

표면조절 고분자를 이용한 금 나노입자 플랫폼의 제조기술

Synthetic Technology of Gold Nanoparticle Platforms Using
pSurface Regulating Polymers

송현준 | Hyunjoon Song

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology
Center for Nanomaterials and Chemical Reactions, Institute for Basic Science (IBS)
291, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
E-mail: hsong@kaist.ac.kr

1. 서론

2000년대 이후 나노 합성기술의 급격한 발달에 따라 금속, 반도체, 실리카, 탄소 등 다양한 소재들의 나노구조 제어 및 이에 따른 특성 변화 연구가 활발히 진행되어 왔다. 금속 소재의 경우 나노 수준의 크기 조절과 표면적의 증대에 따라 벌크 상태와는 다른 물리화학적 특성을 보여준다. 특히 귀금속 나노입자는 표면플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 현상으로 가시광선 영역에서 강한 산란을 일으키며, 라만 및 형광 신호가 크게 증강되어 이에 따른 다양한 광학적 특성의 응용을 연구해 왔다.¹ 아울러 전통적인 촉매 연구에 있어서 기존에 기대하지 못한 새로운 반응 특성이 나타나거나, 지금까지의 촉매 특성을 뛰어넘는 반응성을 보이는 연구 결과들이 발표되고 있다.²

1857년 Faraday가 전기화학적 방법으로 금 콜로이드를 만든 이후 다양한 방법으로 금속 나노입자를 제조하는 방법이 개발되었다.³ 이 중 Brust-Schiffrin 방법으로 알려진 유기티올(thiol)을 계면활성제로 이용한 방법은 균일하고 안정한 수 나노미터 크기의 금속 나노입자를 제조할 수 있다는 장점으로 합성 방법의 기준이 되었다.⁴ 이후 citrate나 CTAB(cetyltrimethyl ammonium bromide)와 같은 단분자를 계면활성제로 이용한 합성 방법이 개발되어 널리 이용되고 있다.^{5,6} 금속 나노입자의 균일한 형상조절은 1996년 El-Sayed 연구팀이 백금 염 수용액을 수소 기체로 환원시키는 연구에서부터 시작되었는데, 반응시 계면활성제로 쓰인 sodium polyacrylate의 농도 비율을 바꾸어줌으로써 10 나노미터 크기의 백금 정육면체와 정사면체를 얻을 수 있었다.⁷ 뒤이어 Xia 연구팀이 은을 대상으로 폴리올 합성법(polyol synthesis)을 적용하여 정육면체, 정십면체, 정십이면체, 삼각판, 나노선 등 다양한 크기와 형상의 은 나노구조체를 합성하고 각각의 특성을 이용할 수 있게 되었다.⁸

폴리올 합성법은 에틸렌글리콜과 같은 알코올 용매 하에서 고분자인 PVP(poly(vinyl pyrrolidone))을 계면활성제로 이용, 높은 온도에서 금속 염을 환원시켜 제조하는 방법으로 주로 마이크로 크기의 금속 나노입자를 제조하는 방법으로 쓰여졌다.⁹ 이 때 금속이온과 고분자의 농도 비율 및 첨가 속도를 최적화하여 결정씨앗의 형성과 성장 속도를 정밀하게 조절하여 주면 수십 ~ 수백 나노미터 크기의 다양한 형상을 지닌 나노구조체를

Author



송현준

1994 KAIST 화학과 (학사)
1996 KAIST 화학과 (석사)
2000 KAIST 화학과 (박사)
2002-2004 KAIST, UC Berkeley (Post-Doc.)
2005-2008 KAIST 화학과 조교수
2008-현재 KAIST 화학과 부교수

제조할 수 있다. PVP는 콜로이드 입자의 표면을 안정화시켜 뭉치지 않게 해주는 계면활성제의 역할을 해 줄 뿐 아니라, 금속의 특정 표면에 선택적으로 결합함으로써 성장을 방해하여 모양 형성을 유도하는 역할을 하기 때문에 '표면조절 고분자(surface regulating polymer)'로 불린다.¹⁰ PVP 말단은 히드록시 작용기를 지니고 있으므로 환원 반응 속도에 영향을 미치기도 한다.¹¹

