



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0050368
(43) 공개일자 2014년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 9/08 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0116704
(22) 출원일자 2012년10월19일
심사청구일자 2012년10월19일

(71) 출원인
서울과학기술대학교 산학협력단
서울특별시 노원구 공릉로 232 (공릉동, 서울과학기술대학교)
(72) 발명자
안효진
서울 노원구 공릉로51길 14-8, 101동 1103호 (공릉동, 공릉1차태승훼미리아파트)
안혜란
서울특별시 노원구 동일로250길 18 동방미주아파트 106-605
(74) 대리인
김정현

전체 청구항 수 : 총 16 항

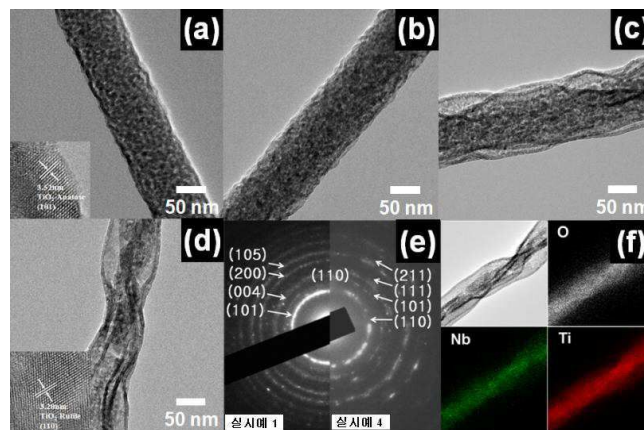
(54) 발명의 명칭 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 비표면적 제어방법

(57) 요약

본 발명은 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 비표면적 제어방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Ti 전구체 대비 니오븀(Nb) 전구체의 함량을 0.1 내지 60중량%의 범위로 제어하면서 전기방사하는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 비표면적 제어방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 전기방사법에 의해 높은 비표면적을 가지는 주름진 형태의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유를 성공적으로 제조할 수 있으며, 아나타제(anatase) 구조로부터 루틸(rutile) 구조까지 다양한 형태의 TiO₂ 나노섬유를 제조할 수 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10041161
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	IT 윈도우 적용을 위한 200oC 이하의 공정온도를 갖는 솔루션기반 투명 전도성 산화물 나
노용합소재 개발	
기 여 율	1/1
주관기관	한국세라믹기술원
연구기간	2011.12.01 ~ 2021.11.30

특허청구의 범위

청구항 1

Ti 전구체 대비 니오븀(Nb) 전구체의 함량을 0.1 내지 60중량%의 범위로 제어하면서 전기방사하는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(Nb-doped TiO₂ nanofibres, NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)는 니오븀(Nb) 전구체의 함량이 0.1~20중량%에서는 비표면적이 10 내지 90m²/g인 아나타제형 NTO NFs이고, 니오븀(Nb) 전구체의 함량이 20~60중량%에서는 비표면적이 90 내지 130m²/g인 루틸형 NTO NFs인 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

- S1) 티타늄 전구체, 분산제, 안정제 및 용매를 혼합하여 티타늄 전구체 용액을 제조하는 단계;
- S2) 상기 S2)단계의 티타늄 전구체 용액에 니오븀(Nb) 전구체를 첨가하는 단계;
- S3) 상기 S3)단계의 전구체 용액을 전기방사하여 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유를 제조하는 단계; 및
- S4) 상기 S3)단계의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유를 소성하여 결정화하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(Nb-doped TiO₂ nanofibres, NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 티타늄 전구체는 티타늄 에톡사이드(titanium ethoxide), 티타늄 부톡사이드(titanium butoxide), 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide), 티타늄 테트라 이소프로폭사이드(titanium tetra isopropoxide), 티타늄 클로라이드(titanium chloride), 티타늄 디클로라이드(titanium dichloride, TiCl₂), 티타늄 트리클로라이드(titanium trichloride, TiCl₃), 티타늄 테트라클로라이드(titanium tetrachloride, TiCl₄), 티타늄 브로마이드(titanium Bromide, TiBr₄) 및 티타늄 옥시설페이트(titanium oxysulfate) 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 티타늄 전구체는 전구체 용액 중 0.1 내지 15중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 분산제는 아세트산, 질산, 염산 및 황산 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 분산제는 전구체 용액 중 1 내지 80중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 안정제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate, PVAc), 폴리스타이렌(polystyrene, PS), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly vinylidene fluoride, PVDF) 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 안정제는 전구체 용액 중 4 내지 30중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 용매는 N,N-디메틸포름아미드, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤, 이소프로필 및 알코올 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 니오븀(Nb) 전구체는 니오븀 에톡사이드(niobium ethoxide), 니오븀 펜톡사이드(niobium pentoxide, Nb₂O₅), 니오븀 클로라이드(niobium chloride) 및 니오븀 나이트라이드(niobium nitride) 중 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 12

제3항에 있어서,

상기 니오븀(Nb) 전구체는 Ti 전구체 대비 0.1 내지 60중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 13

제3항에 있어서,

상기 전기방사는 전구체 용액을 0.01~0.05mL/L로 공급하면서 10 내지 20kV 전압에서 수행되는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 14

제3항에 있어서,

상기 소성은 400 내지 600℃에서 3~7시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 비표면적 제어방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항 기재의 방법으로 제조되어 비표면적이 10 내지 130m²/g이고, 지름이 30 내지 150nm인 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs).

