

Fabrication of axially aligned TiO₂/PVP nanofibers

Se-Jong Lee[†]

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

(Received January 12, 2007)

(Accepted January 25, 2007)

Abstract TiO₂/PVP nanofibers were electrospun by varying the collector grounding design to improve the axial alignment of fibers. The collectors are composed of two pieces of conductive substrates separated by a gap for the uniaxial alignment of fibers (X design). The collectors consisting of two sets of substrates placed by 90° (XY design) equipped with a timer are also prepared for biaxial alignment of fibers. Both collectors show that the charged nanofibers are stretched to span across the gap between the electrodes. Experimental results reveal that the latter collector is more effective on the directionality of electrospun TiO₂/PVP nanofibers due to the dissipation of accumulated electric charge between the collectors.

Key words Nanofiber, Electrospinning, TiO₂, PVP, Alignment, Collector

TiO₂/PVP 나노섬유의 제조

이세종[†]

경성대학교 신소재공학과, 부산, 608-736

(2007년 1월 12일 접수)

(2007년 1월 25일 심사완료)

요약 TiO₂/PVP 나노섬유의 배열을 증진시키기 위하여 콜렉터 접지방법을 변화시키면서 전기방사하였다. 한축방향의 배열을 가진 섬유를 만들기 위하여 두개의 전도성 기판을 콜렉터로 사용하여 전기방사하였다. 또한, 두축방향의 섬유배열을 하기 위하여 90° 각도로 배치된 콜렉터를 타이머로 조절하면서 방사하였다. 전기방사 시 나노섬유는 콜렉터 전극사이에서 전기장 효과에 의해 퍼지는 현상이 관찰되었다. 실험결과, 후자의 TiO₂/PVP 나노섬유 경우 콜렉터에 정체된 전하의 해소로 인하여 방향성에 더 효과적이었다.

1. 서론

금속산화물(metal oxide)의 나노구조(nanostructure) 합성은 전기전자, 광학, 기계, 환경, 생체, 센서분야 등에 응용가능성이 큰 물질로 가장 많은 연구가 진행 중이다. 특히, 1991년 일본의 Iijima[1]가 탄소나노튜브를 발견한 이후 나노과학은 나노튜브, 나노와이어, 나노벨트, 나노프로펠, 나노섬유 등 적용분야에 따라 다양하게 발전하고 있는 추세이다[2-5]. 나노구조 합성은 일반적으로 나노기공을 가진 template에 산화물 나노튜브를 성장시키는 졸-겔법이 가장 널리 사용되고 있다. 혹은, 고분자 나노섬유를 졸에 dip-coating시켜 열처리하여 제조한다. template를 이용하는 금속산화물 및 탄소 나노튜브 제조방법은 3단계의 공정을 수행해야하는 단점이 있다[3]. (1) 아노

다이징법을 이용한 template 제조, (2) template 코팅, (3) template 제거공정이다. 3단계 공정으로 인한 제조물량의 제약을 받으므로 새로운 방법이 요구된다.

현재까지 스퍼터링이나 플라즈마법을 이용하여 제조된 TiO₂ 박막은 표면에서 비표면적(specific surface area)의 증가로 광분해, 살균(bactericidal effect), 자정작용(self cleaning), 광촉매 현상이 증진되었다[6-8]. 하지만, 박막은 표면에서만 반응이 나타나는 1차원적인 특성만을 가지므로 비표면적을 획기적으로 증가시키는 새로운 제조공정이 요구 시 되고 있다. 특히, PVA[9], 페놀[7, 8], 휘발성유기화합물, 다이옥신 등 단시간에 빠른 분해가 요구되는 곳에 적용하기 위해서는 우수한 반응효율 특성을 가진 나노 광촉매소재가 요구된다.

