

# 다공성 골드-고분자 컴퍼지트 및 다공성 골드 비드의 제조 기술

이 준 영  
리버풀대학교(UK)

## 1. 기술 개요

본 기술은 에멀전 템플레이팅 고분자를 사용하여 높은 기공율을 갖는 금속(골드) 비드를 제조하는 방법에 대한 기술이다[1,2]. 다공성 금속들은 촉매[3], 바이오센서[4,5], 그리고 다공성 전극과 같은 다양한 잠재적 응용 범위를 가지고 있다. 예를 들어 다공성 골드는 ellipsometry[4] 또는 quartz crystal microbalance 기술[5]을 사용하는 생체분자의 검출에 사용되어진다.

다공성 골드 구조를 형성시키는 방법은 여러 가지가 알려져 있는데, 일례로 나노 기공을 갖는 골드, 나노선[6], 그리고 다양한 기공크기를 동시에 갖는 골드[7]는 골드-실버 알로이로부터 실버 상의 선택적인 에칭에 의해 제조되어진다[8]. 마크로 기공 골드 소재(기공크기 > 50 nm)는 콜로이드 결정의 템플레이팅에 의해 제조될 수 있다[9,10]. 금속 염을 포함하는 텍스트란 페이스트에 의해 마크로 기공 실버, 골드, 그리고 메탈옥사이드가 제조되는 것처럼, 비교적 잘 배열되지는 않았지만 15  $\mu\text{m}$  크기의 마크로 기공 크기를 갖는 골드는 마치 성계 모양의 구조로 칼슘 카보네이트의 템플레이팅에[11] 의해 제조되기도 한다. 금속 염 법은 주로 모노리딕 형태의 다공성 메탈 제조법에 사용되어진다. 그러나 입자 형태의 다공성 메탈은 그 제조법에 대한 관심이 다소 적었으나 새로운 2가지 제조법이 최근에 소개되어졌다. 첫번째는 실리카-골드 나노입자의 분산(< 1  $\mu\text{m}$ ) 을 위해 소니케이션에 의하여 제조될 수 있다[12]. 두번째는 대략 9  $\mu\text{m}$  크기의 다공성 골드 비드를 제조하기 위해 상업적으로 유용한 가교된 폴리스티렌 마이크로 입자를 템플레이팅 하는 방법이 있다[13].

또한 폴리스티렌이 골드 졸 용액에 흡수되어지고 과량의 졸 상은 필터링에 의해 제거되며, 또한 고분자 상인 폴리스티렌은 칼시네이션에 의해 제거되어진다. 이렇게 제조된 골드 비드는 50 ~ 80 nm 크기의 균일한 기공을 가질 수 있다. 이러한 기술 이외에, 본 고에서는 0.5 ~ 1 mm 크기의 균일한 비드의 형태로 에멀전 템플레이팅 골드의 새로운 제조법에 대하여 소개하고자 한다. 비교적 큰 기공을 갖는 비드는 분리기술 중 촉매분야에 유용하게 응용되어질 수 있다.

## 2. 제조 공정

에멀전 템플레이팅 PAM 비드는 O/W/O 침전 중합법에 의해 제조되어진다. 이 방법은 “에멀전 템플레이팅 기술에 의한 Macroporous Polymer Beads (O/W/O)의 제조 공정(1)” 에 이미 소개되어졌다.

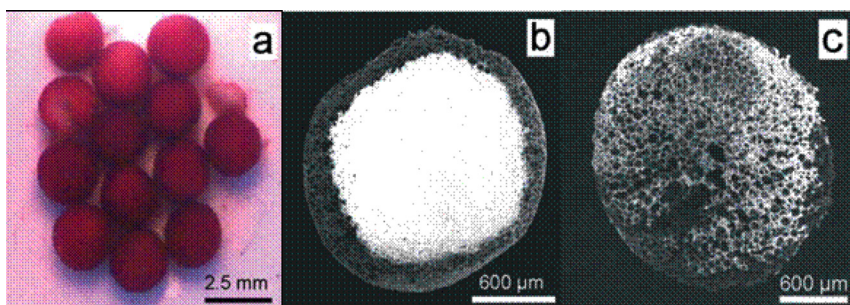
첫번째 도입되는 방법은 PAM 비드를 골드 나노입자 용액에 1주 내지 2주 동안 담그는 방법에 의하여 골드 나노입자를 고분자 비드 내부로 침투시킨다.

