

SiO₂ 나노입자가 분산된 TiO₂ 나노섬유의 제작 및 광촉매 특성 분석

최광일^{*,**} · 이우형^{*} · 백수웅^{*} · 송진호^{*} · 이석호^{*} · 임철현^{*,†}

^{*}(재)녹색에너지연구원
530-400 전라남도 목포시 삼향천로 177
^{**}전남대학교 신소재공학부
500-757 광주광역시 북구 용봉로 77
(2014년 2월 25일 접수, 2014년 5월 22일 수정본 접수, 2014년 5월 25일 채택)

Fabrication and Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanofibers Dispersed with Silica Nanoparticles

Kwang-Il Choi^{*,**}, Woohyoung Lee^{*}, Su-Wung Beak^{*}, Jinho Song^{*}, Sukho Lee^{*} and Cheolhyun Lim^{*,†}

^{*}Green energy institute, 177 Samhyangcheon-ro, Mokpo-si, Chonnam 530-400, Korea
^{**}School of Materials Science & Engineering, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 25 February 2014; Received in revised form 22 May 2014; accepted 25 May 2014)

요 약

본 연구에서는 전구체 각각의 독립제어가 가능한 이성분계 금속산화물을 얻기 위해 졸-겔법으로 합성한 실리카 나노입자를 TiO₂ 전구체와 교반시켜 전기방사법을 이용하여 실리카가 고르게 분산된 TiO₂ 나노섬유를 성공적으로 제작하였다. 제작된 나노섬유는 FE-SEM, XRD, EDS를 이용해 구조적 특성분석과 UV-VIS, 광촉매 반응기를 통해 광촉매 특성 분석을 하였다. 그 결과, 실리카가 분산된 TiO₂ 나노섬유는 실리카가 분산되지 않은 TiO₂ 나노섬유 보다 광촉매 효율이 10% 가량 향상되었다. 이는 실리카 나노입자가 첨가됨으로써 TiO₂가 흡수하지 못하는 380-440 nm 가시광선 영역을 흡수하여 광학적 특성 향상되었으며 Ti와 Si 두 금속산화물간에 Brønsted acid site가 생성되어 OH 라디칼을 증가시킴으로써 광조사에 의해 여기된 전자를 잡아 재결합 손실을 억제하는 역할을 하여 화학적 특성이 개선되어 광촉매 효율이 증가되었을 것으로 사료된다.

Abstract – In this study, we suggest a facile method to control conditions of single component independently when preparing consisting two-component metal oxides nanofiber by simply dispersing nanoparticles in precursor solution. The well dispersed SiO₂ nanoparticles in TiO₂ nanofibers were successfully synthesized through a simple electrospinning process. The as-synthesized nanofibers were investigated via FE-SEM, XRD and EDS for structural studies, furthermore, the analysis of UV-VIS and photocatalytic activity were carried out for demonstrate the effect of SiO₂ nanoparticles dispersed in TiO₂ nanofibers. As a result, TiO₂ nanofibers dispersed with SiO₂ nanoparticles have enhanced photocatalytic activity than that of TiO₂ nanofibers only. In this strategy, the introduction of SiO₂ nanoparticles in TiO₂ nanofibers were attribute to enlarge absorption in the visible region (380–440 nm). Additionally, Brønsted acid sites generated in each metal oxide of Ti and Si increase OH radicals efficiently as well as it limit recombination loss by holding photogenerated electrons for high efficient photocatalytic activity.

Key words: Electrospinning, Nanofiber, Photocatalytic, Dye-Sensitized Solar Cell

1. 서 론

광촉매 반응에 대한 최근 연구 동향은 크게 물을 분해하여 수소와 산소를 생성시킴으로써 차세대 청정에너지 얻고자 하는 에너지 측면

과 화학반응을 촉진시켜 물질을 합성하거나 물이나 공기 중의 유기 화합물을 산화 분해시키는 환경적 측면 두 가지로 나눌 수 있다[1]. 특히 두 번째는 최근 산업기술의 발달과 함께 사용되고 있는 유기 화합물로 인해 대기, 수질, 토양, 해양 등에서 발생하고 있는 심각한 환경문제를 해결할 수 있는 열쇠로 보인다. 광촉매 재료로 사용되는 대표적인 물질로는 TiO₂(anatase), TiO₂(rutile), ZnO, CdS, ZrO₂, SnO₂, V₂O₃, WO₃ 등과 Perovskite 결정 구조인 복합금속산화물 SrTiO₃ 등이 있으며 반응 조건과 활성 정도를 비교하였을 때 광촉매 활성도가 가장 좋은 물질은 TiO₂이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chlim@gei.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

