

콜로이드 Ag 나노입자 합성시 계면활성제의 영향

이종국[†] · 최남규 · 서동석*

조선대학교 신소재공학과

*서울대학교 재료공학부

Effect of Surfactant on Synthesis of Colloidal Ag Nanoparticles

Jong-Kook Lee[†], Nam-Kyu Choi and Dong-Seok Seo*

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

*School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

(2005년 4월 18일 받음, 2005년 5월 17일 최종수정본 받음)

Abstract Silver nanoparticles were synthesized by chemical reduction method from aqueous silver nitrate solution and hydrazine as a reduction agent. The morphology, particle size and shape were dependent on the mixing method, reaction temperature and time, molar ratio of hydrazine and silver nitrate, the kind of surfactant, and the addition of surfactant. The stability of the colloidal silver was achieved by the adsorption of surfactant molecules onto the particle. Silver nanoparticles have a characteristic absorption maximum at 430 nm under UV irradiation. It was found that the colloid was nanometer in size and formed very stable dispersion of silver. The Ag nanoparticles obtained showed the spherical shape with the size range of 10-30 nm.

Key words silver, nanoparticle, colloid, hydrazine, chemical reduction method.

1. 서 론

최근 나노기술에 대한 관심과 아울러 학계에서는 콜로이드 나노입자에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 이러한 나노입자는 의약, 첨단 정보통신 기술에 이르기까지 없어서 안 될 핵심 기술로 각광을 받고 있다. 특히 Ag 나노입자에 대한 연구는 고기능성, 고 부가가치성을 추구하는 방향으로 활발하게 진행되고 있다.¹⁻³⁾

Ag 콜로이드는 Ag 원자가 클러스터 상태로 수용액에 분산된 것으로 그 직경은 대략 수 nm에서 100 nm이다. Ag 콜로이드를 제조함에 있어서 가장 중요한 것은 가급적 작은 크기 (수십 nm 이하)로 유지하면서 수용액 속에서 침전되지 않고 안정한 상태로 존재하도록 하여야 한다는 점이다. 또한 같은 용량의 수용액에 고농도의 Ag 이온 입자들을 어떻게 안정한 상태로 분산시키느냐 하는 것이 핵심 기술로 여겨지고 있다.^{2,3)}

Ag 콜로이드 입자는 Van der waals 힘, 수용액 상 존재하는 불순물, 제조 방식에 따른 비이온화된 입자들에 의해서 입자 간 응집이 발생하고, 평균 입자크기가 증가하는 경향이 있다. 따라서 Ag 콜로이드를 제조하는 과정에서 먼저 Ag 이온들을 완전히 이온 해리시킨 후, 이

온화된 입자들이 적정크기로 뭉쳐서 콜로이드화 되도록 한 다음, 콜로이드 나노입자들이 응집이 일어나지 않도록 안정화시키는 기술이 핵심이다.⁴⁻⁷⁾

콜로이드 분산성을 유지시키는 안정화 메커니즘은 크게 전기적 반발력(electrostatic stabilization), 흡착 고분자에 의한 기하학적 반발력(steric stabilization), 표면 수화 작용(stabilization by hydration force), depletion stabilization, 그리고 Van der waals 힘의 차폐에 의한 안정화 메커니즘 등으로 구별할 수 있다. 무기 입자 콜로이드의 경우에는 정전기적인 반발력 및 Van der waals 인력간의 상호작용에 의해 안정화되는 것으로 알려져 있으나,⁸⁾ 고분자성 물질이 콜로이드 입자 주위에 흡착되는 경우에는 이보다 훨씬 복잡한 메커니즘에 의해 콜로이드의 안정도가 결정된다고 할 수 있다. 즉, 입자들은 이 중 몇 가지의 작용에 의해 응집이 방해되어 안정화되며, 특히 입자의 계면 성질이나 흡착된 타 분자들에 의한 입자 표면의 개질에 의한 것으로 알려져 있다.⁹⁻¹¹⁾ 본 실험에서는 계면활성제와 환원반응 조건의 변화에 따른 Ag 입자의 안정성 및 입자의 특성을 연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Ag 나노입자를 합성하기 위한 출발 원

[†]E-Mail : jklee@chosun.ac.kr

료로 질산은(Silver nitrate, AgNO_3 99+%)을 사용하였고 환원제로는 하이드라이진(N_2H_4)을 사용하였다. Ag 나노 콜로이드 입자의 수용액내에서 안정성을 향상시키기 위하여 분산제로 PVP(Polyvinyl pyrrolidone, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$), SDS(Sodium dodecyle sulfate, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$)를 사용하였다.

액상환원법에 의한 Ag 콜로이드의 제조는 계면활성제와 AgNO_3 수용액의 몰비 즉, PVP와 질산은 (PVP/AgNO_3), 또는 SDS와 질산은 (SDS/AgNO_3)의 몰비를 0.5, 1, 1.5로 변화시켜 다음과 같이 하여 colloidal silver 용액을 제조하였다. 질산은을 증류수에 넣고 상온에서 30분간 교반시켜 완전히 용해시킨 다음 분산안정제인 PVP와 SDS를 몰비에 맞게 첨가한 후 2시간 동안 교반하여 계면활성제와 질산은을 충분히 혼합하였다. 충분한 혼합이 이루어진 용액에 환원제로 사용한 하이드라이진을 서서히 첨가하여 수용액 내에서 환원반응이 진행되면서 Ag 입자가 생성되도록 하였다. 반응을 촉진하기 위해 자석식 교반기의 속도를 약 800 rpm으로 일정하게 유지하면서 교반을 행하였으며, 교반조건은 모든 반응에 대하여 상온에서 일정하게 유지하였다. 여기서 얻어진 콜로이드의 Ag 입자는 증류수와 아세톤, 알코올로 원심분리 및 세척을 반복하여 Ag 침전물을 얻었으며, 이 침전물을 40°C의 건조 오븐에서 건조시킨 후 분쇄하여 미분말을 제조하였다. Fig. 1에 Ag 콜로이드 나노입자의 제조 공정 순서를 나타내었다.