이렇게 고분자를 금속 나노입자의 크기 및 형상 조절을 위한 표면조절 물질로 사용하면, 표면에 형성되는 다중 결합에 따른 높은 안정성을 나타낼 수 있으며 금속 표면에 다양한 작용기를 도입할 수 있다. 또한 궁극적으로는 고분자-금속 혼성 나노구조체의 손쉬운 합성 및 향상된 특성을 기대할 수 있다. 그러나, 현재까지 금속 나노입자를 제조하는데 적용되고 있는 표면조절 고분자는 PVP를 제외하고는 매우 드물었다.¹²

본 특집에서는 금속 나노입자 중 생체 응용을 위한 플랫폼으로 가장 많이 이용되는 금 나노입자를 대상으로 표면조절 고분자를 이용한 다양한 크기 및 형상 조절, 작용기의 도입과 센서로서의 응용성을 포함한 최근 연구결과들을 소개하고 앞으로의 발전 방향을 모색해 보고자 한다.

2. 본론

2.1 PVP의 표면 결합 특성

PVP는 범용 고분자 중의 하나로 각 단량체는 카르보닐기와 삼차 아민기가 이웃한 '삼차 아미드' 작용기를 가지고 있다. X-선 광전자 및 적외선 분광법을 이용하면 합성된 금 나노입자의 표면에 카르보닐기의 산소 원자가 전자를 강하게 공여하는 것을 알 수 있다(그림 1). 한편, 아민기의 질소 원자도 금 표면과 약한 상호작용을 하며, 이 두 작용기가 모두 금 나노입자의 형상 조절에 중요한 역할을 하고 있는 것으로 생각된다.¹³

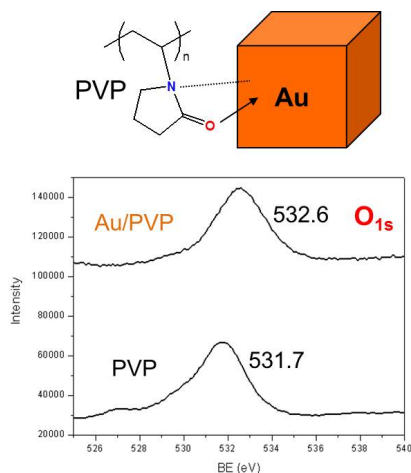


그림 1. 금 나노입자표면에 결합한 PVP의 구조 및 X-선 광전자 스펙트럼.

삼차 아미드 작용기의 중요성은 유사한 다른 고분자를 이용한 합성을 통해서도 이해할 수 있다. 카르보닐기만 지니고 있는 PAA(poly(acrylic acid))의 경우 같은 폴리를 합성 조건에서 300 nm 크기 이상의 무정형 나노입자를 형성하며, 일차 및 이차 아민기만을 가지고 있는 PEI(poly(ethyleneimine))의 경우 표면을 충분히 안정화시키지 못하여 침전 형태로 가라앉게 된다.

이와 같이 고분자에 포함되어 있는 작용기가 매우 중요하기는 하지만, 단량체인 ethyl pyrrolidone은 결합제기가 강하지 못하여 안정한 콜로이드를 형성하지 못한다. 반면에 분자량이 10만 이상의 PVP는 점성이 매우 강하여 금 염과 충분한 상호작용을 하지 못한다. 1만에서 10만 gmol^{-1} 정도의 분자량을 지닌 PVP 만이 모서리가 잘 발달된 입방체들을 형성할 수 있는데, 이는 삼차 아미드 작용기가 일정 수 이상 모였을 때 금 표면을 충분히 안정화시킬 수 있으며, 금 입자가 성장할 수 있는 최적의 조건을 제공함을 알 수 있다.

2.2 PVP를 이용한 금 나노입자의 형상 조절

Xia 연구팀은 폴리를 합성법을 이용, PVP 존재 하에 결정 씨앗 형성 및 반응 속도 조절을 통하여 다양한 형상의 은 나노입자가 형성될 수 있음을 보고하였다.⁸ PVP가 은의 {100} 결정면에 선택적으로 결합하여 성장속도를 늦추고 상대적으로 {111} 결정면의 성장속도를 증가시켜 은 정육면체를 만드는 데 성공하였으며, 씨앗 단계에서 다중 결합을 지닌 정십면체 입자를 성장시켜 은 나노선을 제조하였다.^{14,15} 금 나노입자의 경우 반응 온도가 높고 입자 형성 조건이 달라 PVP의 농도가 높을 경우 정십면체 입자가, 농도가 낮을 때 정이십면체와 삼각판 모양의 나노구조체를 얻을 수 있었다.¹⁶ 대신에 약간의 은 염을 반응 혼합물에 첨가시켜주면 환원된 은 원자가 {100} 표면에 선택적으로 결합하는 저준위 증착(underpotential deposition)으로 결정면에 따라 반응속도를 제어하여 정육면체, 정팔면체, 나노막대 및 나노선 등의 다양한 형상을 유

