

잠재적인 UV 센서를 위한 희토류 금속착물이 기능화된 메조다공성 실리카

박성수^{1†} · 김미라¹ · 오원태¹ · 김예담² · 이예은² · 이윤건² · 하강범² · 정도준²

¹동의대학교 신소재공학부 고분자소재공학전공

²부산일과학고등학교

(2023년 12월 06일 접수, 2023년 12월 11일 수정, 2023년 12월 12일 채택)

Rare-Earth Metal Complex-Functionalized Mesoporous Silica for a Potential UV Sensor

Sung Soo Park^{1†} · Mi-Ra Kim¹ · Weontae Oh¹ · Yedam Kim² ·
Yeeun Lee² · Youngeon Lee² · Kangbeom Ha² · Dojun Jung²

¹Division of Advanced Materials Engineering (Polymeric Materials Engineering Major),
Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

²Busanil Science High School, Busan 49317, Korea

(Received December 06, 2023; Revised December 11, 2023; Accepted December 12, 2023)

요약: 본 연구에서는 실리카원으로 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 사용하고 주형으로 트리블록 공중합체(P123)를 사용하여 산성 조건에서 자기조립 방법과 수열합성 과정을 거쳐서 잘 배열된 육방체 구조의 메조세공 배열구조를 가지는 다공성 실리카 물질(Surfactant-extracted SBA-15)을 합성하였다. Surfactant-extracted SBA-15는 약 980 nm의 크기를 가지는 짧은 로드와 입자 모양을 보여주었다. 그리고 표면적과 세공 직경은 각각 730 m²g⁻¹와 70.8 Å이었다. 한편, 포스트-합성방법(post-synthesis method)을 이용하여 메조세공 내에 아미노실란(3-aminopropyltriethoxysilane, APTES)을 그래프팅(grafting) 하였다. 아미노실란으로 개질된 메조다공성 실리카(APTES-SBA-15)는 잘 배열된 세공구조(p6mm)를 가지고 짧은 로드와 입자모양을 잘 유지하였다. APTES-SBA-15의 표면적과 세공 직경은 각각 350 m²g⁻¹와 60.7 Å으로 감소하였다. APTES가 개질된 메조 다공성 실리카에 희토류 금속이온(Eu³⁺, Tb³⁺) 용액을 처리하여 메조세공 내에 희토류 금속 착물이 도입된 메조다공성 실리카 물질을 합성하였다. (Eu/APTES-SBA-15, Tb/APTES-SBA-15) 이들 물질은 λ_{ex}=250 nm 광에 의해 특징적인 광발광 스펙트럼을 나타내었다. (Tb/APTES-SBA-15를 위하여 ⁵D₄→⁷F₅ (543.5 nm), ⁵D₄→⁷F₄ (583.5 nm), ⁵D₄→⁷F₃ (620.2 nm) 전이; Eu/APTES-SBA-15를 위하여 ⁵D₀→⁷F₀ (577.7 nm), ⁵D₀→⁷F₁ (592.0 nm), ⁵D₀→⁷F₂ (614.9 nm), ⁵D₀→⁷F₃ (650.3 nm) and ⁵D₀→⁷F₄ (698.5 nm) 전이)

Abstract: In this study, TEOS was used as a silica source, and a triblock copolymer (P123) was used as a template to produce mesoporous silica with a well-ordered hexagonal mesopore array through a self-assembly method and hydrothermal process under acidic condition. (Surfactant-extracted SBA-15). Surfactant-extracted SBA-15 showed the particle shape of a short rod with a size of approximately 980 nm. The surface area and pore diameter were 730 m²g⁻¹ and 70.8 Å, respectively. Meanwhile, aminosilane (3-aminopropyltriethoxysilane, APTES) was grafted into the mesopores using a post-synthesis method. Mesoporous silica (APTES-SBA-15) modified with aminosilane had a well-ordered pore structure (p6mm) and well-maintained the particle shape of short rods. The surface area and pore diameter of APTES-SBA-15 decreased to 350 m²g⁻¹ and 60.7 Å, respectively. APTES-modified mesoporous silica was treated with a solution of rare earth metal ions (Eu³⁺, Tb³⁺) to synthesize a mesoporous silica material in which rare earth metal complexes were introduced into the mesopores. (Eu/APTES-SBA-15, Tb/APTES-SBA-15) These materials exhibited characteristic photoluminescence spectra by λ_{ex}=250 nm. (⁵D₄→⁷F₅ (543.5 nm), ⁵D₄→⁷F₄ (583.5 nm), ⁵D₄→⁷F₃ (620.2 nm) transitions for Tb/APTES-SBA-15; ⁵D₀→⁷F₀ (577.7 nm), ⁵D₀→⁷F₁ (592.0 nm), ⁵D₀→⁷F₂ (614.9 nm), ⁵D₀→⁷F₃ (650.3 nm) and ⁵D₀→⁷F₄ (698.5 nm) transitions for Eu/APTES-SBA-15)

