

PVA 매트릭스 내에 Silver 나노 입자의 제조와 특성에 관한 연구

정정숙 · 배광수* · 김병준 · 유성구 · 서길수[†]

영남대학교 응용화학공학부, *건동대학교 가스안전공학과
(2006년 11월 14일 접수, 2007년 3월 13일 채택)

Studies on the Preparation and Properties of Silver Nanoparticles in the PVA Matrix

Jungsuk Jung, Kwangsoo Bae*, Byungjun Kim, Sunggyu Lyu, and Gilsoo Sur[†]

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

*Department of Gas & Safety Engineering, Kundong University, Andong 760-833, Korea

(Received November 14, 2006; accepted March 13, 2007)

PVA 농도, AgNO₃ 농도, IPA의 농도, 그리고 전자빔의 조사량 등의 다양한 조건에서 PVA 매트릭스에서 은입자를 생성하기 위하여 전자 빔을 이용하였다. PVA 농도, AgNO₃ 농도, 그리고 IPA의 농도가 증가하고 전자빔의 조사량이 증가함에 따라서 생성된 은입자의 분포도가 증가함을 알 수 있었다. 그리고 AgNO₃ 농도, IPA의 농도, 그리고 전자빔의 조사량은 은입자의 생성에 중요한 변수가 됨을 확인하였다. 이러한 결과들을 XRD, UV, 그리고 TEM 등으로 확인하였다. XRD로부터 생성된 입자가 은임을 확인하였다. 생성된 은입자의 분포 및 크기 등을 연구하기 위하여 UV와 TEM을 사용하였다.

EB irradiation method was used to prepare polyvinyl alcohol (PVA) capped silver nanoparticles under various conditions including PVA concentration, AgNO₃ concentration, IPA concentration, and EB dosage. The increase in the distribution of particles size was observed with an increase in the concentrations of PVA, AgNO₃, IPA, and EB dosage. AgNO₃ concentration, IPA concentration, and EB dosage were found to have a great effect on the amount of silver particles formed in PVA matrix by EB irradiation method. These results were confirmed by XRD, UV, and TEM. XRD (X-ray diffraction) technique confirmed the zero valent state of silver. Optical studies were done using UV-visible spectrophotometer to see the variation of silver particles formed in PVA matrix. Transmission Electron Microscopic (TEM) was employed to show the particle size and distribution of silver foamed in PVA matrix.

Keywords: silver nanoparticles, PVA, IPA, electron beam

1. 서 론

최근 금속 나노 기술은 전자, 정보통신, 생명 공학과 환경 공학에 있어서 눈부신 발전을 가져다 주었다. 그 중에서도 금속 나노 입자는 산업적 측면에서 그 활용 범위가 매우 광범위하여 세계적으로 많은 관심과 연구가 진행되고 있다. 특히, 은 입자는 열전도성과 전기 전도성이 우수하고, 항균효과가 탁월하여 산업에서도 널리 이용되고 있다 [1-3].

이런 금속 나노 입자의 제조법에는 top-down방법과 bottom-up 방법으로 크게 나누어지는데, top-down방법은 분말야금 방식에서 많이 쓰는 breaking-down process가 주를 이루며 이것은 기계적 밀링을 이용하는 입자의 크기가 1마이크론 이하를 얻어 내기 힘든 단점이 있으며, bottom-up 방법은 입자의 원자 단위에서 화학적, 물리적인 방법을 이용해 나노 크기의 입자로 형성시키는 방법으로써 대표적인 방법은 기상법, 액상법, 그리고 고상법으로 나누어 진다[4,5]. 기상법은 금속

