

## 환원 석출법을 이용한 모양과 크기가 제어된 금 입자의 제조

홍소야 · 이창환 · 김주용<sup>†</sup>

승실대학교 유기 신소재 · 파이버 공학과

### Fabrication of Size- and Shape- Controlled Gold Particles using Wet Chemical Process

Soya Hong, Changhwan Lee and Jooyong Kim<sup>†</sup>

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University

(Received: February 24, 2010/Revised: March 22, 2010/Accepted: April 27, 2010)

**Abstract**— Shape and size controlled synthesis of gold particles has been studied by using wet-chemical method. When  $AuCl_4^-$  in aqueous  $HAuCl_4$  precursor was reduced using  $Na_2SO_3$  as a reducing agent, mixtures of spherical, triangular and hexagonal particles were prepared in a few minutes. It was found that the shape selective oxidative etching by  $AuCl_4^- + Cl^-$  anions and crystal growth took place simultaneously. As the  $AuCl_4^-$  and  $Cl^-$  concentration increased, yields of large triangular and hexagonal plate type particles increased, while the spherical particles decreased in most cases. Possible etching and growth mechanisms are discussed.

**Keywords:** gold particles, wet-chemical reduction,  $HAuCl_4$  solution,  $Na_2SO_3$ , reducing agent, electrospinning

### 1. 서 론

나노 혹은 마이크로미터의 미세한 크기의 금속 입자들은 벌크 금속일 때와는 달리 광학적, 전기적, 전자기적 또는 촉매 특성과 같은 독특한 특성을 갖게 된다. 이러한 특성들은 미세 금속 입자의 크기나 모양에 의해 결정되기 때문에 미세금속입자의 크기와 모양을 조절하기 위한 연구가 활발히 진행 되고 있다. 이렇게 크기나 모양이 제어된 미세 금속입자는 의학과 제약분야, 화장품 산업 등의 분야에서 활용할 수 있으며 나노입자의 전 세계 시장규모가 지속적으로 성장하고 있다<sup>1)</sup>.

그 외에도 나노입자는 화학 산업이나 환경공학 분야에서 촉매로 활용되거나, 정밀 분석을 위한 센서와 분석기기의 소재 등으로 사용되고 있으며, 그 응용 분야도 점차 다양해지고 있다. 특히 이 중에서 최근 주목을 받는 것으로 금 나노 입자가 있다. 금은 화학적으로 안정한 물질이지만, 이를 나노입자 형태로 만들게 되면, 다양한 반응에 활성을 가지게 된다. 또한 금은 인체에 무해한 물질이기 때문에 의료분야의 이

용에 있어서도 중요도가 높다<sup>2,3)</sup>. 귀금속 중 특히 금, 은, 구리로 이루어진 나노 입자는 bulk 상태와는 다르게 가시광선 영역에서 다양한 광학적 특성을 가지며, 이는 나노 입자 표면에 있는 자유 전자가 외부 특정 파장에 대해 진동하면서 생기는 surface plasmon resonance (SPR) 현상에 기인된다<sup>4)</sup>. SPR 현상은 금속이 bulk한 상태에서는 관찰 되지 않고 금속이 파장보다 작은 크기일 경우에만 생기는 나노입자만의 독특한 특징이다. 이 SPR 현상은 금속 나노 입자의 크기와 모양에 따라서 각각 변하게 된다. 그렇기 때문에 나노입자를 연구하기 위해서는 균일한 모양과 크기를 갖는 입자를 만드는 것이 무엇보다 중요한 연구이다.

금속으로 나노 입자를 제조하는 방법은 크게 금속 덩어리를 쪼개서 나노 크기로 줄이는 방법인 Top-down 방식과 금속 이온으로부터 환원시켜 나노 범위의 크기와 모양을 만들 수 있는 bottom-up 방식이 있다.

Top-down 방식으로는 레이저 조사법이 있다. 이 방법은 만들어 지는 입자의 표면이 아주 깨끗하다는 장점을 가지고 있다.

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-2-820-0631; Fax.: +82-2-817-8346; e-mail: jykim@ssu.ac.kr

하지만 만들어 지는 입자의 크기가 균일하지 못하고 대량생산이 어렵다는 점에서 요즘에는 거의 사용하지 않는 방법이다. 최근에는 다양한 금속을 크기와 모양을 조절하면서 대량으로 만들 수 있고 비교적 쉬운 방법인 Bottom-up 방식을 이용한 제조법이 많이 연구되고 있다. Bottom-up 방식들 중 모양을 조절하는 방법은 크게 2가지로 나눌 수가 있다. 알루미늄 형판과 같은 하드 템플릿을 이용해서 이온을 전기적인 방법으로 환원 시킨 후 형판을 제거해서 나노구조를 얻는 방법과 용액 상에서 계면활성제 같은 소프트 템플릿을 이용하는 방법이다. 하드 템플릿을 이용해서 합성할 경우는 만들어 지는 나노구조의 크기가 합성법 중 가장 균일하게 만들 수 있는 장점이 있다. 하지만 만들어 지는 나노입자의 수가 적고 형성되는 나노입자의 모양이 막대기 모양이나 안이 비어있는 구조만 만들 수 있는 한계가 있다. 뿐만 아니라 실험에 사용하는 템플릿 제작비용이 비싸고 제작하는 것도 어렵다는 단점이 있다. 이러한 한계와 문제들 때문에 최근에는 계면활성제를 이용한 소프트 템플릿 합성법으로 많은 연구가 진행되고 있다<sup>5-12)</sup>.

