

# TiO<sub>2</sub>계 나노섬유의 제조 및 응용

장기혁 · 윤영일 · 남영식 · 박원호

## 1. 무기계 나노섬유의 연구동향

최근 유기물을 이용한 초극세 섬유의 제조 및 응용과 관련하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 나노 크기의 재료들은 형태학적인 특성 때문에 의료용 소재, 촉매 및 센서 소재 등을 비롯한 다양한 분야에서 신제품으로 응용되고 있다. 이러한 나노크기의 섬유를 가장 용이하게 그리고 대량으로 제조할 수 있는 방법으로 전기방사(electrospinning) 방식이<sup>1</sup> 있는데 이에 대한 관심과 연구가 활발하게 이루어짐에 따라 다양한 고분자들이 나노섬유로 제조되고 방사조건 및 방사구의 개량을 통해서 그 잠재적 활용 분야도 점차 확대되고 있는 추세이다.<sup>2,3</sup> 하지만 현재까지 보고된 무기계 나노섬유에 대한 연구는 미미하며 무기물의 고강도와 내열성, 내화학성 등 뛰어난 특성들에도 불구하고 무기계 섬유로의 전개는 미약하다. 또한 유기-무기 복합 나노섬유는 유기물과 무기물이 서로 섞이지 않는 점 외에 여러 가지 제조상에 어려움이 많아서 아직까지는 기능성 무기입자의 생성 및 첨가

에 의해 만들어진 나노섬유가 거의 대부분이다.

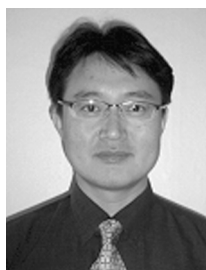
지금까지 보고된 무기 나노섬유의 제조방법으로는 고분자를 첨가한 전기방사법이 대부분이며 이를 이용하여 섬유로 제조하기 위해서는 고분자의 구조 및 분자량, 용액의 농도, 점도, 휘발성 등의 재료적 인자와 전압, 방사거리, 방사유량 등의 공정인자를 복합적으로 조절해야 한다. 이러한 재료인자 및 공정인자와 나노섬유의 구조 및 물성 간의 상관관계에 관한 체계적인 연구 검토가 필요하다.<sup>4</sup>

대표적인 무기계 나노섬유로는 실리카계 나노섬유가 있다.<sup>5,6</sup> 실리카 섬유는 낮은 열전도율과 열팽창계수를 갖고 내열성이 우수하며 기계적 물성도 우수하기 때문에 많이 응용되고 있다. 특히 전구체로 쓰이는 TEOS(tetraethylorthosilicate)는 실리콘 수지 제조공정에서 부산물로 얻을 수 있고 가격이 싸며 다루기 쉽기 때문에 더 응용가치가 있다. 이 밖에도 무기나노섬유를 제조하기 위하여 졸-겔(sol-gel) 공정으로 적당한 점도를 가지는 금속알콕사이드 용액으로부터 섬유를 제조하며 이렇게 만들어진 겔 상의 섬유를 600~800 °C로 열처리하



장기혁

2007 충남대학교 의류학과(학사)  
2007~ 충남대학교 섬유공학과(석사과정)  
현재



남영식

1990 서울대학교 섬유공학과(학사)  
1992 서울대학교 섬유공학과(석사)  
2004 충남대학교 섬유공학과(박사)  
1992~ (주)삼양사 중앙연구소 선임연구원  
2000  
2000~ (주)HUVIS 제2연구소 책임연구원  
2005  
2006~ (주)금오텍 연구소 수석연구원  
2007  
2006~ 충남대학교 BK21 사업단 계약교수  
현재



윤영일

2007 충남대학교 섬유공학과(학사)  
2007~ 충남대학교 섬유공학과(석사과정)  
현재



박원호

1985 서울대학교 섬유공학과(학사)  
1987 서울대학교 섬유공학과(석사)  
1993 서울대학교 섬유공학과(박사)  
1996~ 미국 University of Massachusetts at  
1997 Amherst 고분자공학과(Post-Doc.)  
1993~ 금오공과대학교 고분자공학과 전임강사,  
1999 조교수, 부교수  
1999~ 충남대학교 바이오응용화학부 유기소재·  
현재 섬유시스템전공 부교수, 교수

## Fabrication and Application of TiO<sub>2</sub>-Based Nanofibers

충남대학교 바이오응용화학부 유기소재·섬유시스템전공(Ki Hyuk Jang, Young Il Yoon, Young Sik Nam, and Won Ho Park, Department of Advanced Organic Materials and Textile System, Chung Nam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea) e-mail: parkwh@cnu.ac.kr

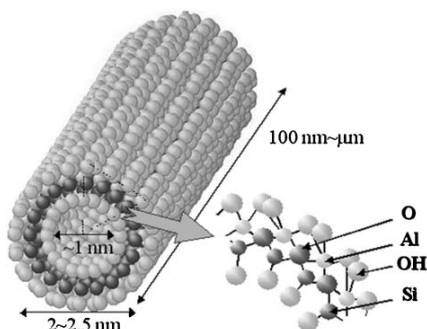
면 무기 나노섬유를 얻을 수 있다.  $\text{SiO}_2$ 계,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 계,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 계 및  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 계 등의 섬유와  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$  ( $\text{M}=\text{Si, Ti, Zr or Sn}$ ) 등의 다결정 섬유는 이러한 방법으로 제조된다. 이때 알콕사이드 용액 내에서 가수분해와 중축합반응이 계속 진행되므로 시간에 따라 용액의 점도를 조절하여 섬유를 제조하는 것이 중요하다.

졸-겔법은 고순도의 무기계 나노섬유를 제조할 수 있는 장점이 있지만 제조 시 뛰어난 물성을 갖게 하거나 소결과정을 통해 다공성 섬유의 제조를 용이하게 하기 위해 **표 1**과 같이 고분자와 블렌드하여 섬유화하는 연구 또한 많이 이루어지고 있다. 이러한 방법은 유-무기의 복합체로서 서로의 단점을 보완해 주는 역할을 한다.

