

TiO₂ 기반의 광촉매 합성에서 아세트산 촉매제의 효과

이희라¹, 김기출^{2*}

¹부산대학교 재료공학과, ²목원대학교 식품제약학부

Effect of Acetic Acid Catalyst in Synthesis of TiO₂ Based Photo Catalyst

Hee-Ra Lee¹, Ki-Chul Kim^{2*}

¹Department of Materials Engineering, Pusan University

²Division of Food and Pharmaceutical Technology, Mokwon University

요약 이산화티탄 나노입자는 자외선 영역에서 높은 광촉매 활성도를 갖고 있는 화학적으로 안정하고, 독성이 없는 저가의 소재이다. 본 연구에서는 졸-겔 공정과 수열처리 공정을 접목하여 졸-겔 공정의 촉매반응 촉매제인 아세트산의 첨가량을 변화시키면서 TiO₂ 나노입자와 TiO₂@GO 나노복합체를 합성하였다. 합성된 TiO₂ 나노입자와 TiO₂@GO 나노복합체의 광촉매 활성도를 가시광선 영역과 자외선 영역에서 메틸렌 블루 용액의 광분해 실험으로 조사하였다. 그 결과, 아세트산이 첨가되지 않았을 때에는 아나타제 결정상과 루틸 결정상이 혼합된 TiO₂ 나노입자가 합성되었지만 아세트산이 첨가되면 순수한 아나타제 결정상의 TiO₂ 나노입자가 합성되었다. 또한 아세트산의 첨가량이 증가할수록 자외선 영역에서 TiO₂ 나노입자 및 가시광선 영역에서 TiO₂@GO 나노복합체에 대한 메틸렌 블루 용액의 광분해가 증가하였다. 이것은 아세트산의 첨가에 따라 결정성이 향상되고, 합성되는 TiO₂ 나노입자의 크기가 작아져서 비표면적이 증가하여 광촉매 활성도가 향상된 것에 기인한다. 아나타제 TiO₂@GO 나노복합체는 가시광선 영역 및 자외선 영역에서 높은 광촉매 활성도가 필요한 분야에 적용될 수 있을 것으로 전망된다.

Abstract Titanium dioxide nanoparticles (NPs) are low-cost materials with chemical stability, nontoxicity, and high photocatalytic activity in the ultraviolet range. In this study, TiO₂ NPs and TiO₂@GO nanocomposites(NCs) were synthesized using a hybridized sol-gel and hydrothermal process, adding different quantities of acetic acid to catalyze a condensation reaction in the sol-gel process. The photocatalytic activity of the TiO₂ NPs and TiO₂@GO NCs was investigated in the visible light and ultraviolet (UV) range with the photodegradation of a methylene blue (MB) solution. As a result, mixed anatase and rutile TiO₂ NPs were synthesized without acetic acid, whereas pure anatase TiO₂ NPs were synthesized after adding acetic acid. The photodegradation of a MB solution using TiO₂ NPs in the UV range and TiO₂@GO NCs in the visible light range increased as the acetic acid quantity was increased. This result was attributed to the enhanced crystallinity and increased photocatalytic activity due to the larger specific surface area of the decreasing TiO₂ NPs size after adding acetic acid. The anatase TiO₂@GO nanocomposites can be applied in fields requiring high photocatalytic activity in visible light and ultraviolet range.

Keywords : Aantase Nanoparticles, Acetic Acid, Graphene Oxide, Nanocomposites, Photocatalytic Activity

*Corresponding Author : Ki-Chul Kim(Mokwon University)

email: kckim30@mowkon.ac.kr

Received November 28, 2023

Accepted February 6, 2024

Revised December 28, 2023

Published February 29, 2024

1. 서론

제2차 세계대전 종전 이후 1950년대부터 세계 인구는 급격하게 증가하여 2017년 76억 명을 돌파하였고 지속적으로 증가하고 있으며[1,2], 도시화가 가속화됨에 따라 방대한 양의 생활하수가 발생하는 등 환경오염 문제가 심각하게 대두되고 있다[1-3]. 따라서 태양광이 조사되는 조건에서 유기오염 물질을 효과적으로 분해할 수 있는 고성능 광촉매의 개발이 시대적으로 요청되고 있다[3-5].

