

Ti-PCS 혼합용액의 전기방사를 통해 제조된 TiO₂-SiO₂ 나노복합 섬유

신동근*[†] · 진은주** · 이윤주* · 권우택* · 김영희* · 김수룡* · 류도형***[†]

*한국세라믹기술원
 153-801 서울 금천구 가산동 233-5
 **(주)솔라세라믹
 153-801 서울 금천구 가산동 233-5
 ***서울과학기술대학교
 139-743 서울 노원구 공릉2동 172

(2014년 7월 24일 접수, 2014년 9월 1일 수정본 접수, 2014년 9월 4일 채택)

TiO₂-SiO₂ Nanocomposite Fibers Prepared by Electrospinning of Ti-PCS Mixed Solution

Dong-Geun Shin*[†], Eun-Ju Jin**, Yoon-Joo Lee*, Woo-Tek Kwon*, Younghee Kim*, Soo-Ryong Kim* and Doh-Hyung Riu***[†]

*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, 233-5 Gasan-dong, Guemcheon-gu, Seoul 153-801, Korea
 **Solar Ceramics Company, Business Incubation Center 302, KICET, 233-5 Gasan-dong, Guemcheon-gu, Seoul 153-801, Korea
 ***Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
 172 Gongreung 2-dong, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

(Received 24 July 2014; Received in revised form 1 September 2014; accepted 4 September 2014)

요 약

TiO₂-SiO₂ 나노복합소재는 자체가 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 광학적, 열적 특성이 매우 우수하여 광화학센서, 촉매 등 다양한 분야에 적용되고 있다. 이러한 구조를 구현하는 방법으로 티타늄이 첨가된 폴리카보실란(PCS) 혼합용액을 전기방사한 후 이를 적절한 산화분위기에서 열처리하여 부직포상의 TiO₂-SiO₂ 나노복합섬유를 만들 수 있는데, 이는 기존의 졸겔공정에 의해 제조되는 섬유보다 더 쉽고 안정적인 방법이다. 공정 중 방사된 섬유를 산화분위기에서 1200 °C 이상까지 열처리하게 되면 크리스토팔라이트 기지조직 내에서 아나타제 나노결정상이 매우 균일하게 형성되었다. 또한, 열처리 후 섬유의 표면과 단면은 매우 치밀하고 매끈하였으며 10~20mm 크기의 아나타제 결정입자들이 내부에 균일하게 분포하였다.

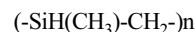
Abstract – Nanostructured TiO₂-SiO₂ materials have widely been used as anti-reflecting coating, optical-chemical sensors and catalysts because of their superior optical and thermal properties as well as chemical durability. Web type SiO₂ microfibers with nano-crystalline TiO₂ were prepared by electrospinning of Ti-PCS mixed solution and oxidation controlled heat-treatment, rather simple than sol-gel process. Nano-crystalline anatase phase were formed for the heat-treatment up to 1200 °C and they were finely dispersed in the amorphous SiO₂ matrix.

Key words: Electrospinning, Polycarbosilane, TiO₂-SiO₂ Nanocomposite Fiber, Anatase, Rutile

1. 서 론

프리카보실란폴리머는 주골격 구조가 탄소 이외에 다른 금속원소와 함께 포함되어 있어 이를 열처리하게 되면 탄소화물 또는 질화물, 산화물 등 세라믹으로 전환되는 폴리머를 말한다[1,2]. 최근 연구가 많이 되고 있는 프리세라믹폴리머로 폴리카보실란(PCS, polycarbosilane)이 있는데, 다음의 구조식에서 보여주는 바와 같이 주골격 구조에 실리콘

과 탄소가 포함되어 있으며 주로 고온·고강도 탄화규소섬유의 원료로 사용되고 있다[1-5].



프리카보실란폴리머 기술은 그 특성을 잘 활용하면 기존의 세라믹 소재가 구현할 수 없는 다양한 형상 및 미세구조를 갖는 기능성 소재의 구현이 가능하다. 몇 가지 예를 들면 폴리카보실란은 열처리 과정에서 녹지 않도록 200 °C 전후에서 열산화(thermal oxidation)를 시키는데, 이때 열산화 조건에 따라 그 두께가 결정되며 열산화 되지 않은 부분은 용매에 녹아나게 되므로 이를 이용해 탄화규소 중공사를 제조할 수 있다[6]. 초고온용 완전결정화 탄화규소섬유의 경우 폴리카보실란에 소량의 알루미늄을 첨가하여 이를 1800 °C 이상에서

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dgshin73@kicet.re.kr or dhriu15@seoultech.ac.kr

*이 논문은 한양대학교 배성열 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
 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.

고온소결하여 제조하게 된다[7]. 또한, 텅스텐 나노분말을 폴리카보실란 용액에 분산첨가하여 섬유로 방사하고 이를 열처리하여 W₂C 나노입자가 균일하게 분산된 W₂C-SiC 나노복합 섬유를 제조할 수 있다[8]. T. Ishikawa 등은 Ti가 치환된 폴리카보실란을 합성하고 이를 용융방사하여 10~20 μm 사이즈의 장섬유를 만든 후 “bleed out” 공정을 적용하여 표면에 TiO₂층과 내부에 SiO₂로 구성되어 있는 조성구배 TiO₂-SiO₂ 복합섬유를 제조하였다[9].

