

공학석사학위논문

블록공중합체 마이셀을 이용한 이중
나노입자 합성과 촉매 특성 연구



2015년 2월

부경대학교 대학원

고분자공학과

조성호

공 학 석 사 학 위 논 문

블록공중합체 마이셀을 이용한 이중
나노입자 합성과 촉매 특성 연구

지도교수 유 성 일

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2015년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

조 성 호

조성호의 공학석사 학위논문을 인준함.

2015년 02월



주	심	이학박사	김 주 현	(인)
위	원	공학박사	박 상 보	(인)
위	원	공학박사	유 성 일	(인)

Contents

Contents	I
List of Figures	III
Abstract	IV
제 1 장 서론	1
제 2 장 이론적 배경	
2.1. 금속 나노입자	4
2.2. 블록공중합체	9
제 3 장 실험	
3.1. Au 나노입자	13
3.1.1. 재료	13
3.1.2. Au 나노입자의 합성	13
3.2. Au 나노입자가 도입된 블록공중합체 마이셀	15
3.2.1. 재료	15
3.2.2. 블록공중합체 마이셀 내부에 Au 나노입자의 도입	15
3.3. Au-Ag 이중 나노입자 합성	17
3.3.1. 재료	17

3.3.2. Au-Ag 이중 나노입자 합성	17
3.4. 플라즈몬 특성	19
3.4.1. 재료	19
3.4.2. 플라즈몬 특성 측정	19
3.5. 촉매특성	20
3.5.1. 재료	20
3.5.2. 촉매특성 측정	20
제 4 장 결과 및 고찰	
4.1. 이중 나노입자	21
4.2. 촉매특성	36
제 5 장 결론	44
참고문헌	45



List of Figure

- Figure 1. 부피비에 의한 A-B 블록공중합체의 다양한 미세구조.
- Figure 2. 15 nm 크기 Au 나노입자의 TEM과 UV-Vis spectrum.
- Figure 3. 30 nm 크기 Au 나노입자의 TEM과 UV-Vis spectrum.
- Figure 4. Au 나노입자의 크기분포.
- Figure 5. UV 조사시간 변화에 따른 여러 조건에서의 Ag 나노입자의 흡광도 변화.
- Figure 6. UV 노출 시간 변화에 따른 이중 나노입자의 TEM
- Figure 7. 이중 나노입자의 FE-TEM.
- Figure 8. 이중 나노입자 성분분석
- Figure 9. 서로 다른 크기의 Au 나노입자와 이중 나노입자의 광열효과
- Figure 10. 4-nitrophenol 환원반응의 UV-Vis spectrum.
- Figure 11. Au NP@PS-PAA(S)@Ag와 4-nitrophenol 혼합물의 흡광도 변화
- Figure 12. Au NP@PS-PAA(L)@Ag와 4-nitrophenol 혼합물의 흡광도 변화
- Figure 13. 시간변화에 따른 400 nm 파장에서의 흡광도 변화

Diblock Copolymer Micelles for the Synthesis of Heterogeneous Nanoparticles and Their Catalytic Property

Sung Ho Jo

Department of Polymer Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University



Abstract

In selective solvent, diblock copolymers self-associate into spherical micelles consisting of soluble coronas and insoluble cores. In principle, the presence of chemically distinct domains such as core and corona can facilitate the selective placement of functionalities in different region. Many functional materials such as inorganic nanoparticles(NPs), fluorescent dyes, and therapeutic agents have been selectively localized in the core, interface, or corona of micelles by adjusting their chemical affinity with each block. From this feature of copolymer micelles, we envisioned

that two different kinds of metal NPs can be simultaneously positioned harvested by plasmonic function can be utilized by the catalytic sites. To testify this hypothesis, catalytic reduction of 4-nitrophenol by NaBH_4 was selected to evaluate dual functions of micellar assemblies in chemical reaction.



블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성과 촉매 특성 연구

1. 서론

나노입자는 그 물질의 벌크 상태와는 전혀 다른 독특한 물리 화학적 특성을 나타내기도 하며 그에 따른 여러 응용 가능성으로 인해 많은 관심을 받고 있다. 금속 나노입자 중에서 금과 은 나노입자는 국소표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR)이라는 독특한 광학 특성을 나타낸다. 표면 플라즈몬에 의해 금속 나노입자는 입사광과 강한 상호작용을 하여 주위의 전자기장을 나노입자 주위로 집중시킬 수가 있어 국부적인 장 증폭 현상이 발현하게 된다. 이러한 현상을 이용 하여 나노입자가 형성하는 표면장 내에 이중의 소재가 위치하게 되면 그 광학적, 전기적, 또는 촉매 특성에 많은 영향을 미치게 되어 새로운 상호 의존특성이 발현될 수 있다. 따라서, 금속 나노입자의 크기나 모양을 제어하여 나노입자의 표면 플라즈몬 특성을 조절 하는 연구와 함께 나노입자-이중의 소재 간의 배열 구조에 관한 연구가 광범위하게 진행되고 있다. [1-3]

금속 나노입자 중에서 금 나노입자의 경우 가시광선 영역에서 LSPR 특성을 나타내며 크기와 형태의 제어를 통해 LSPR 특성을 보이는 빛의 파장을 조절 할 수 있다. 금 나노입자는 LSPR 특성으로 인해 강하게 흡수한 빛을 열로 방출하게 되는데 이러한 효과를 광열 효과(photothermal effect) 라고 한다. 이러한 금 나노입자의 특성은 세포나 종양을 죽이는 치료목적으로 응용이 되고 있다.^[3]

다른 관점에서는, 나노입자는 부피에 대한 표면적의 비가 매우 크기 때문에 나노입자는 나노촉매라는 새로운 활동 영역을 열었다. 특히, 나노입자에 의해 촉진되어지는 환원반응이 광범위하게 연구되고 있다. 이 분야에서 특별한 문제는 나노입자의 촉매 활동의 정량화를 다양한 운송 시스템(carrier system)에 첨부하는 것이다. 이러한 목적을 위해 반응부수물이 생성되지 않는 적합한 모델 반응식(model reaction)이 잘 알려져 있으며, 전환률(degree of conversion)을 빠르고 간편하게 관찰 할 수 있다. 인도공과대학의 Pal group은 4-nitrophenol에서 4-aminophenol로 sodium borohydride에 의해 환원되는 모델 반응과 같은 반응을 처음으로 확인했다. 게다가, 이 반응은 UV-Vis spectroscopy를 통한 400 nm에서 4-nitrophenolate 이온의 강한 흡광도의 감소로 인하여 관측이 용이하고, 속도 상수를 바로 유도 할 수 있다. 혼합물의 스펙트럼에서 나타나는 몇몇의 등흡수점(isosbestic point)은 부반응이 발생하지 않는 것을 증명한다.^[32-35]

블록 공중합체를 한 블록에 대해서만 선택적인 용매에 용해시키면

용매에 용해되는 코로나(corona) 블록과 용해되지 않는 코어(core) 블록으로 자발적인 상분리가 진행되어 고분자 마이셀을 형성한다. 마이셀의 형태와 그 크기는 벌크에서와 마찬가지로 공중합체의 분자량, 각 블록의 부피비, 각 블록간과 블록과 용매간의 Flory-Huggins 상호작용 계수 등에 의해서 결정된다. 그 크기는 일반적으로 약 20~200 nm 정도이다. 코어-코로나 구조로 이루어진 마이셀 구조는 나노입자를 안정화 시키거나 나노입자를 합성하는데 있어서 매우 유용하게 이용되고 있다.^[4] 원칙적으로, 화학적으로 서로 다른 코어와 코로나 같은 도메인의 존재는 서로 다른 영역에 선택적으로 기능을 부여할 수 있도록 할 수 있다.

본 연구에서는 블록공중합체를 이용하여 마이셀 코어에는 금 나노입자를 도입하여 플라즈모닉 특성을 부여하고, 코로나에는 은 나노입자를 도입하여 촉매 특성을 동시에 갖는 서로 다른 나노입자가 도입된 마이셀 구조를 제조하고자 하였다. 이들이 갖는 각각의 특성은 광열효과를 통해 코어영역에 존재하는 금 나노입자의 플라즈모닉 특성을 조사하였으며, 은 나노입자의 촉매 특성을 조사하기 위해 모델 반응식인 4-nitrophenol의 환원반응을 이용하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 금속 나노입자

나노입자는 1-100 nm의 크기를 갖는 입자로, 입자의 작은 크기로 인해 일반적인 벌크 상태에서 또는 원자 상태에서와는 다른 독특한 성질을 갖는다. 그 중 금속 나노입자는 금속의 흥미로운 특성들로 인하여 전자, 촉매, 광, 광전자등 여러 분야에서 응용이 되고 있다.

이러한 금속 나노입자는 기존의 물질에 비해 매우 높은 비표면적과 표면에너지를 가지기 때문에 표면활성, 녹는점 강하, 저온 소결 특성 등을 보이며 이러한 나노입자의 독특한 물리화학적 특성들은 입자의 크기와 형태로부터 기인한다. 나노입자의 크기가 특성에 영향을 미치는 한 예로, 촉매 반응의 경우 입자의 크기가 작아짐에 따라 촉매 활성이 커지는 것을 그 예로 들 수 있다. ^[5-6]

나노입자를 합성하는 방법은 물질의 종류와 사용목적에 따라 매우 다양하다. 큰 것을 분쇄하여 기계적인 방법으로 크기를 작게 만드는 top-down 방법과, 분자나 원자 사이에 존재하는 결합력에 따른 자기조립현상을 이용하여 입자를 제조하는 bottom-up 방법으로 크게 나눌 수 있다. Bottom-up 방식에 의한 나노입자의 제조는 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법이 있다. 물리적 방법에는 가스증발-응축법, 분쇄 방법이 있으며, 화학적 방법으로는 기상반응, 액상반

응, 고상반응이 있다.

금 나노입자를 합성하는 방법 중 가장 보편적으로 쓰이는 방법으로는 citrate 환원법이 있다. 금 나노입자를 증류수, HAuCl_4 , sodium citrate 이 세 물질로 한 스텝에 간단히 만들 수 있어 널리 이용되는 방법이다. 이 방법은 1951년 Turkevitch에 의해 처음으로 보고 된 것으로 물 속에서 금 이온을 citrate로 환원시켜 약 20 nm 크기의 금 나노 입자를 합성한 방법이다. 이후 Frens가 환원제와 안정화 물질의 몰 비를 조절하여 16-147 nm까지 다양한 크기를 갖는 나노입자를 제조하였다.^[7-8]

금속 나노입자는 국부적 표면 플라즈몬 이라는 독특한 광학 특성을 나타낸다. 이러한 현상은, 금속 나노입자의 전도대 전자가 입사광에 의해서 집단적인 진동 현상에 의해서 발생하는 현상이다. 이러한 금속 내부의 자유전자들의 공명으로 인해 전자들은 진동을 하게 되고, 이로 인해 나노입자는 특정파장의 빛을 강하게 흡수하거나 산란하게 된다. 공명이 일어나는 파장은 나노입자의 크기, 모양 등에 크게 의존한다. 또 이러한 표면 플라즈몬에 의해 나노입자는 입사광과 강한 상호작용을 하여 주위의 전자기장을 나노입자 주위로 집중 시킬 수 있어 국부적인 장증폭 현상이 발생되기도 한다. 따라서, 금속 나노입자가 형성하는 표면장 내부에 이종의 소재가 위치하게 되면 그 광학적, 전기적, 또는 촉매적 특성에 많은 영향을 미치게 되어 새로운 상호의존 특성이 발현 될 수 있다.^[2]

은 나노입자의 경우 금 나노입자에 비해 LSPR 특성을 보이는 파장이 좁고 세기가 강하기 때문에 이러한 특징을 이용한 물질 검출 센서나 이미징 등으로의 응용이 많이 보고되고 있다. 금의 경우 인체에 무해한 성질을 갖고 있고 thiol 화합물과의 결합이 좋아 표면 개질이 용이하다는 장점으로 인해 금 나노입자는 생체 의학 분야에 널리 응용되고 있다. 특히, 금 나노입자의 광열효과(photothermal effect)를 이용하여 치료를 목적으로 하는 응용들이 많이 보고되고 있다. 금 나노입자는 LSPR 특성으로 인해 강하게 흡수한 빛을 열로 방출하게 되는데 이 열을 이용하여 세포나 종양을 죽이는 것을 광열 치료라고 한다.^[9-12]

