



2012년 2월 석사학위 논문

# Development of Sensor Based on Functionalzation of Silole Nanoparticles, Graphene and Porous Silicon Derivatives

# 조 선 대 학 교 대 학 원 화 학 과 조 현

# Silole 나노입자, 그래핀 및 다공성 실리콘 유도체의 기능화를 통한 센서의 개발

Development of Sensor Based on Functionalzation of Silole Nanoparticles, Graphene and Porous Silicon Derivatives

2012년 2월 24일

# 조 선 대 학 교 대 학 원 화 학 과 조 현

# Development of Sensor Based on Functionalzation of Silole Nanoparticles, Graphene and Porous Silicon Derivatives

## 지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

### 2011년 10월

# 조 선 대 학 교 대 학 원

### 화 학 과

현 조

# 조현의 석사학위논문을 인준함

- 위원장 조선대학교 교수 조성동(인)
- 위 원 조선대학교 교수 이 범 규 (인)
- 위 원 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

#### 2011년 11월

# 조 선 대 학 교 대 학 원

# TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS	Ι
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS	VII
LIST OF TABLES	IX
LIST OF SCHEMES	Χ
LIST OF FIGURES	XI
Abstract	XIII

# Development of Sensor Based on Functionalzation of Silole Nanoparticles, Graphene and Porous Silicon Derivatives

### Chapter One. Detection of Avidin and Streptavidin by Using Fluorescent Organosilicon Compounds

1.	Introduction	2
2.	Experimental Section	4
2.1.	Generals	4
2.2.	Syntheses	5
2.2.1.	Preparation of 1-Methyl-1-hydro-2,3,4,5-Tetraphenylsilole 1	5
2.2.2	Preparation of 1-Methyl-1-(3-amino)propyl-2,3,4,5-Tetraphenylsilole 2	5
2.2.3.	Synthesis of Biotinlyled-silole 3	6

2.2.4.	Preparation of Biotinylated-silole Nanoaggregates 4	6
3.	Results and Discussion	7
4.	Conclusions	19
5.	References	20

# Chapter Two. Synthesis of Silole-derivatized base on Graphene and Optical Characterization

1.	Introduction	23
2.	Experimental Section	26
2.1.	Generals	26
2.2.	Syntheses	27
2.2.1.	Preparation of Graphene Oxide 1	27
2.2.2.	Preparation of 1-Methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1hydro-silole 2	27
2.2.3.	Preparation of 1-Methyl-1-(3-amino)propyl-2,3,4,5-tetraphenylsilole 3	28
2.2.4.	Syntheses of Methyl silole graphene oxide 4	28
2.2.5.	Syntheses of Amino propyl silole graphene oxide 5	28
2.2.6.	Syntheses of Amino propyl silole graphene 6	28

3.	Results and Discussion	30
3.1.	FE-SEM Images of graphite, GO, and MSGO	30
3.2.	Comparison for PL Efficiency GO, Silole, and MSGO	32
3.3.	FT-IR Data of GO and MSGO	33
3.4.	Absorption and Photoluminescence Spectrum of MSGO	34
3.5.	Comparison for PL Efficiency MSGO and MSG	35
4.	Conclusions	39
5.	References	40

# Chapter Three. Fabrication and Optical Characterization of Full Color Stop Band Based on Rugate-Structured Porous Silicon

1.	Introduction	43
2.	Experiments	45
2.1.	Materials & Instrument	45
2.1.1.	Materials	45
2.1.2.	Instruments	45
2.2.	Experiments	46

2.2.1.	Preparation of Porous Silicon	46
2.2.2.	Process for surface Derivatization of Porous Silicon Samples	47
2.2.3.	Synthesis of TNT (2,4,6-trinitrotoluene)	48
2.2.4.	Preparation of Gas Samples	48
2.2.5.	Characterization	48
3.	Results and Discussion	50
4	Conclusions	56
5.	References	57

PSi	Porous silicon
TNT	Trinitrotoluene
HF	Hydrofluoric Acid
<i>µ</i> m	Micrometer
%	Percent
m <sup>3</sup>	Cubic Meter
Μ	Molarity
FE-SEM	Field Emission-Scanning Electron Microscope
d	Density
CCD	Charge-Coupled Detector
A.U.	Arbitrary Units
PL	Photoluminescence
LED	Light Emitting Diode
Pt	Platinum
n	Refractive Index
Hz	Hertz
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
nm	Nanometer
THF	Tetrahydrofuran
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy

UV-Vis	Ultraviolet-Visible
mL	Milliliter
Ω	Ohm
λ	lambda
mmol	Millimole
Pt	Platinum
V	Volume
μg	Microgram
π	Pi
δ	Delta
Mw	Molecular Weight
σ	Sigma
$\lambda_{em}$	Emission Wavelength
mg	Milligram
mA	Milliampere
$\lambda_{\text{max}}$	Maximum Wavelength
A.U.	Arbitrary Units
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
ppm	Part per Million
ppb	Part per Billion
R.T.	Room Temperature
DNT	Dinitrotoluene
EL	Electroluminescene
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
LED	Light Emitting Diode

# LIST OF TABLES

Table 1 FT-IR Data

### LIST OF SCHEMES

- Scheme 1 Synthesis of Compound 1.
- Scheme 2 Synthesis of Compound 2.
- Scheme 3 Synthesis of Compound 3.
- Scheme 4 Synthesis of Compound 4.
- Scheme 5 Synthesis of Compound 2-1.
- Scheme 6 Synthesis of Compound 2-2.
- Scheme 7 Synthesis of Compound 2-3.
- Scheme 8 Synthesis of Compound 2-4.
- Scheme 9 Chemical equation for the synthesis of PSi
- Scheme 10 Hydrosilylation of PSi surface with phenylacetylene

#### LIST OF FIGURES

Figure 1 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound
---

- Figure 2 Comparison for PL Efficiency between biotinylated-silole and nanoaggregate
- Figure 3 PL spectra of biotinylated-silole nanoaggregates in water-THF mixtures
- Figure 4 Plot of the relative intensity of biotinylated-silole nanoaggregates % water by volume
- Figure 5 Photograph of biotinylated-silole in water-THF mixture under white light(up) and UV lamp (down)
- Figure 6 Quenching of photoluminescence spectra of biotinylated-silole nanoaggregate with Avidin
- Figure 7 Quenching of photoluminescence spectra of biotinylated-silole nanoaggregate with Streptavidin
- Figure 8 FE-SEM images of biotinylated-silole nanoaggregate from 90%, 80%, and 70% water fraction
- Figure 9 SEM of Graphite
- Figure 10 SEM of Graphene Oxide

- Figure 11 SEM of MSGO
- Figure 12 GO and MSGO
- Figure 13 Comparison for PL Efficiency
- Figure 14 FT-IR Data of GO and MSGO
- Figure 15 Absorption and Photoluminescence Spectrum
- Figure 16 Comparison for PL Efficiency
- Figure 17 Experiment setup for the synthesis of PSi
- Figure 18 Photograph of experimental setup for the vapor sensing
- Figure 19 Optical bench setup for obtaining the optical properties of Porous Silicon
- Figure 20 Diffuse reflectance FT-IR spectra of (A) freshly etched PSi, (B) phenylvinyl derivatized PSi
- Figure 21 Steady-state PL spectra of freshly etched PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to about 4 ppb TNT in air stream (A) and variation of I/I0 as a function of the time of exposure to DNT, PA, and DNT-saturated air (B)
- Figure 22 Steady-state PL spectra of phenylvinyl derivatized PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to about 4 ppb TNT in air stream (A) and variation of I/I0 as a function of the time of exposure to DNT, PA, and DNT-saturated air (B)
- Figure 23 Decay profile of PL for the freshly etched PSi (blue)and phenyl

derivatized PSi (red) under the continuous irradiation of 460 nm LED (35  $\mu W)$  excitation source

#### Abstract

In Chapter 1, we have synthesized the siloles derivatives to develop a new optical probe for florescence turn off detection biomolecules. 1-methyl-1-hydro-2,3,4,5-tetra-phenyl silole were derived with allylamines to give amine functionalized silole via hydrosilylation. Amine-functionalized silole were further derived with biotin to give biotin-functionalized silole. These biotin-functionalized molecules were used for the detection of biomolecules such as avidin and streptavidin through the quenching of photoluminescence. Our results indicated that biotinylated-silole nano aggregate are highly sensitive and selective to detect the avidin/streptavidin without any other interference.

In chapter 2, we have described the Silole derivatives have an optical and electrical properties which is useful in electronic devices, such as electron transporting materials, light-emitting diodes (LEDs), and chemical sensors. New synthetic routs for silole-derivatized graphene oxide have been developed from the hydrosilylation reaction of 1-methyl-1-aminopropyl-tetraphenylsilole with graphene oxide. Photoluminescence behaviors for the 1-methyl-1-aminopropyl-tetraphenylsilole, graphene oxide, and silole-derivatized graphene oxide were investigated the by measurement of photoluminescence. Prepared graphene oxide and 1-methyl-1-aminopropyl-tetraphenylsilole displayed an emission band at 295 and 480 nm, respectively. Optical behavior of silole-derivatized graphene oxide were investigated by the absorption and fluorescence spectroscopy. The silole-derivatized graphene oxide showed an interesting optical properties. Energy migration by an electron transfer between graphene oxide and silole moiety was observed. The silole-derivatized graphene oxide was further characterized by UV-vis and IR spectroscopy as well as the surface electron micrograph and transmission electron micrograph. Further details for the electronic behaviors of silole-derivatized graphene oxide and reduction to the silole-derivatized graphene will be discussed.

