

전기방사에 의한 1차원 나노구조 재료 및 응용

조성무 · 장성연

1. 서론

1990년대 들어 분자 수준의 물질을 제어하는 나노기술(NT)의 등장과 함께 IT, BT, ET, ST 및 CT 등 신기술이 산업에 미치는 영향이 지대할 것으로 인식됨에 따라, 세계 각국은 이러한 신기술의 조기개발과 동시에 신기술간의 융합화 등을 통해 지식기반경쟁력 우위를 선점하기 위해 총력을 기울이고 있는 실정이다. 최근까지 섬유 분야에서 이러한 대표적 노력은 나노 크기의 섬유제조가 가능한 전기방사 기술 및 이들의 응용연구가 대표적인 사례라 하겠다.

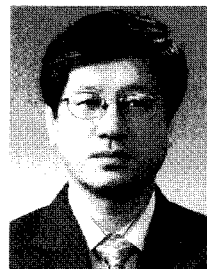
고분자 섬유의 인장강도는 섬유 길이와 굵기에 크게 좌우되는데 펠라멘트의 강도는 섬유가 가늘수록 강해지므로 섬유 굵기는 고강도가 요구되는 산업용 용도에 있어 중요한 요소가 된다. 섬유의 직경을 가늘게 하면 고분자 사슬이 이상적으로 완전히 펼쳐져 이상적인 물성치를 발현할 수 있는 초고성능 섬유를 제조하는 것이 가능할 것으로 기대되고 있다. 이러한 관점에서 100 nm 이하의 직경을 지니면서 배향된 구조를 갖는 섬유가 산업적 및 과학적 측면에서 매우 큰 관심의 대상이 되고 있다. 그림 1에서 나타난 바와 같이 섬유의 직경은 섬유의 비표면적과 매우 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 폴리에틸렌 1 g으로 직경 10 μm 섬유(1 denier)를 만들면 비표면적이 0.4 m^2/g 이고 길이가 13 km인 섬유를 얻을 수 있다. 그러나, 그 직경이 100 nm (10^{-4} denier)이면 그 길이는 130,000 km가 되며, 비표면적은 40 m^2/g 으로 크게 증대된다. 약 3 nm의 직경을 갖는 섬유는 섬유를 구성하는 분자의 약 50%가 그 섬유 표면에 존재한다. 이는 섬유가 가늘어질수록 부피대비 표면적이 넓어질 뿐만 아니라 고분자 사슬이 갖고 있는 기능성 작용기가 섬유의 표면에 노출되는 함량이 크게 증가되는 것을 의미하므로 직경이 굵은 섬유에서 기대할 수 없는 새로운 특성이 예측된다.

전기방사기술은 1차원 나노구조 소재를 효율적이면서도, 저렴한 비용으로 구현할 수 있는 매우 실용적인 기술로 인식되어 오고 있다. 즉, 전기방사기술에 의해 나노섬유, 나노로드 및 나노튜브 등을 손쉽게, 저렴하게 제조가 가능하며, 고분자나 금속산화물 나노섬유 그리고 효소나 약물 또는 기능성 나노입자 봉입 고분자 나노섬유 등과 같은 복합체들을 성공적으로 제조할 수 있으므로 전기방사기술의 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 지

지체, 약물전달시스템, 방호의복 및 에너지 저장 및 변환 소자 등의 응용분야에서 활발히 연구되고 있다.

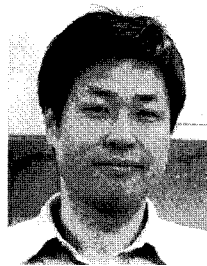
전기방사기술의 연구영역이 고분자 나노섬유에서 최근 무기나노섬유로 확장됨에 따라 전기방사에 의한 나노섬유기술은 고분자, 세라믹, 금속을 포함하여 전 소재분야로 급속히 확장되고 있는 추세이다. 예를 들어, 전기방사에 의해 제조된 나노구조 금속산화물은 높은 비표면적과 기공도를 지니고 이들 나노구조가 3차원적으로 네트워크를 형성하고 있으므로 빠른 응답특성과 고감도를 지니므로 센서분야에 바람직한 특성을 지닌 것으로 알려지고 있다. 또한, 전기방사에 의한 나노구조 섬유상 전극구조체에 대한 최근의 연구결과는 차세대 전지를 창출할 수 있는 잠재성을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

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. 따라서, 본 고에서는 에너지 재료 관점에서 전기방사기술의 유용한 응용분야 몇 가지를 간략히 기술하였다.



조성무

1982 서울대학교 농과대학 농화학과(학사)
1984 연세대학교 화학과(석사)
1991 연세대학교 화학과(박사)
1995~1997 Postdoc Researcher, Department of Chemistry, Carnegie Mellon University
1987~ 현재 한국과학기술연구원 책임연구원



장성연

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

1-Dimensional Nanostructured Materials and Their Applications

한국과학기술연구원 에너지재료연구단 (Seong Mu Jo and Sung-yeon Jang, Center for Energy Materials Research, Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box Cheongyang, Seoul 130-650, Korea) e-mail: smjo@kist.re.kr

2. 본론

2.1 이차전지용 나노섬유

최근, 하이브리드 전기 자동차와 연료전지 자동차가 환경오염 문제와 미래 에너지문제를 극복하기 위하여 개발되고 있다. 이들의 주된 보조동력원은 이차전지와 슈퍼커패시터이다. 그러나, 현실점에서 이차전지의 출력밀도와 슈퍼커패시터의 에너지밀도는 상기의 산업용 전지의 요구수준에 맞추기에는 너무 낮다. 상용 리튬이온전지는 액체 전해질과 음극과 양극 그리고 이들 사이에 샌드위치된 마이크로 기공성 폴리올레핀(폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌) 분리막으로 이루어져 있다. 액체전해질과 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 고출력 특성, 높은 내열 특성 및 높은 에너지 밀도를 지닌 리튬이차전지를 위한 새로운 분리막의 필요성은 여전히 긴급하다.

폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌) 및 폴리아크릴로니트릴(PAN) 등의 고분자들을 사용하여 전기방사로 제조한 마이크로 기공성 초극세 섬유상 분리막은 30~90%의 기공도를 지니고 있으며, 수 마이크로에서 서브미크론 크기의 기공을 지니고 있다.¹⁻³ 게다가, 이 기공들은 상호 연결되어 있는 개방된 기공구조로 이루어져 있으므로 가스 및 액체 투과도가 높으며 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 1×10^{-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)은 셀의 수명시간이 길어짐에 따라 약간 증가하는 경향을 보

이고 있다. 20 °C 및 60 °C에서 C/2-레이트와 일정 전류-전압 조건하에서 MCMB 음극/ PAN계 초극세 섬유상 전해질/ LiCoO₂ 양극으로 구성된 프로토타입 셀은 약간의 용량 감소가 있지만 매우 안정된 충방전 거동을 보이고 있다. PVdF계 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.^{3,4} 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.

마이크로 기공성 분리막은 막막 특성과 열적 폐쇄기능을 지니고 있으며, 복합막의 경우는 전해액에 대한 우수한 젖음성과 열적 안정성을 지니고 있다. 열적 폐쇄기능과 세라믹 분리막과 같은 우수한 열안정성을 지닌 분리막은 리튬 이온 전지의 안전성을 증대시키는데 매우 중요한 방법중 하나이다. 이러한 특성을 지닌 분리막으로 대구사에서 PET 부직포에 알루미늄/실리카 나노입자를 코팅한 분리막을 개발하여 Sepion이란 상품명으로 판매하고 있다. 이러한 세라믹 분리막은 기존의 폴리올레핀 분리막에 비하여 우수한 젖음성과 높은 투과도 그리고 210 °C까지의 고온 안정성과 수축이 거의 일어나지 않는 특성을 지니고 있다. 전기방사 과정에 의해 알루미늄, 티타니아, 실리카 나노섬유를 제조하는 것은 이미 잘 알려져 있다. 따라서, 부직포에 세라믹 나노재료를 코팅하는 복잡한 공정이 필요 없이 세라믹 나노섬유 부직포가 전기방사에 의해 직접 제조가 가능하므로 이를 세라믹 분리막으로 사용하는 것이 기대된다.

최근 나노구조 전극은 에너지 밀도와 라이트 특성 그리고 리튬이온의 삽입/탈 kinetic을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대되므로 이들에 대한 관심이 집중되고 있다. 양극이나 음극 소재들이 높은 비표면적을 지니고 있으면 고상 확산경로가 감소되고 양극-분리막-음극의 계면이 크게 증대되므로 나노구조재료의 3-차원 구조화로 고휘출 특성과 고휘출력 리튬이온전지의 구현이 가능할 것으로 예측되어 왔다(그림 2).⁵ 따라서, 종래의 잘 알려진 고용량 전극재료를 이용한 기존 전극기술의 한계성을 극복하기 위하여, 나노구조재료의 다양한 연구결과 및 개념들이 활용되기 시작하였다. 최근에 고휘출력, 고용량의

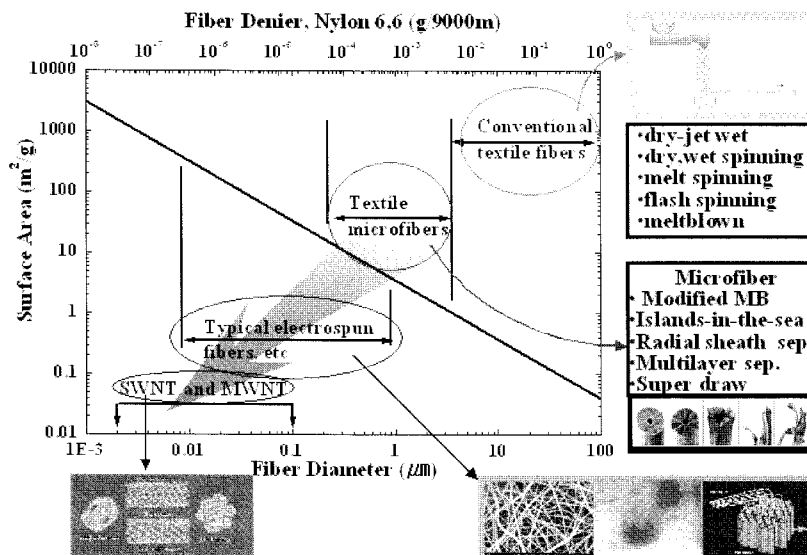


그림 1. 섬유 직경과 표면적과의 관계.

나노구조전극으로 AAO 템플레이트를 이용하여 기판에 수직 성장시킨 Cu 나노로드 표면에 Fe_3O_4 를 전기화학적으로 축적시켜 제조한 고표면적 리튬이차전지용 전극이나(그림 3),⁶ AAO 템플레이트를 이용하여 RuO_2 나노튜브를 성장시켜 제조한 슈퍼커패시터 전극 등이 보고되었다.⁷ 그러나, 이러한 AAO 템플레이트를 이용한 방법들은 상업적 대량 생산에 많은 문제점을 지니고 있다. 이들은 비록 실용화 측면에서는 보다 많은 시간이 요구된다 할지라도, 고용량 전극재료들에

대한 기존 연구의 한계성을 극복하는 새로운 비전을 제시하고 있다는 점에서 매우 수준 높은 국제 저널에서 이들을 소개하였다.

