

# Fe 도핑된 TiO<sub>2</sub>와 헥사데실트리메톡시실란를 이용한 셀프클리닝 섬유의 제조 및 평가

## Preparation and Evaluation of Self-cleaning Fabrics using Fe-doped TiO<sub>2</sub> and Hexadecyltrimethoxysilane

\*Corresponding author

Jin-Seok Bae  
(jbae@knu.ac.kr)

문예진, 조승빈, 정의경, 배진석\*  
경북대학교 섬유시스템공학과

Yejin Mun, Seungbin Cho, Euigyung Jeong and Jin-Seok Bae\*  
Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received September 02, 2020  
Revised September 09, 2020  
Accepted September 24, 2020

**Abstract** Self-cleaning fabric is a fabric having a function of decoloration via photodecomposition of photocatalyst or wash-off of contaminants on the superhydrophobic surface. TiO<sub>2</sub> is the main photocatalyst for this purpose, but it only functions under UV light which is only a little portion of sunlight, compared to visible light. In this regard, this study aims to investigate Fe-doped TiO<sub>2</sub> for improved photodecomposition from visible light sensitization to apply self-cleaning finishing of PET fabrics. Moreover, the Fe-doped TiO<sub>2</sub> treated PET fabric was further treated with hexadecyltrimethoxysilane to provide superhydrophobicity on the PET fabrics. As a result of this dual treatment, the prepared fabric exhibited excellent photodecomposition of methylene blue with 96.96% in 12h under sunlight and superhydrophobicity with water contact angle of 166.5° and roll-off angle of 7°. This suggested that the excellent self-cleaning functions can be provided to PET fabric via Fe-doped TiO<sub>2</sub> and hexadecyltrimethoxysilane treatment.

**Textile Coloration and Finishing**  
TCF 32-3/2020-9/158-166  
© 2020 The Korean Society of  
Dyers and Finishers

**Keywords** *textile finishing, titanium dioxide, Fe-doped titanium dioxide, hexadecyltrimethoxysilane, photodegradation, superhydrophobic, self cleaning*

### 1. 서 론

최근 오염물의 셀프클리닝, 항균 기능 등을 도입한 기능성 섬유가 주목받으며 이 분야의 연구가 활발하게 진행되고 있다<sup>1)</sup>. 섬유는 특성상 먼지와 이물질 따위의 생활오염으로 표면이 오염되기 쉽다. 그러나 셀프클리닝 기능을 부여하면 섬유의 표면 오염률을 줄여서 섬유의 고부가가치화를 이루는 것은 물론이고, 대기오염, 물과 화학제품의 낭비 또한 줄이기 때문에 환경보호 차원에서도 이점을 가진다<sup>2)</sup>.

셀프클리닝 기능은 lotus effect를 이용하여 섬유 표면을 초발수화 함으로써 섬유에 부여할 수 있다<sup>3)</sup>. Lotus effect란 연잎 표면이 마이크로미터와 나노미터 크기의 무수한 발수성 돌

기로 구성되어 오염입자와 연잎 표면의 응집력이 작기 때문에 굴러 떨어지는 물방울 같은 작은 외부자극에도 오염이 쉽게 제거되는 효과를 말한다<sup>4)</sup>. 이 효과에서 착안한 셀프클리닝 기법은 비불소계 알킬트리알콕시실란, 플루오르 실란 등을 사용하여<sup>5)</sup> 정적 접촉각 150° 이상<sup>6)</sup>의 초발수 성능을 보인다.

셀프클리닝 기능은 광촉매의 광분해 작용으로도 섬유에 부여할 수 있다. 섬유 표면에 광촉매를 처리한 다음 자외선이나 가시광선에 노출시켜서 오염물질을 분해하는 방식이다<sup>7)</sup>. 일반적으로 WO<sub>3</sub>, ZnO 등 다양한 광촉매가 존재하지만 TiO<sub>2</sub>가 광분해 효율이 높고 인체에 무해하며 물리, 화학적으로 안정하기 때문에 가장 많이 사용된다<sup>8)</sup>. 기존 연구들은 주로 면과 같은 섬유 표면에 TiO<sub>2</sub>를 처리하여 항균, 초발수, 광촉매 기능에 의한 셀프클리닝을 연구하였다<sup>9,10)</sup>.

TiO<sub>2</sub>는 자외선 영역의 빛을 받았을 때 활발하게 활성화 된다. 그러나 자외선은 맑은 날 태양광에서 불과 1%를 차지하고 있으며, 흐린날이나 실내에서는 가용 자외선이 더 감소하여 광촉매의 광분해 효율이 낮아진다.

따라서 광분해 효율을 높이기 위해서는 광촉매가 활성화되는 파장 범위를 장파장인 가시광선 영역으로 이동시켜야 한다<sup>11,12)</sup>. 최근 Fe, Ag, Cu 등의 금속 원소를 TiO<sub>2</sub>에 도핑하여 광촉매의 활성 파장 범위를 가시광선 영역으로 이동시키고 광분해 효율을 향상시키는 연구가 활발하게 진행되고 있다<sup>13-16)</sup>. 이와 같이 섬유 표면에 초발수 기능이나 광분해 기능을 각각 도입하여 셀프클리닝 기능을 부여하는 연구는 많이 보고되고 있다. 그러나 초발수와 광분해를 동시에 진행할 수 있는 섬유에 대한 연구는 비교적 적게 보고되고 있으며, 특히 금속 원소 도핑된 TiO<sub>2</sub>와 실란계 화합물을 처리하여 초발수와 광분해 기능을 동시에 가지는 셀프클리닝 섬유에 관한 연구는 거의 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 기능성 섬유 원단으로 가장 널리 사용되는 폴리에스터(PET) 섬유 표면 anatase TiO<sub>2</sub>와 Fe-TiO<sub>2</sub>를 사용하여 광분해 작용을 통한 셀프클리닝 기능을 부여하고, 헥사데실트리메톡시실란을 사용하여 표면에 미세 요철과 소수성을 부여하여 초발수 기능을 도입하여 그 성능을 평가하고 원리를 고찰하고자 한다. 이를 위하여 자외선에 활성화되는 기존 TiO<sub>2</sub>에 Fe 금속 원소를 도핑하여 태양광 분해 효율을 향상시키고자 하였으며 제조된 광촉매를 PET 섬유 표면에 처리하고 광촉매 처리된 PET 섬유 표면에 헥사데실트리메톡시실란을 처리하여 계층구조를 가지는 초발수 표면을 제조하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

본 실험에서 사용된 폴리에스터(PET) 섬유는 Testfabrics社에서 제조한 표준백포를 사용하였다. Anatase TiO<sub>2</sub>는 Thermo Fisher SCIENTIFIC社의 Titanium(IV) oxide(anatase, 99.9%)를 사용하였다. 가시광 감응형 Fe 도핑된 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 제조하기 위한 전구체 합성에는 Sigma-Aldrich社의 Titanium(IV) isopropoxide(TTIP, 97%)와 iron(III) nitrate(Sigma-Aldrich Co. Ltd., ≥98%, USA)를 사용하였다.

