



산학연 연구실 소개

한양대학교 유기나노소재연구실 (Organic Nanomaterials Laboratory)

주소: 서울 성동구 왕십리로 222 한양대학교 화학공학과

전화 (Tel): 02-2220-0522 (사무실), 02-2296-8393 (연구실)

E-mail: jmk@hanyang.ac.kr

Homepage: <http://www.onmat.org>



연구책임자 | 김종만 교수
한양대학교

1. 연구실소개

센서(sensor)는 외부 환경의 변화를 인식하여 인지 가능한 신호를 생성하는 것으로, 이전에는 주로 장치(device)에 국한되어 왔으나 현재는 그 의미가 장치뿐 아니라 센서 기능의 소재(material)까지 포함하여 포괄적으로 사용되고 있다. 액추에이터(actuator)는 센서의 한 종류이며 입력신호를 동작(movement)으로 전환시키는 현상을 나타낸다. 본 연구실은 폴리다이아세틸렌(polydiacetylene, PDA), 폴리아닐린(polyaniline, PANI), benzenetricarboxamide (BTC)와 같은 자기조립(self-assembly) 특성이 우수한 분자들을 단위분자로 사용하여, lamellar plate, wire, tube 및 vesicle 형태의 초분자구조체를 제조한 후 센서 및 액추에이터로 응용하고 있다(그림 1).

2. 주요 연구분야

2.1 폴리다이아세틸렌(polydiacetylene, PDA)의 자극에 의한 색전이 현상

공액고분자센서는 고분자 주쇄에 π -전자들이 delocalized 되어 있기 때문에 국소적인(localized) 자극만으로도 고분자 주쇄의 π -전자들이 영향을 받아 고분자 전체의 흡수 및 방출 스펙트럼의 변화를 가져올 수 있는 특징을 지닌다. 따라서 신호증폭현상이 가능하고 이는 센서의 감

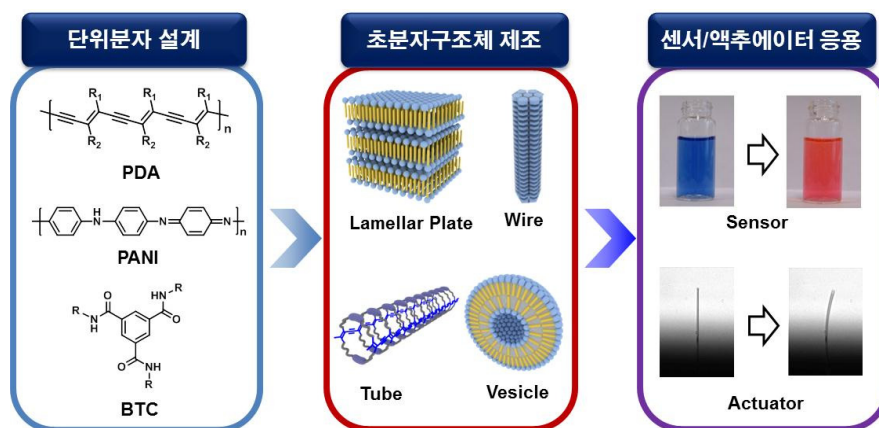


그림 1. 유기나노소재연구실의 단위분자를 이용한 초분자구조체 제조 및 센서/액추에이터 응용에 대한 개요도.

도향상으로 나타날 수 있다. 여러 가지 공액고분자 중에서 본 연구실은 polydiacetylene(PDA)을 주요 센서 소재로 사용하고 있다. 그림 2에 보이는 바와 같이 PDA는 고분자 주쇄에 이중결합과 삼중결합이 교대로 존재하는 구조로 되어 있으며, PDA는 다이아세틸렌 단량체의 자기조립 및 중합에 의해 만들어 지기 때문에 초분자 구조체를 나타낸다. PDA는 650 nm 부근에서 최대흡수파장을 나타내며 주로 청색을 띠게 되나, 자극에 의해 최대흡수파장이 550 nm 근처로 이동하게 되고 적색을 띠게 된다. 이러한 색전이 현상은 PDA 초분자 내의 배열이 흐트러지면서 고분자 체인이 in-plane 모드에서 twisted 모드로 바뀌게 때문이다. 본 연구실은 PDA의 색전이 현상을 이용한 다양한 형태의 센서를 연구해 왔으며 대표적인 예는 아래와 같다.

