

논문 21-11-10

pH 나노센서로의 응용을 위한 UV-가교 P4VP 박막에 고정한 금 나노입자의 특성

Application of AuNPs immobilized on UV Cross-linked P4VP Thin Film as pH Nanosensors

김민성¹, 정연태^{1,a}

(Min-Sung Kim¹ and Yeon-Tae Jeong^{1,a})

Abstract

In this report, we describe the use of gold nanoparticles (AuNPs) immobilized on pH responsive, cross-linked poly(4-vinylpyridine) (P4VP) thin films, as a potential application for pH nanosensors. The methodology is based on the variation in surface plasmon resonance of immobilized AuNPs with changing the interparticle distances, caused by the swelling/deswelling of the pH responsive P4VP polymer films. The change in optical properties of the immobilized AuNPs in response to the pH of surrounding media was investigated by a simple yet powerful tool; UV-vis absorption spectroscopy. The swelling of the P4VP chains at pH 2 causes an increase in the interparticle distances of immobilized AuNPs (~20 nm) and hence leads to a blue shift of 48 nm in their surface plasmon resonance band peak. On the other hand, when the surrounding media was altered from pH 2 to 10, a red shift of absorption maxima was observed. The changes were rapid, and the effect was reversible. This system could prove to be useful in fabricating nanosensors for detecting the pH or pH changes of surrounding aqueous medium.

Key Words : pH-responsive, UV cross-linked, Gold nanoparticles, Poly(4-vinylpyridine) (P4VP), Nanosensors

1. 서론

양자구속 효과와 크기에 비해 넓은 표면적으로 인한 독특한 성질 때문에 금속 나노입자에 관한 연구가 활발하게 진행되어져 왔다. 금속 나노입자의 표면 플라즈몬 공명 (surface plasmon resonance, SPR) 의 독특한 광학적 성질[1-3]은 전자탐지 시스템[4-6], 표면증강라만분광학 (SERS)[7-9], 광소자의 개발[10-12] 등 다양한 곳에 응용되어 왔다. 특히, 금 나노입자 (Gold nanoparticles, AuNPs) 의 경우 가시영역에서 뚜렷한 표면 플라즈몬 공명

대역 (SPR band) 을 가지며[13-15], 우수한 표면 안정성 때문에 나노센서[16], 광전자 탐지 시스템 [17-19] 그리고 약물전달 시스템[20] 등의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

지금까지 이러한 나노입자의 응용에 있어서 문제점은 나노입자들의 표면 에너지가 너무 높아서 응집 (aggregation) 현상이 쉽게 일어난다는 점이다. 나노입자의 광학적 성질을 여러 응용 분야에서 효과적으로 활용하기 위해서는 나노입자가 용액이나 매트릭스 (matrix) 상태에서 응집되지 않고 균일하게 분산된 상태를 안정하게 유지하는 것이 필요하다[21,22]. 나노입자의 안정한 분산을 얻기 위하여 고분자를 매트릭스로 이용하여 나노입자들의 응집 현상을 최소화하는 연구가 수행되었다[23]. 한 예로 Malynych[24] 그룹은 Poly (vinylpyridine) 고분자를 이용하여 다양한 종류의 나노입자를 분

1. 부경대학교 화상정보공학부
(부산시 남구 용당동 산100)

a. Corresponding Author : yjeong@pknu.ac.kr

접수일자 : 2008. 10. 7

1차 심사 : 2008. 10. 22

심사완료 : 2008. 10. 24

산시켰다. 그러나 이러한 나노입자를 분산시킨 고분자를 실리콘 웨이퍼나 쿼츠 (quartz) 등의 기판 위에 박막으로 만들었을 때, 나노입자의 균일한 분산 상태는 얻을 수 있지만 고분자 박막의 기판에 대한 접착력 부족으로 용액 속에서 탈착이 일어나므로 응용에 대한 제약을 준다.

나노입자의 분산을 도우면서 실리콘 웨이퍼나 쿼츠와 같은 기판에 접착력을 높여 앞에서 언급한 용액에서 응용에 대한 제약을 해결하기 위하여 한 쪽 끝이 기판위에 단단히 고정된 브러시 (brush) 형태의 고분자를 사용하는 방법이 발표되었다 [25,26].

실리콘 웨이퍼 표면에 그래프트 (graft) 중합에 의하여 얻은 브러시 형태의 P2VP 고분자의 특징으로 고분자 사슬이 온도, 용매의 극성, pH 수용액에 응답하여 가역적인 팽창/수축을 진행하므로 다양한 곳에 활용될 수 있음이 보고되었다[27]. 특히 브러시 형태의 P2VP 고분자는 수용액의 pH 값이 낮을 때에는 고분자 사슬을 따라 존재하는 피리딜 (pyridyl) 기들이 양성자와 결합하여 고분자 사슬은 양전하를 띠게 된다. 이로 말미암아 고분자 분절 (segment) 에 축적된 양전하들 사이에 반발력에 의하여 고분자가 팽창된다. 반대로 수용액의 pH 값이 높을 때에는 피리딜기의 양성자가 제거되어 고분자 분절들이 중성이 되므로 브러시 형태의 고분자는 수축하게 된다[28]. 이러한 수용액의 pH 값의 변화에 응답하는 브러시 형태의 P2VP 고분자를 pH 나노센서에 응용하고자 하는 연구가 행하여졌다[29,30].

