

S-1 나노크기 입자가 담지된 박막의 개발과 환경기술에의 응용

최 경 희

국립환경연구원 화학물질평가과, 122-040, 서울특별시 은평구 불광동 613-2

미세한 나노크기의 금속입자나 반도체 입자가 규칙적으로 배열된 분자층막위에 분산되어 있는 박막 제조기술의 확립과 이들 분자간의 광화학반응의 규명은 새로운 물질의 개발과 반도체 특성을 갖는 biomimetic membrane의 화학적 제조 방법 탐색에 중요한 정보를 제공한다. 최근에 여러 분자 회합체 (molecular assembly)에서의 광물리-광화학 반응의 규명에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히, 단분자층 (monolayer)과 Langmuir-Blodgett (LB) 막 기법을 이용한 다분자층에서의 광유발 전자이동현상에 대한 연구결과들은 인공 광합성계의 관점에서 뿐만아니라, 미세불균일계와 계면 (interface)에서의 전자이동을 이해하는데 많은 공헌을 하였다. 본 연구는 금속입자나 반도체 입자가 나노크기 (nanosize)로 분산되어 있는 박막의 화학적 제조방법의 개발 및 특성규명에 관한 연구이다. 연구방법으로서는 주로 단분자층과 Langmuir-Blodgett (LB)막법을 이용하였으며, 이러한 연구를 통하여 나노크기의 금속입자막과 반도체입자막을 화학적으로 제조할 수 있는 방법을 확립하였다.

본 연구에서는 은(Ag), 금(Au)과 같은 아주 미세한 금속입자와 cadmium sulfide (CdS), zinc sulfide (ZnS), lead sulfide (PbS), cadmium selenide (CdSe), zinc selenide (ZnSe), lead selenide (PbSe)과 같은 반도체 입자, 그리고 이들의 혼합된 형태 (ZnS/PbS, PbS/ZnS)를 갖는 반도체입자와 이들의 분산된 박막을 제조하는 방법을 개발하였고, 이들의 특성을 분석하는 방법을 연구하였다. 이때, 이러한 박막들은 bis(2-n-hexa decanoyloxy ethyl) methyl(vinylbenzyl)ammonium chloride (1), (N,N' -2-aminoethyl)-2-hexadecyl-1,3-propane-diamide (2), N,N'-diocta-decyl- N-N'-di(2'-thioacetoxyethyl)ammonium bromide (3), octadecanoyl mercaptan (4), arachidic acid (5), dihexadecyl phosphate (6), dioctadecyldimethylammonium bromide (7), n-hexadecyl-(4-vinyl benzamido) undecyl hydrogen phosphate (8) 등과 같은 계면활성제와 생체물질로서 gramicidin (9) 등을 사용하여 제조되었다. 반도체 입자들은 금속이온을 포함하고 있는 준비된 단층막위에 H₂S 가스나 H₂Se를 노출시켜 형성하였고, 금속입자는 화학적 환원(HCHO, CO)이나, 또한 308nm의 레이저 빛, 그리고 금속할라이드(metal halide)를 이용한 광분해반응에 의한 방법을 사용하여 제조하였다(그림1).

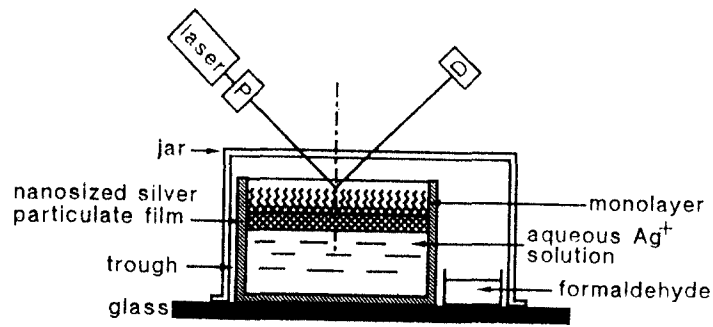


Figure 1. Schematics of the experimental arrangements used for the generation of silver particles at the surfactant headgroup-aqueous subphase interface and used for the *in situ* monitoring of reflectivities.

P = polarizer and D = detector

본 연구를 통하여 제조된 나노크기의 금속입자막과 반도체입자막들은 흡광법 (Absorption spectroscopy, 그림 2), 정상상태 나노세컨드 흡광 및 형광광도법 (Steady-state and nanosecond-time-resolved absorption and emission spectroscopy), 자기공명분광법 (NMR spectroscopy)과 적외선 분광광도법 (IR spectroscopy), 반사법(Reflectivity), 형광 분광법 (Fluorescence spectroscopy), X-ray 회절법 (X-ray diffraction)과 에너지 분산 X선 흡광법 (Energy-dispersive X-ray absorption measurement), 전기전도도 측정법(Electric measurement) 등을 이용하여 분석하였다.