TiO₂는 가장 널리 알려진 산화물 광촉매로 항균(antibacterial), 탈취(deodorization), NOx 제거 등 유해환경 개선을 위한 다양한 산업에 적용되고 있다[10,11]. 최근 광촉매 특성을 향상시키기 위해 TiO₂ 나노입자가 표면에 균일하게 분산되어 있고 또한 비표면적이 극대화시킬 수 있는 소재 디자인에 관심이 커지면서 나노섬유, 나노튜브, 나노와이어와 같은 1차원 구조의 형상제어에 관한 연구가 증가하고 있다[12-15]. 이러한 관점에서 T. Ishikawa의 조성구배 TiO₂-SiO₂ 복합 섬유는 매우 흥미로운 연구결과이지만 용융방사 공정으로는 섬유의 사이즈를 줄이는데 한계가 있어 마이크로-나노사이즈의 섬유를 제조하기 어렵다.

본 연구에서는 폴리카보실란과 Ti-isopropoxide를 혼합하여 만들어진 Ti-PCS 용액을 전기방사 및 산화분위기에서 열처리하여 TiO₂ 나노입자가 균일하게 분산된 TiO₂-SiO₂ 나노복합섬유를 제조하고자 하였다. 이때 전기방사에 적합한 Ti-PCS 용액 및 최적 방사조건과 이를 통해 얻어진 섬유의 특성을 관찰하였으며 아울러 열처리 조건에 따라 TiO₂나노입자가 SiO₂ 섬유 기지상 내에 형성되는 조건과 열처리 온도에 따른 상변화 거동에 대해 논하였다.

2. 실험

TiO₂-SiO₂ 나노복합섬유의 제조공정은 (1) Ti-PCS 용액 제조, (2) Ti-PCS 용액의 전기방사를 통한 Ti-PCS 섬유 제조, (3) 방사섬유의

안정화 및 열처리를 통한 무기섬유 전환으로 구분할 수 있다.

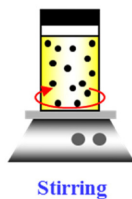
2-1. Ti-PCS 용액 제조

출발원료로 사용된 폴리카보실란은 폴리디메틸실란(PDMS, polydimethylsilane)을 고온고압하에서 열분해 및 재배열을 통해 합성하게 되는데, 응축기가 부착되어 있는 500 ml 용량의 오토클레이브 반응기에 200 g의 PDMS와 5%의 ZSM-5를 촉매로 첨가한 후 1 시간 동안 반응기 내부에 질소기체를 흘리며 불활성 분위기를 만든 후 350 °C와 400 °C에서 2단계 전환-재배열 및 중합반응을 진행하였다. 이때 반응기의 압력은 전체적으로 10기압 전후로 낮게 유지되었다. 합성된 폴리카보실란은 진공정제 공정을 통해 저분자 생성물을 제거하여 분자량 분포가 균일하도록 조절하였다. 이때 얻어진 폴리카보실란은 연갈색의 고체상태로 무게평균분자량(Mw)은 3640이었으며 열분해 수율은 약 60 wt%였다. 자세한 제조공정은 이전 연구에서 이미 기술한 바 있다[5,16].

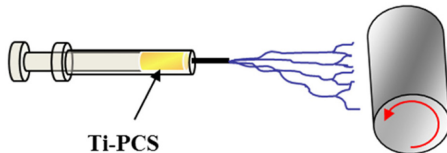
2-2. Ti-PCS 용액의 전기방사

폴리카보실란의 전기방사시스템은 스피닝부(spinning part), 수집부(collecting part), 그리고 전압인가장치(power supply)로 구성되었다. 먼저 5~20%의 TiIP(Ti-isopropoxide)와 톨루엔-DMF (Dimethylformamide) 혼합용액(톨루엔 : DMF=0.7 : 0.3)을 균일하게 혼합한 다음 1.1~1.3 g/ml의 폴리카보실란을 혼합용매에 첨가한 후 24시간 교반하며 용해시켜 전기방사 용액을 준비하였다. 제조된 Ti-PCS 용액은 5 ml 용량의 유리주사기에 주입하여 스피닝부에 장착을 하였다. 주사기의 끝과 수집부의 회전드럼 사이의 거리는 15 cm로 하고 양단에 15~20 kV의 전압을 인가한 후 0.5 mm/h의 토출속도로 방사를 진행하였다. 주사기 끝에서 Ti-PCS 용액이 분사되어 회전드럼에 하얀색 솜과 같은 Ti-PCS 섬유가 부착포 형태로 얻어졌다. 전기방사 공정은 Fig. 1에 자세히 나타내었다.

