



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

MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 이질접합에 의한 수중  
유기 화합물의 가시광촉매 분해 연구

Visible-light photocatalytic degradation of  
organic compounds from water by  
well-organized MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction

울산대학교 대학원  
친환경산업·에너지자원융합전공  
김 보 현

MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 이질접합에 의한 수중  
유기 화합물의 가시광촉매 분해 연구

지도교수 이병규

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2022년 2월

울산대학교 대학원  
친환경산업 · 에너지자원융합전공  
김보현

김보현의 석사학위 논문을 인준함

심사위원 이 병 규 (인)

심사위원 박 흥 석 (인)

심사위원 경 대 승 (인)

울 산 대 학 교 대 학 원

2022 년 02 월

## 국 문 요 약

### MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 광촉매 합성 및 가시광선 조사 하에서의 수중 유기물 광분해 특성분석 연구

울산대학교 대학원  
친환경산업 • 에너지자원융합전공  
김 보 현

과거부터 현재까지 산업혁명이 발생하고 빠르게 산업사회가 진행되었고, 전 세계적으로 산업이 고도로 성장하였으며 이에 따라 모든 방면에서 인간의 삶의 질이 올라갔다. 하지만 그에 따라 여러 종류의 폐기물들이 발생하였고 자연에 축적되어왔다. 당연하게도 축적된 폐기물들은 인간뿐 아니라 동물, 식물 가릴 것 없이 자연환경 전체에 환경오염을 발생시키고 있다. 따라서 이렇게 발생한 폐기물들을 처리하여 환경오염을 해결하는 것이 사회의 가장 중요한 숙제가 되었다.

산업체와 가정 등에서 나오는 폐수 속에는 의약품, 살충제, 화장품 등의 난분해성 유기화학물질들이 다량 포함되어 있었고, 이것들은 수질오염을 일으키는 원인이 되었다. 이 문제를 해결하기 위해 생물학적, 물리학적, 화학적 처리 방법 등이 개발되었다.

본 연구에서는 화학적 처리 방법 중 하나인 광촉매를 이용하기 위하여 기존의 광촉매가 가지고 있던 단점을 보완하여 가시광선 하에서 활성이 가능한 광촉매를 합성한다. 그리고 수정기술등을 통해 광촉매의 성능을 끌어올려 수중의 난분해성 유기화합물들을 효과적으로 분해하는 방법에 대해 연구하는 것을 목적으로, 먼저 Melamine과 Cyanuric acid, Thiourea를 Supramolecular chemistry를 통해 안정적이고 넓은 표면적을 지닌 전구체 카본질화물(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)을 합성하고 Molybdenum을 이용하여 Metal - Heterojunction을 하여 최종적으로는 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 제조한다.

제조한 광촉매를 사용하여 Rhodamine B와 Tetracycline 수용액의 광분해 효율을 조사하였는데, Rh B의 경우 가시광선 하에서 약 10분 이내에 100% 정도 분해되었고, TC는 가시광선 하에서 약 30분 이내에 100% 정도 분해되는 높은 효율을 보여줬다.

제조된 광촉매는 XRD(X-ray diffraction), XPS(X-ray Photoelectron

Spectroscopy) TGA(Thermogravimetric analysis), FE-SEM(Scanning Electron Microscope), TAUC PLOTS 분석 등을 이용하여 성공적으로 광촉매가 합성되었음을 확인하고 여러 특성을 분석하였다.

또한 Scavenger test를 통해 Rh B와 TC에 대한  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 의 주요활성 종을 조사하고 LC-MS를 통해 TC의 분해 메커니즘을 나타내었다.

여러 특성분석과 실험을 통해 합성한  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 가 가시광선 하에서 수중의 유기물의 제거에 효과적이며, 추후에 수질오염을 해결하기 위한 하나의 방법으로 활용할 수 있음을 확인하였다.

# 차 례

국문요약

목차

1. 서론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	3
2.1 광촉매의 이해와 기본적인 메커니즘 .....	3
2.1.1 광촉매의 역사 .....	3
2.1.2 광촉매의 활용 분야 .....	5
2.1.3 광촉매의 메커니즘 .....	8
2.1.4 기존의 광촉매 .....	12
2.1.4.1 TiO <sub>2</sub> .....	13
2.1.4.2 ZnO .....	15
2.1.5 기존 광촉매의 한계 .....	17
2.2 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Graphitic carbon nitride) .....	19
2.2.1 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 장점과 단점 .....	21
2.3 Photocatalytic modify techniques .....	23
2.3.1 Supramolecular chemistry .....	23
2.3.2 Molybdenum Metal - Heterojunction .....	24
2.4 Target substance .....	26
2.4.1 Rhodamine B .....	26
2.4.2 Tetracycline .....	27
2.5 연구목적 .....	28

3. 연구방법 .....	29
3.1 연구 재료 .....	29
3.2 광촉매( $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) 합성 .....	29
3.3 광분해 반응 실험 .....	32
4. 연구결과 및 고찰 .....	33
4.1 광촉매 특성 분석 .....	33
4.1.1 XRD(X-ray diffraction) .....	33
4.1.2 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) .....	35
4.1.3 TGA(Thermogravimetric analysis) .....	37
4.1.4 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) ..	38
4.1.5 TAUC PLOTS .....	41
4.2 광분해 활성 성능 .....	43
4.2.1 Rhodamine B에 대한 반응시간에 따른 제거효율 .....	43
4.2.2 Tetracycline에 대한 반응시간에 따른 제거효율 .....	45
4.2.3 Scavenger test .....	47
4.2.4 LC-MS(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry) .....	49
5. 결론 .....	50
참고문헌 .....	53



## 표 목차

Table 1. Redox potential of oxidants <sup>[1]</sup> .....	4
---	---

## 그림 목차

Fig 1. Overview of NO <sub>x</sub> decomposition of photocatalysts.....	5
Fig 2. Hydrogen generation using photocatalysts.....	6
Fig 3. A window coated with photocatalysts.....	7
Fig 4. Photocatalysts self-cleaning effect.....	8
Fig 5. Conduction Band and Valence Band.....	9
Fig 6. Diagram of photocatalytic degradation mechanism.....	10
Fig 7. Crystal structures of TiO <sub>2</sub> (a)anatase, (b)rutile, (c)brookite.....	14
Fig 8. Structure of ZnO <sup>[17]</sup> .....	16
Fig 9. Various band gaps of photocatalysts.....	18
Fig 10. Recombination of photocatalysts <sup>[21]</sup> .....	18
Fig 11. S-Triazine (top) and Tri-s-triazine (bottom) as tectons of g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	20
Fig 12. (a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> monolayer (b) Bulk g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>[24]</sup> .....	20
Fig 13. Various synthesis process conditions of g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>[26]</sup> .....	22
Fig 14. Supramolecular Chemistry of g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [28].....	24
Fig 15. Photocatalytic metal heterojunction <sup>[29]</sup> .....	25
Fig 16. Apply Supramolecular Chemistry to photocatalysts.....	30
Fig 17. Apply Metal - Heterojunction to photocatalysts.....	31
Fig 18. The summary of the photolysis experiment.....	32
Fig 19. XRD patterns of the MoO <sub>3</sub> , BCN, CN, MoO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	34
Fig 20. XPS result of the MoO <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	36
Fig 21. TGA result of the CN, MoO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	37
Fig 22. FE-SEM analysis Image of BCN, CN, MoO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	39
Fig 23. Elemental mapping images of MoO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	40
Fig 24. Band gap energy of MoO <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	42
Fig 25. Photocatalytic degradation of Rhodamine B.....	44
Fig 26. Photocatalytic degradation of Tetracycline.....	46

Fig 27. The Scavenger test results of $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .....	48
Fig 28. Checking the decomposition process of TC through LC-MS.....	50

## 1. 서론

산업혁명이 발생하고 빠르게 산업사회로 진입하여 전 세계적으로 산업이 고도로 성장하여 인간의 삶의 질이 높게 상승하였지만, 이에 따라 다양한 폐기물 또한 발생하였고, 인간과 자연환경에 큰 악영향을 일으키고 있다. 따라서 이러한 폐기물을 처리 및 정화하는 것이 중요한 숙제가 되었다.

이러한 숙제들 중 가장 중요한 것 중 하나가 바로 수질오염 문제인데, 수질은 생활 폐수, 화학공장의 폐수 및 여러 산업시설의 폐수 등에 의해 오랫동안 지속적으로 오염되어왔다. 폐수 속에는 미생물의 힘만으로는 분해가 어려운 유기물인 난분해성 유기물질(Non-biodegradable organic)들이 많이 포함되어 있는데, 이것이 수질 오염의 큰 원인을 차지하고 있다. 이러한 문제를 해결하는 방안으로는 흡착제(Absorption)를 사용하여 수용액으로부터 오염물질을 제거하는 Absorption 방식과 미세한 생물(Microorganism)을 이용하여 오염물질을 제거하는 Microbial degradation, membrane을 사용하여 오염물질을 제거하거나 걸러내는 Liquid membrane 등이 연구되고 사용되어 왔지만, 오염물질 제거를 위해 또 다른 물질을 투여하거나, 제거능력의 제한 및 제거 속도가 느리고 처리 비용이 비싸 수질오염 정화 및 처리에 적용하기에 어려운 부분도 있는 실정이다.

수질오염 문제를 해결하기 위한 또 다른 방법으로 광촉매 기술이 있는데, 광촉매 기술은 1970년대 초 Fujishima가  $TiO_2$  단결정 전극에 빛을 조사하면 광산화 반응과 광환원 반응에 의하여 물이 수소와 산소로 분리됨을 발표한 이후 급속히 연구가 진행되기 시작하였는데, 다른 부가적인 에너지 및 추가적 장치 없이 빛에너지를 화학에너지로 전환해 활용할 수 있는 기술이자 2차 오염물질의 발생을 최소화 할 수 있는 그린 에너지 기술로서 떠오르는 연구 분야이다.

광촉매는 고급산화법(Advanced Oxidation Process)의 원리를 이용해 에너지원으로 빛을 사용하여, 산화력이 매우 뛰어난 Hydroxyl radical( $OH\bullet$ )을 생성하여 난분해성 유기물을 산화 분해할 수 있다.

대표적인 광촉매로는  $TiO_2$ 가 많이 알려져 있으며,  $TiO_2$ 는 지구상에 존재량이 많아 가격이 저렴하고 수급이 안정적이며, 광촉매로서 내구성과 내마모성, 화학적 안정성이 좋지만 자외선 영역의 밴드 갭 에너지(3.0 ~ 3.2 eV)를 가지고 있어 자외선 영역의 빛에서만 반응하여 가시광선을 활용하지 못해 광 효율이 떨어진다는 한계점을 가졌고, 이러한 한계

점을 극복하기 위해 다양한 형태의 광촉매들이 연구되어왔으며, 연구가 되고 있는 광촉매중 하나인  $g-C_3N_4$ 는 가시광 영역에서도 활성이 되는 적절한 밴드 갭(2.7 eV)을 가졌으며, 구하기 쉬운 원소인 C와 N으로 구성되어 있어 저렴한 비용으로도 쉽게 합성이 가능할뿐더러 무독성이며, 화학적으로도 안정적이다. 하지만  $g-C_3N_4$ 도 낮은 표면적과 빠른 재결합 (recombination) 현상 등의 단점이 존재한다.  $g-C_3N_4$ 의 단점을 보완하기 위한 방법으로는 광촉매를 다양한 방법으로 개질하는 것이 있으며, 적절한 방법으로 개질을 한다면, 낮은 표면적을 상승 시킬 수 있고, 광 효율을 떨어뜨리는 현상인 재결합 현상도 충분히 보완할 수 있다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 광촉매의 이해와 기본적인 메커니즘

#### 2.1.1 광촉매의 역사

1974년 Rook, Bellar 등이 염소의 소독과정에서 발암물질인 트리할로메탄(Trihalo methanes, THMs)이 생성된다는 것을 발견한 이후로 염소에 대한 대안으로 사용된 물질이 오존인데, 오존은 염소에 비해 살균 작용이 뛰어나고 THMs에 대한 분해 능력이 있었으나, 선택적으로 반응하기 때문에 여전히 수중에 유기물이 존재하였다. 이러한 기존의 단점을 극복하기 위한 방법으로 제시된 것이 고급 산화 법(Advanced Oxidation Process, AOP) 공정으로, 이것은 인위적으로 Hydroxyl radical(OH•)을 생성시켜 오염물질을 제거하는 방법으로 Hydroxyl radical(OH•)은 다른 산화제에 비해 산화력이 매우 높고(Table 1), 비선택적으로 반응하기 때문에 유기화합물과 같은 난분해성 물질에도 매우 효과적이다.[1] 광촉매도 이러한 원리를 이용한 AOP 공법의 하나로써, 1967년, 일본의 Fujishima 교수는 용액 중에 빛을 조사한 TiO<sub>2</sub>(이산화 티타늄) 전극에서 기포가 발생하는 것을 발견하였다. 이것을 통하여 TiO<sub>2</sub> 전극에서는 산소, 다른 한쪽의 Pt(백금) 전극에서는 수소가 발생됨을 확인하였고, 연구결과를 1972년 Nature에 게재되면서 알려지게 됐고, 초기에는 태양 에너지를 이용하여 화학연료의 합성과 특히 물의 광분해에 의한 수소 제조의 목적으로 연구가 진행됐다. 후에 에너지 전환뿐 아니라 다양한 난분해성 환경오염 물질의 분해와 광촉매의 다양한 기능성에 고안된 코팅 및 다양한 소재로서의 적용 등으로 연구 분야의 확대와 심층이 이루어졌다.

광촉매 제품의 전 세계시장은 2009년 8억 4,800만 달러에서 연평균 14.3%씩 증가하여 2014년에는 17억 달러로 성장할 것이라 예측하였다. 광촉매의 본고장인 일본의 경우에는 1999년 미쯔비시 종합연구소는 2005년 광촉매 시장 규모를 1조엔 이라고 예측하였고, 수 처리보다 대기정화분야를 중심으로 시장 규모가 커지고 있다.

국내의 경우, 광촉매 산업을 분야별로 구분하여 보면 원료 분야(23.5%), 대기 환경(18.2%), 수질정화(14.7%) 등으로 나타났다. 우리나라의 광촉매 재료 시장규모는 2007년 약 664억 원 규모이며, 2012년

1,801억 원 규모까지 증가한바 있다. 국내의 광촉매 시장은 성형체를 제외한 분산 재료의 시장만 형성되어 있으며, 광촉매 원료 시장은 수십 톤 정도로 일본에 비해 작은 규모이나 관련 제품 출시 및 연구개발이 진행되어 향후 시장이 성장할 것으로 예측된다.[2]

Table 1. Redox potential of oxidants<sup>[1]</sup>

Species	Potential(Volts)
Fluorine	3.03
Hydroxyl Radical	2.80
Atomic Oxygen	2.42
Ozone	2.07
Hydrogen Peroxide	1.78
Perhydroxyl Radical	1.70
Permanganate	1.69
Hypobromous Acid	1.59
Chlorine Dioxide	1.56
Hypochlorous Acid	1.50
Hypoioaous Acid	1.46
Chlorine	1.36
Bromine	1.0
Iodine	0.73

## 2.1.2 광촉매의 활용 분야

광촉매는 다양한 분야로의 실용화를 위한 연구가 활발히 진행되어오고 있으며, 이미 실생활에 적용되어있는 경우도 어렵지 않게 찾아볼 수 있다.

### (1) 대기 정화 분야

광촉매 활용의 대표적인 분야로서, 현재 우리나라의 대기오염 정도는 미세먼지를 포함하여 다양한 요인들에 의해 심각해져 있으며, 정부에서도 이에 대응하여 여러 가지 정책을 수립 및 시행하고 있다. 오염물질로는 NO<sub>x</sub>(질소산화물)를 말할 수 있는데, 이를 제거하기 위한 방법으로 광촉매 기술이 하나의 방법으로 제안 될 수 있다.

질소산화물은 광촉매 반응으로 질소와 산소 이온으로 분해되고 대기 중에 존재하는 질소 이온은 지표면으로 강수에 의해 토양으로 흡수되어 좋은 영향을 줄 수도 있다. 대표적인 기술로는 도로, 보도블록이나 도로의 소음을 없애기 위한 소음벽에 광촉매 기술을 접합시켜 해가 떠있는 동안 광촉매 반응을 일으켜 질소산화물을 제거할 수 있다.(Fig 1.)[4]

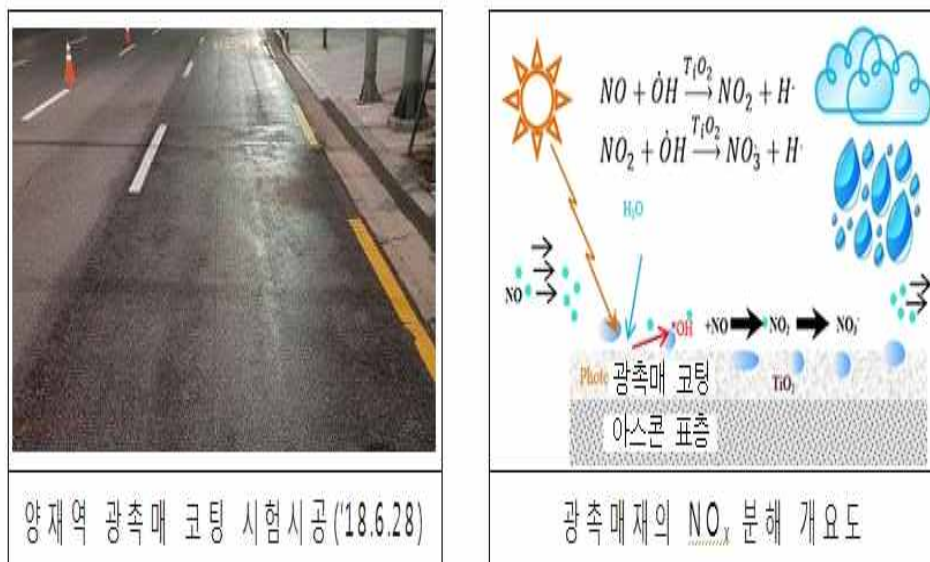


Fig 1. Overview of NO<sub>x</sub> decomposition of photocatalysts



## (2) 수소에너지 생산

세계적으로 탄소중립과 지속가능개발이 중요해짐에 따라 화석연료의 사용량을 계속적으로 제한하고 있다. 따라서 화석연료를 대체할 수 있는 다양한 신재생에너지에 대한 관심이 증가하고 있고 수소 또한 대체에너지로서 각광을 받고 있다. 수소에너지는 신재생에너지를 활용한 물의 전기분해를 통해 쉽게 얻을 수 있었지만, 초기 단계에서는 높은 인가전압이 필요했다. 하지만 광촉매 기술이 발견된 이후에는 활용함으로서 기존보다 낮은 인가전압으로 수소에너지를 발생 시킬 수 있었다. 최근에는 전기 분해가 아닌 빛의 조사만으로 수소를 생산하는 기술이 주목받고 있다. 이렇게 생산된 수소는 수소자동차등 여러 분야에서 화석연료를 대체할 수 있을 것 이라고 기대된다.(Fig 2.)[4]

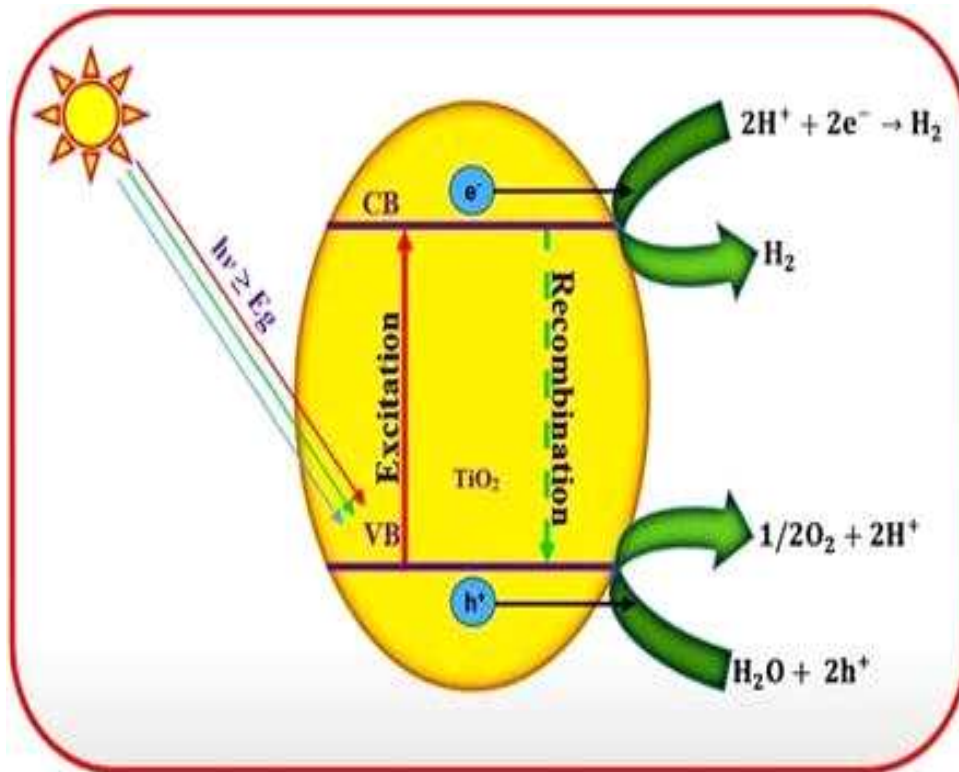


Fig 2. Hydrogen generation using photocatalysts

## (2) 초 친수성

초 친수성의 예로는  $\text{TiO}_2$ 를 코팅한 박막 표면에 UV를 조사하면, 물 분자와 반응하여 수산기를 형성하고 이로 인해 표면과 수분 간의 친화력이 높아지게 된다. 이러한 반응에 의해 어떤 물질의 표면에 물방울이 형성되는 것이 아닌, 얇은 막으로 형성되어 흘러 내려간다. (Fig 3.)을 보면 광촉매가 코팅되지 않은 창문의 경우 물방울이 흘러가지 않아 시야를 방해하지만 광촉매가 코팅된 경우에는 물방울이 전부 흘러내려 시야에서 이점을 볼 수 있다. 또한 차량의 사이드 미러 부분에 광촉매의 초 친수성 기술을 적용시키면 비가 오는 날 시야의 확보가 매우 용이해진다.