이산화티탄(TiO_2 : titanium dioxide, 이하 TiO_2) 나노입자는 화학적으로 안정하고, 독성이 없는 저가의 소재로서 자외선 영역에서 높은 광촉매 활성도(photocatalytic activity) 특성을 갖기 때문에 주목받고 있는 광촉매 물질이다[3-6]. TiO_2 나노입자는 수열합성법(hydrothermal method), 졸-겔 공정(sol-gel process), 에멀전법(emulsion method), 기상증착법(vapor deposition method) 등 다양한 방법으로 합성할 수 있다. 특히 합성방법에 따라 열역학적으로 안정한(stable) 루틸 결정상(rutile phase, tetragonal structure)과 열역학적으로 준안정적(metastable)인 아나타제 결정상(anatase phase, tetragonal structure) 및 브루카이트 결정상(brookite phase, orthorhombic structure) 등으로 합성할 수 있다. 또한, 구형의 나노입자(nanoparticle), 1차원의 나노와이어(nanowire) 및 나노막대(nanorod) 등 형상을 제어할 수 있으며, 결정구조에 따라 서로 다른 특성을 나타낸다[3-8]. 일반적으로 TiO_2 의 광촉매 활성도는 소재의 결정구조와 결정크기(crystallite size), 비표면적(specific surface area), 기공구조(pore structure) 등에 영향을 받는다[3]. 아나타제 결정상은 3.2 eV의 광학적 밴드갭(band gap) 에너지를 가지고 있어 3.0 eV의 밴드갭 에너지를 갖고 있는 루틸 결정상보다 밴드갭 에너지가 높지만 빛에 의해 생성된(photo-generated) 전자-홀 쌍의 재결합률(electron-hole pairs recombination rate)이 루틸 결정상 보다 낮으며, 결정립 크기(grain size)가 루틸상보다 작아서 높은 비표면적 특성을 갖기 때문에 광촉매 활성도가 우수하다[3-5]. 따라서 아나타제 결정상의 TiO_2 는 높은 광촉매 활성도가 필요한 다양한 분야에 활용되고 있다[3-8]. 특히 최근에 그린 수소(green hydrogen, 지구온실가스의 발생 없이 수소를 생산하는 방법) 생산을 위한 물분해(water splitting)의 광전기화학 전지(photoelectrochemical cell)의 광전극으로 TiO_2 나노소재가 활용되면서 매우 큰 주목을 받고

있다[4,6].

수열합성 공정은 TiO_2 나노입자를 손쉽게 합성할 수 있지만 하나의 결정상보다는 아나타제, 루틸, 브루카이트 결정상들이 혼재되어 합성되며, 나노입자의 크기도 불균일한 특징이 있다[3,4]. 졸-겔 공정은 수열합성법과 비교하여 상대적으로 낮은 온도(보통 100 $^{\circ}\text{C}$ 이하)에서 TiO_2 나노소재를 용이하게 합성할 수 있다. 특히 가수분해 후 축합공정의 촉매제로 유기산(organic acid)을 사용하면, 단일상의 TiO_2 나노입자를 용이하게 합성할 수 있다고 보고되었다[5]. 또한 졸-겔 공정은 합성온도, 촉매제, 합성시간 등의 공정변수를 조절하여 결정상과 결정의 크기 등을 쉽게 조절할 수 있기 때문에 TiO_2 나노입자의 합성에 일반적으로 사용되고 있다[5,7].

태양에서 지구로 입사하는 태양광은 다양한 파장의 전자기파를 포함하고 있다. 하지만 오존층(O_3)에서 높은 에너지를 가지고 있는 자외선(UV: Ultra Violet, 이하 UV)을 대부분 흡수하여 지구 표면에 도달하는 태양광은 적외선(infrared) 53%, 가시광선(visible light) 39%, 자외선 8%로 구성되어 있다[9]. 따라서 TiO_2 나노소재 기반의 광촉매를 활용하여 유기 오염물질을 분해하거나 물분해에 의해 수소를 생산하기 위해서는 태양광에서 구성 비율이 높은 가시광선과 자외선 영역에서 모두 광촉매 활성도가 높은 광촉매의 개발이 필요하다.

TiO_2 나노소재의 광촉매 성능은 빛으로부터 생성된 전자-홀 쌍(photogenerated electron-hole pairs)의 빠른 재결합 때문에 감소한다[10,11]. 광촉매 성능을 향상시키기 위하여 빛에 의해 TiO_2 나노소재에서 생성된 전자-홀 쌍의 재결합을 억제하는 다양한 방법이 연구되었는데, TiO_2 나노소재와 CdS, Bi_2WO_6 와 같은 반도체 물질이나 그래핀(graphene)과 같은 탄소질의 소재(carbonaceous substance)로 이형접합 나노구조(heterojunction nanostructure)를 형성시키면 TiO_2 나노소재에서의 전자-홀 쌍의 재결합률을 감소시킬 수 있다[10,11]. 그래핀은 탁월한 전기전도도, 우수한 광학적인 투명성, 높은 비표면적 등의 특성을 보유하고 있기 때문에 TiO_2 나노소재 광촉매의 지지물질(support material)로 적합하다[6,10,11]. 특히 그래핀 층에서 빛에 의해 생성된 전자가 TiO_2 나노입자로 전달되는 속도가 TiO_2 나노입자에서의 전자-홀 쌍의 재결합보다 빠르게 진행되기 때문에 빛에 의해 생성된 전자-홀 쌍의 재결합이 지연된다[10]. 또한 가시광선 영역에서 그래핀 층에서 빛에 의해 생성된 전자가 TiO_2 나노소재로 빠르게 이동하기 때문에 가시광선 영역에서도 TiO_2 나노소재와

그래핀의 이형접합 구조에서는 높은 광촉매 활성도가 가능하다[10].

