

Fabrication of Electrospun Titania Nanofiber

Sooil Park, Deuk Yong Lee,[†] Myung-Hyun Lee,^{*} Se-Jong Lee,^{**} and Bae-Yeon Kim^{***}

Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea

*Next Generation Enterprise Group, KICET, Seoul 153-801, Korea

**Department of Advanced Materials Engineering, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea

***Department of Advanced Materials Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

(Received July 1, 2005; Accepted July 18, 2005)

전기방사법을 이용한 산화티탄 나노섬유의 제조

박수일 · 이득용[†] · 이명현^{*} · 이세종^{**} · 김배연^{***}

대림대학 재료정보과

*요업기술원 차세대사업단

**경성대학교 신소재공학과

***인천대학교 신소재공학과

(2005년 7월 1일 접수; 2005년 7월 18일 승인)

ABSTRACT

TiO_2 nanofibers were fabricated by annealing electrospun TiO_2 /PVP nanofibers for 3 h at 500°C in air. Size and uniformity of electrospun TiO_2 nanofiber diameters were evaluated via XRD and SEM by varying electric field, PVP concentration, Ti tetraisopropoxide concentration and precursor flow rate. Experimental results revealed that the effect of PVP concentration on size and uniformity of electrospun TiO_2 nanofiber diameters was most profound, however, the other effects were relatively small. Uniform fibers with no beads were observed for the electrospun anatase titania nanofibers with a diameter of 170 nm.

Key words : Nanofiber, Electrospinning, TiO_2 , PVP

1. 서 론

금속산화물(metal oxide)의 나노구조(nanostructure) 합성은 전기전자, 광학, 기계, 환경, 생체, 센서분야등에 응용 가능성이 큰 물질로 가장 많은 연구가 진행 중이다. 특히, 1991년 일본의 Iijima¹⁾가 탄소나노튜브를 발견한 이후 나노과학은 나노튜브, 나노와이어, 나노벨트, 나노프로펠, 나노섬유등 적용분야에 따라 다양하게 발전하고 있는 추세이다.²⁻⁵⁾ 나노구조 합성은 일반적으로 나노기공을 가진 template에 산화물 나노튜브를 성장시키는 콜-겔법이 가장 널리 사용되고 있다. 혹은, 고분자 나노섬유를 콜에 dip-coating시켜 열처리하여 제조한다. Template를 이용하는 금속산화물 및 탄소 나노튜브 제조방법은 3단계의 공정을 수행해야하는 단점이 있다.³⁾ (1) 아노다이징법을 이용한 template 제조, (2) template 코팅, (3) template 제거공정이다. 3단계 공정으로 인한 제조물량의 제약을 받으므로 새

로운 방법이 요구된다.

현재까지 스퍼터링이나 플라즈마법을 이용하여 제조된 산화티탄 박막은 박막표면에서 비표면적(specific surface area)의 증가로 광촉매 현상이 증진되었다.⁶⁻⁸⁾ 하지만, 박막은 표면에서만 반응이 나타나는 1차원적인 특성만을 가지므로 새로운 소재 및 제조공정이 요구 시 되고 있다.⁶⁻⁸⁾ 특히, PVA,⁹⁾ 폐놀,^{7,8)} 휘발성유기화합물, 다이옥신등 단시간에 빠른 분해가 요구되는 곳에 적용하기 위해서는 3차원적 반응효율 특성을 가진 나노 광촉매소재가 요구된다.

기존의 세단계 제조공정을 한 단계로 단순화시킬 수 있고, 표면에서만 반응특성을 갖는 1차원적 특성을 3차원적 특성으로 개선할 수 있는 소재 및 공정이 요구된다. 본 연구에서는 나노섬유의 직경을 단순히 실험변수로만 조절 가능한 전기방사법(electrospinning)을 이용해서 산화티탄 나노기공형 나노섬유 여과막을 제조하였다. 전기방사법은 고분자 섬유업계(textile industry)에서 널리 사용되는 기술로 주사기 펌프(flow rate 조절)에 연결된 주사기(syringe) 금속노출(수mm 직경)에 고전압(10~30 kV)을 인가하면 높은 정전기(electrostatic charging)에 의해 액체방울(droplet, jet)이 금속노출을 통해 밀려나오면서 원뿔형의 Taylor cone

