







2017년 8월 박사학위 논문

양자점을 이용한 폭발물 탐지

조선대학교 대학원

화 학 과

김 범 석



양자점을 이용한 폭발물 탐지

Detection of Explosives Based on Quantum dots

2017년 8월 25일

조선대학교 대학원

화 학 과

김 범 석





양자점을 이용한 폭발물 탐지

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학박사학위신청 논문으로 제출함.

2017년 4월

조선대학교 대학원

화 학 과

김 범 석





김범석의 박사학위논문을 인준함

위원장		조선대학교	교수	이 범 규 (인)
위	원	조선대학교	교수	고 문 주 (인)
위	원	조선대학교	교수	손 홍 래 (인)
위	원	조선대학교	교수	김 호 중 (인)
위	원	세한대학교	교수	고 영 춘 (인)

2017년 6월

조선대학교 대학원





LIST

Abstract

- I. Introduction.....
- III. Conclusion.....
- IV. References.....









표 목차

Table 1 폭발물질에 대한 CdSe 양자점과 Si 양자점의 Stern-Volmer 상수 비교표





그림 목차

- Figure 1 각종 폭발물의 주원료인 대표적인 폭약 종류 3가지
- Figure 2 펜팁티센(pentiptycene) 고분자 화합물의 구조
- Figure 3 폴리메탈롤 화학센서:(a) 실리콘 나노선, (b) 실리콘 나노집게
- Figure 4 폭발물질이 잔존하는 손자국으로부터 폴리메탈롤(polymetallole) 소광현상을 이용한 폭발물질 감지
- Figure 5 각종 유기화합물 및 II-VI 반도체 양자점의 폭발물에 대한 Stern-Volmer 상수
- Figure 6 유기염료 화합물과 양자점의 비교
- Figure 7 CdSe 양자점의 합성방법
- Figure 8 제조된 다섯 가지 CdSe 양자점의 fluorescence, UV-Vis. Spectrometer
- Figure 9 TNT에 대한 CdSe 양자점의 감지 메커니즘
- Figure 10 PA(picric acid)에 대한 다섯 가지 CdSe 양자점의 소광 스펙트럼 및 Stern-Volmer 그래프
- Figure 11 TNT(trinitrotoluene)에 대한 다섯 가지 CdSe 양자점의 소광 스펙트 럼 및 Stern-Volmer 그래프
- Figure 12 PETN(pentaerythritol tetranitrate)에 대한 다섯 가지 CdSe 양자점





의 소광 스펙트럼 및 Stern-Volmer 그래프

- Figure 13 RDX(1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine)에 대한 다섯 가지 CdSe 양자점 의 소광 스펙트럼 및 Stern-Volmer 그래프
- Figure 14 폭발물질(PA, TNT, RDX, PETN)에 대한 CdSe 양자점의 Stern-Volmer 상수 비교 그래프
- Figure 15 CdSe 양자점의 파장별 반감기 수명 스펙트럼
- Figure 16 TNT 농도별 CdSe 양자점의 파장별 반감기 수명 스펙트럼
- Figure 17 기존 보고된 화학센서(Org.compounds,II-VI족 양자점)과 CdSe 양자 점의 TNT에 대한 Stern-Volmer 상수 비교





기호 및 약어 목차

QDs	Quantum dots
NC	Nanocrystal
InP	Indium phosphide
InAs	Indium arsenide
PbS	Lead sulfide
Ag ₂ S	Silver sulfide
TiO ₂	Titanium oxide
NG	Nitroglycerin
ppb Parts per billion	
DMNB	2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutane
ppt	Parts per trillion
IMS	lon mobility spectrometry
ng	Nanogram
NQR	Nuclear quadrupole resonance
PL	Photoluminescence
XRD	Energy-dispersive X-ray diffraction
TNT	Trinitrotoluene
Ksv	Stern-Volmer Constant
PA	Picric acid
RDX	1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine
PETN	Pentaerythritol tetranitrate
Mg₂Si	Magnesium silicide

Collection @ chosun



SiCl₄	Cl ₄ Silicon tetrachloride		
NH₄CI	Ammonuim Chloride		
CdSe	Cadmium Selenide		
ΤΟΡΟ	Tri- <i>n</i> -octylphosphineoxide		
ODE	1-Octadecene		
UV-Vis	Ultraviolet-Visible		
μg	Microgram		
FWHM	Full-Width at Half-Maximum		
nm	Nanometer		
nM	Nanomolarity		
HOMO	Highest occupied molecular orbitals		
М	Molarity		
DMF	Dimethylformamide		
THF	Tetrahydrofuran		
HCI	Chloric acid		
mmol	Millimole		
EtNH₄Cl	Ethylene diammonium chloride		
UV	Ultraviolet		
TEM	Transmission Electron Microscope		
SAED	Selected Area Electron Diffraction		
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy		
EDX	Energy dispersive spectrometer		
ns	Nanosecond		
рМ	Picomolarity		
%	Percent		

- 7 -

Collection @ chosun



Abstract

Detection of Explosives Based on Quantum dots

Kim, Beomseok

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D Department of Chemistry, Graduate School of Chosun University

Detection of explosives is desirable since there are approximately 120 million unexploded land mines worldwide. Detection of nitroaromatic compound based on adsorption into polymers has been reported. Chemo-selective polymers on SAW(surface acoustic wave) device, cyclic voltammetry using gold micro-electrode covered with non-volatile electrolyte, and organic polymer has been previously reported to detect TNT vapor.

In this study, five CdSe quantum dots of blue, green, yellow, orange and red were synthesized and various wavelengths were obtained according to the reaction temperature. The synthesis of this CdSe quantum dots can be synthesized quickly at once. And we have performed a detection experiment on various explosive materials(PA, TNT, RDX and PETN) using the above CdSe quantum dots. Detection of the CdSe quantum dots for the four explosive materials is represented by the Stern-Volmer constant.

As a result, firstly we confirmed that the CdSe quantum dots of this study were 38 times and 27 times better than the previously reported sensitivities of organic chemical chemosensor and II-VI group quantum dots to TNT, respectively. Secondly Stern-Volmer constants for PA, TNT, RDX, and

- 8 -





PETN were determined using CdSe quantum dots of blue, green, yellow, orange, and red, respectively. In particular, the Stern-Volmer constants of the CdSe quantum dots for PA RDX and PETN were found for the first time in this study. Finally the detection rate of CdSe quantum dots for explosives was in the order of PA> TNT> PETN> RDX, which means that the detection ability of nitrate aromatic compounds> nitrate ester compounds> nitrate amine compounds.





I. Introduction

한반도를 비롯한 전 세계 64개국에 모두 1억1천만 개 이상의 대인지뢰가 설치되어 인간의 생명을 위협하고 있다고 국제적십자위원회(ICRC)가 밝혔다.

전 세계적으로 대인지뢰에 대한 경각심이 높아지고 있고, 그 숫자도 줄어들고 있지만, 아프가니스탄, 파키스탄, 인도 등의 중동아시아 지역과 아프리카의 분쟁 지역의 대인지뢰 문제는 매우 심각하다.

ICRC 보고서는 지뢰 1개가 제거될 때마다 20개가 새롭게 설치되고 있는 실정으 로 2005년의 경우 전 세계적으로 약 10만 개가 해체된데 반해 200만 개가 새롭게 설치됐다고 보고하였다.

