

나노 금 입자생성에 H_{AuCl}₄ 용액의 농도와 UV 조사시간이 미치는 영향

안정민 · 이창환 · 김주용[†]

송실대학교 유기 신소재 · 파이버 공학과

The Effects of Concentration of H_{AuCl}₄ Solution and UV Irradiation Time on Generation of Nano Gold Particles

Jeongmin An, Changwhan Lee and Jooyong Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University

(Received: May 22, 2009/Revised: June 12, 2009/Accepted: December 10, 2009)

Abstract— The importance of nano gold particles has been increased in the field of bio physics and medicine, recently. In this regard, the study aims to analyze how the harmless nano gold particles can be transformed by respective variables. In this study, electrospun PU nano-webs were impregnated with aqueous H_{AuCl}₄ solution and UV light was irradiated on the webs. Au-ions were reduced to nano particles by photocatalytic reduction and these nano gold particles were characterized by SEM, UV-vis, Zetasizer, Spectrophotometer, EDS. H_{AuCl}₄ solution concentration and UV irradiation time have been examined to change the amount of absorption. Nano gold particles size and UV-Vis absorbances were increased with H_{AuCl}₄ solution concentration and UV irradiation time.

Keywords: nano gold particles, electrospinning, UV-vis, PU nano-web, H_{AuCl}₄ solution, UV irradiation

1. 서 론

나노 입자란 아주 작은 크기를 가지는 극미세 입자를 말한다. 아주 작은 크기의 나노 입자들은 일반적인 덩어리 물질과는 다른 특성을 가진다. 이런 나노입자는 물질제조, 전자공학, 의학, 환경 및 에너지, 바이오기술, 농업 등의 다양한 분야로의 응용가능성을 가지고 있다⁹⁾. 나노 입자는 기존 물질에 비해 현저히 증가된 비표면적을 가진다. 이러한 높은 비표면적 때문에 기존 물질과는 다른 표면효과를 가지게 된다. 나노 입자로 세라믹, 금속 등의 물질을 제조하면 기존의 Bulk 상태에서 제조된 물질과는 다른 일반적으로 경량, 고강도, 고인성 등의 우수한 특성을 지니게 되며, 특수한 배합으로 제조할 경우 물질의 응용분야에 따라 물질의 물성을 제어 할 수 있다¹⁰⁾. 또한 위에 언급한 기계적 특성 이외에도 나노 입자로 제조된 물질은

독특한 전기적, 광학적, 자기적 특성 및 광전 특성을 가지고 있다^{4,5,6)}. 이러한 특성을 가진 나노 입자 중에서도 나노 금 입자는 인체에 무해한 물질이기 때문에 생물분야의 이용에 있어 중요한 특성을 가지며²⁾, 크기가 큰 물질들에는 존재하지 않는 기능적이고 구조적인 특징을 가지고 있다⁷⁾. 최근 나노 금 입자가 바이오 물리 분야에서 특히 관심을 받고 있는데 이는 금의 화학적인 특성이 다양한 응용을 가능하게 하고 제어가 가능하기 때문이다³⁾.

Bulk 상태의 금은 화학적으로 상당히 안정한 물질이지만 나노 크기의 금은 변화된 특성에 의해 촉매로서의 활성뿐 아니라 효율면에 있어서도 상당히 뛰어나다¹⁾. 이러한 특성을 가지는 나노 금 입자를 생산해 내는 공정은 적은 비용, 환경 친화적 방법, 대량생산 기술 등이 요구되는데 이전의 연구에서는 H_{AuCl}₄를 수용액으로 만들기 위해 유기용매를 사용하거나 금 나노 입자의 빠른

[†]Corresponding author. Tel.: +82-2-820-0620; Fax.: +82-2-817-8346; e-mail.: jykim@ssu.ac.kr

