



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

블록 공중합체 마이셀을 이용한
금속 나노입자 정렬과 입자간
상호작용 제어



2016년 02월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

김 장 환

공 학 석 사 학 위 논 문

블록 공중합체 마이셀을 이용한
금속 나노입자 정렬과 입자간
상호작용 제어

지도교수 유 성 일

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2016년 02월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

김 장 환

김장환의 공학석사 학위논문을 인준함.

2016년 02월



주심 공학박사 민성기 (인)
위원 공학박사 박상보 (인)
위원 공학박사 유성일 (인)

Contents

Contents.....	i
List of Figures.....	ii
Abstract.....	v
제 1 장 서론	1
제 2 장 이론적 배경	
2-1. 금속 나노입자.....	3
2-2. 표면 플라즈몬 효과.....	4
2-3. 나노입자 어셈블리.....	6
2-4. 블록 공중합체.....	8
2-5. 블록 공중합체 마이셀.....	11
2-6. 블록 공중합체의 형태 전환 메커니즘.....	13
제 3 장 실험	
3-1. 재료.....	16
3-2. 금 나노입자의 합성.....	17
3-3. 금 나노입자의 표면 개질.....	18
3-4. 블록공중합체 마이셀 코어에 금 나노입자의 도입.....	19
3-5. Au@PS-PAA 의 재분산.....	20
3-6. 금 나노입자의 정렬.....	21
3-6-1. H ₂ O 농도에 따른 변화.....	22
3-6-2. 분자량의 종류에 따른 변화.....	22
3-7. 측정.....	23
제 4 장 결과 및 고찰	
4-1. 금 나노입자의 합성.....	24

4-2. 블록공중합체 마이셀 코어에 금 나노입자의 도입.....	26
4-3. Au@PS-PAA 의 재분산.....	28
4-4. 금 나노입자의 정렬.....	29
4-5. H ₂ O 농도에 따른 변화.....	32
4-6. PS-PAA 분자량에 따른 변화.....	36
 제 5 장 결론.....	 40



List of Figure

- Figure 1. Chapter localized surface plasmon resonance and amplification phenomena.
- Figure 2. Calculation results for the hot spot formation and Plasmon hybrid model.
- Figure 3. Various forms that can be created using the Diblock copolymer.
- Figure 4. Theoretical phase diagram of the block copolymer.
- Figure 5. Change block copolymer type according to the change in the volume of the block.
- Figure 6. Polymer concentration also changes the phase diagram of the water concentration of the solvent.
- Figure 7. A results of the DLS and TEM image and size different Au nanoparticles.
- Figure 8. Results of a TEM image and DLS Au@PS_{5.2}-PAA₄.
Results of a TEM image and DLS Au@PS_{19.8}-PAA_{5.5}.
- Figure 9. TEM images of nanoparticles aligned with Au@PS_{5.2}-PAA₄ and Au@PS_{19.8}-PAA_{5.5} micelles
- Figure 10. When mixing and heating the Au nanoparticles with PS_{5.2}-PAA₄ solution TEM image of the aggregates formed.
- Figure 11. UV-Vis spectrum in accordance with the ratio of Au@PS_{5.2}-PAA₄ H₂O/DMF.
- Figure 12. Color change of the solution according to the ratio of Au@PS_{5.2}-PAA₄ H₂O/DMF.
- Figure 13. TEM image of the ratio of Au@PS_{5.2}-PAA₄ H₂O/DMF
- Figure 14. UV-Vis spectrum in accordance with the ratio of Au@PS_{19.8}-PAA_{5.5} H₂O/DMF.
- Figure 15. Color change of the solution according to the ratio of Au@PS_{19.8}-PAA_{5.5} H₂O/DMF.
- Figure 16. TEM image of the ratio of Au@PS_{19.8}-PAA_{5.5} H₂O/DMF.

Controlled Arrangements of Metal Nanoparticles and the Corresponding Coupling Effect
by Block Copolymer Micelles

Jang Hwan Kim

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

Abstract

After 20th century, the Nano-technology has been developing in the industry. it was able to control Metal Nanoparticle's size and shape through synthesis. The Metal Nanoparticle, controlled by shape and size, can change its feature, such as electronical, chemical, optical, mechanical. it has been studying in a variety of field such as Biologic, Catalysis etc. In this study, we utilized nanostructures of polystyrene-block-poly(acrylic acid), PS-PAA, block copolymers to control the arrangement Au nanoparticles (NPs) in a solution state. Here, PS-PAA copolymers self-associate into micelles consisting of PS cores and PAA coronas, at which the repulsive interaction among PAA corona is adjusted by adding salt such as HCl to the micellar solution. This process can strongly alter the aggregation behavior of PS-PAA copolymers. By further adjusting several experimental parameters such as solvent selectivity, salt concentration, and the composition of block copolymers, the arrangement of Au NPs in the micellar structures can be engineered in forms of one-dimensional chain or three-dimensional cluster of Au NPs.

블록 공중합체 마이셀을 이용한 금속 나노입자 정렬과 입자간 상호작용 제어

1. 서론

나노입자는 그 물질의 벌크 상태와는 전혀 다른 독특한 물리 화학적 특성을 나타내며 여러 응용 가능성을 가지고 있다.^{1,2,3}

금속 나노입자중 금 나노 입자는 국소표면 플라즈몬 공명 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 이라는 광학특성을 나타낸다.^{4,5} 표면 플라즈몬에 의해 금속 나노입자는 입사광선과 강한 상호작용을 하여 주변의 전자기장을 입자 주위로 집중 시키며 국부적인 장 증폭 현상을 나타낸다.^{2,4} 이때 금속 나노 입자간의 거리 및 형태에 따라서 광학적 특성이 달라진다. 특히 금 나노 입자의 경우 가시광선 영역에서 LSPR 특성을 나타내며 크기와 형태의 제어를 통해 LSPR 특성을 보이는 빛의 파장을 조절할 수 있다. 이러한 금 나노입자의 제어를 위해서 주로 블록 공중합체를 사용한다.

두 가지 이상의 화학적으로 구별되는 고분자들로 이루어진 블록 공중합체(block copolymers)는 작은 분자(small-molecule)의 집합체 또는 자기 조립(self-assembly)과 같은 원리에 따라 벌크 혹은 용액 상에서 블록 공중합체의 자기 조립 이 이루어진다.

블록 공중합체를 한 블록에 대해서만 선택적인 용매에 용해시키면 용매에 용해되는

코로나(corona) 블록과 용해되지 않는 코어(core) 블록으로 상분리가 진행되며 고분자 마이셀을 형성한다.^{6,7,8,9} 마이셀의 형태와 크기는 공중합체간의 부피분율(f), 분자량(N), 그리고 상호작용계수(Flory-Huggins interaction parameter) 등에 따라 결정되며, 20 ~ 200 nm 의 크기를 가지는 구(sphere), 실린더(cylinder), 소포(vesicles), 라멜라(lamellae) 등의 다양한 나노 구조체들을 형성한다.

또한 이러한 만들어진 마이셀 들은 다음의 중요한 요인들에 의해 그 형태가 변화될 수도 있다. 두 블록 사이의 계면 에너지 (엔탈피 조건) 와 체인 스트레칭(chain stretching) (엔트로피 조건) 에 의하여 구형과 실린더, 라멜라 로 그 형태를 바꿀 수 있다. 또한 염을 이용한 코로나 표면의 정전기적 반발력의 감소를 이용하여 응집수의 변화를 일으킬 수 있다.

이러한 코어 코로나 구조로 이루어진 마이셀 구조는 나노 입자를 안정화 시키거나 나노 입자를 합성하는데 있어 매우 유용하게 이용되고 있다.¹⁰

본 연구에서는 블록 공중합체를 이용하여 마이셀 코어에 금 나노 입자를 도입하고 이후 용액 상에서 염을 이용하여 코어에 금 나노 입자가 도입된 마이셀을 특정한 형태로 재배치를 시킨다. 이렇게 배치된 금 나노 입자는 마이셀의 크기, 용매의 조성비, 염에 따라서 선형 또는 구 형태로 배치가 된다. 이러한 금 나노입자의 정렬구조의 제어 및 구조에 따라 나타나는 플라즈몬 효과를 관찰하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 금속 나노입자

20세기에 이르러 나노입자의 새로운 성질의 발견에 주목하게 되고 이러한 관심은 나노기술의 발전을 이루면서 나노입자를 만드는 방법의 발견과 다양한 응용으로 이어지게 되었다. 나노입자는 1-100 nm의 크기를 가지는 입자로서, 입자의 크기로 인하여 일반적인 벌크 혹은 원자 상태에서와는 다른 독특한 성질을 가진다. 이 중 금속 나노 입자는 기존 물질과는 전혀 다른 물리적 광학적 특성을 보이며 이런 특성은 금속 나노입자의 크기와 그 형태에 기인한다. 이러한 영향의 한 예로서 금속 나노입자의 크기와 형태에 따라 다양한 흡수 파장을 보여준다.

나노입자를 합성하는 방법은 크게 벌크 상태의 금속을 쪼개어 만드는 top-down 방법과 핵에서부터 성장하게 되어 나노 입자를 만드는 bottom-up 방법으로 나눌 수 있다.

금 나노입자를 합성하는 방법 중 보편적으로 쓰이는 방법으로 citrate 환원법이 있다. 금 나노입자를 one-step 과정으로, 증류수, HAuCl_4 , sodium citrate 세 물질로 간단하게 합성할 수 있어 널리 이용되고 있다. 이는 물속에서 금 이온을 citrate로 환원 시켜 약 20nm 크기의 금 나노 입자를 합성한다.^{11,12}

금 나노입자의 크기와 모양은 표면 플라즈몬 현상에 연관되는 중요 인자이다. 따라서 현재 더 정렬된 모양과 분포를 가지는 나노입자를 합성하기 위한 연구가 진행되고 있다.^{2,13}

2-2. 표면 플라즈몬 효과

나노입자의 여러 특성 중 대표적인 광학적 특성으로 표면 플라즈몬 공명이 있다. 이런 표면 플라즈몬 특성중 국부적 표면 플라즈몬 이라는 광학 특성이 나타난다.¹⁴ 이러한 현상은 입사되는 빛보다 작은 나노입자에서 발생하는 현상으로, 금속 나노입자의 전도대의 자유전자가 입사광에 의해서 집단적으로 거동을 일으켜 일어나는 진동에 의해 일어나는 현상이다. 이러한 금속 나노입자 내부의 자유전자들의 공명에 의해 전자들은 진동하게 되고, 이로 인하여 금속 나노입자는 특정 파장의 빛을 흡수하거나 산란하게 된다.¹⁵ Figure 1 에 (a)는 나노입자의 표면 플라즈몬 공명을 나타내고 (b)는 나노입자 주위의 국부적 장 증폭을 나타내었다. 공명이 발생하는 파장은 금속 나노입자의 크기, 모양, 구조 등에 크게 의존하게 된다. 표면 플라즈몬 공명이 나타나는 금속 나노입자는 입사광과의 상호작용을 통하여 주위의 전자기장을 금속 나노입자 주위로 강하게 집중되는 현상이 발생되어 국부적인 장증폭 현상이 발현되기도 한다. 표면 플라즈몬 공명은 크기, 모양, 주변에 위치한 다른 금속 나노입자 등에 영향을 받기 때문에 이를 조절하면 원하는 파장대의 표면 플라즈몬 공명을 얻을 수 있으며 상호의존 특성이 나타날 수 있다.^{2,16,17} 이러한 표면 플라즈몬 특성은 광학, 센서, 의료, 촉매 등 다양한 분야에서 연구되어 지고 있다.^{18,19}

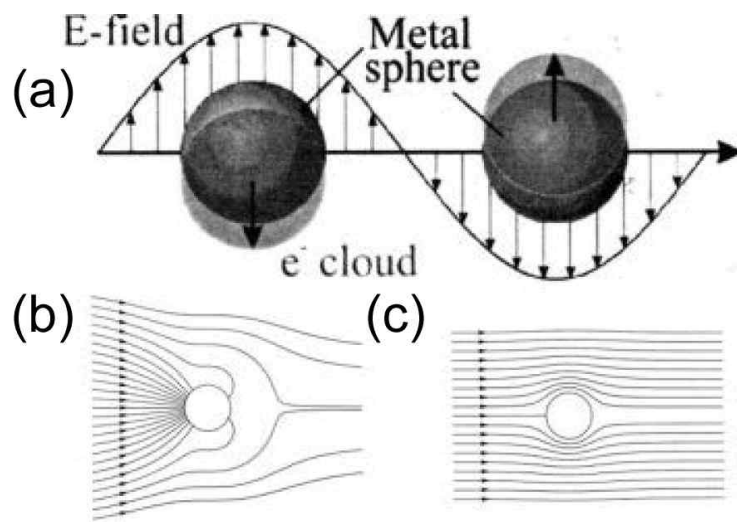


Figure 1. Chapter localized surface plasmon resonance and amplification phenomena.



