

Size control of Au nanoparticles by pH and effect of surface enhanced raman spectroscopy (SERS)

Young Wook Lee and Tae Ho Shin[†]

Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Jinju 52851, Korea

(Received November 12, 2019)

(Revised December 6, 2019)

(Accepted December 12, 2019)

Abstract Synthesis of gold nanoparticles (NPs) made an aqueous environment via the reduction of HAuCl_4 by ascorbic acid (AC) with the surfactant of polyvinylpyrrolidone (PVP). Highly monodisperse gold particles with size ranges from 4 to 20 nm were prepared in high-yield by pH control. The synthesized gold nanoparticles were analyzed for structural and optical properties using transmission electron microscopy (TEM) and UV-vis spectroscopy. In this study, we could reveal that the prepared nanoparticles exhibited efficient surface-enhanced Raman scattering (SERS) properties, and their SERS activities depends on size.

Key words Size control, Au nanoparticles, Surface enhanced raman spectroscopy (SERS)

pH에 의한 골드나노입자의 사이즈 조절과 표면라만증강의 효과

이영욱, 신태호[†]

한국세라믹기술원 에너지환경본부, 진주, 52851

(2019년 11월 12일 접수)

(2019년 12월 6일 심사완료)

(2019년 12월 12일 게재확정)

요약 금 나노 입자의 합성은 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 계면 활성제로 아스코르브 산(AC)에 의한 골드 솔트의 환원을 통해 수용액 환경을 만들었다. pH 제어에 의해 4 내지 20 nm의 크기 범위를 갖는 고분 산성 금 입자를 고수율로 제조하였다. 합성된 금 나노 입자의 구조적 및 광학적 특성은 투과 전자 현미경(TEM) 및 UV-vis 분광법에 의해 특성화되었다. 제조된 나노 입자는 효율적인 표면 강화 라만 산란(SERS) 특성을 나타내었고, 이들의 SERS 활성은 크기에 의존한다.

1. 서론

골드나노입자는 다양한 분야에 응용되고 있으며, 촉매, 광학적 센서, 필름, 광-촉매, 광전자, 바이오 소재로 이용되고 있다[1-6]. 골드 나노 입자는 크기나 모양에 따라 다른 특성이 나타나며, 크기가 증가할수록 높은 파장으로 이동하는 현상을 볼 수 있다. 또한 막대, 삼각형, 시트, 큐브, 팔면체 모양에 따라 나노 입자의 흡수 파장이 달라짐에 따라서 광학적 특성이 달라지는 것을 알 수 있다[7-14]. 특히, 안정성이 뛰어난 골드 나노 입자는 촉매의 안정성 유지와 인체에 유해성이 없어 바이오 분야에 다양하게 응용되고 있다[15]. 그러나 골드 나노 입자의

경우 인체가 무해하나 모양이 조절될 때 사용되는 계면 활성제가 문제가 되어 인체에 무해한 천연물 계면 활성제를 개발하여 모양을 조절하기 위해 연구되고 있다 [16]. 또한, 광학적 특성을 이용하는 방법으로 라만 표면 증강을 골드 나노 입자로 많이 이용하고 있으며, 이 특성으로 골드나노입자의 활성이나 광학적 특성을 알 수 있다. 이 특성을 이용하여 광학적 센서나 골드나노입자에 다른 유기 물질을 결합하여 적은 농도에도 측정될 수 있는 센서로 개발될 수 있다. 우리는 이런 골드나노입자를 pH를 조절하여 크기 조절을 하였으며, 다양한 크기의 나노 입자를 분석 장비를 통해 분석하고, 라만을 통해 골드나노입자의 표면 라만 증강에 어떠한 효과가 있는가에 대해 살펴 보았다. 그 결과, pH가 염기가 될수록 크기가 작아지며, 광학적 특성이 뛰어나 SERS의 활성에 우수한 결과가 나타났으며, 추후 바이오 센서로 응용할

[†]Corresponding author
E-mail: ths@kicet.re.kr

수 있기를 기대한다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 시약

시약은 H_{AuCl₄}, 질산(HNO₃), 수산화칼륨(KOH), Ascorbic acid : AC(비타민 C), 3차 증류수, 계면 활성제: Polyvinylpyrrolidone(PVP), 표면라만증강 물질: 2-MP(2-Mercaptopyridine)를 기존의 보고한 바와 같이 유사하게 사용하였다[17].

