



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

상 분리 용액에서의 나노 입자
성장에 대한 *in situ* 액상 투과
전자 현미경을 통한 이해

2019 년 9 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부 에너지환경화학융합기술전공

손 영 주

상 분리 용액에서의 나노 입자
성장에 대한 *in situ* 액상 투과
전자 현미경을 통한 이해

지도교수 현택환

이 논문을 공학 석사 학위논문으로 제출함
2019 년 8 월

서울대학교 대학원
화학생물공학부 에너지환경화학융합기술전공
손영주

손영주의 석사 학위논문을 인준함
2019 년 6 월

위원장

박정원 (인)

부위원장

현택환 (인)

위원

성영은 (인)

초 록

상 분리 용액에서의 나노 입자 성장에 대한 *in situ* 액상 투과 전자 현미경을 통한 이해

손영주

에너지환경화학융합기술전공

화학생물공학부

서울대학교 대학원

촉매나 에너지부터 생물의학까지 다양한 분야에 널리 쓰이는 나노 입자의 형성 메커니즘은 나노 입자가 띠는 성질에 대한 기초적인 이해뿐 만 아니라 더 나은 성능의 나노 물질을 합성하는 것까지도 이어지기 때문에 오랫동안 중요하게 다뤄지는 문제이다. 그러나 일부 나노 입자 합성 과정, 단백질 결정화를 비롯한 여러 생물학적 과정 등에서 일어나는 비고전적 핵 형성 경로에 대해서는 아직 정확한 역학이 밝혀지지 않았

다. 본 연구는 나노 입자가 비고전적 핵 형성 경로를 따라 스피노달 분해가 일어난 전구체 용액에서 형성되는 초기 과정을 *in situ* 액상 투과전자현미경을 통해 조사하였다. 개별 나노 입자의 궤적을 분석한 결과, 스피노달 분해에서 생겨난 준(準)안정한 두 상에서 단량체와 환원제가 두 상의 경계면을 매개로 반응하는 것이 비교적 안정적이고 균일한 크기의 핵 형성을 촉진할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 계면을 매개로 하는 나노 입자 성장을 규명한 본 연구는 비고전적 핵 형성 경로를 따르는 다른 나노 입자 메커니즘과 2상 나노 입자 합성법 등을 이해하는데 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

주요어: 나노 입자 형성 메커니즘, 비고전적 핵 형성 경로, *in situ* 액상 투과전자현미경

학 번: 2017-29278

목 차

1. 서론	1
2. 방법	4
2.1. 물질	4
2.2. <i>in situ</i> TEM 액상 셀 제작	5
2.3. <i>in situ</i> TEM 분석.....	9
3. 결과 및 논의	11
4. 결론	19
참고문헌.....	21
Abstract	23

그림 목차

그림 1 <i>in situ</i> TEM 액상 셀 준비 과정.....	7
그림 2 <i>in situ</i> TEM 액상 셀 제작 과정을 광학현미경으로 검증한 과정.....	8
그림 3 추적된 은 나노 입자들의 개별 궤적.....	10
그림 4 균일한 용액이 스피노달 분해를 거친 후 은 나노 입자를 형성하는 TEM 이미지와 개략도.....	15
그림 5 나노 입자의 크기 및 표준편차 그래프.....	16
그림 6 계면에서 생긴 핵의 궤적과 평균 제곱 변위 분석 그래프.....	17
그림 7 Ag-PVP-poor phase에서 생긴 핵의 궤적과 평균 제곱 변위 분석 그래프.....	18

1. 서론

나노 입자의 형성 메커니즘을 이해하는 것은 나노 입자만이 가지는 독특한 광학적, 전자적, 기계적인 성질 등을 이해하는 열쇠가 된다. 일반적으로 나노 입자는 고전적 핵 형성 경로 (classical nucleation pathway)를 통해 형성되는 것으로 여겨진다. 이것은 La Mer 메커니즘¹로 알려져 있는데, 여기서 높은 과포화도가 핵 형성을 유도하고 그 핵의 성장은 단량체가 첨가됨에 따라 가속된다. 이 모델은 얼음의 결정화², 금 나노 입자 초클러스터의 형성³ 등 다양한 현상을 설명하는데 이용되어 왔다.

그러나 많은 경우에 고전적 핵 형성 경로에 따른 예측과 실험 결과 사이에는 상당한 차이가 존재한다.⁴ 실제 핵 생성률이 예측값보다 낮거나, 핵 형성 역학 곡선이 포화상태를 나타내기도 하고, 이질적인 상이 존재하는 등 고전적 핵 형성 이론에는 맞지 않는 결과가 보고된 것이다.^{5, 6} 따라서 비고전적 핵 형성 경로(non-classical nucleation pathway)에서는 핵 형성 이전에 또 다른 단계가 있음을 가정하게 된다.⁷⁻¹⁰ 여기서 제시된 단계 중 하나는 동질성 용액이 서로 다른 용질 농도를 가진 두 상으로

나뉘는 스피노달 분해(spinodal decomposition)이다.^{11, 12} 수용액에서 탄산칼슘의 핵 형성¹³, 변형 헤모글로빈 중합¹⁴, 라이소좀 결정화¹⁵ 등 다양한 상황에서의 핵 형성은 이러한 다단계 메커니즘을 거쳐서 이루어지는 것으로 보고가 되었다. 비고전적 핵 형성 메커니즘을 정확히 이해하기 위해서는 스피노달 분해 이후 갈라진 두 상이 어떻게 작용하는지 정확히 규명되어야 할 것이다.

