

## 수열합성법으로 제조된 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 에서 로다민 B의 광촉매 분해 반응

홍성수\*

부경대학교 화학공학과  
48513 부산광역시 남구 용소로 45

(2019년 1월 2일 접수; 2019년 1월 16일 수정본 접수; 2019년 1월 23일 채택)

### Photocatalytic Decomposition of Rhodamin B over $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ Prepared Using Hydrothermal Process

Seong-Soo Hong\*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University,  
45 Yongsoro, Nam-ku, Busan, 48513, Korea

(Received for review January 2, 2019; Revision received January 16, 2019; Accepted January 23, 2019)

#### 요 약

EGME, GL 및 EG와 물을 용매를 사용하여  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  산화물을 수열합성법으로 성공적으로 합성하였다. 이들 촉매들의 물리적 특성을 XRD, DRS, BET, SEM 및 PL 등으로 분석하였고 제조된 촉매들을 사용하여 가시광선 조사 하에서의 로다민 B의 광분해 반응에서의 활성을 조사하였다. XRD의 분석 결과에 의하면 대부분의 촉매들은 수열합성법에 의해 이 합성조건에서 용매의 종류와 관계없이 Aurivillius 구조를 가진  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 의 결정화가 잘 이루어졌으며 12에서 18 nm의 크기를 나타내었다. 또한, 합성온도가 140 °C 이하에서는  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  산화물의 특성피크가 잘 나타나지 않았으나, 160 °C 이상의 온도에서는  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  산화물의 특성피크가 잘 나타났다. 모든 촉매들은 자외선 영역부터 470 nm보다 낮은 파장의 가시광 영역에서 강한 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. 이 결과는  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  산화물들이 가시광 영역에서도 광촉매 활성을 보여주고 있는 것을 의미한다. EGME를 용매로 사용하여 제조된  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  촉매가 가장 높은 광분해 활성을 나타내었고 180 °C에서 합성된 촉매가 가장 높은 광활성을 보여주었다. 모든 촉매들은 560 nm 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드가 나타났으며, 이 피크의 세기가 커질수록 광분해 활성이 증가하는 것으로 나타났다.

**주제어:**  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  촉매, 수열합성법, 로다민 B의 광촉매 분해반응

**Abstract:**  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalysts were successfully synthesized using ethylene glycol monomethyl ether (EGME), glycerol (GL), ethylene glycol (EG), and water as solvents by a conventional hydrothermal method. The synthesized catalysts were characterized by XRD, DRS, BET, SEM, and PL, and we also investigated the photocatalytic activity of these materials for the decomposition of Rhodamin B under visible light irradiation. The XRD results revealed the successful synthesis of 12-18 nm, well-crystallized  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  crystals with an Aurivillius structure regardless of solvent. In addition, the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalysts prepared below 140 °C showed an amorphous phase; however, those prepared above 160 °C showed well-crystallized  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  crystals. All the catalysts have a similar absorption spectrum from the ultraviolet region up to the visible region less than 470 nm. This result suggests that all the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalysts are potential visible-light-driven photocatalysts. The  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalysts prepared using EGME as a solvent showed the highest photocatalytic activity. In addition, the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalysts prepared at 180 °C showed the highest photocatalytic activity. The PL peaks appeared at about 560 nm at all catalysts and the excitonic PL signal was proportional to the photocatalytic activity for the decomposition of Rhodamin B. This suggests that the stronger the PL intensity, the larger the amount of oxygen vacancies and defects, and the higher the photocatalytic activity.

**Keywords:**  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalysts, hydrothermal method, photocatalytic decomposition of Rhodamin B

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sshong@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6433; Fax: +82-51-629-7487

doi: 10.7464/ksct.2019.25.2.121 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서론

불균일 광촉매반응은 공기 및 수질오염원을 처리할 수 있는 새로운 기술로 알려져 있다[1]. 광촉매 반응은 다른 처리 방법에 비해 많은 장점을 가지고 있으며, 이 기술은 매우 친환경적이며 상온에서 쉽게 반응이 진행될 수 있으며, 낮은 농도의 유기물을 효과적으로 처리할 수 있다. 이산화티탄은 낮은 생산비용, 무독성 및 광안정성 때문에 광촉매로서 널리 사용되고 있다[2]. 그러나 이산화티탄은 387 nm 이하의 자외선만을 흡수하므로 태양에너지의 3~5%의 영역만을 이용할 수 있다. 따라서 이산화티탄에 금속 및 비금속 이온의 담지, 귀금속의 치환이나 복합반도체 화합물의 제조 등을 통해 가시광 영역에서 광촉매의 효율을 높이기 위해 많은 연구가 보고되고 있다[3]. 태양광의 이용효율을 최대한 높이기 위한 노력의 일환으로 가시광 영역에서 높은 광활성을 보여주는 반도체 금속산화물 형태의 광촉매에 대한 연구가 이루어져 왔다[4].

