

# 에너지 및 센서 소자용 나노섬유의 응용 및 전망

조성무, 장성연 · 한국과학기술연구원 에너지재료연구단

## 1. 개요

Reneker DH 그룹[1]에서 선도적으로 전기방사(electrospinning)에 의한 나노섬유 연구분야에서 활력소를 불어 넣은 이후, 전기방사기술은 1차원 나노구조 소재를 효율적이면서도, 저렴한 비용으로 구현할 수 있는 매우 실용적인 기술로 인식되어 오고 있다. 즉, 전기방사기술에 의해 나노섬유, 나노로드 및 나노튜브 등을 손쉽고저렴하게 제조가 가능하며, 고분자나 금속산화물 나노섬유, 그리고 효소나 약물 또는 기능성 나노입자 봉입 고분자 나노섬유등과 같은 복합체들을 성공적으로 제조할 수 있게 됨으로써 전기방사 기술의 다양성 및 유용성을 알 수 있다. 특히, 전기방사에 의해 1차원 구조의 고분자 또는 고분자 복합체에 기반한 분리막은 고비표면적과 높은 기공도의 특성을 지니므로 고성능 필터소재, 화학 및 바이오 센서, 조직공학 지지체, 약물전달시스템, 방호의복 및 에너지 저장 및 변환 소자 등의 응용분야에서 활발히 연구되고 있다.

전기방사기술의 연구영역이 고분자 나노섬유에서 최근 무기나노섬유로 확장됨에 따라 전기방사에 의한 나노섬유 기술은 고분자, 세라믹, 금속을 포함하여 전 소재분야로 급속히 확장되고 있는 추세이다. 예를 들어, 전기방사에 의해 제조된 나노구조 금속산화물은 높은 비표면적과 기공도를 지니고 이들 나노구조[3]가 2차원적으로 네트워크를 형성하고 있으므로 빠른 응답특성과 고감도를 지니므로 센서분야에 바람직한 특성을 지닌 것으로 알려 지고 있다. 또한, 전기방사에 의한 나노구조 섬유상 전극구조체에 대한 최근의 연구결과는 차세대 전지를 창출할 수 있는 이러한 형태 전극들의 방대한 잠재성을 강력히 제시하고 있다.

본 고에서는 에너지 저장, 변환 및 센서 소자분야에서 전기방사법에 의한 나노섬유의 관련성과 선택된 몇 분야에서 연구결과에 대한 간략한 고찰과 전망에 기술하고자 한다.

## 2. 에너지 저장, 변환 재료 및 소자

고분자 전지, 수소가스, 연료전지, 태양전지, 풍력발전, 지열발전 등은 천연 오일의 대체가 가능한 환경친화적인 신에너지원으로 인식되어 개발되어 오고 있다. 전기방사기술은 이러한 신에너지원들을 위한 에너지 저장 및 변환 소자를 위한 새로운 기회를 제공하고 있다.

### 2.1. 전기방사에 의해 제조된 리튬 이차전지용 나노섬유상 분리막

최근, 하이브리드 전기 자동차와 연료전지 자동차가 환경오염 문제와 미래 에너지문제를 극복하기 위하여 개발되고 있다. 이들의 주된 보조동력원은 이차전지와 슈퍼커패시터이다. 그러나, 현시점에서 이차전지의 출력밀도와 슈퍼커패시터의 에너지밀도는 상기의 산업용 전지의 요구수준에 맞추기에 너무 낮다.

상용 리튬이온전지는 액체 전해질과 음극과 양극, 그리고 이들 사이에 샌드위치된 마이크로 기공성 폴리올레핀(폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌) 분리막으로 이루어져 있다. 액체 전해질과 폴리올레핀 분리막을 고분자 전해질로 대체한 리튬이온 고분자 전지의 중요한 특성은 전해액 누액 억제와 높은 치수 유연성(dimensional flexibility), 그리고 이에 따른 중량대비 높은 에너지밀도를 지니고 있는 점이다. 그럼에도 불구하고, 하이브리드 전지자동차에 응용될 수 있는 고효율 충방전 특성, 높은 내열 특성 및 높은 에너지 밀도를 지닌 리튬이차전지를 위한 새로운 분리막의 필요성은 여전히 긴급하다.

폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌) 및 폴리아크릴로니트릴(PAN) 등의 고분자들을 사용하여 전기방사로 제조한 마이크로 기공성 초극세 섬유상 분리막은 30~90%의 기공도를 지니고 있으며, 수 마이크론에서 서브미크론 크기의 기공을 지니고 있다[2-4]. 게다가, 이 기공들은 상호 연결되어 있는 개방된 기공구조로 이루어져 있으므로 가스 및 액체 투과도가 높