을 증발-응축시키는 방법으로 현재 많은 연구가 이루어지고 있으며 [6,7], 액상법은 금속 전구체가 포함된 용액에 환원제를 이용하여 화학적인 방법으로 나노 입자를 생성시키는 방법이다[8,9]. 액상 중의 반응을 이용한 액상법은 아직까지는 세라믹 원료 분말의 합성법으로 폭넓게 이용되고 있으며, 액상의 원료를 사용하는 공침법(coprecipitation), 졸-겔법(sol-gel), 수열법(hydrothermal) 등이 대표적으로 사용되며, 액상에서의 다른 방법 보다 반응의 관찰 및 제어가 용이하며 균일하고 높은 순도를 갖는 분말을 제조할 수 있다는 장점이 있다[4]. 하지만 기상법의 경우 고순도의 분말을 제조할 수 있지만 제조법이 특정한 입자의 제조법에 국한되어 있으며, 지금까지 제조되고 있는 기상법과 액상법은 대량생산이 가능하지만 불순물에 의한 오염이나 인체에 유해한 환원제를 사용해야 한다[10]. 최근에는 방사선 조사에 의한 금속 나노 입자의 연구가 활발히 진행 중에 있다. 1985년 Marignier [11]는 감마선을 이용하여 나노 입자를 합성하였는데 이것은 물의 방사선 분해에 의해 생성된 전자와 수소 원자에 의해 금속이온을 환원시키는 연구 결과를 발표하였고 지금까지 Belloni[11,12], Mostafavi

[†] 주 저자 (e-mail: gssur@ynu.ac.kr)

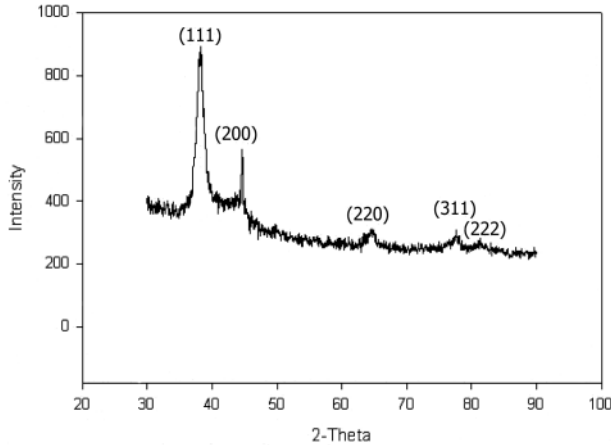


Figure 1. XRD patterns of silver nanoparticles obtained with PVA (5 wt%), AgNO_3 (1×10^{-2} M) solution and absorbed dose of 50 kGy.

[13], 그리고 Henglein[14] 등에 의해 감마선을 이용한 나노 입자의 생성을 통해서 그 사이즈와 형태, 화학적인 표면 개질을 통한 입자에 대한 연구를 진행 중에 있다[11-15].

이에 본 연구에서는 방사선 조사 방법의 일종이지만 감마선에 비해 선량률이 높은 전자선을 이용하여 은 입자를 환원하고 그 특성을 분석하였다. 전자선 조사에 의해 생성되는 은 입자의 응집을 막기 위해 분산 안정제로서 PVA를 이용하였고 환원된 은 입자가 하이드록실 라디칼에 의해 다시 산화되는 것을 방지하기 위해 IPA를 사용하였다. 은 입자의 전구체로서는 질산은을 사용하였으며 PVA와 IPA, 질산은의 농도를 증가시켜 은 나노 입자를 제조하고 증가된 농도에 따른 UV-Vis 흡수 밴드의 광학적 특성을 분석하였다. PVA와 질산은의 농도에 의해 생성된 은입자의 구조적 특징을 알아보기 위해 Transmission Electron Microscopy를 이용하여 입자의 형태와 클러스터 형성 유무를 분석하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 재료

Poly (vinyl alcohol) (PVA, Mw = 85,000-124,000)는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. Silver nitrate는 Johnson Matthey사에서 구입하여 사용하였고 Isopropylalcohol은 덕산화학에서 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. 증류수는 3차 탈이온 증류수를 사용하였다.

