

# TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체 합성에서 아세트산 촉매제의 역할과 광촉매 특성의 변화

이희라<sup>1</sup>, 김기출<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>목원대학교 도시환경화학공학과, <sup>2</sup>목원대학교 신소재화학공학과

\*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

## The Role of Acetic Acid Catalyst in the Synthesis of TiO<sub>2</sub>@rGO Composites and Efficiency Change of Photocatalytic Effect

Hee-Ra Lee<sup>1</sup>, Ki-Chul Kim<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University

<sup>2</sup>Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

### 요 약

TiO<sub>2</sub>는 대표적인 광촉매 물질로서 유기화합물의 분해, 염료감응형 태양전지, 수질 오염, 대기 오염 등의 정화에 활용되고 있지만 자외선 영역에서 광촉매 특성이 발휘되는 한계점이 있다. TiO<sub>2</sub>에 Graphene Oxide를 복합물질로 합성하면 밴드갭 에너지가 낮아지고, 가시광선 영역에서도 광촉매 효과가 구현되기 때문에 다양한 방법으로 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체를 합성하는 연구가 보고되었다. 본 연구에서는 친환경적인 아세트산을 결정화 촉매제와 Sol-gel법에서 해교제로 적용하여 TiO<sub>2</sub>나노입자와 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체를 합성하였다. 아세트산의 첨가 여부와 아세트산의 첨가량에 따라 TiO<sub>2</sub>의 높은 결정화, 다공성 메조기공 형성에 따른 비표면적 증가 등에 의한 광촉매 효과 향상 등을 조사하였다. 광촉매 효과는 메틸렌블루 용액의 광분해 능력 실험으로 확인하였다. 연구결과 아세트산을 첨가했을 때, 광촉매 효과가 향상되었고, 특히 아세트산의 첨가량이 증가할수록 광분해 능력이 향상되는 것을 확인하였다. 본 연구결과 친환경적인 합성법으로 자외선 영역과 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매 특성을 갖는 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체를 합성하였다.

### 1. 서론

TiO<sub>2</sub>는 대표적인 광촉매 물질로서 유기물 분해, 염료감응형 태양전지 등에 활용되고 있는 반도체 물질이다. TiO<sub>2</sub>는 n-type 반도체 물질로 자외선(파장 200 nm ~ 400 nm)이 조사되면 전자(electron)와, 전공(hole)이 형성되어 입자 주변에 강한 반응성을 가진 수산화 라디칼(-OH radical)과 슈퍼옥사이드(O<sub>2</sub><sup>-</sup> superoxide)를 생성한다. 이와 같이 생성된 수산화 라디칼과 슈퍼옥사이드는 주변의 유기 화합물을 산화 분해시켜서 물과 이산화탄소로 변화시키고, 유해물질이나 악취 성분 등을 제거한다[1]. TiO<sub>2</sub>는 아나타제(anatase), 루틸(rutile), 브루카이트(brookite)의 결정상으로 존재하며 TiO<sub>2</sub>는 지구에 매장량이 많아 가격이 저렴하고 수급이 안정적이며, 내구성과 내마모성, 화학적 안정성이 우수하고 인체에 무해하다는 장점이 있다[2].

일반적인 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 밴드갭 에너지는 3.2 eV로 비교적 크기 때문에 광촉매 반응이 자외선 영역에서만 일어난다. 따라서 지구에 도달하는 다양한 파장의 전자기와 중 자외선 영역의 차지하는 비율은 4% 미만인 점을 고려하면 순수한

TiO<sub>2</sub> 나노입자를 광촉매 소재로 적용하는 것은 그다지 효율적이지 못하다. 일반적인 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 Pt, Au, Ag, S, N, C와 같은 비금속 원소를 도핑(Doping)하게 되면 높은 밴드갭 에너지의 원인인 여기된 전자의 초고속 재결합 문제를 해결하여 적외선, 가시광선 영역에서도 광반응이 일어나고 TiO<sub>2</sub>의 플라즈마 상태를 지속적으로 유지시켜서 광촉매 반응을 더욱 활성화시킬 수 있다[2]. 특히 탄소(Carbon)로 만들어진 그래핀(Graphene)을 도핑하게 되면 효과적으로 밴드갭 에너지를 Engineering 할 수 있어서 광촉매 특성을 강화할 수 있다. 그래핀은 구리보다 100 배 이상 높은 전기전도도를 갖고 있으며, 소재의 형태를 변형시켜도 전기전도 특성이 유지된다. 그래핀을 구성하는 탄소원자의 최외각 전자 4개 중 3개가 강한 σ 결합을 이루며, 반응하지 않고 남은 1개의 전자는 주변의 다른 탄소의 전자와 결합하여 느슨한 π 결합을 형성하게 되는데, 전자는 이처럼 인접한 탄소 원자들 사이에 중첩되어있는 파이 오비탈에서 자유롭게 이동할 수 있기 때문에 TiO<sub>2</sub> 나노입자에서 광반응으로 발생한 전자가 도핑된 Graphene을 통해 쉽게 이동하기 때문에 주변 물질을 효과적으로 산화시킬 수 있는 것이다[2].

