

수열합성법에 의한 Bi_2WO_6 의 합성 및 그들의 광촉매 활성

홍성수[†]

부경대학교 화학공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45
(2019년 10월 29일 접수, 2019년 11월 25일 수정본 접수, 2019년 11월 26일 채택)

The Synthesis of Bi_2WO_6 by Hydrothermal Process and Their Photocatalytic Activity

Seong-Soo Hong[†]

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 45 Yongsoro, Nam-ku, Busan, 48513, Korea
(Received 29 October 2019; Received in revised form 25 November 2019; accepted 26 November 2019)

요 약

EGME, GL 및 EG와 물을 용매로 사용하여 Bi_2WO_6 산화물을 수열합성법으로 성공적으로 합성하였다. 이들 촉매들의 물리적 특성을 XRD, DRS, BET 및 SEM 등으로 분석하였고 제조된 촉매들을 사용하여 가시광선 조사 하에서의 로다민 B의 광분해 반응에서의 활성을 조사하였다. XRD의 분석 결과에 의하면 EGME 및 EG를 용매로 사용한 경우에는 Bi_2WO_6 의 결정화가 잘 이루어졌다. 또한, 결정화가 잘 이루어진 Bi_2WO_6 는 꽃 모양의 형상을 나타내었다. 180 °C에서 EGME를 용매로 사용하여 제조된 Bi_2WO_6 촉매가 가장 높은 광분해 활성을 나타내었으며, EGME에 비해 물의 몰 비가 50% 이상으로 제조한 경우에 높은 광촉매 활성을 보여주었다.

Abstract – Bi_2WO_6 were successfully synthesized using EGME, GL, EG and water as solvents by a conventional hydrothermal method. They were characterized by XRD, DRS, BET and SEM 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 well-crystallized Bi_2WO_6 crystals with Aurivillius structure when EGME and EG are used as solvents. In addition, the well-crystallized Bi_2WO_6 crystals showed the flower-like structure. The Bi_2WO_6 catalysts prepared at 180 °C using EGME as a solvent showed the highest photocatalytic activity. The Bi_2WO_6 catalysts prepared at mole ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{EGME}$ more than 50% showed high photocatalytic activity.

Key words: Bi_2WO_6 catalysts, Hydrothermal method, Photocatalytic decomposition of Rhodamin B

1. 서 론

광촉매는 공기 및 수질오염원을 줄일 수 있기 때문에 심각한 환경문제를 해결하는데 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. 지난 수세기 동안 이산화티탄은 화학적 안정성, 높은 산화력, 무독성 및 낮은 생산비용 때문에 광촉매로써 널리 사용되어져 왔다[1]. 그러나 실질적인 응용에서 이산화티탄은 400 nm 이하의 자외선만을 흡수하므로 태양에너지의 4%의 영역만을 이용할 수 있다. 따라서 가시광에서 효과적인 활성을 보여 주는 광촉매를 개발하는 것이 커다란 도전으로 남겨져 있다. 이 문제를 해결하기 위한 방법으로 이산화티탄에 금속 및 비금속 이온의 담지, 귀금속의 치환이나 복합반

도체 화합물의 제조 등을 통해 가시광 영역에서 광촉매의 효율을 높이기 위해 많은 연구가 보고되고 있다[2]. 태양광의 이용효율을 최대한 높이기 위한 노력의 일환으로 가시광 영역에서 높은 광활성을 보여주는 반도체 금속산화물[3], 황화물[4], 복합산화물[5] 형태의 광촉매에 대한 연구가 이루어져 왔다.

Bismuth tungstates는 Aurivillius 산화물 계열중 하나로써 페롭스카이트 구조에 가까운 유연한 Aurivillius 구조를 가지고 있으며, 우수한 물리적 및 화학적 성질로 인해서 많은 주목을 받고 있다. 이들은 전하의 전달에 유리한 층상구조를 가지고 있으며, 광여기된 정공과 전자의 재결합을 늦추는 역할을 하는 것으로 알려져 있다[6]. 이러한 우수한 물리적 및 화학적 성질 때문에 최근에는 물의 분해 반응이나 유기화합물의 분해 반응 등에서 가시광 영역에서 높은 광촉매 활성을 보여주는 것으로 보고되고 있다[7,8]. 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 위

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sshong@pknu.ac.kr

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.

