

고분자물질을 활용한 Ag 나노입자의 구조제어 합성

Polymer Materials in Shape-Controlled Synthesis of Ag Nanocrystals

김문호 | Mun Ho Kim

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, 365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 48547, Korea

E-mail: munho@pknu.ac.kr

1. 서론

금속 기반의 나노입자는 특유의 흥미로운 전기, 자기, 촉매, 광학 특성으로 인해, 전자 소자, 정보저장 매체, 촉매, 광전자 소자, 센서, 이미징을 비롯한 의료분야로까지 매우 활발히 연구되고 있다.¹ 그 중에서 은(Ag)은 금속 중에서 높은 전기 및 열전도성을 보유하고 있어 전도성 잉크소재로서 활발히 사용되어 왔다. 최근 들어 Ag 나노입자는 조절이 가능한 국소 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR)이라는 독특한 광학적 특성을 지니고 있어, 화학 및 바이오 센싱 영역으로 그 응용 분야를 넓혀 가고 있다.² 국소 표면 플라즈몬 공명은 금속 내부의 자유전자들이 외부 전자기장에 반응하여 집단적으로 진동하는 현상을 말하는데, 이로 인해 귀금속 기반의 나노입자들은 특정한 파장의 빛을 강하게 흡수하거나 산란하는 특성을 보여준다. 금속 입자들이 흡수하는 빛의 파장은 입자의 크기 및 형상, 조성, 입자 간 거리, 구조(속이 빈 또는 속이 꽉 찬), 그리고 외부 유전율에 의존하게 변하게 되는데, Ag의 경우 가시광선 영역에서 공명을 일으킬 수 있다.³ 따라서 Ag 입자의 크기, 구조, 입자간 거리나 외부환경 등이 변화함에 따라 눈으로 관찰되는 색상이 변하기 때문에 플라즈몬 센서 소재로도 활용될 수 있다.

균일한 크기와 형태를 가지는 Ag 나노입자를 제조하는 방법으로서 화학 환원(chemical reduction)법이 가장 효율적으로 사용될 수 있다.⁴ 화학 환원법에서는 염 형태의 은 전구체를 높은 온도에서 환원시켜, 핵을 형성하고 결정으로 성장시킨다. 이때 표면에너지가 높은 나노 크기의 결정들이 서로 엉겨 붙는 것을 방지하여 균일한 형상을 가지는 입자로 성장시키기 위해서는 분산안정제(stabilizing agents)를 첨가하는 것이 필수적인데, 이와 같은 중요한 역할을 고분자 물질이 담당하게 된다. Ag 나노입자의 합성에서 고분자물질은 구조유도제(shape-directing agents)로서 또한 사용되는데, 이는 Ag의 특정한 결정면과 강하게 부착하여 그 결정면을 안정화시켜 줄 수 있기 때문이다. 구조유도제의 존재 하에서는 안정화될 수 있는 결정면이 달라질 수 있기 때문에, 기존의 합성 공정에서는 수득할 수 없었던 새로운 결정 구조의 나노입자들이 생성될 수 있다. 마지막으로 고분자 물질을 환원제(reducing agents)로 사용하게 되면 기존의 저분자량 물질 기반의 합성 공정에 비해서 나노입자의 성장속도를 미세하게 제어할 수 있어, 기존의 합성 공정에서는 얻을 수 없었던 독특한 형상을 가지는 Ag

Author



김문호

2001 연세대학교 화학공학과 (학사)
2003 KAIST 생명화학공학과 (석사)
2006 KAIST 생명화학공학과 (박사)
2007-2008 미국 워싱턴대학교 (Post-Doc.)
2008-2010 LG화학기술연구원 CRD연구소 과장
2010-2014 한국화학연구원 선임연구원
2014-현재 부경대학교 고분자공학과 조교수

나노구조체를 제조할 수 있다. 본 기고 글에서는 균일한 크기와 형상을 가지는 Ag 나노입자의 합성에 있어서 중요한 역할을 차지하는 고분자 물질의 세 가지 역할, 즉, 분산안정제(stabilizing agents), 구조유도제(shape-directing agents), 및 환원제(reducing agents)로서의 역할에 대한 최근 연구 결과들을 소개하고자 하며, Ag 나노입자의 합성 공정에서 가장 널리 이용하는 대표적인 고분자인 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 예를 들어 설명하고자 한다.

