



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

합성 카본질화물 광촉매를 이용한
가시광선하에서 오염물질 제거

Synthesis and modification of carbon nitride
material and its application in removing
contaminants under visible light irradiation

울산대학교 대학원
건설환경공학부
윤설화

합성 카본질화물 광촉매를 이용한
가시광선하에서 오염물질 제거


지도교수 이병규


이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2021년 2월

울산대학교대학원
건설환경공학부
윤설화

윤설화의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원 박 흥 석 (인) 

심사위원 경 대 승 (인) 

심사위원 이 병 규 (인) 

울 산 대 학 교 대 학 원

2021년 2월

감사의 글

2년의 석사과정을 마치고 학위 논문을 제출하게 되었습니다. 연구실 생활을 하는 동안 많은 도움을 받았는데 학위 논문을 마치면서 감사의 말씀을 전하고 싶습니다.

먼저 다양한 경험을 할 수 있게 많은 기회를 주시고 연구뿐만 아니라 저에게 도움이 되는 조언을 아낌없이 해주는 이병규 교수님께 감사드립니다. 석사 학위 논문을 무사히 마칠 수 있도록 항상 성심성의껏 지도 해주셔서 덕분에 잘 마무리할 수 있었습니다. 감사합니다. 그리고 연구에 미숙한 저를 1년 반동안 열심히 가르쳐주고 도와준 Milad한테도 감사를 표하고 싶습니다. 꼼꼼한 milad 덕분에 무사하게 학위 논문을 마쳐 감사합니다.

물심양면 우리 랩을 위해 열심히 도움을 주는 애교쟁이 버리언니, 우리 랩에 귀염둥이면서 짜사모의 회장으로서 멋진 리더십을 보여주는 민경이, 우리 랩 일꾼으로서 손에 땀날 만큼 열심히 일하는 보현이, 이 셋한테도 감사를 드립니다. 또한 우리 랩을 화목하게 만들어준 hossein, meysam, malihe, morteza, tahereh, zaehreh에게 고맙다라는 말을 전해주고 싶습니다. 서울에서 열심히 응원해주고 힘든 일 있을 때마다 이야기를 계속 들어주며 늘 내 전화를 받아주는 우리 세희, 회사일로 바빠 자주 만나지는 못하지만 나의 오랜 친구 소연이, 연구에 지쳐 연락이 잘 안될 때도 탓하지 않고 매일 먼저 연락을 해주며 만나면 항상 즐거운 나의 소중한 친구들인 은별, 은지, 수빈이한테 고마움을 표현하고 싶습니다. 또한 여러 가지 소식을 전해주는 시연이, 학생이라고 매일 밥 사주는 보경이, 나를 매일 위로해주고 공감해주는 예지, 나 보러 울산에 많이 놀러와 주는 송이, 마라탕 친구 및 나의 중국 여행 회상 친구 연희, 나의 울음받이가 되어주고 행복한 추억을 같이 공유한 소중한 전 룸메이트 지유 그리고 언제 만나도 재미있는 혜원이한테도 정말 고맙습니다. 심성, 외모, 유머 모든 것에 빠져서 “이 세상 불공평한“이라는 단어를 만든 우리 토양방 친구들인 정인이랑 도겸이한테도 감사합니다.

마지막으로 항상 저를 믿어주고 응원해주며 재정적인 지원을 아끼시지 않는 사랑하는 우리 엄마 아빠한테 감사드립니다. 또한 먹고 싶은 거 말하면 잘 사주는 언니랑 윤명진한테도 감사합니다.

2021년 2월

윤설화 올림

국 문 요 약

합성 카본질화물 광촉매를 이용한 가시광선하에서 오염물질 제거

전 세계적으로 다양한 산업이 성장하였으며 이로 인해 폐수 속에는 살충제, 의약품, 화장품과 같은 난분해성 유기화학물질들이 포함되어 있다. 난분해성 유기화합물질을 제거하기 위해 다양한 방법의 제거 기술이 개발되어지고 있는데, 그 중 가시광선 반응형 광촉매를 이용하여 난분해성 유기물에 대한 처리 효율성에 대해 연구되어지고 있다. 본 연구에서는 합성한 광촉매인 $W-g-C_3N_4(W/CN-SUP)$ 을 이용하여 Rh B과 TC 수용액을 가시광선하에서 광분해 효율을 조사한다. 전자와 정공의 재결합문제점을 해결할 수 있게 디자인된 합성된 광촉매가 가시광선 하에서 광분해를 할 수 있는지 확인하여 효과적으로 오염물질을 제거하는 것을 목적으로 둔다.

본 연구에서는 Precursors로써 Melamine, Cyanuric acid와 Thiourea를 이용하여 supramolecular를 만든 후에 Tungsten Oxide를 이용하여 헤테로 접합을 하여 $W-g-C_3N_4$ 광촉매를 합성하였다. 그 후 다양한 분석 장비를 이용하여 물리/화학적 특성을 분석하였으며, 가시광선하에서 Rh B와 TC 수용액의 각각 농도는 12ppm, 20ppm이며 양은 15ml로 준비하여 광분해 실험을 통해 광활성도를 확인하였다.

먼저, 각각 2g의 Melamine, Cyanuric acid, Thiourea를 이용하였다. 그리고 만들어진 3가지 전구체로 만든 supramolecular에 Tungsten Oxide를 접합하여 540°C에서 4시간 소성시켜 $W-g-C_3N_4(W/CN-SUP)$ 를 합성하였다.

합성된 광촉매는 주사 전자 현미경(SEM), EDS, X선 회절장치(XRD), TGA, TEM, LC-MS와 같은 다양한 분석 장비를 이용하여 구조 및 합성 결과를 확인하였다.

합성된 $W-g-C_3N_4$ 을 Rh B와 TC 수용액으로 가시광선하에서 광분해 반응을 수행하였다. Rh B는 가시광선 조사 8분 동안 약 100%가 분해되었다. TC는 가시광선 조사 15분 이내에 80%이상 분해가 된 것을 확인하였다. 이로써 $W-g-C_3N_4$ 는 유기성 물질의 제거에 매우 효과적으로 활용할 수 있음을 확인하였다.

차 례

국문요약

목차

1 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 광촉매의 이론과 메커니즘	3
2.2 TiO ₂ 광촉매의 한계	7
2.2.1 TiO ₂ 의 구조와 특징	7
2.2.2 TiO ₂ 광촉매의 한계	8
2.3 g-C ₃ N ₄ (Graphitic carbon nitride)	9
2.3.1 g-C ₃ N ₄	9
2.3.2 g-C ₃ N ₄ 의 구조	9
2.3.3 g-C ₃ N ₄ 의 장점	14
2.3.4 g-C ₃ N ₄ 의 한계점	15
2.3.5 초분자형 고분자(Supramolecular)	17
2.4 Tungsten oxide (WO ₃)	18
2.5 염료	19
2.5.1 Rhodamine B (Rh B)	20
2.5.1.1 Rh B의 용도	20
2.6 항생제	21
2.6.1 Tetracycline (TC)	21
2.6.1.1 TC의 용도	22
2.7 연구목적	23

3. 연구방법	24
3.1 연구재료	24
3.2 WO ₃ 을 이용한 광촉매 합성	24
3.3 촉매의 특성분석	26
3.2.1 SEM 분석	26
3.2.2 HR-TEM(고분해능 투과전자현미경)	27
3.2.3 EDS Spectra	28
3.2.4 Elemental Mapping	28
3.2.5 XRD (X-ray Diffractometry)	30
3.2.6 TGA(Thermogravimetric Analysis)	31
3.2.7 LC-MS	32
3.4 가시광선 하에서 광촉매 분해	33
4. 연구결과 및 고찰	34
4.1 광촉매 합성	34
4.2 광촉매의 특성 분석	35
4.2.1 SEM 분석	35
4.2.2 HR-TEM 분석	36
4.2.3 EDS Spectra 분석	37
4.2.4 Elemental Mapping 분석	38
4.2.5 XRD (X-ray Diffractometry) 분석	40
4.2.6 TGA(Thermogravimetric Analysis) 분석	42
4.3 광분해 활성	43
4.3.1 합성된 광촉매의 반응 시간에 따른 Rh B제거 농도	43
4.3.2 합성된 광촉매의 반응 시간에 따른 TC 제거 농도	46
4.4 광분해 중간체 확인 (LC-MS 분석 이용)	49

5. 결론 51

참고문헌 52

표 목차

Table 1. Specific surface areas and band gaps of g-C ₃ N ₄ photocatalysts synthesized from different types of precursors and under different synthesis parameters.....	12
Table 2 Table of EDS analysis.....	37

그림 목차

Fig 1. Advanced oxidation processes ^[7]	3
Fig 2. Schematic illustration of photocatalytic mechanism.....	5
Fig 3. Crystalline structures (rutile, anatase and brookite) of TiO ₂ ·	7
Fig 4. The stacked 2D layered structure of g-C ₃ N ₄	10
Fig 5. a) Structures of Triazine b)Structures of tri-s-triazine	10
Fig 6. Schematic illustration of the synthesis process of g-C ₃ N ₄ by thermal polymerization of different precursors	11
Fig 7. The redox potentials of the relevant reactions with respect to the estimated position of the g-C ₃ N ₄ band edges at pH 7 ^[27]	14
Fig 8. Schematic of the pathway of photogenerated electron-hole pairs on the bulk g-C ₃ N ₄ after light irradiation.....	15
Fig 9. Modifications of g-C ₃ N ₄	16
Fig 10. Hydrogen bond network in cyanuric acid-melamine crystal ^[32]	17
Fig 11. Schematic illustration of the Band Gap ^[27]	18

Fig 12. The structure of azo dye.....	19
Fig 13. The Structure of Rhodamine B.....	20
Fig 14. The Structure of Tetracycline.....	22
Fig 15. Image of SEM equipment <Model :S-3400N(Type II)>	26
Fig 16. Image of HR-TEM equipment <Model : JEM-2100F >...	27
Fig 17. Image of EDS Spectra and Elemental Mapping equipment <Model : Nova NanoSEM >	29
Fig 18. Image of XRD equipment <Model : D/MAX2500V/PC>.....	30
Fig 19. Image of TGA equipment <Model : Q500>.....	31
Fig 20. Image of LC-MS equipment <Model : 1200 Series & HCT Basic System>	32
Fig 21. Synthesized W-g-C ₃ N ₄	34
Fig 22. SEM analysis Image of W-g-C ₃ N ₄	35
Fig 23. Image of TEM of W-g-C ₃ N ₄	36
Fig 24. EDS spectra of W/CN-SUP.....	37

Fig 25. Elemental mapping images of W/CN-sup.....	38
Fig 26. Elemental mapping images of each elements.....	39
Fig 27. XRD patterns of the WO ₃ , CN-ML, W/CN-SUP	40
Fig 28. TGA curves of CN-ML and 6.2% WO ₃ in g-C ₃ N ₄	42
Fig 29. UV-vis absorption spectra for the Rh B degradation.....	44
Fig 30. Photocatalytic degradation of Rh B.....	45
Fig 31. UV-vis absorption spectra for the TC degradation.....	47
Fig 32. Photocatalytic degradation of TC.....	48
Fig 33. LC-MS chromatograms and related intermediates formed in TC photodegradation by WO ₃ -g-C ₃ N ₄ at adsorption.....	49
Fig 34. LC-MS chromatograms and related intermediates formed in TC photodegradation by WO ₃ -g-C ₃ N ₄ at Degradation.....	50

1. 서론

현대 산업사회는 인구의 증가와 집중, 산업 발전에 따라 많은 폐수가 배출되어지고 있다. 그 가운데 화학공장의 발전으로 인해 폐수 속에는 많은 유기화합물들의 합성으로 인해 생물학적 처리과정 중에서 분해되기 어려운 난분해성 유기물이 다수 포함되어있다. 또한 2021년부터 방류수 수질기준항목이 화학적산소요구량(COD)에서 총유기탄소(TOC)로 전환되었다. COD는 난분해성 물질 등 전체 유기물질을 측정하지 못하는 한계로 의해, 유기물질 측정 가능한 TOC 방식으로 전환된 것이다. 즉, 최근 수질오염 속 난분해성 물질 및 유기물질이 해결해야 될 문제점으로 대두되어지고 있다.

이러한 환경적 문제를 해결하기 위해서 여러 가지 방법이 있다. 기존의 방법으로는 침전, 여과, 고급 산화법(Advanced Oxidation Process)이 있다. AOP란 인위적으로 오존의 분해를 유발시키거나 광분해 등과 같은 방법으로 반응성이 높은 OH radical을 생성시켜 유기물을 산화 분해시킨 후에, 오존만으로 제거될 수 없는 오염물질을 처리하는 방법이다.^[1] 고급 산화법의 예로는 오존 및 H₂O₂주입, OH radical의 생성이 최적인 pH에서 오존 주입법, 광촉매법이 있다.

AOP방법 중 한 개인 광촉매는 빛을 통해 유해물질을 분해시킨다는 점에서 활용범위가 광범위 하고 시스템 구성이 간편하고 반영구적이며 효과가 지속된다는 장점 때문에 그 응용분야가 지속적으로 확대되고 있어 기술의 응용성 또한 매우 높은 분야로 주목받고 있다.^[2] 또한 에너지 절약을 위해 수소가 차세대 친환경 연료로 평가되지만 화석연료를 이용하여 이산화탄소를 발생시키면서 수소 생산이 가능하였다. 반면에 광촉매를 이용하여 신재생에너지 생산 기술로 태양광을 이용하여 물을 분해해 수소를 생산하여 에너지 절약을 위한 기술로도 연구되어지고 있다. 이러한 추세 속에서 최근 반도체 소자, 고온 초전도막, 유지박막, 복합 산화물 등의 제조가 다양한 방법으로 시도되고 있다.^[3] Titanium(IV) oxide (TiO₂) tungsten(VI) oxide (WO₃) and zinc(II) Oxide(ZnO)과 같은 다양한 종류의 금속 산화물 반도체 광촉매가 광범위하게 연구되고 있다.^[4]

광촉매 기술은 정수 및 폐수 중의 난분해성 유기화합물 및 무기화합물을 산화 혹은 환원시킬 수 있으며 유기화합물의 경우 완전한 분해가 가능한 것으로 알려져 주목받고 있는 기술 중의 하나이며, 일반적으로 TiO₂를 이용한다.^[3] TiO₂는 가시광선 영역이 아닌, UV영역 내에 있는

밴드 갭 에너지(3.0~3.2 eV)를 가지고 있어 태양광의 전체 범위에서 5% 이하인 자외선을 활용해야 된다.^[5] 자외선은 강한 파장이기 때문에 실제 활용에 어려움이 있을뿐더러 태양광을 이용할 수 없기 때문에 경제 적이지 않다. 따라서 TiO₂의 한계점으로 인해 최근에는 g-C₃N₄가 대안 책으로 연구되어지고 있다. g-C₃N₄는 적절한 Band Gap(2.7 eV)으로 가시광선 하에서 광활성을 보인다. 또한 C와 N으로 구성되었기 때문에 저렴한 비용으로 쉽게 합성 가능할 뿐만 아니라 생체 적합성과 무독성이 라는 장점도 있다. 중합반응에 의해 2D 층은 강한 반데르 발스의 힘 (van der waals forces)에 의해 화학적으로 안정하다.

2. 이론적 배경

2.1 광촉매의 이론과 메커니즘

고급 산화 공정(Advanced oxidation processes, AOP)은 유기오염 물질의 분해를 크게 향상 시킨다. AOP란 오존과 자외선의 상호반응에 의해 생성된 OH radical이라는 중간생성물질을 이용하여 수중의 난분해성 오염물질을 제거하는 것이다. OH radical은 산화력이 강력하며 다이옥신, 벤젠, 페놀 등과 같은 독성 및 난분해성 유기화합물을 산화 분해시킬 수 있다. AOP는 O₃, UV, TiO₂ 등의 방법들을 조합하여 적용하고 있다. (Fig 1) 서로 다른 반응 시스템을 이용하지만 AOP는 모두 동일한 화학적 특징인 OH radical 생성을 특징으로 한다.^[6] 그 중 반도체에 의한 광촉매가 널리 응용되고 있다.

