ZnO와 TiO₂ 함유 복합나노섬유의 제조와 유해물질분해 성능 평가

허윤선 · 이승신[†]

연세대학교 의류환경학과

Fabrication of ZnO and TiO₂ Nanocomposite Fibers and Their Photocatalytic Decomposition of Harmful Gases

Yoonsun Hur · Seungsin Lee[†]

Dept. of Clothing & Textiles, Yonsei University

접수일(2011년 6월 23일), 수정일(2011년 10월 5일), 게재확정일(2011년 10월 20일)

Abstract

This research investigates the application of ZnO (zinc oxide) nanoparticles and TiO₂ (titanium dioxide) nanoparticles to polypropylene nonwoven fabrics via an electrospinning technique for the development of textile materials that can decompose harmful gases. To fabricate uniform ZnO nanocomposite fibers, two types of ZnO nanoparticles were applied. Colloidal TiO₂ nanoparticles were chosen to fabricate TiO₂ nanocomposite fibers. ZnO/poly(vinyl alcohol) (PVA) and TiO₂/PVA nanocomposite fibers were electrospun under a variety of conditions that include various feed rates, electric voltages, and capillary diameters. The morphology of electrospun nanocomposite fibers was examined with a field-emission scanning electron microscope and a transmission electron microscope. Decomposition efficiency of gaseous materials (formaldehyde, ammonia, toluene, benzene, nitrogen dioxide, sulfur dioxide) by nanocomposite fiber webs with 3wt% nanoparticles (ZnO or TiO₂) and 7g/m² web area density was assessed. This study shows that ZnO nanoparticles in colloid were more suitable for fabricating nanocomposite fibers in which nanoparticles are evenly dispersed than in powder. A heat treatment was applied to water-soluble PVA nanofiber webs in order to stabilize the electrospun nanocomposite fibrous structure against dissolution in water. ZnO/PVA and TiO₂/PVA nanofiber webs exhibited a range of degradation efficiency for different types of gases. For nitrogen dioxide, the degradation efficiency was 92.2% for ZnO nanocomposite fiber web and 87% for TiO₂ nanocomposite fiber web after 20 hours of UV light irradiation. The results indicate that ZnO/PVA and TiO₂/PVA nanocomposite fiber webs have possible uses in functional textiles that can decompose harmful gases.

Key words: Nanocomposite fiber, Electrospinning, Zinc oxide, Titanium dioxide, Harmful gas decomposition; 복합나노섬유, 전기방사, 산화아연, 이산화티타늄, 유해물질분해

[†]Corresponding author

E-mail: SL158@yonsei.ac.kr

본 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2011-0004737).

I. 서 론

과학기술이 발달하고 산업구조가 대량생산 체제로 바뀌면서 대기오염문제가 날로 심각해지고 있다. 대기

오염물질은 각종 산업 현장 뿐 아니라 실내용 건축자재, 접착제, 페인트, 자동차 매연 등과 같이 실내·외 다양한 생활공간에서 발생된다. 대기오염을 일으키는 주된 물질인 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs) 등의 유해가스들은 눈과 기관지 등에 강한 자극을 주며, 이러한 유해가스의 농도가 높아져 중독될 경우 두통이나 의식불명상태 등을 일으킬 수도 있다(Jung et al., 2011; Kim, 2007). 세계보건기구(WHO)는 대기오염 수준을 줄임으로써 호흡기 질환, 심장병, 폐암과 같은 질병을 예방할 수 있다고 보고하였다(WHO, 2011). 이와 같이 대기오염이 각 개인의 건강문제와 직결되면서, 생활 속에서 대기오염의 노출로부터 개인을 보호할 수 있는 기능이 요구되고 있다. 그 중에서도 의복은 외부 환경과 직접적으로 접하며 인체를 보호하는 기본적인 수단이므로, 특정한 직업군을 위한 의복이나 일상복에 대기오염물질분해와 같은 기능성을 부여한다면 매우 유용할 것이다.

외부 환경으로부터 인체를 보호하고 피부를 쾌적하고 편안한 상태로 유지하기 위하여, 흡한속건, 스트레치, 초경량, 살균·탈취 및 자외선 차단, 전자파 차폐 등과 같은 다양한 기능성을 지닌 소재의 의복이 시판되고 있다. 또한 축열 방열 소재, 형상기억 소재와 같은 각종 인텔리전트 소재들이 개발되면서, 의류소재가 무한하게 진보하고 있지만, 대기오염물질로부터 인체를 보호하기 위한 기능성 의류 소재 개발은 미비한 실정이다. 따라서 대기오염물질로부터 인체를 보호하면서도 피부에 무해한 기능성 의류 소재의 개발이 요구된다.

최근 웰빙형 제품이 각광을 받으면서 광촉매 나노분말을 적용하여 살균, 탈취 및 자외선 차단과 같은 기능성을 섬유 제품에 부여하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 광촉매는 빛을 만나면 그 표면에서 산화·환원반응을 일으켜 유해물질을 분해하며, 가스 감지, 자외선 차단, 항균 기능, 자정 기능 등의 다양한 기능성을 가지고 있기 때문에 다기능성의 나노텍스타일에 적용이 가능하다(Hong, 2007; Lee, 2009b; Yang et al., 2004). 광촉매 반응에 의하여 생성되는 물질 중, 수산라디칼($\cdot\text{OH}$)은 뛰어난 반응성으로 휘발성 유기화합물(VOCs), 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 악취가스의 정화에 탁월하다(Do, 2008). 광촉매는 태양 에너지 또는 형광 빛에 의해서도 반응이 일어나며, 반응 후의 부산물인 CO_2 와 H_2O 는 환경과 인체에 무해하므로 환경친화적이고, 광분해와 재생의 반복적인 사

이클로 인해 연속적인 기능 발현이 가능하므로 경제적이다(Oh & Cho, 2007). 특히, 산화아연(zinc oxide, ZnO)과 이산화티타늄(titanium dioxide, TiO_2)은 넓은 밴드갭 에너지를 가진 산화물 반도체로서, 물리·화학적으로 안정하고 무독성이며 가격이 저렴하다. ZnO 는 페인트의 백색 안료 또는 세라믹 광택제, 살균제, 썬 크림 로션, 데오드란트(deodorant) 파우더의 원료로 사용되고 있으며, TiO_2 는 페인트, 잉크, 의약품, 식품 첨가제, 화장품 등의 분야에서 응용되고 있다(Choi et al., 2004).

