(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0076447
(43) 공개일자 2018년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
B82B 3/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0180594
(22) 출원일자 2016년12월28일
심사청구일자 2016년12월28일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
유효종
강원도 춘천시 서부대성로 33, 108동 401호 (소양로2가, e편한세상)
문영서
서울특별시 동대문구 한천로 383-8
(74) 대리인
강성혜

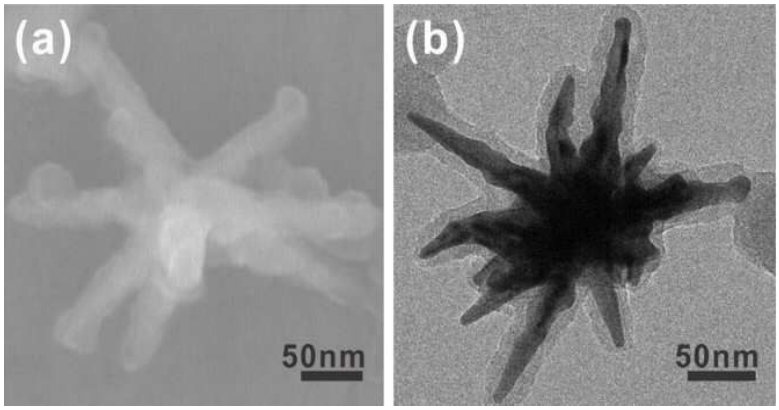
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **다중가지 금 나노입자 코어 타이타니아 쉘 나노입자 및 그 합성방법**

(57) 요 약

다중가지 형태의 금 나노입자는 산성, 염기성 그리고 중성 조건에서 안정된 형태를 유지하나, 표면을 보호하여 좀 더 넓고 다양한 분야에서 촉매로 사용하기 위해 이산화티타늄과 같은 무기산화물을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 입자를 합성하였다. 본 발명에 따른 다중 가지 금 코어와 타이타니아 쉘을 갖는 나노입자는 금과 이산화티타늄의 결합으로 더욱 높은 광촉매 활성을 가지게 되어 친환경 소자 및 오염물 분해 등의 다양한 분야에 유용하게 응용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/008 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B22F 1/0044 (2013.01)
B22F 1/02 (2013.01)
B82B 3/0038 (2013.01)
B22F 2301/205 (2013.01)
B22F 2301/255 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2016R1A2B4009281
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구사업 개인연구지원사업(중견연구)
연구과제명 타겟지향형 기능성 나노복합재료의 개발 및 활용
기 여 율 1/2
주관기관 한림대학교 산학협력단
연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2015R1A4A1041631
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구실지원사업
연구과제명 3D 프린팅 기반 휴먼온어칩 융합연구실
기 여 율 1/2
주관기관 한림대학교 산학협력단
연구기간 2015.09.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자를 양이온성 계면활성제 수용액에 현탁하여 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액을 제조하는 단계;

b) 티타늄 전구체를 가하는 단계; 및

c) 상기 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액, 염기 촉매 및 티타늄 전구체를 교반하여 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자 합성방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 b) 단계의 티타늄 전구체로서 티타늄 알콕사이드-에틸렌 글리콜 복합체를 사용함을 특징으로 하는 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자 합성방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 티타늄 알콕사이드는 티타늄 부톡사이드임을 특징으로 하는 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자 합성방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 염기 촉매는 NH_4OH임을 특징으로 하는 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자 합성방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

a) 단계의 양이온성 계면활성제 수용액은 올레산 나트륨 수용액을 사용하며, 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액 제조 전 올레산 나트륨 수용액에 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자를 넣어 교반하여 금 나노입자를 표면처리함을 특징으로 하는 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자 합성방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 반응에 가하는 티타늄 전구체의 양을 조절하여 이산화티타늄 쉘의 두께를 조절함을 특징으로 하는 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자 합성방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 c) 단계는 용매로서 아세톤을 이용함을 특징으로 하는 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자 합성방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항의 방법으로 제조되며, 5~10개의 가지로 이루어지며, 가지 간의 교차점에서 가지 말단 정점까지의 길이가 40~150㎚임을 특징으로 된 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 쉘 나노입자.

