

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0035245 (43) 공개일자 2012년04월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01G 5/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1
(21) 출원번호 10-2010-0096601		(72) 발명자 김웅 서울특별시 동대문구 약령사로 25, 벽산아파트 106-1105 (제기동) 김승욱 대구광역시 동구 경안로107길 2-1 (동호동)
(22) 출원일자 2010년10월05일 심사청구일자 2010년10월05일		(74) 대리인 특허법인충현

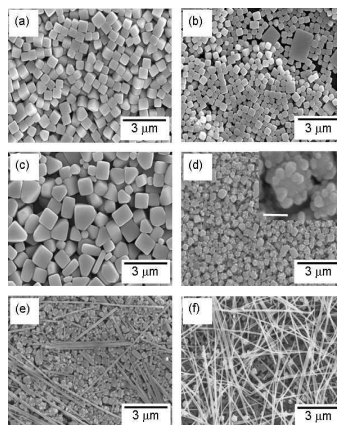
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **염화은 기반 나노큐브 및 나노응집체의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 질산은(AgNO_3)과 염산(HCl)을 반응시켜 염화은(AgCl) 나노응집체를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 질산은과 염산의 반응 몰비를 조절하여 염화은(AgCl) 나노응집체를 나노큐브, 나노입자, 나노와이어 등 다양한 형상과 구조로 제조할 수 있다는 것이 특징이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100002191

부처명 한국연구재단

연구사업명 미래유망파이오니아사업

연구과제명 자성천이제어와 영속발광이 가능한 복합기능 마그네틱-포토닉 나노결정 개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.03.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

질산은(AgNO_3)과 염산(HCl)을 반응시켜 염화은(AgCl) 나노응집체를 제조하는 방법으로서,

상기 질산은과 염산의 반응 몰비에 따라 형성된 염화은(AgCl) 나노응집체의 형상(morphology)과 구조가 변화되는 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 질산은과 염산의 반응 몰비가 1:2 - 1:30 인 경우, 염화은(AgCl) 나노큐브가 형성되는 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 염화은 나노큐브의 크기는 50 - 2000 nm 인 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 질산은과 염산의 반응 몰비가 1:1 - 1:0.06 인 경우, 은(Ag) 나노입자가 혼재된 염화은(AgCl) 나노입자 응집체가 형성되는 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 질산은과 염산의 반응 몰비가 1:0.05 - 1:0.01 인 경우, 은(Ag) 나노와이어가 형성되는 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

질산은과 염산의 반응은 에틸렌글리콜을 용매로 사용하고, 폴리비닐피롤리돈 (PVP)를 캡핑제로 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 AgCl 응집체가 형성된 후에 환원제로 환원시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 환원제가 NaBH_4 인 경우 Ag 나노입자들로 이루어진 나노큐브가 형성되는 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 환원제가 L-아스코르브산 또는 시트르산인 경우, 나노큐브의 8개 코너 위치에 Ag 나노입자가 형성되는 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 AgCl 응집체가 형성된 후에 전자빔(e-beam)에 노출시켜 Ag 나노입자를 형성시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 전자빔의 방출전류 1 - 50 μ A 이고, 노출시간은 1 - 60분인 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 AgCl 나노응집체의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 질산은(AgNO_3)과 염산(HCl)의 반응 물비를 조절함으로써 AgCl 나노응집체의 형상과 크기, 조성을 변화시킬 수 있는 AgCl 나노큐브 및 나노응집체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] AgCl 나노입자, Ag 나노입자가 혼재된 AgCl 응집체 등은 많은 광화학적 생물학적 적용이 가능하다. 잘 알려진 바와 같이 AgCl은 사진인화용지와 광변색성 렌즈로 사용되고 있다. 또한 물의 분열과 유기오염물의 분해에 효과적인 광촉매로서의 특성도 가지고 있다. 표면에 Ag이 혼재된 AgCl 응집체의 경우 빛 흡수력과 빛에 대한 안정성이 현저하게 증가된다. 게다가 AgCl은 카테터의 항부식제, 뼈 부착제, 항박테리아 효과를 지니는 직물로도 이용될 수 있다. 또한 묻혀진 Ag 나노입자는 SERS(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)용 기판으로도 사용될 수 있다.

[0003] 이와 같이 광범위한 분야에서 AgCl 관련 물질이 적용되고 있지만, AgCl 나노입자의 제조 방법으로는 마이크로에멀션법나 매트릭스 기반 기술과 같은 소수의 방법만이 알려져 있다. 또한 AgCl 나노입자의 크기와 모양은 특정조건에서만 만들어 진다.

