



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2018-0076446

(43) 공개일자

2018년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 9/24 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B22F 9/24 (2013.01)

B01J 21/08 (2013.01)

(21) 출원번호

10-2016-0180593

(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

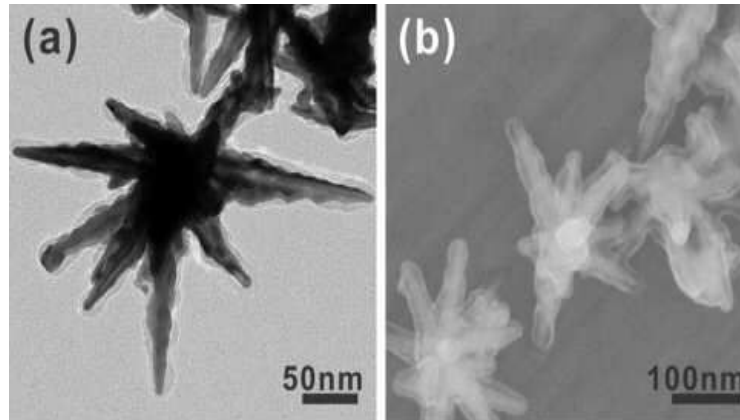
전체 청구항 수 : 총 11 항

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

(57) 요약

높은 표면 에너지를 갖는 다중 가지 금 나노입자는 계면활성제를 제거하게 되면 수용액 상에서 부분적으로 응집되어 촉매 활성이 감소하는 문제를 안고 있는데, 본 발명은 이를 해결하고 좀 더 안정적인 기능성 나노입자를 제공하려는 것을 목적으로 한다. 다중 가지 금 나노입자의 표면을 보호하여 좀 더 넓고 다양한 분야에서 촉매로써 사용하기 위해 이산화규소와 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.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 23/52 (2013.01)

B01J 35/0086 (2013.01)

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 37/0225 (2013.01)

B22F 1/02 (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

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자를 양이온성 계면활성제 수용액에 현탁하여 다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액을 제조하는 단계;
- b) MPTMS (3-mercaptopropylethyldimethoxysilane) 가수분해물을 제조하는 단계; 및
- c) 상기 다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액, 염기 촉매 및 상기 단계에서 제조된 MPTMS 가수분해물을 가하여 교반하여 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자 합성방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 b) MPTMS 가수분해물 제조단계는 MPTMS에 물을 가하여 교반함으로써 수행됨을 특징으로 하는 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자 합성방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 c) 단계는 다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액에 염기 촉매를 먼저 가하여 교반한 후 MPTMS 가수분해물을 가하고 교반하여 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자를 합성함을 특징으로 하는 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자 합성방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 염기 촉매는 NH_4OH 임을 특징으로 하는 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자 합성방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

동일한 반응시간 내에서 염기 촉매의 양을 조절하여 실리카 외각의 두께를 조절함을 특징으로 하는 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자 합성방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항의 방법으로 제조된, 5~10개의 가치를 지니고, 0 초과 50nm 이하 두께의 실리카 외각을 가지는, 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자.

청구항 7

청구항 6의 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자를 포함하는 촉매.

청구항 8

다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자 용액에 APTES {3-(aminopropyl)triethoxysilane}와 염기 촉매를 가하여 나노입자 표면에 $-NH_2$ 기를 형성하는 단계;

상기 $-NH_2$ 기가 표면에 형성된 나노입자를 물 또는 수용성 용매에 분산하는 단계; 및

상기 용매에 분산된 나노입자에 양이온성 금 전구체 수용액 또는 금 나노입자를 가하여 반응을 진행하여 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 중간층-금 외각 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 중간층-금 외각 나노입자 합성방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 양이온성 금 전구체는 염화금산칼륨($KAuCl_4$), 염화금산나트륨($NaAuCl_4$), 염화금산($HAuCl_4$), 브롬화금산나트륨($NaAuBr_4$), 염화금($AuCl$), 염화금(III)($AuCl_3$) 및 브롬화금($AuBr_3$) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 중간층-금 외각 나노입자 합성방법.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9의 방법에 의하여 제조된, 가지 간의 교차점에서 가지 말단 정점까지의 길이가 50~150nm 임을 특징으로 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 중간층-금 외각 나노입자.