이와 같은 두 가지 방법 말고도 무기물 자체의 반응성을 이용한 합성을 통한 무기 나노섬유제조 방법이 있다. **그림 1**은 imogolite [ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]란 무기물을 합성하여 나노섬유로 얻은 것으로 표현

**표 1.** Ceramic Metal Oxide Fibers Prepared by High Temperature Calcinations of Electrospun Organic-Inorganic Composite Nanofibers<sup>7</sup>

| Precursor electrospun nanofibers                                                      | Ceramic metal oxide nanofibers |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Aluminum di- <i>sec</i> -butoxide ethylacetoacetate/acidic $\text{H}_2\text{O}$ /EtOH | Aluminum oxide                 |
| Cobalt acetate/nickel acetate/poly (vinyl acetate)                                    | Nickel cobaltite               |
| Cobalt acetate/poly (vinyl acetate)                                                   | Cobalt oxide                   |
| Copper acetate/poly (vinyl acetate)                                                   | Copper oxide                   |
| Magnesium titanate/poly (vinyl acetate)                                               | Magnesium titanate             |
| Nickel acetate/poly (vinyl acetate)                                                   | Nickel oxide                   |
| Nickel acetate/zinc acetate/poly (vinyl acetate)                                      | Nickel oxide/zinc oxide        |
| Nickel titanate/poly (vinyl acetate)                                                  | Nickel titanate                |
| Niobium oxide/poly (vinyl acetate)                                                    | Niobium oxide                  |
| Palladium acetate/polycarbonate                                                       | Palladium oxide                |
| Ruthenium-doped titanium dioxide/poly (vinyl acetate)                                 | Ruthenium-doped $\text{TiO}_2$ |
| Titanium tetraisopropoxide/poly (vinyl pyrrolidone)                                   | Polycrystalline $\text{TiO}_2$ |
| Zirconium oxychloride/poly (vinyl acetate)                                            | Zirconium oxide                |
| Zinc acetate/poly (vinyl acetate)                                                     | Zinc oxide                     |
| Vanadium sol/poly (vinyl acetate)                                                     | Vanadium pentoxide             |



**그림 1.** Schematic representation of structure of imogolite nanofiber.<sup>9</sup>

의 기능성기의 pH에 따른 특성변화를 이용하여 고분자의 개질 및 합성이 가능하다는 장점이 있다.<sup>8</sup>

또한 특정 고분자(PMMA)와 복합화된 imogolite 무기 나노섬유는 물성 측정 결과, 기존 고분자 섬유의 물성을 현저히 증가시켜주는 것으로 나타나 보강 재료로의 전개가 가능할 것으로 기대된다.<sup>10</sup> 이밖에도  $\text{CdWO}_4$ 의 습열처리(hydrothermal treatment)에 의한 합성으로 나노섬유를 제조하여 self-assembly 특성을 이용하는 등 무기물의 합성을 통한 섬유의 제조 연구 또한 활발히 이루어지고 있다.<sup>11</sup>

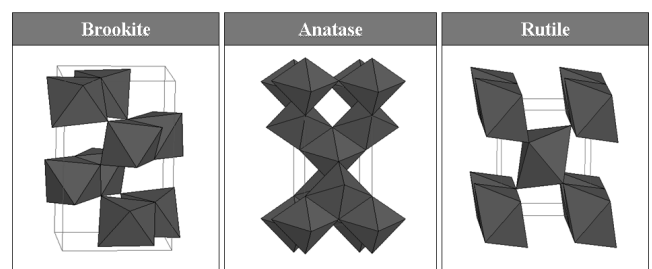
뛰어난 특성을 가지고 있는 여러 가지 무기물 중에서도  $\text{TiO}_2$ 는 물리화학적으로 안정하며 내열성, 생체적합성, 광촉매 특성 등을 가지고 있어 나노섬유로의 응용에도 많은 관심을 받고 있다.<sup>12-14</sup> 순수  $\text{TiO}_2$  무기계 나노섬유를 제조하기 위해서는 위에서 언급한 졸-겔 공정을 이용하여야 한다.<sup>15</sup> 하지만 현재까지는  $\text{TiO}_2$  단독으로 나노섬유를 제조하기에는 물성저하나 제조상에 어려움이 많아 유기 고분자를 바인더(binder)나 겔화제(gelator)로 첨가하여  $\text{TiO}_2$  나노섬유를 제조하는 연구가 진행 중이다.  $\text{TiO}_2$  졸의 겔화시간(gel time)을 적당히 조절하거나  $\text{TiO}_2$  단독으로 전기방사하여 섬유를 제조하거나 다른 생체적합성 고분자를 복합방사하여 기계적인 강도를 증가시키는 등의 연구들이 이루어지고 있다. 본 총설에서는  $\text{TiO}_2$ 계 나노섬유의 제조방법 및 특성에 대해 서술하고 나아가 응용범위를 살펴보고자 한다.

## 2. $\text{TiO}_2$ 의 구조 및 특성

$\text{TiO}_2$ 는 이미 플라스틱, 도료, 고무, 제지 등의 실생활에 널리 적용되고 있는 중요한 무기화합물로 한 국가의 경제 발전도를 1인당  $\text{TiO}_2$  사용량으로 비교하기도 한다. 이와 같이 많이 쓰이는  $\text{TiO}_2$ 는 결정구조에 따라 **그림 2**와 같이 brookite, anatase, rutile의 3가지 결정상으로 구분된다.

결정학적으로 anatase 상과 rutile 상은  $\text{TiO}_2$  정방정계의 결정구조를 나타내고 brookite 상은 사방정계의 결정구조를 가지면서 Ti 이온과 산소원자와의 결합방식에 따라 각기 다른 결정상 및 물리화학적 특성을 갖는다.<sup>17</sup>

Anatase 상이나 rutile 상의  $\text{TiO}_2$ 는 상호 대칭적인 구조에 있는 산소와 결합하는 반면 준안정상인 brookite 상  $\text{TiO}_2$ 는 비대칭적인 구조의 산소원자와 결합하는 결정구조를 갖는다.<sup>18,19</sup> 이중 광촉매 특성은 rutile 상보다 anatase 상  $\text{TiO}_2$ 에서 효과적인 것으로 보고되고 있고 상대적으로 brookite 상의 제조가 어렵기 때문에 이의 제조나 응용에 대한 연구는 미미하다.  $\text{TiO}_2$ 는 물리화학적으로 매우 안정하고, 광에 대한 차폐력이 높아서 백색안료로 주로 많이 사용되고 있다. 또



**그림 2.** Crystalline structures(rutile, anatase, and brookite) of  $\text{TiO}_2$ .<sup>16</sup>

한 굴절률이 높아서 고굴절률의 세라믹스에도 많이 이용되고 있다.