In chapter 3, we have discussed the Nanocrystalline porous silicon (PSi) surfaces used to detect nitroaromatic compounds in vapor phase. The mode of photoluminescence (PL) is emphasized as a sensing attitude or detection technique. Quenching of PL from nanocrystalline porous surfaces as a transduction mode is measured upon the exposure of nitroaromatic compounds. To verify the detection of explosives, the surface of PSi is functionalized with different groups. The quenching mechanism of PL is attributed to the electron transfer behaviors of quantum-sized nano-crystallites in the PSi matrix to the analytes (nitroaromatics). An attempt has been done to prove that the surface-derivatized photoluminescent PSi surfaces can act as versatile substrates for sensing behaviors due to having a large surface area and highly sensitive transduction mode. The detection of analyte was achieved by means of photoluminescence quenching of PSi. The quenching efficiency is in the order of TNT > PA > DNT. The electron transfer efficiency is in the order of PA > TNT > DNT.

# Chapter One. Detection of Avidin and Streptavidin by Using Fluorescent Organosilicon Compounds

### **Chapter One**

# Detection of Avidin and Streptavidin by Using Fluorescent Organosilicon Compounds

Cho, Hyun

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

#### 1. Introduction

1988년에 Burroughes등에 의해 처음 고분자 전자발광 화합물이 발견된 후로 전자 발광 화합물은 최근까지 지속적인 관심의 대상이 되어왔다.<sup>[1,2]</sup> 이러한 전도성 고분 자는 유기 반도체 화합물로 π-분자궤도 함수의 전자들이 유기 고분자 사슬을 따라 비편재화 되는 데서 기인한다. 형광성과 전자발광성은 둘 다 전자와 홀의 재결합으 로 기인한다. 전자는 광 들뜸 현상으로부터 형성된 경우이며, 후자는 전자와 홀을 주입 시켜 생성된 상반된 차지를 띤 polaron들의 재결합으로부터 형성된다.<sup>[3]</sup> 이들 의 독특한 광학적 그리고 전자기적 특성은 광전자기기에 매우 유용하게 이용될 수 있다. 예를 들어 다이오드, 트렌지스터<sup>[1,4]</sup>, 그리고 발광 다이오드 등에 이용된다.<sup>[2]</sup> 이 같은 광학적 전기적 특성 때문에 silole은 chemical sensors등 electronic devices에 많이 적용 될 수 있다.<sup>[5-7]</sup> 지뢰에서 TNT의 감지를 위한 유기 발광 폴리머를 Yang 과 Swagger가 보고 하였다.<sup>[8-9]</sup>

많은 유기화합물이 바이오센서로 응용되기 위해서는 먼저 신호를 낼 수 있는 형 광체가 많이 이용되고 있으며 이 형광체가 생물 물질을 감지할 때 형광세기 변화 가 있어야 한다. 따라서 형광체는 기질을 감지하기 위하여 수용체를 반드시 가지고 있어야 하며 수용체를 형광체에 붙이기 위해서는 형광체가 아민그룹으로 기능화 되어있어야 한다. 본 연구에서는 silole 분자를 바이오센서에 응용하기 위하여 수용 체를 결합시키기 위한 전구체인 아민 그룹으로 유도체화된 silole을 합성하였으며 합성된 silole을 다시 biotinylated-silole로 치환 후 제조와 광학적 특성을 조사하였다. 바이오센서로 응용되기 위해 avidin/streptavidin등을 탐지하였다. 최근 다공성 실리콘 및 AIE 의 광학적 특성을 이용한 여러 응용분야에 접목하는 연구가 광범위하게 진 행되고 있으나, 아직 AIE 현상을 이용하는 바이오센서의 개발이 다른 분야에 비하 여 상대적으로 연구가 미흡한 상태이다. AIE 현상을 이용한 바이오센서의 경우는 국내·외에서는 수행되지 않는 연구로써 처음으로 개발될 독창적인 연구이다. 본 연 구는 다양한 학문 분야의 지식을 바탕으로 한 학제 간 융합학문 분야의 연구 결과 로서 아직까지 정확히 확립되지 않은 나노센서, 나노바이오센서, 나노소재의 분석 및 그 응용과 관련된 중요한 정보를 구축하는데 크게 기여할 것으로 사료된다.

#### 2. Experimental Section

#### 2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성 은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들 diphenylacetylene, Allylamine, biotin 등은 Aldrich와 Fluka에서 구입하여 사용 하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene, N,N'-dimethylformamide 등을 사용하였다. 광학 측정시 사용되는 용매인 THF는 Fisher 화학회사에서 HPLC garde를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻었다. FT-IR 스페트라는 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이용 하여 측정 하였다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer(<sup>1</sup>H NMR, 300.1 MHz 과 <sup>13</sup>C NMR 의 75 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d는 하루 동안 CaH2로 교반시켜 잔유 수분을 제거하여 사용하였다. NMR 피크의 화학적 이 동은 part per million (δppm)으로 얻어지게 된다. 형광스펙트럼은 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정하기 위하여 모든 합성물의 농도는 10 mg/1 L = 10 ppm으로 맞추어 사용하였다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)을 이용하여 측정하였다.

#### 2.2. Syntheses

#### 2.2.1. Preparation of 1-methyl-1-hydro-2,3,4,5-tetraphenylsilole 1

Diphenylacetylene (17.8 g, 100 mmol)을 dried diethyleher (120 mL)에 녹이고 Li (1.38 g. 200 mmol)을 최대한 작게 잘라서 첨가한다. 이 용액을 1시간 30분 교반을 하며 무색의 용 액이 암갈색으로 변하게 된다. 노란색 salt가 생기면 액체 질소를 이용하여 -197 ℃ 온도 에서 30분 정도 얼린다. 이때 외부의 공기가 유입되지 않도록 Ar 가스를 불면서 고체화 시킨다. 용액을 고체화 한 후 dichloromethylsilane (15.6 mL, 150 mmol)를 실린지로 취하여 한 번에 첨가하고 상온으로 온도를 올려 주면서 교반한다. 반응 용기가 상온으로 올라오 면 적갈색 용액이 연한 노란색의 용액으로 변하게 된다. 이후 상온으로 온도가 될 때 까지 Ar 상태 하에서 4시간 동안 교반 하면서 반응 시켜준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 diehthylether (120 mL)를 다시 첨가하고 여과 시켜준다. 여과된 생성물을 메탄올과 헥산으로 2~3회 세척하여 주어 결과물을 얻을 수 있다. 합성 된 1-methyl-1-hydro-2,3,4,5-tetraphenylsilole을 <sup>1</sup>H NMR를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 7.86 (s, 2H)

#### 2.2.2. Preparation of 1-methyl-1-(3-aminopropyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 2

1-methyl-1-hydro-2,3,4,5-tetraphenylsilole (5 g, 12.5 mmol), allylamine (1.9 mL, 25 mmol)과 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O (3 mg, 5 μmol)를 dried toluene 10 mL를 첨가하고 알곤 상태 에서 20시간 환류 교반하여 준다. 반응 종료 후 상온으로 온도를 낮추고, 여과 하 여 맑은 노란색 용액을 얻는다. 이 용액을 감압 하에서 증발시켜서 제거한 후 diethylether를 이용하여 완전히 녹이고 hexane을 이용하여 추출 하고 여과하여 노란 색 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 1-methyl-1-(3-aminopropyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 을 <sup>1</sup>H NMR를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 7.62 (s, 2H), 7.38 (dd, J= 5.3 3.2, 4H), 7.02 (dd, J= 5.4, 3.2, 4H), 5.36 (s, 2H)

#### 2.2.3. Synthesis of Biotinlyted-silole 3

1-methyl-1-(3-amino)propyl-2,3,4,5-tetraphenylsilole (1 g, 2.19 mmol)과 NMM (0.25 mL, 2.19 mmol)를 dried DMF 10 mL를 첨가하고 교반하면서 dried DMF 10 mL에 Biotin (0.54 g, 2.19 mmol)과 NMM (0.25 mL, 2.19 mmol)를 첨가한 용액을 넣어준 다. 10분 후 HATu (0.83 g, 2.2 mmol)을 DMF (5 mL)를 첨가한 용액을 가한다. 상 온에서 20시간 교반하여 준다. 반응 종료 후 물을 첨가 후 여과 하여 주면 노란색 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 Biotinlyted-silole은 <sup>1</sup>H NMR를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 7.62 (s, 4H), 7.44-7.32 (m, 8H), 7.06-6.96 (m,8H), 5.36 (d, J= 26.1, 4H)

#### 2.2.4. Preparation of Biotinylated-silole Nanoaggregates 4

Biotinylated-silole을 포함한 THF 용액을 물에 넣고 biotinylated-silole 나노응집체를 제조한다. 이 절차는 이전 보고서와는 다른 주어진 물 부피에 대한 모노 분산이 더 있다.[15]

#### 3. Results and Discussion

합성된 biotinylated-silole의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-vis 전자전이 스펙 트럼과 형광 스펙트럼을 측정하였다. 그림 1은 biotinylated-silole **3**의 흡수 및 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

Biotinylated-silole **3**은  $\lambda_{max}$  = 360 nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Biotinylatedsilole **3**의 형광 스펙트럼은 여기 파장을 360 nm로 입사하였을 경우  $\lambda_{em}$  = 479 nm 에서 아주 낮은 하나의 형광 띠를 갖는 결과를 얻었다. Biotinylated-silole 나노응집 체 **4**에 여기 파장을 360 nm로 입사하였을 경우  $\lambda_{em}$  = 493 nm에서 biotinylatedsilole 보다 높은 형광 띠를 그림 2에서 나타내었다.

