

UV-Vis-NIR 분광기를 통한 나노 소재 연구

© 2021 John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, UK
EKB 현미경 시리즈 편집자: Julian Heath 박사
EKB 분광기 및 분리 시리즈 편집자:
Christina Poggel 박사

목차

- 4 나노 소재 소개
- 7 UV-VIS NIR을 통한 특성 분석 - 이론 및 배경
- 17 UV-VIS NIR을 통한 특성 분석 – 실제
- 21 사례 연구
- 27 나노 소재 특성 분석의 일반적인 당면 과제
- 33 나노 소재 연구의 미래
- 36 추가 정보

Essential Knowledge Briefings 소개

John Wiley & Sons에서 간행하는 Essential Knowledge Briefings(EKB)는 분석과학에서 사용하는 최신 기법, 응용 분야, 장비에 대한 간략한 가이드로 구성됩니다. 매년 개정 및 업데이트되며 각 분야의 주요 발전 사항에 대한 최신 정보를 확인하고자 하는 학계, 업계 종사자들에게 필수적인 자료입니다. www.essentialknowledgebriefings.com에서 다양한 파일 형식으로 무료로 다운로드할 수 있습니다.

나노 소재 소개

나노 소재는 그 특성상 눈으로 확인하기 어렵습니다. 최소한 한 쪽 변의 길이가 100나노미터(nm, 10억분의 1미터) 미만이며 구 형태의 입자부터 긴 형태의 나노튜브, 원자 또는 분자 하나에 해당하는 두께의 납작한 시트까지 다양한 형태를 포함합니다(표 1 참조).

작은 크기로 인해 높은 강도부터 높은 전도성, 밝은 형광성, 효율적인 촉매 작용까지 유용한 특성을 다양하게 갖추고 있어 흥미로운 분야입니다. 크기에 비해 표면적이 넓고 양자 효과의 영향을 받을 만큼 작기 때문에 이러한 특성을 갖게 되어 컴퓨팅, 태양 전지, 배터리, 화학물질 제조 등 다양한 분야에서 활용되고 있습니다.

나노 소재 유형		예 ¹	용도	광학적 특성
금속 나노입자		금 나노로드, 은 나노와이어, 이산화티타늄 나노입자	광촉매, 의료 영상 및 치료, 자외선 차단, 감지, 디스플레이	흡수, 산란
반도체 나노 소재		양자점, 이황화텅스텐, 산화구리(I)	광촉매, 태양 전지, 컴퓨팅, 광검출기, 디스플레이	흡수, 형광, 반사
탄소 기반 나노 소재		탄소 나노튜브, 그래핀	합성물, 배터리, 컴퓨팅, 감지	흡수, 산란
2D 소재		그래핀, 이셀렌화 몰리브덴, MXene	광촉매, 컴퓨팅, 합성물, 감지, 전자기 차폐	흡수, 산란

1. 일부 나노 소재는 여러 유형에 걸쳐 있습니다. 예를 들어 그래핀은 탄소 기반 소재인 동시에 2D 소재이기도 합니다.

표 1: 다양한 나노 소재 유형

나노 소재 분석 기법

나노 소재를 눈으로 확인하기는 어렵지만 빛과의 상호작용으로 인해 나노 소재에 대한 많은 정보를 얻을 수 있기 때문에 UV-Vis-NIR 분광기는 나노 소재 특성 분석에 있어 중요한 기법으로 자리잡게 되었습니다.

UV-Vis-NIR 분광기에서는, 시료에 광선을 비추면 시료 뒤의 검출기가 시료를 통과하여 전달되는 빛의 강도를 측정합니다. 원래 광선의 강도와 검출기에서 측정된 강도의 차이는 시료에 흡수된 광량을 나타냅니다. 자외선(UV)부터 가시광선을 거쳐 근적외선(NIR)에 이르는 빛의 파장에 이 분광기를 사용하면 시료의 흡수 스펙트럼을 파악하여 가장 효과적으로 흡수되는 빛의 파장을 확인할 수 있습니다.

이를 통해 광촉매, 광검출기, 태양 전지 소재와 같이 빛과 상호작용하도록 설계된 나노 소재에 중요한 시료의 광학적 특성을 파악할 수 있을 뿐 아니라, 광흡수에 영향을 줄 수 있는 나노미터의 크기, 형태, 구성, 전기적 특성 등 그 외 다양한 특성도 파악할 수 있습니다.

나노 소재는 들어오는 빛을 흡수하기만 하는 것이 아니라 반사하고 산란시키기도 하기 때문에 이로 인해 검출기에 도달하는 광량이 달라지므로, 분광기로 나노 소재의 특성을 분석하는 일은 말처럼 쉽지 않습니다. 따라서 흡수 스펙트럼을 계산할 때에는 첨단 UV-Vis-NIR 분광 광도계의 다양한 주변기기를 이용하여 이러한 반사 및 산란 효과를 고려해야 합니다. 이에 더해, 반사 및 산란에 관한 이러한 정보는 그 자체로도 유용합니다.

이러한 모든 정보를 얻을 수 있는 UV-Vis-NIR 분광기는 투과 전자현미경, 유도결합 플라즈마 질량분석기와 함께 나노 소재 특성 분석에 널리 사용되는 표준 기법으로 자리잡았으며, 본 기술 브리핑에서는 이에 대해 다룹니다.

UV-VIS NIR을 통한 특성 분석 - 이론 및 배경

UV-Vis-NIR 분광기

대부분의 분광기 형태와 마찬가지로, UV-Vis-NIR 분광기는 소재와 전자기파 간의 상호작용을 모니터링하지만, 차이점은 가시광선 양쪽 바깥의 파장에 중점을 둔다는 점입니다. 이름에서 알 수 있듯이, 실제로 이러한 파장은 자외선(200~400nm)부터 가시광선 스펙트럼(400~800nm)을 거쳐 NIR(800~2500nm)까지 이를 수 있습니다.

모든 불투명한 소재는 일부 UV 및 NIR 파장 뿐 아니라 특정 가시광선 파장을 흡수, 산란, 반사하여 이로 인해 색깔이 결정됩니다. UV-Vis-NIR 분광기를 사용하여 소재가 흡수, 산란, 반사하는 특정 파장을 확인함으로써 소재의 광학적 특성을 파악할 수 있습니다. 또한 소재의 구조, 구성, 전자적 특성과 같이 소재의 광학적 특성에 영향을 주는 다른 다양한 특성도 파악할 수 있습니다.

UV-Vis-NIR 분광기는 소재에 빛의 특정 파장을 비추고 소재 뒤의 검출기에 도달하는 빛의 강도, 즉 투과율을 기록하는 방식으로 작동합니다. 원래 광선에 비교하여 검출기에 기록된 강도에 손실이 있는 경우에는 시료로 인해 특정 파장의 빛 일부가 흡수, 반사, 산란되었다는 것을 나타냅니다. 이를 일컬어 감쇄라고 합니다.