ICRC는 더 이상 늘어나지 않는다는 가정 하에 현재 설치되어 있는 1억1천만 개 의 대인지뢰를 모두 제거하는데 약 1천1백년의 시간과 3백30억 달러가 소요될 것 이라고 우려했다. 또한 대인지뢰로 인한 인명피해는 연간 2만6천여명이 발생하고 있는 실정이다.

보고서에 따르면 한반도에는 약 100만 개가 매설된 것으로 알려져 있으며 특히 대인지뢰가 많이 설치되어 있는 것으로 알려졌다. 미확인지뢰지대 198개소는 6.25 전쟁 당시 급조 매설하여 매설 기록이 없다.

북한이 생산한 대인지뢰가 앙골라와 수단 등에서 발견돼 북한이 대인지뢰를 수 출하고 있음이 확인됐으며 북한도 상당히 많은 양의 지뢰를 비축하고 있는 것으로 추정된다.

플라스틱 지뢰는 땅 속에 묻혀서도 50~70년까지 그 효력을 발휘하기 때문에 폭 발물을 오작동 없이 정확하게 감지하는 화학적 감지방법의 개발이 필수적이라 할 수 있다.

또 다른 문제점은 국제 테러 조직에 의한 자살 테러가 국제적으로 광범위하게 확산되고 있다. 9.11 미국 테러 사건은 자살 테러의 종합 결정판이며, 아프가니스 탄 대테러 보복 전쟁 그리고 이라크 전쟁을 치르면서 자살 테러를 전형적인 테러

- 10 -





의 한 형태가 되고 있다.

미국은 폭발물 탐지 센서를 갖춘 군사용 로봇 피도(Fido)를 개발하여 이라크와 아프가니스탄에 5,000여대를 배치하는 등 센서를 산업의 한 분야로 두고 매년 막 대한 연구를 진행 중에 있다.

현재 많은 선진국에서는 고감도와 고성능 폭발물 탐지기를 개발하기 위하여 나 노소재, 전자코 어레이(electronic nose array, E-nose), NEMS(nanoelectromechnical systems) 소자 등을 이용한 멀티 모드 플랫폼 적용이 가능한 나노 센서 등에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

따라서 초극미량의 폭발물을 고감도 고성능으로 탐지할 수 있는 새로운 센서의 개발은 자국 방위보안 시스템에서 필수적인 분야이며 세계적으로 요구되고 있다.

이러한 대인지뢰, 각종 폭발물 등의 주원료인 폭약의 종류로는 Figure 1과 같이 크게 다섯 가지가 있다. 나이트로-방향족류(nitro-aromatics), 나이트로-아민류 (nitro-amines), 나이트레이트 에스테르류(nitrate esters)가 있다. 그 중 나이트 로-방향족류, 나이트레이트 에스테르류의 폭약은 테러리스트들이 급조하여 사용할 수 있는 폭약으로 그 증기압이 ppt(parts per trillion)로 매우 낮다. 기존에 개 발된 폴리실롤(Polysilole)은 폭약 종류 중 니트로-방향족류만 감지할 수 있는 화 학센서(chemosensor)로, 그 외에 나이트로-아민류, 나이트레이트 에스테르류까지 감지할 수 있는 멀티형 폭약 감지 화학센서의 개발이 절실히 요구 된다.









Figure 1. 각종 폭발물의 주원료인 대표적인 폭약 종류 3가지

현재 전 세계는 테러방지 및 자국 방위 증강을 위하여 초 극미량의 폭발물을 탐 지할 수 있는 신개념의 탐지 센서 또는 탐지기 개발을 필요로 한다. 특히 반드시 개발되어야 할 기술로 나노테크놀로지를 기반으로 한 나노센서는 초소형화 및 초 경량화, 고감도 및 고신뢰성의 미래형 센서로서, 누구나 사용할 수 있고 휴대가 간편한 센서로 개발이 가능하며, 더 나아가 군용 무기로 응용하여 무인 정찰기 및 마이크로 로봇 등에 장착하여 전장에서 적진의 무기에 대한 정보를 수집하거나 분 석하여 적군을 선제 타격할 수 있는 군사적 핵심기술이다.

이와 같은 전 세계적인 요구 추세에 따라 요구 목적을 달성하기 위해서는 아직 시도되지 않은 새로운 신소재의 개발과 함께 미래 지향적 창조 연구의 선점이 필 요하다.

최근 나노테크놀로지를 기반으로 하는 분야로 반도체 양자점(quantum dots, QD) 또는 나노결정(nanocrystals, NC)이 나노 전자공학이나 나노 광학분야의 핵심 재 료로 급부상하고 있는 신소재 중에 하나이다.





지난 십여 년 동안 반도체 나노입자(nanoparticles)은 독특한 특성으로 인해 과 학자들에게 많은 관심을 유발시키고 있고, 새로운 소재의 개발 및 다양한 분야에 서의 응용을 위해 활발한 연구가 진행되고 있다. 반도체 나노결정 또는 양자점은 전자, 광학, 촉매, 센서 분야 등 다양한 분야에서 응용이 가능하고 차세대 핵심 성장 동력 주력사업을 이끌어 나아갈 것으로 기대된다.

반도체 나노결정 또는 양자점은 거시적 물질과 분자화합물의 중간적인 물리적 특성을 갖는 물질로 표현할 수 있는데, 최근에는 II-VI 반도체 양자점, 특히 카드 뮴-셀레나이드(CdSe) 양자점에 대한 연구가 집중적으로 이루어져 왔다.

그리고 III-V 양자점들, 예를 들어 인듐-포스파이드(InP), 인듐-아르세나이드 (InAs) 양자점에 관한 연구도 광범위하게 진행되고 있고, 그 외의 반도체성 양자 점으로 리드-설파이드(PbS), 실버-설파이드(Ag₂S), 티타늄옥사이드(TiO₂) 등이 개 발되었으며 현재에도 수많은 연구가 진행되고 있다.

II-VI 양자점은 기존보다 높은 단일분포도를 갖는 양자점을 합성하는 방법, 양 자점 배열을 제어할 수 있는 기술, 발광 다이오드 및 바이오센서 등의 형광표지 (fluorescent probe)로 사용하기 위한 대량 생산 기술에 대한 많은 연구가 진행되 고 있다.

최근 II-VI 양자점의 경우 대량 생산할 수 있는 화학적 합성 방법이 개발되어 양자점 배율(quantum dot array)이나, 발광소자(light emitting diode) 또는 센서 등의 응용 연구가 활발히 이루어지고 있다.

실리콘은 일반적으로 가전대역에서 에너지 준위가 최고가 되는 운동량과 전도대 역에서 에너지 준위가 최소가 되는 운동량이 일치하지 않는 구조, 즉 간접형 밴드 갭(indirect band gap, 간접천이)의 구조를 갖는 물질이다.

하지만 실리콘 양자점은 원자의 직경을 수 nm 이내에 이르게 형성함으로써 양자 구속효과(quantum confinement effect, 전자가 공간 벽에 의해 불연속적인 에너지 상태를 형성하며, 공간의 크기가 좁아질수록 전자의 에너지 상태가 높아지고 넓은 밴드 에너지를 갖는 현상)로 의해 운동량 변화에 대한 조건을 완화시켜 직접형 밴

- 13 -





드갭(direct band gap, 직접천이)의 반도체 특성 및 재료를 얻을 수 있고, 그 결 과로 매우 효율적인 발광(light emission) 성능을 구현할 수 있다.