핵 형성을 직접 관찰하는 것은 스피노달 분해가 어떠한 환경을 조성하고, 이질성을 띤 용액이 비고전적 핵 형성에 어떠한 영향을 미치는지 식별하는 데 필수적이다. 그러나 다단계 핵 형성 메커니즘을 나노 수준에서 직접적으로 관찰한 연구는 부족한 실정이다. 금과 은 나노 입자에 대해 핵 형성 이전에 선행되는 스피노달 분해를 직접 관찰한 연구가 있었으나¹⁶, 입자의 성장에 각각의 상과 계면이 어떠한 역할을 하는지 구체적으로 밝히지는 못했다. 스피노달 분해 이후 형성되는 개별 입자가 처한 국부적 환경과 그 환경이 비고전적 핵 형성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 본 연구에서는 *in situ* 액상 전자현미경(liquid phase TEM)을 활용하고자 한다. 스피노달 분해에서 생겨나는 두 상을 정확하게 식별하기 위해서는 높은

해상도가 요구되는데, 이를 위해서는 액체 샘플과 *in situ* 액상 전자현미경에서 사용하는 셀의 윈도우 두께를 최적화해야 한다. 따라서 본 연구는 샘플 두께와 윈도우 두께를 조절하기 위해 직접 셀을 제작하였다. 또한 스피노달 분해는 고분자 용액에서 쉽게 일어나기 때문에, 고분자를 포함한 용액에서 입자를 성장시키는 폴리올 공정(polyol process)을 타겟 시스템으로 하여 스피노달 분해를 액상 셀 내에서 유도하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료

질산화 은(AgNO_3), 에틸렌 글리콜(EG), 그리고 폴리비닐피롤리돈(PVP, $M_w=40000$)은 모두 *Sigma Aldrich*에서 구입 후 특별한 정제 없이 사용하였다. *In situ* TEM 용 액상 셀을 제작하기 위해 100 μm 두께의 실리콘 웨이퍼는 *세미로드*, AZ-5214E 용액과 MIF-715 용액은 *MicroChemicals*에서 구입 후 마찬가지로 특별한 정제 없이 사용하였다.

2.2. *in situ* TEM 액상 셀 제작

상부 칩과 하부 칩 패턴 용 마스크를 만든 후 포토리소그래피를 통해 양면에 20nm 두께의 실리콘 나이트라이드(SiN_x) 박막이 올라간 100 μm 두께의 실리콘(Si) 웨이퍼에 각각의 패턴을 구현하였다. 반응성 이온 식각기(reactive ion etcher)에서 육불화황(SF_6) 기체로 SiN_x 를 선택적으로 식각하였고, 수산화 칼륨(KOH)용액으로 Si를 식각하여 패턴대로 윈도우가 있는 칩을 얻었다. 상부 칩의 경우 샘플 저장소(reservoir)를 만들기 위해 윈도우 양쪽의 SiN_x 를 물리적으로 제거하였다. 하부 칩은 윈도우만 감광제 마스크를 이용해 보호한 후 약 20nm의 인듐(Indium) 스페이서를 열증착하였다. 전체 제작 과정은 오류! 참조 원본을 찾을 수 없습니다.의 (a)에 설명되어 있다.

얻은 상부 칩과 하부 칩은 윈도우를 정렬한 후 열을 가해 하부 칩에 증착한 인듐 스페이서로 두 칩을 부착하였다. PVP로 포화상태인 0.01M AgNO_3/EG 용액을 만들어 상부 칩의 저장소(reservoir) 부분에 올린 후 애퍼처 그리드(aperture grid)를 붙여 밀봉하였다. (오류! 참조 원본을 찾을 수 없습니다.의 (b))

전체 제작 과정은 그림 2처럼 광학현미경으로 관찰하여 윈도우가 깨지지 않았는지, 두 칩의 윈도우가 잘 정렬되었는지,

윈도우에 오염이 없는지 등을 확인하였다.

