(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월02일
(11) 등록번호 10-1436857
(24) 등록일자 2014년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B82B 3/00* (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
*C01G 7/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0062229
(22) 출원일자 2013년05월31일
심사청구일자 2013년05월31일
(56) 선행기술조사문헌
preparation gold nanotoroid gold seed gold nanoring gold seed, Advanced Materials, 2003, Vol. 15, pp. 695-699.
Synthesis of non-spherical gold nanoparticles, Gold Bulletin, 2008, pp.195-207.
전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
**한림대학교 산학협력단**
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
**유효종**
강원도 춘천시 공지로317번길 11, 105동 1105호 (효자동, 내안애양우아파트)
**최순**
강원 춘천시 동내면 춘천순환로72번길 34-13,
(74) 대리인
**강성혜**

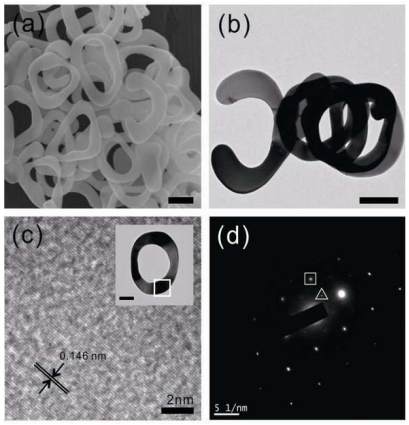
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **금 나노환상체 및 그 합성방법**

## (57) 요 약

링과 같은 구조를 가지고 가운데가 비어 있는 Au 나노환상체가 환원제, 표면안정제 및 형상지시제로 기능하는 Brij35 계면활성제를 이용하여 시드-매개 방법을 통해 성공적으로 합성되었다. Au 시드 나노입자의 상대적인 양은 얻어지는 Au 나노구조의 수율 및 형태에 중요한 영향을 미친다. 가능한 합성 메카니즘은 time-resolved images와 UV-가시광선 스펙트럼을 분석하여 예측하였다.

*대 표 도* - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011-0008968
부처명 교육과학기술부
연구사업명 일반연구자지원사업
연구과제명 용액상에서 비등방성 나노구조체와 고형광의 금속성 나노점의 합성과 응용
기 여 율 1/2
주관기관 한림대학교 산학협력단
연구기간 2011.05.01 ~ 2014.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 112029-1
부처명 농림수산식품부
연구사업명 생명산업기술개발사업
연구과제명 바이오매스 전환반응에 이용 가능한 새로운 나노촉매의 개발
기 여 율 1/2
주관기관 한림대학교 산학협력단
연구기간 2012.08.10 ~ 2013.08.09

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

a) 비이온성 계면활성제, 양이온성 금 전구체 함유 수용액 및 알칼리 촉매를 함유하는 성장용액 A에 Au 시드 나노입자를 가하여 혼합액 a를 제조하는 단계;

b) 제조된 혼합액 a를 곧바로 비이온성 계면활성제, 양이온성 금 전구체 함유 수용액 및 알칼리 촉매를 함유하되, 비이온성 계면활성제, 양이온성 금 전구체 함유 수용액 및 알칼리 촉매의 농도는 상기 성장용액 A의 해당 구성성분의 농도와 같거나 높은 성장용액 B에 가하여 혼합액 b를 제조하는 단계;

c) 제조된 혼합액 b를 곧바로 비이온성 계면활성제, 양이온성 금 전구체 함유 수용액 및 알칼리 촉매를 함유하되, 상기 성장용액 A 및 상기 성장용액 B보다 높은 농도의 비이온성 계면활성제, 양이온성 금 전구체 함유 수용액 및 알칼리 촉매를 함유하는 성장용액 C에 가하여 혼합액 c를 제조하는 단계; 및

d) 제조된 혼합액 c를 12시간 이상 100시간 이하 방치하는 단계;를 포함하는 금 나노환상체 합성방법.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 글리세린계 지방산 에스테르, 수크로오스계 지방산 에스테르 및 소르비탄계 지방산 에스테르로 이루어진 군 중 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 금 나노환상체 합성방법.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

상기 알칼리 촉매는 NaOH 수용액임을 특징으로 하는, 금 나노환상체 합성방법.

**청구항 4**

청구항 1에 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, 금 나노환상체 합성방법.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

상기 a) 내지 d) 단계는 상온에서 실시하는 것을 특징으로 하는, 금 나노환상체 합성방법.

**청구항 6**

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되는, 중앙에 통공이 형성된 금 나노환상체.

**청구항 7**

청구항 6에 있어서,

상기 금 나노환상체는 입경 300 nm 이상 900 nm 이하임을 특징으로 하는 금 나노환상체.

# 명 세 서

## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금 나노환상체 및 그 합성방법에 관한 것으로서, 링과 같은 구조를 가지고 가운데가 비어 있는 Au 나노환상체가 환원제, 표면안정제 및 형상지시제로 기능하는 비이온성 계면활성제를 이용하여 시드-매개 방법을 통해 성공적으로 합성되었다.

## 배 경 기 술

[0002] 금으로 이루어진 콜로이드 나노입자 및 마이크로입자는 가시광선과 근적외선 파장범위에 걸치는 복잡한 스펙트럼 특징이 있고, 일반적으로 저독성으로 생각되며, 표면 작용기화 (functionalization)가 용이하기 때문에 많은 관심을 끌고 있다 [Jain P. K. et al., 2008 *Acc. Chem. Res.* **41** 1578, Eustis S and El-Sayed M A 2006 *Chem. Soc. Rev.* **35** 209, Hu M. et al., 2006 *Chem. Soc. Rev.* **35** 1084]. 그들의 성질은 잠재적 응용성 외에도 실질적인 형상에 의존적이기 때문에 제어된 형태의 비등방성 나노입자 및 마이크로입자 합성에도 관심이 증대되고 있다 [El-Sayed M A 2001 *Acc. Chem. Res.* **34** 25, Xia Y. et al., 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 60, Murphy C. J. et al., 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 13857, Treguer-Delapierre M. et al., 2008 *Gold Bull.* **41** 195, Jones M. R. et al., 2011*Chem. Rev.* **111**3736]. 독특한 나노구조체 합성공정 개발은 나노입자과학의 최전방에 있다.

