

블록 공중합체의 자기조립을 이용한 금 나노튜브의 제조

블록 공중합체의 자기 조립에 의한 나노기공 표면제조는 표면 패터닝, 나노 템플릿, 분리 막, 촉매와 센서로의 응용 가능성으로 많은 관심을 끌고 있다. 나노기공 물질의 응용은 반응성 기능성 그룹으로 기공 벽을 장식할 수 있다면 훨씬 증가할 것이다. 왜냐하면 이것은 더 많은 나노기공을 만드는 기회를 제공하기 때문이다. 블록 공중합체의 여러가지가 오존화, 자외선 분해, 열 처리, 화학적 에칭을 통하여 작은 부분의 블록 성분들을 제거하여 나노기공을 만들고 있다. 그러나, 이런 기술들은 몇 가지 고분자들만 가능한 조건인 이런 가혹한 에칭조건이 사용되기 때문에 제한적이다. 특히, 높은 적응을 가진 나노기공 박막에 있어 기공내부에 화학적 기능화는 훨씬 제한적이었다.

그러나, 이중 블록 공중합체의 두 블록사이에 끊어질 수 있는 그룹을 도입하면 일반적인 조건에서 끊어질 수 있고 화학적으로 활성인 기능성 그룹이 생기게 되며, 이런 기능성 성분은 여러가지 기능성 나노구조에 접근할 수 있는 쉬운 방법을 제공하게 된다. 미국의 Univ. Massachusetts Amherst의 T. Russel 연구팀은 이런 방법이 효과적이기 위해 필요한 두 가지 조건을 생각했다. 첫째, 끊어지는 반응조건이 가혹하지 않아 나노기공구조가 무너지지 않아야 하며, 둘째, 나노기공의 기능성 그룹은 매트릭스인 고분자 모폴로지에 영향을 미치지 않을 조건에서 반응성이 있어야 한다.

최근 이런 비슷한 개념을 가진 산 촉매로 끊어질 블록 공중합체로부터 개발된 나노기공 필름이 보고되었으나 끊어진 후 기능성 그룹은 삼차 알코올이어서 아주 반응성이 좋지 않은 제한적이었다.

이에 연구팀은 disulfide 결합에 의한 polystyrene-block-poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO)로부터 화학적으로 기능화된 나노기공 필름을 제조하였다. Disulfide는 D,L-dithiothreitol (DTT)과 같은 환원 자력에 의해 쉽게 끊어질 수 있다. 이렇게 되면 DTT에 두 개의 thiol 성분의 분자내 고리화와 수소 교환에 의해 BCP에 연결된 disulfide로부터 두 개의 자유 thiol이 생성된다. 연구팀은 DTT 포함된 에탄올 용액에 PS-*b*-PEO 박막을 담금으로써 간단하게 나노기공 박막을 만들었다. 끊어진 PEO블록은 에탄올에 녹아 없어지고 PS블록은 어떤 모폴로지 변화없이 표면에 남게 된다.

이 과정으로 나노기공에 thiol이 코팅되게 된다. 연구팀은 또한 높게 정렬된 고분자-금 복합체 어레이를 만들 골격(scaffold)이 될 수 있는 thiol기능화한 나노기공 필름을 만들었다(그림 1).

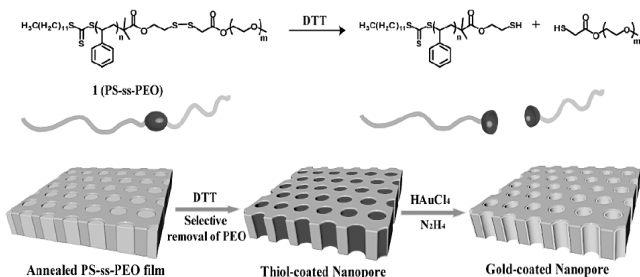


그림 1. 블록공중합체의 자기조립에 의한 금 나노튜브의 제조 공정의 개략도. (J. Am. Chem. Soc., July, 2009)