따라서 본 연구에서는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 졸-겔 공정과 수열처리 공정을 접목하여 TiO₂ 나노입자를 합성하였다. 즉 가수분해 후 축합반응의 촉매제인 아세트산(acetic acid)의 첨가량을 변화시키면서 합성되는 TiO₂ 나노입자의 결정성을 조사하였다. 또한 Hummer's 방법으로 합성된 그래핀 산화물(GO: Graphene Oxide, 이하 GO) 나노시트 위에 아나타제 상의 TiO₂ 나노입자가 결합되도록 수열처리하여 자외선 영역에서 뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 광촉매 활성도가 높은 아나타제 TiO₂@GO 나노복합체(nanocomposites)를 합성하였고, 자외선과 가시광선 영역에서 광촉매 활성도에 대하여 조사하였다.

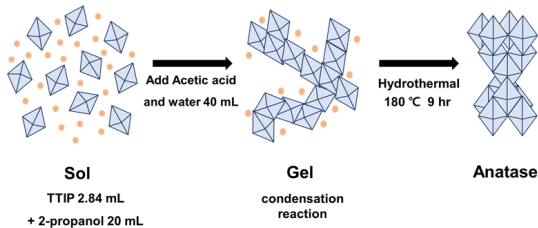


Fig. 1. Schematic diagram of synthesis process for anatase TiO₂ nanoparticles with adding acetic acid catalyst

2. 실험방법

졸-겔 공정에서 가수분해 후 축합공정의 촉매제로 사용되는 산(acid)의 종류에 따라 합성되는 TiO₂ 나노입자의 결정상이 영향을 받는 것으로 보고되었다[5,7]. 특히 HNO₃, HCl과 같은 무기산(inorganic acid)을 사용하면 가수분해 과정과 축합과정이 빠르게 진행되며, 아나타제, 루틸, 브루카이트 결정상이 혼재되어 합성되는 반면[7], 아세트산(acetic acid)과 같은 유기산(organic acid)을 사용하면 가수분해 과정과 축합과정이 느리게 진행되며[7], 다른 결정상이 혼합되지 않고 아나타제 결정상만의 TiO₂ 나노입자가 합성됨이 보고되었다[5,7]. 따라서 본 연구에서는 Fig. 1에 나타낸 것처럼, 졸-겔 공정과 수열처리 공정을 접목하여 TiO₂ 나노입자를 합성하였다. 특히 축합공정의 촉매제로 첨가되는 아세트산의 양을 변화시키면서 TiO₂ 나노입자를 합성하고, 광촉매 활성도를 조사하였다.

아나타제 결정상의 TiO₂ 나노입자를 합성하기 위하여 2-propanol(Samchun, 99.5%) 20 ml에 Ti(SO₄)₂ (Samchun, 99%) 2.84 ml를 첨가하여 상온에서 30분 동안 300 rpm으로 교반하여 가수분해를 진행하였고, 탈이온수(DI water: De-Ionized water, 이하 DI water) 40 ml를 한 방울씩(drop wise) 천천히 첨가하여 침전물이 생성되는지 확인한 후 60분 동안 300 rpm으로 상온에서 교반하였다. 이때 아세트산(Samchun, 99.5%)을 0 ml, 3 ml, 9 ml로 다르게 첨가하고 20분간 교반하여 peptization 과정을 거친 후 테플론 컵에 혼합액을 옮겨 담고 autoclave를 이용하여 180 °C에서 9시간 동안 수열처리 하였다. 수열처리 후 6,000 rpm에서 10분간 원심분리하고, 다량의 에탄올과 DI water로 용매와 아세트산의 잔유물을 세척한 다음 70 °C의 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다.

TiO₂@GO 나노복합체를 합성하기 위해 우선, GO를 Hummer's 방법으로 합성하였다. graphite flake (Sigma Aldrich, 99% carbon, 100 mesh) 2g과 NaNO₃ (Duksan, 99%) 2g, 그리고 H₂SO₄(Samchun, 95.0%) 96 ml를 0 °C의 ice bath에서 혼합하고 10분간 교반하였다. 이후 KMnO₄(Samchun, 90%) 12g을 천천히 첨가하고 0 °C 조건에서 90분동안 300 rpm으로 교반시킨 다음, ice bath를 제거하고 35 °C의 water bath에서 2시간 동안 추가로 교반하였다. water bath를 제거한 후에 DI water 80ml를 30분에 걸쳐 천천히 첨가하여 반응물을 희석시켰다. 추가로 DI water 200 ml를 첨가하여 완전히 희석시킨 후 천천히 교반하면서 H₂O₂(Samchun, 34.5%) 10 ml를 반응물에 첨가하고 2 시간동안 ultrasonic bath에서 sonication을 진행하여 초음파 박리과정을 진행하였다. 이후에 16,000 rpm으로 10분간 원심분리하고 다량의 DI water를 이용하여 pH 7이 될 때까지 세척을 진행하였다. GO 현탁액(suspension)을 얻기 위하여 3,000 rpm의 저속으로 35분간 원심분리 후 상등액을 취하여 5,000 rpm에서 5분간 추가로 원심분리를 진행하였다. 수득된 물질을 70 °C 오븐에서 5시간동안 건조하였다.