[0004] 예를 들어 여섯 개(100)의 면으로 이루어진 AgCl 나노큐브는 젤라틴 매트릭스를 이용하여 제조할 수 있다고 알려져 있다. 한편 AgCl 관련 물질의 크기와 모양을 미세하게 조절하는 기술은 여러 금속적, 반도체적, 그리고 금속산화물로 예시된 바와 같이, 촉매적, 광학적, 그리고 전자공학적인 특성을 향상시킬 수 있을 것이다. 따라서 AgCl 관련 물질의 크기와 모양을 조절하면서 이들을 합성하는 간단한 기술을 개발하는 것은 매우 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 간단한 방법으로 AgCl 나노응집체의 형상, 크기, 조성을 조절할 수 있는 AgCl 응집체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 질산은(AgNO_3)과 염산(HCl)을 반응시켜 염화은(AgCl) 나노응집체를 제조하는 방법으로서, 상기 질산은과 염산의 반응 물비에 따라 형성된 염화은(AgCl) 나노응집체의 형상(morphology)과 구조가 변화되는 것을 특징으로 하는 염화은(AgCl) 나노응집체의 제조 방법을 제공한다.

[0007] 본 발명에서, 질산은과 염산의 반응 물비가 1:2 - 1:30 인 경우, 염화은(AgCl) 나노큐브가 형성되며, 이때 형성

되는 염화는 나노큐브의 크기는 50 - 2000 nm인 정도이다. 또한 본 발명에서 질산은과 염산의 반응 몰비가 1:1 - 1:0.06인 경우, 은(Ag) 나노입자가 혼재된 염화은(AgCl) 나노입자 응집체가 형성될 수 있으며, 상기 질산은과 염산의 반응 몰비가 1:0.05 - 1:0.01인 경우에는, 은(Ag) 나노와이어가 형성될 수 있다.

[0008] 본 발명의 일실시예에 의하면, 질산은과 염산의 반응은 에틸렌글리콜을 용매로 사용하고, 폴리비닐피롤리돈(PVP)를 캡핑제로 사용하여 수행되는 것이 바람직하다.

[0009] 또한 본 발명은 AgCl 응집체가 형성된 후에 환원제로 환원시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때 사용되는 환원제가 환원력이 강한 NaBH_4 인 경우 Ag 나노입자들로 이루어진 나노큐브가 형성될 수 있으며, 사용되는 환원제가 환원력이 약한 L-아스코르브산 또는 시트르산인 경우, 나노큐브의 8개 코너 위치에 Ag 나노입자가 형성될 수 있다.

[0010] 한편 본 발명은 AgCl 응집체가 형성된 후에 전자빔(e-beam)에 노출시켜 Ag 나노입자를 형성시키는 단계를 더 포함할 수 있는데, 전자빔의 방출전류 1 - 50 μA 이고, 노출시간은 1 - 60분인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따라 AgNO_3 과 HCl을 반응시켜 AgCl 응집체를 제조하는 방법은 AgNO_3 과 HCl의 반응 몰비를 변화시킴으로써 나노큐브, 나노와이어 등의 다양한 형상과 구조를 갖는 나노응집체를 제조할 수 있다. 또한 AgCl 나노응집체를 환원력이 다른 여러 가지 환원제로 환원시켜 원하는 정도의 Ag 나노입자가 혼재된 응집체를 제조할 수 있으며, 이에 따라 광학적 특성을 변화시킬 수 있어 여러 분야에 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 AgNO_3 과 HCl의 몰비가 (a) 1:6, (b) 1:4, (c) 1:2, (d) 1:0.67 (inset scale bar = 300 nm), (e) 1:0.33 및 (f) 1:0.05인 경우에 합성되는 Ag 나노응집체의 morphology를 보여준다.

도 2는 몰비가 (a) 1:6, (b) 1:0.67, and (c) 1:0.05로 AgNO_3 와 HCl을 반응시켰을 때 생성되는 샘플의 XRD 패턴을 보여주며, 채워진 사각형은 AgCl의 XRD 피크이고, 빈 원형은 Ag의 XRD 피크이다.

도 3은 반응 시간을 (a) 0분과 (b) 20분으로 하여 전구체(AgNO_3 : HCl) 비를 1:6으로 반응시켰을 때 생성되는 AgCl 나노입자와, (c) 0분과 (d) 20 분으로 하여 전구체 비를 1:2로 반응시켰을 때 생성되는 AgCl 나노입자의 SEM 사진이다. l 은 나노입자의 크기 또는 모서리 길이이다.

도 4는 각각 다른 크기를 갖는 AgCl 나노입자의 SEM 사진과 이에 대응하는 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 나노큐브의 길이는 (a)와 (b)의 경우 $189 \pm 31 \text{ nm}$ (c)와 (d)의 경우 $331 \pm 30 \text{ nm}$ 이고, (e)와 (f)의 경우 $561 \pm 67 \text{ nm}$ 이다.

도 5는 (a) 큐브형 Ag 분말 응집체, (b) 코너에 Ag가 혼재된 AgCl 나노큐브, (c) NaBH_4 , L-아스코르브산, 시트르산으로 각각 환원시켰을 때 얻어지는 코너가 변화된 AgCl 나노큐브의 SEM 사진이다.

