

은 나노입자가 분산된 Honeycomb-patterned 수지 합성에 대한 연구

이동창, 이종집*
공주대학교 화학공학부

Study on Synthesis of Honeycomb-patterned Resin Dispersed Silver Nanoparticles

Dong Chang Lee, Jong Jib Lee*

Division of Chemical Engineering, Kongju National University

요 약 Poly(N-vinylcarbazole) (PVK)-cellulose triacetate (CTA) 복합체를 합성하고, 필름에 기공을 형성시킨 뒤, 화학적 환원법을 통해 은 나노입자를 부착하는 것을 연구하였다. PVK-CTA 복합체는 CTA-chloroform 용액에서 iron(III) chloride를 산화제로 사용하여 N-vinylcarbazole을 중합시켜 복합체를 합성하였고, 얻어진 복합체를 습한 환경에서 휘발성용매로 적셔 수증기를 적용하여 macropore가 균일하게 형성된 구조인 Honeycomb-pattern을 형성시켰다. 이후 환원제로 Tetrathiafulvalene (TTF)와 분산제로 polyvinylpyrrolidone (PVP)를 사용하여 화학적 환원법을 이용해 은 나노입자를 Honeycomb-pattern이 형성된 복합체 표면에 부착시켰다. FT-IR과 UV-Vis spectrometer을 이용하여 복합체의 형성여부를 확인하였고, N-vinylcarbazole의 함량을 달리하여 중합한 뒤 복합체의 열 분해도를 측정하였다. Scanning electron microscope (SEM)을 통해 복합체 표면에 형성된 기공의 균일도와 부착된 은 나노입자들의 분산성을 분석하였으며, 환원제, 분산제, 전구체 용액의 농도를 달리하여 은 나노입자의 분산성을 확인하였다.

Abstract Silver nanoparticles were attached by chemical reduction after synthesizing a porous PVK-CTA complex. The PVK-CTA complex was synthesized by polymerizing N-vinylcarbazole in a CTA-chloroform solution using iron(III) chloride as an oxidizing agent and a honeycomb-pattern with uniformly formed macropores was formed by applying steam to the complex surface soaked with a volatile solvent under humid conditions. Using TTF as a reducing agent and PVP as a dispersant, silver nanoparticles were attached on the Honeycomb-pattern complex surface through chemical reduction. The formation of the complex was confirmed by FT-IR and UV-Vis spectrometry, and the degree of thermal decomposition of the complexes was analyzed after N-vinylcarbazole was polymerized by varying its concentration. The uniformity of the pores on the composite surface and the dispersibility of the attached silver nanoparticles were investigated by SEM. The dispersibility of the silver nanoparticles was also analyzed by varying the concentrations of reducing agent and dispersant and precursor.

Keywords : Ag composite resin, Ag nanoparticle, Chemical reduction, Honeycomb-patterned resin, PVK-CTA complex

1. 서론

5-20 μm 기공이 연속적으로 균일하게 형성된 pattern

을 honeycomb-patterned이라고 정의할 수 있는데 이는 화학, 생물학, 재료기술 등 다양한 잠재적 응용성을 가지므로 높은 가치를 지닌다. 특히, 마이크로 크기를 갖는

본 논문은 산업통상자원부의 벤처형 전문소재개발사업으로 지원받아 수행된 연구결과임(과제번호10049635)

*Corresponding Author : Jong Jib Lee(Kongju National University)

Tel : +82-41-521-9357 e-mail : jjlee@kongju.ac.kr

Received October 7, 2016

Revised (1st November 23, 2016, 2nd December 5, 2016)

Accepted February 3, 2017

Published February 28, 2017

기공이 정교하게 배열된다면 photonic band gap을 갖기 때문에 광물질 분야, 유전체 복합체에 사용될 수 있다 [1]. 아직 완전한 메커니즘이 알려지지 않았지만, 기공의 형성은 주로 유기-무기 표면의 상호작용에 의하여 형성된다. 따라서 계면활성제가 주로 사용되는데 이는 기공 크기가 30 nm 정도로 제한된다. 때문에 그보다 더 큰 크기의 기공형성은 주로 colloidal process를 이용하여 얻는다[2].

최근에는 G. Widawski 등이 휘발성 용매를 고분자 필름에 적시고, 수증기를 적용시켜 증발시킴으로써 기공을 제조하는 매우 간단하고 효율적인 방법을 소개하였다 [3]. 수증기는 열교환에 의해 필름의 표면에서 응축되고 휘발성 용매는 증발되며, 물방울은 표면장력에 의해 필름 표면에 갇히게 된다. 고분자들은 유착이 되지 않으며 용액-필름 표면에서 물방울에 의해 기공이 형성된다. 용액의 온도차와 수평으로의 모세관력과 대류현상에 의해 물방울은 기공이 잘 배열된 구조를 만들고, 용매와 물이 완전히 증발된 이후에 기공이 얻어진다[4]. Fig. 1에 수증기에 의한 기공 형성과정에 대한 모식도를 나타내었다 [5].