청구항 11

청구항 10의 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 중간층-금 외각 나노입자를 포함하는 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다중가지 금 나노입자 코어 실리카 쉘 나노입자, 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 중간층-금 외각 나노입자 및 그 합성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[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 of Materials*, (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 효과를 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 역마이크로에멀전 {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). 마이크로에멀전 상 (phase)에서, 표면 역마이셀 내에 물방울이 형성된다. 실리온 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 마이크로에멀전 내에 금 나노입자를 제조하고 마이크로에멀전 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.; Pajeroski, 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.; Gao, M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2354-2357).

[0006] 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.

[0007] 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

- [0009] 높은 표면 에너지를 갖는 다중 가지 금 나노입자는 계면활성제를 제거하게 되면 수용액 상에서 부분적으로 응집되어 촉매 활성이 감소하는 문제를 안고 있는데, 본 발명은 이를 해결하고 좀 더 안정적인 기능성 나노입자를 제공하려는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 높은 표면적과 많은 결합을 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) 과 같은 무기산화물을 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.
- [0011] 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.
- [0012] 일반적으로 실리카 나노 입자를 합성하는 방법으로 스투버 방법(stober method)이 널리 알려져 있으며, 이 방법은 졸-겔(sol-gel) 공정으로 실리카 나노입자를 합성하는데 용이하다. 금속, 특히 금의 경우 금 나노입자의 구조에 따른 정확한 광학적 특성을 나타내는데, 둘러싸는 쉘의 두께가 두꺼워지면 금 나노입자의 특성을 이용하는 것이 어려워진다. 널리 사용되는 실리카 전구체인 TEOS (tetraethylorthosilicate)가 염기성 촉매에 의해서 가수분해된 후, 이를 축합하여 실리카 (SiO_2) 입자가 형성되는데 TEOS는 물에 용해되지 않기 때문에, 물을 용매로 사용하는 경우 가수분해되기 어렵다는 단점이 있다.
- [0013] 따라서, 금 나노 입자의 형태를 그대로 유지하며 수용액 상에서도 실리카가 형성될 수 있도록 하기 위하여 실리카 전구체로서 MPTMS {3-(mercaptopropyl)trimethoxysilane}를 이용하였고, MPTMS를 반응 용액에 넣기 전에 수용액 상에서 가수분해한 (pre-hydrolysis) 전구체를 이용하여 반응 용매로 물을 사용해 실리카 쉘을 합성하였다. 금, 은과 같은 금속성 나노입자는 싸이올, 아미노로 종결된 다양한 유기 실란에 쉽게 부착될 수 있다. 따라서, 이 방법을 이용하여 금 나노입자의 형태를 그대로 유지하며 얇은 두께로 실리카 쉘을 합성하기 위해서는 싸이올 그룹을 포함하는 실란 전구체를 사용해야 한다. 따라서 싸이올기를 포함하고 있으며 금속성 나노입자가 분산되어 있는 수용액 상에서 사용할 수 있는 MPTMS를 이용하면 선택적으로 나노입자 표면에서부터 축합반응이 일어나 균일한 크기와 모양을 갖는 코어-쉘 형태의 입자를 합성할 수 있다. 또한, 실리카 쉘을 합성하는 과정에서 사용되는 염기성 촉매의 양을 조절하여 실리카의 두께를 조절할 수 있었으며, 실리카의 표면을 기능화하여 금 나노입자를 성장시킬 수 있었다.
- [0015] 본 발명은
- [0016] a) 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자를 양이온성 계면활성제 수용액에 현탁하여 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액을 제조하는 단계;
- [0017] b) MPTMS (3-mercapto-propylethyldimethoxysilane) 가수분해물을 제조하는 단계; 및
- [0018] c) 상기 다중 가지를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액, 염기 촉매 및 상기 단계에서 제조된 MPTMS 가수분해물을 가하여 교반하여 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 가지를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자 합성방법에 관한 것이다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 c) 나노입자 합성단계 이후

