

# 이온성액체를 이용한 이산화티타늄 미세중공체 합성

홍기원 · 유계상<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 화학공학과  
(2011년 3월 23일 접수, 2011년 4월 8일 채택)

## Synthesis of TiO<sub>2</sub> Hollow Microspheres Using Ionic Liquids

Kiwon Hong and Kye Sang Yoo<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 139-743, Korea  
(Received March 23, 2011; Accepted April 8, 2011)

다양한 종류의 이온성액체를 사용하여 미세중공체 이산화티타늄 입자를 제조하였다. 이온성액체의 종류에 따라 제조된 이산화티타늄 입자는 다양한 크기와 모양을 형성하였다. 이는 이온성액체와 유기용매 계면 사이에서 형성되는 이산화티타늄이 두 물질 사이의 상호작용에 의해 모양 형성에 영향을 받기 때문이다. 여러 가지 이온성액체 중에서 미세중공체를 제조하는데 있어서 가장 효과적인 이온성액체는 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate였다.

TiO<sub>2</sub> hollow microsphere was simply synthesized using various ionic liquids. Shapes and sizes of hollow microspheres were significantly different with the composition of ionic liquids. This is mainly attributed to the interaction between the organic solvent and the ionic liquid at the interface leading to the formation of micropshere. Among the ionic liquids, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate was the most effective to synthesize the hollow microsphere.

**Keywords:** hollow microspheres, TiO<sub>2</sub>, ionic liquids

## 1. 서 론

이산화티타늄(TiO<sub>2</sub> titania)은 광촉매나 촉매 지지체 등 여러 응용분야에서 사용되고 있는 금속산화물이다[1]. 특히 TiO<sub>2</sub> 촉매는 환경 분야에서 유기 오염물의 분해 및 제거를 위한 가장 효과적인 기술로 알려져 있다[2-4]. 작은 입자 크기와 높은 비표면적 및 균일한 다공성과 기공크기분포를 갖는 TiO<sub>2</sub> 입자는 촉매의 활성 및 효율을 높일 수 있다. 또한 TiO<sub>2</sub> 입자의 결정상 및 결정화 정도도 촉매특성에 중요한 영향을 미친다. 최근, 미세구조를 가지는 중공형 금속산화물의 제조 및 이를 이용한 산업적 응용에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다. 미세중공체는 상대적으로 비표면적이 크고 밀도가 낮으며 표면 다공성인 특성으로 인하여 기능성 관능기의 도입이 가능하고 각종 용매에서 분산성이 우수하므로 약물전달, 영상진단, 단백질 이식, 화장품 캡슐화 등에 적용할 수 있다[5,6]. 이러한 중공체의 특성을 살려 다양한 종류의 물질에 대하여 중공체 입자의 합성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[7]. 미세 중공체 금속산화물의 제조기술로는 고분자 입자 표면의 양이온성 아민기와 금속산화물 전구체의 음이온성 성분의 정전기적 인력을 이용하여 제조하는 Layer-by-layer 기술이 대표적이다[8]. 이밖에도 nozzle reactor법 [9,10], 고분자 자기조립법[11,12], 에멀젼법 [13,14] 및 polystyrene (PS)를 이용한 합성법[15] 등이 있다. 본 연구에서는 이온성 액체와 유기용매를 이용하여 이산화티타늄 미세중공

체를 합성하는 최적의 방법을 제시하였다. 이온성액체는 증기압이 매우 낮으며, 인위적으로 구조 조합이 가능한 독특한 용매 특성을 가지고 있다[16,17]. 이온성액체와 유기용매의 상호작용으로 구형유기용매가 형성되고 표면에서 TiO<sub>2</sub> 입자가 형성된다. 다양한 종류의 이온성액체를 사용하여 미세중공형 TiO<sub>2</sub> 입자를 제조하여 최적의 이온성액체를 제시하였다. 이렇게 제조된 입자들은 그 형성 메커니즘을 밝히기 위하여 질소물리흡착법 및 전계방사형 전자주사현미경(FE-SEM)을 사용하여 특성 분석을 수행하였다.