2.2. 합성 방법

골드나노입자 합성은 상온에서 3차 증류수 45 mL와 10 mM H_{AuCl₄}를 5 mL와 AC 10 mM 5 mL를 3개를 주사한 다음 PVP를 한 방울씩 1 mL 주사하고 질산과 수산화 칼륨으로 pH를 조절하여 3개의 크기가 다른 나노 입자를 합성하였다. 각각의 골드 나노 입자를 pH 11, pH 8, pH 4로 이 논문에서 표기하겠다(Fig. 1).

2.3. 사용 기기

사용 기기는 광학적 특성을 알기 위해 Uv-vis spectrometer(SINCO S-3100: 일본)을 사용하였다. 모양과 크기를 알기 위해 TEM(투과주사현미경)은 JEOL JEM-201(일본)을 사용하였으며 사용하였다. 표면라만증강의 효과를 보기 위해서 라만 기기는 Jobin Yvon/HORIBA Lab(프랑스) RAM을 사용했으며, 골드 입자의 광학적 특성을 잘 반영하는 레이저인 He/Ne 633 nm를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

크기와 모양에 따라 특성이 다른 골드 나노 입자의 광학적 특성을 측정하기 위하여 Uv-vis 분광기로 측정을 하였다. Figure 2을 보면 pH에 따라서 나노 입자의 흡수하는 파장이 다른 것을 볼 수 있으며, 크기에 따라 블루 시프트의 경향성이 있다는 것을 볼 수 있다. pH 11의 경우 짧은 파장에서 흡수가 큰 것을 볼 수 있으며, 520 nm 부근에서 흡수 세기가 크다는 것을 볼 수 있다. 또한 pH가 작아질수록 580 nm, 700 nm 부근에 흡수하는 것을

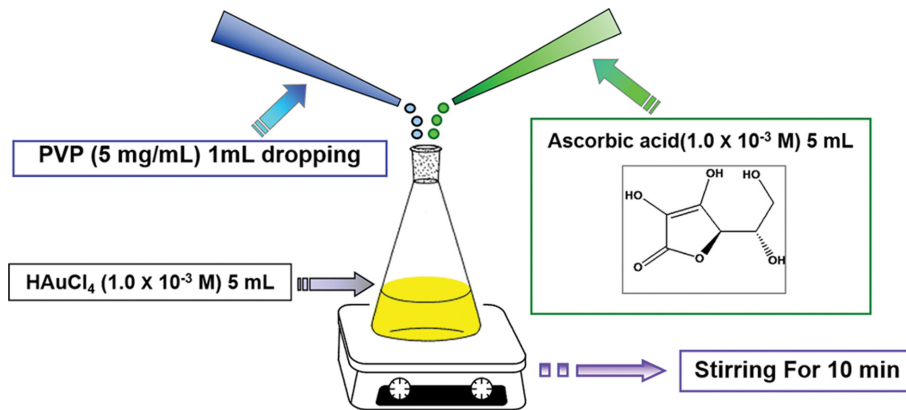


Fig. 1. Experiment method of Au nanoparticles.

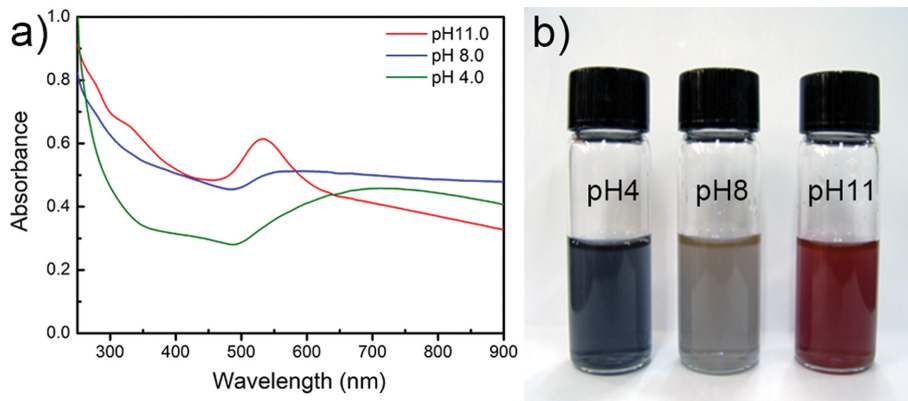


Fig. 2. Uv-vis spectra of size controlled Au NPs (a) and photography of Au sol in vial (b).

