

유-무기 하이브리드 형 Abaca 셀룰로오스/이산화 티타늄 복합체의 제조 및 이의 광촉매적 특성

강수아 · 김영호[†]

한경대학교 화학공학과
(2022년 12월 19일 접수, 2023년 1월 11일 수정, 2023년 1월 11일 채택)

Preparation and Photocatalytic Properties of Organic-Inorganic Hybrid Abaca Cellulose@Titanium Dioxide Composite

Su-A Kang and Young-Ho Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, Gyonggido 17579, Korea
(Received December 19, 2022; Revised January 11, 2023; Accepted January 11, 2023)

초 록

본 연구에서는 Abaca 나노 셀룰로오스와 이산화 티타늄(TiO₂)의 유-무기 하이브리드 복합체를 제조하였다. Abaca 나노 셀룰로오스는 Abaca 셀룰로오스를 산화시키는 방법으로 제조하였으며, 촉매로서 TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl)를 이용하였다. TiO₂ 나노입자는 sol-gel법으로 제조하였으며 이를 나노 셀룰로오스와 하이브리드(hybrid) 시켜 복합체를 제조하였다. 제조 pH 변화에 따른 복합체의 특성과 그의 물성을 비교해 본 결과, 나노 셀룰로오스와 이산화 티타늄 결합 시 pH의 영향이 매우 컸으며, 본 실험 조건에서 pH 8에서 최적의 결합성능을 나타냈다. 또한, 제조된 복합체는 광촉매 특성을 보였으며, 이산화 티타늄의 함량이 높을수록 UV광 조사에 따라 복합체의 친수성이 증가하였다.

Abstract

In this study, an organic-inorganic hybrid composite of Abaca nanocellulose and titanium dioxide was prepared. Abaca nanocellulose was prepared by oxidizing Abaca cellulose using TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl) as a catalyst. Titanium dioxide nanoparticles were prepared by the sol-gel method, and a composite was prepared by hybridizing them with nanocellulose. As a result of comparing the properties of the composite and its physical properties according to the change in manufacturing pH, the effect of pH was very large when combining nanocellulose and titanium dioxide, and the optimal bonding performance was shown at pH 8 in this experimental condition. In addition, the prepared composite showed photocatalytic properties, and the higher the content of titanium dioxide, the higher the hydrophilicity of the composite according to UV light irradiation.

Keywords: Cellulose nano crystal (CNC), Cellulose nano fiber (CNF), Titanium dioxide, Organic-inorganic hybrid composite, Photocatalyst

1. 서 론

유-무기 나노 복합체 또는 하이브리드는 유용한 화학적, 광학적 및 기계적 특성을 결합할 수 있기 때문에 무기소재의 내식성, 내마모성과 고분자의 저중량, 유연성, 가공성 등의 장점을 복합적으로 나타낼 수 있어 여러 분야에 응용될 수 있어 유-무기의 장점을 살린 하이브리드 재료 개발이 활발하게 진행되고 있다[1-3]. 또한 화석 자원의 과도

한 소비와 그로 인한 환경 문제와 끊임없는 세계 인구 증가에 따라 친환경적이고 재생과 지속가능한 바이오 소재의 필요성이 중요해지고 있는 추세이다[4,5].

이러한 문제를 해결할 수 있는 소재로는 셀룰로오스가 주목받고 있으며, 세계에서 가장 풍부하고 지속가능한 생체 고분자 중 하나인 셀룰로오스를 이용한 연구가 활발히 진행 중이다[6,7]. 이러한 셀룰로오스의 크기를 작게 만들면 나노 셀룰로오스가 만들어지는데, 나노 셀룰로오스는 기계적 처리, 화학적 처리, 효소 처리 등 여러 가지 가공법을 통해 얻을 수 있으며, 박테리아 나노 셀룰로오스(bacterial nanocellulose, BNC), 결정형 나노 셀룰로오스(cellulose nanocrystal, CNC), 셀룰로오스 나노섬유(cellulose nanofiber, CNF)로 나뉜다[8,9]. 나노 크기를 갖는 나노 셀룰로오스는 표면적이 크게 증가하고 표면의 작용

[†] Corresponding Author: Hankyong National University
Department of Chemical Engineering, Gyonggido 17579, Korea
Tel: +82-31-670-5205 e-mail: ynhkim@hknu.ac.kr

기를 용도에 맞게 개질하여 다양한 작용기를 붙여 효율을 높일 수 있다. 특히 셀룰로오스 나노결정의 표면은 높은 화학적 반응성과 열 안정성을 띠며 이를 이용하여 다양한 용도와 고온 응용분야에 맞춤형 할 수 있게 된다[10,11].

특히 나노 셀룰로오스 코팅은 우수한 성능을 기대할 수 있지만 한계가 있다[12]. 나노 셀룰로오스는 셀룰로오스 분자 사슬에 풍부한 친수성 수산기로 인해 내수성이 좋지 않다. 나노 셀룰로오스 코팅은 습한 환경에서 비교적 쉽게 다시 용해되고 코팅의 전체 구조가 파괴되어 고습도 환경에서의 적용이 제한된다[13]. 결과적으로 나노 셀룰로오스 코팅은 응용분야를 확장하기 위해 표면개질이 필요하다. 이는 유기 및 무기 두 가지 범주로 나눌 수 있는데, 유기 개질은 복합 코팅의 다른 미세 구조를 구성하여 코팅의 친수성 또는 소수성 특성을 변경하기 쉽다[14]. 또한 무기 개질에 의해 제조된 코팅은 일반적으로 기계적 안정성, 산성 및 알칼리성, 열적 안정성이 더욱 우수하다.