대표적인 방법으로는 polyol process와 CTAB를 계면활성제로 이용하는 방법이 있으며 그 이외에 sodium sulfite, sodium brate, citrate와 같은 다양한 환원제를 이용하여 용액 내에 있는 금속 이온을 환원 석출 시키는 방법들이 있다. 이러한 소프트 템플릿을 이용한 경우 순수한 물에서 합성을 할 수 있고 상온에서 제조할 수 있어 제조가 용이하다는 장점이 있다. 또한 제조 조건을 조절하여 금 나노 판, 육면체, 막대기 모양 등의 다양한 모양을 갖는 금 입자를 제조 할 수 있다.

본 연구에서는 sodium sulfite를 환원제로 이용하여 용액 내의 금 이온을 환원 석출시켜 금 입자를 제조 하였다. 환원제와 금 이온의 몰 비, 환원제의 농도 및 환원온도를 조절함으로써 다양한 모양과 크기를 갖는 금 입자를 제조 하였다.

추가적으로 이러한 연구를 기초로 하여 전기방사법을 통해 제조된 나노 부직포의 Table면에 금 입자를 흡착 시켜 모양과 크기가 제어된 금 입자가 흡착된 나노 부직포를 제조 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

본 연구에서는 금 입자를 제조하기 위한 출발물질로 Hydrogen tetrachloroaurate trihydrate (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, Aldrich co.)을 사용하였고, 금 이온을 환원시키기 위한 환원제로 Sodium sulfite anhydrate(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Samchun Chemical Co.)를 사용하였다. 모든 과정에서 증류수는 3차 증류수를 이용하였고 다른 정제과정은 거치지 않았다.

### 2.2 모양과 크기가 조절된 금 입자의 제조

환원 석출법을 이용하여 금 미세 입자를 합성하기 위해 14 mM농도의 HAuCl<sub>4</sub> 수용액 프리커서를 제조하고, 적정 농도의 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 수용액을 환원제로 이용하여 HAuCl<sub>4</sub>수용액 내의 금 이온을 환원 석출 하였다. 이때, HAuCl<sub>4</sub> 프리커서와 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 환원제의 부피 비는 5:1로 일정하게 하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 환원제의 농도를 이용하여 HAuCl<sub>4</sub> 프리커서와 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 환원제의 몰 비를 조절 하였다. 0.44, 0.88, 1.50, 1.76 wt%의 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 환원제를 사용하였을 때 HAuCl<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>의 몰 비는 각각 0.5, 1.0, 1.7, 2.0을 갖게 된다.

그리고 환원 온도가 합성된 금 입자의 크기와 모양에 미치는 영향을 알아보기 위해 25°C, 45°C, 60°C 및 80°C의 다양한 온도에서 환원 석출을 실시하였다.

### 2.3 금 입자가 흡착된 나노 웹의 제조

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(15 wt%)과 (주)효성에서 제공받은 Nylon 6 Chip을 formic acid(99%, Samchun Pure Chemical Co.)에 녹여 만든 용액(15 wt%)을 준비한 뒤 전기방사하였다. 전기방사시 고전압 발생기(AU-100R6, Matsusada, Japan)를 사용하여 14 kV의 전압을 인가하였고, 온도 25±2 (°C), 습도 37±2 (%RH), 방사거리 15 cm, 토출량 0.8 (ml/hr)로 하여 시료 당 4 시간 방사하였다. 전기방사조건은 Table 1로 정리하였다.

Table 1. Electrospinning conditions

Voltage (kV)	14
Temperature (°C)	25±2
Humidity (%RH)	37±2
Spinning distance (cm)	15
Solution flow rate (mL/hr)	0.8
Spinning time (hr/sample)	4

제조된 나노 웹의 표면에 금 입자를 흡착시키기 위해 14 mM 농도의 H<sub>AuCl<sub>4</sub></sub> 프리커서를 이용하여 나노 웹을 적신 뒤, H<sub>AuCl<sub>4</sub></sub> 프리커서 부피의 1/5에 해당하는 0.44, 0.88, 1.50, 1.76 wt% 농도의 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 환원제를 첨가하여 나노 웹의 표면에 금 입자를 환원 석출 시켜 주었다.

#### 2.4 환원 석출된 금 입자의 정량 분석

환원제의 농도와 온도가 환원 석출된 금 입자의 석출속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 환원제를 첨가한 프리커서 용액을 micro filter (Advan tech. co., pore size: 0.4μm)을 이용하여 여과한 뒤 여과지를 50°C의 진공오븐을 이용하여 건조 하였다. 여과 전의 여과지의 무게와 여과 후 건조한 여과지의 질량을 측정하여 석출된 금 입자의 질량을 구하였다.

