

고분자를 이용한 은 나노구조체의 합성 제어

Synthetic Control of Silver Nanostructures Using Polymeric Materials

김윤혁 · 이재승 | Yoon Hyuck Kim · Jae-Seung Lee

Department of Materials Science and Engineering, Korea University,
145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02841, Korea
E-mail: JSLEE79@korea.ac.kr

1. 서론

최근 십수 년간 은 나노구조체(silver nanostructure)의 크기와 모양을 제어할 수 있는 다양한 용액상(solution-phase) 화학 합성 방법이 활발하게 연구되어 왔다. 은 나노구조체의 크기와 모양은 나노구조체의 화학적, 물리적 성질을 1차적으로 결정하는 가장 중요한 요소이며, 이러한 독특한 성질은 같은 은으로 구성되었더라도 크기가 큰 일반적인 벌크물질에서는 관찰되지 않기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 예를 들면, 은 나노구조체의 크기와 모양을 다양하게 변화시킴에 따라 그 국지적 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR) 성질 및 표면 증강 라만 산란(surface enhanced Raman scattering, SERS) 성질에 크게 영향을 준다는 사실이 이론적으로 예측되었고,¹ 실제로 실험적으로 증명되기도 하였다(표 1).^{2,3} 또한 이러한 은 나노구조체들의 촉매 성질 또한 그 구조에 의하여 크게 좌우된다는 것이 밝혀졌으며, 궁극적으로 나노구조체의 노출된 표면의 면적에 의하여 촉매 반응의 종류나 반응 효율이 영향을 받는다는 것 역시 보고되었다. 광학적인 성질 이외에도 전기화학적 특성, 바이오 물질과의 상호 작용 역시 은 나노구조체들의 크기와 모양에 따라 조절되는 것으로 알려져서 그 응용성에 대해서 깊은 연구가 이루어지고 있다.⁴⁻⁶

은 나노구조체의 성질을 조절하고 개선하기 위하여 그 구조를 제어할 수 있도록 고도로 발달한 화학 합성법이 많이 보고되어 왔으며, 그 결과 오늘날 매우 정교하고 다양한 형태를 가진 여러 종류의 은 나노구조체가 합성되었다(그림 1).^{3,7} 은 나노구조체의 합성을 제어하기 위해 전통적으로 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)⁸ 혹은 citrate 이온⁹ 등의 계면활성제, 또는 작은 유기 분자가 이용되어왔으나, 최근에는 고분자를 이용한 합성법이 크게 각광을 받고 있다. 일반적으로 고분자는 은 전구체(주로 Ag^+) 및 환원제와 함께 혼합되어 합성 반응물 중 하나로서 이용되며, 크게 (1) 생성된 은 나노구조체의 표면을 둘러싸서 안정화하는 역할과 더불어 (2) 은 나노구조체의 합성에 관여하여 그 구조 및 크기를 제어하는 역할을 동시에 하게 된다. 이 때, 고분자를 이루는 단량체의 종류 및 그에 따른 고분자의 전하, 분자량, 용해도, 중합 구조(시슬 혹은 가지 구조) 등이 은 나노구조체의 합성 메커니즘에 영향을 주게 되고 결과적으로 은 나노구조체의 크기와 모양을 제어하는 방향으로

Author



김윤혁
2013-현재 고려대학교 신소재공학부 (학사)



이재승
2004 KAIST 화학과 (학사)
2008 미국 Northwestern University 화학과 (박사)
2008-2009 미국 MIT 화학공학과 (Post-Doc.)
2009-2012 고려대학교 신소재공학부 조교수
2012-현재 고려대학교 신소재공학부 부교수

합성을 진행시킨다. 이러한 은 나노구조체의 합성 제어 뿐만 아니라, 회합 성질을 제어하는 고분자의 기능 역시 매우 중요하게 연구되고 있으며, 고분자 과학과 기술 2014년 6월 호에 실린 한양대 조은철 교수님의 특집 기고에서 이에 대해 집중적으로 논의되었다. 이 일반총설에서는 고분자가 은 나노구조체의 합성을 어떤 식으로 제어하고 어떤 결과를 가져