전기방사 공정은 고분자 용액에 고전압을 가하여 초미세한 직경의 섬유를 얻을 수 있는 방법으로, 비교적 간단한 공정으로 나노섬유를 제조할 수 있다. 전기방사는 다양한 고분자에 적용이 가능하고, 기능성을 지닌 나노입자를 용액에 첨가하여 단일 공정으로 기능성 나노섬유를 생산할 수 있다는 장점을 지닌다. 전기방사 공정으로 제조된 나노섬유 웹은 초박막, 초경량이며 유연하며 미세다공으로 이루어져 있기 때문에 인체로부터 발생하는 수분을 배출하면서도, 비, 바람, 유해물질과 같은 외부 환경으로부터 인체를 보호하는 보호 의류 소재로서 적합하다. 또한 무게대비 표면적이 넓으므로 기능성을 부여하여 전기방사할 경우, 섬유 표면에 노출되는 기능성 작용기가 증가하기 때문에 기능성을 극대화할 수 있다(Chun, 2008). 이러한 이점으로 인해, 전기방사 나노섬유 웹을 인체에 직접 접촉하는 의료용 드레싱(dressing)이나 의복에 적용하기 위한 연구들이 진행되고 있다(Lee, 2010; Lee, 2009a, 2009b; Yoon & Lee, 2011; Youn & Lee, 2010; Xu et al., 2006). Poly(vinyl alcohol)(PVA)은 수용성 고분자로서 무독성이고 생체 적합성을 지니고 있기 때문에 수술용 봉합사나 인공장기와 같은 의료용 소재, 섬유, 보강재, 코팅 등과 같은 다양한 용도에 사용되고 있다(Lee, 2009).

최근 졸겔법 또는 코팅의 방식으로 TiO_2 또는 ZnO 를 적용한 나노섬유 웹의 유해물질분해에 대한 연구들이 이루어지고 있다. 그러나, 전기방사를 이용하여 광촉매 입자를 봉합시킨 복합나노섬유의 유해물질분해 성능에 관한 연구는 부족한 실정이며, 특히 포름알데히드, 암모니아, 톨루엔, 벤젠, 이산화질소, 이산화황 등 다양한 대기오염물질에 대한 분해 성능 측정 및 평가가 이루어져야 한다.

이에 본 연구에서는 전기방사 공정을 통하여 PVA에 ZnO 또는 TiO_2 나노입자를 봉입한 복합나노섬유를 제조하여, 유해물질분해 성능을 지닌 텍스타일 개

발 가능성을 탐색하고자 한다. 본 연구의 구체적인 목적은 다음과 같다. 첫째, ZnO와 TiO₂가 함유된 복합나노섬유 제조시, 최적의 전기방사 공정 조건을 찾는다. 둘째, PVA 나노섬유의 수분에 대한 안정화를 위해 ZnO 복합나노섬유와 TiO₂ 복합나노섬유를 다양한 조건에서 열처리하여, 최적의 열처리 조건을 규명한다. 셋째, 제조된 복합나노섬유의 대기오염물질분해 성능을 알아보고자, 악취가스인 암모니아, 휘발성 유기화합물(VOCs) 중 포름알데히드, 벤젠, 톨루엔과, 이산화질소, 이산화황에 대한 분해 성능을 평가한다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

전기방사를 위한 고분자로 Poly(vinyl alcohol)(PVA) (>99% hydrolyzed, Mw=89,000-98,000, Sigma Aldrich Co., USA)을 사용하였고, 용매로 증류수를 사용하였다. ZnO 입자가 균일하게 분산된 나노섬유를 제작하기 위하여 분말과 콜로이드의 두 가지 형태의 ZnO 입자를 사용하였다. Nanophase Technologies(USA) 에서 제조한 분말 형태의 ZnO(입자직경: 24~71nm)와 Nanomaterials Technology(Singapore)에서 생산한 콜로이드 형태의 water-based ZnO(25wt%)를 사용하였다. TiO₂는 선행연구(Lee, 2010)에서 사용한 콜로이드 형태의 water-based TiO₂(W740X, 40wt%, Degussa Co., Germany)를 사용하였다.

2. 복합나노섬유의 제조

1) 전기방사 공정

균일한 나노섬유 웹을 제작하기 위하여 40cm 거리의 범위 내에서 왕복 운동하는 수직 전기방사기(NNC-ESP200R2, NanoNC Co., Korea)를 사용하여 전기방사하였다. 실험에 사용된 전기방사 장치는 0~30kV 범위의 고전압 공급 장치(NNC-30kV-2mA, NanoNC Co. Ltd., Korea), 시린지(syringe) 펌프(model 781100, KD Scientific Inc., USA) 및 접지 콜렉터(grounded collector)로 구성되었다. 전기방사는 시린지에 고분자 용액을 넣고 방사구를 장착한 후, 용액 공급 속도를 설정하고 고전압을 가하면 방사구에서 하전된 고분자 용액이 젯(jet)의 형태로 콜렉터로 날아가면서 이루어진다. 전기방사 공정은 고분자 용액 특성, 용액 공급 속도, 방

사구 직경, 가해지는 전압, 방사구와 콜렉터 간의 거리, 온도와 습도 같은 환경의 변수에 영향을 받으므로, 균일한 복합나노섬유를 얻기 위해서 이러한 변수들을 알맞게 조절하여 최적의 조건을 찾는 것이 중요하다. 매우 가늘고 약한 나노섬유의 내구성을 보완하기 위하여 나노섬유 웹이 폴리프로필렌 부직포 위에 적층되도록 전기방사하였으며, 섬유 내의 잔존 용매를 증발시키기 위해 진공건조기(OV-11/12, JEIO TECH, Korea)를 이용하여 24시간 동안 건조시켰다.