대표적인 광촉매 물질인 TiO_2 는 저렴한 비용과 높은 광안정성, 낮은 독성, 높은 내화학적 그리고 3.0~3.2 eV의 넓은 밴드갭을 갖고 있기 때문에 광촉매, 광감응제, 광전극 등으로 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 TiO_2 는 밴드갭 에너지가 약 3.2 eV로 비교적 크기 때문에 태양광의 약 5% 정도인 자외선 부근의 빛(파장, $\lambda < 380 \text{ nm}$)만이 광촉매 반응에 이용된다는 점과 입자형태로서 비표면적이 낮고 액상 반응 후 분리하기 힘들며, 반응 시 입자들간의 뭉침 현상으로 광활성 효율을 떨어트리는 문제점이 있다[2]. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 TiO_2 를 SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , MoO_3 등 여러 물질과 합성하여 이성분계 산화물을 제작함으로써 TiO_2 가 지닌 3.2 eV의 밴드갭 에너지를 줄임으로써 가시광선 영역의 흡수를 향상시킬 수 있다[1].

일반적으로 전기방사법은 용매에 용융 및 합성이 가능한 모든 고분자 재료라면 쉽게 나노섬유를 제작할 수 있으며, 유연성 및 높은 비표면적 때문에 여과용 필터나 전도성 광섬유뿐만 아니라 생화학 방어의복분야, 의학분야 등 다양한 응용 분야에 적용되고 있다[2]. 하지만 이성분계 금속산화물의 나노섬유 합성 시, 각각의 전구체를 균일하게 교반한 단일합성 용액을 출발원료로 사용하므로 각각의 단일성분의 독립 제어가 쉽지 않다[3-5]. 따라서 본 연구에서는 각각의 성분을 독립적으로 제어가 가능한 이성분계 복합전구체를 제조하기 위해 졸-겔법으로 합성한 실리카 나노입자를 TiO_2 전구체와 교반시켜 독립제어가 가능한 이성분계 금속산화물을 제작하고자 하였고 합성한 전기방사용액을 통해 실리카가 비교적 고르게 분산된 TiO_2 나노섬유를 성공적으로 제작하였다[3, 6]. 제작된 나노섬유는 FE-SEM, XRD, EDS를 이용해 구조적 특성분석과 UV-VIS, 광촉매 반응기를 통해 광촉매 특성 분석을 하였다[7]. 그 결과, 실리카가 분산된 TiO_2 나노섬유는 실리카가 분산되지 않은 TiO_2 나노섬유 보다 10% 가량 광촉매 효율이 향상되었다.

2. 실험

2-1. 실리카 나노입자 제조

실리카 나노입자를 만들기 위해 우선 Ethyl Alcohol(99.0%, 184 mL Sigma-Aldrich) 용매에 Tetraethyl orthosilicate(TEOS, 99%, 6.88 mL Sigma-Aldrich)와 D.I water 34.4 mL, Ammonium Hydroxide(26%, 4.96 mL Daejung)를 혼합한 후 200 rpm 속도로 6시간 동안 교반시켰다. 그 후 콜로이드 용액상태의 실리카 입자를 원심 분리에 의해 분리하기 위해 Ethanol로 세정한 후 원심분리기(Hanil-Combi 514R)를 통해 세정과 원심분리를 3회 반복하였다. 그리고 원심분리를 통해 얻어진 실리카 분말은 후속실험을 위해 80 °C에서 24시간 동안 건조시켰다[3,4].