이에 대한 예로, Huang 연구는 SiO_2 를 이용하여 초소수성 셀룰로오스 나노결정(CNC)/ SiO_2 복합체를 제조했다. 얻어진 코팅은 산과 알칼리에 대한 우수한 저항성을 보였고 마모, 스크래치 및 물방울 테스트 후에도 소수성을 유지했다[15]. Wang 연구는 개질제로서 SiO_2 를 이용하여 CNF와의 합성된 초소수성 복합체를 제작했다[16]. 특히 이 복합체를 통한 코팅은 360 주기 이상의 초소수성을 유지하였으며, Ahmed 연구에서는 셀룰로오스 매트릭스에 그래핀 옥사이드(GO)를 로딩하여 셀룰로오스/그래핀 옥사이드 나노 복합체 필름을 합성했다. 순수한 셀룰로오스 필름과 비교하였을 때 복합체 필름은 기계적 및 열적 특성이 크게 향상되었다[17]. Shi 연구에서는 스프레이 공정을 통해 유연한 유리 기판의 그래핀/구리/셀룰로오스 복합 코팅을 제조하였다. 마찰성능 결과 소량의 그래핀과 구리를 추가할 시 셀룰로오스의 내마모성이 향상되는 것으로 나타났다. 또한 입자 크기와 입자 함량은 개질 시 재료 또는 코팅의 표면 구조 및 특성에 영향을 미칠 수 있다[18]. Lu 연구는 다른 입자 크기의 SiO_2 를 첨가하여 불소 중합체/ SiO_2 복합 코팅을 준비했으며, SiO_2 입자 크기가 분산 용량 및 내 식성 코팅에 영향을 미친다는 것을 발견했다[19]. Su 연구는 나노스케일의 히드록시아파타이트(hydroxylapatite)를 사용하여 제조된 코팅이 더 낮은 균열과 균열 폭을 갖는다는 것을 발견했다[20]. Schtz 연구는 은 나노입자의 농도가 높아질수록 경도와 광 투과율이 감소하는 CNF@ TiO_2 하이브리드 필름을 제조했다[21].

나노 셀룰로오스의 소수성을 개선하기 위해 사용되는 가장 일반적인 무기 개질제는 SiO_2 이다. Chen 연구에서는 표면 코팅을 통해 나노 셀룰로오스 멤브레인에 실리카를 적재한 후 HDTM (hexadecyltrimethoxysilane groups)을 접목하였다. 필름 표면에 분포된 소량의 SiO_2 는 코팅에 더 개선된 소수성을 확인했다[22]. Zou 연구는 CNF@ SiO_2 에어로겔을 제조했다. 플루오로실란 시약의 화학 기상 증착과 적재된 SiO_2 나노입자의 조합은 나노 셀룰로오스 기반 에어로겔에 대한 초양소포성 성능을 발생시켰고, 이는 물과 기름에서 모두 150° 이상의 접촉각을 달성했다[23].

위 연구의 초소수성 특성은 낮은 표면에너지 재료와 SiO_2 를 적재하여 구성된 거칠기를 결합하여 달성된다. 현재, 거칠기 표면의 단독 구조가 소수성 또는 초소수성을 달성할 수 있는지 여부는 거의 연구되지 않았다. 나노 셀룰로오스 코팅은 친수성 물질이며, 물방울은 코팅 표면에 Wenzel model를 나타내므로 거칠기를 높이면 친수성이 높아진다. 그러나 셀룰로오스의 표면은 micro-nano mastoid 구조는 Wenzel model에서 Cassie model로의 전이를 달성하고 소수성으로 전환되었다[24].

SiO_2 와 마찬가지로 TiO_2 는 셀룰로오스 재료 또는 코팅의 친수성 또

는 소수성 특성을 변경할 수 있다. 광촉매 반응은 유기화학물의 분해할 수 있는 새로운 기술로 알려져 있다[25]. 광촉매 반응은 다른 처리 방법에 비해 많은 장점을 가지고 있고, 이 기술은 매우 친환경적이며 상온에서 쉽게 반응이 진행될 수 있으며, 낮은 농도의 유기물을 효과적으로 처리할 수 있다. 광촉매 반응의 응용분야는 수소 생산을 위한 물의 분해반응이나 공기나 물로부터 유해한 성분을 제거하는 데 주로 집중되어 있다[26]. 현재 여러 종류의 반도체 화합물들이 불균일하게 광촉매로 적용 가능한 것으로 알려져 있으며, 그 중에서도 특히 TiO_2 와 ZnO 등이 가장 널리 연구되었고, 실제로 여러 분야에서 활용되고 있으며 강한 산화력, 화학적 안정성 그리고 낮은 독성 및 가격 등과 같은 여러 가지 장점을 지니고 있어 현재 광촉매로 가장 큰 관심을 받고 있다[27]. 그 중에서도 TiO_2 입자는 다른 금속 산화물에 비하여 높은 화학적 안정성과 광촉매 효율로 많은 곳에서 활용되고 있다[28].

Kettunen 연구는 동결 건조 및 화학 기상 증착을 통해 TiO_2 /셀룰로오스 하이브리드 에어로겔을 제조했다. 안정된 상태에서 TiO_2 /셀룰로오스 하이브리드 에어로겔은 마이크로 나노 구조의 형성에 기인한 발수성 상태를 나타낸다. 그러나 마이크로 스케일과 나노스케일에서 누락된 거칠기로 인해 UV광 조사 시 수분 초흡수성 상태가 확인됐다[29]. Neelapala 연구에서는 위상 반전을 통해 TiO_2 를 셀룰로오스 아세테이트에 성공적으로 통합한 다음 나노 복합체 멤브레인을 제조했다. TiO_2 의 첨가로 돌기가 감소하고 스펀지 구조가 형성되어 셀룰로오스 아세테이트 막의 친수성 및 발수성이 크게 향상되었다[30]. 더욱이 TiO_2 는 고유한 촉매, 화학적 안정성, 내광성, 항균 및 생체적합성 특성으로 인해 나노 셀룰로오스 코팅에 더 많은 특성을 부여할 수 있다[31].

