Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 22, No. 6 (2012) 274-278
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2012.22.6.274

Preparation and characterization of Ga-doped TiO_2 nanofibers by electrospinning

Chan-Geun Song, Won Ho Kang and Jong-Won Yoon†

Department of Advanced Materials and Science, Dankook University, Choenan 330-714, Korea

(Received September 27, 2012)
(Revised November 5, 2012)
(Accepted November 9, 2012)

Abstract TiO_2 can be used optically and is applied on many areas such as gas sensor, solar cell and photocatalysis. Electrospun nanofibers have received great interest for development and utilization in some novel applications, such as chemical sensors, dye-sensitized solar cell and photo catalysis. In this study, pure TiO_2 and Ga-doped TiO_2 nanofibers synthesized by a modified electrospinning method. The Ga doped TiO_2 solution is prepared by mixing poly vinyl pyrrolidone, ethyl alcohol, and titanium (IV) isopropoxide. By electrospinning these sols, nanofibers were fabricated. These fibers are heat-treated at 800°C in air. The prepared pure TiO_2 and Ga-doped TiO_2 nanofibers samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy.

Key words TiO_2, Electrospinning, Nanofiber, Ga-doping, XPS, Raman

전기방사를 이용한 Ga이 첨가된 나노섬유의 제작 및 특성평가

송찬근, 강원호, 윤종원†

단국대학교 신소재공학과, 천안, 330-714

(2012년 9월 27일 접수)
(2012년 11월 5일 심사완료)
(2012년 11월 9일 게재확정)

요 약 TiO_2는 반도성을 나타내는 산화물로 가스센서, 태양전지 및 광촉매 등에 주로 쓰인다. 전기방사는 간단하고 낮은 가격의 공정으로 첨가물을 이용하여 구조적, 전기적, 광학적 특성을 변화시킨 나노섬유를 합성하는데 주로 쓰인다. 전기방사에 의해 합성된 나노섬유는 화학 센서, 염료 감응형 태양전지 및 광촉매 등에 많이 응용되고 있다. 본 연구에서는 이러한 전기방사법을 이용하여 순수 TiO_2 나노섬유 및 Ga이 첨가된 TiO_2 나노섬유를 제작하였다. TiO_2 용액은 TIP(Titanium isopropoxide), PVP(Poly vinyl pyrrolidone), Ethanol 및 Acetic acid를 전구체로 사용하였으며, 첨가물의 전구체는 갈륨질산염 수화물을 사용하였으며 전기방사법을 이용하여 나노섬유를 제조하였다. 이 나노섬유를 공기중에서 800°C로 열처리하였다. 순수 TiO_2 나노섬유 및 Ga이 첨가된 TiO_2 나노섬유는결정구조, 미세구조 및 특성의 변화에 대하여 알아보고자 XRD, SEM, TEM, EDX, XPS 그리고 Raman 등의 측정 및 분석을 실시하였다.

1. 서 론

TiO_2는 무독성이며 공기 중에서 안정하고 비교적 값이 저렴한 물질로서, 3.0~3.2 eV의 넓은 밴드갭을 가지고 있어 널리 사용되는 반도체 산화물이다. TiO_2는 전이금속을 첨가하여 전기적, 광학적 특성에 변화를 주어 화학적 센서, 광촉매 및 태양전지 등에 사용할 목적으로 많이 연구되고 있다[1]. TiO_2는 아나타제, 루타일 및 브루카이트 등의 상이 있으며, 보통은 아나타제와 루타일이 가장 많이 이용된다. 상온에서는 아나타제상이 더욱 안정하며 550~1000°C에서 더욱 안정한 루타일상으로 구조적인 변화가 일어난다. TiO_2는 나노미립자, 박막, 나노섬유 및 나노튜브 등의 여러 형태로 제조 및 응용 되고 있으며, 1차원 나노구조의 형태는 박막에 비해 비표면적이 커서, 흡착 사이트의 증가로 인하여, 가스센서 및 광촉매 등에서의 응용이 유리하다. 나노섬유는 나노입자에