2-2. 전기방사를 이용한 나노섬유 제작

나노섬유를 제작할 때 이용된 전기방사 기술은 용매에 용융 및 혼합이 가능한 모든 고분자 재료라면 나노섬유를 쉽게 제조할 수 있으며 얻어진 나노섬유는 유연하고, 부피에 대한 표면적이 매우 크며, 나노섬유 간의 미세한 기공 크기를 쉽게 조절할 수 있어 다양한 응용 분야에 적용되고 있다[8]. 전기방사 용액은 먼저 Ethyl Alcohol(99.0%, 35 g, Daejung)에 Polyvinylpyrrolidone(PVP K=90, average Mw~90,000, 5 g, Wako)을 넣어 12.5 wt% PVP solution을 제조하고, Ethyl Alcohol(99.0%, 20 mL, Daejung)에 Titanium(IV) tert-butoxide (TBOT, 7 mL, Sigma-Aldrich)와 Hydrochloric Acid(26%, 0.2 mL, Daejung)를 혼합하여 TiO_2 solution을 제조하였다. 이렇게 얻어진 PVP solution과 TiO_2 solution을 각각 충분히 교반시켜 완전히 용해되면, 두 solution을 혼합하여 2시간 동안 교반시켰다[6,9-10]. 그리고 200 nm 실리카 나노입자를 1 g을 넣고 초음파 세척기로 30분 동안 분산시켜 최종 전기방사용액을 제조하였다[3]. 그 후 방사용액 5 mL를 Syringe에 주

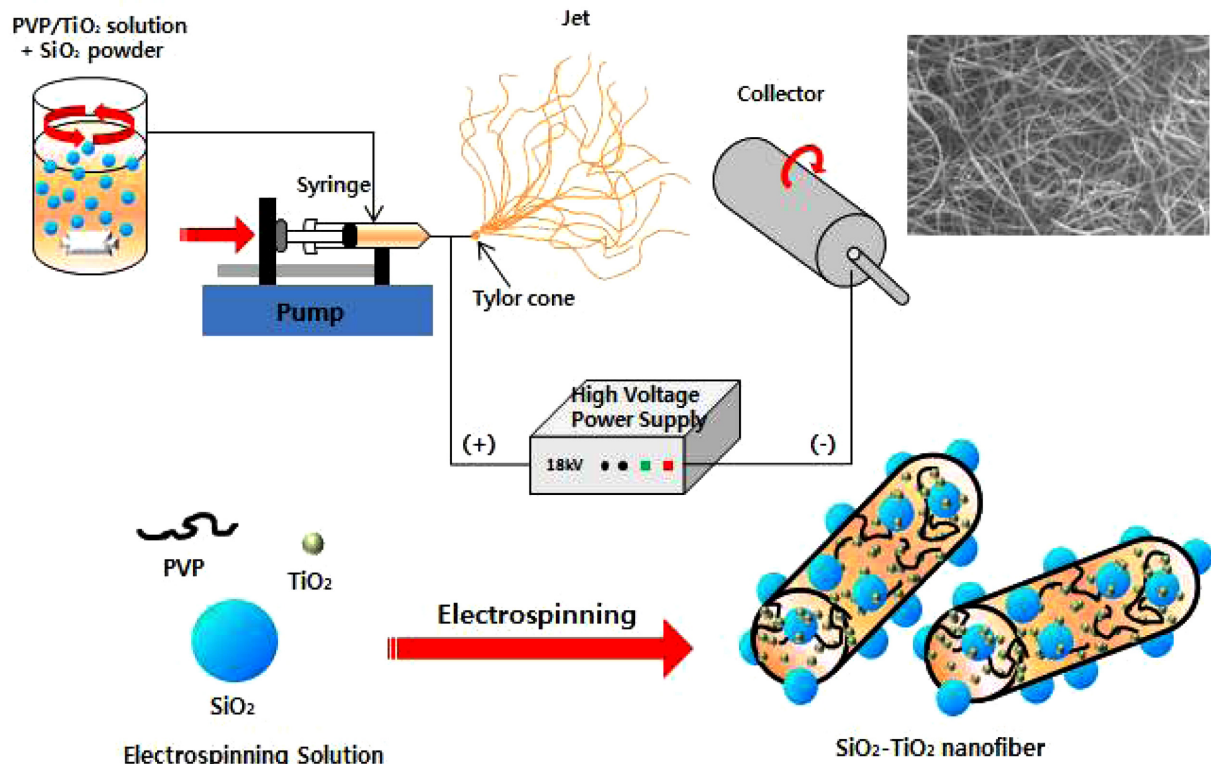


Fig. 1. Schematic illustration of the Preparation of SiO_2 embedded TiO_2 Nanofiber.

