독특한 산화물 전자기기에 영감을 제공해 주는 계면연구

복합 산화물(complex oxide)은 차세대 에너지 및 정보기술 분야에서의 가능성으로 인해 재료과학계의 오랜 관심을 받아왔다. 복합 산화물 결정은 각종 금속의 산소 원자와 결합하여 독특하고 매우 바람직한 특성을 나타내는데 이 물질의 전자는 주변 환경과 강력하게 상호작용하기 때문에, 복합 산화물은 절연체, 금속, 자석 및 초전도체와 같은 다재다능한 역할을 수행할 수 있다. 또한 응력(stress)이나 변형(strain), 자력(magnetism) 및 자기적 질서, 전기장 및 분극화(polarization)와 같은 다양한 물리적 특성에 깊이 관여한다.

높은 상관전자계(correlated electron system)의 경우, 물리적 성질은 끈의 매듭처럼 상호 연관되어 있다고 에너지부 산하 오크리지 국립연구소의 Albina Borisevich는 밝혔다. 본 연구를 이끈 Borisevich는 놀라운 발견을 하였는데, 고유한 전기장이 복합 산화물로 만든 박막 필름에 계면에서의 산소 확산을 촉진시킨다는 사실이었으며 본 연구결과는 *Nature Materials*지의 9월 이슈로 게재되었다.

복합 산화물에 대한 지식의 증가는 새로운 에너지 기술을 위한 재료를 예측하고 조절하는 능력을 향상시켜 줄 것으로 기대되고 있다. 이러한 연구가 진행되면 앞으로 산화물의 화학적 조성을 변화시키든지 금속이나 절연체에 적층시켜 원하는 성질을 갖는 복합 산화물을 합성할 수 있게 될 것이다. 이런 독특한 재료는 자기적, 전기적 및 기계적 성질을 발현하여 오늘날 가능하지 않았던 전기장 기반 데이터 저장과 같은 것을 실현시킬 수 있을 것으로 기대된다. 이렇게 되면 오늘날의 자기 메모리보다 에너지 효율이 증가할 것이며, 하전된 원자의 농도를 변화시켜 연료전지의 효율도 증가시킬 수 있게 될 것이다.

이러한 전기장이 복합 산화물 계면에서의 산소 확산을 촉진한다는 놀라운 발견은 전자 및 이온을 모두 활용하는 새로운 전자기기의 설계의 초석이 될 것으로 기대된다.

미국, 한국, 노르웨이 및 우크라이나의 연구팀은 강유전체(ferroelectrics)에서의 효과를 관찰하였다. 강유전체는 전기 분극을 변화시키거나 (+) 및 (-) 전기 전하의 비대칭적 분포를 유도할 수 있다. 강유전체는 분극화의 방향이 다른 수 나노미터에 불과한 도메인(domain)이라는 영역을 가지는데, 이 특성의 일부는 메모리 기기에 이용되고 있으며, (+) 및 (-)로 분극화된 도메인은 정보를 부호화(encode)하기 위한 비트(bits)로 작용한다. 그러나 이런 기기의 내구성과 정보를 저장하기 위해 사용되는 전력은, (+) 혹은 (-)로 분극화된 강유전체 도메인과 금속 기질간의 계면에서 발생되는 일에 의해 결정되게 된다.

연구팀은 또한 (+) 및 (-)로 분극화된 도메인의 금속-강유전체 계면을 조사하였다. 주요한 발견점으로는, 전하에 의존하여 순수한 전기적 혹은 조합된 전기적 및 화학적 현상이 일어난다는 점이다. 강유전체가 다른 물질과 조합되면, 분극화를 통해 계면에 더 많은 전하가 축적되게 되는데 이런 초과된 전하를 분극전하(polarization charge)라고 한다.

