

보임빛응답형 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 이질이음빛촉매의 합성

리철남, 김성걸

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새로운 과학기술분야를 개척하기 위한 사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 138페이지)

록색에너르기기술의 하나인 빛촉매기술은 태양빛의 조임하에서 거의 모든 종류의 오염물질들을 제거할수 있는것으로 하여 환경정화분야에서 응용전망이 큰 기술로 주목되고 있다.[1] 지금까지 빛촉매연구에서 TiO_2 은 자외선선헤역에서의 태양에너르기전환 및 환경정화분야에서 가장 많이 리용되고있다. 잘 알려진바와 같이 전체 태양빛스펙트르에서 자외선은 겨우 5%를 차지하며 보임빛은 40%이상을 차지한다. TiO_2 빛촉매의 주되는 결함은 금지띠너비(3.2eV)가 비교적 넓기때문에 태양에너르기의 리용효과를 대폭 감소시켜 공업적응용을 제한하는것이다.[2] 따라서 최근에 효률높은 보임빛응답형빛촉매를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고있다. 여기서 Bi계반도체재료는 그것의 독특한 전자구조와 값죽은 원료원천으로 하여 우수한 보임빛응답형빛촉매로 주목되고있다.[3] Bi계반도체재료의 일종인 Bi_2MoO_6 은 비교적 좁은 금지띠너비(2.5~2.8eV)를 가지고있기때문에 보임빛을 흡수하여 빛촉매활성을 나타낼수 있다. 그러나 단일 Bi_2MoO_6 빛촉매에서 빛러기전자-구멍쌍의 빠른 재결합이 발생하기때문에 빛촉매활성이 심히 억제된다.[4] 빛러기전하나르개들의 재결합을 막고 높은 빛촉매활성을 얻기 위하여 Bi_2MoO_6 의 형태조종, Bi_2MoO_6 에 혼입물첨가, Bi_2MoO_6 과의 이질이음형성 등 여러가지 방법들이 제기되였다. 그가운데서도 이질이음형성방법은 이질이음계면에서의 내부전기마당에 의해 전하나르개들의 분리와 이동이 촉진되는것으로 하여 빛촉매활성제고를 위한 우수한 방법으로 되고있다.[5]

우리는 한단계유기용매열법을 리용한 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 이질이음빛촉매의 합성과 그 특성을 고찰하였다.

실험 방법

먼저 2mmol의 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 15mL의 에틸렌글리콜속에 넣고 80℃의 수욕조에서 교반하여 오렌지색의 투명한 용액을 얻는다. 다음 화학량론비의 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 NH_4VO_3 을 위의 용액속에 넣고 80℃에서 20min동안 계속 교반하여 투명한 용액을 얻는다. 그다음 이 혼합용액속에서 2mol/L의 수산화나트륨용액을 적정하여 용액의 pH값을 8로 조절한 후 얻어진 용액을 25mL의 수열반응기에 옮겨담고 잘 밀폐한다. 그리고 수열반응기를 160℃의 항온건조조에 넣고 16h 가열한다. 가열이 끝난 후 수열반응기를 상온까지 자연랭각시키고 반응기안의 용액을 탈이온수와 무수알콜로 각각 세번씩 원심분리기로 세척한다. 잘 세척하여 얻은 니장물을 80℃에서 4h동안 건조하여 최종생성물을 얻는다.

표. 합성시편들의 조성비

시편번호	Mo의 몰수/mmol	V의 몰수/mmol
1	0.2	0.8
2	0.4	0.6
3	0.5	0.5
4	0.6	0.4

우와 같은 방법으로 Bi의 몰수를 2mmol로, (Mo+V)의 몰수를 1mmol로 고정한 조건에서 각이한 Mo와 V의 몰수를 가진 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 이질이음빛촉매를 제조(표)하고 특성 비교를 위해 단일재료인 Bi_2MoO_6 과 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 도 합성하였다.

분석장치로는 X선회절분석기(《Rigaku D/max-2000형》), FE-SEM(《HELIOS NanoLab 600i》), TEM(《JEM-2000형》)을 리용하였다.

실험결과 및 분석

1) 결정상 및 미세구조고찰

합성시편들의 XRD도형은 그림 1과 같다.