표 1. 현재 개발된 다양한 은 나노구조체의 모양과 LSPR 흡광 파장 영역 및 광학 성질에 기반한 응용범위

모양	LSPR (nm)	응용범위
Sphere	320-450	SERS, LSPR
Cube	400-480	SERS, LSPR
Tetrahedron	350-450	SERS
Octahedron	400-500	Assembly
Bar	350-900	SERS
Spheroid	350-900	SERS
Right bipyramid	500-700	N/A
Beam	N/A	Electron transport
Decahedron	350-450	N/A
Wire and rod	380-460	Wave guiding, SERS
Polygonal plates	350-1000	SERS, LSPR
Branched structures	400-1100	SERS
Hollow structures	380-800	SERS, LSPR

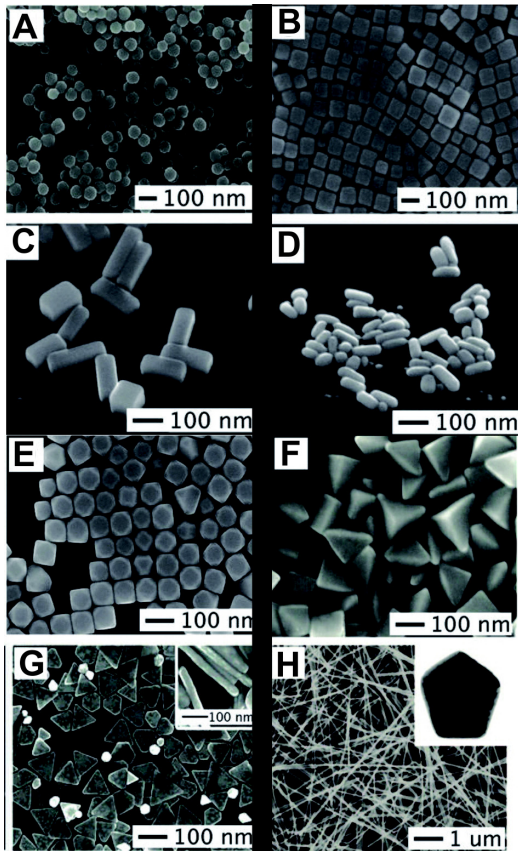


그림 1. 다양한 모양을 가진 은 나노구조체의 전자 현미경 사진.

오는지에 대하여 고분자의 입장에서 살펴보고, 앞으로 은 나노구조체를 합성함에 있어 고분자가 어떤 식으로 기여할 수 있을지 생각해볼 수 있는 기회를 갖고자 한다.

2. 본론

2.1 은 나노구조체의 합성 방법

은 나노구조체의 합성에 있어서 고분자 물질의 역할을 논하기 전에, 은 나노구조체의 합성을 위해서 일반적으로 이용되는 씨앗-매개 성장법 및 폴리올(polyol) 합성법 등 대표적인 두 방법에 대해서 알아볼 필요가 있다(그림 2). 이 방법들은 아래 상세하게 서술되었듯이, 날개의 금속 양이온인 은 전구체가(일반적으로 Ag^+) 어떻게 금속 은으로 환원되고 크기가 증가하여 나노구조체가 되는지 그 반응 경로에 따라 구분된다. 고분자는 각 합성법에서 초기 반응물로서 이용되며, 분자 구조 및 분자량에 따라 은 나노구조체의 크기와 형태를 결정하게 된다. 광반응에 의한 은 나노구조의 합성도 많이 연구되고 있지만, 이 경우는 고분자의 특정 역할보다는 입사광의 파장에 의하여 은 나노구조체의 크기나 모양이 주로 영향을 받기 때문에 본 일반 총설에서는 생략한다.

