

수열 합성된 h-MoO₃ 육각 나노막대의 가시광선 영역에서의 광분해 특성

강혜주, 김기철*

목원대학교 도시환경화학공학과

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

Photo-Degradation Property of h-MoO₃ Hexagonal Nanorods Synthesized by Hydrothermal Method in the Visible Light Range

Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University

요약

육각형 삼산화 몰리브덴(Hexagonal-Molybdenum trioxide, 이하 h-MoO₃)은 2.8 ~ 3.0 eV의 광학적 밴드갭 에너지를 가진 n형 반도체로 광촉매와 리튬이온전지(lithium-ion battery)의 음극소재로 주목받고 있다. 본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 h-MoO₃ 육각 나노막대를 합성하였다. 합성된 h-MoO₃ 육각 나노막대의 표면형상은 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 관찰하였고, 결정학적 특성은 X-Ray Diffraction(XRD)으로 분석하였다. 또한 h-MoO₃의 농도 변화에 따른 가시광선 영역에서의 methylene blue 분해 능력을 UV-visible Spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 연구 결과 h-MoO₃의 농도가 진해질수록 methylene blue의 분해능력이 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 h-MoO₃는 광촉매를 비롯하여 다양한 분야에서 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

1. 서론

광촉매는 빛을 받으면 촉매반응을 일으키는 물질을 말하며, 광촉매 효과란 광촉매가 빛을 받으면 강력한 산화력이 발생하여 유해 유기화학 물질을 무독, 무취의 물질인 물과 탄산가스로 변환시켜 분해하는 것을 말한다. 광촉매기술의 응용 분야는 공기정화, 다이옥신(dioxin) 제거, 질소화합물(NO_x) 및 황화합물(SO_x) 제거, 수처리 등이 있다[1]. 이러한 오염물질은 배출량이 많을 뿐만 아니라, 인체와 지구환경 및 생태계에 미치는 영향이 지대하여 전 세계적으로 강력한 배출규제가 요구되고 있다[2]. 이러한 오염물질을 제거하기 위하여, 광촉매 물질로 활발하게 사용되는 물질인 이산화티타늄(titanium dioxide, 이하 TiO₂)은 물리적, 화학적으로 안정하다는 특징으로 가지고 있지만 TiO₂의 광학적 밴드갭 에너지는 3.2 eV로 비교적 크기 때문에 자외선(UltraViolet, 이하 UV) 영역에서만 광분해 특성이 활성화 된다[1,3].

전이금속인 몰리브덴(molybdenum)은 전기전도도, 열전도도, 낮은 열팽창과 증기압 그리고 높은 녹는점과 내마모성 때문에 산업에 광범위하게 사용된다[4]. 삼산화 몰리브덴(molybdenum trioxide, 이하 MoO₃)은 광학적 밴드갭 에너지가 2.8 ~ 3.6 eV이기 때문에 자외선 및 가시광선 영역에서도 광촉매 활동이 활발한 n형 반도체 소재이며[4,5], 상 안정도(phase

stability)에 따라 안정한 orthorhombic 결정상의 α-MoO₃, 준안정적(metastable)인 hexagonal 결정상인 h-MoO₃, monoclinic 결정상의 β-MoO₃로 구분할 수 있다[3,6]. h-MoO₃는 수열합성법으로 손쉽게 합성할 수 있다. 수열합성법은 반응속도가 빨라 균일한 결정상을 갖는 화합물의 제조가 용이하고 분산성이 좋으며 비교적 저온에서 쉽게 합성할 수 있다는 장점을 가지고 있다[7]. h-MoO₃ 나노막대는 가시광선 영역인 2.8 ~ 3.0 eV의 광학적 밴드갭 에너지를 가지고 있어 가시광선 영역의 광자를 흡수할 수 있으며 가시광선을 조사 받을 때, 빛 에너지가 흡수되어 전자와 정공이 형성되어 입자 주변에 강한 반응성을 가진 수산화 라디칼(-OH radical)과 슈퍼옥사이드(O₂⁻ superoxide)를 생성한다. 이와 같이 생성된 수산화 라디칼과 슈퍼옥사이드를 통해 염료 분자를 효과적으로 제거할 수 있어 광촉매 소재로 활용가능하다[3,4,7].

