이번 연구가 출발점이 될 것으로 보고 있다고 덧붙였다.

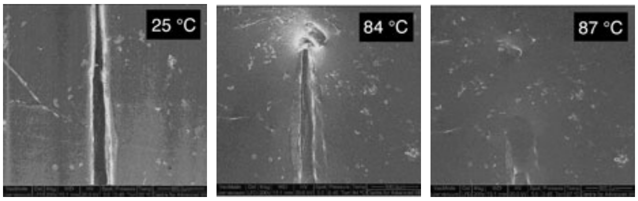

그림 4. 고분자를 가열함으로써 외관 손상을 치유하는 과정.
(*Chem. Commun.*, 2009, DOI:10.1039/b910648k)

새로운 Fe_3O_4@Polyaniline@Au나노복합체 합성

최근 코어/쉘 구조의 복합재료는 특이한 물리 화학적 특성과 전기, 광학, 촉매, 바이오, 나노 등 다양한 분야에 응용이 가능하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 안정성과 적합성을 향상시키는 다양한 표면 처리가 가능한 코어/쉘 구조는 복잡한 복합재료의 새로운 합성 수단이 되고 있다. 두 가지 이상의 기능을 동시에 보유하는 코어/쉘 재료가 이 구조를 통해 얻어질 수 있다.

Fe_3O_4는 자성, 촉매, 바이오 실험, 화학 센서, 전기광학 현상제 등의 여러 분야로 응용될 수 있어 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재 크기와 모양에 따라 특성이 변하는 자성 코어/쉘 복합재료의 합성에 대한 연구는 활발히 진행 중에 있다.

자성 코어/쉘 복합재료의 합성 방법 중 가장 일반적인 것은 기능적 쉘을 Fe_3O_4에 코팅하는 것이다. 이러한 쉘 물질 중에서 polyaniline (PANI)는 특이한 전기적 특성을 갖고 있다. 최근 Fe_3O_4@PANI 나노복합체는 전기-자성 보호물, 전기 화학 디스플레이 장치, 마이크로파의 흡수 등의 응용으로 확대되고 있으며 Fe_3O_4@PANI 나노복합체의 여러 가지 합성 방법들이 개발되고 있다.

Wan 그룹은 PANI를 포함하는 나노 자석을 보고하였다. Deng 그룹은 in situ 폴리머화를 통한 Fe_3O_4@PANI 나노복합체를 보고하였다. 준비된 복합 입자들은 초자성 특성을 갖는다. 이것은 효소 고정, 암 진단, 바이오 센서, 약물 전달 등의 바이오 메디컬 응용에 이상적인 후보이다. 그러나, 이러한 나노입자의 대부분은 크기가 일정하지 않아, 각 입자마다 자성특성이 일정하지 않다. 일정하고 재현 가능한 응용을 하기 위해 잘 분산된 Fe_3O_4@PANI 나노복합체가 필요하다.

추가적으로 다른 기능성 물질(금속, 반도체)을 갖는 자성 코어/쉘 입자는 다성분 나노복합체가 된다. Fe_3O_4@SiO_2@PABI-Tb, Fe_3O_4@SiO_2@Au, Fe_3O_4@SiO_2@CdTe, Fe_2O_3@SiO_2(FITC) 같은 다양한 복잡한 구조는 보고됐다. Fe_3O_4@inorganic@shell 형태의 3가지 성분으로 구성된 복합 입자에 대해 많이 보고가 되어 있다. 그러나, Fe_3O_4@polymer@shell 3가지 성분 복합체에 대한 보고는 거의 없다. 이것은 합성이 어렵기 때문이다. 아주 최근에 Wang 그룹은 Fe_3O_4@PAH@Au 다기능 나노입자를 보고하였다. Xu 그룹은 Fe_3O_4@PPy@Au 나노복합체를 보고하였고 Yu 그룹은 Fe_3O_4@Au/PANI 나노복합체를 보고하였다. 그러나, 이러한 다기능 자성 나노복합체는 단분산이 되지 않았고, 코어/쉘 형태가 잘 되지 않았다. 입자의 물리 화학 특성을 연구하기 위해서는 단분산 Fe_3O_4@plymer@shell 복합 입자가 필요하다. 이러한 배경에 기초로 하여 Fe_3O_4, PANI, Au의 장점을 합쳐서 단분산, 안정성, 광학 특성을 갖는다. 기능성 물질로 합성하는 연구가 가능하다. 그러나, 코어/쉘 구조가 잘 만들어진 Fe_3O_4@PANI@Au 입자에 대한 연구는 보고된 적이 없다.