Biotinylated-silole을 THF에 녹인 후에 증류수에 빠르게 투하하여 biotinylated-silole 응집체를 제조하였다. 그림 10.3은 물의 비율이 증가할수록, biotinylated-silole 나노 응집체 4의 형광 스펙트럼이 급격히 증가하는 결과를 나타낸다. 물 비율이 0%와 60% 사이에서는 biotinylated-silole 나노응집체의 발광 강도는 약간 증가하지만 물 비율이 70% 이상일 경우 critical aggregates가 형성된다.

물 비율이 70% 이상일 경우 Biotinylated-Silole 응집체의 안정성을 조사하였다. 한 달이 지난 후에도 biotinylated-silole 응집체의 PL 강도는 변하지 않았다. 이것은 biotinylated-silole 응집체가 추가 응집되거나 저해되지 않는 것을 나타낸다. 물 비율 이 70%, 80%, 및 90% 일 때, biotinylated-silole 응집체의 입도 분석은 수십 나노미 터부터 수백 나노미터 사이에 나타난다. Biotinylated-silole 응집체의 크기는 물 비율 에 따라 40에서 238 나노미터 사이에 상응하는 PSA 데이터를 얻었다. 물 비율에 따라 Biotinylated-silole 나노응집체가 각각 다른 크기가 다른 것을 그림 8의 FE-SEM 사진에서 나타난다. 이는 물 비율을 조절하여 biotinylated-silole 응집체의 나노입자를 쉽게 조율 할 수 있다는 것을 의미한다. Biotinylated-silole 나노응집체의 avidin/streptavidin의 탐지를 PL 소광을 통해 확인할 수 있다. Avidin/Streptavidin을 첨 가 하였을때 PL의 감소를 관찰 하였다. PL 소광은 pH 7.2 phosphate 완충용액에서 실행하였다. 물 비율이 90%인 biotinylated-silole 나노응집체의 소광은 Stern-Volmer 식으로 분석하였다. Stern-Volmer 식은 일반적으로 여러 분석의 소광 효율성의 차이를 계산하는데 사용된다.

$$(I_0/I)-1 = K_{sv}[A]$$

이 식에서,  $I_0$  는 소강제를 제외한 강도 또는 형광율이고, I 는 소강제를 포함한 강도 또는 형광율이고, [A] 는 소광제의 농도이고,  $K_{sv}$  는 Stern-Volmer 상수이다. 그림 6과 그림 7은 biotinylated-silole 나노응집체의 avidin/streptavidin의 감지를 Stern-Volmer plots으로 나타낸 것이다.

#### <Compound 1>

: 1-methyl-1-hydro-2,3,4,5-tetraphenylsilole



scheme 1. Synthesis of Compound 1.

이렇게 합성된 1-methyl-1-hydro-2,3,4,5-tetraphenylsilole을 scheme 2에 나타낸 바와 같 이 allylamine 2당량과 촉매 1%을 사용하여 합성 하였다.

<Compound 2>

: 1-methyl-1-(3-aminopropyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-silole



scheme 2. Synthesis of Compound 2.

합성된 Compound 2에 NMM과 HATu및 Biotin을 사용하여 Compound 3 합성한다. 합성 반응식은 scheme 3.에 나타내었다.

#### <Compound 3>

: Biotinylated-silole



scheme 3. Synthesis of Compound 3.

합성된 Compound 3을 THF 와 증류수를 사용하여 나노응집체를 제조를 scheme 4에 나타내었다.

- <Compound 4>
- : Biotinylated-silole Nanoaggregates



scheme 4. Synthesis of Compound 4.



Figure 1. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 3



Figure 2. Comparison for PL Efficiency between biotinylated-silole and nanoaggregate



Figure 3. PL spectra of biotinylated-silole nanoaggregates in water-THF mixtures



Figure 4. Plot of the relative intensity of biotinylated-silole nanoaggregates % water by volume



Figure 5. Photograph of biotinylated-silole in water-THF mixture under white light(up) and UV lamp (down)



Figure 6. Quenching of photoluminescence spectra of biotinylated-silole nanoaggregate with Avidin



Figure 7. Quenching of photoluminescence spectra of biotinylated-silole nanoaggregate with Streptavidin


Figure 8. FE-SEM images of biotinylated-silole nanoaggregate from 90%, 80%, and 70% water fraction

# 4. Conclusion

본 연구에서는 광학적으로 avidin/streptavidin을 탐지할 수 있는 새로운 chemosensor 인 biotinylated-silole 나노응집체 4 를 개발하였다. Biotinylated-silole 나노응집체에 avidin/streptavidin을 가해 광발광성의 감소를 측정하여 탐지 하였다. Biotinylatedsilole의 광발광성은 즉시 변하는 것을 측정 하였다. Avidin/streptavidin의 탐지에 대 한 Stern-Volmer plots의 추세선을 얻었다. Biotinylated-silole 나노응집체를 포함하는 광발광 소광 메커니즘으로는 biotinylated-silole 나노응집체와 avidin/streptavidin 반응 사이에 비발광물질이 site effect 할 수 있다. Biotinylated-silole 나노응집체는 방해물 이 아닌 avidin/streptavidin을 탐지 하는데 감도와 선택성이 좋다. PL 소광법을 이용 한 avidin/streptavidin의 탐지 한계는 (Avidin, 3 × 10<sup>-12</sup> M and Streptavidin, 3 × 10<sup>-12</sup> M)이다. Biotinylated-silole 나노 응집체는 높은 광 발광성양자효율과 고감도성을 가 지고 있어 바이오센서 산업의 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 생각되어 연구 중에 있다.

# 5. References

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, Marks, R. N.;K. Mackay, R. H.
- Friend, Burns, P. L. and Holmes, A. B. Nature. 347, 539, (1990).
- [1] J. H. Burroughes, C. A. Jones, and R. H. Friend, Nature, 335, 137 (1998).
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Makers, K. Mackay, R.
- H. friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, Nature, 347, 539 (1990).
- [3] D. D. C. Bradley, Chem. Brit., 27, 719 (1991).
- [4] Y. Yang and A. J. Heeger, Nature, 372, 344 (1994).
- [5] R. H.Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, d. D. C. Bradley, D. A. D. santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, *Nature*, **397**, 121 (1999).
- [6] H. Shon, R. M Calhoun, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11, 2104 (2001).
- [7] H Sohn, M. J. sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, J. Am. Chem. Soc., 125, 3821 (2003).
- [8] J.-S. Yang and T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc., 120, 5321 (1998).
- [9] J.-S. Yang and T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc., 120, 11864 (1998).
- [10] C. A. Mouton, D. Pang, C. V. Natrj, and J. A. Shater, *Arch. Biochem. Biophys.*, 218, 101 (1982).
- [11] M. Shimkus, T. Levy, and T. Herman, Proc. Natl. Acd. Sci., 82, 2593 (1985).
- [12] D. R. Gretch, M. Suter, and M. F. Stinski, Anal. Biochem., 163, 270, (1987).
- [13] B. Ghebrehiwet and S. Bossone, J. Immunol. Methods., 184, 123 (1987).
- [14] S. J. Toal, K. A. Jones, D. Magde, and W. C. Trogler, J. Am. Chem. Soc., 121, 11661 (2005).
- [15] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Chengm H. Chen, C. Qiu, S. H. Kwon, X.

Zhan, Y. Liu, D. Zhu, and B. Z. Tang, Chem. Commun., 18, 1740 (2001).

# Chapter Two. Synthesis of Silole-derivatized base on Graphene and Optical Characterization

# Chapter Two Synthesis of Silole-derivatized base on Graphene and Optical Characterization

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

# 1. Introduction

최근 몇 년 사이 그래핀(graphene) 연구가 폭발적으로 증가하면서 새로우면서도 "익숙한"이 소재에 대한 일반 과학계의 관심 또한 급증하고 있는 추세이다. 오래 전부터 흑연(graphite)을 구성하는 원자 하나 두께의 2차원 단위체인 그래핀을 물리 적 또는 화학적인 방법으로 박리(exfoliation) 하려는 시도가 있어 왔다. 그러나 층간 van der Waals 작용 때문에 적지 않은 박리에너지(>2 eV/nm<sup>2</sup>)를 지불해야 하는 등 의 제약 때문에, 대부분 두꺼운 복층(multilayer) 그래핀으로 분리되고 그나마도 두 루마리처럼 말리거나 불규칙하게 서로 접합되는 문제가 있었다. 2004년에 영국 Geim 연구진은 접착용 테이프를 사용하는 단순한 기계적 박리법으로 (이후 접착테 이프법으로 칭함) 흑연에서 그래핀을 분리하여 그래핀 실험연구의 장을 열게 되었 다.

