

반 회분공정을 이용한 화학환원법에 의한
나노 실버 입자의 제조 및 특성분석

한대남, 김기도¹, 김희택*
한양대학교 화학공학과, ¹나노닉스
(khtaik@hanyang.ac.kr*)

**Synthesis and Characterization of Nanosilver Particles
by Chemical Reduction Method using semi-batch process**

Dae Nam Han, Ki Do Kim¹, Hee Taik Kim*
Department of Chemical Engineering, Hanyang University, ¹Nanonix
(khtaik@hanyang.ac.kr*)

1. 서론

나노 미터 크기의 금속 혹은 비금속 물질들은 벌크 입자에 비해 단위 질량당 표면적이 증가되어 입자의 성능이 향상되고 벌크 입자와는 다른 물리·화학적 특징을 나타내며 이러한 특징들은 입자의 크기와 모양에 따라 달라진다.[1-3]

은(Ag)입자는 약 650 여종의 세균과 곰팡이류에 대해 항균 및 살균력이 우수하며[4] 금(Au) 다음으로 전기전도도가 뛰어나 항균제, 화장품, 섬유, 잉크 및 전자파 차폐용 등의 여러 산업에 응용되고 있으며 입자의 크기가 나노 미터가 됨에 따라 이러한 성능이 더욱 더 향상된다.[5,6]

금속 콜로이드의 제조는 전기분해법, 알코올환원법, 전기환원법, 열분해법 등 여러 방법이 이용되고 있으며 그 중 전기분해법은 제조시간이 매우 길고 또 농도가 매우 낮으므로 고농도의 은입자를 얻기 위해서는 부적당하다. 화학환원법은 금속염을 출발물질로 환원제를 사용하여 침전물을 생성하는 반응으로 보다 고농도의 은입자를 얻을 수 있으나 생성된 은입자는 불안정하여 즉시 응집하려는 경향이 강하므로 이를 방지하기 위해 적당한 분산제가 필요하다.[4]

본 연구에서는 계면활성제인 SDS(sodium dodecyl sulfate, Bio-Rad)의 존재 하에서 hydrazine(hydrazine monohydrate 98%, Aldrich)을 이용하여 반 회분공정에 의한 화학 환원법으로 나노 미터 크기의 은입자 생성에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험

은(Ag)입자를 합성하기 위한 전구체로는 질산은 (AgNO_3 99.99%, Aldrich)을 사용하였다. 환원제로는 hydrazine 을 사용하였고, 단분산을 위한 분산제로는 SDS 가 사용되었다. 반응 중에 사용한 물은 용존 산소에 의해 은입자가 산화되는 것을 방지하기 위해 사용 전 초음파 처리와 질소 bubbling 을 통하여 증류수 속에 존재하는 용존 산소를 제거하여 사용하였다.

Fig.1 은 본 실험에 사용한 반응기의 개략도이다. 질소 bubbling 을 통하여 용존 산소를 제거한 증류수에 적정량의 AgNO_3 를 magnetic stirrer 로 충분히 교반하여 A 용액을 만들고, 이 때 환원제로 쓰인 hydrazine 과 분산제로 쓰인 SDS 등이 용해된 B 용액을 만든다. 분산제와 환원제가 충분히 용해될 수 있도록 적당한 시간을 교반 후, B 용액의 pH 를 실험조건에 맞춰 조절한 다음 반응기내 잔류 기체에 의한 부가반응을 막기 위해 질소가스로 충분히 purge 시킨 후, A 용액을 micro tube pump(EYELA MP-3, Japan)를 이용하여 B 용액에 천천히 적하 하면서 은 콜로이드 입자를 석출하였다.