(+)로 분극화된 계면에서 (-)로 하전된 전하는 금속으로부터 유입된다. 놀랍게도 (-)로 분극화된 경우에는 반대현상이 나타나지 않았다. 즉 계면 밖으로 전자가 밀려나지 않았고 대신 (-)로 하전된 산소 이온이 남아서 산소공공(oxygen vacancy)이라는 결함을 형성하였다. 산소공공에 의한 전하의 보상은 산화물 전자기기에서의 이온 현상의 중요한 역할을 부각시키며, 새로운 기기 콘셉트의 가능성을 열어두었다. 예를 들어, 언젠가 공학자들은 이온을 통한 전기반응을 조작하거나 그 반대 현상을 이용하는 기기를 설계하게 될지도 모른다.

$SrTiO_3$(strontium titanate) 기질 상에, 과학자들은(La0.67 Sr0.33)MnO [lanthanum strontium manganite; LSMO] 라고 불리는 금속 산화물을 적층시켰는데 이것은 전기적 접점 역할을 한다. 금속층 상부에 절연층을 적층시켰는데, 절연층은 $BiFeO_3$(bismuth ferrite; BFO)라고 불리는 강유전체 물질이다.

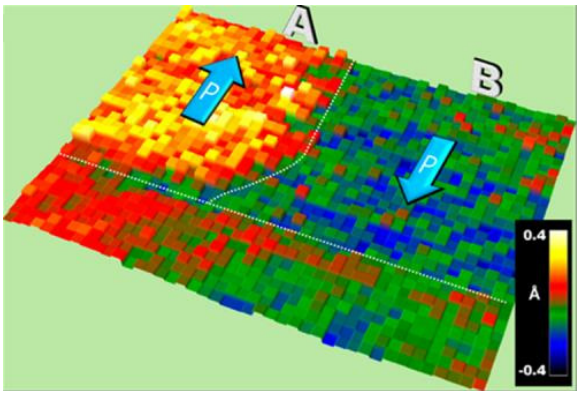

그림 1. 원자 수준에서 분극화 거동 및 화학적 조성을 분석한 모식도. 금속 위의 강유전체 필름을 통해 전기적으로 유도된 화학적 변화는 향후 독특한 산화물 전자기기에 대한 통찰력을 제공해 주게 될 것임.

금속 및 절연체 계면에서의 강유전체 분극에 의해 유발된 전자적 및 화학적 효과를 조사하기 위해, 연구팀은 두 가지 기술을 조합하였다. 우선 수차보정 주사투과전자현미경(aberration-corrected scanning transmission electron microscopy)을 사용하여 원자 수준에서 강유전체 물질 전반 및 금속과의 계면에서의 분극 전하를 지도화하였다(그림 1). 이것은 강유전체 물질과 금속 사이 계면에서의 구조적 뒤틀림을 보여준다.

두 번째로 화학적 정보를 제공해 주는 전자에너지 손실분광법(electron energy-loss spectroscopy)을 사용해 산소원자가 고갈된 위치와 철과 망간 금속의 산화 상태의 변화를 조사하였다. 이 방법은 과학자들이 (-)로 분극화된 계면에서 산소농도의 저하현상을 추적할 수 있도록 해 준다. 또한 원자가 다른 원자가 결합할 수 있는 힘인 원자가 상태(valence state)가 금속 망간의 다른 두 곳의 계면에서 다르게 나타난다는 것도 발견하였다. 이론적 실험적 결과를 이용해, (-)로 분극화된 쪽에서는 산소공공에 의한 보상이, (+)로 분극화된 곳에서는 전자에 의한 보상이 이루어짐도 확인되었다.

강유전체 계면에서 보상에 이용되는 종들의 특성은 전환거동에 중대한 영향을 미치는데, 전자뿐만 아니라 이온들도 분극화된 전하가 스위칭되었을 때 계면에서 이동되어야 할 필요성이 있기 때문이다. 따라서 본 연구는 산화물 계면에서의 전기화학적 현상의 역할을 이해함으로써, 국소적인 산소 농도를 조작함으로써 미세하게 스위칭할 수 있는 가능성을 열어주고 있다.