2-3 나노입자 어셈블리

나노입자의 경우 금속의 종류, 크기, 모양에 따라 여러 색이 나타난다. 구형태의 금 나노입자의 경우 기존에 나타나는 금색이 아닌 붉은 와인색을 나타낸다. 이러한 금 나노입자는 그 형태와 크기의 변화에 따라 광화학적 성질이 변화하는 것이 보인다. 구형의 금 나노입자의 경우 직경이 커짐에 따라 흡수/산란 되는 빛의 파장이 장파장으로 이동하며, 빛을 흡수하는 것보다 산란하는 정도가 커지게 된다. 막대모양의 금 나노입자인 경우 길이(length, L)와 폭(width, W)의 비율(L/W : aspect ratio)에 의해 다양한 파장대의 빛을 흡수/산란 한다. 또한 aspect ratio가 커질수록 흡수/산란 파장이 장파장의 영역으로 이동하며, 이에 금 나노막대의 색도 보라, 초록, 갈색 등 다양하게 나타나게 된다.^{20,21,22,23}

플라즈몬 특성을 가진 나노입자의 경우 입자간 간격을 조절하면 광특성의 변화가 관찰된다. 일반적으로 이런 플라즈몬 나노입자간 간격이 좁을수록 빛의 흡수/산란 파장이 장파장의 영역으로 이동한다. 금속 나노입자가 응집을 이루게 되면 인접된 나노입자간 사이 공간에서 매우 큰 장증폭 현상이 일어나는데, 이런 공간을 핫 스팟(hot spot)이라 하며 Figure 2.에 나타난다. 이러한 플라즈몬-플라즈몬 커플링은 기존의 화학결합에 관한 분자궤도이론(molecular orbital theory)과 유사하다. 입사광의 편광 방향에 따라 결합 플라즈몬 모드와 반결합 플라즈몬 모드가 형성되지만 에너지 적으로 안정한 결합 모드가 우세하여 플라즈몬의 위치는 장파장으로 이동하며 이는 Figure 2.에 나타난다. σ 및 σ^* 모드는 편광된 입사광의 방향이 나노입자 배열 축에 평행한 경우이며 π 및 π^* 모드는 수직인 경우이다. 이때, π 및 σ^* 는 인접하는 입자간의 dipole이 반대 방향으로 상쇄가 된다. 상쇄되지 않는 σ 와 π^* 중 결합 모드에 해당하는 σ 모드가 우세하여 플라즈몬은 장파장으로 이동된다.

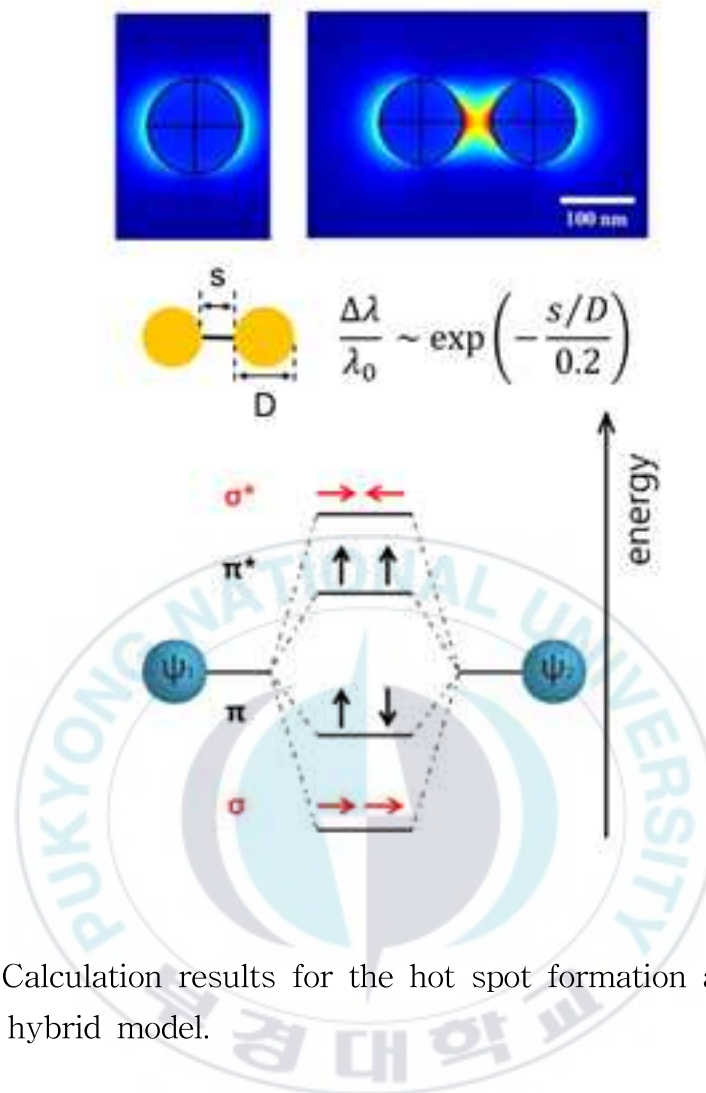


Figure 2. Calculation results for the hot spot formation and Plasmon hybrid model.

2-4. 블록 공중합체

고분자는 일반적으로 분자량이 1만 이상인 큰 분자를 말한다. 블록 공중합체는 서로 다른 화학 구조를 가지는 고분자 사슬이 공유 결합을 통하여 묶여 있는 분자 구조를 가지는 고분자를 의미한다. 공중합체의 종류는 고분자의 결합 순서에 따라서 랜덤 공중합체, 교대 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체가 있다. 이러한 블록 공중합체는 고분자 블렌드와 마찬가지로 이종 성분 간 비상용성으로 인해 고분자 사이가 반발하여 층으로 분리되는 자발적인 상분리가 일어나게 된다. 그러나 고분자 블렌드와는 다르게 블록이 공유결합으로 이어져 있기 때문에 거시상 분리가 아닌 미세상 분리(microphase separation)가 일어난다.^{23,24} 블록 공중합체에서의 미세상 분리는 여러 구조를 형성하는데 그중 대표적으로 구형, 원통형, bicontinuous gyroids, 라멜라 등의 여러 미세상 구조를 형성한다. Figure 3.에 블록 공중합체에서 만들어지는 여러 구조를 나타냈다. 이러한 미세상 분리는 3가지 변수에 의존하는데 : (1) 블록 공중합체 각 블록의 부피 비 (f_A and f_B , with $f_A + f_B = 1$), (2) 총 중합도 ($N = N_A + N_B$), (3) Flory-Huggins 변수 χ_{ab} 이다.^{23,26,27} 이를 이용하면 다양한 형태의 원하는 미세상 구조를 만드는 것이 가능하다. 미세상은 낮은 자유 에너지를 가질 때 만들어지는 평형 구조이며 미세상의 안정 범위는 phase diagram으로 표현된다. phase diagram의 Y축은 χN 이며 X축은 블록의 부피비 f 로 나타낸다. N 은 총 중합도로 $N=N_A+N_B$ 나타낸다. χ 는 두개의 폴리머 블록 사이에 반발 상호작용의 힘을 나타내는 Flory-Huggins 변수이다. χ 의 값은 $\chi \sim 1/T$ 에 의하면 증가하는 온도에 대해서 감소한다. 그러므로 이 phase diagram은 χN 값이 높으면 낮은 온도이고 χN 값이 낮으면 높은 온도이다. f 는 전체 블록에 대한 각 블록의 비율이다. ($f=N_A/N$) 그리고 geometric factor이며 블록의 비율에 의해서 마이셀 대칭을 결정한다. 이와 같이 phase diagram을 만들어 사용하면, 다양한 블록의 길이를 사용하면 원하는 미세상 구조를 만드는 것이 가능하다.^{29,30,31} Figure 4 에 블록 공중합체의 이론적 phase diagram을 나타내었다.

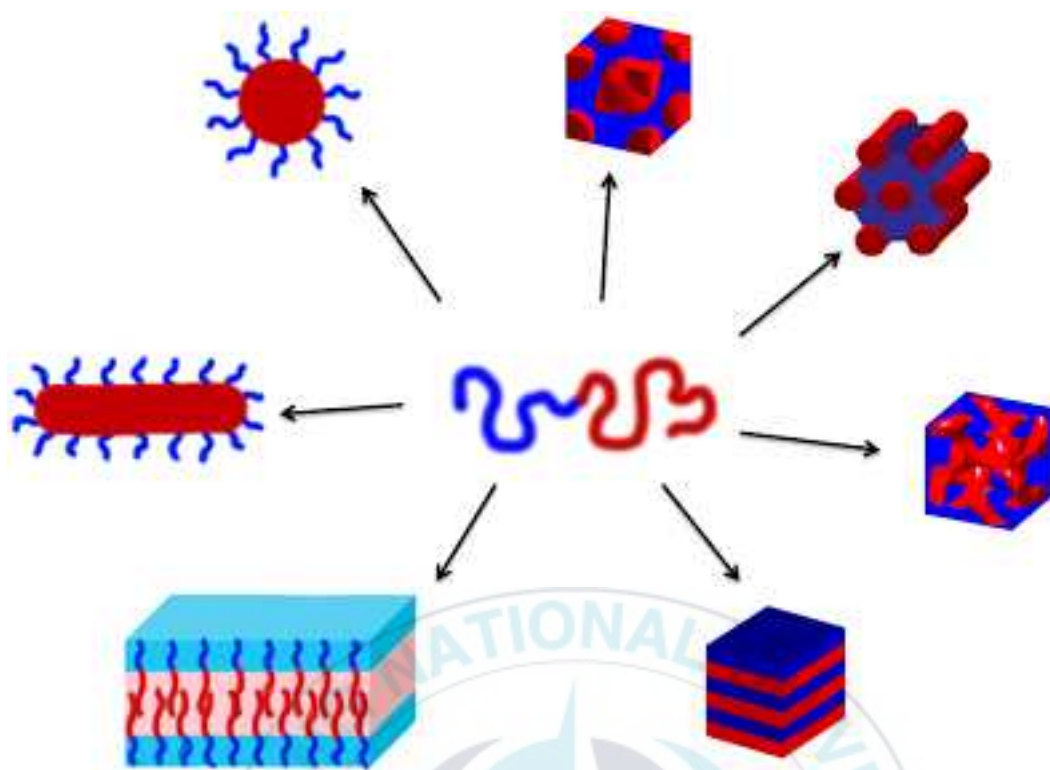


Figure 3. Various forms that can be created using the Diblock copolymer.