도 6은 노출 시간 (a) 0, (b) 4, (c) 10 및 (d) 18분으로 전자빔에 노출된 AgCl 나노큐브의 SEM 사진이다. 각 해당 도즈는 각각 0, 20, 50, 90 mC/mm^2 였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하 실시예 및 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명에 따른 염화는 나노응집체의 제조방법은 질산은(AgNO_3)과 염산(HCl)을 반응시켜 제조하는 방법으로서, 상기 질산은과 염산의 반응 몰비에 따라 형성된 염화은(AgCl) 나노응집체의 형상(morphology)과 구조가 변화되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 의하면, 질산은과 염산의 반응 몰비가 1:2 - 1:30인 경우, 염화은(AgCl) 나노큐브가 형성되며, 이때 형성되는 염화는 나노큐브의 크기는 50 - 2000 nm인 정도이다. 또한 본 발명에서 질산은과 염산의 반응 몰비가 1:1 - 1:0.06인 경우, 은(Ag) 나노입자가 혼재된 염화은(AgCl) 나노입자 응집체가 형성될 수 있으며, 상기 질산은과 염산의 반응 몰비가 1:0.05 - 1:0.01인 경우에는, 은(Ag) 나노와이어가 형성될 수 있다.

- [0016] 또한 본 발명의 일실시예에 의하면, 질산은과 염산의 반응은 에틸렌글리콜을 용매로 사용하고, 폴리비닐피롤리돈 (PVP)를 캡핑제로 사용하여 수행되는 것이 바람직하다.
- [0017] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면 AgCl 응집체가 형성된 후에 환원제로 환원시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때 사용되는 환원제가 환원력이 강한 NaBH₄인 경우 Ag 나노입자들로 이루어진 나노큐브가 형성될 수 있으며, 사용되는 환원제가 환원력이 약한 L-아스코르브산 또는 시트르산인 경우, 나노큐브의 8개 코너 위치에 Ag 나노입자가 형성될 수 있다.
- [0018] 또한 본 발명의 다른 일실시예에 의하면 AgCl 응집체가 형성된 후에 전자빔(e-beam)에 노출시켜 Ag 나노입자를 형성시키는 단계를 더 포함할 수 있는데, 전자빔의 방출전류는 1 - 50 μ A 이고, 노출시간은 1 - 60분인 것이 바람직하다.
- [0019] 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0020] **실시예 1: AgCl 나노응집체의 제조**
- [0021] 실험에 사용된 무수 에틸렌글리콜(EG, 99.8 %), AgNO₃(AgNO₃, 99+ %), 폴리비닐피롤리돈(PVP, Mw = 55,000), 수소화붕소나트륨(NaBH₄, 99%), 시트르산 (CA, 99%), 그리고 L-아스코르브산(LLAA, 99%)은 시그마-알드리치에서 구입하였다. 아세톤(99.8 %)과 질산(HNO₃, 60%)은 각각 J.T Baker와 삼천화학에서 구입하였다.
- [0022] AgCl 나노큐브는 에틸렌글리콜 용매 내에서 AgNO₃과 HCl을 반응시켜 합성하였으며, 이때 폴리비닐피롤리돈을 캡핑제(capping agent)로 사용하였다. 425 mg의 AgNO₃(~ 50 mM)과 415 mg의 폴리비닐피롤리돈(~ 75 mM)을 50 mL의 에틸렌글리콜에 녹였다. 5분간 용액을 자력으로 교반시킨 후, 소량의 HCl을 용액에 넣어주었다. HCl의 최종 농도는 2.5 mM에서 300 mM까지 변화를 시켜가며 실험을 진행하였다. 그 다음 이 용액을 150 °C로 가열하고, 20 분간 유지하였다. 이후 상온으로 온도를 낮추고 100 mL의 아세톤과 150 mL의 탈이온수를 넣은 후, 2000 rpm에서 20분간 원심분리를 하였다. 그 결과 흰색 분말 상태의 침전물이 생성되었다. 이 세척 과정을 3번 반복하였다. AgCl의 질량은 300 mg 정도이며 이는 초기 AgNO₃과 대비할 때 85 %가 AgCl 나노큐브로 전환되었음을 나타낸다. 나노입자의 크기에 따른 분리를 위하여 1000 rpm에서 4000 rpm까지 원심분리 속도를 조절하였다.
- [0023] **실시예 2: AgCl 나노응집체의 환원**
- [0024] AgCl 나노큐브를 환원시키기 위하여 15 mg의 AgCl 나노큐브를 포함하고 있는 19.4 mL의 탈이온수에 얼음처럼 차가운 10 mM 농도의 수소화붕소나트륨 0.6 mL 첨가했다. 이때 용액의 색상은 5분 이내에 흰색에서 황색으로 변했다.
- [0025] 이외에 시트르산이나 L-아스코르브산과 같은 환원력이 약한 환원제를 이용할 수도 있는데, 15 mg의 AgCl 나노입자가 포함된 9 mL의 탈이온수에 10 mM 농도의 환원제 용액을 1 mL씩 첨가했다. 30분간 상온에서 교반시킨다. 원심분리를 이용하여 생성물을 수집한 후, 탈이온수에 재분산시켰다.
- [0026] **실험예: AgCl 나노응집체의 형상과 조성 관찰**
- [0027] 탈이온수에 분산되어 있는 나노입자의 흡광도를 UV-Vis 스펙트로스코피(CARY 50, Varian, USA)를 이용하여 측정하였다. 나노입자의 형상은 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FESEM, S-4300, Hitachi, Japan)을 사용하여 관찰하였으며, 이때 가속전압은 15 kV였다. SEM을 측정하는 동안 AgCl이 은으로 환원되는 것을 최소화하기 위하여, 샘플은 얇은 백금(Pt)층으로 코팅하였으며 (~ 12nm), 짧은 시간(~ 10초) 동안만 측정하였다. 나노입자의 성분분석을 위하여 에너지분산분광분석(EDX, EX-200, Horiba, Japan)을 이용하였으며, 상대적으로 낮은 배율인 10,000배에서 진행하였다. 샘플이 전자빔에 노출되는 것을 최소화하기 위하여 높은 배율에서는 측정하지 않았다.

