

# Water-in-Carbon Dioxide 마이크로에멀전에서 나노 크기의 이산화티탄 합성 및 *p*-니트로페놀의 광분해에 대한 연구

이만식 · 이근대 · 홍성수<sup>†</sup>

부경대학교 화학공학부

(2002년 3월 27일 접수, 2002년 5월 16일 채택)

## Study on the Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in a Water-in-Carbon Dioxide Microemulsion and Their Photocatalytic Activity for *p*-Nitrophenol Degradation

Man Sig Lee, Gun-Dae Lee and Seong-Soo Hong<sup>†</sup>

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

(Received 27 March 2002; accepted 16 May 2002)

### 요 약

CO<sub>2</sub>에 용해 능력이 우수한 PFPE-NH<sub>4</sub>(ammonium carboxylate perfluoro polyether) 및 PDMAEMA(poly(2-(dimethylamino)-ethyl methacrylate))-*b*-PFOMA(poly(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl methacrylate)) 계면활성제를 사용하여 W/C 마이크로에멀전에 의해 나노 크기의 TiO<sub>2</sub>를 제조하였다. TGA-DTA, FT-IR, XRD, TEM 등을 이용하여 나노 입자 제조시 W<sub>0</sub>(H<sub>2</sub>O/surfactant molar ratio)비에 따른 입자의 크기 및 결정성 등 물리적 성질을 조사하였다. 또한 제조된 TiO<sub>2</sub> 나노 입자의 광촉매적 특성을 알아보기 위해 회분식 반응장치를 이용하여 *p*-니트로페놀의 광활성을 조사하였다. 제조된 TiO<sub>2</sub> 나노 입자는 소성 온도 250-450 °C 범위에서 유기물질과 수산화물이 분해 되어 450 °C 이상 비결정 구조에서 anatase 구조로 상 전이 되었다. W/C 마이크로에멀전에서 제조된 나노 입자의 결정성 및 결정크기는 W<sub>0</sub> 비가 증가할수록 증가하였다. *p*-니트로페놀의 광분해반응에서 반응성은 결정크기에 영향을 받았으며, 결정의 크기가 작을수록 반응성이 증가하였다.

**Abstract** – Titania nanoparticles were prepared by controlled hydrolysis of titanium tetraisopropoxide(TTIP) in PFPE-NH<sub>4</sub> (ammonium carboxylate perfluoropolyether) and PDMAEMA(poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate))-*b*-PFOMA(poly(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl methacrylate))/Water-in-CarbonDioxide Microemulsions. The physical properties, such as crystallite size and crystallinity according to W<sub>0</sub> ratio have been investigated by TGA-DTA, FT-IR, XRD and TEM. In addition, the photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol has been studied by using batch reactor in the presence of UV light in order to compare the photocatalytic activity of prepared nanosized titania. The residual organic compound and hydroxyl group were completely removed in calcination temperature from the 250-450 °C and the amorphous phase changed into anatase structure above 450 °C. The crystallinity and crystallite size of nanoparticles produced in water-in-carbon dioxide microemulsions increased with an increase of the W<sub>0</sub> ratio. In the photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol, the photocatalytic activity is mainly determined by the crystallite size of titania and the reaction rate increased with an decrease of crystallite size.

**Key words:** Titania Nanoparticles, PFPE-NH<sub>4</sub>, PDMAEMA-*b*-PFOMA, W/C Microemulsions, Photocatalytic Degradation of *p*-Nitrophenol

### 1. 서 론

최근 나노기술(NT: nano-technology) 분야는 반도체 및 재료 과학 분야, 그리고 생명과학 분야에 이르기까지 많은 분야에 영향을 미치고 있는 중요한 산업 기술로 급성장하고 있다. 이러한 나노기술의 발전을 위해서 현재 많은 화학분야에서 새로운 나노 물질 합성법과 그 특성을 응용하는 연구가 많이 활성화되고 있다. 무기재료 공학에서 현재까지

알려진 미세 입자나 분말을 제조하는 방법에는 크게 분할법과 조립법으로 대별할 수 있다. 조립법은 이온 또는 분자로부터 시작하여 이것을 성장시키는 것으로 여러 가지 유효한 방법이 개발되고 있고, 또한 원하는 특성을 지닌 미세 분말 및 입자를 얻기가 분할법보다 용이하고 제어가 가능하므로 널리 사용되고 있다. 광촉매를 포함하는 금속산화물들의 제조기술 및 합성법은 대부분 조립법을 이용하고 있으며, 크게 액상과 기상 제조법으로 구별한다. 액상에서 합성법은 침전법, 졸-겔법, 용매 증발법, 마이크로에멀전법 등으로 분류되고, 기상에서 합성법은 증발/응축법, 기상합성법, 화학증착법, 기상산화/환원법 등으로 분류되어, 현재까지 널리 개발되고 있다. 이러한 방법들은 경제성이나 나노

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sshong@pknu.ac.kr

입자의 균일성 확보 등과 같은 장단점을 보유하고 있다. 액상 합성법 중에서 마이크로에멀전법은 계면활성제를 이용하여 마이셀(oil in water, O/W) 또는 역상마이셀(water in oil, W/O)을 생성시켜 나노 크기의 미세 입자를 제조하는 방법으로 마이크로에멀전의 크기 및 모양에 따라서 분말의 입자 크기, 모양, 크기 분포를 쉽게 조절할 수 있어, 최근에 활발히 연구가 진행되고 있다. Bard나 Yoneyama 등[1, 2]은 마이크로에멀전을 PbS 화합물 제조 등에 적용하여 많은 연구를 수행하였다. Arriagada 등[3]은 음이온 계면활성제를 사용하여 나노 크기의 SiO<sub>2</sub>를, Yuki Tsujimoto 등[4]은 비이온, 음이온 계면활성제를 사용하여 TiO<sub>2</sub>를 제조하여 광분해 특성을 검토하였다. 그리고 Syed Qutubuddin 등[5]은 비이온 계면활성제를 사용하여 나노 크기의 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>를 합성하였다.

또한 Holmes 등[6]은 기존의 W/O 마이크로에멀전에서 보다 진보된 W/C(water in carbon dioxide) 마이크로에멀전법을 이용하여 나노 크기의 CdS 미세 입자를 제조하였다.

일반적으로 CO<sub>2</sub>는 상대적으로 임계압력이 낮고, 용매 오염가능성이 없으며, 값이 싸고, 독성과 인화성이 없어 안정한 물질이다. 특히 화학적으로 활성이 없고, 재활용이 가능하다는 측면에서 기존의 여러 용매들의 대체품으로 CO<sub>2</sub>가 적합함에 대해 많은 연구에 이용되고 있으나, 대부분의 화합물들은 CO<sub>2</sub>에서 용해도가 낮아 이 문제를 극복하기 위한 연구들이 빠른 속도로 확산되고 있다[7-14].

