

## 전기저항 분석을 통한 은나노 입자 합성 시의 입자거동 연구

윤영우, 유시홍, 양성주, 이성의<sup>a</sup>

한국산업기술대학교 신소재공학과

### Particle Behavior of Silver Nanoparticles Synthesized by Electrical Resistance Analysis

Young Woo Yoon, Si Hong Ryu, and Sung Joo Yang, and Seong Eui Lee<sup>a</sup>  
 Department of Advanced Material, Korea Polytechnic University, Siheung 429-450, Korea

(Received December 19, 2014; Revised July 6, 2015; Accepted July 13, 2015)

**Abstract:** This study examined the size and shape of the nano-silver particle through the analysis of electrical resistance when synthesizing nano-sized silver by using the chemical liquid reduction. Changes in particle behaviors formed according to the changes in electronic characteristics by electric resistance in each time period in the beginning of reduction reaction in a course of synthesizing the nano-silver particle formation were studied. In addition, analysis was conducted on particle behaviors according to the changes in concentration of AgNO<sub>3</sub> and in temperature at the time of reduction and nucleation and growth course when synthesizing the particles based on the particle behaviors were also examined. As the concentration of AgNO<sub>3</sub> increased, the same amount of resistance of approximately 5 Ω was increased in terms of initial electronic resistance. Furthermore, according to the result of formation of nuclear growth graph and estimation of slope based on estimated resistance, slopes of  $6.25 \times 10^{-3}$ ,  $2.89 \times 10^{-3}$ , and  $1.85 \times 10^{-3}$  were derived from the concentrations of 0.01 M, 0.05 M, and 0.1 M, respectively. As the concentration of AgNO<sub>3</sub> increased, the more it was dominantly influenced by the nuclear growth areas in the initial phase of reduction leading to increase the size and cohesion of particles. At the time of reduction of nano-silver particle, the increases of initial resistance were 4 Ω, 4.2 Ω, 5 Ω, and 5.3 Ω, respectively as the temperature increased. As the temperature was increased into 23°C, 40°C, 60°C, and 80°C, slopes were formed as  $4.54 \times 10^{-3}$ ,  $4.65 \times 10^{-3}$ ,  $5.13 \times 10^{-3}$ , and  $5.42 \times 10^{-3}$  respectively. As the temperature increased, the particles became minute due to the increase of nuclear growth area in the particle in initial period of reduction.

**Keywords:** Silver Nano particle, Kinetic, Nucleation, Growth rate, Electrical characteristics, Liquid reduction

### 1. 서론

최근 나노입자에 대한 광범위한 접근 및 연구가 진행됨에 따라 여러 금속 나노입자 합성에 대한 연구

가 활발히 진행되고 있다. 여러 금속 나노입자 중에 첨단정보 통신기술, 인쇄전자, 터치패널산업 분야에 널리 사용되는 은(silver) 나노 입자 형성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 기본적으로 은나노 입자를 형성하는 방법에는 화학적 합성 방법, 기계적 제조 방법, 기상 제조 방법이 있다. 기계적 제조 방법은 공정상의 불순물 혼입 및 공정 한계상 고순도의 입자를 형성하는데 어려움이 있으며, 기상 제조 방법의 경우 제조된 분말의 입자크기, 균일성, 고순도 등의 장점이 있지만

**a. Corresponding author; selee@kpu.ac.kr**

Copyright ©2015 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.

제조설비가 고가이며, 은나노 입자 생성 시 수율이 낮은 단점 등이 있다 [1]. 다른 합성 방법으로는 화학적 합성 방법이 있다. 화학적 합성 방법의 대표적인 액상 환원법의 경우 기상제조 방법과 비교해 입자 크기, 균일도 등에서 비슷한 성질을 보이며 제조 수율 및 단가에 큰 장점이 있기 때문에 산업적으로 많은 연구가 진행되고 있다.

액상 환원법을 이용한 은나노 입자 합성에 대한 다수의 논문 및 연구들이 진행되고 있다. 다수의 논문의 경우 은나노 입자 합성 시  $Ag^+$  이온의 농도, 온도, 환원제의 투입속도 등의 변수 하에 입자 합성 후 주사현미경을 통한 입자의 직접적인 크기 및 형상 분석을 통한 결과 도출을 통해 분석한다 [2]. 주사현미경을 통한 분석의 경우 은나노 입자의 직접적인 형상 및 크기의 환경이 가능하기 때문에 많이 사용되고 있으며, UV-vis spectrometer, XRD 등을 이용하여 합성된 은나노 입자의 크기의 분포 및 응집도 등을 비교하여 최적의 은나노 입자 합성조건에 대한 연구도 다수 진행되었다. 하지만 앞서 언급한 측정 방법들의 경우 은나노 입자의 국소적인 부분의 분석이 진행되기 때문에 전체적인 입자의 경향에 대해 분석하는 것에 한계가 있다 [3,4]. 앞서 언급한 연구들은 환원반응 종료 시 변수에 대한 은나노 입자의 합성 결과에 대한 분석이 주를 이루고 있으며 은나노 입자 환원 시 발생하는 입자형성 기구에 대한 연구가 필요한 상황이다.