- [0028] 상술한 조건에서 백금 코팅된 샘플에 SEM이나 EDX 분석을 수행하는 동안 형상이나 조성 변화는 관찰되지 않았다. X-ray 회절은 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer, Rigaku D/MAX 2500V/PC, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 이때 방사선은 Cu-K α 선($\lambda = 0.154$ nm)을 사용하였으며 분당 5도의 스캔 속도로 20° 에서 80° 의 2 θ 범위에서 측정하였다.
- [0029] 전자빔 노출에 의한 AgCl 나노큐브의 형상 변화는 백금 코팅없이 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 10 μ A 방출전류, 15 kV의 가속전압, 샘플과 빔원과의 거리는 13.5 mm, 그리고 배율을 10,000배로 고정하여 실시하였다. 전자빔에 대해서 0, 4, 10, 그리고 18분간 노출시켰을 때 AgCl 나노큐브의 SEM 사진을 찍었다.
- [0030] AgCl 나노큐브, Ag 나노입자가 혼재된 AgCl 나노입자, 그리고 Ag 나노와이어는 캡핑제로서 폴리비닐피롤리돈의 존재하여 에틸렌글리콜 용액 내에서 AgNO₃과 HCl을 반응시켜 간단히 합성할 수 있다.
- [0031] 도 1에서와 같이 AgNO₃과 HCl의 몰농도 비는 최종 결과물의 형상에 직접적인 영향을 미친다. 도 1의 (a)는 AgNO₃과 HCl의 몰농도 비가 1:6일 경우이며, 이때 516 ± 67 nm 크기의 고른 나노큐브를 얻었다. 도 1의 (b)는 몰농도 비가 1:4일 경우이며, 342 ± 56 nm 크기의 나노큐브를 얻었다. 이 경우 소량의 마이크로 단위의 입자가 간간히 관찰되었다. 도 1의 (c)에서는 몰농도 비가 1:2일 때, AgCl 나노입자의 모양은 일정하지 않았고 크기 분포도 넓은 것을 보여주고 있다. 도 1의 (d)에서, 몰농도 비가 1:0.67의 일 때, 염소 이온에 비해 은 이온이 과량 존재하며, 따라서 더 작은 Ag 나노입자와 혼재되어 있는 AgCl 나노입자가 생성되었다. 도 1의 (d)에 삽입되어 있는 사진은 명확하게 AgCl/Ag 나노입자의 모습을 보여준다. 도 1의 (e)에서는 앞의 경우보다 HCl의 양을 더 감소시키면, AgCl/Ag 나노입자 이외에 Ag 나노와이어가 나타나기 시작한다. 마지막으로 도 1의 (f)에서와 같이 몰농도 비가 1:0.05일 때에는 Ag 나노와이어가 압도적으로 발견되었다.
- [0032] 최종 생성물의 조성과 구조는 EDX와 XRD 분석을 이용하여 분석하였다. 도 1의 (a)~(c)의 경우 Ag⁺ 이온과 Cl⁻ 이온의 비율은 50:50이었다. 이것은 대부분의 Ag⁺ 이온이 Cl⁻ 이온과 반응하여 AgCl 나노입자를 형성한다는 것을 나타내며, 반응에 참여하지 못한 Cl⁻ 이온은 용액 중에 남아 있음을 보여준다. 도 2의 (a)에 나타난 XRD 패턴은 이들 나노입자가 정확히 AgCl의 결정구조임을 보여주었다(PDF# 85-1355). AgNO₃의 몰농도가 HCl에 비해 높아질 때, Ag: Cl의 원자비도 함께 증가한다. 도 1의 (d) ~ (f)에 제시된 샘플의 원자비(은: 염소)는 65:35, 81:19, 및 98:2를 나타내었다. 이러한 결과는 과량의 Ag 이온이 환원되어 Ag 나노입자나 Ag 나노와이어를 형성한다는 것을 암시한다. 도 2의 (b)에서는 XRD 패턴은 AgCl과 Ag 피크를 모두 보여주는데 이는 도 1의 (d) 사진과 대응된다. 도 2의 (c)에서 나노와이어의 XRD 패턴은 도 1의 (f)(PDF # 87-0720)에 대응되며, 이는 나노와이어가 Ag 결정임을 나타낸다.
- [0033] 전구체의 물비가 AgCl의 나노결정의 성장 과정에 미치는 영향을 연구하기 위하여 반응 시간에 따른 AgCl의 모양 변화를 관찰하였다. 150도가 되는 순간(반응시간 0분)과 150도가 된 후 20분간의 반응을 지속시킨 후, 이 두 가지의 반응 시간에 따른 AgCl 나노결정을 얻었다.
- [0034] 전구체의 조성비(AgNO₃: HCl)가 1:6일 때는, 반응 시간 0분에서도 이미 나노입자는 큐빅 모양을 형성하였다. 도 3의 (a)와 (b)에서, 큐빅의 모양과 크기는 유지되었으며, 크기의 분포 정도는 약간 감소하였다. 0분과 20분의 반응 시간에서의 나노입자의 크기는 각각 521 ± 98 nm 와 537 ± 78 nm이다. 크기 분포가 좁다는 것은 용액 내에서 전반적으로 일정하게 핵생성과 성장이 이루어졌기 때문이다. 도 3의 (c)와 (d)에서는 전구체의 농도가 1:2이며, 오스왈드 라이프닝(Oswald ripening)이 명확하기 이루어짐을 보여준다. 반응시간 0분일 때, AgCl 나노입자의 변의 길이는 283 ± 234 nm였다. 이 샘플에서는 212 ± 48 nm 의 변의 길이를 가지는 작은 입자뿐만 아니라 간혹 큰 입자도 나타났다. 반응시간 20분에서는 나노입자의 크기가 657 ± 225 nm로 증가하였으며, 작은 크기의 나노입자는 거의 사라졌다. 이러한 결과는 큰 나노입자가 작은 나노입자가 모여서 성장된다는 것을 의미한다. 은 이온과 염소 이온의 비가 특정 값 이상일 때, 작은 은 원자 덩어리는 용액 상에서 핵생성 시드의 형태로 형성되며, 이때의 시드는 AgCl의 핵생성 시드와는 다른 핵생성 운동량을 가진다. 그러므로 높은 은:염소 비율에서의 다른 핵생성 시드가 존재한다는 것은 성장의 초기 단계에서 AgCl의 크기 분포가 넓을 수 있다는 것을 설명한다.

