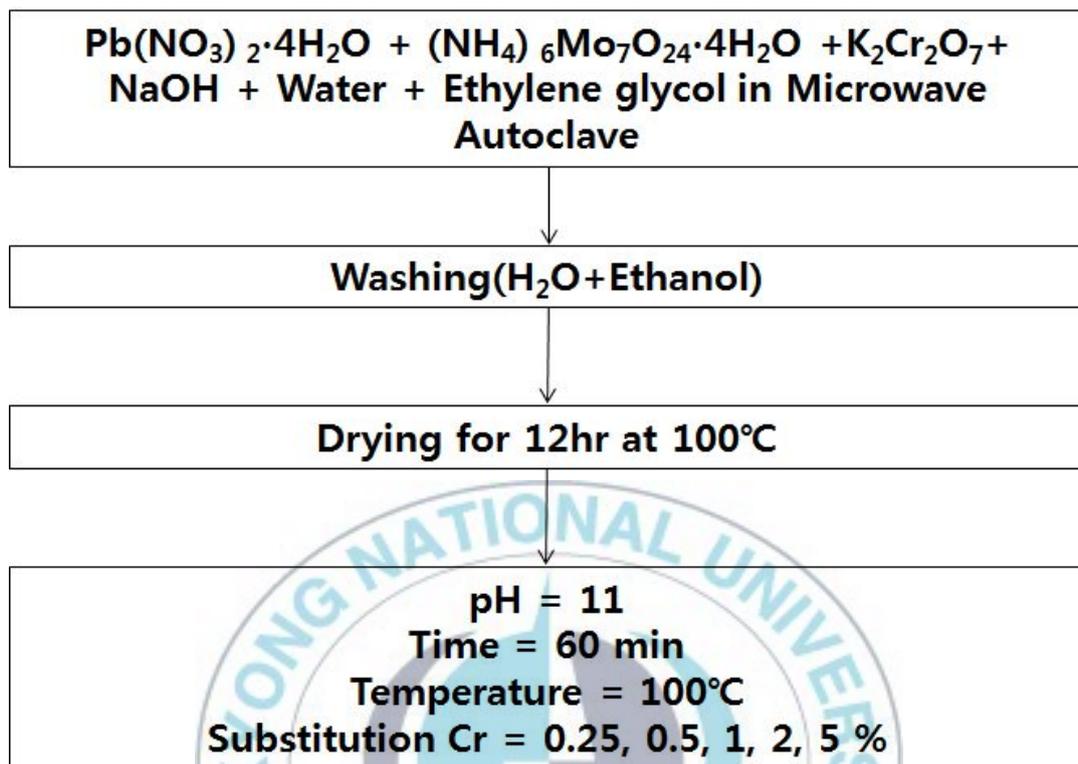


Fig. 3-2. Schematic synthesis process for  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

### 3.3 촉매의 특성 분석

촉매의 특성분석은 다음과 같이 진행시켰다. 결정 구조를 확인하기 위해서 X선 회절기(XRD, Philips X'pert diffractometer/Cu K $\alpha$  radiation)를 사용하여 결정각을 확인해 보았다. 이때 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기 L을 Scherrer 식을 사용하여 계산하였다[43].

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

여기서, L은 결정입자의 크기이고, K는 상수(=0.89),  $\lambda$ 는 X-선의 파장 (CuK $\alpha$  =0.15406 nm),  $\beta$ 는 실제 반폭치,  $\theta$ 는 피크 중심의 회절 각도이다. 그리고 불균일한 변형력에 의한 영향은 무시하였으며, XRD 장비의 기계적 선폭은 제외되었다.

촉매의 입자구조 및 특성을 보기 위하여 scanning electron microscopy (SEM) (HITACHI S-2400, Japan)을 이용하여 분석을 하였다.

Raman을 사용하여 촉매 물질의 정성분석을 하기 위하여(Dimension-pl-Raman, USA)을 이용하여 분석하였다.

만들어진 촉매의 흡광도 및 띠풀간격을 알아보기 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS)(Varian Cary 100)를 이용하여 측정하였다. 여기서 사용된 기준물질은 PTFE (polytetrafluorethylene)가 사용되었으며 이때 얻어진 에너지 흡광용량 spectra로부터 Plank 식을 이용하여 띠풀간격을 계산하였다.

그리고 촉매가 가진 분광학적 특징을 측정하기 위해 photoluminescence (PL) (KIMMON KOHA, Japan, Fluorescence spectrophotometer) spectra를 이용해서 촉매를 측정하였다. DRS와 PL 측정 시 촉매를 에탄올에 분산시켜 측정시 사용하였으며, DRS의 경우 유리판에 도포하여 사용하였고 PL은 분산된 에탄올 용액을 이용하여 측정하였다.

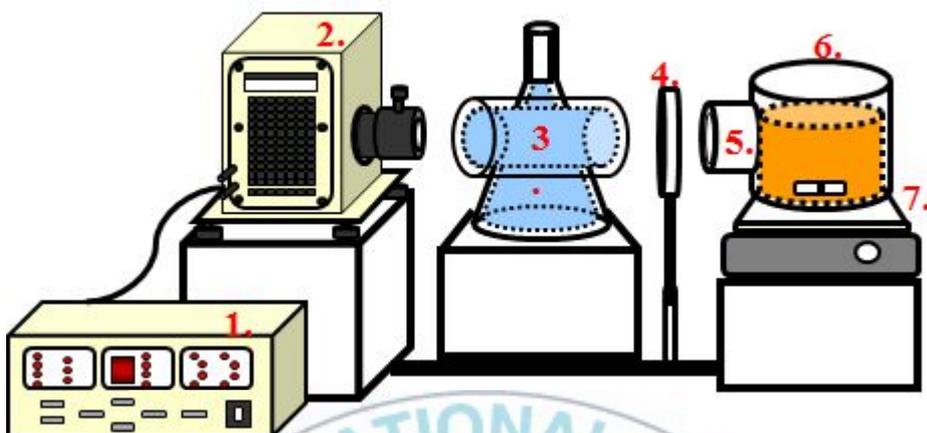
촉매의 표면적, 기공 부피 및 기공의 분포 등을 측정하기 위해 표면 측정 장치 (Quntachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 측정하였다. 이때 샘플의 전처리는 250℃에서 전처리를 하였으며 연속흐름식으로 헬륨을 희석제로 하여 흡착물에 대한 질소 분압을 변화시켜 흡착량의 변화를 BET식에 의해 해석하여 기울기와 절편으로부터 표면적 등을 계산 비교하였다.



### 3.4. 광촉매의 광활성 측정 및 반응 장치

제조된 촉매의 광분해 활성 측정을 위해 다음과 같은 장치를 이용하여 Rhodamine B( $\lambda = 554\text{nm}$ )의 광분해 실험을 진행시켰다. 다음의 Fig 3-3에 나타난 것처럼 반응장치는 크게 300W Xenon-arc lamp(Oriel)를 이용한 소형 회분식 반응기와 냉각장치 및 교반기로 이루어져 있다. 반응기는 전체적으로 Pyrex 재질로서 beaker 형태로 제작되었으며, Quartz 재질의 window를 부착할 수 있도록 하여 자외선이 투과되도록 하였다. Xenon-lamp에서 발생된 광원은 일차적으로 냉각수 filter를 통과한 후 focusing lens를 거쳐 반응기의 중앙에 상이 맺히도록 하였다.

광활성 실험에서 들어간 촉매의 양은 1 g/L이 되도록 하였으며 촉매가 균일하게 섞이도록 교반기를 이용하여 반응을 진행시켰다. 반응물의 농도는 10 ppm으로 맞추고 반응물의 양은 100mL로 맞추어 실험을 진행시켰다. 반응물은 정 시간 간격으로 sampling을 시켰으며 micro-filter syringe를 이용하여 촉매와 반응물을 분리하였다. 광촉매 반응이 끝난 후 반응결과를 확인하기 위해 분광광도계(Mecasys OPTIZEN)를 이용해 반응 결과를 확인하였다.



- |                           |                  |
|---------------------------|------------------|
| 1. Xe-arc lamp controller | 5. Quartz window |
| 2. Xe-arc lamp            | 6. Pyrex reactor |
| 3. Water filter (Quartz)  | 7. Stirrer       |
| 4. Focusing lens (Quartz) |                  |

Fig. 3-3. Schematic diagram of reaction experimental apparatus.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1. 마이크로웨이브법으로 제조한 $\text{PbMoO}_4$ 의 광촉매 반응

마이크로웨이브로 합성한 촉매의 경우 기존의 합성법으로 제조한 촉매들에 비해 촉매의 활성이 증가한다고 알려져 있다. 마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 활성 증대에 관한 연구를 진행하였다.

#### 4.1.1 XRD 분석

마이크로웨이브법으로 제조한 촉매의 XRD 결과를 다음의 Fig. 4-1, Fig. 4-2, Fig. 4-3, Fig. 4-4에 나타내었다. 제조한 촉매의 경우 일반적으로  $2\theta$  부근에서 주요 피크가 뜨는 것으로 알려져 있다. Fig. 4-1에는 기존에 자주 사용하였던 수열합성법으로 합성한 촉매와 마이크로웨이브법으로 합성한 촉매를 비교하였다. 각각의 촉매는 합성 방법에 상관없이 고유 피크가 나타나 촉매가 잘 만들어진 것을 알 수 있었다.

Fig. 4-2에서는  $\text{PbMoO}_4$ 의 촉매 합성 시 넣어준 염기의 양에 따른 결정성의 변화를 살펴보았다. 일반적으로 넣어준 염기의 양에 따라 결정성이 변화하는 것으로 알려져 있다. 마이크로웨이브법으로 제조한 촉매의 경우 첨가해준 NaOH의 양이 증가할수록 결정성이 증가하였으며 특히 들어간 NaOH의 pH 11일 때 가장 결정성이 우수하였다.

Fig. 4-3에서는  $\text{PbMoO}_4$ 의 촉매 제조시 마이크로파 주사시간의 변화를 주어 결과를 살펴보았다. 주사시간은 45분, 60분, 75분, 90분으로 실험을 진행하였고 이 결과 마이크로파를 75분 동안 주사를 한 촉매가 가장 결정성이 우수하였다.

Fig. 4-4에는 촉매제조시 마이크로파 주사 온도를 변화를 주어 실험을 하였다. 주사하는 온도는  $95^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $105^\circ\text{C}$ 로 주사를 하였고 이 중에서  $105^\circ\text{C}$ 에서 가장 결정성

이 우수하였다.

Table 4-1.을 보면 주피크의 반폭치(FWHM)을 이용하여 Scherrer 방정식으로 입자크기 계산과 광실험을 통한 속도상수  $k$ 값을 구하였다.



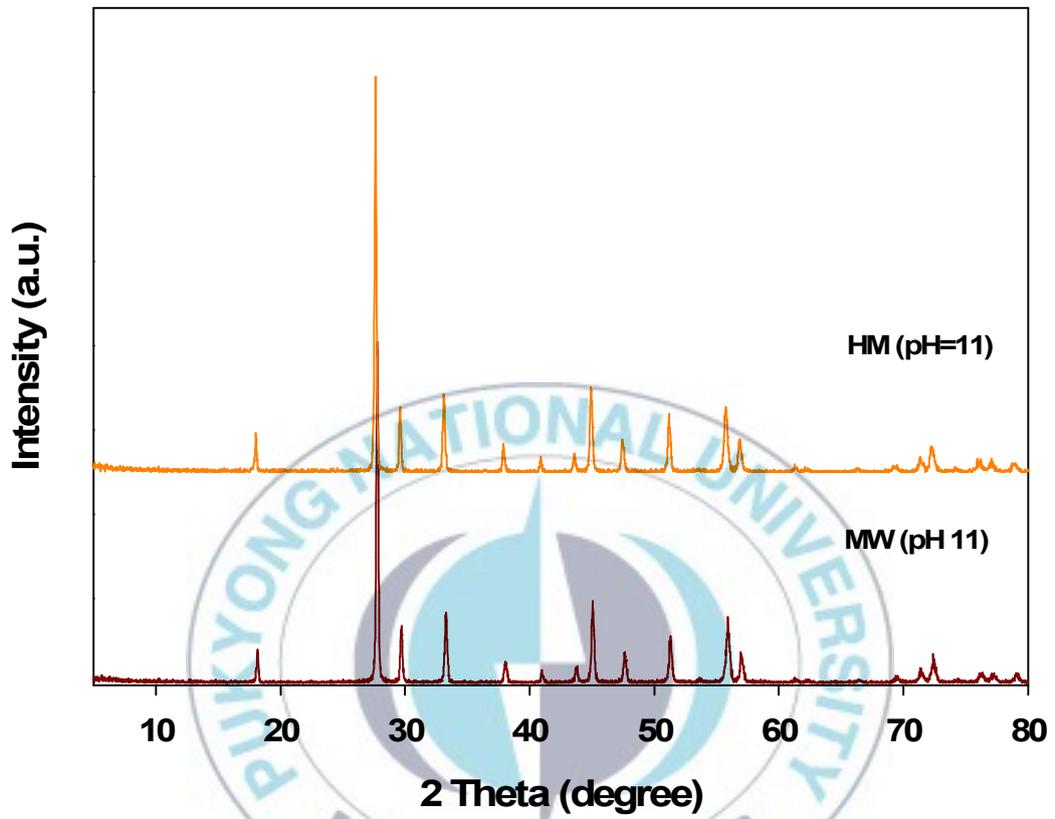


Fig. 4-1. X-ray diffraction patterns of nanosized hydrothermal method and microwave method.

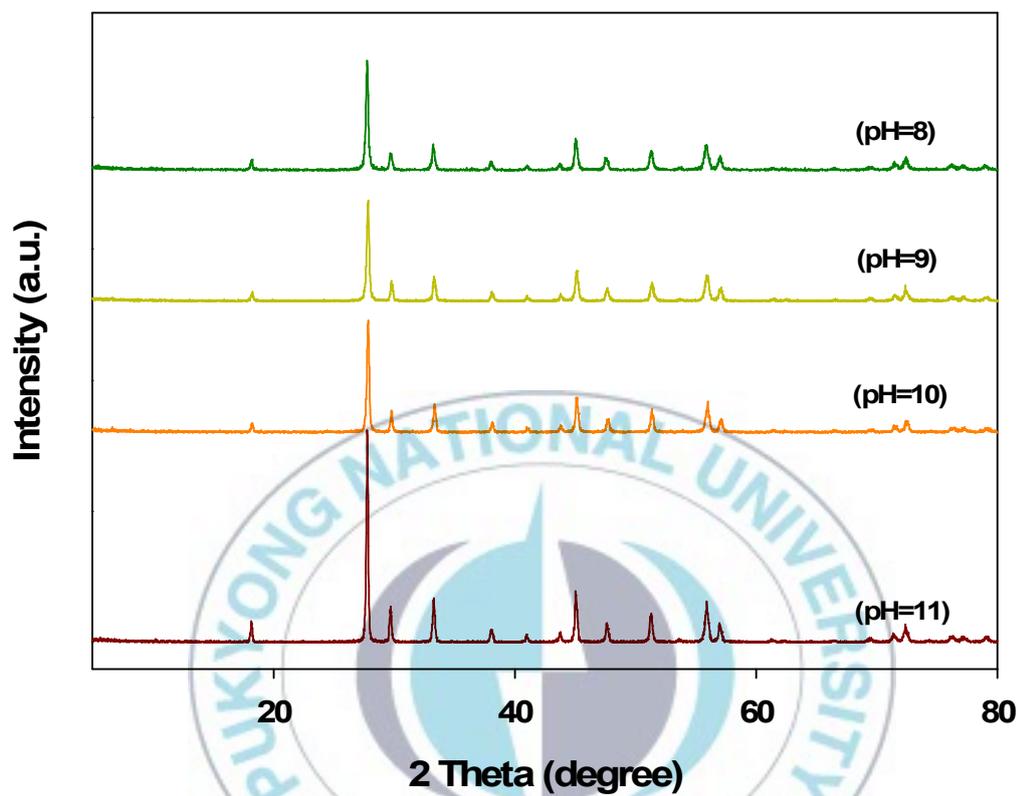


Fig. 4-2. X-ray diffraction patterns of nanosized  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various pH values.

