

The control of TiO₂ nanofiber diameters using fabrication variables in electrospinning method

Han-Sol Yoon*, Bo-Sung Kim*, Wan-Tae Kim*, Kyeong-Han Na*, Jung-Woo Lee**, Wan-Hee Yang**, Dong-Cheol Park*** and Won-Youl Choi*,***,†

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

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

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

(Received November 18, 2020)

(Revised November 30, 2020)

(Accepted December 4, 2020)

Abstract TiO₂ has been used in various fields such as solar cells, dental implants, and photocatalysis, because it has high physical and chemical stability and is harmless to the body. TiO₂ nanofibers which have a large specific surface area also show a good reactivity in bio-friendly products and excellent photocatalysis in air and water purification. To fabricate TiO₂ nanofibers, an electrospinning method was used. To observe the diameter of TiO₂ nanofibers with fabrication variables, the fabrication variables was divided into precursor composition variables and process variables and microstructure was analyzed. The concentrations of PVP (Polyvinylpyrrolidone) and TTIP (Titanium(IV) isopropoxide) were selected as precursor composition variables, and inflow velocity and voltage were also selected as process variables. Microstructure and crystal structure of TiO₂ nanofibers were analyzed using FE-SEM (Field emission scanning electron microscope) and XRD (X-ray diffraction), respectively. As-spun TiO₂ nanofibers with an average diameter of about 0.27 μm to 1.31 μm were transformed to anatase TiO₂ nanofibers with an average diameter of about 0.22 μm to 0.78 μm after heat treatment of 3 hours at 450°C. Anatase TiO₂ nanofibers with an average diameter of 0.22 μm can be expected to improve the photocatalytic properties by increasing the specific surface area. To change the average diameter of TiO₂ nanofibers, the control of precursor composition variables such as concentrations of PVP and TTIP is more efficient than the control of electrospinning process variables such as inflow velocity and voltage.

Key words TiO₂, Nanofibers, Electrospinning, Variables, Diameter

전기 방사 공정의 제조 변수를 이용한 TiO₂ 나노섬유의 직경 제어

윤한솔*, 김보성*, 김완태*, 나경한*, 이정우**, 양완희**, 박동철***, 최원열*,***,†

*강릉원주대학교 신소재공학과, 강릉, 25457

** (주)위드엠텍, 수원, 16367

***강릉원주대학교 치공학연구소, 강릉, 25457

(2020년 11월 18일 접수)

(2020년 11월 30일 심사완료)

(2020년 12월 4일 게재확정)

요약 TiO₂는 물리적, 화학적 안정성이 높고, 신체에 무해하여 태양전지, 치과용 임플란트 및 광촉매 같은 다양한 분야에서 사용되어 왔다. 비표면적이 큰 TiO₂ 나노섬유는 생체 친화성 제품에서 좋은 반응성과 공기 및 수질 정화시 우수한 광촉매 특성을 보여주었다. TiO₂ 나노섬유를 제조하기 위해 전기방사법을 사용하였으며, 제조 변수에 따른 직경 변화를 관찰하기 위해 precursor 성분 변수와 공정 변수로 구분하여 미세구조 변화를 분석하였다. Precursor 성분 변수로는 PVP (Polyvinylpyrrolidone) 및 TTIP(Titanium(IV) isopropoxide)의 농도를 선택하였고, 공정 변수로는 주입 속도와 인가 전압을 선택하였다. TiO₂ 나노섬유의 미세구조와 결정구조는 FE-SEM(Field emission scanning electron microscope)와 XRD(X-ray diffraction)을 이용하여 분석하였다. 450°C에서 3시간 열처리 공정을 통해, 평균 직경 약 0.27 μm에서 1.31 μm를 갖는 as-spun TiO₂ 나노섬유가 0.22 μm에서부터 0.78 μm의 평균 직경을 갖는 anatase 상의 TiO₂ 나노섬유로 상전이 됨을 확인할 수 있었다. 평균 직경 0.22 μm의 anatase TiO₂ 나노섬유는 비 표면적 증대에 의한 광촉매 특성 향상을 기대할 수 있다. 또한 TiO₂ 나노섬유의 직경 변화를 위해서는 주입 속도 및 인가 전압과 같은 공정 변수보다는 PVP 농도 및 TTIP 농도와 같은 precursor 성분 변수를 제어하는 것이 더욱 효과적이었다.

†Corresponding author

E-mail: cwy@gwnu.ac.kr

1. 서 론

나노 TiO₂는 물리적, 화학적 안정성이 높고, 신체에 무해하여 오늘날 우리 주변의 분야에서 사용되고 있다. 나노입자, 나노섬유, 나노튜브 등의 형상을 갖는 나노 TiO₂는 빠른 응답성과 민감도를 갖고 있어서, 센서 및 전기화학 소자, 바이오센서, 조직공학 지지체, 에너지 저장 및 변환 소자 등의 응용 분야에서 연구되고 있다[1-6]. 그 중에서도 TiO₂ 나노섬유는 VOCs(volatile organic compounds), NO_x(nitrogen oxides) 및 SO_x(sulfur oxides) 등 유해 대기 오염물질을 친환경적으로 해결하는 방법 중의 하나로 주목받고 있으며, 생체 친화적 특성이 뛰어나 조직 공학용 제품으로 사용되고 있다[7-10]. 이러한 TiO₂ 나노섬유를 효율적으로 생산하는 방법 중의 하나가 전기 방사법이다. 전기 방사법이란 용액에 고전압을 가해 마이크로(μm) 크기 이하의 나노섬유를 제작하는 방법이다. 전기 방사법은 먼저 고분자 용액을 일정한 속도로 팁(Tip)을 통과시키면 팁의 끝에 고분자 용액이 물방울을 맺게 된다. 이때, 컬렉터(Collector) 및 팁에 연결된 전압 장치에 전압을 가한다. 그러면 고분자 용액 내에서 전하가 축적되어 반발력 발생하는데, 이 반발력이 고분자 용액의 표면장력 이상의 힘이 된다면 고분자 용액은 jet 분사된다. Jet 분사된 고분자 용액은 컬렉터에서 도착하기 전에 연신 및 용매의 휘발이 진행되어 컬렉터에서는 불순물이 제거된 나노섬유를 얻게 되는 과정으로 나노섬유를 제조한다[11-15]. 금속 산화물 나노섬유는 고분자 내에 금속 전구체나 금속 산화물 전구체를 포함해 방사하고 이를 열처리하여 원하는 금속 상(phase) 및 ZnO 혹은 TiO₂ 등의 금속 산화물을 제조할 수 있다[16-20].