단일 분자 수준으로 생체고분자를 검출할 수 있는 나노기공

네덜란드의 델프트 대학(Delft University) 카블리 나노과학 연구소(Kavli Institute of Nanoscience)의 연구진은 반도체 속에 뚫은 매우 작은 기공들을 제조하고 이들을 통해서 지나가는 용액 속에서 DNA와 RNA와 같은 다른 분자들을 빠르게 구별하는 기술을 개발하였음을 발표하였다. 연구진은 나노기공을 통해서 이중 사슬 핵산과 단일 사슬 핵산 사이를 구별할 수 있을 뿐만 아니라 RNA 염기들(purine과 pyrimidine) 사이의 차이점을 알 수 있었다. 이런 염기들이 단지 모두 긴 분자들일 때만 측정할 수 있지만 이 기술은 RNA와 DNA 시퀀싱(sequencing)을 위한 고체 상태 나노기공을 사용하는 중요한 단계가 될 것이며, 이 기술은 지금이 빠르게 혈액을 검사할 수 있는 분자 크기 Coulter Counter를 만드는데 사용될 것이라고 연구진은 말했다.

연구진은 염수 욕조 속에 나노기공을 침식함으로써 측정을 시작하였고 그 후에 이것에 전압을 인가했다. 이것은 기공을 통해서 염 이온의 흐름을 발생시키는 작으면서 측정할 수 있는 전류를 만든다. 전류의 크기는 이온 흐름의 양에 따라 달라진다. DNA 같은 분자가 기공 속에 들어가서 이온의 어떤 흐름을 막는다면 이것은 측정할 수 있는 전류 강하(current drop)를 초래한다. 막혀진 이온의 양은 기공에서의 분자 크기에 달려 있다고 연구진은 설명했다. 그래서, 이중 사슬 분자와 단일 사슬 분자들은 다른 크기를 가졌기 때문에 다른 차단된 전류값을 가졌다.

고체상태 나노기공들은 DNA와 RNA와 같은 생체고분자의 구조적 성질을 빠르게 탐침하는데 유망한 방법을 제공한다. 연구진은 전위된 이중 사슬 RNA 분자들과 단일 사슬 호모폴리머(homopolymer)인 poly(A), poly(U), poly(C)의 신호를 비교하면서 고체 상태 나노기공을 통해서 첫 번째로 RNA 분자들을 전위시켰다. 특이한 방해 전류를 기초로 해서 연구진은 두 개의 단일 사슬 핵산 분자들과 이중 사슬 핵산 분자들을 빠르게 구별할 수 있었을 뿐만 아니라 푸린 기반 호모폴리머를 피리미딘 기반 호모폴리머에서 분리할 수 있었다. 분자 식별은 고전압(~600 mV)의 적용을 통해서 촉진되었다. 이것은 매우 유연한 분자의 엔트로피 스트레칭(entropic stretching)에 기인한다. 그림 2의 폴리머 구조에서 볼 수 있는 것처럼 폴리머의 상당히 작은 차이를 검출할 수 있는 이 두드러진 민감도는 DNA나 RNA 매핑(mapping)을 위한 나노기공 기반 장치를 사용하기 위한 가능성을 매우 향상시킬 것이다.

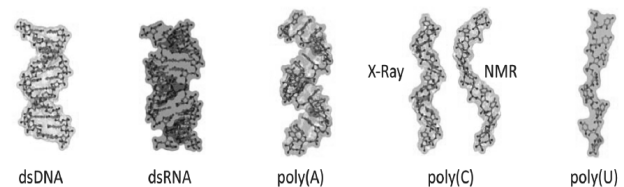


그림 2. 연구에 사용된 각 핵산 폴리머들의 원자 모델.