은나노 입자 합성 시 은 입자의 핵 생성과 성장에 대한 연구의 경우 지속적인 환원제 투입 조건에서 초기 환원제 투입 구간의 pH의 측정 후 환원제 투입량의 변화에 따라 pH의 증가 및 감소에 따른 핵생성 및 성장 구간의 변화를 관찰하여 환원반응 종료 시점을 설정하여 핵생성 및 성장에 대한 정의를 내리는 연구가 있다 [5]. 또한 환원반응 시 colloid 상태에서 음전하를 띤 입자에 양이온들이 입자 주위에 부착되어 형성되는 stern layer 주위에 양이온의 농도가 음이온의 농도보다 높음으로 형성되는 diffusion layer 등의 역학적 평형상태를 분석하여 zeta potential 변화 폭을 이용하여 Ag nano colloid의 안정도와 연관하여  $Ag$  이온의 전기적 특성을 분석하는 연구가 있다 [6]. 위의 연구들의 경우 은나노 입자 합성 시의 핵생성과 성장에 대한 규명을 하였지만 구체적인 은나노 입자의 형성기구 및 입자거동의 현상이나 이론적인 접근이 부족한 상황이다.

본 연구에서는 은나노 입자 합성 시 환원반응 초기의 급격하게 변화하는 은나노 콜로이드 내의 전기저항

을 실시간 측정 후 저항의 변화를 분석하고, 입자의 핵성장 기구에 적용되는 KJMA equation 이론에 은나노 입자의 전기저항을 결과를 적용하여 환원반응 시  $Ag^+$  이온의 핵생성과 핵성장 영역에 대한 전기적 거동에 대하여 분석하였다 [7]. 또한 환원반응 시의 온도 및  $Ag^+$  이온의 농도 변화에 따른 전기저항의 분석을 통하여 다양한 물리, 화학적 변화 속의 은나노 입자 합성 시 입자 형성과 전기 특성의 상관관계에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 은 나노 입자 합성

본 연구에서는 화학적 합성법의 일종인 액상 환원법을 이용하여 은(silver)나노 입자를 합성하였다. 사용된 시약의 경우, 은 전구체로서  $AgNO_3$  (Aldrich, 99.9%)을 D.I water에 용해하여 0.01 M에서 0.1 M의 범위를 갖는 질산은 수용액을 제조하였다. 제조된 질산은 수용액에 일정 농도를 갖는 계면활성제를 투입하여 Ag계 복합합물을 형성하며, 사용된 계면활성제로는 SDS (sodium dodecyle surfate 98% Aldrich)를 사용하였다. 형성된 Ag계 복합합물을 일정농도로 제작된 환원제 수용액에 전량을 투입하여 은나노 입자를 형성하였으며 사용되는 환원제의 경우 강력한 환원력을 갖는  $NaBH_4$ (sodium borohydride Aldrich 98.4%)을 사용하였다 [8].

그림 1에 나타난 것처럼 은나노 입자의 환원반응 시 환원반응에 대한 전기적 변화를 측정하기 위하여 측정 bath를 제작하여 전기적 저항을 측정하였다. Bath 양쪽 하단에 Pt-Ti 전극을 형성 후 LCR meter를 전극과 연결하여 bath 내의 은나노 입자 환원 시의 전기저항의 변화를 측정하여 환원 시의 전기적 변화에 대하여 분석하였다. 환원반응의 종료 후 형성된 은나노 콜로이드를 바탕으로 은나노 입자의 크기, 형상 및 분포에 대하여 분석하였다.

표 1은 은나노 합성 시 계면활성제 및 환원제의 농도를 일정하게 고정 후  $AgNO_3$  수용액 농도를 0.01 M에서 0.1 M까지 변화되는 조건을 나타내었다. 은나노 입자 환원반응 시 저항 변화 분석을 통한 전기적 특성 평가와 입자의 형상 및 크기와 응집도 등을 분석하였으며 계면활성제를 추가하여 제조된 Ag계 복합합물을

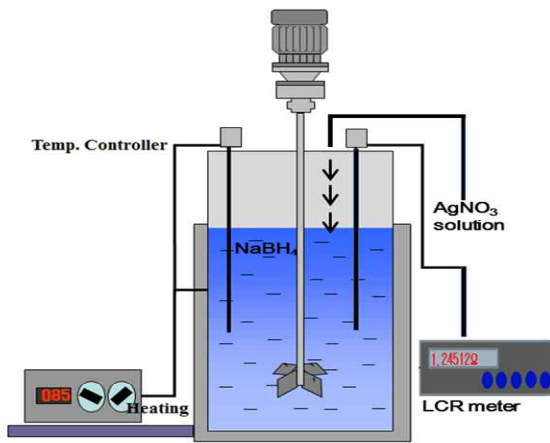


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Condition of Ag nano colloid synthesis.