<A. Y. Borisevich *et al*., *Nature Mater*.,
DOI: 10.1038/NMAT4058 (2014)>

자동차, 우주 및 방위산업용 나노복합체 소재

강하고 탄성이 있으며 내마모성이 큰 나노복합체(nanocomposite)를 생산하는데 걸림돌 중 하나는, 금속 매트릭스 내에 나노입자를 균일하게 분포시키는 것이다. A*STAR 연구팀은 알루미늄 내에 나노크기의 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 입자를 균일하게 분포시키기 위해 마찰교반공정(friction stir processing)이라고 알려진 방법을 사용하였다("Effects of nano-Al_2O_3 particle addition on grain structure evolution and mechanical behaviour of friction-stir-processed Al"). 이 기술은 나노복합체를 제조하는 새로운 방법이며, 자동차, 항공 및 방위산업체의 관심을 끌기에 충분하다.

A*STAR에서 연구를 이끌고 있는 Junfeng Guo에 따르면, 현재의 분말야금(powder metallurgy) 혹은 액상 공정(liquid processing)에서는 균일한 가공이 어렵다고 한다.

Guo의 연구팀은 알루미늄 합금의 얇은 시트 표면에 직경 1 mm의 구멍을 수 백개 뚫었다. 이후에 이 구멍을 통해 산화알루미늄 나노입자 슬러리(slurry)를 주입하고 오븐에서 이 시트를 가열하였다. 시트를 냉각시킨 후에, 연구팀은 회전식 도구를 시트에 사용하였으며, 이를 마찰교반 공정이라고 한다. 시트와 도구 사이에 발생하는 마찰은 재료에 가소성을 부여한다. 전체 시트에 가소성이 부여되는지 확인하기 위해 도구를 사방으로 움직여야 한다.

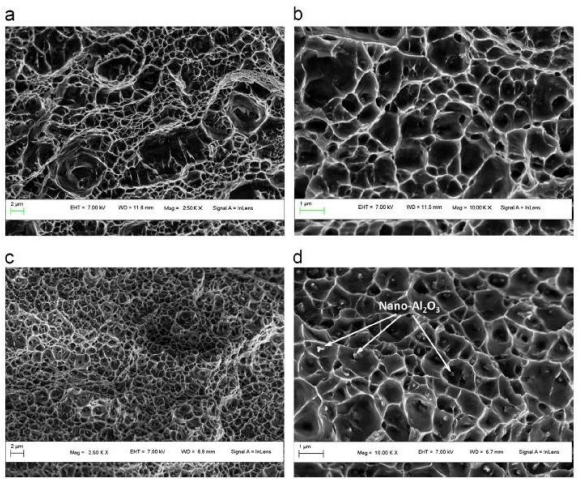

그림 2. 마찰교반공정을 통과한 후의 시편의 파단면 단면을 보여주는 그림. (a) 및 (b): Al_2O_3 입자를 첨가하지 않은 경우, (c) 및 (d) Al_2O_3 입자를 첨가한 경우.

마찰교반가공 단계에 앞서 시트에 나노입자를 주입하면 복합체 내의 나노입자의 농도를 증가시킬 수 있다. 또한 분말 주입 및 마찰교반공정 동안 대기 중으로 방출되는 입자의 양도 감소시킬 수 있다.

연구팀은 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 사용하여 나노복합체의 강도에 영향을 미치는 두 가지 중요한 성질을 조사하였다(그림 2). 우선 나노입자가 균일하게 분산된다는 것은 재료에 취약점이 없다는 것을 의미함을 보여주었다. 그리고 가소화한 후에 재결정된 알루미늄 매트릭스의 결정 및 입자가 매우 작다는 것도 발견하였다. 알루미늄 매트릭스의 입자가 작을수록, 큰 입자에 비해 흐름성이 더 좋아져서 재료의 강도를 향상시킨다.

Al_2O_3 나노입자를 사용하거나 사용하지 않는 마찰교반공정을 적용한 후에 입자의 크기를 측정함으로써, 연구팀은 나노입자가 알갱이(grain)의 크기 감소에 기여한다는 것도 발견하였다. 뿐만 아니라, 최상의 나노입자 분포 및 최소한 크기의 알루미늄 합금 알갱이를 얻기 위해 시트에 회전도구를 4번 적용하였다. 그리고 이런 식으로 만들어진 복합체는 경도 및 인장강도가 처리하지 않은 알루미늄 합금 시트에 비해 크게 향상되는 것으로 나타났다.