생성을 위해 환원제를 사용하여 표면에 금 나노 입자를 일정하게 부착하는 연구가 진행되어 왔다²⁾. 앞으로 환경 친화적인 연구가 더욱 대두되고 있는 가운데 본 연구는 이전의 연구방법과 같이 화학적인 방법이나 유기용매를 사용하는 것이 아니라 순수한 물만을 사용하여 콜로이드 상태인 수용액을 친환경적인 방법으로 만들어 금 나노 입자를 석출해 내는 방법을 제시하였다. 또한 일반적으로 나노 사이즈의 금 입자를 만드는 공정이 매우 어려운 것에 비해 금 나노 입자가 석출된 PU 웹을 DMF에 다시 녹여 금 나노 입자만을 남게 하는 간단한 공정을 통해서 나노 사이즈의 금 입자를 석출하였다. 이렇게 생성된 나노 금 입자는 의학과 바이오공학 등의 측면에 적용되어 앞으로의 발전 가능성 또한 크다⁸⁾. 전기방사를 통해 만들어진 PU 나노 웹을 HAuCl₄수용액에 침지한 후 충분히 HAuCl₄수용액이 흡수된 PU 나노 웹만 살레에 담아 UV 광원을 조사함으로써 에너지를 받은 Au⁺이온이 나노 금 입자로 환원되어 표면에 석출되는 반응을 통해 HAuCl₄수용액의 농도와 UV 광원을 조사하는 시간을 변화함에 따라 석출되는 나노 금 입자의 변화특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에서 사용할 PU 나노 웹을 제조하기 위해 SK Chemical Co.에서 제공받은 Polyurethane(PU) Chip을 Dimethylformamide(DMF, 99%, Samchun Pure Chemical Co.)와 Methyl ethyl ketone(MEK, 99%, Samchun Pure Chemical Co.)에 녹여 만든 용액(20wt-%)을 전기방사하였다. 전기방사 시 고전압 발생기(AU-100R6 Matsusada, Japan)를 사용하여 17kV의 전압을 인가하였고, 온도 25±2(°C), 습도 37±2(%RH), 방사거리 15cm, 토출량 0.8(ml/hour)로 하여 4시간 방사하였다. 전기방사조건은 Table 1로 정리하였다.

Table 1. Electrospinning conditions used in this study

Voltage(kV)	17
Temperature(°C)	25±2
Humidity(%RH)	37±2
Spinning distance(cm)	15
Solution flow rate(ml/hour)	0.8
Spinning time(hour/sample)	4

2.2 Au 용액제조 및 UV 조사

용액을 제조하기 위해 HAuCl₄(Sial Aldrich Co. Mw=393.83)를 물을 이용해 녹였고, 이온화된 Au용액이 제조되었다.

농도에 따른 변화를 관찰하기 위해 HAuCl₄수용액을 농도 변수에 따라 각각 다르게 제조하였고, UV 광원 조사시간에 따른 변화를 관찰하기 위해 0.01M의 HAuCl₄수용액에 PU웹이 흡수되도록 5min간 충분히 침지시킨 후 용액이 흡수된 웹을 살레에 옮겨 담아 UV광원을 조사하였다. UV 광원을 조사하기위해서 UV조사기인 Xenon Lamp(Oriel Instruments)를 사용하여 시간대별로 조사시간의 차이를 두어 변화를 살펴보았다.

2.3 분석 장비

PU 나노 웹 표면 위에 나노 금 입자의 흡착여부와 변화특성을 알아보기 위해 주사전자현미경(JEOL JSM-6360, Japan)을 사용하여 관찰하였고, 흡착된 금 입자의 입경 범위를 알기 위해 흡광도를 자외-가시선 분광광도계(UV-visible spectrophotometer, S-3100)를 이용하여 측정하였다.

흡광도의 측정방법은 같은 무게의 표면에 금 입자가 흡착된 웹을 용해법을 이용하여 금 나노 입자를 석출하여 측정하였다.