본 연구에서는, 비표면적이 크고 반응성이 우수한 미소 직경의 TiO₂ 나노섬유를 얻기 위해, 전기 방사 시 제조 변수를 변화 시켜 TiO₂ 나노섬유를 제조하였다. 제조

변수는 precursor 성분 변수와 공정 변수로 구분하였으며, precursor 성분 변수로 PVP(Polyvinylpyrrolidone)와 TTIP(Titanium(IV) isopropoxide)의 농도를 선택하여 조절하였고, 공정 변수로는 주입 속도와 인가 전압을 선택하여 직경을 제어하였다. 이렇게 제조된 TiO₂ 나노섬유의 미세구조는 FE-SEM(Field emission scanning electron microscope)을 이용하여 분석하였고, 결정구조는 XRD(X-ray diffraction)을 이용해 분석하였다. TiO₂ 나노섬유의 평균 직경과 전기 방사 시 다양한 변수와의 상관관계를 확인하였다.

2. 실험 방법

TiO₂ 나노섬유를 제조하기 위해 전기 방사 공정 시 PVP(M.W. 1,300,000 Powder, Alfa Aesar)와 TTIP(Junsei Chemical Co., Ltd.), EtOH(Ethyl alcohol, 99.5 %, Daejung Chemical & Materials Co., Ltd), ACAC(Acetylacetone, Junsei Chemical Co., Ltd.)을 주요 성분으로 제조된 precursor를 사용하였다.

Figure 1은 TiO₂ 나노섬유 제조를 위해 사용된 전기 방사 공정의 모식도이다. 다양한 농도의 PVP 및 TTIP를 갖는 precursor를 syringe pump와 power supply를 이용하여 전기 방사 시켜 나노섬유를 제조하는 원리이며, Table 1에서는 PVP 및 TTIP의 농도가 변화된 precursor의 조성을 보여주고 있다. Table 1에 보여주는 것처럼 5.0 wt%에서부터 15.0 wt% 사이의 PVP와 5.0 wt%에서부터 25.0 wt% 사이의 TTIP의 농도를 다르게 하여 15.0 wt% ACAC 포함된 EtOH 용액을 제조하였다. 제조 시에, 먼저 PVP와 EtOH를 혼합하여 24시간 동안 교반하였다. 이렇게 제조된 혼합액에 지정된 비율의 TTIP와 ACAC를 약 2시간 교반하여 만든 혼합액을 첨가하여 1시간 교반 시켜, TiO₂ 나노섬유 제조를 위한 전기 방사용 precursor

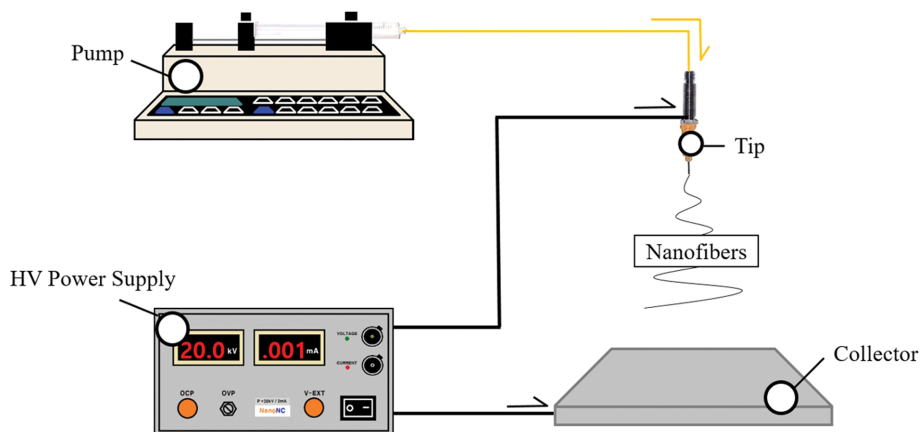


Fig. 1. Schematic diagram of electrospinning process.

Table 1
PVP and TTIP concentration as precursor composition variables

Variable	PVP	TTIP	EtOH	ACAC
PVP concentration	5.0 wt%	15.0 wt%	65.0 wt%	15.0 wt%
	7.5 wt%		62.5 wt%	
	10.0 wt%		60.0 wt%	
	12.5 wt%		57.5 wt%	
	15.0 wt%		55.0 wt%	
TTIP concentration	10.0 wt%	5.0 wt%	70.0 wt%	15.0 wt%
		10.0 wt%	65.0 wt%	
		15.0 wt%	60.0 wt%	
		20.0 wt%	55.0 wt%	
		25.0 wt%	50.0 wt%	

Table 2
Inflow velocity and voltage as process variables

Variable	Inflow velocity	Voltage
Inflow velocity	0.2 ml/h	20.0 kV
	0.4 ml/h	
	0.6 ml/h	
	0.8 ml/h	
	1.0 ml/h	
Voltage	1.0 ml/h	10.0 kV
		12.5 kV
		15.0 kV
		17.5 kV
		20.0 kV

