전기방사를 이용한 나노섬유 재료 및 응용

글 _ 최승훈*,**, 오성근**, 김일두*
*한국과학기술연구원 광전자재료센터, **한양대학교 화학공학과

1. 서론

1 차원(One-dimensional structure) 나노재료는 벌크(bulk) 재료와는 다르게 물리적, 화학적으로 독특한 성질을 가지고 있어 학문적으로나 실용적으로 많은 관심을 끌고 있다[1]. 최근 이러한 나노재료의 제조법, 분석법 그리고 상업적으로 적용하기 위한 연구가 학계와 산업 전반적으로 이루어지고 있다. 현재까지 다양한 구조와 기공분포를 갖는 나노재료를 제조하기 위해 다양한 제조방법들이 제시되었으며, 그 중에서 전기방사 기술은 1차원 나노구조 소재를 효율적이면서도, 저렴한 비용으로 구현할 수 있는 매우 실용적인 기술로 인식되어 오고 있다[2]. 전기방사 기법을 이용하여 나노섬유 또는 나노로드, 나노튜브 형상의 소재를 손쉽고, 저렴하게 할 수 있으며, 고분자나 금속산화물 나노섬유 그리고 효소나 약물 또는 기능성 나노입자가 봉입된 고분자 나노섬유 등과 같은 복합체들을 성공적으로 제조할 수 있기 때문에 화학 및 바이오 센서[3-6], 조직공학 지지체[7], 약물전달시스템[8] 및 에너지 저장 및 변환 소자[9-11] 등의 응용분야에서 활발히 연구되고 있다.

전기방사 기술의 연구영역이 최근 고분자 나노섬유에서 무기나노섬유로 확장됨에 따라 전기방사에 의한 나노섬유 제조 기술은 고분자, 세라믹, 금속을 포함하여 전 소재분야로 급속히 확장되고 있는 추세이다. 고분자 내에 금속전구체나 금속산화물 전구체를 포함시켜 방사하고 이를 후열처리 하여 원하는 금속 및 금속산화물을 제조할 수 있다. 특히 전기방사에 의해 제조된 금속산화물 나노구조체는 3차원적으로 네트워크를 형성하고 있으므로, 높은 비표면적과 기공도를 지니고 있어 빠른 응답특성과 고감도를 지니는 센서 및 전기화학 소자에 적용되고 있다. 또한 전기방사에 의한 나노구조 섬유상 전극구조체에 대한 최근의 연구결과는 신에너지원들을 위한 에너지 저장 및 변환 소자 개발의 새로운 기회를 제공하고 있다. 본 기고에서는 전기방사법으로 고분자, 세라믹, 복합체 등의 이중구조, 중공구조 및 다공성 구조 섬유를 제조한 연구 결과를 총괄적으로 고찰하였으며, 전기방사법을 이용하여 제조한 나노섬유의 다양한 응용성에 대해 요약 정리하였다.

2. 전기방사에 의한 나노섬유 제조

2.1. 전기방사의 원리 및 고분자 나노섬유 제조

Fig. 1은 전기 방사 장치의 모식도를 보여주고 있다. 연속적인 유기/무기(organic/inorganic) 나노섬유가 높은 전기장 하에서 연신이 되어 접지된 하부 기판 위에 형성이 되는 것이 기본 원리이다. Fig. 1에서 보여지듯이 전기방사 장치는 액상의 점성을 지닌 전구체를 밀어 낼 수 있는 실린지 펌프(syringe pump), DC 고전압 발생기(power supply), 나노섬유를 뽑아 내기 위한 바늘(needle) 및 접지된 하부 기판으로 구성된다. 약 1~200 poise 정도의 충분한 점도를 지닌 고분자 용액이나 용융체가 정전기력을 부여 받을 때 섬유가 형성되는 현상은 110년 전

부터 알려져 왔다. Fig. 2(a)에서와 같이 수직으로 위치한 모세관 끝에 분포된 고분자 용액은 중력과 표면장력 사이에 평형을 이루며 반구형 방울을 형성하며 매달려 있게 되는데, 전기장이 부여될 때 이 반구형 방울 표면에

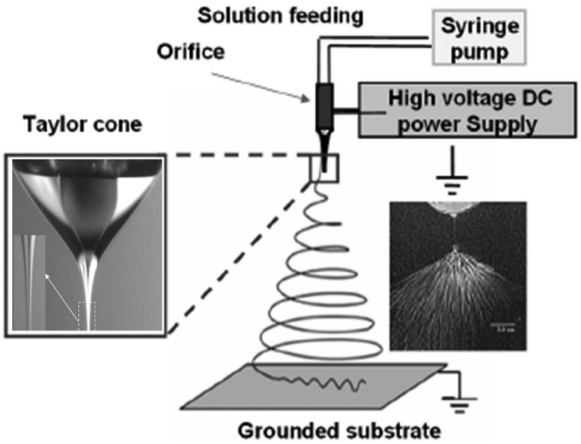

Fig. 1. 1차원 나노섬유 제조를 위한 전기방사 장치의 기본 모식도[3].

전하 또는 쌍극자 배향이 공기 층과 용액의 계면에 유도되고, 전하 또는 쌍극자 반발로 표면장력과 반대되는 힘을 발생시킨다. 따라서 모세관 끝에 매달려 있는 용액의 반구형 표면은 테일러 콘(Taylor Cone)으로 알려진 원추형 모양으로 늘어나게 되고, 어떤 임계 전기장 세기에서 이 반발 정전기력이 표면장력을 극복하게 되면서 하전된 고분자 용액의 제트(Jet)가 테일러 콘 끝에서 방출된다(Fig. 2(b) 참조). 이 제트는 점도가 낮은 용액의 경우 표면장력 때문에 미세 방울로 붕괴된다. 그러나 점도가 높은 용액의 경우, 제트는 붕괴되지 않고 집전판을 향하며 공기 중을 날아가면서 용매가 증발하게 되고 집전판에는 하전된 고분자 연속상 섬유가 쌓이게 된다. 제트가 집전판을 향해 날아가는 과정에서 제트의 탄도는 굽어지거나 방향이 바뀌기도 한다(Fig. 2(c)). 또한 제트는 비행 중에 가늘어지게 되고 표면에 전하가 밀집되면서 전하반발력에 의해 초기 하나의 제트는 더욱 작은 여러 필라멘트로

