

# 고결정성을 갖는 이산화티탄 나노 졸의 합성 및 특성

심재경 · 박종권 · 조정은 · 정노희<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 공업화학과  
(2019년 9월 20일 접수, 2019년 10월 22일 심사, 2019년 10월 29일 채택)

## Synthesis and Property of Titanium Dioxide Nanosol with a High Crystalline Characteristics

Jae-Kyung Sim, Jong-Kwon Park, Jung-Eun Cho, and Noh-Hee Jeong<sup>†</sup>

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk University, Cheongju 28644, Korea  
(Received September 20, 2019; Revised October 22, 2019; Accepted October 29, 2019)

### 초 록

최근에 이산화티탄 분말을 나노입자로 제조하거나 결정성을 향상하기 위해 1차원 구조인 nanowire, nanotube, 3차원 구조인 mesoporous 구형으로 생산하여 차단율과 반사율을 통한 광 전극 소재로의 활용과 피부 광 노화 방지에 더욱 효율적으로 적용할 수 있는 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 n-alcohol을 용매로 사용하여 높은 결정성을 갖는 이산화티탄 나노 졸을 합성하였다. 합성된 이산화티탄 나노 졸은 FE-SEM과 XRD를 통해 결정성을 확인하였고, 자외선 차단율을 확인하기 위해서 UV-Vis로 투과율을 확인했다. 또한, 용매에 따른 결정성을 확인하기 위하여 부탄올, 프로판올, 에탄올을 이용하여 각각을 제조하였고, 용매에 따른 차이를 비교하였다. 입자크기는 200~250 nm로 합성되었으며 광학적 투과율은 UVB, UVA 범위에서 높은 차단율을 보이고, 550 nm 파장에서 높은 투과율을 보여 태양전지의 광전 변환 효율 향상과 소량 사용으로도 제품의 자외선 차단 효율을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

### Abstract

In recent years, titanium dioxide powders were produced as nanoparticles or nanowires or nanotubes in one-dimensional structure, and mesoporous spheres in 3-D to improve their crystallinities, which were further used as photo-electrode materials and for preventing photo-aging. In this study, a nano sol composed of titanium dioxide exhibiting a high crystallinity was synthesized using n-alcohol as a solvent. The crystallinity of the nano sol was confirmed by FE-SEM, and XRD, while the UV blocking rate confirmed by UV-Vis spectrometry results. Changes in the crystallinity were investigated by varying the types of solvents such as butanol, propanol and ethanol. The synthesized particle sizes were from 200 to 250 nm, and the optical transmittance showed a high blocking rate in the UVB and UVA range. It is expected that a high transmittance at 550 nm wavelength can increase the photoelectric conversion efficiency of solar cells and the UV blocking efficiency.

**Keywords:** Crystallinity, UV blocking, Nanoparticle, Titanium dioxide

## 1. 서 론

이산화티탄 나노입자는 다른 무기물과 비교해 독성은 적고 높은 산화력을 지니고 있으며 광학적, 화학적 특성이 안정되어있기에 건물 외벽에 환경정화용 광촉매로 이용되고 있다[1-3]. 또한, 상대적으로 우수한 안정성, 낮은 재결합 확률, 높은 에너지 밴드갭, 높은 기전력을 가지고 있어 태양전지의 광 전극 소재로 사용되고 있으며 그 외에도 안료, 가스 센서, 화장품 등 여러 분야에서 쓰이고 있다[4,5]. 이산화티

탄 나노입자를 합성하는 방법으로는 용매열합성법, 초음파 화학적 방법, 졸-겔법, 수열합성법 등 다양한 방법이 있으며 이 중에서 졸-겔법은 투명하고 얇은 박막을 제조하는 것이 가능하며, 졸-겔 공정에서 온도, 촉매의 종류, 교반 시간, 첨가물의 비율 등 다양한 변수들을 조절함으로써 생성되는 물질의 결정상과 입자의 크기 및 모양 등을 자유롭게 조절할 수 있어 널리 사용되고 있다[6-9].