빛을 반사하지 않는 시료의 경우, 검출기에 도달하지 않는 빛은 시료에 흡수된 것으로 추정할 수 있으므로 투과율이 흡수율에 직접적으로 연관됩니다. 폭넓은 파

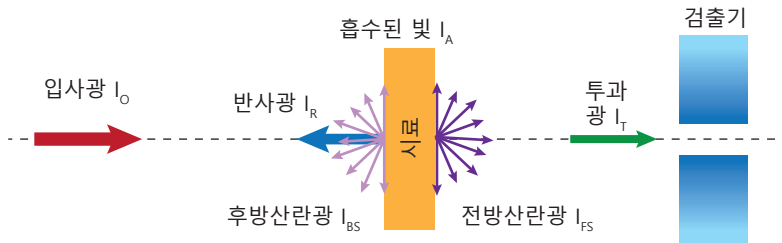


그림 1: UV-Vis-NIR 분광기의 흡수, 반사, 산란, 투과

장에 이러한 기법을 사용하면 흡수 스펙트럼을 파악하여 시료에 가장 효과적으로 흡수되는 빛의 파장을 확인할 수 있습니다.

하지만 필름이나 혼탁한 용액과 같이 빛을 반사하거나 산란할 수 있는 시료의 경우에는 빛의 일부가 흡수되지 않고 반사 또는 산란되므로 이와 같은 추정이 불가능합니다(그림 1 참조). 감쇄는 흡수율과 유사한 방식으로 파장에 따라 달라져 비슷한 스펙트럼을 형성하기 때문에 이는 문제가 되지 않을 수 있습니다. 하지만 많은 경우, 과학자들은 시료가 흡수, 반사, 산란하는 광량을 정확히 알고자 하기 때문에 이러한 각 작용이 감쇄에 미치는 영향을 파악할 수 있어야 합니다.

나노 소재 특성 분석

UV-Vis-NIR 분광기는 얇은 필름부터 오일 세일, DNA까지 다양한 고체 및 액체 소재를 분석하는 데 널리 사용됩니다. 최근에는 금속 나노입자, 양자점과 탄소 나노튜브 등의 반도체 나노 소재, 그래핀 등의 2차원(2D) 소재를 비롯한 다양한 나노 소재 연구에 유용한 기법으로 인

정받았습니다. 액체가 농축 분말보다 분석이 쉬운 경향이 있기 때문에 이러한 나노 소재는 보통 물과 같은 용액에 용해된 형태로 사용됩니다.

다른 소재와 마찬가지로, UV-Vis-NIR 분광기는 나노 소재의 광학적 특성을 분석하는 것 뿐 아니라 나노 소재의 크기, 형태, 안정성과 같이 광학적 특성에 영향을 주는 속성을 분석하는 데도 사용됩니다.. 이와 관련한 광학 분광기인 형광분석기를 통해 나노 소재를 보다 세부적으로 분석할 수 있습니다. 형광분석기는 유사한 원리를 사용하지만 나노 소재에 흡수된 파장을 기록하는 대신 원래 특정 나노 소재가 빛을 흡수한 결과로 방사하는 형광성을 분석합니다.

빛에 존재하는 에너지로 인해 전자의 움직임이 활발해져 에너지 수치가 높아지므로, 나노 소재의 전자로 인해 자외선과 가시광선 파장이 흡수됩니다. 일부 나노 소재의 경우에는 NIR 파장의 경우에도 마찬가지이지만, NIR 파장 또한 구성 요소의 원자들 간 결합부에 진동을 발생시켜 나노 소재의 온도를 상승시킴으로써 흡수될 수 있습니다. 여러 원자 간 결합부에서 각기 다른 NIR 파장을 흡수하기 때문에 나노 소재 구성에 관한 정보를 얻을 수 있습니다.

금속 나노입자

금속 나노입자에서는, 자외선과 가시광선이 소재 표면에서 전자와 분리되어 나노입자에서 자유롭게 이동할 수 있는 수많은 전자와 상호작용합니다. 이러한 표면 전자

는 모두 특정 주파수에서 활성화되어 유사한 주파수의 빛은 흡수하고 다른 주파수의 빛은 산란시키는 국소 표면 플라즈몬 공명(LSPR)이 발생합니다. 이에 따라 금속 나노입자는 빛 흡수가 촉매 작용을 강화하는 광촉매부터 특정 파장에서 빛을 흡수하고 반사할 수 있어 스마트 창문과 터치스크린 디스플레이에 사용되는 투명 전극까지 다양한 응용 분야를 위한 개발이 이루어지고 있습니다.

나노입자 LSPR의 주파수는 나노입자의 구성 성분, 크기, 형태 등 다양한 요인에 따라 달라집니다. 빛의 주파수와 파장은 반비례 관계에 있기 때문에 시료의 나노입자가 흡수하는 빛의 파장을 측정하여 이러한 요인들을 파악할 수 있지만, 이는 나노입자의 광학적 특성을 이미 파악한 경우에만 가능합니다. 이러한 요인들을 조정하여 원하는 광학적 특성을 가진 나노 소재를 만들 수도 있습니다.

금속 나노입자의 흡수 스펙트럼은 종 모양의 곡선과 유사한 형태로, 최대 흡수율 피크(peak)까지 상승합니다(그림 2 참조). 특정 크기의 특정 금속 나노입자의 최대 흡수율이 파악된 경우에는 UV-Vis-NIR 분광기를 사용하여 다른 시료에서 동일한 유형의 금속 나노입자의 크기가 피크의 위치에서 더 크거나 작은지 확인할 수 있습니다. 금속 나노입자가 작을수록 짧은 파장에서 빛을 흡수하기 때문입니다.

UV-Vis-NIR 분광기를 사용하여 금속 나노입자 용액의 다른 다양한 특성도 파악할 수 있습니다. 그 중 하나는 나노입자의 크기 분포입니다. 흡수율 피크가 좁으

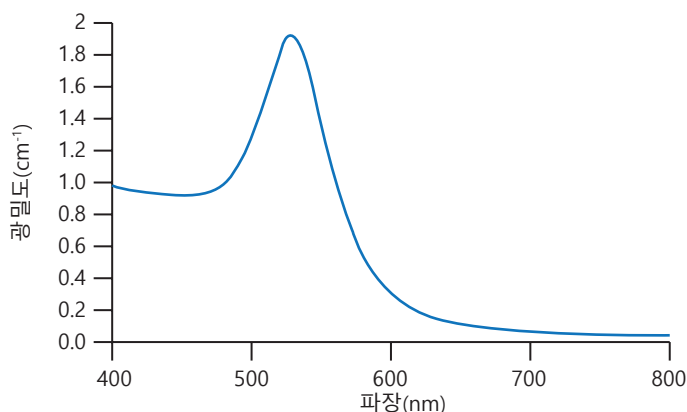


그림 2: 50nm 금 나노스피어의 흡수 스펙트럼

면 용액에 포함된 모든 나노입자의 크기가 비슷해 좁은 범위의 파장을 흡수하기 때문입니다. 피크 범위가 넓으면 크기 범위가 넓다는 것을 의미합니다. 나노입자가 넓은 범위의 파장을 흡수하기 때문입니다.