변수인 용액의 농도와 UV 광원 조사시간의 변화에 따른 흡착된 나노 금 입자의 크기변화를 알아보기 위해 Zetasizer(3000HSA)를 사용하여 변수에 따른 입자크기의 변화를 측정하였다.

입자크기의 측정방법은 나노 금 입자가 흡착된 웹을 정량 DMF에 용해시켜 PU웹이 완전히 용해된 상태의 용액을 셀에 담아 Zetasizer기 안에 넣은 후 측정하였다. 용액의 농도와 UV 광원 조사시간을 변화시키며 UV를 처리한 후 건조시킨 웹의 색상과 처리 전의 미처리 시료와의 육안으로 보이는 색차를 측정하기 위해 Spectrophotometer(Colori7 X-rite)를 사용하여 처리 전과 후의 변수에 따른 색의 변화를 관찰하였고, 정량적으로 나노 금 입자가 표면에 얼마만큼 흡착이 되었는지 흡착량을 알아보기 위해서 처리 조건에 따라 변화된 웹을 건조시킨 후 EDS(JEOL JSM-6360, Japan)를 사용하여 변수에 따른 흡착량의 변화를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용액의 농도변화

전기방사를 통해 만들어진 나노 웹에 H₂AuCl₄ 수용액의 농도를 변화시키면서 UV광원은 동일하게 10min씩 조사하였다. 먼저 Fig. 1 SEM images를 보면 농도에 따른 변화를 확인할 수 있는데 농도가 높아질수록 표면에 흡착하는 나노 금 입자의 크기와 수가 농도에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있었다. 농도가 0.002M에서 0.014M로 증가하면서 미처리된 시료에 비해 조금씩 입자의 크기가 증가하면서 흡착된 것을 관찰할 수 있었다.

흡광도 그래프인 Fig. 2를 살펴보면 주 흡수대가 550-570nm대의 흡수밴드를 형성하는 특징을 가지고 농도가 증가함에 따라 흡수율이 높아진 것을 볼 수 있었다. 550nm 정도의 파장대는 녹색의 흡수 파장대로 우리 눈에는 흡수한 색의 보색인 자주색이 보이게 된다. 농도가 높아질수록 빛의 흡수율이 더 높아지는 것은 처리 후의 PU 나노 웹의 색이 짙어져 같은 파장대의 빛을 더 많이 흡수하는 결과라고 볼 수 있다.

입자의 크기변화를 확인할 수 있는 Fig. 3을 살펴보면 0.002M에서 입자의 평균크기가 143.2nm, 0.01M에서 입자의 평균크기는 213.3nm, 0.018M에서 입자의 평균크기는 434.4nm로 농도가 증가함에 따라 나노 금 입자의 크기가 증가하는 것을 알 수 있었다. Fig. 1 SEM images 에서도 확인한 바와 같이 농도가 증가 할수록 흡착되는 나노 금 입자의 크기가 증가하는 결과를 수치적으로 확인할 수 있었다. 나노 금 입자가 농도가 증가 할수록 입자 크기를 증가시키며 흡착되는 결과를 관찰 할 수 있는 변화이다.

Table 2를 통해 미처리 시료와 농도의 변화에 따른 색차를 볼 수 있는데 시료 처리 전의 미처리 시료의 색과 비교하여 육안으로 볼 때는 더 짙은 색으로 변화하는 것을 알 수 있었다. 여기서 L*, a*, b* 값을 확인 할 수 있는데 L*값은 명도를

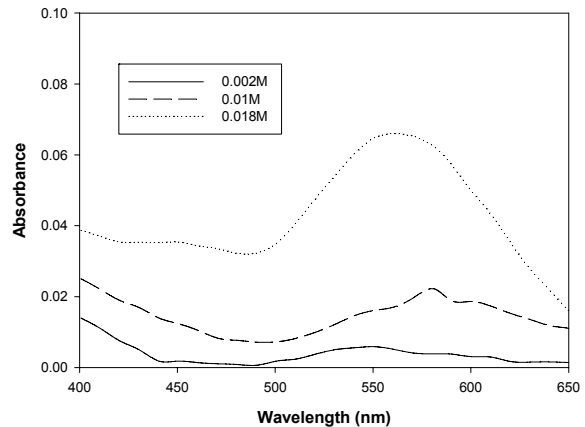


Fig. 2. UV-Vis absorption spectra of PU nano-web solution in DMF depending on H₂AuCl₄ concentration.

