



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

VO₂/g-C₃N₄ 광촉매 합성 및 가시광선
조사 하에서의 수중 유기물 광분해
특성분석 연구

Synthesis and characterization of VO₂/g-C₃N₄
and its application for photocatalytic removal
of pharmaceutical from water under visible
light irradiation

울산대학교 대학원
친환경산업·에너지자원융합전공
박민경

VO₂/g-C₃N₄ 광촉매 합성 및 가시광선
조사 하에서의 수중 유기물 광분해
특성분석 연구

지도교수 이병규

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2022년 2월

울산대학교 대학원
친환경산업·에너지자원융합전공
박민경

박민경의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원 경 대 승 (인)

심사위원 박 흥 석 (인)

심사위원 이 병 규 (인)

울 산 대 학 교 대 학 원

2022 년 02 월

국 문 요 약

VO₂/g-C₃N₄ 광촉매 합성 및 가시광선 조사 하에서의 수중 유기물 광분해 특성분석 연구

산업의 빠른 성장에 따라 폐수 속의 다양한 난분해성 유기물질을 친환경적이고 지속가능한 방법으로 제거하는 기술에 대해 다양하게 연구되고 있다. 광촉매 기술은 난분해성 유기 오염물 및 Bio-aerosol을 효과적으로 제어하는 기술로, 부가 장치 없이 빛에너지를 사용하여 화학에너지로 전환하는 기술로써 환경오염 문제를 해결하기 위한 그린 에너지 기술로 각광을 받고 있다. 본 연구에서 합성한 광촉매인 VO₂/g-C₃N₄를 사용하여 가시광선 하에서 난분해성 염료물질과 항생제 수용액에 대한 광분해 효율을 분석한다. 기존의 광촉매가 가지고 있는 문제를 개선한 본 연구의 광촉매가 가시광선 하에서 효과적인 광분해능을 가지고 있는지 분석하여 효과적으로 유기오염물을 제거하는 것을 목적으로 한다.

본 연구에서는 Cyanuric acid, Melamine와 Thiourea를 이용하여 supramolecular을 만들고 Metal Hetero 접합 기술을 사용하여 Vanadium을 heterojunction한 VO₂/g-C₃N₄ 광촉매를 합성하였다. 합성된 광촉매들의 물리화학적 특성 분석을 진행하였으며, 가시광선 하에서 Rhodamine B와 Tetracycline 수용액을 사용한 광분해 실험을 통해 광분해능을 분석하였다.

3가지 전구체 (Cyanuric acid, Melamine, Thiourea)를 이용한 supramolecular에 Vanadium을 Heterojunction하여 VO₂/g-C₃N₄ 광촉매를 합성하였다.

합성된 광촉매는 XRD(X-ray Powder diffraction), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy), FE-SEM(Field-Emission Scanning Electron Microscopy) 및 TGA(Thermogravimetric Analysis) 등을 사용하여 합성 결과 및 특성을 확인하였다.

또한 합성된 VO₂/g-C₃N₄ 광촉매를 가시광선 조사 하에서 Rhodamine B와 Tetracycline 수용액을 광분해 반응 연구를 진행하였다. 그 결과, Rh.B에 대한 광촉매 활성이 10분 이내에 최대 100%까지 상당히 향상되었다. TC는 가시광선 조사 30분 이내에 대부분 분해되었다. 이는 VO₂/g-C₃N₄ 광촉매가 가시광선 아래에서 활성화되며, 유기물질 제거에 효과적으로 적용될 수 있음으로 연구된다.

차 례

국문요약

목차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 고도산화공정(AOPs)	3
2.2 광촉매 이론	5
2.2.1 TiO ₂ 광촉매	9
2.2.2 g-C ₃ N ₄ (Graphitic carbon nitride).....	10
2.2.3 기존 광촉매의 한계.....	13
2.3 광촉매 수정기술	14
2.3.1 supramolecular.....	14
2.3.2 Metal Heterojunction.....	15
2.3.2.1 Vanadium	15
2.4 유기물질	17
2.4.1 Rhodamine B	17
2.4.2 Tetracycline	18
2.5 연구목적	20
3. 연구방법	21
3.1 연구재료	21
3.2 Vanadium을 이용한 광촉매 합성	22
3.3 광촉매의 특성 분석.....	24
3.3.1 XRD(X-ray Diffractometry) 분석	24

3.3.2 XPS 분석	24
3.3.3 TGA 분석	24
3.3.4 FE-SEM 분석	25
3.3.5 Elemental Mapping 분석	25
3.4 가시광선 하에서 유기물질 분해	26
4. 연구결과 및 고찰	27
4.1 광촉매의 특성 분석	27
4.1.1 XRD(X-ray Diffractometry) 분석	27
4.1.2 XPS 분석	29
4.1.3 TGA 분석	30
4.1.4 FE-SEM 분석	31
4.1.5 Elemental Mapping 분석	33
4.1.6 Tauc plots	35
4.2 광분해 활성능 결과	37
4.2.1 반응 시간에 따른 광촉매의 Rh B 제거 농도	37
4.2.2 반응 시간에 따른 광촉매의 TC 제거 농도	39
4.3 Scavenger Test	41
4.4 LC-MS 분석	43
5. 결론	44
참고문헌	45

그림 목차

Fig 1. Advanced Oxidation Processes mechanism.....	3
Fig 2. Types of Advanced Oxidatin Processes Techniques.....	4
Fig 3. Schematic illustration of Photocatalytic Mechanism.....	6
Fig 4. Schematic illustration of Band Gap Energy of Several Photocatalyst.....	7
Fig 5. The crystal structure of $\text{TiO}_2^{[19]}$	9
Fig 6. The crystal structure of $\text{g-C}_3\text{N}_4^{[22]}$	10
Fig 7. Stacked 2D layerd Structure of $\text{g-C}_3\text{N}_4$	11
Fig 8. Supramolecular Hydrothermal Chemistry.....	14
Fig 9. The Structure of Metal Heterojunction with Vanadium.....	15
Fig 10. Schematic illustration of Metal Heterojunction Photocatalytic Mechanism.....	16
Fig 11. The Structure of Rhodamine B.....	17
Fig 12. The Structure of Tetracycline.....	19

Fig 13. VO ₂ /g-C ₃ N ₄ Photocatalyst Synthesize Mechanism.....	20
Fig 14. XRD Result of VO ₂ /g-C ₃ N ₄ , BCN and CN.....	28
Fig 15. XPS Result of VO ₂ /g-C ₃ N ₄ and VO ₂	29
Fig 16. TGA Result of VO ₂ /g-C ₃ N ₄ and CN.....	30
Fig 17. Fe-SEM Result of VO ₂ /g-C ₃ N ₄ , BCN and CN.....	32
Fig 18. Fe-SEM and Elements Mapping Result of VO ₂ /g-C ₃ N ₄	33
Fig 19. Elements Mapping Result of VO ₂ /g-C ₃ N ₄ , BCN and CN.....	34
Fig 20. Tauc Plots of VO ₂ /g-C ₃ N ₄ , BCN and CN.....	36
Fig 21. UV-Vis analysis of Rh.B Degradation for Photolysis, VO ₂ /g-C ₃ N ₄ , BCN and CN.....	38
Fig 22. UV-Vis analysis of TC Degradation for Photolysis, VO ₂ /g-C ₃ N ₄ , BCN and CN.....	40
Fig 23. Scavenger Test Results of TC and Rh.B using VO ₂ /g-C ₃ N ₄	42
Fig 24. Intermediate through Decomposition Process with LC-MS Results.....	44

표 목차

Table 1. Band Gap Energy of Several Photocatalysts.....	7
Table 2. The Various Synthesis process g-C ₃ N ₄ by thermal polymerization of different precursors.....	12

1. 서론

고도화되는 산업사회에 따라 산업발전 속도 또한 빠르게 증가하고 있다. 이에 따라 다양한 화학물질 생산 및 유기화합물 합성으로 인해 난분해성 유기물이 다수 포함된 폐수의 발생이 증가하였다. 난분해성 유기물질은 생물학적 처리과정으로 분해되기 어렵기 때문에 사회적으로 대두되고 있으며, 따라서 심각해지는 환경문제 해결을 위해 다양한 방법들이 개발되고 있다.

폐수 관련 환경문제 해결을 위해 기존에 사용하던 방법으로는 활성슬러지공정, 산화-환원방법, 고급산화공정 등이 있다. 수처리에서 고급 산화 공정(AOPs, Advanced Oxidation Process)의 우수성이 인식되면서 오존, Fenton 반응, 촉매/습식산화, 전자빔 조사, 광촉매 반응 등 다양한 고급산화공정에 대한 연구가 진행되고 있다.^[1] 고급산화공정은 인위적으로 오존의 분해를 유발시키거나 광분해 등과 같은 방법으로 반응성이 높은 OH radical($\cdot\text{OH}$)을 생성시켜 유기물을 산화 분해시킨 후에, 오존만으로 제거할 수 없는 오염물질을 처리하는 방법이다.^[2]

고급 산화 공정 중에서도 광촉매 분야는 광범위한 활용범위와 우수한 반응성 등으로 그 응용분야가 지속적으로 확대되고 있다. 대기 및 수중의 오염물질 제거뿐만 아니라 태양광을 이용한 물분해 수소생산 기술로도 연구가 활발히 진행 중이다. 현재 에너지문제와 환경문제로 인한 환경 친화적 공정의 필요성이 대두됨에 따라 이 분야의 활발한 연구개발이 기대되고 있다.^[3,4] 광촉매는 Titanium(IV) oxide(TiO_2) tungsten(VI) oxide (WO_3) and zinc(II) Oxide(ZnO) 등의 다양한 종류의 금속 산화물 반도체 광촉매로써 광범위하게 연구되고 있다.^[5]

가장 일반적으로 사용되고 있는 TiO_2 를 이용한 광촉매 기술은 정수 및 폐수 중의 난분해성 화합물을 산화 혹은 환원시킬 수 있으며 유기화합물의 경우 완전한 분해가 가능한 것으로 알려진 기술이다.^[6] 그러나 TiO_2 는 UV영역 내에 있는 밴드 갭 에너지($3.0\sim 3.2\text{eV}$)를 가지고 있어 가시광선 영역에서는 활성화 될 수 없고 활용범위가 낮은 자외선을 활용해야한다.^[7] 에너지 및 환경 분야에 광촉매를 사용하기 위해서는 적정 밴드 갭 에너지, band edge 위치 그리고 안정성이 중요하다. 이와 같은 TiO_2 의 한계점을 개선하기 위해 대안으로 제시되는 광촉매는 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 이다.

$g-C_3N_4$ 는 약 2.7eV의 좁은 밴드 갭을 가지고 있어 가시광선 하에서 활성화 되기 때문에 태양광 활용범위가 넓다. 또한 C와 N으로 이루어져 있어 저렴한 비용으로 합성할 수 있으며, 합성 절차도 비교적 간단할 뿐만 아니라 무독성이라는 장점을 가지고 있다.^[8] 하지만 $g-C_3N_4$ 광촉매도 전자(e^-)와 전공(h^+)의 빠른 재결합으로 인한 OH radical($\bullet OH$) 생성 저하 등의 문제점이 존재하기 때문에 구조 및 광분해능 개선 및 보완을 위한 연구가 계속되고 있다. 따라서 광촉매 분야에서 $g-C_3N_4$ 를 이용한 연구가 꾸준히 진행 중이다.

2. 이론적 배경

2.1 고도산화공정(AOPs)

막 여과 또는 활성탄 흡착과 같은 현재의 물리화학적 처리방법은 상당히 고가이면서 비경제적이며, 폐수 내의 오염물질을 완전히 제거하는 것이 아니라 다른 상으로 이동시키는 것에 불과하다.^[9] 오존을 이용한 화학적 처리방법은 난분해성 오염물질의 처리방법으로 주목받고 있다. 오존은 높은 산화전위를 갖는 강력한 산화제로, 다양한 유기 및 무기물과 산화반응을 일으킨다. 생물학적 처리에서 오존을 전처리 단계에 도입하여 처리효율을 향상시킬 수 있으며, 난분해성 오염물질 처리에 효과적인 것으로 알려져 있다.