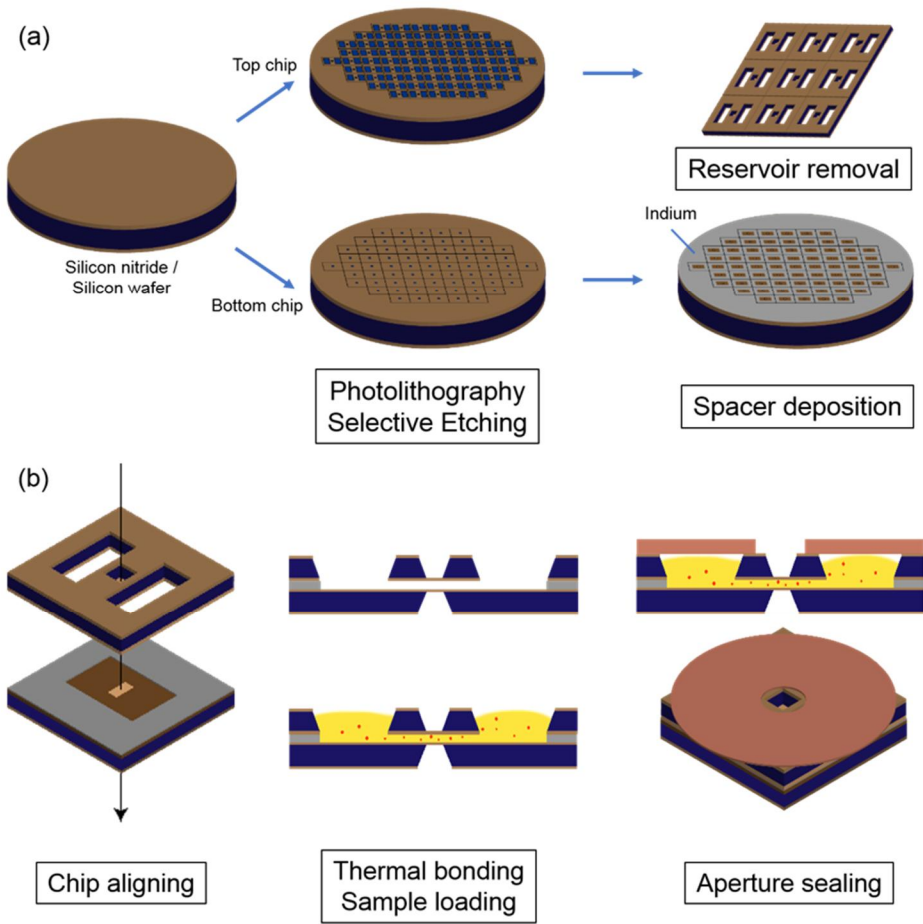


그림 1 *in situ* TEM 액상 셀 준비 과정. (a) *in situ* TEM 액상 셀용 상부 칩과 하부 칩 제작 과정 (b) *in situ* TEM 액상 셀 제작 및 샘플 로딩

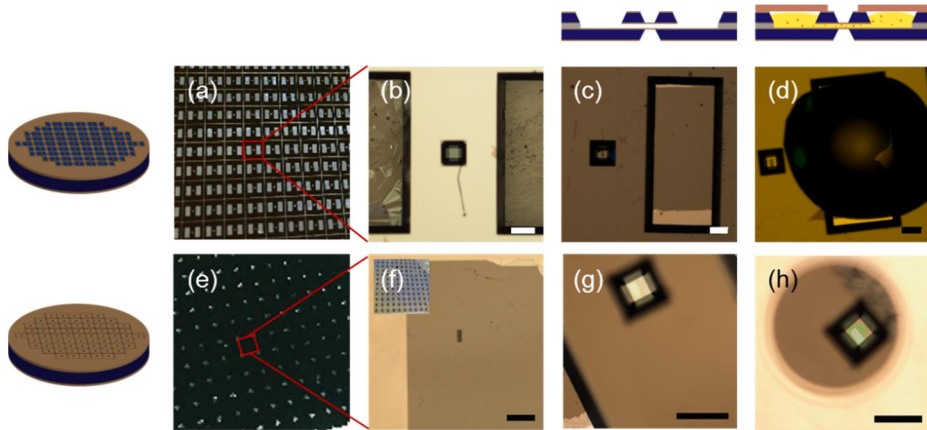


그림 2 *in situ* TEM 액상 셀 제작 과정을 광학현미경으로 검증한 과정. (a), (b) 상부 칩. (c), (g) 상부 칩과 하부 칩의 윈도우 정렬. (d) *in situ* TEM 액상 셀에 샘플 로딩. (e), (f) 하부 칩. (h) 애퍼처 그리드 실링. 축척 막대는 200 μm .

2.3. *in situ* TEM 데이터 분석

용액이 로딩된 액상 셀은 TEM(JEOL-2100F)에서 이미징하였다. 이미징 조건은 200kV에서 5000 e/A²초 미만의 전자 선량을 유지하였다.

약 10분 길이의 비디오가 얻어졌는데, 각각의 입자의 성장을 정확하게 추적하기 위해 비디오의 스냅샷을 서울대학교 다차원 재료화학연구실에서 개발된 MATLAB 코드를 이용해 처리하였다. 이 코드는 TEM 이미지에 보이는 입자의 크기를 측정하거나 위치를 추적할 수 있도록 이진화해주는 기능을 가지고 있다. 여기에는 이진화 이전에 TEM 이미지에 존재하는 가우시안(Gaussian) 잡음을 제거하는 가우시안 필터와 비너(Wiener) 필터 과정, 가장자리 명암을 보정하는 라플라시안(Laplacian) 필터 과정, 마지막으로 배경 잡음을 제거하고 보정된 이미지를 이진화하는 브래들리-로스(Bradlky-Roth) 방법¹⁷이 포함되어있다. 이 코드를 이용한 이후, MOSAIC 입자 추적기¹⁸로 입자를 개별적으로 추적하여 그림 3와 같은 궤적을 얻었다.