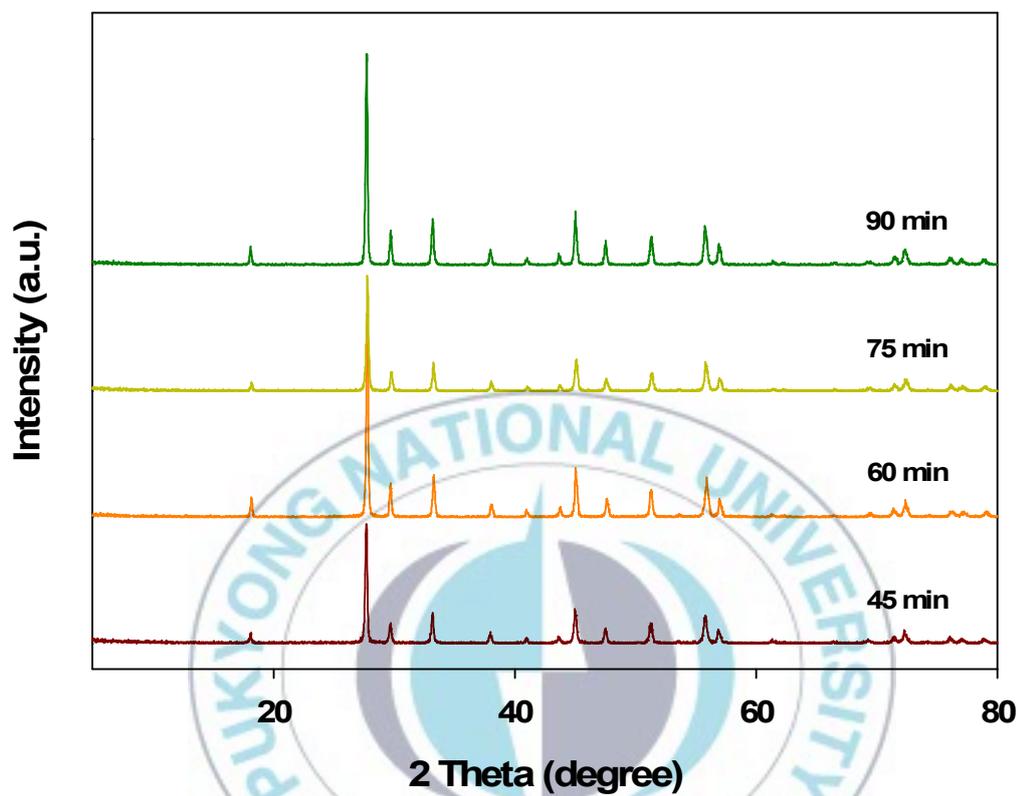


Fig. 4-3. X-ray diffraction patterns of nanosized  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various time values.

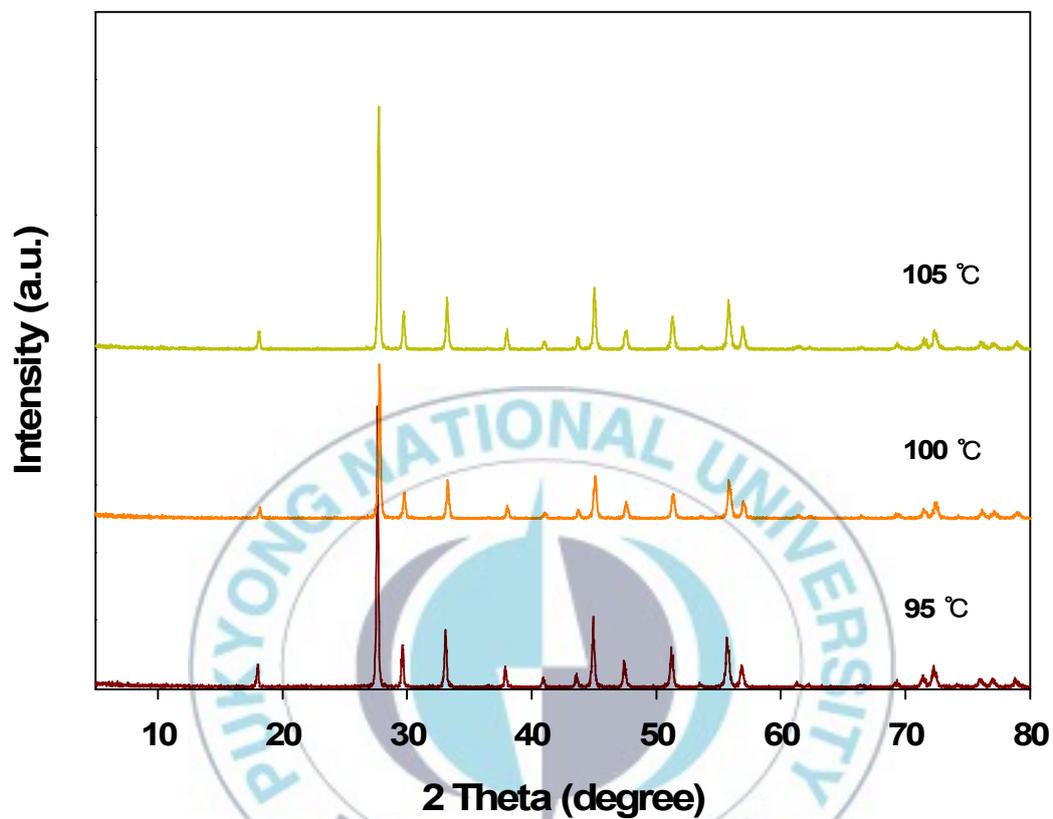
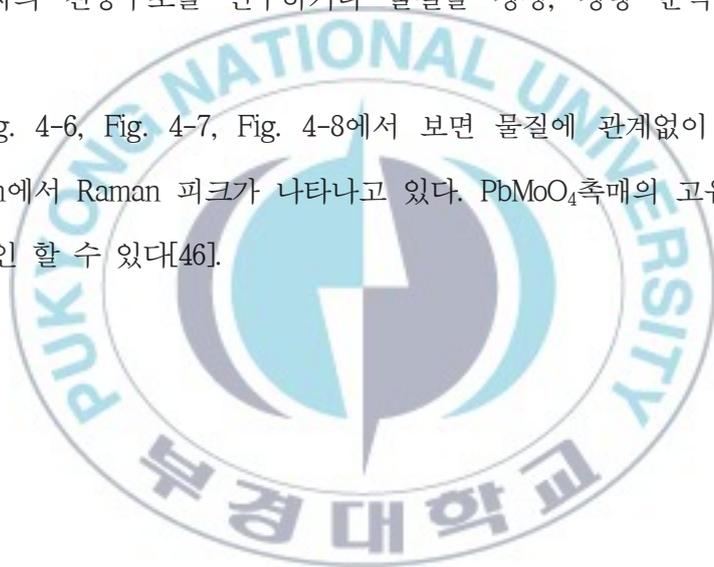


Fig. 4-4. X-ray diffraction patterns of nanosized  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various temperature values.

#### 4.1.2. Raman 결과

빛이 어떤 매질을 통과할 때 빛의 파장을 변화시켜 빛의 일부는 진행방향에서 이탈해 다른 방향으로 진행하는 현상을 산란이라고 하고 빛의 파장을 변화시키는 현상을 라만산란이라 하는데, 1928년 라만등이 용액에 파란색 빛을 투과하였을 때 초록색 빛깔을 띠는 빛이 산란되어 나오는 것을 관찰함으로써 처음 발견하였다. 이후 라만 산란을 측정하는 분광계의 발달로 산란된 빛의 세기를 주파수에 따른 띠 혹은 반복적 피크로 표시되는 스펙트럼을 이용한 라만 분광학은 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 분자의 진동구조를 연구하거나 물질을 정성, 정량 분석에 이용되었다 [44-46].

Fig. 4-5, Fig. 4-6, Fig. 4-7, Fig. 4-8에서 보면 물질에 관계없이 약 320nm 와 750nm, 870nm에서 Raman 피크가 나타나고 있다.  $\text{PbMoO}_4$  촉매의 고유 피크가 나타나는 것을 확인 할 수 있다[46].



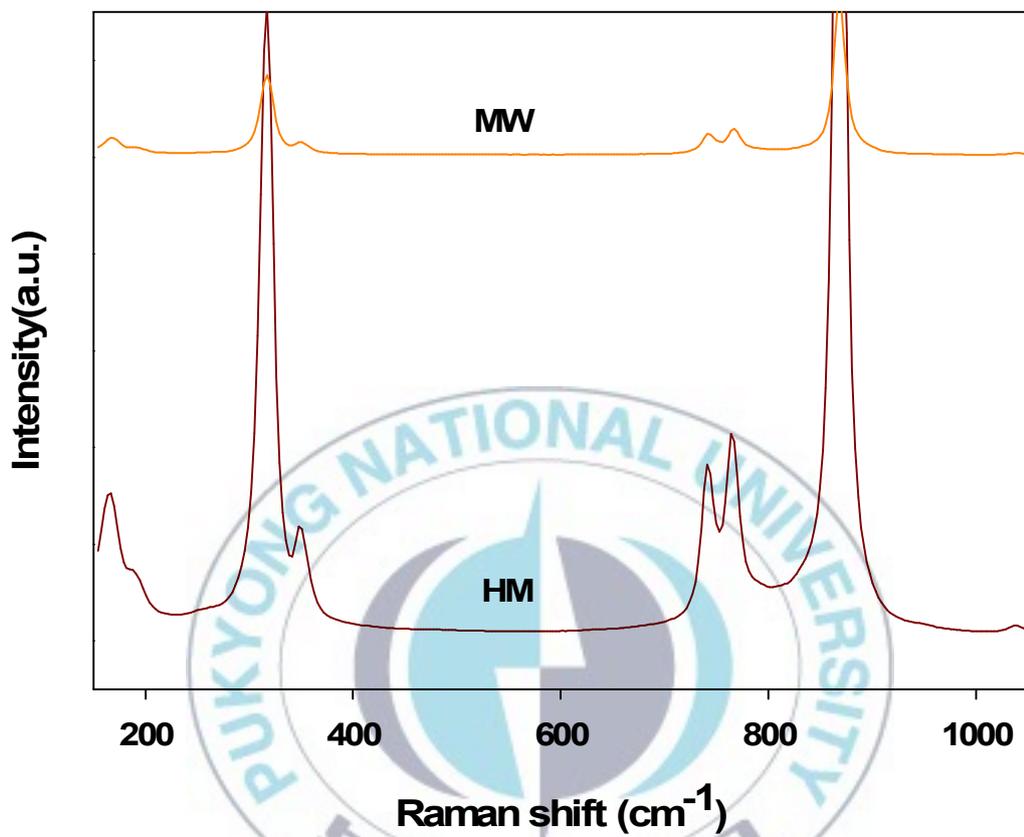


Fig. 4-5. Raman of  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using hydrothermal method and microwave-assisted process.

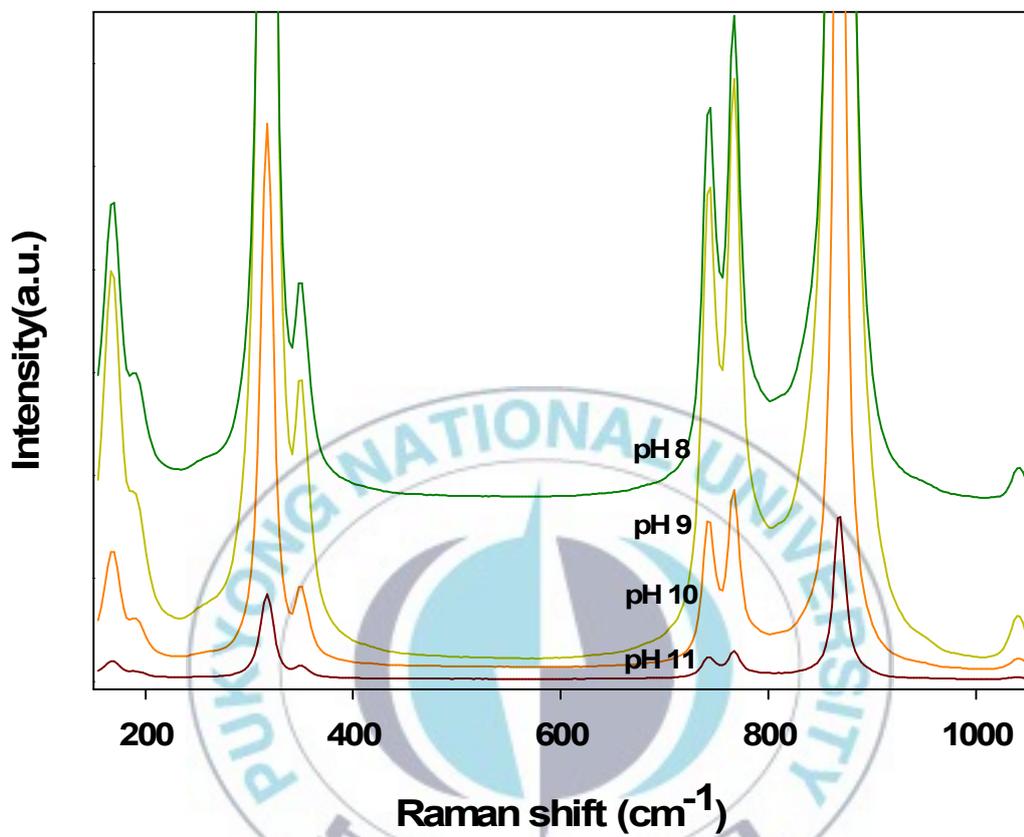


Fig. 4-6. Raman of  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various pH values.