Exp No.	AgNO <sub>3</sub> Solution + D.I water 100 ml	SDS	NaBH <sub>4</sub> Solution + D.I water 500 ml
1	0.01 M	0.001 M	
3	0.05 M	0.005 M	0.15 M
5	0.1 M	0.01 M	

조건에 따라 상온에서 90°C까지 온도 변화 후 일정 농도의 NaBH<sub>4</sub> 수용액 상에 투입 후 환원반응을 진행하여 환원반응 시 조건에 따른 각각의 온도 조건에서의 은나노 입자 형성시의 물리적, 전기적 특성에 대하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 환원반응시 Ag<sup>+</sup> 농도 변화에 따른 입자경향

Ag계 복합화합물 제조 시 표 1에 명시한 바와 같이 AgNO<sub>3</sub>와 SDS 및 NaBH<sub>4</sub> 농도를 일정 비율로 설정 후 AgNO<sub>3</sub> 수용액의 농도에 변화를 주며 Ag<sup>+</sup> 이온 농도 변화에 따른 형성된 은나노 입자의 크기, 형상, 응집도 등의 물리적 변화에 대하여 분석하였다.

그림 2는 Ag<sup>+</sup> 이온 농도 변화에 따라 생성된 은나노 입자의 UV-Vis spectrometer 측정 결과이다. 각기 다른 농도 조건에 의해 형성된 Ag 입자의 surface plasmon 효과에 의해 각기 다른 그래프의 세기와 분

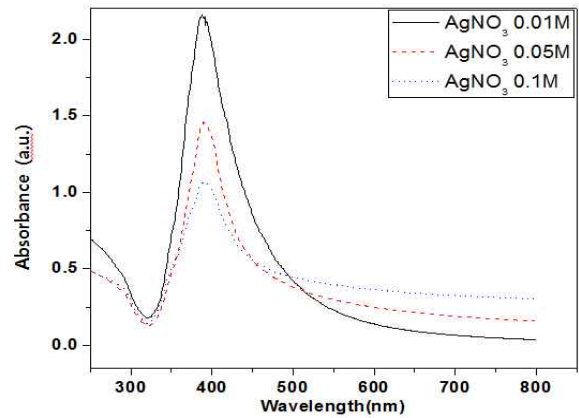


Fig. 2. UV-vis spectrum of Ag nano colloid.

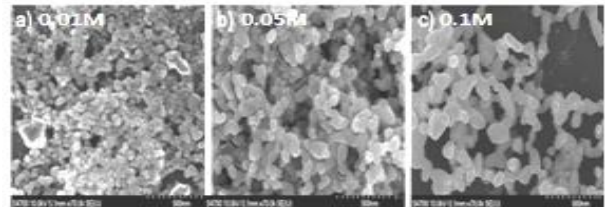
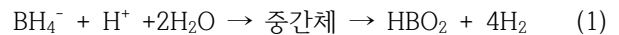


Fig. 3. SEM photograph of Ag nano colloid.

포를 나타내었다. 먼저 AgNO<sub>3</sub> 농도가 낮을수록 그래프의 세기는 증가하는 것을 나타 내었다. 이는 환원반응 후 여분의 BH<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온이 콜로이드 은입자 표면에 흡착함에 따라 응집을 방지하지만 Ag<sup>+</sup> 이온의 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>에 대한 상대적 비가 낮을 경우 다음과 같은 화학반응식에 보여진 가수분해



반응으로 인해 HBO<sub>2</sub> 농도를 증가시켜 Ag colloid의 응집을 유발하여 낮은 농도 갖는 조건에서 높은 응집도를 갖는 것으로 보고되고 있다 [9].

그림 3은 Ag<sup>+</sup>이온 농도 변화에 따라 생성된 은나노 입자의 SEM 관찰 결과이다. AgNO<sub>3</sub> 농도가 0.01 M일 경우 비교적 작고 균일한 입자 크기가 보이는 반면 생성된 입자들의 응집이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 각각의 조건에 따른 입자 사이즈는 0.01 M일 때 평균 40~55 nm, 0.05 M일 때 80~90 nm, 0.1 M일 때 120~140 nm의 형상을 나타내었다. AgNO<sub>3</sub> 농도가 0.1 M의 경우 0.01 M에 비하여 비교적 크고 불균일한 입

자 크기가 형성되었으며 비교적 낮은 응집도가 관찰되었다.

