

균일 침전법에 의한 은 나노 입자 합성

강원모 · 김호건*
한양대학교 응용화학과

Synthesis of Silver Nano-particles by Homogeneous Precipitation

Won-Mo Kang and Ho-Kun Kim*

Department of Applied Chemistry, Hanyang University, Ansan, Kyungki-do,
425-791, Republic of Korea

(Received August 28, 2008; Accepted October 7, 2008)

Abstract Silver particles were synthesized from silver nitrate by homogeneous precipitation and chemical reduction methods involving the intermediate silver cyanate. The obtained silver particles were characterized by XRD, SEM, TEM, and BET. Urea which could prevent the agglomeration of the reduced silver particles was used as a homogeneous precipitator. The spherical silver particles with average particle diameter of 100 nm were obtained under the optimum reaction conditions. The optimum synthetic conditions were found as follows: reaction temperature 100°C, reaction time 60 min, concentration of silver nitrate 1×10^{-2} mol, urea 5×10^{-3} mol, and sodium citrate 8.5×10^{-4} mol. The phase of obtained silver particles was crystalline state and the silver particles were relatively dense, which had the surface area of 0.7571 m²/g.

Keywords : Silver nano-particle, Homogeneous precipitation, Synthetic condition control

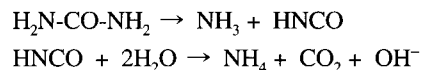
1. 서 론

은 입자는 전기전도도와 열전도도가 뛰어나고 산에 강하며, 항균 및 살균력이 우수하여 최근 전기, 화학 산업뿐 아니라 의약 산업 등의 첨단 산업 소재로 많은 사용과 개발을 하고 있다. 나노 크기의 물질들은 벌크(bulk)입자에 비해 단위 질량당 표면적이 증가되어 입자의 광학 특성, 촉매 특성 그리고 자기적 특성 등이 향상되고 벌크 입자와는 다른 물리, 화학적 특징을 나타내며 이러한 특징들은 입자의 크기와 모양에 따라 달라진다[1-3]. 은 입자의 경우에도 입자의 크기가 나노화됨에 따라 또는 모양이 달라짐에 따라 이러한 성능이 더욱 향상된다.

일반적으로 은 나노 입자를 얻기 위해 화학적 환원법[4-6], 열분해법[7], 전기분해법[8], UV-광분해법[9] 등 다양한 방법이 이용되고 있다. 그 중 전기분해법은 제조시간이 매우 길고 또 농도가 매우 낮으

므로 고농도의 은 입자를 얻기 위해서는 적당하지 않다. 화학적 환원법은 금속염을 출발물질로 환원제를 사용하여 침전물을 생성하는 방법으로 보다 고농도의 은 입자를 얻을 수 있으나 생성된 은 입자는 불안정하여 즉시 응집하려는 경향이 강하므로 이를 방지하기 위해 적당한 분산제가 필요하다[10].

이러한 문제를 해결하기 위해 용액의 침전반응을 서서히 변화시키는 방법인 균일 침전법을 이용하고 있다[11]. 균일침전법에서 대표적으로 사용되는 urea의 경우 80°C에서 분해되기 시작하여 OH⁻를 생성한다.



이 반응으로 용액의 pH는 매우 천천히 증가하며, 이와 같은 느린 OH⁻생성으로 인하여 금속염의 침전물 입자를 균일하게 형성시킨다[12-14].

화학적 환원법에 쓰이는 환원제로는 formaldehyde

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5159; E-mail : hkkim@hanyang.ac.kr]

(HCHO)[14-15], potassium borohydride(KBH₄)[16], hydrazine (N₂H₂H₂O)[15-17], glucose(C₆H₁₂O₆)[15], sodium borohydride (NaBH₄)[18], sodium citrate (Na₃C₆H₅O₇)[19] 등이 있으며 환원제의 환원력에 의해 입자의 크기와 분포가 달라지게 된다. 강력한 환원력을 가지고 있는 환원제는 많은 수의 핵을 생성하며 환원이 빠르게 진행되어 작은 입자를 만들기에 적당하고, 환원이 천천히 일어나는 환원제는 적은 수의 핵을 생성하여 핵 성장률이 더 커지기 때문에 보다 큰 입자를 만들기에 적당하다.