입하여 고전압 직류발생장치(High Voltage Power Supply, HM120-60K-SR-MR, ZEFA)와 Syringe pump(KD Scientific-200 series)를 사용하여 전기방사 하였다. 이 때, 방사용액 주입속도는 100 uL/min, 인가전압은 18 kV, 팁과 방사판과의 거리는 15 cm로 고정하였다[6]. Fig. 1은 전기방사로 SiO₂ 나노입자가 분산된 TiO₂ 나노섬유를 만드는 과정을 나타내는 개략도이다.

2-3. 분석

광촉매 활성도를 평가하기 위해 우선 TiO₂(TBOT 5,7,9 mL) 나노섬유와 SiO₂ 나노입자가 분산된 TiO₂ 나노섬유(TBOT 7 mL)를 450 °C에서 2시간 소성시켜 시료를 준비하였다. 그리고 5.0×10⁻⁵M 농도의 Rhodamine B dye(RhB, Junsei) 용액(500 mL)을 제조하고 나노섬유 시료를 각각 0.5 g씩 첨가하여 광촉매 활성도 평가 실험을 하였다. 이때 광촉매 반응기는 30 °C, 300 rpm으로 유지하고 UV 램프(18 W, F8T5/BLB, 315~400 nm Sankyo Denki) 4 EA를 사용하였다. 그리고 시료를 광조사 30분 전부터 광조사 후 1시간까지 매 10분 간격으로 분취하여 UVIS spectrometer(UV-2600, Shimadzu) 553 nm 파장에서 RhB의 농도변화를 측정하였다[6,10-11].

TBOT 함유량과 실리카 나노입자 첨가 유·무에 따라 전기방사로 제작된 TiO₂ 나노섬유의 구조를 분석하기 위해 주사전자현미경(FE-SEM; JEOL, JSM-7500F)으로 측정하였으며, EDS를 이용한 표면원소분석을 통해 시료의 실리카 나노입자의 유·무와 함유량을 확인하였다. 그리고 XRD(RU-200B, Cu Kα(λ=1.5405Å, Rigaku)를 통해 TiO₂의 결정구조의 상변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 TBOT 함유량과 실리카 나노입자 첨가에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 제조된 TiO₂의 주 피크들은 아나타제 상(JCPDS card no.00-021-1272)과 일치하였다. 아나타제(101)면의 대표 회절각인 2θ=25.2를 자세히 살펴보면 TBOT 함유량이 증가할수록 피크가 좌측으로 shift되고 intensity가 감소하였다가 실리카 나노입자를 첨가함으로써 피크가 다시 우측으로 shift되고 intensity도 다시 증가함을 알 수 있다. TBOT 함유량의 증가에 따라 피크가 shift되고 intensity가 감소한 이유는 가수분해 시간이 길어져 충분한 결정화가 이뤄지지 않아 열처리 후 상전이가 일어났기 때문이다. 그리