2.2. PVA Solution 내에서 금속 나노 입자 제조

3차 탈이온 증류수에 PVA 용액을 제조하여 20 mL의 PVA 용액에 0.36 g의 IPA를 첨가하고 일정량의 질산은을 혼합한다. 혼합된 PVA 용액을 petridish에 2 mm 두께로 부어 전자빔을 조사하였다. 전자빔 가속기는 러시아 BINP (Budker Institute for Nuclear Physics Novosibirsk)의 ELV- 0.5를 사용하였고 전자빔 에너지는 0.7 MeV 전자빔 세기(doses)는 대기 중에서 10, 30, 50, 70 kGy의 조사선량으로 조사하였다. 그리고 PVA의 농도와 IPA의 농도 질산은의 농도를 달리 하여 실험을 하였다.

2.3. 분석

X-선 회절패턴(X-ray diffraction, XRD)은 $\text{CuK}\alpha$ radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku D/MAX-2500 XRD

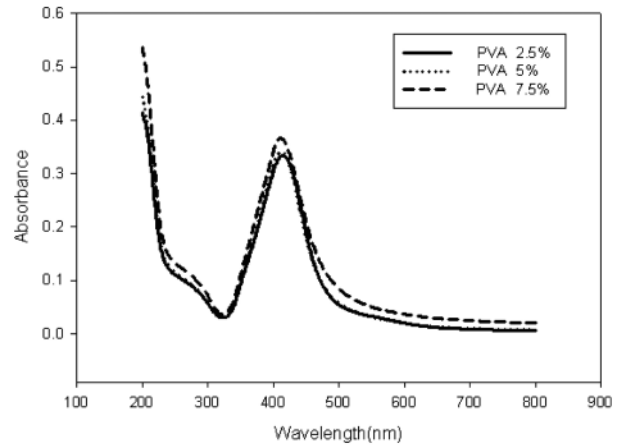


Figure 2. UV-Visible spectra of silver nanoparticles synthesized by EB irradiation (50 kGy) varying PVA of different concentration ($\text{AgNO}_3 = 4 \times 10^{-3}$ M, IPA = 0.3 M).

를 이용하여 30°에서 90°까지 0.02°의 간격으로 X-선 회절 패턴을 얻었다.

UV-visible spectrophotometer는 VARIAN사의 Cary 5000을 이용하여 PVA, 질산은, IPA의 농도에 따른 UV-Vis 흡수 밴드를 비교하였다. 은 나노 입자의 형태와 크기를 확인하기 위한 투과전자현미경(Transmission electron micrograph, TEM)은 100 kV가 인가된 HITACHI H-7600을 이용하여 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

PVA 수용액 상태에서 전자빔을 조사하게 되면 물은 분해가 일어나고, 여기서 생성된 OH 라디칼과 전자는 고분자의 가교와 금속 전구체의 환원에 많은 영향을 주게 된다[16-18]. 그리고 전자빔 조사에 의해 생성된 OH 라디칼은 물에 녹아 있는 PVA를 PVA 라디칼로 생성시키고, 이렇게 생성된 PVA 라디칼은 가교 고분자를 만든다[17]. 그러나 PVA 수용액 속에 질산은을 첨가하여 전자빔을 조사하게 되면 생성되는 PVA 라디칼은 고분자의 가교 반응 보다는 은 이온을 환원시켜 은 입자를 생성하게 된다[17]. 생성된 은 입자는 전자빔 조사에 의해 분해된 물의 OH 라디칼에 의해 다시 산화 되어 생성의 효율이 떨어진다. 따라서 산화반응을 방지하기 위하여 이소프로필알콜을 많이 사용한다[18]. 따라서 전자빔을 이용하여 질산은 수용액으로부터 은 입자를 생성하는데 있어서 PVA와 이소프로필알콜의 역할은 매우 중요하다.