청구항 9

청구항 8의 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 쉘 나노입자를 포함하는 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다중가지 금 나노입자 코어 - 타이타니아 쉘 나노입자 및 그 합성방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 제어된 크기와 형상의 나노입자 조립체 합성에 대한 관심이 증대되고 있는데, 이는 그러한 재료의 특성이 독특하며, 잠재적 응용분야가 다양하기 때문이다 (El-Sayed M. A.;*Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257-264, Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.***2009**, *48*, 60-103, Hu, M.; Chen, J.; Li,Z.-Y.; Au,L.; Hartland,G. V.; Li,X.; Marquez,M.; Xia, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1084-1094.). 콜로이드성 금 나노입자는 가시광선 및 원적외선 스펙트럼에 걸치는 파장에서 복잡한 광학적 및 입체적 특성을 나타낸다. 또한, 이것은 일반적으로 독성이 낮은 것으로 여겨지며 표면이 쉽게 관능기화될 수 있다 (Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Acc.Chem. Res.***2008**, *41*, 1578-1586, Eustis, S.;El-Sayed, M. A.*Chem. Soc. Rev.***2006**,*35*, 209-217). 특히, 금 나노입자의 특성은 가까이 있는 다른 금속 나노입자의 존재에 의해 현저하게 영향을 받는다 (Huang, H.-Y.; Chen, W.-F.; Kuo, P.-L. *J. Phys. Chem. B***2005**, *109*, 24288-24294, Hu, H.; Duan, H.; Yang, J. K. W.; Shen, Z. X. *ACS Nano***2012**, *6*, 10147-10155). 예컨대, 금 나노입자의 플라스몬 공명 (plasmon resonance)은 입자들이 아주 가까이 있을 때 짝을 이룰 수 있고, 입자들 간의 커플링은 각 입자간의 거리에 매우 의존적이다 (Huang, H.-Y.; Chen, W.-F.; Kuo, P.-L. *J. Phys. Chem. B***2005**, *109*, 24288-24294). 다양한 응용분야에서 금 나노입자 간의 짝을 이룬 상호작용을 활용하기 위해, 금 나노입자 간의 작은 간격을 허용하는 조립구조체 구축에 관한 연구가 활발해지고 있다. 그렇지만, 금 나노입자 조립체 구조에서 금 나노입자 간의 거리와 상호작용 제어는 여전히 굉장한 도전거리이다.

[0004] 금 나노입자를 조립하는 한 가지 유용한 기술은 이들을 실리카로 감싸는 것이다 (Liz-Marzan, L. M.; Correa-Duarte, M. A.; Pastoriza-Santos,I.; Mulvaney,P.; Ung,T.; Giersig,M.;Kotov,N. A.Handbook of Surfaces and Interfaces ofMaterials, (Ed: H. S. Nalwa), Academic Press, San Diego, USA **2001**, Fan,H.;Yang,K.;Boye,D.;Sigmon,M. T.;Malloy, K. J.;Xu,H.; Brinker,C. J.*Science***2004**, *304*, 567-571). 금 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자는 실리카 외각이 코팅재료로 이용되기 때문에 특히 수용성 용매에서 코어를 이루는 금 나노입자의 안정성을 증대시킬 수 있어서 많은 관심을 끌고 있다 (Guerrero-Martinez, A.; Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M. *Adv.Mater.* **2010**, *22*, 1182-1195.and references therein). 실리카는 화학적으로 안정적일 뿐만 아니라 광학적으로 불투명하여 내포된 금 나노입자의 광학적 특성에 대해 중대한 효과