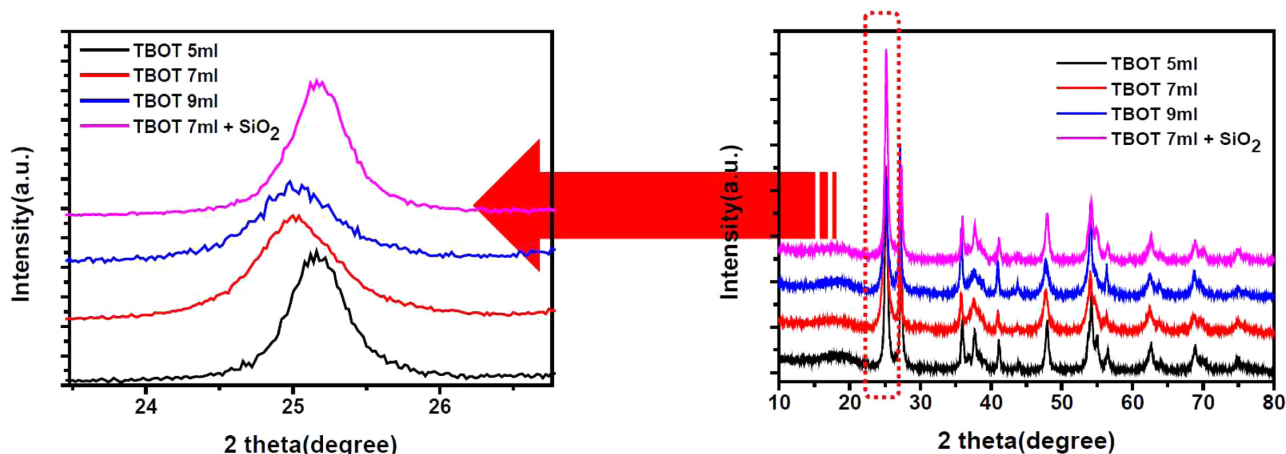


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ nanofibers fabricated with different amounts of TBOT.

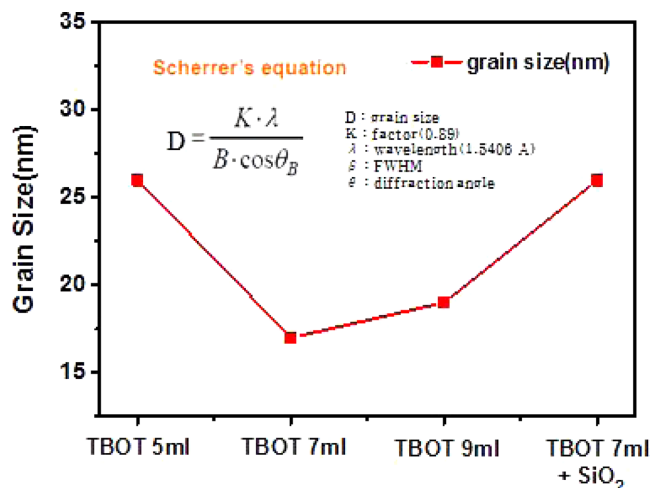


Fig. 3. Grain size distribution with different amount of TBOT.

고 실리카 나노입자를 첨가함으로써 주 피크로 다시 이동하고 intensity가 증가한 이유는 실리카 나노입자가 TiO₂ 입자 및 분자의 이동을 방해하고 열적으로 안정한 상태로 유지하여 상전이 되는 것을 억제하였기 때문이다[2,9,12].

Fig. 3은 TiO₂의 XRD 피크값(2θ=25.2°)으로부터 Scherrer 방정식($D = K\lambda / \beta \cos\theta$)에 의해 얻어진 시료들의 평균 결정립의 크기를 추정 한 그래프이다. Scherrer 방정식에서 D는 평균 입자 크기, K는 형상 인자(0.89), λ는 입사 X선의 파장(1.5406Å), β는 반치폭(FWHM), 그리고 θ는 최대 피크에서의 회절각이다. XRD 주 피크의 반치폭 값은 Origin(ver.8.5.1)을 이용하여 구하였다. 일반적으로 결정립 크기가 작을수록 비표면적이 커지므로 광촉매 반응에서는 결정 크기가 작을수록 유리하다[6,13]. Scherrer 방정식을 통해 구한 결정립의 크기는 각각 26 nm(TBOT 5 mL), 17 nm(TBOT 7 mL) 그리고 18 nm(TBOT 9 mL)로 TBOT 양이 증가할수록 결정립 크기가 감소하다가 TBOT 7 mL에서 유지되었다. 이를 통해 이 실험에 사용된 TBOT의 최적화 양이 7 mL임을 알 수 있었고 여기에 실리카 나노입자를 첨가해 실험을 수행하였다.