실리콘 양자점 재료가 반도체 공정 적합성 및 생물학적 안전성 등의 장점을 가 지고 있음에도 불구하고, 실용화되지 못하고 있는 이유는 II-VI족 화합물 반도체 양자점 재료들에 비해 실리콘 양자점의 합성법이 아직 확립되지 않았기 때문이다.

현재는 화학적 합성(chemical synthesis), 실란커플링(silane coupling), 전기 화학적 환원(electrochemical reduction), 레이저 보조 열분해(laser assisted pyrolysis), 그리고 플루오르화수소(HF) 하에서의 실리콘 웨이퍼 에칭(silcone wafer etching) 등 다양한 방법들이 활용되어 왔으나, 실리콘 입자 크기 분포도를 보다 균일하게 가지면서도 대량 생산이 가능한 기술이 아직 개발되지 않았다.

현재 군사 또는 경찰에서 폭발물 탐지를 위해 실용화되어 있는 방법으로 폭발물 탐지견을 훈련시킨 방법이 널리 이용되고 있는데 탐지견의 정확한 폭발물 탐지한 계는 니트로글리세린(nitroglycerin, NG)의 경우 수십 ppb(parts per billion)이 며, 일반적으로 폭약 속에는 감지 및 식별을 용이하게 하기 위해 타간트(taggant) 인 DMNB(2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane)을 첨가하게 되는데 이 타간트를 탐지할 경우 500 ppt(parts per trillion)라고 보고되어 있다.[1]

IMS(ion mobility spectrometry, 이온 이동도 분광광도법)의 경우 폭발물이 폭 파되기 전에는 사전에 탐지하기가 불가하고, 폭발물이 폭파한 이후 잔류 폭발물이 남아 있는지 탐지를 위해 활용되는 경우가 대부분이며, 탐지한계는 2~10 ng(nanogram)으로 감도가 좋지만 시료가 필요하다.[2]

벌과 같은 곤충을 이용한 방법도 보고가 된 바 있으며 ppb에서 ppt 수준으로 97~99%의 정확도로 탐지할 수 있으나 현장에서 실용화하지는 못하고 아직 실험 단 계 수준이다.[3]

폭발물 감지 화학센서(chemosensor) 분야를 살펴보면 폭발물의 주된 탐지 방법 으로 공항 등에서 금속탐지기가 가장 널리 사용되고 있으나 거짓 신호율이 높다. 이 외에도 가스크로마토그래피 질량분석기(gas chromatography mass

- 14 -





spectrometry)[4], 표면증강 라만분광기(surface-enhanced raman spectroscopy)[5,6], 핵사중극공명분광기(nuclear quadrupole resonance, NQR)[7], X-선회절분석기(energy-dispersive X-ray diffraction, XRD)[8], 중성자 방사화분석기(neuton activation analysis), 전자포획검출기(electron capture detector)[9], 그리고 순환전류전압법(cyclic voltammetry)[10] 등이 있다. 상기 의 장비들은 폭발물을 정확히 검출할 수 있는 장점이 있으나 장비의 가격이 고가 이고 부피가 크고 이동성이 취약하여 실험실 분석용 정도로 적합하고 현장에서 직 접 테러 방지용으로 사용하기에는 부적합한 단점이 있다.

현재 상용화된 TNT 감지용 화학센서로는 최근 MIT(Massachusetts Institute of Technology)의 Swager 그룹이 개발한 Cavity 고분자가 있고, 본 연구실의 손홍래 교수의 PNL(Photonic nanomaterials Lab)에서 개발한 실리콘 나노선 및 실리콘 나노집게가 있다. 상기의 Swager 교수가 개발한 Cavity 고분자는 π-π 겹침을 허용 하지 않는 구조를 갖는 펜팁티센(pentiptycene) 고분자 화합물로 발광 효율을 향 상시켜 TNT(trinitrotoluene)와 같은 폭발물을 탐지하는 화학센서를 개발하여 보고한 바 있다.[11,12] Figure 2에서 보는 바와 같이 펜팁티센 고분자 화합물은 선 형 고분자로서 프로펠라 구조를 가지고 있으며 고분자 층간에 분석물들이 삽입될 수 있는 공동(cavity)를 형성하여 화학센서로 활용된다.



Figure 2. 펜팁티센(pentiptycene) 고분자 화합물의 구조







Figure 3. 폴리메탈롤 화학센서:(a) 실리콘 나노선, (b) 실리콘 나노집게

최근 이러한 특성이 Figure 3의 폴리메탈롤(polymetallole)에서도 발견되어 본 연구실에서는 폭발물을 감지할 수 있는 화학센서(실리콘 나노선, 실리콘 나노집 게)를 개발하였다. 폭발물 감지 메커니즘은 정적 소광 프로세스(static quenching process)로 TNT와 같은 니트로 그룹을 가진 전자부족 물질이 반도체성 유기규소화 합물인 폴리메탈롤로부터 여기된 전자를 가로채어 소광 현상을 일으키는 원리이 다. 또한 여러 가지 다른 종류의 폴리메탈롤을 이용했을 때 각각의 센서가 서로 다른 종류의 폭발물에 다른 소광 정도를 나타내어 폭발물질의 종류를 선별 할 수 있는 방법론을 제시하기도 했다. Figure 4은 극미량의 폭발물질이 잔존하는 손에 서 폭발물을 감지 할 수 있음을 보여주는 것이다.

본 연구실은 폴리메탈롤의 한 종류인 폴리사일롤(polysilole)의 원재료인 사일 롤(silole)을 처음 연구하여 폭발물 센서로 J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 3821, (인용횟수, 273회),[13] Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 2104, (인용횟수, 139 회)[14]에 발표하여 사일롤에 관한 화학 및 응용 분야에 대해 전문적인 연구를 지 속 수행하고 있다. 폴리사일롤 화학센서는 폭약 종류 중 나이트로 방향족류만 감 지할 수 있는 한계가 있어 나이트로 아민류와 나이트레이트 에스테르류를 감지하

- 16 -





는 화학센서가 요구된다.



Figure 4. 폭발물질이 잔존하는 손자국으로부터 폴리메탈롤(polymetallole) 소광현상을 이용한 폭발물질 감지

그 외에도 최근에는 반도체 양자점을 이용한 폭발물 감지에 대한 연구를 활발히 하고 있다. 하기 그림에서 Ksv(Stern-Volmer 상수)는 폭발 물질에 대한 감도를 나 타낸다.

본 연구에서 폭발 물질에 대한 감도는 형광 세기의 변화로 측정되고, 형광 세기 의 변화는 형광의 소광을 의미한다. 일반적으로 형광의 소광(Quenching) 정도를 나타내는 Stern-Volmer 상수 계산식은 $I_0/I = 1 + K_{SV}[Q]$ 으로 나타내는데, 이때 I_0 는 소광이 이뤄지기 전의 형광의 세기를 나타내고, I는 소광이 이뤄질 때의 형 광의 세기를 나타내며, K_{SV} 는 Stern-Volmer 소광 상수를 나타내며, [Q]는 소광물 질의 농도 즉, 본 연구에서는 폭발 물질의 농도를 의미한다.