[†]Corresponding author : Deuk Yong Lee

E-mail : dylee@daelim.ac.kr

Tel : +82-31-467-4835 Fax : +82-31-467-4830

이 발생한다. 전기장의 세기가 표면장력보다 크면 정전기력을 가진 액체는 모세관 끝의 Taylor cone에서 직경이 얇아지면서 전하반발력(radial charge repulsion)에 의해 여러 개의 필라멘트(filaments)로 나누어져 알루미늄 호일로 감싸진 금속 콜렉터(collector)에 나노섬유가 생성된다.¹⁰⁻¹⁷⁾ 나노섬유의 비표면적[표면적($2\pi rL$)/부피($\pi r^2 L$)]의 관계는 [$2/r$ (반경)]로 나노섬유의 나노 직경크기로 인하여 비표면적을 획기적으로 증가시키고, 섬유간 공극률, 통풍성등에 의해 반응효율을 극대화 시킬 수 있다. 나노섬유의 기공을 통하여 3차원적으로 반응특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전기방사법은 기존 기술에 비해 초기 투자비 및 운전비가 저렴하고 유지관리가 용이한 장점을 지니고 있다.

전기방사 시 일어나는 설명기구는 실험변수들에 의하여 결정되어진다. Hohman 연구팀은^{14,15)} 전기장하에서 금속노즐을 통과하는 제트의 불안정성을 (1) rayleigh mode, (2) axisymmetric conduction mode, (3) whipping conduction mode로 실험변수 및 조건에 따라 이론적으로 설명하였다. 제트는 중력에 의해 노즐 끝단에서 처음에는 직선적으로 나오다가 전기장에 의한 상기 언급된 불안정성(bending instability)과 표면장력 및 점탄성(viscoelasticity)에 의한 상호효과간의 경쟁(competition)에 의해 나선형궤도(spiral path)를 따라 방사된다(Fig. 1). 일반적인 변수로는 용액의 점도(viscosity), 전기장세기(electric field, net charge density), 표면장력(surface tension)등이다. 고점도와 높은 charge density는 일반적으로 비드(bead)가 생기지 않는 나노섬유가 형성된다. 점도는 고분자 농도, 표면장력은 고분자와 용매, charge density는 인가하는 전기장과 용액의 전도성에 의하여 결정된다. 그러므로, 상기 실험변수들을 조절하여 최적의 제조공정 조건 하에서 산화티탄 나노섬유를 제조하고자 한다.

2. 실험 방법

전기방사용 TiO_2 precursor를 제조하기 위하여 titanium tetraisopropoxide (98%, Aldrich)와 에탄올(99.9%)을 혼합 교반하였다. 점도조절용 결합제로 PVP(Polyvinylpyrrolidone, 분자량=1,300,000, Aldrich)와 용매로 에탄올과 빙초산(99.5%)을 혼합 교반하였다. 에탄올을 사용한 이유는 물에 비해 저항값이 크고 휘발성이 커 precursor의 점도를 향상시키고 비드의 형성을 억제한다.¹⁰⁾ PVP 용액을 titanium tetraisopropoxide 혼합용액에 0.04 g/mL부터 0.1 g/mL의 농도로 첨가하여 상온에서 1시간 교반하여 최종 줄을 제조하였다. 혼합된 줄은 점도계(Brookfield DV-I+, USA)를 이용하여 100 rpm의 속도에서 점도를 측정하였다.

나노섬유 제조는 직류 고전압장치(0-30 kV, ES30P-5W, Gamma High Voltage Research Inc., USA)를 이용하여 직경 22 게이지(gage)의 스테인리스 스틸(stainless steel) 주사기바늘에 10~30 kV의 전압을 인가하여 전기장을 생성