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유는 촉매 담체, TCO 재료 또는 태양전지에 적용되는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs).

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 비표면적 제어방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Ti 전구체 대비 니오븀(Nb) 전구체의 함량을 특정범위에서 제어하면서 전기방사하는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 비표면적 제어방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 1차원(1-D) 나노구조체는 그들이 가지는 독특한 광학, 전기, 화학, 전자 화학 속성 뿐 아니라, 바이오 진단(biodiagnostics), 전기 화학, 광학, 전자 등 다양한 응용 프로그램에서의 사용때문에 큰 관심을 받고 있다.

[0003] 다분할 나노와이어(multi-segment nanowires), 나노막대(nanorod), 중공구조의 나노와이어(hollow NWS), 코어-셸 나노와이어(NWs) 및 가지형 나노와이어(branched NWS)와 같은 다양한 형태를 가지는 1차원 나노구조체들을 만들기 위해 많은 노력이 있었다. 또한, 이러한 1차원 나노구조체를 제조하기 위하여 Template-directed synthesis, 나노리소그래피(nanolithography), 화학증기증착, 기상합성(vapour phase synthesis), 전기방사(electrospinning) 등 다양한 합성방법이 개발 및 연구되었다.

[0004] 이러한 방법 중, 전기방사(electrospinning)는 20~1,000nm 범위의 나노섬유를 생산할 수 있어, 다양한 형태를 가지는 1차원 나노구조체를 만들기 위해 매우 적합한 방법이라 할 수 있다. 이 방법은 비용의 효율성, 우수한 재현성, 섬유 면적의 조절, 대규모 생산 등의 장점으로 생명과학(biopharmaceuticals), 필터, 센서, 전자제품/태양광 및 에너지 변환 시스템에 사용된다. 1차원 나노구조체의 형태는 전술한 분야에의 적용 및 확장에 직접적인 영향을 미칠 수 있어, 전기방사에 의한 1차원 나노구조체의 형태 제어는 중요한 이슈가 되고 있다.

[0005] 이러한 전기방사에 의한 나노구조체를 제조하고자 한 예로, Li 등은 2중의 분혼합 액체를 사용한 복합 전기방사(co-electrospinning)를 통한 중공구조의 TiO₂ 나노섬유의 제조에 관하여 보고한 바 있다. Kurban 등은 수소저장물질에 사용하기 위해 용매 선택 시스템과 함께 복합 전기방사에 의해 다공성 섬유 및 원통형 섬유 형태를 제어하였다. 또한 안 등은 복합-전기방사에 의해 SnO₂ 및 SiO₂로 구성된 탄소 NF(CNF) 복합체의 합성에 대하여 보고한 바 있으며, CNF 나노복합체는 SnO₂ 및 SiO₂ 나노입자의 중량비를 다양하게 조절하여 거칠고 밀집된 표면을 가지도록 할 수 있다고 보고하였다.

[0006] 게다가, Sn이 도핑된 In₂O₃(ITO), F가 도핑된 SnO₂(FTO), Nb가 도핑된 TiO₂(NTO)와 같은 다양한 투명 전도성 산화물(TCOs)은 낮은 저항률(10⁻⁴ Ωcm)과 높은 투과율(가시영역에서 60~90%)을 가지는 TCO 물질의 전망 때문에 많은 관심을 받고 있다.