Keywords: Mesoporous silica, Rare-earth metal complex, Post-synthesis, UV sensor

[†] Corresponding author: Sung Soo Park (pss@deu.ac.kr)

1. 서론

발광 나노 물질은 새로운 기능성 나노물질의 요구 증가로 인해 최근에 점점 더 많은 관심을 받고 있다[1]. 그 중 란타늄계 발광 나노물질은 생물학[2]을 비롯한 분자 포토닉스[3], 광학[4], 전자공학[5] 등 다양한 분야에서 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 가장 주목할 만한 것은 세포 추적 및 영상화[6,7], 형광 분석[8-11], 병원체/독소 검출[12,13] 및 생체 내 영상화[14,15]와 같은 생물학적 분야에서 연구가 활발히 수행되고 있다.

유기 리간드를 갖는 란타나이드(lanthanide) 복합체는 실리카 나노입자와 같은 무기 호스트에 대한 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 강렬한 발광, 긴 발광 수명 및 큰 스토크(stoke) 이동을 갖는 예리한(sharp) 방출 스펙트럼을 포함하는 독특한 광학 특성을 나타낸다[16]. 한편, 잘 분산된 발광 란타나이드 복합체는 광학적 효율성이 우수하다. 그리고 나노 또는 마이크로 크기의 입자에 농축된 발광물질은 광학적 응용성을 더욱 증대시킬 것이다.

이러한 맥락에서 메조다공성 실리카 물질은 매우 유력한 후보 물질이다. 메조다공성 물질은 세공 내에 담지된 게스트 분자가 즉각적인 외부환경과 접촉하는 것을 방지하는 보호구조를 제공하며[17] 화학적으로나 기계적으로 안정한 지지체이다. 어떤 경우에는 캡슐화된 형광단의 광물리학적 특성을 향상시키는 것으로 나타났다[18-21].

균일한 세공 크기, 규칙적인 세공 및 넓은 표면적을 가진 메조다공성 실리카는 흡착/분리, 촉매 반응, 광학, 약물 전달, 센싱 및 나노 물질 제조와 같은 분야에서 다양한 응용 가능성을 가지고 있다[22-32]. 또한 직접 합성(direct synthesis)이나 포스트 그래프팅(post-grafting)을 통해 세공 표면에 도입된 실란올(silanol, Si-OH)기에 P, N, O, S 원자를 포함하는 지방족, 방향족, 거대고리 유기 기능기를 갖는 다양한 관능기를 도입함으로써 메조다공성 실리카의 응용 범위를 넓힐 수 있다[33-39].

높은 감도와 작동 용이성은 센서 설계 및 제작의 두 가지 주요 특징이다. 형광 기술은 이러한 요구 사항을 쉽게 충족할 수 있으며 따라서 형광 기반 센서는 흥미로운 광학적 모니터링에 매우 적합하다[30,31,33-36]. 따라서, 센싱 적용을 위한 형광 물질의 고정화는 광학 센서 장치를 제조하는데 매우 중요하다.

Lee et al.[40]은 희토류 금속산화물(Eu oxide, Tb oxide, Tm oxide)이 도핑된 투명한 메조다공성 실리카를 합성하고 UV 센서로의 응용 가능성을 보고하였다. Park et al.[34]은 메조구조화된 유기실리카 모놀리스(monolith)를 합성하는 과정에 희토류 금속이온(Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+})을 혼합하여 UV 센서로의 응용성을 연구하였다. Maturi et al.[15]은 phenanthroline 리간드를 갖는 Eu 착물을 합성하여 메조다공성 실리카에 도입한 후 바이오라벨링(biolabelling)을 위한

응용 연구결과를 보고하였다. Malba et al.[41]은 europium tris(pyrazolylborate) 착물 [$\text{Eu}(\text{Tp})_3$]를 합성하고 메조다공성 실리카 세공 내에 혼입한 후 광학적 특성을 연구하였다. 최근에 Park et al.[33]은 세공 표면에 Eu 착물이 기능화된 메조 다공성 물질을 합성하고 철 이온 선택성을 가지는 센서로의 응용 가능성을 보고하였다.

본 연구에서는 잘 배열된 메조세공을 가지는 다공성 실리카 물질(SBA-15)을 졸-겔과 자기조립 과정을 거쳐서 수열 합성법으로 합성하였다. 그리고 포스트-합성법(post-synthesis method)을 이용하여 메조세공 표면에 고착된 아미노실란(APTES) 기능기와 희토류 금속(Eu^{3+} , Tb^{3+}) 착물을 형성시키고 UV 센서로의 응용 가능성을 가진 광학적 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료

Poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀:P123, MW=5800), 3-aminopropyltriethoxysilane $\{(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$: APTES, 98%}, tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%), europium(III) chloride hexahydrate ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%), terbium(III) chloride hexahydrate ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%), toluene은 Aldrich로부터 구매하였다. Hydrochloric acid (HCl)와 anhydrous ethanol (99%)은 Junsei Chemical로부터 구매하였다. 모든 시약은 별도의 정제없이 사용하였다.