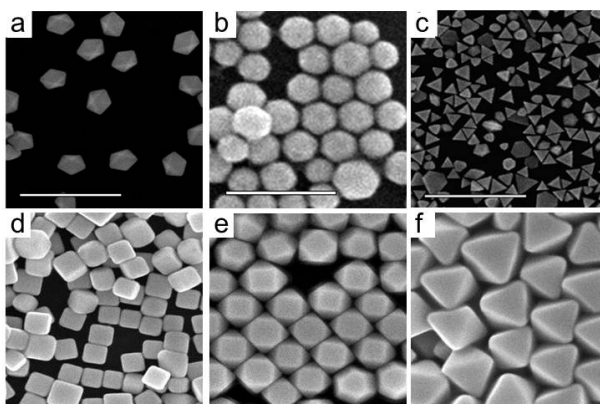


그림 2. 폴리를 합성법을 이용한 다양한 형상의 금 나노입자 제조.

도할 수 있었다(그림 2).^{17,18} 이외에 팔라듐, 백금 등의 금속에도 PVP 존재 하에 폴리올 합성법을 적용하여 다양한 구조체를 제조할 수 있었으며,^{19,20} 금속 입방체를 씨앗으로 이중 금속을 성장시킴으로써 대칭성의 코어-껍질 나노입자, 이중접합 나노막대 혹은 비대칭성 나노선 등의 금속-금속 혼성구조를 얻을 수 있었다.²¹⁻²³

2.3 PVP의 유사 구조체를 통한 확장

이와 같이 PVP를 이용한 폴리올 합성법은 다양한 귀금속 나노입자의 크기 및 형상 조절에 성공적으로 적용되어 왔다. 그러나, 표면이 매우 안정하여 단분자 계면활성제의 경우와 같이 다른 작용기를 지닌 분자들과 쉽게 치환이 되지 않았으며 아직까지 금 나노입자의 형상 조절 메커니즘이 명확히 밝혀지지 않았다. 따라서 폴리올 합성 조건에서 형상 조절에 중요한 역할을 하는 삼차 아미드 작용기를 지닌 고분자들을 선택하여 작용기의 전자 주개 정도와 생성된 금 나노입자 형상의 상관관계를 이해하고자 하였다.

삼차 아미드기를 포함하나 보다 큰 고리 구조를 지닌 PVCL (poly(vinyl caprolactam))과 고리가 없는 아미드를 포함한 PDMAm (poly(*N,N*-dimethyl acrylamide))을 표면조절 고분자로 이용하여 폴리올 합성 조건에서 금 나노입자를 합성하였다.²⁴ PVP와 비슷한 반응 조건에서 금 정팔면체와 금 정육면체 구조가 얻어졌으며, 이 중 금 정육면체를 이용하여 X-선 광전자(O1s 신호) 및 적외선 분광법(ν_{CO})으로 고분자와 금 표면과의 상호작용을 분석하였다. 금 표면과 결합하지 않은 고분자와 비교하였을 때, 합성 후 금 표면에 흡착되어 있는 고분자는 PVCL일 때 분광신호가 가장 큰 값의 변화를 보여주었으며, PDMAm의 경우 PVP와 비교하여 가장 작은 값의 변화를 보여주었다. 생성된 금 정육면체의 모서리 길이는 PVCL의 경우 가장 작고, 이어 PVP와 PDMAm 순으로 입자의 크기가 증가하였다. 이러한 결과는 각 작용기의 염기도와 정확한 상관관계를 보여주었다. 즉, PVCL의 경우 카르보닐

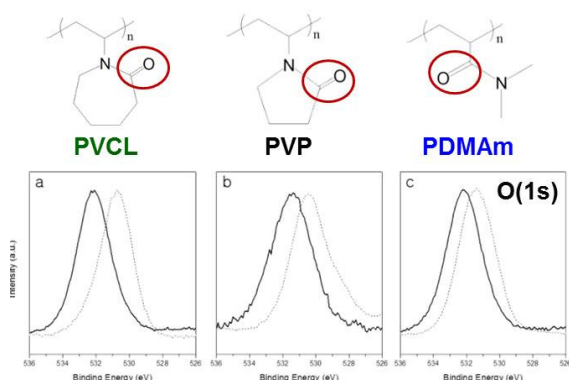


그림 3. PVCL, PVP, PDMAm의 구조 및 각 고분자(점선)와 금 정육면체 표면에 흡착된 고분자(실선)의 X-선 광전자 분광신호(O1s 영역).

