

Ni 나노 분말을 이용한 안정적인 현탁액 제조 및 특성

이은희* · 이민구 · 이창규
한국원자력연구소, 원자력나노소재응용 Lab

Preparation and Characterization of Stable Suspensions of Ni Nanoparticles

Eun-Hee Lee*, Min-Ku Lee and Chang-Kyu Rhee

Nuclear Nano Materials Development Lab, Korea Atomic Energy Research Institute,
Daejeon, 305-600, Korea

(Received March 7, 2006; Accepted April 19, 2006)

Abstract In this study, the effects of the dispersants, i.e., Hypermer KD-2 and poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP), and their concentration on the dispersion stability of Ni nanoparticles (10 nm~40 nm) in ethanol were investigated by using a visual inspection, a transmission profile (Turbiscan), and a zeta potential measurement. The transmission profiles measured by Turbiscan showed that the particle size increased over the entire height of the sample for suspensions with both the dispersants without showing any particle coalescence and sedimentation. The visual inspection also confirmed that the Ni suspensions with Hypermer KD-2 and PVP were very stable for more than a year. The zeta potential values varied from positive to negative with increasing the dispersant's concentration. The dispersion stability of the suspensions was not affected by both the dispersant's concentration and the zeta potential values. The observed suspension stability of Ni nanoparticles was attributed to the steric effect for the Hypermer KD-2 and to the bridging effect for the PVP.

Keywords : Dispersant, Suspension, Ni nanoparticles

1. 서 론

최근 전 세계적으로 나노 입자의 제조 및 응용에 관한 많은 관심이 집중되고 있다^{1,2)}. 왜냐하면 나노 크기를 갖는 재료는 비표면적의 증가 등 기존의 재료와는 상이한 물성을 나타내는 것으로 알려져 있기 때문이다³⁾. 특히 물이나 유기용매에 분산이 된 나노 분말은 화장품, 화학제품, 의약품, 초소형 전자공학, 도료, 안료 등 실질적으로 산업계에 유용하게 활용되고 있다⁴⁾. 나노 분말의 분산은 용매, pH, 온도, 입자 크기, 이온 첨가제, 고분자 분산제 등에 의존하며 이와 같은 인자들을 이용한 예비 분산시험을 통하여 안정한 분산 상태를 가진 현탁액(suspension)을 제조할 수 있다. 그러나 금속 나노 분말은 입자 크기와 밀도

가 크고 표면 정전기 전하가 낮기 때문에 안정적인 현탁액을 제조하기 어렵다. 여러 가지 금속 나노 분말 중 Ni 나노 분말은 전기, 광학, 자기, 촉매 등 실질적으로 유용하게 활용되고 있으며 Ni 나노 분말 현탁액은 촉매 활용, 전기영동(electrophoretic deposition)과 electrohydrodynamics 시험에 사용될 수 있다^{5,6)}. 또 Ni은 원자력 발전소 전열관 재료(Alloys 600, 690, 800)의 주성분으로 전열관들에 발생한 미세한 균열들을 보수하는데 Ni 나노 분말을 이용할 수 있다.

본 연구에서는 부양증발가스응축법으로 제조된 Ni 나노 분말을 사용하여 안정적인 현탁액을 제조하고자 한다^{7,8)}. 우선 여러 가지 용매와 고분자 분산제를 사용하여 예비시험을 수행하였으며, 제조된 현탁액들의 분산 상태를 평가한 후 적절한 용매와 고분자 분산

*Corresponding Author : [Tel : +82-042-868-2358; E-mail : ehlee@keari.re.kr]

제를 결정하였다. 다음에 고분자 분산제 종류와 농도에 따른 여러 가지 현탁액을 제조하여 분산 안정성을 여러 가지 방법으로 평가하였다. Turbiscan LAB 장비를 이용하여 측정한 자료들로 분산 안정성에 대한 정성적인 분석뿐만 아니라 분산 안정성 변화에 대한 kinetics도 분석하였다. 또 제타 포텐셜을 측정하였으며 육안 관찰도 계속하였다.