1990년대 초에 불소 계면활성제가 CO<sub>2</sub>에서 용해되는 것을 보였고, 이러한 결과들은 W/C 마이크로에멀전 형태의 가능성을 제시했다[7, 8].

그 후에 Harrison 등[9]은 W/C 형태에서 물의 양에 따라 마이크로에멀전이 가능하다는 것을 제시하였고, Eastoe 등[10]은 W/C 마이크로에멀전의 상관관 및 크기를 관찰하기 위해 SANS(small-angle neutron scattering)을 이용하였으며, 온도 25 °C, 압력 500 bar의 조건에서 spherical water droplets의 반지름이 25 Å임을 확인하였다. 1990년대 중반에 Johnston 등[11, 12]은 W/C 마이크로에멀전과 polyethylene glycol-in-CO<sub>2</sub> microemulsion이 ammonium carboxylate perfluoropolyether [CF<sub>3</sub>O(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, PFPE-NH<sub>4</sub>)]를 이용함으로써 생성할 수 있다고 보고하였다.

가장 최근에는 Kaler 등[13]은 SANS를 이용하여 PFPE-NH<sub>4</sub>의 W/C 계에서 spherical water droplets가 확실히 나타난다는 것을 입증하였다. 비슷한 기간동안 Desimone 등[14]은 CO<sub>2</sub>에서 용해도를 증가시키기 위해 fluoropolymers, block copolymers에 대한 연구를 하였다.

최근 새로운 오염물 처리기술로서 크게 주목을 받고 있는 이산화티탄을 사용한 광촉매에 의한 수처리 방법은 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고되고 있다[15, 16]. 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 적게 나타나므로 처리조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 그밖에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 지니고 있으며, 특히 2차 오염물질의 생성이 거의 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다.

본 연구에서는 CO<sub>2</sub>에 용해 능력이 우수한 PFPE-NH<sub>4</sub>(ammonium carboxylate perfluoropolyether)와 PDMAEMA(poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate))-b-PFOMA(poly(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl methacrylate)) 계면활성제를 사용하여 W/C 마이크로에멀전법으로 나노 크기의 TiO<sub>2</sub>를 제조하였다. 또한 W/C 마이크로에멀전을 이용한 나노 입자 제조시 R(H<sub>2</sub>O/TTIP molar ratio)비 2에서 W<sub>0</sub>(H<sub>2</sub>O/Surfactant molar ratio)비에 따른 입자의 크기와 모양, 크기분포, 결정성 등에 미치는 영향에 대해 알아보았고, W/C 마이크로에멀전법에 의해 제조된 나노 크기 TiO<sub>2</sub>의 광촉매적 특성을 알아보기 위해 p-니트로페놀의 광분해 활성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 촉매 제조

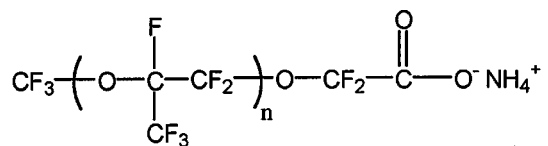
촉매는 전구물질인 titanium tetraisopropoxide(TTIP, 97%, Aldrich Chem. USA)는 특급시약을 구입하여 그대로 사용하였고, 용매 이산화탄소는 액화된 상태로, 가수반응에 필요한 물은 탈이온화된 증류수를 각각 사용하였다. 마이셀 형성에 필요한 계면활성제는 PFPE-NH<sub>4</sub>와 PDMAEMA-b-PFOMA를 각각 합성하여 사용하였고, 분자 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

PFPE-NH<sub>4</sub> 계면활성제의 합성은 perfluoropolyether carboxylic acid (PFPE-COOH, Ausimont, Italy)와 ammonium hydroxide(A.C.S. reagent grade, Aldrich)를 구입하여 사용하였고, 합성 방법은 Zielinski 등[13]에 의해 자세히 표현되어있다.

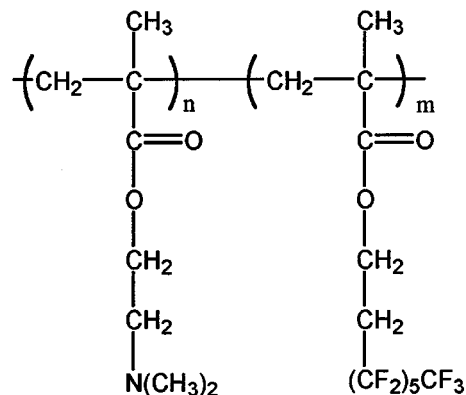
PDMAEMA-b-PFOMA의 기이동 중합(group transfer polymerization)은 아르곤 분위기 하에서 프레임 처리된 유리 초자에서 수행되었다.

Tetrahydrofuran(THF, J. T. Baker, USA) 20 ml과 tetrabutylammonium bibenzoate(TBABB) 10 mg를 양쪽 주사 바늘을 이용하여 반응기에 주입하였다. THF는 calcium hydride를 이용하여 1차 증류한 다음 benzophenone, sodium을 이용하여 사용하기 직전에 정제하였고, TBABB는 Dicker 등[17]이 발표한 방법으로 합성하여 사용하였다. 5분 동안 교반한 후 methyl trimethylsilyl dimethylketene acetal(MTSDA, 95%, Aldrich) 0.174 g을 주사기를 이용하여 첨가한다. 다시 5분 정도 교반하여 깨끗하게 정제된 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate(DMAEMA, 98%, Aldrich) 1.5 g을 천천히 반응기에 주입시키고, 1시간 동안 아르곤 분위기에서 반응시켰다. 그 후 정제된 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl methacrylate(FOMA) 5 g을 주사기를 이용하여 말단이 살아 있는 poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)(PDMAEMA)용액에 주입하였다.

30분 동안 교반한 후 감압 증발하여 THF와 메탄올을 제거하였고, DMAEMA 단일 중합체는 헥산에 의해 추출하였다. 이렇게 합성된 PDMAEMA-b-PFOMA는 10<sup>-3</sup> Torr에서 24시간 동안 건조시켜 사용하였으며, 분자량은 <sup>1</sup>H NMR 분석을 통해 2 K-b-10.5 K인 것으로 밝혀졌다.



PFPE-NH<sub>4</sub>



PDMAEMA-b-PFOMA

Fig. 1. Chemical structure of PFPE-NH<sub>4</sub> and PDMAEMA-b-PFOMA.