†Corresponding author
Tel: +82-41-550-3536
Fax: +82-41-569-2240
E-mail: jwyoon@dankook.ac.kr

www.kci.go.kr

비해, 전자수송 및 전극과의 접촉이 비교적 용이 하여, 다양한 소자응용에 유리한 구조체로 잘 알려있다. 전기방사는 솔-젤법을 이용하여 간단한 방법으로 나노크기의 1차원 섬유구조를 손쉽게 제조할 수 있다는 장점이 있기 때문에 2000년대 부터 다양한 소재에 적용하여 1차원 나노구조를 손쉽게 대량으로 합성하는 수단으로 이용되고 있다[2].

최근 TiO_2 나노입자에 Ga의 치환고용에 따른 염료감응형 태양전지의 광변환 효율을 증가시킨 논문이 보고되고 있다[3]. 본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 순수한 TiO_2의 나노섬유를 제작하기 위해 솔의 합성 및 전기방사의 공정을 확립하였으며, 열처리 온도와 Ga의 첨가에 따른 결정구조, 미세구조 및 특성의 변화에 대하여 알아보고자 XRD, SEM, TEM, EDX, XPS 그리고 라만분광분석 등의 측정 및 분석을 실시하였다.

2. 실험방법

TIP(Titanium isopropoxide, Aldrich), 에탄올 및 아세트산을 교반기를 이용하여 상온에서 1시간 가량 교반하여 Ti 용액을 제조하고, 또한 PVP(Poly-vinyl-pyrrolidone, Mw: 1,300,000, Aldrich)와 에탄올을 교반기를 이용하여 상온에서 1시간 가량 교반하여 점도 조절용 고분자 용액을 제조한다. 제조된 두 용액을 혼합하여 다시 상온에서 1시간 가량 교반하면 TiO_2 솔이 만들어진다. 첨가물의 경우 갈륨질산염수화물을 점도 조절용 용액 제조 시 함께 넣어 제조한다.

전기방사 장치는 크게 용액 공급부, 전압 공급부, 적층부로 구성되며, 세부적으로 용액 공급부는 시린지 펌프에 TiO_2 Sol이 담긴 실린지가 연결되어 있어 일정한 양으로 방사용액을 공급하는 역할을 하고 전압 공급부는 약 10 kV의 고전압을 인가하여 방사구에 매달린 방사용액을 하전 시켜 나노 크기의 섬유로 방사시키는 역할, 적층부는 전도성을 띄는 물질을 이용하여 전원 공급부와의 사이에 충분한 전기장을 형성할 수 있는 역할을 하며, 본 연구에서는 알루미늄 포일 및 SUS304 기판을 이용하여 하전된 용액이 균일하게 포집되도록 하였다(Fig. 1). 각각 알루미늄 포일 및 SUS304에 포집된 나노섬유 샘플들은 여러 특성평가를 위해 공기중에서 800°C로 소결하였다.

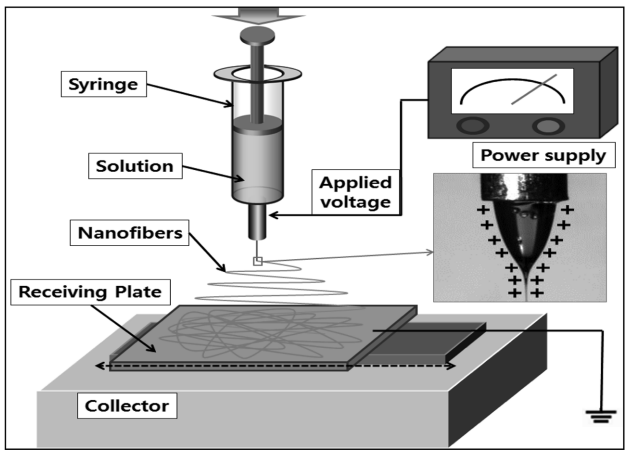

Fig. 1. Schematic diagram of the electrospinning process.