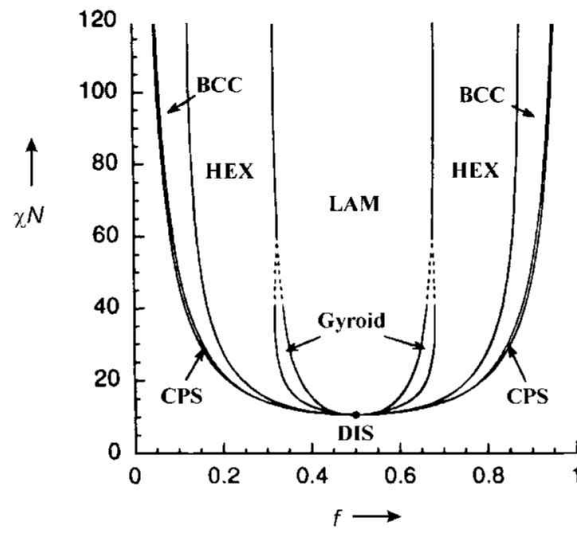
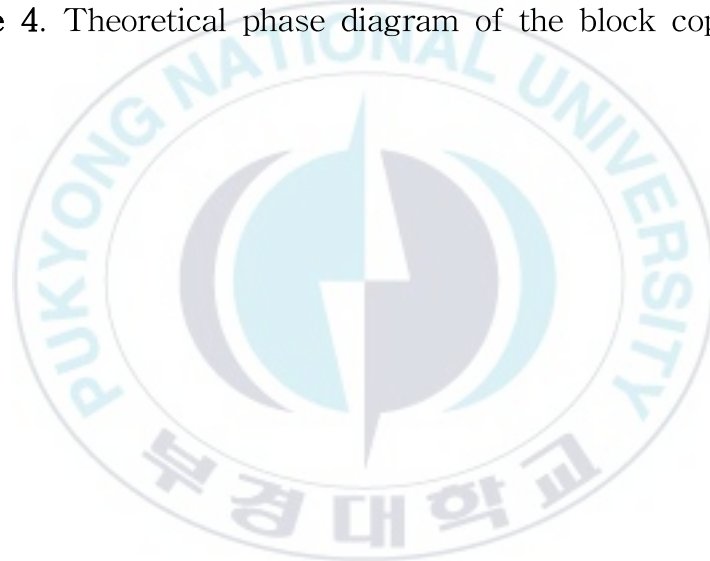


Figure 4. Theoretical phase diagram of the block copolymer.



2-5. 블록 공중합체 마이셀

블록 공중합체를 구성하는 블록 중 한쪽 블록에만 선택적인 용매에 매우 낮은 농도로 균일하게 용해 할 수 있다. 이때 임계 마이셀 농도 (critical micelle concentration, CMC) 불리는 농도 이상의 블록 공중합체 용액은 미세 상분리에 의해 자기조립과정이 진행되어 블록 공중합체 마이셀을 형성한다. 이때 선택적 용매에 녹는 블록은 코로나를 구성하게 되고, 녹지 않는 부분은 코어를 형성하며, 이렇게 형성된 마이셀은 고분자 길이의 균일성으로 인해 정확한 크기를 일정하게 가지게 된다. 이를 통해 5~100 nm 정도의 다양한 사이즈의 균일한 나노 패턴의 제작이 가능하다. 또 자기 조립 과정에서 발열 (혹은 흡열) 과정인 경우 일정 농도에서 임계 마이셀 온도 이상(또는 이하)에서 만들어 지는데, 대체로 크기가 균일한 마이셀과 마이셀이 되지 못한 고분자 사슬(unimer) 간의 평형 상태로 구성된다. 그리고 마이셀은 고분자 사슬수인 응집수(aggregation number : Z), 그리고 코어 및 코로나 크기 이외의 여러 열역학적 상수가 블록 공중합체의 구조와 화학적 특성에 의해 결정된다.^{29,30} 또한 블록 공중합체는 단지 두 고분자의 상대적 길이를 조절함으로써 열역학 적으로 안정하고 다양한 미세구조를 형성할 수 있다는 장점을 가진다.

통상적으로 마이셀은 두 가지 형태의 구조가 있다. 첫 번째 모델은 코로나의 크기가 코어의 크기보다 훨씬 큰 경우로 마이셀의 크기를 코로나의 크기로 가정할 수 있는 경우인데 이런 마이셀을 Hairy-micelles 이라 한다. 또 다른 경우는 코어의 크기가 코로나의 크기보다 훨씬 더 큰 경우인데 crew-cut micelles이라고 분류된다. 블록공중합체 마이셀의 또 다른 분류는 양친매성 블록공중합체에 의해 형성되는 amphiphilic micelles 인데, 이 경우에는 코어 영역이 A 블록만으로 구성되며, 코로나 영역은 B블록만이 용매에 의해 팽윤된 상태이며 용액 내에서 마이셀을 이루지 못하는 블록공중합체 사슬(unimer)은 거의 존재하지 않는 것으로 간주된다. 마이셀 형태는 블록 공중합체 블록의 부피 비, 분자량, 용매 상호작용에 의해 대부분 결정된다. 용액 상에서 블록 공중합체를 자기조립으로 제조하는 여러 방법이 있다. 그 중 일반적인 방법으로 상온에서 딱딱한(glassy) 소수성 블록을 가진 polystyrene-block-poly(acrylic acid)(PS-PAA)와 같은 양친매성 블록공중합체르 이 용할 때에는 공용매(co-solvent) 방식이 주로 사용되어 진다. 이런 양친매성 고분자는 모든 블록에 대하여 양용매(good solvent)인 DMF, THF 또는 dioxane 과 같은

일반적인 용매에 잘 용해된다. 그 이후 소수성 블록에 대하여 용해성이 없는 물과 같은 선택적인 용매를 블록공중합체 용액에 천천히 첨가하면 마이셀을 제조할 수 있다.^{32,33}



2-6. 블록 공중합체의 형태 전환 메커니즘

블록 공중합체의 다양한 형태의 형성은 크게 두 개의 경쟁하는 인자에 의해 결정된다. 하나는 두 블록 사이의 계면의 에너지(엔탈피 기여)와 다른 하나는 체인 스트레칭(엔트로피 기여)이다. 미세 상분리가 발생할 경우 두 블록은 전체의 계면 에너지를 낮추는 방향으로 형태를 구성하며 이는 계면 면적을 최소화 하는 방식으로 상분리가 진행된다. 상분리는 체인 스트레칭을 일으키며 이러한 스트레칭의 정도는 블록 공중합체의 상대적인 부피 분율에 따라 달라집니다. Figure 5. 잘 알려진 부피 분율에 따른 형태전환에 대한 것을 보여주고 있습니다. 블록 공중합체의 각 블록의 부피 분율이 고도로 비대칭인 경우, Figure 5(a). 와 같이 하나의 블록(A)의 부피 분율이 작은 경우 그들을 둘러싸고 있는 큰 블록(B)과 분리되어 둥근 미세 영역으로 응집하는 것을 선호한다. 이런 형태는 가장 낮은 계면 영역과 엔트로피가 상대적으로 증가하여 다른 형태에 비하여 에너지 적으로 바람직하다. 일정한 온도에서 f_A (A 블록의 부피 분율) 증가함에 따라, 코로나 부피 분율(B 블록의 부피 분율)이 감소함에 따라 곡선이 적은 형태가 만들어 진다(Figure 5b 와 5c). 이는 고분자 사슬의 스트레칭을 줄이기 위해 새로운 형태를 가지게 된다.^{34,35}

이 외에도 용매에 있는 물의 양에 의해서도 이러한 형태 전환이 나타난다. Figure 6.는 공중합체의 농도와 물의 농도에 의해 변화하는 블록 공중합체의 형태에 대한 것을 보여주고 있다. 블록 공중합체는 항상 물이 첨가되면 처음에는 구형 마이셀을 형성하는 것을 알 수 있다. 이는 미셀이 만들어지기 시작하는 임계 물의 농도(critical water content, CWC)이다. 이런 물의 농도는 형태 형성 효과 중에서 응집수의 변화에 기인 할 수 있다. 이러한 응집수의 증가는 구형 마이셀의 전체적인 크기의 증가를 일으키게 되는데 이때 사용되는 PS-PAA 의 분자량에 따라서 다른 형태로 전환이 된다. 이는 PS_{5.2}-PAA₄ 의 경우에는 코어를 이루는 PS의 분자량이 충분치 않기 때문에 PS-PAA 의 형태 전환 과정에서 실린더의 형태로 마이셀을 형성하게 되며, PS_{19.8}-PAA_{5.5} 의 경우에는 코어를 이루는 PS 의 분자량이 충분하기 때문에 PS_{5.2}-PAA₄ 와는 다르게 구형의 형태를 유지하면서 마이셀의 크기만 커지는 것이 가능하다.^{36,37}

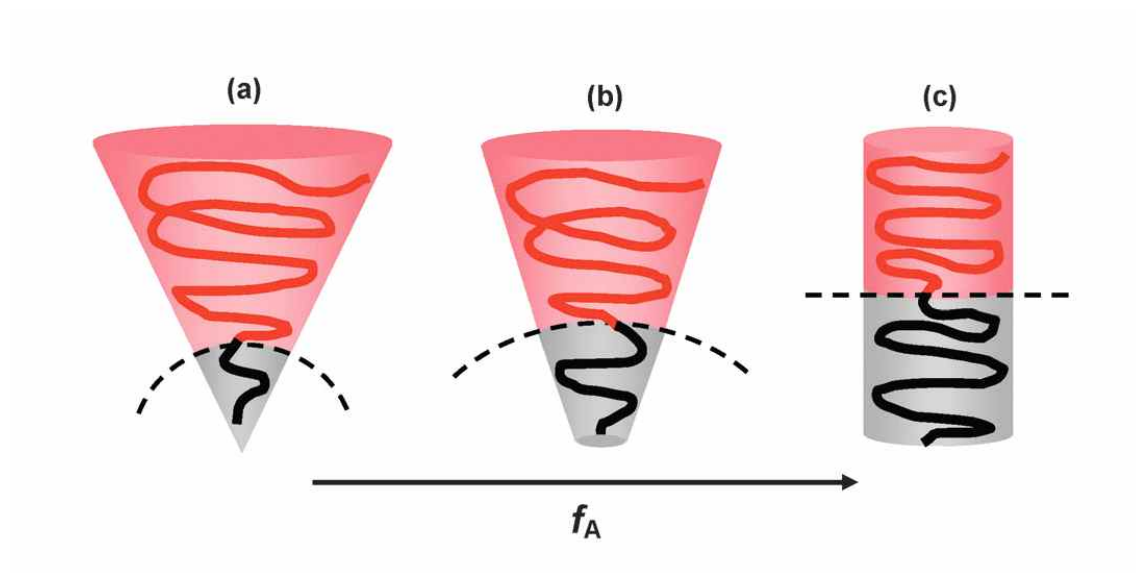
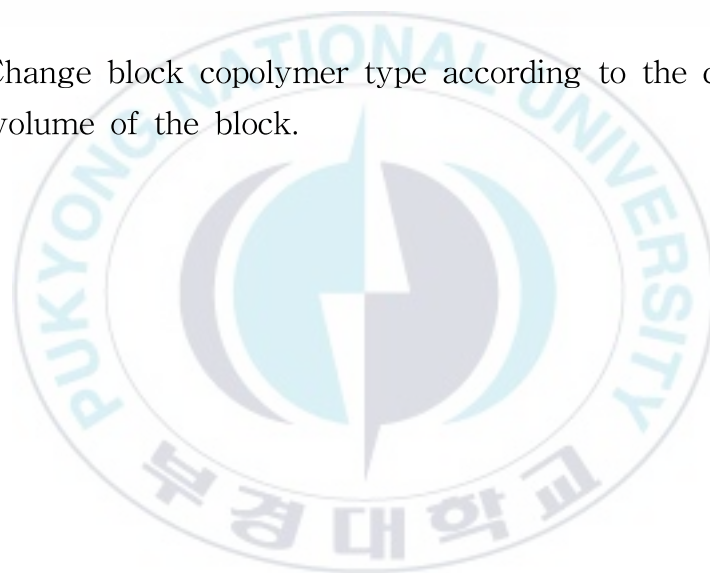


Figure 5. Change block copolymer type according to the change in the volume of the block.