AgNO_3 의 농도와 환원제의 농도를 변화시키면서 반응을 시켰으며 분산제의 농도, A 용액의 feeding 속도, 온도 및 pH 를 변수로 하여 실험을 수행하였다. 석출된 입자를 7000rpm 에서 10 분간 원심분리를 한 후 분산제로 쓰인 SDS 와 미 반응물을 제거하기 위해 이차 증류수와 아세톤을 첨가하여 2 회 이상 세척을 실시하였다. 그리고 70°C 진공 오븐에서 24 시간 건조 후, 건조된 겔을 분쇄하여 은 파우더를 제조하였다.

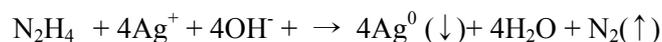
반응에 의해 생성된 은 콜로이드와 파우더는 FE-SEM (JSM-6330F, JEOL, Japan), TEM(JEM-2010, JEOL, Japan)에 의한 입자의 형상 및 입자경을 관찰하였고, DLS (LPA-3000, 3100, Otsuka Co.)와 UV-visible spectrophotometer(Agilent 8453)에 의한 입도분포, XRD(PW 1730, Philips Co.)에 의한 생성 상을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

환원법에 의한 은(Ag) 콜로이드 합성 시 은 입자는 수용액 속에서 응집·침전되지 않고 안정한 상태로 존재하여야 한다. 이를 위하여 SDS를 분산제로 사용하여 농도에 따른 변화를 관찰하였다. Table.1은 은 입자 합성을 위한 실험조건을 나타내었다.

0.001M에서 0.01M까지는 SDS의 첨가량이 증가함에 따라 생성된 은 입자들은 분산제의 영향으로 응집하려는 경향에서 벗어나기 때문에 입자의 크기가 작아지는 경향을 보였으며 좁은 입도 분포를 보였다. 그러나 0.01M이상을 첨가하였을 때는 0.01M이하 보다 크기와 분포에 큰 변화를 주지 않았다. 따라서 분산제의 첨가량을 0.01M로 고정하였다.

AgNO_3 수용액에서 hydrazine 을 환원제로 하여 은 입자를 환원시 다음과 같은 반응이 일어나게 된다.



환원법에서 미세 입자가 생성되는 과정에서도 일반적인 침전반응에서와 동일하게 핵 생성과 성장의 두 단계가 존재하는데, 적당한 방법으로 이 두 단계가 동시에 일어나는

시간을 감소시킴으로써 단분산에 가까운 입자를 얻을 수 있게 된다.[7] 본 실험에서는 R 값과 A용액을 B용액에 첨가하는 속도를 조절하여 이를 조절하였다. 다른 변수를 고정하고 질산은의 농도만 변화를 주었을 때, 질산은의 양이 증가 할수록 생성되는 은입자의 크기가 증가하는 경향을 보였다.

Fig.2는 feed rate 변화에 따른 입자의 크기와 분포의 변화를 보여주고 있다. feed rate이 1.46 ~ 5.49 ml/min 까지는 입자의 크기가 서서히 감소하다가 5.49 ml/min 이상에서는 입자의 크기가 급격하게 증가하는 경향을 나타낸다.(b)에서 가장 작은 크기와 입도분포를 보이고 있으며 (c)에서는 첨가되는 용질의 양이 증가하므로 크기가 커지는 경향을 보였다. (a)에서는 (b)에 비하여 질산은이 천천히 첨가됨에 따라 핵 생성보다 성장이 더 많이 일어나 입자의 크기가 커진 것으로 생각된다.

4. 결론

Semi-batch법을 이용한 hydrazine의 환원법에 의해 단분산 구형의 은 입자를 얻을 수 있었다. 실험에서 가장 중요한 변수인 feeding 속도가 5.9ml/min일 때, 가장 작고 균일한 크기의 생성물을 얻을 수 있었으며, 최적 조건은 R값이 1이고 feed rate(5.9ml/min), SDS(0.01M), 반응온도 25 °C일 때 가장 작은 단분산 은 입자를(Fig. 3) 얻을 수 있었다.