3. 결과 및 고찰

전기방사법을 이용하여 순수 TiO_2 나노섬유를 제조하여 각각 400°C, 600°C 그리고 800°C로 열처리 한 후 XRD를 이용하여 회절패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 열처

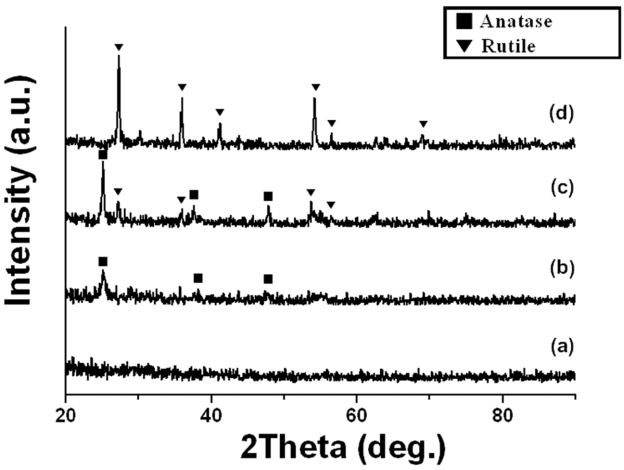

Fig. 2. XRD pattern of pure TiO_2 nanofibers with different heating temperature: (a) as-spun, (b) 400°C, (c) 600°C and (d) 800°C.

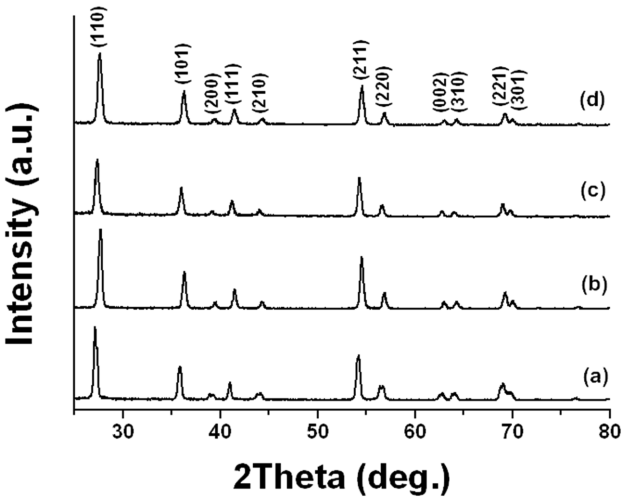

Fig. 3. XRD pattern of pure TiO_2 and Ga-doped TiO_2 with different Ga concentration: (a) pure, (b) 2 wt%, (c) 4 wt% and (d) 8 wt%.