2. 실험 방법

Ni 나노 분말은 부양증발가스응축법으로 제조하였다^{7,8)}. Ni 나노 분말의 상, 결정성 그리고 입자크기 등을 평가하기 위하여 X-선 회절분석기(X-ray diffractometry), 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM), gas chromatography(GC)를 이용하여 합성된 분말의 형상을 관찰하였다. Ni 나노 입자의 크기는 10 nm와 40 nm 범위에 있었고 입자들은 fcc 구조를 가진 순수한 Ni 이었다. 공기 중에서 산화처리를 하였기 때문에 표면은 약 10% 정도의 산소(O₂)로 덮여 있었다. 비표면적은 30.36 m²/g 이었다. 분산제는 금속과 세라믹 분말을 분산시키는데 많이 사용하는 Hypermer KD-2(HKD-2)와 poly(1-vinyl-2-pyrrolidone)(PVP)로 결정하였다. HKD-2는 영국의 Uniquema 사 제품으로 물과 유기용매에 잘 용해되며 분자량이 커서 분산상이 나노 입자들이 입체 안정성을 유지할 수 있게 한다. 표 1과 표 2에 HKD-2에 대한 물리적인 성질과 원소 함량을 나타내었다. PVP에 대한 물리적 및 화학적인 성질은 표 3에 나타내었다. PVP는 분자량이 10,000인 것을 사용하였

Table 1. Physical properties of Hypermer KD-2

Active matter (%)	100
Boiling point (°C)	250
Specific gravity, 25°C	1.00
Viscosity, Pas at 1000 s ⁻¹	0.2-0.32 at 20°C
Appearance	Straw-colored liquid

Table 2. Typical values of the element data for the Hypermer KD-2 [wt%]

Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	Ga
<0.05	<1	0.92	<0.05	<1	<0.05	<0.05	<0.05	0.28	<0.5
K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Si	Zn
0.2	<0.05	0.32	<0.05	24.9	<0.05	<10	<0.05	<0.05	0.08

Table 3. Physical and chemical properties of PVP

Chemical name	Polyvinylpyrrolidone
Chemical formula	(C ₆ H ₉ NO) _n
Average mol wt (g/mol)	~10,000
Melting point (°C)	~165
pH	3 to 7 (5% solution)
Appearance	White to off-white powder

으며 분산제들은 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. Ni 나노 분말을 분산시키는 방법은 다음과 같다. HKD-2(0.6 wt%~4 wt%) 및 PVP(0.04 wt%~4 wt%)를 100 ml 에탄올(ethanol)에 충분히 녹인 다음 Ni 나노 분말(0.01 wt%)을 조금씩 넣은 후 1시간 동안 상온에서 초음파를 가하였다. 모든 시료들은 희석하지 않고 그 자체 농도 그대로 측정 용기에 넣고 프랑스 Formulation 사의 Turbiscan LAB을 사용하여 상온에서 2 일 동안 3 시간 간격으로 분산 안정성을 측정하였다. 그리고 시료들은 계속하여 육안 관찰하였으며 제타 포텐셜(Brookhaven Instrument, 90 Plus particle size analyzer, USA)도 측정하였다.

3. 결과 및 토의

적절한 분산매질을 찾기 위하여 여러 가지 극성(ethanol, 2-propanol, ethyl acetate), 비극성(xylene, toluene) 용매들을 사용하여 예비 시험을 수행하였다. Turbiscan LAB 장비를 이용한 분산상태 측정 및 육안 관찰을 통하여 분산 안정성을 평가한 후 에탄올을 분산매질로 결정하였다.

그림 1은 0.6 wt%의 HKD-2를 포함한 에탄올 속에서 0.01 wt%의 Ni 나노 분말의 분산 안정성의 변화를 Turbiscan LAB 장비로 측정한 것이다. 이 그림은 분산상태 차이에 따라 투과(transmission)된 빛의 양(flux)을 측정한 것으로 X 축은 시료의 높이, Y 축은 flux(%)를 의미하며, 매 스캔 후 시료 전체

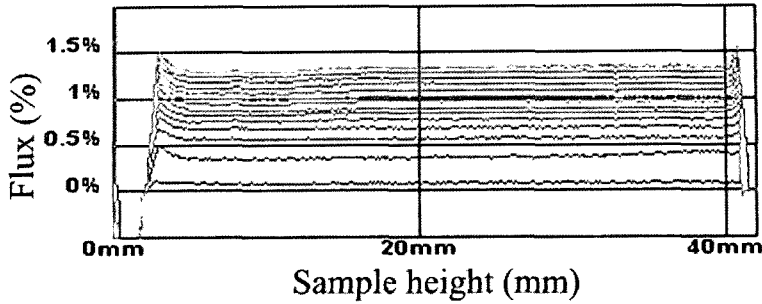


Fig. 1. The ΔT profiles for the suspension prepared in ethanol with 0.01 wt% of Ni nanoparticles and 0.6 wt% of HKD-2.