2. 본론

2.1 Ag 나노입자의 구조제어 합성과 분산안정제(Stabilizing Agents)로서의 고분자

폴리올(polyol)과 같은 단분자 물질 기반의 환원제를 포함하고 있는 고온의 반응물에 Ag 이온을 첨가하면, Ag 이온은 원자로 환원되고 서로 엉겨 붙어 클러스터를 형성하게 된다. 클러스터가 성장하여 임계 크기 이상으로 성장한 클러스터는 특정한 결정구조를 가지는 시드(seeds)를 생성한다. 시드의 구조는 크게 단결정형(single crystal)과 쌍정형(twinned crystal)으로 구분된다. 단결정형은 말 그대로 나노입자 전체 영역에 걸쳐 결정립계(grain boundary)를 가지지 않고 원자의 배열이 하나의 일정한 배열을 하고 있는 결정이며, 쌍정형은 결정이 특이한 축 혹은 면에 관하여 서로 대칭관계를 유지하면서 접합하고 있는 구조를 뜻하며, 크게 단일쌍정(single twinned), 다중쌍정(multiply twinned) 구조가 있다(그림 1).

다중쌍정 구조는 생성되는 시드의 구조 중에서 열역학적으로 가장 선호되는 구조이다. 이는 면심입방(face-centered

cubic) 구조를 가지는 Ag의 결정면 중에서 가장 낮은 표면 에너지를 가지고 있는 {111} (밀러 지수) 결정면으로만 표면이 노출되어 있고, 입자의 형상이 구형에 가깝기 때문이다. 따라서 정십면체(decahedron)나 나노선(nanowire) 형상의 Ag 나노입자는 비교적 Ag^+ 의 환원속도가 빠른 공정에서 가장 용이하게 합성될 수 형상이다. 다중쌍정 시드를 선택적으로 제거할 수 있는 합성 공정에서는, 단결정 시드들이 주로 생성되게 되어 정육면체와 정팔면체 등의 형상을 가지는 Ag 나노입자를 수득할 수 있는데, 다중쌍정 시드를 제거하기 위해서는 Cl^- 이온과 산소를 이용하는 산화 에칭(oxidative etching)을 활용할 수 있다.⁵ Cl^- 이온 대신 Br^- 이온을 주입하여 에칭의 정도를 낮추어 주면, 단일쌍정의 시드가 형성되고 바이피라미드 형상의 입자를 수득할 수 있다.⁶

다중쌍정 및 단결정 시드와 비교하였을 때, 판상형 시드는 낮은 표면에너지를 가지는 {111} 결정면으로만 둘러싸여 있지만, 얇고 넓은 표면적으로 인해서 자유에너지도 높고, 적층 결함(stacking faults)을 내부에 포함하고 있기 때문에 열역학적으로 선호되는 구조가 아니다.⁷ 폴리올 반응(polyol synthesis)과 같이 Ag^+ 가 원자로 환원되는 속도가 빠른 경우에는, 입자의 성장을 위한 Ag 원자가 연속적으로 충분히 공급이 되어 시드는 열역학적으로 선호되는 구조(다중쌍정 및 단결정)를 취하게 된다. 대신 원자의 환원 속도를 충분히 낮추게 되면, 생성되는 원자의 농도가 매우 낮으나, 원자의 클러스터들이 열역학적으로 선호되는 구조를 벗어나 판상형 형태로 성장할 수 있다. 이와 같은 시스템을 속도론적 제어 공정(kinetically controlled process)이라 일컫는다.