전기방사방법은 상기의 특성을 지닌 3차원 나노구조전극을 구현할 수 있는 방법이 될 수 있다. 넓은 표면적을 지닌 양극 또는 음극활물질은 고상 확산경로(solid-state diffusion path)를 감소시킬 수 있는 것이 분명하다. 최근에 나노구조 전극을 구현하기 위하여 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , 및 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 첨유가 이들의 졸-겔 용액 전구체를 전기방사하여 제조되었다.⁸⁻¹⁰ 전기방사에 의해 제조된 LiCoO_2 첨유는 각각 216 및 182 mAh/g의 높은 초기 충전용량을 보여 주고 있다. LiCoO_2 분말보다도 훨씬 높은 비표면적을 지닌 나노구조 LiCoO_2 첨유는 Li^+ 가 이탈하는 동안 Li^+ 의 확산에 대한 저항을 줄일 수 있어 Li^+ 이 확산이 빨라지게 된다. 이들의 보다 높은 비표면적과 빠른 이온확산으로 인하여 높은 용량을 가지게 된다. 그러나, 나노구조 첨유에서는 많은 Li^+ 이 이탈되기 때문에 리튬의 이탈과 코발트의 용해는 보다 현저히 일어나 전해액 속에 존재하게 된다. 이러한 반응은 LiCoO_2 분말에 비해 나노구조 첨유에 있어 용량의 빠른 감소를 야기하게 되며, 결과적으로 이로 인해 나노구조 첨유상 전극활물질의 사이클 성능은 매우 불만족스럽다. 그러나, 전극 활물질 첨유상이 전기방사과정에서 형성될 때 잘 제어된 구조를 갖게 되면, 전극에서 우수한 전자전도도를 제공하고 확산경로를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, 다량의 Li^+ 이 삽입과 이탈과정에서 발생하는 스트레스를 완화시킬 수 있어 고출력 및 고에너지 밀도를 지닌 리튬이차전지가 기대된다. 최근 전기방사에 의해 탄소-코발트 복합 나노첨유를 음극으로 이용한 결과도 보고되었다. 이러한 음극은 그림 4에서 보듯이 높은 가역 용량(>750 mA/g)과 우수한 레이트 특성(578 mA/g, 1C)을 나타내고 있다.¹¹