Dye-modified silica Nanoparticles Detection limit = 1 nM Ksv = 9038 (TNT) Ksv = 2011(RDX)

Gao, D.; Wang, Z.; Liu, B.; Ni, L.; Wu, M.; Zhang, Z. Anal. Chem. 2008, 80, 8545-8553.



G. V. Zyryanov, M. A. Palacios, P. Anzenbacher, Org. Lett. 2008, 10, 3681-3684.



K. Shiraishi, T. Sanji, M. Tanaka Applied Materials & Interfaces. 2009, 1, 1379-1382.



Tu, R.; Liu, B.; Wang, Z.; Gao, D.; Wang, F.; Fang, Q.; Zhang, Z. Anal. Chem. 2008, 80, 3458-3465.

CdSe QDs Detection Limit = 1500 nM

Chen, Y.; Chen, Z.; He, Y.; Lin, H.; Sheng, P.; Liu, C.; Luo, S.; Cai, Q. Nanotechnology, 2010, 21, 125502-125506.

CdTe QDs Detection Limit = 5 ng/mm² Ksv = 4216 (TNT)

K. Zhang, H. Zhou, Q. Mei, S. Wang, G. Guan, R. Liu, J. Zhang, Z. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 8424–8427

Figure 5. 각종 유기화합물 및 II-VI 반도체 양자점의 폭발물에 대한 Stern-Volmer 상수

일반적으로 소광 정도를 나타내는 Ksv는 Figure 5에서 보는 바와 같이 TNT에 대 해 particles의 경우 얀 정도이고, dye-modified silica 9,000 약 oxide와 같은 유기화합물의 경우 1,4-diarylpentiptycene, phosphole 3,000~4,000 정도이고, II-VI 반도체 양자점의 경우 4,000~5,5600 정도임을 알 수 있으며, 양자점의 경우 그 감도가 우수함을 알 수 있다. 또 대개 탐지한계는 ppb 급이다.

본 연구에서는 II-VI 반도체 양자점을 이용하여 폭발물의 대표적인 폭약인 TNT, PA, RDX, PETN에 대한 Stern-Volner 상수의 감도를 규명하고, II-VI 반도체 양자





점이 폭발물 감지 화학센서로서 응용하는데 있어 기술적으로 가치가 있는 연구를 수행하고자 한다.

본 연구의 해결수단으로 양자점을 선택한 이유는 기존의 유기화합물과 비교하여 양자점이 갖는 많은 장점 때문이다. 양자점은 첫 번째로 물질적 안정성이 매우 뛰 어나다. 폭발물은 대개 덥거나 습하거나 장기간 매설되어 있는 등 가혹한 환경에 서 존재하기 때문에 실험실에서 폭발물질 감지를 성공하더라도 막상 필드에서 물 질적 불안정으로 인해 현장 적용이 힘든 경우가 많다. 양자점은 이러한 문제점을 해결해 줄 수 있는 물질적 안정성을 갖고 있다. 두 번째로 양자점은 합성 조건을 다양하게 제어함에 따라 가시광선 영역의 다양한 컬러(다양한 입자 사이즈)를 갖 는 양자점을 얻을 수 있다. 다양한 컬러(다양한 입자 사이즈)를 얻을 수 있다는 것은 입자 사이즈가 비교적 균일하게 분포하는, 즉 반치전폭이 좁은 영역의 나노 결정을 얻을 있다는 의미이고, 이는 발광 효율이 우수하고, 폭발물질에 대한 소광 정도 또는 감지 정도가 꽤 민감할 것이라는 것을 의미한다. 셋째, 결정화 질이 매 우 우수하다는 점이다. 앞서 설명한 것과 관련하여 다양한 컬러, 다양한 입자 사 이즈를 갖는 나노결정을 얻을 있다는 것은 균일한 결정을 얻을 수 있다는 것이다. 넷째, 다양한 유기용제에 대해 우수한 용해도(solubility)를 갖기 때문에 어떠한 용제에도 응용이 쉽고, 다양한 환경에 존재하는 폭발물질도 탐지가 가능하다는 것 을 의미한다. 이와 같이 양자점은 다양한 장점을 갖고 있기 때문에 폭발물 탐지 센서로 응용하는데 많은 연구가 절실히 필요하다.

Figure 6에서 보는 바와 같이 연구 보고된 화학센서 중 폭발물 탐지 감도가 가 장 좋은 유기 염료 화합물과 비교하더라도 양자점이 갖는 장점은 두드러진다. 방 출 스펙트럼을 비교하면 양자점은 반치전폭이 상대적으로 좁은 영역을 갖는다는 것을 알 수 있고, 파장 영역대가 대칭적이고 조화롭기 때문에 광학적 노이즈가 적 고 신뢰성이 높을 것으로 예상된다. 흡수 스펙트럼을 보면 유기 염료 화합물과 비 교하여 연속 스펙트럼을 갖는 장점이 있고, 안정적인 물질이라는 것을 알 수 있 다. 또 광학적으로도 유기 염료 화합물보다 안정적인 모습을 보이고 있다.

- 19 -





상기와 같이 양자점이 갖는 다양한 장점으로 인해 지금까지 연구 보고된 어떠한 화학센서보다 보다 깊은 연구가 필요하고 향후 폭발물 탐지 기술에 있어 가장 유 력한 후보물질이 될 것이라는 것을 기대할 수 있다.



Quantum dots vs Organic dyes

Figure 6. 유기염료 화합물과 양자점의 비교

지금까지 많은 연구자들이 II-VI 반도체 양자점에 대한 연구가 활발히 이뤄지고 있고, 광학적, 물리적, 화학적 특성을 응용하여 다양한 분야에서 응용되고 있으나 폭발물질 감지 분야의 응용은 상대적으로 적은 편이다. 특히 CdSe 양자점은 H-terminated CdSe 양자점, 다양한 원소를 응용한 캡핑 그룹을 갖는 CdSe 양자점 이 연구되고 있으며, 일부 연구에서 TNT에 대한 감지 연구가 이뤄지기도 했다.

CdSe 양자점의 합성 방법은 다양한 방법이 공지된 바 있다. 예로, Xiaogang Peng 이 J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 183-184에 공지한 합성방법, Dmitri V. Talapin 이 Nano Lett. 2001, Vol. 1, No. 4, 207-211에 공지한 합성방법, Celso de Mello Donega 가 J. Phys. Chem. B 2003, 107, 489-496에 공지한 합성방법, Philippe Guyot-Sionnest 가 J. Phys. Chem. 1996, 100, 468-471에 공지한 합성방 법 등이 있으며, 이 외에 다른 공지된 합성방법을 이용하여 합성할 수 있다.

하지만, 폭발물질은 앞서 언급한 것과 같이 나이트로-방향족류

- 20 -





(nitro-aromatics), 나이트로-아민류(nitro-amines), 나이트레이트 에스테르류 (nitrate esters)와 같이 다양한 물질이 주원료로 사용되고 있기 때문에 나이트로 -방향족류의 일종인 TNT 감지 연구만으로는 폭발물질에 대해 완벽하게 감지할 수 있다고 볼 수 없다. 그렇기 때문에 각각 분류 물질에 대표되는 폭발물질에 대한 연구와 광학적 규명이 필요하다. 본 연구에서는 나이트로-방향족류의 일종인 TNT 뿐만 아니라 PA에 대한 감지 연구, 나이트로-아민류의 일종인 RDX, 나이트레이트-에스테르류인 PETN에 대한 감지 연구가 수행될 것이다.