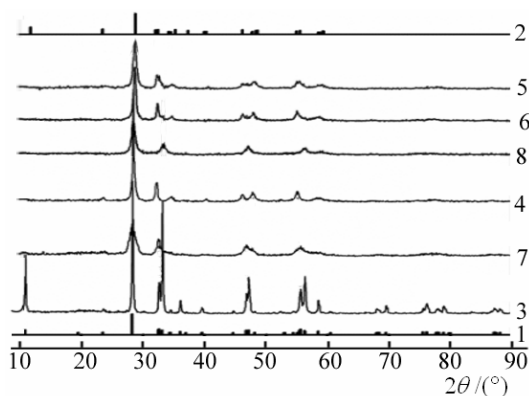


그림 1. 합성시편들의 XRD도형
1—8은 각각 사방 Bi_2MoO_6 , 사방 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$,
 Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, 시편 1, 2, 3, 4인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 Bi_2MoO_6 과 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 의 회절선은 사방 Bi_2MoO_6 (JCPDS card No. 72-1524)과 사방 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (JCPDS card No. 42-0135)와 잘 일치한다. 그리고 시편 1과 2의 회절선은 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 와 일치하며 Bi_2MoO_6 의 회절선들이 나타나지 않았다. 이것은 이 시편들 속에 Bi_2MoO_6 의 함량이 낮은것과 관련된다고 볼수 있다. 그리고 시편 4의 기본회절선들은 Bi_2MoO_6 과 일치하지만 회절선세기가 Bi_2MoO_6 의 세기보다 약하게 나타났다. 이것은 Mo의 함량이 많아지면서 Bi_2MoO_6 이 형성되기 시작하였다는것을 말해준다. 또한 시편 3에서는 Bi_2MoO_6 과 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 가 동시에 나타났는데 이것은 이 시편이 Bi_2MoO_6 과 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 의 복합재료라는것을 보여준다. 그러나 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 의 회절선세기는 상대적으로 매우 약하게 나타났는데 이것은 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 결정립자의 크기가 매우 작고 Bi_2MoO_6 기질속에 균일분산되어있기때문이라고 볼수 있다.

합성시편들의 SEM사진을 그림 2에 보여주었다.

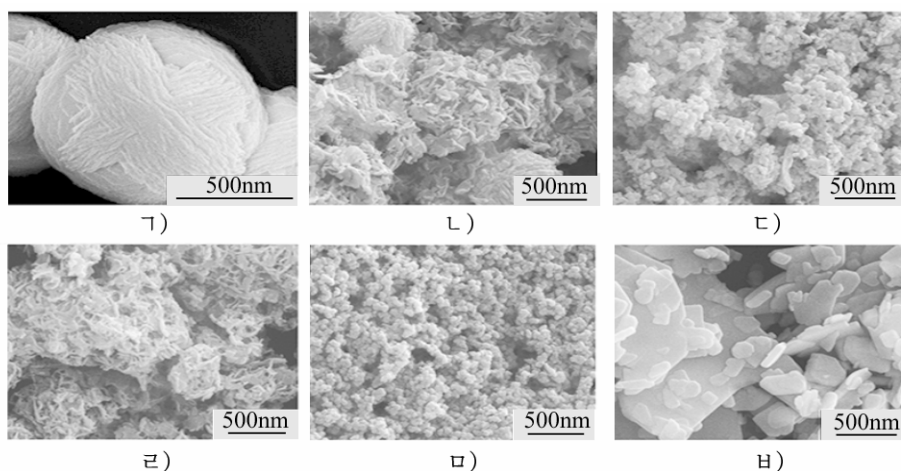


그림 2. 합성시편들의 SEM사진

가) $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, 나) 시편 1, 다) 시편 2, 라) 시편 3, 마) 시편 4, 허) Bi_2MoO_6

그림 2에서 보는바와 같이 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 는 크기가 약 $1\mu\text{m}$ 로서 나노편으로 이루어진 구상 형태를 나타내며 Bi_2MoO_6 은 불규칙적인 편상 형태를, 시편 1은 구상과 나노편들이 서로 혼합되어 있는 형태를, 시편 2와 4는 특별한 형태가 없고 다만 나노립자들이 응집된 형태를 나타낸다. 한편 시편 3은 나노편들이 무질서하게 쌓인 성긴 구조 형태를 나타낸다.

시편 3에 대한 더 상세한 미세구조를 얻기 위하여 이에 대한 TEM 분석을 진행하였다.(그림 3)

TEM 분석 결과로부터 시편 3은 두께가 10nm, 길이가 100~200nm인 나노편 위에 크기가 10nm인 나노립자들이 균일하게 분산되어 있으면서 든든하게 부착되어 있다는 것을 알 수 있다.

한편 나노편의 결정면 사이 거리는 0.811nm로서 사방 Bi_2MoO_6 의 (020) 결정면 사이 거리와 일치한다. 그리고 나노편 위에 부착되어 있는 나노립자의 결정면 사이 거리는 0.312nm로서 사방 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 의 (113) 결정면 사이 거리와 일치한다. 이것은 Bi_2MoO_6 나노편 결정면 위에 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 나노 결정립자가 균일 분포되어 든든히 부착되는 방식으로 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 이질 이음 빛 촉매가 성공적으로 형성되었다는 것을 보여준다. 특히 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 나노립자로 인하여 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 이질 이음 계면 접촉이 나노 크기 척도에서 실현되었다는 것을 알 수 있다.

