

## 고분자/은 혼성 나노입자의 제조 및 표면 플라즈몬 공명 현상

어경복 · 김묘음 · 임현준 · 정소연 · 권용구\*

인하대학교 공과대학 고분자공학과

(2017년 7월 25일 접수, 2017년 8월 16일 수정, 2017년 8월 21일 채택)

### Preparation and Surface Plasmon Resonance of Polymer/Silver Hybrid Nanoparticles

Kyoungbok Eo, Myoem Kim, Hyunjoon Ihm, Soyeon Jeong, and Yong Ku Kwon†

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-Dong, Nam-Gu, Incheon 22212, Korea

(Received July 25, 2017; Revised August 16, 2017; Accepted August 21, 2017)

**초록:** 단분산성 스타이렌-염화비닐벤젠 공중합체(PSBC) 나노입자의 표면을 개질하고 AgNO<sub>3</sub>과의 반응을 통하여 Ag 나노입자가 고정화된 100-200 nm 평균 입자직경을 가지는 Ag-고분자 혼성 나노입자를 제조한다. 먼저 무유화에멀전 중합 방법을 이용하여 단분산성 PSBC 공중합체 나노입자를 합성한 뒤, 이들 나노입자 표면의 chlorine 그룹을 thiourea 등을 이용하여 thiol기로 변화, 개질(PSBSH)한다. 이들 PSBSH 고분자 나노입자와 AgNO<sub>3</sub>와의 반응을 통하여 Ag입자가 표면에 고정화된 고분자-Ag 복합체(PSBAg) 나노입자를 제조하였다. Ag입자의 고정화 과정은 PSBSH 나노입자 표면에서 Ag<sup>+</sup> 이온과 표면의 thiol기와의 반응을 통하여 강한 Ag-S 결합을 형성하고 반테르발스 힘에 의해 Ag 이온들이 고분자 표면에서 환원되면서 Ag 입자가 고정화된 PSBAg 복합나노입자를 제조하였다. 고분자 표면에 은 나노 입자들이 고정된 형태의 나노 복합체의 합성과 표면구조는 SEM, TEM, XRD, FTIR, UV-Vis spectroscopy 등 다양한 분석 방법을 확인하였고, PSBAg 복합나노입자는 표면에 존재하는 Ag 입자로부터 비롯된 표면 플라즈몬 공명(SPR) 현상을 확인할 수 있었고 고분자 입자의 크기와 PSBSH 고분자에 고정된 Ag 나노입자의 함량의 변화에 따른 SPR 현상의 변화를 관찰하였다.

**Abstract:** Hybrid polymeric nanoparticles containing metal silver nanoparticles were successfully synthesized. Monodisperse poly(styrene-co-vinylbenzyl chloride) (PSBC) nanoparticles with an average diameter of 100-200 nm were synthesized by surfactant-free emulsion polymerization. The chlorine group on the surfaces of the PSBC nanoparticles was converted into thiol group by surface modification with thiourea. The thiol groups of the surface-modified nanoparticles with thiol group (PSBSH) were reacted with Ag<sup>+</sup> ions to form Ag-S bonds and then produce the PSBAg hybrid nanoparticles containing Ag nanoparticles, intercalated on to the surfaces through reduction. The successful immobilization of Ag onto the surface of the polymer nanoparticles was confirmed using various characterization tools. The surface plasmon resonance (SPR) was observed from the Ag nanoparticles of the PSBAg nanoparticles. By varying the size of the polymer nanoparticles and the amount of silver adhered onto them, the surface plasmon resonance of the nanocomposite materials was investigated.

**Keywords:** polymer/Ag hybrid nanoparticles, surface plasmon resonance, surface modification.

## 서 론

고분자와 금속 나노 입자들로 구성된 나노복합체가 다양한 어플리케이션으로 사용될 수 있기 때문에 다양한 제조 방법에 대해 연구되고 있다.<sup>1-4</sup> 그 예로 나노복합체의 전기적,<sup>5</sup> 광학적,<sup>6</sup> 자기적<sup>7</sup> 특성을 활용하는 방법과 촉매로써<sup>8</sup> 활용이

가능하다. 은(silver)은 bulk상태에서는 전기 전도도가 좋고 나노사이즈일 때는 예리한 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance; SPR) 피크를 보이는 금속으로 금속 중에서도 활용도가 높다. 그러나 은 나노 입자들이 쉽게 응집될 수 있기 때문에 위에 서술된 전기적, 광학적 성질 및 촉매로써 활용하기에 제한적이다.