2.2 폴리다이아세틸렌을 이용한 가짜휘발유 검출 센서칩

가짜석유는 전 세계적으로 매우 활발하게 만들어 지고 있으며, 많은 환경, 사회 및 경제적인 문제를 낳고 있다. 우리나라는 자동차 연료의 약 20%가 가짜이며 연간 세금 탈루액이 1조 원이 넘고 있는 실정이다. 이웃나라 일본도 약 10% 정도가 가짜 석유제품이며, 미국, 영국, 인도 등에도 적게는 5% 이상 가짜 석유제품을 만들고 있다. 기존의 가짜석유 판별 센서는 고가의 분석장비 또는 유독한 화학물질을 사용하거나 휴대가 불편하였다. 본 연구팀은 세계 최초로 명함 크기의 가짜휘발유 센서칩을 개발하여 상용화에 성공하였다. 폴리다이아세틸렌이 내포된 전기방사 섬유를 톨루엔에 노출시켰을 때 청색에서 적색으로 색전이가 일어남을 관찰하였다. 국내에서 판매되고 있는 가짜휘발유는 대부분 톨루엔이 15% 이상 들어가 있는 것에 착안하여 가짜휘발유 판별키트를 개발하였다. 아래 그림 3과 같이 정품휘발유에는 센서의 색이 청색을 유지하나 가짜휘발유에 노출되면 적색으로 바뀌게 된다. 또한 정품휘발유에는 나노섬유의 형태가 유지되거나 가짜휘발유에는 보호막으로 작용하는 나노섬유가 녹으

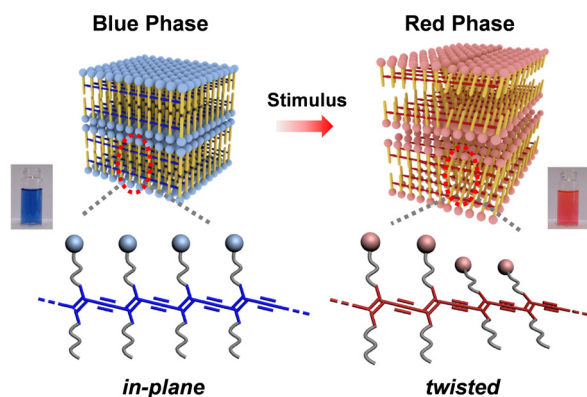


그림 2. 폴리다이아세틸렌 초분자의 자극에 의한 색전이 현상.

면서 가짜휘발유가 섬유내부로 침투하여 폴리다이아세틸렌과 반응하여 색전이를 일으키는 것으로 확인하였다. 지금까지 공액고분자를 이용한 센서 소재 및 시스템이 많이 연구되어 왔으나 본 연구팀이 개발한 센서칩을 제외하고는 실생활에 적용가능한 공액고분자 센서는 전 세계적으로 거의 없는 실정이다. 가짜휘발유 센서칩은 소량의 샘플(100 마이크로리터 이하)로 3초 이내에 청색에서 적색으로의 색 변화를 육안으로 관찰할 수 있다. 가짜휘발유 센서칩 연구는 한양대학교 기술지주회사의 자회사로 기술이전 및 상업화에 성공하였으며 현재 온라인 쇼핑몰에서 구입할 수 있다. 현대오일뱅크 10만 개 납품 원료를 비롯하여 2012년 상용화 이래 현재 20만개 이상의 판매실적을 나타내고 있다.

2.3 폴리다이아세틸렌을 이용한 위조방지용 잉크

본 연구팀은 최근 폴리다이아세틸렌을 이용하여 손쉽게 위·변조 제품을 식별할 수 있는 위조방지용 잉크시스템을 개발하였다. 본연구팀이 개발한 위조방지용 잉크는 기존의 복잡하고 고가의 장비가 아닌 사무실에서 사용하는 잉크젯 프린터를 이용하여 종이류에 쉽게 프린팅 가능하다. 아래의 그림 4a에 보이는 바와 같이 다이아세틸렌(diacetylene) 단량체와 계면활성제 복합체를 잉크로 하여 일반 사무용 잉크젯 프린터의 검정색 잉크 카트리지에 넣은 후 인쇄를 하면, 처음 인쇄 한 상태에서는 다이아세틸렌 단량체로 되어 있어서 아무런 이미지도 보이지 않으나 자외선을 노광하면 중합이 일어나 폴리다이아세틸렌이 형성되어 그림 4b와 같은 청

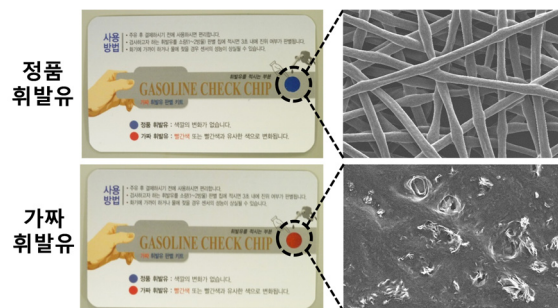


그림 3. 폴리다이아세틸렌 나노센서를 이용한 가짜휘발유 판별 센서칩.