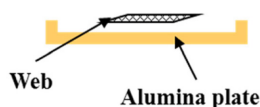
(1) Ti-PCS mixed solution



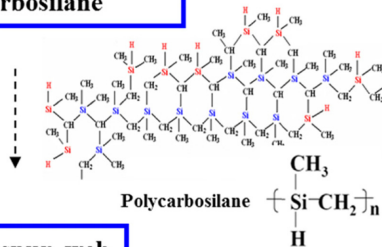
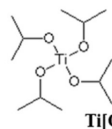
(2) Electrospinning of Ti-PCS fiber



(3) Curing and pyrolysis



**Titanium(IV) isopropoxide
+
Polycarbosilane**



Electrospun web

- Curing : 200 °C (30 °C/hr) - 1 h hold
- Pyrolysis : 1200~1400 °C - 1 h hold

TiO₂-SiO₂ nanocomposite web

Fig. 1. Schematic illustration of the setup for the electrospinning and pyrolysis process of the Ti-PCS mixed solution.

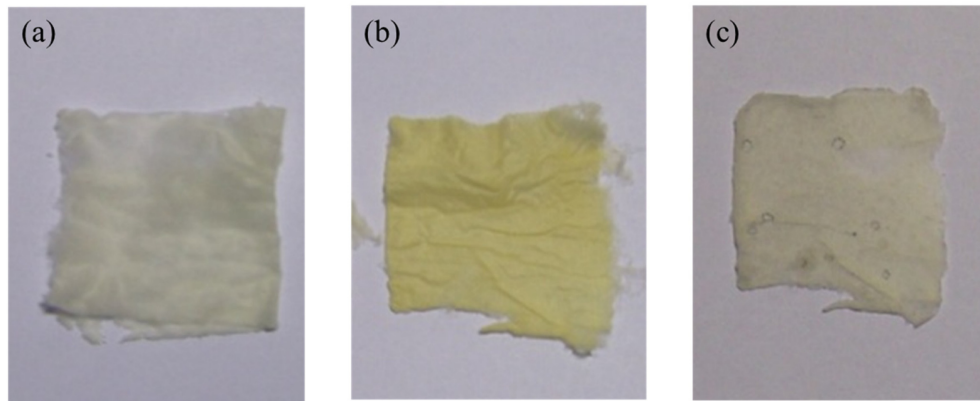


Fig. 2. Optical images of (a) as received and (b) cured Ti-PCS nonwoven web, and (c) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposite web heat-treated at 1200 °C under oxidation condition.

2-3. 안정화 및 열처리

얻어진 Ti-PCS 섬유에 남아있는 소량의 잔류용매를 완전히 제거하기 위해 60 °C에서 1차 건조하였으며 열처리 과정에서 섬유가 용융되지 않도록 200 °C의 공기 중에서 1시간 동안 안정화(curing)하였다. 이때 TiIP의 첨가량에 비례하여 Ti-PCS 부직포의 색깔이 노란색으로 변화하였다. 안정화가 완료된 후 부직포 섬유는 다시 1200 및 1400 °C의 아르곤 분위기가 유지되는 알루미늄관상로에서 100 °C/hr의 속도로 승온하여 1시간 유지하였다. Fig. 2는 각각 (a) 전기방사 후 얻어진 섬유와 (b) 200 °C에서 열산화 안정화를 진행한 후 (c) 1200 °C의 산화분위기에서 열처리하여 얻어진 섬유의 사진을 나타내었다.

2-4. 특성평가

Ti-PCS 섬유의 열분해에 따른 무게변화를 관찰하기 위해 열중량분석(Model TGA/SDTA 851e, Mettler Toledo)을 진행하였으며 아르곤 분위기에서 0.5 °C/min의 승온속도로 1200 °C까지 승온하며 이때의 중량변화를 측정하였다. Ti-PCS 섬유와 1200 °C 열처리 섬유에 대해 FTIR 스펙트럼 분석(FTS-175C spectrometer, 측정범위 4000-400 cm^{-1})을 실시하였다. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 나노복합섬유의 미세조직 변화 및 결정구조 분석을 위해 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL) 및 XRD(FR-150, Enraf-Nonius Co, Netherlands) 분석을 진행하였으며, 고분해능 TEM(HR-TEM; JEM-4010, JEOL, Japan)을 이용하여 섬유내 TiO_2 나노결정 형성을 관찰하였다. 이때 TEM 분석시료는 시료를 알루미늄 유발에서 미분으로 분쇄하여 알코올에 분산시킨 후 스포이드로 채취하여 copper grid에 떨어뜨렸다. 시편은 100 °C 오븐에서 1시간 동안 건조 후 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

폴리카보실란의 전기방사시 방사특성을 향상시키기 위해 고분자 전해질 용매(polyelectrolytic solvent)인 DMF를 첨가하여 섬유 사이즈가 1.0~3.0 μm 로 매우 균일한 폴리카보실란 섬유를 제조하였으며 또한 전기방사 중 빈번히 발생하는 비드(bead) 발생이 크게 줄어들거나 제거되었음은 선행연구를 통해 이미 보고된 바 있다[17-20]. 이러한 폴리카보실란의 안정적 전기방사조건을 토대로 TiIP의 함량을 1~10 wt%까지 조절하며 Ti-PCS 용액을 제조하여 전기방사를 진행

Table 1. Spinnability of Ti-PCS with TiIP contents

TiIP (wt%)	0	1	3	5	10
Spinnability (naked eye)	○	○	○	○	△(bead)
Ti content* (wt%)	0	0.7	2.1	3.3	7.1

*EDS result

하였다. Table 1에 TiIP 함량에 따른 방사특성을 나타내었다. 전반적으로 TiIP의 함량이 전기방사 특성에 크게 영향을 미치지는 않았으며 제조된 섬유의 열처리 후 섬유내 Ti 함량변화 역시 TiIP 첨가에 비례하여 증가하였다. 다만, TiIP가 10 wt% 첨가된 경우 다량의 비드 발생이 관찰되었으며 이로부터 섬유방사 용액조건을 5 wt% TiIP로 선정하였다.