www.kci.go.kr

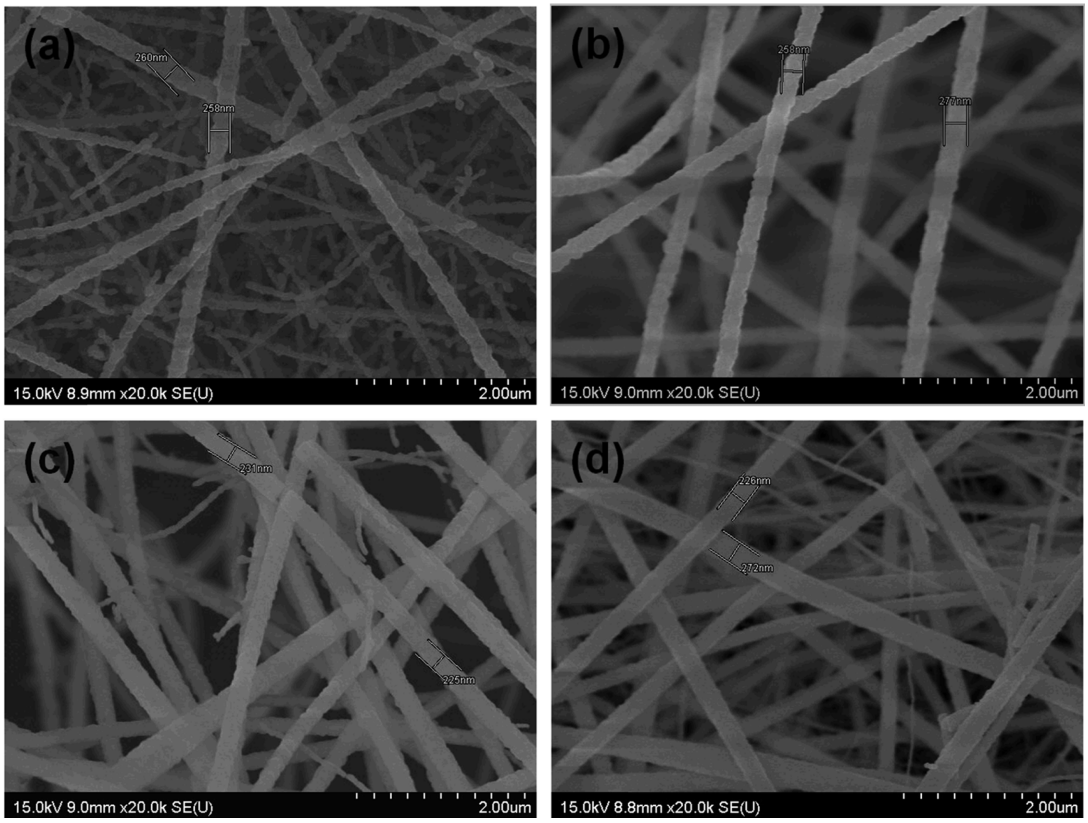

Fig. 4. SEM images of (a) TiO_2 nanofibers, (b) 2 wt% Ga-doped TiO_2 nanofibers, (c) 4 wt% Ga-doped TiO_2 nanofibers, and (d) 8 wt% Ga-doped TiO_2 nanofibers.