은 나노입자들의 응집을 막기 위해 금속 나노입자를 폴리 스티렌,<sup>3,9-11</sup> 실리카,<sup>12,13</sup> TiO<sub>2</sub>와<sup>14</sup> 같은 콜로이드 입자 표면에 부착시키는 방법들이 연구되었다. 그 중에서 폴리스티렌은 가

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ykkwon@inha.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

격이 저렴하고 일정한 크기로 합성이 가능하고 관능기를 부착하여 다양한 추가적인 화학 반응을 이용할 수 있기 때문에 가장 많이 사용되는 콜로이드 입자이다. 대표적인 방법들은 electro-less 방법,<sup>15</sup> 정전기적 인력을 사용한 방법,<sup>3,16</sup> layer-by-layer 방법,<sup>17</sup> *in-situ* 금속 환원 방법<sup>10,18</sup> 등이 있다. 앞에서술된 방법들 중 정전기적 인력을 활용한 방법이 가장 많이 연구되었다. 그러나 이 방법은 금속 입자들 사이에 척력이 작용하고 고분자와 은 입자 사이의 상호성이 부족해 고분자와 금속간의 인력이 부족하다는 한계가 있다.

본 연구에서는 정전기적 인력을 사용하는 방법의 한계점을 해결하기 위하여 금속과 thiol 그룹간의 공유 결합을 활용한 방법을 모색하였다. Thiol 그룹은 금속-황 강한 공유 결합과 Van der Waals interaction을 통해 금속 나노입자들의 self-assembled monolayer를 형성하기에 유용한 리간드로써 잘 알려져 있다.<sup>19</sup> 사용된 단분산성 고분자 나노입자는 스티렌과 화학적 구조가 유사하고 치환기만 다른 vinyl benzyl chloride와 스티렌을 공중합(copolymerization)하여 제조하였다. 고분자 입자의 사이즈를 100~150 nm로 조절하고 환원제의 양을 조절해 부착되는 은 나노입자의 함량을 조절하였다. 이에 따라, 표면 플라즈몬 흡수 피크의 변화를 관찰하였다.

## 실 험

**재료 및 시약.** 스티렌( $\geq 99\%$ , Aldrich)은 사용하기 전에 반응 억제제를 제거하기 위해 neutral alumina column에 통과시켜 사용하였다. 2,2'-Azobis(2-methyl propionamide) dihydrochloride(97%, Aldrich) (AIBA)는 물/아세트(중량비 50:50) 용액에서 재결정하여 사용하였다. Vinyl benzyl chloride (VBC)(90%), butyl acrylate( $\geq 99\%$ ), 2-(methacryloyloxy) ethyl trimethyl ammonium chloride(80 wt% solution in water)(MOTAC), thiourea( $\geq 99\%$ ), *N,N*-dimethylformamide (anhydrous, 99.8%), silver nitrate( $\geq 99\%$ ), formaldehyde (37 wt% solution in water), ammonium hydroxide는 미국의 Aldrich사에서 구매한 상태 그대로 사용하였다. Sodium hydroxide(98%), ethanol(99.9%)은 OCI company ltd.에서 구입하였고 sulfuric acid(95-97%)는 Merck사에서 구입하여 사용하였다.

**특성 분석.** Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)은 고분자 입자의 기능기의 변화를 관찰하기 위해 Bruker VERTEX 80V spectrometer를 이용하여 500-3500  $\text{cm}^{-1}$ 의 파장에서 측정하였다. 약 1-2 mg의 고분자 샘플과 100 mg의 KBr과우더를 넣어서 디스크 형태로 샘플을 제조하여 측정하였다. Transmission electron microscopy(TEM)과 scanning electron microscopy(SEM) 측정은 얻어지는 파우더 형태의 샘플을 각각 Phillips CM200과 Hitachi S-4300SE를 이용하여 진행되었다. 고분자/은 나노복합체의 원소 분석은 energy-

dispersive X-ray(EDX) spectroscopy를 이용하여 진행하였다. 고분자/은 나노복합체의 Raman spectra는 1064  $\text{nm}^{-1}$  파장의 Nd-YAG laser excitation source를 사용하는 Bruker RFS 100/S type FT-Raman spectrometer를 이용하여 측정되었다.