이를 통해 용액에 포함된 나노입자의 농도를 파악할 수 있습니다. 농도가 높을수록 나노입자가 많이 함유되어 있어 더 많은 빛을 흡수하고 피크가 커지기 때문입니다. 또한 나노입자 집적도를 확인할 수 있습니다. 집적 상태에서는 특정 나노입자의 수가 감소하므로 피크가 낮고 넓어지기 때문입니다(그림 3 참조). 마지막으로, 나노입자 표면에 결합된 분자가 있는지 확인할 수 있습니다. 결합된 분자가 있는 경우 LSPR이 변화하여 흡수되는 파장도 달라지므로 금속 나노입자가 결합된 분자의 센서 역할을 하기 때문입니다.

연구자들은 크기에 따라 색깔이 달라지는 순금과 순은의 나노입자부터 광촉매로 개발되고 있는 복잡한

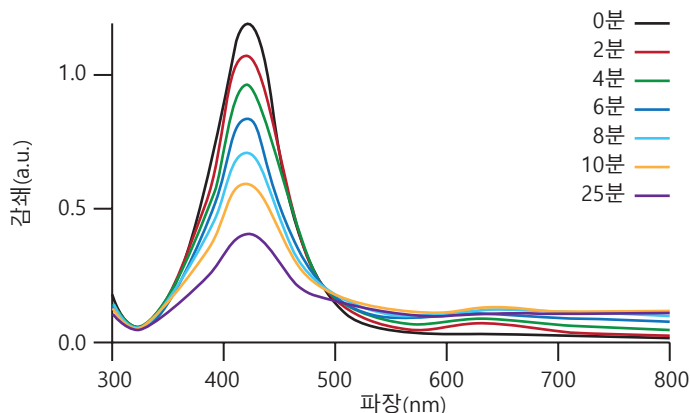


그림 3: 은 나노입자에 소금 농축액을 넣어 골고루 분산된 상태에서 집적된 상태로 전환되는 과정의 흡수 스펙트럼

철 및 티타늄 개반 나노입자까지 다양한 금속 소재로부터 금속 나노입자를 합성하고 있습니다. 하지만 이러한 나노입자는 금속의 성질을 가지고 있어 LSPR를 통해 빛을 흡수합니다.

반도체 나노 소재

하지만 금속이 함유된 다른 나노 소재는 금속이 아닌 반도체로 작용합니다. 여기에는 셀렌화 카드뮴과 황산아연 등의 소재로 만든 양자점으로 알려진 반도체 나노크리스탈과 원자 한 겹으로 구성된 이황화 텅스텐과 같은 2D 소재가 포함됩니다. 이러한 소재도 전자가 활성화되어 에너지 레벨이 높아짐으로써 빛을 흡수하지만, 그 과정에서 LSPR이 발생하지 않기 때문에 원리가 다릅니다.

반도체 소재의 전자가 수용할 수 있는 에너지 레벨에는, 낮은 원자가 띠(valence band)를 형성하는 레벨과 높은 전도대(conduction band)를 형성하는 레벨 사이

에 큰 격차가 있습니다. 이를 띠 간격(band gap)이라고 합니다. 빛의 파장이 짧을수록 많은 에너지를 보유하므로, 특정 지점 미만의 파장에서는 반도체 소재의 전자에 이러한 격차를 뛰어넘을 만한 에너지가 주어져 원자가 띠에서 전도대로 이동할 수 있습니다.

UV-Vis-NIR 분광기는 여러 파장에서 빛의 흡수율을 모니터링하여 파장이 전자를 원자가 띠에서 전도대로 이동할 수 있을 만한 에너지를 주는 지점을 확인할 수 있습니다. 이 지점은 흡수율 스펙트럼에서 명확한 피크로 나타나며, 이를 엑시톤 피크(exciton peak)라고 합니다(그림 4 참조). 띠 간격이 클수록 전자를 활성화하는데 많은 에너지가 필요하므로, 엑시톤 피크의 파장을 사용하여 띠 간격의 크기를 파악할 수 있습니다. 기존 태양 전지의 실리콘 대신 사용할 반도체 나노입자 등을 개발할 때 이러한 정보를 유용하게 사용할 수 있습니다.

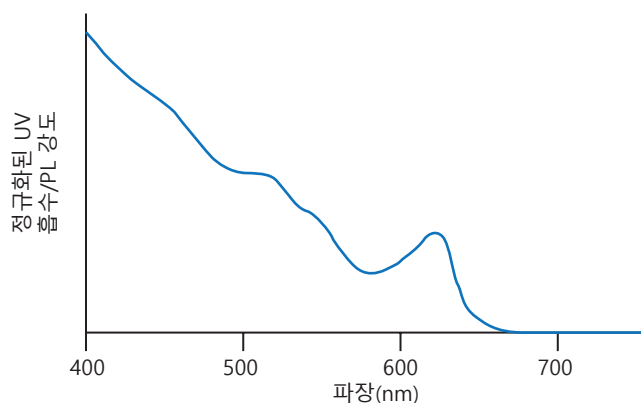


그림 4: 셀렌화 카드뮴 양자점의 흡수 스펙트럼

양자점의 경우, 띠 간격의 크기는 양자점의 크기에 따라 달라집니다. 양자점의 크기는 보통 2nm~10nm이며, 크기가 작을수록 띠 간격이 큼니다. 따라서 점이 작을수록 짧은 파장의 빛을 흡수하므로 UV-Vis-NIR 분광기를 사용하여 크기를 파악할 수 있습니다. 금속 나노입자의 경우, UV-Vis-NIR 분광기를 사용하여 양자점 시료의 크기 분포 뿐 아니라 밀도, 집적 상태, 결합된 분자의 존재 여부도 확인할 수 있습니다.

원자점의 경우, 전도대로의 여자(excitation)는 불안정하며 전자가 빠르게 원자가 띠로 다시 떨어지며 잔여 에너지를 광자로 방출합니다. 따라서 양자점이 형광성을 띠고 방출하는 파장은 전도대의 크기와 물리적 크기에 따라 달라지지만, 형광성은 항상 여자 빛보다 긴 파장(낮은 에너지)에서 존재합니다. 전자는 우선 진동하면서 에너지를 잃고 전도대를 구성하는 다양한 에너지 레벨에 걸쳐 떨어지다가 광자를 방출하면서 띠 간격을 뛰어넘기 때문입니다. 따라서 이미 일부 여자 에너지가 손실된 상태에서 형광을 발하는 것입니다.