#### 2.5 환원 석출된 금 입자의 SEM에 의한 모양 및 크기 분석

환원 석출법에 의해 석출된 금 입자의 모양 및 크기를 관찰하기 주사전자현미경(JEOL JSM-6360, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 환원제의 농도가 금의 환원석출에 미치는 영향

환원제의 농도가 환원 석출속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 0.44 wt%, 0.88 wt%, 1.50 wt%, 1.76 wt% 농도의 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 환원제를 사용하여 14 mM H<sub>AuCl<sub>4</sub></sub> 수용액 5 ml 내에 있는 금 이온을 3 분에서 80 분간 환원 석출하여 얻어진 금 입자의 질량을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 확인 할 수 있듯이 환원제의 농도가 높아질수록 최대 석출량이 증가하는 것을 확인할 수 있으며,

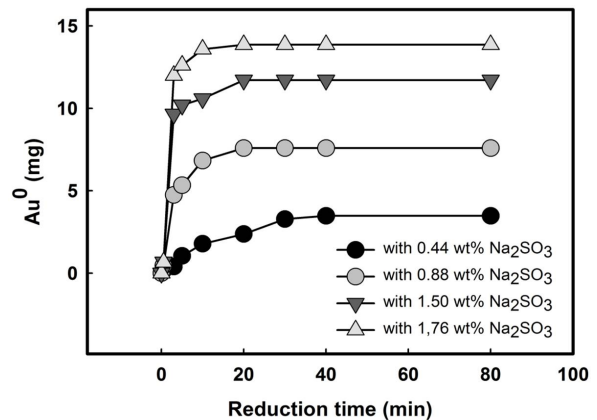
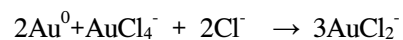


Fig. 1. Effect of concentration of reducing agent.

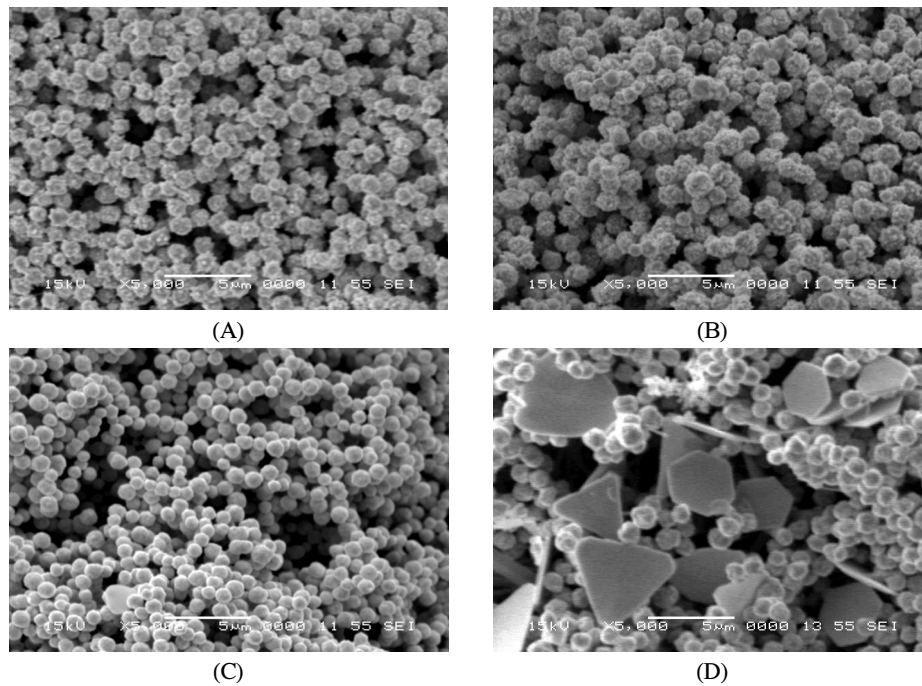
1.76 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 환원제를 첨가 하는 경우 용액 내의 H<sub>AuCl<sub>4</sub></sub>와 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>의 몰 비는 약 2:1로 프리커서 내의 모든 금 이온의 포화 석출량인 13.79 mg의 금 입자가 석출되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 환원제의 농도가 높아질수록 금 입자의 초기 환원 석출속도가 빠른 것을 확인할 수 있다. 환원제의 농도가 환원 석출된 금 입자의 크기 및 모양에 미치는 영향을 알아보기 위해 환원 석출된 금 입자의 SEM 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 확인 할 수 있듯이 1.76 wt%와 1.50 wt%의 환원제를 사용하여 환원 석출 하는 경우 표면이 거칠고 불규칙한 구형의 금 입자가 제조되는 것을 확인 할 수 있다. Rodríguez-Fernández의 환원 석출법을 통해 크기와 모양이 조절된 금 입자의 제조에 관한 연구 결과에 따르면 용액 내에 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>이온과 Cl<sup>-</sup>이온이 동시에 존재하는 경우 다음과 같은 반응을 통해 금 입자의 표면에서 산화 식각(oxidative etching) 현상이 일어난다.

이 연구 결과에 따르면 프리커서 내의 환원 석출 반응과 산화 식각 반응은 동시에 경쟁적으로 일어나며 이러한 과정에 의해 환원 석출되는 금 입자의 형태가 구형이 아닌 판상형으로 성장하게 된다<sup>12)</sup>.



