

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0054899 (43) 공개일자 2014년05월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01) B22F 9/24 (2006.01)		(71) 출원인 한림대학교 산학협력단 강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(21) 출원번호	10-2012-0120958	(72) 발명자
(22) 출원일자	2012년10월30일	유효종 강원도 춘천시 공지로317번길 11, 105동 1105호 (효자동, 내안애양우아파트)
심사청구일자	2012년10월30일	장민훈 강원 춘천시 한림대학길 1, 자연과학대학 화학과 1355호 성호관 (옥천동, 한림대학교)
		(74) 대리인 강성혜

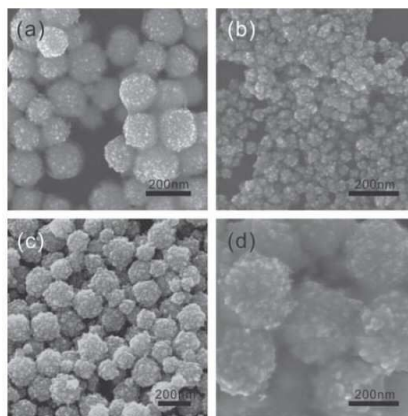
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **표면적이 넓은 귀금속 나노입자 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 모서리가 많고 표면적인 넓은 라즈베리 유사 귀금속 나노입자 (raspberry-like gold nanoparticles; Au RLNPs)을 빠르고 간단하게 단일 스텝으로 고수율로 용액상에서 합성하는 방법에 관한 것이다. 귀금속 나노입자는 다른 환원제 또는 유기물질을 가하지 않고 염기 조건에서 비이온성 Brij 계면활성제로 간단히 매개되는 HAuCl₄의 환원을 통하여 합성되었다. 합성된 나노입자는 표면적이 넓고 염기 또는 중성 조건 하에서 안정적이었다. 이와 같은 나노입자는 다양한 분야에서 유용하게 적용될 수 있다. 독특하고, 아주 적색으로 이동하는 귀금속 나노입자의 표면 플라스몬 공명은 거칠고 라즈베리와 같은 Au RLNPs의 표면에서 유래하였다. 귀금속 나노입자의 크기는 NaOH와 HAuCl₄의 양을 변화시킴으로써 제어할 수 있었다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0008968

부처명 교육과학기술부

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 용액상에서 비등방성 나노구조체와 고휘광의 금속성 나노점의 합성과 응용

기 여 율 1/1

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2011.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

염기성 수용액 내에서 비이온성 계면활성제와 귀금속 이온 수용액을 가하고 혼합하여 모서리가 많고 표면이 거친 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제는 폴리에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 트리톤 X-100 및 노닐페닐 펜타에틸렌 글라이콜 중 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는, 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 귀금속 이온은 금 이온, 백금 이온 또는 은 이온임을 특징으로 하는, 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

반응시키는 염기와 귀금속 이온의 양을 변화시킴으로써 입자의 크기를 조절하는 것을 특징으로 하는, 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 염기성 수용액은 pH > 10 이상의 강염기성임 수용액임을 특징으로 하는, 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제조하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되며,