우선 본 연구에서는 5 wt%의 PVA 수용액 20 mL에 0.3 M (0.36 g)의 IPA와 1×10^{-2} M (0.034 g)의 질산은을 혼합하여 전자빔을 50 kGy로 조사한 후, 이를 필름 상태로 제조하여 필름상태에 존재하는 은 입자의 생성을 확인하기 위하여 XRD로 관찰하여, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 2-theta 값이 전형적인 은 입자의 특성 피크인 38.2, 44.5, 64.7, 77.6, 81.7와 일치함을 보여주고 있다[18]. 따라서 은 이온의 환원으로 Ag입자가 생성되었음을 알 수 있었다.

은 입자의 생성에 있어서 PVA의 농도에 따른 영향을 관찰하기 위하여 PVA의 농도를 2.5, 5, 그리고 7.5 wt%의 각각의 수용액 20 mL에 4×10^{-3} M (0.014 g) 질산은을 혼합하여 전자빔을 50 kGy로 조사하여 자외선 흡광도로 관찰하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었

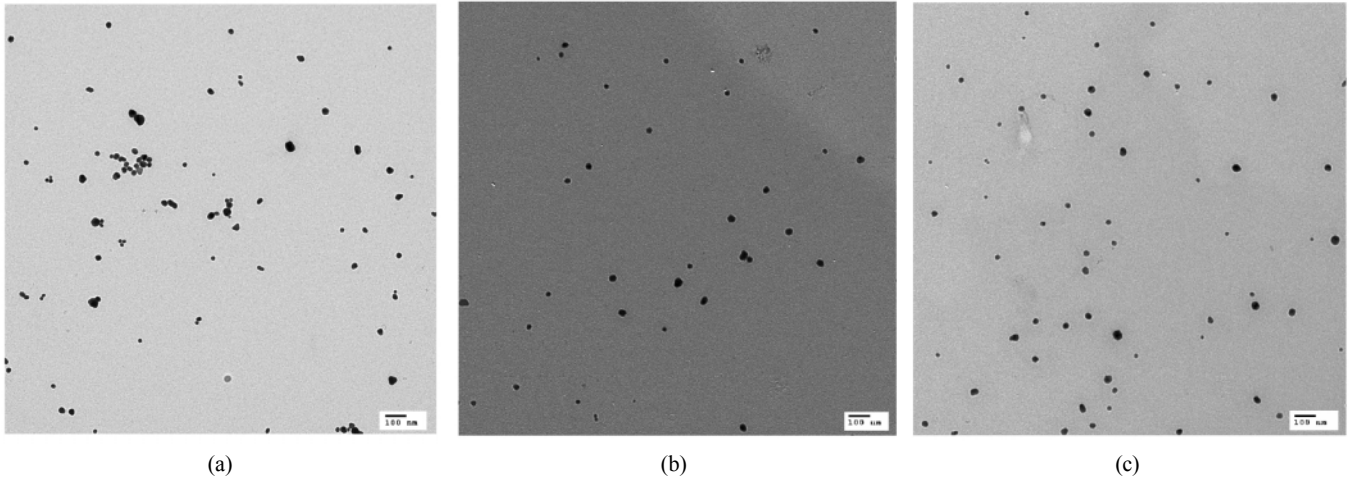


Figure 3. TEM images of silver nanoparticles synthesized by EB irradiation (50 kGy) with (a) 2.5 wt%, (b) 5 wt%, and (c) 7.5 wt% PVA solution ($\text{AgNO}_3 = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$, IPA = 0.3 M).

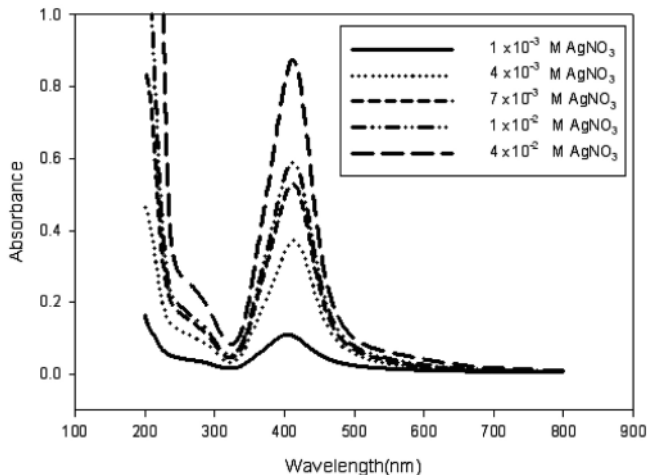


Figure 4. UV-Visible spectra of silver nanoparticles synthesized by EB irradiation (50 kGy) varying silver nitrate of different concentration (PVA = 5 wt%, IPA = 0.3 M).

