

광촉매 응용을 위한 TiO₂ 나노 섬유 미세구조 제어

이창규¹, 김완태¹, 나경한¹, 박동철^{1,2}, 양완희², 최원열^{1,3,a}

¹ 강릉원주대학교 신소재금속공학과

² (주)위드애펙

³ 강릉원주대학교 치공학연구소

Control of Microstructure on TiO₂ Nanofibers for Photocatalytic Application

Chang-Gyu Lee¹, Wan-Tae Kim¹, Kyeong-Han Na¹, Dong-Cheol Park^{1,2}, Wan-Hee Yang², and Won-Youl Choi^{1,3,a}

¹ Department of Advanced Materials Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

² WITH M-TECH Co., Ltd., Suwon 16367, Korea

³ Research Institute for Dental Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

(Received July 4, 2018; Revised July 17, 2018; Accepted July 24, 2018)

Abstract: TiO₂ has excellent photocatalytic properties and several studies have reported the increase in its specific surface area. The structure of TiO₂ nanofibers indicates promising improved photocatalytic properties and these nanofibers can thus potentially be applied in air pollution sensors and pollutant removal filters. In this study, a TiO₂ nanofiber was fabricated by the electrospinning method. The fabrication processing factors such as the applied voltage, the distance between nozzle and collector, and the inflow rate of solution were controlled. The precursor was titanium (IV) isopropoxide and as-spun TiO₂ nanofibers were heated at 450°C for 2 h to obtain an anatase crystalline structure. The microstructure was analyzed using field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD). The anatase phase was observed in the TiO₂ nanofibers after heat treatment. The diameter of TiO₂ nanofibers increased with the flow rate, but decreased with decreasing applied voltage and nozzle to collector distance. The diameter of TiO₂ nanofibers was controlled in the range of 364 nm to 660 nm. These nanofibers are expected to be very useful in photocatalytic applications.

Keywords: Electrospinning, TiO₂ nanofiber, Anatase, Photocatalyst

1. 서론

기술의 발달로 전자기기의 휴대성과 편리성이 강조되게 되면서 나노 기술이 각광받고 있다. 따라서 작은 표면적으로도 높은 효율을 낼 수 있는 나노 재료가 여러 분야에 적용되고 있다 [1]. 나노 재료를 제조하는 방법은 여러 가지가 있지만 그중에서 전기방사 기술은 매우 효

율적이고 경제적인 방법이며 간단한 공정으로 널리 사용되고 있다 [2]. 전기방사는 전기장을 이용하여 연속상의 나노 섬유를 만드는 방법으로 펌프를 통해 고분자 용액을 일정한 속도로 유입하여 노즐을 통해 토출시킨다. 이때 한쪽 전극은 노즐에 연결해서 전하를 주입하여 하전시키고, 다른 전극은 집전판(collector)에 연결한다 [2].

노즐 끝단에서 토출된 고분자 용액은 표면 장력에 의해 반구형을 이루는데 고전압을 노즐에 가하면 액상의 고분자 방울이 원뿔형태의 깔때기 형상으로 연신된다. 전극이 연결된 노즐의 고분자 용액에 전하가 계속 축전되면 상호 반발력에 의해 고분자 용액이 가지는 표면장력을 넘어서면서 노즐 끝단의 깔때기 형상이 jet

a. Corresponding author; cw@gwnu.ac.kr

로 방사 연신되면서 집전판으로 섬유들이 모아지게 된다. 전기방사 공정 중 액상의 jet이 집전판에 도달하기 전에 연신 및 용매의 휘발이 함께 수반되면서 무질서하게 배열된 미세 섬유를 얻을 수 있다 [3]. 이러한 전기방사 기술을 이용하여 나노 섬유 또는 나노 로드 형상의 소재를 제조할 수 있으며 고분자나 금속 산화물 나노 섬유 등을 효과적으로 제조할 수 있다 [4].