이런 오존처리에 화학적 단위 공정을 결합시킨 것이 고도산화공정(AOPs, Advanced Oxidation Processes)이다. 고도산화공정은 오존보다 산화력이 높은 OH radical($\cdot\text{OH}$)을 생성하여 효과적인 수처리가 가능한 방법이다. 고급 산화 공정은 여러 가지 강력한 산화제(과산화수소, 각종 금속촉매 이온, 자외선, 초음파 등)에서 생성된 OH radical($\cdot\text{OH}$)을 이용하여 유기오염물질의 처리에 이용한다. 일반적으로는 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV 와 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 등이 있다.^[10,11] OH radical($\cdot\text{OH}$)은 산화력이 강력하여 다이옥신, 벤젠, 페놀 등과 같은 독성 및 난분해성 유기화합물을 산화 분해시킬 수 있으며 과산화수소, 오존, 물 등의 전구체를 통해 생성된다.(Fig 1)

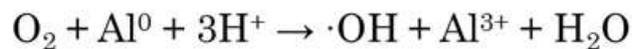
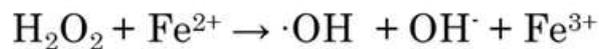
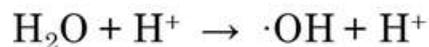


Fig 1. Advanced Oxidation Processes mechanism

OH radical($\cdot\text{OH}$)을 발생시키는 방법에 따라 다양한 고도산화기술이 존재한다. (Fig 2)^[12] 현재 주로 이용되고 있는 고도 산화 공정에는 오존이나 과산화수소에 UV를 조사하는 방법, 철염(II)과 과산화수소를 사용하는 Fenton 산화 공정(Fenton's oxidation) 그리고 TiO_2 등 반도체 금속산화물과 UV를 이용하는 광촉매 산화기술 등이 있다.^[13,14]

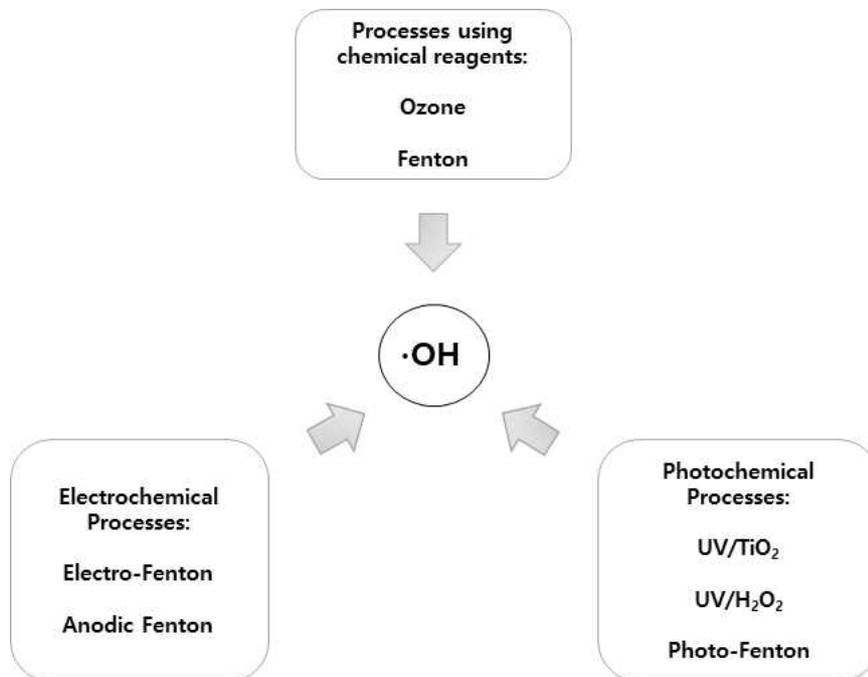


Fig 2. Types of Advanced Oxidatin Processes Techniques

2.2 광촉매 이론

고도산화 기술 중 하나인 광촉매 기술은 광 에너지를 이용하여 전기 및 화학에너지를 얻기 위한 연구이다. 광촉매 기술은 에너지 변환의 한 가지 방법으로 현재 광범위하게 연구되고 있다. 특히 TiO_2 의 반도체 특성을 이용한 광촉매 반응 연구는 1970년대에 Fujishima와 Honda 교수가 TiO_2 의 전극을 이용한 광분해를 통해 물로부터 수소를 발생시키는 연구를 하였고, 그 후로 광촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[15]

반도체 광촉매는 빛에너지를 통해 촉매작용이 일어나는 것이다. 광 여기에 의해 반응성이 높은 e^- 와 h^+ 을 생성되면서 촉매 내부에서 전자들의 이동이 일어나고, 그 전자들이 강력한 산화환원 반응을 일으키게 된다. 광 여기 산화환원 반응을 통해 흡착되는 유기 및 무기물질을 화학적으로 분해시킨다.

광촉매는 Valence Band와 Conduction Band 가 있고 그 에너지 차이가 Band Gap Energy이며, 광촉매의 고유한 Band Gap Energy에 해당하는 파장의 빛을 조사하게 되면 e^- 가 excite 되어 Conduction Band로 전이되고, Valence Band에는 h^+ 이 생성되어 표면으로 이동한다. h^+ 의 H_2O 에 대한 산화반응으로 OH radical($\cdot\text{OH}$)이 생성되고, e^- 가 산소와의 환원 반응으로 Superoxide Radical($\cdot\text{O}_2^-$)이 생성된다.(Fig 3)^[16] 여기서 생성된 OH radical($\cdot\text{OH}$)이 강한 산화력을 통해 유기화합물의 산화분해, 살균 등이 이루어진다.

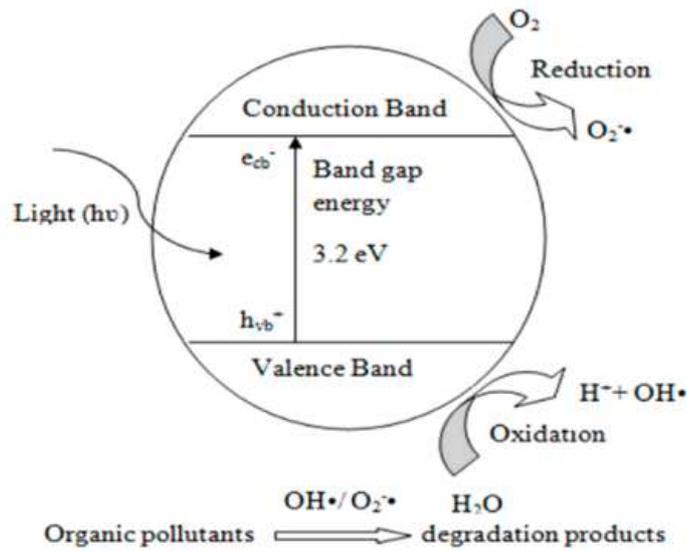


Fig 3. Schematic illustration of Photocatalytic Mechanism

광촉매에 사용할 수 있는 물질은 TiO_2 (Anatase, Rutile), ZnO , SrTiO_3 , NaTaO_3 , CdS , Fe_2O_3 , MoS_2 , WO_3 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 등의 다양한 반도체 물질은 적합한 Band Gap Energy와 뚜렷한 전자구조로 인해 광촉매에 사용되어지고 있다. (Fig 4)는 다양한 광촉매 종류와 그 Band Gap Energy를 나타내고 있다.^[17] 일부 광촉매를 제외하고는 가시광선 하에서의 효율이 낮은 것을 확인할 수 있다. 가시광선 영역에서 활성화가 가능하다면 태양에너지를 보다 효율적으로 활용할 수 있기 때문에 다양한 광촉매 수정 기술을 개발하여 가시광 반응 광촉매를 제작하는 것이 중요하다.

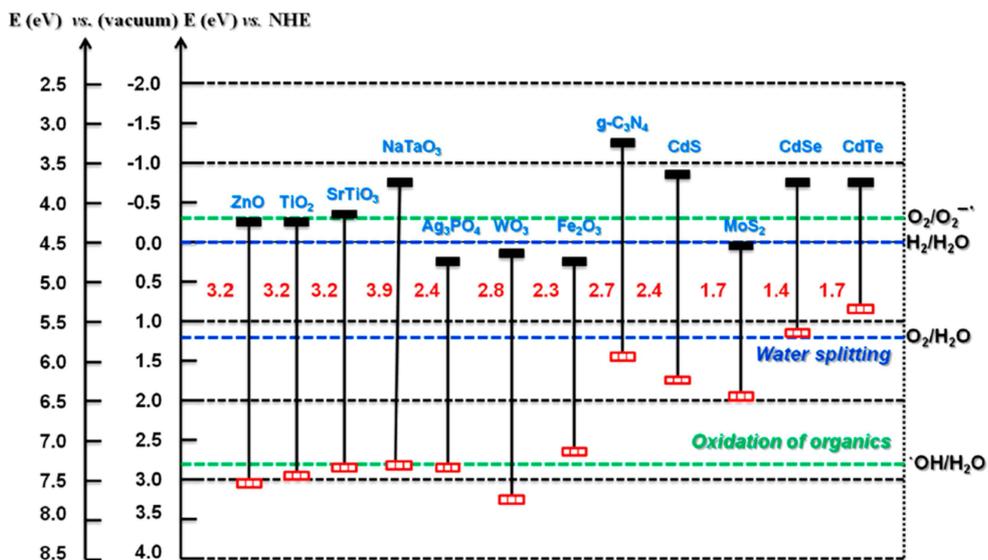


Fig 4. Schematic illustration of Band Gap Energy of Several Photocatalyst

Semiconductor Photocatalyst	Band Gap Energy (eV)
ZnO	3.2
TiO ₂	3.2
SrTiO ₃	3.2
NaTaO ₃	3.9
Ag ₃ PO ₄	2.4
WO ₃	2.8
Fe ₂ O ₃	2.3
g-C ₃ N ₄	2.7
CdS	2.4
MoS ₂	1.7
CdSe	1.4
CdTe	1.7

Table 1. Band Gap Energy of Several Photocatalysts

광촉매의 기술은 다양한 분야에서 응용된다. 위에서 설명한 내용과 같이 유기물 산화 분해가 가능하다. 광촉매가 활성화되면 생성되는 OH radical(\bullet OH), Superoxide Radical(\bullet O₂⁻)와 같은 활성종의 반응으로 NO_x, SO_x, Cl₂ 등의 분자를 분해한다. 따라서 대기 및 수중의 유기 오염물질을 제거하는 연구개발이 활발히 진행되고 있으며, 가시광선 하에서 광촉매 활성이 일어난다면 별도의 에너지가 필요하지 않아 다른 처리 기술과 비교하였을 때 경제적이고 환경친화적이라는 장점이 있다. 광촉매 기술은 항균 및 탈취 분야에서도 응용된다. 바이러스 및 악취 오염물질에 대한 활성종들의 광 산화 환원 반응을 통해 흡착분해가 가능하기 때문이다.^[18] 또한 수소 생성에 대한 연구 중요성이 대두되고 있다. 여기된 e⁻ 와 h⁺은 표면의 활성 부위로 이동하여 H₂O를 수소와 산소로 분리하여 수소를 얻어내는 기술이다.^[17]

다양한 응용분야에서 효율적으로 광촉매 기술을 적용하기 위해서는 광촉매의 작은 표면적, 좁은 활성 부위, 가시광선 스펙트럼 활용의 부족 등의 단점들을 개선해야한다. 꾸준한 연구개발을 통해 단점들이 보완 및 개선된다면 광촉매 기술은 차세대 재생에너지원으로써 다양한 환경 문제에 적용 가능할 것이다.

2.2.1 TiO₂ 광촉매

고도산화기술들 중 연구가 활발히 이루어진 기술은 이산화티타늄 (TiO₂) 광촉매를 활용하는 것이다. 이산화티타늄은 3.0~3.2eV 이상의 Band Gap Energy를 가지고 있으며, 400nm 이하의 자외선 영역을 흡수하여 valence band에서 conduction band로 전자를 여기시켜 표면에 정공과 전자를 분리 생성시킨다. 또한 TiO₂는 저비용, 낮은 독성, 우수한 화학적, 열적 안정성으로 인해 널리 사용되는 광촉매이다.

TiO₂은 동질다상 형태로 Brookite(판타이타늄석), Anatase(예추석), Rutile(금홍석) 세 가지 구조가 있다.(Fig 5) 일반적으로 Anatase 구조는 Rutile, Brookite 구조에 비해 뛰어난 광촉매 활성을 가지고 있다고 알려져 있다.^[15]

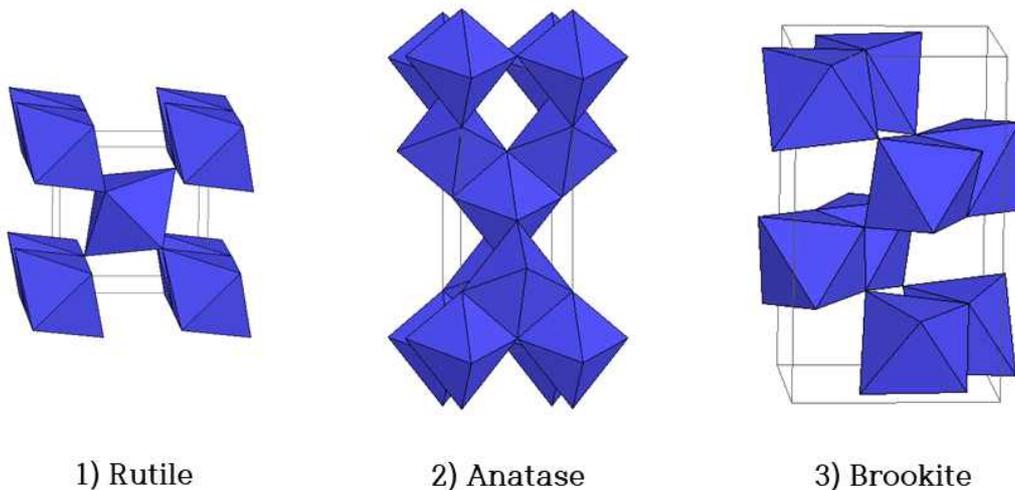


Fig 5. The crystal structure of TiO₂ ^[19]

2.2.2 g-C₃N₄ (Graphitic carbon nitride)

현재까지 많은 연구가 이루어진 다양한 광촉매들은 UV 조사 하에서만 활성화되는 경우가 많기 때문에 태양 에너지의 활용도가 낮으며, 그에 따라 가시광선에서 활성화되는 광촉매 개발에 연구 필요성이 대두되고 있다.