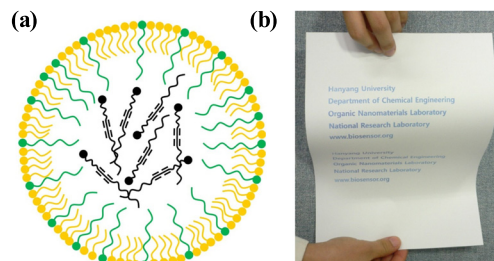


그림 4. (a) 다이아세틸렌 (diacetylene) 잉크의 구조. (b) 잉크젯 프린팅 후 자외선 노광에 의한 청색의 폴리다이아세틸렌 이미지.

색의 이미지가 나온다. 이 청색의 이미지는 열을 가하면 적색으로 색이 변하기 때문에 위조 방지용으로 사용할 수가 있다. 다이아세틸렌 단량체의 구조를 제어하면 가역적 색전이 현상을 유도할 수 있고, 잠재적으로 지폐, 수표 또는 여권과 같이 위조의 위험성이 있는 곳에 사용할 수 있을 것이다.

2.4 폴리다이아세틸렌을 이용한 새로운 지문분석법

지난 100년 이상 신원을 확인하는 가장 확실한 방법 중의 하나로 지문분석(fingerprint analysis)이 사용되어 왔다. 지문 분석은 개인의 고유 패턴을 지니는 지문의 융선(ridge) 모양의 분석에 집중 되어 왔다. 따라서 개인이 잠재 지문(latent fingerprint)을 고체 표면에 남기면, 패턴 매칭 프로그램을 이용하여 데이터 베이스의 지문과 잠재지문의 패턴을 비교하여 신원확인을 하고 있다. 그러나 기존의 융선을 이용한 지문 인식 시스템은 지문의 많은 부분이 존재할 때만 분석할 수 있는 단점을 지닌다. 그 외에도 기존의 융선을 이용하는 방법은 종이, 지폐와 같은 다공성 고체표면에 찍혀있는 잠재 지문 분석에는 한계를 지닌다. 예를 들면, 종지와 같은 다공성 표면에 손가락이 닿으면 지문이 찍히는데 많은 경우 융선 모양의 패턴이 얻어지는 것이 아니라 점패턴(dot pattern)이 생성된다. 이러한 점패턴(dot pattern)이 생기는 이유는, 땀구멍에서 나오는 땀이 다공성 종이에 빠르게 흡수 되고 퍼지지 않기 때문이다. 문제는 이러한 점패턴으로 얻어진 이미지는 융선 모양이 아니기 때문에 기존의 데이터 베이스에 있는 융선패턴과 대조를 할 수가 없다. 따라서 지금까지 점패턴이 얻어지는 경우 증거자료로 활용하지 못하여 왔다. 만일 손가락에 있는 땀구멍(sweat pore) 지도를 만들 수 있는 방법이 개발되면, 잠재지문으로부터 얻어진 땀구멍 점패턴과 대조하여 신원을 쉽게 확인할 수 있을 것이다. 왜냐하면 땀구멍도 융선과 마찬가지로 개개인의 패턴이 다르고 태어날 때부터 정해지면 변하지 않기 때문이다.

본 연구팀은, 땀구멍에서 나오는 소량의 물과 반응하여 색/형광의 변화를 가져오는 센서소재를 개발하면 땀구멍만을 선택적으로 이미지화 시킬 수 있을 것에 착안하여, 수변

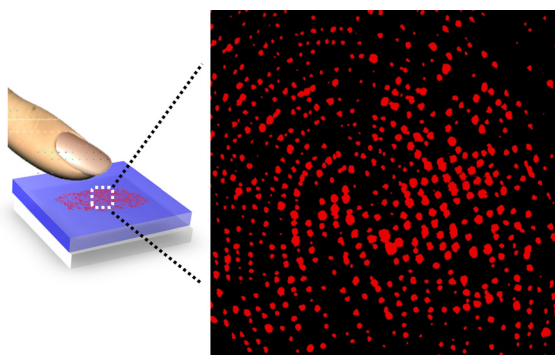


그림 5. 수변색 폴리다이아세틸렌을 이용한 땀구멍 (sweat pore) 지도.

