

## 졸-겔법으로 제조된 Bismuth ferrite의 가시광 광촉매 특성

박병건\* · 정경환\*\*†

\*광주여자대학교 식품영양학과  
62396 광주광역시 광산구 광주여대길 40

\*\*순천대학교 환경공학과  
57922 전남 순천시 중앙로 255

(2020년 3월 3일 접수, 2020년 4월 21일 수정본 접수, 2020년 4월 30일 채택)

## Visible Light Photocatalytic Properties of Bismuth Ferrite Prepared By Sol-Gel Method

Byung-Geon Park\* and Kyong-Hwan Chung\*\*†

\*Department of Food and Nutrition, Kwangju Women's University, 40, Gwangjuyeodae-gil, Gwangsan-gu, Gwangju, 62396, Korea

\*\*Department of Environmental Engineering, Suncheon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea  
(Received 3 March 2020; Received in revised form 21 April 2020; accepted 30 April 2020)

### 요 약

가시광 LED 빛에 반응하는 페로브스카이트형 bismuth ferrite (BFO) 광촉매 제조방법과 가시광 광촉매 반응 특성을 조사하였다. BFO는 졸-겔법에 따라 제조하였다. 제조된 BFO는 주로 BiFeO<sub>3</sub> 구조로 이루어져 있으며 Bi<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>39</sub> 구조도 포함한 나노 크기의 결정이 이루고 있었다. BFO 나노 결정은 약 600 nm까지 자외선과 가시광선을 흡수하는 것을 UV-visible 확산 반사 스펙트럼으로부터 확인하였다. 확산 반사 스펙트럼으로부터 구한 BFO의 밴드갭은 약 2.2 eV로 나타났다. 포름알데히드는 585 nm와 613 nm 파장의 가시광 LED 램프의 빛과 BFO 광촉매와의 광반응에 의하여 분해되어 제거되었다. BFO의 가시광 LED 빛에서 광촉매 활성은 BFO의 좁은 밴드갭에서 기인하는 것으로 보인다.

**Abstract** – The method for preparing a perovskite-type bismuth ferrite (BFO) photocatalyst which reacts to visible LED light and the characteristics of visible light photocatalysis were investigated. BFO was prepared according to the sol-gel method. The prepared BFO consisted mainly of BiFeO<sub>3</sub> structure and formed a nano-sized crystal including Bi<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>39</sub> structure. The BFO nano crystallines were identified from the UV-visible diffuse reflectance spectra to absorb UV and visible light up to about 600 nm. The bandgap of the BFO determined from the diffuse reflectance spectrum was about 2.2 eV. Formaldehyde was decomposed by the photoreaction of BFO photocatalysts with the visible light LED lamps with wavelengths of 585 nm and 613 nm. The narrow bandgap of BFO led to elicit BFO photocatalytic activity in visible LED light.

Key words: Bismuth ferrite, Photocatalyst, Visible light, Formaldehyde decomposition, LED lamp

### 1. 서 론

TiO<sub>2</sub>를 이용한 전극이 광 전기화학 반응에 의해 물을 수소와 산소로 분해하는 광화학 반응이 발견된 이래, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> 등 다양한 반도체 광촉매가 개발되었다[1-5]. 그 중에서도 TiO<sub>2</sub>는 화학적으로 안정하여 광촉매 반응에 많이 연구된 물질이다[6]. 그러나 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 양자 효율은 밴드갭(3.2 eV)이 커서 가시광 응답이 제한되므로 가시광선을 적용하는 광반응에 제약이 받는다. 따라서,

가시광선 조사 하에서 광촉매 활성을 갖는 가시광 감응 광촉매를 개발하는 것은 태양광을 이용한 수소 생산 및 유기물 분해에 의한 환경정화 기술 개발에 필수적이다. 그러나 가시광 감응 광촉매 개발은 아직 연구 단계에 머물고 있어 여전히 큰 도전 과제로 남아있다.

최근 가시광에서 광반응성이 높은 광촉매를 개발하기 위하여 TiO<sub>2</sub> 표면에 금속이나 비금속 이온 도핑, TiO<sub>2</sub>의 표면 민감성 향상, 밴드갭이 좁은 반도체와의 결합이나 TiO<sub>2</sub> 표면에 귀금속을 도핑하는 것과 같은 여러 방법으로 TiO<sub>2</sub>의 개질에 대해 많은 연구가 시도되었다[7-11]. TiO<sub>2</sub> 표면에 질소를 도핑하는 방법은 N의 p 상태와 O<sub>2p</sub> 상태의 혼합에 의해 밴드갭을 감소시키는데 효과적인 것으로 밝혀졌다[12]. TiO<sub>2</sub> 구조에 전이금속을 도핑하여도 광촉매 효율이 향상되었다. V, Cr, Fe, Mg, Co, Zn 및 Mo와 같은 전이 금속을 TiO<sub>2</sub> 격자에 도핑하면 적색 이동이 일어나면서 전이금속이 도핑된 TiO<sub>2</sub>

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: likeu21@hanmail.net

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.

광촉매의 광반응 활성이 향상되었다[13-17]. 도펀트를 혼입하면 밴드갭은 증가하거나 혹은 감소한다. TiO<sub>2</sub>에 Mn과 N이 함께 도핑된 TiO<sub>2</sub>의 빛 흡수 스펙트럼의 적색 이동은 전도 대역의 Ti3d 상태와 원자가 대역의 O2p 상태 사이에서 새로운 에너지 수준이 형성되어 밴드갭이 감소하는 현상이 나타난다[18].

비스무트 페라이트(Bismuth ferrite; BFO)는 강유전성, 강자성 및 강탄성 특성을 갖는 물질이다[19,20]. 이 재료는 데이터 저장 장치, 센서 및 태양광 발전 분야에 적용 가능성이 높아 주목을 받고 있다[21-23]. BFO는 ABO<sub>3</sub> 타입의 페로브스카이트 구조를 가지는 다강성 물질로 실온에서 강유전성과 강자성을 모두 보인다[24]. 최근에 BFO가 밴드갭이 좁고 광기전 효과가 커서 가시광선에서 우수한 광촉매 활성을 보이는 것으로 알려지면서 새롭게 주목을 받고 있다[25]. BFO는 화학적으로 안정하여 효율성이 높을 뿐만 아니라 BFO 나노 입자는 용액 내에서 쉽게 분리될 수 있는 자성 반도체 물질이라는 장점도 있다[26]. 또한, BFO의 광기전 효과는 광반응 동안 발생한 전자 캐리어의 재결합을 감소시킬 수 있어 반응 효율을 높일 수 있다[27,28]. BFO는 이러한 장점들로 인해 태양 에너지를 활용하여 오염된 폐수의 정화나 물로부터 수소를 생산하기 위한 가시광 광촉매로 관심을 모으고 있다[29-31]. 한편, BFO의 광촉매 활성을 향상시키기 위해 BFO 구조에 비스무트 대신 희토류 원소를 도핑하는 방법으로 BFO의 광촉매 활성을 증진시키는 방법이 연구되기도 하였다[32,33].