지구온난화와 환경오염에 영향으로 대체에너지가 개발되어지고 있다. 대체에너지 중 대표되는 태양에너지는 다양한 조건을 만족시키는 신재생에너지이며, 현재에는 더욱 효율적으로 태양에너지를 전기에너지로 전환 시킬 수 있는지에 대한 관심이 커지고 있다. 에너지 포집 효율을 높이기 위한 방법 중 하나인 빛 수확량을 늘릴 수 있는 산란층 구조가 제시되었고, 결정성 이산화티탄 나노입자와 더불어 나노 크기의 이산화티탄 매트릭스를 혼합하여 사용한다면 광전 변환 효율을 높

<sup>†</sup> Corresponding Author: Chungbuk University,  
Department of Engineering Chemistry, Cheongju 28644, Korea  
Tel: +82-43-261-2440 e-mail: nhjeong@chungbuk.ac.kr

Table 1. Used Materials in Synthesis

Materials	Assay (%)	Maker
n-butyl alcohol	99.0	
n-propyl alcohol	99.0	
n-ethyl alcohol	99.0	Junsei Chemical Co.
Titanium(IV) isopropoxide	98.0	
Nitric acid	62.0	
Acetylacetone	99.0	Sigma Aldrich Co.

일 수 있다고 생각한다[10,11].

또한, 인간의 수명이 늘어나면서 고령화 사회에 들어가고 있고, 좀 더 젊어 보이고 싶은 소비자의 요구에 따라 자연스럽게 노화에 대한 관심은 증가하였고, anti-aging에 관한 연구 범위는 확장되고 있다. 특히 환경오염으로 인한 오존층의 파괴는 지표로 도달하는 자외선의 양과 강도를 증가하였고, 이로 인한 피부 손상이 우려되었기에 피부 보호 및 광 노화를 예방하기 위한 노력이 다양한 산업 분야에서 진행되고 있다[12]. 광 노화 예방을 위한 자외선 차단제는 유기 차단제, 무기 차단제로 나뉘고 있으며 최근에는 복용할 수 있는 자외선 차단제까지 제품으로 생산되고 있다[13]. 무기 자외선 차단제로 사용되는 무기물로는 대표적으로 이산화티탄, 산화아연 등 무기물 미립자를 통한 물리적인 차단을 원리로 하여 사용되고 있으나, 이산화티탄은 자외선뿐만 아니라 가시광선까지 산란시키는 우수한 굴절률 때문에 화장품으로 사용 시 백탁현상을 일으킬 수 있어서 배합량을 25%로 제한하여 자외선 차단제 제조 시에 보조적으로 사용되어왔다[14]. 따라서 같은 양으로도 더 높은 차단 효율을 지니기 위하여 이산화티탄 입자의 결정성과 크기를 변화시킴으로써 자외선 파장 범위에 대한 흡수율을 높이고 가시광선 영역에서의 산란 효과를 줄임으로 보다 적은 배합량으로 피부 광 노화 억제에 도움이 되는 새로운 자외선 차단 방법이 될 수 있다고 생각한다[15,16].

본 연구에서는 탄소 수가 다른 n-alcohol을 용매로 사용하여 이산화티탄 나노 졸을 합성하여 FE-SEM, XRD으로 결정성을 분석하였고, UV-Vis를 통하여 합성화합물의 자외선 투과율을 확인하였다. 자외선 차단율을 확인하기 위해서 UV-Vis로 투과율을 확인했다. 또한, 용매에 따른 결정성을 확인하기 위하여 부탄올, 프로판올, 에탄올을 이용하여 각각을 제조하였고, 용매에 따른 차이를 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료 및 장치

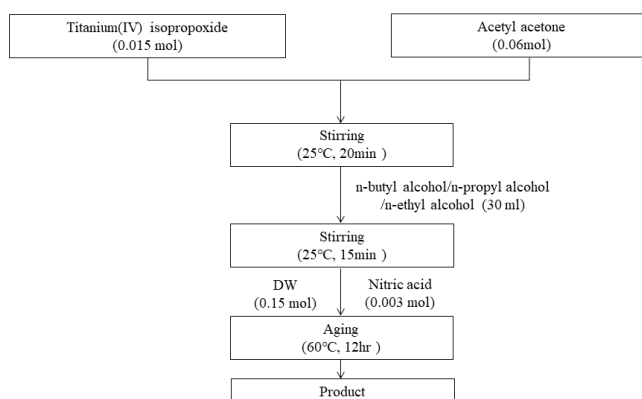
이산화티탄 나노 졸 제조에 사용되는 시약은 Table 1에 나타내었으며, 시약은 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 합성 및 제조를 위한 장치는 100 mL의 3구 플라스크, 교반기, 환류냉각기, 온도계 등으로 구성하였다.