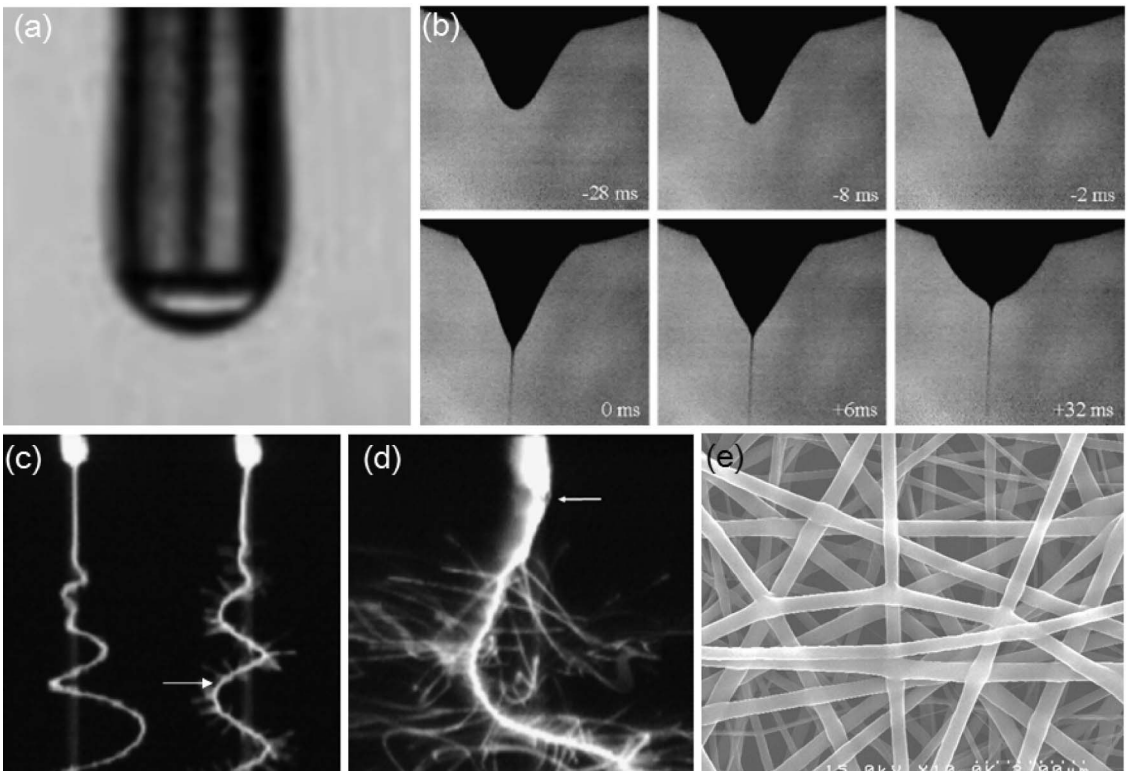

Fig. 2. (a) 수직으로 위치한 모세관 끝에 반구형 방울 형태로 매달려 있는 고분자 용액의 사진, (b) 임계 전기장 세기에서 Taylor cone 끝에서 방출되는 고분자 용액의 Jet, (c) Jet가 집전판을 향해 날아가는 과정에서 Jet의 탄도가 굽어지거나 방향이 바뀌는 모습, (d) Jet가 여러가닥으로 갈라지는 모습[12], (e) 폴리비닐아세테이트(PVAc) 고분자 나노섬유의 SEM 사진.

분열된다(Fig. 2(d)). 이러한 과정은 스플레잉(Splaying)이라 불리운다[12]. 이렇게 해서 얻어진 고분자 나노섬유를 Fig. 2(e)에 나타내었다. 고분자 나노섬유는 폴리비닐아세테이트이며, 사용된 용매는 디메틸포름아미드(DMF)이다.

전기방사에서 주 공정 변수는 용액특성(농도, 점도, 표면장력), 모세관 끝에서 집전판까지의 거리, 전기장의 세기, 방사시간, 방사환경 등이다. 이러한 공정변수의 변화에 따라 형성된 섬유의 형태가 달라진다. 전기 방사에서 용액의 농도가 낮으면 고분자는 방울형태로 축적되고, 점차 농도가 높아짐에 따라 방추형 방울들이 서로 얇은 실에 의해 연결된 형태를 거쳐 안정된 섬유상을 형성한다. 용액의 점도가 높아질수록 용매 내에서 고분자 사슬의 얽힘 정도가 증가되어 제트의 붕괴를 방해하므로 제트는 섬유상으로 늘어나게 된다. 모세관 끝에서 집전판까지의 거리가 너무 짧을 경우 용매가 함유된 섬유가 집전판에 도달되기 때문에 건조되는 과정에서 서로간에 접착이 일어난다. 이러한 효과는 부직포의 열 또는 용제 결합과 비슷하므로 전기방세 의해 제조된 웹에서 섬유간, 층간 결합력을 강화시키는 역할을 한다. 또한 전기장의 세기를 증대시키면 제트의 전체 전하밀도가 증대되어 가는 섬유가 얻어진다. 구슬(bead) 형태의 나노섬유는 전기장하에서 변형된 표면장력에 의해 제트가 붕괴된 결과이며, 이와 같은 구슬형태의 나노섬유 형성에 미치는 주된 인자는 용액점도, 제트가 지닌 전체 전하밀도, 그리고 용액의 표면장력이다. 고분자 용액의 점도가 높으면 구슬형태가 없는 섬유가 제조된다. 점도가 높을수록 구슬상의 거리가 길어지고 구슬은 커지게 되나 그 모양은 구형에서 방추형태로 변하게 된다. 전체 전하밀도가 높을수록 구슬상이 없는 섬유가 제조될 뿐만 아니라 가는 섬유를 얻을 수 있다[2,12].

2.2. 무기물 나노섬유 제조

2.2.1. TiO_2 나노섬유의 제조

고분자와 무기(금속) 전구체가 용해되어 있는 졸-겔(sol-gel) 용액을 전기방사하여 고분자 섬유와 무기 전구체의 복합체 나노섬유를 얻을 수 있다. 이렇게 얻은 유무기 복합체 나노 섬유를 400°C 이상에서 열처리 하면, 고분자가 열분해 됨과 동시에 무기 전구체는 산화되어 초기의 나노섬유 형상을 유지하며 비정질 또는 다결정성 금속산화물 구조체를 형성하게 된다[13]. Fig. 3은 세라믹 나노섬유를 제조하는 모식도를 보여주고 있다[2]. 금속 전구체와 고분자를 용매에 녹여 전기방사에 적합한 방사용액을 제조한 후(Fig. 3(a)) 이를 전기방사하여 고분자/금속 전구체 복합 나노섬유를 제조한다(Fig. 3(b)). 그 후, 고분자를 고온 열처리를 통해 제거해 줌으로써, 금속 산화물 나노섬유를 제조할 수 있다(Fig. 3(c)). 본 내용에서는 TiO_2 나노섬유를 제조하기 위해, 고분자로 PVAc(폴리비닐아세테이트, M_w 1,300,000 g/mol, TiO_2를 형성시키기