다. 일반적으로 자외선 흡광도에서 흡수밴드의 폭은 입자크기의 분포를 나타내며, 즉 흡수밴드의 폭이 넓으면 입자 크기의 분포가 넓음을 의미한다[17]. 따라서 본 연구 결과에서는 PVA의 농도가 증가함에 따라 생성된 은 입자의 흡수밴드 폭이 증가하며, 따라서 생성된 은 입자의 크기 분포도가 증가함을 알 수 있다. 그리고 PVA의 농도가 증가할수록 은 입자의 흡수 밴드가 단파장으로 이동함을 볼 수 있는데, 이것은 PVA의 농도가 증가함에 따라 은 입자의 크기가 감소할 것으로 판단된다. 질산은 수용액에서 전자빔에 의해 은 입자를 생성하는데 있어서 PVA는 은 이온의 환원을 촉진하기 때문에 PVA의 농도가 증가함에 따라 생성된 은 입자의 크기분포가 증가하며, 수용액에서 PVA는 환원으로 생성된 은 입자의 분산성을 우수하게 하기 때문에 PVA의 농도가 증가함에 따라 은 입자의 응집현상을 막아주는 것으로 사료된다. 이에 생성된 입자의 크기와 응집현상을 보기 위하여 TEM으로 관찰하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 PVA의 농도가 2.5 wt%일 경우 생성된 은 입자의 응집현상이 관찰되며, PVA의 농도가 증가함에 따라 은 입자의 응집현상이

줄어 들을 알 수 있다. 특히 PVA의 농도가 7.5 wt%에서는 입자의 응집현상은 거의 없으나 입자 크기의 분포가 다양함을 알 수 있는데, 이것은 Figure 2의 흡광도의 결과와 일치함을 볼 수 있다.

그리고 질산은의 농도에 따른 은 입자의 크기와 크기 분포를 관찰하여 Figure 4에 나타내었다. 5 wt%의 PVA 용액에 질산은의 농도를 (a) = $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, (b) = $4 \times 10^{-3} \text{ M}$, (c) = $7 \times 10^{-3} \text{ M}$, (d) = $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, (e) = $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ 로 변화시켜 전자빔을 조사하여 생성된 입자의 특징을 살펴 보았다. 그림에서 보는 것과 같이 질산은의 농도가 증가함에 따라 생성된 은 입자의 흡수 밴드가 장파장으로 약간 이동하였음을 보여주고 있는데, 이는 질산은의 농도가 증가함에 따라 생성된 은 입자의 응집현상으로 인하여 은 입자의 크기가 증가함을 보여주고 있다. 그리고 질산은의 농도가 증가함에 따라 생성된 은 입자의 흡수도가 증가함을 보여주고 있다. 질산은의 농도에 따른 흡수도의 차이는 고분자 매트릭스에 생성된 은 입자의 양에 관계가 있을 것으로 사료되며, 따라서 질산은의 농도가 증가함에 따라 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 생성된 은 입자의 양이 증가하기 때문으로 사료된다. 이러한 사실을 확인하기 위하여 TEM으로 관찰하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 질산은의 농도가 증가함에 따라 생성된 은 입자의 응집현상이 관찰되며, 생성된 은 입자의 밀도가 많음을 알 수 있다.