[0003] 비이온성 폴리머 계면활성제는 다공성 필름 [Attard G. S. et al., 1997 *Science*. **278** 838, Luo K. et al., 2007 *Adv. Mater.***19** 1506], 분말-유사 나노재료 [Attard G. S. et al., 1997 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** 1315], 비등방성 나노입자 [Wang D. et al., 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 6169, Yu S. H. et al., 2004 *J. Nanosci. Nanotec.***4** 291] 및 나노튜브 [Kijima T. et al., 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 228]와 같은 특이한 형태의 새로운 금속 나노구조 합성에 유용하고 효과적이다. 일반적으로, 이러한 나노구조들은 고농도의 비이온성 폴리머 계면활성제를 이용하여 주로 연성 주형 또는 구조 지시제로서 이용되는 농도전이형 (Lyotrophic) 액정상 {liquid crystalline (LLC) phases} 내에서 제조되었다. 최근 우리 연구팀에서 환원제, 캡핑제 및 구조지시제로 이용되는 비이온성 Brij 계면활성제를 이용하여 독특한 Au 마이크로결정 합성이 보고된바 있다 [Jang M H, Kim J K and Yoo H 2012 *J. Nanosci. Nanotech.***12** 4088, Yoo H. et al., 2011 *Adv. Mater.* **23** 4431, Jang M H, Kim J K, Tak H and Yoo H 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 17606]. 예컨대, Au 전구체 및 비이온성 Brij35 ($(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$) 계면활성제를 포함하는 수용액을 이용하여 삼각형 또는 육각형 결정의 Au 마이크로링이 합성되었다 [Yoo H. et al., 2011 *Adv. Mater.* **23** 4431]. Brij 700($(C_2H_4O)_{100}C_{18}H_{37}OH$) 수용액에서 단순 공정을 통해 제어 가능한 패션으로 육각형 다중층 Au 스파이랭글 (spirangles)도 고수율로 합성되었다 [Jang M H, Kim J K, Tak H and Yoo H 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 17606]. 중요한 것은 이들 나노결정의 성장이 액정상의 경우에 요구되는 것보다 비교적 낮은 Brij 계면활성제 농도 하에서 이루어졌다는 점이다.

[0004] 비록 비이온성 계면활성제를 이용하는 합성 루트가 꽤 편리하긴 하지만, 미래의 응용을 위해 Au 입자재료의 형태인자를 디자인하고 최적화하기 위해 Au 마이크로결정 성장에 좀더 효과적인 전략이 요구되고 있다. 특히, 앞서 합성된 Brij 계면활성제를 이용한 Au 구조는 비교적 크기가 커서 (edge lengths, *ca.* ~2 ㎛), 잠재적 이용가능성을 제한할 수 있다 [Yoo H. et al., 2011 *Adv. Mater.* **23** 4431, Jang M H, Kim J K, Tak H and Yoo H 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 17606]. 비이온성 계면활성제를 이용한 비등방성 나노 Au 입자를 합성하기 위해 본 발명자들은 점차적 시딩 방법을 채용하였는데, 이는 새로운 금속으로부터 비등방성 나노결정을 제조하는데 선호되는 합성기술이다 [Murphy C. J. et al., 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 13857, Gole A and Murphy C J 2004 *Chem. Mater.* **16** 3633, Liu M and Guyot-Sionnest P 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 22192, Millstone J. E. et al., 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 5312].

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 다양한 형상을 갖는 금 나노입자 중 중앙이 비어있고 링과 유사한 모양을 갖는 금 나노환상체를 간단하게 합성하는 방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은 중앙이 비고, 링과 유사한 구조를 갖는 Au 나노환상체 (nanotoroids)를 합성하기 위해 비이온성 Brij35 계면활성제를 이용한 새롭고 단순한 용액-기초 시드-매개 방법을 발명하였다.

[0007] 본 발명은

[0008] a) 비이온성 계면활성제, 양이온성 금 전구체 함유 수용액 및 알칼리 촉매를 함유하는 성장용액 A에 평균입경 5 nm 미만의 Au 시드 나노입자를 가하여 혼합액 a를 제조하는 단계;

[0009] b) 제조된 혼합액 a를 곧바로 비이온성 계면활성제, 양이온성 금 전구체 함유 수용액 및 알칼리 촉매를 함유하되, 비이온성 계면활성제, 양이온성 금 전구체 함유 수용액 및 알칼리 촉매의 농도는 상기 성장용액 A의 해당 구성성분의 농도와 같거나 높은 성장용액 B에 가하여 혼합액 b를 제조하는 단계;

[0010] c) 제조된 혼합액 b를 곧바로 비이온성 계면활성제, 양이온성 금 전구체 함유 수용액 및 알칼리 촉매를 함유하되, 상기 성장용액 A 및 상기 성장용액 B보다 높은 농도의 비이온성 계면활성제, 양이온성 금 전구체 함유 수용액 및 알칼리 촉매를 함유하는 성장용액 C에 가하여 혼합액 c를 제조하는 단계; 및

[0011] d) 제조된 혼합액 c를 실온에서 12시간 이상 방치하는 단계;를 포함하는 금 나노환상체 합성방법에 관한 것이다.

[0012] 반응시간이 12시간 미만이면 충분히 반응이 일어나지 않아 환상체를 이루지 못한다. 반응시간이 100시간을 넘는 경우에는 시간의 경과에 따른 환상체 합성효율이 낮아 경제성이 낮다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 비이온성 계면활성제가 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 글리세린계 지방산 에스테르, 수크로오스계 지방산 에스테르 및 소르비탄계 지방산 에스테르로 이루어진 군 중 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 금 나노환상체 합성방법에 관한 것이다.

[0014] 또한, 본 발명에서 알칼리 촉매의 종류에 특별한 제한은 없고, 암모니아, NaOH 등 다양한 알칼리 촉매를 사용할 수 있다.

[0015] 또한, 양이온성 금 전구체의 종류에 특별한 제한은 없으며, 염화금산칼륨($KAuCl_4$), 염화금산나트륨($NaAuCl_4$), 염화금산($HAuCl_4$), 브롬화금산나트륨($NaAuBr_4$), 염화금(AuCl), 염화금(Ⅲ)($AuCl_3$), 브롬화금($AuBr_3$)을 비롯한 다양한 양이온성 금 전구체 중에서 선택하여 사용할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 합성방법에 의하여 제조되며, 입경 900 nm 이하이며, 중앙에 통공이 형성된 금 나노환상체에 관한 것이다. 입경이 900 nm를 넘으면 나노입자로서의 장점이 별로 없다. 본 발명의 구체적인 실시예에서는 평균 입경이 대략 300 ~ 600 nm인 금 나노환상체를 얻었으나, 반응시간, 온도, 반응물 농도에 따라 나노단위 범위 내에서 입경이 좀더 작아지거나 좀더 커질 수 있다.