금속 산화물 나노 섬유는 고분자 내에 금속 전구체나 금속 산화물 전구체를 포함시켜 방사하고 이를 열처리하여 원하는 금속 상 및 금속 산화물을 제조한다. 이렇게 제조된 나노 재료는 빠른 응답성과 민감도를 지니 센서 및 전기화학 소자, 바이오센서, 조직공학 지지체, 약물전달 시스템 및 에너지 저장 및 변환소자 등의 응용분야에서 연구되고 있다 [5-8].

무기 나노 섬유의 대표적으로 실리카계 나노 섬유가 있다. 실리카 나노 섬유는 낮은 열전도율과 열팽창계수를 갖고 내열성이 우수하며 기계적 물성도 우수하기 때문에 많은 분야에 응용되고 있다 [9-12].

이처럼 뛰어난 특성을 갖고 있는 나노 재료 중에 TiO_2 나노 재료는 물리 화학적으로 안정하고 내열성, 생체적합성, 광촉매 특성 등을 가지고 있어 많은 분야에 응용되고 있다 [13-15]. 그중 TiO_2 나노 섬유는 생체 친화적 특성이 뛰어나 조직공학용 제품으로 사용되고 있고 광촉매 특성을 이용하여 공기오염 센서 및 오염물질 제거 필터에 사용되고 있다 [16-19]. TiO_2 나노 섬유는 형상 및 크기에 따라 다양한 분야에 적용되기 때문에 직경 및 형상이 중요하다 [17].

이 실험에서는 전기방사법을 통해 TiO_2 나노 섬유 제조하고 공정 변수를 제어하여 미세구조의 변화를 SEM과 XRD를 통해 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 전기방사용액 제조

실험에 사용된 고분자는 Polyvinylpyrrolidone (PVP, M.W. 1,300,000 Powder, Alfa Aesar)에서 제작된 것을 사용하였다. PVP를 용해할 용매로 Ethyl alcohol (EtOH, 99.5%, Samchun Chemical Co., Ltd.)을 사용하였다. PVP가 전체 용액의 8.2 wt%가 되도록 EtOH 용매(40 g)에 용해시켰다. 용해가 완료된 뒤 Titanium (IV) isopropoxide (TTIP, JUNSEI)와 Acetylacetonate (ACAC, Junsei Chemical Co., Ltd.)를 10:6 비율로

2시간 교반(stirring)한 후 PVP 용액에 첨가한다. 혼합한 용액을 30분간 교반한다.

2.2 전기방사 공정

10 cc 용량의 주사기에 전기방사용액을 채우고 주사기 펌프에 장착한다. 유입속도는 1 ml/h로 유지하고 주사기의 끝에 관을 연결하고 반대편 관을 노즐에 연결하였다. 노즐에 전극을 연결하고 반대편 전극이 연결된 집적판과 15 cm 거리에 고정시킨다. 20 kV 전압을 두 전극에 가해 준다.

그림 1은 전기방사 공정을 도식화하여 나타냈다. 공정 변수를 통하여 TiO_2 나노 섬유의 미세구조 변화를 분석하기 위하여 전압, 유입속도, 노즐-집전판 사이의 거리를 변수로 하여 실험하였다. 변수의 조건은 표 1과 같다.

각 변수별 실험을 할 때 다른 변수는 고정한다. 제조된 TiO_2 나노 섬유는 35°C 건조기에서 2시간 건조한

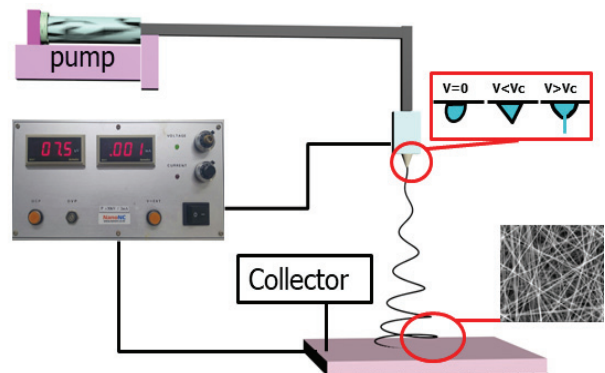


Fig. 1. Electrospinning process.

