

# 수열합성법으로 직접 합성된 $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 와 열처리에 의해 $h$ - $\text{MoO}_3$ 로부터 상 전이된 $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 의 광촉매 효과 비교

박소현<sup>1</sup>, 김기출<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>목원대학교 도시환경화학공학과, <sup>2</sup>목원대학교 신소재화학공학과

\*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

## Comparison of Photocatalytic Effects Between As-Synthesized $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ and Phase-Transformed $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ from $h$ - $\text{MoO}_3$ Synthesized by Hydrothermal Process

So-Hyun Park<sup>1</sup>, Ki-Chul Kim<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University<sup>2</sup>Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

### 요약

$\text{MoO}_3$ 는 2.5 ~ 3.2 eV 영역의 밴드갭 에너지를 갖는 n형 반도체 소재로서 광촉매 효과가 우수한 물질로 알려져 있다.  $\text{MoO}_3$ 는 합성 방법에 따라  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ,  $h$ - $\text{MoO}_3$ ,  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  상으로 합성할 수 있다. 본 연구에서는 합성법 및 결정상에 따른  $\text{MoO}_3$  나노소재의 광촉매 분해 능력을 비교하기 위하여 세 가지 형태의  $\text{MoO}_3$ 를 합성하였다.  $h$ - $\text{MoO}_3$ 는 용매인 물에 전구체인 AHM을 용해시킨 후, 반응 촉진제인 질산을 첨가하고 교반기를 이용하여 합성하였고,  $h$ - $\text{MoO}_3$ 를 고온에서 열처리하여  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 로 상전이 시켰다. 또한 시약은 같지만 합성법을 다르게 적용하여 오토클레이브를 이용하여 수열합성법으로  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 를 합성하였다. 세 가지 나노소재의 표면형상은 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 분석하였고, 결정학적 특성을 Raman 분광학으로 분석하였다. 또한  $\text{MoO}_3$  나노소재의 광분해능력을 가시광선과 자외선을 조사하면서 메틸렌블루 용액의 흡광도를 측정하여 비교분석 하였다. 분석결과,  $\text{MoO}_3$  나노소재는 합성법에 따라 상이한 표면형상과 결정상을 가지고 있었다. 또한 광분해 성능을 비교한 결과, 자외선 영역에서는  $h$ - $\text{MoO}_3$  결정상과  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  결정상의 광분해 능력이 비슷했지만, 가시광선 영역에서  $h$ - $\text{MoO}_3$ 의 광촉매 효과가 우수하였다. 반면에 오토클레이브를 이용하여 수열합성 된  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 의 광분해 능력을 확인할 수 없었다. 본 연구결과 비교적 용이하게 수열합성 되는  $h$ - $\text{MoO}_3$ 는 자외선 및 가시광선 영역에서 우수한 광분해 능력을 가지고 있었다. 따라서  $h$ - $\text{MoO}_3$  나노소재는 암모니아와 같은 약취를 제거하거나 담배연기, 기름찌꺼기와 같은 유기물질을 분해하는 응용에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

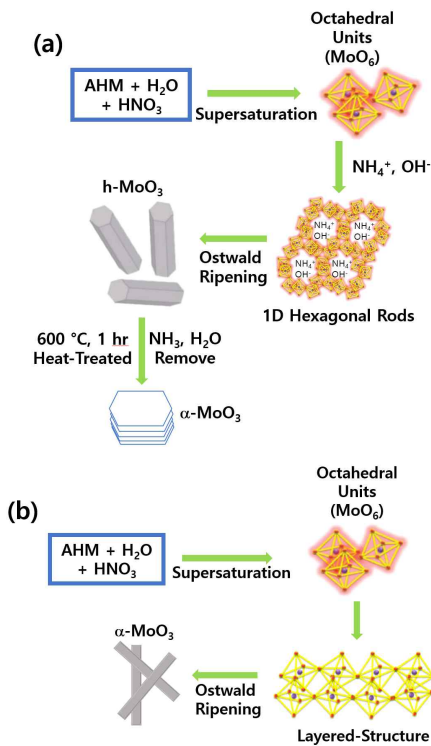
## 1. 서론

전이금속 산화물  $\text{MoO}_3$ 는 2.5 ~ 3.2 eV 범위의 밴드갭 에너지를 가지고 있는 n형 반도체 소재이다. 이러한  $\text{MoO}_3$ 는 Mo(VI) 산화물 형태의 3가지 결정상인 orthorhombic  $\text{MoO}_3$ ( $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ), hexagonal  $\text{MoO}_3$ ( $h$ - $\text{MoO}_3$ ), monoclinic  $\text{MoO}_3$ ( $\beta$ - $\text{MoO}_3$ )가 주로 응용되고 있다[1]. 특히  $h$ - $\text{MoO}_3$ 는 3 eV 이하의 낮은 밴드갭 에너지를 갖기 때문에 가시광선 영역의 빛을 조사했을 때 우수한 광촉매 효과를 나타낸다[2].