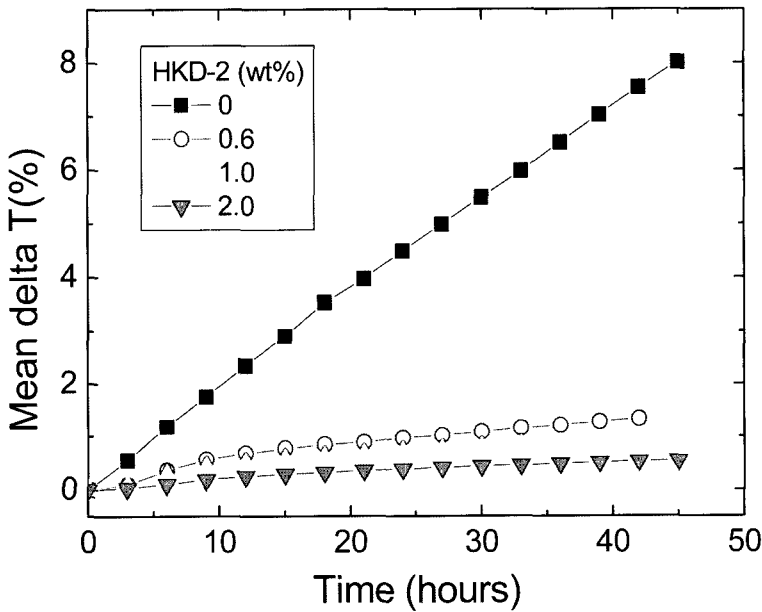


Fig. 2. The variation of mean ΔT with dispersion time as a function of the concentration of HKD-2.

높이에 대해 flux profile로 나타낸 것이다⁹⁾. Delta transmission(ΔT) profile들은 첫 번째 profile을 기준으로 하여 이때 측정된 transmission flux를 0%로 바꾸어 표시하고 나머지 모든 profiles들은 상대적으로 위치 이동시킨 그래프이다. 시료들의 분산 안정성에 따라 응집(flocculation)이나 합체(coalescence)와 같은 응집현상에 의해 분산상인 입자의 크기가 증가하거나 부유(creaming)나 침강(sedimentation)과 같은 분산상의 이동으로 인해 시료 위쪽과 아래쪽의 국부적인 농도 변화가 생김으로써 이 profile들은 변하게 된다⁹⁾. 그림 1은 Ni 나노 입자의 크기 변화가 일어난 경우로 입자의 크기가 증가하면 시료 전체적으로 일어나는 현상이므로 ΔT profile들이 시료 전체 높이

에 대해 증가하는 현상을 보였다. HKD-2(0.6 wt%~2 wt%)를 첨가하여 제조한 Ni 나노 분말의 현탁액들은 Turbiscan LAB을 이용한 분산 안정성 측정에서 그림 1과 비슷한 profile들을 보였다. 즉 현탁액 속에서 Ni 나노 입자들의 크기가 증가하고 있음을 보인다.

그림 2는 0.01 wt%의 Ni 나노 분말을 포함한 현탁액 속에서 HKD-2의 농도 효과를 보인 것이며 현탁액의 분산 안정성 변화에 대한 kinetics를 알 수 있다. 이 그림은 그림 1의 각 ΔT profile을 평균값으로 서로 다른 현탁액들을 비교 평가 하는데 매우 유용하다. 여기서는 ΔT profile들의 변화가 적은 시료의 높이 10 mm에서 30 mm 사이의 값들을 평균하였다. 분산제를 포함하지 않은 경우, 매우 빠른 속