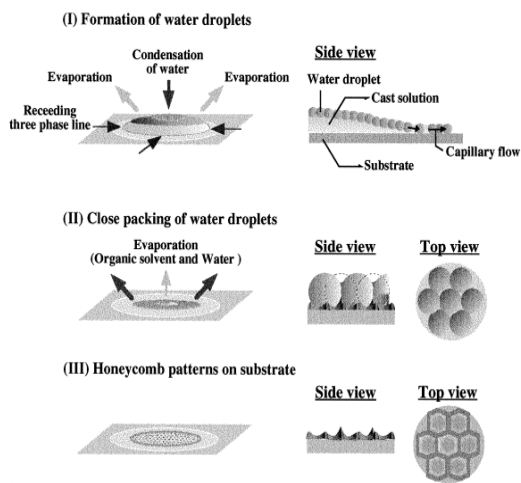


Fig. 1. Schematic pore formation by steam application[5].

PVK는 light-emitting diodes와 xerography, charge-transfer-carrier(CTC)를 포함하여 전기광학적 활성을 응용할 수 있어 매우 가치있는 고분자로써 부각되어 왔다. 또한, PVK는 non-conjugated된 감광 고분자 중에서 강한 전자 공여 능력을 가지며, PVK의 carbazole

ring에서 질소원자의 비공유 전자쌍의 공여를 통해 전자가 결핍된 부분들을 안정화 시키는데, 이러한 작용으로 금속 양이온을 안정화시키는 특성이 있어 금속과 복합체로 이용이 가능하다[6].

이러한 PVK의 주된 제한사항은 PVK를 사용하는 물질들의 가공성이 낮다는 것이다. PVK를 사용하는 물질들의 가공성을 높이기 위해, cellulose acetate, cellulose diacetate, cellulose triacetate (CTA), cellulose acetate butyrate, cellulose propionate 와 같은 다양한 생분해성 셀룰로오스 물질들이 사용되어 왔다. 이 중 CTA가 셀룰로오스 에스테르들 중 가장 강한 열적 안정성을 가지고 있다고 알려져 있다[7].

최근 몇 년간, 고분자들에 나노 크기의 금속입자들을 부착시키는 연구가 다양하게 진행되어왔다[8]. 금속을 적용시키는 방법 중 화학적 환원법은 물질 표면을 금속화하기 위해 널리 사용되는 방법인데, 화학적 흡착, Sputtering 또는 기상증착을 통해 고체 표면에 금속이온을 환원시키는 순수 화학적인 공정이다[9]. 화학적 환원법의 주된 이점은 전기장비를 필요로 하지 않으면서 유리, silicon oxide 표면, 유기 고분자들 같은 물질을 포함하여 다양한 물질에 대한 적용성이 높다는 것이다. Yabu 등은 simple breath figure process를 통해 기공이 균일하게 형성된 polystyrene 막에 은 나노입자를 적용시키기 위해 고분자 필름 표면에 Pt/Pd 촉매를 적용시켰다. 기본적으로, polystyrene 표면은 소수성이지만, Pt/Pd 촉매층이 형성되어 표면이 친수화 되었다. 그 결과 금속 이온이 기공에 침투되었고, 은 나노입자가 형성되었다[10].

다른 한편으로, 화학적 환원법을 위해서, PVP 또는 polyvinyl alcohol (PVA) 같은 수용성 고분자들이 입자 분산, 적용에 효과가 있었다[11]. 이러한 고분자들은 금속 표면에 흡착되고, 금속 입자 간 전기적 또는 입체적으로 야기되는 응집으로부터 미세입자를 보호한다. PVP는 pyridyl group의 금속에 대한 강한 친화성, 극성물질과의 수소결합을 할 수 있는 능력 때문에 금속 입자들을 고정시킬 수 있는 고분자들 중 매우 뛰어나다고 알려져 있다. Wang 등은 PVP용액에서 금속 나노입자를 성공적으로 부착할 수 있었다[12].

은 나노입자는 광학적, 자기적, 전기적, 촉매적 특성을 통해 소재, 약, 화학적으로 다양하게 사용될 수 있다 [13]. 또한 은 나노입자가 균일하게 분산된 복합체는 촉매, 약, 상처 드레싱, optical information storage,

surface-enhanced Raman scattering 등에 사용될 수 있다[14-16]. 그러나, 은 나노입자를 고분자재료에 균일하게 분산시키는 편리하고 효과적인 방법은 아직 완전하게 확립되지 못했다.

