

Au/TiO₂ core-shell 나노입자의 합성에 있어서 Au 나노입자의 분산특성에 미치는 Mercaptoundecanoic acid (MUA)의 피복 효과

유연태[†] · 김병규^{*}

전북대학교 공업기술연구소 신소재공학과

^{*}한국지질자원연구원 자원환경소재연구소

The Effect of Mercaptoundecanoic Acid (MUA) Coating on Dispersion Property of Au Nanoparticles in Synthesis of Au/TiO₂ Core-shell Nanoparticles

Yeon-tae Yu[†] and Byoung-Gyu Kim^{*}

Division of Advanced Materials Engineering, Research Center for Industrial Technology,
Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

^{*}Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
Daejeon 305-350

(2006년 9월 17일 받음, 2006년 12월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Mercaptoundecanoic acid (MUA) has been used to enhance the dispersity of Au nanoparticles in organic solvent and the affinity between the Au nanoparticles surface and titanium dioxide shell in the synthesis of Au/TiO₂ core-shell composite nanoparticles. The dispersity of the MUA-coated Au nanoparticles in ethanol aqueous solution with different concentration of H₂O was investigated by UV-Vis. absorption spectrum and the coating amount of MUA was varied from 0.02 mM to 1.0 mM. The MUA-coated Au nanoparticles were highly dispersed in pure H₂O in the wide range of the coating amount of MUA. On the contrary, the MUA-coated Au nanoparticles showed an enhanced stability in the ethanol/H₂O=8/2 mixed solution only when the coating amount of MUA was 0.05 mM, and in the ethanol/H₂O=7/3 mixed solution when the coating amount of MUA was in the range from 0.02 mM to 0.17 mM. From this systematic study, it can be inferred that the stability and the dispersibility of Au nanoparticles in organic solvents are highly sensitive towards the amount of MUA coating.

Key words Au colloid, dispersion, ethanol, core-shell nanoparticle, mercaptoundecanoic acid.

1. 서 론

Core-shell 나노입자는 새로운 형태의 복합 나노입자로서, 나노입자가 가지고 있는 양자효과 등의 특성을 가혹한 조건에서도 유지시키거나 광학적 특성과 같은 새로운 특성을 발현시키기 위한 하나의 수단으로서 많은 관심의 대상이 되어 왔다.¹⁻⁶⁾ 특히, metal/TiO₂ core-shell 구조 나노입자는 사외선 등의 조사에 의해 surface plasmon 현상의 출현이 예상되고 있으며,⁷⁻⁹⁾ 이러한 구조의 나노입자는 나노 콘덴서, 광촉매, 광학특성을 이용한 정교저상용 매체, 가스센서 등에 응용이 기대되고 있다.¹⁰⁾

최근 metal/TiO₂ core-shell 구조 나노입자의 합성에 관한 많은 연구결과들이 보고되고 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ 이 복합 나

노입자의 합성방법은 일반적으로 sol-gel 법이 가장 널리 사용되고 있으며, titanium alkoxide의 가수분해 반응을 조절하여 TiO₂ shell의 합성을 수행하고 있다. 그러나, TiO₂의 shell의 균일도, 두께 및 결정구조를 제어할 수 있는 방법은 제시되지 않고 있다. 실제로 metal/TiO₂ core-shell 구조 나노입자를 각종 응용분야에 적용하기 위해서는 TiO₂ shell의 균일도를 높이고 두께와 결정구조를 제어할 수 있는 방법에 대한 더 많은 연구가 요구되고 있다.

금속 나노입자 위에 균일한 TiO₂ shell을 형성시키고 두께를 원활히 제어하기 위해서는 titanium alkoxide의 가수분해 반응의 조건과 TiO₂ shell의 피복을 위해 용매 중에 현탁되어 있는 나노입자의 분산 특성이 매우 중요한 인자가 될 수 있다. Titanium alkoxide의 가수분해 반응을 제어할 목적으로 많은 연구들은 core 물질인 금속 나노입자를 에탄올과 같은 유기용매 중에 현탁하여 TiO₂

[†]E-Mail : yeomao@chonbuk.ac.kr

의 피복을 시도하였다. 그러나 금속 나노입자는 미극성 유기용매 중에서는 분산성이 저하하는 특성을 가지고 있다. 따라서 유기용매 상에서 금속 나노입자의 안정성을 높이기 위하여 여러 가지 종류의 세번 환성제가 사용되고 있다.¹⁰⁾¹³⁾⁵⁾