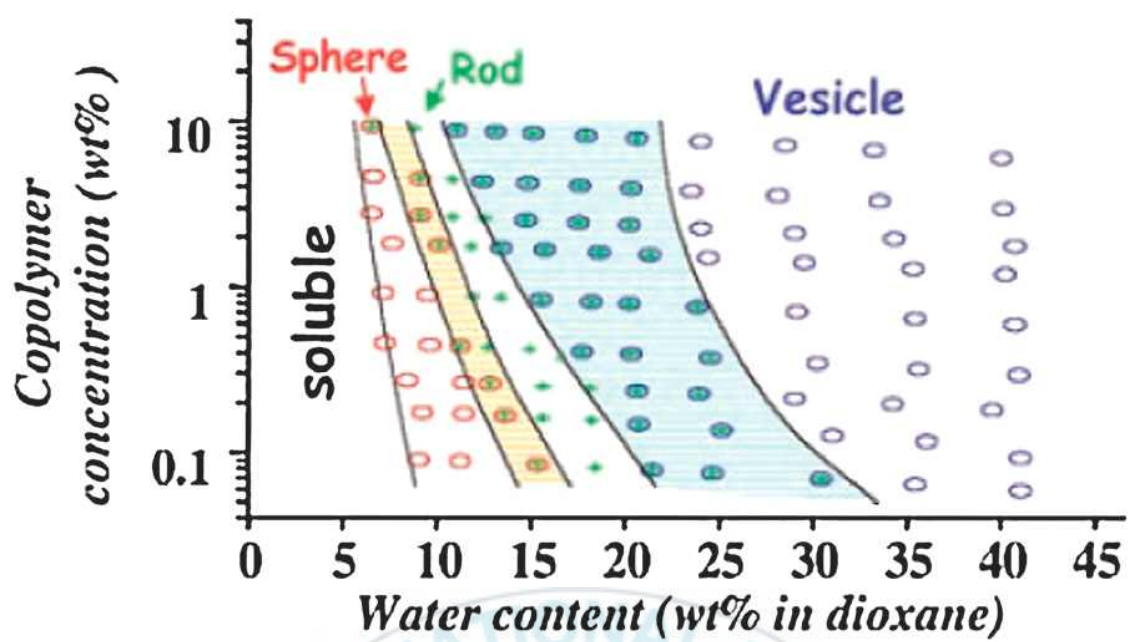


Figure 6. Polymer concentration also changes the phase diagram of the water concentration of the solvent.

3. 실험

3-1. 재료

이번 연구에서 사용된 Gold(III) chloride trihydrate (HAuCl_4 , 99.9%), 2-naphthalenethiol (99%), sodium citrate tribasic dihydrate (99%), N,N-Dimethylformamide anhydrous (DMF, 99.8%)는 Sigma aldrich 사의 제품을 사용하였다. 는 hydrochloric acid (HCl, 35%), Junsei에서 구입하였다. Poly(styrene-*b*-acrylicacid)(PS-PAA)는 총 두 가지 종류를 사용하였으며 공중합체의 분자량은 하나는 PS 와 PAA 가 각각 19.8k, 5.5k 이었으며 분자량 분포는 1.12 이고 다른 하나의 분자량은 PS 가 5.2k, PAA 가 4k 이고 분자량 분포가 1.15인 제품이 Polymer source에서 구매하였다. 증류수는 Mili-Q system을 통과한 3차 증류수를 사용하였다. 마이셀 용매를 치환하기 위해 사용된 Dialysis membrane은 Spectrum laboratories사로부터 MWCO: 3.5 KD 선택하여 구매하였다. 실험에서의 모든 시약은 별도의 정제 없이 사용하였다.

3-2. Au 나노입자의 합성

본 연구에서의 금 나노입자는 금 이온을 citrate를 이용하여 환원시키는 기존에 보고된 방법을 이용하였다. citrate 환원의 장점으로 합성에서 citrate 는 금 수용액을 환원시키는 환원제인 동시에 음전하를 가지고 있어 금 나노입자의 표면과 약하게 결합되어 수용액에서 반발력으로 일정거리를 유지시켜 금 나노입자의 응집을 막고 안정하게 한다.

합성방법으로는 0.5mM $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 수용액 500 mL를 기포가 올라올 때까지 교반하면서 가열을 한다. 이때 증기가 날아가지 않도록 플라스크 입구를 가볍게 막는다. 금 수용액이 가열되는 동안 Vial 에 sodium citrate tribasic dihydrate 0.5 g을 25 mL 물에 용해한다. 이후 금 수용액이 끓고 있을 때, sodium citrate 수용액을 첨가한다. 이때 금 나노입자가 생성되면서 수용액의 색이 노란색에서 무색으로 이후 적색으로 변화된다. 용액의 색이 적색으로 변하면 15분 동안 더 가열을 하고, 상온에서 냉각한다. 합성된 금 나노입자는 투과전자현미경(TEM)을 통하여 구조를 확인하였으며, 크기는 DLS를 통하여 측정하였다. 흡수 파장은 UV-vis 측정을 통해서 확인하였다.

3-3. 금 나노입자의 표면 개질

합성된 금 나노입자는 약 15nm의 크기를 가지고 있으며 citrate 이온으로 안정화되어 있다. 본 연구에서 사용하는 PS-PAA 마이셀은 DMF에 용해되는 폴리머이다. PS-PAA는 수용액에서는 PS를 코어로 하고 PAA를 코로나로 하는 마이셀을 만드는데 이 마이셀 내부에 금 나노입자를 도입하기 위해선 금 나노입자가 PS와 같이 소수성을 가지는 표면 개질이 필요하다. 이 표면 개질을 위해서 thiol 리간드 교환 반응을 활용했다.

금 나노입자의 표면 개질 방법은 다음과 같다. 우선 과량의 citrate 이온을 제거하고 용매를 변경하기 위하여 18mL의 금 나노입자 용액을 원심분리기 (9000 RPM, 40 min)를 사용하여 원심분리 하였고, 침전물 위쪽의 물을 제거하고 증류수 대신 9 mL의 DMF에 금 나노입자를 분산 시켰다. 2-naphthalenethiol은 용매 DMF에 1 wt% 농도로 용해시킨 후 이 용액 90 μ L를 나노입자에 첨가한 후 60 $^{\circ}$ C로 가열된 oil bath에서 1시간 동안 가열한다. 금 나노입자의 표면에 리간드 교환 반응으로 약한 결합인 citrate는 떨어져 나가고 thiol 그룹이 나노입자의 표면과 강한 공유 결합을 형성한다.^{8,38} 이때 2-naphthalene thiol로 개질된 금 나노입자 용액은 개질 전에 비해 조금 더 어두운 붉은색으로 변한다.

3-4 블록공중합체 마이셀 코어에 금 나노입자의 도입

블록 공중합체인 PS-PAA 는 Good solvent 인 DMF에서 두 블록이 잘 용해가 되는데 PAA 블록에만 선택적인 용매인 물을 넣어주게 되면 PS가 코어가 되고 PAA 가 코로나가 되는 마이셀을 만들 수 있다.³⁹ 이때 표면 개질이 된 금 나노입자를 이용하면 PS-PAA 블록공중합체 마이셀 내부에 도입되어 진다.

마이셀 합성은 다음과 같은 방법으로 진행하였다. PS-PAA는 두 가지 종류의 다른 분자량을 가지는 PS_{19.8}-PAA_{5.5} 와 PS_{5.2}-PAA₄를 사용하였다.

PS-PAA는 DMF에 0.1 wt% 농도로 용해시킨다. 이후 소수성으로 표면 개질된 금 나노입자 9 mL 에 9 mL 의 PS-PAA 용액을 넣는다. 동시에 물에 대한 DMF의 부피비가 4.5가 되도록 2mL 의 증류수를 첨가한다. 이 혼합 용액을 110 °C로 유지되는 oil bath에서 2 시간 동안 가열한 후 상온에 도달 할 때 까지 천천히 냉각하였다.^{6,7,8} 이후 금 나노입자가 도입된 PS-PAA 마이셀은 Au@PS-PAA라 표시한다. Au@PS-PAA는 물과 DMF가 혼합된 상태로 불순물(DMF, 2-naphthalenetiol)을 제거하기 위해서 dialysis tube에 넣은 후 다량의 물속에서 하루 정도 dialysis 하였다. 이때 금 나노입자가 도입되지 않은 텅 빈 마이셀과 미 반응 물질들은 dialysis를 통하여 제거가 되지 않는다. 이를 제거하기 위해서 Au@PS-PAA는 원심분리기를 이용하여 2번의 원심분리(9000 RPM, 90 min)를 한 후 증류수에 분산시켜 제거한다. 이후 Au@PS-PAA 용액은 520nm의 파장에서 흡광도가 1.0 이 되도록 1cm 길이의 cuvette을 이용하여 UV-vis spectroscopy 측정을 통해 조절하였고, TEM을 통하여 모양을 관찰하였다.

3-5 Au@PS-PAA 의 재분산

본 연구에서는 PS-PAA의 형태를 다시 변화시켜서 코어에 도입된 금 나노입자를 일정한 형태로 정렬하는 것을 목적으로 하고 있다. 따라서 만들어진 Au@PS-PAA를 다시 한 번 공통 용매에 분산할 필요성이 있다. 최종적으로 만들어진 Au@PS-PAA의 용매는 순수한 물이기 때문에 코어의 PS가 매우 딱딱한(glassy) 상태로서 이를 이동이 가능한 상태로 만들기 위해선 용매를 DMF로 바꾸어 줘야 한다. 그러기 위해서 먼저 실험 하루 전에 H₂O/DMF 혼합 용매를 만들어 둔다. 그리고 난 다음 이미 만들어진 Au@PS-PAA 용액을 원심분리기를 이용하여 2번 원심분리 한다(9000 RPM, 90min). 다음 원심분리에 사용한 각 튜브에서 응집된 부분을 제외한 여분의 물을 제거한 다음 상온에서 하루 정도 공기 중에서 건조한다. 이후 하루 건조된 각 튜브에서 50 μ L 씩 응집된 용액을 추출하여서 20 mL vial에 모은다. 이렇게 모은 Au@PS-PAA 용액은 H₂O/DMF 혼합 용매를 사용하여 520nm의 파장에서 흡광도가 0.5가 되도록 1cm 길이의 cuvette을 이용하여 UV-vis spectroscopy 측정을 통해 조절한다. 이때 quartz cuvette을 사용한다.

3-6. 금 나노입자의 정렬

H₂O/DMF 혼합 용매에 재분산 하여 이동성이 좋아진 Au@PS-PAA 마이셀을 이용하여서 코어에 도입된 금 나노입자를 정렬하는 실험을 진행 하였다. 이는 블록 공중합체의 형태 변화를 이용하여서 진행되어 진다. 각각의 마이셀에 도입된 금 나노입자를 마이셀의 응집 및 형태 변화와 함께 일정한 모양으로 정렬 할 수 있도록 실험을 하였다.

먼저 H₂O/DMF 혼합 용매에 재분산 된 Au@PS-PAA 마이셀 용액을 4 mL 씩 vial 에 넣는다. 이후 1.0 M의 HCl 50 μ L를 넣은 다음 20 min 동안 상온에서 둔 다음 UV-vis 측정한다. 이는 마이셀의 코로나 부분인 PAA 는 고분자 전해질로서 카르복실릭 그룹을 가지고 있는데 용액 상에서 음전하를 가진다. 여기에 강산이 첨가가 됨으로써 양성자 결합이 일어나 COOH 가 된다.^{36,37}

다음으로 60°C 로 가열된 oil bath 에 넣어 1 시간 동안 가열한 다음 온도가 상온에 도달할 때까지 천천히 기다린다. 온도가 상온에 도달하면 UV-vis 및 TEM을 통하여 금 나노입자의 정렬된 구조와 그 크기를 파악 했다.