섬유 표면의 초발수 처리에는 비불소계 실란의 전구체인 Hexadecyltrimethoxysilane(Sigma-Aldrich Co., Ltd., USA)을 사용하였다. 또한 광촉매의 광분해성을 실험하기 위한 오염물로서 Methylene Blue Hydrate(≥70%, TCI Co. Ltd., Japan) 염료를 섬유에 염색하여 사용하였다.

### 2.2 금속 도핑 광촉매의 제조

금속 원소 Fe를 도핑한 Fe-TiO<sub>2</sub>는 다음과 같이 합성하였다. 먼저 티타늄 전구체를 준비하기 위해 Titanium(IV) isopropoxide 30ml, ethyl alcohol 15ml를 교반한다. 그 다음 iron(III) nitrate가 질량 퍼센트 만큼 첨가된 용액 5ml와 ethyl alcohol을 1:12 부피비로 섞은 용액 65ml를 적하한다. 이때 Fe의 농도가 다른 Fe-TiO<sub>2</sub>를 합성하기 위하여 증류수 5ml에 iron(III)

nitrate를 Titanium(IV) isopropoxide의 1, 3, 5wt% 농도만큼 첨가한다. 3분간 강하게 교반한 후 1.2ml의 nitrite acid(Duksan, ≥70%, Korea)를 첨가, 24시간동안 교반한 후 용매를 증발시키기 위해 vacuum evaporation 과정을 진행한다. 합성된 Fe-TiO<sub>2</sub>는 120°C에서 24시간 건조하여 불순물을 제거하고 500°C의 온도에서 소성 과정을 진행하여 결정화 하였다.

### 2.3 광분해형 셀프클리닝 섬유의 제조

기존 anatase TiO<sub>2</sub>를 PET섬유에 처리하여 광분해형 셀프클리닝 섬유를 제조하고 이를 Fe-TiO<sub>2</sub>가 처리된 PET섬유와 셀프클리닝 기능을 비교하고자 하였다. TiO<sub>2</sub>의 농도에 따른 광분해 효율을 평가하기 위하여 증류수 25g에 대한 1, 3, 5wt%의 TiO<sub>2</sub>를 첨가하고 용액을 60분간 교반한 다음 PET 섬유 1g (9cm x 9cm)을 60분간 침지하여 시편 3개를 제조하였다. 각각 다른 농도의 TiO<sub>2</sub> 용액이 침지된 PET 섬유는 Pad-Dry-Cure method(PDC)를 적용하여 패딩 -90°C에서 30분간 건조 -150°C에서 10분간 큐어링 하였다. 또한 제조된 샘플은 Table 1과 같이 명명하였다.

### 2.4 금속 도핑 광촉매를 이용한 광분해형 셀프클리닝 섬유의 제조

PET 섬유 1g에 Fe-TiO<sub>2</sub>를 적용하여 광분해형 셀프클리닝 섬유를 제조하였다. Fe 금속의 특성 상 섬유에 Fe-TiO<sub>2</sub>만 적용 하였을 경우 Fe 고유의 짙은 주황색이 섬유에 나타나 염색과 광분해 여부를 평가하는 데 어려움이 있으므로 anatase TiO<sub>2</sub>와 Fe-TiO<sub>2</sub>를 9:1, 7:3, 5:5 비율로 혼합하여 사용하였다. PET를 침지할 용액은 두 종류의 광촉매를 9:1, 7:3, 5:5 비율로 혼합한 시약마다 증류수 25g의 1, 3, 5wt% 농도로 혼합 시약을 첨가한 뒤 60분간 교반하여 총 9개의 시편을 제조하였다. 섬유표면에 제조된 광촉매 용액을 처리하기 위하여 PET 1g을 60분간 침지하였다. 이후 Pad-Dry-Cure method(PDC)를 적용하여 패딩 -90°C에서 30분간 건조 -150°C에서 10분간 큐어링 하였다. 또한 제조된 샘플은 Table 1과 같이 명명하였다.

### 2.5 광분해/초발수형 셀프클리닝 섬유의 제조

TiO<sub>2</sub> 또는 TiO<sub>2</sub>와 Fe-TiO<sub>2</sub> 혼합시약을 증류수 25g에 대해 1, 3, 5wt% 첨가한 용매를 60분간 교반하고 PET 1g을 60분간 침지한다. 시편을 광촉매 처리 및 건조한 후 실란 용매에 침지하여 TiO<sub>2</sub>와 실란 고분자가 동시에 적용된 PET 시편을 제조하였다. 실란 용매는 선행 연구를 참고하여 가장 초발수성이 뛰어난 용매 25g에 대한 5wt% 농도와 4시간 교반 조건으로 제조하였다<sup>17)</sup>. 이후 Pad-Dry-Cure 방식을 적용하여 Padding mangle를 사용한 패딩 오븐에서 -90°C조건으로 30분간 건조 -150°C에서 10분간 큐어링 하였다. 또한 제조된 샘플은 Table 1과 같이 명명하였다.

### 2.6 제조된 광촉매와 셀프클리닝 섬유의 분석 및 평가

FE-SEM(Hitachi SU8220, Japan)을 사용하여 Fe-TiO<sub>2</sub>의

**Table 1.** Sample names and preparation conditions of the prepared self-cleaning PET fabrics

| Sample name           | Fe (wt%)* | Fe-TiO <sub>2</sub> (wt%) | TiO <sub>2</sub> (wt%) | Fe-TiO <sub>2</sub> : Anatase TiO <sub>2</sub> (ratio) |
|-----------------------|-----------|---------------------------|------------------------|--|
| 1-TiO <sub>2</sub>    | -         | -                         | 1                      | -  |
| 3-TiO <sub>2</sub>    | -         | -                         | 3                      | -  |
| 5-TiO <sub>2</sub>    | -         | -                         | 5                      | -  |
| 1-Fe-TiO <sub>2</sub> | 1         | 3                         | -                      | -  |
| 3-Fe-TiO <sub>2</sub> | 3         | 3                         | -                      | -  |
| 5-Fe-TiO <sub>2</sub> | 5         | 3                         | -                      | -  |
| 1-Fe1Ti9              | 1         | 0.3                       | 2.7                    | 1:9  |
| 1-Fe3Ti7              | 1         | 0.9                       | 2.1                    | 3:7  |
| 1-Fe5Ti5              | 1         | 1.5                       | 1.5                    | 5:5  |
| 3-Fe1Ti9              | 3         | 0.3                       | 2.7                    | 1:9  |
| 3-Fe3Ti7              | 3         | 0.9                       | 2.1                    | 3:7  |
| 3-Fe5Ti5              | 3         | 1.5                       | 1.5                    | 5:5  |
| 5-Fe1Ti9              | 5         | 0.3                       | 2.7                    | 1:9  |
| 5-Fe3Ti7              | 5         | 0.9                       | 2.1                    | 3:7  |
| 5-Fe5Ti5              | 5         | 1.5                       | 1.5                    | 5:5  |
| 5-Fe5Ti5-S**          | 5         | 1.5                       | 1.5                    | 5:5  |