나노입자는 금속의 종류, 크기, 그리고 모양에 따라 다양한 색을 나타낸다. 구형의 금 나노입자의 경우 벌크상에서 나타나는 금색이 아닌 붉은 와인색을 나타낸다. 금 나노입자는 그 형태와 입자의 기하학적 변화에 따라 광화학적 성질의 변화를 보인다. 구형 금 나노입자의 경우 입자의 직경이 커짐에 따라 흡수/산란 되는 빛의 파장이 장파장 쪽으로 이동하고 peak의 폭도 넓어진다. 또한 입자의 크기가 커짐에 따라 빛을 흡수하는 정도보다 산란하는 정도가 커지게 된다. 막대모양의 금 나노입자의 경우 길이(length, L)와 폭(width, W)의 비율(L/W, 이를 aspect ratio 라고 한다)에 따라 다양한 파장의 빛을 흡수/산란하며, 길이와 폭 각각에 대하여 빛을 동시에 흡수/산란하는 특징을 보인다. 나노막대는 aspect ratio의 비율에 따라

흡수/산란의 peak의 비율이 달라진다. 또한 aspect ratio가 클수록 길이에 대한 흡수/산란 파장(longitudinal wavelength)의 peak이 장파장 영역으로 이동한다. 이에 따라, 금 나노막대의 색도 보라, 초록, 갈색 등으로 다양하게 나타나게 된다.^[13-17]

플라즈몬 특성을 지닌 나노입자는 입자간 간격을 조절하여 광특성 변화를 관찰 할 수 있다. 일반적으로 플라즈몬 나노입자간 간격이 좁을수록 빛의 흡수/산란 파장이 장파장 영역으로 이동한다고 알려져 있다. 금속 나노입자가 이합체, 삼합체, 또는 올리고머 등의 형태로 응집을 이루게 되면 인접하는 나노입자간의 공간에서 매우 큰 장증폭이 일어나는 현상이 관찰이 된다. 이러한 공간을 핫 스팟(hot spot)이라 일컫는다.

플라즈몬 나노입자가 회합할 경우, 회합된 구조와 구조를 구성하는 입자의 개수 또한 광학적 성질에 영향을 미친다. 구형 금나노입자를 입자간 간격이 입자의 전기장에 영향을 줄 만큼 가깝게 하여 1차원적으로 회합시킬 경우, 회합된 입자의 개수가 증가 할수록 구조체의 빛 흡수/산란 파장이 장파장 영역으로 이동한다. 이런 성질은 금 나노막대와 유사하게 길이에 대한 흡수/산란 파장과 폭에 대한 흡수/산란 파장이 나타나게 되며, 회합된 입자의 개수가 증가 할수록 길이에 대한 흡수/산란의 파장이 장파장 영역으로 이동하는 유사한 특징을 보인다. 이러한 회합 구조가 3차원 회합 구조를 이룰 경우 1차원에서 얻어지는 것보다 복잡하고, 장파장 영역에서 여

러 개의 흡수/산란 peak를 갖는다. 이러한 회합구조에서도 구조를 이루는 입자의 개수가 증가할수록 빛을 흡수/산란 하는 파장 영역이 넓어지고 가시광선뿐만 아니라 근적외선영역의 빛까지 흡수/산란 시킬 수 있다.^[18-19]



2.2. 블록공중합체

2.2.1. 블록공중합체

블록 공중합체는 서로 다른 화학 구조를 가지는 두가지 블록 혹은 그 이상의 서로 다른 블록의 고분자 사슬이 공유 결합을 통하여 묶여 있는 분자 구조를 가지는 고분자를 일컫는다. 간단한 예를 들면, 이중 블록공중합체는 AB와 같이 두 가지의 서로 다른 단일 고분자들의 끝과 끝이 연결되어 있다. 삼중 블록 공중합체는 ABA, BAB 혹은 ABC와 같이 두가지 혹은 세 가지 성분으로 이루어진 공중합체를 말한다. 블록공중합체는 고분자 블렌드와 같이 이중 성분간의 비상용성으로 인해 상분리가 일어나게 된다. 하지만, 고분자 블렌드의 경우와 달리, 구성성분이 공유결합으로 서로 연결 되어 있기 때문에 거대상이 아닌 미세상분리(microphase separation)가 일어나게 된다.[23-24] 본 논문에서는 AB와 같이 서로 다른 두 가지 성분으로 이루어진 블록공중합체에 한해서만 논의 하도록 하겠다.[20-23]

2.2.2. 블록공중합체 마이셀 자기조립체

블록공중합체 마이셀은 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC)라 불리는 희박한 농도이상의 블록공중합체 용액에 한 블록에 대해서만 용해도가 있는 선택적인 용매의 첨가에 의해 미세 상분리에 의한 자기조립과정이 진행되어 블록공중합체 마이셀이 형성된다. 이 때 형성되는 미세 도메인은 고분자 길이의 균일성으로 인해 정확한 크기를 규칙적으로 갖게 되고, 그 도메인의 크기는 합성 시 결정되는 고분자 chain의 길이에 scale law를 가지면서 비례한다. 일반적으로 합성되고 형성되는 블록 공중합체의 도메인 크기는 5~100 nm 정도로 광범위하여 다양한 사이즈의 균일한 나노 패턴이 제작 가능하다. 또한, 블록공중합체는 단지 두 고분자의 상대적 길이를 조절함으로써 열역학적으로 안정한 다양한 미세구조를 형성할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 미세구조로는 Figure 에서 보는 것과 같이 구형(sphere), 실린더(cylinder), 라멜라(lamellar)등과 같은 다양한 구조를 형성 할 수 있다. 미세상분리에 의한 블록공중합체 마이셀의 형태와 크기는 다음 세 가지 인자에 의존한다. (1) A와 B블록의 부피비(f_a and f_b , $f_a + f_b = 1$), (2) 블록공중합체의 중합도 ($N = N_a + N_b$), 마지막으로 (3) Flory-Huggins 상호작용계수가 있다.[20-23]

일반적인 AB형의 이중 블록공중합체를 B 블록에만 선택적인 용매

에 용해시키면, 코어영역은 주로 A 블록으로 구성되며 코로나 영역은 주로 B 블록으로 구성되는 마이셀이 형성되는데, 통상적으로 두 가지 마이셀 모양이 제시되어 왔다. 첫 번째 모델은 Figure와 같이 코로나의 크기가 코어의 크기보다 훨씬 더 큰 경우로써 마이셀의 크기를 코로나의 크기로 가정할 수 있는 경우인데 이러한 마이셀을 “hairy-micelles” 이라고 한다. 또 다른 경우는 Figure와 같이 코어의 크기가 코로나의 크기보다 훨씬 더 큰 경우인데 이는 “crew-cut micelles”이라고 분류된다.[4, 24-31]

블록공중합체 마이셀의 또 다른 분류는 양친매성(amphiphilic) 블록공중합체에 의해 형성되는 “amphiphilic micelles”인데, 이 경우에는 코어 영역이 A 블록으로만 구성되며, 코로나 영역은 B 블록만이 용매에 의해 팽윤된 상태이며, 용액내에서 마이셀을 이루지 못하는 블록공중합체 사슬(unimer)는 거의 존재 하지 않는 것으로 간주된다.[4, 24-31]

용액상에서 블록공중합체 자기조립체를 제조하는 여러 가지 방법이 있다. 그 중에서 일반적으로 상온에서 딱딱한(glassy) 소수성 블록을 가진 polystyrene-block-poly(acrylic acid)(PS-PAA)와 같은 양친매성 블록공중합체에 대해서는 공용매(co-solvent) 방법이 자주 상용되고 있다. 보통 양친매성 고분자는 모든 블록에 대해 양용매(good solvent)인 DMF, dioxane 혹은 THF 와 같은 일반적인 용매에 잘 용해된다. 그 후 소수성블록에 대해 용해성이 없는 물과 같은 선택적

인 용매를 용액에 블록공중합체 용액에 천천히 첨가하여 마이셀을 제조할 수 있다.[32-33]

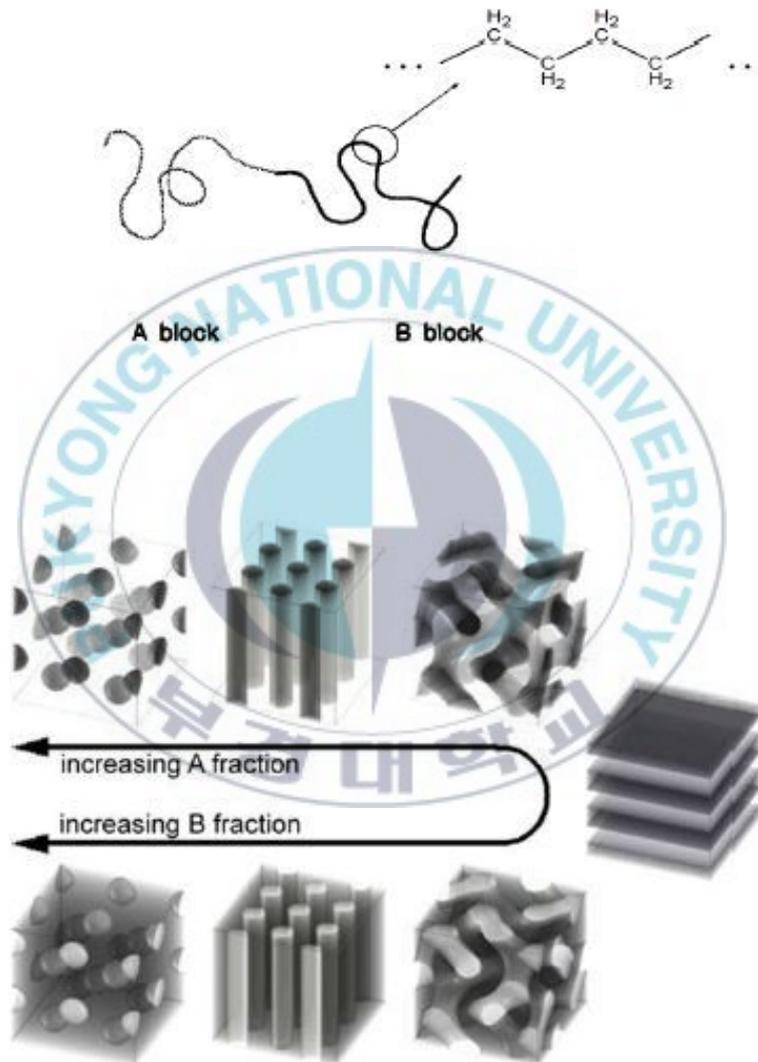


Figure 1. 부피비에 의한 A-B 블록공중합체의 다양한 미세 구조.

3. 실험

3.1. Au 나노입자

3.1.1. 재료

본 연구에서 사용된 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 sodium citrate tribasic dihydrate 는 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하였다. 구조분석을 위해 투과전자현미경 (TEM, H-7500, Hitach)을 사용하였으며, plasmon 흡수를 확인하기 위해 Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-Vis, V-670, JSCO)를 사용하였다. 크기분포의 경우 Dynamic Light Scattering (DLS, Zetasizer Nano ZS-90, Malvern Instruments)을 사용하였다.

3.1.2. Au 나노입자의 합성

본 연구에서 Au 나노입자는 Au 이온을 citrate를 이용하여 환원시켜 약 15 nm 크기의 나노 입자를 합성하였다. 합성방법으로는 0.5 mM $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 수용액 500 mL를 끓을 때 까지 가열한 후 0.068 M sodium citrate tribasic dihydrate 수용액 20 mL를 첨가한다. 이 혼합 용액을 15분 동안 더 교반하면서 가열 후, 상온에서 냉

각하였다.

합성된 Au 나노입자는 투과전자현미경을 통하여 그 구조를 확인하였으며, 크기분포는 DLS를 통하여 확인하였다. 금 나노입자의 플라즈몬 흡수 특성은 UV-Vis을 통하여 측정하였다.