금 입자의 산화 식각 속도와 금 이온의 환원 석출속도는 용액 내에 존재하는 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온과 Cl<sup>-</sup>이온의 농도에 비례하는데 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온과 Cl<sup>-</sup>이온이 동시에 충분히 존재하는 경우 금 입자의 산화 식각 반응에 의해 구형이 아닌 판상

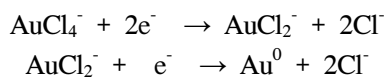


**Fig. 2.** SEM images of gold particles produced by wet-chemical reduction method using (A) 1.76 wt%, (B) 1.50 wt%, (C) 0.88 wt% and (D) 0.44 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> reducing solution for 20 min at 25°C.

**Table 2.** Potential oxidative etching ability

Conc. of Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (wt%)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /HAuCl <sub>4</sub> molar ratio	Remained AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ion (mmol)	Remained Cl <sup>-</sup> ion (mmol)	Potential oxidative etching ability(%)
1.76	2.0	0	2.8	0
1.50	1.7	0.105	2.4	35
0.88	1.0	0.350	1.4	100
0.44	0.5	0.525	0.7	100

형 금 입자가 생성되는 비율이 높다. 아래와 같은 반응식과 같이 환원 석출이 진행 될수록 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>이온의 농도는 낮아지고 Cl<sup>-</sup> 이온의 농도는 높아지게 된다.



따라서 산화 식각의 경우 프리커서 내에 존재하는 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온과 Cl<sup>-</sup>이온의 농도가 높을수록 빠르게 일어나게 된다. 환원제의 농도에 의해 환원제와 금 이온의 몰 비를 조절하기 때문에 포화석출이 일어나는 2.0 몰 비를 갖게 되는 1.76 wt% 농도 및 대부분의 금 이온이 환원 석출될 수 있는 1.7 몰 비를 갖게 되는 1.50 wt% 농도의 환원제를 사용하는 경우 프리커서에 있는 대부분의 금 이온들이 환원되어 잔류

AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>이온의 잔류 농도가 낮을 것을 예상 할 수 있다. 그 반면 각각 1.0과 0.5 몰비를 갖게 되는 0.88 wt%와 0.44 wt% 농도의 환원제를 사용하는 경우 환원제에 의한 최대 석출 이후에도 프리커서 내의 잔류 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>이온의 농도가 비교적 높기 때문에 산화 식각 반응이 가능할 것을 예상 할 수 있다. 이러한 이유에 의해 0.88 wt% 및 0.44 wt%의 환원제를 사용하는 경우 판상형의 금 입자가 생성되는 것을 예상 할 수 있으며 실험결과 산화 식각 반응에 따라 0.88 wt%에서 매끄러운 표면의 금입자가 형성되며 0.44 wt%에서 판상형 금입자를 확인할 수 있었다. 프리커서에 첨가하는 환원제 농도에 따른 환원제와 금 이온의 몰 비 및 환원 석출 후 용액 내 잔류 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>농도와 Cl<sup>-</sup>이온의 농도를 Table 2에 나타내었다.

### 3.2 환원 온도가 금의 환원 석출에 미치는 영향

환원 온도가 금의 환원 석출속도 및 제조된 금 입자의 모양 및 크기에 미치는 영향을 알아보기 위해 0.44 wt%, 0.88 wt%, 1.50 wt%, 1.76 wt% 농도의 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 환원제를 사용하여 25°C, 45°C, 60°C, 및 80°C의 다양한 온도에서 14 mM H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 수용액 5 ml 내에 있는 금 이온을 3~80분간 환원 석출하여 얻어진 금 입자의 질량 분석과 SEM 분석을 실시하였다.

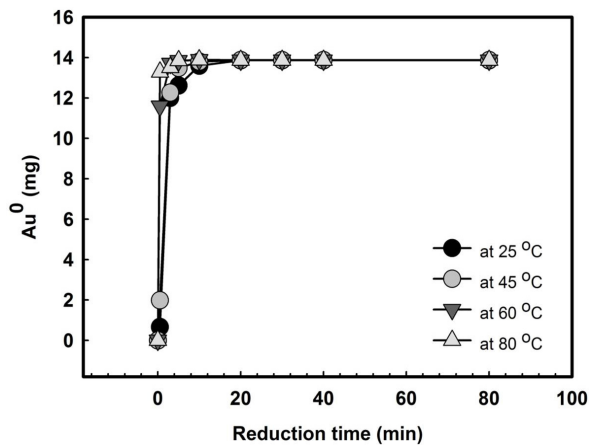


Fig. 3. Effect of reduction temperature on reduction rate of gold particles.

#### 3.2.1 1.76 wt%의 환원제를 사용하는 경우

1.76 wt%의 환원 용액을 이용하여 환원 석출을 진행하는 경우 온도에 따른 금 입자의 석출속도를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 확인 할 수 있듯 환원 온도가 높아질수록 초기 환원 석출속도가 증가 하며 최대 석출량에 도달하는데 소요되는 시간이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 환원 온도가 환원 석출 되는 금 입자의 모양 및 크기에 미치는 영향을 알아보기 위해 1.76 wt%의 환원제를 사용하여 25°C, 45°C, 60°C, 및 80°C의 다양한 온도에서 5분간 환원 석출 시킨 금 입자의 SEM 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯 1.76 wt%의 환원 용액을 사용하여 금 이온을 환원 석출 하는 경우 환원 온도가 높아질수록 석출된 금 입자의 크기가 작아지고 불규칙한 형태를 갖는 것을 알 수 있으며 온도가 높아질수록 비교적 많은 양의 판상형의 금 입자가 함께 석출 되는 것을 확인 할 수 있다.

