

유중수형(油中水型) 마이크로에멀전법을 이용한 타이타니아 나노입자의 제조

Synthesis of TiO₂ nanoparticles using Water-in-oil microemulsion method

진소민^a, 진현^b, 김성주^b, 김유나^b, 이대원^{c*}

So Min Jin^a, Hyeon Jin^b, Seong Ju Kim^b, Yu Na Kim^b, Dae-Won Lee^{c*}

^a Hyundai Welding, Ulsan Engineering Center, Manager, Ulsan-si 44547, Republic of Korea

^b Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Researcher, Chuncheon-si 24341, South Korea

^c Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Professor, Chuncheon-si 24341, South Korea

Received 24 October 2023; Revised 8 November 2023; Accepted 8 November 2023

Abstract

TiO₂ is a versatile metal oxide material that is frequently used as a photo-catalyst for organic pollutant oxidation and a functional material for ultraviolet-ray protection. To improve its chemical/physical properties and widen the range of industrial application, it is demanded to control the crystalline feature and morphology precisely by applying advanced nano-synthesis methods.

In this study, we prepared TiO₂ nanoparticles using the water-in-oil (W/O) microemulsion method and compared them with the particles synthesized by the conventional precipitation method. Also, we tried to find the optimum conditions for obtaining nano-sized, anatase-rich TiO₂ particles by the W/O microemulsion method. We analyzed the crystalline feature and particle size of the prepared samples using X-ray diffraction (XRD) and Transmission electron microscopy (TEM).

In summary, we found the W/O microemulsion is more effective than precipitation in obtaining nano-sized TiO₂. The best result was derived when the microemulsion was formed using AOT surfactant, hydrolysis was performed under basic condition and the sample was calcined at 200°C.

Keywords: Titania, Nanoparticles, Water-in-oil Microemulsion, Precipitation

1. 서론

TiO₂는 우수한 광흡수성과 밴드갭 에너지 특성을 지니고 있고 화학적으로도 안정해 자외선 차단제, 반도체 소재, 광촉매, 항균제 등 다양한 분야의 기능성 소재로 활용되고 있다^[1-3]. TiO₂는 Anatase, Rutile, Brookite의 세 가지 결정 구조를 가질 수 있는데 이 중 Anatase 결정 구조가 비표면적이 넓고 흡광 특성이 우수해 광촉매로서의 활용성이 가장 우수한 것으로 알려져 있다^[4]. 더불어 TiO₂에 자외선을 조사하게 되면 초친수성 특성을 보이는 동시에 매우 강한 산화환원 반응을 유도할 수 있어 셀프 크리닝, 유해 유기물 분해, 폐수의 악취 제거, 대기 중의 NO_x, SO_x 분해 등 환경 후처리 촉매 소재로 활발히 응용되고 있다^[5-10].

한편, 100 nm 미만의 나노 입자들은 그 크기가 감소함에 따라 전기적, 광학적, 기계적, 화학적 특성에 큰 변화가 발생하는데, 나노 크기의 TiO₂ 분말은 높은 기계적 강도, 광촉매활성 등을 기대할 수 있다. 단, 나노 크기의 TiO₂를 다양한 산업 분야에서 활용하기 위해서는 결정구조, 입자 크기, 형태 등이 제어된 형태로 제조되어야 한다.

TiO₂ 합성법 중 활발하게 사용되는 침전법은 비교적 간단한 합성 절차와 적은 비용으로 많은 양의 분말을 수득할 수 있지만, 입자들이 응집된 형태로 제조되고 소결 과정에서 나노 결정립이 생성 비율이 높지 않는다는 한계가 있다^[1].

유중수형(油中水型, Water-in-oil, W/O) 마이크로에멀전(Microemulsion) 제조법은 계면활성 분자들에 의해 유분상에 안정

* Corresponding author. Tel.: +82-33-250-6331

E-mail address: stayheavy@kangwon.ac.kr (Dae-Won Lee).