- H₂O₂ / Fe²⁺ (Fenton)
- H₂O₂ / Fe³⁺ (Feton – like)
- H₂O₂ / Fe²⁺(Fe³⁺) / UV (Photo assisted Fenton)
- H₂O₂ / Fe³⁺-Oxalate
- Min²⁺ / Oxalic acid / Ozone
- TiO₂ / hv / O₂ (Photocatalysis)
- O₃ / H₂O₂
- O₃ / UV
- H₂O₂ / UV

Fig 1. Advanced oxidation processes ^[7]

광촉매란 광을 사용하여 기질을 활성화시켜줘 화학적 반응을 가속화 시켜주는 물질을 말한다. 광촉매 분해는 광발생된 전자가 흡착된 산소 (O_2)를 환원시켜 superoxide ($HO_2 \cdot$) radical을 형성하고 광발생된 정공은 H_2O 와 반응하여 OH radical을 형성한다. 형성된 OH radical은 유기 오염물을 산화시켜 광물화 및 안전한 분해를 일으킨다.[7] 일반적으로 TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , ZnO , CeO_2 , CdS , Fe_2O_3 , ZnS , MoO_3 , ZrO_2 , 그리고 SnO_2 를 포함한 반도체는 좁은 밴드 갭(Band Gap, E_g)과 뚜렷한 전자구조로 인해 광촉매에 사용되어지고 있다.[8] Band Gap이란 고체 물질의 전자구조를 설명할 때 흔히 사용되는 띠 이론(Band Theory)에 의해 설명가능하다. 반도체의 경우에 전자에 의해 가득 채워진 가장 높은 에너지 띠인 원자가 띠(Valence Band, VB)와 전자가 점유하지 않아 비어있는 전도 띠(Conduction Band, CB) 사이에는 전자가 점유할 수 없는 금지된 에너지 띠 간격을 Band Gap이라한다. 이를 Fig 2에 나타내었다. TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 등과 같은 반도체 금속 산화물에 Band Gap 이상의 에너지 빛이 조사되면 광자($h\nu \geq E_g$)흡수가 발생된다. 발생됨에 따라 원자가 띠에서 CB의 전자여기 현상이 일어나고 이 때 원자가 띠에는 정공(Hole)이 CB에는 전자(Electron)가 생성되는데 이를 전자-정공 쌍 생성(Electron-hole pair generation)이라고 한다.[9] 발생하는 전자는 환원반응 (+ 0.5 ~ -1.5V vs. NHE)이고 정공은 강력한 산화반응(+1.0 ~ +3.5 V vs. NHE)이 일어난다.[10] CB에 전자는 O_2 를 환원시켜 슈퍼 옥사이드 라디칼($O_2 \cdot^-$)을 형성한다. VB에서의 정공에서는 슈퍼 옥사이드 라디칼의 추가적인 반응으로 산소가 생성된다.[11][12] VB의 정공에 흡착 된 H_2O 또는 HO^- 의 후속반응은 하이드록실 라디칼($HO \cdot$), 과산화 수소(H_2O_2) 및 과산화물 라디칼 ($HOO \cdot$)을 형성한다.[13][14] H_2O_2 와 $HO \cdot$ 의 추가 반응은 슈퍼 옥사이드 라디칼($HOO \cdot$)을 생성한다.[15][16]

광촉매 과정에서 자유 전자/정공, $HO_2 \cdot$, $HO \cdot$ 과 $O_2 \cdot^-$ 와 같은 반응성 산화 종(ROS)는 무기, 유기 화합물, 생물 종(박테리아, 바이러스 등)의 표면에 흡착 된 불순물과 반응한다. 광촉매 반응의 효율성은 주로 광촉매가 반응성 자유 라디칼을 형성하는 수명이 긴 전자와 정공을 생성하는 능력에 따라 달라진다.[17]

생성된 전자(e^-)나 정공(h^+)는 아래의 3가지 반응 중 한 가지 반응을 통해 소멸하게 된다.[18]

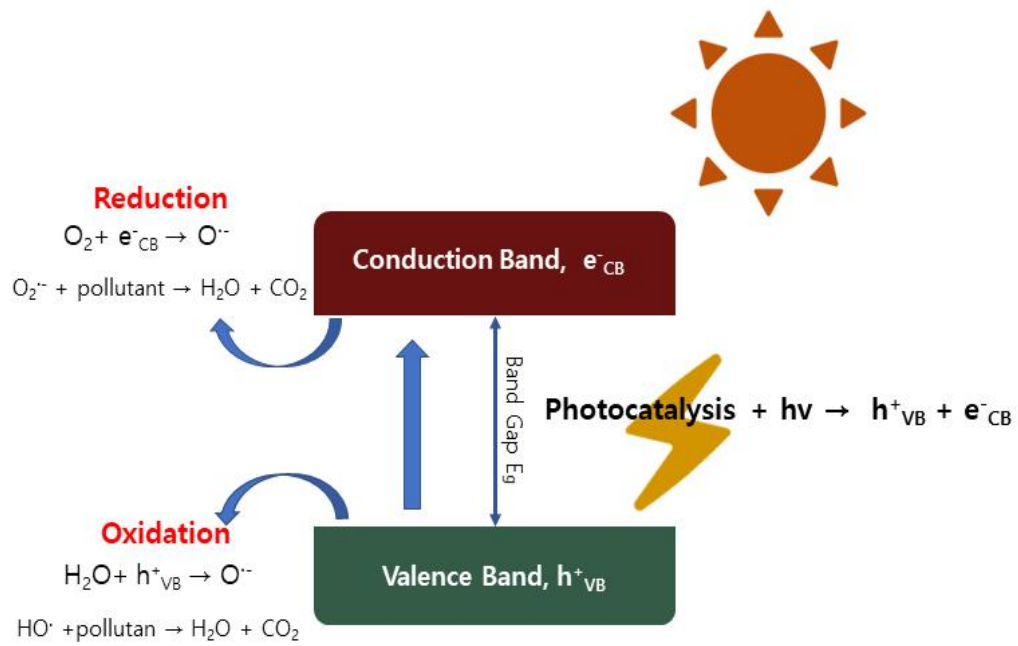
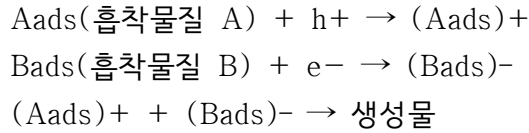
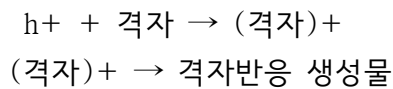


Fig 2. Schematic illustration of photocatalytic mechanism

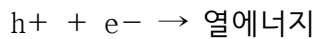
1. 광촉매 반응



2. 격자의 변화



3. 전자와 정공의 재결합



일반적인 광촉매 반응의 경우 위의 1.과 같이 반응이 생기며, 최종적으로 전자와 정공이 결합하는 형태가 된다. 이 경우 외부에서 빛 에너지를 받아 반응이 진행되므로 반도체인 광촉매는 변화하지 않고 기본적인 상태를 유지하게 된다. 2의 경우에는 자가 반응이 일어나는 경우이다. 3은 생성된 전자와 정공이 직접 반응하는 것이다. 이러한 경우 광촉매 활성화에 큰 영향을 미치며 광촉매 반응의 활성을 저하시키는 중요 요소로 작용한다. 이러한 현상을 띠굽힘(bending)현상이라 한다. 광촉매 반응시 정공과 전자가 각각 반응에 참여해 직접 재결합이 일어나지 않아야 광촉매로서의 활성을 가지게 된다. 직접 재결합이 일어나는 경우에는 광촉매로서의 활성은 갖지 못하고 광촉매 반응의 효율이 떨어지는 결과가 나타난다.^[19] 이러한 재결합을 막기 위한 방법으로는 금속 및 비금속 doping, 일반 금속 산화물 헤테로 접합(heterojunction), Nanostructure 형성, 레늄, 루테늄, 로듐, 은, 백금과 같은 귀금속 산화물 헤테로접합(heterojunction)이 있다.

2.2 TiO₂ 광촉매의 한계

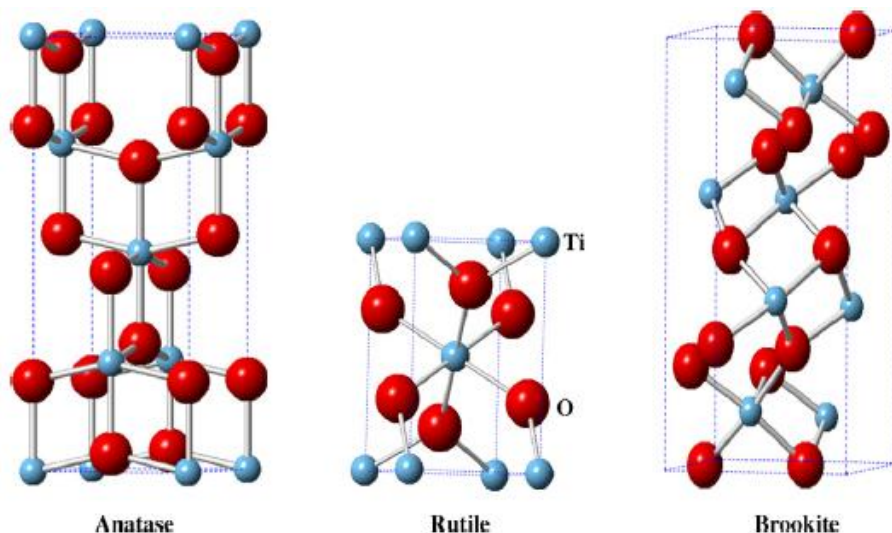
2.2.1 TiO₂의 구조와 특징

TiO₂ 락 간격(Band Gap)이 3.0~3.2 eV으로 크기 때문에 짧은 자외선을 효과적으로 잘 흡수할 수 있고, 수용액 중에서 화학적 및 광화학적으로 안정하기 때문에 유기물을 지속적으로 광분해가 가능하다.[20]

TiO₂ 정방정계의 결정구조를 나타내는 anatase, rutile 과 사방정계의 결정구조를 지닌 brookite의 세 가지 유형으로 나타나는 동질이상(polymorphs)형태이다.[21][22] (Fig 3) 세 가지 유형 중 anatase가 흡광특성이 우수하기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다. brookite 상의 제조가 어렵기 때문에 연구는 미미하다.

TiO₂은 일반적으로 산소 결핍으로 인해 n형 반도체이다.[23] 밴드 갭은 anatase의 경우 3.2 eV, rutile의 경우 3.0 eV, brookite의 경우 ~ 3.2 eV이다.[24] 또한 다른 광촉매와 비교하여 광범위하게 사용되는데 이는 무독성, 저비용, 높은 산화 환원 전위인 장점을 가지고 있기 때문이다.

TiO₂는 반도체 광촉매 재료로 오염물질 분해뿐만 아니라 자외선 차단 기능을 활용하여 섬유나 도료 및 화장품에서 응용되고 있다.



V. Etacheri et al./ Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 25 (2015) 1–29

Fig 3. Crystalline structures (rutile, anatase and brookite) of TiO₂

2.2.2 TiO₂ 광촉매의 한계

가장 일반적인 광촉매는 TiO₂로, 이는 적절한 광학 및 전자적 특성, 낮은 독성, 높은 물리적 및 화학적 안정성 및 상대적으로 저렴한 비용이라는 장점이 있다.^[25] 하지만 TiO₂는 높은 밴드 갭 에너지(3.2 eV)를 가지는데 이는 380nm이하의 파장에 의해서만 반응이 활성화 되어진다. 380nm이하의 파장은 태양광의 전체 범위에서 5% 이하에 포함되는 자외선 영역에 해당된다. 자외선은 강한 파장이기 때문에 실제 활용에 어려움이 있으며, 태양광을 이용하여 활용이 불가하기 때문에 경제적으로 비용이 많이 든다. 즉, 광 여기 반응이 자외선 영역에서만 활성을 보인다는 한계성을 지니고 있기 때문에 자연 상태의 가시광선을 직접 에너지원으로 이용하기가 불가능하여 경제성이 떨어진다.^[26] 태양에너지의 최대 활용 효율을 달성하기 위해서는 가시광선 하에서 활성을 나타내는 가시광선 반응 광촉매에 대해 연구가 필요하다. 따라서 TiO₂의 경제적인 한계점에 의해 현재 많은 연구들에서 다양한 방법을 적용하여 연구되고 있는 중이다.

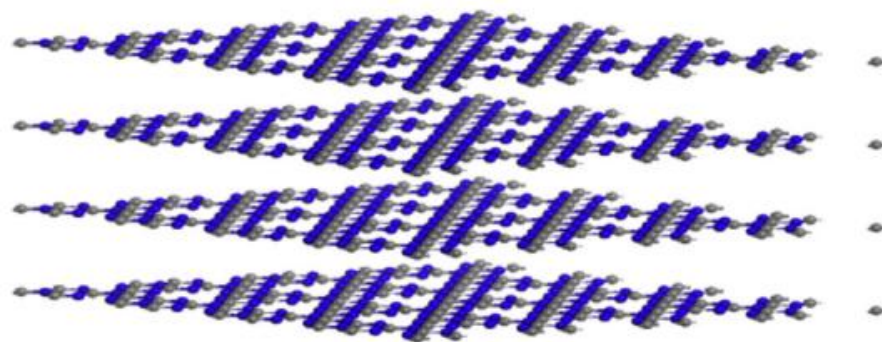
2.3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Graphitic carbon nitride)

2.3.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

광촉매 중 가장 일반적인 TiO_2 는 태양 에너지의 낮은 사용률에 의해 비경제적이다. 따라서 태양에너지의 최대 활용 효율을 달성하기 위해서는 가시광선 하에서 활성도를 보이는 가시광선 반응 광촉매에 대해 활발하게 연구되어지고 있다. 그 중 대안 광촉매로 고분자 반도체인 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 가 주목받고 있다. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 적당한 Band Gap(2.7 eV), 무독성, 저비용, 우수한 안정성 등의 장점이 있다. 또한 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 은 조성, 크기, 두께, 기공 구조, 크기 분포 및 형태를 제어 가능하여 다양하게 맞춤형이 가능한 광촉매를 형성하는데 쉽게 활용될 수 있다. 따라서 에너지 및 환경 화학 분야에서 과학적, 기술적 중요성의 연구 주제로 수정을 통해 다양한 응용 분야에 대한 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 기반 광촉매를 개발하는 것이 큰 관심을 받고 있다.[27]

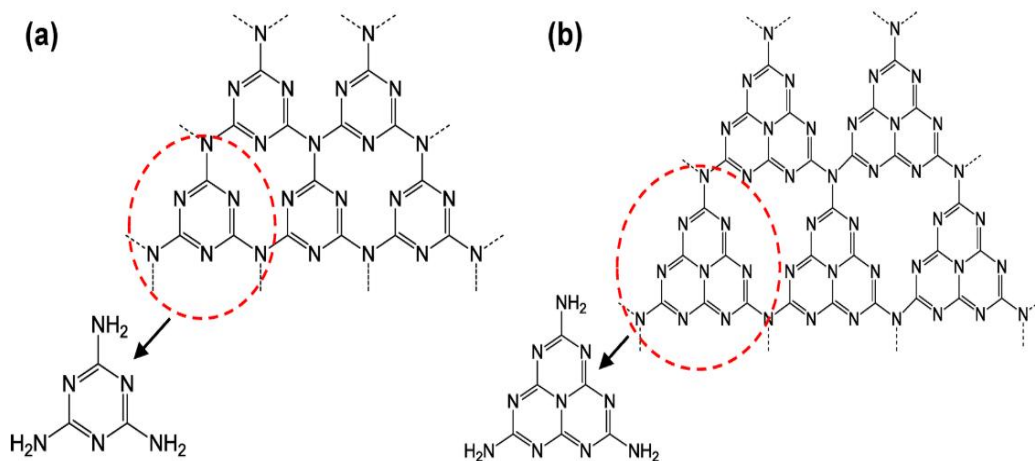
2.3.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 구조