3.2. Au 나노입자가 도입된 블록공중합체 마이셀

3.2.1. 재료

Polystyrene-block-poly(acrylic acid) (PS-PAA)는 atom-transfer radical-polymerization (ATRP)중합법으로 합성된 것을 사용하였다. 얻어진 공중합체의 분자량은 PS와 PAA 각각 20 k, 4 k 였으며, 분자량 분포는 1.12였다.

블록공중합체의 분자량을 조절하기 위해 Polymer source 사에서 구매한 PS-PAA공중합체의 분자량은 PS가 5.2k, PAA가 4k 이고, 분자량 분포가 1.15인 제품을 사용하였다.

Au 나노입자의 표면을 치환하기 위한 2-naphthalenethiol 과 용매로 사용된 N,N-dimethylformamide (DMF)모두 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하였다.

3.2.2. 블록공중합체 마이셀 내부에 Au 나노입자의 도입

합성된 Au 나노입자를 PS-PAA 블록공중합체 마이셀의 내부에 도입하기 위해서는 우선적으로 Au 나노입자의 표면을 소수성으로 치환하여야 한다. 이를 위하여, 우선 과량의 citrate 이온을 제거하고 용매를 변경하기 위해 18 mL의 Au 나노입자 용액을 11,000 rpm에

서 15분간 원심분리 하였고, 부유물을 제거 한 후 증류수에 다시 분산 시켰다. 이 과정을 2번 진행하였다. 마지막 과정에서는 증류수 대신 9 mL의 DMF에 Au 나노입자를 분산 시켰다. 나노 입자의 표면을 2-naphthalenethiol로 치환하기 위하여, 0.1 wt% 2-naphthalenethiol DMF 용액 90 uL를 나노입자에 첨가한 후 60 °C로 가열된 oil bath에서 1시간 동안 incubating 하였다.

Au 나노입자가 도입된 PS-PAA 마이셀 용액을 만들기 위해, 미리 DMF에 용해한 0.1 wt% PS-PAA 용액 9 mL을 나노입자 용액에 첨가하였다. 곧바로 물에 대한 DMF의 부피비가 4.5가 되도록 (DMF/H₂O = 4.5) 2 mL의 증류수를 첨가하고 110 °C로 가열된 oil bath에서 2시간 동안 incubating 하고 oil bath안에서 상온까지 천천히 냉각하였다.[34-37]

3.3. Au-Ag 이중 나노입자의 합성

3.3.1. 재료

Au 나노입자가 도입된 마이셀의 용매를 증류수로 치환하기 위해 사용된 dialysis tube는 Spectrum Labs사의 Spectra/Por[®] Standard RC Pre-treated Dialysis Tubing을 사용하였다.

Ag 나노입자를 합성하기 위한 AgNO₃는 Sigma-Aldrich사의 제품을 사용하였다.

3.3.2 Au-Ag 이중 나노입자 합성

Au 나노입자가 도입된 마이셀의 불순물(DMF, 2-naphthalenethiol)을 제거하기 위하여 마이셀 용액을 dialysis tube에 넣은 후 다량의 물속에서 2일간 dialysis 하였다. 이때, Au가 도입되지 않은 블록공중합체 마이셀은 dialysis를 통하여 제거가 되지 않는데, 이는 2번의 원심분리(11,000 rpm, 30분)를 한 후 증류수에 분산시켜 제거 하였다.

최종 Au가 도입된 마이셀 용액의 농도는 용액이 535 nm의 파장에서 흡광도가 1.0이 되도록 1 cm 길이의 cuvette을 가지고 UV-Vis spectroscopy 측정을 통해 조절 하였다.

Ag 나노입자를 합성하기 위해서 농도가 조절된 Au 나노입자가 도입된 마이셀 용액 2 mL에 0.01 M AgNO₃ 수용액 30 uL를 quartz cuvette에서 혼합하고 1시간동안 상온에서 incubating한 후, 이 혼합 용액을 파장이 254 nm인 UV-lamp에 노출시켰다.^[38-39]

TEM을 통하여 Ag 나노입자의 구조와 위치를 확인하였으며 plasmon 흡수는 UV-Vis spectroscopy를 통하여 확인하였다.



3.4. 플라즈몬 특성

3.4.1. 재료

Au 나노입자의 플라즈몬 특성중 하나인 광열효과(photothermal effect)를 확인하기 위해 530 nm 의 파장을 갖는 LED (LCS-0530-15-11, Mightex)를 사용하였다.

3.4.2. 플라즈몬 특성 측정

마이셀 코어에 Au 나노입자가 도입된 마이셀 용액 1.5 mL를 quartz cuvette에 넣은 후 LED를 지속적으로 조사 해주면서 용액의 온도 변화를 측정하였다. Au-Ag 이중 나노입자 또한 1.5 mL를 quartz cuvette에 옮긴 후 LED에 노출시켜 온도 변화를 측정하였다.

3.5. 촉매특성

3.5.1. 재료

4-nitrophenol (4NP)이 sodium borohydride (SBH)와 나노 입자의 존재하에서 4-aminophenol (4AMP)로 환원이 되는 반응을 위해 사용되어진 4NP와 SBH 모두 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하였다.

3.5.2. 촉매특성 측정

4NP가 4AMP로 환원이 되는 환원반응을 통하여 Au-Ag이종 나노 입자의 촉매특성을 확인하였다. 우선, 증류수 2.8 mL에 1.4 mM 농도의 4NP 400 μ L를 첨가한 후 10배 희석시킨 이종 나노입자를 400 μ L 도입한다. 혼합 용액을 각각 1.8 mL씩 quartz cuvette에 옮긴 후, 각각 상온과 LED에 노출시킨 채로 1시간동안 aging 시킨다. 이후 0.42 M 의 SBH를 각 혼합물에 200 μ L씩 도입하고 시간에 따라 UV-Vis spectroscopy를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 이중 나노입자

선택적인 용매를 사용하면 블록공중합체는 용매에 용해되지 않는 코어와 용해되는 코로나 구조를 가지는 마이셀을 형성한다. 블록공중합체 마이셀은 코어와 코로나와 같이 화학적으로 서로 다른 도메인의 존재로 인해 다른 영역에 선택적으로 기능(functionalization)을 부여할 수 있다. 이런 이유로, 본 연구에서는 블록공중합체 마이셀을 이용하여 마이셀 코어에는 Au 나노입자를 통해 플라즈모닉 특성을 부여하고 바깥쪽 코로나 영역에는 Ag 나노입자의 합성을 통하여 촉매 특성을 동시에 가지는 이중의 나노입자가 동시에 마이셀에 존재하는 구조를 제조하였다.

우선, 코어에 플라즈모닉 특성을 부여하기 위해 Au 나노입자를 합성하기 위해, HAuCl_4 를 citrate-reduction 방법으로 합성하여 15 nm 크기를 갖는 구형의 Au 나노입자를 제조하였다. 물에 용해되지 않는 코어 영역에 Au 나노입자를 도입하기 위해서는 우선적으로 Au 나노입자를 소수성 물질로 치환하여야 한다. 그럼으로, 2-naphthalenethiol을 이용하여 Au 나노입자의 리간드 교환반응을 유도하여 Au 나노입자의 표면을 소수성으로 치환하였다. 그 후, DMF에 용해된 PS-PAA

와 섞은 후 물을 첨가하게 되는데, 이 때 두 블록에 대하여 양용매로 작용하는 DMF에 의해 잘 용해되어 있는 두 개의 블록은 물의 첨가에 의해 소수성 블록인 PS 블록은 물과의 접촉을 피하기 위해 응집을 하게 되고, 친수성 블록인 PAA 블록은 물에 용해되어 코로나를 형성하게 되면서 마이셀화(micellization)가 진행된다. DMF/물 혼합용액은 상온에서 PS 블록에 대해 빈용매(poor solvent)로 작용하지만, PS-PAA 공중합체는 마이셀임계온도(critical micelle temperature)인 100 °C이상의 온도에서는 응집되지 않은 유니머의 형태로 존재한다. 하지만 이를 서서히 냉각하게 되면 PS-PAA 블록공중합체는 PS 코어와 PAA 코로나를 갖는 구형의 마이셀을 형성하게 된다. 이 때, 2-naphthalenethiol 로 표면 개질된 Au 나노입자는 PS 블록과 마찬가지로 물과의 접촉을 피하기 위해 PS 코어속에 도입되게 된다. 이렇게 형성된 Au 나노입자가 도입된 마이셀(이후 Au 나노입자가 도입된 마이셀은 Au NP@PS-PAA로 표기하며, 공중합체의 분자량이 PS(5200)-PAA(4000)은 Au NP@PS-PAA(S), 공중합체의 분자량이 PS(20000)-PAA(4000)은 Au NP@PS-PAA(L) 로 표기함)은 코로나 영역에 Ag 나노입자를 합성하기 위하여 dialysis 와 원심분리 과정을 거쳐 코어영역이 비어있는 마이셀(empty micelle), DMF, 그리고 잔여물을 제거할 수 있었다.^[34-37]

Citrate-reduction방법으로 합성된 Au 나노입자는 크기와 형태는 TEM을 통해 확인 하였고, 그 결과는 Figure 2와 3의 (a)에서 확인할 수 있듯이 각각 15 nm 30 nm의 직경을 갖는 구형의 Au 나노입

자가 만들어진 것을 확인 할 수 있다. Figure 2와 3의 (a)와 같이 모양과 크기가 잘 제어된 Au 나노입자는 블록공중합체 마이셀 코어에 플라즈모닉 특성을 부여하기 위하여 마이셀 내부로 도입하고자 하였고 이는 Figure 2와 3의 (b), (c)에서와 같이 분자량이 서로 다른 블록공중합체 마이셀 내부에 Au 나노입자가 도입된 것을 볼 수 있다. 분자량이 서로 다른 블록공중합체를 사용한 이유는 마이셀 코어와 코로나 사이의 거리를 제어하여 코어의 Au 나노입자와 코로나의 Ag 나노입자간 거리를 제어하기 위하여 분자량이 서로 다른 블록공중합체를 사용하였다. 이는 Figure 2또는 3의 (b)와 (c)에서 보이듯 Au 나노입자 주위를 둘러싸고 있는 마이셀의 크기를 비교를 통해 알 수 있다. 이러한 결과는 Figure 4의 DLS 데이터를 통해서 더욱 확실하게 확인 할 수 있었다. Figure 4의 (b), (c)와 (e), (f)를 비교해 보면 블록공중합체의 분자량이 증가하면 마이셀의 크기가 커지는 것을 알 수 있다. 이런 결과들은 블록공중합체의 분자량 조절을 통하여 코어와 코로나에 존재하는 나노입자간 거리를 제어할 수 있다는 것을 나타내고 있다.

Au 나노입자의 광 특성은 입자주위를 둘러싸고 있는 물질의 구성에 의해 조절할 수 있다. 이는 입자 주위 물질의 reflective index가 증가할 때, 표면 플라즈몬 공명에너지의 감소에 기인한다. 이에 따라 수용액($n = 1.33$) 상에서 citrate가 capping된 Au 나노입자의 경우 최대 흡광도는 520 nm 근방에서 보이지만, 물보다 높은

reflective index를 갖는 PS($n=1.59$)가 나노입자 표면에 도입된 경우 최대 흡광도가 장파장 영역으로 이동하여 530 nm에서 관찰된다.^[36]

본 연구에서는 Ag 나노입자를 PAA영역에서 합성만 합성을 하여 Au 나노입자와 Ag 나노입자가 동시에 도입된 마이셀 구조를 제조하고자 하였다. 따라서 Ag 나노입자가 PAA 영역에만 선택적으로 합성이 되는지를 확인하기 위해 AgNO_3 수용액을 UV-lamp에 노출시켜 Ag 나노입자가 합성되는지 UV-Vis spectroscopy를 이용하여 Ag 나노입자가 갖는 플라즈몬 흡수의 확인을 통해 나노입자가 합성이 되는지 알아보았다. Figure 4의 (a)는 AgNO_3 수용액을 UV-lamp에 노출시킨 것인데 오랜시간 UV-lamp에 노출시켜도 아무런 반응이 발행하지 않아 용액의 흡광도에서 아무런 변화가 관찰이 되지 않았다. 이는 Ag 나노입자가 수용액 상태에서는 합성이 되지 않는 것을 뜻한다고 할 수 있다. 이에 반해 Figure 3 (b)와 (c)는 Au@PS-PAA에 AgNO_3 를 도입하고 UV를 조사한 것이다. 이때, UV를 조사하는 시간이 지속적으로 증가함에 따라 400 nm 파장에서 Ag 나노입자가 나타내는 흡광도가 지속적으로 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 블록공중합체 마이셀의 코로나를 구성하는 PAA는 카복실기에(carboxyl group) 의해 수용액 상에서 약한 산성을 나타내고 이로 인해 PAA는 수용액 상태에서 COOH와 (-)전하를 갖는 COO^- 로 존재하고 (-)전하의 존재에 의해 Ag^+ 이온이 정전기적 인력으로 인해 PAA와 Ag 이온이 서로 결합하여 UV 빛의

조사에 의해 Ag^+ 이온이 Ag 입자로 환원되어 이중 나노입자를 합성 할 수 있었다(이후 이중 나노입자를 $(\text{Au NP@PS-PAA(S)})@Ag$ 와 $\text{Au NP@PS-PAA(L)}@Ag$ 로 표기함).