[그림 1]에는 교반기를 사용하여 합성한  $h$ - $\text{MoO}_3$  및  $h$ - $\text{MoO}_3$ 를 열처리하여 상전이 된  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  나노소재의 합성 공정과 오토클레이브를 사용한  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  나노소재의 합성공정을 나타내었다. 용매인 탈이온수( $\text{H}_2\text{O}$ )에 전구체인 AHM(Ammonium Heptamolybdate,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )와 반응촉진제인 질산( $\text{HNO}_3$ )을 반응시키면,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  이온이 형성되고 반응시간이 길어짐에 따라 이온들이 용해성 한계에 도달하여 과포화 현상이 발생한다. 그 후 폴리브덴이 중앙에 위치하고 6개의 산소원자가 둘러싸

는 팔면체  $\text{MoO}_6$  결정핵이 형성된다. 이때 합성하는 조건(온도 및 시간)에 따라 형상이 달라지는데 교반기를 사용하여 합성한  $h$ - $\text{MoO}_3$ 는  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{OH}^-$ 가  $\text{MoO}_6$  결정핵에 붙어 합쳐지면서 zigzag chain으로 구성된 1차원 hexagonal rods로 성장하고,  $\text{OH}^-$ 는 가수분해 및 용해결정화과정을 항상시킴으로 훨씬 빠른 성장을 유도하여 육각형 단면을 가진 입자를 만들어 내는 역할을 한다.  $\text{MoO}_6$  육각결정핵은 시간이 지남에 따라 Ostwald ripening에 의해 긴 육각기둥으로 성장되고, 400 °C 이상의 고온에서 열처리할 경우 암모니아 제거 및 탈수과정이 발생하여  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 로 상 전이된다[2,3]. 오토클레이브를 사용하여 합성한  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 는  $\text{MoO}_6$  결정핵의 모서리를 서로 공유하여 층상 구조를 형성하고 시간이 지남에 따라 Ostwald ripening에 의해 긴 막대 모형으로 성장한다[4].

본 연구에서는 수열합성법으로 육각 나노기둥 형태의  $h$ - $\text{MoO}_3$  나노소재를 합성한 다음, 열처리 공정을 통하여 층상구조로 쌓여있는  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 로 상전이 시켰다. 또한 오토클레이브를 이용하는 수열합성법으로 나노막대 형태의  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ 를 합성하였고, 이들 소재의 광촉매 특성을 비교 평가하였다.



[그림 1] (a) 수열합성법을 이용한 h-MoO<sub>3</sub> 나노소재의 합성법 및 열처리에 의해 상전이 되는 α-MoO<sub>3</sub> 나노소재의 합성 메커니즘 (b) 수열합성법에 의한 α-MoO<sub>3</sub> 나노소재의 합성 메커니즘

## 2. 실험방법

hexagonal MoO<sub>3</sub> 나노소재를 합성하기 위하여 전구체인 AHM((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O) 2.47 g을 용매인 탈이온수(DI water) 10 ml에 초음파 분산기를 사용하여 90분 동안 상온에서 용해시킨 후에 반응 촉진제인 질산(60%) 5 ml를 첨가하였다. 이때 일시적으로 용액이 투명해졌다가 불투명해지는 모습을 볼 수 있다. 그리고 85 °C에서 1시간 동안 300 rpm의 속도로 교반하여 h-MoO<sub>3</sub> 나노구조물을 합성하였다. 반응이 끝난 용액은 흰색을 나타내는데, pore size가 1.2 μm인 유리섬유필터를 이용하여 vacuum filtration으로 합성물을 분리하였고, 합성된 h-MoO<sub>3</sub>를 중성화시키기 위하여 탈이온수를 추가하여, pH test paper로 pH 5가 될 때까지 vacuum filtration 세척을 진행하였으며, 멤브레인 필터 위에 남은 합성된 h-MoO<sub>3</sub> 나노구조물을 60 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켰다.