해서 결정성, 기공구조 및 조성을 조절하여야 한다. Bismuth tungstates는 합성법 및 합성조건에 따라 나노 입자, 나노 판상, 속이 빈 구슬, 꽃 모양 및 새둥지 모양등의 다양한 형태의 나노 구조를 갖는 것으로 알려져 있다[9-11]. 이와 같은 다양한 구조를 가진 bismuth tungstates는 제조법에 따라 서로 다른 형태로 얻어지는데, 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 용매에 의해 생성되는 Bi_2WO_6 결정의 형상 및 그에 따른 광촉매 활성의 상관관계에 대한 체계적인 연구가 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 ethylene glycol (EG), glycerol (GL) 및 ethylene glycol monomethyl ether (EGME)의 세 가지 용매를 사용하여 Bi_2WO_6 를 수열합성법을 이용하여 제조하였다. 또한, 합성온도 및 용매와 물의 비율을 달리하여 bismuth tungstates를 제조하여 그들의 물리적 특성과 로다민 B의 분해반응에서 광촉매로서의 활성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

본 촉매는 기존의 수열합성법을 사용하여 촉매를 합성하였다. 먼저 X mL ethylene glycol monomethyl ether (EGME)에 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 를 2.475 g 용해시킨 용액을 만든다. 여기에 0.833 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 Y mL의 물에 용해시킨 용액을 첨가시킨다. X와 Y 값은 서로 다른 EGME/ H_2O 비를 얻기위해 변화시켰다($X+Y=100$). 이 혼합 용액을 100 mL 용량을 가진 teflon-lined 스테인레스 스틸 고압반응기에 넣고 1 시간 정도 교반시킨 다음 온도를 160~240 °C로 유지하면서 고압반응기에서 12 시간 동안 수열 합성하였다. 이렇게 제조된 물질을 상온으로 식힌 다음 여과과정을 통해 얻어지는 고체 분말을 충분히 물과 에탄올로 세척한 후 세척하여 불순물을 제거한 후 300 °C에서 3 시간 동안 소성시켜 제조하였다. 다른 용매 두 가지는 ethylene glycol (EG)과 glycerol (GL)을 사용하여 같은 방법으로 물과 용매의 비율을 50/50 (mL/mL)로 고정하여 제조하였다.

2-2. 촉매 특성분석

제조된 촉매들의 결정 구조를 확인하기 위해서 X선 회절기(XRD, Philips X'pert diffractometer/ $\text{Cu K}\alpha$ radiation)를 사용하여 결정성을 확인하였으며, 제조된 촉매들의 흡광도 및 띠풀간격을 알아보기 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) (Varian Cary 100)를 이용하여 측정하였다. 촉매의 미세구조 관찰 및 모양, 크기 분포 등은 Scanning Electron Microscope (HITACHI S-2400, Japan)를 사용하여 관찰하였다. 촉매의 표면적, 기공 부피 및 기공의 분포 등을 측정하기 위해 표면 측정 장치(Quntachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 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, 반응액 양을 100 mL로 동일하게 하였다. 반응장치는 회분식 반응기, Xe 램프 조절기, Xe 램프, 냉각필

터, 석영렌즈, 교반기 등으로 이루어져 있으며, 반응기는 내열유리로 제작되었으며 반응기 아래에 교반기를 설치한다. 이는 광촉매반응 시 반응기에 spin bar를 넣어 촉매가 침전하는 것을 막고 골고루 교반시키기 위해서 이다. 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 시간마다 채취하여 UV-vis spectrophotometer (Mecasys Optizen Pop)를 이용하여 분석하였다. 이때 반응물의 흡광과장은 554 nm에서 흡광도를 측정하여 시간에 따른 농도변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 광촉매의 특성분석

서로 다른 용매를 사용하여 수열합성법으로 제조한 Bi_2WO_6 산화물의 결정성을 알아보기 위해 XRD 측정을 행하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타내듯이 EGME 및 EG를 용매로 사용한 경우에는 $2\theta=28.3^\circ, 32.9^\circ, 47.1^\circ, 55.9^\circ, 58.6^\circ, 68.9^\circ, 76.1^\circ$ 및 78.5° 에서 Aurivillius 구조를 가진 Bi_2WO_6 산화물의 특성 결정면인 (113), (200)/(020), (220)/(026)/(206), (133)/(313), (226)/(218), (400)/(040), (113)을 잘 나타내고 있다 (JCPDS No. 73-1126). 반면에 GL을 용매로 사용한 경우에는 다소 결정성이 낮은 것을 볼 수 있다. 또한, WO_3 와 같은 다른 불순물을 나타내는 특징적인 피크가 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 수열합성법에 의해 이 합성조건에서 용매의 종류와 관계없이 Bi_2WO_6 의 결정화가 잘 이루어진 것을 의미한다.

