



공학석사 학위논문

Sillenite 구조 광촉매를 이용한 가시광선하에서의 Methyl Orange 분해



정 희 훈

정 희 훈

공업화학과

II

부경대학교 대학원

2007년 2월

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

지도교수 이 근 대

공학석사 학위논문

정희훈의 공학석사 학위논문으로 인준함

*2007*년 *2*월



목 차

목	차	• 1
List	of Figure	• 3
List	of Tables	$\cdot 4$
Abs	tract ·····	·5

2. 이 론

 2.1. 광촉매반응
 8

 2.2. Sillenite 의 특성 및 Sillenite 상에서의 유기물 분해 반응 메카니즘16

3. 실 험

3.1. 촉매 제조
3.1.1 Sillenite (Bi ₁₂ MO _{20_x})촉매의 합성
3.1.2 도핑된 Sillenite (Cu-Bi ₁₂ TiO ₁₉)촉매의 합성20
3.2. 제조된 촉매의 특성 분석
3.3. 광촉매 실험

4. 결과 및 고찰

4.1. Sillenite (Bi ₁₂ MO _{20_x}) 촉매의 특성 분석	25
4.2 Sillenite 촉매에 의한 Methyl orange 분해반응	27
4.2.1 UV 영역 하 Methyl Orange 분해	27
4.2.2 Visible 영역 하 Methyl Orange 분해	27

4.3	Cu	BTO∮	비 특성분석							· 32
4.4.	Cu	도핑	BTO촉매의	가시광선	하에서의	Methyl	orange	분해반응과	Cu	의
최전	1 도	핑량 !	도출							· 32

5. 결	론	 	



List of Figures

Figure. 1. Energy-level diagram indicating energy positions of the
conduction and valence bands for various semiconductors in
aqueous solution at pH 015
Figure. 2. Structure of sillenite compound
Figure. 3. Schematic illustration of the principle of photocatalyst
Figure. 2. Preparation schemes of Sillenite catalyst
Figure. 4. Preparation schemes of Cu doped BTO22
Figure. 5. Schematic diagram of experimental apparatus24
Figure. 6. X-ray diffraction pattern of Sillenite catalyst26
Figure. 7. Diffuse reflectance spectra of sillenite catalyst
Figure. 8. Methyl orange(25ppm) decomposition over sillenite catalysts under UV
light 30
Figure. 9. Methyl orange(25ppm) decomposition over sillenite catalysts under
visible light
Figure. 10. X-ray diffraction pattern of Cu doped BTO catalyst
Figure. 11. Diffuse reflectance spectra of Sillenite catalyst
Figure. 12. Methyl orange (25ppm) decomposition over Cu (A wt%) doped BTO
catalysts under visible light
Figure. 13. Methyl orange (50ppm) decomposition over different amount Cu
doped BTO catalysts under visible light

List of Tables

Table 1.	Comparison	of Photocatalysis	with Thermal	Catalysis	10
Table 2.	Candidates f	or photocatalysts	capable of wo	rking in visible	
light					14



Photocatalytic decomposition of methyl orange over sillenite and Cu doped BTO(Bismuth Titanate) catalyst under visible light

Hee-Hoon Jeong

Department of Industrial Chemistry, Graduate school Pukyong National University

Abstract

The sillenite materials with a common formula Bi₁₂MO₂₀ (M= Ti, Al, Fe, Ni, Pb) and Cu-doped Bi₁₂MiO₂₀(BTO) were prepared and used as photocatalysts for decomposition of methyl orange. The prepared catalysts were characterized by XRD and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. Photocatalytic activity of BTO in visible light were investigated. Methyl orange was chosen as a probe molecule for photodecomposion. Bi₁₂MO₂₀ (BPO) and BTO showed the highest photocatalytic activities under UV and visible light irradiation, respectively. The Cu-doped BTO showed higher photocatalytic activity for the degradation of methyl orange in visible light as compared with undoped BTO.

본 연구에서는 sillenite 구조 물질 중 광 흡수대가 넓은 Bi₁₂MO_{20_x}(M=Pb, Ni, Al, Ti, Fe)의 물질을 사용하여 광촉매로서의 광흡수 특성 및 유기 오염물 분해활성에 대해 조사하였다. 특히 이러한 촉매들의 가시광선 하에서의 광촉매 특성에 중점을 두고 연구를 수행하였다. 그리고 대조촉매로는 P-25를 사용하였다. 실험에 사용된 sillenite계 광촉매는 CSD법으로 제조하였으며, 촉매의 밴드갭, 광 흡수 특성 관찰 및 구조 분석을 위하여 DRS 와 XRD 분석을 각각 수행하였다. 각각의 반응물질로 는 methyl orange를 사용하였다. 각 sillenite 구조물질에 따라 UV와 Visible light 에서의 광흡수도와 광활성의 차이가 남을 알 수 있었다. 그리고 이 때 도핑하는 금 속과 그 농도에 따라서도 광흡수 특성이 변화함이 관찰되었고 이에 따라 광활성의 차이도 확인되었다.