본 연구에서는 CTA의 비율을 달리하여 N-Vinylcarbazole을 저온에서 iron(III) chloride을 산화제로 사용하여 용액중합을 통해 PVK-CTA (PC) 복합체를 제조하고, 제조된 복합체를 습한 조건에서 수증기를 적용시켜 용매증발을 통해 기공을 형성하였다. 이러한 기공이 형성된 PC 복합체에 분산제와 환원제를 사용한 화학적 환원법을 통해 은 나노입자 부착시켰으며, 진구체 용액 농도, 환원제 농도, 분산제 농도를 변수로 실험을 진행하였다. 각 변수를 통해 복합체 중 기공의 균일도와 은 나노입자의 최적 합성 조건을 도출하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 분석

실험에 사용된 재료 중 N-Vinylcarbazole (98%), CTA, TTF (97%)는 Aldrich 사, AgNO₃ (99.8%), PVP (평균 MW 40,000 g·mol⁻¹), Hydrazine monohydrate (80%)는 대정화금, acetonitrile (99.9%), iron(III) chloride hexahydrate (97%)는 덕산케미칼, chloroform은 OCI 사, methyl alcohol (99.5%), ethyl alcohol (99.9%)는 삼진순약의 제품을 사용하였다. ELGA사의 PURELAB Option-Q 7/15 증류수제조기를 사용하였고, 모든 시약 일급시약으로, 별도의 정제 없이 사용하였다.

SEM (Tescan, MIRA LMH)을 사용하여 은 나노입자와 기공의 형성된 PC 복합체의 표면을 확인하였다. UV-Vis Spectrometer (Shimadzu, UV-1800PC)로 PC 복합체의 PVK, CTA 흡수영역을 확인하였고, FT-IR spectrometer (Thermo Scientific, NICOLET 6700)에 의해 PC 복합체의 작용기를 확인하였다. Thermogravimetric analysis (TGA, TA Instrument, Q600)는 질소가스를 흘려주며 10 °C/min의 승온속도로 온도범위 25~600 °C에서 PC복합체의 비율에 따른 열분해도를 분석하였다.

2.2 PVK-CTA 복합체 제조 실험

먼저, 10 mL chloroform에 총 무게 0.1 g의 각기 다른 농도(N-Vinylcarbazole 0, 10, 30, 50, 80 wt%)로

N-Vinylcarbazole과 CTA를 녹여 1 시간 동안 초음파처리 하였다. N-Vinylcarbazole을 중합하기 위해, 별도 용액으로 10 mL chloroform에 산화제로 iron(III) chloride hexahydrate를 1 g을 첨가하였고, 용액 중에서 잘 으갠 뒤 15분간 자석교반 하였다. 교반이 완료된 후 용액을 여과지를 이용하여 여과하였다. 그 후 여과액을 모노머 용액에 천천히 첨가하였고, 이 용액을 다시 10분간 초음파처리 하였다. 그 후 용액을 3 °C로 12시간 동안 냉각하였다. 이 용액에 methyl alcohol을 가하여 흰색 침전물을 얻었고, 얻어진 침전물을 증류수와 methyl alcohol을 이용하여 수회 세척하였다. 세척을 완료한 복합체를 80 °C에서 6~24 시간 건조하였다. 성공적으로 PC 복합체가 형성되었는지 분석하기 위해 FT-IR과 UV-vis Spectrometer를 사용하였고, FT-IR는 32번을 주사하여 500 cm⁻¹에서 4000 cm⁻¹까지 분석하였으며, UV-vis spectrometer는 400 nm부터 225 nm까지 영역대를 분석하였다. Fig. 2는 이러한 복합체 형성 과정을 모식도로 나타내었다[6].

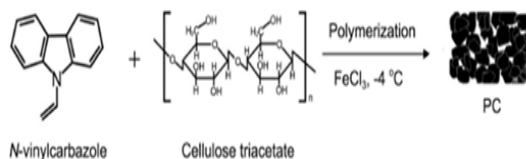


Fig. 2. Schematic synthesis process of PVK-CTA complex[6].

2.3 복합체 기공형성 실험

먼저, 20 °C, 상대습도 60%의 환경에서 직경 90 mm 유리접시에 0.25 g의 복합체를 놓고 4 ml chloroform으로 적셨다. 기공을 형성시키기 위해, water bath를 반응기에 연결하여 수증기를 발생시켰고, flow meter를 사용하여 유량을 0.6 L/min으로 고정시켰다. 수증기를 용액 표면에 약 15 mm 간격을 두어 수직으로 적용시켜 용매를 증발시킴으로써 기공을 형성시켰으며 얻어진 기공의 구조는 SEM image를 통해 분석하였다. 이러한 기공형성 장치 모식도를 Fig. 3에 나타내었다[17].