5. REFERENCE

1. A. Henglein, P. Mulvaney, T. Linnwt, "Chemistry of silver aggregates in aqueous solution: non-metallic oligomers and metallic particles", *Electrochimica Acta*, 36, 1743-1745(1991)
2. Y. Volokitin, J. Sinzig, L. J. de Jongh, G. Schmid, M. N. Vargaftik, I.I. Moiseevi, "Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles", *Nature* 384, 621-623(1996)
3. Kazuki Ito, Isao Tsuyumoto, Akira Harata and Tsuguo Sawada, "Ultrafast energy transfer of silver ultrafine particles in aqueous solutions as investigated by the ultrafast lensing effect technique", *Chem. Phys. Lett.* 318,1-6 (2000)
4. Young-Ho Kim, "The Effect of Zeta-Potential on the Stabilization of Silver nanoparticle Colloid Prepared by Alcohol Reduction Method with PVP", *J. Korea Ind. Eng. Chem* 14, 487(2003)
5. Kan-Sen Chou, Chiang-Yuh Ren, "Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method", *Mater. Chem. Phys.* 64, 241(2000)
6. J. C. Lin and C. Y. Wang, "Effects of surfactant treatment of silver powder on the theology of its thick-film paste", *Mater. Chem. Phys.* 45, 136-144(1996)
7. Tadao Sugimoto, "Preparation of Monodispersed Colloidal Particles", *Adv. in Colloid and Interface Sci.* 28, 65-108(1987)

Table.1 Condition for silver particle synthesis.

R(molar Ratio, AgNO ₃ /hydrazine)	1 ~ 7
SDS(mol/l)	0.001 ~ 0.02
Feed Rate (ml/min)	1.46 ~ 14.75
Temperature(°C)	25 ~ 80
PH	3 ~ 9

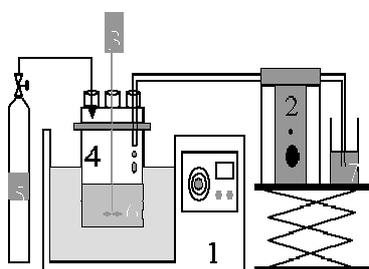


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus;

- (1) water bath (2) micro feed pump (3) stirrer
 (4) reactor (5) N₂ gas (6) hydrazine/SDS/water solution
 (7) AgNO₃/water solution

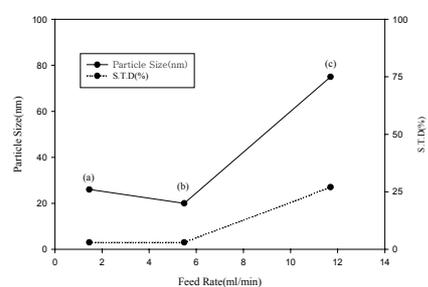


Figure 2. Change of particle size and Standard deviation according to feed rate.

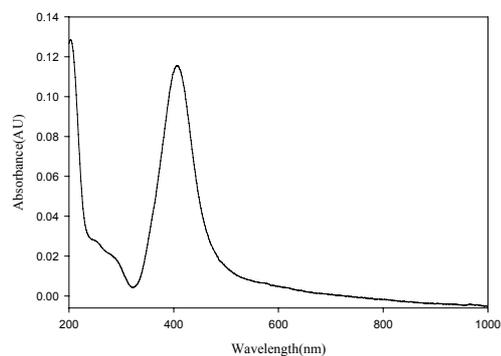
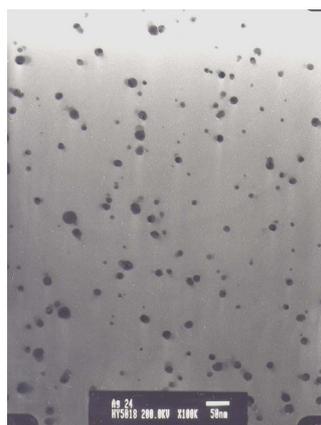


Figure 3. TEM micrograph and UV-vis absorption spectra of silver nanoparticles.

R=1, Feed Rate(5.9 ml/min), SDS(0.01M), Temp : 25°C