Figure 5의 (b)와 (c)를 보면, UV-lamp의 조사시간이 길어짐에 따라 400 nm 근방에서의 흡광도가 지속적으로 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이에 우리는 UV 조사시간에 따른 Ag 나노입자의 구조를 확인하고자 시간에 따른 TEM을 관측 하였고 그 결과 Figure 6과 같은 결과를 얻을 수 있었다. Figure 6의 (a), (b)는 Au NP@PS-PAA(S) 에 Ag 나노입자 전구체를 첨가한 후 3시간, 8시간 동안 UV-lamp에 노출 시켜 얻은 TEM 결과이다. (a)의 결과를 통해 UV조사로 인하여 마이셀 바깥 영역에서 Ag 나노입자가 생성되는 것을 확인 할 수 있었으며, 추가적으로 UV를 조사하게 되면 생성되는 Ag 나노입자의 크기가 더욱 커지는 것을 볼 수 있었다. 이는 Au NP@PS-PAA(L) 에서도 마찬가지로 결과를 얻을 수 있었다.

마이셀 바깥 영역에 합성된 나노입자의 격자구조와 성분분석을 하기 위하여 FE-TEM(Field Emission Transmission Electron Microscope)을 사용하여 EDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 분석과 격자구조를 조금 더 명확히 확인 하고자 하였다. Figure 7에서는 Au 나노입자와 Ag 나노입자의 격자구조를 조금 더 명확히 확인 할 수 있었다. Figure 8은 EDX 분석을 한 결과이다. Figure 8 (a)에서는 각 성분분석을 시도한 위치를 나타내고 있으며, (b)와 (c)에서는 해당

위치에서의 성분을 나타내고 있다. (b)와 (c)를 나노입자간 거리가 성분분석을 정확히 하기에는 너무도 가까이 위치하고 있어, 각 입자의 위치에서 성분분석을 하였음에도 불구하고 약하게나마 두 개의 성분을 나타내는 peak가 관찰되고 있다. 그러나 (c)를 보면 약 3 keV에서 Ag peak의 세기가 (b)에서 나타나는 것 보다 강한 것을 보아 바깥쪽에 생성된 나노입자가 Ag 나노입자라는 것을 확인 할 수 있다.

합성된 이중 나노입자는 코어의 Au 나노입자에 의해 플라즈모닉 특성과 코로나의 Ag 나노입자에 의해 촉매 특성을 가질 것이라 판단하였다. Au 나노입자의 플라즈모닉 특성은 Au 나노입자에 특정 파장의 빛을 조사하였을 때, 나노입자가 조사된 빛을 흡수하여 그 주변에 열을 방출하는 현상인 광열효과(photothermal effect)를 측정하여 확인 하였다. 본 연구에서 사용된 Au 나노입자는 530 nm대에서 강한 흡광도를 나타내므로 실험에서는 530 nm대의 파장을 갖는 LED를 이용하여 Au 나노입자만 선택적으로 여기시켜 플라즈모닉 특성을 부여 하고 이에 따른 광열 효과를 측정하여 Figure 9와 같은 결과를 얻을 수 있었다. Figure 9는 크기가 다른 Au 나노입자를 이용하여 합성된 이중 나노입자의 광열효과를 측정한 결과이다. Au 나노입자의 광열효과는 크기에 따라 나타나는 온도변화의 정도가 다른데, 이는 다음의 식으로 유도 할 수 있다. [40]

$$\Delta T = \frac{\sigma_{abs} I}{4\pi\kappa R} \sim R^2 I \quad (R ; \text{radius of NP}, I : \text{intensity of light})$$

광열효과에서의 온도변화는 나노입자 반지름의 크기가 커짐에 따라 커지게 되는데 Figure 9의 (a)와 (b)를 비교해 보았을 때, 그 차이가 매우 작은 것을 볼 수 있다. 이는 실험에서 나노입자의 온도변화가 국부적으로 나타남에 따라 용액의 부피가 너무 커 용액의 온도를 고르게 상승시키지 못하였다고 판단하였다. 그럼에도 불구하고, Au 나노입자가 존재할 때 용액의 온도가 변하고 있다는 것은 Au 나노입자의 플라즈모닉 특성이 잘 구현되고 있다고 할 수 있다. 그리고 Ag 나노입자가 도입된 경우 그렇지 않은 경우와 비교 하였을 때 특별한 온도변화가 관찰 되지 않은 것은 이종 나노입자의 플라즈모닉 특성이 Ag 나노입자의 존재 여부에 상관없이 Au 나노입자에 의해서만 구현되는 특징이라 할 수 있다. 결과적으로 합성된 이종 나노입자는 나노입자의 회합구조에서 발생하는 입자간의 coupling 과 같은 상호간의 interaction이 발생하지 않는다고 할 수 있다.

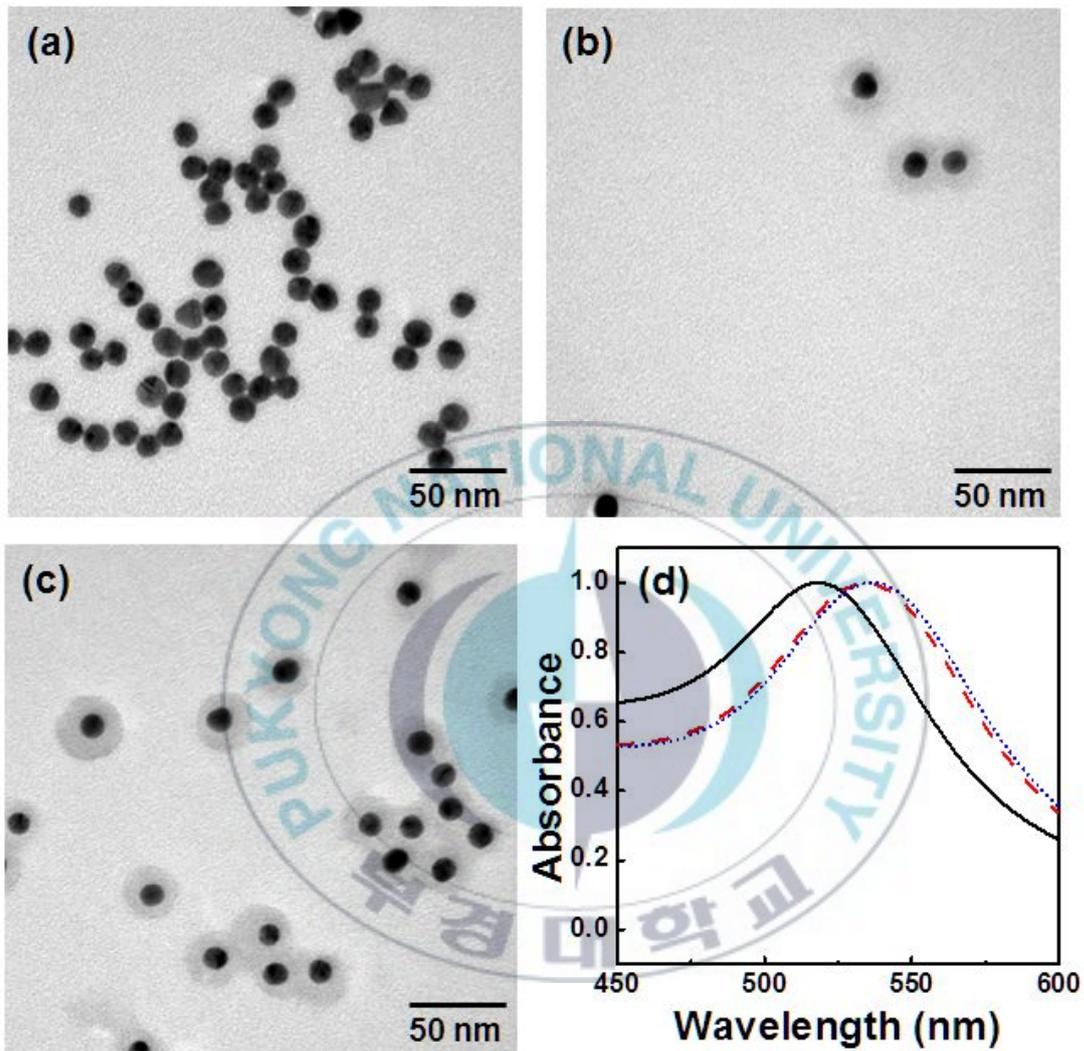


Figure 2. 15 nm 크기의 Au 나노입자 TEM과 UV-Vis spectrum
 (a) Au 나노입자, (b) Au NP@PS-PAA(S), (c) Au NP@PS-PAA(L),
 (d) 각 Au 나노입자의 흡광도 ((a) : — , (b) : - - , (c) :)

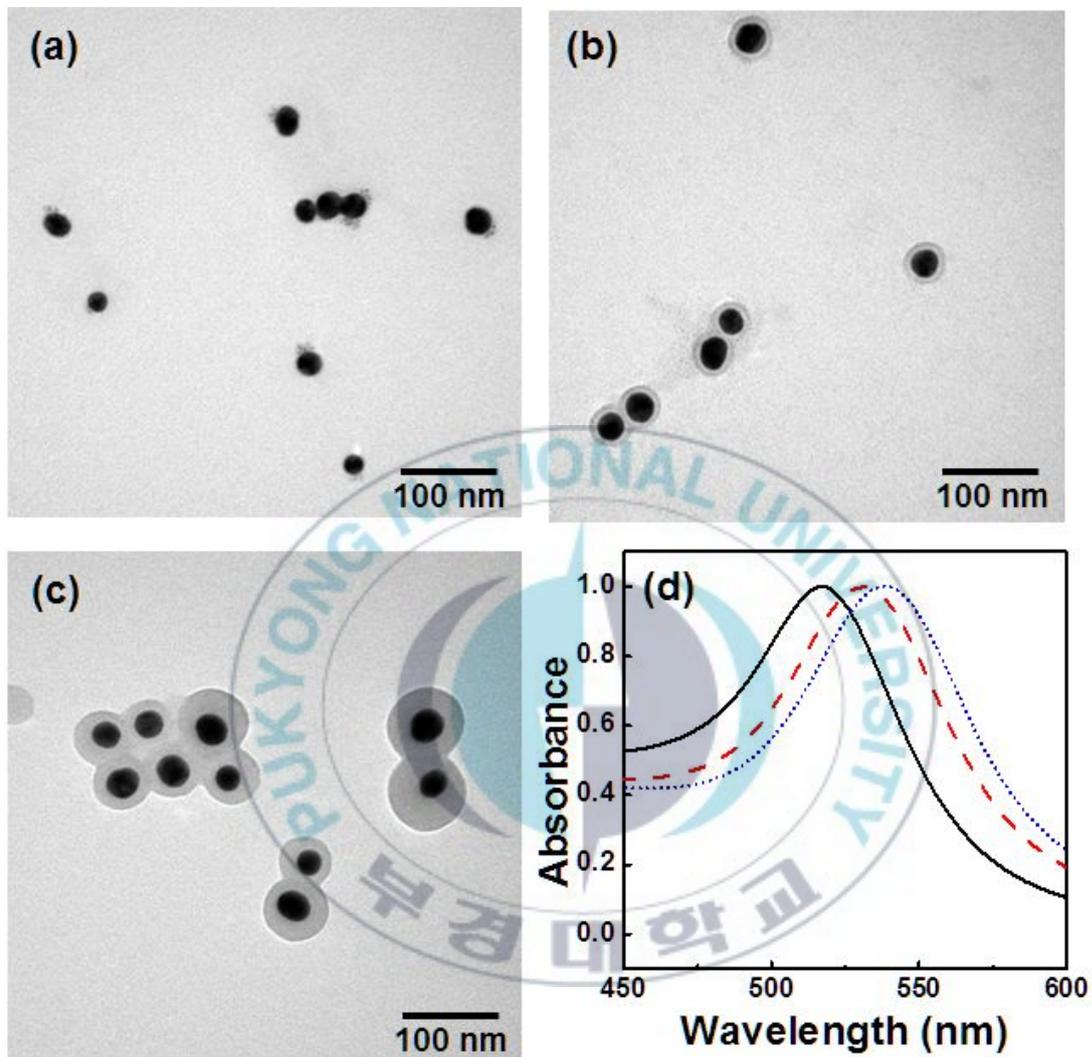


Figure 6. 30 nm 크기의 Au 나노입자 TEM과 UV-Vis spectrum
 (a) Au 나노입자, (b) Au NP@PS-PAA(S), (c) Au NP@PS-PAA(L),
 (d) 각 Au 나노입자의 흡광도 ((a) : — , (b) : - - , (c) : ·····)