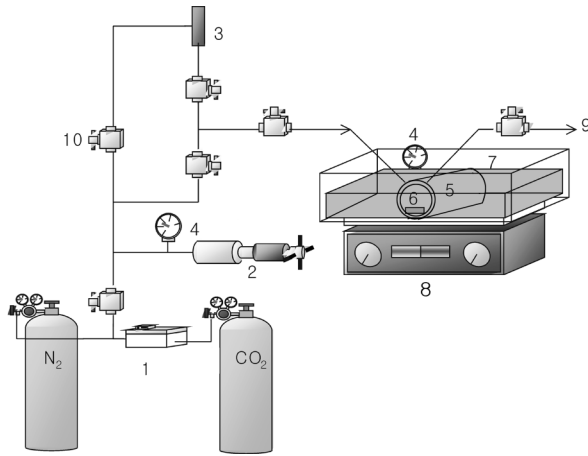


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                            |                  |
|----------------------------|------------------|
| 1. Low temperature         | 6. Magnetic bar  |
| 2. High pressure equipment | 7. Water bath    |
| 3. Inlet                   | 8. Stirrer       |
| 4. Pressure gauge          | 9. Outlet        |
| 5. Reactor                 | 10. On-off valve |

Fig. 2는 W/C 마이크로에멀전을 이용하여 나노 입자  $\text{TiO}_2$ 를 제조하기 위한 장치도이며, 반응 장치는 크게 반응기,  $\text{CO}_2$  공급 장치, 자동 온도 조절기, 압력 측정기, 고압 공급 장치 및 교반기 등으로 이루어져 있다. 특히 반응기는 내약품성이 강한 스테인레스 강으로 자체 제작되었으며, 반응기의 외경은 50.75 mm, 길이는 179 mm이고, 내부의 부피는 약 32.7 ml 정도(내경: 17.25 mm, 길이: 140 mm)이다. 그리고 반응기 내의 상 관찰 및 압력을 측정하기 위해 전면부에 두께 13 mm의 사파이어 글라스와 뒷부분에 압력계가 부착되었다.

W/C 마이크로에멀전에 의해 나노 크기의  $\text{TiO}_2$ 를 제조하기 위한 공정도를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 반응기내에 조건에 해당하는 양의 계면활성제와 물을 첨가한 후  $\text{CO}_2$ 를 공급한 다음 고압 장치를 이용하여 반응기의 압력이 2,000 psi가 되도록 한다.

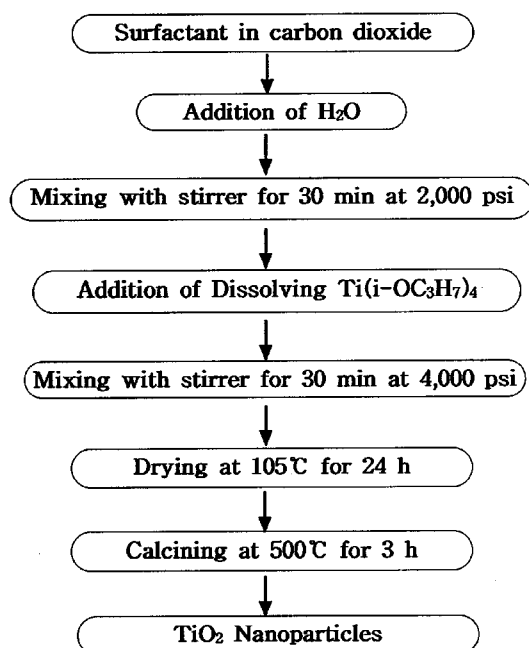


Fig. 3. Preparation procedure of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles by W/C micro-emulsion.

일정 온도에서 마이셀 형성 유도를 위해 30분간 계속 교반한 후 inlet을 통해 조건에 해당하는 TTIP를 주입하고, 반응기의 압력 4,000 psi에서 30분간 계속 합성시켜 결정화하였다.

이렇게 제조된 미분체는  $105^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조시킨 후 잔류된 유기물질 제거와  $\text{TiO}_2$  결정화를 위해  $500^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소성시켰다.

## 2-2. $\text{TiO}_2$ 특성 분석

$105^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조된 입자는 온도에 따른 입자의 열분해, 결정화 및 상변화를 관찰하기 위해 differential thermal analyzer(DTA, Perkin-Elmer, USA)와 thermal gravimetric analyzer(TGA, Perkin-Elmer, USA)를 각각 사용하여 분석하였으며, DTA와 TGA는 질소 분위기에서 승온 온도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로  $50\text{--}900^\circ\text{C}$  범위의 온도에서 관찰하였다.

제조된 결정입자의 정확한 화학 구조와 분자 결합 상태를 살펴보기 위하여 FT-IR spectrophotometer(Bruker, IFS-88, Germany)를 사용하였으며, pellet은 KBr, 파장 범위  $400\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰하였다.

촉매의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위하여 X-ray diffraction(XRD, D/MaXIIIC, Rigaku)을 사용하였다. 또한 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기  $L$ 을 Scherrer 식에 의해 아래와 같이 구하였다[18].

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

촉매의 초기세구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위해  $\text{LaB}_6$  필라멘트에 의한 가속전압 200 kV로 사용하는 transmission electron microscope(HR-TEM, Jeol, JEM-2010)를 사용하여 관찰하였다.

## 2-3. 반응실험

광촉매적 특성을 알아보기 위해 반응물  $p$ -니트로페놀에 대한 광활성능력을 조사하였으며, 반응물의 초기농도는 20 ppm, 촉매의 첨가량은 0.1 g/L, 반응액의 pH는 7로 일정하게 하여 실험하였다. 반응물은 일정 시간마다 채취하였으며, UV(Shimadzu, UV-240)를 이용하여 분석하였다. 반응장치는 Fig. 4에 나타내었다.

반응장치는 크게 회분식 반응기, 고압수온통, 산소공급장치, 냉각장치 및 교반기로 이루어져 있다. 반응기는 석영으로 제작되었으며 침적 타입으로 되어 자외선램프를 반응기 속에 깊이 파묻히도록 하여 자외선

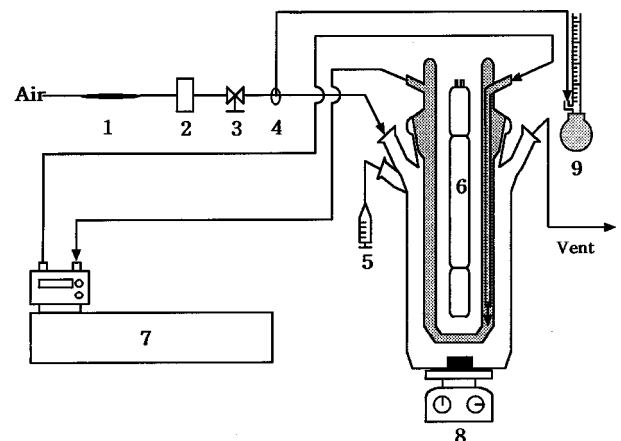


Fig. 4. Schematic diagram of photocatalytic apparatus.