으며 분리막은 큰 비표면적을 지니고 있는 것을 특징으로 하고 있다. 전기방사에 의해 제조된 분리막 재료가 전해액에 친화력을 지닐 경우, 이들 분리막은 전해액을 흡수하여 쉽게 팽윤된다. 따라서, 이러한 초극세 섬유상 분리막은 높은 전해액 흡수도를 나타내며(300% 이상), 전해액 누액 특성이 낮고, 실온에서  $1 \times 10^{-3}$  S/cm 이상의 높은 이온전도도를 나타낸다. 또한, 이러한 섬유상 고분자 전해질은 4.5 V 이상의 매우 우수한 전기화학적 안정성을 보이고 있다. 이들 섬유상 고분자 전해질과 리튬 금속 전극 사이에 계면저항 ( $R_i$ )는 셀의 숙성시간이 길어짐에 따라 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 20°C 및 60°C에서 C/2-레이트와 일정 전류-전압조건하에서 MCMB 음극/ PAN 계 초극세 섬유상 전해질/ LiCoO<sub>2</sub> 양극으로 구성된 프로토타입 셀은 약간의 용량 감소가 있지만 매우 안정된 충방전 거동을 보이고 있다. Figure 1에서 나타냈듯이, PVdF 계 초극세 섬유상 분리막을 사용하여 제조한 셀은 1 C- 및 2 C- 레이트에서 각각 총 용량의 97% (141 mA/g) 및 72% (105 mA/g)를 나타내었다[4,5]. 팽윤성, 열적 및 기계적 특성의 제어 측면에서 약간의 과제가 남아 있지만, 전기방사로부터 제조한 마이크로 기공성 초극세 섬유상 분리막은 여전히 고분자 전해질 매트릭스 소재로 큰 잠재성을 지니고 있다.

나노구조 전극은 에너지밀도나 레이트 특성을 개선할 수 있는 비전을 보여 주고 있으므로 현재 매우 큰 관심을 모으고 있는 분야이다. 출력밀도와 에너지밀도를 극대화시키기 위하여는 셀 구조는 이온의 느린 수송으로 인한 출력손실을 최소화하기 위하여 짧은 이온수송 경로를 유지하여야 한다. 최근에 양극, 분리막, 그리고 음극사이에 매우 넓은 계면을 제공할 수 있어 우수한 레이트 특성과 높은 출력특성을 갖는

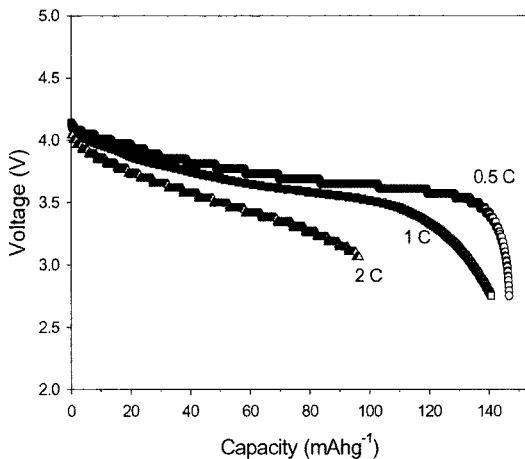


Figure 1. Discharge curves of the prototype cell using the PVdF-based fibrous membrane electrolyte[5].

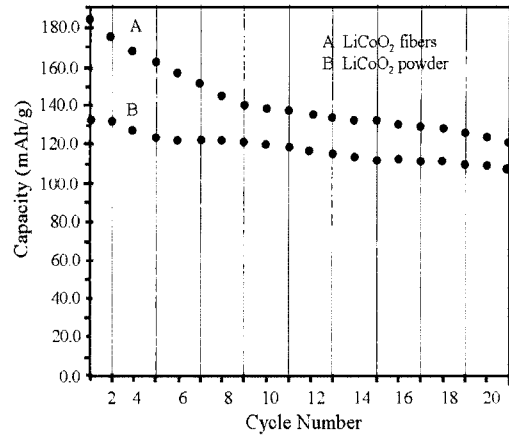


Figure 2. The cycle life of the LiCoO<sub>2</sub> fiber and powder electrodes at the current density of 20 mAh/g[8].

전지 개발을 위하여 3 차원 (3-D) 구조 전극이 제안되었다[6]. 넓은 표면적을 지닌 양극 또는 음극 활물질은 고상 확산경로 (solid-state diffusion path)를 감소시킬 수 있는 것이 분명하다. 최근에 나노구조 전극을 구현하기 위하여 LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 및 Li<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 섬유가 전구체로서 이들의 졸-겔 용액을 전기방사하여 제조되었다[7-9].

Figure 2에서 보듯이, 전기방사에 의해 제조된 LiCoO<sub>2</sub> 섬유는 각각 216 및 182 mAh/g의 높은 초기 충방전 용량을 보여 주고 있다. LiCoO<sub>2</sub> 분말보다도 훨씬 높은 비표면적을 지닌 나노구조 LiCoO<sub>2</sub> 섬유는 Li<sup>+</sup>가 이탈하는 동안 Li<sup>+</sup>의 확산에 대한 저항을 줄일 수 있어 Li<sup>+</sup>이 확산이 빨라지게 된다. 이들의 보다 높은 비표면적과 빠른 이온확산으로 인하여 높은 용량을 가지게 된다. 그러나, 나노구조 섬유에서는 많은 Li<sup>+</sup>이 이탈되기 때문에 리튬의 이탈과 코발트의 용해는 보다 현저히 일어나 전해액 속에 존재하게 된다. 이러한 반응은 LiCoO<sub>2</sub> 분말에 비해 나노구조 섬유에 있어 용량의 빠른 감소를 야기하게 되며, 결과적으로 이로 인해 나노구조 섬유상 전극활물질의 사이클 성능은 매우 불만족스럽다. 그러나, 전극 활물질 섬유상이 전기방사과정에서 형성될 때 잘 제어된 구조를 갖게 되면, 전극에서 우수한 전자전도도를 제공하고 확산경로를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, 다량의 Li<sup>+</sup>이 삽입과 이탈과정에서 발생하는 스트레스를 완화시킬 수 있어 고출력 및 고에너지 밀도를 지닌 리튬이차전지가 기대된다.