기존의 세단계 제조공정을 한 단계로 단순화시킬 수 있고, 표면에서만 반응특성을 갖는 1차원적 특성을 효과적으로 개선할 수 있는 소재 및 공정이 요구된다. 전기방사법은 고분자 섬유업계(textile industry)에서 널리 사용되는 기술로 주사기 펌프(flow rate 조절)에 연결된 주사

[†]Corresponding author
Tel: +82-51-620-4762
Fax: +82-51-622-8452
E-mail: lsjong@ks.ac.kr

기(syringe) 금속노즐(수mm 직경)에 고전압(10~30 kV)을 인가하면 높은 정전기(electrostatic charging)에 의해 액체방울(droplet, jet)이 금속노즐을 통해 밀려나오면서 원뿔형의 테일러 콘(Taylor cone)이 발생한다. 전기장의 세기가 표면장력보다 크면 정전기력을 가진 액체는 모세관 끝의 Taylor cone에서 직경이 얇아지면서 전하반발력(radial charge repulsion)에 의해 여러개의 필라멘트(filaments)로 나누어져 알루미늄 호일로 감싸진 금속 콜렉터(collector)에 나노섬유가 생성된다[10-17]. 나노섬유의 비표면적[표면적($2\pi rL$)/부피(πr^2L)]의 관계는 $[2/r(\text{반경})]$ 로 나노섬유의 나노 직경크기로 인하여 비표면적을 획기적으로 증가시키고, 섬유간 공극률, 통풍성등에 의해 반응효율을 극대화 시킬 수 있다. 나노섬유의 기공을 통하여 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). 나선형 궤도로 방사된 섬유는 컬렉터에 방향성 없이 무질서하게 배열된다. 선행연구에서 비드(bead)가 없는 TiO₂ 연속적인 섬유는 precursor의 점도에 크게 의존하는 것으로 관찰되었다[18, 19]. 하지만, 비드 유무에 상관없이 표면장력은 거의 일정한 값을 유지하였다. 선행연구에서 TiO₂ 나노섬유 최적 제조조건을 이용하여 섬유의 방향성을 향상시키고자 한다. 섬유의 방향성은 일반적으로 봉이나 드럼(drum) 형태의 컬렉터를 고속으로 회전시켜 기계적 방법으로 얻었다[20, 21]. 하지만, 넓은 영역에 일정한 방향성을 갖는 섬유를 형성하기에는 기계적 방법은 제한적이었다. 본 연구에서는 전기방사된 나노섬유의 방향성을 증가시키기 위하여 컬렉터 접지방법을 변화시키면서 방향성을 갖는 섬유를 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

전기방사용 TiO₂ 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 에

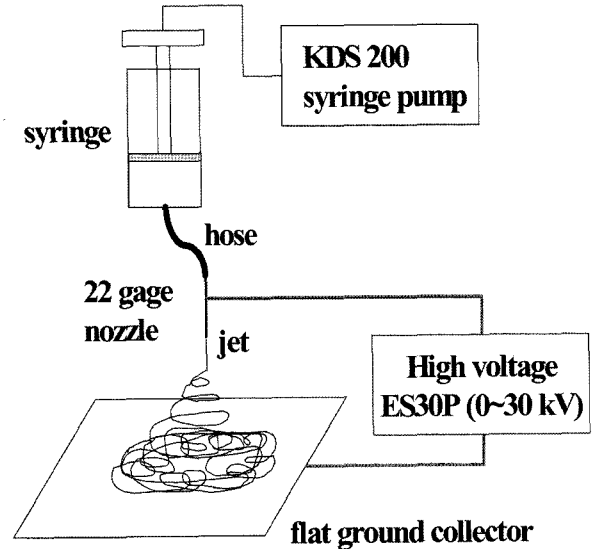


Fig. 1. Schematic diagram of conventional electrospinning apparatus.

탄올과 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 0.09 g/m의 농도로 첨가하여 상온에서 1시간 교반하여 최종 졸을 제조하였다. 혼합된 졸은 점도계(Cannon-Fenske Viscometer, Germany)를 이용하여 precursor의 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 kV의 전압을(1 kV/cm) 인가하여 전기장을 생성하였다(Fig. 1). 미세주사기펌프(KDS-200, Stoelting Co., USA)를 이용하여 금속노즐에 들어가는 precursor 용액의 flow rate를 0.15 ml/h로 하였다. 나노섬유 방향성 연구를 위하여 Si 웨이퍼를 평행하게 위치하고 한축방향으로 접지하는 방법(Fig. 2(a))과 XY 이축으로 구리(Cu)판을 위치한 후 타이머를 이용하여 3초간격으로 X와 Y축을 번갈아 가면서 접지하면서(Fig. 2(b)) 전기방사하였다. 실험방법 및 회로도는 Fig. 2에 나타나 있다. 전기방사된 섬유는 공기중에서 5시간 건조하였다. 전기방사된 나노섬유의 방향성은 Au/Pd를 코팅하여 SEM(scanning electron microscopy, Hitachi S-3000H, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