양자점은 크기에 따라 다른 색상의 빛을 발하기 때문에 다양한 영상 및 디스플레이 응용 분야에서 개발이 이루어지고 있습니다. 양자점이 발하는 빛의 파장으로 광학적 특성에 관한 세부적인 정보를 얻을 수 있으며 크기와 띠 간격을 확인할 수 있기 때문에 형광 분석법으로도 분석할 수 있습니다.

탄소 기반 나노 소재

탄소 나노튜브, 그래핀과 같은 탄소 기반 나노 소재는 빛을 흡수하기보다는 산란 및 반사하는 경향이 크기 때문에 UV-Vis-NIR 분광기로 분석하기가 좀더 복잡합니다. 하지만 첨단 UV-Vis-NIR 분광 광도계의 주변기기를 사용하여 빛의 흡수, 산란, 반사를 구분함으로써(문제와 해결 방안 참조), 광학적 특성을 연구할 수 있습니다.

기타 특성 분석 기법

UV-Vis-NIR 분광기를 사용하여 나노 소재의 다양한 특성을 분석할 수 있지만, 연구자들은 나노 소재의 광학적 특성을 분석하는 데는 UV-Vis-NIR 분광기를 사용하고 특히 새로운 나노 소재의 경우 크기와 같은 특성을 파악하는 데는 다른 기법을 사용하는 경우가 많습니다. 그 이유 중 하나는, UV-Vis-NIR 분광기가 흡수 스펙트럼을 알려진 크기의 동일한 나노입자 스펙트럼과 비교하는 방식으로만 크기와 집적 상태와 같은 특성을 파악할 수 있기 때문입니다.

투과 전자현미경(TEM)과 같은 기법을 사용하면 해당 나노입자에 대해 아무런 정보가 없어도 크기를 파악할 수 있습니다. 하지만 TEM은 시료 준비 과정이 간단하고 완전한 비파괴방식인 UV-Vis-NIR 분광기보다 사용법이 복잡합니다.

TEM 이외에도, UV-Vis-NIR 분광기를 유도결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS)와 결합하여 나노입자의 원소 조성을 파악하기도 합니다. ICP-MS는 전기를 띠는

플라즈마를 사용하여 시료의 나노입자를 구성 원자로 분해한 다음 질량 분석기로 식별하는 방식으로 작동하며, 개별 나노입자를 분석하기에 충분한 민감도를 자랑합니다(자세한 내용은 관련 논문 *Nanoparticle Analysis Using the Sensitivity of ICP-MS*(ICP-MS의 민감도를 사용한 나노입자 분석) 참조).

UV-VIS NIR을 통한 특성 분석 – 실제

UV-Vis-NIR 분광 광도계

표준 UV-Vis-NIR 분광 광도계는 광원, 단색화 장치 또는 광원에서 발생하는 넓은 범위의 파장에서 단일 파장을 분리하기 위한 회절 격자, 시료 장착부에 고정된 시료의 방향으로 광선을 유도하는 광학 장치로 구성됩니다(그림 5 참조).

일반적으로 필요한 모든 파장을 분석하기 위해 여러 개의 광원이 사용됩니다. 중수소 램프를 사용하여 자외선 파장을 생성할 수 있으며, 텅스텐 또는 할로겐 램프를 사용하여 가시광선 파장을 생성할 수 있습니다. 이러한 램프들은 점차 더 오래 가고 모든 파장을 생성할 수 있는 크세논 램프로 교체되고 있는 추세입니다.

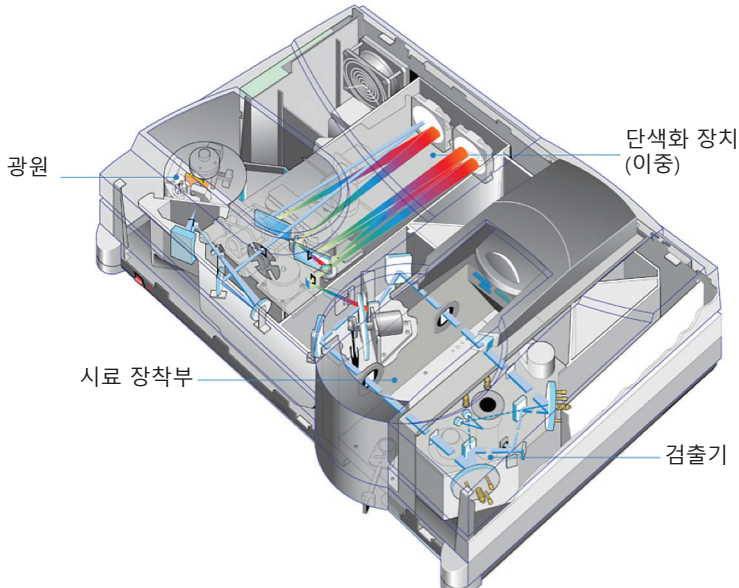


그림 5: UV-Vis-NIR 분광 광도계 구성도

다양한 파장 범위를 연구하기 위해 다양한 장치가 개발되고 있습니다. 약 200nm~900nm의 자외선과 가시광선만을 연구하는 이들도 있지만 NIR까지 연구하는 사람들도 있습니다. 예를 들어 Agilent에서는 Cary 브랜드를 통해 모두 자외선 파장에서 시작하지만 가시광선 파장을 약간 넘어선 900nm부터 NIR 범위 깊숙이까지 확장된 3300nm까지 파장 확장 범위가 다양한 분광 광도계를 만듭니다.

검출기는 인듐 갈륨 비화물(InGaAs)과 같은 반도체 소재를 사용하여 검출기에 도달하는 빛을 전류로 변환하며, 전류의 크기는 빛의 강도에 비례합니다.

광학적 설계

광원에서 나오는 광선은 보통 분리되어 두 경로를 따라 보내져 기준 신호를 생성합니다(그림 5 참조). 이는 투명한 섹션과 거울 섹션이 있는 회전 디스크가 광선을 시료로 바로 전달하는 작용과 광선을 반사하여 다른 경로를 따라 검출기에 도달하도록 하는 작용을 번갈아 반복함으로써 이루어집니다. 이러한 이중 광선 방식은 시간 경과, 그리고 온도 또는 기타 환경 조건의 변화에 따른 광원 강도의 변화를 고려합니다. 이는 시료와 상호작용하는 광선의 기준 광선에서 발생하는 신호를 빼는 방식으로 계산할 수 있습니다. 이러한 방식을 사용하는 분광 광도기를 이중광선 분광 광도기라고 합니다.

나노 소재는 보통 100 μ L~3.5mL의 양을 용액에 용해하여 유리 또는 석영 큐벳에 담은 상태에서 분석합니

다. 하지만 이러한 경우 용액과 큐벳이 빛의 특정 파장을 흡수한다는 문제가 발생하므로 나노 소재의 흡수 스펙트럼을 만들 때 이를 고려해야 합니다. 첨단 분광 광도계에서는 먼저 시료 없이 용액과 큐벳의 기준 측정치를 파악한 다음 시료 측정치에서 기준 측정치를 빼는 방식으로 계산됩니다.

