

가시광선과 자외선 영역에서의 h-MoO₃의 Methylene Blue 광분해 특성 평가

강혜주, 김기철*

목원대학교 도시환경화학공학과

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

Evaluation of Methylene-Blue Photo-Degradation by h-MoO₃ Nanorods under Visible Light and Ultraviolet Irradiation

Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University

요약

육각기둥 삼산화 몰리브덴(Hexagonal-Molybdenum Trioxide, 이하 h-MoO₃)은 2.8 ~ 3.0 eV의 광학적 밴드갭 에너지를 가진 n형 반도체로 광촉매를 비롯하여 태양전지, 가스센서, 리튬이온전지 등 다양한 분야에서 활발히 연구되고 있는 물질 중 하나이다. 본 연구에서는 화학 침전법(Chemical Precipitation Method)을 통해 h-MoO₃ 나노 막대를 합성하였고, 합성된 h-MoO₃의 가시광선, 자외선 영역에서의 Methylene Blue 분해능을 UV-visible Spectroscopy를 이용하여 평가하였다. 연구 결과 자외선에서보다 가시광선에서의 Methylene Blue 분해 능력이 우수한 것을 확인하였다. 이러한 h-MoO₃는 다양한 광촉매 산업에 응용될 것으로 기대된다.

1. 서론

최근 산업이 빠르게 발전하면서 환경 오염 문제가 심각해지고 있는 상황이다. 오염물질은 주로 석유화학, 자동차, 플라스틱, 직물, 제약, 염료 산업의 배수 등에서 발견되며 이러한 오염물질들은 지하수로 흘러 들어가게 된다. 때문에 수질오염은 심각한 부작용을 초래하고 생태계 균형을 파괴하고 있다. 이러한 오염물질을 친환경적으로 제거할 수 있는 유망한 방법 중 하나는 광촉매 물질을 이용하는 것이다[1]. 광촉매 물질은 빛을 받으면 촉매반응을 일으키는 물질을 말하며, 광촉매 효과란 광촉매 물질이 빛을 받으면 강력한 산화력이 발생하여 유해 유기화합물질을 물과 탄산가스로 변환시켜 분해하는 것을 말한다.

삼산화 몰리브덴(Molybdenum Trioxide, 이하 MoO₃)은 광촉매, 태양전지, 가스 센서, 커패시터, 리튬이온전지, 광학장비 등 매우 다양한 분야에 응용되고 있는 물질이다[2-4]. 특히 MoO₃는 2.5 ~ 3.6 eV의 광학적 밴드갭 에너지(band gap energy)를 가지고 있어 자외선 및 가시광선 영역에서 광촉매 활동이 가능하다. 또한 MoO₃는 흡착 성능과 광촉매 활성이 뛰어나 수질오염 처리 분야에 활용 가능성이 유망한 물질이다[5]. 이러한 MoO₃는 열역학적으로 안정한 사방정계(orth

orhombic) 상의 α-MoO₃, monoclinic 상의 β-MoO₃와 준 안정적(metastable)인 육방정계(hexagonal) 상의 h-MoO₃로 크게 세 가지의 결정구조를 가지고 있다. 그중, h-MoO₃는 1차원 터널 구조와 나노 크기의 결정으로 인해 염료 수(dye water) 처리용 광촉매 소자로 유망한 것으로 알려져 있다[6]. 또한, 자외선과 가시광선 영역에 포함되는 2.8 ~ 3.0 eV의 광학적 밴드갭 에너지를 갖는다[7].

본 연구에서는 화학 침전법(Chemical Precipitation Method)으로 h-MoO₃ 나노 막대를 합성하였고, 합성한 h-MoO₃의 가시광선 영역과 자외선 영역(UV 254 nm, UV 365 nm)에서의 Methylene Blue(MB) 분해 능력을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 h-MoO₃ 나노 막대의 합성 및 특성평가

h-MoO₃ 나노 막대는 화학 침전법(Chemical Precipitation Method)으로 합성하였다. 전구체인 AHM(Ammonium Heptamolybdate, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) 2.47 g과 탈이온수(deionized water) 10 mL를 초음파 분산 공정으로 90분 동안 용해시켰다. 이후 95 °C로 예열된 oil bath에서 반응 촉진제인 질산(nitric acid, 60 %) 5 mL를 첨가하고 60분 동안 열처리하여 h-MoO₃를 합성하였다. 합성이 끝난 뒤, 원심분리기를 이용하여

에탄올과 탈이온수로 세척하였다. 세척이 끝난 h-MoO₃는 진공 오븐에서 60 °C로 12시간 동안 건조해 수득하였다.