또한 이러한 초 친수성의 특성을 응용하여 Self-cleaning effect를 기대 할 수 있는데, (Fig 4.)과 같이 건물 외벽이나 차량 및 시설에 광촉매를 코팅하면 강한 산화력과 초 친수성 특성에 의해 표면에 존재하는 오염물을 분해하거나 제거하여 깨끗한 상태를 유지하거나 시야도 확보 할 수 있다.



Fig 3. A window coated with photocatalysts

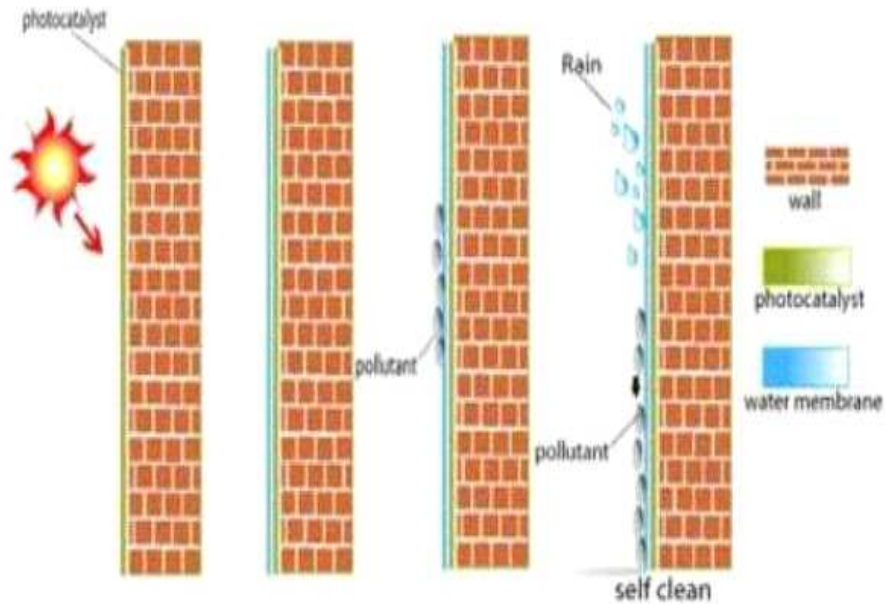


Fig 4. Photocatalysts self-cleaning effect

### 2.1.3 광촉매의 메커니즘

광촉매란 일반적으로 반도체적인 성질을 이용하여 에너지원으로 빛을 사용하여 기질을 활성화 시켜 화학적 반응을 가속화 시켜 산화/환원 반응을 일으킬 수 있는 물질을 말한다. 반도체의 에너지 띠중 전자에 의해 완전히 점유된 가장 높은 에너지의 band를 공유띠(valence band, VB), 전자에 의해 점유되지 않은 가장 낮은 에너지의 band를 전도띠(conduction band, CB)라고 한다. 이러한 VB와 CB의 가장 높은 에너지 경계와 가장 낮은 에너지 경계를 각각 공유 띠 가장자리(valence band edge,  $E_v$ )와 전도띠 가장자리(conduction band edge,  $E_c$ )라고 부르며 이들의 차이( $E_c - E_v$ )가 띠간격 에너지(band gap,  $E_g$ )이다.[5](Fig 5)

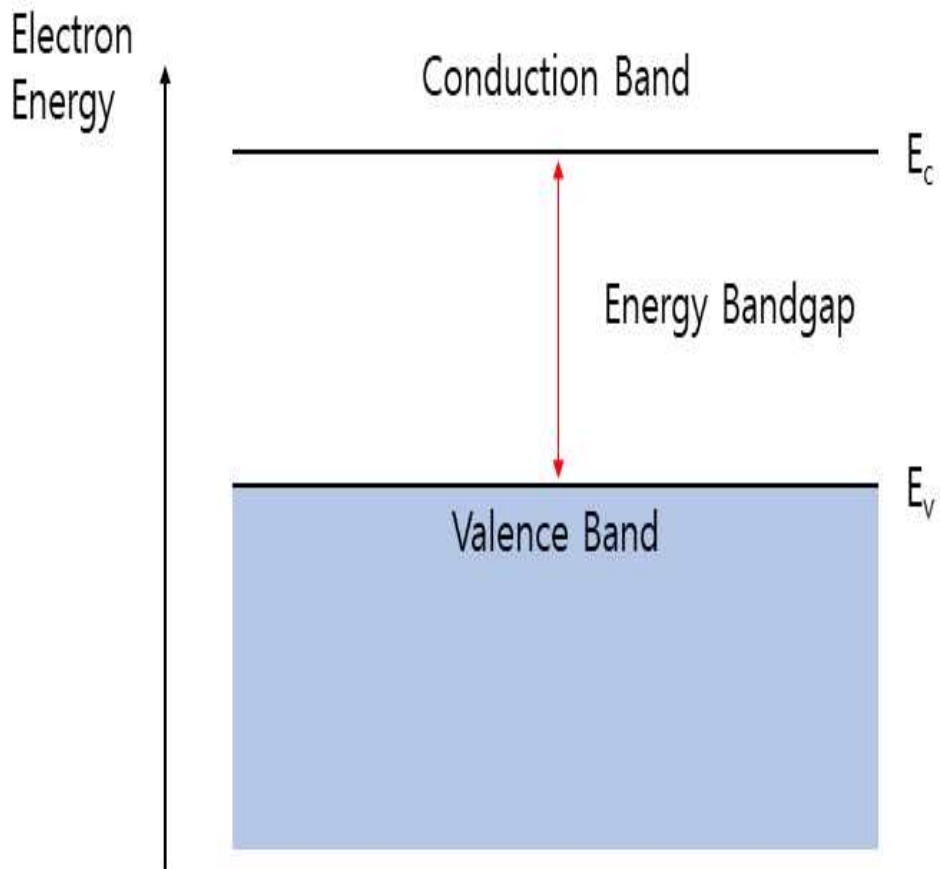


Fig 5. Conduction Band and Valence Band

광촉매 반응은 이러한 반도체의 띠간격(band gap,  $E_g$ ) 에너지에 해당하는 빛의 흡수에 따른 전자쌍의 생성과 뒤이어 일어나는 계면에서의 전자전달에 뿌리를 둠으로 이론적으로는 모든 반도체 물질을 광촉매로 사용할 수 있다. 하지만 실질적으로 효율성이 있는 광촉매는 VB(valence band)와 CB(conduction band)의 위치와 화학적 안정성과 경제성 등을 고려해야함으로, 종류가 제한될 수밖에 없다.

광촉매들이 band gap 이상으로 에너지를 받게 되면 광자( $h\nu \geq E_g$ ) 흡수가 발생하게 되고, 공유 띠(valence band)에서 전도띠(conduction band)의 전자여기 현상이 일어나 VB에는 정공(Hole)이, CB에는 전자(Electron)가 생성되는데, 이것을 전자-정공 쌍 생성(Electron-hole pair generation, EHP)이라고 한다. 발생된 전자에게는 환원반응, 정공은 강력한 산화 반응이 일어난다. 전자는  $O_2$ 를 환원시켜 Superoxide

Radical( $O_2^{\bullet-}$ )을 생성하고, 정공에서는 흡착된  $H_2O$ 와 산화 반응해 Hydroxyl radical( $OH^{\bullet}$ )을 생산한다. 이러한 과정을 통해 생성된 Superoxide Radical( $O_2^{\bullet-}$ )과 Hydroxyl radical( $OH^{\bullet}$ )은 표면에 흡착 및 부착된 불순물을 제거 시킨다. 따라서, 광촉매 반응 과정은 주로 세 가지 주요 단계를 포함한다고 볼 수 있다. (Fig 6)[6][7][8][9]

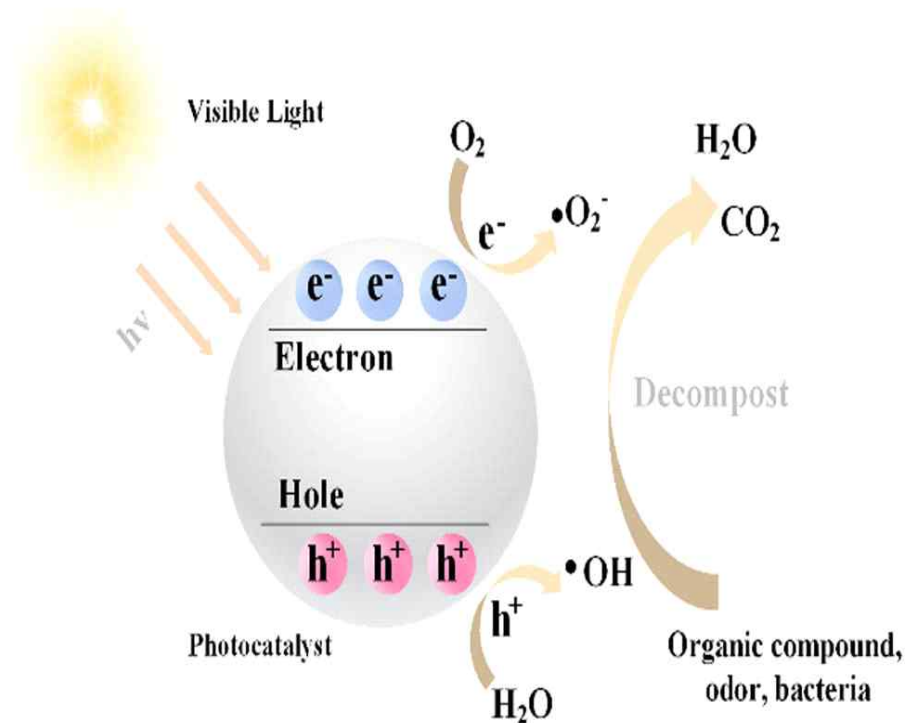


Fig 6. Diagram of photocatalytic degradation mechanism

- (1) 빛에너지를 받아 활성으로 인해 유도된 전자-정공 쌍의 생성
- (2) 광여기 된 전자와 정공이 광촉매 표면으로 이동
- (3) 광촉매 표면에서 산화/환원 반응이 발생

광촉매 활성이 진행될 때 활성화에 필요한 에너지는 Plank 식을 통해 구할 수 있으며, 식은 아래와 같다.

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad [\text{J/photon}]$$

여기서  $h$  = Plank constant ( $6.6256 \times 10^{-34}$  J · s/photon)

$c$  = Speed of light ( $2.9979 \times 10^8$  m/s)

$\lambda$  = Wavelength of radiation (m)

$\nu$  = Frequency of radiation ( $\text{S}^{-1}$ )

$\bar{\nu}$  = Corresponding wavenumber ( $\text{m}^{-1}$ )

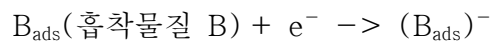
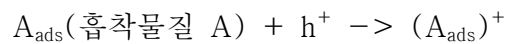
이고 광자 1mol이 흡수한 에너지는 아래와 같이 나타낸다.

$$E = N_o \frac{hc}{\lambda} = 1197 \frac{10^{-4}}{\lambda} \quad [\text{kJ/mole}] \text{ or } [\text{kJ/einstenin}]$$

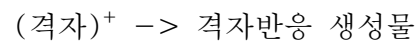
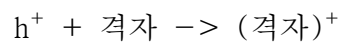
여기서  $N_o$  = Avogadro's number

또한, 광촉매 효과로 인해 생성된 전자-정공 쌍은 3가지 반응 중 한 가지 반응을 통해 소멸하게 된다.[10]

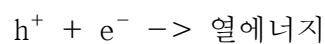
<1> 광촉매 반응



<2> 격자의 변화



<3> 전자와 정공의 재결합



보통의 광촉매 반응일 경우 외부에서 빛에너지를 받아 반응이 진행되고 광촉매가 변화하지 않는 (1) 반응처럼 진행되다가 최종적으로 전자가 전공이 결합하는 형태가 된다. (2) 반응의 경우에는 자가 반응이 일어나는 경우로 초기 광촉매 연구에 이용된 CdS와 같은 물질에서 일어나는 광부식(photocorrosion)이 일어나는 반응을 나타낸 것이다. (3) 반응은 여기된 전자와 정공이 직접 반응하는 것을 표현한 것이다.[11]

#### 2.1.4 기존의 광촉매

일반적으로  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $SiC$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SrTiO_3$ ,  $V_2O_3$  등이 광촉매로 연구되어지고 있으며, 다양한 광촉매중에서도  $TiO_2$ 는 빛을 받아도 변하지 않아 반영구적으로 사용이 가능하지만,  $ZnO$ 와  $CdS$ 는 빛을 흡수함으로써 촉매 자체가 빛에 의해 분해되어 유해한  $Zn$ ,  $Cd$  이온을 발생시킨다는 단점을 갖고 있다. 또한,  $TiO_2$ 는 모든 유기물을 산화시켜 이산화탄소와 물로 분해하지만,  $WO_3$ 는 특정 물질에 대해서만 광촉매로서 효율이 좋고, 그 외에는 효율이  $TiO_2$  만큼 좋지 않아 사용하는 영역이 매우 제한되어 있다.

위에서 보듯이, 산화환원 반응에 사용되는 반도체 물질의 종류는 매우 다양하지만, 실제 광촉매 반응에 사용하는 것들은 극히 제한적이고 일반적으로 다음과 같은 요구조건이 만족되어야 한다.

- {1} 광학적으로 활성이 있으면서 광 부식이 없어야 한다.
- {2} 생물학적으로나 화학적으로 비활성이어야 한다.
- {3} 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수 있어야 할 뿐 만 아니라 경제적인 측면에서도 저렴해야 한다.

광촉매 반응에 대한 산화물 활성은  $TiO_2 > ZnO > ZrO_2 > SnO_2 > V_2O_3$ 의 순으로 알려져 있다. 광촉매의 조건과 활성을 고려해 볼 때, 에너지를 받아도 자신은 변화하지 않으면서 반영구적으로 사용할 수 있고, 염소( $Cl_2$ )나 오존( $O_3$ )보다 산화력이 높아 모든 유기물을 이산화탄소( $CO_2$ )와 물( $H_2O$ )로 분해할 수 있는 능력을 가지고 있는  $TiO_2$ 가 대표적인 광촉매로서 많은 연구가 진행되어왔다. 티탄(Ti)은 지구의 지각 중에서 9번째로 많이 함유된 원소로 티탄의 산화물인  $TiO_2$  또한 풍부하기

때문에 가격이 저렴하고, 내구성과 내마모성이 우수한 상태로 촉매로서의 기능을 수행하기 때문에 자신은 변하지 않고, 그 자체로서는 무독성이며, 폐기처리 할 때에도 2차 공해에 대한 염려가 없어서 실용성과 시장성 및 경제성에서 많은 장점을 가지고 있다.

#### 2.1.4.1 TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>의 경우 하나의 물질이지만 anatase, rutile, brookite의 세 가지의 구조를 가지고 있는데(Fig 3), rutile의 결정 구조가 가장 안정한 구조라서 anatase와 brookite도 높은 온도로 처리하면 rutile구조로 결정구조가 변할 수 있다. 이 구조들 중 광촉매로 사용될 수 있는 결정구조는 anatase와 rutile형으로, 두 구조 다 정방정계(tetragonal system)의 결정구조를 갖고 있으며, 6개의 산소원자와 그 중심에 Ti원자 위치하는 형태로 형성되는 팔면체로 되어 있는데 rutile은 팔면체가 모서리를 공유하고 anatase는 변을 공유하는 차이를 가지고 있다.[13]



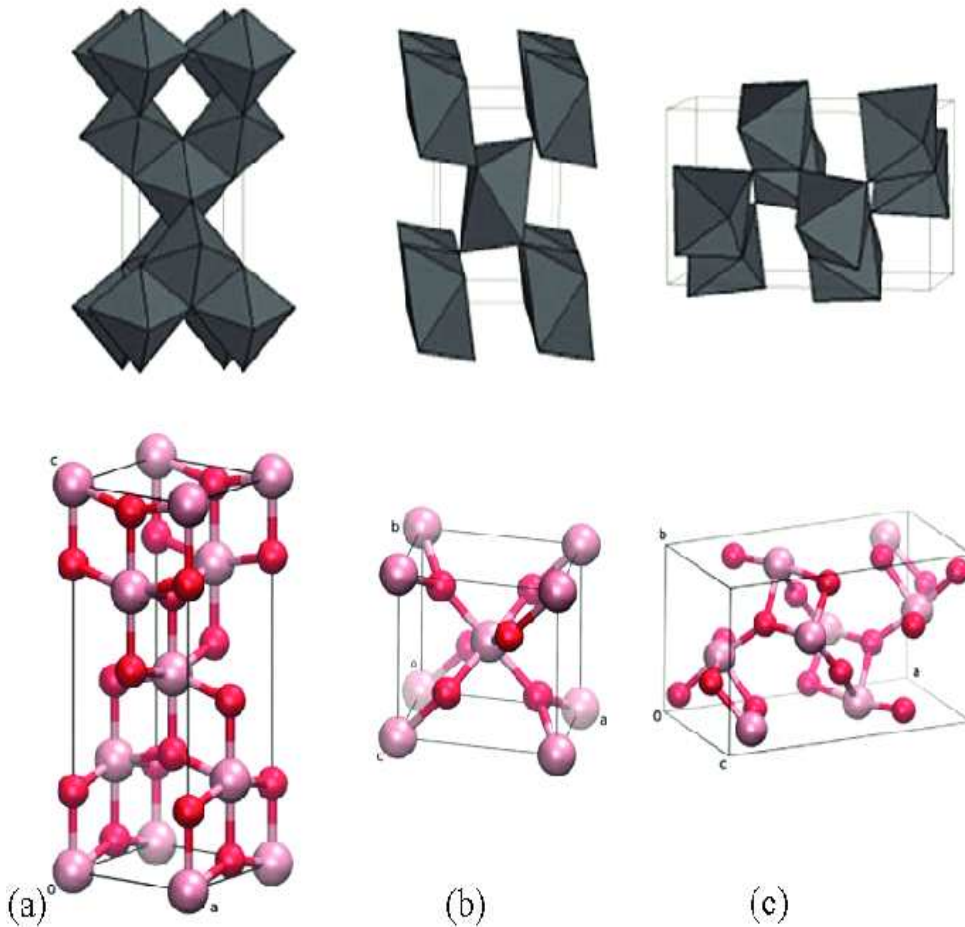
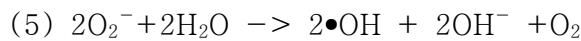
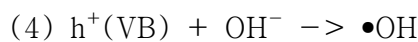
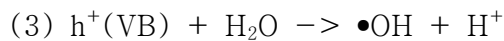
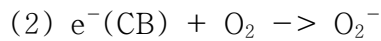
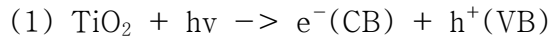


Fig 7. Crystal structures of  $\text{TiO}_2$  (a) anatase, (b) rutile, (c) brookite<sup>[13]</sup>

Rutile 구조와 anatase 구조 중 anatase 구조가 좀 더 일반적으로 나타나는 광촉매 효율을 나타낸다고 알려져 있다. 그 이유는 band gap energy 차이를 말 할 수 있다. anatase 구조의 경우 3.2 eV 로 자외선(<388 nm) 영역의 빛을, rutile의 경우는 3.0 eV 로 가시광선 중에서도 보라 (<413nm) 영역의 빛을 흡수하여야 전자 전이가 가능하다. 또 다른 이유는 전도대의 에너지 준위 자체가 anatase 구조가 rutile형에 비해 약 0.2 eV가 높다. 이것은 anatase와 rutile 구조의 산화력은 비슷한 반면 높은 환원력을 갖는 것을 의미한다. 또한, 실험적인 관찰에 의하면 anatase 구조의 경우 형성된 전자-전공 쌍의 재결합이 비교적 느린 반면, rutile 구조의 경우 전자 - 정공 쌍의 재결합이 빠르게 일어났다.[14][15]

TiO<sub>2</sub>의 반응 메커니즘은 복잡한 라디칼 반응을 수반하여, 반응경로가 분명히 밝혀지지 않는으나 일반적으로는 아래의 반응식과 같다.