Yu와 Mulvaney 등은 Au/TiO₂, Au/SiO₂ core-shell 나노입자의 합성을 위하여, 유기용매 상에서 금속 나노입자의 안정성 향상과 금속 나노입자(core)와 산화물 층(shell) 사이의 친화력을 높이기 위하여 mercaptoundecanoic acid (이하 MUA로 표기함)를 세번환성제로 사용하였다.¹⁶⁾ MUA는 mercapto group이 Au와 높은 친화력을 가지고 있으며, carboxyl group은 헥사 용매 쪽을 향하고 있어 pH가 carboxyl group의 pKa 보다 높을 때(pH 6.3 이상)에는 Au 나노입자의 분산에 기여하는 특성을 가지고 있다. Au/TiO₂ core-shell 나노입자의 합성에 있어서, Yu 등은 우선 Au 나노입자를 합성하고 바로 MUA를 첨가하여 Au 나노입자 위에 MUA를 피복하였고, 그 후 TiO₂ shell의 피복을 위하여, MUA가 피복된 Au 나노입자는 가수분해 반응을 위해 적당량의 물이 혼합된 에탄올 용액 중에 옮겨 TiO₂의 피복을 수행하였다.¹⁷⁾ 여기서 Au 나노입자에 균일한 TiO₂의 shell을 형성하기 위해서는, 수용액 중에서 MUA의 첨가량에 따른 Au 나노입자 콜로이드의 분산성과 에탄올/H₂O 혼합 용매 상에서의 Au 나노입자의 분산성이 MUA의 첨가량 및 H₂O의 혼합비에 따라 어떻게 변화하는지를 자세히 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 UV-Vis. spectrometer를 이용하여, 수용액 중에 현탁되어 있는 Au 나노입자의 분산 특성과 MUA의 피복량의 상관관계를 관찰하였고, 에탄올/H₂O 혼합비가 8:2 및 7:3인 혼합용액을 현탁액으로 하여 MUA 피복량 및 H₂O의 혼합비가 MUA 피복 Au 나노입자의 분산 특성에 미치는 영향을 번밀히 조사하였다.

2. 실험 방법

Au 나노입자 콜로이드는 HAuCl₄ (Showa Chemical Co., 99.0%)와 trisodium citrate (reductant, Showa Chemical Co., 98.0%)로부터 합성하였다. Au 나노입자의 응집 방지 및 Au 나노입자와 TiO₂ 사이의 친화력을 향상시킬 목적으로 MUA (mercaptoundecanoic acid, Aldrich 95%)를 세번환성제로 사용하였다.

500 mL의 초순수(3D water, 20 μmΩ 이하)에 Au 0.5 mM이 되도록 HAuCl₄를 첨가하고 약 100°C까지 가열하여, 환원제인 1 wt% trisodium citrate(34 mM) 28 mL를 첨가하여 Au 이온을 환원 석출하였다. 합성된 Au 콜로이드는 짙은 와인 색을 나타내었다.¹⁸⁾ Au 콜로이드의 안정성 및 Au 나노입자와 TiO₂의 친화력을 향상시키기 위해서 MUA를 적당량 첨가하여 2시간 동안 Au 콜로

이드 용액을 처리하였다. MUA를 피복한 후 Au 콜로이드 용액 중에 남아 있는 Na 이온을 제거하기 위하여, 1M의 HCl 용액을 이용하여 pH를 3까지 떨어뜨려 Au 나노입자를 침전시켰다. 상등액은 버리고 침전된 Au 나노입자 용액은 원심분리기를 이용하여 고액분리를 시도하였다. Au 나노입자의 세척을 위하여 이 과정을 2회 실시하였다. 이렇게 분리된 Au 나노입자에 20 mL의 초순수를 첨가하고 Au 나노입자를 재분산시키기 위해서 28% NH₄OH 수용액을 이용하여 pH 8로 조정하였다. 이와 같은 방법으로 12.5 mM의 고농도 Au 나노입자 콜로이드를 합성하였고, 이 용액으로부터 소정량을 취하여 초순수에 희석하여 UV-Vis. spectrometer (UV-2550, SHIMADZU Co)의 측정용 시료를 조제하였다. MUA의 첨가량은 0.02 mM에서 1 mM까지 변화시켰고, 에탄올/H₂O의 혼합비는 8:2 및 7:3인 혼합용액을 이용하였다. UV-Vis. spectrometer에 의한 Au 나노입자의 분산 상태 측정은 MUA를 합성한 Au 콜로이드에 첨가하여 2시간 교반 후 UV-Vis. absorption spectrum의 측정을 시작하였고 이후 12시간 간격으로 48시간까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 H₂O 중에서 MUA 피복량에 따른 Au 콜로이드의 안정성