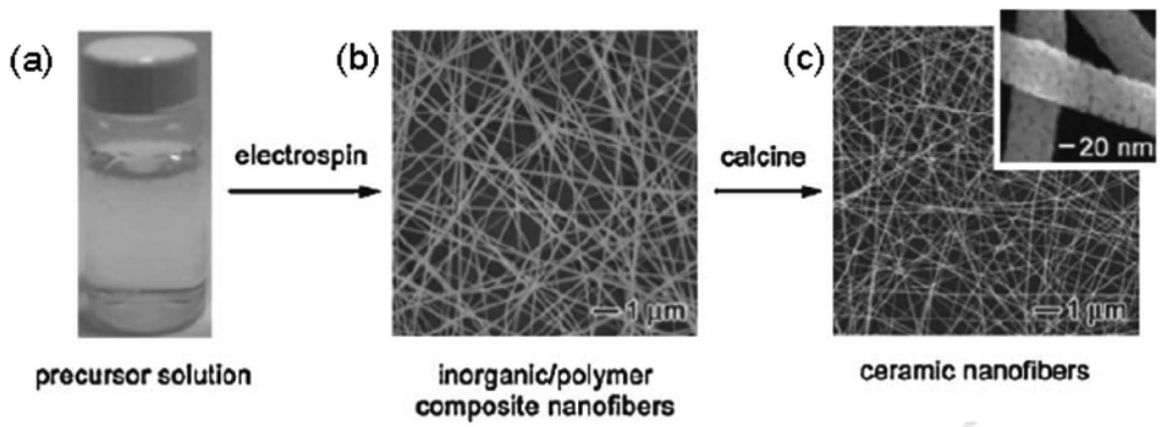

Fig. 3. 전기방사를 통해 세라믹 나노섬유의 제조를 위한 모식도[13b].

위한 전구체로서 titanium(IV) propoxide, 용매로써 디메틸포름아미드 (DMF), 그리고 졸-겔 촉매로써 초산을 각각 이용하였다[3].

반응이 이루어진 전기방사 전구체(precursor)를 실린지(syringe)에 옮겨 담고, 전기방사 장비에 장착한 후, 실린지 끝에 달린 팁(tip)과 기판(substrate) 사이에 15 kV 전압을 걸어 200~500 nm 직경의 섬유를 기판 위에 얻는다. 전기 방사 후에는 최종적으로 450°C 에서 열처리를 하여 TiO_2 나노섬유를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 이렇게 해서 얻어진 TiO_2 나노섬유를 가스 센서의 활성층으로 적용 시키기 위해 TiO_2 나노섬유를 inter-digitated electrode(IDE)가 패턴된 알루미나 기판 위에 코팅하였다. 이때 TiO_2 나노섬유와 IDE 기판과의 접착성을 증대시키기 위해 적층장비(lamination machine)를 이용하여 120°C 에서 10분간 열압착 과정을 거친다. Fig. 4는 전기방사된 (a) Ti precursor/PVAc의 복합 나노섬유, (b) 120°C에서 10분간 열압착 된 Ti precursor/PVAc의 복합 나노섬유, (c) 450°C에서 열압착 없이 열처리 후에 얻어진 TiO_2 나노 섬유, (d) 450°C에서 열압착 후에 열처리된 TiO_2 나노섬유의 주사전자현미경 (SEM) 사진을 보여주고 있다.

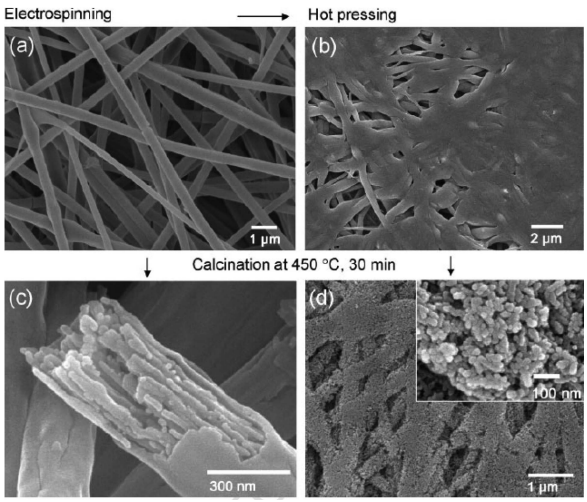

Fig. 4. TiO_2 나노섬유 SEM 사진, (a) Ti precursor/PVAc 의 복합 나노섬유, (b) 열압착 과정 후에 관찰된 Ti precursor/PVAc 의 복합 나노섬유, (c) 450°C 에서 열압착 없이 열처리 후에 얻어진 TiO_2 나노섬유, (d) 120°C 에서 10분 열압착 후에 450°C 열처리 과정을 거친 후에 얻어진 TiO_2 나노로드 네트워크[3].

Fig. 4(a)에서 보여지듯이 TiO_2/PVAc 복합 나노섬유는 200~500 nm의 직경을 가지고 있으며, Fig. 4(b)에서처럼 PVAc의 유리전이 온도 이상에서의 열압착 후에는 PVAc의 부분/전체 용융에 의해 서로 연결된 구조의 모습을 보여주고 있다. Fig. 4(c)는 열압착이 없이 열처리된 나노섬유의 내부 구조인데, 길이 방향으로 늘어져 있는 섬유 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 열압착 과정을 통해 섬유 구조의 외부 껍질을 제거시켜줌으로써, 내부의 나노 로드들이 외부로 노출되고, 고다공성의 표면구조를 얻게 된다. 또한 열압착 과정 중 고분자의 용융을 통해, 기판과 나노섬유 간의 접착성이 급격히 향상되어 안정성이 높은 센서 소자를 제작할 수 있다. 열압착 여부에 따른 TiO_2 나노섬유의 비표면적 변화를 확인하기 위해 BET 분석을 실시한 결과, 열압착 과정을 거치지 않은 나노섬유가 31,22 m^2/g의 비표면적을 보여주었고, 열압착 과정을 통해 나노로드로 구성된 나노섬유 네트워크의 경우 138.23 m^2/g의 값을 보여주었다. 또한 bimodal 구조의 기공분포를 보여줌으로써, 빠른 기체확산과 반응면적의 증대를 통해 가스센서 및 전기화학 소자 응용에 최적의 구조라 할 수 있다.

2.3. 금속산화물 나노섬유를 이용한 가스센서 제조

2.3.1. 센서 감지 원리

금속산화물 반도체를 이용한 센서의 가스감지 과정은 산화물 표면에서 일어나는 기체 흡착 및 산화/환원 반응

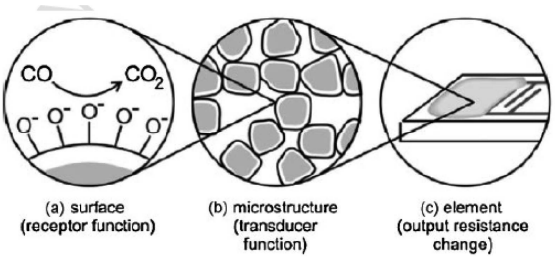

Fig. 5. Receptor 및 transducer 기능을 갖는 반도체 가스센서: (a) receptor 기능을 갖는 표면의 모식도, (b) transducer 기능을 갖는 감지층의 미세구조 (c) IDE 전극위에 제조된 센서 감지층의 모식도[15b].