### 3.2 환원반응 시 저항 변화를 통한 입자거동 분석

Ag<sup>+</sup> 이온 농도에 따른 환원반응 시의 저항 변화를 분석하기 위하여 제작한 저항 측정 bath 내에서 최초 환원반응의 시점으로부터 약 30분간 LCR meter를 이용하여 환원반응 시의 저항을 실시간으로 측정하였다.

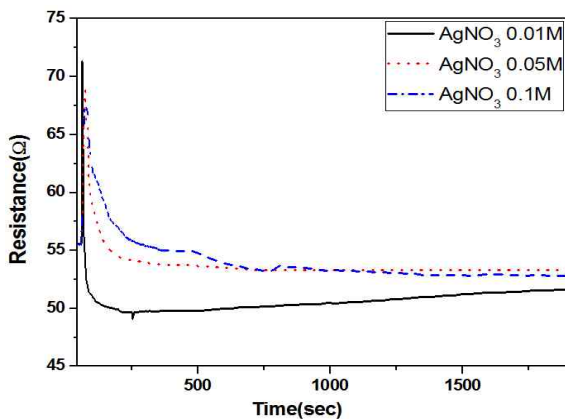


Fig. 4. Resistance data of change of AgNO<sub>3</sub> concentration.

그림 4에 나타난 것처럼 농도 조건에 따라 환원제가 투입된 시점부터 약 500 sec까지 최초 환원이 시작되는 지점의 저항이 상승하는 구간에서부터 점차적으로 하강하여 일정 수준으로 유지되는 영역까지의 기울기의 편차가 형성되었다. 이와 같은 현상은 Lamer theory [10]에 정의된 것처럼 반응용액인 Ag 복화합물을 용질용액인 NaBH<sub>4</sub>를 첨가 시 과포화 상태에 이르며 급격한 핵 생성 구간이 형성된다. 이 핵생성 구간에서 Ag<sup>+</sup> 이온의 소모 후 과포화 농도에서 포화상태로의 변화 과정에서 핵 성장구간이 형성된다. 측정된 전기저항의 경우 환원제 투입 후 약 5 sec간 저항이 급격하게 증가하여 모든 AgNO<sub>3</sub> 농도에서 약 5 Ω의 저항상승 폭을 갖은 후 250 sec까지 저항이 지속적으로 감소하는 영역을 거쳐 일정 수준으로 유지된다. 이와 같은 현상은 환원 초기반응 시 핵생성에 의해 급격한 Ag<sup>+</sup> 이온의 소모에 따라 저항이 급격하게 증가하며, 이후 Ag colloid가 형성되며 전기저항의 감소를 나타내었다.

주어진 전기저항 값을 바탕으로 다음과 같은 수식을

$$V_t = 1 - \exp\left[-\left(\frac{4\pi}{3}v^2t^3\right)\right] \quad \text{KJMA equation} \quad (2)$$

적용하여 Ag 환원반응 시의 입자의 전기적 거동에 대하여 분석하였다. 위의 KJMA equation에서  $v$ 는 핵 생성인자에 대한 상수로서 직접적인 입자의 크기 측정을 통해 입자의 핵생성 및 성장에 대한 결과를 입력하는 것이 일반적인 방법이나 [11] 본 연구에서는 저항 변화에 따른 핵생성 및 핵성장에 대한 분석을 적용하여 새로운 개념의 핵생성 인자  $v$ 를 설정하여 나노입자의 시간에 따른 평균적인 성장 곡선 그래프를 형성하였다.

그림 5는 환원반응 시 은나노 입자의 핵생성 및 성장에 대한 단계별 설명이다.

먼저 1단계는 D.I water에 질산은이 해리되어 있는 단계이다. 초기 Ag<sup>+</sup> 이온이 해리되어 있기 때문에 측정된 저항의 편차는 AgNO<sub>3</sub> 농도에 따라 형성된다.

2단계는 환원제가 투입된 직후 환원반응 초기단계이다. 초기 단계의 경우 환원제 투입과 동시에 Ag<sup>+</sup> 이온이 환원되어 핵생성이 발생하는 영역에서 Ag<sup>+</sup> 이온의 급격한 소모와 동시에 저항이 급격하게 상승하게 된다. Ag<sup>+</sup> 농도가 높을수록 본 실험에서의 충분한 환원제의 농도비에 의해 핵생성 시의 Ag<sup>+</sup> 이온의 소모량이 증가하기 때문에 환원전의 저항에 비해 저항 상승폭이 증가하게 된다.