Bismuth molybdates는  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  및  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  세 가지의 결정구조를 가지고 있으며 이들은 서로 다른 성질을 보여주고 있다.  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 는 선택적인 산화력을 가지고 있기 때문에 선택적 산화반응이나 저올레핀의 암모니아 산화반응에 이용되고 있다[5]. 반면에 Aurivillius 구조를 가진  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 는 적절한 밴드갭, 우수한 가시광 흡수력, 여러 이온의 전도성 및 광촉매의 특성으로 인해 가시광 영역에서의 높은 광촉매 활성을 보여주고 있다[6, 7]. 일반적으로 광촉매의 활성은 그들의 구조와 형태에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다. 따라서 광촉매 반응에서 실질적으로 사용하기 위해서 원하는 구조와 형상을 가진 물질을 합성하는 것이 중요할 뿐만 아니라 이를 위해서 결정성, 기공구조 및 조성을 조절하여야 한다. Bismuth molybdates의 제조법으로 고상반응법[8], 분부 건조법[9], 초음파를 이용한 공정[10] 및 수열합성법[11] 등이 알려져 있다. 서로 다른 제조법은 합성되는 물질의 표면형상이나 구조를 변화시켜 광촉매로서의 활성에 영향을 주게 된다. 전통적인 수열합성법에서도 합성에 사용되는 용매의 종류에 따라 서로 다른 형상을 보여줄 뿐만 아니라 광촉매 활성에도 결정적인 영향을 주게 된다고 보고되고 있다[12]. 그러나 사용되는 용매의 성질,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  결정의 형상 및 그에 따른 광촉매 활성의 상관관계에 대한 체계적인 연구가 없는 실정이다.

본 연구에서는 ethylene glycol (EG), glycerol (GL) 및 ethylene glycol monomethyl ether (EGME)의 세 가지 용매를 사용하여  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 를 수열합성법을 이용하여 제조하였다. 또한, 합성온도를 달리하여 bismuth molybdates를 제조하여 그들의 물리적 특성을 조사하였으며 로다민 B의 분해반응에서 광촉매로서의 활성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조

본 촉매는 기존의 수열합성법을 사용하여 촉매를 합성하였다. 먼저 20 mL ethylene glycol monomethyl ether (EGME)에 0.05 몰  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시킨 용액을 만든다. 여기에

같은 농도를 가진  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 20 mL의 물에 용해시킨 용액을 첨가시킨다. 이 혼합 용액을 100 mL 용량을 가진 teflon-lined 스테인레스 스틸 고압반응기에 넣고 1 h 정도 교반시킨 다음 온도를 160~240 °C로 유지하면서 고압반응기에서 12 h 동안 수열 합성하였다. 이렇게 제조된 물질을 상온으로 식힌 다음 여과과정을 통해 얻어지는 고체 분말을 충분히 물과 에탄올로 세척한 후세척하여 불순물을 제거한 후 300 °C에서 3 h 동안 소성시켜 제조하였다. 다른 용매 두 가지는 ethylene glycol (EG)과 glycerol (GL)을 사용하여 같은 방법으로 제조하였다.

### 2.2. 촉매 특성분석

제조된 촉매들의 결정 구조를 확인하기 위해서 X선 회절기(XRD, Philips X'pert diffractometer/Cu K $\alpha$  radiation)를 사용하여 결정성을 확인하였으며, 제조된 촉매들의 흡광도 및 띠편격을 알아보기 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS)(Varian Cary 100)를 이용하여 측정하였다. 촉매의 미세구조 관찰 및 모양, 크기분포 등은 scanning electron microscope (HITACHI S-2400, Japan)를 사용하여 관찰하였다. 촉매의 표면적, 기공 부피 및 기공의 분포 등을 측정하기 위해 표면 측정 장치(Quantachrome, Autosorb-1 surface analyzer)를 이용하여 측정하였다. 촉매의 분광학적 특성을 살펴보기 위해 상온에서 광원으로 Xe 램프를 장착한 photoluminescence spectrometer (PL, KIMMON KOHA, Japan)를 사용하였다. 제조된 촉매의 micro-Raman 스펙트라는 Raman spectrometer (Dimension - pl-Raman, USA)를 사용하여 측정하였다.