고분자 반도체인 g-C₃N₄는 가시광선 하에서 활성화되는 광촉매로, 자연계에 풍부하게 존재하는 탄소와 질소로 구성되었기 때문에(Fig 6) 독성이 없으며 저렴한 비용으로 쉽게 합성 가능하다. g-C₃N₄는 2차원 층상 구조, 적당한 Band Gap(2.7eV), 우수한 화학적 안정성을 가지고 있다. 또한 합성 시, 조성, 크기, 두께, 크기, 형태 등을 제어 가능할 수 있어 광촉매를 디자인에 쉽게 활용될 수 있다. 이러한 특성은 환경문제에 적용하기 적합하므로 g-C₃N₄ 구조를 응용하여 광촉매를 개발하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.^[20]

g-C₃N₄ 구조에는 α-C₃N₄, β-C₃N₄, pseudocubic C₃N₄, Cubic C₃N₄ 및 g-C₃N₄와 같은 여러 동소체가 존재한다. 다양한 동소체 중 g-C₃N₄ 구조가 가장 안정적인 형태로 알려져 있다. g-C₃N₄의 2차원 층상 구조(Fig 7)는 Van der waals forces에 의해 적층되어 흑연과 비슷한 구조를 가진다.^[21]

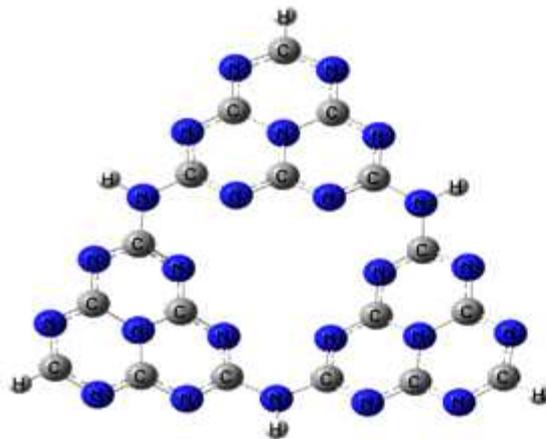


Fig 6. The crystal structure of C₃N₄^[22]

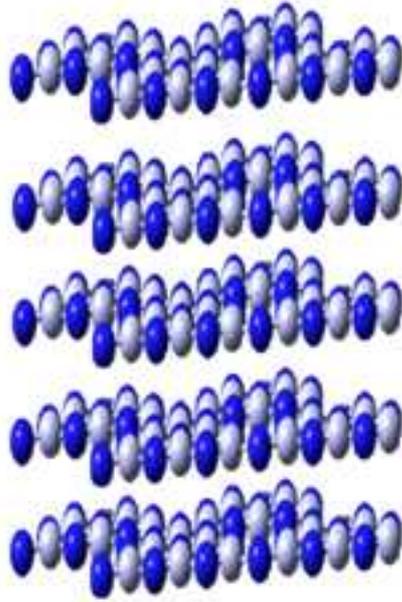


Fig 7. Stacked 2D layerd Structure of $g\text{-C}_3\text{N}_4$

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 합성하기 위해서는 질소가 풍부한 전구체를 이용하여 열처리하여 얻을 수 있다. 예를 들어 Cyanamide, Dicyanamide, Melamine, Urea, Thiourea, Trithiocyanuric acid, Guanidine hydrochloride, Triazoles 등 다양한 전구체를 이용하여 각각 조건에 맞는 온도에서의 열처리를 통해 얻을 수 있으며(Table 2)^[17], 다양한 Band Gap Energy와 표면적을 가진다. 따라서 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 이용한 광촉매 응용 기술의 연구 가능성은 매우 높은 것으로 파악된다.

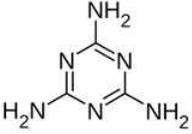
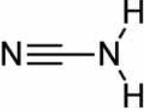
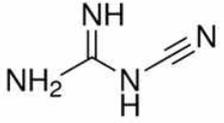
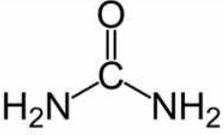
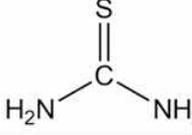
Materials	Molecular Formula	Structures	Temperature(°C)
Melamine	$C_3H_6N_6$		500 ~ 580
Cyanamide	CH_2N_2		550
Dicyandiamide	$C_2H_4N_4$		550
Urea	CH_4N_2O		520 ~ 550
Thiourea	CH_4N_2S		450 ~ 650

Table 2. The Various Synthesis process g- C_3N_4 by thermal polymerization of different precursors

2.2.3 기존 광촉매의 한계점

광촉매 TiO_2 는 수처리에 실용화하기에는 광효율이 매우 낮다. TiO_2 는 3.2 eV의 높은 Band Gap Energy를 가지는데 이는 태양광 전체 범위에서 5% 이하에 포함되는 400nm이하의 자외선 파장에 의해 활성화된다. 따라서 TiO_2 의 광효율 향상 및 가시광선 하에서의 활성을 위해 재료 개질에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 예를 들자면, 비금속 원소를 TiO_2 의 표면에 담지하여 개질하는 방법 또는 백금을 담지하여 e^- 와 h^+ 의 재결합을 저해하여 효율을 높이는 방법 등이 있다.^[23,24]

순수한 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 가시광선 하에서의 높은 광활성과 높은 열적, 화학적 안정성이 있지만, 낮은 표면적, 빠른 e^- 와 h^+ 의 재결합 및 광여기 전하의 낮은 이동 능력 때문에 넓은 범위의 응용분야에서 실용화되지 못하는 상황이다.^[25] $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 다양한 수정기술을 통해 표면적과 광촉매 활동을 조절할 수 있는 것으로 연구되고 있다. 따라서 순수한 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 광촉매 효율 개선을 위해 다양한 연구가 이루어지고 있다. 고성능의 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 합성 기술을 개발하는 것은 신재생에너지를 활용할 수 있으며 환경문제에 적용할 수 있을 것이다.

2.3 광촉매 수정기술

가시광선 하에서 활성화되면서 광촉매의 효율을 높이기 위해서 다양한 수정 기술이 개발 및 적용되고 있다. 예를 들어 화학적 Vapour 증착(CVD, Chemical Vapour Deposition), Solvothermal, 물리적 Vapour 증착(PVD, Physical Vapour Deposition), Supramolecular 합성, 이온 열적 합성(Ionothermal Synthesis), single step nitridation, Metal Heterojunction, 화학적 소성, 열적 응결 기술 등이 있다.^[21]

2.3.1 Supramolecular

Supramolecular 이란 초분자형 구조체로, 작은 유기분자들이 비공유 수소 결합으로 형성되어 보다 안정적인 구조를 형성하게 된다. 열 처리 이전에 Supramolecular 구조를 형성한 후 열을 가하면 승화현상을 방지한다. 또한 Supramolecular을 박리하게 되면 NanoSheets를 제조할 수 있게 되어 광촉매의 표면적이 넓어짐으로써 광효율이 증가하게 된다.^[26]

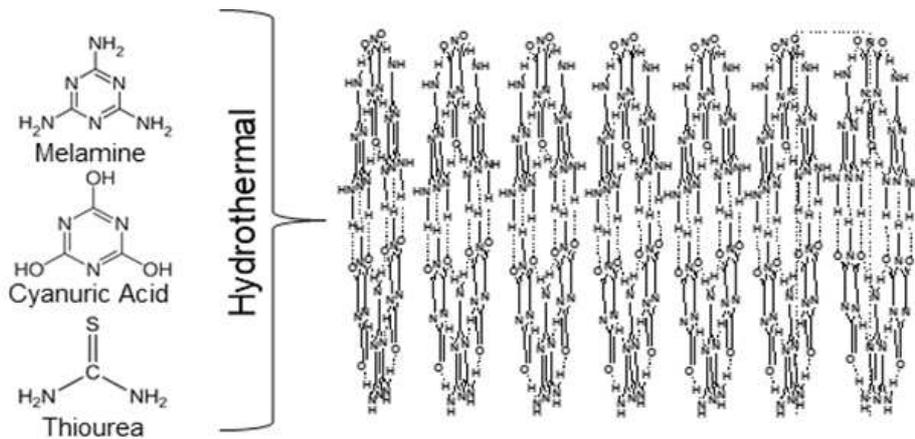


Fig 8. Supramolecular Hydrothermal Chemistry

2.3.2 Metal Heterojunction

다양한 광촉매 수정 기술 중 하나인 Metal Heterojunction 기술은 금속과 반도체의 결합을 통해 화학반응을 활성화시키는 기술이다. 금속과 반도체 촉매 두 개의 물질에서 광여기된 전자를 얻게 되고, 광전자는 서로의 물질에 비편재화 반응을 이루게 된다. 이 때 광촉매 표면의 개질을 통해 흡착효율이 증가하게 된다. Metal Heterojunction 기술을 적용할 경우, 금속이나 반도체 촉매를 개별 사용하는 경우에 비교하였을 때보다 더 효율적인 구조를 형성하고 광효율이 증가하게 된다.^[27]

2.3.2.1 Vanadium

Vanadium은 원자 번호 23번으로, 전자배치는 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ 이다. Vanadium은 실온에서는 안정적이지만 열역학적으로 반응성이 큰 금속이다. 660°C 이상에서 산화되어 산화수가 +2인 VO_2 부터 +5인 V_2O_5 까지 여러 산화물이 형성된다. V_2O_5 의 경우에는 황산 제조 촉매로 사용되기도 한다.

본 연구에서는 Metal Heterojunction에 Vanadium을 적용하였다. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 구조에 e^- 와 h^+ 을 분리하고 서로 교환함으로써 재결합을 방지하고, 표면적이 넓어져 보다 고효율의 광촉매 제조가 가능하다.(Fig 10)^[22]

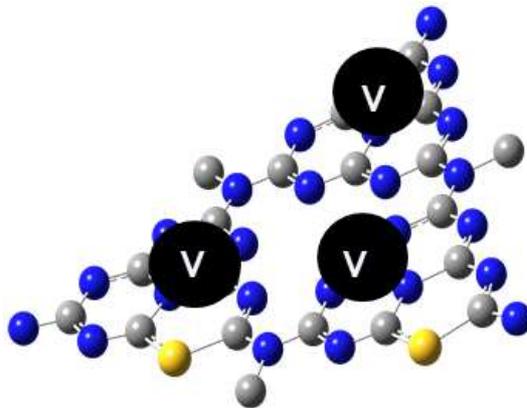


Fig 9. The Structure of Metal Heterojunction with Vanadium

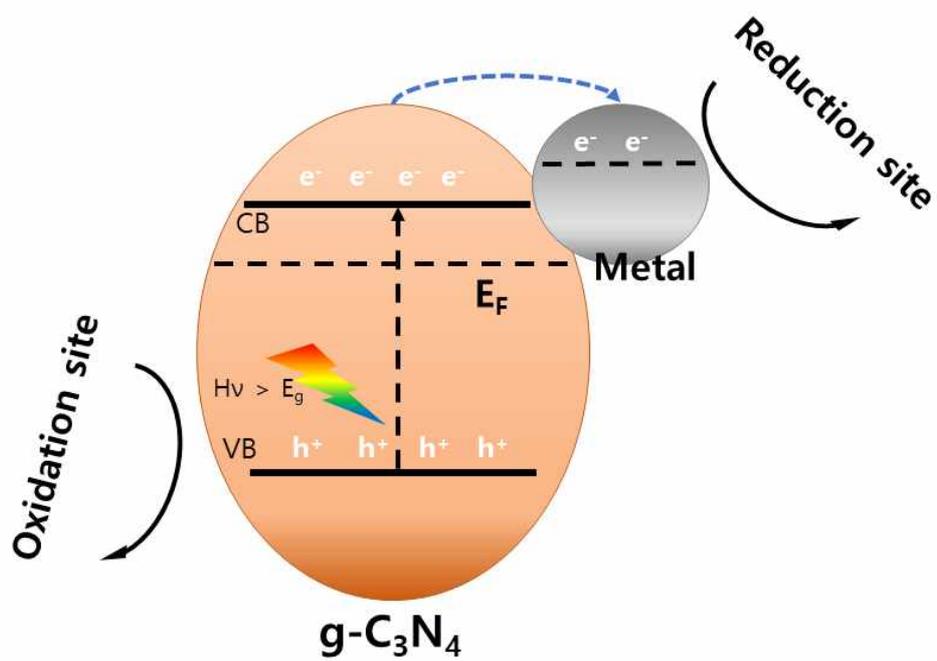


Fig 10. Schematic illustration of Metal Heterojunction Photocatalytic Mechanism

2.4 유기오염물질

2.4.1 Rhodamine B

산업 발전에 따른 다양한 환경오염물질이 환경에 배출되고 있다. 특히 염료를 포함하는 산업폐수는 섬유 산업 뿐만 아니라, 식품, 제지, 화장품, 플라스틱 등과 같은 다양한 산업분야에서 사용되고 있다. 또한 염료 산업은 다량의 물을 사용하기 때문에^[28] 많은 양의 폐수를 방출한다는 점에서 수질오염 측면에서 문제가 크다.

