



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2023년 2월
석사학위 논문

응집-유도에 의한 나노폭발물 합성과 크기 선택적 실리콘 양자점의 합성

조선대학교 대학원

화 학 과

노 재 호

응집-유도에 의한 나노폭발물 합성과 크기 선택적 실리콘 양자점의 합성

**Synthesis of Nanoexplosives Based on Aggregation-Induced
Method and Size-Selective Silicon Quantum Dots**

2023년 02월 24일

조선대학교 대학원

화 학 과

노 재 호

응집-유도에 의한 나노폭발물 합성과 크기 선택적 실리콘 양자점의 합성

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2022년 10월

조선대학교 대학원

화 학 과

노 재 호

노재호의 석사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	이 종 대 (인)
위 원	조선대학교	교수	임 종 국 (인)
위 원	조선대학교	교수	손 흥 래 (인)

2022년 12월

조 선 대 학 교 대 학 원

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS	i
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS	iv
LIST OF TABLE	v
LIST OF PICTURES	vi
LIST OF SCHEMES	vii
LIST OF FIGURES	viii

Chapter 1. Synthesis of Nanoexplosives Based on Aggregation-Induced Core-Shell Nanoparticles

Abstract	1
1. Introduction	2
1.1 폭발물의 특성과 종류	4
1.1.1 속도에 따른 폭발물	5
1.1.2 감도에 따른 폭발물	6
1.2 응집-유도를 이용한 나노응집체	7
1.3 코어-셸	8
1.4 응집-유도 코어-셸 나노폭발물의 적용	10
2. Experimental Section	12
2.1 Generals	12
2.2 폭발물의 합성법	13
2.2.1 Trinitrotoluene (TNT) 합성법	13
2.2.2 Trimethylenetrinitramine (RDX) 합성법	14
2.2.3 Pentaerythritol tetranitrate (PETN) 합성법	15

2.2.4	Triacetone triperoxide (TATP) 합성법	16
2.3	응집-유도화된 폭발물 합성법	17
2.3.1	응집-유도화된 Trinitrotoluene 합성법	17
2.3.2	응집-유도화된 Trimethylenetrinitramine 합성법	18
2.3.3	응집-유도화된 Pentaerythritol tetranitrate 합성법	19
2.3.4	응집-유도화된 Triacetone triperoxide 합성법	20
2.4	응집-유도 코어-셀된 폭발물 합성법	21
2.4.1	1 M Silicic acid의 합성법	21
2.4.2	코어-셀 나노큐빅화된 Trinitrotoluene 합성법	22
2.4.3	코어-셀 나노큐빅화된 Trimethylenetrinitramine 합성법	23
2.4.4	코어-셀 나노큐빅화된 Pentaerythritol tetranitrate 합성법	24
2.4.5	코어-셀 나노큐빅화된 Triacetone triperoxide 합성법	25
3.	Results and Discussion	26
3.1	¹ H NMR 분석	26
3.2	SEM Image 분석	31
3.3	TEM Image 분석	38
4	Conclusion	46
5.	References	47

Chapter 2. Synthesis of Size-Selective Silicon Quantum Dots

	Abstract	49
1.	Introduction	50
1.1	양자점의 원리	51
1.2	양자점 합성법	53
1.3	양자점의 응용	54
1.4	실리콘 양자점의 장점	55
2.	Experimental Section	56
2.1	Generals	56
2.2	실리콘 양자점 합성법	57
2.2.1	Dodecylamine Hydrochloride 합성법	57
2.2.2	파랑색 파장을 가진 실리콘 양자점 합성법	58
3.	Results and Discussion	59
3.1	^1H , ^{13}C NMR 분석	59
3.2	Fluorescence Spectra 분석	61
3.3	Quantum Yield 분석	66
4.	Conclusion	67
5.	References	68

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

π	Pi
g	gram
ppm	Part per Million
TNT	Trinitrotoluene
RDX	Trimethylenetrinitramine
PETN	Pentaerythritol tetranitrate
TATP	Triacetone triperoxide
TEM	Transmission Electron Microscope
SEM	Scanning Electron Microscope
THF	Tetrahydrofuran
PL	Photoluminescence
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
nm	Nanometer
$^{\circ}\text{C}$	Degree
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
CaH₂	Calcium hydride
MHz	Megahertz
PBS	Phosphate-buffered saline
DMSO	Dimethyl sulfoxide
LN₂	Liquid Nitrogen
TMOS	Tetramehtyl orthosilicate

LIST OF TABLES

Chapter 1. Synthesis of Nanoexplosives Based on Aggregation-Induced Core-Shell Nanoparticles

Chapter 2. Synthesis of Size-Selective Silicon Quantum Dots

Table 1	Magnesium Silicide와 Dodecylamine Hydrochloride의 mol 비율을 (a) 1:0.25, (b) 1:0.5, (C) 1:1 로 하였을 때 반치폭 비교
Table 2	반응 온도를 (a) 220 °C, (b) 240 °C, (C) 270 °C, (d) 300 °C, (e) 360 °C 로 하였을 때 반치폭 비교
Table 3	온도에 따른 실리콘 양자점 Quantum Yield
Table 4	Dodecylamine Hydrochloride 비율에 따른 실리콘 양자점 Quantum Yield

LIST OF PICTURES

Chapter 1. Synthesis of Nanoexplosives Based on Aggregation-Induced Core-Shell Nanoparticles

- Picture 1 폭발물의 역사
- Picture 2 응집-유도 코어-셸 나노 폭발물 개념도
- Picture 3 Silicic acid의 다중 축합 반응
- Picture 4 응집-유도 코어-셸 나노 폭발물 적용 분야
- Picture 5 응집-유도 코어-셸 나노 폭발물 적용 기대효과

Chapter 2. Synthesis of Size-Selective Silicon Quantum Dots

- Picture 1 크기에 따른 양자 구속 효과
- Picture 2 양자점으로 응용 가능한 분야

LIST OF SCHEMES

Chapter 1. Synthesis of Nanoexplosives Based on Aggregation-Induced Core-Shell Nanoparticles

- Scheme 1 Trinitrotoluene (TNT) 합성법
- Scheme 2 Trimethylenetrinitramine (RDX) 합성법
- Scheme 3 Pentaerythritol tetranitrate (PETN) 합성법
- Scheme 4 Triacetone triperoxide (TATP) 합성법
- Scheme 5 1 M Silicic acid 합성법
- Scheme 6 코어-셸 나노큐빅 Trinitrotoluene 합성법
- Scheme 7 코어-셸 나노큐빅 Trimethylenetrinitramine 합성법
- Scheme 8 코어-셸 나노큐빅 Pentaerythritol tetranitrate 합성법
- Scheme 9 코어-셸 나노큐빅 Triacetone triperoxide 합성법

Chapter 2. Synthesis of Size-Selective Silicon Quantum Dots

- Scheme 1 Dodecylamine Hydrochloride 합성법
- Scheme 2 크기 선택적 실리콘 양자점 합성법

LIST OF FIGURES

Chapter 1. Synthesis of Nanoexplosives Based on Aggregation-Induced Core-Shell Nanoparticles

- Figure 1 Trinitrotoluene (TNT)의 ^1H NMR Spectra
- Figure 2 코어-셸 나노큐빅화된 Trinitrotoluene(TNT)의 ^1H NMR Spectra
- Figure 3 Trimethylenetrinitramine (RDX)의 ^1H NMR Spectra
- Figure 4 코어-셸 나노큐빅화된 Trimethylenetrinitramine (RDX)의 ^1H NMR Spectra
- Figure 5 Pentaerythritol tetranitrate (PETN)의 ^1H NMR Spectra
- Figure 6 코어-셸 나노큐빅화된 Pentaerythritol tetranitrate (PETN)의 ^1H NMR Spectra
- Figure 7 Triacetone triperoxide (TATP)의 ^1H NMR Spectra
- Figure 8 코어-셸 나노큐빅화된 Triacetone triperoxide (TATP)의 ^1H NMR Spectra
- Figure 9 응집-유도화된 Trinitrotoluene(TNT)의 SEM Image
- Figure 10 응집-유도화된 Trimethylenetrinitramine (RDX)의 SEM Image
- Figure 11 응집-유도화된 Pentaerythritol tetranitrate (PETN)의 SEM Image
- Figure 12 응집-유도화된 Triacetone triperoxide (TATP)의 SEM Image
- Figure 13 코어-셸 나노큐빅화된 Trinitrotoluene(TNT)의 SEM Image
- Figure 14 코어-셸 나노큐빅화된 Trimethylenetrinitramine (RDX)의 SEM Image
- Figure 15 코어-셸 나노큐빅화된 Pentaerythritol tetranitrate (PETN)의 SEM Image

- Figure 16** 코어-셀 나노큐빅화된 Triacetone triperoxide (TATP)의 SEM Image
- Figure 17** 코어-셀 나노큐빅화된 Trinitrotoluene(TNT)의 TEM Image
- Figure 18** 코어-셀 나노큐빅화된 Trimethylenetrinitramine (RDX)의 TEM Image
- Figure 19** 코어-셀 나노큐빅화된 Pentaerythritol tetranitrate (PETN)의 TEM Image
- Figure 20** 코어-셀 나노큐빅화된 Triacetone triperoxide (TATP)의 TEM Image
- Figure 21** 코어-셀 나노구형화된 Trinitrotoluene (TNT)의 TEM Image
- Figure 22** 코어-셀 나노구형화된 Trimethylenetrinitramine (TATP)의 TEM Image
- Figure 23** 코어-셀 나노 큐빅화된 Trinitrotoluene (TNT)의 셀 층 두께의 TEM Image
- Figure 24** 코어-셀 나노 큐빅화된 Trimethylenetrinitramine (RDX)의 셀 층 두께의 TEM Image
- Figure 25** 코어-셀 나노 큐빅화된 Pentaerythritol tetranitrate (PETN)의 셀 층 두께의 TEM Image
- Figure 26** 코어-셀 나노 큐빅화된 Triacetone triperoxide (TATP)의 셀 층 두께의 TEM Image
- Figure 27** 코어-셀 나노큐빅을 Calcination 시킨 TEM Image (RDX)

Chapter 2. Synthesis of Size-Selective Silicon Quantum Dots

- Figure 1 Dodecylamine Hydrochloride의 ^1H NMR Spectra
- Figure 2 Dodecylamine Hydrochloride 의 ^{13}C NMR Spectra
- Figure 3 Magnesium Silicide와 Dodecylamine Hydrochloride의 mol 비율을 (a) 1:0.25, (b) 1:0.5, (C) 1:1 로 하였을 때 비교 Spectra
- Figure 4 반응 온도를 (a) 220 $^\circ\text{C}$, (b) 240 $^\circ\text{C}$, (C) 270 $^\circ\text{C}$ (d) 300 $^\circ\text{C}$, (e) 360 $^\circ\text{C}$ 로 하였을 때 비교 Spectra
- Figure 5 최적의 실험조건 PL Spectra

ABSTRACT

Chapter 1. Synthesis of Nanoexplosives Based on Aggregation-Induced Core-Shell Nanoparticles

Noh Jaeho

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Department of Chemistry,

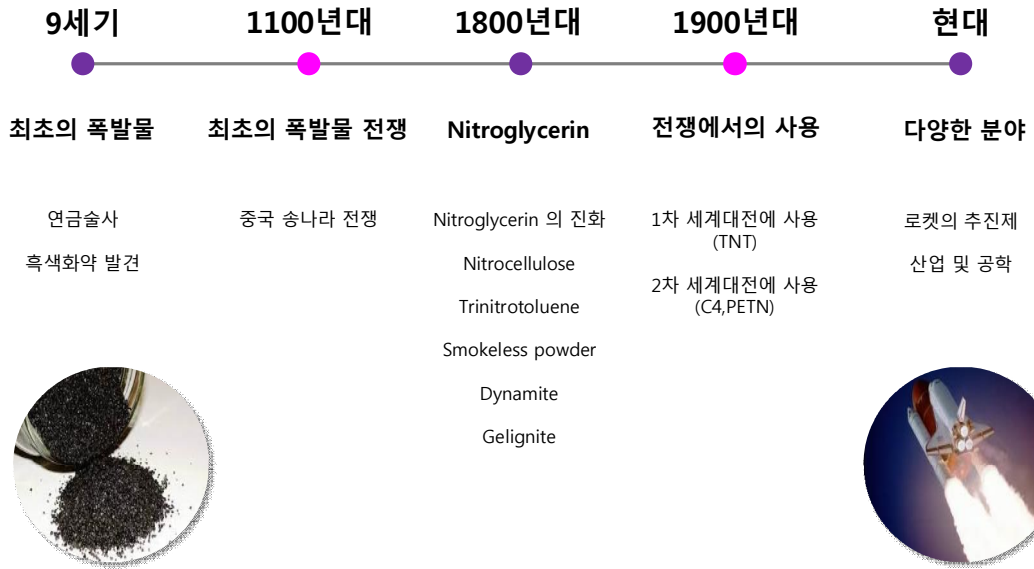
Graduate School of Chosun University

An attractive energetic material provides a high amount of energy release while being relatively insensitive to accidental initiation. However, the micron-sized explosives are very sensitive, which seriously threatens the safety of the ammunitions. The effects of nanoexplosives on the properties of solid propellants will be investigated for solid rocket nozzle motor applications. For several years, nano-structuring of explosives is a promising field of research aiming for this goal. Nanoexplosives are synthesized from the mixture of the nanoaggregates of explosives with tetramethoxysilane (TMOS) and poly-L-lysine. Nanoexplosives such as TNT, RDX, TATP, and PETN are synthesized and characterized by NMR and scanning electron microscope (SEM). Nano-RDX, which is characterized by regular shapes and narrow size distributions, has been produced by aggregation-induced synthetic method. The shapes of nanoexplosives are spherical in the beginning stage and become rectangular at the final. The size of nano-explosives are 150 ~ 300 nm for TNT, 200 ~ 300 nm for RDX, 200 ~ 400 nm for TATP, and 400 ~ 500 nm for PETN, respectively.

1. Introduction

충격이나 마찰 같은 기계적 자극을 줄이고 기폭제 하에서 폭발력은 향상시켜주는 폭발 물질의 개발은 에너지 분야 및 방위산업 분야의 중요한 연구 과제 중 하나이다. 그러나 이러한 폭발물의 개발에는 큰 위험이 따른다. 니트로아민 및 과산화물 계열 폭발물은 빠른 폭발속도, 높은 폭발온도, 폭발열, 폭발압력 등의 특성을 가지고 있어 고풍약으로 중요한 에너지 분야 및 방위산업 분야의 연구 개발로 사용되고 있으나 충격이나 마찰의 민감도가 높기 때문에 큰 폭발안전위험이 존재한다. 폭발물의 입자 크기를 줄이면 결정의 결함과 내포물이 감소하므로 폭발물의 감도를 감소시킨다. 따라서 폭발물을 나노 크기의 입자로 합성할 경우 가공, 보관 및 운송 등 안정성 및 안전성을 향상 시킬 수 있다. 폭발물의 역사를 보면 폭발물은 고대부터 존재해 왔다. 9세기 당나라 당시 중국의 연금술사들이 불사의 영약을 찾기 위해 여러 합성 과정 중에 석탄, 초석, 유황으로 만든 흑색 화약을 발견하였으며, 1161년 처음으로 중국 송나라 전쟁에서 폭발물이 사용되었다. 이어서 1847년에 흑색 화약보다 강하고 유용한 최초의 폭발물로 Nitroglycerin 이 개발되었다. Nitroglycerin의 경우 액체이며 매우 불안정하였기 때문에 1863년에 Nitrocellulose, Trinitrotoluene이 개발되었고 1867년에는 Smokeless powder, Dynamite, Gelnite 가 개발되었다. 폭발물은 점차적으로 더 안정화되고 위력적으로 진화했다. 제 1차 세계대전에서 포탄에 Trinitrotoluene을 사용하였고 제 2차 세계대전에서는 더욱 광범위하게 C4나 Pentaerythritol tetranitrate같은 새로운 폭발물을 사용하였다. 현대로 와서는 군사적 목적으로 많이 쓰이지만 로켓의 추진제나 산업분야 및 공학분야에서 많이 사용되어지고 있다.

폭발물의 역사



Picture 1. 폭발물의 역사

1.1 폭발물의 특성과 종류

폭발물이란 충격이나 마찰, 전기적 요인, 열 또는 발화가 일어났을 때에 주위의 압력에 미치는 많은 양의 고열가스를 방출하는 화학적 변화가 매우 빠르게 일어나는 화학물질이다. 연소에 필수적 조건으로 가연성 물질, 산화제, 발화점 이상의 온도가 필요로 하는데 폭발물은 세가지 조건 중 두가지 이상을 대부분 충족한다. 보통 다수의 니트로기를 지닌 유기물이나 질산에스테르 류가 대표적이다. 이 화합물들은 질소의 산화수가 커서 강한 산화제로 작용하여 산화-환원반응이 강하고 빠르게 일어난다. 이러한 특성을 이용하여 폭발물은 로켓 추진체의 산화제로 쓰이기도 한다. 폭발 속도는 보통 1800m/s ~ 8000m/s 정도의 속도이며 폭발물의 분해 속도는 고온에서 증가한다. 또한 일반적으로 70℃ 이상의 온도에서 매우 불안정한 특성을 가지고 있다. 폭발물의 작용기의 종류에 따라 물이 있을 경우 서로 다른 특성을 나타낸다. 첫 번째로 Nitroglycerin을 함유한 Dynamite는 어느 정도 내수성을 가지고 있기 때문에 폭발 감도나 강도 및 속도를 감소시키는 특성을 나타낸다. 두 번째로 질산암모늄 기반의 폭발물은 흡습성이 있고 내수성이 거의 없기 때문에 물에 녹아 액체가 되어 민감도가 더 높아질 수 있다. 이러한 특성을 이용하여 폭발물은 여러 형태로 구분할 수 있다. 용도에 따라서 산업용 / 군용으로 나뉘고 폭발 속도에 따라 저폭탄 / 고폭탄으로 나누어지며, 폭발 감도에 따라서는 1종 폭발물 / 2종 폭발물 / 3종 폭발물로 구분한다.