### 2.3. 반응활성 조사

제조된 촉매의 광촉매 활성 특성을 알아보기 위해 반응물 로다민 B에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 반응물의 초기농도는 10 ppm, 촉매 첨가량을 0.1 g mL<sup>-1</sup>, 반응액 양을 100 mL로 동일하게 하였다. 반응장치는 회분식 반응기, Xe 램프 조절기, Xe 램프, 냉각필터, 석영렌즈, 교반기 등으로 이루어져 있으며, 반응기는 내열유리로 제작되었으며 반응기 아래에 교반기를 설치한다. 이는 광촉매반응시 반응기에 spin bar를 넣어 촉매가 침전하는 것을 막고 골고루 교반시키기 위해서이다. 광원으로는 Xe 램프를 사용하였으며 420 nm 필터를 사용하여 자외선을 차단한 가시광선영역 하에서 실험을 진행하였고, 광원의 효율을 높이기 위해 반응기와 water filter를 알루미늄호일로 감싸 광원이 주변으로 누출되는 것을 차단시켰다. 반응물은 일정 마다 채취하여 UV-vis spectrophotometer (Mecasys Optizen Pop)를 이용하여 분석하였다. 이때 반응물의 흡광파장은 554 nm에서 흡광도를 측정하여 시간에 따른 농도변화를 확인하였다.

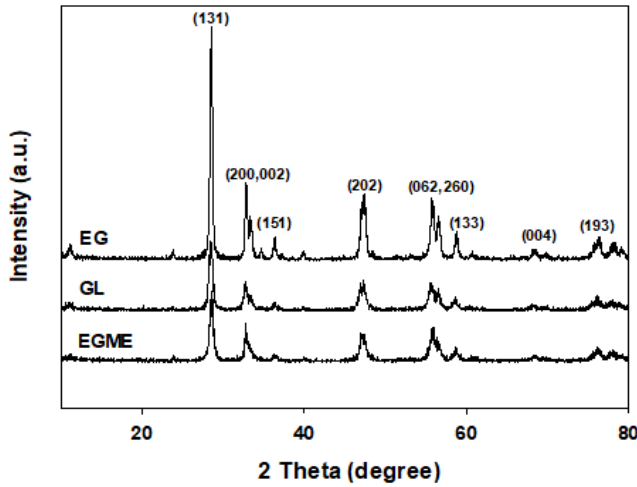
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 광촉매의 특성분석

서로 다른 용매를 사용하여 수열합성법으로 제조한  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

**Table 1.** The physical properties and photocatalytic activity of various Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> catalysts prepared using different solvent

Catalyst (Solvent) <sup>b</sup>	Particle size (nm)	Band gap (eV)	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>a</sup> k (×10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (EGME)	12	2.65	286	34.9
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (GL)	16	2.55	209	12.1
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (EG)	18	2.50	219	12.6

<sup>a</sup>apparent first-order constant ( $k_{app}$ ) of photocatalytic degradation of Rhodamin B<sup>b</sup> $V_{solvent}/V_{H_2O}=50/50$ , synthesis temperature=180°C**Figure 1.** X-ray diffraction patterns of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> catalysts prepared using different solvent ( $V_{solvent}/V_{H_2O} = 50/50$ , synthesis temperature = 180 °C).