연구팀은 나노복합체의 기계적, 열적 성질뿐만 아니라 마모저항성을 더욱 향상시키고자 추가적인 연구를 진행할 예정이다. 결국 본 연구의 상업화를 통해 지역 산업계를 돕고자 한다고 소감을 밝혔다.

<J.F. Guo *et al*., *Mater. Sci. & Eng. A*, **602**, 143,
DOI: 10.1016/j.msea.214.02.22(2014)>

파부재생 – 나노섬유 하이드로겔을 이용한 치료

화상을 입은 상처의 치유를 위해서는 죽은 조직을 제거하고 새 조직이 재생되어야 하는데, 감염 위험 및 흉터 형성을 최소화하기 위해서 상처를 빨리 봉합해야 한다. 나노섬유 펩타이드(nanofibrous peptide) 어셈블리로 구성된 무독성의 면역반응을 일으키지 않는 하이드로겔(그림 3)이 A*STAR 연구팀에 의해 개발됨으로써, 상처봉합을 촉진시키고 상피 및 진피의 재생을 향상시킴으로써 기존 상처용 드레싱보다 두 배 정도 빠른 치유를 기대해 볼 수 있게 되었다("Ultrashort peptide nanofibrous hydrogels for the acceleration of healing of burn wounds").

화상치료를 위해 현재의 방법은 천연 혹은 합성물질로 만들어진 거즈, 하이드로겔, 하이드로콜로이드, 폼 및 필름을 사용하는데, 개선이 필요한 상황이다. 예를 들어 Mepitel이라는 제품은 실리콘으로 코팅된 고분자 네트(polymeric net)로, 상처 부위로 기체를 투과시키면서도 치유를 위한 수화된 환경을 제공하지는 못한다.

싱가포르 A*STAR의 바이오공학 및 나노기술연구소의 Charlotte Hauser 등은, 합성하기 쉬운 짧은 펩타이드 어셈블리로 구성된 나노섬유 하이드로겔이 상처 치유를 효과적으로 촉진시킨다는 사실을 보여주었다. 하이드로겔의 투명성은 회복과정 동안 상처의 치유과정을 관찰할 수 있도록 해 준다. 연구팀이 개발한 매우 짧은 펩타이드를 기반으로 하는 하이드로겔은 상처 치유의 향상을 위한 모든 필수조건을 실질적으로 만족시키고 있다고 Hauser는 밝혔다. 이 하이드로겔은 99.9%의 높은 함수능력(water retention capacity)을 가짐으로써 습윤환경을 제공할 수 있으며, 현재 상처용 드레싱으로 사용되는 어떤 재료보다도 뛰어나다.

이런 습윤 환경은 죽은 조직을 자가용해(autolytic debridement)라는 방법을 통해 제거하는 것을 도와준다. 게다가 하이드로겔을 이용한 상처는 자가용해에 8일이 소요되는 반면, Mepitel 제품을 사용한 상처부위에서는 10일 정도가 되어도 자가용해 현상이 관찰되지 않는다. 14일경 하이드로겔로 처리된 그룹에서 상피의 재생이 거의 완벽히 일어났으며, 모낭(hair follicle) 형성을 위한 전구체도 관찰되었다.

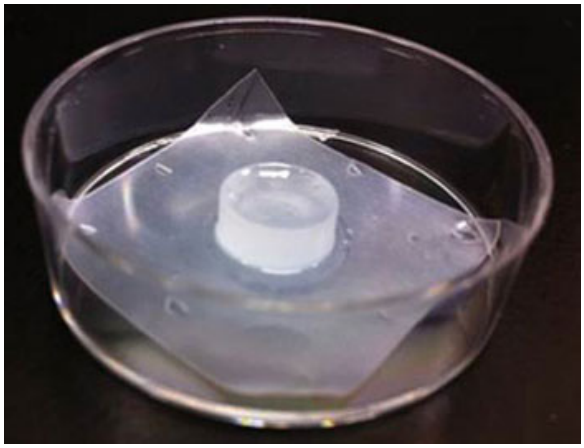

그림 3. 유리 접시에 담겨있는 펩타이드 나노섬유 하이드로겔 샘플.