기의 염기도가 높아 보다 강하게 금 표면에 전자 밀도를 공여하며, 따라서 성장을 제한하여 생성되는 구조체의 크기를 감소시킨다. PDMAm은 반대로 카르보닐기의 염기도가 낮아 PVP를 사용했을 때보다 큰 구조체를 형성할 수 있었다.²⁵ 따라서 삼차 아미드 작용기의 염기도 조절을 통하여 형상을 변화시키지 않으면서 크기를 정밀하게 조절하였으며, 이에 따른 광학적 특성을 바꾸어 줄 수 있었다.

2.4 공중합체를 이용한 금 나노입자 표면의 작용기 도입

PVP를 치환하지 않고 금 나노입자 표면에 추가 반응에 용이한 작용기를 도입하기 위하여, PVP를 형상조절 고분자 단위로 포함한 공중합체인 PVP-PVAc(poly(vinyl pyrrolidone-ran-vinyl acetate))를 사용하였다. 반응 조건이 강산성이므로, 금 나노입자의 형성 중에 아세테이트 작용기가 가수분해되어 히드록시기로 변환, 합성과 동시에 히드록시 작용기를 표면에 생성시킬 수 있었다(그림 4).²⁶ 공중합체 존재 하에 기존 폴리올 합성 조건을 이용하면 구형 나노입자의 크기 조절이나 소량의 은 염 첨가로 정육면체에서 정팔면체에 이르는 다면체로의 형상 조절이 가능하며, 이에 따라 가시광선 영역의 광학적 특성을 조절하여 줄 수 있었다.

합성된 나노입자는 열중량 분석을 통하여 입자 하나당 약 1%의 고분자를 표면에 흡착하고 있으며, 이를 히드록시기로 환산하면 3만 7천 개의 작용기가 표면에 고정되어 있음을 알 수 있었다. 이 값은 티올 단분자가 표면에 고밀도의 자기조립막을 형성하였을 때의 작용기 수와 유사하였다. 형성된 히드록시기는 추가적인 에스테르화 반응을 통하여 표면 특성을 바꾸어줄 수 있었다. 트리에틸아민 존재 하에 다양한 acyl chloride를 상온에서 직접 반응시키면 에스테르기가 형성되면서 새로운 작용기와 결합하였다(그림 4). 본래 수용액 및 알코올에 분산되었던 나노입자가 acetyl chloride와 lauroyl chloride를 반응시켰을 때는 톨루엔과 같은 비극성 용매에 분산될 수 있었으며, pentadecafluorooctanoyl chloride와

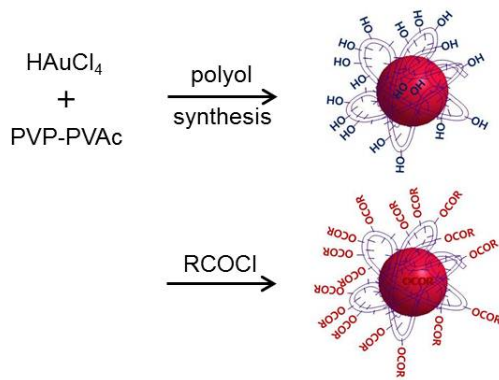


그림 4. PVP-PVAc 공중합체를 이용한 금 나노입자 제조 및 히드록시 작용기 형성과 부가 반응을 통한 표면 기능화.

반응시켰을 때는 플루오르 용매에 잘 분산되었다.

