염화은-귀금속 복합 나노입자 합성, 특성 분석 및 가시광선 광촉매 활성을 이용한 환경 독성 물질 제거 연구

권윤 · 이상운 · 이상훈 · 이승빈
한성과학고등학교

Synthesis and characterization of AgCl-noble metal nanomaterials for degradation of environmentally harmful pollutants by visible light photocatalysis

Yun Gwon · Sangwoon Lee · Sanghun Lee · Seungbin Lee
Hansung Science High School

국문 초록

환경오염을 일으키는 독성 유기분자나 중금속 이온 분해에 대한 연구가 주목받고 있다. 수용액상에서 이용이 쉽고 촉매 활성을 띄는 염화은 나노입자는 자외선에 의해 주로 반응하기 때문에 광촉매로서의 효율이 떨어진다는 단점을 극복하기 위해 본 연구에서는 귀금속과 복합 나노입자를 만들어서 광촉매의 효과를 높일 것이다. 본 연구에서는 PVP와 나노입자에 영향을 받지 않는 아마란스라는 독성 유기분자를 분해시키는 실험을 했다. DLS를 통해 나노 입자의 모양과 크기에 대해 광촉매 활성도를 비교하고, UV-vis를 통해 나노 입자의 흡광도와 아마란스 분해 흡광도를 보면서 광촉매 활성도를 비교하며, 아마란스 분해능력을 비교하였다. 그 결과 초기에 PVP를 고농도로 첨가하고 입자의 크기가 작은 실험군이 광합성 활성도와 아마란스 분해능력이 제일 높게 나왔다.

주제어: 염화은, 귀금속, 나노입자, 광촉매, 환경 독성 물질

Ⅰ. 서론

산업의 발전에 따라 환경오염은 심각한 이슈로 떠오르고 있으며, 그 중 특히 광촉매 반응을 이용한 독성 유기분자, 중금속 이온의 분해에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다. 그 중, 염화은 나노입자는 수용액 상에서 합성 및 이용이 쉽고 빛에 의해 촉매 활성을 띄는 성질이 있어 광촉매 물질로서 최근에 활발하게 연구되고 있다. 그러나 가시광선 영역의 빛이 아닌 자외선에 의해 주로 반응하기 때문에 광촉매로서의 효율이 떨어진다는 문제점이 있다. 이런 문제점을 극복하기 위해 최근에는 가시광선 흡광이 좋은 귀금속 나노입자들과 결합한 구조체가 대안으로서 부상하고 있다. 본 연구에서는 염화은-귀금속 복합 나노입자를 다양한 구조와 모양으로 합성해보며 각 성질에 따라 달라지는 광촉매 활성에 대해 밝히고자 한다.

Ⅱ. 이론적 배경

2.1. 광촉매

2.1.1. 광촉매

광촉매란 빛을 수용하여, 화학 반응에서 촉매로서 작용하는 물질이다. 기본적인 광촉매 메커니즘은 광촉매로 주로 사용되는 물질에 빛을 쪼이게 되면 표면에 전자와 정공이 생기게 되고 전자는 광촉매 표면에 있는 산소와 반응해서 슈퍼옥사이드 음이온(O_2^-)을 만든다. 또한 정공은 공기 속에 존재하고 있는 수분과 반응하여 하이드록실 라디칼을 만들게 된다. 이 때 생성된 하이드록실 라디칼은 강력한 유기물질들을 산화분해 할 수 있는 능력이 매우 뛰어나기 때문에 공기 속에서 항상 존재하고 있는 악취물질, 바이러스, 박테리아 같은 세균 등을 분해하여 물과 이산화탄소로 바꾸어 버리게 되며, 따라서 광촉매 반응은 주로 효과적으로 오염물질을 제거하기 위한 환경정화 공정에 쓰이고 있다.