- [0020] d) 상기 합성된 나노입자를 분리 및 세척하는 단계;가 부가되는 것을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 b) MPTMS 가수분해물 제조단계가 MPTMS에 물을 가하여 교반함으로써 수행됨을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 c) 단계가 다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액에 염기 촉매를 먼저 가하여 교반한 후 MPTMS 가수분해물을 가하고 교반하여 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자를 합성함을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.
- [0023] 또한, 본 발명은 상기 염기 촉매가 NH_4OH 임을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.
- [0024] 또한, 본 발명은 동일한 반응시간 내에서 염기 촉매의 양을 조절하여 실리카 외각의 두께를 조절함을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 5~10개의 가치를 지니고, 0 초과 50nm 이하 두께의 실리카 외각을 가지는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자에 관한 것이다.
- [0026] 또한, 본 발명은 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자 용액에 APTES {3-(aminopropyl)triethoxysilane}와 염기 촉매를 가하여 나노입자 표면에 $-\text{NH}_2$ 기를 형성하는 단계;
- [0027] 상기 $-\text{NH}_2$ 기가 표면에 형성된 나노입자를 물 또는 수용성 용매에 분산하는 단계; 및
- [0028] 상기 용매에 분산된 나노입자에 양이온성 금 전구체 수용액 또는 금 나노입자를 가하여 반응을 진행하여 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 중간층-금 외각 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 중간층-금 외각 나노입자 합성방법에 관한 것이다.
- [0029] 또한, 본 발명은 상기 양이온성 금 전구체가 염화금산칼륨(KAuCl_4), 염화금산나트륨(NaAuCl_4), 염화금산(HAuCl_4), 브롬화금산나트륨(NaAuBr_4), 염화금(AuCl), 염화금(III)(AuCl_3) 및 브롬화금(AuBr_3) 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 나노입자 합성방법에 관한 것이다.
- [0030] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조된 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자의 표면에 금을 환원시킨 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 중간층-금 외각 나노입자에 관한 것이다. 이 나노입자는 가치 간의 교차점에서 가치 말단 정점까지의 길이가 50~150nm임을 특징으로 한다.
- [0031] 또한, 본 발명은 상기 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자 또는 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 중간층-금 외각 나노입자를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명에 따르면, 다중 가치를 지니는 금 나노입자의 표면에 실리카 외각이 성장한 나노입자가 형성된다. 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.
- [0034] 또한, 본 발명에 따르면, 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 중간층-금 외각 나노입자가 형성되며, 이 입자 또한 촉매, 생체 적용 등 다양한 응용이 가능하다.

[0035]

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 TEOS를 이용하여 에탄올 상에서 합성한 GMN@SiO_2 NPs의 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다.
- 도 2는 MPTMS를 가수분해하지 않고 바로 가하여 합성한 GMN@SiO_2 NPs의 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다.
- 도 3은 MPTMS 가수분해물을 첨가하여 합성한 GMN@SiO_2 NPs 모식도이다.

도 4는 MPTMS 가수분해물을 첨가하여 합성한 GMN@SiO₂의 (a) 투과전자현미경 (TEM) 이미지, (b) 주사전자현미경 (SEM) 이미지이다.

도 5는 축합반응의 염기 촉매인 NH₄OH의 양을 달리 첨가하여 SiO₂ 두께를 조절하여 합성한 GMN@SiO₂ NPs (28%의 NH₄OH를 사용하였음)의 주사전자현미경 이미지이다. (a) 0 μ l, (b) 20 μ l, (c) 100 μ l, (d) 200 μ l.

도 6은 (a) 메탄올, (b) 증류수 상에서 합성한 GMN@SiO₂@Au NPs의 주사전자현미경 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037]

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.

[0039]

시약

[0040]

세틸트리메틸암모늄 브로마이드 (Cetyltrimethylammonium bromide, CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br, 이하 "CTAB" 과 혼용함, 99+%, Acros organic), 폴리옥시에틸렌글라이콜 도데실 에테르 (Polyoxyethylene glycol dodecyl ether, (C₂H₄O)₂₃C₁₂H₂₅OH, 이하 "Brij35"와 혼용함, Acros Organics), 염화금산 (Hydrogen tetrachloroauratetrihydrate, HAuCl₄ · 3H₂O, 99.9%, Sigma-Aldrich), 질산은 (silver nitrate, AgNO₃, 99+%, Sigma-Aldrich), 수소화붕소나트륨 (sodium borohydride, NaBH₄, 99.995%, Sigma-Aldrich), 아스코르브산 (L-ascorbic acid, 99%, Sigma-Aldrich), 살리실산 나트륨 (sodium salicylate, NaSal, 99.5%, Sigma-Aldrich), 3-머캅토-프로필에틸다이메톡시실란 (3-mercaptopropylethyldimethoxysilane, MPTS, CH₃Si(OCH₃)₂CH₂H₂SH, 95%, Alfa Aesar), APTES {3-(aminopropyl)triethoxysilane, 98%, Sigma-Aldrich}, 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, (C₆H₉NO)_n, PVP10, 평균분자량 10,000, Sigma-Aldrich), 수산화암모늄 (Ammonium hydroxide, NH₄OH, 28~30 wt%, Sigma-Aldrich), 테트라에틸오쏘실리케이트 (tetraethylorthosilicate, (Si(OC₂H₅)₄, TEOS, 98%, Sigma-Aldrich), 시트르산삼나트륨 (trisodium citrate, 99%, Sigma-Aldrich), 올레산 나트륨 (Sodium Oleate, 99+%, Sigma-Aldrich), 염산 (HCl), 질산 (HNO₃), 아세트 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 행구었다.