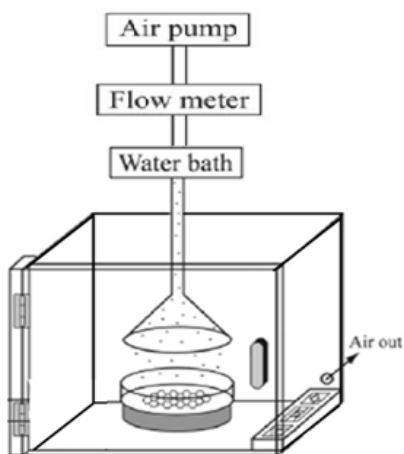


Fig. 3. Schematic pore formation on composite[17].

2.4 은 나노입자 부착 실험

은 나노입자 전구체 용액을 만들기 위하여 25 mL acetonitrile에 AgNO_3 을 용해시켜 0.7 mM 용액을 제조하였다. 화학적 환원을 위하여 환원제로 TTF를, 분산제로 PVP를 사용하였다. 먼저, 기공이 형성된 복합체를 acetonitrile용액에 넣고 PVP를 용해시킨 다음, 환원제를 통해 은 나노입자를 복합체에 적용시켰다. 환원제 첨가 이후 상온에서 활발하게 교반하며 용액에 24시간 동안 복합체를 반응시켰다. 시간이 지남에 따라 용액의 색이 밝은 노란색에서 옅은 갈색으로 변화하였다. 24시간 후 은 나노입자가 적용된 복합체를 상온에서 24시간 동안 건조하였다[18].

CTA 함량에 따른 은 입자의 분산성과 기공형성정도를 분석하기 위하여, PC 복합체 중 CTA 함량을 달리하여 실험하였고, CTA의 함량을 20, 50, 70, 90, 100 wt%로 변화시켜 실험하였다.

위와 같은 방법으로 AgNO_3 과 CTA, PVP 함량에 따른 은 나노입자 적용 정도를 실험하였다. TTF의 농도를 0.7 mM, PVP의 농도를 1 mM으로 고정시켜 AgNO_3 의 농도를 0.7 mM, 1.05 mM, 1.4 mM으로 하여 실험하였다. AgNO_3 의 농도를 0.7 mM, PVP의 농도를 1.05 mM으로 고정시켜 TTF와 AgNO_3 과의 농도비를 1:1, 1.5:1, 2:1 (M/M)로 하여 실험하였고, AgNO_3 과 TTF의 농도를 0.7 mM로 고정시켜 PVP의 농도를 AgNO_3 와의 농도비를 1:1, 1.5:1, 2:1 (M/M)으로 하여 실험하였다. 분산제, 환원제, AgNO_3 의 농도변화에 대한 실험은 PC-50으로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVK-CTA 복합체 분석

Fig. 4는 PC-50의 225 ~ 400 nm 영역대의 UV-vis spectra를 나타내었다. UV-Vis spectrometer 분석 결과 CTA peak는 대략 240 nm에서, PVK의 peak는 295 nm에서 나타났다[4]. 이를 통해 PC 복합체 중 PVK와 CTA의 존재를 확인하였다.

Fig. 5는 PC-50의 500 ~ 4000 cm^{-1} 의 FT-IR spectra를 나타내었다. Table 1에 PC 복합체의 FT-IR peak들을 요약하였다. PC 복합체에서 PVK와 CTA의 존재는 500 ~ 4000 cm^{-1} 중의 703, 1216, 1368, 1434 cm^{-1} 에서 나타난 peak로 증명되었다. 1769 cm^{-1} 에 위치한 CTA band는 carbonyl group의 stretching 진동에 기인한다. 2947 ~ 2890 cm^{-1} 영역대는 C-H 결합과 일치하였다. PVK 중 N-vinylcarbazole의 ring 진동은 1452 cm^{-1} 에서 나타났으며, vinylidene group의 out-of-plane 변형은 1216 cm^{-1} 에서 나타났다. 이것은 PVK가 형성되었다는 것을 증명한다[4]. 이 결과 복합체 중의 PVK와 CTA의 존재를 확인하였다.

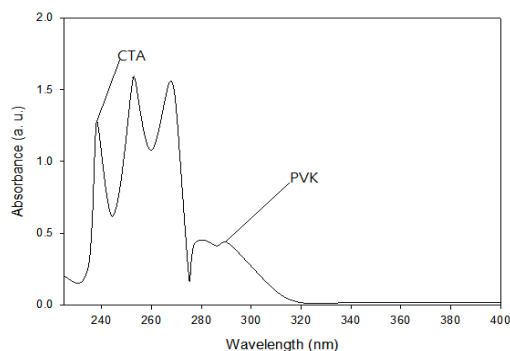


Fig. 4. UV-Vis spectra of PVK-CTA complex.