Fig. 3은 (a) 5 wt% TiIP를 첨가한 폴리카보실란 혼합용액을 전기 방사하여 얻어진 Ti-PCS 섬유와 (b) 이를 200 °C의 대기에서 1시간 동안 산화안정화를 진행한 섬유에 대한 열중량분석 결과를 나타내었다. 초기 260 °C까지 섬유의 무게는 각각 (i) 3.2 wt%와 (ii) 0.9 wt% 가량 감소하였는데, 이는 방사중 휘발되지 못하고 섬유 내에 남아있던 톨루엔 및 DMF, 그리고 TiIP 일부가 열처리 과정에서 제거된 것이다. 또한, 폴리카보실란의 산화에 의한 무게증가는 200 °C에서 나

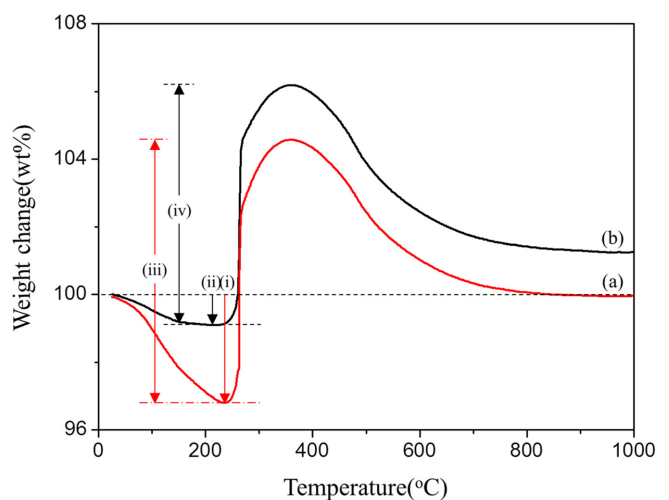


Fig. 3. Thermogravimetry analysis of (a) as received and (b) cured Ti-PCS nonwoven web under air atmosphere.

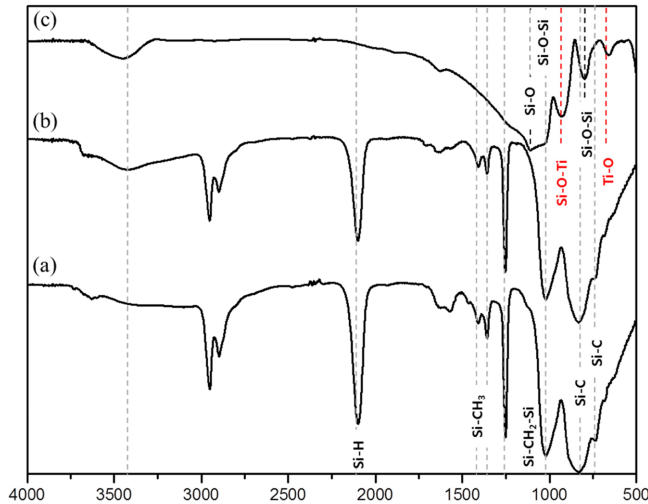


Fig. 4. FT-IR spectra of (a) as received and (b) cured Ti-PCS nonwoven web, and (c) TiO₂-SiO₂ nanocomposite web heat-treated at 1200 °C under oxidation condition.

타지만 이 경우 TiIP 회발에 따른 무게감소가 더 크기 때문에 250 °C 이상에서 무게증가가 확인되었다. 300 °C 이상에서는 산화에 의한 무게증가와 더불어 폴리카보실란의 열분해에 따른 무게감소가 함께 일어남에 따라 열중량 곡선의 기울기가 변화하였으며 400 °C 이상에서는 H₂와 CH₄가 다량 발생하여 섬유의 무게는 오히려 줄어들게 된다[17,21]. 800 °C 이상에서는 열분해 및 산화가 대부분 완료되어 더 이상의 무게변화는 없었다. 전체 산화에 의한 무게증가는 각각 (iii) 7.8 wt%와 (iv) 7.1 wt% 였다.