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 구조는 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, cubic C_3N_4 , pseudocubic C_3N_4 , $g\text{-h-triazine}$, $g\text{-heptazine}$ 그리고 $g\text{-o-triazine}$ 7개로 나뉜다. 그리고 각각 밴드 갭 에너지는 5.49 eV, 4.85 eV, 4.30 eV, 4.13 eV, 2.97 eV, 2.88 eV 그리고 0.93 eV 이다.[28] $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 구성하는 기본 구조 단위는 triazine(C_3N_3)와 tri-s-triazine/heptazine(C_6N_7)고리이다.(Fig 8) 이 두 개의 구조 중에서 tri-s-triazine 구조가 더욱이 선호되고 주위 환경에서 가장 안정적인 구조이다. 이 구조는 melamine, cyanamide, dicyandiamide 또는 urea로 중축합 반응이 일어나 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 형성을 할 때 빌딩 블록 구조가 나타난다. 또한 중합반응에 의해 2D 층을 형성하는데, 2D 층들이 강한 반데르 발스의 힘에 의해서 적층되어 흑연(graphitic)과 비슷한 구조체를 형성한다. 따라서 흑연과 비슷한 구조체를 형성하기 때문에 그래피틱 카본 나이트라이드(Graphitic carbon nitride)라는 이름이 붙었다. (Fig6)



J. Wen et al. / Applied Surface Science 391 (2017) 72–123

Fig 4. The stacked 2D layered structure of $g\text{-C}_3\text{N}_4$



Wee-jun Ong, Chem. Rev. 2016, 116, 7159–7329

Fig 5. a) Structures of Triazine b) Structures of tri-s-triazine

또한 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 지구에 풍부한 질소와 탄소로 구성되어 있다. 따라서 Urea, thiourea, melamine, cyanamide 등과 같은 질소가 풍부한 전구체를 열적 처리하여 경제적으로 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 합성할 수 있다. 다양한 전구체를 이용하여 다른 열 조건으로 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 이 합성 가능하고 다양한 Band Gap과 표면적을 갖는다.(fig9, Table1)^[29]

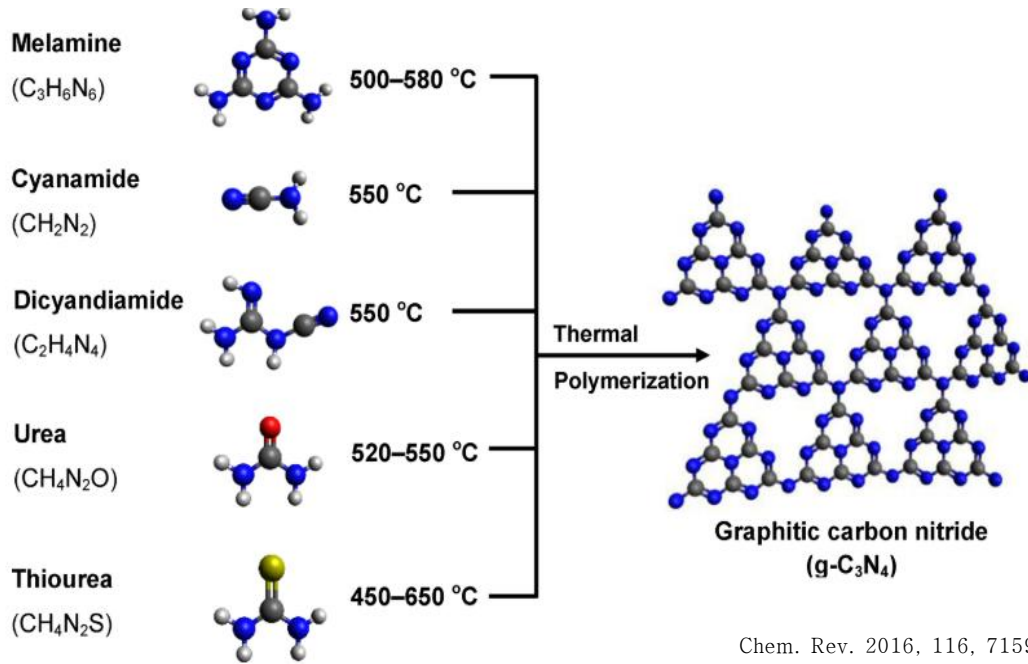


Fig 6. Schematic illustration of the synthesis process of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ by thermal polymerization of different precursors

Table 1. Specific surface areas and band gaps of g-C₃N₄ photocatalysts synthesized from different types of precursors and under different synthesis parameters

전구체 precursors of g-c3n4	반응 조건 (annealing temp, duration, atmosphere)	비표면적 Specific surface area (m ² g ⁻¹)	밴드 갭 에너지 Band gap energy (eV)	
Cyanamide	550 °C, 4 h, air	10	2.7	
Melamine	500 °C, 2 h, air	7.1	2.83	
	550 °C, 2 h, air	8.6	2.78	
	600 °C, 2 h, air	11.7	2.71	
	650 °C, 2 h, air	46.8	2.74	
	470 °C, 2 h, air	6.0	2.87	
	500 °C, 2 h, air	41.5	2.85	
	520 °C, 2 h, air	173.6	2.89	
	540 °C, 2 h, air	210.1	2.93	
	600 °C, 4 h, Ar atmosphere	8.6	2.69	
	520 °C, 2 h, N2 atmosphere	17.4	2.74	
	550 °C, 4 h, He atmosphere, subsequently 550 °C, 3 h, H2 atmosphere	28.0	~2.72	
	400 °C, 1.5 h, N2 atmosphere, subsequently 700 °C, 2 h, N2 atmosphere	99	2.48–2.95 (n → π* transitions)	
	Thiourea	550 °C, 3 h, air	11.3	2.60
		450 °C, 2 h, air	11	2.71

	500 °C, 2 h, air	17	2.70
	550 °C, 2 h, air	18	2.58
	600 °C, 2 h, air	27	2.62
	550 °C, 2 h, air	27.1	2.46
	600 °C, 4 h, air	18.5	2.74

Chem. Rev. 2016, 116, 7159–7329 ,7177

2.3.3 g-C₃N₄의 장점

g-C₃N₄는 적절한 Band Gap(2.7 eV) 및 높은 화학적 안정성이란 장점을 가지고 있다. 460nm 이어서 가시광선 아래에 광활성도를 보인다는 장점이 있다. 또한 그림 11과 다양한 환원 반응에 적합한 CB 위치를 가지고 있다. 같이 금속물질이 없으며, 2D 층들이 강한 반데르 발스의 힘에 의해 적층된 구조를 가지고 있다. 이러한 적절한 전자 밴드 구조는 광촉매 물 분리, CO₂감소, 오염 물질 분해, 유기 합성 및 소독과 같은 광범위한 분야에 적용되는데 유리하다.^[27] 이 뿐만 아니라 C와 N으로 구성되었기 때문에 저렴한 비용으로 쉽게 합성 가능할 뿐만 아니라 생체 적합성과 무독성이라는 장점도 있다. 또한 중합반응에 의해 2D 층은 강한 반데르 발스의 힘에 의해 화학적으로 안정하다라는 장점도 있다.

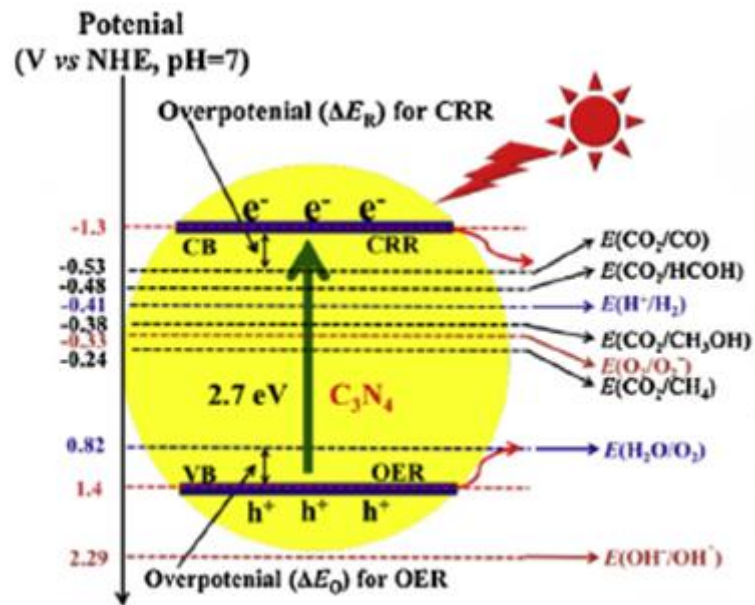


Fig 7. The redox potentials of the relevant reactions with respect to the estimated position of the g-C₃N₄ band edges at pH 7.^[27]

2.3.4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 한계점

하지만 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 작은 표면적과 전자와 정공이 서로 만나서 사라지는 재결합으로 인해 일반적으로 낮은 광촉매 효율을 가지고 있어, 오염물질의 분해 능력이 낮다는 것이다. 그림 12는 가시광선 하에서 bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 반응의 주요 단계이다. 가시광선 하에 의해 광자를 흡수를 하면 전자-정공 쌍이 생성된다. 생성된 전자는 VB에서 CB로 여기되어 VB에 정공이 생성된다. 그런 다음 전자-정공 쌍의 분리되거나 광촉매 표면으로 이동하면서 재결합이 된다. 재결합 과정에서 표면 재결합과 부피 재결합을 포함한다. 이러한 과정으로 전자와 정공이 재결합되면서 광촉매로서의 효율을 감소시킨다. Bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 tri-s-triazine 단위의 2D층으로 형성되어 있어 부피 재결합의 가능성이 크게 증가한다. 이와 같이 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 구조와 입자 두께는 재결합에 많은 영향을 미친다.

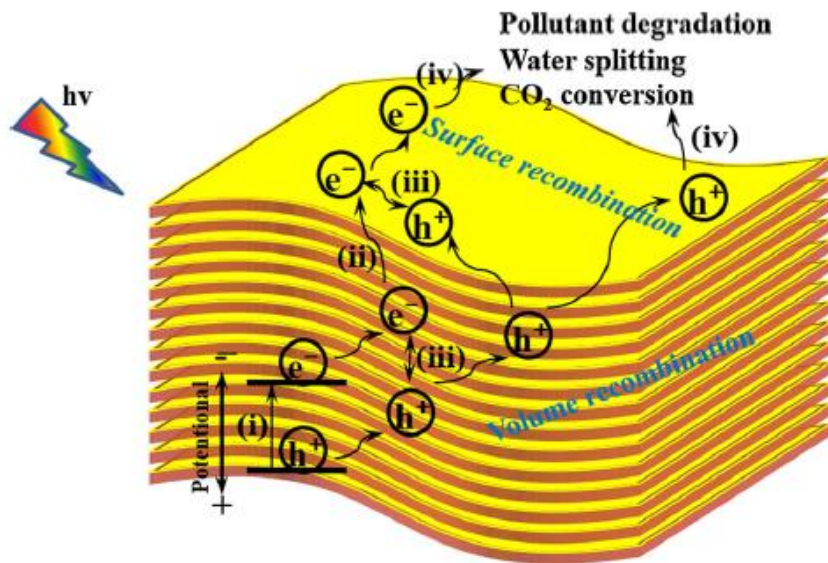


Fig 8. Schematic of the pathway of photogenerated electron-hole pairs on the bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ after light irradiation

이러한 한계점을 극복하기 위해 여러 가지 방법들이 제안되어지고 있다.(그림 13) 보완하기 위한 방법은 금속 및 비금속 물질을 doping, 금속 산화물 헤테로 접합, 귀금속 산화물 헤테로 접합이 있다. 금속 및 비금속을 doping하면 내부 양자 용량, 전자-정공 분리 효율, 전하 전달 효율이 향상이 가능하다. 하지만 효과를 충분히 확인을 할 수 없다. Nanostructure는 $g-C_3N_4$ 에 공극을 만들어 비표면적을 크게 향상시키는 방법이다.[30] 하지만 이 방법은 안전성이 확인되지 않았다. 레늄, 루테튬, 로듐, 은, 백금과 같은 귀금속 헤테로 접합은 경제적이지 못하다. 따라서 본 실험에서는 비금속 헤테로 접합 방법을 이용하여 진행하였다. 비금속 헤테로 접합 방법은 부족한 Band Gap을 보충해주어 재결합을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 비금속으로는 tungsten oxide (WO_3)를 사용하였다.

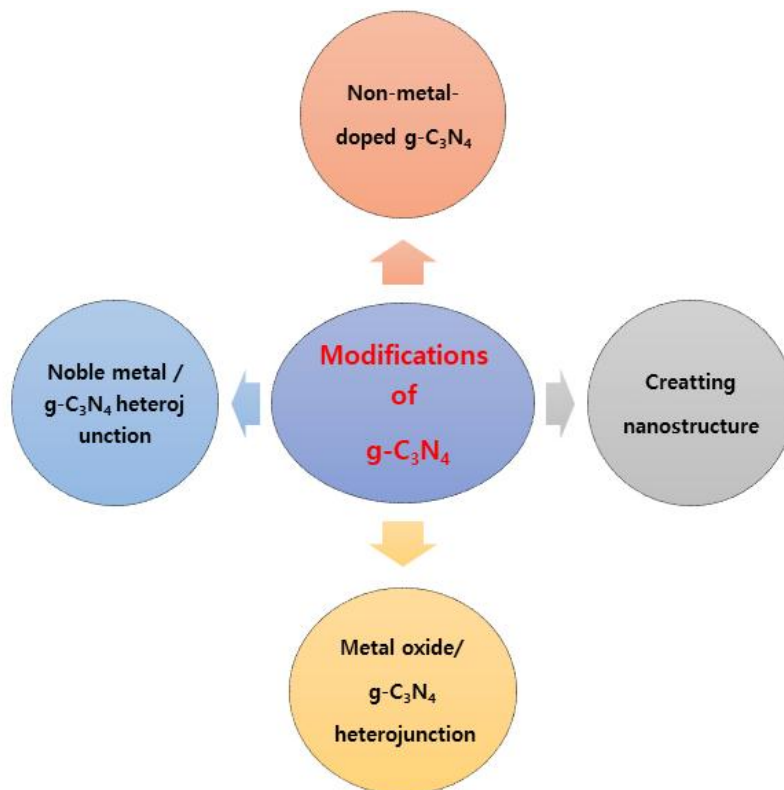


Fig 9. Modifications of $g-C_3N_4$

2.3.5 초분자형 고분자(Supramolecular)

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 melamine 등과 같은 간단한 전구체를 소성하여 쉽게 제조할 수 있지만 대부분 Bulk 구조로 형성되어있다. Bulk 구조는 전자와 정공의 재결합이 쉽게 이루어져 광촉매의 효율이 떨어진다. 따라서 성능 향상을 위해 여러 가지 방법을 시도해야한다. 그 중 한 개인 Supramolecular assembly 방법이 있다.^[31] Supramolecular assembly은 비공유 수소 결합 상호 작용에 의해 작은 유기분자들이 조립되어 큰 초분자 구조를 형성하는 과정이다.^[32] 이 방법은 전구체 사이에 수소결합이 형성되어 안정한 구조가 된다. (Fig 10) 막대 및 튜브와 같은 다양한 표면 형태로 생성된다.