1.1.1 속도에 따른 폭발물

저폭탄의 경우 분해 속도가 음속보다 느린 속도로 물질을 통해 진행되는 폭발물이다. 분해는 고폭탄의 충격파 보다 폭발성 물질을 통해 더욱 천천히 이동하는 화염 전선에 의해 전파된다. 일반적인 조건에서는 저폭탄의 경우 초당 몇 cm에서 초당 약 0.4km까지로 다양한 속도로 폭연 (deflagration) 을 가진다. 이는 빠르게 화염전선에 전파하여 폭발과 유사한 기능을 낼 수 있다. 따라서 이는 더 높은 압력이나 온도에서 발생한다. 이러한 저폭탄은 가연성 물질과 빠르게 분해되는 산화제의 혼합물로 이루어져 있으며 연소 속도가 매우 빠른 고폭약 보다 천천히 연소한다. 종류에는 휘발유 같은 석유류, 화약 및 불꽃놀이의 가벼운 불꽃 등이 포함된다. 일반적으로 추진제로 사용하거나 특정 응용 분야에서는 고폭탄을 대체할 수 있다. 고폭탄의 경우 분해 속도가 초음속으로 매우 빠른 속도로 물질을 통해 진행되는 폭발물이다. 고폭탄의 경우 초당 약 3 ~ 9 km 의 폭발 속도로 폭발 (detonation) 한다. 여기에는 TNT, RDX, PETN, TATP 등이 있으며 일반적으로 광업, 철거 및 군사 분야에서 응용하거나 이 또한 추진제로 사용되기도 한다. 고폭탄 / 저폭탄 분류 외에도 성능에 따라 분류하면 추진효과가 큰 특성을 가지고 폭발속도가 1,000 m/s 미만인 것을 화약을 분류하고 파괴효과가 큰 특성을 가지고 폭발속도가 1,000m/s 이상인 것을 폭약으로 분류하기도 한다.

1.1.2 감도에 따른 폭발물

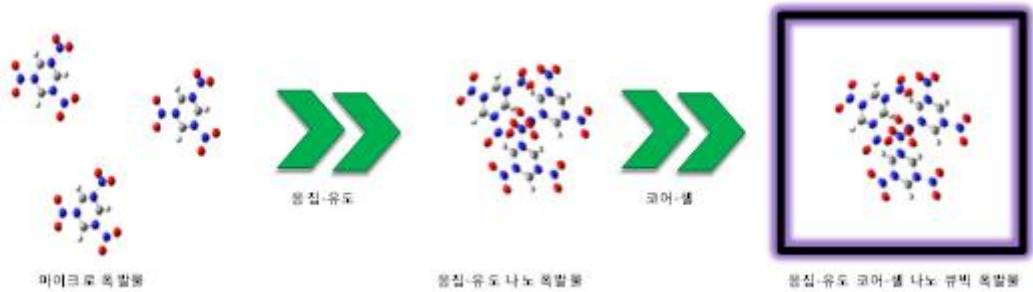
1종 폭발물은 보통 화약이나 폭약 등을 기폭시키기 위한 기폭제로 주로 쓰인다. 대표적으로 TATP (Triacetone triperoxide) 나 Nitrogen triiodide 와 같이 PETN (Pentaerythritol tetranitrate) 보다 민감한 화합물이다. 이러한 1종 폭발물들은 가벼운 자극이나 열 등에 극도로 민감하며 따라서 2종 폭발물의 더 큰 폭발을 유도하기 위해 사용하기도 한다. 또한 물리적인 충격을 변환시키기 위해 **Blasting caps** 나 **Percussion caps**로 사용되거나 전기적으로 빛과 같은 다양한 신호로 사용하여 폭발시킨다. 2종 폭발물의 경우 1종 폭발물 보다 덜 민감하지만 더 많은 양의 에너지를 필요로 한다. 대표적으로 TNT (Trinitrotoluene) 와 RDX (Hexamethylenetetramine) 등이 있다. 이러한 2종 폭발물들은 덜 민감하기 때문에 좀 더 다양한 분야에서 쓰이며 운송이나 보관이 보다 안전하다. 따라서 적은 양의 1종 폭발물로 시작되는 Explosive train에서 사용되어 보다 더 많은 양으로 사용한다. 3종 폭발물은 폭발제라고도 하며 자극에 매우 둔하여 1종 폭발물에 의해 폭발하기 어렵고 대신 2종 폭발물의 중간에 Explosive boost가 사용된다. 대표적으로 ANFO (Ammonium nitrate/Fuel oil) 이 있으며 급조폭발물로 비료폭탄으로 사용되거나 비용을 절감하거나 안전을 위해 사용이 필요한 광업이나 건설작업에 사용한다. 그 외로 1, 2, 3종 폭발물은 고에너지 폭발물이라면 반대로 포함되지 않은 저에너지 폭발물은 black powder, smokeless powder, flash powder가 있으며 이러한 저에너지 폭발물은 고에너지 폭발물처럼 폭발 중 폭발성 기체 및 고체를 빠른 속도로 연소반응이 전해지는 특성을 갖지 않고 대신에 폭연(deflagration) 이 일어나는 폭발물이며 추진제로 이용되기도 한다.

1.2 응집-유도를 이용한 나노응집체

Aggregation-induced 기술 방식은 나노응집체를 합성하기에 용이한 방법 중 하나이다. Aggregation-induced (응집-유도)은 분자 사이의 $\pi - \pi$ 상호작용을 방해하여 서로 뭉쳐서 응집체를 형성하는 반응이다. 합성방법은 임계콜로이드농도를 이용하여 나노응집체를 합성하는 방식이며 이는 agglomerates로의 변형을 막아준다. 이러한 Aggregation-induced 기술은 반복 재생적이며 복잡하지 않아 저렴하게 나노물질을 합성할 수 있는 방법 중 하나이다. 또한 입자 크기는 나노 크기로 입자 크기 분포 또한 균일하게 제어할 수 있는 방법이다. 최근에 보고된 나노폭탄 제조 기술에는 Ball-milling, Spray Flash-evaporation, Supercritical Fluid, Ultrasonic Spray, Sediment Crystallization Fusion이 있다. 하지만 이러한 제조 방법에는 한계점이 있다. Ball-milling의 경우 설치 및 연삭 매체에 대한 비용적 절감과 공의 직경 조절에 따른 용량과 섬도 조절이 되지만 입자 크기 분포가 비균질하며, 고체 구조 요소가 결핍되었으며, 정전기적으로 약하며, 분균일한 agglomerate가 형성될 수 있다. Spray Flash-evaporation의 경우 노즐을 통해 과열 상태에서 진공으로 용액을 급격한 감압으로 입자의 크기와 형태를 조정할 수 있지만 입자 크기가 마이크로 입자로 한정되었으며 입자 크기분포 또한 비균질적이며 불균일한 agglomerate가 형성될 수 있다. 나머지 기술 (Supercritical Fluid, Ultrasonic Spray, Sediment Crystallization Fusion)들도 마찬가지로 입자 크기를 조절할 수는 있지만 입자 크기 분포가 비균질적이며 불균일한 agglomerate가 형성된다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 Aggregation-induced 기술 방식을 도입하면 나노 크기의 균질적인 입자 크기분포와 불균일한 agglomerate가 형성이 되지 않는 단점들을 보완할 수 있는 나노 크기 폭발물을 합성할 수 있다.

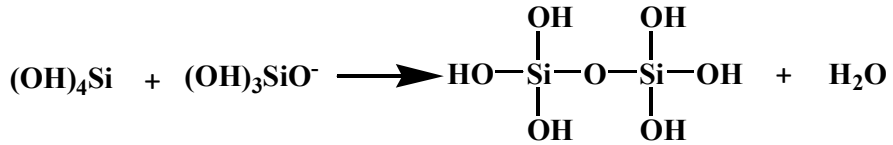
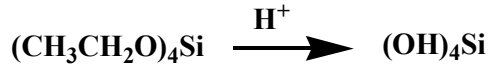
1.3 코어-셸

Core-shell 기술은 나노폭발물의 충격과 마찰에 대한 민감도를 감소 시켜주며 안전하게 폭발물을 가공, 보관, 및 운송 할 수 있는 기술이다. 이는 앞서 언급된 응집-유도 기술로 나노응집체를 만들어 Silicic acid를 이용하여 Core-shell 나노폭발물을 합성한다. 합성된 Core-shell 나노폭발물은 Shell층의 pore가 임계 열화점 크기를 증가 시키는 기능을 갖게 하며 최적의 Shell의 코팅 두께를 구현하면 폭발력을 감소 시킬 수 있으므로 폭발력의 감소를 막고 민감도를 감소시킬 수 있다. 합성된 Core-shell 나노폭발물은 그 종류에 따라 크기를 50 nm부터 400 nm 까지 제어할 수 있다.



Picture 2. 응집-유도 코어-셸 나노 폭발물 개념도

이러한 Core-shell 기술은 Tetramethyl orthosilicate (TMOS) 가 HCl에 의해 가수분해 되어 실리카의 전구체인 Silicic acid를 얻으면서 이 Silicic acid의 다중 축합 반응에 의하여 셸을 형성한다. 가수분해된 TMOS를 투입하기 전에 pH7.4 PBS에 있는 폭발물 분산액에 낮은 농도의 Poly-L-lysine을 첨가함에 따라 폭발물과 실리카의 코어-셸 나노큐빅 형성이 몇 분 이내에 일어남을 볼 수 있다. 또한 빠른 stirring 과정에 의해 다중 축합 반응이 촉진되었으며 다양한 stirring 시간을 해보았지만 크기의 영향은 없었다. 따라서 몇 분 이내에 나노큐빅이 형성됨을 나타낸다.

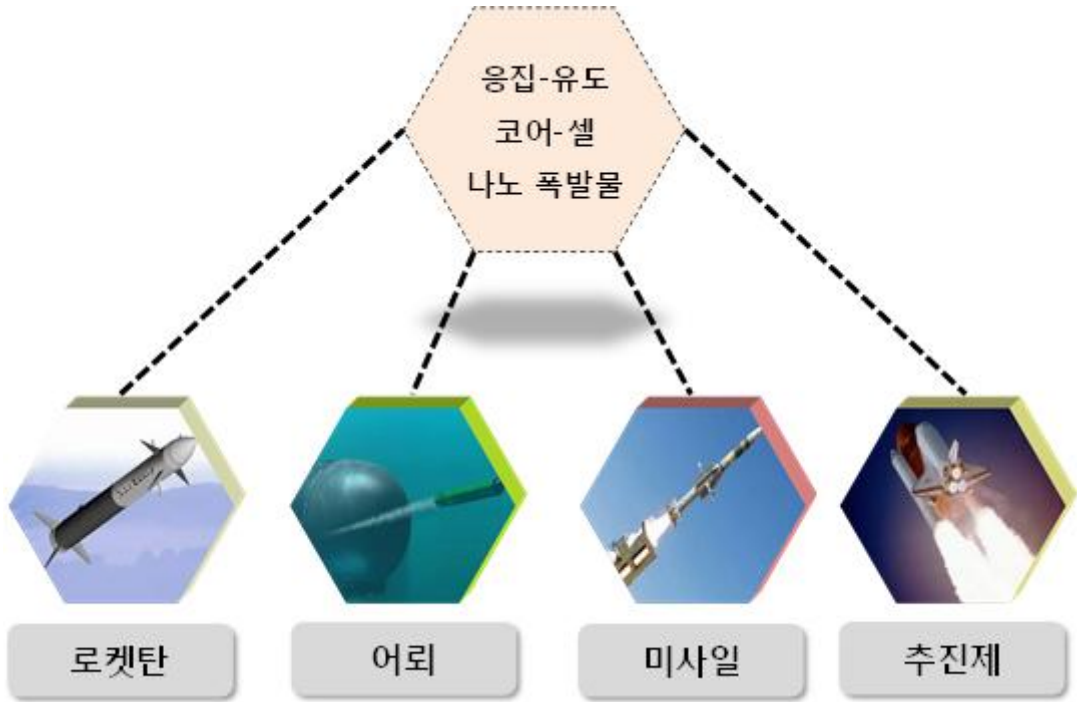


Picture 3. Silicic acid 의 다중 축합 반응

Poly-L-lysine의 역할 또한 중요하다. Poly-L-lysine은 pH에 의존적 구조를 가진 단순한 폴리 아미노산이지만 규칙적인 실리카 구조 합성에 적합하다. Poly-L-lysine 백본드에 1차 아민기의 pKa 값은 10.5이며 따라서 중성 용액에서 아미노기는 양전하를 띠며 정전기적 반발에 의하여 Poly-L-lysine사슬의 응집을 방지한다. Poly-L-lysine의 측면사슬의 양이온 특성은 확장된 형태로 나노 응집된 폭발물을 사슬에 평평한 흡착을 유도한다. 또한 전하반발로 인해 다층 흡착을 방지한다.

1.4 응집-유도 코어-셀 나노폭발물의 적용

본 연구의 기술은 다양한 분야에서 활용이 가능할 것이다.



Picture 4. 응집-유도 코어-셀 나노 폭발물 적용 분야

최근 나노 크기의 소재에 관심이 많아지는 추세인데 나노 사이즈 소재의 경우 벌크 크기의 소재와 다른 특성을 보이기 때문에 다양한 연구가 진행되고 있다. 본 연구의 기술은 나노 사이즈로 합성하여 벌크 폭발물보다 더 강한 화력을 지님과 동시에 코어-셀 형태로 만들어서 외부 자극에 대한 제조나 운송 및 저장 부분에서의 안전성을 높여준다. 이는 폭뢰, 어뢰, 지뢰, 대공미사일, 로켓탄 그리고 추진제까지 여러 분야에서 활용이 가능하다. 특히 현대사회에서 로켓 발사는 더욱이 중요하게 되었는데 그중 추진제가 액체와 고체 추진제가 있다. 고체 추진제의 경우 추진력이 증가되고 사거리가 증가가 가능하지만 현재 고체 추진제는 CL-20 (Hexanitrohexaazaisowurtzitane) 과 HMX (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane) 와 같은 고폭약을 사용하여 고에너지를 받아 추진제로 쓰이지만 외부의 자극에 쉽게 폭발하여 여전히 불안정한 기술로 되어 있으며 응집-

유도 코어-셀 기술을 적용한다면 고폭약의 고에너지를 유지하면서 외부의 자극이나 민감도를 조절하여 더 안전한 고체 추진제로 사용될 수 있을 것이며 또한 폭발물 제조시 폭발사고를 예방하는 등 안전성에 대한 부분은 상승할 것이다.



미사일 화력 및 사거리 증가



고체 추진제

Picture 5. 응집-유도 코어-셀 나노 폭발물 적용 기대효과

2. Experimental Section

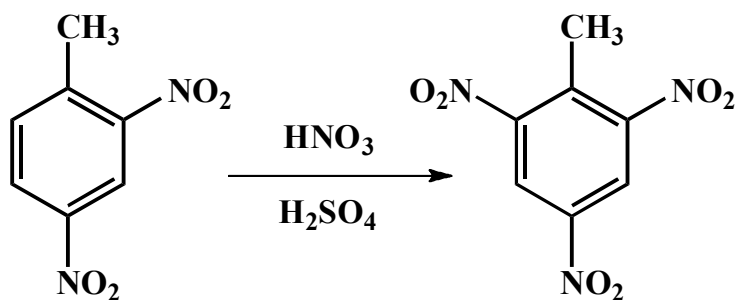
2.1 Generals

본 실험 합성은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하여 합성하였으며 화합물들의 합성은 아르곤 gas 하에서 실행하였다. 실험에 사용된 시약들인 Poly-L-lysine solution 0.1%(w/v) in H₂O, Tetramethyl orthosilicate, Hydrochloric acid, pH 7.4 phosphate buffered saline (PBS), Pentaerythritol, 1-methyl-2,4-dinitrobenze, Hexamethylenetetramine, Hydrogen peroxide, Acetone, Sulfuric acid (95%), Nitric acid (fumming), Hydrochloride acid (38%)은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 합성에 사용하였으며 THF (tetrahydrofuran)는 아르곤 gas 하에서 sodium/benzophenone을 사용하여 24시간 이상 reflux 후 무수상태로 사용하였다. 화합물의 NMR 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer ¹H-NMR, 300.1 MHz를 이용하였다. Chloroform-d는 24시간 동안 CaH₂로 stirring하여 잔여 수분을 제거하였으며 DMSO-d는 Aldrich 사에서 구매하여 사용하였다. NMR peak 화학적 이동은 part per million (δ ppm)으로 얻어지게 된다. SEM Image 분석은 HITACHI Field Emission Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive Spectrometer를 이용하였다. 실리콘 웨이퍼에 스피코팅을 하여 24시간 동안 Vacuum 하에 건조시켜 사용하였다. TEM Image 분석은 JEM-2010 200kV, JEM-2100F 를 이용하였다. PBS에 분산시켜 grid에 올린 후 건조 시킨 후 증류수로 washing 후 다시 건조 후에 사용하였다.