Fig. 4는 (a) 5 wt% Ti-PCS 용액을 전기방사하여 얻어진 Ti-PCS 섬유와 (b) 이를 200 °C에서 1시간 동안 산화안정화 및 (c) 1200 °C의 산화분위기에서 열처리하여 얻어진 TiO₂-SiO₂ 나노복합섬유에 대한 FT-IR 분석결과를 보여주었다. Fig. 4(a)의 경우 2100 cm⁻¹(Si-H(st))과 1242 cm⁻¹(Si-CH₃(def)), 1020 cm⁻¹(CH₂ in Si-CH₂-Si), 그리고 825 cm⁻¹, 725 cm⁻¹(Si-C)에서 폴리카보실란의 전형적인 흡수밴드가 관찰되었으며 이외에도 TiIP를 포함한 톨루엔, DMF와 같은 잔류용매의 흡수밴드가 일부 확인되었다[5,7,17,22]. Ti-PCS 섬유를 200 °C에서 산화안정화에 따라 Si-H 또는 Si-CH₃와 같이 상대적으로 약한 결합을 하고 있는 곳에서 산소에 의한 가교가 형성이 된다. Fig. 4(b)에 나타난 Si-H 흡수밴드의 강도 감소가 이를 설명해주고 있다. 잔류 용매의 흡수밴드는 안정화 후 뚜렷한 감소가 보이지만 여전히 일부의 흡수밴드가 관찰이 되었으며 이는 열분석 결과와도 일치하고 있다. 안정화를 거친 섬유를 1200 °C에서 열처리하게 되면 Fig. 3에서 설명한 바와 같이 산화에 따른 Si-O(1100 cm⁻¹) 및 Si-O-Si(1020 cm⁻¹, 800 cm⁻¹) 결합이 남고 나머지 결합종들은 모두 열분해 된다. 이에 따라 주쇄 구조를 이루고 있는 Si-C 결합도 모두 Si-O 결합으로 바뀌게 된다. 이와 더불어 950 cm⁻¹ 부근에서 Si-O-Ti 및 600 cm⁻¹ 부근에서 Ti-O 관련 흡수밴드가 새로이 확인되었다. 3400 cm⁻¹ 전후에서 넓게 나타나는 흡수밴드는 대기에서 흡착된 H₂O로부터 기인된다[13].

Fig. 5의 XRD pattern은 안정화를 거친 Ti-PCS 섬유를 800~1400 °C 까지 다양한 온도에서 열처리하여 얻어진 섬유의 결정 구조 변화를 보여주고 있다. 1200 °C 까지 열처리시 2θ=22° 부근에서 크리스토팔라이트(SiO₂)의 (101)면에 대한 특성 피크가 매우 넓게 나타났으며, 이러한 형태는 비정질상 또는 나노사이즈의 입자가 형성된 미세

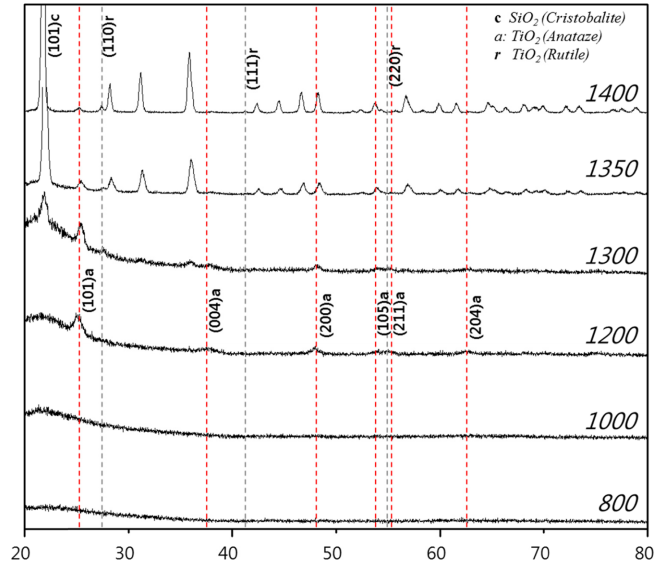


Fig. 5. X-ray diffraction patterns TiO₂-SiO₂ nanocomposite web according to heat-treatment temperature from 800 to 1400 °C, respectively.

조직에서 주로 관찰된다. 크리스토팔라이트는 1300 °C에서 결정화가 가속화되어 1350 °C 이상에서 결정상으로 완전 전환되었다. TiO₂에 대한 특성 피크는 1000 °C 까지 나타나지 않았으나 1200 °C 열처리시 2θ=25.5°에서 아나타제의 (101)면에 대한 특성피크와 함께 2θ=37.5°, 48.2°, 54°에서 각각 (004), (200), (105) 면의 약한 피크가 관찰되었다. 이러한 아나타제의 형성은 Fig. 4의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과와도 일치하고 있다. 일반적으로 TiO₂의 상변태는 비교적 낮은 온도에서 일어나는데, 400 °C 이상에서 아나타제가 형성되고 600 °C 이상에서 다음의 반응식과 같이 루타일로 상전이가 일어나게 된다[23,24].



그러나, 본 연구에서 제조된 나노복합 섬유는 1200 °C에서 아나타제가 형성되었는데, 이는 기지상인 SiO₂가 TiO₂ 입자의 핵생성·성장 및 상전이를 억제하는 역할을 하게 된다. 이는 TiO₂ 핵생성·성장이 Ti 원자의 확산에 의해 제어되는데, 기지상 내에서 Ti 원자의 확산이 원활치 않을 뿐 아니라 핵생성이 되어도 주위의 기지상이 성장을 억제하게 된다. 이로 인해 아나타제의 형성이 비교적 높은 온도에서 일어나게 되며 또한 해당 온도에서도 상의 안정성을 유지하게 된다 [8,9,12-14]. 루타일로 상전이 역시 1200 °C 보다 높은 온도에서 나타났다. 1300 °C에서 루타일의 (110)면에 대한 특성피크가 처음으로 약하게 나타나기 시작했으며 1350 °C에서는 아나타제(101)면의 특성피크 강도가 줄어들고 루타일(110)면의 특성피크 강도가 증가하기 시작했다. 1400 °C에서 열처리한 경우 아나타제와 루타일이 공존하였으며 비정질의 SiO₂ 역시 결정화와 함께 입성장 수반된 것으로 판단된다.