2.1.1 씨앗-매개 성장법

씨앗-매개 성장법은 은 나노구조체 뿐만 아니라 금속 나노물질을 합성하는데 있어서 보편적으로 사용되는 방법 중 하나이다. 이 방법은 먼저 매우 작은 은 나노입자를 합성하고 이를 '씨앗(seed)'으로 사용하여 궁극적으로 은 나노구조체를 합성하는 방법이다. 씨앗과 금속 이온의 농도 비에 따라 다양한 크기를 가지는 은 나노구조체들을 합성할 수 있다. 씨앗-매개 성장법은 일반적으로 두 단계로 구성되어 있다. 첫 번째 단계에서는 '씨앗' 나노입자를 합성하는데, 이 '씨앗' 나노입자는 크기가 매우 작고(지름 $< \sim 5$ nm) 등방성 모양을 띄고 있으며, 상대적으로 크기 분포가 고른 특성을 가지고 있다. 두 번째 단계에서는 첫 번째 단계에서 합성한 '씨앗' 나노입자를 '성장 용액(growth solution)'에 넣고 최종 목표로 하는 나노구조체가 생성될 때까지 성장시킴으로써 합성을 완료하게 된다. 이 때 성장 용액에는 씨앗 나노입자의 성장을 위하여 은 이온과 그 은 이온을 환원시킬 환원제, 그리고 나

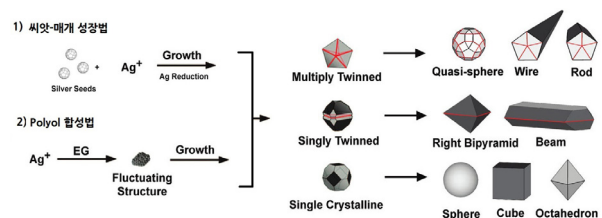


그림 2. 은 나노구조체를 합성하는 대표적인 두 방법의 모식도.

노구조체의 모양을 조절하거나 표면을 보호하기 위한 고분자나 유기물질이 포함되게 된다.

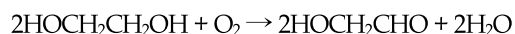
은 이온과 환원제가 성장 용액에 함께 존재할 경우 그 자체적으로 은 이온의 환원에 의해 원하지 않는 은 나노입자가 생성될 수 있으나, 실제로는 성장 용액의 은 이온이 환원제에 의하여 독립적으로 환원되는 반응의 활성화 에너지보다 씨앗 나노입자 표면에서 환원되는 반응의 활성화 에너지가 상대적으로 무척 낮기 때문에, 씨앗 나노입자의 표면에서만 은 이온의 환원 및 나노구조체의 성장이 일어나게 된다.

이와 같은 씨앗-매개 성장법은 현재 은 뿐만이 아니라 다른 금속 나노물질의 합성에도 널리 이용되고 있으며, 특히 합성 조건을 다양하게 변화시킴으로써 최종 생성된 나노구조체의 모양과 크기를 조절하는 데 매우 효과적이다. 동일한 씨앗 나노입자를 가지고도 나노구조체로의 성장 과정에서 환원력이 다른 환원제를 사용하거나, 또는 온도 및 농도를 변화시키거나, 혹은 용매를 바꿈으로써, 합성 조건에 따른 고유의 구조, 크기, 또는 구성 성분을 가진 나노구조체들을 합성할 수 있다. 예를 들면 씨앗-매개 성장법을 이용한 은 나노구조체의 합성 과정에서 초기 씨앗 농도를 조절하면 최종적으로 성장한 나노구조체의 크기를 조절할 수 있다. 씨앗의 농도가 높으면 최종 생성된 나노입자의 크기는 작아지며, 씨앗의 농도가 낮으면 그 반대의 결과가 얻어진다. 이것은 성장 용액의 은 이온의 농도가 일정할 때, 씨앗의 농도가 낮을수록 씨앗 하나당 성장에 쓰이는 은 이온의 개수가 증가하기 때문이라고 이해할 수 있다. 이러한 씨앗-매개 합성법의 합리성과 명료함 때문에 그 합성 메커니즘의 연구 또한 상당히 진척되고 있으며, 은 나노구조체 뿐만이 아니라 필요로 하는 크기와 모양을 가진 금속 나노물질의 일반적인 합성법을 디자인하는 데 있어서 역시 큰 역할을 하고 있다.