Table 1. Process variables of electrospinning.

Variable	Voltage	Nozzle-collector distance	Flow rate
Voltage	10 kV	15 cm	1 ml/h
	15 kV	15 cm	1 ml/h
	20 kV	15 cm	1 ml/h
Nozzle-collector distance	20 kV	12 cm	1 ml/h
	20 kV	15 cm	1 ml/h
	20 kV	18 cm	1 ml/h
Flow rate	20 kV	15 cm	1 ml/h
	20 kV	15 cm	2 ml/h
	20 kV	15 cm	4 ml/h

다. 건조된 TiO₂ 나노 섬유를 가열로에 넣고 450°C에서 2시간 열처리를 한다.

2.3 미세구조 분석

다양한 응용 분야에 적용하기 위해 중요한 비표면적을 측정하기 위해 전계방사형 주사전자 현미경을 이용해 TiO₂ 나노 섬유의 미세구조를 관찰하고 직경을 측정하였다. 그 후 TiO₂ 나노 섬유의 금속 산화물의 상을 확인하기 위해 XRD를 이용해 분석했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전압에 따른 TiO₂ 나노 섬유

그림 2는 전기방사법으로 제조한 TiO₂ 나노 섬유의 전압에 따른 FE-SEM 이미지 결과이다. 그림 2의 조건은 전기방사 용액을 1 ml/h로 유지하고 노즐-집전판 거리는 15 cm로 고정시킨 후에 전압은 (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 20 kV로 만든 나노 섬유이다.

전압이 높을수록 직경이 감소하는 것을 관찰 할 수 있었으며, 직경의 길이를 측정하여 그림 3으로 나타냈다.

전압별로 제조한 뒤 열처리한 TiO₂ 나노 섬유는 (a) 직경이 660 nm로 가장 크고 (b)일 때 394 nm로 가장 작았지만, 변화폭은 전압이 증가할수록 작아졌다. 일정 전압 이상에서는 직경의 감소폭이 매우 작을 것으로 추측된다.

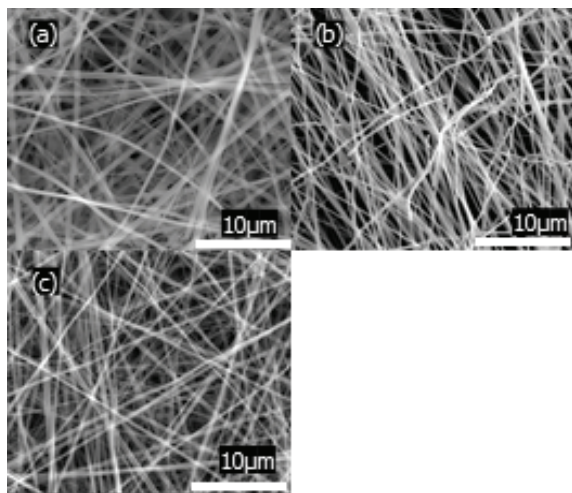


Fig. 2. SEM images of electrospinning TiO₂ fibers. (a) 10 kV, (b) 15 kV, and (c) 20 kV.

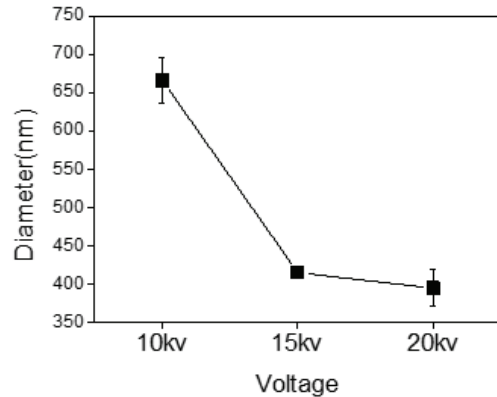


Fig. 3. Diameter of nanofibers with voltage.