그래프트 중합에 의하여 한 쪽 끝을 기판에 고정시키는 방법보다 훨씬 쉬운 방법으로 스피닝 (spin coating) 에 의하여 기판에 poly(4-vinylpyridine) (P4VP) 고분자 박막을 형성한 다음에 UV 노광을 조사하여 얻은 가교된 P4VP 박막이 용액 속에서 매우 안정할 뿐 만 아니라 pH 변화에 응답하여 팽창/수축 하는 것을 Yan[31] 그룹이 보고하였다.

최근에 본 연구 그룹에서 가교된 P4VP 박막을 이용하여 금 나노입자를 고정시켜 금 나노입자의 마이크로패턴 (micropatterning)을 만드는 연구 결과를 보고하였다[32]. 금 나노입자가 고정되어 있는 가교된 P4VP 고분자 박막이 수용액의 pH 값의 변화에 응답하여 팽창/수축하게 되면 금 나노입자 사이의 거리가 달라져서 유도되는 금 나노입자의 표면 플라즈몬 공명 대역의 변화를 자외선-가시광선 분광 광도계 (UV-vis absorption spectroscopy) 를 사용하여 빠르고 간단하게 측정할 수 있을 것

으로 예측하였다. 이 예측에 근거하여 금 나노입자를 고정시킨 광 가교된 P4VP 박막을 pH 나노센서로서의 활용 가능성을 확인하는 연구를 수행하였다. 또한 고정된 금 나노입자의 크기가 수용액의 pH 변화에 대한 응답성에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며, 반복적인 수용액 pH 값의 변화에 대하여 가교된 P4VP 고분자 박막에 고정된 금 나노입자의 응답성에 대한 재현성 실험도 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

실험에 사용된 시약 poly(4-vinylpyridine) (Mw 160,000 g/mol), sodium borohydride, sodium citrate tribasic dihydrate (99 %), hydrogen tetrachloroaurate(III) 30 w% solution in dilute hydrochloric acid (99.99 %)는 Aldrich 사에서 구입하였고 용매로 사용된 1-butanol은 Junsei 사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 쿼츠를 세정하기 위해 사용된 sulfuric acid와 30 wt% 의 hydrogen peroxide는 Junsei 사에서 구입하여 정제 없이 사용하였고, 사용된 증류수는 탈이온수 (DIW, deionized water, 18.2 M Ω , Elga Maxima Scientific)를 사용하였다. UV-vis absorption spectrometer는 PERKIN ELMER사의 Lambda 40 을 사용하였다.

2.2 쿼츠 세정

1.0 cm \times 1.0 cm 크기를 가지는 쿼츠를 80 ~ 90 $^{\circ}$ C로 가열된 piranha 용액(7:3 v/v conc. H₂SO₄/35 wt% H₂O₂)으로 1시간 세정하고, 90 $^{\circ}$ C의 탈이온수로 1시간 더 세정한 후 질소 가스로 불어 건조시켰다.

2.3 금 콜로이드 (Gold colloidal) 수용액의 제조

NaBH₄/Citrate 환원법을 이용하여 20 nm 크기의 금 콜로이드 수용액을 제조하였다. 먼저 플라스크에 100 ml 의 증류수를 넣고 1 %의 HAuCl₄ 용액 0.5 ml를 첨가한 후 강하게 교반한다. 1분 후에 1 % trisodium citrate 수용액 0.275 ml를 첨가하고, 5분 후 0.075 %의 sodium borohydride (1 % trisodium citrate 수용액) 0.75 ml 를 첨가하여 상온에서 진홍색이 나올 때까지 500 rpm으로 5 시간 동안 교반하였다. 40 nm와 70 nm 크기의 금 콜로이드 수용액은 Frens's method[33]을 이용하여 제조하였다[32].

2.4 광 가교된 P4VP 고분자 박막

10 mg/ml 농도로 1-butanol에 녹인 poly(4-vinylpyridine) (Mw 160,000) 용액을 30초 동안 2000 rpm으로 spin coater(E.H.C Model SC-300)를 사용하여 세정된 쿼츠 위에 고분자 박막을 형성시켰다. 그 후 스핀코팅 된 고분자 박막에 low-pressure Hg lamp(10 Watt)를 4 cm의 일정한 높이에서 2분 동안 UV 노광을 주어 광 가교된 P4VP 고분자 박막을 형성하였다[32].

2.5 광 가교된 고분자 박막에 금 나노입자 고정화

광 가교된 P4VP 박막이 형성된 쿼츠를 미리 준비된 금 콜로이드 수용액에 담그고 15분 동안 교반한 다음 꺼내어 증류수로 1분 동안 헹구어낸 후 질소 가스로 불어 건조시켜 제조하였다[32].