MUA는 일반적으로 pH의 따라 응집제 또는 분산제의 역할을 수행한다. MUA의 mercapto group은 Au와 강한 친화력을 나타내는 특성을 가지고 있으며, carboxyl group이 분산매 쪽을 향하고 있기 때문에 carboxyl group의 pKa 보다 높은 pH 6.3 이상일 때 Au 나노입자의 분산을 돕게 된다. 산을 첨가하게 되면 Au 나노입자의 표면 전하가 줄어들어 응집 현상이 발생하게 된다. 따라서, Fig. 1은 pH를 8로 고정하고 Au 나노입자가 현탁된 H₂O 중에 MUA의 첨가량을 변화시키면서 UV-Vis. absorption spectrum을 측정한 결과이다. 그림에서 250-280 nm 부근의 peak는 MUA의 첨가량이 증가함에 따라 커지는 것으로부터 MUA에 기인하는 것으로 판단되고, 522 nm의 peak는 Au 나노입자의 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. MUA의 peak는 첨가량이 증가함에 따라 강도는 증가하고 약간 blue shift되는 경향을 보이고 있다. 반면 522 nm에서 나타나고 있는 Au 나노입자 peak는 MUA의 첨가량이 0.28 mM까지는 위치 변동을 나타내지 않지만, MUA의 첨가량이 1.0 mM에 도달하면 peak 강도가 감소하면서 약 1-2 nm 정도 red shift가 발생하였다. 이것은 Au 콜로이드에 부착되어 있는 MUA의 흡착량이 증가하면서 콜로이드 중 Au 나노입자가 일부 응집을 일으키는 데에 기인하는 것으로 판단된다. Au 콜로이드의 크기가 12 nm라고 가정할 때 MUA가 2-3 인자 층의 두께로 Au

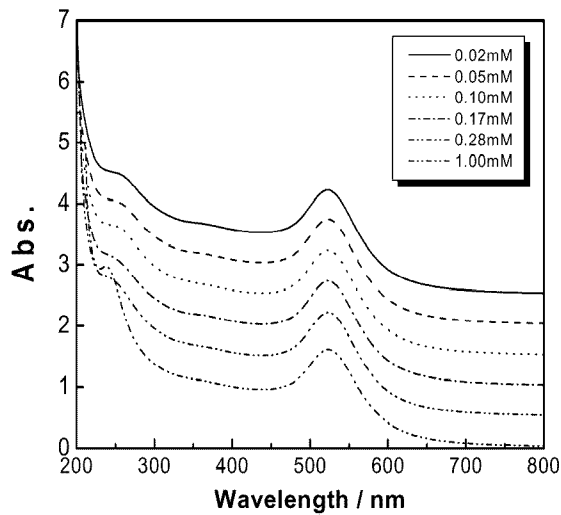


Fig. 1. The change of UV-Vis. absorption spectra of Au nanoparticles in water according to the amount of MUA.

나노입자의 표면을 피복하기 위한 MUA의 계산 값은 0.05 mM 정도이다. 따라서, MUA의 첨가량이 1.0 mM일 때 Au 나노입자 표면에 형성되는 MUA층의 두께는 매우 두꺼워 지고, 이에 대한 영향이 UV-Vis spectrum의 red shift로 관찰되었다고 할 수 있다.

이들 결과로부터 MUA의 첨가량이 0.28 mM 이하의 범위에서는 MUA의 첨가량 변화가 H₂O 중에 존재하는 Au 나노입자의 분산 상태에는 거의 영향을 주지 않는다고 할 수 있으며, MUA의 첨가량이 1.0 mM 첨가되어도 UV-Vis spectrum peak의 red shift는 불과 1~2 nm로 H₂O 중에서 MUA 피복 Au 나노입자는 넓은 MUA의 첨가량 범위에서 매우 안정한 분산 상태를 나타냄을 알 수 있다.

3.2 에탄올/H₂O 혼합용액 중에서 MUA 피복량에 따른 Au 콜로이드의 안정성

MUA가 피복된 Au 나노입자 콜로이드의 pH 증가에 따른 분산특성을 조사하기 위하여, 에탄올/H₂O (8:2) 혼합용액에 MUA를 0.05 mM 피복한 Au 나노입자 콜로이드를 현탁하고 0.1 M이 되도록 NH₄OH를 첨가한 후 UV-Vis. spectrum을 측정하였다. 이때 NH₄OH를 첨가한 Au 나노입자 현탁액의 pH는 9.5를 나타내었다. Fig. 2는 0.05 mM의 MUA가 피복된 Au 나노입자 콜로이드에 NH₄OH를 첨가하고 10분이 경과한 후에 UV-Vis. absorption spectrum을 측정한 결과이다. NH₄OH의 첨가 전 Au 콜로이드의 absorption peak는 523 nm로 순수한 H₂O 중에 현탁된 Au 나노입자의 absorption peak의 위치와 거의 동일한 반면, NH₄OH를 첨가한 후 Au 콜로이드의 absorption peak는 567 nm로 red-shift 되었으며 peak의 폭도 매우 넓어져 있음을 확인할 수 있는데, 이것은 Au 나노입자의 응집에 기인되는 전형적인 예라고