### 2.2. 이산화티탄 나노 졸 합성

졸-겔 공정의 방법을 이용하여 이산화티탄 콜로이드를 Scheme 1과 같이 합성하였다. 전구체인 titanium(IV) isopropoxide에 킬레이트 시약인 acetylacetone을 가수분해 반응(1)과 축합반응(2)을 조절하기 위하여 1 : 4의 몰비로 혼합하였다. 상온에서 약 20 min간 교반 후 30 mL의 n-alcohol을 첨가하고 15 min 동안 교반한 다음, 희석된 10% 질산 수용액을 첨가하였다. 콜로이드 분산액을 60 °C에서 12 h 동안 숙

Table 2. Basic Recipe for Preparing Titanium Dioxide Nanosol

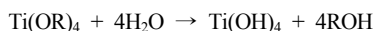
Chemicals (molar ratio)	a	b	c
Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	5.0 mL (0.015 mol)	5.0 mL (0.015 mol)	5.0 mL (0.015 mol)
AcAc	5.7 mL (0.06 mol)	5.7 mL (0.06 mol)	5.7 mL (0.06 mol)
HNO <sub>3</sub>	0.2 mL (0.003 mol)	0.2 mL (0.003 mol)	0.2 mL (0.003 mol)
DI water	2.5 mL (0.15 mol)	2.5 mL (0.15 mol)	2.5 mL (0.15 mol)
n-butanol	30 mL	-	-
n-propanol	-	30 mL	-
n-ethanol	-	-	30 mL



Scheme 1. Flowchart for synthesis of titanium dioxide nanosol.

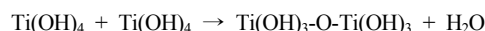
성시켜서 투명한 이산화티탄 졸을 합성하였다. 용매에 따른 변화를 확인하기 위해서 1-butanol, 1-propanol, 1-ethanol로 각각 이산화티탄 나노 졸을 합성하였으며 이산화티탄 나노 졸을 합성하기 위한 시약의 양은 Table 2에 나타내었다.

- 가수분해(Hydrolysis) (1)



- 축합반응(Condensation) (2)

- 물 생성 축합반응



- 알코올 생성 축합반응



### 2.3. 기기 분석

각기 다른 용매를 이용하여 합성한 이산화티탄 나노 졸의 두께와 표면 상태 이미지를 확인하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope (FE-SEM), Ultra Plus)을 사용하여 분석하였다[8,9]. 또한, X선 회절 분석기[X-ray diffractometer (XRD), Bruker AXS, Germany]를 사용하여 합성한 물질의 결정화 및 상 분석을 위하여 각 시료를 건조시킨 후 미분화하여 제작하였고, 측정조건으로는  $2\theta = 20\sim 80^\circ$ , 출력전압 3 kV 조건에서 확인하였다[9,10]. 그리고 합성된 이산화티탄 나노 졸의 광학적 특성을 확인하기

