

크기가 조절된 골드 나노 입자의 합성과 표면 라만 증강의 효과

이영욱^{ID}, 신태호^{ID}

한국세라믹기술원 에너지환경본부

Synthesis of Size Controlled Gold Nanoparticles and Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Effect

Young Wook Lee and Tae Ho Shin

Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received September 17, 2019; Revised September 25, 2019; Accepted September 26, 2019)

Abstract: Nanoscale gold particles have been intensively researched due to their potential applications in catalysis, electronics, plasmonics, and biological assays. In our study, we fabricated gold nanoparticles (NPs) that were synthesized in an aqueous environment via the reduction of HAuCl_4 by ascorbic acid (AC) with a sodium citrate (SC) surfactant. Highly monodispersed gold particles with sizes ranging from 123 to 184 nm were prepared in high-yield by a surfactant concentration. The structural and optical properties of the synthesized gold nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and UV-vis spectroscopy. The prepared nanoparticles exhibited efficient surface-enhanced Raman scattering (SERS) properties that were dependent on their on size.

Keywords: SERS, Size control, Au nanoparticles

1. 서론

나노 입자는 여러 분야의 응용성을 지니고 있다. 바이오, 촉매, 에너지, 센서, 광전자, 라만표면증강(SERS) 등 여러 물품이나 시설에서 응용되고 있다 [1-9]. 이 나노 입자들은 모양 조절은 다양한 방법에 의해 프리즘, 로드, 디스크, 옥타헤드론, 큐브와 와이어 등을 합성할 수 있으며, 크기는 환원제 양이나 계면활성제 농도에 따라 환원속도에 의해 조절 가능하며, 합성한 각자의 광학적 특성들이 차이가 있어 이러한 특성을 응용하기 위해 많은 노력을 하고 있다 [10-20]. 특히 골

드 나노 입자는 안정성이 뛰어나고 인체에 유해하지 않기 때문에 바이오 시스템에서 많이 응용되고 있다. 그러나 나노 입자 합성할 때 이용되고 있는 계면 활성제가 인체에 유해하다는 이유로 지금은 현재 인체에 유해하지 않는 계면 활성제로 천연물이나 사람에게 무해한 계면 활성제를 사용하여 나노 입자를 합성하는 연구가 되고 있다 [21]. 또한, 골드 나노 입자의 광학적 특성을 이용하여 센서로 이용될 가능성을 보기 위해 표면 라만 증강이 많이 이용되고 있다 [7-10, 16-18]. 우리는 바이오에 응용성을 생각하여 인체에 유해하지 않는 구연산(sodium citrate)을 이용하여 나노 입자를 합성하였으며, 환원제 역시 비타민 C로 이용되고 있는 ascorbic acid를 이용하여 나노 입자를 합성하고, citrate의 농도를 조절하여 나노 입자의 크기를 조절하는 실험을 하였으며, 용매는 물을 사용하여 나노 입자를 합성하였다. 그 나노 입자의 활성을 보기 위해 표면 라만 증강(SERS)을 측정하였다. 크기가 작을수록 표면 라만 증

✉ Young Wook Lee; lyw9978@kicet.re.kr,
 Tae Ho Shin; ths@kicet.re.kr

강의 활성이 뛰어났으며, 추후 바이오센서로 응용할 수 있기를 기대한다.

2. 실험 방법

2.1 실험 시약

시약은 HAuCl_4 , Ascorbic acid: AC (비타민 C), 3차 증류수, 계면 활성제: Sodium Citrate: CA (sodium citrate), 표면 라만 증강 물질: 2-MP (2-Mercatopyridine) 를 사용하였다.

2.2 합성 방법

골드 나노 입자 합성은 3차 증류수 8.5 mL와 5 mM HAuCl_4 를 0.5 mL와 AC 100 mM 0.5 mL를 3개를 주사한 다음 CA를 각각 10 mM, 1 mM, 0.1 mM CA를 0.5 mL를 주사하여 3개의 크기가 다른 나노 입자를 합성하였다. 각각의 골드 나노 입자를 CA 10 mM은 123 nm Au NPs, 1 mM은 156 nm Au NPs 그리고 0.1 mM은 183 nm Au NPs로 명명하였다.