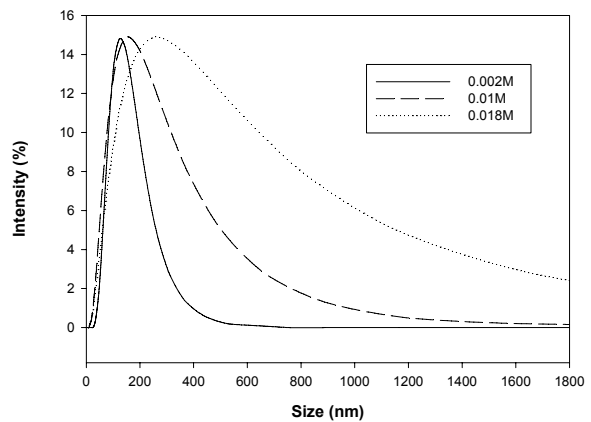


Fig. 3. Au particle size of PU nano-web solution in DMF depending on H₂AuCl₄ concentration.

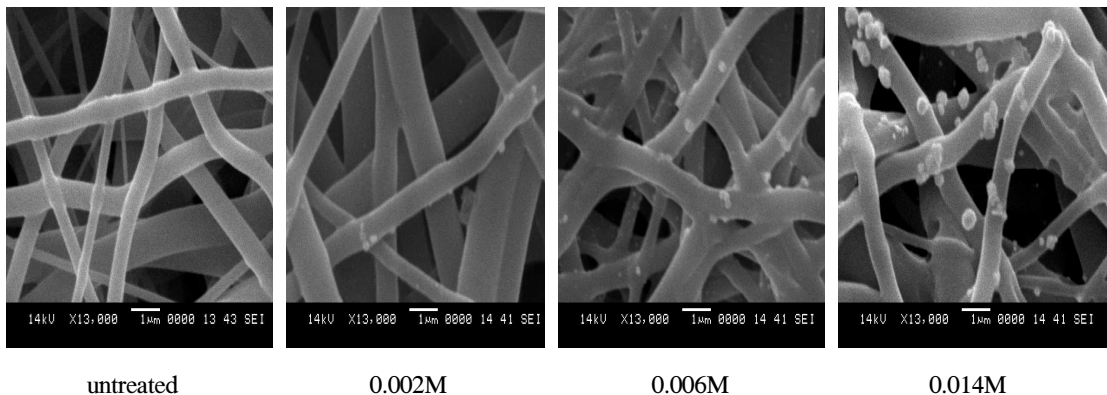


Fig. 1. SEM images of PU nano-webs according to H₂AuCl₄ concentration.

Table 2. Color properties of UV-irradiated PU nano-webs according to an aqueous HAuCl₄ solution concentration

untreated	0.002M	0.01M	0.018M
L* 99	L* 56	L* 42	L* 35
a* 0	a* 18	a* 14	a* 6
b* 0	b* -1	b* -2	b* 7