본 연구에서는 수열합성법으로 h-MoO₃ 나노막대를 직접 합성하고 h-MoO₃의 농도 변화에 따른 가시광선영역에서의 methylene blue 분해 능력을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 h-MoO₃ 나노막대의 합성 및 특성평가

h-MoO₃ 육각 나노막대를 수열합성 공정으로 합성하였다. 전구체인 AHM(Ammonium Heptamolybdate

e, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.47 g과 탈이온수(DI-water) 10 mL를 초음파 분산 공정으로 90분 동안 용해시킨다. 이후 85 °C로 예열된 oil bath에서 반응 촉진제인 질산(nitric acid, 60%) 6 mL를 첨가하고 60분 동안 수열합성을 하였다. 합성이 끝난 용액을 pore size가 1.2 μm 인 유리섬유필터를 사용하여 탈이온수를 순차적으로 첨가하여 pH 5가 될 때까지 vacuum filtration 공정으로 세척하였다. 세척이 끝난 h-MoO₃는 60 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켰다.

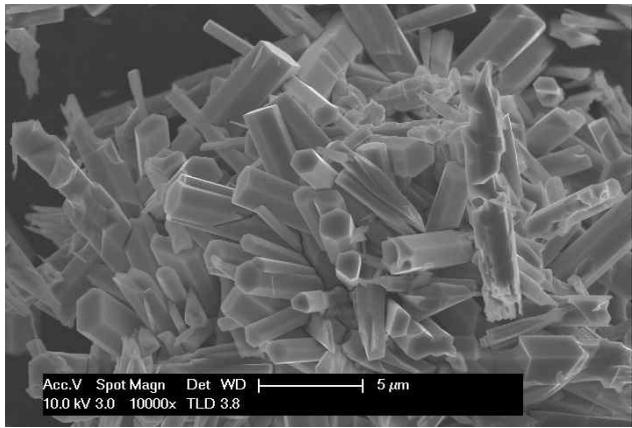
수열합성 공정으로 합성된 h-MoO₃의 표면형상은 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)으로 분석하였고, 결정구조는 X선 회절(X-Ray Diffraction, 이하 XRD) 분석으로 조사하였다.

2-2. 광분해 특성평가 실험

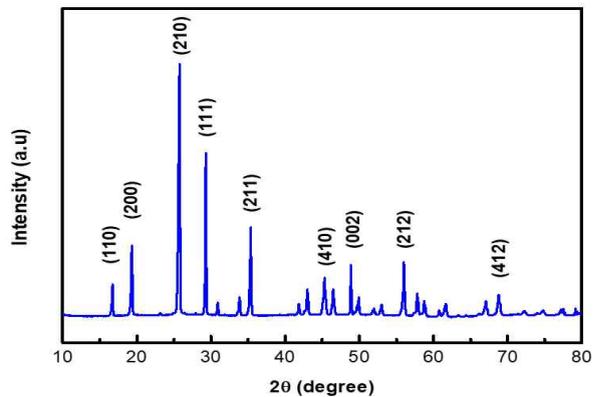
methylene blue trihydrate powder(97.0%) 10 mg과 탈이온수 500 mL를 혼합하고 교반하여 methylene blue(이하 MB) 용액을 제조하였다. 앞의 방식으로 제조한 MB 용액 50 mL에 수열합성공정으로 합성된 h-MoO₃ 파우더를 첨가하여 각각 1.5, 2.5, 3.5, 5.0 mg/mL의 농도로 광분해 특성평가 시료를 제조하였다. 암흑상태에서 30분간 교반기를 사용하여 MB 용액과 h-MoO₃ 파우더가 잘 섞이도록 교반시켜준다. 30분이 지난 후 샘플을 채취해 원심분리(8500 rpm, 5분) 후(h-MoO₃ 파우더는 바닥에 분리됨) 상등액을 일부 취하여 cell에 넣고 UV-visible spectroscopy를 이용하여 흡광도를 측정한다. 이후에 광분해 특성평가 시료에 출력 5 watt의 LED lamp(가시광선)를 쬐어주기 시작한 뒤, 일정시간(15분) 마다 채취한 일정량의 시료를 위와 같이 원심분리 후 상등액으로 흡광도를 측정한다. 이 실험은 MB가 완전히 분해될 때까지 반복적으로 진행한다.