결정 구조를 규명하기 위해서 Cu K $\alpha$  radiation(Cu K $\alpha$ =1.54056 Å)을 사용하는 Rigaku DMAX 2500 X-ray diffractometer를 이용해 5°/min의 측정속도로 2 $\theta$ 영역에서 30°에서 80°까지 측정하였다. XRD 샘플은 유리 기판에 고정하여 측정하였다. UV-Visible absorption spectra는 상온에서 Agilent 8453 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 300-700 nm의 파장 범위에서 측정하여 얻었다. Ethanol을 reference로 사용하여 측정하였다. 모든 샘플은 ethanol에 분산된 상태로 quartz cell에 담아 측정하였다.

**단분산성 Poly(styrene-co-vinyl benzyl chloride) (PSBC) 입자 중합.** 스티렌과 vinyl benzyl chloride(물 비율=1:1)를 무유화 에멀전 중합(emulsifier-free emulsion polymerization)방법을 통해 공중합체를 합성한다. D.I. water(15 mL), VBC(14.1 mmol), styrene(14.1 mmol), butyl acrylate(0.78 mmol)를 진공 상태의 플라스크에 넣어준다. 양이온성의 공단량체인 MOTAC을 각각 0.24, 0.48, 0.72 mmol 넣어주고 질소를 이용해 버블링을 실시한다. 반응기를 oil bath에 넣어 교반을 해주면서 80 °C에서 개시제인 AIBA(0.092 mmol)를 넣고 8 시간 동안 반응하여 단분산성 PSBC 입자를 중합한다. 반응기의 온도를 상온으로 냉각시킨 후, 최종 입자는 동결 건조를 통해 수득한다.

**단분산성 PSBC 입자의 표면 개질.** PSBC 입자 표면의 chloride기를 thiol기로 치환하기 위하여 진공상태의 플라스크에 PSBC 입자(0.1 g), thiourea(0.28 mmol, 10 eq.), DMF(3 mL)를 넣어준다. 질소 조건하에서 반응기를 oil bath에 넣고 60 °C에서 1시간 동안 반응을 수행한다. 1시간 후 NaOH(0.01 g)을 0.08 mL D.I. water에 넣어 제조한 NaOH 수용액을 반응기에 첨가하고 반응 온도를 70 °C로 하여 추가로 4시간 동안 반응을 수행한다. 그 후 반응기의 온도를 상온으로 낮춘 뒤 추가적으로 30분 동안 교반 후, 용액을 중화시키기 위해 0.05 mL D.I. water에 sulfuric acid 1 drop을 넣어 제조한 sulfuric acid 수용액을 넣고 중화시킨 후, 1시간 동안 상온에서 교반한다.

**PSBC 입자 표면에 은 나노입자 고정화.** Thiol 그룹으로 치환된 고분자 입자를 silver nitrate용액(1.5 mM in ethanol)에 마그네틱 교반을 1시간 동안 진행하여 분산시켜준다. 환원제인 formaldehyde(0.5 mL)를 dropwise로 넣어주고 2시간 동안 교반한다. 환원 반응이 더 잘 일어나도록 하기 위해 ammonium hydroxide(0.5 mL)를 dropwise로 넣어줘 pH를 높여준다. 추가적으로 5분 동안 교반을 진행한다. Thiol 그룹으로 치환된 고분자 입자를 silver nitrate용액(1.5 mM in ethanol)에 마그네틱 교반을 1시간 동안 진행하여 분산시켜

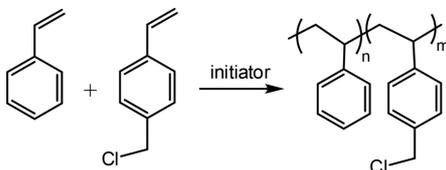
준다. 환원제인 formaldehyde(0.5 mL)를 dropwise로 넣어주고 2시간 동안 교반한다. 환원 반응이 더 잘 일어나도록 하기 위해 ammonium hydroxide(0.5 mL)를 dropwise로 넣어줘 pH를 높여준다. 추가적으로 5분 동안 교반을 진행한다. 모든 반응은 상온 조건에서 진행한다. 최종 결과물은 원심분리(7000 rpm, 10 min)를 통해 입자를 가라앉힌 후에 상층액을 버리고 진공 오븐에서 건조한다.

### 결과 및 토론

PSBC 입자의 합성 메커니즘은 Scheme 1에 제시되어 있다. 고분자 입자는 AIBA와 MOTAC를 이용하여 무유화 에멀전 중합 방법을 통해 합성하였다. 만약, vinyl benzyl chloride의 비율이 증가하면 점성이 생겨 미세 분말 형태로 얻기가 어렵기 때문에 스티렌과 vinyl benzyl chloride의 몰 비율은 1:1로 조절하여 합성하였다.