이 연구에서는 가시광 LED 빛에 반응할 수 있는 페로브스카이트 타입 BFO 가시광 감응 광촉매 제조방법과 가시광 광촉매 반응 특성을 제시한다. BFO 광촉매의 물리화학적 특성을 분석하고 광학 특성도 함께 조사하였다. BFO 광촉매를 유리 비드에 코팅하여 가시광 LED 빛과 BFO 광촉매에 의한 포름알데히드의 분해 제거 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. BFO 광촉매 제조

BFO는 졸-겔 반응에 의해 합성되었다. Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99%) 0.06 M과 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Duksan, 98.5%) 0.06 M을 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Duksan, 99%) 3.5 M에 혼합하여 반응시켰다. 이 혼합물을 80 °C에서 약 2시간 동안 교반시키며 반응시켜 BFO 졸을 얻었다. 여기에 polyethylene glycol 600 (Samchun, mean M.W.: 570-630) 10 mL를 주입하고 2시간 동안 교반시켜 최종적으로 BFO 졸을 제조하였다. 이 졸을 130 °C에서 하룻 동안 건조시켜 분말을 얻었다, 이 분말을 300 °C에서 1시간 동안 가열한 후 500 °C에 5시간 동안 소성시켜 BFO 나노 입자 분말을 얻었다, BFO가 코팅된 유리 비드를 얻기 위해 평균 직경 3 mm인 유리 비드 40 g을 BFO 졸에 1시간 담갔다 빼서 자연건조시켰다. 이러한 공정을 3회 반복한 후 130 °C에서 3시간 동안 건조시키고 500 °C로 유지되는 전기로에서 5시간 동안 소성시켰다. 소성 전과 후 유리 비드의 무게를 측정하여 계산된 유리 비드에 코팅된 BFO의 양은 1.15 wt%이었다.

### 2-2. 포름알데히드 분해 제거반응

가시광 조사 조건에서 광촉매의 포름알데히드 분해 반응 실험은 기상에서 수행하였다. 가시광 조사는 585 nm LED 램프(1.5 W)와 613 nm LED 램프(1.5 W)를 각각 2개씩 조합한 LED 램프(총 6 W)를

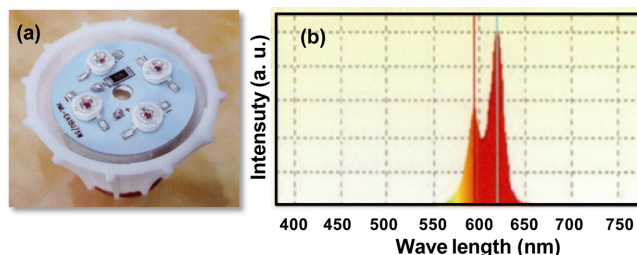


Fig. 1. (a) Photo of LED lamp and (b) light emission spectrum of the LED lamp.

사용하였다. Fig. 1(a)에 LED 램프 사진을 제시하였다. 585 nm 파장의 LED 램프 2개와 618 nm 파장의 LED 램프 2개가 각각 설치되었다. LED 램프의 전체 출력은 6 W이었다. Fig. 1(b)는 이 램프의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 발광 스펙트럼은 580 nm에서 640 nm 범위에서 발광하였으며, 585 nm와 618 nm에서 가장 강한 발광 스펙트럼을 보였다.

기상 포름알데히드 분해 실험은 외부 공기 유입이 차단된 플라스틱 상자(35×50×30 cm, V=52.5 L) 내부에 BFO가 코팅된 유리 비드를 원반 접시(d=10 cm)에 펼쳐 놓고 5 cm위에서 가시광 LED 램프를 설치하여 실험을 수행하였다. 실내온도를 20 °C로 유지하여 포름알데히드 분해 실험의 온도를 20 °C로 유지하였다. 유리 비드가 담긴 접시의 바닥은 알루미늄 호일을 깔아 빛의 반사를 유도하였다. 유리 비드가 담긴 접시의 아래 부분에서는 별도의 빛을 조사하지 않았다. 상자 내부에 포름알데히드 액체를 담은 비이커를 넣어 적정 시간 동안 포름알데히드 증기를 발생시키고 포름알데히드 용액을 제거한 후 내부 기체는 팬을 사용하여 순환시켰다. 포름알데히드의 초기 농도는 100 ppm에서 150 ppm사이로 조절하여 실험하였다. 상자 내 LED 램프를 켜고 광촉매 반응이 시작되면 반응시간이 경과함에 따라 상자 내 기체 샘플을 채취하여 HP-1 컬럼이 장착된 가스크로마토그래프(GC, Youngin, M650D)를 이용하여 포름알데히드 농도 변화를 분석하였다.

### 2-3. 분석

BFO 광촉매의 결정화도 및 구조는 Ni- 필터링된 CuKα X-선 방사선을 갖는 고분해능 X-선 회절분석기(Rigaku, D/Max Ultima III)를 사용하여 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴에 의해 조사되었다(λ=1.5405 Å). 광촉매의 형상 및 미세 구조는 주사 전자현미경(SEM; Hitachi, S-4700/EX-200)에 의해 조사하였다. 광촉매의 화학 성분은 에너지 분산형 X-선 분광기(NORANS Z-MAXII 350)를 사용하여 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)로 분석하였다. BFO 광촉매의 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼은 IRP resitge-21 분광계(Shimadzu)를 사용하여 측정하였다. 시료는 KBr로 희석하고 실온에서 400-4000 cm<sup>-1</sup>의 주파수 범위에서 측정하였다. 광촉매의 질소 흡착등온선은 액체 질소 온도에서 부피 흡착장치(Micromeritics, ASAP-2020)를 사용하여 측정하였다. 광촉매 시료는 120 °C에서 2시간 동안 전처리하여 질소 가스에 노출시켰다. 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방정식[34]을 적용하여 계산하였다.