GO 나노시트 위에 아나타제 TiO₂ 나노입자가 결합된 아나타제 TiO₂@GO 나노복합체를 합성하는 과정은 다음과 같다. 2-propanol(Samchun, 99.5%) 20 ml에 Ti(SO₄)₂(Samchun, 99%) 2.84 ml를 첨가하여 상온에서 30분 동안 300 rpm으로 교반한 다음, 건조된 GO를 0.5 mg/ml의 농도로 DI water에 재분산시킨 GO 용액 40 ml를 가수분해된 용액에 한 방울씩 천천히 첨가한 뒤

60분 동안 300 rpm으로 상온에서 교반하였다. 이때 아세트산을 0 ml, 3 ml, 9 ml로 다르게 첨가하였다. 혼합물을 테플론컵에 옮긴 후, autoclave를 이용하여 180 ℃에서 9시간 동안 수열처리 하였다. 이후에 6,000 rpm에서 10분간 원심분리하고, 다량의 에탄올과 DI water로 세척한 다음 70 ℃의 오븐에서 12시간 동안 건조시켰다.

합성된 아나타제 TiO₂ 나노입자와 아나타제 TiO₂@GO 나노복합체의 광촉매 활성도를 확인하기 위하여 가시광선과 파장 254 nm의 UV를 조사하면서 메틸렌 블루(MB: Methylene Blue, 이하 MB) 용액의 광분해 실험을 진행하였다. 우선 methylene blue trihydrate (Samchum, 97.0%) 0.01 g과 DI water 0.5 L를 혼합한 후 상온에서 30분 동안 300 rpm으로 교반하여 20 ppm의 MB 용액을 제조하였다. MB 용액 0.05 L에 TiO₂ 나노입자 또는 TiO₂@GO 나노복합체 0.125 g을 첨가하고 sonication 공정으로 균일하게 분산시킨 후, 400 rpm에서 10분 동안 추가로 교반하여 MB 용액에 나노파우더가 충분히 균일하게 분산되도록 하였다. 가시광선 영역에서의 광분해실험은 5 watt의 LED lamp를 이용하여 진행하였고, UV 영역에서의 광분해실험은 6 watt의 파장 254 nm의 UV 광원을 이용하여 수행하였다. 이때 광원과 시료의 거리는 10 cm로 동일하였다. 광분해 실험의 모든 과정은 암막조건에서 실시되었으며, 빛을 조사하기 전에 시료를 채취하여 원심분리하고 UV-visible spectrophotometer로 흡광도를 측정하였다(0 min 시료). 가시광선과 UV를 일정시간 조사한 뒤 동일한 과정으로 시료를 채취하고 원심분리 후 흡광도를 측정하여 MB 용액의 광분해 정도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2에 Hummer's 방법으로 합성된 GO와 졸-겔 공정과 수열처리 공정이 적용된 방법으로 합성된 TiO₂ 나노입자 및 TiO₂@GO 나노복합체의 표면형상을 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)으로 분석한 결과를 나타내었다. Hummer's 방법에 의해서 GO 나노시트가 얇은 형태로 잘 합성된 것을 Fig. 2 (a)에서 확인할 수 있고, TiO₂ 나노입자도 작고 균일한 형태로 잘 합성된 것을 Fig. 2 (b)에서 확인할 수 있다. 또한 Fig. 2 (c)에서는 GO 나노시트 표면 위에 TiO₂ 나노입자가 균일하게 잘 결합되어 있는 것을 확인할 수 있다.