3-6-1. H₂O 농도에 따른 변화

PS-PAA 블록 공중합체 마이셀의 경우 용액 상에 들어가는 물의 농도에 따라서 다양한 형태로 만들어 진다. 또한 용매에 대한 물의 도입은 소수성을 가지고 있는 PS 블록의 단단함을 유지시키기 때문에 마이셀의 안정화에 큰 기여를 한다. 따라서 이에 적절한 물의 농도를 찾기 위하여 다양한 농도의 H₂O/DMF 혼합 용매를 이용하여 금 나노입자 정렬 실험을 진행 하였다.

3-6-2. 분자량의 종류에 따른 변화

이번 연구에서 사용된 PS-PAA 분자량은 총 두 가지로 공중합체의 분자량은 하나는 PS 와 PAA 가 각각 19.8k, 5.5k 이었으며 분자량 분포는 1.12 이고 다른 하나의 분자량은 PS 가 5.2k, PAA 가 4k 이고 분자량 분포가 1.15인 제품을 사용하였다. 이는 블록 공중합체 마이셀의 형성에서 각 블록의 부피 비율에 따른 다양한 형태의 PS-PAA 마이셀을 합성함으로써 코어에 도입된 금 나노입자 또한 다양하게 정렬을 하기 위하여 두 종류의 PS-PAA를 준비하였다.

3-7. 측정

UV-vis spectra는 수용액 상태에서 Jasco의 V670으로 quartz cuvette 으로 측정되었다. transmission electron microscope (TEM)는 sample을 carbon으로 코팅된 copper grid에 한 방울 떨어뜨리고 건조를 통해서 샘플을 만들고나 서 Hitachi의 H-7500을 80 kv 가속 전압으로 측정하였다. Dynamic light scattering (DLS)는 malvern의 ZS90으로 측정하였다.



4. 결과 및 고찰

4-1. 금 나노입자의 합성

금 나노입자를 합성하기 위하여 HAuCl_4 를 citrate 환원법으로 제조하였다. 이는 금 수용액의 환원을 통해 입자 크기 분포가 좁은 금 나노입자를 쉽게 합성할 수 있는 장점을 가지는 방법으로, 10nm, 20nm, 40nm 크기를 가지는 구형의 Au 나노입자를 제조하였다. 합성된 금 나노입자는 520nm의 파장과 붉은 색을 가진다. 또한 수용액 상에서 Dynamic light scattering(이하 DLS) 통해 금 나노입자의 크기를 측정하였다. 이는 Figure 7.(d-f) 에서 확인 할 수 있다. 그리고 Figure 7.(a-c) 는 금 나노입자의 TEM 이미지 이다.



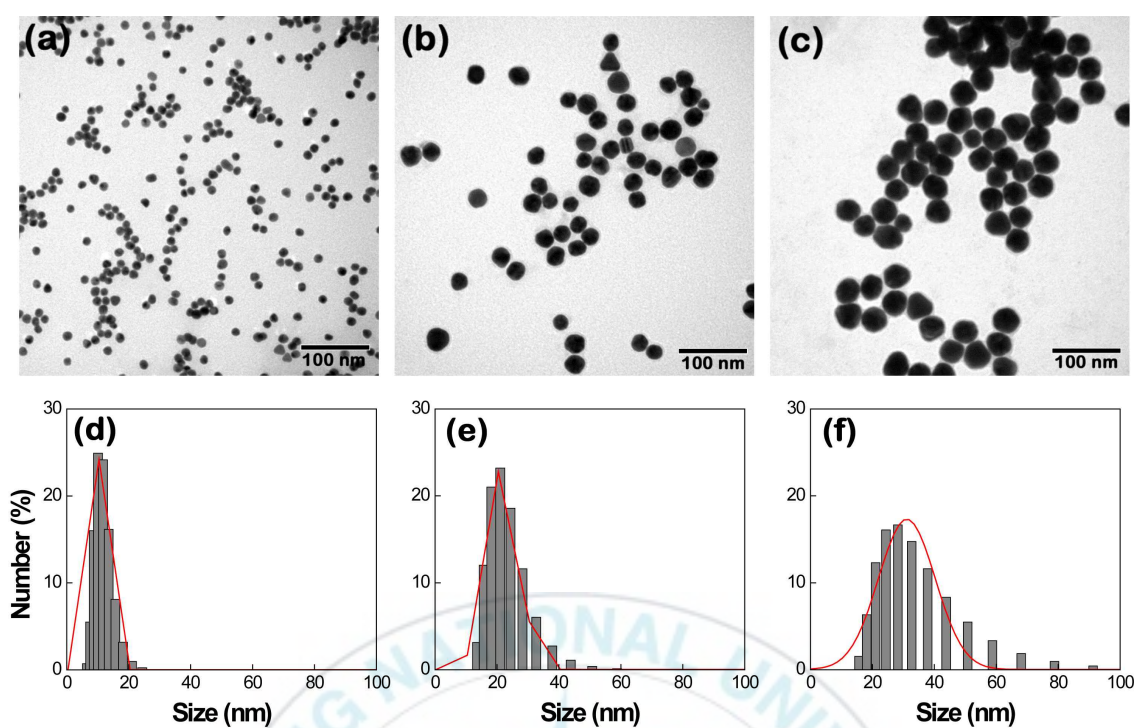


Figure 7. A results of the DLS and TEM image and size different Au nanoparticles. : (a, d) 10 nm, (b, e) 20 nm, (c, f) 40 nm

4-2. 블록공중합체 마이셀 코어에 금 나노입자의 도입

블록 공중합체 마이셀에 금 나노입자가 도입되면 금 나노입자의 안정성이 높아지며 마이셀의 재정렬을 통하여 금 나노입자의 정렬 구조를 만들 수 있다. 따라서 이번 연구에서 금 나노입자의 정렬을 위하여 PS-PAA를 이용하여 마이셀을 만들었다.

우선 물에 용해되지 않는 코어영역에 금 나노입자를 도입하기 위하여 먼저 금 나노입자를 소수성 물질로 치환하여야 한다. 금 나노입자를 소수성으로 만들어주는 방법들 중 리간드 교환 반응을 사용했다. 2-naphthalenethiol은 Thiol로서 금과 매우 결합을 잘하여 Au-S 결합이 만들어지며, 금 나노입자의 표면이 소수성으로 개질된다.^{8,38} 이후에 DMF에 용해된 PS-PAA와 섞은 다음 물을 첨가한다. PS-PAA의 Good solvent는 DMF이며 물을 추가하게 되면 PAA에 대하여 선택적인 용매인 물에 의해서 PAA 블록은 마이셀의 외곽인 코로나를 형성하게 되고, 소수성 블록인 PS 블록은 물을 피하기 위해 응집을 하게 되어 마이셀의 코어가 되면서 마이셀화(micellization)가 진행된다.^{29,39} 이때 물이 들어감으로써 상온에서 PS 블록이 낮은 이동성을 가지고 있어 마이셀이 형성되기 까지 시간이 오래 걸리게 된다. 이를 해결하기 위하여 마이셀 임계 온도(critical micelle temperature)이상인 110 °C 온도로 가열한 이후 천천히 식혀주었다. 이 경우 약 100 °C에서 T_g 를 가지는 PS 블록이 매우 자유롭게 움직이게 되어 PS-PAA는 유니머의 형태로 존재한다. 이후 서서히 냉각하는 단계에서 구형의 마이셀을 형성하게 된다. Figure 8. 을 통하여 TEM 측정 및 DLS 측정 결과를 나타내었다. 이번 실험에서 PS-PAA는 PS_{19.8}-PAA_{5.5}와 PS_{5.2}-PAA₄ 두 가지를 사용하여 마이셀을 만들었다. PAA 블록의 중합도는 비슷하고 PS 블록의 중합도는 큰 차이를 보이는데 합성된 TEM 사진을 통해 마이셀의 두께가 확연한 차이를 나타남을 확인하였다. 이는 PS 블록의 중합도에 따라 마이셀 두께가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이후 여분의 불순물(empty micelle, DMF, 마이셀이 되지 못한 PS-PAA 등)들을 제거하기 위하여 dialysis 와 원심분리 과정을 진행 하였다.^{40,41,42,43}

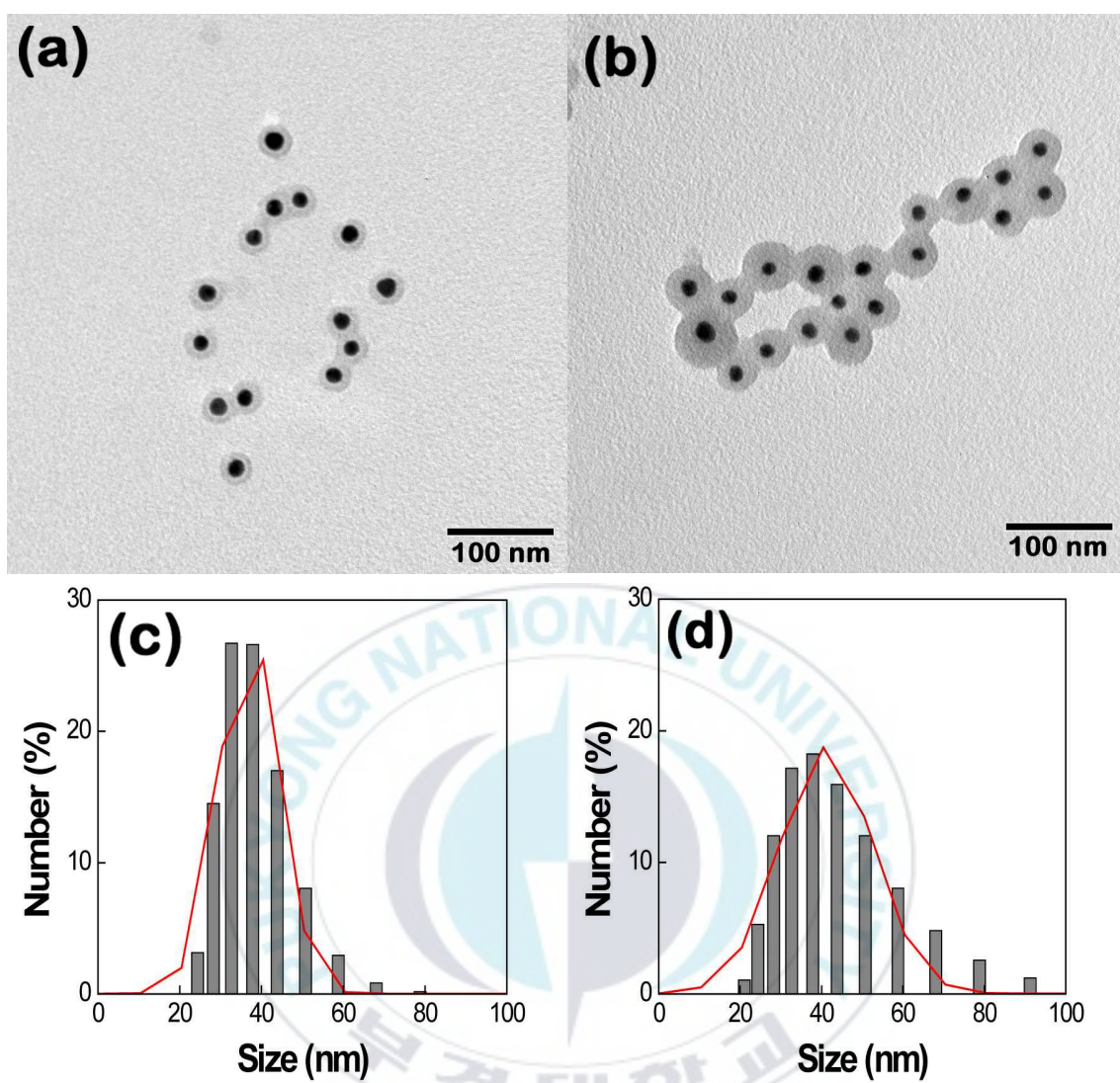


Figure 8. (a, c) Results of a TEM image and DLS Au@PS_{5.2}-PAA₄.
 (b, d) Results of a TEM image and DLS Au@PS_{19.8}-PAA_{5.5}.