#### 3.2.2 1.50 wt%의 환원제를 사용하는 경우

1.50 wt%의 환원 용액을 이용하여 환원 석출을 진행하는 경우 온도에 따른 금 입자의 석출속도를 Fig. 5에 나타내었다.

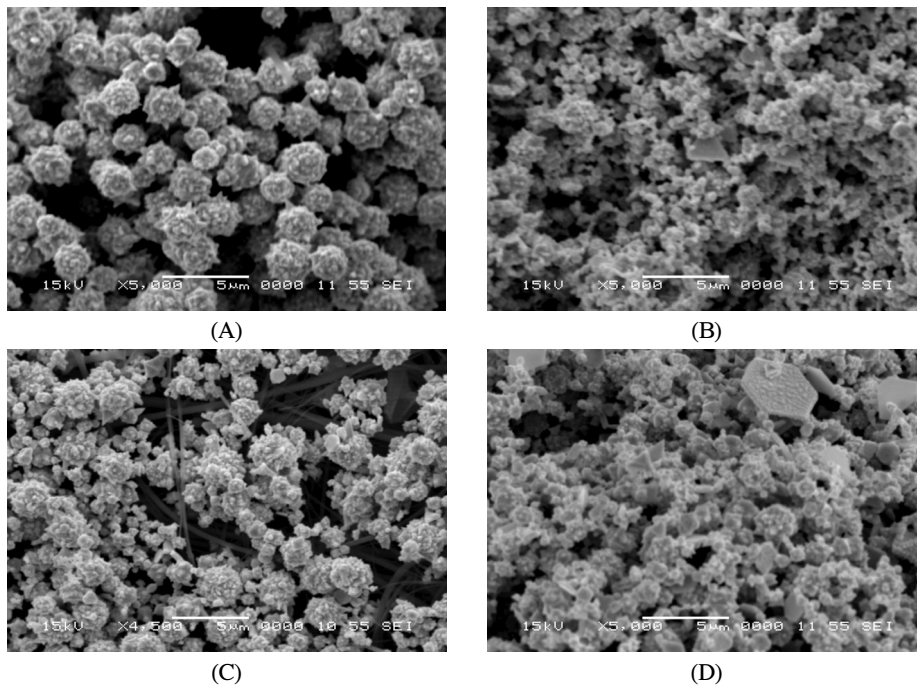


Fig. 4. SEM images of gold particles produced by wet-chemical process using 1.76 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> reducing solution for 5 min at (A) 25°C, (B) 45°C, (C) 60°C, and (D) 80°C.

Fig. 5에서 확인 할 수 있듯 환원 온도가 높아질수록 초기 환원석출속도가 증가 하며 최대 석출량에 도달하는데 소요되는 시간이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 환원 온도가 환원 석출 되는 금 입자의 모양 및 크기에 미치는 영향을 알아보기 위해 1.50 wt%의 환원제를 사용하여 25°C, 45°C, 60°C, 및 80°C의 다양한 온도에서 5분간 환원 석출 시킨 금 입자의 SEM 관찰 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 볼 수 있듯 1.50 wt%의 환원 용액을 사용하여 금 이온을 환원 석출 하는 경우

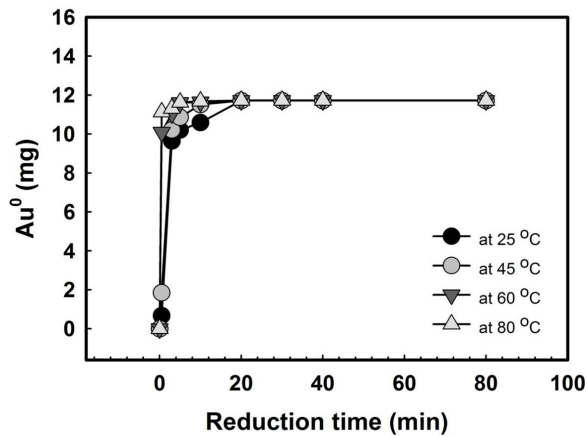


Fig. 5. Effect of reduction temperature on reduction rate of gold particles.

환원 온도가 높아질수록 석출된 금 입자의 크기가 작아지고 불규칙한 형태를 갖는 것을 알 수 있으며 온도가 높아질수록 비교적 많은 양의 판상형의 금 입자가 함께 석출 되는 것을 확인 할 수 있다.