## 2.2. 수소저장용 나노섬유

탄소나노섬유(CNF) 및 흑연성 나노섬유(GNF)는 필터, 흡착제, 나노-전자 및 특수 에너지원, 슈퍼커패시터나 연료가스

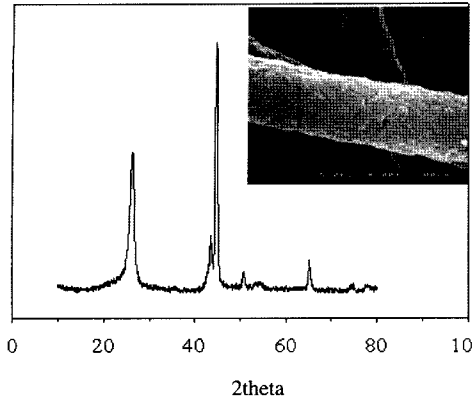


Figure 3. SEM image and XRD of graphite nanofiber prepared through the catalytic graphitization of electrospun PAN nanofiber.

저장장치같은 에너지 저장셀 등 다양한 응용분야에서 이용된다. CNF는 폴리아크릴로니트릴(PAN)이나 메조상 피치와 같은 탄소섬유 전구체 고분자를 전기방사하여 제조한 나노섬유를 안정화 및 탄화과정을 거쳐 제조할 수 있다[10,11].

GNF 또한 전기방사로부터 제조한 PVdF, PAN, 폴리이미드 등의 나노섬유를 900-1800 °C의 낮은 온도에서 촉매 존재하에서 탄화시켜 제조할 수 있다[12,13]. 촉매 존재하에서 흑연화 반응은 1300 °C 이상의 온도에서 활발히 촉진된다. 이렇게 얻은 GNF는 결정구조가 잘 배향된( $d_{002} < 0.34$  nm) 터보스트레틱의 흑연성 구조를 나타내고 있다(Figure 3).

수소 저장은 환경 친화적인 미래에너지원을 추구하는데 있어 매우 중요한 이슈로 알려지고 있다. 탄소재료에 수소가스의 흡착은 탄소재료의 비표면적에 비례하는 것으로 알려지고 있다. 전기방사로 제조한 PAN 계 CNF는 22~31 m<sup>2</sup>/g의 매우 낮은 비표면적을 지니고 있음에도 놀랍게도 상온 100 기압에서 0.16~0.50 wt%의 높은 수소저장능을 보여 주었다. 그리고 60~253 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 지닌 PAN 계 GNF 역시 상온 100 기압에서 0.14~1.01 wt%의 높은 수소저장능을 나타내었다[12]. 그러나, 전기방사에 의해 제조한 PVdF 계 CNF와 GNF는 비표면적이 각각 400~1300 m<sup>2</sup>/g 및 377~473 m<sup>2</sup>/g임에도 불구하고 상온 100 기압에서 0.04~0.4 wt.%와 0.11~0.18 wt.%를 나타내었다[13,14]. 3000 m<sup>2</sup>/g 정도의 매우 큰 비표면적을 지닌 활성탄의 경우도 상온 100 기압에서 0.8~1 wt% 정도의 수소저장능을 나타내고 있다. 이러한 사실로 볼 때, 탄소재료의 수소저장능은 비표면적 보다는 수소저장에 유효한 기공크기 및 이들의 분포에 보다 영향을 많이 받는 것으로 사료된다.

한편, 전기방사에 의해 제조한 lithium titanate 나노섬유의

경우 그 비표면적이 30~50 m<sup>2</sup>/g 임에도 불구하고 상온 100 기압에서 약 1 wt%의 수소저장능을 나타내고 있다. 따라서, 수소가스의 흡착은 재료의 기공 구조 뿐만이 아니라 재료 자체와 수소상의 흡착 포텐셜이 매우 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

### 2.3. 전기방사에 의해 제조된 슈퍼커패시터용 나노섬유

전기화학 커패시터(electrochemical capacitor, EC)는 이들의 높은 출력밀도 때문에 많은 관심을 모으고 있다. EC는 전기자동차에서 피크 출력소스, 메모리 백업 소자, 연료전지 시동 출력소스로 사용된다. EC는 일반적으로 전기이중층 커패시터(EDLC)와 의사커패시터 등 두 가지 형태가 있는데, EDLC의 에너지저장 메커니즘은 전극과 전해질 계면에서 일어나는 전하분리(논-패러다익 과정)에 입각하고 있다. 최근, 전기방사에 의해 제조한 전구체 나노섬유를 탄화시켜 고비표면적을 지닌 활성탄소나노섬유를 제조하여 이들의 EDLC 커패시턴스가 평가되었다[15]. Figure 4에서 보듯이, 전기방사에 의해 제조한 PAN 계 활성탄소나노섬유를 사용한 EDLC 셀은 10 mA/g의 전류밀도하에서 175 F/g의 매우 우수한 커패시턴스를 나타내고 있다. 그러나, 현재 생산되고 있는 EDLC의 에너지 밀도는 미래형 전기자동차에 사용되기에는 여전히 낮다.