말했던 것처럼 고유한 band gap 이상의 에너지를 받게 되면 VB에서 전자가 나와 CB로 전이되고 VB에서는 정공이 생성되어 TiO<sub>2</sub> 표면으로 이동하여 전자는 식 (2)과 같이 흡착되어 있는 산소와 반응하여 Superoxide Radical(O<sub>2</sub>•-)을 생성하고, 정공은 식 (3), (4)와 같이 주위에 흡착된 물과 반응하여 산화력이 뛰어난 Hydroxyl radical(OH•)을 형성한다. 이렇게 형성된 Superoxide Radical(O<sub>2</sub>•-)과 Hydroxyl radical(OH•)은 주위의 유기화합물 등을 산화하여 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>의 무해한 물질로 분해 및 제거하게 된다.[16]

#### 2.1.4.2 ZnO

ZnO는 약 3.31eV을 가지는 무기 화합물 반도체 물질로써, Rocksalt, Zinc blende, Wurtzite의 3가지 결정 구조를 갖는다.(Fig 8.) Zn과 O는 사면체 결합으로 이루어져 있다. 격자 상수는 a = 0.3249nm, c = 0.5205nm, u = 0.345의 값을 가지고 있으며 녹는점이 1975°C로 열적 안정성이 뛰어나다.

광촉매적 특성을 살펴보면 ZnO는 Zn과 O의 강한 결합력으로 인해 2000°C 정도의 높은 용점을 가지고 있고, 외부 압력에 대한 저항성이 우수하고 빛에너지를 받아도 광부식이나 광촉매 자체의 변화도 없어 광전소자, 압전소자, 가스 센서, 디스플레이, 태양 전지 등 투명전극으로서 많은 사용 및 연구가 진행되고 있다.

TiO<sub>2</sub>가 다양한 광촉매 중에서도 높은 산화 능력, 광촉매의 안정성 등 가장 높은 효율과 높은 활용률을 보여주어 유기염료들에 의한 수질오염 정화에 많이 이용되고 있지만, 큰 규모로 유기 오염물질 제거에 있어서 TiO<sub>2</sub>는 대량의 UV 빛을 필요로 하여 비경제적인 단점을 가지고 있다. 이러한 이유로 TiO<sub>2</sub>를 대신해 태양광을 좀 더 많이 흡수할 수 있고, 비슷한 밴드갭과 높은 광촉매 효율을 가지고 있는 ZnO가 TiO<sub>2</sub>의 대체제로 연구되었다.[17][18] 또한, TiO<sub>2</sub>보다 ZnO가 제조 시 낮은 비용과 환경 친화적인 측면에서도 더 우수하다는 평가도 있다.[19]

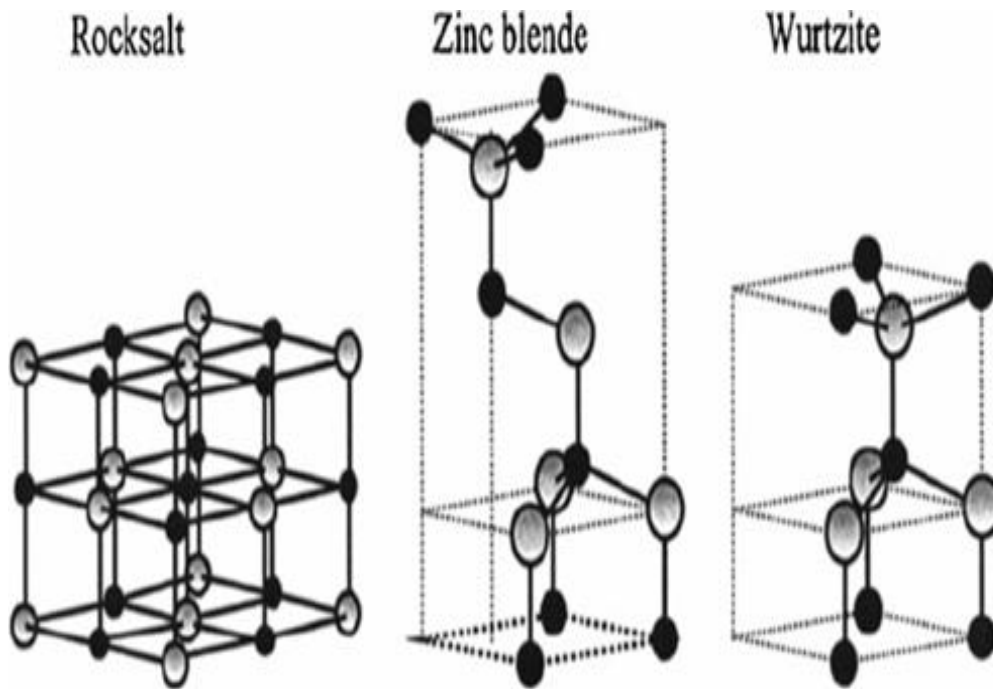


Fig 8. Structure of ZnO<sup>[17]</sup>

### 2.1.5 기존 광촉매의 한계

대표적으로 가장 많이 사용되는 광촉매  $\text{TiO}_2$ 의 한계점을 보면 광촉매로 이용함에 있어 높은 band gap(3.2 eV) 에너지를 가지고 있어 가시광선이 아닌 자외선 영역의 광원을 사용해야한다는 점이 있는데, 자외선은 100nm~400nm 파장을 가지는 빛의 영역대로서, 에너지 원으로 사용하는 태양광의 약 5%에만 해당하는 구간이다. 이렇게 되면 에너지 효율성 측면으로 보면 불리하다고 볼 수 있다. 또한 자외선을 이용하여 계속 사용한다 하더라도, 가시광선과 비교해보면 경제성도 떨어진다.[20]

이렇게 광촉매들은 각기 다른 밴드갭을 가지고 있어 활성화되는 에너지 영역대가 다르고 가지고 있는 활성 면적도 각각 달라서 하나의 물질 자체로만 광촉매로 사용하기에는 효율적인 측면과 경제적으로 어려운 부분이 있다.(Fig 9.) 또한 광촉매는 전자와 정공이 각각 반응에 참여해야지만 광촉매로의 효율 가치를 가지지만, 2.1.3의 <3> 반응처럼 광촉매 반응 시 전공과 전자가 각각 반응에 참여해 직접 재결합이 일어나지 않아야 광촉매로서의 활성을 가지게 되지만, 전자나 정공이 계속 유지되지 않고, 다시 합쳐지는 경우가 있는데, 이러한 현상을 재결합(recombination)현상이라고 한다.(Fig 10.)

기존 광촉매들은 재결합 현상이 빠르다는 단점을 가지고 있는데 이것은 활성이 된 광촉매가 오랜 시간 유지되지 못하고, 빠르게 효과가 감소한다는 것인데, 재결합이 빠르면 광촉매의 효율적 측면에서 지대한 문제가 생겨, 광촉매로서의 효율 가치가 상당히 줄어든다고 볼 수 있다.

따라서 이런 재결합 현상을 늦추거나 막는 것이 광촉매 연구의 중요한 부분이 되었고, 연구자들은 band gap을 수정하거나 금속 및 비금속의 도핑과 금속 산화물을 헤테로 접합(heterojunction), 광촉매 구조의 개질 등을 통하여 방법을 연구중이다.[21]

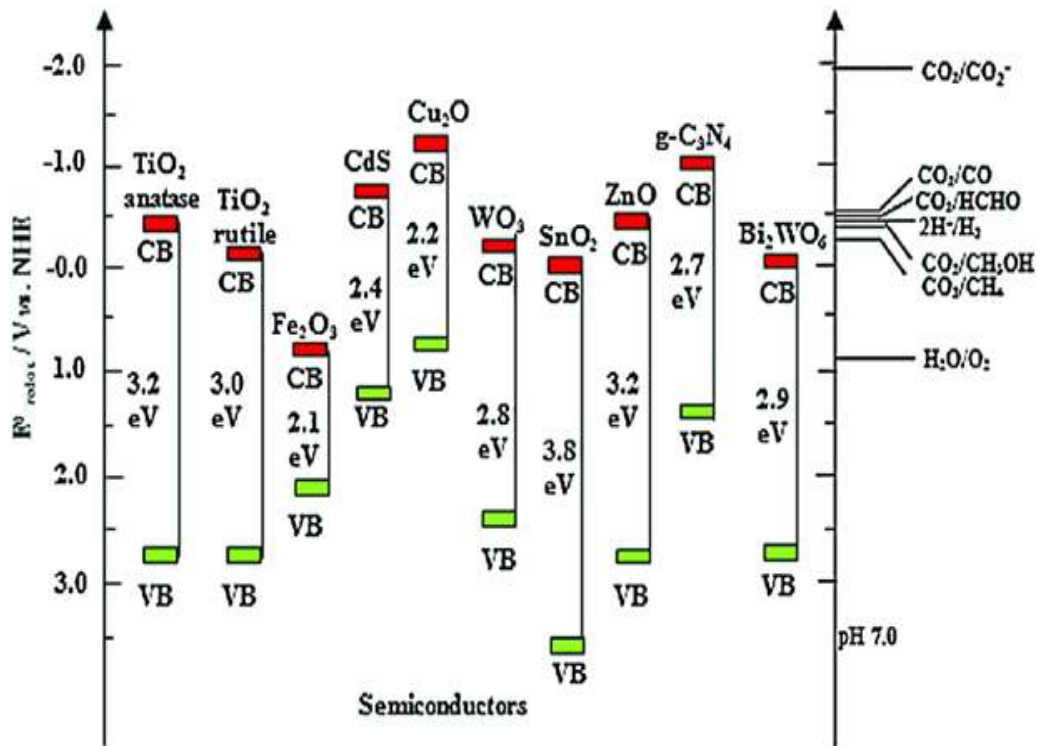


Fig 9. Various band gaps of photocatalysts

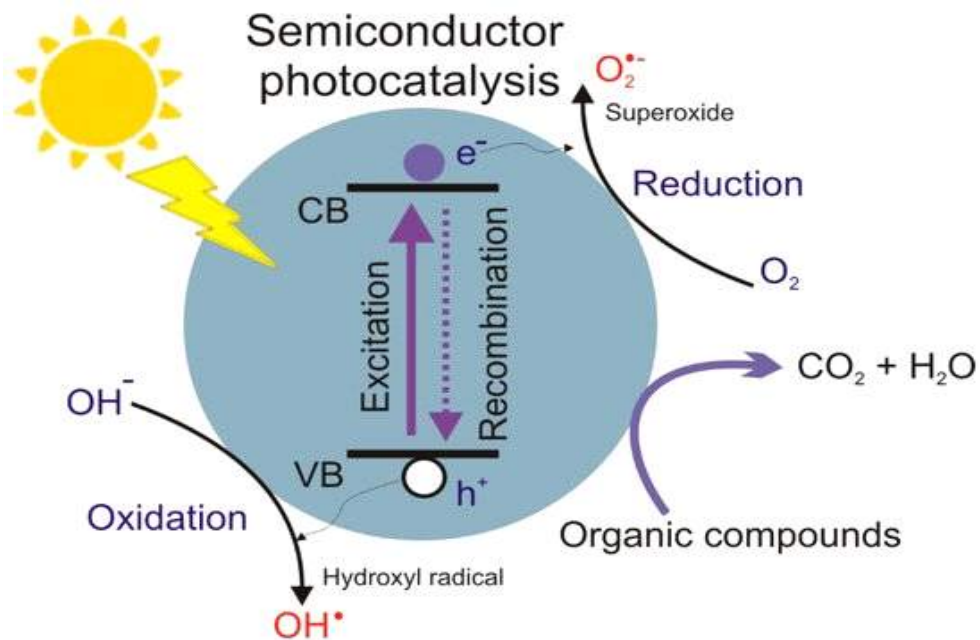


Fig 10. Recombination of photocatalysts<sup>[21]</sup>

## 2.2 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Graphitic carbon nitride)

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 2009년 Wang과 동료들이 Nature Materials에 발표된 이후로 오염물질의 분해, 이산화탄소 감소와 같은 다양한 에너지 및 환경 광촉매적 응용을 위한 이상적인 후보로 떠오르고 있다. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 금속이 없는 고분자 n형 반도체로서 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 기반물질로 다양한 형태의 새로운 물질을 만들 수 있는 독특한 전기적, 광학적, 구조적 및 물리화학적 특성과 같은 많은 유망한 특성을 가지고 있다.

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 구조는 총 7개로 α-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, cubic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pseudocubic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-h-triazine, g-heptazine, g-o-triazine가 있으며, 각각의 밴드갭 또한 서로 다른 값을 가진다.[22] 구조 중에서도 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 구성하는 기본 구조 단위는 triazine(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)와 tri-s-triazine/heptazine(C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>)고리이다.(Fig 11.) 이 구조는 melamine, cyanamide, thiourea 등등의 물질들이 반응하여 빌딩 블록 구조를 나타내며 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 구성한다.[23] 또한 중축합 반응에 의해 여러 층을 형성하여, 각 층 사이의 발데르 발스의 힘(Van der waals forces)에 의해 층들이 쌓여 흑연(graphite)과 비슷한 구조체를 형성하기 때문에 Graphitic carbon nitride(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)라는 이름이 붙었다.(Fig 12.)[24]

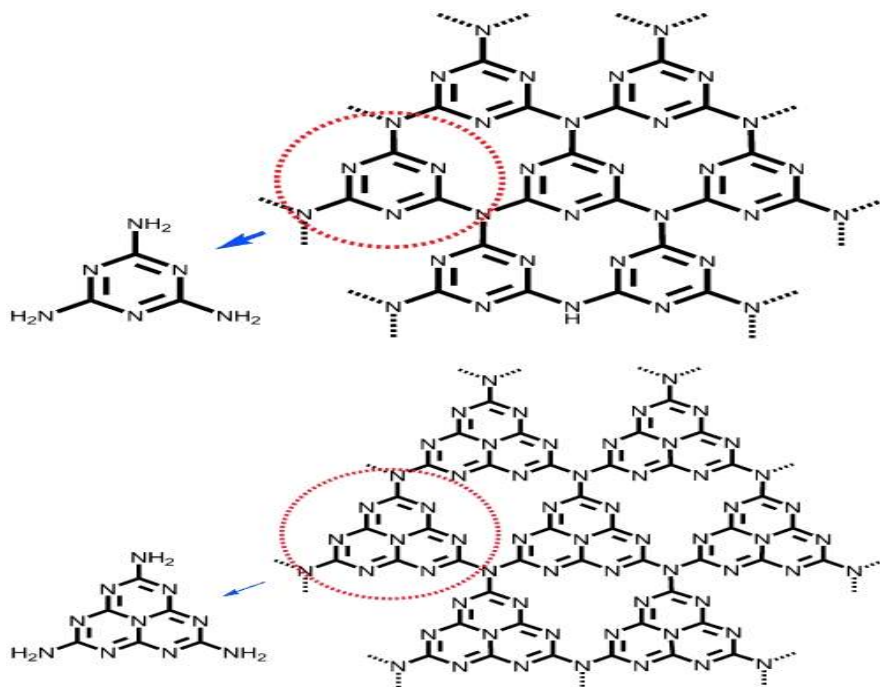


Fig 11. S-Triazine (top) and tri-s-triazine (bottom) as tectons of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

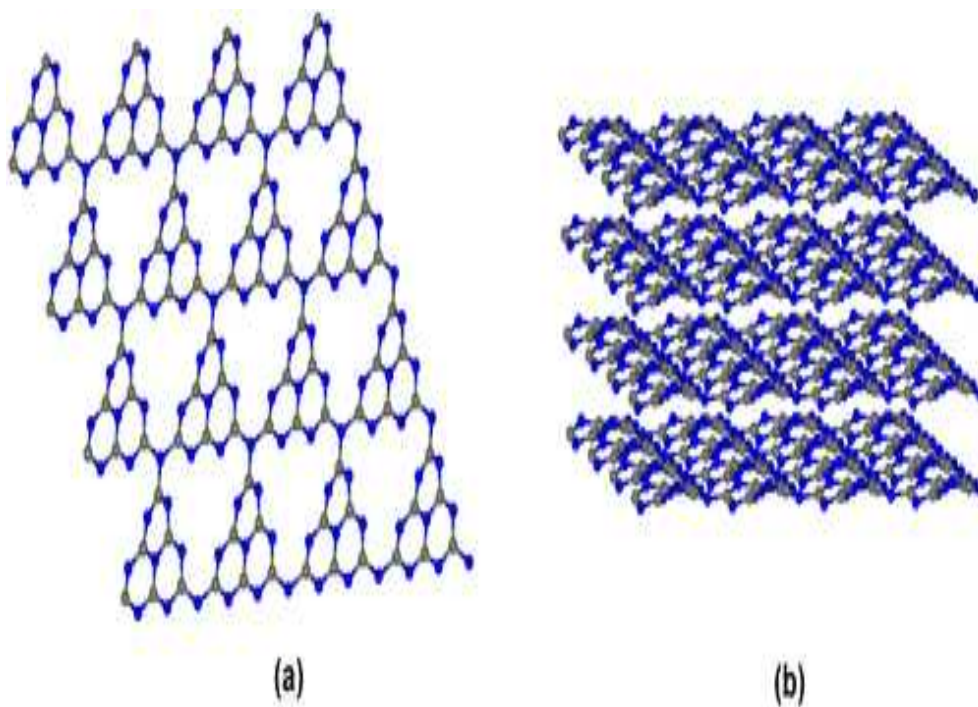


Fig 12. (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> monolayer (b) Bulk g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[24]</sup>

### 2.2.1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 장점과 단점

태양광에서 많은 가시광선 영역의 에너지대에서 활성이 되려면 밴드갭이 3.1 eV 이하여야 하지만 가장 많이 사용되는 광촉매의(TiO<sub>2</sub>, ZnO) 경우 밴드갭이 3.1 eV 이상이라서 가시광선에서는 광촉매의 기대만큼의 활성을 기대할 수 없다. 이에 반해 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 가시광선에서 활성이 가능한 적절한 밴드갭인 2.7 eV 를 가지고 있어 광촉매의 온전한 활성이 가능하다.

