

금 나노 입자의 제조와 수율의 향상

강성구, 차순우, 윤창연, 정경원[†], 강민수[†], 이종협^{*}

서울대학교 응용화학부

[†]대주정밀화학주식회사

Preparation of gold nanorods and increase of yield

S. K. Kang, S. Chah, C. Y. Yun, K. W. Chung[†], M. S. Kang[†], J. Yi^{*}

School of chemical engineering, Seoul national University

[†]Dae Joo Fine Chemical Co. LTD.

서론

나노 입자(nanoparticle)는 벌크(bulk) 특성과는 전혀 다른, 그들만의 독특한 특성(이를테면, 광학적, 전자기적, 촉매적 특성 등)을 보이고 있다. 이러한 특성을 보이는 이유는 나노 크기(nano size)가 될수록 비표면적(specific area)이 커지게 되는데 이로 인해 특성 변화가 생기게 된다. 특히 반도체 결정(semiconductor crystal)의 경우, 전기적 여기(electronic excitation)는 격자 상수보다 훨씬 먼 거리에 있어 비교적 약하게 결합된, 비편재화된(delocalized) 전자-홀 쌍(electron-hole pair)의 거동에 의해 결정되는데, 입자의 크기가 보어 지름(Bohr diameter)에 가까워질수록 입자의 전기적(electronic) 특성은 새롭게 변하기 시작한다[1]. 또한 전자기장(electromagnetic field)에 의해 유발된 전도성 전자(conduction electron)의 간섭성 진동(coherent oscillation)을 표면 플라즈몬 흡수(surface plasmon absorption)라고 하는데, 나노 입자만의 고유 특성으로 나타난다[2]. 이와 같은 특성은 단지 크기(size)뿐만 아니라, 입자의 모양(shape)에 의해서도 변화하게 된다. 막대(rod) 모양의 금속 입자의 경우 표면 플라즈몬 흡수 밴드는 횡축(transverse)과 종축(longitudinal)의 두 부분으로 나누어지게 되고, 구형 입자(spherical particle)와는 전혀 다른 광학적 특성을 가지게 된다[3]. 이처럼 나노 입자의 특성은 그 크기와 모양의 영향을 받으며, 이에 대한 특성 파악과 이러한 특성의 응용을 찾기 위한 연구가 세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 이러한 연구의 일환으로, 여기서는 금 나노 입자의 모양의 제어에 대한 연구를 다루고자 한다.

금 나노 입자의 대표적인 모양으로는 구형, 삼각형, 육각형과 막대 모양을 들 수 있다. Chen 그룹의 경우, 삼각형과 육각형 모양을 제어하는 연구를 진행했으며, Filzmaurice 그룹은 탄소 나노 튜브(carbon nanotube)를 이용하여 나노 와이어(nanowire)를 제조하는 방법을 제시하였다[4,5]. 이러한 모양의 제어를 위해서는 열역학적으로 불안정한 모양을 극복하기 위한 구조 유도체(template)가 필요하게 되는데, 이를 기준으로 크게 두 가지 방법으로 구분된다. 첫 번째는 탄소 나노 튜브나 다공성 알루미늄, 실리카를 이용하여 바깥쪽 혹은 안쪽에 금 입자를 성장시킴으로써 구조를 제어하는 방법(hard template)이다. 이 경우는 종횡비(aspect ratio)와 크기(같은 aspect ratio일지라도 다른 크기가 될 수도 있다.)가 이미 제조된 구조 유도체에 의해 결정되므로 크기 제어가 비교적 쉽다는 장점을 지니고 있다. 그러나 구조 유도체를 제거하기 위한 단계가 필요하며 이 과정에서 제조된 나노 입자의 변질이 있을 수 있다. 두 번째는 계면활성제(surfactant)의 마이셀(micelle)을 이용한 방법(soft template)이다. 이는 계면활성제는 구조를 유도할 뿐만 아니라 구조가 완성된 후 표면 안정제 역할도 하게 된다. 이러한 계면활성제를 이용한 제조 방법의 예로는, El-sayed 그룹이 전기화학적 방법으로 막대 모양의 금 나노 입자를 제조하고, 그들의 특성에 대한 연구를 진행하였다[6]. 이와는 달리 Jana 그룹은 전기를 이용하지 않고 직접 금 이온을 seed-mediate 방법으로 환원시