- |                              |                      |
|------------------------------|----------------------|
| 1. Moisture trap             | 6. Mercury lamp      |
| 2. Metering valve            | 7. Water bath        |
| 3. On/off valve              | 8. Magnetic stirrer  |
| 4. Three way selection valve | 9. Bubble flow meter |
| 5. Syringe                   |                      |

이 촉매 표면에 최대한 접촉할 수 있도록 하였다. 광원으로는 500 W 고압수은램프(Kum-Kang)를 사용하였으며, 광원의 효율을 높이기 위하여 반응기를 빛이 차단된 상자 안에 넣어 밀폐시켰다. 전력은 고압수은램프 조절기를 사용하여 균일하게 공급하였으며, 광원에 의한 반응물의 온도 상승을 고려하여 반응액과 램프 사이에 동일한 유속의 냉각수를 사용하여  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. $\text{TiO}_2$ 특성 분석결과

##### 3-1-1. 열분석

각 조건에 따라 제조된 입자를 승온 속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로  $50\text{--}900^\circ\text{C}$  범위에서 DTA-TGA를 사용하여 열 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. PFPE- $\text{NH}_4$ 를 사용하여 제조된 입자의 TGA 결과는  $100^\circ\text{C}$  부근에서 질량이 조금씩 감소되기 시작하여  $280^\circ\text{C}$ 와  $330^\circ\text{C}$  부근에서 현저히 감소하였다. PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자의 TGA 결과는  $100^\circ\text{C}$  부근에서 질량이 조금씩 감소되기 시작하여 약  $380^\circ\text{C}$  부근에서 현저히 감소하였다. 그 이후  $450^\circ\text{C}$ 에서  $900^\circ\text{C}$ 까지는 중량감소가 거의 일어나지 않았다.

한편 DTA 분석결과에서 PFPE- $\text{NH}_4$ 를 사용하여 제조된 입자는  $100^\circ\text{C}$  부근에서 흡열 피크와  $280^\circ\text{C}$ ,  $330^\circ\text{C}$  부근에서 두 개의 발열 피크를 관찰할 수 있었으며, PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자는  $100^\circ\text{C}$  부근에서 흡열 피크와  $350^\circ\text{C}$ ,  $420^\circ\text{C}$  및  $650^\circ\text{C}$  부근에서 발열 피크를 관찰할 수 있었다.

$100^\circ\text{C}$  부근의 흡열 피크는 제조된 입자에 물리적으로 흡착되어 있는

부착수의 탈착에 의한 것으로 생각되며, PFPE- $\text{NH}_4$ 와 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 각각 사용하여 제조된 입자의  $280^\circ\text{C}$  부근과  $350^\circ\text{C}$  부근의 발열 피크는 입자에 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해에 의해 기인된 피크로 판단된다. 또한 PFPE- $\text{NH}_4$ 의  $330^\circ\text{C}$  부근과 PDMAEMA-*b*-PFOMA의  $420^\circ\text{C}$  부근의 발열 피크는 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작됨을 의미하며, TGA 결과에서 알 수 있듯이  $450^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 반응에 의한 중량 감소를 동반하지 않았고, 또한 Fig. 5의 FT-IR의 분석 결과에서도  $500^\circ\text{C}$ 로 소성된 입자의 스펙트럼이  $1,300\text{--}1,800\text{ cm}^{-1}$  범위 피크가 감소된 것으로부터  $450^\circ\text{C}$  이상에서는 비결정성 구조가 anatase 구조로 완전히 상전이가 일어났음을 알 수 있다.

PFPE- $\text{NH}_4$ 를 사용하여 제조된 입자는  $450^\circ\text{C}$  이상에서 더 이상의 상변화를 확인 할 수 없었지만, PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자는  $630^\circ\text{C}$  부근에서 발열 피크가 명확히 나타났다. 이 피크는 anatase 결정이 rutile 결정으로 변화하는 것을 의미하며,  $850^\circ\text{C}$  이상에서 열분해가 거의 없는 것은 rutile 구조로 완전히 변화되었음을 보여준다.

문헌에 보고된 바에 의하면 anatase에서 rutile로의 전환 온도는  $450^\circ\text{C}$ 에서  $1,200^\circ\text{C}$ 까지의 범위인데, 이러한 결정구조 전이온도가 상이하게 나타나는 것은 전구체의 종류, 성질 및 구조와 입자의 제조 조건에 의해 의존된다고 보고하고 있다[19]. 그리고 대부분의 화학적인 방법으로 제조된  $\text{TiO}_2$ 는 준 안정한 anatase의 결정구조를 가지며, 이를 열처리하면 rutile 상으로 변환한다[20].

따라서 PFPE- $\text{NH}_4$ 와 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 각각 사용하여 제조된 입자의 열적 거동이 상이하게 나타나는 것은 W/C 마이크로에멀전에 사용되어진 계면활성제의 종류와 결정입자 사이에 존재하는 계면활성제의 성질 차이에 의해 기인된 것으로 사료된다.

##### 3-1-2. FT-IR 분석

PFPE- $\text{NH}_4$ 와 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 결정입자의 화학구조와 분자결합 상태를 살펴보기 위해  $W_0=5$ ,  $R=2$ 의 조건에서 제조된 미립자를  $105^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조한 입자와 건조 후  $500^\circ\text{C}$ 에서 3시간 소성한  $\text{TiO}_2$  입자를 FT-IR로 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

$105^\circ\text{C}$ 에서 건조만 하여 제조한  $\text{TiO}_2$  입자는  $900\text{ cm}^{-1}$ 에서  $1,300\text{ cm}^{-1}$  범위 영역의 유기물에 의한 흡수 피크와  $3,400\text{ cm}^{-1}$  부근과  $1,620\text{ cm}^{-1}$  부근의 -OH 기에 의한 흡수 피크들이 상당히 강한 강도로 나타났다. 반면에  $500^\circ\text{C}$ 로 소성시킨 경우에는  $900\text{ cm}^{-1}$ 에서  $1,300\text{ cm}^{-1}$  범위 영역의 유기물에 의한 흡수 피크는 거의 나타나지 않았으며,  $3,400\text{ cm}^{-1}$  부근과  $1,620\text{ cm}^{-1}$  부근의 -OH 기에 의한 흡수 피크는 상당히 감소하였다. 이 결과는 물리적 흡착된 물은 쉽게 제거되지만 화학적 흡착된 물이나 Ti와 결합된 -OH 기는 비교적 높은 온도에서도 쉽게 제거가 되지 않는 것을 의미한다. 이 결과는 Wang 등[21]이  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 로부터 제조한  $\text{TiO}_2$ 의 분석 결과와 비슷한 경향을 보여주었다.