2) ZnO 복합나노섬유의 제조

ZnO 입자가 균일하게 분산된 ZnO/PVA 복합나노섬유를 제조하기 위하여, 분말 형태의 ZnO 나노입자를 고분자 용액에 첨가하는 방법과 용매에 균일하게 분산된 콜로이드 형태의 ZnO 나노입자를 고분자 용액에 분산시키는 방법을 적용하였다. ZnO/PVA 혼합 용액을 제조하기 위하여, 분말 형태의 ZnO 1wt% 또는 콜로이드 형태의 ZnO 1wt%를 각각 증류수에 넣고 80°C의 온도에서 2시간 동안 교반시켰다. 이 용액에 추가로 11wt%의 PVA를 넣고 80°C의 온도에서 4시간 동안 완전히 용해시킨 후 상온에서 서서히 식혔다. 균일한 ZnO/PVA 복합나노섬유를 제조하기 위하여, ZnO/PVA 혼합 용액을 다양한 조건으로 전기방사하였다. 전기방사 조건은 용액 공급 속도 0.2~0.3ml/hr, 니들 게이지 23~30gauge(내경 0.15~0.33mm), 전압 13~25kV, 방사 거리 10~13cm의 범위에서 조절하였고, ZnO/PVA 복합나노섬유를 제조하기 위한 최적 공정 조건을 규명하였다.

3) TiO₂ 복합나노섬유의 제조

TiO₂/PVA 복합나노섬유를 제조하기 위해, 선행연구(Lee, 2010)에 기초하여 콜로이드 형태의 TiO₂ 나노입자를 고분자 용액에 분산시키는 방법을 적용하였다. TiO₂/PVA 혼합 용액을 제조하기 위하여, 콜로이드 형태의 TiO₂ 3wt%를 증류수에 넣고 80°C의 온도에서 2시간 동안 충분히 교반시켰다. 이 용액에 11wt%의 PVA를 추가로 넣고 80°C의 온도에서 4시간 동안 완전히 용해시킨 후 상온에서 서서히 식혔다. 균일한 직경의 복합나노섬유를 제조하기 위하여, TiO₂/PVA 용액을 다양한 조건에서 전기방사하였다. 전기방사 조건은 용액 공급 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 23~30gauge(내경 0.15~0.33mm), 전압 13~20kV, 방사 거리 12~13cm의 범위에서 조절하였다.

3. PVA 나노섬유의 열처리

PVA 나노섬유의 수분에 의한 형태 변형을 막기 위해 열처리를 실시하였다. ZnO/PVA 복합나노섬유는 155~170°C에서 10~20분 동안 다양한 조건으로 열처리하였고, TiO₂/PVA 복합나노섬유는 155°C에서 3분, 10분, 160°C에서 3분, 10분의 조건으로 열처리하였다. 열처리한 ZnO/PVA 복합나노섬유와 TiO₂/PVA 복합나노섬유의 형태가 세탁 환경에서 유지되는지를 관찰하기 위하여 Terg-O-Meter(Model HS-277A, Hanwon, Korea)를 사용하여 모의 세탁 실험을 실시하였다. 18°C의 물에 열처리한 복합나노섬유를 침지시키고 회전수 75rpm에서 15분 동안 왕복 회전운동을시킨 후, 주사전자현미경(FE-SEM)(Supra 55vp, Carl Zeiss Co. Ltd., Germany)을 통해 나노섬유의 형태를 관찰하였다.

4. 복합나노섬유의 형태 관찰

복합나노섬유의 형태를 확인하기 위하여 복합나노섬유를 Pt로 스퍼터 코팅한 후, 주사전자현미경(FE-SEM)(Supra 55vp, Carl Zeiss Co. Ltd., Germany)으로 복합나노섬유의 표면을 관찰하였다. 또한, 에너지 분산형 X-ray 분석기(EDX)가 설치된 투과전자현미경(HR TEM 2100F, JEOL, Japan)을 통하여 복합나노섬유 내부의 ZnO 또는 TiO₂의 분산도를 관찰하였고, EDX를 이용하여 섬유 내부의 입자 성분을 확인하였다.

5. 복합나노섬유의 유해물질분해 성능 평가

ZnO 또는 TiO₂를 봉입한 복합나노섬유의 유해물질 분해 성능을 평가하고자, JIS K 0803(검지관 가스 측정법)에 준한 광촉매 성능 평가 시험법(가스백 A법)에 의하여 유해물질의 농도 변화를 측정하였다. 20W blacklight 자외선 램프(Sanyo Denki, Japan) 2개를 설치하고 자외선 광도계(Konica-Minolta, Japan, 본체: UD-10, 광도측정장치: UD-360)를 이용하여 시료 표면에서의 자외선 광도를 1.0mW/cm²로 조절하였으며, 시험시 실험실 온도는 23±5°C로 유지하였다. 5L 용량의 테드라백(Tedlar bag)에 ZnO 또는 TiO₂가 처리된 시료를 넣고 시험가스를 주입한 후 밀봉하여 UV 조사하에서 20시간 동안의 시험가스 농도 변화를 측정하였다. 시험가스의 농도는 가스검지관을 사용하여 2시간, 4시간, 6시간, 8시간, 20시간 경과 후 각각의 가스

농도를 측정하였으며, 시험은 2회 실시하여 평균을 구하였다. 본 실험의 유해물질분해율은 초기 농도와 ZnO 또는 TiO₂ 처리된 나노섬유 웹을 넣은 테드라백의 시험가스 농도 변화를 비교하여 <Eq. 1>에 따라 산출하였다.

$$D(\%) = \frac{ci - cs}{ci} \times 100 \quad \text{<Eq. 1>}$$

<Eq. 1>에서 D(decomposition efficiency)는 분해율, Ci(concentration of initial)는 시험가스의 초기 농도, Cs(concentration of sample)는 일정 시간 경과 후 ZnO 또는 TiO₂ 처리시료를 넣은 테드라백 안에 남아 있는 시험가스의 농도를 나타낸다.