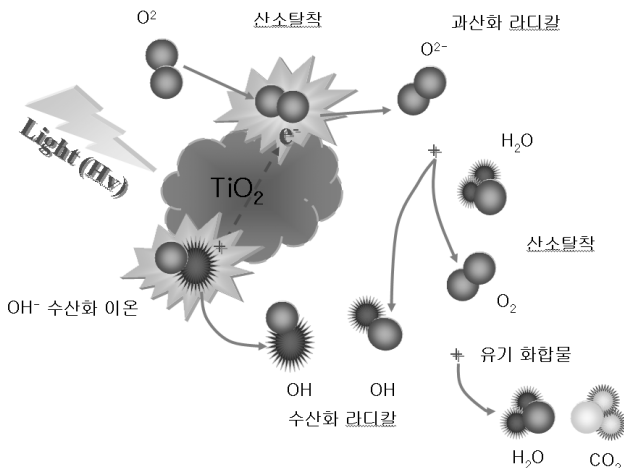
TiO<sub>2</sub>의 가장 큰 특성은 광촉매 특성과 초친수성이다. 광촉매란 광화학과 촉매가 결합된 의미로 빛에너지에 의하여 활성을 나타내는 촉매를 의미한다. 즉, 빛에너지를 TiO<sub>2</sub>에 조사하면 빛에너지를 흡수한 촉매가 활성을 나타내어 유기물들을 산화 또는 환원시키는 역할을 하게 된다.<sup>21</sup>

광촉매의 메커니즘은 **그림 3**과 같이 TiO<sub>2</sub>가 고유한 bandgap energy (E<sub>g</sub>)와 같거나 보다 큰 에너지(300–400 nm)를 받게 되면, valence band(VB)의 전자(e<sup>-</sup>)가 여기되어 conduction band(CB)로 전이되고, valence band(VB)에는 정공(h<sup>+</sup>)이 생성되어 표면으로 이동 후 OH radical(·OH) 및 superoxide radical(O<sup>2-</sup>·)이 생성된다. 이때 생성된 ·OH이 유기화합물이나 바이러스 등을 산화분해함으로써 광촉매 기능을 발휘한다.<sup>22</sup> TiO<sub>2</sub>의 결정구조 중 anatase형은 3.2 eV에 해당되는 파장(380 nm) 이하, rutile형에서는 3.0 eV에 해당되는 415 nm 이하의 파장이 여기 광이 된다. 이 정공과 전자가 TiO<sub>2</sub> 표면에 확산 이동하여 표면에 흡착되어 있는 물질과 반응하며 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 VOC(volatile organic compounds)를 CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O로 분해하고, 세균 등을 제거하기 때문에 공기청정기나 에어컨 등에 활용되고, 건물 내벽이나 수조, 유리 등에 코팅하여 사용하기도 한다.<sup>23,24</sup> TiO<sub>2</sub>의 광촉매 효율은 anatase형이 가장 높으며, 제품에 적용 시에는 분체로서 직접 사용하기도 하며 코팅 효율 등의 목적으로 졸-겔법에 의한 졸 제품을 많이 이용하기도 한다.

또한 여기 전자(excited electron, e<sup>-</sup>CB)를 이용하여 전기를 만들기도 하는데 TiO<sub>2</sub> 박막에 금속을 올리고 TiO<sub>2</sub>에 빛에너지를 조사하면 전자가 금속으로 이동하고, 금속은 전자의 흐름을 만들어 전기가 발생하는 방식으로 태양전지에 이용되기도 한다. 최근에는 분체에 금속 코팅을 하여 물속에서와 같은 방식으로 물을 전기분해하는 방법이 개발되어 실용화를 검토 중에 있다.

빛 에너지중 380 nm이하의 파장(anatase인 경우)이 전자 여기 에너지로 흡수됨을 이용하여 자외선 차단효과를 나타낼 수도 있는데, 특히 단파장 중에 자외선 영역에서의 에너지 흡수가 매우 높아서 자외선 차단효과를 볼 수 있다.

TiO<sub>2</sub>의 초친수성은 다른 물질들이 전기적인 특징, 즉 극성 용매와 극성 물질간의 결합특성과는 약간 다른 점이 있다. 물분자를 라디칼과 산소이온으로 분해하기 때문에 TiO<sub>2</sub>의 접촉각은 0°에 가깝게 된



**그림 3.** Photocatalytic process of TiO<sub>2</sub>.<sup>20</sup>

다. 따라서 물방울이 TiO<sub>2</sub> 표면에서는 방울로 맺히지 못하고 얇은 막으로 TiO<sub>2</sub> 표면을 덮게 된다. 김서림은 물체의 표면온도가 공기온도보다 낮을 때 공기 중의 수증기가 이슬점 이하의 조건이 되는 물체의 표면에서 아주 작은 물방울로 맺히는 현상인데, TiO<sub>2</sub>의 초친수적 특성이 이런 작은 물방울이 맺히지 못하게 하는 것이다. 이런 원리를 이용하여 김서림 방지제 등에 이용되고 있다.

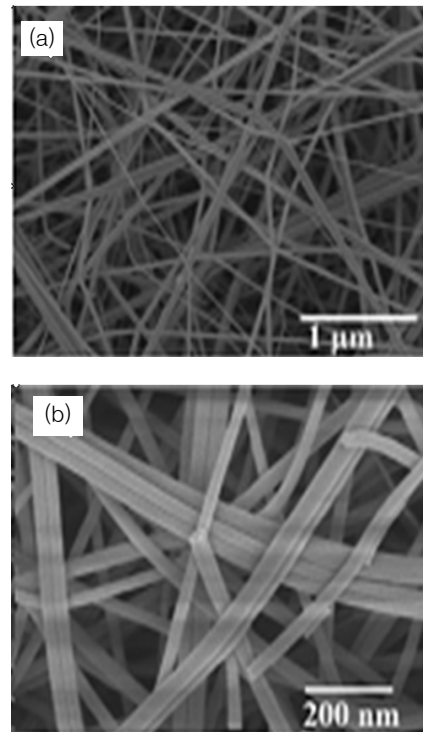
### 3. TiO<sub>2</sub>계 나노섬유의 제조 및 특성

TiO<sub>2</sub>계 나노섬유의 제조방법은 어떠한 복합재료를 사용하느냐에 따라서 여러 가지 방법이 있다. TiO<sub>2</sub>계 복합재료를 사용하는 전기방사법은 TiO<sub>2</sub> 단독이 가지고 있는 장점을 살리기 위해, 다른 유기물 또는 무기물을 첨가하여 제조된 용액을 전기방사법을 사용하여 일정한 섬유 직경과 물성을 가지는 섬유 집합체를 형성시키는데 그 목적이 있다.