[0007] 그러나, 주름진 구조를 가지는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)의 형태 제어에 대한 연구는 아직까지 보고된 바가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1043584호
(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-0545392호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 원통형에서부터 높은 비표면적을 가지는 주름진 형태까지 Nb 도핑 TiO₂ 나노섬유를 합성할 수 있는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 비표면적 제어방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한 본 발명은 전기방사법에 의해 높은 비표면적을 가지는 주름진 형태의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유를 성공적으로 제조할 수 있는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 비표면적 제어방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한 본 발명은 아나타제(anatase) 구조로부터 루틸(rutile) 구조까지 다양한 형태의 TiO₂ 나노섬유를 제조할 수 있는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 비표면적 제어방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한 본 발명은 비표면적이 현저히 넓어진 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유를 제조할 수 있어 높은 비표면적을 가지는 1차원 나노구조체를 필요로 하는 촉매 담체, TCO 재료, 태양전지 등의 분야에 적용이 가능한 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 비표면적 제어방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 Ti 전구체 대비 니오븀(Nb) 전구체의 함량을 0.1 내지 60중량%의 범위로 제어하면서 전기방사하는 것을 특징으로 하는 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(Nb-doped TiO₂ nanofibres, NTO NFs)의 비표면적 제어방법을 제공한다.
- [0014] 구체적으로, 상기 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 비표면적 제어방법은
- [0015] S1) 티타늄 전구체, 분산제, 안정제 및 용매를 혼합하여 티타늄 전구체 용액을 제조하는 단계;
- [0016] S2) 상기 S2)단계의 티타늄 전구체 용액에 니오븀(Nb) 전구체를 첨가하는 단계;
- [0017] S3) 상기 S3)단계의 전구체 용액을 전기방사하여 Nb가 도핑된 TiO₂나노섬유를 제조하는 단계; 및
- [0018] S4) 상기 S3)단계의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유를 소성하여 결정화하는 단계;
- [0019] 를 포함한다.
- [0020] 특히, 상기 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)는 니오븀(Nb) 전구체의 함량이 0.1~20중량%에서는 비표면적이 10 내지 90m²/g인 아나타제형 NTO NFs로, 니오븀(Nb) 전구체의 함량이 20~60중량%에서는 비표면적이 90 내지 130m²/g인 루틸형 NTO NFs로 비표면적을 제어할 수 있다.
- [0021] 상기 티타늄 전구체는 티타늄 에톡시드(titanium ethoxide), 티타늄 부톡시드(titanium butoxide), 티타늄 이소프로폭시드(titanium isopropoxide), 티타늄 테트라 이소프로폭시드(titanium tetra isopropoxide), 티타늄 클로라이드(titanium chloride), 티타늄 디클로라이드(titanium dichloride, TiCl₂), 티타늄 트리클로라이드(titanium trichloride, TiCl₃), 티타늄 테트라클로라이드(titanium tetrachloride, TiCl₄), 티타늄 브로마이드(titanium Bromide, TiBr₄), 티타늄 옥시설페이트(titanium oxysulfate) 등이 사용될 수 있다.
- [0022] 상기 분산제로는 아세트산, 질산, 염산, 황산 등이 사용될 수 있으며, 상기 안정제로는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate, PVAc), 폴리스타이렌(polystyrene, PS), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly vinylidene fluoride, PVDF)

등이 사용될 수 있으며, 상기 용매로는 N,N-디메틸포름아미드, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 테트라하이드로퓨란 (THF), 아세톤, 부탄올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있다.

[0023] 또한 상기 니오븀(Nb) 전구체는 니오븀 에톡사이드(niobium ethoxide), 니오븀 펜톡사이드(niobium pentoxide, Nb₂O₅), 니오븀 클로라이드(niobium chloride), 니오븀 나이트라이드(niobium nitride) 등이 사용될 수 있다.

[0024] 특히, 상기 니오븀(Nb) 전구체는 Ti 전구체 대비 0.1 내지 60중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 전기방사는 전구체 용액을 0.01~0.05mL/L로 공급하면서 10 내지 20kV 전압에서 수행되는 것이 바람직하며, 상기 소성은 400 내지 600℃에서 3~7시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0026] 또한 본 발명은 상기의 방법으로 제조되어 비표면적이 10 내지 130m²/g이고, 지름이 30 내지 150nm인 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)를 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면 전기방사법에 의해 원통형에서부터 높은 비표면적을 가지는 주름진 형태까지 Nb 도핑 TiO₂ 나노섬유를 합성할 수 있으며, 아나타제(anatase) 구조로부터 루틸(rutile) 구조까지 다양한 형태의 TiO₂ 나노섬유를 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명은 높은 비표면적을 가지는 우수한 주름진 형태의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유를 제조할 수 있어 연료전지, 솔라셀, 광촉매 또는 이차전지 등의 분야에 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일실시예들에 따라 제조된 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)들과 비교예에 따라 제조된 TiO₂ 나노섬유(TiO₂ NFs)의 X-선 회절분석(XRD) 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예들에 따라 제조된 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)들을 전계방출주사전자현미경으로 측정한 FESEM 사진이다.

도 3은 본 발명의 일실시예들에 따라 제조된 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)들을 투과전자현미경(TEM)으로 측정한 TEM 이미지를 나타낸 사진이다.