TiO<sub>2</sub> 나노입자를 합성할 때, H<sup>+</sup>를 내놓는 Ti source를 많이

첨가하거나 또는 H<sup>+</sup>를 내놓는 산(Acid)을 첨가하게 되면 결정화 단계에서 산이 입자의 메조기공 형성에 도움을 주어 비표면적 증가와 동시에 광촉매 특성에 영향을 주게 된다. 또한 Sol-Gel Method를 이용하여 합성하는 과정에서 Peptization 과정의 해고제로 산의 역할은 전해질 이온 등을 형성시켜 입자 표면에 강하게 흡착되어 입자들 상호 간의 반발력을 발생시켜 효과적으로 분산시키는 역할을 한다[3,4].

본 연구에서는 Graphene과 TiO<sub>2</sub> 복합체를 Sol-Gel 법으로 합성 할 때, 산을 첨가하면 효과적으로 비표면적이 증가하고, 결정화율이 증가하여 광촉매 효율 특성이 증가하는지 확인 할 것이다. 또한 광촉매 효율이 산의 농도에 따라 어떻게 영향 받는지 조사하고자 한다. 특히 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 합성할 때 아세트산을 사용할 예정이다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 합성에서 투입되는 염산과 질산은 물과 만나 효과적으로 H<sup>+</sup> 이온을 내놓지만, 실험 과정 중에서 염과 질소화합물 가스를 배출하기 때문에 친환경적인 소재의 합성 촉매제로는 적절하지 않다. 따라서 수용성이면서 인체에 무해한 아세트산을 이용하여 친환경적인 방법으로 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 합성을 진행하고자한다. 또한 TiO<sub>2</sub>@Graphene 복합체를 경제적이면서도 효과적으로 합성시키기 위하여 Graphene Oxide를 이용하여 Graphene Oxide Sheet 위에 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 합성하는 One step Sol-Gel 합성법을 적용하였다. 이 방법은 GO의 환원제로 Titanium 전구체 물질이 사용되어 별도의 환원 과정이 필요하지 않기 때문에 공정시간을 줄일 수 있다[1,2].

## 2. 실험방법

TiO<sub>2</sub> 나노입자의 합성과 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체 합성을 [표 1]과 같이 진행하였고, 시료의 명칭을 부여하였다. 우선 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 합성할 때 아세트산의 첨가 여부와 첨가량의 차이를 비교하였고, TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체 합성에서도 아세트산의 첨가 여부와 첨가량의 차이를 비교하였다.

[표 1] 합성조건 및 시료명칭 규약

샘플 종류	샘플명	아세트산 첨가량	열처리온도/시간
TiO <sub>2</sub>	TA0-180	0 mL	180°C/9 hr
	TA3-180	3 mL	
	TA9-180	9 mL	
TiO <sub>2</sub> @rGO	TGA0-180	0 mL	
	TGA3-180	3 mL	
	TGA9-180	9 mL	

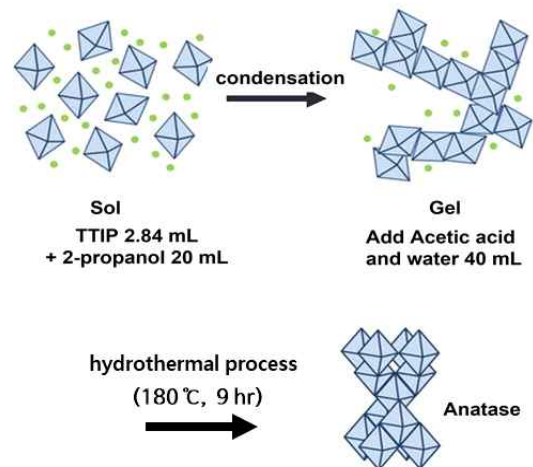
- 사용한 시약

Graphite flakes, 99% Carbon - 100 mesh(≥80)(Sigma Aldrich) 2 g, Sodium nitrate (NaNO<sub>3</sub>) (DUKSAN) 2 g, Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 30% (DC chemical) 96 mL, Potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>) (SAMCHUN) 12 g, Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30%