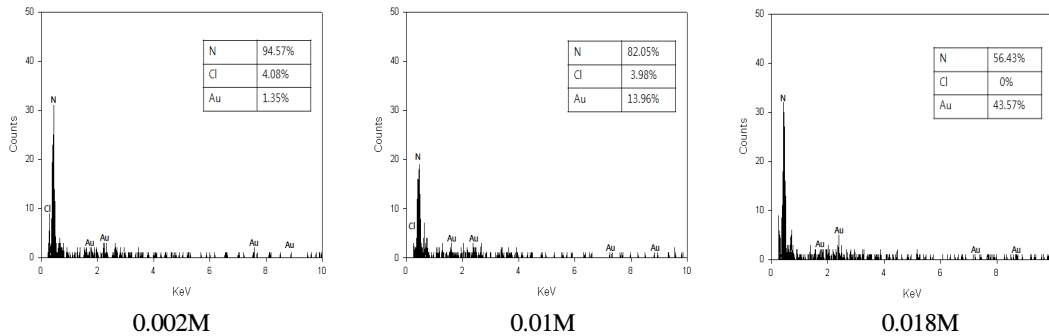


Fig. 4. EDS spectra of UV-irradiated PU nano-webs according to an aqueous HAuCl₄ solution.

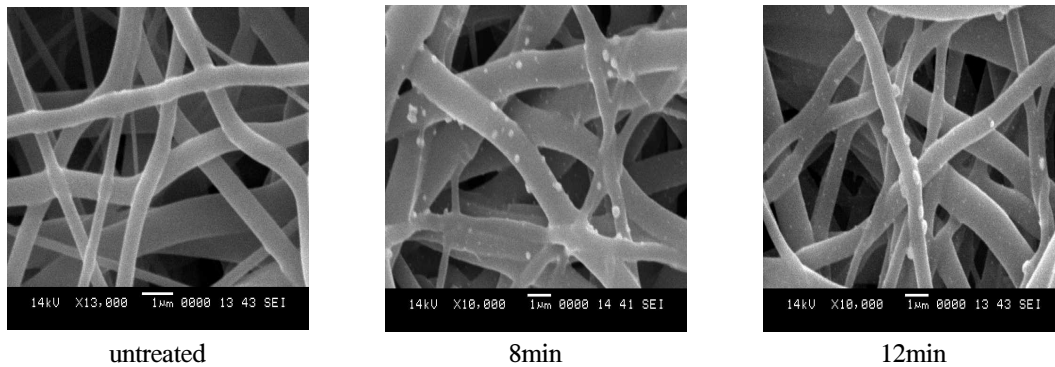


Fig. 5. SEM images of PU nano-webs with different UV irradiation time.

나타내고, a*값은 Red와 Green의 정도를 나타내며 b*값은 Yellow와 Blue의 정도를 나타낸다. L*값이 100이면 흰색 즉, 광원의 색과 가깝다고 할 수 있고, a*값이 클수록 붉게 보이며 b*의 값이 클수록 Yellow가 많이 보인다고 할 수 있다. 미처리시료는 아무것도 처리를 하지 않은 전기방사만을 통해 얻은 PU 나노 웹이므로 L*, a*, b* 값을 측정했을 때 흰색으로 광원에 가까운 색이 측정되었고, 농도가 증가함에 따라 L*, a*, b* 값의 차이를 확인해 보았을 때 농도가 높아질수록 평균적으로 L*값이 줄어드는 것을 보아 색이 짙어지고 b*의 값이 커지는 것으로 보아 나노 금 입자가 표면에 석출되어 Yellow 색으로 조금씩 미세하게 변화하는 것을 알 수 있었다.

농도에 따른 처리 후의 시료를 EDS를 이용해 측정하였는데 Fig. 4 EDS spectrum은 표면에 흡착된 나노 금 입자의 양을 정량적으로 알아보기 위한 것으로 용액의 농도가 증가할수록 나노 금

입자의 함량이 1.35%에서 43.57%까지 증가하는 것을 알 수 있었다. 이 그래프를 살펴볼 때 농도가 높을수록 표면에 흡착될 수 있는 Au 콜로이드가 증가하므로 UV광원에 반응하여 반응이 일어나는 나노 금 입자가 표면에 석출되어 흡착되는 양도 증가하는 양상을 보인다고 할 수 있다.