IPA는 은 입자로 환원이 되는데 중요한 역할을 한다. 전자빔 조사에 의해 생성된 OH^{\cdot} 라디칼은 IPA와 반응하여 IPA^{\cdot} 라디칼이 생성되는데 이때 생성된 IPA^{\cdot} 라디칼이 Ag_n^{+} 이온을 Ag_n 입자로 환원을 시킨다. 또, OH^{\cdot} 을 효과적으로 제거시키기 때문에 생성된 은 입자가 다시 환원 되는 것을 막아준다[18]. 이에 IPA 농도에 따라서 생성되는 은 입자의 농도와 입자 크기의 분포에 대한 영향을 알아보기 위해 UV-Vis 흡수 밴드로 농도와 크기 분포를 확인하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 IPA의 농도가 증가할수록 은 입자의 흡수 밴드의 최대영역이 장파장으로 이동되며, 또한 흡수도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 IPA의 농도가 높아짐에 따라서 전자빔 조사 후 생성되는 IPA^{\cdot} 이 증가하게 되어 은 입자를 산화시키는 OH^{\cdot} 을 제거하고 동시에 Ag^{+} 이온을 Ag입자로 급격히 환원시킴으로써 은 입자의 응집으로 인하여 입자의 크기가 증가하며, 은 입자의 생성량을 증가시키며 또한 입자의 크기 분포도가 다양한 것으로 사료된다.