를 미치지 않는다. 또한, 다공성이고, 생체 적합하며, 비독성인 것으로 알려져 있는 실리카 층의 표면은 간단한 기술로 쉽게 변형 가능한데, 이로 말미암아 변형된 실리카 외각을 갖는 나노입자는 다양한 생물학적 응용에 이용할 수 있게 된다 (Avnir,D.;Coradin, T.; Lev,O.; Livage, J. *J. Mater. Chem.*, **2006**,*16*, 1013-1030). 금 나노입자에 실리카를 직접 코팅하는 몇 가지 합성방법이 개발되었다. 최초의 방법은 Stober 방법으로 미리 합성된 금 나노입자의 표면 상에 실리카 외각을 성장시키기 위해 커플링제 또는 폴리머 안정화제를 이용하는 것이다 (Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 4329-4335, Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A. *Langmuir* **2003**,*19*, 6693-6700, Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M. *Chem. Mater.* **2006**,*18*, 2465-2467, Lu, Y.; Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 785-788, Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M. *Chem. Mater.* **2006**,*18*, 2465-2467, Stober,W.; Fink, A.; Bohn,E.;*J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62-69). 금 나노입자 상에 실리카를 코팅하는 다른 방법은 역마이크로에멀젼 {유중수(W/O) 마이셀 용액}의 이용을 포함하는데, 이것은 작은 금 나노입자 (<20nm)의 실리카 코팅을 가능하게 해준다 (Han, Y.; Jiang, J.; Lee, S. S.; Ying, J. Y.*Langmuir* **2008**, *24*, 5842-5848, Earhart,C.; Jana,N. R.;Erathodiyil,N.; Ying,J. Y. *Langmuir***2008**, *24*, 6215-6219, Thakur,R.; Gupta,R. B. *Ind. Eng. Chem. Res.***2005**, *44*, 3086-3090). 마이크로에멀젼 상 (phase)에서, 표면 역마이셀 내에 물방울이 형성된다. 실리콘 전구체는 물 속에서 가수분해 및 응축에 의해 금 나노입자의 표면 상에 폴리머화되어 금 코어-실리카 외각 나노입자를 형성할 수 있다.

[0005] M. Moeller와 동료들은 유중수 마이크로에멀젼 내에 금 나노입자를 제조하고 마이크로에멀젼 내에 실리카 매트릭스를 융합하여 금 나노입자 다이머를 함유한 실리카 나노입자를 형성하였다 (Wang,H.; Schaefer,K.; Moeller,M. *J. Phys. Chem. C***2008**, *112*, 3175-3178). 이미 합성된 철 나노입자 또는 양자 닷 (quantum dots)을 이용한 다중 나노입자의 실리카 코팅 사례도 보고된 바 있다 (Stjerndahl, M.; Andersson, M.; Hall, H.E.; Pajerowski, D. M.; Meisel, M. W.; Duran, R. S.*Langmuir***2008**, *24*,3532-3536, Vestal, C. R.; Zhang, Z. J. *Nano Lett*. **2003**, *3*, 1739-1743, Yang,Y.;GaoM. *Adv. Mater*. **2005**,*17*,2354-2357).

[0006] 이산화티타늄은 광촉매로 사용되는 대표적인 반도체 물질 중 하나이다. 이산화티타늄은 타 소재들에 비해 상대적으로 가격이 저렴하고, 광촉매로서 내구성과 내마모성이 우수하며 안정성이 뛰어난 무독성 재료이기 때문에 빈번하게 사용된다. 한편, 이산화티타늄과 같은 반도체는 에너지 띠 구조를 갖는다. 그러나, 이산화티타늄과 같이 띠 간격이 큰 반도체는 400 nm 미만의 짧은 파장의 빛만을 흡수하고, 태양에너지의 대부분을 차지하는 가시광선을 흡수하지 못하는 단점이 있다.

[0007] 위와 같은 단점을 보완하기 위해, 최근에는 이산화티타늄에 이종 성분의 재료를 혼성화하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 금과 은 등의 귀금속 나노입자를 혼성화하여 이들 성분이 갖는 표면 플라즈몬 성질의 유도효과에 기대어 단일성분의 이산화티타늄이 갖지 못하는 향상된 성질을 발현하는 데에 최근 관심이 증가하고 있다.

[0009] 한국공개특허공보 제10-2009-77530호는 금염 수용액을 비이온성 계면활성제와 혼합하여 금염 수용액과 비이온성 계면활성제의 농도, 반응시간, 반응온도를 변화시켜 금 나노입자의 모양을 제어하는 금 나노입자 제조방법을 개시한다. 그러나, 이 발명은 외각이 형성되지 않아 안정하지 않으며, 합성물의 모양 또한 삼각형, 사각형, 오각형, 원형 등 다양하고, 크기가 균일하지 않다.