전체적인 농도에 대한 변화 결과를 살펴봤을 때 농도의 증가에 따라서 나노 금 입자가 표면에 흡착되는 양이 증가하는 현상을 확인할 수 있었다. 이는 농도의 증가가 반응할 수 있는 Au 이온의 증가를 뜻하므로 더 많은 Au 이온으로 인해서 UV 광원을 조사하면 이에 반응하여 생성되는 나노 금 입자의 양도 증가하는 것을 알 수 있는 결과이다.

3.2 UV광원 조사시간 변화

처리전의 PU 나노 웹과 0.01M의 일정한 농도의 용액을 UV광원 조사시간을 증가시킴에 따라 처리 후의 변화를 살펴보았는데 Fig. 5 SEM imag

es를 살펴보면 조사시간이 처리 전에 비해 8min과 12min으로 증가함에 따라 표면에 흡착되는 나노 금 입자의 크기가 커지고 흡착되는 양 또한 늘어난 것을 관찰 할 수 있었다. UV광원의 조사시간을 증가시킴에 따라 UV광원이 광촉매로 작용하여 더 많은 반응이 일어나 표면에 흡착되는 나노 금 입자의 크기가 증가한 결과라고 할 수 있다.

흡광도의 변화를 살펴볼 수 있는 Fig. 6에서는 550~560nm대의 흡수밴드를 형성하며 UV 조사시간이 증가함에 따라 흡수율도 함께 증가하는 것을 볼 수 있었다. 처리전의 PU에 비해 UV광원의 조사 시간이 증가함에 따라 짙은 색을 띠는데 색이 짙어짐에 따라 빛에 대한 흡수율이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

처리시간의 변화에 따라 나노 금 입자의 크기가 변화하는 것을 확인하여 입자크기의 변화정도를 확인하기 위한 Fig. 7에서는 시간이 증가함에 따라 입자크기도 함께 비례적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 4min에서 입자의 평균크기는 129.4nm, 12min에서 입자의 평균크기는 151.5nm, 20

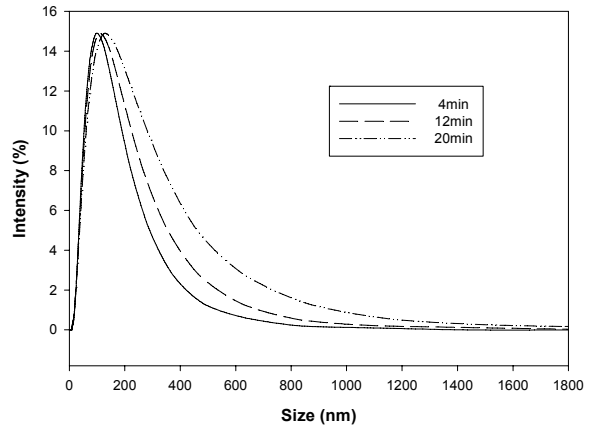


Fig. 7. Au particle size of PU nano-web solution in DMF depending on UV irradiation time.

Table 3. Color properties of UV-irradiated PU nano-webs according to UV irradiation time

untreated	4min	12min	20min
L* 99	L* 57	L* 42	L* 34
a* 0	a* 13	a* 15	a* 8
b* 0	b* -2	b* 0	b* 4

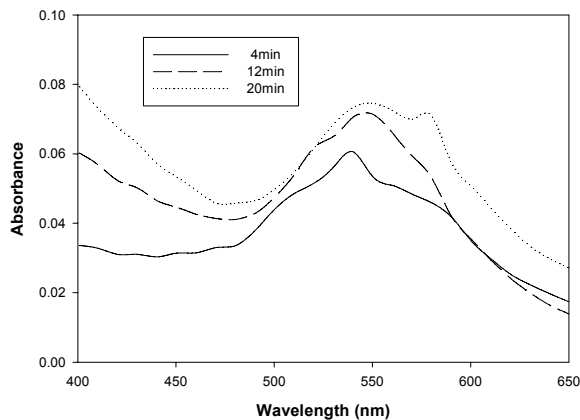


Fig. 6. UV-Vis absorption spectra of PU nano-web solution in DMF depending on UV irradiation time.