모서리가 많고, 표면이 거칠고, 표면적이 넓으며, 염기성 및 중성 조건에서 안정적인 라즈베리 유사 귀금속 나노입자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 나노입자는 입경 10~1,000 nm임을 특징으로 하는, 라즈베리 유사 귀금속 나노입자.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 모서리가 많고 표면적인 넓은 라즈베리 유사 귀금속 나노입자 (raspberry-like gold nanoparticles; Au RLNPs)을 빠르고 간단하게 단일 스텝으로 고수율로 용액상에서 합성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 제어된 크기와 형상을 갖는 귀금속 나노입자 합성에 대한 관심은 계속 증대되고 있는데, 이러한 나노입자는 특이하고 구조적 특징에 매우 의존적이어서 응용 가능성이 높기 때문이다 (M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 34, 257 (2001), R. Ferrando et al., *Chem. Rev.* 108, 845 (2008), C. J. Murphy et al., *J. Phys. Chem. B* 109, 13857 (2005), Y. Xia et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 60 (2009)). 구형 귀금속 나노입자의 크기 제어는 생물학적 탐지 (N. L. Rosi and C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* 105, 1547 (2005), D. Gerion et al., *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7070 (2002)) 및 촉매 (N. R. Jana et al., *J. Phys. Chem. B* 103, 115 (1999), N. R. Jana and T. Pal, *Langmuir* 15, 3458 (1999))와 같은 다양한 응용에 있어서 핵심 사항이 되어 왔다. 비등방성 형태를 갖는 유용한 귀금속 나노입자 제조는 독특한 구조의 확실한 제조 방법 개발 및 물리적 및 화학적 행태에 미치는 형상의 영향에 대한 확실한 평가에 의존적이다 (Y. Xiong and Y. Xia, *Adv. Mater.* 19, 3385 (2007), S. E. Habas et al., *Nat. Mater.* 6, 692 (2007)).
- [0003] 금 나노입자는 가시광선 및 적외선에 가까운 스펙트럼까지 미치는 복잡한 광학적 특성을 갖는다. 이것은 일반적으로 독성이 낮고, 표면은 쉽게 작용기화 (functionalization)할 수 있다 (S. Eustis and M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* 35, 209 (2006)). 이러한 특징으로 인해 금 나노입자는 기초연구 및 기술응용 분야에 모두 적합하다 (M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 34, 257 (2001), R. Ferrando et al., *Chem. Rev.* 108, 845 (2008), C. J. Murphy et al., *J. Phys. Chem. B* 109, 13857 (2005), Y. Xia et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 60 (2009), P. K. Jain et al., *Acc. Chem. Res.* 41, 1578 (2008), M. Hu et al., *Chem. Soc. Rev.* 35, 1084 (2006)). 막대형 (B. D. Busbee et al., *Adv. Mater.* 15, 414 (2003), B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* 15, 1957 (2003)), 섬유형 (H. Yoo et al., *Chem. Comm.* 46, 6813 (2010)), 중공형 구조 (S. E. Skrabalak et al., *Acc. Chem. Res.* 41, 1587 (2008), H. Yoo et al., *Adv. Mater.* 23, 4431 (2011)), 디스크형 (J. E. Millstone et al., *Small* 5, 646 (2009)) 및 다중층 플레이트 (M. H. Jang et al., *J. Mater. Chem.* 21, 17606 (2011))를 비롯하여 다양한 형태와 크기를 갖는 금 나노입자는 물리학적 및 화학적 접근법을 통해 용액 내에서 합성되어 왔다. 최근 모서리와 꼭지점이 많은 멀티 브랜치 금 나노입자가 많은 관심을 끌고 있는데, 이것은 독특한 광학적 특성과 넓은 표면적 때문이다 (G. H. Jeong et al., *J. Coll. Int. Sci.* 329, 97 (2009), L. Lu et al., *Langmuir* 24, 1058 (2008), B. K. Jena and C. R. Raj, *Langmuir* 23, 4064 (2007), O. M. Bakr et al., *Chem. Mater.* 18, 3297 (2006), X. Zou et al., *Nanotechnology* 17, 4758 (2006), C.-H. Kuo and M. H. Huang, *Langmuir* 21, 2012 (2005), C. L. Nehl, H. Liao, and J. H. Hafner, *Nano Lett.* 6, 683 (2006), E. Hao et al., *Nano Lett.* 4, 327 (2004), P. S. Kumar et al., *Nanotechnology* 19, 015606 (2008), H.-Y. Wu, M. Liu, and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. B* 110, 19291(2006), S. Chen et al., *J. Am. Chem. Soc.* 125, 16186 (2003), Y. Xiao et al., *Langmuir* 21, 5659 (2005), S. Guo et al., *Cryst. Growth Des.* 8, 3581 (2008), Z. Li, V. Ravaine et al., *Adv. Funct. Mat.* 17, 618 (2007), L. Wang and Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 9152 (2009), J. Xie et al., *Chem. Mater.* 19, 2823 (2007)).
- [0004] 이와 같은 독특한 금 나노입자의 용액상 합성을 지시하기 위해, 시드이용 합성법 (seeding-)과 시드 무이용 합성법 (seedless syntheses), 그리고 환원제 또는 형상지시제가 이용되고 있다. 그러한 금 나노입자가 합성되고 있지만, 멀티 브랜치 형상의 금 나노입자 합성방법을 제어하는 것과 단순한 방법으로 크기를 제어하는 것은 여전히 과제로 남아 있다. 특히 이러한 구조체를 합성하기 어려운 주된 이유는 금속은 일반적으로 핵 형성 및 성장 중 균질하게 결정화 되어 대칭 결정화 되기 때문이다 (Y. Xia et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 60 (2009), X. W. Lou et al., *Chem. Mater.* 18, 3921 (2006), M. Yamamoto et al., *Chem. Mater.* 17, 5391 (2005), X. W. Teng and H. Yang, *Nano Lett.* 5, 885 (2005)). 멀티 브랜치 금속 나노입자를 제조하기 위해 양친매성 폴리머 또는 계면활성제가 형태지시 제제로 이용될 수 있다. 예컨대, Wang 등은 초산나트륨을 가한 아nil린 및 트리톤 X-100 에멀전에서 4℃로 24시간 이상 반응하여 라즈베리와 유사한 금 구체(Gold spheres)를 합성하였다 (S. Guo et al., *Cryst. Growth Des.* 8, 3581 (2008)). Yamaguchi 등은 pluronic F127 블록 코폴리머를