2.2. 특성결정

X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 패턴은 Cu-K α radiation ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)을 이용하여 PANalytical/X'Pert3-Powder diffractometer (40 kV, 40 mA)로 측정하였다. 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM) 관찰은 JEOL/JEM-F200으로 수행하였다. 시료 용액을 탄소박막을 입힌 구리 격자판 위에 위치시키고 200 kV의 구동전압으로 분석하였다. 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM) 관찰은 Jeol (JSM- IT800)으로 수행하였다. Fourier 변환 적외선(Fourier transform-infrared, FT-IR) 스펙트라는 Thermo Electron (Nicolet iS10) 스펙트로미터를 사용하여 얻었다. 질소 흡착/탈착 등은 곡선(N_2 adsorption-desorption isotherm curve)은 Nova 4000e를 이용하여 -196°C에서 얻었다. 시료의 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법을 이용하여 흡착곡선으로부터 얻었다. 세공크기의 분포도는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 이용하여 흡착곡선으로부터 얻었다. 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)은 TGA N-1000을 이용하여 수행하였다. 형광분석 결과는 Photo/Fluorescence luminescence spectrometer system (HORIBA/Fluorolog-QM)을 사

용하여 얻었다.

2.3. 합성방법

2.3.1. 메조다공성 실리카(SBA-15) 합성

P123 16 g을 증류수 500 g에 완전히 녹인 다음, 35% HCl 수용액 80 ml를 넣어준다. 그리고 35°C에서 1시간 동안 교반한 후, Tetraethyl ortho-silicate (TEOS) (98%) 34.4 g (36.9 ml)를 천천히 가한다. 그리고 35°C에서 30분 동안 교반한 다음, 35°C에서 24시간 동안 교반없이 놓아둔다. 생성된 침전물을 거름방법을 통하여 수득한다. 거름을 하는 동안 증류수를 이용하여 세척한다. 수득한 생성물을 80°C에서 12시간 동안 건조한다(As-synthesized SBA-15).

메조다공성 실리카 세공 내에 주형은 다음 과정을 거쳐서 제거되었다. As-synthesized SBA-15 5 g을 에탄올 250 ml와 염산 수용액(35%) 15 ml를 혼합한 용액에 가한다. 그리고 60°C에서 12시간 동안 교반한다. 고체물질을 거름방법을 통하여 수득한다. 거름을 하는 동안 에탄올을 이용하여 세척한다. 이와 같은 과정을 두 번 반복한다. 수득한 고체물질을 80°C에서 12시간 동안 건조한다(Surfactant-extracted SBA-15).

2.3.2. 아미노실란이 기능화된 메조다공성 실리카(APTES-SBA-15) 합성

Surfactant-extracted SBA-15 1.5 g을 폴리프로필렌(polypropylene) 250 ml 병에 넣는다. 100°C 진공오븐에서 12시간 동안 건조시킨다. 그리고 0.1 M-APTES 톨루엔 용액 150 ml에 가한 다음, 60°C에서 24시간 동안 교반한다. 이후, 거름방법을 통하여 고체를 수득한다. 거름을 하는 동안 톨루엔을 이용하여 세척한다. 수득한 고체 생성물을 80°C의 건조 오븐에서 24시간 동안 건조한다(APTES-SBA-15).

2.3.3. 희토류 금속착물이 기능화된 메조다공성 실리카 합성

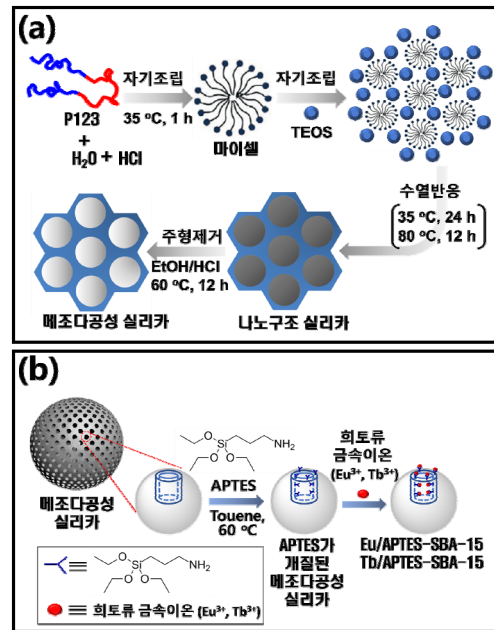
APTES-SBA-15 0.5 g을 0.01 M-EuCl₃·6H₂O 40 ml와 0.01 M-TbCl₃·6H₂O 40 ml에 각각 넣어준 후 실온에서 24시간 동안 교반한다. 그리고 거름방법을 통하여 고체를 수득한다. 수득한 고체 생성물을 80°C의 건조 오븐에서 24시간 동안 건조한다{Eu/APTES-SBA-15 (Eu 착물을 형성한 시료), Tb/APTES-SBA-15 (Tb 착물을 형성한 시료)}.

