

적색 발광하는 금 나노클러스터 합성

차대경¹, 윤상민², 김미성³, 방지원^{3,a}

¹ 경남과학기술대학교 기계공학과

² 홍익대학교 세라믹공학과

³ 한국세라믹기술원 전자융합본부 나노융합소재센터

Synthesis of Red Light Emitting Au Nanocluster

Dae Kyeong Cha¹, Sang Min Yoon², Mi Sung Kim³, and Ji Won Bang^{3,a}

¹ Department of Mechanical Engineering, Gyeongnam National University of Science, Jinju 52725, Korea

² Department of Ceramic Engineering, Hongik University, Seoul 04066, Korea

³ Electronic Conversion Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52852, Korea

(Received August 24, 2016; Revised October 4, 2016; Accepted October 5, 2016)

Abstract: Synthesis of the fluorescent Au nanoclusters is reported. The Au nanoclusters were synthesized via reduction of gold ions in reverse micelles with mild reducing agents. The Au nanoclusters show a bright red emission at 640 nm. The fluorescent Au nanoclusters attract great interest for sensor, electronic device and bio-imaging applications because of ultra-small size, high chemical stability and bright emission. We believe that the fluorescent Au nanoclusters can have optoelectronic applications such as optical down conversion phosphors.

Keywords: Gold, Nanocluster, Coordinate, Fluorescence

1. 서 론

수~수십 나노미터 크기의 콜로이드 상태의 금 나노입자는 가시광선 또는 근적외선 영역대에서 표면 플라즈몬 공명현상이 일어나고 이에 따른 빛의 집광효과와 광열 효과 등을 이용하여 전자, 광학, 바이오, 센서 분야에 다양하게 응용되며, 나노입자의 넓은 표면적을 이용하여 촉매로도 널리 활용된다 [1-5]. 표면 자유전자들이 외부 전자기장과 공명하여 강한 빛의 흡수 및 산란을 일으키는 플라즈모닉 금 나노입자와 달리, 수십

개의 금 원자들이 뭉쳐서 2 nm 이하의 매우 작은 크기의 금 나노클러스터에서는 불연속적인 에너지 준위를 가지는 분자와 같은 성질을 띠면서, 그 크기에 따라 가시광선에서 근적외선 영역대의 형광을 발한다. 유기 염료나 반도체 양자점과 같은 형광 소재에 비해 금 나노클러스터는 친환경적이며, 크기가 매우 작고, 광화학적으로 매우 안정한 장점이 있어 센서, 형광 프로브 등에 응용 가능성이 기대된다 [6].

콜로이드 금 나노입자는 일반적으로 금 이온을 환원제를 이용하여 환원시킨 뒤, 계면활성제를 도입하여 용액 상에서 분산성을 확보한다. 물에 녹아있는 금 이온을 citric acid로 환원하여 금 나노입자를 합성하는 방법이 최초로 보고되었으며 [7], Brust 등은 sodium borohydride를 환원제로 사용하고, 금 이온과 thiol을 이용하여 금 나노입자의 크기를 제어할 수 있는 방법

a. Corresponding author; jwbang@kicet.re.kr

을 보고하였다 [8]. 형광을 보이는 금 나노클러스터는 금 이온에 환원제를 넣은 후 형성된 금 나노클러스터를 텐드리머로 감싸는 방법 [9], 기 합성된 금 나노입자에 thiol로 표면을 개질하면서 나노입자를 식각하여 나노클러스터로 만드는 방법 [10], 또는 환원제를 사용하지 않고, 고분자와 금 이온을 함께 섞은 후 광환원시키는 방법을 통해 금 나노클러스터를 제조하는 방법 [11] 등이 알려져 있다. 본 연구에서는 유기용매에서 마이셀화된 금 이온을 상온에서 환원시켜 600 nm ~ 700 nm 영역대의 형광을 발하는 금 나노 클러스터를 합성하고 광학적 특성을 분석하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 시약은 chloroauric acid (HAuCl_4 , Sigma-aldrich), tetraoctylammonium bromide (TOAB, Sigma-aldrich), 1-dodecanethiol (DDT, Sigma-aldrich), sodium borohydride (NaBH_4 , Sigma-aldrich) 이다.