또 다른 방법으로 고분자 비드를  $\text{HAuCl}_4$  용액에 1주 동안 담그어 놓고, 골드 염을 감소시킨다. 이 후 얻어진 컴퍼지트 비드는 필터링을 거친 후 최소 4시간 동안 isopropanol에 놓여진다. 다시 필터링과 상온 진공하에 건조를 마친 후 컴퍼지트 비드는 칼시네이션 공정을 거치게 된다. 비드 모폴로지는 주로 Hitachi S-2460 N (SEM) 에 의해 관찰되어졌으며 비드 표면적은 주로 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법에 의해 측정되어진다.

## 3. 기술 내용

본 기술에서 에멀전 템플레이팅 가교된 폴리아크릴 아미드(PAM) 비드는 O/W/O 침전 중합법에 의해 제조되어진다. 이러한 비드는 대개 골드 졸 용액 상(평균 골드 입자 크기: 5 nm, 농도: 0.15 g/L)에 담그어 골드 입자를 비드 내부로 흡수시킨다. 또한 PAM 비드의 색깔은 골드 졸 용액에서 흡수단계를 거치는 동안 붉은색으로 변화되며, 골드 졸 용액은 붉은색이 사라지게 된다(Figure 1a).

고분자 비드 내부로 골드 나노입자의 흡수가 다시 외부상으로 빠져나오는지 확인하기 위하여 그 비드는 필터링에 의해 얻어진 후 다시 물 속에 투입시켜 본 결과

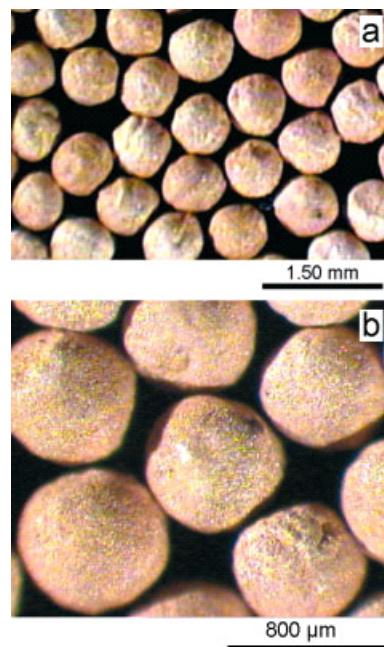


**Figure 1.** a) Optical micrograph of gold-polymer composite beads. b) Elecmicrograph of a cross-sectioned gold-polymer composite bead with a non-uniform distribution of gold nanoparticles. c) Electron micrograph of a cross-sectioned gold-polymer composite bead with a more uniform distribution of metal nanoparticles.

하루가 지난 후 또는 소니케이션을 거쳐도 물의 색깔은 전혀 변하지 않으므로 비드 내부에 흡수되어진 골드 나노입자는 그 외부로 빠져나오지 않음을 확인할 수 있다. 이러한 것은 골드 나노입자가 고분자 비드 표면에 강력하게 결합되어 있을 수 있다는 것을 설명한다. 알킬 아민류는 골드 나노입자를 흡수 또는 표면에 강한 결합력을 보인다고 해도 PAM 에서의 primary amide는 골드 나노입자 흡수 및 결합에 어떠한 결과도 보고된 적이 없다.