Fig. 6은 5 wt% TiIP가 첨가된 Ti-PCS 용액을 (a) 전기방사하여 얻어진 부직포상의 Ti-PCS 섬유 및 (b) 이를 1200 °C 산화분위기에서 열처리까지 거친 후 얻어진 TiO₂-SiO₂ 나노복합섬유에 대한 FE-SEM 분석결과를 보여주고 있다. Ti-PCS 섬유 내 비드는 관찰되지 않았으며 열처리 전후 섬유의 사이즈 및 그 분포는 폴리카보실란의 전기방사 섬유와 유사하게 나타났다[17]. 열처리 과정에서 섬유의 무게증

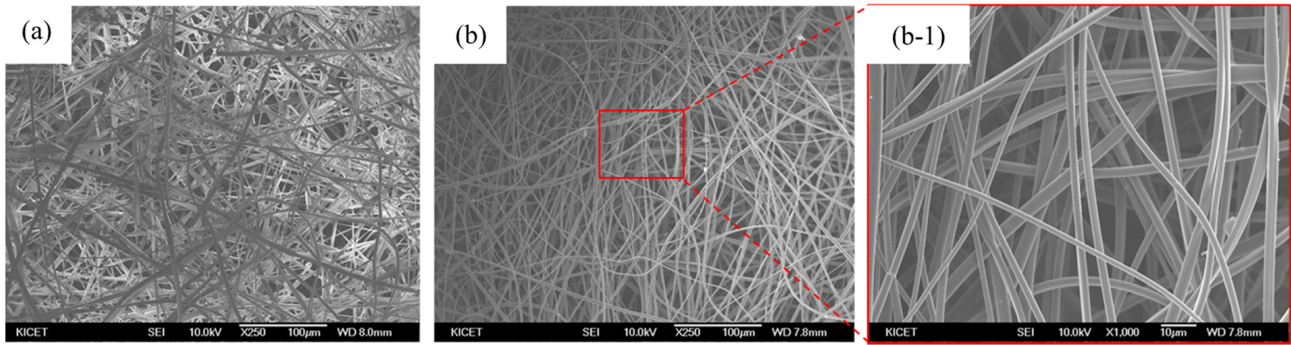


Fig. 6. SEM images of (a) as received Ti-PCS fiber using 5 wt% Ti-PCS solution and (b) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposite web heat-treated at 1200°C under oxidation condition.

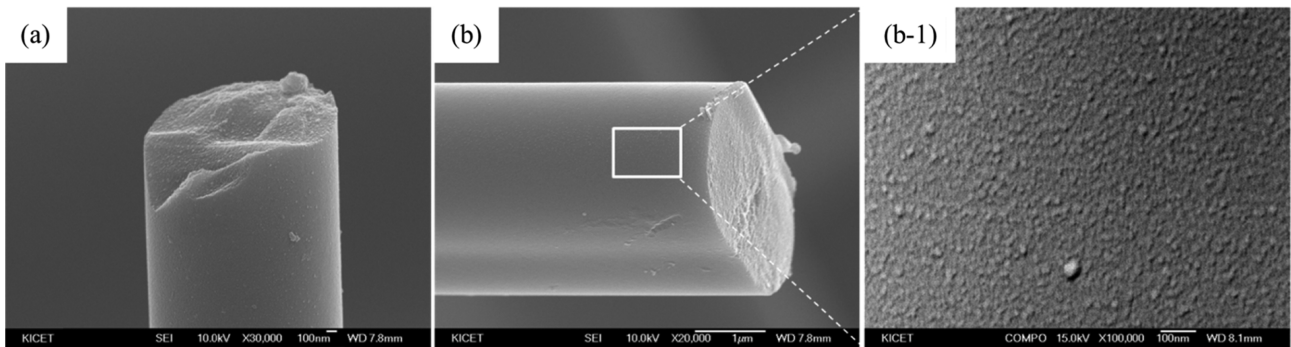


Fig. 7. FE-SEM images of the single filament in the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposite web heat-treated at 1200°C under oxidation condition : (a) circular type and (b) peanut type.