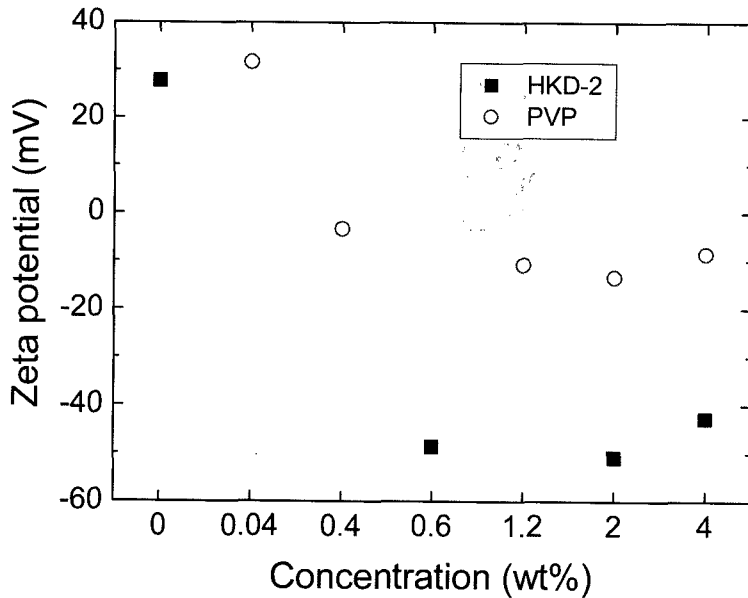


Fig. 3. Zeta potential of Ni nanoparticles in the suspensions as a function of the concentration of HKD-2 and PVP.

도로 평균 ΔT 값들이 증가하였다. Ni 나노 입자들의 크기가 계속적으로 증가하고 있음을 나타낸다. 육안 관찰 결과 10일 정도 분산 안정성을 보였다. HKD-2의 농도가 증가할수록 평균 ΔT 값들의 변화는 적었으나 계속적으로 입자들의 크기가 증가하고 있음을 보이고 있다. 육안 관찰 결과 HKD-2(0.6 wt%~2 wt%)를 포함한 현탁액들은 1년 이상 지속적인 분산 안정성을 보이고 있다. 이러한 결과들로부터 Ni 나노 분말의 안정한 현탁액을 제조할 경우 분산제가 필요함을 알 수 있으며 분산제 HKD-2 양이 2 wt%까지는 분산 안정성 차이가 나지 않았다. 분산제가 없는 경우 Ni 나노 입자들은 van der Waals' force에 의해 여러 개의 입자들이 서로 약하게 붙어 있는 flocculation 현상에서 비가역적인 침전이 일어나든지 여러 개의 입자가 뭉쳐서 하나의 큰 입자를 형성하는 coalescence가 일어나 침전한 것 같다. 이러한 현상들은 느리게 지속적으로 일어났으며 그림 2의 결과와도 일치하였다.

0.01 wt%의 Ni 나노 분말을 포함한 현탁액들의 HKD-2 농도 변화에 따른 제타 퍼텐셜을 측정하였다. 제타 퍼텐셜 값은 HKD-2를 첨가함에 따라 + 값에서 - 값으로 변화하였다(그림 3). HKD-2가 첨가되지 않은 현탁액 속의 Ni 나노 입자들의 제타 퍼텐셜 값

은 +27 mV 정도 이었다. 에탄올의 히드록실기(-OH)가 Ni 나노 입자들의 표면을 싸고 있는 산소와 수소 결합을 하므로 + 제타 퍼텐셜 값을 보인다. HKD-2의 첨가량이 0.6 wt%에서 2 wt%로 증가함에 따라 절대 값들은 약간 증가 하였으며 제타 퍼텐셜 값은 약 -50 mV 정도 이었다. HKD-2의 농도가 4 wt%로 증가함에 따라 제타 퍼텐셜 절대 값은 약 8 mV 정도 낮았다. HKD-2를 첨가한 현탁액의 분산 안정성은 HKD-2의 높은 분자량과 Ni 나노 입자들의 표면에 잘 붙는 강력한 고정기들에 의한 입체 안정성(steric stabilization) 때문이라 생각된다.

PVP(0.04 wt%~1.2 wt%)를 첨가하여 제조한 Ni 나노 분말의 현탁액들도 Turbiscan LAB을 이용한 분산 안정성 측정에서 그림 1과 비슷한 profile들을 보였다¹⁰⁾.