### 3.2.3 0.88 wt%의 환원제를 사용하는 경우

0.88 wt%의 환원 용액을 이용하여 환원 석출을 진행하는 경우 온도에 따른 금 입자의 석출속도를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 확인 할 수 있듯 환원 온도가 높아질수록 초기 환원 석출속도가 증가 하며 최대

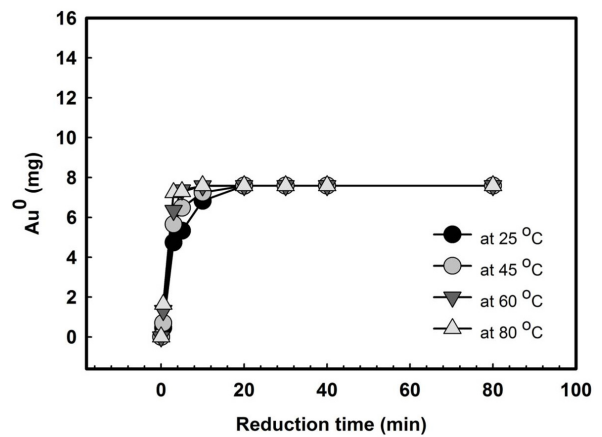


Fig. 7. Effect of reduction temperature on reduction rate of gold particles.

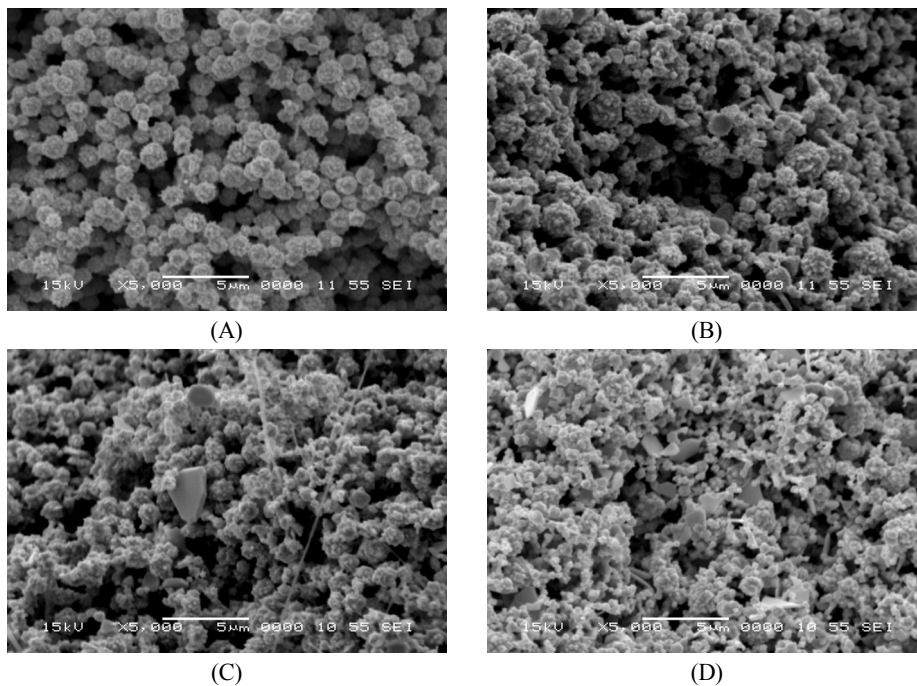


Fig. 6. SEM images of gold particles produced by wet-chemical process using 1.50 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> reducing solution for 5 min at (A) 25°C, (B) 45°C, (C) 60°C, and (D) 80°C.

석출량에 도달하는데 소요되는 시간이 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

환원 온도가 환원 석출 되는 금 입자의 모양 및 크기에 미치는 영향을 알아보기 위해 0.88 wt%의 환원제를 사용하여 25°C, 45°C, 60°C, 및 80°C의 다양한 온도에서 5분간 환원 석출시킨 금 입자의 SEM 관찰 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 볼 수 있듯 0.88 wt%의 환원 용액을 사용하여 금 이온을 환원 석출 하는 경우 환원 온도가 높아질수록 금 입자의 크기가 불균일해지며 판상 형 금 입자의 비율이 높아지는 것을 확인 할 수 있다.

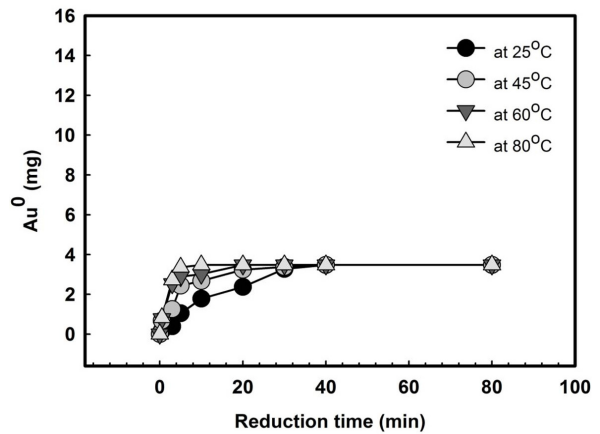


Fig. 9. Effect of reduction temperature on reduction rate of gold particles.