건조가 완료된 h-MoO<sub>3</sub> 파우더 일부를 고온 열처리로(furnace)에 넣어 600 °C에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 이때 파우더는 흰색에서 약간의 Blue Tone으로 변하였다.

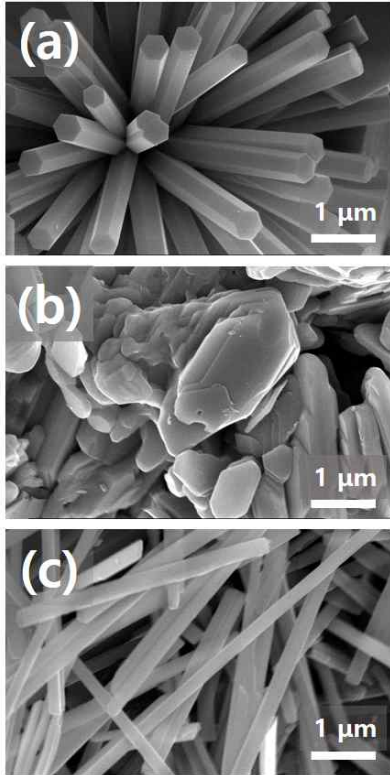
orthorhombic MoO<sub>3</sub>(α-MoO<sub>3</sub>) 나노소재를 합성하기 위하여 그림 1의 (b)에 나타난 것처럼 오토클레이브를 이용하여 α-MoO<sub>3</sub>를 합성하였다. AHM 1.0 g을 탈이온수 33 ml에 초음파 분산기를 이용하여 15분 동안 상온에서 용해시킨 후, 질산

6 ml를 첨가하여 상온에서 10분 동안 교반하였다. 테플론 컵에 합성물을 옮겨 담은 후, 180 °C에서 24시간 동안 오토클레이브에서 수열합성을 진행하였다. 오토클레이브에 넣기 전 반응이 끝난 용액은 투명한 상태이고, 오토클레이브에 넣은 후 반응이 끝난 용액은 흰색을 나타낸다. 이때 완전히 반응이 끝난 흰색의 용액을 pore size가 0.45 μm인 polyethersulfone (PES) 멤브레인 필터를 이용하여 h-MoO<sub>3</sub>를 filtration했던 것과 같은 방법으로 vacuum filtration을 진행하여 α-MoO<sub>3</sub>를 합성하였다.

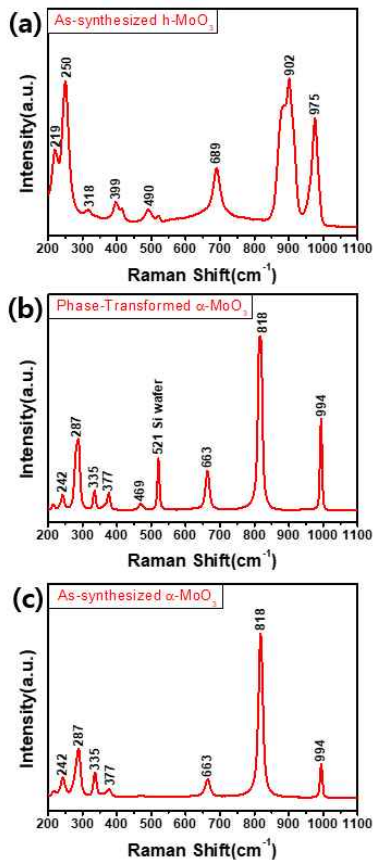
건조가 끝난 h-MoO<sub>3</sub>와 α-MoO<sub>3</sub>를 20 ppm의 메틸렌블루 50 ml에 0.125 g의 MoO<sub>3</sub> 파우더를 첨가하여 광분해실험을 진행하였다. 광원은 5 W의 LED 램프(가시광선)와 6W의 UV 램프(파장 254 nm)를 사용하였다. 용액과 LED 램프와의 거리는 10 cm이고 용액과 UV 램프와의 거리는 15 cm이었다. 먼저, 암흑조건(파우더와 메틸렌블루의 혼합용액에 외부 빛이 완전히 차단되는 조건)에서 30분 동안 교반하여 합성된 파우더를 균일하게 분산시킨 후에 원심분리(8500 rpm, 5분)를 진행한 다음, UV-visible Spectrometer로 흡광도를 측정하였다. 그리고 빛을 조사하여 15분마다 샘플을 채취하고 다시 원심분리를 진행하는 방식으로 메틸렌블루가 완전히 분해될 때까지 반복하였다. 원심분리가 끝난 용액은 바로 흡광도를 측정하였다. 이때 광촉매 현상으로 메틸렌블루가 분해된 모든 용액의 흡광도는 플라스틱 셀을 사용하여 분석하였고, 플라스틱 셀에 탈이온수를 넣어 베이스로 설정하였다. 광촉매 분해가 완료되면 [그림 4]나 [그림 5]에 삽입된 그림처럼 파란색 용액이 점점 투명한 색의 용액으로 변하는 것을 볼 수 있다.