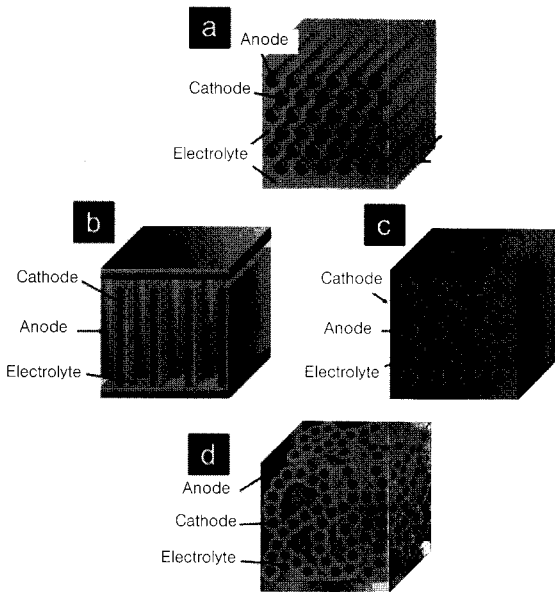


그림 2. Examples of prospective 3-D architectures for charge-insertion batteries.⁶

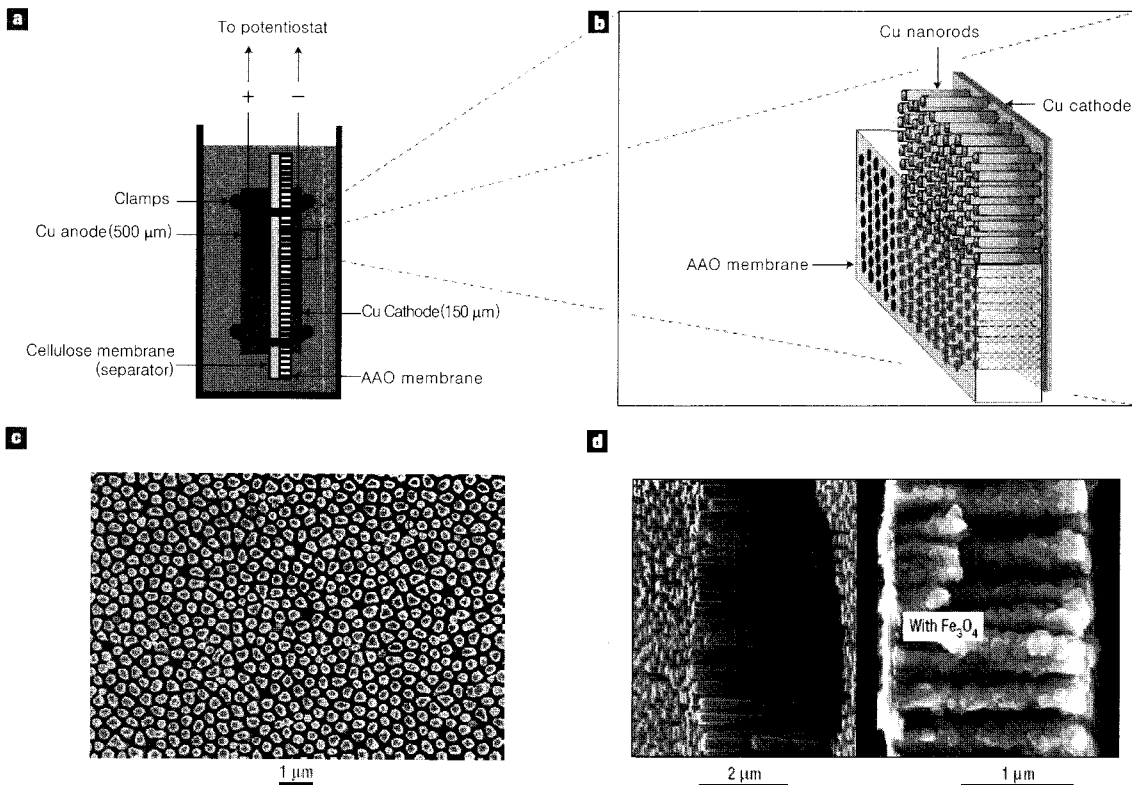


그림 3. AAO 템플레이트를 이용한 Cu 나노로드에 코팅된 Fe_3O_4 전극.⁷

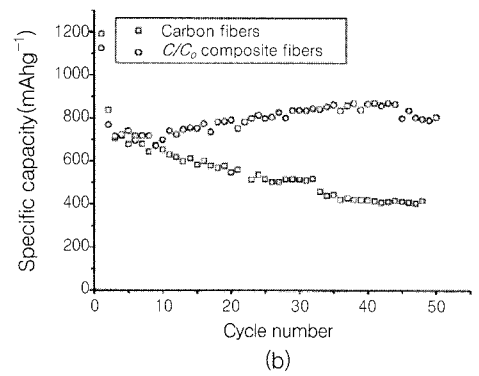
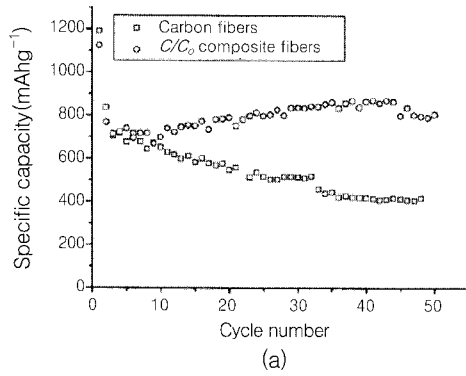
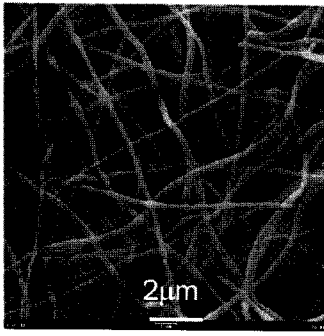


그림 4. C/C₀ 복합나노섬유 및 C/C₀ 복합나노섬유 전극의 전기화학적 특성.¹¹

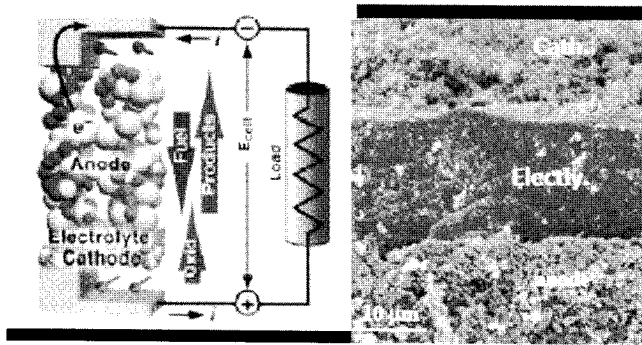


그림 5. 고체산화물 연료전지(SOFC)의 단면도.

2.2 연료전지용 나노섬유

고분자/세라믹 하이브리드 전해질 막은 종래의 전해질막을 대체하여 고온용 DMFC 전해질 막으로 응용이 기대되고 있다. 현재 연료전지용 고분자 전해질 막의 적정 사용온도는 60~80 °C로 제한되고 있다. 차세대 DMFC 및 기존 H₂/O₂-연료전지를 위하여, 150~180 °C 까지 사용이 가능한 전해질 막이 요구되고 있다. 전기방사법에 의한 다양한 종류의 고분자/세라믹 복합 나노섬유의 제조는 많은 논문에서 소개된 바 있다. 이러한 기술들은 고온연료전지용 전해질막 기술 개발에 매우 유용하게 활용될 수 있을 것이다. 또한, H₂/O₂ PEM 연료전지용 복합막으로 수소이온 전달 선택화 폴리테트라에테르 케톤 나노섬유가 전기방사에 의해 제조되었으며 라미네이션 과정을 거친 후 불활성 고분자 매트릭스를 사용하여 water/gas 불투과성 수소이온전달 연료전지막을 제조후 이들의 성능이 평가되었다.¹²

나노구조 세라믹이 고체산화물 연료전지(SOFC)를 위한 분리막으로 사용 가능성이 제안되었다. 그림 5에서 고체산화물 연료전지의 단면과 다공성 전극층의 구조를 보여주고 있는데, 나노구조 세라믹이 제조되는 전극은 많은 기공을 지니고 있으므로 선택적 투과성과 이중층 형성을 크게 개선시킬 수 있다. 또한 전극과 전해질 층 사이의 고온에서 작동시 문제가 되고 있는 계면의 불안정성을 크게 개선시킬 수 있다. 전기방사에 의해 제조되는 세라믹 나노섬유는 상기 다공성 나노구조 세라믹을 구현하는 데 있어 매우 유용하게 활용될 수 있을 것으로 예측된다. 고체 산화물 연료전지 재료로 일반적으로 cerium oxide, yttria stabilized zirconia (YSZ), 및 NiO-YSZ 복합체가 이용되고 있는데, 전기방사에 의해 제조되는 이들의 나노섬유 층은 다공성을 지니므로 선택적 투과성이 좋고 고온 환경하에서 전극과의 안