골드-PAM 컴퍼지트 비드는 필터링과 건조 단계를 거치면 극단적으로 수축현상이 발생한다. 또한 건조 후 컴퍼지트 비드의 색깔은 좀 더 짙은 붉은색 또는 검은색으로 변하나 다시 물에 의해 스웰링되면 처음의 색깔로 돌아온다. 이것은 그 비드가 수축되었음에도 불구하고 골드 나노입자들은 응집되어있지는 않다는 것을 말해준다. 즉, 나노크기의 골드 입자 응집은 입자의 색깔을 붉은색에서 푸른색으로 변화된다고 알려져 있기 때문이다. 그러나, 균일한 에멀전 템플레이팅 골드 비드를 제조하기 위해서는 2가지 문제점이 해결되어야 한다. 첫번째는 에멀전 템플레이트 구조를 파괴시키지 않도록 골드-PAM 컴퍼지트의 건조 동안에 고도의 수축율을 피해야만 한다. 이것은 컴퍼지트 비드의 필터링 후 바로 isopropanol 용매에 담그어 5 시간 동안 흡수시킴으로서, 그 후 공기 중 건조에 의하여 비드의 수축을 막을 수 있다. 두번째는 고분자 상의 칼시네이션 이후에도 안정한 골드 비드를 형성하도록 골드의 함량을 충분히 늘려주어야 한다. 다행히도 이것은 PAM 고분자는 골드 나노입자 용액을 충분히 흡수할 수 있다.

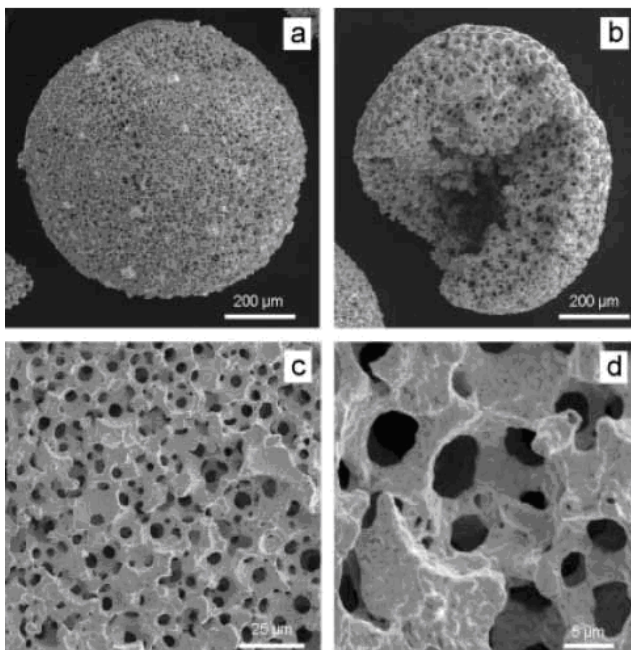
또한 비드 구조내에 골드 입자의 균일한 분배는 골드와 고분자 상의 비율을 조절함에 의해, 또는 골드 졸 용액에 담긴 시간을 조절함에 의해서 제어되어질 수 있다. Figure 1b 는 골드 나노입자가 부족한 상태에서 제조된 골드-고분자 컴퍼지트 비드의 단면을 보여준다. 이 경우, 다공성 비드의 바깥 표면쪽에 즉 그 구조 내부쪽으로 150  $\mu\text{m}$  정도로, 골드 함량이 높게 형성되었다. 그 비드의 중앙에서는 광학현미경의 관측결과 색깔이 나타나지 않으며, 전자현미경에 의한 관측 시 고도의 차징현상으로, 이는 비드의 중앙에서는 골드 나노입자가 전혀 존재하지 않음을 말해준다(Figure 1b). 또한 골드 나노입자와 고분자 상의 비율을 조절 및 증가시켜 또는 골드 입자



**Figure 2.** Optical micrographs of emulsion-templated gold beads after calcination of the polymer phase at 520 °C.

의 흡수동안에 색깔이 사라진 상층액을 다시 골드 졸 상으로 채워줌으로서 비드 내부로 골드 나노입자를 균일하게 분포하도록 제어할 수 있다. Figure 2 는 520 °C 에서 골드-PAM 비드의 칼시네이션에 의하여 제조된 템플레이팅 골드 비드의 광학현미경 사진이다. 제조된 골드 비드의 원소분석에 의하면 모든 유기 상은 제거된 것으로 분석되었다(C: 0.41 %, H: 0 %, N: 0 %, Na: 1.75 %, Au: 94.85 %). 잔량의 Na 는 골드 나노입자 표면에 흡착되어진 아크릴 리간드에 의한 것임을 알 수 있다 [15]. 또한 컴퍼지트 비드의 질량은 칼시네이션 단계를 거친 후 61 % 까지 감소되어지며, 평균 크기는 1.9 mm 에서 0.8 mm 로 감소 및 수축되어지고, 칼시네이션 후 골드 비드는 Figure 2 에서 보는 것처럼 골드 광채를 보인다.