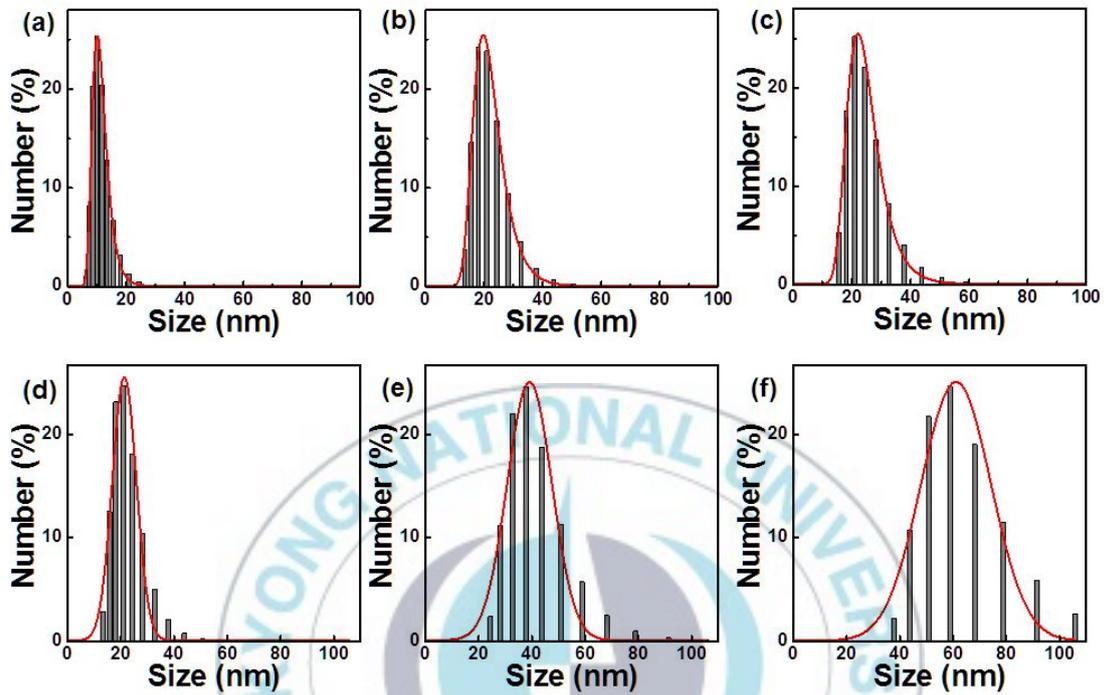


Figure 10. Au 나노입자의 크기분포. (a) 15 nm 크기의 Au 나노입자, (b) 15 nm Au NP@PS-PAA(S), (c) 15 nm Au NP@PS-PAA(L), (d) 30 nm 크기의 Au 나노입자, (e) 30 nm Au NP@PS-PAA(S), (f) 30 nm Au NP@PS-PAA(L)

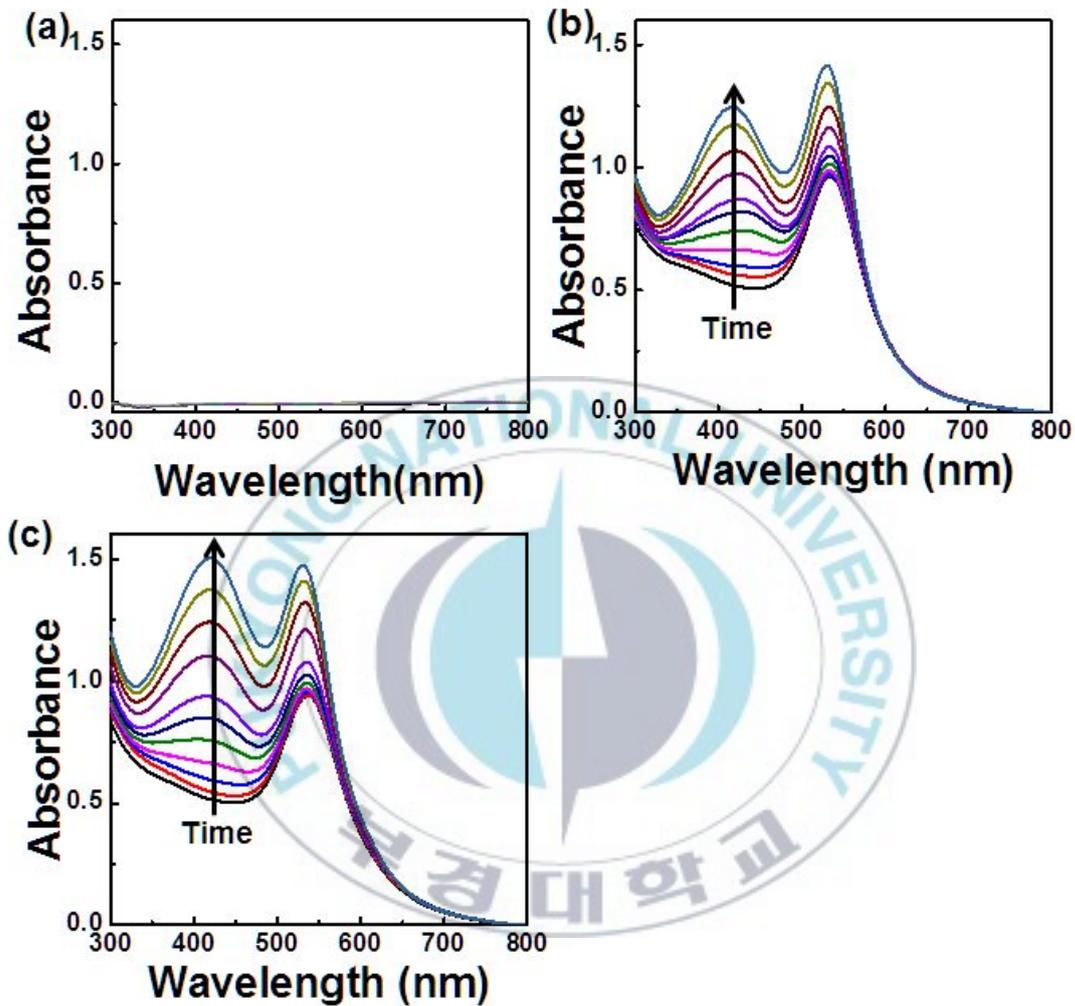


Figure 11. UV 조사시간 변화에 따른 여러 조건에서의 Ag 나노입자의 흡광도 변화. (a) 물, (b) Au NP@PS-PAA(S)@Ag, (c) Au NP@PS-PAA(L)@Ag

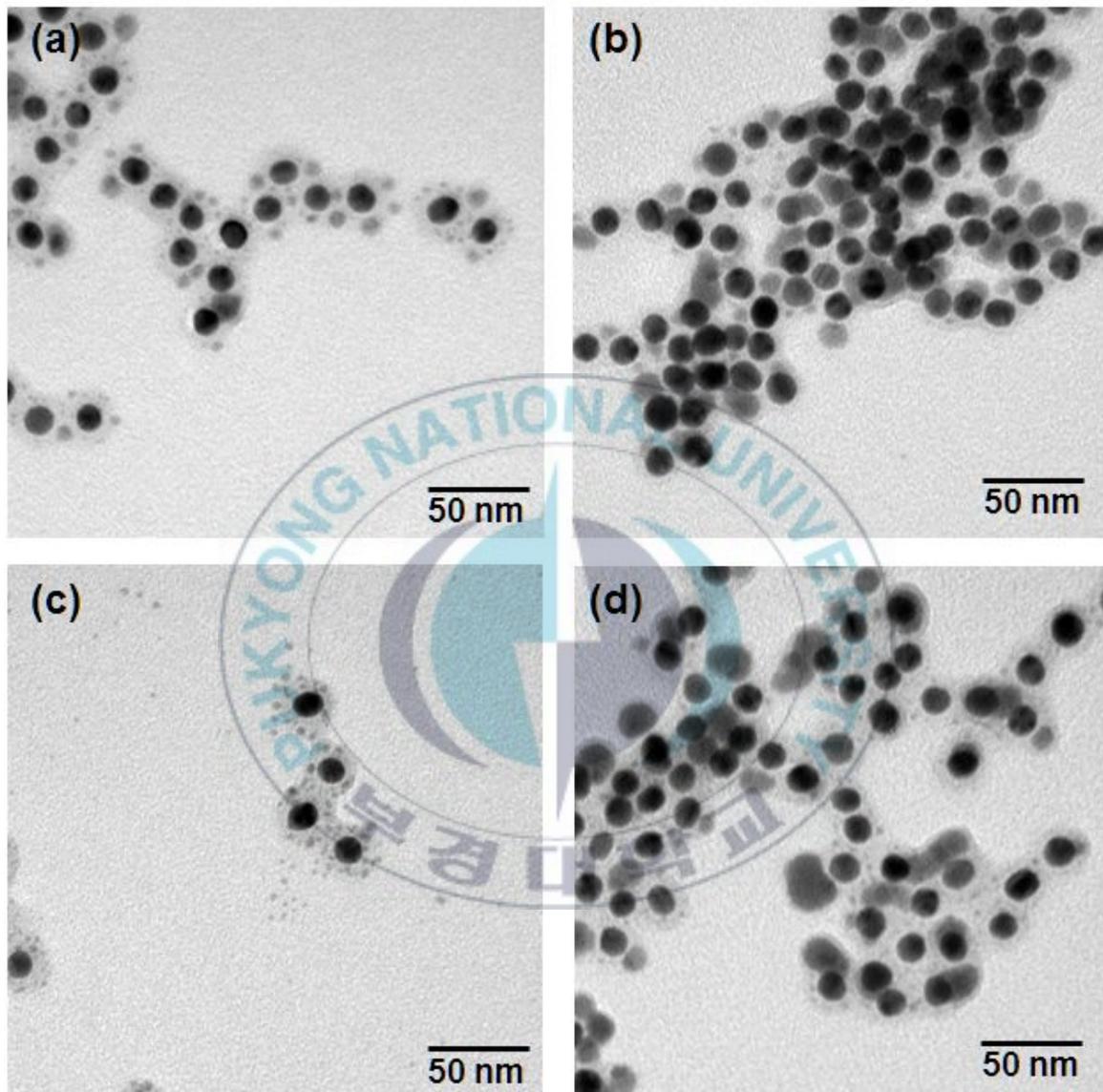


Figure 12. UV 노출 시간 변화에 따른 이중 나노입자의 TEM
 (a) Au NP@PS-PAA(S) 3 시간 노출, (b) Au NP@PS-PAA(S) 8 시간 노출,
 (c) Au NP@PS-PAA(L) 3 시간 노출, (d) Au NP@PS-PAA(L) 8 시간 노출.
 (Au 나노입자는 15nm 크기)