FT-IR 분석 결과로부터 대부분의 유기물은 소성온도  $500^\circ\text{C}$ 에서는 거의 대부분 제거되었고, 또한 소성온도  $500^\circ\text{C}$ 에서 일부분 -OH 결합을 형성하고 있는 것으로 생각된다. 또한 이렇게 결정화된  $\text{TiO}_2$ 는 준 안정한 anatase 구조를 가지는 것으로 판단된다.

##### 3-1-3. X-선 회절분석

Fig. 7에 PFPE- $\text{NH}_4$ , PDMAEMA-*b*-PFOMA를 각각 사용하여  $W_0$  비에 따라 제조된 입자의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다.

Fig. 7에서 W/C 마이크로에멀전에서 제조된 입자를  $500^\circ\text{C}$ 로 소성하였을 경우  $W_0$  비에 관계없이 모두 anatase 결정 구조를 가졌다. 소성 온도  $105^\circ\text{C}$ 에서는 회절각  $2\theta$ 에서 아주 약하게 나타났으며, 전체적으로 비결정성 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 입자의 소성은 입자의 결정성을 개선하는데 사용되고, 소성온도가 증가하면서  $\text{TiO}_2$  입자는 비결정성 구조에서 anatase 상으로, anatase에서 rutile 상으로 점차 변환된다. Chhabra나 Ohtani 등[20, 22]은 비결정성 구조에서 anatase

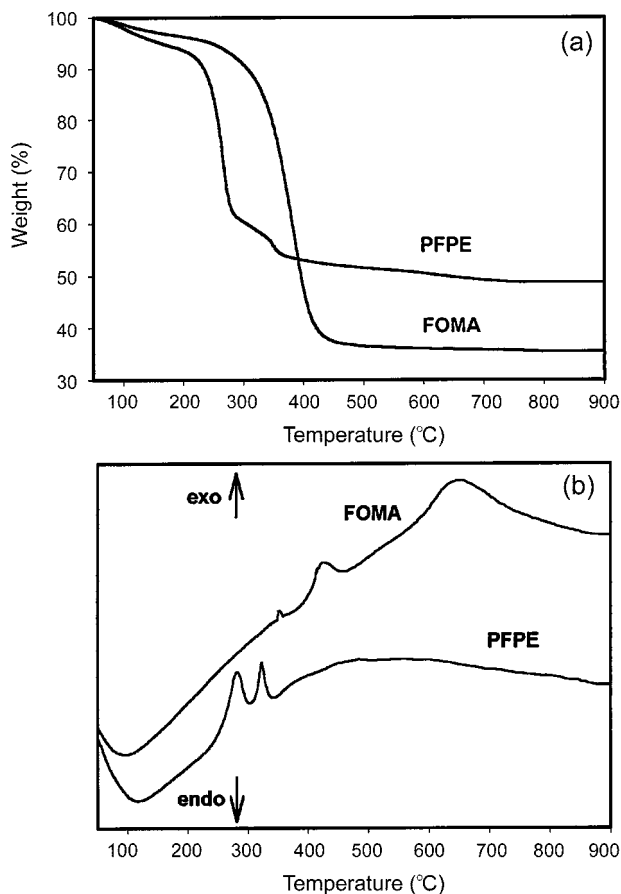


Fig. 5. TGA-DTA curves of nanoparticles prepared using different surfactants:  $W_0=20$ ,  $R=2$ , (a) TGA, (b) DTA.

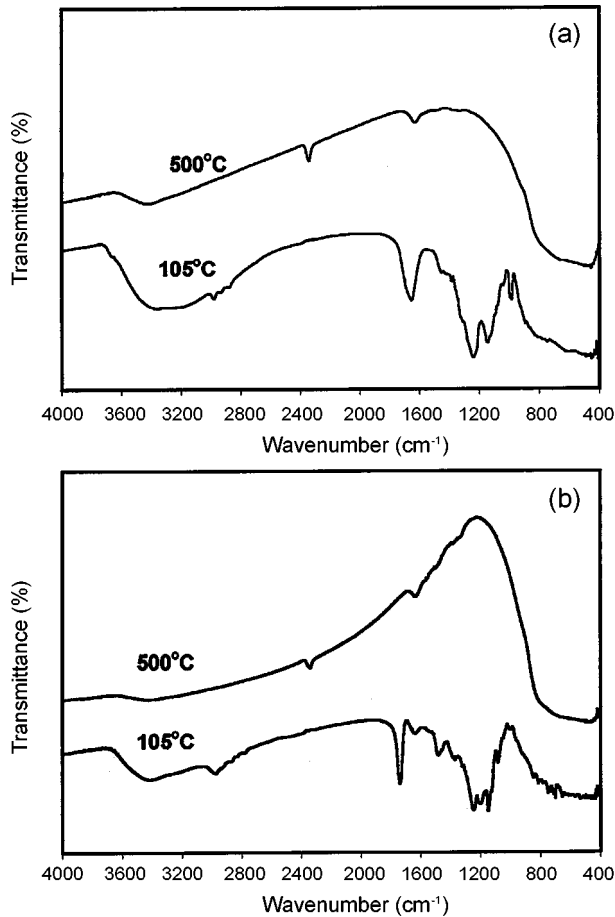


Fig. 6. FT-IR spectra of nanoparticles prepared using (a) PFPE-NH<sub>4</sub> and (b) PDMAEMA-*b*-PFOMA ( $W_0=20$ ,  $R=2$ ).

구조로 상전이는 약 480 °C 이상의 온도에서 일어난다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 입자도 500 °C에서 소성하면 anatase 결정구조를 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한  $W_0$ 의 비가 증가할수록 회절각 25°에서 나타나는 [101]면의 피크모양이 뾰족해지는 것을 볼 수 있는데 이것은 입자의 결정성이 증가하기 때문으로 생각된다.

Table 1에 제조된 입자의 결정성 및 Scherrer 식에 의해 계산된 입자의 크기를 나타내었다[18].