적색 발광하는 금 나노클러스터의 합성은 다음과 같다. 4 ml 증류수에 0.09 mmol의 HAuCl_4 를 녹여서 Au(III)의 노란색을 띠는 수용액을 제조하고, 0.4 mmol의 TOAB를 녹인 toluene 9 ml를 첨가하여 약 10분 동안 상온에서 교반하여 그림 1에서와 같이 금 이온을 마이셀화하여 toluene 상으로 이동시킨다. 노란색을 띠는 수용액층이 투명해지고 toluene 층이 노란색을 띠는 것을 통해, Au(III)이 toluene 층으로 이동했음을 확인할 수 있다. 이후에, 아래쪽에 위치한 수용액층을 걸러내고 0.27 mmol의 1-dodecanethiol을 첨가하여 약 15분 동안 상온에서 교반한다. 1-dodecanethiol에 의해 Au(III) 이온이 환원되면서 Au(III)의 노란색이 사라지게 되며, 그림 2에서와 같이 투명하면서 자외선

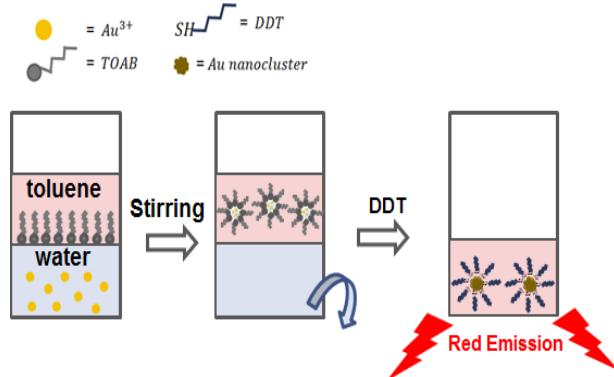


Fig. 1. Fabrication processes of colloidal Au nanoclusters.

을 조사하였을 때, 적색 형광을 발하는 금 나노클러스터를 수득한다.

금 나노클러스터의 농도를 증대시키기 위해 2.5 mmol의 NaBH_4 를 녹인 4 ml의 수용액을 기 합성된 금 나노클러스터 용액에 첨가하여 약 3시간 동안 상온에서 교반하면 용액의 색이 짙은 갈색으로 변하면서 그림 4와 같은 금 나노클러스터 및 금 나노입자 용액을 수득할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

아래 그림 2는 toluene 용매상에 존재하는 0.09 mM의 금 이온에 1 mmol의 DDT를 넣고 15분간 교반한 뒤, 실내등에서의 샘플의 이미지 및 365 nm 자외선 램프를 조사한 이미지 사진이다. 금 이온과 DDT가 반응한 뒤에 적색의 강한 형광이 나오는 것을 확인할 수 있다. 이는 DDT의 thiol 그룹에 의해 Au(III) 상태의 금 이온이 Au(0)로 환원되면서 Au 원소들이 뭉쳐 형성된 금 나노클러스터가 자외선 에너지에 의해 전자가 여기한 뒤, 복사재결합 하면서 적색 형광을 보이는 것이다 [8]. 또한 금 나노클러스터 표면에 DDT의 thiol 그룹이 결합하면서 toluene에서의 콜로이드 분산성을 확보하게 된다. 일반적으로 금 이온을 환원시키기 위해 사용하는 NaBH_4 와 같은 강한 환원제는 금 이온을 빠르게 환원시켜 용액내에서 금 원소(전구체)의 농도가 초임계상태에 도달하여, 빠르게 금 나노클러스터 핵이 형성되고 성장이 일어나면서 금속상태의 플라즈몬 공명특성을 보이는 2~3 nm 크기 이상의 금 나노입자가 형성된다 [1-5].

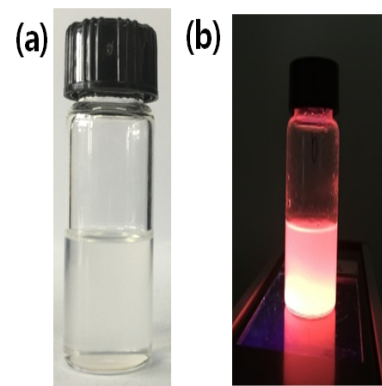


Fig. 2. Au nanoclusters illuminated under (a) room light and (b) UV light.

하지만 본 실험에 사용한 DDT는 NaBH_4 에 비해 환원력이 약하여, $\text{Au}(0)$ 상태의 금 전구체의 농도가 낮아 금속 성질을 가지는 Au 나노입자 상태까지 성장이 일어나지 않고 수십개의 Au 원소들이 응집된 나노클러스터 상태로 존재하게 된다. 매우 작은 크기의 금 나노클러스터의 분자 오비탈에서 d band 전자들이 에너지를 받아 sp band로 전이되고, 들뜬 전자들이 복사 재결합을 하면서 붉은색 형광을 발한다 [6].