시료 취급

큐벳과 용액은 모두 특정 파장 미만으로 내려가면 용액이나 큐벳이 모든 빛을 흡수하기 때문에 시료의 흡수율을 평가할 수 없게 되는 흡수 차단 파장이 있기 때문에 큐벳과 용액의 선정이 중요합니다. 물의 경우, 흡수 차단 파장이 180nm이므로 가장 짧은 자외선 파장을 제외한 모든 파장이 통과되지만 아세톤의 경우에는 329nm로, 가시광선 파장에 가까워 문제가 될 수 있습니다. 이와 마찬가지로, 유리의 흡수 차단 파장은 약 300nm인 반면 석영은 160nm으로, 자외선 파장을 흡수하는 나노 소재 연구에는 석영 큐벳이 더 적합합니다.

물론 많은 소재는 자외선, 가시광선, 근적외선 파장에서 빛을 흡수하기만 하는 것이 아니라 반사하고 산란하기 때문에 투과율과 흡수율 계산에 영향을 줍니다. 물에 부유하는 나노 소재는 빛 산란에 매우 효과적인 반면 나노입자의 크기가 작을수록 산란이 적어지기 때문에 이는 나노 소재 연구에 매우 중요할 수 있습니다.

다행히 UV-Vis-NIR 분광 광도계에는 정반사 및 난반사 장치와 같은 다양한 주변기기가 제공되어 반사 및

산란의 정도를 파악할 수 있습니다. 이러한 주변기기를 사용하여 시료의 흡수율을 더욱 정확하게 측정할 수 있지만 반사 및 산란의 정도 또한 그 자체로 얇은 필름을 분석할 때나 스마트 창문을 위한 소재를 개발할 때 유용한 정보가 될 수 있습니다. 이러한 주변기기에 대한 자세한 내용은 *나노 소재 특성 분석의 일반적인 당면 과제* 장에서 다룹니다.

사례 연구 1: 흑연 탄소 질화물을 사용한 물 분해 (Dong-Liang Peng, 샤먼 대학교, 중국)

드디어 전기차가 내연기관 자동차에 도전장을 내밀고 있지만, 그렇다고 해서 연구자들이 전기차의 성능 개선을 위한 노력을 멈춘 것은 아닙니다. 한 가지 방법은 더 많은 전하를 저장할 수 있는 보다 효과적인 배터리를 개발하여 전기차가 충전하기 전까지 더 많이 달릴 수 있도록 하는 것입니다. 또 다른 방법은 언젠가 배터리 대신 사용될 수소와 같은 청정 연료에서 전기를 발전하는 연료 전지를 개발하는 것입니다.

새로운 나노 소재는 이러한 방안에 핵심적인 역할을 하며, 샤먼 대학교 소재공학과 Dong-Liang Peng 교수와 같은 연구자들은 이러한 나노 소재를 개발하고 UV-Vis-NIR 분광기와 같은 기법을 통해 특성을 분석하고 있습니다.

연료 전지를 위한 수소를 생산하는 가장 친환경적인 방법은 물을 분해하는 것입니다. 물에 전류를 통과시키는 전기 분해로 물을 분해할 수 있지만 이보다 친환경적인 방법은 햇빛만으로 물을 분해할 수 있는 광촉매를 사용하는 것입니다. 수소 생성을 위한 광촉매로서의 큰 잠재력을 보여준 나노 소재는 반도체인 흑연 탄소 질화물($g-C_3N_4$)입니다.

햇빛이 $g-C_3N_4$ 에 닿으면 이 소재의 전자가 활성화되어 전도대에 도달함으로써 물 분해를 위한 에너지를 제공할 수 있습니다. 문제는 활성화된 전자가 물을 분해할 기회를 얻기도 전에 빠르게 원자가 띠로 다시 떨어지는 경향이 있다는 점입니다. 따라서

Peng 교수 연구팀은 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 다른 나노 소재와 결합하여 이를 방지하는 실험을 진행해 왔습니다.

최근 연구에서는 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 전이 금속 이산화 물질로 알려진 2차원 소재 유형인 이셀렌화 몰리브덴 (MoSe_2)과 결합을 시도했습니다. 이들은 TEM, 에너지 분산 X선 분광법, UV-Vis 분광기를 포함한 다양한 기법을 사용하여 이 나노 복합소재의 특성을 분석했습니다.

UV-Vis 분광기를 사용하여 이 나노 복합소재의 띠 간격이 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 동일하여 물을 분해할 수 있지만 420nm를 초과하는 파장, 즉 가시광선 스펙트럼을 훨씬 효과적으로 흡수한다는 사실을 알 수 있었습니다. 따라서 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 단독으로 사용하는 경우보다 물에서 수소를 훨씬 빠르게 생성할 수 있어 훨씬 효과적인 광촉매임이 검증되었습니다.

Zeng D, Wu P, Ong W-J, *et al.* Construction of network-like and flower-like 2H-MoSe₂ nanostructures coupled with porous $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for noble-metal-free photocatalytic H₂ evolution under visible light. *Appl Catal, B* 2018;233:26–34. (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.102>)

사례 연구 2: 산화구리 나노입자의 광학적 특성 (Kathryn Knowles, 로체스터 대학교, 미국)

성분 구성, 크기, 형태, 전자적 특성 등 다양한 요인이 나노 소재의 광학적 특성에 영향을 줄 수 있습니다. 최근 로체스터 대학교 Kathryn Knowles는 동료들과 함께 UV-Vis-NIR 분광기를 사용하여 적어도 금속 나노입자의 경우 표면 산화 상태도 이러한 요인이 될 수 있다는 사실을 증명했습니다.

Knowles 연구팀은 다양한 유기 작용에 효과적인 광촉매로 알려진 산화구리(II)(Cu_2O) 나노입자를 연구했습니다. 여기에는 이산화탄소를 연료와 같은 유용한 제품으로 변환하는 첫 번째 단계인 이산화탄소를 일산화탄소로 탈산소화하는 작업이 포함되었습니다. 금속 구리 나노입자도 효과적인 광촉매로 사용할 수 있지만 빛이 LSPR을 통해 흡수되기 때문에 다른 방식으로 작용합니다. 이와 반대로, Cu_2O 나노입자는 반도체이며 LSPR이 함유되어 있지 않습니다.

하지만 구리 나노입자와 Cu_2O 나노입자는 산화 및 탈산소화를 거쳐 각각 Cu_2O 나노입자와 구리 나노입자로 변형될 수 있습니다. 이 과정에서 순수한 구리 코어가 Cu_2O 층으로 덮인 나노입자와 같은 하이브리드 버전도 생성됩니다. Knowles 연구팀은 산화 및 탈산소화 과정에서 LSPR에 어떤 현상이 일어나는지에 주목했습니다.