1. 서 론

최근, 광 조사된 반도체 상에서의 광촉매 산화반응은 오염물 제거에 대한 비교적 새로운 기술로 관심을 증가시키고 있다. 특히 TiO2 anatase 상은 화학적 안정성, 저 렴한 가격, 그리고 현재 광촉매로서 방대한 연구에 이용되고 있다는 점 등을 통해 가장 효율적인 광촉매 중 하나라는 것이 입증되고 있다. 그러나 TiO2가 효과적으로 광 여기 되기 위해서는 TiO₂ band gap energy 이상의 에너지를 지닌 빛, 즉 anatase 상의 경우 3.2 eV, rutile 상의 경우 3.02 eV 이상의 에너지를 가지는 빛의 조사를 필요로 한다. 따라서 이러한 band gap energy 이상의 에너지에서 TiO2는 여기 된다. 그러므로 광산화 반응이 가능해지기 위해서는 387.5 nm이상의 파장의 광(UV영역)을 필요로 한다. 이것은 실제로 순수한 TiO₂ 상에서의 광반응에 대한 에너지원으로 태양광을 활용할 수 없음을 의미한다. 그리고 TiO2는 여기된 전자와 정공 사이의 재결합 속도가 매우 빠르다는 것으로 알려져 있다[1]. 그러므로 가시광 선 조사 하에서 활성을 가지는 새로운 광촉매의 개발이 시급하다. 그 대체물질로서 여러 가지 물질에 대한 연구가 활발하다. 이러한 추세에 따라 최근에 광학적 특성 이 우수한 sillenite 물질에 대한 관심이 크다. sillenite 구조를 가지는 물질은 TiO₂ 보다도 상대적으로 적은 band gap을 가지며 외부에너지에 의한 광전자 여기도가 높다. 태양광을 사용하는 광원일 경우 그 에너지에 대한 흡수특성역시 우수하다. Sillenite 구조를 활용하는 촉매의 경우 그 입자가 나노단위의 구상형으로 중량대비 높은 표면적과 활성을 보인다. 그리고 촉매 제조공정이 단순하며 빠른 시간에 제조 할 수 있다. 이렇듯 많은 장점과 잠재성을 가진 Sillenite 물질을 자외선에서의 광촉 매로 연구가 보고된 바 있다. 그러나 가시광선 하에서의 sillenite 광촉매에 관한 연 구는 보고된바가 많지 않다. 본 연구에서는 sillenite 광촉매의 가시광선에서의 촉매 활성과 분해능과 Cu를 도핑한 BTO의 가시광선 하에서의 광흡수 특성과 촉매활성 에 중점을 두고 연구를 진행하였다.

2. 이 론

2.1. 광촉매반응

광촉매 반응은 촉매가 빛 에너지를 흡수하여 광화학 반응을 일으키는 반응을 일컫는데, 일반적인 열화학 촉매반응과는 여러 가지 면에서 큰 차이가 있다. 자세한 비교는 table.1에 나타내었다.

광촉매 반응에 관한 연구는 촉매화학 분야에 있어 가장 역사가 짧은 분야의 하나 로서, 그 시초는 다음과 같다. 광촉매 반응은 무기 화합물에 의한 광분해 반응으로 1960년대 중반에 이르러 소련의 Krasnovskii과 Brin에 의해 WO₃, TiO₂, ZnO 등의 분말을 물에 현탁시켜 3가의 철 이온 등을 가한 후 빛을 가하면 산소가 발생한다는 사실이 발견되었다. 그리고 1970년대 초 TiO2 전극에 의해 물이 수소와 산소로 분 해된다는 사실이 일본의 Fujishima와 Honda에 의해 보고되면서[5] 원유문제를 해결 할 수 있는 새로운 에너지의 개발이라는 명목아래 전 세계적으로 주목받았다. 이후 반도체 광촉매를 이용한 물 분해 뿐만 아니라 물과 다양한 유기물의 혼합액에서의 수소 발생이나 탄산가스의 환원, 질소 고정 및 새로운 유기물 합성 등 다양한 분야 의 연구가 진행되었다[6-8]. 뿐만 아니라, 광촉매를 이용한 환경오염물질의 처리로 발상을 전환하여 현재에 이르고 있으며, 21세기 환경 관련 산업의 중심으로서 큰 역할을 담당할 것으로 예상된다. 특히 수처리 기술로서 광촉매 반응을 이용한 연구 가 크게 주목을 받고 있다. 현재 수질 오염물질 처리 기술로 이용되는 표준 활성오 니 방식, 장기폭기(활성)방식, 회분식 활성오니 방식 등과 같은 생물학적 처리방법 과 응집침전법, 부상분리법(가압부상), 활성탄을 이용한 흡착법, 기포제거방법 등과 같은 물리 화학적 처리방법들은 근본적인 문제점을 지니고 있다. 즉, 활성탄과 같은 흡착제를 이용하는 흡착처리 방법에 있어서는 이 방법자체에 의해서 완전한 오염물 질의 분해가 이루어지지 않으므로 흡착된 오염물질의 제거를 위한 또 다른 2차 처 리과정이 필요하게 된다. 화학적 산화처리에 있어서도 일반적으로 유기물질의 완전 한 분해가 이루어지지 않으며, 이러한 처리방법은 오염물질의 농도가 비교적 높은