[0035] 도 4에서는 AgCl 큐브의 광학적 특성을 조사하였으며, 이때 가시광선 영역 분 아니라 자외선 영역에서도 갖 합성된 AgCl 나노큐브가 빛을 흡수할 수 있음을 보여준다. 또한 가시광선 영역에서 빛이 흡수되는 영역대가 나노큐브의 크기가 클수록 장파장 영역으로 이동하였다. 이러한 가시광선의 흡수는 AgCl 나노큐브 표면에 존재하는 얇은 은 덩어리가 주된 이유일 것이다. AgCl의 경우 직접 밴드갭과 간접 밴드갭을 가지고 있으며 그 값은 각각 5.15 eV (~240 nm)와 3.25 eV (~380 nm)이다. 그러므로, AgCl 자체만으로는 380 nm 이상의 파장을 흡수할 수 없다.

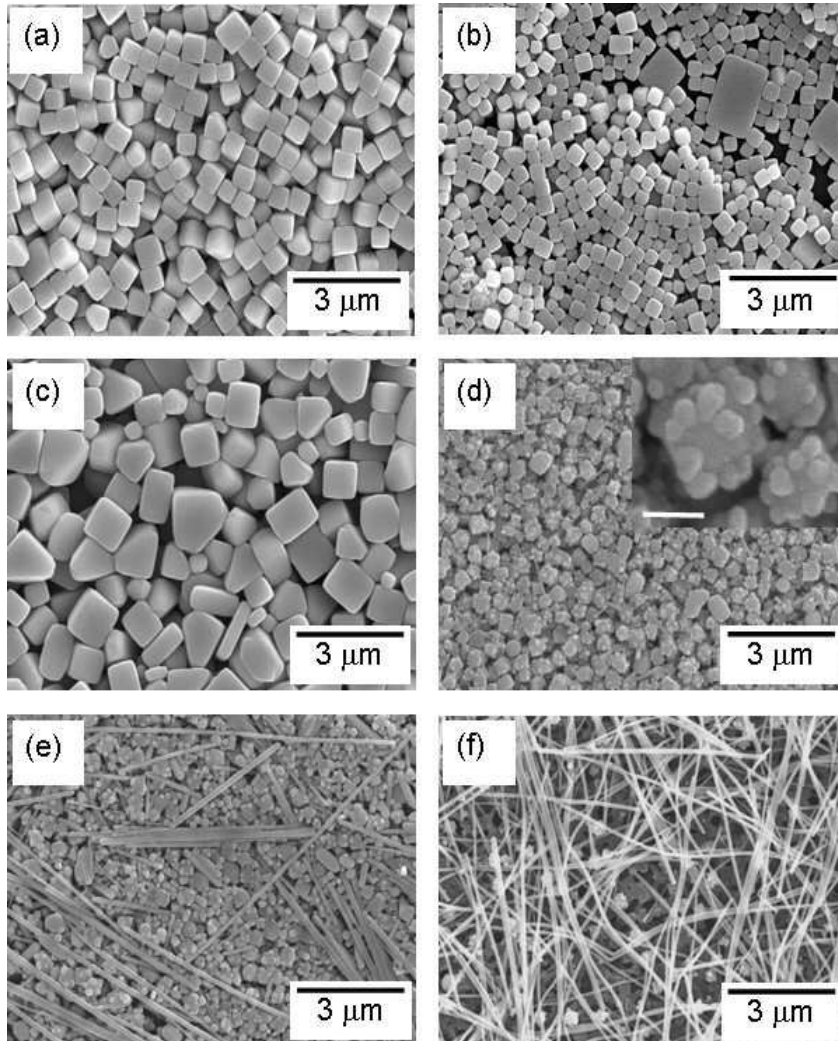
[0036] 한편 표면에 은이 존재하는 AgCl의 경우 가시광선 영역의 빛을 플라즈몬 흡수할 수 있다는 것이 알려져있다. 본 발명에서는 이러한 가시광선 흡광이 AgCl 주변의 은 원자 덩어리의 존재 때문이라는 가정을 검증하기 위하여, 질산(HNO₃, 30 wt%)용액으로 갖 합성된 AgCl 나노큐브를 30분간 처리하여, AgCl 표면에 존재하는 은 입자 덩어리를 선택적으로 제거해 보았다. 도 4의 (f)의 볼 수 있듯이, 질산에 의한 식각 이후에는 흡수하는 영역에 대하여 확연한 차이를 보였다. 가시광선 영역에서는 빛의 흡수가 일어나지 않았으며, 240 nm 이하의 범위에서만 흡수함을 볼 수 있었다. 이는 AgCl의 직접 밴드갭 값과 일치하였다. 이러한 결과는 AgCl 주변에 흡착 되어 있는 은 입자가 가시광선을 흡수하는데 영향을 끼친다는 우리의 가정을 증명해주고 있다. 