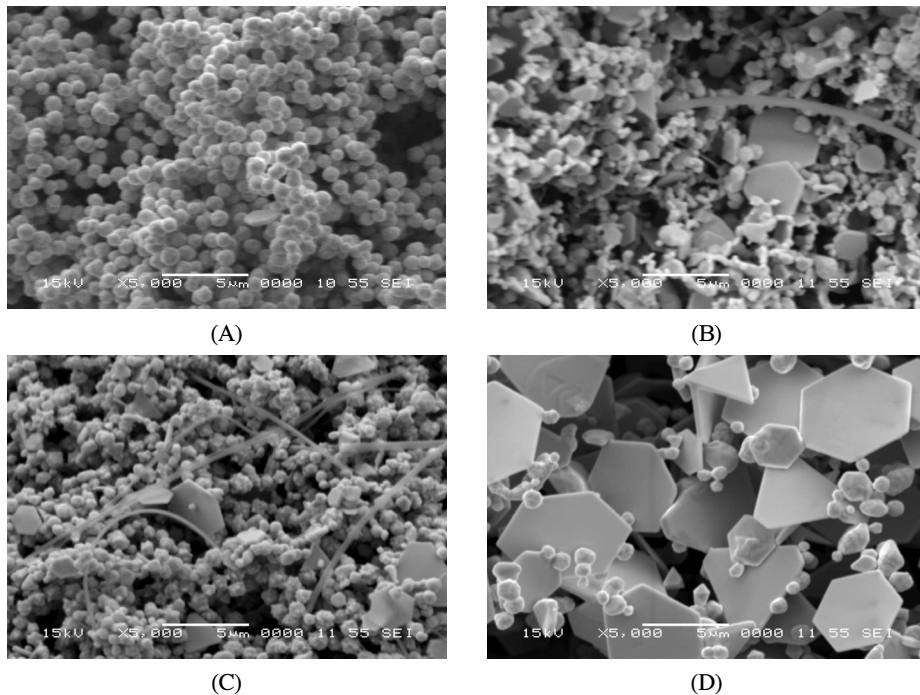


Fig. 8. SEM images of gold particles produced by wet-chemical process using 0.88 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> reducing solution for 5 min at (A) 25°C, (B) 45°C, (C) 60°C, and (D) 80°C.

### 3.2.4 0.44 wt%의 환원제를 사용하는 경우

0.44 wt%의 환원 용액을 이용하여 환원 석출을 진행하는 경우 온도에 따른 금 입자의 석출 속도를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 확인 할 수 있듯 환원 온도가 높아질수록 초기 환원 석출속도가 증가 하며 최대 석출량에 도달하는데 소요되는 시간이 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

환원 온도가 환원 석출 되는 금 입자의 모양 및 크기에 미치는 영향을 알아보기 위해 0.44

wt%의 환원제를 사용하여 25°C, 45°C, 60°C, 및 80°C의 다양한 온도에서 5분간 환원 석출시킨 금 입자의 SEM 관찰 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 볼 수 있듯 0.44 wt%의 환원 용액을 사용하여 금 이온을 환원 석출 하는 경우 환원 석출속도가 비교적 느리기 때문에 석출되는 금 입자의 크기가 1.76 wt%, 1.50 wt%, 0.88 wt%의 환원제를 사용하는 경우에 비해 작은 것을 알 수 있으며, 판상 형 금 입자의 비율이 높은 것을 확인 할 수 있다.