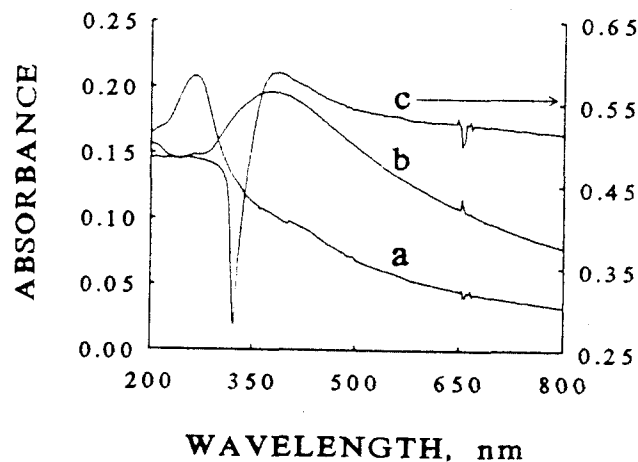


Figure 2. Absorption spectra of silver particulate films exposed to formaldehyde for 2 h(a), 12 h(b), and 1 week (c)

또, 입자의 크기와 형태(morphology)는 동적 광산란법(Dynamic light scattering), 광학 현미경(Optical microscopy), 전자현미경(Electron microscopy), AFM(Atomic force microscopy) 등을 이용하여 특성을 규명하였다.

연구결과, 박막위에 형성된 미세한 나노크기의 금속입자나 반도체 입자의 광화학적 특성들은 양자화된 크기 (size quantization)에 의하여 그들의 종류나 크기, 사용된 화학 물질의 종류에 따라 물리화학적, 광학적 특성이 매우 민감하게 변화되어 서로 다른 광유발 전자이동이 일어남을 확인하였다(그림 3).

즉, LB막에서 형성되는 분자회합체의 크기는 subphase에 적용되는 분자의 크기 뿐만 아니라 그 회합물의 화학적 성질에 의하여도 조절이 가능하고 LB막을 이용함으로써, 매우 얇고, 균일하고, 규칙적인 분자배열을 가진 고체막을 얻을 수 있으며, 또한 분자와 분자간의 거리, 분자의 종류, 그리고 배열 형태의 조건을 달리함으로써 빛에 의한 분자간의 전자이동현상이 실험적으로 규명될 수 있음을 보여 주었다.

이러한 연구결과들은 환경관련기술의 개발을 위한 진보된 bandgap engineering의 기반기술로도 그 유용성이 매우 크다.

예를 들면,

- 중금속 농도 및 특정 유독화합물의 농도를 연속적이며, real time base로 측정할 수 있는 센서의 개발
- 난분해성 물질의 효과적인 재생, 또는 환경에 안전한 물질로의 전환을 위한 물리화학적 방법을 응용한 기술의 개발
- 특정 이온에 선택적이며, 플렉스가 큰 생체모방 박막 (biomimetic membrane)의 개발
- 태양에너지를 이용하여 수소를 생산할 수 있는 양자효율(quantum yield)이 우수한 촉매계의 개발 등이다.