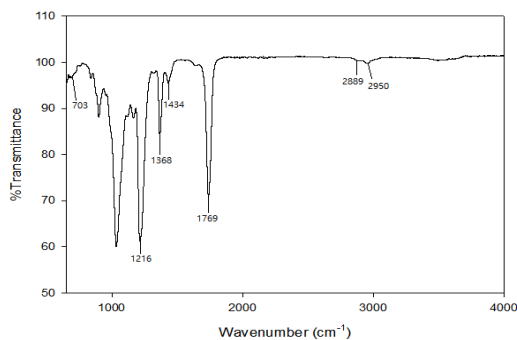


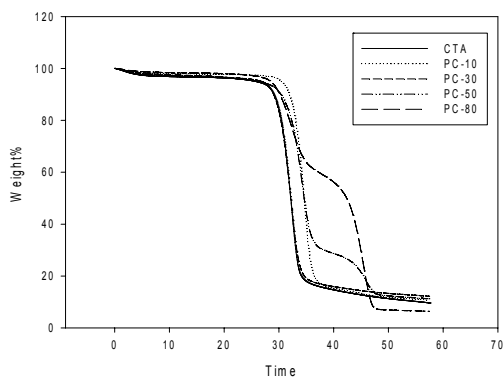
Fig. 5. FT-IR spectra of PVK-CTA complex.

Table 1. The important FT-IR peaks of PVK-CTA complex.

Assignments	Peaks (cm ⁻¹) PVK-CTA
Ring deformation of substituted aromatic structure	703
Out-of-plane deformation of vinylidene group	1216
>CH ₂ deformation of vinylidene group	1368
Ring vibration of N-vinylcarbazone moiety	1434
Aromatic C-H stretching vibration	2950
Stretching vibration of C=O	1769
Stretching vibration of C-H	2889

3.2 복합체 열분해도 분석

Fig. 6에 PVK의 비율에 따른 CTA와 PC 복합체들의 열분해도를 나타내었다. Table 2는 각각 CTA와 PC 복합체들의 열분해도를 나타내었다. 복합체들은 3 ~ 4단계의 분해가 있었다. 첫 번째 분해단계는 고분자 표면의 습기를 잃음에 따라 실온에서 15 min, 150 °C까지의 범위에 있었다. 두 번째 분해단계는 15 ~ 32 min, 150 ~ 320 °C 범위에서 있었고 중합체 매트릭스에서 불순물 이온들의 손실과 관련이 있었다. 세 번째 분해단계는 32 min, 320 °C 이후의 무게손실이고, 고분자의 완전한 분해에 의한 것이라고 판단되었다. 또한 PC-50과 PC-80에서는 분해 과정에서 급격한 분해속도 감소가 관찰되었고, Table 2의 40 min, 400 °C에서 PC-50과 PC-80의 무게분율은 각각 30%와 59%로 나타내어졌다. 이를 통해 복합체 내 PVC의 존재비가 높아진 것에 따라 열분해 안정성이 증가되었다고 판단되었다. 열분해도 분석결과는 이전에 행해진 PVK-CTA 복합체에 대한 열분해도 분석결과와 비교적 잘 일치하였다[4].

**Fig. 6.** Thermogravimetric analysis of CTA and PVK-CTA complexes (PC-10, PC-30, PC-50, PC-80).**Table 2.** Thermogravimetric analysis of CTA and PVK-CTA complexes (PC-10, PC-30, PC-50, PC-80).

Sample	Remaining weight at different temperatures (%)			
	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
CTA	97	93	16	12
PC-10 (CTA 90 wt%)	98	97	17	12
PC-30 (CTA 70 wt%)	97	94	17	14
PC-50 (CTA 50 wt%)	97	94	30	13
PC-80 (CTA 20 wt%)	98	96	59	7

3.3 복합체 표면분석

Fig. 7은 용매로 acetonitrile, 환원제로 TTF를 사용하여 복합체 중 CTA의 비율을 20, 50, 70, 90, 100 wt%로 달리하여 기공이 생성된 복합체를 제작하여 은 나노입자를 적용시킨 복합체 표면의 SEM image이다. 실험 결과 복합체 중 PVK 함량이 너무 높거나 낮은 경우 기공형성이 어려웠으며, PC-30, 50의 경우 기공이 균일하게 생성되었다. 은 나노입자 역시 PVK 함량이 너무 높거나 낮은 경우 균일하게 분산되어 적용되지 못하였고, CTA 20 wt%, 90 wt%, 100 wt% 복합체의 경우 일부 응집이 일어났다. 이러한 결과와 유사한 연구가 있었는데, 이전에도 PC-30의 기공형성정도가 가장 양호했다는 연구결과가 있었다[4].