경우 경제성을 띄게 된다. 또한 수처리에 널리 이용되고 있는 생물학적 처리에 있 어서도 비교적 처리속도가 느리고 전체 반응계가 생물학적 활성을 나타낼 수 있는 처리조건이 까다롭다는 문제점 등을 나타내고 있다. 그리고 열을 에너지원으로 이 용하는 촉매 반응은 고가의 귀금속 촉매와 높은 운전비로 경제성에 있어서 문제가 되고 있다. 이러한 문제점들로 인하여 기존의 수처리 방법을 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술이 시급하게 요구된다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 최근에는 고도 산화처리 기술의 일종인 광촉매 반응에 관한 연구가 크게 주목을 받 고 있으며, 광촉매에 의한 수처리 방법은 수중에서 오염물질을 직접 분해처리 하는 공정이며, 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고 되고 있다[9]. 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 작게 나타나므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 그밖에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 지니고 있으며, 특히 2차 오염물질의 생성이 거의 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다[10]. 이러한 이 유에서 광촉매는 포화 및 불포화 지방족 탄화수소, 알코올, 카르복실산, 페놀, 계면 활성제, 제초제, 살충제, 내성 유기물 및 염료 등과 같은 화합물의 분해에 활용되고 있다. 이외에도 광촉매를 이용한 미생물의 처리, 탈취제의 분해 등에 실용화를 위해 연구 개발이 계속되고 있다.

Table 1. Comparison of Photocatalysis with Thermal Cat	talysıs
--	---------

	Thermal catalysis	Photocatalysis
	(Metal or metal oxide)	(Semiconductor)
Input energy	kT	hv
Free energy	ΔG<0	Even $\Delta G>0$ is possible
Main factors	Enhancement of reaction rate or change of reaction path through interaction with catalyst surface	Generation of electrons and holes by excitation of photocatalyst and their electron transfer reaction

환경적 측면에서 사용 가능한 광촉매 물질로는 TiO₂(anatase), TiO₂(rutile), ZnO, CdS, ZrO₂, SnO₂, V₂O₃, WO₃ 과 Perovskite 결정 구조인 복합금속산화물 등 매우 다양하다. 그 가운데 현재 개발되어 있거나 실제 응용 및 상업화에 이용되고 있는 대부분의 반도체 광촉매는 금속산화물 계통으로서 TiO₂, WO₃, SrTiO₃, a-Fe₂O₃, ZnO, 그리고 금속 황화물 계통인 ZnS 등 다양하다. 일반적으로 우수한 반도체 광촉매로서 가져야 할 기준은 산화 환원전위가 산화/환원시키고자 하는 물질의 띠간격 영역 안에 존재해야 한다는 점과 장시간 안정해야 하며 가시광선에서 활용이 가능해야 한다는 것이다. 이런 점으로 볼 때 금속 황화물 반도체는 일반적으로 광부식이 쉽게 발생하는 등 안정도가 떨어지는 단점이 있다. 다양한 형태를 지닌 철산화물(a-Fe₂O₃, a-FeOOH, β-FeOOH, δ-FeOOH, γ-FeOOH) 역시 경제성은 있으나 광부식이 쉽게 발생하므로 적절치 못하다[11].

반면 TiO₂로서 생물학적 혹은 화학적으로 불활성이고, 광부식이나 화학적 부식에 대해 안정하며 결정적으로 값이 저렴하다는 강점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 산화 물 반도체의 광산화 반응 활성도에 있어서도 TiO₂(anatase) > TiO₂(rutile) > ZnO > ZrO₂ > SnO₂ > V₂O₃ 의 순으로, TiO₂가 가장 큰 활성도를 보이고 있다.

가시광선에서의 광활성을 갖는 촉매로는 CB(conduction band)와 VB(valence band)의 에너지 차이를 변화시켜 가시광선에서 광활성화가 일어나도록 유도하기 위 해 Cr, Al, Li, Cu 등의 금속을 반도체 내에 첨가하거나 그 외에도 Cr³⁺, Ni^{*}, Fe³⁺, W⁶⁺, CdS, WO₃ 등을 담지한 반도체가 있다[11]. 또한 가시광선을 흡수하는 photosensitizer를 이용하여 광촉매의 광활성을 유도하거나[12], Pt을 TiO₂ 표면에 도평하여 전하의 분리도 향상을 통하여 가시광선 하에서의 광효율을 증진시키는 결 과도 보고 되었다[13]. 자세한 내용은 table.2에 나타내었다. 불균일계 광촉매는 대 부분 반도체 물질이며 반도체는 무기 고체 화합물로서 이의 광화학적 활성을 설명 하기 위해서 띠이론(band theory)을 도입할 필요가 있다[14]. 분자 궤도 이론에 의 하면 분자궤도는 원자궤도들의 선형 결합에 의해 표현될 수 있으며 구성원자의 수 가 증가할수록 분자궤도간의 에너지 차이가 줄어든다. 고체를 구성하는 원자는 무 에너지의 띠(band)를 형성한다. 이렇게 하여 형성된 띠와 띠 사이에는 전자가 점유 할 수없는 에너지 띠간격(band gap, Eg)이 존재한다. 반도체의 에너지 띠 중 전자 에 의해 가득 차게 점유된 가장 높은 에너지의 띠를 공유띠(VB), 전자에 의해 점유 되지 않은 가장 낮은 에너지의 띠를 전도띠(CB)라고 한다. 공유띠와 전도띠의 가 장 높은 에너지 경계와 가장 낮은 에너지 경계를 각각 공유띠 가장자리(valance band edge, Evb)와 전도띠 가장자리(conduction band edge, Ecb)라고 부르며 이들 의 차이 (Ecb - Evb)가 띠간격 에너지, Eg에 해당한다.