용액을 제조하였다. 제조된 용액은 1.0 ml/h 주입 속도에서 20.0 kV 전압을 인가하여 전기 방사하였다. 또한 전기 방사 공정 조건을 변화에 따른 나노섬유의 직경 변화를 관찰하기 위해, 주입 속도 및 인가 전압을 변화 시켜 전기 방사 공정을 수행하였으며, Table 2는 다양한 주입 속도

및 인가 전압 조건을 보여준다. 전기 방사용 precursor로는 10.0 wt% PVP, 15.0 wt% TTIP 및 15.0 wt% ACAC 포함된 EtOH 용액을 사용하였으며, Table 2에 보여주는 것처럼 다양한 펌프 주입 속도와 전압을 인가하여 나노섬유를 제조했다. 제조된 TiO₂ 나노섬유를 450°C에서 3 시간 동안 열처리하였다. 제조된 열처리 전후 상태의 TiO₂ 나노섬유는 FE-SEM(FEI Korea Co., Ltd.)으로 나노섬유의 직경을, XRD(Spectris Pte. Ltd.)로 TiO₂ 나노섬유의 결정 상을 분석하였다. 평균 직경 분석 시 각 제조 조건당 FE-SEM 사진을 20개씩 분석하였으며, 각 사진당 상하좌우 및 중심과 같이 5지점에서 직경을 측정하여 총 100개의 실측값으로부터 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Precursor 성분 변수의 영향을 확인하고자, 첫 번째 변수로 PVP 농도를 변화시켜 TiO₂ 나노섬유를 제조하였

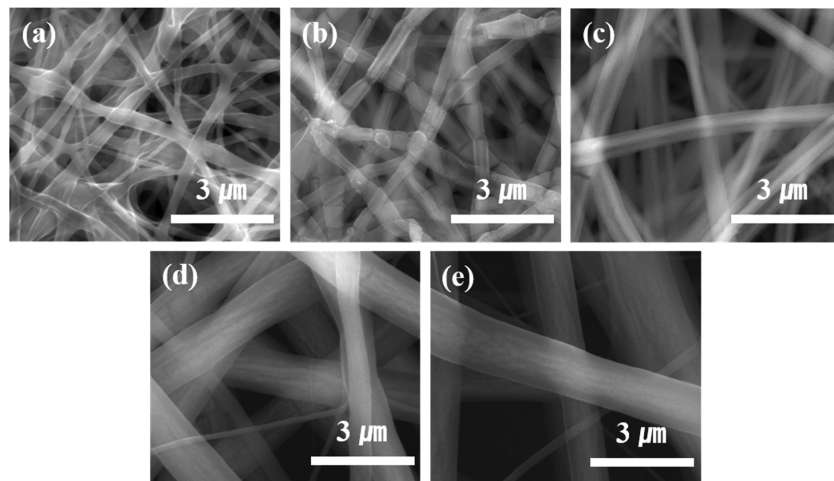


Fig. 2. FE-SEM images of electrospun as-spun TiO₂ nanofibers. (a) 5.0 wt% PVP, (b) 7.5 wt% PVP, (c) 10.0 wt% PVP, (d) 12.5 wt% PVP and (e) 15.0 wt% PVP.

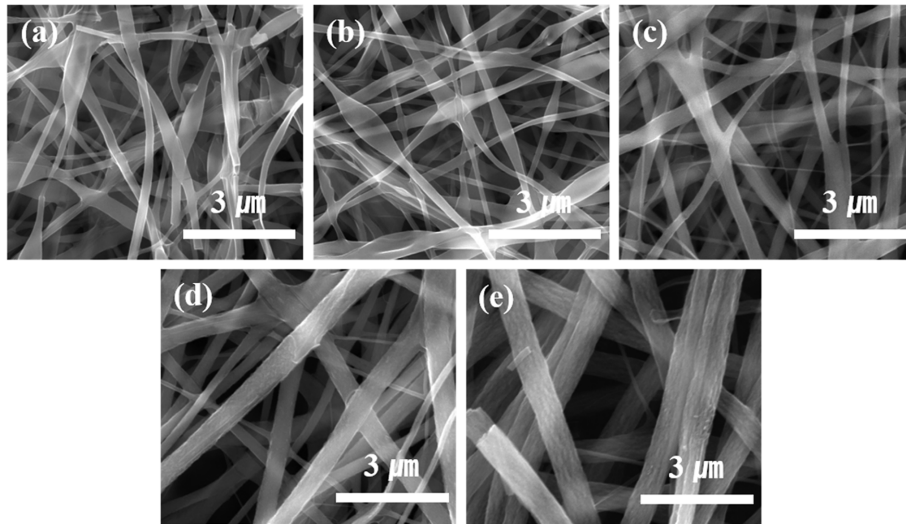


Fig. 3. FE-SEM images of electrospun annealed TiO₂ nanofibers. (a) 5.0 wt% PVP, (b) 7.5 wt% PVP, (c) 10.0 wt% PVP, (d) 12.5 wt% PVP and (e) 15.0 wt% PVP.