정된 계면특성이 기대되고 있다. 최근, Majeed 등은^{13,14} 고체산화물 연료전지와 촉매에 매우 중요한 성분인 8 몰% YSZ 및 10 몰% gadolinia-doped ceria(10GDC) 들에 대한 1차원 나노구조를 polyvinylpyrrolidone을 이용한 전기방사에 의해 대규모로 제조할 수 있음을 보여 주었다. 그림 6은 전기방사에 의해 제조된 yttria stabilized ZrO₂(YSZ) 및 Gd₂O₃-doped CeO₂(GDC) 나노섬유들이다. 그러나, 전기방사에 의해 고체 산화물 연료전지 핵심재료들에 대한 1차원 나노구조재료가 성공적으로 제조되었다 하더라도, 이를 활용한 고체산화물전지의 제조 및 그 성능 평가는 아직 보고된 바 없다. 최근까지 매우 다양한 재료들의 나노섬유들이 수 많은 논문에서 보고 되었으나, 이를 이용한 성공적인 소자 개발은 그리 많이 보고되지 않고 있다. 따라서, 향후 전기방사기술에 의한 세라믹 나노섬유를 적용한 SOFC 셀 연구가 필요하며, 이러한 연구가 진행되지 않으면, 수많은 세라믹 나노섬유 제조결과는 무의미할 수가 있다.

세라믹 막은 연료전지에서 수소로부터 CO를 여과하는데, 매우 유용한 것으로 알려지고 있다. 연료전지에 사용되는 수소는 99.9% 이상의 고순도가 요구되는데, CO가 0.01% 이상이 되면 백금촉매의 "poisoning effect"에 의해 연료전지가 제 기능을 발휘하지 못한다. 따라서, 팔라듐 분자막이 일반적으로 500~550 °C에서 사용되고 있는데, 이를 위하여 세라믹 막은 소오디움 보로실리케이트 지지체로 제조되어야 한다. Gene 등은¹⁵ 보론카바이드와 실리콘 카바이드 나노섬유로부터 보론 실리케이트 나노섬유를 제조하여 특허를 획득하였다. 이 방법은 연료전지 캐펠러리 막 성형에 이용되었으며, 전기방사기술은 스케일-업이 용이하므로 연료전지 코스를 절감하는데 매우 유용할 것으로 기대된다.

2.3 염료감응형 태양전지

염료감응형 태양전지(Dye Sensitized Solar Cells, DSSC)는 그 제조공정이 간단하고 가격이 저렴하여 실리콘계 태양전지를 대체할 수 있는 미래 태양전지로 평가되고 있다. Grätzel에¹⁶ 의해 처음으로 제안된 DSSC는 그림 7에서 나타낸 바와 같이 액체 전해질과 나노결정성 산화티탄(TiO₂)입자 페이스트를 사용하여 형성시킨 대략 15 µm 두께의 메조기공성 산화티탄층에 광감응체(염료)가 단층으로 흡착된 광전기화학 전극으로 구성되어 있다. 실용적인 측면에서 볼때, 액체전해질의 사용은 셀의 장·단기적인 실령문제 즉, 장기 안정성 문제를 안고 있다. 따라서, 이를 극복하기 위하여 유사-고체 또는 고체형 태양전지가 연구되고 있다.¹⁷⁻¹⁹ 그러나, 종래의 나노결정성 산화티탄전극 층은 기공크기가 매우 작기 때문에 고체

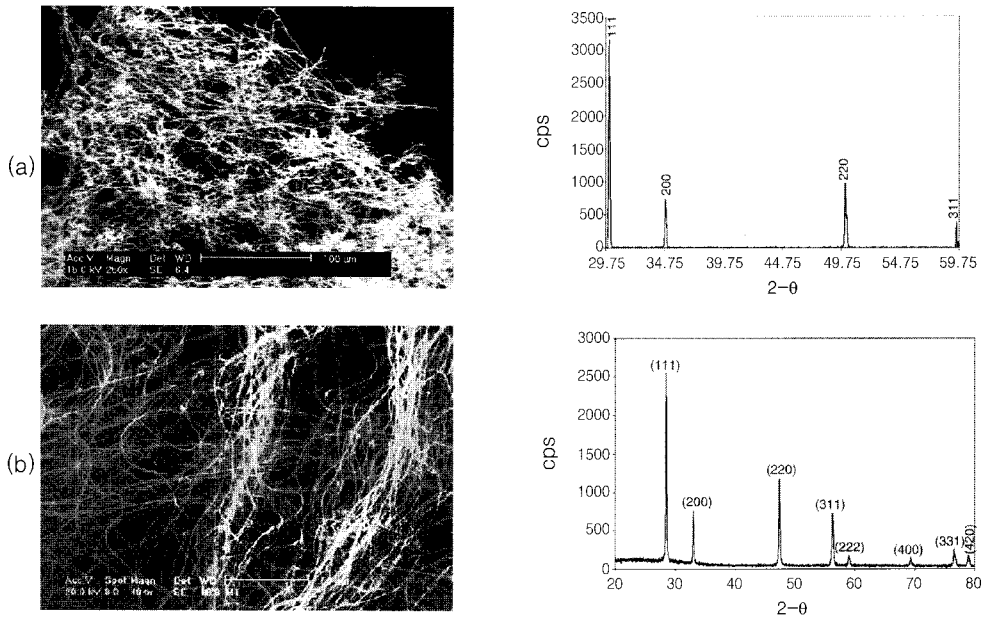


그림 6. (a) 8 mol% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 나노섬유 및 XRD and (b) 10 mol% Gd_2O_3 doped CeO_2 나노섬유 및 XRD.