Galkina 연구는 CNF에 화학적으로 접목된 TiO_2 를 사용하여 약물 전달 응용을 위한 항균 하이브리드 재료를 생산했다[32]. Rathod 연구는 mefenamic acid의 광분해를 위해 초음파 침침법으로 나노 셀룰로오스/ TiO_2 복합체를 제조하였다[33]. Garusinghe 연구는 2단계의 단순한 혼합공정을 통해 polyamide-amine-epichlorohydrin (PAE)를 유지 보조제 및 습윤강화제로 사용하여 TiO_2 나노입자를 마이크로 피브릴화 셀룰로오스 매트릭스에 삽입하여 광촉매 복합체를 제조했다[34]. Farshchi 연구에서는 젤라틴과 TiO_2 -Ag 나노입자로 카르복시메틸 셀룰로오스를 개질하여 셀룰로오스/gel/ TiO_2 -Ag 필름을 제조했다. 합성된 필름은 광촉매 활성이 향상되었다[35]. Nair 연구는 in-situ 성장 방법으로 CNC에 TiO_2 나노 로드를 성장시켜 셀룰로오스 나노결정의 광흡수 및 광촉매 활성을 개선했다[36]. 위의 연구들은 주로 나노 셀룰로오스 또는 TiO_2 로 개질된 유도체로 제조된 복합 재료 또는 코팅의 광촉매 또는 항균 특성에 중점 되어있다. 그러나 지금까지 나노 셀룰로오스와 TiO_2 를 하이브리드한 복합체에 대한 광촉매적 특성에 대한 연구는 거의 보고되어있지 않다.

본 연구에서는 무기 소재로 광촉매의 소재로 쓰이는 물질 중 하나인 이산화 티타늄(TiO_2)과 유기 소재로서 나노 셀룰로오스를 하이브리드하여 광촉매 작용을 할 수 있는 새로운 소재를 제조하였으며, 이 광촉매적 특성을 비교해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 나노 셀룰로오스 제조를 위해 Abaca Cellulose와 TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl)는 SIGMA-ALDRICH에서, Sodium bromide (NaBr, 99.0%), 및 Sodium hypochlorite (NaClO,

6.0~14.0%), Sodium hydroxide (NaOH, 98.0%), Ethyl alcohol (C₂H₅OH, 99.5%), Hydrochloric acid (HCl, 35.0~37.0%) Ammonia solution (NH₃, 28~30%)은 SAMCHUN에서 구매하여 사용했다. TiO₂ 나노입자 제조에는 Titanium(IV) isopropoxide (C₁₂H₂₈O₄Ti, 98%)는 DEAJUNG사의 제품을 사용했으며, 무수 에탄올(99.9%) SAMCHUN사의 제품을 사용하였다. 모든 시약들은 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2. 나노 셀룰로오스 제조

CNF 제조는 TEMPO를 촉매로 사용하여 산화과정을 통하여 제조되었다. 증류수에 TEMPO과 NaBr을 넣고 완전히 녹을 때까지 교반시킨 뒤 ABACA 셀룰로오스 powder를 넣어 교반시켜준다. 이후 혼합물에 NaClO를 첨가하고 0.5 M NaOH 용액을 통해 pH 10으로 유지하며 실온에서 충분히 교반시킨다. 이후 에틸알코올을 첨가하여 반응을 종결시키고 pH 7이 될 때까지 에틸알코올과 증류수를 통해 세척하며 여과시킨다. 이후 세척된 셀룰로오스를 건조기에 넣어 건조시킨 뒤 건조된 셀룰로오스를 산처리하기 위해 0.5 wt% HCl 용액에 넣어 12시간 이상 충분히 교반시킨 후 여과와 진공건조를 통해 건조된 CNF를 얻는다.

2.3. TiO₂ nanoparticle 제조

무수 에탄올 14 mL, 증류수 21 mL를 비커에 넣고 15분간 교반시킨다. 이후 교반을 하고 있는 상태에서 용액의 점도가 올라갈 때까지 titanium isopropoxide 7 mL를 5시간 거쳐서 연속적으로 적가 한다. 이렇게 얻은 걸쭉한 용액을 2시간 동안 70 °C에서 건조시켜 물과 에탄올이 증발하도록 한다. 이렇게 얻은 수득물을 분쇄하고, 2시간 동안 450 °C에서 소결시켜 TiO₂ nanoparticle을 얻는다.

2.4. CNF@TiO₂ 복합체 제조

CNF와 TiO₂를 결합하기에 앞서 TiO₂ 7.5 g을 250 mL 용매에 넣어 TiO₂ 용액을 제조 후, 표면개질을 위해 16 vol%로 0.1M HCl 용액과 섞어준다. CNF는 187.5 mg을 250 mL의 증류수에 넣어 용액을 만든다. 표면개질한 TiO₂ 용액 0.75 mL와 CNF 62.5 mL를 증류수 280 mL에 넣고 2시간동안 교반하며 결합시킨다. 결합된 용액은 pH 1, pH 5, pH 8, pH 14로 산의 세기를 조절하여 분석한다. 추가로, pH 8 조건에서 TiO₂를 CNF 대비 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 첨가된 용액도 제조하여 분석한다.