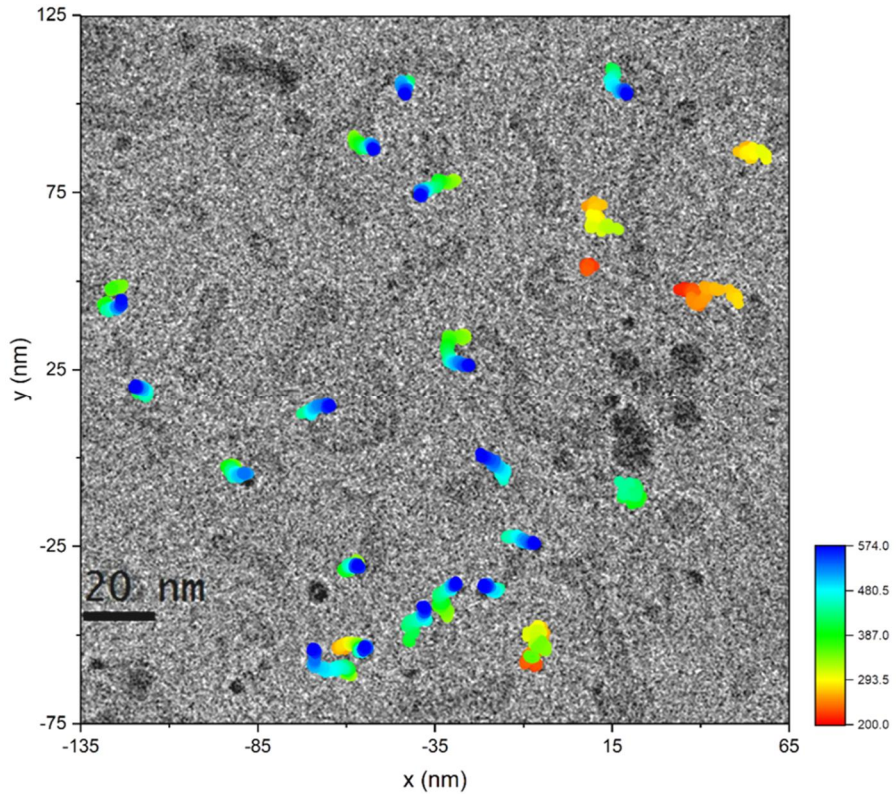


그림 3 추적된 은 나노 입자들의 개별 궤적

3. 결과 및 논의

그림 4에서 볼 수 있듯이, 전구체 용액은 초기에 균일하였으나 점차 명암이 다른 두 영역이 무작위로 나타났다. 은 이온은 부분적으로 음의 전하를 띠는 PVP의 카르보닐 그룹과 쉽게 결합하기 때문에, 어두운 영역은 은 이온-PVP 체인이 더 높은 농도로 존재하는 영역이다. 본 시스템에서 PVP에 의한 스피노달 분해가 성공적으로 유도된 것임을 알 수 있다. 첫째, PVP와 EG의 용해도 계수 차이는 약 10에 달하는데^{19, 20} 이는 고분자가 잘 혼합되는 기준인 0과 크게 차이가 나기 때문에 이들의 혼합물은 이질성이 생길 가능성이 높다. 둘째, 사용한 용액이 PVP로 과포화상태인 반면 AgNO_3 농도($\sim 0.01\text{M}$)는 포화 농도(4M)²¹ 미만이다. 따라서 AgNO_3 자체로 이러한 스피노달 구조가 유도된 것이 아니라 PVP에 의해 유도된 것이다.

스피노달 구조가 계속 분화되는 동안, 은 나노 핵은 약 200 초에 달하는 유도 기간이 지난 후에야 형성되기 시작했다. 관찰을 시작하는 순간부터 전자가 조사되었지만, 어떤 핵도 바로 생성되지 않았다는 것을 통해(이미 생성되어 있던 나노 입자 제외), 폴리올 과정에서의와 같이 EG가 환원제로 작용하여 은

이온을 환원시키고 핵을 발생시켰음을 의미한다.²² 어떤 핵들은 Ag-PVP-rich phase와 Ag-PVP-rich phase 사이의 계면에서 생겨났고, 다른 핵들은 Ag-PVP-poor phase에서 생겨났지만 Ag-PVP-rich phase 내부에 생겨난 핵은 없었다. PVP는 EG에 거의 용해되지 않고 은 이온은 EG에 의해서 환원될 수 있으므로, 물리적으로 Ag-PVP-rich phase 내부의 은 이온은 물리적으로 EG에 노출되지 못하기 때문에 환원되지 않아서 핵을 만들지 못하는 것이다.