\* : Concentration of Fe used in the synthesis of Fe-TiO<sub>2</sub>  
 \*\* : Silane solvent with 5wt% concentraion and stirring for 4 hours

표면구조를 분석하고 광촉매를 섬유 표면에 처리하는 최적 농도를 확인하였다.

X-Ray Diffractometer(EMPYREAN, Malvern Panalytical B.V., Netherlands)을 사용하여 Fe-TiO<sub>2</sub>의 구조를 알아보았다. Fe-TiO<sub>2</sub>의 피크 강도를 측정하고 anatase TiO<sub>2</sub> 피크와 불순물의 관찰여부를 확인하였다. 광촉매 처리된 PET 섬유의 광분해 실험에는 Methylene blue 25µM 수용액 120ml에 각 섬유 1g을 염색한 후 아세톤에 2회 세척하고 60°C의 진공 오븐에서 12시간 건조한 시편을 사용하였다. 준비된 시편은 가시광에 0.5, 1, 2, 4, 8, 12h 노출시키고 측정기로 K/S값을 측정하여 시간대별 광분해 효율을 계산하였다. 염료의 효율적인 분해를 위해 태양빛이 강한 오전 10시에서 오후 4시 사이에 광분해를 진행하였다. K/S값은 측정기(Spectrophotometer CM-3600d, Konica Minolta, Japan)를 사용하여 400에서 760nm의 영역 대에서 측정하고 아래의 Kubelka-Munk 식에 구한 값을 대입하여 분해율을 식(1)에 계산하였다.

$$Decomposition(\%) = \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_0} \times 100 \quad (1)$$

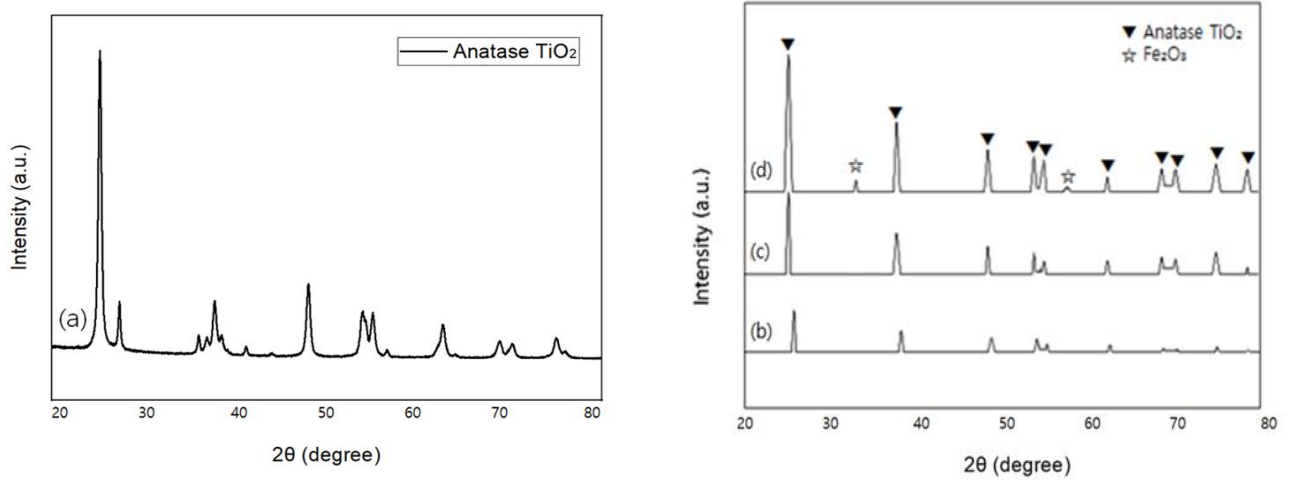
where,  
 (K/S)<sub>0</sub> : K/S of non-stained fabric  
 (K/S)<sub>s</sub> : K/S of methylene blue stained fabric  
 (K/S)<sub>w</sub> : K/S of methylene blue stained fabric after visible light irradiation

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Fe-TiO<sub>2</sub>의 특성 분석

Fe-TiO<sub>2</sub>를 anatase TiO<sub>2</sub>와 비교하고 Fe 농도 변화에 따른 구조를 분석하기 위하여 X선 회절분석을 진행한 결과를 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1에 나타난 바와 같이 Fe-TiO<sub>2</sub>의 합성에 사용된 Fe의 농도가 낮은 (b)와 (c)는 Fe가 도핑되지 않은 TiO<sub>2</sub>와 동일한 XRD 분석 결과를 나타내었다. 이는 Ti와 크기가 유사한 Fe가 성공적으로 치환되어 금속 도핑된 Fe-TiO<sub>2</sub>가 불순물 없이 생성되었음을 나타낸다. 그러나 Fe의 농도가 높아진 (d)에서는 과량 첨가된 Fe가 TiO<sub>2</sub>에 도핑되지 못하고 산소와 반응하여



**Figure 1.** XRD patterns for (a) anatase TiO<sub>2</sub>, (b) 1-Fe-TiO<sub>2</sub>, (c) 3-Fe-TiO<sub>2</sub>, and (d) 5-Fe-TiO<sub>2</sub>.