### 발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 중앙에 통공이 형성되고 링과 유사한 구조를 갖는 금 나노환상체를 간단한 방법으로 합성할 수 있고, 합성된 금 나노환상체는 바이오센서, 바이오칩, 바이오 이미징 및 광전자소자 등 다양한 용도로 광범위하게 이용 가능하다.

## 도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 합성된 Au 나노환상체의 주사전자현미경 사진 (a)과 투과전자현미경 사진 (b) (크기 막대: 200 nm)이고; (c)는 삽입그림 내 박스 부분의 Au 나노환상체의 고해상도 TEM 사진 (크기 막대: 100 nm); (d)는 Au 나노환상체의 선택된 부분의 전자회절패턴이다 ( (c)의 삽입그림 내 박스 부분, 막대: 5 $nm^{-1}$).

도 2는 반응시간을 변화시켜가며 생성된 Au 나노구조의 UV-가시광선 스펙트럼 (a)과 SEM 이미지 (b-d)이다. 100 ㎕의 Au 시드 나노입자 용액을 성장용액 A에 가하였다. Au 나노구조는 4시간 (b), 6시간 (c) 및 24시간 (d) 후 얻었다. 크기 막대: 200 nm.

도 3은 반응시간을 달리 하여 생성된 Au 나노구조의 UV-가시광선 스펙트럼의 변화 (a) 및 SEM 이미지의 변화 (b-d)이다. 1000 ㎕의 Au 시드 나노입자 용액을 성장용액 A에 가하였다. Au 나노구조는 3시간 (b), 5시간 (c) 및 24시간 (d) 후 얻었다. 크기 막대: (b) 100 nm, (c)와 (d)에서는 200 nm.

도 4는 반응시간을 달리 하여 생성된 Au 나노구조의 UV-가시광선 스펙트럼의 변화 (a) 및 SEM 이미지의 변화 (b-d)이다. Au 시드 나노입자 용액은 사용하지 않았다. Au 나노구조는 7시간 (b) 및 24시간 (d) 후 얻었다. 크기 막대: 500 nm.

도 5는 비이온성 Brij를 이용한 시드-매개 Au 나노구조 합성의 가능한 메카니즘을 나타낸 그림이다.

도 6 좌측은 Au 나노환상체의 TEM 사진이고 (크기 막대; 50 nm); 중앙은 좌측 TEM 사진의 박스 내를 고해상도 TEM으로 촬영한 사진이고 (크기 막대: 5 nm); 우측은 Au 나노환상체의 선택된 부분의 전자회절패턴이다 (각 TEM 사진의 전체 부분, 막대: 5 $nm^{-1}$).

도 7 좌측은 100 ㎕의 Au 시드 나노입자 용액을 성장용액 A에 가하여 제조되는 나노환상체 제조시 제조되는 Au 나노구조들의 TEM 사진이다. Au 나노구조들은 반응시간 6시간 이후 얻어진 것이고 (크기 막대: 50 nm); 중앙은 좌측 TEM 사진의 박스 내 부분의 고해상도 TEM 사진이고 (크기 막대: 5 nm); 우측은 Au 나노환상체의 선택된 부분의 전자회절패턴이다 (각 TEM 가진의 전체, 막대: 5 $nm^{-1}$). 회절된 점들은 육각형 대칭을 나타내며 각 Au 나노환상체는 금의 높은 결정형 fcc 구조를 보여준다. [111] zoneaxis에서 회절된 점들은 {220} (네모 안의 점), 1/3{422} (삼각형 내의 점) 및 {200} (원 안의 점)을 나타내었다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예의 기재범위 내로 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0020] **시약**

[0021] 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르 {$(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$, Brij35, Acros Organics}, 2 nm 금 나노입자 용액 (Ted Pella Inc.), $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (hydrogen tetrachloro aurate trihydrate, 99.9%, Sigma·Aldrich), NaOH (98.0%, Sigma·Aldrich), HCl, $HNO_3$, 아세톤 및 에탄올은 구입한 대로 사용하였다. 모든 스톡 용액은 각 반응 전 바로 제조하여 사용하였다. 모든 유리용기들은 왕수 (v:v=3:1, HCl: $HNO_3$)로 세척하고 초순수로 충분히 헹군 후 사용하였다.

[0022] **실시예 1: Au 나노환상체 합성**

[0023] Au 나노환상체는 Brij35 및 NaOH 수용액을 이용하여 2 nm Au 시드 나노입자에 $Au^{3+}$ 이온 ($HAuCl_4$ 유래)을 환원시켜 합성하였다. 세 종류의 성장용액을 제조하였다. A 용액과 B 용액 제조를 위해 2 ㎖의 Brij35 수용액 (50 mM)을 50 ㎕의 $HAuCl_4$ 수용액 (10 mM) 및 50 ㎕의 NaOH 수용액 (10 mM)에 30초간 흔들어 충분히 혼합하였다. 이와 유사하게, 성장용액 C는 20 ㎖의 Brij35 수용액 (50 mM)을 500 ㎕의 $HAuCl_4$ 수용액 (10 mM) 및 500 ㎕의 NaOH 수용액 (10 mM)에 30초간 흔들어 충분히 혼합하여 제조하였다. Au 나노환상체 합성은 성장용액 A에 2 nm

Au 시드 나노입자 100 ㎕를 가하여 개시하였다. 100 ㎕의 성장용액 A를 재빨리 성장용액 B에 가한 후 이것을 성장용액 C에 가하였다. 반응 혼합물은 격렬하게 1분 이상 흔든 다음 72시간 동안 그대로 두었다. 그 후 혼합물은 원심분리로 정제하고 (5분; 13,500 rpm), 초순수에 세 번 재분산시킨 후 특성을 연구하였다. Au 시드 나노입자의 양을 변화시키기 위해 성장용액 A에 가하는 2 nm Au 시드 나노입자 용액을 0부터 1000 ㎕까지 달리 하여 가하여 주었다. 반응은 상온에서 실시하였고, 가열하지 않았다.

[0024] **실시예 2: 특성 규명**

[0025] 합성된 나노입자는 Hitachi S-4800 주사전자현미경과 LEO-912AB OMEGA (Carl Zeiss, Germany) 투과전자현미경을 이용하여 촬영하였다. 고해상도 투과전자현미경, 에너지 분산 X-레이 분석 (energy dispersive X-ray; EDX) 및 선택지역 전자회절 (selected-area electron diffraction; SAED) 패턴은 JEOL JEM-2100F 현미경을 이용하여 측정하였다. UV-가시광선 스펙트럼은 UV-1800 Shimadzu 분광광도계로 기록하였다. 용액의 pH는 Orion 420 $A^+$ pH 미터를 이용하여 측정하였다. TEM 분석용 시료는 나노입자 혼합물을 13,500 rpm으로 5분간 두 번 원심분리하여 제조하였다. 그런 다음 입자들은 100 ㎕의 초순수에 재현탁하고 Formvar로 코팅된 Cu 격자 상의 10 ㎕ 용액 부분에 고정시켰다.