[0010] 또한, 한국공개특허공보 제10-2007-68871호에는 무기계 나노입자가 내포된 메조 세공 실리카 나노입자 및 i) 유기 용매에 분산된 소수성 무기계 나노입자를 계면활성제가 용해된 수용액에 분산시켜서, 계면활성제로 둘러싸인 무기계 나노입자의 수분산액을 제조하는 단계와; 그리고 ii) 상기 제조된 수분산액에 실리카 전구체를 넣어 상기 무기계 나노입자에 메조 세공 실리카로 된 외피층을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 무기계 나노입자가 내포된 메조 세공 실리카 나노입자 제조 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 나노입자는 표면에 세공이 있어 내포된 나노입자가 누출될 가능성이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 다중가지 금 나노입자에 타이타니아 외각을 생성하여 금 나노입자와 타이타니아 나노입자가 갖는 문제를 해결하고 좀 더 안정적이고 기능적인 나노입자를 제공하려는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 넓은 표면적과 많은 결함을 갖는 나노입자는 높은 표면 에너지를 갖기 때문에, 계면활성제를 제거하게 되면 수용액 상에서 부분적으로 응집되어 촉매 활성이 감소한다. 이러한 단점을 완화하기 위하여 Au 표면 상에 이산화규소 (SiO_2) 또는 이산화티타늄 (TiO_2, "타이타니아"와 혼용함) 과 같은 무기산화물 쉘을 합성하여 안정성을 향상시킬 수 있다. 아울러 무기산화물 자체의 기능성을 하이브리드 나노구조체에서 이용할 수 있으며 코어 금속 나노입자의 독특한 성질에 의해 무기산화물의 기능성이 비약적으로 향상될 수 있다.

[0015] 시드 매개법으로 합성된 금 다중가지 나노입자 (Gold multipod nanoparticles; GMN)는 산성, 염기성 그리고 중성 조건에서 안정된 형태를 유지하나, 표면을 보호하여 좀 더 넓고 다양한 분야에서 촉매로써 사용하기 위해 이산화규소 또는 이산화티타늄과 같은 무기산화물을 쉘로 하는 코어-쉘 구조의 입자를 합성하게 되었다. 실리카 나노입자의 경우 표면을 쉽게 기능화할 수 있어 다양한 표면적 성질을 가지는 나노입자로 합성할 수 있으며, 생체에 적합하며 무독성으로 널리 알려져 있으므로 근적외선 영역에서 플라즈몬을 최대로 나타내는 금 나노입자를 좀 더 안전하게 생체에 적용하여 사용할 수 있다.

[0016] 이산화티타늄 (TiO_2)은 광촉매, 태양전지, 센서 등 여러 분야에서 널리 이용되고 있다. 일반적인 이산화티타늄의 결정은 아나타제 (anatase)와 루틸 (rutile) 결정 상태이다. 서로 다른 결정도를 갖는 이산화티타늄은 반응성, 촉매 효율 등 다른 특성을 가지며, 아나타제, 루틸 결정도의 밴드갭은 각각 3.2 eV, 3.0 eV의 값을 나타낸다. 따라서 이산화티타늄만을 이용하였을 때 가시광선 영역에서는 활성이 낮아지게 된다. 반면 전류가 잘 통과하는 금속 입자의 경우 전도대와 가전도대 간의 차이가 없기 때문에 전자가 자유롭게 이동할 수 있다. 따라서 이산화티타늄의 광촉매로써의 효율을 증대시키기 위하여 넓은 영역의 빛 에너지를 흡수하도록 하는 것은 매우 중요하며 이에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중의 한 방법은 표면 플라즈몬 에너지가 높은 Au, Ag, Pt, Pd와 같은 귀금속 나노입자를 이용하는 것이다. 금속 입자 표면에서 발생하는 전자가 이산화티타늄이 흡수하지 못하는 가시광선 또는 더 긴 파장대의 빛 에너지를 흡수하여 이를 이산화티타늄으로 전이하면 밴드갭을 극복하여 광촉매 활성을 보일 수 있다. 구형의 금속 입자를 사용한 경우는 많이 보고되어 있으나, 비등방성의 나노입자를 이용한 경우는 거의 보고되지 않았다. 따라서, 우리 연구 그룹에서 기존에 합성되었던 독특한 광학적 특성을 갖는 GMNs를 이산화티타늄과 함께 이용하여 촉매 활성을 높이고자 연구를 진행하였고, 다중가지를 갖는 금 나노입자 표면에 이산화티타늄을 고르게 코팅한 코어-쉘 나노입자의 합성법에 대하여 설명하고자 한다.