II. Experimental & Result

Size-selected CdSe 양자점의 합성과 폭발물 감지

CdSe 양자점의 합성은 기존에 공지된 합성법을 응용하여 보다 진보된 합성 기술 인 Schlenk line techniques(슈렝크라인 테크닉)을 사용하였으며, 최적의 반응 조 건을 찾아 기존보다 양자점 사이즈가 균일하고 발광 성능이 뛰어난 상태의 CdSe 양자점을 합성하였다. 기존에 연구 보고된 CdSe 양자점의 합성방법은 매우 다양하 지만, 면밀히 살펴보면 전구체의 종류, 반응 온도, 반응 시간, Cd 또는 Cd화합물 의 전처리 조건, Se 또는 Se화합물의 전처리 조건, Se 또는 Se화합물의 주입 타이 밍, 추출 방법, 용매의 종류, 농축 방법에 따라 매우 다양하다는 것을 알 수 있 고, 각각의 반응 조건에 따라 입자 사이즈 및 색상의 종류가 다양해지고 형광의 세기에 차이가 있으며 그 만큼 합성 테크닉에 따라 매우 민감하게 반응하기 때문 에 세심한 주의가 기울려지기도 한다. 그 이유는 Cd과 Se의 비율, CdSe 결정핵 생 성 및 이를 분리하는 방법, CdSe 결정핵 생성 후 이를 성장시키는 방법에 따라 CdSe 양자점의 광학적 특성이 결정되기 때문이다.

본 연구에서는 카드뮴옥사이드(Cadmium oxide), 셀레늄(Selenium), 트리옥틸포 스핀 옥사이드(Trioctylphosphine oxide, TOPO) 올레산(Oleic acid, OA) 및 1-옥 타데센(1-Octadecene, ODE)을 사용하여 수행하였다.

1. Size-selective CdSe 양자점 합성

재료로는 카드뮴옥사이드(cadmium oxide, 99.99%), 셀레늄(selenium, 99.5%, 100 mesh), 트리옥틸포스틴옥사이드(trioctylphosphine oxide, TOPO, 90%), 올레인산(oleic acid, 0A, 99%), 1-옥타데센(1-octadecene, 0DE 97%) 등을 사용하였다. 본 실험에 사용되는 용매들은 모두 Na/benzophenone Ketal 방법으로 아르곤 가스 하에서 준비되었다. 상기의 유기 용매들은 아르곤 가스 하에서 저장되었다.





CdSe 양자저의 합성방법은 합성 과정에서 수분, 산소, 기타 불순물의 영향을 배제하여 부반응 역효과를 예방하고 순도를 높임으로써 매우 뛰어난 성능의 발광성을 갖는 CdSe 양자점을 얻기 위해 Schlenk line techniques을 사용하여 아르곤 가스 하에서 합성하였다. 쉬렝크 라인은 공기 중의 산소, 수분을 모두 차단하기 때문에 카드뮴셀레나이드 양자점과 같은 나노입자를 제조하는데 최적의 반응 환경을 제공한다.

0.025g(0.2 mmol) 의 카드뮴옥사이드와 0.6mL(1.9 mmol) 의 올레인산과 5mL(4 g)의 1-옥타데센을 Three-neck 플라스크에 혼합하여 교반하면서 220~230℃에서 가열하였다. 가열하는 중에 혼합된 용액이 투명한 용액으로 변하면 220~230℃ 온도를 유지한 상태에서 셀레늄 용액을 투입한다. 셀레늄 용액은 0.079g(2 mmol)의 셀레늄을 0.472 g(1mmol)의 TOPO 용매에 넣어서 완전히 녹여서 만들었다. 제조된 셀레늄 용액은 1.37 g(2.5mL)의 ODE 용액과 함께 순식간에 실린지를 사용하여 주입하였다(Figure 7).

본 연구에서는 셀레늄 용액을 주입한 후 각각 다른 온도로 가열하여 CdSe 양자점을 합성하고자 한다. CdSe 양자점은 셀레늄 용액 주입 후 가열 온도에 따라 다양한 크기의 CdSe 양자점을 합성할 수 있는데, 이 입자 사이즈에 따라 발광 파장대가 다양하게 형성된다. 앞서 보고된 연구의 CdSe 양자점은 일정한 온도에서 반응시간을 지연시켜 다양한 파장의 CdSe 양자점을 합성하지만, 온도에 따른 반응실험을 하였다. 셀레늄 용액을 주입한 후 반응시간은 1분으로 하고, 수많은 온도 조건별 실험을 통해 본 연구에서는 각각 230℃, 255℃, 275℃, 285℃, 310℃ 총 5가지 조건을 설정하였다. 각각 다른 온도에서 다른 크기의 CdSe 양자점을 추출하였다. 본 실험에서 가열 온도 조건은 230~310℃에서 가열하며, 온도 조건에 따라 CdSe 양자점의 크기는 2~10 nm로 합성할 수 있으며, CdSe 양자점의 입자 크기에 따라 발광 파장대는 460~630 nm로 파랑색(2 nm), 녹색(4 nm), 노란색(6 nm), 주황색(8 nm) 및 적색(10 nm)을 발광하는 CdSe 양자점을 합성할 수 있었다.







Selenium Solution

Selenium (0.079 g) + Trioctylphosphine oxide 0.4ml (1mmol) > Dissolving Dissolving Solution + Octadecene 2.5ml > Diluting

Figure 7. CdSe 양자점의 합성방법





Collection @ chosun



Figure 8. 제조된 다섯 가지 CdSe 양자점의 fluorescence, UV-Vis. Spectrometer

제조된 크기별 CdSe 양자점을 광발광(PL), 광흡수(UV-Vis) 분광기로 광학적인 특성을 분석하였다(Figure 8).

분석기기는 빛의 흡수와 방출 파장 영역을 측정하기 위해서 UV-Vis. spectrometer(UV-2401 pc Shimadzu)를 사용하였고, CdSe 양자점의 광 발광성을 측정하기 위해서 형광(fluorescence) 측정은 luminescense spectrometer(Luminescenece Spectra LS 55, Perkin-Elmer)를 이용하였다. 분석용 고순도 헥산(hexane) 용매는 일반 헥산을 실험실 내에서 증류 장치를 이용하여 정제한 후 사용하였다. 형광(fluorescence) 측정에 사용된 CdSe 고순도로 양자점의 농도는 10#g/L이 되도록 일정한 농도를 유지하였다.

측정 결과 크기별 CdSe 양자점의 광 발광성 파장은 460, 520, 571, 600, 630



nm이고, 그에 따른 흡수 스펙트럼인 380, 410, 511, 540, 563 nm에서 흡수띠를 관 찰하였으며 발광 띠의 특징은 매우 대칭적인 띠로 반치폭 값이 50 nm ~ 60 nm 얻 었다. 각 파장에 따른 다섯 가지 색상의 CdSe 양자점은 각각 양자 수율이 460 nm 에서 30.8%, 520 nm에서 30.6%, 571 nm에서 30.2%, 600 nm에서 30.4%, 630 nm에서 31.1%의 높은 양자 수율을 보였다.