(JINNSEI) 10 mL, Hydrogen chloride 30% (HCl) (DAEJUNG), Ethyl Alcohol 94.5% , Titanium(IV) isopropoxide 99% (SAMCHUN) 2.84 mL, 2-propanol 99% (SAMCHUN) 20 mL, Acetic acid, glacial, 99.5% (SAMCHUN)

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 합성

TiO<sub>2</sub> 나노입자는 그림 1과 같이 Sol-Gel법을 이용하여 합성되었으며, 전구체 물질로는 Titanium(IV) isopropoxide와 2-propanol, 증류수가 사용되었다. 2-propanol 20 mL에 Titanium isopropoxide 2.84 mL를 첨가하여 30 분 동안 300 rpm으로 상온에서 교반하여 가수분해하였다. DI water 40 mL를 drop wise 방식으로 천천히 첨가하여 침전물이 생성되는지 확인한 후 60 분 동안 300 rpm으로 상온에서 강하게 교반하였다. 이때 표 1에 나타난 조건과 같이 아세트산(0 mL, 3 mL, 9 mL)을 첨가하여 20분간 교반시켜 peptization 과정을 거친 후 테플론 컵에 혼합액을 옮겨 담은 뒤, 오토클레이브를 이용하여 180 °C, 9시간 수열처리를 진행하였다. 다량의 증류수로 용매와 아세트산을 세척한 다음 50 °C에서 6시간 동안 진공오븐을 이용하여 건조하였다.



[그림 1] TiO<sub>2</sub> 나노입자의 합성 메커니즘 개략도

### 2.2 Graphene Oxide 합성

Graphene Oxide를 Hummer's 방법으로 합성하였으며, 가수분해된 Titanium(IV) Isopropoxide와 복합체가 형성되기 전에 Sonication을 진행하여 초음파 박리 과정을 거쳤다. GO는 2시간의 합성과정에서도 0 °C 상태를 유지할 수 있도록 다량의 얼음과 물을 준비하여 ice bath 상태를 조성한 뒤 Graphite flakes 2 g, Sodium nitrate 2 g, Hydrogen peroxide 96 mL를 혼합한 후 Potassium permanganate 12 g을 서서히 첨가하였다. 혼합물을 ice bath 상태에서 90 분 동안 300 rpm으로 교반시킨 뒤, ice bath를 제거하고 35 °C의 water bath에서 2 시간 동안 300 rpm으로 교반시켰다. water bath 제거 후 DI-water 80 mL를 첨가하여 반응물을 희석시키는데, 이때

물과의 격렬한 반응으로 인하여 다량의 가스가 발생하기 때문에 주의하여 천천히 첨가해주어야 한다. 희석해준 후에는 DI water 200 mL를 다시 주의하여 천천히 첨가하여 완전히 희석시킨다. 천천히 교반시켜주면서 Hydrogen peroxide 10 mL를 반응물에 첨가한 뒤 2 시간 동안 Sonication을 진행하여 초음파 박리 과정을 진행하였다. 앞서 기술한 모든 과정이 끝난 뒤 Testing sieve(63 mm)를 이용하여 사이즈가 큰 particles를 걸러준 뒤 다량의 HCl- DIW- Ethyl alcohol을 이용하여 산화제로 사용된 물질을 세척한 후, 진공 오븐 속에서 60 °C에서 12 시간동안 건조를 진행하여 잔여 용매 등을 제거하였다.

### 2.3 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체의 합성

2-propanol 20 mL에 Titanium isopropoxide 2.84 mL를 첨가하여 30 분 동안 300 rpm으로 상온에서 교반하여 가수분해하였다. GO용액 [0.5mg/mL] 40 mL를 가수분해 된 용액에 Drop wise 방식으로 천천히 첨가한 뒤 60 분 동안 300 rpm으로 상온에서 교반시키면 무정형의 TiO<sub>2</sub>@rGO가 된다. 표 1의 조건으로 아세트산(0 mL, 3 mL, 9 mL)을 첨가하고 20분간 교반시켜 peptization 과정을 거친 후 테플론컵에 혼합물을 옮긴 다음 오토클레이브를 이용하여 180 °C에서 9시간 동안 수열처리를 진행하였고, 다량의 증류수로 용매와 아세트산을 세척한 다음 진공오븐을 이용하여 50 °C에서 6 시간 동안 건조하였다.

