

이온액체속에서 이산화티탄나노립자의 합성과 빛촉매특성

서일남, 림용선

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《정보기술, 나노기술, 생물공학은 현시대 과학기술발전의 핵심기초기술입니다. 최신 과학기술의 급격한 발전과 사회경제생활에서의 과학기술적변혁들은 다 정보기술과 나노기술, 생물공학의 발전에 기초하여 이루어지고있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제22권 20~21페이지)

전통적인 졸-겔법으로 만든 TiO_2 은 수용액에서 제조한것이므로 생성물이 무정형으로 얻어지며 이것을 고온소성해야만이 좋은 빛촉매특성을 가진다.

이온액체는 독특한 구조적특징으로 하여 나노재료합성에서 구조를 조종할수 있는 주형체로 작용한다.[2, 3] 이온액체는 일반적으로 극성이 세지만 표면장력이 작은것으로 하여 결정씨의 형성을 빠르게 하고 결정성장을 억제하는 작용을 하는데 이것은 나노립자의 형성에 유리한 조건으로 된다.

우리는 이온액체 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 을 주형체로 하여 낮은 소성온도조건에서 아나타즈형 이산화티탄나노립자를 합성하고 빛촉매특성을 검토하였다.

실험 방법

이산화티탄나노립자의 결정구조와 결정형은 X선회절분석기(《Rigaku Smartlab》)와 주사전자현미경(《JSM-6610A》)을, 이산화티탄의 빛촉매특성은 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)를 리용하여 측정하였다.

이온액체인 1-메틸-3-부틸이미다졸리움테트라플루오로붕산염($[\text{BMIM}]\text{BF}_4$)은 합성한것[1]을 리용하였고 TiCl_4 , 이소프로필알콜, 암모니아수는 분석순을 리용하였다.

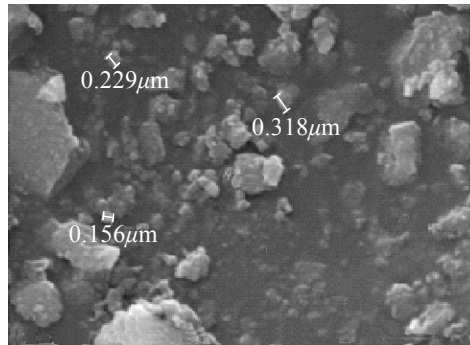
합성은 우선 TiCl_4 이 대기중에서 물작용분해되는것을 막기 위하여 2mL의 TiCl_4 용액을 30mL 이소프로필알콜에 방울방울 적하한다. 자석교반기로 균일하게 한 다음 2, 4, 6mL의 이온액체 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 을 각각 넣어 이온액체- TiCl_4 혼합용액을 만든다. 0°C 의 온도에서 10mL의 증류수에(교반하면서) 10mL의 이온액체- TiCl_4 혼합용액을 0.5h동안 적하한다. 다음 암모니아수로 용액의 pH를 7.0으로 맞추고 2h동안 반응시키면 겔이 얻어지는데 이것을 탈이온수로 3번 세척하고 건조 및 소성하여 이산화티탄나노립자를 만들었다.

실험결과 및 고찰

1) TiO_2 의 SEM분석

그림 1은 이온액체 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 을 주형체로 하여 사염화티탄 : $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 의 물질량비 1 : 3, 소성온도 120°C 의 조건에서 합성한 아나타즈형 TiO_2 의 SEM사진이다.

그림 1에서 보는바와 같이 립자모양은 구형에 가까우며 립자크기는 수십~수백nm 정도이다. 립자크기분포가 넓은것은 립자들의 응집이 일어났기때문이라고 볼수 있다.

그림 1. 아나타즈형 TiO_2 의 SEM사진

2) XRD분석

전통적인 졸-겔법으로 합성한 TiO_2 (㉠)과 이온액체를 첨가하여 합성한 TiO_2 (㉡-㉤)의 XRD화상을 그림 2에 보여주었다.