오류! 참조 원본을 찾을 수 없습니다.는 계면에서 생겨난 입자와 Ag-PVP-poor phase에서 나타난 입자의 성장을 비교해 나타낸 것이다. 계면에서 생겨난 입자의 경우 평균적으로 약 400 초간 4.5 nm까지 자라며 표준 편차는 10%까지 낮아지는 등 비교적 좁은 분포를 나타냈다. 반면 Ag-PVP-poor phase에서 나타난 입자는 평균 70초의 짧은 수명을 가지고 있었으며 크기는 3 nm에도 달하지 못했다. 크기 분포는 변동이 심하였으며 대체로 3-40%의 큰 표준편차를 보였다. 핵 형성 위치에 따른 성장 추이가 다른 것은 개별 입자의 두 상 사이의 관계로 설명할 수 있다.

그림 6 계면에서 생긴 핵의 궤적과 평균 제곱 변위 그래프

의 (a)와 (c)에서 볼 수 있듯이, 계면에 있는 핵은 형성된 이후에 스피노달 구조를 따라 움직이고, Ag-PVP-rich phase와 Ag-PVP-poor phase 사이에 머물러 있는 것을 볼 수 있다. 이들은 계면에 강하게 영향을 받아 성장하는 것이다. 이들의 성장을 촉진하는 것은 두 상 사이의 표면장력 차이, 삼투압 차이이다. 두 상 사이의 은 이온 및 PVP 농도의 차이는 표면 장력의 차이를 유발하여 은 이온-PVP 단량체가 Ag-PVP-rich phase에서 Ag-PVP-poor phase로 움직이도록 한다. 반면 삼투압 차이에 의해 용매인 EG는 Ag-PVP-poor phase에서 Ag-PVP-rich phase로 이동하게 된다. 따라서 계면에서 형성된 핵은 두 상에서 단량체와 환원제를 공급받아 비교적 크게 성장할 수 있다. 그림 6 계면에서 생긴 핵의 궤적과 평균 제곱 변위 그래프의 (b)와 (d)의 평균 제곱 변위(MSD) 분석에서도 위와 같은 사실을 재확인할 수 있다. SiN_x 윈도우 표면에 강하게 결합한 하나의 입자를 제외하고 계면에 존재하는 16개 입자 중 15개가 초확산(super-diffusion, $MSD=4Dt^\alpha$ 에서 $\alpha > 1$)을 겪었기 때문이다. 표면장력 차이, 삼투압 차이에 의해 동적인 환경이 조성된 것이다.

한편, 계면에서 성장하는 핵이 동적인 환경에 처해 있음에도

끝까지 Ag-PVP-rich phase에 붙어서 성장하는 것을 통해 PVP와의 결합력이 강한 것을 볼 수 있다. PVP와의 강한 결합력 덕분에 계면의 입자들은 계면에 있는 다른 입자와 엉겨 붙지 않고, 불안정한 표면 에너지가 상쇄되어 녹아 나가지 않아 안정적으로 성장할 수 있는 것이다.

반면, 오류! 참조 원본을 찾을 수 없습니다.의 (a)와 (c)에서 볼 수 있듯이, Ag-PVP-poor phase에 존재하는 핵은 특정한 방향의 움직임을 보이지 않는다. 계면에서 자라나는 입자들처럼 표면장력 차이나 삼투압 차이에 의한 힘을 받지 않기 때문이다. 환원제는 충분히 존재하는 환경에 있지만 계면의 핵처럼 Ag-PVP-poor phase에서 단량체를 공급받지 못해 크게 성장하지 못한다. 그림 7의 (b)와 (d)의 평균 제곱 변위(MSD) 분석 결과도 이를 뒷받침해주고 있다. 모든 입자들이 부확산(sub-diffusion, $MSD=4Dt^\alpha$ 에서 $\alpha < 1$)을 겪고 있는데 이는 점도가 높은 EG안에서 별다른 힘을 받지 못하고 있다는 것을 말해주는 때문이다.

또한 Ag-PVP-poor phase에 존재하는 핵은 PVP가 부족한 환경에 있기 때문에 불안정한 표면 에너지를 이기지 못하고 짧은 시간동안 움직이다가 사라지거나, Ag-PVP-rich phase에 충돌

한 후 흡수되어 사라진다.