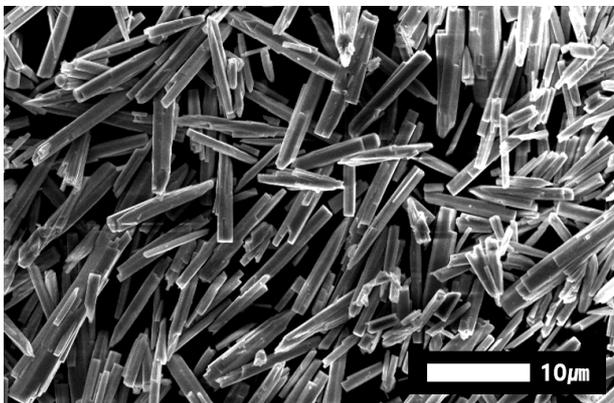
합성된 h-MoO₃의 표면 형상을 확인하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 분석하였다.

2-2. 광분해 특성평가 실험

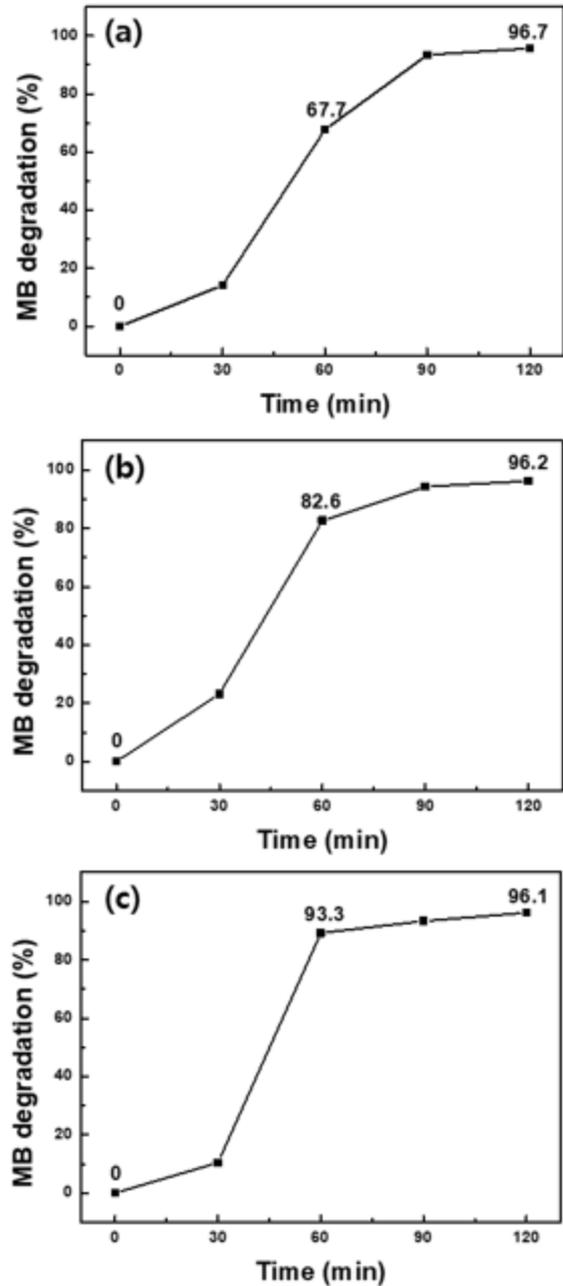
methylene blue trihydrate powder(97.0 %) 10 mg과 탈이온수 500 mL를 혼합하고 교반하여 농도 20 ppm의 Methylene Blue(이하 MB) 수용액을 제조하였다. 광분해 특성평가를 위해 MB 수용액에 합성된 h-MoO₃를 첨가하여 500 mg/L의 농도를 갖는 h-MoO₃/MB 수용액을 준비하였고, 모든 광분해 실험은 암흑 조건에서 진행되었다. 50 °C로 예열된 oil bath에 준비한 h-MoO₃/MB 수용액을 넣고 MB 수용액과 h-MoO₃가 잘 섞이도록 30분간 교반한다. 30분 교반 후에 교반 되고 있는 용액 일부를 채취하여 15000 rpm으로 3분간 원심분리한다. 원심분리 후에 상등액을 채취하여 plastic cell에 넣고 UV-visible spectroscopy를 이용하여 흡광도를 측정한다. 이렇게 측정된 시료는 가시광선 또는 자외선 빛을 쬐어주지 않은 시료이며 이 시료를 0 min 시료로 한다. 이후에는 광분해 특성평가를 위해 교반 되고 있는 시료에 각각 가시광선 영역의 LED lamp(출력 5 watt)와 자외선 영역인 UV 365 nm, UV 254 nm 파장(출력 6 watt)의 빛을 쬐어준다. 빛을 쬐어주기 시작한 이후에는 30분마다 교반 중인 비커에서 채취한 일정량의 시료를 앞서 언급한 것처럼 원심분리 후 상등액을 얻어 h-MoO₃의 MB 분해능을 측정한다. 이 실험은 빛을 쬐어주는 120분 동안 반복적으로 진행한다.