켜 막대 모양으로 성장시키는 방법을 제시하였다. 이 방법은 특별한 전기적 장치나 특정 구조 유도체를 미리 제조할 필요가 없이 간단히 수행할 수 있어 scale-up이나 대량 생산에 응용이 가능하다는 장점을 가지고 있다[7]. 그러나 이렇게 제시된 방법에 따라 나노 입자를 제조해보면 수율이 낮다는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 본 연구에서는 Jana 그룹이 제시한 seed-mediate 방법을 응용하여 수율을 높일 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

실험

금의 나노 입자의 제조는 이미 알려진 환원제에 의한 금 이온의 환원을 통하여 이루어졌다[7]. 3.5 nm의 입자 제조 방법은 다음과 같다. H_{Au}Cl₄과 tri-sodium citrate의 20 ml 수용액을 제조 후, 0 °C의 0.1 M NaBH₄를 이용하여 환원시킨다. 금 입자의 제조는 H_{Au}Cl₄의 수용액 10 ml에 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)를 각각 넣었다. 반응은 0 °C에서 진행하였다. 이렇게 만든 용액들에 새로 만든 PVP (polyvinyl pyrrolidone)와 NH₂OH 수용액을 각각 주입하고, 이어서 ascorbic acid 수용액을 넣는다. 이렇게 제조된 용액은 환원을 위한 준비가 된 상태로, 미리 만들어둔 3.5 nm 금 입자(seed)를 이용하여 환원시킨다. seed의 주입 후 환원이 되기 시작하였으며, 용액의 색은 분홍색으로 변하였다. 이렇게 제조된 나노 입자의 콜로이드 용액으로부터 막대 모양의 분리를 위해 원심분리기를 이용하여 침전시켰다. 실험의 분석 장비로는 TEM (JEM-2000CX), UV-VIS spectrophotometer (HP 8453)가 이용되었다.

본론

Jana 그룹이 제시한 방법은 금 나노 입자의 종횡비(aspect ratio)는 금 입자의 성장 환경을 바꿔 줌으로써 제어되었다. 즉, 금 이온이 환원되는 분위기를 만든 후, seed를 주입시켜 짧은 나노 막대를 만들고, 이렇게 제조된 나노 막대를 동일한 방법으로 제조된 용액에 seed대신 주입하여 다시 성장 시키는 방법으로 종횡비가 큰 금 나노 막대를 제조한다[7]. 이렇게 제조된 나노 입자의 종횡비는 10~20이며, 필요로 하는 과정은 3단계이다. 그러나 계면활성제의 물리적 거동은 온도와 농도의 영향을 받으며, 이러한 조건의 조절만으로도 이에 해당되는 종횡비 10~20의 나노 입자를 제조할 수 있음을 이미 밝힌 바 있다. 즉, 온도는 낮을수록 막대 모양으로의 성장이 촉진되며, 계면활성제의 농도는 0.01 M 근처에서 가장 좋은 결과를 나타내었다. 그러나 이렇게 제조된 나노 입자는 수율이 낮아 이를 극복하고자 하는 것에 초점을 맞추어 연구를 진행하였다. 기본적인 아이디어는 제2의 첨가물을 넣어줌으로써 그 수율을 높이는 것이다. 이러한 과정에서 도입된 첨가물은 polymer 형태의 표면 안정제(PVP)와 금속 나노 입자의 성장에 이용되는 NH₂OH 이다.

