

모양이 조절된 팔라듐 나노입자의 합성과 4-나이트로벤젠 사이올의 광환원 반응

이영욱 , 신태호 

한국세라믹기술원 에너지환경본부

Synthesis of Shape Controlled Pd Nanoparticles and Surface-Induced Photoreduction of 4-Nitrobenzenethiol on Pd

Young Wook Lee and Tae Ho Shin

Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received August 2, 2019; Revised August 7, 2019; Accepted August 9, 2019)

Abstract: The facile synthesis of shape-controlled Pd nanoparticles (PdNPs) with ascorbic acid as a reducing agent and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a capping agent is presented in this study. The synthesized PdNPs were characterized by UV-vis spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Raman Spectroscopy. The prepared PdNPs show efficient surface-enhanced Raman scattering (SERS) properties. SERS studies on the adsorption characteristics of 1,4-phenylene diisocyanide (1,4-PDI) on colloidal PdNPs have revealed that the relative peak intensity of the (NC)_{free} and (NC)_{bound} modes distinctly depends on the 1,4-PDI concentration as well as the shape of the PdNPs. Furthermore, we found that the PdNPs are also efficient photoelectron emitters such that the SERS spectrum of 4-nitrobenzenethiol (4-NBT) on PdNPs is readily converted to that of 4-aminobenzenethiol (4-ABT) under 632.8 nm radiation.

Keywords: Photoreduction, SERS, Shape control, Pd nanoparticles

1. 서론

나노입자는 연료전지, 유기촉매, 센서, 광전자, 전자, 바이오, 의료 등에 여러 분야에 응용되고 있다. 이러한 나노입자들은 모양이나 크기에 따라 독특한 특성들 때문에, 나노입자의 모양을 조절하기 위한 연구가 진행되고 있다 [1-7]. 특히 팔라듐 나노입자는 유기반응의 촉매, 연료전지, SERS (표면 라만 증강), 수소 저장 등에

여러 분야에 응용되고 있다 [8-11]. 이렇게 이용되는 나노입자는 모양이나 크기에 따라 표면에 다른 에너지를 있어 반응성이 다르게 나타난다. 그리고 이 입자는 면심입방구조(face-centered cubic) 형태로 구성되어 있고, 모양에 따라 다른 지수를 갖게 되는데, 저지수 결정면(low index facet) 갖는데 팔면체인 경우나 구인 경우에는 (111) 결정면을 갖고 정육면체인 경우 (100)으로 이루어져 있으며, (110)인 경우는 마름모 십이면체나 정십이면체 모양을 가지고 있다. 이렇게 이루어진 결정면에 따라 에너지 세기는 $111 < 100 < 110$ 이며, 이러한 이유는 에너지의 세기가 클수록 배위 결합수가 작아져 에너지의 세기가 증가하는 것이다 [12]. 이러한 나노입자의 모양 조절은 쉬운 일이 아니다. 나노입자의 성장을 잘 이해하고 나노입자의 성장 반응속도를 조절할

✉ Young Wook Lee; lyw9978@kicet.re.kr,
Tae Ho Shin; ths@kicet.re.kr

Copyright ©2019 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

줄 알아야 가능하다. 이 연구에서는 나노입자의 모양을 쉽게 합성하고, 모양에 따른 결정면에 따라 SERS의 반응이 어떻게 적용하는가에 대해 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1 실험 시약

K_2PdCl_4 , Ascorbic acid (비타민 C), 3차 증류수
계면 활성제: CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide)
표면 라만 증강 물질: 4-NBT (4-nitrobenzenethiol), 1,4-PDI (1,4-phenylene diisocyanide) 4-ABT (4-aminobenzenethiol)
시약 회상: 알드리치

2.2 합성 방법

정육면체 팔라듐 나노입자(Pd NCs) 삼각 플라스크에 3차 증류수 47 mL를 주사하여 강력하게 자반시킨 상태에서 5 mM K_2PdCl_4 의 용액을 1 mL 주사한다. 다음 계면 활성제인 30 mM CTAB 1 mL 주사하고 환원제인 100 mM 아스코르빅 산을 1 mL 주사한 후에 5분 동안 반응을 시킨다.

멀티 암드 팔라듐 나노입자(Pd MANPs) 삼각 플라스크에 3차 증류수 47 mL를 주사하여 강력하게 스트링시킨 상태에서 5 mM K_2PdCl_4 의 용액을 1 mL 주사한다. 다음 계면 활성제인 30 mM CTAB 1 mL와 환원제인 100 mM 아스코르빅 산 1 mL를 합친 용액을 한 번에 주사한 후에 5분 동안 반응을 시킨다.