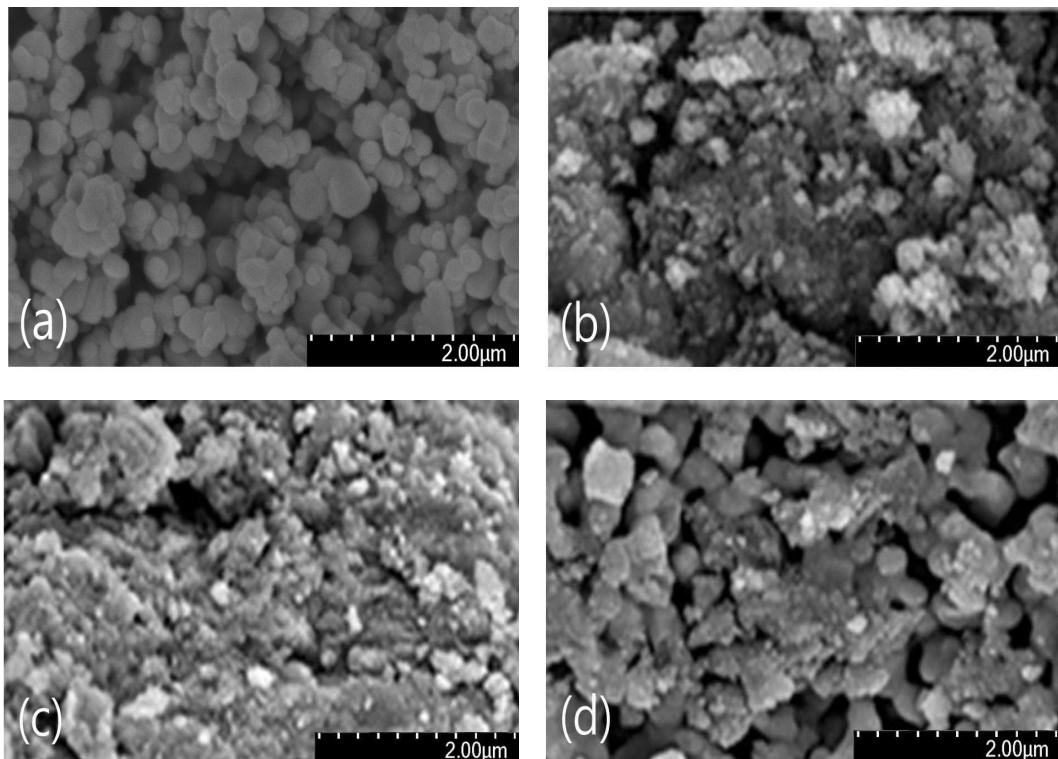
불순물인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되어 XRD 분석 결과 상에 피크로 나타난 것으로 판단된다.

Anatase TiO<sub>2</sub>와 Fe 농도에 따른 Fe-TiO<sub>2</sub>의 SEM 이미지를 Figure 2에 나타내었다. Anatase TiO<sub>2</sub>는 표면구조가 균일한 구형을 이루고 있으나 Fe-TiO<sub>2</sub>의 경우 표면이 균일하지 않은 구 형태를 나타내고 있다. Anatase TiO<sub>2</sub>의 경우 모양이 매우 균일한 구형이며 입자들의 크기도 비슷하지만, Fe 원소를 처리

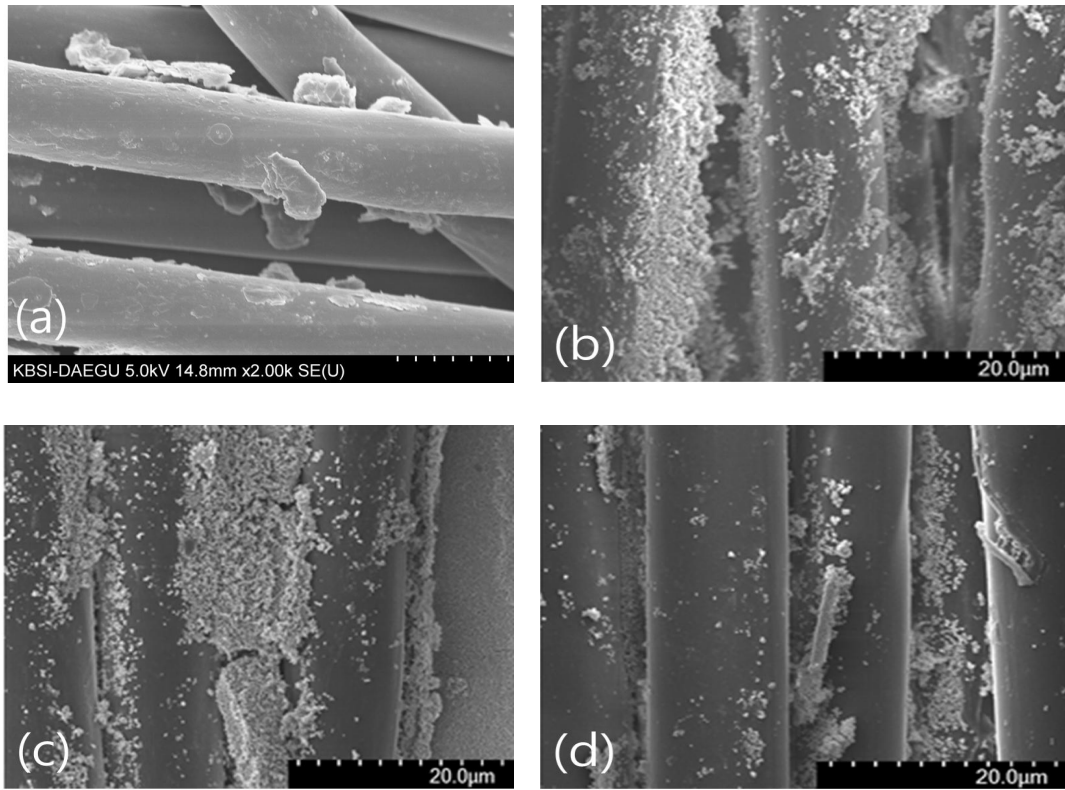
한 TiO<sub>2</sub>의 경우 표면이 균일하지 않으며 입자의 크기 차이가 증가하였다.

### 3.2 광촉매 처리된 PET 섬유의 셀프클리닝 기능

PET 섬유에 TiO<sub>2</sub>를 농도별로 처리한 후 Wet-Pickup 계산과 SEM 분석을 진행하여 최적 TiO<sub>2</sub> 농도를 판단하였다.



**Figure 2.** SEM images of (a) anatase TiO<sub>2</sub>, (b) 1-Fe-TiO<sub>2</sub>, (c) 3-Fe-TiO<sub>2</sub>, and (d) 5-Fe-TiO<sub>2</sub>.



**Figure 3.** SEM images of the untreated and TiO<sub>2</sub> treated PET fibers; (a) untreated PET, (b) 1-TiO<sub>2</sub> treated PET, (c) 3-TiO<sub>2</sub> treated PET, and (d) 5-TiO<sub>2</sub> treated PET.