Fig. 2에서는 합성온도를 달리하여 제조한 Bi_2WO_6 산화물의 XRD 결과를 나타내었다. 합성온도가 160 °C 이하에서는 Bi_2WO_6 산화물의 특성피크가 잘 나타나지 않은 무정형의 구조를 나타내었다. 그러나 180 °C 이상의 온도에서는 Bi_2WO_6 산화물의 특성피크가 잘 나타났으며, 합성온도가 높아짐에 따라 피크의 세기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 적어도 180 °C 이상의 온도에서 합성하여야만 Bi_2WO_6 산화물의 결정구조가 형성됨을 의미한다.

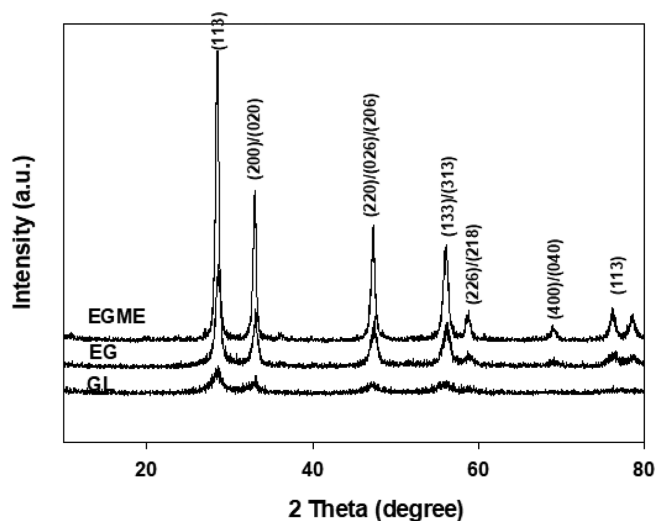


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Bi_2WO_6 catalysts prepared using different solvent ($V_{\text{solvent}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=50/50$, synthesis temperature =180 °C).

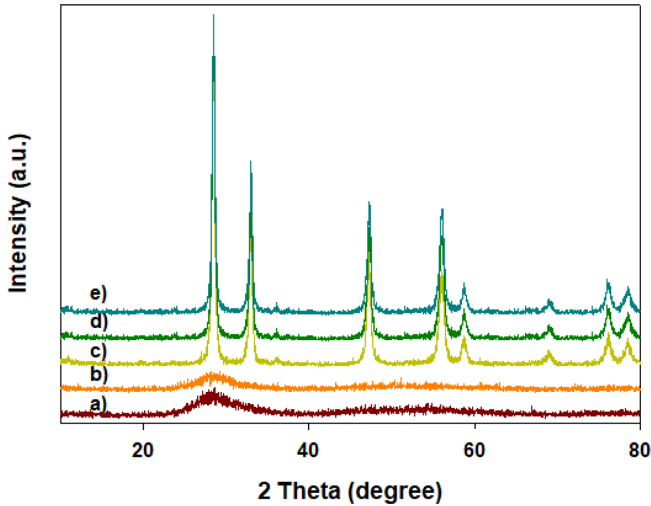


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Bi_2WO_6 catalysts prepared using different synthesis temperature; a) room temperature, b) 160 °C, c) 180 °C, d) 200 °C and e) 240 °C ($V_{\text{EGME}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=50/50$).

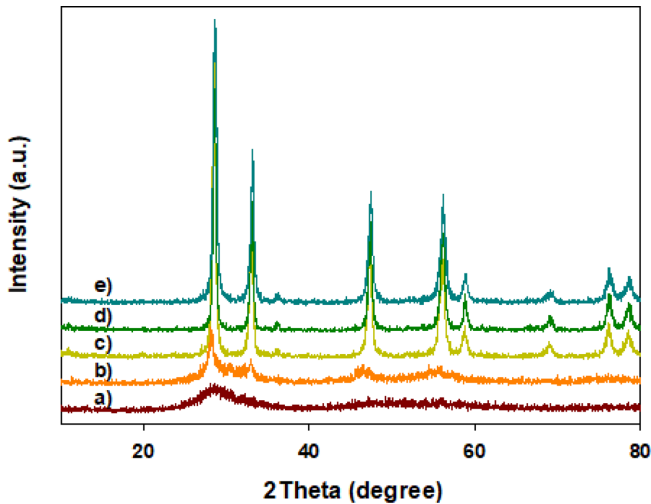


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Bi_2WO_6 catalysts prepared using different EGME/ H_2O ratio; a) 100/0, b) 75/25, c) 50/50, d) 25/75 and e) 0/100 (synthesis temperature=180 °C).