[0042]

다중 가지를 지니는 금 나노입자의 합성

[0043]

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 μ l 첨가한 후 초음파 분쇄기를 이용하여 5분간 고르게 혼합한다. 다음 5 mM AgNO₃ 수용액 10 μ l, 10 mM HAuCl₄ 수용액 80 μ l, 100 mM 아스코르브산 수용액 20 μ l을 순차적으로 넣어 준비한다.

[0044]

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 AgNO₃ 수용액 100 μ l, 10 mM HAuCl₄ 수용액 800 μ l, 100 mM 아스코르브산 수용액 200 μ l). 준비한 성장용액 (A)에 앞서 합성한 금 나노시드 용액 100 μ l를 첨가한 후 빠르게 흔들어 섞어주고, 이 혼합물에서 100 μ l를 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.

[0045]

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.

[0047] **다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자 합성**

[0048] 다중 가치를 지니는 금 나노입자 (GMNs)에 MPTMS (3-mercaptopropylethyltrimethoxysilane)를 첨가하기 전에 MPTMS를 가수분해하여 사용하였으며, MPTMS의 -SH기가 GMNs의 표면에 부착된 후 축합반응이 일어남으로써 다중 가치를 지니는 금 나노입자 코어-실리카 외각 나노입자(이하 "GMN@SiO₂ NPs"와 혼용함)가 형성되었다. MPTMS 가수분해물은 증류수 30 ml에 MPTMS 100 μ l를 가한 후 한 시간 동안 교반하여 제조한다.

[0049] 앞서 제조한 GMNs 성장용액 (B)에서 10 ml를 취하여 총 3.448 mM에 해당하는 GMNs를 6000 rpm, 10분간 원심분리하여 상층액을 제거하고 증류수 10 ml에 재분산한다. 위의 용액에 염기 촉매로 사용되는 NH₄OH를 첨가하여 5분간 교반한 후, MPTMS 가수분해물 용액 2.5 ml를 가하여준다. 혼합 용액을 실온에서 5시간 교반하며 반응을 진행하고, 반응 종결 후 6000 rpm, 10분간 원심분리하여 GMN@SiO₂ NPs를 모아준 후 3차 증류수를 이용하여 두 번 세척한다. 특성 분석을 위하여 얻어진 GMN@SiO₂ NPs는 1 ml 증류수에 분산한다.

[0050] TEOS를 이용하여 GMN@SiO₂ NPs를 합성할 경우에는 3.448 mM의 GMNs를 증류수를 이용하여 한 번 세척한 후, PVP10 (200 μ l)을 위 용액에 첨가하고 12시간 동안 교반한다. PVP10으로 표면처리된 GMNs를 원심분리하여 (6000 rpm, 10분) 에탄올 7ml에 분산하고 실리카 전구체인 TEOS 30 μ l와 NH₄OH 200 μ l를 첨가하여 4시간 동안 반응을 진행한다.