3. 결과 및 고찰

3.1 광 가교된 고분자 박막에 고정된 금 나노입자의 광학적 특성

20 nm, 40 nm와 70 nm 크기의 금 콜로이드 수용액을 제조하여 광 가교된 P4VP 고분자 박막 위에 고정하였다. 금 나노입자 크기에 따른 광학적 성질을 자외선-가시광선 분광 광도계를 사용하여 용액 상태와 쿼츠 위에 고정되어 있는 금 나노입자의 표면 플라즈몬 공명 대역을 측정하여 관찰하였다. 금 나노입자의 크기에 따른 표면 플라즈몬 공명 대역의 흡광도 세기 (intensity) 와 흡수파장이 문헌에 보고된 결과와 잘 일치함을 확인하였다 [34,35].

그림 1(A) 에서 20 nm, 40 nm 와 70 nm 크기의 금 나노입자가 분산되어 있는 용액의 플라즈몬 공명의 대역은 각 521 nm, 528 nm, 539 nm에서 나타났다. 그리고 20 nm, 40 nm와 70 nm 크기의 금 나노입자를 가교된 P4VP 박막 위에 고정시켰을 때의 표면 플라즈몬 공명의 대역은 각 584 nm, 544 nm, 529 nm에서 나타났다(그림 1(B)). 이 결과로부터 금 나노입자가 가교된 P4VP 박막 위에 고정되어 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 20 nm 크기의 금 나노입자를 고정시킨 P4VP 고분자 박막의 경우 표면 플라즈몬 공명 대역이 큰 폭으로 장파장 쪽으로 이동하는 결과를 나타내었다. 이것은 입자간의 간격이 그 입자들의 반경의 합보다 작아지게 되면 표면 플라즈몬 공명 대역이 장파장 쪽으로 이동하며, 넓어 (broaden)지면서 흡광도 세

기가 감소한다는 Mie theory[36] 으로 설명되어 질 수 있다. 그림 1(B)의 20 nm 크기의 금 나노입자가 고정되어 있는 P4VP 박막이 584 nm 에서 표면 플라즈몬 공명 대역이 나타났고, 표면 플라즈몬 공명 대역이 넓어지는 것이 관찰되므로 입자간의 간격이 매우 가깝게 고정된 것으로 추정된다.

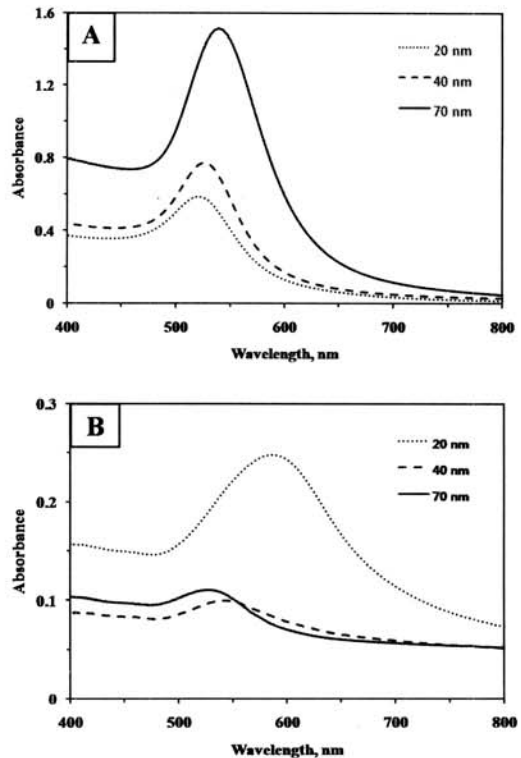


그림 1. (A) 20 nm, 40 nm 와 70 nm 크기의 금 콜로이드 수용액의 자외선-가시광선 분광 분석. (B) P4VP 고분자 박막 위에 고정된 20 nm, 40 nm 와 70 nm 크기의 금 나노입자의 자외선-가시광선 분광분석.

Fig. 1. (A) UV-vis spectra of the 20 nm, 40 nm and 70 nm diameter Gold colloidal solution. (B) UV-vis spectra of AuNPs of 20 nm, 40 nm and 70 nm diameter immobilized onto the P4VP.

3.2 P4VP 박막에 고정된 금 나노입자의 pH 응답성 및 응답 안정성

수용액의 pH 변화에 따라 가교된 P4VP의 팽창/수축에 의하여 그 위에 고정된 금 나노입자간의

간격 변화가 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동으로 나타날 것으로 예상하여 광 가교된 P4VP 고분자 박막에 고정된 금 나노입자를 pH 나노센서로 활용하는 연구를 하였다. 광 가교된 P4VP 박막 위에 고정된 금 나노입자가 우수한 pH 센서로 응용되기 위해서는 수용액 pH 변화를 자외선-가시광선 분광 광도계에 의하여 빠르게 감지되어야 한다. 이러한 수용액의 pH 변화에 대한 응답 속도와 응답 안정성을 확인하기 위하여 70 nm 크기의 금 나노입자를 고정시킨 광 가교된 P4VP 박막을 갖는 퀴즈 기판을 pH 2인 수용액에 담근 상태에서 시간에 따른 표면 플라즈몬 공명 대역의 변화를 측정하였다.