유사한 조건 아래 제조된 골드 비드의(평균 비드 직경: 0.7 mm) SEM 이미지는 Figure 3 에 보여주었다. 칼시네이션 동안에 60 % 에 달하는 높은 질량 감소에도 불구하고 칼시네이션 전에 컴퍼지트에서 관측되는 그러한 에멀전 템플레이팅 기공 구조가 고도로 상호연결되어 있음을 알 수 있다. 더욱이 낮은 함량의 골드를 포함하는 컴퍼지트 비드는 칼시네이션 이후에 에멀전 템플레이팅 기공 구조와 모폴로지를 그대로 유지한 채 92 % 까지 질량 감소가 발생된다. Figure 3b~d 는 비드 내의 기공 구조가 고도로 상호 연결되어 있음을 보여주며 또한 비드 표면에 열린기공 구조로 형성되어 있음을 보여준다. 일반적인 소재의 경우 마크로 기공 분포는 주로 mercury intrusion porosimetry 에 의해 측정되어지지만 다공성 골드 비드는 머큐리와 골드의 아말감의 형성으로 측정되어질 수 없다. 그러므로 다공성 골드 비드의 평균 기공 크기(4.12  $\mu\text{m}$ )는 SEM 에 의하여 100 개 이상의 기공을 분석함으로써 측정되어진다. 이것은 줄-겔 중합법에 의해 제조된 에멀전 템플레이트 실리카 비드



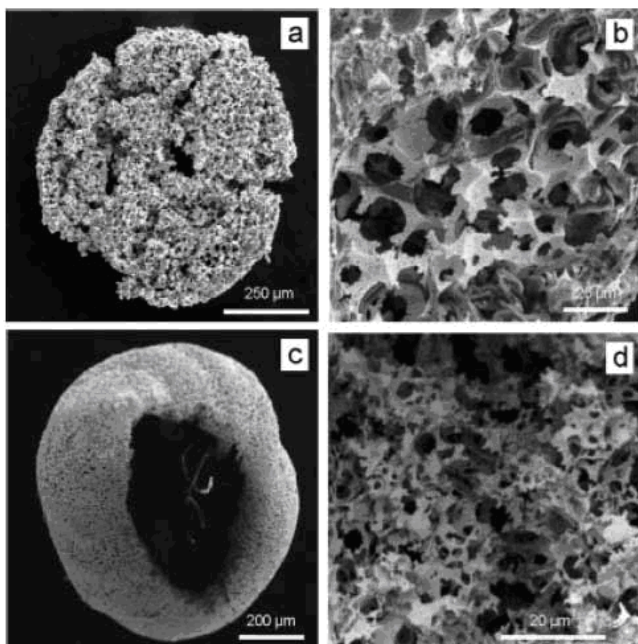
**Figure 3.** Electron micrographs of emulsion-templated gold beads prepared using gold nanoparticles as building blocks. a) Single emulsion-templated gold bead. b) Single cross-sectioned gold bead showing internal pore structure. c,d) Emulsion-templated pore structure on bead surface.



(4.85  $\mu\text{m}$ )의 mercury intrusion porosimetry 에 의한 결과[14]와 유사한 기공 크기를 보인다. 골드 비드의 벌크밀도는 93.83 %의 기공율에 버금가는 정도로 대략 1.19  $\text{g}/\text{cm}^3$ 로 계산에 의해 측정되어졌다. 또한 기공 함량은 대략 0.79  $\text{cm}^3/\text{g}$ 로 계산된다. 여기서 골드 나노입자는 520  $^{\circ}\text{C}$ 에서 칼시네이션 동안에 벌크한 형태로 용융되어진다. 이러한 것은 BET 방법에 의해 측정되어진 표면적 값이 낮음을 확인할 수 있다(Figure 3 샘플의 경우:  $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). 본 비드의 평균 기공 크기는 4  $\mu\text{m}$  이하로 기존에 알려진 골드 마이크로 비드의 기공보다도 더욱 크며, 거의 골드 마이크로 비드의 반지름에 가까울 정도이다.