Fig. 4의 (a-c)는 TBOT의 함유량에 따른 그리고 (d)는 TBOT 7 mL에 실리카 나노입자를 분산시켜 전기방사한 TiO₂ 나노섬유의 FE-SEM 이미지를 각각 나타내었다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 TBOT 함

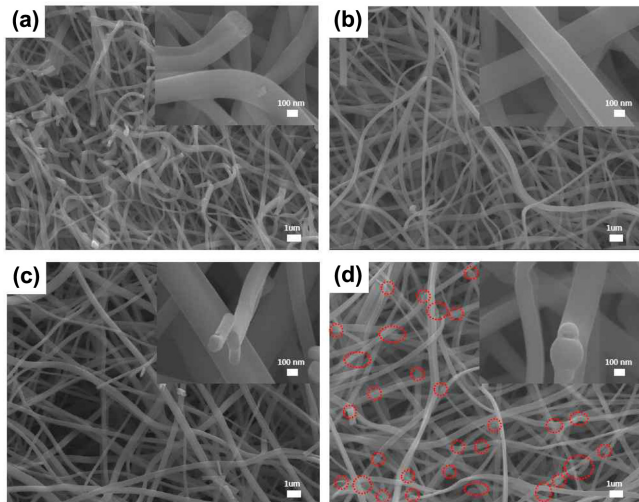


Fig. 4. FE-SEM images of TiO_2 nanofiber using (a) TBOT 5 mL, (b) TBOT 7 mL, (c) TBOT 9 mL and (d) TBOT 7 mL+ SiO_2 , respectively.

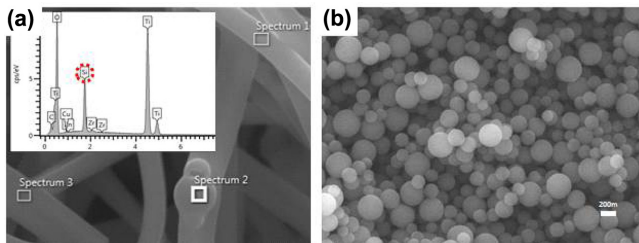


Fig. 5. (a) EDS spectra of nanofiber using TBOT 7 mL+ SiO_2 and (b) FE-SEM image of SiO_2 Nanoparticles.

유량이 증가할수록 TiO_2 나노섬유의 직경이 210 nm(TBOT 5 mL), 340 nm(TBOT 7 mL), 480 nm(TBOT 9 mL)로 점점 증가하였으며 TBOT 7 mL에 실리카 나노입자가 분산된 TiO_2 나노섬유의 직경은 350 nm로 직경변화에 큰 영향을 미치지 않았음을 확인하였다. 그리고 Fig. 5의 EDS분석을 통해 TBOT 7 mL+ SiO_2 나노섬유의 곳곳에 Si가 분포되어 있음을 확인할 수 있었으며 이는 Fig. 4의 (d) FE-SEM 이미지의 입자들이 Si임을 증명하였다[3].

Fig. 6은 RhB를 사용하여 TBOT 함유량과 실리카 나노입자의 첨가에 따른 TiO_2 나노섬유의 광촉매 활성 비교를 한 그래프이다. 시간에 따른 RhB의 농도 감소를 보면 TBOT 함유량이 증가할수록 광촉매 활성도가 커지는 것을 알 수 있다. TBOT 7 mL와 9 mL는 각

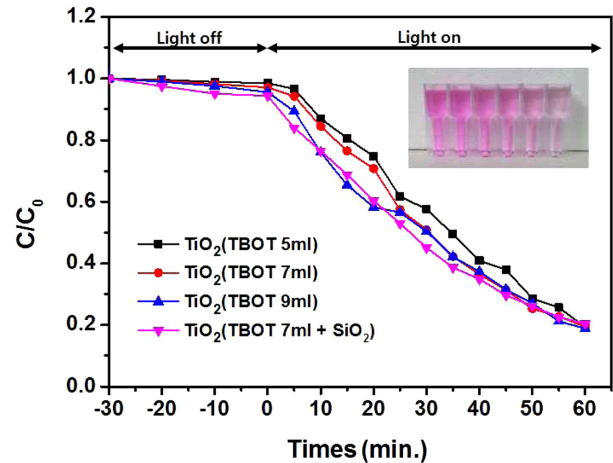


Fig. 6. Evolution of RhB concentration versus UV irradiation time in the presence of different TiO_2 catalysts: TiO_2 (TBOT 5 mL)(—■—), TiO_2 (TBOT 7 mL)(—●—), TiO_2 (TBOT 9 mL)(—▲—), TiO_2 (TBOT 7 mL+ SiO_2)(—▼—).