[0018] 본 발명은

[0019] a) 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자를 양이온성 계면활성제 수용액에 현탁하여 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액을 제조하는 단계;

[0020] b) 티타늄 전구체를 가하는 단계; 및

[0021] c) 상기 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액, 염기 촉매 및 티타늄 전구체를 교반하여 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자 합성방법에 관한 것이다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 c) 나노입자 합성단계 이후 d) 상기 합성된 나노입자를 분리 및 세척하는 단계;가 부가되는 것을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 b) 단계의 티타늄 전구체로서 C1~C5의 티타늄 알콕사이드-에틸렌 글리콜 복합체를 사용함을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 티타늄 알콕사이드가 티타늄 부톡사이드임을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 염기 촉매가 NH_4OH임을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.

[0026] 또한, 본 발명은 a) 단계의 양이온성 계면활성제 수용액으로서 올레산 나트륨 수용액을 사용하며, 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액 제조 전 올레산 나트륨 수용액에 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자를

넣어 교반하여 금 나노입자를 표면처리함을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 반응에 가하는 티타늄 전구체의 양을 조절하여 이산화티타늄 쉘의 두께를 조절함을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기 c) 단계에서 용매로서 아세톤을 이용함을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되며, 5~10개의 가지로 이루어지며, 가지 간의 교차점에서 가지 말단 정점까지의 길이가 40~150㎚임을 특징으로 된 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-타이타니아 외각 나노입자에 관한 것이다.

[0030] 또한, 본 발명은 상기 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-타이타니아 외각 나노입자를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따르면, 간단한 방법으로 다중 가지를 지니는 금 나노입자의 표면에 타이타니아 외각이 성장한 나노입자를 형성할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 다중 가지 금 코어와 타이타니아 쉘을 갖는 나노입자는 금과 이산화티타늄의 결합으로 더욱 높은 광촉매 활성을 가지게 되어 친환경 소자 및 오염물 분해 등의 다양한 분야에 유용하게 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 합성된 GMN@TiO_2 NPs의 (a) 주사전자현미경 (SEM) 이미지, (b) 투과전자현미경 (TEM) 이미지이다.

도 2는 이산화티타늄 전구체의 양을 조절하여 합성한 GMN@TiO_2 NPs의 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다. (a) 100 ㎕, (b) 200 ㎕.

도 3은 다양한 용매를 사용하여 합성한 GMN@TiO_2 NPs의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다. (a) 아세톤, (b) 에탄올, (c) 물.

도 4는 반응시 NH_4OH (28%)를 첨가함으로써 pH를 조절하였을 때 GMN@TiO_2 NPs의 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다. (a) 0 ㎕, (b) 50 ㎕, (c) 200 ㎕.

도 5는 반응 시간을 조절하여 합성한 GMN@TiO_2 NPs의 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다. (a) 1시간, (b) 6시간, (c) 12시간, (d) 24시간.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예의 기재에 의하여 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0038] **시약**

[0039] 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 (Cetyltrimethylammonium bromide, $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)3Br$, 이하 "CTAB" 과 혼용함, 99+%, Acros organic), 폴리옥시에틸렌글라이콜 도데실 에테르 (Polyoxyethylene glycol dodecyl ether, $(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$, 이하 "Brij35"와 혼용함, Acros Organics), 염화금산 (Hydrogen tetrachloroauratetrihydrate, $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, 99.9%, Sigma-Aldrich), 질산은 (silver nitrate, $AgNO_3$, 99+%, Sigma-Aldrich), 수소화붕소나트륨 (sodium borohydride, $NaBH_4$, 99.995%, Sigma-Aldrich), 아스코르브산 (L-ascorbic acid, 99%, Sigma-Aldrich), 살리실산 나트륨 (sodium salicylate, NaSal, 99.5%, Sigma-