AgNO₃의 농도를 변화시켜 가며 실험한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)는 은 나노입자가 잘 분산된 상태로 적용되었지만, Fig. 8(b)와 (c)는 은 나노입자의 응집이 확연히 나타났다. 이에 따라 AgNO₃의 농도가 증가할수록 은 나노입자가 응집된다는 것을 알 수 있었다. 그 이유로는 PVK는 carbazole ring에서 가지고 있는 자신의 질소원자의 비공유 전자쌍의 공여를 통해 전자가 결합된 금속 양이온을 안정화시키는 특성을 가지고 있는데[6], AgNO₃의 농도가 증가할수록 환원제에 의해 환원되는 은나노입자의 양이 증가하게 되므로 PVK의 높은 전자공여성에도 불구하고 미처 안정화되지 못한 Ag⁰ 이 서로 응집되어 cluster를 만들기 때문에 필름에 부착되지 못하고 응집된 입자가 필름 주위에서 발생한 것으로 판단된다[19].

Fig. 9는 TTF의 농도를 달리하여 실험한 결과를 나타내었다. Fig. 9(a)는 은 나노입자가 잘 분산된 상태로 나타났지만, Fig. 9(b)와 (c)는 입자들의 국부적인 응집이 있었다. TTF 역시 농도가 증가할수록 은 나노입자가 응

집된다는 것을 알 수 있었다. 이는 환원제(TTF)의 농도가 증가함에 따라 환원된 나노입자의 생성이 과도하게 이루어졌기 때문에 분산성이 나빠진 결과로 판단된다.

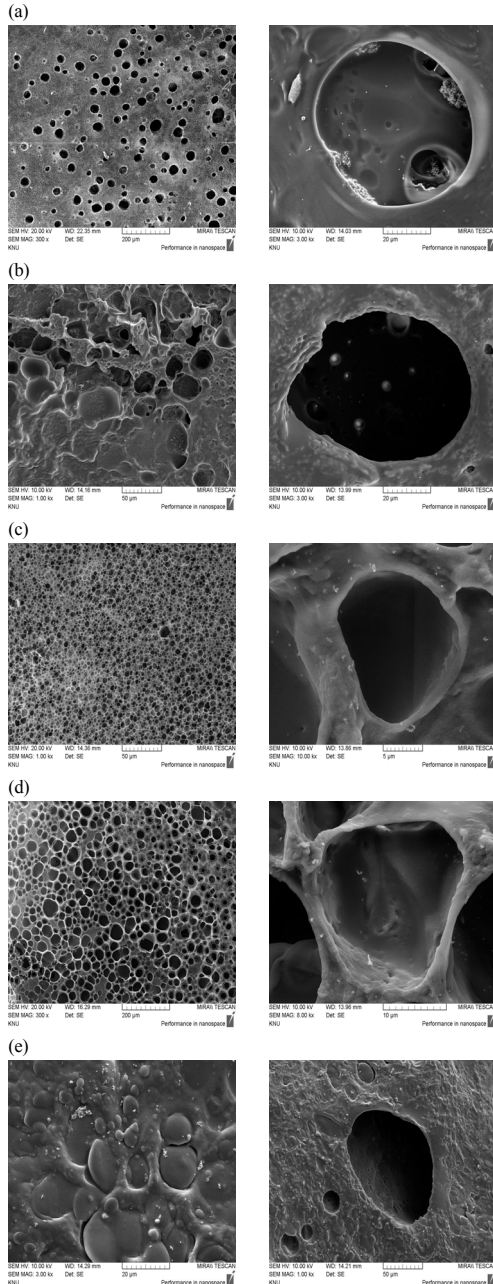


Fig. 7. Typical SEM images of the composite according to CTA wt% after chemical reduction (a) CTA (100 wt%), (b) PC-10 (90 wt%), (c) PC-30 (70 wt%), (d) PC-50 (50 wt%), (e) PC-80 (20 wt%).

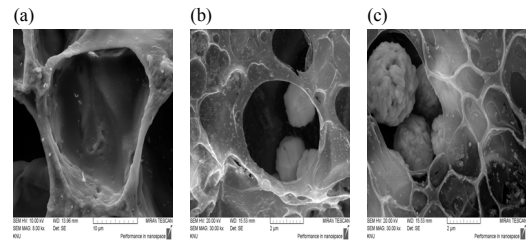


Fig. 8. Typical SEM images of the PC-50 according to AgNO_3 concentration after chemical reduction (a) 0.7 mM, (b) 1.05 mM, (c) 1.4 mM.