Fig. 3에 EGME/ H_2O 의 몰비를 달리하여 제조한 Bi_2WO_6 산화물의 XRD 결과를 나타내었다. Fig. 3에 나타나듯이 EGME만을 용매로 사용하여 제조한 Bi_2WO_6 산화물은 결정화가 이루어지지 않은 무정형의 구조를 나타내고 있다. 용매 중의 EGME에 대한 물의 몰비가 증가할수록 Bi_2WO_6 산화물의 특성피크가 잘 나타났으며, 피크의 강도도 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 일정량 이상의 물이 용매에 사용되어야만 Bi_2WO_6 산화물은 결정화가 이루어진다는 것을 의미한다.

한편 서로 다른 용매를 사용하여 수열합성법으로 제조한 Bi_2WO_6 산화물의 비표면적을 측정하여 Table 1에 나타내었다. EGME를 용매로 하여 수열합성법으로 제조된 촉매는 약 322 m^2/g 의 큰 비표면적을 보여주었으며 EG와 GL을 용매로 한 경우에는 각각 246 및 253 m^2/g 정도의 비표면적을 나타내었다. 또한, 합성온도가 증가할수록 Bi_2WO_6 산화물의 비표면적이 감소하는 것으로 나타났다.

광촉매들의 빛의 흡수에 대한 성질은 diffuse reflectance UV-Vis

Table 1. The physical properties and photocatalytic activity of various Bi_2WO_6 catalysts prepared using different solvent

Catalyst (Solvent) ^b	Band gap (eV)	Surface area (m^2/g)	^a k ($\times 10^{-3}\text{min}^{-1}$)
$\text{Bi}_2\text{WO}_6(\text{EGME})$	2.81	322	10.7
$\text{Bi}_2\text{WO}_6(\text{GL})$	2.95	253	2.5
$\text{Bi}_2\text{WO}_6(\text{EG})$	2.87	246	4.5

^aApparent first-order constant (k_{app}) of photocatalytic degradation of Rhodamin B.

^b $V_{\text{solvent}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=50/50$, synthesis temperature=180 °C.

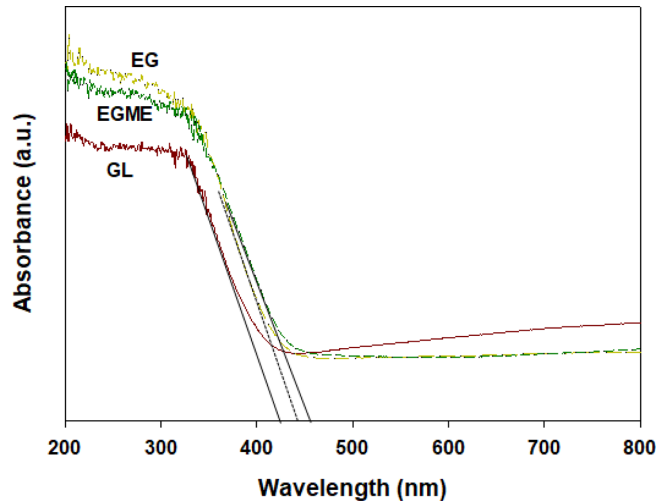


Fig. 4. Diffuse reflectance absorption spectra of Bi_2WO_6 catalysts prepared using different solvent ($V_{\text{solvent}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=50/50$, synthesis temperature=180 °C).

spectroscopy (DRS)에 의해 확인할 수 있다. Fig. 4에 서로 다른 용매를 사용하여 수열합성법으로 제조한 Bi_2WO_6 산화물의 DRS 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 나타나듯이 모든 촉매들은 자외선 영역부터 440 nm보다 낮은 파장의 가시광 영역에서 강한 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. 이 결과는 Bi_2WO_6 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[13]. 여기서 λ 는 흡수스펙트럼의 접선이 x축과 만나는 지점의 파장을 의미한다. 여기서 구한 띠틈격(band gap)은 Table 1에 나타나 있는데 약 2.81~2.95 eV로 Bi_2WO_6 화합물에 대한 다른 결과와 비슷한 값을 나타내었다[10].

광촉매의 형상과 구조는 광촉매의 활성에 매우 중대한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 따라서 서로 다른 용매를 사용하여 수열합성법으로 제조한 Bi_2WO_6 산화물의 형상을 주사전자현미경(SEM)으로 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 나타나듯이 GL을 용매로 사용하여 제조한 Bi_2WO_6 산화물에서는 입자들이 작은 구형 모양을 가진 것으로 나타났으며 EG를 용매로 사용한 경우에는 입자들이 뭉쳐져 꽃 모양의 큰 구조를 나타내었다. 또한, EGME를 용매로 사용하면 더욱 더 큰 입자의 꽃 모양의 구조가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 사용하는 용매에 따라 Bi_2WO_6 산화물의 결정구조가 달라진다는 것을 의미한다. 앞의 XRD 결과에서도 나타나듯이 GL을 사용하여 Bi_2WO_6 산화물을 합성한 경우에는 결정성이 EG나 EGME를 용매로 사용한 경우보다 다소 떨어지는