나노섬유 최적의 변수조건은 선행연구결과[19], 전기장

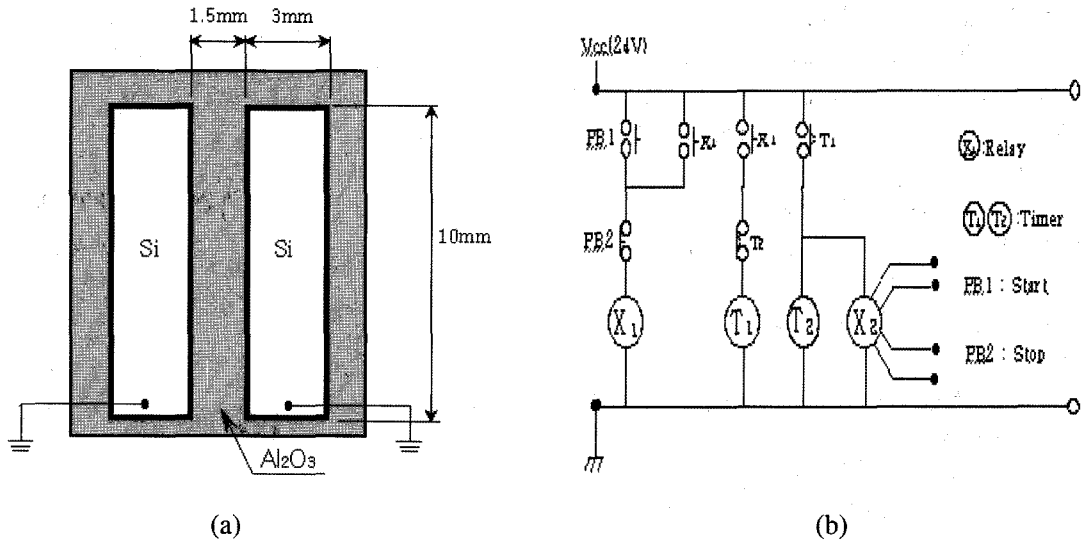


Fig. 2. Electric circuits for (a) uniaxial and (b) biaxial grounding of collector.

세기, PVP 농도, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 농도, flow rate가 각각 1.0 kV/cm, 0.09 g/ml, 0.14 g/ml, 0.5 ml/h이었다. 나노섬유 제조 시 문제점은 섬유의 연속성을 갖기 위하여 섬유중간에 비드가 형성되지 않아야 한다. 비드의 형성을 방지하기 위하여는 점도를 높이고 표면장력을 감소시켜야 한다. 선행연구에서 발표하였듯이, 표면장력(~65 mM/m) 변화는 거의 없었으나 점도가 ~60 cP 이하에서는 비드가 형성되었다[18, 19]. 나노섬유에 비드가 존재할 경우에는 아나타제상 결정화를 위한 500°C 열처리 시 섬유가 끊어지는 현상이 관찰되었다. 이것은 섬유 중간에 존재하는 비드가 잔류응력구배로 발생하여 열처리 시 쉽게 파단이 일어나는 것으로 추정된다. 본 나노섬유의 섬유 방향성 실험은 최적의 변수조건으로 수행하였다.