## 3. 실험결과 및 고찰

서로 다른 방법으로 합성된 h-MoO<sub>3</sub>와 α-MoO<sub>3</sub>의 표면형상을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 분석하였고, 그 결과를 [그림 2]에 나타내었다. (a)는 교반기를 이용하여 합성된 h-MoO<sub>3</sub> 육각 나노기둥의 FE-SEM 이미지이고, (b)는 합성된 h-MoO<sub>3</sub>를 600 °C에서 열처리하여 상 전이된 α-MoO<sub>3</sub> FE-SEM 이미지이다. (b)에서는 합성되었을 때의 육각기둥 모양은 관찰되지 않았고 판상 모양이 층을 이루어 쌓인 불규칙적인 형태의 나노소재가 관찰되었다. (c)는 오토클레이브를 이용하여 수열합성된 α-MoO<sub>3</sub> 나노막대의 FE-SEM 이미지이다. 오토클레이브로 수열합성된 α-MoO<sub>3</sub>는 후열처리 공정을 통하여 h-MoO<sub>3</sub>를 상전이시킨 α-MoO<sub>3</sub>와는 전혀 다른 표면형상을 갖는 나노막대의 형태를 가지고 있었다. 오토클레이브로 수열합성된 α-MoO<sub>3</sub> 나노막대의 지름은 약 300 nm이었고 길이는 20 ~ 30 μm로 균일한 형상을 가지고 있었다.

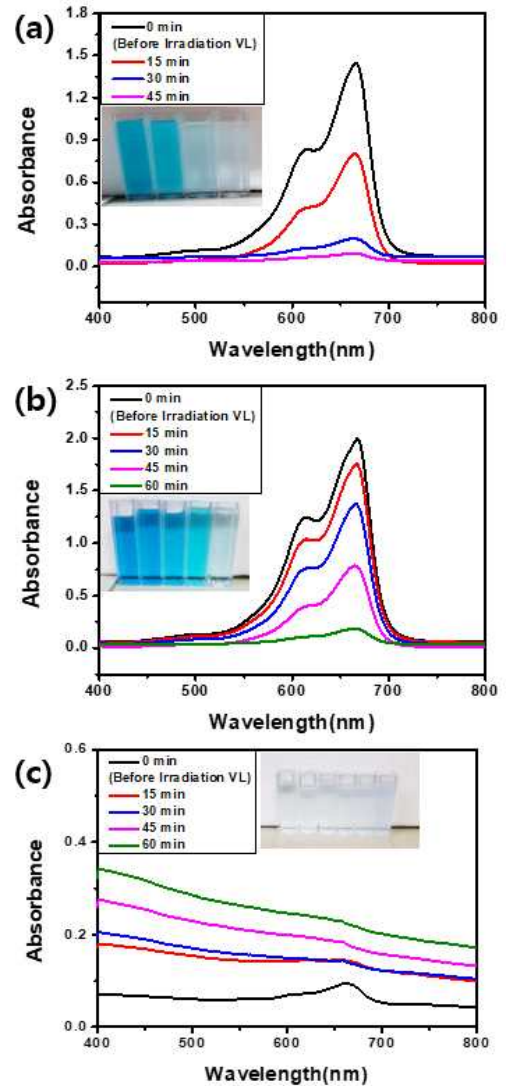


[그림 2] 수열합성 및 열처리된 MoO<sub>3</sub> 나노소재의 FE-SEM 분석 결과. (a) 교반기를 이용하여 수열합성 된 h-MoO<sub>3</sub>, (b) h-MoO<sub>3</sub>를 열처리하여 상전이 시킨 α-MoO<sub>3</sub>, (c) 오토클레이브를 이용하여 수열합성 된 α-MoO<sub>3</sub>, 모든 이미지의 배율은 5만배