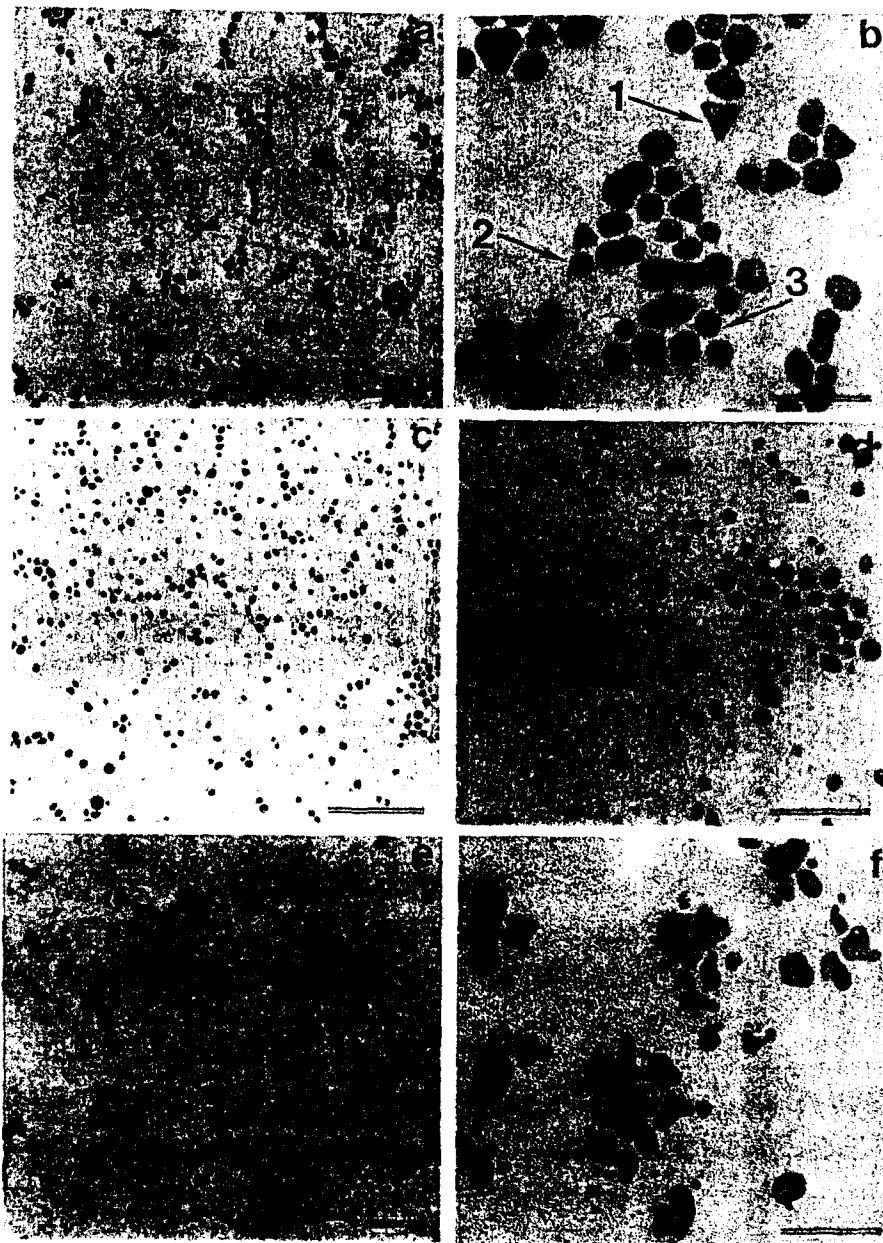


Figure 3. Transmission electron micrographs showing gold nanocrystallites grown under surfactant monolayers prepared from 3(a and b) 7(c and b), and 4 (e and f) at low and high magnification. In all cases, the aqueous subphase contained 5.0×10^{-4} M HAuCl_4 . CO was infused through the compressed monolayer for 1 h. The scale bars correspond to 100 nm(a, c, e) and 50 nm (b, d, f). In (b) the arrows indicate single crystals of triangular(1), isohedral (2), and decahedral (3) morphology.

참고문헌

1. Kyunghye C. Yi, *et al.*, "Gold Particulates Films under the Monolayers," *J. Phys. Chem.* **99**, 9869-9875 (1995)
2. Kyunghye C. Yi, and J. H. Fendler, "Size-Quantized Semiconductor Particulate Films In Situ Generated under Monolayers and between Langmuir-Blodgett Films," *Synthetic Metals*, **71**, 2109-2110 (1995)
3. Kyunghye C. Yi, Zoltan, H., and J. H. Fendler, "Chemical Formation of Silver Particulate Film Under Monolayers," *J. Phys. Chem.* **98**, 3872-3881 (1994)
4. Kyunghye C. Yi, and J. H. Fendler, "Chemical Formation of Nanosized Silver Particles Under Monolayers and Between the Headgroups of Langmuir-Blodgett Films," Proceedings of the Sixth International Conference on Organized Molecular Films, Trois-Rivieres, Canada (1993)
5. Kyunghye C. Yi, and J. H. Fendler, "Template-Directed Semiconductor Size Quantization at Monolayer-Water Interfaces and Between the Headgroups of Langmuir-Blodgett Films," *Langmuir*, **6**, 1519-1521 (1990)
6. Michael R. Hoffmann, *et al.*, "Environmental Application of Semiconductor Photolysis", *Chem. Rev.* **95**, 69-96 (1995)