Supramolecular를 박리하면 Nanosheets를 만들 수 있으며, Nanosheet는 광촉매의 효율성을 증가시켜준다.

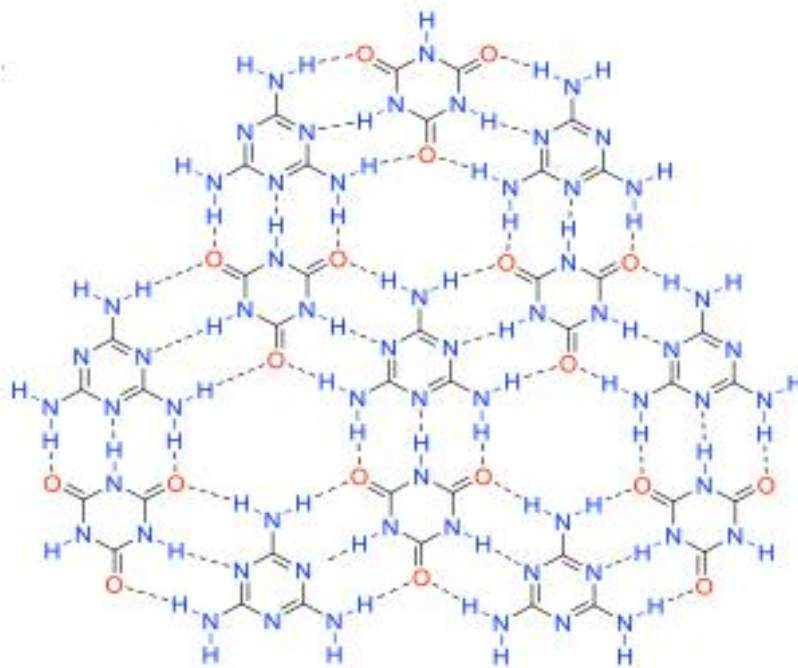


Fig 10. Hydrogen bond network in cyanuric acid-melamine crystal^[32]

2.4 Tungsten oxide (WO₃)

텅스텐 산화물(WO₃)은 노란색의 n 형 산소결핍 산화물반도체이다. 녹는점이 1,473°C 이고, 이론적인 밀도는 7.21g/cm³ 이며, 물에는 녹지 않고, 알칼리에 녹는 비가연성 물질이다. 텅스텐 산화물의 결정구조는 온도에 따라 변화한다. 740 °C 이상의 온도에서는 tetragonal 구조, 330 ~ 740 °C 에서는 orthorhombic 구조, 17 ~ 330 °C 에서는 monoclinic 구조 그리고 -50 ~ 17 °C 에서는 triclinic 구조를 가진다. 이 중에서 상온에서 가장 안정한 결정상이 monoclinic 구조로 알려져 있다. 텅스텐 산화물은 높은 굴절률과 가시광선 영역에서의 우수한 투과율을 가지고, Band Gap 에너지가 약 2.8 eV (Fig 11)로써 가시광선에 감응하는 특성이 있으며 480nm까지 빛을 흡수 할 수 있다. 하지만 광촉매 특성보다는 흡착에 의한 염료제거 특성이 더 뛰어나다는 결과가 있다.[33]

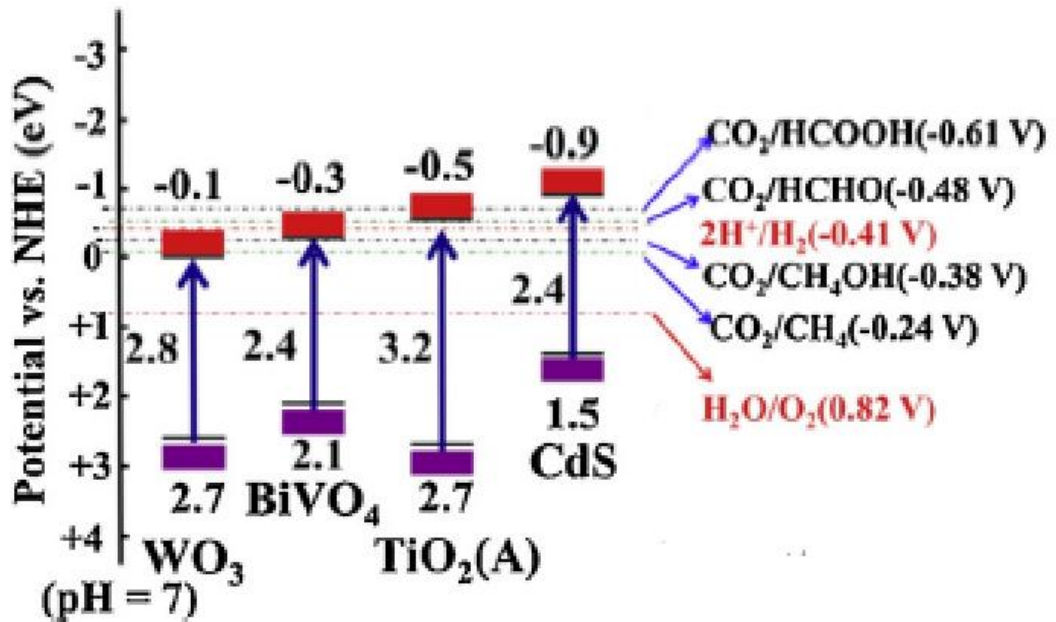


Fig 11. Schematic illustration of the Band Gap^[27]

2.5 염료

가시광선을 선택적으로 흡수하여 고유한 색을 갖는 물질을 색소라 하며, 색소 중에서 섬유 및 그 외의 소재에 친화성을 갖고 염착하는 물질을 염료라고 한다. 대부분의 염료는 이온성이며 물에 용해되지만, 물에 용해되지 않는 염료도 있다. 일반적으로 염료란 수용액 상태에서 섬유에 친화성을 나타내는 색소라 할 수 있으며, 물에 완전히 용해되지 않는 색소는 유기안료라고 한다.(Barrett, 1976)

20세기에 실용화된 염료는 아조 염료, 분산 염료(비이온성염료), 프탈로시 아닌 염료와 안료, 셀룰로오스용 반응성 염료 등이다.

- 아조 염료 : π -전자의 비편재화를 촉진하는 아조기(N=N-)라는 발색단을 염료분자 내에 1개 이상 가지고 있는 염료를 통틀어 지칭하는 것으로, 안트라퀴논계 염료와 더불어 가장 많이 사용되는 중요한 합성염료 중의 하나이다. [34]

아조염료가 분해될 때 방향족 아릴아민류의 화합물이 생성되는데 이는 인체에 여러 가지 병(피부염, 암 등)을 유발시킨다. 따라서 아조염료에 의한 인체나 환경적인 유해성에 대한 우려가 대두되고 있다. 따라서 이러한 염료의 독성에 의해 전 세계간국의 규제 중에 있으며, 염료가 발생하는 곳의 폐수는 전문적인 처리과정이 필요하다. 염색폐수에 함유된 색도, 난분해성 유기물질의 제거를 위하여 생물학적 처리, 화학적 처리를 행하고 있으나 단일 수처리 공정으로는 완벽한 제거가 어려울 뿐만 아니라 화학적 처리공정은 처리 후에도 2차 오염을 유발하기 때문에 처리공정에 대한 연구가 진행 중에 있다. [35]

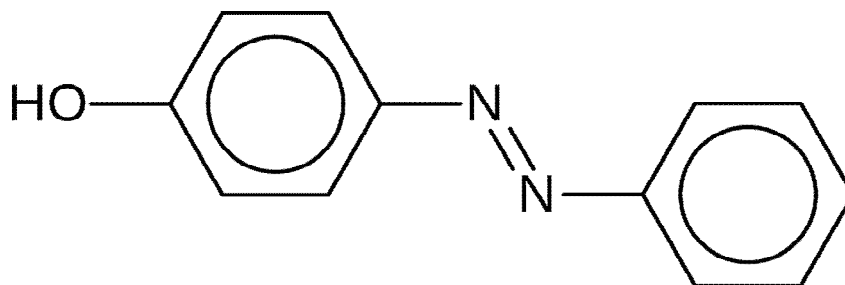


Fig 12. The structure of azo dye

2.5.1 Rhodamine B (Rh B)

Rhodamine은 xanthene 계열의 염기성 염료로 우수한 광학적 성질을 가지고 있다. 특히 긴 흡수파장과 발광파장을 보이고 몰흡광계수가 크고 광안정성이 좋은 특성이 있다. 이러한 특성 때문에 형광 화학센서, 의약품, OLED, 레이저 염료, 형광 현미경, 의학 분야 등에 광범위하게 사용되어왔다. [36]

본 실험에서는 Rh B를 이용하여 가시광선 조사 하에서의 광활성도를 알아봤다.

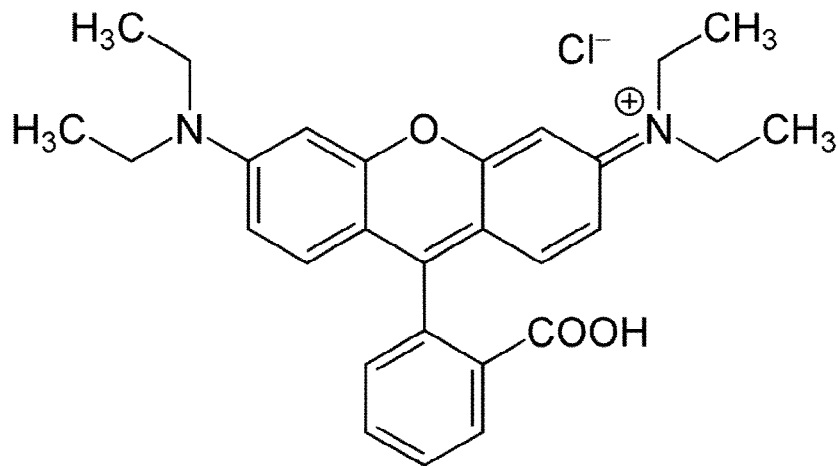


Fig 13. The Structure of Rhodamine B

2.5.1.1 Rh B의 용도

종이 인쇄, 플렉소 잉크, 크레용 그리고 인피 섬유, 명주 및 양모 염색에 사용된다. 또한 디스토퍼, 비누, 스피릿 잉크, 락카, 나무 염색, 용제 염료 및 안료, 페더 제작에 사용된다.

2.6 항생제

항생제란 감염을 일으키는 미생물의 생육을 파괴하는 기전을 갖는 물질이다. 항생제는 체내에 대사가 되지 않아 약 30-90%가 소변을 통해 활성물질로서 배출될 뿐만 아니라 사용기한이 경과되어 용도 폐기된 의약품질이 하수관거를 통해 환경 중으로 유입될 수 있다. 이렇듯 항생제는 다양한 경로를 통해 환경으로 유입된다. 배출된 의약품 잔류물은 하수처리공정을 통해 대부분 제거가 되지만 일부 의약품질은 거의 제거가 되지 않아서 활성을 띤 형태로 변화한 채 수중생태계로 유입할 수 있는 가능성이 있다.[37]

항생제는 직·간접적으로 생태계와 인간의 활동에 악영향을 미치고 항생제 내성 박테리아에 의한 보건 문제가 대두되었다.

2.6.1 Tetracycline (TC)

유기 화합물의 존재는 최근 몇 년 동안 심각한 문제점이 되었고 이는 유해하고 쉽게 분해되지 않는다. 다양한 유기 화합물 중에서 의약품, 특히 항생제가 최근 새로운 종류의 유해 오염물질로 선정되었다.[38]

TC는 전 세계에서 생산과 사용하는 흔한 항생제이다. TC를 포함한 많은 항생제는 변질되지 않은 주요 오염물질로 분류되어지고 있다. 이러한 TC의 잔류물질은 토양과 지표수 및 식수와 같은 다양한 환경에서 자주 검출된다. 이러한 항생제는 기존의 하/폐수 처리공정 및 정수처리 공정에서 제거가 어렵다. 또한 제거가 어려워 그냥 배출되는 항생제는 인체에도 영향을 미칠뿐만 아니라 수생태 생물의 세포 성장이나 생식기능 저하, 식물의 성장 저하시키는 독성이 있다. [39]

TC의 화학구조는 아래의 Fig 17과 같다. TC는 산에서 비교적 안정적이거나 염기에서 불안정하며 빛에 의해 쉽게 분해되는 특성을 갖는다. 또한 2가, 3가의 금속이온과 킬레이트 화합물을 형성하고 실리카의 실라놀 작용기(Silanol groups)과 강하게 결합된다.[37]

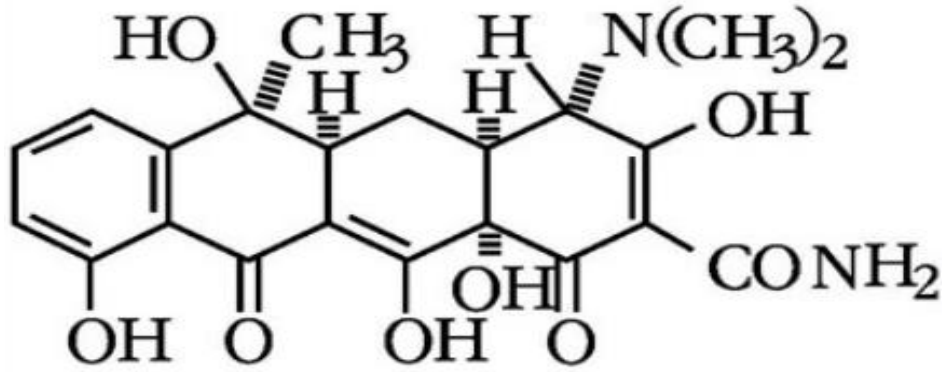


Fig 14. The Structure of Tetracycline

2.6.1.1 TC의 용도

TC는 항생물질로서 그람양성 및 음성세균, 리케치아, 마이코플라스마, 클라미디아, 그리고 일부 바이러스, 원생동물, 방선균속 등을 포함한 광범위한 미생물에 대한 효과적이다. 또한 반합성 항생물질, 황색의 결정성 분말로서 다른 TC와 같이 광범위한 항균작용을 가지고 있다.

2.7 연구목적

본 연구에서는 TiO_2 의 가시광선 하에서의 광활성도를 보이지 않아 경제적이지 못하다는 문제점에 대한 대안점으로 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 제안하였다. 하지만 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 작은 표면적과 전자와 정공이 서로 만나서 사라지는 재결합으로 인해 일반적으로 낮은 광촉매 효율을 가지고 있어, 오염물질의 분해 능력이 낮다는 문제점을 극복하기 위해 금속 산화물과의 헤테로 접합 방법을 통해 광촉매를 합성하였다. 우선 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 합성하기 위해 Melamine, Cyanuric acid, Thiourea를 이용하여 Supramolecular 전구체를 만들고 여기에 WO_3 를 이용하여 헤테로 접합을 합성하여 광촉매인 $\text{WO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 합성하였다. 합성한 물질을 다양한 분석 장비를 이용하여 물리·화학적 특성을 분석한다. 물리화학적 특성을 분석하여 합성한 물질이 얼마큼 효율을 보였는지에 대해 증명하고자 한다.

또한 Rh B와 TC 수용액을 이용하여 광촉매 활성 효율을 조사한다. 이 실험을 통하여 WO_3 과 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 헤테로 접합으로 합성한 광촉매의 가시광선 하에서의 광분해 효율을 확인하여 $\text{WO}_3\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 을 활용하여 오염물질의 정화 가능성을 판단하고자 하는 데에 목적을 두었고 아래와 같이 실험을 진행하였다.