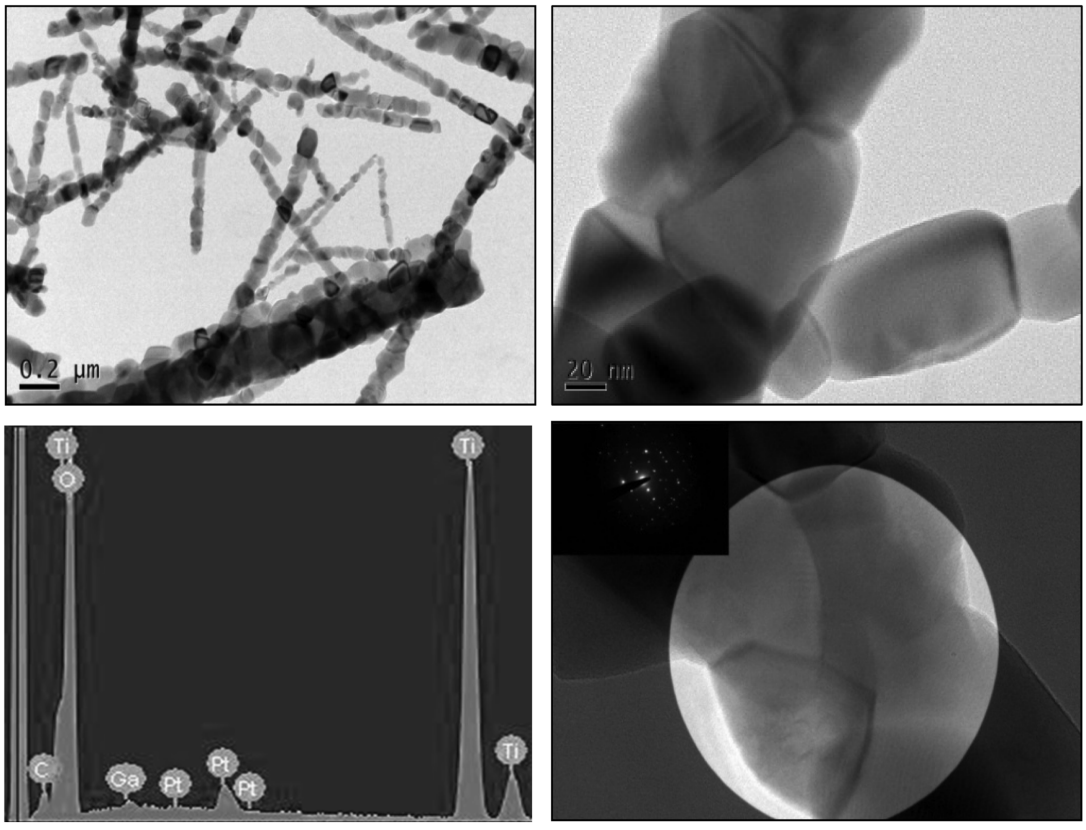

Fig. 5. TEM and EDX results of 8 wt% Ga-doped TiO_2 nanofibers.

www.kci.go.kr

리를 하지 않은 샘플의 경우에는 PVP가 섬유를 구성하고 있으므로 비정질의 피크가 관측되었으며, 400°C로 열처리한 경우 아나타제 구조를 나타내며, 600°C에서는 아나타제와 루타일 혼상으로, 800°C에서는 단일상의 루타일 결정상인 것을 알 수 있었다[4].

TiO_2에 Ga을 2, 4, 8 wt%로 첨가하고 800°C에서 열처리한 XRD 회절패턴을 Fig. 3에 나타내고 있다. XRD 분석결과 단일상의 루타일 구조를 나타내고 있으며, Ga이 첨가됨에 따른 추가적인 구조의 변화나 이차상이 나타나지 않았다.

Fig. 4는 각 샘플의 형상을 확인하기 위해 SEM 분석결과이다. 모든 샘플이 열처리 후에도 섬유의 형태를 나타내고 있다. 나노섬유의 평균직경은 약 200~300 nm 정도인 것으로 관찰되었으며 약 20~30 nm의 결정립이 응집되어 나노섬유의 형태를 이루고 있는 것을 확인하였다. TiO_2 나노섬유 및 Ga이 8 wt% 첨가된 TiO_2 나노섬유들의 TEM 분석 결과와 EDX 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. TEM 분석결과 작은 결정립들이 TiO_2 나노섬유로 구성되어 있음을 알 수 있었으며 SEM의 결과와 일치하였다[5]. 또한 EDX 분석결과 순수 TiO_2 나노섬유를 제외한 Ga이 첨가된 TiO_2 나노섬유는 Ga 성분이 관찰되었으며, 다른 불순물은 없는 것으로 확인되었다.

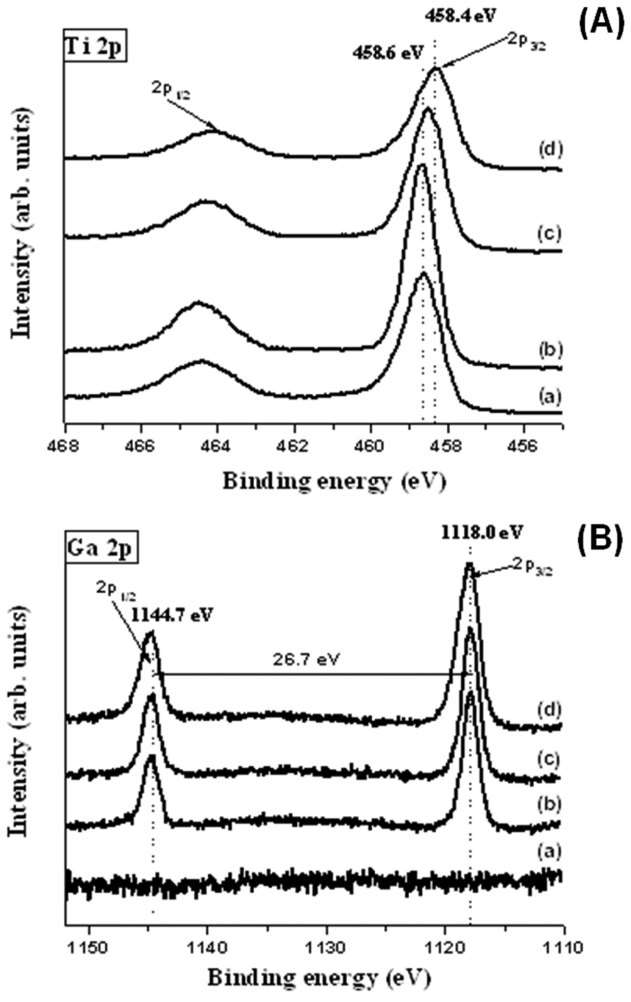

Fig. 6. XPS spectra of Ga-doped TiO_2 nanofibers: (A) Ti2p and (B) Ga2p.