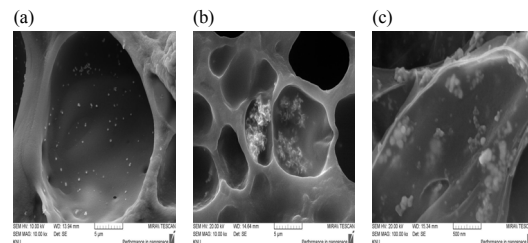


Fig. 9. Typical SEM images of the PC-50 according to AgNO_3 : TTF concentration ratio after chemical reduction (a) 1, (b) 1.5, (c) 2.

다음으로 Fig. 10에 PVP의 농도를 달리하여 실험한 결과를 나타내었다. PVP의 농도가 낮을 때에는 일부 입자들의 응집이 있었지만, PVP의 농도비를 1.5배 이상에서는 은 나노입자가 잘 분산된 상태로 부착되었으며, PVP 농도증가에 따른 변화는 거의 없었다. 이를 통해 PVP가 매우 좋은 금속 입자 분산제라는 것을 알 수 있었고, 이는 이전의 연구에서도 입증된 바 있다[4,20].

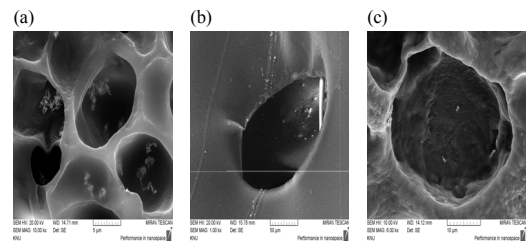


Fig. 10. Typical SEM images of the PC-50 according to AgNO_3 : PVP concentration ratio after chemical reduction (a) 1, (b) 1.5, (c) 2.

또한 Huh 등은 Honeycomb-patterned PVK-CTA 복합체를 이용하여 UV 광 조사를 통해 은 입자를 부착하는 것을 연구하였는데, 광 조사를 통해 다량의 금속입자

를 균일하게 적용시킨 바 있다[6]. 이와 비교하여 분산제를 사용하면 별도의 장비 없이 은 입자의 분산성을 더 쉽게 증대시킬 수 있다고 판단하였다.

4. 결론

CTA-chloroform 용액에 iron(III) chloride을 산화제로 사용하여 N-vinyl carbazole을 성공적으로 중합시켰다. N-vinyl carbazole의 함량에 따라 복합체의 열분해도를 분석하였으며 CTA 함량이 20, 50 wt%에서 가장 높은 열분해 안정성을 나타냈다. Breath figure process를 이용하여 PVK-CTA 복합체에 기공을 형성시키고, 화학적 환원법을 통해 은 나노입자를 적용시킬 수 있었다. CTA의 함량을 20, 50, 70, 90, 100 wt%로 달리하여 실험하였고, 기공 형성과 은 나노입자의 생성 정도, 형태가 PVK의 함량에 의존하는 것으로 나타났다. AgNO_3 의 농도가 높을수록 입자의 응집이 심하게 발생하였으며 TTF도 농도가 증가할수록 국부적인 입자의 응집이 발생하였다. PVP의 농도는 너무 낮으면 응집이 일어났으며, 높은 농도에서는 입자가 부착되지 못하였다. 따라서 낮은 농도의 AgNO_3 과 TTF, 일정 농도의 PVP에서 화학적 환원법을 통해 은 나노입자가 분산-적용된 복합체를 얻을 수 있었다.