[0052] **GMN@SiO₂@Au NPs의 합성**

[0053] MPTMS 가수분해물을 사용하여 합성한 GMN@SiO₂ NPs를 이용하여 GMN@SiO₂@Au NPs를 합성하였다. 도 6(a)는 반응 후 원심 분리하여 합성된 GMN@SiO₂ NPs를 모아 사용하였고, 도 6(b)는 반응 후 반응용액에 바로 APTES를 첨가하였다. 각각의 경우에 APTES 30 μ l와 NH₄OH 100 μ l를 첨가하여 12시간 이상 교반하여 나노 입자의 표면에 -NH₂ 그룹이 형성될 수 있도록 하였으며 반응 후 (a)와 (b) 모두 증류수를 이용하여 세척하였으며, (a)는 메탄올, (b)는 증류수 2 ml에 분산하였다. 위의 용액에 0.01 M의 HAuCl₄ 수용액을 300 μ l를 첨가하고, Au³⁺의 환원을 위하여 NaBH₄ 0.1 M, 500 μ l를 첨가한다. 1시간 동안 교반하여 반응을 진행한 후 원심분리를 통해 합성된 GMN@SiO₂@Au NPs를 모아주고, 특성분석을 위하여 1 ml 증류수에 재분산한다.

[0055] **특성 분석**

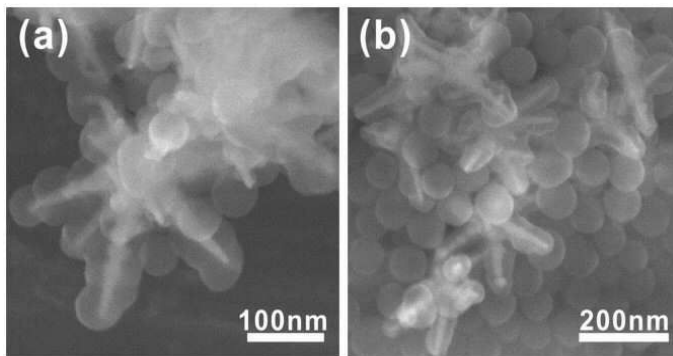
[0056] 나노 입자는 Hitachi S-4800 주사현미경 (scanning electron microscopy; SEM)과 JEOL JEM-2010 Luminography (Fuji FDL-5000) Ultramicrotome (CRX) 투과전자현미경 (transmission electron microscopy; TEM)을 이용해 촬영하였다. 고해상도 투과 전자 현미경 (High-resolution transmission electron microscopy; HRTEM) 분석과 에너지 분산형 X-ray (EDX)와 선택적 전자회절 (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.

[0058] 싸이올 그룹 (-SH)을 포함하는 유기 실레인 전구체인 MPTMS를 이용하여 다중 가치를 가지며 넓은 표면적을 갖는 GMNs의 형태를 유지하며 SiO₂ 셸을 합성하였다. MPTMS를 바로 사용하지 않고 물에서 가수분해하여, 가수 분해된 MPTMS를 사용함으로써 알코올이나 유기 용매 없이 성공적으로 GMN@SiO₂ NPs를 합성하였다. MPTMS를 첨가하기 전 GMNs가 응집되지 않고 안정하게 유지하기 위하여 합성 후 남아있는 계면활성제를 모두 제거하지 않고 사용하였다.