3. 실험결과 및 고찰

화학 침전법으로 합성된 h-MoO₃의 표면 형상을 확인하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였고,



[그림 1] 화학 침전법으로 합성된 h-MoO₃의 FE-SEM 이미지



[그림 2] 광원에 따른 h-MoO₃의 광분해 특성 평가 결과. (a) 가시광선(LED lamp), (b) 자외선(UV 254 nm), (c) 자외선(UV 365 nm).

그 결과를 [그림 1]에 나타내었다. [그림 1]을 통해 h-MoO₃가 육각기둥 모양으로 잘 성장된 것을 확인하였고, 합성된 h-MoO₃가 평균 1.4 μm의 직경을 갖는 것을 확인하였다.

Methylene Blue 수용액과 h-MoO₃가 섞여있는 h-MoO₃/MB 수용액에 가시광선 또는 자외선 광원을 조사했을 때, Methylene Blue가 분해된 정도를 통해 광원에 의한 h-MoO₃의 광분해 특성을 평가할 수 있다. 가시광선과 자외선의 광원에 따른 h-MoO₃의 광분해 특성 평가 결과를 [그림 2]에 나타내었다. 가시광선(LED lamp)과 자외선(UV 254 nm), 자외선(UV 365 nm)의 광원에 의한 광분해 실험 결과를 비교하면, 120분 이후의 분해력은 각각 96.7 %, 96.2 %, 96.1

%로 비슷한 결과를 나타내었다. 그러나 각각의 광원을 조사한지 60분 후의 실험 결과를 비교해 보면 가시광선(LED lamp)을 쬐어주었을 때는 67.7 %, 자외선(UV 254 nm)을 쬐어주었을 때는 82.6 %, 자외선(UV 365 nm)을 쬐어주었을 때는 93.3 %로 나타났다. 이를 통해 광원을 조사한지 60분 후에는 가시광선(LED lamp)에서 보다 자외선(UV 254 nm), 자외선(UV 365 nm)에서의 MB 분해 속도가 빠르다는 것을 확인했고, 특히 자외선 영역 안에서도 UV 254 nm 파장의 광원 보다 UV 365 nm 파장의 광원에서 MB 분해 속도가 빠르다는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 2.8 ~ 3.0 eV의 넓은 광학적 밴드갭 에너지를 가지고 있는 h-MoO₃를 화학 침전법으로 합성하였고, 조사하는 광원의 종류에 따른 Methylene Blue 광분해 특성 평가를 진행하였다. 연구 결과 h-MoO₃는 가시광선 영역 보다 자외선 영역에서의 광분해 속도가 빠른 것을 확인하였고, 특히 자외선 영역에서도 UV 254 nm 파장의 광원 보다 UV 365 nm 파장의 광원에서의 분해 속도가 빠른 것을 확인하였다. 이러한 h-MoO₃는 가시광선과 자외선 영역에서 광분해를 할 수 있으므로 광촉매가 사용되는 다양한 산업에 응용이 될 것으로 기대된다.

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

참고문헌

- [1] Aleesha Ali et al., "Photocatalytic degradation of antibiotic drug and dye pollutants under visible-light irradiation by reduced graphene oxide decorated MoO₃/TiO₂ nanocomposite", *Journal of Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 150, Issue. 1, pp. 106974, July, 2022.
- [2] Amal L. Al-Alotaibi et al., "Synthesis and Characterization of MoO₃ for Photocatalytic Applications", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Vol. 31, pp. 2017-2029, February, 2021.
- [3] Hanmei Hu et al., "Metastable h-MoO₃ and stable α-MoO₃ microstructures: controllable synthesis, growth mechanism and their enhanced photocatalytic activity", *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 10, Issue 17, pp. 1336-1346, February, 2015.
- [4] C.V. Ramana et al., "Low-temperature synthesis of morphology controlled metastable hexagonal molybdenum trioxide (MoO₃)", *Journal of Solid State Communications*, Vol. 149, pp. 6-9, November, 2009.
- [5] Jianfeng Wu et al., "The Growth Process and Photocatalytic Properties of h-MoO₃ and α-MoO₃ under Different conditions", *Journal of Crystals*, Vol. 13, Issue. 4, pp. 603, April, 2023.
- [6] A. Chithambararaj et al., "Band Gap Tuning of h-MoO₃ Nanocrystals for Efficient Visible Light Photocatalytic Activity Against Methylene Blue Dye", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 14, No. 7, pp. 4913-4919, July, 2015.
- [7] A. Chithambararaj et al., "Preparation of h-MoO₃ nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation", *Journal of Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15, pp. 14761-14769, July, 2013.