이용하여 모서리와 코너 원자가 많은 수지상 백금 나노입자를 합성했다고 발표했다 (L. Wang and Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 9152 (2009)). 그러나, 다른 환원제 또는 유기분자 없이도 단순히 계면활성제에 의해 매개되는 크기 제어 멀티 브랜치 금 나노입자의 손쉬운 합성법은 보고된 사례가 매우 드물다 (J. Xie et al., *Chem. Mater.* 19, 2823 (2007)).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 간단한 공정으로 표면적이 넓고 크기가 제어되는 귀금속 나노입자 제조방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은 빠르고, 단순하고, 한 단계로, 고수율로 모서리가 많고 표면적이 매우 넓은 라즈베리 유사 금 나노입자 (raspberry-like gold nanoparticles; Au RLNPs)를 용액상에서 합성하였다. 라즈베리 유사 금 나노입자 합성을 위해 Au^{+3} 전구체 및 상업적으로 구입 가능한 양친매성 비이온성 계면활성제 Brij35를 강염기성 수용액 내에서 반응시켰다. 라즈베리 유사 금 나노입자의 pH 의존적 형태 및 광학특성 또한 시험하였다. 라즈베리 유사 금 나노입자의 크기는 NaOH와 $HAuCl_4$ 의 양을 변화시킴으로써 용이하게 제어할 수 있었다.

[0007] 본 발명은 염기성 수용액 내에서 비이온성 계면활성제와 귀금속 이온 수용액을 가하고 혼합하여 모서리가 많고 표면이 거친 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 비이온성 계면활성제가 폴리에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 트리톤 X-100 및 노닐페닐 펜타에틸렌 글라이콜 중 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는, 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 귀금속 이온이 금 이온, 백금 이온 또는 은 이온임을 특징으로 하는, 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 반응시키는 염기와 귀금속 이온의 양을 변화시킴으로써 입자의 크기를 조절하는 것을 특징으로 하는, 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 염기성 수용액이 pH > 10 이상의 강염기성임을 특징으로 하는, 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다. pH > 10 이상인 경우 좀더 빠른 시간 내에 라즈베리 유사 귀금속 나노입자가 생성될 수 있다.

[0012] 뿐만 아니라, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조되며, 모서리가 많고, 표면이 거칠고, 표면적이 넓으며, 염기성 및 중성 조건에서 안정적인 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 나노입자의 입경 10~1,000 nm임을 특징으로 하는, 라즈베리 유사 귀금속 나노입자를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 귀금속 나노입자 제조방법은 단일 공정만으로도 간단히 표면적이 넓은 귀금속 나노입자를 제조할 수 있었다.

[0015] 또한, 본 발명의 방법으로 제조된 귀금속 나노입자는 염기성 및 중성 조건에서 안정적이어서 다양한 분야에 응용 가능하다.

[0016] 또한, 본 발명의 방법은 염기와 귀금속 이온의 양을 조절함으로써 나노입자의 크기를 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 1ml Brij35 수용액 (19.3 wt%), 100 μ l의 100 mM NaOH 수용액, 그리고 50 μ l의 10 mM HAuCl₄ 수용액을 실온에서 혼합하여 제조된 라즈베리 유사 금 나노입자이다. (a)는 본 발명의 라즈베리 유사 금 나노입자 SEM 형미경 사진, 그리고 (b)는 TEM 사진이고, (c)는 이 입자의 입경 분포로서, 평균 입경은 67 $\pm$ 12 nm이다. (d)는 반응물 혼합 후 20분 (실선) 및 8시간 경과 후 (점선) 라즈베리 유사 금 나노입자의 UV-가시광선 스펙트럼이다.

도 2는 pH가 낮아질 때 라즈베리 유사 금 나노입자의 변화를 나타낸다. (a)는 Brij35 계면활성제를 넣은 금 나노입자 수용액에 HCl을 넣고 즉시 기록한 UV-가시광선 스펙트럼이다. 용액 pH는 (b) pH = 10.62, (c) pH = 6.59, (d) pH = 4.05, (e) pH = 3.22이다. 최대 표면 플라즈몬 공명 띠는 pH가 낮아질수록 점차 청색 쪽으로 이동하였다. 각 pH에서 금 나노입자의 SEM 사진을 아래 나타내었다.

도 3은 20 μ l (a) 및 200 μ l (b)의 100 mM NaOH 수용액 (1 ml Brij35 수용액 (200 mM), 및 50 μ l의 10 mM HAuCl₄ 수용액; 1 mM의 Brij35 수용액 (200 mM) 및 50 μ l 100 mM NaOH를 함유한 10 mM HAuCl₄ 수용액 100 μ l (c) 및 200 μ l (d)의 혼합액에서 실온 하에 합성한 Au RLNP's의 SEM 사진이다. 모든 반응은 반응물을 혼합한 다음 30분 경과 후에 중지했다. 평균 입경: (a) 120 nm, (b) 45 nm, (c) 142 nm, (d) 314 nm.

도 4는 라즈베리 유사 금 나노입자의 합성과정의 변화를 나타낸다. (a) 반응 혼합물의 색깔의 변화를 보여 주는 것으로서 모든 반응물을 섞은 바로 후에는 약한 황색을 보이지만 (왼쪽) 섞은 후 약 5분이 지난 후에는 청색을 보인다 (오른쪽). (b)는 반응 시간에 따른 UV-가시광선 스펙트럼의 변화이며 NaOH를 넣어 주기 전 19.3 wt%의 Brij35 용액과 HAuCl₄ 수용액을 섞어준 후의 스펙트럼 (적색선) 과 NaOH를 포함한 모든 시약을 섞어주고 약 1분 후 (흑색선)와 5분 후에 관측한 스펙트럼 (청색선)이다.