에 의한 비저항의 변화를 측정함으로써 이루어진다[15]. Fig. 5에 나타낸 것처럼, 주된 가스 센싱 메커니즘은 반도체 재료 내에 화학적으로 유도된 저항의 변화를 포함한다. 예를 들어 TiO_2 산화물의 경우 약 3.0~3.3 eV의 밴드갭을 형성하고 있다[4]. 그러나 Air에 노출이 되는 경우 화학적으로 흡착된 산소 종(chemisorbed oxygen species, $O_2^-{}_{(ads)}$ or $O^-{}_{(ads)}$)에 의해 전도대 내의 전자들이 표면으로 이동하게 된다. 이때 전자 공핍층(electron depletion layer)이 형성되고 밴드 밴딩(band bending)을 유도하게 된다. 이러한 밴드 밴딩이 형성된 금속산화물 표면에 H_2와 같은 환원가스가 다시 흡착이 되는 경우 흡착된 산소종에서 전자의 재이동이 발생하여 TiO_2의 전기 전도도가 증가하게 된다. 반대로 Cl_2와 같은 산화가스가 흡착이 되는 경우 전도대에서 전자들이 더 빠져나가게 됨으로써, TiO_2의 전기전도도가 감소하게 되는 것이다. 이러한 저항의 변화는 TiO_2뿐만 아니라, SnO_2, ZnO, WO_3와 같은 다양한 금속산화물 반도체에 동일하게 적용이 되는 것이며, 외부 유해환경가스(H_2, O_2, CO, NO_x, alcohol, SO_x, DMMP, phenol, acetone, formaldehyde)와의 반응을 통해서 저항의 변화를 측정하게 하는 것이 반도체 가스 센서의 기본 원리가 된다.

2.3.2. TiO_2 나노섬유를 이용한 가스 센서의 제조

나노로드 구조의 번들(bundle) 형태로 이루어진 TiO_2 나노섬유 네트워크를 이용한 가스센서의 우수성을 확인하기 위해 300°C 의 온도에서 NO_2 가스를 500 ppb에서 50 ppm까지 변화시켜 가면서 저항 변화를 온도 별로 관찰하였다[3]. Fig. 6(a)는 10분 펄스 주기로 반복적인 NO_2 노출에 대한 저항의 변화를 나타내고 있으며, Fig. 6(b)는 공기 중에 500 ppb의 NO_2에 노출 시에 민감도와 온도의 변화를 나타내는 그림이다. 대기중의 기본저항인 Ro를 기준으로 500 ppb의 극미량의 NO_2 존재 시에 저항값이 833% 증가됨을 알 수 있다. 이 결과 값은 기존에 보고된 TiO_2로 만들어진 고감도 센서의 결과에 비해 100배 이상 높은 값이며, R/Ro 외삽할 경우 1 ppb 미만의 농도까지 검출이 가능하다. 테러용 신경가스 용도(stimulant for sarine in CWA detectors)로 사용이 되는 DMMP에 대해서도 Fig. 7에서 처럼 300°C 의 온도에서 8~800 ppm까지 농도를 변화 시켰을 때 TiO_2 나노섬유 네트워크 구조를 가진 센서 소자의 경우 아주 높은 민감도를 보여주었다. 전기방사법을 이용한 1차원의 금속산화물의 제조는 앞서 설명하였듯이 TiO_2 뿐만 아니라 ZnO, SnO_2,

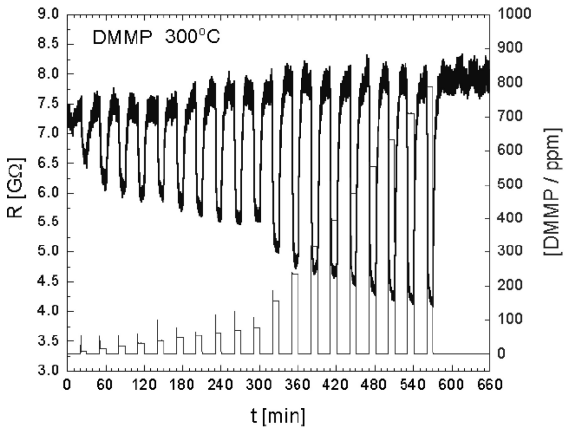

Fig. 7. DMMP 가스(8 to 800 ppm)에 대해 300°C에서 측정된 TiO_2 나노섬유 가스센서의 저항 응답[3].

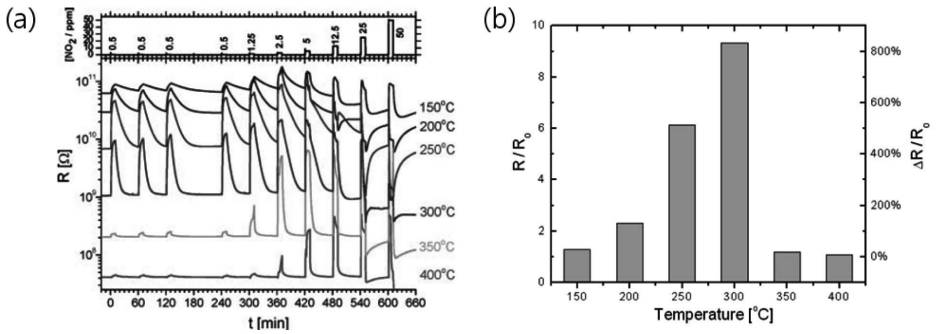

Fig. 6. (a) 다양한 온도에 대하여 NO_2 농도 증가에 따른 저항 변화, (b) 500 ppb NO_2 노출에 대한 민감도 vs 온도 히스토그램(histogram)[3].

WO_3 등 다양한 소재에 대해 적용이 가능하며, 특히 다종의 가스를 동시에 정성적으로 분석해 내기 위해서는, 금속산화물 나노선 또한 어레이 형태로 이루어져야 한다.

2.3.3 SnO_2 나노섬유를 이용한 가스 센서의 제조

SnO_2 나노섬유를 이용한 가스 센서 소자의 제조 역시 TiO_2 센서와 같이 전기방사법을 이용하여 제조하였다[4]. SnO_2 나노섬유를 제조하기 위해, 고분자로 PVAc(폴리비닐아세테이트, Mw 1,300,000 g/mol), SnO_2를 형성시키기 위한 전구체로써 tin(IV) acetate, 그리고 용매로써 디메틸포름아미드를 각각 이용하였다.