앞으로Hauser 등은 감염방지 약물과 같은 다른 화합물을 하이드로겔에 결합시켜 상처치유를 더 촉진시킬 수 있는지 추가적으로 연구할 계획이다. 또한 욕창(bed sore) 및 당뇨병성 궤양과 같은 만성 피부질환에 하이드로겔의 치유능력을 조사할 계획이다.

상온에서 밀폐된 상태로 펩타이드를 오랫동안 보관할 수 있기 때문에, 연구팀은 필요시 물을 첨가하여 사용할 수 있는 형태로 개발하려고 한다. 여기에는 정해진 양의 깨끗한 물을 펩타이드 분말에 적용하게 함으로써, 운송료를 크게 감소시키고 잠재적으로는 전쟁터나 개발도상국 등에서의 화상치료를 위한 응급의료용으로 활용될 수 있을 것으로 기대하고 있다.

<C. A.E. Hauser *et al*., *Biomaterials*, **35**, 4802, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2014.02.047(2014)>

콜라겐 삼중 나선 구조를 pH 변화로 조절

스위스 과학자들이 콜라겐의 삼중 나선 구조를 조절할 수 있는 방법을 개발했다. 콜라겐은 쭉 펴진 왼손 폴리프롤린 II 형태의 폴리펩타이드가 세 개 모여 이루어진 단백질이다. 연구팀은 (4S)-아미노프롤린(aminoproline)을 펩타이드에 도입해서, pH 변화에 따라, 프롤린의 고리 구조 및 분자 내 수소 결합 형성 정도를 바꿈으로, 콜라겐의 삼중 나선 구조에 영향을 줄 수 있다고 보고했다. 연구 결과는 독일응용화학 회지에 보고되었다(2014년 9월 22일자).

콜라겐은 세포와 세포를 연결시켜주는 중요한 역할을 한다. 콜라겐은 Xaa-Yaa-Gly의 아미노산 서열이 반복해서 나타나는 구조 특성을 가지고 있으며, Xaa/Yaa는 프롤린(Pro)과 하이드록시프롤린(Hyp)의 아미노산이 가장 흔하게 발견되는 아미노산이다.

프롤린 잔기는 천연 펩타이드와 단백질의 구조 및 기능을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 특히, 프롤린 잔기는 단백질 접힘이나 신호 전달에서 중요한 역할을 한다. 따라서 프롤린 잔기가 포함된 펩타이드와 단백질의 구조 특성에 영향을 줄 수 있는 유도체들은, 따라서 생물 공정을 조절하거나 연구하는데 사용되어 왔다. 프롤린 유도체 중에서 가장 가치 있는 유도체 중 하나는 C4 위치에 치환체가 있는 것들이다(그림 4). 치환체의 특성에 따라 프롤리딘 고리의 퍼커링(puckering)과 정전기 gauche 효과, 반발력, 수소 결합에 의해 trans/cis 입체 형태에 영향을 줄 수 있다.

프롤린 유도체 중에서 아세타미도프롤린(Acp)과 메틸프롤린(Mep)는 주변 환경에 거의 영향을 받지 않아서, 펩타이드와 단백질의 구조 및 입체 특성을 조절하는데 사용되어 왔다. 연구

팀은 프롤린 유도체들이 펩타이드와 단백질의 입체 형태를 바꿀 수 있는 가치 있는 도구가 될 수 있다고 판단했다. 이번 연구는 (4S)-아미노프롤린(Amp) 잔기가 pH에 따라 퍼커링에 의한 입체와 분자 내 수소결합이 변할 수 있다는 점에서 착안해서, 모델 펩타이드를 디자인했다고 말했다.