4-3. Au@PS-PAA 의 재분산

만들어진 Au@PS-PAA 수용액을 다시 재분산 하는 것은 앞서 설명한 바와 같이 물로 인하여 단단해짐으로 매우 떨어진 PS 블록의 이동성을 다시 확보하기 위하여 H₂O/DMF 용액에 재분산을 진행하였다. 이는 이미 만들어진 Au@PS-PAA를 이용하여 미세상 분리를 통해 실린더 또는 클러스터 형태의 블록 공중합체 구조를 만들고 PS 코어에 도입된 금 나노입자를 특정 구조로 정렬하기 위해서 이다.

이는 다양한 형태학의 열역학 적으로 안정된 블록 공중합체 응집체의 형성은 크게 세 가지 요인이 작용한다. (1) 코어 형성 블록의 스트레칭 정도, (2) 마이셀 코어와 코어 외부 용매 사이의 계면 장력 (3) 코로나로 형성된 체인간의 상호 반발 작용, 이다. 이때 여러 영향을 미치는 요인들에 의해 이 세 가지 요인이 제어될 수 있다. 예를 들어 공중합체의 조성 및 농도, 용액 중의 물의 농도, 첨가제 또는 이온의 영향 등이 있다.

이 세 가지 기여의 관점에서 보면 PS-PAA 마이셀 형성에 고려되는 주요 요인은 수 평균 코어 반경(R_{core})과 PS 체인의 스트레칭의 정도(Sc) 와 코어 표면의 코로나 사슬 당 면적(Ac)이 있다. 이는 모두 PS블록과 PAA블록의 중합정도의 함수이다.

4-4. 금 나노입자의 정렬

이후 재분산된 Au@PS-PAA 용액에 1M HCl 50 μ L 를 첨가하게 된다. 여기서 산을 넣어주는 이유는 먼저 코로나를 형성하는 PAA블록의 말단 기에는 카르복실릭 그룹을 가지고 있는데 용액상에서 음전하를 가진다. 여기에 강산이 첨가가 됨으로써 양성자 결합이 일어나 COOH 가 된다. 이는 마이셀 표면의 음전하의 감소가 나타나게 되고 이로 인하여 코로나 왜간 정전 기적 반발력이 감소하게 되며 코로나 사슬 당 유효 부피가 감소하게 된다. 이는 PAA 블록의 길이를 감소시키는 효과와 유사하게 되며 이로 인하여 구형 마이셀에서 로드 혹은 소포의 형태로 마이셀이 변하게 된다. 그리고 또 다른 경우로 정전기적 반발력이 줄어들어 서로 뭉치게 되며 그로인하여 응집수의 증가가 나타나게 된다. 따라서 응집수는 코어 블록의 스트레칭보다 코로나 간의 반발력에 의해 더 강한 영향이 있으며, PAA 블록의 길이가 감소함에 따라 코로나 체인 중 반발력이 감소한다. 따라서 코로나 체인의 길이 가 감소하는 효과에 의해 어떤 시점에서 PS 체인의 스트레칭을 감소시켜 시스템의 총 자유 에너지를 최소화하기 위해 구형 마이셀은 실린더 혹은 라멜라/소포의 형태로 모양을 변경하게 된다. 이는 Figure 9. 의 TEM 이미지를 통하여 확인 할 수 있다. 여기서 PS_{5.2}-PAA₄의 경우는 체인과 같은 형태로 정렬이 되었으며 PS_{19.8}-PAA_{5.5}의 경우 큰 클러스터의 형태로 금 나노입자가 정렬된 것을 확인할 수 있다. 이는 H₂O/DMF 6% 일 때의 결과이다.^{36,37}

혹시 나노입자의 정렬에 기초가 되는 Au@PS-PAA 의 형태가 꼭 필요한 것인가를 확인하기 위하여 다른 모든 조건은 동일하게 하고 Au@PS-PAA 의 제작을 하지 않은 상태로 실험을 진행하였으며 그 결과가 Figure 10. 에 TEM 이미지로 보인다. 이미지에 나타나듯이 PS 코어에 금 나노입자의 도입 없이 진행한 결과 매우 불규칙적인 응집이 나타남을 알 수 있다. 즉 Au@PS-PAA 의 제작은 금 나노입자의 정렬에 있어 매우 중요한 요소임을 알 수 있다.

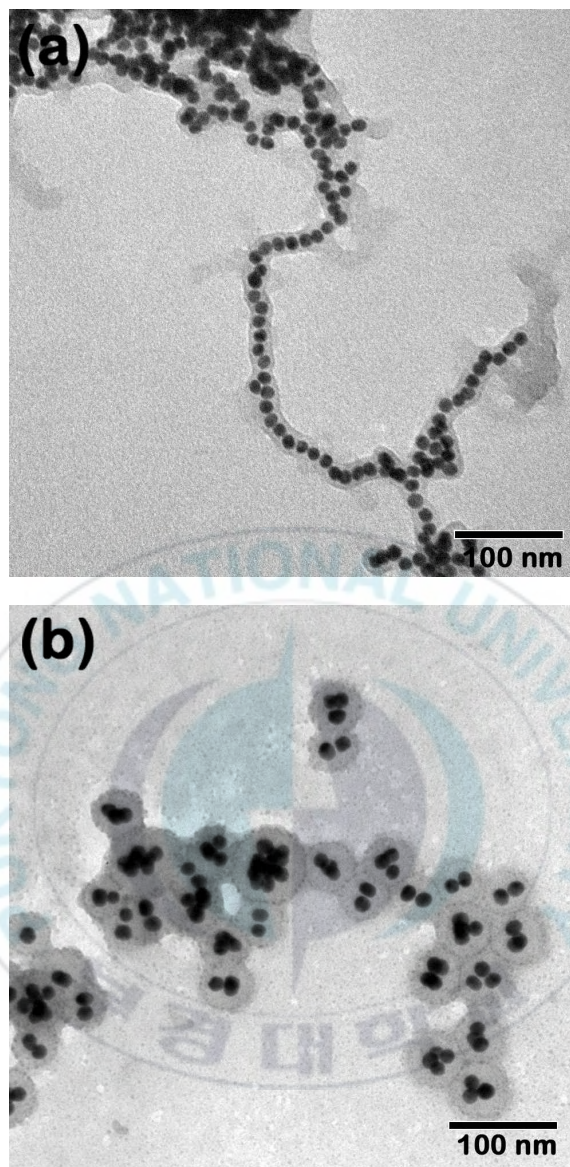


Figure 9. (a) TEM images of nanoparticles aligned with $\text{Au@PS}_{5.2}\text{-PAA}_4$ and (b) $\text{Au@PS}_{19.8}\text{-PAA}_{5.5}$ micelles

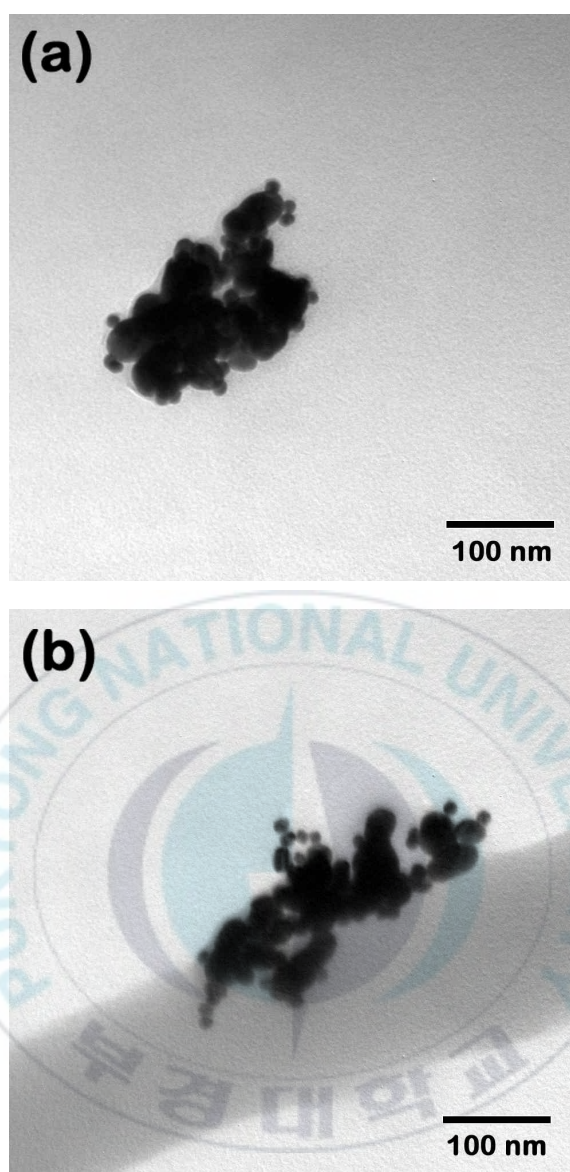


Figure 10. When mixing and heating the Au nanoparticles with $\text{PS}_{5.2}\text{-PAA}_4$ solution TEM image of the aggregates formed.

4-5. H₂O 농도에 따른 변화

이후 정렬된 금 나노입자의 안정성을 확인하기 위하여 용액 상의 물의 농도를 조절하여 안정성과 PS 블록의 이동성을 동시에 만족하는 물의 농도를 알아보는 실험을 진행 하였다. 물의 농도가 너무 적을 경우 PS 블록의 이동성은 좋으나 이후 PS 블록의 단단함이 줄어들어서 마이셀의 안정성이 너무 떨어지는 현상이 나타났으며 반대로 물의 농도가 높아지면 마이셀의 안정성은 뛰어나나 PS블록의 이동성이 줄어들어 금 나노입자가 제대로 정렬되지 못하는 모습을 확인할 수 있었다.

Figure 11.에서 보이는 UV-vis 데이터는 다양한 물의 농도를 가진 용액을 기반으로 실험한 결과로서 각각 초기단계(검은색 peak), 1M HCl 이 들어간 단계(붉은색 peak), 가열이 끝난 단계(파란색 peak)에서의 UV-vis 데이터를 측정하였다. H₂O/DMF의 농도가 3 %, 5 %, 6 % 일 때 peak 의 변화가 잘 나타나고 있으며 이는 금 나노입자간의 간격이 조밀해 지며, 나노로드와 같이 체인을 형성하고 있다는 것을 알 수 있는 데이터 이다. 그리고 7% 농도에서는 peak 의 변화가 크게 나타나지 않음으로 금 나노입자가 잘 정렬되지 않는 것을 알 수 있다. 이와 관련하여 Figure 12. 에서는 각 단계별로 용액의 색을 측정하였으며 용액 색의 변화 정도는 UV-vis 데이터의 결과와 정확하게 일치함을 알 수 있다. 이는 앞서 이야기한 금 나노입자의 플라즈몬 효과와 관련되어 금 나노입자의 정렬 일어남을 나타낸다.

Figure 13. 에서는 물의 농도가 3%, 5%, 7% 일 때 TEM 이미지로, 물의 농도가 3%, 5% 일 때는 마이셀이 형성되지 못하는 것을 볼 수 있으며 7% 의 경우 금 나노입자의 정렬이 이루어지지 않음을 알 수 있다.