2.5 PDMAEMA 를 이용한 카르복실 작용기의 도입

일반적으로 카르복실산은 DCC(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide) 와 같은 촉매의 도움 하에 쉽게 알코올과 에스테르 결합을 형성하기 때문에 표면에 원하는 특성을 도입하기 위한 작용기로 선호된다. 그러나, 대량의 카르복실산기를 가지고 있는 PAA 는 폴리를 합성 조건에서 균일한 금 나노입자를 형성할 수 없었다. 대신에, 나노입자의 형상 조절이 가능한 PVP 의 삼차 아미드 작용기의 구조에 착안하여, 카르보닐기와 삼차 아민을 모두 포함하는 고분자 구조인 PDMAEMA (poly(dimethylaminoethyl methacrylate))를 표면조절 고분자로 이용하였다. 폴리를 합성 조건을 이용하면 균일한 정팔면체 및 정육면체 금 나노입자가 얻어지며, 적외선 분광법을 이용하여 합성 후 나노입자에 흡착된 고분자에 카르보닐기가 형성되었음을 확인하였다.²⁷ 이는 에스테르 결합으로 연결되었던 삼차 아민 부분이 나노입자의 표면 조절에 영향을 미침과 동시에 반응 용액의 강산성 조건에서 가수분해되어 2-(dimethylamino)ethanol로 떨어져 나갔기 때문이다 (그림 5a).

최종적으로 얻어진 금 나노입자는 카르복실기로 기능화되었으므로 염기 조건에서는 탈수소화되어 표면의 음전하에 의해 입자들이 독립적으로 떨어져 있으나, 산 조건에서는 카르복실산을 형성, 전하를 잃어버려 쉽게 뭉치게 된다. 결과적으로 pH의 변화에 따라 입자의 뭉침 정도가 달라지며, 이에 독특한 표면 플라즈몬 변화 특성을 보인다. 실제로 pH 2 - 7

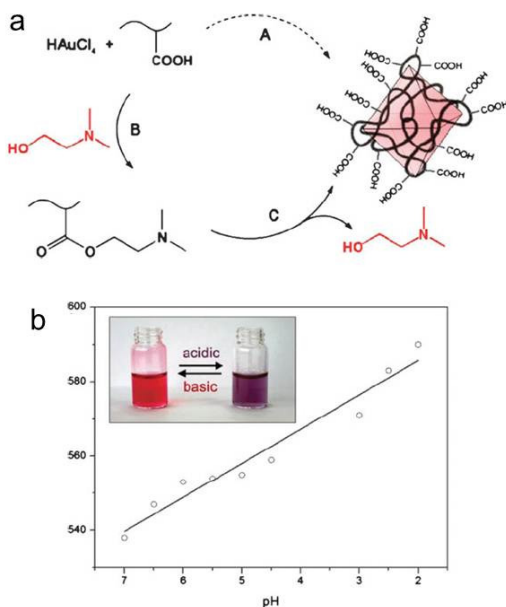


그림 5. (a) PDMAEMA를 이용한 금 정팔면체 및 표면 카르복실기 형성 과정, (b) pH에 따른 금 나노입자의 표면 플라즈몬 흡광 신호 변화.

의 범위에서 가시광선 영역의 흡광 신호의 위치가 pH 에 따라 선형적인 변화를 보였다(그림 5b). 본 연구결과로 고분자를 매개로 한 금 나노입자의 표면 기능화를 통하여 색 변화를 이용한 pH 센서로의 응용 가능성을 보여줄 수 있었다.

2.6 고분자를 연결체로 이용한 금 나노입자 플랫폼 제작 및 단백질 검출

금 나노입자는 매우 안정하고 독성이 없으며 유기 티올을 이용한 다양한 표면 작용기의 도입이 가능하여 나노바이오 연구를 위한 대표적인 플랫폼으로 자리매김하였다.²⁸ 그러나, 말단에 티올을 가진 리간드를 흡착한 금 나노입자는 생체 조건 하에서 다른 생체분자 내의 황 결합과 쉽게 치환될 수 있어서 입자의 안정성이 떨어지는 경우가 많았다. 이를 방지하기 위하여 고분자 연결체를 표면 고정 물질로 이용하면 수많은 표면 흡착 작용기들의 존재로 매우 안정한 나노입자를 형성할 수 있을 것으로 예상되었다.

나노입자의 생체 응용을 위해서는 생체물질의 비선택적인 표면 흡착을 막아주어야 하는데, 현재까지 PEG(poly(ethylene glycol))가 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 따라서 대부분의 나노바이오 연구에서는 금 나노입자에 단분자 티올을 매개로 PEG와 원하는 작용기가 함께 고정되어 있는 플랫폼을 이용하여 왔다.²⁹ 이에 반하여, 금 나노입자의 폴리를 합성 조건에서 반응 용매로 PEG를, 표면조절 고분자로 PDMAEMA를 이용하면, PDMAEMA가 가수분해되면서 용매인 PEG와 에스테르 결합을 형성하여 고분자를 매개로 PEG가 표면에 고정되어 있는 금 나노입자를 제조할 수 있었다(그림 6).³⁰ 합성된 나노입자는 매우 균일한 크기를 지니며, 극한 조건에서도 입자의 안정성이 매우 뛰어났다. 예를 들어 중성 완충용액에 환원제인 dithiothreitol과 금속염이 높은 농도로 용해되어 있는 조건에서 티올 단분자가 고정된 금 나노입자는 한