Aldrich), 3-머캅토-프로필에틸다이메톡시실란 (3-mercapto-propylethyldimethoxysilane, MPTS, $CH_3Si(OCH_3)_2CH_2H_2H_2SH$, 95%, Alfa Aesar), APTES {3-(aminopropyl)triethoxysilane, 98%, Sigma-Aldrich}, 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrolidone, $(C_6H_9NO)_n$, PVP10, 평균분자량 10,000, Sigma-Aldrich), 수산화암모늄 (Ammonium hydroxide, NH_4OH, 28~30 wt%, Sigma-Aldrich), 테트라에틸오쏘실리케이트 (tetraethylorthosilicate, $(Si(OC_2H_5)_4$, TEOS, 98%, Sigma-Aldrich), 시트르산삼나트륨 (trisodium citrate, 99%, Sigma-Aldrich), 올레산 나트륨 (Sodium Oleate, 99+%, Sigma-Aldrich), 염산 (HCl), 질산 (HNO_3), 아세톤 및 에틸알코올은 구입한 대로 사용하였다. 모든 반응 용액은 반응 전에 바로 준비하였다. 모든 유리 기구들은 사용하기 전에 왕수 (염산: 질산 = 3:1 (v/v))로 씻고 3차 증류수로 충분히 헹구었다.

[0041] **다중 가지를 지니는 금 나노입자의 합성**

[0042] 다중 가지를 지니는 금 나노입자 (Gold Multipod Nanoparticles, GMNs)는 시드 매개법을 사용하여 합성한다. 시드매개법으로 GMN을 합성하기 위하여 두 단계의 성장 용액이 필요하다. 첫 번째 성장용액 (A)는 200 mM brij35 수용액 1 mℓ와 100 mM CTAB 수용액 1 mℓ를 혼합한 이중 계면활성제 수용액을 준비하고 50 mM 살리실산 나트륨을 200 ㎕ 첨가한 후 초음파 분쇄기를 이용하여 5분간 고르게 혼합한다. 다음 5 mM $AgNO_3$ 수용액 10 ㎕, 10 mM $HAuCl_4$ 수용액 80 ㎕, 100 mM 아스코르브산 수용액 20㎕을 순차적으로 넣어 준비한다.

[0043] 두 번째 성장용액 (B)는 성장용액 (A)와 동일한 성분으로 구성하며 부피를 10배 증가하여 준비한다. (200 mM brij35 수용액 10 mℓ, 100 mM CTAB 수용액 10 mℓ, 50 mM 살리실산 나트륨 2 mℓ, 5 mM $AgNO_3$ 수용액 100 ㎕, 10 mM $HAuCl_4$ 수용액 800 ㎕, 100 mM 아스코르브산 수용액 200 ㎕). 준비한 성장용액 (A)에 앞서 합성한 금 나노시드 용액 100 ㎕를 첨가한 후 빠르게 흔들어 섞어주고, 이 혼합물에서 100 ㎕를 취하여 성장용액 (B)에 첨가한 후 고르게 섞어준 다음 6~7시간 동안 실온에서 보관한다. 반응용액의 색은 반응 중 옅은 노란색에서 투명한 색으로 변하고, 반응이 완료되면 짙은 남색으로 변한다.

[0044] 반응이 완료된 GMNs는 1 mℓ 단위로 10분간 6000 rpm으로 원심분리하여 상층액을 제거한 후, 용매를 3차 증류수로 교체하고 초음파 분쇄기를 이용하여 세척하며 같은 과정을 세 번 반복하여 남아 있는 계면활성제를 제거한 다음 시드로 사용한다.

[0046] **다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자 합성**

[0047] 시드매개법을 이용하여 금 나노입자를 합성하기 위해 필요한 금 나노시드의 합성과, 이를 통해 합성된 GMNs의 합성법은 앞에서 설명한 것과 동일하게 제조하여 사용하였다.