중국의 K. C. F. Leung 연구팀은 새로운 합성 방법으로 Fe_3O_4@PANI@Au 나노복합체 합성을 *Langmuir*지에 8월 24일 발표하였다(**그림 5**). 초자성 Fe_3O_4@PANI는 간단한 초음파-표면 폴리머화 방법을 통해서 코어/쉘 구조로 잘 합성이 되었다. Au 나노입자는 Fe_3O_4@PANI 코어/쉘 입자 표면에 정전기적 인력으로 고정되었다. Au 나노입자는 음전하를 띠고 있으며 직경은 4 nm 정도이다. Fe_3O_4@PANI 코어/쉘 표면은 양전하를 띠고 있어 Au 나노입자와 효과적으로 합쳐질 수 있다. 단분산의 Fe_3O_4@PANI@Au 나노복합체는 처음으로 보고되는 것이다. 중간의 자성체 코어는 상온에서 초자성 특성을 갖는다. 이 특성을 이용하여 용액에서 나노복합체를 쉽게 분리할 수 있다. 또한, 이러한 나노복합체는 자성을 이용하여 복원 가능한 촉매로 사용될 수 있다. 합성된 나노복합체의 형태, 결정성, 조성은 TEM, XRD를 통해서 밝혔다.

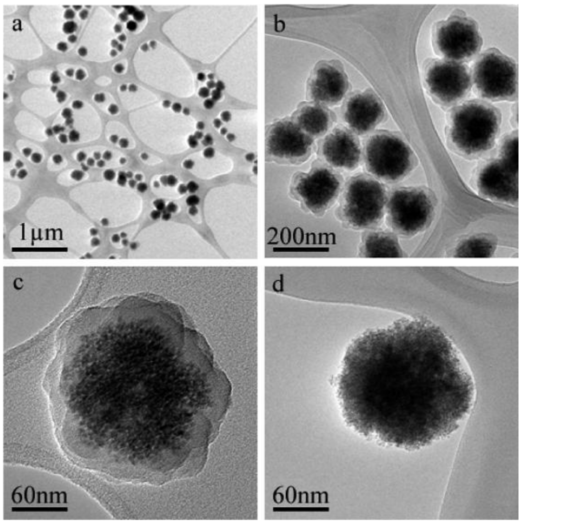

그림 5. TEM images of the as-prepared Fe_3O_4@PANI (a-c) and Fe_3O_4 (d) microspheres.
(*Langmuir ASAP*, August, 2009)

블록 공중합체를 이용한 자성(Magnetic) 고분자

블록 공중합체의 곁사슬에 코발트(Cobalt)를 도입한 자성(magnetic) 소재가 만들어졌다. 이 소재는 초대용량 정보 저장 매체 개발에 사용될 수 있을 것으로 기대된다. 메사추세츠 주립 대학교 애머스트 캠퍼스(University of Massachusetts, Amherst) 고분자 공학과의 Gregory N. Tew 교수는 이와 같은 연구 결과를 8월 17일 워싱턴 D.C. 에서 있었던 미국 화학회 모임에서 발표했다.