3.2 유입속도에 따른 TiO₂ 나노 섬유

그림 4는 전기방사법으로 제조한 TiO₂ 나노 섬유의 유입속도에 따른 FE-SEM 이미지 결과이다. 그림 4의 조건은 전압을 20 kV로 유지하고 노즐-집전판 거리를 15 cm로 고정시킨 후 유입 속도를 (a) 1 ml/h, (b) 2 ml/h, (c) 4 ml/h로 유지하여 제조하였다.

유입속도가 느릴수록 직경이 감소하는 것을 관찰할 수 있었고, 직경을 측정하여 그림 5로 나타냈다.

전기방사 용액의 유입속도별 TiO₂ 나노 섬유의 직경은 1 ml/h일 때 가장 작았다. 하지만 유입속도가 증가할수록 TiO₂ 나노 섬유의 직경의 증가폭은 감소하였다. (a)에서 직경이 389 nm일 때 (c)에서 직경이 561 nm로 직경이 증가된 것을 알 수 있었다.

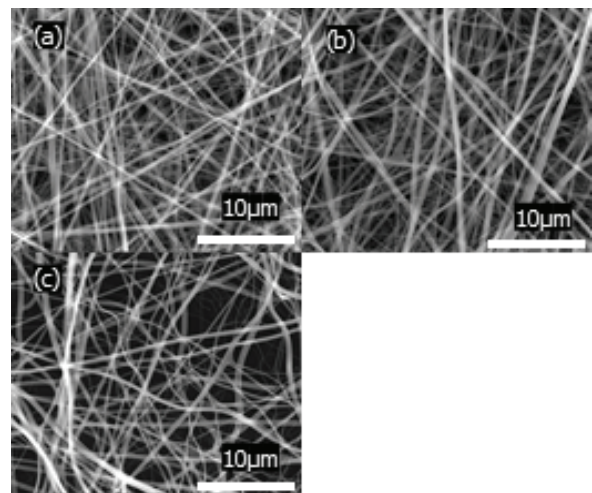


Fig. 4. FE-SEM images of electrospinning TiO₂ nanofibers. (a) 1 ml/h, (b) 2 ml/h, and (c) 4 ml/h.

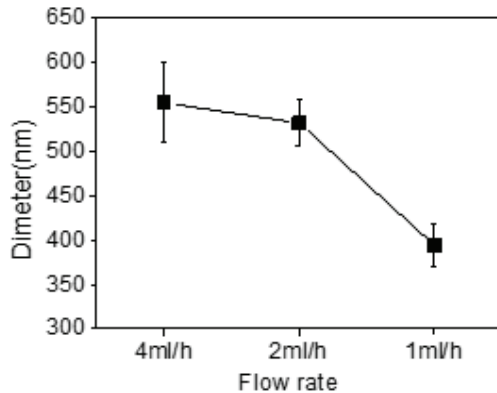


Fig. 5. Diameter of nanofibers with flow rate.

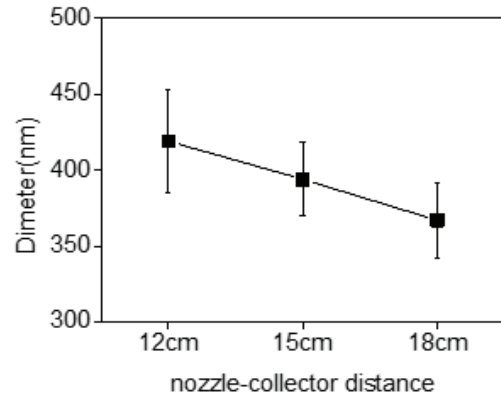


Fig. 7. Diameter of nanofibers with Nozzle-collector distance.