폴리비닐피롤리돈(PVP)은 Ag 나노입자의 합성에 있어서

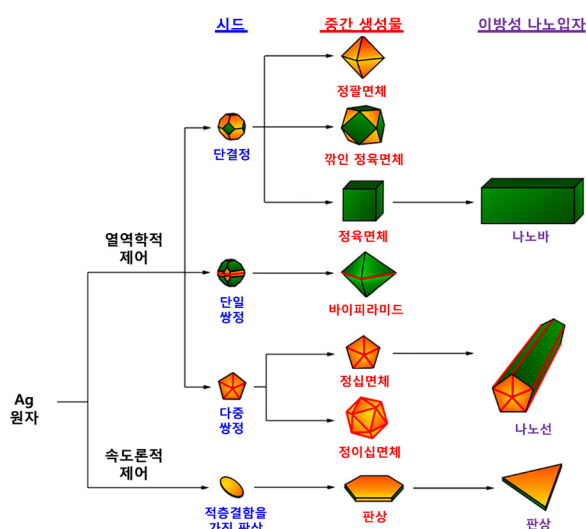


그림 1. 다양한 형상을 가지는 Ag 나노입자의 합성 경로에 따른 다양한 형상의 Ag 나노입자의 형상(주황색은 Ag의 {111} 결정면을 녹색은 {100} 결정면을 나타냄).¹

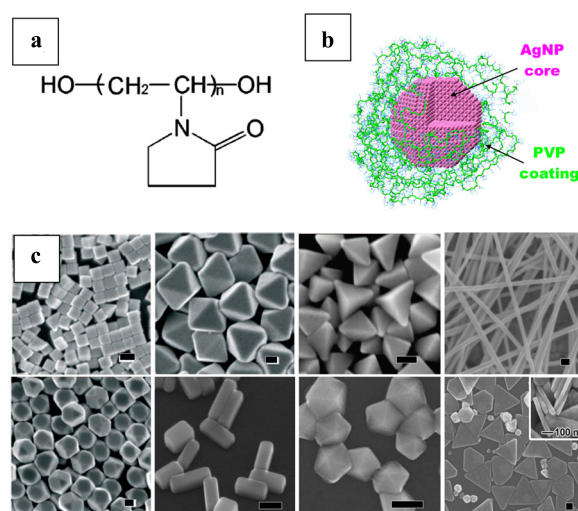


그림 2. (a) 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 분자 구조, (b) 수용액에서 PVP와 Ag 나노결정의 상호작용에 대한 시뮬레이션 이미지,¹⁰ (c) PVP를 분산안정제로 사용하여 합성한 다양한 형상의 Ag 나노입자(눈금자 = 100 nm).^{6,11-13}

중요하게 활용되어온 고분자 물질이다.⁸ PVP는 그림 2a에서 보이는 바와 같이 C=O, C-N의 강한 친수성 작용기와 소수성의 CH₂ 작용기를 동시에 가지고 있으며, 독성이 없고 이온성을 나타내지 않아 화학적으로도 안정하다. PVP는 강한 친수성 수용성 고분자이며, 상용화된 다양한 극성 유기용매에도 높은 용해성을 지녀, 바인더 물질, 점도 조절물질, 안정제 등으로 널리 활용되어 왔다.⁹ PVP는 Ag 나노입자 합성 공정에서 매우 효과적인 분산안정제(stabilizing agents)로 활용된다. 이는 PVP의 친수성 작용기 부분이 Ag 나노 결정부분과 상호작용을 가지고 있고, 소수성 부분은 유기용매 쪽으로 배열되어 입자들 사이에 입체 장애(steric hindrance) 효과를 유도할 수 있기 때문이다(그림 2b).¹⁰ 이와 같은 분산안정제로의 역할에서는 고분자의 분자량이 중요한 역할을 하는데, 분자량이 높을수록 Ag 나노결정을 효과적으로 보호할 수 있어 향상된 안정성을 보여준다는 것이 보고된 바 있다. 그림 2c에는 PVP를 분산안정제로 사용하여 합성한 다양한 형상의 Ag 나노입자들의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타내고 있다.