따라서 여러 가지 형태의 구리 나노입자를 합성하고 UV-Vis-NIR 분광기로 광학적 특성을 분석했습니다. 이를 위해 Cu_2O 나노입자를 합성한 다음 질소에 노출시켜 표면에서 산화된 모든 구리 성분을 제

거하고 구리 나노입자를 합성한 다음 공기에 노출시켜 구리 성분이 산화된 Cu_2O 표면 층을 형성했습니다.

Cu_2O 나노입자 표면에서 산화된 모든 구리 성분을 제거함으로써 표면이 산화되지 않은 구리로 덮이게 되어 LSPR이 형성되었습니다. 이 LSPR은 금속 구리 나노입자의 LSPR과 유사한 파장에서 빛을 흡수했습니다. Cu_2O 와 산화된 구리 성분으로 덮인 구리 나노입자에도 LSPR이 있지만 이 LSPR은 금속 구리 나노입자의 LSPR보다 길고 에너지가 낮은 파장을 흡수했습니다.

이를 통해 구리 나노입자의 표면 산화 상태가 광학적 특성에 강력한 영향을 미쳐 광학적 및 촉매 특성을 조정하는 새로운 방식으로 사용될 가능성이 있다는 것을 알 수 있습니다.

Tariq M, Koch MD, Andrews JW and Knowles KE. Correlation between surface chemistry and optical properties in colloidal Cu_2O nanoparticles. *J Phys Chem C* 2020;**124**:4810–4819. (<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10753>)

사례 연구 3: 투명 전극을 위한 반도체 나노입자 (Enrico Della Gaspera, RMIT 대학교, 호주)

일반적으로 금속이 포함된 나노 소재는 금속과 같이 작용하며 LSPR이 있거나, 반도체와 같이 작용하여 LSPR이 없거나 둘 중 하나입니다. 하지만 과학자들은 갈륨, 란타넘과 같은 요소가 포함된 금속 성분이 있는 나노입자를 주입하여 반도체와 같이 작용하면서도 LSPR이 있는 금속 함유 나노입자를 개발하는데 성공했습니다. 이 나노입자는 가시광선 파장이 아니라 근적외선 파장에서 빛을 흡수합니다.

RMIT 대학교의 Enrico Della Gaspera 연구팀은 차세대 투명 전극으로서 이러한 나노입자를 개발하고 있습니다. 현재 투명 전극은 터치스크린 디스플레이에 주로 사용되고 있지만 스마트 창문과 태양 전지에도 사용됩니다. 인듐 주석 산화물은 터치스크린의 투명 전극에 가장 널리 사용되는 소재이지만 비용이 더 적게 들고 인듐보다 다양한 요소를 사용하는 대체 소재를 개발하기 위한 노력이 계속되고 있습니다.

이러한 소재는 당연히 전도성이 있으며 가시광선에 투명해야 하지만 스마트 창문과 같은 응용 분야의 경우 근적외선 파장에서 빛을 반사하거나 흡수해야 합니다. 따라서 근적외선 파장과 상호작용하는 LSPR을 통해 반도체 나노입자를 개발하는 데 이목이 집중되고 있습니다.

Della Gaspera 연구팀은 갈륨을 주입한 산화아연(ZnO) 나노크리스탈, 란타넘을 주입한 주석산염 바륨(BaSnO_3) 나노크리스탈, 불소를 주입한 산화주석(SnO_2) 나노크리스탈를 비롯한 다양한 나노입자를

개발했습니다. 주입 물질이 나노크리스탈을 구성하는 요소와 결합한 다음 남은 전자를 남기기 때문에 주입을 통해 나노크리스탈에 LSPR이 생성됩니다. 이렇게 남은 전자들이 LSPR을 형성합니다.

Della Gaspera 연구팀은 나노크리스탈을 합성한 다음 UV-Vis-NIR 분광기를 사용하여 광학적 특성을 분석합니다. 예를 들어 불소 주입 SnO_2 나노크리스탈의 경우 UV-Vis-NIR 분광기를 사용하여 띠 간격으로 인해 약 275nm 파장에서 흡수 피크가 발생하며, 약 1000nm를 초과하는 근적외선 파장에서 빛을 흡수하는 LSPR이 존재함을 확인했습니다. 또한 아무것도 주입하지 않은 SnO_2 나노크리스탈에는 이 LSPR이 존재하지 않으며 불소 주입량을 늘릴수록 강도가 증가함을 확인했습니다.

Kendall O, Wainer P, Barrow S, *et al.* Fluorine-doped tin oxide colloidal nanocrystals. *Nanomaterials* 2020;10:863. (<https://doi.org/10.3390/nano10050863>)

나노 소재 특성 분석의 일반적인 당면 과제 반사 및 산란

UV-Vis-NIR 분광기의 표준 작동 방식은 여러 파장에서의 감쇄율, 즉 빛이 나노 소재 시료를 통과하여 시료 뒤에 있는 검출기에 도달하지 못하도록 하는 흡수, 반사, 산란의 조합을 파악하는 것입니다(그림 1 참조). 하지만 과학자들은 나노 소재의 광학적 특성을 전체적으로 파악하기 위해 흡수, 반사 산란의 구체적인 영향을 구분하기를 원합니다. 게다가 반사와 산란은 다양한 형태로 나타나기 때문에 문제가 더욱 복잡해집니다(그림 6 참조). 거울과 같이 표면이 편평하고 빛나는 소재에서는 정반사 현상이 일어나 광선이 표면에 닿는 것과 동일한 각도로 반사됩니다. 종이와 같이 표면이 거친 소재에서는 확산 산란이 발생하여 빛이 여러 각도로 반사됩니다. 또한, 윤이 나는 자동차



그림 6: 반사, 산란, 투과의 다양한 형태

표면에서와 같은 광택 산란은 빛이 확산 산란의 경우보다 좁은 범위의 각도로 반사됩니다.

빛이 소재 표면에 도달하여 반사되거나 산란되는 경우 이러한 반사 및 산란이 발생하지만, 빛이 여기저기 돌아다니다가 소재를 떠날 때에도 산란이 발생합니다. 나노 소재 시료가 특정 파장에서 투명한 경우에는 빛이 전혀 산란하지 않고 그대로 통과하여 검출기에 도달합니다. 이러한 경우에도 빛이 시료에 닿아 발생하는 굴절의 속도가 공기에서 발생하는 굴절의 속도와는 다르기 때문에 빛이 시료를 떠나는 각도는 시료에 들어오는 각도와 다릅니다.

나뭇잎과 같이 특정 파장에서 투명한 것이 아니라 반투명한 소재의 경우, 빛이 소재를 통과하며 산란각의 범위가 넓습니다. 이를 산란 투과(scattered transmission)라고 하며 이 경우 빛의 일부가 검출기에서 산란됩니다. 빛이 좁은 범위의 각도로 나타나는 부분 산란 투과도 있습니다.