도 5는 라즈베리 유사 금 나노입자 용액에 HCl을 첨가해 준 후의 청색에서 보라색으로의 용액의 색깔 변화를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 아래 실시예의 기재에만 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0019] 요약

[0020] 폴리에틸렌 글라이콜 도데실 에테르 ((C₂H₄O)₂₃Cl₂H₂₅OH, Brij35, Acros Organics), HAuCl₄·3H₂O (hydrogen tetrachloroaurate trihydrate, 99.9%, Sigma-Aldrich), NaOH(97%, Sigma-Aldrich)는 입수한 대로 이용하였다. 모든 스톡 용액은 각 반응 전 제조하여 사용하였다. 모든 유리용기는 사용 전 왕수로 세척하고 초순수로 충분히 행군 후 사용하였다.

[0021] 실시예 1: 라즈베리 유사 금 나노입자 합성

[0022] Brij35 수용액 (1 ml; 19.3 wt%)을 NaOH 수용액 (100 μ l; 100 mM)과 30초간 흔들어 혼합하였다. HAuCl₄ 수용액 (50 μ l; 10 mM)을 가하고, 반응 혼합물은 1분간 과격하게 흔들었다. 연한 황색 반응 혼합물은 실온에서 5분 내에 청색으로 변했다. 반응 혼합물은 20분 이상 충분히 반응시킨 후 5분간 13,500rpm으로 원심분리하여 정제하였고, 초순수에 세 번 재분산하고 촬영하였다. 반응배지의 pH는 HCl (0.1 M)을 약간씩 가하여 조절하였다.

[0023] 실시예 2: 특성 규명

[0024] 얻어진 나노입자는 Hitachi S-4800 SEM 현미경 및 JEOL JEM-2010 Luminography (Fuji FDL-5000) Ultramicrotome (CRX) TEM 현미경으로 촬영하였다. TEM 분석용 시료는 나노입자 혼합물을 13,500rpm으로 5분씩

두 번 원심분리하여 농축하여 제조하였다. 그런 후 입자는 100 μl 의 초순수에 재현탁하였고 Formvar로 코팅된 Cu 격자 상에 10 μl 의 용액을 고정시켰다. 흡광 스펙트럼은 UV spectra Spectrophotometer (UVICON XS)로 기록하였다. 용액의 pH는 Orion 420 A⁺ pH meter로 측정하였다.

[0025] 결과

[0026] 본 발명자들은 수용성 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르 ((C₂H₄O)₂₃C₁₂H₂₅OH, Brij35)와 NaOH를 이용하여 Au³⁺ 이온 (HAuCl₄)을 환원시킴으로써 라즈베리 유사 금 나노입자 (raspberry-like gold nanoparticles; Au RLNPs)를 합성하였다. 옥시에틸렌 기의 반복 단위 (-CH₂-CH₂-O-)와 특히 Brij 계면활성제 내의 수산화기는 금속 이온을 환원시키는 효과적인 환원제가 될 수 있다 (H. Yoo et al., *Adv. Mater.* 23, 4431 (2011), M. H. Jang et al., *J. Mater. Chem.* 21, 17606 (2011), H. Liang et al., *J. Phys. Chem. C* 114, 7427, W. Li, Y. Guo, and P. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 114, 6413. (2010)). Au RLNPs가 성장하는 동안, 반응 용액의 색은 연노랑에서 청색으로 변하였다. 합성된 금 나노입자의 크기와 형상은 SEM (도 1 (a))과 TEM (도 1 (b))를 통해 파악하였고, 이 사진들을 보면 대부분의 금 나노입자가 거친 표면과 많은 모서리를 가지고 있어 라즈베리와 유사한 형태를 나타내었다. 예컨대 마면 (facet)을 가진 구체 (spheres)와 같은 다른 나노구조는 관찰되지 않았는데, 이는 라즈베리 유사 금 나노입자의 높은 수율을 나타낸다. 본 발명의 금 나노입자들은 크기 분포가 좁았고, 평균입경이 67±12 nm였다 (150 개의 Au RLNPs를 무작위로 선택하여 측정함. 도 1 (c)). Au RLNPs 생성 후 UV-가시광선 분광기로 분석하였다. 처음에 반응 혼합물은 약 310 nm 근처의 띠를 나타내었는데, 이는 주로 수용성 Brij 계면활성제 용액에서 Au⁺⁺⁺ 복합체가 존재하기 때문이다. 5분 내에 이 피크는 사라지고 새로운 띠가 생성되었다 (도 4). 도 1 (d)의 실선은 모든 반응물을 혼합하고 20분 후에 기록한 Au RLNPs의 표면 플라스몬 공명 (surface plasmon resonance; SPR)을 나타낸다. 최대 피크는 650 nm였고, 앞서 보고된 구형 금 나노입자와 비교할 때 매우 적색-이동된 값이었다. 입경이 50 nm보다 작은 구형 금 나노입자는 보통 510 ~ 535 nm에서 최대 표면 플라스몬 공명 띠를 나타내고, 좀더 큰 구형 금 나노입자 (예컨대 입경 99 nm)는 575 nm에서 최대 표면 플라스몬 공명 띠가 나타난다 (S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 103, 8410 (1999)). 비등방성 금 나노입자 (예컨대 나노로드)의 표면 플라스몬 공명은 나노입자의 형태에 따라 심하게 좌우된다 (S. Link et al., *J. Phys. Chem. B* 103, 3073 (1999)). 구형 금 나노입자의 SPR과 비교하여 멀티 브랜치 금 나노입자의 SPR이 적색-이동된 것이 보고된바 있는데, 이는 주로 금 나노입자상의 많은 모서리와 꼭지점의 효과인 것으로 보인다 (G. H. Jeong et al., *J. Coll. Int. Sci.* 329, 97 (2009), L. Lu et al., *Langmuir* 24, 1058 (2008), B. K. Jena and C. R. Raj, *Langmuir* 23, 4064 (2007), O. M. Bakr et al., *Chem. Mater.* 18, 3297 (2006), X. Zou et al., *Nanotechnology* 17, 4758 (2006), C.-H. Kuo and M. H. Huang, *Langmuir* 21, 2012 (2005), C. L. Nehl, H. Liao, and J. H. Hafner, *Nano Lett.* 6, 683 (2006), E. Hao et al., *Nano Lett.* 4, 327 (2004), P. S. Kumar et al., *Nanotechnology* 19, 015606 (2008)). 강하게 적색-이동한 Au RLNPs의 SPR은 나노입자가 비구형 형태와 거친 표면을 갖고 있음을 확인시켜 준다.