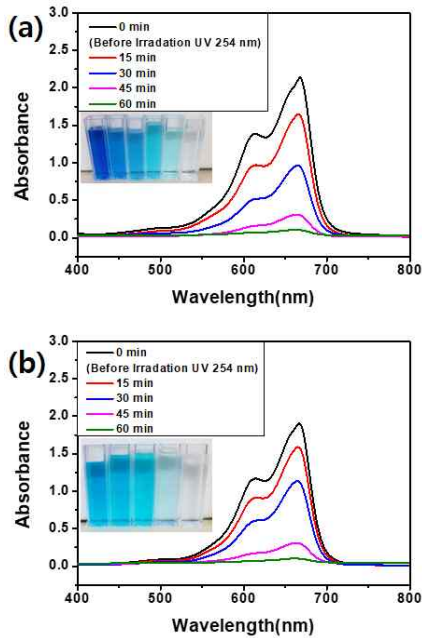


[그림 3] 수열합성 및 열처리된 MoO<sub>3</sub> 나노소재의 Raman Spectra. (a) 교반기를 이용하여 수열합성 된 h-MoO<sub>3</sub>, (b) h-MoO<sub>3</sub>를 열처리하여 상전이 시킨 α-MoO<sub>3</sub>, (c) 오토클레이브를 이용하여 수열합성 된 α-MoO<sub>3</sub>

[그림 3]에는 합성된 MoO<sub>3</sub>의 결정상을 확인하기 위하여 분석한 Raman spectroscopy 분석결과를 나타내었다. (a)는 교반기로 수열합성 된 h-MoO<sub>3</sub> 육각기둥의 Raman 분석결과이다. 파수 219, 250, 318, 399, 490, 689, 902, 975 cm<sup>-1</sup>에서 전형적인 h-MoO<sub>3</sub> 결정상의 피크가 관찰되었다. 600 °C에서 1 시간동안 열처리한 시료의 Raman 분석 결과를 (b)에 나타내었다. 파수 242, 287, 335, 377, 469, 521, 663, 818, 994 cm<sup>-1</sup>에서 전형적인 α-MoO<sub>3</sub> 결정상의 피크가 관찰되었다. (c)에는 오토클레이브로 수열합성 된 나노막대의 Raman 분석결과를 나타내었다. 파수 242, 287, 335, 377, 663, 818, 994 cm<sup>-1</sup>에서 전형적인 α-MoO<sub>3</sub> 결정상의 피크가 관찰되었다. 그래프 (b)에서 관찰되는 파수 521 cm<sup>-1</sup> 피크는 에탄올에 MoO<sub>3</sub> 파우더를 분산시킨 후, Si 웨이퍼 기판 위에 drop한 채로 분석하였기 때문에 나타난 Si 피크이다.



[그림 4] 가시광선(VL, Visible Light)을 조사하면서 수열합성 및 상전이 된 MoO<sub>3</sub> 나노소재의 광축대 효과를 분석한 메틸렌블루 용액의 흡광도 곡선. 삽입된 이미지는 플라스틱 셀에 담긴 메틸렌블루 용액의 색변화. (a) 교반기를 이용하여 수열합성 된 h-MoO<sub>3</sub>, (b) h-MoO<sub>3</sub>를 열처리하여 상전이 시킨 α-MoO<sub>3</sub>, (c) 오토클레이브를 이용하여 수열합성 된 α-MoO<sub>3</sub>



[그림 5] 자외선(UV, Ultra Violet 254 nm)을 조사하면서 수열합성 및 상전이 된  $\text{MoO}_3$  나노소재의 광촉매 효과를 분석한 메틸렌블루 용액의 흡광도 곡선. 삽입된 이미지는 플라스틱 셀에 담긴 메틸렌블루 용액의 색변화. (a) 교반기를 이용하여 수열합성된  $\text{h-MoO}_3$ , (b)  $\text{h-MoO}_3$ 를 열처리하여 상전이 시킨  $\alpha\text{-MoO}_3$