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 증축합 효과에 의한 여러층 사이에 강한 반데르 발스의 힘이 작용하고 있어 화학적으로 안정성이 뛰어나 톨루엔, N,N-디메틸포름아마이드(DMF), 물, 산과 염기 그리고 알코올 등 많은 화학적 용매에 용해가 잘 되지 않고 높은 압력과 높은 온도에도 안정한 물질이다.[25]

또한 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 구조를 보면 지구에서 풍부한 원소인 탄소와 질소로 이루어져있다. 이 말은 원료가 되는 물질들을 쉽게 구할 수 있어 경제적 측면에서 장점을 가지고 있고 여러 원료 물질을 이용하여 다양한 공정 조건으로 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 제조할 수 있어 광촉매 중에서도 상용화하는데 큰 이점을 가지고 있다고 볼 수 있다.(Fig 13.)[26]

그리고 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 다른 광촉매와 다르게 금속 원소를 포함하고 있지 않아 광촉매를 다 사용하고 난 후 처리할 때 환경적으로 문제가 되지 않고 부담이 적다.



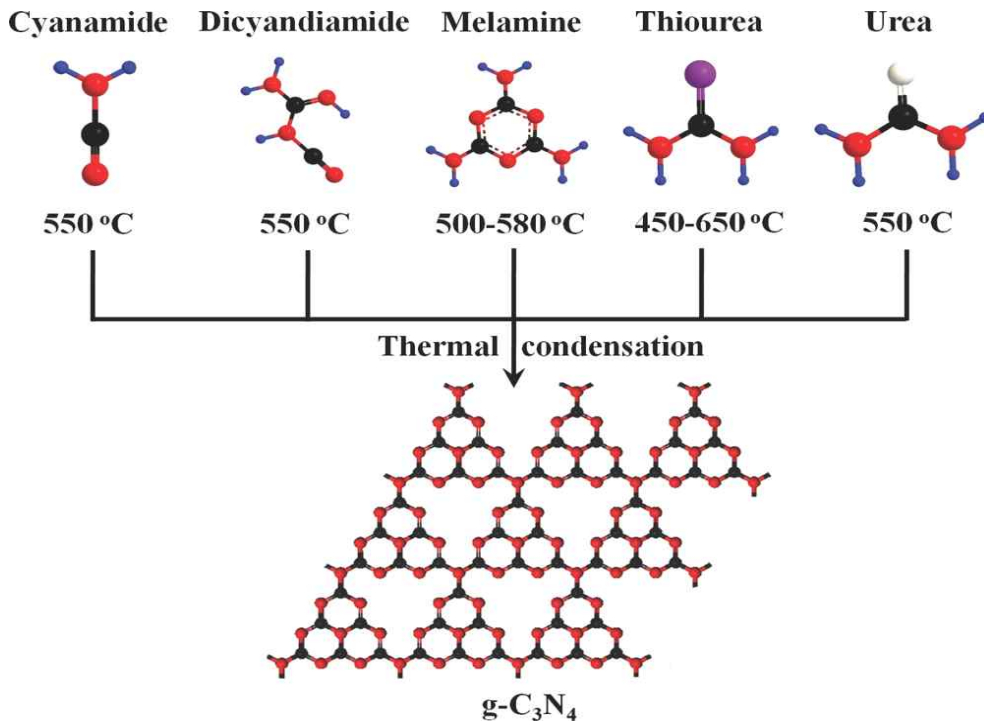


Fig 13. Various synthesis process conditions of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[26]</sup>

많은 장점을 가진 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에도 단점이 존재하는데, 광촉매의 성능을 떨어뜨리는 재결합 현상이 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 구조와 특징 때문에 비교적 빠르게 진행된다는 것이다. 또한 표면적이 넓지 않아 오염물 분해나 수소 생산 효율이 급격히 떨어지게 된다는 것이다.

## 2.3 Photocatalytic modify techniques

광촉매를 단일 물질로 사용하기에 밴드갭과 표면적 문제 등으로 인해 많은 제한이 있다. 이것을 개선하기 위해 많은 연구자들 다양한 기술을 개발하고 사용하여 광촉매의 표면을 수정하거나 밴드갭을 수정하고 있다. 광촉매를 수정하는 기술에는 대표적으로는 유기 재료와 반도체의 커플링을 통한 표면 수정과 질소, 할로젠, 황, 붕소, 탄소 등을 이용하는 비금속 도핑 밴드갭 수정 및 금속 도핑에 의한 밴드갭 수정이 있다.[27]

본 연구에서는  $g-C_3N_4$ 의 단점이던 빠른 재결합 현상을 보완하기 위해 금속 도핑에 의한 밴드갭 수정 기술을 사용하고 낮은 표면적을 개선하기 위해 표면적 수정기술인 supramolecular chemistry(초분자화학)기술을 적용하였다.

### 2.3.1 Supramolecular Chemistry(초분자화학)

Supramolecular Chemistry는 수소 결합, 정전기 상호작용, 전하 이동 상호작용 등 분자 사이에서 작용하는 힘들에 의해 안정된 초분자를 만드는 것으로 광촉매 뿐 만 아니라 다양한 분야에서 폭 넓게 사용되고 있는 기술이다.

$g-C_3N_4$ 에 supramolecular를 적용하면 비공유 수소 결합 상호작용에 의해 작았던 유기분자들이 합치고 조립되어 초분자 구조체(supramolecular assembly)가 형성이 된다. 이것은  $g-C_3N_4$ 만들 때 고온으로 열을 가하다 보면 고체에서 기체로 바로 변화되어 사라지는 sublimation(승화)현상이 발생 하지만 supramolecular를 적용하면 sublimation현상을 방지하고 초분자 구조체가 됨으로서, 낮았던 표면적도 획기적으로 상승시킬 수 있다.(Fig 14.)[28]

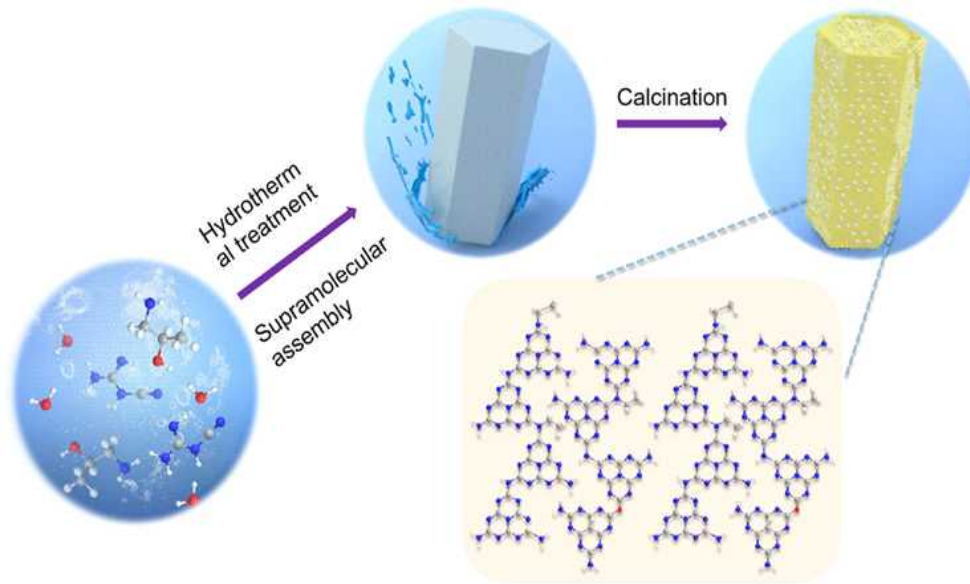


Fig 14. Supramolecular Chemistry of  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[28]</sup>

### 2.3.2 Molybdenum Metal - Heterojunction

Metal - Heterojunction 기술은 광촉매에 Co(코발트), 바륨(Ba), 망간(Mn), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe)을 비롯한 다양한 금속을 도핑 시켜 광촉매의 성능을 향상 시키는 것으로  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  구조 안의 비어있는 공간에 금속 원자가 들어감으로서 전자구조 조정과 광 생성 전자 전달을 가속화하는 방향으로 광촉매 표면 역학을 촉진시킨다. 또한 보통 금속들은 d오비탈을 지니고 있는데 이러한 d오비탈은 광촉매 활성화에 필요한 전자와 홀을 추가적으로 제공할 수 있어 재결합 속도를 늦추어  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  광촉매의 큰 단점 이었던 빠른 재결합 현상을 보완할 수 있다.(Fig 15.)[29]

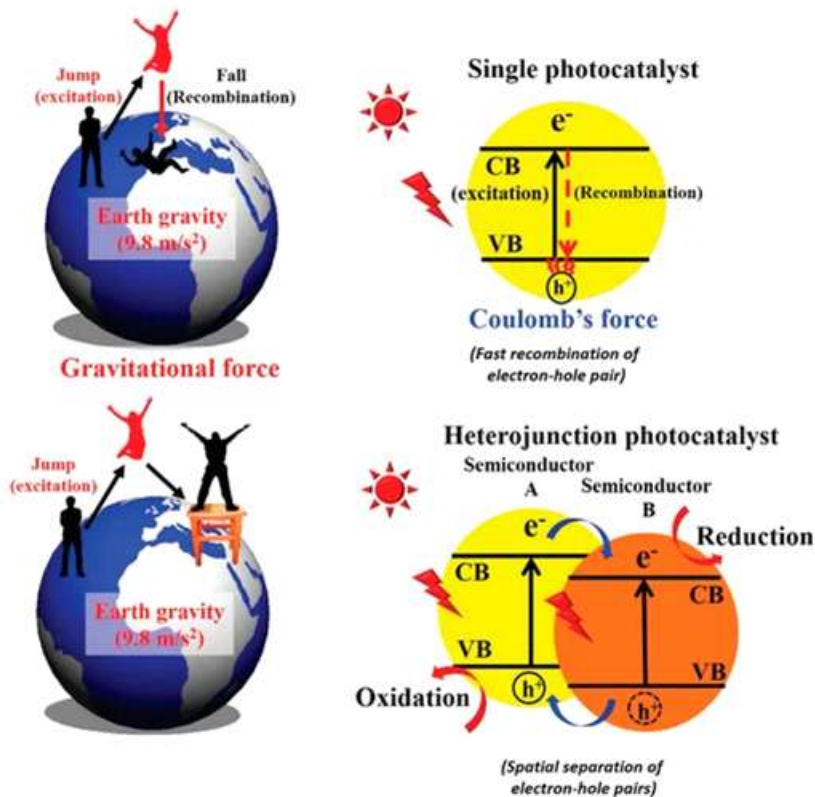


Fig 15. Photocatalytic metal heterojunction<sup>[29]</sup>

원자 번호 42번인 Molybdenum(몰리브데넘)은 주기율표 6족에 속하고 있는 금속으로 은회색의 광택을 내는 금속으로 지구상에 두루 퍼져있다.

고대로부터 필기구에 사용된 Molybdenum은 초기에 발견되었을 때 흑연과 아주 비슷하여 자주 혼동되었지만 1778년 스웨덴의 과학자 칼 셸레가 몰리브데넘 광물과 흑연은 다른 것이라는 것을 밝혀냈다.

Molybdenum은 모든 생명체에 소량으로 존재하고 생리작용을 진행시키는 등 생명체에게 꼭 필요한 물질이다. 대표적인 작용은 질소고정작용을 행하는 니트로게나제로, 대기중의 질소를 암모니아로 바꾸는 것이 가능하고 유해한 아황산이온을 산화시켜 무해한 황산이온으로 바꾸는 설과이트옥시다제, 유해한 알데히드를 산화시켜 무해한 카르복시산으로 바꾸는 알데히드옥시다제 등이 있다. 알데히드옥시다제는 알콜 분해 대사에 아주 중요한 효소로, 세포의 에너지원이 되는 아세트산으로의 변화를 일으키는 역할을 하고 있다.

Molybdenum을 철과 섞어 만든 것을 M강이라고 하며 전체 Molybdenum의 90% M강을 만드는데 사용이 된다. M강은 높은 강도와 내열성, 내부식성을 가지고 있어 전차, 우주선, 항공기, 총기류 등 다양한 곳에 사용되고 있다.

본 연구에서는 Molybdenum을 이용하여 광촉매에 metal - heterojunction시켜  $g-C_3N_4$ 에게 전자와 정공을 제공하면 표면을 개질하고 빠른 재결합 현상을 보완하여 좀 더 효율적인 광촉매를 제조하고자 한다.

## 2.4 Target substance

### 2.4.1 Rhodamine B(Rh B)

현대 사회에서 합성 염료는 높은 수요와 경제성으로 인해 천연 염료를 대체하면서 부상하였다. 염료는 주로 섬유, 종이 날염, 가죽, 식품, 제약 및 현미경의 착색제로 사용된다. 염료는 또한 항진균성 및 방부성으로 인해 동물 사료 방부제 및 양식 산업에서 소독제로 사용된다.

합성 염료는 일반적으로 화학적으로나 열적으로 안정하도록 설계가 되어 있어 해당 성분이 포함된 폐수는 적절하게 처리해야하며 수역으로 직접 배출되어서는 안되지만 개발도상국에서는 일반적으로 행해지고 있으며 우리나라도 안전하지 않다.[30]

Rh B는 일반적으로 독성을 가지고 있어 삼키거나 흡입하는 경우 피부를 통해 흡수되어 다양한 병과 장기 이상을 일으켜 인간과 동물들에게 유해하다. 따라서 올바르게 처리되어 무해하게 자연으로 배출되는 것이 중요하다.

본 실험에서는 염료물질의 대표적인 물질이자 다양한 논문에서 염료물질 제거에 관한 광촉매의 성능을 테스트하는 물질로 주로 사용되어 제조한 광촉매와 다른 광촉매를 비교 하는데 적절하다고 판단되어 타겟 물질 중 하나로 설정하였다.

## 2.4.2 Tetracycline(TC)

항생제는 미생물이 생성한 물질로, 다른 미생물의 성장을 방해하고 저해하여 항균작용을 일으켜 인체에 침입한 세균의 감염을 제거하여 인류 역사에 평균 수명을 늘리는 엄청난 역할을 한다.

항생제에도 페니실린(penicillin)계 항생제와 세팔로스포린(cephalosporin)계 항생제 등이 존재하고 있으며 항균범위 및 특징에 따라 1~4세대로 나누어지고 항균범위에 차이를 나타낸다.

항생제는 인간체내에서 대사가 불가함으로 적게는 30%에서 많게는 90%정도가 소변 등으로 배출되거나 다 사용되지 않거나 사용기한이 지난 폐기 처리된 의약품질이 자연으로 배출될 수 있다. 이렇게 배출된 항생제는 여전히 활성을 띠고 있어 수중 생태계 및 환경에 다양한 영향을 미칠 수 있다.[31]

Tetracycline(TC)는 테트라사이클린(tetracycline)계 항생물질로 넓은 항균스펙트럼을 가지고 있어 전 세계적으로 많이 사용되고 있는 항생물질 중 하나이다. 하지만 부작용으로 구토, 설사, 발진 및 식욕부진 등이 있고 8세 미만의 어린이가 사용하는 경우 치아 발육 부진, 신장 문제 등 사용에 주의를 요하는 물질이다. 또한 난분해성 유기물질로 기존의 하/폐수 처리공정 및 정수처리 공정에서 제거가 잘 되지 않고 자연에 배출될 경우에도 타 항생제와 마찬가지로 자연적으로 분해가 되지 않는 크나 큰 단점이 있다. 자연으로 배출된 TC는 식물 및 동물과 인간에게 각종 악영향을 준다.

본 연구에서는 Rh B와 마찬가지로 항생제를 대표할 수 있는 물질이자 다른 항생제 제거 관련 광촉매와의 성능을 비교하기 적절하다고 판단하여 타겟 물질로 설정하였다.

## 2.5 연구목적

본 연구에서는 가시광선에서 매우 낮은 광 활성도를 보여주는  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{ZnO}$ 가 활용도 및 경제적 이점이 떨어진다는 문제점을 대안으로  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 를 제시 할 뿐만 아니라  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 의 단점인 작은 표면적과 정공과 전자가 활성화 된 후 다시 만나서 광촉매의 활성이 떨어지는 재결합 현상을 보완하기 위해 Supramolecular chemistry 기술을 적용하여 광촉매 자체의 안정성과 넓은 표면적을 확보하였고 Molybdenum을 Metal - Heterojunction하여 광촉매 활성을 가속화하는 방향으로 광촉매 표면 역학을 촉진하고 추가적인 전자와 정공을 제공하여 재결합 현상을 보완하도록 합성하였다.

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 를 합성하기 위해 Thiourea, Melamine, Cyanuric acid를 이용하여 Supramolecular 전구체를 만들고 Ammonium molybdate를 사용해 Heterojunction을 진행하여 최종 광촉매인  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 를 합성하였다. 합성한 광촉매는 다양한 분석 장비를 이용하여 광촉매 합성의 성공여부 및 여러 특성을 분석하였다.

또한 타겟 물질로 설정한 Rh B와 TC를 가시광선 하에서 분해 성능 테스트를 진행함으로써 광분해 효율을 확인하여 최종적으로 합성한 물질인  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 가 난분해성 유기오염물질 제거 및 정화의 가능성을 판단하고자 하는 데에 목적을 둔 기초연구이다.

### 3. 연구방법

#### 3.1 연구 재료

본 연구에서는 가시광선 하에서 활성 되는 광촉매( $\text{MoO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ )를 제조 및 합성하기 위해 다음과 같은 물질을 사용하였다.

Thiourea(주대정화금), Melamine(SIGMA-ALDRICH), Cyanuric acid(SIGMA-ALDRICH)을 사용하여  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 를 제조하였고 Metal - Heterojunction을 위해 Ammonium molybdate(주대정화금)를 사용하였다. 광촉매의 광분해 능력을 테스트하기 위한 타겟 물질로 Rhodamine B(SIGMA-ALDRICH), Tetracycline(SIGMA-ALDRICH)을 사용하였다. 사용한 모든 물질은 분석등급시약으로 추가적인 정제 없이 사용하였다. 광촉매 활성화를 위한 광원으로는 Xenon lamp(ORIEL INSTRUMENTSOPS-A500)를 사용하였다.