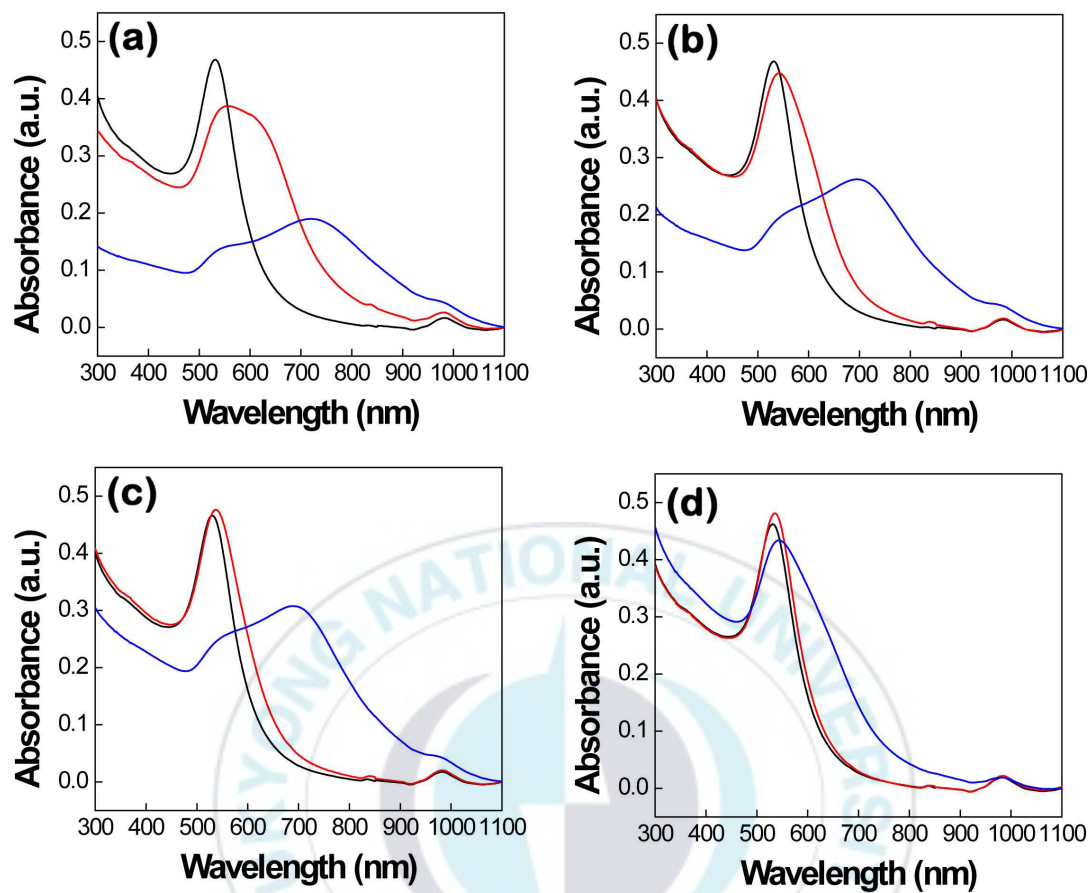


Figure 11. UV-Vis spectrum in accordance with the ratio of $\text{Au@PS}_{5.2}\text{-PAA}_4$ $\text{H}_2\text{O/DMF}$:

- (a) $\text{H}_2\text{O/DMF} = 3\%$, (b) $\text{H}_2\text{O/DMF} = 5\%$,
(c) $\text{H}_2\text{O/DMF} = 6\%$, (d) $\text{H}_2\text{O/DMF} = 7\%$

PS _{5.2} -PAA ₄	Abs = 0.5	Add HCl	Heat
H ₂ O/DMF = 3%			
H ₂ O/DMF = 5%			
H ₂ O/DMF = 6%			
H ₂ O/DMF = 7%			

Figure 12. Color change of the solution according to the ratio of Au@PS_{5.2}-PAA₄ H₂O/DMF.

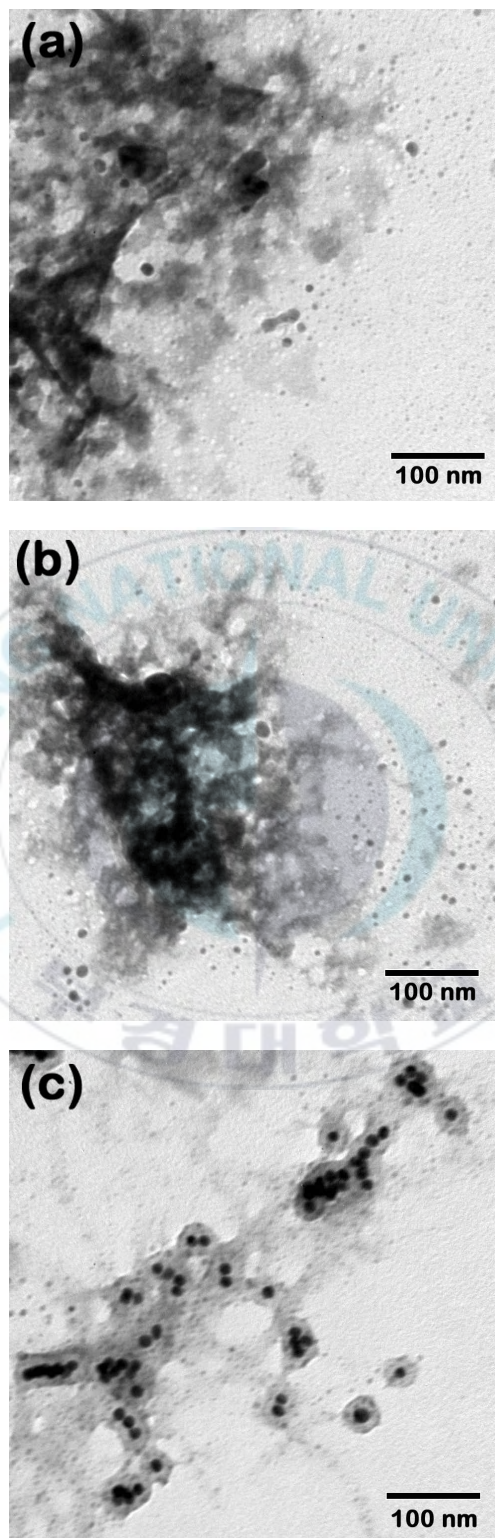


Figure 13. TEM image of the ratio of Au@PS_{5.2}-PAA₄ H₂O/DMF :
(a) H₂O/DMF 3%, (b) H₂O/DMF 5%, (c) H₂O/DMF 7%

4-6. PS-PAA 분자량에 따른 변화

PS_{5.2}-PAA₄에서 PS_{19.8}-PAA_{5.5}로 분자량은 바꾼 다음 실험을 진행 하였다.

분자량은 제외한 다른 조건은 모두 일정하게 유지하며 실험을 하였으며 Figure 14. 에서 H₂O/DMF 비율에 따른 UV-vis 데이터를 볼 수 있다. 초기단계(검은색 peak), 1M HCl 이 들어간 단계(붉은색 peak), 가열이 끝난 단계(파란색 peak)에서 PS_{5.2}-PAA₄과는 다르게 물의 비율이 3 % 일 경우에만 peak 의 변화가 나타나고 있으며 이외에 비율에서는 peak 가 크게 변하지 않는 것을 알 수 있다. 용액의 색 변화에서도 마찬가지로 Figure 15.의 결과를 보면 UV peak 의 변화와 용액 색의 변화가 일치하는 것을 볼 수 있다. 그리고 Figure 9(b). 와 Figure 16. 의 TEM 이미지를 통해 PS_{19.8}-PAA_{5.5}에서는 체인과 같은 형태가 아닌 클러스터와 같은 형태로 나노입자가 정렬되어 있음을 알 수 있다. 이를 통하여 UV-vis peak 의 변화가 적은 이유를 알 수 있는데 나노로드와 비슷한 성질을 가진 체인이 아닌 클러스터의 형태로 정렬된 금 나노 입자이기 때문에 이러한 peak 의 변화를 보여주었다. 그리고 H₂O/DMF = 3 % 비율에서 나타난 peak 의 변화 및 TEM 이미지는 안정화 되지 못한 마이셀에 의하여 금 나노입자가 불규칙하게 응집되어서 나타남을 알 수 있다.

이렇게 분자량에 따라 정렬되는 금 나노입자의 모양이 다른 이유로 블록 공중합체의 형태 변화에 의한 것이라 생각되어진다. PS_{5.2}-PAA₄ 와 PS_{19.8}-PAA_{5.5}의 경우 PAA 블록의 중합도는 비슷한 반면에 PS 블록의 중합도는 매우 큰 차이를 보이고 있으며 이는 블록 공중합체의 형태 형성 요인 중 각 블록의 부피 비율의 차이를 보여주고 있다. PS_{5.2}-PAA₄의 경우 형태 변화 시에 구 형태로는 열역학적으로 불안정해져서 실린더의 형태로 변화되어 안정성을 확보하는 것으로 이를 따라 금 나노입자 또한 체인과 같은 형태로 정렬되며, PS_{19.8}-PAA_{5.5}의 경우에는 큰 중합도의 PS 블록의 존재로 인하여 구 형태로도 충분히 안정적일 수 있기 때문에 구 형태로 마이셀들이 모여서 금 나노입자가 클러스터 형태로 정렬되게 된다.

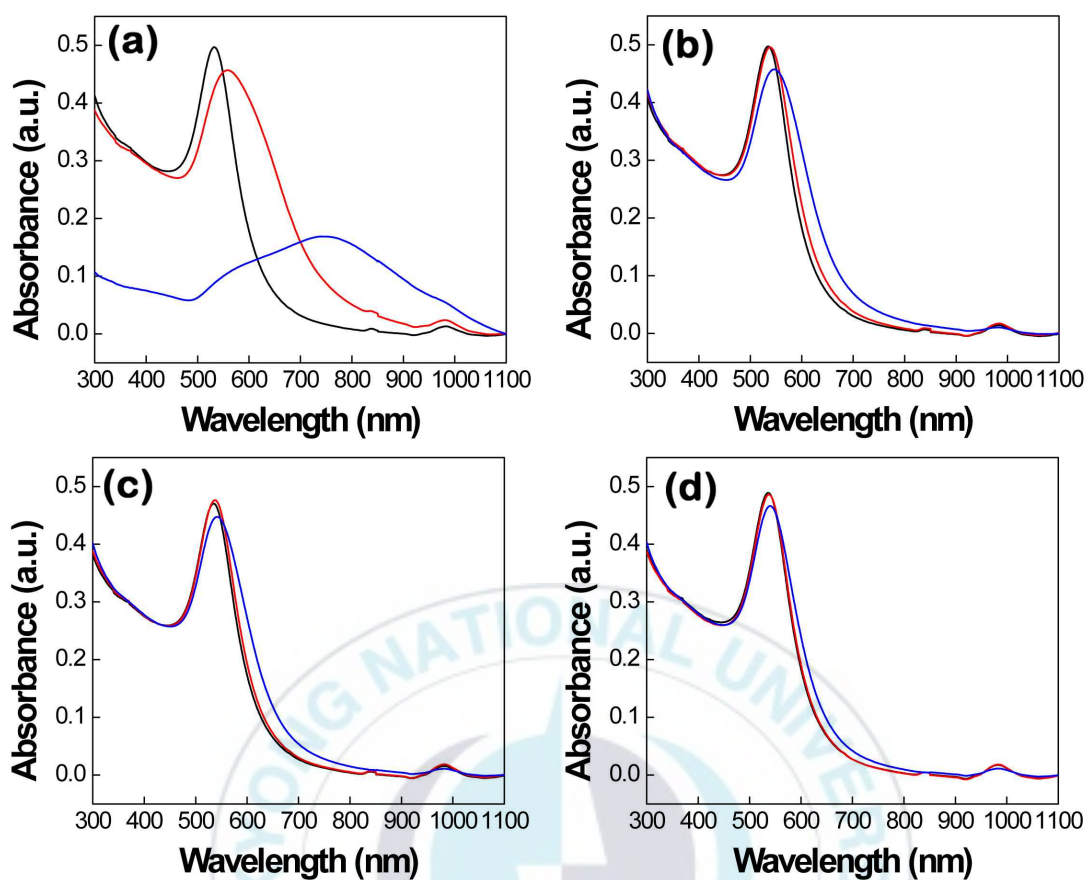


Figure 14. UV-Vis spectrum in accordance with the ratio of

$\text{Au@PS}_{19.8}\text{-PAA}_{5.5}$ $\text{H}_2\text{O/DMF}$:

(a) $\text{H}_2\text{O/DMF} = 3\%$, (b) $\text{H}_2\text{O/DMF} = 5\%$,

(c) $\text{H}_2\text{O/DMF} = 6\%$, (d) $\text{H}_2\text{O/DMF} = 7\%$

PS _{19.8} -PAA _{5.5}	Abs = 0.5	Add HCl	Heat
H ₂ O/DMF = 3%			
H ₂ O/DMF = 5%			
H ₂ O/DMF = 6%			
H ₂ O/DMF = 7%			

Figure 15. Color change of the solution according to the ratio of Au@PS_{19.8}-PAA_{5.5} H₂O/DMF.