TiO_2 및 Ga이 첨가된 TiO_2 나노섬유의 조성 분석을 위해 XPS분석을 하였다. Fig. 6에서 TiO_2 나노섬유의 Ti2p 결합에너지는 458.6 eV이며 전형적인 Ti^{4+} 이온의 결합에너지와 같다. 여기에서 Ga이 첨가된 TiO_2의 Ti2p 피크는 Ga의 양이 증가함에 따라 결합에너지가 458.4 eV로 약 0.2 eV 감소한 것을 볼 수 있는데 이는 Ti^{4+} 이온이 Ti^{3+} 이온이 되며 산소 결함을 생성하기 때문이다[6]. Ga2p의 피크에서는 순수한 TiO_2에서는 Ga의 피크가 확인되지 않았으며 Ga의 첨가량이 증가함에 따라 피크강도가 증가하는 것으로 보아 Ga이 TiO_2에 잘 도핑 되었음을 알 수 있다.

Fig. 7은 상용화 되어있는 TiO_2 루타일상의 분말과 전기방사로 제조한 Ga이 도핑된 TiO_2 나노섬유의 상온에서의 라만분광분석 결과를 나타낸다. 라만피크는 중성자 산란과 격자진동 그리고 광자의 산란에 의한 것으로, Fig. 7에서 237 cm^{-1}의 피크는 다중광자의 산란에 의한 것이고, 447 cm^{-1}의 Eg 모드는 (001)방향으로 산소원자의 진동을 의미하며, 612 cm^{-1}의 A1g 모드는 Ti-O에서의 (100)방향과 (110)방향으로 산소원자의 진동에 의한 피크를 나타낸다. 본 라만피크는 TiO_2의 루타일상의 피크 위치를 나타내며, 이 결과는 Ga 첨가에 따른 TiO_2상의 구조적 변화는 발생하지 않는다는 것을 의미한다[7, 8]. 따라서 Ga이 2, 4, 8 wt% 첨가에 따라 구조적 변화는 발생시키지 않으며 Ti^{4+}이 산화되는 경향을 나타내는 XPS 결과와 잘 일치한다. 또한 700 cm^{-1} 부근의 쇼울더 피크는 나노미립자의 경우 나타나는 피크로, TEM 관측

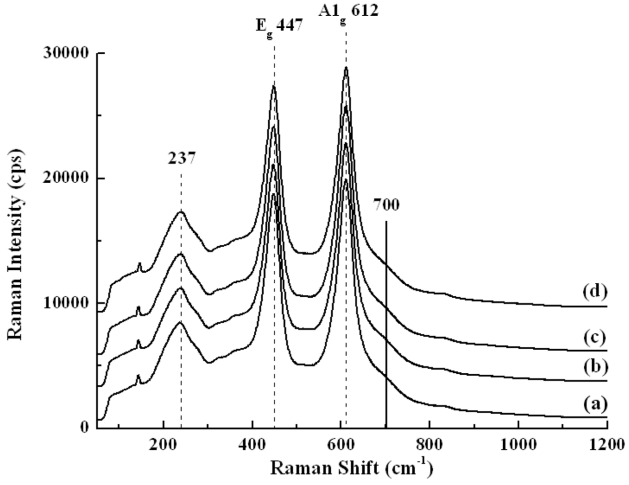

Fig. 7. Raman spectra of TiO_2 nanofibers and Ga-doped TiO_2 nanofibers: (a) pure TiO_2, (b) 2 wt% Ga doped TiO_2, (c) 4 wt% Ga doped TiO_2, (d) 8 wt% Ga doped TiO_2.

www.kci.go.kr

결과 20~30 nm의 결정립이 응집된 형태의 나노구조체의 결과와 잘 일치한다[9].