그래핀의 분리법이 알려진 이후 수많은 물리학 연구가 뒤따르며 그래핀만의 독 특한 현상들과 뛰어난 물성들이 밝혀지고 있다. 2차원 결정인 그래핀이 실험적으로 처음 분리되면서 이차원 결정은 유한한 온도에서는 열역학적으로 불안정하다는 기 존의 가설에 의문이 제기되었다. 상온에서 Quantum hall effect가 나타나는 등 새로 운 물리학적 발견들이 이어졌고, 200,000 cm<sup>2</sup>/Vs이 넘는 높은 전자 이동도 (electronmobility)는 미래 전자회로 소재로서의 가능성을 높이고 있다. 구조적으로는 He 원자조차 투과할 수 없는 완벽한 결정성을 가지고 있고, Young's modulus가 탄 소 나노튜브와 마찬가지로 1 TPa에 이르러 기계적으로도 우수한 물성을 보여 나노 복합 소재로의 활용도 기대되고 있다. 또한 높은 전기 전도도와 더불어 그래핀이 가지고 있는 광학적 투명성은 미래 투명전극 재료로서의 잠재력을 담보하고 있다.

이러한 응용 가능성을 현실화하기 위해서는 무엇보다도 그래핀을 대량, 대면적으 로 만들 수 있는 경제적인 기술이 필요할 것이다. 이와 함께 이 소재를 여러 방향 으로 활용하기 위해서는 그래핀의 전자적, 광학적, 구조적 및 화학적 특성을 이해 하고 조작할 화학적 방법이 개발되어야 할 것이다.<sup>[1]</sup>

전도성 고분자는 유기반도체 화합물로서 π-분자궤도함수의 전자들이 유기고분자 사슬을 따라 비편재화 됨으로써 전도체 성질을 갖게되고, 화합물 내의 전자와 홀의 재결합으로 인해 발광성이 나타난다.<sup>[2]</sup>

Metallole은 실리콘이나 게르마늄으로 치환된 5각고리 화합물의 고분자로서 최근에 그 독특한 광학적, 전자적 특성을 갖기 때문에 유기전자 재료로서 관심의 대상이 되어왔다.<sup>[3-5]</sup>

Metallole의 특징은 낮은 환원 전위를 가지고 있고 σ-결합을 하고 있는 실리콘의 σ\* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π\* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인 해 σ\*-π\* 비편재화를 갖는다.<sup>[6-10]</sup> Metallole은 실리콘을 중심으로 하는 silole이 연 결된 고리 화합물의 분자구조 및 독특한 전자적 구조를 가지고 있다.<sup>[11-12]</sup> 이들 화 합물은 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO)와 실리콘이 결합하고 있는 σ결합에 있는 σ\* 분자궤도함수와 butadiene의 π\* 분자궤 도 함수 사이의 상호작용으로 인해서 silole 자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력 을 지닌 분자가 된다.

Silole은 전자 발광 층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자전달층(electron transporting layer, ETL)과 전공을 쉽게 운반해주는 전공전달층(hole transportin layer, HTL)과 함

께 발광층(light-emitting layer, LEL)으로 제작하여 O-LED 특성을 보여준 결과가 최 근에 보고되어 있다. 이러한 독특한 성질들은 특히 광전자 기기에서 전자전달재료 (electron transporting materials)나 정공전달재료 (hole transportin materials),<sup>[13]</sup> 발광재 료(light-emitting materials),<sup>[14-18]</sup> 및 화학적, 생물학적 센서에 매우 유용하다.<sup>[19-21]</sup>

본 연구에서는 전기 전도성이 매우 우수한 graphene Oxide 와 Metallole을 합성하 여 서로 접목 시켜서 새로운 형태의 전기 전도성 물질에 관하여 연구를 수행하고 또한 그 광학적 특성을 조사하고자 하였다.

# 2. Experimental Section

#### 2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들. Graphite powder(Aldrich, 99.9%)와 그 외 모든 시약들은 Fluka에서 구입하여 정제 없이 바로 사용 하였다. 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 tetrahydrofuran, diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하 였다. 광학 측정시 사용되는 용매인 THF는 Fisher 화학회사에서 HPLC garde를 구 입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻었다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer(<sup>1</sup>H NMR, 300.1 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d 는 하루 동안 CaH2로 교반시켜 잔유 수분을 제거하여 사용하였다.

Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 이용하여 형광스펙트럼을 측정하 기 위해서 graphite 화합물의 농도는 10 mg/1 L = 10 ppm으로 맞추어 측정하였다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)을 이용하여 측정하였 고, 그래핀 시트의 표면 크기를 측정하기 위하여 Hitachi S-4700 주사현미경을 사용 하였다.

#### 2.2. Synthesis

#### 2.2.1. Preparation of graphene Oxide

Graphite powder (3.0 g)를 H2SO4 (120 mL)에 녹이고 K2S2O8 (3.0 g), P2O5 (3.0 g)를 첨 가한다. 이 용액을 120 ℃에 6시간 환류 교반한다. 상온으로 온도를 낮추고 증류수 500 mL를 이용하여 중화 시켜준다. 감압 여과를 하면서 여분의 산을 제거하기 위하여 증류 수를 2000 mL로 세척하여 준다. 생성물을 감압하여 준다. 얼음물을 이용하여 0 ℃ 온도 에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (120 mL)에 생성물 (3.0 g)과 KMnO<sub>4</sub> (15 g)를 첨가 후 약 1시간 정도 교반시켜 준다. 35 ℃ 온도 상태를 유지하면서 2시간 정도 교반시켜준다. 교반이 끝난 후 얼음물을 이용하여 0 ℃ 온도로 유지한 후 증류수 500 mL를 첨가 후 2시간 정도 교반시켜준다. 이 때 자주색의 기체가 발생한다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, 20 mL)를 가스가 발생하므로 천천히 첨가 후 약 30분정도 교반시킨 후 여과하여준다. 검은색 용액이 노란색으로 변하게 된다. Hexane 으로 3회 정도 세척 후 감압시켜 건조시켜준다.

#### 2.2.2. Preparation of 1-Methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1 hydro-silole

Diphenylacetylene (17.8 g, 100 mmol)을 dried diethylether (120 mL)에 녹이고 Li (1.38 g, 200 mmol)을 최대한 작게 잘라서 첨가한다. 이 용액을 1시간 30분 교반을 하면 무색의 용 액이 암갈색으로 변하게 된다. 노란색 salt가 생기면 액체 질소를 이용하여 -197 ℃ 온도 에서 30분 정도 얼린다. 이때 외부의 공기가 유입되지 않도록 Ar gas를 불면서 고체화 시 킨다. 용액을 고체화 한 후 dichloromethylsilane (10.0 mL, 100 mmol)를 실린지로 취하여 한 번에 첨가하고 상온으로 온도를 올려 주면서 교반 한다. 반응용기가 상온으로 올라오 면 연두색의 용액을 얻을 수 있고, 이 연두색 용액상태에서 24시간 교반을 해준다. 반응 종료 후 유기 용매는 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 methanol (250 mL)를 첨가하고 약 30분간 교반 하면서 반응 시켜준다. 반응 종료 후 hexane으로 세척하며 여과 시켜준다. 그 후 감압 하에서 증발 시키고 건조 시켜 준다. 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-hydro-silole을 얻을 수 있다. 합성된 물질은 1H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 6.7-7.2 (m, 20H, Ph), 4.5 (m, 1H), 0.5 (s, 3H)

## 2.2.3. Preparation of 1-Methyl-1-(3-amino)propyl-2,3,4,5-tetraphenylsilole

Methylhydrosilole (3.0 g, 7.5 mmol)와 allylamine (1.0 mL, 15.0 mmol), H2PtCl6·xH2O (7.5 mg, 15 μmol)을 toluene (60 mL)에 첨가한 후 Ar gas 상태에서 20시간동안 환류 교반시켜 준다. 용액을 식힌 후 증발 건조 시킨다. 생성물을 diethyl ether에 녹인 후 hexane에 추출한 다. 추출한 용액을 여과하여 준다. 생성물은 노란색을 띄는 고체이다. 합성된 물질은 1H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 6.7-7.3 (m, 20H, Ph), 2.64 (t, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.01 (m, 2H), 0.49 (s, 3H) <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 154.638, 140.784, 139.691, 138.523, 129.802, 128.685, 127.838, 127.254, 126.079, 125.419, 44.847, 27.367, 10.593, 4.587

# 2.2.4. Synthesis of Methyl silole graphene oxide

1,2-Dichlorobenzene에 grapheneoxide (3.0 g)과 methylhydrosilole (3.0 g), N,N'-dicyclohexylcabodiimide (0.3 g)을 첨가한다. 180 ℃ 온도에서 3일 동안 환류 교반시 킨다. 상온으로 온도를 낮추고 여과하여준다. 그 후 맑은 용액만 취하여 단순 증류 하여 준다. 단순 증류 후 남은 노란색 물질에 hexane 100 mL을 첨가 후 약 30분 교반 시킨 뒤 여 과시켜 준다. 생성물을 감압 하에서 증발 건조시킨다.