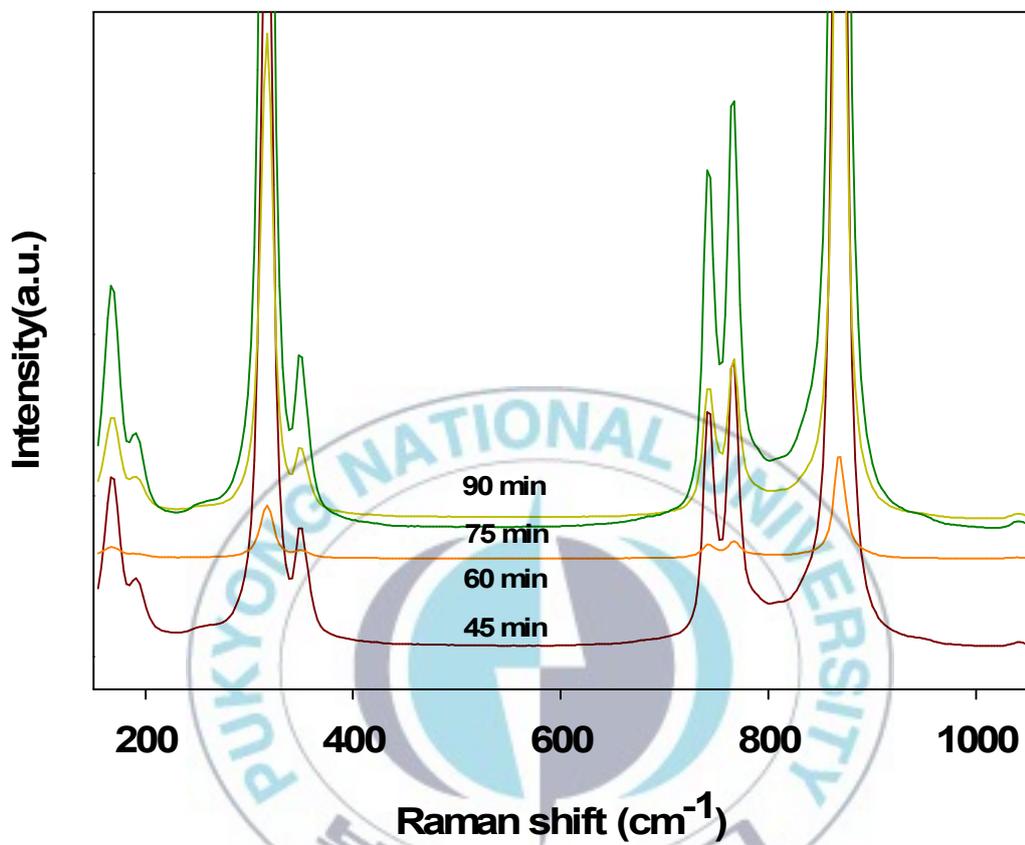


Fig 4-7. Raman of PbMoO<sub>4</sub> catalysts prepared using microwave-assisted process at various time values.

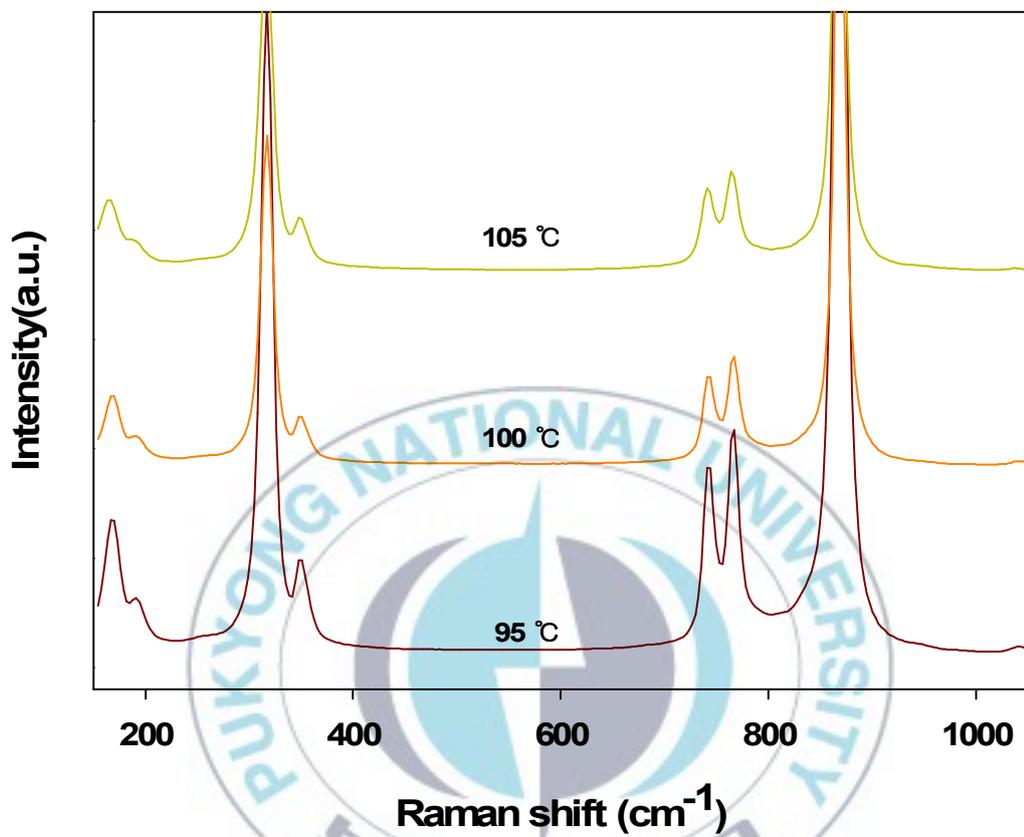


Fig 4-8 Raman of PbMoO<sub>4</sub> catalysts prepared using microwave-assisted process at various Temperature values.

### 4.1.3. BET 결과

일반적으로 BET 분석을 하게 되면 보통 비표면적, 세공의 크기 및 형태, 기공분포 그리고 N<sub>2</sub> 흡탈착 곡선 등을 살펴보게 된다. 특히 메조동공체나 제올라이트 등을 분석하게 되면 세공의 형태를 살펴보게 되는데 이때 주로 N<sub>2</sub> 흡탈착 곡선을 통해 확인할 수 있다. [47]

다음 Table 4-1.을 통해 PbMoO<sub>4</sub>촉매의 비표면적을 알 수 있다. 보통 비표면적이 넓을수록 반응성이 좋아지는 것을 볼 수 있으며 실험 결과에서 비슷한 경우를 찾아 볼 수 있다.



Table 4-1. Textural properties of PbMoO<sub>4</sub> materials.

Catalyst	Particle size (nm)	k' (X10 <sup>-3</sup> , min <sup>-1</sup> )	BET (m <sup>2</sup> /g)
<u>Micro PbMoO<sub>4</sub> pH=11</u>	52	20	0.785
<u>Micro PbMoO<sub>4</sub> pH=10</u>	42	17.6	5.992
<u>Micro PbMoO<sub>4</sub> pH=9</u>	42	16.8	5.540
<u>Micro PbMoO<sub>4</sub> pH=8</u>	42	12.1	5.453
<u>Micro PbMoO<sub>4</sub> 45min</u>	52	15	2.231
<u>Micro PbMoO<sub>4</sub> 75min</u>	59	43.2	2.218
<u>Micro PbMoO<sub>4</sub> 90min</u>	46	33.2	2.829
<u>Micro PbMoO<sub>4</sub> 95°C</u>	51	23.9	0.652
<u>Micro PbMoO<sub>4</sub> 105°C</u>	41	55.3	0.728
<u>Hydrothermal PbMoO<sub>4</sub> 100°C</u>	59	9.1	0.837

#### 4.1.4. DRS 결과

다음의 Fig. 4-9, Fig. 4-10, Fig. 4-11, Fig. 4-12에 변수에 따른 DRS 결과를 보여주고 있다. Fig. 4-9는 촉매 합성의 방법의 차이로 흡광도의 변화를 보았다. 마이크로파 공정을 이용하여 만든 촉매가 흡광도가 좋게 나왔다. Fig. 4-10는 염기의 양에 따라 흡광도 변화를 보았다. 이에 NaOH을 넣어 pH의 변화에 따라 흡광도가 변화하였는데 합성된 촉매 물질 중  $\text{PbMoO}_4$  촉매 pH 11의 경우가 흡광도 결과가 가장 우수하게 나타났다. 위의 경우를 보았을 때 염기의 양에 따라 결정성이 바뀌는 것을 유추할 수 있다. 다음의 Fig. 4-11에는 마이크로파 주사시간의 변화를 주어 45분에서~90분의 시간을 두고 제조를 하였다. 마이크로파 주사시간 중 75분에 제조된 촉매의 흡광도가 가장 높게 나왔다. Fig. 4-12에서는 제조온도에 따른 흡광도 변화를 보았다. 제조온도가 높을수록 흡광도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만 울템 반응기가 버틸 수 있는 온도가 최대  $105^\circ\text{C}$ 이므로 최대 온도인  $105^\circ\text{C}$ 로 합성하였다.

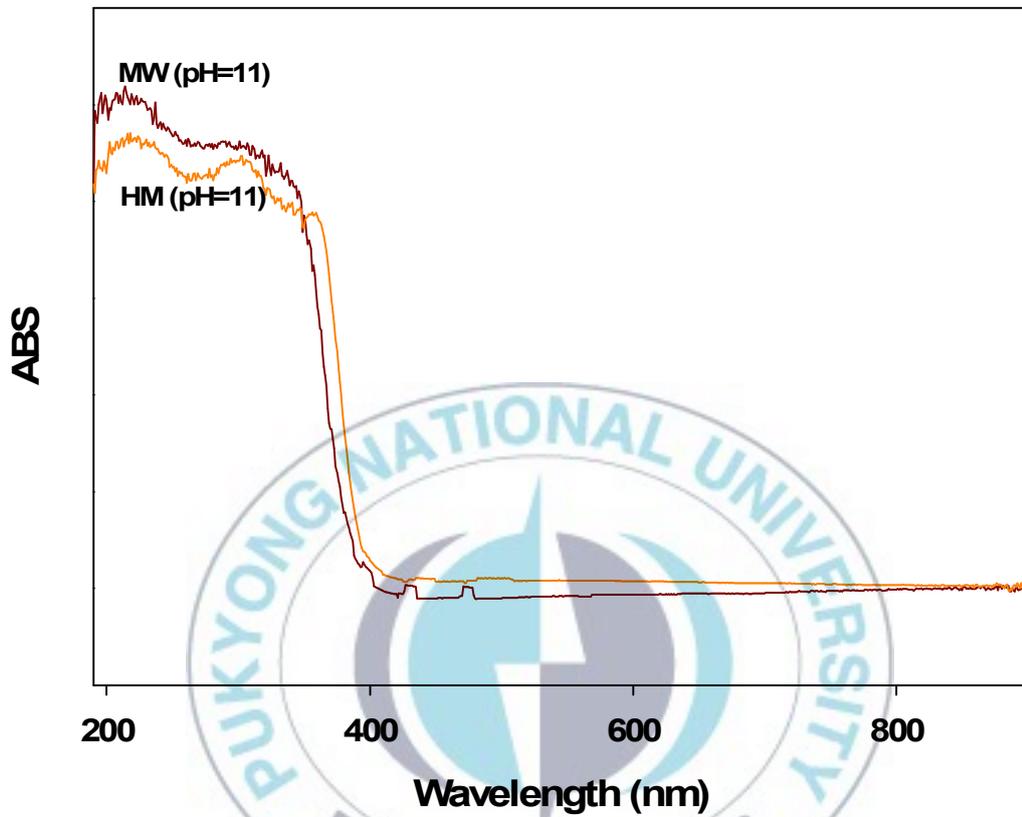


Fig. 4-9. UV-vis diffuse reflectance of hydrothermal method and microwave method.

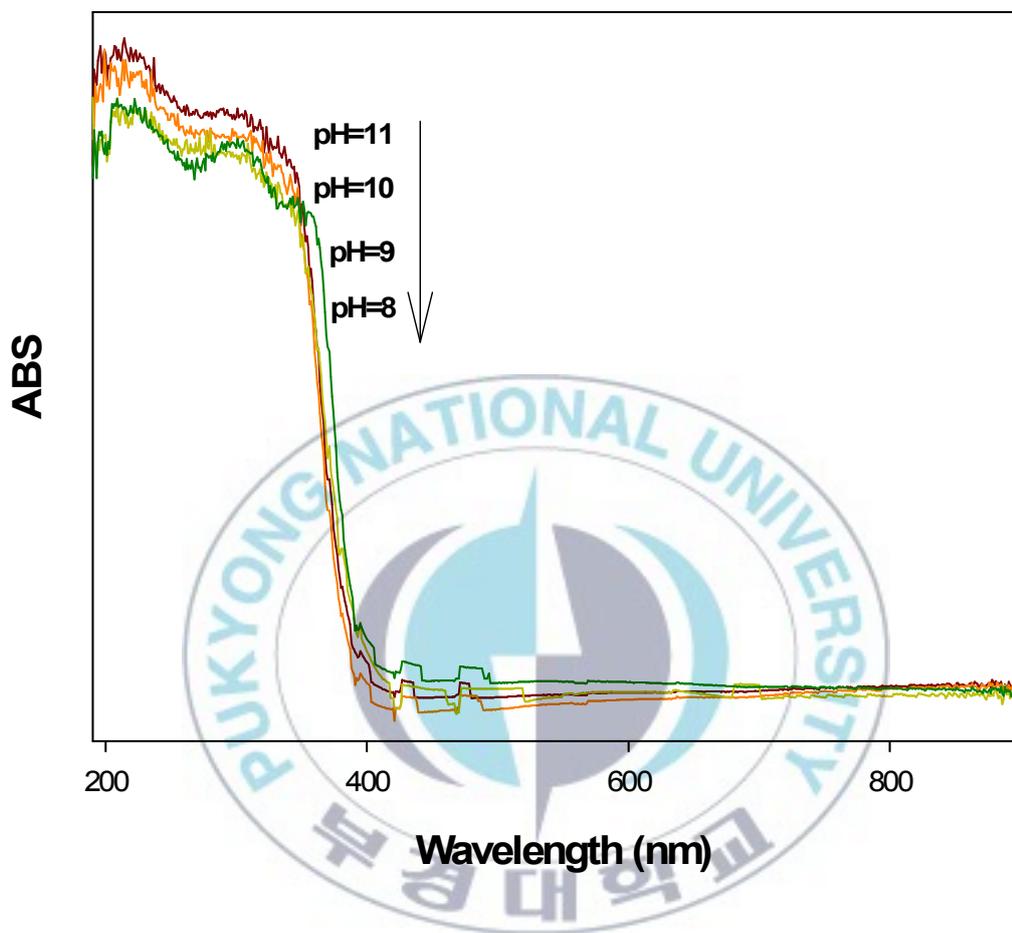


Fig. 4-10. UV-vis diffuse reflectance of  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various pH values.