가지돌기 팔라듐 나노입자(Pd NDs) 삼각 플라스크에 3차 증류수 47 mL를 주사하여 강력하게 자반시킨 상태에서 5 mM K_2PdCl_4 의 용액을 1 mL 주사한 다음 환원제인 100 mM 아스코르빅 산을 1 mL 주사하고 계면 활성제인 30 mM CTAB를 1 mL 주사하여 5분 동안 반응을 시킨다. 계면활성제는 원심분리를 통해 제거한다.

2.3 사용 기기

사용 기기는 Uv-vis absorption spectrometer (SINCO S-3100)을 사용하였다. TEM (투과주사현미경)은 JEOL JEM-2010을 사용하였으며, EM (주사현미경)은 Phillips Model XL30 S FEG 사용하였다. XRD (X-ray diffraction)는 AXS D8 DISCOVER $CuK\alpha$ (0.1542 nm)를 사용하

였다. 라만 기기는 Jobin Yvon/HORIBA Lab RAM을 사용했으며, 레이저의 파장은 He/Ne 633 nm를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

나노입자는 합성한 뒤 나노입자의 형성이나 특성을 가장 알기 쉬운 방법은 Uv-vis를 측정하는 방법이다. Uv-vis 데이터를 보면, Pd NPs가 모양에 따라 흡광도가 다른 것을 알 수 있으며, 이것은 입자마다 다른 에너지를 가지고 있음을 증명한다. 나노입자가 다른 에너지를 가지고 있기에, 촉매 반응에서 다른 효과가 나타낼 수 있다는 것을 짐작할 수 있다 (그림 1).

그림 2는 나노입자가 모서리 길이가 21 ± 2.5 nm인 Pd NCs 나노입자이며 [그림 2(a)], Pd MANPs는 18 ± 4.5 nm이며 [그림 2(b)], Pd NDs는 54 ± 7.6 nm [그림 2(c)]이다. 이 나노입자가 형성되는 조건은 계면 활성제와 환원제 간의 속도에 의해서 결정된다. CTAB라는 계면 활성제를 먼저 주사하면, 팔라듐 이온 같이 콤플렉스를 이루기 때문에, 팔라듐의 환원속도에 관여하게 되며, 그것은 결정면 형성에 영향을 준다. 또한, 환원제를 먼저 주사하거나 계면 활성제와 동시에 주사할 경우, 환원속도가 달라져 모양 형성에 영향을 주게 된다.

이 방식을 바탕으로 실험한 결과 실험 순서를 조절하여 쉽게 팔라듐 입자의 모양을 조절하였다 (그림 2).

양이 다른 입자는 결정면 구성이 다르게 형성되어 있다. 그래서 XRD data를 보면 111/100 비율로 보면 Pd NCs 경우 100 결정면이 훨씬 많이 존재하는 것을 관찰할 수 있으며, PdNCs, PdMANPs, PdNDs의 100/111의 비율을 보면 $0.79 > 0.44 > 0.40$ 으로 나타나며, 이

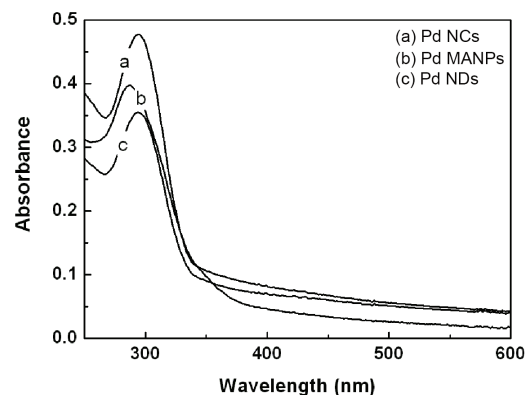


Fig. 1. Uv-vis spectroscopy of Pd NCs, Pd MANPs and Pd NDs.