3. 연구방법

3.1 연구재료

이 연구에서는 가시광선 하에서 활성화 될 수 있는 광촉매 ($W-g-C_3N_4$)를 합성하기 위해서 다음과 같은 물질을 사용하였다. $g-C_3N_4$ 을 합성하기 위해 Melamine (주대정화금), Cyanuric acid(주대정화금)와 Thiourea(주대정화금)을 사용했다. 그리고 Ammonium tungstate(99.99%,Sigma-aldrich)를 이용하여 헤테로 접합 합성을 하였다. 광분해 반응을 확인하기 위하여 Rhodamine B(Sigma-aldrich), Tetracycline(Sigma-aldrich) 수용액을 사용하였다. 모든 화학 물질은 분석 등급 시약이었으며 추가적인 정제없이 사용하였다. 광분해 실험에 가시광선을 제공해주기 위하여 광원(xenon 램프, ORIEL INSTRUMENTSOPS-A500)을 사용하였다.

3.2 WO_3 을 이용한 광촉매 합성

가시광선 하에서 활성화될 수 있는 $g-C_3N_4$ 를 합성하기 위해 2g의 Melamine, 2g의 Cyanuric acid과 2g의 Thiourea를 이용하였다. 그리고 Tungsten의 양을 다르게 첨가 하면서 최적의 광분해 효율을 보여주는 Tungsten 양을 조사하였다.

$g-C_3N_4$ 의 합성 방법은 다음과 같다. 먼저 Melamine, Cyanuric acid과 Thiourea를 각각 2g씩 정량하고, 약간의 열과 함께 교반을 하여 증류수에 녹은 물질들을 Autoclave에 보관을 하였다. 그 후 오븐을 이용해 $100^\circ C$ 에 4시간동안 가열을 시켰다. 가열작업이 끝나면 열을 식힌 후 원심분리를 이용해 액체를 제거한다. 그 후 건조를 시켜주면 supramolecular 구조인 파우더를 얻을 수 있다.

위 작업을 통해 얻은 supramolecular 구조인 파우더 2.5와 0.01g Tungsten Oxide를 사용해 헤테로 접합 합성을 시도하였다. 우선 합성한 $g-C_3N_4$ 2.5g과 증류수를 첨가하여 비커에 넣어 1시간동안 초음파분쇄기를 이용하여 잘 섞어준다. 그 후 Tungsten Oxide를 넣은 후 교반기를 이용해 10분 동안 섞어준 다음에, 다시 초음파분쇄기를 이용하여 1시간

동안 잘 섞어준다. 1시간이 지난 후에는 다시 교반기를 이용해 섞어주는 데 24시간 이상 교반해줌으로써 homogeneous가 되도록 한다. homogeneous가 충분히 일어나도록 하는 과정이 끝나면 다시 오븐을 이용하여 80℃에서 완전한 건조가 일어날 때까지 건조해준다. 그 후 건조된 파우더를 사발을 이용하여 갈아준 다음 도가니에 담은 후 덮개를 사용하여 닫고 furnace에 넣어 540℃에서 4시간을 소성시킨다.

3.3 촉매의 특성분석

3.2.1 SEM 분석

이 장비는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)이라고 하며, 고체 상태에서 작은 크기의 미세 조직과 형상을 관찰할 때 널리 쓰이는 현미경이다. 전자빔을 시료 표면에 주사시켜 2차 전자를 발생하여 입체감 있는 시료의 표면상을 얻을 수 있다. 활용도는 금속 파편, 광물과 화석, 반도체 소자와 고분자 및 유기물 등의 다양하게 활용된다. [40] 본 실험에서 합성된 촉매의 구조 및 크기를 관찰하기 위하여 사용하였다.



Fig 15. Image of SEM equipment
<Model :S-3400N(Type II)>

3.2.2 HR-TEM(고분해능 투과전자현미경)

HR-TEM은 고분해능 투과전자현미경이며 약자는 High Resolution-Transmission Electron Microscopy이다. 일반적인 TEM에 비해 미세조직 관찰에 유용하며 원자이미지의 관찰 및 결정학분석에 적합한 기기이다. 시편을 관통하는 빔은 일련의 자기 렌즈를 통과하여 전자 회절 패턴의 고해상도 전자 이미지가 형성된다. 본 실험에서 합성된 광촉매의 WO₃ 입자의 형태 및 g-CSN₄의 두께를 정확하게 조사하기 위해 사용하였다.



Fig 16. Image of HR-TEM equipment <Model : JEM-2100F >

3.2.3 EDS Spectra

EDS란 Energy dispersive spectroscopy의 약자이며, 지름 0.1 μ m 정도의 미세한 영역에 가속전자를 조사하여 시료내로 입사된 전자와 시료를 구성하는 원자들 간의 상호작용으로 발생하는 특성 X선으로부터 시료의 구성 요소들의 성분과 조성을 알아내는 분석법이다. 시료를 비파괴적으로 분석할 수 있고, 정량 분석이 가능할 뿐만 아니라 분석속도가 빠르기 때문에 성분분석에 많이 활용되고 있다.[4] 본 실험에서 합성된 광촉매의 성분분석을 확인하기 위해 사용하였다.

3.2.4 Elemental Mapping

Elemental Mapping는 샘플에서 각 요소의 분포를 보여주는 이미지이다. 시료표면의 원소분포를 색안 및 육안으로 확인할 수 있다는 장점이 있다. 작은 시료의 표면 이물이나 도금층의 확인 등 무기재료분석에 활용 가능하다. 시료에 전자선(Electron beam)을 조사 시 방출되는 X선 에너지를 이용하여 함유된 원소의 종류와 함량에 따른 분포도를 시각화한다. 본 실험에서는 시료표면의 원소분포를 육안으로 확인하기 위해 사용하였다.



Fig 17. Image of EDS Spectra and Elemental Mapping equipment
<Model : Nova NanoSEM >

3.2.5 XRD (X-ray Diffractometry)

XRD는 X-ray Diffractometry의 약자로 X선을 쏘아 나오는 반사파를 이용하여 분석하는 기기이다. X선을 결정에 부딪히게 하면 그 중 일부가 회절을 일으키는데 그 회절각과 강도는 물질마다 고유한 값을 나타내므로 이 회절 X선을 측정하면 시료를 구성하는 결정성 물질의 종류를 알 수 있다. 각종 소재의 정성 분석과 금속, 세라믹, 고분자 소재의 결정성 분석 및 단결정 사이즈 분석에서 활용이 가능하다. 본 실험에서는 합성된 광촉매의 결정구조 및 결정각을 확인하기 위하여 사용하였다.



Fig 18. Image of XRD equipment <Model : D/MAX2500V/PC>

3.2.6 TGA(Thermogravimetric Analysis)

TGA는 Thermogravimetric Analysis로서 열로 인한 시료의 화학적, 물리적 변화로 생기는 무게 변동을 시간과 온도에 따라 관찰하는 장비이다. TGA에 의한 질량-온도 곡선은 사용한 시료의 열안정성 및 물질의 구성비를 나타내고 가열이 끝났을 때 찌꺼기의 구성비도 알 수 있다.[2] 물질의 상전이 및 상태도 연구나 조성분석을 확인하는 곳에 활용될 수 있다. 본 실험에서는 합성된 광촉매의 열 안정성과 조성을 조사하기 위해 수행하였다.



Fig 19. Image of TGA equipment <Model : Q500>

3.2.7 LC-MS

LC-MS란 액체크로마토그래프 질량분석기라고 하며, Liquid Chromatography - Mass Spectrometer의 약칭이다. 이 기기를 통해 시료 내 함유된 특정성분 함량분석을 확인할 수 있다. 또한 원자 및 분자를 기체상에서 이온화시켜 하전입자에 대한 질량을 측정하여 molecular weight를 결정할 수 있다. 이는 복잡한 구조를 가진 화합물의 경우 구조를 규명할 수 있다. LC-MS는 식품 및 의약품 분석, 환경 분석 및 고분자 물질인 단백질/DNA으로부터 저분자 물질 대사체 등 다양한 생체물질의 구조분석에 활용 가능하다. 본 실험에서는 TC의 분해를 확인하기 위해 사용하였다. TC는 난해성 유기 화합물이기 때문에 완전한 광물을 얻을 수 없다. 따라서 TC의 광분해 동안 형성된 중간체를 특성화를 하면 분해 경로에 대해 알 수 있다.^[36]



Fig 20. Image of LC-MS equipment
<Model : 1200 Series & HCT Basic System>

3.4 가시광선 하에서 광촉매 분해

합성된 광촉매의 광 활성을 확인하기 위하여 420W xenon 램프를 이용해 가시광선 하에서 Rh B 수용액의 광분해 반응을 진행시켰다.

Rh B 수용액과 TC 수용액을 12ppm을 준비하여 15ml를 분취하고 합성한 광촉매 0.01g을 넣어 반응을 진행시켰다. 먼저, 암막을 설치해 Dark 상태를 유지하며 30분 정도 교반기를 이용하여 섞어준다. 이는 수용액과 광촉매가 잘 흡착되게 만들기 위해서이다. 15분 정도 잘 섞어준 용액을 원심 분리하여 상층액만 채취한 후 분광광도계(UV-Vis)를 이용하여 흡수 스펙트럼을 측정한다. 이후 가시광선 램프를 켜 광촉매의 반응이 시작되도록 한 후 앞의 과정을 반복한다. Xenon 램프를 사용할 때 가시광선 하에서의 효율을 확인하기 위하여 자외선, 적외선을 차단하는 몇 가지 장치를 이용하였다. 파장이 400nm이하인 자외선을 차단하기 위하여 400nm 필터를 장착하였고 파장이 800nm 이상인 적외선을 차단하기 위하여 물을 순환시키는 Immersion Cooler(주JEIO TECH)를 이용하였다. 장치의 사용으로 인해 램프의 온도가 올라가면 적외선이 발생하는데, 이를 식혀주어 적외선을 차단시키기 위함이다.

Rh B와 TC의 농도변화를 분석하기 위해 30분~1시간 간격으로 분광광도계로 시료를 측정하여 반응 전과 후의 흡수 강도를 비교하여 결과를 도출하였다.

4. 연구결과 및 고찰

4.1 광촉매 합성

아래의 Fig 21.은 Tungsten oxide 0.01g과 Supramolecular 2.5g를 헤테로 접합 합성을 완료한 파우더 형태의 W-g-C₃N₄이다. 노란색을 띄고 있는 파우더 형태이며, 밀도가 작다.

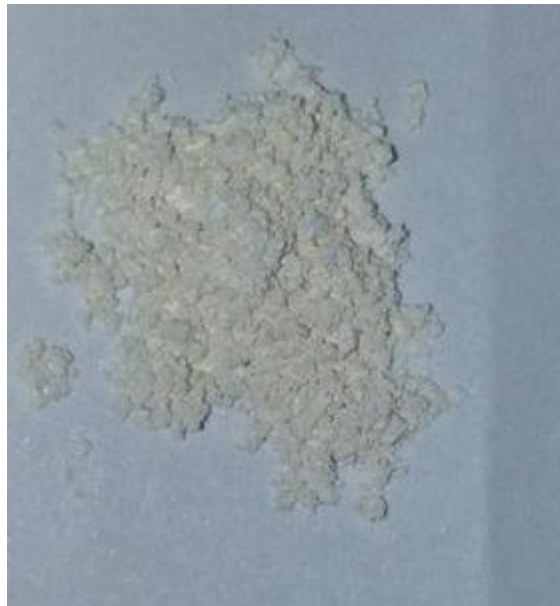


Fig 21. Synthesized W-g-C₃N₄

4.2 광촉매의 특성 분석

4.2.1 SEM 분석

SEM 이미지를 이용하여 합성한 $\text{WO}_3\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 의 구조를 확인하였다.(Fig 22) SEM 이미지 결과로부터 Nanosheets structure를 확인할 수 있다. Nanosheet가 얇을수록 전자와 정공의 재결합을 방지할 수 있어 광촉매의 효율이 높아진다. 따라서 본 실험에서 합성한 광촉매는 성공적으로 합성하였음을 확인하였다.

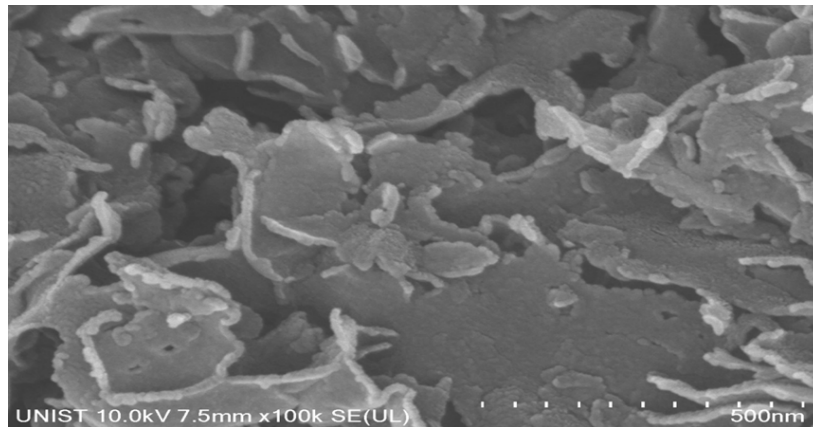


Fig 22. SEM analysis Image of W-g-C3N4

4.2.2 HR-TEM 분석

Fig 23는 합성된 광촉매인 $g-C_3N_4$ 와 WO_3 를 헤테로 접합 합성을 한 TEM 결과를 보여준다. 합성된 광촉매의 TEM 이미지는 매우 얇은 $g-C_3N_4$ 과 100nm의 수평 직경의 얇은 불규칙한 육각형 구조를 보여주는 WO_3 Nanoparticle를 확인할 수 있다.

즉 TEM 이미지를 통해서 $g-C_3N_4$ 과 WO_3 이 헤테로 접합에 성공하였음을 알 수 있었다.

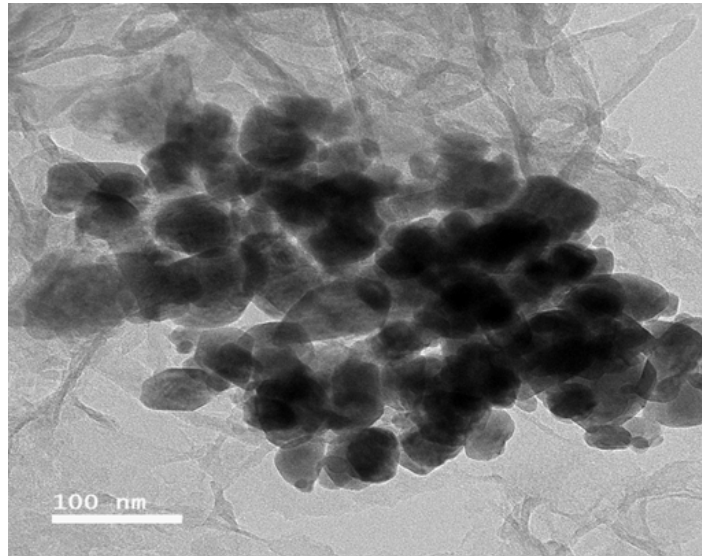


Fig 23. Image of TEM of W- $g-C_3N_4$

4.2.3 EDS Spectra 분석

Fig 24은 합성한 광촉매의 구조에서 C, N, O 및 W원소의 존재를 확인하기 위한 EDS 스펙트럼 분석 결과표이다. 합성된 광촉매에 C, N, O, 그리고 W가 명백하게 있다는 것을 확인할 수 있다.