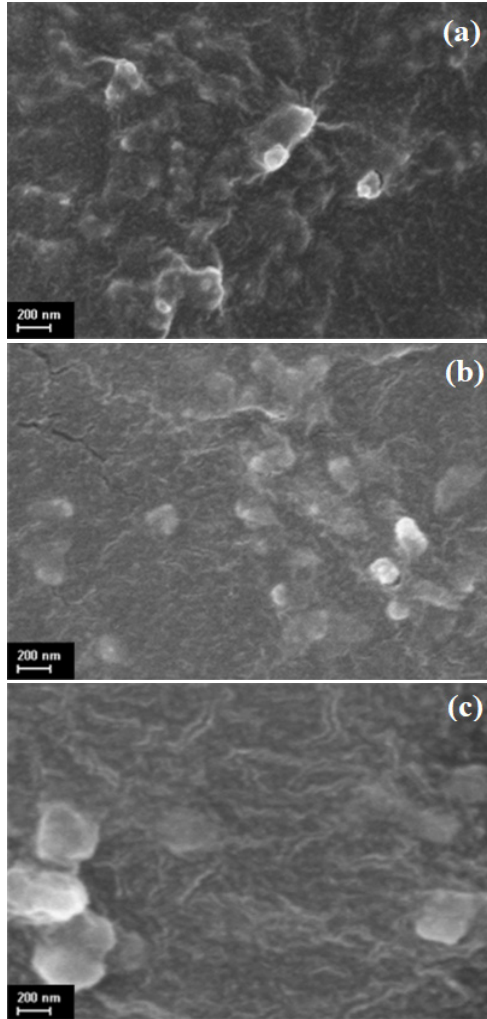


Figure 1. (a) n-butanol, (b) n-propanol, (c) n-ethanol FE-SEM image of crystalline  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

위하여 자외선-가시광선 분광광도계[UV-Vis spectrometer (UV-Vis), Perkin Elmer]의 석영 셀에 넣어 각 파장에 따른 투과율을 확인하였다 [11,12].

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. FE-SEM 분석

합성된 이산화티탄 나노입자의 크기와 모양 및 결정성을 조사하기 위하여 주사전자현미경으로 분석을 진행하였고, 분석 결과는 Figure 1에 나타내었다. 주사전자현미경의 특성상 표면을 보여주기 때문에 배경 부분은 사용하였던 n-alcohol이 관찰되었고, 주변에는 흰색 결정인 200~250 nm 크기의 이산화티탄이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 용매에 따른 차이는 결정의 크기보다는 배경으로 보이는 표면으로 나타났으며 탄소의 수가 적어질수록 점도가 낮아짐에 따라 건조가 빠르게 진행되었기에 나타난 것으로 확인되었다.

#### 3.2. XRD 분석

합성된 이산화티탄 나노입자의 결정성을 확인하기 위해서 X-ray powder diffraction 분석을 진행하였다. XRD 시료를 제작하기 위해서

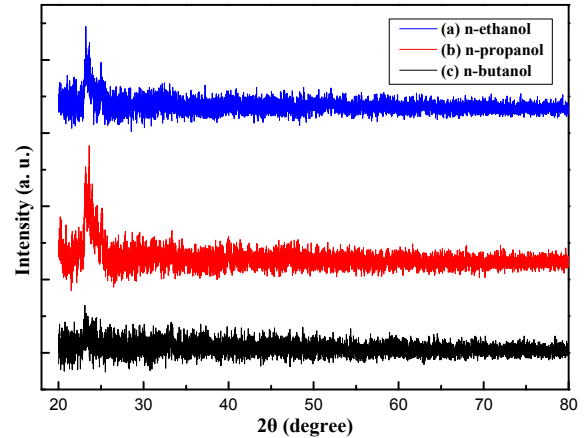


Figure 2. X-ray powder diffraction patterns of (a) n-ethanol, (b) n-propanol, (c) n-butanol crystalline  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

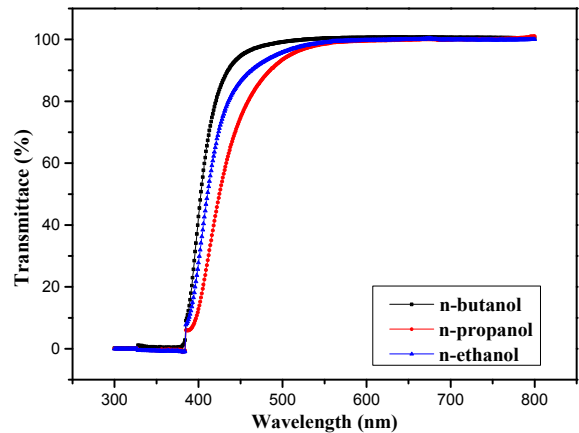


Figure 3. Transmittance of titanium dioxide nanosol.