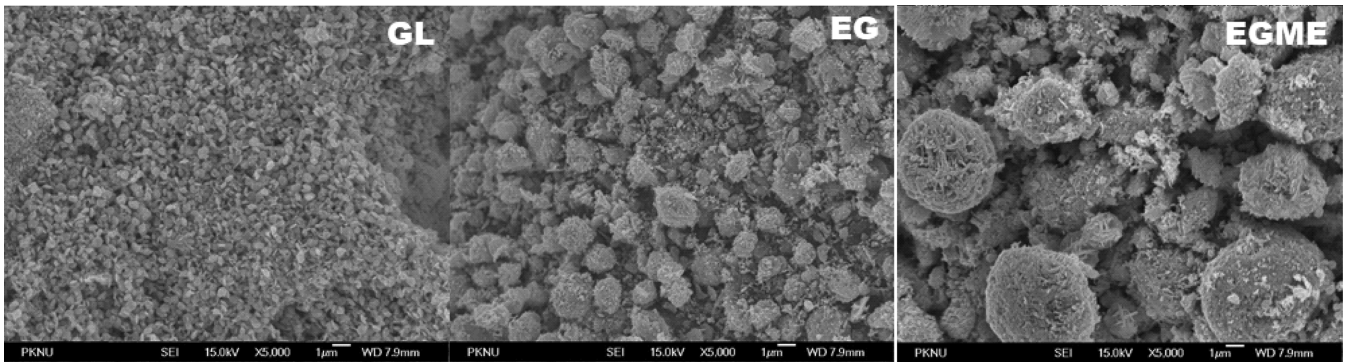


Fig. 5. SEM images of Bi_2WO_6 catalysts prepared using different solvent ($V_{\text{EGME}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=50/50$, synthesis temperature= 180°C).

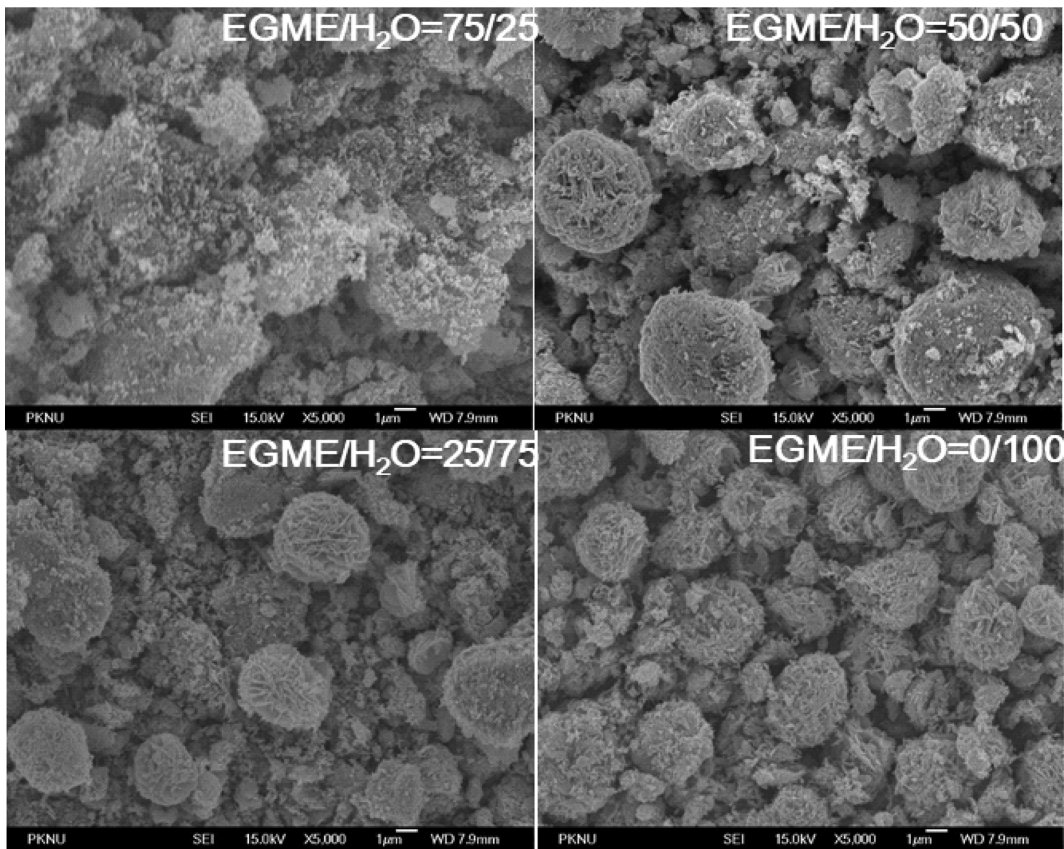


Fig. 6. SEM images of Bi_2WO_6 catalysts prepared using different EGME/ H_2O ratio (synthesis temperature= 180°C).