전기 방사하여 얻어진 Sn precursor/PVAc 복합체 섬유를 120°C에서 열압착한 후 450°C에서 열처리하여 고다공성의 SnO_2 나노 섬유로 이루어진 막을 얻을 수 있었다. 형성된 SnO_2 나노섬유는 5~15 nm의 SnO_2 나노입자로 구성되어 있으며, 73.5 m^2/g의 비표면적을 나타내었다. Fig. 8은 상기 각각의 제조 공정을 통해 형성된 SnO_2 나노섬유의 SEM과 투과전자현미경 (TEM) 사진을 나타낸다. Fig. 8(a,c)은 열압착 과정 없이 열처리된 SnO_2 나노섬유의 SEM 사진이며, 직경은 200~400 nm를 나타낸다. 반면에, 열압착 공정후 열처리 된 섬유의 경우 나노결정들로 구성된 다공성 섬유 구조를 나타내고 있다(Fig. 8(b, d) 참조). Fig. 8(e, f)는 열압착된 SnO_2 나노섬유의 고해능 TEM 사진이며, 사진에서처럼 5~15 nm의 SnO_2 나노입자가 낮은 밀도로 응집해 있는 구조체를 형성하고 있음을 알 수 있다. 따라서 열압착된 SnO_2 나노섬유 역시 TiO_2 섬유와 유사하게 기공구조가 잘 발달되어 있는 고다공성 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 9는 SnO_2 나노섬유 센서를 이용하여, 300°C의 온도에서 CO 가스를 5 ppm에서 500 ppm까지 변화시켜가면서 저항 변화를 관찰한 도표이다. CO 가스는 건조된 공기 내에서 10분간 노출 시켰으며, 50분간 회복시켰다. 나노섬유가 CO 가스에 노출 되었을 때, baseline 저항 대비 저항이 감소 되는 것을 통해서 환원성 가스의 존재 하에 SnO_2가 n형 반도체 가스 센서로써 거동하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 9의 안쪽에 있는 검정선의 기울기는 -0.22이다. 5 ppm의 CO 가스에 노출 되었을 때

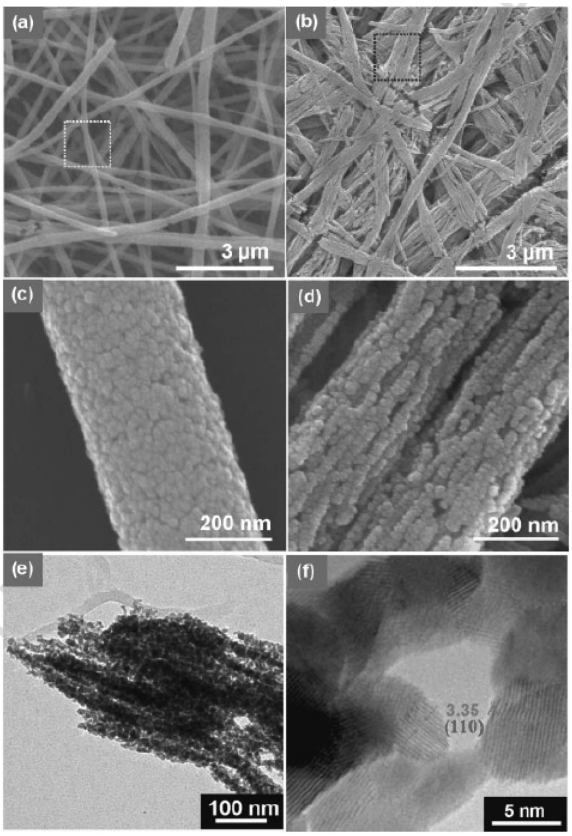

Fig. 8. SnO_2 나노섬유의 SEM 사진, (a) SnO_2 나노섬유 네트워크, (b) 120°C 열압착 후 450°C에서 열처리 공정을 거쳐 얻어진 SnO_2 나노섬유 네트워크, (c) Fig. 8(a)의 상자 영역을 확대한 사진, (d) Fig. 8(b)의 파란 상자 영역을 확대한 사진, (e) Fig. 8(b)의 TEM 사진, (f) Fig. 8(e)를 확대한 TEM 사진[4].

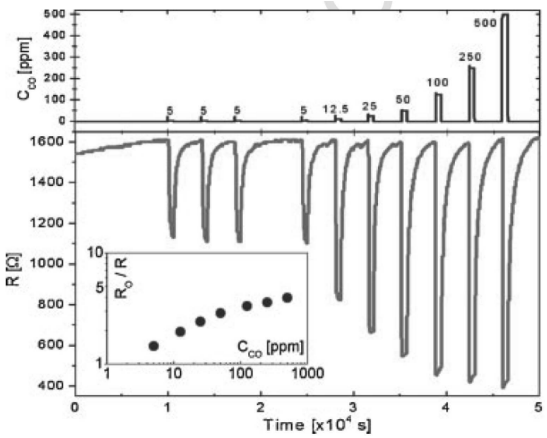

Fig. 9. 300°C에서 CO 가스에 노출된 SnO_2 나노섬유 센서의 저항 변화 곡선. 안쪽 도표는 검정선[4].

의 반응 시간(t_{90})은 4.5분을 나타내었으며, 회복 시간은 15분을 나타내었다.

2.4. 중공 섬유의 제조 및 응용

최근 들어, 마이크로 및 나노미터 크기의 중공 구조(Hollow Structure)를 갖는 소재에 관한 연구가 활발히 진행 되고 있다. 이러한 구조물들은 비표면적이 넓고, 표면적/부피의 비율이 크며, 다공성 구조를 가지고 있어서, 빠른 기체확산과 전해질의 용이한 침투 특성으로 인해, 가스센서[16,17]및 전기화학셀(수퍼커패시터 및 이차전지)[19] 등에 다양하게 응용이 되고 있다. 특히 가스센서[16], 습도센서[17], DNA 센서[18] 등의 기술로 활용할 경우, 넓은 표면적 때문에 극소량의 검출 물질과의 미세한 표면 상호작용이 신호로 나타날 수 있어 단일 분자의 검출도 가능하게 된다. 이러한 중공 구조물은 후처리 공정으로 제거할 수 있는 지지체를 이용한 템플레이트 합성법(template synthesis)이 주로 사용되어지고 있는데, 이러한 지지체로 사용되는 물질은 균일한 크기의 금속산화물 나노입자[20], 고분자 입자[21] AAO(anodized aluminum oxide)[22], 자기조립 미셀[23] 등을 포함한다. 그러나 상기에서 나열된 템플레이트 합성법은 재현성과 소자로의 조립 관점에서 템플레이트의 제조에 있어서 공정상의 어려움이 존재한다. 따라서 대면적 제조가 용이하고, 빠른 생산수율을 가지며, 제조하고자 하는 소자와의 접착강도가 우수하여 전기적, 기계적 안정성이 높은 중공구조의 제조기술이 요구된다. 따라서, 중공 구조체들을 소자에 직접적으로 적용시키기 위한 기술을 전기방사 관점에서 소개한다.