반도체에 빛이 조사될 경우, 그 반도체의 띠간격 이상의 에너지를 갖는 광자(hv ≥ Eg)가 흡수되어 공유띠에서 전도띠로 전자여기(electronexcitation)를 일으키고 이때 공유띠에는 정공(hole)이, 전도띠에는 전자(electron)가 생성되는데 이를 전자-정공 쌍 생성(electron-hole pair generation)이라고 한다. 이러한 반도체의 광여기 (photoexcitation)는 빛에너지가 전기나 화학에너지로 전환되는 첫 번째 단계이다.

금속도 빛을 흡수하여 여기 되나 전도띠 내의 에너지 준위가 연속적이어서 전자와 정공의 재결합이 엄청나게 빠르다. 이런 상황에서는 흡수된 빛 에너지가 다른 형태 의 에너지로 전환될 시간적 여지가 전혀 없다. 전자와 정공이 재결합할 때는 여분 의 에너지가 다시 빛으로 방출되거나(fluorescence), 격자 전동(lattice vibration)의 열에너지로 변환된다. 그러나 반도체의 경우 에너지 띠간격이 존재하여 양쪽 띠 가 장자리에 위치한 전자와 정공의 빠른 재결합을 막아준다. 결과적으로 반도체내의 전자와 정공의 일부는 재결합을 피해 표면으로 이동할 수 있을 만큼 충분히 긴 lifetime을 가지며 반도체의 표면에 흡착된 적절한 전자주개(electron donor) 분자 (D)나 전자반개(electron acceptor) 분자(A)가 존재할 경우 전자 전이를 일으킨다. 이와 같이 반도체의 원자가띠 및 전도띠의 위치와 전자주개(electron dornor) 또는 전자반개(electron accepter)로 작용하는 반응물질의 산화전위(oxidation potential) 혹은 환원전위(reduction potentail)의 상대적인 위치가 열역학적으로 매우 중요하다. 실제 반응이 일어나기 위해서는 전기 화학적으로 반도체의 띠간격이 클수록 산화 • 환원반응에 대한 구동력이 커지므로 반응에 유리하다고 할 수 있다. 반도체의 원자 力)의 강도를 나타내고, CB의 높이는 환원력(還元力)의 강도를 나타낸다고 볼 수 있다.



Table 2. Candidates for photocatalysts capable of working in visible light.

Photocatalyst	Examples of reaction	Remark	
CdS	Photocatalytic decolourization of azo dye	Photocorrosion of CdS	
Colloidal Fe ₂ O ₃	Photooxidation of salicylic acid and phenol	Leaching of iron ions	
WO ₃	Photodegradation of oxalic acid	Very low rate	
TiO ₂ doped with transition metal	Photooxidation of phenol	Dopants ; charge carrier recombination center	
Dye(photosensitizer) +TiO ₂	Photodegradation of methylene blue and reactive blue 4	Organic dye ; sensitizer & substrate to be degraded	
Transition metal complex(photosensitizer) +TiO ₂	Photodegradation of carbon tetrachloride	Decrease in the function of photosensitizer during reaction	
	TO HI B	III	



Fig. 1. Energy-level diagram indicating energy positions of the conduction and valence bands for various semicondutors in aqueous solution at pH 0.

2.2. Sillenite의 특성 및 sillenite상에서의 유기물 분해반응 메카니즘

Sillenite 광촉매는 TiO₂의 단점을 보완할 수 있는 촉매로서 관심을 받고 있고 여 러 가지 형태로 연구가 활발하게 진행 중이다. Sillenite 광촉매는 광흡수범위가 넓 고 제조하기가 용이하기 때문에 광촉매를 사용한 광촉매의 항균 효과, 탈취 효과, 오염 방지 효과, 유해 물질 분해 효과, 초친수성 등의 다양한 특성을 이용하여 여러 분야에 응용할 수 있는 촉매로 기대되고 있다.

Sillenite 물질 Bi₁₂MO_{20_x} 의 구조는 결정면 I23 으로 이루어진 체심입방 결정구조 를 가지며 Bi 주위에 7개의 O 가 배위된 다면체형 구조를 가지고 있으며 각각의 모서리에는 MO4 와 다른 Bi 다면체 구조가 연결된 구조를 가진다. 이러한 Bi12MO20 x 물질은 중심금속의 종류에 따라 광학적 특성과 유기 물질 분해반응에서 의 광활성 차이를 보인다. Fig.2 에 sillenite 구조를 나타내었다. 이러한 sillenite 광 촉매의 유기 오염물 분해를 위한 광촉매 반응 경로는 다음과 같다. 앞서 설명한 바 와 같이 Bi₁₂MO_{20 x} 입자에 띠간격(band gap: CB-VB) 이상의 광에너지를 조사하게 되면, 광촉매 Sillenite는 빛을 흡수하여 전자가 채워져 있는 가전자대(VB)의 전자는 이 빛 에너지를 흡수하여 전자가 비어있는 전도대(CB)로 여기하게 된다. 가전자대 에는 전자가 빠져나간 자리가 비게 되고 이것을 정공(positive hole)이라 하며 전도 대로 여기 된 전자를 여기전자(excited electron)라 한다. 정공과 전자는 쌍을 이루 게 되며 전하 분리쌍(charge seperation pair) 또는 정공-전자 쌍(hole-electron pair) 을 이룬다(식 1). 전자와 정공은 대단히 강한 환원력과 산화력을 갖고 있다. 정공 에 의한 산화반응은, 정공과 화합물의 직접적인 반응(식 2)과 OH라디칼 생성을 통 한 간접적인 반응(식 4-6)의 크게 두 가지 경로로 나뉜다. 정공은 표면에 물 분자를 산화시켜 자신은 원래의 상태로 되고 산화된 물분자는 · OH 라디칼을 형성한다. 특히, OH 라디칼 생성은 sillenite 광촉매 산화력의 가장 중요한 핵심요소로서 이 라디칼은 강력한 산화물질인 오존보다 큰 산화력을 갖는다. 여기 된 전자는 표면 에 흡착된 산소 등에 전자 전이가 일어나며 전자를 받은 산소는 과산소 라디칼을 형성하여 물 등과 반응하여 과산화수소를 형성하며 발생된 과산화수소도 강력한 산