염료 오염물질은 일반적으로 복잡한 화학구조 및 높은 화학적 안정성을 가지고 있는 것이 특징이며, 자연조건에서 대부분 분해되지 않고 수질오염을 발생시킨다.^[29]

Rhodamine B의 구조는 Fig 11과 같다. Rhodamine B는 기본적으로 Xanthene 구조의 화합물이며 다른 형광염료들과 비교했을 때 광안정성이 뛰어나다. 또한 긴 흡수·방출 파장과 발광파장과 같은 우수한 광 물리적 특징을 가지고 있다. 이로 인해 형광 화학센서, 레이저 염료, 형광 현미경, 의학 분야 등에 광범위하게 적용되었다.^[30]

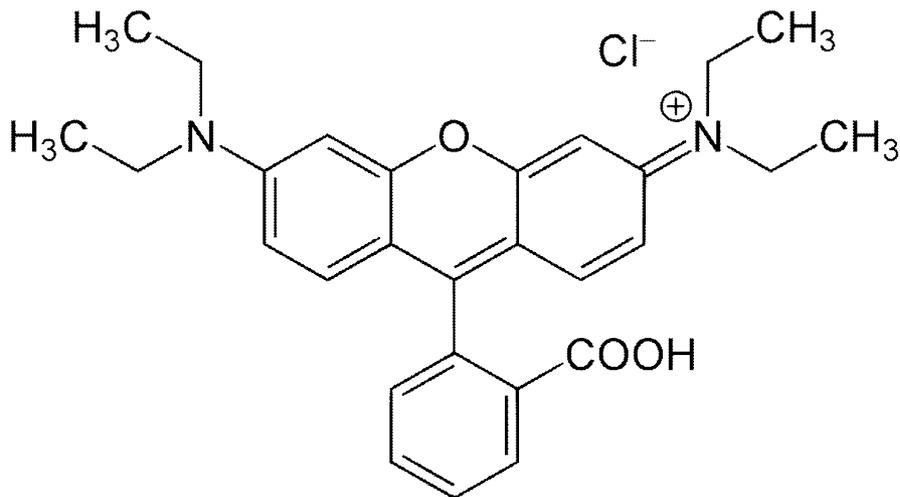


Fig 11. The Structure of Rhodamine B

2.4.2 Tetracycline

항생제는 미생물 제거를 위해 개발되었기 때문에 생분해성이 낮다. 자연으로 배출되는 항생제는 수중 박테리아 및 조류와 같은 미생물의 성장을 저해하여 생태계에 영향을 끼친다. 또한 생물 내에서 만성 독성과 내분비계 교란 물질로 작용할 수 있다. 이렇게 자연에서 축적된 특정 항생제가 수처리 과정에서 완전히 제거되지 않고 인간에게 되돌아올 수 있으며, 항생제에 대한 내성 문제 또한 심각하기 때문에 폐수 속의 항생제를 처리하는 것에 대한 연구가 필요하다. 해외에서는 잔류 의약품물질들의 강수 및 하수처리 공정에서의 제거기술에 관한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[31]

항생제 종류 중에서도 특히 테트라사이클린계 항생제는 주로 가축들에게 많이 사용되지만 인체에 사용되는 경우도 있으며, 투여되는 용량의 약 30~60%가 분뇨를 통해 배출되는데, 원 물질형태(Parent Compound)로 배출되는 비율이 70% 이상으로 환경에 영향이 크게 작용한다. 체내에서는 전신의 체액, 조직 및 뼈에 분포할 수 있으며, 태아에게도 영향을 미칠 수 있다.

이와 같이 Tetracycline은 전 세계적으로 사용량이 많은 종류 중에 하나이면서도 쉽게 분해되지 않으며, 인체 및 환경에 미치는 영향이 크면서도 다른 항생제에 비교하여 수중 또는 토양에 잘 흡착되는 것으로 나타난다.

테트라사이클린의 화학구조는 Fig 12와 같다. 4개의 ring을 기본 구조로 가지는 Hydroxynaphtacene로서 tricarbonylamide, phenolic diketone, dimethyl amine 그룹을 가진다. 또한 세 개의 pKa 값을 가지고 있는 양쪽성이 화합물로 염기보단 산성에 안정하다는 특징을 가지고 있다.^[32]

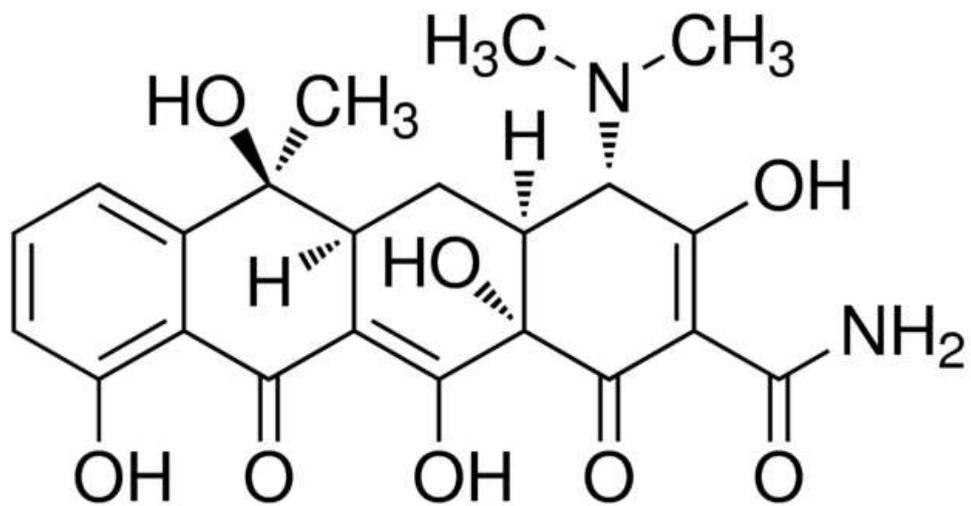


Fig 12. The Structure of Tetracycline

2.5 연구목적

본 연구에서는 기존의 광촉매의 단점을 보완할 수 있으면서 광활성능을 개선한 광촉매 기술을 개발하는 것을 목적으로 둔다. 신재생에너지원으로써 활용할 수 있도록 태양광에너지를 보다 많이 사용할 수 있는 가시광선 파장에서 활성화 되면서, 기존 $g-C_3N_4$ 의 작은 표면적과 e^- 와 h^+ 의 재결합 현상을 개선하기 위해 금속물질과의 Heterojunction 기술을 사용하여 광촉매를 합성하였다. Metal Heterojunction을 위해 금속물질은 Vanadium을 선택하였다.

우선 $g-C_3N_4$ 를 합성하기 위해 Cyanuric acid, Melamine, Thiourea 세 가지의 전구체를 이용하였고, 합성한 $g-C_3N_4$ 에 Ammonium Metavanadate를 Heterojunction하여 최종적으로 $VO_2/g-C_3N_4$ 광촉매를 합성하였다. 합성된 광촉매는 다양한 분석 장비를 이용하여 물리·화학적 특성을 분석하였으며, 그 결과를 통해 합성된 광촉매의 광활성능 및 흡수 용량 등을 파악하였다. 또한 난분해성 유기오염물질의 광분해 효능을 조사하기 위해 Rhodamine B와 Tetracycline을 분해 타겟 물질로 설정하여 실험을 진행하였다.

본 연구를 통해 Vanadium Heterojunction 기술로 합성한 광촉매를 활용하여 난분해성 유기오염물질의 분해 가능성을 확인해보고자 한다.

3. 연구방법

3.1 연구재료

본 연구에서는 가시광선 하에서 활성화 가능한 광촉매($\text{VO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$)를 합성하기 위해서 다음 물질을 사용하였다.

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 합성을 위해 Cyanuric acid(주대정화금), Melamine(주대정화금), Thiourea(주대정화금)을 사용했다. 그리고 Ammonium metavanadate(주대정화금)를 이용하여 Metal Heterojunction을 진행하였다. 광분해 활성능 분석을 위한 분해능 실험을 위해 Rhodamine B(Sigma-aldrich), Tetracycline(Sigma-aldrich)을 사용하였다.

광분해 활성능 분석을 위해 광원(Xenon Lamp, ORIEL INSTRUMENTSOPS-A500)을 사용하였다.

3.2 Vanadium을 이용한 광촉매 합성

가시광선 하에서 활성화될 수 있는 $g-C_3N_4$ 를 합성하기 위해 Cyanuric acid, Melamine, Thiourea 세가지 전구체를 사용하여 합성을 진행하였다. 다음으로 최적의 Condition에서 Metal Heterojunction을 위해 Vanadium의 양을 다르게 첨가 하면서 최적의 Vanadium양을 조사하여 최종적으로 광촉매를 합성하였다.

$g-C_3N_4$ 의 합성 방법은 우선 Cyanuric acid, Melamine과 Thiourea를 각각 2g씩 정량하고, 각각 80mL의 증류수를 가열하면서 물질을 넣어주었다. 충분히 교반을 하여 증류수에 녹은 물질들을 Autoclave 넣고 물질들이 충분히 섞일 수 있도록 30분간 교반해준다. 그 후 오븐을 이용해 100°C에 4시간동안 가열을 시켰다. 가열작업이 끝나면 열을 식힌 후 원심분리를 이용해 고형물만을 얻어낸 후 건조를 시켜주고, 사발막대를 이용해 뿜아주면 가루형태의 supramolecular을 얻을 수 있다.

이 때 얻어낸 supramolecular을 Tubular Furnace에서 540°C에 3시간동안 열소성시키는데, 산화 방지를 위해 N_2 gas를 사용하여 내부를 채워준다. 이 과정이 끝나면 $g-C_3N_4$ 를 얻을 수 있다.

위 작업을 통해 얻은 $g-C_3N_4$ 0.8g을 100mL의 증류수와 함께 비커에 넣고 초음파분쇄기를 이용하여 잘 섞어준다. 그 후 Ammonium metavanadate 0.05g을 교반해주면서 넣어준 후 다시 초음파분쇄기를 이용하여 1시간 이상 잘 섞어준다. 1시간이 지난 후에는 다시 교반기를 이용하여 24시간 이상 섞게 하여 충분히 교반하여준다. 이 과정이 끝난 후 원심분리하여 고형물만을 얻어주고, 오븐을 이용하여 80°C에서 완전히 건조해준다. 그 후 건조된 파우더를 사발막대를 이용하여 뿜아준 다음 도가니에 담은 후 뚜껑을 덮고 muffle furnace에 넣어 540°C에서 3시간을 소성시킨다. 이 과정이 끝나면 최종적으로 $VO_2/g-C_3N_4$ 광촉매를 얻을 수 있다. (Fig 13)

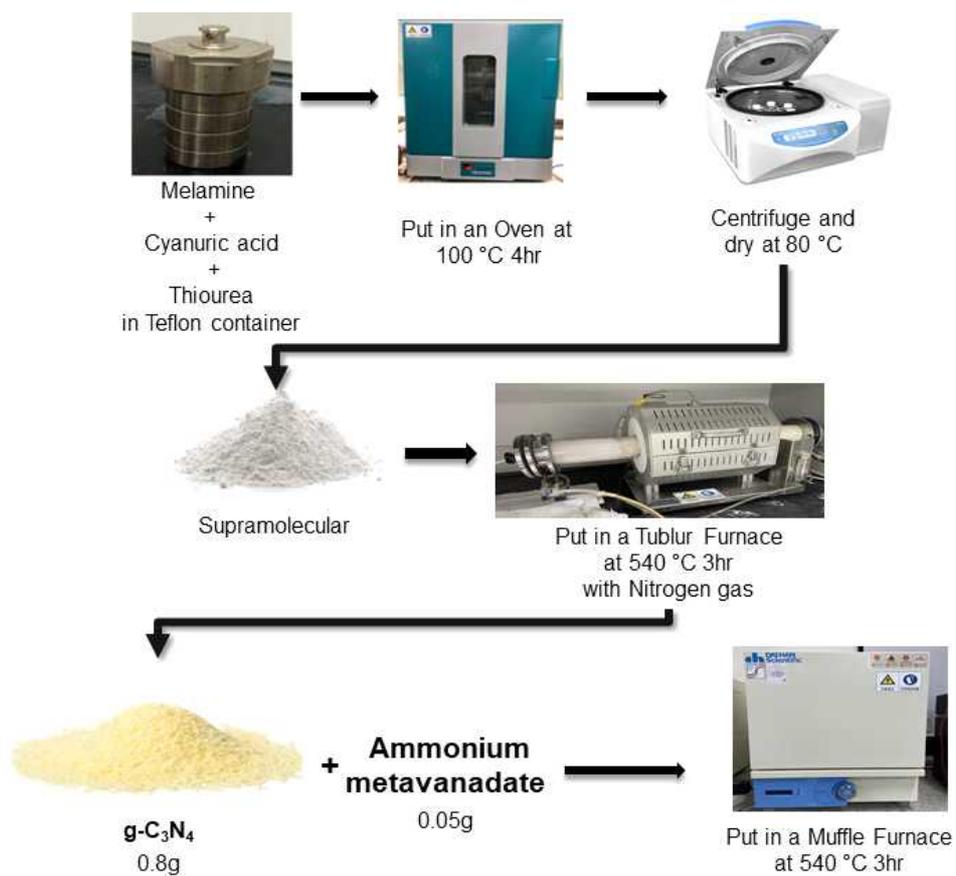


Fig 13. VO₂/g-C₃N₄ Photocatalyst Synthesize Mechanism

3.3 광촉매의 특성분석

3.3.1 XRD (X-ray Diffractometry) 분석

XRD는 분석하고자 하는 물질에 X선을 쏘아 나오는 회절각과 강도를 측정하여 분석하는 기기이다. X선이 결정에 부딪히면 회절이 일어나고 그 회절각과 강도는 물질마다 고유한 값을 나타낸다. 따라서 이 회절 X선을 측정하면 시료를 구성하는 결정성 물질을 확인할 수 있다.