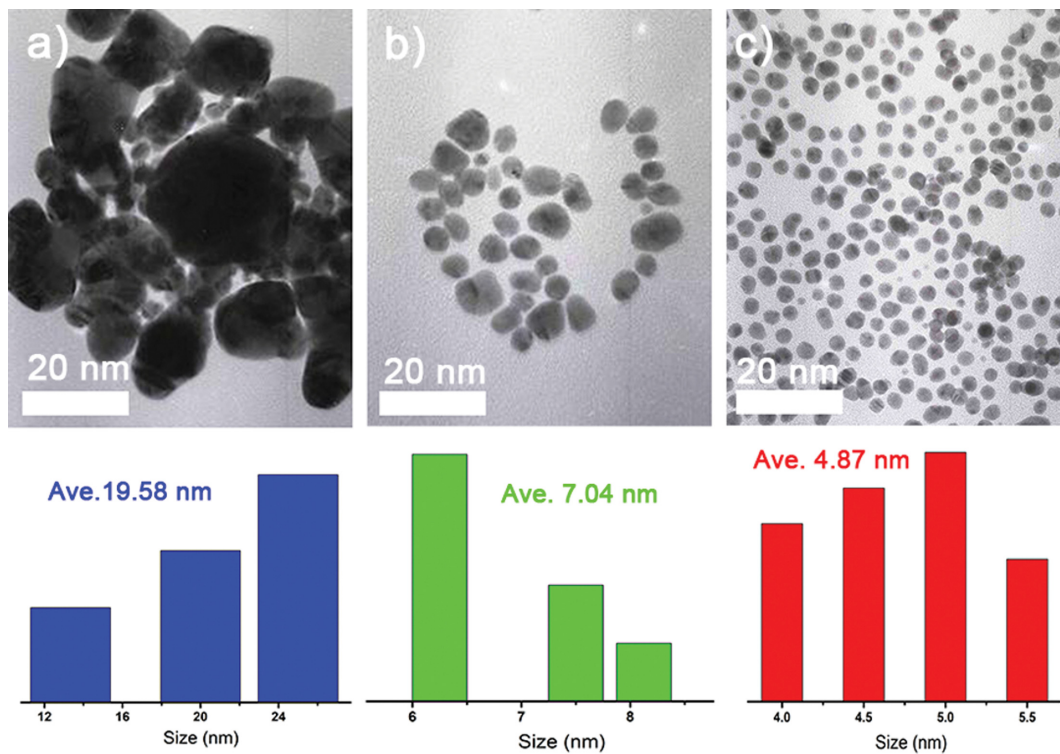


Fig. 3. TEM and size distribution graph images of pH 4 (a), pH 8 (b), pH 11 (c) with Au NPs.

알 수 있으며, pH가 증가할수록 파장이 작은 파장영역에서 흡수하는 경향성을 볼 수 있으며, 논문에 보고된 것과 같이 파티클의 사이즈가 작아지는 것을 짧은 파장을 흡수하므로 pH가 증가함에 따라 크기가 작아지는 것을 알 수 있었다[14]. 이것을 정확히 알기 위하여, Fig. 3과 같이 골드나노입자를 TEM으로 이미지를 측정하였으며, pH에 따라 크기가 다르게 관찰되는 것을 볼 수 있으며, Fig. 2a 경우는 골드나노입자의 크기가 pH 4(Fig. 3a)의 골드나노입자는 19.54 nm이며, pH 8(Fig. 3b)의 입자는 7.04 nm이고, pH 11(Fig. 3c)의 입자는 4.87 nm이다(Fig. 3). 골드나노입자의 모양은 울퉁불퉁한 구형 모양이며, Uv-vis 데이터로 예상했듯이 pH가 증가함으로 인해 크기가 작아지는 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 pH가 증가할수록 염기 환경이 만들어지고 그 환경 자체가 전자가 쉽게 이동할 수 있는 환경 분위기를 조성함으로 인해 골드가 쉽게 환원되어 골드의 씨앗이 많이 생기므로 인해 사이즈가 작게 된다고 것을 예상할 수 있다.