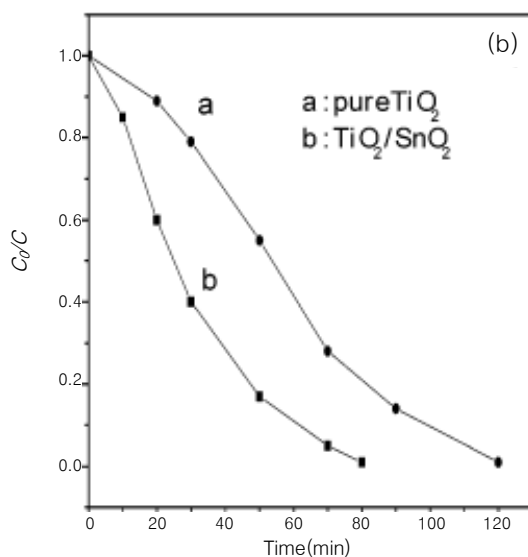
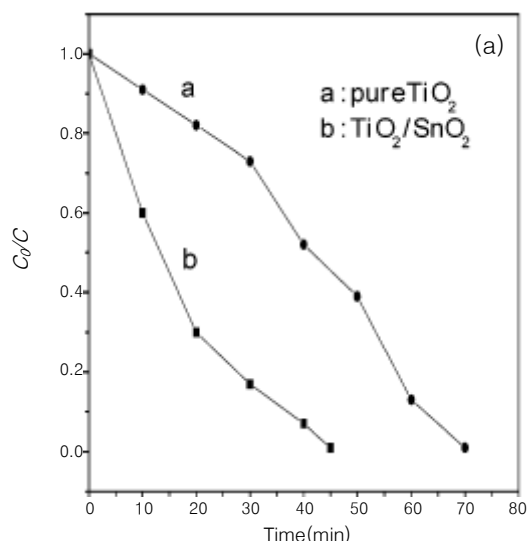
#### 3.1 소결을 이용한 방법

TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 나노섬유는 고효율 이성분계 광촉매를 제조하는 분야에 이용되고 있다.<sup>25</sup> **그림 4**는 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 나노섬유를 500 °C에서 소결시켜 수십 나노 크기의 직경을 갖는 나노섬유를 제조한 모습이다. 제조된 나노섬유의 광촉매로서의 뛰어난 효과는 **그림 5**에서 rhodamine-B(RhB) 염료의 변화를 통해서 확인하였다.

위와 비슷한 예로 고분자 바인더에 은을 첨가하여 전기방사법으로 제조한 후 소결시킨 TiO<sub>2</sub>/Ag 나노섬유 역시 광촉매로 사용될 수 있으며 또한 항균과 같은 위생관련 분야 등에 접목이 가능하다.<sup>26</sup> 또 다른 TiO<sub>2</sub> 나노섬유의 제조방법으로 PVA를 사용하여 전기방사 과정을 거쳐 얻어지는 유기-무기 하이브리드 나노섬유인 poly(vinyl alco-



**그림 4.** Typical SEM images of the electrospun bicomponent TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanofibers calcined at 500 °C.



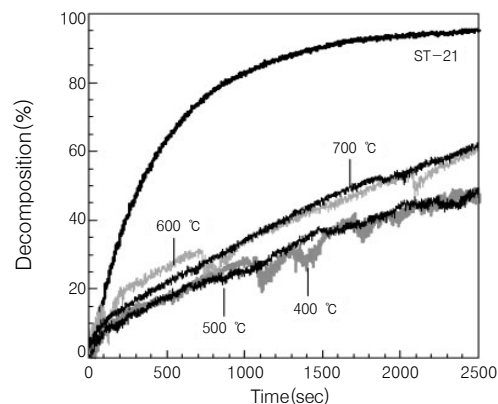
**그림 5.** (a) Concentration changes of RhB dye and (b) TOC changes as a function of irradiation time under UV light with different nanofibrous photocatalysts.

hol) (PVA)-titanium lactate (TL) 하이브리드 나노섬유를 제조하는 방법이 있다. 이는 전기방사된 섬유를 400~700 °C에서 소결하고 400~600 °C까지 열처리를 통하여 섬유의 직경이 약 300 nm인 anatase형의 TiO<sub>2</sub> 나노섬유를 제조하는 것이다. **그림 6**에서는 상업적으로 이용되고 있는 TiO<sub>2</sub> 나노입자와 섬유로 만들어진 TiO<sub>2</sub>의 광촉매로서의 효과를 비교하여 나타내었다.<sup>27</sup>

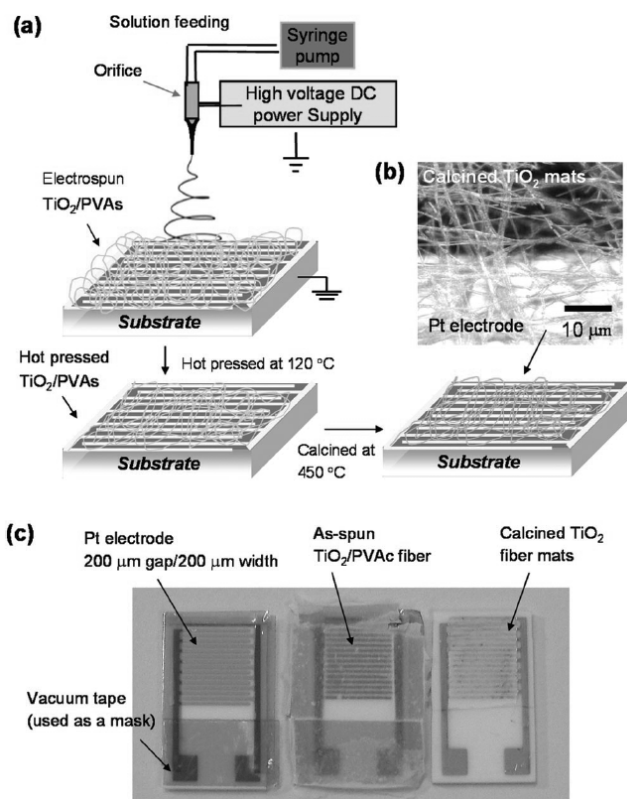
광촉매 효과 이외에 또 다른 TiO<sub>2</sub> 특성 중 센서로서의 효과를 이용한 것으로 **그림 7**과 같이 Pt 전극 어레이에 직접 전기방사하여 TiO<sub>2</sub>/poly(vinyl acetate) 복합섬유를 제조하고 이렇게 얻어진 TiO<sub>2</sub> 나노섬유를 **그림 8**에서 나타낸 것과 같이 NO<sub>2</sub> 센서로서 용도 전개한 결과도 있다.<sup>28</sup>