BFO 광촉매에 대한 동시 열중량 분석(TGA) 및 시차 열분석(DTA) 측정은 130 °C에서 건조시켜 얻은 BFO 분말을 10 °C/min의

승온속도로 공기 분위기에서 TGA/DSC (Shimadzu, TGA-50/DSC-60) 기기를 사용하여 분석하였다. BFO 구성 원소의 결합상태는 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)로 조사하였다. XPS는 X-ray photoelectron spectrometer (VG, MultoLab2000)를 사용하여 조사하였다. Al K $\alpha$  X-ray를 사용하여 10<sup>-6</sup>-10<sup>-7</sup> Pa 압력 조건의 챔버에서 측정하였다. 기기의 분해능은 silver fermi edge를 사용하여 0.35 eV 범위에서 측정하였다. BFO의 빛 흡수 특성은 UV-visible diffusion reflectance spectroscopy (DRS; Shimadzu, UV-2510)를 이용하여 BaSO<sub>4</sub>를 반사 표준 물질로 사용하여 200-800 nm에서 BFO의 DRS 그래프를 얻었다. BFO의 광학 밴드갭은 이 결과로부터 Kubelka-M $\ddot{u}$ nk 이론[35]을 적용하여 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. BFO의 물리화학적 특성

Fig. 2는 BFO 졸을 130 °C에서 하루 동안 건조시킨 후 얻은 분말에 대해 측정된 XRD 패턴과 500 °C에서 5시간 소성한 BFO 나노 결정의 XRD 패턴을 보인 것이다. 130 °C에서 건조한 BFO의 XRD 패턴에서는 중간체인 Bi<sub>6</sub>Fe<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O 특성피크가 관찰되었다. 500 °C에서 소성하여 얻은 BFO 나노결정의 XRD 패턴은 특성 피크의 크기가 크고 예리한 특성 피크를 보였다. 중간체인 Bi<sub>6</sub>Fe<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O 특성피크는 보이지 않았다. 이 XRD 패턴의 2 $\theta$  위치에 나타난 특성피크는 주로 BiFeO<sub>3</sub>의 특성 피크를 보였으며 Bi<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>39</sub> 특성 피크도 약간 나타났다[36]. 이는 BFO 졸을 건조하고 500 °C에서 소성시켜 얻은 BFO 분말이 주로 BiFeO<sub>3</sub> 결정을 이루고 있으며 소량의 Bi<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>39</sub> 결정도 혼재함을 시사한다.

Fig. 3에 130 °C에서 하루 동안 건조시킨 후 얻은 BFO 분말과 500 °C에서 5시간 소성한 BFO 나노 결정의 SEM 이미지와 EDS

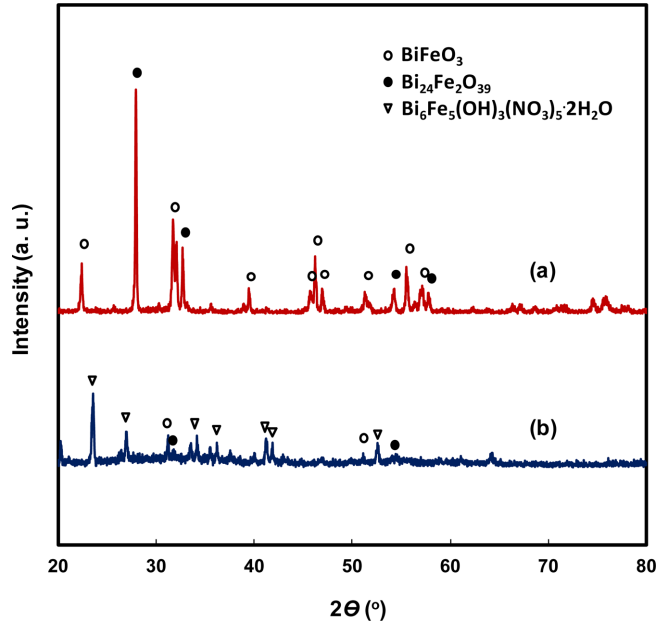


Fig. 2. XRD patterns of (a) BFO calcined at 500 °C for 5 h and (b) BFO heated at 130 °C for 1day.

결과를 보였다. SEM 이미지에서 BFO의 결정은 불규칙한 다각형 구조를 보였다. 결정크기는 약 50 nm 정도였으며 결정들은 서로 덩어리져 있었다. 결정의 크기나 형상은 열처리 온도와 상관없이 비슷하였다. EDS 결과에서도 BFO의 성분 분석 결과는 비슷하였다. EDS의 결과에서 Fe의 피크도 관찰되었다.

BFO의 TGA/DTA 열분석 결과를 Fig. 4(a)에 보였다. BFO 시료는 130 °C에서 건조하여 얻은 BFO 분말을 사용하였다. 온도가 높아짐에