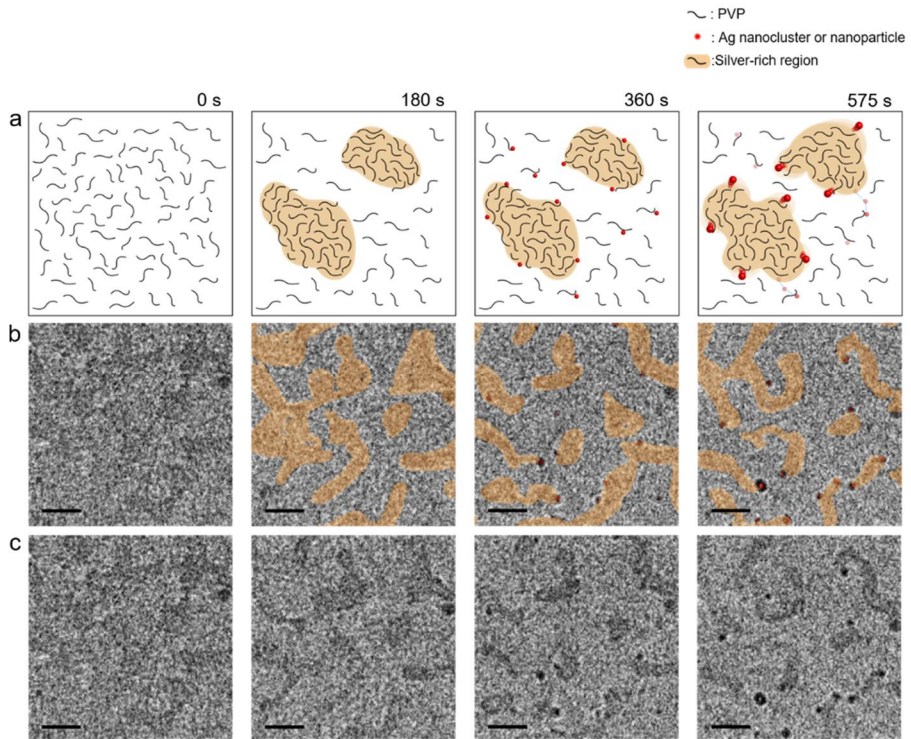


그림 4 균일한 용액이 스피노달 분해를 거친 후 은 나노 입자를 형성하는 TEM 이미지와 개략도. **a**, 개략도. **b**, Ag-PVP-rich 영역에 나노 입자에 색깔을 입힌 이미지. **c**, 원본 이미지. 축척 막대는 10 nm.

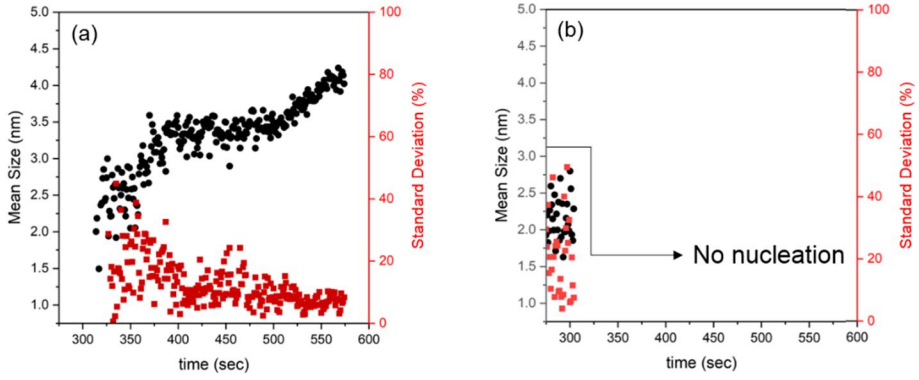


그림 5 나노 입자의 크기 및 표준편차 그래프 (a) 계면에서 생긴 핵의 크기 및 표준편차 그래프 (b) Ag-PVP-poor phase에서 생긴 핵의 크기 및 표준편차 그래프