것과 같은 경향을 보여주고 있으며, 이들은 Table 1에서 보여주듯이 광촉매 활성화에도 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6에 EGME/ H_2O 의 몰비를 달리하여 제조한 Bi_2WO_6 산화물의 SEM 결과를 나타내었다. Fig. 6에 나타났듯이 EGME/ H_2O 의 몰비가 75/25인 경우에는 무정형의 입자들이 뭉쳐져 덩어리 형태의 형상을 보여주고 있다. 그러나 EGME에 대한 H_2O 의 몰비가 50% 이상으로 증가하면 꽃 모양의 구조가 잘 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 Bi_2WO_6 산화물의 형상은 앞의 XRD 결과에서도 나타났듯이 입들의 결정성과 밀접한 관련이 있는 것을 알 수 있다. 즉 Fig. 3에 나타났듯이 EGME에 대한 H_2O 의 몰비가 50% 이상으로 커지면 Bi_2WO_6 산화물의 결정성 잘 나타났으며 그들의 형상도 뚜렷한 꽃 모양을 보여주고 있다.

3-2. 광촉매 활성화

각 조건에 따라 제조된 촉매의 광분해 활성을 알아보기 위해 반응물 로다민 B에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, Bi_2WO_6 산화물 촉매들의 광촉매적 활성화에 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[14].

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

그리고 이것을 적분해서 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

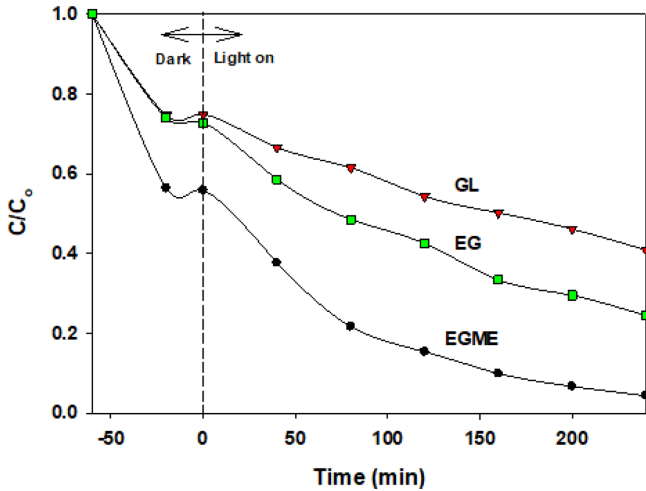


Fig. 7. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over Bi₂WO₆ catalysts prepared by different solvent ($V_{\text{solvent}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=50/50$, synthesis temperature=180 °C).

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

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 Bi₂WO₆ 산화물 촉매에 대한 로다민 B의 광분해 반응성을 Fig. 7과 Table 1에 나타내었다. EGME를 용매로 사용하여 수열합성법으로 제조한 Bi₂WO₆ 산화물 촉매가 높은 광분해 활성을 보여주었으며, 반응 4 시간 만에 거의 완전히 분해가 진행되었다. 반면에 GL을 용매로 사용한 촉매에서는 매우 낮은 활성을 보여주고 있으며, 4시간 동안의 반응에서도 50% 정도의 분해가 진행되었음을 볼 수 있다. 일반적으로 광분해 활성은 입자의 크기, 표면적 및 결정성 등 많은 인자들의 영향을 받는 것으로 알려져 있다[16]. 특히 Bi₂WO₆ 산화물의 경우에는 합성방법 및 조건에 따라 다양한 형상을 가진 화합물이 얻어지고 이들의 광촉매 활성도 영향을 받는 것으로 알려져 있다[17]. 따라서 EGME를 용매로 사용하여 제조한 Bi₂WO₆ 촉매의 경우가