본 연구에서는 중간정도의 환원력을 가지는 환원제인 sodium citrate와 균일 침전제인 urea를 이용하여 은 입자를 합성하였고, 반응농도, 반응온도, pH변화에 따라 최적조건을 조사하였다. 이 방법에 의하면 균일 침전제 없이 환원제만을 이용하는 기존의 방법 (Lee-Meisel method[19])으로 합성된 입자 보다 좁은 입도 분포를 갖는 은 입자를 얻을 가능성이 있다.

2. 실험방법

균일 침전제인 urea(NH₂CONH₂ reagent grade, Duksan Pure Chemical Co.)의 존재 하에서 sodium citrate(Na₃C₆H₅O₇, 99.0% Sigma)를 환원제로 이용하였다. 또한 반응물의 pH 조절을 위해 ammonium hydroxide(NH₄OH 35.05%, DC Chemical Co.)와 nitric acid(HNO₃, 66.0%, Duksan Pure Chemical Co.)을 사용하였다. 증류수에 적정량의 silver nitrate (AgNO₃, 99.0%, Duksan Pure Chemical Co.)를 용해하여 0.05 M 용액 200 ml를 만들고, 여기에 urea 5×10⁻³ mol을 첨가한 뒤 마그네틱바로 충분히 교반하여 용액 A를 만들었다. 이때 환원제인 sodium citrate를 증류수에 용해하여 1.0 wt% 용액 B를 준비하였다.

용액 A가 들어있는 3구 플라스크를 항온조로 옮겨 고정된 후 알루미늄 호일을 이용하여 빛을 차단하고 항온조의 온도가 100°C로 올라가면, 준비한 용액 B 25 ml(8.5×10⁻⁴ mol)를 용액 A로 투입하여 은 콜로이드 입자를 석출시켰다. 얻어진 입자를 4000 rpm에서 10분간 원심 분리하고, 증류수로 3번 세척하였다. 그리고 60°C로 예열된 circulation oven에서 건조한 후, 분쇄하여 은 입자를 얻었다. 또한, 나노미터

크기의 균일한 은 입자를 제조하기 위해 환원제의 농도, 균일 침전제의 첨가량, 반응온도, 반응 시간 및 pH를 변화시켜서 실험을 수행하였다.

3. 은 입자의 물리화학적 특성 평가

3.1. X-선 회절분석

합성된 분말의 결정상(phase)과 일차입자의 크기를 확인하기 위하여 X-선 회절분석(Rigaku, D-MAX 2500)을 실시하였다. 이때 사용된 X-선은 100 kV, 30 mA에서 발생된 Cu Kα선을 Ni 필터로 단색화하였다. 측정 범위는 5~80°까지 동일하게 측정하였으며 scan speed는 5°/min으로 하였다. 각각의 조건에서 합성한 분말을 60°C에서 24시간 건조시킨 후 측정하였다. 결정상은 JCPDS(Joint Committee of Powder Diffraction Standard) 카드와 비교하여 확인하였다.

3.2. SEM, TEM 관찰

60°C에서 24시간 건조한 시료 분말의 입자 크기와 형상을 SEM(Scanning Electron Microscope, Topcon, SM-300)과 TEM(Transmission Electron Microscope, JEOL, JEM2000EX)을 이용하여 관찰하였다. SEM 관찰은 시료를 소량 취하여 분산시킨 후, 알루미늄판(aluminium plate) 위에서 건조시켜, 5분간 Au를 증착시키고 진공 처리하여 15 kV하에서 관찰하였다. 또한, TEM은 고전압으로 가속된 전자빔이 시료를 투과하며 그에 따라 형성되는 회절상을 통하여 시편 내부의 미세구조 및 결정구조를 확인하였다.

3.3. BET 비표면적 및 기공률 분석

합성된 분말의 표면적 및 일차입자의 크기를 조사하기 위해, 80°C에서 24시간 건조된 분말에 대해 Surface Area & Porosimetry Analyzer(Micromeritics Instrument Inc., ASAP 2020 Analyzer)장치를 이용하여 분석하였다. 시료의 전처리에는 잔여 유기물 및 불순물을 제거하기 위해 헬륨 가스를 주입 시키면서 200°C에서 3시간 동안 진행하였으며, 측정시의 운반 기체는 N₂를 사용하였다. 표면적과 기공의 부피 및 기공의 크기 등의 자료를 얻기 위해 상대압력(P/P₀) 0.0~1.0 범위에서 N₂ 가스의 흡착과 탈착 과정에 걸쳐 총 55 point를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. X-선 회절분석