제조된 분말의 결정상을 확인하기 위해 X-선 회절 분석을 행하였고, 나노 크기의 silver colloid 입자의 모양, 크기 및 그 분포상태를 투과 전자 현미경(Transmission

electron microscopy, TEM)으로 관찰하였으며, 반응 후 얻어진 Ag 나노 콜로이드 용액은 UV 흡수 분광도 측정(Shimazu, UVmini-1240)에 의해 정성적으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면활성제에 따른 Ag 입자의 특성 변화

Fig. 2는 PVP 및 SDS를 계면활성제로 사용하여 제조된 분말의 X-선 회절 분석결과이다. 분말은 계면활성제의 종류에 상관없이 모두 Ag 고유의 동일한 결정피크를 나타내었으며, 각 피크의 면지수는 (111), (200), (220), (311), (222)로서 모두 FCC 결정의 결정면을 나타내었다.

PVP/ AgNO_3 수용액에 하이드라이진을 첨가하여 환원반응에 의해 형성된 Ag 입자의 UV 흡광도 피크를 Fig. 3

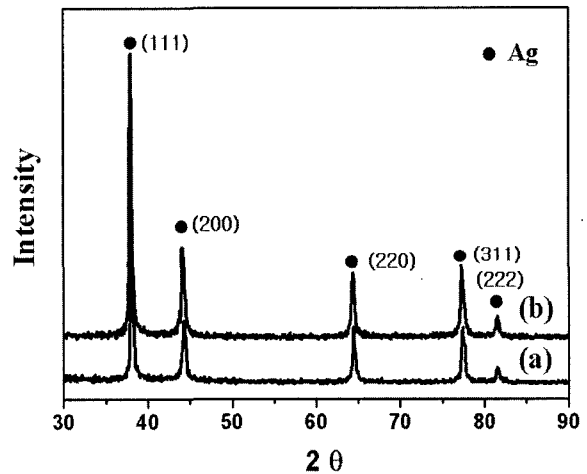


Fig. 2. XRD patterns of colloidal Ag prepared by (a) PVP/ AgNO_3 and (b) SDS/ AgNO_3 .

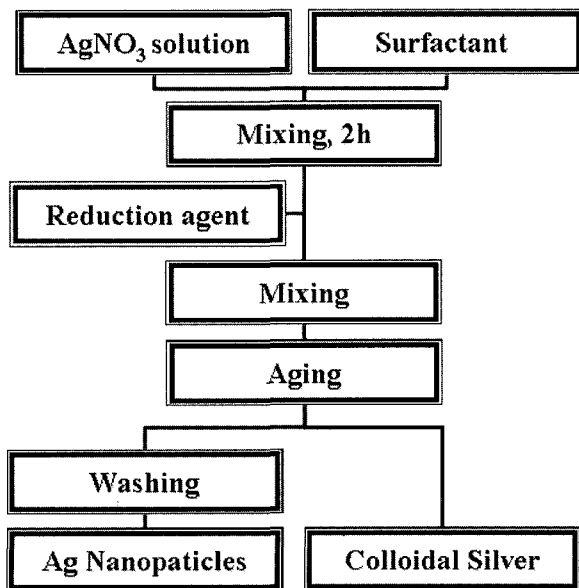


Fig. 1. Flow chart for the preparation of Ag colloidal silver nanoparticles.

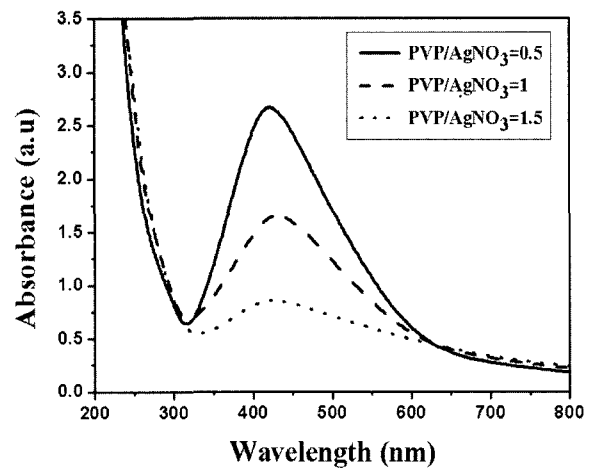


Fig. 3. The changes of the absorption spectra of colloidal Ag prepared by PVP/ AgNO_3 .