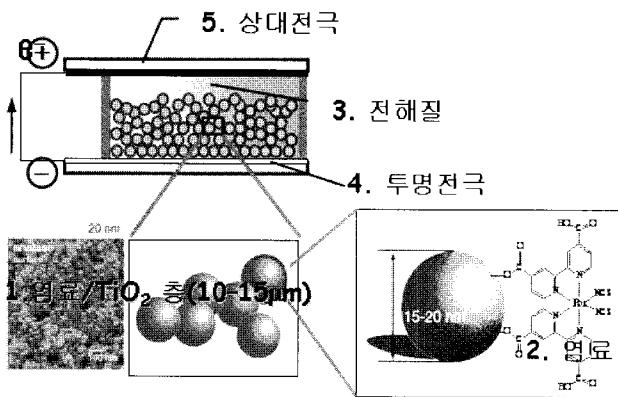


그림 7. 염료감응형 태양전지 구조.

전해질의 침투는 많은 문제를 나타내고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 전기방사법을 사용하여 얻은 산화티탄 나노섬유 웹으로부터 새로운 형태의 산화티탄 나노로드 전극이 제안되었다.^{20,21} 이 전극을 사용하여 제조한 DSSC의 단락전류밀도(J_{sc}), 개방회로 광전압(V_{oc}), 충전팩터(FF), 및 광전변환효율은 각각 14.77 mA/cm^2 , 0.7 V , 0.60 및 6.2% 를 나타내었다(그림 8). 염료감응형 태양전지에서 TiO_2 나노로드의 성공적인 결과는 고점도의 겔 전해질이 산화티탄 나노섬유 웹의 큰 기공구조를 통해 손쉽게 산화티탄 나노로드 층으로 침투되었기 때문으로 사료된다. 잘 배향된 산화티탄 나노로드는 종래의 산화티탄 나노입자에 비하여 그레이인 바운더리가 감소되기 때문에 보다 우수한 전하수송능을 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. 최근, Fujihara 등은²¹ 전기방사에 의해 제조한 TiO_2 나노섬유를 분쇄하여 제조한 TiO_2 나노로드를 제조하고, 투명전극에 TiO_2 나노입자 층을 코팅한 후 이 위에 TiO_2 나노로드를 스프레이 하여 이중층 구조의 염료감응형 전지를 제조하고 그 효율을 평가하였다. 이 DSSC는 약 5.8%의 광변환 효율

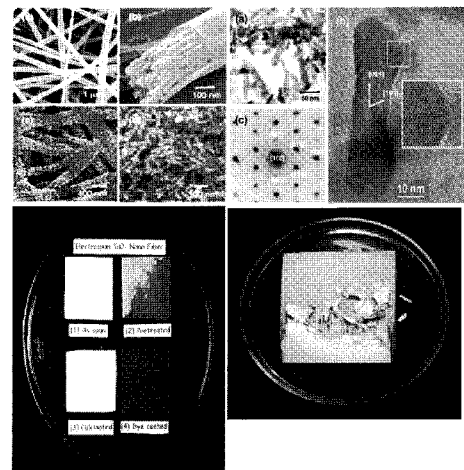
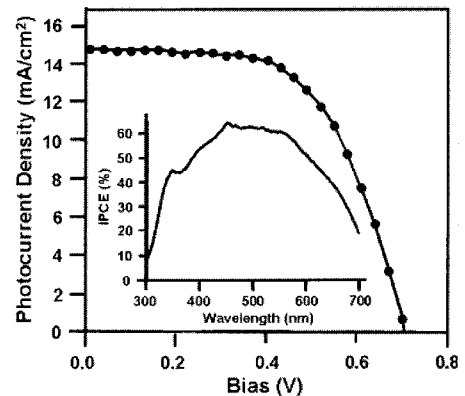


그림 8. 전기방사에 의해 제조된 TiO_2 나노로드 전극 및 이로부터 제조한 DSSC의 광변환 특성.²⁰



을 나타내었으며 이때, J_{sc} 는 13.6 mA/cm^2 , V_{oc} 는 약 0.8 V 이었으며 51%의 낮은 충전팩터를 나타내었다. 이들은 TiO_2 나노섬유를 열압착할 경우, 1차원 섬유상 구조의 전자 전달 채널 및 나노섬유상 간극으