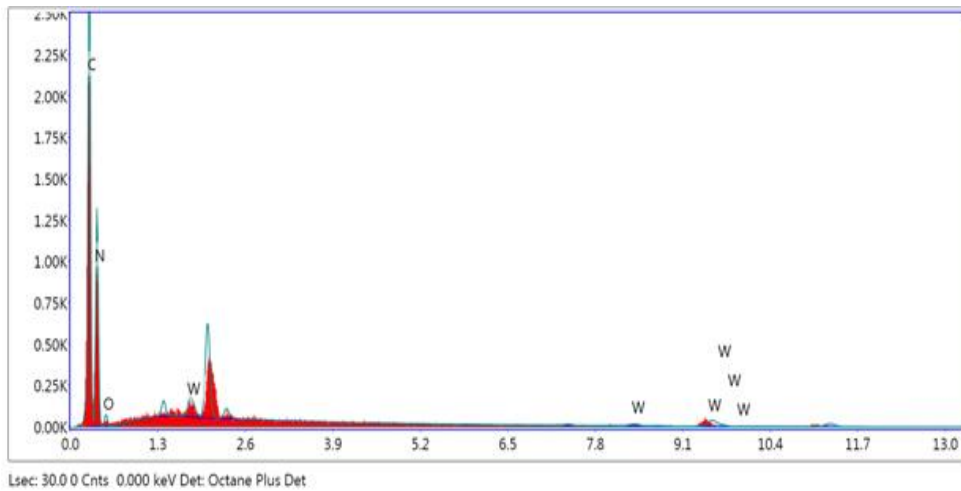


Fig 24. EDS spectra of W/CN-SUP

Table 2 Table of EDS analysis

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Ratio	Z	R	A	F
C K	32.76	36.77	423.76	4.94	0.23	1.02	0.99	0.69	1
N K	62.20	59.87	200.27	10.74	0.10	1	1	0.17	1
O K	3.88	3.27	13.51	17.03	0.00	0.98	1.01	0.08	1
W M	1.17	0.09	28.23	9.56	0.01	0.59	1.45	1.5	1

4.2.4 Elemental Mapping 분석

Fig 25는 합성된 광촉매 물질의 표면에 얼마큼 분포되었는지 육안으로 확인할 수 있는 결과 표이다. 노란색 표시는 C, 초록색 표시는 N, 하얀색 표시는 O, 분홍색 표시는 W로서 각각 분포도는 53%,22%,1%,1%이다. 시각화가 된 결과를 통해서 Tungsten이 합성한 광촉매에 잘 합성이 되었다는 것을 알 수 있다. 또한 각각의 원소들이 균일하게 분포되어 있는 것이 관찰되었다.

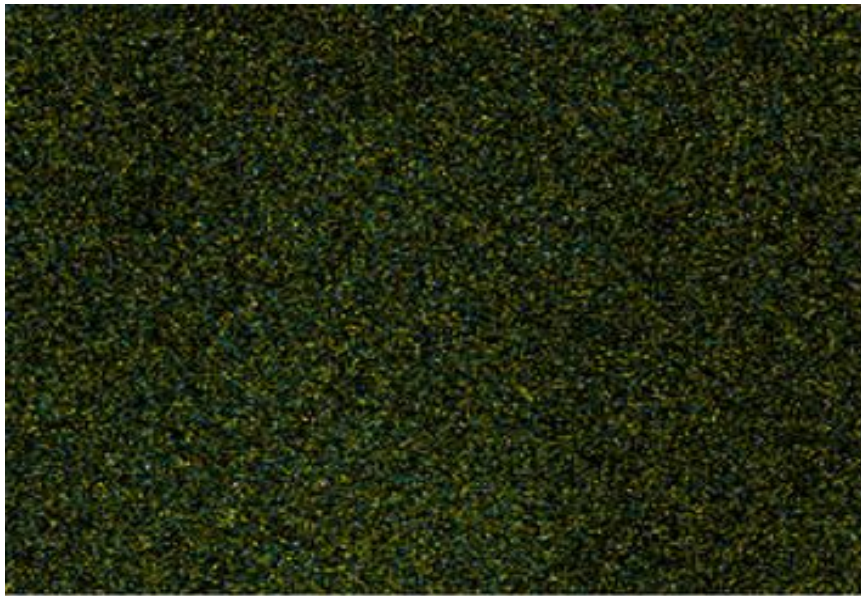


Fig 25. Elemental mapping images of W/CN-sup

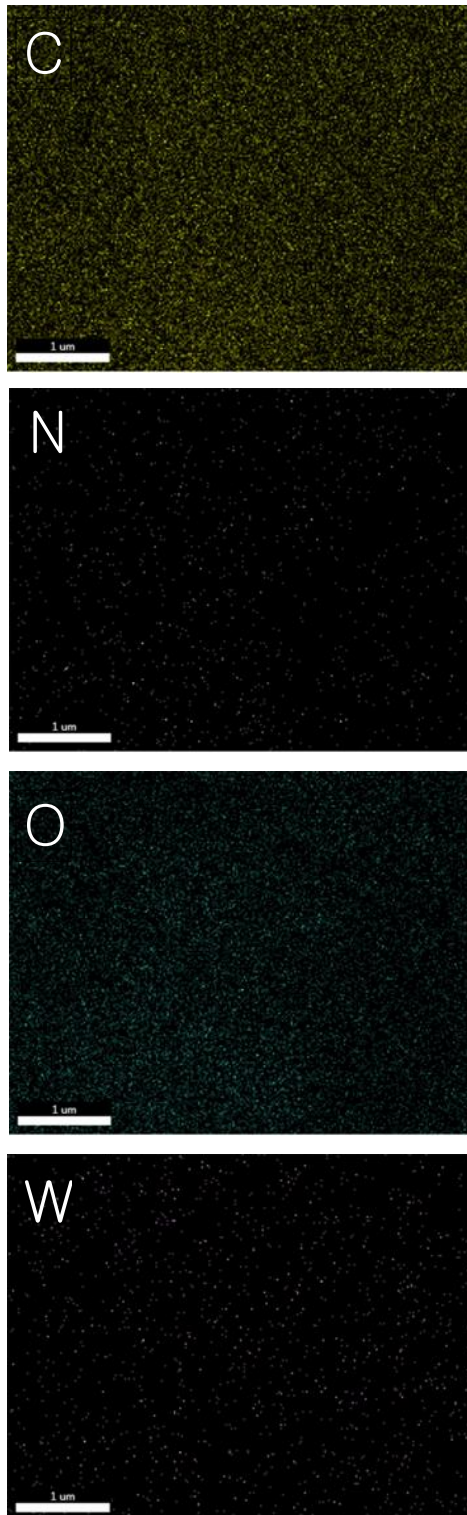


Fig 26. Elemental mapping images of each elements

4.2.5 XRD (X-ray Diffractometry) 분석

Fig 27은 WO_3 , CN-ML, W/CN-SUP의 XRD 결과를 보여준다. 빨간색 그래프는 WO_3 에 대한 XRD 패턴을 보여주며 2θ (Theta)에서 $22-23^\circ$, $34-35^\circ$ 에 위치한 회절 피크는 밀러지수가 (020),(200),(022),(202)인 결정면과 연관되어 있다. 이는 합성한 광촉매가 WO_3 의 XRD 패턴이 일치함을 확인할 수 있다.

초록색 그래프는 CN-ML에 대한 XRD 패턴을 보여준다. 합성된 광촉매와 다르게 CN-ML은 전구체를 Melamine만 사용한 대조실험이다. 합성한 광촉매에서 2θ (Theta)에서 3° , $27-28^\circ$ 부근의 회절 피크는 CN-ML과 연관됨을 확인하였다. 특히 합성된 광촉매에서 2θ (Theta)의 $27-28^\circ$ 부근의 회절 피크는 대조군보다 낮은 피크를 보여준다. 합성된 광촉매의 두께가 대조군보다 작으며, 이는 대조군보다 재결합속도가 낮고 광촉매 특성이 높다는 증거로 확인될 수 있다.

즉 위의 결과를 통해 합성된 광촉매는 성공적으로 합성되었고, WO_3 의 헤테로 접합 합성이 성공했다는 것을 알 수 있다.

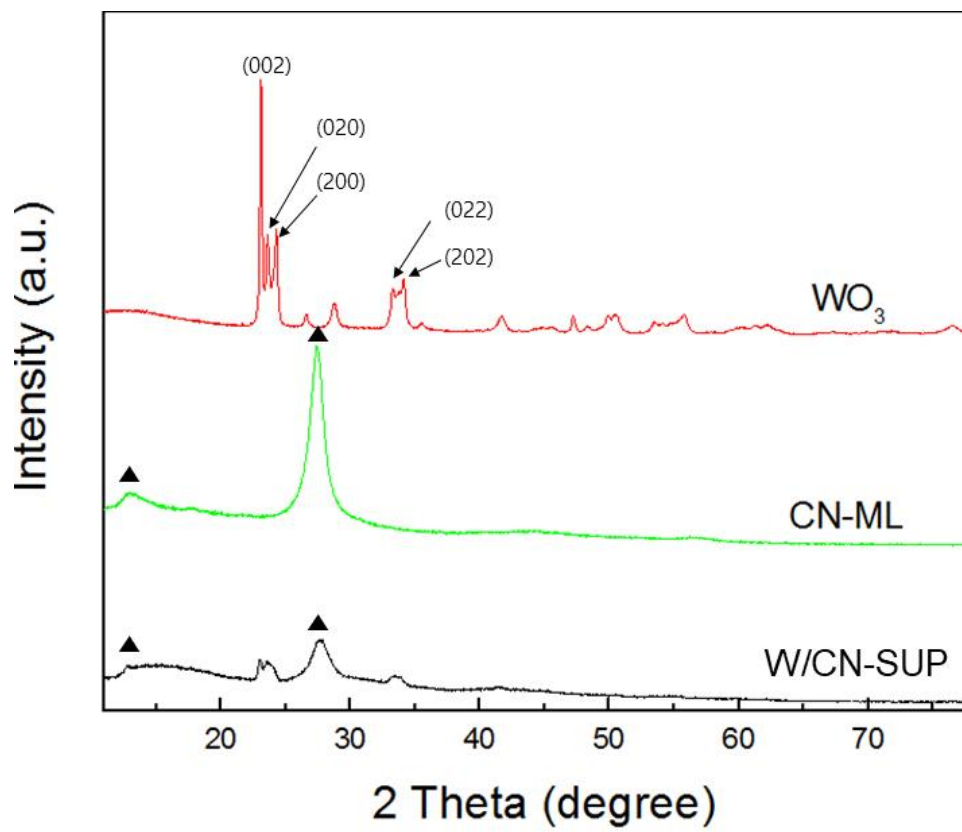


Fig 27. XRD patterns of the WO_3 , CN-ML, W/CN-SUP

4.2.6 TGA(Thermogravimetric Analysis) 분석

Fig 28은 CN-ML과 W/CN-SUP 함량을 측정하기 위해 약 900°C까지 가열을 한 TGA결과이다. 가열을 시작하자마자 발생한 CN-ML의 질량 손실은 시료 표면의 기타 휘발성 불순물의 휘발 때문이다. 온도가 올라갈수록 분해되어 질화 탄소가 탄소 및 질소 함유 가스로 화학적으로 전환된다.^[41] 가열 온도를 높이면 합성된 광촉매가 550°C부터 분해되어 600°C에서 완료된다. 잔류 증량 비율은 6.2%로 doping된 WO₃의 함량으로 확인된다.

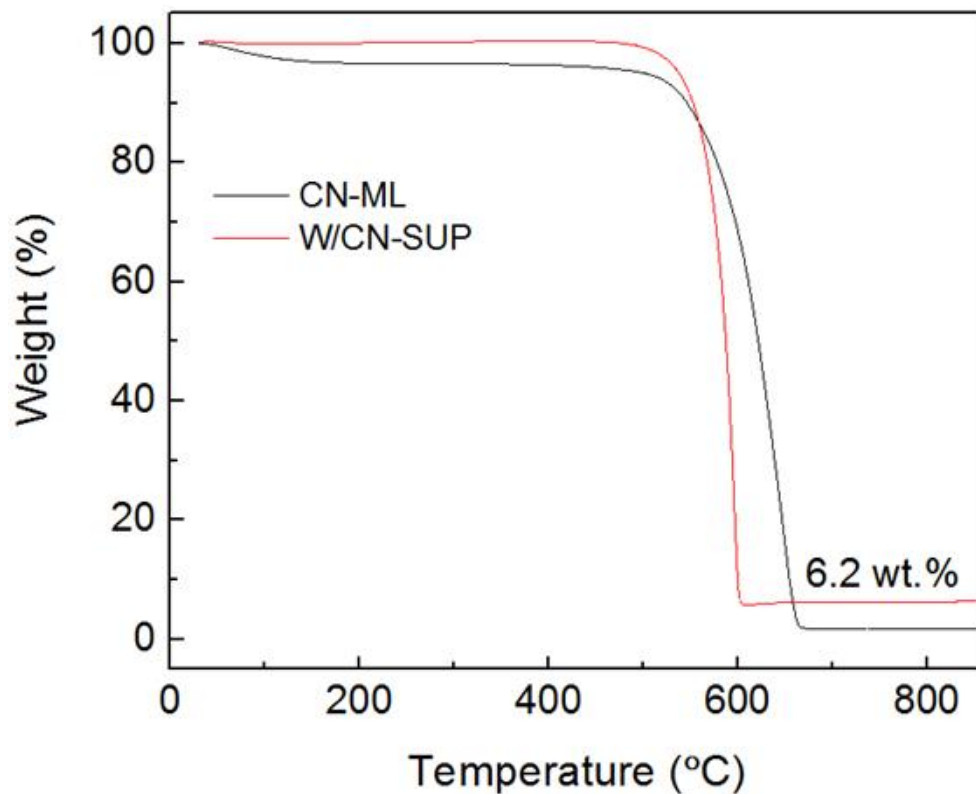


Fig 28. TGA curves of CN-ML and 6.2% WO₃ in g-C₃N₄

4.3 광분해 활성

4.3.1 합성된 광촉매의 반응 시간에 따른 Rh B 제거 농도

아래의 결과는 광촉매 활성 효율을 알아보기 위해서 합성된 광촉매를 이용하여 가시광선 하($\lambda > 400\text{nm}$)에서의 12ppm 농도의 Rh B를 15ml 분취한 수용액 분해 실험 결과표이다. Fig 29은 Rh B의 광분해 활성 중 시간별로 반응 용액을 채취하여 UV-vis 흡수 스펙트럼을 측정하여, 가시광선 하에서 시간에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼의 변화를 나타냈다. Fig 30는 대조군 실험과 함께 Rh B 분해에 대한 광촉매 활성 결과를 나타내었다. Fig 30는 합성된 광촉매와 대조군의 광분해 반응시간 대비 C/C_0 그래프로 C는 Rh B의 초기농도, C_0 가시광선 조사 시간별 농도이다.