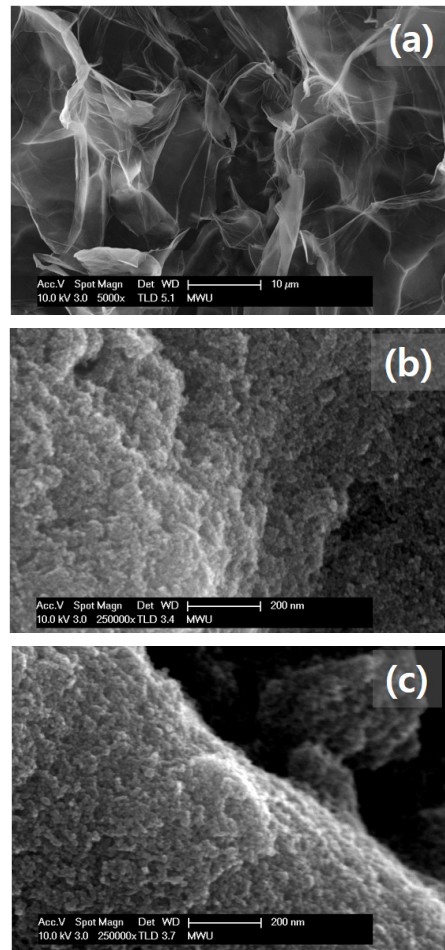


Fig. 2. FE-SEM images of (a) graphene oxide synthesized by Hummer's method, (b) anatase TiO₂ nanoparticles synthesized by hydrothermal method with adding acetic acid of 9 ml and (c) anatase TiO₂@GO nanocomposites synthesized by hydrothermal treatment with adding acetic acid of 9 ml

합성된 TiO₂ 나노입자와 TiO₂@GO 나노복합체의 결정학적 특성은 Raman 분광학(Raman spectroscopy) 분석과 X선 회절(X-Ray Diffraction, 이하 XRD) 분석으로 확인하였다. Fig. 3의 Raman 분석결과에서 파수 145 cm⁻¹, 390 cm⁻¹, 512 cm⁻¹, 및 635 cm⁻¹ 근처에서 관찰되는 Raman peak들은 각각 아나타제 TiO₂ 나노입자의 E_g, B_{1g}, A_{1g} + B_{1g}, E_g 모드에 해당하는 피크들이다[11]. 또한 파수 1355 cm⁻¹와 1600 cm⁻¹ 근처에서 관찰되는 피크는 그래핀 옥사이드 나노시트의 D band와 G band에 기인하는 피크이다. D band는 그래핀의 edge 또는 in-plane sp³ defect와 disordered carbon에

기인하는 피크이며, G band는 탄소원자들이 sp² 결합으로 정렬되어 in-plane vibration할 때 나타나는 피크이다[11]. Raman 분광학 분석으로부터 첨가되는 아세트산의 양과 무관하게 아나타제 TiO₂ 나노입자와 아나타제 TiO₂@GO 나노복합체가 잘 합성된 것을 확인할 수 있다.

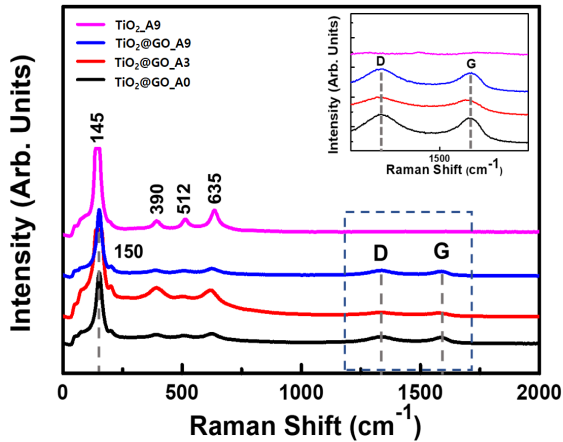


Fig. 3. Raman spectra of anatase TiO₂ nanoparticles and anatase TiO₂@GO nanocomposites with adding acetic acid of different quantity. A0, A3 and A9 denote adding acetic acid quantity of 0 ml, 3 ml, 9 ml, respectively

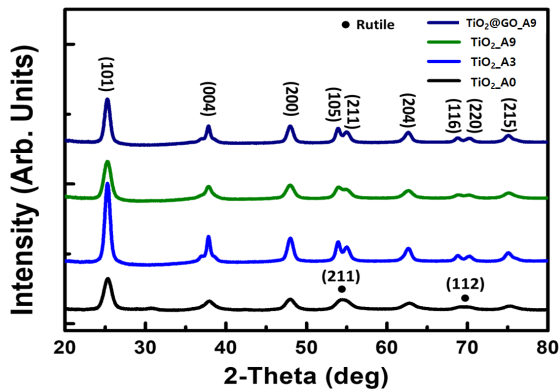
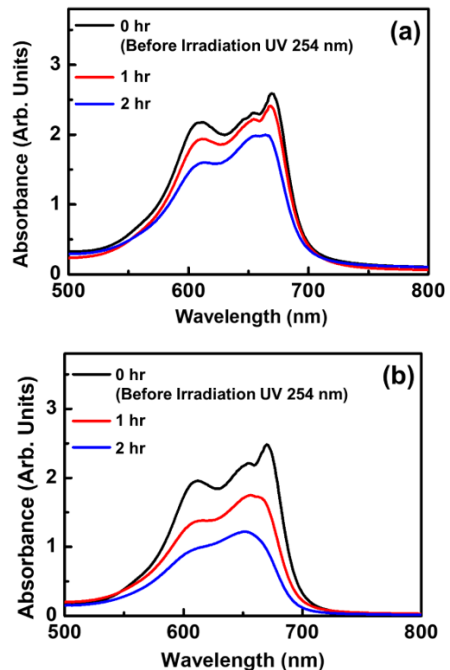