의사커패시터는 전하저장 메커니즘이 단순 전하분리뿐만이 아니라 패러다익 과정도 이용하기 때문에 이들의 전하저장능은 일반적으로 EDLC 보다 훨씬 크다. 의사커패시터 개발에 사용되는 유망한 재료는 산 용액에서 안정하고, 결정형

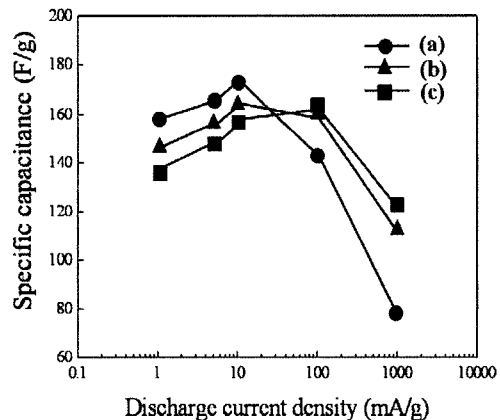


Figure 4. dependence of specific capacitances on the discharge current density for PAN-based ACNF web at various activation temperatures. (a) 700, (b) 750, and (c) 800 °C [15].



상태에서 금속성 전도도를 나타내는 루테늄 옥사이드 ( $\text{RuO}_2$ ) 이다. 그러나 이 활물질은 가격이 매우 고가이므로 대량으로 사용하는데 있어 많은 제약을 받고 있다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 높은 비표면적을 지닌 기체에  $\text{RuO}_2$  박층을 형성시켜 전하저장 용량을 향상 시키는 방법을 추구하고 있다. 이러한 목적으로 전기방사에 의해 제조한  $138 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 높은 비표면적을 지닌 두께  $3\sim 5 \mu\text{m}$ 의 산화티탄( $\text{TiO}_2$ ) 나노로드층이 기체로 사용되었다[16]. 전기방사에 의해 제조한 산화티탄 나노로드층에 전기화학적 방법으로 축적한  $\text{RuO}_2$  전극의 비용량은  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  수용액 전해질에서  $534 \text{ F/g}$ 를 나타내었다. 최근에 고비표면적의 전도성 기체를 사용하므로써  $10 \text{ mVS}^{-1}$  스위칭속도에서  $1200 \text{ F/g}$  이상의 높은 비용량을 얻었으며, 특히  $1000 \text{ mVS}^{-1}$ 의 스위칭속도에서도 매우 낮은 커패시턴스 감소를 보여 주는 우수한 결과를 얻었다[17]. 고속 충방전 특성은 자동차용 등과 같은 응용분야에서 요구되는 매우 중요한 성능으로 이러한 재료로 구성되는 의사커패시터의 높은 잠재력을 보여 주는 것이라 하겠다.

#### 2.4. 염료감응형 태양전지

염료감응형태양전지(dye sensitized solar cells, DSSC)는 그 제조공정이 간단하고 가격이 저렴하여 실리콘계 태양전지를 대체할 수 있는 미래 태양전지로 평가되고 있다. Grätzel [18]에 의해 처음으로 제안된 DSSC는 액체 전해질과 나노결정성 산화티탄( $\text{TiO}_2$ ) 입자 페이스트를 사용하여 형성시킨 대략  $15 \mu\text{m}$  두께의 메조기공성 산화티탄층에 광감응제(염료)가 단층으로 흡착된 광전기화학 전극으로 구성되어 있다. 실용적인 측면에서 볼 때, 액체전해질의 사용은 셀의 장·단기적인

실링문제, 즉 장기 안정성 문제를 안고 있다. 따라서, 이를 극복하기 위하여 유사-고체 또는 고체형 태양전지가 연구되고 있다[19-21]. 그러나, 종래의 나노결정성 산화티탄전극 층은 기공크기가 매우 작기 때문에 고체전해질의 침투는 많은 문제를 나타내고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 전기방사법을 사용하여 얻은 산화티탄 나노섬유 웹으로부터 새로운 형태의 산화티탄 나노로드 전극을 제안되었다[22,23]. 이 전극을 사용하여 제조한 DSS의 단락전류밀도( $J_{sc}$ ), 개방회로 광전압 ( $V_{oc}$ ), 충전팩터 (FF) 및 광전변환효율은 각각  $14.77 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $0.7 \text{ V}$ ,  $0.60$  및  $6.2\%$ 를 나타내었다(Figure 5). 염료감응형 태양전지에서  $\text{TiO}_2$  나노로드의 성공적인 결과는 고점도의 겔 전해질이 산화티탄 나노섬유 웹의 큰 기공구조를 통해 손쉽게 산화티탄 나노로드로 침투되었기 때문으로 사료된다. 잘 배향된 산화티탄 나노로드는 종래의 산화티탄 나노입자에 비하여 그레인 바운더리(grain boundary)가 감소되기 때문에 보다 우수한 전하수송능 지니는 것으로 예측된다. 또한 이러한 전극 구조의 개질과 새로운 형태의 유사 고체 전해질 도입으로  $8\%$  이상의 광변환 효율이 기대되며, 최근 액체 전해질을 사용한 경우에도  $10.5\%$  이상의 매우 우수한 성능을 나타내고 있다.