Fig 30는 광촉매와 Rh B의 흡착 가능성을 확인하기 위해, 60분 동안 빛을 쬐지 않는 상태에서 교반을 해주었다. 이 때의 농도 변화는 광촉매가 흡착에 의해 농도가 감소된 것이며, $-40 \sim 0$ 은 비슷한 농도인 것으로 보아 흡착 용량이 똑같음을 알 수 있었다. 그 후 가시광선 하($\lambda > 400\text{nm}$)에서 2분 간격으로 총 10분 동안 Rh B의 농도를 확인하였다. 대조군인 CN-ML은 전구체를 오직 Melamine을 이용하여 합성한 순수 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 이다. 이 대조군은 가시광선을 조사한 후에 미미한 감소를 보여주었다. W/CN-SUP는 전구체를 Melamine, Thiourea 와 Cyanuric acid를 사용하여 Supramolecular 만들고 그 후 Tungsten과 헤테로 접합 합성을 한 광촉매이다. 합성된 광촉매는 가시광선을 조사한 후에 8분에 약 100% 분해되었다는 것을 알 수 있다. 따라서 합성된 광촉매의 활성은 대조군인 CN-ML보다 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

대조군보다 합성된 광촉매가 광분해 활성이 높게 나오는 이유는 전구체를 Melamine, Thiourea 와 Cyanuric acid를 사용하여 Supramolecular를 만들어 높은 다공성의 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 만들었기 때문이다. 이 구조는 얇은 nanostructures를 만들어 광분해 반응을 위한 더 높은 활성을 보이는 표면이 되었으며 전하분리가 용이하게 되기 때문이다. (Fig 22 참고)

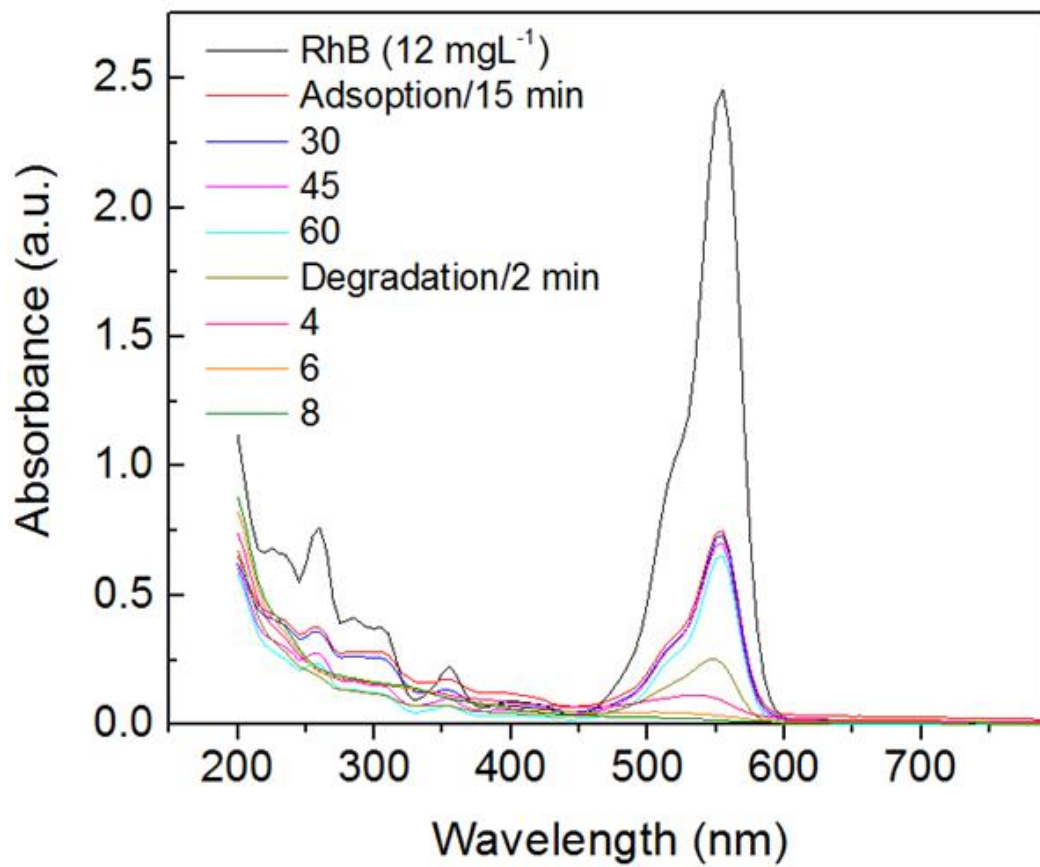


Fig 29. UV-vis absorption spectra for the Rh B degradation

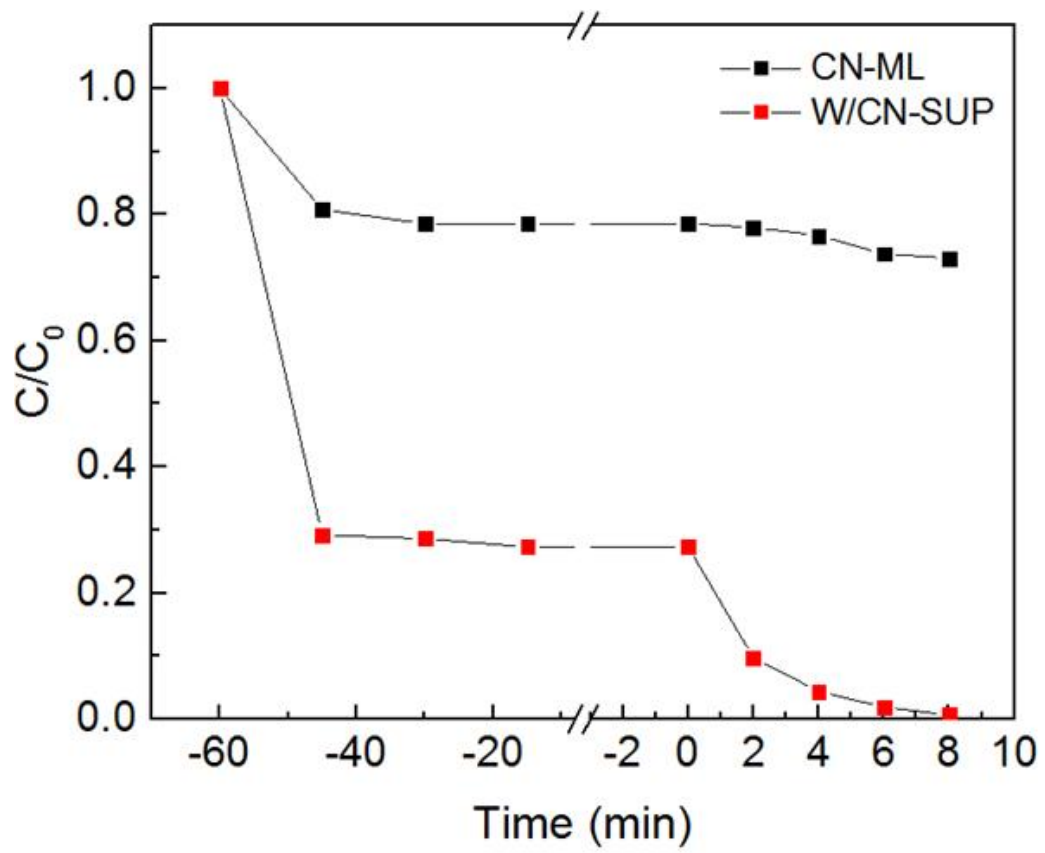


Fig 30. Photocatalytic degradation of Rh B

4.3.2 합성된 광촉매의 반응 시간에 따른 TC 제거 농도

위의 Rh B 분해 실험과 동일하게 20ppm 농도의 TC를 15ml 분취한 수용액의 분해를 통해 합성된 광촉매의 활성도를 실험하였다.

Fig 31은 가시광선하에서 시간에 따른 UV-vis 흡수 스펙트럼의 변화를 나타냈다. Fig 32은 합성된 광촉매의 성능을 알아 보기위해 가시광선하($\lambda > 400\text{nm}$)에서의 TC 분해 실험을 통해 얻어진 결과이다. Fig 32은 대조군 실험과 함께 TC 분해에 대한 광촉매 활성 결과를 나타내었다.

암흑 상태에서 광촉매와 TC 흡착 가능성을 위해 60분 동안 교반 해주었다. Fig 32을 통해 암흑 상태에서의 60분 동안 교반을 해주었을 때 유사한 흡착 용량을 보여주고 있다는 것을 확인할 수 있다. 이는 가시광선 조사 전에 광촉매 활성을 알아보기 전에, 흡착이 평형상태에 잘 도달했음을 알려주는 결과이다.

그 후 가시광선($\lambda > 400\text{nm}$)을 총 60분 쬐어줬으며, 가시광선 조사 15분마다 반응물의 농도를 UV-vis 흡수 스펙트럼을 이용하여 확인하였다. 결과를 보면, 순수 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 인 CN-ML은 시간이 지나도 분해가 되지 않는 것을 Fig 32을 통해서 알 수 있다. 그에 반해 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 에 WO_3 를 헤테로 접합 합성한 W/CN-SUP는 약 15분 이내에 80% 이상 분해가 된 것을 확인할 수 있었다.

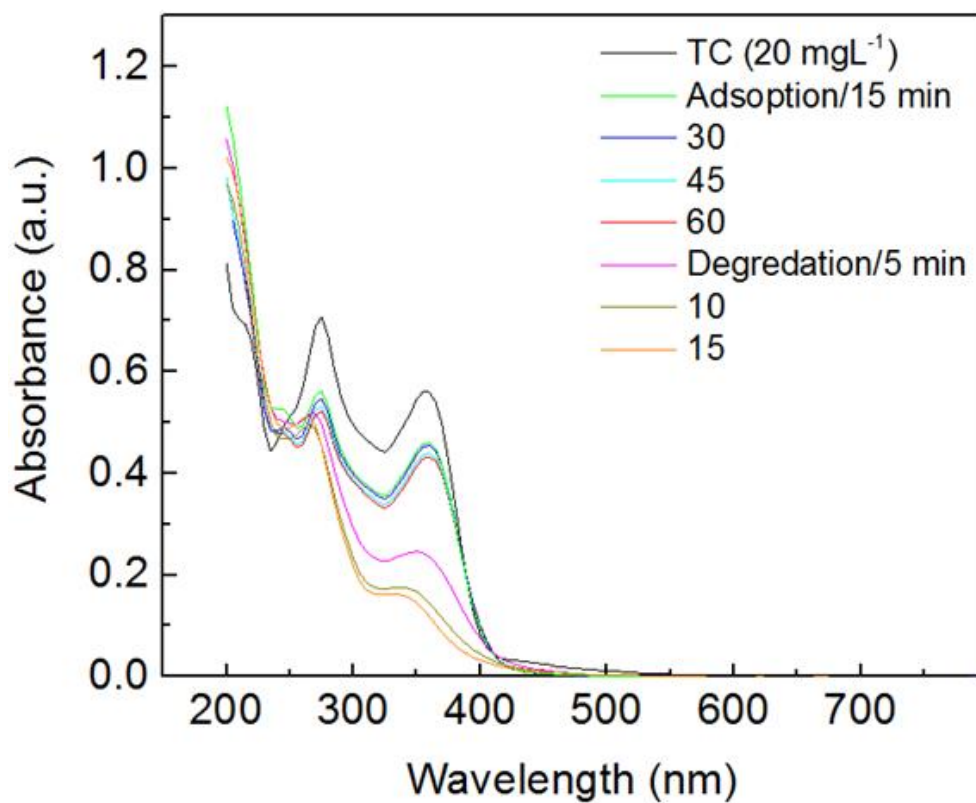


Fig 31. UV-vis absorption spectra for the TC degradation

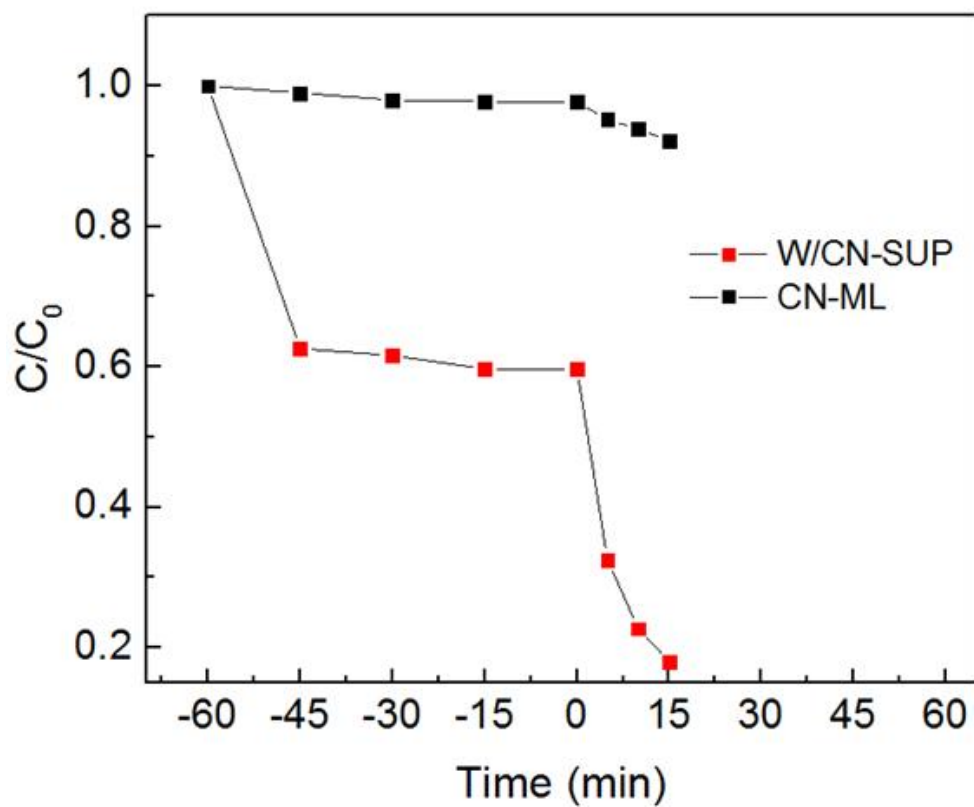


Fig 32. Photocatalytic degradation of TC

4.4 광분해 중간체 확인 (LC-MS 분석 이용)

TC는 난해성 유기 화합물이기 때문에 완전한 광물화를 거의 얻을 수 없다. 따라서 합성된 광촉매를 이용하여 TC를 분해하는 동안에 형성된 중간체를 확인하기 위해 LC-MS 기기를 이용하여 확인해 보았다. TC 분자에는 이중 결합, 아민, 페놀 기 등 자유 라디칼의 공격에 취약하며, 반응 매질에서 여러 중간체가 방출 될 것으로 예상되며 최근 TC가 발생하는 경로에 대한 포괄적인 연구를 수행되고 있다.^[38]

본 실험에서는 암흑 상태의 흡착 과정에서 15분과 60분일 때를 측정하였고, 가시광선 조사하는 동안에 15분과 30분일 때를 측정하였다. STD 용액을 포함한 총 5개의 샘플을 LC-MS 분석법을 이용하여 결과를 얻었다.

암흑 상태에서의 흡착 과정에서는 흡착에 의해 분해가 일어난 것을 확인할 수 있다. 60분 동안의 흡착이 끝나면 중간체가 분해가 일어났다.

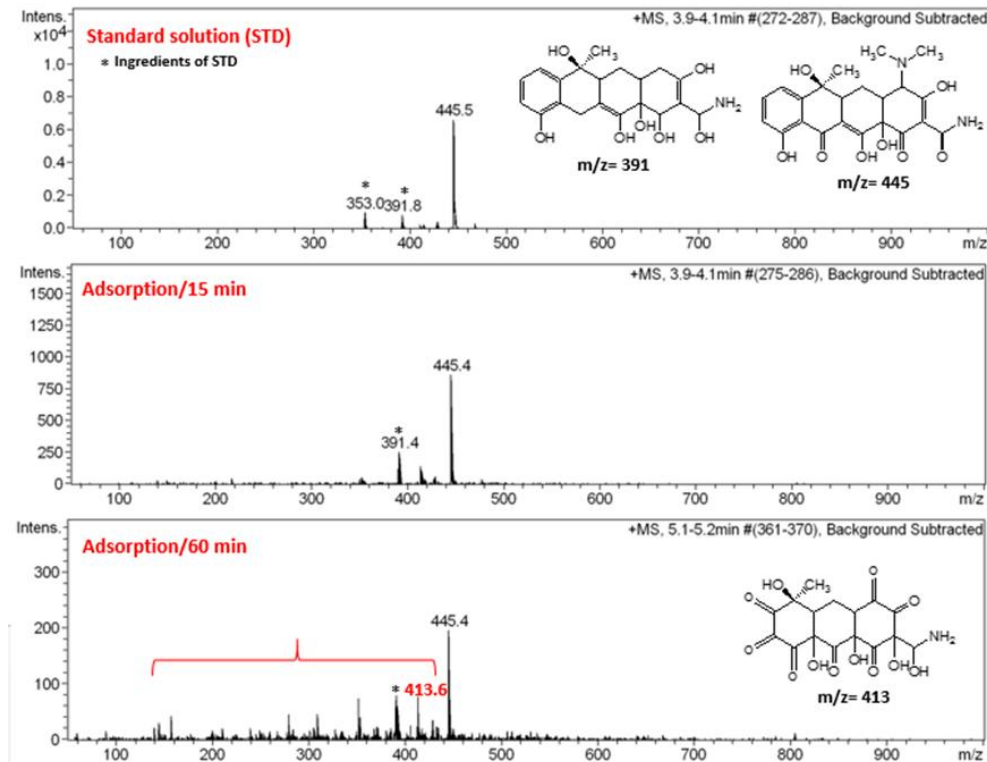


Fig 33. LC-MS chromatograms and related intermediates formed in TC photodegradation by WO₃-g-C₃N₄ at adsorption

Fig 34에서 알 수 있듯이 TC와 관련된 특성 피크 ($m/z = 445.5$)는 거의 사라지고 상대적으로 낮은 강도의 피크($m/z = 413.6$)이 가시광선 조사 15분 후 관찰되었다. 조사 30분 후에는 모든 피크가 감소하였고 화학 구조를 통해 TC가 모두 분해됨을 확인할 수 있었다.