2.5. 복합체의 표면 분석

CNF@TiO₂ 복합체에 결합된 TiO₂ 나노입자를 확인하기 위해 Hitachi사의 Scanning Electron Microscope (SEM, SU-3500)를 통해 표면 분석을 진행하였다. 시료 분석은 저진공 모드에서 SE(secondary electron)를 검출하여 샘플에 남아있는 수분을 처리하기 위해 급속 동결시킨 후 사용하여 필터의 초미세 구조를 분석하였다.

2.6. 복합체의 구조 및 특성 분석

CNF와 TiO₂ 간의 상호작용과 작용기 변화 및 구조를 분석하기 위해 Jasco사의 Fourier transform infrared spectrometer (FTIR, FTIR-4700)을 이용하여 진행하였다. 측정영역은 450~4000 cm⁻¹에서 진행하였으며, FTIR 분석을 위해 시료는 진공오븐을 통해 건조시킨 뒤 분말 형태로 분쇄하여 사용하여 진행하였다.

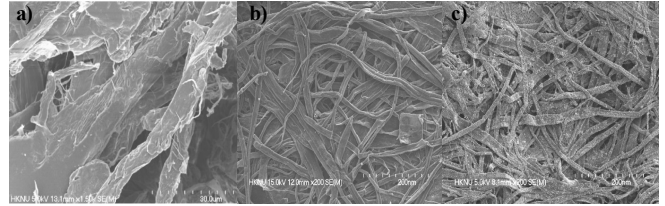


Figure 1. FE-SEM images of a) MC b) CNF c) CNF@TiO₂.

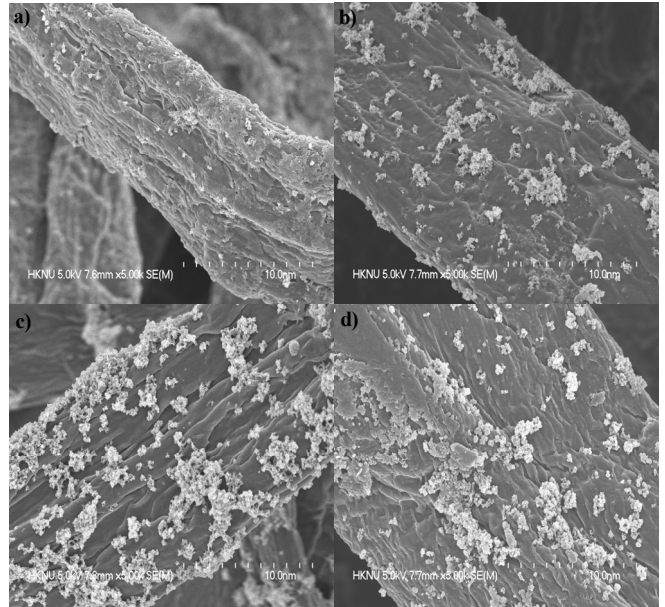


Figure 2. FE-SEM images of CNF@TiO₂ a) pH 1, b) pH 5, c) pH 8, d) pH 14.

2.7. TiO₂ 흡착량 분석

CNF@TiO₂ 복합체의 제조 조건에 따른 TiO₂ 흡착량과 열적 안정성을 확인하기 위해 perkinelmer사의 thermogravimetric analysis (TGA, Pyris)를 이용하여 진행하였다. Temperature range는 30~800 °C로 진행하여 pH에 따른 복합체의 열적 안정성과 pH에 따른 복합체의 TiO₂ 함유량을 측정하였다.

2.8. 복합체의 광촉매 반응성과 표면 습윤성 평가

복합체의 표면 습윤성과 광촉매적 특성을 파악하기 위해 물에 대한 접촉각을 측정하였다. UV광은 Bestec사의 제품을 설치하여 365 nm 단파장의 자외선램프를 사용하여 광촉매 반응을 일으켰으며, 물에 대한 접촉각은 First Ten Angstroms사의 FTA 200 제품을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CNF@TiO₂ 복합체의 표면 분석

Figure 1의 a), b), c)는 각각 초기 시료인 Abaca MC (micro cellulose)와 이를 이용하여 제조된 CNF, CNF@TiO₂의 표면 변화를 확인하기 위하여 사용했다. Figure 1의 (b)를 보면 초기시료에서 TEMPO를 이용한 산화를 통해 CNF가 형성될 때, MC는 micro 크기에서 nano 크기로 나노 피브릴화가 성공적으로 이루어진 것을 확인할 수 있으며, c)를 통하여 TiO₂ 입자들이 CNF의 표면에 흡착된 것을 확인하였다. Figure 2는 제조된 pH에 따른 복합체의 표면을 나타낸 것이며, a), b),

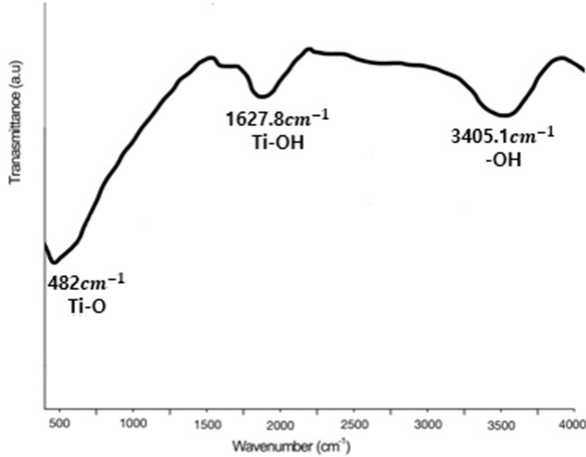


Figure 3. FTIR spectrum of TiO_2 nanoparticle.

