나노입자로 처리한 기능성 종이

한국과학기술정보연구원
전문연구위원 어용선
(uhyoung@reseat.re.kr)

1. 서론

○ 나노입자는 촉매, 광학, 전자 등 물리 화학적으로 특이한 성질을 나타내고 있어 여러 분야에서 응용되고 있다. 나노물질은 유리, 금속, 고분자필름 등과 같은 고체 내에서 응용하는 많은 기술들이 있으며 최근에 종이에 얹어 기능성을 부여하는 연구들이 있다.

○ 종이는 가격이 싸고 생분해성이며 재생 가능한 자원으로서 나노입자를 부착하여 기능성을 부여하는 것은 새로운 착상이라고 할 수 있다. 여기서는 많이 연구되고 있는 나노이산화티탄(TiO_2), 나노금입자(AuNP) 나노은입자(AgNP)와 응용분야로서는 나노입자를 활용분야 중에서 광분해촉매, 표면 플라즈몬공명(Surface Plasmon Resonance, SPR), 표면증강 라만산란(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) 등의 분석법과 이와 관련된 분야를 소개한다.

2. 나노입자의 성질

○ 루틸구조의 TiO_2는 반도체의 성질을 가지고 있으며 띠 간격은 루틸구조의 것이 3.05eV(= 407nm에 해당), 아나타제구조의 것이 3.26eV(= 381nm)이다. TiO_2가 빛을 받아 화학적인 산화-환원반응을 일으키는 것은 두 가지로 설명되고 있다.

- 띠 간격보다 높은 에너지인 380nm 이하의 파장을 가진 빛을 받으면 전도띠에 광전자(e^-)가 생성되고 원자가 띠에 구멍(hole, h^+)이 생성된다. 생성된 전자는 산소와 반응하여 산소 음이온라디칼($\cdot O^{2-}$)을 형성하고 h^+는 물과 반응하여 $\cdot$OH라디칼을 형성하며 이 두 라디칼이 유기물과 반응하면서 광분해반응이 일어난다.

- 다른 방법으로는 생성된 광전자가 Ti(IV)를 Ti(III)로 환원시키고 h^+는 격자 산소음이온 O^{2-}와 반응하여 산소(O_2)로 되어 격자에서 떨어져 나가 빈 격자자리(oxygen vacancy)를 생성한다. 생성된 빈 격자자리에 물이 작용하면 불안정한 -OH기가 생성되며 이것이 유기물과 반응하게 된다. 여기서 빛을 제거하면 흡착된 형태로 있던 -OH기는 서서히 O_2와 반응하면서 원래의 자리로 돌아간다.

○ 나노입자를 활용하는 분야에서 표면 플라즈몬공명(Surface Plasmon Resonance, SPR)은 중요한 자리를 차지하고 있다. SPR은 도체인 금속박막 또는 나노입자 표면과 공기, 물 등의 유전체 사이에 빛이 입사되면 빛이 가지는 특정에너지의 전자기장과의 공명으로 인하여 금속표면의 자유전자들이 집단적으로 진동하는 현상을 말한다. 특히 AgNP, AuNP 등의 나노입자는 가시광영역의 빛과 강하게 공명하여 유기염료에 비해 흡광 및 산란이 매우 강하게 나타나며 새로운 광학물질로 중요하다.

- AgNP와 AuNP를 비교하면 가시광영역에서는 AgNP가 공명 피크 폭이 좁고 감도가 높으며 파장이동도 커서 더욱 효과적이다. 그러나 오래두고 쓸 때는 Ag가 산화될 염려가 있다.

- 10 ~ 50nm 크기의 AuNP는 붉은색을 보이며 높은 흡광계수를 가지고 있어 이를 활용하여 분석에 응용하고 있다. AuNP에 리간드를 가지고 기능화 하여 특정한 생-표시기(biomarker)로의 선택성을 부여하기도 한다. 이를테면 화학적인 기능기 부여 또는 DNA의 thiol기 결합과 같은 방법으로 특정한 단백질이나 항체 검출에 사용하기도 한다. 분석물을 첨가하면 잘 분산된 붉은색의 AuNP는 응집되어 푸른색을 띤다.