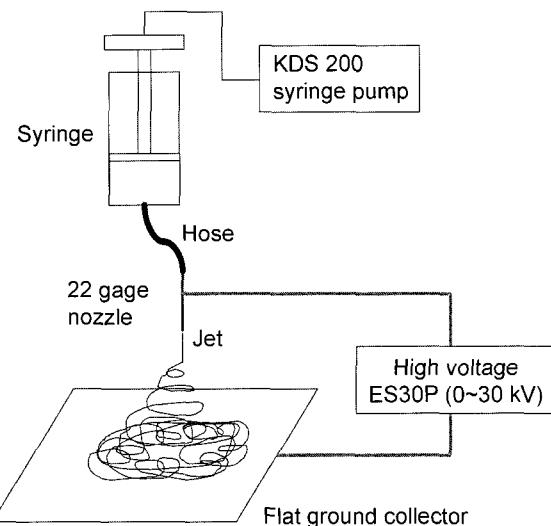


Fig. 1. Schematic diagram of electrospinning apparatus.

하였다. 미세주사기펌프(KDS-200, Stoelting Co., USA)를 이용하여 금속노즐에 들어가는 precursor 용액의 flow rate를 0.1~1.2 mL/h 범위에서 조절하였다. 나노섬유 특성분석을 위하여 Si 웨이퍼 위에 전기방사하였다. 실험장비의 개략도는 Fig. 1에 나타나 있다.

나노섬유 제조 시, 실험변수로는 PVP 농도, Ti 농도, 전기장 세기, flow rate 등을 변화시켰다. 전기방사 된 나노섬유는 공기 중에서 5시간 건조하였고, 최종적으로 1°C/min으로 승온시켜 500°C에서 3시간 공기 중에서 열처리하였다. 열처리 전후 나노섬유의 직경은 Au/Pd를 코팅하여 SEM (Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-3000H, Japan)으로 관찰하였다. TiO_2 나노섬유의 상분석은 X-ray 회절법(XRD)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

나노섬유 precursor 제조 시 사용한 점도조절제인 PVP를 제거하고 TiO_2 의 결정화를 위하여 나노섬유 제조 후 공기 중에서 5시간 건조시킨 후 500°C에서 3시간 열처리하였다. XRD 관찰결과, Fig. 2에서처럼 열처리 후 PVP는 완전히 휘발되었으며 나타제상의 TiO_2 결정상만이 관찰되었다.^{6-8,17)} 그러므로, 전기방사 시 Ti tetraisopropoxide는 전기용사(electrospray)가 일어나 구형의 나노입자로 생성되지 않고 나노섬유 속에 포함되어 열처리 후 연속적인 TiO_2 나노섬유를 형성되었다. 전기방사 시 precursor의 PVP와 Ti tetraisopropoxide 농도는 각각 0.08 g/mL, 0.14 g/mL이었으며, 전기방사 시 전극간 거리는 5 cm이었다. 열처리 전후의 SEM 관찰결과, TiO_2 나노섬유는 연속적인 네트워크를 유지하면서 직경만 감소하는 것이 SEM으로 관찰되었다. 열처리로 인한 나노섬유 직경이 300 ± 30 nm에

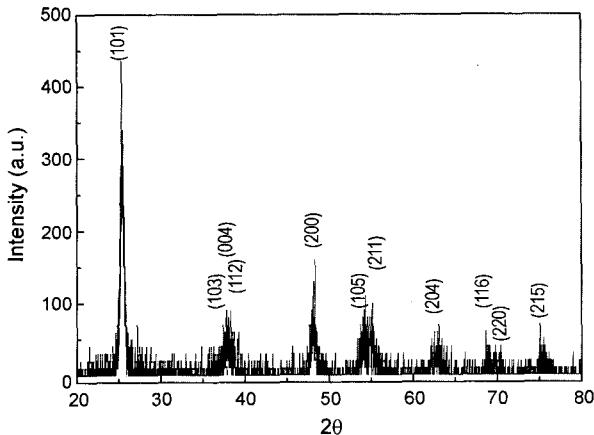


Fig. 2. XRD pattern of TiO_2 nanofibers that were electrospun from an ethanol solution containing $\text{Ti(OCH(CH}_3)_2\text{)}_4$ (0.14 g/mL) and PVP (0.08 g/mL). All diffraction peaks can be indexed to those of the anatase phase of titania.