6. 통계 분석

본 연구의 자료 분석은 SPSS 12.0 통계 패키지를 이용하였다. 시험가스 6종 간의 분해율에 유의한 차이가 있는지 살펴보기 위하여 일원분산분석(one-way ANOVA)을 실시하였고, 사후 검정으로 던컨의 다중비교(Duncan's Multiple Range Test)를 실시하였다. 또한 ZnO 복합나노섬유와 TiO₂ 복합나노섬유의 유해물질 분해율에 통계적으로 유의한 차이가 있는지를 검증하기 위하여 대응표본 t-검정(paired t-test)을 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 전기방사 복합나노섬유의 제조

1) ZnO 복합나노섬유의 제조

Lee(2009b)의 연구에서는 폴리우레탄(polyurethane) 고분자 용액에 분말 형태의 ZnO를 첨가하여 ZnO 복합나노섬유를 제조하였다. 그 결과 비교적 고른 직경의 ZnO/PU 복합나노섬유가 생성되었지만 ZnO 나노입자의 응집이 일부 나타났으므로 이를 개선하기 위해, 본 실험에서는 고분자의 종류와 ZnO의 도입방법에 변화를 주었다. 본 연구에서는 ZnO 나노입자가 고르게 분산된 ZnO/PVA 복합나노섬유를 제조하기 위하여, PVA 고분자 수용액에 분말 형태의 ZnO를 첨가하는 방법과 콜로이드 형태의 ZnO를 첨가하는 방법을 적용하였다.

PVA 농도 11wt% 수용액에 분말 형태의 ZnO 1wt%

Fig. 1. SEM images of electrospun 11wt% PVA nanofiber webs containing (a) ZnO 1wt% (powder) and (b) ZnO 1wt% (colloid).

를, 콜로이드 형태의 ZnO 1wt%를 각각 첨가하여 ZnO/PVA 복합나노섬유를 제조하였다. <Fig. 1>은 ZnO/PVA 복합나노섬유 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 모습이다. <Fig. 1(a)>는 PVA 11wt%와 분말 형태의 ZnO 1wt%의 혼합 용액을 전기방사한 나노섬유 웹의 표면이다. 분말 형태의 ZnO를 첨가한 용액으로 전기방사한 경우, ZnO 입자가 섬유의 표면에 응집되어 있으며 섬유의 직경이 고르지 않았다. <Fig. 1(b)>는 PVA 11wt%와 콜로이드 형태의 ZnO 1wt%의 혼합 용액으로 전기방사하여 제조된 ZnO/PVA 복합나노섬유 웹의 표면이다. 분말 형태의 ZnO를 첨가한 것<Fig. 1(a)>와는 달리 ZnO 입자가 응집되지 않고 섬유 표면에 분산되어 있음을 알 수 있으며 섬유 직경이 약 200~300nm인 균일한 나노섬유가 제조되었다. 따라서 ZnO 복합나노섬유 제조 시 ZnO 나노입자가 보다 잘 분산된 것은 콜로이드 형태의 ZnO를 도입하는 방법이었다. ZnO/PVA 복합나노섬유를 제조하기 위한 최적 공정 조건은 용액 공급 속도 0.2~0.3ml/hr, 니들 게이지 26~30gauge, 전압 18~25kV, 방사 거리 12cm였다.

2) TiO₂ 복합나노섬유의 제조

선행연구(Lee, 2010)에 기초하여 콜로이드 형태의 TiO₂를 PVA 수용액에 혼합하여 방사 용액을 제조하였다. PVA 농도 11wt%에 콜로이드 형태의 TiO₂ 3wt%를 첨가하여 TiO₂/PVA 복합나노섬유를 제조하였고, <Fig. 2>는 복합나노섬유의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로 약 100~250nm 직경의 비교적 균일한 나노섬유가 제조되었으며 TiO₂ 나노입자가 섬유 표면에 응집 현상 없이 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. TiO₂/PVA 복합나노섬유 제조를 위한

Fig. 2. SEM image of electrospun TiO₂/PVA nanofiber web.

최적의 공정 조건은 용액 공급 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 30gauge, 전압 18~20kV, 방사 거리 12cm로 나타났다.

2. PVA 나노섬유의 열처리에 따른 안정화

PVA는 수용성 고분자이기 때문에, PVA 나노섬유 웹은 수분이 있는 환경에 노출될 경우 그 형태가 변형되기 쉽다. 그러므로 PVA 섬유 구조를 안정화하기 위하여 열처리를 실시하였다.

<Fig. 3(a)>는 열처리를 하지 않은 11wt% PVA의 나노섬유 웹을 18°C의 물에 침전시킨 후의 웹의 형태로, 섬유가 물에 녹아 서로 들러붙어 섬유의 형태가 변형되었음을 관찰할 수 있다. <Fig. 3(b)>는 진공상태 165°C에서 10분 동안 열처리한 ZnO/PVA 복합나노섬유 웹을 세탁 후 관찰한 것이다. <Fig. 3(c)>는 진공

Fig. 3. SEM images of electrospun PVA, ZnO/PVA and TiO_2 /PVA nanofiber webs after laundering: (a) PVA nanofiber web without heat treatment, (b) ZnO/PVA nanofiber web after heat treatment at 165°C for 10 min, (c) TiO_2 /PVA nanofiber web after heat treatment at 160°C for 3 min.

상태 160°C 에서 3분 동안 열처리한 TiO_2 /PVA 복합 나노섬유 웹을 세탁 후 관찰할 것이다. <Fig. 3(b)>~<Fig. 3(c)> 모두 열처리로 인하여 섬유의 형태가 안정화되어, 수분에 노출시킨 후에도 나노섬유의 형태

가 그대로 유지된 것으로 나타났다. 이로써, PVA 나노섬유 웹을 열처리하는 것이 교반(agitation)이 수반된 세탁 환경에서 나노섬유의 형태를 안정화시키는 데에 효과가 있음을 알 수 있다.

3. 복합나노섬유의 형태 및 나노입자의 분산

1) ZnO/PVA 복합나노섬유의 형태 및 ZnO 입자의 분산

앞선 실험에서, 콜로이드 형태의 ZnO 나노입자 1wt%를 PVA 수용액에 혼합하여 나노입자가 균일하게 분산된 복합나노섬유를 제조하였다. 이를 기조로 11wt%의 PVA 고분자 용액에 콜로이드 형태의 ZnO 3wt%, 5wt%를 각각 혼합, 전기방사하여 ZnO/PVA 복합나노섬유를 제조하였다.