## 2. 실험

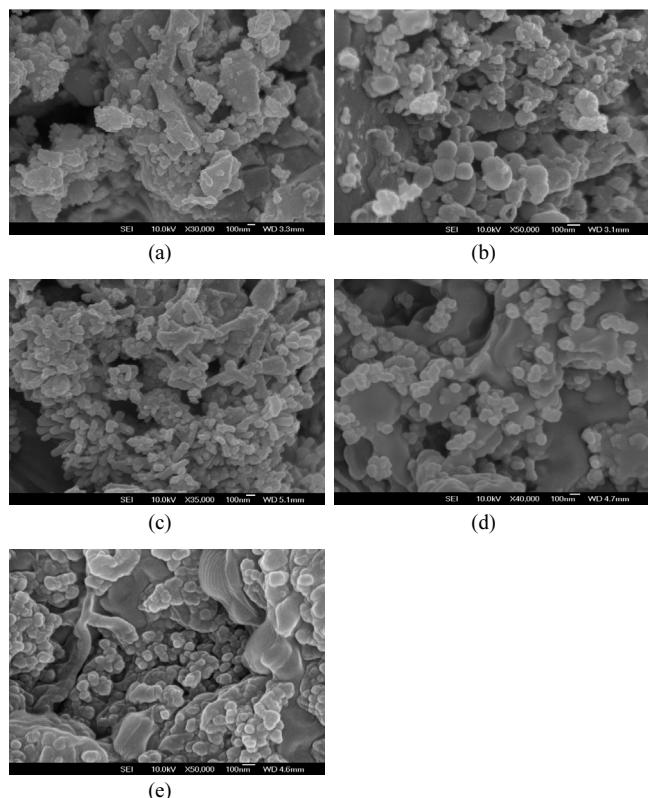
Titanium isopropoxide (98% Daejung Co.) 2.55 mL에 anhydrous toluene 0.6 mL와 toluene (99.5% Junsei Co.)과의 비가 5가 되도록 이온성액체를 첨가하여 10 min간 교반하였다. 교반이 끝난 후 이 혼합용액에 다시 methanol (99.5% Daejung Co.) 9 mL를 첨가하여 1 min간 교반하면 흰색의 침전이 생기는 것을 관찰 할 수 있었다. 이 용액을 잘 저어가며 10 mL의 vial 용기에 나누어 담고 1000 rpm에서 10 min간 원심분리를 하였다. 분리가 끝난 vial 위의 용액을 제거한 후, 생성물을 거름종이에 담아 다량의 중류수를 가하여 여과하였다. 이후 100 °C에서 2 h 동안 건조하여 백색분말을 얻었다.

TiO<sub>2</sub>의 구조적인 특성은 비표면적 분석기(BELSOPR-MINI II, Bel Co.)를 사용하여 77 K에서의 질소흡착법을 통해 측정하였다. 모든 시료는 150 °C에서 2 h 동안 He으로 전처리시킨 후 분석을 수행하

† 교신저자 (e-mail: kyoo@seoultech.ac.kr)

**Table 1. List of Room Temperature Ionic Liquids**

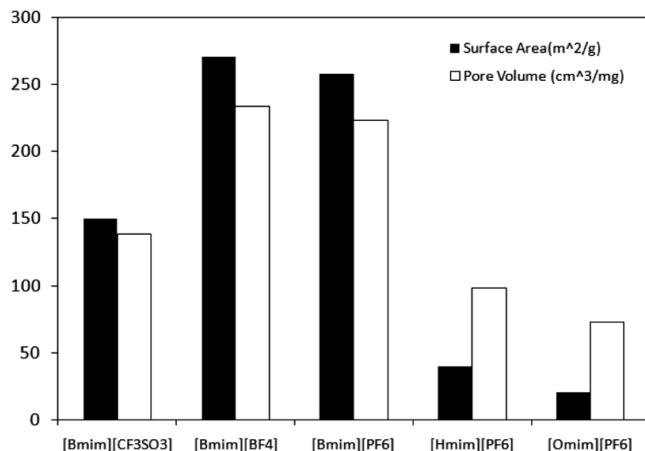
symbol	full name
[Bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
[Hmim][PF <sub>6</sub> ]	1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
[Omim][PF <sub>6</sub> ]	1-Octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

**Figure 1. SEM images of TiO<sub>2</sub> particles prepared using various ionic liquids (a) [Bmim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (b) [Bmim][BF<sub>4</sub>] (c) [Bmim][PF<sub>6</sub>] (d) [Hmim][PF<sub>6</sub>] (e) [Omim][PF<sub>6</sub>].**