2.1.2 폴리올(Polyol) 합성법

폴리올 합성법은 폴리올(polyol), 즉 에틸렌 글리콜이나 프로필렌 글리콜, 혹은 펜타디올과 같은 다가 알코올을 용매이자 환원제로 이용하여 은 나노구조체를 합성하는 방법이다. 여러 가지 다양한 버전의 폴리올 합성법이 있지만, 기본적으로 미리 가열한 폴리올에 고분자와 같은 합성 제어 물질을 은 이온과 함께 넣어 형태와 크기가 조절된 환원 반응이 일어나게 유도하는 것이 일반적이다. 폴리올에 의한 은 이온의 환원은 은 나노구조체 합성 메커니즘의 중요한 부분이며, 예전에는 고온에서 폴리올이 갖는 환원력 때문에 가능하다고 여겼으나, 최근 폴리올이 먼저 공기 중에서 공급된 산소와 반응하여 알데히드가 되고, 이 알데히드가 주된 환원제로서 작용하게 된다는 것이 밝혀졌다. 가령 은 나노구조체의 합성에 가장 널리 쓰이는 폴리올인 에틸렌글리콜을 가열하면 다음과 같은 반응을 통하여 글리코알데히드가 되고, 이 글리코

알데히드가 은 이온을 환원시켜 은 나노구조체를 형성하게 된다.



폴리올이 알데히드가 되는 과정 자체가 고온에서 이루어지고 이 온도가 폴리올이 알데히드로 바뀌는 정도를 결정하기 때문에, 궁극적으로 은 나노구조체의 합성에 있어서 온도의 영향이 매우 중요하다. 실제로 미세한 반응 온도 차이에 의해서 은 나노구조체의 합성이 잘 재현이 안되거나 전혀 다른 구조가 만들어지는 경우가 종종 나타나는데, 이는 이러한 메커니즘에 기인한 것으로 이해할 수 있다.

2.2 Polyvinylpyrrolidone(PVP)

Polyvinylpyrrolidone(PVP)은 그 뛰어난 구조 제어 성능 때문에 은 나노구조체의 합성에 있어서 가장 집중적으로 오랜 기간 동안 단골로 사용되어온 고분자 물질 중 하나이다. 사실 PVP는 은 나노구조체 뿐만이 아니라 금 나노물질의 합성을 제어하는 목적으로도 매우 빈번하게 이용되고 있으며, 고분자 과학과 기술 2014년 2월호에 실린 KAIST 송현준 교수님의 특집 기고에서 이에 대해 집중적으로 논의되었다.

PVP는 그 분자량과 농도에 따라 은 나노구조체의 모양과 크기를 다양하게 만드는 용도로 이용할 수 있다.¹⁰ 은 나노구조체의 합성을 제어하기 위하여 가장 중요한 PVP의 기능은 은 나노구조체의 표면에 붙는 capping agent로서의 작용이다. PVP가 은 표면에 흡착해 막을 형성함으로써 나노구조체의 성장에 영향을 주게 되는데, PVP의 분자량에 따라 그 흡착 정도가 달라지게 된다. 분자 수준의 관점에서 이해하자면, PVP의 흡착은 은 나노구조체 표면의 은 이온(Ag^+)과 PVP의 산소가 서로 당기면서 이루어진다.¹¹ 이 때 표면에 달라붙을 PVP의 분자량이 클수록 길이가 길기 때문에 입체 장애 효과에 의해서 나노구조체 표면에 붙기 어렵게 되지만, 한편 보호 역할을 하는 PVP 막이 두꺼워지므로 은 나노구조체들이 서로 뭉치는 것을 더 효과적으로 막을 수 있다.¹²

Capping agent로서의 PVP는 씨앗입자 형성 단계에 있어 각 결정면의 성장 속도를 조율하는 역할도 한다.¹⁰ PVP와 같은 capping agent가 없을 때는 은 나노구조체의 결정면들이 자유 에너지가 낮은 순서대로 빠르게 성장한다. 이때 결정면들의 자유 에너지 크기는 상대적으로 $\{111\} < \{100\} < \{110\}$ 이다.¹³⁻¹⁵ 하지만 capping agent인 PVP를 첨가하게 되면 PVP는 은 나노구조체의 $\{100\}$ 결정면과 특히 강하게 결합해 자유 에너지를 낮춤으로써 결정면의 성장 속도를 조절하는데, 농도에 따라 그 크기가 달라진다. 즉, 은 나노구조체의 합성에 쓰이는 PVP의 농도에 따라 결정면의 성장 정도와 결정의 크기가 달라진다. PVP의 농도가 짙을 수록 은 나노구조