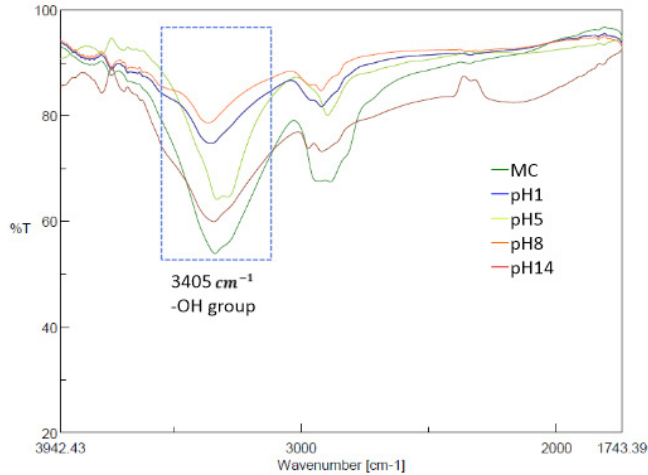


Figure 4. FTIR spectrum of CNF@TiO_2 .

c), d)는 각각 pH 1, pH 5, pH 8, pH 14에 제조된 복합체의 표면 분석 결과이다. Figure 2를 통해 pH에 따라 제조된 CNF@TiO_2 복합체의 표면을 분석한 결과를 살펴보면 pH에 따라 CNF 표면에 결합된 TiO_2 입자들의 차이를 확인할 수 있다. 산성에서 제조된 복합체의 TiO_2 입자 크기는 대체로 알칼리성에서 제조된 복합체의 TiO_2 입자의 크기보다 작고 적은 양이 흡착된 것을 확인할 수 있었다. 반면에 알칼리에서의 TiO_2 흡착이 더욱 원활하게 일어났으며, 특히 pH 8에서의 흡착능이 가장 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 CNF와 TiO_2 의 유-무기 하이브리드 복합체의 최적 조건은 pH 8이라고 할 수 있다.

3.2. CNF@TiO_2 복합체의 구조 및 특성 분석

Figure 3은 TiO_2 나노입자의 FTIR 스펙트럼을 보여주며, Ti-O 굽힘 진동과 Ti-OH의 신축 진동이 각각 482 cm^{-1} , 1627.8 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 더하여 3405 cm^{-1} 에서는 -OH 작용기의 비대칭 및 대칭 신축 진동이 관찰되었다. 이 결과는 TiO_2 표면에 수산기가 흡착된 것으로 해석할 수 있다. Figure 4는 제조 pH별 복합체의 작용기를 분석한 결과이며 3405 cm^{-1} peak의 흡수도 기반으로 pH 8에서 -OH의 peak 흡수도가 가장 흡수율이 낮은 것으로 확인된다. 이는 SEM의 결과와 같이 pH 8에서 나노 셀룰로오스와 TiO_2 나노입자의 수산기간의 축합반응

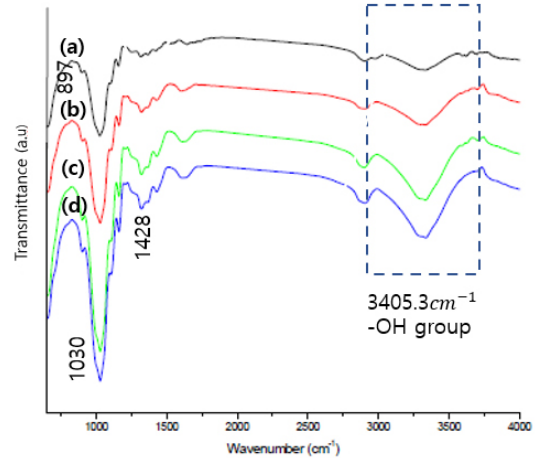


Figure 5. FTIR spectra of CNF@TiO_2 content compared to CNF (a) CNF, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 5 wt%.

으로 인해 수산기 감소로 인해 나온 결과라고 해석할 수 있다. 더하여, 앞서 FE-SEM의 결과를 기반으로 pH 8 조건에서 제조된 TiO_2 함량에 따른 CNF@TiO_2 복합체의 구성을 분석한 결과, Figure 5을 통해 897 cm^{-1} 에서 CNF의 β -연결된 포도당에서 C-O-C에 의한 것이라고 할 수 있으며, 1428 cm^{-1} 는 CNF의 CH_2 대칭 구조를 알 수 있다. 또한 -OH 작용기의 peak 흡수를 비교해보면 TiO_2 의 농도가 올라갈수록 높은 흡수 peak에서 낮은 흡수 peak로 이동하고 강도가 증가하는 것으로 관찰되었다. 이는 TiO_2 와 CNF의 수소결합과 TiO_2 가 CNF와 결합할 시 O-Ti-O 결합을 가지기 때문에 나타난 결과라고 할 수 있다. 복합체의 자세한 peak는 Table 1을 보면 확인할 수 있다. 위의 비슷한 연구 결과가 있으며, TiO_2 와 CNF의 결합이 물리적 뿐만 아니라 화학적 결합이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다[37].