각각의 계면활성제 사용에 의해 제조된 입자는  $W_0$  비가 증가함에 따라 및 평균결정크기는 증가하였으며, 또한 PFPE-NH<sub>4</sub>를 사용하여 제조된 입자는 12 nm에서 18 nm로, PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자는 9 nm에서 17 nm로 평균결정크기가 각각 증가하였다. 이와 같은 결과는 마이크로에멀전에 의해 나노 입자 제조시 합성조건, 예를 들면  $W_0$  비, R 비가 동일할 경우에도 사용되어진 계면활성제의 종류에 따라서 결정성과 결정크기가 달라지는 것을 알 수 있다.

### 3-1-4. TEM 분석

W/C 마이크로에멀전은 반응기 내 조건에 해당하는 양의 계면활성제와 물을 첨가한 후 이산화탄소를 공급함으로써 형성되었으며, 이때 TiO<sub>2</sub> 전구물질인 TTIP를 주입함으로써 가수분해 반응에 의해 입자를 생성시켰다. 이때 반응기의 압력 4,000 psi에서 약 30분간 교반한 후 정제시켰을 경우 투명하면서 아주 희미한 백색의 입자가 이산화탄소 상에서 침전 없이 매우 안정하게 분산되어 있었다. 따라서 계면활성제 PFPE-NH<sub>4</sub>와 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 이용하여 R 비 2에서  $W_0$  비의 변화에 따른 결정입자의 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위해 소성온도 500 °C로 결정화한 후 TEM 분석한 결과를 Fig. 8, 9와 Table 1에 각각 나타내었다.

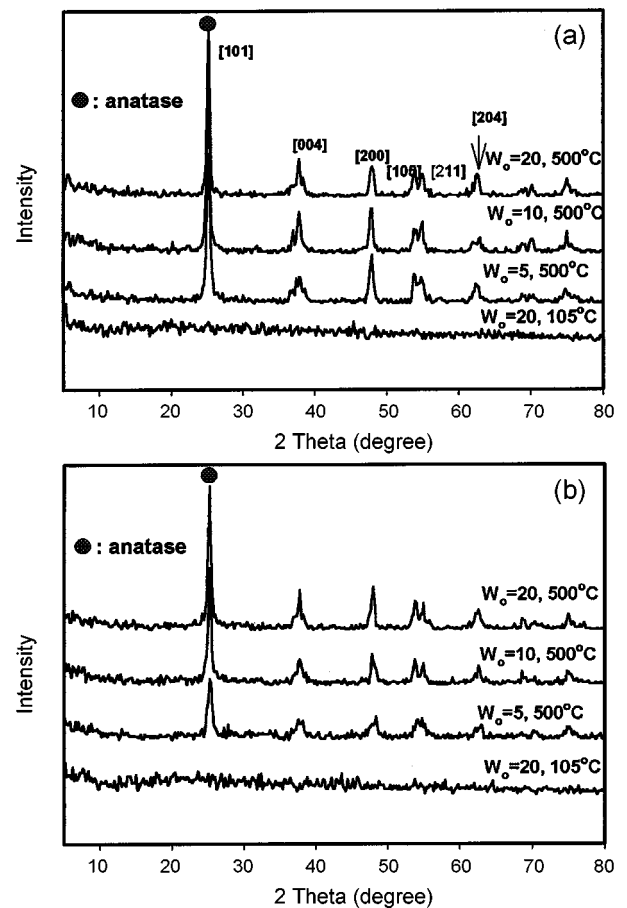


Fig. 7. XRD patterns of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared at different  $W_0$  ratio: (a) PFPE-NH<sub>4</sub>, (b) PDMAEMA-*b*-PFOMA.

Table 1. Crystallinity and crystallite size of nanosized TiO<sub>2</sub> powders by XRD and TEM analysis

Catalyst preparation condition <sup>a</sup>		XRD		TEM
		Intensity <sup>c</sup>	Crystallite size <sup>b</sup> (nm)	Crystallite size (nm)
PFPE-NH <sub>4</sub>	$W_0=5^d$	134	12	12
	$W_0=10$	154	17	17
	$W_0=20$	191	18	19
PDMAEMA- <i>b</i> -PFOMA	$W_0=5$	55	9	8
	$W_0=10$	106	16	12
	$W_0=20$	130	17	18

a: calcined at 500 °C

b: obtained by Scherrer equation

c: anatase peak intensity at  $2\theta=25^\circ$

d: mole ratio of water to surfactant

R 비 2에서  $W_0$  비에 따라서 형성된 결정은 대체로 구형이며,  $W_0$  비가 낮을수록 입자크기분포는 균일하였다. 또한 결정크기는  $W_0$  비가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, PFPE-NH<sub>4</sub>를 사용하여 제조된 입자는 12 nm에서 19 nm, PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자는 8 nm에서 18 nm로 각각 증가하였다. 이들의 결과는 앞의 XRD 분석에서 Scherrer 식에 의해 계산된 평균결정크기와 거의 일치하는 것을 확인 할 수 있다. 또한  $W_0$  비에 따른 입자의 크기변화는  $W_0$  비가 증가하면 W/C 마이크로에멀전 내의 가수분해에 참여하는 물입자크기(water pool size)가 커지는데 기인된 것으로 판단된다.

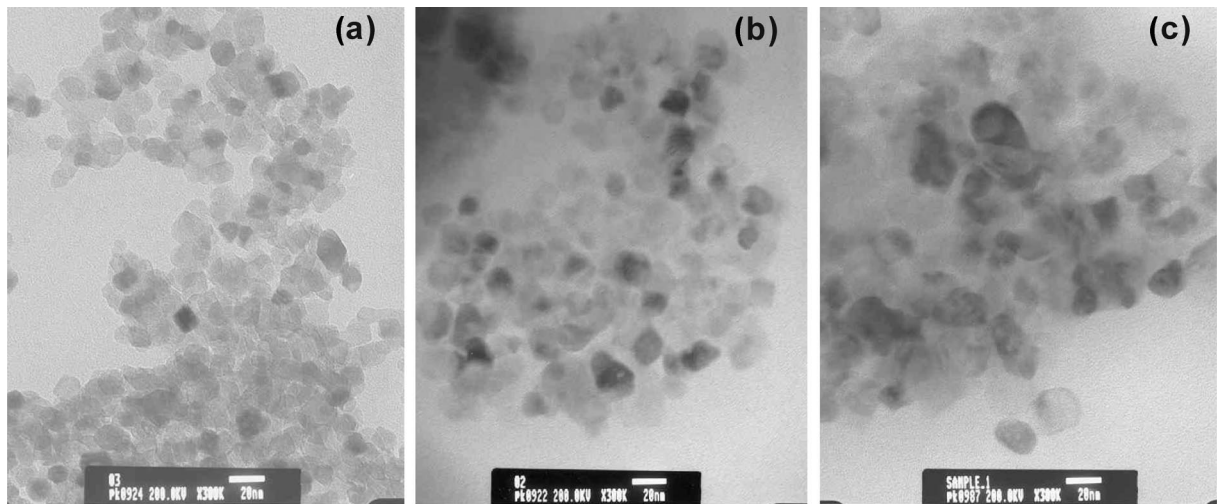


Fig. 8. TEM images of nanosized  $\text{TiO}_2$  powders prepared at different  $W_o$  ratio in PFPE- $\text{NH}_4$  stabilized W/C microemulsion: (a)  $W_o=5$ , (b)  $W_o=10$ , (c)  $W_o=20$ .