Fig. 4. XRD pattern of anatase TiO₂ nanoparticles and anatase TiO₂@GO nanocomposites with adding acetic acid of different quantity. A0, A3 and A9 denote adding acetic acid quantity of 0 ml, 3 ml, 9 ml, respectively

촉매제 아세트산의 첨가량을 달리하여 180 °C에서 9 시간 동안 수열합성 된 TiO₂ 나노입자와 TiO₂@GO 나노복합체의 결정성을 보다 상세하게 분석하기 위하여

XRD 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. XRD 분석에서 TiO₂ 나노입자의 결정상은 ICDD (International Center for Diffraction Data, 이하 ICDD) No. 98-000-5224(아나타제), ICDD No. 00-001-1292(루틸), ICDD No. 00-003-0380(브루카이트)로 확인하였다. 졸-겔 공정으로 합성된 TiO₂ 나노입자는 합성조건에 따라 순수한 단일 결정상으로 합성될 수도 있지만, 보통은 여러 결정상이 혼재되어 합성된다[5,6,12]. 특히 200 °C에서 12시간 동안 수열합성된 TiO₂ 나노입자의 경우, 아나타제 상이 79.2%, 루틸상이 20.8% 비율로 합성됨을 보고하였고[6], 본 실험에서도 크게 다르지 않았다. 즉 아세트산을 첨가하지 않고 수열처리하여 합성된 TiO₂ 나노입자는 (Fig. 4에서 맨 아래에 위치하고 있는 검은색 실선) 대부분 아나타제 상이었으며, 미량의 루틸상이 혼재되어 합성되었다[6]. 하지만 아세트산을 3 ml, 또는 9 ml 첨가하여 합성된 TiO₂ 나노입자 또는 TiO₂@GO 나노복합체의 결정상은 모두 아나타제 결정상으로 분석되어, Leyva-Porras et al.이 보고한 선행연구결과와 일치하는 결과를 나타내었다[5].



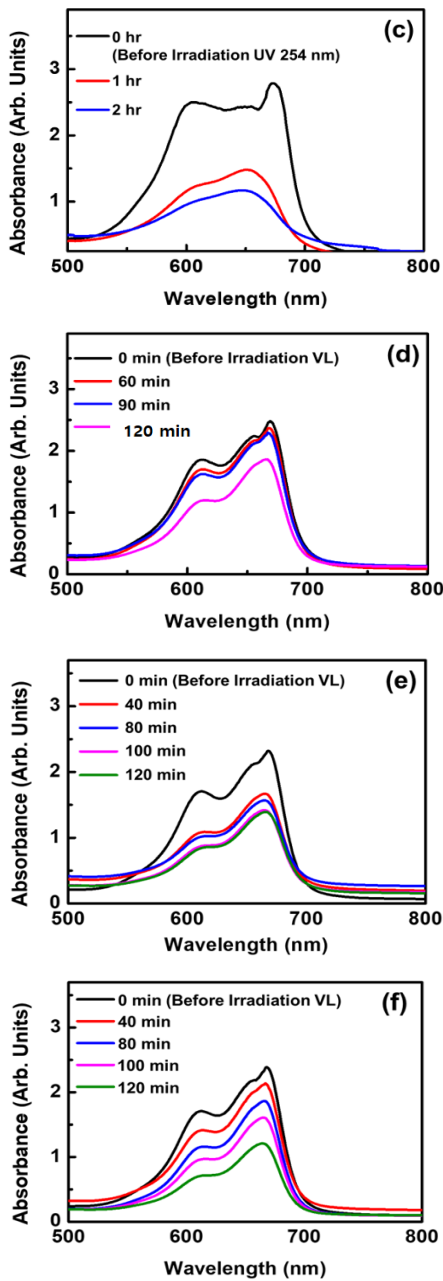


Fig. 5. UV-visible absorbance of methylene blue (MB) dye as function of exposure time (a) MB mixed $\text{TiO}_2\text{-A0}$, (b) MB mixed $\text{TiO}_2\text{-A3}$, (c) MB mixed $\text{TiO}_2\text{-A9}$, (d) MB mixed $\text{TiO}_2\text{@GO-A0}$, (e) MB mixed $\text{TiO}_2\text{@GO-A3}$ and (f) MB mixed $\text{TiO}_2\text{@GO-A9}$. (a-c) under UV irradiation of wavelength 254 nm and (d-f) under visible light (VL) irradiation. A0, A3, and A9 denote adding acetic acid quantity of 0 ml, 3 ml, 9 ml, respectively