Collection @ chosun

2. Size-selective CdSe 양자점의 폭발물 감지 기전

상기와 같이 서로 다른 크기를 갖는 CdSe 양자점을 이용하여 폭발물 감지 실험을 수행하였다.



Figure 9. TNT에 대한 CdSe 양자점의 감지 메커니즘

반도체는 전자가 채워져 안정한 상태인 공유띠(valence band)와 전자가 비워져 있는 전도띠(conduction band)로 이루어져 있는데, 공유띠와 전도띠 간의 중간 간 격을 밴드 갭(band gap)이라고 하고, 반도체에서는 이 두 가자 구성에 의해 반도 체적 특성을 나타내기 때문에 매우 중요한 요소로 여겨진다. 반도체는 이 밴드 갭 의 간격에 해당되는 에너지 이상의 충분한 빛 에너지(보통 UV 에너지를 주로 조사 함.)를 얻게 되면 전자가 공유띠의 여기 상태에서 들뜬 상태로 바뀌고, 들뜬 전자



는 공유띠에서 전자띠로 점핑을 하게 되며, 전자띠에 전자가 일부 채워지고, 공유 띠는 전자가 그 만큼 비워진 상태(hole)가 된다. 본 발명과 같이 CdSe 양자점처럼 다양한 파장을 갖는 반도체의 경우 파장마다 다양한 흡수파장을 갖게 된다. 들뜬 전자는 다시 공유띠의 비워진 홀로 다시 재결합하게 되는데 이때 형광 및 인광이 발생하게 되어 특정 색깔(특정 파장) 또는 빛을 발산하게 된다. CdSe 양자점과 같 이 나노입자는 양자화 현상이 강하게 나타나는데 입자의 크기 변화에 따른 에너지 준위의 변화를 양자제한효과 현상이 나타나는데, 입자 사이즈가 작을수록 이런 형 상이 두드러지게 나타난다.

앞선 본 연구의 CdSe 양자점 합성 실험에서도 반응시간을 일정하게 하고 반응온 도에 따라 5가지 종류의 가시광선 발광하는 CdSe 양자점을 합성할 수 있었다.

보고된 바에 의하면 600 nm 발광파장을 갖는 CdSe 양자점일 경우 TNT에 대한 감 지한계는 1.5x10⁻⁶ M 이라고 보고하였다.[15] TNT에 대한 감도를 알기 위해서는 TNT 양에 따른 소광 정도를 나타내는 Stern-Volmer 상수(Ksv) 값이 중요하나 CdSe 양자점의 TNT에 대한 Stern-Volmer 상수는 보고되지 않았다. 여기서 Stern-Volmer 상수는 소광에 따른 감지 정도를 나타내는 상수로 값이 크면 클수록 감도가 높음 을 뜻한다. TNT의 경우 감지한계는 기기에 따라 다른 값을 주지만 일반적으로 Ksv 값이 5,000일 때 1 nM(200 ppt)에서 25 nM(5 ppb)정도의 감지한계를 보여준다.

Figure 9는 CdSe 양자점의 TNT에 대한 감지 메커니즘을 나타낸 것으로 CdSe의 전도도 띠로 여기된 전자가 TNT의 HOMO로 전자 이동을 통해서 소광 현상이 일어난 다는 것을 나타내 준 모식도이다.

Figure 9에서 보는 바와 같이 CdSe 양자점의 밴드갭(band gap) 에너지의 크기는 CdSe 양자점의 크기에 따라 감소한다.

따라서 같은 농도의 폭발물이 존재할 경우 양자점의 크기에 따라 각각 다른 정 도의 소광 정도를 얻을 수 있었다.





3. Size-selective CdSe 양자점을 이용한 폭발물 감지 실험 결과

본 실험에서 각 폭발물질에 대한 다섯 가지 CdSe 양자점의 소광 능력을 관찰하 기 위한 방법으로 네 가지 폭발물질을 정량적으로 각각의 톨루엔에 녹여 CdSe 양 자점에 농도별로 일정량을 주입하여 혼합하여 소광 현상을 관찰하였다.

1) 크기별 CdSe 양자점을 이용한 PA(Picric acid) 감지 실험

PA(Picric acid) 을 0.1g을 HPLC용 톨루엔 100mL에 녹여 100ppm을 만든 후 100ppm 짜리 10mL를 취해서 톨루엔 90mL를 더해서 10ppm으로 묽힌다.

CdSe 양자점 용액이 들어있는 석영셀에 PA(Picric acid) 10ppm을 마이크로 실린 지를 이용해서 30µ mL 씩 5번을 첨가 하여 감지실험을 실시하였다.

Figure 10은 본 연구에서 합성된 다섯 종류의 CdSe 양자점들을 이용하여 폭발물 질의 한 종류인 PA(picric acid, 피크린산)를 감지한 소광 스펙트럼을 나타낸 것 으로 그 소광에 대한 Stern-Volmer 그래프를 구하였다.

Stern-Volmer 상수의 크기는 발광 파장이 단파장으로 갈수록 값이 커지는 것을 확인하였으며 이는 앞에서 설명한 이론과 일치함을 알 수 있다. Stern-Volmer 상 수의 범위는 CdSe 양자점의 크기에 따라 Ksv = 95,000~191,00 M⁻¹의 값을 얻었다.

PA(Picric acid) 탐지시 양자점의 크기에 따라 소광현상을 데이터화한 스턴-볼 머(Stern-Volmer) 방정식을 이용한 그래프와 그에 따른 스턴-볼머(Stern-Volmer) 상수값은 ppt(Part per trillion)급 이하에 해당되는 낮은 감지 한계를 보여주었 다.

본 실험은 기존에 보고되지 않은 새로운 결과이다.







Figure 10. PA(picric acid)에 대한 다섯 가지 CdSe 양자점의 소광 스펙트럼 및 Stern-Volmer 그래프





2) 크기별 CdSe 양자점을 이용한 TNT(Trinitro toluene) 감지 실험

TNT(Trinitro toluene) 을 0.1g을 HPLC용 톨루엔 100mL에 녹여 100ppm을 만든 후 100ppm 짜리 10mL를 취해서 톨루엔 90mL를 더해서 10ppm으로 묽힌다.

CdSe 양자점 용액이 들어있는 석영셀에 TNT(Trinitro toluene) 10ppm을 마이크 로 실린지를 이용해서 30µ mL 씩 5번을 첨가 하여 감지실험을 실시하였다.

Quenching PL Spectra & S-V Plot for TNT



Figure 11. TNT(trinitrotoluene)에 대한 다섯 가지 CdSe 양자점의 소광 스펙트럼 및 Stern-Volmer 그래프

Figure 11은 본 연구에서 합성된 다섯 종류의 CdSe 양자점들을 이용하여 대표적

- 31 -





인 폭발물질 중에 하나인 TNT(trinitrotoluene, 트라이나이트로톨루엔)를 감지한 소광 스펙트럼을 나타낸 것으로 그 소광에 대한 Stern-Volmer 그래프를 구하였다.

Stern-Volmer 상수의 크기는 발광 파장이 단파장으로 갈수록 값이 커지는 것을 확인 하였으며 이는 앞에서 설명한 이론과 일치함을 알 수 있다.

Stern-Volmer 상수의 범위는 CdSe 양자점의 크기에 따라 Ksv = 74,000~151,000 M⁻¹의 값을 얻었다.