3.3 노즐-집전판 거리에 따른 TiO₂ 나노 섬유

그림 6은 전기방사법으로 제조한 TiO₂ 나노 섬유의 노즐-집전판 거리에 따른 SEM 이미지 결과이다. 그림 6의 조건은 전압을 20 kV로 유지하고 유입 속도는 1 ml/h, 노즐-집전판 거리는 (a) 12 cm, (b) 15 cm, (c) 18 cm로 고정하여 제조했다.

노즐-집전판 거리가 멀수록 직경이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 직경의 길이를 측정하여 그림 7으로 나타냈다.

노즐-집전판 거리가 멀수록 TiO₂ 나노 섬유의 직경이 작아지는 것을 알 수 있었다. (a)에서 직경이 422 nm일 때 (c)에서 직경이 364 nm로 감소된 것을 알 수 있었다.

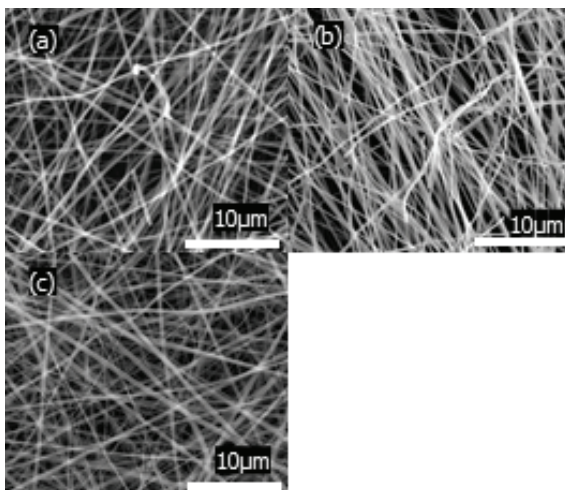


Fig. 6. SEM images of electrospinning TiO₂ fibers. (a) 12 cm, (b) 15 cm, and (c) 18 cm.

3.4 XRD를 통한 상 분석

그림 8은 TiO₂ 나노 섬유를 XRD를 이용하여 분석한 그림이다. 분석한 피크 데이터가 TiO₂ anatase상의 피크와 일치하는 것을 알 수 있었다.

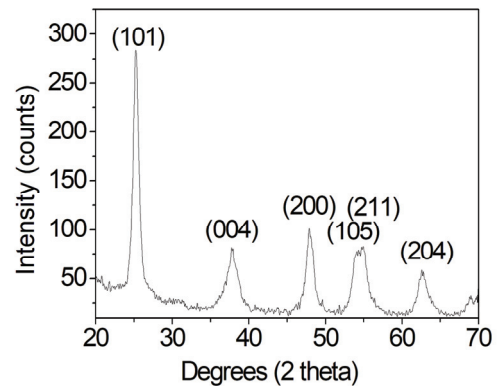


Fig. 8. XRD pattern of TiO₂ nanofibers.

4. 결론

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 제조되는 TiO₂ 나노 섬유의 미세구조를 공정 변수를 제어하여 변화를 분석하였다. 전압이 증가할수록 TiO₂ 나노 섬유의 직경이 감소하는 것을 확인하였다. 하지만 전압이 증가할수록 직경의 감소폭은 줄어드는 것을 관찰하였다. 유입속도가 느릴수록, 노즐-집전판 거리가 멀수록 TiO₂ 나노 섬유의 직경이 감소함을 분석하였다.