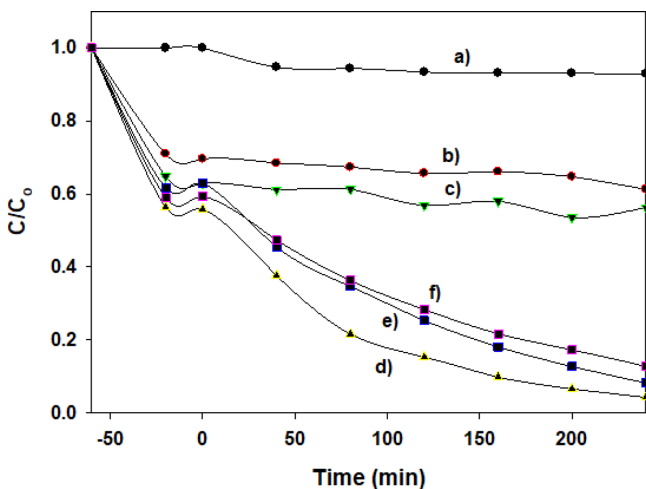


Fig. 8. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over Bi₂WO₆ catalysts prepared using different synthesis temperature ($V_{\text{EGME}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=50/50$): a) without catalyst, b) room temperature, c) 160 °C, d) 180 °C, e) 200 °C and f) 240 °C.

Table 2. The physical properties and photocatalytic activity of various Bi₂WO₆ catalysts prepared using different synthesis temperature

Catalyst (synthesis temperature) ^b	Band gap (eV)	Surface area (m ² /g)	^a k ($\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$)
Bi ₂ WO ₆ (room temperature)	-	-	0.7
Bi ₂ WO ₆ (160 °C)	-	-	2.1
Bi ₂ WO ₆ (180 °C)	2.81	322	10.7
Bi ₂ WO ₆ (200 °C)	2.82	253	8.3
Bi ₂ WO ₆ (240 °C)	2.86	203	6.4

^aApparent first-order constant (k_{app}) of photocatalytic degradation of Rhodamin B.

^b $V_{\text{EGME}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=50/50$.

가장 표면적이 크고, 입자의 크기가 작으므로 광분해 활성을 증가시킬 뿐만 아니라 앞의 XRD 및 SEM의 결과에서 나타나듯이 GL을 용매로 사용한 경우에 비해서 EGME를 용매로 사용하여 제조한 Bi₂WO₆ 산화물은 결정성이 높고 뚜렷한 꽃 모양의 형상을 가진 화합물을 생성시켜 광촉매 활성이 증가하는 것으로 생각된다.

합성온도를 달리하여 제조한 Bi₂WO₆ 산화물 촉매의 광분해 활성을 Fig. 8과 Table 2에 나타내었다.

촉매를 사용하지 않은 경우에는 흡착과 분해 반응이 거의 진행되지 않는 것을 볼 수 있으며, 160 °C 이하의 온도에서 합성한 제조한 Bi₂WO₆ 산화물 촉매는 앞의 Fig. 2에서 나타나듯이 결정성이 매우 낮은 무정형의 구조를 가지고 있으므로 광촉매 활성이 매우 낮은 것으로 생각된다. 반면에 180 °C 이상의 온도에서 합성하면 Aurivillius 구조를 가진 Bi₂WO₆ 산화물이 잘 형성되었으며, 가시광 영역에서 강한 흡수스펙트럼을 보여주고 있다(Fig. 4). 따라서 로다민 B의 광분해반응에서 높은 활성을 보여주고 있는 것으로 생각된다. 그러나 240 °C에서 합성된 Bi₂WO₆ 산화물 촉매는 Table 2와 앞의 전자현미경 실험결과에(Fig. 6) 나타나듯이 입자의 크기가 커지고 표면적이 줄어들어 광활성이 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 9에 EGME/H₂O의 몰비를 달리하여 제조한 Bi₂WO₆ 산화물의 광분해 활성을 나타내었다. EGME에 대한 물의 몰비가 25% 이하에서 제조한 Bi₂WO₆ 산화물의 광촉매 활성은 매우 낮아 흡착에 의한 제거의 광분해는 거의 일어나지 않는 것을 볼 수 있는데, 이것은

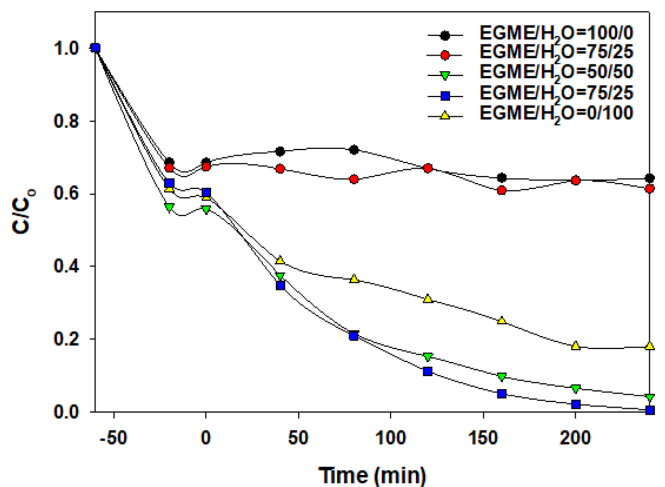


Fig. 9. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over Bi₂WO₆ catalysts prepared using different EGME/H₂O ratio (synthesis temperature=180 °C).