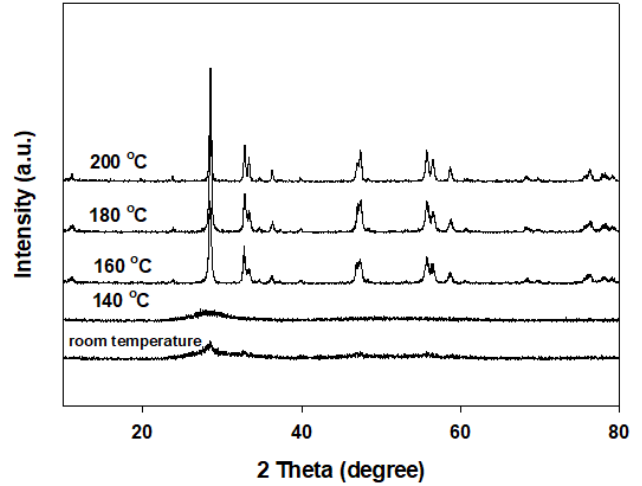
산화물들의 결정성을 알아보기 위해 XRD 측정을 행하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 순수한 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물은 사면체 구조를 가지며, JCPDS No.가 76-2388으로 알려져 있다 [13]. Figure 1에 나타나듯이 사용하는 용매에 관계없이  $2\theta = 28.2^\circ, 32.5^\circ, 36.0^\circ, 46.7^\circ, 47.1^\circ, 55.5^\circ, 58.4^\circ, 68.3^\circ, 75.9^\circ$  및  $78.0^\circ$ 에서 Aurivillius 구조를 가진  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물의 특성 결정면인 (131), (200)/(002), (151), (202), (062)/(260), (133), (262), (004), (193)을 잘 나타내고 있다. 또한, 다른 불순물을 나타내는 특징적인 피크가 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 수열합성법에 의해 이 합성조건에서 용매의 종류와 관계없이  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>의 결정화가 잘 이루어진 것을 의미한다.

또한, 촉매들의 결정크기는 X선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기  $L$ 을 Scherrer 식을 사용하여 아래와 같이 구할 수 있다[14].

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

위의 식으로부터 얻어진 촉매들의 결정의 크기는 12에서 18 nm의 크기를 보여주었으며, 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

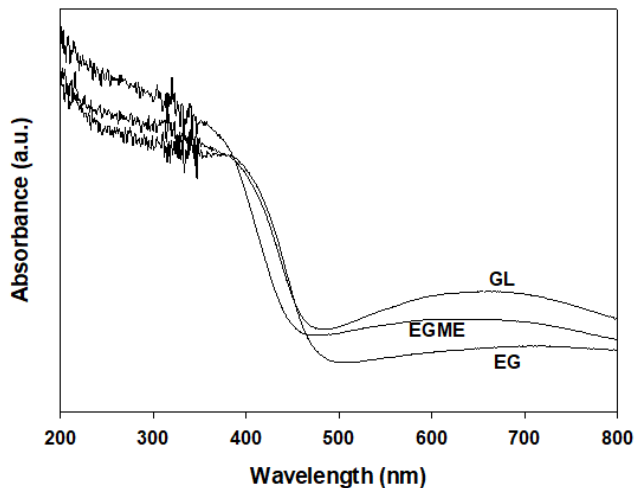
Figure 2에서는 합성온도를 달리하여 제조한 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물의 XRD 결과를 나타내었다. 합성온도가 140 °C 이하에서

**Figure 2.** X-ray diffraction patterns of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> catalysts prepared using different synthesis temperature ( $V_{EGME}/V_{H_2O} = 50/50$ ).

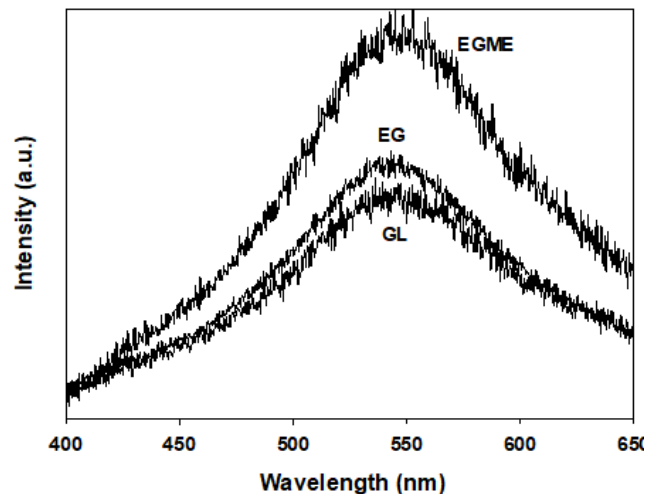
는 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물의 특성피크가 잘 나타나지 않은 무정형의 구조를 나타내었다. 그러나 160 °C 이상의 온도에서는 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물의 특성피크가 잘 나타났으며, 합성온도가 높아짐에 따라 피크의 세기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 Scherrer 식에서 얻어진 결정의 크기는 합성온도가 높아질수록 12 nm에서 18 nm로 증가하는 것으로 나타났다.