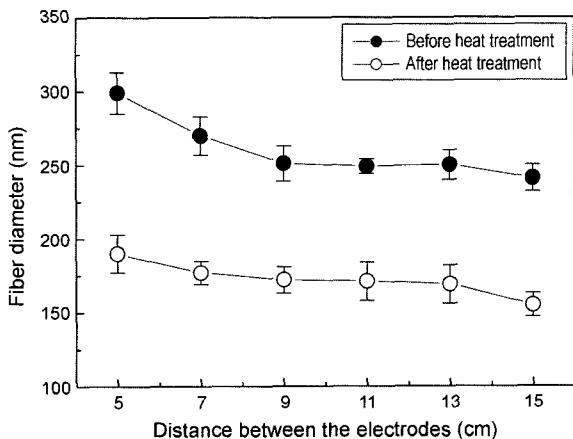


Fig. 3. Effect of distance between the electrodes on diameter of electrospun TiO_2 nanofibers containing $\text{Ti(OCH(CH}_3)_2\text{)}_4$ (0.14 g/mL) and PVP (0.08 g/mL).

서 190 ± 30 nm로의 감소는 제조 시 첨가한 PVP 등 유기 물들이 회발하고 TiO_2 의 결정화 때문에 발생하는 것으로 추정된다.¹⁷⁾

나노섬유 직경 제조변수인 전기장의 세기, 즉 전극간 거리를 변화시키면서 나노섬유를 제조하여 열처리 전후의 나노섬유 직경변화를 조사하였다. PVP와 Ti tetraisopropoxide 농도는 각각 0.08 g/mL, 0.14 g/mL로 전압은 10 kV로 고정하였다. Fig. 3에서 보는 것처럼 전극간 거리가 9 cm가 될 때까지 직경의 큰 차이는 없었으나 전극간 거리가 9 cm에서 5 cm로 감소함에 따라 172 nm에서 190 nm로 증가하였다. 즉, 전기장 세기가 1.1 kV/cm 이상일 때 나노섬유 직경이 증가하였다. Li와 Xia는¹⁷⁾ 전기장의 세기가 0.6 kV/cm 이하와 1.6 kV/cm 이상일 경우에는 금속 노즐에서 나오는 제트(jet)가 불안정해진다고 발표하였다. 제트의 불안정성

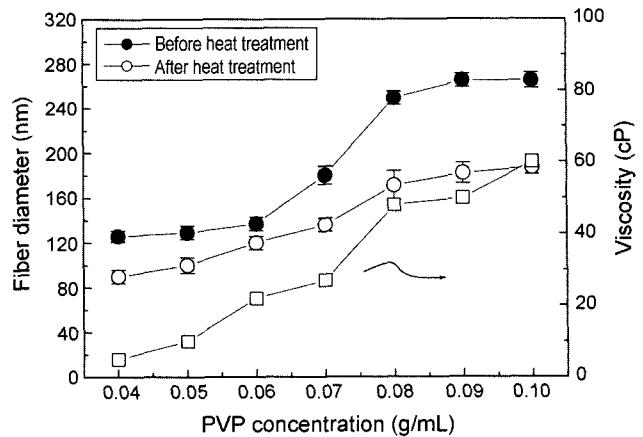


Fig. 4. Effect of PVP concentration and viscosity on TiO_2 nanofiber diameter. Note that electric field and Ti concentration are fixed to 1 kV/cm and 0.14 g/mL.

은 나노섬유의 생성을 저하시키거나 섬유직경을 증가시킨다.^{15,17)} 본 연구에서는 전기장의 세기를 0.6 kV/cm에서 2 kV/cm 범위 내에서 실험하였는 바 제트의 불안정성에 의해 나노섬유 직경이 증가되는 1.1 kV/cm 이하인 1 kV/cm로 고정하였다.