브리스톨 대학교(University of Bristol) 화학과 교수이자 거의 20년간 금속 함유 고분자를 연구해온 Ian Manners는 그가 아는 한 이 연구는 강자성(ferromagnetic) 고분자가 상온에서 만들어지고 상온에서 성질을 나타내는 첫 번째 결과라고 설명했다. 이 블록 공중합체는 두 개의 옥사노보르넨(oxanorbornene) 단량체로부터 만들어지는데, 한 가지는 알킬 곁가지를 가지고 있고 다른 하나는 아세틸렌 곁가지에 다이코발트 헥사카르보닐(dicobalt hexacarbonyl)이 결합되어 있는 형태이다. 연구팀은 개환 복분해(ring-opening metathesis)

반응을 사용하여 공중합체를 만든 후에 카르보닐 리간드를 증발시켜 코발트 입자만 남도록 했다.

Tew 교수는 블록 공중합체는 자성을 보인 반면에 코발트 리간드를 가진 단량체만으로 이루어진 단일중합체는 자성을 보이지 않았다고 밝혔다. 공중합체의 두 가지 블록은 서로 섞이지 않고 떨어지려고 하지만, 공유 결합되어 있어서 분리될 수는 없으며, 이 상호작용에 의해서 코발트를 가지는 나노원통(cylinder)이 만들어진다. Tew 교수는 코발트가 이 원통내부에 갇혀있기 때문에 공중합체가 자성을 띠는 것이라고 생각한다. 반대로, 단일중합체는 나노구조가 만들어지지 않고 비결정성을 띠기 때문에 자성을 나타내지 못한다는 것이다.

투과 전자 현미경 사진에서, 코발트 원통은 검은 점처럼 보이는데, 정보 저장 매체로 사용될 수도 있을 것으로 보인다. 아주 작은 데이터 기록 헤드가 만들어 질 수 있다면 각각의 점에 데이터를 기록하는 것이다. Tew 교수는 이것이 가능하다면 1제곱 인치당 수 테라바이트의 데이터를 저장하는 것도 가능할 것이라고 한다.

이 기술의 장점 중 하나는 단량체가 제한되어 있지 않다는 것이다. Tew 교수는 나노구조만 잘 형성할 수 있다면 다른 단량체에도 같은 원리를 적용하는 것이 가능하다고 밝혔다.

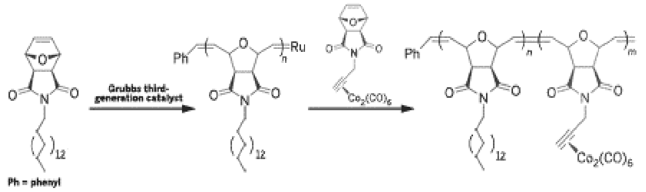

그림 6. 코발트 포함 단량체를 가지는 옥사노보르넨(oxanorbornene) 단량체들을 중합하여 만들어진 자성 블록 공중합체.
(http://pubs.acs.org/cen/news/87/i34/8734news6.html)

역광전도성을 보이는 나노입자 최초 개발

미국의 화학자들이 최초로 역광전도성(inverse photoconductance)을 보이는 물질을 개발했다. 이 물질은 가시광선에 노출되면 전도성이 감소하는 것이 특징이다. 이 효과는 기존과는 다른 스펙트럼 성질을 나타내는 새로운 센서의 개발에 응용되거나 플라스틱 기질에 직접적으로 프린트될 수 있다는 점에서 나노과학자들의 기대를 모으고 있다.

빛에 노출되면 전도성이 높아지는 기존의 광전도체들은 높은 저항을 가진 반도체로 만들어진다. 광자가 반도체의 표면을 때리면 최외각 전자층이나 전도대의 전자들에 에너지를 공급하게 된다. 이러한 전자들은 전도대에 뛰어올라 양극의 정공과 결합한다. 즉 반도체의 전도성을 향상시킨다. 미국 Northwestern 대학의 연구진은 최초로 이러한 결과와는 상반되는 효과를 보이는 물질을 개발했다고 발표했다. 기존의 광전도체들과는 상이하게 이 물질은 나노입자에 기반을 두고 있다. 그리고, 전도성이 표면 plasmon 공명(surface plasmon resonance) 이라고 하는 현상에 의해 지배된다.