하게 분산되어 있는 개별 수분 입자들 내에서 나노입자 침전을 유도함으로써 균일한 크기분포의 나노 입자를 합성할 수 있다^[11]. 양친화성 화합물인 계면활성제를 매개로 극성용매인 물과 유기용매 상에 마이셀 또는 역마이셀을 형성하게 되면, 계면활성제의 종류, 농도, 계면활성제와 물의 비율 등에 따라 마이셀 혹은 역마이셀의 크기가 결정되게 되는데 이 특성을 활용하면 마이셀 내에서 형성되는 나노 입자 크기를 제어할 수 있는 것으로 알려져 있다^[11].

본 연구는 W/O 마이크로에멀전을 이용해 TiO₂ 나노 입자를 합성하여 그 특성을 침전법에 의해 제조된 입자와 비교하고, 최적의 나노입자 합성조건을 도출하는 것을 목표로 한다.

2. 실험

2.1 TiO₂ 합성

2.1.1 침전법

5 ml의 TTIP (Titanium tetraisopropoxide, 98%, Daejung)와 15 ml의 Isopropanol (99%, Daejung)을 혼합하여 Ti 전구체 용액을 제조하고 탈이온수에 질산이나 암모니아수를 첨가해 지정된 pH 조건 (2, 7, 10.3)이 형성된 250 ml 수용액을 제조했다. pH가 조절된 수용액을 550 rpm 이상으로 강하게 교반시키면서 Ti 전구체 수용액을 한 방울씩 매우 느린 속도로 적하하였다. 2시간 동안 강한 교반 상태를 유지한 뒤, 침전물을 여과하고 과량의 탈이온수로 세척했다. 세척된 침전물을 105°C에서 12시간 건조시킨 후, 2시간 동안 200°C 혹은 600°C에서 소성하였다. 건조와 소성은 모두 대기에서 진행되었다.

2.1.2 마이크로에멀전법

Heptane (99%, Daejung) 200 ml에 계면활성제를 넣고 모두 용해될 때까지 교반했다. 계면활성제로는 음이온성 계면활성제 AOT (Aerosol OT, dioctyl sodium sulfosuccinate, 99%, Sigma Aldrich)와 비이온성 계면활성제 NP-5 (Polyoxyethylene(5) nonylphenyl ether, Sigma Aldrich)를 사용했다. 탈이온수에 질산 혹은 암모니아수를 녹여 지정된 pH 조건 (2, 7, 10.3)을 형성한 후, 계면활성제가 용해된 Heptane에 첨가하여 한 시간 동안 교반했다. 교반을 마친 용액에 TTIP를 천천히 적하하며 1시간 30분 동안 교반을 지속했다. 교반 후 원심분리기 (Labogene, 1730R)를 이용해 10,000 rpm 조건에서 3분 동안 TiO₂ 나노입자를 분리한 후 에탄올과 탈이온수를 이용해 세척했다. 이후 12시간 동안 105°C에서 건조하고 200°C와 600°C에서 각각 3시간 동안 소성한다.

2.2 분석방법

2.2.1 X선 회절 분석법

X선 회절 분석법 (X-ray Diffraction, XRD)은 합성된 TiO₂의 결정 구조를 파악하기 위해 활용되었다. 시료에 XRD 내부표준물질로써 10 wt%의 Ni를 균일하게 섞은 후 70°C에서 12시간 동안 열처리한 분말을 분석에 사용했다. 사용된 장비는 Rigaku 사의 Miniflex였고 CuKα (λ = 1.5406 Å) 광원 및 0.001°/min 의 Scan Rate 조건에서 분석이 수행되었다.

2.2.2 투과전자현미경

투과전자현미경 (Transmission Electron Microscope, TEM) 분석은 TiO₂의 입자 크기 및 모양을 확인하기 위해 활용되었다. 에탄올에 0.3 mg/ml의 농도로 분산시킨 시료를 TEM grid (Holey Carbon-Cu, 200 mesh)위에 10 μL씩 떨어뜨리고 80°C에서 12시간 동안 건조시킨 뒤 이를 3회 반복하여 시편을 제작하였다. 사용된 장비는 JEOL 사의 JEM-2100F였고 가속전압은 200 kV 였다.