2.1.2. 광촉매로 쓰이기 위한 조건

광촉매로 쓰이기 위한 조건으로는 광학적으로 활성이 있으면서도 광부식이 없어야 하며, 빛 이외에 화학적, 생물학적으로 비활성인 물질이어야 한다. 또한 다양한 종류, 영역의 빛을 이용할 수 있어야 하며, 가격이 저렴해야 한다. [1]

2.2. DLS(동적 광산란)

준탄성 광산란(QELS)이라고도 불리는 동적 광산란(DLS)은 통상적으로 분자 및 1마이크론 미만 크기 범위 입자의 크기 및 분포를 1nm 미만의 최신 기술을 사용하여 측정하기 위한 비침투적이고 잘 정립된 기법이다. 동적 광산란은 액체속에 분산되어 있거나 용해되어 있는 입자, 에멀젼 또는 분자의 특성 분석을 할 수 있다. 현탁액 속에서 입자 또는 분자의 브라운 운동의 속도를 산출하고 그에 따라 스톡스-아인슈타인 관계를 이용해서 입도를 산출한다. [2]

2.3. UV-vis(자외 및 가시선 분광 분석법)

분광광도법은 빛을 이용하여 물질 정보를 알아내는 분석법이다. 일반적으로 빛(백색광)이 물체에 닿으면 흡수가 일어난다. 이 때 흡수되는 빛의 양은 그 농도에 따라 다르다. 이를 이용해 시료 용액 중의 빛을 흡수하는 화학물질의 양을 정량할 수 있다. 이를 시료용액, 또는 적당한 시약을 넣어 발색시킨 용액의 흡광도법이라 주로 자외선 및 가시광선(180nm에서 800nm) 영역에서 빛의 흡수를 이용한다. 흡광도는 다음의 식을 통해 구할 수 있다. A는 흡광도, ε은 물질 고유의 흡광계수, b는 UV-VIS 용 큐벳의 직경, c는 흡광물질의 농도를 일컫는다.

$$A = \epsilon \times b \times c \text{ (Beer's law) [3]}$$

2.4. amaranth (아마란스)

아마란스의 화학식은 $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$이다. 본 실험에서는 아마란스 곡물에서 추출한 dye를 분해 대상 물질로 선정하였다. 아마란스는 분해시 원래 있던 붉은 색이 사라지며, 아마란스의 시간에 다른 분해정도는 UV-vis로 측정하고, 분석한다. 아마란스의 특성 흡광 파장은 518nm이다. [4]

Ⅲ. 연구 목적

3.1. 환경 오염 문제 해결을 위한 가시광선 광촉매의 필요성

환경오염 물질의 처리 문제는 점차 대두되고 있다. 그러나 분자나 이온 수준의 작은 오염물은 여과, 침전 등의 방법으로 제거할 수 없으므로 화학반응을 이용해 분해하여야 한다. 효율적인 오염 처리를 위해 빛을 받아 반응이 빨리 일어나도록 해주는 광촉매가 많이 사용되는데, 현재 사용되는 광촉매들은 에너지가 큰 자외선 영역의 빛을 주로 이용한다. 그러므로 상대적으로 에너지가 낮은 가시광선을 이용할 수 있는 광촉매가 개발된다면 더 적은 에너지로 환경오염 물질을 분해할 수 있다.[5]

3.2. 나노입자의 성질 변화

같은 물질이어도 나노입자가 되면 눈에 보이는 큰 상태일 때와는 다른 특이한 물리적, 화학적 성질을 띤다. 나노입자는 표면적의 비율이 매우 높기 때문에 나노입자의 크기나 표면 상태, 구조 등에 따라 광학적 특성과 촉매 활성도 크게 달라진다. 그러므로 나노입자의 구조, 크기 등을 변화시키고 그에 따른 변하는 성질과 촉매 활성을 연구하는 것은 매우 중요하다.

3.3. 연구 목적

현재 사용되는 광촉매들은 에너지가 큰 자외선 영역의 빛을 주로 이용한다 그러므로 광촉매 활성이 뛰어난 염화은과 광합 특성이 뛰어난 귀금속을 결합시켜 가시광선에 의해 활성을 띨 수 있는 광촉매 나노입자를 합성하려고 한다. 또한 나노입자의 모양, 크기 등의 여러 조건들을 바꿔보면서 조건에 따라 나노입자의 성질이 어떻게 달라지는지 관찰한다. 또한 합성한 가시광선 광촉매 나노입자를 이용하여 직접 환경오염 물질을 제거하며 나노입자의 성질에 따라 달라지는 광촉매 활성을 관찰한다.[6]

Ⅳ. 연구 방법

4.1. 사용 시약 및 장비

광촉매를 만드는데 사용한 시약은 5mM $HAuCl_4$, 5mM $AgNO_3$, 분자량 55000의 5.59g/L polyvinylpyrrolidone(이하 pvp) 용액, 0.01% T20 수용액을 사용하였다. 총 4개의 실험군을 제조하였으며, 각각

농도를 다르게 하여 제조하였다.