이외에 또다른 방법으로 다공성 골드 비드는 제조되어질 수 있다. 예컨대 템플레이팅 PAM 비드는  $\text{HAuCl}_4$  수용액에 담그어 비드 내에 흡수시키고 그 후에 세척과 필터링에 의해  $\text{HAuCl}_4$ -PAM 컴퍼지트를 얻는다. 이때 골드 염은  $\text{NaBH}_4$  수용액을 사용하여 감소시켜줄 수 있는데, 비드의 색깔은 어두운 갈색으로 변화된다. 그 후 컴퍼지트 비드는 다공성 골드 비드를 얻기 위하여 칼시네이션 과정을 거친다. 본 방법에 의해 제조된 다공성 골드 비드 입자는 Figure 4a, b에 보여주었다. 본 결과에 의하면 골드 나노입자를 이용하는 방법에서는 보이지 않는 그러한 기공 구조가 본 비드의 기공 벽면에 존재한다.

이러한 차이가 나타나는 이유 중 하나는 골드 나노입자는 PAM 표면에 대부분 흡착되어지나 골드 염은 물에 스웰링된 PAM 매트릭스 내부로 스며들기 때문이다. 이처럼 스웰링된 하이드로겔 구조는 골드 염의 감소 동안에 템플레이팅 되는데, Figure 4b에서 보듯이 추가적인 기공 구조를 야기시킨다. 또한 이 차이는 골드 나노입자를 이용하는 제조 공정보다 골드 염을 이용하여 제조된 컴퍼지트가 골드 함



**Figure 4.** a) Electron micrograph of single cross-sectioned emulsion-templated gold bead prepared by in-situ reduction of  $\text{HAuCl}_4$  followed by calcination. b) Electron micrograph showing the internal pore structure of the bead shown in (a). c) Electron micrograph of a hollow emulsion templated gold bead prepared from polymer-gold composites with a non-uniform gold distribution. d) Internal surface of the emulsion-templated gold shell of the hollow bead shown in (c).

량이 더 낮기때문인 것으로 알려졌다. 골드-PAM 컴퍼지트 내부 전체에 골드 나노입자를 균일하게 분포하도록 제어할 수 있으므로 여기서 좀 더 복잡한 구조를 지니는 다공성 골드 비드를 제조할 수 있음을 시사할 수 있다. 즉 Figure 4c 는 Figure 1b 에서 보여주는 모폴로지와 유사하며 균일하지 못한 골드 나노입자의 분포를 갖는, 그리고 칼시네이션 공정에 의해 형성된 골드 비드의 단면을 보여준다. 이 골드 비드의 표면쪽은(대략 100  $\mu\text{m}$ ) 관측되어진대로 에멀전 템플레이팅 구조를 가지고 있으며 비드의 중심부는 골드 입자가 PAM 스캐폴더의 중심부로 침투하지 못하므로 비어있게 된다. Figure 4d 는 에멀전 템플레이팅 골드 비드의 표면쪽에서의 고배율로 측정된 기공 구조를 보여준다. 이처럼 좀 더 크며, 복잡한 에멀전 템플레이팅 기공 구조를 갖는 메탈 소재는 다양한 분야에 응용되어질 수 있다. 예를 들어 속이 비어있는 다공성 골드 비드는 선택적으로 5  $\mu\text{m}$  크기보다 작은 생물학적 분자 및 입자를 침투시킬 수 있다.