3. 실험결과

3.1 합성 방법에 따른 Anatase 함량 및 입자크기 비교

침전법과 마이크로에멀전법으로 합성한 TiO₂ 나노 입자의 물성을 비교하였다. Fig. 1 (a)는 침전법으로 합성한 시료의 XRD 결과이며 결정상중 Anatase 함량은 69-95 %, 평균 80 %로 확인되었다. 마이크로에멀전법 제조 입자의 XRD 분석결과 (Fig. 1 (b)), 이보다 소폭 낮은 50-89 %, 평균 74 %의 Anatase 함량이 확인되었다.

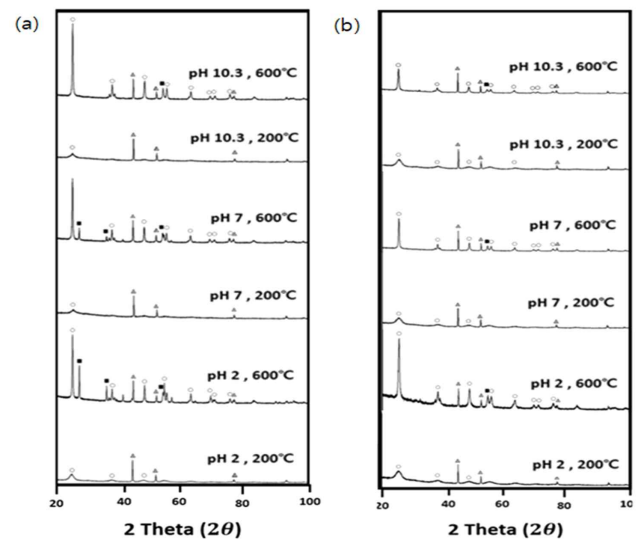


Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ particles prepared by (a) Precipitation, and (b) W/O microemulsion: ○ Anatase, ■ Rutile, △ Ni (Internal Standard)

Fig. 2 (a)는 pH 2의 침전법으로 제조하여 600°C에서 소성한 시료의 TEM 이미지와 입자 크기(직경) 분포이다. 나노입자 139개의 입자 직경의 평균값은 39.80 nm로 확인되었다. Fig. 2 (b)는 (a)와 동일한 pH 조건에서 계면활성제 AOT를 이용한 마이크로에멀전법으로 제조한 시료의 TEM 이미지와 입자크기 분포이다. 총 113개의 평균 직경은 20.97 nm로, 침전법으로 합성한 시료보다 더욱 작은 크기의 나노입자가 형성되었음을 확인하였다. 이와 같은 작은 크기의 나노입자 형성은 앞서 XRD 결과에서 침전법 대비 비교적 크기가 작은 회절피크 크기와 관련이 있는 것으로 판단된다.

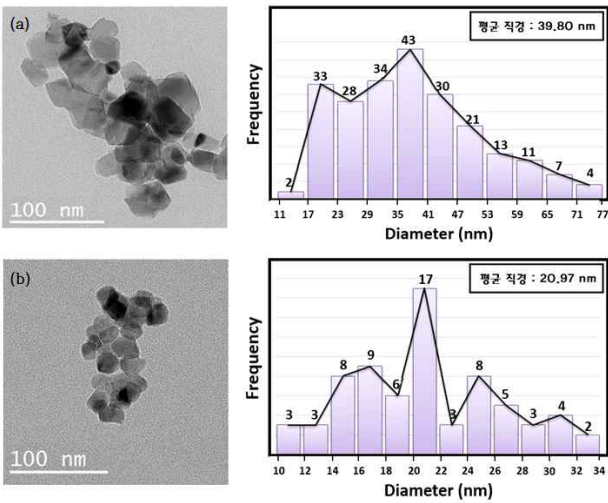


Fig. 2 TEM images and particle size distributions of TiO₂ particles prepared by (a) Precipitation and (b) W/O micro emulsion

3.2 계면활성제가 마이크로에멀전법 제조결과에 미치는 영향

W/O 마이크로에멀전법을 이용한 TiO₂ 나노입자 제조에 있어 계면활성제의 종류가 미치는 영향을 알아보기 위해, 해당 제법에 통상적으로 가장 많이 이용되는 음이온 계면활성제 AOT와 비이온성 계면활성제 NP-5를 통해 나노입자를 합성하였다.