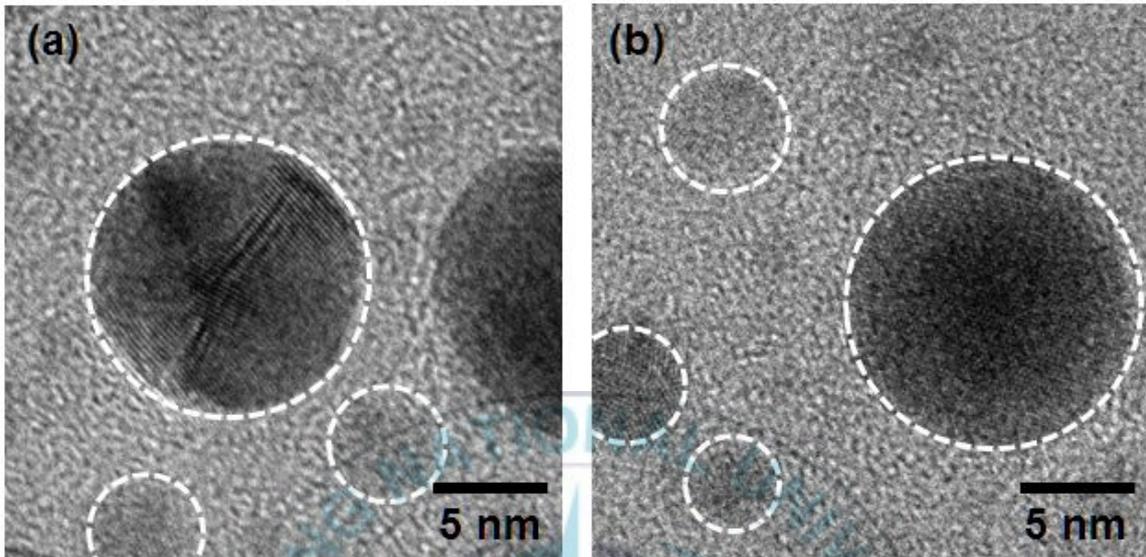


Figure 13. 이중 나노입자의 FE-TEM. (a) Au NP@PS-PAA(S)@Ag, (b) Au NP@PS-PAA(L)@Ag

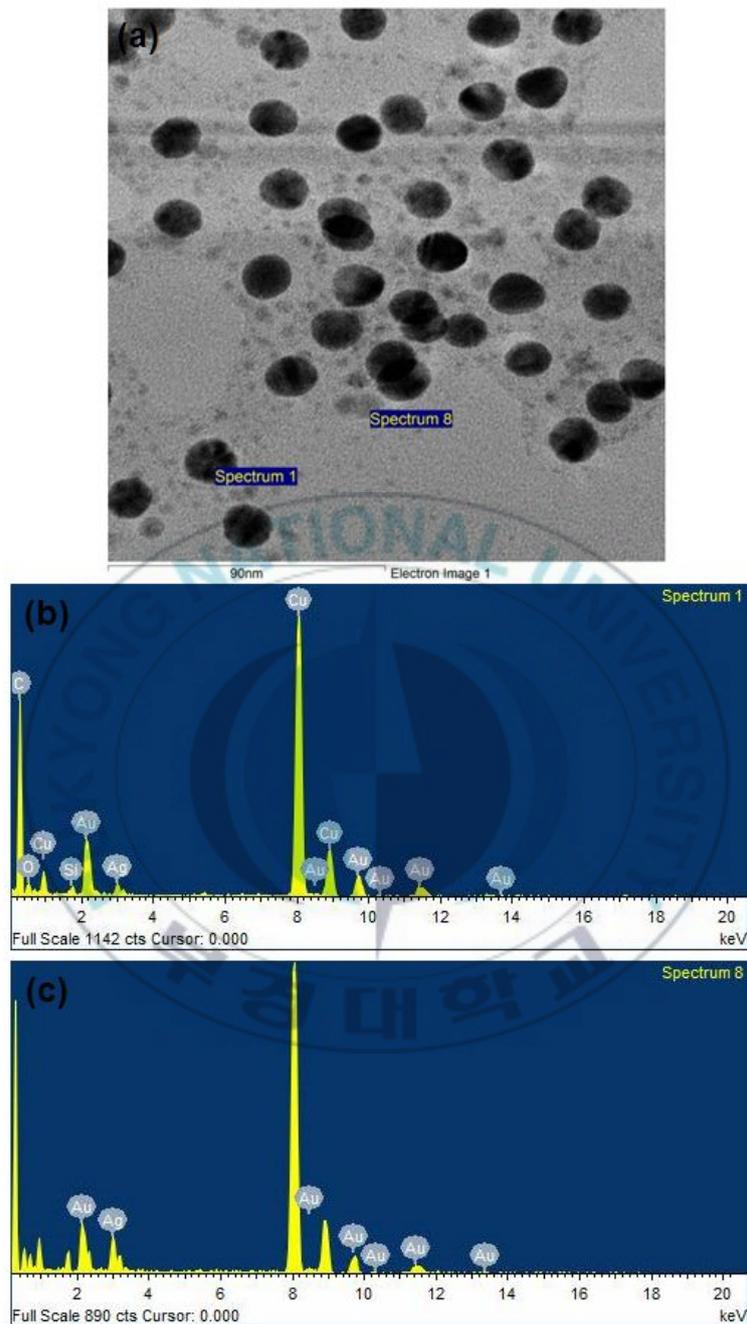


Figure 14. 이종나노입자 성분분석. (a) 각 성분 분석 spectrum의 위치, (b) Au 나노입자 분석, (c) Ag 나노입자 성분분석

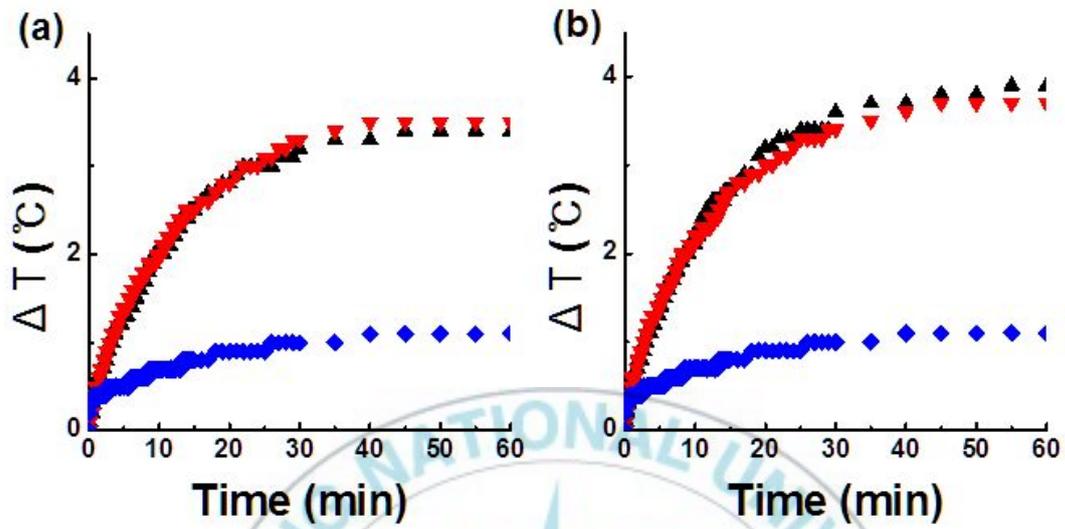


Figure 15. 크기가 다른 Au 나노입자의 광열효과. (a) 15 nm 크기의 Au 나노입자, (b) 30 nm 크기의 Au 나노입자.
 (▲ : Au NP@PS-PAA, ▼ : Au NP@PS-PAA@Ag, ◆ : 물)

4.2. 촉매특성

합성된 Au NP@PS-PAA@Ag의 촉매특성은 모델반응식인 sodium borohydride에 의한 4-nitrophenol의 환원반응을 이용하여 측정하였다. 중성의 상태이거나 산성의 상태에서 4-nitrophenol 용액은 317 nm에서 강한 흡광도를 나타낸다. 하지만 이 용액에 강한 환원제인 sodium borohydride가 첨가 됨에 따라 용액의 염기성도가 증가하게 되고 환원제에 의해 4-nitrophenol이 환원 되어 4-nitrophenolate 이온이 풍부해지게 되면서 동시에 흡광도가 400 nm로 이동하게 된다. 이 용액에 나노입자가 첨가되게 되면, 환원반응의 진행으로 인하여 4-nitrophenolate에 의한 400 nm의 흡광도의 세기는 지속적으로 감소하며 동시에 4-nitrophenolate가 4-aminophenol이 되면서 이에 해당하는 315 nm의 흡광 peak가 나타난다.^[41-42]

Figure 10에서는 Au NP@PS-PAA와 Au NP@PS-PAA@Ag의 촉매반응을 확인해 보았다. Figure 10의 (a)에서 볼 수 있듯이 반응 초기에는 400 nm의 파장에서 4-nitrophenolate 이온에 의해 높은 흡광도가 나타나고 있지만 Au NP@PS-PAA@Ag의 첨가로 인하여 시간이 지남에 따라 흡광도가 지속적으로 감소하는 것을 보인다. 이를 400 nm에서의 흡광도의 변화를 시간 변화에 대하여 plot한 것이 Figure 10의 (b)이다. (b)에서는 Au NP@PS-PAA와 Au NP@PS-PAA@Ag를 비교하여 나타내었다. 이때 Au

NP@PS-PAA의 경우 시간이 지나도 400 nm의 흡광도의 감소가 발생하지 않고 있다. 이는 Au 나노입자 주위를 둘러싸고 있는 반면, 블록공중합체 마이셀 코로나 영역에 Ag 나노입자가 합성된 이중 나노입자의 경우 4-nitrophenolate 이온과 Ag 나노입자의 접촉이 가능하게 되며 이로 인해 환원반응이 진행되어지면서 400 nm에서의 흡광도가 지속적으로 감소하게 된다. Figure 10의 결과를 통하여 코로나영역에 생성된 Ag 나노입자의 존재가 4-nitrophenol 수용액의 환원반응을 진행시킨다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 합성된 Au NP@PS-PAA@Ag는 마이셀의 코어에는 Au 나노입자로 인한 플라즈모닉 특성이, 코로나에는 Ag 나노입자로 인한 촉매특성이 결합된 마이셀 구조로서 Au 나노입자가 갖는 플라즈모닉 특성이 Ag 나노입자의 촉매특성에 어떠한 영향을 끼치는지 확인해 보고자하기 위하여 우선, 4-nitrophenol 수용액과 Au NP@PS-PAA@Ag 혼합물을 LED에 노출시켜 Au 나노입자에 플라즈모닉 특성을 부여하고 난 후 환원반응을 진행하여 촉매특성을 측정하였다. Figure 11, 12에서는 이중나노입자에 촉매 특성과 플라즈모닉 특성이 동시에 활성화 시킨 것과 촉매 특성만 부여한 것을 비교 하였다. Figure 11, 12의 (c)에서 LED를 조사하여 준 것의 400 nm대에서 흡광도가 더 빨리 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 즉, Au 나노입자의 플라즈모닉 특성이 Ag 나노입자의 촉매 특성을 더 빠르게 촉진시킨다고 할 수 있다. Au 나노입자의 플라즈모

닉 특성이 촉매 특성에 미치는 영향의 정도를 알아보기 위해 속도 상수를 구하여 비교하였다. 화학 반응의 속도는 반응물의 농도, 반응이 진행될 때의 온도, 또한 만일 촉매 반응인 경우 촉매의 표면적과 같은 인자들에 의존한다. 반응 속도는 이러한 인자들의 어떠한 증가에 따라 증가하게 된다. 나노 촉매의 경우, 반응속도는 모양, 크기, 나노촉매 물질의 활동도에 의존한다.