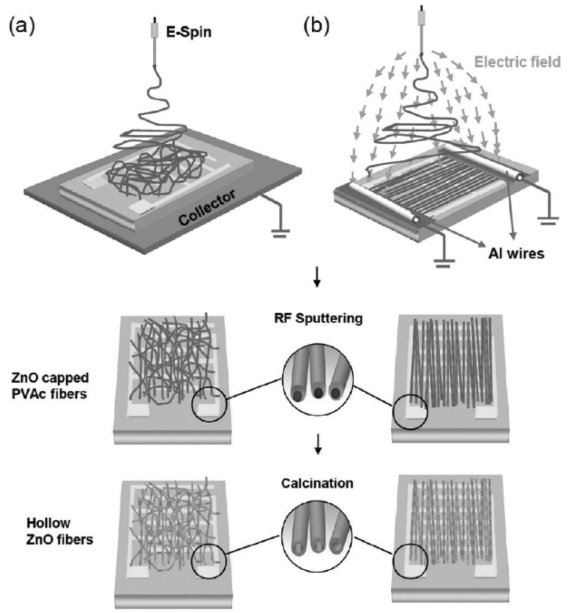

Fig. 10. 고분자 나노섬유 템플레이트를 이용하여 세라믹 중공 섬유를 제조하는 방법을 나타낸 모식도[24].

Fig. 10은 고분자 나노섬유 템플레이트를 이용하여 세라믹 중공 섬유를 제조하는 방법을 나타낸 모식도이다[24]. 전기방사를 이용하여 기판 위에 고분자 나노섬유를 형성시킨다. 그리고 고분자 나노섬유 상층에 무기 박막층을 RF sputtering을 이용하여 증착한 후, 후열처리를 거쳐 고분자 템플레이트를 제거함으로서 중공 구조체를 얻을 수 있다. 제조된 중공 구조의 나노섬유는 외경과 내경의 두께를 submicron 크기로 조절할 수 있으며, 수 cm의 중공섬유 길이를 갖을 수 있다. 중공 구조의 나노섬유는 비표면적이 넓은 활전극을 필요로 하는 소자에 규칙적 또는 무작위 방향으로 배열할 수 있으며, 전기방사에 의해 규칙적으로 섬유를 배열시키는 방법은 Xia 등[25]에 의해 보고 된바 있다. 또한 다양한 형태의 금속 산화물, 금속 물질을 중공 구조의 나노 섬유 형태로 제조할 수 있다. 본 연구 그룹에서는 폴리비닐아세테이트 (PVAc) 나노섬유 템플레이트를 이용하여 중공 구조의 ZnO 나노섬유를 제조하였고, 이를 가스센서에 응용하는 연구를 진행하였다. 일반적인 ZnO 박막, 무작위 배열된 ZnO 중공 구조 나노섬유, 배열된 ZnO 중공 구조 나노섬유의 가스 검출 감도 차이에 대한 연구를 보고하였다[24]. Fig. 11은 상기 공정에 의해 제조된 중공 구조를 가진 ZnO 섬유의 SEM 사진이다. Fig. 11(a)에서 보여지는 것과 같이 고분자 나노섬유는 기판 위에 무작위 배열(왼쪽) 또는 정렬된 형태(오른쪽)로 형성시킬 수 있다. 이렇게 형성된 PVAc 나노섬유에 ZnO를 RF sputter를 이용하여 증착하면 Fig. 11(b)에서와 같이 PVAc의 표면에 ZnO가 코팅되어 있는 형태의 복합체 섬유를 얻을 수 있다. 이 복합체 섬유를 500 °C에서 후열처리 하게 되면 PVAc가 열분해 되어 Fig. 11(c-e)와 같이 중공 구조의 ZnO 섬유가 얻어지게 된다. 이렇게 얻어진 ZnO 중공 섬유의 단면 형상은 특징적으

로, 외벽의 두께는 상층이 더 두껍고 하층이 더 얇은 것을 확인할 수 있다(Fig. 11(f)). 이러한 비대칭 외벽의 모양은 증착되는 방향을 고려했을 때, 더 많이 노출된 PVAc의 상층부가 더 두껍게 증착이 되는 것이다. 또한 다른 물리적 기상증착법(PVD) 와 비교했을 때 RF sputtering 증착법은 높은 작동압력(working pressure)를 나타내기 때문에 ZnO 타겟으로 부터 플라즈마에 의해 형성된 Zn^{2+} 그리고 O^{2-} ion 들의 자유 행정 경로가 짧기 때문에 직진성이 떨어지게 되고, 상기의 이온들은 많은 운동에너지를 갖고 있기 때문에 기판과 충돌 시 2차 산란(scattering)현상이 일어나게 되어 노출이 안된 부분까지 코팅이 이루어지게 된다. 따라서 노출이 덜 된 PVAc 섬유의 아랫 부분이 더 얇게 코팅이 되며 노출이 많이 된 상층부가 더 두껍게 코팅이 된다. 이러한 사실을 증명하기 위해 또 다른 PVD 방식인 열증착법과 비교해본 결과 사진(SEM)을 Fig. 11(g-i)에 도시하였다. PVAc 섬유에 금(Au)을 열증착 해본 결과 Fig. 11(g)에서와 같이 PVAc 고분자 섬유 상층에 노출된 부분만 코팅이 된 것을 확인 할 수 있었으며, 이러한 현상은 타겟 물질이 sputtering 법에 비해 열증착법 과정에서 증착되는 물질이 더 큰 직진성을 나타내는 것을 증명하는 결과이다. 후 열처리 공정을 통해 PVAc를 제거하면 Fig. 11(h)와 같이 벨트 형태의 gold 섬유를 얻을 수가 있다. 따라서 각기 다른 증착법을 이용하면 다른 형태의 섬유를 제조할 수 있다.