였다. 제조된 입자의 형상을 확인하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL Ltd.)을 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

이온성액체가 TiO<sub>2</sub> 미세중공체의 제조에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Table 1에 제시한 이온성액체를 사용하여 동일한 조건에서 합성을 수행하였다. 이온성액체를 이용하여 합성된 입자의 형상을 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다. Figure 1에 도시한 바와 같이 사용된 이온성액체에 따라서 상이한 결과가 관찰되었다. 먼저 이온성액체의 음이온 부분이 합성된 입자의 형상에 커다란 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 우선 [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>를 사용한 경우 입자의 모양이 불균일하고 상대적으로 거대한 입자가 형성되었다. 이는 합성 중에 이온성액체의 영향이 거의 없다고 사료된다. [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>를 사용한 경우 막대모양

**Figure 2. Surface area and pore volume of TiO<sub>2</sub> particles prepared using various ionic liquids.**

의 작고 균일한 입자가 형성되었다. 이는 상대적으로 이온성액체가 나노구조의 TiO<sub>2</sub> 입자의 형성에 영향을 주었다고 판단된다. 미세중공체의 입자를 형성하는데 효과적인 이온성액체는 [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>를 사용한 경우다. Figure 1(b)에 나타낸 바와 같이 상기 이온성액체를 이용하여 합성한 TiO<sub>2</sub> 입자는 미세중공형 구조를 형성하였다. 부분적으로 미세입자가 형성된 것도 관찰되었지만 150 nm 정도의 미세중공체가 형성되었다. 이와 같이 이온성액체는 미세중공체 TiO<sub>2</sub> 입자의 형성에 필수적인 역할을 하였다. TiO<sub>2</sub> 입자의 형성 메커니즘은 수성 미세에멀젼 시스템에서 물대신 이온성액체를 사용하는 것이다. 이온성액체 사이에 톨루엔의 미세입적이 형성되고 여기에 녹아있던 이산화티타늄 전구체가 표면에서 이온성액체와 반응하여 이산화티타늄 중공체를 형성하게 된다. 즉, 이온성액체가 톨루엔이 미세에멀젼을 형성하는 것과 동시에 이산화티타늄전구체가 미세에멀젼 계면에서 가수분해를 통해 이산화티타늄을 형성하는데 역할을 하는 것이다[18,19]. 세 가지 다른 음이온을 가지는 이온성액체 중에서 [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>를 포함하는 이온성액체가 가장 효과적이었다. 이온성액체의 양이온이 TiO<sub>2</sub> 입자의 형성에 미치는 영향을 관찰하였다. Figure 1에 도시한 바와 같이 양이온의 알킬기가 증가할수록 형성된 입자의 크기가 증가함이 관찰되었다. 특히 입자의 크기가 상대적으로 불균일하게 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 알킬기의 증가에 따라서 이온성액체와 톨루엔의 소수성이 유사해지게 되는 것이 구형액적을 형성하는데 방해 요소로 작용하는 것으로 사료된다.

미세중공체 입자를 형성하는데 사용된 이온성액체에 따라 입자의 비표면적의 영향을 관찰하였다. Figure 2에서 도시한 바와 같이 형성된 입자의 비표면적 경향이 Figure 1의 결과와 일치하였다. 상대적으로 입자가 작고 균일한 입자의 경우 높은 비표면적을 가지고 있었다. 특히 [Bmim][PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>와 [Bmim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>를 이용하여 합성한 입자가 높은 비표면적을 보였다. 이온성액체의 양이온 부분의 알킬길이가 높은 이온성액체를 사용한 경우 합성된 입자의 비표면적이 급격히 감소하는 것으로 관찰되었다. 이는 상기에서 기술한 합성기작과 일치하는 결과이다. 미세중공체를 합성하는데 가장 효과적인 이온성액체([Bmim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>)를 사용하여 제조한 TiO<sub>2</sub> 입자의 질소 흡착등온곡선을 Figure 3에 도시하였다. 이 흡착등온곡선은 IUPAC 분류 중 제 II유형으로 중공체입자의 대표적은 흡착형태이다[19,20]. 대부분의 영역에서 흡착된 질소의 부피는 상대압력에 비례하여 증가하였다. 이는 중공체 내에서 질소가 다중 층으로 흡착하는데 기인한다.