형광 분광계를 이용하여 본 연구에서 합성한 금 나노클러스터의 형광 스펙트럼을 그림 3에 도시하였다. 금 나노클러스터는 640 nm에서 피크를 가지는 형광을 보이며, 적분구를 이용하여 양자 효율을 측정하여 6.8%의 형광 효율을 확인하였다. 금 나노클러스터는 분자상태의 에너지 레벨을 가지며, 금 나노클러스터를 구성하는 원자의 개수에 따라서 이들의 밴드갭 에너지가 결정되어 형광 파장이 달라지며, 원자의 개수가 많아질수록 형광 파장이 장파장으로 이동한다 [6]. 형광을 보이는 금 나노클러스터의 선행연구들을 참고할 때 [6,13,14], 그림 3에서와 같이 640 nm 영역대에서 형광을 발하는 특성을 통해, 본 연구에서 금 이온과 DDT를 이용하여 형성된 금 나노클러스터는 25개의 금 원소들이 응집된 구조로 유추된다. 25개의 금 원소로 구성된 클러스터는 매우 안정한 구조이며, magic size cluster로 잘 알려져 있다 [13].

일반적으로 금 나노클러스터는 가시광선 영역대의 넓은 파장대역을 흡수함으로써 갈색의 색을 보이는데 반하여 [14], 본 연구에서 합성한 금 나노클러스터는 실내조명에서 색을 띠지 않고 투명하다 (그림 2(a)). 이는 형성된 금 나노클러스터의 농도가 매우 묽어서 가시광선을 충분히 흡수하지 못하는 것으로 보인다. 사람의 눈으로 거의 투명하게 보이는 샘플에 자외선 램프(excitation @ 365 nm)를 조사하였을 때 밝은 붉은색 형광이 보이는 것을 통해, 추후 투명한 형광 염료로써 응용 가능성이 기대된다.

Au(III) 이온에 DDT를 첨가하여 제조한 형광 금 나노클러스터에 NaBH_4 가 용해된 수용액을 첨가하여 교반하게 되면, 투명한 용액의 색이 짙은 갈색으로 변하게 된다. 이는 DDT에 의해 환원되지 않고, 용액 내에서 이온 상태로 존재하는 Au(III) 이온이 BH_4^- 에 의해 $\text{Au}(0)$ 로 환원되면서 금 나노클러스터의 농도가 짙어지고 클러스터의 크기도 증가한 것으로 추측된다.

NaBH_4 를 추가하여 만들어진 금 나노클러스터 용액의 실내등 및 365 nm 자외선 램프로 조사한 이미지를 그림 4에 도시하였다.

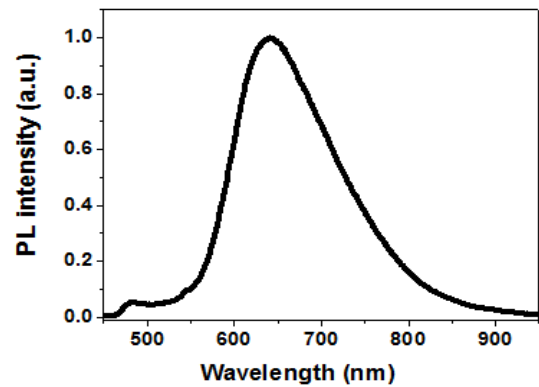


Fig. 3. Representative emission spectrum of the Au nanoclusters.

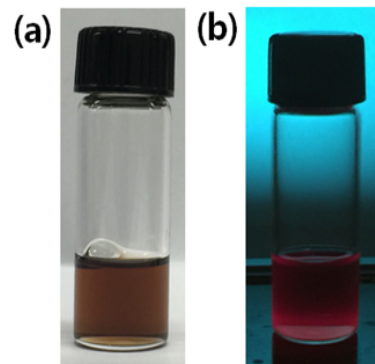


Fig. 4. Au nanocluster sample treated with NaBH_4 illuminated under (a) room light and (b) UV light.

NaBH_4 처리 전의 금 나노클러스터에 비해, 금 나노클러스터의 농도 및 크기가 증가하여 흡광능력이 증가하였음에도 불구하고 형광 세기가 눈에 띄게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 NaBH_4 처리 전의 금 나노클러스터에서는 표면에 Au(I) -thiol 상태에서 복사 재결합 경로가 활성화되어있어 밝은 640 nm 영역대의 적색 형광을 보이지만, 추가적으로 NaBH_4 를 넣어줌으로써 금 나노클러스터 표면의 Au(I) 상태가 $\text{Au}(0)$ 상태로 환원되면서 형광 세기가 낮아진 것으로 보인다 [15].