### 2.4 메틸렌블루 광분해 실험

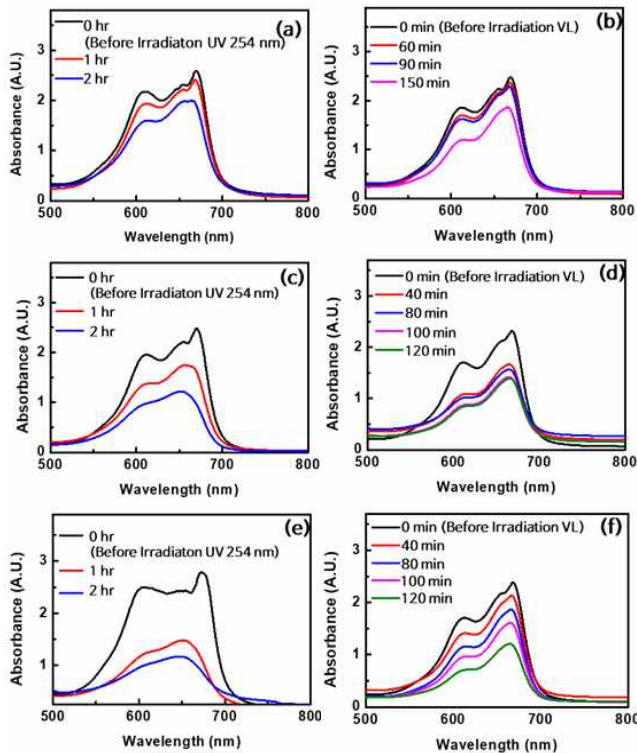
합성된 TiO<sub>2</sub> 나노입자와 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체의 광촉매 특성을 확인하기 위하여 메틸렌블루 용액을 광분해하는 실험을 진행하였다. Methylene blue trihydrate, 97.0% (SAMCHUN) 0.01 g과 DI water 500 mL 혼합 후 상온에서 30 분 동안 300 rpm으로 교반하여 메틸렌블루 20 ppm 용액을 제조하였다. 메틸렌블루 20 ppm 용액 50 mL에 TiO<sub>2</sub> 나노입자 또는 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체 powder 0.125 g을 첨가하여 sonication을 이용하여 균일하게 분산한 다음 500 rpm에서 추가 교반하여 메틸렌블루 용액에 powder가 충분히 용해되도록 하였다. 가시광선 영역에서의 광분해 능력 실험은 LED lamp(5 W)를 이용하여 총 2 시간동안 진행하였고, 20분 간격으로 샘플을 채취하여 원심분리 후 UV-visible Spectrophotometer를 이용하여 흡광도를 측정하여 메틸렌블루 용액의 농도변화를 조사하였다. TiO<sub>2</sub> 나노입자 또는 TiO<sub>2</sub>@rGO powder와 메틸렌블루 용액의 혼합 과정에서부터는 모두 암흑 조건에서 진행되며, LED lamp와

sample간의 조사 거리는 6 cm이었다. UV 영역에서의 광분해 실험은 6W의 UV 254 nm 파장의 램프를 사용한 것과 시료와의 거리가 10 cm인 것을 제외하고는 가시광선 영역에서의 광분해 실험과 모두 동일하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

합성된 TiO<sub>2</sub> 나노입자와 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체의 광촉매 특성을 메틸렌블루 용액 광분해 능력을 측정하여 확인한 결과를 그림 2에 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 나노입자와 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체 합성과정에서 아세트산을 첨가할수록, 또한 아세트산의 농도가 높을수록 메틸렌블루 용액의 광분해 능력이 뛰어나다는 것을 확인할 수 있다. (a, c, e)는 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 합성과정에서 아세트산을 넣은 결과이고 (b, d, f)는 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체의 합성 과정에서 아세트산을 넣은 결과이다. TiO<sub>2</sub> 나노입자 및 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체 모두 아세트산을 0 mL로 첨가하지 않은 것과 3 mL 첨가했을 때의 광분해 능력이 향상되는 것을 확인할 수 있다. TiO<sub>2</sub> 나노입자 경우에는 아세트산을 첨가하지 않았을 때에는 2시간 후에 27 %의 메틸렌블루가 광분해 되었고, 아세트산을 3 mL 첨가하였을 때는 메틸렌블루의 62 %가 광분해 되었다(35 % 증가). TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체의 경우에도 아세트산을 첨가하지 않았을 경우에는 2시간 후에 메틸렌블루의 28 %가 광분해 되었지만, 아세트산을 3 mL 첨가하였을 때에는 메틸렌블루의 41 %가 광분해 되었다(13 % 증가). 또한 두 샘플 모두 아세트산을 9 mL 첨가하였을 때는 TiO<sub>2</sub>에서 68 %, TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체에서는 53 %의 광분해 효율을 보여 3 mL 첨가했을 때보다 10 % 이상 높은 효율을 보였다. 광분해 효율은 입자의 비표면적이 증가할수록, 입자의 분산이 잘 일어날수록 증가하기 때문에, 메틸렌블루 용액의 광분해 실험의 결과와 비교하였을 때 아세트산의 첨가와 첨가량의 증가는 TiO<sub>2</sub> 나노입자와 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체 모두에서 비표면적의 증가와 효율적인 분산에 영향을 미친다는 것을 유추할 수 있다. Titanium(IV) isopropoxide와 2-propanol의 가수분해로 인해 생성된 hydroxide에 H<sub>2</sub>O가 용매로 사용된 GO 용액을 첨가하게 되면 빠른 속도로 용액에 연갈색의 침전물이 생성되는 것을 볼 수 있다. 이 용액이 지속적으로 교반되면서 비정질 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체를 형성하게 되지만 육안으로 보일만큼 입자와 입자끼리 뭉쳐있는 상태로 보인다. 실험과정에서 아세트산을 넣기 전 30분간 교반하는 과정을 거치고 아세트산을 조건에 맞게 첨가하여 다시 20분간 교반하는 동안에는 비정질 TiO<sub>2</sub>@rGO 복합체 입자들이 아세트산에 의해 생성된