[0026] **결과**

[0027] 실시예에서 Au 나노환상체는 Brij35 및 NaOH 수용액을 이용하여 2 nm Au 시드 나노입자에 $Au^{3+}$ 이온을 환원시켜 합성하였다. 성장용액을 제조하기 위해 Brij35 수용액, $HAuCl_4$ 수용액 및 NaOH 수용액을 혼합하였다. Au 나노환상체 형성은 성장용액 A에 Au 시드 나노입자 용액을 가함으로써 개시되었고, 이 혼합물을 성장용액 B에 가하고, 다시 이 혼합물을 성장용액 C에 가하고, 상온에서 72시간 방치하여 완료하였다. 도 1은 100 ㎕의 Au 시드 나노입자 용액에서 얻은 Au 나노구조의 SEM 및 TEM 사진이다. 시료가 대부분 환상 고리 형태의 나노구조로 이루어져 있음을 관찰할 수 있었다. Au 나노환상체는 가운데가 비어있는 링과 같은 형상을 나타내었다. 이들 중 일부는 완전한 고리를 형성하지 못하고 U자 또는 V자 형태를 나타내었다. 단일 Au 나노환상체의 고해상도 TEM 사진에서 직접 측정한 결과 격자 줄무늬 간의 거리는 0.146 nm로 나타났다. 이는 금의 결정형 fcc (face-centered cubic) 구조 내에서 (220) 격자판 간의 간격에 부여될 수 있다 (도 1c) [Suh I, Ohta H and Waseda Y 1988 *J. Mater. Sci.* **23** 757]. 도 1d와 도 S1은  원형 평면에 수직인 전자빔에 대해 얻어진 Au 나노환상체 중 선택된 부분의 전자회절패턴이다. 회절된 점들은 육각형 대칭을 나타내며 각 Au 나노환상체는 금의 높은 결정형 fcc 구조를 보여준다. [111] zoneaxis에서 회절된 점들은 {220} (네모 안의 점), 1/3{422} (삼각형 내의 점) 브래그 반사 (Bragg reflections)를 나타내었고, 이는 각각 0.146 nm 및 0.255 nm의 격자 간격에 해당한다 (도 1d). 이들 회절 점들은 Au 나노환상체의 표면이 원자적으로 평면임을 나타낸다 [Suh I, Ohta H and Waseda Y 1988 *J. Mater. Sci.* **23** 757, Millstone J. E. et al., 2009 *Small* **5** 646, Wang Z L 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 1153, Cherns D 1974 *Philos. Mag.* **30**, 549, Kirkland A. I. et al., 1990 *Inst. Phys. Conf. Ser.* **98**, 375].

[0028] Au 나노환상체의 크기가 Brij35 계면활성제를 이용하여 앞서 합성한 Au 링의 크기보다 훨씬 작다는 것은 주목할 만하다 [Yoo H. et al., 2011 *Adv. Mater.* **23** 4431]. 이미 보고된 Au 링의 평균 폭은 ~2 ㎛였다. 불규칙한 형상때문에 Au 나노환상체의 크기는 완전히 평균낼 수 없지만 나노환상체의 직경은 300-600 nm 범위 내이고, 분명히 나노단위이다. 어떻게 Au 나노환상체가 제조되었는지를 연구하기 위해, 본 발명자들은 Au 나노환상체의 성장 공정 (성장용액 A에 2 nm Au 시드 나노입자 100 ㎕를 가하였음) 동안 반응시간을 함수로 하는 UV-가시광선 분광학적 데이타를 분석하였다. 도 2a는 제조된 Au 나노환상체의 UV-가시광선 스펙트럼의 변화를 보여준다. 반응 4시간 내에 ~260 nm 흡광띠가 사라지는 것은 $Au^{3+}$ 양이온 전구체 ($HAuCl_4$)가 완전히 소비되었음을 분명히 보여준다. 동시에 ~580 nm 띠의 소멸도 관찰되었는데, 이는 유사구형 Au 나노입자의 증가에 해당한다고 할 수 있다 [Link S, El-Sayed M A 1999 *J. Phys. Chem. B***103**, 8410]. 비록 근적외선 부분에서 넓은 흡광띠가 반응시간에 따라 증가하지만, UV-가시광선 부분에서 더이상의 명확한 변화는 관찰할 수 없었다. Au 나노환상체는 아마도 여전히 UV-가시광선 부분에서 표면 플라즈몬 공명을 나타내기에는 너무 큰 것으로 보인다.

[0029] 본 발명자들은 또한 합성된 Au 나노재료를 반응시간을 함수로 하여 촬영하였다. 반응 24시간 후 촬영된 SEM 사진 (도 2d)은 Au 나노환상체가 효과적으로 만들어졌음을 보여준다. $HAuCl_4$ 흡광띠가 사라질 때 (4시간 후) 반응 배지를 관찰하면 생성된 Au 나노구조는 2D 판과 유사한 나노입자와 유사구형 나노입자의 혼합물이었다 (도 2b).

특히, 판과 유사한 나노입자들은 가장자리가 주름져 있었다 [Shankar S. et al., 2004 *Nat. Mater.***2**, 482]. 반응 2시간 후 얻은 나노구조들 또한 환원된 Au 입자는 거의 없었지만, 도 2b와 비슷하게 플레이트와 유사한 구조를 나타내었다. 그러나, 반응 6시간이 경과하자 반응혼합물 내에서 좀더 큰 Au 나노플레이트가 관찰되었다 (도 2c). 대부분의 이들 나노플레이트들은 각진 형태이고 흥미롭게도 중앙에 또는 측면에 통공이 있었다. 이들 Au 나노플레이트의 고해상도 TEM 사진 및 전자회절패턴은 도 1에서 나타낸 Au 나노환상체의 것과 거의 동일한 결과를 보여주었는데, 이는 이 플레이트-유사 나노입자들이 금의 매우 결정화된 fcc 구조임을 말해준다 (도 7). Au 나노플레이트는 반응시간이 길어지면 Au 나노환상체로 변환되었다 (24시간 이상, 도 2d).