기존 연구에서 연구팀은 (4S)Amp이 산성 조건에서는 C4-endo 고리 퍼커링이 일어나며, (4S)Acp의 입체 구조와 유사한 구조를 가진다는 것고 보고한 바 있다. 이번 연구에서는, 프롤린의 4번 위치에 아민을 도입해서 pH에 따라 고리의 퍼커링과 분자 내 수소 결합에 영향을 줄 수 있는지를 조사했다.

연구팀은 핵자기공명 분광기를 이용해서 Ac-(4S)Amp-OMe에 입체 구조를 조사했으며, 산성인 경우와 염기성인 경우의 입체 형태 특성에 확연히 다르다는 것을 확인할 수 있었다고 연구팀은 말했다(그림 4). 이번 연구 결과는 pH 변화를 주면 고리의 퍼커링이 일어나고, 또한 분자 내 수소결합도 조절할 수 있음을 보여주는 것이다. 이 실험 결과를 바탕으로, 연구진은(4S)Amp 아미노산을 콜라겐 삼중 나선구조에 도입해 보았다.

연구팀은(4S)-Amp가 Xaa 위치와 Yaa 위치에 도입되었을 때, 콜라겐 입체 형태의 안정성을 먼저 조사했다. CD 분광기를 이용한 실험 결과, 모델 콜라겐 펩타이드는 Yaa 위치에(4S)Amp를 도입할 경우 염기성 조건에서 가장 안정한 나선구조를 형성하였다. 반면 Xaa 위치에(4S)Amp가 도입되면, 산성 조건에서 콜라겐 나선구조가 불안정해진다고 연구팀은 보고했다. 이를 통해, 분자 내 수소 결합은 분자 간 수소 결합, 입체 장애, 전하 간 반발력과 경쟁함으로, 초분자 회합에 강력한 영향을 준다는 것을 확인했다고 연구팀은 주장했다. 또한 (4S)Amp이 어디에 도입되느냐에 따라, 안정성에 큰 영향을 미쳤다면서, pH에 따라 구조 변화가 일어날 수 있다고 연구팀은 판단했다. 실제로 콜라겐 모델 펩타이드는 pH에 따라 급격한 구조 변화를 보였는데, 산성 조건에서 콜라겐의 삼중 나선 구조가 풀렸다. 연구팀은 이번 결과로부터, pH에 민감한 콜라겐-기반 재료를 만드는데 사용될 것이라면서, 암 세포 주변이 산성이므로, 약물을 방출할 수 있는 운반체로 개발된 물질이 사용될 수 있을 것이라고 연구팀은 제안했다.

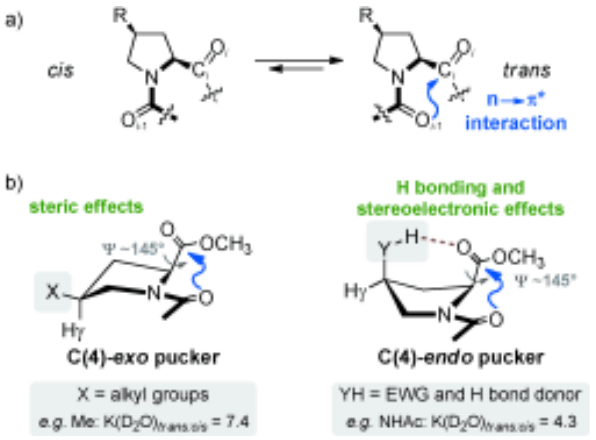

그림 4. (4S)-입체 형태를 가지는 프롤린 유도체의 구조 특성을 보여주고 있음.

<H. Wennemers *et al*., *Angew*. *Chem*. *Ent*. *Ed*., DOI: 10.1002/anie.201404935 (2014)>

본 기술뉴스는 KISTI 미리안의 글로벌동향브리핑 (http://mirian.kisti.re.kr)에서 발췌하여 정리하였습니다.

〈홍진기(e-mail: jkhong@cau.ac.kr), 황보성희(e-mail: shhwangbo.cau@gmail.com)〉