다. Figure 2(a), (b), (c), (d), (e)는 precursor 용액의 PVP 농도를 각각 5.0 wt%, 7.5 wt%, 10.0 wt%, 12.5 wt%, 15.0 wt%로 변화하여 제조한 as-spun TiO₂ 나노섬유의 FE-SEM 미세구조 사진이다. 이때 공정 변수는 주입 속도를 1.0 ml/h로, 인가 전압을 20.0 kV로 고정하여 제조하였다. 그림에서 보여주는 것처럼, precursor 내에 PVP 농도가 증가할수록 as-spun TiO₂ 나노섬유의 평균 직경이 증가함을 알 수 있다. 또한 as-spun TiO₂ 나노섬유의 결정화를 위해 450°C에서 열처리를 진행하였으며, Fig. 3(a), (b), (c), (d), (e)는 precursor 용액의 PVP 농도를 각각 5.0 wt%, 7.5 wt%, 10.0 wt%, 12.5 wt%, 15.0 wt%로 변화하여 제조한 as-spun TiO₂ 나노섬유를 annealed TiO₂ 나노섬유의 FE-SEM 미세구조 사진이다. 그림에서

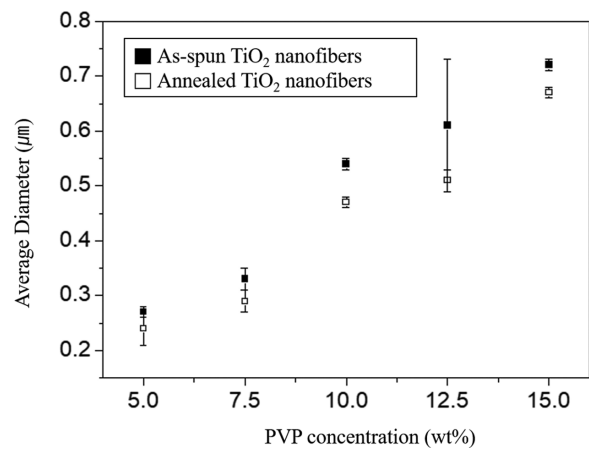


Fig. 4. Diameters of TiO₂ nanofiber with PVP concentration.

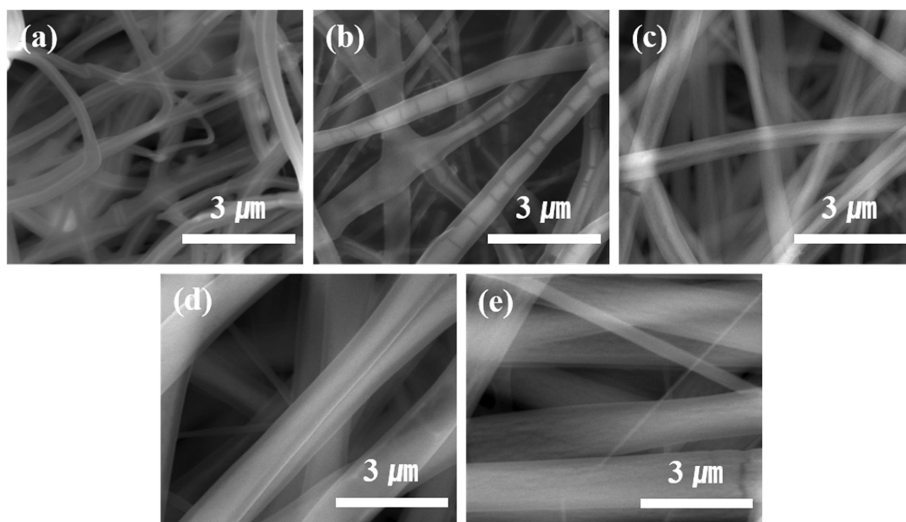


Fig. 5. FE-SEM images of electrospun as-spun TiO₂ nanofibers. (a) 5.0 wt% TTIP, (b) 10.0 wt% TTIP, (c) 15.0 wt% TTIP, (d) 20.0 wt% TTIP and (e) 25.0 wt% TTIP.

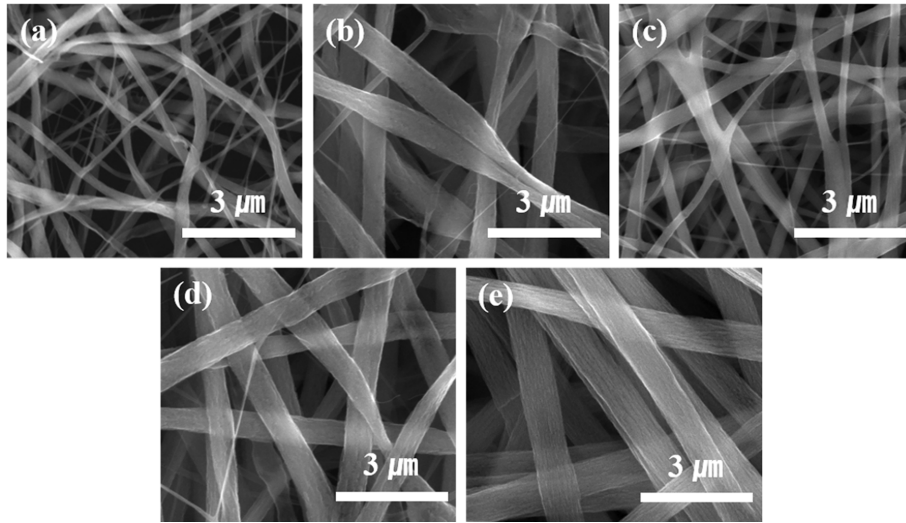


Fig. 6. FE-SEM images of electrospun annealed TiO_2 nanofibers. (a) 5.0 wt% TTIP, (b) 10.0 wt% TTIP, (c) 15.0 wt% TTIP, (d) 20.0 wt% TTIP and (e) 25.0 wt% TTIP.

보여주는 것처럼, annealed TiO_2 나노섬유의 평균 직경 변화는 as-spun TiO_2 나노섬유의 PVP 농도에 따른 평균 직경 변화 경향성과 일치하고 있다. 실제로 FE-SEM 사진을 이용해서 100개의 측정값으로부터 얻어진 평균 직경은 Fig. 4와 같다. Precursor 용액의 PVP 농도가 각각 5.0 wt%, 7.5 wt%, 10.0 wt%, 12.5 wt%, 15.0 wt%로 변화함에 따라 as-spun TiO_2 나노섬유는 0.27 μm , 0.33 μm , 0.54 μm , 0.61 μm , 0.72 μm 의 평균 직경이 관찰되었고, annealed TiO_2 나노섬유는 0.24 μm , 0.29 μm , 0.47 μm , 0.51 μm , 0.67 μm 로 측정되었다. 열처리 후의 미세구조 사진은 Fig. 6에서 보여주고 있으며, 각각의 PVP 농도별 11.11 %, 12.12 %, 12.96 %, 16.39 %, 6.94 %의 수축률을 보였다.