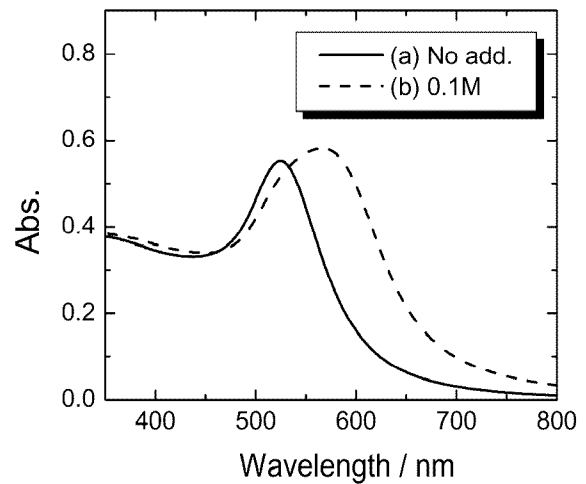


Fig. 2. The change of UV-Vis. absorption spectrum of Au nanoparticles according to the addition of NH₄OH. (a) No addition (b) 0.1 M

할 수 있다. 이 실험결과에서 에탄올/H₂O 혼합용액을 용매로 하는 Au 나노입자 현탁액은 pH 9.5 이상에서는 분산성이 크게 저하된다는 사실을 알 수 있었다.

본 연구에서 합성한 Au 콜로이드는 순수한 에탄올 중에 분산하게 되면 MUA의 피복량에 관계없이 약 1 시간 이내에 응집되었다. 에탄올/H₂O의 혼합비가 9:1인 혼합용액의 경우에도 MUA의 피복량에 관계없이 매우 불안정한 거동을 나타내었다. Fig. 3은 에탄올/H₂O의 혼합비가 8:2인 용액에 MUA를 피복한 Au 나노입자 콜로이드를 현탁한 후, 시간 경과에 따라 UV-Vis. absorption spectrum을 측정된 결과이다. MUA의 피복량은 각각 0.02, 0.05, 0.17, 1.0 mM로 하였다. Table 1은 MUA의 피복량에 따른 UV-Vis. absorption spectrum peak의 초기 측정값(MUA 피복 직후의 값)을 에탄올/H₂O의 혼합비가 8:2 용액과 7:3 용액에 대하여 같이 나타내고 있다. 표에서 알 수 있듯이, MUA의 피복량이 0.02 mM과 0.05 mM의 경우 MUA의 투입 초기에는 매우 안정한 콜로이드 상태를 나타내고 있다.

Fig. 3에서 MUA의 피복량이 0.02 mM인 (a) 콜로이드의 absorption spectrum은 초기에 522.5 nm를 보였고, 경과 시간이 24시간까지는 거의 변화하지 않았으며 Au 나노입자의 분산성이 초기 상태를 유지하고 있음을 나타내고 있지만, 36시간이 경과하게 되면 peak의 폭이 넓어지기 시작하여 Au 나노입자가 응집이 일어나고 있음을 보여주고 있다. MUA의 피복량이 0.05 mM인 (b) 콜로이드의 경우 absorption peak의 위치 및 폭이 시간 경과에도 불구하고 거의 변화하지 않았으며, 이 결과로부터 Au 나노입자가 매우 안정적으로 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. MUA를 (b) 보다 적게 첨가한 (a)의 콜로이드가 시간 경과에 따라 Au 나노입자의 분산성이 약