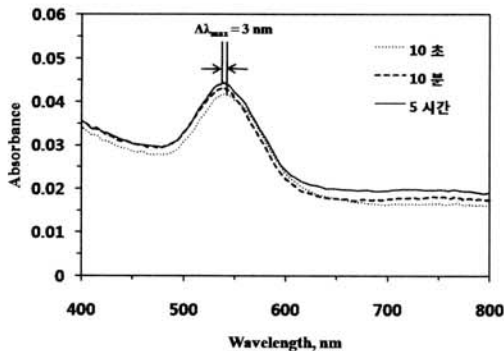


그림 2. 70 nm 크기의 금 나노입자를 고정된 P4VP 고분자 박막의 시간에 따른 자외선-가시광선 분광분석(pH 2 수용액).

Fig. 2. UV-vis spectra of P4VP immobilized with 70 nm diameter AuNPs at different times (pH 2 water).

가교된 P4VP 고분자 박막 위에 고정된 70 nm의 금 나노입자를 갖는 퀴즈 기판을 pH 2 수용액으로 채워진 깨끗한 큐벳(cuvette)에 담그고 10초, 10분, 5시간 단계별로 표면 플라즈몬 공명 대역을 측정한 결과를 그림 2에 나타내었다. pH 2의 수용액에 담근 10초 후에 측정된 자외선-가시광선 분광분석에서 표면 플라즈몬 공명 대역이 544 nm에서 나타나, pH 수용액에 담그기 전의 P4VP 위에 고정된 금 나노입자의 표면 플라즈몬 공명 대역($\lambda_{max} = 529$ nm)보다 15 nm 정도 장파장으로 이동하는 결과를 나타내었다. 이 결과로 광 가교된 P4VP 고분자 박막 위에 고정된 금 나노입자가 pH 2의 수용액에 대한 응답 즉, 표면 플라즈몬 공명 대역의 변화가 매우 빠르게 일어나는 것을 확인하

였다. 그리고 담근 상태에서 10분 후에 측정하였을 때, 3 nm 정도 단파장 쪽으로 이동하여 541 nm에서 표면 플라즈몬 공명 대역이 나타나지만 5시간 후에도 표면 플라즈몬 공명 대역의 흡수파장이나 모양이 변하지 않고 안정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로 광 가교된 P4VP 고분자 박막이 pH 2의 수용액에 5 시간 동안 담근 상태에서도 안정하여, 5 시간 이후에도 처음과 같은 일정한 응답을 얻을 수 있는 것으로 추정된다. 즉, 광 가교된 P4VP 박막에 고정된 금 나노입자의 pH 2의 수용액에 대한 응답 안정성이 매우 높은 것을 알 수 있었다.

한 가지 아쉬운 점은 그림 2에서 측정하였던 최단 측정 시간인 10초 보다 짧은 시간에서 표면 플라즈몬 공명 대역을 측정하려고 시도하였지만, 자외선-가시광선 분광분석을 측정할 때 큐벳에 퀴즈를 담그고 분광 광도계에 넣는 시간이 걸려 최단 측정시간이 10초가 되었다. 따라서 10초 이전에도 광 가교된 P4VP 박막 위에 고정된 금 나노입자가 pH 2의 수용액에 대해 표면 플라즈몬 공명 대역의 변화로 응답을 줄 수 있을 지는 실험 조건 상 확인 할 수가 없었다.

3.3 고정된 금 나노입자의 크기가 pH 응답성에 미치는 영향

광 가교된 P4VP 박막 위에 고정된 금 나노입자의 크기가 수용액 pH 변화에 대한 응답성에 나타내는 효과를 확인하는 실험을 수행하였다. 광 가교된 P4VP 고분자 박막에 고정된 20 nm 와 40 nm의 금 나노입자를 수용액 pH가 7과 2인 수용액에 담근 10초 후에 자외선-가시광선 분광 광도계를 이용하여 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동을 측정하여 금 나노입자의 입자 크기가 수용액 pH 응답성에 미치는 영향을 결정하였다(그림 3).