3단계의 경우 형성된 은나노 입자가 환원제 투입 후 해리되어 있는 BH<sub>4</sub>-이온에 의해 capping되어 안정적인 은나노 콜로이드 상태를 형성하게 된다. 은나노 입자 합성 시 사용된 계면활성제의 영향에 의해 형성된 콜로이드의 분산성이 확보됨 [12]과 동시에 콜로이드 입자의 브라운 운동에 의해 전기전도성의 증가로 인한 저항이 지속적으로 하강하는 영역이 형성된다. 환원 초기 Ag<sup>+</sup> 이온의 농도가 낮을수록 Ag<sup>+</sup> 콜로이드의 농도가 낮음과 동시에 입자들의 이동경로 및 여분의 Ag<sup>+</sup> 이온들과의 정전기적 인력의 감소에 의해 전기전도도의 하강 폭의 증가 및 하강영역이 증가하게 된다.

마지막으로 4단계의 경우 앞서 단계들에서 핵생성이 완료되고 난 후 capping된 은나노 입자들이 여분의 Ag<sup>+</sup> 이온들과 결합하여 입자 응집이 형성되며 Ag<sup>+</sup>의 농도가 낮을수록 상대적인 BH<sub>4</sub><sup>-</sup> 농도의 증가에 따라 식 (1)에 나타난 것처럼 결과적으로 입자의 응집이 형성되어 저항이 증가하는 구간이 형성된다. 입자응집에 의해 저항의 미소 변화가 형성되지만 최종적으로

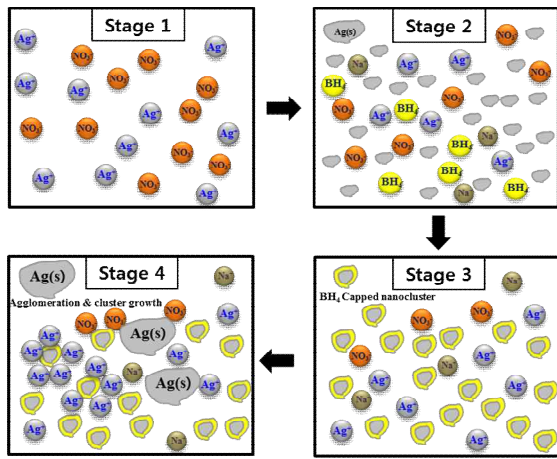


Fig. 5. Concept of nucleation and growth Ag colloid.

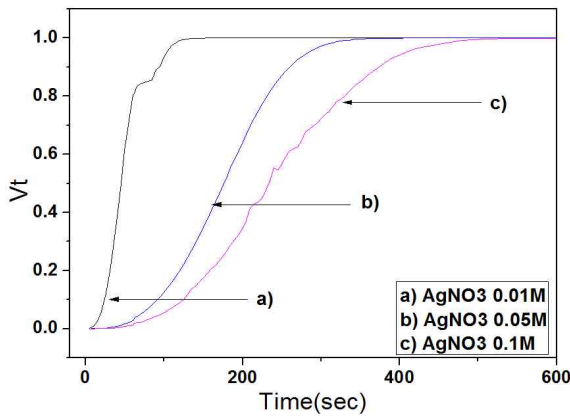


Fig. 6. Vt graph of according to Ag<sup>+</sup> mole ratio.

형성되는 은나노 입자의 응집도나 입자 분포를 결정하는데 가장 중요한 요소로 작용한다.

그림 6은 앞서 측정된 저항 데이터와 핵생성 및 성장에 대한 이론을 적용하여 분석한 핵성장 곡선 그래프이다. 그래프에 나타난 것처럼 초기 환원반응 시 Ag<sup>+</sup> 이온의 농도가 변화함에 따라 핵성장 곡선의 기울기가 변화하였다. 각각 AgNO<sub>3</sub> 농도가 0.01 M의 경우  $6.25 \times 10^{-3}$ , 0.05 M의 경우  $2.89 \times 10^{-3}$ , 0.1 M의 경우  $1.85 \times 10^{-3}$ 로 기울기가 측정되었다. 형전체적으로 AgNO<sub>3</sub> 농도가 증가할수록 환원반응 초기의 핵생장의 비중이 낮아지는 것으로 나타났다.

이는 그림 5에 나타난 것처럼 환원제와 반응하는 Ag<sup>+</sup> 이온의 초기 농도가 낮을수록 BH<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온과의 초기 급격한 환원반응을 통한 Ag<sup>+</sup> 이온의 소진에 따라

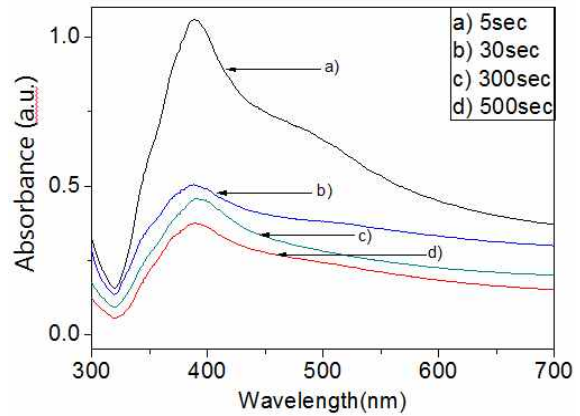


Fig. 7. UV-vis spectrum of reduction time at AgNO<sub>3</sub> 0.05 M mole ratio.