<Fig. 4>는 ZnO의 첨가 농도를 증가시켰을 때 복합나노섬유의 표면을 관찰한 것이다. 콜로이드 형태의 ZnO 1wt%를 첨가하여 제조한 ZnO/PVA 복합나노섬유는 <Fig. 4(a)>에 나타난 바와 같이 나노입자의 응집없이 섬유 직경이 고른 것을 확인할 수 있다. <Fig. 4(b)>는 ZnO의 농도를 3wt%로 높여서 전기방사한 ZnO/PVA 복합나노섬유이다. 약 200~300nm의 섬유 직경을 가진 나노섬유가 비교적 고르게 형성되었으며, ZnO 1wt% 혼합 용액으로 제조한 것과 마찬가지로 ZnO 나노입자가 응집되지 않고 섬유 표면에 고르게 분산되어 있는 모습이 관찰되었다. 또한 3wt%로 ZnO의 농도를 높임으로써, 1wt% ZnO 혼합 용액으로 제조한 것보다 섬유 표면에 분산되어 있는 ZnO의 입자를 더 많이 관찰할 수 있다. <Fig. 4(c)>는 PVA 11wt%와 ZnO 5wt%를 혼합한 용액으로 전기방사하여 제조된 나노섬유이다. 그림에 나타난 바와 같이, ZnO 입자가 섬유 표면에 응집되어 있으며, 제조 과정에서는 방사가 빈번하게 막혀서 방사에 어려움이 있었다. 이는 혼합 용액의 ZnO 농도가 높아짐에 따른 것으로, ZnO 입자의 분산도를 높이기 위하여 콜로이드 형태의 나노입자를 사용했음에도 불구하고, 일정 농도 이상의 나노입자를 혼합할 경우 응집 현상이 발생하는 것으로 판단된다.

<Fig. 5>는 ZnO 3wt%/PVA 11wt% 복합나노섬유의 내부를 투과전자현미경(TEM)을 통하여 관찰한 결과와 에너지 분산형 X-ray 분석기를 이용하여 복합나노섬유의 성분을 분석한 스펙트럼이다. <Fig. 5(a)>를 통하여 ZnO/PVA 복합나노섬유의 내부에도 나노입자가 분산되어 있는 모습을 관찰할 수 있다. 또한 <Fig. 5(b)>의 스펙

Fig. 4. SEM images of electrospun 11wt% PVA nanofiber webs containing (a) ZnO 1wt% (colloid), (b) ZnO 3wt% (colloid), and (c) ZnO 5wt% (colloid).

트럼에서는 나노섬유에 ZnO의 원소 성분인 Zn가 존재하므로, ZnO/PVA 복합나노섬유의 표면과 내부에서 관찰된 입자가 ZnO임을 확인할 수 있다.

Fig. 5. (a) TEM image of electrospun ZnO/PVA nanocomposite fiber, (b) EDX spectrum of electrospun ZnO/PVA nanocomposite fiber.

2) TiO₂/PVA 복합나노섬유의 형태 및 TiO₂ 입자의 분산

본 연구에서는 11wt%의 PVA에 콜로이드 형태의 3wt% TiO₂ 나노입자를 봉입하여 TiO₂/PVA 복합나노섬유를 제조하였고, 그 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 직경이 약 100~250nm로 균일한 나노섬유가 형성되었다(Fig. 2). 또한 나노섬유 표면에 TiO₂ 나노입자가 전반적으로 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다.

<Fig. 6>은 TiO₂/PVA 복합나노섬유의 내부를 투과 전자현미경을 통하여 관찰한 결과와 에너지 분산형 X-ray 분석기를 통하여 얻은 복합나노섬유의 성분 분석 스펙트럼이다. <Fig. 6(a)>를 통하여 복합나노섬유의 표면뿐만 아니라 내부에도 나노입자가 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 또한 <Fig. 6(b)>의 스펙트럼에서 볼 수 있듯이, 나노섬유에 TiO₂의 원소 성분 Ti가 존재하는 것으로 보아, TiO₂/PVA 복합나노섬유의 표면과 내부의 입자가 TiO₂ 나노입자임을 알 수 있다.

4. 복합나노섬유의 유해물질분해 성능

앞선 실험에서 ZnO 3wt% 첨가시 나노입자가 균일

Fig. 6. (a) TEM image of electrospun TiO_2 /PVA nanocomposite fiber, (b) EDX spectrum of electrospun TiO_2 /PVA nanocomposite fiber.

하게 분산되는 것으로 나타났으므로, ZnO 3wt%와 웹 밀도 7g/m^2 인 나노섬유 웹 시료를 제조하여 광촉매 성능 평가법(가스백 A법)으로 유해물질분해 성능을 평가하였다. TiO_2 복합나노섬유 웹도 ZnO 복합나노섬유 웹과 마찬가지로, TiO_2 의 농도가 3wt%이고 웹 밀도가 7g/m^2 인 시료를 대상으로 유해물질분해 성능을 측정하였다. 시험가스로는, 휘발성 유기화합물(VOCs)인 포름알데히드, 벤젠, 톨루엔과, 암모니아, 이산화질소, 이산화황에 대한 분해 성능을 측정하였다. 테드라백에 ZnO 또는 TiO_2 처리된 나노섬유 웹 시료를 넣고 시험가스를 주입한 후 밀봉하여 UV 조사 하에서 2시간, 4시간, 6시간, 8시간, 20시간 후 각각의 시험가스 농도를 측정하였다. 선행연구(Lee, 2010; Toma et al., 2004)에서 시료를 넣지 않은 blank 상태의 시험가스 농도 변화를 자외선 조사 시간에 따라 측정할 결과, 시험가스의 농도가 초기 농도로부터 변화가 없었다. 이를 기초로, 본 실험의 유해물질분해율은 초기 농도와 ZnO 또는 TiO_2 처리된 나노섬유 웹을 넣은 테드라백의 시험가스 농도 변화를 비교하여 산출하였다.

<Fig. 7>-<Fig. 8>은 각각 자외선 조사 시간에 따른 ZnO 복합나노섬유와 TiO_2 복합나노섬유의 유해

가스분해율을 나타낸 그래프이다. 자외선 조사 시간이 증가함에 따라 유해가스분해율이 증가하였고, 전반적으로 그래프의 초기에는 높은 상승곡선을 보이다가 시간이 경과함에 따라 완만한 기울기가 관찰되었다. 이는, 광촉매 표면에서 광반응이 일어나는 동안 부산물과 반응 물질들이 쌓이면서 시간이 지남에 따라 유해물질분해 반응을 더디게 만든 것으로 사료된

Fig. 7. Effects of UV light irradiation time on decomposition efficiency of gaseous material by ZnO nanocomposite fiber web.