넌케 데커(Nynke Dekker)가 이끄는 연구진은 이 기술은 원리가 간단하고 단지 나노기공, 전극, 적절한 증폭기/전류 미터 만이 필요하다

고 말했다. 측정들은 지극히 빠르게 진행될 수 있고 단지 몇 밀리세컨드(millisecond)가 각각의 분자의 양을 재는데 필요했다. 그래서, 전체 용액은 단지 몇 분 내에 분석될 수 있었다. 이것은 몇 시간이 걸리는 겔 전기 영동법(gel electrophoresis) 같은 기존의 기술들에 비해서 매우 우수한 성질이다.

이 방법은 백혈구와 적혈구 숫자를 측정하기 위해서 병원에서 일반적으로 사용되고 있는 분자 크기 입도 분석기를 만드는데 사용될 것이다. 이 방법에서 기공은 단일 전기 측정에서 다른 농도를 가진 혼합 분자 개체군의 양을 빠르게 측정하는데 사용될 수 있었다고 연구진은 말했다. 이 장치는 단일 분자를 검출하기 때문에 다른 방법에서 필요한 것보다 훨씬 더 적은 양의 시료가 필요했다.

(*Nano Lett.*, DOI: 10.1021/nl901370w, 2009)

상호 연결되도록 변화된 다공성 조정 고분자들 (Coordination Polymers)

3핵 니켈 화합물(trinuclear nickel cluster)은 뛰어난 연결성과 대칭 구조를 지닌 다공성 물질재료의 기준이 되고 있다. 다공성 조정 고분자들(porous coordination polymers)은 간단하면서도 높은 연결 네트워크를 지니고 있기 때문에 다양한 반응성을 지닌 물질재료를 만들어내는데 많이 이용되고 있다. 이들 중 대부분은 사각형 형태의 평판, 팔면체나 팔각기둥 등에서 4개에서 6개 사이의 조정된 금속 이온들에 의해 형성된다.

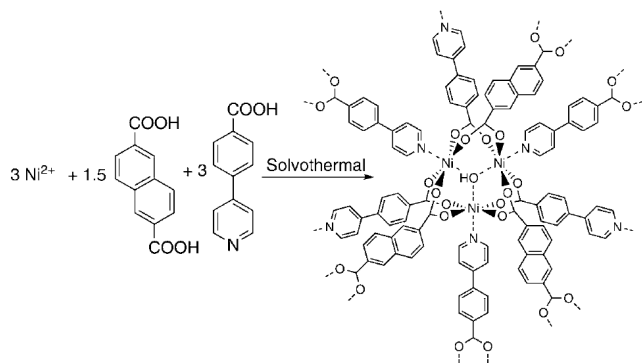


그림 3. 다공성 조정 고분자.

중국 광저우의 중산대학교(Sun Yat-Sen University)의 Xiao-Ming Chen, Jie-Peng Zhang 등과 그들의 동료 연구자들은 3개의 금속 이온이 중심에 존재하며 9개의 연결 유닛이 결합된 다공성 조정 고분자들(porous coordination polymers)을 제조하는데 성공했다. 이 고분자에서 중심의 다분자층은 디카복실레이트(dicarboxylate)와 피리딘벤조네이트(pyridyl benzoate) 링과 연결된 팔각기둥(trigonal prism)으로 둘러싸여 있다. 이들 유닛들은 ‘삼각뿔로 덮인 정사면체(triakis tetrahedron)’를 형성하는 삼각뿔(trigonal pyramids)로 덮인 사면체(tetrahedral)를 형성하기 위해 존재하는 링커들을 통해 함께 반응에 참여하게 된다.

이 고분자의 전체적인 구조는 염화칼슘(caesium chloride)처럼 사면체들이 중심에 모여있는 형태를 띠고 있다. 이들 사이의 빈 공간들은 용매에 의해 결정 부피의 21%까지 채워질 수 있다. 이 물질의 표면 면적은 2,000 m²/g이며, 포어(pore) 볼륨은 0.95 cm³/g이다. 체

널 시스템은 3가지 형태의 통로에 의해 연결된 3개의 공동 구조를 가지고 있으며, Chen과 동료 연구자들은 이러한 고분자가 유용하며 흥미로운 흡착성을 지니게 될 것이라고 기대하고 있다.