3. 결과 및 고찰

Scheme 1은 (a) 메조다공성 실리카(SBA-15), (b) Eu/APTES-SBA-15와 Tb/APTES-SBA-15의 합성과정에 대한 개략도를 보여준다. Scheme 1(a)에서 보여주듯이, 메조다공성 실리카는 트리블럭 공중합체(P123)를 주형으로 사용하고 실리카원으로 TEOS를 사용하여 산성조건에서 자기조립과 수열반응 과정을 거쳐서 합성된다. 메조세공 내 주

형은 EtOH/HCl 용액을 사용하여 용매 추출법(surfactant-extraction method)으로 제거된다. 그리고 메조세공 내 희토류 금속착물은 먼저, 아미노실란(APTES)을 포스트-합성방법(post-synthesis method)으로 고착시키고 희토류 금속이온 수용액을 처리하여 형성시킨다(Scheme 1b).

Fig. 1은 합성한 As-synthesized SBA-15, Surfactant-extracted SBA-15 그리고 APTES-SBA-15의 XRD 패턴을 보여준다. 세 개의 특징적인 피크들(100, 110, 200)과 함께 모든 시료들이 전형적인 p6mm 대칭을 갖는 2-D 육방체 세공



Scheme 1. Schematic illustration of the synthesis of (a) SBA-15, (b) Eu/APTES-SBA-15 and Tb/APTES-SBA-15.

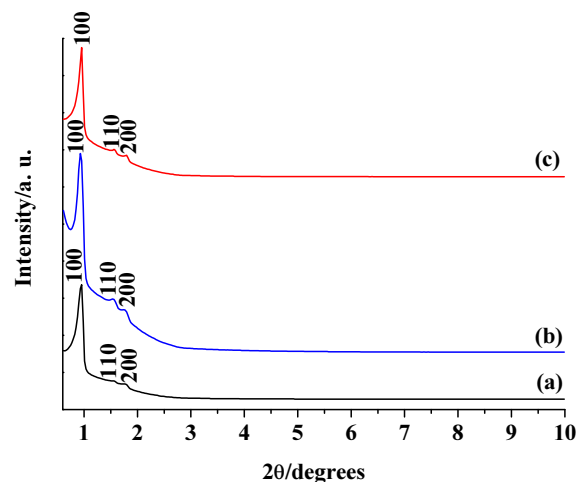


Figure 1. XRD patterns of (a) As-synthesized SBA-15, (b) Surfactant-extracted SBA-15, and (c) APTES-SBA-15.

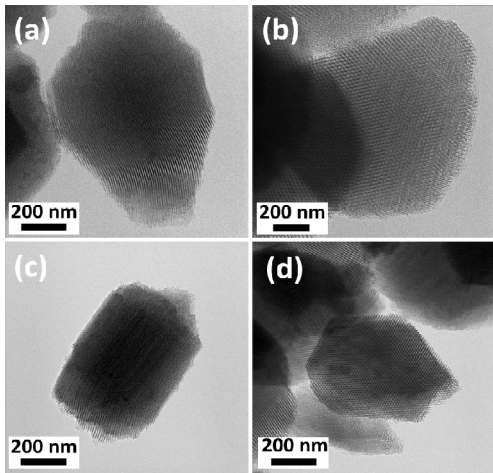


Figure 2. TEM images of (a,b) Surfactant-extracted SBA-15 and (c,d) APTES-SBA-15.

배열구조를 가짐을 보여준다[25]. Surfactant-extracted SBA-15는 As-synthesized SBA-15보다 강한 XRD 피크 세기를 보여준다(Fig. 1b). 이러한 결과는 세공 내에 주형이 제거됨에 따라 세공과 세공벽 간의 대비(contrast)가 확연히 나타나기 때문이다[25]. 한편, APTES가 기능화된 SBA-15 (APTES-SBA-15)는 XRD 피크의 세기가 약간 감소하였다(Fig. 1c). 이러한 결과는 APTES가 메조세공 표면에 개질됨에 따라 메조세공과 세공벽 간의 XRD 스펙트럼 대비(contrast)를 감소시키기 때문이다.