반면에, AgCl 나노큐브의 크기에 따른 흡수 프로파일은 강한 전자나 광원을 사용할 경우 AgCl이 은으로 환원되어 단시간에 모양이나 조성의 변화가 생기기 때문에 이러한 관점으로 설명하기 어려웠다. 본 발명자는 Ag 덩어리의 크기가 AgCl의 크기에 의존하며, 이는 크기에 따라 흡수 프로파일이 변화한다고 생각한다.

[0037] 도 5는 AgCl 나노큐브를 각기 다른 환원력을 가진 시약을 이용하여 간단한 처리를 통하여 정교한 나노구조가 생성됨을 보여준다. 강한 환원력을 가지는 NaBH₄를 사용하였을 때, EDX와 XRD를 이용하여 분석하였을 때, AgCl 나노큐브는 완전히 은으로 환원되었다. 도 5의 (a)에서 보듯이, 환원 과정에서 나노큐브의 모양은 대체적으로 유지되어 있지만, 나노큐브내에 작은 은 입자 형태로 되어 있다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 모양이 잘 형성되면서 뭉쳐져 있는 나노 입자는 SERS에 적용할 수 있다. L-아스코르빈산과 시트르산과 같은 약한 환원력을 가지는 환원제를 이용하면 큐브 구조를 선택적으로 변화시킬 수 있다. 도 5의 (b)에서 보면, L-아스코르빈산을 환원제로 이용할 경우 AgCl 나노큐브의 8개 코너(corner)에만 Ag 나노입자가 형성됨을 알 수 있다. 시트르산으로 처리했을 때, AgCl 나노큐브는 선택적으로 식각되었다. 도 5의 (c)에서는 전체적으로 8개의 코너 부분이 잘리고 그 코너 부분에서 작은 구멍들이 많이 관찰되었다. 이러한 결과는 L-아스코르빈산과 시트르산의 경우 {100}면에 비해서 {111}면을 선택적으로 환원 시키거나 식각시킬 수 있음을 말해준다. 은 할로겐화물의 경우 {100}면과 비교했을 때, {111}면이 더 높은 표면 에너지를 가진다고 추정할 수 있다.