MOTAC의 양이 늘어나면 합성되는 고분자 입자의 사이즈가 감소하는 것을 이용하여 사이즈를 조절하였다(Table 1). 이 방법을 통해 각각 100, 125, 150 nm 직경을 가진 단분산성 PSBC 고분자 입자를 합성하였다.

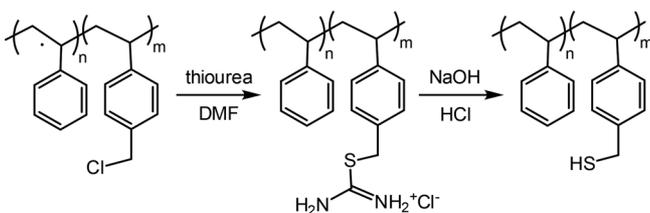
Thiol기로 표면개질된 단분산성 PSBC(mPSBC) 나노입자는 7000 rpm에서 10분 동안 원심분리하여 입자를 가라앉힌



**Scheme 1.** Polymerization of poly(styrene-co-vinyl benzyl chloride) (PSBC).

**Table 1.** PSBC Nanoparticles, Prepared with Different Amounts of MOTAC

Sample	Diameter (nm)	Amount of MOTAC (mmol)
P1	~150	0.24
P2	~125	0.48
P3	~100	0.72



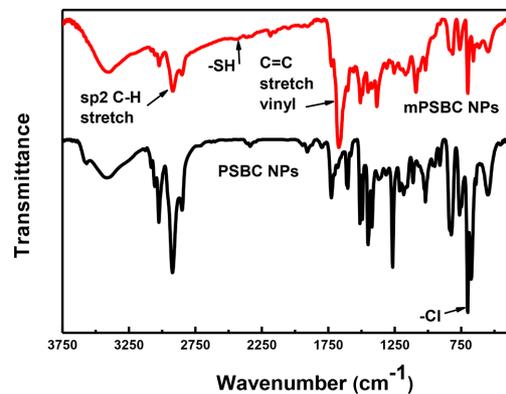
**Scheme 2.** Preparation of thiol-functionalized polymer nanoparticles.

후 상층액을 버리고 진공상태에서 건조한다. 고분자 입자의 chloride 그룹을 thiol 그룹으로 치환하는 메커니즘은 Scheme 2에 제시되어 있다. DMF 용매상에서 thiourea와 반응시킨 후 NaOH로 처리해줌으로써 성공적으로 관능기 치환 과정을 진행할 수 있다.

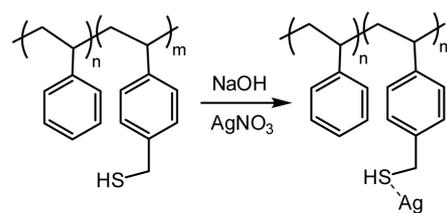
화학 반응을 통한 고분자 입자 표면의 관능기 치환이 성공적으로 이루어졌는지 FTIR로 확인하였다(Figure 1). PSBC의 FTIR spectra에서 C-Cl stretching band의 특성 피크가 740  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것을 확인했다. Thiourea를 이용해 관능기 치환 반응을 진행한 후의 FTIR spectra에서는 S-H symmetric stretching의 특성 피크가 2550  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것을 확인하여 성공적으로 고분자 입자의 관능기가 thiol 그룹으로 치환된 것이라 판단하였다.

Thiol 그룹을 가지고 있는 표면 개질된 고분자 입자의 -SH 그룹과 Ag 금속과의 상호 작용에 의한 고분자-Ag 혼성 나노 입자의 제조 공정을 Scheme 3에 제시하였다.