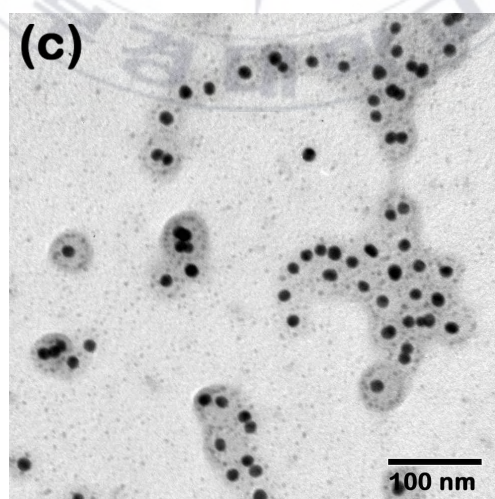
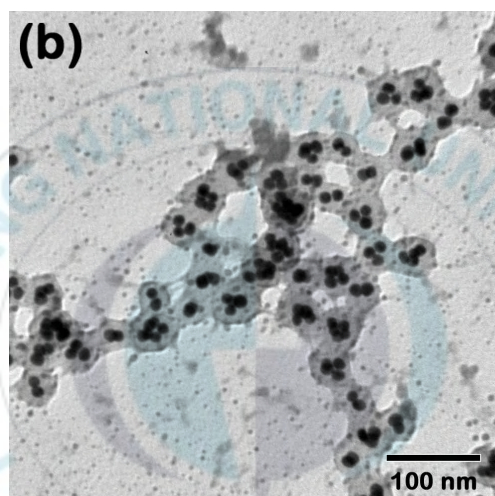
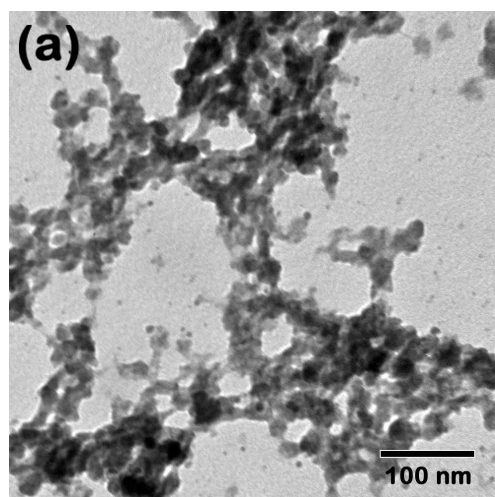


Figure 16. TEM image of the ratio of Au@PS_{19.8}-PAA_{5.5} H₂O/DMF :
 (a) H₂O/DMF = 3%, (b) H₂O/DMF = 5%, (c) H₂O/DMF = 7%

5. 결론

본 연구에서는 나노입자의 플라즈몬 및 커플링 특성과 블록 공중합체의 형태 변환의 메커니즘을 이용하여 정렬된 구조의 금 나노입자 합성을 하였다. 이를 위하여 우선 금 나노입자를 블록 공중합체 마이셀의 코어 영역에 도입하는 마이셀을 제조하였다. 합성된 Au@PS-PAA를 다시 재분산 하여 블록 공중합체의 형태가 쉽게 변할 수 있는 조건에서 다양한 H₂O/DMF 의 비율을 통하여 블록 공중합체의 안정성과 이동성을 동시에 만족 할 수 있는 물의 비율을 찾았으며, 다른 중합도의 PS-PAA 블록 공중합체를 이용하여 체인과 클러스터의 형태로 금 나노입자를 정렬시킬수 있었다. 또한 정렬된 금 나노입자의 플라즈몬 효과 와 커플링 효과로 인한 UV-vis peak 의 변화와 이와 연계 되어 관찰된 용액 색의 변화를 통하여 정렬된 금 나노입자의 광학적 특성 변화를 관찰하였다. 이후 정렬되는 구조의 금 나노입자의 길이 및 응집되는 수의 증가를 위한 연구를 계속 진행 중이다.

이러한 정렬된 금 나노입자의 구조와 용액의 색의 변화를 통하여 레이저를 이용한 광학적, 열적 실험 또한 앞으로 진행을 할 것이다.

이러한 금 나노입자의 구조 정렬을 통한 연구는 현재 나노입자가 응용되고 있는 전기, 광학, 자기 등의 여러 가지 분야에도 응용될 수 있을 것이라 생각한다.

참고문헌

1. Marie-Christine Daniel and Didier Astruc*, Chem. Rev, 104, 293-3466 (2004)
2. Susie Eustis and Mostafa A. El-Sayed*, Chem. Soc. Rev., 35, 209 - 217 (2006)
3. Younan Xia,* Yujie Xiong, Byungkwon Lim, and Sara E. Skrabalak, Angew. Chem. Int. Ed, 48, 60 - 103 (2009)
4. K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz*, Environment J. Phys. Chem. B, 107, 668-677 (2003)
5. Matthew Pelton 1, Javier Aizpurua 2, and Garnett Bryant 3, Laser & Photon. Rev., 2, 136 - 159 (2008)
6. Xinjiao Wang,[†] Gongping Li,[‡] Tao Chen,[†] Miaoxin Yang,[†] Zhou Zhang,[‡] Tom Wu,^{*,‡} and Hongyu Chen*,[†], Nano Lett., 8 (9), 2643 - 2647 (2008)
7. Hong Y. Chen,*[a] Sinoj Abraham,[b] Juana Mendenhall,[a] Soazig C. Delamarre,[a] Kahli Smith,[a] Il Kim,[a, b] and Carl A. Batt[a], ChemPhysChem, 9, 388 - 392 (2008)
8. Tao Chen, Miaoxin Yang, Xinjiao Wang, Li Huey Tan, and Hongyu Chen*, J. AM. CHEM. SOC, 130, 11858 - 11859 (2008)
9. Yiyong Mai and Adi Eisenberg*, Chem. Soc. Rev., 41, 5969 - 5985 (2012)
10. S. I. Yoo, S. H. Yun, B. H. Sohn, Self-Assembly of Block Copolymer Micelles, Polymer Science and Technology, 2004, 15, 327-333
11. 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
12. G. Frens, Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions, Nature : Phys. Sci, 1973, 241, 20-22.
13. Rajesh Sardar, Alison M. Funston, Paul Mulvaney, Royce W. Murray, Langmuir, 25(24), 13840 - 13851 (2009)
14. By W. Andrew Murray and William L. Barnes*, Adv. Mater, 19, 3771 - 3782 (2007)
15. Matthew Pelton 1, Javier Aizpurua 2, and Garnett Bryant 3, Laser & Photon.

- Rev., 2, 136 - 159 (2008)
16. Tapan K. Sau,* Andrey L. Rogach,* Frank Jackel, Thomas A. Klar, and Jochen Feldmann, *Adv. Mater.*, 22, 1805 - 1825 (2010)
 17. Colleen L. Nehl† and Jason H. Hafner* Received, *J. Mater. Chem.*, 18, 2415 - 2419 (2008)
 18. Marie-Christine Daniel and Didier Astruc*, *Chem. Rev.*, 104, 293-3466 (2004)
 19. Matthew E. Stewart,† Christopher R. Anderton,† Lucas B. Thompson,† Joana Maria,‡ Stephen K. Gray,§ John A. Rogers,† ,‡ and Ralph G. Nuzzo*, *Chem. Rev.*, 108, 494-521 (2008)
 20. 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.
 21. Leslie Au, Yeechi Chen, Fei Zhou, Pedro H. C. Camargo, Byungkwon Lim, Zhi-Yuan Li, David S. Ginger, and Younan Xia,* *Synthesis and Optical Properties of Cubic Gold Nanoframes*, *Nano Res.* 2008 Dec 1; 1(6): 441 - 449.
 22. Prashant K. Jain ,† Kyeong Seok Lee ,† Ivan H. El-Sayed ,*‡ and Mostafa 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 (14), pp 7238 - 7248
 23. Catherine J. Murphy ,* Tapan K. Sau , Anand M. Gole , Christopher J. Orendorff , Jinxin Gao , Linfeng Gou , Simona E. Hunyadi , and Tan Li. *Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications.* *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109 (29), pp 13857 - 13870.
 24. Yiyong Maia and Adi Eisenberg* *Self-assembly of block copolymers.* *Chem. Soc. Rev.*, 2012,41, 5969-5985
 25. I. W. Hamley, “The Physics of Block Copolymers”, Oxford University Press, New York, 1988.
 26. S. B. Darling, *Direction the Self-Assembly of Block Copolymers*, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, 32, 1152-1204

27. G. Riess, Micellization of Block Copolymers, *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1107–1170
28. W. S. Hwang and C. M. Park, Processes for Controlling Polymeric Nano-Structures, *Polymer Science and Technology*, 2003, 6, 699–708
29. Yiyong Mai and Adi Eisenberg*, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 5969 – 5985 (2012)
30. Stephan F[†]rster* and Thomas Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 688 – 714 (2002)
31. Frank S. Bates, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41:525–5 (1990)
32. Lifeng Zhang and Adi 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 (13), pp 3168 – 3181
33. Lifeng Zhang, Adi Eisenberg Formation of crew-cut aggregates of various morphologies from amphiphilic block copolymers in solution. *Adv Technol.* 1998, 9, 677–699
34. L. Zhang and A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 3168 – 3181.
35. L. Zhang and A. Eisenberg, *Polym. Adv. Technol.*, 1998, 9, 677 – 699.
36. Hong Wang,[†] Xiaohui Song,[†] Cuicui Liu, Jiating He, Wen Han Chong, and Hongyu Chen* Homo- and Co-polymerization of Polysytrene-block-Poly(acrylic acid)-Coated Metal Nanoparticles. *ACS NANO*, 8, 8063–8073 (2014)
37. Hong Wang, Liyong Chen, Xiaoshuang Shen, Liangfang Zhu, Jiating He, and Hongyu Chen* Unconventional Chain-Growth Mode in the Assembly of Colloidal Gold Nanoparticles** *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 8021 – 8025
38. Li Huey Tan,[†] Shuangxi Xing,[†] Tao Chen,[†] Gang Chen,[†] Xiao Huang,[‡] Hua Zhang,[‡] and Hongyu Chen[†] , *ACS Nano*, 3, 3469–3474 (2009)
39. Baojiao Gao,Zhizhong Tang,Sanxiong He, *Colloid Polym Sci*, 284, 710 – 717 (2006)
40. Hong Y. Chen Prof., Sinoj Abraham, Juana Mendenhall, Soazig C. Delamarre, Kahli Smith, Il Kim Prof., Carl A. Batt Prof. Encapsulation of Single Small

- Gold Nanoparticles by Diblock Copolymers. *Chem. Phys, Chem*, 2008, 9, 388-392
41. 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.
42. Youngjong Kang, T. Andrew Taton Prof. Core/Shell Gold Nanoparticles by Self-Assembly and Crosslinking of Micellar, Block-Copolymer Shells. *Angwe, Chem*, 2005, 44, 409-412.
43. Youngjong Kang and T. Andrew Taton * Controlling Shell Thickness in Core-Shell Gold Nanoparticles via Surface-Templated Adsorption of Block Copolymer Surfactants. *Macromolecules*, 2005, 38 (14), pp 6115 - 6121