min에서 입자의 평균크기는 188.9nm 로 용액 농도변화에 따른 입자크기의 변화량보다는 작은 변화를 보였지만 비례적으로 증가하는 것은 확인할 수 있다. 용액 농도변화에 따른 변화보다 작은 변화를 보인 것은 UV 조사시간이 변화하는 것이 광촉매 시간의 증가로 반응할 수 있는 Au 콜로이드 입자를 증가시켰지만 Au 콜로이드 입자는 한정되어 있으므로 용액의 농도변화보다는 작은 변화를 보인 것으로 사료된다.

미처리 시료와 변수에 따른 처리 후의 변화를 확인할 수 있는 Table 3는 UV광원 조사시간의 변화에 따른 색차를 나타내는 것으로 농도가 증가함에 따라 색의 차이가 생기는 것과 같이 UV

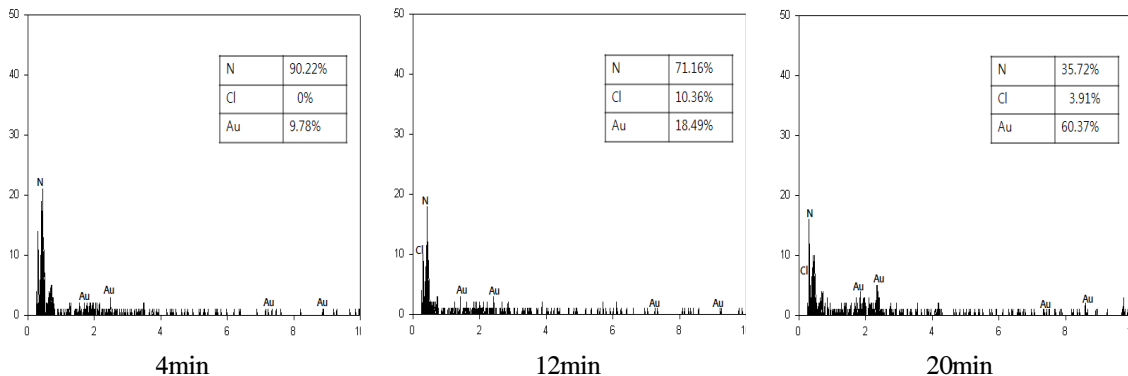


Fig. 8. EDS spectra of UV-irradiated PU nano-webs according to UV irradiation time.

광원 조사시간이 증가함에 따라 육안으로 보이는 색차와 함께 L^* , a^* , b^* 값을 확인했다. 그 결과 L^* 값의 감소로 명도가 낮아져 점점 짙은 색으로 변화하는 것을 알 수 있었고, b^* 값의 증가를 통해 나노 금 입자의 표면 흡착량이 증가하여 Yellow 값이 변화를 보인 것을 알 수 있었다.

SEM images를 통해 관찰한 표면에 흡착된 나노 금 입자의 증가를 정량적으로 확인하기 위한 EDS spectrum을 나타내는 Fig. 8을 보면 UV광원 조사시간이 증가함에 따라 Au의 함량이 증가하는 것으로 확인할 수 있었다. 4min에서 9.78%의 Au함량이 20min UV광원 조사 후에는 60.37%로 증가하는 양상을 나타내는데 이 EDS spectrum을 통해 표면에 흡착된 나노 금 입자의 함량이 증가하였다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

