흑린의 바이오 및 환경 소재로의 활용

DOI: 10.3938/PhiT.26.020

박소영·이현욱·이주한

Black Phosphorus: Synthesis and Application in Biomedical and Environmental Fields

Soyoung PARK, Hyun Uk LEE and Jouhahn LEE

Black phosphorus (BP) has drawn increasing attention in recent years owing to exceptional advantages such as direct-band gap nature, thermodynamic stability and insolubility. The remarkable properties of BP distinguish them from traditional graphene with zero band gap and MoS₂ with indirect band gap, and make them promising candidates for electronic and optical device applications. The preparation of BP-nanodots with an average diameter of ≈ 10 nm is reported via a modified ultrasonication assisted solution method, which is in effect dispersible in solvents. They showed low cytotoxicity involving blue and green fluorescence in bioimaging. Furthermore, we produced the highly crystalline few-layer black phosphorus thin films by liquid exfoliation, which demonstrated great potential for practical applications as sensors. In another approach, we report on BP@TiO₂ hybrid photocatalysts using simple sol-gel method at room temperature and atmospheric pressure, which offers enhanced photocatalytic performance. Thus, metal-oxide-stabilized BP composites can be selected as promising candidate for semiconducting 2D materials in moist environments.

저자약력

박소영 연구원은 부산대학교 이학석사로 2014년부터 한국기초과학지원연구원에 재직 중이다.

이현욱 박사는 부산대학교 이학박사(2010)로서 2012년부터 한국기초과학지원연구원 나노표면 연구팀에서 선임연구원으로 재직 중이다.

이주한 박사는 King's College London 이학박사(2000년)로서 2002년부터 2년간 삼성종합기술원 전문연구원으로 재직하였고, 2004년부터 한국기초과학지원연구원 나노표면 연구팀에서 책임연구원으로 재직 중이다. (jouhahn@kbsi.re.kr)

들어가는 글

흑린(Black Phosphorus, BP)은 몇 층의 인(Phosphorus) 원자로 구성된 반도체성 재료이다. 흑린은 탄소 기반의 그래핀(Graphene)과 비슷한 구조와 형태를 가지지만, 직접 전자 밴드갭(Bandgap)이 없는 그래핀과 다르게 높은 이동도(Mobility)와 직접 밴드갭을 가진 2차원 물질이다. 흑린의 두께는 원자 지름 정도로 얇지만 강도가 높고, 전류를 온/오프(on/off)할 수 있는 밴드갭을 가지기 때문에 전자장치에 이용할 수 있는 차세대 반도체 물질로 각광받고 있다.^[1-4] 이러한 흑린을 이용한 다양한 나노 및 광전자분야에서 연구가 진행되고 있는데 반해, 흑린의 바이오 및 환경 소재 개발은 아직 초기 단계로 충분한 연구가 진행되어 있지 않다. 본 연구 팀에서는 흑린에 초음파(Ultrasonication)를 처리하는 단일 공정으로 평균 10 nm의 크기의 흑린 나노점(BP-nanodots)을 개발하였고, 생체 독성이 없는 것을 입증하고 바이오이미징(Bioimaging)^[5]뿐만 아니라 가스 센서(Gas sensor),^[6] 금속산화물(Metal oxide) 치환을 통한 광촉매(Photocatalysts)에도 적용하였다.^[7]

흑린의 제조 및 바이오 소재 개발

본 연구팀에서는 초음파 처리를 통하여 흑린을 산화시켜 에탄올이나 물을 사용하는 간단한 용액 상에서 분산시켜서 분리

REFERENCES

- [1] J. Yu, Y. Su and B.Cheng, Adv. Funct. Mater. **17**, 1984 (2007).
- [2] O. H. C. Hugh and J.-H. Pablo, Nat. Nanotech. **9**, 330 (2014).
- [3] X. Li, L. Colombo and R. S. Ruoff, Adv. Mater. **28**, 6247 (2016).
- [4] F. Xia, H. Wang and Y. Jia, Nat. Commun. **5**, 4458 (2014).
- [5] H. U. Lee, S. Y. Park, S. C. Lee, S. Choi, S. Seo, H. Kim, J. Won, K. Choi, K. S. Kang, H. G. Park, H.-S. Kim, H. R. An, K.-H. Jeong, Y.-C. Lee and J. Lee, Small **12**, 214 (2016).
- [6] S. Seo, H. U. Lee, S. C. Lee, Y. Kim, H. Kim, J. Bang, J. Won, Y. Kim, B. Park and J. Lee, Sci. Rep. **6**, 23736 (2016).
- [7] H. U. Lee, S. C. Lee, J. Won, B.-C. Son, S. Choi, Y. Kim, S. Y. Park, H.-S. Kim, Y.-C. Lee and J. Lee, Sci. Rep. **5**, 8691 (2015).