[0030] 고수율로 Au 나노환상체를 합성하기 위해서는 단계별 성장용액 전이가 결정적이다. Au 시드 나노입자 용액을 최종 성장용액 C에 직접 가하면 Au 나노환상체 수율은 아주 저하되고, 대부분은 Au 나노플레이트와 유사구형 Au 나노입자가 생성되었다. 비등방성 Au 나노구조 합성에서는 계면활성제 양이 조금만 변해도 합성되는 나노구조체의 형상은 현저히 변할 수 있다. 성장용액의 단계별 전이는 계면활성제의 미세한 농도변화를 보증하여 성장 동력학 제어를 도와준다 [Murphy C. J. et al., 2005 *J. Phys. Chem. B* **109**, 13857].

[0031] 또다른 주요 인자는 시드-매개 합성공정이다. 본 발명의 결과는 Au 시드 나노입자의 상대적 양이 합성되는 Au 나노구조체의 형상에 중요한 영향을 미침을 보여준다. Au 시드 나노입자용액을 최적량 (50-200 ㎕) 사용하면 고수율로 Au 나노환상체가 얻어지는 반면, 성장단계 동안 더 많은 양의 Au 시드 나노입자 용액 (> 400 ㎕)을 가하면 Au 나노환상체가 덜 합성되거나 합성되지 않았다. 도 3a는 1000 ㎕의 Au 시드 나노입자 용액을 성장용액 A에 가하고, 그 후 순차적으로 성장용액을 전이하였을 때 반응시간을 함수로 하여 합성되는 Au 나노구조의 UV-가시광선 스펙트럼을 나타낸다. 260 nm 흡광띠의 소멸을 바탕으로, $HAuCl_4$가 성장이 개시된 이후 3~5시간 정도에 완전히 소비되었다고 결론지을 수 있고, 유사구체 Au 나노입자에 해당하는 약 580 nm의 흡광띠는 점차 증가하였다. 덧붙여, 약 850 nm에서 최대 흡광도를 나타내는 넓은 띠가 5시간 내에 나타났다 (도 3a). 도 3b 및 3c의 SEM 사진을 비교하여, 이 넓은 띠가 Au 나노플레이트의 표면 플라즈몬 공명에 해당함을 알 수 있었다. 3시간 내에 제조된 Au 나노구조들은 가장자리가 불규칙하고 ~100 nm의 길이를 나타내었다 (도 3b). 5시간 반응 후 이 Au 나노입자들은 각이 부드러운 형태의 약 100-200 nm 크기의 나노플레이트로 바뀌었다 (도 3c). 흥미롭게도, 넓은 SPR 띠는 반응 7시간까지 점차 낮은 파장으로 이동하여 ~700 nm에서 최대 피크를 나타내었다. 반응 7시간 이후 SPR에서는 더이상의 변화가 관찰되지 않았고, 좀더 작고 (약 50-100 nm의 가장자리 길이) 좀더 둥근 Au 나노플레이트가 형성되었다. SPR 이동은 Au 나노플레이트의 직경 또는 가장자리 길이의 감소로 인한 것으로 보인다 [Millstone J. E. et al., 2009 *Small* **5** 646]. 이를 바탕으로, Au 양이온이 환원되어 유사구형 Au 나노입자와 2D Au 나노구조를 형성하며, 나아가 좀더 많은 양의 Au 시드 나노입자가 사용되면 둥근 Au 나노플레이트로 변화한다고 결론지을 수 있다. 반응 혼합물에서 Au 나노환상체는 관찰되지 않았다.

[0032] Au 시드 나노입자를 사용하지 않으면 삼각형 또는 육각형 Au 링이 생성되었다 (도 4c). Au 링의 구조적 모티프는 도 1의 Au 나노환상체와 유사하였다. 합성된 Au 링의 가장자리 길이는 약 600 nm로서, 앞서 보고된 Au 링 [Yoo H. et al., 2011 *Adv. Mater.* **23** 4431]보다 훨씬 작았다. 성장 공정이 개시될 때 육각형 Au 나노플레이트가 생성되는 것이 분명히 관찰되었다 ( 반응 7시간 후, 도 4a). 반응 24시간 후 Au 나노플레이트는 약간만 잔존하고, 나머지는 삼각형 또는 육각형 Au 나노링으로 변환되었다 (도 4b). Au 나노플레이트 형성은 시간에 따른 UV-가시광선 스펙트럼 변화로도 확인할 수 있다 (도 4a). 1000 nm 근처의 넓은 SPR 띠는 Au 링이 생성됨에 따라 점차 감소하였다 (반응 7-24h).

[0033] 무기 나노결정 합성에서, 비이온성 폴리머 계면활성제는 캡핑제뿐만 아니라 연성주형 또는 구조지시제로도 이용되어 왔다 [Rozenberg B A and Tenne R 2008 *Prog. Polym. Sci.* **33** 40, Yu S H et al., 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 2124, Liu T, Burger C and Chu B 2003 *Prog. Polym. Sci.* **28** 5]. 결정 성장은 특이적인 결정학상 표면에 폴리머 계면활성제를 흡수시킴으로써 효과적으로 제어할 수 있다 [Yu S. H. et al., 2004 *J. Nanosci. Nanotec.***4** 291, MullinJ W 2001 *Crystallisation*4th edn(Oxford, UK:Butterworth-Heinemann), Munoz-Espir et al., 2008 *Chem. Mater.* **20** 7301, Wang L. et al., 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 3189, Sakai T and Alexandridis P 2005 *Nanotechnology* **16** 344, Chu H C, Kuo C H and Huang M H 2006 *Inorg. Chem.* **45** 808, Goy-Lopez S, Castro E, Taboada P and Mosquera V 2008 *Langmuir* **24** 13186]. 본 발명에서 비이온성 Brij35 계면활성제는 원형 또는 플레이트와 유사한 형태의 Au 나노구조체 합성에서 환원제 및 형상지시제로 기능하였다. 특히, Brij35의 이용은 원형 형태 제조에 중요하였다. Au 나노환상체는 이 계면활성제 없이는 생성되지 않았으며, Brij35-보조 나노환상체의 성장은 가해주는 구형 2 nm Au 시드 나노입자의 양에 큰 영향을 받았다. 이러한 결과를 바탕으로, 2D Au 나노구조들이 반응 개시단계에서 먼저 생성되고 (3-7 h), 이는 이후 2차 구조 (즉, 플레이트, 링 및 환상체)로 성장하였다. 초기 단계 (-0-2 h)에서는 환원된 Au 나노입자도 매우 적고

$Au^{3+}$ 양이온성 전구체가 완전히 소비되지 않았음에도 불구하고 아주 작은 플레이트-유사 나노입자가 합성되었다. Brij35 수용액 내에 2 nm Au 시드 나노입자가 존재하면 $HAuCl_4$ 유래 $Au^{3+}$ 이온이 비등방성 방식으로 시드 나노입자의 표면에서 환원될 수 있고 우선적으로 "중간체 나노시드"로서 플레이트-유사 Au 나노구조를 형성할 수 있다고 사료된다. 형상지시제로서 Brij 계면활성제를 이용한 Au 나노플레이트 합성은 이미 보고된바 있다 [Yu S. H. et al., 2004 *J. Nanosci. Nanotec.***4** 291].