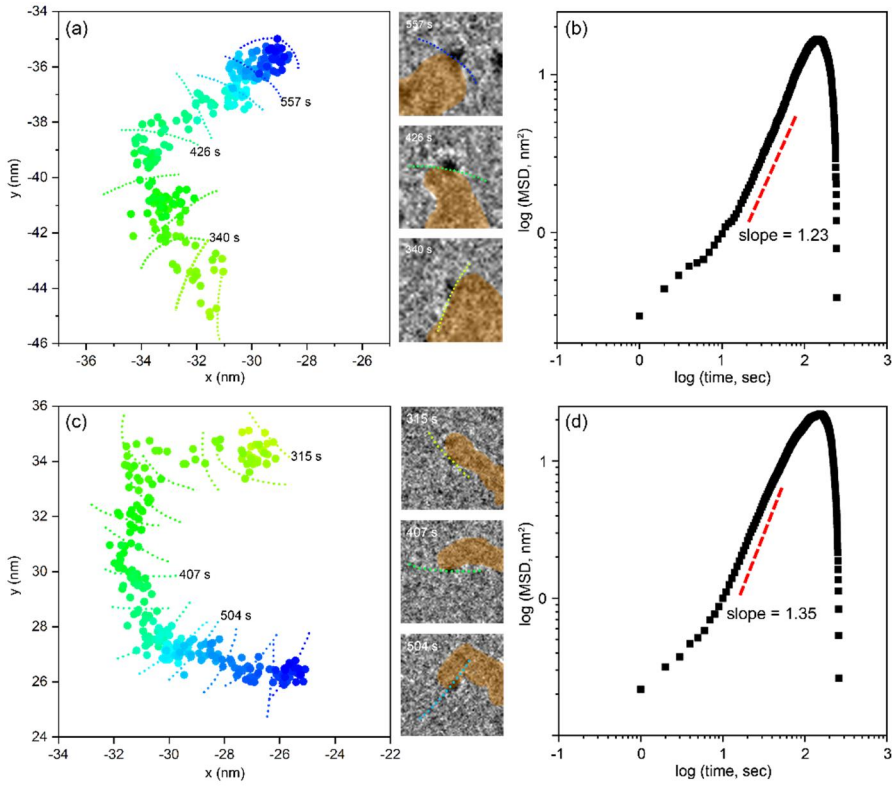


그림 6 계면에서 생긴 핵의 궤적과 평균 제곱 변위 그래프

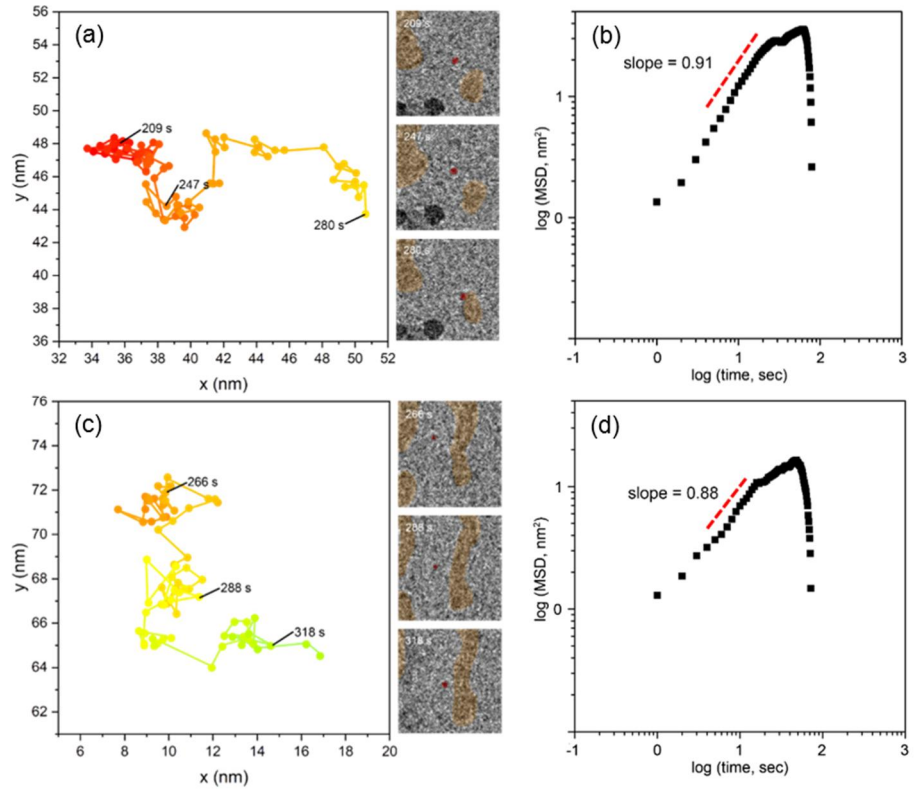


그림 7 Ag-PVP-poor phase에서 생긴 핵의 궤적과 평균 제곱 변위 그래프

4. 결론

본 연구는 비고전적 핵 형성 경로에서 상분리가 동반되는 나노 입자 형성 메커니즘을 이해하기 위해, *in situ* TEM 액상 셀에서 스피노달 분해 후 나노 입자가 형성되는 시스템을 유도해 서로 다른 두 개의 상과 계면이 어떠한 작용을 하는지 보고자 하였다. 자동화 코드를 이용하여 얻은 궤적과 비디오를 분석한 결과, Ag-PVP-rich phase와 Ag-PVP-poor phase 사이의 계면 영역은 핵에 단량체와 환원제를 공급하고 물리적으로 다른 핵과의 응집을 방지함으로써 핵이 안정적이면서도 균일하게 성장할 수 있도록 이끌었다는 것을 알 수 있었다. 계면을 매개로 Ag-PVP-rich phase에서는 단량체, Ag-PVP-poor phase에서는 환원제를 공급받는 핵만이 안정적으로 자라났고, Ag-PVP-poor phase에서 단량체를 공급받지 못하고 PVP의 보호를 받지 못한 핵은 금방 사라져버렸다.

따라서 본 연구는 비고전적 핵 형성 메커니즘을 따르는 나노 입자가 형성될 때에 계면이 핵심적인 역할을 하는 것을 직접적으로 규명했다는 의의를 가진다. 본 연구에서 얻은 지식은 다단계 핵 형성 메커니즘을 따르는 단백질 결정화와 같은 과