이전에 문헌에 보고된 CdSe 양자점의 TNT에 대한 감지한계는 1.5x10⁻⁶ M 이라고 보고하였으나[15] 이는 발광 파장이 600 nm 인 CdSe 양자점을 이용하여 보고한 결 과이며 본 실험실의 경우 발광이 520 nm인 CdSe 양자점의 경우 그 감지 한계가 매 우 높아 1x10⁻⁷ M 이하의 감지한계를 얻었다. TNT(trinitrotoluene) 탐지시 양자점 의 크기에 따라 소광현상을 데이터화한 스턴-볼머(Stern-Volmer) 방정식을 이용 한 그래프와 그에 따른 스턴-볼머(Stern-Volmer) 상수값은 ppt(Part per trillion)급 이하에 해당되는 낮은 감지 한계를 보여주었다.





PETN(Pentaerythritol tetranitrate) 을 0.1g을 HPLC용 톨루엔 100mL에 녹여 100ppm을 만든 후 100ppm 짜리 10mL를 취해서 톨루엔 90mL를 더해서 10ppm으로 묽 힌다.

CdSe 양자점 용액이 들어있는 석영셀에 PETN(Pentaerythritol tetranitrate)10ppm을 마이크로 실린지를 이용해서 30µmL 씩 5번을 첨가 하여 감 지실험을 실시하였다.



Quenching PL Spectra & S-V Plot for PETN

Figure 12. PETN(pentaerythritol tetranitrate)에 대한 다섯 가지 CdSe 양자점의



SUN UNI



소광 스펙트럼 및 Stern-Volmer 그래프

Figure 12는 본 연구에서 합성된 다섯 종류의 CdSe 양자점들을 이용하여 가장 강력한 폭발물질 중의 하나인 PETN(pentaerythritol tetranitrate, 펜타에리트리 톨 테트라니트레이트)를 감지한 소광 스펙트럼을 나타낸 것으로 그 소광에 대한 Stern-Volmer 그래프를 구하였다.

Stern-Volmer 상수의 크기는 앞서 시험한 것과 마찬가지로 발광 파장이 단파장 으로 갈수록 값이 커지는 것을 확인하였으며 이는 앞에서 설명한 이론과 일치함을 알 수 있다.

Stern-Volmer 상수의 범위는 CdSe 양자점의 크기에 따라 Ksv = 33,000~99,000 M⁻¹의 값을 얻었다.

본 실험에서 얻은 Stern-Volmer 상수는 TNT 나 PA에 비교하면 그 값이 적음을 알 수 있는데 이는 nitrate-ester(나이트레이트 에스테르) 화합물이 nitro-aromatic(나이트로방향족) 화합물 보다 소광 효율이 적어 감지 효율이 떨어 진다는 사실을 알 수 있다.

PETN(Pentaerythritol tetranitrate) 탐지시 양자점의 크기에 따라 소광현상을 데이터화한 스턴-볼머(Stern-Volmer) 방정식을 이용한 그래프와 그에 따른 스턴-볼머(Stern-Volmer) 상수값은 ppt(Part per trillion)급 이하에 해당되는 낮은 감 지 한계를 보여주었다.

본 실험은 기존에 보고되지 않은 새로운 결과이다.





4) 크기별 CdSe 양자점을 이용한 RDX(Trinitroperhydrotriazine) 감지 실험 RDX(Trinitroperhydrotriazine) 을 0.1g을 HPLC용 톨루엔 100mL에 녹여 100ppm 을 만든 후 100ppm 짜리 10mL를 취해서 톨루엔 90mL를 더해서 10ppm으로 묽힌다. CdSe 양자점 용액이 들어있는 석영셀에 RDX(Trinitroperhydrotriazine)10ppm을 마이크로 실린지를 이용해서 30µ mL 씩 5번을 첨가 하여 감지실험을 실시하였다.



Quenching PL Spectra & S-V Plot for RDX

Figure 13. RDX(1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine)에 대한 다섯 가지 CdSe 양자점의 소광 스펙트럼 및 Stern-Volmer 그래프

Figure 13은 본 연구에서 합성된 다섯 종류의 CdSe 양자점들을 이용하여 폭발물 질 중에 하나인 RDX를 감지한 소광 스펙트럼을 나타낸 것으로 그 소광에 대한





Stern-Volmer 그래프를 구하였다.

이 실험 역시 Stern-Volmer 상수의 크기는 발광 파장이 단파장으로 갈수록 값이 커지는 것을 확인하였으며, 이 역시 앞에서 설명한 이론과 일치함을 알 수 있다.

Stern-Volmer 상수의 범위는 CdSe 양자점의 크기에 따라 Ksv = 15,000~85,000 M⁻¹의 값을 얻었다.

본 실험에서 얻은 Stern-Volmer 상수는 TNT 나 PA에 비교하면 그 값이 적음을 알 수 있는데 이는 nitro-amine(나이트로 아민) 화합물이 nitro-aromatic(나이트 로방향족) 화합물보다 소광 효율이 적어 감지 효율이 떨어진다는 사실을 알 수 있 다

RDX 탐지시 양자점의 크기에 따라 소광현상을 데이터화한 스턴-볼머 (Stern-Volmer) 방정식을 이용한 그래프와 그에 따른 스턴-볼머(Stern-Volmer) 상 수값은 ppt(Part per trillion)급 이하에 해당되는 낮은 감지 한계를 보여주었다. 본 실험은 기존에 보고되지 않은 새로운 결과이다.

Figure 14는 지금까지 실험한 다섯 가지의 CdSe 양자점의 PA, TNT, PETN, RDX에 대한 탐지 정도(폭발물에 대한 소광 정도, Stern-Volmer)를 종합 비교 정리한 그 래프이다. 각 폭발물에 대한 탐지도는 PA > TNT > PETN > RDX의 순서로 높았으며, 이를 보다 광의적인 의미로 해석하면 나이트레이트방향족(nitrate aromatic) 화합 물 > 나이트레이트에스테르(nitrate ester) 화합물 > 나이트레이트아민(nitrate amine) 화합물 순서로 탐지가 우수하다고 할 수 있다.

Figure 15, 16은 CdSe 양자점의 수명(반감기)을 나타낸 스펙트럼이다. 본 연구의 CdSe 양자점은 35~40 ns이며, 초미량의 폭발물질에도 반감기가 급격히 짧아지는 현상을 보이고 있다. 이를 통해 CdSe 양자점이 초미량의 폭발물질에도 반감기가 급격히 짧아지면서 폭발물에 대한 감지 신호 속도가 신속하고, 민감하게 반응한다 는 것을 알 수 있다.







Figure 14. 폭발물질(PA, TNT, RDX, PETN)에 대한 CdSe 양자점의 Stern-Volmer 상 수 비교 그래프







Figure 15. CdSe 양자점의 파장별 반감기 수명 스펙트럼







Figure 16. TNT 농도별 CdSe 양자점의 파장별 반감기 수명 스펙트럼





III. CONCLUSION

지금까지 CdSe 양자점을 합성하여 대표적인 폭발물질인 PA, TNT, RDX, PETN 이상 네 가지에 대한 폭발물 탐지 실험을 실시하였다.