먼저 광 가교된 P4VP 고분자 박막 위에 고정된 금 나노입자의 크기가 70 nm 일 때 수용액의 pH를 7에서 2로 변화시켰을 때 표면 플라즈몬 공명 대역이 544 nm에서 542 nm로 단파장 쪽으로 이동하였다. 20 nm 크기의 금 나노입자인 경우 그림 3(A)에서 보듯이 pH 2 수용액에서 48 nm만큼 표면 플라즈몬 공명 대역이 단파장 쪽으로 이동하는 것을 확인하였다. 이것은 pH 값이 낮을 때, P4VP 고분자 박막이 팽창하여 P4VP 고분자 박막에 고정되어 있는 금 나노입자 사이의 거리가 증가하여 표면 플라즈몬 공명 대역이 이동하는 것으로 추정된다. 금 나노입자의 크기에 따른 효과를 좀 더

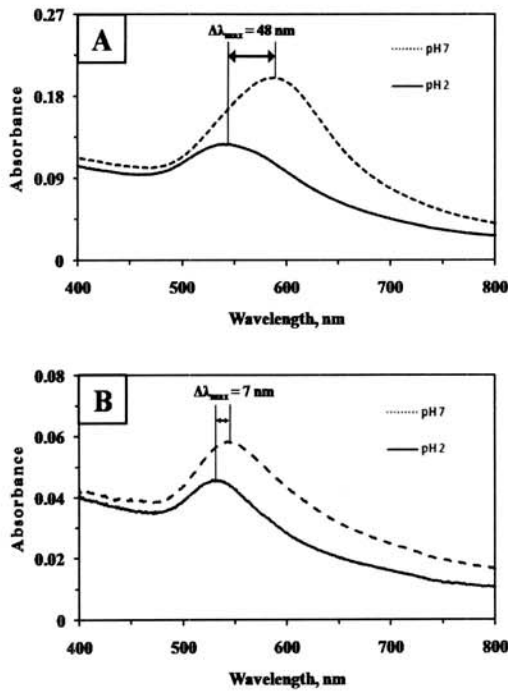


그림 3. (A) pH 2 와 pH 7의 수용액에서의 20 nm 금 나노입자가 고정된 P4VP 박막의 자외선-가시광선 분광분석, (B) 똑같은 조건에서 40 nm의 금 나노입자가 고정된 P4VP 박막의 자외선-가시광선 분광분석.

Fig. 3. (A) UV-vis spectra of P4VP immobilized with 20 nm diameter AuNPs, in the fully stretched (pH 2 water) and fully collapsed (pH 7 water) state. (B) UV-vis spectra of P4VP immobilized with 40 nm diameter AuNPs in same condition.

정밀하게 측정하기 위하여 40 nm 크기의 금 나노입자를 P4VP 고분자 박막에 고정하여 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동을 확인하였다. 그림 3(B)에서 보면 pH 수용액을 7에서 2로 변화를 주었을 때 표면 플라즈몬 공명 대역이 7 nm 만큼 단파장 쪽으로 이동한 것을 확인 할 수 있었다. 이 결과로부터 pH 수용액 값이 낮을 때 광 가교된 P4VP 고분자 박막이 팽창하는 것을 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동으로 알 수 있었고, 고분자 박막에 고정되어 있는 금 나노입자의 크기가 P4VP 박막의 팽창에 따른 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동에 영향을 주는 것을 확인하였다.

3.4 P4VP 박막에 고정된 금 나노입자의 pH 응답 영역

수용액의 pH 변화에 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동으로 응답하는 광 가교된 P4VP 박막에 고정된 금 나노입자의 특징을 좀 더 세밀하게 관찰하기 위하여 수용액의 pH를 2에서 7까지 단계별로 변화시키면서 자외선-가시광선 분광 광도계를 이용하여 표면 플라즈몬 공명 대역의 변화를 측정하여 응답이 일어나는 pH 영역을 결정하고자 시도하였다. 20 nm 크기의 금 나노입자가 고정되어 있는 P4VP 고분자 박막을 각각의 pH값을 갖는 수용액에 담근 10 초 후의 표면 플라즈몬 공명 대역을 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다.

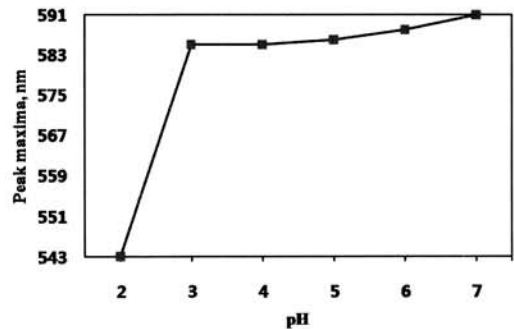


그림 4. 수용액의 pH 변화에 따른 20 nm 금 나노입자가 고정된 P4VP 박막의 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동.

Fig. 4. Shift in UV-vis absorption peak maxima of P4VP immobilized 20 nm diameter AuNPs as a function of the pH of surrounding media.

그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 표면 플라즈몬 공명 대역이 pH 2와 pH 3의 값을 갖는 수용액 사이에서 급격한 변화를 일으키는 것을 확인하였다. 이 결과로부터 금 나노입자가 고정된 광 가교된 P4VP 고분자 박막이 특징적으로 pH 3과 2 사이의 수용액에 대하여 민감하게 응답하는 것을 알 수 있었다. 이러한 특성을 이용하여 금 나노입자가 고정된 광 가교된 P4VP 박막은 pH 3 미만의 산을 감지하는 pH 나노센서로의 응용이 가능한 것을 알 수 있다.