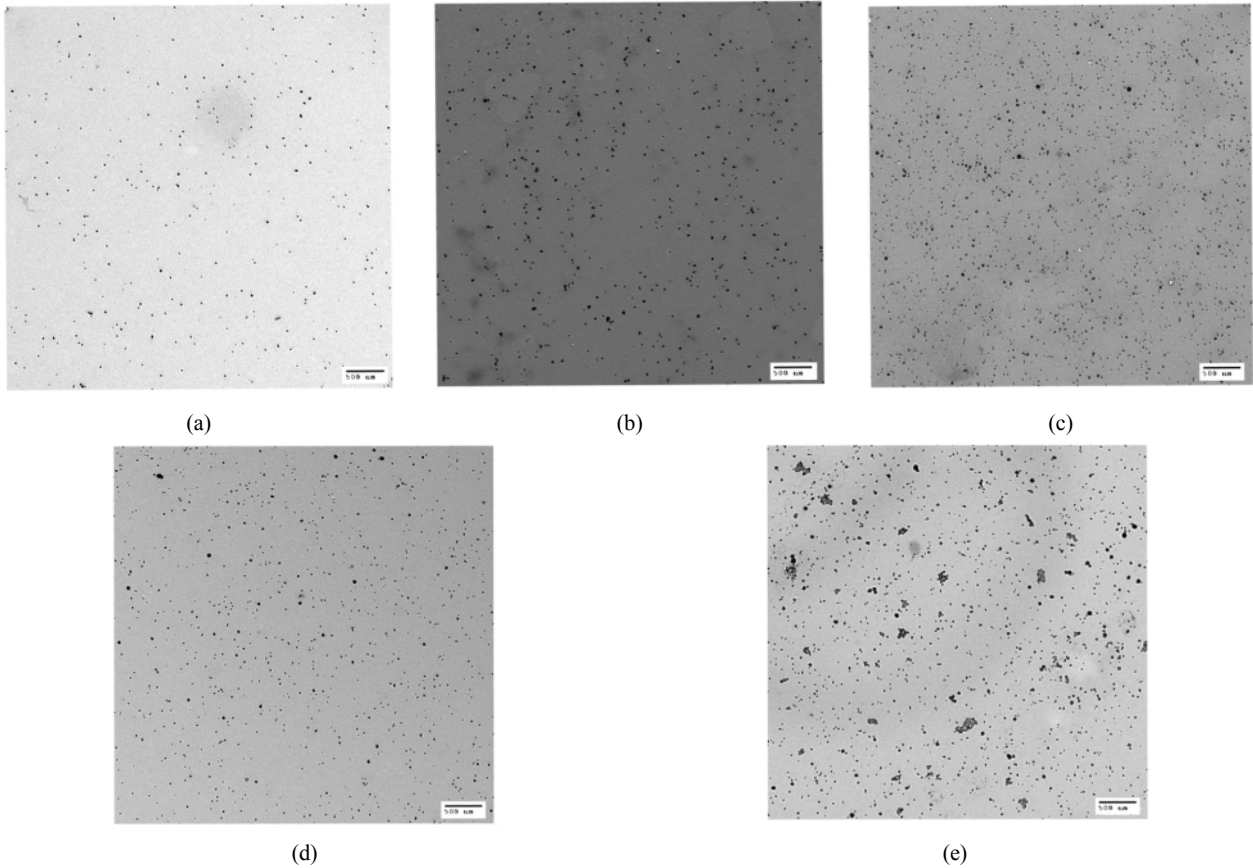


Figure 5. TEM images of silver nanoparticles synthesized in the presence of (a) 1×10^{-3} M, (b) 4×10^{-3} M, (c) 7×10^{-3} M, (d) 1×10^{-2} M, and (e) 4×10^{-2} M silver nitrate solution (PVA = concentration = 5 wt%, IPA = 0.3 M).

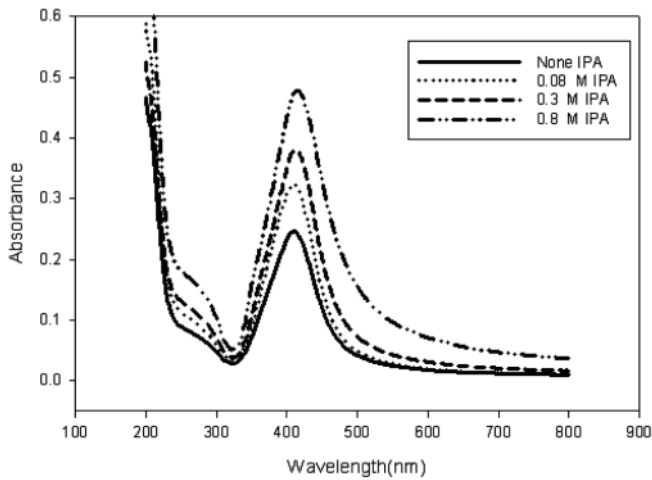


Figure 6. UV-Visible spectra of silver nanoparticles synthesized by EB irradiation (50 kGy) varying IPA of different concentration ($\text{AgNO}_3 = 4 \times 10^{-3}$ M, PVA = 5 wt%).

다음은 전자빔 조사선량에 의한 은 입자의 크기 분포와 농도의 변화에 대해 알아 보기 위해 조사선량을 10, 30, 50, 70 kGy로 변화시키면서 조사하여 생성된 은 입자의 UV-Vis 흡수 밴드의 분석 결과를 Figure 7에 나타내었다. 전자빔 조사선량이 증가함에 따라서 생성되는 은 입자의 흡광도는 0.117, 0.256, 0.384, 0.410으로 증가하여 은 입자

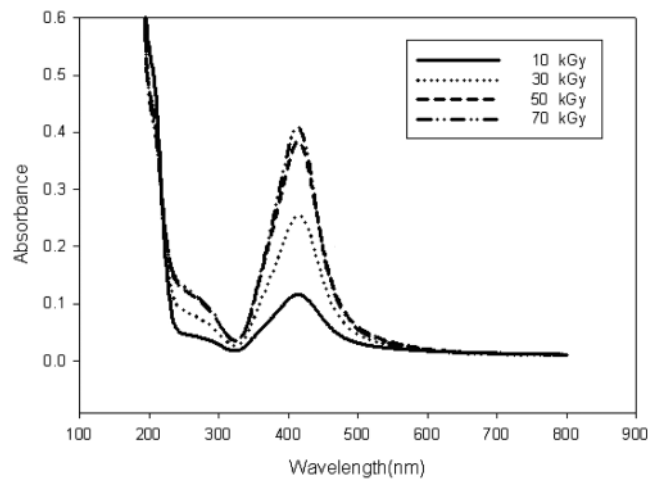


Figure 7. UV-Visible spectra of silver nanoparticles synthesized by varying EB dose (10, 30, 50, 70 kGy) ($\text{AgNO}_3 = 4 \times 10^{-3}$ M, IPA = 0.3 M, PVA = 5 wt%).