Fig. 2는 Surfactant-extracted SBA-15 (a, b)와 APTES-SBA-15 (c, d)의 TEM 사진들을 보여준다. 전형적인 잘 배열된 이차원적 육방체 구조(p6mm)를 나타낸다. Fig. 2(a, c)와 2(b, d)는 각각 (110)과 (100) 결정 격자를 따라 관찰하였을 때의 투과전자현미경 사진이다[25]. APTES가 개질된 후에도 메조세공 배열구조는 잘 배열된 2-D 육방체 구조를

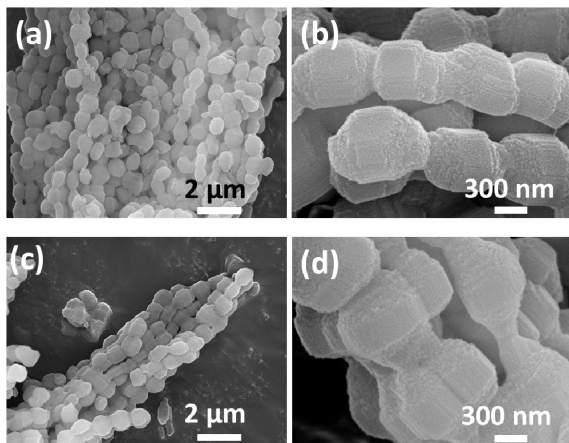


Figure 3. SEM images of (a,b) Surfactant-extracted SBA-15 and (c,d) APTES-SBA-15.

잘 유지하고 있음을 보여준다. 이러한 결과는 Fig. 1의 XRD 패턴 결과에 잘 부합한다.

Fig. 3은 Surfactant-extracted SBA-15 (a, b)와 APTES-SBA-15 (c, d)의 SEM 사진들을 보여준다. 두 시료들은 APTES 개질 전과 후에 입자모양의 변화는 거의 없다. 이러한 입자들은 약 980 nm 크기의 짧은 로드 모양을 가진다.

Fig. 4는 (a) Surfactant-extracted SBA-15 and (b) APTES-SBA-15의 (A) N₂ 흡착-탈착 등온 곡선과 (B) 세공크기 분포를 보여준다. 등온 곡선은 전형적인 메조다공성 물질에서 보여주는 유형 IV 곡선에 속하며 H1 히스테리시스 루프를 나타낸다[33]. APTES로 개질한 SBA-15 (APTMS-SBA-15)는 흡착된 질소의 양이 감소하고 흡착 단계의 변곡점이 더 작은 상대 압력으로 이동하였다(Fig. 4b). 질소 흡착량이 감소하고 세공 크기가 감소함에 따라 상대 압력이 낮아지는 것은 메조세공 내에 APTES가 개질되었기 때문이다[33]. 메조세공 내에 APTES로 개질한 후, 표면적과 세공 직경은 각각 730 m²g⁻¹에서 350 m²g⁻¹으로, 70.8 Å에서 60.7 Å으로 감소하였다. 이러한 결과는 메조세공 내에 APTES가 성공적으로 개질되었음을 나타낸다.

Fig. 5는 (a) As-synthesized SBA-15, (b) Surfactant-extracted SBA-15, 그리고 (c) APTES-SBA-15의 (A) 600~4000 cm⁻¹와 (B) 1200~2000 cm⁻¹ 범위 파수에서 FT-IR 스

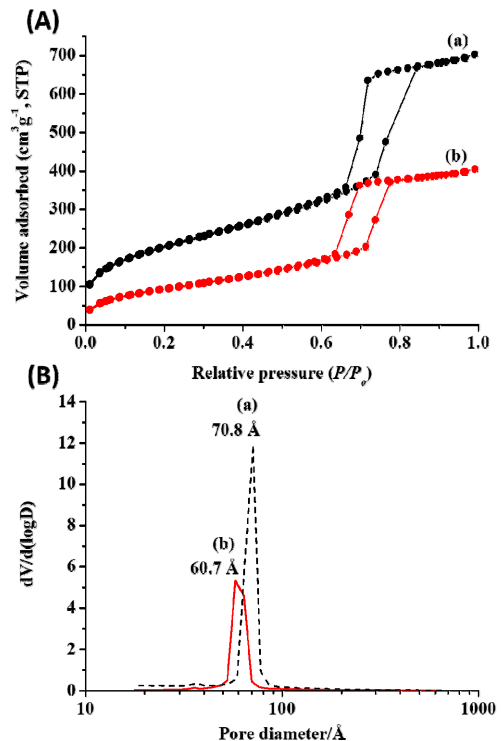


Figure 4. (A) N₂ adsorption-desorption isotherm curves and (B) pore size distributions of (a) Surfactant-extracted SBA-15 and (b) APTES-SBA-15.