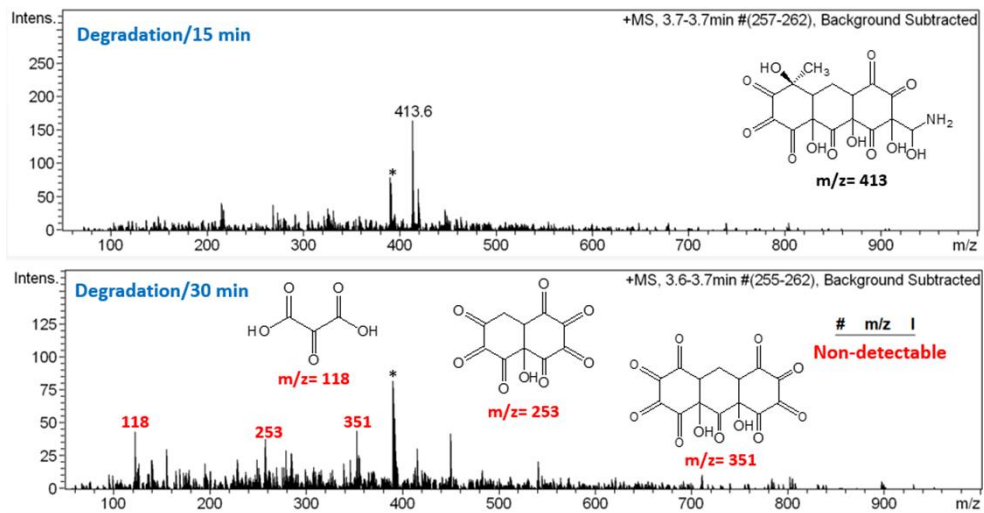


Fig 34. LC-MS chromatograms and related intermediates formed in TC photodegradation by $WO_3-g-C_3N_4$ at Degradation

5. 결론

본 연구에서는 가시광선하에서는 광분해가 이루어지지 않는 TiO_2 의 한계점을 인식하고 이를 해결할 수 있는 가시광선하에서 반응하는 광촉매를 합성하였다. Bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 작은 표면적에 의해 전자와 정공의 재결합으로 인해 광촉매 효율이 떨어지게 된다. 이를 극복하기 위해 금속 산화물과 Supramolecular를 이용하여 헤테로 접합 합성을 하였다.

Precursors로서 Melamine, Cyanuric acid와 Thiourea를 이용하여 Supramolecular를 만든 후에, Tungsten oxide를 헤테로 접합 합성을 하여 $W\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ (W/CN-SUP) 광촉매를 합성하였다. 합성된 광촉매의 유기물 분해능을 확인하기 위해 가시광선 조사 하에 12ppm인 Rh B과 20ppm인 TC 15ml를 이용하여 광분해 반응을 수행하였다.

본 실험에서는 다음과 같은 결과를 얻었다. SEM 결과에서 보여줬듯이 금속 산화물과 Supramolecular 구조를 이용하여 헤테로 접합 합성이 성공적으로 되었음을 확인하였다. 그리고 HR-TEM 결과를 통해 매우 얇게 합성된 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 확인할 수 있다. Nanosheets 구조가 얇을수록 전자와 정공의 재결합이 일어나지 않아 광활성도가 우수하다는 것을 알 수 있었다. XRD 분석 결과에서 $2\theta = 27^\circ$ 및 28° 의 피크를 확인하였고 이 결과는 성공적으로 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 로 합성되었다는 것을 증명한다. LC-MS 분석 결과를 살펴보면 반응시간에 따라 난해성 유기 화합물인 TC의 분해를 확인할 수 있었다. 각 반응시간마다 중간체로 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 가시광선 조사 30분 후에는 완전히 무해한 화합물로 분해되었다. 이를 통해 광촉매의 활성도를 확인하였다. UV-vis 흡광도기기를 사용하여 Rh B와 TC 수용액으로 가시광선하에서 수행된 광분해 반응을 확인하였다. 12ppm인 Rh B와 20ppm인 TC 15ml에 대한 광분해 결과이다. Rh B 수용액은 가시광선 조사 8분 동안 약 100%가 분해되었다. TC 수용액은 가시광선 조사 15분 이내에 80%이상 분해가 된 것을 확인하였다. 이로써 $W\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 유기성 물질의 제거에 매우 효과적으로 활용될 수 있음을 확인하였다.

본 연구를 통해서 금속 산화물과 Supramolecular 구조를 이용하여 헤테로 접합 합성을 한 방법은 기본 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 재결합 문제점을 충분히 보완해주는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] 신항식, 임재림, “고급산화법을 이용한 Trichloroethylene 함유 폐수의 처리(I)“, 대기환경학회지, 17 (1995) 1079-1088
- [2] 이호신, 나노 반도체 광촉매 동향 및 정보분석, 한국공업화학회지, 7 (2004) 27-39
- [3] 최원열, 이진우, 김시준, 김종오, 에어로졸 증착법을 이용한 광촉매 TiO₂ 박막 제조 및 박막의 여과 특성, 한국지반환경공학회, 11(2010) 5-11
- [4] C. Fang, E. Orhan, G.A.d. Wijs, H.T.J.M. Hintzen, R.A.d. Groot, R. Marchand, J.Y. Saillard, G.d. “The electronic structure of tantalum (oxy)nitrides TaON and Ta₃N₅, Journal of Materials Chemistry“, 11 (2001) 1248-1252
- [5] Chiun-Teh Ho, Ke-Bin Low, Robert F. Klie, K. Maeda, K. Domen, R.J. Meyer, P.T. Snee, “Synthesis and Characterization of Semiconductor Tantalum Nitride Nanoparticles“, The Journal of Physical Chemistry, 115 (2011) 647-652
- [6] Robert Andreozzi, Vincenzo Caproi, Amedeo Insola, Raffaele Marotta “Advanced oxidation processes (AOP) for water Purification and recovery”, Catalysis Today 53 (1999) 51-59
- [7] Wenbo Hou, Stephen B. Cronin, “A Review of Surface Plasmon Resonance- Enhanced Photocatalysis”, Adv. Funct. Mater 23 (2013) 1612-1619
- [8] A. Fujishima, K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode” Nature 238 (1972) 37
- [9] 조영웅, “광촉매 효율 향상을 위한 wo₃/ag-doped wo₃ 다층박막의 미세 구조 제어 및 광촉매 특성” (석사학위, 공주대학교 일반대학원, 2020)
- [10] M. Grätzel, “Heterogeneous Photochemical Electron Transfer”, CRC Press, BocaRaton, (FL, 1989)
- [11] T. Daimon, T. Hirakawa, M. Kitazawa, J. Suetake, Y. Nosaka, “Formation of singlet molecular oxygen associated with the formation of superoxide radicals in aqueous suspensions of TiO₂ photocatalysts”, Appl. Catal. A 340(2008) 169
- [12] Y. Nosaka, T. Daimon, A.Y. Nosaka, Y. Murakami, “Singlet

oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6(2004) 2917

[13] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. “Comparative studies on the photocatalytic decomposition of ethanol and acetaldehyde in water containing dissolved oxygen using a microelectrode technique”, *Phys. Chem.* 99 (1995) 11896

[14] K.T. Ranjit, I. Willner, S.H. Bossmann, A.M. Braun, “Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: novel photocatalysts for the enhanced degradation of p-chlorophenoxyacetic acid”, *Environ. Sci. Technol.* 35(2001) 1544

[15] J.R. Harbour, M.L. Hair, J. “Radical intermediates in the photosynthetic generation of hydrogen peroxide with aqueous zinc oxide dispersions”, *Phys. Chem.* 83 (1979) 652

[16] S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, “Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis”, *Appl. Catal. B: Environ.* 176-177 (2015)396

[17] Vinodkumar Etacheri, Cristiana Di Valentin, Jenny Schneider, Detlef Bahemann, Suresh C. Pollai, “Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments ” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 25 (2015) 1-29

[18] Augustynski J, "The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂." *Electrochimica Acta* 38 (1993) 43-46.

[19] Marye A. F, Maria T. D, "Heterogeneous photocatalysis." *고분자과학과 기술* 19 (2008)

[20] 황문진, 응웬탄빈, 류광선 “아나타제/루틸 TiO₂ 결정 구조에 의한 메틸렌 블루 광분해 특성 연구” *Appl. Chem. Eng.* 23, (2012) 148-152

[21] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, “Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts” *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 16151-16157

[22] 장기혁, 운영일, 남영식, 박원호 “TiO₂계 나노섬유의 제조 및 응용

- [23] Y. Shao, D. Tang, J. Sun, Y. Lee, W. Xiong, "Phase Transformations among TiO₂ Polymorphs" China Particuology 2 (2004) 119-123
- [24] R.Asahi, Y.Taga, W.Mannstadt, J.Freeman, "Electronic and optical properties of anatase TiO₂", Physical Review B: Condensed Matter, 61 (2000) 7459-7465
- [25] Qian,D, Bai, L, Wang,Y.-S, Song, F, Wang, X.-L, Wang, Y.-Z. "A Bifunctional Alginate-Based Composite Hydrogel with Synergistic Pollutant Adsorption and Photocatalytic Degradation Performance", Ind. Eng. Chem. Res.58, (2019) 13133-13144
- [26] 이창훈, 최한신, 이창희, 김형준, 신동우 "나노구조 TiO₂ 용사코팅의 미세조직 제어 공정기술 개발과 광촉매 특성평가 - Part II: TiO₂ - WO₃ 코팅 -", Journal of KWS, 21, (2003)
- [27] J. Wen et al. "A review on g-C₃N₄-based photocatalyst", Applied Surface Science 391 (2017) 72-123
- [28] Y. Xu, S.-P. Gao, Int. J. " Band Gap of c₃n₄ in the GW approximation" Hydrogen Energy 37 (2012) 11072-11080.
- [29] Wee-Jun Ong, Lling-Lling Tan, Yun Hau Ng, Siek-Ting Yong, Siang-Piao Chai, "Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?", Chem. Rev. 2016, 116, 7159-7329
- [30] 하성진, 이동기, 김문희, 박대환, "Carbon Nitrides 나노구조체를 이용한 CO₂ 포집 연구의 최신동향" Ceramist 22, (2019),316~327
- [31] Xianyang Lia, Chao Dingb, Chengxiao Zhaob, Fei Wanga, Caolong Lia, Xiaofei Yang, "Activation of graphitic carbon nitride by solvent-mediated supramolecular assembly for enhanced hydrogen evolution" Applied Surface Science 525 (2020) 146444
- [32] Supramolecular assembly , Wikiwand, 2021년 1월 20일 접속, https://www.wikiwand.com/en/Supramolecular_assembl.
- [33] S. Yu and C. Nam: J."Photocatalytic Properties of WO₃ Thin Films Prepared by Electrodeposition Method", Korean Powder Metall. Inst. 24 (2017) 483.
- [34] 정 혁 "아조염료와 디아조 성분의 분리 및 비교에 관한 연구 "

Analytical Science & Technology 19, (2006)

[35] 한명호, 허만우 “수용액 중의 염료 제거를 위한 폐수처리공정의 특성 반응성염료의 오존산화 및 섬유상활성탄 흡착 처리“ J. of the Korean Soc. of Dyers and Finishers,19 (2007)

[36] 조아라 “ 카바졸계 로다민 염료의 합성 및 특성 ” (2016)

[37] 최경호 “항생제의 환경오염에 대한 인체노출평가 연구” 식품의약품 안전청 (2007)

[38] Hossein Fattahimoghaddam , Tahereh Mahvelati-Shamsabadi , Byeong-Kyu Lee “ Efficient Photodegradation of Rhodamine B and Tetracycline over Robust and Green g-C3N4 Nanostructures: Supramolecular Design “ Journal of Hazardous Materials 403 (2021) 123703

[39] 한국환경산업기술원 “동물용 항생제의 환경영향과 잔류 항생제 분석 기술”

[40] Seok Kyun Jeong, Jung-Bum Chun “Principle and Application of Scanning Electron Microscope”

[41] Zhenwei Han, Nan Wang, Hai Fan, Shiyun Ai “Ag nanoparticles loaded on porous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic activity for degradation of phenol“Z. Han et al. / Solid State Sciences 65 (2017) 110-115

Abstract

Synthesis and modification of carbon nitride material and its application in removing contaminants under visible light irradiation

Yun-Seol Hwa

Department of Civil & Environmental Engineering
Graduate School, University of Ulsan

Various industries have grown around the world, and as a result, wastewater contains non-degradable organic chemicals such as pesticides, pharmaceuticals, and cosmetics. Various methods of removal techniques have been developed to remove hardly decomposable organic compounds, and among them, studies on the treatment efficiency of hardly decomposable organic substances using a visible light-reactive photocatalyst are being conducted.

In this study, the photolysis efficiency of Rh B and TC aqueous solutions under visible light was investigated using the synthesized photocatalyst, W-g-C₃N₄ (W/CN-SUP). The purpose is to effectively remove contaminants by checking whether the synthesized photocatalyst designed to solve the problem of recombination can photodegrade under visible light. In this study, a supramolecular was made using Melamine, Cyanuric acid and Thiourea as precursors and then a W-g-C₃N₄ photocatalyst was synthesized by heterojunction using Tungsten Oxide. After that, the physical/chemical properties were analyzed using various analysis equipment. Under visible light, the concentrations of Rh B and TC aqueous solutions were 12ppm and 20ppm, respectively, the amount was prepared in 15 ml and the photoactivity was confirmed through photolysis experiment.

First, 2 g of Melamine, Cyanuric acid, and Thiourea were used. Then, Tungsten Oxide was bonded to the supramolecular made of the three precursors and pyrolyzed at 540°C. for 4 hours to

synthesize W-g-C₃N₄ (W/CN-SUP). The synthesized photocatalyst was confirmed by a variety of analysis equipment such as scanning electron microscope (SEM), EDS, X-ray diffraction (XRD), TGA, TEM, and LC-MS to confirm the structure and synthesis results.

The synthesized W-g-C₃N₄ was photodegraded under visible light with Rh B and TC aqueous solution. About 100% of Rh B was decomposed during 8 minutes of irradiation with visible light. It was confirmed that more than 80% of TC was degraded within 15 minutes of visible light irradiation.

Accordingly, it was confirmed that W-g-C₃N₄ can be used very effectively for the removal of organic substances.