#### 3. 나노섬유 초고감도 센서

나노구조 재료의 높은 비표면적과 높은 기공도는 빠른 응답시간과 보다 증대된 감도가 요구되는 센서분야에 있어 매우 중요한 특성이다. 일반적으로 전기방사에 의해 제조된 나노섬유 매트 또는 멤브레인상 센서기체의 단위 부피당 표면적은 연속상 필름에 비해 100배 이상 크다. 전기방사기술에 의한 1D 나노구조의 대량 패브리케이션은 금속산화물 ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  등), 고분자 및 다른 복합재료들을 포함하는 다양한 재료들에 대하여 매우 유용하다. 더구나, 나노스케일의 센서 소자에 있어 1D 나노선의 구성과 집적화는 매우 바람직하다. 그러므로 가스-센서, 바이오-센서 및 환경 센서 분야에 전기방사에 의한 나노섬유의 응용연구는 폭 넓게 이루어 지고 있다.

##### 3.1. 금속 산화물계 나노섬유센서

금속 산화물(MO)은 센서응용에 가장 많이 연구되어 온 물질 중 하나이다[24-29]. 금속산화물계 센서의 작동 원리는 광 흡수 에너지 밴드갭 물질인 금속산화물과 저항의 변화를 야기 하는 작용분자(interacting molecule) 사이에 전하수송과 주로

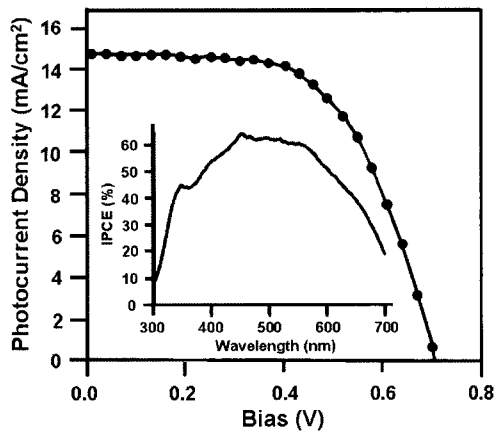


Figure 5. Photocurrent density vs photovoltage of  $\text{TiO}_2$  nanorode electrode ( $0.16 \text{ cm}^2$ ) with P(VDF-HFP) gel electrolyte at AM1.5 global( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) illumination. (The inset is IPCE spectrum)[22].

연결되어 있다. 감도와 응답시간의 개선을 전략적으로 추구하는 관점에서 감지물질로 나노구조 금속산화물의 사용은 많은 관심을 모으고 있다. 전기방사에 의해 금속산화물 나노섬유의 패브리케이션은 금속산화물 줄겔 용액을 사용하여 광범위하게 연구되어 왔다. 통상적으로 MO-전구체 /고분자 복합 나노섬유가 먼저 전기방사에 의해 얻어지고, 그런 다음에 고분자 상은 소결과정을 통해 열분해에 의해 제거되고 순수한 MO 나노섬유를 얻는다. 여러 가지 MO 나노섬유를 사용한 화학물질의 검지는 보고되어 왔다. 암모니아와 같은 환원성 가스의 검지는 섬유직경 300 nm의 n-형 반도체 MO ( $WO_3$ ) 나노섬유를 사용하여 성공적으로 이루어[30], 저항의 감소를 통하여 50 ppm 까지의 감도와 20초 이하의 응답시간이 얻어졌다. 감도는 소결온도에 의해 잘 제어될 수 있는  $WO_3$ 의 마이크로 구조에 의해 중요하게 영향을 받으며, orthorhombic 상  $WO_3$  나노섬유가 가장 감도가 높은 것으로 나타나고 있다. 감도는 가스-MO 표면반응의 kinetic이 온도가 낮아짐에 따라 느려지게 되므로 온도에 의존한다. Gouma 등은 전기방사에 의해 제조한 단결정  $MoO_3$  나노섬유를 사용한 가스 센서를 보고하였다[31]. 가스 감지에 있어 매우 선택성이 높고 안정한 형태인 것으로 알려진 단결정이 전기방사에 의해 폭이 10-50 nm 이고 길이가 1-2  $\mu m$ 인 나노섬유상으로 얻어졌다. 암모니아 가스 감지에 있어 orthorhombic  $WO_3$  나노섬유와 비슷한 감도와 응답시간이  $MoO_3$  나노섬유 센서에서도 얻어지고 있다.

최근에 Kim 및 공동연구자들은 전기방사에 의해 제조한 산화티탄 나노섬유를 사용한 초고감도 chemoresistive 가스센서를 보고하였다[32]. 산화티탄 나노섬유는  $TiO_2$ /poly(vinyl acetate) (PVAC) 복합용액의 전기방사와 120  $^{\circ}C$ 에서의 열압착, 그리고 450  $^{\circ}C$ 에서 소결반응에 의해 제조된다. 최종적으로 결과의 산화티탄 나노섬유는 약 10 nm 두께, 길이 50 nm의 아나타제형 단결정 나노피브릴로 이루어진 직경 200~500 nm의 산화티탄 나노섬유로 이루어져 있다. Figure 6은 전기방사에 의해 제조된  $TiO_2$ /PVAC 복합섬유와 소결 후 얻어진 산화티탄 섬유 내부에 배향된 나노피브릴 구조를 보여주고 있다. 이러한 독특한 형태학적 구조는 서브미크론 스케일의 섬유간 공극으로 이루어진 큰 기공 (> 50 nm)에 의해 가스가 빠르게 접근할 수 있으며, 나노스케일 피브릴에 의해 형성되는 보다 작은 기공(~10 nm)의 부피대비 높은 비표면적때문에 높은 감도를 나타내고 있다. 센서는 이례적으로  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  및 DMMP 같은 유기 증기의 탐지에 있어 ppb 이하의 탐지능을 지닌 초고감도 특성을 보이고 있다(Figure 7).