3.3. CNF@TiO_2 복합체의 열적 안정성 분석

Figure 6은 pH에 따른 복합체의 TiO_2 함량이며, 그래프를 통해 CNF 함유의 초기 분해온도는 $275 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 CNF@TiO_2 복합체보다 더 낮은 온도에서 분해되었다. 이 결과는 TiO_2 의 결합이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다. 또한 단일 단계의 열화를 보여줌으로써 복합체의 열적 안정성을 확인할 수 있었다. 더하여 CNF@TiO_2 pH 8의 분해온도가 다른 복합체보다 더 낮은 것을 확인할 수 있는데, 이는 TiO_2 의 함량이 높아짐에 따라 CNF의 결정성을 감소시키기 때문이라고 해석할 수 있다. CNF의 결정도는 34.5%로 측정되었고, pH 1, pH 5, pH 14, pH 8에서의 결정화도는 각각 33.7%, 39.7%, 44.5%, 49.1%로 측정되었다. 하지만 복합체의 CNF의 결정도 비율은 pH 1, pH 5, pH 8, pH 14 각각 28.2%, 16.5%, 3.2%, 8.6%로 측정되었다. 하지만 중량 손실 비율은 CNF, pH 1, pH 14, pH 8, pH 14 각각 90%, 85%, 80%, 60%, 70%로 전체적으로 CNF@TiO_2 pH 8 복합체의 중량손실이 가장 적음을 알 수 있었다. 위의 결과를 통해 pH 8에서 두 물질 간의 상호작용으로 인해 물리적 결합뿐만 아니라 화학적 결합이 원활하게 일어나며 TiO_2 의 첨가를 통해 복합체의 열적 안정성을 향상시킬 수 있고 고온의 환경에서도 사용을 기대할 수 있다.

3.4. CNF@TiO_2 복합체의 표면 흡수성 분석

TiO_2 는 band gap 이상의 에너지를 흡수하여 가전도대에서 전도대로 여기 되면서 작동한다. 이때 가전자대에는 정공이 전도대에는 전

Table 1. FTIR Absorption Band for Functional Group of CNF@TiO₂

Peak assignment	Peak frequency (cm ⁻¹)			
	CNF	CNF@TiO ₂ (1 wt%)	CNF@TiO ₂ (3 wt%)	CNF@TiO ₂ (5 wt%)
-OH stretching	3296	3335	3289	3278
-OH bending	1645	1650	1638	1651
symmetric bending	1428	1425	1418	1417
wagging	1312	1310	1315	1313
C-O and C-C stretching	1053	1028	1032	1033
C-O-C stretching	897	891	890	896

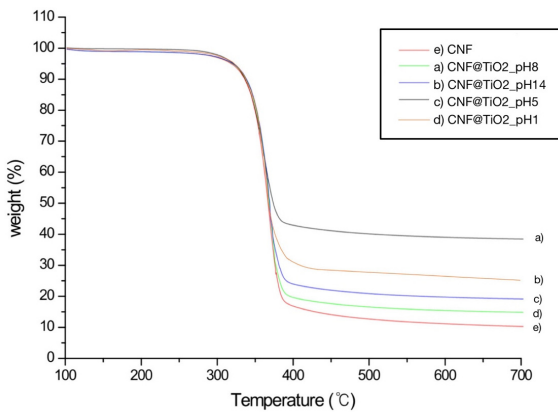


Figure 6. TGA analysis of CNF@TiO₂.

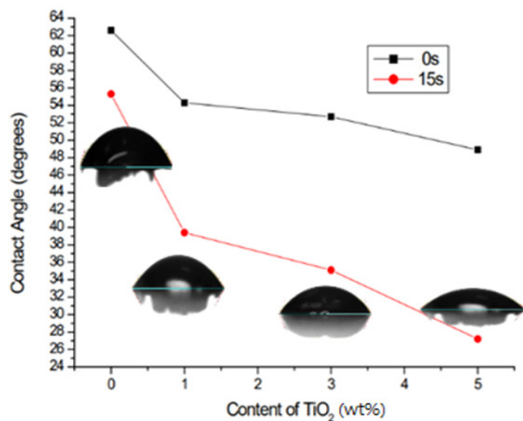


Figure 7. FTIR spectra of CNF@TiO₂ content compared to CNF (a) CNF, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 5 wt%.

자가 형성된다. 이때 전자와 정공은 각기 다른 반응을 일으킨다. 첫 번째로 전자와 정공이 형성되어 표면에 다시 재결합을 한다. 두 번째로 전도대로 여기된 전자가 주변에서 흡수된 산소 분자와 반응하여 reactive oxygen radicals (-O, -O₂, -O₃)를 생성하게 된다. 세 번째로 가 전자대에서 형성된 정공이 물 분자를 산화시키거나 수산화 이온을 흡수하여 반응성이 높은 hydroxyl radicals (•OH)을 생성한다[38]. Figure 7는 CNF@TiO₂의 물에 대한 접촉각을 나타낸다. 셀룰로오스 질량 대비 TiO₂의 농도를 각각 달리하여 물에 대한 접촉각을 측정된 결과, CNF 무게 대비 TiO₂의 농도 0 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%에 따라 62.6°, 54.3°, 52.7°, 48.9°로, TiO₂가 CNF에 친수성을 부여하는 것을