[0048] 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-이산화티타늄 외각 나노입자(이하 "GMN@TiO_2 NPs"와 혼용함)는 합성한 GMN의 표면을 올레산 나트륨 (0.10 M)을 이용해 표면을 개질시킨 후 사용하였다. GMNs 3.448 mM (성장 용액에서 10 mℓ를 취하여 사용)의 상층액을 제거한 후, 제조한 올레산 나트륨 수용액 (0.10 M)을 10mℓ 넣어준 후 12시간 이상 교반한다. 반응이 끝난 후 원심분리하여 (6000 rpm, 10분) 입자를 모아준 후, 10 mℓ의 아세톤에 재분산한다.

[0049] 위의 용액에 이산화티타늄 용액 (에틸렌 글리콜 19.5 mℓ와 TBOT (Tetrabutylorthotitanate) 0.5 mℓ를 혼합한 (2.5 %v/v)) 용액을 제조하여 사용함)을 10 ㎕ 첨가하고, 30분간 교반한다. 30분 후에 다시 이산화티타늄 용액 90 ㎕를 첨가하여 1시간 이상 반응한다. 합성된 GMN@TiO_2 NPs는 아세톤을 이용하여 한 번, 에탄올을 이용하여 두 번 세척하고 특성분석을 위하여 1 mℓ 증류수에 재분산한다.

[0051] **특성 분석**

[0052] 나노 입자는 Hitachi S-4800 주사현미경 (scanning electron microscopy; SEM)과 JEOL JEM-2010 Luminography (Fuji FDL-5000) Ultramicrotome (CRX) 투과전자현미경 (transmission electron microscopy; TEM)을 이용해 촬영하였다. 고해상도 투과 전자 현미경 (High-resolution transmission electron microscopy; HRTEM) 분석과 에

너지 분산형 X-ray (EDX)와 선택적 전자회절 (selected-area electron diffraction; SAED) 패턴 분석은 JEOL JEM-2100F 투과전자현미경을 이용하여 측정하였다. TEM을 위한 시료준비는 10분 동안 6000rpm으로 원심분리를 두 번 하고 3차 증류수 100mL에 재분산하여, TEM 그리드 (Ted Pella, Inc. Formvar/Carbon 400 mesh, copper coated)위에 수용액 10mL를 고정하였다. 용액의 pH는 Orion 420 A+ pH meter를 사용하여 측정하였다.

[0054] GMN@TiO_2 NPs는 티타늄 부톡사이드-에틸렌 글리콜 복합체 (TBOT-EG)를 전구체로 이용하여 합성하였다. 에틸렌 글리콜과 티타늄 알콕사이드 혼합물은 킬레이트 화합물을 형성함으로써 티타늄 전구체보다 안정한 형태를 갖는다. 또한, 복합체를 이루어 반응 용액 상에서 훨씬 더 형태를 조절하기 쉽다는 장점을 가지고 있다.

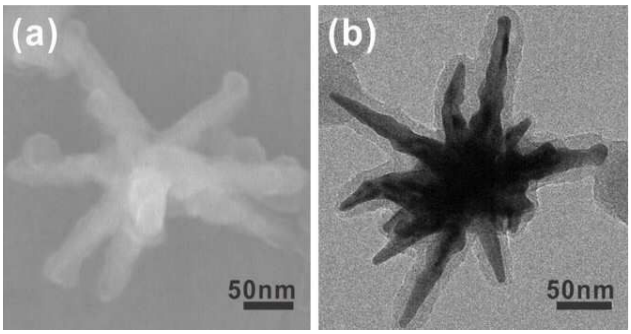
[0055] 도 1은 합성된 GMN@TiO_2 NPs의 주사 전자 현미경 (SEM), 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지이다. GMNs 합성 후 표면에 남아있는 계면활성제를 완전히 제거하기 위하여 올레산나트륨 수용액 (0.01 M)을 이용하여 표면처리를 한 후 실험을 진행하였다. 다른 모든 실험 조건을 동일하게 유지하고 TBOT-EG 전구체의 양을 조절하였을 때, TiO_2 쉘이 두꺼워지지 않고 전체적으로 응집되어 형성되는 것을 확인할 수 있었다 (도 2). 안정된 형태의 전구체를 사용하여도 금 나노입자의 표면에서만 이산화티타늄이 형성되는 것은 어렵다는 것을 알 수 있었다. 또한 용매로 사용되는 아세톤은 균일한 형태의 이산화티타늄을 형성하는데 촉매로써 사용되는데, GMN@TiO_2 NPs의 합성 시스템에서 아세톤의 영향을 알아보기 위하여 여러 가지 용매를 사용하여 실험을 진행하였다. 아세톤을 사용한 그림. 3(a)을 제외하고 에탄올, 물을 이용한 경우에는 TiO_2 쉘이 합성되지 않았다 (도 3(b)-(c)).