[0027] 반응 개시 후 8일째 기록한 본 발명의 Au RLNPs의 UV-가시광선 스펙트럼은 최대파장과 흡광에서 거의 변화가 없음을 보여준다 (도 1 (d)의 점선). 이러한 결과는 시간이 경과해도 반응 혼합물 내에서 결정적인 구조적 변화가 없음을 의미한다. 현미경 관찰을 통해서도 이와 같은 사실을 확인하였는데, 합성된 라즈베리 유사 금 나노입자는 염기 조건 (반응 혼합물의 pH는 11 이상으로 유지되었음)에서 한 달 이상 원래의 구조를 안정적으로 유지하였다. 반응 혼합물에서 Brij 계면활성제를 제거한 후 입자들은 염기 조건 또는 중성 조건에서 안정적으로 유지되었다. 주어진 반응조건에서 Au RLNPs의 높은 안정성은 이 입자가 다양한 분야에 적용될 수 있음을 의미한다. 그러나, 산성 조건에서는 Au RLNPs의 구조가 빠르게 변했다. 산성 조건에서의 불안정성은 HCl을 가한지 몇 초만에 용액 색상이 청색에서 보라색으로 변하는 것을 보아 쉽게 파악할 수 있었다 (도 5). 입자의 SPR과 구조는 pH가 낮아짐에 따라 변했다 (도 2). 많이 적색-이동한 최대 피크 (~650 nm)는 pH >11 (Au RLNPs)에서 관찰되었고, pH가 낮아지면 점차 청색-이동하다가, 최종적으로 구형 금 나노입자에 전형적인 ~530 nm에 이르렀다 (도 2 (a)). 입자의 SEM 사진은 pH가 낮아짐에 따라 거칠고 라즈베리와 같은 형태가 유사구형 나노구조로 붕괴됨을 보여준다 (도 2 (b)~(e)). 이러한 구조적 변화는 Brij 계면활성제의 존재와 관계 없이 산성 조건 하에서 관찰되었다.

[0028] 라즈베리와 같은 형태에서 유사구형 형태로의 나노입자의 형태학적 변화는 주로 높은 표면/부피 비에 기인하는 불안정한 표면의 성질때문이었다. Au RLNPs는 강한 염기성 Brij 계면활성제 수용액에서 쉽게 형성되는 동력학적

으로 제어된 산물인 것으로 보인다. Brij 계면활성제 수용액 내에서도 산성 조건에서는 Au RLNP를 합성할 수 없다는 점이 이를 뒷받침한다. 반응 조건의 변화는 동력학적으로는 선호하지만 열역학적으로는 불안정한 Au RLNP가 열역학적으로 좀더 안정적인 유사구형 구조를 선택하도록 한 것이다 (H.-Y. Wu, M. Liu, and M. H. Huang, *J. Phys. Chem. B* 110, 19291 (2006)). 이 구조적 전환은 비가역적이다. 유사구형 나노입자는 pH를 높 이더라도 Au RLNP로 재생되지 않았다.