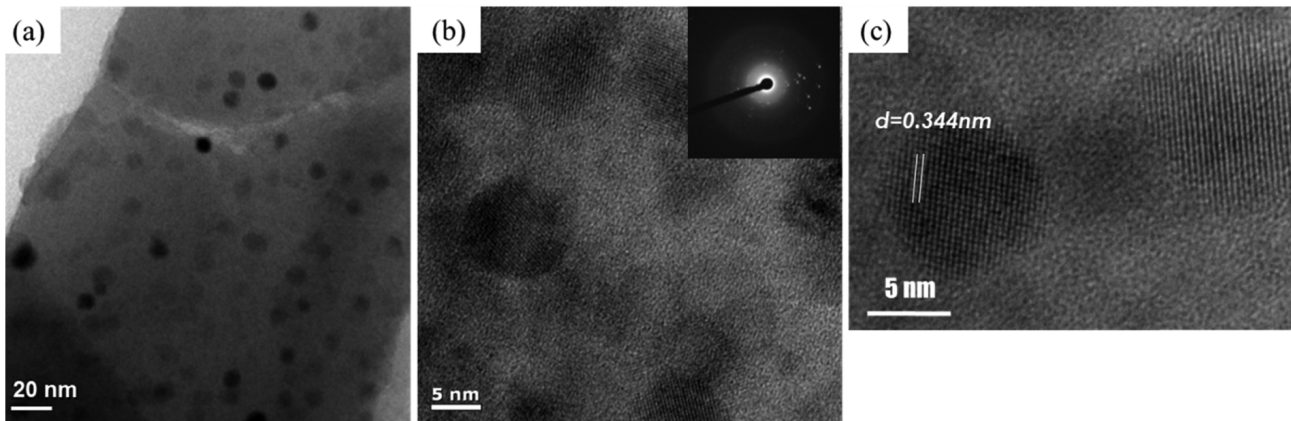


Fig. 8. TEM images of the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposite web heat-treated at 1200°C under oxidation condition. (a) 200 kV TEM image, (b) 400 kV HR-TEM image and (c) d-spacing of TiO_2 nanoparticle.

가가 있었지만 전반적으로 열처리 전후 섬유는 20% 정도 감소하였다. 이는 열처리가 진행됨에 따라 섬유내 미세조직의 치밀화가 수반되기 때문에 이로 인해 섬유의 사이즈 감소가 발생한 것이다. Fig. 7은 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 나노복합섬유의 단섬유의 이미지를 보여주고 있는데, 파단면이 (a) 원형(circular type)인 섬유와 함께 (b) 타원형(peanut type)인 섬유들이 주로 관찰되었다. 이러한 모양은 주로 전기방사 과정에서 섬유의 표면전하가 스펙트럼에 필요한 에너지보다 작게 되면 섬유가 불완전 스펙트럼되어 나타난다[25]. 이는 주로 용액의 농도와 용매의 용매의 특성에 영향을 받는다. 섬유의 표면과 파단면은 상대적으로 매우 치밀하고 매끈해 보였으며 고분해능 이미지 관찰결과 수십 나노미터 크기의 돌기들이 형성되어 울퉁불퉁한 형상이었다

(Fig. 7(c)).

Fig. 8은 1200°C 에서 열처리하여 얻어진 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 나노복합 섬유에 대해 TEM 분석을 진행한 결과를 나타내었다. Fig. 8(a) 200 kV TEM을 이용한 명시야 관찰 이미지로 10~20 nm 크기의 구형 입자들이 기저상에 균일하게 형성되었고 1200°C 에서 그 형상과 크기가 안정하게 유지되는 것으로 보였다. Fig. 8(b), (c)는 400 kV HR-TEM을 이용하여 TiO_2 결정립자 및 격자면을 분석한 결과로 SAED pattern에서 보이는 격자점들과 링 패턴(ring pattern)은 (101) 크리스토팔라이트의 비정질상과 아나타제의 결정상이 혼재되어 있으며 XRD 분석결과를 뒷받침해주고 있다. 아나타제 나노결정의 결정면간거리는 0.344 nm로 계산되었다.