의 농도가 증가하는 것을 확인하였고, 생성된 입자의 분포가 증가함을 알 수 있었다. 이것은 조사선량의 증가로 인해 물속에서 생성되는 전자와 PVA^{\cdot} 라디칼 그리고 IPA^{\cdot} 라디칼이 증가하여 Figure 7과 같이 생성시키는 은 나노 입자의 양이 증가하며, 은 이온의 환원속도가 증가하여 은 입자의 크기 분포도가 증가하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

전자빔을 이용하여 PVA 용액 내에서 은 나노 입자를 생성시켰다. XRD pattern은 은 이온이 은 입자로 생성되어 있음을 확인시켜 주었다. 환원된 은 입자는 PVA에 의해 생성 시 최소화된 응집현상으로 인해 40 nm 이하의 나노 입자로 생성되었음을 알 수 있었다. 그리고 UV-Vis 흡수 밴드를 통해 분산안정제의 역할을 하는 PVA의 양이 증가함에 따라서 생성된 은 입자의 응집이 줄어들음을 알 수 있었고, AgNO₃의 농도에 따라서도 생성된 은 입자의 응집에 많은 영향이 있음을 알 수 있었다. 그리고 IPA의 농도는 입자의 생성 양과 입자의 분포에 많은 영향이 있음을 알 수 있다. 그리고 전자빔 조사선량이 증가함에 따라서 생성되는 은 나노 입자의 농도는 증가하였음, 입자의 크기 분포에도 영향이 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04) 지원으로 수행되었다.

참 고 문 헌

1. G. Schmid, Colloids and Clusters, VHC Press, New York (1995).
2. T. Yukimasa and S. Takemori, *Metall. Rev.*, **6**, 38 (1989).
3. K. Nagashima, T. Himeda, and A. Kato, *J. Mater. Sci.*, **26**, 2477 (1991).
4. 小石眞純, 微粒子設計, 28, 工業調査會, 東京 (1987).

5. 이호신, 강상규, 이창규, 최봉기, 나노금속분말의 제조 및 응용, 산업자원부 심층정보분석 보고서, 14 (2002).
6. S. Vemury, S. E. Pratsinis, and L. Kibbery, *J. Mater. Res.*, **12**, 1031 (1997).
7. T. Fukui, T. Oobuchi, Y. Ikuhara, S. Ohara, and K. Kodera, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 261 (1997).
8. J. D. Lin and J. G. Duh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 92 (1997).
9. X. Ding, Z. Qi, and Y. He, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 21 (1995).
10. S. Oh and S. Im, *Applied Chemistry*, **3**, 168 (1999).
11. J. Belloni, J. Amblard, L. Marignier, and M. Mostafavi, Cluster Atoms and Molecules In : Haberland, H.(Ed), **2**, 290, Springer, Berlin (1994).
12. J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J. L. Marignier, and M. O. Delcourt, *New J. Chem.*, **22**, 1239 (1998).
13. M. Mostafavi, N. Keghouche, M. O. Delcourt, and J. Belloni, *Radiat. Phys. Chem.*, **167**, 167 (1990).
14. A. Henglein and P. Mulvaney, *Radiat. Phys. Chem.*, **94**, 4182 (1990).
15. S. S. Joshi, S. F. Patil, V. Iyer, and S. Mahamuni, *Nanostruct. Mater.*, **10**, 1135 (1998).
16. M. Mostafavi and J. Belloni, *Radiat. Phys. Chem.*, **72**, 111 (2005).
17. M. Kumar, L. Varshney, and S. Francis, *Radiat. Phys. Chem.*, **73**, 21 (2005).
18. M. K. Temgire and S. S. Joshi, *Radiat. Phys. Chem.*, **71**, 1039 (2004).