도 4는 상기 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 소성 전의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)들을 전계방출주사전자현미경으로 측정한 FESEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0030] 본 발명은 전기방사법을 사용하여 나노섬유의 비표면적을 제어할 수 있는 방법에 대하여 연구하던 중, 니오븀(Nb) 전구체의 함량을 조절하면서 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 제조한 결과 니오븀(Nb) 전구체의 함량에 따라 원통형에서부터 넓은 비표면적을 갖는 주름진 구조까지의 다양한 구조와, 아나타제(anatase) 구조로부터 루틸(rutile) 구조까지의 다양한 상의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유를 제조할 수 있음을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

[0031] 본 발명은 Ti 전구체 대비 니오븀(Nb) 전구체의 함량을 0.1 내지 60중량%의 범위로 제어하면서 전기방사하여 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(Nb-doped TiO₂ nanofibres, NTO NFs)의 비표면적을 제어하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 이하에서는 본 발명의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 비표면적 제어방법을 자세히 설명한다.

[0033] 먼저, 티타늄 전구체, 분산제, 안정제 및 용매를 혼합하여 티타늄 전구체 용액을 제조한다.

[0034] 상기 티타늄 전구체 용액에 포함되는 티타늄 전구체는 통상의 티타늄(Ti)을 포함하는 전구체이면 그 종류의 제한없이 사용할 수 있으며, 고상의 형태로 사용할 수도 있고, 티타늄 전구체를 물에 용해시킨 수용액의 액상 형태로도 사용할 수 있다. 이때, 상기 티타늄 전구체를 액상 형태로 사용할 경우 물은 정제수, 증류수 등을 사용할 수 있음은 물론이다.

- [0035] 상기 티타늄 전구체로는 알콕시드류 티타늄 전구체 또는 비알콕시드류 티타늄 전구체를 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 알콕시드류 티타늄 전구체로는 티타늄 에톡시드(titanium ethoxide), 티타늄 부톡시드(titanium butoxide), 티타늄 이소프로폭시드(titanium isopropoxide), 티타늄 테트라 이소프로폭시드(titanium tetra isopropoxide) 등이 사용될 수 있고, 상기 비알콕시드류 티타늄 전구체로는 티타늄 클로라이드(titanium chloride), 티타늄 디클로라이드(titanium dichloride, $TiCl_2$), 티타늄 트리클로라이드(titanium trichloride, $TiCl_3$), 티타늄 테트라클로라이드(titanium tetrachloride, $TiCl_4$), 티타늄 브로마이드(titanium Bromide, $TiBr_4$), 티타늄 옥시설페이트(titanium oxysulfate) 등이 사용될 수 있다.
- [0036] 상기 티타늄 전구체는 전구체 용액에 0.1 내지 15중량%가 되도록 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10 내지 12중량%로 포함되는 것이다. 그 함량이 0.1중량% 미만일 경우에는 섬유생성이 불가능할 수 있으며, 15 중량%를 초과할 경우에는 나노섬유 형성이 어려울 수 있다.