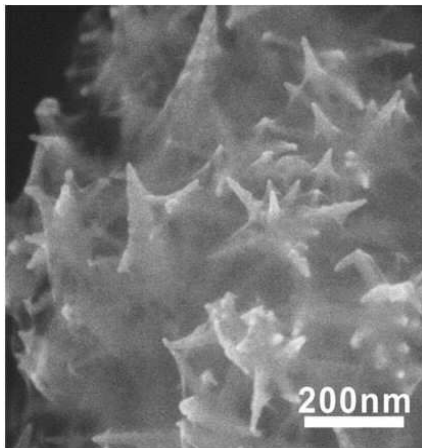
- [0059] 도 1은 TEOS를 실리카 전구체로 사용하였을 때의 주사전자 현미경 이미지로, GMN@SiO₂ NPs가 형성되지만 GMNs의 본래의 형태를 유지하며 실리카 셸이 형성되지 않는다. 또한 전구체의 양을 조절하여도 실리카 셸의 모양과 두께를 제어하기 어려우며, 도 1(b)에서와 같이 GMN표면에서와는 별개로 SiO₂ NPs가 형성된다. 이는 전구체로 사용되는 TEOS의 구조에 금 나노입자의 표면과 친화력을 갖는 작용기가 없기 때문이라 여겨진다. 또한, 금 나노입자의 표면과 친화력을 가지는 싸이올 그룹을 포함하는 실레인 전구체인 MPTMS를 가수분해하지 않은 상태로 반응 용액에 바로 가하였을 때는 도 2와 같이 GMN@SiO₂ NPs가 제대로 형성되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 단순히 MPTMS의 싸이올 그룹이 금 나노입자의 표면에 흡착되어 실리카 셸을 형성하는 것이 아니라 첨가하기 이전에 가수분해가 이루어진 형태의 전구체를 이용하였을 경우에 균일하게 실리카 셸이 형성된다는 것을 보여준다. 가수분해하지 않은 상태로 염기 촉매를 가해주면 MPTMS가 금 나노입자 표면에서부터 형성되지 않고, 전체적으로 응집한 형태인 실리카 셸이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0060] 도 3은 가수분해된 MPTMS를 첨가하여 GMN@SiO₂ NPs를 합성하였을 때의 모식도를 나타내었다. GMNs의 표면에 가수분해된 MPTMS의 싸이올 (-SH) 그룹이 결합되고, 이에 염기 촉매를 첨가한 후 축합반응이 진행됨으로써 GMN@SiO₂ NPs가 합성된다. MPTMS의 싸이올 그룹으로 인하여 TEOS를 이용했을 때와는 달리 GMNs의 모양을 따라 쉽고 효율적으로 실리카 셸을 합성할 수 있었다. 이러한 방식으로 합성된 GMN@SiO₂의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지와 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지는 각각 도 4에 나타내었다. 도 1과 비교하였을 때, 다중 가치를 갖는 금 나노입자 본연의 형태를 유지할 수 있으며, 외부에 별도의 SiO₂ NPs가 생성되지 않는다.
- [0061] 일반적으로 실리카 셸의 두께를 조절하는 방법에는 반응 시간을 조절하거나 염기 촉매의 양을 조절하는데, GMN@SiO₂ NPs의 경우는 염기 촉매의 양을 조절하여 효율적으로 실리카 셸의 두께를 조절할 수 있다 (도 5). 염기 촉매를 첨가하지 않는 경우에는 GMNs의 표면에 실리카 셸이 형성되지 않으며 (도 5(a)), 소량의 NH₄OH를 첨가하여도 실리카 셸이 고르게 형성된다 (도 5 (b)). NH₄OH의 양을 점차 증가하여 첨가하였을 경우 실리카 셸의 두께가 점점 두꺼워진다. (도 5 (c)-(d))
- [0062] 이렇게 합성된 GMN@SiO₂ NPs를 아미노 (-NH₂) 그룹을 포함하는 APTES로 표면처리하여 HAuCl₄ 수용액을 첨가함으로써 GMN@SiO₂@Au NPs를 합성할 수 있었다. GMN@SiO₂ NPs를 합성한 후 표면을 씻어주고 메탄올 상에서 HAuCl₄ 수용액을 첨가한 경우 도 6(a)와 같이 GMN@SiO₂ NP의 표면에 불규칙한 크기와 형태를 갖는 금 나노입자가 관찰되며, GMN@SiO₂ NPs를 합성한 후 증류수 상에서 합성한 경우에는 (도 6(b)) 상대적으로 표면에 형성된 금 입자의 크기가 작고 고르게 합성이 되었다. 최근 Paulina와 그의 연구진은 실리카 혹은 이산화티타늄 표면에 금 나노입자를 셸로써 합성하여 보고하였다. 본 연구에서 진행된 것과 동일하게 코어로 사용된 실리카, 이산화티타늄 입자 표면을 APTES를 사용해서 표면처리를 해준 후, 두 가지 방법을 이용하여 실험을 진행하였다; 1) HAuCl₄ 수용액을 첨가하여 실리카 표면에서 금 나노입자를 합성하거나, 2) 균일한 크기로 합성한 금 나노입자를 첨가하여 코어-셸 형태의 나노입자를 합성하는 것이다. HAuCl₄ 수용액을 첨가하는 경우에는 균일한 형태로 금 나노입자가 생성되지 않지만, 합성한 금 나노입자를 첨가하는 경우에는 실리카의 표면의 금 나노입자가 균일한 크기로 형성되는 것을 볼 수 있었다. 따라서, GMN@SiO₂@Au NPs를 합성하는 과정에서 사용되는 용매가 금 이온이 환원되는 속도 및 선택성에 영향을 미칠 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0064] GMN@SiO₂ NPs는 가수분해된 MPTMS를 이용하여 다중가치를 갖는 GMN의 독특한 구조를 유지한 상태로 합성되었다. 많은 종류의 실레인 중에서 싸이올 (-SH) 그룹을 가지는 실레인 전구체인 MPTMS를 사용함으로써 금 나노입자 표면에서부터 축합반응이 일어나게 되었으며, 염기 촉매인 NH₄OH의 양을 조절하여 SiO₂ 셸 두께를 성공적으로 조절할 수 있었다. 또한, 아미노 (-NH₂)그룹을 포함하는 APTES를 이용하여 합성된 GMN@SiO₂ NPs를 표면 처리한 후, 그 표면에 다시 금 이온을 첨가하고 NaBH₄를 이용하여 환원함으로써 GMN@SiO₂@Au NPs를 합성할 수 있었다.