색(hydrochromic) 센서소재에 대한 연구를 하였고 공액고분자인 폴리다이아세틸렌(polydiacetylene, PDA)이 매우 적합한 특성을 지님을 확인 하였다. 놀랍게도 엄지손가락을 수변색 폴리다이아세틸렌 필름에 눌렀을 때, 그림 5와 같은 점패턴을 얻을 수 있었다. 폴리다이아세틸렌을 이용한 땀구멍 지도의 장점은 수분이 나오는 활성화된(active) 땀구멍과 땀이 나오지 않는 비활성(inactive) 땀구멍을 정확히 구분할 수 있는 것이다. 지금까지 활성 땀구멍과 비활성 땀구멍을 구별 할 수 있는 기술은 개발된 적이 없다. 땀구멍 지도(sweat pore map)를 이용한 지문 분석이 *Nature Communications* 지에 2014년 4월 29일 게재된 후, 전세계적으로 많은 관심을 받고 있으며, *Nature*지에서도 지문 분석의 새로운 패러다임을 제공하였다고 2014년 5월 8일 research highlight로 소개되었다. 그 동안 다공성 고체에 남겨져 있는 잠재 지문으로부터 유용한 정보를 얻을 수 없었으나, 본 연구 이후로는 땀구멍 이미지 매칭으로 매우 유용하게 신원 파악에 이용할 수 있게 되었다. 또한 수변색 폴리다이아세틸렌을 이용하는 땀구멍 이미지 구현은 땀이 나오는 활성화된 땀구멍과 땀이 나오지 않는 비활성 땀구멍을 정확하게 구별할 수 있기 때문에 땀분비 관련 질환이나 땀구멍이 중요한 이슈가 되는 화장품 연구에 적용할 수 있을 것으로 보인다.

2.5 빛 감응 초분자 나노와이어 액추에이터

외부자극에 의해 물리적 변화를 가져올 수 있는 액추에이터 소재는 인공근육, 로봇, 센서 등 다양한 분야에 응용될 수 있다. 폴리다이아세틸렌 연구를 통하여 쌓은 초분자 시스템에 대한 노하우를 광감응 액추에이터 설계 및 응용에 접목하는 연구를 최근에 시작하였다. 예를 들면, 광감응기인 아조

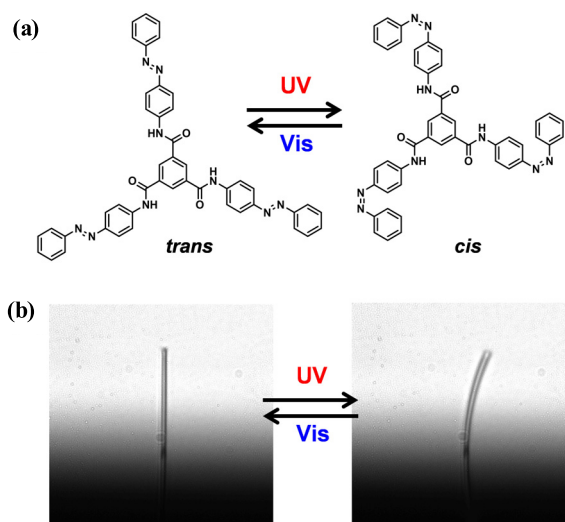


그림 6. (a) 광감응 azobenzene기를 지니는 BTC 유도체의 trans-cis 이성질화. (b) BTC 초분자 나노와이어의 자외선 및 가시광선에 의한 액추에이터 기능.



〈연구실 단체사진〉

벤젠기가 치환된 benzenetricarboxamide(BTC) 유도체는 그림 6a와 같이 자외선/가시광선 노광에 의해 가역적 *trans-cis* 이성화 반응이 일어난다. 또한 BTC 유도체는 자기 조립에 의해 1차원 나노 구조를 잘 만드는 것으로 알려져 있다. Meniscus-guide 방법을 사용하여 그림 6b(왼쪽)와 같이

아조벤젠기가 치환된 나노와이어를 제조한 후, 자외선 노광을 하면 자외선이 조사된 방향으로 bending이 일어남을 관찰하였다. 가시광선을 조사하면 다시 원위치로 돌아감을 알 수 있다. 이러한 액추에이터 현상에 대한 분자수준의 메커니즘 이해, 나노와이어 dimension 제어, 다양한 종류의 BTC 유도체 합성 및 액추에이터 특성평가에 관한 연구를 수행하고 있다.

3. 연구실 대표 논문

1. J. Lee, M. Pyo, S.-H. Lee, J. Kim, M. Ra, W.-Y. Kim, B. J. Park, C. W. Lee, and J.-M. Kim, *Nat. Commun.*, **5**, 3736 (2014).
2. S. Oh, E. -A. Kwak, S. Jeon, S. Ahn, J.-M. Kim, J. Jaworski., *Adv. Mater.*, **26**, 5217 (2014).
3. D.-H. Park, J. Hong, I. S. Park, C. W. Lee, and J.-M. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 5186 (2014).
4. J. Lee, H. T. Chang, H. An, S. Ahn, J. Shim, and J.-M. Kim, *Nat. Commun.*, **4**, 2461 (2013).
5. B. Yoon, D.-Y. Ham, O. Yarimaga, H. An, C. W. Lee, and J.-M. Kim, *Adv. Mater.*, **23**, 5492 (2011).