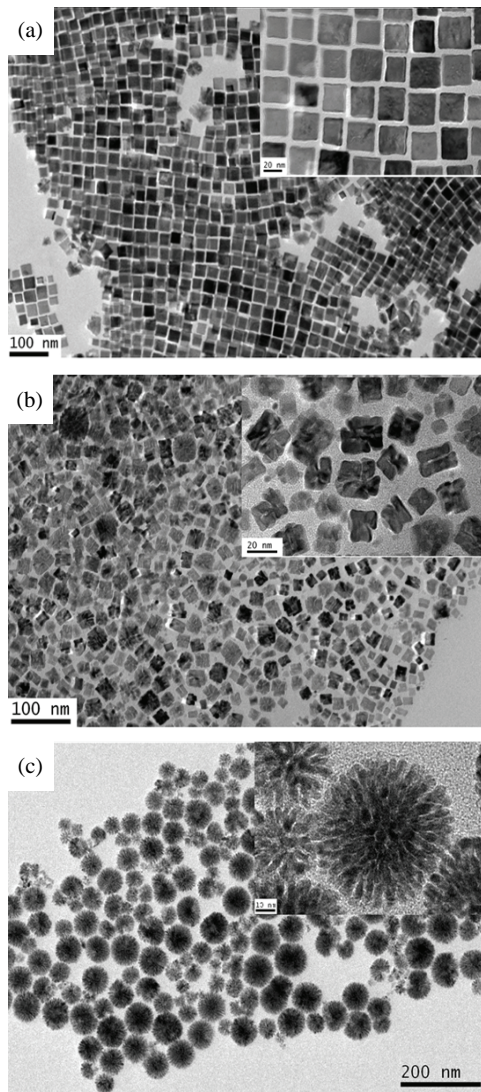


Fig. 2. TEM images of (a) PdNCs, (b) PdPNCs, and (c) PdMNPs.

것으로 PdNCs가 100 결정면을 많이 갖는 것을 알 수 있었다 (그림 3).

결정면에 대한 표면 에너지의 세기를 비교하기 위해서 쉽게 에너지 결합 비교에 이용할 수 있는 물질인 1,4-PDI 물질로 SERS 측정을 하였다 [13]. 1,4-PDI라는 물질로 측정하는데 CN의 피크의 위치에 따라 표면 에너지가 다르다는 것을 알 수 있었다. 그림 4를 보면 Pd NCs의 라만의 CN 피크의 위치가 15 cm^{-1} 정도 이동하여 위치한 것을 알 수 있다. 이것은 “CN-Pd의 결합 에너지의 세기가 다르다”라는 것을 증명하였다 [그림 4(b)].

라만 증강의 표면에서 일어나는 광반응을 측정하기 위해 나이트로 물질을 가진 4-NBT 물질을 사용하였으

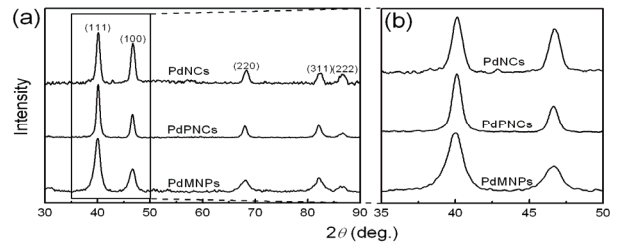


Fig. 3. (a) XRD patterns and (b) (111) and (100) diffraction peak positions of the PdNCs, PdPNCs and PdMNPs on silicon wafer.

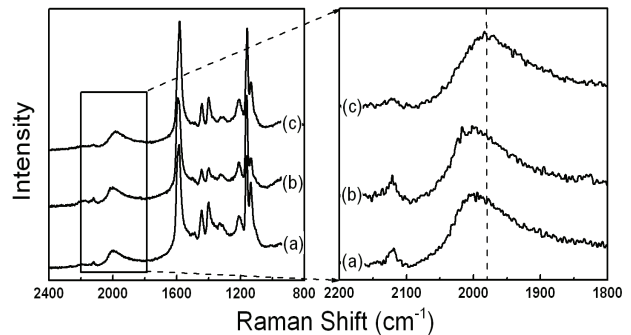


Fig. 4. SERS spectra of 1,4-PDI on (a) Pd NCs, (b) Pd MANPs, and (c) Pd NSDs. All spectra were normalized with 8a mode peak at $1,600 \text{ cm}^{-1}$ for convenience.