전기장의 세기와 Ti염 농도를 1 kV/cm, 0.14 g/mL로 고정하였을 때 PVP 농도 변화에 따른 나노섬유 직경변화는 Figs. 4, 5에 나타나 있다. PVP 농도가 0.06 g/mL까지 나노섬유 직경의 변화가 거의 없다가 증가하기 시작하였으며 PVP 농도가 0.08 g/mL부터는 안정화되었다. PVP 농도가 0.04 g/mL 이하로 precursor 점도가(10 cP 이하) 작을 경우에는 전기방사(electrospinning)로 나노섬유가 생성되지 않고 표면장력(surface tension)에 의한 분리현상(capillary breakup)이 방사형(radially)으로 변하면서 구형(droplet)의 나노입자만 형성되는 전기용사(electrospraying) 현상이 관찰되었다.¹⁰⁾ PVP 농도가 0.04 g/mL일 때 Fig. 5(a)에서 보는 것처럼 구형의 비드 표면에서부터 섬유(filament)가 부분적으로 생성되었다. 비드는 표면장력에 의해서 제트의 직경을 수축(contraction) 시킴으로써 형성된다. 표면장력에 의한 분리현상이 구형비드간의 섬유현상으로 전이함에 따라 안정화된 비드-섬유조직(beads-on-string structure)이 형성되었다.^{10,13-15)} PVP 농도(점도)가 0.06 g/mL로 증가함에 따라 구형의 비드는 타원형(spindle type) 구조의 비드-섬유 조직으로(Fig. 5(c)) 안정화되었다. 표면장력에 의한 precursor 용액의 코일형의 분자(coiled macromolecules)구조가 제트의 흐름(elongational flow of the jet)에 의해 점차적으로 나노섬유로 변화된 것이다.¹⁰⁾ PVP 농도가 0.08 g/mL 부터 비드가 없는 연속적인 나노섬유가 생성되었다. 전기방사 시 precursor 용액은 금속노즐 끝단에서 표면장력과 정전기적 반발력의 차이에 의해 구형의 액체방울(droplet)이 원뿔형의 Taylor cone으로 변화시킨다.^{14,15)} Taylor cone