3.5 pH 값의 주기적인 변화에 대한 재현성 실험

지금까지 광 가교된 P4VP 고분자 박막에 고정된 금 나노입자가 수용액의 pH가 3과 2사이에서

자외선-가시광선 분광분석으로 표면 플라즈몬 공명 대역의 급격한 변화로 응답하는 것을 확인하였으며, 이 현상을 이용하여 가교된 P4VP 박막에 고정시킨 금 나노입자를 pH 3 미만의 산 수용액을 감지하는 pH 나노센서로 응용될 수 있는 가능성을 확인하였다. 이러한 pH 나노센서로 활용되기 위해서는 금 나노입자를 고정된 P4VP 박막이 pH 수용액이 반복적으로 염기성과 산성으로 바뀌어도 안정하게 응답하는 재현성이 매우 중요하다. 이 재현성을 확인하기 위하여 금 나노입자를 고정된 광가교된 P4VP 박막이 형성된 쿼츠 기판을 pH가 10인 수용액에 담그어 10 초 후에 표면 플라즈몬 공명 대역을 측정하고 난 후, 이 기판을 꺼내어 pH가 2인 수용액에 담그어 10 초 후에 다시 표면 플라즈몬 공명 대역을 측정하였다. 이 과정을 반복한 결과를 그림 5에 나타내었다.

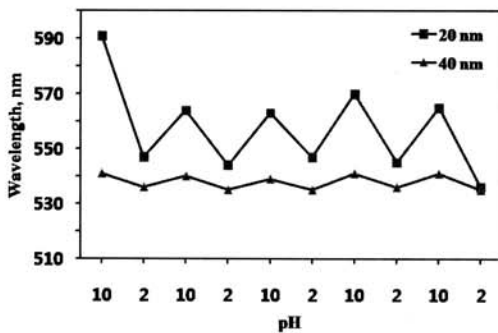


그림 5. 수용액 pH의 반복적인 변화에 따른 다른 크기의 금 나노입자를 고정된 P4VP 박막의 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동.

Fig. 5. Shift in UV-vis absorption peak maxima of immobilized different diameter AuNPs(20 nm, 40 nm) as the solution pH was cycled.

먼저 70 nm 크기의 금 나노입자가 고정되어 있는 P4VP 고분자 박막의 경우 수용액의 pH가 10에서 2로 변하면 표면 플라즈몬 공명 대역이 544 nm에서 542 nm로 이동하였으며, 수용액의 pH 값이 다시 2에서 10으로 변하면 표면 플라즈몬 공명 대역이 544 nm로 처음 값으로 이동하였다. 반복되는 주기가 2회부터는 pH 값이 10인 수용액에서나 2인 수용액에서 표면 플라즈몬 공명 대역이 544 nm에서 변화 없이 일정하게 나타나는 것을 확인하였다. 이와 다르게 20 nm 크기의 금 나노입자가

고정되어 있는 P4VP 고분자 박막의 경우 그림 5에서 나타나듯이 수용액의 pH가 10에서 2로 변하면 표면 플라즈몬 공명 대역이 591 nm에서 543 nm로 큰 폭으로 이동하였으며, 수용액의 pH 값을 2와 10으로 반복적으로 바뀌는 횟수가 증가할수록 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동하는 폭이 커져 pH 수용액의 변화에 대한 P4VP 박막의 응답영역이 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 반복되는 횟수가 7회가 경과하였을 때부터 고분자 박막에 손상이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 금 나노입자의 크기에 따른 P4VP 고분자 박막의 pH 수용액에 대한 재현성을 좀 더 정밀하게 측정하기 위해 40 nm 크기의 금 나노입자를 P4VP 고분자 박막에 고정하여 pH 수용액 값의 변화에 따른 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동을 측정하였다. 40 nm 크기의 금 나노입자가 고정되어 있는 P4VP 고분자 박막의 경우 수용액의 pH 값을 10과 2를 번갈아 바꾸는 횟수를 늘려가며 측정한 표면 플라즈몬 공명 대역은 그림 5에서 알 수 있듯이 541 nm와 535 nm 사이에서 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동이 6 nm 정도로 반복되어 응답영역이 안정하게 나타났다. 또한, 70 nm 크기의 금 나노입자를 고정하였을 때와 마찬가지로 반복적인 pH 수용액의 변화에 따른 P4VP 고분자 박막의 손상은 일어나지 않았다. 이 결과로부터 pH 수용액 값이 높게 변하면 광 가교된 P4VP 고분자 박막이 수축하는 것을 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동으로 알 수 있었고, 가교된 P4VP 고분자 박막도 브러시 형태의 고분자일 때와 같이 pH 수용액의 변화에 가역적으로 팽창/수축하는 것을 확인하였다[37]. 그리고 P4VP 고분자 박막 위에 고정되어 있는 금 나노입자의 크기가 작을수록 pH 수용액의 변화에 응답하는 영역이 증가하며, 금 나노입자의 크기가 클수록 pH 수용액의 변화에 안정하게 응답하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 광 가교된 P4VP 고분자 박막에 고정된 금 나노입자를 pH 나노센서로 응용되어 질 수 있는 가능성을 확인하였다. 수용액의 pH 변화로 P4VP 박막이 팽창/수축하는 현상에 의하여 P4VP 박막 위에 고정시킨 금 나노입자의 입자간 거리가 변하여 일어나는 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동을 자외선-가시광선 분광 광도계로 측정하여 수용액의 pH 변화를 간단하게 확인할 수 있었