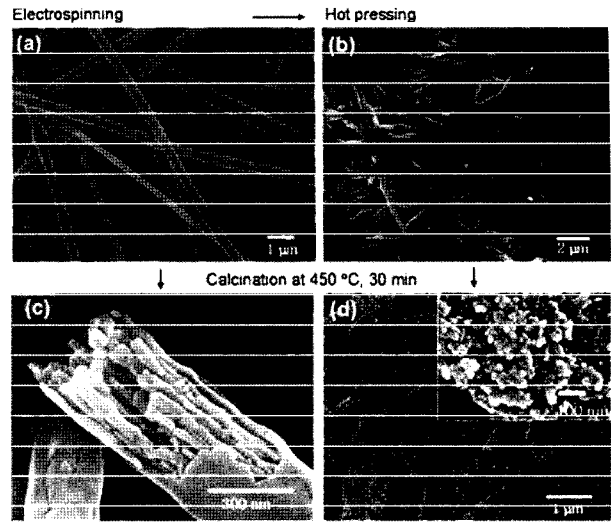


Figure 6. SEM images of (a) the as-spun  $TiO_2$ /PVAc composite fibers fabricated by electrospinning, (b) the as-spun fibers after hot pressing at 120  $^{\circ}C$ , (c) unpressed  $TiO_2$  nanofibers and (d) hot pressed  $TiO_2$  nanofibers after calcinations at 450  $^{\circ}C$ [32].

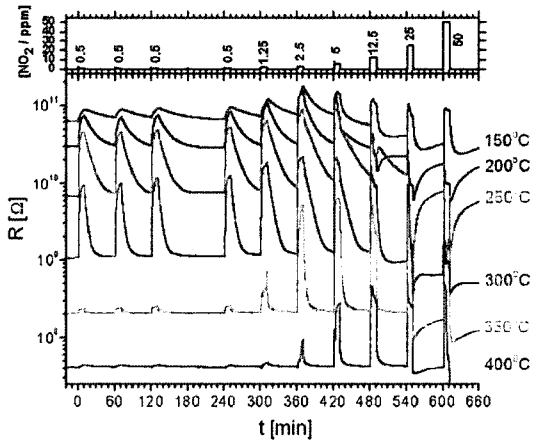


Figure 7. The resistance response with increasing concentrations of  $NO_2$  mixed in dry air at various operating temperatures[32].

전기방사에 의한 나노섬유의 바이오 센서 응용은 손쉬운 호소고정화, 높은 호소 로딩력, 촉매활성의 유지, 상대적으로 높은 안정성 등과 같은 나노섬유의 매력적인 특징 때문에 활발하게 연구되어 오고 있다. 전기방사에 의해 호소가 봉입된 메조기공 실리카 나노섬유는 전기방사과정중 간단하게 호소를 고정화시킬 수 있어 우수한 바이오 센서에 응용될 수 있는 것으로 보고되었다[33]. 이 나노섬유는 실리카 섬유 내부에 메조기공의 형성(2~10 nm), 높은 기계적 강도, 열안정성, 낮은 호소 누출 등의 특징에 기인하여, 높은 비표면적을 포함하는 바이오 센서응용에 여러 잇점을 지니고 있다. 고정화 호소

분자 (horseradish peroxidase, HRP)는 전기방사과정에서 그들의 활성을 유지하고 있어, HRP 봉입 나노섬유의 감도는 고정화되지 않은 HRP의 감도보다 수 배 큰 것으로 나타났다.

### 3.2. 고분자 나노섬유계 센서

전기방사에 의해 제조되는 고분자 및 고분자 복합나노섬유는 화학적, 생물학적 센서를 위한 우수한 매트릭스로 사용되고 있다. 고분자와 복합화되는 성분에 따라 이러한 나노섬유를 이용하여 여러 가지 유용한 센서를 제조할 수 있다. 고분자와 필러 모두 개별적으로 또는 복합화하여 타겟 분석물 탐지에 기여할 수 있다. 형광퀀칭, 적외선분광, 질량변화, 전도도 변화, 전기화학적 응답 등과 같은 다양한 감지 메커니즘이 고분자 매트릭스와 필러의 선택에 근거하여 이용될 수 있다.

전기방사에 의해 제조된 폴리아크릴산(poly (acrylic acid), PAA)을 사용한 고감도 가스센서가 ding 등에 의해 보고된 바 있다. 멤브레인이 수정 결정 마이크로밸런스 (QCM)에 코팅되고 암모니아 가스 흐름에 따른 질량 증가가 측정된다. 암모니아 노출에 따른 질량 증가는 암모니아 분자와 PAA의 카복실산 사이의 반응에 기인된다. 이 나노섬유 센서의 감도는 동일 필름상 센서에 비해 4배 이상 높으며, 암모니아 가스를 130 ppb 의 낮은 농도까지도 성공적으로 탐지 할 수 있다[34].