에 나타내었다. 그림에서 약 430 nm 영역의 피크는 Ag 이온이 환원되어 형성된 Ag 나노입자의 UV 흡광도를 나타내고 있다. PVP 농도가 증가할수록 Ag 입자의 흡광도 피크 (430 nm)는 감소하면서 흡수밴드의 폭이 넓어지는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 흡수밴드가 넓으면 다양한 크기의 Ag 입자들이 다분산되어 있으며, 밴드가 좁으면 입자들이 단분산되어 있음을 의미한다. 따라서 흡광도의 증가는 흡수밴드의 폭을 좁게 하며, 이는 단분산도를 증가시키게 된다. 본 실험에서 계면활성제로 사용한 PVP는 자체 환원능력을 지니고 있어서 하이드라이진에 의한 Ag 이온의 환원반응 시 환원속도 및 핵생성 속도를 증가시키고, 아울러 몰 농도가 낮을 경우에는 분산안정제로서의 역할을 하게 된다. 즉, PVP의 몰 농도가 낮을수록 형성된 Ag 입자의 평균 입자크기는 감소하면서 단분산 입자들이 형성되기 때문에 흡광도가 높고 흡수밴드의 폭이 좁게 형성되는 것으로 판단된다.

보고된 문헌에 의하면 입자의 크기가 커질수록 자외선 흡수 피크의 위치는 장파장으로 이동하고, 반대로 입자의 크기가 작아질수록 피크의 정점은 단파장 쪽으로 이동하는 것으로 알려져 있다.¹²⁻¹⁴⁾ Fig. 3에 나타낸 것처럼 PVP 몰 농도가 높을수록 Ag 콜로이드 입자의 피크 정점 (430 nm)이 단파장에서 장파장으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 PVP 몰 농도가 높아지면서 (PVP/AgNO₃ = 1.5), Ag 이온의 환원속도는 증가하지만 PVP의 과량 투입으로 인해 분산안정제로서의 역할은 오히려 떨어지게 되어 입자간 응집이 발생하고, 최종 입자의 크기가 커지면서 피크의 정점이 단파장에서 장파장으로 이동하는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 합성된 Ag 입자의 형상을 TEM으로 관찰한 결과이다. 몰비 변화에 따라 Ag 입자의 미세구조가 변하였는데, 몰비가 0.5인 수용액에서는 비교적 양호하게 분산된 약 15-20 nm의 입자크기를 갖는 구형의 미세한 Ag 입자가 합성되었다. 몰비가 1.5인 경우에는 입자 간에 응집으로 인해 20-80 nm의 큰 입자가 형성되었고, 입자 모양 또한 불규칙해지면서 넓은 입도분포를 나타내었다. 즉, PVP는 그 농도가 낮을 경우에 질산은과 교반하는 과정에서 환원반응에 의한 미세한 Ag 입자의 형성을 유도하여 입자크기가 감소함을 알 수 있었다. 반면에 PVP의 농도가 높은 경우에는 PVP가 계면활성제보다는 환원제로 작용하여 다량의 Ag 입자를 형성하고, 이들 입자는 하이드라이진에 의한 환원반응시 환원되는 입자와 결합하여 응집을 형성하거나 입자 성장을 일으켜 불균일한 미세구조를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 고농도의 PVP를 사용할 경우에 입자간 응집이 발생하여 입자크기가 증가함으로써 인해 Ag 흡광도 피크가 장파장 영역으로 이동하게 되는 자외선 흡광도 분

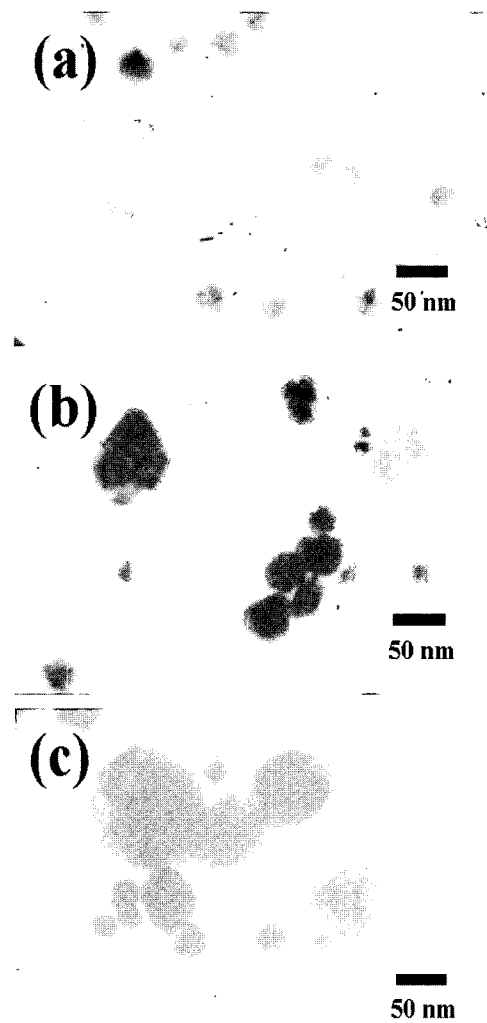


Fig. 4. TEM micrographs of nano-sized colloidal Ag particles prepared by varying mole ratios of PVP/AgNO₃; (a) 0.5, (b) 1 and (c) 1.5.

석 결과와 일치하였다.

SDS/AgNO₃ 수용액에 하이드라이진을 첨가하여 환원반응에 의해 형성된 Ag 입자의 UV 흡광도 피크를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 250 nm의 흡수단에 해당하는 Ag 이온들이 Ag 입자로 환원되어 430 nm 영역에서 환원된 Ag 입자의 흡광도가 크게 나타나고 있는데, PVP의 경우와는 달리, SDS의 몰 농도가 증가하여도 Ag 입자에 해당하는 흡광도 피크의 정점이 단파장 또는 장파장으로 이동하지 않았다. 이것으로 미루어 보아 SDS의 몰 농도에 상관없이 입자크기는 일정하게 유지되는 것으로 판단되었다.