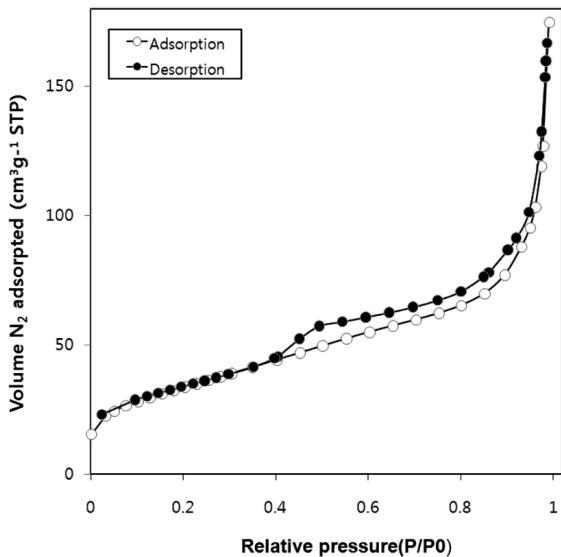


Figure 3.  $N_2$  adsorption-desorption isotherm of  $TiO_2$  particles prepared using  $[Bmim][BF_4]$ .

#### 4. 결 론

다양한 종류의 이온성액체를 사용하여 미세중공체 구조를 가지는  $TiO_2$  입자를 합성하였다. 본 연구에서 기술한 제조방법을 통해서 효과적으로 합성하였다. 미세 중공형 입자는 유기용매인 톨루엔과 이온성액체 사이의 액적 예멜젼의 형성을 통하여 합성되었다. 따라서 이온성액체의 물성에 따라 효과적인 중공체의 형성이 이루어졌다. 음이온의 경우  $[BF_4]^-$ 를 포함하는 이온성액체가 가장 효과적이었다. 이온성액체 내의 양이온의 경우 알킬기의 길이가 감소할수록 입자 합성에 효과적이었다. 결론적으로, 여러 가지 이온성액체 중  $[Bmim][BF_4]^-$ 가 미세중공체  $TiO_2$ 입자를 제조하는데 가장 효과적이었다.

#### 감 사

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0023479).

#### 참 고 문 헌

1. A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe,  $TiO_2$  Photocatalysis, Fundamentals and Applications, Bkc Inc., Tokyo (1999).
2. L. Jakob, E. Oliveros, O. Legrini, and A. M. Braun, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, ed. F. D. Ollis and H. Al-Ekabi, 511, Elsevier Science, Amsterdam (1993).
3. J. Grzechulska, M. Hamerski, and A. W. Morawski, *Water Res.*, **34**, 1638 (2000).
4. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
5. F. Caruso, *Chem. Eur. J.*, **6**, 206 (2000).
6. Z. Zhong, Y. Yin, B. Gates, and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **12**, 206 (2000).
7. Y. S. Park, H. K. Shin, and J. W. Woo, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 65 (2004).
8. F. Caruso, R. A. Caruso, and H. Mohwald, *Science*, **282**, 1111 (1998).
9. Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, and C. J. Brinker, *Nature*, **398**, 223 (1999).
10. P. J. Bruinsma, A. Y. Kim, J. Liu, and S. Baskaran, *Chem. Mater.*, **9**, 2507 (1997).
11. B. M. Discher, Y. Y. Won, D. S. Ege, J. C. M. Lee, F. S. Battes, D. E. Discher, and D. A. Hammer, *Science*, **284**, 1143 (1999).
12. V. D. Gordon, X. Chen, J. W. Hutchinson, A. R. Bausch, M. Marquez, and D. A. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14117 (2004).
13. D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, and J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, **18**, 614 (2006).
14. J. H. Park, C. Oh, S. I. Shin, S. K. Moon, and S. G. Oh, *J. Coll. Inter. Sci.*, **266**, 107 (2003).
15. I. Park, S. H. Ko, Y. S. An, K. H. Choi, H. Chun, S. Lee, and G. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 7224 (2009).
16. P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3773 (2000).
17. T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
18. T. Nakashima and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6386 (2003).
19. M. Zhao, L. Zheng, N. Li, and L. Yu, *Mater. Lett.*, **62**, 4591 (2008).
20. X. Li, K. Lv, K. Deng, J. Tang, R. Su, J. Sun, and L. Chen, *Mater. Sci. Eng. B.*, **158**, 40 (2009).