2.2 폭발물의 합성법

2.2.1 Trinitrotoluene (TNT) 합성법

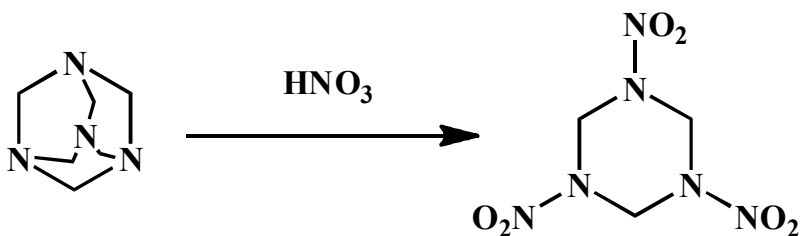
250 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 ice-bath, 온도계, drop wise funnel을 설치하고 플라스크 내부를 아르곤 gas로 치환시킨 후 1-methyl-2,4-dinitrobenzene (9.0 g, 0.0494 mol), H₂SO₄ 66 mL를 투입하고 stirring 한다. 이 후 ice-bath를 사용하여 플라스크 내부 온도를 0°C 이하로 냉각시킨다. HNO₃ 18 mL를 drop wise funnel에 투입하고 같은 온도에서 10분 동안 drop wise 한다. drop wise가 완료된 후 ice-bath를 제거하고, heating mantle을 설치하여 플라스크 내부 온도를 90°C로 유지 시킨 후 같은 온도에서 3시간 동안 stirring 시킨다. 반응이 끝난 후 플라스크 내부 온도를 상온으로 냉각시킨 후 overnight 시킨다. 1 L 비커에 ice-bath 500 mL를 만들고, 반응물을 비커에 천천히 투입한 후 stirring 한다. stirring 시 하얀 고체가 석출이 되며 30분 stirring 후 필터 여과 후 수분 제거를 위하여 소량의 methanol을 추가하여 여과시킨다. 필터 위에 여과 후 남은 반응물은 진공 건조 시킨다. 합성된 생성물은 ¹H NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. m.p 80.5°C δ, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.86 (s, 1H), 2.72 (s, 2H)



Scheme 1. Trinitrotoluene (TNT) 합성법

2.2.2 Trimethylenetrinitramine (RDX) 합성법

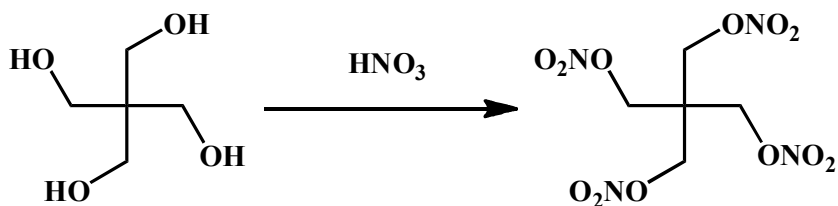
250 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 ice-bath, 온도계, drop wise funnel을 설치하고 플라스크 내부를 아르곤 gas로 치환시킨 후 HNO₃ 85 mL를 투입하고 stirring 한다. ice-bath를 사용하여 플라스크 내부 온도를 0°C 이하로 냉각시킨다. Hexamethylenetetramine 10.0 g을 같은 온도에서 플라스크에 고체 상태로 천천히 투입이 완료된 후 stirring 하며 12°C ~ 15°C 온도에서 30분간 추가 반응을 시켜준다. ice-bath를 제거하고 water-bath를 설치한 후 플라스크의 내부 온도를 50°C로 천천히 가열하여 같은 온도에서 10분간 stirring 한다. stirring 후 즉시 ice-bath로 교체하여 약 10°C ~ 25°C 온도에서 30분간 stirring을 실시한다. 반응이 끝난 후 1 L 비커에 ice-bath 400 mL를 만들고, 반응물을 비커에 천천히 투입한 후 stirring 한다. stirring 시 하얀 고체가 석출이 되며 30분 stirring 후 필터 여과 후 수분 제거를 위하여 소량의 methanol을 추가하여 여과시킨다. 필터 위에 여과 후 남은 반응물은 LN₂를 사용하여 진공 건조 시킨다. 합성된 생성물은 ¹H NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. m.p 204°C δ, ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 6.10 (s, 1H), 3.35 (d, J = 0.9 Hz, 1H), 2.50 (dt, J = 3.6, 1.8 Hz, 1H)



Scheme 2. Trimethylenetrinitramine (RDX) 합성법

2.2.3 Pentaerythritol tetranitrate (PETN) 합성법

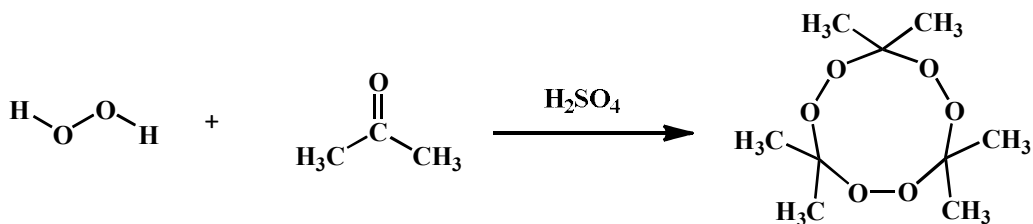
100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 ice-bath, 온도계, drop wise funnel을 설치하고 플라스크 내부를 아르곤 gas로 치환시킨 후 Pentaerythritol 10.0 g을 투입하고 ice-bath하에서 플라스크 내부 온도를 0°C 이하로 냉각시킨다. HNO₃ 4 mL를 drop wise funnel에 투입하고 같은 온도에서 천천히 플라스크에 투입하며 stirring 시킨다. 투입이 완료된 후 같은 온도에서 3시간 동안 추가 stirring 한다. 증류수 2 mL를 취하여 반응기에 투입하고 3시간 동안 추가 stirring 한다. 반응이 끝난 후 생성된 하얀 고체를 필터 여과 후 증류수를 사용하여 세척을 한다. 수분 제거를 위하여 소량의 methanol을 추가하여 여과시킨다. 필터 위에 여과 후 남은 반응물은 LN₂를 사용하여 진공 건조 시킨다. 합성된 생성물은 ¹H NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. m.p 142°C δ, ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 4.76 4.66 (m, 1H), 3.37 (s, 1H), 2.55 2.46 (m, 1H).



Scheme 3. Pentaerythritol tetranitrate (PETN) 합성법

2.2.4 Triacetone triperoxide (TATP) 합성법

100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 ice-bath, 온도계, drop wise funnel을 설치하고 플라스크 내부를 아르곤 gas로 치환시킨 후 Acetone 9.5 mL, 30% Peroxide 6.8 mL을 투입하고 ice-bath하에서 LN₂를 사용하여 플라스크 내부 온도를 -10°C 이하로 냉각시킨다. H₂SO₄ 2.4 mL를 drop wise funnel에 투입하고 같은 온도에서 천천히 플라스크에 투입하며 stirring 시킨다. 투입이 완료된 후 같은 온도에서 3시간 동안 추가 stirring 한다. stirring 시 하얀 고체가 석출이 되며 반응이 끝난 후 생성된 하얀 고체를 필터 여과 후 증류수를 사용하여 세척을 한다. 필터 여과 후 수분 제거를 위하여 소량의 methanol을 추가하여 여과 시킨다. 필터 위에 여과 후 남은 반응물은 LN₂를 사용하여 진공 건조 시킨다. 합성된 생성물은 ¹H NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. m.p 94°C δ, ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.46



Scheme 4. Triacetone triperoxide (TATP) 합성법

2.3 응집-유도화된 폭발물 합성법

2.3.1 응집-유도화된 Trinitrotoluene 합성법

100 mL 부피 플라스크에 Trinitrotoluene 100 mg, Distilled THF 100 mL를 투입하여 stirring 시킨다. 15 mL 바이알에 증류수 9.9 mL와 부피 플라스크의 Trinitrotoluene 용액 0.1 mL 을 투입하여 3분간 stirring 시킨다. 얻어진 Aggregation-induced Trinitrotoluene은 SEM Image를 통하여 Trinitrotoluene이 Aggregation-induced 가 됐음을 확인할 수 있다.

2.3.2 응집-유도화된 Trimethylenetrinitramine 합성법

100 mL 부피 플라스크에 Trimethylenetrinitramine 100 mg, Distilled THF 100 mL를 투입하여 stirring 시킨다. 15 mL 바이알에 증류수 9.9 mL와 부피 플라스크의 Trimethylenetrinitramine 용액 0.1 mL 을 투입하여 3분간 stirring 시킨다. 얻어진 Aggregation-induced Trimethylenetrinitramine은 SEM Image를 통하여 Trimethylenetrinitramine이 Aggregation-induced 가 됐음을 확인할 수 있다.

2.3.3 응집-유도화된 Pentaerythritol tetranitrate 합성법

100 mL 부피 플라스크에 Pentaerythritol tetranitrate 100 mg, Distilled THF 100 mL를 투입하여 stirring 시킨다. 15 mL 바이알에 증류수 9.9 mL와 부피 플라스크의 Pentaerythritol tetranitrate 용액 0.1 mL 을 투입하여 3분간 stirring 시킨다. 얻어진 Aggregation-induced Pentaerythritol tetranitrate은 SEM Image를 통하여 Pentaerythritol tetranitrate이 Aggregation-induced 가 됐음을 확인할 수 있다.

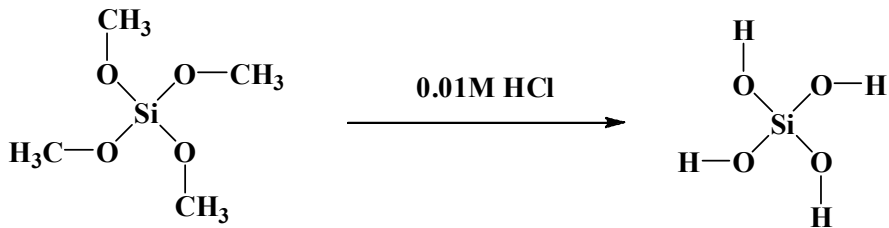
2.3.4 응집-유도화된 Triacetone triperoxide 합성법

100 mL 부피 플라스크에 Triacetone triperoxide 100 mg, Distilled THF 100 mL를 투입하여 stirring 시킨다. 15 mL 바이알에 증류수 9.9 mL와 부피 플라스크의 Triacetone triperoxide 용액 0.1 mL 을 투입하여 3분간 stirring 시킨다. 얻어진 Aggregation-induced Triacetone triperoxide은 SEM Image를 통하여 Triacetone triperoxide이 Aggregation-induced 가 됐음을 확인할 수 있다.

2.4 응집-유도 코어-셀된 폭발물 합성법

2.4.1 1 M Silicic acid의 합성법

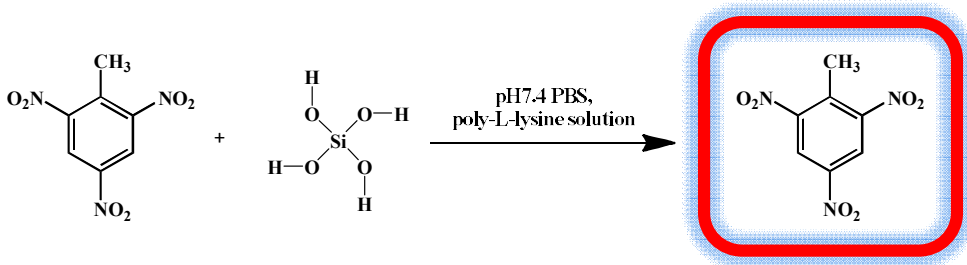
250 mL 둥근 바닥 플라스크를 설치하고 플라스크 내부를 아르곤 gas로 치환시킨 후 38% Hydrochloride acid 0.0814 mL, 증류수 100 mL를 투입한 후 5분간 stirring하여 0.01 M Hydrochloride acid를 생성한다. 100 mL 둥근 바닥 플라스크를 설치하고 플라스크 내부를 아르곤 gas로 치환시킨 후 Tetramehtyl orthosilicate 1.48 mL, 0.01 M Hydrochloride acid 10 mL 을 투입 후 상온에서 20분간 stirring 한다.



Scheme 5. 1 M Silicic acid 합성법

2.4.2 코어-셸 나노큐빅화된 Trinitrotoluene 합성법

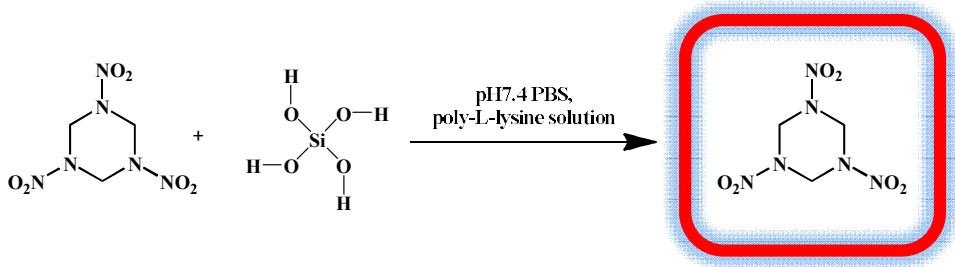
100 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크를 설치하고 플라스크 내부를 아르곤 gas로 치환 시킨 후 pH7.4 phosphate buffered saline (PBS) 1 mL, Poly-L-lysine solution 0.1% (w/v) in H₂O 200 μ L, Aggregation-induced Trinitrotoluene 0.1 mL 을 투입하고 1분간 Vortex mixed 한다. 이 후 1 M Silicic acid 25 μ L 를 넣고 5분간 Vortex mixed 한다. Vortex mixed 후 하얀 고체가 석출되고 Si wafer에 스펀코팅 하여 LN₂를 사용하여 진공 건조하여 SEM Image를 확인하여 Nanocubics 형태를 확인할 수 있다. 이 후 용액을 3600 rpm으로 Centrifugation하여 하얀 고체와 액체를 분리하고 상층액을 제거한 후 남은 하얀 고체를 95% ethanol과 deionized water를 사용하여 세척하였다. 잔여 수분을 제거하기 위해 LN₂를 사용하여 진공 건조하였다. 합성된 생성물은 ¹H NMR spectroscopy, SEM Image, TEM Image, 전자현미경을 이용하여 확인하였다. 약 300 $^{\circ}$ C 로 calcination 하여 고체가 white color 에서 brown color로 변함을 전자 현미경을 통하여 확인할 수 있었다.



Scheme 6. 코어-셸 나노큐빅 Trinitrotoluene 합성법

2.4.3 코어-셸 나노큐빅화된 Trimethylenetrinitramine 합성법

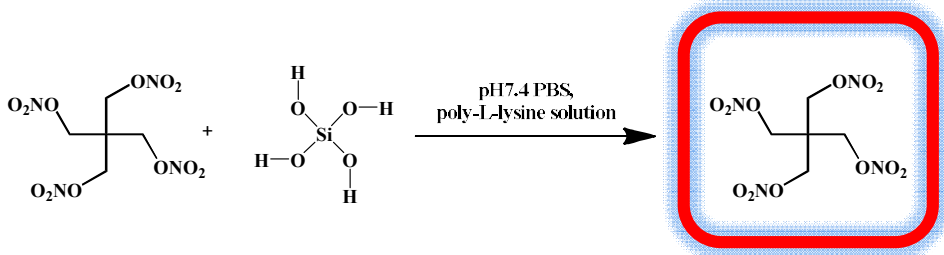
100 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크를 설치하고 플라스크 내부를 아르곤 gas로 치환 시킨 후 pH7.4 phosphate buffered saline (PBS) 1 mL, Poly-L-lysine solution 0.1% (w/v) in H₂O 200 μL, Aggregation-induced Trimethylenetrinitramine 0.1 mL 을 투입하고 1분간 Vortex mixed 한다. 이 후 1 M Silicic acid 25 μL를 넣고 5분간 Vortex mixed 한다. Vortex mixed 후 하얀 고체가 석출되고 Si wafer에 스펀코팅 하여 LN₂를 사용하여 진공 건조하여 SEM Image를 확인하여 Nanocubics 형태를 확인할 수 있다. 이 후 용액을 3600 rpm으로 Centrifugation하여 하얀 고체와 액체를 분리하고 상층액을 제거한 후 남은 하얀 고체를 95% ethanol과 deionized water를 사용하여 세척하였다. 잔여 수분을 제거하기 위해 LN₂를 사용하여 진공 건조하였다. 합성된 생성물은 ¹H NMR spectroscopy, SEM Image, TEM Image, 전자현미경을 이용하여 확인하였다. 약 300°C 로 calcination 하여 고체가 white color 에서 brown color로 변함을 전자 현미경을 통하여 확인할 수 있었다.