#### 3.2. XRD 분석

합성된 이산화티탄 나노입자의 결정성을 확인하기 위해서 X-ray powder diffraction 분석을 진행하였다. XRD 시료를 제작하기 위해서 유리관에 적정량을 도포 하여 시료가 용매에 의해 타지 않게 100 °C 이하에서 12 h 이상 건조 후, 분말을 채워하여 미분시킨 후 관찰하였고, 분석 결과는 Figure 2에 나타내었다. n-ethanol과 n-propanol을 용매로 사용했을 때에는 anatase phase를 나타내는  $2\theta = 23.5^\circ$  사이의 peak가 관찰되었으며, n-butanol도  $2\theta = 23.5^\circ \sim 25.3^\circ$  사이에서 줄의 형태에 더 가까워서 결정성의 peak가 작게 관찰되었고, 30 이상의 범위에서는 아무런 peak가 관찰되지 않는 amorphous 상태를 알 수 있었다. 또한, 탄소의 수가 적을수록 분말 제조 시 건조가 빠르게 진행되었고, 미분화 후 측정 시 peak 값이 뚜렷하게 나온 것을 확인할 수 있었다.

#### 3.3. UV-Vis 분석

줄 형태로 합성된 이산화티탄의 광학적 투과율은 박막으로 제조 시 550 nm 파장 범위에서 73% 이상을 나타내는 것으로 발표되었다[17]. 이산화티탄의 광촉매로써 오염방지 기능을 가진 박막으로 존재하기 위해서는 80% 이상의 비교적 높은 투과율이 요구된다. 그러나 높은 결정성을 가진다면 적절하게 낮은 투과율을 일 때, 빛의 산란 및 광전극층의 빛의 투과를 허용하여 빛 수확 효율을 높일 수 있다. 또한, 광전 변환 효율도 높일 수 있다. 또한, 500~550 nm 파장 범위에서 높

은 투과율을 나타내는 것으로 알려져 있다[18]. 이를 분석하기 위해 각 n-alcohol에 대한 blank 시료를 기준으로 300~800 nm 파장 범위로 생성된 이산화티탄 나노 졸을 분석한 결과, UVB (290~320 nm), UVA (320~400 nm) 등 자외선 범위에서는 낮은 투과율을 나타내었기 때문에 산란 소재로의 활용 및 자외선 차단 기능에 적합하다고 생각된다. 또한, 용매의 탄소 수가 적어질수록 기준 n-butanol보다 500~550 nm 투과율이 다소 낮은 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 광전극 소재로서의 광전 변환 효율과 적은 양으로도 자외선 차단 효율을 높일 수 있는 200~250 nm 입자크기의 높은 결정성을 가지는 이산화티탄 나노입자를 함유하는 졸을 합성하였다. 결정성을 확인은 FE-SEM, XRD, 빛의 투과율은 UV-Vis의 기기분석으로 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

1. 높은 결정성으로 합성된 이산화티탄 나노 250 nm 입자 크기는 높은 광전 변환 효율로 광 산란 조정으로 자외선 차단 효율을 높일 수 있다.

2. 이산화티탄 나노입자는 광촉매 기능이나 오염방지 필름에 활용될 경우 높은 광학적 투과율을 가지는 것이 좋으나, 빛 수확률을 높여 우수한 광전 변환 효율을 지니기 위해서는 적절한 수준의 반사율과 투과율을 가지는 것이 중요하다. 본 연구에서 합성된 이산화티탄 나노 졸의 경우, 500~550 nm 파장 범위에서 높은 투과율을 나타내었고 또한 UVB, UVA 범위에서 낮은 투과율로 자외선 차단을 보였기에 태양전지, 화장품 등에 활용하기 적합하다고 판단된다.