Fig. 3의 (a)는 계면활성제 AOT를 사용해 합성한 TiO₂의 XRD 결과이다. 합성된 결정성 TiO₂ 입자에 포함된 Anatase 비율은 소성온도 (200, 600°C)와 pH 조건 (pH 2, 7)에 따라 64~84 %였으며, 비이온성 계면활성제인 NP-5를 사용했을 때는 (Fig. 3 (b))에서는 Anatase 비율이 50~89 %였다.

Fig. 4의 (a)는 계면활성제 AOT를 이용한 마이크로에멀전법으로 제조한 시료의 TEM 이미지와 그에 따른 입자 크기 분포도이다. 총 73개의 입자를 분석한 결과, 평균 직경은 20.97 nm로 나타났다.

반면, NP-5 계면활성제를 이용해 합성한 입자 239개를 측정된 결과, 평균 31.58 nm의 상대적으로 큰 입자크기가 확인되었다.

W/O 마이크로에멀전법을 이용해 나노 입자 합성시 제조된 입자 크기에 가장 큰 영향을 주는 요인은 역마이셀의 크기이다. 역마이셀의 크기는 계면활성제 분자의 응집 수에 비례하는데 일반적으로 이온성 계면활성제일수록 단분자로 존재하려는 정전기적 자유에너지를 증가하게 된다. 그러므로 비이온성 계면활성제인 NP-5를 사용했을 때보다 음이온 계면활성제인 AOT를 사용했을 때, 더 작은 TiO₂ 입자가 형성되었던 것으로 추측된다.

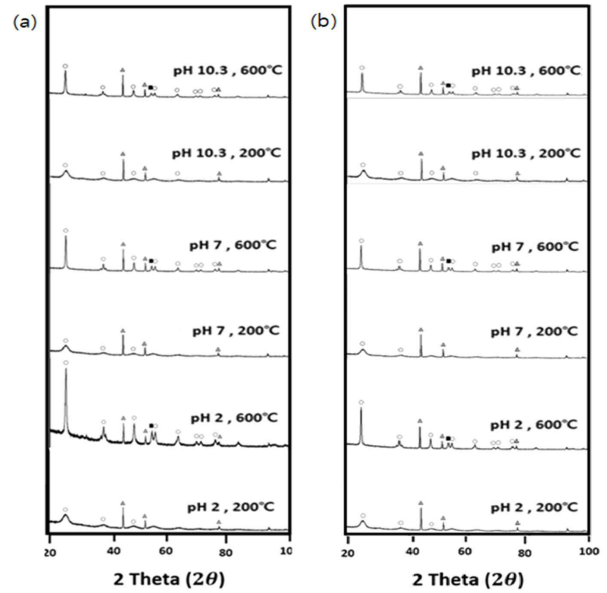


Fig. 3 XRD patterns of TiO₂ particles prepared by W/O microemulsion using (a) AOT and (b) NP-5: ○ Anatase, ■ Rutile, △ Ni (I/S)

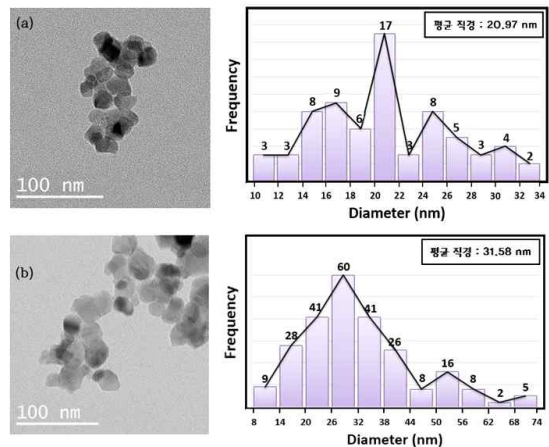


Fig. 4 TEM images and particle size distributions of TiO₂ particles prepared by W/O microemulsion using (a) AOT and (b) NP-5