Scheme 7. 코어-셸 나노큐빅 Trimethylenetrinitramine 합성법

2.4.4 코어-셸 나노큐빅화된 Pentaerythritol tetranitrate 합성법

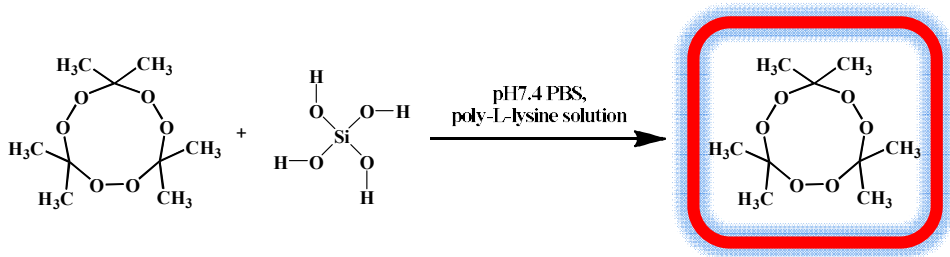
100 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크를 설치하고 플라스크 내부를 아르곤 gas로 치환 시킨 후 pH7.4 phosphate buffered saline (PBS) 1 mL, Poly-L-lysine solution 0.1% (w/v) in H₂O 200 μ L, Aggregation-induced Pentaerythritol tetranitrate 0.1 mL 을 투입하고 1분간 Vortex mixed 한다. 이 후 1 M Silicic acid 25 μ L를 넣고 5분간 Vortex mixed 한다. Vortex mixed후 하얀 고체가 석출되고 Si wafer에 스펀코팅 하여 LN₂를 사용하여 진공 건조하여 SEM Image를 확인하여 Nanocubics 형태를 확인할 수 있다. 이 후 용액을 3600 rpm으로 Centrifugation하여 하얀 고체와 액체를 분리하고 상층액을 제거한 후 남은 하얀 고체를 95% ethanol과 deionized water를 사용하여 세척하였다. 잔여 수분을 제거하기 위해 LN₂를 사용하여 진공 건조하였다. 합성된 생성물은 ¹H NMR spectroscopy, SEM Image, TEM Image, 전자현미경을 이용하여 확인하였다. 약 300°C 로 calcination 하여 고체가 white color 에서 brown color로 변함을 전자 현미경을 통하여 확인할 수 있었다.



Scheme 8. 코어-셸 나노큐빅 Pentaerythritol tetranitrate 합성법

2.4.5 코어-셸 나노큐빅화된 Triacetone triperoxide 합성법

100 mL 가지 달린 둥근 바닥 플라스크를 설치하고 플라스크 내부를 아르곤 gas로 치환 시킨 후 pH7.4 phosphate buffered saline (PBS) 1 mL, Poly-L-lysine solution 0.1% (w/v) in H₂O 200 μ L, Aggregation-induced Triacetone triperoxide 0.1 mL 을 투입하고 1분간 Vortex mixed 한다. 이 후 1 M Silicic acid 25 μ L 를 넣고 5분간 Vortex mixed 한다. Vortex mixed 후 하얀 고체가 석출되고 Si wafer에 스펀코팅 하여 LN₂를 사용하여 진공 건조하여 SEM Image를 확인하여 Nanocubics 형태를 확인할 수 있다. 이 후 용액을 3600 rpm으로 Centrifugation하여 하얀 고체와 액체를 분리하고 상층액을 제거한 후 남은 하얀 고체를 95% ethanol과 deionized water를 사용하여 세척하였다. 잔여 수분을 제거하기 위해 LN₂를 사용하여 진공 건조하였다. 합성된 생성물은 ¹H NMR spectroscopy, SEM Image, TEM Image, 전자현미경을 이용하여 확인하였다. 약 300°C 로 calcination 하여 고체가 white color 에서 brown color로 변함을 전자 현미경을 통하여 확인할 수 있었다.



Scheme 9. 코어-셸 나노큐빅 Triacetone triperoxide 합성법

3. Results and Discussion

3.1 ^1H NMR 분석

Nanoexplosives 합성이 진행된 후 해당 물질에 폭발물들이 존재하는지 알기 위해서 NMR 분석을 하였다. 초자 물질인 폭발물 합성물의 NMR을 분석한 후 Nanoexplosives의 NMR을 분석하고 비교하였다. NMR 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer ^1H -NMR, 300.1 MHz를 이용하였으며, 분석용매인 Chloroform-d는 24시간 동안 CaH_2 로 stirring하여 잔여 수분을 제거하였으며 DMSO-d는 Aldrich 사에서 구매하여 사용하였다.