3. 기존에 n-butanol 용매 이외에도 다른 탄소 수를 지닌 n-alcohol을 이용하여 결정성, 크기에 따른 이산화티탄 나노 졸을 합성할 수 있을 것이며, 나노 졸 형태의 합성물은 액상, 분말 등 다른 형태로 변환하여 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

#### References

1. S. Y. Chun, J. H. Park, S. J. Lee, and S. W. Jang, Degradation of formaldehyde in indoor air quality by TiO<sub>2</sub> sol coated wall paper, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **14**, 765-769 (2005).
2. W. H. Yang, D. W. Kim, M. H. Jung, J. S. Yang, and G. S. Park, Improvement of indoor air quality by coating of indoor materials of TiO<sub>2</sub> photocatalyst sol, *J. Environ. Health Sci.*, **30**, 92-97 (2004).
3. A. Cox, P. Venkatachalam, S. Sahi, and N. Sharma, Silver and titanium dioxide nanoparticle toxicity in plants: A review of current research, *Physiol. Biochem.*, **107**, 147-163 (2016).
4. H. Kominami, S. Y. Murakami, J. I. Kato, Y. Kera, and B. Ohtani, Correlation between some physical properties of titanium dioxide particles and their photocatalytic activity for some probereactions in aqueous systems, *J. Phys. Chem. B*, **10**, 10501-10507 (2002).
5. V. Caratto, M. Ferretti, and L. Setti, Synthesis of TiO<sub>2</sub> rutile nanoparticles by PLA in solution, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 2393-2396 (2012).
6. K. M. Choi, Y. H. Kim, and H. J. Lim, Photo-catalytic characteristics of Sol-Gel synthesized TiO<sub>2</sub> thin film, *J. Korea Acad. Ind. Coop. Soc.*, **14**, 846-849 (2013).
7. H. S. Lim, Y. H. Lee, J. Y. Son, Y. S. Yu, D. H. Lee, and D. D. Sung, Photochemical reaction and characterization of TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst fabricated by Sol-Gel method, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 187-193 (2005).
8. S. H. Kim, S. G. Jung, S. E. Na, and C. S. Ju, Preparation of TiO<sub>2</sub> by hydrothermal synthesis and photocatalytic properties, Abstract in: *Korean Environmental Sciences Society Conference*, **21**, p. 510-511 (2012).
9. Y. T. Moon, H. K. Park, D. K. Kim, I. S. Seog, and C. H. Kim, Preparation of monodisperse and spherical zirconia powder by heating of alcohol-aqueous solution, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2690-2694 (1995).
10. A. K. Jha, K. Prasad, and A. R. Kulkarni, Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using microorganisms, *Colloids Surf. B*, **71**, 226-229 (2009).
11. H. D. Jang, S. K. Kim, and S. J. Kim, Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties, *J. Nanopart. Res.*, **3**, 141 (2001).
12. J. J. Myung, Y. S. Chung, J. B. Kyong, and H. K. Kim, Synthesis of TiO<sub>2</sub> fine powder by Sol-Gel process and reaction mechanism(I): Hydrolysis of titanium isopropoxide, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 794-801 (1996).
13. G. H. Kim, W. J. Lee, D. G. Kim, S. K. Lee, S. H. Lee, and I. S. Kim, Synthesis of nano-sized TiO<sub>2</sub> powder using a hydrothermal process, *Korean J. Met. Mater.*, **48**, 543-550 (2010).
14. N. Akio and Y. Otsubo, Effects of polymeric dispersants on the rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxide, *Colloids Surf. A*, **326**, 92-97 (2008).
15. M. Y. Kim and J. Y. Chunng, Status and anti-aging cosmetics Interest in accordance with anti-aging sunscreen consumption survey, *J. Korea Soc. Vis. Des. Forum*, **41**, 281-290 (2013).
16. J. H. Lee, J. W. Kim, J. M. Kim, and S. J. Choung, The synthesis of nano-sphere titanium-oxide and cosmetic applications, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 231-238 (2013).
17. H. H. Jung, J. H. Kim, J. Hwang, T. Y. Lim, and D. G. Choi, Fabrication of super hydrophilic TiO<sub>2</sub> thin film by a liquid phase deposition, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **20**, 227-231 (2010).
18. K. C. Kim, Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with a high crystalline characteristics, *J. Converg. Inf. Technol.*, **7**, 53-58 (2017).