이러한 기술은 골드 나노입자를 이용하는 것 이외에도 다양한 금속, 또는 메탈옥사이드, 무기물질 등에 적용되어질 수 있다. 예를 들어 에멀전 템플레이팅 실리카 비드는 PAM 비드를 스캐폴더로서 LUDOX HS-30 실리카 콜로이드 용액에 침전 및 흡수시키는 것에 의하여 제조될 수 있다. 골드 나노입자를 이용하는 방법과 동일하게 콜로이드 실리카 입자는 PAM 표면에 흡착되며, 칼시네이션에 의해 골드 나노입자를 이용하여 형성된 기공 구조와 유사한 에멀전 템플레이팅 마크로 기공을 갖는 실리카 비드를 제조할 수 있다. PAM-실리카 컴퍼지는 비드는 69.5  $\text{m}^2/\text{g}$  의 표면적을 가지며, mercury intrusion porosimetry 분석에 의하여 1.10  $\text{cm}^3/\text{g}$  의 기공 함량을 갖는다. 또한 칼시네이션 이후에는 그 표면적이 160.6  $\text{m}^2/\text{g}$  으로 증가되고 마크로 기공 함량 또한 1.90  $\text{cm}^3/\text{g}$  으로 증가된다. 이렇게 제조된 템플레이팅 실리카 비드는 촉매 지지체로서 유용하게 사용될 수 있으나 기계적 물성은 상대적으로 취약하다. 이러한 문제는 1450  $^\circ\text{C}$  에서 소결 공정에 의해 해결되어질 수 있다. 즉 비록 소결 공정 동안에 표면적과 기공함량이 줄어들지라도 소결된 비드는 그 비드의 파괴됨이 없이 유기용매 내에서 오랫동안 교반되어질 수 있다.

#### 4. 결론

본 고에서는 이 기술에 의한 2 단계 법에 의하여 약 4  $\mu\text{m}$  크기의 평균 마크로 기공 크기를 갖는 에멀전 템플레이팅 골드 비드를 제조할 수 있는 방법을 소개하였다. 또한 고분자 스캐폴더 비드가 킬로그램 단위로, 반연속식으로 제조될 수 있음에 의해 상대적으로 간단하게 다공성 골드 비드를 제조할 수 있다. 골드 나노입자

가 빌딩 블록으로 사용될 경우 고분자 마크로 구조를 완벽하게 그대로 골드 비드에 도입시킬 수 있다. 본 기술은 고분자 비드 내부에 골드 나노입자의 분포를 제어할 수 있으며 이는 속이 비어있으며 표면쪽에 에멀전 템플레이팅 기공이 형성되어있는 복잡한 구조의 다공성 골드 비드를 가능하게 한다. 본 기술은 매우 다른 소재의 경우에도 매우 유용하며, 즉 템플레이팅 고분자 비드와 함께 동일용기 내에서 실리카와 같은 다공성 무기 소재를 제조할 수 있다.

## 5. 참고문헌

- [1] H. Zhang, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* 2002, 14, 4017.
- [2] N. R. Cameron, D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.* 1996, 126, 163.
- [3] X. He, D. Antonelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 214.
- [4] D. van Noort, D.-F. Mandenius, *Biosens. Bioelectron.* 2000, 15, 203.
- [5] D. van Noort, D.-F. Mandenius, *Mikrochim. Acta* 2001, 136, 49.
- [6] C. Ji, P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 4494.
- [7] Y. Ding, J. Erlebacher, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 7772.
- [8] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *Nature* 2001, 410, 450.
- [9] O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *Nature* 1999, 401, 548.
- [10] P. N. Bartlett, J. J. Baumberg, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, M. C. Netti, *Chem. Mater.* 2002, 14, 2199.
- [11] F. C. Meldrum, R. Seshadri, *Chem. Commun.* 2000, 29.
- [12] A. Kulak, S. A. Davis, E. Dujardin, S. Mann, *Chem. Mater.* 2003, 15, 528.
- [13] D. G. Shchukin, R. A. Caruso, *Chem. Commun.* 2003, 1478.
- [14] H. Zhang, G. C. Hardy, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* 2003, 15, 78.
- [15] I. Hussain, M. Brust, A. J. Papworth, A. I. Cooper, *Langmuir* 2003, 19, 4831.