Fig. 8. Effects of UV light irradiation time on decomposition efficiency of gaseous material by TiO_2 nanocomposite fiber web.

다(Liang et al., 2010). 또한 그래프<Fig. 7>-<Fi. 8>를 보면 복합나노섬유의 유해물질분해율에 있어 시험 가스별로 차이가 관찰되었는데, 두 종류의 광촉매 함유 복합나노섬유 모두 이산화질소의 분해율이 20시간 경과 후 각각 90%, 87%로 가장 높았으며, 이산화황에 대하여 각각 29%, 30%로 가장 낮은 값을 보였다. 또한 두 종류의 복합나노섬유 모두 이산화질소>포름알데히드>벤젠>톨루엔>암모니아>이산화황의 순으로 분해 효율을 나타냈다.

시험가스 6종 간의 분해율에 통계적으로 유의한 차이가 있는지 알아보기 위하여 일원분산분석을 실시하였다. ZnO 복합나노섬유에 대해 자외선 조사 20시간 경과 후의 유해가스분해율을 통계 분석한 결과, 99%의 신뢰수준에서 가스별 분해율에 유의한 차이를 나타냈다(Table 1). 사후 검정으로 던컨의 다중비교를 실시한 결과, <Table 1>과 같이 95%의 신뢰수준에서 네 집단(a, b, c, d) 간에 유의한 차이를 나타냈다. 이산화질소에 대한 분해율이 90%로 가장 높았고, 포름알데히드, 벤젠, 톨루엔에 대하여 각각 50%, 49%, 47%의 분해율을 나타내어 세 가지 가스 간에는 통계적으로 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다. 다음으로 암모니아에 대해 39%의 분해율을 보였고, 이산화황에 대해서는 29%의 분해율을 나타내어 유의한 차이를 보였다.

TiO₂ 복합나노섬유의 유해물질분해율에 대하여 일원분산분석을 실시하여 시험가스 6종 간의 분해율에 유의한 차이가 있는지 살펴보았다. 자외선 조사 20시

간 경과 후의 분해율에 대해 통계분석을 실시한 결과, 99%의 신뢰수준에서 가스별 분해율에 유의한 차이를 보였다(Table 2). 사후 검정으로 던컨의 다중비교를 실시한 결과, <Table 2>와 같이 95%의 신뢰수준에서 6개의 집단 간에 유의한 차이가 나타났다. 즉, TiO₂ 복합나노섬유는 총 6종의 유해물질분해율 간에 유의한 차이가 있다고 판단할 수 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이, 시험가스 종류에 따라 분해율에 차이가 나타난 것은 각 가스를 이루는 원자들의 결합에너지와 관련이 있을 것으로 사료된다(Jung, 2008). Mao et al.(1991)은, 염소 에탄류(chlorinated ethane) 산화분해에 관한 연구에서 수산라디칼(-OH)이 C-H 결합의 H를 제거하는 과정에 의해 산화반응의 속도가 결정된다고 하였고, C-H 결합이 없는 물질의 분해율이 훨씬 높게 나타났다고 보고하였다. 이와 같은 현상이 본 실험에서 포름알데히드, 벤젠, 톨루엔의 분해율이 이산화질소에 비해 낮은 데에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. 포름알데히드, 벤젠, 톨루엔은 C-H 결합을 포함한 물질이며, 톨루엔>벤젠>포름알데히드의 순으로 C-H 결합이 더 많은 것과, 본 연구에서 복합나노섬유의 유해물질분해 성능이 포름알데히드>벤젠>톨루엔의 순서로 나타난 것이 일치한다.

ZnO 복합나노섬유와 TiO₂ 복합나노섬유의 유해물질 분해율에 통계적으로 유의한 차이가 있는지 알아보기 위하여 대응표본 t-검정을 실시하였다. 자외선 조사 20시간 경과 후의 분해율에 대해 통계 분석을 실시한 결과, 95% 신뢰수준에서 ZnO 복합나노섬유와 TiO₂

Table 1. Analysis of variance comparing decomposition efficiency of ZnO nanocomposite fiber web according to gas materials

Gas	Mean of decomposition efficiency (%)
NO ₂	90 ^a (0.00)
Formaldehyde	50 ^b (0.00)
Benzene	49 ^b (1.41)
Toluene	47 ^b (3.53)
Ammonia	39 ^c (1.41)
SO ₂	29 ^d (1.41)
F	280.978
p-value	.000

Standard deviations in parentheses.

a, b, c, d: Results of Duncan's multiple range test. Means with the same letter are not significantly different at an alpha level of 0.05.

Table 2. Analysis of variance comparing decomposition efficiency of TiO₂ nanocomposite fiber web according to gas materials

Gas	Mean of decomposition efficiency (%)
NO ₂	87 ^a (3.53)
Formaldehyde	60 ^b (0.00)
Benzene	50 ^c (0.00)
Toluene	45 ^d (0.00)
Ammonia	37 ^e (3.53)
SO ₂	30 ^f (0.00)
F	198.800
p-value	.000

Standard deviations in parentheses.

a, b, c, d, e, f: Results of Duncan's multiple range test. Means with the same letter are not significantly different at an alpha level of 0.05.

복합나노섬유의 유해물질분해 성능 간에는 유의한 차이가 나타나지 않았다.