본 샘플의 흡광 및 형광 스펙트럼을 그림 5에 도시하였다. 형성된 금 나노클러스터는 자외선부터 650 nm 부근까지 넓은 흡광 영역을 보이며, 680 nm에서 형광 피크를 나타낸다. 이는 NaBH_4 처리 전의 샘플에 비해 형광파장이 약 40 nm 적색편이 하였다. NaBH_4 처리 후, 형성된 금 나노클러스터의 투과전자현미경 영상을 통해 1~3 nm 크기의 구형의 입자를 확인하였으며, 이들의 크기 분포를 도시하였다. (그림 6(b))

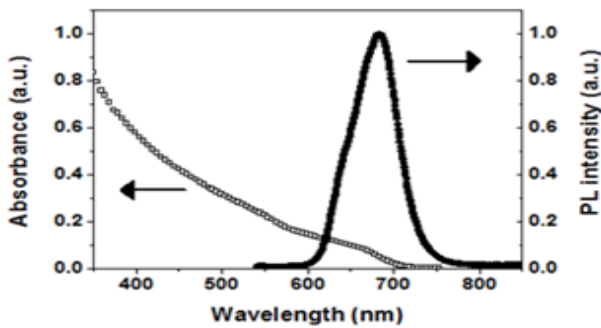


Fig. 5. Au nanocluster sample treated with NaBH_4 show their absorption spectrum (open circle) and emission spectrum (filled circle).

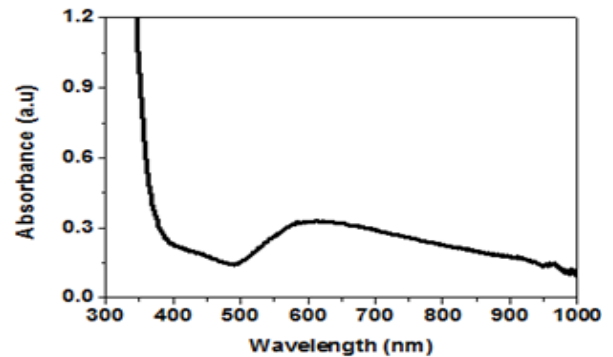


Fig. 7. Representative absorption spectrum of the Au nanoparticle.

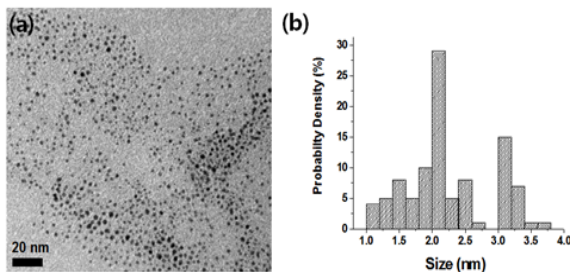


Fig. 6. (a) TEM image of Au nanocluster sample and (b) their size histogram.

금 나노클러스터의 평균 크기는 $2.2 (\pm 0.7)$ nm 로 확인되지만, 히스토그램에서 평균 크기가 각각 1.5 nm, 2.1 nm, 3.1 nm인 3개의 독립적인 정규분포곡선을 보이는 것으로 확인된다. 즉, 형성된 금 나노클러스터는 polydispersion된 크기 분포를 보이며, 이는 아마도 DDT에 의해 형성된 금 나노클러스터 용액에 NaBH_4 를 처리하면서, 기 형성된 금 나노클러스터의 성장을 유도할 뿐만 아니라 새로운 금 나노클러스터들이 형성되는 secondary 핵 형성이 일어나면서 불균일한 크기 분포를 보이는 것으로 생각된다.

투과전자현미경 영상에서 3 nm 이상의 큰 크기를 가지는 금 나노입자들도 관찰되는데, 이들은 더 이상 분자와 같은 에너지 구조를 가지지 않고 플라즈모닉 금속 나노입자특성을 보일 것이다 [6]. 용액 내에 형광을 띄는 금 나노클러스터와 플라즈모닉 나노입자가 공존하면서 금 나노클러스터내의 들뜬 에너지가 형광으로 발하지 않고 플라즈모닉 나노입자로 에너지 전이가 일어나 형광이 소광될 수 있으며 [16], 이것 또한 NaBH_4 처리 후 금 나노클러스터의 형광세기가 감소한 요인으로 작용한다.