실험에서 사용되는 과량의 sodium borohydride의 농도는 반응이 지속적으로 진행되는 동안 4-nitrophenol에 비해 매우 많은 양이 계속 유지된다. 반응이 진행되는 동안 sodium borohydride가 많은 양이 유지 되고 있으므로 반응속도는 4-nitrophenol에 대해 유사 일차 반응을 적용 할 수 있다. 즉, 반응속도상수를 구할 수 있게 되고 이를 통해 반응속도를 비교 할 수 있게 된다. 용액농도의 변화는 Beer-Lambert 법칙에 의해 구할 수 있다. 즉 흡광도의 변화를 통해 농도의 변화를 관찰 할 수 있고 이를 통해 반응속도의 관계식을 구할 수 있게 된다. 본 연구에서, 반응물은 유사일차 반응을 따르므로 반응속도 상수 k 는 다음과 같은 방법으로 구할 수 있다. 다음 식에서와 같이 시간변화에 따른 농도의 변화를 구한다면 반응 속도 상수는 직선의 기울기로 구해진다. 이에 Figure 11, 12 (c)의 그래프의 농도에 대하여 로그함(-ln)을 취한 후 시간에 대하여 plot을 한 결과가 Figure 12에 나타나 있다.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

Figure 13 (a), (b) 모두 시간변화에 대하여 400 nm 파장에서의 흡광도는 선형적으로 변하고 있고, 이들 값들을 내삽하여 직선의 관계식을 얻은 후 속도상수를 결정 할 수 있었다. 그 결과 환원반응을 진행하는 동안 LED를 조사한 경우가 그렇지 않은 경우보다 1.3 배 정도 더 빠르게 환원반응이 진행되고 있는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 LED에 의해 Au 나노입자의 플라즈모닉 특성이 발현이 되고 그로인해 Ag 나노입자의 촉매특성에 영향을 미쳤다는 것을 의미 한다. 위의 Figure 8에서 볼 때, Au 나노입자와 이중 나노입자의 광열효과는 차이가 없이 비슷한 결과를 나타내는 것을 볼 수 있는데, 이는 앞장에서 설명한 것과 같이 Ag 나노입자는 Au 나노입자의 플라즈모닉 특성에는 영향을 전혀 미치지 않는 것을 의미 한다. 즉, 코어 영역의 Au 나노입자의 플라즈모닉 특성은 Au 나노입자만의 특성으로 발현 되고 있으며 이들이 Ag 나노입자의 촉매특성을 더욱 활발히 진행 시키고 있다고 할 수 있다.

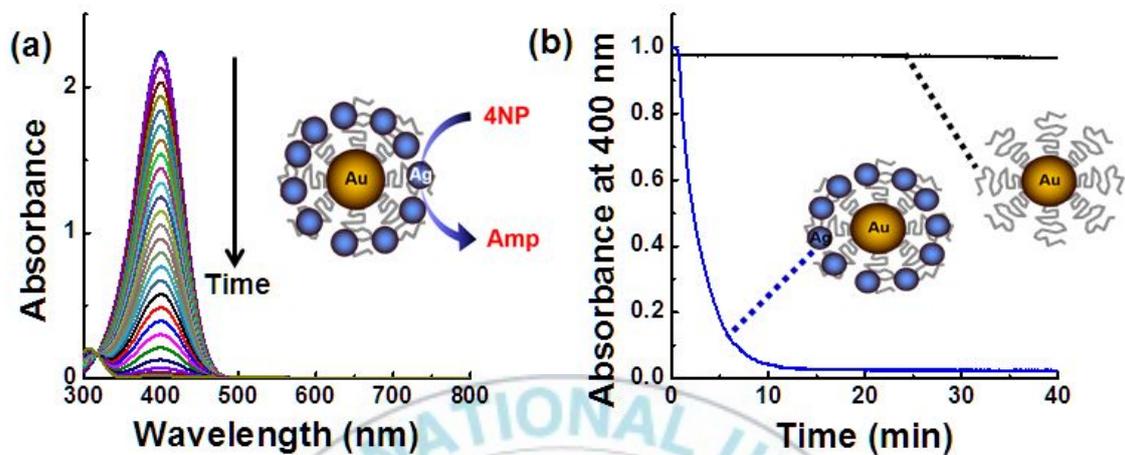


Figure 16. 4-nitrophenol 환원반응의 UV-Vis spectrum. (a) 이중 나노입자의 시간에 따른 환원 반응. (b) 이중나노입자와 Au 나노입자가 도입된 마이셀의 시간변화에 따른 400 nm 파장에서 흡광도 변화.

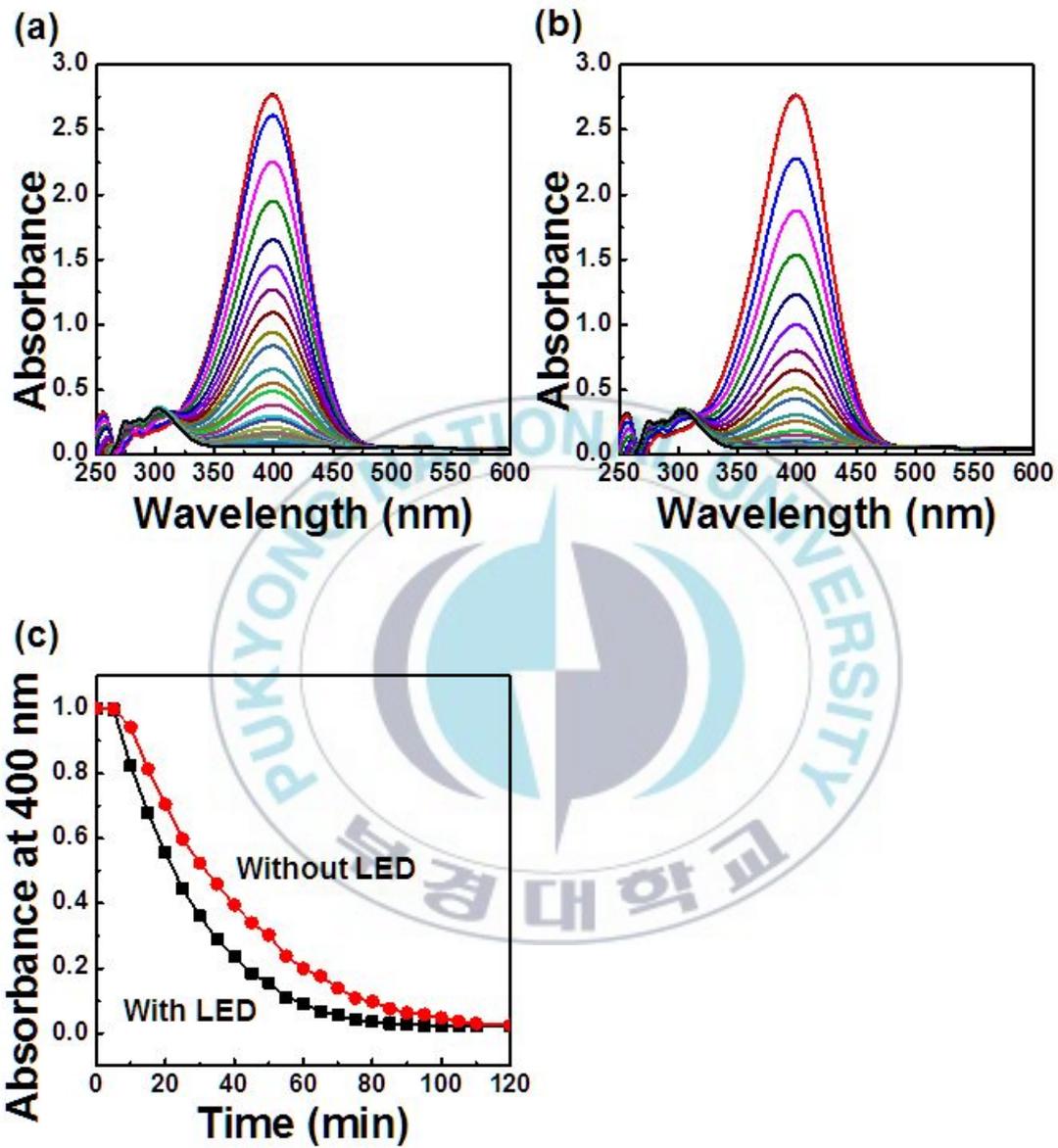


그림 17. Au NP@PS-PAA(S)@Ag와 4-nitrophenol 혼합물의 흡광도 변화. (a) UV-lamp 조사 하지 않았을 때, (b) UV-lamp 조사 하였을 때, (c) 시간변화에 따른 400 nm 파장에서의 흡광도 변화

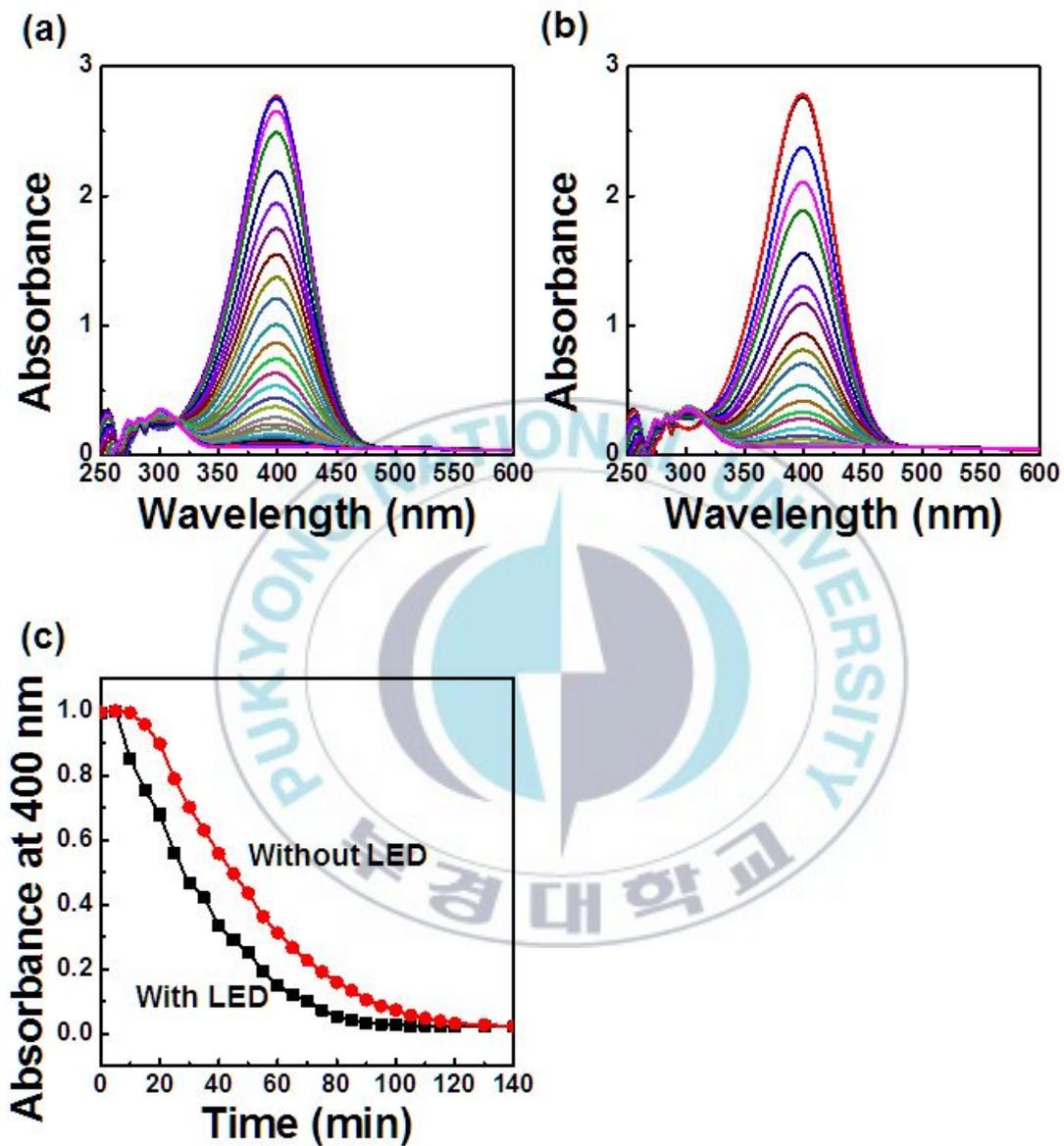


그림 18. Au NP@PS-PAA(L)@Ag와 4-nitrophenol 혼합물의 흡광도 변화. (a) UV-lamp 조사 하지 않았을 때, (b) UV-lamp 조사 하였을 때, (c) 시간변화에 따른 400 nm 파장에서의 흡광도 변화