본 실험에서는 합성된 광촉매의 결정구조 및 결정각을 확인하기 위하여 사용하였다.

3.3.2 XPS 분석

XPS는 물질 표면의 원자 구성상태 및 결합 상태를 보기 위해서 사용한다. Binding energy 보다 큰 에너지를 가지고 있는 X-ray를 사용하여 원자간 결합을 끊었을 때 튀어나오는 전자의 에너지를 분석하여 결합상태를 확인할 수 있다.

본 연구에서는 합성된 광촉매 표면의 원자 종류와 결합 종류를 파악하기 위해서 사용하였다.

3.3.3 TGA 분석

TGA 분석은 온도변화에 따른 고분자를 포함한 유기 및 무기물질의 무게변화를 측정하여 분석하는 방법이다. 무게변화량의 측정으로 정밀도가 높고 재현성이 좋으며, 또한 무게는 기본 현상의 하나이므로 측정 가능 대상이 넓다.

본 연구에서는 금속이 다른 물질에 비해 열분해되는 온도가 매우 높다는 점을 이용하여 합성된 광촉매에 포함된 금속물질의 함량을 파악하기 위해 사용하였다.

3.3.4 FE-SEM 분석

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

시료의 형태, 미세구조 관찰 용도, 특히 광학현미경과 비교하여 얻을 수 있는 화상의 초점심도가 2배 이상이다. 시료의 표면형태, 미세구조 관찰, 정성, 정량, 구성원소의 분포 등의 분석과 EBSD를 사용한 시료의 미세 결정 구조 확인 및 결정입계, 결정의 방위 분석이 가능하다,

본 실험에서는 합성된 광촉매의 결정구조 및 표면형태, 구성원소를 관찰하기 위하여 사용하였다.

3.3.5 Elemental Mapping 분석

Elemental Mapping는 샘플 내의 원소 분포를 이미지로 나타낸다. 시료표면의 다양한 원소분포를 육안으로 식별할 수 있으며, 개별 원자의 구별이 가능하다. 물질의 고유한 X선 에너지를 통해 함유된 원소의 종류와 분포도를 시각화한다.

본 실험에서는 합성된 광촉매의 원소분포를 확인하기 위하여 사용하였다.

3.4 가시광선 하에서 유기물질 분해

합성된 광촉매의 가시광선 하에서의 활성능 파악을 위해 Xenon Lamp를 이용하여 Rhodamine B와 Tetracycline 수용액의 광분해능 실험을 진행하였다.

12 ppm의 Rhodamine B 수용액을 준비하여 15mL를 분취하여 바이알에 넣어준 후 합성한 광촉매 0.01g을 넣어 반응실험을 준비하였다. 먼저, 빛이 없는 상태에서 흡착능력을 파악하기 위해 암막을 설치하여 Dark Condition 하에서 60분 간 교반하였다. 이는 수용액과 광촉매가 잘 흡착되게 만들기 위해서이다. 흡착실험을 진행하며 시간별 흡광도를 UV-Vis 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 흡광도 측정을 위해서 반응액을 원심 분리하여 상층액을 채취한 후, 흡광도를 측정해주었다. Dark Condition 후에는 가시광선 하에서의 분해능 파악을 위해 이전의 과정과 같이 반응액의 흡광도를 시간별로 측정하였다. 오직 가시광선 하에서의 효율을 확인하기 위하여 자외선을 차단하는 400nm 필터를 사용하였고, 장치의 온도 상승으로 인한 적외선을 차단하기 위해 냉수를 순환시키는 Immersion Cooler(㈜JEIO TECH)를 이용하였다. 위와 같은 방법으로 20ppm의 Tetracycline 수용액을 사용하여 분해능을 파악하였다.

합성된 광촉매의 성능을 비교하기 위해 대조군으로 Melamine만을 전구체로 사용한 BCN 샘플과, Vanadium을 사용하여 Metal Heterojunction하기 이전의 CN 샘플을 함께 실험하였다. 분해능 조사를 위해 각각 샘플과의 반응액을 Rhodamine B의 경우 2분마다, Tetracycline의 경우 5분마다 채취하여 흡광도를 측정하여 비교하였다.

4. 연구결과 및 고찰

4.1 광촉매의 특성 분석

일부 특성 분석(XRD,)에서는 합성된 광촉매의 특성 분석 결과 및 성능을 비교하기 위해, Melamine만을 전구체로 사용한 C_3N_4 인 BCN과 Metal(Vanadium)-Heterojunction 하기 전 상태인 $g-C_3N_4$ 을 대조군으로 두었다. 합성된 광촉매는 표기의 편의 상 VO_2CN 으로 표기되었다.

4.1.1 XRD (X-ray Diffractometry) 분석

Fig 14의 검은색, 빨간색, 파란색 그래프는 각각 BCN, CN, 그리고 합성된 광촉매 VO_2CN 의 XRD 결과를 나타내고 있다. 합성된 광촉매의 XRD 패턴에서 2θ (Theta) $10^\circ-15^\circ$, $25^\circ-30^\circ$ 에 위치한 회절 피크는 BCN과 CN과 연관되어 있음을 확인하였다. 이를 통해 합성된 광촉매가 대조군과 같은 구조를 가진 물질이라는 것을 확인하였다.

합성된 광촉매의 $25^\circ-30^\circ$ 회절피크는 대조군에 비해 상대적으로 낮은 피크를 보여준다. 이는 합성된 광촉매의 두께가 대조군에 비해 얇으며 표면적이 넓어 회절된 X선이 상대적으로 적다는 것을 의미한다. 이는 대조군에 비교했을 때, h^+ 과 e^- 의 재결합속도가 낮으며 광촉매의 활성능이 향상되었다는 것을 의미한다.

즉, 합성된 광촉매는 $g-C_3N_4$ 의 안정적인 구조로 이루어져 있으며, Vanadium Oxide를 사용한 Heterojunction이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다.

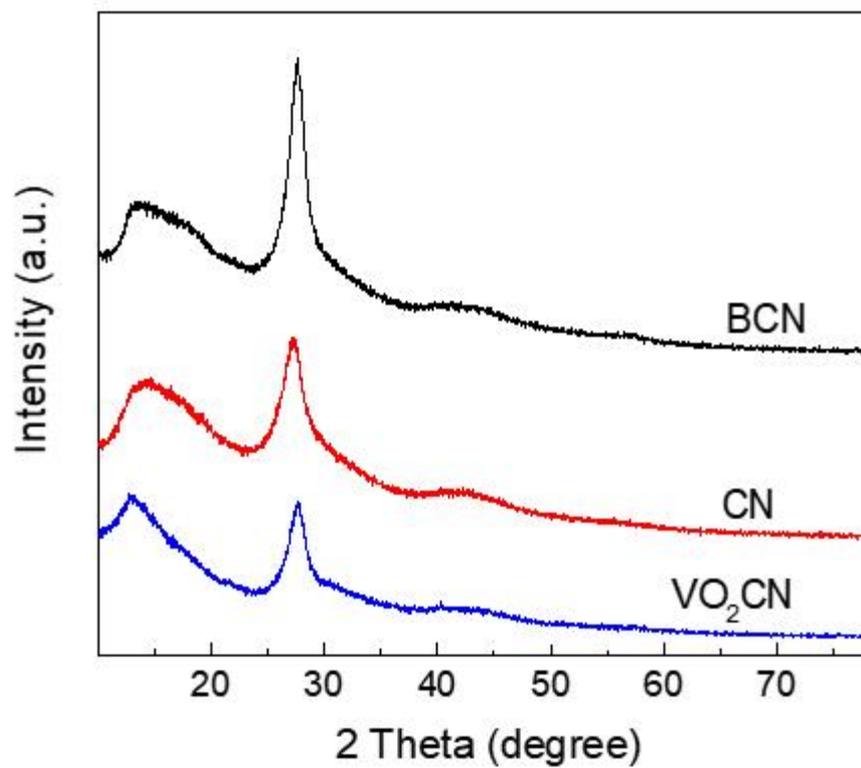


Fig 14. XRD Result of VO₂/g-C₃N₄, BCN and CN

4.1.2 XPS 분석

Fig 15의 빨간색과 검은색 그래프는 각각 합성된 광촉매와 VO_2 의 XPS 결과를 나타내고 있다. Binding Energy 515–518eV와 523–525eV 부근에서 두 그래프 모두 피크를 확인할 수 있다. 두 그래프 사이에 약간의 차이점이 발생하는데, 이는 합성된 광촉매는 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 구조에 VO_2 가 결합되어있는 상태이기 때문에 타 원자 간의 인력 때문인 것으로 보여진다.

이를 통해 합성된 광촉매는 VO_2 가 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 구조에 안정적으로 결합되어 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있다.

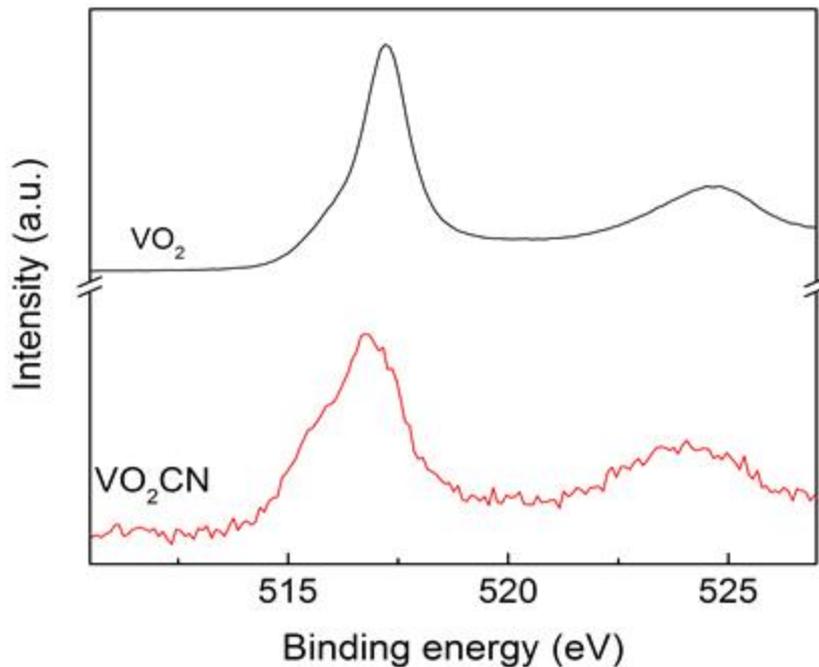


Fig 15. XPS Result of $\text{VO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ and VO_2

4.1.3 TGA 분석

Fig. 의 파란색과 검은색 그래프는 각각 CN과 합성된 광촉매 VO_2CN 를 약 900°C 까지 가열을 한 TGA 결과를 나타내고 있다. 온도가 높아질수록 합성된 광촉매 내 금속물질 외의 물질들이 분해되어 화학적으로 전환된다.^[33] CN 샘플의 경우 700°C 에 이르기 전에 열분해가 완료되었으며, 합성된 광촉매의 경우 잔류 증량 분율이 6.7%로 확인된다.

이를 통해 합성된 광촉매에 함유되어 있는 Vanadium의 함량이 6.7%임을 확인할 수 있다.