화작용을 하게 된다(반응식 6). 만약 촉매 표면에 흡착된 유기물이 없으면 정공 -전 자쌍은 재결합하여 원래의 상태로 돌아간다. 광촉매 반응의 작용은 정공 전자 쌍 간의 재결합과 산화 - 환원반응간의 경쟁 반응이며 전하분리 쌍의 유지시간이 길면 길수록 산화환원반응이 유리하다. 따라서 광촉매의 성능 향상에 중요한 인자는 가 능한 긴 수명의 정공-전자쌍의 유지이다. 정공 전자 중 어떤 한 종을 먼저 제거하 여 주면 재결합할 수 있는 자리가 없어지므로 계속적으로 반응이 유도된다.

$$Bi_{12}MO_{20_x} + hv \longrightarrow h_{vb}^{+} + e_{cb}^{-}$$
(1)
Substrate + $h_{vb}^{+} \longrightarrow Oxidized substre$ (2)

$$M^{x^+}-OH^* + e_{cb}^{-} \longrightarrow M^{x^{+-1}}-OH$$
(3)

$$M^{x^+}-OH + h_{vb}^{+} \longrightarrow M^{x^{+-1}}-OH \cdot +$$
(4)

$$H_{2}O + h_{vb}^{+} \longrightarrow OH + H^{+}$$
(5)
Substrate + $OH \longrightarrow Oxidized substre$ (6)

$$O_2 + e_{cb}^{-} \longrightarrow O_2^{-}$$
(7)

h_{vb}^{*} 는 매우 높은 위치 에너지 상태이며 촉매 표면에 수화된 OH기를 산화시키고 원래의 상태로 된다. 산화된 OH⁻는 · OH 라디칼로 변화되며 산화력이 큰 화학종 으로 변한다. 이 · OH 라디칼은 촉매 표면에 흡착된 반응물들과 반응을 진행하는 데, 이 과정이 결국 산화반응을 일으키는 속도 결정 단계이다, M^{x+}-OH · 이 생성되 는 수가 증가하고 충분한 수명을 갖는다면 광촉매 산화반응은 매우 효과적으로 일 어난다. CB로 여기 된 전자 e_{cb}⁻ 는 표면에 있는 이웃한 M^{x+}에 또는 촉매 내부에 있는 M^{x+} 에 전자를 주어 X가에서 X-1가로 환원시킨다(반응식 3). 만약 촉매 표면 에 이 전자를 받아 줄 수 있는 전자받개의 기능을 갖는 화학종이 산소라면 O₂는 O₂⁻로 환원 된다(반응식 7). 빛에 의한 전하분리는 매우 빠르게 일어나고 재결합 과 정과 산화반응은 경쟁관계이며 이들 관계가 광촉매 반응 효율을 의미한다. 즉 반응 식 4에 나타난 반응이 반응식 3에 나타난 반응보다 우세하게 일어난다면 광촉매 반 응효율(photocatalyst quantum yeild)는 증가하게 된다.



Fig.2. Structure of sillenite compound.



Fig.3. Schematic illustration of the principle of photocatalyst.

3. 실험

3.1 촉매제조

3.1.1 Sillenite (Bi₁₂MO_{20_x})촉매의 합성

본 실험에 사용된 촉매는 CSD법[2]으로 제조되었다. 최초 bismuth nitrate와 각각의 금속 nitrate 화합물을 Bi₁₂MO_{20_x} 의 화학양론비에 맞추어 적정량의 acetic acid 용 대에 넣고 1h동안 magnetic stirrer를 사용하여 교반한다. 교반 이후 겔화된 혼합물 에 2-methoxy ethanol를 첨가하여 투명하게 될 때 까지(1h) 교반 용해시킨다. 이후 Bi₁₂TiO₁₉의 경우는 acetyl acetone을 교반하며 소량 첨가하고 나머지 물질에 대하여 는 첨가하지 않는다. 이후 4시간동안 섭씨 100도의 온도에서 건조시키고 600도 조 건에서 30분간 소성한다. 제조과정은 Fig.4에 도시하였다.