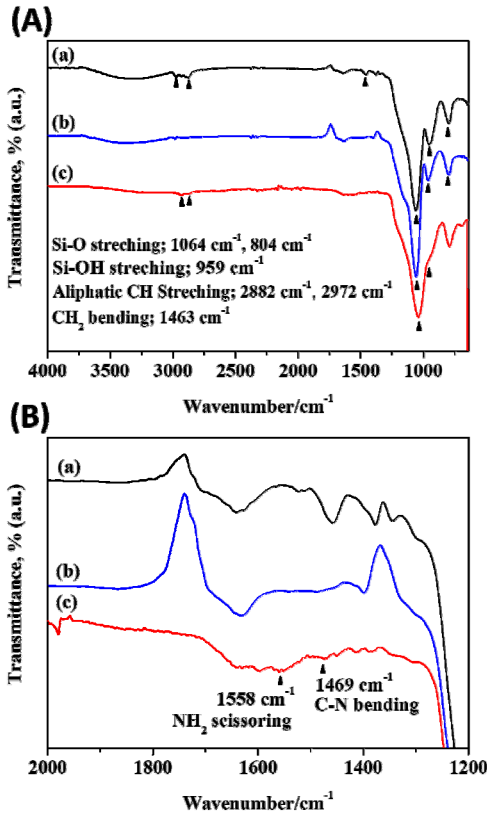


Figure 5. FT-IR spectra of (a) As-synthesized SBA-15, (b) Surfactant-extracted SBA-15, and (c) APTES-SBA-15 in the range of (A) 600~4000 cm^{-1} and (B) 1200~2000 cm^{-1} .

펙트라를 보여준다. 804 cm^{-1} 와 1064 cm^{-1} 에서 두 피크는 각각 Si-O의 대칭 신축 진동(symmetric stretching vibration)과 비대칭 신축 진동(asymmetric stretching vibration)에 의해 기인된다[33]. 959 cm^{-1} 에서의 피크는 실란올(Si-OH) 그룹의 신축진동(stretching vibration)에 의해 나타난다[33]. Surfactant-extracted SBA-15는 메조세공 내의 주형이 제거됨에 따라 지방족 C-H 신축 진동을 나타내는 2882 cm^{-1} 와 2972 cm^{-1} 에서 두 피크는 사라졌다(Fig. 5A-b). 한편, APTES를 개질한 후 지방족 C-H 신축 진동을 나타내는 2880 cm^{-1} 와 2970 cm^{-1} 에서 두 피크를 나타내었다(Fig. 5A-c). 그리고 NH_2 scissoring과 C-N bending에 의해서 각각 1558 cm^{-1} 과 1469 cm^{-1} 에서 두 개의 피크를 나타내었다(Fig. 5B-c)[33]. 한편, APTES를 메조세공에 개질한 후에 실란올(Si-OH) 그룹에 의해 기인되는 피크가 거의 사라졌다(Fig. 5A-c). 이러한 FT-IR 스펙트라의 결과는 APTES가 메조세공 표면에 잘 개질되었음을 나타낸다.

Fig. 6은 (a) Surfactant-extracted SBA-15 and (b) APTES-SBA-15의 TGA 곡선을 보여준다. APTES로 개질된 APTES-SBA-15 시료 내에 유기 기능기의 함량을 조사하기 위하여 열중량 분석(TGA)을 수행하였다. 시료의 TGA 분석에서는

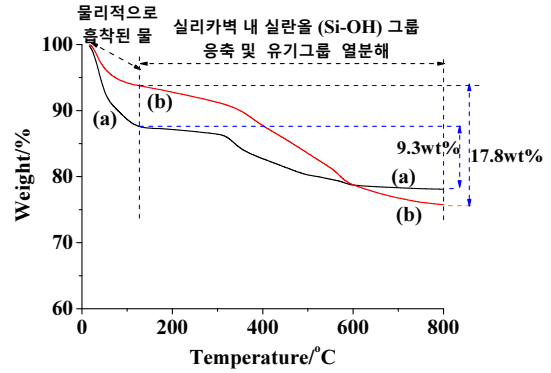


Figure 6. TGA curves of (a) Surfactant-extracted SBA-15 and (b) APTES-SBA-15.

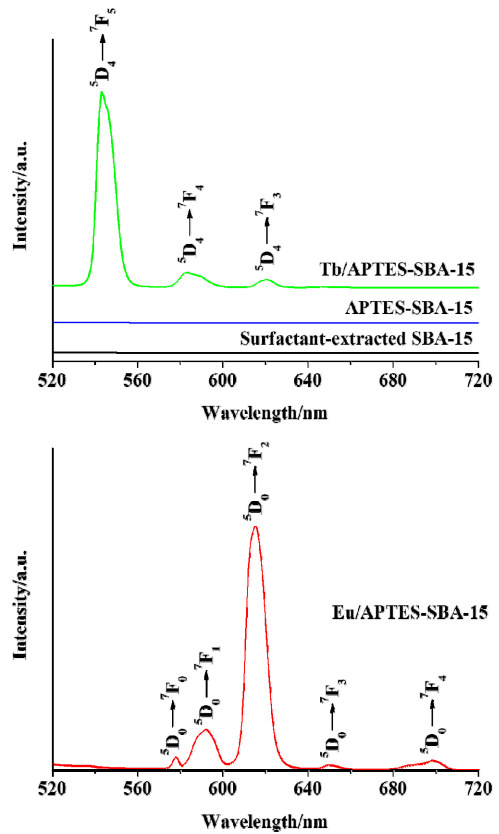


Figure 7. Photoluminescence (PL) spectra of Surfactant-extracted SBA-15, APTES-SBA-15, Tb/APTES-SBA-15, and Eu/APTES-SBA-15 ($\lambda_{\text{ex}}=250 \text{ nm}$).