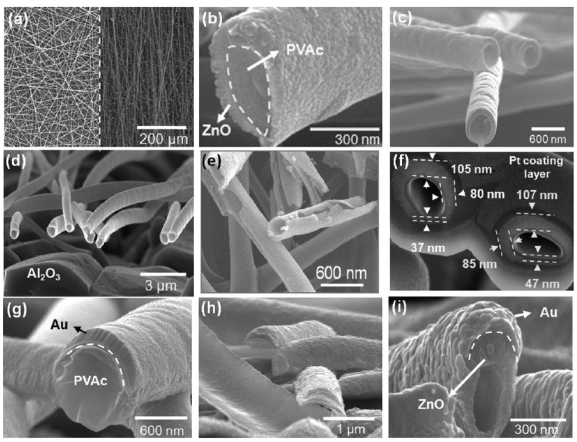

Fig. 11. (a) 전기방사된 PVAc 나노섬유의 SEM 사진(왼쪽: 무작위 배열, 오른쪽: 정렬된 배열), (b) 전기방사된 PVAc 나노섬유 위에 ZnO가 sputtering 증착법에 의해 코팅된 섬유의 단면, (c) 500 ℃ 열처리 공정에 의해 PVAc가 제거된 후 제조된 무작위 배열된 ZnO 중공섬유, (d) 정렬된 ZnO 중공 섬유, (e) 기판으로부터 긁어낸 ZnO 중공 섬유의 아랫 부분, (f) 이온 밀링에 의해 절단된 ZnO 중공 섬유의 단면, (g) PVAc 섬유 위에 열증착법에 의해 금이 증착된 섬유의 단면, (h) Fig. 11(g)의 섬유를 500℃ 열처리 후 형성된 벨트 형태의 금 섬유, (i) ZnO 중공 섬유 위에 열증착법에 의해 금이 증착된 섬유의 단면[24]. (500℃ 열처리 후)

상기의 제조공정으로 얻어진 ZnO 중공섬유를 이용하여 가스센서를 제조하였다. NO_2에 대한 가스 감도 측정 결과, Planar 구조의 박막 ZnO 보다 비표면적이 넓은 중공 구조의 ZnO 나노섬유가 더 높은 감도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 12(a)). 또한 규칙적으로 배향된 중공 나노섬유가 무작위로 배향된 것보다 더 높은 감도를 나타내었는데, 이것은 Fig. 12(b)에 도시한 것과 같이 박막의 표면 보다 중공구조의 표면적이 더 넓기 때문에 NO_2 가스가 반응할 수 있는 위치가 더 많음에 기인하는 것이다. 이는 중공구조의 경우 외벽뿐만 아니라 내벽에서 가스센서 반응이 일어날 수 있기 때문이다. 또한 배향된 중공 나노섬유의 전자 이동이 무작위 배열된 중공

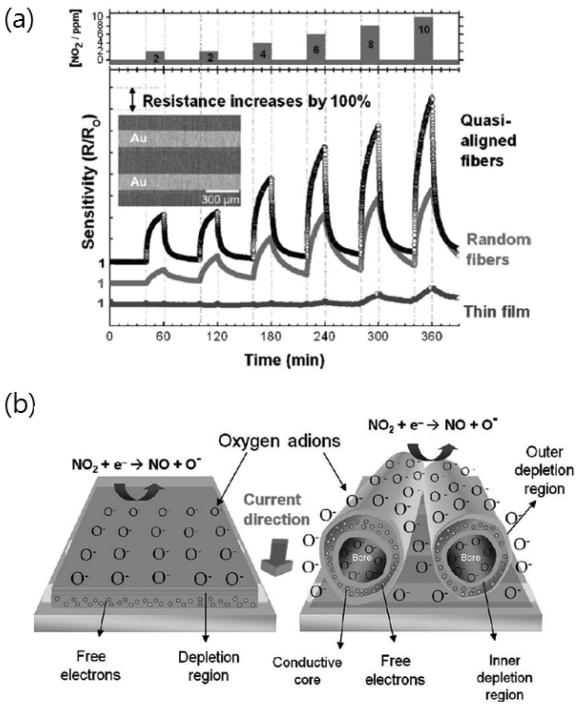

Fig. 12. (a) 350℃ 에서 NO_2 농도 증가에 따른 ZnO 중공섬유(검은선;정렬된 배열, 붉은선; 무작위 배열) 및 ZnO 박막의 저항 변화, (b) ZnO 박막과 ZnO 중공 구조의 NO_2 표면 반응 및 전자 이동에 대한 메커니즘 모식도[24].

구조 보다 더 쉽게 이루어질 수 있기 때문에 더 높은 센서 감도를 나타낸다. 이 기술은 3단계의 공정에 의해 이루어지기 때문에 비교적 간단한 공정이며, 나노 기술의 상업화에 대한 적용 가능성도 높다. 또한 이 연구를 통해서, sputtering 증착법이 박막 제조 공정에 적용되는 것뿐만 아니라 그 특성을 이용하여 3차원 구조체 또한 제조할 수 있다는 것을 보여준다.

3. 결 론

전기방사기술은 1차원 유기물 또는 무기물 나노구조 소재를 효율적이면서도, 저렴한 비용으로 구현할 수 있는 매우 실용적인 기술로 인식되어 오고 있다. 이 기술을 통해 제조되는 섬유는 50 nm에서 수 마이크로 미터의 직경과, 수 cm의 길이를 갖는다. 또한 부직포 형태의 섬유 구조체를 집전체의 형태를 바꾸어 줌으로써 무작위 배열 또는 정렬된 배열로 제조할 수 있다는 장점을 지닌다. 전기 방사를 통해 얻어진 나노섬유는 부피에 대한 표면적이 매우 크며, 나노섬유 간의 미세한 기공 크기를 자유롭게 조절할 수 있으며 서로 다른 소재의 복합화가 가능하다는 점 등 많은 장점을 지닌다. 이러한 특성으로 나노섬유 또는 마이크론 섬유는 분리용 및 필터, 생체조직공학, 전자 소자, 전도성 나노섬유, 센서, 촉매, 복합재료용 보강재 등 다양한 분야에 응용이 검토되고 있다.

본 총설에서는 전기방사법으로 고분자, 세라믹 등의 다공성 구조, 중공 구조 섬유를 제조한 연구 결과를 총괄적으로 고찰하였으며, 고분자 나노섬유를 이용한 중공 섬유 제조 방법 및 다공성 금속산화물 나노섬유를 이용한 가스 센서 응용에 대해 고찰해 보았다. 특히 전기방사 방법으로 제조된 기능성 나노섬유 소재의 다양화 및 고기능성을 바탕으로 새로운 연구 영역의 창출이 가능하다.