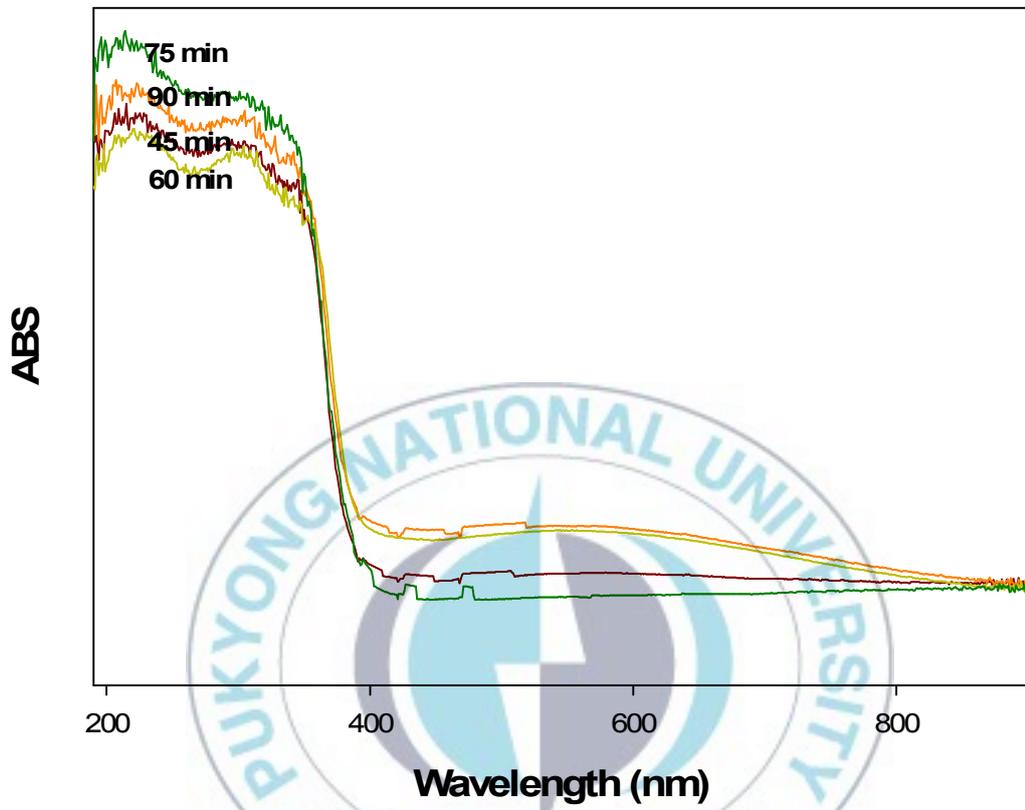


Fig. 4-11. UV-vis diffuse reflectance of  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various time values.

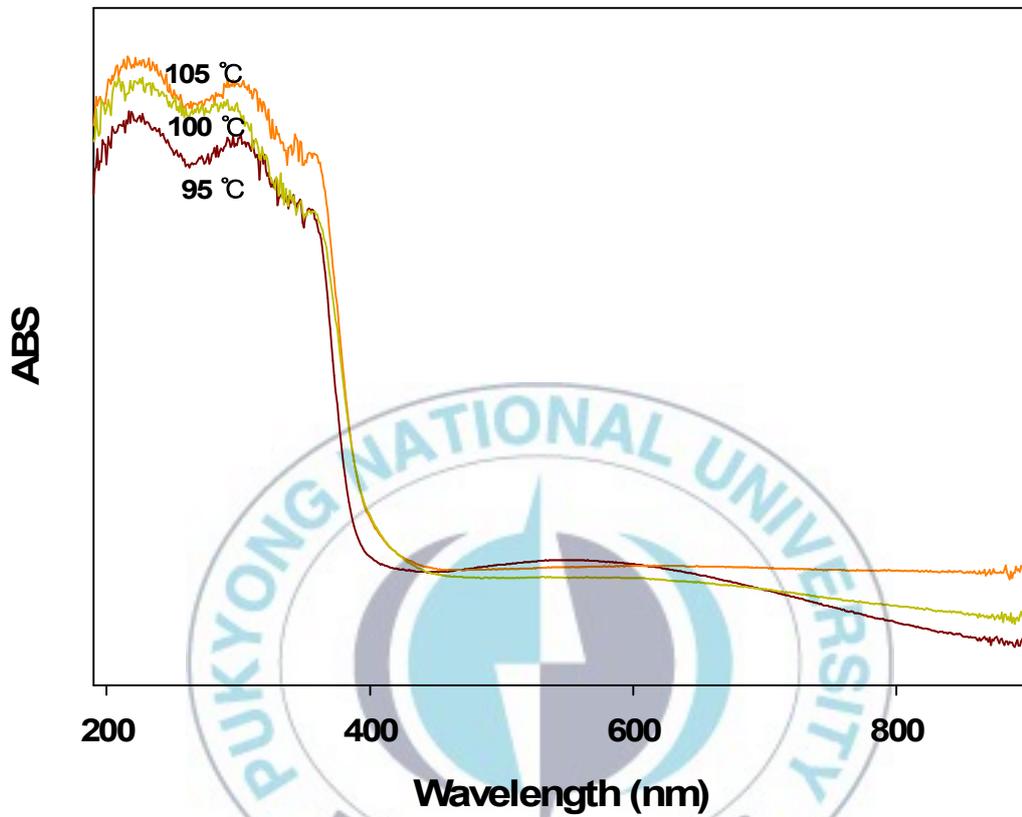


Fig. 4-12. UV-vis diffuse reflectance of  $\text{PbMoO}_4$  prepared at various temperature values.

#### 4.1.5. PL 결과

PL 분광계는 전하 운반체의 trapping 효율 및 반도체 입자내부에서 생기는 전자/전공 쌍의 거동 등을 조사하기 위해 이용되는 분석 방법이다. 여기서는 촉매가 방출되는 빛의 발광에너지를 340~640nm 범위에서 분석하였다[48].

다음 Fig. 4-13는  $\text{PbMoO}_4$ 의 PL 결과를 나타낸다. 먼저 기존의 수열합성법으로 제조한  $\text{PbMoO}_4$ 의 경우 마이크로파 공정을 이용하여 합성한 촉매에 비해 PL피크가 조금 낮게 반응하는 것으로 나타났다. Fig. 4-14, Fig. 4-15, Fig. 4-16에서는 pH, 제조 시간 및 제조 온도를 바탕으로 pH가 증가 할수록 피크가 증가하는 것을 볼 수 있고 제조시간에 대해서는 75분인 경우가 가장 높은 피크를 나타내었다. 제조온도에 대해서는  $105^\circ\text{C}$ 에서 가장 높은 PL피크가 나타났다.

PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결함이나 공백의 정도가 커진다. 또한 광촉매반응이 진행되는 동안 산소 결함이나 공백은 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하기 위해서 빛에 의해 얻어진 전자를 포획하게 된다. 더구나 산소공백은 산소의 흡착을 증가시켜 산소공백과 결합된 전자와 흡착된 산소간의 강한 상호작용이 생성된다. 이와 같은 결과는 산소공백의 광유도된 전자들의 결합이 동시에 생성된 흡착된 산소나 산소라디칼의 광유도된 전자들을 포획하게 된다. 따라서 산소공백이나 결함은 광촉매반응에서 유기화합물의 산화반응을 촉진시키는데 강한 활성점으로 작용하게 된다. 결국 PL피크의 강도가 커질수록 산소의 결함이나 공백의 정도가 커지면서 광촉매 활성도 증가하게 된다.

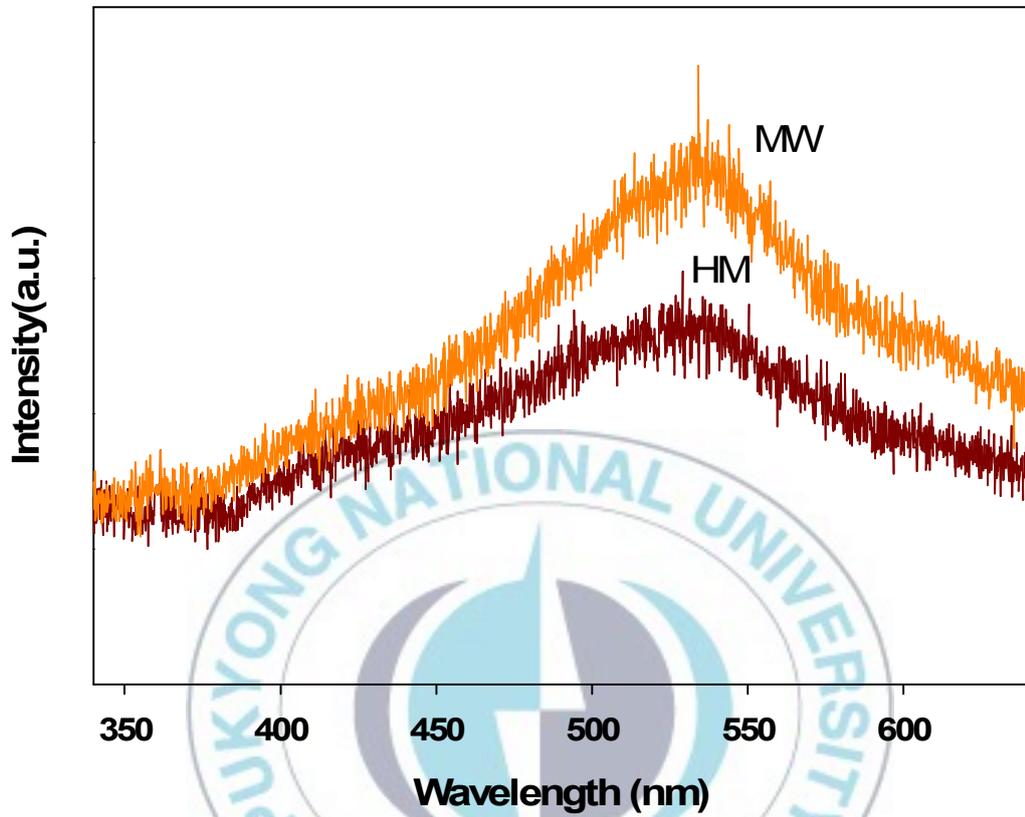


Fig. 4-13. PL spectra  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using hydrothermal method and microwave-assisted process.

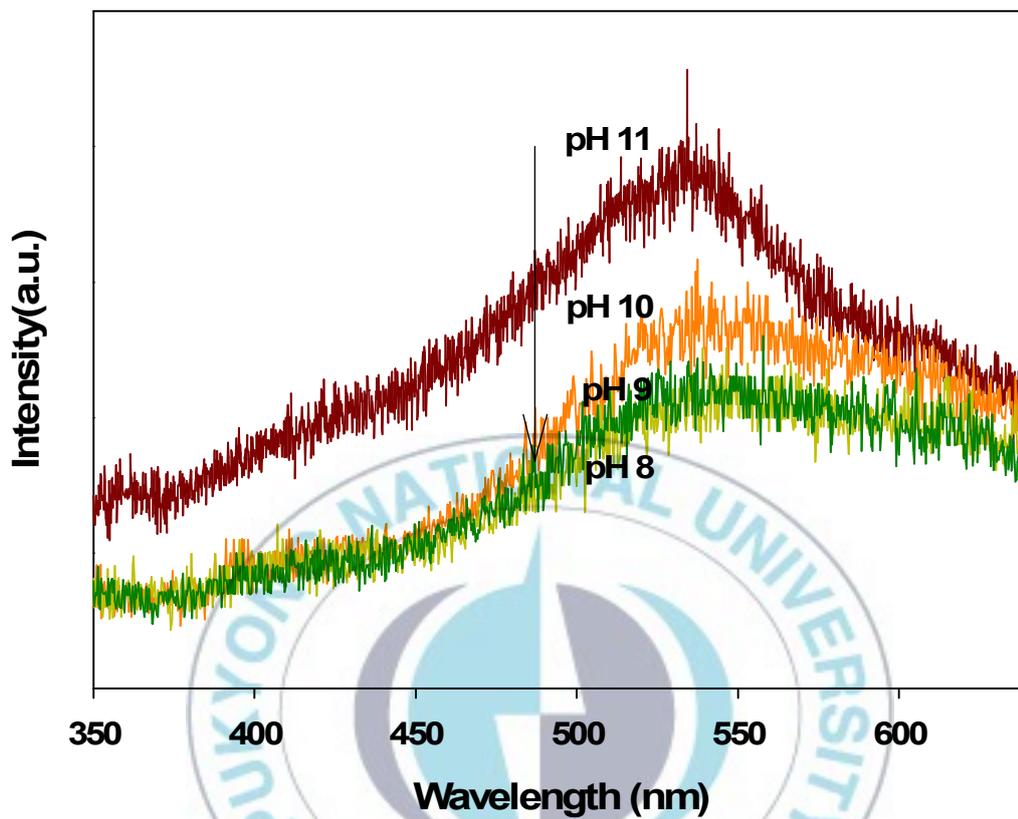


Fig. 4-14. PL spectra  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various pH values.

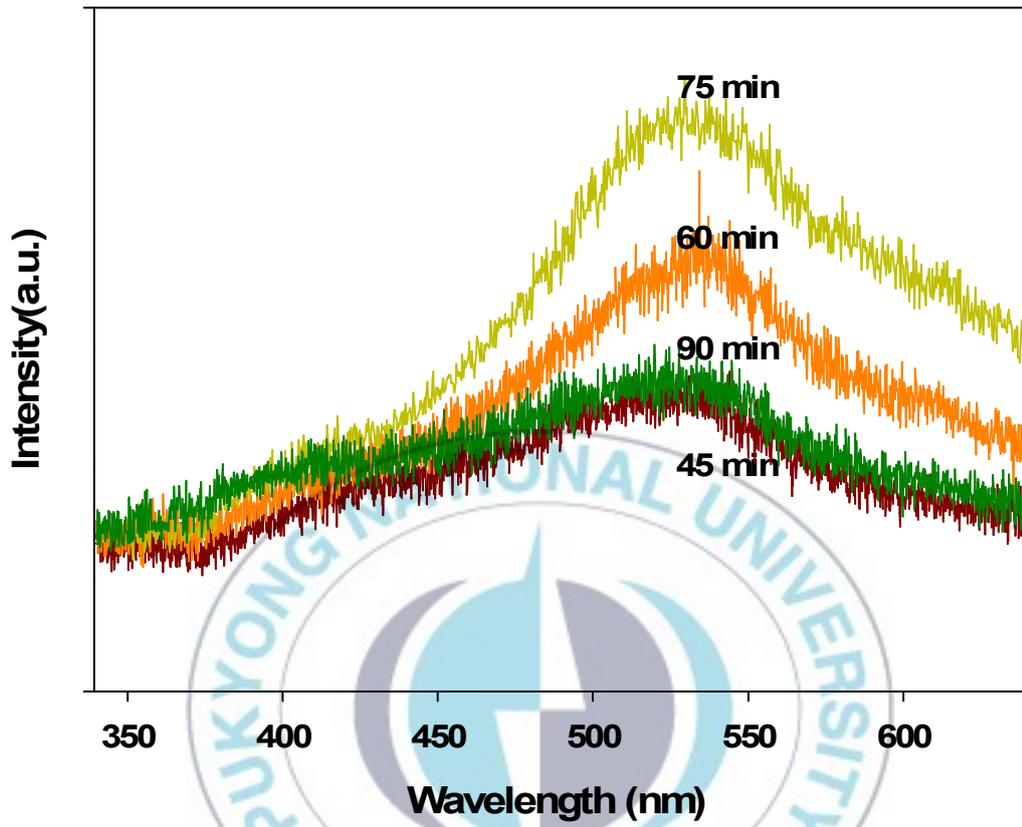


Fig. 4-15. PL spectra  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various time values.