전기방사로 제조되는 TiO₂ 나노 섬유는 큰 비표면적

으로 생기는 광촉매 특성이나 생체 친화적 특성이 우수하여 공기 필터뿐만 아니라 조직공학 등에 응용되고 있다. 따라서 각 응용분야에 맞는 미세구조를 만들기 위해서는 TiO₂ 나노 섬유의 직경을 일정하고 균일하게 제조하는 기술이 중요하다. 본 연구는 전기방사 공정에서의 변수를 제어하여 TiO₂ 나노 섬유의 미세구조를 일정하게 제조하였으며 20 kV의 전압, 1 ml/h의 유입 속도, 18 cm의 노즐-집전판 거리 공정조건에서 최대의 비표면적을 보이는 364 nm의 최소 평균 직경을 얻을 수 있었고 상기 조건이 광촉매 응용을 위해 최적의 제조 공정조건임을 확인하였다. TiO₂ 나노 섬유를 일정하게 제조하는 기술은 광촉매 응용 분야에 필요한 미세구조를 정확하게 제조하여 효율을 향상시킬 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 연구 과제(No.20181110200070) 및 국토교통과학기술진흥원(KAIA)의 연구 과제(No.18SCIP-B146646-01)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] I. D. Kim, A. Rothschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo, and H. L. Tuller, *Nano Lett.*, **6**, 2009 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl061197h>]
- [2] H. Li, W. Zhang, B. Li, and W. Pan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2503 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03841.x>]
- [3] J. Doshi and D. H. Reneker, *J. Electrostat.*, **35**, 151 (1995). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(95\)00041-8](https://doi.org/10.1016/0304-3886(95)00041-8)]
- [4] K. H. Na, W. T. Kim, D. C. Park, H. G. Shin, S. H. Lee, J. Park, T. H. Song, and W. Y. Choi, *Thin Solid Films*, **660**, 358, (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.06.018>]
- [5] Q. Fan and M. S. Whittingham, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, A48 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2422749>]
- [6] Z. Li, H. Zhang, W. Zheng, W. Wang, H. Huang, C. Wang, A. G. MacDiarmid, and Y. Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5036 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja800176s>]
- [7] S. M. Park, S. Eom, D. Choi, S. J. Han, S. J. Park, and D. S. Kim, *Chem. Eng. J.*, **335**, 712 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.018>]
- [8] T. H. Hwang, W. T. Kim, and W. Y. Choi, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**, 4812 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14275>]
- [9] Z. L. Wang, R. P. Gao, J. L. Gole, and J. D. Stout, *Adv. Mater.*, **12**, 1938 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:24<1938::AID-ADMA1938>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:24<1938::AID-ADMA1938>3.0.CO;2-4)]
- [10] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L. M. Ilharco, and M. Pagliaro, *Chem. Rev.*, **113**, 6592 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr300399c>]
- [11] S. Guo, R. Sivakumar, H. Kitazawa, and Y. Kagawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 1667 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01636.x>]
- [12] A. C. Patel, S. Li, J. M. Yuan, and Y. Wei, *Nano Lett.*, **6**, 1042 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0604560>]
- [13] W. Han, Y. D. Wang, and Y. F. Zheng., *Adv. Mat. Res.*, **79**, 389 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.389>]
- [14] R. Leary and A. Westwood, *Carbon*, **49**, 741 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.010>]
- [15] M. Lübke, I. Johnson, N. M. Makwana, D. Brett, P. Shearing, Z. Liu, and J. A. Darr, *J. Power Sources*, **294**, 94 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.039>]
- [16] J. A. Park, J. Moon, S. J. Lee, S. H. Kim, T. Zyung, and H. Y. Chu, *Mater. Lett.*, **64**, 255 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.10.052>]
- [17] H. Tang, F. Yan, Q. Tai, and H.L.W. Chan, *Biosens. Bioelectron.*, **25**, 1646 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.11.027>]
- [18] Y. Yuan, Y. Zhao, H. Li, Y. Li, X. Gao, C. Zheng, and J. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, **227**, 427 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.003>]
- [19] T. H. Hwang, W. T. Kim, and W. Y. Choi, *J. Electron. Mater.*, **45**, 3195 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4464-y>]