Figure 5는 precursor 용액의 TTIP 농도를 각각 5.0 wt%, 10.0 wt%, 15.0 wt%, 20.0 wt%, 25.0 wt%로 변화하여 제조한 as-spun TiO_2 나노섬유의 FE-SEM 미세구조 사진이다. 이때 공정 변수는 주입 속도를 1.0 ml/h로, 전압을 20.0 kV로 고정하여 제조하였다. 그림에서 보여주는 것처럼, precursor 내에 TTIP 농도가 증가할수록 as-spun TiO_2 나노섬유의 평균 직경이 증가함을 알 수 있다. 열처리 후의 미세구조 사진은 Fig. 6에서 보여주고 있으며, (a), (b), (c), (d), (e)는 precursor 용액의 TTIP 농도를 각각 5.0 wt%, 10.0 wt%, 15.0 wt%, 20.0 wt%, 25.0 wt%로 변화하여 제조한 as-spun TiO_2 나노섬유를 annealed TiO_2 나노섬유의 FE-SEM 미세구조 사진이다. 그림에서 보여주는 것처럼, annealed TiO_2 나노섬유의 평균 직경 변화는 as-spun TiO_2 나노섬유의 TTIP 농도에 따른 평균 직경 변화 경향성과 일치하고 있으며, TTIP 농도가 증가할수록 평균 직경이 증가하였다. Figure 7는 precursor 내에 TTIP 농도 변화에 따른 TiO_2 나노섬유의 평균 직경을 도식화한 것으로, TTIP

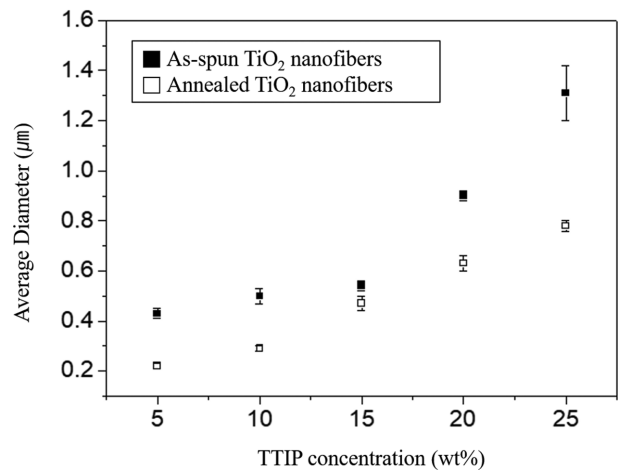


Fig. 7. Diameters of TiO_2 nanofiber with TTIP concentration.

농도가 각각 5.0 wt%, 10.0 wt%, 15.0 wt%, 20.0 wt%, 25.0 wt%로 변화함에 따라 as-spun TiO_2 나노섬유에서는 0.43 μm , 0.50 μm , 0.54 μm , 0.90 μm , 1.31 μm 의 평균 직경이 관찰되었고, annealed TiO_2 나노섬유에서는 0.22 μm , 0.29 μm , 0.47 μm , 0.63 μm , 0.78 μm 의 평균 직경이 관찰되었다. 열처리 후 TiO_2 나노섬유의 평균 직경 감소는 TTIP 농도별 48.84 %, 42.00 %, 12.96 %, 30.00 %, 40.46 %의 수축률을 보이며, 이런 수축률은 PVP 농도가 변화된 나노섬유에서 더 큰 수축이 TTIP 농도 변화 나노섬유에서 발생하고 있음을 보여주고 있다. 또한 precursor 내에 TTIP 농도가 감소할수록 TiO_2 나노섬유의 평균 직경이 감소함을 보여주고 있으며, 0.22 μm 에서 0.78 μm 범위에서 TiO_2 나노섬유의 직경을 제어할 수 있었다. 결국, PVP 및 TTIP 농도와 같은 precursor 성분 변수의 증가는, 전기 방사 후 용매에 존재하는 휘발 성분이 휘

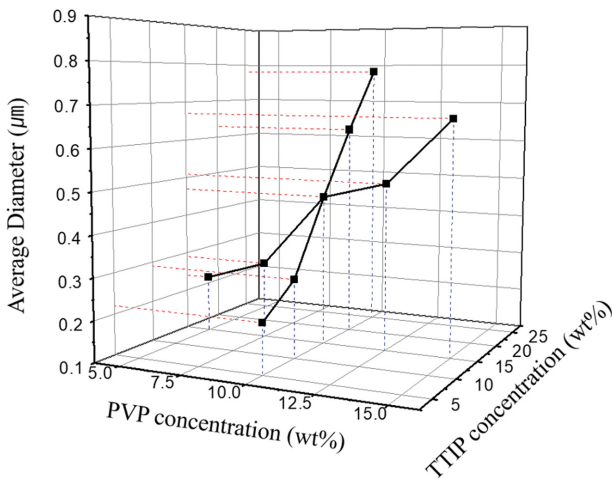


Fig. 8. Average diameter tendency of TiO₂ nanofibers with variation of PVP and TTIP concentrations.