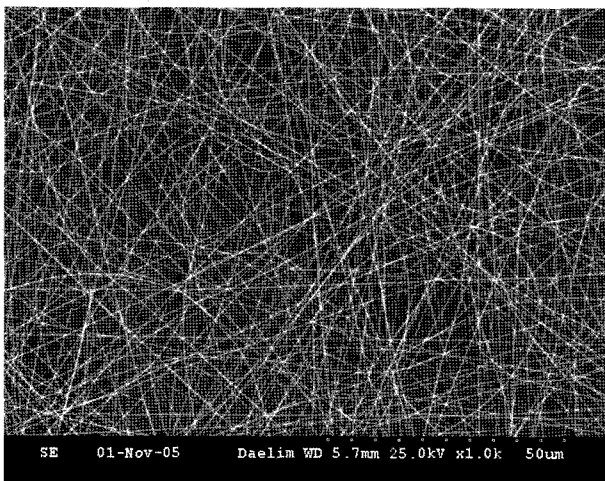
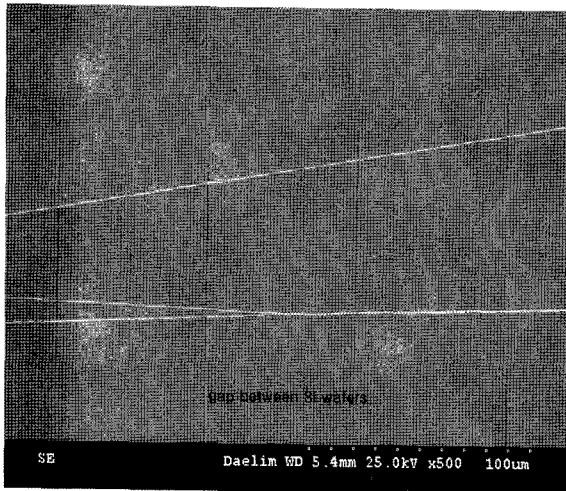


Fig. 3. SEM micrograph of electrospun TiO_2/PVP nanofibers. Note that PVP concentration, electric field and Ti concentration and flow rate are 0.09 g/ml, 1 kV/cm, 0.14 g/ml and 0.5 ml/h.

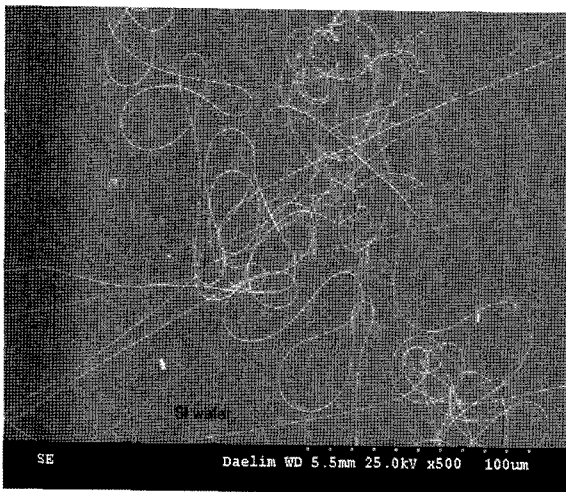
상기 실험조건으로 전기방사한 나노섬유의 사진은 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3에서 보는 것처럼 나노섬유의 직경은 균일하면서 연속적이었으나 무질서하게(nonwoven) 배향되어 있었다. 나노섬유가 직선과 곡선 형태로 혼재되어 있는 것을 알 수 있다. 최적의 점도와 표면장력은 각각 60 cP와 65.64 mM/m이었다.

무질서한 섬유의 배향에 방향성이 부여된다면 전자 device분야(sensor, actuator, varistor, display 등)에 널리 응용이 가능할 것이다. Fig. 2(a)처럼 한축방향으로만 평행하게 접지하고 나노섬유를 3초간 방사하였다. 1.5 mm의 Si 웨이퍼 간격은 빈 공간(gap)으로 방사된 섬유가 떠 있는 상태로 존재한다. Fig. 4(a)를 보면 Si 웨이퍼 사이의 빈 공간에서는 섬유가 직진성을 갖지만 접지되어 있는 Si 웨이퍼는(Fig. 4(b)) 무질서하게 섬유가 배열되는 것을 알 수 있다. 노즐에서 나오는 섬유는 전하(charge)를 갖고 있으므로 두개의 정전기력(electrostatic force)에 의해 방향이 결정되어진다[13-15]. 첫 번째 정전기력은 전기장에 의한 것이고, 두 번째는 전하를 띤 섬유와 컬렉터에서 나오는 전하(image charge)간에 일어난다. 정전기력은 전기장을 따라가야 하므로 접지되어 있는 전극방향으로 퍼지면서 방사된다. 컬렉터에 방사시, 전하를 띤 섬유에 의해서 컬렉터에는 반대의 전하가 발생(induce)된다. 쿨롱의 세기(Coulomb interaction)는 전하간 거리의 제곱에 반비례하므로 전극간 거리가 가까울수록 섬유의 직진성이 좋을 것이라고 보고하였다. Fig. 4(a)에서 보는 것처럼 컬렉터간 1.5 mm 빈공간에서 퍼짐성이 우수하였다. 하지만, 컬렉터인 Si wafer에서는 Fig. 4(b)에서 보는 것처럼 직진성이 현저히 저하되었다.