체의 {100} 결정면에 더 많은 PVP가 흡착 가능하기 때문에 {111} 결정면을 더욱 보기 힘들 뿐더러 결정의 크기는 더욱 커지게 된다. 반대로 농도가 낮아수록 {111} 결정면의 모습이 더 많이 드러나고 결정의 크기는 작아진다. 하지만 농도가 충분히 일정 수준 이하로 낮아지면 오히려 {111} 결정면의 성장이 더 많이 일어나 결정의 크기가 다시 커지게 된다.¹⁶ PVP는 이렇게 은 나노구조체의 특정 결정면의 자유 에너지를 낮추는 동시에 합성 반응 초기의 등방성 씨앗들의 수를 크게 줄이면서 원하는 형태를 가지는 구조체의 수득률을 높이는 역할을 하게 된다.¹²

2.3 음전하를 띤 고분자들

2.3.1. Poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSSS)

Poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSSS)는 기본적으로 polystyrene과 비슷한 구조를 띠고 있으나, 벤젠고리 끝의 sulfonate 그룹($-SO_3^-$) 때문에 강한 음전하를 띠고 있다. 이러한 정전기적인 특성은 양전하를 띠고 있는 은 이온과의 강한 상호작용을 가능하게 해주며, 특히 이와 같은 특성을 바탕으로 씨앗-매개 성장법을 기반으로 판형 은 나노구조체를 합성하는데 우수한 효율을 보여주었다.¹⁷ 특히 기존의 씨앗-매개

성장법에서는 대부분 은 나노구조체의 성장 단계에서 구조를 제어하는 물질이 상당한 농도로 존재하면서 결정면과 상호작용을 할 수 있는 조건이 필수적으로 구비되어야 했는데, PSSS는 씨앗 나노입자 형성 단계에서만 이용되고, 그렇게 형성된 씨앗은 PSSS, 혹은 다른 구조 제어 물질 없이 단지는 이온과 환원제만 존재해도 판형 은 나노구조체로 성장하는 특성을 보였다. 이것은 앞서 기술한 PSSS와 은 이온과의 강한 상호작용 때문에 씨앗 나노입자가 형성되면서 적절한 트윈(twin) 구조가 형성되기 때문인 것으로 이해되고 있으나, 정확한 메커니즘은 아직 연구되고 있는 중이다.

이후 이러한 고분자의 정전기적 성질이 은 나노구조체의 구조 제어에 절대적인 영향을 미친다는 사실을 추가적으로 증명하기 위하여 PSSS를 포함하여 음전하 및 양전하를 띤 고분자들, 그리고 전하를 띠지 않는 여러 종류의 고분자들이 같은 방식의 씨앗-매개 성장법에서 시험되었다. 고분자의 길이, 단량체의 분자구조 등과 큰 상관관계 없이, 공통적으로 음전하를 띤 고분자를 씨앗 나노입자 형성 단계에서 이용했을 때 판형 은 나노 구조체가 주로 합성되었으며, 이로 인해 고분자의 전하가 은 나노구조체 합성에 필수적인 역할을 함을 알 수 있었다(그림 3).¹⁸ 한편, 특별한 구조 제어 물질 없이 만들어진 일반적인 씨앗 나노입자를 PSSS 용액에서 성장시키면 선형 은 나노구조체가 합성되며, 그 농도에 따라서 길이가 조절됨이 보고되기도 하였다(그림 4).¹⁹