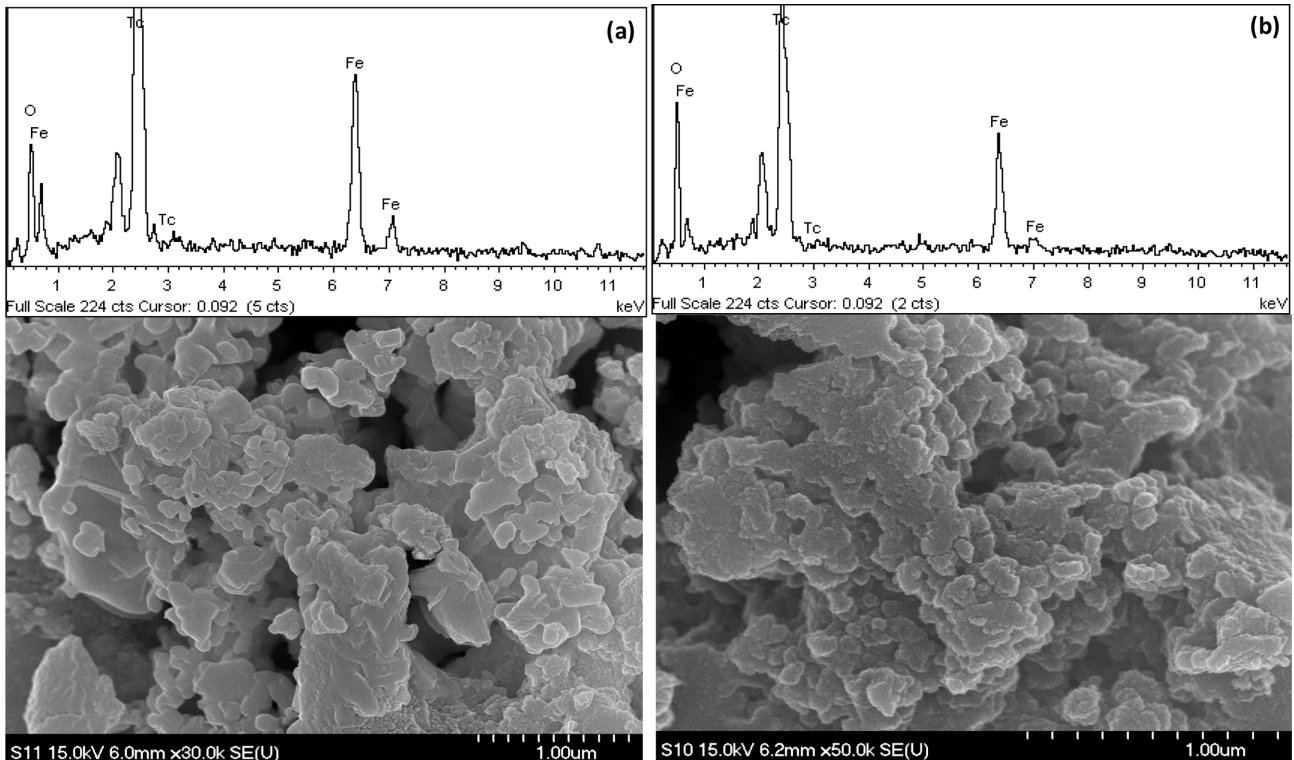


Fig. 3. SEM images and EDS results of (a) BFO calcined at 500 °C for 5 h and (b) BFO heated at 130 °C for 1day.

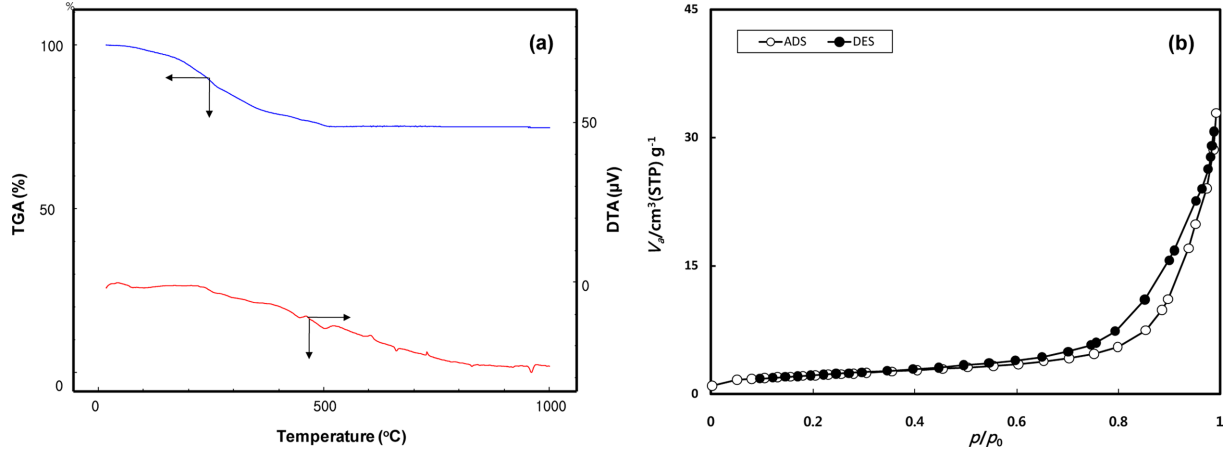


Fig. 4. (a) TGA/DTA result and (b) N<sub>2</sub> isotherm of BFO nanocrystallines.

따라 무게 감소가 서서히 일어나다가 500 °C 이상 온도에서는 더 이상 무게 감소가 일어나지 않았다. 무게 감소율은 약 25.5%였다. 이는 온도가 높아짐에 따라 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O와 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O의 화합물이 연소되어 무게 감소가 일어난 것으로 판단된다. 즉, BiFeO<sub>3</sub> 화합물의 합성과정에서 생성되는 Bi<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O 중간체 등이 연소되면서 일어난 무게 감소에 기인하는 것이다. 이는 XRD 패턴에서 확인된 바와 같이 130 °C에서 건조시켜 얻은 BFO에서는 Bi<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O 중간체 피크가 보였으나 500 °C로 소성한 BFO의 XRD 패턴에서는 나타나지 않아 이 온도 범위에서 연소된 것으로 확인되었다.

Fig. 4(b)는 BFO의 질소 흡착등온선을 보였다. 500 °C에서 소성한 BFO는 세공이 없는 미세 결정체의 전형적인 흡착탈착곡선의 형태를 보였다. 결정의 표면적은 7.6 m<sup>2</sup>/g으로 작았다.

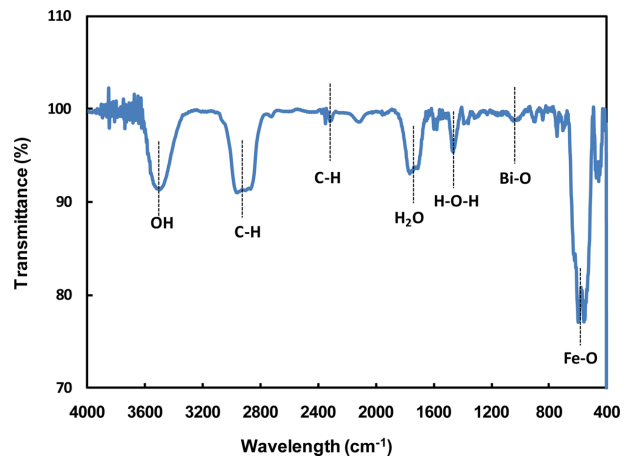


Fig. 5. FT-IR spectrum of BFO prepared by sol-gel method.