정을 이해하는 데 도움이 될 것이다. 또한 다양한 금속, 금속 산화물 나노 입자 및 나노컴포짓을 합성하는데 널리 사용되고 있는 2상 액체-액체 합성법 (two-phase liquid-liquid synthesis) 을 이해하는 데에도 적용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Lamer, V. K.; Dinegar, R. H., Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J Am Chem Soc* **1950**, 72 (11), 4847-4854.
2. Qiao, Z.; Zhao, Y.; Gao, Y., Ice Nucleation of Confined Monolayer Water Conforms to the Classical Nucleation Theory. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**.
3. Yan, H.; Cingarapu, S.; Klabunde, K. J.; Chakrabarti, A.; Sorensen, C. M., Nucleation of gold nanoparticle superclusters from solution. *Physical review letters* **2009**, 102 (9), 095501-095501.
4. Finney, E. E.; Finke, R. G., Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters. *J Colloid Interf Sci* **2008**, 317 (2), 351-374.
5. Vekilov, P. G., The Two-Step Mechanism and the Solution-Crystal Spinodal for Nucleation of Crystals in Solution. *Adv Chem Phys* **2012**, 151, 79-109.
6. Mikhlin, Y.; Likhatski, M.; Karacharov, A.; Zaikovski, V.; Krylov, A., Formation of gold and gold sulfide nanoparticles and mesoscale intermediate structures in the reactions of aqueous HAuCl₄ with sulfide and citrate ions. *Phys Chem Chem Phys* **2009**, 11 (26), 5445-5454.
7. De Yoreo, J. J.; Gilbert, P.; Sommerdijk, N.; Penn, R. L.; Whitelam, S.; Joester, D.; Zhang, H.; Rimer, J. D.; Navrotsky, A.; Banfield, J. F.; Wallace, A. F.; Michel, F. M.; Meldrum, F. C.; Cölfen, H.; Dove, P. M., Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. **2015**.
8. Sear, R. P., The non-classical nucleation of crystals: microscopic mechanisms and applications to molecular crystals, ice and calcium carbonate. *International Materials Reviews* **2012**, 57 (6), 328-356.
9. Vekilov, P. G., The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution. *Nanoscale* **2010**, 2 (11), 2346-2357.
10. Vekilov, P. G., Dense liquid precursor for the nucleation of ordered solid phases from solution. *Crystal Growth & Design* **2004**, 4 (4), 671-685.
11. Cahn, J. W.; Hilliard, J. E., Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid.

1959, 31 (3), 688-699.

12. Jiang, H.; Debenedetti, P. G.; Panagiotopoulos, A., Nucleation in aqueous NaCl solutions shifts from 1-step to 2-step mechanism on crossing the spinodal. *The Journal of Chemical Physics* **2019**, - 150 (- 12).

13. Wallace, A.; Hedges, L.; Fernandez - Martinez, A.; Raiteri, P.; Gale, J.; Waychunas, G.; Whitlam, S.; Banfield, J.; De Yoreo, J., Microscopic evidence for liquid-liquid separation in supersaturated CaCO₃ solutions. *Science* **2013**, 341 (6148), 885-889.

14. Galkin, O.; Pan, W.; Filobelo, L.; Hirsch, R. E.; Nagel, R. L.; Vekilov, P. G., Two-Step Mechanism of Homogeneous Nucleation of Sickle Cell Hemoglobin Polymers. *Biophysical Journal* **2007**, 93 (3), 902-913.

15. Liu, Y.; Wang, X.; Ching, C. B., Toward further understanding of lysozyme crystallization: Phase diagram, protein-protein interaction, nucleation kinetics, and growth kinetics. *Crystal Growth and Design* **2010**, 10 (2), 548-558.

16. Loh, N. D.; Sen, S.; Bosman, M.; Tan, S. F.; Zhong, J.; Nijhuis, C. A.; Král, P.; Matsudaira, P.; Mirsaidov, U., Multistep nucleation of nanocrystals in aqueous solution. *Nature Chemistry* **2016**, 9, 77.

17. Bradley, D.; Roth, G., Adaptive Thresholding using the Integral Image. *Journal of Graphics Tools* **2011**, 12 (2), 13-21.

18. Sbalzarini, I. F.; Koumoutsakos, P., Feature point tracking and trajectory analysis for video imaging in cell biology. *J Struct Biol* **2005**, 151 (2), 182-195.

19. Sen, M.; Guven, O., Determination of solubility parameter of Poly(n-vinyl 2-pyrrolidon/ethylene glycol dimethacrylate) gels by swelling measurements. *J Polym Sci Pol Phys* **1998**, 36 (2), 213-219.

20. Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters - Barton, Afm. *Text Res J* **1984**, 54 (2), 138-138.

21. Hiraiwa, Y.; Boxer, P.; Swinehart, D. F., The Solubility of Silver Nitrate in Glycerine, Ethylene Glycol and 1,3-Propanediol at 25°C. *Analytical Letters* **1988**, 21 (1), 101-105.

22. Wiley, B.; Herricks, T.; Sun, Y. G.; Xia, Y. N., Polyol synthesis of silver nanoparticles: Use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons (vol 4, pg 1734, 2004). *Nano Lett* **2004**, 4 (10), 2057-2057.

Abstract

Understanding nanoparticle growth from phase-separated solution by *in situ* liquid cell electron microscopy

Young Ju Son

Chemical Convergence for Energy&Environment

The Graduate School

Seoul National University

Early stage of silver nanoparticle formation from spinodally decomposed precursor solution was studied via *in situ* liquid cell TEM. Interfacial region between Ag-PVP-rich phase and Ag-PVP-poor phase directs uniform growth of stable nuclei by supplying monomers and physically prohibiting their aggregation. Tracking the nanoparticles reveals that interface-mediated encounter of monomer and reducing agent from two metastable phases drives formation of stable and monodispersed nuclei.

Keywords: Nanoparticle formation mechanism, non-classical nucleation pathway, *in situ* liquid cell TEM

Student number: 2017-29278