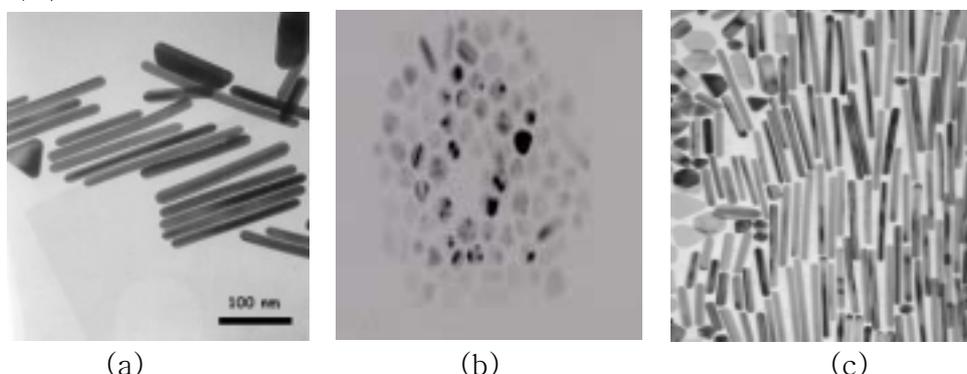


Fig. 1 금 나노 입자의 모양 (계면활성제의 농도는 0.01 M, 온도는 0 °C에서 진행)
(a) 첨가물이 없을 때, (b) PVP가 첨가되었을 때, (c) NH₂OH가 첨가되었을 때

즉, polymer인 PVP의 경우는 나노 와이어를 제조하기 위해 사용된 물질로 금속 표면을 마치 넝쿨처럼 감싸면서 성장을 촉진하고, 또한 안정화 시키는 역할을 한다고 알려져 있다[8]. NH_2OH 는 seed-mediate 방법에 대표적으로 응용되는 물질로, 금속 이온을 금속 나노 입자 표면에 성장시키는 역할을 한다[9]. 즉, NH_2OH 는 금 이온을 다른 금 나노 입자의 표면에 성장시키는 역할을 하는데, 그 방향성의 제어는 불가능하다. 따라서 구형 입자의 성장에는 이용이 가능하나, 나노 막대처럼 방향성을 가지며 자라는 입자의 경우에는 그 응용이 어렵다. 또한 CTAB의 경우 방향성을 가지도록 유도가 가능하나 그 수율이 낮아 문제가 된다. 그러나 이를 동시에 이용할 경우 한쪽 방향으로의 유도와 동시에 성장을 촉진시켜 나노 막대의 성장을 촉진시켜 수율을 향상시킬 수 있을 것으로 예상했다. 그러나 PVP의 경우 오히려 첨가되기 전보다 더 나쁜 결과를 보이고 있다. (Fig.1 (b)) 또 다른 첨가물인 NH_2OH 의 경우는 PVP와는 달리 나노 막대의 성장을 촉진시킨다. (Fig.1 (c)) 이와 같은 기본적인 결과를 바탕으로 나노 막대의 수율이 가장 높게 나타나는 조성을 찾기 위하여 NH_2OH 와 CTAB의 농도를 바꾸어 가면서 최적의 농도를 찾기 위한 실험을 진행하였다. 실험 결과, CTAB의 영향은 NH_2OH 가 존재하던, 존재하지 않던 같은 결과를 보였다. 즉, NH_2OH 의 존재 유무에 관계없이 최적의 CTAB 농도는 0.01M로 이 농도에서 가장 높은 종횡비(10~20)와 가장 높은 수율을 보였다. 또한, CTAB의 농도가 커짐에 따라 NH_2OH 가 없을 경우 구형 입자와 짧은 막대 모양의 입자가 생성되었으나, NH_2OH 가 존재할 경우는 구형 입자 대신 육각형 모양의 입자가 생성되었다. 따라서 CTAB 농도를 가장 높은 수율을 가진 0.01 M로 고정하고, NH_2OH 의 농도를 조절하여 동일한 실험을 반복하였다. 이에 대한 결과는 CTAB의 영향과 동일하였다. 즉, NH_2OH 의 너무 높은 농도에서는 주로 구형 입자가 주도적이고, 그 농도가 줄어들수록 큰 종횡비를 가진 입자들이 생성되며 수율 또한 높았다.(Fig.2) 그러나, 어느 일정 농도 이하가 되면 그 수율과 종횡비는 급격히 떨어졌다.