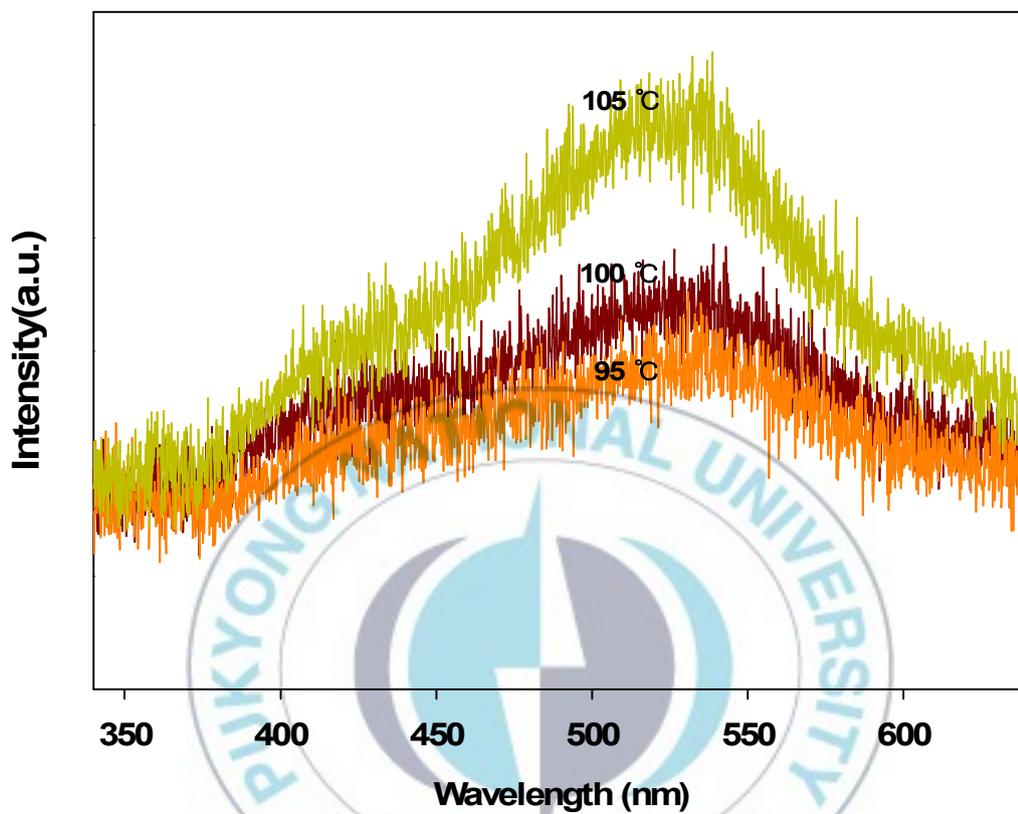


Fig. 4-16. PL spectra  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various temperature values.

#### 4.1.6. SEM결과

마이크로파 공정으로 합성한  $\text{PbMoO}_4$  촉매가 잘 만들어 졌는지 확인하기 위해 입자 구조를 분석할 수 있는 SEM으로 구조를 살펴보았다.

$\text{PbMoO}_4$  구조는 Scheelite structures로서 정팔면체 모양으로 나타난다. 이에 SEM 분석을 한 결과 입자 모양이나 결정성 및 입자 크기 등을 파악하고 잘 만들어진 것을 확인하였다. Fig. 4-17에서 수열합성법 및 마이크로파 공정으로 제조한  $\text{PbMoO}_4$  촉매를 SEM 분석하였다. 수열합성법에 비해 마이크로파를 이용하여 합성한 촉매가 더 좋은 결정성이 좋은 것을 확인 할 수 있다.



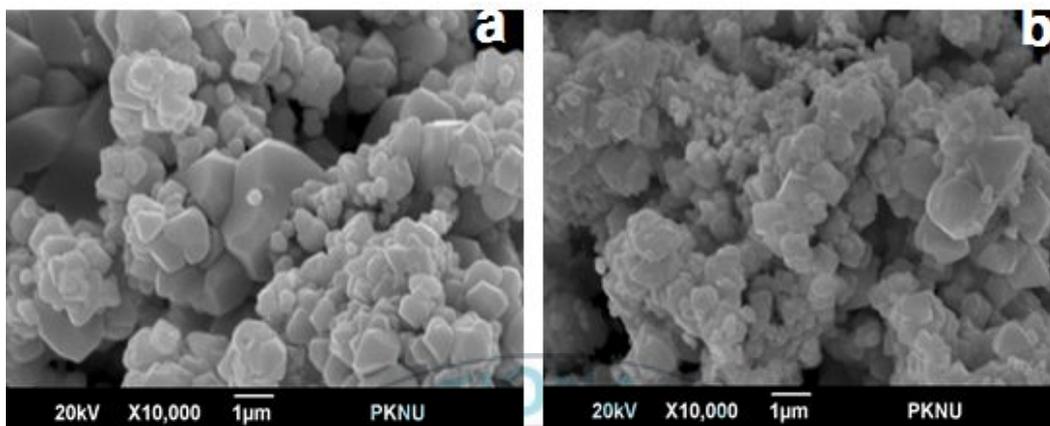


Fig. 4-17. SEM images of  $\text{PbMoO}_4$  catalysts prepared using hydrothermal method (a) and microwave-assisted hydrothermal method (b): synthesis temperature =  $100^\circ\text{C}$ , microwave irradiation time = 60 min, pH of solution = 11.

#### 4.1.7. 광실험 결과

다음은 광촉매 반응실험 결과를 보여주고 있다. 일반적으로 광촉매 반응은 다음의 Langmuir-Hinshelwood 속도식을 따른다고 알려져 있다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다[51, 52].

$$-\frac{dc}{dt} = kC \quad (1)$$

그리고 이것을 적분해서 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (2)$$

여기서  $C_0$ 는 초기 유기물질의 농도이며  $k$ 는 반응온도나 반응물의 pH 등의 반응 조건에 영향을 받는 속도 상수를 나타낸다.

Fig. 4-18에서는  $\text{PbMoO}_4$  물질의 광분해 실험을 나타내고 있다. 광분해실험 결과에서 나타나듯이 마이크로파 공정으로 합성된  $\text{PbMoO}_4$ 의 광분해 활성이 기존의 수열합성법에 비해 광촉매 활성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 UV-vis DRS 결과에서 나타나듯이 촉매의 흡광도가 수열합성법으로 제조된 촉매들에 비해 마이크로파 공정으로 제조한 촉매가 우수하기 때문에 나타난 결과였다.

들어간 염기의 양에 따른 변화는 Fig. 4-19에 나타내었다. 합성에 사용된 염기의 양이 증가할수록 반응성이 증가하였다. 이는 UV-vis DRS에 결과에 따라 제조한 촉매 중 pH 11인 경우 가장 높았다. Fig. 4-20에서는 제조시간에 따른 광실험 결과를 볼 수 있는데 45분~90분간 제조시간을 나누어 제조하였다. 그 중에서 75분의 광활성도가 가장 높았다. Fig. 4-21에서는 제조온도에 따른 광실험 결과이다. 95~105°C에서 합성하였고 가장 높은 광활성도는 105°C에서 합성된 촉매이다. 하지만 반응기의 제한 온도가 105~110°C여서 110°C 이상 올려서 합성하지 못하였다.

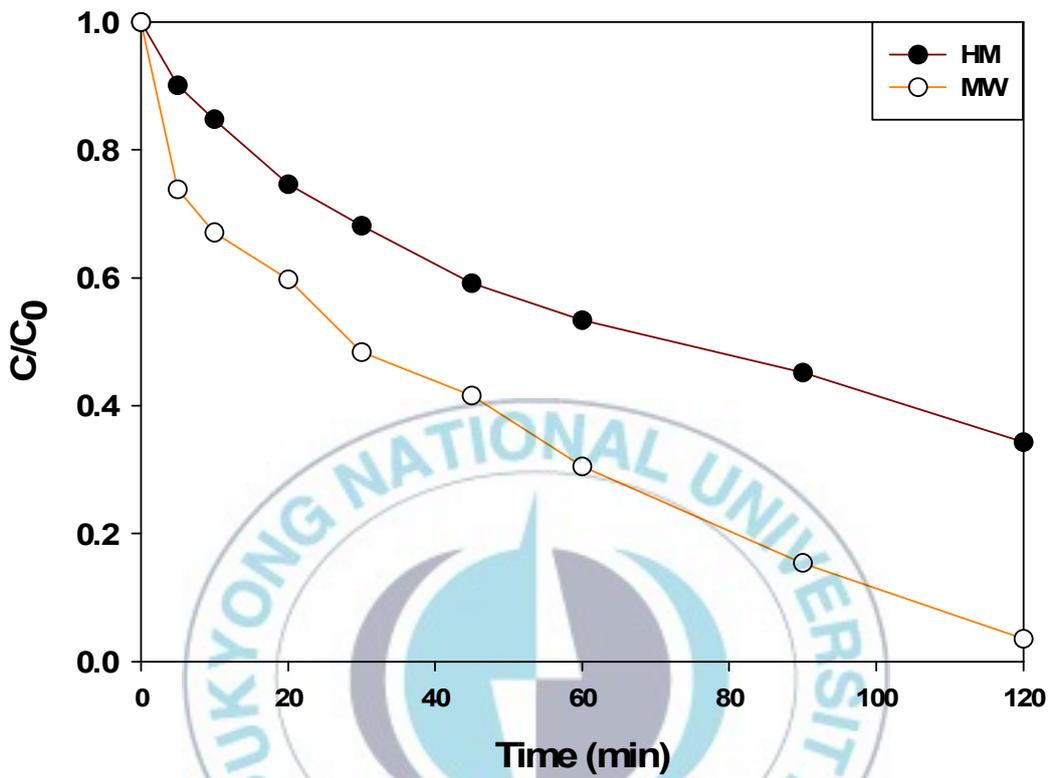


Fig. 4-18. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $PbMoO_4$  catalysts prepared using hydrothermal method and microwave-assisted process.

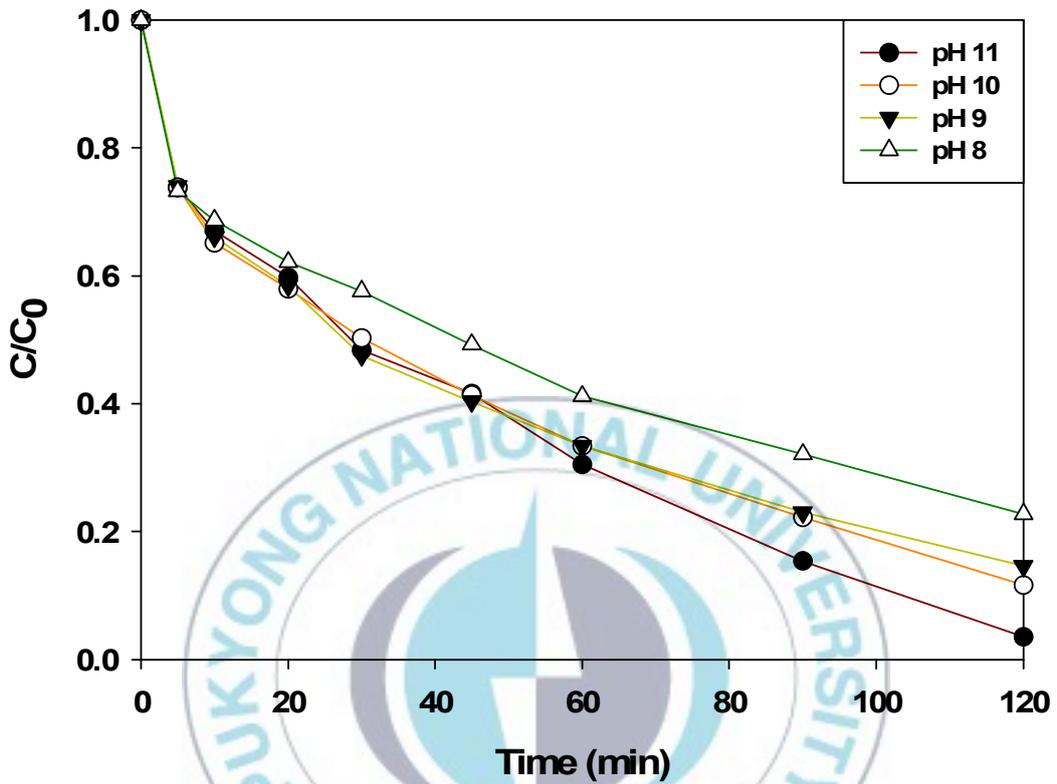


Fig. 4-19. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $PbMoO_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various pH values.

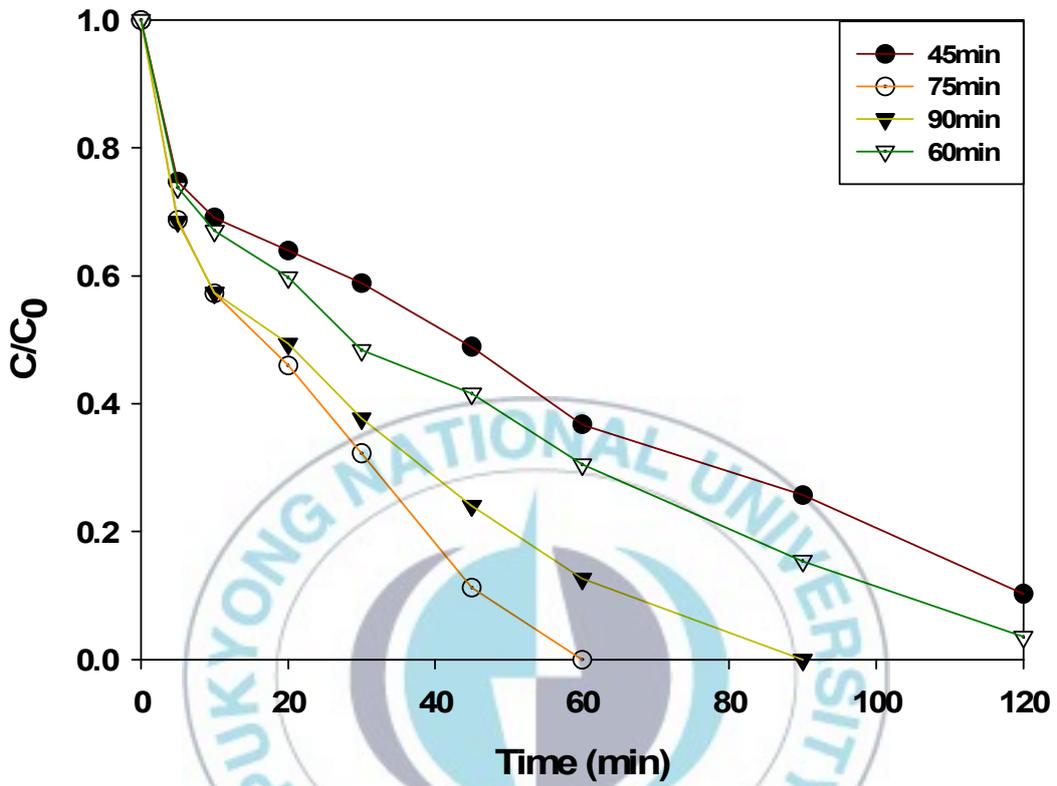


Fig. 4-20. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $PbMoO_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various time values.