- [0037] 상기 티타늄 전구체 용액에 포함되는 분산제는 Nb가 도핑된 TiO_2 나노섬유의 제조에 있어 용도에 따른 여러 가지 모양과 크기를 제어하는 작용을 한다.
- [0038] 상기 분산제로는 아세트산, 질산, 염산, 황산 등이 사용될 수 있다
- [0039] 상기 분산제는 전구체 용액에 1 내지 80중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 20 내지 30중량%로 포함되는 것이다. 상기 분산제의 농도가 상기 범위내일 경우에는 전구체의 분산이 잘 일어나 용액 제조가 쉽게 이루어져 더욱 좋다.
- [0040] 상기 안정제로는 폴리(비닐피롤리돈), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate, PVAc), 폴리스타이렌(polystyrene, PS), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly vinylidene fluoride, PVDF) 등이 사용될 수도 있다.
- [0041] 상기 안정제는 전구체 용액에 4 내지 30중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10 내지 20중량%로 포함되는 것이다. 그 함량이 상기 범위 내일 경우에는 전기 방사 시 나노섬유의 형성에 있어 더욱 좋다.
- [0042] 상기 전구체 용액에 포함되는 용매는 티타늄 전구체와 분산제 및 안정제를 분산시키는 역할을 하며, N,N-디메틸 포름아미드, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤, 부탄올, 이소프로필 알코올 등을 사용할 수 있다.
- [0043] 상기와 같은 티타늄 전구체, 분산제, 안정제 및 용매를 혼합한 후 실온에서 10 내지 90분, 바람직하게는 60분 동안 교반하면서 용해시켜 티타늄 전구체 용액을 준비한다.
- [0044] 그 다음, 상기 티타늄 전구체 용액에 니오븀(Nb) 전구체를 첨가한다.
- [0045] 상기 니오븀 전구체는 통상의 니오븀(Nb)을 포함하는 전구체이면 그 종류의 제한없이 사용할 수 있으며, 고상의 형태로 사용할 수도 있고, 니오븀 전구체를 물에 용해시킨 수용액의 액상 형태로도 사용할 수 있다. 이때, 상기 니오븀 전구체를 액상 형태로 사용할 경우 물은 정제수, 증류수 등을 사용할 수 있음은 물론이다.
- [0046] 상기 니오븀 전구체로는 니오븀 에톡시드(niobium ethoide), 니오븀 펜톡시드(niobium pentoxide, Nb_2O_5), 니오븀 클로라이드(niobium chloride), 니오븀 나이트라이드(niobium nitride) 등을 사용할 수 있으며, 특히 니오븀 에톡시드를 사용하는 것이 좋다.
- [0047] 상기 니오븀 전구체는 Ti 전구체 대비 0.1 내지 60중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10 내지 40중량%로 포함되는 것이다. 그 함량이 10중량% 미만일 경우에는 비표면적이 넓은 Nb가 도핑된 TiO_2 섬유의 제조가 불가능 할 수 있으며, 60중량%를 초과할 경우에는 나노섬유 형성이 어려울 수 있다.
- [0048] 특히, 본 발명의 Nb가 도핑된 TiO_2 나노섬유는 니오븀 전구체의 함량에 따라 최종 얻어지는 나노섬유의 비표면적이 달라지게 되는데, 니오븀 전구체의 함량이 0.1~20중량%에서는 제조된 NTO NFs의 표면이 부드러운(smooth) 형태로 비표면적이 10 내지 90 m^2/g 인 아나타제형 NTO NFs를 제조할 수 있으며, 니오븀 전구체의 함량이 20~60중량%에서는 제조된 NTO NFs의 표면이 거친(rough) 형태로 비표면적이 90 내지 130 m^2/g 인 루틸형 NTO NFs를 제조할 수 있다.
- [0049] 즉, 본 발명에서는 니오븀(Nb) 전구체의 함량을 조절하는 간단한 방법에 따라 필요로하는 비표면적의 NTO NFs를