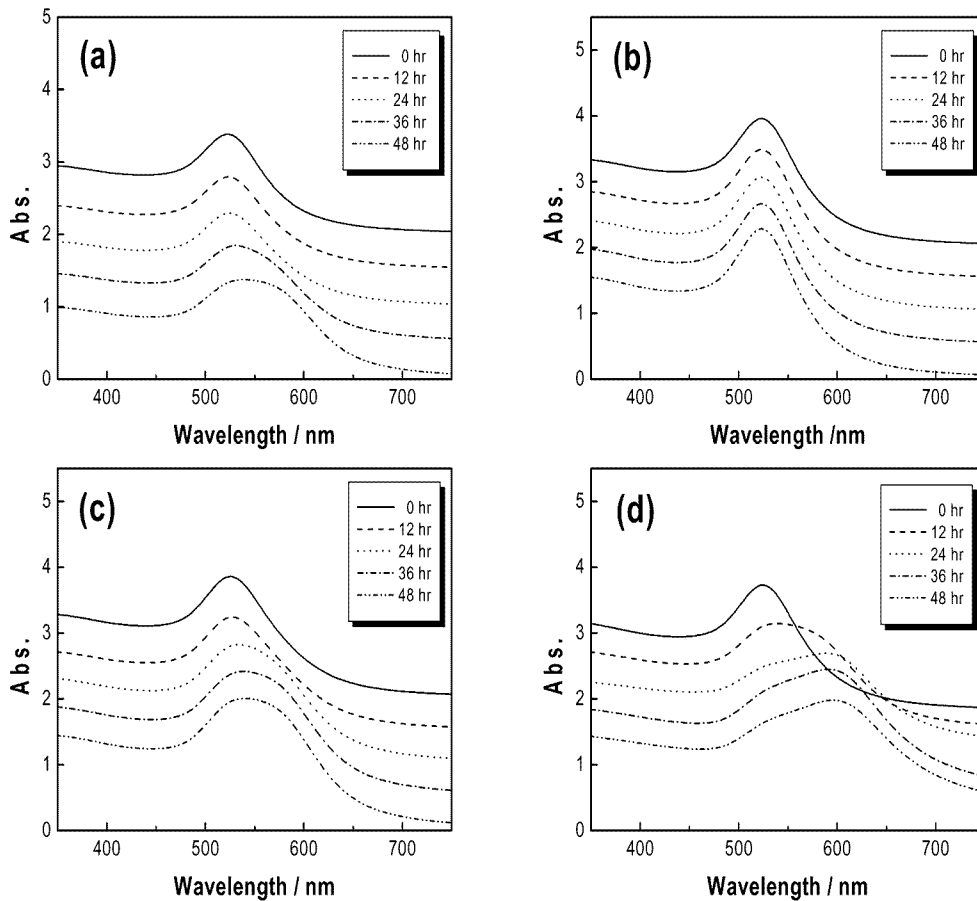


Fig. 3. The change of UV-Vis. absorption spectra of Au nanoparticles in the ethanol/H₂O=8/2 mixed solution according to time passage. (a) 0.02 mM, (b) 0.05 mM, (c) 0.17 mM, (d) 1.0 mM

Table 1. The peak position of initial UV-Vis. absorption spectrum for MUA-coated Au colloid according to the addition amount of MUA.

MUA conc. (mM)	0.02	0.05	0.17	1.0
Peak location of EtOH/H ₂ O=8/2 mixed solution (nm)	522.5	523.0	526.0	525.0
Peak location of EtOH/H ₂ O=7/3 mixed solution (nm)	522.0	522.0	525.0	524.0

화되는 이유는, MUA의 첨가량이 부족하여 Au 나노입자의 모든 표면에 완벽하게 흡착되지 못하고 부분적으로 MUA가 피복되지 않은 층이 존재하기 때문에 오히려 MUA가 Au 나노입자 사이에서 가교 역할을 하고 있으며 이로 인하여 Au 나노입자가 서로 응집하는 것으로 판단된다. 0.17 mM의 MUA를 피복한 (c) 콜로이드는 Table 1에 나타난 바와 같이 peak position의 초기값은 526.0 nm을 보이고 있어 Au 콜로이드는 초기부터 어느 정도 응집이 되어 있음을 시사하고 있으며, 시간경과에 따라 peak는 red-shift 현상을 보이면서 peak 폭도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 Au 나노입자가 과잉의 MUA에 기인하여 Au 나노입자가 서로 응집되기 때문이다. MUA의 첨가량을 더욱 증가시킨 1.0 mM의 MUA를 첨가한 (d) 콜로이드에서는 Au 나노입자의 강한 응집 때

문에 peak의 red-shift 및 peak 폭 증가 현상이 현저히 증가하였으며, Au 나노입자는 12시간 이내에 모두 침전되었다.

Fig. 4는 시간 경과에 따른 MUA가 첨가된 Au 콜로이드의 UV-Vis. absorption spectrum의 peak position만을 도시한 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이, MUA의 첨가량이 0.05 mM인 Au 콜로이드는 시간에 따른 변화가 없이 매우 안정함을 나타내고 있다. 그러나, 동일 경과시간에서 MUA의 첨가 효과를 보면, MUA의 첨가 초기에는 peak 위치가 522~524 nm 범위로 MUA의 첨가량에 크게 영향을 받지 않고 있음을 알 수 있지만, 12시간 방치 후의 absorption peak 위치는 MUA의 첨가량이 증가할수록 크게 red-shift 현상을 보이고 있다. MUA에 첨가에 따른 Au 콜로이드의 UV-Vis. absorption peak