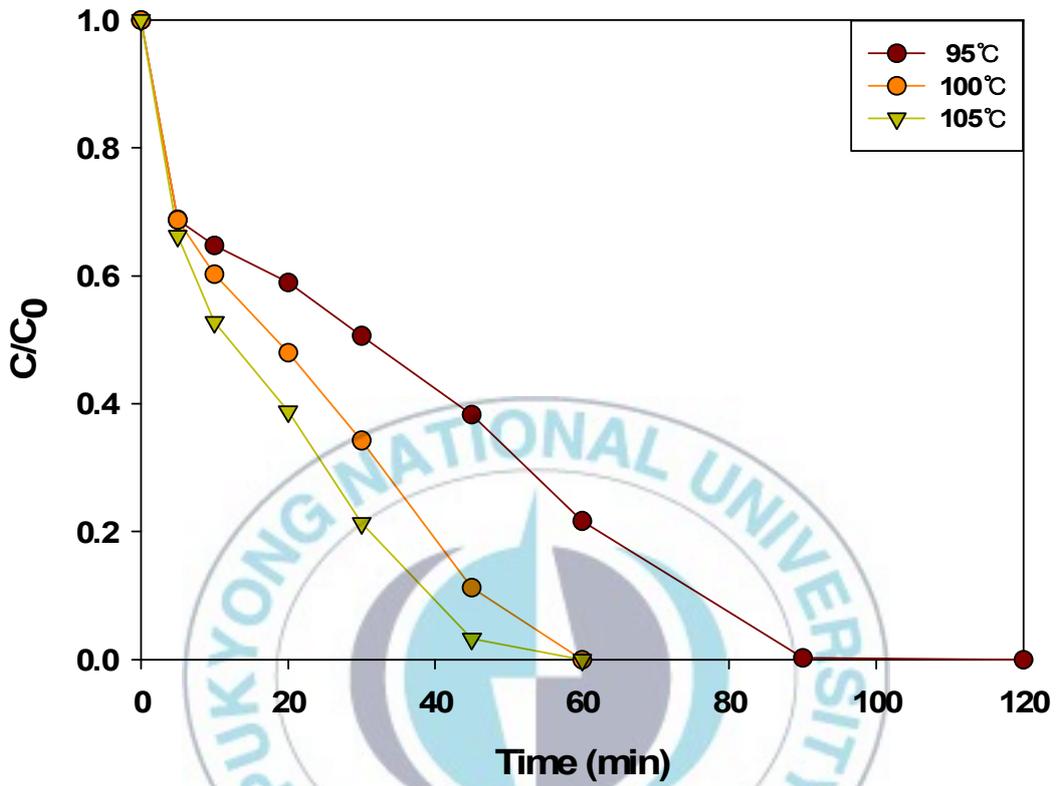


Fig. 4-21. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over PbMoO<sub>4</sub> catalysts prepared using microwave-assisted process at various temperature values.

## 4.2. 마이크로웨이브법으로 제조한 $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 촉매의 광분해 반응

마이크로웨이브로 합성한 촉매의 경우 기존의 합성법으로 제조한 촉매들에 비해 촉매의 활성이 증가한다고 알려져 있다. 마이크로웨이브 법으로 제조한 촉매의 가시광선 영역으로 활성 증대를 위하여 연구를 진행하였다.

### 4.2.1. XRD 결과

다음의 XRD 결과는  $\text{PbMoO}_4$  b-site에 Cr을 비율 별로 치환시켜 결과를 나타내었다. Fig. 4-22에는 마이크로파 공정으로 합성하여 Mo(b-site)자리에 Cr을 비율별로 치환시켜 특성을 관찰하였다.

XRD분석 결과를 보면 전체적인 피크의 크기 및 위치는 변화 없어 보이지만 메인 피크 약  $27^\circ$ 에서 Cr의 양이 증가하면서 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다 [49,50]. 전체적인 XRD를 보면 결정이 잘 만들어지고 합성이 잘된 것을 알 수 있다.

Table. 4-2에서 보면 주피크의 반폭치(FWHM)을 이용하여 Scherrer 방정식으로 입자크기 계산과 광실험을 통한 속도상수 k값을 구하였다.

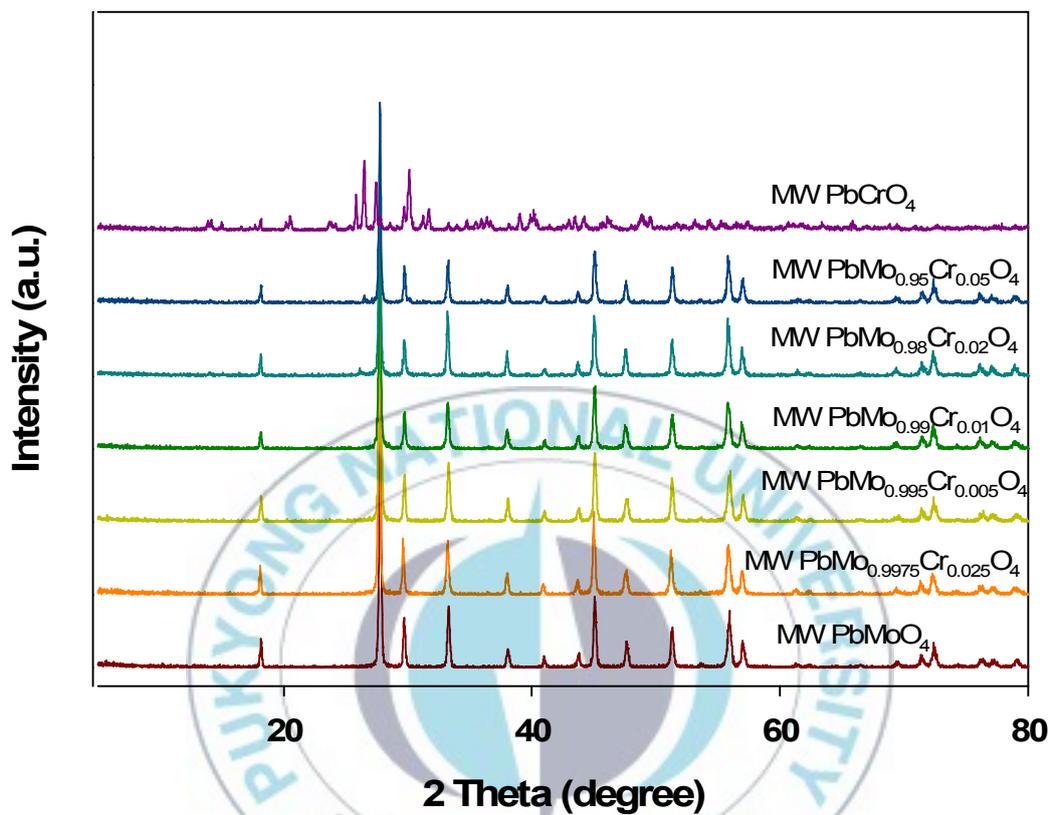


Fig. 4-22. X-ray diffraction patterns of nanosized at various Chromium values.

Table 4-2. Textural properties of  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  materials.

Catalyst	Particle size (nm)	$k'$ ( $\times 10^{-3}, \text{min}^{-1}$ )
MW-UV $\text{PbMoO}_4$	59	17.9
MW-UV $\text{PbMo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_4$	52	4.58
MW-UV $\text{PbMo}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$	52	4.9
MW-UV $\text{PbMo}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_4$	52	9.6
MW-UV $\text{PbMo}_{0.9975}\text{Cr}_{0.0025}\text{O}_4$	51	11.1
MW-vis $\text{PbMoO}_4$	59	4.29
MW-vis $\text{PbMo}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_4$	59	21.3
MW-vis $\text{PbMo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_4$	52	17.6
MW-vis $\text{PbMo}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$	52	15.4
MW-vis $\text{PbMo}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_4$	52	12.6
MW-vis $\text{PbMo}_{0.9975}\text{Cr}_{0.0025}\text{O}_4$	51	7.73



#### 4.2.2. Raman 결과

빛이 어떤 매질을 통과할 때 빛의 파장을 변화시켜 빛의 일부는 진행방향에서 이탈해 다른 방향으로 진행되는 현상을 산란이라고 하고 빛의 파장을 변화시키는 현상을 라만산란이라 하는데, 1928년 라만등이 용액에 파란색 빛을 투과하였을 때 초록색 빛깔을 띠는 빛이 산란되어 나오는 것을 관찰함으로써 처음 발견하였다. 이후 라만 산란을 측정하는 분광계의 발달로 산란된 빛의 세기를 주파수에 따른 띠 혹은 반복적 피크로 표시되는 스펙트럼을 이용한 라만 분광학은 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 분자의 진동구조를 연구하거나 물질을 정성, 정량 분석에 이용되었다.

Fig. 4-23에서 보면  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 에서 310nm와 750nm, 865nm에서 주요 피크가 나타나고  $\text{PbMoO}_4$ 에서 Cr이 치환되면서 820nm에서 라만 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.



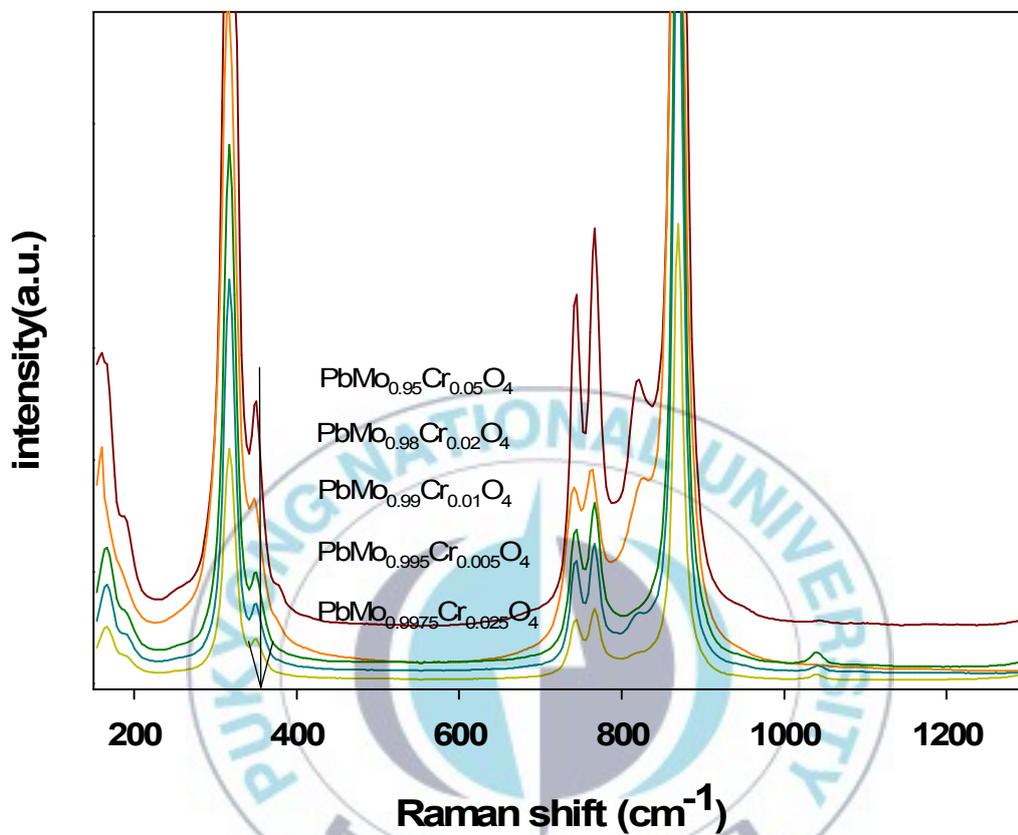


Fig. 4-23. Raman of  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various Chromium values.

### 4.2.3. DRS 결과

다음의 Fig. 4-24는  $\text{PbMoO}_4$  촉매에 Cr을 치환시켜서 그 양에 차이로 흡광도의 변화를 보았다.  $\text{PbMoO}_4$  촉매에서 Cr의 양이 점차 증가 할수록 가시광선 영역에서의 400nm~600nm범위에서 흡광도가 증가하는 모습을 볼 수 있다. 상대적으로 400nm이하의 영역에서는 Cr의 양이 증가할수록 흡광도는 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 흡광도 결과를 봤을 때 Cr이 5%일 경우에 가장 좋은 광학적 특성을 가지는 모습을 볼 수 있다. 피크가 클수록 광활성도가 높은 것을 알 수 있다.