도면

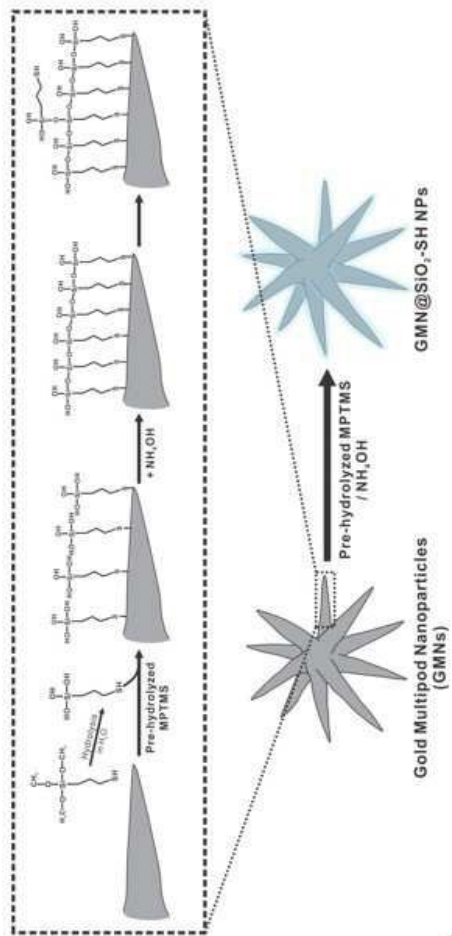
도면1



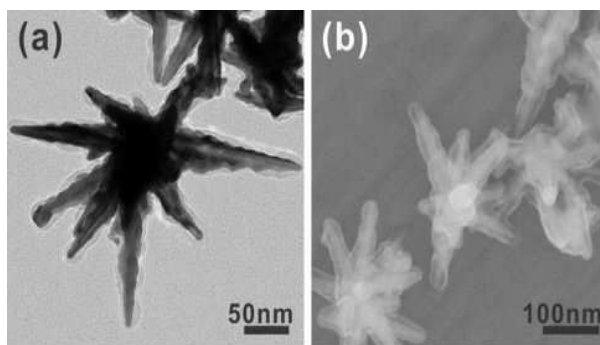
도면2



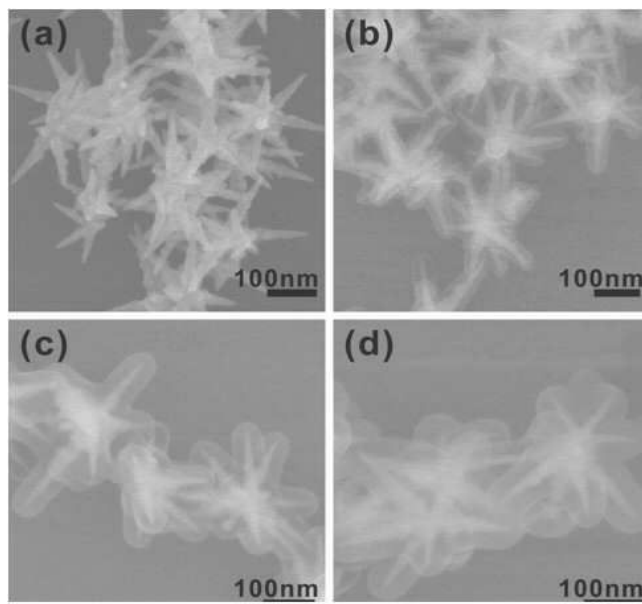
도면3



도면4



도면5



도면6