4.2. 실험군 투여량

실험군 A,B의 경우 H_2O 70mL, PVP 45μL, 5mM $HAuCl_4$ 40μL, 5mM $AgNO_3$ 200μL의 농도로 제조하였다. 실험군 C의 경우 H_2O 295μL, PVP 6.75mL, 5mM $HAuCl_4$ 40μL, 5mM $AgNO_3$ 200μL로 고농도로 제조하였다. 실험군 D의 경우 실험군 C와 H_2O와 PVP의 투여량은 같으나 5mM $HAuCl_4$ 120μL, 5mM $AgNO_3$ 1200μL로 고농도이나 AgCl의 크기를 더 작게 하였다.

샘플 이름	H_2O	PVP (분자량 55,000)	5 mM $HAuCl_4$	5 mM $AgNO_3$	예상되는 입자 모양/특성
A	7 mL	45 uL	40 uL	200 uL	큐브 모양 AgCl 나노 입자
B	7 mL	45 uL	40 uL	200 uL	큐브 모양 AgCl + 작은 Au/Ag 금속이 박힌 나노 입자
C	295 uL	6.75 mL	40 uL	200 uL	구 모양 AgCl + 작은 Au/Ag 금속이 박힌 나노 입자
D	295 uL	6.75 mL	120 uL	120 uL	C와 똑같지만 AgCl의 크기가 더 작은 입자
E	광촉매 반응할 때 비교를 위해 어떤 입자도 넣지 않고 같은 부피의 물을 넣음.				

그림 1. 실험 샘플별 시약 투여량

4.3. 연구 방법

1. 실험군 A, B, C, D를 Ⅳ. 2. 실험군 투여량을 참고해 제조한다.
2. 제조한 A, B, C, D 실험군을 교반기를 이용하여 광촉매 나노입자를 합성시킨다. 이때 A는 30분 동안만 교반기를 이용하여 합성시키며, B, C, D는 24시간 동안 교반기에서 합성시킨다.
3. 합성을 다 끝낸 용액을 5000RPM, 10분 동안 원심분리를 시킨 뒤 상등액을 제거하여 불순물을 제거한다.
4. 더 작은 용기에 물과 튜브에 용액이 묻지 않도록 T20을 첨가한 뒤 불순물을 제거한 실험군을 넣는다.
5. 초음파 분쇄기를 이용해 원심분리 결과 뭉쳐있던 것을 분쇄시킨다.
6. 3, 4, 5 과정을 2번 더 반복하여 워싱처리를 총 3번 시킨다.
7. 워싱처리를 마친 용액을 동적광산란기(DLS)를 이용하여 입자의 크기를 측정한다.
8. 워싱처리를 마친 용액을 분광 광도계(UV-vis)를 이용하여 입자의 흡광 성질을 측정한다.
9. 워싱처리를 마친 용액과 대조군인 증류수 E 용액을 아마란스에 넣은 뒤 메탈할라이스를 이용해 10분 동안 시험관에 고르게 가시광선 램프를 쬐어주었다.
10. 분광 광도계(UV-vis)를 통해 아마란스 분해정도를 시약별로 아마란스의 고유 피크인 파장 518nm부근에서의 동향을 관찰한다.
11. 전자 현미경을 이용해 합성한 광촉매 나노입자의 모양, 크기 등을 관찰한다.

Ⅴ. 연구결과

5.1. 전자현미경(SEM) 관찰 결과

전자현미경으로 실험군 A, B, C, D의 결정을 관찰하여 그 특징을 비교하였다.