3. 실험결과 및 고찰

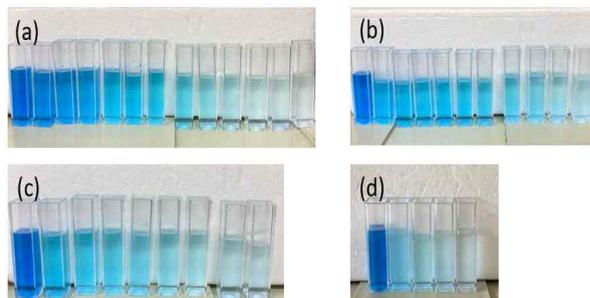
수열 합성된 h-MoO₃ 시료의 표면 형상을 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였고, 그 결과를 [그림 1]에 나타내었다. [그림 1]에서 평균 1.4 μm 의 직경을 갖는 h-MoO₃가 합성된 것을 확인할 수 있다. 합성된 h-MoO₃의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 [그림 2]에 나타내었다. h-MoO₃ 결정상의 표준 데이터(ICDD No. 03-065-0033)와 XRD의 (110), (200), (210), (111), (211), (410), (002), (212), (412)면에 해당하는 peaks가 잘 matching 되어 합성된 육각 나노막대가 hexagonal 결정상의 h-MoO₃임을 확인할 수 있다.



[그림 1] 수열합성 공정으로 합성된 h-MoO₃ 시료의 FE-SEM 이미지

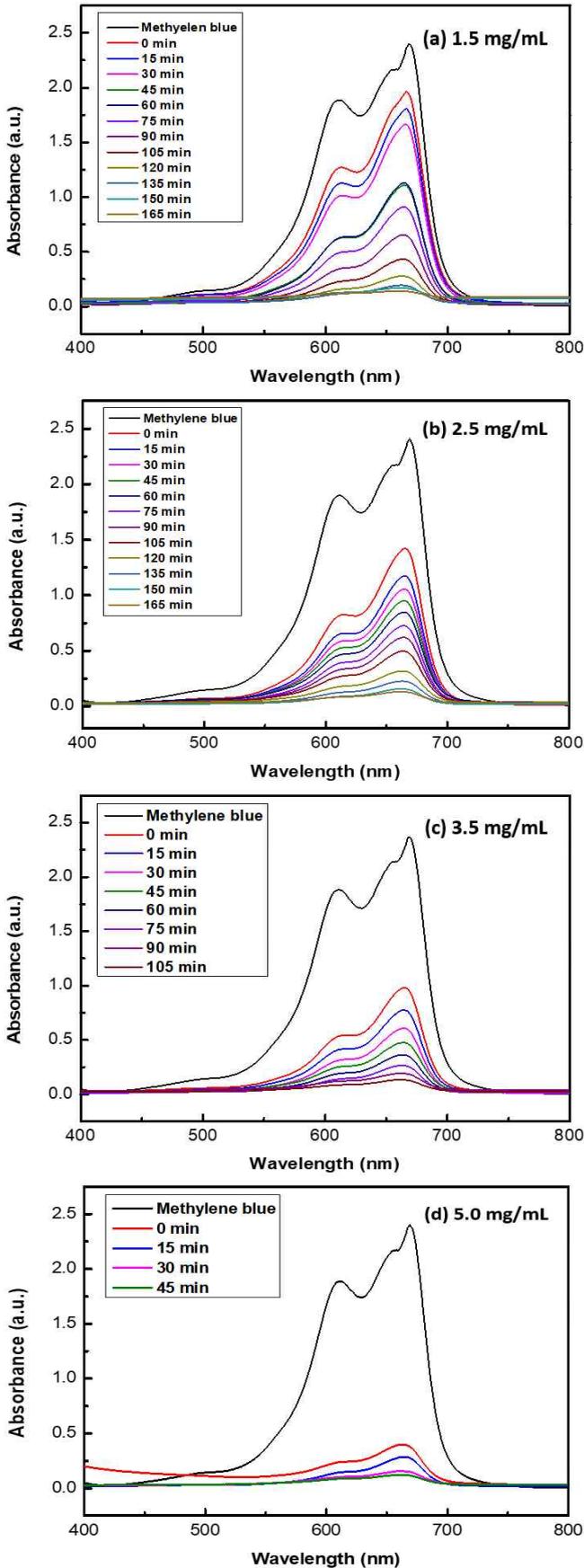


[그림 2] 수열합성 공정으로 합성된 h-MoO₃ 시료의 XRD 분석결과



[그림 3] 메틸렌블루 용액에 h-MoO₃ 파우더를 각각 다른 농도로 첨가한 후, 가시광선을 15분씩 조사하여 메틸렌블루가 광분해되는 실험을 진행한 사진 이미지. 이때 메틸렌블루 용액에 첨가된 h-MoO₃ 파우더의 의 농도는 (a) 1.5 mg/mL, (b) 2.5 mg/mL, (c) 3.5 mg/mL, (d) 4.5 mg/mL