○ 나노입자를 사용한 표면증강 라만산란(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) 방법이 새로운 방법으로 중요하게 사용된다.

- 라만스펙트럼과 적외선(IR)스펙트럼은 모두 분자의 진동에 따른 에너지 변화를 측정하는 것으로 스펙트럼은 같은 영역에 있다. IR에서는 분자진동에 의한 쌍극자(dipole) 모멘트 변화와 이에 따른 적외선의

흡수를 측정하고 라만에서는 분자의 편극도(polarizability)변화와 이에 따른 빛(가시광선 등)의 산란을 측정하여 입사된 빛과 산란된 것의 파장차이(Stoke/ Anti-Stoke's lines)와 산란정도를 측정한다.

- 라만산란은 그 세기가 매우 약하기 때문에 응용이 제한되고 있었으나 SERS방법이 발견된 후 나노분야에서 중요하게 사용된다. SERS는 분자가 금속 나노물질 표면에 위치할 때 표면 플라즈몬공명에 의해 국소적으로 증강된 전자기장이 유도됨으로써 라만신호가 증가하는 현상으로 라만산란의 세기를 10^{14}~10^{15}배 정도까지 대폭 증가시킬 수 있어 미량의 물질을 감지하는 센서에 사용할 수 있다.

- SERS에서 사용하는 레이저빔은 반경이 1㎛ 근방이라는 점을 감안하여 나노입자의 흡착상태와 응집상태가 관리될 수 있어야 한다. 종이의 제조과정에서 통상적으로 들어갈 수 있는 첨가물들에 의한 형광 등 스펙트럼의 바탕선의 변화와 같은 방해에 유념하여야 한다.

○ AgNP는 넓은 범위의 세균에 작용하는 항균제로서 사용한다. AgNP에서 Ag금속 자체는 활성이 없고 수분을 포함하고 있는 피부표면 또는 상처부위와 같은 곳에서 이온화 된 Ag^{+}가 활성을 가지게 되므로 나노입자의 크기에 따라 그 성능이 달라진다. 종이에서 사용할 경우는 응집이 덜 일어나야 하고 균일하게 분포되는 것이 중요하며 특히 나노입자가 인체에 들어가는 경우의 독성문제는 아직 논란 중에 있으므로 종이와 잘 결합되어 있어야 한다.

3. 나노입자를 종이에 부착하는 방법

○ TiO_2를 세라믹섬유에 담지시켜 종이 제조과정의 습부(wet-end)에서 첨가하는 방법이 제안되었으며 제조된 종이의 광분해성능이 비교적 우수하다.

○ 나노입자를 종이에 부착할 때 표면농도가 큰 것이 유리하기 때문에 여러 가지의 표면처리법이 제안되어 있다. 건조된 종이에 콜로이달 실리카나 레진 또는 유기-실리콘을 입힌 TiO_2를 사이즈 프레스를 사용하여 도포한 종이는 TiO_2 분말이나 TiO_2와 펄프를 단순히 섞은 것에 비하여

우수한 성능을 보였다.

○ 표면처리방법으로 층과 층을 만들면서 부착하는 방법(Layer-by-layer deposition, LBL)이 있다. 이는 섬유의 표면전하와 부호가 다른 여러 자리전해질(polyelectrolyte)을 부착하고 여기에 다시 표면전하의 부호가 다르게 만들어 진 TiO_2 나노입자를 부착하는 방법이다. 표면전하가 다른 것을 바꾸어 가며 연속적으로 부착하여 두께를 증가시켜 강도를 높이는 방법도 있다.

○ Sol-gel방법도 사용된다. 섬유의 표면에서 왁스 등의 불순물을 제거하고 건조시킨 다음 $Ti(i\text{-}PrO)_4$를 알려진 방법으로 sol을 만들어 종이에 담지시키는 방법이다.