본 실험에서 제조된 광촉매 나노입자를 봉입한 전기방사 나노섬유 웹은, 6종의 유해가스에 대해 어느 정도 분해 성능이 있음을 보여주었다. 특히 이산화질소 분해에 있어 광조사 하에서 20시간 후 87% 이상의 분해율을 나타내, 비교적 효과적인 분해 성능을 발휘하는 것으로 판단된다. 이산화황, 포름알데히드, 암모니아, 톨루엔, 벤젠의 경우, 본 연구에서 사용된 시료의 나노입자(ZnO , TiO_2) 농도(3wt%)와 웹 밀도(7g/m^2)가 광촉매의 유해가스분해 성능을 극대화하기에 충분하지 않았다고 사료된다. 또한 표면반응에 의해 유해물질분해 성능을 발휘하는 광촉매의 특성상, 섬유 표면에 위치한 광촉매 나노입자의 경우 광활성에 의해 분해 성능을 나타냈지만, 섬유의 내부에 위치한 광촉매 나노입자의 경우 유해가스와의 접촉에 어려움이 있어서 분해 성능에 기여하지 못한 것으로 판단된다. 광촉매가 유해물질분해에 탁월한 효과를 발휘하는 데에 중요한 역할을 하는 수산라디칼($^{\cdot}\text{OH}$)의 생성은 광촉매의 표면에서 이루어지기 때문에 섬유 내부의 광촉매 입자는 유해가스를 포집하는데 한계를 보인 것으로 사료된다.

복합나노섬유의 유해가스분해가 높은 효율을 보이지 않은 데에는 실험 가스의 초기 농도, UV의 강도, 온·습도와 같은 유해가스분해 측정 조건도 영향을 준 것으로 사료된다. 특히, Yu et al.(2007)의 연구에서는 습도가 높아질수록 포름알데히드 분해율이 감소한 것을 확인하였는데, 이것은 습윤 환경이 포름알데히드의 광촉매 분해 반응을 방해한다는 것을 보여준다. 광촉매 반응에 의하여 생성되는 수산라디칼($^{\cdot}\text{OH}$)은 유해물질분해에 있어서 중요한 역할을 하는데, 광촉매 표면에 점진적으로 쌓인 물 분자가 포름알데히드 분자의 흡착에 방해물이 되어 이러한 결과가 발생한 것으로 해석하였다. 이와 같이 가스분해를 측정 시, 실험 환경의 습도를 조절하여 그에 따른 광촉매 입자 함유 복합나노섬유의 유해물질분해율의 차이를 관찰해 볼 필요가 있다. 또한 광촉매의 유해물질분해율 측정 시, 온·습도 뿐만 아니라 UV 강도 등과 같은 실험 조건에 따라서도 결과의 차이가 있으므로, 실험 방법에 있어서 이러한 환경적인 변수들을 표준화하는 것이 필요하다고 사료된다.

선행연구(Park & Na, 2008)의 경우, TiO_2 코팅된 직물을 장착한 광반응기의 유해물질분해 성능을 평가

한 바 있지만, 전기방사를 이용하여 제작된 나노직경의 광촉매 입자 봉입 섬유 웹의 유해물질분해 성능에 관한 연구는 부족한 실정이다. 본 연구결과를, 전기방사로 제조된 ZnO 복합나노섬유와 TiO_2 복합나노섬유가 포름알데히드, 암모니아, 톨루엔, 벤젠, 이산화질소, 이산화황을 분해하는 성능이 있음을 보여주었으며, 이를 바탕으로 향후 연구에서 co-axial 전기방사를 이용한다면, ZnO 또는 TiO_2 봉입 복합나노섬유의 유해물질 분해율을 높일 수 있을 것으로 사료된다. Co-axial 전기방사는 일반적으로 사용되는 uni-axial 방식과는 달리, 심부/외층(core/sheath)의 이중 구조의 섬유를 만드는 방법이다. 그러므로 co-axial 전기방사를 이용하여 광촉매 나노입자가 외층(sheath) 부분에 밀집되도록 복합나노섬유를 제조한다면, 유해물질과의 접촉을 극대화시킬 수 있으므로 ZnO 또는 TiO_2 복합나노섬유의 유해물질분해율을 보다 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구는 유해물질분해 성능을 지닌 기능성 의류소재의 개발 가능성을 열어보고자, 광촉매 ZnO 와 TiO_2 나노입자를 봉입한 복합나노섬유를 전기방사를 이용하여 제조하고 유해물질분해 성능을 평가하여, ZnO 또는 TiO_2 나노입자를 새로운 기능성 텍스타일에 적용하기 위한 기초자료를 제시하고자 하였다. 나노입자가 균일하게 분산된 복합나노섬유를 제조하기 위한 ZnO 나노입자 도입 방법과 전기방사 공정 조건을 규명하였다. 이를 바탕으로 ZnO/PVA 복합나노섬유와 TiO_2/PVA 복합나노섬유를 제조하여 6종의 대기오염 물질 및 악취가스에 대해 복합나노섬유의 유해물질분해 성능을 평가하였다.

1. ZnO/PVA 복합나노섬유 제조 시 본 연구에서 제시한 두 가지 ZnO 도입 방법 중, 나노입자 분산을 향상시키기에 적합한 방법은 콜로이드 형태의 ZnO 를 첨가하는 방법이었다. 11wt%의 PVA 고분자 용액에 콜로이드 형태의 ZnO 1wt%와 3wt% 첨가시 나노입자가 균일하게 분산된 복합나노섬유가 제조되었으며, ZnO/PVA 복합나노섬유 제조를 위한 전기방사 최적 공정 조건은 용액 공급 속도 $0.2\sim 0.3\text{ml/hr}$, 니들 게이지 26~30gauge, 전압 18~25kV, 방사 거리 12cm로 나타났다. 또한 콜로이드 형태의 TiO_2 나노입자를 첨가하여 TiO_2/PVA 복합나노섬유를 제조하였는데, 섬유

직경이 균일한 TiO₂/PVA 복합나노섬유를 제조하기 위한 최적 조건은 PVA 농도 11wt%, 용액 공급 속도 0.2ml/hr, 니들 게이지 30gauge, 전압 18~20kV, 방사 거리 12cm로 나타났다.

2. 교반(agitation)이 수반된 세탁 환경에서 섬유의 형태가 유지되는지를 관찰하기 위하여 제조된 ZnO/PVA 복합나노섬유 웹과 TiO₂/PVA 복합나노섬유 웹을 160~165°C의 온도에서 3~10분간 열처리한 후 세탁 실험을 실시한 결과, 수분에 의해 형태가 변화되지 않고 섬유의 구조가 안정한 것으로 나타났다.