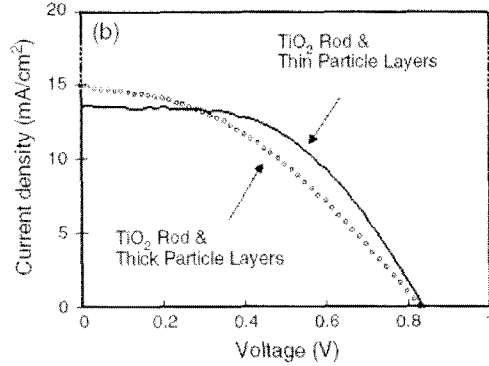
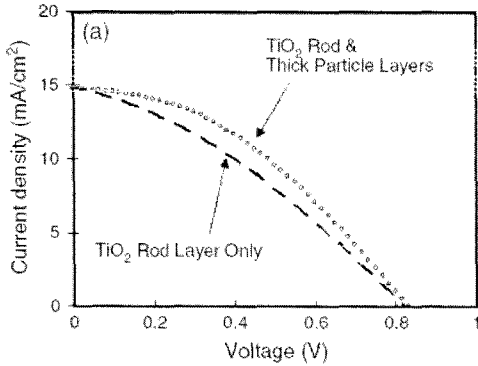
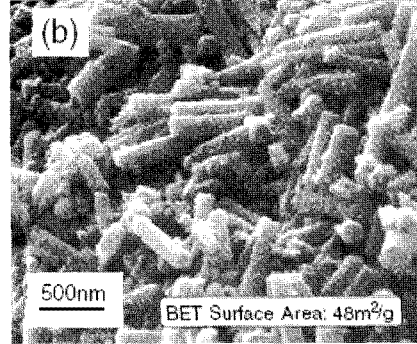
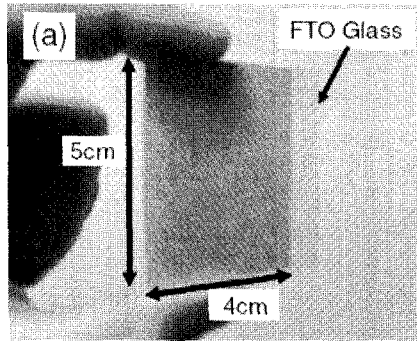


그림 9. 분쇄된 TiO₂ 나노섬유로 제조한 DSSC 및 이들의 광전변환 특성.²²

로 형성되는 기공의 손실을 우려하여 열압착공정 없이 형성된 TiO₂ 나노섬유를 분쇄하여 나노로드를 제조하였다. 그러나, 그림 9에서 보듯이 이렇게 제조된 나노로드의 직경이 분쇄된 TiO₂ 나노섬유와 동일한 직경이며, 단순히 나노섬유의 길이만 짧아진 것이다. 이 TiO₂ 나노로드는 단결정이 아닌 다결정이며, 비표면적이 열압착 공정으로 거쳐 제조된 TiO₂ 나노로드보다 훨씬 작다. 최근 TiO₂ 이외에 다른 산화물 반도체 나노섬유를 이용한 DSSC 제조가 시도되고 있다. 나노입자를 기반으로 하는 DSSC는 산화물 반도체 층의 무질서한 기하학적 구조, 전자 전달에 있어 계면 간섭의 증대 등으로 자유전자의 산란성이 증대되고 전자 이동도가 재결합 등에 의해 감소되어 고효율화에 한계가 있을 수 있다. 따라서, 염료분자로부터 여기된 전자가 재결합에 의해 손실되지 않고 집전체로 빨리 전달되도록 하기 위하여 단결정 ZnO 나노와이어, 배향성 TiO₂ 나노튜브, 고-아셀 구조 등이 제안되고 있으며, 특히 나노와이어 구조는 비표면적 증대와 전자의 집전체로 효율적 전달이 기대되므로 효율 증대가 예상된다.

따라서, Kim 등은²³ 그림 10에서 나타낸 바와 같이, ZnO/PVAc 복합 나노섬유를 소결하여 제조한 ZnO 나노섬유를 이용하여 최초로 DSSC 셀을 제작하고 그 성능을 평가하였다. FTO 전극에 전기방사한 ZnO 전구체 섬유를 열압착한 후 450 °C에서 소결하여 ZnO 나노섬유 네트워크 구조로 이루어진 전극을 제조하였다. 이들 섬유는 약 30 nm 입자로 이루어진 직경 200~500 nm의 ZnO 섬유였으며, 광전변환 효율은 1.34%로 TiO₂ 나노로드 구조에 비하여 매우 낮은 효율을 나타내었다.

Thermophotovoltaic (TPV) 효과는 emitter로부터 방출되는 적외선으로부터 전기를 발생시키는 원리를 기반으로 하고 있다. 따라서, TPV 시스템은 emitter를 가열하는 열에너지원과 빛을 전기로 변환시키는 IR photovoltaic (PV) cell로 구성되어 있다. Emitter는 등

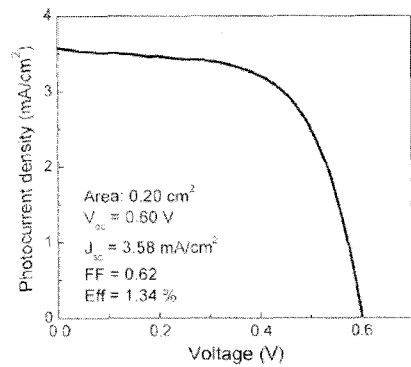
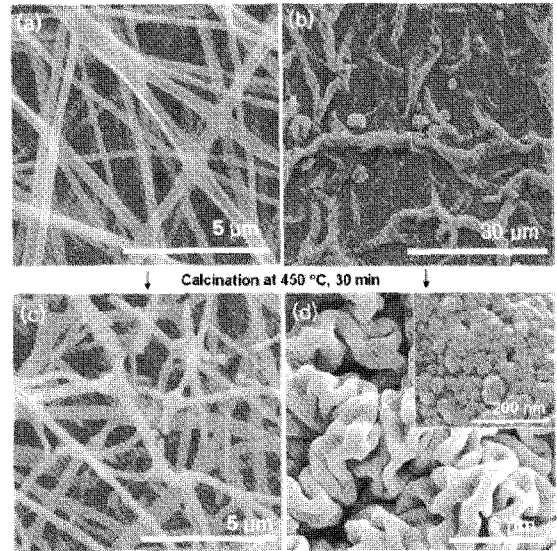