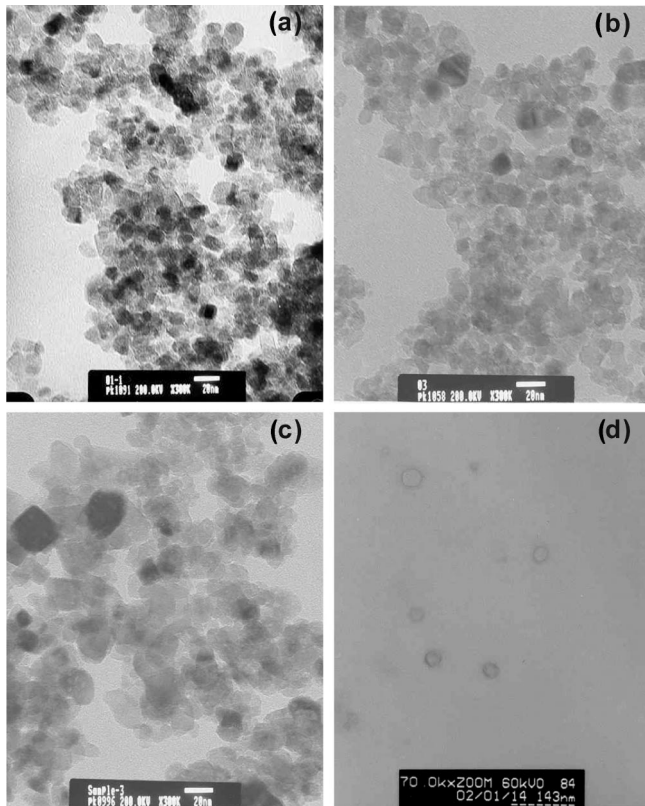


Fig. 9. TEM images of nanoparticles prepared at different  $W_o$  ratio and PDMAEMA-*b*-PFOMA stabilized W/C microemulsion: (a)  $W_o=5$ , (b)  $W_o=10$ , (c)  $W_o=20$  and (d)  $W_o=20$  (without calcination).

일반적으로 W/O 마이크로에멀전법으로 나노 크기의 재료를 만들기 위해 가장 널리 사용되고 안정성에서 우수한 성질을 갖는 음이온 AOT (sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate) 계면활성제는 역상마이셀 내의 물입자크기(water pool size)는  $W_o$  비에 따라 아래와 같이 조절된다고 보고하고 있다[23].

$$\text{hydrodynamic radius (nm)} = 0.175 W_o + 1.5$$

대부분 마이크로에멀전법에 의해 제조된 금속, 반도체 그리고 기타 무

기물질의 결정크기는 마이셀 크기와 입자크기 사이의 상관관계에 기인되고, 물과 계면활성제의 몰 비인  $W_o$  비에 직접적으로 의존하는 것으로 보고하고 있다[24, 25]. 따라서 졸-겔법에 의해  $\text{TiO}_2$ 를 제조하는데 있어 물은 핵생성과 입자성장을 결정하는데 중요한 요인으로 작용된다. 즉  $W_o$  비가 증가할수록 입자크기 분포가 불균일하고, 결정간의 응집 현상이 증가하는 것은 W/C 마이크로에멀전 내의 가수분해에 참여하는 물 입자크기(water pool size)가 증가하고 또한 물입자 주위의 마이셀 형성에 참여하는 계면활성제의 양이 감소하여 Ti-알콕사이드와 물의 가수분해 반응이 급격히 일어나 입자 크기 조절이 어렵고, 결정간의 응집 현상이 가속화된 것으로 판단된다.

Fig. 9의 (d)는  $W_o=20$ , R=2의 조건에서 합성하여 건조하기 이전의 입자를 용제에 분산시켜 가속전압 60kV로 TEM 분석한 결과이다.

(d)는 W/C 마이크로에멀전에 의해 제조된 입자가 마이셀 내에서 거의 구형의 입자가 형성된 것을 확인할 수 있으며, 형성된 구형 입자 주위의 검은 색 띠는 이산화탄소 친화성을 가진 1H, 1H, 2H, 2H-PFOMA로 보여진다. 같은 조건으로 제조된 입자를 500 °C로 소성한 후 상관찰한 결과 (c)와 비교하면, 건조 이전에 나타난 결정 입자 주위의 계면활성제는 분해 되어 없어지고  $\text{TiO}_2$  결정만이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

전술한 바와 같이, 마이크로에멀전에 의해 나노 입자 제조시  $W_o$  비와 사용되어진 계면활성제의 종류에 따라서 결정크기, 모양 및 크기분포에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

### 3-2. 반응실험

일반적으로 오염물의 처리에 있어서 광촉매 반응은 1차 반응을 떠먼저 langmuir-hinshelwood 반응 기구를 따른다고 알려져 있다[26-28].

즉 이 반응은 다음과 같은 속도식으로 표시 될 수 있으며,

$$\frac{dc}{dt} = kc$$

또한 위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$C = C_o \exp(-kt)$$

여기서  $C_o$ 는 반응물의 초기 농도이고,  $k$ 는 속도상수이다.  $k$ 는 반응조건 즉, 반응온도, 빛의 성질, pH 등에 따라서 달라지게 되고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

**Table 2.** Apparent first-order constant(k') of *p*-nitrophenol photodegradation at different  $W_o$  ratio

Catalyst preparation conditions		k'( $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ )
PFPE-NH <sub>4</sub>	$W_o=5$	7.5
	$W_o=10$	6.5
	$W_o=20$	2.8

Table 2는 계면활성제 PFPE-NH<sub>4</sub>를 이용하여 제조된 촉매의 반응물 *p*-니트로페놀에 대한 광활성 능력을 알아본 결과이며, 각각 속도상수로 나타내었다.

소성온도 500 °C, R 비 2에서  $W_o$  비에 따른 속도상수는  $W_o$  비 5, 10, 20일 경우  $7.5 \times 10^{-3}$ ,  $6.5 \times 10^{-3}$ ,  $2.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 각각 광활성을 보였으며,  $W_o$  비가 감소할수록 속도상수는 증가하였다.