크기와 파장 영역이 다른 조절된 골드 나노 입자의 활성을 보기 위해 SERS에 이용해 보았다. SERS는 다양한 요소에 의해 효과가 발생되는데 그 첫번째 효과로 화학적인 효과가 있는데 이것은 화학의 단일 결합보다는 공명 구조에 의해 자기장이 많이 걸려 전자의 이동을 증가시켜 표면에서 일어나는 반응을 증강시키는 효과이다. 두번째 효과로는 골드 나노 입자의 광학적 효과를 이용

하는 표면 플라즈몬에 의한 효과이다. 이것은 Uv-vis 영역에서 흡수되는 파장에 따라 다른 자기장의 세기로 인해 SERS의 세기가 다르게 나타난다. 이 플라즈몬의 효과는 골드나노입자의 크기나 모양에 의해 달라진다고 할 수 있겠다[5]. 세번째로는 골드와 골드 나노 입자 사이에서 일어나는 핫-스팟에 의한 효과이다. 입자 사이에서 자기장이 생겨 표면에 큰 전자기장이 있어 전자의 밀도가 커지고 그에 따라 라만증강효과가 증강되는 것을 말하는 것이며, 이는 나노 입자의 사이에서 증강되는 자기장에 따라 SERS 증강할 수 있다. 이번 논문에서는 이러한 여러 요소 중에 이번 골드나노입자의 크기 조절은 표면 플라즈몬 효과가 SERS의 세기 영향에 가장 큰 영향을 끼쳤다고 볼 수 있다.

SERS를 측정하기 위한 물질로는 공명 구조가 있는 2-MP 물질을 사용하여 측정하였고 골드 나노 입자의 표면 라만증강에 사용되는 레이저인 He/Ne 633 nm 파장을 가지는 붉은 레이저를 사용하여 측정하였으며, pH에 따라 크기를 비교한 골드나노입자의 표면라만증강의 측정 결과를 보면 사이즈가 가장 작은 나노 입자가 SERS의 세기가 가장 큰 것을 볼 수 있었고, 크기가 증가할수록 SERS 세기가 작아지는 것을 볼 수 있었다. 그 이유는 Uv-vis 상에 보면 크기가 작은 골드 나노입자가 520 nm로 가장 짧은 파장을 흡수하는 것을 알 수 있었고, 파장영역이 증가할수록 SERS 세기가 약해지는 것을 알 수 있었다(Fig. 4).

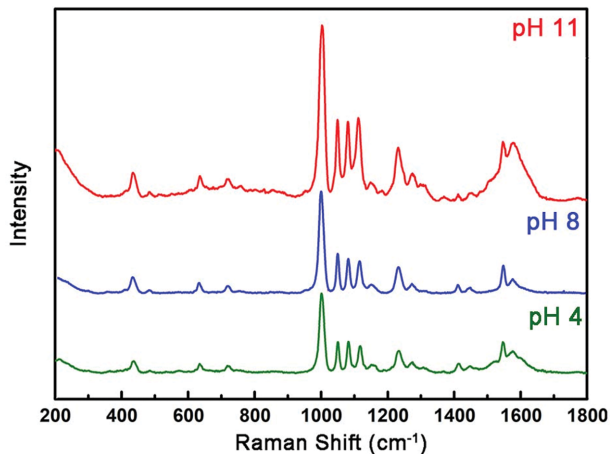


Fig. 4. SERS data of size controlled Au NPs with pH 4 (a), pH 8 (b), pH 11 (c).