그림 4는 0.01 wt%의 Ni 나노 분말을 첨가한 현탁액 속에서 PVP의 농도 효과를 보인 것으로 현탁액의 분산 안정성 변화에 따른 kinetics를 알 수 있다. PVP의 농도가 0.04 wt%와 0.4 wt% 일 때는 평균 ΔT 값들의 변화가 적었다. 따라서 flocculation이나 coalescence와 같은 현상에 의해 Ni 나노 입자들의 크기가 증가하지 않고 있음을 보이고 있다. 그러나 PVP 농도가 1.2 wt% 일 때는 평균 ΔT 값들이

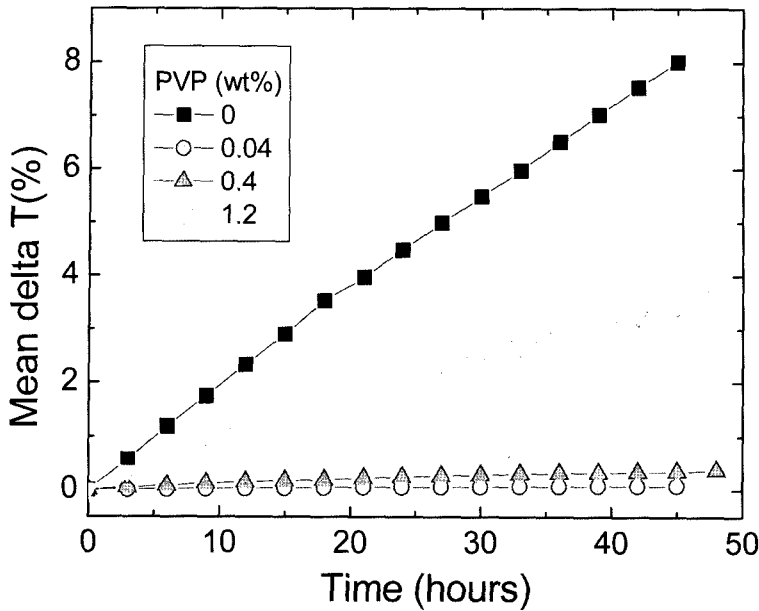


Fig. 4. The variation of mean ΔT with dispersion time as a function of the concentration of PVP.

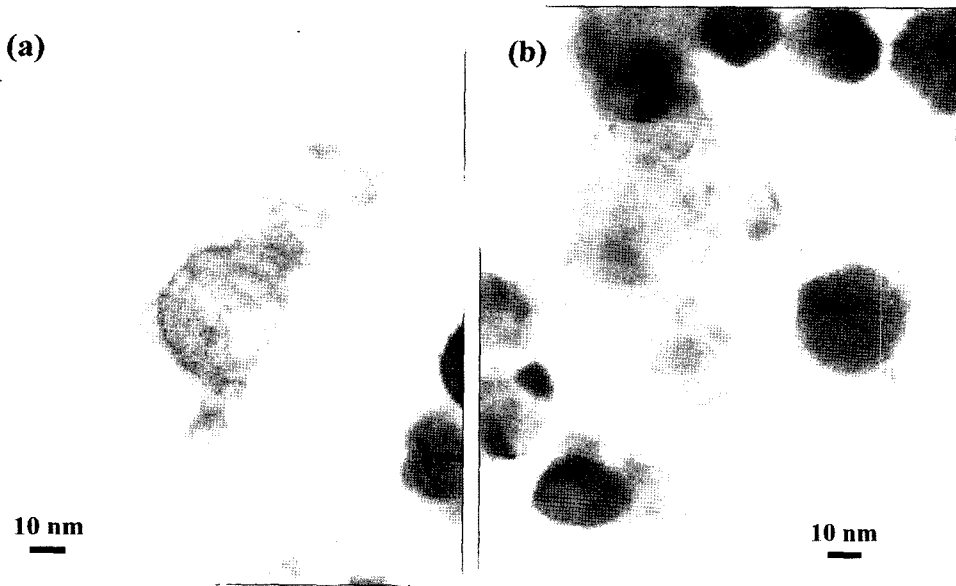


Fig. 5. TEM micrographs of Ni nanoparticles in the suspensions with (a) 0.04 wt% and (b) 0.4 wt% of PVP.

계속적으로 증가하고 있음을 보이고 있다. 이 경우에는 Turbiscan LAB 자료 해석에 의하면 flocculation이나 coalescence와 같은 현상에 의해 Ni 나노 입자들의 크기가 증가하고 있음을 보이고 있다⁹⁾. 그러나 육안 관찰 결과 PVP(0.04 wt%~1.2 wt%)를 첨가한 현탁액들은 1년 이상 지속적인 분산 안정성을 보이고

있다. 따라서 PVP 농도에 따른 분산 안정성의 차이는 보이지 않았으며 PVP의 농도가 1.2 wt%일 때는 Turbiscan LAB 측정 결과와는 다르게 나타났다.