"흡수된 빛의 파장이 나노입자 크기에 의해 조절되기 때문에 우리는 유연하게 이들 물질들의 스펙트럼 성질들을 가공할 수 있었습니다. 이들 물질들은 나노입자로 만들어져 있어서 유연할 뿐만 아니라 플라스틱 기질에 프린트될 수도 있습니다." (Grzybowski)

이들 연구진은 금 나노입자와 은 나노입자를 여러 alkane계 화합물들과 함께 섞어서 이 물질을 개발했다. 연구진들은 이들 혼합물들을 기질에 적용한 후 잉여 용매를 날려버렸다. 이들이 전류 측정을 통해 직접적으로 관측한 이 역광전도성 효과는 나노입자수준에서 일어나는 두 기작간의 상호작용에 따라 생긴다. 중성 thiol기를 이용하여 제조한 나노입자를 사용할 때에는 입사된 가시광선이 나노입자 안에서 plasma 진동을 일으켜서 들뜬 전자에 의하여 광전도성을 증가시킨다. 그러나, 연구진이 전하를 띤 thiol기를 이용할 때는 이 전하들이 들뜬 전자들과 결합하여 전도성이 감소하였다.

영국 Cambridge 대학의 한 나노광학 전문가인 Jeremy Baumberg는 나노입자 내부의 전하이동은 보통 조절하기가 어렵다는 점에서 이번 연구가 가치있다고 견해를 밝혔다. 게다가 나노입자의 크기에 따라 조절된다는 점이 광전도 센서분야에 새로운 바람을 일으킬 것으로 내다봤다. 하지만, 이들 효과들이 분자층 주변에 갇힌 전하에 의해 생산된다는 점에서 결과적으로 이 기기가 몇 초의 시간을 요할 정도로 느리다는 점은 극복해야 할 것이라고 지적했다.

미국 Rochester 대학의 한 나노물질 전문가는 이 역광전도성은 아주 흥미로운 발견이라 호평했다. 실용적인 응용측면에서 이 효과가 크기나 방향(sign) 측면에서 조절 가능하다는 것이다. 이러한 조절은 열을 이루고 있는 나노입자들의 단층(monolayer)을 조절함으로써 가능하다. 이 조절 가능한 특성을 저렴한 수용액 처리과정과 합친다면 또 다른 응용분야가 생길 것으로 전망하였다.

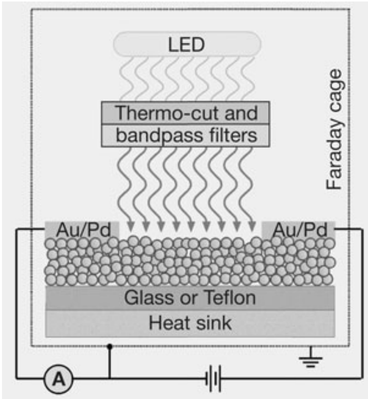

그림 7. 실험기구 모습. 나노입자층의 두께는 120-300 나노미터이다.
(http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2009/July/16070901.asp)

광색성(Photochromic) 화합물과 결합된 유기겔(Organogel)

광색성 화합물과 함께 혼합된 유기겔의 형광 성질이 온도가 올라가거나, UV에 노출됨에 따라 변환될 수 있어 OR 논리 게이트(OR binary logic gate)를 형성할 수 있음이 최근에 밝혀졌다.

외부적인 신호에 대응하여 그들의 구조나 특성들을 변화시킬 수 있는 '똑똑한(smart)' 겔들은 다양한 분야로의 응용을 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 예를 들어, 형광 스위칭(fluorescence switching)은 광학적 기억 장치들에 이용될 수 있다. 이러한 겔들은 낮은 분자 질량을 가진 유기겔(low-molecular-mass organogelators)에 자극-반응성을 지닌 분자들을 결합시킴으로써 생산될 수 있지만, 지금까지는 단일 요소들에 대해서만 반응할 수 있었다.

이러한 상황에서 서울대학교의 박수영 교수 연구팀은 열과 UV에