합성된 콜로이드 Ag 입자의 형상을 TEM으로 관찰한 결과 (Fig. 6), 계면활성제인 SDS와 AgNO₃ 수용액의 몰비가 증가할수록 입자크기는 거의 비슷하거나 다소 감소하는 경향을 보였다. 환원된 입자는 SDS의 몰 농도에 관

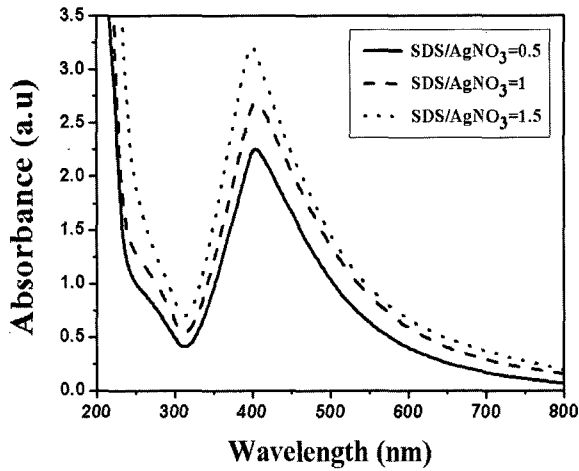


Fig. 5. The changes of the absorption spectra of colloidal Ag prepared by SDS/AgNO₃.

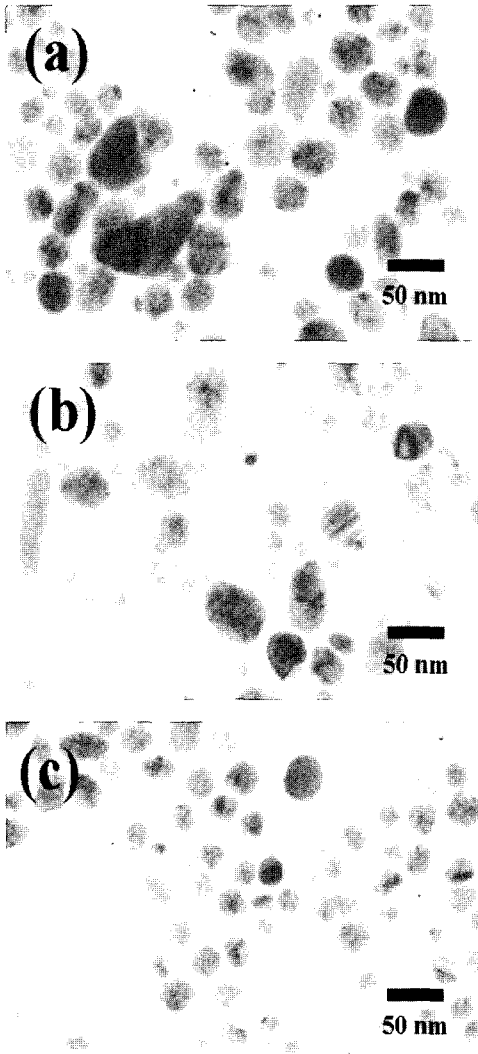


Fig. 6. TEM micrographs of nano-sized colloidal Ag particles prepared by varying mole ratios of SDS/AgNO₃; (a) 0.5, (b) 1 and (c) 1.5.

계없이 모두 구형의 형상을 이루고 있었으며, 대체로 고른 입도 분포를 나타내었다. 합성된 입자의 크기는 약 20-30 nm로 작게 형성되었으며, 작고 구형에 가까운 입자들이 비교적 양호하게 분산된 Ag 콜로이드가 합성되었다.

Ag 콜로이드의 상태는 계면활성제의 종류에 관계없이 시간이 경과함에 따라 변화하였는데, PVP 또는 SDS를 사용한 경우 모두 입자의 침전이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. PVP를 사용하여 제조한 Ag 콜로이드는 물비가 증가할수록 입자간 응집으로 인하여 흑색을 띄었으며, 콜로이드의 안정성 역시 조금씩 감소하는 경향을 보였다. 한편, SDS는 전반적으로 미세한 입자형성에 크게 기여함을 알 수 있었으며, 형성된 입자는 대체로 고른 입도 분포를 나타내었다. 이러한 결과로부터 계면활성제는 Ag 입자의 표면에 작용하여 응집을 방지할 뿐만 아니라 입자 모양을 형성하는데도 관여함을 알 수 있었다.

3.2. 환원제의 첨가량과 속도에 따른 Ag 입자의 특성 변화

Fig. 7은 계면활성제로 PVP를 사용하고 환원제의 첨가량을 변화시키면서 제조한 Ag 입자의 흡광도 변화를 나타낸 것이다. PVP/AgNO₃의 몰비는 Fig. 4에 언급한 바와 같이 구형의 미세한 입자가 형성된 0.5로 유지하였다. 환원제를 각각 5, 10, 20 ml로 증가하여 첨가하였을 경우 흡광도의 강도는 점점 감소하였다. 첨가량의 증가에 따른 형성된 Ag 입자의 미세구조 관찰 결과 (Fig. 8)를 보면, 5 ml의 환원제를 첨가하였을 경우 20 nm 정도의 크기를 갖는 구형의 입자를 얻을 수 있었으나 첨가량이 증가함에 따라 입자의 크기는 70-120 nm 정도로 증가하였다. 또한 입자간의 강한 상호작용에 의하여 응집된 입자가 형성되었고 시간의 경과에 따라 입자의 분산