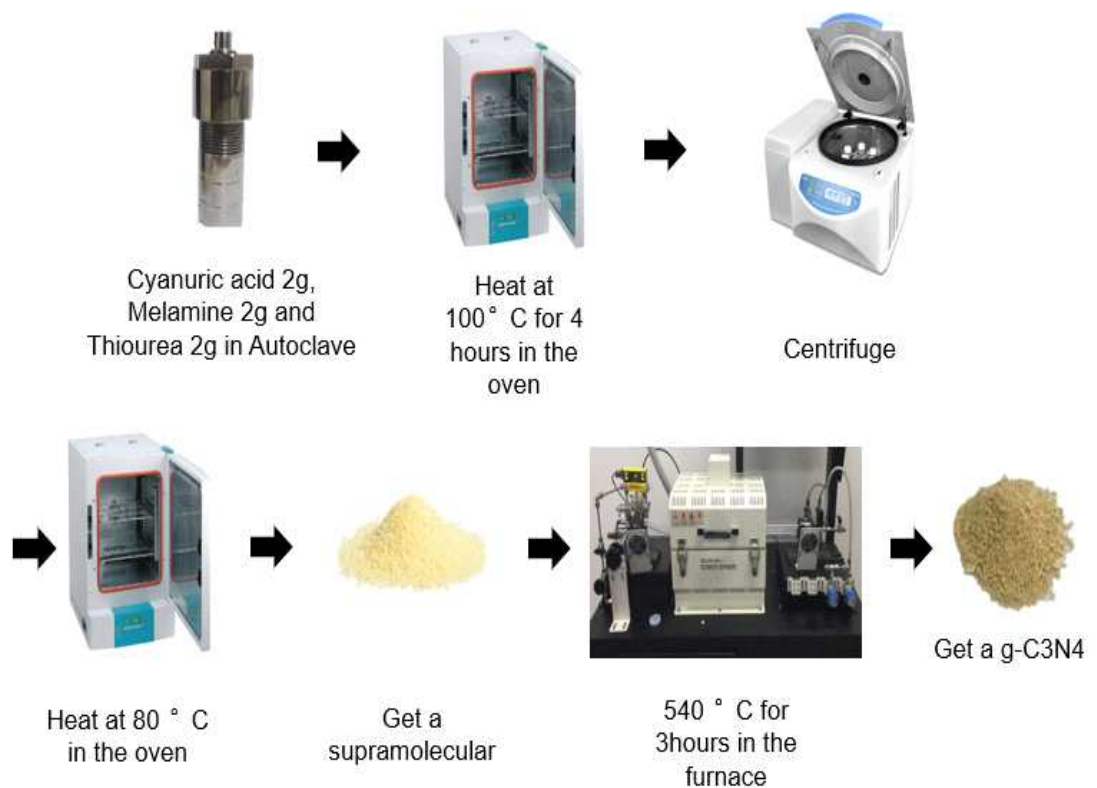
#### 3.2 광촉매( $\text{MoO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ ) 합성

최종합성 광촉매인  $\text{MoO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 를 합성하기에 앞서 최적의 혼합 비율을 찾기 위해 Thiourea, Cyanuric acid, Melamine을 이용하여  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 를 제조하고 제조된  $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 와 Ammonium molybdate를 다양하게 첨가해보면서 광분해 효율이 가장 좋은 비율을 찾아내었다. 자세한 광촉매 제조 방법은 아래와 같다.

먼저 Thiourea, Cyanuric acid, Melamine을 각각 2g씩 정량하여 3개의 비커에 각각 Distilled water 80ml와 함께 넣어준 뒤 교반기에 열을 가해주면서 충분히 교반하여준다. 충분히 물질들이 교반이 되었으면 Autoclave에 넣고 오븐에 사용하여  $100^\circ\text{C}$ 로 맞추고 4시간동안 가열하여 준다. 4시간 후 원심분리기를 사용하여 액체를 제거한 후 오븐을  $80^\circ\text{C}$ 로 다시 맞춰주고 수분을 제거하기 위해 하루정도 오븐에서 열을 가해서 완전 건조시켜준다. 건조가 끝난 물질을 수거하여 사발접시와 막대를 이용해 곱게 빻아준 후 Tubular furnace에서  $540^\circ\text{C}$ 로 3시간 정도 최종 열처리를 해주는데 산화하는 것을 방지하기 위해 Tubular furnace 내부를  $\text{N}_2$ 로 채워준다. 열처리가 끝나면 Supramolecular 구조로 형성된 파우더 형태의 물질을 획득할 수 있다.

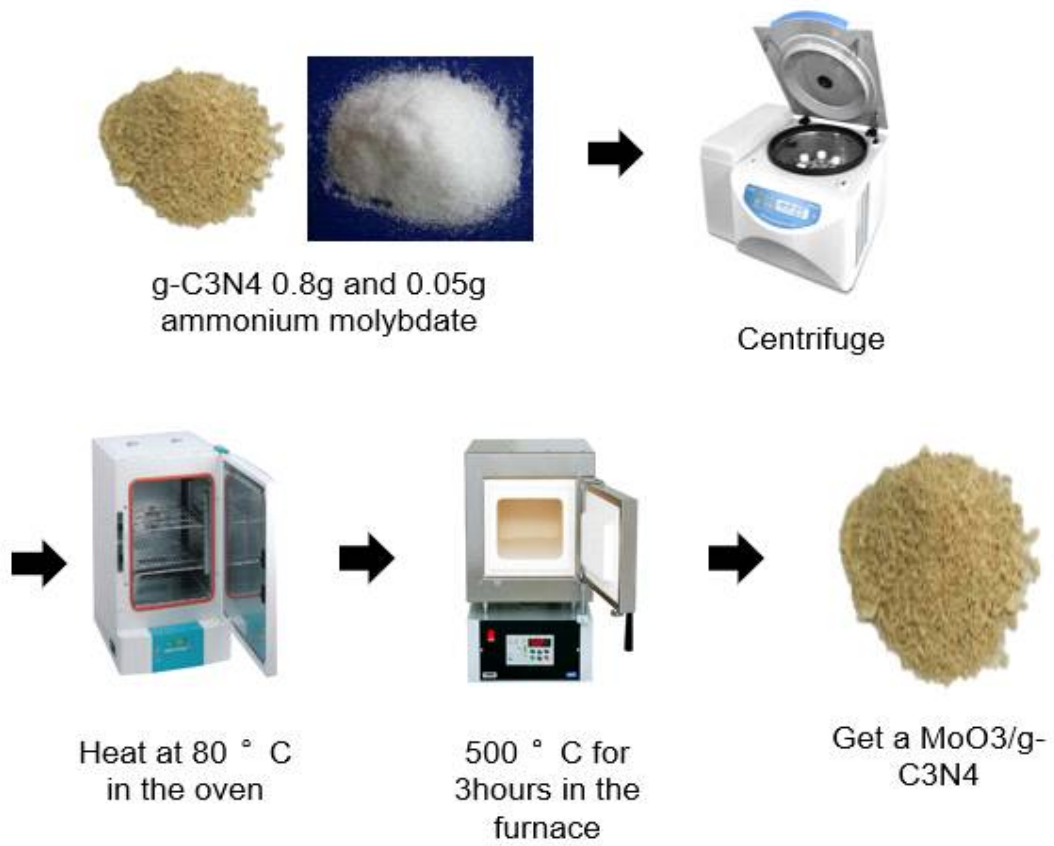


획득한 Supramolecular 파우더 0.8g를 비커에 Distilled water 100ml와 함께 넣어 초음파 분쇄기를 이용하여 섞어준다. 후에 Ammonium molybdate 0.05g을 비커에 마저 넣고 똑같이 초음파 분쇄기로 섞어준다. 충분히 섞였으면 교반기로 하루정도 계속 교반을 진행시켜준다. 교반이 끝났으면 원심분리기를 통해 액체를 분리하여 제거 시켜주고 오븐에 넣어 80°C에서 완전히 건조가 될 때까지 가열해준다. 완전히 건조된 물질을 사발을 이용해 곱게 갈아준 후 도가니에 넣고 덮개를 덮어 Furnace에 넣어 500°C로 3시간동안 열처리를 해준다. 위의 모든 과정이 끝나면 최종적으로 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 획득 할 수 있다. 아래의 그림은 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 합성하는 과정을 위에서 언급한 두 가지의 수정기술을 사용한 부분을 나누어 도식화해서 나타낸 것이다.(Fig 16.)(Fig17.)



## Supramolecular chemistry

Fig 16. Apply Supramolecular Chemistry to photocatalysts



## Metal - Heterojunction

Fig 17. Apply Metal - Heterojunction to photocatalysts

### 3.3 광분해 반응 실험

위의 과정을 통해 최종적으로 제조된 광촉매를 사용하여 가시광선 하에서 분해성능을 알아보기 위하여 Rh B와 TC 수용액의 광분해 실험을 진행하였다.

먼저 바이알에 12ppm의 Rh B 수용액을 15ml를 분취하고 합성한 광촉매를 0.01g을 추가적으로 넣어준 후 Rh B의 수용액과 광촉매가 잘 섞이도록 교반상태에서 실험을 진행한다. 실험은 가시광선이 없을 때의 조건도 보기위하여 암막으로 빛을 차단한 Dark 컨디션 상태에서 분광광도계(UV-Vis)를 사용하여 60분간 흡광도를 조사한 후 Xenon램프를 사용하여 빛을 쬐어준 후 Light 컨디션에서 50분간 흡광도 조사한다.

TC의 경우에는 바이알에 20ppm의 수용액을 15ml 분취하고 광촉매 0.01g을 넣은 후 교반시키면서 실험을 진행하는데 Rh B와 마찬가지로 Dark 컨디션에서 60분 동안 흡광도 조사하고 Light 컨디션에서는 60분간 조사하였다.(Fig 18.)

광촉매의 분해성능을 조사하기 위해 각각의 설정한 컨디션 시간동안 30 ~ 1시간 간격으로 시료의 흡광도를 측정 및 비교하여 분해성능을 조사하였다.

Xenon램프를 사용할 때 가시광선외의 자외선, 적외선을 없애야하는데 자외선의 경우 램프에 특정 필터를 씌워 제거하고 램프의 온도 상승으로 인해 발생하는 적외선의 경우에는 물을 순환시켜 온도를 떨어뜨리는 역할인 Immersion Cooler(㈜JEIO TECH)를 사용하였다.

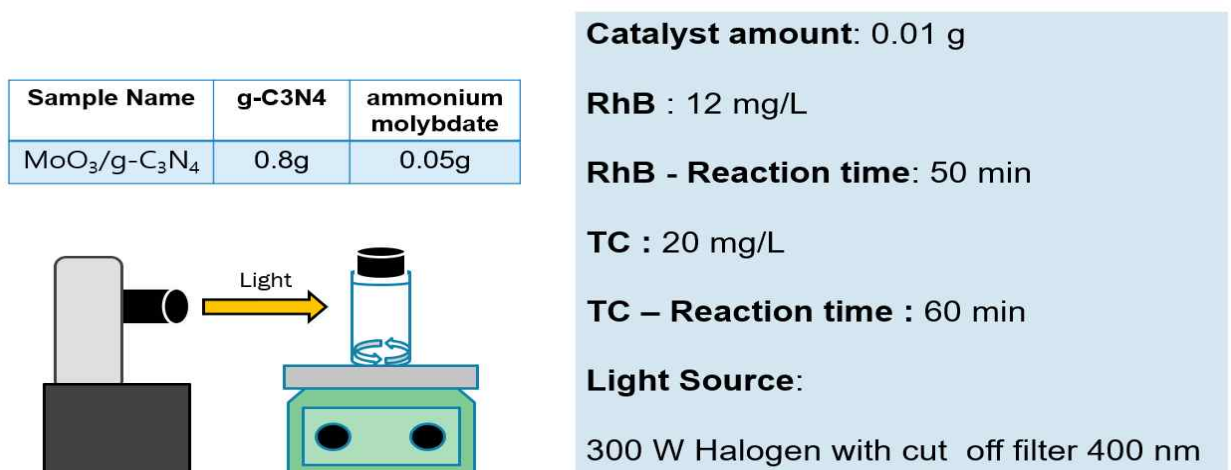


Fig 18. The summary of the photolysis experiment

## 4. 연구결과 및 고찰

### 4.1 광촉매 특성 분석

#### 4.1.1 XRD(X-ray diffractiometry)

XRD는 실험실에서 화학적 조성, 결정 구조, 결정질 크기, 변형, 우선 방위 및 층 두께 등 구조 정보에 대해 확인할 수 있는 비파괴 분석 기법 중 하나이다.

X선을 물질에 쏘아주면 X선이 결정에 부딪히게 되고 회절을 일으키는데 그 회절각과 강도가 물질마다 고유한 값을 가지게 된다. 그리고 입사 X선의 각도를 연속적으로 변화시키면서 회절 X선의 강도를 기록하면 강도가 각기 다른 복수의 회절 피크가 기록되게 되고 이것들을 통해 패턴을 얻을 수 있다. 결정 구조에서 얻어진 패턴은 물질마다 상이하기 때문에 회절 패턴은 물질의 고유한 값이라고 볼 수 있다.

본 연구에서는 합성된 광촉매의 패턴을 확인하고 결정구조 및 결정 각을 확인하기 위해 사용하였다.

먼저 (Fig 19.)에서 Molybdenum의 산화물인  $\text{MoO}_3$ 를 보면  $2\theta$  (Theta)의  $5^\circ$  부근에서 회절피크가 나타나고  $20^\circ \sim 30^\circ$  사이에는 밀러지수가 (110), (120), (021)인 결정면과 연관된 회절피크가 나타남을 볼 수 있다. 다음으로 대조를 위해 분석된 Molybdenum으로 Metal - Heterojunction 하기 전의 순수  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 인 CN 과 Melamine으로만  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 제조한 BCN(Bulk-CN)의 패턴을 보면 밀러지수 (002), (100)인 결정면과 연관된 피크를 보여주면서 매우 유사한 패턴을 가지고 있어 같은 구조를 가진 물질이라고 유추 할 수 있다. 하지만 BCN에 비해 CN의 피크 높낮이가 더 낮은 것을 볼 수 있는데 이것은 회절 된 X선의 강도가 BCN보다 CN이 약하다는 것으로 판단 할 수 있다.

강도가 약한 이유는 물질이 가지고 있는 결정 층의 두께가 얇고 다층으로 되어 있어 회절 된 X선이 검출되는 것을 방해하기 때문이다. 정리하자면 같은 영역 안에 BCN보다 CN이 더 얇고 많은 층을 가지고 있어 표면적이 BCN 보다 크다고 할 수 있다. 마지막으로 제조한 광촉매인  $\text{MoO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 피크를 보면  $\text{MoO}_3$ 와 유사한 패턴을 거의 찾아 볼 수 없고 BCN과 CN의 패턴을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 BCN, CN보다도 피크가 더 낮은 것을 볼 수 있는데 종합하면  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 안정적인

구조에 의해 Molybdenum의 입자들이  $\text{MoO}_3$ 로 커지는 것이 방지되면서도 넓게 골고루 잘 안착하여 결과적으로 일반적인  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 보다도 넓은 표면적을 가지게 되었다는 것을 알 수 있고 광촉매 합성이 성공적으로 이루어졌음을 뜻한다.

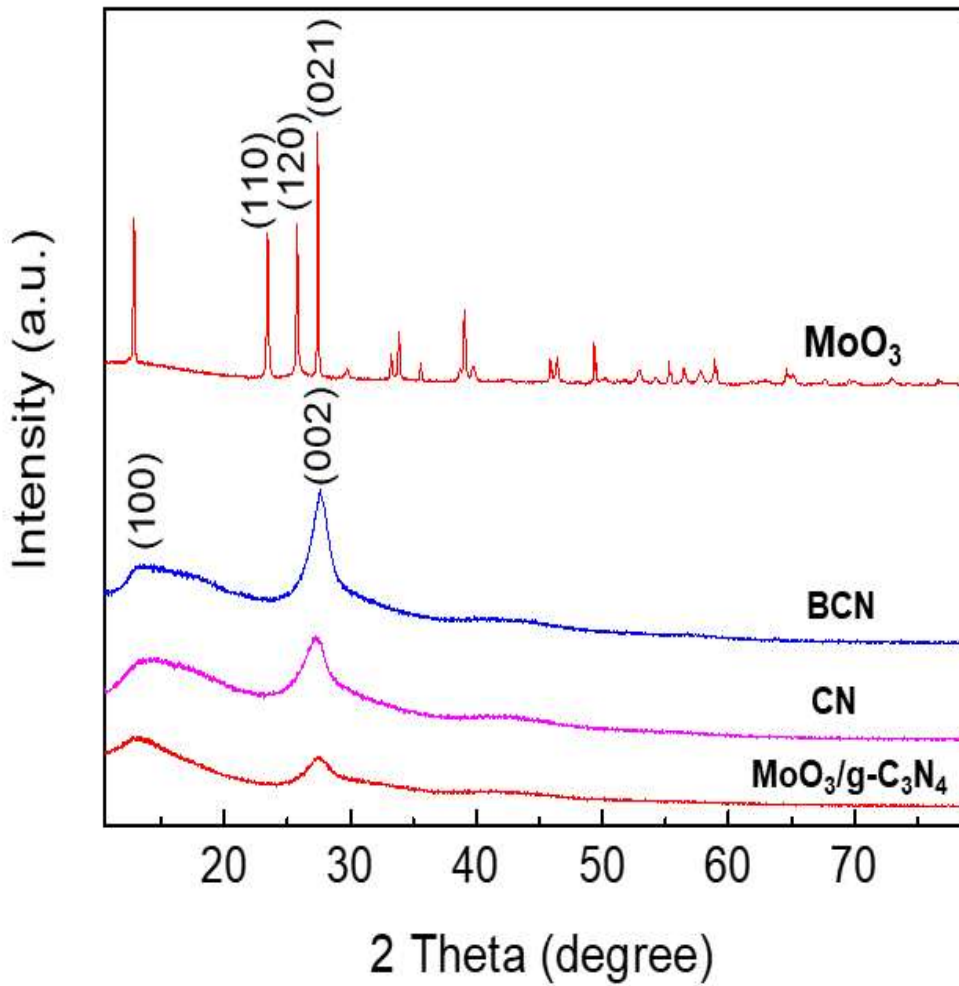


Fig 19. XRD patterns of the  $\text{MoO}_3$ , BCN, CN,  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

#### 4.1.2 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XPS는 고체표면과 계면의 구성원소나 화학적 결합상태를 측정하는 전자분광법의 하나로 금속, 촉매, 반도체, 세라믹스, 박막, 유기물 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 기본원리를 살펴보면 시료에 입사한 X선이 코어레벨이나 외곽전자를 여기 시켜 물질의 표면에서 전자가 튀어나오는 광전효과를 응용하였다. 이때 튀어나온 전자를 광전자라 부르고 광전자가 튀어나오기 위해서는 전자의 결합에너지를 뛰어 넘을 수 있는 운동에너지가 필요하다. XPS에서는 외부에서 입사된 X선의 에너지를 전자가 전달받아 결합에너지를 끊고 밖으로 나오게 된다. 최종적으로 이 과정에서 물질에서 빠져나온 전자는 사용하고 남은 에너지만큼의 운동에너지를 가지게 된다. 이때 운동에너지를 우리가 측정할 수 있다면 그 물질에 해당하는 전자의 결합에너지를 알 수 있게 된다. 이렇게 측정된 결합에너지는 원소의 종류뿐만 아니라 그 원소의 화학적 결합 상태에 따라서도 달라지기 때문에 이를 통해 물질에 존재하는 원소의 종류뿐만 아니라 화학적 결합상태까지도 측정이 가능하다.[32]

본 연구에서는 실질적으로 제조한 광촉매 안에 Molybdenum이 존재하는지를 알아보기 위해 분석하였다.

첫 번째로 (Fig 20.)에서  $\text{MoO}_3$ 의 결과에서는  $\text{MoO}_3$ 안의  $\text{Mo}^{6+}$ 에 해당하는 Binding energy를 230 ~ 235 eV와 236 eV쪽에서 볼 수 있다. 이번 연구에서 합성한 광촉매인  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 의 경우에는 완전히 같지는 않지만 근접한 영역 범위에서 좀 더 넓은 형태로 비슷한 패턴이 보인다. 비슷한 패턴을 보이는 것으로 보아  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 안에도  $\text{Mo}^{6+}$ 이 존재한다고 판단할 수 있고 폭이 넓은 형태로 나타나는 것은  $\text{Mo}^{6+}$ 의 결합 상태가  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 와  $\text{MoO}_3$ 가 서로 다르기 때문이라고 유추된다. 또한 이것은 Molybdenum이  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 의 구조와 잘 결합하여 광촉매가 성공적으로 합성되었음을 확인 할 수 있다.