#### 2.2.5. Syntheses of Amino propyl silole graphene oxide

Methylaminopropylsilole (3.0 g)와 grapheneoxide (3.0 g)을 1,2-dichlorobenzene (100 mL)에 녹이고 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (0.3 g), N-(3-dimethylamino-propyl)-N'-ethylcarbodiimidehydrochloride (0.3 mL) 그리고 triethylamine (1.0 mL)를 첨가한다. 180 °C 온도에서 3일 동안 환류 교반시킨다. 상온으로 온도를 낮추고 여과하여준다. 그 후 맑은 용액만 취 하여 단순 증류 하여준다. 단순증류 후 남은 암갈색 물질에 diethylether 100 mL을 첨가 후 약 30분 교반시킨 뒤 여과시켜 준다. 생성물을 감압 하에서 증발 건조시킨다.

### 2.2.6. Syntheses of Amino propyl silole graphene oxide

Aminopropylsilolegrapheneoxide (0.3 g)을 D.I.water (50 mL)에 녹이고 Hydrazine (0.6 mL)

을 첨가하여 교반한다. 50 ℃ 온도에서 24시간 환류 교반 시켜준다. 반응 종료 후 여과 시 킨 후 생성물을 건조시킨다. 앞에서의 실험을 통해, Graphene oxide의 발광효율이 더 높다는 것을 FT-IR (Nicolet 5700) 분광기를 이용하여 확인하였다. 반면 Graphene 반응물의 경우 발광율이 낮아지는 대신에 전도도가 더 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 더 나아가 Graphene의 높은 전기 전 도도와 더불어 Silole의 발광성은 미래 전극 재료로서의 잠재력을 담보하고 있다.

# 3.1. FE-SEM Images of Graphite, GO, and MSGO



Graphite

Figure 9. SEM of Graphite



**Graphite Oxide (GO)** Figure 10. SEM of Graphene Oxide



Methylaminoproylsilole Graphite Oxide (MSGO)

Figure 11. SEM of MSGO



Figure 12. GO and MSGO

Graphite 분말은 우리가 알고 있는 바와 같이 탄소 덩어리가 뭉쳐있는 상태를 Figure 9을 통해 확인 할 수 있었고, graphene oxide로 산화 시키자 균열이 생겨 빈 틈이 생긴 것을 알 수 있다. (Figure 10) 이 SEM 그림을 통하여 탄소 덩어리 상태 인 graphite를 Hummers의 방법을 통하여 합성을 하게 되면 graphene oxide를 합성할 수 있다는 것을 알 수 있었고 이 graphene oxide는 하나의 막으로 형성되어 있으며 마이크론 크기를 갖는 다는 것을 알 수 있었다.

Methylaminopropylsilole과 graphite oxide를 합성하여 SEM으로 확인해 보니 graphite나 graphene oxide와는 달리 사각형태를 가지며 서로 분리된 형태로 나타났 다. (Figure 11) Graphene oxide의 층상 구조에 silole을 결합 하게 되면 입자는 층상 에서 하나의 독립된 사각형 형태를 갖게 된다. THF에 methylaminopropylsilole graphene oxide와 graphene oxide를 녹여 본 결과 MSGO는 THF에 녹는 반면 GO는 바닥에 침전 되는걸 확인하였다. (Figure 12) 이를 통하여 graphene oxide의 단점인 용해도를 충분히 증가를 시킬 수 있었으며 또한 모든 유기 용매에 잘 녹는다는 것 을 확인 할 수 있었다.

# 3.2. Comparison for PL Efficiency GO, Silole, and MSGO



Figure 13. Comparison for PL Efficiency

합성된 생성물들의 광학적 특성을 알아 보기 위해 형광 스펙트럼을 측정하였다. Figure 13은 실험을 통하여 얻은 GO, Silole 그리고 MSGO의 형광 스펙트럼을 나타 낸 것이다. 생성물의 형광스펙트럼 측정결과는 298 nm의 여기 파장을 입사하였을 경우 GO는 320 nm와 400 nm에서 발광띠를 확인 할 수 있었고, Silole의 경우 480 nm에서 발광띠를 확인할 수 있다. 이 둘의 합성물인 MSGO는 Silole보다는 적고 GO보다는 약간 많은 384 nm에서 발광띠를 확인할 수 있다.

# 3.3. FT-IR Data of GO and MSGO



Figure 14. FT-IR Data of GO and MSGO

<b>♦</b> GO	
O-H group	3400 cm <sup>-1</sup>
C=O peak	1735 cm <sup>-1</sup>
O-H deformation peak	1390 cm <sup>-1</sup>
C-OH stretching peak	1253 cm <sup>-1</sup>
C-O stretching peak	1056 cm <sup>-1</sup>

✤ MSGO	
C-H group	2850-2920
	cm <sup>-1</sup>
N-H peak	3300-1612
	cm <sup>-1</sup>
O-H deformation peak	1374 cm <sup>-1</sup>
Unreated C-OH stretch-	1259 cm <sup>-1</sup>
ing peak	
C-O stretching peak	1041 cm <sup>-1</sup>

#### Table 1. FT-IR Data

GO와 MSGO의 FT-IR Data(Fig 14.)를 Table 1.에 나타내었다.

#### 3.4. Absorption and Photoluminescence Spectrum of MSGO

합성된 Methylsilolegraphiteoxide의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-vis 흡광 스 펙트럼과 형광 스펙트럼을 측정하였다. Fig 15은 실험을 통하여 얻은 methylsilolegrapheneoxide의 흡수 및 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fig 15 (A)는 methylsilolegrapheneoxide의 흡수 스펙트럼으로 methylsilolegrapheneoxide은 298 nm에 서 최대 흡수 파장을 갖는다. Methylsilolegrapheneoxide의 형광스펙트럼을 측정한 결 과는 Fig 15 (B)에 나타내었으며 298 nm의 여기 파장을 입사하였을 경우 λ<sub>max</sub> = 390 nm에서 하나의 발광 띠를 확인 하였다.



Figure 15. Absorption and Photoluminescence Spectrum

#### 3.4. Comparison for PL Efficiency MSGO and MSG

Graphene Oxide에서 Graphene으로 치환 시켰을 경우 발광도를 조사하기 위하여 methylsilolegraphiteoxide와 methylsilolegraphene의 형광 스펙트럼을 조사하였다. 346 nm의 여기 파장을 입사하였을 경우  $\lambda_{max}$  = 384 nm에서 하나의 발광띠를 확인 하였다. Graphene oxide에서 Graphene으로 치환시켰을 경우 발광 세기는 GO의 경우보다 Graphene의 경우가 더 약하게 나타나는 것을 확인하였다.



Figure 16. Comparison for PL Efficiency

# <Compound 1>

: 1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-hydro-silole



scheme 5. Synthesis of Compound 2-1.

<Compound 2>

: 1-Methyl-1-(3-amino)propyl-2,3,4,5-tetraphenylsilole



scheme 6. Synthesis of Compound 2-2.

# <Compound 3>

: Methyl silole graphene oxide



scheme 7. Synthesis of Compound 2-3.

<Compound 4>

: Amino propyl silole graphene oxide



scheme 8. Synthesis of Compound 2-4

# 4. Conclusion

우리는 Hummer의 방법을 통하여 graphene oxide를 성공적으로 합성을 하였다. 합 성된 graphene oxide의 전도도를 높이기 위하여 전도도가 매우 우수한 methylhydrosilole 와 methylaminopropylsilole를 합성하여 가수분해 결합과 아마이드 결합을 통하여 새로운 물질을 합성하는데 성공하였다.

이 물질은 유기용매에 용해도가 매우 우수 하였으며 graphene 와 silole 물질이 가 지고 있는 고유의 형광 파장보다 단 파장 쪽에서 형광이 발생한다는 것을 알 수 있었고, 또한 형광의 세기가 증가한다는 것을 알 수 있었다.

우리는 이러한 특징을 이용하여 현재 박막 특성을 조사하고 있다.

### 5. References

- [1] News & Information for chemical engineers, vol. 27, No. 3 p. 270-275. (2009.)
- [2] D. D. C. Bradley, Chem. Brit., 27, 719-723. (1991.)
- [3] K. Tamao, J. Am. Chem. Soc., 118, 11974, (1996.)
- [4] J. Dubac, C. Guerin and P. Meunier, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, John Wiley & sons Ltd, England*, 34, (1998.)
- [5] K. Tamao, Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials,

John Wiley & sons Ltd, England, 245-251, (2000).