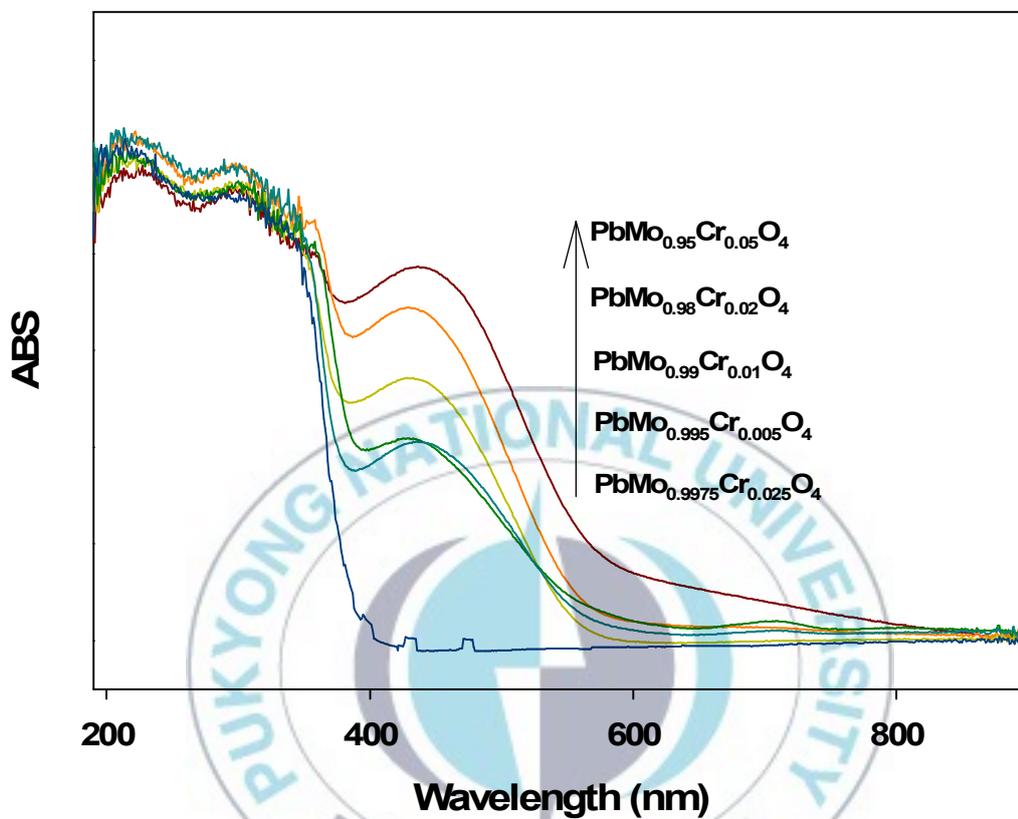


Fig. 4-24. UV-vis diffuse reflectance of  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  prepared at various Chromium values.

#### 4.2.4. PL 결과

PL 분광계는 전하 운반체의 trapping 효율 및 반도체 입자내부에서 생기는 전자/전공 쌍의 거동 등을 조사하기 위해 이용되는 분석 방법이다. 여기서는 촉매가 방출되는 빛의 발광에너지를 340~640nm 범위에서 분석하였다[49,50].

다음 Fig 4-25는  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 의 PL 결과를 나타낸다. Cr이 0.25%, 0.5%, 1%, 2%, 5%양이 증가됨에 따라 최대 피크 지점이 500nm에서 550nm로 우측으로 이동이 일어나고 Cr의 양이 증가 할수록 피크값도 커지는 것을 볼 수 있다.



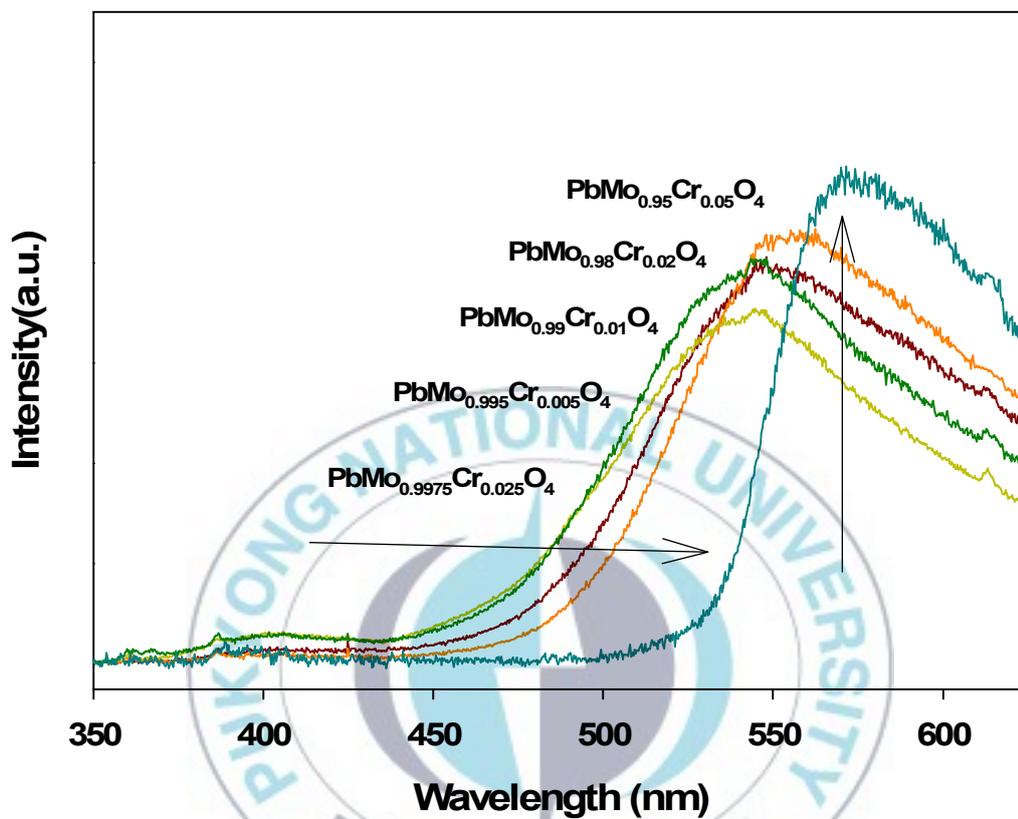


Fig. 4-25. PL spectra  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared using hydrothermal method and microwave-assisted process.

#### 4.2.5. SEM 결과

마이크로파 공정으로 합성한  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  촉매가 잘 만들어 졌는지 확인하기 위해 입자 구조를 분석할 수 있는 SEM으로 구조를 살펴보았다.

$\text{PbMoO}_4$  구조는 Scheelite structures로서 정팔면체 모양으로 나타난다. 이에 SEM 분석을 한 결과 입자 모양이나 결정성 및 입자 크기 등을 파악하고 잘 만들어진 것을 확인하였다. Fig 4-26에서 수열합성법 및 마이크로파 공정으로 제조한  $\text{PbMoO}_4$  촉매를 SEM 분석하였다.



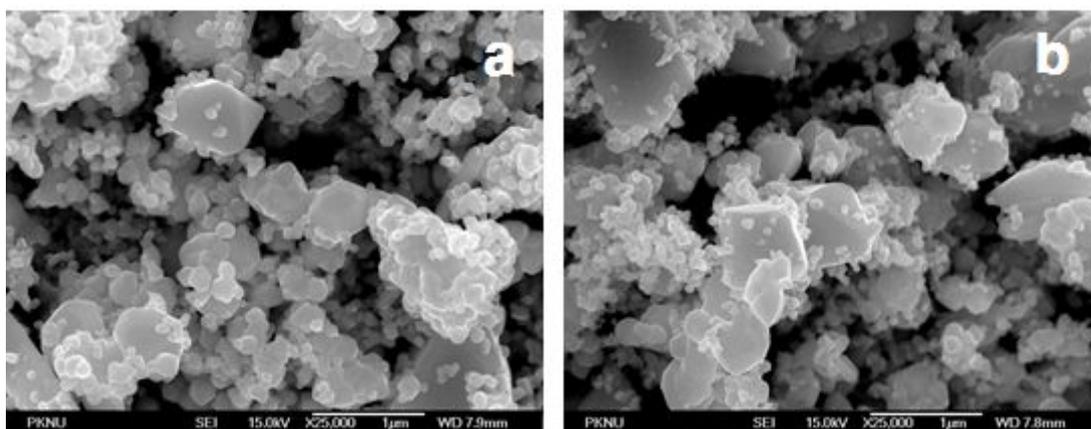
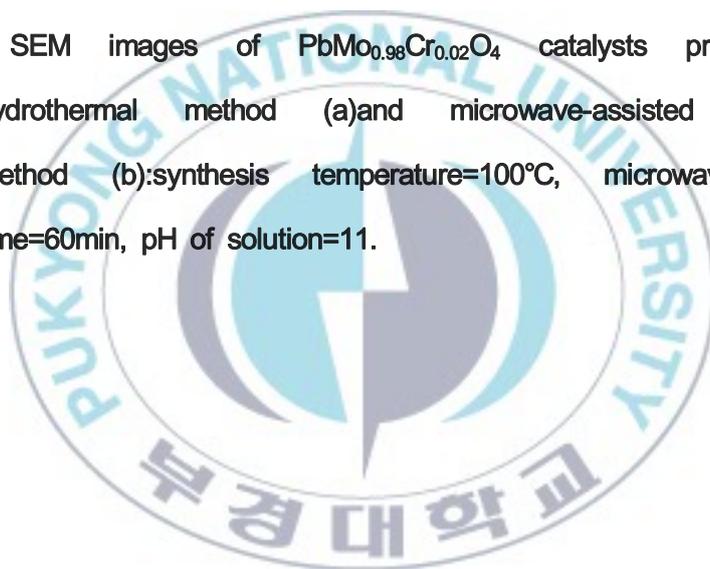


Fig. 4-26. SEM images of  $\text{PbMo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_4$  catalysts prepared using hydrothermal method (a) and microwave-assisted hydrothermal method (b): synthesis temperature =  $100^\circ\text{C}$ , microwave irradiation time = 60 min, pH of solution = 11.



### 4.2.3. 광실험 결과

$\text{PbMoO}_4$ 에 Cr을 치환하면 자외선 영역에서 가시광선에 대한 광촉매 반응을 한다. 자외선 영역에서의 마이크로파 공정으로 Cr을 치환한 광실험 결과는 Cr의 양이 많이 질수록 자외선에서의 광분해능은 떨어진다고 보인다. 이 부분은 Fig. 4-27에서 자외선영역에서  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 의 광분해능은 점차 감소되고 있다.

Fig. 4-28가 마이크로파 공정으로 합성한  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 의 가시광선 영역에서의 광분해능을 나타내었다. Cr의 양이 많을수록 가시광선에서 높은 광분해능을 가지고 있다.

광실험 결과를 토대로 Cr(B-site)으로 치환되면서 자외선 영역에는 활성이 낮아지고 가시광선 영역에는 Cr 양이 많을수록 활성이 높아진다.



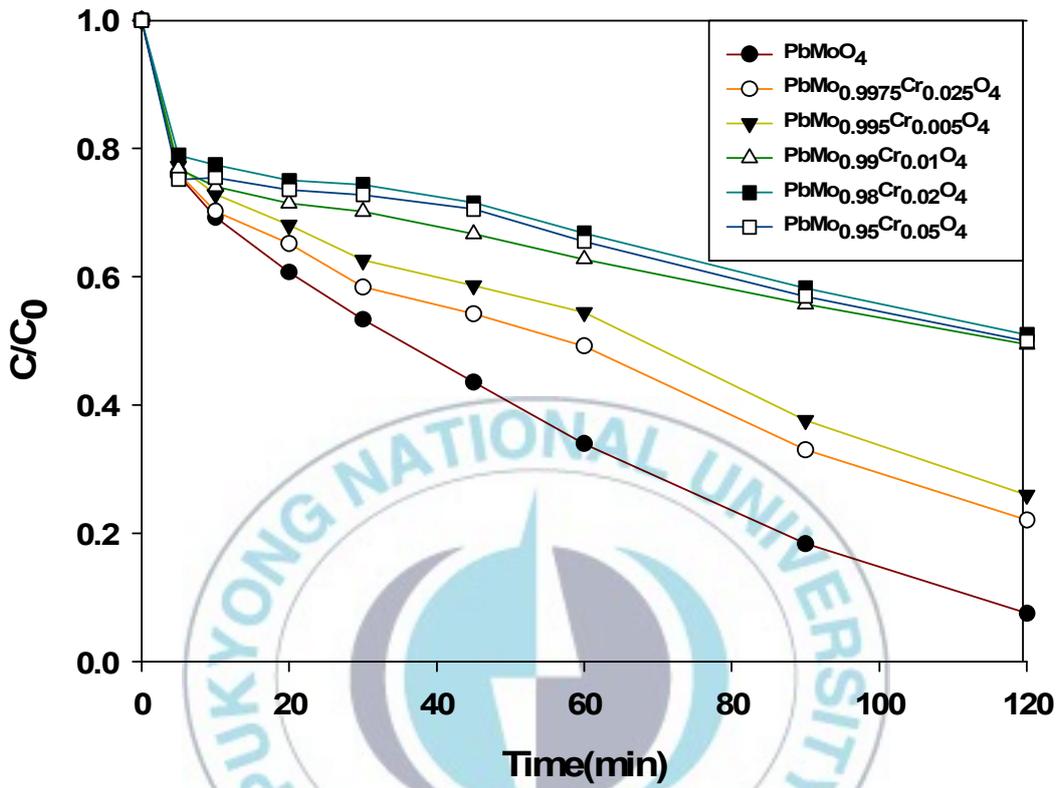


Fig. 4-27. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various Chromium values in ultraviolet light.

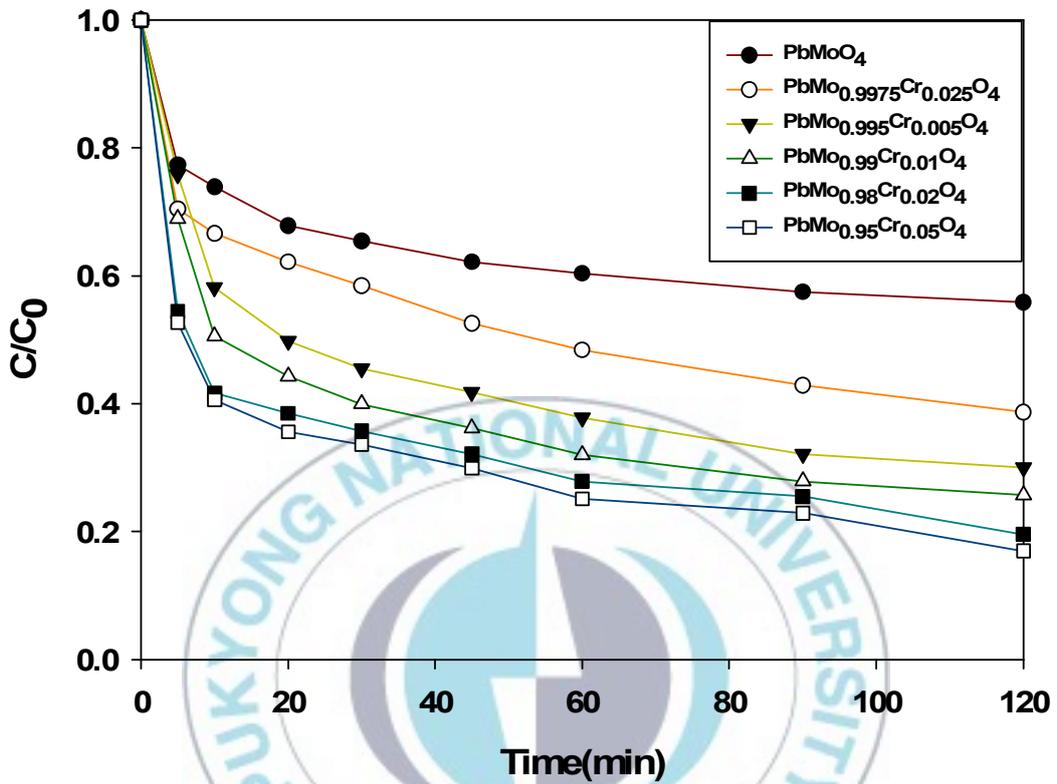


Fig. 4-28. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $PbMo_{1-x}Cr_xO_4$  catalysts prepared using microwave-assisted process at various Chromium values in visible light.