고분자 나노섬유의 높은 표면적과 기공구조는 효소고정화를 위한 매트릭스로 효과적으로 활용될 수 있다. 전기방사에 의해 제조된 효소 고정화된 나노복합 섬유는 바이오 센서응용에 많은 관심을 모으고 있다. urease가 고정화된 폴리피롤리돈(PVP) 나노섬유가 Sawicka 등에 의해 보고되었대[35]. urease의 반응성은 전기방사 동안에 손상되지 않고 유지되며, 직경 약 100 nm의 이 나노섬유 멤브레인은 0.5 mM urea 용액까지 성공적으로 탐지하였다.

고분자 주쇄에 공유결합에 의한 작용기의 부착은 효소 없는 나노섬유를 이용한 바이오 센서를 제조하는 방법을 제공하고 있다. 평균직경이 150 nm 인 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF)/폴리아미노페닐 보로닉 산(PVdF/PAPBA) 혼합 나노섬유가 글루코스 센서에 이용되었대[36]. PAPBA를 함유한 글루코스와 반응하는 보로닉산이 PVdF와 혼합되어 전기방사된다. PVdF/PAPBA 나노섬유상 멤브레인의 암페로메트릭 응답은 다른 형태(필름이나 다른 멤브레인)의 암페로메트릭 글루코스 센서보다 훨씬 빠르며(<6초) 감도도 훨씬 높다. 이러한 나노스케일 섬유상 구조의 높은 표면적은 분석물의 짧은 확산경로를 제공하고 분석물과 반응하는 활성부위의 노출을 크게 증대시킨다.

고분자/효소 바이오 복합체를 이용한 글루코스 센서의 빠른 응답과 보다 높은 전기화학적 신호가 전기방사 의해 제조된 폴리비닐알콜 나노섬유 멤브레인에 글루코스 옥시다제를 고정화시켜서 얻어졌다[37].

이온전도성과 전기전도성 고분자들도 그들의 전자적 특성에 때문에 센서응용분야에 많은 관심을 모으고 있다. 전기방사에 의해 제조된 PEO/LiClO<sub>4</sub> 나노섬유는 습도센서로 평가되었으며, 습도 증가에 대한 저항감소는 동일 필름상 센서보다도 훨씬 크다[38]. 전기전도성 고분자(폴리아닐린)에 효소(글루코스 옥시다제, GOx)가 고정화된 나노섬유는 동일 농도의 글루코스에 대하여 필름상 센서에 비하여 훨씬 높은 암페로메트릭 응답을 보이고 있다.

전기방사에 의한 고분자/무기 나노복합체 나노섬유 또한 센서 재료로 사용되어 오고 있다. 폴리아크릴로니트릴(PAN)과 여러 나노입자(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO 등)의 나노복합체 나노섬유가 CO<sub>2</sub> 센서로 연구되었다. 나노입자의 직경은 10-70 nm이고 전기방사된 나노섬유의 직경은 50-150 nm 이었다. CO<sub>2</sub> 가스의 노출에 대하여 적외선 흡수 감도는 높은 기공성 때문에 PAN/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 가장 높게 나타났대[39].

## 4. 전망

전기방사기술은 고분자, 세라믹, 금속 및 복합체 등 다양한 소재들의 나노섬유를 제조할 수 있는 매우 유용한 기술이다. 부피 대비 높은 비표면적을 지닌 나노섬유들을 값싸게, 그리고 간단한 공정으로 제조할 수 있는 이 기술을 활용하여 생명과학, 의료, 군사, 환경, 에너지 및 전자소재 및 소자 등 다양한 분야에서 응용연구가 진행되고 있다.

전기방사에 의한 다양한 기능성 나노섬유가 고분자, 생활성 분자 봉입 고분자, 나노복합체, 세라믹 나노섬유의 줄-겔 전구체 등을 사용하여 성공적으로 제조되고 있다. 에너지 저장, 변환 및 센서 분야의 응용연구는 최근에 시작되었지만 여전히 초기 단계에 있다. 고성능 소자를 위하여 나노섬유의 직경, 모폴로지 및 내부 구조의 제어는 여전히 개선될 필요가 있다. 그러나, 에너지 저장 변환과 관련한 나노섬유연구의 현 결과는 매우 전도 유망하다.

전기방사에 의해 제조된 금속산화물 나노섬유를 이용한 화학센서는 종래의 센서보다 100 배 이상의 높은 감도를 나타내고 있다. 따라서, 전기방사에 의한 나노섬유를 이용하여 에너지 저장, 변환 및 센서응용분야에서 현 기술의 한계성을 극복하는 혁신적 기술의 창출이 기대되고 있다.