2.2 구조유도제(Shape-Directing Agents) 역할의 고분자

Ag 나노입자의 합성에 있어서 최종 나노구조체의 형상을 제어하는 중요한 인자는 표면 에너지이다. Ag 나노입자는 성장하면서 열역학적으로 안정한, 즉 에너지가 낮은 결정면의 표면으로 둘러싸인 형태로 성장하려는 경향을 보여준다. 면심입방(face-centered cubic) 구조를 가지는 Ag는 {111} 결정면이 가장 낮은 에너지를 지니며, {100} & {110} 면이 그 뒤를 따른다. 따라서 열역학적으로 안정된 결정구조는 표면에서 {111} 면이 차지하는 비중이 높다. 최근에는 표면에너지가 높은 결정면으로 이루어진 나노입자들을 합성하는 방법들이 활발히 보고가 되고 있다. 이들 합성 방법 중의 capping agents를 도입하는 것이 대표적이다. Capping agents는 Ag의 특정 결정면과 화학적 상호작용을 통하여 결정면의 자유 에너지 순서를 바꿀 수 있고, 이를 통하여 결정의 성장 방향에 주요한 영향을 미치게 된다. 가령 특정 capping agents와 결정면이 우호적인 상호작용을 보이게 되면, 최종적으로 합성되는 나노구조체에서는 그 안정화되는 결정면이 차지하는 부분이 증가할 수 있는 것이다. Ag 나노입자의 합성에 있어서, 고분자 물질은 이와 같은 구조유도제(shape-controlling agents)로서 도입될 수 있다.

폴리비닐피롤리돈(PVP)을 포함하는 상당히 많은 경우의 폴리를 합성법에서 수득되는 Ag 나노결정의 최종 생성물은 {100} 결정면으로 둘러싸인 입자들인 것이 실험적으로 관찰되어 왔다. 최근에 보고된 이론 연구에서도 PVP는 Ag의 표면 위에서 펼쳐져 있고 van der Waals 힘과 C=O 작용기와 Ag의 {100} 결정면과 높은 결합에너

지를 가지고 있기 때문에 {100} 결정면을 안정화시킬 수 있음이 확인되어(그림 3a), 이와 같은 실험결과를 뒷받침하고 있다.¹⁴ 나노입자를 합성하는 전략 중에서 특정한 결정면과 형상을 가지는 입자를 우선 합성한 이후 새로운 합성 공정의 시드 입자로 도입하여, 이 입자 위에 새로 환원되는 원자들을 더하여 최종 입자를 수득하는 단계적 성장방법(seed-mediated synthesis)이 최근 들어 활발히 활용되고 있다. {111} 결정면과 {100} 결정면을 모두 포함하는 구형의 Ag 입자를 시드(seed) 입자로 사용하여 폴리비닐피롤리돈의 존재 하에서 Ag⁺을 환원시켜 다시 성장시키게 되면, 이러한 구형의 입자는 {100} 결정면으로 둘러싸인 정육면체 구조로 성장을 하는데 이는 PVP가 {100} 결정면을 안정화시킬 수 있기 때문이다(그림 3b).

폴리를 합성법을 활용한 Ag 나노선(nanowires)의 합성 공정에서도 이와 같은 경향이 관찰된다.¹⁵ 앞에서 언급한 바와 같이 환원속도가 빠른 폴리를 합성법에서는 반응 초기에 다중 쌍정(multiply twinned) 입자들이 생성되며, 정십면체(decahedron)와 같은 구조가 대표적이다. 정십면체는 {111} 결정면으로만 둘러싸여 있는데, 반응이 진행될수록 {111} 면으로만 환원된 입자들이 선택적으로 더해져서 결국 {100} 결정이 넓어지는 1차원적 성장을 하게 되는데, 이는 PVP가 {100} 결정면에 부착되어 그 결정면을 안정화시킬 수 있기 때문이다. XPS를 통한 분석에서도 PVP의 단위 구조속에 포함되어 있는 카르보닐기의 산소와 {100} 결정면의 Ag 원자가 결합력을 가지고 있어서 이와 같은 선택적인 passivation이 가능한 것으로 확인되었다.