- [6] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S.Yamaguchi, J. Am.
- Chem. Soc., 118, 11974-11975. (1996.)
- [7] Y. Yamaguchi, Synthetic Met., 82, 149-153. (1996.)
- [8] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and K. Tamao, *Chem. Eur. J.*, **6**, 1683-1692. (2000.)
- [9] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc., **120**, 4552-4553. (1998.)
- [10] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, and Y. Angew. *Apeloig, Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1002-1004. (1996).
- [11] K. Tamao. J. Am. Chem. Soc., 118, 11974. (1996).
- [12] K. Tamao. Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials., 245-251.(2000).
- [13] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S. Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc., 118, 1974-11975, (1996).
- [14] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and K. Tamao, *Chem. Eur. J.*, **6**, 1683-1692, (2000).
- [15] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc., **120**, 552-4553. (1998).
- [16] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Muller, and Y. Apeloig, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1002-1003, (1996).

[17] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmary, K. Oka, H. Sohn, and R. West, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 6915-6918, (1999).

[18] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R. West, J. Am. Chem. Soc., 121, 2935-2936, (1999).

[19] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, J. Am. Chem. Soc., 125, 3821-3823, (2003).

[20] Y. Shin, S. Seo, M. Do, J. Shin, J. Park and H. Kim, J. of the Korean Sensors Society., 15, 1-6, (2006).

[21] M. Kim, T. Nam, and Y. Lee, J. of the Korean Sensors Society., **13**, 175-181, (2004).

# Chapter Three. Detection of Nitroaromatic Compounds Based on Phenylethylene-Derivatized Porous Silicon

# Chapter Three.

# Detection of Nitroaromatic Compounds Based on Phenylethylene-Derivatized Porous Silicon

Cho, Hyun

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

# 1. Introduction

다공성 1950년대에 등에 의해 실리콘은 Uhir 실리콘 전자연마작업 (electropolishing)을 하다가 합성되어서 우리에게 소개 되었다<sup>[1]</sup>. 이 다공성 실리콘 은 (Porous Silicon)은 높은 표면적을 가지고 있는 실리콘 나노 크리스탈의 연결체로 구성 되어있다. 이러한 특징을 갖는 다공성 실리콘은 마이크로칩 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼(Silicon Wafer)를 전기 · 화학적 부식을 통하여 직접 합성 된다<sup>[2-6]</sup>. 이 렇게 부식되어 합성되어진 다공성 실리콘은 독특한 광학적 성질을 갖은 수 나노 크기에서부터 수 마이크로 크기에 이르는 기공을 생성하는데 이런 다공성 실리콘 의 독특한 두 가지의 광학적 특성인 광 발광성(Photoluminescence) 와 광 반사 (Optical reflectivity)를 갖는다. 이러한 광학적 특성은 chemical sensor로 응용할 수 있 다. 또한 표면은 일반의 약 1000배 이상의 큰 표면을 가진 나노 크기의 기공을 가 지는 다공성 표면을 가지고 있어 감지도(sensitivity)를 증가 시킬 수 있음으로 특히 sensor로는 아주 적합한 소재이다. 현재 세계적으로 폭발물을 탐지 할 수 있는 방법 으로는 여러 가지가 있다. 가장 널리 사용되는 장치로는 금속탐지기인데 이 금속 탐지기는 실제로 폭발물이 아닌 금속을 탐지하는 장치로 거짓 신호가 많다는 단점 이 있다<sup>[7]</sup>. 이러한 단층 다공성 실리콘(Monolayer porous silicon)을 이용하여 폭발물 을 탐지한 연구는 보고된 바 있으며<sup>[8]</sup>, 이는 photoluminescence 성질을 가진 porous silicon(PSi)을 이용하였다. 탐지 방법은 전자부유(electron rich)화합물인 porous silicon 에서 전자부족 분석물질(electron deficient analyte)인 폭발물로 전자가 이동함으로써 porous silicon에 생기는 형광성의 감소를 측정하는 것이었다. 탐지한계(detection limit)는 4 ppb의 TNT(2,4,6-trinitrotoluene) 기체를 약 10분 동안 감지한 것으로 초극 미량의 니트로 방향족 화합물(nitroaromatic compound)을 즉시 감지 할 수 있는 새로 운 접근 방법인 화학센서(chemical sensor)를 개발하기 위해서는 더 낮은 탐지한계를 필요로 한다.

본 연구에서는 실리콘 단결정 웨이퍼를 전기 화학적 부식 (electrochemical etching) 시켜 합성한 nanocrystalline 다공성 실리콘 칩으로 니트로 방향족 화합물인 TNT, DNT(2,4-dinitrotoluene), PA(picric acid), NB(nitrobenzene)을 공기 중에서 탐지하였다.

n-type 다공성 실리콘의 합성 및 광학적 성질과 표면 조직에 관한연구, 즉 다공성 실리콘의 기공의 크기와 부식 변수들 사이의 관계를 확립하기 위해 전기화학 부식 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에 불순물로 첨가한 dopant의 양, 불산의 양, 그리 고 pore size와의 상관관계에 대한 연구를 수행하였고, photoluminescent 다공성 실리 콘 칩으로 앞에서 언급한 니트로 방향족 화합물을 공기 중에서 탐지하고, 탐지 효 율 및 탐지 한계를 연구하였다. 또한 형광성 유기화합물의 개발과 이를 porous silicon 표면에 고착화 시켜 여러 가지 다른 종류의 유기금속 화합물이 표면 고착된 porous silicon을 이용 니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, porous silicon 표 면의 안전성을 높이었다. 이 연구로 인해 니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추 고, porous silicon 표면의 안전성을 높여 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 수 있는 새로운 접근 방법인 화학센서를 개발하고 응용하는데 목적을 두 고 있다.

이러한 연구 결과의 응용범위는 이미 해외 선진국에서 Sensor의 개발 분야를 모 든 학문, 모든 영역이 집대성화 되어야 이루어질 수 있는 분야로 인식하여 방대한 연구와 투자가 이루어지고 있는 실정이다. 특히 현재 우리나라의 북한과 대치 상황 및 전 세계에서 발생되는 테러 등의 여러 가지 상황을 비추어 볼 때 이러한 Sensor 개발의 과학 분야의 발전은 미래기술의 선점 및 국가경쟁력 확보에 있어서 우위를 차지하는데 중요한 역할을 할 것이다.

# 2. Experimental Section

#### 2.1. Materials & Instrument

#### 2.1.1. Materials

1~10 mΩ 의 저항 값을 갖는 n-type 실리콘 웨이퍼(phosphorous doped, <100> orientation, Sitron Inc.)를 전기화학적 식각(Electrochemical Etching)을 통한 합성방법 으로 luminescent porous silicon sample(PSi)을 준비하였다. 사용하였다. 전기화학적 부식을 시키기 위한 부식용매는 hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich) 와 순수한 ethanol (ACS reagent, Aldrich)의 혼합용액을 사용하였다. 부식시키기 위한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였고, (+)전극에는 platinum wire로 (-)전극에는 aluminum foil을 사용하였으며, 홀을 형성하기 위하여 300W tungsten lamp로 빛을 조사하였다. n-type 다공성 실리콘을 화학(폭발물)센서로 제작하기 위하여 부식된 다공성 실리콘 표면 유도화에 사용된 물질 phenyl acetylene은 Aldrich-Sigma Chemicals에서 구입하 여 사용하였다. 화학센서로 응용된 다공성 실리콘에 폭발물질의 감지를 위한 DNT(dinitrotoluene, 97%), picric acid (PA, 98%), and nitrobenzene (NB, 99%)는 Aldrich-Sigma Chemicals에서 구입하였으며, TNT (trinitrotoluene)은 실험용도의 목적 을 위해 소량만을 실험실에서 합성하였다.<sup>[23]</sup>

#### 2.1-2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 부식(Electrochemical Etching)을 시키기 위해 Galvanostat(soucemeter2420)을 이용하였다. 합성된 n-type 다공성 실리콘은 UV-VIS integrated analysing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 샘플의 반사파장(reflectivity)을 측정하였다. 식각된 표면 유도체의 유무를 확인하기 위하여 FT-IR spectroscopy는 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방 식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이용하여 측정 하였다. 발광영역은 Perkin Elmer LS 55(Luminescence Spectrometer)을 이용하여 측정하였다.



Figure 17. Experiment setup for the synthesis of PSi.

#### 2.2. Experiments

#### 2.2.1. Preparation of Porous Silicon

1~10 m요의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼(Phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)를 전기화학적 식각하여 합성한 luminescent porous silicon sample (PSi)을 준비 하였다. Etching 용액은 순수 ethanol (Fisher Scientific)과 HF (49% by weight; Fisher Scientific)을 1:1 부피비로 제조하였다. 전기화학적 식각 합성방법은 Teflon으로 만들어진 etching cell에 실리콘 웨이퍼를 2×2 cm<sup>2</sup>의 넓이로 잘라 Teflon cell과 O-ring seal 사이 에 넣은 후 etching solution을 웨이퍼 표면에 주입 후 300W tungsten lamp로 빛을 주면서 (+)전극을 O형으로 구부린 platinum wire에, (-)전극을 aluminum foil에 흘려 웨이퍼를 부식(etching)하였다. 전류의 세기와 조절은 princeton 363 galvanostat / potentiostat으로 50 mA/cm<sup>2</sup>에 15을 식각하였다. 다공성 실리콘 칩을 합성한 후 에탄 올로 세척하고 아르곤 가스로 건조시키며, 1시간 정도 감압 하에서 PSi의 pore에 남아있는 불순물을 제거 하였다.