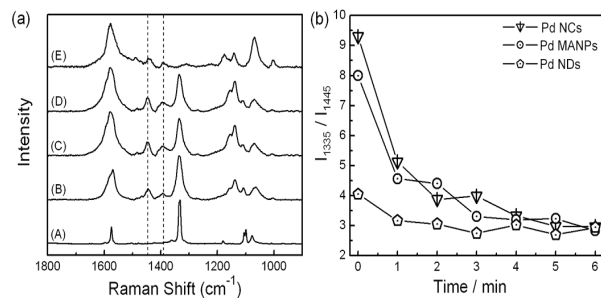


Fig. 5. (a) SERS spectra of (A) Normal Raman spectrum of 4-NBT in the neat solid state and 4-NBT adsorbed on (B) Pd NCs, (C) Pd MANPs, (D) Pd NDs and (E) PdMNPs on 4-ABT. (b) SERS intensity of the reactant and product band located $1,335$ and $1,445 \text{ cm}^{-1}$. All spectra were obtained using a He/Ne laser at 632.8 nm as the excitation source and normalized with NO_2 peak at $1,335 \text{ cm}^{-1}$ for convenience.

며, 그 물질이 분해되는 것을 보기 위해 4-ABT 물질을 사용하여 라만 세기와 속도를 비교하는 실험을 진행하였다 [14]. 그림 5를 보면 4-NBT로 SERS 실험을 한 결과를 보면, Pd NCs가 다른 팔라듐 나노입자보다 니트로화합물에서 아민 화합물로 시간에 따른 아민 피크를 비교하였을 때, 훨씬 빠른 속도로 진행되고 있는 것을 알았다 (그림 5). 반응속도로 보아 Pd 나노입자의

표면에 의해 화합물의 그림 5(b)를 보면 환원이 다르게 일어난다는 것을 알 수 있었으며, 이러한 표면 에너지는 나노입자의 모양에 의해 결정되기 때문에, 중요한 요소로 작용할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

Pd 나노입자의 모양 조절은 시약의 주사 순서를 조절함으로 인해 반응속도가 다르게 작용하여, 손쉽게 나노입자의 모양을 조절할 수 있었다. 또한, 모양이 조절된 Pd 나노입자를 SERS에 적용하여, 이 나노입자들이 반응성을 분석한 결과, 나노입자의 모양 조절은 중요하다는 것을 알 수 있었다. 나노입자의 모양 조절은 결정면에 의해 표면 에너지가 다를 수 있으며, 에너지의 세기에 의해 반응성이 다르게 나타날 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이 연구를 통해 나노입자의 모양 조절과 반응성에 연구가 진행되었으면 한다.

ORCID

Young Wook Lee
Tae Ho Shin

<https://orcid.org/0000-0002-5663-5713>
<https://orcid.org/0000-0002-9001-7863>

감사의 글

This work was supported by the International R & D Program (grant no.P0004433) funded By the Ministry of Trade, Industry & Energy (MI, Korea) and the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) and the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE) of the Republic of Korea (No.20182010600400).

REFERENCES

- [1] Y.W.C. Cao, R. Jin, and C. A. Mirkin, *Science*, **297**, 1536 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.297.5586.1536>]
- [2] W. P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 533 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.58.533>]
- [3] L. N. Lewis, *Chem. Rev.*, **93**, 2693 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00024a006>]
- [4] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, *Science*, **272**, 1924 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.272.5270.1924>]
- [5] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A.A.G. Requicha, and H. A. Atwater, *Adv. Mater.*, **13**, 1501 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200110\)13:19<1501::AID-ADMA1501>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200110)13:19<1501::AID-ADMA1501>3.0.CO;2-Z)]
- [6] S. Chen and Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5280 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja025897+>]
- [7] X. Zhang, M. A. Young, O. Lyandres, and R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4484 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja043623b>]
- [8] M. Kim, Y. Kim, J. W. Hong, S. Ahn, W. Y. Kim, and S. W. Han, *Chem. Commun.*, **50**, 9454 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CC02494J>]
- [9] S. Choi, H. Jeong, K. H. Choi, J. Y. Song, and J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 3002 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/am405601g>]
- [10] X. Zhang, M. A. Young, O. Lyandres, and R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4484 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja043623b>]
- [11] P. Xi, F. Chen, G. Xie, C. Ma, H. Liu, C. Shao, J. Wang, Z. Xu, X. Xu, and Z. Zeng, *Nanoscale*, **4**, 5597 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C2NR31010D>]
- [12] T. K. Sau and A. L. Rogach, *Adv. Mater.*, **22**, 1781 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200901271>]
- [13] N. H. Kim and K. Kim, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1837 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp055541v>]
- [14] B. O. Skadtchenko and R. Aroca, *Spectrochim. Acta, Part A*, **57**, 1009 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00415-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00415-7)]