Fig. 1. (a) AFM image and (b) XRD patterns of BP-nanodots.

Fig. 2. Cell viability of HeLa, COS-7, and CHO-K1 cells after incubation with BP-nanodots suspension at different (a) BP-nanodots and (b) ionized BP-nanodot concentrations.

Fig. 3. (a) Photoluminescence (PL) spectra of BP-nanodots at different excitation wavelengths in the range of 290–450 nm and (b) Photostability of suspended BP-nanodots for 1–10 days.

한 후 환원시키는 간단한 화학적 박리법을 통하여 평균 10 nm의 크기를 가지는 몇 층의 흑린 나노닷을 제조하였다(그림 1). 이는 낮은 가격의 용액 공정을 이용하기 때문에 대량 생산이 가능하고 화학적 개질이 용이하여 다른 소재와의 혼합이 용이하다는 장점을 가진다. 제조된 흑린 나노닷은 다양한 세포 실험 결과, 흑린의 농도가 1.0 mg/mL 이하일 경우에 세포독성이 나타나지 않고(그림 2), 지속적인 광원의 노출에도 안정적인 형광 특성을 가진다(그림 3).

생체친화성이 높은 흑린 나노닷의 형광 특성을 활용하여 HeLa 세포에 주입한 뒤 세포 안으로 들어간 흑린 나노닷을 형광현미경으로 관찰 가능함을 밝혔다(그림 4).^[5] 같은 액상 박리법으로 고결정성, 방향성, 층 구조 등을 갖춘 흑린을 박막

Fig. 4. Confocal microscopy images of live HeLa cells after 12 h incubation with 1 mg/mL BP-nanodots suspension. (a,d) bright field and (b,e) fluorescence (FL), and merged (c,f) images. Measurement of BP-nanodots fluorescence was achieved by excitation at (b) 358 nm and (e) 488 nm, with a 30 mW Argon laser.

Fig. 5. Current-voltage characteristic curve of liquid-exfoliated BP drop-casted on an FET with a channel length of 20 μm .

형태로 만든 후, 흑린 박막으로 트랜지스터를 제조하여 특성을 조사한 결과 아세톤에 노출된 후 전류가 상승하는 특성이 나타났다. 이를 이용하여 유독가스 감지 센서 등으로 활용될 수 있는 가능성을 보였다(그림 5).^[6]

흑린의 금속산화물 치환 및 광촉매 소재 개발

기존에 흑린을 반도체 소자에 적용하려는 연구가 많이 진행되어 왔으나, 흑린을 몇 층이나 단일층의 박막으로 분리할 때 그 전기적 성질은 좋아지지만 공기와 반응하는 속도가 매우 빠른 단점이 있어서 이를 해결하는 것 또한 중요한 이슈이다. 본 연구팀에서는 흑린에 대한 수분 불안정성을 해결하기 위한 새로운 방안으로, 흑린 원자층에 금속산화물인 이산화티탄(TiO_2)

Fig. 6. Modelled structures. (A) bi-layer, and tri-layered BP structures, (B) TiO₂ substitution on BP.

Fig. 7. (A) HR-TEM image of BP. It is noted that yellow arrows mark the defects, (B) X-ray diffraction (XRD) patterns for few layered BP and BP@TiO₂ hybrid composites.

입자를 상온-상압 하에서 간단한 졸-겔 합성법으로 치환하여 흑린-이산화티탄 복합체(BP@TiO₂ hybrid composites)를 제조하였다(그림 6).