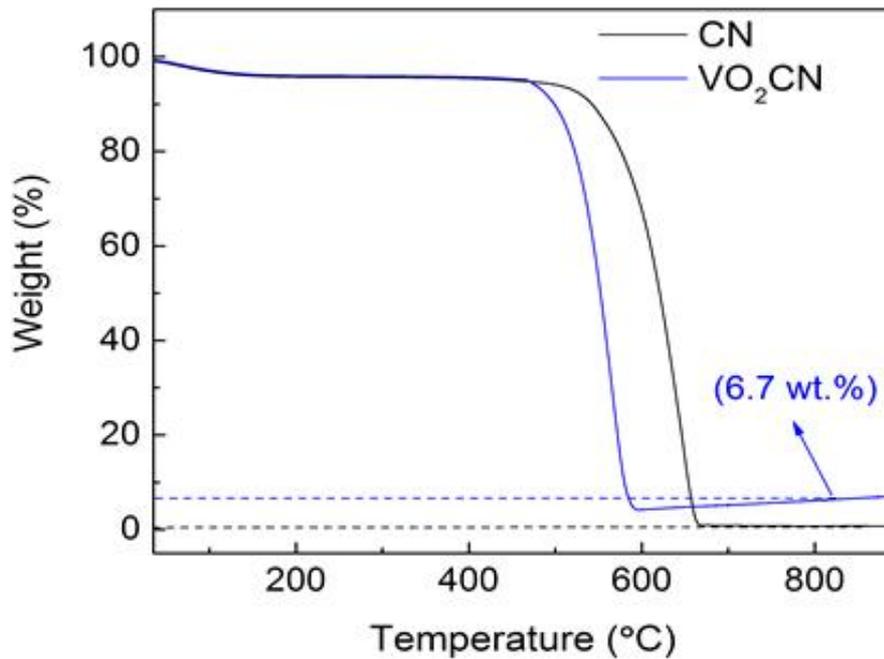


Fig 16. TGA Result of $\text{VO}_2/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ and CN

4.1.4 FE-SEM 분석

Fig. 의 a, b, c는 각각 BCN, CN, 그리고 합성된 광촉매 VO_2CN 의 FE-SEM 결과 이미지를 나타내고 있다. 대조군과 비교하였을 때, 합성된 광촉매는 상대적으로 얇은 두께와 많은 Layer를 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. FE-SEM 이미지 결과로부터 합성된 광촉매는 Nanosheets 구조를 가지고 있으며, 넓은 표면적을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

이를 통해 합성된 광촉매는 h^+ 과 e^- 의 재결합을 방지할 수 있어 광촉매 활성능이 향상되었음을 확인하였다.

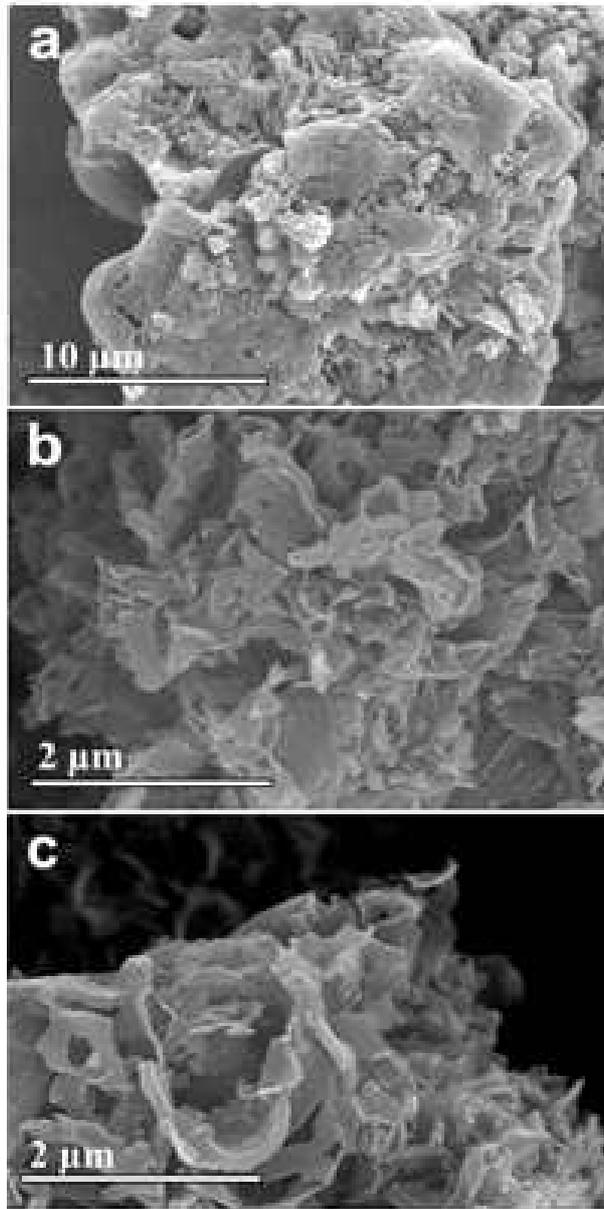


Fig 17. Fe-SEM Result of $\text{VO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, BCN and CN

4.1.5 Elemental Mapping 분석

Fig 18 과 Fig 19는 합성된 광촉매 표면에 분포되어 있는 원소를 시각적으로 확인할 수 있는 Elemental Mapping 분석 결과를 나타내고 있다. Fig 18의 d 사진을 분석하여 시각화 했으며, e 사진을 통해 전체 원소를 나타내고 있다. 분홍색은 C, 파란색은 N, 초록색은 O, 노란색은 Vanadium 원소를 나타낸다.

분석 결과를 통해 합성된 광촉매에 Vanadium이 잘 합성되어 있다는 것을 알 수 있으며, 각각의 원소가 광촉매 전체에 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

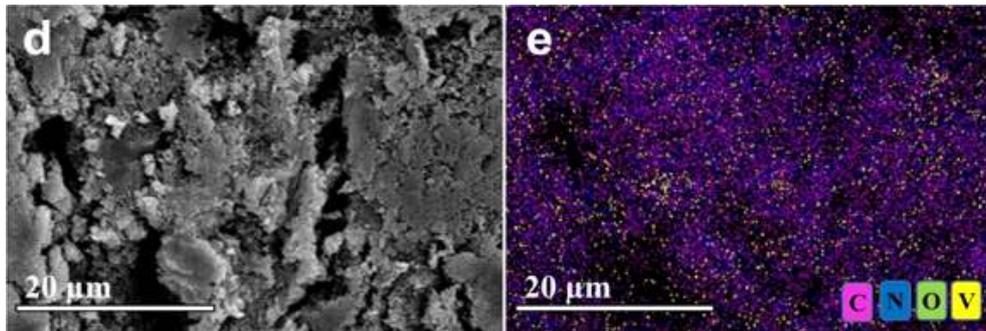


Fig 18. Fe-SEM and Elements Mapping Result of $\text{VO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

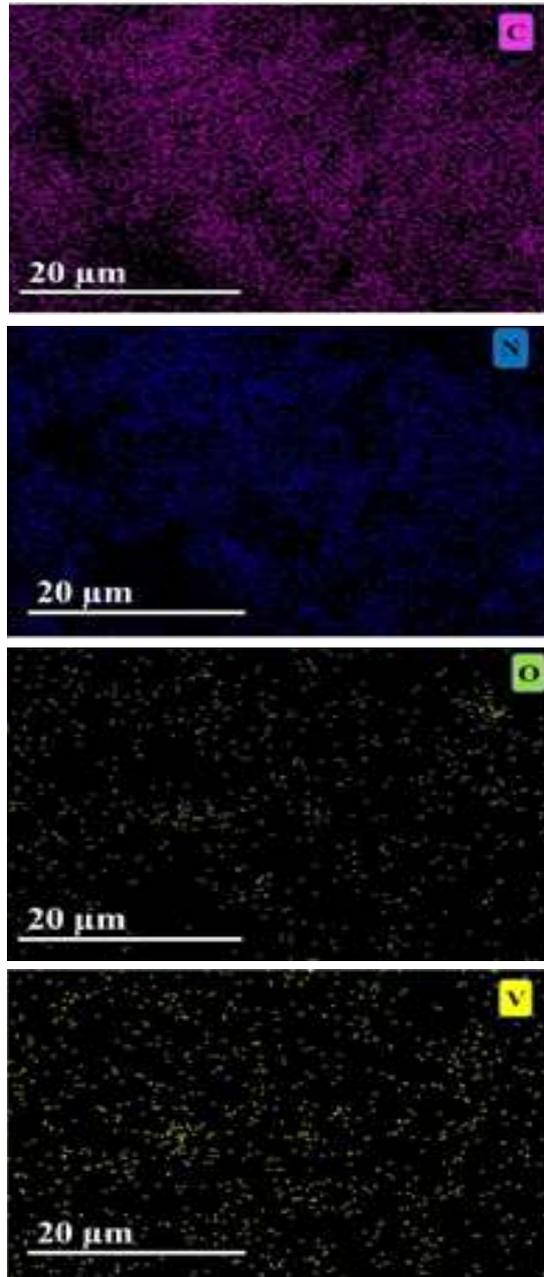


Fig 19. Elements Mapping Result of $\text{VO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, BCN and CN

4.1.6 Tauc Plots

Fig. 의 검은색, 빨간색, 검은색 그래프는 각각 BCN, CN, 그리고 합성된 광촉매 VO₂CN의 Tauc Plots을 나타내고 있다. 물질의 Band Gap Energy를 구하기 위해 Tauc 식을 사용하여 그래프^[34]를 나타냈다.

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

α = 흡수 계수

h = Plank constant

v = Photon's frequency

E_g = Band gap

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

BCN은 2.73eV, CN은 2.78eV, 합성된 광촉매는 2.81eV의 Band Gap Energy를 가지고 있음을 확인할 수 있다. 대조군에 비교하여 약간 상승하는 Band Gap Energy는 양자구속효과(Quantum Confinement Effect)에 의한 것으로, Metal Heterojunction 과정에서 g-C₃N₄ 구조의 공간이 작아지면서 전자의 에너지 상태가 높아져 Band Gap Energy가 넓어지는 효과로 인한 상승으로 파악된다.

합성된 광촉매가 대조군에 비해 약간 상승된 Band Gap Energy를 가지지만, 가시광선 하에서 활성화되는 Band Gap Energy를 가지고 있음을 확인할 수 있다.

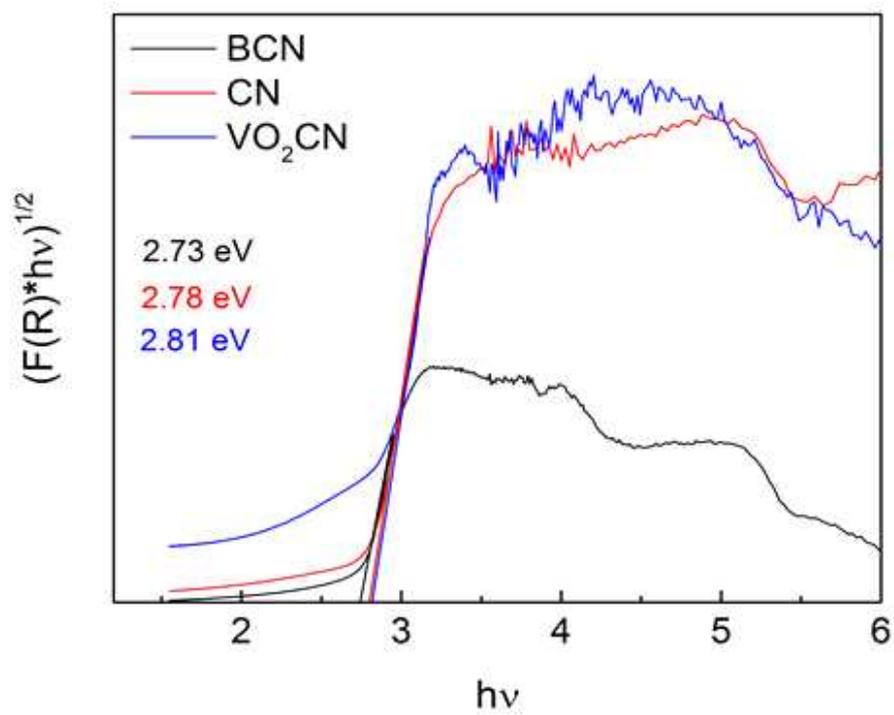


Fig 20. Tauc Plots of $VO_2/g-C_3N_4$, BCN and CN

4.2 광분해 활성능 결과

4.2.1 반응 시간에 따른 광촉매의 Rh.B 제거 농도

Fig 21은 합성된 광촉매의 광분해 활성능을 파악하기 위해 가시광선 하에서 Rhodamine B 분해효율 실험한 결과를 나타내고 있다. 12ppm의 Rhodamine B를 15mL 분취한 후, 광촉매 0.01g을 사용하여 분해 실험을 진행하였다. 대조군으로는 광촉매를 넣지 않은 경우와 BCN, CN을 두고 진행하였다. Rhodamine B에 대한 광분해 실험은 반응 용액을 시간별로 채취한 후 UV-Vis 분광계를 사용하여 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 그래프의 X축은 시간(분)을 나타내며, Y축은 초기농도(C_0)에 따른 농도(C)를 나타낸다.

광촉매의 흡착 가능성을 확인하기 위하여 60분 간 Dark Condition에서 교반해주었다. 이때 변화한 농도는 광촉매의 흡착에 의한 것이며, 합성된 광촉매의 흡착 용량이 대조군에 비해서 크다는 것을 확인할 수 있다. 또한 Dark Condition에서 20분이 지난 후부터 같은 농도로 유지되는데, 이는 광촉매가 가지고 있는 흡착 용량이 일정하다는 것을 의미한다.

이 후 Light Condition에서는 가시광선 하에서 실험을 진행하였다. 가시광선 조사 2분마다 반응 수용액의 농도를 UV-Vis 분광계를 통해 측정하였다. BCN의 경우 50분 간 빛을 조사한 후에 약 50%의 Rhodamine B가 분해되었다. CN은 빛을 조사한 후 약 25분 후에 90%이상의 분해가 이루어졌다. 합성된 광촉매의 경우 빛을 조사한 후 10분만에 대부분의 Rhodamine B를 분해하였다. 이를 통해 합성된 광촉매가 대조군과 비교하였을 때 광분해능이 가장 뛰어나다는 것을 확인하였으며, 흡착 용량이 큰 것으로 보다 표면적이 보다 넓다는 것을 알 수 있다.