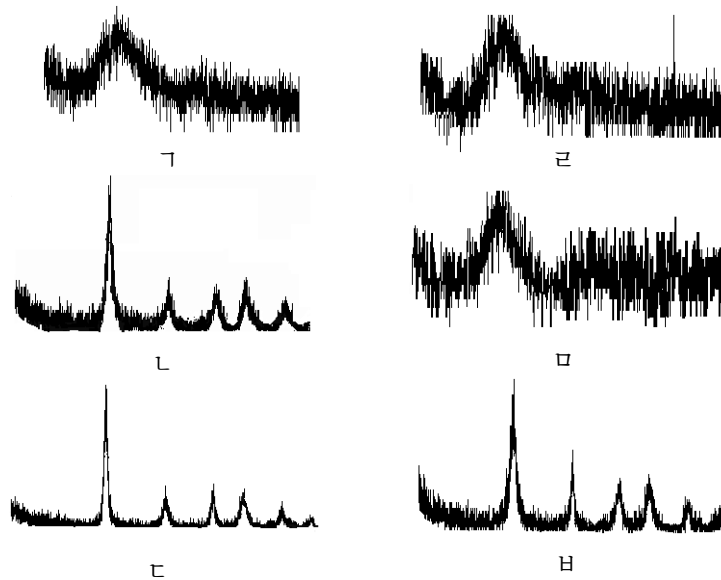


그림 2. TiO_2 시료들의 XRD화상
 ㉠ 200°C, ㉡ 400°C, ㉢ 600°C, ㉣-㉥ 120°C,

전통적인 합성방법에서는 소성온도가 200°C일 때 얻어진 TiO_2 (㉠)의 결정화도가 제일 낮았으며 무정형이었다. 소성온도가 400°C, 600°C로 높아짐에 따라 결정형(아나타즈형)이 얻어지며 600°C에서 소성한 시료의 결정화도가 제일 높았다. 이온액체 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 을 주형제로 하여 합성한 TiO_2 시료들에서는 소성온도(120°C)와 소성시간이 같을 때 사염화티탄: $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 의 물질량비가 1 : 1(㉡), 1 : 2(㉢)의 조건에서는 무정형이 얻어지나 물질량비가 1 : 3(㉣)일 때에는 결정형태가 아나타즈형으로 얻어지며 결정화도도 이온액체를 첨가하지 않고 600°C에서 소성한 시료와 거의 유사하였다.

3) 빛촉매특성

$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ 의 로다민B용액을 제조하고 자외가시선분광광도계를 리용하여 최대흡수 파장에서의 흡광도를 측정하였다. 위의 용액 20mL를 취하고 촉매로 2.0g/L의 이산화티탄

을 첨가하고 유막시켰다. 시료용액을 자외선등앞에 놓고 용액을 분취한 다음 원심분리하여 맑은 용액을 얻어 2h간격으로 흡광도를 측정하고 다음식에 따라 빛촉매분해률을 계산하였다.

$$\zeta = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100$$

여기서 ζ 는 빛촉매분해률(%), A_0 은 용액의 초기흡광도, A_1 은 t h후의 흡광도이다.

몇가지 시료에 대하여 로다민B용액의 시간에 따르는 빛촉매분해률을 보면 그림 3과 같다.

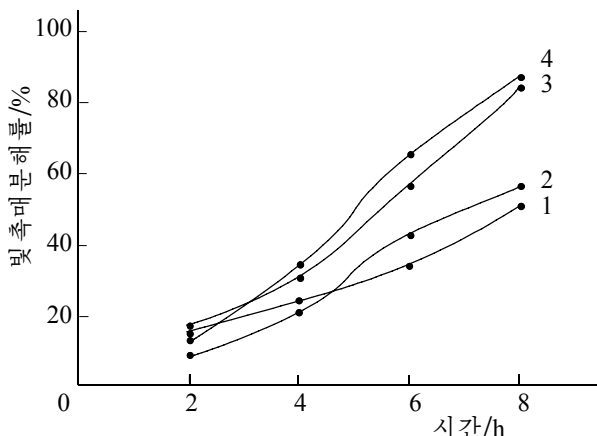


그림 3. 로다민B용액의 시간에 따르는 빛촉매분해률

1—400℃에서 소성한것, 2—600℃에서 소성한것

3—이온액체를 주형제로 하여 만든것(150℃에서 소성), 4—아나타즈형빛촉매(상품)

그림 3에서 보는바와 같이 이산화티탄의 빛촉매특성은 주형제인 이온액체속에서 합성한 시료 3에서 가장 높다. 시료 1은 시료 2보다 결정화도가 낮고 내부의 결함이 많으므로 빛촉매활성이 떨어진다. 시료 2는 보다 높은 온도에서 소성하였으므로 시료 1보다 결정화도는 높지만 결정립자크기가 크며 표면결함이 작아 빛촉매활성이 높지 않다.

시료 3은 결정화도가 높고 립자크기도 작으며 비교적 낮은 온도에서 소성하였으므로 고온에서 립자들이 서로 응결되고 표면기공이 파괴되지 않아 빛촉매활성이 보다 높다.

맺는 말

이온액체 1-메틸-3-부틸이미다졸리움테트라플루오로붕산염을 주형제로 하여 보다 낮은 소성온도에서 아나타즈형이산화티탄나노립자를 얻었다. 이온액체속에서 합성한 나노이산화티탄은 전통적인 방법으로 합성한것보다 우수한 빛촉매특성을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 62, 6, 76, 주체105(2016).
- [2] Jairton Dupont et al.; Organic Synthesis, 10, 184, 2004.
- [3] N. Park et al.; J. Phys. Chem., B 104, 38, 8989, 2010.

Synthesis and Photocatalyst Characteristics of TiO₂ Nano Particles in Ionic Liquid

So Il Nam, Rim Yong Son

We easily synthesized the anatase TiO₂ nano particles, using 1-methyl-3-butyl-imidazolium tetrafluoroborate without calcination at high temperature by sol-gel method.

Keywords: ionic liquid, titanium dioxide, nano particle, photocatalyst