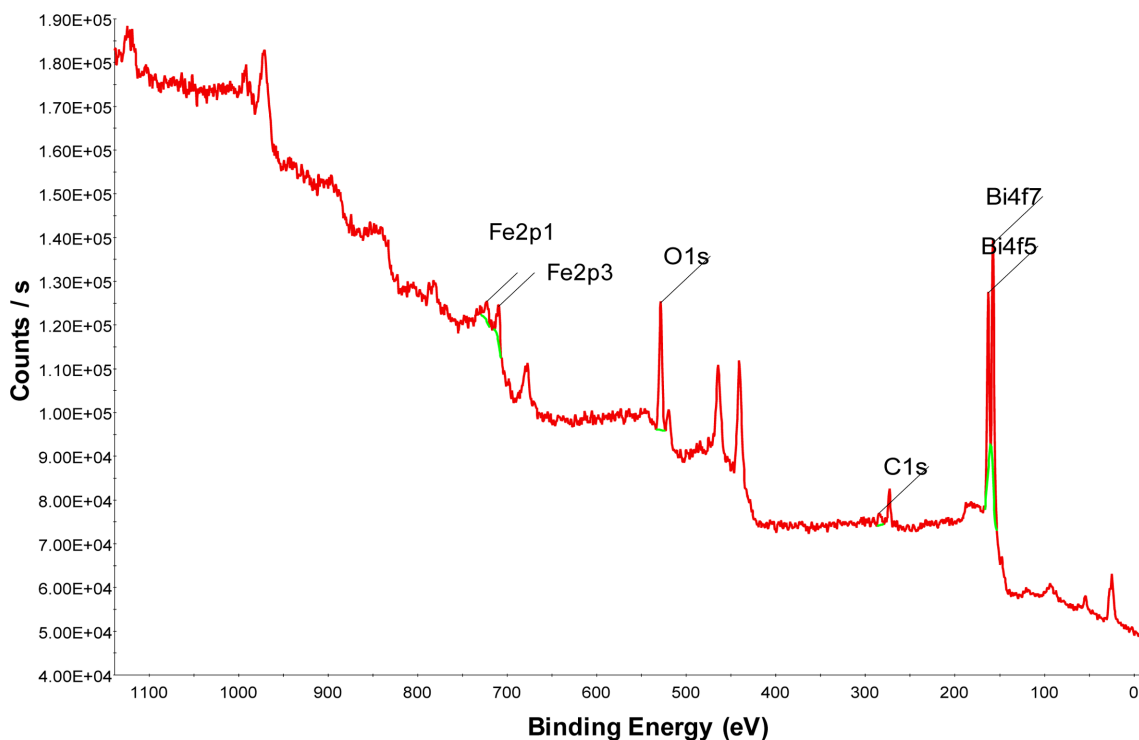


Fig. 6. XPS spectrum of BFO prepared by sol-gel method.

Fig. 5는 BFO의 FT-IR 분석 결과이다. 스펙트럼에서 457 및 594  $\text{cm}^{-1}$  위치에서의 밴드는 각각 Fe-O 연신 진동 및 Fe-O 굽힘 진동의 모드에 기인한다. 이는 페로브스카이트에서  $\text{FeO}_6$  팔면체가 나타내는 특성 밴드이다[37]. 약 1066  $\text{cm}^{-1}$ 의 밴드는 Bi-O 결합의 진동에 기인한다[38]. 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  영역의 광대역 밴드는  $\text{H}_2\text{O}$ 와 OH 결합 그룹의 대칭 및 비대칭 스트레칭의 결과이며, 1580-1600  $\text{cm}^{-1}$ 의 밴드는  $\text{H}_2\text{O}$ 의 굽힘 진동에 해당한다 [39]. 1383-1398  $\text{cm}^{-1}$ 에 나타나는 피크는 미량의 질산염( $\text{NO}_3^-$ )에 기인한다[40]. 1574  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 밴드는 H-O-H의 굽힘 진동에 해당한다. 2942  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 C-H 대칭 스트레칭에 의해 나타난다.

합성된 BFO 입자의 표면 상태를 조사하기 위하여 XPS를 측정하였다. Fig. 6은 BFO의 전체 XPS 스펙트럼을 보인 것이다. 이 스펙트럼에서는 Fe2p1과 Fe2p3 피크, O1s, C1s, Bi4f7과 Bi4f5 등 BFO 구성 원소의 피크가 모두 검출되었다. C1s 피크는 측량 스캔 스펙트럼에서 볼 수 있지만 표면에 흡착된 탄소는 복합물의 물리적 특성에 영향을 미치지 않는다[41]. Fig. 7에 BFO에 대한 Fe, Bi 및 O 원소의 XPS 스펙트럼을 보였다. Fe2p 코어 레벨의 분리된 스펙트럼이 관찰되었다. Fe2p3/2 및 Fe2p1/2의 특성 피크는 각각 결합 에너지 710.6 eV 및 724.7 eV 부근에서 관찰되며, 이는 BFO의 철이  $\text{Fe}^{3+}$  상태를 시사한다[39]. BFO(500)에서는 특성 피크 외에, 결합에너지 위치 719 eV에서 위성 피크가 약하게 나타났다. 이 위성 피크는 화합물 중 철이 3가 산화 상태를 의미하며 이로부터 BFO 나노 결정이 주로  $\text{BiFeO}_3$ 임을 확인할 수 있다[42]. O1s 스펙트럼에서 529.5 eV 부근에서 검출된 피크는  $\text{Fe}^{3+}$ 와 상호 작용하는 산소에 기인한다. Bi 원소 스펙트럼에서는 2개의 Bi 피크가 나타났다.  $\text{Bi}^{3+}$ 에 대한 158.6 eV 및 164.2 eV에서의 강한 피크는 Bi4f7/2 및 Bi4f5/2 피크이다. BFO에 존재하는 산소의 두 가지 화학적 상태를 나타내는 O1s XPS 스펙트럼을 보여준다. 결합에너지 위치 ~529.3 eV에서의 피크는 격자에 위치한 산소에 해당하고 ~531.3 eV에 위치한 피크는 표면에 화학흡착된 산소에 해당한다.  $\text{BiFeO}_3$  기반 화합물은 격자 결합으로 인해 표면에 생성되는 vacant 산소가 흡착되기 때문이다[43].