Wet-Pickup 식을 사용하여 PET 섬유에서의 농도별 TiO<sub>2</sub> 용액의 수득률을 계산한 결과 1-TiO<sub>2</sub>는 77.36%, 3-TiO<sub>2</sub>는 79.21%, 5-TiO<sub>2</sub>는 49.02%의 수득률을 식(2)에 나타내었다.

$$\text{Wet pick-up ratio} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100(\%) \quad (2)$$

where,

W<sub>0</sub> = Weight of the fabric before padding(g)

W = Weight of the fabric after padding(g)

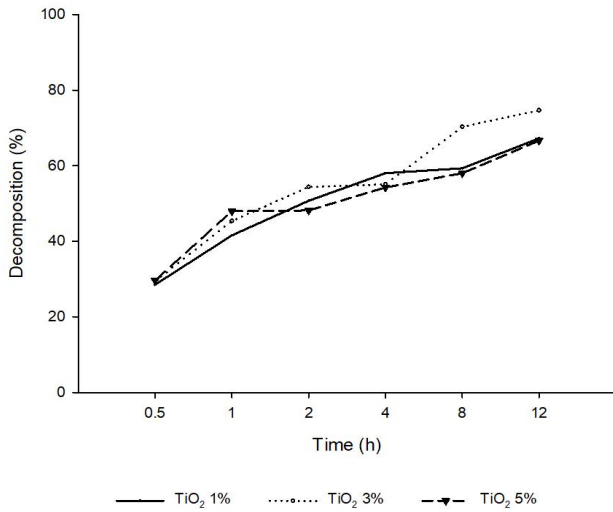
5-TiO<sub>2</sub> 처리 시편의 Wet-Pickup이 가장 낮은 이유를 연구하기 위하여 섬유 표면에 부착된 TiO<sub>2</sub>의 양을 분석하였다. 섬유 표면 TiO<sub>2</sub> 부착량과 섬유 표면 모폴로지 분석을 위해 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 PET 섬유의 SEM 이미지를 촬영하여 Figure 3에 나타내었다.

순수한 PET 섬유는 표면이 비교적 매끈하고 둥근 원기둥 형태의 필라멘트로 이루어져 있으나, TiO<sub>2</sub> 광촉매가 첨가된 이후 미세한 크기의 TiO<sub>2</sub> 입자가 PET 필라멘트에 부착되었다. 3-TiO<sub>2</sub> 섬유 표면에 광촉매가 가장 많이 도포되어 있으며 광촉매의 농도가 더 증가할 경우 섬유 표면에 부착된 광촉매의 양이 감소함을 확인하였다.

따라서 5-TiO<sub>2</sub> 섬유의 용액 수득률이 이전 농도보다 감소한 것은 과량 첨가된 TiO<sub>2</sub>가 서로 엉키며 침전되어 섬유 표면에 부착된 TiO<sub>2</sub>의 양이 적기 때문인 것으로 판단되었다. 또한 가시광선 조건에서 얻은 광분해 결과를 통하여 광분해 셀프클리닝 기능이 최적화 될 수 있는 TiO<sub>2</sub> 농도를 판단하였다. 실험은 광촉매 처리된 PET 섬유를 Methylene blue로 염색한 후 태양광 조건하에 12시간동안 노출하고 태양광 노출시간별 K/S값을 통해 분해율을 계산하여 진행하였다. 각 시편의 시간별 광분해율은 Figure 4를 통해 도식화하였다.

광촉매가 셀프클리닝 기능성을 가지는 것으로 여겨지려면 광분해율이 80%를 넘어야 한다<sup>19)</sup>. Anatase TiO<sub>2</sub>를 사용하여 염료를 분해한 결과 1-TiO<sub>2</sub>, 3-TiO<sub>2</sub> 처리 시편을 태양광에 노출한 지 12시간이 경과 하였을 때 최대 분해율은 각각 67.24%, 74.71%로 나타났고, 기준인 80%를 넘지 못하였다. 5-TiO<sub>2</sub> 처리 시편은 12시간 광분해를 진행하였을 때 66.69%의 분해율을 보였다. 5-TiO<sub>2</sub> 시편의 광분해율이 낮은 이유는 앞서 계산한 낮은 Wet-Pickup율에 의한 것으로 판단된다.

따라서 섬유에 처리하는 TiO<sub>2</sub>의 농도는 용매에 대해 3wt%가 가장 적합한 것으로 판단되므로 이후 진행되는 모든 실험에서 TiO<sub>2</sub>의 양은 3wt%로 설정하였다. 가시광 조건 하에서 Fe-TiO<sub>2</sub>의 광분해 성능을 평가하고 anatase TiO<sub>2</sub>와 성능을 비교하기 위하여 Fe-TiO<sub>2</sub>를 PET 섬유에 처리하였다.



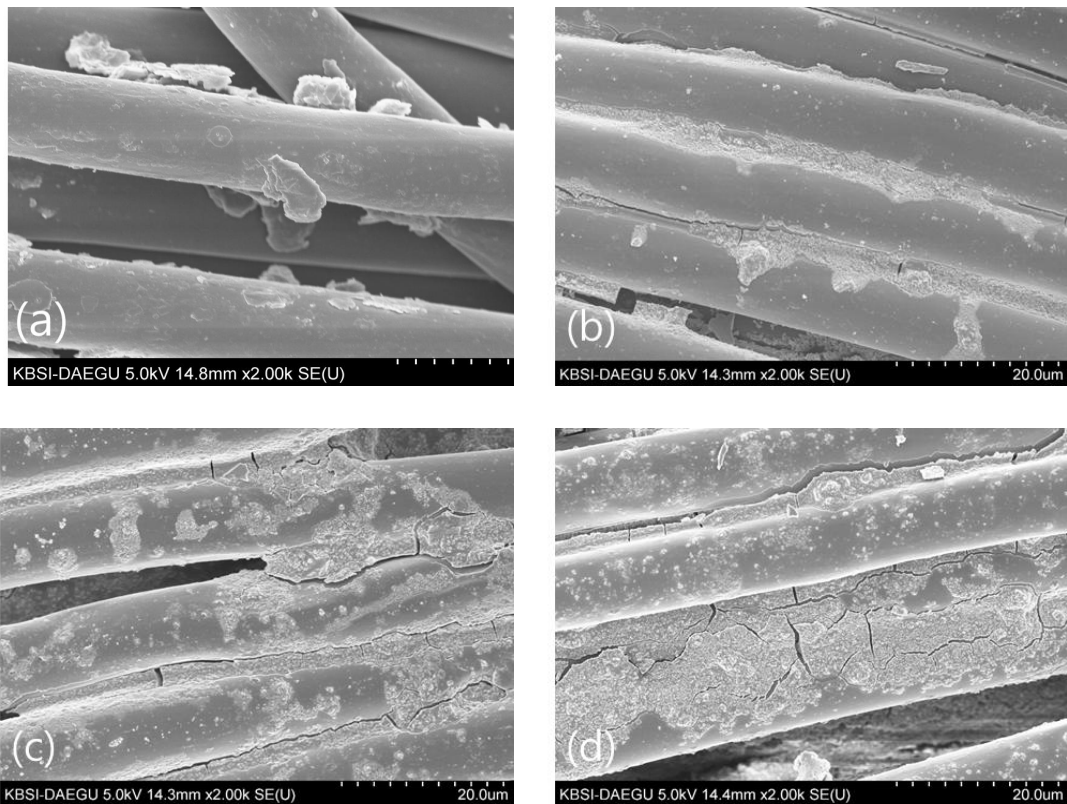
**Figure 4.** Methylene blue photodecomposition of anatase TiO<sub>2</sub> treated PET fibers under visible light.