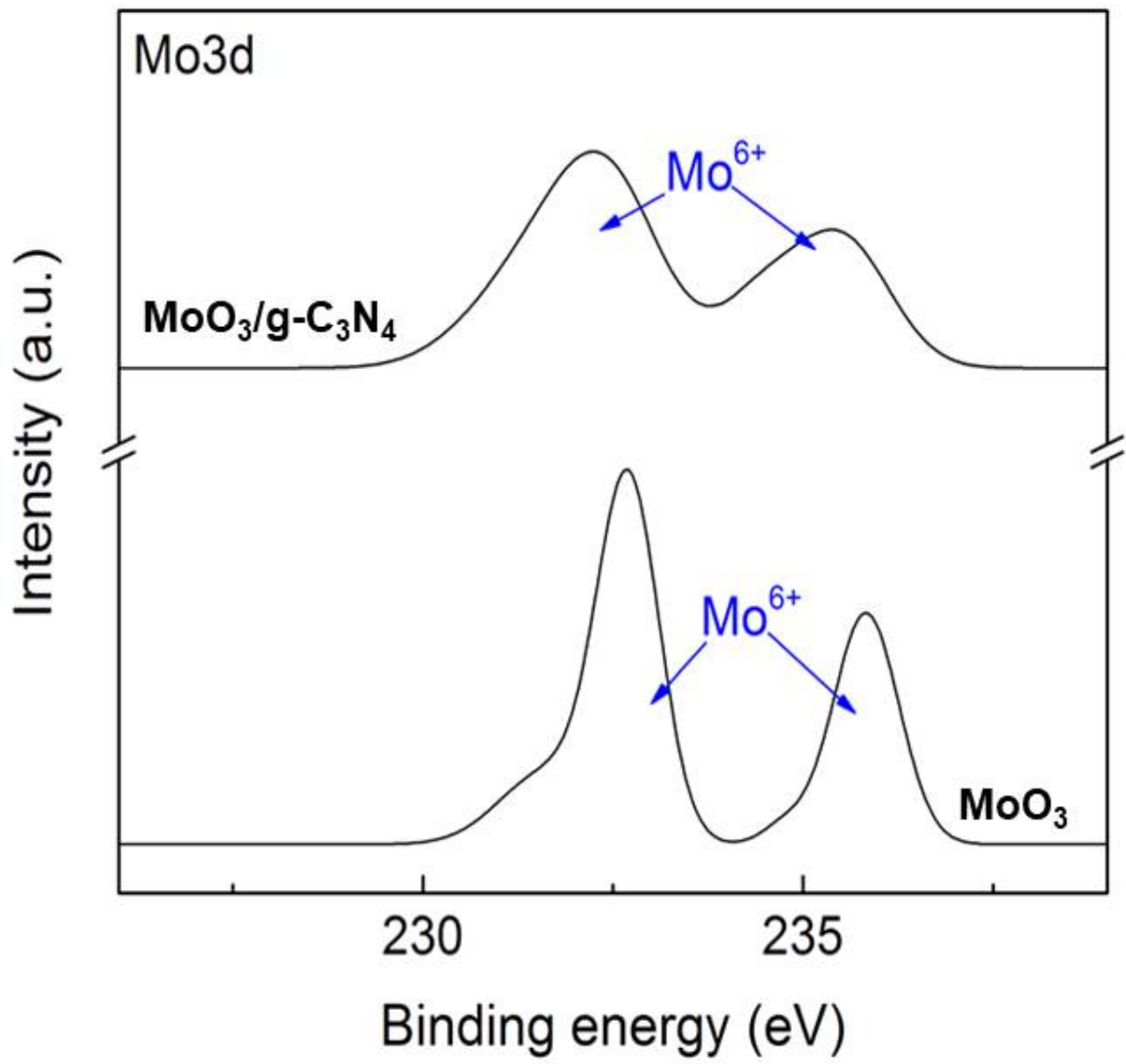


Fig 20. XPS result of the MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### 4.1.3 TGA(Thermogravimetric analysis)

TGA는 열 중량 분석으로 가열 중에 재료 안에 일어나는 무게 변화를 측정하는 분석을 말하며, 열 천칭을 사용하여 가열 시의 표준시료와 비교하여 온도에 따른 질량 변화를 측정하는 것이다.

본 연구에서는 금속이 다른 물질들에 비해 열분해 되는 온도가 매우 높다는 점을 이용하여 합성한 광촉매  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 안에 금속 물질인 Molybdenum이 얼마나 존재하는지 알아보기 위해 TGA를 시행하였으며 표준시료로 Molybdenum을 합성하기 전 순수  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 인 CN을 사용하였다.

(Fig 21.)을 보면 표준시료인 CN과  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  둘 다  $400^\circ\text{C}$  이상부터 구조의 결합이 끊어지고 열분해가 진행되기 시작하여 질량이 급격하게 줄어들기 시작했다. CN의 경우  $670^\circ\text{C}$ 정도에 모든 물질이 열분해되어 사라졌음을 볼 수 있고  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 는  $550^\circ\text{C}$  부근에서 금속물질인 Molybdenum을 제외한 모든 물질들이 열분해 된 것을 볼 수 있다. 이 때 남아있는 Molybdenum의 비율을 계산해보면 합성한 광촉매 안에 Molybdenum이 3.8 wt%로 존재하고 있음을 확인 할 수 있었다.

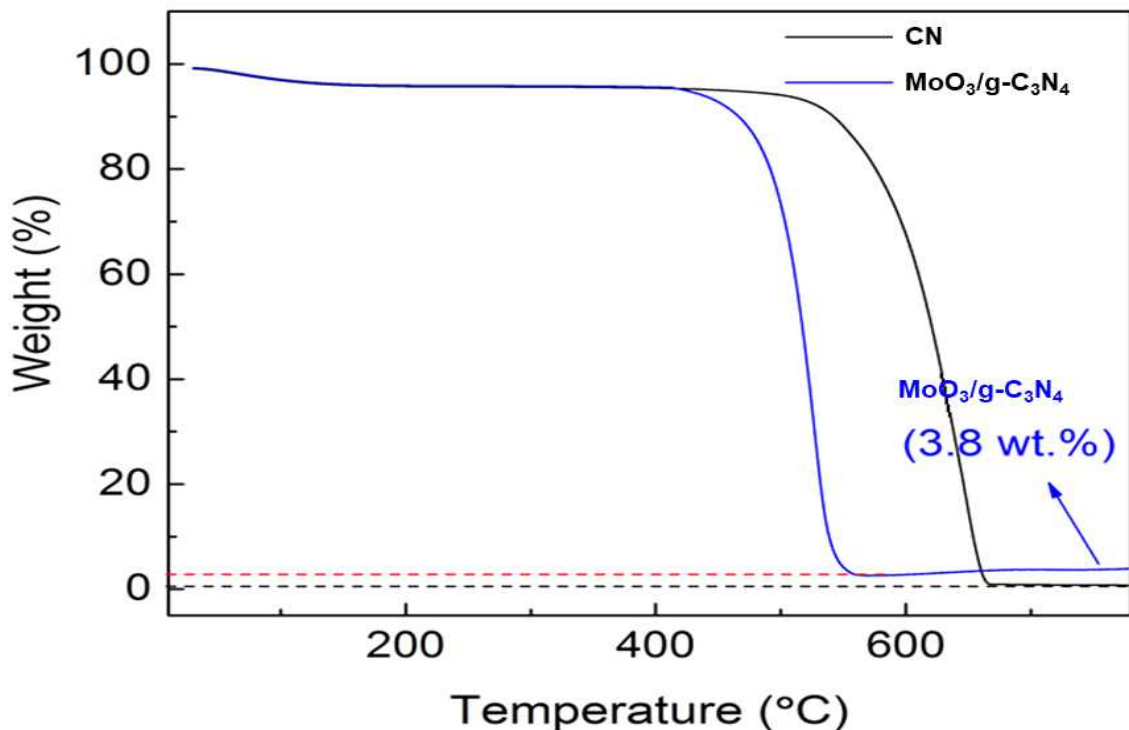


Fig 21. TGA result of the CN,  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$



#### 4.1.4 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)

FE-SEM은 일반 주사전자현미경과 다르게 열전자총 대신 Field Emission(FE) 전자총에서 가속된 전자빔을 주사하여 시료 표면에서 발생하는 2차 전자, 반사 전자, X선 등의 신호를 검출하여 브라운관에 확대화상을 표시하거나 기록하는 장치이다.

고 진공 중에서 놓여진 시료표면을 미세한 전자선으로 x-y의 이차원 방향으로 주사하여 시료의 형태, 미세구조 관찰용도, 특히 광학현미경과 비교하여 얻을 수 있는 화상의 초점심도가 2배 이상이며 동시에 2배 이상의 높은 분해능을 얻을 수 있다. 또한, 시료의 표면형태, 미세구조 관찰, 정성, 정량, 구성원소의 분포 등의 분석과 EBSD를 사용한 시료의 미세 결정 구조 확인 및 결정입계, 결정의 방위 분석이 가능하며, 저진공 검출기 또는 저전압으로 비전도성 시료를 코팅하지 않고도 표면 관찰이 가능하다.

일반적으로 금속 및 세라믹스의 표/과단면 관찰이나 박막 두께 관찰, 고분자의 형태의 크기와 표면형상 관찰 등에 사용된다.

FE-SEM 이미지인 (Fig 22.)을 보면 a는 BCN, b는 CN, c와 d는 합성한 광촉매인  $\text{MoO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 를 나타낸 것이다. 사진에서 Nanosheets structure를 확인할 수 있고 a(BCN)와 b(CN)에 비해 c,d( $\text{MoO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ )가 좀 더 얇고 다층구조로 되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것으로 보아  $\text{MoO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  광촉매가 다른 촉매에 비해 넓은 표면적을 가지고 있어 광촉매의 활성반응에서 좀 더 좋은 효율을 낼 수 있을 것으로 확인된다.

Elemental Mapping은 각 원소들이 합성한 광촉매 물질의 표면에 분포되어있는 정도를 확인할 수 있는 기술로서 (Fig 23.)의 e는 광촉매의 표면에 있는 모든 원소의 분포 상태를 나타낸 것이다.

(Fig 23.)의 다른 이미지를 보면 C(탄소), N(질소), O(산소)가 표면 전체에 골고루 분포되어있을 뿐만 아니라 Metal - Heterojunction을 위해 사용된 Mo(몰리브데넘)도 광촉매 표면에 넓게 잘 분포 되어있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 Mo를 이용한 Metal - Heterojunction되어 광촉매 합성이 성공적으로 이루어졌음을 보여준다.

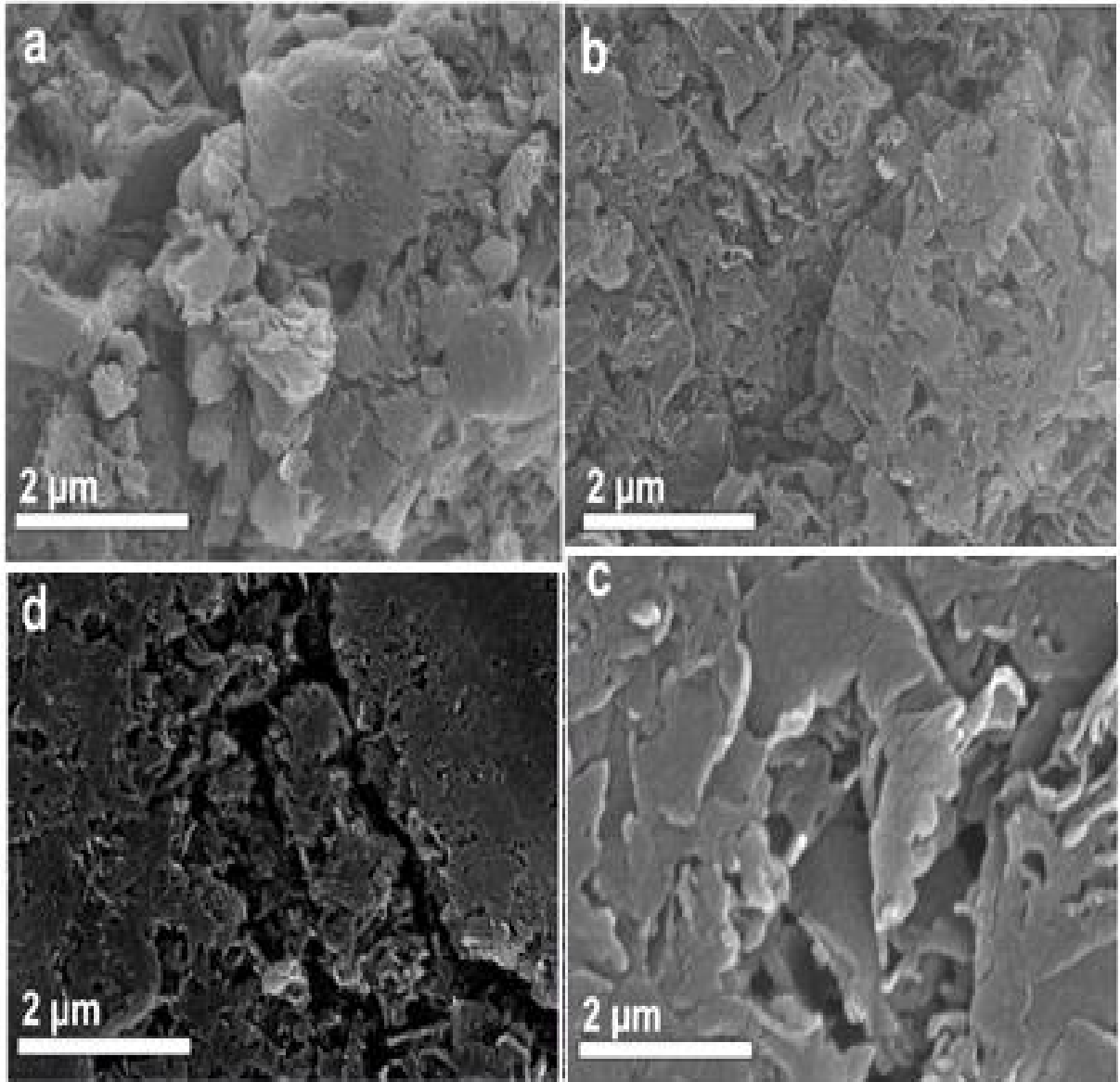


Fig 22. FE-SEM analysis Image of BCN, CN, MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

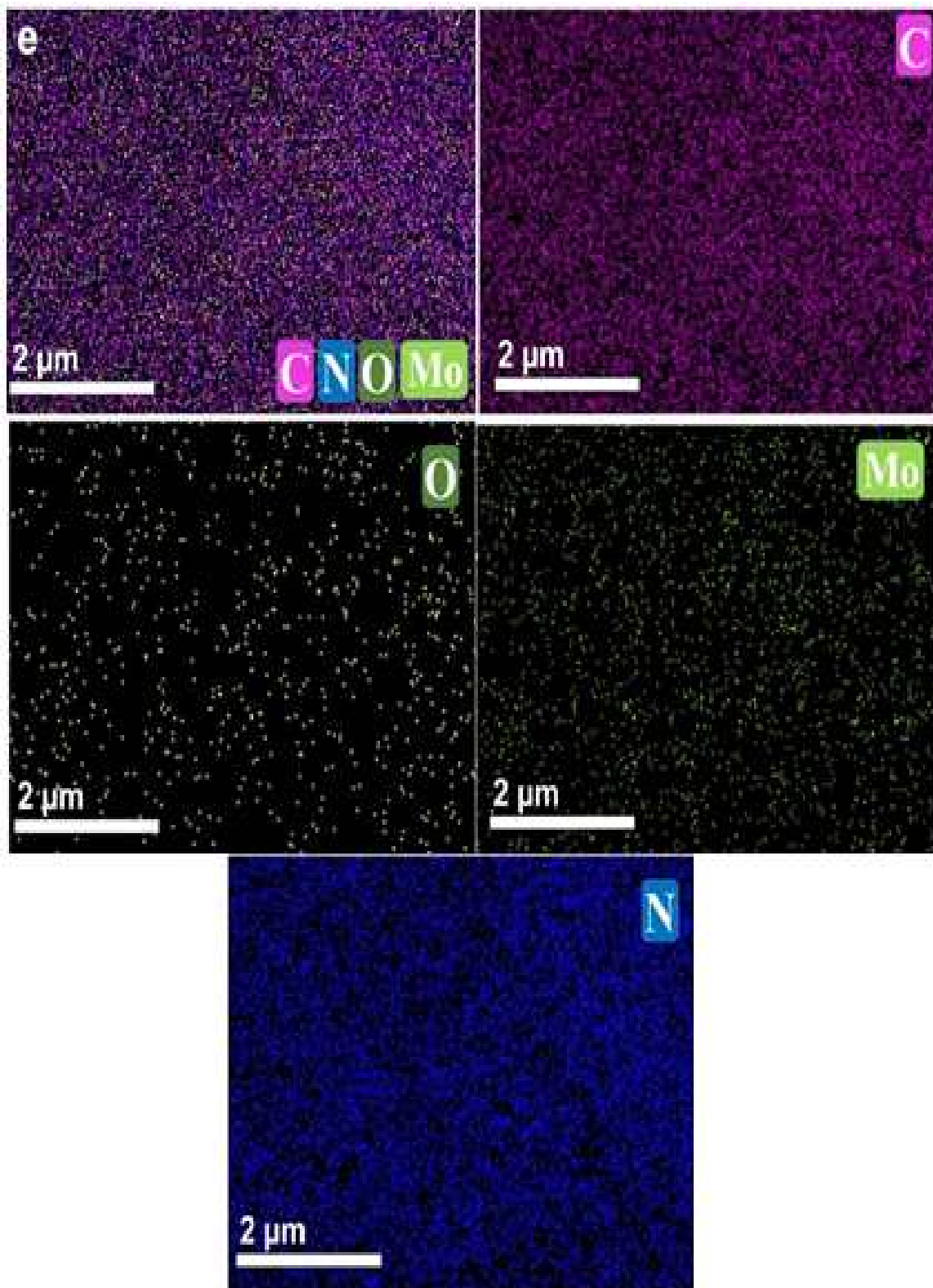


Fig 23. Elemental mapping images of  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

#### 4.1.5 TAUC PLOTS

Tauc plots는 광촉매의 전자를 공유띠(valence band, VB)에서 전도띠(conduction band, CB)까지 여기 시키는데 필요한 에너지(band gap)를 구하기 위해 사용되는 그래프이다. Tauc plots를 구하기 위해서는 Tauc 식을 이용해야 하며 식은 다음과 같다.[33]

$$(\alpha hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g)$$

여기서  $\alpha$  = 흡수 계수

$h$  = Plank constant

$v$  = Photon's frequency

$E_g$  = Band gap

$\gamma$  = Factor(전자 전이의 특성에 따라 달라짐. 직접 및 간접 전이 밴드 갭에 대해 각각 1/2 또는 2)

Tauc plots식을 이용하여 광촉매의 그래프를 그리고 추세선을 표시하여 X축에 해당하는 Energy( $hv$ )를 찾으면 해당하는 부분이 광촉매의 밴드 갭이 된다. 마찬가지로  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 의 그래프를 그려보면 (Fig 24.)와 같은 그래프가 나오게 된다. 그래프를 보면 BCN은 2.73eV, CN은 2.78eV,  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 은 2.87eV의 밴드 갭을 가지고 있는 것으로 확인되었다.  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  광촉매는 합성하면서 밴드 갭이 살짝 증가하였는데 그것은 양자구속효과(quantum confinement effect)로 인한 것으로 유추할 수 있다. 양자구속효과는 광촉매 합성 과정에서 광촉매 구조의 공간 크기가 작아지면서 전자의 에너지 상태가 높아져 넓은 띠 에너지를 가지는 효과를 말한다. 양자구속효과로 인해 제조한 광촉매의 밴드 갭이 증가하였지만 여전히 BCN, CN과 마찬가지로 가시광선에 활성이 가능한 밴드 갭을 가지고 있음을 확인 할 수 있다.