[0029]

Au RLNP의 크기는 반응 혼합물에서 NaOH와 HAuCl₄의 양을 변화시킴으로써 제어할 수 있다. 입경 45 nm보다 작은 Au RLNP는 20 μ l (pH 10.68)보다는 200 μ l NaOH (pH 12.15)가 함유된 반응 혼합액에서 생성되었는데, 제조된 Au RLNP는 30분 동안 반응한 후 정제하였다 (도 3 (a)와 (b)). 이러한 결과는 NaOH의 양이 Au RLNP의 크기에 중요한 영향을 미침을 말해준다. 크기 제어는 사용된 HAuCl₄의 양에 의해서도 영향을 받는다. 다른 반응조건의 변화가 없는 상태에서 100 μ l 또는 200 μ l의 10 mM HAuCl₄ 수용액은 50 μ l의 10 mM HAuCl₄ 수용액으로 합성한 것 (도 1)에 비해 훨씬 큰 Au RLNP를 제조할 수 있었다 (각각 평균 입경 142 nm 및 314 nm, 도 3 (c)와 (d)).

[0030]

비등방성 금속 나노구조를 형성하기 위해서는 대칭 결정화를 방지해야 한다 (Y. Xia et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 60 (2009), X. W. Lou et al., *Chem. Mater.* 18, 3921 (2006), M. Yamamoto et al., *Chem. Mater.* 17, 5391 (2005), X. W. Teng and H. Yang, *Nano Lett.* 5, 885 (2005)). 이것은 특정 금속 표면에 차별적으로 작용하여 이후의 결정화를 지시하는 구조지시제 (structure-directing agents)를 이용하여 얻을 수 있다. 폴리머 계면활성제는 연성 주형 또는 구조지시제로서 다양한 형태의 비등방성 나노결정을 제조하는데 이용되어 왔다 (K. L. Kelly et al., *J. Phys. Chem. B* 107, 668 (2003), B. A. Rozenberg and R. Tenne, *Prog. Polym. Sci.* 33, 40 (2008), S.-H. Yu and H. Colfen, *J. Mater. Chem.* 14, 2124 (2004), T. Liu et al., *Prog. Polym. Sci.* 28, 5 (2003), J. W. Mullin, *Crystallisation*, 4th edn., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK (2001), R. Munoz-Espi et al., *Chem. Mater.* 20, 7301 (2008), S.-H. Yu et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 4, 291 (2004)). 입체 농도 이상에서 비이온성 계면활성제가 수용액 내에서 미셀 및/또는 액정 상을 형성하며, 이 구조들은 다공성 재료 및 표면적이 넓은 분말과 같은 재료를 생성하는데 연성 주형으로 이용될 수 있다는 것도 알려져 있다 (G. S. Attard et al., *Science* 278, 838 (1997), G. S. Attard et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36, 1315 (1997)). 특히, 양친매성 블록 코폴리머를 이용한 멀티 브랜치 금속 나노구조 생성에 있어서 침전된 금속 시드 표면 상 폴리머 소수성기의 바람직한 흡착과 폴리머의 독특한 구조는 중요한 역할을 한다 (L. Wang and Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 9152 (2009)). 본 발명에서 비교적 높은 농도 (19.3 wt%)의 양친매성 음이온 Brij35 계면활성제는 입자의 성장에 영향을 주어 표면이 거칠고 모서리가 많은 라즈베리 형상의 구조를 만드는 것으로 보인다. 그러나, 비교적 많은 양의 NaOH를 가함으로써 생성되는 강염기 반응조건이 Au RLNP 형성에 결정적이라는 점도 주목할 만하다. Au RLNP는 강염기 조건 하에서 Brij 계면활성제에 의해 쉽게 환원되는 역학적으로 제어된 산물인 것으로 보인다. 비균질하게 결정화된 금 나노입자의 예와 같이, Au RLNP는 높은 pH (>11)에서 역학적으로 제어된 과정을 통하여 성공적으로 합성되었다. 이 나노입자는 Brij 계면활성제 존재와 관계 없이 염기 조건에서 구조적으로 안정하지만, 산성 조건에서는 열역학적으로 안정적이지 않고 좀더 안정적인 구형 형태로 변화하려는 것으로 추정된다. 다른 주형제, 환원제 및 형태지시제 없이 계면활성제 사용과 pH 제어가 멀티 브랜치 나노입자를 갖는 나노입자 성장에 중요한 요소가 되는 본 발명의 합성방법은 독특한 합성방법이다.

[0031]