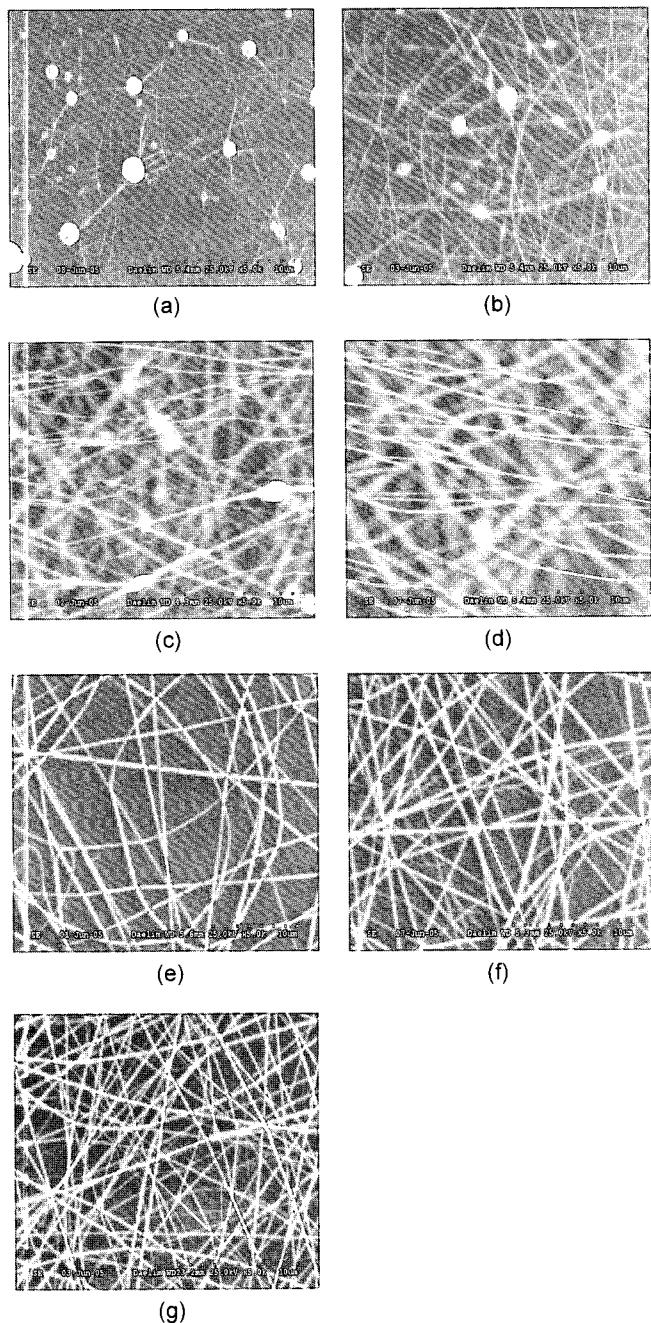


Fig. 5. SEM images of electrospun TiO_2 nanofibers containing various PVP concentrations; (a) 0.04 g/mL, (b) 0.05 g/mL, (c) 0.06 g/mL, (d) 0.07 g/mL, (e) 0.08 g/mL, (f) 0.09 g/mL, and (g) 0.1 g/mL. Note that electric field and Ti concentration are fixed to 1 kV/cm and 0.14 g/mL, respectively, and the nanofibers are not annealed.

은 인가된 높은 전기장에 의해 여러개의 필라멘트(섬유)로 분리되면서 나노섬유가 콜렉터로 방사된다. 점도가 작으면 이온들의 이동도(mobility)가 증가하지만 전리된 이온수가 감소하면서 비규칙적인 섬유와 비드가 형성된다. 점도가 너무 크면 반대의 현상에 의하여 비규칙적인 섬

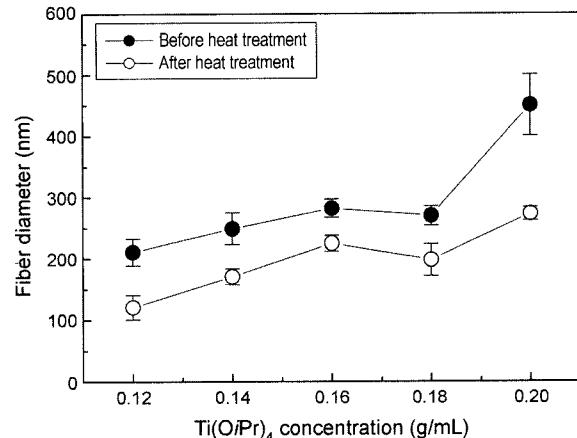


Fig. 6. Effect of $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ concentration on electrospun TiO_2 nanofiber diameter. Note that electric field and PVP concentration are fixed to 1 kV/cm and 0.08 g/mL, respectively.

유가 형성된다.^{18,19)} 그러므로, PVP 농도(점도)는 나노섬유의 비드 형성에 큰 영향을 미치는 인자이었으며,^{10,18)} 본 실험에서 최적의 PVP 농도는 0.08 g/mL이었다.

Precursor의 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 농도변화에 따른 나노섬유 직경변화는 Fig. 6에 나타나 있다. 나노섬유의 직경은 Ti 염 농도 0.14 g/mL부터 안정화 되었다가 0.2 g/mL에서 급격히 증가하였다. Fig. 6에서 보는 것처럼, Ti 염 농도가 작을수록 나노섬유 직경이 작았지만 Ti 염 농도는 PVP 농도에 비해 나노섬유 직경에 미치는 영향은 미미하였다. 0.2 g/mL Ti 염 농도에서 나노섬유의 직경이 크게 증가하였지만 나노섬유에서 타원형의 비드가 형성되어 사용하기에 부적합하였다. 본 실험에서는 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 농도에 의해 나노섬유 직경이 안정화되기 시작한 0.14 g/mL를 사용하였다.

마지막으로 precursor flow rate에 따른 나노섬유 직경 변화를 관찰하였다. Fig. 7에서 보는 것처럼 flow rate가 0.5 mL/h에서 나노섬유 직경이 크게 증가하다가 안정화 상태를 유지하였다. 하지만, flow rate 0.5 mL/h 이상에서는 제트가 불안정하여 Fig. 8(b)에서 보는 것처럼 나노섬유 직경이 불균일하였다. 그러므로, 본 실험에서는 flow rate를 0.5 mL/h 이하로 유지하였다.