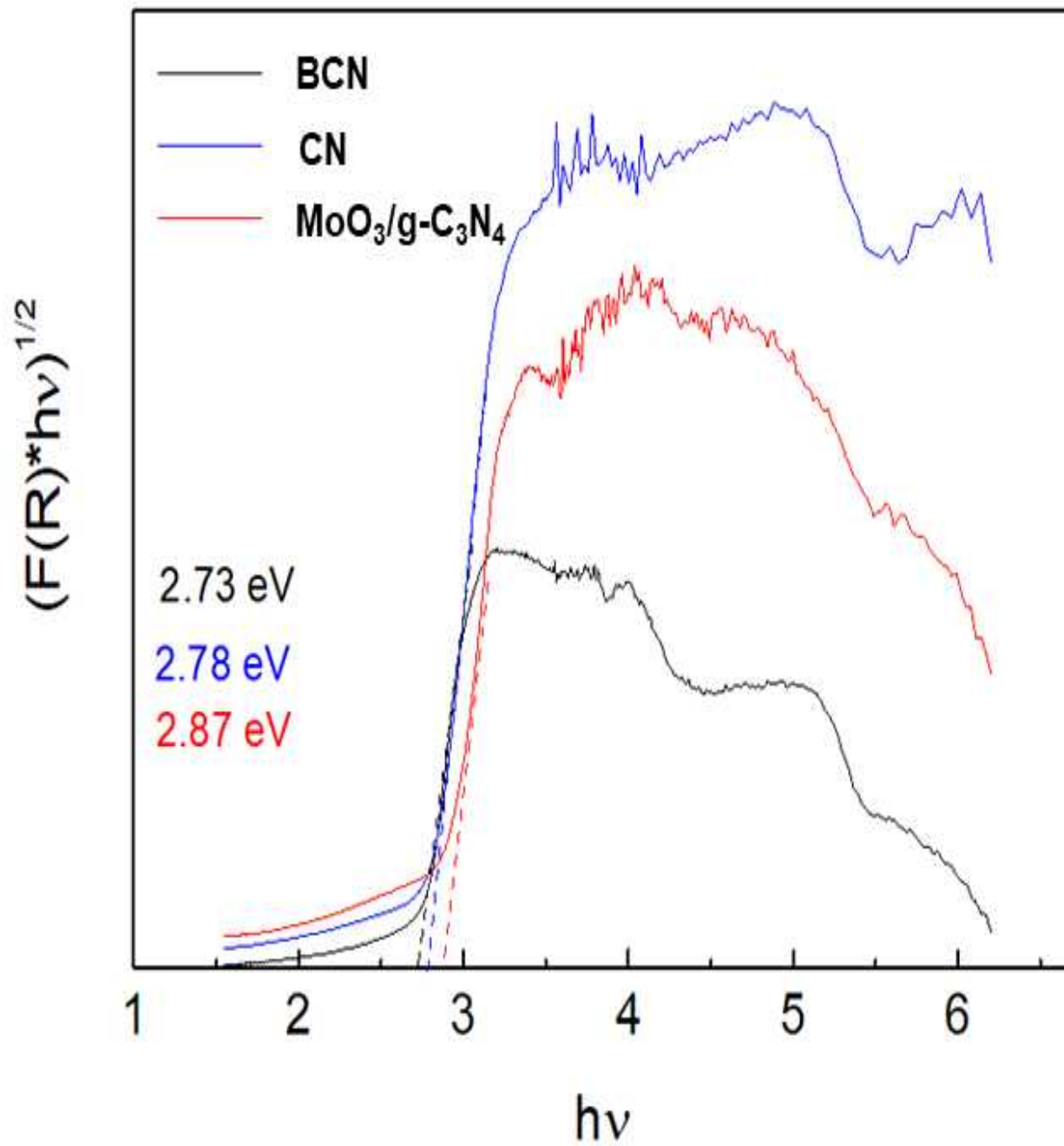


Fig 24. Band gap energy of MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

## 4.2 광분해 활성 성능

### 4.2.1 Rhodamine B에 대한 반응시간에 따른 제거효율

Rhodamine B에 대한 광촉매의 분해능을 알아보기 위해 12ppm의 Rh B 수용액에 0.01g의 합성한 광촉매를 넣고 필터와 cooler를 사용하여 가시광선을 제외한 적외선, 자외선을 제거하고 분광광도계를 사용하여 흡광도를 측정해 분해효율을 조사하였다.

이에 대한 결과는 (Fig 25.)를 보면 확인 할 수 있다. X축은 Time(min)으로 실험 시간을 나타내며 Y축은  $C/C_0$ 로 초기농도( $C_0$ )에 대한 시간에 따른 농도( $C$ )를 나타낸 것이다. 그래프를 보면 광촉매가 들어가 있지 않은 Photolysis의 경우를 제외한 BCN과 CN,  $MoO_3/g-C_3N_4$  모두 Dark 조건에서 Rh B의 농도가 감소된 것을 볼 수 있는데 이것은 광촉매의 광분해 현상에 의한 것이 아닌 광촉매 자체의 흡착능력에 따른 결과로 보인다.

Light 조건에서 BCN의 경우 광분해 현상에 의해 농도가 저감되어 50분 후에는 총 Rh B의 약 50%정도가 저감된 것을 볼 수 있고 CN도 Light 조건에서부터 농도가 빠르게 저감되어 약 25분 정도에 총 Rh B의 90%이상이 저감되었다. 합성한 광촉매인  $MoO_3/g-C_3N_4$ 도 마찬가지로 Light 조건에서 급격하게 농도가 저감되어 최종적으로 약 10분 후에는 Rh B가 거의 모두 분해 제거되는 광분해 효율을 보여줬다. 이것은 가시광선 하에서 실험한 3개의 광촉매 중에서 가장 빠른 시간 안에 가장 많은 양을 분해 제거한 것으로  $MoO_3/g-C_3N_4$  촉매가 광분해 성능이 뛰어나다는 것을 보여줄 뿐 만 아니라 Dark 조건의 흡착 과정에서부터 약 50%정도의 농도 저감을 보여줘 BCN, CN 촉매들 보다 표면적이 월등히 넓다는 것을 알 수 있다.

이것을 통해 제조한 광촉매가 Supramolecular chemistry와 Metal - Heterojunction으로 인해 활성 표면적의 확대와 재결합 현상의 보완과 표면 역학 촉진 등 여러 방향으로 광촉매의 성능을 끌어올려  $MoO_3/g-C_3N_4$ 가 광촉매로서 높은 효용가치를 가졌다는 것을 확인 할 수 있다.

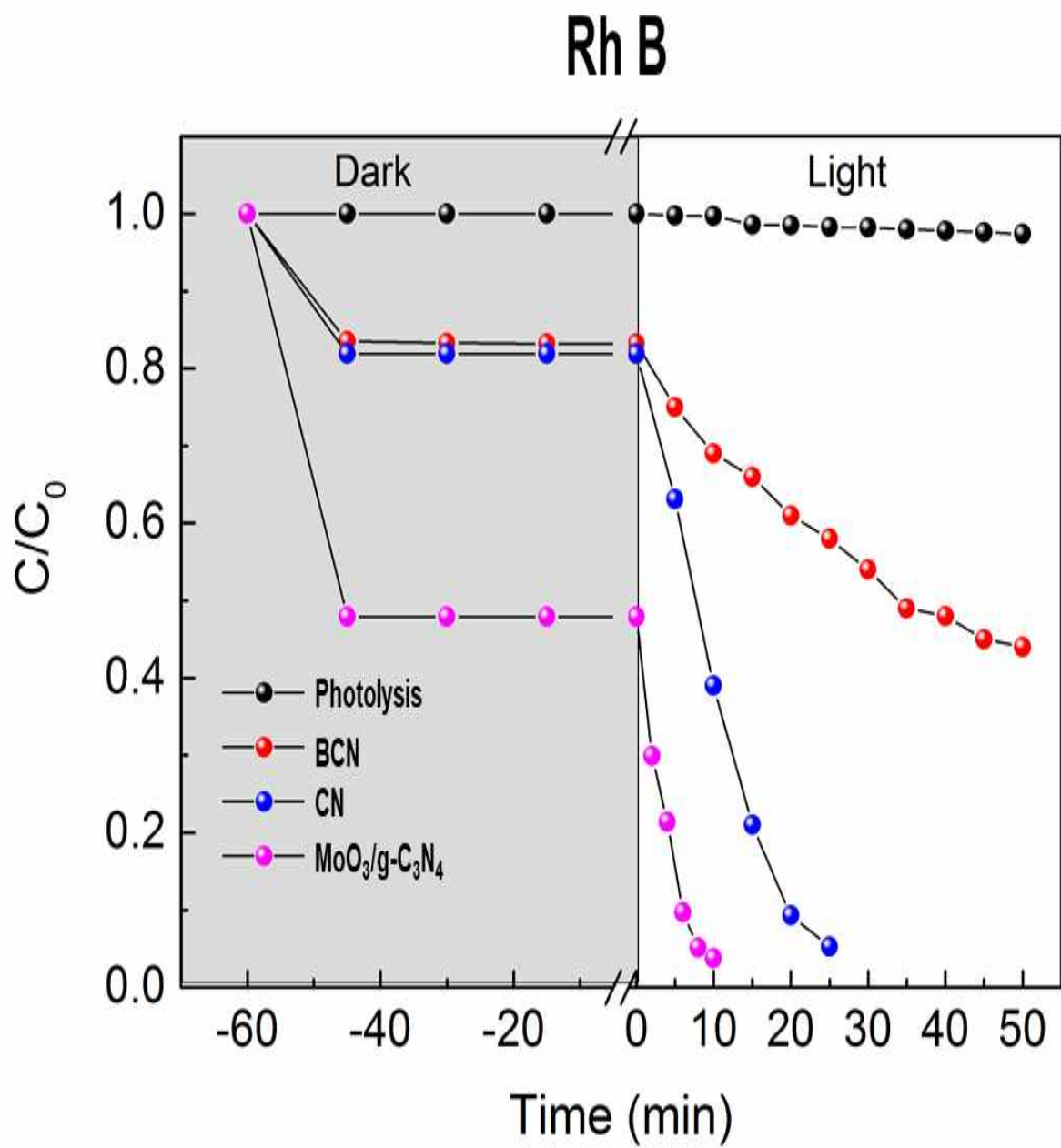


Fig 25. Photocatalytic degradation of Rhodamine B

#### 4.2.2 Tetracycline에 대한 반응시간에 따른 제거효율

다음 (Fig 26.)은 Tetracycline의 광촉매 분해능을 실험한 것으로 20ppm의 TC 수용액에 Rh B와 똑같이 합성한 광촉매 0.01g을 넣고 필터와 cooler를 사용해 가시광선만 남기고 흡광도를 측정해 분해효율을 조사하였다.

그래프를 보면 BCN과 CN,  $\text{MoO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  모두 Dark 컨디션 상태에서 광촉매의 흡착 능력에 의해 일정 부분 농도가 저감 된 것을 볼 수 있는데 BCN의 경우에는 그 저감 정도가 매우 미미했고 CN은 약 10%정도의 저감으로 BCN보다는 저감 효과가 컸지만 뛰어나다고는 할 수 없는 수준이다. 하지만  $\text{MoO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  경우에는 약 50%정도의 농도 저감을 보여줬고 이것은 Rh B 때와 비슷하게 뛰어난 흡착 저감 효율을 나타냈다.

Light 컨디션 상태를 거쳐도 BCN은 60분간 총 TC의 약 30%정도의 농도가 저감되었고 CN은 60분간 총 TC의 약 70%정도가 저감되었다.  $\text{MoO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 는 BCN과 CN에 비해 30분 안에 대부분의 TC를 분해 제거하는 뛰어난 성능을 보여줬는데 넓은 표면적을 가지고 높은 광촉매 성능을 가진  $\text{MoO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 가 염료물질인 Rh B의 제거 뿐 만 아니라 항생제인 TC의 제거에도 합성한 광촉매가 매우 효과적이라는 것을 보여준다.



# TC

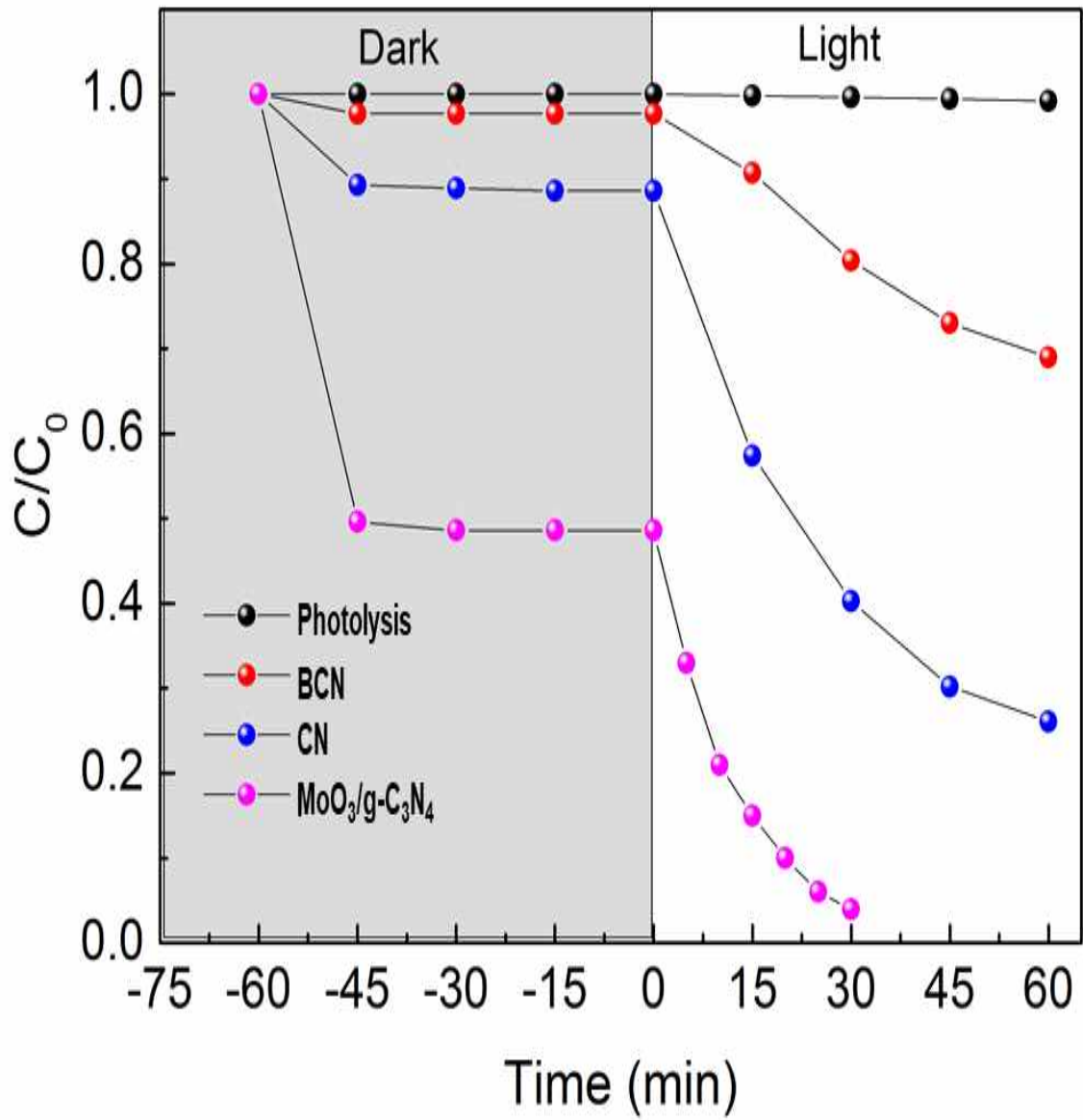


Fig 26. Photocatalytic degradation of Tetracycline

### 4.2.3 Scavenger test

Scavenger test는 어떠한 화학적 반응을 일으키는 물질이나 화학적 반응을 통해 생성된 생성물을 제거하거나 비활성화 시키기 위해 물질을 투여하는 실험으로 본 연구에서는 합성한 광촉매가 가시광선을 받아 활성 되어 특정물질을 광분해할 때 광분해에 중요하게 참여 및 활성 되는 이른바 주요 활성 종에 대해 파악하기 위해 실시하였다.

일반적인 광촉매의 활성 종은 3가지인데 Hydroxyl radical(OH●), Superoxide radical(O<sub>2</sub>●-), Hole(h<sup>+</sup>)이다. 활성종이 다른 만큼 각각의 활성 종을 비활성화 시키기 위해 투여하는 물질도 전부 다 다르다. Hydroxyl radical(OH●)은 IPA(isopropyl alcohol)를 사용하고 Superoxide radical(O<sub>2</sub>●-)에는 BQ(benzoquinone)를 Hole(h<sup>+</sup>)의 경우에는 TEOA(triethanolamine)를 투여한다.

(Fig 27.)를 보면 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 대한 Scavenger test결과를 알 수 있는데 Rh B에서 Hydroxyl radical(OH●)을 비활성화 시켰을 때 약 40%의 분해성능 감소가 보였고 Superoxide radical(O<sub>2</sub>●-)은 약 60% 정도의 분해성능 감소, Hole(h<sup>+</sup>)에서는 약 50%의 분해성능이 감소하여 각각의 활성 종을 비활성화 시켰을 때 작게는 40%에서 크게는 60%까지 전체적인 분해 성능이 저하되어 모든 종이 Rh B에 대한 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 광촉매의 주요 활성종임을 확인 할 수 있다.

TC의 결과를 살펴보면 Hydroxyl radical(OH●)을 비활성화시 약 50% 정도의 분해성능 감소, Superoxide radical(O<sub>2</sub>●-)을 비활성화 했을 경우에는 약 85% 정도로 크게 분해성능이 감소하였고 Hole(h<sup>+</sup>)을 마찬가지로 비활성화 시켰을 때에도 약 80% 정도로 큰 분해성능 저하가 나타났다.

Scavenger test를 통해 본 연구에서 합성한 촉매인 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 각각의 활성 종들을 비활성화 시켰을 때 Rh B는 40% ~ 60%, TC는 50% ~ 85%정도로 많은 광분해 저하 효과가 나타남에 따라 Rh B와 TC에는 Hydroxyl radical(OH●), Superoxide radical(O<sub>2</sub>●-), Hole(h<sup>+</sup>) 모든 활성 종이 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 주요 활성 종임을 알아 낼 수 있었다.