4. 결 론

우리는 pH에 따라 크기가 다른 나노 골드입자를 형성 하였으며 크기가 다른 나노 입자를 Uv-vis와 TEM, 라만 등으로 분석하였다. Uv-vis 분광기를 통해 빛이 흡수 하는 파장이 크기에 따라 다른 것을 확인하였으며, TEM 분석으로 크기가 다른 것을 증명하였다. 이 나노 입자로 SERS를 측정하였다. 측정결과 골드나노입자가 작아질수록 낮은 파장을 흡수하였으며, 파장 영역을 바탕으로 표면 플라즈몬에 의해 SERS의 세기가 달라지는 것을 알 수 있었으며, 파장이 520 nm 근처에서 흡수하는 골드 나노 입자가 가장 SERS 세기가 큰 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 한국산업기술평가원 소재부품기술개발사업(과제번호: 10080417), 한국산업기술평가관리원 산업기술개발사업(과제번호: 20004963)으로 지원된 연구입니다.

References

- [1] J.H. Fendler (Ed.), "Nanoparticles and Nanostructured Films", VCH Weinheim (1998).
- [2] R. Narayana and M.A. El-Sayed, "Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution", *Nano Lett.* 4 (2004) 1343.
- [3] P.V. Kamat, "Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles", *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7729.
- [4] T.A. Taton, C.A. Mirkin and R.L. Letsinger, "Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes", *Science* 289 (2000) 1757.
- [5] A. Campion and P. Kambhampati, "Surface-enhanced Raman scattering", *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 241.
- [6] K. Kwon, K.Y. Lee, Y.W. Lee, M. Kim, J. Heo, S.J. Ahn and S.W. Han, "Controlled synthesis of icosahedral gold nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering property", *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1161.
- [7] J.D.S. Newmann and G.J. Blanchard, "Formation of gold nanoparticles using amine reducing agents", *Langmuir* 22 (2006) 5882.
- [8] P.R. Selvakannan, S. Mandal, R. Pasricha, S.D. Adyanthaya and M. Sastry, "One-step synthesis of hydrophobized gold nanoparticles of controllable size by the reduction of aqueous chloroaurate ions by hexadecylamine at the liquid-liquid interface", *Chem. Commun.* (2002) 1334.
- [9] X. Sun, S. Dong and E. Wang, "Large-scale synthesis of micrometer-scale single-crystalline Au plates of nanometer thickness by a wet-chemical route", *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6360.
- [10] Y. Shao, Y. Jin and S. Dong, "Synthesis of gold nanoplates by aspartate reduction of gold chloride", *Chem. Commun.* (2004) 1104.
- [11] S.K. Bhargava, J.M. Booth, S. Agrawal, P. Coloe and G. Kar, "Gold nanoparticle formation during bromoaurate reduction by amino acids", *Langmuir* 21 (2005) 5949.
- [12] P.-L. Kuo, C.-C. Chen and M.-Y. Jao, "Effects of polymer micelles of alkylated polyethylenimines on generation of gold nanoparticles", *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9445.
- [13] X. Sun, S. Dong and E. Wang, "High-yield synthesis of large single-crystalline gold nanoplates through a polyamine process", *Langmuir* 21 (2005) 4710.
- [14] K. Kwon, K.Y. Lee, M. Kim, Y.W. Lee, J. Heo, S.J. Ahn and S.W. Han, "High-yield synthesis of monodisperse polyhedral gold nanoparticles with controllable size and their surface-enhanced Raman scattering activity", *Chem. Phys. Lett.* 432 (2006) 209.
- [15] Y. Zhu, D. Wang, L. Zhang, F. Sun, J. Xu, S. Jiang and Q. Yu, "In situ controlled growth of well-dispersed Au nanoparticles inside the channels of SBA-15 using a simple, bio-inspired method for surface-enhanced Raman spectroscopy", *RSC Advances* 3 (2013) 10154.
- [16] J.L. Gardea-Torresdey, J.G. Parsons, E. Gomez, J. Peralta-Videa, H.E. Troiani, P. Santiago and M.J. Yacaman, "Formation and growth of Au nanoparticles inside live alfalfa plants", *Nano Letters* 2 (2002) 397.
- [17] Y.W. Lee and T.H. Shin, "Synthesis of size controlled gold nanoparticles and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) effect", *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 32 (2019) 462.