3.1.2 도핑된 Sillenite (Cu-Bi12TiO19)촉매의 합성

UV 하에서의 높은 광분해활성을 보이는 BTO를 각각 Cu를 도핑하여 촉매를 제조 하였다. 도핑된 촉매는 CSD[2]법으로 제조되었다. 최초 bismuth nitrate와 각각의 titanium buthoxide를 Bi₁₂MO_{20_x} 의 화학양론비에 맞추어 적정량의 acetic acid 용 매에 넣고 1h동안 magnetic stirrer를 사용하여 교반한다. 그리고 Cu nitrate 를 BTO의 질량대비 각각의 중량비(7.04 X 10⁻⁴wt% =A라 할 경우 0.1A, 0.5A, A, 2A, 4A, 10A)로 투입하고 함께 교반한다. 교반 이후 겔화된 혼합물에 2-methoxy ethanol를 첨가하여 투명하게 될 때 까지(1h) 용해시킨다. 이후 acetyl acetone을 소 량 첨가하고 30분 교반한다. 이후 4시간동안 섭씨 100도의 온도에서 건조시키고 600도 조건에서 30분간 소성한다. 제조과정은 Fig.5에 도시하였다.



Fig 4. Preparation schemes of Sillenite catalyst.



Fig 5. Preparation schemes of Cu doped BTO.

3.2. 제조된 촉매의 특성 분석

본 실험을 통하여 합성되어진 촉매의 결정구조를 확인하기 위해 X-선 회절분석 (Philips X'pert diffractometer /Cu Ka radiation)을 실시하였다. 그리고 제조된 촉 매가 광원으로부터 흡수하는 파장에 따른 흡광도 측정을 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (Varian Cary 100)가 사용되었으며, 이때 기준 물질로서 PTFE (polytetrafluoroethylene)이 이용되었다.

3.3 광촉매 실험

실험을 위한 광촉매 반응기는 100 ml Pyrex body에 광원방향에 quartz circle plate를 장착하였다. 반응기에 조사하는 광원은 300 W 제논램프를 사용하였으며 자 외선 하에서의 분해반응에서는 band pass filter를 제거하고 가시광선 영역의 실험 에서는 band pass filter를 사용하여 자외선 투과를 방지하여 각 용도에 따른 광 성 분만을 선택적으로 활용하였다. 한편 광원에 의해 반응액의 온도가 상승하여 반응 활성에 영향을 주므로 반응액과 램프 사이에 쿨러를 설치하여 광원으로부터 나오는 적외선을 제거하고 반응액의 온도를 일정하게 유지시켰다. 광을 조사하여 광촉매 반응이 진행되는 동안, 분산 용액은 자석 교반기로 교반하였다. 그리고 촉매의 농도 는 5 g/L로 하고 반응물 초기 농도는 sillenite의 자외선, 가시광선 반응과 Cu-BTO 와 BTO의 가시광선 실험에서 25ppm으로 하여 실험을 하였고 Cu 의 최적 도평량 도출 실험에서는 보다 촉매에 의한 광활성을 차이를 뚜렷하게 알아보기 위하여 50ppm 으로 농도를 설정하였다. 시료는 계획된 시간에 따라 각각 상용 5ml Syringe 를 사용하여 채취하였고 시료 중의 촉매는 Syringe filter를 통하여 여과하 였다. 여액중의 methyl orange 의 농도는 Shimadzu UV-240 spectrophotometer로 분석하였으며, Fig.6에는 본 실험에 사용한 장치의 개략도를 표시하였다.



Fig .6. Schematic diagram of experimental apparatus.

4. 결과 및 고찰

4.1. Sillenite (Bi12MO20_x)촉매의 특성 분석

X-선 회절패턴은 Cu Ka radiation과 curved graphite crystal monochromatator을 장착한 X-선 회절 분석기를 이용하여 20의 범위를 5°에서 80°까지 0.02°의 간격으 로 측정하였다. 그리고 제조된 촉매가 광원으로부터 흡수하는 파장에 따른 흡광도 측정을 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (Varian Cary 100)가 사용 되었다.

CSD 법으로 제조된 sillenite (Bi₁₂MO_{20_x}) 구조적 특성은 XRD 분석을 통하여 이 루어졌다. Fig.7 에서 보이듯이 각기 제조된 5가지의 촉매는 30도 전후의 (310), (222), (321), 52도 부터 (530), (600), (611) 그리고 62도의 (631) 면을 가짐이 확인 되었다. 이는 전형적인 Sillenite 구조에서 볼 수 있는 형태로 본 연구에서 제조된 촉매가 sillenite 구조를 갖는 물질임을 확인할 수 있었다. 200-700 nm의 에너지 영역에서의 제조된 sillenite 촉매들의 UV-vis diffuse reflectance spectra가 Fig.8에 나타내었다. Fig.8에서 볼 수 있듯이 같은 sillenite 구조를 갖는 촉매라 할지라도 sillenite 구조 내에 MO4에서의 금속종류에 따라 광 흡수특성[3]이 달라짐을 확인할 수 있었다.





Fig. 8 Diffuse reflectance spectra of sillenite catalyst.