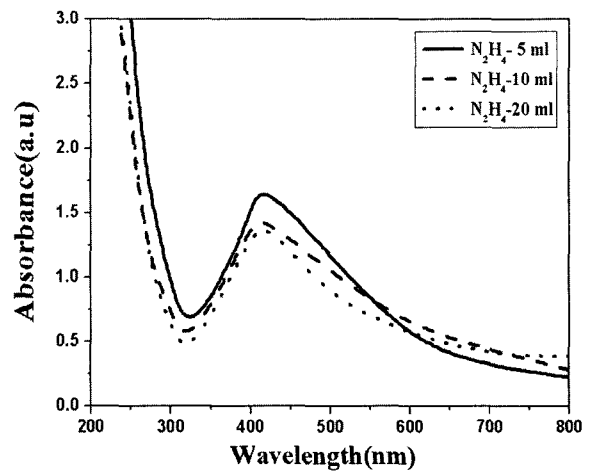


Fig. 7. UV-VIS spectra of Ag nanoparticles obtained from PVP/AgNO₃ with the amount of hydrazine of (a) 5, (b) 10 and (c) 20 ml.

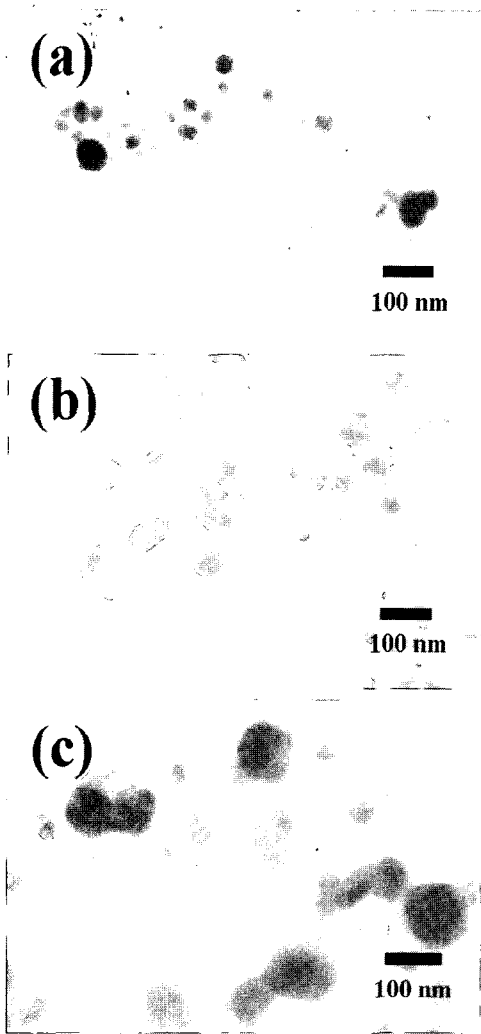


Fig. 8. TEM micrographs of Ag nanoparticles obtained from PVP/AgNO₃ with the amount of hydrazine of (a) 5, (b) 10 and (c) 20 ml.

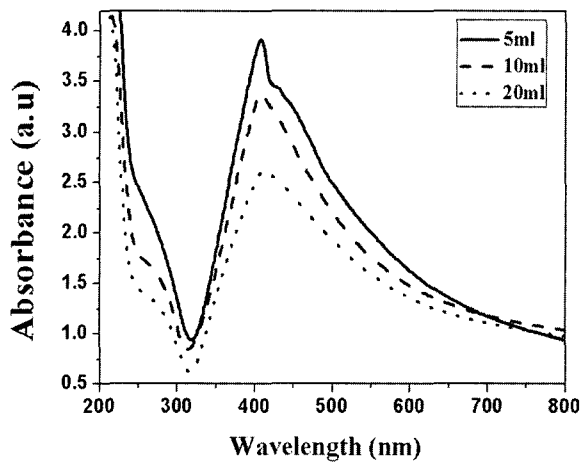


Fig. 9. UV-VIS spectra of Ag nanoparticles obtained from SDS/AgNO₃ with the amount of hydrazine of (a) 5, (b) 10 and (c) 20 ml.

성도 감소하였다.

SDS를 계면활성제로 사용한 경우에도 SDS/AgNO₃의 몰비는 0.5로 일정하게 유지하였으며, 환원제 첨가량에 따른 흡광도의 변화를 관찰하였다. Fig. 9에 나타낸 바와 같이, 5 ml의 환원제를 첨가하였을 경우 형성된 Ag 입자는 높은 흡광도를 나타내었으나, 환원제의 양이 증가함에 따라 PVP를 사용한 경우와 같이 흡광도는 감소하였다. 또한 첨가량에 따른 미세구조 관찰 결과 (Fig. 10), 입자의 크기는 응집으로 인해 20-30 nm에서 80-150 nm까지 증가하였으며, 구형에서 불규칙한 모양으로 변화하였다.