## 제 5 장 결론

광촉매인  $\text{PbMoO}_4$  촉매의 자외선하에서의 Rhodamine B의 광분해 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 마이크로웨이브법으로 합성한 촉매  $\text{PbMoO}_4$  촉매가 자외선광영역하에서의 Rhodamine B에 대한 광분해 능력이 가장 우수하였다. 이는 기존의 수열합성법으로 합성한 촉매에 비해 흡광도 및 광촉매적 활성이 우수하여 나타난 결과이다.
2. 마이크로웨이브법으로 제조한  $\text{PbMoO}_4$  촉매의 경우 XRD, Raman을 통해서 입자가 잘 만들어 졌는지 알 수 있었다.  $\text{PbMoO}_4$  촉매는 염기성으로 갈수록 촉매의 광활성도 및 입자가 잘 만들어 졌다. pH는 11일 때 가장 좋은 활성도를 나타냈다. 마이크로과 공정을 이용하여 주사시간 및 주사온도는 75분, 105°C가 가장 좋은 활성도를 나타내었다.
3. SEM으로 분석하여 입자 구조 및 크기와 모양을 판단할 수 있었고 XRD, 광실험, BET분석을 통하여 주피크의 반폭치(FWHM)을 이용하여 Scherrer 방정식으로 입자크기 계산과 광실험을 통한 속도상수  $k$ 값을 구하고 BET를 이용하여 비표면적을 구하였다. 광활성도가 좋은 물질은 UV-vis DRS와 PL을 통하여 피크가 비례해서 높아지는 부분을 확인 할 수 있다.
4.  $\text{PbMoO}_4$ 에 B-site에 금속을 치환을 하면 가시광선 영역으로 이동하여 자외선 및 가시광선 영역에서 사용가능한 촉매로 이용가능하다. 치환한 금속은 Chromium 을 사용하였고 최대 활성을 보인 비율은 Chromium 5%가 가시광선에서 높은 활성도를 보인다.

## 6. REFERENCE

- [1] Jonathan M. Samet, Asthma and the environment : do environmental factors affect the incidence and prognosis of asthma, *Toxicology Letters*, 82/83, **33**, ELSEVIER (1995).
- [2] P.D.N. Srinvasu, Control of environmental pollution to conserve a population , *Nonlinear Analysis: Real World Application*, **3**, 397, PERGAMON (2002).
- [3] Neha Khanna,, *Ecological Economics.*, Measuring environmental quality: an index of pollution, **35**, 191, ELSEVIER (2000).
- [4] D. H. Ollis and H. Eds. Al-Akabi, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Amsterdam, p 169, ELSEVIER (1993).
- [5] C. Kormann, D. W. Bahneimann and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **24**, 494 (1991).
- [6] C. Suryanyana and F. H. Froes, “The Structure and Mechanical Properties of Metallic Nanocrysta;” , *Metall. Trans.*, **23A**, 1071 (1992).
- [7] A. P. Alivisatos, “Semiconductor Nanocrystal” , *MRS Bull.*, Aug. 23 (1995).
- [8] A. Blazkova, I. Csolleova, *J. Photchem. Photobiol. A: Chem*, **133**, 251 (1998).
- [9] S. Nishimoto, S. B. ohtami, H. Kajiwara, and T. Kagiya, *J. Chem Soc, Farady Trans.*, **1**, 61 (1985).
- [10] K. Tanaka, T. Hisanaga, A. P. Rivera, *Photocatalytic Purificaion and Treatment of Water and Air*, D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, Eds, Elsevier, Amsterdam, p169 (1993).
- [11] Song, k. C. and Pratsinis, S. E., “Control of Phase and Pore Structure of

- Titania Powders Using HCl and NH<sub>4</sub>OH Catalysts” , J. Am. Ceram. Soc., **84**(1), 92 (2001).
- [12] Ji Un Im, Seong-Soo Hoog, Gun-Dea Lee, and Seong Soo Park, “Application of Microwave Energy in chemical Engineering” , **42**(5), 485-493 (2004).
- [13] Fujishima and A. Honda, “Highly efficient quantum conversion at chlorophyll  $\alpha$  - lecithin mixed monolayer coated electrodes “ , K .Nature, **37** , 238 (1972).
- [14] M. Gratzel, “Energy Resouces through Photochemistry and Catalysis “ , Academic press , p**125** (1983).
- [15] J . K. Burdett , T . Hughbands and J . M. Gordon, “Interstitial hydrogen in the early - transition -metal halides“, J . Am. Chem. Soc., **109** , 3639 (1987).
- [16] G. A. somarjal, “Chemistry in Two Dimension Surfacc“, Cornell Univer sity Press, p**551** (1981).
- [17] M. A. Fox and M. T. Dulay, “Heterogeneous Photocatalysis“, Chem. Rev., **93** , 341 (1993).
- [18] Jinhong Bi, Ling Wu, Yongfan Zhang, Zhaohui Li, Junqian Li, Xianzhi Fu Solvothermal preparation, electronic structure and photocatalytic properties of PbMoO<sub>4</sub> and SrMoO<sub>4</sub> (2009).
- [19] Kwang Ho Kim, Hee Chan Park, Sin Duk Lee, Won Jo Hwa, Seong-Soo Hong, Gun-Dae Lee, Seong Soo Park, Preparation of submicron nickel powders by microwave-assisted hydrothermal method, Materials Chemistry and Physics, 92, 234, ELSEVIER (2005).
- [20] Bharat L. Newalkar, Johnson Olanrewaju, and Sridhar Komarneni, Direct

- Synthesis of Titanium-Substituted Mesoporous SBA-15 Molecular Sieve under Microwave -Hydrothermal Conditions, Chem. Mater. **13**, 552, American Chemical Society (2001).
- [21] Bharat L. Newalkar and Sridhar Komarneni, Control over Microporosity of Ordered Microporous-Mesoporous Silica SBA-15 Framework under Microwave-Hydrothermal Conditions: Effect of Salt Addition, Chem. Mater., **13**, 4573, American Chemical Society (2001).
- [22] Bharat L. Newalkar, Nettem V. Choudary, Uday T. Turaga, R. P. Vijayalakshmi, Prakash Kumar, S. Komarneni and Thirumaleshwara S. G. Bhat, Potential Adsorbent for Light Hydrocarbon Separation: Role of SBA-15 Framework Porosity, Chem. Mater., **15**, 1474, American Chemical Society (2003).
- [23] B. Ohtani, Y. Ogawa and S. Nishimoto, Photocatalytic Activity of Anorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions, J. Phys. Chem. B., **101**, 3746, Institute of Physics and the Physical Society (1997).
- [24] Song, K. C. and Pratsinis, S. E., The effect of Alcohol Solvents on the Porosity and Phase composition of titania, J. Colloid. Interface. Sic., 231, 289, ELSEVIER (2000).
- [25] Song, K. C. and Pratsinis, S. E. Synthesis of Bimodally Porous Titania Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide, J. Mater. Res, **15(11)**, 2322, MATERIALS RESEARCH SOCIETY (2000).

- [26] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Crystalline Solids*, 100, **65**, North-Holland (1988).
- [27] R. E. Collin, *Foundations for Microwave Engineering*, McGraw-Hill, New York. (1985).
- [28] T. S. Laverghetta, *Practical Microwaves*, Prentice-Hall, New Jersey (1996).
- [29] P. Bradsell, "Microwave radar", *ELECTRONICS & POWER*, MAY, 361 (1981)
- [30] P. C. Constant Jr., Senior Member, IRE, and E. J. Martin, Jr., Senior Member, IRE, "THE RADIATION HAZARDS (RAD HAZ) PROGRAM ON THE FORMULATION OF STANDARDS", *IEEE TRANSACTIONS ON RADIO FREQUENCY INTERFERENCE*, March, **56** (1963)
- [31] S. Komarneni, D. Li, B. Newalkar, H. Katsuki and A. S. Bhalla, "Microwave-Polyol Process for Pt and Ag Nanoparticles", *Langmuir*, **18**, 5959 (2002)
- [32] A. J. Berteaud and J. C. Badot, "High Temperature Microwave Heating in Refractory Materials", *J. Microwave Power*, **11**, 315 (1976).
- [33] Antonio C. Lasaga and Randall, T. Cygan, "Electronic and ionic polarizabilities of silicate minerals", *American Mineralogist*, **67**, 328 (1982).
- [34] A. Altomare, L. Andruzzi, F. Ciardelli, B. Gallot, R. Solaro, "Methacrylic polymers containing permanent dipole azobenzene chromophores spaced from the main chain: synthesis and characterization", *Polymer International*, **47**, 419 (1998).
- [35] K. D. Raner, C. R. Strauss, and R. W. Trainor, "A New Microwave Reactor

- for Batchwise Organic Synthesis” , J. Org. Chem., **60**, 2456 (1995).
- [36] C. R. Strauss and R. W. Trainor, “Developments in Microwave-Assisted Organic Chemistry” Aust. J. Chem., **48**, 1665 (1995).
- [37] S. Caddick, “Microwave assisted organic reactions” , Tetrahedron, **51**, 10403 (1995).
- [38] L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhou, and K. Wan, “Microwave-assisted ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone” , J. PolymerSci, **40A**, 1749 (2002).
- [39] B. L. Newalker, J. Olanrewaju and S. Komarneni, “Direct Synthesis of Titanium-Substituted Mesoporous SBA-15 Molecular Sieve under Microwave-Hydrothermal Conditions” , Chem, Mater, **13**, 552 (2001).
- [40] Y. Ding, N. Masuda and Y. Miura, “Preparation of polar oriented Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> films by surface crystallization of glass and second harmonic generation” , J. Non-Crystalline Solids., 203, 88 (1996).
- [41] Dea-Hee Son, “The study for the synthesis and characteristic of optical functional materials used in the display panel using microwave energy.” , Department of PolymerEngineering, The Graduate School, Pukyong National University (2007).
- [42] Ji Un Im, Seong-Soo Hong Seong-Soo Hong, Gun-Dae Lee Gun-Dae Lee, and Seong Soo Park Seong Soo Park, “Application of Microwave Energy in Chemical Engineering” , Korean Chem. Eng. Res. **42**, **5**, 485 (2004)
- [43] Cullity, B. D., “Elements of X-Ray Diffraction,” Adison-Wesley, Reading, MA

- (1978).
- [44] Thongtem, T.; Kaowphong, S.; Thongtem, S. *Solid State Phenom.* 124-126, **315**, (2007)
- [45] J. C. Sczancoski, M. D. R. Bomio, L. S. Cavalcante, M. R. Joya, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, M. Siu Li, and J. A. Andr "Morphology and Blue Photoluminescence Emission of  $\text{PbMoO}_4$  Processed in Conventional Hydrothermal." *J. Phys. Chem. C*, **113**, (2009).
- [46] R. Vilaplana, O. Gomis, F. J. Manj, P. Rodriguez-Hernandez, A. Muz, D. Errandonea, S. N. Achary, and A.K. Tyagi "Raman scattering study of bulk and nanocrystalline  $\text{PbMoO}_4$  at high pressures." *Journal of Applied Physics* 112, 103510 (2012).
- [47] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface area and Porosity*, Academic press (1982).
- [48] H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. G. Zhang, Y. Matsumura, Y. Souma, T. Tasumi and M. Anpo, Photocatalytic decomposition of NO at 275 K on titanium oxide catalysts anchored within zeolite cavities and framework, *Appl. Surf. Sci.*, 121/122, **305**, ELSEVIER (1997).
- [49] Yoshiki Shimodaira, Hideki Kato, Hisayoshi Kobayashi, and "Akihiko Kudo Investigations of Electronic Structures and Photocatalytic Activities under Visible Light Irradiation of Lead Molybdate Replaced with Chromium(VI)." *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. **80**, No. 5, 885-893 (2007).
- [50] Akihiko KUDO , Menahem STEINBERG , Allen J. BARD, Alan CAMPION, Marye

Anne FOX, Thomas E. MALLOUK, Stephen E. WEBBER and John M. WHITE  
“PHOTOACTIVITY OF TERNARY LEAD-GROUP IVB OXIDESFOR HYDROGEN  
AND OXYGEN EVOLUTION.” ,Received 3 January 1990 accepted 5 March  
(1990).

[51] C. S. Turchi and D. F. Ollis, J. Catal., **112**, 178 (1995).

[52] S. S. Hong, M. S. Lee, J. H. Kim, B. H. Ahn, K. T. Lim, Photocatalytic  
Decomposition of Bromate over Titanium Dioxides Prepared Using Sol-Gel  
Method, J. Ind. Eng. Chem., **8**, 150, KOREAN SOC INDUSTRIAL ENGINEERING  
CHEMISTRY (2002).



## 감사의 글

실험실을 들어온 지 벌써 2년이 지나게 되면서 많은 것을 얻을 수 있었습니다. 특히 석사과정에 들어와서 학부 때보다 더 많은 것을 보고 배우면서 많이 성장할 수 있었습니다.

늘 믿음을 가지고 넉넉한 미소로 많은 관심과 지도를 해주신 은사 홍성수 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 따뜻한 격려를 해주신 이근대 교수님께 감사의 인사를 전합니다.

논문 심사를 통하여 적절한 비평과 조언으로 논문심사에 힘써 주신 주창식 교수님과 유준 교수님의 세심한 충고로 저의 발전에 큰 힘이 되었고 그 외에 많은 조언을 해주신 화학공학과 모든 교수님께 감사드립니다.

지금 이 자리에 설 수 있도록 많은 지도를 해주신 졸업한 실험실 선배님께 감사드립니다. 그리고 대학원 생활동안 같이 지내면서 사수로서 많은 것을 배울 수 있도록 해주신 정원영 선배에게 감사드리며 이번에 같이 졸업하는 하만우 선배, 김지선에게 감사드리며 실험실에서 같이 생활한 이성훈, 김영재, 조연진, Trinh에게 모두 감사하다는 말을 하고 싶고, 그리고 대학원 생활 동안 같이한 화학공학과 분리공정 실험실 정상구, 김석현, 촉매 연구실 김우형과 화학공학과 석사 동기 및 후배들에게 모두 감사드립니다. 그리고 석사과정 중 실험실 생활을 같이 한 이근대 교수님 촉매방 박진욱 선배님과 김상진, 이현정, 김주호와 표면공학 실험실 김동원선배, 하상호, 이동욱, 안세훈과 박성수 교수님 방 안바롱 등 모든 사람들에게 감사하다는 말을 전하고 싶습니다.

저의 작은 성과를 지켜봐주시며 물심양면으로 지원해 주신 부모님께 감사드립니다. 그리고 석사과정동안 지켜봐준 형에게도 감사드립니다. 마지막으로 제가 인사드리지 못한 많은 분들에게 살아가면서 감사의 마음을 전하도록 하겠습니다.

2014년 02월

송영인 올림