PSSS가 은 나노구조체 합성 메커니즘에서 어떻게 기여하는지는 아직 PVP에 비하여 상대적으로 덜 알려진 편이나,

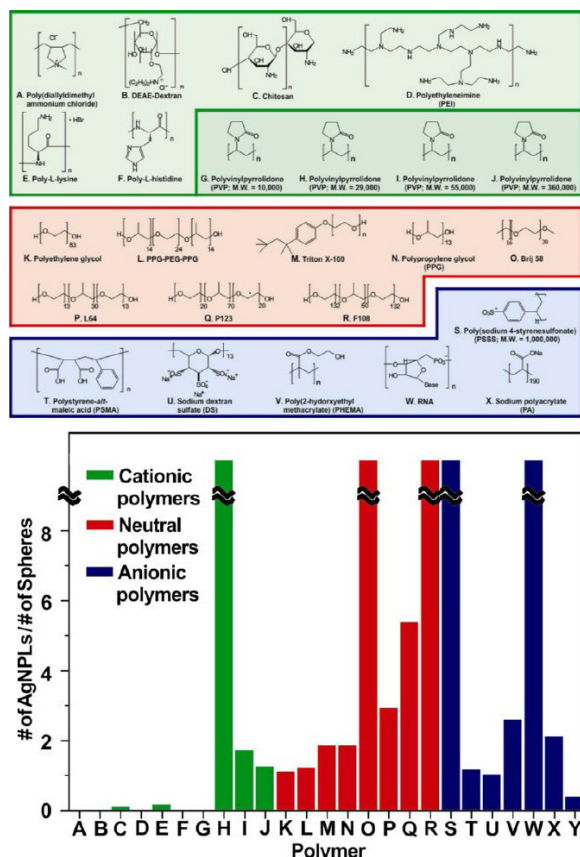


그림 3. 씨앗-매개 성장법에 사용된 다양한 고분자의 분자구조와 각 고분자에 의한 판형은 나노구조체(AgNPL)의 상대적인 비율을 나타낸 그래프.

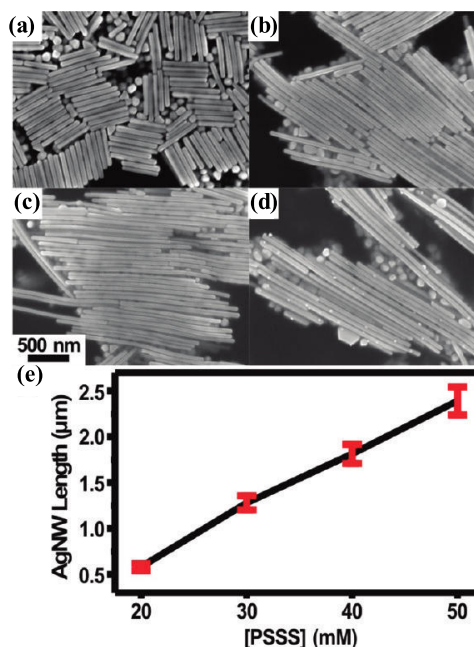


그림 4. 농도가 다른 PSSS의 존재 하에서 씨앗-매개 성장법으로 합성된 선형 은 나노구조체의 전자 현미경 사진(a - d) 및 각 PSSS 농도별 나노구조체의 길이 변화(e).

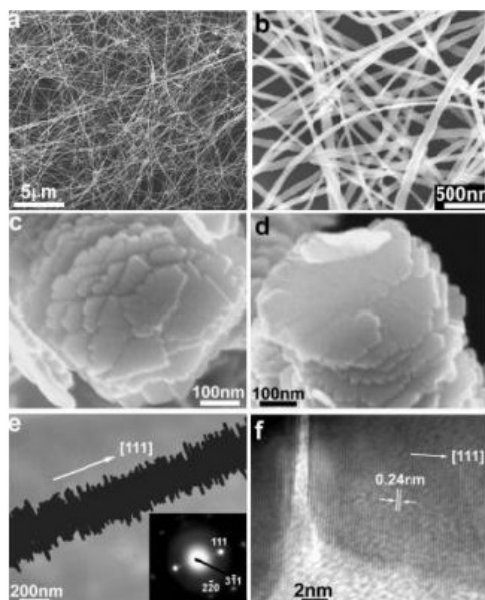


그림 5. NaPA로 합성 구조가 제어된(a, b) 벨트형 은 나노구조체와 (c - f) 컬럼형 은 나노구조체의 전자 현미경 사진.

판형 은 나노구조체의 형성에 압도적인 효율을 보이고 있기 때문에 앞으로 많은 연구가 이루어 질 것으로 기대된다.