4. 결 론

폴리카보실란과 Ti-isopropoxide 혼합용액을 전기방사하여 부직포상의 Ti-PCS 섬유를 만들고 이를 다시 산화분위기에서 열처리하여 TiO₂ 나노입자가 균일하게 분산된 TiO₂-SiO₂ 나노복합섬유를 제조하였다. 5 wt% TiIP 첨가시 비드가 없는 매우 균일한 섬유상을 제조할 있었으며 이를 산화분위기에서 1400 °C까지 열처리시 1200 °C 부터 비정질의 크리스토팔라이트 기지에 TiO₂의 아나타제가 형성되었다. 열처리 후 섬유의 표면과 단면은 매우 치밀하고 매끈하였으며 10-20 nm 크기의 아나타제 결정입자들이 내부에 균일하게 분포하였다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부의 융합과이오니아 사업(No. 2010-0019468)과 환경부 환경기술개발사업(RE2014 03136)의 연구지원을 통하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Riedel, R., Mera, G., Hauser, R. and Klonczynski, A., "Silicon-based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A Review," *Jap. J. Ceram. Soc.*, **114**(6), 425-444(2003).
- Shin, D. G., Lee, Y. J., Kim, B. I., Kim, S. R., Kwon, W. T. and Kim, Y., "Trends in Preceramic Polymer Industries for Ultra-high Temperature Composites," *Ceramic Korea(in Korean)*, **301**(26), 87-97(2013).
- Riu, D. H., Shin, D. G., Park, E. B., Cho, K. Y. and Huh, S. H., "Trends in Development of SiC Fiber for the Aerospace," *Ceramist(in Korean)*, **12**(1), 71-82(2010).
- Ishikawa, T., "Advances in Inorganic Fibers," *Adv. Polym. Sci.*, **178**, 109-144(2005).
- Shin, D. G., Riu, D. H., Kim, Y., Park, H. S. and Kim, H. E., "Characterization of SiC Fiber Derived from Polycarbosilanes with Controlled Molecular Weight," *J. Kor. Ceram. Soc.(in Korean)*, **42**(8), 593-598(2005).
- Shin, D. G., Kong, E. B., Cho, K. Y., Kwon, W. T., Kim, Y., Kim, S. R., Hong, J. S. and Riu, D. H., "Nano-Structure Control of SiC Hollow Fiber Prepared from Polycarbosilane," *J. Kor. Ceram. Soc.(in Korean)*, **50**(4), 301-307(2013).
- Cao, F., Li, X. D., Peng, P., Feng, C. X., Wang, J. and Kim, D. P., "Structure Evolution and Associated Properties on Conversion from Si-C-O-Al Ceramic Fibers to Si-C-Al Fibers by Sintgering," *J. Mater. Chem.*, **12**, 606-610(2002).
- Shin, D. G., Cho, K. Y., Jin, E. J., Kim, Y., Kim, S. R., Kwon, W. T., Lee, Y. J., Hong, J. S. and Riu, D. H., "Tungsten Carbide-Silicon Carbide Nanocomposite Fibers Prepared from Tungsten Nanoparticle Dispersed Polycarbosilane by Electrospinning," *J. Ceram. Proces. Res.*, **14**(4), 463-467(2013).
- Ishikawa, T., "Photocatalytic Fiber with Gradient Surface Structure Produced from a Polycarbosilane and Its Applications," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **1**(1), 49-55(2004).
- Jeong, J., Kwak, D. H., Oh, D. W., Park, D. M. and Yang, O. B., "Disinfection of E.coli in Drinking Water by TiO₂ Photocatalytic System," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(1), 11-17(2012).
- Hashimoto, K., Irie, H. and Fujishima, A., "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," *Jap. J. Appl. Phys.*, **44**(12), 8269-8285(2005).
- <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/8645.pdf>.
- Hyun, D. H., Lim, T. H. and Lee, S. W., "Fabrication and Photocatalytic Properties of SiO₂-TiO₂ Composite Nanofibers," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **19**(5), 554-558(2008).
- Ya, J., An, L., Liu, Z., Lei, E., Zhao, W., Zhao, D. and Liu, C., "Structural and Photoelectrochemical Characterization of TiO₂ Nanowire/nanotube Electrodes by Electrochemical Etching," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(6), 731-736(2012).
- Li, Y. and Kim, S. J., "Synthesis and Characterization of Nanotitanium Particles Embedded in Mesoporous Silica with Both High Photocatalytic Activity and Adsorption Capability," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 12309-12315(2005).
- Shin, D. G., Kong, E. B., Riu, D. H., Kim, Y., Park, H. S. and Kim, H. E., "Dense Polycrystalline SiC Fiber Derived from Aluminum-doped Polycarbosilane by One-pot Synthesis," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44**(7), 1-10(2007).
- Shin, D. G., Riu, D. H. and Kim, H. E., "Web-type Silicon Carbide Fibers Prepared by the Electrospinning of Polycarbosilanes," *J. Ceram. Proces. Res.*, **9**(2), 209-214(2008).
- Shawon, J. and Sung, C., "Electrospinning of Polycarbonate Nanofibers with Solvent Mixtures THF and DMF," *J. Mater. Sci.*, **39**, 4605-4613(2004).
- Lee, K. H., Kim, H. Y., La, Y. M., Lee, D. R. and Sung, N. H., "Influence of a Mixing Solvent with Tetrahydrofuran and N,N-Dimethylformamide on Electrospun Poly(vinylchloride) Nonwoven Mats," *J. Polym. Sci. B*, **40**, 2259-2268(2002).
- Hsu, C. M. and Shivkumar, S., "N,N-Dimethylformamide Additions to the Solution for the Electrospinning of Poly(ϵ -caprolactone) Nanofibers," *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 334-340(2004).
- Shin, D. G., Cho, K. Y., Kim, Y., Kwon, W. T., Kim, S. R., Lee, Y. J. and Riu, D. H., "Fabrication of Nanoporous Silicon Carbide Fibres by Thermal Treatment," *Adv. Appl. Ceram.*, **113**(6), 341-345(2014).
- Bouillon, E., Langlais, E., Pailler, R., Naslain, R., Curege, F., Huang, P. V., Sarthou, J. C., Delpuech, A., Laffon, C., Lagarde, P., Monthieux, M. and Oberlin, A., "Conversion Mechanism of a Polycarbosilane Precursor into an SiC Based Ceramic Material," *J. Mater. Sci.*, **26**(5), 1333-1345(1991).
- Gupta, S. M. and Tripathi, M., "A Review of TiO₂ Nanoparticles," *Phy. Chem.*, **56**(16), 1639-1657(2011).
- Nuansing, W., Ninmuang, S., Jarembon, W., Maensiri, S. and Seraphin, S., "Structural Characterization and Morphology of Electrospun TiO₂ Nanofibers," *Mater. Sci. & Eng. B*, **131**, 147-155(2006).
- Park, S. H., Kim, C. and Yang, K. S., "Preparation of Carbonized Fiber Web from Electrospinning of Isotropic Pitch," *Synth. Met.*, **143**, 175-179(2004).