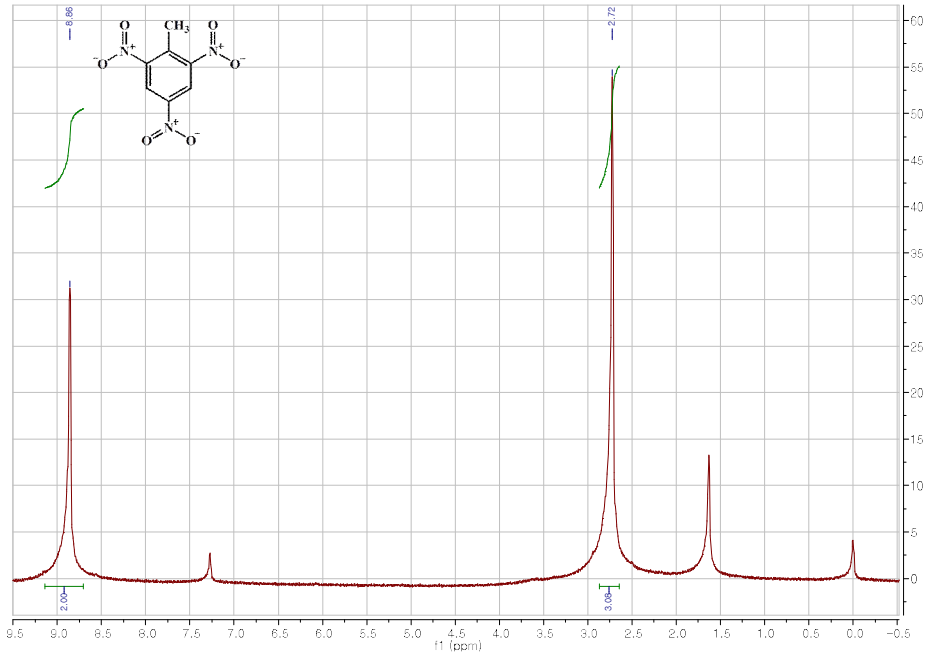


Figure 1. Trinitrotoluene (TNT) 의 ^1H NMR Spectra

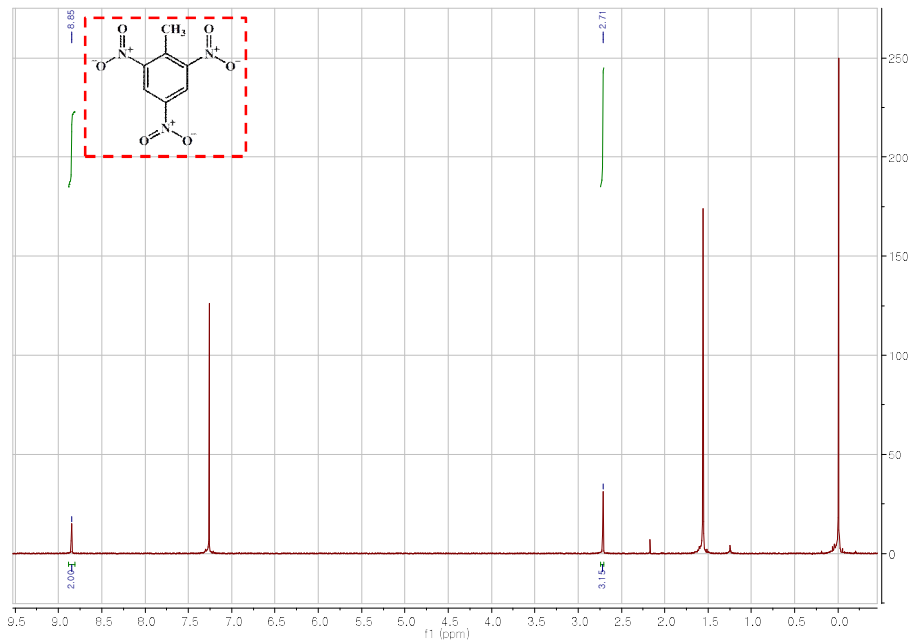


Figure 2. 코어-셸 나노큐빅화된 Trinitrotoluene (TNT) 의 ^1H NMR Spectra

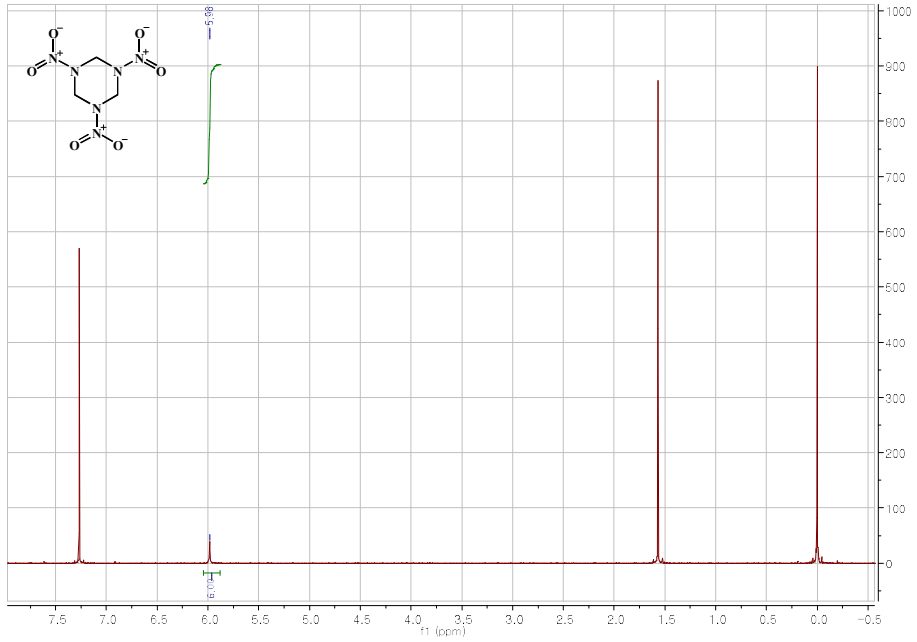


Figure 3. Trimethylenetrinitramine (RDX) 의 ^1H NMR Spectra

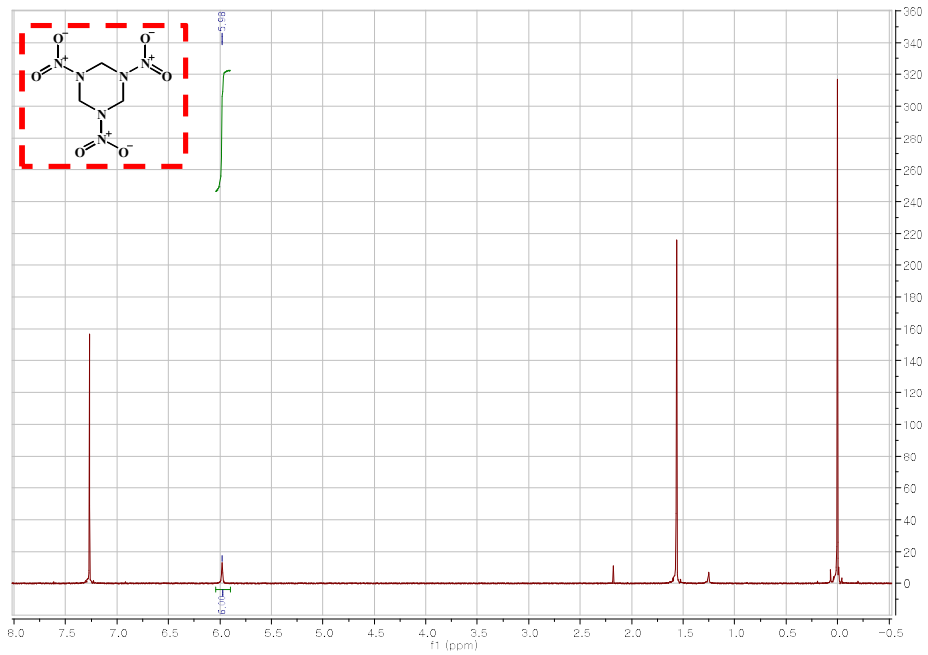


Figure 4. 코어-셸 나노규빅화된 Trimethylenetrinitramine (RDX) 의 ^1H NMR Spectra

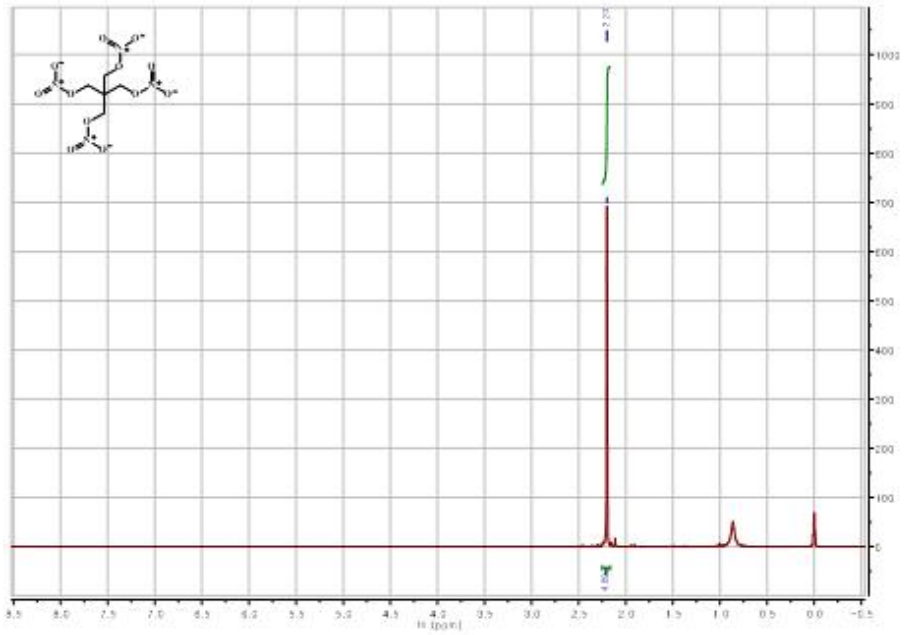


Figure 5. Pentaerythritol tetranitrate (PETN) 의 ^1H NMR Spectra

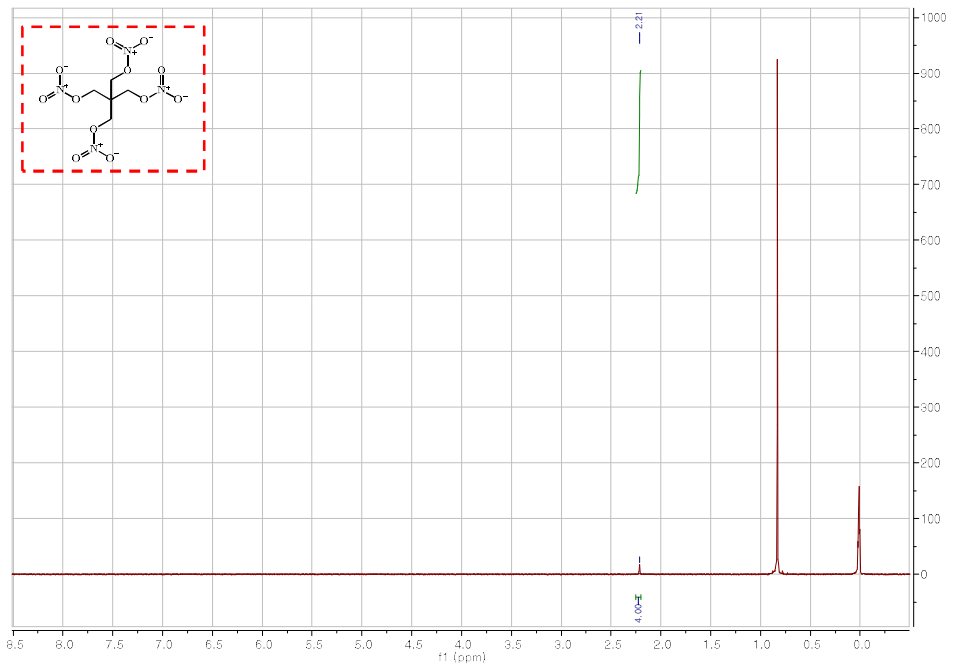


Figure 6. 코어-셸 나노큐빅화된 Pentaerythritol tetranitrate (PETN) 의 ^1H NMR Spectra

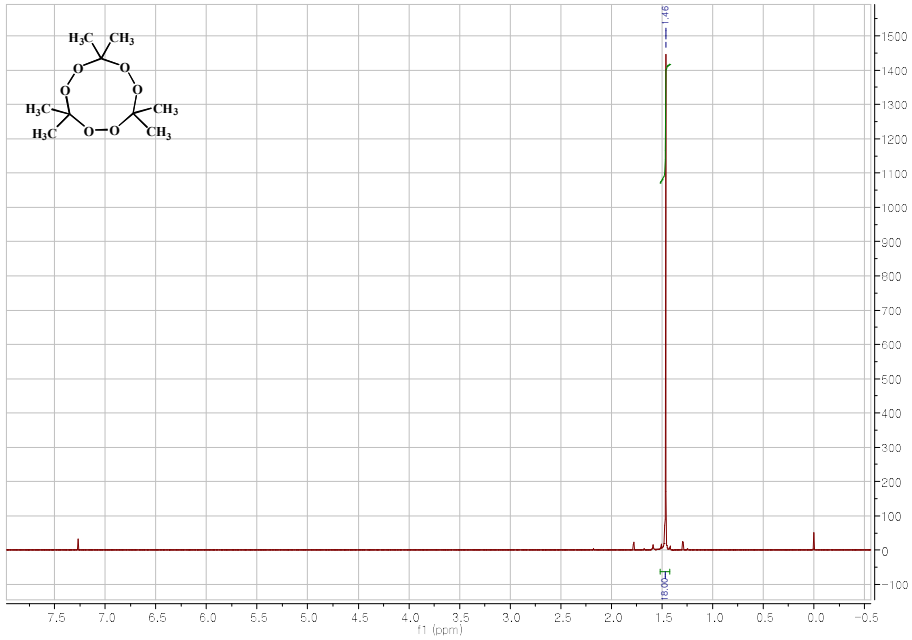


Figure 7. Triacetone triperoxide (TATP) 의 ^1H NMR Spectra

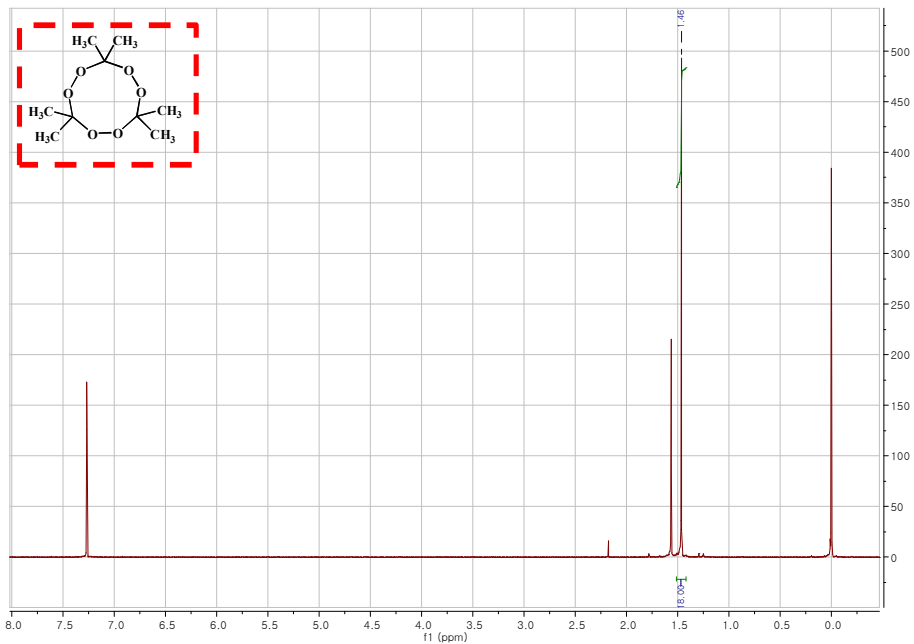


Figure 8. 코어-셸 나노큐빅화된 Triacetone triperoxide (TATP) 의 ^1H NMR Spectra

3.2 SEM Image 분석

Nanoexplosives를 만들기 위한 폭발물의 응집을 확인하기 위하여 SEM Image를 통하여 확인하였다. SEM 측정의 경우 Silicon Wafer에 응집유도된 폭발물을 스프인코팅하여 진공 건조시킨후 HITACHI Field Emission Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive Spectrometer를 이용하여 측정하였다. (Figure 9 ~ Figure 12)

또한 Nanoexplosives를 합성후 Core-Shell로 잘 구성되었는지 SEM Image를 통하여 확인하였다. SEM 측정의 경우 Silicon Wafer에 합성된 Nanoexplosives를 스프인코팅하여 진공 건조시킨후 HITACHI Field Emission Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive Spectrometer를 이용하여 측정하였다. (Figure 13 ~ Figure 16)

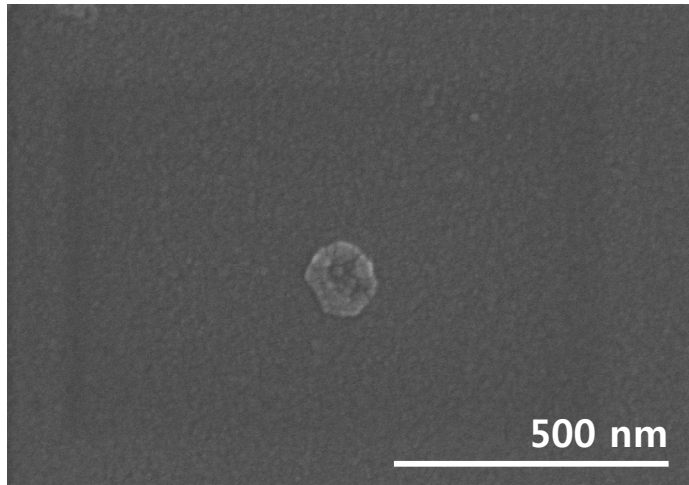


Figure 9. 응집-유도화된 Trinitrotoluene (TNT) 의 SEM Image

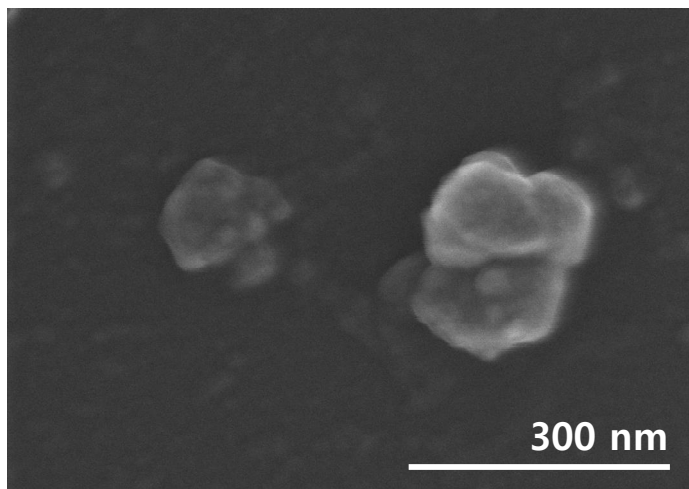


Figure 10. 응집-유도화된 Trimethylenetrinitramine (RDX) 의 SEM Image

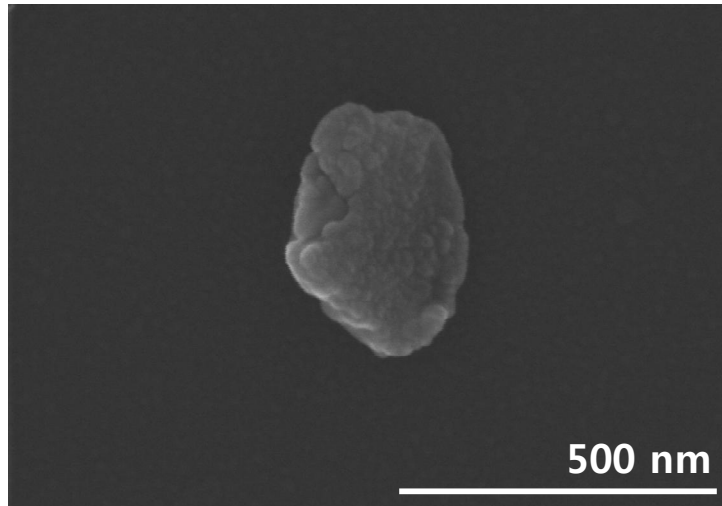


Figure 11. 응집-유도화된 Pentaerythritol tetranitrate (PETN) 의 SEM Image

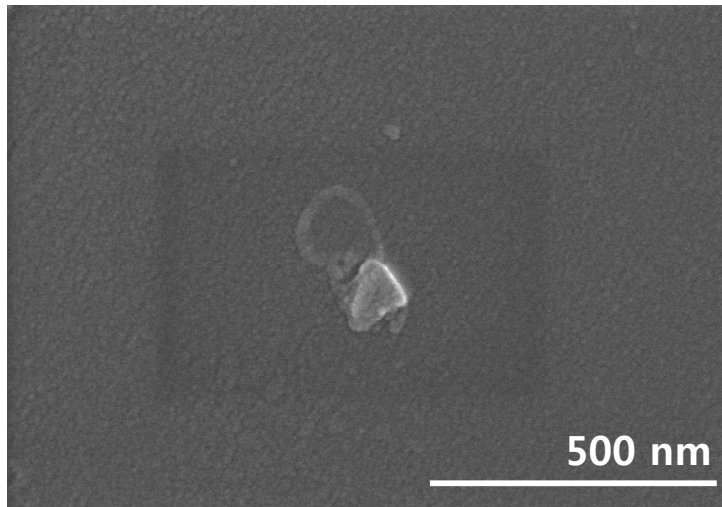


Figure 12. 응집-유도화된 Triacetone triperoxide (TATP) 의 SEM Image

SEM Image 분석 결과 TNT는 100 nm ~ 200 nm, RDX는 150 nm ~ 300 nm, PETN은 200 nm ~ 300 nm, TATP는 200 nm ~ 400nm 로 응집되어있는 것을 확인 할 수 있었다.

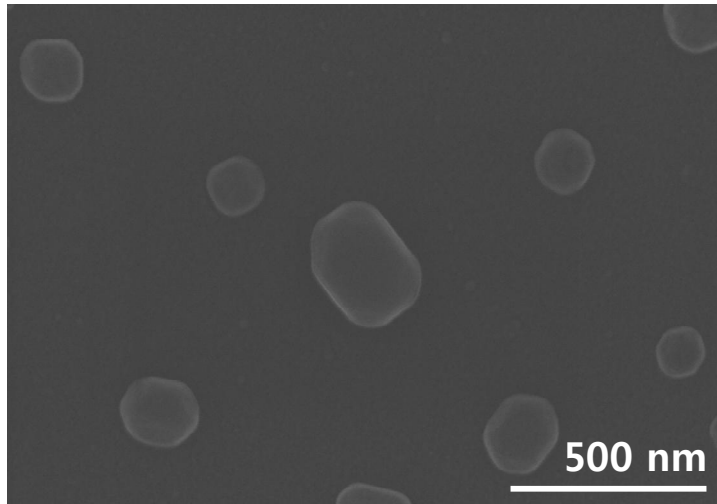


Figure 13. 코어-셸 나노큐빅화된 Trinitrotoluene (TNT) 의 SEM Image

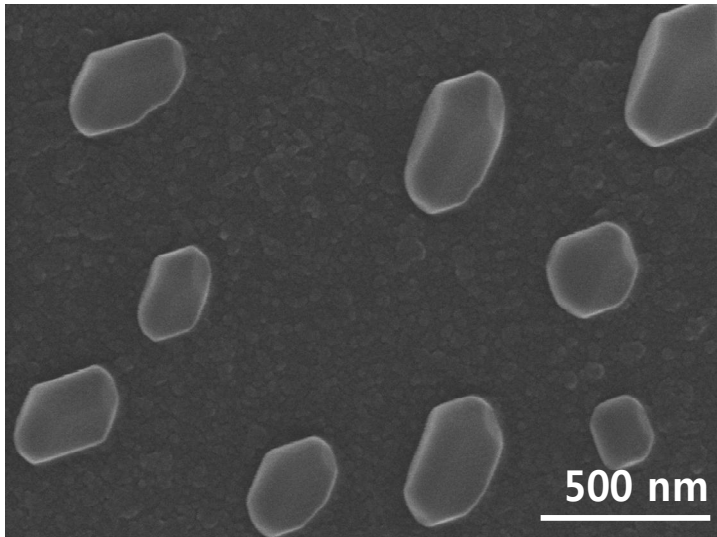


Figure 14. 코어-셸 나노큐빅화된 Trimethylenetrinitramine (RDX) 의 SEM Image

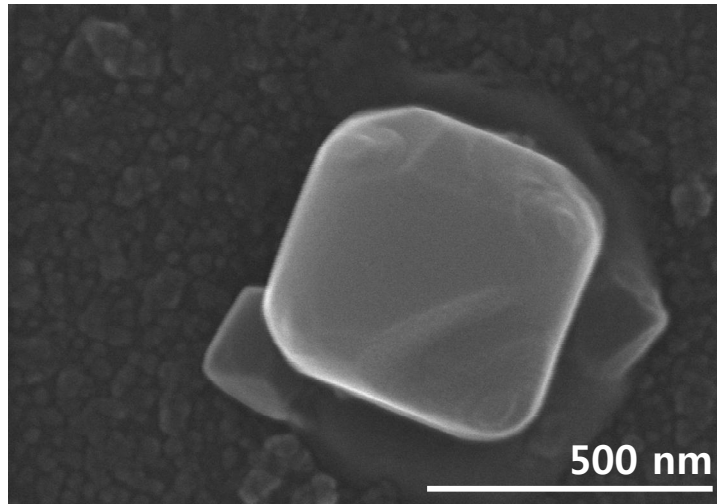


Figure 15. 코어-셸 나노큐빅화된 Pentaerythritol tetranitrate (PETN) 의 SEM Image

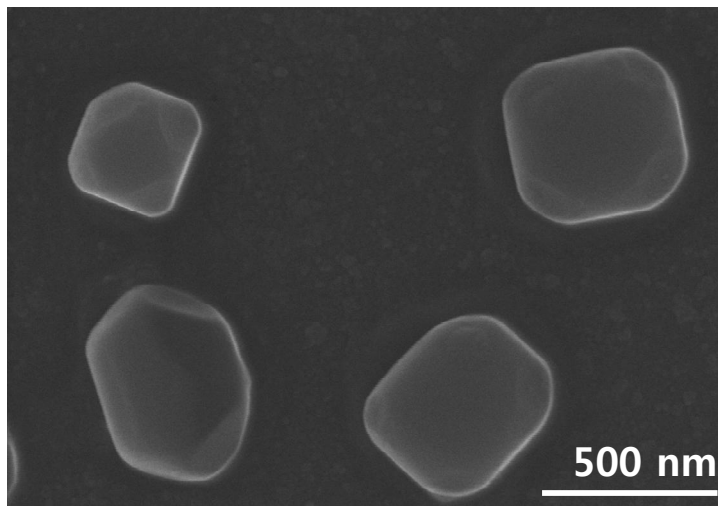


Figure 16. 코어-셸 나노큐빅화된 Triacetone triperoxide (TATP) 의 SEM Image

SEM Image 분석 결과 Nanoexplosives의 각각의 물질들은 TNT는 150 nm ~ 300 nm, RDX는 200 nm ~ 400 nm, PETN은 400 nm ~ 500 nm, TATP는 300 nm ~ 500 nm 로 코어-셸이 되어있는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 형태가 Cubic에 가까운 형태를 하고 있음을 확인할 수 있었다.

3.3 TEM Image 분석

Nanoexplosives를 합성후 Core-Shell로 잘 구성되었는지 또한 그 두께가 얼마나 되는지 TEM Image를 통하여 확인하였다. TEM 분석을 하기 위하여 합성된 Nanoexplosives를 PBS에 분산시켜 grid에 올린 후 건조 시킨 후 증류수로 washing 후 다시 건조 후에 측정하였다. TEM Image 분석은 JEM-2010 200kV, JEM-2100F 를 이용하였다.