[0056] 도 4는 금속 산화물의 졸-겔 합성법에서 일반적으로 사용되는 염기 촉매 (NH_4OH)를 첨가한 결과이며, GMN@TiO_2 NPs 형성시 아세톤 외의 다른 촉매를 첨가하여도 형태적인 변화가 없다는 것을 알 수 있었다. 또한, 반응 시간을 조절하여도 GMN@TiO_2 NPs의 형태적인 변화는 없었다 (도 5).

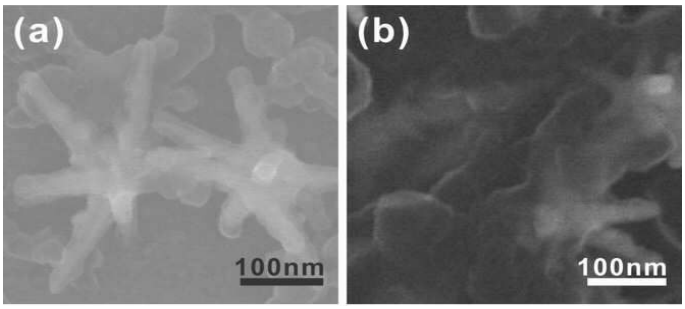
[0058] GMN@TiO_2 NPs는 티타늄 부톡사이드-에틸렌 글리콜 복합체 (TBOT-EG)를 전구체로 이용하여 합성하였다. TBOT-EG 복합체는 티타늄 전구체보다 안정한 형태를 띠어 금 나노입자 표면에서 균일한 형태의 TiO_2 쉘을 합성할 수 있었다. 전구체의 양, 반응 시간, 염기 촉매의 첨가와 같은 다양한 실험 조건에서 이산화티타늄 쉘의 두께를 조절할 수 없었지만 용매로써 아세톤을 사용할 때 이산화티타늄 쉘이 형성되어 이를 통하여 아세톤이 금 나노입자의 표면에서 이산화티타늄 쉘의 형성을 촉진하는 촉매로써 사용됨을 알 수 있었다.

도면

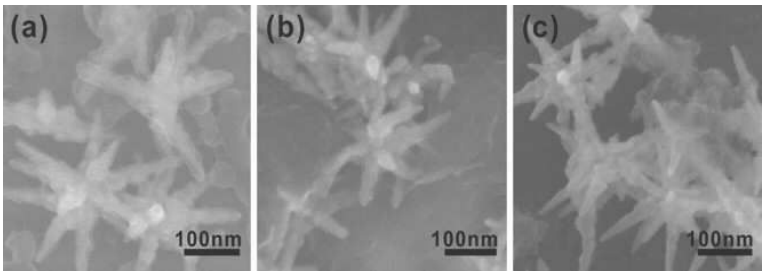
도면1



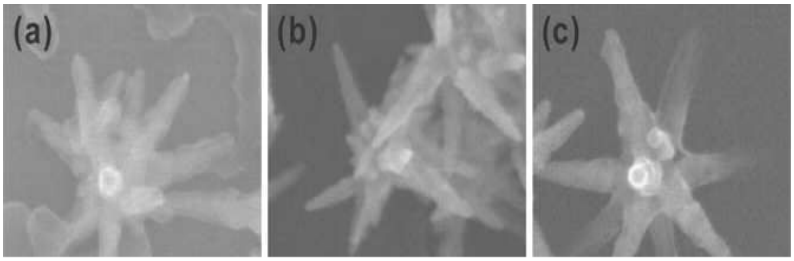
도면2



도면3



도면4



도면5