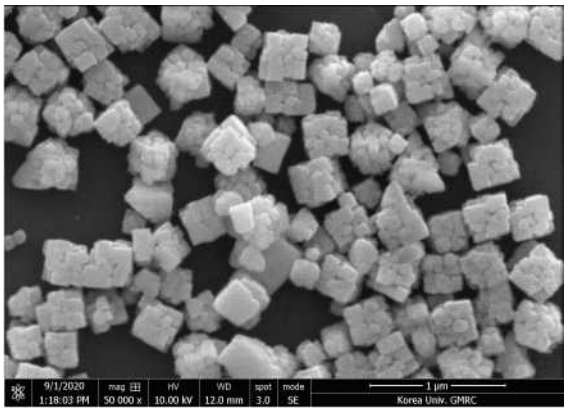


그림 2. A 관찰

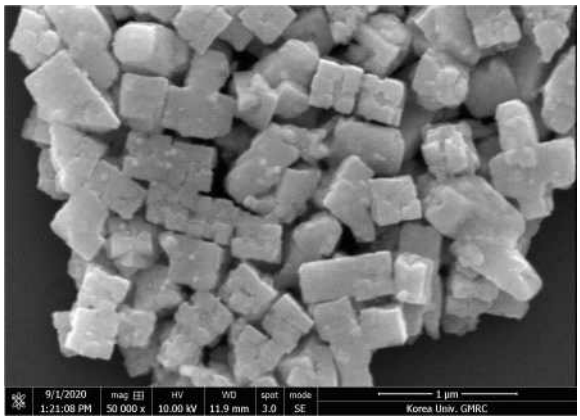


그림 3. B 관찰

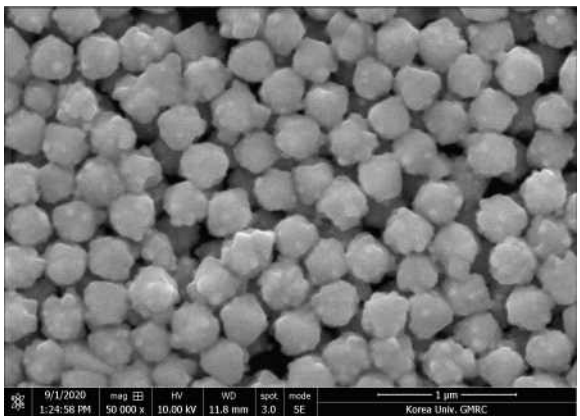


그림 4. C 관찰

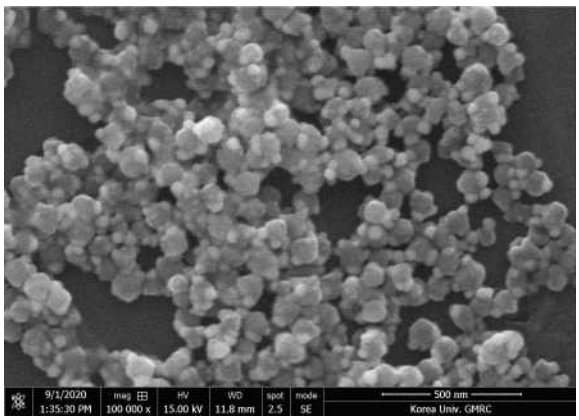


그림 5. D 관찰

실험군 A는 정육면체 구조가 나타났고, 비교적 입자끼리 붙어있지 않고 독립적으로 용액에서 존재하는 모습이다(축척 1 µm). 실험군 B의 결정은 A와 유사한 정육면체 구조에 작은 돌기와 같은 입자들이 달라붙은 형상이었다.(축척 1 µm) 실험군 C는 구형 결정에 B와 유사한 돌기가 붙어있는 모습이었다(축척 1 µm). 실험군 D는 결정입자의 형태는 돌기가 있는 것과 구형인 것 등 C와 유사했으나 그 크기가 훨씬 작았다.