각 결정크기가 16 nm와 17 nm로 비표면적이 크게 차이가 나지 않지만 TBOT 첨가량이 많아 TBOT 9 mL의 광촉매 활성이 더 좋았다고 사료된다. 그리고 TBOT 7 mL+ SiO_2 의 경우는 상대적으로 TBOT 7 mL의 결정립 크기가 17 nm에서 26 nm로 증가하였지만 광촉매 효율이 향상되었다. 이는 실리카 나노입자의 첨가로 Ti와 Si간의 Brønsted acid site가 생성되었기 때문이다. Fig. 7은 TiO_2 광촉매 반응 메커니즘에서 광촉매 활성화에 가장 중요한 요소는 OH 라디칼임을 보여준다. Tanabe[10]의 모델에 의하면 두 가지 금속 산화물이 혼합될 경우 두 금속과 결합된 산소의 배위수는 유지된다고 가정하면 첨가된 SiO_2 에 결합된 산소로 인해 TiO_2 각 결합에 charge difference가 발생하여 새로운 Brønsted acid site가 생성된다[9]. 이렇게 생성된 acid site는 광촉매 반응에서 가장 중요한 요소인 OH 라디칼을 증가시킬 뿐 아니라 광조사에 의해 여기된 전자를 잡아주는 역할을 하여 결과적으로 전자와 전공의 재결합 손실을 억제해 광촉매 효율증가에 기여한다[1,9,14].

4. 결 론

이성분계 산화물은 각 단일 성분의 산도(acidity)보다 월등히 높은 산도를 나타내므로 촉매분야에서 많은 연구를 하고 있다. 하지만 전기방사법을 이용한 이성분계 금속산화물의 나노섬유 합성 시, 일반

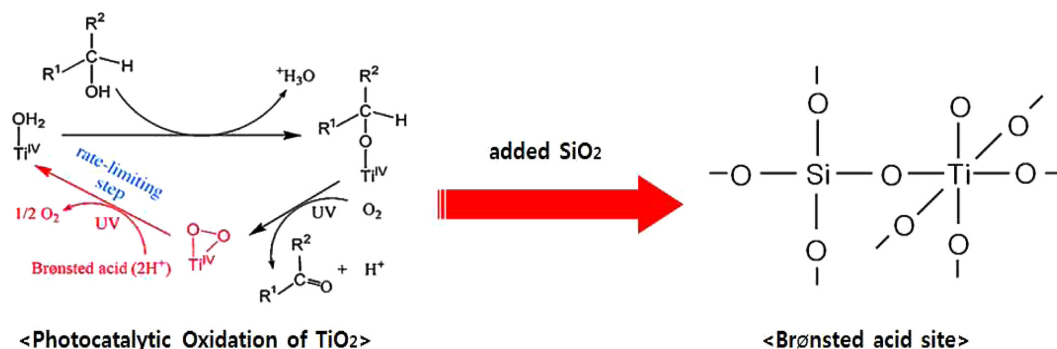


Fig. 7. Photocatalytic Oxidation mechanism of TiO_2 and the Brønsted acid site generated by adding SiO_2 .

적으로 각각의 전구체를 균일하게 교반한 단일합성 용액을 출발원료로 사용하므로 각각의 단일 성분의 독립 제어가 쉽지 않다[3,4,6]. 그렇기 때문에 본 연구에서는 졸-겔법으로 합성한 실리카 나노입자를 선 제어하여 TiO₂ 전구체와 교반시켜 독립제어가 가능한 이성분계 금속산화물을 제작하고자 하였으며 합성한 전기방사용액을 통해 실리카가 비교적 고르게 분산된 TiO₂ 나노섬유를 성공적으로 제작하였다[3]. 그 결과, 실리카가 분산된 TiO₂ 나노섬유는 실리카가 분산되지 않은 TiO₂ 나노섬유 보다 광촉매 효율이 10% 가량 향상되었다. 첨가된 실리카 나노입자는 442 nm에서 여기되기 때문에 TiO₂가 흡수하지 못하는 380~440 nm 파장대의 가시광선을 흡수하여 광촉매 효율이 10% 가량 밖에 향상되지 못했지만 궁극적으로 광촉매로써의 효율을 크게 향상시키기 위해서는 태양광의 가장 큰 영역(45%)을 차지하는 가시광선 영역(400~700 nm)을 전반적으로 흡수할 수 있는 광촉매가 필요하다[1,7,9]. 따라서 우리는 이성분계 산화물 합성의 독립조절을 통해 향후 가시광선 영역에서 효율적인 촉매에 대한 연구를 계속 진행하고자 한다.