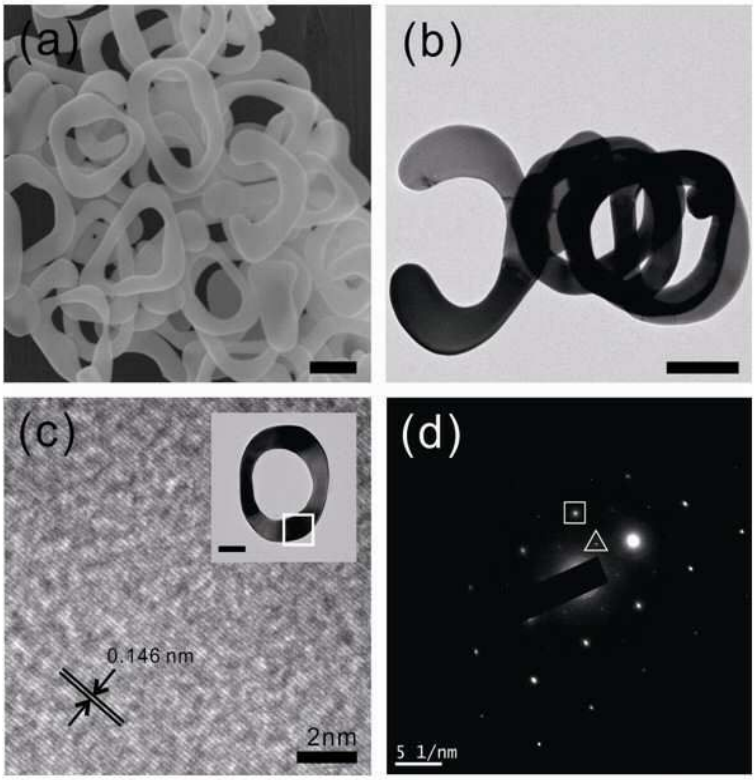
[0034] Au 나노환상체는 최초의 플레이트-유사 중간 나노시드의 Brij35-보조 에칭으로부터 유래한 것이다. 그러므로 이 공정에서 둘 또는 그 이상의 Au 나노플레이트가 좀더 큰 Au 나노플레이트를 형성하기 위해 결합할 수 있다. 이것은 부분적으로 표면적이 작은 큰 나노구조체를 만드는 오스트발트 숙성 (Ostwald ripening)의 일종이라고 사료된다 [Ozin G A, Arsenault A C and Cademartiri L 2009 *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, 2nd ed., (Cambridge, UK: RSC Publishing)]. 나아가, 작은 나노입자에서부터 성장한 Au 나노플레이트는 결함이 있는데, 즉, 중앙에 통공이 있으며 (도 2c), 이는 가장자리가 주름진 더 작은 Au 나노플레이트의 불완전한 숙성에 기인하는 것으로 생각된다. Au 나노플레이트의 Brij35-보조 에칭은 그 결함 (중앙 통공)으로부터 시작하여 나노플레이트의 둘레까지 가며 최종적으로 좀더 부드러운 Au 나노환상체를 형성한다. 이 에칭 공정은 반응 24-72시간 내에 완료되는 것으로 보인다 {도 5의 (A)}. 플레이트-유사 중간체 나노시드의 크기와 형상은 다양하고, 2 nm Au 나노입자 용액의 양에 매우 의존적이다. 상당히 많은 양의 Au 시드 나노입자를 사용하면 좀더 작은 플레이트-유사 중간체 나노시드가 생성되었다 (도 3c). 이 나노구조들은 도 2c의 입자들보다 결함이 적었고, 따라서 가장자리에서만 에칭이 일어나 둥근 Au 나노플레이트가 생성되었다 {도 5의 (B)}. 이 결과들을 바탕으로, 우리는 플레이트-유사 중간체 Au 나노시드 상의 내부 통공 생성이 Au 나노환상체 형성에 결정적이라고 결론지을 수 있었다. 도 5에서 두 개의 성장 메카니즘 (A와 B)은 합성과정 동안 경쟁적일 수 있다. 고수율로 Au 나노환상체를 얻기 위해서는 최적량의 Au 나노입자 시드가 필요하다.

[0035] Au 시드 나노입자가 없는 경우 $Au^{3+}$ 이온은 비교적 느린 속도로 환원되며, 주로 모서리와 꼭지점이 있는 삼각형 또는 육각형 중간체 Au 나노플레이트를 형성한다. 이 Au 나노플레이트는 Brij35 수용액 내에서 점차 삼각형 또는 육각형 Au 나노링으로 바뀐다. 그러한 Au 나노링은 반응 초기단계에서는 관찰되지 않았고, 중간체 Au 나노플레이트보다 훨씬 큰 모서리 길이를 보여주었음을 주목하라. 이것은 좀더 큰 2D 나노구조체 {도 5의 (C)} 형성 동안 Au 나노링이 초기에 생성된 Au 나노플레이트의 에칭을 통해 형성되었다고 설명할 수 있다. Brij35는 중간체 Au 나노플레이트의 표면에 강하게 결합되어 나노플레이트의 중앙에 에칭을 초래하는 것으로 생각된다. 특히, Au 나노플레이트의 중앙으로부터 가장자리로 Au 재료의 재배열 (re-organization)은 좀더 큰 Au 링을 제공할 수 있다. 앞선 연구에서 열처리에 의한 Au 링 합성에서 비록 합성된 링이 더 큰 가장자리 길이 (*ca.* ~2 ㎛)[Yoo H. et al., 2011 *Adv. Mater.* **23** 4431]를 보여주기는 했지만 유사한 에칭 메카니즘이 제기된바 있었다. 시드-매개 합성전략을 이용함으로써 본 발명자들은 나노크기의 가장자리 길이를 갖는 Au 재료 (나노환상체 및 나노링)를 성공적으로 합성할 수 있었다. 이들은 다양한 분야에 응용 가능할 것으로 예상된다.