한편 서로 다른 용매를 사용하여 수열합성법으로 제조한 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물의 비표면적을 측정하여 Table 1에 나타내었다. EGME를 용매로 하여 수열합성법으로 제조된 촉매는 약 286 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>의 큰 비표면적을 보여주었으며 EG와 GL을 용매로 한 경우에는 210 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 정도의 비표면적을 나타내었다. 또한, 합성온도가 증가할수록 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물의 비표면적이 감소하는 것으로 나타났다.

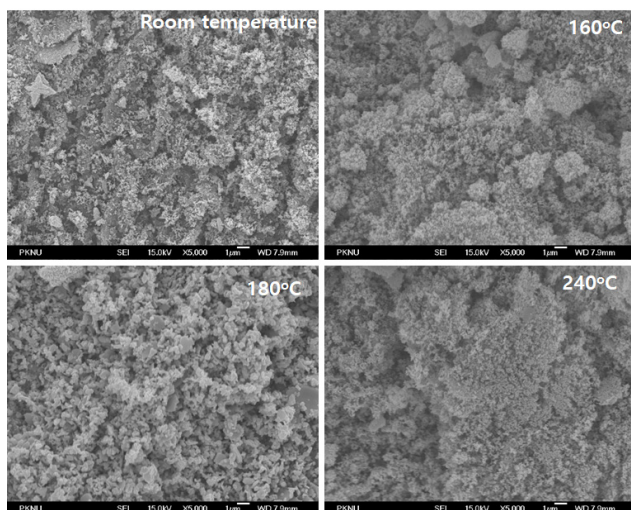
광촉매들의 빛의 흡수에 대한 성질은 diffuse reflectance UV - Vis spectroscopy (DRS)에 의해 확인할 수 있다. Figure 3에 서로 다른 용매를 사용하여 수열합성법으로 제조한 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물의 DRS 결과를 나타내었다. Figure 3에서 나타나듯이 모든 촉매들은 자외선 영역부터 470 nm보다 낮은 파장의 가시광 영역에서 강한 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. 이 결과는 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물들이 가시광 영역에서도 광촉매 활성을 보여주고 있는 것을 의미한다. 또한, 모든 촉매들의 밴드갭( $E_g$ ) 에너지값은  $E_g = 1240/\lambda$ 의 식으로부터 구할 수 있다[15]. 여기서  $\lambda$ 는 흡수스펙트럼의 접선이 x축과 만나는



**Figure 3.** Diffuse reflectance absorption spectra of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalysts prepared using different solvent ( $V_{\text{solvent}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 50/50$ , synthesis temperature =  $180^\circ\text{C}$ ).



**Figure 5.** PL spectra of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalysts prepared using different solvent ( $V_{\text{solvent}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 50/50$ , synthesis temperature =  $180^\circ\text{C}$ ).



**Figure 4.** SEM images of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  catalysts prepared using different synthesis temperature ( $V_{\text{EGME}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 50/50$ ).

지점의 파장을 의미한다. 여기서 구한 띠허격(band gap)은 Table 1에 나타나 있는데 약 2.5~2.65 eV로  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  화합물에 대한 다른 결과와 비슷한 값을 나타내었다[12].

합성온도를 달리하여 수열합성법으로 제조한  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  산화물의 형상을 주사전자현미경(SEM)으로 측정하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 나타나듯이  $160^\circ\text{C}$  이하의 합성온도에서 수열합성법으로 제조된  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  산화물은 서로 다른 크기를 가진 입자들이 뭉쳐져 있는 것을 볼 수 있는 반면에  $180^\circ\text{C}$ 에서 합성된 촉매는 작은 막대기 모양의 입자들이 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한,  $240^\circ\text{C}$ 의 높은 온도에서는 다시 입자들이 뭉쳐진 형태를 보여주고 있다.