### 3.2 졸-겔(Sol-Gel)을 이용한 방법

지난 30여 년간 졸-겔 공정 관련 연구는 괄목할 만한 성장을 거듭해 왔으며 특히 졸-겔 공정의 각 단계에 관한 연구가 미세한 부분이



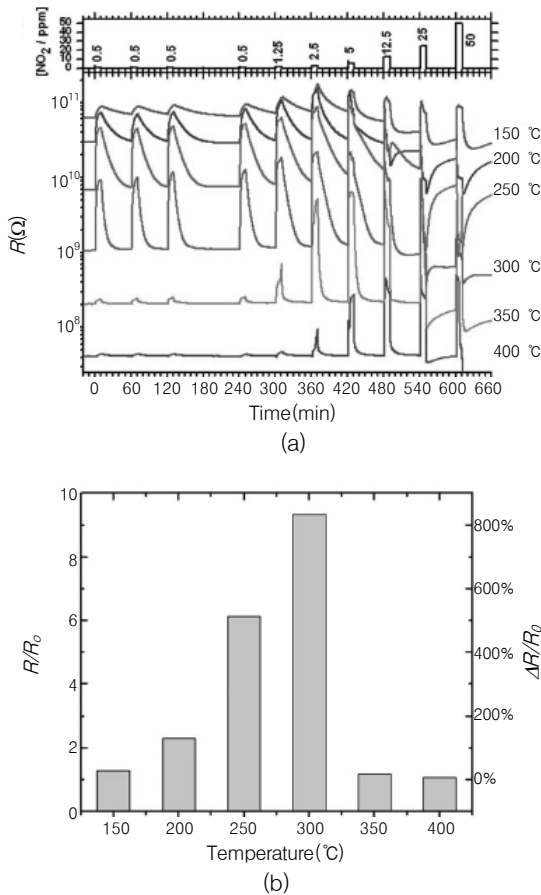
**그림 6.** Effect of irradiation time of white light upon the photocatalytic decomposition rate of methylene blue for the TiO<sub>2</sub> nanofibers obtained from PVA-TL hybrid nanofibers at various calcination temperatures and commercially available TiO<sub>2</sub> nanoparticles (ST-21).



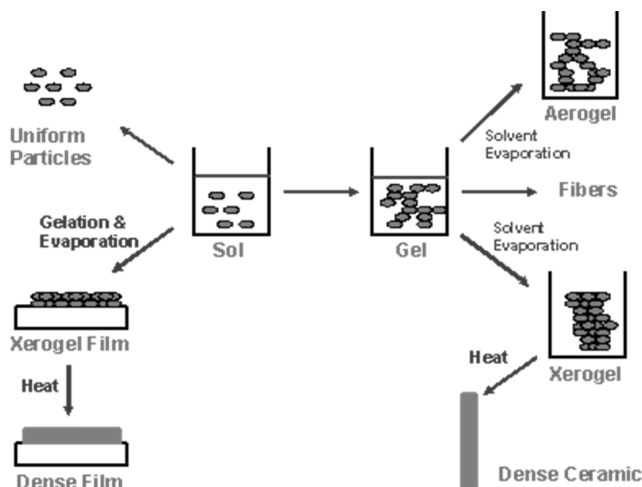
**그림 7.** (a) Schematic diagram of the processing steps used to fabricate TiO<sub>2</sub> nanofiber mats on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates with interdigitated Pt electrode arrays. (b) Scanning confocal laser micrograph of a calcined TiO<sub>2</sub> nanofiber mat on top of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate (dark region) and Pt electrode (bright region). (c) Optical micrographs of gas sensor test devices (10~15 mm) with TiO<sub>2</sub> nanofiber mats after different processing steps.

지 수행되어 기술적 응용의 토대가 마련되었다.<sup>29</sup> 졸-겔 공정을 이용하여 이전의 세라믹 제조 공정은 일반적으로 1,200 °C 이상에서 소결하기 때문에 유기-무기 복합체를 만드는데 어려움이 많았다. 이러한 단점을 극복하기 위해 낮은 온도에서 투명한 유기-무기 복합체를 얻기 위해 집중적으로 개발되어 온 것이 바로 졸-겔 공정이다.<sup>30</sup>

또한 Ormosil(organically modified silicates)과 기타 유기-무기 복합체의 출현은 졸-겔 공정의 전환점이 되었으며 많은 산업적 응용이 가능하게 되었다. 일반적으로 유기 고분자는 무게가 가볍고 유연성 및 인성(toughness)을 보유하고 있으며 성형성이 우수한 반면에,



**그림 8.** (a) The resistance response during cyclic exposure to 10 min pulses with increasing concentrations of  $\text{NO}_2$  mixed in dry air at various operating temperatures. (b) Sensitivity versus temperature histogram upon exposure to 500 ppb  $\text{NO}_2$  in dry air.  $R_0$  designates the baseline resistance in dry air.



**그림 9.** Applications of Sol-Gel method.

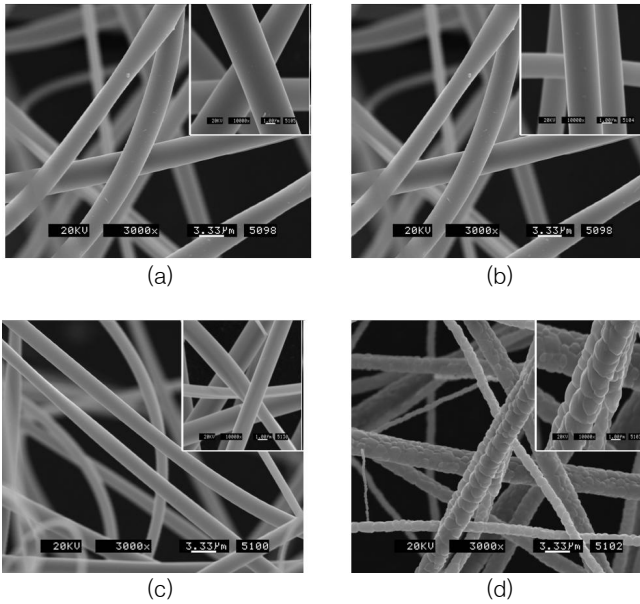
유리나 실리카겔, 금속 알콕사이드로부터 유도된 세라믹 재료는 탄성, 표면 경도 등의 기계적 물성, 내열성, 투명성 등이 우수하기 때문에 이들을 조합하여 가공성이 우수하면서도 탁월한 물성을 나타내는 새로운 소재 창출에 많은 연구가 이루어지고 있다.

졸-겔법의 메커니즘은 금속 알콕사이드( $\text{M(OR)}_4$ ) 혹은 금속염의 가수분해와 축합반응을 이용해서 유리나 세라믹을 합성하는 기술로 **그림 9**와 같은 과정으로 나타낼 수 있다.