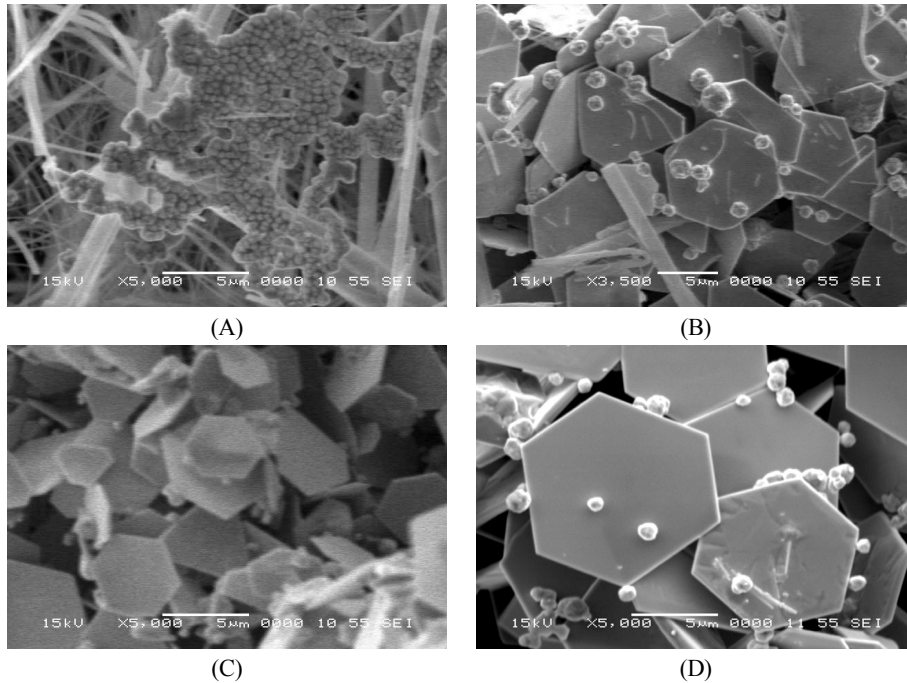


Fig. 10. SEM images of gold particles produced by wet-chemical process using 0.44 wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reducing solution for 5 min at (A) 25°C, (B) 45°C, (C) 60°C, and (D) 80°C.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 광학적, 전기적, 전자기적 또는 촉매의 용도로 사용이 가능한 나노 웹의 제조를 위해 나노 웹의 표면위에 환원 석출법을 통해 금 입자를 흡착시킴으로써 금 입자가 흡착된 나노 웹의 제조 하였다. 프리커서 내의 금 이온을 환원 석출시키기 위해 사용하는 환원제인  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 와 프리커서내의  $\text{HAuCl}_4$ 의 몰비와 첨가해주는  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  환원제의 농도 및 환원 온도가 흡착되는 금 입자의 석출속도 및 크기와 모양에 미치는 영향을 알아보기 위해 다양한 몰 비와, 환원제의 농도, 환원온도를 다양하게 하여 환원 석출된 금 입자의 석출속도를 측정하고, SEM 분석을 통해 금 입자의 모양 및 크기를 비교함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 프리커서내의  $\text{HAuCl}_4$ 에 대한 환원제  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 의 몰 비가 높아질수록 석출되는 금 입자의 양이 증가하며, 약 2 몰 비의 반응에서 프리커서 내의 금 이온이 포화 석출된다.
2. 25°C에서 환원제의 농도가 높아질수록 표면이 거칠고 불규칙한 형태의 금 입자가 합성되며, 낮은 농도의 환원제를 사용하는 경우

표면이 매끄럽고 균일한 금 입자의 합성이 가능하였다.

3. 25°C에서 약 0.44 wt%농도의  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 수용액을 환원제로 하여 금 입자를 합성하는 경우 판상 형과 구형이 혼합되어 있는 금 입자의 합성이 가능하였다.
4. 80°C의 환원 온도에서 상대적으로 낮은 농도의  $\text{AuCl}_4^-$ 와  $\text{Cl}^-$  이온 하에서 판상 형 금입자 형성이 가능하였다.

환원 석출법을 통해 크기와 모양이 제어된 금 입자가 흡착된 나노 웹을 제조 하였다.

$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 를 환원제로 사용하여 나노 웹의 표면에 금 이온을 환원 석출시킴으로써 구형의 금 입자 및 육각형 또는 삼각형 모양의 판형 금 입자가 흡착된 나노 웹의 제조가 가능하였다. 25°C에서는  $\text{AuCl}_4^-$ 와  $\text{Cl}^-$  이온의 농도에 따라 선택적 산화 식각 반응에 의해 입자의 모양을 변화시킬 수 있었으며, 높은 온도에서는  $\text{AuCl}_4^-$ 와  $\text{Cl}^-$  이온의 농도가 상대적으로 낮더라도 판상형 금 입자의 제조가 가능하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 숭실대학교 교내 학술연구지원에 의해 연구되었음.

## 참고문헌

1. E. A. Kim, E. G. Han, K. W. Oh and J. G. Na, Effects of Catalyst Accelerator on Electromagnetic Shielding in Nonelectrolytic Cu-plated Fabrics, *J. Appl. Physics*, **87**, 4984-4986(2000).
2. BCC Research, "Nanostructured Materials for the Biomedical", Pharmaceutical and Cosmetic Markets, Market research report, 2007.
3. H. H. Richardson, Z. N. Hickman, A. O. Govorov, A. C. Thomas, Z. Wei, and M. E. Kordesch, Thermo-optical Properties of Gold Nanoparticles Embedded in Ice : Characterization of Heat Generation and Melting, *Nano letters*, **6**, 783-788(2006).
4. X. Huang, E. H. El-Sayed, W. Zian and M. A. El-Sayed, Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2115(2006).
5. A. Henglein and D. Meisel, Radiolytic Control of the Size of Colloidal Gold Nanoparticles, *Langmuir*, **14**, 7392-7396(1998).
6. P. Mulvaney, Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles, *Langmuir*, **12**, 788-800(1996).
7. P. Mulvaney, M. Giersig, and A. Henglein, Electrochemistry of Multilayer Colloids: Preparation and Absorption Spectrum of Gold-Coated Silver Particles, *J. Phys. Chem.*, **97**, 7061-7064(1993).
8. Yugang Sun and Younan Xia, Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles, *Science*, **298**, 2176-2179(2002).
9. J. Chen, B. Wiley, Z.-Y. Li, D. Campbell, F. Saeki, H. Cang, L. Au, J. Lee, X. Li and Y. Xia, Gold Nanocages: Engineering Their Structure for Biomedical Applications, *Adv. Mater.*, **17**, 2255-2261(2005).
10. A. Henglein and D. Meisel, Spectrophotometric Observations of the Adsorption of Organosulfur Compounds on Colloidal Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem.*, **102**, 8364-8366(1998).
11. J. M. An, C. W. Lee and J. Y. kim, The Effect of Concentration of HAuCl<sub>4</sub> Solution and UV Irradiation Time on Generation of Nano Gold Particles, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **21**, 39-45(2009).
12. A. Henglein, Physicochemical Properties of Small Metal Particles in Solution: 'Micro-electrode' Reactions, Chemisorption, Composite Metal Particles, and the Atom-to-Metal Transition, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5457-5471(1993).