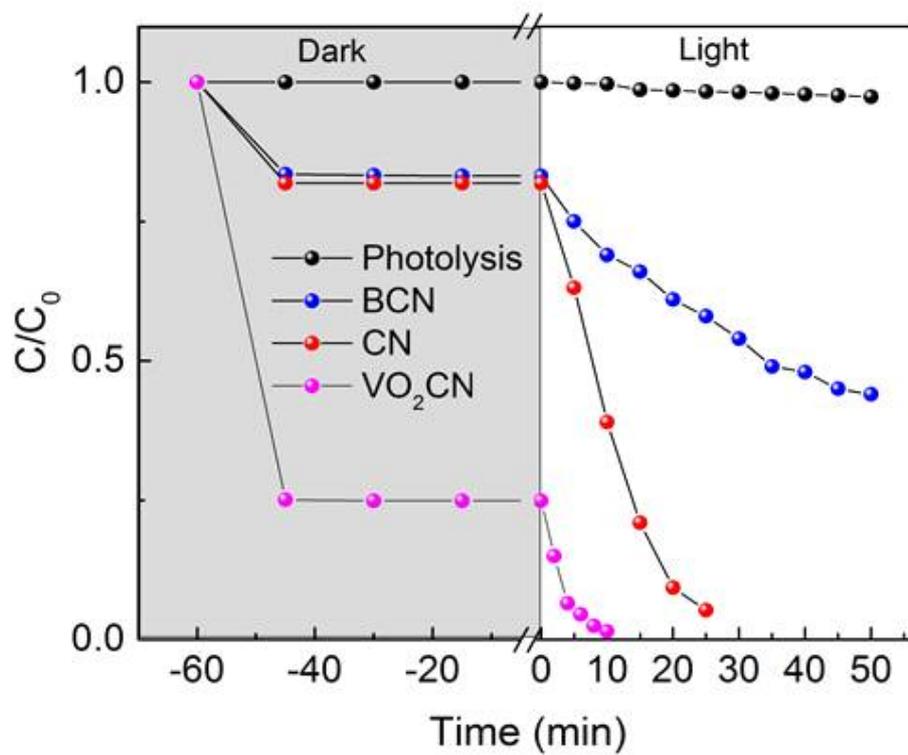


Fig 21. UV-Vis analysis of Rh.B Degradation for Photolysis, VO₂/g-C₃N₄, BCN and CN

4.2.2 반응 시간에 따른 광촉매의 TC 제거 농도

Fig 22는 합성된 광촉매의 광분해 활성능을 파악하기 위해 가시광선 하에서 Tetracycline 분해효율 실험한 결과를 나타내고 있다. 20ppm의 Tetracycline을 15mL 분취한 후, Rhodamine B 분해 실험과 동일한 조건으로 실험을 진행하였다.

광촉매와 Tetracycline의 흡착 가능성을 확인하기 위하여 60분 간 Dark Condition에서 교반해주었다. 마찬가지로 이때 변화한 농도는 광촉매의 흡착에 의한 것이며, Dark Condition에서 20분 정도 후부터 일정한 농도가 유지되는 것은 흡착 용량이 일정하다는 것을 의미한다.

이 후 Light Condition에서는 가시광선 하에서 5분마다 반응 수용액의 농도를 측정하는 실험을 진행하였다. BCN의 경우 60분 간 빛을 조사한 후에 약 30%의 Tetracycline가 분해되었다. CN은 빛을 조사한 후 60분 후에 80% 미만의 분해가 이루어졌다. 합성된 광촉매의 경우 빛을 조사한 후 30분만에 대부분의 Tetracycline를 분해하였다.

이를 통해 합성된 광촉매의 광분해능이 높다는 것을 확인하였고, Cyanuric acid, Melamine, Thiourea 세 가지 전구체를 사용하여 합성한 $g-C_3N_4$ 가 더 얇은 nano structure을 만들어 표면적이 넓고 전하분리가 용이하도록 성공적으로 수정되었다는 것을 확인할 수 있다.

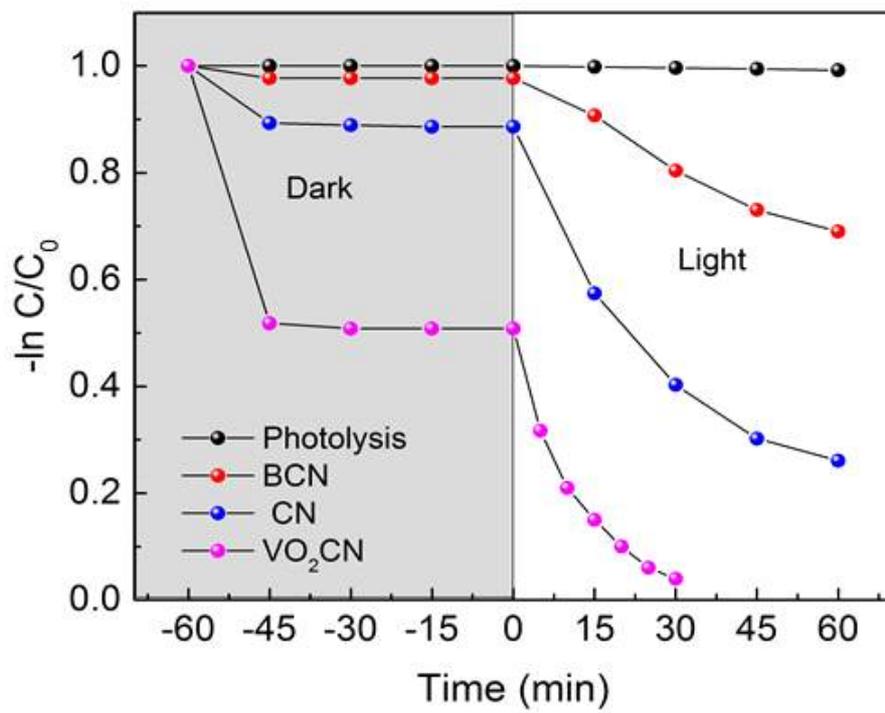


Fig 22. UV-Vis analysis of TC Degradation for Photolysis, VO₂/g-C₃N₄, BCN and CN

4.3 Scavenger Test

Scavenger는 원하지 않는 화학적 반응물을 비활성화하기 위해 혼합물에 첨가하는 시약을 말한다. 본 연구에서는 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ 중 합성된 광촉매의 광분해에 주요하게 활성화되는 활성종을 파악하기 위해 Scavenger Test를 진행하였다.

활성종 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ 는 각각 이소프로필알코올(IPA, isopropyl alcohol), 벤조퀴논(BQ, benzoquinone), 트리에탄올아민(TEOA, Triethanolamine)과 빠르게 반응한다. 각각의 시약을 투입하였을 때 광분해능을 비교해봄으로써 광분해에 주요하게 참여되는 활성종을 종류를 확인할 수 있다.

Fig 23에서 그 결과를 살펴보면 Tetracycline에 대한 실험 결과, 벤조퀴논 시약을 사용하여 $\cdot\text{O}_2^-$ 을 비활성화 시켰을 때 분해능이 80%이상 감소하는 것을 확인할 수 있다. $\cdot\text{OH}$ 와 h^+ 을 비활성화 시켰을 때도 약 50% 분해능이 감소하였다. 이 결과를 통해 합성된 광촉매의 Tetracycline에 대한 주요 활성종은 $\cdot\text{O}_2^-$ 이며, $\cdot\text{OH}$ 와 h^+ 또한 광분해에 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

다음으로 Rhodamine B에 대한 실험 결과, $\cdot\text{O}_2^-$ 을 비활성화 시켰을 때 분해능이 약 35% 감소하였으며 주요 활성종으로 나타났다. $\cdot\text{OH}$ 와 h^+ 을 비활성화 시켰을 때는 분해능이 각각 약 10%와 20% 정도로 감소하였으며, 비교적 적은 영향을 끼치는 것을 알 수 있다.

Scavenger Test 결과, 합성된 $\text{VO}_2/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 광촉매의 분해능 주요 활성종은 $\cdot\text{O}_2^-$ 으로 나타났으며, $\cdot\text{OH}$ 와 h^+ 또한 광분해에서 역할을 한다는 것을 확인하였다.

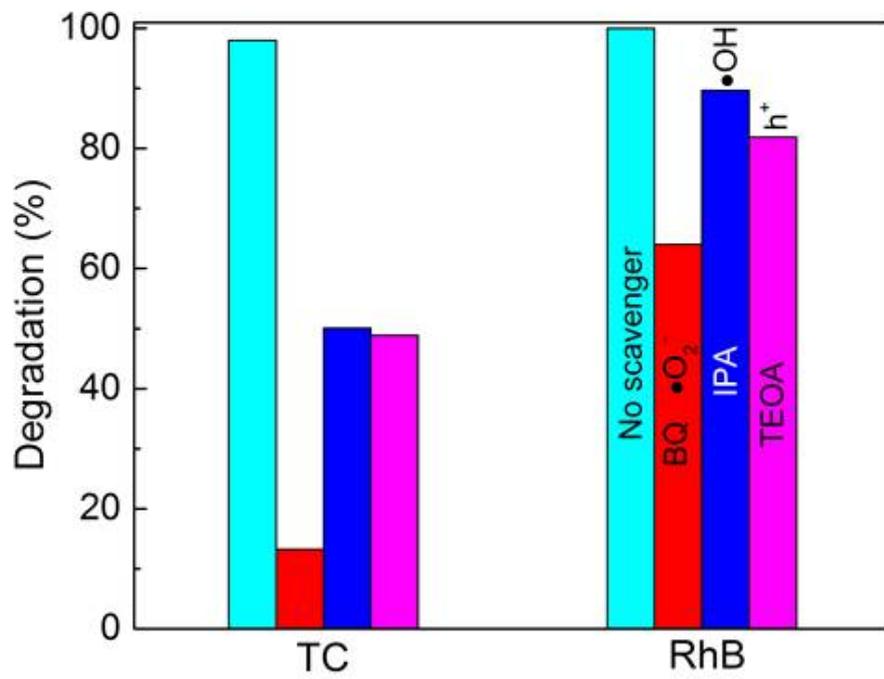


Fig 23. Scavenger Test Result of TC and Rh.B using $\text{VO}_2/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$

4.4 LC-MS 분석

LC-MS 분석을 이용하여 Tetracycline의 분해 과정에서 생성된 중간체와 분해 경로를 확인하였다. Tetracycline은 난분해성 유기화합물로 분해과정 중 중간체 형성에 대해 명확히 밝혀진 바가 없기 때문에 본 연구에서 LC-MS 분석으로 통해 다양한 중간체를 거쳐 Tetracycline의 독성이 분해되는 과정을 제안하였다.^[35] Tetracycline 구조는 Free Radical에 취약하기 때문에 다양한 중간체가 형성될 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 두 가지 경로의 메커니즘을 나타내었다.

최종적으로 Tetracycline의 복잡한 구조가 단순한 구조로 분해되었음을 메커니즘을 통해 알 수 있다. 또한 최종 구조는 독성이 없는 물질로, 배출되었을 때 환경에 무해할 것으로 파악된다.