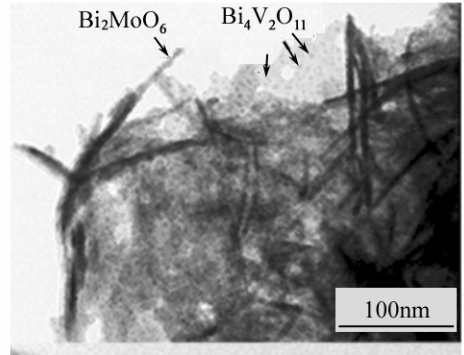


그림 3. 시편 3의 TEM 사진

2) 빛 촉매 활성 평가

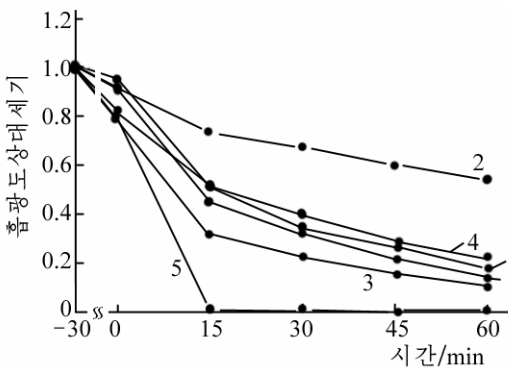


그림 4. 보임빛조임하에서 MB 용액에 대한 빛 촉매 분해 실험 결과

1-6은 Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, 시편 1, 2, 3, 4인 경우

매 활성을 나타냈으며 빛 분해 시간 15min에서 MB의 빛 분해율이 100%에 도달되었다.

빛 촉매 활성은 빛 전기 전하 나르개들의 분리 효율 및 이동 속도와 밀접히 관계된다. 여기서는 전기 화학적 방법을 리용한 합성 시편들의 빛 전류 세기와 전기 화학 완전 저항 스펙트럼(EIS)를 측정하여 빛 전기 전하 나르개들의 분리 효율 및 이동성을 평가하였다.(그림 5)

일반적으로 빛 촉매 재료의 빛 전류 세기는 빛 전기 전하 나르개의 분리 및 이동 효과를 직접 반영하는 중요한 지표의 하나로서 빛 전류 세기가 클수록 빛 전기 전자와 구멍의 재결합률이 낮고 빛 전기 전하 나르개의 분리 효율과 이동성이 높으며 나아가서 빛 촉매 재료의 높은

가상 오염 물질로서 유기 색감인 메틸렌 청(MB)을 선택하고 보임 빛 조임 조건에서 이 오염 물질에 대한 합성 시편들의 빛 촉매 분해 실험을 진행하여 그것들의 빛 촉매 활성을 평가하였다. 우선 Bi_2MoO_6 및 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 와의 비교 속에서 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 이질 이음 빛 촉매들의 MB 용액에 대한 빛 촉매 분해 실험을 진행하였다.(그림 4)

그림 4에서 보는바와 같이 Bi_2MoO_6 및 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 의 MB 용액에 대한 빛 분해율은 빛 분해 시간 60min에서 각각 83, 46%에 도달되었다. 그리고 시편 3을 제외하고 시편 1, 2, 4의 MB 용액에 대한 빛 분해율은 Bi_2MoO_6 인 경우보다 뚜렷한 개선을 가져오지 못하였다. 그러나 시편 3은 MB 용액에 대해서 현저히 높은 빛 촉

빛촉매활성을 나타낸다.

또한 빛촉매재료의 EIS곡선을 통하여 빛전기전하나르개의 계면이동저항 및 분리효율을 평가할수 있으며 이 곡선의 곡률반경이 작을수록 전하나르개들의 계면이동저항이 작고 분리효율이 높다.