용이하게 제조할 수 있게 된다.

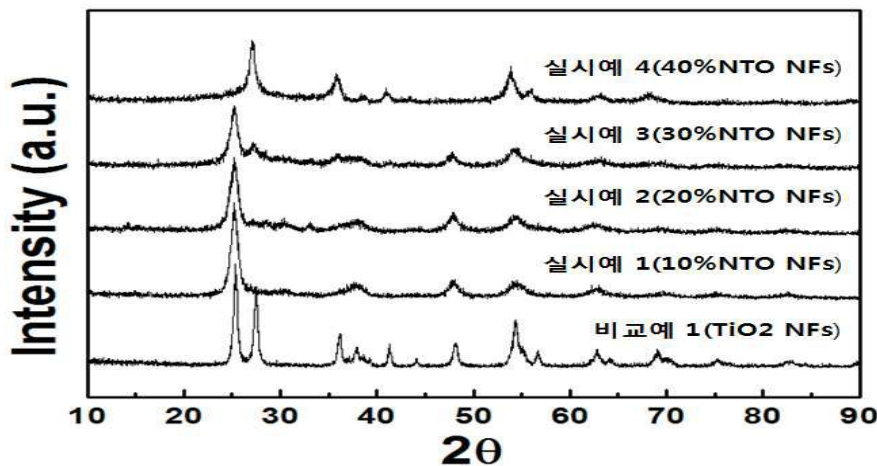
- [0050] 상기와 같이 티타늄 전구체 용액에 니오븀 전구체를 첨가하여 얻어진 전구체 용액은 이후 전기방사하여 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유로 제조한다.
- [0051] 상기 전구체 용액은 스테인레스 바늘이 장착된 주사기에 충전한 후, 일정한 공급속도를 유지하면서, 바늘의 침단부와 콜렉터 사이의 거리를 제어하여 전기방사하여 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유를 제조한다. 이때, 상기 전구체 용액의 공급속도는 0.04mL/h가 되도록 유지하고, 바늘의 침단부와 콜렉터 사이의 거리를 최대 20cm가 되도록 제어하는 것이 좋다.
- [0052] 또한, 상기 전기방사 시 전압은 10 내지 20kV, 바람직하게는 14.5kV로 공급하는 것이 좋다.
- [0053] 상기와 같이 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유를 제조한 후 소성하여 결정화하는 단계를 실시한다.
- [0054] 상기 소성은 400 내지 600℃에서 3~7시간 동안 수행되는 것이 좋으며, 바람직하게는 500℃에서 5시간 동안 수행되는 것이다.
- [0055] 또한 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)를 제공하는 바, 본 발명에 따른 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유는 비표면적이 10 내지 130m²/g이고, 지름이 30 내지 150nm인 원통형의 아나타제 형태나 거칠고 주름진 형태의 루틸 형태일 수 있다.
- [0056] 상기와 같은 본 발명에 따르면 전기방사법에 의해 원통형에서부터 높은 비표면적을 가지는 주름진 형태까지 Nb 도핑 TiO₂ 나노섬유를 합성할 수 있으며, 아나타제(anatase) 구조로부터 루틸(rutile) 구조까지 다양한 형태의 TiO₂ 나노섬유를 제조할 수 있으며, 이러한 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유는 높은 비표면적을 가지는 1차원 나노구조체를 필요로 하는 촉매 담체, TCO 재료, 태양전지 등의 분야에 용이하게 적용할 수 있다.
- [0057] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이다. 이들 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0058] 실시예 1. Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 제조
- [0059] 티타늄 전구체로 티타늄(IV) 이소프로폭시드(97%, Aldrich사, St Louis, MO, USA) 12중량%, 안정제로 폴리(비닐피롤리돈)(Nw=1,300,000g/mol, Aldrich사) 12중량%, 분산제로 아세트산(99.7%, Aldrich사) 2.4중량% 및 용매로 N,N-디메틸포름아미드(Aldrich사)를 잔량 혼합하여 실온에서 60분 동안 교반하면서 용해시켜 티타늄 전구체 용액을 준비하였다.
- [0060] 상기 티타늄 전구체 용액에 니오븀 전구체로 니오븀(V) 에톡시드(99.95% metal basis, Aldrich사) 10중량%를 첨가하여 전구체 용액을 준비하였다. 이때, 전구체 용액 중 티타늄 전구체의 농도는 12중량%이고, 니오븀 전구체의 농도는 티타늄 전구체 대비 10중량%가 되도록 유지하였다.
- [0061] 그 다음, 상기 전구체 용액을 23-게이지 flat-end 스테인레스 바늘이 장착된 12mL의 표준주사기에 주입하고, 전구체 용액의 공급 속도를 주사기 펌프를 이용하여 0.04mL/h로 공급하였다. 또한, 바늘의 침단부와 콜렉터 사이의 거리를 20cm로 조절하고, 14.5kV의 전압을 인가하면서 전기방사하였다.
- [0062] 이렇게 얻어진 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유를 500℃에서 5시간 동안 소성하여 결정화하여 비표면적이 87.3m²/g인 아나타제형의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTS NFs)를 제조하였다.
- [0063] 실시예 2. Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 제조
- [0064] 상기 실시예 1에서 니오븀 전구체를 20중량%로 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 비표면적이 100.2m²/g인 아나타제형의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTS NFs)를 제조하였다.
- [0065] 실시예 3. Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 제조
- [0066] 상기 실시예 1에서 니오븀 전구체를 30중량%로 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 비표면적이 113.4m²/g인 루틸형의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTS NFs)를 제조하였다.