5.2. 입자의 크기

DLS는 입자의 크기를 측정 할 수 있다. DLS(동적광산란)을 측정해봤을 때 A는 342nm, B는 396nm, C는 342nm로 A, B, C 세 입자의 크기는 비슷하게 나왔다. D는 122nm로 A, B, C에 비해서 크기가 확실히 작게 나왔다. 전자현미경을 통해 입자의 크기를 보았을 때의 크기와 비슷한 값이 나왔으며, 상호 보완적인 데이터 값이 되었다. 또한 B의 intensity가 A의 intensity보다 2배 이상 높게 나온 것은 B가 더 균일한 크기분포를 보였기 때문이며, 상대적으로 A는 B보다 고르지 못하다.

5.3. 입자의 흡광 특성

입자의 흡광 특성은 UV-vis를 통해 비교가 가능하다. A의 흡광도는 파장 386nm에서 최댓값 0.454의 피크를 가지는 것으로 나타났다. B는 파장 397nm에서 0.0745, C는 파장 374nm에서 0.1210, D는 파장 576nm에서 0.3982로 피크가 나타났다. 실험군 A는 약 0.05에서 0.45, B는 약 0.02에서 0.12, C는 약 0.02에서 0.15의 흡광도 범위를 가진 데 반해 D의 흡광도의 최댓값은 약 0.9에 육박했다. 다시 말해 실험군 D의 흡광도는 A, B, C에 비해 전체적인 흡광도, 즉 흡광 성질이 가장 눈에 띄게 높았다. 또한 D는 흡광도의 극댓값이 나타나는 위치의 파장이 576nm로, 이는 각각 386nm, 397nm, 374nm에서 나타나는 A, B, C와 달리 유일하게 가시광선 영역에서 나타나는 것이다. 즉, 이를 통해 다른 실험군들에 비해 가시광선에서의 흡광도가 높은 D는 이 영역에서 광촉매로서의 반응성이 보다 높을 것임을 유추할 수 있다.

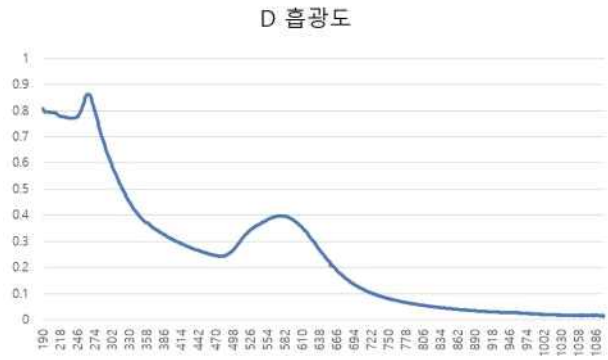


그림 6. D의 파장별 흡광도 그래프

5.4. 아마란스 분해정도

대조군은 대략 2.5시간(150분) 동안 아마란스의 농도를 0.2018에서 0.1508까지 감소시켰으며, 대략 0.051만큼 분해했다. 처음 10분 동안 아마란스의 양이 오히려 증가하는 것을 볼 수 있었다. A의 경우 2.5시간 동안 아마란스가 대략 총 0.2151만큼 감소하였다. 분해 시작 10분 후부터 30분까지 아마란스가 아주 미량 늘어났지만, 측정상 오류로 보인다. 분해 60분까지는 큰 진전이 없다가 60분부터 150분 사이에서 많은 양이 분해되었다. B는 2.5시간 동안 아마란스가 0.0774만큼 감소하였다. C는 2.5시간 동안 0.0993만큼 아마란스를 분해하였다. 10~30분 구간에서 아마란스가 거의 분해되지 않았다. D는 2.5시간 동안 아마란스가 0.2179만큼 분해되었으며, 이것은 실험군 중에서 가장 많이 분해된 것이다. 다른 실험군과 달리 대체로 균일한 속도로 분해되었다. 실험군 A와 D는 평균 0.2165만큼 분해하는 강력한 분해력을 보였지만, 상대적으로 B와 C는 미량 분해되었다. 그래도 모든 실험군에서 대조군보다 뛰어난 분해력을 나타내는 것으로 보아 염화은 나노입자가 유기분자 분해에 효과적임을 알 수 있었다. D를 제외하고는 모든 실험군에서 그래프의 기울기를 통해 10~30분 구간의 분해 속도가 느렸다는 것을 확인했다.