졸-겔 공정에서 축합반응의 촉매제인 아세트산의 양을 다르게 첨가하여 합성된 아나타제 TiO_2 나노입자와 아나타제 $\text{TiO}_2\text{@GO}$ 나노복합체의 광분해 활성도를 확인하기 위하여 MB 용액의 광분해 실험을 진행하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 즉 아나타제 TiO_2 나노입자가 분산된 MB 용액에 파장 254 nm의 UV를 조사하고, 조사되는 시간에 따라 MB 용액이 분해되는 정도를 Fig. 5 (a-c)에 나타내었고, 아나타제 $\text{TiO}_2\text{@GO}$ 나노복합체가 분산된 MB 용액에 가시광선을 조사하면서 MB 용액이 분해되는 정도를 Fig. 5 (d-f)에 나타내었다. 자외선 및 가시광선이 조사되지 않은 상태에서 흡광도 그래프의 최대값을 100%로 정하고, UV 및 가시광선이 조사됨에 따라 측정되는 흡광도의 최대값을 상대적으로 환산하여 MB 용액이 분해되는 정도를 백분율(%)로 계산하였다. Fig. 5 (a-c)를 보면 아나타제 TiO_2 나노입자의 경우, 아세트산이 첨가되는 양 0 ml, 3 ml, 9 ml에 대하여 파장 254 nm의 UV가 조사되는 환경에서 2시간동안 MB 염료는 각각 27%, 62%, 68%가 분해되었다. 즉 아세트산의 첨가량이 증가할수록 MB 용액의 광분해도가 증가하였다. Fig. 5 (d-f)를 보면 아나타제 $\text{TiO}_2\text{@GO}$ 나노복합체의 경우, 아세트산이 첨가되는 양 0 ml, 3 ml, 9 ml에 대하여 가시광선이 조사되는 환경에서 2시간동안 MB 염료는 각각 28%, 41%, 53%가 분해되어, 역시 아세트산의 첨가량이 증가할수록 MB 용액의 광분해도가 증가하였다.

일반적으로 TiO_2 나노입자의 광촉매 활성도는 소재의 결정구조와 결정크기 및 비표면적 등에 영향을 받는다 [3]. 상온 및 80 ℃의 낮은 온도에서 아세트산의 첨가량을 변화시키면서 졸-겔 공정으로 TiO_2 나노입자를 합성하여 아세트산의 첨가에 따른 결정성과 나노입자의 크기를 연구한 Leyva-Porras et al.이 보고한 선행연구 결과를 참고하면, 아세트산이 첨가되면 결정성이 향상되어 100% 아나타제 결정상으로 합성되었고, 아세트산의 첨가량이 증가할수록 합성되는 아나타제 TiO_2 나노입자의 크기도 감소하였다. 즉 80 ℃에서 졸-겔 공정으로 합성된 TiO_2 나노입자의 경우, 아세트산이 첨가되지 않은 상태에서는 86%의 아나타제 결정상과 14%의 브루카이트 결정상이 혼재되어 합성되었으며, 결정크기도 평균 4.6 nm이었으나 아세트산을 9 ml 첨가하여 졸-겔 공정으로 합성된 TiO_2 나노입자는 100% 아나타제 결정상이었으며, 결정크기도 평균 3.7 nm이었다고 보고하고 있다[5]. 본 연구결과도 Leyva-Porras et al.이 보고한 결과와 일치하여 아세트산이 첨가되면 아나타제 결정상의 TiO_2

나노입자가 합성되었으며, 아세트산의 첨가량이 증가할수록 아나타제 TiO₂ 나노입자의 크기가 작아져 비표면적이 증가하고, 그 결과 MB 용액의 광분해 정도가 증가하는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 졸-겔 공정에서 축합반응의 촉매제인 아세트산의 첨가량을 변화시키면서 자외선 영역에서 우수한 광촉매 특성을 나타내는 아나타제 결정상의 TiO₂ 나노입자를 합성하였다. 특히 졸-겔 공정과 수열처리 공정을 접목시켜서, Hummer's 방법으로 합성된 그래핀 옥사이드 나노시트 표면에 아나타제 결정상의 TiO₂ 나노입자가 잘 결합되도록 복합화하였다. 또한 MB 용액을 이용하여 가시광선 영역과 자외선 영역에서 합성된 아나타제 TiO₂ 나노입자와 아나타제 TiO₂@GO 나노복합체의 광분해 활성도를 조사하였다. 연구의 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

첫째, 졸-겔 공정과 수열처리 공정을 접목하여 아세트산의 첨가량을 변화시키면서 합성된 TiO₂ 나노입자는 아세트산이 첨가되면 결정성이 향상되어 단일한 아나타제 결정상의 TiO₂ 나노입자로 합성되었다.

둘째, GO와 복합화한 아나타제 TiO₂@GO 나노복합체의 GO 표면에 TiO₂ 나노입자가 균일하게 잘 결합되었고, 그래핀 옥사이드와의 복합화에 의하여 가시광선 영역에서도 상당한 광촉매 활성도를 나타내었다.