한축방향으로만 접지를 하고 장시간 방사하였을 경우, 기존의 전기방사법에 비하여 섬유의 직진성은 우수하였



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrographs of two simple device structure that were directly fabricated using the electrospinning. TiO₂/PVP nanofibers stretched across two Si wafer electrodes. Note that fibers are (a) within the gap between Si wafers and (b) on Si wafer.

지만 나노섬유의 일축 방향성이 다소 감소하는 것이 관찰되었다. 이것은 전하의 지속적인 공급으로 인한 컬렉터에서 전하들 간의 정체현상(electric charging)에 기인한 것으로 추정된다. Fig. 5에서 보면 부분적으로 곡선의 형태를 가진 섬유가 관찰되었지만 대체적으로 우수한 방향성을 유지하였다.

전기장을 XY 두축에서 번갈아 가면서 각각 10초간 전기방사하였다. 구리전극간 간격을 15 mm로 하였고 관련 전기회로도 Fig. 2(b)에 나타나 있다. 한축방향으로만 접지하는 것보다 전극간 간격이 10배나 증가하였음에도 직진성이 크게 향상된 것이 관찰되었다(Fig. 6). 절연용 기판으로 알루미늄을 사용한 관계로 사진의 선명도(resolution)는 좋지 않으나 섬유의 방향성은 실험결과 우수하였다. 이것은, 두축을 번갈아 가면서 접지함으로써

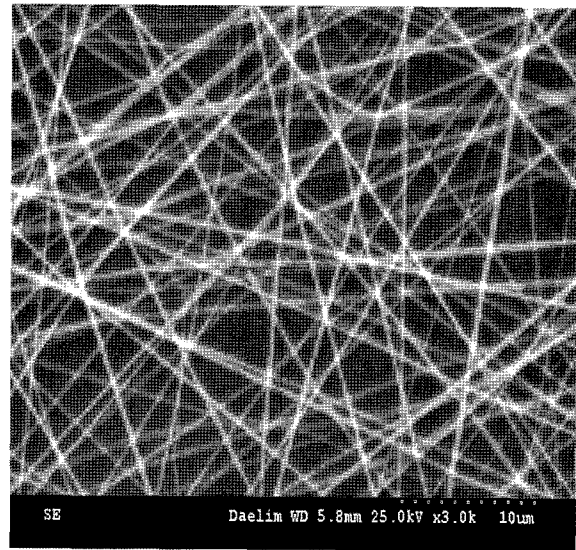


Fig. 5. SEM micrographs of electrospun TiO₂/PVP fibers. Note that the fibers were electrospun for 1 min.

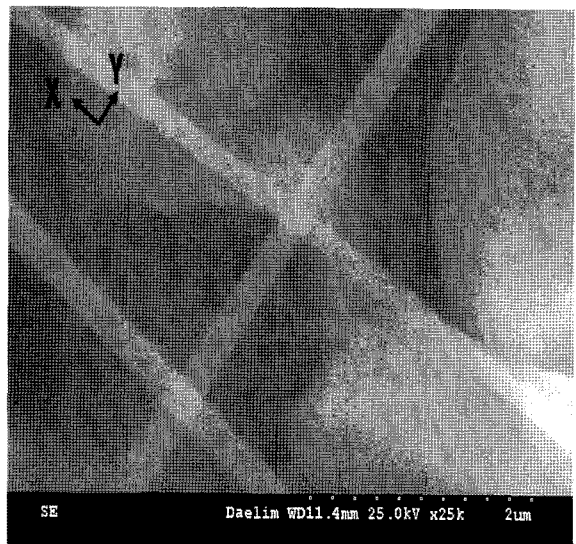


Fig. 6. SEM micrographs of electrospun TiO₂/PVP fibers. Note that the fibers were electrospun for 10 seconds.