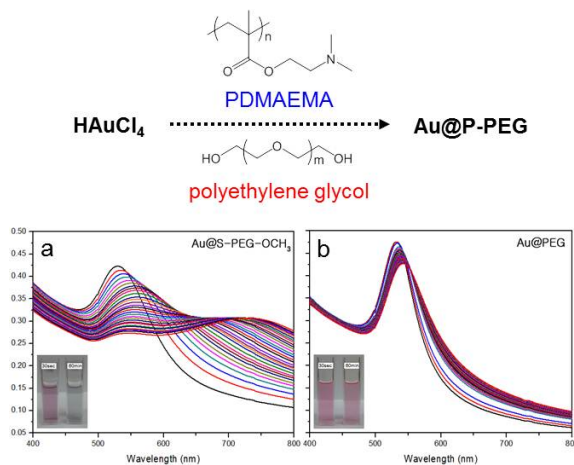


그림 6. PEG 작용기가 결합된 금 나노입자의 합성법 및 극한 조건에서의 안정성 : (a) 단분자 티올 및 (b) 고분자를 매개로 PEG가 도입된 금 나노입자의 시간에 따른 표면 플라즈몬 흡광 특성의 변화.

시간 내에 쉽게 뭉쳤으나 고분자를 매개로 한 금 나노입자는 여전히 안정한 특성을 보였다(그림 6a, b).

원하는 목표 물질에 금 나노입자를 선택적으로 결합시키기 위하여 카르복실산 작용기를 추가로 표면에 고정시키고자 하였으며, 이를 위하여 폴리올 반응 조건에서 용매로 PEG와 EG(ethylene glycol)을 혼합하여 사용하였다. 반응 후 얻어진 금 나노입자를 염기로 처리하여 주면 EG는 쉽게 가수분해되는데 비해 PEG는 분해 속도가 느려 표면이 PEG와 카르복실산 작용기로 고정된 금 나노입자 플랫폼을 제조할 수 있었다.

제조된 금 나노입자 플랫폼의 단백질과의 선택적 결합을 통한 분리 및 검출 응용성을 살펴보기 위하여, 전하를 띠지 않는 단백질인 BSA(bovine serum albumin)와 양전하를 띠는 단백질인 ChT(chymotrypsin)를 대상으로 흡착 특성을 표면 플라즈몬 분광과 전기영동을 통하여 조사하였다. PEG가 고정되지 않은 금 나노입자의 경우 두 단백질 모두 비선택적인 표면 흡착을 보였으며, PEG 작용기만이 존재하는 금 나노입자의 경우 표면 흡착이 일어나지 않았다. 반면에 PEG와 카르복실산 작용기가 함께 고정된 나노입자의 경우 약한 염기 조건에서 음전하를 띠기 때문에 BSA는 흡착되지 않는 반면에 ChT만 선택적으로 흡착되었다(그림 7). 따라서 전기적 인력으로 선택적인 단백질의 검출이 가능하였으며, 카르복실산 작용기를 매개로 특정 목표에 결합하는 탐침을 연결하면 화학 및 생체 검출에 적합한 플랫폼이 완성될 것으로 기대된다.

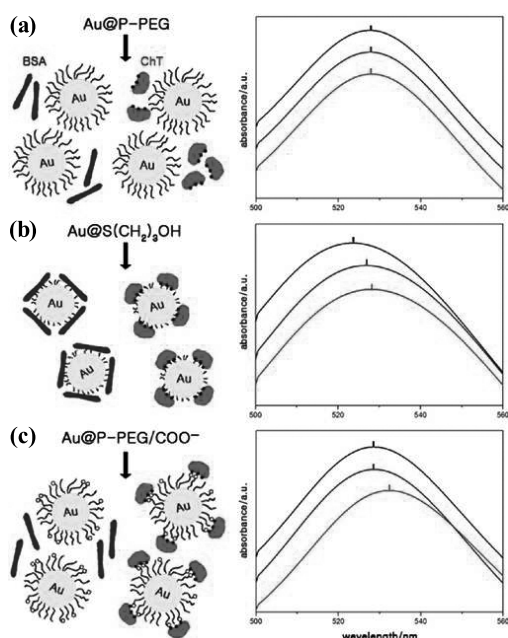


그림 7. 선택적 흡착 도식 및 완충용액에 (위) 단백질을 넣지 않았을 때, (중간) BSA 및 (아래) ChT를 첨가하였을 때의 표면 플라즈몬 흡광 신호의 변화. (a) PEG, (b) 단분자 티올, (c) PEG 및 카르복실산 작용기가 표면에 고정된 금 나노입자 플랫폼을 이용함.