○ AgNP, AuNP 등은 Ag와 Au화합물 용액을 시트르산으로 환원시켜 만드는 직접조립(direct assembly)법도 사용된다. 이를테면 양이온성의 셀룰로오스섬유를 시트르산-환원 금 콜로이드용액에 담가 AuNP를 부착시킨다.

○ 제자리부착법(in situ assembly)에서는 표면이 양전하를 띄게 만든 섬유에 금속착물을 부착하고 그 상태에서 화학적 또는 물리적인 방법으로 환원시키는 방법이다. 이를테면 $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$를 부착하고 $NaBH_4$를 사용하여 환원시키는 방법이다. AgNP의 경우는 화학적 환원 외에 수열처리, 광환원 등의 물리적인 방법도 사용된다.

4. 나노입자를 부착한 종이의 응용

○ TiO_2 종이는 친수성이고 광촉매 작용에 의하여 유기착색제나 휘발성 유기물질(VOC)을 분해할 수 있기 때문에 자정(self-cleaning)기능을 가지고 있어 창호지나 벽지로 사용되고 실내공기의 정화에 응용되기도 하며 VOC에 오염된 토양을 TiO_2의 종이로 덮고 햇빛으로 제거하는 방법도 제안되었다.

○ TiO_2 종이는 병원균의 세포조직을 파괴하여 소독하는 기능이 있다. 다른 소독제들은 외독소(열에 민감한 단백질)이나 내독소를 완전히 제거

하지 못하므로 소독이 완전하지 않으나 TiO_2에서 UV를 쪼였을 때는 광촉매작용에 의하여 모두 파괴할 수 있어 항균성 종이, 벽지, 소독여과용 등에 활용할 수 있다.

○ AuNP를 부착한 생물활성 종이는 마이크로 유체시스템으로 혈액검사 등 바이오분야에서 유용하게 사용된다. AuNP는 편재된 표면 플라즈몬 공명으로 인하여 흡광계수가 높은 붉은색을 나타내며 나노입자간의 거리에 따라 변화된다. 예를 들면 종이위에서 DNA 다리결합 된(cross-linked) AuNP점(spot)은 푸른색을 보이다가 시료의 DNase-1과 만나면 다리결합이 깨어져 강한 붉은색을 내어 이를 측정할 수 있다.

○ UV를 쪼이면 쌍극자 모멘트가 크게 변화하는 이성화반응이 일어나는 염료를 AuNP에 부착하여 시간이 지나면 써진 글자가 없어지는 종이가 발표되었고 유효기간이 있는 입장권에 응용할 수 있을 것이다.

○ SERS측정에서 SERS에 활성을 가진 기질(substrate)은 매우 중요한다. 가장 많이 사용하는 금속 나노입자의 콜로이드 수용액은 시료가 물에 녹아야 하는 제한점이 있어 유리표면에 나노막대를 얹거나 열 증발 또는 레이저를 사용한 박막 등이 사용되기도 하지만 복잡한 과정을 거쳐야 하기 때문에 SERS의 활용에 제한을 주었다. 그러나 종이를 사용하면 아주 간단히 기질을 만들 수 있고 물에 용해되지 않는 시료에서도 사용할 수 있다. 예를 들면 fullerene은 물에 잘 녹지 않고 구형으로 스펙트럼을 얻기 어려우나 유기용매에 녹인 fullerene을 한 방울 AuNP가 부착된 종이 위에 떨어뜨려 C_{60}/C_{70}의 SERS를 측정하였다. AgNP도 SRES에서 기질로 사용하는 연구가 보고되고 있다.

○ AgNP는 thiol기와의 상호작용으로 박테리아의 활성을 낮춘다. 종이에 얹은 AgNP를 활용하여 식품포장 등의 응용이 시도되고 있다.

○ 위조방지용 인쇄에는 통상 형광물질을 사용하고 있는데 광수율이 낮고 안정성도 크지 않다. AgNP는 형광방출 강도가 통상의 형광물질들(fluorophores)보다 3000배 이상이어서 이들을 대체 사용하는 연구들이 활발히 진행되고 있다.