- [0067] 실시예 4. Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유의 제조
- [0068] 상기 실시예 1에서 니오븀 전구체를 40중량%로 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 비표면적이 126.5m²/g인 루틸형의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTS NFs)를 제조하였다.
- [0069] 비교예 1. TiO₂ 나노섬유의 제조
- [0070] 상기 실시예 1에서 니오븀 전구체를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 비표면적이 19.7m²/g인 TiO₂ 나노섬유를 제조하였다.
- [0071] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)들과 비교예 1의 TiO₂ 나노섬유(TiO₂ NFs)의 구조와 결정은 X-선 회절분석법(XRD, Rigaku Rint 2500, Rigaku사, Tokyo, Japan)을 이용하여 확인하였으며, 형태변화와 구조적 특성은 전계방출주사전자현미경(FESEM, Hitachi S-4700, Hitachi, Tokyo, Japan) 및 투과전자현미경(TEM, JEOL-2100F, JEOL, Tokyo, Japan, KBSI 순천센터)을 이용하여 확인하였다. 또한, 비표면적은 BET(Brunauer-Emmet-Teller, Micromeritics ASAP2010, Micromeritics, Norcross, GA, USA)법으로 측정하였다.
- [0072] 도 1은 상기 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 소성 후의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)들과 비교예 1의 TiO₂ 나노섬유(TiO₂ NFs)의 X-선 회절분석(XRD) 결과를 나타낸 것이다.
- [0073] 도 1에 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 TiO₂ NFs의 경우에는 아나타제형 TiO₂의 (101), (004), (200), (105), (204) 및 (116)면에 대응하는 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.9°, 62.7° 및 68.8° 에서 XRD 피크가 관찰되었으며, 루틸 TiO₂ 상의 (110), (101), (111) 및 (211)면에 대응하는 27.9°, 36.4°, 41.7° 및 55.1° 에서 XRD 피크가 관찰되었다. 한편, 실시예 1 내지 4에서 제조된 NTO NFs에 대한 XRD 피크에서는 니오븀의 도핑량이 증가할수록 아나타제 TiO₂ 상이 점차적으로 감소하였으며, 실시예 1 내지 4의 NTO NFs의 (101)면과 관계된 회절 피크는 니오븀 도핑량이 증가할수록 낮은 2θ 값으로 점차적으로 이동함을 확인할 수 있었다.
- [0074] 이러한 현상은 Nb⁵⁺의 이온 반지름이 Ti⁴⁺보다 더 크기 때문으로, 이는 Bragg 방정식을 사용하여 설명할 수 있다 ($\lambda = 2d \sin \theta$). 특히, 실시예 4에서 제조한 NTO NFs는 니오븀 도핑의 유의수준에 따라 아나타제형 TiO₂에서부터 루틸형 TiO₂으로 상 변화가 됨을 보여주었는데, 이러한 현상은 NFs의 성장에 있어서 Nb 도핑량에 따른 NFs의 입자성장의 억제에 우선적으로 작용하는 것으로 설명될 수 있다.
- [0075] 도 2는 상기 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 소성 후의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)들을 전계방출주사전자현미경으로 측정한 FESEM 사진이다.
- [0076] 도 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 4에서 제조한 NTO NFs의 지름은 실시예 1은 41~79nm, 실시예 2는 55~90nm, 실시예 3은 79~122nm 및 실시예 4는 80~134nm의 범위임을 확인할 수 있었다.
- [0077] FESEM 측정 결과로부터 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 NTO NFs들은 Nb 도핑량이 증가할수록 원통형 NFs(a)에서 비표면적이 넓어진 주름진 형태의 NFs(d)에 이르기까지 그 형태가 체계적으로 변화함을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 1 및 2는 부드러운 표면의 NTO NFs임을 확인할 수 있었고, 실시예 3 및 4는 비표면적이 넓은 거칠고 주름진 형태의 표면을 가지는 NTO NFs임을 확인할 수 있었다.
- [0078] 한편, 전기방사법에 의해 일반적으로 제조한 비교예 1의 TiO₂ NFs는 지름이 100nm이고, 비표면적이 20m²/g인데 반하여, 실시예 1의 NTO NFs의 비표면적은 87.3m²/g, 실시예 4의 NTO NFs의 비표면적은 126.5m²/g으로, Nb의 도핑량이 증가함에 따라 나노섬유의 비표면적이 증가함을 확인할 수 있었다.
- [0079] 즉, 본 발명에 따라 전기방사법에 의해 Nb 도핑량을 조절하여 제조한 실시예 1 및 4의 NTO NFs의 비표면적은 비교예 1의 TiO₂ NFs와 비교하여 4.38배 및 6.32배가 증가되었음을 알 수 있었다.
- [0080] 도 3은 상기 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 소성 후의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)들을 투과전자현미경(TEM)으로 측정한 TEM 이미지를 나타낸 사진이다.