Fig. 11은 계면활성제로 SDS를 사용하고, 환원제의 종류에 따른 흡광도의 변화와 미세구조를 관찰한 결과이다. 환원제로 NaBH₄를 사용한 경우 하이드라이진을 사

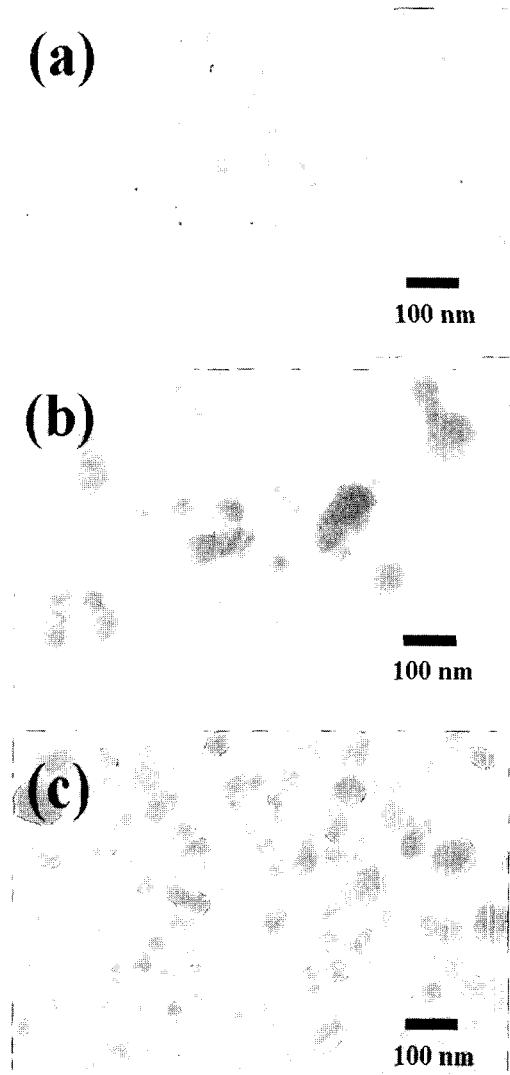


Fig. 10. TEM micrographs of Ag nanoparticles obtained from SDS/AgNO₃ with the amount of hydrazine of (a) 5, (b) 10 and (c) 20 ml.

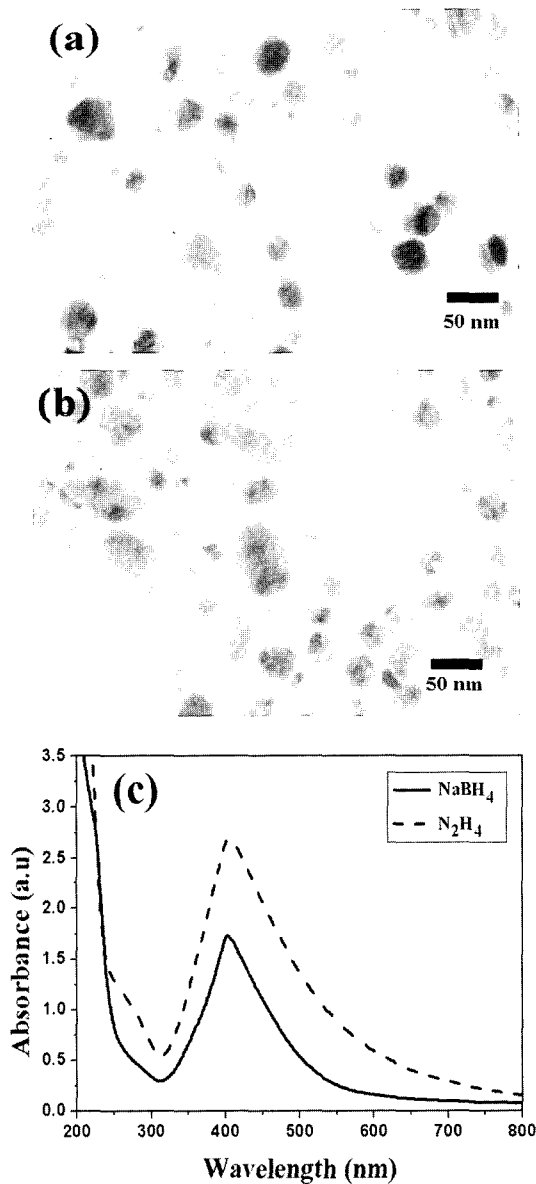


Fig. 11. TEM micrographs of nano-sized colloidal silver particles prepared from reduction agent of (a) NaBH₄ and (b) N₂H₄, and (c) UV-VIS spectra.

용한 경우보다 좀더 작은 입자가 합성되었다. 혼합된 계면활성제와 AgNO₃ 수용액에서 환원제의 종류를 변화하여 첨가하였을 때, N₂H₄를 사용하였을 때 더 높은 흡광도를 보였으며, 같은 조건에서 흡광도의 변화는 환원력의 강도가 NaBH₄가 N₂H₄보다 강하게 작용하였다. 환원제로 사용한 두 종류 모두 흡광도 높이의 차이는 있었으나, 흡수 피크의 정점이 410-420 nm 영역에서 형성되었고 밴드 폭도 비교적 좁게 형성되었다. 형성된 입자의 미세구조를 관찰한 결과, 환원제로 사용한 NaBH₄에서는 10-20 nm의 크기의 입자가 형성되었으며 N₂H₄를 사용한 경우에는 20-60 nm의 크기를 갖는 입자가 형성되었다.