5. 고려 사항

○ 종이는 리그노 셀룰로오스섬유와 무기충진제, 염료, 사이징 재료, 보존제, 코팅제, 강도보강제 등 다양한 종류의 첨가제를 사용하여 제조하기 때문에 나노입자의 측면에서는 표면은 매우 불균일한 상태가 된다.

○ 나노입자의 광학적인 활용에서 나노입자 주변의 유전율에 큰 영향을 받는다. 종이와 같이 다공성이고 불균일한 셀룰로오스에서는 나노입자에 어떠한 영향을 주는지 명확하지 않다.

○ 유리표면에서 나노입자와 광의 상호작용과는 달리 종이의 경우에는 내부에도 나노입자가 있고 그 두께가 나노입자보다 두꺼우며 다공성이기 때문에 나노입자들이 응집되어 있을 것이다. 깊이 방향에 따른 나노입자의 분포와 영향, 종이의 굴절률, 응집된 나노입자의 거동 등은 아직 명확하지 않아 깊이 있는 연구가 필요하다.

○ TiO_2로 기능화한 종이를 광분해에 사용할 때 가장 큰 단점은 반응속도가 매우 느리다는 점이다. 이를 개선하는 연구가 필요하다.

○ 나노입자를 사용한 분석방법들에서도 평탄한 면을 사용하고 있으며 다공성인 종이의 경우 분산과 응집은 물론 흡착상태에 대한 연구가 더 필요한 상태이다.

출처: Ying Hui Ngo, Dan Li, George P. Simon, Gil Garnier, "Paper surfaces functionalized by nanoparticles", *Advnaces in Colloid and Interface Science*, 163, **2011**, pp.23-38

◁ 전문가 제언 ▷

○ 종이는 값이 싼 재질이며 가공이 간편하고 생분해성이며 재생 가능한 자원이라는 장점이 있어 나노입자와 결합하여 활용하는 연구들이 진행되고 있다.

○ 나노 TiO_2 입자를 활용하여 광촉매작용의 자정기능 종이, 항균성 종이 등이 제안되어 있다. 나노금입자는(AuNP)는 비색 분석센서, 재사용 또는 한시적인 표시용 인쇄, 표면증강 라만산란(SERS) 분석에서 기재(substrate)로 사용하는 방법들이 있고 나노은입자는(AgNP) 항세균성에의 응용, SERS에 응용, 위조방지 인쇄에 응용이 제안되었다.

○ 종이는 나노입자의 크기에서 보면 많은 종류의 첨가제가 들어 있고 다공성이며 매우 불균일한 상태에 있어 나노입자가 표면뿐만 아니라 재질 속에도 상당량이 존재하고 서로 응집도 일어난 상태에 있다. 따라서 광화학반응이나 빛과 상호작용 시 재질의 불균일성은 물론 유전율, 굴절률, 프라즈몬에 대한 영향이 명확하지 않아 더 연구가 필요한 상태에 있다.

○ 국내에서는 종이와 관련된 나노분야는 콜로이달 실리카처리, 나노충진제의 사용, LbL 다층기법, 항균성 나노 무기안료 등에 대한 연구들이 발표되고 있다. SPR기기는 국산도 개발되어 시판되고 있어 이를 활용할 때에 나노입자로 처리한 종이 사용을 시도할 수 있을 것이다.

○ 이 논문에서 나노입자를 종이에 얹어 기능성을 부여하고 활용하는 연구들은 신규성의 기발한(novel) 것이 포함되어 있고 화학 또는 재료관련 학술지에 발표된 것을 정리한 것이다. 국내에서도 이를 최적화하고 재현성이 있게 손질하면 활용 가능성이 큰 것들이 있으므로 참고할 필요가 있을 것이다.

이 분석물은 교육과학기술부 과학기술진흥금을 지원받아 작성하였습니다.