기존에 연구된 그래핀이나 몰리브덴 셀파이드(MoS₂, 반도체 산업에 이미 사용되고 있는 대표적인 반도체 물질)의 경우, MoS₂에 TiO₂가 균일하게 치환되지 않아서, 치환 반응에 앞서서 음이온성 고분자로 표면을 코팅하는 공정이 추가로 요구되지만, 흑린은 추가적인 공정 없이 비교적 균일하게 TiO₂ 입자가 2차원면 전체에 치환되었다. 여기서 이산화티탄은 광촉매로 이용되는 대표적인 물질로써, 기본적으로 이산화티탄의 밴드갭 (3.2 eV) 이상의 에너지를 가지는 자외선(Ultra Violet, UV) 영역의 빛이 입사하면 표면에 전자(e⁻)와 정공(h⁺)이 생성되고, 전자는 광촉매 표면의 산소와 반응하여 슈퍼옥사이드 음이온(•O₂⁻)을, 정공은 수분과 반응하여 하이드록시 라디칼(•OH)을 만들어낸다. 이 라디칼(Radical)은 유기물로 구성된 오염물질이나 병원성 균을 산화분해할 수 있는 능력을 가진다. 본 연구에서 제조된 흑린-이산화티탄 복합체가 자외선보다 낮은 에너지 영역의 가시광선에서부터 근적외선까지 넓은 범위의 빛을 흡수하여 광촉매 기능을 가지는 것을 확인하였다.

Fig. 8. ESR spectra of few layered BP (A, B) and BP@TiO₂ hybrid composites (C, D) at UV and light-emitting diode (LED) irradiation, respectively.

Fig. 9. Photocatalytic performances of BP@TiO₂ hybrid, P25 (commercial TiO₂), and few layered BP photocatalysts under UV- and visible-light irradiation.

연구 결과를 살펴보면, 상압-상온 하에서 졸-겔 방법으로 제조된 흑린-이산화티탄 복합체는 흑린의 원자층에 이산화티탄이 치환되면서 흑린 표면의 결함(Defects)이 High-resolution transmission electron microscopy(HR-TEM) 분석을 통해 관찰되었고(그림 7(A)), 흑린과 흑린-이산화티탄 복합체 모두 동일하게 anatase/brookite 결정구조가 관찰되었다(그림 7(B)).

또한 흑린-이산화티탄 복합체의 라디칼 형성 유무를 알아보기 위해 전자기공명(Electron Spin Resonance)으로 분석하였다. 그림 8은 각각 자외선과 가시광선 하에서 나타난 흑린과 흑린-이산화티탄 복합체의 전자기공명 결과이다. (C)와 (D)에 해당하는 흑린-이산화티탄 복합체에서 큰 진폭이 나오고 이는 라디칼이 형성되었음을 보여준다.

Fig. 10. Antibacterial activities of *E. coli* and *S. aureus*.

다음은 흑린-이산화티탄의 광촉매 성능을 분석하기 위하여 반응성 염료(reactive black 5, RB 5)에 대한 염료 분해 실험을 진행하였다. 실험 결과, 흑린-이산화티탄 복합체는 흑린 또는 이산화티탄 단독으로 존재하는 경우보다 반응성 염료(RB 5)에 대한 광촉매 성능이 향상되는 것을 알 수 있고, 특히 UV 파장에서만 광촉매 활성이 일어나는 기존의 이산화티탄과 달리, 흑린-이산화탄소 복합체는 가시광선에서도 광촉매 성능이

나타날 뿐 아니라, 그 성능 또한 향상되었다(그림 9).

또한 흑린-이산화티탄 광촉매 결과물인 라디칼의 강력한 산화력에 의해 박테리아를 저해시키는 항균력을 가지는 것을 관찰하였다(그림 10).

나오는 글

기존에 흑린과 관련한 많은 연구에서 고가의 장비를 이용한 흑린 기반 광전자 소자를 구현한 것과 다르게, 본 연구진은 흑린을 화학적인 방법으로 박리하는 방법과 흑린의 구조를 안정화할 수 있는 단순한 금속산화물 치환법을 발견했다는 데 의미가 있으며 이를 활용해서, 기존 그래핀을 대체하거나 보완하거나 뛰어넘을 수 있는, 바이오-메디컬, 광촉매, 반도체 소자 등의 다양한 응용분야에 적용할 수 있는 흑린 기반 저차원 나노물질 연구를 중점적으로 연구할 수 있는 방향을 제시하였다.