일반적으로 결정 구조가 동일할 경우 TiO<sub>2</sub>의 밀도가 일정하므로 입자크기가 작을수록 빛을 받는 단위 질량당 결보기 표면적은 크다고 할 수 있고, 또한 단위 촉매 무게당 반응 활성점의 수가 증가되므로 반응 속도가 커지게 된다.

광촉매 반응의 활성과 촉매 입자크기와의 연관성을 알아보기 위해 앞서 설명된 TEM 분석 결과와 비교하면,  $W_o$  비가 감소할수록 결정크기도 감소되는 것을 확인할 수 있다.

따라서 W/C 마이크로에멀전법에서 계면활성제 PFPE-NH<sub>4</sub>를 이용하여 제조된 TiO<sub>2</sub>는 *p*-니트로페놀에 대한 광분해 반응에서 촉매의 입자크기가 반응성에 미치는 중요한 인자로 작용하는 것을 알 수 있다.

이상의 결과에서 *p*-니트로페놀에 대한 광활성은 순수한 anatase 구조를 가지고, 결정입자크기가 가장 작은  $W_o=5$ , R=2에서 제조된 촉매가 속도상수  $7.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 가장 우수하였다.

#### 4. 결 론

W/C 마이크로에멀전을 이용하여 나노 크기의 TiO<sub>2</sub> 입자를 제조하였고, 이 때 계면활성제의 종류 및  $W_o(\text{H}_2\text{O}/\text{surfactant})$ 비에 따른 입자의 물리적 특성과 *p*-니트로페놀에 대한 광분해 활성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 계면활성제 PFPE-NH<sub>4</sub>와 PDMAEMA-*b*-PFOMA를 사용하여 제조된 입자는 280 °C, 350 °C 부근에서 잔류된 계면활성제와 수산화물의 분해가 각각 일어났고, 330 °C, 420 °C 부근에서 비결정성 구조에서 anatase 구조로 결정화가 시작되어 450 °C 이상에서 비결정성 구조가 anatase 구조로 완전히 상전이 되었다. 또한 제조된 TiO<sub>2</sub>의 열적 거동은 사용되어진 계면활성제의 종류에 따라 영향을 받는 것으로 나타났다.

(2) 제조된 촉매는 대체로 구형이고 균일하게 형성되었으며,  $W_o$  비가 증가할수록 결정성과 결정 크기는 증가하였고 또한 그 크기는 8-19 nm를 보였다. 그리고 W/C 마이크로에멀전에서  $W_o$  비와 마이셀 형성에 사용된 계면활성제의 종류에 따라서 입도분포, 생성입자의 크기 등에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

(3) *p*-니트로페놀의 광분해 반응에서 W/C 마이크로에멀전에 의해 제조된 나노 크기의 TiO<sub>2</sub> 촉매는  $W_o$  비가 감소할수록 광활성이 우수하였으며, TiO<sub>2</sub> 입자의 크기가 영향을 크게 미치는 것으로 나타났다.

#### 감 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2000-00323)지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Ogawa, S., Hu, K. and Band, A. J.: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5707(1997).
- Torimoto, T., Sakata, T., Mori, H. and Yoneyama, H.: *J. Phys. Chem.*, **98**, 3036(1994).
- Arriagada, F. J. and Osseo-Asare, K.: *J. Colloids Interface Sci.*, **170**, 8 (1995).
- Yasushige, M., Yasuhiro, O. and Yuki, T.: *J. Nanoparticle Res.*, **3**, 219(2001).
- Fu, X. and Qutubuddin, S.: *Colloids surf.*, **179**, 65(2001).
- Holmes, J. D., Bhargava, P. A., Korgel, B. A. and Johnston, K. P.: *Langmuir*, **15**, 6613(1999).
- Consani, K. A. and Smith, R. D.: *J. Supercrit. Fluids*, **3**, 51(1990).
- Beckman, E. J., Hoefling, T. A. and Enick, R. M.: *J. Phys. Chem.*, **95**, 7127(1995).
- Harrison, K., Goveas, J., Johnston, K. P. and O'Rear, E. A.: *Langmuir*, **10**, 3536(1994).
- Eastoe, J., Steytler, D. C., Bayazit, Z., Martel, S. and Heenan, R. K.: *Langmuir*, **12**, 1423(1996).
- Johnston, K. P., Harrison, K. L., Clarke, M. J., Howdle, S. M., Heitz, M. P., Bright, F. V., Carlier, C. and Randolph, T. W.: *Science*, **217**, 624(1996).
- Johnston, K. P., Harrison, K. L. and Sanchez, I. C.: *Langmuir*, **12**, 2637(1996).
- Ziekinsju, R. G., Kline, S. R., Kaler, E. W. and Rosov, N.: *Langmuir*, **13**, 3934(1997).
- DeSimone, J. M., Londono, D., Combes, J. R., McClain, J., Romack, T. J., Canelas, D. A. Beyys, D. E., Wignall, G. D. and Samulski, E. T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 971(1996).
- Palmisano, L., Augugliaro, V., Schiavello, M. and Sclafani, A.: *J. Mol. Catal.*, **56**, 284(1989).
- Sclafani, A., Palmisano, L. and Schiavello, M.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 829(1990).
- Dicker, I. B., Cohen, G. M., Farnhan, W. B., Hertler, W. R., Laganis, E. D. and Sogah, D. Y.: *Macromolecules*, **23**, 4034(1990).
- Cullity, B. D.: "Elements of X-Ray Diffraction," Adison-Wesley, Reading, MA(1978).
- Kumar, P. N. K.: Ph. D. Thesis, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands(1993).
- Chhabra, V., Pillai, V., Mishra, B. K., Morrone, A. and Shah, D. O.: *Langmuir*, **11**, 3307(1995).
- Wang, Z. C., Chen, J. F. and Hu, X. F.: *Mater. Letters*, **43**, 87(2000).
- Ohtani, B., Ogawa, Y. and Nishimoto, S.: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3746 (1997).
- Fletcher, P. D. I., Howe, A. M. and Robinson, B. M.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **183**, 985(1987).
- Fendler, J. H.: *Chem. Rev.* **87**, 887(1987).
- Barnickel, P., Wokaun, A., Sayer, W. and Eicke, H.-F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 80(1991).
- Wolf, K., Yazdani, A. and Yates, P.: *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1055(1991).
- Turchi, C. S. and Ollis, D. F.: *J. Catal.*, **122**, 178(1990).
- Davis, A. P. and Hao, O. J.: *J. Catal.*, **131**, 285(1991).