본 연구에서는 산화티탄 나노섬유를 전기방사법으로 제조하였고 제조공정 변수들인 전기장 세기, PVP 농도, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 농도, flow rate가 나노섬유 직경에 미치는 영향을 조사하였다. 전기장 세기가 1.1 kV/cm 이상일 때 제트의 불안정성 때문에 나노섬유 직경이 증가하였다. PVP 농도는 0.08 g/mL 이하일 때 비드가 형성되었으며 PVP 농도가 0.08 g/mL 이상부터 비드가 없는 연속적인 나노섬유가 생성되었다. $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 농도는 나노섬유 직경에 큰 영향을 미치지는 않았지만, 농도가 작을수록 직경이 작았다. Flow rate가 0.5 mL/h에서 나노섬유 직경

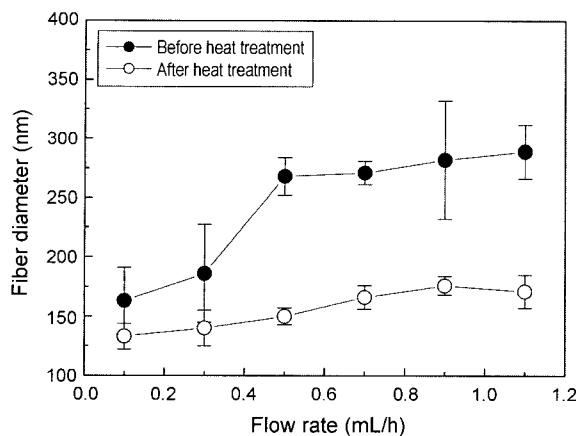


Fig. 7. Effect of flow rate on electrospun TiO_2 nanofiber diameter. Note that electric field, PVP and $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ concentrations are fixed to 1 kV/cm, 0.08 g/mL and 0.16 g/mL, respectively.

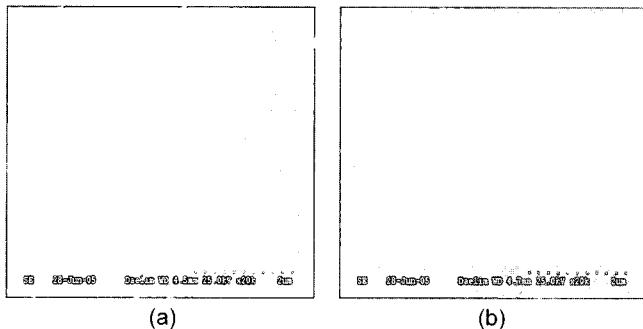


Fig. 8. SEM images of electrospun TiO_2 nanofibers prepared by different flow rates; (a) 0.5 mL/h and (b) 1.2 mL/h. Note that the fibers were annealed for 3 h at 500°C in air.

이 크게 증가하다가 안정화 상태를 유지하였지만, flow rate 0.5 mL/h 이상에서는 제트가 불안정하여 나노섬유 직경이 불규칙하였다. 본 연구의 TiO_2 나노섬유 최적공정조건은 전기장 세기, PVP 농도, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 농도, flow rate가 1.0 kV/cm, 0.08 g/mL, 0.14 g/mL, 0.5 mL/h이었다. 나노섬유 거동에 대한 표면장력 실험이 현재 수행 중에 있으며, 상기 조건으로 제조한 TiO_2 나노섬유 여과막(membrane, 두께 150 μm 이상)의 광촉매반응 효율성을 조사하기 위한 휘발성 유기화합물의 광분해 및 광촉매 실험이⁷⁻⁹ 계획 중에 있다.

4. 결 론

TiO_2/PVP 나노섬유를 전기방사하고 열처리공정을 통하여 TiO_2 나노섬유를 제조하였다. 전기장세기, PVP 농도, Ti염 농도, flow rate를 변화시켜 나노섬유 직경의 크기와 균일성을 조사하였다. 변수실험결과, PVP 농도가

나노섬유 직경 크기에 가장 큰 영향을 주었지만 전기장 세기, Ti염 농도와 flow rate의 효과는 상대적으로 작았다. 본 실험결과, 최적의 변수조건은 전기장 세기, PVP 농도, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 농도, flow rate가 각각 1.0 kV/cm, 0.08 g/mL, 0.14 g/mL, 0.5 mL/h이었다. 이때, 열처리 전후의 섬유직경은 각각 250 ± 50 nm, 170 ± 15 nm로 비드가 형성되지 않으면서 균일하였으며, 열처리 후의 결정상은 나타제상이었다.