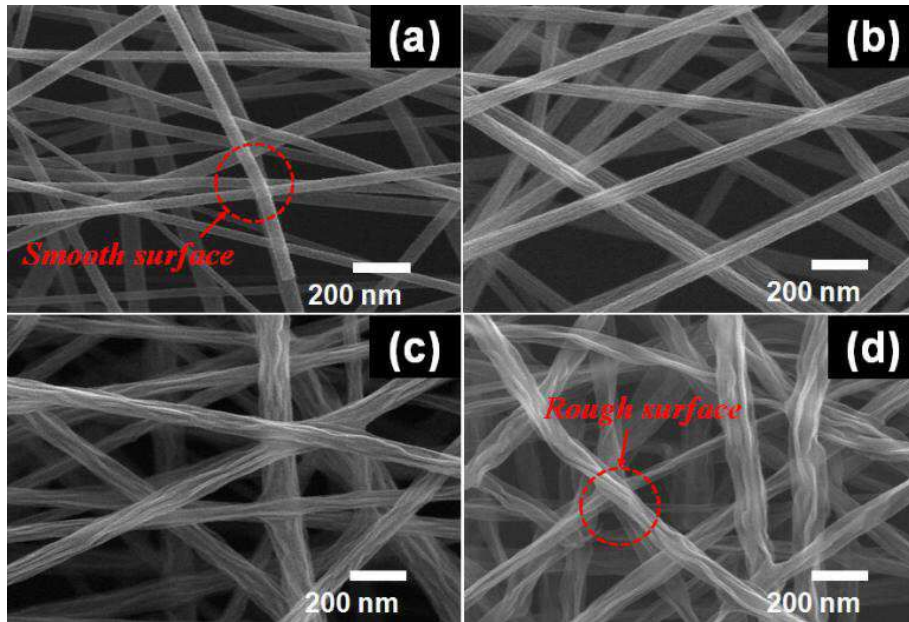
- [0081] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 4에서 제조한 NTO NFs는 모두 3~6nm 크기의 작은 나노입자로 구성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, TEM 측정결과는 상기 FESEM 결과와 일치하는 결과로, 균일한 원통형 NTO NFs(a)와 주름진 형태의 NTO NFs(d)를 분명히 확인할 수 있었다.
- [0082] 결정면이나 결정주기의 확인은 실시예 1 및 실시예 4에서 얻어진 확대된 HRTEM 이미지로부터 얻을 수 있었으며, 이는 도 3의 a와 d에 각각 나타내었다. 즉, 도 3a에 나타난 바와 같이 실시예 1의 NTO NFs는 (101)면에 대응하는 격자거리가 3.52nm인 아나타제 TiO₂상을 포함하며, 아나타제상의 TiO₂가 성공적으로 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 또한, 실시예 4의 NTO NFs의 경우에는 (110)면에 대응하는 격자거리가 3.20nm인 루틸상의 TiO₂가 관찰되었으며, 이 또한 루틸상의 TiO₂가 성공적으로 형성되었음을 의미한다.
- [0083] 전자회절패턴은 실시예 1 및 4의 NTO NFs들의 결정구조를 더욱 자세히 확인시켜줄 수 있는데, 도 3e의 좌측에 나타난 바와 같이 실시예 1의 NTO NFs는 (101), (004), (200) 및 (105)면을 보여주었으며, 도 3e의 우측에 나타난 바와 같이 실시예 4의 NTO NFs는 (110), (101), (111) 및 (211)을 보여주었다. 또한, Nb의 (110)면은 실시예 1 및 4에서 관찰되었으며, 이러한 결과는 상기 XRD 결과와 일치하였다.
- [0084] 또한 실시예 4의 NTO NFs에서 Nb 및 Ti 원자 분포를 확인하기 위해, EDS 매핑을 실시한 결과 도 3f에 나타난 바와 같이 NTO NFs 내에 Nb 원자와 Ti 원자가 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.
- [0085] 도 4는 상기 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 소성 전의 Nb가 도핑된 TiO₂ 나노섬유(NTO NFs)들을 전계방출주사전자현미경으로 측정된 FESEM 사진이다.
- [0086] 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 3(c) 및 4(d)의 NTO NFs들은 실시예 1(a) 및 2(b)의 NTO NFs와 비교하여 현저하게 거칠고 주름진 표면을 가짐을 확인할 수 있었다. 이같은 결과로부터, 본 발명에 따라 제조되는 NTO NFs의 표면 형태(원통형이거나 비표면적이 넓어진 거칠고 주름진 형태)는 소성 전 형성되는 것임을 알 수 있었다.
- [0087] 비록 본 발명이 상기에 언급된 바람직한 실시예로서 설명되었으나, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 또한 첨부된 청구 범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

도면

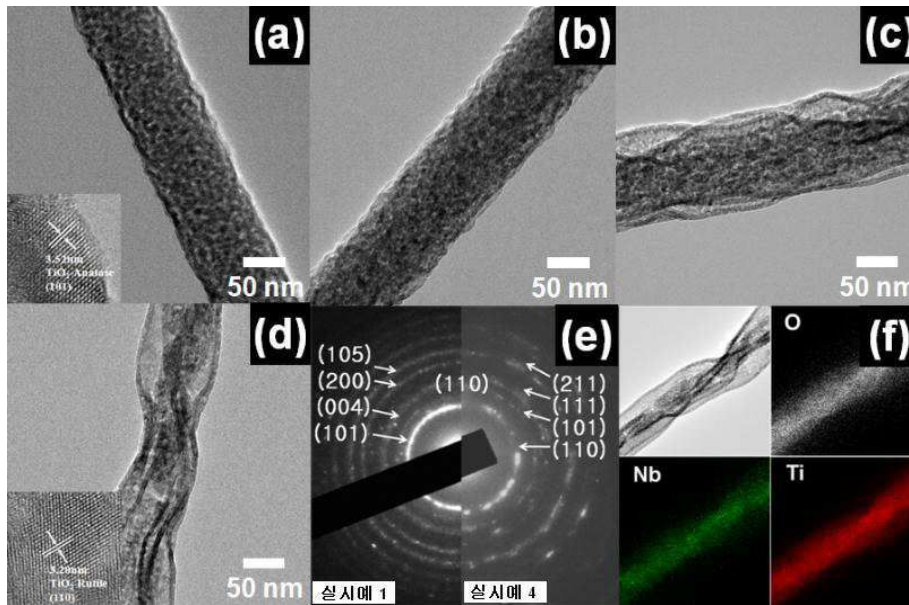
도면1



도면2



도면3



도면4