조정 고분자들(Coordination polymers): 조정 고분자들(Coordination polymers)은 중심이 되는 금속들 사이에 리간드들이 연결되어 있는 금속 조정 고분자들을 말하며 각각의 금속은 하나 이상의 리간드들과 결합하여 유한한 크기의 배열을 만들어내는 것이 특징인 고분자를 의미한다.

(*Angew. Chem., Int. Ed.*, doi:10.1002/anie.200901964, 2009)

나노 기둥 구조를 이용한 저렴한 태양전지 개발 기술

University of California, Berkeley의 연구그룹은 알루미늄 호일에 수직 나노스케일의 기둥의 배열을 키움으로써 새로운 종류의 태양 전지를 제조하였다. 그들은 투명하고 탄력성 있는 폴리머 속에 전체 셀을 캡슐화함으로써 구부릴 수 있는 태양 전지들을 만들었다(그림 4). 이러한 설계는 일반적인 실리콘 광전소자보다 저렴한 태양 전지들을 만들 수 있다고 연구원들은 주장하였다.

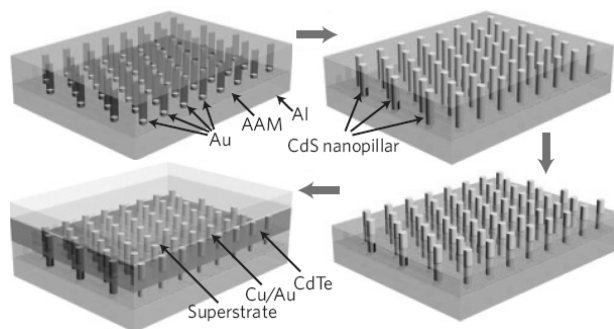


그림 4. 나노 기둥 태양전지의 제조 공정.

나노 기둥들은 연구원들이 일반적인 실리콘과 박막 기술들에서 사용되는 것보다 더 값싸고 낮은 품질의 물질을 사용할 수 있게 해준다. 더욱이, 태양 전지 셀을 만들기 위해 사용된 기술은 얇은 알루미늄 호일에 유연한 패널의 롤을 만들도록 적용될 수 있고, 생산 단가를 낮출 수 있다고 이 연구를 주도한 전기 컴퓨터 공학 교수인 Ali Javey는 말한다. 현재 연구는 초기단계에 있으나, “roll-to-roll 공정을 본 기술에 접목한다면, 결정질실리콘 패널을 만드는데 소요되는 비용의 1/10보다 제조단가를 낮출 수 있다”고 그는 말한다.

Javey와 그의 동료들은 양극 처리 알루미늄 호일에 의해 나노필러 셀을 만든다. 이것은 200나노미터 넓이로 주기적인 작은 구멍을 만드는데, 그것이 황화 카드뮴 크리스탈들이 똑바로 자라기 위한 형판 역할을 한다. 그 다음 텔루화 카드뮴 코팅, 꼭대기 전극, 구리 및 금 박막이 위치한다. 이들은 셀들을 유리판에 부착하거나 그위에 고분자 용액을 부어서 유연하게 만든다. 제조된 태양전지 셀은 약 6%의 전환효율을 나타내었다.

일반적인 셀들에서, 실리콘은 빛을 흡수하고 자유 전자를 만들어내고, 이러한 자유전자들은 물질 내의 결합들 또는 불순물들에서 사로잡히기 전에 전기 회로에 도달할 필요가 있다. 가장 효율적인 광전 소자를 만들기 위해 매우 순수하고 비싼 결정체의 실리콘이 필요하다. 본 연구진은 실리콘의 역할을 분담하도록 나노 기둥을 설계하였다: 기둥들