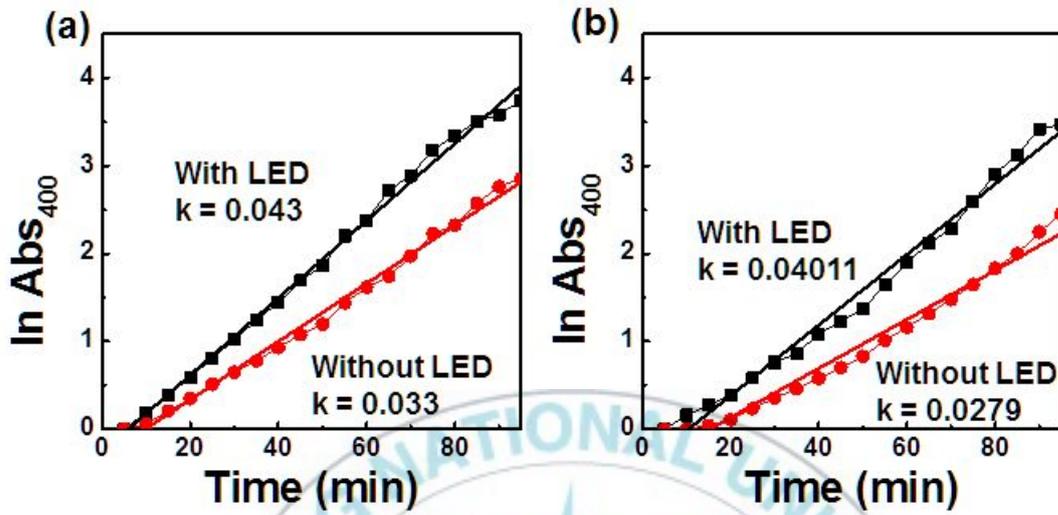


Figure 19. 시간변화에 따른 400 nm 파장에서의 흡광도 변화.

(a) Au NP@PS-PAA(S)@Ag,

(b) Au NP@PS-PAA(L)@Ag

5. 결론

본 연구에서는 나노입자의 플라즈모닉 특성과 촉매특성을 동시에 갖는 이중 나노입자가 동시에 존재하는 마이셀 구조를 제조하기 위하여, 우선 Au 나노입자를 블록공중합체 마이셀의 코어 영역에 도입하고 코로나 영역에는 Ag 나노입자를 합성하여 이중의 소재가 동시에 결합된 블록공중합체 마이셀을 제조하였다.

합성된 이중의 소자는 Au 나노입자의 플라즈모닉 특성에 의하여 530 nm 파장의 빛을 흡수하였을 때, 열을 방출하는 광열 특성을 나타내었으며 이중 소자 사이에는 coupling이 존재하지 않았다. 이러한 플라즈모닉 특성은 Ag 나노입자의 촉매특성에 영향을 끼쳐 4-nitrophenol의 환원반응이 더 빠르게 진행되도록 하였다.

이중의 소자가 각각의 특성을 그대로 발현하는 독특한 이중 나노입자를 제조하였다. 이러한 이중의 소자는 앞으로 코어 영역에 도입되는 금 나노입자의 크기, 모양을 변형하여 또 다른 이중 나노입자의 합성을 기대 할 수 있게 한다. 또한, 다양한 소재를 이용하여 입자간 거리가 제어된 다양한 이중 나노입자의 제조를 가능하게 할 될 것이며 이러한 추가적인 연구들은 현재 나노입자가 응용이 되고 있는 전기, 광학, 자기, 촉매 등의 여러 분야에도 응용 될 것이라 생각한다.

6. 참고문헌

1. T. G. Kwon, K. Y. Paek and B. J. Kim, Controlling Nanoparticle Assembly via Block Copolymer Templates *Polymer Science and Technology*, **2009**, 20, 588–565.
2. S. I. Yoo, Arrangement of Metalnanoparticles by Block Copolymer Micelles and Its Applications, *Polymer Science and Technology*, **2012**, 23, 164–173.
3. D. Y. Kim, Metal Nanoparticles with Controlled Sizes and Shapes, *Polymer Science and Technology*, **2013**, 24, 269–276.
4. S. I. Yoo, S. H. Yun, B. H. Sohn, Self-Assembly of Block Copolymer Micelles, *Polymer Science and Technology*, **2004**, 15, 327–333.
5. B.D. Fahlman, *Materials Chemistry*, Springer, Mount Pleasant, **2007**.
6. Y. Xia, Y. Xiong, B. W. Lim and S. E. Skrabalak, Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals : Simple Chemistry Meets Complex Physics?, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2009**, 48, 60–103.
7. J. Turkevitch, P. C. Stevenson and J. Hillier, A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold, *Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, 11, 55–75.
8. G. Frens, Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions, *Nature : Phys.*

- Sci.*, **1973**, 241, 20–22.
9. D. Y. Kim, S. H. Im, O. O. Park and Y. T. Lim, Evolution of Gold Nanoparticles through Catalan, Archimedean, and Platonic Solids, *CrystEngComm*, **2010**, 12, 116–121.
 10. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 668–667.
 11. D. Y. Kim, W. Li, Y. Ma, T. Yu, Z.-Y. Li, O. O. Park and Y. Xia, Seed-Mediated Synthesis of Gold Octahedra in High Purity and with Well-Controlled Sizes and Optical Properties, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 4759–4764.
 12. X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian and M. A. El-Sayed, Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorod, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2115–2120.
 13. C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M.-H. Lee, J. Barton, N. Halas and J. West, Nanoshell-Enabled Photonics-Based Imaging and Therapy of cancer, *Technol. Cancer Res. Treat.*, **2004**, 3, 33–40.
 14. A. M. Gabudean, D. Biro and S. Astilean, Hybrid plasmonic

platforms based on silica-encapsulated gold nanorods as effective spectroscopic enhancers for Raman and fluorescence spectroscopy, *nanotechnology*, **2012**, 485706.

15. L. Au, Y. Cehn, F. Zhou, P. H. C. Camargo, B. Lin, Z. Y. Li, D. S. Ginger, and Y. Xia, Synthesis and Optical Properties of Cubic Gold Nanoframes, *Nano Res.*, **2008**, 1, 441-449.
16. P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 7238-7248.
17. C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi and T. Li, Anisotropic Metal Nanoparticles : Synthesis, Assembly, and Optical Applications, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13857-13870.
18. Z. Zhong, S. Patskovskyy, P. Bouvrette, J. H. T. Luong and A. Gedanke, The Surface Chemistry of Au Colloids and Their Interactions with Functional Amino Acid, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 4046-4052.
19. S.-C. Yang, H. Kobri, C.-L. He, M.-H. Lin, H.-Y. Chen, C. Li, M. Kanehara, T. Teranishi, and S. Gwo, Plasmon Hybridization

- in Individual Gold Nanocrystal Dimers: Direct Observation of Bright and Dark Modes, *Nano Lett.*, **2010**, 10, 632–637.
20. S. B. Darling, Directing the Self-Assembly of Block Copolymers, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 1152–1204.
21. G. Riess, Micellization of Block Copolymers, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1107–1170.
22. W. S. Hwang and C. M. Park, Processes for Controlling Polymeric Nano-structures, *Polymer Science and Technology*, **2003**, 6, 699–708.
23. Y. Mai and A. Eisenberg, Self-assembly of block copolymers, *Chem. Soc. Rev*, **2012**, 41, 5969–5985.
24. I. W. Hamley, “*The Physics of Block Copolymers*”, Oxford University Press, New york, **1988**.
25. S. Förster and M. Antonietti, Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids, *Adv. Mater*, 1998, **10**, 195–217.
26. S. Förster, M. Zisenis, E. Wenz and M. Antonietti, Micellization of Strongly Segregated Block Copolymers, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 9956–9970.
27. H. Fendler, Nanoparticles and Nanostructured Films, *Wiley-VCH*, Weinheim, **1988**.

28. R. Glass, M. Möller and J. P. Spartz, Block Copolymer Micelle Nanolithography, *Nanotechnology*, **2003**, 1153–1160.
29. S. Förster and T. Plantenberg, From Self-Organizing Polymers to Nanohybrid and Biomaterials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 688–714.
30. A. Halperin, Polymeric Micelles: A Star Model, *macromolecules*, **1987**, 20, 2943–2946.
31. R. Nagarajan and K. Ganesh, Block Copolymer Self-Assembly in Selective Solvents : Spherical Micelles with Segregated Cores, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 5843–5856.
32. L. Zhang and A. Eisenberg, Multiple Morphologies and Characteristics of “Crew-Cut” Micelle-like Aggregates of Polystyrene-*b*-Poly(acrylic acid) Diblock Copolymers in Aqueous Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3168–3181.
33. L. Zhang and A. Eisenberg, Formation of Crew-Cut Aggregates of Various Morphologies from Amphiphilic Block Copolymers in Solution, *Adv Technol.*, **1998**, 9, 677–699.
34. H. Y. Chen, S. Abraham, J. Mendenhall, S. C. Delamarre, K. Smith, I. Kim, and C. A. Batt, Encapsulation of Single Small Gold Nanoparticles by Diblock Copolymers, *Chem. Phys. Chem*, **2008**, 9, 388–392.

35. M. Yang, T. Chen, W. S. Lau, Y. Wang, Q. Tang, Y. Yang and H. Chen, Development of Polymer-Encapsulated Metal Nanoparticles as Surface-Enhanced Raman Scattering Probes, *Small*, **2009**, *2*, 198-202.
36. Y. J. Kang and T. A. Taton, Core/Shell Gold Nanoparticles by Self-Assembly and Crosslinking of Micellar, Block-Copolymer Sehl, *Angwe. Chem.*, **2005**, *44*, 409-412.
37. Y. J. Kang and T. A. Taton, Controlling Shell Thickness in Core-Shell Gold Nanoparticles via Surface-Templated Adsorption of Block Copolymer Surfactants, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 6115-6121.
38. Y. Lu, Y. Mei, M. Schrunner, M. Ballauff, M. W. Möller and J. Breu, In situ Formation of Ag Nanoparticles in Spherical Polyacrylic Acid Brushes by UV Irradiation, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7676-7681.
39. Z. Shen, H. Duan and H. Frey, Water-Soluble Fluorescent Ag Nanoclusters Obtained from Multiarm Star Poly(acrylic acid) as “Molecular Hydrogel” Templates, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 349-352.
40. G. Baffou and R. Quidant, Nanoplasmonics for chemistry, *Chem. Soc. Rev*, **2014**, *41*, 3898-3907.

41. Z. Zeng, Q. Zhang, J. Chen and Y. Xia, A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles, *Nano Lett.*, **2010**, 10, 30-35.
42. M. A. Mahmoud, F. Saira and M. A. El-Sayed, Experimental Evidence For the Nanocage Effect in Catalysis with Hollow Nanoparticles, *Nano Lett.*, **2010**, 10, 3764-3769.
43. Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer and M. Ballauff, Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in Spherical Polyelectrolyte Brushes and Core-Shell Microgels, *Chem. Mater*, **2007**, 19, 1062-1069.
44. S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei and M. Ballauff, Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 8814-8820.
45. S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu and T. Pal, Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction, *Langmuir*, **2010**, 24, 2885-2893.
46. C. W. Yen and M. A. El-Sayed, Plasmonic Field Effect on the Hexacyanoferrate (III)-Thiosulfate Electron Transfer Catalytic Reaction on Gold Nanoparticles : Electromagnetic or Thermal?,

- J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 19585-19590.
47. Y. H. La, Preparation and Alignment of Functional Nanomaterials Using Self-Assembled Block Copolymer Structure, *Polymer Science and Technology*, **2010**, 21, 241-246.
48. S. H. Kim and C. S. Lee, Directed Self-Assembly and Block Copolymers, *Polymer Science and Technology*, **2008**, 19, 152-159.
49. J. E. Song, E. C. Cho, S. Lim, Polymer-Mediated Controls over the Self-Assembly Structures and Optical Characteristics of Plasmonic Nanoparticles, *Polymer Science and Technology*, **2014**, 25, 232-238.