그러나 Fe-TiO<sub>2</sub>를 섬유에 그대로 적용할 경우 Fe-TiO<sub>2</sub>에 의해 섬유 표면이 진한 주황색을 띄게 되어 염색 여부와 광분해

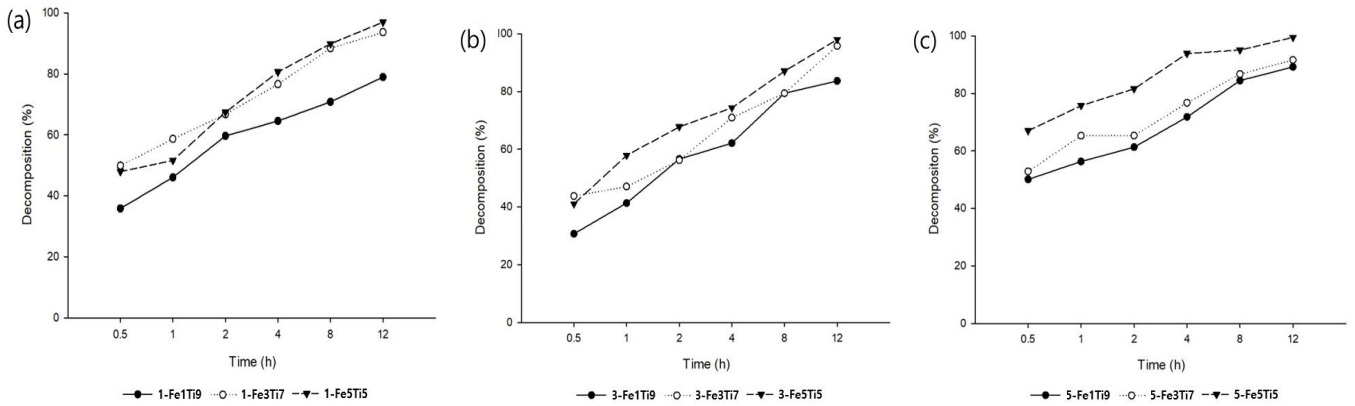
효율을 분석하는 데 정확도가 감소될 수 있다. 이 문제를 해결하기 위하여 Fe-TiO<sub>2</sub>와 anatase TiO<sub>2</sub>를 Table 1에 명시된 것과 같이 비율별로 혼합하여 사용하였다. 농도와 비율에 따라 혼합한 광촉매를 PET 섬유에 처리하고 시편을 염색한 뒤 12시간 동안 가시광선에 광분해 하였다.

Fe-TiO<sub>2</sub>를 처리한 PET 섬유의 SEM 이미지를 Figure 5에 나타내었으며, 광분해 결과를 Figure 6를 통해 도식화하였다.

Figure 5의 SEM 이미지를 통하여 Fe-TiO<sub>2</sub>가 PET 섬유 표면에 다량 부착되었음을 확인할 수 있으며, 이미지가 얻어진 부분을 EDX 분석하면 PET 표면의 원소비율을 알 수 있다. EDX 분석결과 1-Fe-TiO<sub>2</sub>, 3-Fe-TiO<sub>2</sub>, 5-Fe-TiO<sub>2</sub>의 철 원소 비율은 순서대로 0.33%, 0.97%, 1.07%로 증가한다. 또한 Figure 6를 통해 Fe의 농도와 Fe-TiO<sub>2</sub>의 사용량이 증가하여 섬유 표면 철 원소비율이 증가함에 따라 광분해 효율이 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 Fe를 가장 많이 사용한 5-Fe-TiO<sub>2</sub> 시편의 경우 가시광에 12시간 노출시키면 99퍼센트 이상의 우수한 광분해율을 나타내었다. 이전 실험에서 anatase TiO<sub>2</sub>를 사용한 최대 광분해율이 74.71%였던 점을 고려하면 유기물 염료의 분해율이 약 25% 향상되었음을 알 수 있다. 다른 Fe 농도의 Fe-TiO<sub>2</sub>를 처리한 시편도 광분해율이 향상된 것으로 보아 Fe-TiO<sub>2</sub>가 가시광 응답형 광촉매로서 작용하여 anatase TiO<sub>2</sub>를 단독 사용할 때보다 광분해율이 향상됨을 알 수 있다.



**Figure 5.** SEM images of the untreated and Fe-TiO<sub>2</sub> treated PET fibers; (a) untreated PET, (b) 1-Fe-TiO<sub>2</sub>, (c) 3-Fe-TiO<sub>2</sub>, and (d) 5-Fe-TiO<sub>2</sub>.



**Figure 6.** Methylene blue photodecomposition of Fe-TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> treated PET fibers under visible light with various photocatalyst compositions; (a) 1-Fe-TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, (b) 3-Fe-TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, and (c) 5-Fe-TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