접지 바꾸는 3초의 시간동안 전하간 정체현상(electric charging)이 접지를 통하여 자연스럽게 해소됨으로써 직진성이 우수한 것으로 추정된다. 본 연구는 기초연구로써, 향후 컬렉터 전극의 전기회로를 반도체수준으로 더욱 정밀하게 제작한다면 바둑판식(crossbar junction)의 배열(array)을 구현할 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

TiO₂/PVP 나노섬유의 방향성을 얻기 위하여 한축과 두축방향으로 접지를 하면서 전기방사하였다. 한축방향

으로 접지한 경우, 나노섬유의 직진성은 향상되었으나 장시간 방사 시 방향성이 다소 감소하였다. 하지만, XY 두축을 교대로 접지한 경우에는 TiO_2/PVP 나노섬유의 우수한 직진성이 관찰되었다. 전기방사된 나노섬유의 변수조건은 전기장 세기, PVP 농도, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 농도, flow rate가 각각 1.0 kV/cm, 0.09 g/ml, 0.14 g/ml, 0.5 ml/h이었다.

감사의 글

이 논문은 2005학년도 경성대학교 학술지원연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* 354 (1991) 56.
- [2] Z.L. Wang, "Nanostructures of zinc oxides", *Materials Today* (2004) 26.
- [3] S. Bae, S. Lee, S. Cho and D.Y. Lee, "Growth of carbon nanotubes on different catalytic substrates", *J. Kor. Ceram. Soc.* 41 (2004) 247.
- [4] 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 (2005) 733.
- [5] 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.* 200 (2005) 1920.
- [6] 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 (2002) 343.
- [7] 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 (2004) 5695.
- [8] 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 (2004) 1261.
- [9] Y. Chen, Z. Sun, Ye Yang and Q. Ke, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water", *J. Photochem. and Photobiology A: Chem.* 142 (2001) 85.
- [10] H. Fong, I. Chun and D.H. Reneker, "Beaded nanofibers formed during electrospinning", *Polymer* 40 (1999) 4585.
- [11] G. Li, K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno, "Electrostatic assisted formation of porous ceramic film", *J. Mater. Sci.* 29 (2004) 4067.
- [12] 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 (2002) 1273.
- [13] L.T. Cherney, "Structure of taylor cone-jets: limit of low flow rates", *J. Fluid Mech.* 378 (1999) 167.
- [14] M.M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge and M.P. Brenner, "Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory", *Phys. Fluids* 13 (2001) 2201.
- [15] M.M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge and M.P. Brenner, "Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications", *Phys. Fluids* 13 (2001) 2221.
- [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 (2003) 143.
- [17] D. Li and Y. Xia, "Fabrication of titania nanofibers by electrospinning", *Nano Lett.* 3 (2003) 555.
- [18] S. Kim, D.Y. Lee, M. Lee, S. Lee and B. Kim, "Fabrication of electrospun titania nanofiber", *J. Kor. Ceram. Soc.* 25 (2005) 548.
- [19] D.Y. Lee, B. Kim, S. Lee, M. Lee, Y. Song and J. Lee, "Titania nanofibers prepared by electrospinning", *J. Kor. Phys. Soc.* 48 (2006) 1686.
- [20] A. Theron, E. Zussman and A.L. Yarin, "Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibers", *Nanotechnol.* 12 (2001) 384.
- [21] G.E. Wnek, M.E. Carr, D.G. Simpson and G.L. Bowlin, "Electrospinning of nanofiber fibrinogen structures", *Nano Lett.* 3 (2003) 213.