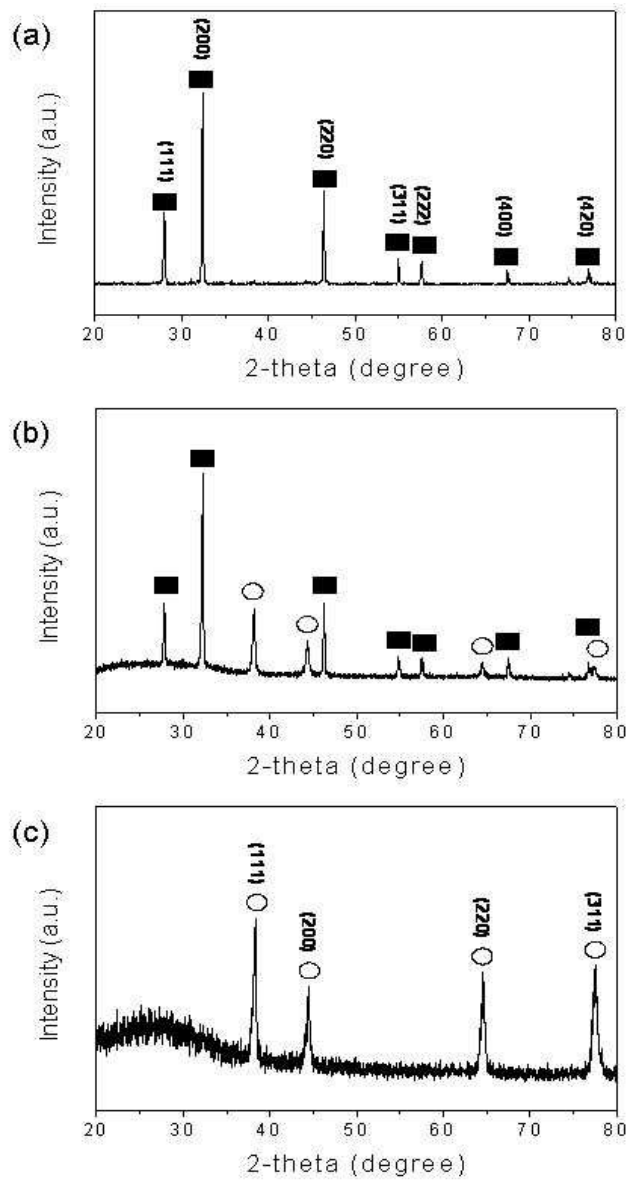
[0038] 도 6의 관찰 결과는 추가적으로 전자빔에 의해서 Ag 나노입자가 혼재된 AgCl 나노큐브로의 변화를 보여준다. 전자빔 노출에 따른 형상 변화를 조사하기 위하여, 주사전자현미경의 사진을 얻기 위해 사용되는 전자빔에 노출시켜보았다. 방출전력 10 μ A과 노출 면적 120 μ m²으로 조절할 경우 환원 과정의 변화를 관찰하기에 적당하였다. 이전에 보여준 주사전자현미경 사진과는 달리 이 경우에는 백금 코팅을 하지 않은 샘플을 사용해야 했다. 도 6의 (a) ~ (d)는 노출 시간을 0, 4, 10, 18분으로 한 주사전자현미경을 이용하여 찍은 사진이며 각각의 도즈량은 0, 20, 50, 90 μ C/ μ m²이다. 전자빔의 도즈량이 증가함에 따라, AgCl 나노큐브상에서 형성되는 은 나노입자의 수가 증가하였다. 도 6의 (b)에서 볼 수 있듯이, 도즈량이 낮은 경우 표면 에너지가 면에 비해서 높은 AgCl 나노큐브의 모서리나 코너에서 Ag 나노입자로 변화였다. 도 6의 (c)와 (d)에서는 높은 도즈량에 노출시킨 경우이며, 나노큐브의 표면에서도 Ag 나노입자가 형성되었다. EDX 분석 데이터는 51:49였던 은과 염소의 비율이 노출 시간을 4, 10, 18분으로 증가시킴에 따라 54:45, 63:37, 75:25로 변하는 것을 보여준다.