이온에 의해 상호 간의 반발력을 갖게 되고 뭉쳐있던 입자들이 서서히 작은 입자로 부서지고 얼마 후 용액에 완전히 녹아든 콜로이드 용액 형태를 띠는 것을 육안으로 확인할 수 있다. 또한 아세트산의 농도에 따라 다르게 합성된 sample들이 완전히 건조된 뒤의 상태를 보면 아세트산의 첨가량이 많을수록 고운 가루 형태로 수득되고 첨가량이 적을수록 분산이 되지 않아 뭉쳐있는 형태로 수득되는 것을 확인할 수 있다. 육안으로 보이는 결과는 그대로 메틸렌블루 광촉매 실험에서도 비례한 결과로 드러나게 된다.



[그림 2]  $TiO_2$  나노입자(UV 254 nm 조사)와  $TiO_2@rGO$  복합체(가시광선 조사, VL)의 광촉매 효과를 분석한 메틸렌블루 용액의 흡광도 곡선. (a) TA0-180, (b) TGA0-180, (c) TA3-180, (d) TGA3-180, (e) TA9-180, (f) TGA9-180

#### 4. 결론

본 연구에서는  $TiO_2@rGO$  복합체 합성에서 아세트산이 결정화 촉매제와 효과적인 입자 분산의 역할을 하는지와 또 농도에 따라 그 효과가 어떻게 달라지는지에 대해 연구하였다. 메틸렌블루 광분해 실험결과로부터 합성과정에서 아세트산의 첨가량이 높을수록 광촉매 특성이 향상되는 것을 확인하였다. 환경 친화적인 아세트산을 첨가하여  $TiO_2$  나노입자 또는  $TiO_2@rGO$  복합체를 합성한 본 연구 결과는 오랜 기간 연구되고 있는 친환경 환경정화, 에너지 문제 해결에 활용될 수 있을 것이다.

**Acknowledgement** : 본 연구는 2021년도 산학협동재단의 지원을 받아 수행되었음. (This work was supported by Korea Sanhak Foundation(KSF) in 2021.)

#### 참고문헌

- [1] C. Leyva-Porras et al, “Low-temperature synthesis and characterization of anatase  $TiO_2$  nanoparticles by an acid assisted sol-gel method”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 647, pp. 627-636, October, 2015.
- [2] Dayu Liang, et al, “One-step hydrothermal synthesis of anatase  $TiO_2$ /reduce graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 582, pp. 236-240, January, 2014.
- [3] Hong Joo Lee, et al, “Photocatalytic Properties of  $TiO_2$  According to Manufacturing Method”, *Korean Chem.*, Vol 56, pp. 156-161, April, 2018.
- [4] Wooje Han et al, “The Effect of Crystallinity on the Photoluminescence of  $TiO_2$  Nanoparticles”, *J. Microelectron. Packag.*, Vol. 26 pp. 23-28, March, 2019.
- [5] Gertrude Kignelman et al, “Synergistic effects of acetic acid and nitric acid in water-based sol - gel synthesis of crystalline  $TiO_2$  nanoparticles at 25 °C”, *Journal of Materials Science*, Vol. 56, 16877 - 16886, July, 2021.