확인되었다. 또한 UV를 조사하고 30 s 뒤 접촉각을 측정된 결과, 농도에 따라 각각 39.4°, 35.1°, 27.2°로 물에 대한 접촉각이 감소하며 친수성이 더욱 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 광촉매 반응으로 인해, TiO₂ 표면에 흡착된 TiO₂ 분자가 감소하게 되면서 TiO₂ 분자 내의 수소 결합이 감소하여 TiO₂ 군집의 표면장력이 감소해 나온 결과라고 할 수 있으며, UV 조사 경과 시간에 따른 물에 대한 접촉각 변화를 통해 복합체의 광촉매 반응을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 TEMPO 촉매를 이용하여 셀룰로오스를 셀룰로오스 최종적으로 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 제조하였고, 이산화티타늄(TiO₂)을 더하여 복합체를 형성하였다. CNF@TiO₂ 복합체는 pH 1, 5, 8, 14의 4가지 조건을 통해 만들어졌다. 이러한 시료 MC, CNF, CNF@TiO₂에 대한 FE-SEM, FT-IR, TGA, 접촉각 분석을 행하였다. 표면 분석 결과, 촉매로 인한 산화과정을 통해 셀룰로오스의 표면 개질 뿐만 아니라 나노피브릴화를 확인하였고, TiO₂와 유-무기 하이브리드 시 산성 조건에선 CNF 표면에 TiO₂의 흡착이 원활하게 일어나지 않고 비교적 알칼리환경에서 흡착반응이 성공적으로 이루어지는 것을 볼 수 있었다. 반면에, pH 8의 조건에서 제조된 복합체의 표면이 가장 TiO₂ nanoparticle의 분포가 가장 고른 것을 확인하였다. 따라서 복합체 제조에 있어 적정조건은 pH 8이라고 할 수 있다. 더하여 FTIR 분석결과, CNF@TiO₂ 복합체의 -OH 작용기의 peak 흡수를 비교해 pH 8의 환경에서 두 물질 사이의 화학적 결합이 이루어지며, 셀룰로오스와 TiO₂의 상호작용과 두 물질 간의 결합이 이루어졌음을 확인하였다. 더하여 TiO₂의 농도가 올라갈수록 높은 흡수 peak에서 낮은 흡수 peak로 이동하고 강도가 증가하는 것으로 관찰 되었다. 이는 TiO₂와 CNF의 수소결합과 TiO₂가 CNF와 결합할 시 O-Ti-O 결합을 가지기 때문에 나타난 결과라고 할 수 있으며, TiO₂와 CNF의 결합이 물리적 뿐만 아니라 화학적 결합이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다. TGA 분석결과, 복합체의 중량 손실 비율은 본 실험 조건에서 pH 8에서 제조된 복합체의 중량손실이 가장 적음을 알 수 있었다. 또한 TiO₂의 wt%를 다르게 한 복합체의 접촉각을 분석한 결과, TiO₂의 함량이 높을수록 UV를 조사한 후의 접촉각이 작았다. 이를 통해 화학적으로 결합된 TiO₂의 양이 많을수록 광촉매 반응이 원활한 복합체로의 가능성을 확인하였다.