2.3.2 Sodium Polyacrylate(NaPA)

Acrylic acid의 중합체인 polyacrylic acid는 일반적으로 sodium 염인 sodium polyacrylate(NaPA)의 형태로 은 나노구조체의 합성에 이용된다. PSS와 마찬가지로 polyacrylic acid의 carboxylic group(-COOH)이 음이온으로서 전하를 띠는 이온과의 강한 상호작용을 기대할 수 있기 때문이며, polyacrylic acid 자체는 수용액에서 산성을 띠기 때문에 ($pK_a = 4.5$)²⁰ 생성된 은 나노구조체의 화학적 안정성에 문제가 될 수 있다. 따라서 polyacrylic acid의 염의 형태인 NaPA가 은 나노구조체의 합성에 주로 이용된다. NaPA는 씨앗-매개 성장법을 이용하여 벨트 또는 컬럼형 은 나노구조체 등을 합성할 때 씨앗 나노입자의 성장을 제어하기 위해 이용되는데(그림 5), NaPA의 농도에 따라 생성된 은 나노구조체의 형태뿐만 아니라 결정성도 역시 변형되는 결과를 보이고 있다.²¹

2.4 3중블록 공중합체(Triblock Copolymer)

시중에서 판매되는 상품명을 따라서 흔히 pluronics($EO_x PO_y EO_x$; EO = ethylene oxide, PO = propylene oxide)라고 알려져 있는 3중블록 공중합체는 열 및 pH에 대한 반응성이 우수하며 양쪽성 물질로서 계면활성제와 마찬가지로 마이셀을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성에도 불구하고, 전하도 띠지 않고 외부에 노출된 비공유 전자쌍도 없는 EO 혹은 PO 그룹 자체가 다른 기능성 화학 그룹에 비해 이온과의 상호 작용이 상대적으로 약하기 때문에 은 나노

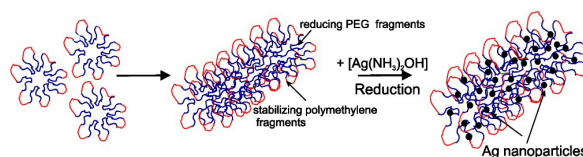


그림 6. 3중블록 공중합체가 용액상에서 crown ether와 같은 원리로 은 나노구조체와 상호작용하면서 그 합성을 제어하는 메커니즘 모식도.

구조체의 합성을 제어하는 역할이나 합성된 나노구조체의 표면을 보호하는 기능을 기대하기 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서 그동안 3중블록 공중합체를 이용하여 합성된 몇 종류의 은 나노구조체를 설명하기 위하여, 고분자의 여러 EO 및 PO가 마치 crown ether와 같이 동시에 나노구조체에 작용을 함으로써 그 영향이 강화된다는 이론이 설득력있게 제시되고 있다(그림 6).²² 단량체에서는 기대하기 어려운 성질이 고분자에서 나타나 은 나노구조체의 합성에 이용되는 좋은 예라 볼 수 있으며, 3중블록 공중합체를 이용한 등방성 은 나노입자, 선형 은 나노구조체 및 가지 모양을 가진 은 나노구조체의 합성이 보고된 바 있다.²³⁻²⁵

3. 결론

본 총설을 통해 은 나노구조체를 합성하는 일반적인 두 가지 방법들을 알아보고, 그 방법들을 기반으로 하여 나노구조체의 구조 및 합성 제어를 위해 고분자가 어떻게 이용되는지 몇 가지 대표적인 사례를 통해 알아보았다. 고분자는 단량체의 분자 구조를 거의 그대로 유지하면서 한편 동일한 분자 구조를 반복하여 하나의 분자를 이루기 때문에, 기존의 단량체 분자가 가지고 있는 화학적 특성을 증폭시키는 효과를 얻을 수 있다. 한편 같은 단량체 분자에 기반한 분자 구조를 가지고 있다 할지라도 고분자의 분자량에 따라 분자 자체의 크기에 따른 입체 장애 효과 등으로 인해 은 나노구조체의 합성을 제어할 수 있다는 점도 짚어보았다. 은 나노구조체의 합성에 거의 독보적으로 이용된 PVP를 제외하면 아직 고분자가 합성 메커니즘에서 어떤 역할을 하는지 연구가 충분히 이루어지지 않았으나, 이에 대해 반대로 생각하면 아직 이 분야에서 연구될 부분이 많이 남아있다고 이해할 수 있다.