정반사 장치 및 난반사 장치

UV-Vis-NIR 분광 광도계에는 반사광과 산란광을 측정하기 위한 다양한 주변기기가 제공됩니다. 이러한 주변기기를 사용하려면 시료 장착부에 설치해야 합니다. 정반사 장치는 시료 앞에 위치하며 들어오는 빛의 각도를 조정할 수 있도록 설계됩니다(그림 7 참조). 이를 통해 반사되는 빛을 모으고 거울 장치를 사용하여 시료 주변의 빛을 검출기 방향으로 유도합니다.

난반사 장치에는 적분구 안에 자체적인 검출기가 있어 난반사, 정반사, 산란 투과를 감지할 수 있습니다(

그림 8 참조). 적분구는 내부 코팅이 빛을 반사하여 들어오는 빛이 내부 표면의 검출기에 도달할 때까지 계속해서 반사되는 구 형태의 장치입니다.

시료와 적분구는 다양한 방식의 배치를 통해 다양한 형태의 반사와 산란을 감지할 수 있습니다(그림 9). 정반사와 난반사를 감지하기 위해, 시료를 적분구 측면의 구멍에 기대어 빛이 들어오는 두 번째 구멍 반대편에 배치하여 빛이 시료에 도달하도록 합니다. 이렇게 하면 시료에서 반사되고 후방 산란되는 모든 빛이 검출기를 향합니다.

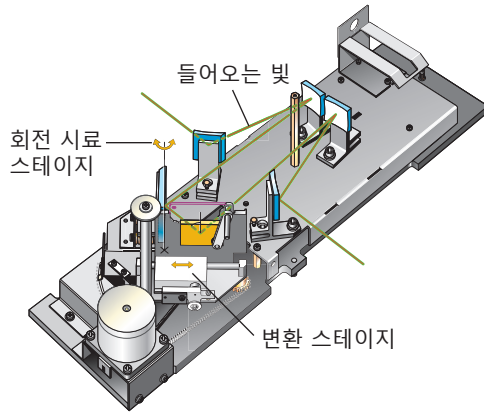


그림 7: 정반사 장치

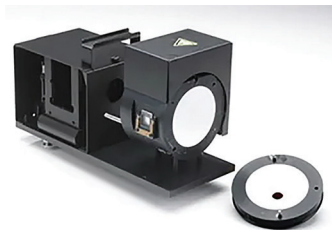
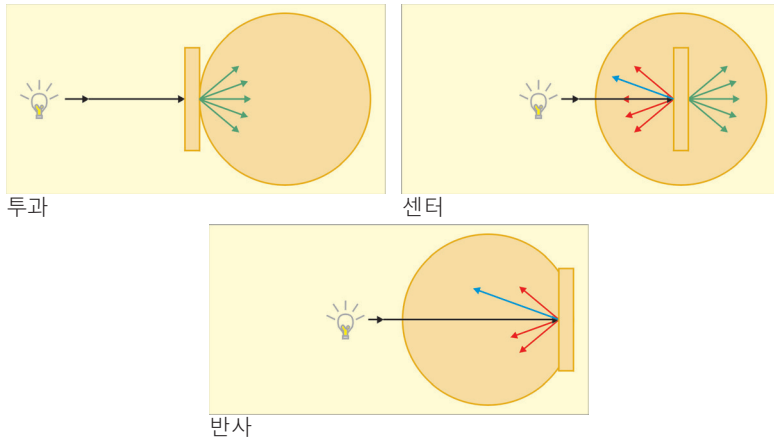


그림 8: 난반사 장치의 적분구와 하단의 검출기

직접 투과와 산란 투과를 감지하기 위해 시료는 적분구 앞에 구멍을 가리도록 배치됩니다. 이렇게 하면 투과되고 정방 산란되는 모든 빛이 구멍을 통해 적분구에



투과광과 반사광을 보여주는 개략도. R(빨간색), 반사광(파란색) 및 T(녹색)을 사용합니다.

그림 9: 반사 및 산란 측정을 위한 다양한 시료 및 적분구 배치

도달하여 검출기 방향으로 향하게 됩니다. 또는 시료를 적분구 중심에 배치하고 빛이 구멍을 통해 들어오도록 할 수 있습니다. 이 경우에는 시료를 통해 반사, 산란, 투과되는 모든 빛이 검출기를 향하게 됩니다.

범용 측정 분광 광도계

Agilent에서는 첨단 기술을 활용하여 다양한 측정 유형을 아우르는 새로운 시스템을 개발했습니다. 범용측정 분광 광도계(UMS)라고 하는 단일 시스템으로, 반사, 산란, 투과되는 빛을 구분할 수 있습니다. 시료 장착부 중심에 시료를 배치하고 시료 주변으로 자유롭게 이동할 수 있는 검출기를 사용하여 모든 각도로 반사 또는 산란되는 빛을 자동으로 측정할 수 있습니다(그림 9 참조).

UMS는 여러 가지 유형의 측정을 수행함으로써 대부분의 경우 다른 모든 주변기기를 대신할 수 있습니다. 단일 주변기기를 사용할 수 있어 편리할 뿐만 아니라, 시료가 같은 위치를 유지하므로 항상 시료의 같은 지점을 통해 측정이 이루어지므로 오류가 최소화됩니다. 하지만 넓은 범위에서 산란광을 집광하려면 난반사 장치를 사용하는 것이 좋습니다.

집광의 각도를 제어하기 위해, UMS는 모든 확산 산란과 산란 투과를 동시에 측정하는 것이 아니라 각 특정 각도로 반사되는 광량을 정확히 기록하여 시료의 광학적 특성에 대한 더 많은 정보를 제공할 수 있습니다. 유리위에 쌓인 나노입자 또는 얇은 필름과 같은 고체 시료를 분석하

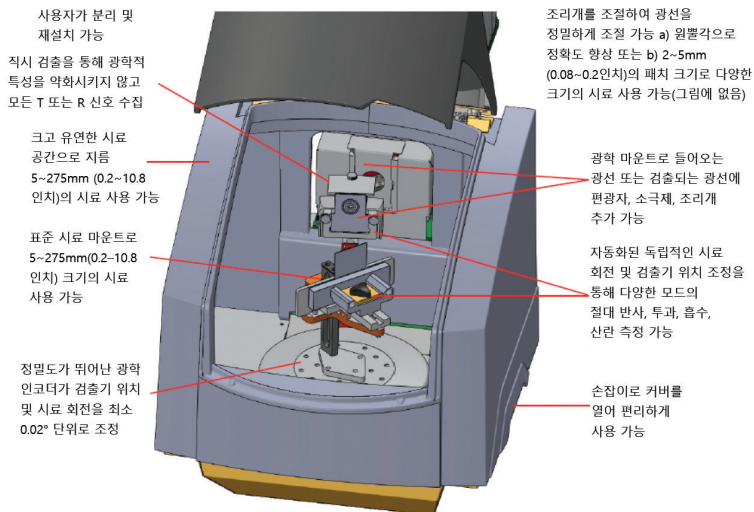


그림 10: Agilent의 Cary 7000 UMS

는 데 적합하지만 액체 상태의 용액에 용해된 나노입자의 확산을 분석하는 데 일반적으로 사용되지는 않습니다.