4. 결 론

솔젤법과 전기방사법을 이용하여 TiO_2 나노섬유 및 Ga이 첨가된 TiO_2 나노섬유를 합성하는데 성공하였으며 XRD, XPS, SEM, TEM, EDX 및 라만분광분석을 이용하여 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다. XRD 분석결과 400°C에서는 아나타제 600°C에서는 아나타제와 루타일의 혼상, 800°C에서는 단일상의 루타일 결정상을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 Ga이 첨가된 TiO_2 나노섬유의 XRD 분석결과 Ga의 첨가에 따른 구조적인 변화나 다른 이차상은 발견되지 않았다. XPS 분석결과 Ga이 TiO_2 나노섬유에 잘 도핑 되었음을 알 수 있었으며, Ga의 첨가량이 증가함에 따라 Ti2p의 피크에서 결합에너지가 감소하는 것으로 보아 Ga 첨가에 따라 Ti^{4+}가 Ti^{3+}로 변화되는 것을 알 수 있었다. SEM 및 TEM 분석결과 800°C로 열처리된 TiO_2 나노섬유와 Ga이 2 wt%, 4 wt% 및 8 wt% 첨가된 TiO_2 나노섬유는 결정립이 섬유의 형태를 이루고 있으며, 약 200~300 nm의 평균직경을 가지고 있다. EDX 분석결과 TiO_2 나노섬유를 제외한 Ga이 첨가된 TiO_2 나노섬유에서는 Ga 피크가 확인되었으며, 다른 불순물은 없는 것으로 나타났다. 또한, 라만분광분석에서는 다른 분석결과와 마찬가지로 루타일상의 TiO_2 나노섬유임을 확인 하였으며, Ga의 첨가에 따른 구조적인 변화는 없는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 RESEAT 대학공동연구사업의 지원으로 이루어진 결과물 입니다.

참 고 문 헌

[1] J.A. Park, J.H. Moon, S.J. Lee, S.H. Kim, T.H. Zyung and H.Y. Chu, “Structural, electrical and gas sensing properties of eletrospun TiO_2 nanofibers”, Thin Solid Films 518 (2010) 6642.
[2] C.G. Song and J.W. Yoon, “Optical properties of Al doped ZnO nanofibers prepared by electrospinning”, Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology 21 (2011) 205.
[3] J. Chae, D.Y. Kim, S. Kim and M. Kang, “Photovoltaic efficiency on dye-sensitized solar cells assembled using Ga-incorporated TiO_2 materials”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 16 (2010) 906.
[4] J.S. Lee, Y.I. Lee, H.B. Song, D.H. Jang and Y.H. Choa, “Synthesis and characterization of TiO_2 nanowires with controlled porosity and microstructure using electrospinning method”, Current Applied Physics 11 (2011) 210.
[5] A.S. Nair, R. Jose, Y. Shengyuan and S. Ramakrishna, “A simple recipe for an efficient TiO_2 nanofiber-based dye-sensitized solar cell”, Journal of Colloid and Interface Science 353 (2011) 39.
[6] J.H. Chae, J.H. Lee, J.H. Jeong and M.S. Kang, “Hydrogen production from photo splitting of water using the Ga-incorporated TiO_2s prepared by a solvothermal method and their characteristics”, Bull. Korean Chem. Soc. 30 (2009) 302.
[7] V. Swamy, B.C. Muddle and Q. Dai, “Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO_2”, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 163118.
[8] W. Nuansing, S. Ninmuanga, W. Jarernboon, S. Maensiri and S. Seraphin, “Structural characterization and morphology of electrospun TiO_2 nanofibers”, Materials Science and Engineering B 131 (2006) 147.
[9] H.L. Ma, J.Y. Yang, Y. Dai, Y.B. Zhang, B. Lu and G.H. Ma, “Raman study of phase transformation of TiO_2 rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser”, Applied Surface Science 253 (2007) 7497.

www.kci.go.kr