한가지 기억해야 할 점은 이와 같은 구조유도제로의 작용과 영향은 사용하는 용매 시스템에 따라서 달라질 수 있다는

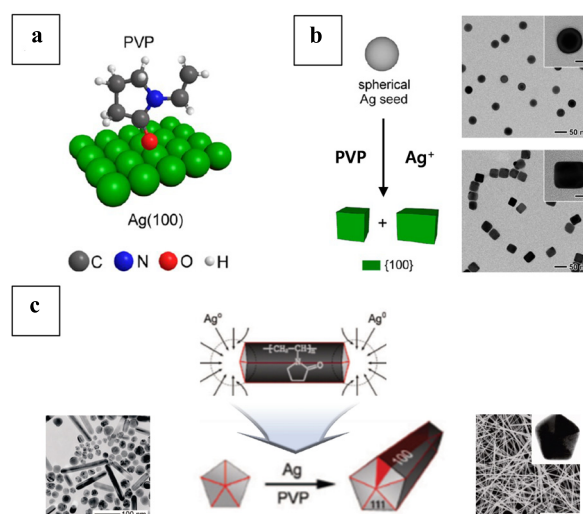


그림 3. (a) 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 단위 구조와 Ag의 {100} 결정면의 상호작용.¹⁴ (b) PVP 존재 하에서 구형 Ag 나노 시드입자의 성장.¹⁴ (c) PVP를 존재 하에서 나노선 입자의 성장 메커니즘을 설명하는 도식.¹⁵

것이다. 앞에서 설명한 PVP가 Ag의 {100} 결정면을 안정화시킬 수 있는 능력은 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 환원제 및 분산제로 사용하는 폴리를 합성법에서 주요하게 나타난다. 그런데 dimethylformamide(DMF)를 환원제 및 분산제로 사용하는 합성 공정에서 PVP는 {100} 결정면보다 {111} 결정면에 선택적으로 부착되어 최종 결정구조는 {111} 결정면으로 둘러싸인 나노입자가 생성된다.¹⁶

2.3 환원제(Reducing Agents) 역할의 고분자

Ag 기반의 판상형 나노구조체는 extreme degree of anisotropy의 구조적 특성으로 인해서 sheet 형태의 필름을 형성하기가 용이하고, 강한 quadruple resonance peaks를 포함하는 독특한 LSPR 특성을 나타낸다. 특히 판상형 나노구조체는 예리한 edge 구조와 넓은 표면적으로 인해서, UV 나 열, 할라이드 이온 및 특정 금속 이온 등에 노출될 경우 입자의 형태에 변형이 쉽게 일어나게 되는데, 이러한 구조변화는 광학특성에 그대로 영향을 미쳐 분산액의 색깔을 변화시킨다. 따라서 고수율의 형상이 균일한 판상형 나노구조체를 제조할 수 있다면, 이를 플라스모닉 센서로 활용될 가능성이 매우 높다. 하지만 기존의 합성법으로는 반응의 수율이 높지 않으며 입자의 종횡비를 자유로이 조절하는 것이 용이하지 않았다. 따라서, 판상형 금속 나노구조체는 얇고 넓은 구조적인 특성으로 인한 높은 자유에너지와 결정 내부에 존재하는 stacking faults 때문에 열역학적으로 선호되는 입자구조가 아니며, 그래서 기존의 환원속도가 빠른 합성 공정을 이용해서는 제조될 수 없다. 따라서, 판상형 나노구조체를 제조하기 위해서는, 금속의 환원 속도를 느리게 진행하는 kinetically controlled process가 필요하다.

폴리비닐피롤리돈(PVP)은 금속 나노입자의 합성에 있어서 주로 분산안정제나 구조유도제로서 널리 사용되어 왔다. 뿐만아니라 PVP는 환원제로도 사용될 수 있는데, 이는 말단에 존재하고 있는 수산화기(-OH)에 기인한다(그림 4a).^{12,17} PVP에 존재하는 수산화기는 말단기에만 존재하고 있어 고분자 전체에서 차지하는 부분은 매우 적은 편이다. 이와 같은

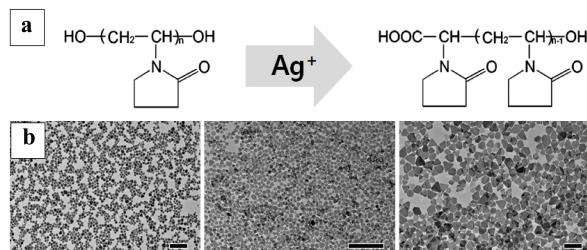


그림 4. (a) Ag 이온에 의한 폴리비닐피롤리돈(PVP)의 구조 변화.¹⁷ (b) PVP를 환원제로 사용하여 NMP를 반응 용매로 사용하여 제조한 다양한 크기의 판상형 Ag 나노구조체의 TEM 이미지(눈금자 = 500 nm).¹⁸

적은 농도로 인해서 PVP가 Ag 이온을 환원시키는 속도가 매우 느리지만, 내부 결합을 가지는 결정들이 성장하여 판상형 입자로 성장할 수 있다. 따라서 PVP는 판상형 Ag 나노구조체를 합성하기 위한 이상적인 환원제로 연구되어 왔다.