CdSe 양자점 합성 및 폭발물 탐지에 관한 연구는 기존에 공지된 전구체와 슈렝 크 라인 테크닉 및 최적의 반응온도 조건을 제어하여 기존 보다 발광성이 뛰어나 고 폭발물질에 대해 감지 한계가 우수한 CdSe 양자점을 합성하게 되었다. 또한 기 존 CdSe 양자점 연구의 경우 TNT에 대한 소광효과 또는 탐지 한계에 대한 연구만 공지가 되었으나, 본 연구를 통해 수득한 CdSe 양자점을 이용하여 TNT를 포함하여 PA, RDX, PETN에 대한 탐지한계에 대한 새로운 결과를 수확하였다(Table 1).

	K _{sv} (M ⁻¹)					
analyte λ _{em} (nm)	РА	TNT	PETN	RDX	Quantum Yield	t(×10 ⁻⁹)
460 nm	191,000	151,410	99,606	85,477	30.8%	
520 nm	177,810	128,520	77,988	54,875	30.6%	36.81
571 nm	143,910	94,640	51,231	33,566	30.2%	37.19
600 nm	115,580	82,334	42,894	25,886	30.4%	
630 nm	95,444	74,315	33,573	15,148	31.1%	38.09

Table 1. CdSe 양자점의 파장별 Stern-Volmer 상수, Quantum yeild, 반감기 결과 종합 비교표

앞서 보고된 유기화합물 화학센서 및 ||-\|족 양자점의 тnt oil 대한 Stern-Volmer 상수 비교를 하면 유기화합물 화학센서의 4000, II-VI족 양자점의 M⁻¹인 것과 Ksvフト 5.500 비교하여 본 연구의 CdSe 양자점의 Ksvフト 74,000,000~151,000 №1으로 유기화합물 화학센서와 비교하여 38배, Ⅱ-Ⅵ족 양자

- 40 -





점과 비교하여 27배로 매우 우수한 폭발물 탐지 능력을 보였다(Figure 17). 특히 CdSe 양자점의 크기를 반응온도에 따라 선택적으로 제어하여 발광 세기 반치전폭 이 약 50~60 nm의 각각 크기가 2, 4, 6, 8, 10 nm인 파란색, 녹색, 노란색, 주황 생 및 빨간색 CdSe 양자점을 얻은 점과 다섯 가지 CdSe 양자점을 이용하여 TNT를 포함하여 기존에 보고되지 않은 PA, RDX, PETN를 우수한 감도로 탐지한 결과를 얻 은 점은 괄목할만한 성과라고 할 수 있다.



Figure 17. 기존 보고된 화학센서(Org.compounds, II-VI족 양자점)과 CdSe 양자점 의 TNT에 대한 Stern-Volmer 상수 비교

본 연구의 CdSe 양자점은 일반적으로 TNT에 대한 화학센서의 스턴-볼머 상수 범 위가 5,000 M⁻¹ 일 때, 200 ppt에서 50 ppb 정도의 감지 한계를 갖기 때문에 본 발 명의 CdSe 양자점을 이용한 나이트로 방향족, 나이트로 아민류 및 나이트레이트 에스테르계 화합물을 포함하는 폭발물에 대한 감지 한계는 그보다 최소 3배 이상 의 초고감도 화학센서를 제공한다고 사료되고, 기존에 보고된 연구 논문과 비교할

- 41 -





때 약 40 ppt에서 2 ppb 정도의 감지 한계를 가지고 있다고 사료된다.

각 폭발물에 대한 탐지도는 PA > TNT > PETN > RDX의 순서로 높았으며, 이를 보 다 광의적인 의미로 해석하면 나이트레이트방향족(nitrate aromatic) 화합물 > 나 이트레이트에스테르(nitrate ester) 화합물 > 나이트레이트아민(nitrate amine) 화합물 순서로 탐지가 우수하다고 할 수 있다.





IV. References

- [1] Johnston, J. M. (1999), "Canine detection capabilities: Operational implications of recent R & D findings." *Institute for Biological Detection Systems*, Auburn University 1.7.
- [2] Macias, M. S., Guerra-Diaz, P., Almirall, J. R., & Furton, K. G. (2010). "Detection of piperonal emitted from polymer controlled odor mimic permeation systems utilizing *Canis familiaris* and solid phase microextraction-ion mobility spectrometry. *Forensic science international*, 195(1), pp. 132-138.
- [3] Shaw, Joseph A., Seldomridge, N. L., Dunkle, D. L., Nugent, P. W., Spangler, L. H., Bromenshenk, J.J., Henderson, Colin B., Churnside, James H., Wilson, James J. (2005), "Polarization lidar measurements of honey bees in flight for locating land mines." *Opt. Express*, 13(15), pp. 5853-5863.
- [4] Hakansson, K., Coorey, R. V., Zubarev, R. A., Talrose, V. L., Hakansson,
 P. J. (2000), "Low-mass ions observed in plasma desorption mass spectrometry of high explosives", *Mass Spectrom.*, 35, pp. 337-346.
- [5] Sylvia, J. M., Janni, J. A., Klein, J. D., Spencer, K. M. (2000), "Surface-enhanced Raman detection of 2, 4-dinitrotoluene impurity vapor as a marker to locate landmines" *Anal. Chem.*, 72, pp. 5834-5840.
- [6] Fang, X., Ahmad, S. R. (2009), "Detection of explosive vapour using





surface-enhanced Raman spectroscopy" *Applied Physics B*, 97(3), pp. 723-726.

- [7] Anferov, V. P., Mozjoukhine, G. V., Fisher, R. (2000), "Pulsed spectrometer for nuclear quadrupole resonance for remote detection of nitrogen in explosives" *Rev. Sci. Instrum.*, 71, pp. 1656-1659.
- [8] Luggar, R. D., Farquharson, M. J., Horrocks, J. A., Lacey, R. J. (1998),
 "Multivariate analysis of statistically poor EDXRD spectra for the detection of concealed explosives" *J. X-ray Spectrom.*, 27, pp. 87-94.
- [9] Rouhi, A. M. (1997), "Land mines: horrors begging for solutions." *Chem. Eng. News*, 75, pp. 14-22.
- [10] Krausa, M., Schorb, K. (1999), "Trace detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene in the gaseous phase by cyclic voltammetry" J. Electroanal. Chem., 461, pp. 10-13.
- [11] Yang, J.-S., Swager, T. M. (1998), "Porous shape persistent fluorescent polymer films: an approach to TNT sensory materials" *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 5321-5322.
- [12] Yang, J.-S., Swager T. M. (1998), "Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensors: electronic and structural effects." J. Am. Chem. Soc., 120(46), pp. 11864-11873.

- 44 -





- [13] Sohn, H., Sailor, M.J., Magde, D., Trogler, W.C. (2003), "Detection of nitroaromatic explosives based on photoluminescent polymers containing metalloles" J. Am. Chem. Soc., 125(13), pp. 3821-3830.
- [14] Sohn, H., Calhoun, R.M., Sailor, M.J., Trogler, W.C. (2001), "Detection of TNT and Picric Acid on Surfaces and in Seawater by Using Photoluminescent Polysiloles" *Angewandte Chemie - International Edition*, 40(11), pp. 2104-2105.
- [15] Shi, G.H., Shang, Z.B., Wanga, Y., Jin, W.J., Zhang, T.C. (2008), "Fluorescence quenching of CdSe quantum dots by nitroaromatic explosives and their relative compounds" *Spectrochimica Acta Part A*, 70, pp. 247-252.