전기방사를 통해 만들어진 PU 나노 웹을 Au가 이온상태로 녹아있는 HAuCl_4 수용액에 변수인 용액의 농도와 UV 광원 조사시간의 변화에 따른 양상을 관찰하기 위해 5min간 침지 시킨 후 UV 광원을 조사한 결과 PU 나노 웹 표면에 나노 금 입자가 환원되어 흡착된 것을 관찰할 수 있었다. 변수인 용액 농도와 UV조사 시간이 증가함에 따라 입자의 크기와 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 또한 용액의 농도와 UV조사 시간이 증가함에 따라 PU 나노 웹의 표면색이 더 짙은 색으로의 색변화를 보였다. 이것을 통해 변수로 두었던 용액의 농도와 UV 광원 조사시간이 나노 금 입자의 흡착량에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 이 연구 방법은 친환경적인 방법으로 다양한 응용분야에 적용될 것으로 여겨지며, 나노 금 입자를 사용한 연구는 다양한 공학과 바이오의학 분야에 걸쳐 상당한 잠재성이 있는 분야로 떠오르고 있다. 이는 나노미터 크기의 입자가 분리된 분자들이나 크기가 큰 물질들에는 존재하지 않는 기능적이고 구조적인 특징을 갖고 있기 때문이다. 최근에는 나노 금 입자를 이용하여 생체 내 종양을 정확히 탐지하고 이미지화하는 분야와 류마티스 관절염 치료와 다양한 종류의 암을 치료하는 것으로 사용되는 등 넓은 분야에서 사용될 것으로 보인다. 앞으로 기술적인 측면에서 본 연구 방법의 대량화 기술이 조금 더 연구되어야 할 부분으로 사료된다.

참고문헌

1. D. Li, J. T, M. Cann, M. Gratt, Y. Xia, Photocatalytic Deposition of Gold Nanoparticles on Electrospun Nanofibers of Titania, *Chemical Physics Letters*, **394**, 387-391(2004).
2. J.H. Song, Y.J. Kim, J.S. Kim, Synthesis of Gold Nanoparticles using N,N-Dimethylacetamide: Size and Shape Control by the Reaction Temperature, *Current Applied Physics*, **6**, 216-218(2006).
3. J.H. Youk, Preparation of Gold Nanoparticles on Poly(Methyl Methacrylate) Nanospheres with Surface-Grafted Poly(Allylamine), *Polymer*, **44**, 5053-5056(2003).
4. H.S. Shin, H.J. Yang, S.B. Kim, M.S. Lee, Mechanism of Growth of Colloidal Silver Nanoparticles Stabilized by Polyvinyl Pyrrolidone in γ -irradiated Silver Nitrate Solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, **274**, 89-94(2004).
5. B. Yin, H. Ma, S. Wang, S. Chen, Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(N-Vinylpyrrolidone), *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (34), 8898-8904(2003).
6. W.J. Jin, H.K. Lee, E.H. Jeong, W.H. Park, J.H. Youk, Preparation of Polymer Nanofibers Containing Silver Nanoparticles by Using Poly(N-Vinylpyrrolidone), *Macromolecular Rapid Communication*, **1002**(10), 1903-1907(2005).
7. M.S. Hu, H.L. Chen, C.H. Shen, L.S. Hong, B.R. Huang, K.H. Chen, L.C. Chen, Photosensitive Gold-Nanoparticle-Embedded Dielectric Nanowires, *Nature Materials*, **1038**(10), 102-106(2006).
8. V. Kattumuri, K. Katti, S. Bhaskaran, E.J. Boote, S.W. Casteel, G.M. Fent, D.J. Robertson, M. Chandrasekhar, R. Kannan, K.V. Katti, Gum Arabic as a Phytochemical Construct for the Stabilization of Gold Nanoparticles: In Vivo Pharmacokinetics and X-ray-Contrast-Imaging Studies, *Small*, **3**(2), 333-341(2007).

9. W.K. Son, J.H. Youk, W.H. Park, Anti-microbial Cellulose Acetate Nanofibers containing Silver Nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, **65**, 430-434(2006).
10. Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and their Application in Nanocomposites, *Composites Science and Technology*, **63**, 2223-2253(2003).