0.01 wt%의 Ni 나노 분말을 첨가한 현탁액들의 PVP 농도에 따른 제타 퍼텐셜을 측정하였다 (그림 3). PVP를 첨가함에 따라 제타 퍼텐셜 값은 +에서

로 변화하였다. PVP의 첨가량이 0.04 wt% 일 때는 제타 퍼텐셜 값이 약 + 30 mV 이었다. PVP가 에탄올에 용해되면 에탄올의 -OH가 PVP의 질소(N₂) 및 산소와 수소 결합을 하게 된다. PVP 첨가량이 적어서 PVP가 Ni 나노 입자들을 충분히 둘러싸지 (coating) 못해 PVP 효과보다 용매 효과가 더 크게 나타난 것 같다. PVP 농도가 0.4 wt% 일 때는 제타 퍼텐셜 값들이 + 값에서 - 값으로 변화가 심하였으며 약 -3 mV 이었다. PVP 농도가 2 wt%까지 증가함에 따라 제타 퍼텐셜 절대 값은 조금 증가하였다. PVP 농도가 3 wt%에서 4 wt%로 증가함에 따라 제타 퍼텐셜 값들은 약 -13 mV와 약 -8 mV로 절대 값이 약간 감소하였다. PVP를 분산제로 사용한 경우 제타 퍼텐셜 값들이 낮아도 분산 안정성을 보이고 있다.

그림 5는 0.04 wt%와 0.4 wt%의 PVP를 첨가한 현탁액들의 TEM 영상을 보이고 있다. Ni 나노 입자들의 주위를 PVP가 둘러싸고 있으며 서로 연결되어 (bridging) 있는 모습을 보이고 있다. 이러한 결과들로부터 PVP를 사용한 경우에는 제타 퍼텐셜 값들이 낮아도 분산 안정성을 보이는 것은 용매, PVP, Ni 나노 입자들이 이러한 가교(bridging)를 형성하기 때문이라고 생각한다.

4. 결 론

부양증발가스응축법으로 제조된 10 nm~40 nm 크기의 Ni 나노 분말을 이용하여 분산제 HKD-2와 PVP를 사용하여 안정한 현탁액들을 제조하였다. HKD-2의 농도가 증가함에 따라 제타 퍼텐셜 값들의 변화는 적었으며 절대 값들은 매우 높았다. PVP를 사용한 경우에는 농도가 증가함에 따라 제타 퍼텐셜 값이 + 값에서 - 값으로 변화하였으며 절대 값들이

낮았다. PVP의 농도가 낮은 경우에는 용매 효과가 분산제 효과보다 크게 나타났다. HKD-2와 PVP를 사용하여 제조한 Ni 나노 분말의 현탁액들의 분산 안정성은 분산제의 농도와 제타 퍼텐셜 값에 영향을 받지 않았다. HKD-2를 포함한 현탁액은 분산제의 높은 분자량과 분자구조에 의한 steric stabilization에 의해, PVP를 포함한 현탁액은 용매, 분산제, 나노 입자들이 서로 가교를 형성하여 분산 안정성을 보이는 것 같다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력연구개발사업(ETEP R&D program)인 “나노 입자의 전기영동을 이용한 전열관 자가보수기술개발” 과제의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. L. N. Lewis: Chem. Rev. **93** (1993) 2693.
2. B. C. Gates: Chem. Rev. **95** (1995) 511.
3. L. O. Ohman and J. Paul: Mater. Chem. Phys. **73** (2002) 242.
4. B. P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra and D.K. Sen-gupta: J. Mater. Sci. **39** (2004) 2437.
5. P. Sarkar, X. Haung and P. Nicholson: J. Am. Soc. **76** (1993) 1055.
6. M. Trau, D. A. Saville and I. A. Aksay: Langmuir. **13** (1997) 6375.
7. A. Y. Yermakov, M. A. Uimim, A. A. Mysik and T. Goto: Mater. Sci. Forum **386-388** (2002) 455.
8. Y. R. Uhm, J-S. Oh, W. W. Kim and C. K. Rhee: J. Meta-stable and nanocrystalline materials **24-25** (2005) 125.
9. Formulation, France, user guide (2005).
10. L. A. Belyakova, A. M. Varvarin, D. Y. Lyashenko and N. Y. Roik: J. Colloid Interface Sci. **264** (2003) 2.