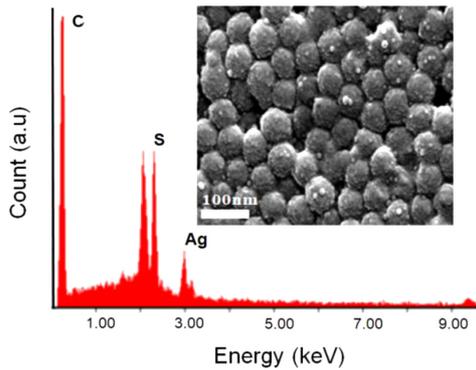
고분자의 치환된 thiol 그룹에서 Ag 이온들이 *in-situ* 환원되어 최종적으로 고분자 입자 표면에 은 나노입자들이 부착된 형태의 나노복합체 입자(PSBAG)를 제조할 수 있었다. 고분자 입자를 silver nitrate( $\text{AgNO}_3$ ) 에탄올 용액에 넣어 마그네틱 교반으로 분산시킨 후 37% formaldehyde를 넣어주면 은 이온들의 환원이 고분자 표면에서 일어나기 시작한다. 이어서, ammonium hydroxide( $\text{NH}_4\text{OH}$ )를 넣어준다. Ammonium hydroxide은 pH를 높여줌으로써  $\text{Ag}^+$ 에서  $\text{Ag}^0$ 으로 빠르게 환



**Figure 1.** FTIR spectra of PSBC and mPSBC nanoparticles.



**Scheme 3.** Immobilization of silver nanoparticles to mPSBC nanoparticles.



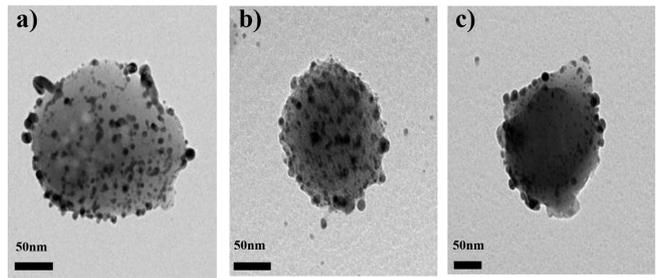
**Figure 2.** SEM and EDX data of PSBAG nanoparticles.

원 반응이 일어나도록 촉진시켜주는 역할을 한다. 위에서 서술된 thiol 그룹과 금속의 상호 작용에 의해 독립적으로 은 입자끼리 응집체를 형성하는 것이 억제되고 고분자 표면에서는 나노입자가 부착된 형태로 환원되었다.

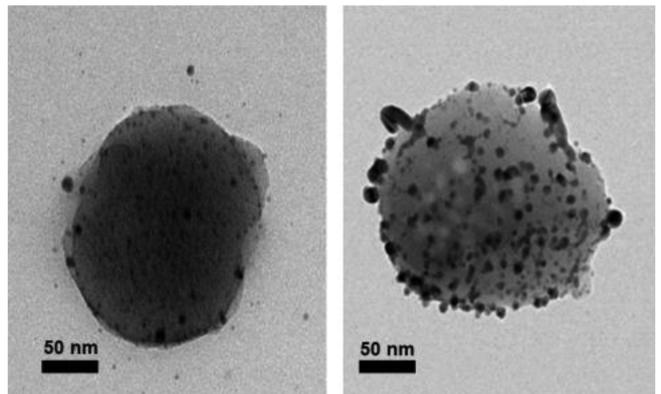
Sodium borohydride처럼 더 강한 환원제를 사용했을 경우에는 강한 환원력 때문에 고분자 표면으로  $Ag^+$  이온이 확산되기 전에 환원시키기 때문에 독립된 은 응집체가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 형성된 은 입자 응집체의 사이즈가 고분자 입자보다 크기 때문에 고분자 입자 표면에 은 입자가 부착하기에 불리하다.

그 결과 고분자 표면에 부착되는 은 나노입자의 양이 현저히 줄어드는 반면, 고분자 표면에 부착되지 못하고 은 입자들끼리 뭉친 응집체가 많이 관찰되었다. 따라서 비교적 약한 환원력을 가지는 formaldehyde를 사용하는 것이  $Ag^+$ 이 고분자 표면으로 확산할 수 있는 충분한 시간을 주기 때문에 더 많은 양의 은 나노입자를 고분자 표면에 부착하기에 유리하게 작용한다. 또한 formaldehyde의 양을 2 mL 이상 사용할 경우 오히려 적정량을 사용할 때보다 은 나노입자들이 고분자 표면에 부착되는 양이 줄어들고  $NaBH_4$ 를 이용한 경우와 유사하게 다수의 은 응집체들이 형성된 것을 관찰하였다. 그 원인은 위에 서술된 이유와 일맥상통한다. 환원제의 양이 늘어지면서  $Ag^+$  이온들이 고분자 표면까지 확산되기 전에  $Ag^0$ 으로 환원되기 때문이다.

mPSBC 고분자 입자 표면에 은 나노입자가 성공적으로 고정된 것을 SEM으로 확인하였다. EDX데이터에서 은(Ag) 원소와 thiol 그룹으로 표면 처리를 해주었기 때문에 황(sulfur) 원소가 관찰되었다. 이 결과를 통해 앞서 FTIR를 통해 확인했던 것과 동일하게 EDX 결과를 통해서도 thiol 그룹으로 치환하는 과정이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다. Figure 2의 PSBAG의 SEM 이미지를 통해서 고분자 표면에 자그마한 입자들이 부착되어 있는 것을 확인하였고 EDX를 통해 부착된 나노 사이즈의 입자가 은이라는 것을 확인하여 성공적으로 은 나노입자가 고분자 표면에 부착된 것을 확인할 수 있었다.