셋째, 아세트산의 첨가량이 증가할수록 아나타제 TiO₂ 나노입자와 아나타제 TiO₂@GO 나노복합체의 MB 용액의 광분해 능력이 향상되었다. 즉 파장 254 nm의 자외선을 2시간 조사하였을 때, 아세트산이 첨가되지 않은 아나타제 TiO₂ 나노입자의 MB 용액의 광분해도는 27%이었지만 아세트산을 9 ml 첨가하였을 때에는 68%로 증가하였다. 또한 가시광선을 2시간 조사하였을 때, 아세트산이 첨가되지 않은 아나타제 TiO₂@GO 나노복합체의 MB 용액의 광분해도는 28%이었지만 아세트산을 9 ml 첨가했을 때에는 53%로 증가하였다.

졸-겔 공정과 수열처리 공정을 접목하여 아세트산을 첨가하면서 합성된 아나타제 TiO₂@GO 나노복합체는 가시광선 영역 및 자외선 영역에서 높은 광촉매 활성도가 필요한 응용분야에 적용될 수 있을 것으로 전망된다.

References

- [1] H. Rosling, O. Rosling, A. R. Rönnlund, *Factfulness*, p.473, Gimm-Young Publishers, 2019. pp.111-202
- [2] Pyung-Soon Choi, *Anthropocene*, p.323, Henamu, 2020. pp.15-314
- [3] M. G. Kim, J. M. Kang, J. E. Lee, K. S. Kim, K. H. Kim, M. Cho, "Effect of calcination temperature on the phase composition, photocatalytic degradation, and virucidal activities of TiO₂ nanoparticles", *ACS Omega*, Vol.6, pp.10668-10678, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00043>
- [4] H. Cheng, J. Wang, Y. Zhao, X. Han, "Effect of phase composition, morphology, and specific surface area on the photocatalytic activity of TiO₂ nanomaterials", *RSC Advances*, Vol.4, pp.47031-47038, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4ra05509h>
- [5] C. Leyva-Porras, A. Toxqui-Teran, O. Vega-Becerra, M. Miki-Yoshida, M. Rojas-Villalobos, M. Garcia-Guaderrama, J. A. Aguilar-Martinez, "Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol-gel method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.647, pp.627-636, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.041>
- [6] S. Yamazaki, M. Kutoh, Y. Yamazaki, N. Yamamoto, M. Fujitsukr, "One-pot synthesis of long rutile TiO₂ nanorods and their photocatalytic activity for O₂ evolution: comparison with near spherical nanoparticles", *ACS Omega*, Vol.6, pp.31557-31565, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04003>
- [7] G. Kignelman, W. Thielemans, "Synergistic effects of acetic acid and nitric acid in water-based sol-gel synthesis of crystalline TiO₂ nanoparticles at 25 °C", *Journal of Materials Science*, Vol.56, pp.16877-16886, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06372-5>
- [8] K. Yaemsunthorn, M. Kobielsuz, W. Macyk, "TiO₂ with tunable anatase-to-rutile nanoparticles ratios: How does the photoactivity depend on the phase composition and the nature of photocatalytic reaction?", *ACS Applied Nano Materials*, Vol.4, pp.633-643, 2021. DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acsnm.0c02932>
- [9] American Chemical Society, *Chemistry in Context*, 10th Edition, p.454, Sciplus, 2021. pp.86-126
- [10] P. N. O. Gillespie, N. Martsinovich, "Origin of charge trapping in TiO₂/reduced graphene oxide photocatalytic composites: insights from theory", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol.11, pp.31909-31922, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnami.9b09235>
- [11] D. Liang, C. Cui, H. Hu, Y. Wang, S. Xu, B. Ying, P. Li, B. Lu, H. Shen, "One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.582, pp.236-240, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.062>

- [12] Z. Yang, B. Wang, H. Cui, H. An, Y. Pan, J. Zhai, "Hydrothermal synthesis of crystal-controlled TiO₂ nanorods: rutile and brookite as highly active photocatalysts", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.119, No.29, pp.16905-16912, 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02485>

이 희 라(Hee-Ra Leek)

[준회원]



- 2022년 2월 : 목원대학교 도시환경화학공학과 (공학사)
- 2023년 3월 ~ 현재 : 부산대학교 재료공학과 (석사과정)

<관심분야>

에너지관련 소재, 기능성 소재, 그래핀 복합소재

김 기 출(Ki-Chul Kim)

[중신회원]



- 1903년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학사)
- 1996년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학석사)
- 2002년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학박사)
- 2002년 4월 ~ 2006년 3월 : 한국 전자통신연구원 선임연구원
- 2008년 3월 ~ 현재 : 목원대학교 식품제약학부 교수

<관심분야>

에너지 저장 소재, 가스센서, 나노 바이오 응용 소재