4.2 Sillenite 촉매에 의한 methyl orange 분해반응

4.2.1자외선 영역 하 sillenite 촉매 상에서의 methyl orange 분해

실험에서 제조된 sillenite 촉매로 먼저 자외선 하에서의 25ppm 농도의 메틸오렌지 로 광분해 실험을 시행하였다. 촉매의 양은 반응물 1L당 5g으로 하였으며 대조군으 로 P-25가 사용되었다. 결과는 Fig. 9에 나타내었다. 이때 도시되는 농도는 Shimadzu UV-240 spectrophotometer를 사용하여 분석하였고, 메틸오렌지 주 흡수 파장인 464nm에서 측정을 실시하였다. 광분해 반응 결과는 다른 문헌과 같은 결과 가 나타났다. 이는 DRS 결과에서 나타난 Sillenite 촉매의 광흡수특성과 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. DRS 결과에서처럼 자외선 영역에서 가장 에너지 높은 흡 수 특성을 보이는 Ti 와 Al 중심금속의 Sillenite 촉매가 높은 활성을 나타내었고 약간의 차이로 Ti 가 보다 높은 자외선에서의 광활성을 나타냄을 확인할 수 있었 다. 한편 가시광선에서의 높은 광흡수능을 보이는 촉매들은 자외선 하에서 광촉매 로써의 활성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

4.2.2 가시광선 영역 하 Sillenite촉매 상에서의 Methyl orange 분해

Fig.10 은 가시광선 영역 하에서 상에서의 Sillenite 촉매의 메틸오렌지 광분해에 반 응을 보여준다. 자외선에서의 반응과 마찬가지로 촉매의 양은 반응물 1L당 5g으로 하였으며 대조군으로 P-25를 사용하였다. 결과에 도시되는 농도는 Shimadzu UV-240 spectrophotometer를 사용하여 464nm에서 측정하였다. DRS에서 나타난 결과에서도 알 수 있듯이 가시광의 높은 흡수특성을 보이는 Pb를 함유한 sillenite 화합물이 가장 높은 가시광선 하에서의 활성이 보이는 것으로 나타났다. 하지만 Fe 의 경우는 DRS 결과에서도 알 수 있듯이 제조된 촉매중 band gap이 가장 낮고 가 시광선에서 넓은 범위에서의 흡수능을 보이나 중심금속인 Fe 의 금속특성 때문에 활성을 보이지 못하였다.[3] 다시 말하면 Fe의 금속특성에 기인하여 여기된 전자가 다시 정공을 채워버리는 recombination현상이 다른 촉매에 비해 그 속도가 현저히 빨라 비록 광원에 의한 에너지 흡수가 높아 전자를 약한 에너지에도 쉽게 여기시킨 다 할지라고 촉매로서의 활성을 잘 보이지 못하는 것으로 판단된다.





Fig. 9. Methyl orange(25ppm) decomposition over sillenite catalysts under UV light.



Fig. 10. Methyl orange(25ppm) decomposition over sillenite catalysts under visible light.

4.3. Cu-BTO 의 특성 분석.

제조된 촉매는 sillenite 촉매의 경우와 같은 방법인 X-선 회절패턴은 Cu Ka radiation과 curved graphite crystal monochromatator을 장착한 X-선 회절 분석기 를 이용하여 20의 범위를 5°에서 80°까지 0.02°의 간격으로 측정하였다. 그리고 제 조된 촉매가 광원으로부터 흡수하는 파장에 따른 흡광도 측정을 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (Varian Cary 100)가 사용되었다.

Cu를 도핑한 BTO의 XRD 결과를 Fig. 11에 도시하였다. 같은 sillenite 구조체에 Cu를 소량 도핑한 것이기 때문에 sillenite의 경우와 마찬가지의 주피크를 얻을 수 있었다. 하지만 Cu 가Sillenite 내로 도입 됨에 따라 약간의 결정구조 뒤틀림으로 결 정면들을 밀리게 되어 Sillenite의 주피크 중심으로 그 세기가 약화됨을 알 수 있었 다.

Fig.12에 200-700 nm의 에너지 영역에서 Cu를 도핑한 BTO의 UV-vis diffuse reflectance spectra를 나타내었다. Fig. 12에서 볼 수 있듯이 같은 dopant인 Cu가 sillenite 구조 내에 들어가 MO4와 Bi-O복합체의 사이에서 유기적 전자교환을 이끌 어서 물질의 광전도도를 높혀[5] 흡광도가 적외선 쪽으로 이동한 것을 알 수 있었 다.

4.4. Cu-BTO 촉매의 가시광선하에서의 methyl orange 분해반응 과 Cu 의 최적도핑량 도출.

Fig. 13 은 가시광선 영역 하에서 Cu -BTO 촉매의 메틸오렌지 광분해에 반응을 보여준다. DRS에서 나타난 것과 같이 Cu 를 도핑함에 따라 BTO의 가시광선 흡수 능이 증가한 것과 비례하게 가시광선에서의 활성이 증가된 것을 확인하였다. Fig. 14는 도핑되는 Cu 의 최적량을 알기 위한 실험의 결과이다. 각각의 중량비 만 큼의 Cu-BTO를 제조하고 가시광선에서의 분해능을 알아보았다. Cu 의 중량비가 7.04 X 10⁻⁴wt%를 A이라 할 때 A에서 4A까지는 활성이 꾸준히 증가하고 0.1A이 나 10A에서는 활성이 감소됨을 확인할 수 있었다. 이에 Cu의 최적농도는 2.8 x 10⁻³wt%인 것으로 나타났다. 이는 적정량의 Cu는 BTO의 구조 내에 삽입되어 BTO의 자체의 광전도도를 높이기 때문이다.[4] 하지만 일정량 이상의 Cu가 도핑되 면 Cu가 오히려 recombination factor로 작용하여 광전이를 방해하기 때문에 오히 려 과량의 Cu 도핑은 광반응을 감소시키는 결과를 가져오는 것으로 판단된다[6].