감 사

본 연구는 2013년도 한국산업기술평화원(KIAT)의 지역특화기술 융복합연구개발사업(No.1415127923-R0002040)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

References

- Kim, J. H., "Photocatalysts for Hydrogen Production from Solar Water Splitting," *Clean Technology*, **19**(3), 191-200(2013).
- Wattanaarun, J., Pavarajarn, V. and Supaphol, P., "Titanium (IV) Oxide Nanofibers by Combined Sol-gel and Electrospinning Techniques: Preliminary Report on Effects of Preparation Conditions and Secondary Metal Dopant," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **6**(3-4), 240-245(2005).
- Hou, Z., Li, X., Li, C., Dai, Y., Ma, P. A., Zhang, X., Kang, X., Cheng, Z. and Lin, J., "Electrospun Upconversion Composite Fibers as Dual Drugs Delivery System with Individual Release Properties," *Langmuir*, **29**(30), 9473-9482(2013).
- Joo, J. B., Zhang, Q., Dahl, M., Lee, I., Goebel, J., Zaera, F. and Yin, Y., "Control of the Nanoscale Crystallinity in Mesoporous TiO₂ Shells for Enhanced Photocatalytic Activity," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6321-6327(2012).
- Lou, Z., Li, F., Deng, J., Wang, L. and Zhang, T., "Branch-like Hierarchical Heterostructure (α -Fe₂O₃/TiO₂): A Novel Sensing Material for Trimethylamine Gas Sensor," *ACS applied materials & interfaces*, **5**(23), 12310-12316(2013).
- Cavaliere, S., Subianto, S., Savych, I., Jones, D. J. and Rozière, J., "Electrospinning: Designed Architectures for Energy Conversion and Storage Devices," *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4761-4785(2011).
- Choi, K. I., Ho Lee, S., Park, J. Y., Choi, D. Y., Hwang, C. H., Lee, I. H. and Hwa, C. M., "Fabrication and Characterization of Hollow TiO₂ Fibers by Microemulsion Electrospinning for Photocatalytic Reactions," *Mater. Lett.*, **112**, 113-116(2013).
- Cavaliere, S., Subianto, S., Savych, I., Tillard, M., Jones, D. J. and Rozière, J., "Dopant-Driven Nanostructured Loose-Tube SnO₂ Architectures: Alternative Electrocatalyst Supports for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Phys. Chem. C.*, **117**(36), 18298-18307(2013).
- Kim, E. Y., "Preparation and Characterization of TiO₂ Nanoparticles and Films with Various Method," M. Dissertation, *Inha University*(2006).
- Aljani, S., Moghaddam, A. Z., Vaez, M. and Towfighi, J., "Characterization of TiO₂-coated Ceramic Foam Prepared by Modified Sol-gel Method and Optimization of Synthesis Parameters in Photodegradation of Acid Red 73," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(10), 1855-1866(2013).
- Miao, Y. E., Wang, R., Chen, D., Liu, Z. and Liu, T., "Electrospun Self-Standing Membrane of Hierarchical SiO₂@ γ -AlOOH (Boehmite) Core/Sheath Fibers for Water Remediation," *ACS applied materials & interfaces*, **4**(10), 5353-5359(2012).
- Ya, J., An, L., Liu, Z., Lei, E., Zhao, W., Zhao, D. and Liu, C., "Structural and Photoelectro Chemical Characterization of TiO₂ Nanowire/nanotube Electrodes by Electrochemical Etching," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(6), 731-736(2012).
- Jung, K. Y. and Park, S. B., "Enhanced Photoactivity of Silica-embedded Titania Particles Prepared by Sol-gel Process for the Decomposition of Trichloroethylene," *Applied Catalysis B: Environmental*, **25**(4), 249-256(2000).
- Ai, G., Sun, W. T., Zhang, Y. L. and Peng, L. M., "Nanoparticle and Nanorod TiO₂ Composite Photoelectrodes with Improved Performance," *Chem. Commun.*, **47**, 6608-6610(2011).