UV나 가시광선 흡수 에지(edge)가 반도체 촉매의 에너지 밴드와 관련이 있기 때문에 BFO의 광촉매 활성을 평가하기 위해서는 BFO 나노 입자의 광 흡수를 조사하는 것이 필요하다. Fig. 8(a)에 BFO 광촉매의 UV/visible 확산 반사 스펙트럼을 보였다. 이 스펙트럼에 의하면 BFO는 약 600 nm 부근까지 자외선 및 가시광선을 흡수하는 것으로 나타났다. BFO의 흡수 엣지는 약 565 nm이었다. BFO의 에너지 밴드갭은 Fig. 8(b)에 제시한 것처럼 광자 에너지에 대한 Kubelka-Munk 함수  $F(R)$ 의 제곱근 그래프에서 추정할 수 있다.  $(F(R))^{1/2}=0$ 으로 외삽된 접선으로부터 구한 밴드갭은 2.2 eV로 얻어졌다. BFO 나노 입자의 밴드갭은  $\text{TiO}_2$ 의 밴드갭(3.2 eV)보다 훨씬 좁아 가시광 영역에서도 광촉매 활성을 나타낼 수 있음을 시사한다.

### 3-2. BFO 광촉매의 가시광 반응 특성

Fig. 9(a)는 유리 비드에 코팅된 BFO 광촉매와 가시광 LED 램프에 의한 포름알데히드 분해 실험결과를 나타낸다. 그림에서 'light off'은 실험박스에 LED 램프를 설치하고 램프를 켜지 않은 채 시간의 변화에 따른 내부의 포름알데히드의 제거율을 나타낸 것이다. 즉, 광촉매 반응에 의해 분해 제거된 포름알데히드의 제거율이 아니라, 실험박스 내부 표면이나 램프의 표면에 흡착되어 제거된 포름알데히드의 농도 감소율이다. 광촉매 반응이 아닌 내부 벽면 흡착에 의한 포름알데히드의 잔존율은 60분까지는 선형적으로 감소하다가 이후 서서히 평형에 도달하는 형태를 보였다. 내부 흡착에 의한 자연적인 감소율은 약 28%이었다. 그림에서 'light on' 표시의 데이터는 이 실험에서 LED 램프를 켜서 광촉매 반응이 일어나며 따라 포름알데히드가 분해 제거되고 남은 잔존율을 나타낸 것이다. 반응시간이 경과함에 따라 포름알데히드의 농도는 선형적으로 감소하였다. 120분이 경과하면 포름알데히드가 약 80% 제거되었다. 내부흡착에 의한 자연감소율을 제하면 약 52%가 LED 램프의 빛과 유리 비드에 코팅된 BFO 광촉매와의 반응에 의해 제거된 것이다.

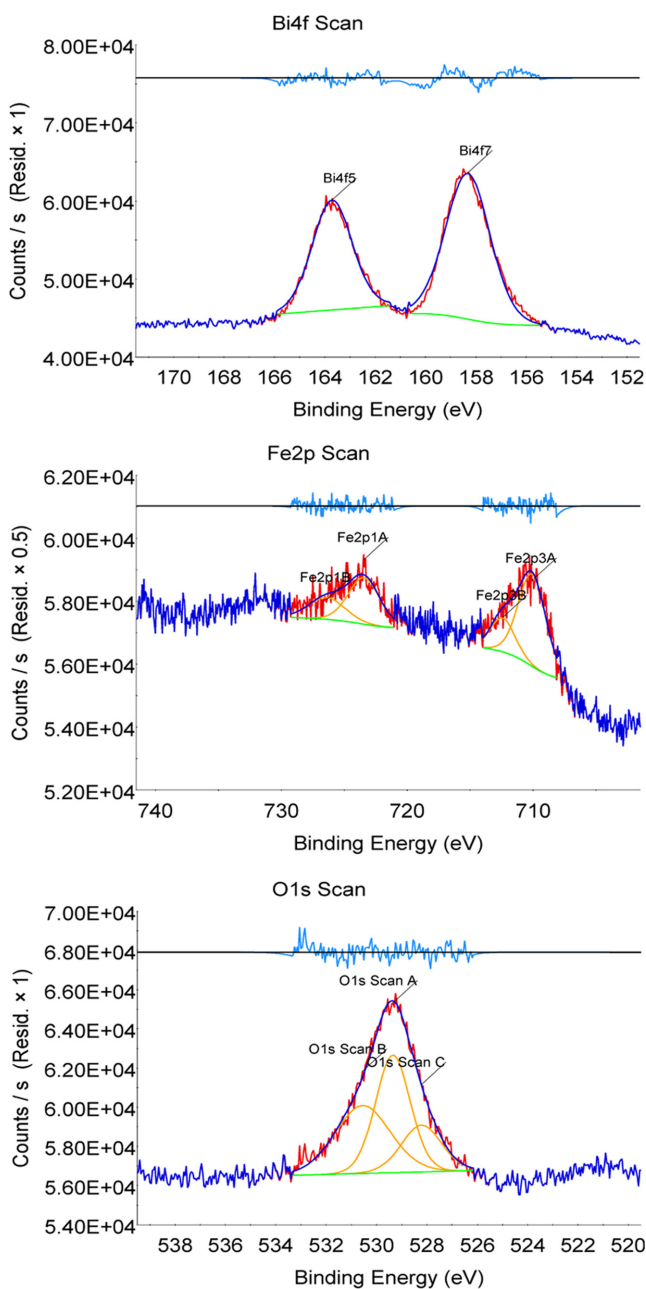


Fig. 7. XPS spectra of Bi, Fe, and O components for BFO nanocrystallines.

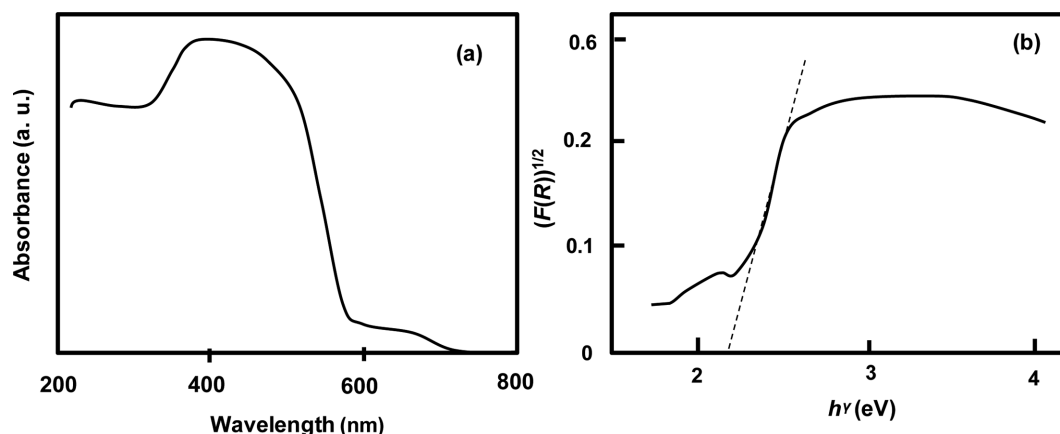


Fig. 8. (a) UV-vis DRS of the BFO nanocrystallines and (b) the square root of Kubelka-Munk functions  $F(R)$  versus photon energy.