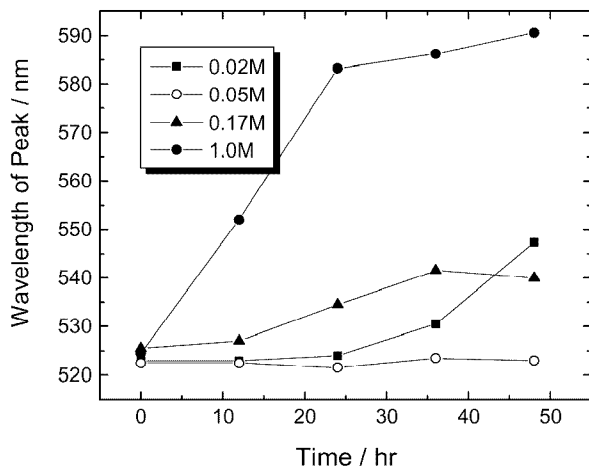


Fig. 4. The peak position change of UV-Vis. absorption spectra of Au nanoparticles in the ethanol/H₂O=8/2 mixed solution according to time passage at various addition amount of MUA.

의 변화를 시간 경과에 따라 명확히 관찰하기 위하여, MUA의 첨가량이 0.05 mM과 1.0 mM인 Au 콜로이드에 대하여, 시간 경과에 따른 두 Au 콜로이드의 peak 위치의 차이 (red-shift 변동 폭)를 Table 2에 나타내었다. Red-shift의 변동 폭을 관찰해 보면 MUA의 첨가량이 가장 많았던 MUA 1.0 mM의 Au 콜로이드는 MUA 0.05 mM를 첨가한 Au 콜로이드와 비교하여 초기에는 약 2.0 nm로 작은 차이를 보였지만, 12시간 경과 후에 peak 위치는 약 29.5 nm 만큼 red-shift 되었다. MUA 1.0 mM 첨가 Au 콜로이드는 24시간 이후에는 더욱 red-shift 되어 그 차이는 Table 2에 나타난 것처럼 61 nm 이상으로 넓어졌다.

Fig. 5는 에탄올/H₂O 혼합비가 7:3인 혼합용액에 Au 나노입자 콜로이드를 현탁하여 MUA의 피복량에 따른 Au 나노입자의 분산 상태를 관찰한 UV-Vis. absorption peak 측정 결과이다. Table 1에는 에탄올/H₂O의 혼합비가 7:3인 혼합용액에 대하여 Au 나노입자의 초기 absorption

Table 2. The difference between peak positions of the UV-Vis. absorption spectrum for Au colloids coated with 0.05 mM MUA and 1.0 mM MUA at EtOH/H₂O=8/2 mixed solution according to passage time.

Passage Time (hr)	0	12	24	36	48
Difference of peak positions(nm)	2.0	29.5	61.7	62.7	67.6