PVP를 환원제 겸 분산안정제로 활용하여 판상형 Ag 나노구조체를 합성하는 선행 연구에서는 물을 반응 용매로 사용하였는데, 이러한 조건에서는 반응의 수율이 80%를 넘지 못하였다. 본 연구진에서는 물 대신에 상업적으로도 다양한 분야에서도 용매로 활용되고 있으며, 생분해 특성을 가지고 있어 환경적으로 크게 유해하지 않는 메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone(NMP))을 용매로 사용하여 반응을 진행하였다.¹⁸ NMP는 비점이 높아 휘발성이 크지 않을 뿐만 아니라 금속 염을 용해시키는 능력도 우수하다. 특히 NMP는 환원제 겸 분산안정제로 사용되는 PVP와 화학적 구조가 유사하여 PVP를 용해시키는 능력이 우수하였다. NMP를 용매로 사용하였을 때에는 합성 반응이 물과 비교해서 매우 느리게 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 주목할 만한 결과는 최종 합성물에서 판상형 입자의 비율이 거의 100%에 가깝다는 점이다(그림 4b). 이는 NMP에 인하여 Ag 이온의 환원 반응이 매우 느리게 진행되어, 결정의 형성 및 성장이 완전하게 속도론적으로 제어(kinetically controlled)되었기 때문이다.

PVP를 사용하여 합성한 판상형 Ag 나노구조체는 독특한 형상과 결정 구조로 인해서 추가적인 capping agents의 영향을 관찰할 수 있는 이상적인 모델이 될 수 있다. 판상형 Ag 나노구조체에서 상하의 넓은 면들은 {111} 결정면을 나타내고 옆 면들은 {111} 면과 {100} 면으로 이루어져 있다. Capping agents 중에서 할라이드 이온은 Ag의 결정면 중에서 {100} 면에 강하게 부착되는 특성을 보여주기 때문에, 할라이드 이온이 존재할 경우에는 나노구조체에서 {100} 면이 차지하는 비중이 증가되게 되는데, 이는 판상형 입자들의 옆면을 증가시키는 방향이다. 따라서 할라이드 이온이 존재할 경우에는 크기 성장은 억제되고 두께가 성장하여 두껍고 종횡비가 낮은 판상형 입자들이 생성되게 되는데, 이러한 전략은 판상형 Ag 나노구조체의 종횡비를 자유로이 조절할 수 있는 획기적

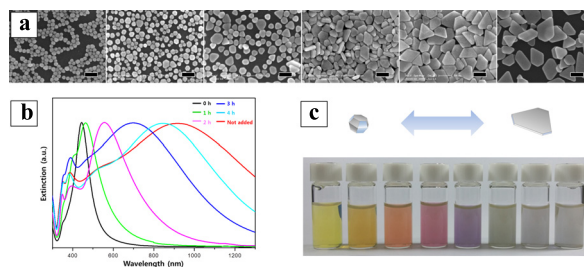


그림 5. 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 환원제로 사용하고 할라이드 이온을 도입하여 합성된 다양한 종횡비의 판상형 Ag 나노구조체의 (a) SEM 이미지(눈금자 = 200 nm), (b) UV-vis-NIR 스펙트라, (c) 분산액의 이미지.¹⁹

인 전략이다. 아래의 그림 5a는 본 연구진에서 PVP를 환원제로 사용하고 추가적으로 할라이드 이온을 주입하여 제조한 다양한 종횡비의 판상형 Ag 나노구조체의 SEM 이미지이다.¹⁹ 이와 같이 종횡비를 조절하게 되면 LSPR peaks가 변화하기 때문에 분산액은 그림 5c와 같이 다양한 색깔을 보여줄 수 있다.