References

1. S. S. Ray and M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Prog. Polym.*

- Sci.*, **28**, 1539-1641 (2003).
2. M. Alexandre and P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **28**, 1-63 (2000).
 3. S. Lim, J. Chang, M. Han, S. Hong, M. Um, and S. Hwang, Technology for hyper-structure control of organic/inorganic hybrid, *Polym. Sci. Technol.*, **19**, 530-540 (2008).
 4. A. Brakat and H. Zhu, Nanocellulose-graphene hybrids: Advanced functional materials as multifunctional sensing platform, *Nano-micro Lett.*, **13**, 1-37 (2021).
 5. D. Trache, V. K. Thakur, and R. Boukherroub, Cellulose nanocrystals/graphene hybrids a promising new class of materials for advanced applications, *Nanomaterials*, **10**, 1523 (2020).
 6. R. T. Olsson, M. Azizi Samir, G. Salazar-Alvarez, L. Belova, V. Ström, L. A. Berglund, O. Ikkala, J. Noguez, and U. K. Gedde, Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 584-588 (2010).
 7. C. Ao, W. Yuan, J. Zhao, X. He, X. Zhang, Q. Li, T. Xia, and W. Zhang, and C. Lu, Superhydrophilic graphene oxide@ electrospun cellulose nanofiber hybrid membrane for high-efficiency oil/water separation, *Carbohydr. Polym.*, **175**, 216-222 (2017).
 8. T. Abitbol, A. Rivkin, Y. Cao, Y. Nevo, E. Abraham, T. Ben-Shalom, S. Lapidot, and O. Shoseyov, Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **39**, 76-88 (2016).
 9. L. H. Nguyen, S. Naficy, R. Chandrawati, and F. Dehghani, Nanocellulose for sensing applications, *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1900424 (2019).
 10. N. Veronovski and M. Sfiligoj-Smole, Functionalization of lyocell fibers with TiO₂, SiO₂, and GLYMO, *Fibers Polym.*, **11**, 545-550 (2010).
 11. Y. Liu, B. Li, Y. Li, and H. Ocampo, Interfacial properties of nano TiO₂ and cellulose paper coating, *J. Bioresour. Bioprod.*, **1**, 205-212 (2016).
 12. S. Tortorella, V. V. Buratti, M. Maturi, L. Sambri, M. C. Franchini, and E. Locatelli, Surface-modified nanocellulose for application in biomedical engineering and nanomedicine: A review, *Int. J. Nanomedicine*, **15**, 9909 (2020).
 13. R. Koppolu, J. Lahti, T. Abitbol, A. Swerin, J. Kuusipalo, and M. Toivakka, Continuous processing of nanocellulose and polylactic acid into multilayer barrier coatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 11920-11927 (2019).
 14. X. Zheng and S. Fu, Reconstructing micro/nano hierarchical structures particle with nanocellulose for superhydrophobic coatings, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **560** 171-179 (2019).
 15. J. Huang, S. Lyu, Z. Chen, S. Wang, and F. Fu, A facile method for fabricating robust cellulose nanocrystal/SiO₂ superhydrophobic coatings, *J. Colloid Interface Sci.*, **536**, 349-362 (2019).
 16. X. Wang, F. Liu, Y. Li, W. Zhang, S. Bai, X. Zheng, J. Huan, G. Cao, T. Yang, and M. Wang, Development of a facile and bi-functional superhydrophobic suspension and its applications in superhydrophobic coatings and aerogels in high-efficiency oil-water separation, *Green Chem.*, **22**, 7424-7434 (2020).
 17. A. Ahmed, B. Adak, T. Bansala, and S. Mukhopadhyay, Green solvent processed cellulose/graphene oxide nanocomposite films with superior mechanical, thermal, and ultraviolet shielding properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 1687-1697 (2019).
 18. S. C. Shi, C. C. Wang, Y. C. Cheng, and Y. F. Lin, Surface characterization and tribological behavior of graphene-reinforced cellulose composites prepared by large-area spray coating on flexible substrate, *Coatings*, **10**, 1176 (2020).
 19. J. Lu, L. Chen, and R. Song, Effects of SiO₂ particle size on the corrosion resistance of fluoropolymer/SiO₂ composite coatings, *Surf. Eng.*, **35**, 440-449 (2019).
 20. Y. Su, K. Li, L. Zhang, C. Wang, and Y. Zhang, Effect of the hydroxyapatite particle size on the properties of sprayed coating, *Surf. Coat. Technol.*, **352**, 619-626 (2018).
 21. C. Schütz, J. Sort, Z. Bacsik, V. Oliynyk, E. Pellicer, A. Fall, L. Wågberg, L. Berglund, L. Bergström, and G. Salazar-Alvarez, Hard and transparent films formed by nanocellulose-TiO₂ nanoparticle hybrids, *PLoS ONE*, **7**, e45828 (2012).
 22. X. Sun, M. Dong, Z. Guo, H. Zhang, J. Wang, P. Jia, T. Bu, Y. Liu, L. Li, and L. Wang, Multifunctional chitosan-copper-gallic acid based antibacterial nanocomposite wound dressing, *Int. J. Biol. Macromol.*, **167**, 10-22 (2021).
 23. K. Zuo, J. Wu, S. Chen, X. Ji, and W. Wu, Superamphiphobic nanocellulose aerogels loaded with silica nanoparticles, *Cellulose*, **6**, 9661-9671 (2019).
 24. J. Song and O. J. Rojas, Paper chemistry: Approaching superhydrophobicity from cellulosic materials: A review, *Nord. Pulp. Paper Res. J.*, **28**, 216-238 (2013).
 25. S.-S. Hong, Synthesis of Ti-SBA-15 doped with lanthanide ions and their photocatalytic activity, *Clean Technol.*, **26**, 7-12 (2020).
 26. S.-S. Hong, Photocatalytic decomposition of rhodamine B over BiVO₄ doped with samarium ion, *Clean Technol.*, **27**, 146-151 (2021).
 27. H. W. Jeon, M. G. Jeong, B. Y. An, M. S. Hong, S. H. Seong, and G. D. Lee, Photocatalytic degradation of rhodamine b, methyl orange and methylene blue with CdS and CdZnS/ZnO catalysts under visible light irradiation, *Clean Technol.*, **26**, 311-320 (2020).
 28. J. R. Ko, H. Y. Jun, and C.-H. Choi, Microfluidic assisted synthesis of Ag-ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic activity, *Clean Technol.*, **27**, 291-296 (2021).
 29. M. Kettunen, R. Sivennoinen, N. Houbenov, A. Nykänen, J. Ruokolainen, J. Sainio, V. Pore, M. Kemell, and T. Lindström, Photoswitchable superabsorbency based on nanocellulose aerogels, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 510-517 (2011).
 30. S. D. Neelapala, A. K. Nair, and P. JagadeeshBabu, Synthesis and characterisation of TiO₂ nanofibre/cellulose acetate nanocomposite ultrafiltration membrane, *J. Exp. Nanosci.*, **12**, 152-165 (2017).
 31. I. Ali, M. Suhail, Z. A. Alothman, and A. Alwarthan, Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures, *RSC Adv.*, **8**, 30125-30147 (2018).
 32. O. Galkina, Functional hybrid bionanomaterials based on titanium dioxide and cellulose, possessing antibacterial and drug delivery properties, *Licentiate Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences*, Uppsala, Sweden (2015).
 33. M. Rathod, P. G. Moradeeya, S. Haldar, and S. Basha, Nanocellulose/TiO₂ composites: Preparation, characterization and application in the photocatalytic degradation of a potential endocrine disruptor, mefenamic acid, in aqueous media, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **17**, 1301-1309 (2018).
 34. U. M. Garusinghe, V. S. Raghuvanshi, W. Batchelor, and G. Garnier, Water resistant cellulose-titanium dioxide composites for photocatalysis, *Sci. Rep.*, **8**, 1-13 (2018).

35. E. Farshchi, S. Pirsā, L. Roufegarinejad, M. Alizadeh, and M. Rezazad, Photocatalytic / biodegradable film based on carboxymethyl cellulose, modified by gelatin and TiO₂-Ag nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, **216**, 189-196 (2019).
36. S. S. Nair, J. Chen, A. Slabon, and A. P. Mathew, Converting cellulose nanocrystals into photocatalysts by functionalisation with titanium dioxide nanorods and gold nanocrystals, *RSC Adv.*, **10**, 37374-37381 (2020).
37. Y. Gao, X. Wang, X. Li, and H. Dai, An antibacterial composite film based on cellulose acetate / TiO₂ nanoparticles, *New J. Chem.*, **44**, 20751-20758 (2020).
38. W. S. Tung, and W. A. Daoud, Self-cleaning fibers via nano-

technology: A virtual reality, *J. Mater. Chem.*, **21**, 7858-7869 (2011).

Authors

Young-ho Kim; Ph.D., Professor, Department of Chemical engineering, Hankyong National University, Gyonggido 17579, Korea; ynhkim@hknu.ac.kr

Su-A Kang; B.Sc., Graduate Student, Department of Chemical engineering, Hankyong National University, Gyonggido 17579, Korea; tndk5960@hknu.ac.kr