#### scheme 9. Chemical eqution for the synthesis of PSi.

#### 2.2.2. Process for surface Derivatization of Porous Silicon Samples

다공성 실리콘 표면에 대한 유도체화(derivatization)<sup>[9-17]</sup> 및 센서로서 응용분야는 <sup>[18-21]</sup> 광범위하게 연구되어져 왔다. PSi의 표면은 실리콘-하이드라이드(Si-H)로 종결 되어 있으며, 이렇게 Si-H로 종결된 PSi의 표면은 산화반응(oxidation)에 민감하다. 그러므로 이러함 PSi 표면의 안전성을 높이고, 니트로 방향족 폭발물에 대한 탐지 한계도 낮출 수 있도록 PSi의 표면을 형광성 유기화합물로 유도체화 하였다.

Hydrosilylation 반응은 크게 3가지로 나뉜다. 빛을 이용한 photolytic hydrosilylation 과, 열을 이용한 thermal hydrosilylation, 촉매제를 이용한 catalytic hydrosilylation이 있다. Thermal hydrosilylation을 사용하였을 때, hydrosilylated psi의 광 발광성이 가장 좋고, FT-IR로 분석한 결과도 alkane의 진동을 나타내는 v(CHx)의 면적이 큰 결과 를 얻었다. 이러한 결과를 토대로 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 hydrosilylated PSi chip은 모두 thermal hydrosilylation을 사용하여 합성 되어진 것 이다.

다공성 실리콘의 표면 유도체로 사용된 phenylacetylene은 4시간 동안 환류 시켰 다. 또한 다공성 실리콘 칩의 합성은 300 mA/cm<sup>2</sup>에 5분을 etching하였는데, 전류의 세기를 크게 한 이유는 pore의 깊이를 얕고, 크기를 크게 하여 감지도를 증가 시키 기 위함이다. 다공성 실리콘 칩을 합성한 후 에탄올로 세척하고 아르곤 가스로 건 조시키며, 1시간 정도 감압 하에서 PSi의 pore에 남아있는 불순물을 제거 하였다.

# 2.2.3. Synthesis of TNT (2,4,6-trinitrotoluene)

TNT 합성은 플라스크에 Aldrich에서 구매된 DNT analytical grade (3g), sulfuric acid (22 mL)을 넣고 열이 나기 때문에 ice bath하에서 nitric acid (6 mL)을 천천히 주입한다. 그리고 90 ℃를 유지하고 3시간 동안 가열한 후 overnight (25 ℃ 상태)하 고 얼음이 채워진 비커에 반응 물질을 넣고 감압여과 하였다. 이렇게 합성된 TNT 는 재결정하여 사용하였다.

#### 2.2.4. Preparation of Gas Samples

니트로 방향족 화합물을 탐지하기 위해 니트로 방향족 화합물의 증기를 불어주 는데 합성 공기를 사용하였고, flowmeter를 사용하여 공기의 압력을 조정, 측정하였 다. 니트로 방향족 화합물은 U-자형 유리관에 고체 상태의 DNT (0.4 g), TNT (0.4 g), PA (0.4 g), 액체 상태인 NB (0.3 mL)를 넣고 유리솜으로 막아 니트로 방향족 화합물의 증기만을 측정할 수 있게 설치하였다.

#### 2.2.5. Characterization

실험 결과를 토대로 합성한 다공성 실리콘 칩을 이용하여 폭발물 탐지를 위하여 광 발광성 측정을 Ocean Optics 2000 spectrometer로 측정하였고, excitation source로 는 blue LED (\lambda max = 460 nm)를 sample의 표면에 45°의 각도로 비추어 optic probe 로 PSi의 고유 photoluminescence를 측정할 수 있게 하였다. 보고된 바에 의하면 DNT의 증기압 (vapor pressure)은 25℃에서 200 ppb이고<sup>[22]</sup>, TNT의 증기압은 25 ℃ 에서 4 ppb이며<sup>[22]</sup>, NB의 증기압은 25 ℃에서 420 ppm이다. 탐지는 상온에서 합성 공기를 사용하여 측정되었고, 같은 식각조건은 가진 PSi 칩을 사용하였다. 니트로 방향족 화합물의 탐지 전에 PSi chip에 공기를 30분을 표면에 불어 줌으로써 PSi chip의 안정성을 높인 후 사용 하였다. 식각된 표면 유도체의 유무를 확인하기 위 하여 FT-IR spectroscopy는 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이용하여 측정하였다. FTIR의 분 석은 transmission mode를 사용하였고, spectral resolution은 4 cm-1, 감지 범위는 500 - 4000 cm-1이다.



Figure 18. Photograph of experimental setup for the vapor sensing.



Figure 19. Optical bench setup for obtaining the optical properties of Porous Silicon

# 3. Results and Discussion

니트로 방향족 화합물은 NO<sub>2</sub> 그룹을 가진 전자 부족 화합물이다. 본 논문에서는 발광성질을 가진 Porous silicon(PSi)을 이용하여, 전자부유 화합물인 PSi에서 전자부 족 분석물질인 폭발물로 전자가 이동함으로써 PSi에 생기는 형광성의 감소를 측정 하여 탐지하는 것이다.

Porous silicon(PSi)의 표면에 대한 유도체화 (derivatization)<sup>[9-17]</sup> 및 센서로의 응용은 등<sup>[18-21]</sup> 광범위한 분야에서 연구되고 있다. 순수한 PSi의 표면은 실리콘-하이드라이 드 (Si-H)로 종결되어 있지만, Si-H로 종결된 PSi의 표면은 공기 중의 산소와 수분에 의해서 산화반응(oxidation)에 민감한 영향을 받는다.

우리는 이러한 PSi의 표면의 안전성과 수명 연장 (lifetime) 능력을 높이고, 니트 로 방향족 폭발물에 대한 탐지한계 또한 높일 수 있도록 PSi의 표면을 형광성 유기 화합물로 유도체화 하였다.

공기 중이나 수용액 상에서 불안정한 다공성 실리콘의 표면을 thermal hydrosilylation를 통해 유도체화의 여부를 transmission infrared spectrum (FT-IR)을 통 해 확인하였다. Figure 20는 식각된 다공성 실리콘의 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 20 (A)를 통하여 2086, 2115, 2138와 914 cm-1에서 Si-H, Si-H2와 Si-H3의 신축 진동과 굽힘 진동을 확인할 수 있다. 식각된 다공성 실리콘의 표면을 phenylacetylene으로 유도체화시키면 Figure 20 (B) 같은 결과를 얻을 수 있다. Silicon-bound vinyl은 1573과 1603 cm-1, phenyl은 1450과 1495 cm-1, aromatic v(C-H)는 3066 - 3035 cm-1, silicon oxide 는 1100 cm-1에서 나타난다.

Freshly etched PSi(50 mA/15 min)에 blue-LED (\u03cb max = 460 nm)의 여기파장을 주 었을때 (\u03cb max = 704 nm)에서 발광 띠가 나타났다. 355 ppm (vapor pressure of NB at 25 ℃)의 NB는 30초 동안에 41%의 소광효과를 보였다. Figure 21 (A)는 다공성 실리콘 칩에 4 ppb의 TNT 증기를 30분동안 탐지하였다. Figure 21 (B)는 다공성 실 리콘 칩의 [I/I₀]로 하여 DNT (vapor pressure=200 ppb at 25 ℃), PA (vapor pressure=8 ppt at 25 ℃), 그리고 TNT(vapor pressure=4 ppb at 25 ℃)의 발광영역인 400 nm - 900 nm 사이에서 발광밴드의 면적(area)의 차이로 나타내었다.

Figure 22 (A)에서 phenylvinyl로 표면 유도체화 된 다공성 실리콘칩을 공기를 주 입하여 blue-LED (λmax = 460 nm)의 여기 파장을 주었을 때, 발광 띠(λmax = 677 nm)가 나타나고, DNT, PA, alf TNT 증기를 불어주면서 측정한 것으로, 발광영 역이 phenylvinyl로 표면 유도체화하였을 때 보다 27 nm 이동 한 것을 알 수 있다. Figure 22 (B)은 30분 동안 phenylvinyl로 표면 유도체화 된 다공성 실리콘 칩에 공 기를 불어 주면서 UV-light(λmax = 460 nm)으로 광 발광성을 측정한 것으로 photobleaching으로 인한 광 발광성의 소멸을 소광효과를 [I/Lo]로 하여 발광영역인 400 nm - 900 nm 사이에서 발광밴드의 면적(area)의 차이로 나타내었다. Hydrosilylated Psi chip은 니트로 방향족 화합물의 탐지 전에 Psi chip의 표면에 공기 를 30분 동안 표면에 불어 줌으로써 PSi chip의 안정성을 높인 후 사용 하였고, 측 정 시간은 TNT, DNT, PA는 30분을 하였다. Hydrosilylation 시킨 hydrosilylated PSi 로 니트로 방향족 화합물 (TNT,DNT,PA)의 탐지를 한 hydrosilylated PSi chip의 소광 효과는 30분 동안에 TNT (39%), PA (28%), DNT (25%)를 하였다. Hydrosilylated PSi 의 공기와 460 nm의 LED에 대한 안정도, 즉 공기와 460 nm의 UV 하에 대한 소광 효과는 30분 동안에 거의 변화가 없었으며, 공기와 UV-light에 대해 굉장히 안정된 것을 알 수 있다.