3.3 pH 조건이 마이크로에멀전법 제조결과 미치는 영향

W/O 마이크로에멀전법에 포함된 수상 (Water Phase)의 pH를 산성, 중성, 염기성으로 달리하여, pH가 TiO₂ 입자 형성에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 5는 계면활성제 NP-5를 이용한 마이크로에멀전법으로 제조한 시료의 XRD 분석결과이다. 산성 조건인 pH 2 에서 결정상에 포함된 Anatase 함량은 89%였고 중성인 pH 7에서 84%, 염기성 조건인 pH 10.3에서 82%로 비교적 작은 값을 보였다.

Fig. 6은 Fig. 5와 동일한 시료들의 TEM 이미지와 입자크기 분포도이다. pH 2, 7, 10.3 조건으로 합성된 각각의 입자 평균 직경은 31.58, 28.78, 18.95 nm로, pH가 낮아짐에 따라 커다란 입자를 합성하는 경향을 확인하였다.

이는 TTIP의 가수분해 및 축합 반응에 의한 TiO₂ 침전시 산성 조건일수록 비결정질의 Anatase로의 전이 속도가 빠르고 침전물의 응집이 보다 활성화된다는 사실이 마이크로에멀전법에서도 유효함을 보여주는 결과라 말할 수 있다 [12].

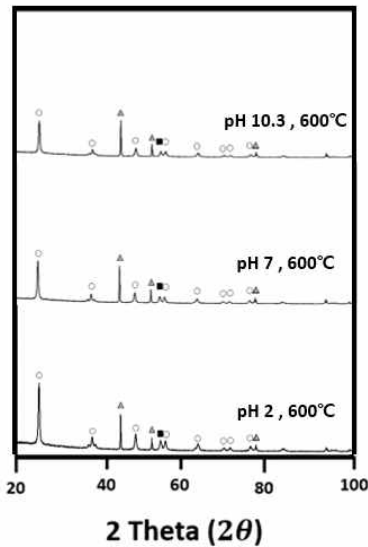


Fig. 5 XRD patterns of TiO₂ particles prepared by W/O microemulsion method at different pH conditions: Surfactant = NP-5, calcination temperature = 600°C

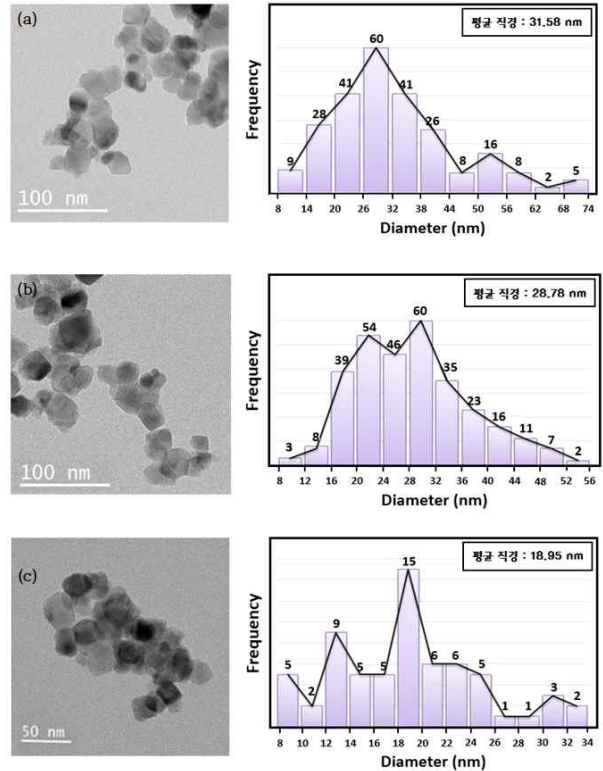


Fig. 6 TEM images and particle size distributions of TiO₂ particles prepared by W/O microemulsion method at different pH conditions, (a) pH 2, (b) pH 7, (c) pH 10.3: Surfactant = NP-5, calcination temperature = 600°C

3.4 소성 온도가 마이크로에멀전법 제조결과 미치는 영향

W/O 마이크로에멀전법에 의한 TiO₂ 합성에서 소성온도가 제조 입자에 미치는 영향을 확인하고자 소성온도를 200°C와 600°C로 달리하여 TiO₂를 제조하였다.