**Figure 3.** TEM data of PSBAG nanoparticles when using a formaldehyde (1.25 mL) as a reducing agent with different size of polymer: (a) P1; (b) P2; (c) P3.

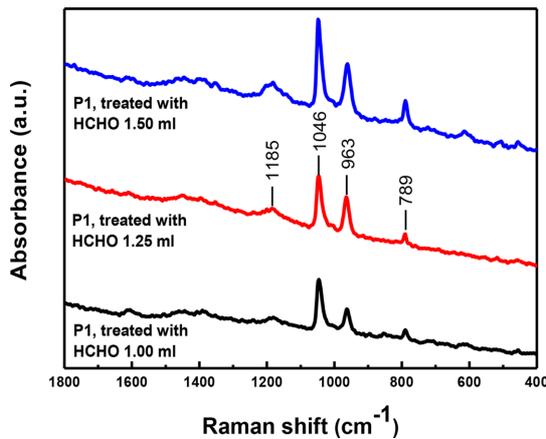


**Figure 4.** TEM data of P1 nanoparticles when treated with different amount of formaldehyde: (a) 1.00 mL; (b) 1.25 mL.

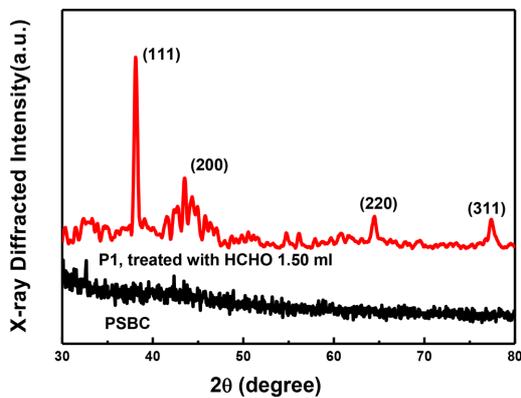
TEM을 통해 관찰하였을 때 10 nm 이하의 은 나노입자들이 고분자 표면에 부착되어 있는 모습을 확인하였다. Figure 3에서 고분자의 사이즈는 다르지만 같은 양의 환원제를 사용하였을 때 비슷한 양의 은 나노입자들이 부착된 것을 확인하였다. 따라서 상기 방법을 이용하였을 때 고분자 입자 사이즈의 크기에 무관하게 은 나노입자가 표면에 부착될 수 있고 환원제의 양이 부착되는 은 나노입자의 양을 결정한다는 것을 보여준다.

환원제인 formaldehyde의 양을 조절할 경우, 비슷한 사이즈의 은 나노입자가 부착이 되는데 환원제의 양이 많아질수록 더 많은 양의 은 나노입자가 부착되는 것을 관찰할 수 있었다(Figure 4). 그러나 일정량 이상의 환원제를 사용할 경우 독립된 은 응집체가 생성될 가능성이 높아서 오히려 적은 양의 은 나노입자가 고분자 표면에 부착되는 것을 관찰하였다.

**Raman Spectroscopy.** Ag는 가시광선 영역에서 강한 표면 플라즈몬 흡수를 보이기 때문에 surface-enhanced Raman scattering(SERS) 효과가 나타나며 특히 은 나노입자는 SERS 효과에 가장 적합한 물질로 사용되고 있다. 은 나노입자로 코팅된 고분자 입자의 SERS activity를 Raman spectroscopy를 이용하여 측정하였다(Figure 5).