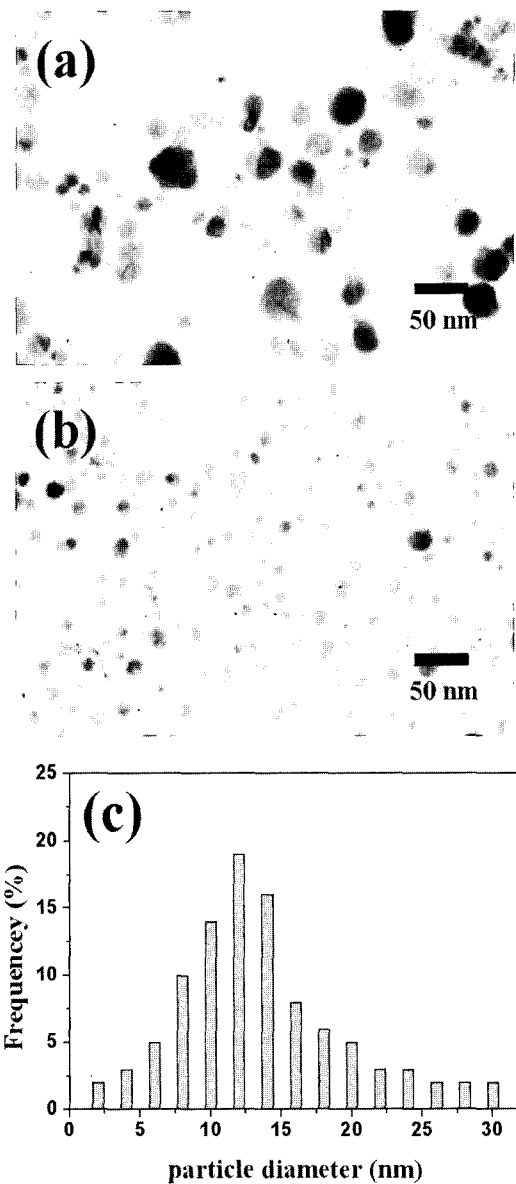


Fig. 12. TEM micrographs of nano-sized colloidal silver particles as a function of drop speed of NaBH₄ with (a) 5 and (b) 1 ml/min, and (c) size distributions.

Fig. 12에는 NaBH₄의 첨가속도를 변화시켜 합성한 Ag 입자의 미세구조와 입자 크기 분포를 나타내었다. 5 ml/min 속도로 환원제를 적하시켜 합성된 입자는 10-20 nm의 크기를 가지고 있었으며 모양도 구형의 형태를 이루고 있었다. 환원제의 적하속도를 1 ml/min의 속도로 적하시킨 경우, 입자의 크기는 12 nm의 크기로 일정한 크기 분포를 가지고 있었으며, 입자의 형태도 구형을 이루고 있었고 매끄러운 입자 표면을 나타내었다. 또한 입자 크기 분포를 비교해 보면 10-15 nm의 비교적 좁은 Ag 입자 분포를 나타내었다. 첨가량의 변화에 의한 미세구조를 관찰한 결과 (Fig. 13), 입자의 응집으로 인한

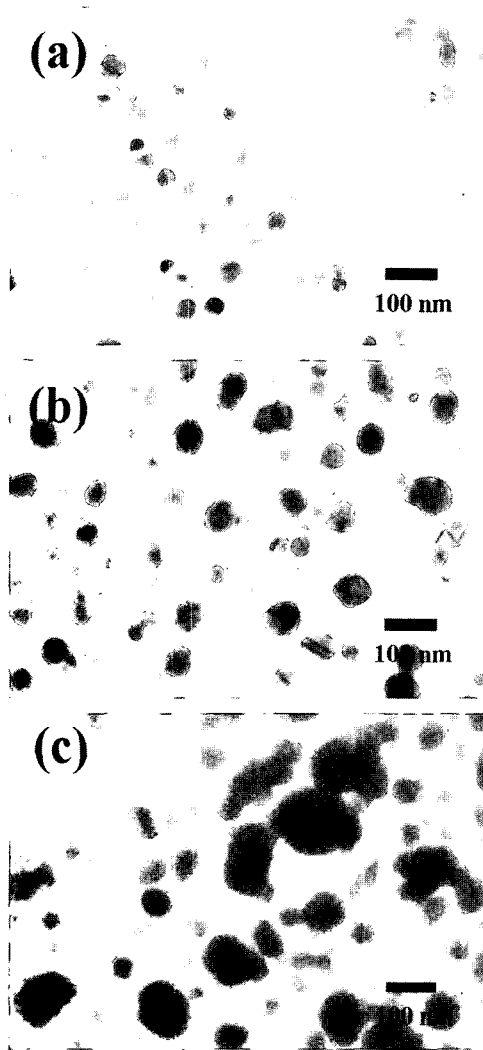


Fig. 13. TEM micrographs of Ag nanoparticles obtained from SDS/AgNO₃ with the amount of NaBH₄ with (a) 5, (b) 10 and (c) 20 ml.

입자의 크기는 크게 성장함을 알 수 있었다.

Fig. 14에는 하이드라이진의 적하속도를 조절하여 합성된 Ag 입자의 미세구조와 입자크기분포를 나타내었다. 합성된 Ag 입자의 크기는 환원제의 적하속도에 따라 변화하였는데, 첨가 속도가 5 ml/min인 경우 합성된 Ag 입자는 30-40 nm의 크기인데 반해 1 ml/min의 속도로 적하시킨 콜로이드의 Ag 입자의 경우 좀 더 미세하고 약 10 nm의 크기를 갖는 입자가 형성되었다. 환원제의 첨가속도는 용액속의 Ag⁺ 이온이 Ag⁰로 환원되는 환원속도, 응집, 그리고 입자 형성에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학환원법으로 Ag 나노 분말 및 졸