현재까지 은 나노구조체 합성 연구에 이용되어온 대부분의 고분자가 이미 상용화되어 시중에서 구할 수 있는 것들임을 감안하면, 기존의 연구를 토대로 새로운 분자 구조를 가지는 고분자를 합성하여 합성 수율을 높이고 구조 제어를 효과적으로 할 수 있는 은 나노구조체의 합성이 가능할 것이라 예상된다. 가령 환원력을 가지는 블록과 음전하를 가지는 블록, 그리고 소수성 분자 구조를 가진 블록들로 이루어진 새로운 공중합체를 분자량별로 합성하여 은 나노구조체의 합성에 이용함으로써, 고분자가 어떠한 방식으로 합성을 제어하는지에 대해 보다 깊은 이해가 가능할 것으로 기대한다. 은

나노구조체는 이미 그 구조 특이성에 따라 다른 나노구조체를 합성하는 형틀 물질로서, 각종 표적 물질의 검출 신호를 증폭하는 플랫폼으로서, 세포 및 미생물 등의 바이오 시스템을 활동을 제어하는 에이전트로서 각광을 받고 있기 때문에, 이러한 은 나노구조체의 합성을 효과적으로 제어할 수 있는 고분자 과학의 발달이 필수적으로 선행되어야 할 것이다.

참고문헌

1. A. Campion and P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 241 (1998).
2. J. M. McMahon, Y. Wang, L. J. Sherry, R. P. Van Duyne, L. D. Marks, S. K. Gray, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 2731 (2009).
3. M. Rycenga, C. M. Cogley, J. Zeng, W. Y. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, and Y. N. Xia, *Chem. Rev.*, **111**, 3669 (2011).
4. S. Chang, K. Chen, Q. Hua, Y. Ma, and W. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 7979 (2011).
5. L. B. Hu, H. S. Kim, J. Y. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, *ACS Nano*, **4**, 2955 (2010).
6. B. Pietrobon, M. McEachran, and V. Kitaev, *ACS Nano*, **3**, 21 (2009).
7. J. L. Sun, J. H. Zhang, W. Liu, S. Liu, H. S. Sun, K. L. Jiang, Q. Q. Li, and J. H. Guo, *Nanotechnology*, **16**, 2412 (2005).
8. L. Fan and R. Guo, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 2150 (2008).
9. Q. Zhang, N. Li, J. Goebel, Z. D. Lu, and Y. D. Yin, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18931 (2011).
10. B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, *Accounts Chem. Res.*, **40**, 1067 (2007).
11. J. H. Kim, B. R. Min, C. K. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2786 (2002).
12. Y. J. Song, M. L. Wang, X. Y. Zhang, J. Y. Wu, and T. Zhang, *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, (2014).
13. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **48**, 60 (2009).
14. A. R. Tao, S. Habas, and P. D. Yang, *Small*, **4**, 310 (2008).
15. L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollar, *Surf. Sci.*, **411**, 186 (1998).
16. X. H. Xia, J. Zeng, L. K. Oetjen, Q. G. Li, and Y. N. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1793 (2012).
17. D. Aherne, D. M. Ledwith, M. Gara, and J. M. Kelly, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2005 (2008).
18. B.-H. Kim, J. H. Oh, S. H. Han, Y. J. Yun, and J.-S. Lee, *Chem. Mat.*, **24**, 4424 (2012).
19. S. H. Han and J.-S. Lee, *Langmuir*, **28**, 828 (2012).
20. A. S. Michaels and O. Morelos, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1801 (1955).
21. J. W. Bai, Y. Qin, C. Y. Jiang, and L. M. Qi, *Chem. Mater.*, **19**, 3367 (2007).
22. A. Voronov, A. Kohut, S. Vasylyev, and W. Peukert, *Langmuir*, **24**, 12587 (2008).
23. R. He, X. F. Qian, J. Yin, and Z. K. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, **369**, 454 (2003).
24. S. H. Han, L. S. Park, and J.-S. Lee, *J. Mater. Chem.*, **22**, 20223 (2012).
25. D. B. Zhang, L. M. Qi, J. M. Ma, and H. M. Cheng, *Chem. Mater.*, **13**, 2753 (2001).