[그림 4]는  $\text{h-MoO}_3$ 와  $\alpha\text{-MoO}_3$ 의 광분해 특성을 비교하기 위하여 LED 램프(가시광선, VL)를 조사하면서 VL 조사시간에 따른 메틸렌블루 용액의 흡광도를 측정된 결과이다. 암흑 상태에서 30분 교반한 후의 용액을 기준으로 하였고 빛을 조사한 후, 15분 단위로 용액을 채취하여 분석하였다. (a)의  $\text{h-MoO}_3$ 는 열처리 된 (b)의  $\alpha\text{-MoO}_3$ 와 비교하여 광분해 능력이 우수하여 45분 동안에 메틸렌블루 용액이 완전히 분해된 것을 볼 수 있다. 반면에  $\text{h-MoO}_3$ 를 열처리하여 상전이 된 (b)의  $\alpha\text{-MoO}_3$ 는 60분이 지난 후에 메틸렌블루가 거의 분해되었다. 오토클레이브로 수열합성 된 (c)의  $\alpha\text{-MoO}_3$ 는 VL을 조사하기 전부터 파우더에 메틸렌블루가 모두 흡착되어 광촉매 성능을 분석할 수 없었다. 이러한 결과로부터  $\text{h-MoO}_3$ 가 열처리 공정으로 상전이 된  $\alpha\text{-MoO}_3$ 보다 광촉매 능력이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

[그림 5]는 자외선 영역에서의 광촉매 효과를 평가한 것으로 (a)  $\text{h-MoO}_3$ 와 (b)  $\alpha\text{-MoO}_3$  모두 60분 동안 메틸렌블루 용액이 거의 비슷하게 완전히 분해되어  $\text{MoO}_3$ 의 결정상에 따른 자외선 영역에서의 광분해 능력의 우열을 평가할 수 없었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 n형 반도체 소재로서 나노구조를 갖는  $\text{h-MoO}_3$ 와  $\alpha\text{-MoO}_3$ 를 수열합성 공정으로 합성하였고, 후열처리 공정으로  $\text{h-MoO}_3$ 를  $\alpha\text{-MoO}_3$ 로 상전이 시켰다. 또한 메틸렌블루 용액을 이용하여  $\text{MoO}_3$ 의 결정상에 따른 광촉매 특

성을 비교 평가하였다.  $\alpha\text{-MoO}_3$ 는 두 가지 방법으로 얻을 수 있는데  $\text{h-MoO}_3$ 를 고온에서 열처리하는 방법과 전구체인 AHM, 용매인 탈이온수, 반응촉진제인 질산과 같은 시약을 혼합하여 비교적 고온에서 오토클레이브를 이용하여 수열 합성하는 방법이다. 합성된 나노소재의 결정상을 Raman 분석으로 확인하였고, FE-SEM으로 표면형상을 분석하였다. 또한  $\text{h-MoO}_3$ 와  $\alpha\text{-MoO}_3$ 의 광촉매 효과를 가시광선 영역과 자외선 영역에 대하여 비교 분석하였다. 분석결과 자외선 영역에서는  $\text{MoO}_3$ 의 결정상에 따른 광촉매 효과의 차이가 없었다. 하지만 가시광선 영역에서는  $\alpha\text{-MoO}_3$  결정상 보다는  $\text{h-MoO}_3$  결정상의 광분해 능력이 우수한 것으로 분석되었다.

본 연구결과, 수열합성공정으로 비교적 용이하게 합성되는  $\text{h-MoO}_3$ 는 자외선 및 가시광선 영역에서 광촉매 효과가 우수하여, 암모니아와 같은 악취를 제거하거나 담배연기, 기름찌꺼기와 같은 유기물질을 분해하는 응용에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

**Acknowledgement** : 본 연구는 2021년도 산학협동재단의 지원을 받아 수행되었음. (This work was supported by Korea Sanhak Foundation(KSF) in 2021.)

#### 참고문헌

- [1] R.Balaji Anjaneyulu et al, "Visible light enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ternary nanocomposite  $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ ", *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 6, No. 3, pp. 183-195, 2018.
- [2] A. Chithambararaj et al, "Preparation of  $\text{h-MoO}_3$  and  $\alpha\text{-MoO}_3$  nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15, pp. 14761-14769, 2013.
- [3] A. Chithambararaj et al, "Role of synthesis variables on controlled nucleation and growth of hexagonal molybdenum oxide nanocrystals: investigation on thermal and optical properties", *Crystal Engineering Communication*, Vol. 16, pp. 6175, 2014.
- [4] B. Geeta Rani et al, "Architectural tailoring of orthorhombic  $\text{MoO}_3$  nanostructures toward efficient  $\text{NO}_2$  gas sensing", *Journal of Materials Science*, Vol. 55, pp. 8109-8122, 2020.