그림 10. 전기방사로 제조한 ZnO 나노섬유상 DSSC 전극 및 광전 특성.²³

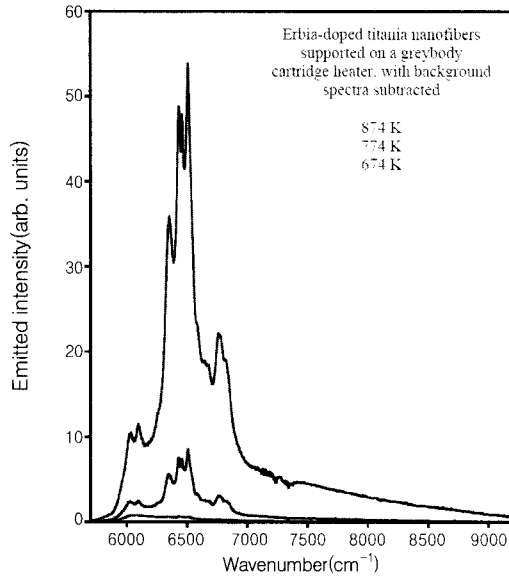
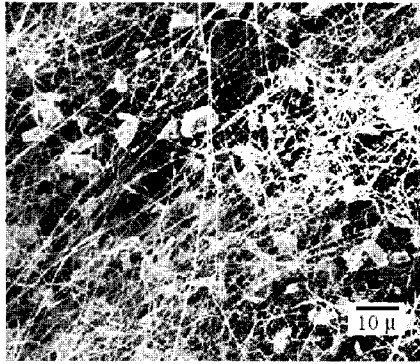


그림 11. Erbia 도핑 TiO₂ 나노섬유 및 발광 특성.²⁴

온이어야 하고 PV에서 흡수되는 빛을 효율적으로 방출하여야 한다. 따라서, emitter로부터 방출되는 빛의 스펙트럼 분포가 핵심기술이 된다. 최근, PV 셀에 유효한 빛을 선택적으로 방출하고 넓은 비표면적을 제공할 수 있는 emitter로 사용하기 위하여 전기방사에 의한 Erbia가 도핑된 금속산화물 나노섬유가 연구되고 있다.²⁴ 그림 11은 Erbia가 도핑된 TiO₂ 나노섬유 및 발광 특성을 보여주고 있다.

3. 전망

전기방사(Electrospinning) 기술은 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 졸-겔 전구체 등을 사용하여 성공적으로 제조되고 있다. 에너지 저장, 변환 및 센서 분야의 응용연구는 최근에 시작되었지만 여전히 초기 단계에 있다. 고성능 소

자를 위하여 나노섬유의 직경, 모폴로지 및 내부 구조의 제어는 여전히 개선될 필요가 있다. 그러나, 에너지 저장 변환과 관련한 나노섬유 연구의 현 결과는 매우 전도 유망하다.

참고문헌

1. S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and Y. R. Kim, *Adv. Mater.*, **15**, 2027 (2003).
2. J. R. Kim, S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and B. C. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A295 (2005).
3. S. W. Choi, J. R. Kim, S. M. Jo, W. S. Lee, and Y. R. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A989 (2005).
4. S. W. Lee, S. W. Choi, S. M. Jo, B. D. Chin, D. Y. Kim, and K. Y. Lee, *J. Power Sources*, **163**, 41 (2006).
5. J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, and H. S. White, *Chem. Rev.*, **10**, 4463 (2004).
6. P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, and J.-M. Tarascon, *Nature Materials*, **5**, 567 (2006).
7. C.-C. Hu, K.-H. Chang, M.-C. Lin, and Y.-T. Wu, *Nanolett.*, **6**, 2690 (2006).
8. Z. W. Fu, J. Ma, and Q. Z. Qin, *Solid State Ionics*, **176**, 1635 (2005).
9. Y. Gu, D. Chen, and X. Jiao, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17901 (2005).
10. Y. Gu, D. Chen, X. Jiao, and F. Liu, *J. Mater. Chem.*, **16**, 4361 (2006).
11. L. Wang, Y. Yu, P. C. Chen, and C. H. Chen, *Scripta Materialia*, **58**, 405 (2008).
12. P. N. Pintauro, P. Mather, O. Arnoult, J. H. Choi, R. Wycisk, and K. M. Lee, *ECS Transactions*, **11**, 79 (2007).
13. A. M. Azad, T. Matthew, and J. Swary, *Mater. Sci. Eng. B*, **123**, 252 (2006).
14. A. M. Azad, *Mater. Lett.*, **60**, 67 (2006).
15. USP 7,169,250 (2007).
16. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
17. W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4374 (2003).
18. Y. J. Kim, J. H. Kim, M. S. Kang, M. J. Lee, J. Won, J. C. Lee, and Y. S. Kang, *Adv. Mater.*, **16**, 1753 (2004).
19. L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 013504 (2005).
20. M. Y. Song, Y. R. Ahn, S. M. Jo, D. Y. Kim, and J. P. Ahn, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 113113 (2005).
21. M. Y. Song, D. K. Kim, K. J. Ihn, S. M. Jo, and D. Y. Kim, *Nanotechnology*, **15**, 1861 (2004).
22. K. Fujihara, A. Kumar, R. Jose, S. Ramakrishna, and U. Uchida, *Nanotechnology*, **18**, 365709 (2007).
23. I. L. Kim, J. M. Hong, B. H. Lee, D. Y. Kim, E. K. Jeon, D. K. Choi, and D. J. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 163109 (2007).
24. V. Tomer, R. Teye-Mensah, J. C. Tokash, N. Stojilovic, W. Kataphinanc, E. A. Evansd, G. G. Chased, R. D. Ramsier, D. J. Smith, and D. H. Reneker, *Sol. Ener. Mater. Sol. C.*, **85**, 477 (2005).