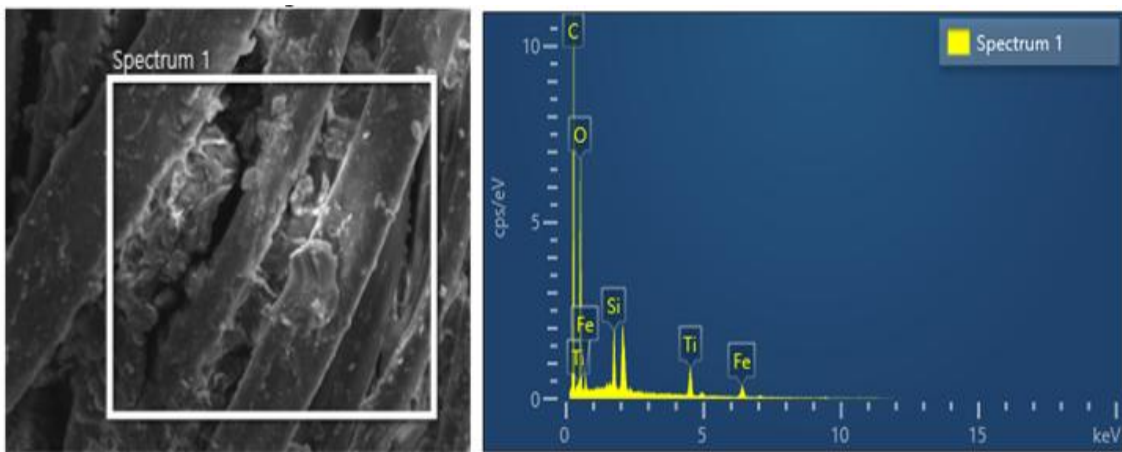
따라서 Fe-TiO<sub>2</sub>를 사용한 시료의 광분해 효율이 크게 상승한 것은 Fe 원소의 도핑을 통하여 광촉매가 활성화되는 파장 범위가 장파장인 가시광선 영역으로 성공적으로 이동하였기 때문이다.

Anatase TiO<sub>2</sub> 광촉매의 밴드갭 에너지는 약 388nm이기 때문에 400nm 이하의 자외선을 받으면 가전자대의 전자가 에너지를 흡수하며 활성화되어 전자(e<sup>-</sup>)를 형성하고 원래 전자가 있던 빈자리는 정공(h<sup>+</sup>)을 형성한다. 공기 중의 수분이 활성화된 정공의 강한 산화력으로 •OH 라디칼을 형성하고, •OH 라디칼은 산화력이 크기 때문에 주변의 곰팡이, 세균, 아세트알데하이드 등 유해물질을 제거한다. 일반적으로 anatase TiO<sub>2</sub> 광촉매는 밴드갭 에너지에 맞는 자외선 빛을 받으면 오염물을 분해하는 특징을 가지는데 TiO<sub>2</sub>에 금속을 도입함으로써 밴드갭 에너지를 가시광선 영역으로 이동시킬 수 있다. 금속은 광촉매에서 불순물 역할을 하여 밴드갭을 감소시키고 금속 자체가 전자 전도의 통로 역할을 하면서 효율적인 광분해가 일어나도록 한다.

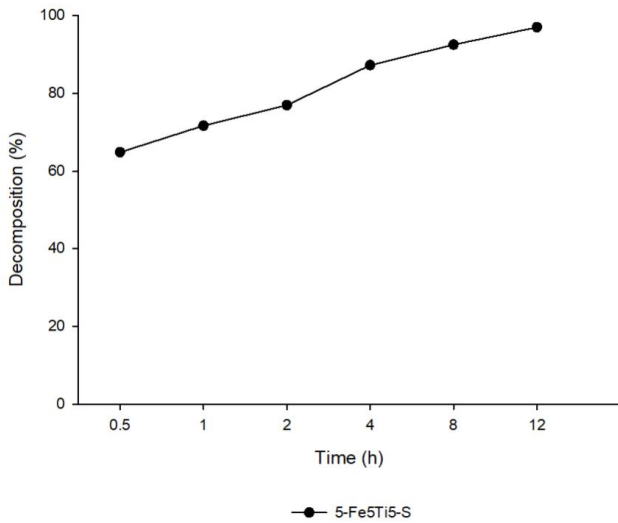
### 3.3 광분해/초발수형 셀프클리닝 섬유의 평가

선행연구를 통하여 용매 25g에 대하여 실란 고분자 농도 5 wt%, 교반시간 4시간으로 설정한 실란이 최적 조건임을 확인하였다. 따라서 뛰어난 접촉각과 roll-off angle 성능을 가진 5 wt% 농도와 4시간 교반조건의 실란을 Table 1에서 설명하였던 것과 동일하게 'S'로 명명하여 다음 실험에 이용하였다. 5-Fe-TiO<sub>2</sub>와 실란을 PET 섬유 1g에 순차적으로 처리하여 제조한 시편의 SEM 이미지와 EDX 분석결과를 Figure 7에 나타내었으며 염색 후 광분해 결과를 Figure 8에 나타내었다.

Figure 7의 SEM과 EDX 분석을 통하여 PET 섬유 표면에 Fe-TiO<sub>2</sub> 고분자가 다량 도포되었음을 알 수 있으며 EDX를 통한 원소 분석결과 탄소(58.17 atomic %), 산소(36.46 atomic %), 티타늄(2.50 atomic %), 실리콘(1.79 atomic %), 철(1.09 atomic %)를 나타내어 PET 섬유 표면에 Fe-TiO<sub>2</sub>와 실란입자가 도포되었음을 알 수 있다.



**Figure 7.** SEM and EDX image of PET fiber treated with 5-Fe5Ti5-S.



**Figure 8.** Methylene blue photodecomposition of 5-Fe5Ti5-S treated PET fibers through time under visible light.

Figure 6과 Figure 8을 통하여 Fe-TiO<sub>2</sub>를 사용한 시편보다 Fe-TiO<sub>2</sub>와 실란을 함께 적용한 시편의 12시간 광분해율이 약간 감소한 것을 알 수 있다. 예를 들어 5-Fe5Ti5 시편은 4시간 광분해 하였을 경우 90퍼센트가 넘는 유효한 분해율을 나타내지만 실란을 처리한 5-Fe5Ti5-Si5h4 시편을 4시간 분해하였을 경우 광분해율은 87.20%로 소폭 감소하였다.

그러나 추가 광분해를 진행하여 12시간 광분해 시 5-Fe5Ti5-Si5h4 시편이 96.96%의 우수한 광분해율을 보이므로 실란의 처리여부가 광분해 효율에 큰 영향을 미치는 것은 아니라고 판단하였다.