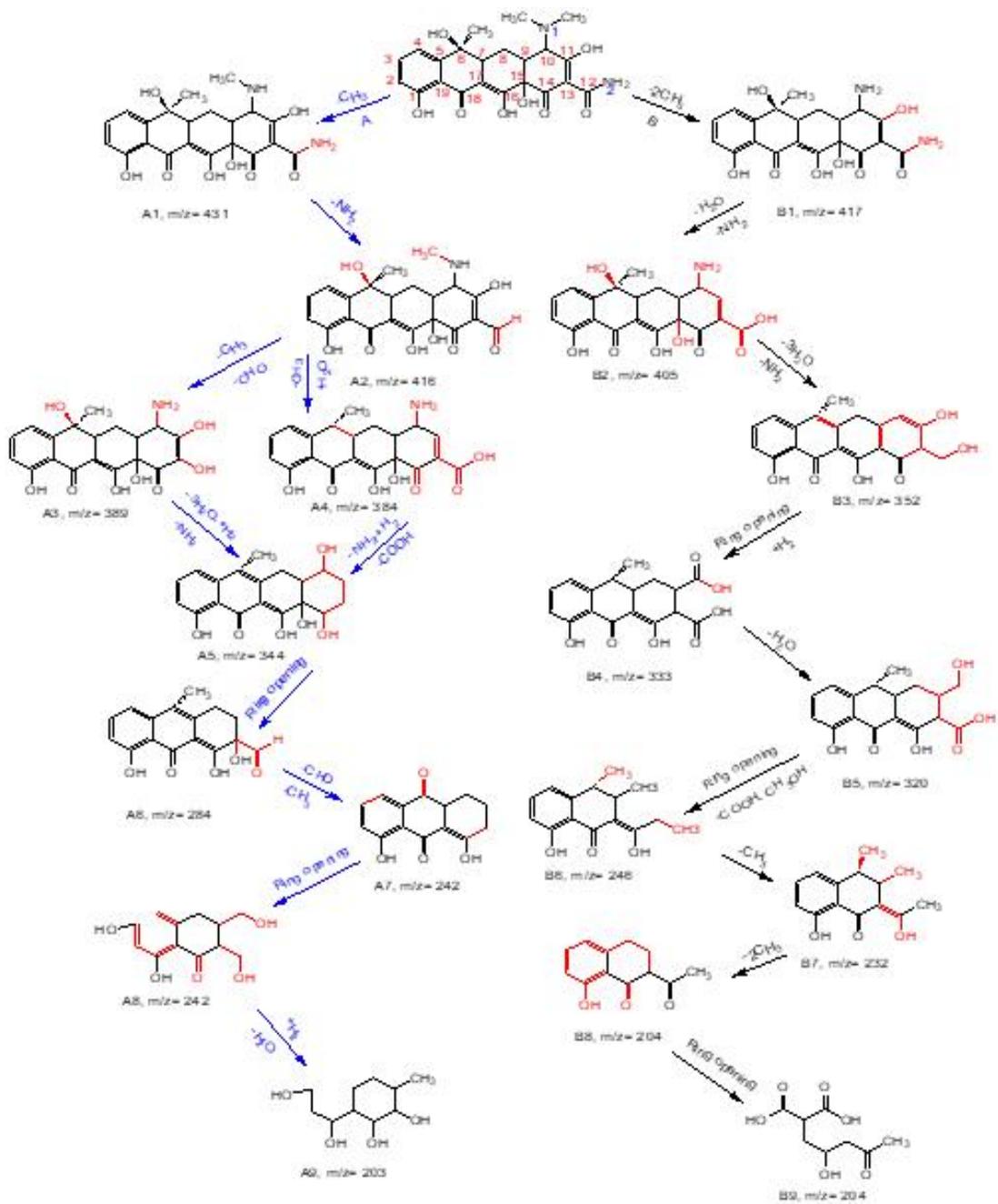


Fig 24. Intermediate through Decomposition Process with LC-MS Results

5. 결론

본 연구에서는 기존에 연구되어 온 광촉매의 비효율성 및 단점을 파악하고, 이를 개선할 수 있는 광촉매를 합성하였다. 태양에너지를 적극적으로 활용하여 차세대 재생에너지원으로써의 응용을 위해 가시광선 하에서 활성화가 가능하며, 광분해 성능을 개선시키기 위해 e^- 와 h^+ 의 재결합을 저해할 수 있도록 두 가지 수정 기술을 적용시켰다.

첫 번째로 구조적 안정성을 개선과 표면적을 증가시키기 위해 Cyanuric acid, Melamine, Thiourea 이 세 가지의 전구체를 이용하여 Supramolecular을 합성하고, $g-C_3N_4$ 를 제조하였다. 두 번째로 광촉매 효율이 개선하기 위해 Ammonium Metavanadate를 이용한 Metal Heterojunction을 진행하여 광촉매의 e^- 와 h^+ 의 재결합을 방지하였다.

최종적으로 합성된 광촉매인 $VO_2/g-C_3N_4$ 광촉매의 특성 파악을 위해 XRD, XPS, FE-SEM, TGA 등의 분석을 진행하였다. 또한 광분해능 파악을 위하여 Xenon Lamp를 이용해 가시광선 하에서 유기물질 분해 실험을 진행하였다. 타겟 물질은 12ppm의 Rhodamine B와 20ppm의 Tetracycline으로 설정하고 15mL의 타겟물질에 0.01g의 합성된 광촉매를 넣고 실험을 수행하였다.

연구 결과는 다음과 같다. XRD 및 XPS 결과를 통해 본 연구에서 합성된 광촉매의 구조가 $g-C_3N_4$ 의 안정적인 구조와 같음을 확인하였으며, Vanadium Oxide 가 구조 안에 배치되어있음을 확인하였다. 따라서 Vanadium Oxide를 사용한 Heterojunction이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 FE-SEM 및 Elements Mapping 분석 결과를 통해 매우 얇고 표면적이 넓은 광촉매가 합성되었으며, N, O, C, V이 전체적으로 분포되어있음을 확인하였다. 다음으로 Tauc Plots을 통해 합성된 광촉매가 가시광선 영역의 빛에 활성화되는 것을 확인할 수 있었다.

광분해능 파악을 위한 유기물질 광 분해 반응 실험 결과, Rh.B에 대한 광분해가 10분 이내에 최대 100%까지 상당히 향상되었다. TC는 가시광선 조사 30분 이내에 대부분이 분해되었다. 이는 $VO_2/g-C_3N_4$ 광촉매가 유기물질 제거에 효과적으로 적용될 수 있음으로 연구된다.

광분해에 주로 기여하는 활성종을 파악하기 위한 Scavenger Test 결과를 통해 Rh.B와 TC에 대한 주요 활성종은 $\cdot O_2^-$ 이며, $\cdot OH$ 와 h^+ 또한 광분해에서 역할을 한다는 것을 확인하였다.

마지막으로 LC-MS 분석을 통해 TC의 분해 중간체 파악을 확인한 결과, 복잡한 구조의 TC에서 최종적으로 독성이 거의 없는 간단한 화합물로 분해되는 것을 확인하였다.

본 연구를 통해서 Supramolecular 합성 및 Vanadium Oxide을 이용한 Metal Heterojunction 기술을 사용하여 성공적으로 $\text{VO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 광촉매를 합성하였으며, 기존의 광촉매를 충분히 개선한 것으로 확인된다.

참고문헌

- [1] 김동석, 박영식, 오존, 광촉매 및 오존-복합 공정을 이용한 Rhodamine B의 색도와 COD 제거, 대한환경공학회지, Vol.29 No.6(2007)
- [2] 신항식, 임재림, 고급산화법을 이용한 Trichloroethylene 함유 폐수의 처리(I), 대기환경학회지, 17 pp.1079-1088(1995)
- [3] 이호신, 나노 반도체 광촉매 동향 및 정보분석, 한국공업화학학회지, 7 pp.27-39(2004)
- [4] Seyler, M. ; Stoewe, K. ; Maier, W. F., New hydrogen-producing photocatalysts-A combinatorial search, Vol.76 No.1-2(2007)
- [5] C. Fang, E. Orhan, G.A.d. Wijs, H.T.J.M. Hintzen, R.A.d. Groot, R. Marchand, J.Y. Saillard, G.d. With, The electronic structure of tantalum (oxy)nitrides TaON and Ta₃N₅, Journal of Materials Chemistry, 11 pp.1248-1252(2001)
- [6] 최원열, 이진우, 김시준, 김종오, 에어로졸 증착법을 이용한 광촉매 TiO₂ 박막 제조 및 박막의 여과 특성, 한국지반환경공학회, 11 pp.5-11(2010)
- [7] 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 pp.647-652.(2011)
- [8] Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light Nature Mater., 8 pp. 76-80(2009)

- [9] Alaton I. A., Balcioglu I. A., Bahnemann D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, Vol.36, No.5, pp. 1143~1154(2002)
- [10] 김태민, 김성준, 이태희, “광촉매 현탁식 UV/TiO₂ 시스템을 이용한 페놀의 분해”, *대한환경공학회지*, 23(3),396-406(2001)
- [11] 김종오, 이권기, 정종태, 김영노 고도산화공정(AOPs)을 이용한 난분해성 염색폐수 처리, *한국지반환경공학회*, 제7권 제3호, pp. 21~29(2006)
- [12] 이창하, 고도산화기술을 이용한 수처리, *대한화학회*, Vol.52 No.11, pp.8~16(2012)
- [13] Prairie, M. R., L. R. Evans, B. M. Strange and S. L. Martinez, An investigation of TiO photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, 27(9), 1776- 1782(1993)
- [14] Dillert, R., A. E. Cassano, R. Goslich and B. Defflt, Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment, *Catalysis Today*, 54, 267-282(1999)
- [15] 이종탁, 정진성, 윤태관, 배재영, 서로 다른 구조 및 형태를 가지는 TiO₂ 나노입자의 광촉매 활성, *Applied Chemistry*, Vol.14 No. 1, pp.21-24(2010)
- [16] G Sujatha, S Shanthakumar, F Chiampo, UV light-irradiated photocatalytic degradation of coffee processing wastewater using TiO₂ as a catalyst, *Environments*, 7, 47(2020)
- [17] Seong Jun Mun, Soo Jin Park, Graphitic Carbon Nitride Materials for Photocatalytic Hydrogen Production via Water Splitting: A Short Review, *Catalysts*,9,pp.805(2019)

- [18] 조동수, Rhodamine-B 유기염료 분해를 위한 광촉매 제조 및 특성분석 연구(석사학위, 전북대학교 대학원, 2013)
- [19] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (website courtesy of J. R. Smith), 2022년 1월 11일 접속
- [20] J. Wen et al. "A review on g-C₃N₄-based photocatalyst", Applied Surface Science 391 pp.72-123(2017)
- [21] G. Mamba, A.K. Mishra, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 198, pp.347-377(2016)
- [22] Milad jourshabani, Byeong-Kyu Lee, Zahra Shariatinia, From Traditional Strategies to Z-scheme ConFiguration in Graphitic Carbon Nitride Photocatalysts: Recent Progress and Future Challenges, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 276(2020)
- [23] Eve S. steigerwalt, Gregg A. Deluga, C.M. Lukehart Pt-Ru/Carbon Fiber Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Performance as Anode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells. A Search for Exceptional Performance, J.Phys. Chem. B, 106, pp.760-766(2002)
- [24] Xiaobo Chen, Lei Liu, Y Yu Peter, Samuel S Mao Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, Science, 311,pp.746-750(2011)
- [25] Xue Lu Wang, Hua Gui Yang Facile fabrication of high-yield graphitic carbon nitride with a large surface area using bifunctional urea for enhanced photocatalytic performance, Applied Catalysis B: Environmental, 205, pp.624-630(2017)

- [26] Qian Yang, ChengchengChen, QiaoyuZhang, ZhengguoZhang, XiaomingFang, “Molecular engineering of supramolecular precursor to modulate g-C₃N₄ for boosting photocatalytic hydrogen evolution Carbon“, Carbon Volume 164 pp.337–348(2020)
- [27] Sumit Kumar Dutta, Shyamal Kumar Mehetor, and Narayan Pradhan, Metal Semiconductor Heterostructures for Photocatalytic Conversion of Light Energy, Journal of Physical Chemistry Letters, 6, pp.936–944(2015)
- [28] 박영식, 김동석, BDD 전극을 이용한 OH 라디칼 생성과 염료 분해에 미치는 운전인자의 영향, 한국환경과학회지, Vol. 19 No. 9, pp.1143–1152(2010)
- [29] 이근대, 진영읍, 박성수, 홍성수 가시광선하에서 황화물계 광촉매를 이용한 로다민 B의 광분해 반응에 대한 무기염의 영향, 공업화학, Vol. 28 No. 6, pp.655–662(2017)
- [30] 윤설화, 합성 카본질화물 광촉매를 이용한 가시광선하에서 오염물질 제거 (석사학위, 울산대학교 일반대학원, 2021)
- [31] 국토교통부 국토교통과학기술진흥원, 축산폐수처리장의 최종방류수 내 테트라사이클린계 항생물질 처리를 위한 PRB-AOP 연계공정 개발 최종보고서 (2020)
- [32] 엄원숙, 김소희, 신현상, 망간산화물(birnessite)에 의한 수용액 중 Tetracycline의 산화-변환반응에 대한 연구, Journal of KSEE, Vol.37, No.2,pp.73–80 (2015)
- [33] 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 pp.110–115(2017)

- [34] 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.* 9 pp.6814–6817(2018)
- [35] 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, 123703(2021)

Abstract

Synthesis and characterization of VO₂/g-C₃N₄ and its application for photocatalytic removal of pharmaceutical from water under visible light irradiation

Min-Gyeong Park

Eco-friendly Industry • Energy Resource Convergence
Graduate School, University of Ulsan

Many researches are trying to develop technologies for removal of various difficult-to-decomposable organic substances in wastewater using eco-friendly and sustainable ways. Photocatalysis is considered as a green technology that effectively controls difficult-to-decompose organic pollutants and bio-aerosol without significant energy consumption to solve environmental pollution problems. This study synthesized a visible light responsive photocatalyst, VO₂/g-C₃N₄, and then used to analyze the photodegradation efficiency of hard-to-decompose dyes and antibiotic solutions under visible light. In this study, a supramolecular complex was obtained using three precursors of cyanuric acid, melamine, and thiourea, and then a VO₂/g-C₃N₄ photocatalyst was synthesized using a metal heterojunction technique. The synthesized photocatalyst was characterized using X-ray Powder Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), and Thermogravimetric Analysis (TGA), etc. to confirm their chemical structure or status, and analyze their physicochemical properties. Then the VO₂/g-C₃N₄ photocatalyst was applied to remove Rhodamine B (RhB) and Tetracycline (TC) in aqueous solution under visible light irradiation. The RhB was completely removed (100%) 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 identified that $\cdot\text{O}_2^-$ was main active species for the photocatalytic degradation of the organic materials and $\cdot\text{OH}$ and h^+ also contributed partially to the degradation of the organics. This finally identified degradation pathways of TC in the photocatalytic degradation using liquid-mass spectroscopy (LC-MS). Based on these findings, the photocatalyst $\text{VO}_2/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ can be applicable for removal of organic pollutants in water using visible light or sunlight illumination.