PL 분광계는 전하 운반체의 포집 효율 및 반도체 입자내부에서 생기는 전자/전공쌍의 거동 등을 조사하기 위해 이용되는 분석방법이다. 여기광의 파장은 300 nm로 조사하였다. 촉

매가 방출되는 빛의 발광에너지는 350~650 nm 범위에서 측정하였다. Figure 5에 서로 다른 용매를 사용하여 수열합성법으로 제조한  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  촉매의 PL 분석 결과를 나타내었다. 사용하는 용매와 관계없이 560 nm 부근에서 모두 같은 모양의 PL 피크를 나타내고 있다. 또한, EGME를 용매로 사용한 경우에 가장 높은 PL 피크가 나타났다.

일반적으로 금속 몰리브덴산염의 방출스펙트럼은 몰리브덴 산화물 덩어리 내부에서의 전하이동에 기인하는 것으로 알려져 있는데[16], PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결합이나 공백의 정도가 커진다. 또한 광촉매반응이 진행되는 동안 산소 결합이나 공백은 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하기 위해서 빛에 의해 얻어진 전자를 포획하게 된다. 더구나 산소공백은 산소의 흡착을 증가시켜 산소공백과 결합된 전자와 흡착된 산소 간의 강한 상호작용이 생성된다. 이와 같은 결과는 산소공백의 광유도된 전자들의 결합이 동시에 생성된 흡착된 산소나 산소라디칼의 광유도된 전자들을 포획하게 된다. 따라서 산소공백이나 결합은 광촉매 반응에서 유기화합물의 산화반응을 촉진시키는데 강한 활성점으로 작용하게 된다. 결국 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결합이나 공백의 정도가 커지면서 광촉매 활성도 증가하게 된다.

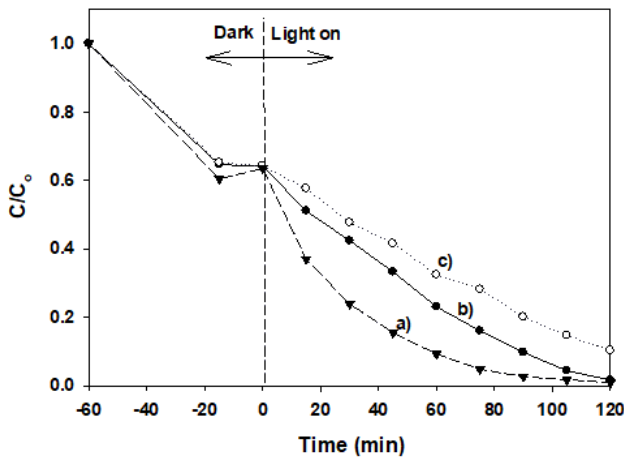
### 3.2. 광촉매 활성

각 조건에 따라 제조된 촉매의 광분해 활성을 알아보기 위해 반응물 로다민 B에 대한 광활성 능력을 조사하였으며,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  산화물 촉매들의 광촉매적 활성에 대한 결과는 빛을 조사하기 전 단계에서 확인한 촉매 흡착실험에서 촉매에 따라 다르지만 20~40% 정도의 흡착이 진행되었다.

일반적으로 유기물질의 광분해 반응의 경우 Langmuir-Hinshelwood 속도식을 따른다고 알려져 있다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다[17].

**Table 2.** The physical properties and photocatalytic activity of various Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> catalysts prepared using different synthesis temperature

Catalyst (synthesis temperature) <sup>b</sup>	Particle size (nm)	Band gap (eV)	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>a</sup> k (×10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (room temperature)	-	-	306	0.7
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (140 °C)	-	-	296	1.6
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (160 °C)	11	2.63	301	24.9
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (180 °C)	12	2.65	286	34.9
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (200 °C)	18	2.67	216	20.4
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> (240 °C)	-	2.70	211	8.4

<sup>a</sup>apparent first-order constant ( $k_{app}$ ) of photocatalytic degradation of Rhodamin B<sup>b</sup> $V_{EGME}/V_{H_2O} = 50/50$ **Figure 6.** Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> catalysts prepared by different solvent; a) EGME, b) EG and c) GL ( $V_{solvent}/V_{H_2O}=50/50$ , synthesis temperature=180 °C).