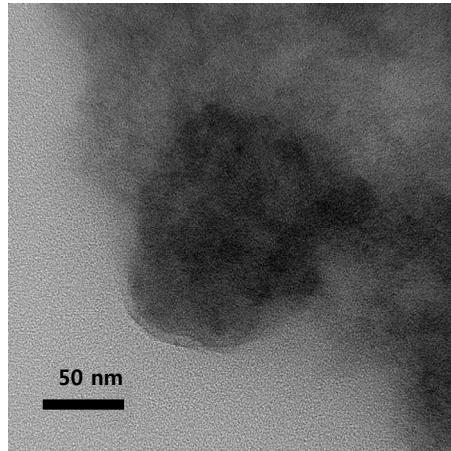


Figure 17. 코어-셸 나노큐빅화된 Trinitrotoluene (TNT) 의 TEM Image

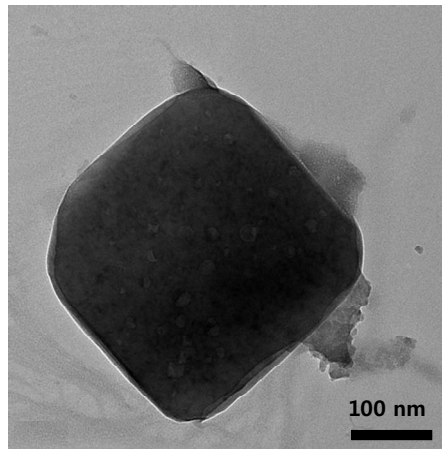


Figure 18. 코어-셸 나노큐빅화된 Trimethylenetrinitramine (RDX) 의 TEM Image

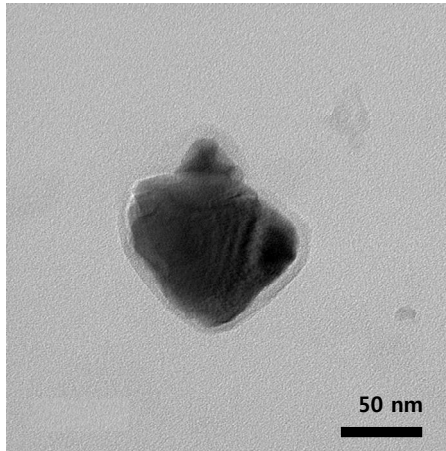


Figure 19. 코어-셸 나노큐빅화된 Pentacerythritol tetranitrate (PETN) 의 TEM Image

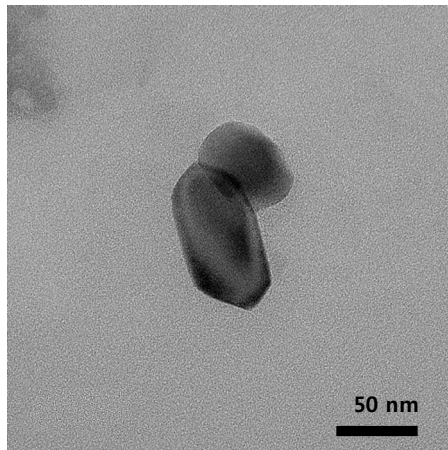


Figure 20. 코어-셸 나노큐빅화된 Triacetone triperoxide (TATP) 의 TEM Image

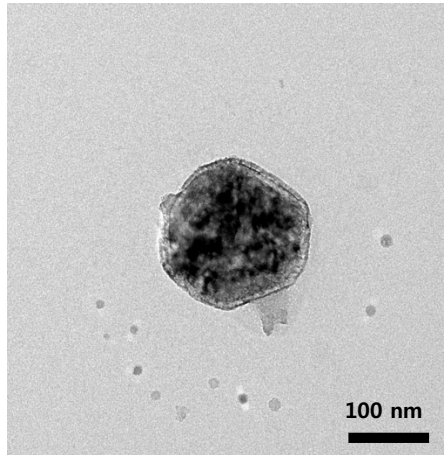


Figure 21. 코어-셸 나노구형화된 Trinitrotoluene (TNT) 의 TEM Image

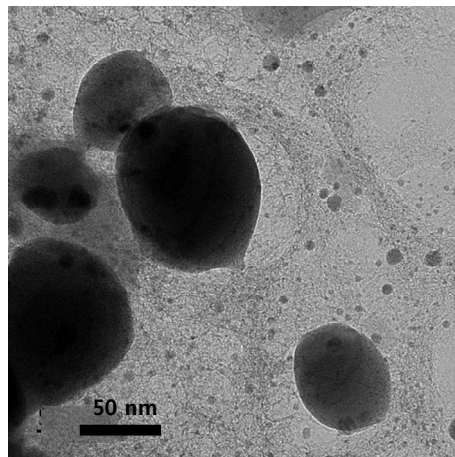


Figure 22. 코어-셸 나노구형화된 Trimethylenetrinitramine (TATP) 의 TEM Image

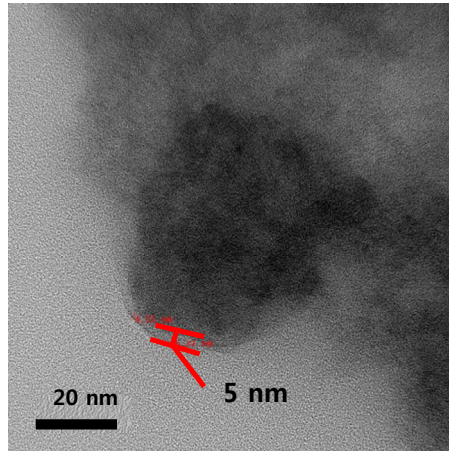


Figure 23. 코어-셸 나노 큐빅화된 Trinitrotoluene (TNT) 의 셸 층 두께의 TEM Image

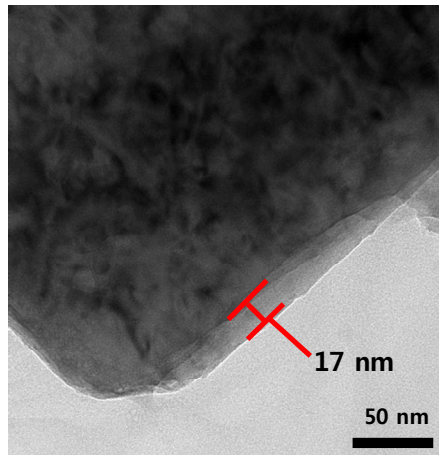


Figure 24. 코어-셸 나노 큐빅화된 Trimethylenetrinitramine (RDX) 의 셸 층 두께의 TEM Image

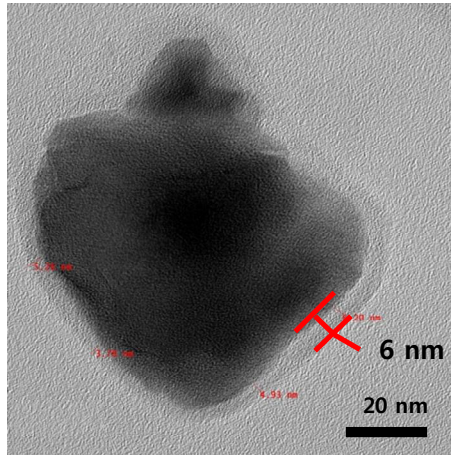


Figure 25. 코어-셸 나노 큐빅화된 Pentaerythritol tetranitrate (PETN) 의 셸 층 두께의 TEM Image

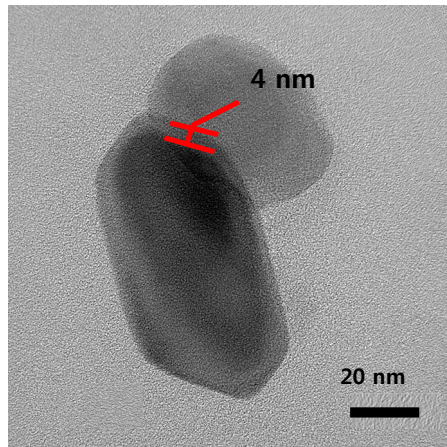


Figure 26. 코어-셸 나노 큐빅화된 Triacetone triperoxide (TATP) 의 셸 층 두께의 TEM Image

응집유도된 폭발물에 코어-셀을 적용하여 TNT는 150 nm ~ 300 nm, RDX는 200 nm ~ 400 nm, PETN은 400 nm ~ 500 nm, TATP는 300 nm ~ 500 nm 크기로 합성된 것을 볼 수 있었다. 또한 그 형태는 Cubic임을 확인 할 수 있었다. (Figure 17 ~ Figure 20)

그리고 크기가 100 nm로 작을 경우에는 Nanospheres형태로 나타남을 확인할 수 있었다. (Figure 21 ~ Figure 22)

또한 각각 셀층 두께가 TNT는 5 nm, RDX는 17 nm, PETN은 6 nm, TATP는 4 nm 로 관측되었고 밀도가 더 높은 코어가 검정색으로 코어에 폭발물이 존재하며 주변에 얇은 막형태로 보이는 것을 확인하여 Silica로 셀층을 형성했음을 확인할 수 있었다. (Figure 23 ~ Figure 26)

Nanoexplosives를 합성후 코어-셀형태안에 폭발물이 존재하는지에 대해 Calcination 후 TEM Image를 통하여 확인하였다. Calcination의 경우 합성된 Nanoexplosives를 300℃의 온도에 5시간동안 가열하였고 TEM 분석을 하기 위하여 Calcination 된 Nanoexplosives를 PBS에 분산시켜 grid에 올린 후 건조 시킨 후 증류수로 washing 후 다시 건조 후에 측정하였다. TEM Image 분석은 JEM-2010 200kV, JEM-2100F 를 이용하였다.

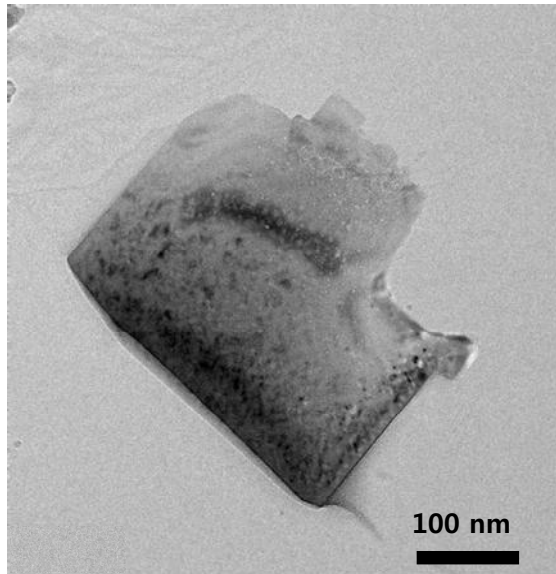


Figure 27. 코어-셀 나노큐빅을 Calcination 시킨 TEM Image (RDX)

TEM Image 분석 결과 다음과 같이 완전히 Calcination이 되지 않았지만 검정색의 밀도가 줄어든 것으로 폭발물의 일부가 Calcination된 것을 볼 수 있었고 또한 오른쪽 끝 모서리가 날아감을 확인하여 내부의 폭발물질이 폭발하여 형태가 망가졌을 것이다.

4. Conclusion

본 실험에서는 폭발물들의 충격과 마찰 같은 민감도를 줄여 안전성 및 안정성을 확보하기 위해 응집-유도 기술과 코어-셸 기술을 적용하여 나노 크기의 폭발물과 합성하였다. 합성 되어진 응집-유도 코어-셸 나노폭발물이 적용되었음을 확인하기 위하여 SEM Image와 Calcination으로 확인하였다. 그 결과 SEM Image로 보았을 때 TNT는 100 nm ~ 200 nm, RDX는 150 nm ~ 300 nm, PETN은 200 nm ~ 300 nm, TATP는 200 nm ~ 400nm 로 응집되어 있는 것을 확인 할 수 있었고, 또한 코어-셸을 적용하여 TNT는 150 nm ~ 300 nm, RDX는 200 nm ~ 400 nm, PETN은 400 nm ~ 500 nm, TATP는 300 nm ~ 500 nm 크기의 Nanocubics이 합성된 것을 확인 할 수 있었으며 모양이 Cubics형태로 이루어져 있음을 볼 수 있었다. 또한 TEM Image를 통하여 크기가 100 nm로 작을 경우 Nanospheres형태로 나타남을 확인할 수 있었다. Nanocubics이 폭발물과 실리카로 코어-셸 안에 폭발물이 존재 하는지를 ^1H NMR을 확인하여 각 폭발물들의 peak를 확인하여 알 수 있었고, 코어-셸의 경우 TEM Image로 확인 가능하였다. 각각 셸층 두께가 TNT는 5 nm, RDX는 17 nm, PETN은 6 nm, TATP는 4 nm 로 관측되었고 밀도가 더 높은 코어가 검정색으로 코어에 폭발물이 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 Calcination을 통해 코어 속의 폭발물이 터져서 일부 형태가 망가지고 속의 밀도가 약해짐을 통하여 코어-셸안에 폭발물이 있는 것으로 볼 수 있다.

5. References

- [1] J. Liu, W. Jiang, Q. Yang, J. Song, G. Hao, F. Li, “Study of nano-nitramine explosives: preparation, sensitivity and application”, *Def. Technol.* Vol. 10, pp. 184-189. 2014.
- [2] Y. Bayat, S.H. Mousavi, F. Bayat, G.R. Nasad, Gholamhosseini. T, “Preparation nano sized HMX by using ultrasonic waves”, *Nanomaterials.* Vol. 2, pp. 322-327. 2011.
- [3] <https://en.wikipedia.org/wiki/Explosive>
- [4] S. Meyers, E.S. Shanley, “INDUSTRIAL EXPLOSIVES - A BRIEF HISTORY OF THEIR DEVELOPMENT AND USE” *J. Hazard. Mater.* Vol. 23, pp. 183-201. 1990.
- [5] F. Zapata, C. Garcia-Ruiz, “Chemical Classification of Explosives”, *Crit. Rev. Anal. Chem.* Vol. 51, pp. 656-673, 2021.
- [6] M. Short, J.J. Quirk, “High Explosive Detonation-Confiner Interactions”, *Annu. Rev. Fluid Mech.* Vol. 50, pp. 215-242, 2018.
- [7] J.J. Sabatini, K.D. Oyler, “Recent Advances in the Synthesis of High Explosive Materials”, *Crystals*, Vol 6, pp. 1-22 , 2016.
- [8] Y. Hong, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, “Aggregation-induced emission”, *Chem. Soc. Rev.* Vol. 40, pp. 5361-5388, 2011.
- [9] Y. Hu, S. Yuan, X. Li, M. Liu, F. Sun, Y. Yang, G. Hao, W. Jiang, “Preparation and Characterization of Nano-CL-20/TNT Cocrystal Explosives by Mechanical Ball-Milling Method”, *ACS Omega*, pp. 17761-17766, 2020.
- [10] W. Pang, C. Deng, H. Li, L.T. DeLuca, D. Ouyang, H. Xu, X. Fan, “Effect of Nano-Sized Energetic Materials (nEMs) on the Performance of Solid Propellants: A Review”, *Nanomaterials*, Vol. 12, pp. 1-17, 2021.
- [11] B. Gao, D. Wang, J. Zhang, Y. Hu, J. Shen, J. Wang, B. Huang, Z. Qiao, H. Huang, F. Nie, G. Yang, “Facile, continuous and large-scale synthesis of CL-20/HMX

- nano co-crystals with high-performance by ultrasonic spray-assisted electrostatic adsorption method”, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 00, pp. 1-7, 2012.
- [12] J. Yang, J.U Lind, W.C. Trogler, “Synthesis of Hollow Silica and Titania Nanospheres”, *Chem. Mat.* Vol. 20, pp. 2875-2877, 2008.
- [13] J.S. Zukas, W.P. Walters, “Explosive Effects and Applications”, Springer, pp. 1-133, 2013.

ABSTRACT

Chapter 2. Synthesis of Size-Selective Silicon Quantum Dots

Noh Jaeho

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

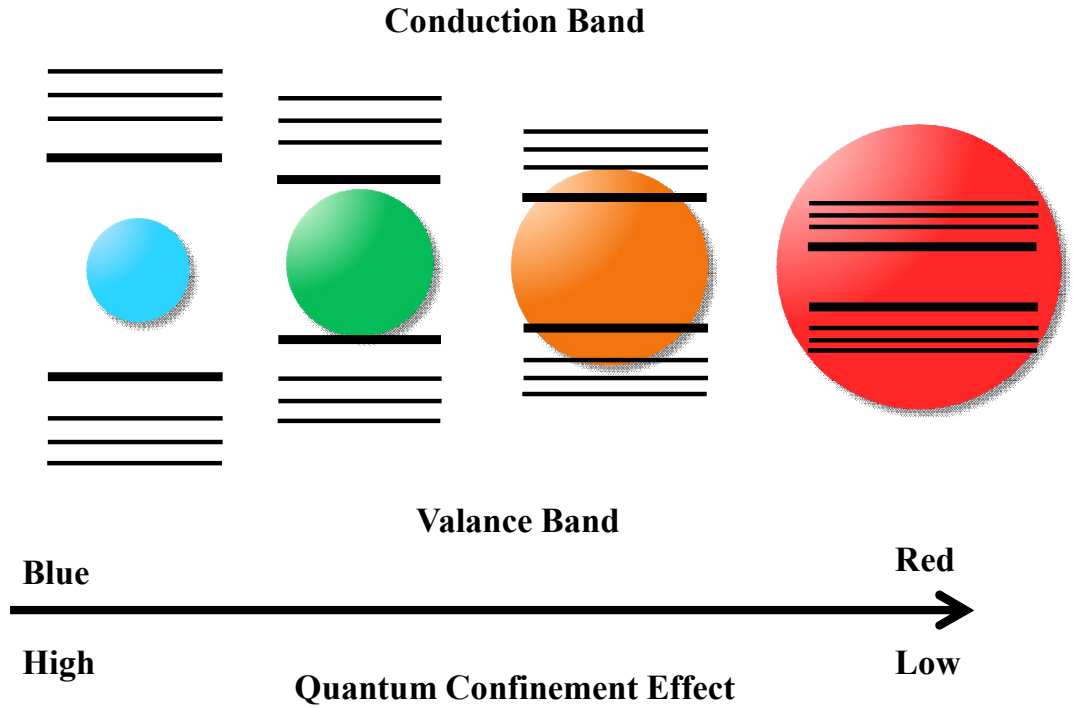
Nanotechnology development is one of the important issues in the digitalization era. Therefore, interest in quantum Dots, which are nanoparticles, has increased. It can be used in a wide range of fields and also plays an important role in future nanoprocessing. Quantum Dots are particles of up to hundreds or thousands of specific atoms, and the particles here refer to semiconductor crystals that have synthesized protons into nanometers. When a quantum dot receives UV light, even the same particle exhibits various colors depending on the size of the particle. In the synthesis of such quantum Dots, the size of the crystal or the brightness of fluorescence can be adjusted according to the temperature and the concentration of the monomer. The proposed silicon quantum dot synthesis method can have good quantum yield and narrower half width and size uniformity.