Fig. 11 X-ray diffraction pattern of Cu doped BTO catalyst.



Fig. 12. Diffuse reflectance spectra of sillenite catalyst.



Fig. 13 Methyl orange(25ppm) decomposition over Cu (A wt%) doped BTO.



Fig. 14 Methyl orange(50ppm) decomposition over different amount Cu doped BTO catalysts under visible light.

5.결론

본 실험을 통해 sillenite 촉매의 자외선과 가시광선에서 Methyl orange의 광분해 반응에 있어서 다음과 같은 사실을 확인할 수 있었다.

첫째, 자외선을 이용한 광분해 반응에서 실험에서 제조된 sillenite(Bi₁₂MO_{20_x}) 촉매 는 그 광흡수 특성과 일치하는 광분해특성을 보였고 그 중 BTO가 가장 높은 광활 성을 나타내었다.

둘째, 가시광선을 이용한 광분해 반응에서 sillenite(Bi₁₂MO_{20_x}) 촉매 중 가시광선 흡 수 영역이 넓은 촉매 BPbO가 가장 높은 광활성을 보였다. 한편 높은 가시광선에서 높은 BFeO의 경우에는 중심금속인 Fe 의 특성에 기인하여 광분해능이 높지 않음 을 알 수 있었다.

셋째, 자외선에서 높은 활성을 가지는 BTO 를 Cu로 도핑하였을 때 그 흡광특성이 변함을 알 수 있었다. 또한 보다 높은 가시광선 활용도를 나타내었다.

넷째, BTO 에 도핑되는 Cu 의 양에 따르는 활성변화에서 촉매의 활성은 Cu의 첨 가량에 기인하여 최적농도는 BTO 중량대비 2.8 X 10⁻⁴wt% 임을 확인 할 수 있었 다.

참고문헌

1. X.Z, Li, F.B. Li, C.L. Yang and W.K. Ge: J. Photochem Photobio. A, 141, 209(2001).

 W. Feng Yao, Hong Wang, X. Hong Xu, X. Feng Cheng, Ji Huang,
 S. Xia Shang, X. Na Yang, Min Wang.: Applied Catalysis A: General 243 (2003) 185 - 190

W. Feng Yao, Hong Wang, X. Hong Xu, X. Feng Cheng, Ji Huang,
 S. Xia Shang, X. Na Yang, Min Wang.: Chemical Physics Letters 377 (2003)
 501 - .506

B. Mihailovaa, G. Bogachevb, V. Marinovac, L. Konstantinova.
 Journal of Physics and Chemistry of Solids 60 (1999) 1829 - -1834

5. Fujishima and A. Honda, K. Nature, 37, 238(1972).

6. G. Munvera and F. S. Stone, Discussion Faraday Soc., 52, 205(1972).

7. K. E. Karakitsou and X. E. Verykios, *J. Phys. Chem.*, 97, 1184(1993).

8. K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka and M. Tanaka, Bull.

Chem. Soc. Jpm., 58, 2023(1985).

9. L. Palmisano, V. Augugliaro, M. Schiavello J. Mol. Catal., 56, 284(1989).

10. D. F. Ollis, E. Pelizzetti and E. Serpone, "Destruction of Water Contaminates", Environ. Sci . Technol., 25(9), 1523(1991).

S. Pehkonen, R. Siefert, S. Webb, M. R. Hoffmann, Environ. Sci.
 Technol. 26, 2056, 1993

12. R. Hoppe, A. Ortlam, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff, A. Zukal, Microporous Materials 8, 267(1997).

13. E. Borgarello et al., "Dynamics of Light-Induced water cleavage in colloidal systems", J. Chem. Soc., 104, 2996(1982).

14. Cox, P.A. The Electronic Structure and Chemistry of Solids :Oxford Science Publications, Oxford, 1986

감사의 글

대학원 생활 2년도 어느덧 다 지나가고 이제 졸업을 앞두고 있습니다. 2년 전 대 학원 진학을 결정하고 찾아 간 저를 실험실원으로 따뜻하게 받아 주시고 제 인생에 있어 가장 큰 등불이 되어주신 이근대 교수님께 먼저 감사의 말씀 올립니다.

그리고 처음 대학원 생활을 하며 부족함이 많던 제게 충고와 격려를 아끼지 않으 셨던 박진환 교수님, 서차수 교수님, 문명준 교수님, 곽삼탁 교수님, 오대희 교수님 께 깊은 감사의 말씀 올립니다.

그리고 힘들었지만 보람찬 대학원 생활을 할 수 있도록 함께해준 동기 김성갑, 전 민제, 백재호, 조연호군에게 감사드립니다.

그리고 저의 전공 실험과 실험실 생활에 있어 선배들의 빈자리를 채워주었던 김태 건, 김해정, 박동석, 김성웅, 김정자, 김은지 그리고 이상진, 하준봉, 현정훈, 이상훈, 손성민 후배들에게 진심으로 감사드립니다.

마지막으로 제가 대학원 생활을 마음 편하게 할 수 있도록 언제나 저의 뒤에서 응 원해 주시고 지켜봐주신 부모님께 감사드립니다.