최근 들어 그래핀과 같은 2차원의 나노구조체를 구부릴 수 있고 펼칠 수 있는 디스플레이 제조를 위한 전극소재로 활용하기 위한 연구들이 활발히 이루어지고 있지만, 판상형 Ag나노구조체를 포함하는 금속 기반의 판상형 나노구조체는 주목을 받고 있지 못하다. 고전도성을 위한 침투 문턱값(percolation threshold)을 낮추고 차단특성(barrier property)을 높이기 위해서는 종횡비가 큰 판상형 나노구조체를 고수율로 합성할 수 있어야 하는데, Ag의 경우에는 단일 합성 공정에 기반을 둔 기존 대부분의 합성법으로는 최종 판상형 입자의 크기가 500 nm를 넘지 못한다. 종횡비가 큰 입자를 얻기 위한 해법으로서 성장한 입자들이 선택적으로 옆면으로만 합체하여 큰 이차 입자를 형성해나가는 particle fusion 공정을 이용할 수 있는데, 입자 성장의 원리는 그림 6a와 같다.

그림 6b는 본 연구진이 수행한 particle fusion 공정에 의한 입자 성장의 결과를 보여준다. 반응을 시작한지 6시간이 지나면 입자들은 기존의 판상형 입자들에서는 보이지 않는 독특한 형상을 보이는데 이는 Ostwald ripening을 포함하는 기존의 입자의 성장과는 다른 결과이다.²⁰ 이와 같은 입자의 형상은 1차로 성장한 입자들이 옆면으로 선택적으로 합체되어 큰 이차 입자를 얻는 particle fusion 성장 메커니즘을 통해서 설명될 수 있다. 입자들이 붙어 형성되었다고 예상되는 부분에 HR TEM 이미지를 얻고 이를 빠른 Fourier 변환으로 패턴을 얻으면 6각형의 밝은 점들이 관찰이 되는데, 이는 단결정면을 가지고 있다는 것을 나타낸다. 따라서 입자들이 서로의 결정의 orientation에 맞게 합체가 되어 단결정의 최종 구조체를 형성한 것을 알 수 있다. 본 연구진의 실험 결

과, particle fusion 메커니즘의 성장을 이용하게 되면 약 30 nm 두께(AFM을 통하여 확인)와 1 mm 이상의 크기를 가진 매우 높은 종횡비의 판상형 입자를 고수율로 합성할 수 있었다. 이와 같은 particle fusion의 성장 메커니즘은 결정면들이 가지는 표면에너지와 관련이 깊는데, 상대적으로 표면에너지가 높은 {100}면을 줄이기 위해서 {100}면으로 이루어진 옆면들이 서로 합체되어 성장을 하는 것으로 풀이된다. 흥미로운 점은 particle fusion 현상은 환원제 겸 분산안정제로서 사용된 PVP의 양에 영향을 받게 되는데, PVP의 농도를 높여서 capping 정도가 증가하게 되면 particle fusion 현상은 나타나지 않고 입자들은 개별적으로 성장하여 비교적 작은 크기를 가지는 기존의 판상형 구조로 성장할 뿐이었다. 본 연구는 독특한 형상의 종횡비가 매우 높은 판상형 나노구조체를 고수율로 합성할 수 있는 방법을 제시할 뿐만 아니라 PVP의 양에 의존된 입자 성장에 관한 중요한 결과들을 보여준다.