2.3 사용기기

사용기기는 Uv-vis absorption spectrometer (SINCO S-3100: 일본)을 사용하였다. TEM(투과주사현미경)은 JEOL JEM-201(일본)을 사용하였으며, SEM(주사현미경)은 Phillips Model XL30 S FEG를 사용하였다. 라만 기기는 Jobin Yvon/HORIBA Lab(프랑스) RAM을 사용했으며, 레이저의 파장은 He/Ne 633 nm를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

골드 나노 입자는 크기와 모양에 따라 광학적 특성이 다르다. 따라서 광학적 특성을 알기 위해서 일반적으로 Uv-vis를 측정한다. 그림 1을 보면 CA 농도에 따라 나노 입자의 Uv-vis 흡수하는 파장이 다른 것을 볼 수 있으며, 크기가 작을수록 블루시프트가 일어나는 것을 알 수 있다. 짧은 파장을 흡수할수록 에너지 크기가 작아지는 것은 논문으로 보고되어 있다. 그림 1 데이터를 보면 CA의 농도가 증가할수록 550 nm 근처

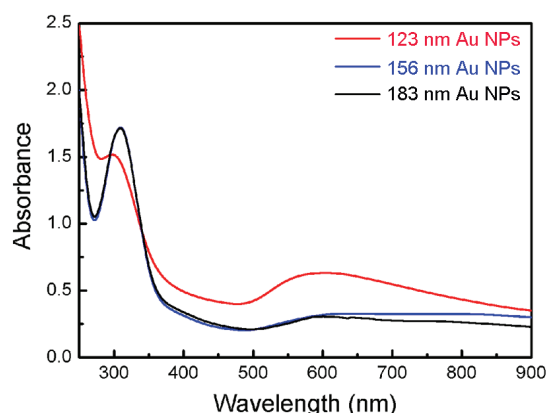


Fig. 1. Uv-vis spectra of size controlled Au NP.

로 이동하는 것을 볼 수 있으며, CA 농도가 증가할수록 550 nm에서 멀어지는 것을 알 수 있다.

따라서 다른 파장을 가지므로 골드 나노 입자의 크기가 조절된 것을 알 수 있으며, 표면에너지도 다른 것을 알 수 있었다.

골드 나노 입자를 CA의 농도를 조절하여 합성하였는데 초기에 골드 나노 입자 합성 시 CA의 농도가 증가할수록 크기가 작아지는데 그 이유는 CA의 농도가 증가할수록 나노 입자가 자라는 것을 막아주기 때문에 크기가 작고 CA가 낮을수록 성장하는 것을 막기 어렵기에 크기가 커지는 것을 알 수 있었다 [22]. 골드 나노 입자의 TEM 이미지를 통해 크기를 재었으며, 그에 대한 표준편차를 그림 2에 표시하였다.

그림 2는 골드 나노 입자를 TEM 이미지를 보면, CA의 농도에 따라 크기가 다르게 관찰되는 것을 볼 수 있으며, 그림 2(a) 경우는 골드 나노 입자의 크기는 123.4 ± 18.3 nm이며, 그림 2(b)는 입자는 158.6 ± 18.3 nm이고, 그림 2(c)는 입자는 184.6 ± 22.4 nm이다 (그림 1). 골드 나노 입자의 모양은 울퉁불퉁한 구형 모양이며, TEM 이미지를 통해 크기가 다른 것을 알 수 있었으며, 크기에 따른 UV-vis 흡광도도 다르다는 것을 증명할 수 있었다.

크기에 의해 흡광도가 다르게 나타나는 골드 나노 입자를 SERS에 이용해 보았다.

SERS의 경우 여러 가지 요소 때문에 증강되는데 첫째로 화학적인 효과가 있다. 화학적으로 분자가 이중결합이나 공명구조가 있는 화합물 경우 단일결합 화합물 질보다 자기장이 증가하여 전기장의 세기가 향상되어 SERS의 세기를 증가할 수 있다.