발된 후 제조된 나노섬유 내부에 비 휘발 성분인 PVP 및 TTIP 량이 증가하여 나노섬유의 직경이 증가한 것으로 판단된다. 또한 열처리 후에는 as-spun 나노섬유 내에 존재하는 가연 성분이 기체 상으로 변하여 제거되기 때문에 as-spun 대비 annealed TiO₂ 나노섬유에서 직경이 감소한다. Figure 8은 PVP와 TTIP 농도에 따른 TiO₂ 나노섬유의 평균 직경 변화를 동시에 확인할 수 있도록 3차원 그래프로 표현한 것이다.

Figure 9는 precursor 성분 변수실험에서 기준 precursor 용액인, 10.0 wt% PVP, 15.0 wt% TTIP 및 15.0 wt% ACAC 포함된 EtOH 용액으로 제조된 TiO₂ 나노섬유의 XRD 분석 결과이다. Figure 9(a)와 (b)는 각각 as-spun 및 annealed 시편의 XRD pattern으로 as-spun 시편의 경우에는 결정면에 의한 peak이 전혀 관찰되지 않는 비정질 상태를 보여주고 있으며, annealed 시편의 경우에

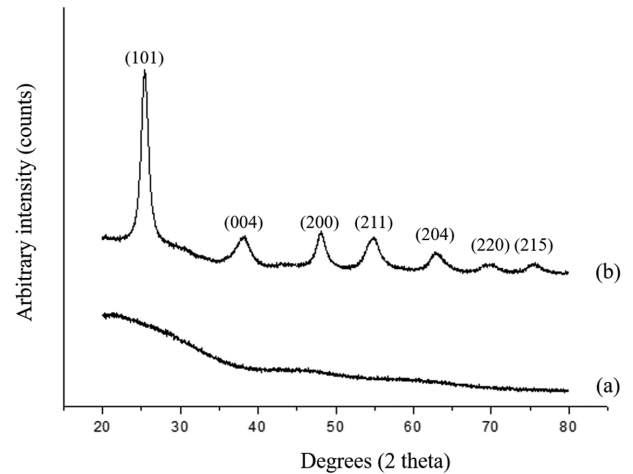


Fig. 9. XRD patterns of TiO₂ nanofibers. (a) as-spun TiO₂ nanofibers, (b) annealed TiO₂ nanofibers.

는 2 theta가 25.48°, 38.42°, 48.11°, 54.89°, 63.13°, 70.17°, 75.21°에서 TiO₂ anatase 상의 (101), (004), (200), (211), (204), (220), (215) 결정면의 peak이 관찰되었다. 또한 anatase 결정립의 크기를 분석하기 위해, Eq. (1)과 같은 Scherrer formula를 이용하였으며, 이때 D_p는 결정립의 크기, λ는 X-ray의 파장, β는 반치전폭 (FWHM, Full Width at Half Maximum), θ는 입사각이다[15].

$$D_p = (0.94 \times \lambda) / (\beta \times \cos\theta) \quad (1)$$

Annealed TiO₂ 나노섬유의 anatase 결정립의 평균 크기는 5.93 nm이고, 이런 결정립은 평균 직경 0.47 μm을 갖는 나노섬유 속에 다양한 결정면 방향으로 배열되어 있음을 알 수 있다.

공정 변수에 따른 TiO₂ 나노섬유의 평균 직경 변화를 관찰하고자, precursor 용액의 주입 속도와 인가 전압을

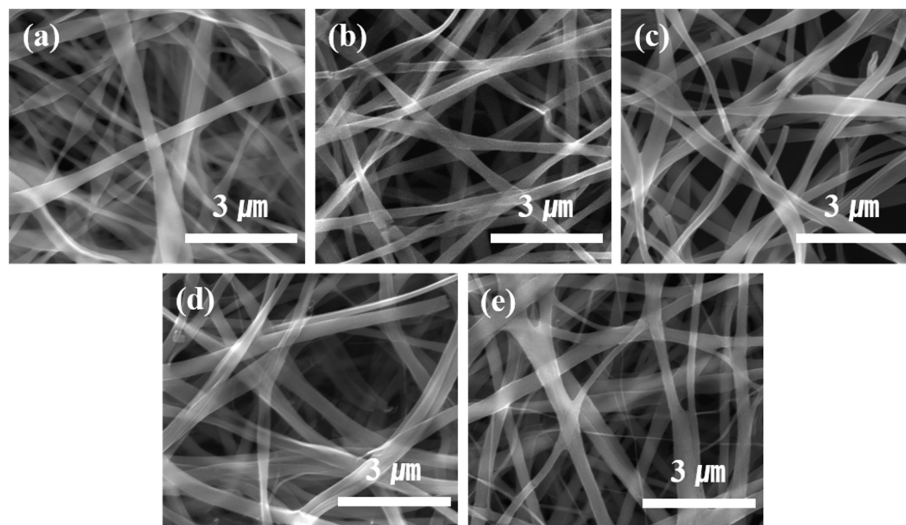


Fig. 10. FE-SEM images of electrospun annealed TiO₂ nanofibers. (a) 0.2 ml/h, (b) 0.4 ml/h, (c) 0.6 ml/h, (d) 0.8 ml/h and (e) 1.0 ml/h.