2.7 생체고분자를 이용한 금 나노입자의 형상 조절

폴리올 합성 방법에서 PVP의 삼차 아미드 작용기가 금 나노입자의 형상 및 표면구조를 조절하는데 있어 가장 중요한 역할을 수행하는 것을 알 수 있었다. 이를 생체 단백질로 확장시켜 보면, 단백질의 1차 구조는 기본 아미노산 단위가 이차 아미드 결합을 통하여 서로 연결되어 있으며, 다양한 분자량을 가지는 단백질을 선택할 수 있어 PVP와 같은 표면조절 고분자와 유사한 구조를 가지고 있다. 또한 생체 물질을 합성에 직접 이용하는 면에서 새로운 금속-생체 물질 혼성 특성을 기대할 수 있으며, 환경적인 측면에서도 장점을 가지고 있다.

표면조절 생체고분자의 대표적인 예로 BSA를 선택하였다. BSA는 66.4 KDa의 분자량을 가지고 있으며 하나의 시스테인과 여덟 개의 황-황 결합을 가지고 있다.³¹ 폴리올 합성 조건에서 BSA 존재 하에 금 염을 환원시키면, 약간의 은 염 첨가로 금 정팔면체에서 정육면체에 이르는 다양한 입방체를 제조할 수 있었다.³² 특히, BSA의 농도가 높은 경우 THH(tetrahexahedron) 구조가 얻어졌는데, 이 때 표면이 높은 에너지를 가지는 {740} 및 {210} 결정면으로 구성되어 있음을 알 수 있었다(그림 8). X-선 광전자 분광 분석을 통하여 BSA의 아미드 결합 중 카르보닐 작용기가 효과적으로 전자를 금 표면에 공여함을 알 수 있었다.

금 나노입자가 생성된 후에는 입자들이 뭉쳐 반응용액에

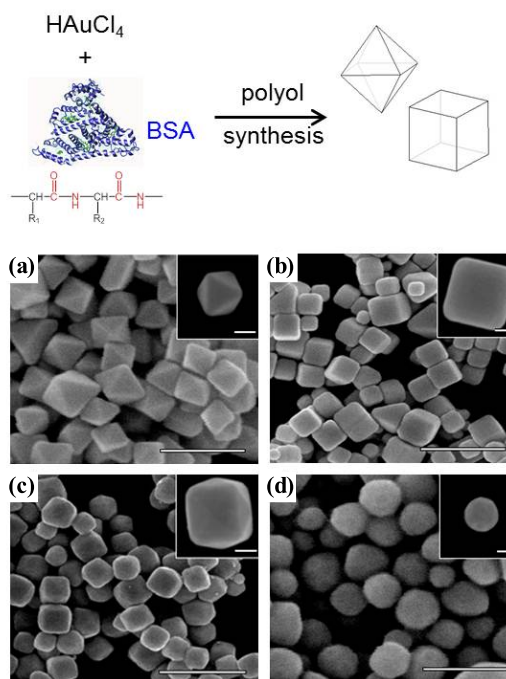


그림 8. BSA를 표면조절 고분자로 이용한 금 나노입자의 합성. (a) 금 정팔면체, (b) 금 정육면체, (c) 금 THH, (d) 금 다면체.

서 쉽게 침전되어 분리되었는데, 이는 반응 온도가 높아 반응 중 BSA가 일부 가수분해되기 때문이다. 약간의 MUA (mercaptoundecanoic acid)를 가하여 초음파 처리를 하면 표면이 쉽게 치환되어 안정한 콜로이드 용액을 얻을 수 있었다. 이러한 표면 치환 방법을 이용하여 다양한 작용기를 표면에 도입할 수 있을 것으로 예상된다.