그리고 표면플라즈몬에 의한 효과는 Uv-vis 영역에

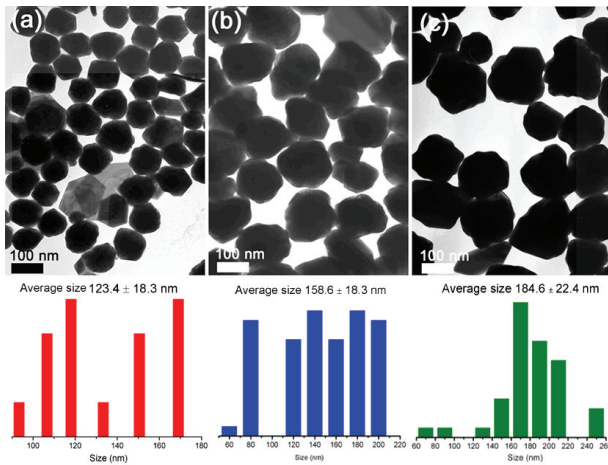


Fig. 2. TEM and size distribution graph images of Au NPs.

대한 효과와 밀접한 관계가 된다. 파장이 흡수 영역에 따라 자기장의 세기가 달라 SERS의 세기가 다르게 나타난다. 이 플라즈몬의 효과는 골드 나노 입자의 모양이나 크기에 영향에 따라 달라진다고 할 수 있겠다. 셋째로는 핫-스팟에 의한 영향이다. 골드 나노 입자 사이에서 생기는 자기장을 말하는 것으로 나노 입자의 상이에서 증강되는 자기장에 따라 SERS가 증강할 수 있다 [13]. 그러나 이번 논문에서는 이 골드 나노 입자의 크기를 조절하여 SERS의 효과를 측정하였고, 여러 요소 중에 표면 플라즈몬 효과가 SERS의 크기 영향에 가장 큰 영향을 끼쳤다고 볼 수 있다.

SERS를 측정하기 위한 물질로는 공명구조가 있는 2-MP 물질을 사용하여 측정하였고 레이저는 He/Ne 633 nm 파장을 가지는 붉은 레이저를 사용하여 측정하였다. 또한 나노 입자의 경우 사이즈에 따른 나노갭의 차이에 의해 SERS의 세기가 다르게 측정되는 될 수 있다 [23]. 측정 결과를 보면 크기가 가장 작은 나노 입자가 SERS의 세기가 가장 큰 것을 볼 수 있었고, 크기가 증가할수록 SERS 세기가 작아지는 것을 볼 수 있었다.

측정 결과를 보면 크기가 가장 작은 나노 입자가 SERS의 세기가 가장 큰 나노 입자에 비해 2.4배 증가하는 것을 볼 수 있었고, 크기가 증가할수록 SERS 세기가 작아지는 것을 볼 수 있었다. 그 이유는 Uv-vis 상에 보면 크기가 작은 골드 나노 입자가 560 nm로 가장 짧은 파장을 흡수한다는 것과 크기가 커질수록 큰 파장을 흡수하므로 인하여, SERS 세기가 약해지는 것을 알 수 있었다. 크기가 작으므로 인해 나노 입자와 입자 사이의 크기가 큰 사이즈에 비해 많이 형성되

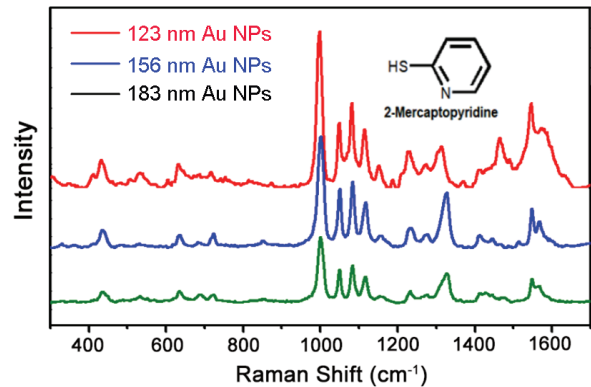


Fig. 3. SERS data of size controlled Au NPs.