앞서 광분해 실험을 진행하였던 5-Fe5Ti5-S 시편 표면의 접촉각을 측정하였을 때 접촉각은 166.5°, roll-off angle은 7°의 값을 얻었으며 이와 같은 결과를 통해 5-Fe5Ti5-S 시편의 표면이 우수한 초발수성을 구현하고 있다고 판단하였다. Pure PET 섬유의 표면 접촉각이 123°이므로, 광촉매와 실란 처리를 통하여 접촉각이 최대 43.5° 증가하여 이전보다 우수한 초발수 특성을 가졌음을 알 수 있다. 따라서 광분해와 접촉각 측정 실험을 진행하여 얻은 결과를 기반으로 Fe-TiO<sub>2</sub>와 실란을 함께 적용한 PET 섬유가 Fe-TiO<sub>2</sub>를 단독 적용한 경우보다 우수한 셀프클리닝 특성을 가진다고 판단한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 금속 원소가 도핑 된 광촉매와 실란 고분자를 PET 섬유에 적용하여 광촉매를 통한 유기 오염물의 분해와 초발수성에 의한 오염물 제거를 동시에 수행하는 셀프클리닝 기능성 섬유를 제조하였다. 금속 원소를 광촉매에 도핑하여 자외선 영역의 빛을 이용해 광분해를 진행하던 기존의 anatase TiO<sub>2</sub>를 가시광선 영역의 빛을 이용하여 광분해가 가능해지도록

하여 광분해 효율을 높였다. 또한 실란을 섬유에 함께 적용하여 초발수성으로 인한 오염물의 셀프클리닝 및 방오 기능을 동시에 구현하였다.

가시광 응답형 광촉매의 제작을 위해 티타늄 전구체에 농도별 Fe를 적용하여 Fe-TiO<sub>2</sub>를 합성하였으며 Fe 이온의 양이 많아질수록 광촉매의 효율이 높아짐을 FE-SEM과 Spectrophotometer를 통하여 확인하였다. 최적 조건의 광촉매와 실란을 섬유에 적용할 시 실란 적용 전에 비해서 광분해율이 다소 감소하는 경향을 보였으나 12시간 이상 가시광선에 노출시키면 96.96%의 우수한 광분해율과 접촉각 166.5°, roll-off angle 7°의 우수한 초발수성을 동시에 띄어 뛰어난 셀프클리닝 특성을 나타낸다. 따라서 추후 다른 가시광 응답형 광촉매의 적용 실험 및 내구성 실험 등이 추가된다면 광분해와 초발수를 동시에 구현하는 셀프클리닝 섬유의 실용화 가능성이 높을 것으로 예상된다.

#### 감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2018R1D1A1B07047793).

#### References

1. W. S. Tung and W. A. Daoud, Self-cleaning Fibers via Nanotechnology: a Virtual Reality, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 7858(2011).
2. X. Jiang, X. Tian, J. Gu, D. Huang, and Y. Yang, Cotton Fabric Coated with Nano TiO<sub>2</sub>-acrylate Copolymer for Photocatalytic Self-cleaning by In-situ Suspension Polymerization, *Journal of Applied Surface Science*, **257**, 8451(2011).
3. S. P. Dalawai, M. A. S. Aly, S. S. Latthe, R. Xing, R. S. Sutar, S. Nagappan, and S. Liu, Recent Advances in Durability of Superhydrophobic Self-cleaning Technology: A Critical Review, *Journal of Progress in Organic Coatings*, **138**, 105381(2020).
4. D. Zang, X. Xun, Z. Gu, J. Dong, T. Pan, and M. Liu, Fabrication of Superhydrophobic Self-cleaning Manganese Dioxide Coatings on Mg Alloys Inspired by Lotus Flower, *Journal of Ceramics International*, **46**, 20328(2020).
5. S. M. R. Razavi, M. Masoomi, and R. Bagheri, Facile Strategy Toward Developing a Scalable, Environmental Friendly and Self-cleaning Superhydrophobic Surface, *Journal of Colloids and Surfaces A*, **541**, 108(2018).
6. B. Roe and X. Zhang, Durable Hydrophobic Textile Fabric Finishing Using Silica Nanoparticles and Mixed Silanes, *Textile Research Journal*, **79**(12), 1115(2009).
7. D. Tekin, D. Birhan, and H. Kiziltas, Thermal, Photocatalytic, and Antibacterial Properties of Calcinated



- Nano-TiO<sub>2</sub>/polymer Composites, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, **251**, 123067(2020).
8. W. Choi, Pure and Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Their Environmental Applications, *Journal of Catalysis Surveys from Asia*, **10**, 16(2006).
  9. T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, and J. Kiwi, Self-cleaning Cotton Textiles Surfaces Modified by Photoactive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coating, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **244**, 160(2006).
  10. M. Montazer and S. Seifollahzadeh, Enhanced Self-cleaning, Antibacterial and UV Protection Properties of Nano TiO<sub>2</sub> Treated Textile through Enzymatic Pretreatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, **87**, 877(2011).
  11. Y. Y. Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu, and Z. Cinar, Photocatalytic Degradation of Cefazolin over N-doped TiO<sub>2</sub> under UV and Sunlight Irradiation: Prediction of the Reaction Paths via Conceptual DFT, *Chemical Engineering Journal*, **184**, 113(2012).
  12. N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, and M. Ksibi, Photocatalytic Degradation of Paracetamol on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/cellulosic Fiber under UV and Sunlight Irradiation, *Arabian Journal of Chemistry*, **10**, S3640(2017).
  13. I. Ganesh, P. P. Kumar, A. K. Gupta, P. S. C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, and G. Sundararajan, Preparation and Characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> Powders for Solar Light Response and Photocatalytic Applications, *Journal of Processing and Application of Ceramics*, **6**, 21(2012).
  14. Z. Li, W. Shen, W. He, and X. Zu, Effect of Fe-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Derived from Modified Hydrothermal Process on the Photocatalytic Degradation Performance on Methylene Blue, *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 590(2008).
  15. C. Karunakaran, G. Abiramasundari, P. Gomathisankar, G. Manikandan, and V. Anandi, Cu-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Photocatalytic Disinfection of Bacteria under Visible Light, *Journal of Colloid and Interface Science*, **352**, 68(2010).
  16. K. Gupta, R. P. Singh, and A. Pandey, Photocatalytic Antibacterial Performance of TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub> Against *S. aureus*, *P. aeruginosa* and *E. coli*, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **4**, 345(2013).
  17. S. Cho, Preparation of Fe and Ag Doped TiO<sub>2</sub> Photo Catalyst and Study on Self-cleaning Fiber, M.S. Thesis, Kyungpook National University, 2019.
  18. S. Banjeree, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, Self-cleaning Applications of TiO<sub>2</sub> by Photo-induced Hydrophilicity and Photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, **176**, 396(2015).
  19. W. J. Kim, J. U. Jung, and K. Y. Jeon, Development of

Visible Ray Photocatalyst for Reinforcement of Air Cleaning Function Indoors and Outdoors, *Journal of the Architectural Institute of Korea*, **12**, 254(2009).

## Authors

|            |                        |
|------------|------------------------|
| <b>문예진</b> | 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생 |
| <b>조승빈</b> | 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생 |
| <b>정의경</b> | 경북대학교 섬유시스템공학과 교수      |
| <b>배진석</b> | 경북대학교 섬유시스템공학과 교수      |