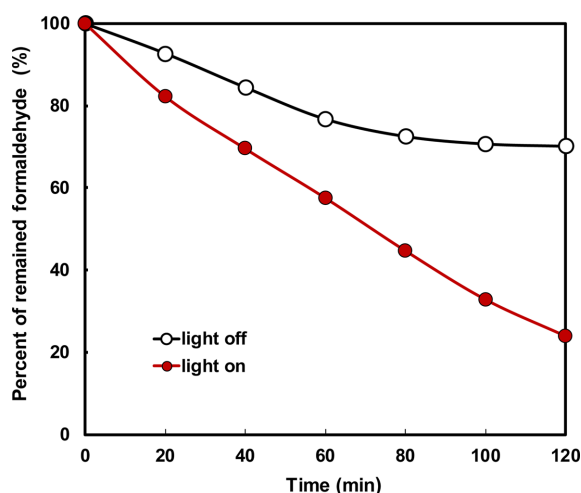


Fig. 9. Degradation of formaldehyde by photocatalytic decomposition with BFO photocatalyst and LED lamp.

#### 4. 결 론

BFO 페로브스카이트형 광촉매의 가시광에서 광촉매 특성을 조사하였다. 졸-겔법에 의해 제조된 BFO는 주로  $\text{BiFeO}_3$  구조를 이루고 있으며  $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$  구조도 포함한 나노 크기의 결정을 이루고 있었다. BFO 나노 결정의 UV-visible 확산 반사 스펙트럼으로부터 확인한 BFO의 빛의 흡수영역은 자외선 영역과 600 nm 부근까지의 가시광 영역으로 나타났다. 확산 반사 스펙트럼으로부터 구한 BFO의 밴드갭은 약 2.2 eV였다. 585 nm와 613 nm 파장의 가시광 LED 램프의 빛과 BFO 광촉매와의 광반응에 의하여 포름알데히드는 분해되어 제거되었다. BFO의 좁은 밴드갭이 가시광 LED 빛에서 BFO 광촉매 활성을 이끌어 낸 것으로 판단된다.

#### References

1. Fujishima, A., Honda, K., "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, **238**, 37-38(1972).
2. Yang, X. Y., Wolcott, A., Wang, G. M., Sobo, A., Fitzmorris, R. C., Qian, F., Zhang, J. Z. and Li, Y., "Nitrogen-doped ZnO Nanow-

- ire Arrays for Photoelectro Chemical Water Splitting," *Nano Lett.*, **9**, 2331-2336(2009).
3. Wolcott, A., Smith, W. A., Kuykendall, T. R., Zhao, Y. P. and Zhang, J. Z., "Photoelectrochemical Study of Nanostructured ZnO Thin Films for Hydrogen Generation From water Splitting," *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1849-1856(2009).
4. Zhang, Z., Hossain, M. F. and Takahashi, T., "Self-assembled Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Nanotube Arrays for Photoelectrocatalytic Degradation of Azo Dye Under Simulated Solar Light Irradiation," *Appl. Catal. B: Environ.*, **95**, 423-429(2010).
5. Weinhardt, L., Blum, M., Bar, M., Heske, C., Cole, B., Marsen, B. and Miller, E. L., "Electronic Surface Level Positions of  $\text{WO}_3$  Thin Films for Photoelectrochemical Hydrogen Production," *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3078-3082(2008).
6. Wu, H. and Zhang, Z., "High Photoelectrochemical Water Splitting Performance on Nitrogen Doped Double-wall  $\text{TiO}_2$  Nanotube Array Electrodes," *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 13481-13487(2011).
7. Tian, J., Leng, Y., Zhao, Z., Xia, Y., Sang, Y. and Hao, P., "Carbon Quantum Dots/hydrogenated  $\text{TiO}_2$  Nanobelt Hetero Structures and Their Broad Spectrum Photocatalytic Properties Under UV, Visible, and Near-infrared Irradiation," *Nano Energy*, **11**, 419-427(2015).
8. Sharotri, N. and Sud, D., "A Greener Approach to Synthesize Visible Light Responsive Nanoporous S-doped  $\text{TiO}_2$  with Enhanced Photocatalytic Activity," *New J. Chem.*, **39**, 2217-2223(2015).
9. Sharotri, N. and Sud, D., "Ultrasound-assisted Synthesis and Characterization of Visible Light Responsive Nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  Nanomaterials for Removal of 2-chlorophenol," *Desalin. Water Treat.*, **57**, 8776-8788(2016).
10. Zhang, L., Jing, D., She, X., Liu, H., Yang, D., Lu, Y., Li, J., Zheng, Z. and Guo, L., "Heterojunctions in g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2(\text{B})$  Nanofibers with Exposed (001) Plane and Enhanced Visible-light Photoactivity," *J. Mater. Chem. A*, **2**, 2071-2078(2014).
11. Zhang, M., Shao, C., Mu, J., Zhang, Z., Guo, Z., Zhang, P. and Liu, Y., "One-dimensional  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{TiO}_2$  Hierarchical Hetero Structures with Enhanced Photocatalytic Activity," *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, 605-612(2012).
12. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y., "Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides," *Science*, **293**, 269-271(2001).