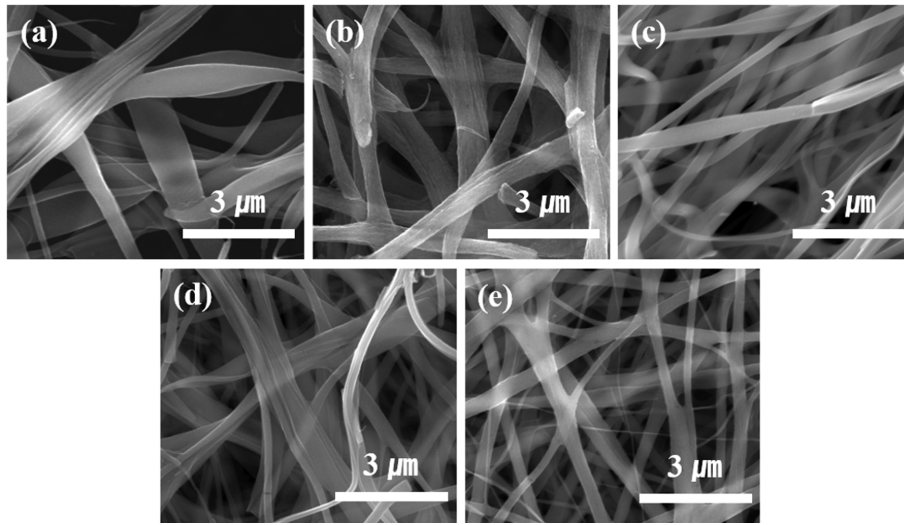


Fig. 11. FE-SEM images of electrospun annealed TiO_2 nanofibers. (a) 10.0 kV, (b) 12.5 kV, (c) 15.0 kV, (d) 17.5 kV and (e) 20.0 kV.

변화시켜 TiO_2 나노섬유를 제조하였다. 이를 위해 기준 precursor 용액, 즉 10.0 wt% PVP, 15.0 wt% TTIP, 60.0 wt% EtOH, 15.0 wt% ACAC를 포함한 precursor 용액을 사용하였다. Figure 10(a), (b), (c), (d), (e)는 precursor 용액의 주입 속도를 각각 0.2 ml/h, 0.4 ml/h, 0.6 ml/h, 0.8 ml/h, 1.0 ml/h로 변화시켜 제조된 나노섬유를 후 얻어진 annealed TiO_2 나노섬유의 FE-SEM 미세구조 사진이다. 그림에서 보여주는 것처럼, 주입 속도의 변화에도 droplet의 발생은 없었으며, 균일한 나노섬유 구조를 얻을 수 있었고, 주입 속도 변화에 따른 급격한 평균 직경의 변화는 관찰되지 않았다. Figure 11(a), (b), (c), (d), (e)은 인가 전압을 10.0 kV, 12.5 kV, 15.0 kV, 17.5 kV, 20.0 kV로 변화시켜 얻어진 나노섬유를 후 얻어진 annealed TiO_2 나노섬유의 FE-SEM 미세구조 사진이며, droplet이 발생하지 않은 균일한 TiO_2 나노섬유 구조를 관찰할 수 있었다. 또한 유의미한 평균 직경의 변화는 관찰되지 않았다. Figure 12는 주입 속도 및 인가 전압과 같은 공정 변수 변화에 따른 annealed TiO_2 나노섬유의 100개의 측정값으로부터 얻어진 평균 직경을 변화를 보여주고 있다. 주입 속도가 0.2 ml/h, 0.4 ml/h, 0.6 ml/h, 0.8 ml/h, 1.0 ml/h로 증가함에 따라 0.38 μm , 0.32 μm , 0.37 μm , 0.40 μm , 0.47 μm 로 평균 직경이 관찰되었고, 인가 전압이 10.0 kV, 12.5 kV, 15.0 kV, 17.5 kV, 20.0 kV로 증가함에 따라 0.44 μm , 0.43 μm , 0.30 μm , 0.32 μm , 0.47 μm 의 평균 직경이 관찰되었고, 유의미한 경향성을 확인할 수 없었다. 본 연구에서 진행된 0.2 ml/h에서 1.0 ml/h의 주입 속도와 10.0 kV에서 20.0 kV의 인가 전압은 노즐 끝에 맺히는 precursor drop이 표면 장력을 극복하고 나노섬유 형태로 전기 방사될 수 있는 허용 범위 내에 속하고 있었으며, 이런 공정 변수 범위 내에서는 나노섬유의 급격한 직경 변화가 관찰되지 않았다. 즉, 주입 속도와

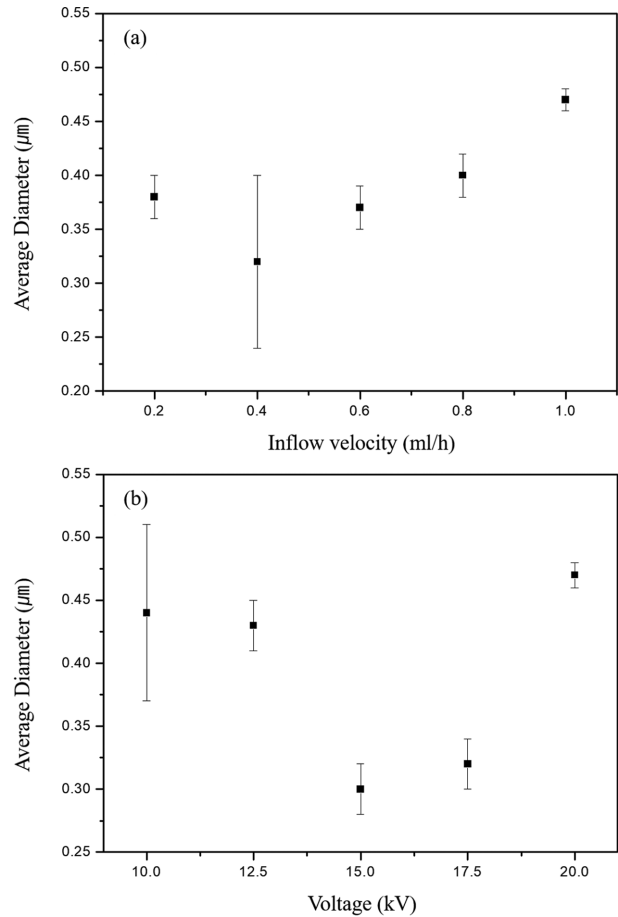


Fig. 12. Average diameter variation of TiO_2 nanofiber with (a) inflow velocity and (b) voltage.