본 연구에서는 HAuCl_4 이온을 TOAB 계면활성제를 이용하여 유기용매(toluene)에 마이셀 형태로 분산시킨 뒤, thiol(또는 thiol과 NaBH_4)를 처리하면서 형광을 보이는 금 나노클러스터를 합성하였다. 일반적으로 금 이온에 환원제 및 계면활성제를 넣고 교반하면 금 나노입자 핵이 형성된 후 표면 에너지를 낮추기 위해 빠른 성장이 일어나면서 플라즈모닉 금 나노입자가 형성되는 것이 보고되었다 [1-5]. 본 연구에서 금 나노입자의 크기 성장이 제한되어 형광을 발하는 나노클러스터 상태로 존재하는 주 요인은 Au 이온이 유기 용매상에서 계면활성제 역마이셀 내부에 제한적으로 존재하면서, Au(III) 또는 환원된 Au(0) 전구체의 용액내 확산이 제한되어 금 나노클러스터의 성장이 제한되기 때문일 것으로 추측된다. 비교 실험으로 계면활성제를 사용하지 않고 수용액 상에 HAuCl_4 를 용해시킨 뒤, MPA와 NaBH_4 를 넣고 교반시키면, 그림 7과 같이 600 nm 영역대에서 플라즈몬 공명을 보이는 플라즈모닉 금 나노입자가 형성됨을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 유기용매의 역마이셀계 내에서 금 이온을 환원하여 600 nm ~ 700 nm 영역대의 적색 형광을 발하는 금 나노 클러스터를 합성하였다. 실내조명에서 거의 투명하면서 밝은 적색 형광을 보이는 금 나노클러스터를 제조하였으며, 환원제를 조절하여서 금 나노클러스터의 흡광 능력 및 형광 파장을 제어할 수 있음을 확인하였다.

본 연구에서 합성한 형광을 발하는 금 나노클러스터는 광변조기, 형광 센서, 디스플레이 분야에 폭넓게 활

용할 수 있을 것으로 기대된다. 일례로써, 투명한 금 나노클러스터 용액을 유기태양전지 투명기판에 도포할 경우, 기판의 투과도를 유지하면서 유기태양전지의 광활성층이 잘 흡수하지 못하는 자외선 영역의 파장대역을 광활성층 유기 고분자의 흡광피크 대역으로 전환시켜주는 down conversion 소재로의 활용이 가능하다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 소재부품기술개발사업 (10063268)으로 지원된 연구결과입니다.

REFERENCES

- [1] R. T. Vered, J. S. Kahn, and I. Willner, *Small*, **12**, 51 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201501367>]
- [2] W. Zhou, X. Gao, D. Liu, and X. Chen, *Chem. Rev.*, **115**, 10575 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00100>]
- [3] S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, and M. Morabito, *Nat. Mater.*, **14**, 567 (2015).
- [4] J. Nam, N. Won, H. Jin, H. Chung, and S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13639 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja902062j>]
- [5] J. Song, S. Hwang, S. Park, T. Kim, K. Im, J. Hur, J. Nam, S. Kim, and N. Park, *RSC Adv.*, **6**, 51658 (2016).
- [6] C.A.J. Lin, C. H. Lee, J. T. Hsieh, H. H. Wang, J. K. Li, J. L. Shen, W. H. Chan, H. I. Yeh, and W. H. Chang, *J. Med. Biol. Eng.*, **29**, 276 (2009).
- [7] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, 55 (1951). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/df9511100055>]
- [8] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **7**, 801 (1994). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C39940000801>]
- [9] J. Zheng, C. W. Zhang, and R. M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 077402 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.077402>]
- [10] C. C. Huang, Z. Yang, K. H. Lee, and H. T. Chang, *Angew. Chem.*, **119**, 6824 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200700803>]
- [11] H. Zhang, X. Huang, L. Li, G. Zhang, I. Hussain, Z. Li, and B. Tan, *Chem. Commun.*, **48**, 567 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C1CC16088E>]
- [12] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5883 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja801173r>]
- [13] J. P. Xie, Y. Zheng, and J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 888 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja806804u>]
- [14] L. Shang, N. Azadfar, F. Stockmar, W. Send, V. Trouillet, M. Bruns, D. Gerthsen, and G. U. Nienhaus, *Small*, **7**, 2614 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201100746>]
- [15] T. Sen, K. K. Haldar and A. Patra, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17945 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp806866r>]
- [16] M. Swierczewska, S. Lee, and X. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 9929 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c0cp02967j>]