짧은 핵생성 구간을 갖으며 시간이 경과함에 따라 핵성장 구간이 형성되는 것으로 판단된다. 이와 같은 원리로 Ag<sup>+</sup> 이온의 농도가 증가 할수록 환원반응 시 초기 Ag<sup>+</sup> 이온의 소진이 느려질수록 핵생성 구간 영역이 증가하며 초기 환원반응 시의 핵생성 구간영역이 지배적인 역할을 하며 핵성장 영역의 감소로 나타났다. 이와 같은 결과는 앞서 언급한 그림 2와 3에 나타난 물리적 분석 결과와 같이 초기 은나노 입자의 농도와 환원제의 농도가 환원반응 시 핵생성과 핵 성장에 중요한 역할을 수행하는 것을 알 수 있다. 앞선 데이터들의 분석을 통해 전기저항에 대한 은나노 입자의 저항 변화에 따른 핵생성 및 성장영역에 대한 경향에 대해 분석하였다.

그림 7은 앞서 정의한 환원반응에 대한 환원반응의 단계별 입자거동에 대한 UV-vis spectrometer data 이다. 환원반응 초기인 5 sec 영역의 경우 반응 중간 및 후반에 비해 미세한 크기와 비교적 낮은 응집도를 나타내었다. 하지만 입도 분포는 비교적 광범위하여 불균일한 입자 분포를 나타내었다. 환원반응이 진행될수록 입자의 크기는 증가하며 응집도가 증가하였다.

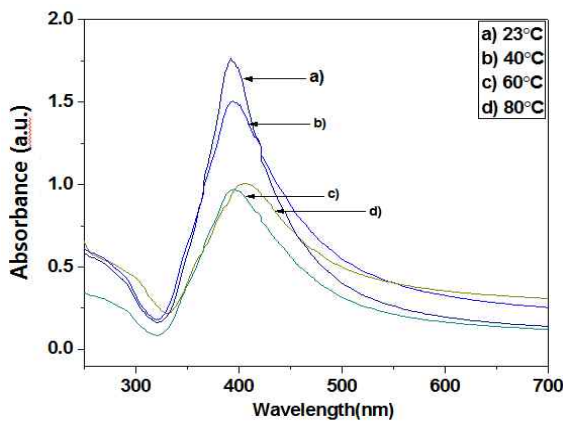
### 3.3 환원반응 시 온도 변화에 따른 입자거동

환원반응 시 온도 변화에 따른 입자거동을 분석하기 위해 표 2에 나타난 것처럼 환원반응 시작 시의 온도의 변화를 주어 환원반응을 진행하였다.

그림 8은 온도 변화에 따른 은나노 입자의 UV-vis 분석 결과이다. 온도가 증가함에 따라 의해 각기 다른

**Table 2.** Condition of temperature colloid synthesis.

Exp No.	AgNO <sub>3</sub> Solution	SDS	NaBH <sub>4</sub> Solution	Reduction Temperature
1				23°C
2	0.05 M	0.005 M	0.15 M	50°C
3				60°C
4				70°C

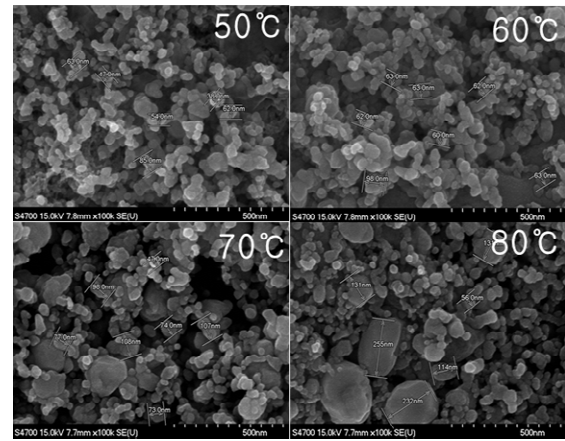


**Fig. 8.** UV-vis spectrum of reduction temperature at AgNO<sub>3</sub> 0.05 M mole ratio.

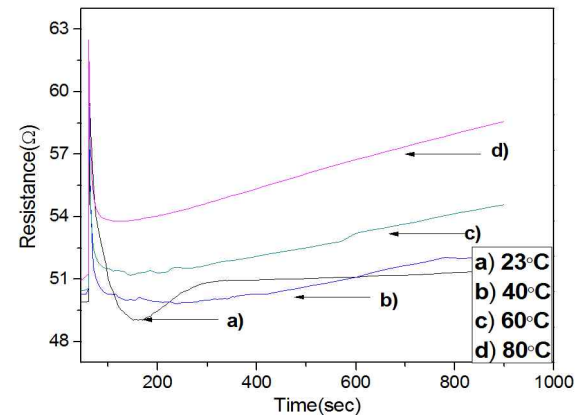
그래프의 세기와 분포를 나타내었다.