인가 전압과 같은 공정 변수의 변화를 통해서도 TiO_2 나노섬유의 평균 직경을 제어하기는 어려웠고, PVP 농도와 TTIP 농도와 같은 precursor 성분 변수의 변화를 통해 TiO_2 나노섬유의 직경을 제어하기는 매우 용이했다.

4. 결 론

PVP 농도 및 TTIP 농도와 같은 precursor 성분 변수와 주입 속도 및 인가 전압과 공정 변수를 변화시켜 TiO₂ 나노섬유 평균 직경 제어를 시도하였다. 이런 변수들의 제어를 통해 평균 직경이 약 0.22 μm에서 0.78 μm를 갖는 TiO₂ 나노섬유를 제조할 수 있었다. 특히 PVP 농도와 TTIP 농도가 증가함에 따라 나노섬유의 평균 직경이 증가함을 확인하였고, 주입 속도 및 인가 전압과 평균 직경 사이에 유의미한 상관관계는 관찰할 수 없었다. 결국 TiO₂ 나노섬유의 직경 제어를 위해서는 주입 속도 및 인가 전압과 같은 공정 변수보다 PVP 농도 및 TTIP 농도와 같은 precursor 성분 변수를 제어하는 것이 유리함을 알 수 있다. 또한 0.22 μm와 같은 미소 직경의 TiO₂ 나노섬유의 제조는 비 표면적의 증대에 따른 반응 면적 증가를 기대할 수 있으며, 열처리를 통해 anatase 상으로 상전이 함으로써 광촉매 응용 시 특성 향상을 기대할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)의 연구 과제(No. 20181110200070) 및 국토교통부 건설기술연구사업(과제번호: 20SCIP-B146646-03)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] Z. Li, H. Zhang, W. Zheng, W. Wang, H. Huang, C. Wang, A.G. MacDiarmid and Y. Wei, "Highly sensitive and stable humidity nanosensors based on LiCl doped TiO₂ electrospun nanofibers", *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2036.
- [2] T.H. Hwang, W.T. Kim and W.Y. Choi, "Mixed dimensionality with a TiO₂ nanostructure and carbon nanotubes for the photoelectrode in dye-sensitized solar cells", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17 (2017) 4812.
- [3] K.S. Mun, S. Alvarez, M. Sailor and W.Y. Choi, "A stable, label-free optical interferometric biosensor based on TiO₂ nanotube arrays", *ACS Nano.* 4 (2010) 2070.
- [4] A. Kar, K. Raja and M. Misra, "Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications", *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3723.
- [5] J. Wang, J. Polleux, J. Lim and B. Dunn, "Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles", *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 14925.
- [6] L. Tsui, T. Homma and G. Zangari, "Photocurrent conversion in anodized TiO₂ nanotube arrays: Effect of the water content in anodizing solutions", *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 6979.
- [7] L. Zou, Y. Luo, M. Hooper and E. Hu, "Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst", *Chem. Eng. Process.* 45 (2006) 959.
- [8] J.S. Dalton, P. Janes, N. Janes, K.R. Hallam, J.A. Nicholson and G.C. Allen, "Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: A spectroscopic approach", *Acta. U. Carol. Med.* 45 (2001) 8.
- [9] G.S. Entürk, E.I. Vovk, V.I. Zaikovskii, Z. Say, A.M. Bukhtiyarov and E. Ozensoy, "SO_x uptake and release properties of TiO₂/Al₂O₃ and BaO/TiO₂/Al₂O₃ mixed oxide systems as NO_x storage materials", *Catal. Today* 184 (2012) 54.
- [10] J. Lyu, L. Zhu and C. Burda, "Considerations to improve adsorption and photocatalysis of low concentration air pollutants on TiO₂", *Catal. Today* 225 (2014) 24.
- [11] J. Doshi and D.H. Renker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers", *J. Electrostatics* 35 (1995) 151.
- [12] S.H. Tan, R. Inai, M. Kotaki and S. Ramakrishna, "Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process", *Polymer.* 46 (2005) 6128.
- [13] M. Mohammadian and A. Haghi, "Systematic parameter study for nano-fiber fabrication via electrospinning process", *Bulg. Chem. Commun.* 46 (2014) 545.
- [14] D. Li and Y. Xia, "Fabrication of titania nanofibers by electrospinning", *Nano. Lett.* 3 (2003) 555.
- [15] Y. Ibrahim, E. Hussein, M. Zagho, G. Abdo and A. Elzatahry, "Melt electrospinning designs for nanofiber fabrication for different applications", *Int. J. Mol. Sci.* 20 (2019) 1.
- [16] C.G. Lee, K.H. Na, W.T. Kim, D.C. Park, W.H. Yang and W.Y. Choi, "TiO₂/ZnO nanofibers prepared by electrospinning and their photocatalytic degradation of methylene blue compared with TiO₂ nanofibers", *Appl. Sci-Basel* 9 (2019) 3404.
- [17] S. Kandal, M. Singh and D. Sud, "Studies on TiO₂/ZnO photocatalysed degradation of lignin", *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 412.
- [18] B. Tryba, A. Morawski, M. Inagaki and M. Toyoda, "The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H₂O₂ on TiO₂, Fe-TiO₂ and Fe-C-TiO₂ photocatalysts", *Appl. Catal. B-Environ.* 63 (2006) 215.
- [19] M. Phanikrishna, V. Durga and M. Subrahmanyam, "Photocatalytic degradation of isoproturon herbicide over TiO₂/Al-MCM-41 composite systems using solar light", *Chemosphere.* 72 (2008) 644.
- [20] G. Colón, M. Maicu, M. Hidalgo and J. Navío, "Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity", *Appl. Catal. B-Environ.* 67 (2006) 41.