결론

막대 모양의 금 나노 입자가 성장하는 메카니즘은 아직 밝혀지고 있지 않다. 그러나 본 실험 결과로부터 성장 메카니즘의 중요한 단서를 발견할 수 있다. NH_2OH 는 귀금속 나노 입자에 금속 이온을 붙여 더 큰 입자로 성장시키는, 마치 접착제와 같은 역할을 한다. 그러나 입자 성장의 방향성 제어는 불가능하여 구형만을 만들 수 있다. 그러나, 본 실험에서는 구형 입자가 아닌 막대 모양의 성장을 NH_2OH 를 사용해 촉진할 수 있었다.

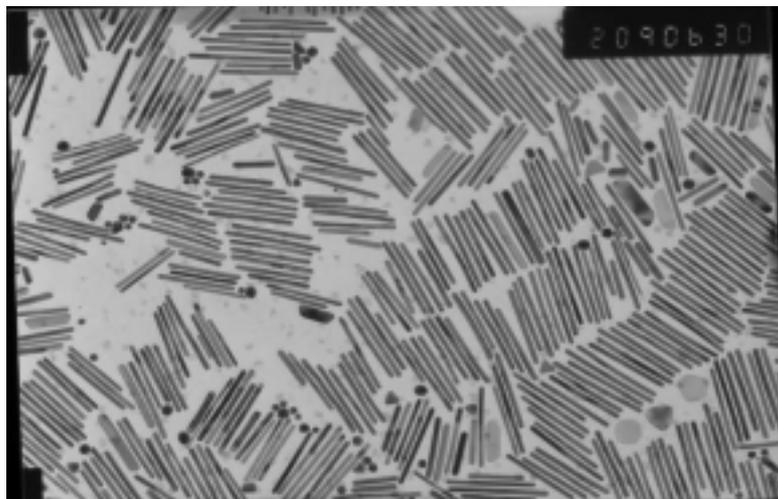


Fig. 2 높은 수율로 제조된 막대 모양의 금 나노 입자

이러한 사실이 의미하는 바는 CTAB은 나노 입자 성장에 있어 어느 한쪽 방향의 성장을 억제한다는 것이다. 즉, 계면활성제인 CTAB은 금 나노 입자 표면에 흡착(adsorption)되어 그 방향으로의 성장을 억제시켜 방향성을 가지도록 한다는 점이다. 따라서 이번 실험에서는 CTAB의 역할을 분명히 하고, NH_2OH 를 이용하여 높은 종횡비와 수율을 가진 막대 모양 금 입자를 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. K. J. Klabunde, "Nanoscale materials in chemistry", John Wiley & Sons, Inc., Toronto, 2001, pp. 61~63.
2. S. Link, C. Burda, B. Nichoobakht and M. A. El-Sayed, *Chemical physics Letters*, 1999, 315,12.
3. D. L. Feldheim and C. A. Foss, Jr., "Metal nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications", Marcel Dekker, Inc., New York, 2002, pp. 166~168.
4. Y. Zhou, C. Y. Yang, Y. R. Zhu and Z. Y. Chen, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2310.
5. S. Fullam, D. Cottell, H. Rensmo and D. Filzmaurice, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 1430.
6. S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 8410.
7. N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 4065.
8. Y. Sun and Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 833.
9. K. R. Brown and M. J. Natan, *Langmuir*, 1998, 726.