참고문헌

1. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applicationis," *Adv. Mater.,* **15** [5] 353-89 (2003).
2. D. Li, and Y. Xia, "Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?," *Adv. Mater.,* **16** [14] 1151-70 (2004).
3. I-D. Kim, A. Rothschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo, and H. L. Tuller, "Ultrasensitive Chemiresistors Based on Electrospun TiO_2 Nanofibers," *Nano Lett.,* **6** [9] 2009-13 (2006).
4. I-D. Kim, E-K. Jeon, S-H. Choi, D-K. Choi, and H. L. Tuller, "Electrospun SnO_2 Nanofiber Mats with Thermo-compression Step for Gas Sensing Applications," *J. Electroceram.,* DOI: 10.1007/s10832-010-9607-6 (2010).
5. Y. Ding, Y. Wang, and B. Li, Y. Lei, "Electrospun Hemoglobin Microbelts based Biosensor for Sensitive Detection of Hydtogen Peroxide and Nitrite," Biosensors and *Bioelectronics,* **25** 2009-15 (2010).
6. X. Wang, Y-G. Kim, C. Drew, B-C. Ku, J. Kumar, and L. A. Samuelson, " Electrosptatic Assembly of Conjugated Polymer Thin Layers on Electrospun Nanofibrous Membranes for Biosensors," *Nano Lett.,* **4** [2] 331-4 (2004).
7. D. Zhang and J. Chang, " Electrospinning of Three-Dimensional Nanofibrous Tubes with Controllable Architectures," *Nano Lett.,* **8** [10] 3283-87 (2008).
8. Y. Hong, X. Chen, X. Jing, H. Fan, Z. Gu, and X. Zhang, "Fabrication and Drug Delivery of Ultrathin Mesoporous Bioactive Glass Hollow Fibers," *Adv. Func. Mater.,* **20** 1503-10 (2010).
9. L. Wang, C. X. Ding, L. C. Zhang, H. W. Xu, D. W. Zhang, T. Cheng, and C. H. Chen, "A Novel carbon-silicon Composite Nanofiber Prepared Via Electrospinning as Anode Material for High Energy-density Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources,* **195** 5052-56 (2010).
10. P. Hiralal, S. Imaizumi, H. Emarah, H. Matsumoto, M. Minagawa, M. Rouvala, A. Tanioka, and G. A. J. Amaratunga, "Nanomaterial-Enhaced All-Solid Flexible Zinc-Carbon Batteries," *ACS Nano*, **4** [5] 2730-34 (2010).
11. Y. Yu, C. Zhu, P. A> van Aken, and J. Maier, "Tin Nanoparticles Encapsulated in Porous Multichannel Carbon Microtubes: Preparation by Single-Nozzle Electrospinning and Application as Anode Material for High-Performance Li-Based Batteries," *J. Am. Chem. Soc.,* **131** 15984-85 (2009).
12. D. H. Reneker, and Alexander L. Yarin, "Electro-spinning Jets and Polymer Nanofibers," *Polymer,* **49** 2387-425(2008).
13. a)R. Ramaseshan, S. Sundarrajan, and R. Jose, "Nanos-tructured Ceramics by Electrospinning," *J. Appl. Phys.* **102** 111101 (2007).

b) D. Li, J. T. MacCann, and Y. Xia, "Electrospinning:A simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes," *J. Am. Ceram. Soc.,* **89** [6] 1861-69 (2006).
14. Y. Jin, G. Li, Y. Zhang, Y. Zhang, and L. Zhang, "Photoluminescence of Anatase TiO_2 Thin Films Achieved by the Addition of $ZnFe_2O_4$," *J. Phys.: Condens. Matter.,* **13** L913-18 (2001).
15. (a) Y. Min, H. L. Tuller, S. Palzer, J. Wollenstein, and H. Bottner, "Gas Response of Reactively Sputtered ZnO Films on Si-based Micro-array," *Sensors and Actuators B,* **93** 453-41 (2003).
(b) M. E. Franke, T. J. Koplin, and U. Simon, "Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistor: Does the Nanoscale Matter?," *Small,* **2** [1] 36-50 (2006).
16. Q. Zheng, B. Zhou, J. Bai, L. Li, Z. Jin, J. Zhang, J. Li, Y. Liu, W. CAi, and X. Zhu, "Self-Organized TiO_2 Nanotube Array Sensor for the Determination of Chemical Oxygen Demand," *Adv. Mater.,* **20** 1044-49 (2008).
17. Y. Zhang, W. Fu, H. Yang, Q. Qi, Y. Zeng, T. Zhang, R. Ge, and G. Zou, "Synthesis and Characterization of TiO_2 Nanotubes for Humidity Sensing," *Applied Surface Science,* **254** 5545-46 (2008).
18. D. Wei, Y. Liu, L. Cao, Y. Wang, H. Zhang, and G. Yu, " Real Time and in Situ Control of the Gap Size of Nanoelectrodes for Molecular Devices," *Nano Lett.,* **8** [6] 1625-30 (2008).
19. D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, and S. Iijima, "Saple-enginnerable and Highly Densely Packed Single-walled Carbon Nanotubes and their Application as Super-capacitor Electrodes," *Nature Mater.,* **5** 987-994 (2006).
20. D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, and J. Y. Ying, "Nanoparticle Architectures Templated by SiO_2/Fe_2O_3 Nanocomposites," *Chem. Mater.,* **18** 614-19 (2006).
21. F. Sun, and J. C. Yu, "Photochemical Preparation of Two-Dimensional Gold Spherical Pore and Hollow Sphere Arrays on a Solution Surface," *Angew. Chem. Int. Ed.,* **46** 773-77 (2007).
22. K. Yasuda, and P. Schmuki, "Formation of Self-Organized Zirconium Titanate Nanotube Layers by Alloy Anodization," *Adv. Mater.,* **19** 1757-60 (2007).
23. D. H. M. Buchold, and C. Feldmann, "Nanoscale gamma-AlO(OH) Hollow Spheres: Synthesis and Container-Type Functinoality," *Nano Lett.,* **7** [11] 3489-92 (2007).
24. S-H. Choi, G. Ankonina, D-Y. Youn, S-G. Oh, J-M. Hong, A. Rothschild, and I-D. Kim, "Hollow ZnO Nanofibers Fabricated Using Electrospun Polymer Templates and Their Electronic Transport Properties," *ACS nano,* **3** [9] 2623-31 (2009).
25. D. Li, Y. Wang, and Y. Xia, "Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays," *Nano Lett.,* **3** [8] 1167-71 (2003).

최승훈

- 2005 서울산업대학교 정밀화학과(학사)
- 2007 한양대학교 화학공학과 (석사)
- 2007~현재 한양대학교 화학공학과(박사 과정)
- 2007~현재 한국과학기술연구원 광전자재료 센터 연구원

오성근

- 1984 한양대학교 화학공학과 (학사)
- 1986 KAIST 화학공학과 (석사)
- 1993 Unversity of Florida, Chemical Engineering (박사)
- 1986~1989 Amorepacific R&D center, korea
- 1994 Institute of Surface Chemistry, Sweden (Post-doctor)
- 1995~1997 LG 생활과학연구소
- 1997~현재 한양대학교 응용화학공학부 교수

김일두

- 1997 한양대학교 무기재료공학과 (학사)
- 1999 KAIST 재료공학과 (석사)
- 2001 Institute for new materials (INM) 독일, 방문연구원
- 2002 KAIST 재료공학과 (박사)
- 2003~2005 MIT 재료공학과 (Post-Doc.)
- 2005~현재 KIST 광전자재료센터 선임 연구원
- 2006~현재 Editorial Board Member, Journal of Electroceramics