3. 결론

지금까지 폴리비닐피롤리돈으로 대표되는 고분자물질을 사용한 Ag 나노입자의 합성 및 구조제어 전략에 관련된 최근의 연구결과들을 살펴보았다. 고분자물질은 분산안정제(stabilizing agents), 구조유도제(shape-directing agents), 환원제(reducing agents)로서 Ag 나노입자의 합성에 있어서 매우 중요한 역할을 담당하여 왔다. Ag 나노입자는 전도성 잉크소재로 각광을 받고 있고 특히 펼칠 수 있는 전극 제조를 위한 핵심물질로 매우 유망하며, 환경변화에 반응할 수 있는 스마트 센서 소재로 활용될 수 있는 핵심 소재이다. 하지만 성장 메커니즘 및 구조제어에 관해서는 아직 밝혀지지 않은 부분이 많으며, 특히 이러한 과정에 참여하는 고분자물질의 역할과 중요성에 대한 연구는 활발하게 진행되지 못하였다. Ag 나노입자의 상업화를 위해서는 Ag 나노구조체의 분산 및 입자 형상의 거시적 안정성에 관련된 연구들도 선행되어야 하는데 이러한 역할 또한 고분자 물질이 담당하고 있기 때문에, 금속 나노입자 합성공정에서 고분자물질에 대해서는 앞으로 더 집중적인 연구가 필요할 것이다.

참고문헌

1. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 60 (2009).
2. M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, and Y. Xia, *Chem. Rev.*, **111**, 3669 (2011).
3. S. E. Skrabalak, J. Chen, Y. Sun, X. Lu, L. Au, C. M. Cobley, and Y. Xia, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1589 (2008).
4. B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1067 (2007).

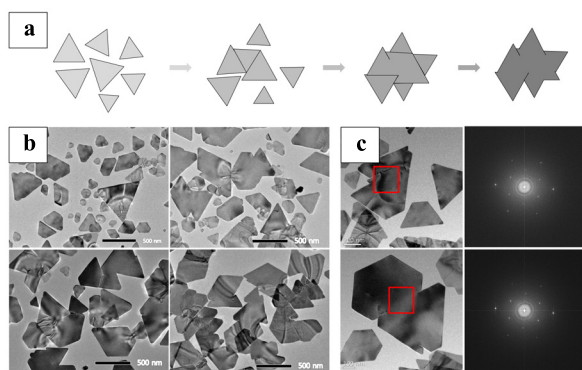


그림 6. (a) Edge-selective particle fusion 성장을 설명하는 모식도, (b) 반응시간에 따른 입자의 성장을 보여주는 TEM 이미지 (반응 시간은 각각 3시간, 6시간, 12시간, 24시간임.) (c) 성장한 입자들의 HR-TREM 결과.

5. Y. Zheng, J. Zeng, A. Ruditskiy, M. Liu, Y. Xia, *Chem. Mater.*, **26**, 22 (2014).
6. B. Wiley, Y. Xiong, Z. Y. Li, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **6**, 2273 (2006)
7. Y. Xiong, A. R. Siekkinen, J. Wang, Y. Yin, M. J. Kim, and Y. Xia, *J. Mater. Chem.*, **17**, 2600 (2007).
8. K. M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, and S. E. Scrabalak, *Dalton Trans.*, **44**, 17883 (2015).
9. L. A. Meure, B. Warwick, F. Dehghani, H. L. Regtop, and N. R. Foster, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1103 (2004).
10. A. Kyrychenko, O. M. Korsun, I. I. Gubin, S. M. Kovalenko, and O. N. Kalugin, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 7888 (2015).
11. A. Tao, P. Sinsermsuksakul, and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4597 (2006).
12. I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **18**, 1745 (2006).
13. B. Wiley, Y. Chem, J. M. McLellan, Y. Xiong, Z. Y. Li, D. X. Ginger, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **7**, 1032 (2007).
14. X. Xia, J. Zeng, Q. Zhang, C. H. Moran, and Y. Xia, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 21647 (2012).
15. Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **3**, 955 (2003).
16. M. Tsuji, X. Tang, M. Matsunaga, Y. Maeda, M. Watanabe, *Cryst. Growth Des.*, **10**, 5238 (2010).
17. Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z. Y. Li, and Y. Xia, *Langmuir*, **22**, 8563 (2006).
18. M. H. Kim, J. J. Lee, J. B. Lee, and K. Y. Choi, *Cryst. Eng. Comm.*, **15**, 4660 (2003).
19. M. H. Kim, S. K. Kwak, S. H. Im, J. B. Lee, K. Y. Choi, and D. J. Byun, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 6165 (2014).
20. M. H. Kim, D. K. Yoon, and S. H. Im, *RSC Adv.*, **5**, 14266 (2015).