사용되는 주변기기의 유형과 활용 방식은 분석할 광학적 특성에 따라 달라집니다. 기존 방식에서는 반사, 산란, 투과, 흡수 각각의 영향을 파악하려면 다양한 정 반사 장치와 난반사 장치를 사용하고 시료를 적분구 앞과 뒤 모두에 배치해야 합니다. 하지만 UMS 하나로 이 모두가 가능합니다. 확산 및 투과 산란에 관한 각도 정보가 필요하지 않은 경우에는 적분구 안에 시료를 배치하여 한 번의 집광으로 반사, 산란, 투과되는 모든 빛을 측정하여 흡수율을 정확히 파악할 수 있습니다.

나노 소재 연구의 미래

나노 소재 연구

UV-Vis-NIR 분광기는 연구자들이 새롭게 개발되는 나노 소재 특성 분석에 사용하는 다양한 분석 기법의 중요한 구성요소로 자리잡았습니다. UV-Vis-NIR 분광기는 나노 소재의 광학적 특성을 분석하는 데 유용할 뿐 아니라 소재와 빛 간의 상호작용을 통해 소재에 관한 세부적인 정보를 파악할 수 있습니다. TEM이나 ICP-MS와 같이 널리 사용되는 다른 특성 분석 기법과 달리 UV-Vis-NIR 분광기는 완전한 비파괴적 방식으로, 나노 소재를 파괴하거나 어떤 방식으로든 변형하지 않고 분석할 수 있습니다.

따라서 UV-Vis-NIR 분광기는 가장 흥미롭고 활발한 나노 소재 연구 분야에서 핵심적인 역할을 하고 있습니다. 이러한 분야로는 그래핀과 같은 다양한 2D 소재 및 이황화 텅스텐과 같은 전이 금속 이산화 물질의 스택 또는 헤테로 구조를 만드는 일이 포함됩니다. 그래핀 레이어 스택은 흑연이 되고 이황화 텅스텐 레이어 스택은 이황화 텅스텐 덩어리가 되지만 그래핀과 이황화 텅스텐 레이어로 구성된 스택은 자연적으로 존재하지 않으므로 새롭고 흥미로운 특성을 가지고 있습니다.

여기에는 페로브스카이트라고 하는 광물의 나노크리스탈이 포함되는데, 페로브스카이트는 유기 양이온, 무기 양이온, 요오드화물, 브롬화물, 염화물 등의 할로겐 음이온으로 구성된 소재를 일컫는 말입니다. 일부 페로브스카이트는 빛을 매우 효과적으로 흡수하고 발산하는 것으로 나타나 태양 전지와 발광 다이오드에 활용하는

방안이 연구되고 있습니다. 또한 기존 태양 전지의 기본 구조로 사용되는 실리콘과는 달리 페로브스카이트 나노 크리스탈은 용액으로 처리할 수 있어 프린팅을 통해 매우 적은 비용으로 태양 전지를 만들 수 있습니다.

페로브스카이트 나노크리스탈과 같이, 휴대폰 등의 전자 기기에 사용되는 광촉매, 광검출기, 광학 센서 등 광학적 특성을 활용하는 응용 분야를 위해 다양한 나노 소재가 개발되고 있습니다. 하지만 새로운 배터리 소재와 스핀트로닉스와 같은 새로운 형태의 컴퓨팅을 위한 소재를 비롯한 다양한 다른 응용 분야에서도 나노 소재가 개발되고 있습니다. 이러한 경우 연구자들은 새로운 나노 소재의 광학적 특성을 비롯한 다양한 특성을 완전히 분석하고자 합니다.

UV-Vis-NIR 분광기의 발전

이러한 관점에서 UV-Vis-NIR 분광기 기술의 발전은 많은 도움이 되고 있습니다. 크세논 광원, 회절 격자, 검출기의 발전으로 인해 UV-Vis NIR 분광기 기술의 감도가 향상되고 더욱 다양한 용도로 사용할 수 있게 되었습니다. 광원은 더욱 폭넓은 파장을 생성하며, 격자 기술은 더욱 작은 크기로 보다 효과적인 파장 선별 기능을 제공하고, 검출기는 더욱 폭넓은 범위를 감지할 수 있습니다. 또한 이러한 발전을 통해 소유 비용이 낮아지고 있습니다. 예를 들어 첨단 크세논 광원이 이전 버전보다 견고해져 수명이 연장되었습니다.

감도를 향상하고 보다 다양한 용도로 사용할 수 있는 것 외에도, 제조사들은 UV-Vis-NIR 분광 광도계의 분석 프로세스를 최대한 자동화하여 더욱 사용하기 쉽도록 만들 방안을 모색하고 있습니다. 버튼을 누르기만 하면 시료에 대한 필요한 모든 광학적 정보가 정확하고 신뢰성 있게 제공되는 것을 목표로 하고 있습니다.

UMS는 한 번의 자동화된 작동으로 수많은 개별 측정이 이루어져 여러 파장에서 시료의 투과, 반사, 산란을 구분하고 파악하는 것을 목표로 발전해가고 있습니다. 최신 제품에 제공되는 데이터 분석 소프트웨어는 여러 파장의 투과, 반사, 산란에 대해 생성되는 데이터를 바탕으로 흡수 스펙트럼을 자동으로 계산하고 파악할 수 있습니다.

개발되는 나노 소재와 잠재적인 응용 분야의 범위가 계속해서 확대됨에 따라, 이러한 기술 발달을 통해 UV-Vis-NIR 분광기는 나노 소재 특성 분석에 필수적인 기법으로서의 위치를 유지할 것입니다. 하지만 겉으로 드러나지는 않을 수 있습니다.

추가 정보

C&EN webinar. Advancing Nanomaterial Research with Optical Spectroscopy. Focus - Wet Chemical Synthesis of Semiconductor Nanomaterials. https://connect.acspubs.org/CENWebinar_Agilent_6_16_20?partnerref=Agilent

Mourdikoudis S, Pallares RM and Thanh NTK. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale* 2018;10:12871. (<https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>)

Nair AK, Mayeen A, Shaji LK, *et al.* Optical Characterization of Nanomaterials. In: *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies*. Edited by Bhagyaraj SM, Oluwafemi OS, Kalarikkal N and Thomas S. Duxford: Woodhead Publishing, 2018. (<https://www.sciencedirect.com/book/9780081019733/characterization-of-nanomaterials>)