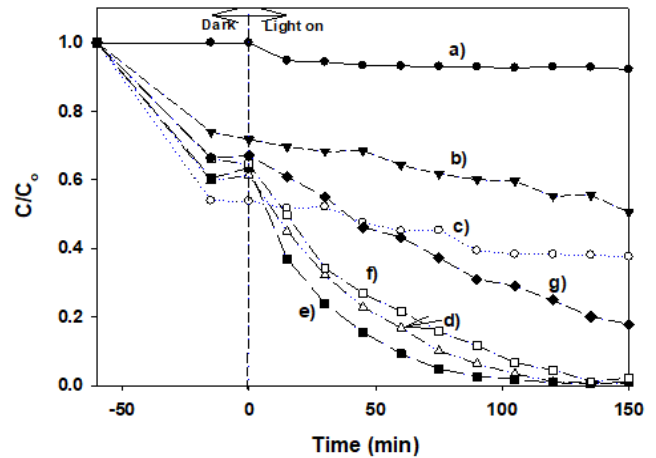
$$-\frac{dc}{dt} = kC \quad (1)$$

그리고 이것을 적분해서 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (2)$$

여기서  $C_0$ 는 초기 유기물질의 농도이며  $k$ 는 반응온도나 반응물의 pH 등의 반응 조건에 영향을 받는 속도 상수를 나타낸다.

서로 다른 용매를 사용하여 수열합성법으로 제조한 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물 촉매에 대한 로다민 B의 광분해 반응성을 Figure 6과 Table 1에 나타내었다. EGME를 용매로 사용하여 제조한 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물 촉매가 높은 광분해 활성을 보여주었으며, 반응 2 h만에 거의 완전히 분해가 진행되었다. 일반적으로 광분해 활성은 입자의 크기, 표면적 및 결정성 등 많은 인자들의 영향을 받는 것으로 알려져 있다[18]. 따라서 EGME를 용매로 사용하여 제조한 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 촉매의 경우가 가장 표면적이 크고, 입자의 크기가 작으므로 광분해 활성을 증가시키는 것으로 생각된다. 또한, 앞에서도 언급하였던 것처럼

**Figure 7.** Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> catalysts prepared using different synthesis temperature ( $V_{EGME}/V_{H_2O} = 50/50$ ): a) without catalyst, b) room temperature, c) 140 °C, d) 160 °C, e) 180 °C, f) 200 °C and g) 240 °C.

PL 특성피크의 세기가 클수록 전자와 정공의 재결합을 효과적으로 막음으로써 로다민 B의 광분해 활성을 증가시키게 된다. Figure 5에 보여주듯이 수열합성법으로 제조한 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물 촉매의 PL 특성피크의 결과와 광분해 활성의 결과가 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

합성온도를 달리하여 제조한 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물 촉매의 광분해 활성을 Figure 7과 Table 2에 나타내었다.

촉매를 사용하지 않은 경우에는 흡착과 분해 반응이 거의 진행되지 않는 것을 볼 수 있으며, 140 °C 이하의 온도에서 합성한 제조한 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물 촉매는 앞의 Figure 2에서 나타났듯이 결정성이 매우 낮은 무정형의 구조를 가지고 있으므로 광촉매 활성이 매우 낮은 것으로 생각된다. 반면에 160 °C 이상의 온도에서 합성하면 Aurivillius 구조를 가진  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물이 잘 형성되었으며, 가시광 영역에서 강한 흡수스펙트럼을 보여주고 있다(Figure 3). 따라서 로다민 B의 광분해 반응에서 높은 활성을 보여주고 있는 것으로 생각된다. 그러나 240 °C에서 합성된 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 산화물 촉매는 Table 2와 앞의 전자현미경 실험결과에(Figure 4) 나타났듯이 입자의 크기가 커지고 표면적이 줄어들어 광활성이 감소하는 것으로 생

각된다.

#### 4. 결론

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  산화물을 EGME, GL 및 EG와 같은 용매를 사용하여 수열합성법으로 합성하여 XRD, DRS, BET, SEM 및 PL 등에 의해 특성분석을 하였다. 또한 제조된 촉매들을 사용하여 가시광선 조사 하에서의 로다민 B의 광분해 반응에서의 활성을 조사하였다. XRD의 분석 결과에 의하면 대부분의 촉매들은 수열합성법에 의해 이 합성조건에서 용매의 종류와 관계없이  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 의 결정화가 잘 이루어졌으며 12에서 18 nm의 크기를 나타내었다. 모든 촉매들은 자외선 영역부터 470 nm보다 낮은 파장의 가시광 영역에서 강한 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. EGME를 용매로 사용하여 제조된  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  촉매가 가장 높은 광분해 활성을 나타내었고 180 °C 에서 합성된 촉매가 가장 높은 광활성을 보여주었다. 모든 촉매들은 560 nm 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드가 나타났으며, 이 피크의 세기가 커질수록 광분해 활성이 증가하는 것으로 나타났다.