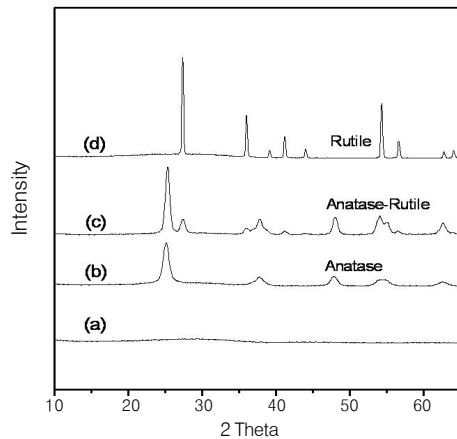
졸-겔 법의 장점으로 높은 원료로부터 높은 균질도(분자 단위의 혼합), 높은 순도(쉬운 정제 및 외부 불순물 혼입 방지)를 가지며 제조 온도가 낮기 때문에 에너지 절약, 증발손실 감소, 대기오염 감소, 용기와의 반응방지 및 상분리가 가능하다는 것이다. 그러나 반면에 졸-겔법은 겔 단위체 제조 과정에서 용매의 증발에 따른 수축으로 인하여 성형품의 재현성이 떨어지고 건조과정 중 발생하는 모세관압에 의하여 표면에 미세 균열이 발생하게 된다. 또한 잔여의 히드록시기와 탄소가 존재하며 인체에 해로운 유기용매의 사용과 반응이 길다는 단점을 가지고 있다. 최근의 졸-겔 연구는 적용의 다양성, 유기-무기 하이브리드 구성의 증가, monolith의 단점을 보완할 수 있는 박막의 제조 등의 경향을 보이고 있다. 상업적인 응용 측면에서도 초기에는 순수한 산화물계가 주로 이용되었으나 최근에는 유기-무기 하이브리드 시스템이 중요한 응용분야가 되었다. 현재에 졸-겔 공정의 가장 중요한 상업적 응용 제품은 광학제품으로서 각종 코팅제품과 반도체 콜로이드를 합성한 광축매 분야이며 세라믹 섬유, 산화분말, 에어로겔(aerogel) 및 spin-on-glass 등도 실용화 과정에 있는 분야로 언급되고 있다.

졸-겔법을 이용하여  $\text{TiO}_2$  섬유를 제조하는데 있어서 전기방사법이 사용되었다. 반응시간에 따라 졸 용액의 무게감소가 큰 폭으로 일어나며 숙성시간이 길어짐에 따라 비드상의 섬유가 만들어진다. 적절한 반응 및 숙성시간에 따라 연속상의 섬유를 얻을 수 있으며 졸 용액의 무게감소가 과다할 경우는 농도가 너무 높아 섬유화가 불가능하다. 적절히 조절된 졸 용액을 이용하여 전기방사 후 열처리 온도에 따른  $\text{TiO}_2$  섬유의 결정변화를 분석하기 위해서 250, 600, 1,300 °C에서 각각 3시간 동안 열처리한 결과와 전기방사 직후의  $\text{TiO}_2$  섬유를 SEM 관찰한 결과를 **그림 10**에 나타내었다.<sup>31</sup> 방사 직후의 표면은 부드럽고 균일하였으며 마찬가지로 250, 600 °C에서 열처리한  $\text{TiO}_2$  섬유의 표면도 균일한 것을 확인할 수 있었다. 하지만 1,300 °C에서 3시간 열처리한  $\text{TiO}_2$  섬유의 표면은 변화가 확인되었다. 1,300 °C에서 열처리한  $\text{TiO}_2$  섬유표면의 변형은 결정구조의 급격한 변화와 관계가 있으며, 열처리 과정 중 표면적을 최소화하기 위해 결정입자들이 응집되었음을 의미한다. **그림 11**은 열처리 조건에 따른  $\text{TiO}_2$  섬유의 XRD 패턴을 나타내었다. **그림 11(a)**에서 알 수 있듯이 전기방사 직후의  $\text{TiO}_2$  섬유는 무정형 상태이다. 하지만 250 °C에서 열처리한  $\text{TiO}_2$  섬유는 순수한 anatase 결정구조를 나타내었다. 열처리 온도가 점점 증가함에 따라서 anatase 결정구조와 rutile 결정구조가 혼합되어 나타나다가 600 °C에서 열처리 시는 rutile 결정구조만 나타났다.

유기 고분자 바인더를 사용하여  $\text{TiO}_2$  섬유를 제조 시 유기 고분자를 제거하기 위해서 450 °C 이상의 온도에서 소결과정을 거쳐야 유기 고분자를 제거할 수가 있다. **그림 11**에서는 고분자를 제거할 수 있는 온도조건에서는 anatase 결정구조와 rutile 결정구조가 혼합되어 있음을 확인하였고, 기존의  $\text{TiO}_2$  섬유의 제조방법으로는 순수한 anatase 결정구조를 가지는  $\text{TiO}_2$  섬유의 제조가 불가능하였다. 하지만 고분자



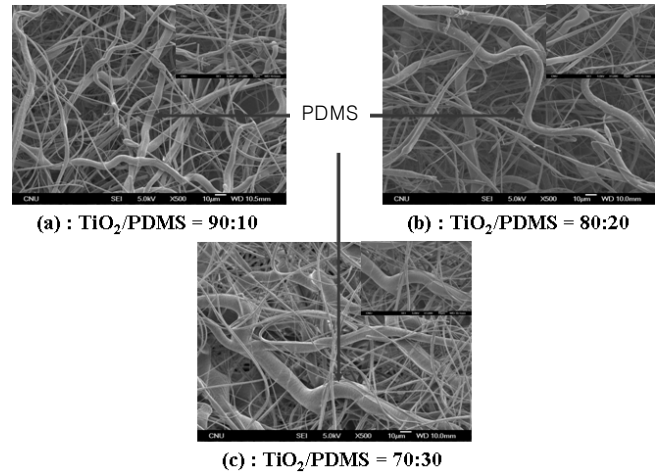
**그림 10.** SEM images of  $\text{TiO}_2$  fibers : (a) Untreated, (b) 250 °C 3 h, (c) 600 °C 3 h, and (d) 1,300 °C 3 h.



**그림 11.** XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  fibers heat-treated at different heat-treated temperature : (a) Untreated, (b) 250 °C 3 h, (c) 600 °C 3 h, and (d) 1,300 °C 3 h.