먼저 환원반응 시 온도가 낮을수록 그래프의 세기는 증가하며 온도가 상승할수록 단파장 쪽으로 peak가 이동하는 결과를 나타내었다. 이는 환원반응 시 온도의 변화에 따라 핵생성 및 성장에 영향을 나타내는 것으로서 온도가 증가할수록 환원반응 초기 핵 생성 시 Ag<sup>+</sup> 이온의 활동도 및 에너지 증가에 따라 같은 Ag<sup>+</sup> 농도 조건에서 좀 더 많은 수의 핵생성이 일어나며 이에 따라 미세한 입자의 형성이 일어난다. 또한 80°C에서 peak가 장파장 쪽으로 이동한 결과를 보여주는데, 이는 온도가 증가함에 따라 은나노 입자의 응집 또한 역시 심해지기 때문에 입자가 미세할지라도 입자의 분포는 비교적 불균일하게 형성되게 되어 peak가 장파장 쪽으로 이동하는 결과를 나타내었다.

그림 9는 환원반응 시 온도 변화에 따른 SEM 촬영 결과이다. 앞서 분석한 UV-vis 결과와 마찬가지로 온도가 증가할수록 입자의 크기는 미세하지만 응집도와 입자분포의 불균일성이 증대하는 결과를 나타내었다. 환원반응 시 온도 변화에 따라 저항의 변화에 대해 분석하였다.



**Fig. 9.** SEM photograph of condition of reduction temperature of ag nano particle at AgNO<sub>3</sub> 0.05 M mole ratio.



**Fig. 10.** Resistance data of change of reduction temperature.

그림 10에 나타낸 것처럼 온도가 증가함에 따라 환원초기 급격한 핵생성 구간이 형성되었고, 핵 성장구간인 저항이 일정 감소하는 영역의 시간이 단축되는 경향을 나타내었다. 이와 같은 현상은 액상에서의 균일 핵 생성 이론과 일치하는 경향을 보였다.

$$J = J_0 \exp\left[\frac{-\Delta G_D}{kT}\right] \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G^*}{kT}\right]$$

핵 생성 속도는 온도에 반비례하고 조성에 비례한다. 이는 온도가 증가할수록 핵 생성 속도 증가하여 입자 크기가 감소하는 경향을 보여 준다 [13]. 그러나 실험에 의한 결과와 같이 많은 수의 핵은 상대적으로

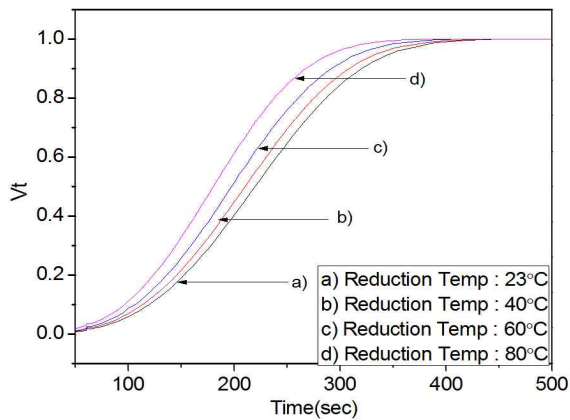


Fig. 11.  $V_t$  graph of according to reduction temperature.

불안정한 입자의 형성을 가져와 이웃한 입자와 입자가 서로 응집에 의해 큰 입자를 형성하게 되고, 이러한 이유로 입자의 평균 크기는 응집체에 의해 더욱 커지며 입도 분포 역시 커지는 결과를 가져 오게 된다. 이는 앞서 그림 5에서 나타낸 이론과도 일치하는 결과를 나타내었다.

그림 11은 앞서 분석한 온도에 다른 저항분석 결과를 바탕으로 분석한 핵성장 그래프이다. 온도가 증가함에 따라 급격한 핵생성 영역에 의해 급격한  $Ag^+$  이온의 소진에 따라 핵성장 영역의 감소로 이어진다. 환원 반응 초기의 온도가 증가할수록 핵성장 그래프의 기울기는 각각  $4.54 \times 10^{-3}$ ,  $4.65 \times 10^{-3}$ ,  $5.13 \times 10^{-3}$ ,  $5.42 \times 10^{-3}$ 의 기울기를 형성하였다. 이는 앞서 그림 8과 9에 나타낸 것과 같이 온도가 증가할수록 환원반응 초기의 입자 핵생성의 미세화 현상을 나타내는 결과이다. 앞서 농도에 따른 핵성장 곡선과 비교할 경우 온도 변화에 의한 입자의 거동의 경우 농도 변화에 따른 입자 거동에 비해 비교적 근소한 변화폭을 갖는 것으로 나타났다. 이는 은나노 입자 합성 시 입자 미세화에 좀 더 핵심적인 역할을 하는 인자는 온도보다 농도 변화에 있다는 결과를 얻었다.