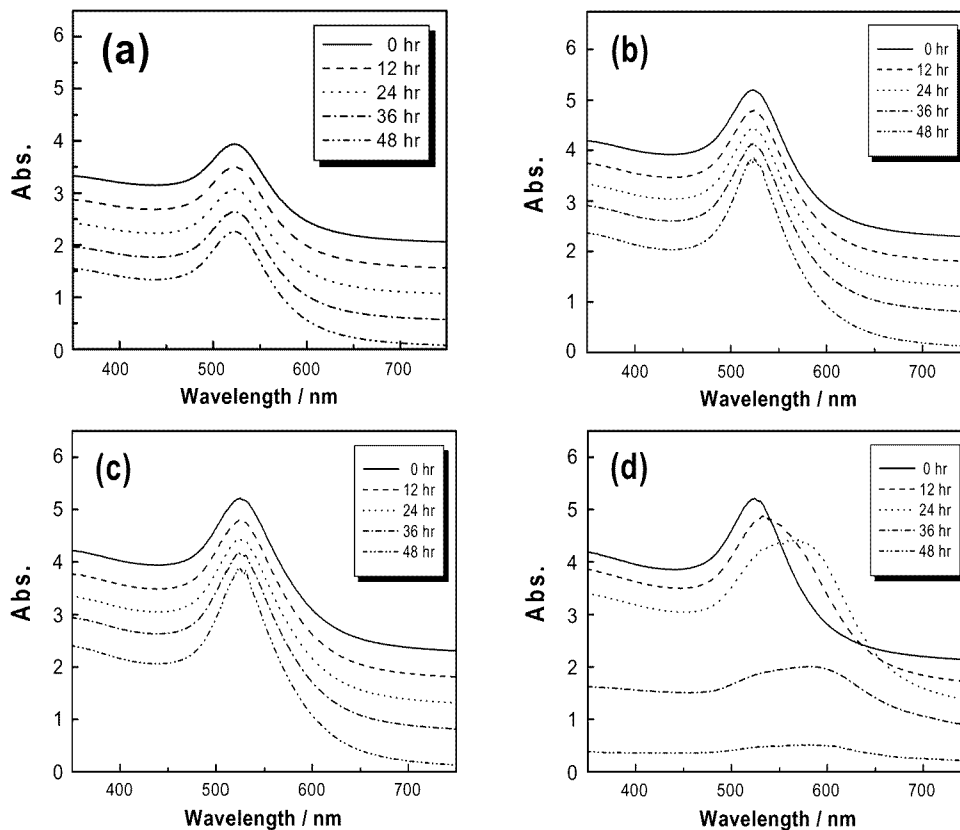


Fig. 5. The change of UV-Vis. absorption spectra of Au nanoparticles in the ethanol/H₂O=7/3 mixed solution according to time passage. (a) 0.02 mM, (b) 0.05 mM, (c) 0.17 mM, (d) 1.0 mM

peak 위치가 나타내져 있다. MUA의 피복량이 0.02 mM와 0.05 mM이 피복된 Au 나노입자 콜로이드를 혼합하여 측정된 초기 absorption peak는 522.0 nm로 순수한 H₂O에 현탁된 Au 나노입자와 동일한 absorption peak와 동일한 값을 보이고 있어 매우 Au 콜로이드가 안정한 상태를 확인할 수 있다. MUA의 첨가량이 0.17 mM 이상으로 증가하면 역시 red-shift 현상을 나타내었으나, 에탄올/H₂O의 혼합비가 8:2인 혼합용액과 비교하여 peak는 약 1 nm 적게 red-shift 되었다. 이 결과로부터 혼합용액 중 H₂O의 혼합비가 높을수록 Au 콜로이드가 더욱 안정화되고, 에탄올/H₂O 혼합비가 7:3에서는 순수한 H₂O 중에 현탁된 Au 나노입자와 거의 동일한 분산 상태를 알 수 있었다. MUA 피복량이 0.17 mM 이상 피복된 Au 콜로이드의 경우에는 혼합 초기의 peak가 524~525 nm를 나타내고 있어 MUA 첨가 초기부터 어느 정도 Au 나노입자가 응집이 시작되었지만, 8:2 혼합용액과 비교해 보면 덜 응집되어 있음을 알 수 있다. 시간 경과에 따른 Au 콜로이드의 안정성을 확인한 결과인 Fig. 5에서, MUA의 피복량이 0.02, 0.05, 0.17 mM인 Au 콜로이드 혼합용액은 모두 48시간까지 초기 absorption peak 값을 거의 변화 없이 유지하고 있으며, MUA의 첨가량이 1.0 mM인 Au 콜로이드 혼합용액에서는 Au 나노입자의 응집이 초기부터 바로 진행하기 시작하여 36시간 이후에는 Au 나노입자가 심하게 응집되는 현상을 나타내었다.

Fig. 6은 시간경과에 따른 MUA 피복 Au 콜로이드의 UV-Vis. absorption spectrum의 peak position만을 도시한 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이, MUA의 첨가량이 0.02 mM와 0.05 mM인 Au 콜로이드는 시간에 따른 peak

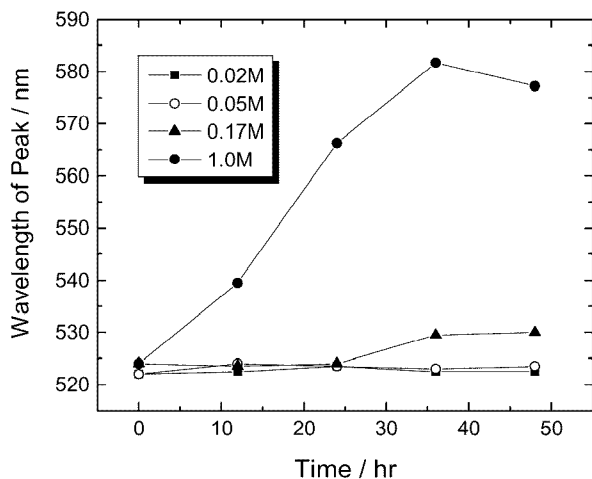


Fig. 6. The peak position change of UV-Vis. absorption spectra of Au nanoparticles in the ethanol/H₂O=7/3 mixed solution according to time passage at various addition amount of MUA.

Table 3. The difference between peak positions of the UV-Vis. absorption spectrum for Au colloids coated with 0.05 mM MUA and 1.0 mM MUA at EtOH/H₂O=7/3 mixed solution according to passage time.