REFERENCES

- S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, **354** 56-8 (1991).
- Z. L. Wang, "Nanostructures of Zinc Oxides," *Materials Today*, 26-33 (2004).
- S. Bae, S. Lee, S. Cho, and D. Y. Lee, "Growth of Carbon Nanotubes on Different Catalytic Substrates(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [3] 247-52 (2004).
- D. Y. Lee, S. Heo, K. Kim, D. Kim, M. Lee, and S. Lee, "Electrically Controllable Biomimetic Actuators Made With Multiwalled Carbon Nanotube Loaded Ionomeric Nanocomposites," *Key Eng. Mater.*, **284-286** 733-36 (2005).
- D. Y. Lee, M. Lee, K. Kim, S. Heo, B. Kim, and S. Lee, "Effect of Multiwalled Carbon Nanotube(M-CNT) Loading on M-CNT Distribution Behavior and the Related Electromechanical Properties of the M-CNT Dispersed Ionomeric Nanocomposites," *Surf. Coat. Technol.*, in press.
- S. Kim, Y. Choi, Y. Song, D. Y. Lee, and S. Lee, "Influence of Sputtering Parameters on Microstructure and Morphology of TiO_2 Thin Films," *Mater. Lett.*, **57** [2] 343-48 (2002).
- H. Choi, S. Kim, Y. Song, and D. Y. Lee, "Photodecomposition and Bactericidal Effects of TiO_2 Thin Films Prepared by a Magnetron Sputtering," *J. Mater. Sci.*, **39** [18] 5695-99 (2004).
- Y. Song, S. Kim, B. Kim, and D. Y. Lee, "Hydrophilicity and Bactericidal Effects of TiO_2 Thin Films Prepared by RF Sputtering," *Mater. Sci. Forum*, **449-452** 1261-64 (2004).
- Y. Chen, Z. Sun, Y. Yang, and Q. Ke, "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Polyvinyl Alcohol in Water," *J. Photochem. and Photobiology A: Chem.*, **142** 85-9 (2001).
- H. Fong, I. Chun, and D. H. Reneker, "Beaded Nanofibers Formed During Electrospinning," *Polymer*, **40** 4585-92 (1999).
- G. Li, K. Takashima, S. Katsura, and A. Mizuno, "Electrostatic Assisted Formation of Porous Ceramic Film," *J. Mater. Sci.*, **29** 4067-68 (2004).
- X. Wang, C. Drew, S. Lee, K. J. Senecal, J. Kumar, and L. A. Samuelson, "Electrospun Nanofibrous Membranes for Highly Sensitive Optical Sensors," *Nano Lett.*, **2** 1273-75 (2002).
- L. T. Cherney, "Structure of Taylor Cone-Jets : Limit of Low Flow Rates," *J. Fluid Mech.*, **378** 167-96 (1999).
- M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, and M. P. Brenner, "Electrospinning and Electrically Forced Jets. I. Stability Theory," *Phys. Fluids*, **13** 2201-20 (2001).

15. M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, and M. P. Brenner, "Electrospinning and Electrically Forced Jets. II. Applications," *Phys. Fluids*, **13** 2221-36 (2001).
16. C. Drew, X. Liu, D. Ziegler, X. Wang, F. F. Bruno, J. Whitten, L. A. Samuelson, and J. Kumar, "Metal Oxide-Coated Polymer Nanofibers," *Nano Lett.*, **3** 143-47 (2003).
17. D. Li and Y. Xia, "Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning," *Nano Lett.*, **3** 555-60 (2003).
18. S. J. Kim, K. M. Shin, and S. I. Kim, "The Effect of Electric Current on the Processing of Nanofibers Formed Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane Sulfonic Acid)," *Scripta Mater.* **51** 31-5 (2004).
19. R. V. Samatham, "Submicron Diameter Electrospun Polyacrylonitrile Fibers as Potential Linear Actuator," pp. 27-38, in Master Thesis, University of Nevada, 2004.