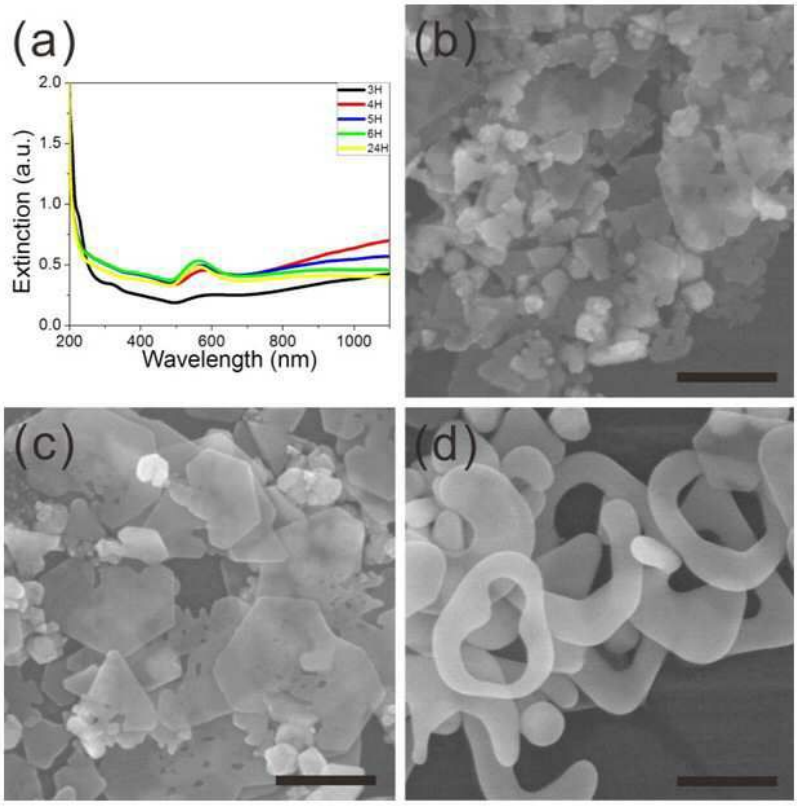
[0036] 결론적으로, 본 발명자들은 환원제, 표면안정제 및 형상지시제로 기능하는 Brij35 계면활성제를 이용하여 시드-매개 방법을 통해 중앙이 비어 있는 Au 나노환상체를 성공적으로 합성할 수 있었다. Au 시드 나노입자의 상대적 양은 Au 나노환상체 합성수율 및 합성된 Au 나노구조의 형태에 중요한 영향을 주었다. 2 nm Au 시드 나노입자 용액을 최적 범위인 50-200 ㎕ 사용하면 고수율로 Au 나노환상체를 합성할 수 있다. 역학적으로, Au 나노환상체는 내부 통공으로부터 Au 플레이트의 가장자리로 형성되어 가는 최초로 성장한 플레이트-유사 중간체 Au 나노시드의 Brij35-보조 에칭으로부터 유래하는 것으로 보인다.