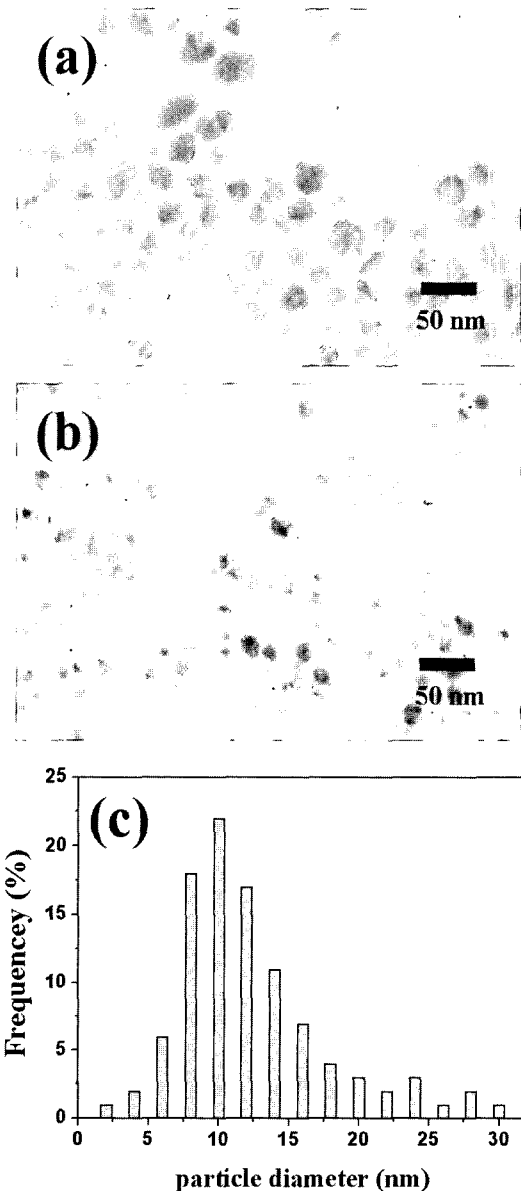


Fig. 14. TEM micrographs of nano-sized colloidal Ag particles as a function of drop speed of N₂H₄ with (a) 5 and (b) 1 ml/min, and (c) size distributions.

을 합성하고, 환원반응시 계면활성제의 종류 및 첨가량에 따른 Ag 콜로이드 졸의 미세구조 및 안정성 변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

합성된 Ag 입자는 계면활성제의 종류 및 농도에 관계없이 모두 FCC 결정구조를 나타내었다. Ag 콜로이드의 입자크기, 모양 그리고 분산안정성은 환원반응시 첨가한 계면활성제의 종류 및 농도에 따라 다른 양상을 나타내었다. 계면활성제로 PVP를 첨가한 경우, PVP의 몰농도가 증가할수록 입자 크기가 증가하였으며, 불규칙한 모양을 갖는 입자들이 형성되었다. 즉, PVP의 몰농도가 낮을 경우에는 환원반응시 환원속도 및 핵생성 속도

를 증가시키기 때문에 Ag 입자의 평균 입자크기는 감소하였지만, 유지 시간이 경과함에 따라 Ag 입자의 응집으로 인한 침전이 발생하였다. 계면활성제로 SDS를 첨가한 경우에는 SDS의 몰 농도가 증가하여도 모양의 변화는 거의 없었으며, 입자의 크기는 조금씩 감소함을 알 수 있었다. 또한 환원된 입자는 약 20-30 nm의 크기를 갖는 구형의 입자들로 이루어져 있었으며 대체로 고른 입도 분포를 나타내었다. 즉, 화학환원법을 이용하여 Ag 입자를 합성할 때, 입자의 형태와 크기는 계면활성제의 종류 및 환원제의 첨가량에 크게 의존하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대신기술개발사업인 세라믹공정 솔-겔 원천소재 응용기술개발사업(과제번호: 10006923)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. S. Schneider, H. Grau, P. Halbig, P. Freunsch and U. Nickert, *J. of Raman Spectroscopy*, **27**, 57 (1996).
2. E. G. Schutt, *European Patent Application*, Filed September 25, (1990).
3. K. R. brown and M. J. Natan, *Langmuir*, **14**, 726 (1998).
4. N. Toshima, F. Fievet, M. P. Pileni and K. Kimura, *Fine Particles*, in *Surfactant Science Series*, 92, p.430, Marcel Dekker Inc., New York (2000).
5. E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 217 (1973).
6. J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. I, Academic Press, New York, (1993).
7. F. P. Ludwig and J. Schelezer, *J. Colloid Interface Sci.*, **181**, 503 (1996).
8. D. L. Van Hying, W. G. Klemperer and C. F. Zukoski, *Langmuir*, **17**, 3120 (2001).
9. C. V. Bolh and H. Micklitz, *Nanostructured Materials*, **6**, 815 (1995).
10. J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu and L. J. Thompson, *App. Phys. Lett.*, **78**, 718 (2001).
11. Y. Xuan and Q. Li, *Int. J. Heat Fluid Fl.*, **21**, 58 (2000).
12. S. Kapoor, *Langmuir*, **14**, 1021 (1998).
13. N. Aihara, K. Torigoe and K. Esumi, *Langmuir*, **14**, 4545 (1998).
14. I. H. Baek, T. H. Cho, J. H. Lee and S. D. Park, *J. Korean, Ind. Eng. Chem.*, **15**, 402 (2004).

1. S. Schneider, H. Grau, P. Halbig, P. Freunsch and U.