References

- [1] E. G. J. Wijnhoven and L. Willem, Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania, *Science*, 7, 802-804, 1998.
DOI: <https://doi.org/10.1021/cm034946u>
- [2] T. Sen, G. J. T. Tiddy, J. L. Casci, and M. W. Anderson, Synthesis and characterization of hierarchically ordered porous silica materials, *Chem. Mater.*, 16, 2044-2054, 2004.
DOI: <https://doi.org/10.1021/cm034946u>
- [3] G. Widawski, M. Rawiso and B. Francois, Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films, *Nature*, 369, 387-389, 1994.
DOI: <https://doi.org/10.1038/369387a0>
- [4] D. G. Kim, B. S. Kim and D. S. Huh, Formation of honeycomb structure in poly (n-vinylcarbazole)cellulose triacetate composite films, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 30(11), 945-956, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1177/0731684411414093>
- [5] T. Nishikawa, J. Nishida, R. Ookura, S. I. Nishimura, S. Wada, T. Karino and M. Shimomura, Mesoscopic patterning of cell adhesive substrates as novel biofunctional interfaces, *Mater. Sci. Eng.*, 10, 141-146, 1999.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(99\)00110-1](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(99)00110-1)
- [6] K. I. Kim, C. Basavaraja, and Do Sung Huh, Homogeneously dispersed silver nanoparticles on the Honeycomb-Patterned poly(N-vinylcarbazole)-cellulose triacetate composite thin films by the photoreduction of silver nitrate, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 34(5), 1391-1396, 2013.
DOI: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.5.1487>
- [7] I. R. D. Smet, A. Dhondt, S. Eloit, F. Galli, M. A. Watrloos and R. Vanholder, Effect of the super-flux cellulose triacetate dialyser membrane on the removal of non-proteinbound and protein-bound uraemic solutes. *Neph. Di. Trans.*, 22, 2006-2012, 2007.
DOI: <https://doi.org/10.1093/ndt/gfm065>
- [8] A. Wu, W. Cheng, Z. Li, J. Jiang and E. Wang, Dispersion effect of nanoparticles on the conjugated polymer-inorganic nanocomposites, *Mater. Chem. Phys.*, 83, 334-339, 2004.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.10.003>
- [9] J. Li, D. Y. Shacham and J. W. Mayer, Copper deposition and thermal stability issues in copper-based metallization for ULSI technology, *Mater. Sci. Rep.*, 9, 1-51, 1992.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0920-2307\(92\)90011-O](https://doi.org/10.1016/0920-2307(92)90011-O)
- [10] H. Yabu, Y. Hirai and M. Shimomura, Electroless plating of honeycomb and pincushion polymer films prepared by self-organization, *Langmuir*, 22, 9760-9764, 2006.
DOI: <https://doi.org/10.1021/la062228r>
- [11] A. Kensuke, T. Shodo, M. Minoru, K. Akihiko, D. Shigehito, T. Shinji, F. Minoru, H. Shinji and Y. Keiichi, Preparation and characterization of polymer thin films containing silver and silver sulfide nanoparticles, *Thin Solid Films*, 359, 55-60, 2000.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00684-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00684-7)
- [12] X. Wang, H. Itoh, K. Naka and Y. Chujo, Tetrathiafulvalene-assisted formation of silver dendritic nanostructures in acetonitrile, *Langmuir*, 19, 6242-6246, 2003.
DOI: <https://doi.org/10.1021/la027070z>
- [13] A. Wu, W. Cheng, Z. Li, J. Jiang and E. Wang, Electrostatic-assemblymetallized nanoparticles network by DNA template, *Talanta*, 68, 693-699, 2006.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.05.024>
- [14] W. K. Son, J. H. Youk, T. S. Lee and W. H. Park, Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles, *Macromol. Rapid. Commun.*, 25, 1632-1637, 2004.
DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.200400323>
- [15] R. D. Christopher, T. T. Robert, B. Mathias, and G. F. David, Extremely stable water-soluble ag nanoparticles, *Chem. Mater.*, 17, 4630-4635, 2005.
DOI: <https://doi.org/10.1021/cm0508017>
- [16] L. Huarong, G. Xuewu, Y. Ni, Q. Ye and Z. Zhang, Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-silver nanocomposites by g-irradiation, *Radiat. Phys. Chem.*, 61, 89-91, 2001.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(00\)00383-2](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(00)00383-2)

- [17] B. S. Kim, C. Basavaraja, E. A. Jo, D. G. Kim and D. S. Huh, Effect of amphiphilic copolymer containing ruthenium tris(bipyridyl) photosensitizer on the formation of honeycomb-patterned film, *Polymer.*, 51, 3365-3371, 2010.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.050>
- [18] B. S. Kim, W. J. Kim, Y. D. Kim, and D. S. Huh, Silver immobilization on honeycomb-patterned polyvinylpyrrolidone thin films via an electroless process, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 32(12), 4221-4226, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2011.32.12.4221>
- [19] Z. S. Pillai and P. V. Kamat, What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method, *J. Phys. Chem.*, 108, 945-951, 2004.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp037018r>
- [20] J. Ye, Q. Chen, Y. Xiong, Y. Chai and P. chen, One-step electroless synthesis and properties of copper film deposited on silicon substrate, *phys. stat. sol.*, 205(7), 1580-1584, 2008.

이 동 창(Dong Chang Lee)

[준회원]



- 2016년 12월 ~ 현재 : 한국화학연구원 학생연구원
- 2017년 2월 : 공주대학교 화학공학부 공업화학 전공 졸업

<관심분야>

촉매공학, 유기합성

이 종 집(JongJibLee)

[정회원]



- 1983년 8월 : 인하대학교 공과대학 원 화학공학과 (공학석사)
- 1987년 8월 : 인하대학교 공과대학 원 화학공학과 (공학박사)
- 1987년 9월 ~ 1990년 2월 : (주) 벤가드 환경시설부 과장
- 1990년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학부 교수

<관심분야>

청정기술, 화학제품