기 때문에 핫-스팟이 증가하여 SERS의 세기가 증가하는 것도 하나의 이유라고 할 수 있겠다.

4. 결론

우리는 계면 활성제 농도를 이용하여 크기가 다른 나노 입자를 쉽게 합성할 수 있었다. 그리고 골드 나노 입자는 Uv-vis 분광기에 의해 빛을 흡수하는 파장이 크기에 따라 다르다는 것을 알 수 있었으며, 그 파장 영역에 따라 SERS를 측정하였다. 또한, 골드 나노 입자가 작아질수록 낮은 파장을 흡수하였으며, 나노 입자의 표면 플라즈몬과 나노갭에 의해 SERS의 세기가 달라지는 것을 알 수 있었으며, 크기가 작을수록 SERS의 세기가 뛰어난 것을 알 수 있었다.

ORCID

Young Wook Lee

<https://orcid.org/0000-0002-5663-5713>

Tae ho Shin

<https://orcid.org/0000-0002-9001-7863>

감사의 글

This work was supported by the International R & D Program (grant no.P0004433) funded By the Ministry of Trade, Industry & Energy (MI, Korea) and the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) and the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE) of the Republic of Korea (No.20182010600400).

REFERENCES

- [1] A. X. Yin, X. Q. Min, Y. W. Zhang, and C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3816 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja200329p>]
- [2] A. Tao, P. Sinsermsuksakul, and P. Yang, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 435 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.189>]
- [3] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, and N. M. Marković, *Science*, **315**, 493 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1135941>]
- [4] M. C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr030698+>]
- [5] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp026731y>]
- [6] M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. Macfarlane, M. R. Langille, and C. A. Mirkin, *Chem. Rev.*, **111**, 3736 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr100445>]
- [7] J. W. Hong, S. U. Lee, Y. W. Lee, and S. W. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4565 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja300598u>]
- [8] S. Lee, J. W. Hong, S. U. Lee, Y. W. Lee, and S. W. Han, *Chem. Commun.*, **51**, 8793 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CC10377G>]
- [9] H. I. Park, S. Lee, J. M. Lee, S. A. Nam, T. Jeon, S. W. Han, and S. O. Kim, *ACS Nano*, **8**, 10305 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn503508p>]
- [10] R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Nano Lett.*, **4**, 1343 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0495256>]
- [11] Y. L. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 60 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>]
- [12] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7729 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0209289>]
- [13] M. L. Personick, M. R. Langille, J. Zhang, N. Harris, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 6170 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja201826r>]
- [14] X. Huang, S. Tang, J. Yang, Y. Tan, and N. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15946 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja207788h>]
- [15] C. J. Loweth, W. B. Caldwell, X. Peng, A. P. Alivisatos, and P. G. Schultz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1808 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990614\)38:12<1808::AID-ANIE1808>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990614)38:12<1808::AID-ANIE1808>3.0.CO;2-C)]
- [16] K. Kwon, K. Y. Lee, M. Kim, Y. W. Lee, J. Heo, S. J. Ahn, and S. W. Han, *Chem. Phys. Lett.*, **432**, 209 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.058>]
- [17] K. Kwon, K. Y. Lee, Y. W. Lee, M. Kim, J. Heo, S. J. Ahn, and S. W. Han, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1161 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp064317i>]
- [18] R. K. Chang and T. E. Furtak, *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum Press, New York, 243 (1982).
- [19] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **105**, 1025 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr030063a>]
- [20] Y. Xia and N. J. Halas, *MRS Bull.*, **30**, 338 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2005.96>]
- [21] Y. Piao, Y. Jang, M. Shokouhimehr, I. S. Lee, and T. Hyeon, *Small*, **3**, 255 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.200600402>]
- [22] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, *Langmuir*, **17**, 6782 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1021/la0104323>]
- [23] X. Zhou, F. Zhou, H. Liu, L. Yang, and J. Liu, *Analyst*, **138**, 5832 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3AN00914A>]