Figure 20. Diffuse reflectance FT-IR spectra of (A) freshly etched PSi, (B) phenylvinyl derivatized PSi.



Scheme 10. Hydrosilylation of PSi surface with phenylacetylene



Figure 21. Steady-state PL spectra of freshly etched PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to about 4 ppb TNT in air stream (A) and variation of I/I0 as a function of the time of exposure to DNT, PA, and DNT-saturated air (B).


Figure 22. Steady-state PL spectra of phenylvinyl derivatized PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to about 4 ppb TNT in air stream (A) and variation of I/I0 as a function of the time of exposure to DNT, PA, and DNT-saturated air (B).



Figure 23. Decay profile of PL for the freshly etched PSi (blue)and phenyl derivatized PSi (red) under the continuous irradiation of 460 nm LED (35  $\mu$ W) excitation source.

## 4. Conclusion

이번 연구에서는 두 가지 Freshly etched PSi와 phenylvinyl로 표면 유도체화된 다 공성 실리콘을 니트로 화합물의 탐지를 하는데 사용하였다. 전자부유 화합물인 PSi 에서 전자 부족 분석물질인 폭발물로 전자가 이동함으로써 PSi에 생기는 형광성의 감소를 측정함으로 폭발물 탐지를 측정하였다. 또한 hydrosilylation 반응을 이용하여 fresh PSi표면에 phenylvinyl로 표면 고착화를 시켜 전자 및 hole의 전도도가 증가하 고, 높아진 양자 효율로 인해 전자부족 화합물인 폭발물에 대한 탐지도를 증가 시 킬 수 있었다. TNT > PA > DNT순으로 소광효과가 감소하였다. 즉 PSi chip의 탐 지도는 폭발물의 증기압에 의존하여 증가하는 것이 아니라 화합물의 전자부족 성 질 크기에 의존하였다. Phenylethylene-derivatized PSi의 소광이 freshly etched PSi보다 10%더 높았다. 이 연구로 인해 니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, PSi 표 면의 안정성을 높여 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 수 있는 새 로운 접근 방법인 화학센서를 개발하고 응용할 수 있는데 목적을 두고 있다.

## 5. References

- [1] Uhlir, A. Bell System Tech. J. 35, 333, (1956).
- [2] Sohn, H.; Letant, S.; Sailor, M. J.; Trogler, W. C. J. Am. Chem. Soc. 122, 5399, (2000).
- [3] Bsiesy, A.; Vial, J. C.; Gaspard, F.; Herino, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Romestain, R.;
- Wasiela, A.; Halimaoui, A.; Bomchil, G. Surf. Sci. 254, 195-200, (1991).
- [4] Bsiesy, A.; Gaspard, F.; Herino, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Oberlin, J. C. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 3450-3456, (1991).
- [5] Vial, J. C.; Bsiesy, A.; Gaspard, F.; Herino, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Romestain, R.; Macfarlane, R. M. *Phys. Rev. B.* 45, 171-176, (1992).
- [6] Canham, L. T. Appl. Phys. Lett. 57, 1046-10, (1990).
- [7] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature.* 365, 628 (1993).
- [8] J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*. 376, 498, (1995).
- [9] Song, J. H.; Sailor, M. J. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 7381-7385, (1997).
- [10] J. M. Lauerhaas, M. J. Sailor, Science, 261, 1567-1568, (1993)
- [11] J. M. Lauerhass, G. M. Credo, J. L. Heinrich, M. J. Sailor, J. Am. chem. Soc. 114, 1911-1912, (1992).
- [12] S, Content, W. C. Trogler, M. J. Sailor, J. Chem. Eur. 6, 2205-2213, (2000)
- [13] J. H. Song, M. J. Sailor, J. Am. Chem. Soc. 120, 2376-2381, (1997).
- [14] T. F. Harper, M. J. Sailor, J. Am. Chem. Soc. 119, 6943-6944, (1997).
- [15] E. J. Lee, T. W. Bitner, J. S. Ha, M. J. Shane, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5375-5382, (1996).
- [16] E. J. Lee, J. S. Ha, M. J. Sailor, J. Am. Chem. Soc. 117, 8295-8296, (1995).
- [17] J. L. Heinrich, C. L. Curtis, G. M. Credo, K. L. Kavanagh, M. J. Sailor, *Science* 255, 66-68, (1992).
- [18] M. J. Sailor, W. C. Trogler, S. Letant, H. Sohn, J. Gao, Y. Fainman, F. Xu, P. E. Shames,

Proc. SPIE (Unattended Ground Sensor Technologies and Applications III) 153, 4393, (2001).

[19] M. J. Sailor, W. C. Trogle, S. Content, H. Sohn, Y. Fainman, P. Shames, *Proc. SPIE* (Unattended Ground Sensor Technologies and Applications III) **95**, 4040, (2000).

[20] M. J. Sailor, W. C. Trogler, S. Content, S. Letant, H. Sohn, Y. Fainman, P. Shames, *Proc.* SPIE (Unattended Ground Sensor Technologies and Applications III) **54**, 3713, (1999).

[21] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, W. C. Trogler, J. Am. Chem. Soc. 122, 5399-5400, (2000).

[22] P. A. Pella, J. Chem. Thermodynamics. 9, 301, (1977).

[23] W. H. Dennis, D. H. Rosenblatt, J. Chem. Eng. Data 20, 202, (1975).

## 감사의 글

2010년도 처음으로 대학원에 입학하여 어느덧 2012년이 다가오면서 저의 작 은 연구노력 결실을 맺게 되었습니다. 석사학위를 받는 동안 조선대학교 화학 과에서 너무나 많은 도움을 받으면서 여기까지 왔습니다. 무엇보다도 먼저, 여 러모로 부족한 저를 학문의 길로 이끌어 주시고 보다 깊은 학문적 성취를 위해 아낌없는 충고와 가르침을 주신 저의 지도교수님이신 손홍래 교수님께 마음을 담아 깊이 감사드립니다. 교수님의 크나크신 가르침을 평생 살면서 마음에 새 기고 기억하겠습니다. 그리고 대학원 과정동안 각각의 분야에서 많은 학문적 가르침과 관심을 보여주신 조성동 교수님, 고문주 교수님, 이범규 교수님, 이종 대 교수님, 류 설 교수님 그리고 임종국 교수님께도 깊은 감사드립니다. 대학원 과정동안 저와 함께하며 고생한 우리 광나노소재연구실 선배들인 성기형, 보민 이형, 성용이형, 경선이형, 진석이형, 태은이형, 성훈이형, 범석이형, 영대형, 지 훈이형, 승현이형과 동기들인 민우형, 보연이누나, 희철이형, M. Thirumurthy 또 한 사랑하는 후배들 **정우, 성룡, 성웅, 성은, 강빈, 기루, 지훈, 종준, 정관** 그리 고 동희에게 너무나 고맙고 감사의 말을 전하고 싶습니다. 특히, 석사과정동안 함께 고생한 **민우**형이랑 **보연**이누나에게 너무나 고맙다는 말을 전하고 싶습니 다.

항상 끝없는 사랑과 지지를 아껴주시지 않으신 사랑하는 부모님에게도 머리 숙여 깊은 감사의 말을 전합니다. 아마 이들의 관심과 사랑이 없었더라면 힘들 고 어려운 매순간마다 이겨내기 힘들었을 것입니다. 이 모든 분들의 가르침과 사랑의 빚을 평생 마음속에 간직하며 보다 더 발전되고 사회에 공한할 수 있는 사람이 되도록 노력하며 살겠습니다. 이 모든 분들께 저의 작은 결실인 이 논 문을 바칩니다.

저작물 이용 허락서
학 과화 학 과학 번20107288과 정석사성 명한글: 조현 한문: 趙鉉영문: Hyun Cho주 소전라북도 순창군 순창읍 순화리 수양맨션 305호연락처E-mail : hyungus5@gmail.com한글 : Silole 나노입자, 그래핀 및 다공성 실리콘 유도체의 기능화한글 : Silole 나노입자, 그래핀 및 다공성 실리콘 유도체의 기능화응문 : Development of Sensor Based on Functionalzation of Silole Nanoparticles, Graphene and Porous Silicon Derivatives본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물인유한 수 이드로 한라되고 도이하니다
- 다음 -
<ol> <li>저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복 제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.</li> <li>위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집ㆍ형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.</li> <li>배포ㆍ전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.</li> <li>저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.</li> <li>해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우 에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.</li> <li>조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.</li> <li>소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작 물의 전송ㆍ출력을 허락함.</li> </ol>
동의여부 : 동의 ( 〇 ), 반대 ( )
2012년 2월 일
저작자: 조 현 (서명 또는 인)
조선대학교 총장 귀하