## 도면

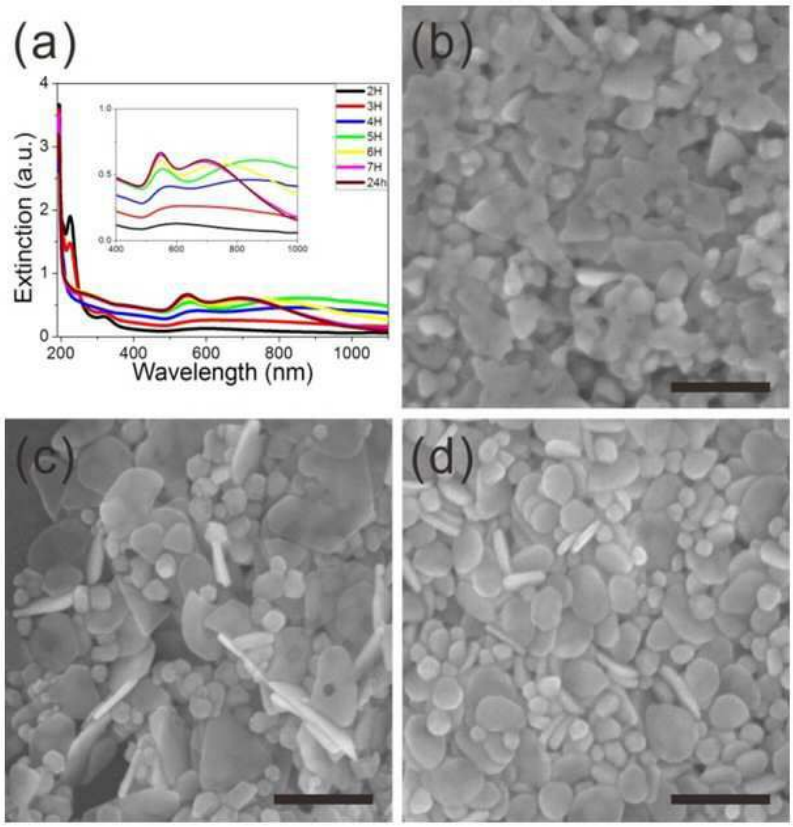
### 도면1



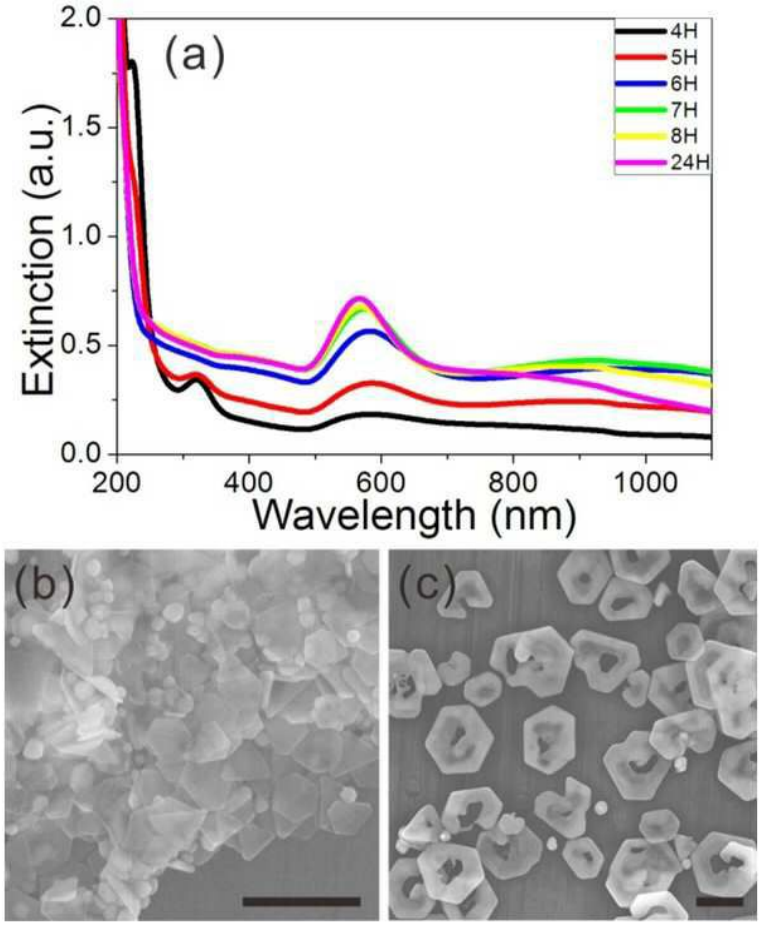
도면2


(a)
(b)
(c)
(d)
Extinction (a.u.)
Wavelength (nm)
3H
4H
5H
6H
24H

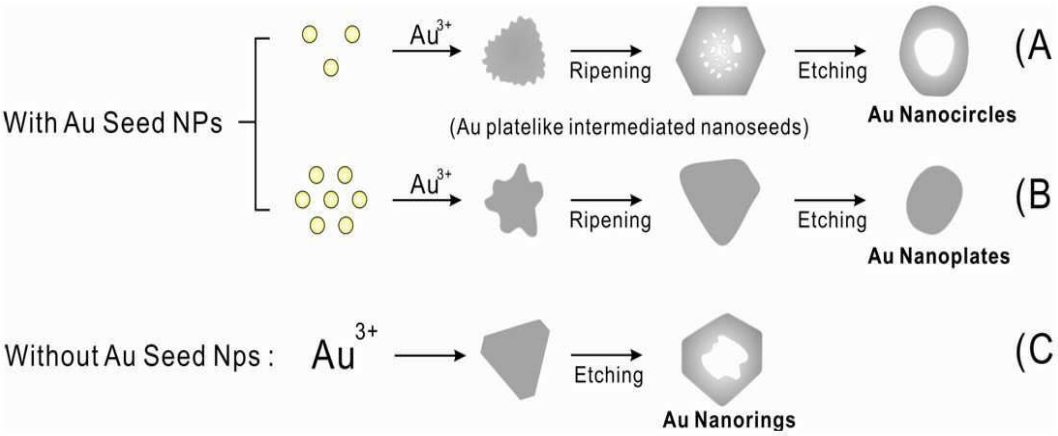
도면3


(a)
(b)
(c)
(d)
Extinction (a.u.)
Wavelength (nm)
2H
3H
4H
5H
6H
7H
24h

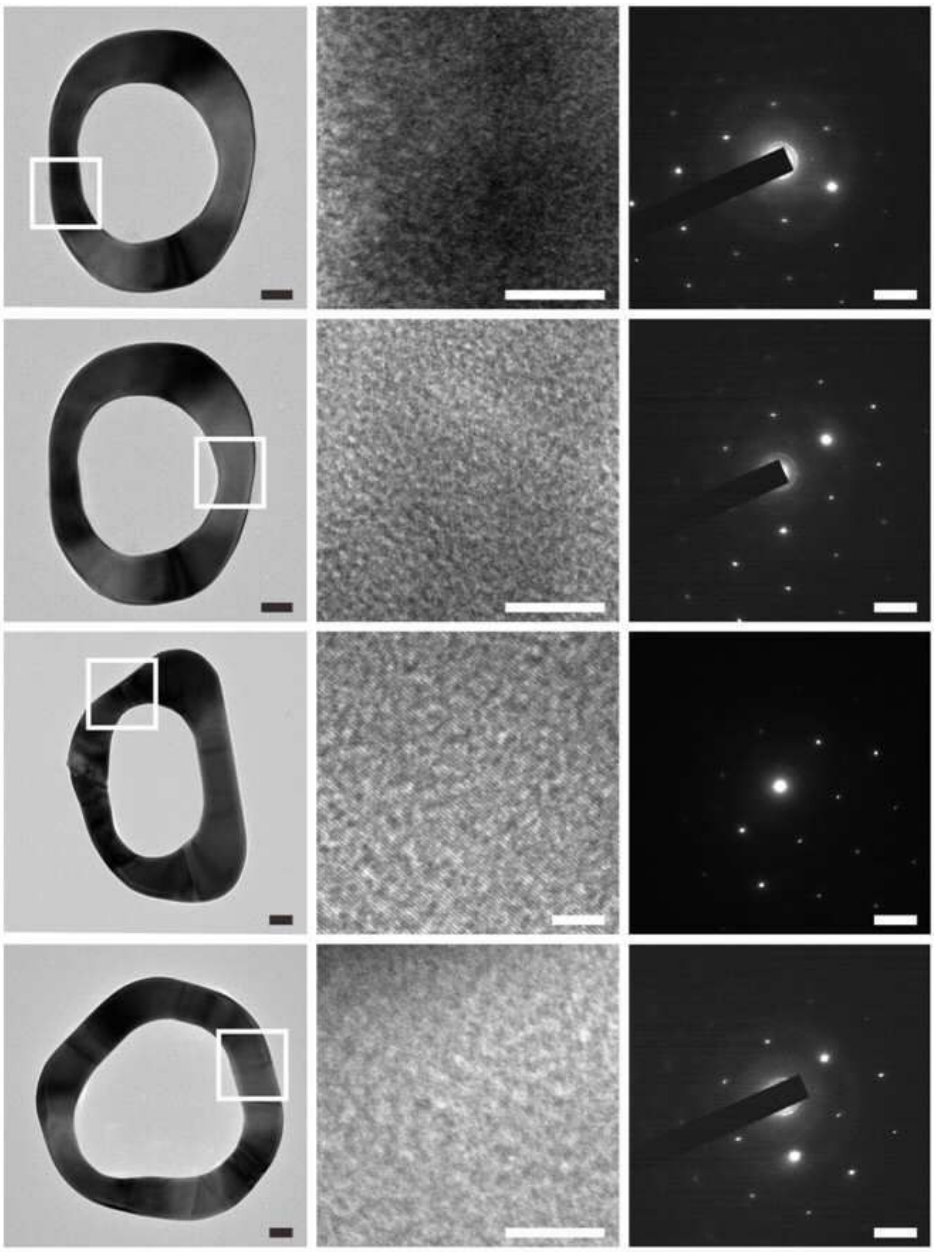
도면4


(a)
4H
5H
6H
7H
8H
24H
Extinction (a.u.)
Wavelength (nm)
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
200
400
600
800
1000
(b)
(c)

도면5


With Au Seed NPs
Au3+
Ripening
Etching
(A
Au Nanocircles
(Au platelike intermediated nanoseeds)
Au3+
Ripening
Etching
(B
Au Nanoplates
Without Au Seed Nps :
Au3+
Etching
(C
Au Nanorings

도면6



도면7