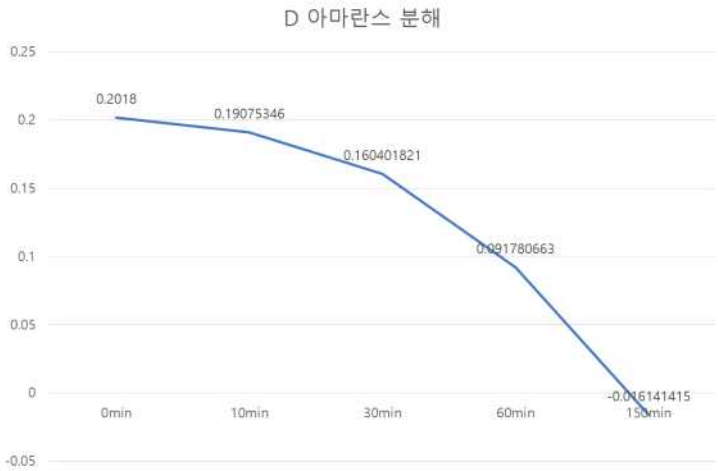


그림 7. D의 아마란스 분해

Ⅵ. 결론

광촉매 나노입자가 가시광선 영역의 빛이 아닌 자외선에 의해 주로 반응하기 때문에 광촉매로서의 효율이 떨어진다는 문제점이 있으며, 이런 문제점을 극복하기 위해 최근에는 가시광선 흡광이 좋은 귀금속 나노입자들과 결합한 구조체가 대안으로서 부상하고 있다. 본 연구에서는 염화은-귀금속 복합 나노입자를 다양한 구조와 모양으로 합성하며, 직접 환경오염 물질을 제거하며 나노입자의 성질에 따라 달라지는 광촉매 활성을 관찰하는 것이 목적이었다. 광촉매 나노입자를 합성하기 위해 H_2O ,PVP를 이용하였으며, $HAuCl_4$,$AgNO_3$를 이용해 귀금속을 AgCl로 하였다. 광촉매 나노입자 합성 뒤 워싱 과정을 3번을 거쳐 샘플을 완성하였으며 DLS로 입자의 크기를, UV-vis로 입자의 흡광 특성과 아마란스 분해정도를 측정하였다. 또한 전자현미경을 통해 합성된 입자의 크기나 모양, 박힌 귀금속 입자들을 관찰할 수 있었다. 입자의 크기는 D가 가장 작게 나왔으며, D의 흡광도가 가시광선 영역에서 가장 큰 것으로 보아, D는 우리 주변의 가장 쉽게 접근할 수 있는 가시광선을 쏘였을 때 비교적 효과가 극대화된다고 볼 수 있고, 이것은 본 연구의 주 목적이었던 효율적이고 다루기

쉬운 광촉매를 찾자는 것에 적절하다고 판단된다. 또한 흡광의 손실이 가장 적은 동시에 아마란스의 분해 정도 또한 D가 제일 효과적임을 알 수 있다. 따라서 네 개의 실험군 중 D가 제일 가시광선에서 반응하는 광촉매로 적절하다.

■ 참고문헌

[1] https://ko.wikipedia.org/wiki/%EA%B4%91%EC%B4%89%EB%A7%A4

[2] https://www.malvernpanalytical.com/kr/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering

[3]https://ko.wikipedia.org/w/index.php?title=%EB%B6%84%EA%B4%91%EA%B4%91%EB%8F%84%EB%B2%95&oldid=26631429

[4] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amaranth

[5] Ryu, H. -J.; Shin, H.; Oh, S.; Joo, J. H.; Choi, Y.; Lee, J. -S. Wrapping AgCl Nanostructures with Trimetallic Nanomeshes for Plasmon-Enhanced Catalysis and in Situ SERS Monitoring of Chemical Reactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 2842-2853.

[6] Ong, W.J.; Tan, L.L.; Chai, S.P.; Yong, S.T.; Mohamed, A.R. Facet-Dependent Photocatalytic Properties of TiO_2-Based Composites for Energy Conversion and Environmental Remediation. *Chemsuschem*, **2014**, *7*, 690 – 719.