3. ZnO 농도를 3wt%, 웹 밀도를 7g/m²로 선정하여 ZnO/PVA 복합나노섬유를 제조하고 자외선 조사 시간에 따른 ZnO/PVA 복합나노섬유의 유해물질분해 성능을 살펴본 결과, 자외선 조사 20시간 후 포름알데히드는 50%, 암모니아는 39%, 톨루엔은 47%, 벤젠은 49%, 이산화질소는 90%, 이산화황은 29%의 분해율을 나타냈다. 분해율은 이산화질소>포름알데히드>벤젠>톨루엔>암모니아>이산화황 순으로 나타났다. 또한 TiO₂ 농도를 3wt%, 웹 밀도를 7g/m²로 선정하여 TiO₂/PVA 복합나노섬유를 제조하고 자외선 조사 시간에 따른 TiO₂/PVA 복합나노섬유의 분해율을 평가한 결과, 자외선 조사 20시간 후 포름알데히드는 60%, 암모니아는 37%, 톨루엔은 45%, 벤젠은 50%, 이산화질소는 87%, 이산화황은 30%의 분해율을 나타냈다. ZnO 복합나노섬유의 가스분해율과 마찬가지로 이산화질소>포름알데히드>벤젠>톨루엔>암모니아>이산화황 순서로 높은 분해율을 보였다.

본 연구에서 제조한 ZnO 또는 TiO₂가 봉입된 PVA 나노섬유 웹은 인체에 무해하면서 매우 가볍고 얇기 때문에 외부의 유해물질로부터 인체를 보호하면서도 쾌적한 기능성 텍스타일로 활용되기에 적합할 것으로 사료된다. ZnO 또는 TiO₂가 도입된 나노 텍스타일은 각종 대기오염물질에 장 시간 노출되는 교통 경찰, 환경 미화원, 도로 공사 근로자가 착용하는 의복이나 마스크(mask) 등에 적용될 수 있을 것이다. 또한 커튼이나 침구 등의 실내용 텍스타일에도 이를 적용하여 실내 건축자재에서 나오는 유해물질로부터 인체를 보호할 수 있는 기능성 텍스타일로 활용될 수 있을 것으로 전망된다.

References

Choi, J. H., Kim, H. J., Lee, Y. K., Jung, H. S., & Hong, K.

- S. (2004). Environmental nanotechnology for the control of indoor air quality. *Polymer Science and Technology*, 15(2), 191-197.
- Chun, S. W. (2008). Nanofiber electrospinning technology. *Fiber Technology and Industry*, 12(2), 96-105.
- Do, Y. W. (2008). *A study on the photodegradation of air pollutants using high efficiency photoreactive system*. Unpublished master's thesis, Soonchunhyang University, Asan.
- Hong, K. H. (2007). Preparation and properties of electrospun poly(vinyl alcohol)/silver fiber web as wound dressings. *Polymer Engineering and Science*, 47(1), 43-49.
- Jung, J. H. (2008). Degradation of VOC by photocatalysts and dark discharge hybrid systems. *Korean Chemical Engineering Research*, 46(5), 852-857.
- Jung, Y. T., Kim, J. O., Cho, Y. C., Jung, M. S., Park, Y. G., Lee, C. Y., Jung, J. D., & Choi, S. B. (2011). *대기오염개론* [An introduction to air pollution]. Paju: Shinkwang Munhwa Co.
- Kim, M. S. (2007). *A study on the indoor air quality for new apartment housing*. Unpublished master's thesis, Yonsei University, Seoul.
- Lee, H. W. (2009). *Preparation and characterization of PVA/chitosan/MMT nanofibers in aqueous solutions*. Unpublished master's thesis, Kyungpook National University, Daegu.
- Lee, K. (2010). *Fabrication of electrospun TiO₂ nanocomposite fibers and evaluation of the multifunctionality for development of health/comfort textile materials*. Unpublished master's thesis, Yonsei University, Seoul.
- Lee, S. S. (2009a). Developing UV-protective textiles based on electrospun zinc oxide nanocomposite fibers. *Fibers and Polymers*, 10(3), 295-301.
- Lee, S. S. (2009b). Multifunctionality of layered fabric systems based on electrospun polyurethane/zinc oxide nanocomposite fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(6), 3652-3658.
- Liang, W. J., Li, J., & Jin, Y. Q. (2010). Photocatalytic degradation of gaseous acetone, toluene, and *p*-xylene using a TiO₂ thin film. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 45(11), 1384-1390.
- Mao, Y., Schöneich, C., & Asmus, K-D. (1991). Identification of organic acids and other intermediates in oxidative degradation of chlorinated ethanes on titania surfaces en route to mineralization: A combined photocatalytic and radiation chemical study. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(24), 10080-10089.
- Oh, S. G., & Cho, E. Y. (2007). An evaluation on the resolvability for indoor pollutant and the ability for water quality purification using the aqueous solution of inorganic photocatalyst. *Journal of the Regional Association of Architectural Institute of Korea*, 9(3), 271-278.

- Park, O. H., & Na, H. Y. (2008). Photocatalytic degradation of toluene vapour using fixed bed multichannel photoreactors equipped with TiO₂-coated fabrics. *Environmental Technology*, 29(9), 1001–1007.
- Toma, F. L., Bertrand, G., Klein, D., & Coddet, C. (2004). Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide. *Environmental Chemistry Letters*, 2(3), 117–121.
- WHO. (2011). Air quality and health. *WHO Media centre*. Retrieved November 21, 2011, from <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/en/>
- Xu, X., Yang, Q., Wang, Y., Yu, H. J., Chen, X., & Jing, X. (2006). Biodegradable electrospun poly(L-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles. *European Polymer Journal*, 42(9), 2081–2087.
- Yang, H., Zhu, S., & Pan, N. (2004). Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(5), 3201–3210.
- Yoon, B. R., & Lee, S. S. (2011). Designing waterproof breathable materials based on electrospun nanofibers and assessing the performance characteristics. *Fibers and Polymers*, 12(1), 57–64.
- Youn, B. R., & Lee, S. S. (2010). Comparison of mechanical properties of electrospun nanofiber web layered systems and conventional breathable waterproof fabrics. *Korean Journal of the Science of Emotion & Sensibility*, 13(2), 391–402.
- Yu, H., Zhang, K., & Rossi, C. (2007). Experimental study of the photocatalytic degradation of formaldehyde in indoor air using a nano-particulate titanium dioxide photocatalyst. *Indoor and Built Environment*, 16(6), 529–537.