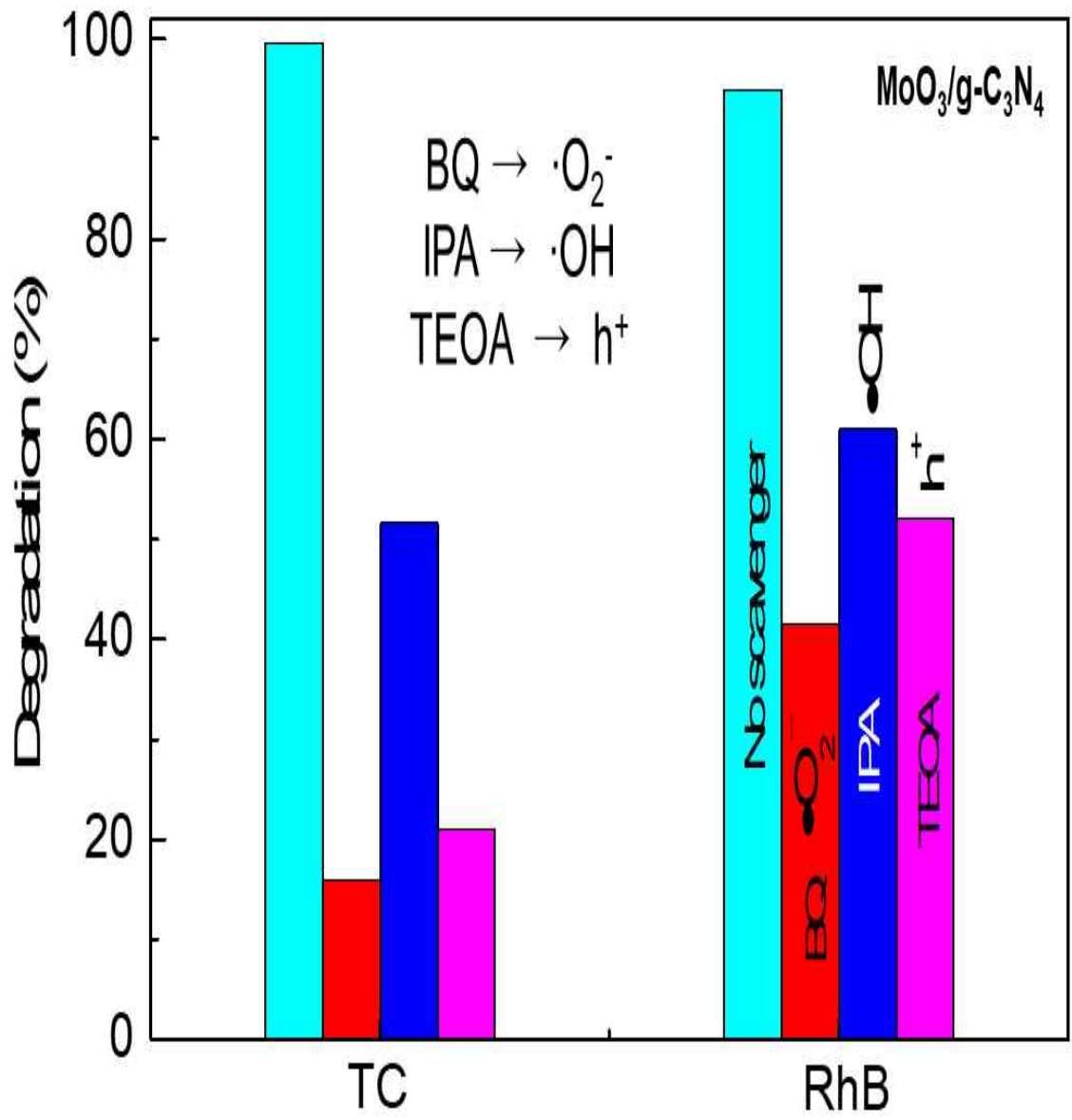


Fig 27. The Scavenger test results of MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

#### 4.2.4 LC-MS(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry)

LC-MS는 LC는 단일 물질이 아닌 혼합물의 분석에 사용하고 열에 약하면서 가스크로마토그래피에서 분리하기 어려운 혼합물에 사용된다. 여기에 MS(질량분석법)를 Chromatography의 검출 방법으로 도입하면, 분리된 각각의 성분의 화학 구조를 규명할 수 있어서 혼합물 상태의 고분자 물질이나 고분자 복합체에 잔류하는 물질의 성분을 분석하는데 매우 유용하다. LC-MS는 GC-MS에 사용할 수 없는 비휘발성 물질이나 분자량이 큰 물질의 분석에 사용된다.[34]

TC는 난분해성 유기 화합물로 광촉매를 이용해 광분해를 할 때 그 과정에서 많은 중간체들이 발생한다. 본 연구에서는 LC-MS를 통해 TC가 분해되면서 여러 가지 중간체를 거쳐 독성이 감소하는 과정을 조사하였으나 TC의 분해과정은 아직 명확하게 확인된 부분이 없어 이번 연구에서는 두 가지의 경로로 TC가 분해되는 메커니즘을 확인하였다.

(Fig 28.)을 보면 맨 위의 TC의 구조식으로부터 A, B의 두 가지 경로로 나뉘는 것을 볼 수 있다. A와 B경로 모두 각각 TC의 다른 결합에 반응하여 분해하지만 경로들을 통해 점점 TC의 복잡한 구조가 비교적 간단한 구조로 분해가 진행됨을 볼 수 있다. 또한 분해가 진행되면서 독성도 감소함을 확인 할 수 있다. 이러한 과정을 통해 최종적으로 TC가 분해될 때는 자연과 인간에 악영향을 주지 않는 무해한 물질로 변하여 환경에 배출되어도 문제가 없을 것이라고 유추 할 수 있다.

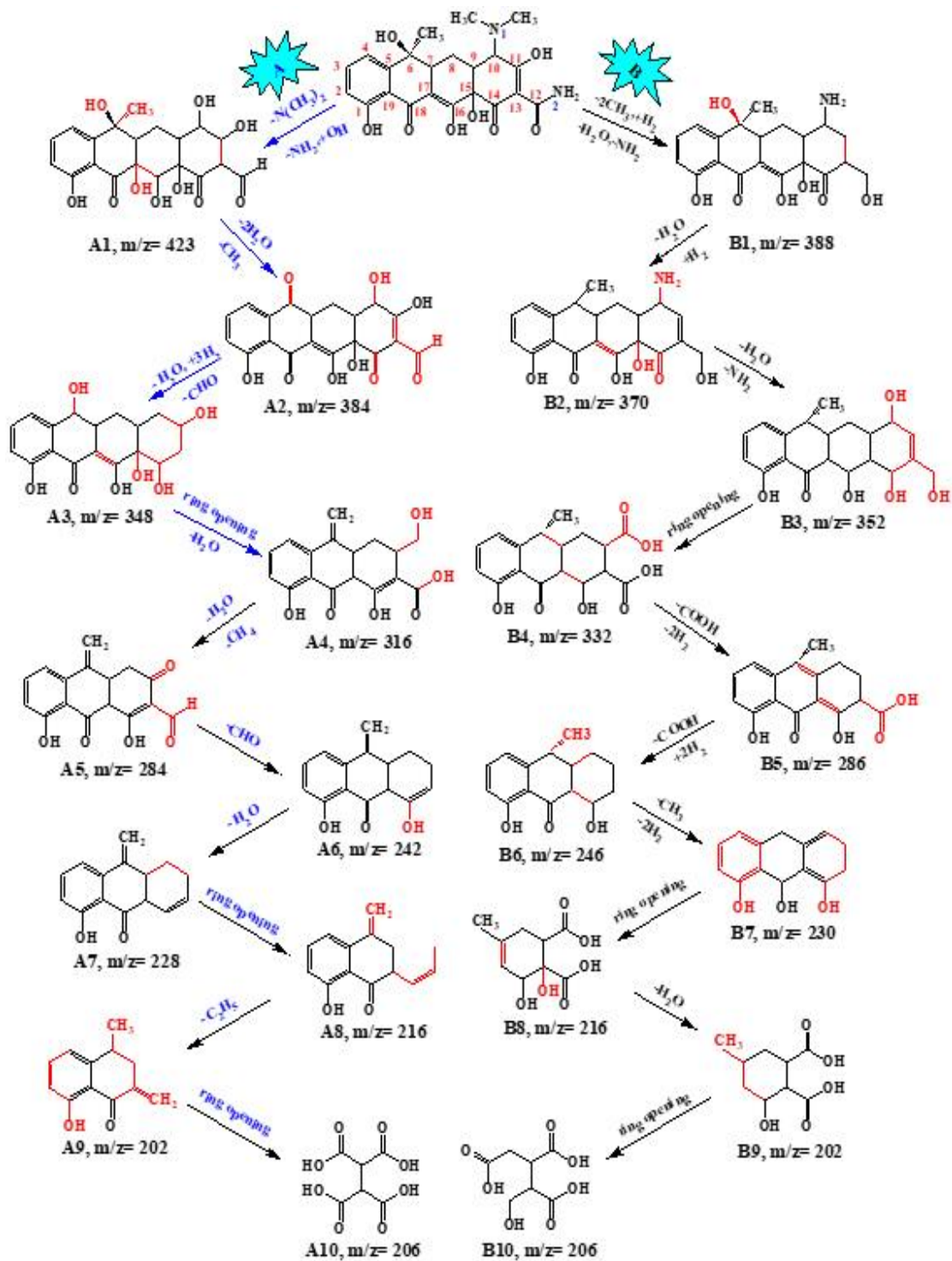


Fig 28. Checking the decomposition process of TC through LC-MS

## 5. 결론

본 연구에서는 광촉매를 이용하여 난분해성 유기물질인 염료와 항생제의 분해를 위해 염료와 항생제의 대표적 물질로 Rhodamine B와 Tetracycline을 선정하였고, 기존에 널리 사용하던 광촉매(TiO<sub>2</sub>, ZnO)들의 광에너지원 등의 비효율성을 개선하기 위해 가시광선에서도 활성이 되는 광촉매를 합성하였다. 또한 합성한 광촉매의 단점을 보완하기 위해 Supramolecular chemistry와 Metal - Heterojunction 기술을 적용시켜 합성한 광촉매의 단점을 개선 및 보완시키고 광분해 효율은 끌어올렸다.

첫 번째로 Thiourea, Cyanuric acid, Melamine에 Supramolecular chemistry기술을 적합하여 구조적으로 더욱 안정하고 넓은 표면적을 가진 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 제조 한 후, Ammonium molybdate를 사용하여 Metal - Heterojunction시켜 광촉매의 표면을 개질하고 재결합 현상을 방지함으로써 최종적으로 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 광촉매를 합성하였다.

합성한 광촉매의 광분해 능력을 확인하기 위해 가시광선 하에서 12ppm의 Rh B 수용액 15ml와 20ppm의 TC 수용액 15ml을 이용하여 광분해 효율을 조사하였고 Scavenger test를 통해 광분해에 중요한 역할을 하는 주요 활성종의 확인 및 LC-MS를 이용한 TC의 광분해 메커니즘을 두 가지 경로로 나타내었다.

광촉매의 특성은 XRD, XPS, TGA, FE-SEM, TAUC PLOTS을 통해 분석 및 확인되었다.

본 연구의 실험결과는 다음과 같다. XRD의 결과를 보면 합성한 광촉매인 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>가 MoO<sub>3</sub>와 같은 패턴을 보여주지 않고 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>종류의 패턴을 보여줌으로서 Molybdenum의 입자들이 MoO<sub>3</sub>로 변하지 않고 Supramolecular chemistry를 통해 넓고 안정적인 구조를 가지게 된 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>안에 골고루 잘 안착하여 Metal - Heterojunction되어 광촉매 합성이 성공적으로 되었음을 확인 할 수 있다.

XPS결과에서는 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 피크가 MnO<sub>3</sub>와 비교하여 좀 더 넓은 형태지만 비슷한 패턴을 보여줌으로서 합성한 MoO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>안에도 실질적으로 Mo<sup>6+</sup>가 확실하게 존재하고 있음을 확인할 수 있었고 성공적인 광촉매 합성을 나타냈다.

TGA에서는 물질마다 다른 열분해 특성을 이용하여 합성한 광촉매 안에 Molybdenum의 함유율을 계산하는 것으로 실험결과 3.8wt%의 비율로 존재하고 있음을 확인 하였다.

FE-SEM 결과에서는 사진을 통해 BCN 및 CN과 비교하여  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 가 얇고 다층구조로 되어 있어 넓은 표면적을 가지고 있는 것을 확인하였고 Elemental Mapping을 통해 광촉매 표면에 C(탄소), N(질소), O(산소) 뿐만 아니라 Mo도 넓게 골고루 잘 분포된 것을 확인하였다.

TAUC PLOTS에서는 합성한 광촉매의 밴드 갭을 확인하였는데 확인 결과 광자구속효과로 인해 2.87eV로 약간 상승하였지만 가시광선에서 활성이 되는 밴드 갭을 가지고 있음을 확인하였다.

광분해 활성 성능에서 합성한 광촉매는 12ppm의 Rh B가 60분의 흡착시간과 10분간의 가시광선 조건에서 약 100%정도가 분해되는 성능을 보여줬고 20ppm의 TC의 경우에는 60분의 흡착시간과 30분간의 가시광선 조건에서 약 100%정도 분해하는 성능을 보여주어  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 가 Rh B와 TC를 빠른 시간 안에 높은 효율로 제거하는 우수한 광촉매임을 확인하였다.

Scavenger test를 통해 Rh B와 TC에 대한  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 의 주요 활성 종을 조사한 실험에서는 Rh B에서는 각각의 활성 종을 비활성화시켰을 때 40% ~ 60%의 광분해 저하 효과를 보여줬고 TC도 비활성화시켰을 때 50% ~ 85%의 광분해 저하를 확인하여 최종적으로 Rh B와 TC의 제거에  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 의 모든 활성종이 주요 활성종임을 확인하였다.

LC-MS에서는 TC가 광촉매의 광분해 효과에 의해 여러 중간체를 걸쳐 분해가되는 메커니즘을 두 가지로 제시하고 광분해 끝에는 복잡한 TC의 구조가 간단한 구조로 변하고 독성도 감소함을 확인하였다.

본 연구를 통해서  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  광촉매가 염료(Rh B)와 항생제(TC)의 제거에 효과가 있다는 것을 확인하고 Supramolecular chemistry와 Metal-Heterojunction 및 여러 수정기술을 통해 광촉매의 표면적을 증가시키고 밴드 갭을 조정하고 표면을 개질함으로써 기존의 단점을 보완할 뿐 아니라 성능도 높게 끌어올릴 수 있다는 것을 알 수 있었다.

## 참고문헌

- [1] 강성민, "고급산화 공정을 이용한 다양한 산업폐수 처리에 관한 연구.", 국내박사학위논문 순천대학교 대학원, 2015, 전라남도
- [2] 목영선, "제2장 청정한 대기를 위한 소재기술-악취 저감용 소재기술(3).", 신소재경제신문·재료연구소 공동기획 소재기술백서 2018(21) 제2장, 2020
- [3] "서울시, 미세먼지 잡는 '친환경 도로포장' 확대한다", 연합뉴스, 2019.03.11., <https://www.yna.co.kr/view/AKR20190308170500004?input=1195m>(접속일 : 2021.12.14.)
- [4] Hidehisa Hagiwara, Ittoku Nozawa, Katsuaki Hayakawa and Tatsumi Ishihara, "Hydrogen production by photocatalytic water splitting of aqueous hydrogen iodide over Pt/alkali metal tantalates", Sustainable Energy & Fuels (2019)
- [5] 최원용, 이재상, "광촉매의 원리, 종류, 특성(성능) 및 개발현황", 空氣淸淨技術 = Air cleaning technology v.18 no.2 = no.69 (2005) 1 - 8
- [6] 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 TiO<sub>2</sub> photocatalysts", Appl. Catal. A 340(2008) 169
- [7] Y. Nosaka, T. Daimon, A.Y. Nosaka, Y. Murakami, "Singlet - 52 - oxygen formation in photocatalytic TiO<sub>2</sub> aqueous suspension", Phys. Chem. Chem. Phys. 6(2004) 2917
- [8] 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



- [9] 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
- [10] JanAugustynski, “The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behavior of anatase and rutile TiO<sub>2</sub>”, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 43–46.
- [11] M.A. Fox, M.T. Dulay, “Heterogeneous Photocatalysis”, American Chemical Society, 1993
- [12] 고병열, 김기일, 박창걸, 박영서, 강현무, “광촉매”, 한국과학기술정보연구원 (2002)
- [13] Francesca Scarpelli, Teresa F. Mastropietro, Teresa Poerio and Nicolas Godbert, “Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films: State of the Art”, *Titanium Dioxide – Material for a Sustainable Environment*, IntechOpen (2018)
- [14] W. Choi, “Studies on TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactions”, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, 14, 1011 (2003)
- [15] 현동호, “복합 무기계 나노섬유의 제조와 광촉매 활성화에 관한 연구”, 이학박사학위논문 강원대학교 대학원(2010), 강원도
- [16] Tang, H. M., Hwang S. J., “Waste gas treatment in biofilters”, *J. Air&Waste Manage., Assoc.*, 46, 349 (1996)
- [17] Paula Espitia, Nilda de Fátima Ferreira Soares, Jane Selia dos Reis Coimbra, Nélío José de Andrade, “Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications”, *Food and Bioprocess Technology* 5(5) (2019)

- [18] 이현정, "ZnS-CdS/ZnO의 합성 및 가시광에서의 광촉매 활성.", 국내석사학위논문 부경대학교 대학원 (2014), 부산
- [19] 김재욱, 육영삼, 김종규, "ZnO/SiO<sub>2</sub> 나노 입자의 화학적 합성과 광촉매 및 향균성 특성에 관한 연구", 대한화학회지 = Journal of the Korean Chemical Society v.61 no.4 (2017년) 179 - 184
- [20] 이창훈, 최한신, 이창희, 김형준, 신동우, "나노구조 TiO<sub>2</sub> 용사코팅의 미세조직 제어 공정기술 개발과 광촉매 특성평가 - Part 2: TiO<sub>2</sub> - WO<sub>3</sub> 코팅 -", Journal of KWS 21 (2003)
- [21] Daniela Nunes, Ana Pimentel, Rita Branquinho, Elvira Fortunato, Rodrigo Martins, "Metal Oxide-Based Photocatalytic Paper: A Green Alternative for Environmental Remediation", Catalysts 2021, 11(4), 504
- [22] Y. Xu, S.-P. Gao, Int. J. "Band Gap of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the GW approximation" Hydrogen Energy 37 (2012) 11072-11080
- [23] Dr. Yong Wang, Prof. Dr. Xinchun Wang, Prof. Dr. Markus Antonietti, "Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry", Angewandte Chemie Volume 51 Issue 1 (2012) 68-89
- [24] Sraddha Agrawal, Wei Lin, Oleg V Prezhdo, Dhara J Trivedi, "Ab initio quantum dynamics of charge carriers in graphitic carbon nitride nanosheets", The Journal of Chemical Physics Volume 153 Issue 5 (2020)
- [25] Wang X., Chen X., Thomas A., Fu X., Antonietti M., "Metal-containing carbon nitride compounds: a new functional organic - metal hybrid material.", Advanced Materials 21.16 (2009) 1609-1612

- [26] Cao S., Low J., Yu J., “Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride”, *Advanced Materials* 27.13 (2015) 2150–2176
- [27] Shama Rehman, Ruh Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar, “Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active”, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 560–569
- [28] Qian Yang, ChengchengChen, QiaoyuZhang, ZhengguoZhang, XiaomingFang, “Molecular engineering of supramolecular precursor to modulate g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for boosting photocatalytic hydrogen evolution Carbon”, *Carbon* Volume 164 (2020) 337–348
- [29] Jingxiang Low, Jianguo Yu, Mietek Jaroniec, Swelm Wageh, Ahmed A. Al-Ghamdi, “Heterojunction Photocatalysts”, *ADVANCED MATERIALS* Volume 29 Issue 20
- [30] Muhammad Raziq Rahimi Kooh, Muhammad Khairud Dahri, Linda B.L. Lim, “The removal of rhodamine B dye from aqueous solution using Casuarina equisetifolia needles as adsorbent”, *Cogent Environmental Science* Volume 2 Issue 1 (2016)
- [31] 최경호, “항생제의 환경오염에 대한 인체노출평가 연구”, *식품의약품안전청* (2007)
- [32] 조상환, “X선을 이용한 표면 및 계면의 전자구조 측정방법 소개”, *진공이야기*1(1), 한국진공학회 (2014) 17–20
- [33] Patrycja Makuła, Michał Pacia, and Wojciech Macyk, “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra”, *J. Phys. Lett.* (2018) 9 6814–6817

[34] 최성신, “LC/MS를 이용한 고분자 첨가제 분석”, 고분자과학과  
기술 제 22권 2호 (2011)

## Abstract

### Visible-light photocatalytic degradation of organic compounds from water by well-organized $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction

Bo-Hyeon Kim

Eco-friendly Industry • Energy Resource Convergence

Graduate School, University of Ulsan

Wastewater from industries and homes contained a large amount of non-decomposable organic chemicals such as medicines, pesticides, and cosmetics, which cause water pollution. Biological, physical, and chemical treatment methods have been developed to solve this problem. The purpose of this study is to enhance the performance of the visible light response-photocatalysts through modification technique for removal of non-decomposable organic compounds in water. The graphitic carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) with a stable and large surfaces was synthesized from the three precursors of Melamine, Cyanuric acid, and Thiourea through a Supramolecular complex, and then a visible light active photocatalyst  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  was fabricated using a heterojunction technique. The synthesized photocatalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (FE-SEM), and TAUC PLOTS analysis to identify their physicochemical properties. Then the photocatalyst  $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  was investigated to get removal efficiency of Rhodamine B (RhB, 15 ml of 12 ppm) and Tetracycline (TC, 15 ml of 20 ppm) in aqueous solution under visible light irradiation. The RhB was completely removed within 10 mins and the TC was mostly decomposed within 30 mins under the visible light irradiation. Through scavenger tests using IPA(isopropyl alcohol), BQ(benzoquinone), and TEOA(triethanolamine), this study found that superoxide radical ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) was a main active species for the photocatalytic degradation of the RhB and TC. This finally

identified degradation pathways of TC in the photocatalytic degradation using liquid-mass spectroscopy (LC-MS).