바인더를 사용하지 않고  $\text{TiO}_2$  섬유를 제조하였을 경우 저온(250 °C)에서도 순수한 anatase 결정구조를 가지는  $\text{TiO}_2$  섬유를 제조할 수 있었다.<sup>31</sup>

전기방사를 통해서 제조된  $\text{TiO}_2$  나노섬유 웹은 여러 가지 장점에도 불구하고 물성적인 측면에서 매우 약하기 때문에 그 응용에 상당한 제약이 따른다. 따라서  $\text{TiO}_2$  섬유의 물성을 향상시키기 위해  $\text{TiO}_2$ /PDMS 복합섬유를 제조하였다.<sup>32</sup>  $\text{TiO}_2$ /PDMS는  $\text{TiO}_2$  졸 용액과 PDMS 졸 용액을 각각 제조하여 복합 전기방사 방법을 이용하여  $\text{TiO}_2$ /PDMS 복합섬유를 제조하였다.  $\text{TiO}_2$ /PDMS 복합섬유에서 두 성분의 조성비에 따른 물성변화를 관찰하기 위해서  $\text{TiO}_2$ /PDMS = 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30 3가지 조성비를 가지는  $\text{TiO}_2$ /PDMS 복합섬유를 **그림 12**와 같이 제조하였고  $\text{TiO}_2$ 를 anatase 결정구조로 만들기 위해서 250 °C에서 3시간 동안 열처리를 하였다.  $\text{TiO}_2$ /PDMS 복합섬유는 PDMS 성분이 가지고 있는 Si-O 결합에 기인한 열안정성 때문에 열처리에 의해서도 변형이 일어나지 않고  $\text{TiO}_2$ /PDMS



**그림 12.** SEM images of  $\text{TiO}_2$ /PDMS composite fibers.

**표 2.** Tensile Properties of  $\text{TiO}_2$ /PDMS Composite Fiber

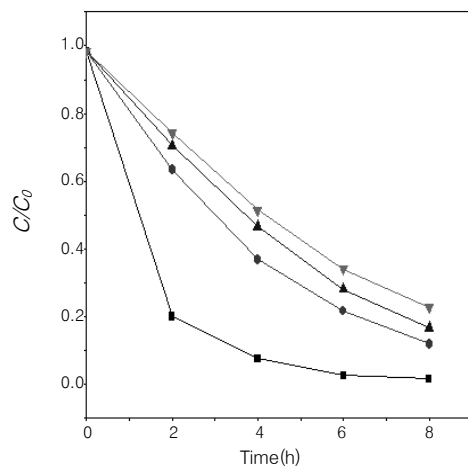
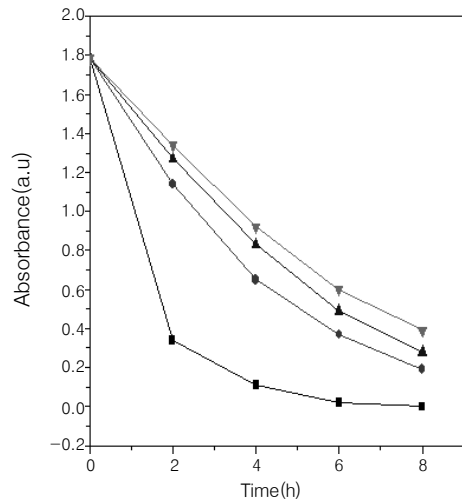
|                               | Stress<br>(kgf/mm <sup>2</sup> ) | Elongation<br>(%) | Tensile modulus<br>(kgf/mm <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------------------------------|
| $\text{TiO}_2$ only           | —                                | —                 | —                                         |
| $\text{TiO}_2$ /PDMS<br>90/10 | 0.013±0.002                      | 2.7±0.3           | 0.81±0.07                                 |
| $\text{TiO}_2$ /PDMS<br>80/20 | 0.015±0.002                      | 3.0±0.5           | 0.90±0.18                                 |
| $\text{TiO}_2$ /PDMS<br>70/30 | 0.023±0.005                      | 2.6±0.2           | 1.18±0.34                                 |

복합섬유 구조를 유지하였다.  $\text{TiO}_2$ /PDMS=90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 3가지 조성비에 따른 인장실험을 실시하였고 그 결과를 **표 2**에 나타내었다. 인장실험 결과 PDMS 성분의 조성비가 증가할수록  $\text{TiO}_2$ /PDMS 복합섬유의 물성이 개선됨을 확인할 수 있었다. 순수  $\text{TiO}_2$  섬유인 경우 웹 형태를 유지하지 못할 만큼 물성이 취약하여 인장실험이 불가능하였다. 하지만 PDMS 성분을 10% 첨가한 경우에는 PDMS 성분이 지지체의 역할을 하였기 때문에  $\text{TiO}_2$ /PDMS 복합섬유가 웹 형태를 유지하였다.

순수한  $\text{TiO}_2$  섬유와  $\text{TiO}_2$ /PDMS 복합섬유(90 : 10, 80 : 20, 70 : 30)를 254 nm의 UV에 2~8시간 조사한 후의 가시자외선 분광스펙트럼의 변화를 살펴본 결과, 전체적으로 UV 조사시간이 길어질수록 MB(methylene blue)의 최대 흡수피크인 668 nm가 점점 감소함을 볼 수 있었다. 하지만 순수  $\text{TiO}_2$  섬유인 경우 감소가 가장 많았으며 PDMS 성분의 조성비가 증가할수록 MB의 최대 흡수피크의 감소폭은 점점 줄어들었다. **그림 13**은 각각의 시료들의 UV 조사시간에 따른 흡광도 변화와 MB의 농도변화를 나타내었다. UV 조사시간에 따른 흡광도 변화와 MB의 농도변화는 조성비에 따른 MB의 최대 흡수피크의 감소폭의 변화와 일치하는 경향을 보인다. 이와 같이  $\text{TiO}_2$ /PDMS 복합섬유의 물성 개선과 열처리에 따른 특성을 분석하였으며 산업적인 활용 가능성을 확인하였다.

#### 4. $\text{TiO}_2$ 나노섬유의 응용 및 전망

$\text{TiO}_2$ (이산화 티타늄)는 특유의 여러 가지 특성이 잘 알려져 있으



■ 순수 TiO<sub>2</sub> ● 90 : 10 ▲ 80 : 20 ▼ 70 : 30

그림 13. Photocatalytic degradation of methylene blue.

며 이 중 광촉매 기능이나 자외선 차단기능을 활용하여 여러 가지 첨가제, 특히 섬유나 도료 및 화장품의 중요한 성분으로 많이 사용되고 있다. 하지만 아직까지 TiO<sub>2</sub>는 단독으로 사용된 경우는 거의 없고 대부분 수지에 첨가제로 투입되거나 대상물의 표면에 도포되어 기능을 수행하기 때문에 본래 TiO<sub>2</sub>가 가진 기능을 완벽하게 발휘하지 못하고 있다. 광촉매 기능을 수행하기 위해서는 광원과 접촉할 수 있는 표면에 TiO<sub>2</sub>가 많이 존재하여야 하는데 수지에 첨가하는 경우는 일부분만 표면에 존재하므로 투입량에 비해 효율이 떨어진다. 또한 대상물의 표면에 도포하는 경우는 여러 가지 바인더를 사용하여 접착력을 향상시키지만 이 또한 내구성 및 효율의 측면에서는 바람직하지 못한 방법이다.