**Figure 5.** Raman spectra of P1, treated with different amounts of HCHO, 1.00, 1.25, 1.50 mL.

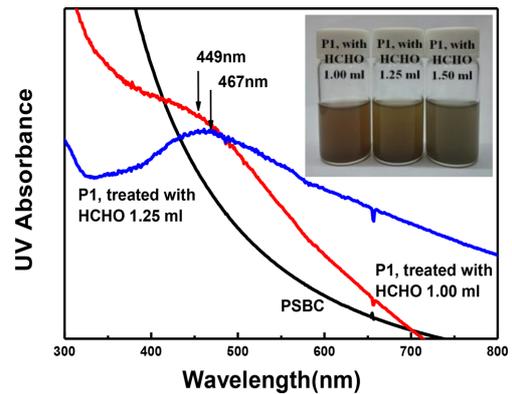


**Figure 6.** XRD patterns of samples bare PSBC and PSBAg nanoparticles (P1 polymer treated with 1.5 mL HCHO).

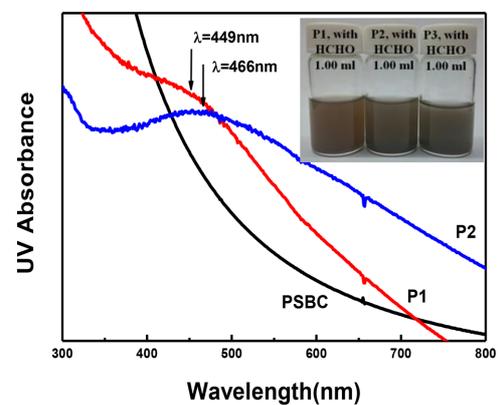
Figure 5는 PSBAg 나노입자의 라만 흡수 피크로서 표면에 부착된 은 나노입자의 양이 늘어날수록 상응하는 피크의 강도가 증가하였다. 이는 TEM 이미지에서 확인된 고분자 표면에 부착된 은의 양과 같은 경향을 보인다.

**X-ray Diffraction.** 제조된 고분자/은 나노복합체와 초기에 합성된 고분자 입자의 X-ray diffraction을 측정하였다(Figure 6). 초기 고분자에서는 어떠한 diffraction pattern도 관찰되지 않았다. 고분자/은 나노복합체에서는 2θ에서 38.02°, 44.19°, 64.27° and 77.18°의 XRD 피크가 나타났고, 이는 은의 FCC 구조의 (111), (200), (220), (311)의 결정면에서 비롯된 회절 피크들이다. Ag<sub>2</sub>O의 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 준비된 샘플 내에 Ag<sub>2</sub>O의 양이 미량이라는 것이라 판단된다. 또한 고분자 표면에 부착된 은 나노입자들이 대기 중에서 안정하다는 것을 의미한다. X-ray diffraction은 고분자 표면에 은 나노입자들이 *in-situ* reduction을 통해 결정성을 지니며 잘 부착되어 있다는 것을 보여준다.

**UV-Vis Spectroscopy.** 고분자 입자에 은 나노입자들이 부



**Figure 7.** UV-Vis spectra of the P1 nanoparticles, treated with different amounts of HCHO 1.00, 1.25, and 1.50 mL. The insets showed the solutions of the P1 nanoparticles with different amounts of HCHO.



**Figure 8.** UV-Vis spectra of PSBAg nanoparticles, P1, P2 and P3, treated with HCHO 1 mL.

착되는 경우에 SPR 흡수 피크의 변화가 나타난다. 아무 처리하지 않은 고분자의 경우, 어떠한 흡수 피크도 나타나지 않았다. 이에 반해 고분자/은 나노복합체의 경우 450-480 nm의 범위에서 SPR 흡수 피크가 나타났다. 원래 은 나노입자의 SPR의 흡수 피크는 450 nm에서 나타나는데 부착된 은 나노입자의 양이 많아질수록 red-shift가 되는 것을 UV-Vis spectroscopy를 이용하여 확인하였고 각각의 나노복합체를 에탄올 용매에 분산시켰을 때 다른 색을 가지는 것을 Figure 7에서 확인할 수 있다.

부착되는 은 나노입자의 양이 많아 질수록 light red, brown-yellow, light-blue 색으로 변화하였고 부착된 은 나노입자의 양이 많아질수록 sharp한 흡수 피크가 나타나지 않고 UV에서 near IR 영역에 걸쳐 broad한 흡수 피크가 나타났다. 고분자 입자에 은 나노입자들이 부착되는 경우에 SPR 흡수 피크의 변화가 나타난다. 아무 처리하지 않은 고분자의 경우, 어떠한 흡수 피크도 나타나지 않았다. 이에 반해 고분자/은 나노복합체의 경우 450-480 nm의 범위에서 SPR 흡수 피크가 나

타났다. 원래 Ag 나노입자의 SPR의 흡수 피크는 450 nm에서 나타나는데 부착된 은 나노입자의 양이 많아질수록 red-shift가 되는 것을 확인하였고 각각의 나노복합체를 에탄올 용매에 분산시켰을 때 다른 색을 가지는 것을 Figure 8에서 확인할 수 있다. 부착되는 은 나노입자의 양이 많아질수록 light red, brown-yellow, light-blue 색으로 변화하였고 부착된 은 나노입자의 양이 많아질수록 sharp한 흡수 피크가 나타나지 않고 UV에서 near IR 영역에 걸쳐 broad한 흡수 피크가 나타났다.