Fig. 7은 pH 2 조건에서 AOT를 이용한 마이크로에멀전법으로 제조한 TiO₂의 XRD 분석 결과이다. 소성온도 200°C에서 제조된 TiO₂의 Anatase 함량은 64 %, 600°C의 고온에서 소성한 TiO₂의 Anatase 함량은 66 %였다. 소성온도가 증가하며 비결정성 구조의 TiO₂는 Anatase 상으로 결정성을 가진 뒤, Rutile 상으로 점차 변환되는 경향을 보였다. 일반적으로 침전법에 의해 제조된 TiO₂는 100~300°C의 소성온도에서는 비결정성 구조가 다량 존재하였고, 400~600°C에서는 완전한 Anatase로의 상변화가 관측되며, 600°C 이상에서 Rutile 상으로의 변환이 가속되어 800°C에서 모든 입자가 Rutile로 완전히 변환되는 것으로 알려져 있다.

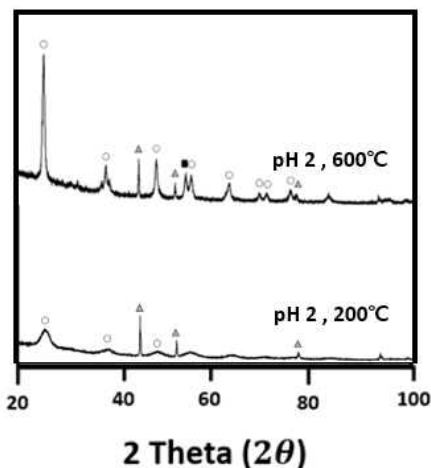


Fig. 7 XRD patterns of TiO₂ particles prepared by W/O microemulsion method, which were calcined at different calcination temperature: Surfactant = AOT, calcination temperature = 600°C

Fig. 8은 소성온도에 따른 TiO₂의 TEM 이미지와 입자크기 분포 결과이다. Fig. 8(a)는 소성온도 200°C로 합성된 시료의 분석결과로, 총 113개의 입자들로부터 평균직경이 5.27 nm임을 확인하였다. 반면, 600°C에서 합성된 입자 (Fig. 8(b))는 평균 20.97 nm로, 200°C 조건에서 합성된 입자크기보다 현저히 큰 것을 확인하였다.

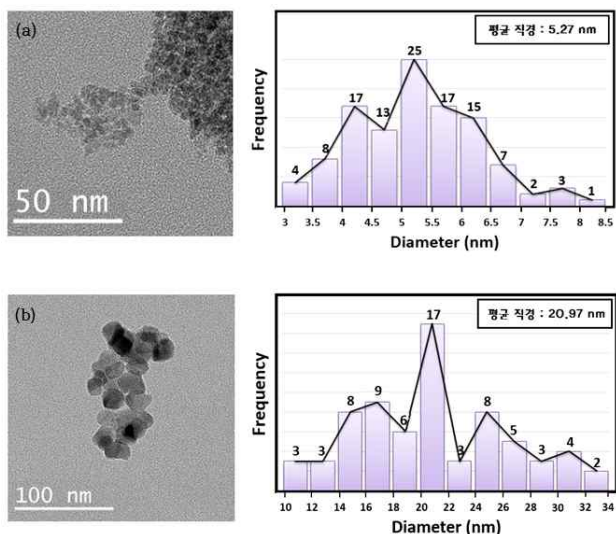


Fig. 8 TEM images and particle size distributions of TiO₂ particles prepared by W/O microemulsion method, which were calcined at different calcination temperature: (a) 200°C (b) 600°C, Surfactant = AOT, calcination temperature = 600°C