3. 결론

PVP를 기반으로 하는 표면조절 고분자는 폴리를 합성 조건과 맞물려 다양한 금속 나노입자의 합성 및 형상조절에 핵심적인 역할을 해왔다. PVP와 유사한 삼차 아미드 작용기를 지닌 PVCL, PDMAM, PDMAEMA 등의 고분자를 이용하여 형상 조절 메커니즘을 이해하고 응용 가능한 작용기를 금 나노입자 표면에 도입할 수 있었다. 또한 이를 확장하여 생체 고분자인 단백질질을 이용하여 다양한 금 나노입자의 형상을 제조하였다. 도입된 작용기는 pH 센서나 전기적 인력을 이용한 선택적인 흡착에 적용되었으며, 탐침의 도입으로 원하는 화학 및 생체 종의 고감도 검출에 이용될 수 있는 가능성을 보여주었다.

이와 같이 고분자를 이용한 금속 나노입자의 합성 및 조절은 고분자-금속 혼성 나노구조체 제조에 있어 매우 효과적일 것으로 예상되며, 추후 연구를 통하여 고분자의 뛰어난 유연성과 가공성이 금속의 전기적, 촉매적 특성과 융합하여 우월한 특성을 지닌 혼성 나노소재를 제조하는 데 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Y. Xia and N. J. Halas, *MRS Bull.*, **30**, 338 (2005).
2. A. T. Bell, *Science*, **299**, 1688 (2003).
3. J. T. G. Overbeek, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **15**, 251 (1982).
4. M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1655 (1995).
5. J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, 55 (1951).
6. N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, *Langmuir*, **17**, 6782 (2001).
7. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, *Science*, **272**, 1924 (1996).
8. B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, *Acc. Chem. Soc.*, **40**, 1067 (2007).
9. F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **32/33**, 198 (1989).
10. X. Xia, J. Zeng, L. K. Otejen, Q. Li, and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1793 (2012).
11. I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **18**, 1745 (2006).
12. H. Jans, K. Jans, L. Lagae, G. Borghs, G. Maes, and Q. Huo, *Nanotechnology*, **21**, 455702 (2010).
13. H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, and G. Q. Xu, *Langmuir*, **12**, 909 (1996).
14. Y. Sun and Y. Xia, *Science*, **298**, 2176 (2002).
15. Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **3**, 955 (2003).
16. D. Seo, C. I. Yoo, I. S. Chung, S. M. Park, S. Ryu, and H. Song, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2469 (2008).
17. D. Seo, J. C. Park, and H. Song, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14863 (2006).
18. D. Seo, J. H. Park, J. Jung, S. M. Park, S. Ryu, J. Kwak, and H. Song, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3449 (2009).
19. H. Zhang, M. Jin, Y. Xiong, B. Lim, and Y. Xia, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1783 (2013).
20. J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, and Y. Xia, *Nano Today*, **4**, 81 (2009).
21. G. Park, D. Seo, J. Jung, S. Ryu, and H. Song, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 9417 (2011).
22. D. Seo, C. I. Yoo, J. Jung, and H. Song, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2940 (2008).
23. J. Jung, D. Seo, G. Park, S. Ryu, and H. Song, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12529 (2010).
24. S. J. Lee, G. Park, D. Seo, D. Ka, S. Y. Kim, I. S. Chung, and H. Song, *Chem. Eur. J.*, **17**, 8466 (2011).
25. P. Wan, T. A. Modro, and K. Yates, *Can. J. Chem.*, **58**, 2423 (1980).
26. C. I. Yoo, D. Seo, B. H. Chung, I. S. Chung, and H. Song, *Chem. Mater.*, **21**, 939 (2009).
27. D. Seo, C. I. Yoo, B. H. Chung, I. S. Chung, and H. Song, *Chem. Commun.*, 1276 (2009).
28. K. E. Sapsford, W. R. Algar, L. Berti, K. B. Gemmill, B. J. Casey, E. Oh, M. H. Stewart, and I. L. Medintz, *Chem. Rev.*, **113**, 1904 (2013).
29. M. Zheng and X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12047 (2004).
30. G. Park, D. Seo, I. S. Chung, and H. Song, *Langmuir*, **29**, 13518 (2013).
31. K. Hirayama, S. Akashi, M. Furuya, and K. Fukuhara, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **173**, 639 (1990).
32. S. J. Lee, N. Scotti, N. Ravasio, I. S. Chung, and H. Song, *Cryst. Growth Des.*, **13**, 4131 (2013).