TiO<sub>2</sub>를 섬유화할 경우는 이러한 문제점들을 개선할 수 있어서 TiO<sub>2</sub>가 가지고 있는 여러 가지 기능을 완벽하게 발휘할 수 있을 것이다. 그러나 아직 TiO<sub>2</sub>를 섬유상으로 제조하여 제품으로 응용되는 사례는 그리 많지 않다. 현재 상업적으로 적용된 것은 일본 데이진(帝人)사에서 광촉매 활성을 가지는 TiO<sub>2</sub> 나노섬유를 개발하였으며 전기방사법과 소결법으로 TiO<sub>2</sub> 미립자에 비해 광촉매 활성이 높은 직경이 약 200 nm인 TiO<sub>2</sub> 나노섬유를 제조하였다고 알려져 있다.<sup>33</sup> 이와 같이 TiO<sub>2</sub>를 섬유화 특히 직경을 미세하게 만든 나노섬유로 제조할 경우 효율은 더

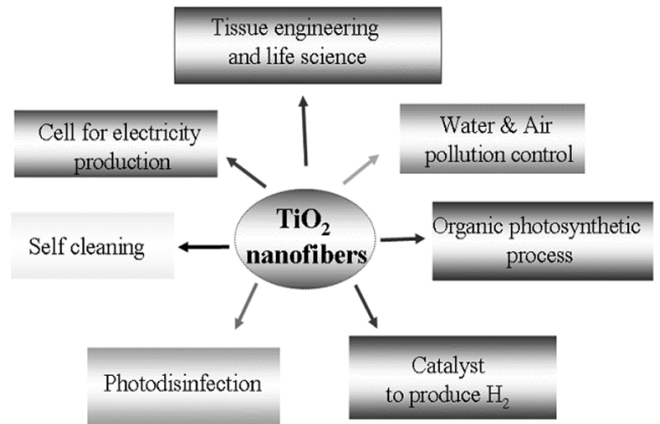


그림 14. Application of TiO<sub>2</sub> Nanofibers.

욱 증가할 것이며 응용할 수 있는 분야는 매우 광범위할 것이다. 아직까지는 광촉매 여과재에 사용되는 TiO<sub>2</sub>는 모두 분말형태로 첨가하여 섬유상으로 제조한 제품이 응용되고 있지만 TiO<sub>2</sub> 자체를 섬유화하는 방법에 대한 활발한 연구가 이루어지고 있기 때문에 TiO<sub>2</sub>의 나노섬유로의 응용은 조만간 더욱 활성화될 것으로 기대된다.

또한 TiO<sub>2</sub>의 생체친화적 특성을 이용하여 의료용에 사용되는 조직 공학용 제품을 비롯하여 공기 오염도를 측정할 수 있는 센서 및 오염물질 제거필터, 기타 TiO<sub>2</sub>의 나노 복합섬유 제품 및 나노 박막의 태양열 전지로의 응용 등 나노섬유로서의 이점을 활용하여 여러 분야에 응용이 가능할 것으로 판단된다(그림 14).

## 참고문헌

1. S. G. Lee, S. S. Choi, and C. W. Joo, *J. Korean Fiber Soc.*, **39**, 1 (2002).
2. D. Li and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **16**, 1151 (2004).
3. Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, *Comp. Sci. Tech.*, **63**, 2223 (2003).
4. D. Li and Y. Xia, *Nano Lett.*, **3**, 555 (2003).
5. M. Numata, C. Li, A. H. Bae, K. Kaneko, K. Sakurai, and S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **24**, 4655 (2005).
6. J. Kameoka, S. S. Verbridge, H. Liu, D. A. Czaplewski, and H. G. Craighead, *Nano Lett.*, **4**, 2105 (2004).
7. H. W. Kim, J. H. Song, and H. E. Kim, *J. Biomed. Mater. Res.*, **79A**, 698 (2006).
8. I. S. Chronakis, *J. Mater. Proc. Tech.*, **167**, 283 (2005).
9. J. Karube, *Clays Clay Miner.*, **46**, 583 (1998).
10. K. Yamamoto, H. Otsuka, S. I. Wada, D. W. Sohn, and A. Takahara, *Soft Matter*, **1**, 372 (2005).
11. K. Yamamoto, H. Otsuka, A. Takahara, and S. I. Wada, *J. Adhesion*, **78**, 591 (2002).
12. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Gratzel, *Nature*, **395**, 583 (1998).
13. A. Wold, *Chem. Mater.*, **5**, 280 (1993).

14. I. Hayakawa, Y. Iwamoto, K. Kikuta, and S. Hirano, *Sens. Actuators. B*, **62**, 55 (2000).
15. H. J. Jeon, S. C. Yi, and S. G. Oh, *Biomaterials*, **24**, 4921 (2003).
16. <http://ruby.colorado.edu/~smyth>.
17. S. J. Kim, N. H. Lee, K. Lee, and C. J. Choi, *J. Korean Ceramic Soc.*, **42**, 461 (2005).
18. X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo–Antonia, and F. Pedraza, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **26**, 1279 (2001).
19. H. Zhang and J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2073 (1998).
20. <http://www.nanoin.com>.
21. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
22. W. Y. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1011 (2003).
23. K. W. Kim, E. H. Lee, Y. J. Kim, M. H. Lee, K. H. Kim, and D. W. Shin, *J. Photochemistry*, **159**, 301 (2003).
24. M. H. Gu and S. J. Choung, *J. KAPPA*, **8**, 58 (1992).
25. Z. Liu, D. D. Sun, P. Guo, and J. O. Leckie, *Nano Lett.*, **7**, 1081 (2007).
26. M. Jin, X. Zhang, S. Nishimoto, Z. Liu, D. A. Tryk, A. V. Emeline, T. Murakami, and A. Fujishima, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 658 (2007).
27. K. Nakane, K. Yasuda, T. Ogihara, N. Ogata, and S. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1232 (2007).
28. I. D. Kim, A. Rothschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo, and H. L. Tuller, *Nano Lett.*, **6**, 2009 (2006).
29. H. J. Jung and J. H. Jung, *한국과학기술연구원보고서* (1989).
30. J. Zarzycki, *J. So-Gel Sci. Tech.*, **8**, 17 (1997).
31. W. K. Son, D. Cho, and W. H. Park, *Nanotechnology*, **17**, 439 (2006).
32. Y. B. Kim and W. H. Park, unpublished data.
33. <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/>.