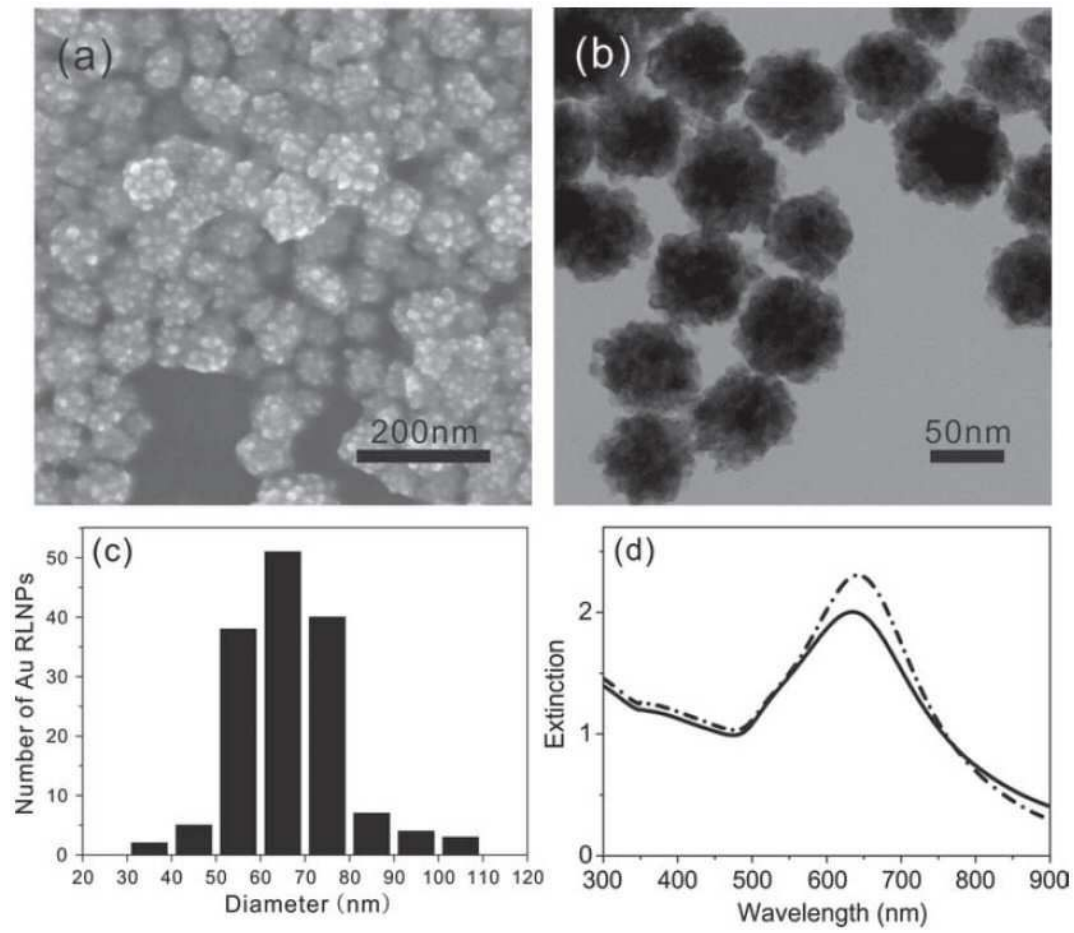
결론

[0032]

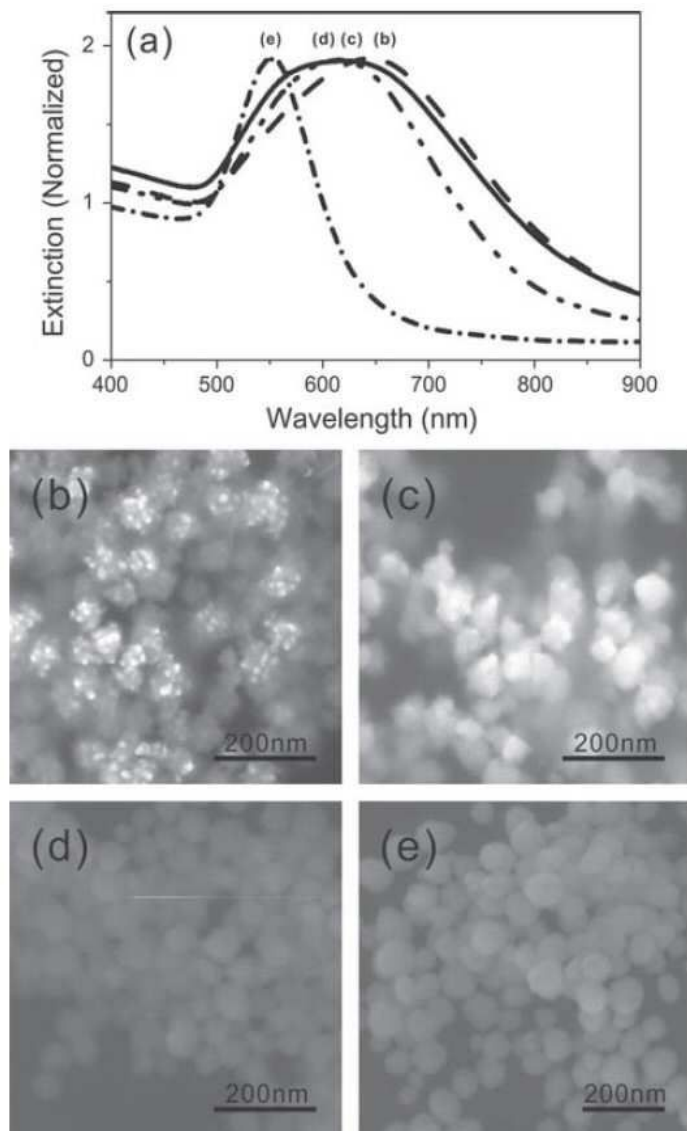
안정적인 라즈베리 유사 금 나노입자 (raspberry-like gold nanoparticles; Au RLNP) 고수율 제조는 강염기 조건에서 비이온성 Brij 계면활성제를 이용하는 것으로 입증되었다. 독특하고, 아주 적색으로 이동하는 Au RLNP의 표면 플라즈몬 공명은 거칠고 라즈베리와 같은 Au RLNP의 표면에서 유래하였다. Au RLNP의 크기는 NaOH와 HAuCl₄의 양을 변화시킴으로써 제어할 수 있다. 이러한 단일 단계 합성은 상업적으로 입수 가능한 Brij35 계면활성제가 환원제, 캡핑제 (capping agent) 및 형상지시제로서 작용할 수 있기 때문에 빠르고, 간단하며 효율적이었다. 합성된 Au RLNP는 염기 또는 중성 조건에서 매우 안정적이고 표면적이 컸는데, 이는 실제로 적용가능성이 많다. 본 발명의 합성방법은 표면적이 크고 이용 가능성이 큰 나노재료의 제조에 응용할 수 있을 것으로 보인다 (K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* 40, 498 (2011), J. E. Lee et al., *Acc. Chem. Res.* 44, 893 (2011), K. Ariga et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 85, 1 (2012)).