다. 이 때 수용액의 pH 값의 변화에 따라 P4VP 박막에 고정시킨 금 나노입자의 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동이 매우 빠르게(10 초 이내) 일어났으며, pH 2 인 수용액에 담근 상태에서 시간이 경과하여도 처음과 같은 표면 플라즈몬 공명 대역을 나타내어 광 가교된 P4VP 박막에 고정된 금 나노입자의 pH 변화에 대한 응답의 신속성과 안정성을 확인하였다. 금 나노입자의 크기가 20 nm 일 때는 금 나노입자의 크기가 70 nm 일 때보다 수용액의 pH 변화에 대하여 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동이 크게(46 nm) 나타나므로 pH 변화의 감지가 더 용이할 것으로 판단된다. 그러나 수용액의 pH 를 2와 10으로 변화시키는 실험에서 7회 반복 후에는 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동 값이 일정하지 않아 응답의 안정성이 떨어지는 것을 확인하였다. 이에 반해 40 nm 크기의 금 나노입자 일 때는 20 nm 크기의 금 나노입자 보다 표면 플라즈몬 공명 대역의 이동은 적지만(6 nm), 수용액의 pH 변화 실험에서 10 회 이상의 반복에도 처음과 같이 응답하여 응답 안정성이 우수함을 확인하였다. 이런 결과에 근거하여 금 나노입자가 고정된 광 가교된 P4VP 고분자 박막을 pH 나노센서에 적용시키면 pH 2값의 threshold를 측정하거나 수용액 pH 변화를 감지할 수 있을 것으로 생각한다.

참고 문헌

[1] R. Bukasov and J. S. Shumaker-Parry, "Highly tunable infrared extinction properties of gold nanocrescents", *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 8, p. 1113, 2007.

[2] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes", *Chem. Rev.*, Vol. 105, No. 4, p. 1025, 2005.

[3] H. Wang, D. W. Brandl, F. Le, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Nanorice: A hybrid plasmonic nanostructure", *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 4, p. 827, 2006.

[4] J. J. Storhoff, R. Elghanian, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, and R. L. Letsinger, "One-pot colorimetric differentiation of polynucleotides with single base imperfections using gold nanoparticle probes", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 120, No. 9, p. 1959, 1998.

[5] L. He, M. D. Musick, S. R. Nicewarner, F.

G. Salinas, S. J. Benkovic, M. J. Natan, and C. D. Keating, "Colloidal Au-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of DNA hybridization", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, No. 38, p. 9071, 2000.

[6] E. Katz and I. Willner, "Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties, and applications", *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol. 43, No. 45, p. 6042, 2004.

[7] J. K. Lim and S. W. Joo, "Gold nanoparticle-based pH sensor in highly alkaline region at pH > 11: Surface-enhanced raman scattering study", *Appl. Spectrosc.*, Vol. 60, No. 8, p. 847, 2006.

[8] E. Majid, S. Hrapovic, Y. Liu, K. B. Male, and J. H. T. Luong, "Electrochemical determination of arsenite using a gold nanoparticle modified glassy carbon electrode and flow analysis", *Anal. Chem.*, Vol. 78, No. 3, p. 762, 2006.

[9] D. A. Stuart, C. R. Yonzon, X. Zhang, O. Lyandres, N. C. Shah, M. R. Glucksberg, J. T. Walsh, and R. P. Van Duyne, "Glucose sensing using near-infrared surface-enhanced raman spectroscopy: gold surfaces, 10-day stability, and improved accuracy", *Anal. Chem.*, Vol. 77, No. 13, p. 4013, 2005.

[10] S. A. Maier, P. G. Kik, and H. A. Atwater, "Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths: Estimation of waveguide loss", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 9, p. 1714, 2002.

[11] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, and A. A. G. Requicha, "Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides", *Nat. Mater.*, Vol. 2, p. 229, 2003.

[12] M. Salerno, J. R. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, "The optical near-field of gold nanoparticle chains", *Opt. Commun.*, Vol. 248, p. 543, 2005.