4. 결론

본 연구에서는 W/O 마이크로에멀전법을 이용한 TiO₂ 나노 입자의 제조에 관한 연구를 수행했으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

마이크로에멀전법에 의해 제조된 TiO₂ 입자는 침전법에 의해 제조된 TiO₂ 입자보다 광활성이 우수한 Anatase의 함량이 소폭 낮았으나, 보다 작은 나노입자의 합성이 가능했다. 마이크로에멀전법에 사용된 계면활성제의 종류를 달리하여 제조된 입자들을 비교한 결과, 결정상에서의 Anatase의 함량은 유사하였으나, 음이온성 계면활성제인 AOT를 사용했을 때 약 10 nm 작은 직경의 입자를 제조할 수 있었다. pH 조건에 따른 영향을 관찰해 본 결과, 염기성 조건에서 Anatase 함량이 소폭 작고 상대적으로 작은 직경의 입자가 제조됨을 확인할 수 있었다. 마지막으로 소성온도의 영향을 관찰한 결과, 200°C에서 600°C로 소성온도가 높아질수록 비정질 → Anatase → Rutile로의 전이가 관찰되었고 입자의 열응집에 따른 입자크기의 증가가 관찰되었다.

결론적으로 본 실험에서 수행한 합성방법들 중 pH = 10.2의 염기성 조건에서 계면활성제 AOT를 이용한 W/O 마이크로에멀전법을 통해 입자를 제조하고, 200°C에서의 소성과정을 거쳤을 때 평균직경이 가장 작은 TiO₂ 나노입자를 합성할 수 있었다.

References

- [1] Li, W., Ismat Shah, S., Huang, C. P., Jung, O., Ni, C., 2002, Metallorganic chemical vapor deposition and characterization of TiO₂ nanoparticles, *Materials Science and Engineering: B*, 96:3 247-253.
- [2] Remillard, J. T., McBride, J. R., Nietering, K. E., Drews, A. R., Zhang, X., 2000, Real time in situ spectroscopic ellipsometry studies of the photocatalytic oxidation of stearic acid on titania films, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104:18 4440-4447.
- [3] Traversa, E., 1995, Design of ceramic materials for chemical sensors with novel properties, *Journal of the American Ceramic Society*, 78:10 2625-2632.
- [4] Woo, C. H., 2006, Photocatalytic properties under visible light and physicochemical properties of TiO₂ thin film prepared by RF magnetron sputtering, Master's Thesis, Department of Physics, Keimyung University, Korea.
- [5] Dalton, J. S., Janes, P. A., Jones, N. G., Nicholson, J. A., Hallam, K. R., Allen, G. C., 2002, Photocatalytic oxidation of NO_x gases

- using TiO₂: a surface spectroscopic approach, *Environmental Pollution*, 120:2 415-422.
- [6] Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M. S., Madras, G., 2004, Photocatalytic Degradation of Organic Compounds over Combustion-Synthesized Nano-TiO₂, *Environmental Science & Technology*, 38:5 1600-1604.
- [7] Shayegan, Z., Lee, C., Haghghat, F., 2018, TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review, *Chemical Engineering Journal*, 334 2408-2439.
- [8] Folli, A., Campbell, S. B., Anderson, J. A., Macphee, D. E., 2011, Role of TiO₂ surface hydration on NO oxidation photo-activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 220:2-3 85-93.
- [9] Banerjee, S., Dionysiou, D. D., Pillai, S. C., 2015, Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176 396-428.
- [10] Lee, S. -Y., Park, S. -J., 2013, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19:6 1761-1769.
- [11] Chung S., Lee, D., Kim, M., Lee, K., 2011, The synthesis of silica and silica-ceria, core-shell nanoparticles in a water-in-oil (W/O) microemulsion composed of heptane and water with the binary surfactants AOT and NP-5, *Journal of Colloid and Interface Science*, 355:1 70-75.
- [12] Lim, C. S., Oh, W., 2007, Reaction morphology depending on the amounts of HCl and NH₄OH and effect of pH on the preparation of TiO₂ nanopowder, *Analytical Science & Technology*, 20:4 302-307.