도면

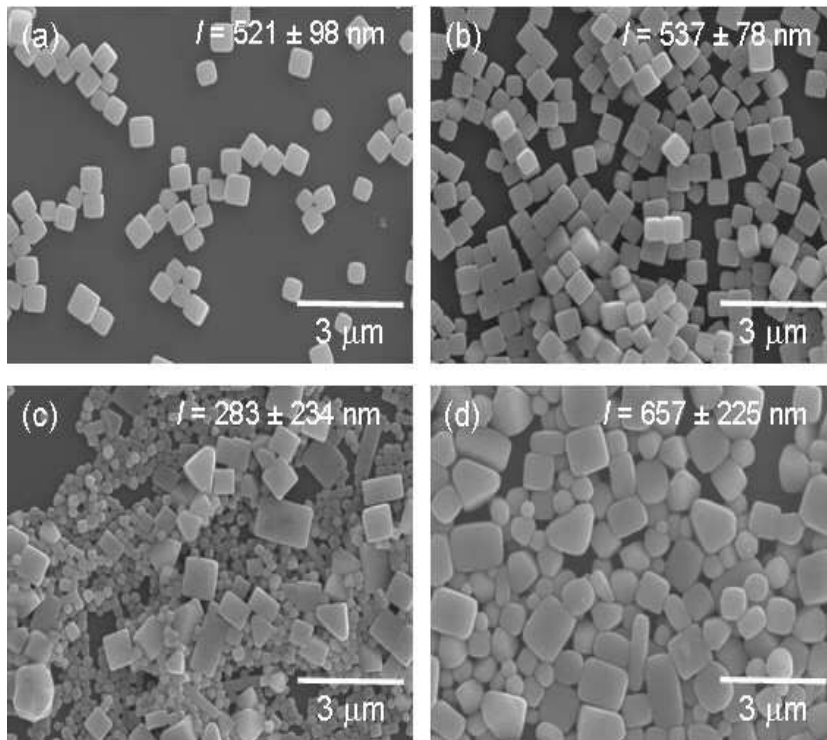
도면1



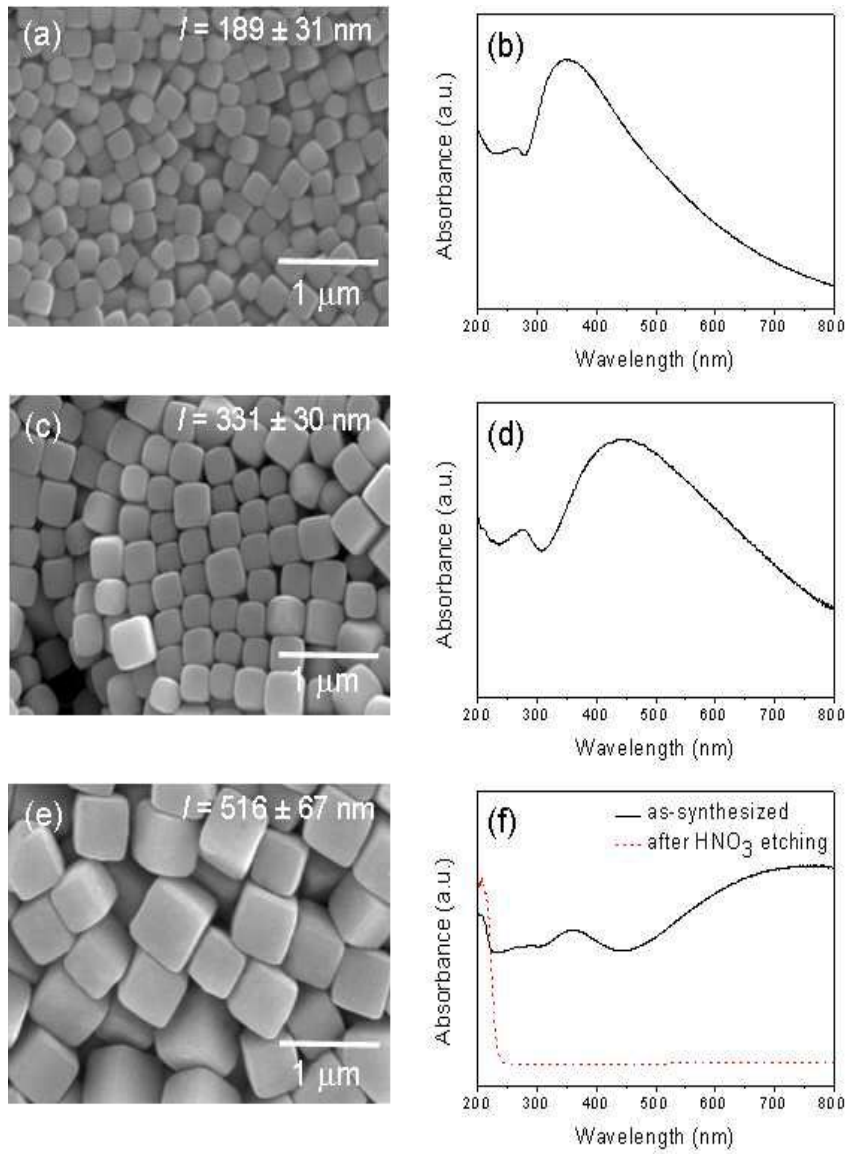
도면2



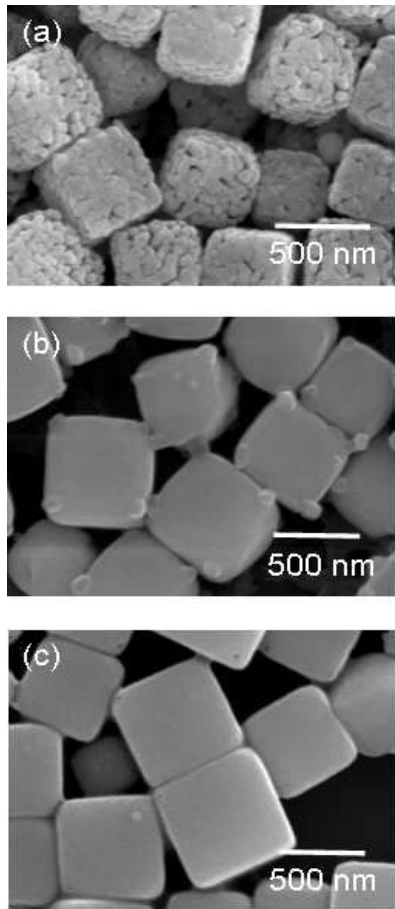
도면3



도면4



도면5



도면6