[13] R. Bukasov and J. S. Shumaker-Parry,

- "Highly tunable infrared extinction properties of gold nanocrescents", *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 5, p. 1113, 2007.
- [14] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayde, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes", *Chem. Rev.*, Vol. 105, No. 4, p. 1025, 2005.
- [15] H. Wang, D. W. Bran, F. Le, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Nanorice: A hybrid plasmonic nanostructure", *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 4, p. 827, 2006.
- [16] (a) T. A. Taton, C. A. Mirkin, and R. L. Letsinger, "Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes", *Science*, Vol. 289, p. 1757, 2000. (b) X. G. Peng and M. Xiao, "Photoactivated CdSe nanocrystals as nanosensors for gases", *Nano Lett.*, Vol. 3, No. 6, p. 819, 2003. (c) A. N. Shipway, E. Katz, and J. Willner, "Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications", *Chem. Phys. Chem.*, Vol. 1, No. 1, p. 18, 2000.
- [17] R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, and C. A. Mirkin, "Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles", *Science*, Vol. 277, p. 1078, 1997.
- [18] L. He, M. D. Musick, S. R. Nicewarner, F. G. Salinas, S. J. Benkovic, M. J. Natan, and C. D. Keating, "Colloidal Au-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of DNA hybridization", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, No. 38, p. 9071, 2000.
- [19] E. Katz and I. Willner, "Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties, and applications", *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol. 43, No. 45, p. 6042, 2004.
- [20] E. S. Gil and S. M. Hudson, "Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 29, No. 12, p. 1173, 2004.
- [21] M. E. Mackay, A. Tuteja, P. M. Duxbury, C. J. Hawker, B. Van Horn, Z. Guan, G. Chen, and R. S. Krishnan, "General strategies for nanoparticle dispersion", *Science*, Vol. 311, p. 1740, 2006.
- [22] S. Tyagi, J. Y. Lee, G. A. Buxton, and A. C. Balazs, "Using nanocomposite coatings to heal surface defects", *Macromolecules*, Vol. 37, No. 24, p. 9160, 2004.
- [23] G. Smrati, U. Petra, A. Mukesh, C. Severine, O. Ulrich, and S. Manfred, "Immobilization of silver nanoparticles on responsive polymer brushes", *Macromolecules*, Vol. 41, No. 8, p. 2874, 2008.
- [24] S. Malynych, I. Luzinov, and G. Chumanov, "Poly(Vinyl Pyridine) as a universal surface modifier for immobilization of nanoparticles", *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 106, No. 6, p. 1280, 2002.
- [25] S. T. Milner, "Polymer brushes", *Science*, Vol. 251, p. 905, 1991.
- [26] A. Halperin, M. Tirrell, and T. P. Lodge, "Graft copolymerization of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulphonic acid onto carboxymethylcellulose (sodium salt) using bromate/thiourea redox pair", *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 100, No. 1, p. 31, 1992.
- [27] I. Luzinov, S. Minko, and V. V. Tsukruk, "Adaptive and responsive surfaces through controlled reorganization of interfacial polymer layers", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 29, No. 7, p. 635, 2004.
- [28] M. Biesalski and J. Ruhe, "Preparation and characterization of a polyelectrolyte monolayer covalently attached to a planar solid surface", *Macromolecules*, Vol. 32, No. 7, p. 2309, 1999.
- [29] L. Ionov, S. Sapra, A. Synytska, A. L. Rogach, M. Stamm, and S. Diez, "Fast and spatially resolved environmental probing using stimuli-responsive polymer layers and fluorescent nanocrystals", *Adv. Mater.*, Vol. 18, No. 11, p. 1453, 2006.
- [30] I. Tokareva, S. Minko, J. H. Fendler, and E. Hutter, "Nanosensors based on responsive polymer brushes and gold nanoparticle enhanced transmission surface plasmon resonance spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, No. 49, p. 15950, 2004.

- [31] M. Yan and B. Harnish, "A simple method for the attachment of polymer films on solid substrates", *Adv. Mater.*, Vol. 15, No. 3, p. 244, 2003.
- [32] M. S. Kim, A. K. Nanjundan, J. S. Kim, B. G. Cho, and Y. T. Jeong "Architectures of bilayered gold nanoparticles on UV cross-linked poly(4-vinylpyridine) thin films", *J. Nanosci. Nanotechnol.*(In press).
- [33] G. Frens, "Controlled nucleation for regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions", *Nature*, Vol. 241, p. 20, 1973.
- [34] U. Kreibig and L. Genzel, "Optical absorption of small metallic particles", *Surf. Sci.*, Vol. 156, p. 678, 1985.
- [35] A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, and P. Mulvaney, "Solvent refractive index and core charge influences on the surface plasmon absorbance of alkanethiolate monolayer-protected gold clusters", *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 104, No. 3, p. 564, 2000.
- [36] G. Mie, "Beitrage zur optik truber medien, speziell kolloidalen metallosungen", *Ann. Phys.*, Vol. 25, p. 377, 1908.
- [37] N. Houbenov, S. Minko, and M. Stamm, "Mixed polyelectrolyte brush from oppositely charged polymers for switching of surface charge and composition in aqueous environment", *Macromolecules*, Vol. 36, No. 16, p. 5897, 2003.