Passage Time (hr)	0	12	24	36	48
Difference of peak positions (nm)	2.0	15.5	42.8	58.7	53.7

의 위치 변화가 없이 매우 안정적임을 보이고 있다. MUA의 첨가량이 0.17 mM인 Au 콜로이드에서도 24시간까지는 비교적 안정한 상태를 보이고 있으나 36시간 이후에는 absorption peak가 7 nm red-shift 되어 혼합용액 중 현탁된 Au 나노입자는 약간 불안정한 상태로 변화하였다. MUA의 첨가량이 1.0 mM인 Au 콜로이드의 경우에는 시간 경과에 따라 크게 red-shift 현상을 보이지만, Table 3에 나타낸 것처럼 에탄올/H₂O의 혼합비가 8:2인 혼합용액과 비교해서는 red-shift 폭이 더 작음 알 수 있다.

이들 결과로부터 비극성 용매인 에탄올 중에 극성 용매인 H₂O의 혼합량이 많을수록 Au 콜로이드는 더욱 안정하였으며, MUA의 피복량도 넓은 범위에서 적용이 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

MUA가 피복된 Au 나노입자의 분산 특성이 순수한 H₂O와 에탄올/H₂O 혼합용액에 대하여 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

MUA 피복 Au 나노입자는 순수한 H₂O 중에서는 MUA의 피복량이 0.02~1.0 mM인 범위 내에서 MUA의 피복량에 거의 관계없이 매우 안정한 상태를 나타내었다.

에탄올/H₂O 혼합용액에서는, H₂O의 혼합량이 적을수록 Au 나노입자의 안정성을 저하시키는 경향을 보였고, MUA의 피복량에 따라 Au 나노입자의 분산 특성은 민감하게 반응하였다. 에탄올/H₂O의 혼합비가 7:3인 혼합용액에서 초기 absorption peak는 순수한 H₂O 중에 현탁된 Au 나노입자에 가까운 peak position을 나타내었고, MUA의 피복량이 0.02~0.17 mM 범위에서 시간 경과에 따른 안정성을 나타내어 현탁된 Au 나노입자가 매우 안정되어 있음을 확인할 수 있었다.

따라서 Au 나노입자 위에 TiO₂의 피복을 위해서는 Au 나노입자 위에 0.02~0.17 mM 범위에서 피복하고 에탄올/H₂O의 7:3 혼합액을 이용하는 것이 유리할 것으로 판단되며, 8:2 혼합용액을 사용하고자 할 경우에는 0.05 mM의 MUA를 피복하거나 Au 나노입자가 응집을 일으키기 전에 신속히 TiO₂ 피복을 실시하는 것이 바람직하다는 사실을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다. (KRF-2004-003-D00138)

참고 문헌

1. K. P. Velikov and A. Blaaderen, *Langmuir*, **17**(16), 4779 (2001).
2. P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, M. Giersig and T. Ung, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1259 (2000).
3. T. Ung, L. M. Liz-Marzan and P. Mulvaney, *Langmuir*, **14**(14), 3740 (1998).
4. S. Chang, L. Liu and S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6739 (1994).
5. J. Wagner, T. Autenrieth and R. Hempelmann, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **252**, 4 (2002).
6. F. G. Aliev, M. A. Correa-Duarte, A. Mamedov, J. W. Ostrander, M. Giersig, L. M. Liz-Marzan and N. A. Kotov, *Advanced materials*, **11**(12), 1006 (1999).
7. P. Mulvaney, *Langmuir*, **12**, 788 (1996).
8. M. Jakob and H. Levanon, *Nano lett.*, **3**(3), 353 (2003).
9. J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz and S. Schultz, *J. Chem. Phys.*, **116**(15), 6755 (2002).
10. I. P. Santos, D. S. Koltysb, A. A. Mamedov, M. Giersig, N. A. Kotov and L. M. Liz-Marzan, *Langmuir*, **16**(6), 2731 (2000).
11. R. T. Tom, A. S. Nair, N. Singh, M. Aslam, C. L. Nagendra, R. Philip, K. Vijayamohan and T. Pradeep, *Langmuir*, **19**(8), 3439 (2003).
12. J. Du, J. Zhang, Z. Liu, B. Han, T. Jiang and Y. Huang, *Langmuir*, **22**(3), 1307 (2006).
13. L. Zhang, D. Xia and Q. Shen, *Journal of Nanoparticle Research*, **8**, 23 (2006).
14. K. S. Mayya, D. I. Gittins and F. Caruso, *Chem. Mater.*, **13**(11), 3833 (2001).
15. H. Sakai, T. Kanda, H. Shibata, T. Okubo and M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(15), 4945 (2006).
16. Y. T. Yu and P. Mulvaney, *Mater. Trans., JIM*, **45**(3), 964 (2004).
17. H. W. Kwon, Y. M. Lim and Y. T. Yu, *Korea. J. Mater. Res.*, **16**(8), 524 (2006).
18. J. Turkevich and J. Hillier, *Anal. Chem.*, **21**, 475 (1949).