1. Introduction

디지털화 시대에 있어서 나노 기술 발전은 중대한 사안 중 하나이다. 따라서 나노 입자인 양자점에 대한 관심이 높아졌다. 이는 광범위한 분야에서 사용 가능하고 또한 미래 나노 공정에 있어서 중요한 역할을 한다. 양자점이란 특정 원자가 수백 혹은 수천개까지 모인 입자들으로써, 여기서 입자는 양자를 나노미터로 합성시킨 반도체 결정을 뜻한다. 양자점에 UV를 쬐이게 되면 같은 입자라고 해도 그 입자의 크기에 따라 다양한 색을 나타낸다. 양자점의 크기가 작으면 파랑색인 긴 파장을 방출하며 양자점의 크기가 클수록 빨강색인 짧은 파장을 방출한다. 이런 양자점이 UV 에너지를 받게 되면 양자점의 안에 바닥 상태에 있는 전자들이 더 높은 에너지 상태로 들뜨게 된다. 이러한 특성들은 반도체에서 특히 더 잘 나타낸다. 양자점의 역사로는 양자점이라는 용어는 1986년에 만들어졌다. 양자점은 1981년 Alexey Ekimov에 의해 유리 매트릭스에서 처음 합성되었고 1983년 Louis Brus에 의해 콜로이드 현탁액에서 합성되었다. 양자점은 1982년 Alexander Efros에 의해 처음으로 이론화되었다. 현대로 와서는 여러 산업분야로 광학 필름이나 염료 대체 등 잠재적 응용 분야로 발전하고 있다.

1.1 양자점의 원리

양자점은 앞서 말한것과 같이 같은 성분의 나노 입자로 이루어진 반도체 결정으로 UV를 쬐임에 따라 다양한 색으로 빛을 방출한다. 그렇다면 어떻게 빛을 방출 하는가? 같은 성분의 여러 나노 입자가 뭉쳐진 반도체물질은 내부의 전자들이 UV등의 에너지를 받게 된다면 더 높은 에너지 준위로 올라가게 되며 이를 양자도약이라고 한다. 다시 높은 에너지 준위로 올라간 에너지는 방출되며 낮은 에너지 준위로 떨어지게 되는데 이 과정을 반복하게 되면서 뭉쳐진 입자들 크기 즉 양자점의 크기에 따라 다양한 파장의 에너지를 방출하게 되며 방출되는 파장에 따라 가시광선 영역에 존재하는 파장이라면 각각의 색상의 파장으로 방출되며 우리가 볼 수 있는 색을 띠게 된다. 양자점의 크기에 따라 크기가 작으면 파랑색이나 녹색같은 짧은 파장의 가시광선을 방출하며, 양자점의 크기가 커지면 빨강색과 같은 긴 파장의 가시광선을 방출한다. 이때 양자점에 갇힌 전자들은 양자점 내부를 자유롭게 이동하지만 양자점에 갇혀있기 때문에 양자점 밖으로는 벗어나기 어려우며 이를 양자 구속 효과라고 한다. **band gap** 이론에서 보면 벌크한 반도체에서의 **band**는 연속적인 에너지 준위를 가지며 절대온도 0K일 때 원자가띠에서는 전자로 채워져 있으며 전도띠는 비워진 상태이다. 만약 전자가 원자가띠에서 **band gap**을 뛰어넘을 만큼의 빛의 흡수 또는 열에 의한 들뜸을 통해 에너지를 얻게 된다면 전도띠로 들뜨게 되며, 전자가 있던 자리에 **hole**이 생기게 된다. 반도체 나노 결정 양자점의 경우에는 입자의 반지름이 보어 반지름보다 작아질 경우 외부 에너지에 의해 들뜨게 된 전자가 **hole**과 약한 결합을 형성하며 이를 엑시톤이라한다. 반도체 물질들은 각각 특정한 엑시톤 보어 반지름 내에서 양자 구속 효과를 나타낸다. 따라서 양자점의 크기가 작을수록 입자 내에서의 전자의 이동이 제한을 더 받으므로 양자구속 효과는 더욱 커지며, 따라서 원자가띠에서 전도띠로의 전이를 위한 **band gap** 역시 커지게 된다. 반대로 양자점의 크기가 크다면 입자 내에서의 전자 이동의 제한이 덜 심함으로 양자구속 효과는 작아지며, 원자가띠에서 전도띠로의 전이를 위한 **band gap**은 작아지게 된다.



Picture 1. 크기에 따른 양자 구속 효과

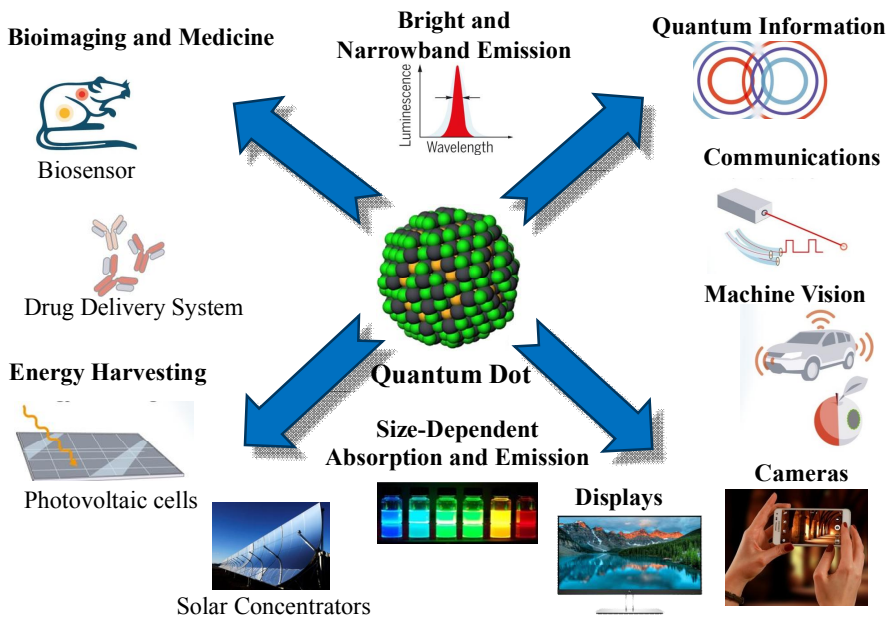
따라서 크기가 5~6 nm 로 큰 양자점은 빛 에너지를 흡수하여 들뜨게 되면 빨강색 계열의 파장에 해당하는 에너지를 방출하게 되며, 크기가 1~2 nm 로 작은 양자점은 빛 에너지를 흡수하여 들뜨게 되면 파랑색 계열의 파장에 해당하는 에너지를 방출하게 된다.

1.2 양자점 합성법

양자점의 합성법에는 크게 두가지 방법으로 구분할 수 있는데, 플라즈마 합성법과 콜로이드 합성법이 있다. 플라즈마 합성법의 경우 공유 결합이 있는 양자점에 사용되며 기체 상 접근 방식으로 발전하였다. 양자점에 대한 상당히 어려운 도핑에도 플라즈마 합성에서는 실현이 가능하였으며 플라즈마에 의해 합성된 양자점은 일반적으로 분말형태로 표면 개질을 수행할 수 있으며, 유기 용매나 물에서 양자점의 우수한 분산을 초래할 수 있다. 콜로이드 합성법의 경우 온도를 이용한 합성법으로 용액을 고온에서 가열하면 전구체가 분해되면서 단량체를 형성하며 뒤이어 핵을 형성하고 나노결정이 만들어진다. 따라서 온도 조절이 나노결정의 성장에 대해 중요한 요소이다. 합성과정의 온도는 원자가 재배열과 annealing을 할 수 있을 정도로 충분히 높아야 하며 결정 성장을 촉진 시킬 만큼 충분히 낮아야 한다. 또한 단량체의 농도도 나노 결정 성장에 영향을 줄 수 있다. 단량체 농도가 높을 경우에는 나노 결정 성장의 임계점이 작기 때문에 모든 입자가 성장한다. 이때 작은 입자는 큰 입자보다 빠르게 성장한다. 따라서 나노 결정 크기가 항상 임계 크기보다 약간 더 크도록 단량체 농도를 유지한다면 최적의 조건으로 양자점을 합성할 수 있다.

1.3 양자점의 응용

양자점은 다양한 분야에서 사용이 가능하다. 특히 광학 분야에서 유망하며 양자점 크기를 조정하여 여러 색을 나타냄에 따라 잠재적인 응용 분야에서 매우 매력적인 소재이다. 생물학 분야에서는 유기 염료의 대체재로 사용되며 이는 유기 염료보다 밝기가 20배 더 밝고 안정성은 100배나 더 안정적이라고 추정된다. 따라서 고감도 세포 이미지를 위해 사용되거나 생체 내의 종양을 표적화하는 등 여러 곳에서 사용 되었다. 이외에도 태양광 장치에서도 광전지의 효율적이고 간단한 공정과 비용절감을 할 수 있으며 기존의 태양 전지보다 더 넓은 영역의 광흡수가 가능해진다. 또한 디스플레이에도 적용 가능하며 발광물질로 사용된 유기물질을 대체재로 사용되어 시각적으로 더 정확한 색상을 표시하며 더 저렴하고 더욱 선명하게 색을 나타낼 수 있으며, 광검출기나 광촉매로도 사용되기도 한다. 또한 폭발물 센서로도 사용이 가능하며 극저농도의 폭발물까지 탐지할 수 있는 나노센서로 사용되어지고 있다.



Picture 2. 양자점으로 응용 가능한 분야

1.4 실리콘 양자점의 장점

양자점을 합성에는 여러 반도체가 사용이 된다. 보통 독성물질인 카드뮴, 납, 인듐 기반의 중금속 재료로 합성하여 양자점을 만든다. 따라서 이를 사용하기에는 생체 부적합하고 구하기도 힘들뿐더러 합성시 위험을 동반한다. 따라서 실리콘으로 합성을 한다면 더 좋은 결과를 나타낼 수 있을 것이다. 실리콘의 경우 지구상에서 27.7%로 풍부하게 존재하며 화학적이나 전자적 이동이 잘 알려져 있다. 또한 무독성으로 생체 적합성이 뛰어나며 실험하는데 위험부담을 줄일 수 있다. 또한 높은 Quantum Yield를 보이며, 가시광선에서 근적외선영역까지의 발광 영역을 조절할 수 있다. 또한 100℃ 이상의 고온에서나 고습도의 환경에서도 안정적인 발광을 할 수 있다. 이러한 이점을 보면 중금속보다는 더 안전한 실리콘을 이용하여 합성하는 것이 좋다. 또한 콜로이드 합성법으로 실리콘 양자점을 합성한다면 크기 조절이 가능하며 넓은 영역의 발광 파장을 얻을 수 있으며 형광 염료 또는 도핑된 형광체에 대한 좋은 대안이 된다.

2. Experimental Section

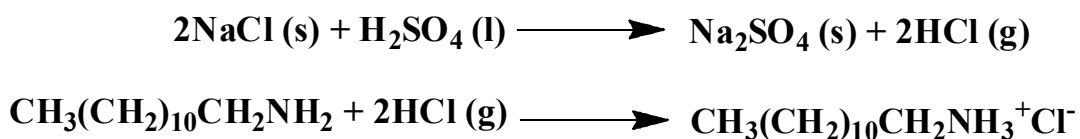
2.1 Generals

본 실험 합성은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하여 합성하였으며 화합물들의 합성은 아르곤 gas 하에서 실행하였다. 실험에 사용된 시약들인 Magnesium silicide는 Alfa-Aesar에서 Trioctylamine, dodecylamine, Sulfuric acid, Sodium Chloride는 Sigma Aldrich에서 구입하여 합성에 사용하였으며 Diethyl ether는 아르곤 gas 하에서 sodium/benzophenone을 사용하여 24시간 이상 reflux 후 무수상태로 사용하였다. 화합물의 NMR 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer $^1\text{H-NMR}$, 300.1 MHz과 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 75 MHz를 이용하였다. Chloroform-d는 24시간 동안 CaH_2 로 stirring하여 잔여 수분을 제거하여 사용하였다. NMR peak 화학적 이동은 part per million (δ ppm) 으로 얻어지게 된다. Photoluminescence (PL) 측정의 경우에는 fluorescence spectrophotometer F-7000 (F-7000FL, HITACHI) 을 사용하였다. 절대 양자 효율을 측정하기 위하여 Absolute PL Quantum Yield Spectrometer (C11347-01, HAMAMATSU PHOTONICS K.K.)를 사용하였다. Silicon Quantum Dots의 발광색을 확인하기 위해 UV-lamp (365 nm) 을 이용하여 사진을 촬영하였다.

2.2 실리콘 양자점 합성법

2.2.1 Dodecylamine Hydrochloride 합성법

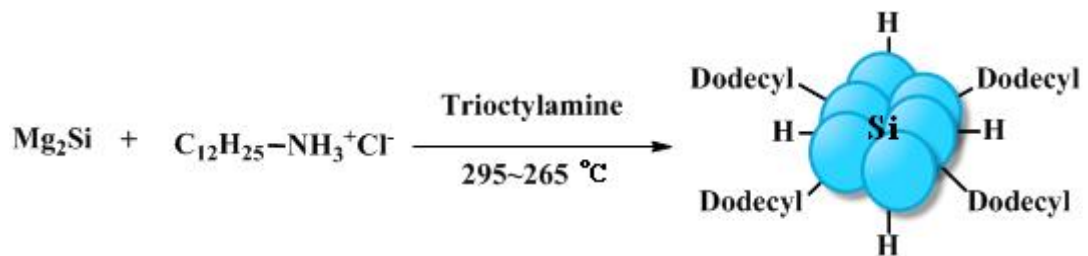
250 mL Schlenk 플라스크에 Diethyl ether 40 mL와 Dodecylamine 20 g을 넣고 stirring 한다. 또 다른 3구 플라스크에 Sodium Chloride 0.02 g을 넣고 3구의 양 옆 입구를 Septa로 막고 가운데 입구를 drop wise funnel을 설치 후 Sulfuric acid 10 mL를 넣어주고 Ar을 불어준다. 이후 250 mL Schlenk 플라스크와 3구 플라스크에 cannula를 연결해준다. drop wise funnel을 조금 열어서 x분 동안 천천히 Sulfuric acid를 drop wise 시킨다. 약 30분간 반응 진행 후 250 mL Schlenk 플라스크에서 하얀 고체가 석출되면 cannula를 제거하고 필터하여 하얀 고체를 추출한다. 필터 위에 여과 후 남은 반응물은 진공 건조 시킨다. 합성된 생성물은 ^1H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. mp 186 °C, ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ = 8.29 (s, 3H), 3.00 (m, 2H), 1.77 (m, 2H), 1.25 (m, 18H), 0.89 (t, J = 6.6, 3H), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) ; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 40.03, 31.39, 29.69, 29.66, 29.60, 29.40, 29.02, 27.75, 26.53, 22.73, 14.15.



Scheme 1. Dodecylamine Hydrochloride 합성법

2.2.2 파랑색 파장을 가진 실리콘 양자점 합성법

250 mL Schlenk 플라스크에 Trioctylamine 40 mL 넣고 Low Form Dewar Flask 하에서 LN₂로 얼리고 녹인 후 vacuum을 진행하며 Degassing 한다. 3구 플라스크에 reflux 관을 연결하고 Magnesium Silicide 0.46 g을 넣고 입구를 막고 Ar gas를 불어준다. Degassing 한 Trioctylamine 40 mL를 넣어준다. 온도를 조건에 따라 220 °C, 240 °C, 270 °C, 300 °C, 360 °C로 올려준 후 제조된 Dodecylamine Hydrochloride를 조건에 따라 0.34 g, 0.67 g, 1.3 g을 넣어준다. 이후 3일 동안 반응을 진행한다. UV lamp로 발광을 확인한 후에 온도를 상온으로 낮추어 반응을 종결시킨다. 반응 종결 후 원심분리기를 이용하여 3600 rpm으로 30분간 원심분리를 진행하여 상층액을 얻었다. 이후 Fluorescence spectroscopy을 이용하여 발광을 측정하여 확인한다.



Scheme 2. 크기 선택적 실리콘 양자점 합성법

3. Results and Discussion

3.1 ^1H , ^{13}C NMR 분석

합성한 Dodeclamine Hydrochloride의 ^1H 과 ^{13}C 를 측정하여 합성이 제대로 되었는지 분석하였다. NMR 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer ^1H -NMR, 300.1 MHz과 ^{13}C -NMR의 75 MHz를 이용하였다. Chloroform-d는 24시간 동안 CaH_2 로 stirring하여 잔여 수분을 제거하여 사용하였다.