도면

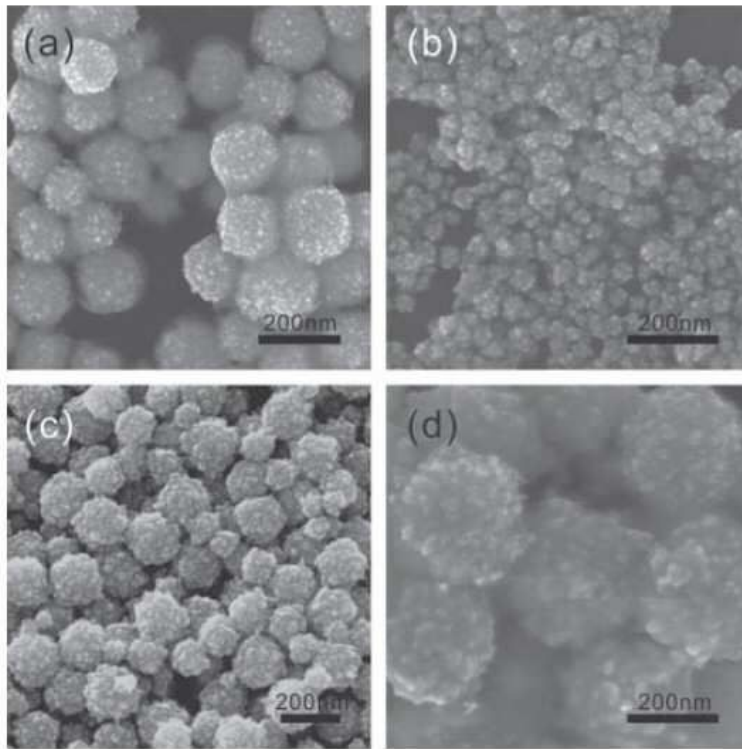
도면1



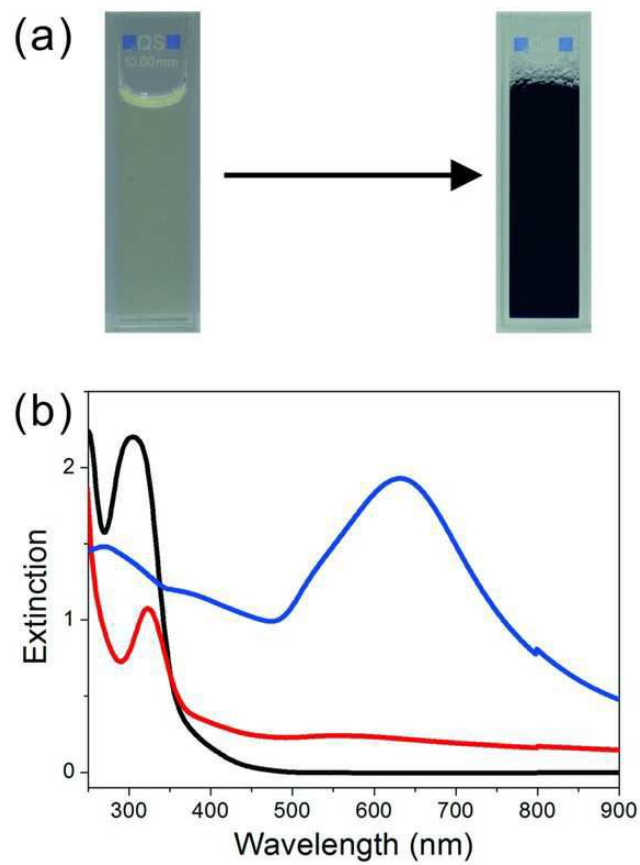
도면2



도면3



도면4



도면5