## 참고문헌

1. Doshi J, Reneker DH, *J. Electrostatics*, **35**, 151, (1995).
2. Choi SW, Jo SM, Lee WS, and Kim YR, *Adv. Mater.*, **15**(23), 2027, (2003).
3. Kim JR, Choi SW, Jo SM, Lee WS, and Kim BC, *J. Electrochem. Soc.*, **152**(2), A295, (2005).
4. Choi SW, Kim JR, Jo SM, Lee WS, and Kim YR, *J. Electrochem. Soc.*, **152**(5), A989, (2005).
5. Lee SW, Choi SW, Jo SM, Chin BD, Kim DY, and Lee KY, *J. Power Sources*, **163**, 41, (2006).
6. Long JW, Dunn B, Rolison DR, and White HS, *Chem. Rev.*, **104**, 4463, (2004).
7. Fu ZW, Ma J, Qin QZ, *Solid State Ionics*, **176**, 1635, (2005).
8. Gu Y, Chen D, and Jiao X, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17901, (2005).
9. Gu Y, Chen D, Jiao X, and Liu F, *J. Mater. Chem.*, **16**, 4361, (2006).
10. Chun I, Reneker DH, Fong H, Fang X, Dietzel J, and Tan NB, et al., *J. Adv Mater.* **31**, 36, (1999).
11. Wang Y, Santiago-Aviles JJ, *J Appl Phys*, **94**, 1721, (2003).
12. Kim DK, Park SH, Kim BC, Chin BD, Jo SM and Kim DY, *Macromolecular Research*, **13**, (2005).
13. Hong SE, Kim DK, Jo SM, Kim DY, Chin BD, and Lee DW, *Catalysis Today*, **120**, 413, (2007).
14. Chung HJ, Jo SM, Kim DY, Chin BD, and Lee DW, *Trans. of the Korean Hydr. New Ener. Soc.*, **16**, 334, (2005).
15. Kim C, Yang KS, *Appl Phys Lett* **83**, 1216, (2003).
16. Ahn YR, Song MY, Jo SM, Park CR, and Kim DY, *Nanotechnology*, **17**, 2865, (2006).
17. Unreported results
18. O' Regan B and Grätzel M, *Nature*, **353**, 737, (1991).
19. Kubo W, Kambe S, Nakade S, Kitamura T, Hanabusa K, Wada Y, and Yanagida S, *J. Phys. Chem. B* **107**, 4374, (2003).
20. Kim YJ, Kim JH, Kang MS, Lee MJ, Won J, Lee JC, and Kang YS, *Adv. Mater.* **16**, 1753, (2004).
21. Schmidt-Mende L, Zakeeruddin SM, and Grätzel M, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 013504, (2005).
22. Song MY, Ahn YR, Jo SM, Kim DY, and Ahn JP, *Appl Phys. Lett.* **87**, 113113, (2005).
23. Song MY, Kim DK, Ihn KJ, Jo SM, and Kim DY, *Nanotechnology*, **15**, 1861, (2004).
24. Law M, Kind H, Messer B, Kim F, Yang P, *Angew Chem. Int Ed.*, **41**, 2405, (2002).
25. Wan Q, Li GH, Chen YJ, Wang TH, He XL, Li JP, Lin CL, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3654, (2004).
26. Pan ZW, Dai ZR, Wang ZL, *Science*, **291**, 1947, (2001).
27. Varhese OK, Gong D, Paulose M, Ong KG, Dickey EC, Grimes CA, *Adv. Mater.*, **15**, 624, (2003).
28. Zhang D, Liu Z, Li C, Tang T, Liu X, Han S, Lei B, Zhou C, *Nano Lett.*, **4**, 1919, (2004).
29. Kolmakov A, Kelnov DO, Lilach Y, Stemmer S, Moskovits M, *Nano Lett.*, **5**, 667, (2005).
30. Wang G, Ji Y, Huang X, Yang X, Gouma P-I, Dudley M, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23777, (2006).
31. Gouma P, Kalyanasundaram K, Bishop A, *J. Mat. Res.*, **21**, 2904, (2006)
32. Kim I-D, Rothschild A, Lee BH, Kim DY, Jo SM, Tuller, HL, *Nano Lett.*, **6**, 2009, (2006).
33. Patel AC, Li S, Yuan J-M, Wei Y, *Nano Lett.*, **6**, 1042, (2006).
34. Ding B, Yamazaki M, Shiratori S, *Sens. Actuators, B*, **106**, 477, (2005).
35. Sawicka K, Gouma P, Simon S, *Sens. Actuators, B*, **108**, 585, (2005).
36. Manesh KM, Santhosh P, Gopalan A, Lee K-P, *Anal. Biochem.*, **360**, 189, (2007).
37. Ren G, Xu X, Liu Q, Cheng J, Yuan X, Wu L, Wan Y, *React. Funct. Polym.*, **66**, 1559, (2006).
38. Aussawasathien D, Dong J-H, Dai L, *Synth. Met.*, **154**, 37, (2005).
39. Luoh R, Hahn T, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 2436, (2006).



조 성 무

한국과학기술연구원 에너지재료연구단

1978-1982. 서울대학교 농화학과 졸업  
 1982-1984. 연세대학교 본대학원 화학과(석사)  
 1986-1991. 연세대학교 본대학원 화학과(박사)  
 1995-1997. Postdoct Researcher, Department of Chemistry, Carnegie Mellon University  
 1987-현재. 한국과학기술연구원 책임연구원  
 전화: 02-958-5355, Fax: 02-958-5309  
 e-mail: smjo@kist.re.kr



장 성 연

한국과학기술연구원 에너지재료연구단

1991-1998. 경북대학교 고분자공학과 졸업  
 1998-2000. 경북대학교 고분자공학과(석사)  
 2000-2004. Institute of Materials Science, University of Connecticut (Ph.D)  
 2004-2006. Postdoct Researcher, Chemical Engineering, University of California Berkeley and Materials Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory  
 2006-현재. 한국과학기술연구원 선임연구원