#### 4. 결론

$AgNO_3$  금속염을 출발물질로 하여 액상환원법을 이용한 Ag 콜로이드의 합성 시 농도 변화 및 온도 변화에 따른 전기저항 분석 결과를 바탕으로 은나노 입자의 입자거동 분석 및 UV-vis spectrometer와

SEM 촬영을 통해 입자의 크기 및 형상에 대하여 분석하였다.

$AgNO_3$ 의 농도를 0.01 M에서 0.1 M까지 변화하여 저항을 측정한 결과 각 농도별로 환원제 투입 시 약 5  $\Omega$ 의 저항 상승 구간이 형성되며 이후  $AgNO_3$ 의 농도가 증가할수록 이 후 저항의 안정화 영역까지의 도달 시간이 감소하였다. 측정된 저항 분석을 토대로 핵성장 그래프로 변화 후 분석한 결과 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M의  $AgNO_3$  농도에서 각각  $6.25 \times 10^{-3}$ ,  $2.89 \times 10^{-3}$ ,  $1.85 \times 10^{-3}$  기울기를 나타내었다.  $AgNO_3$ 의 농도가 증가할수록 초기 환원반응 시의 핵성장 영역의 지배적인 영향을 받아 입자의 크기 및 응집도가 증가하는 결과를 나타내었다.

환원 반응 시 반응 온도를 각각 23°C, 40°C, 60°C, 80°C로 변화하며 은나노 입자의 저항 변화를 분석한 결과 환원제 투입시의 초기 저항 증가폭은 각 온도별로 4  $\Omega$ , 4.2  $\Omega$ , 5  $\Omega$  5.3  $\Omega$  등의 저항을 나타내었다. 이를 바탕으로 핵성장 곡선을 형성 후 온도가 증가함에 따라 각각  $4.54 \times 10^{-3}$ ,  $4.65 \times 10^{-3}$ ,  $5.13 \times 10^{-3}$ ,  $5.42 \times 10^{-3}$ 의 기울기를 형성하였으며 온도가 증가할수록 환원반응 초기의 입자 핵생성 영역의 증가로 인한 입자 미세화의 결과를 나타내었다. 환원 시 은나노 입자의 미세화 영향의 경우 환원반응 시의 온도 변화 변수보다 농도 변수가 좀 더 효과적인 방법임을 보여주고 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 2014년도 정부(지식경제부)의 재원으로 한국기계연구원 부설 재료연구소의 지원을 받아 수행된 연구입니다(10035564).

#### REFERENCES

- [1] J. H. Kim, T. A. Germer, G. W. Mulholland, and S. H. Ehrman, *Adv. Mater.*, **14**, 518 (2002). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(20020404\)14:7<518::AID-ADMA518>3.0.CO;2-P](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(20020404)14:7<518::AID-ADMA518>3.0.CO;2-P)]
- [2] Y. Li, Y. Wu, and B. S. Ong, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3266 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja043425k>]
- [3] S. Trigueors, *Nanoscale Research Letters*, **7**, 151 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-7-151>]
- [4] Q. Zhang, J. Xie, Y. Yu, J. Y. Lee, *Nanoscale Research*

- Letters*, **2**, 1962 (2010).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c0nr00155d>]
- [5] W. S. Choi and K. C. Song, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 78 (2004).
- [6] M. Ashmi and S. Pandey, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanoscience*, **2013**, 9 (2013).
- [7] P. Skrdla and J. Robertson, *Chem. Mater.*, **20**, 3 (2008).  
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm071092v>]
- [8] Y. H. Lee and J. K. Oh, *Journal of Korean Inst. of Resource Recycling*, **14**, 21 (2005).
- [9] R. Davis and C. Kibby, *Journal. Am. Chem. Soc.*, **84**, 885 (1962). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00865a001>]
- [10] V. H. LaMer, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01167a001>]
- [11] R. Vernal, *Thesis*, p. 294, Washington University, St. Louis (2010).
- [12] Z. S. Pillai and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **108**, 945 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp037018r>]
- [13] A. C. Pierre (Kluner Academic Publisher, Boston, 1988)
- [14] C. H. Kim, T. H. Joung, and J. W. Cho (Proc. of KIEEME, **7**, 2006)
- [15] B. H. Cho, S. H. Cho, J. M. Kim, S. E. Kim, D. H. Kim, and S. J. Jun (Proc. of KIEEME, **11**, 2010)