MB 용액의 광분해 특성은 [그림 3]에 나타내었다. h-MoO₃/MB의 농도가 1.5 mg/mL와 2.5 mg/mL일 때는 MB가 모두 분해되는데 165 min이 소요된 반면, 3.5 mg/mL, 5.0 mg/mL일 때는 각각 105 min, 45 min이 소요되었다. UV-visible 분광학 분석 결과인 [그림 4]의 (a-d)를 비교해보면 1.5 mg/mL에서 5.0 mg/mL로 농도가 진행될수록 MB 흡광도 그래프와 가시광선 빛을 쬐어주기 전인 0 min 흡광도 그래프의 간격이 점차 넓어졌다.



[그림 4] 메틸렌블루 용액에 각각 다른 농도로 h-MoO₃ 파우더를 첨가하고 가시광선을 조사하여 메틸렌블루의 광분해 특성을 평가한 UV-visible 분광학 분석의 흡광도 그래프 (a) 1.5 mg/mL, (b) 2.5 mg/mL (c) 3.5 mg/mL, (d) 5.0 mg/mL

이는 농도가 진해질수록 분해 능력이 좋다는 것을 의미한다. 이를 통해 h-MoO₃/MB의 농도가 진할수록, 즉 h-MoO₃의 첨가량이 많을수록 분해속도와 분해 능력이 우수함을 확인하였다. h-MoO₃/MB의 최적 광분해 농도는 3.5 mg/mL이었다.

4. 결론

본 연구에서는 가시광선 영역인 2.8 ~ 3.0 eV의 광학적 밴드갭 에너지를 가지고 있어 광촉매 소재로 활용 가능한 h-MoO₃를 수열합성법을 이용하여 합성하였고, h-MoO₃의 농도 변화에 따른 가시광선 영역에서의 MB 분해속도와 분해 능력에 대하여 조사하였다. 연구 결과 h-MoO₃/MB의 농도가 진해질수록 MB 흡광도 그래프와 빛을 쬐기 전인 0 min 흡광도 그래프 격차가 넓어지는 것을 확인하였다. 이는 농도가 진해질수록 분해 능력이 좋다는 것을 의미한다. 수열 합성된 h-MoO₃는 광촉매를 비롯하여 리튬이온전지, 가스센서 등 여러 응용분야에 적용 가능할 것으로 기대된다.

Acknowledgement : 이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2022R1F1A1074745).

참고문헌

- [1] C. Chen et al, "Application of MoO₃ as an efficient catalyst for wet air oxidation treatment of pharmaceutical wastewater (Experimental and DFT study)", *Archives of Environmental Protection*, Vol. 47, No. 2 pp. 47 - 60, 20 21.
- [2] Moon-Chan Kim, "The characteristics of Mn-TiO₂ catalyst for visible-light photocatalyst", *Analytical Science and Technology*, Vol. 24, Issue. 6, pp. 493-502, December, 2011.
- [3] A. Chirhambararaj et al, "Preparation of h-MoO₃ and α-MoO₃ nanocrystal: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation", *Physical Chemistry Chemical physic*, Vol. 15, No. 35, pp. 14761-14769, July, 2013.
- [4] Manil Kang et al, "High capacitive h-MoO₃ hexagonal rods and its applications towards lithium ion battery, humidity and nitrite sensing", *International Journal of Energy Research*, Vol. 45, Issue 12, pp. 17315-17326, October, 2021.
- [5] Hu, H., Deng et al, "Metastable h-MoO₃ and stable α-M

oO₃ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity”, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 10, pp. 1336-1346, February, 2015.

[6] Pannipa Wongkrua et al, “Synthesis of h-and α -MoO₃ by refluxing and calcination combination: Phase and Morphology transformation, photocatalysis, and photosensitization”, *Journal of Nanomaterials*, Vol.2013, pp. 1-8, January, 2013.

[7] Ramana, C. V. et al “Low-temperature synthesis of morphology controlled metastable hexagonal molybdenum trioxide (MoO₃)”, *Solid State Communications*, Vol. 149, pp. 6-9, January, 2009.