물리 흡착된 물의 탈착으로 인해 100°C 이하에서 첫 번째 무게 손실이 나타났다(각각 Surfactant-extracted SBA-15의 경우 12.6%, APTES-SAB-15의 경우 6.6%). 다음 무게 감소는 $200\sim 800^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 나타났다. 이 무게 손실은 메조세공 벽의 유기 기능기 손실에 해당한다. 이 과정에서 세공 벽에 있는 Si-OH 단위의 응축을 통해 물 분자가

형성될 수도 있다. 200~800°C 사이의 온도에서 Surfactant-extracted SBA-15와 APTES-SAB-15의 무게손실은 각각 17.8%, 9.3%였다. 따라서, APTES-SAB-15의 유기 기능기 함량은 8.5%였다.

Fig. 7은 Surfactant-extracted SBA-15, APTES-SBA-15, Tb/APTES-SBA-15 그리고 Eu/APTES-SBA-15의 광발광 (Photoluminescence, PL) 스펙트라를 보여준다. 금속 착물을 포함하지 않는 Surfactant-extracted SBA-15와 APTES-SBA-15는 특징적인 광발광 피크를 보이지 않았다. 반면, Tb 착물이 메조세공 내에 도입된 Tb/APTES-SBA-15는 520~720 nm 범위에서 특징적인 3개의 피크를 나타내었다. 이 피크들은 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543.5 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (583.5 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620.2 nm) 전이에 기인한다[34]. 그리고 Eu 착물이 메조세공 내에 도입된 Eu/APTES-SBA-15는 5개의 특징적인 피크들을 보여주었다. 이 피크들은 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (577.7 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592.0 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614.9 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (650.3 nm) and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (698.5 nm) 전이에 기인한다[34].

이와 같이, 희토류 금속 착물이 개질된 메조다공성 실리카는 UV센서로서 높은 응용 가능성을 가질 것으로 기대된다.

4. 결론

잘 배열된 육방체 구조를 가지는 메조다공성 실리카는 트리블럭 공중합체(P123)를 주형으로 사용하고 실리카원으로 TEOS를 사용하여 산성조건에서 자기조립과 수열반응 과정을 거쳐서 합성되었다(Surfactant-extracted SBA-15). 그리고 포스트-합성법(post-synthesis method)을 이용하여 메조세공 표면에 아미노실란(APTES) 기능기를 고착시켰다. APTES가 개질된 메조다공성 실리카(APTES-SBA-15)의 표면적과 세공 직경은 각각 $730 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 에서 $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 으로, 70.8 Å에서 60.7 Å으로 감소하였다. 한편, APTES-SBA-15에 희토류 금속이온(Eu^{3+} , Tb^{3+}) 용액을 처리하여 메조세공 내에 희토류 금속-아미노실란 착물이 그래프트된 메조다공성 실리카(Eu/APTES-SBA-15, Tb/APTES-SBA-15). Tb complex가 그래프트된 메조다공성 실리카(Tb/APTES-SBA-15)는 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543.5 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (583.5 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620.2 nm) 전이에 의해 3개의 특징적인 피크를 보여주었다. 한편, Eu complex가 그래프트된 메조다공성 실리카(Eu/APTES-SBA-15)는 5개의 특징적인 피크를 보여주었다($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (577.7 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (592.0 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614.9 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (650.3 nm) and $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (698.5 nm) 전이}. 본 연구에서는 광학활성인 희토류 금속-아미노실란 착물이 메조다공성 실리카 세공 내에 성공적으로 도입되었고 이러한 물질은 UV센서로서 높은 응용 가능성을 가질 것으로 기대된다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술정보통신부/한국연구재단의 지역대학 우수과학자 지원 사업(NRF-2021R111A3059777) 프로그램의 지원을 받아 수행되었습니다. 그리고 2023학년도 부산 일과학교등학교 R&E프로그램 일환으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