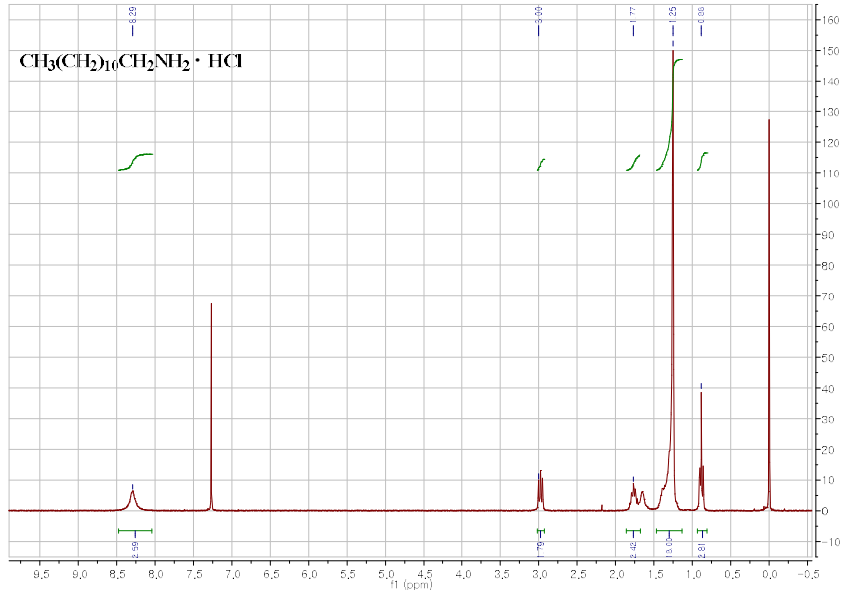


Figure 1. Dodecylamine Hydrochloride 의 ^1H NMR Spectra

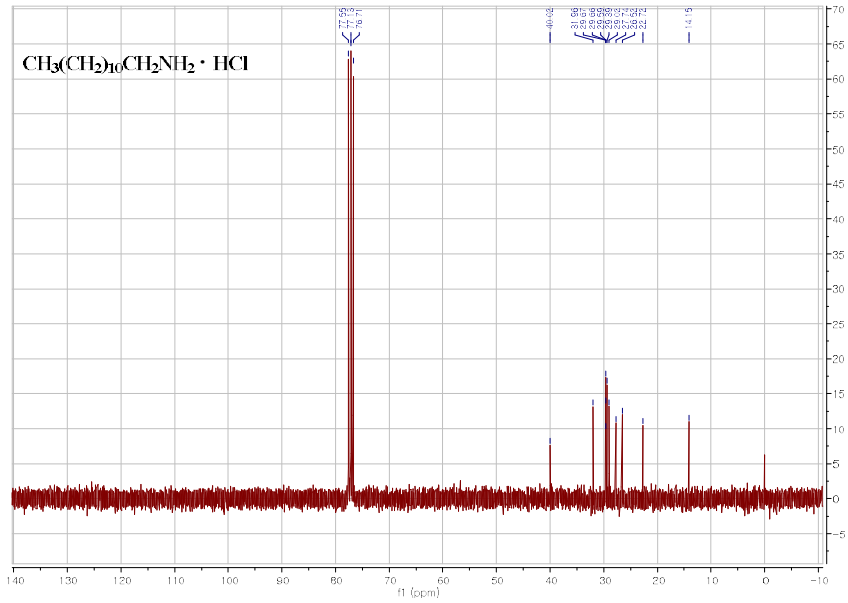


Figure 2. Dodecylamine Hydrochloride 의 ^{13}C NMR Spectra

3.2 Fluorescence Spectra 분석

합성되어진 Silicon Quantum Dots의 기초 광학 특성을 분석하기 위해 Photoluminescence를 측정하였다. 파랑색 파장인 460 nm ~ 480 nm 을 얻기위해서 반응온도를 300℃, 반응 시간을 3일로 진행하였다. 모든 동일한 조건에서 Magnesium Silicide 와 Dodecylamine Hydrochloride의 mol 비율만 다르게 하여 진행하였다.

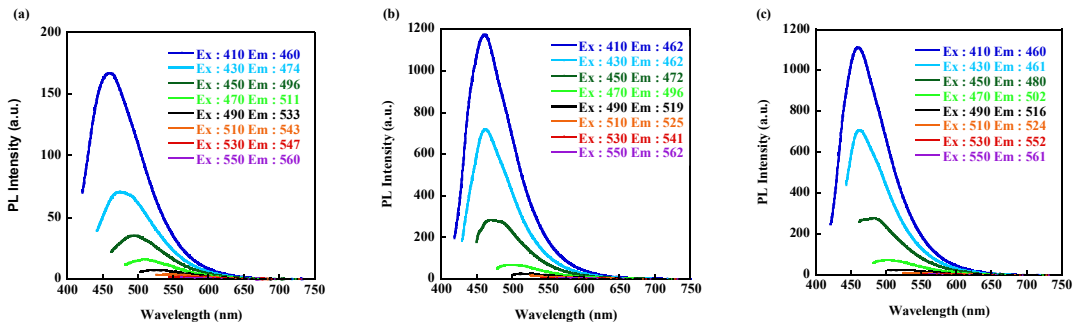


Figure 3. Magnesium Silicide와 Dodecylamine Hydrochloride의 mol 비율을 (a) 1:0.25, (b) 1:0.5, (c) 1:1 로 하였을 때 비교 Spectra

	Excitation	반치폭
(a)	430 nm	88 nm
(b)	430 nm	68 nm
(c)	430 nm	76 nm

Table 1. Magnesium Silicide와 Dodecylamine Hydrochloride의 mol 비율을 (a) 1:0.25, (b) 1:0.5, (c) 1:1 로 하였을 때 반치폭 비교

크기 선택적인 부분에서는 파랑색 파장인 460 nm ~ 480 nm 사이의 값들이 큰 PL Intensity 값을 보이며 다른 크기의 파장은 거의 없으며 대부분 파랑색 파장으로 균일한 사이즈를 보인다고 할 수 있다. 반치폭의 경우 각각 1:0.25 88 nm, 1:0.5 68 nm, 1:1 76 nm 로 1:0.5가 가장 Sharp 그래프를 보여주며 1:0.25 가 가장 broad한 그래프를 나타냈다. 크게 바뀌는 부분은 PL Intensity이며 1:0.5일 경우가 가장 높은 PL Intensity 그다음으로는 1:1인 경우가 높고 1:0.25의 경우에는 낮은 PL Intensity를 보였다.

합성되어진 Silicon Quantum Dots의 기초 광학 특성을 분석하기 위해 Photoluminescence를 측정하였다. 파랑색 파장인 460 nm ~ 480 nm 을 얻기위해서 Magnesium Silicide 와 Dodecylamine Hydrochloride의 mol 비율을 1:0.5, 반응시간을 3일로 진행하였다. 모든 동일한 조건에서 온도의 조건만 다르게 하여 진행하였다.

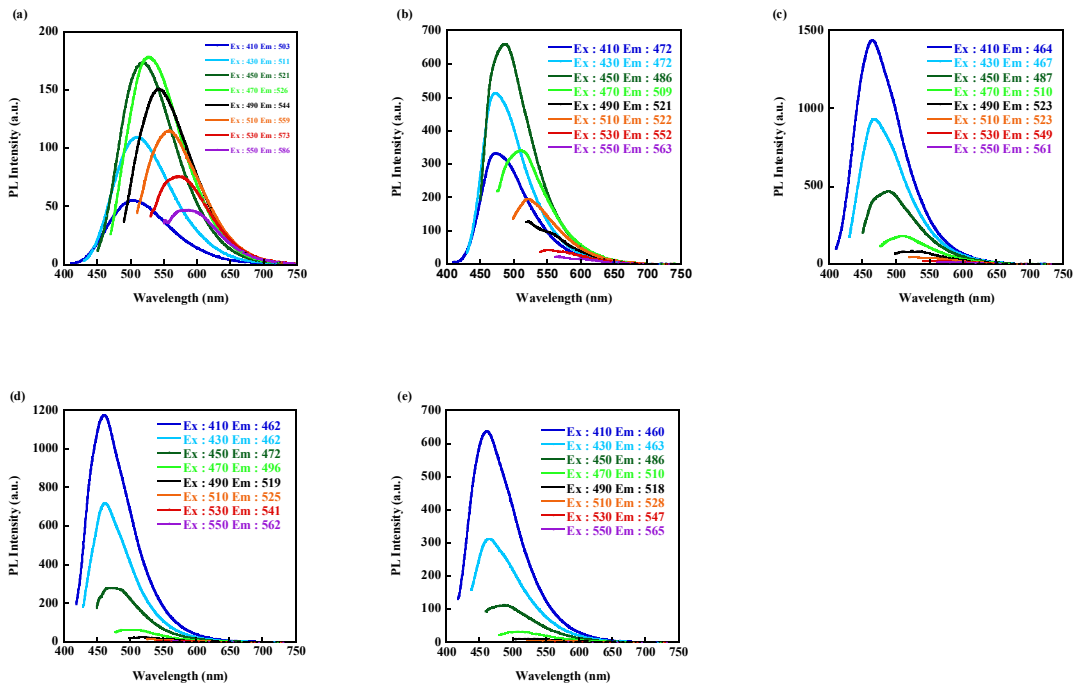


Figure 4. 반응 온도를 (a) 220°C, (b) 240°C, (c) 270°C (d) 300°C, (e) 360°C 로 하였을 때 비교 Spectra

	Excitation	반치폭
(a)	450 nm	98 nm
(b)	450 nm	80 nm
(c)	430 nm	78 nm
(d)	430 nm	68 nm
(e)	430 nm	82 nm

Table 2. 반응 온도를 (a) 220°C, (b) 240°C, (c) 270°C, (d) 300°C, (e) 360°C 로 하였을 때 반치폭 비교

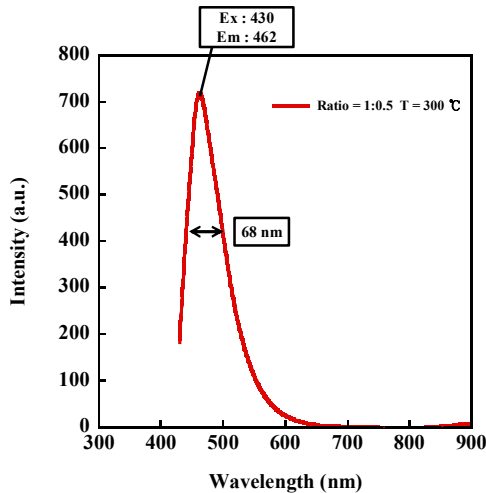


Figure 5. 최적의 실험조건 PL Spectra

크기 선택적인 부분에서는 270°C 이상의 온도에서 파랑색 파장인 460 nm ~ 480 nm 사이의 값들이 큰 PL Intensity값을 보이며 다른 크기의 파장은 거의 없으며 대부분 균일한 사이즈를 보였다. 하지만 240°C 이하의 온도에서는 여러 파장의 값들의 PL Intensity가 크게 보이며 따라서 크기가 불균일함을 알 수 있었다. 반치폭의 경우 각각 반응온도에 따라 반응온도가 220°C 에서 98 nm가 나왔고, 반응온도가 240°C 에서는 80 nm, 반응온도가 270°C 에서는 78 nm, 반응온도가 300°C 에서는 68 nm, 반응온도가 360°C 에서는 82 nm로 나왔다. 온도가 낮을수록 반치폭이 늘어나 그래프가 broad 하였고

온도를 최고온도인 360°C로 하여도 82 nm 로 그래프가 broad 하였다. 따라서 적절한 온도인 270°C ~ 300°C의 온도에서가 가장 sharp한 그래프 (Figure 6) 를 얻을수 있는 반치폭을 얻는다. 종합하여서 볼 때 300°C 의 온도가 가장 최적의 합성온도이다. 따라서 기존의 양자점은 주로 80 nm에서 100 nm 의 넓은 반치폭을 갖는 반면 다음과 같은 합성 기법을 이용하면 60 nm ~ 70 nm 정도의 매우 좁은 반치폭을 얻어서 원색에 가깝게 선 명도를 보일 수 있다.

3.3 Quantum Yield 분석

220°C	240°C	270°C	300°C	360°C
2.8%	4.6%	1.6%	5.5%	2.2%

Table 3. 온도에 따른 실리콘 양자점 Quantum Yield

1 : 0.25	1 : 0.5	1 : 1
0.1%	5.5%	5.3%

Table 4. Dodecylamine Hydrochloride 비율에 따른 실리콘 양자점 Quantum Yield

반응 온도와 Dodecylamine Hydrochloride 비율에 따른 Quantum Yield를 측정하였다. 결과 반응온도는 300°C 가 5.5%로 가장 높았으며 Dodecylamine Hydrochloride 비율에 따라서는 1 : 0.5가 가장 높았음을 알 수 있었다. 하지만 기존의 개발된 양자점에 비해 개발된 양자점의 형광 효율은 떨어졌다.

4. Conclusion

본 실험에서는 실리콘을 이용하여 크기 선택적인 파랑색 파장의 실리콘 양자점을 합성하였다. 기존의 양자점은 중금속을 이용한 양자점이 주로 개발되었으나 더 안전한 실리콘을 이용하여 합성하였다. 또한 기존의 반치폭이 주로 80 nm ~ 100 nm 반치폭을 얻음으로써 개발된 양자점의 반치폭이 68 nm 가 나오므로 더욱 선명한 원색을 나타내는 것을 알 수 있다. 파랑색 파장의 실리콘 양자점을 합성하기 위해 반응온도와 단량체 (Dodecylamine Hydrochloride) 농도를 조절하여 실험결과를 얻었다. 온도에 따른 것과 단량체의 농도에 따른 결과를 얻었다. 각각을 보면 우선 온도에서는 Magnesium Silicide와 Dodecylamine Hydrochloride의 mol 비율을 1:0.5 로 반응 시간은 3일로 동일하게 하고 반응 온도가 가장 낮은 온도인 220℃에서 반치폭은 98 nm 이고 240℃에서 반치폭은 80 nm, 270℃에서 반치폭은 78 nm, 300℃ 일 때 가장 좁은 반치폭인 68 nm, 가장 높은 온도인 360℃ 에서는 82 nm 의 반치폭을 얻을 수 있었다. 따라서 콜로이드 합성법에 따라 가장 좋은 반응 온도는 300℃임을 알 수 있었다. 또한 단량체의 농도에 따라 측정하였는데 온도는 300℃ 이고 나머지 조건들을 동일하게 하였을 때 Magnesium Silicide와 Dodecylamine Hydrochloride의 mol 비율을 1:0.25, 1:0.5, 1:1, 1:1.5 비율로 합성한 결과 1:0.25 에서는 반치폭이 88 nm 가 나왔고 1:0.5 에서는 반치폭이 68 nm 가 나왔고 1:1 에서는 76 nm 가 나왔으며 발광 강도가 1:0.5가 가장 강하며 그다음 1:1, 1:0.25 으로 발광 강도 순이며, 이외에 다른점은 없다. 따라서 단량체 농도비는 1:0.5 가 가장 효율적임을 알 수 있었다. 또한 균일한 크기만 존재하는지 확인하기 위하여 여러 파장대별로 형광측정을 한 결과 300℃ 에 Magnesium Silicide와 Dodecylamine Hydrochloride의 mol 비율을 1:0.5로 반응을 진행하였을 때가 가장 균일함을 볼 수 있었다. Quantum Yield의 경우 220℃ 에서는 2.8%로, 240℃ 에서는 4.6%로, 270℃ 에서는 1.6%로, 300℃ 에서는 5.5%로, 360℃ 에서는 2.2%로 나왔으며 Dodecylamine Hydrochloride에 따라서는 1:0.25 일 때 0%, 1:0.5 일 때 5.5%, 1:1 일 때 5.3%가 나왔으며 따라서 300℃ 에 Magnesium Silicide와 Dodecylamine Hydrochloride의 mol 비율 1:0.5 가 제일 뛰어남을 알 수 있었다. 따라서 형광 효율만 보완한다면 매우 좁은 반치폭을 가져 아주 선명하고 밝은 양자점을 얻을 수 있을 것이다.

5. References

- [1] J.S Kim, B. Cho, S.G Choc, H. Sohn, “Silicon quantum dot sensors for an explosive taggant, 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane (DMNB)”, Chem. Commun., Vol. 52, pp. 8207-8210, 2016.
- [2] V.E. Limanov, S.B. Ivanov, A.N. Sukiasyan, E.K. Skvortsova, “SYNTHESIS AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF COMPOUNDS OBTAINED FROM HIGHER ALKYLAMINES”, Pharm. Chem. J.. Vol. 15, pp. 383-387. 1981.
- [3] H.S. Hong, K.S. Park, C.G. Lee, B.S. Kima, L.S. Kang, Y.H. Jin T, “Present Status and Future Prospect of Quantum Dot Technology”, J. Kor. Powd. Met. Vol. 19, pp. 451-457, 2012.
- [4] https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dot
- [5] S. Semlali, B. Cormary, M.L. De Marco, J. Majimel, A. Saquet, Y. Coppel, M. Gonnidec, P. Rosa, G.L. Drisko, “Effect of solvent on silicon nanoparticle formation and size: a mechanistic study” Nanoscale. Vol. 11, 2019.
- [6] D.S. Kumar, B.J. Kumar, H.M. Mahesh, “Quantum Nanostructures (QDs): An Overview”, Synthesis of Inorganic Nanomaterials, pp. 59-88, 2018.
- [7] M.A Cotta, “Quantum Dots and Their Applications: What Lies Ahead?”, ACS Appl. Nano Mater. Vol. 3, pp. 4920-4924, 2020.
- [8] S. Morozova, M. Alikina, A. Vinogradov, M. Pagliaro, “Silicon Quantum Dots: Synthesis, Encapsulation, and Application in Light-Emitting Diodes”, Front. Chem. Vol. 8, 2020.
- [9] F.A. Reboredo, G. Galli, “Theory of Alkyl-Terminated Silicon Quantum Dots”, J. Phys. Chem. B, Vol. 109, pp. 1073-1078, 2004.
- [10] F.P.G. de Arquer, D.V. Talapin, V.I. Kilmov, Y. Arakawa, M. Bayer, E.H. Sargent, “Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges”, Science, Vol. 373, pp. 6555, 2021.