앞의 XRD 결과와 SEM의 결과에서 나타나듯이 Bi_2WO_6 산화물의 결정화가 잘 이루어지지 않았기 때문에 생각된다. 반면에 EGME에 대한 물의 물비가 50% 이상으로 제조한 Bi_2WO_6 산화물은 결정성이 높고 뚜렷한 꽃 모양의 형상을 가진 화합물을 생성시켜 광촉매 활성이 증가하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

EGME, GL, EG 및 물을 용매로 사용하여 Bi_2WO_6 산화물을 수열합성법으로 합성하였고 이들을 XRD, DRS, BET 및 SEM 등에 의해 특성분석을 하였다. 또한 제조된 촉매들을 사용하여 가시광선 조사 하에서의 로다민 B의 광분해 반응에서의 활성을 조사하였다. XRD의 분석 결과에 의하면 EGME 및 EG를 용매로 사용한 경우에는 Bi_2WO_6 의 결정화가 잘 이루어졌으며 SEM의 분석결과에서도 꽃 모양의 형상을 나타내었다. 모든 촉매들은 자외선 영역부터 440 nm보다 낮은 파장의 가시광 영역에서 강한 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. 180 °C에서 EGME를 용매로 사용하여 제조된 Bi_2WO_6 촉매가 가장 높은 광분해 활성을 나타내었으며, EGME에 비해 물의 물비가 50% 이상으로 제조한 경우에 높은 광촉매 활성을 보여주었다.

References

1. Konstantinou, I. K. and Albanis, T. A., "TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations," *Appl. Catal. B*, **49**, 1-14(2004).
2. 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).
3. 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).
4. Ye, D., Li, D. Z., Zhang, W., Sun, M., Hu, Y., Zhang, Y. and Fu, X., "A New Photocatalyst CdWO₄ Prepared with a Hydrothermal Method," *J. Phys Chem C*, **112**, 17351-17356(2008).
5. Zou, Z., Ye, J., Sayama, K. and Arakawa, H., "Direct Splitting of Water under Visible Light Irradiation with an Oxide Semiconductor Photocatalyst," *Nature*, **414**, 625-627(2001).
6. Fu, H., Pan, C., Yao, W. and Zhu, Y., "Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi₂WO₆," *J. Phys Chem C*, **109**, 22432-22430(2005).
7. Hu, S. P., Xu, C. Y. and Zhen, L., "Solvothermal Synthesis of Bi₂WO₆ Hollow Structures with Excellent Visible-light Photocatalytic Properties," *Mater. Lett.*, **95**, 117-120(2013).
8. Zhang, L., Wang, W., Zhou, L. and Xu, H., "Bi₂WO₆ Nano- and Micro-structures: Shape Control and Associated Visible-Light-Driven Photocatalytic Activities," *Small*, **9**, 1618-1625(2007).
9. Zhang, C. and Zhu, Y., "Synthesis of Square Bi₂WO₆ Nanoplates as High-Activity Visible-Light-Driven Photocatalysts," *Chem. Mater.*, **17**, 3537-3545(2005).
10. Zhang, L., Man, Y. and Zhu, Y., "Effects of Mo Replacement on the Structure and Visible-Light-Induced Photocatalytic Performances of Bi₂WO₆ Photocatalyst," *Catalysis*, **1**, 841-848(2011).
11. Shang, M., Wang, W. and Xu, H., "New Bi₂WO₆ Nanocages with High Visible-Light-Driven Photocatalytic Activities Prepared in Refluxing EG," *Crys. Grow. & Design*, **9**, 991-996(2009).
12. Verma, S., Joy, P. A., Kholam, Y. B., Potdar, H. S. and Deshpande, S. B., "Synthesis of Nanosized MgFe₂O₄ Powders by Microwave Hydrothermal Method," *Mater. Lett.*, **58**, 1092-1095(2004).
13. He, Z. Q., Shi, Y. Q., Gao, C., Wen, L. M., Chen, J. M. and Song, S., "BiOCl/BiVO₄ p-n Hetero-junction with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-light Irradiation," *J. Phys. Chem. C*, **118**, 389-398(2014).
14. Jung, W. Y. and Hong, S. S., "Synthesis of LaCoO₃ Nanoparticles by Microwave Process and Their Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation," *J. Ind. & Eng. Chem.*, **19**, 157-160(2013).