1. N W. C. W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, and S. Nie, *Curr. Opin. Biotech.*, **13**, 40 (2002).
2. J. C. G. Bünzli, *Chem. Rev.*, **110**, 2729 (2010).
3. L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. Z. Bermudez, B. J. López, and P. Escribano, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 536 (2011).
4. G. A. Kumar, R. Riman, E. Snitzer, and J. Ballato, *J. Appl. Phys.*, **95**, 40 (2004).
5. B. Chen, S. Xiang, and G. Qian, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1115 (2010).
6. C. W. Lu, Y. Hung, J. K. Hsiao, M. Yao, T. H. Chung, Y. S. Lin, S. H. Wu, S. C. Hsu, H. M. Liu, C. Y. Mou, C. S. Yang, D. M. Huang, and Y. C. Chen, *Nano Lett.*, **7**, 149 (2007).
7. M. J. Pittet, F. K. Swirski, F. Reynolds, L. Josephson, and R. Weissleder, *Nat. Protoc.*, **1**, 73 (2006).
8. A. R. Clapp, I. L. Medintz, J. M. Mauro, B. R. Fisher, M. G. Bawendi, and H. Mattoussi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 301 (2004).
9. F. Wang and X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5642 (2008).
10. W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, and U. Gösele, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6050 (2005).
11. Z. Chen, H. Chen, H. Hu, M. Yu, F. Li, Q. Zhang, Z. Zhou, T. Yi, and C. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3023 (2008).
12. L. Yang and Y. Li, *Analyst*, **131**, 394 (2006).
13. A. Agrawal, R. A. Tripp, L. J. Anderson, and S. Nie, *J. Virol.*, **79**, 8625 (2005).
14. D. K. Chatterjee, A. J. Rufaihah, and Y. Zhang, *Biomaterials*, **29**, 937 (2008).
15. X. Gao, L. Yang, J. A. Petros, F. F. Marshall, J. W. Simons, and Nie, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **16**, 63 (2005).
16. S. Lechevallier, J. Jorge, R. M. Silveira, N. Ratel-Ramond, D. Neumeyer, M. J. Menu, M. Gressier, A. L. Marçal, A. L. Rocha, M. A. U. Martines, E. Magdeleine, J. Dexpert-Ghys, and M. Verelst, *J. Nanomater.*, **2013**, Article ID 918369 (2013).
17. J. Lei, L. Wang, and J. Zhang, *ACS Nano*, **5**, 3447 (2011).

18. D. R. Larson, H. Ow, H. D. Vishwasrao, A. A. Heikal, U. Wiesner, and W. W. Webb, *Chem. Mater.*, **20**, 2677 (2008).
19. W. Tan, K. Wang, X. He, X. J. Zhao, T. Drake, L. Wang, and R. P. Bagwe, *Med. Res. Rev.*, **24**, 621 (2004).
20. J. Yan, M.C. Estévez, J. E. Smith, K. Wang, X. He, L. Wang, and W. Tan, *Nano Today*, **2**, 44 (2007).
21. X. L. Guével, B. Hötzer, G. Jung, and M. Schneider, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2974 (2011).
22. Sayari, A., *Chem. Mater.*, **8**, 1840 (1996).
23. M. Raimondo, G. Perez, M. Sinibaldi, A. de Stefanis, and A. A. G. Tomlinson, *Chem. Commun.*, **15**, 1343 (1997).
24. M. Grün, A. A. Kruganoz, S. Schacht, F. Schüth, and K. K. Unger, *J. Chromatography A*, **740**, 1 (1996).
25. S. S. Park, M. S. Moorthy, H.-J. Song, and C.-S. Ha, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 8845 (2014).
26. J. Kong, S. S. Park, and C.-S. Ha, *Materials*, **15**, 5926 (2022).
27. H. M. Ha, S. S. Park, J.-M. Yoo, N.-J. Jo, and C.-S. Ha, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **19**(10), 6239 (2019).
28. M. S. Moorthy, S. S. Park, M. Selvaraj, and C.-S. Ha, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**(11), 8891 (2014).
29. S. S. Park and C.-S. Ha, *J. Adhes. Interface*, **21**(3), 113 (2020).
30. S. S. Park and C.-S. Ha, *J. Adhes. Interface*, **17**(4), 141 (2016).
31. S.-W. Chu, S. S. Park, and C.-S. Ha, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **20**(11), 6935 (2020).
32. N.-K. Lee, S. S. Park, and C.-S. Ha, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **20**(11), 6925 (2020).
33. S. S. Park, J. Kong, M. Selvaraj, and C.-S. Ha, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **21**, 4406 (2021).
34. S. S. Park, B. An, and C.-S. Ha, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **111**, 367 (2008).
35. S. S. Park, S.-H.n Hong, S. H. Lee, and C.-S. Ha, *Sci. Adv. Mater.*, **6**(7), 1425 (2014).
36. R. Prieto-Montero, T. Arbelo, and V. Martinez-Martinez, *Photochem. Photobiol.*, **99**, 882 (2023).
37. N. Lashgari, A. Badieia, and G. M. Ziarani, *Nano Res.*, **1**(1), 127 (2016).
38. M. H. Lim, C. F. Blanford, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **10**, 467 (1998).
39. A. P. Wight and M. E. Davis, *Chem. Rev.*, **102**, 3589 (2002).
40. S.-J. Lee, S. S. Park, S. H. Lee, S.-H. Hong, and C.-S. Ha, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 1 (2013).
41. C. Malba, L. Bellotto, I. Freris, F. Enrichi, D. Cristofori, P. Riello, and A. Benedetti, *J. Lumin.*, **142**, 28 (2013).