#### References

- Konstantinou, I. K., and Albanis, T. A., "TiO<sub>2</sub>-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations," *Appl. Catal. B*, **49**, 1-14 (2004).
- Matsuda, S., and Kato, A., "Titanium Oxide Based Catalysts-a Review," *Appl. Catal.*, **8**, 149-165 (1983).
- Kudo, A., Steinberg, M., Bard, A. J., Campton, A., Fox, M. A., Mallouk, T. E., Webber, S. E., and White, J. M., "Photoactivity of Ternary Lead-group IVB Oxides for Hydrogen and Oxygen Evolution," *Catal. Lett.*, **5**, 61-65 (1990).
- Guangcheng, X., and Jinhua, Y., "Synthesis of Bismuth Vanadate Nanoplates with Exposed {001} Facets and Enhanced Visible-light Photocatalytic Properties," *Chem. Commun.*, **46**, 1893-1895 (2000).
- Keulks, G. W., Krenzke, L. D., and Notermann, T. M., "Selective Oxidation of Propylene," *Adv. Catal.*, **27**, 183-225 (1978).
- Kato, H., Hori, M., Konda, R., Shimodaira, Y., and Kudo, A., "Construction of Z-scheme Type Heterogeneous Photocatalysis Systems for Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation," *Chem. Lett.*, **33**, 1348-1349 (2004).
- Beale, A. M., and Sankar, G., "In Situ Study of the Formation of Crystalline Bismuth Molybdate Materials under Hydrothermal Conditions," *Chem. Mater.*, **15**, 146 (2003).
- Williams, S., Puri, M., Jacobson, A. J., and Mims, C. A., "Propene Oxidation on Substituted 2:1 Bismuth Molybdates and Vanadates," *Catal. Today*, **37**, 43-49 (1997).
- Le, M. T., Van Well, W. J. M., Van Driessche, I., and Hoste, S., "Influence of Organic Species on Surface Area of Bismuth Molybdate Catalysts in Complexation and Spray Drying Methods," *Appl. Catal. A*, **267**, 227-234 (2004).
- Zhou, L., Wang, W. Z., and Zhang, L. S., "Ultrasonic-assisted Synthesis of Visible-light-induced Bi<sub>2</sub>MO<sub>6</sub> (M=W, Mo) Photocatalysts," *J. Mol. Catal. A*, **268**, 195-200 (2007).
- Shi, Y. H., Feng, S. H., and Cao, C. S., "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>," *Mater. Lett.*, **44**, 215-218 (2000).
- Verma, S., Joy, P. A., Kholam, Y. B., Potdar, H. S., and Deshpande, S. B., "Synthesis of Nanosized MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powders by Microwave Hydrothermal Method," *Mater. Lett.*, **58**, 1092-1095 (2004).
- Hou, L., Hua, H., Gan, L., and YUan, C., "Template-free Solvothermal Fabrication of Hollow Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Micro-spheres with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity," *Mater. Lett.*, **159**, 35-38 (2015).
- Cullity, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction," Adison-Wesley, Reading, MA (1978).
- He, Z. Q., Shi, Y. Q., Gao, C., Wen, L. M., Chen, J. M., and Song, S., "BiOCl/BiVO<sub>4</sub> p-n Hetero-junction with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-light Irradiation," *J. Phys. Chem. C*, **118**, 389-398 (2014).
- Sczancoski, J. C., Cavalcante, L. S., Marana, N. L., daSilva, R. O., Tranquilin, R. L., Joya, M. R., Pizani, P. S., Varela, J. A., Sambrano, J. R., Li, M. S., Longo, E., and Andre's, J., 'Electronic Structure and Optical Properties of BaMoO<sub>4</sub> Powders', *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 614-624 (2010).
- Jung, W. Y., and Hong, S. S., "Synthesis of LaCoO<sub>3</sub> Nanoparticles by Microwave Process and Their Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation," *J. Ind. & Eng. Chem.*, **19**, 157-160 (2013).