13. Yamashita, H., Harada, M., Misaka, J., Takeuchi, M., Ikeue, K. and Anpo, M., "Degradation of Propanol Diluted in Water Under Visible Light Irradiation Using Metal Ion-implanted Titanium Dioxide Photocatalysts," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **148**, 257-261(2002).
14. Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúr, M. and Malatí, M. A., "Investigations of Metal-doped Titanium Dioxide Photocatalysts," *Appl. Catal. B*, **37**, 91-105(2002).
15. Kemp, T. J. and McIntyre, R. A., "Transition Metal-doped Titanium (IV) Dioxide: Characterization and Influence on Photodegradation of Poly(vinyl chloride)," *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 165-194(2006).
16. Kapoor, P. N., Uma, S., Rodriguez, S. and Klabunde, K. J., "Aerogel Processing of  $MTi_2O_5$  (M=Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Sn) Compositions Using Single Source Precursors: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Behavior," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **229**, 145-150(2005).
17. Rauf, M. A., Meetani, M. A. and Hisaindee, S., "An Overview on the Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in the Presence of  $TiO_2$  Doped with Selective Transition Metals," *Desalination*, **276**, 13-27(2011).
18. Jedsukontorn, T., Ueno, T., Saito, N. and Hunsom, M., "Narrowing Bandgap Energy of Defective Black  $TiO_2$  Fabricated by Solution Plasma Process and Its Photocatalytic Activity on Glycerol Transformation," *J. Alloys Compd.*, **757**, 188-199(2018).
19. Tokura, Y., Seki, S. and Nagaosa, N., "Multiferroics of Spin Origin," *Rep. Prog. Phys.*, **77**, 76501(2014).
20. Martin, L. W., Crane, S. P., Chu, Y.-H., Holcomb, M. B., Gajek, M., Huijben, M., Yang, C.-H., Balke, N. and Ramesh, R., "Multiferroics and Magnetoelectrics: Thin Films and Nanostructures," *J. Physics: Condensed Matter*, **20**, 434220-434233(2008).
21. Eerenstein, W., Mathur, N. D., Scott, J. F., "Multiferroic and Magnetoelectric Materials," *Nature*, **442**, 759-765(2006).
22. Yi, H. T., Choi, T., Choi, S. G., Oh, Y. S. and Cheong, S.-W., "Mechanism of the Switchable Photovoltaic Effect in Ferroelectric  $BiFeO_3$ ," *Adv. Mater.*, **23**, 3403-3407(2011).
23. Ji, W., Yao, K. and Liang, Y. C., "Bulk Photovoltaic Effect at Visible Wavelength in Epitaxial Ferroelectric  $BiFeO_3$  Thin Films," *Adv. Mater.*, **22**, 1763-1766(2010).
24. Catalan, G. and Scott, J. F., "Physics and Applications of Bismuth Ferrite," *Adv. Mater.*, **21**, 2463-2485(2009).
25. Yang, S. Y., Martin, L. W., Byrnes, S. J., Conry, T. E., Basu, S. R., Paran, D., Reichertz, L., Ihlefild, J., Adamo, C., Melville, A., Chu, Y. H., Yang, C. H., Musfeldt, J. L., Schlom, D. G., Ager, J. W. and Ramesh, R., "Photovoltaic Effects in  $BiFeO_3$ ," *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 062909(2009).
26. Li, S., Lin, Y.-H., Zhang, B.-P., Wang, Y. and Nan, C.-W., "Controlled Fabrication of  $BiFeO_3$  Uniform Microcrystals and Their Magnetic and Photocatalytic Behaviors," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2903-2908(2010).
27. Brody, P. S., "Large Polarization-dependent Photovoltages in Ceramic  $BaTiO_3 + 5$  wt.%  $CaTiO_3$ ," *Solid State Commun.*, **12**, 673-676(1973).
28. Ichiki, M., Morikawa, Y. and Nakada, T., "Electrical Properties of Ferroelectric Lead Lanthanum Zirconate Titanate as an Energy Transducer for Application to Electrostatic-optical Motor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6993-6996(2002).
29. Gao, F., Chen, X. Y., Yin, K. B., Dong, S., Ren, Z. F., Yuan, F., Yu, T., Zou, Z. G. and Liu, J. M., "Visible-light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic  $BiFeO_3$  Nanoparticles," *Adv. Mater.*, **19**, 2889-2892(2007).
30. Zhang, X., Lv, J., Bourgeois, L., Cui, J., Wu, Y., Wang, and H., Webley, P. A., "Formation and Photocatalytic Properties of Bismuth Ferrite Submicrocrystals with Tunable Morphologies," *New J. Chem.*, **35**, 937-941(2011).
31. Wang, X., Lin, Y., Zhang, Z. C. and Bian, J. Y., "Photocatalytic Activities of Multiferroic Bismuth Ferrite Nanoparticles Prepared by Glycol-based Sol-gel Process," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **60**, 1-5(2011).
32. Guo, R., Fang, L., Dong, W., Zheng, F. and Shen, M., "Enhanced Photocatalytic Activity and Ferromagnetism in Gd Doped  $BiFeO_3$  Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21390-21396(2010).
33. Soltani, T. and Lee, B.-K., "Novel and Facile Synthesis of Ba-doped  $BiFeO_3$  Nanoparticles and Enhancement of Their Magnetic and Photocatalytic Activities for Complete Degradation of Benzene in Aqueous Solution," *J. Hazard. Mater.*, **316**, 122-133(2016).
34. Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319(1938).
35. Kübelka, P. and Münk, F., "Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche," *Zeit. Für. Tech. Phys.*, **12**, 593-596(1931).
36. Vijayasundaram, S. V. and Kanagadurai, R., "Size Dependent Magnetic Properties of  $BiFeO_3$  Nanoparticles: A Multifunctional Material for Saving Energy," *Int. J. Chem. Tech. Res.*, **8**, 436-440(2015).
37. Rao, G. V. S., Rao, C. N. R. and Ferraro, J. R., "Infrared and Electronic Spectra of Rare Earth Perovskites: Ortho-chromites. Magnetites and Ferrites," *Appl. Spectrosc.*, **24**, 436-445(1970).
38. Yamaguchi, O., Narai, A., Komatsu, T. and Shimizu, K., "Crystallization and Transformation of Distorted Cubic  $PbTiO_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 256-257(1986).
39. Yang, H., Xian, T., Wei, Z. Q., Dai, J. F., Jiang, J. L. and Feng, W. J., "Size-controlled Synthesis of  $BiFeO_3$  Nanoparticles by a Soft-chemistry Route," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **58**, 238-243(2011).
40. Hua, K., Wang, W., Wang, Y., Xu, J., Jia, D., Lu, Z. and Zhou, Y., "Factors Controlling Pure-phase Multiferroic  $BiFeO_3$  Powders Synthesized by Chemical co-precipitation," *J. Alloys Compd.*, **509**, 2192-2197(2011).
41. Wang, X., Lin, Y., Ding, X. F. and Jiang, J. G., "Enhanced Visible-light-response Photocatalytic Activity of Bismuth Ferrite Nanoparticles," *J. Alloy Compd.*, **509**, 6585-6588(2011).
42. Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., Biesinger, M. C. and McIntyre, N. S., "Investigation of Multiplet Splitting of Fe 2p XPS Spectra and Bonding in Iron Compounds," *Surf. Interf. Anal.*, **36**, 1564-1574(2004).
43. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>.