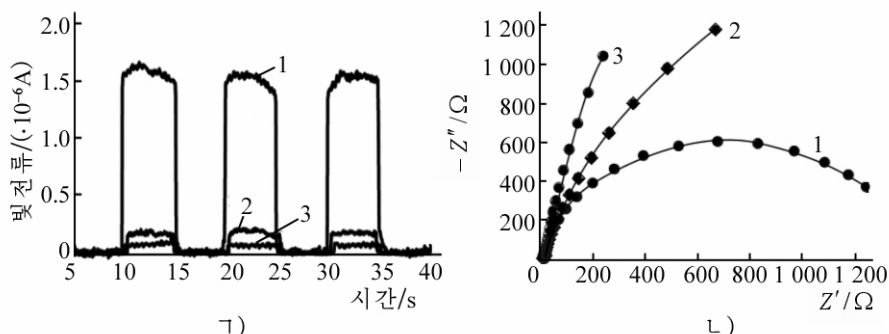


그림 5. 합성시편들의 빛전류세기(ㄱ)와 전기화학완전저항스펙트럼(ㄴ)곡선
1-시편 3, 2-Bi₂MoO₆, 3-Bi₄V₂O₁₁

그림 5의 ㄱ)에서 보는바와 같이 시편 3의 빛전류세기는 Bi₂MoO₆ 및 Bi₄V₂O₁₁재료의 빛전류세기에 비해 각각 약 8, 18배 더 크게 나타났다. Bi₂MoO₆나노편우에 Bi₄V₂O₁₁나노결정이 부착되어 형성된 Bi₂MoO₆/Bi₄V₂O₁₁이질이음구조는 빛전기전하나르개들의 분리와 이동을 효과적으로 촉진시킨다.

그림 5의 ㄴ)에서 보는바와 같이 시편 3은 Bi₂MoO₆ 및 Bi₄V₂O₁₁보다 더 작은 곡률반경을 가지는데 이것은 시편 3에서 전하나르개들의 계면이동속도가 빠르고 빛전기전자-구멍의 분리효율이 높다는것을 보여준다. 이로부터 Bi₂MoO₆과 Bi₄V₂O₁₁사이에 형성된 이질이음계면이 빛전기전자와 구멍의 계면이동을 촉진시키는데 유리하다는것을 알수 있다.

EIS분석결과는 빛전류세기분석결과와 일치하며 이것은 시편 3이 Bi₂MoO₆ 및 Bi₄V₂O₁₁보다 더 높은 빛전기전하나르개들의 분리효율과 이동성을 가진다는것을 확증여준다.

3) 빛촉매의 순환안정성평가

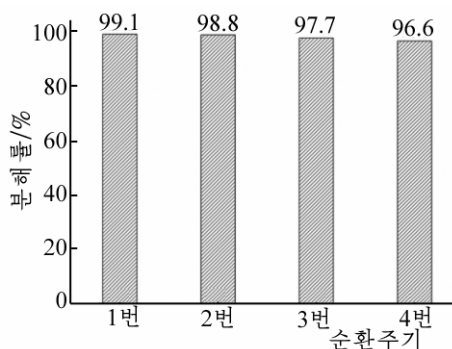


그림 6. 시편 3의 MB용액에 대한 반복빛촉매분해실험결과

일반적으로 빛촉매의 순환안정성은 일정한 량의 빛촉매를 같은 농도를 가진 오염물질의 빛촉매분해에 여러번 반복리용할 때 빛촉매분해률의 변화를 놓고 평가한다. 여러번 반복리용한 후에 빛촉매분해률의 변화가 작을수록 그 빛촉매의 순환안정성이 높다.

시편 3의 MB용액에 대한 4번의 반복빛촉매분해실험결과를 그림 6에 보여주었다. 그림 6에서 보는바와 같이 4번 반복실험을 진행한 후에도 시편 3의 MB용액에 대한 빛촉매분해률은 96.6%에 도달한다. 이것은 시편 3이 높은 순환안정성을 가지고있다는것을 보여준다.

맺 는 말

한단계 유기 용매 열법을 리용하여 보임빛 응답형 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 이질 이음빛 촉매를 합성하고 이 빛 촉매가 보임빛 조임 조건에서 MB 용액에 대한 빛 분해에서 단일 재료들보다 훨씬 높은 빛 촉매 활성을 나타내며 우수한 순환 안정성을 가지고 있다는 것을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] A. D. Paola et al.; J. Hazard. Mater., **211**, 3, 2012.
- [2] L. Zhao et al.; Adv. Mater., **22**, 3317, 2010.
- [3] R. A. He et al.; Chin. J. Catal., **35**, 989, 2014.
- [4] Y. S. Xu et al.; Dalton Trans., **42**, 1094, 2013.
- [5] M. Y. Ye et al.; Angew. Chem., Int. Ed., **56**, 1, 2017.

주체 109(2020)년 3월 5일 원고 접수

On Synthesis of a Visible-light Responsive $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ Heterojunction Photocatalyst

Ri Chol Nam, Kim Song Gol

We successfully fabricated a novel visible-light responsive $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ heterojunction photocatalyst by using a facile one-pot solvothermal method. This heterojunction exhibited obviously enhanced photocatalytic activity compared with pure Bi_2MoO_6 and $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ for the photodegradation of MB(methylene blue) solution, and showed a good cycling stability.

Keywords: photocatalyst, visible-light responsive, heterojunction