고분자 입자 사이즈의 변화에 의해서도 SPR 흡수 피크가 변화하였다. 같은 양의 환원제를 사용했을 때 고분자 입자의 사이즈가 작을수록 흡수 피크가 red-shift되는 것을 확인하였다. 이를 통해 고분자 입자의 사이즈와 사용되는 환원제의 양을 조절함에 따라 SPR 흡수 피크를 조정할 수 있다는 것을 확인하였다.

## 결 론

고분자 표면에 은 나노입자가 부착된 복합체를 금속-황 공유 결합을 통해 간단한 *in-situ* 환원반응을 통해 쉽게 만들 수 있다. 스티렌과 구조가 비슷한 vinyl benzyl chloride를 공중합하여 표면의 chloride 그룹을 thiol 그룹으로 치환한다. 환원제인 formaldehyde와 pH를 조절해주는 ammonium hydroxide를 통해 은 이온이 환원이 되면서 고분자 표면에 부착이 된다. 고분자 입자의 사이즈와 환원제의 양을 조절하여 제조된 고분자/은 나노복합체의 SPR 흡수 피크를 조절할 수 있다.

**감사의 글:** 이 논문은 2017년도 한국환경산업기술원의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2015000540007).

## 참 고 문 헌

1. J. B. Jackson and N. J. Halas, *J. Phys. Chem., Part B*, **105**, 2743 (2001).
2. S. Magdassi, A. Bassa, Y. Vinetsky, and A. Kamyshny, *Chem. Mater.*, **15**, 2208 (2003).
3. H. Yougen, T. Zhao, Z. Pengli, and S. Rong, *Colloid Polym. Sci.*, **290**, 401 (2012).
4. T. K. Sau and A. L. Rogach, *Adv. Mater.*, **22**, 1781 (2010).
5. L. Zhang, S. Roy, Y. Chen, E. K. Chua, K. Y. See, X. Hu, and M. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 18644 (2014).
6. M. Sakamoto and T. Maiima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 1133 (2010).
7. T. Ji, V. G. Lirtsman, Y. Avny, and D. Davidov, *Adv. Mater.*, **13**, 1253 (2001).
8. S. praharai, S. Nath, S. K. Ghosh, S. Kundu, and T. Pal, *Langmuir*, **20**, 9889 (2004).
9. X. J. Cheng, S. C. Tiong, Q. Zhao, and R. K. Y. Li, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 4547 (2009).
10. K. T. Yong, Y. Sahoo, M. T. Swihart, and P. N. Prasad, *Colloids Surf., A*, **290**, 89 (2006).
11. J. A. Zhang, X. W. Ge, M. Z. Wang, J. J. Yang, Q. Y. Wu, M. Y. Wu, and D. D. Xu, *Polym. Chem.*, **2**, 970 (2011).
12. Z. X. Wang, X. B. Chen, M. Chen, and L. M. Wu, *Langmuir*, **25**, 7646 (2009).
13. V. G. Pol, D. N. Srivastava, O. Palchik, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, and A. Gedanken, *Langmuir*, **18**, 3352 (2002).
14. D. V. Quang, P. B. Sarawade, A. Hilonga, J. K. Kim, Y. G. Chai, S. H. Kim, J. Y. Ryu, and H. T. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 6963 (2011).
15. Y. Ma and Q. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 7774 (2012).
16. S. Nath, S. K. Ghosh, S. Kundu, S. Praharai, S. Panigrahi, S. Basu, and T. Pal, *Mater. Lett.*, **59**, 3986 (2005).
17. A. G. Dong, Y. J. Wang, Y. Tang, N. Ren, W. L. Yang, and Z. Gao, *Chem. Commun.*, 350 (2002).
18. S. Tang, L. Chen, S. Vongehr, and X. Meng, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 2654 (2010).
19. J. J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, and J. Liu, *Electroanalysis*, **15**, 81 (2003).