그림 1은 환원제인 sodium citrate의 농도 변화에 따른 생성물의 XRD peak pattern이다. 초기에 sodium citrate의 농도가 0.1 wt%(8.5×10^{-5} mol, 그림 1(a))일 때는, 환원이 완전히 일어나지 않아 은 입자의 peak 외에 중간생성물인 silver cyanate의 peak가 함께 있는 것을 알 수 있고, sodium citrate의 농도가 1.0 wt%(8.5×10^{-4} mol, 그림 1(b))이상에

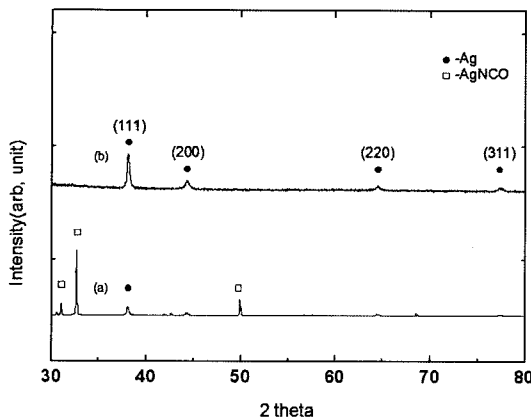


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of silver powder synthesized at different sodium citrate concentrations: (a) 8.5×10^{-5} mol (0.1 wt%) and (b) 8.5×10^{-4} mol (1.0 wt%) (Other conditions : reaction temperature 100°C, reaction time 60 min, concentration of silver nitrate 1.0×10^{-2} mol, and urea 5.0×10^{-3} mol).

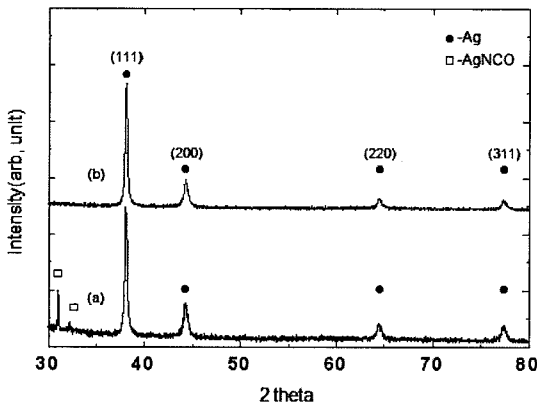


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of silver powder at different reaction times: (a) 30 min and (b) 60 min. (Other conditions : reaction temperature 100°C, concentration of silver nitrate 1.0×10^{-2} mol, urea 5.0×10^{-3} mol, and sodium citrate 8.5×10^{-4} mol).

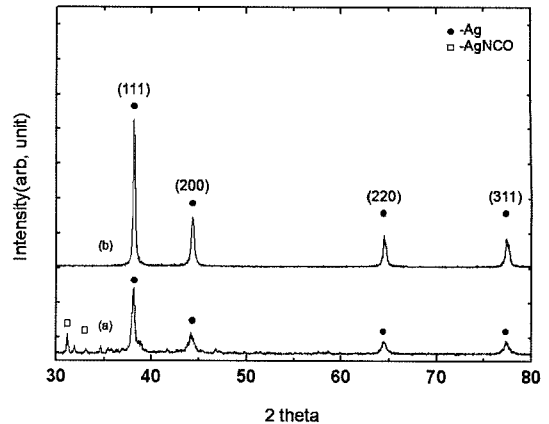


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of silver powder synthesized at different temperatures: (a) 80°C and (b) 100°C. (Other conditions : reaction time 60 min, concentration of silver nitrate 1.0×10^{-2} mol, urea 5.0×10^{-3} mol, and sodium citrate 8.5×10^{-4} mol).

서 순수한 은 입자가 형성되는 것이 확인되었다.

그림 2, 3은 각각 반응 시간, 반응 온도에 따른 은 입자의 XRD peak pattern이다. 초기 30분까지는 반응의 중간생성물인 silver cyanate의 peak가 보이다가(그림 2(a)) 반응시간이 60분 이상에서는 순수한 은 입자의 peak가 나타나는 것을 볼 수 있다(그림 2(b)). 또한, 반응온도가 100°C 이상에서 환원제인 sodium citrate의 환원반응이 완전하게 일어나 순수한 은 입자가 형성됨을 확인 할 수 있었다(그림 3(b)). 반응 시간과 반응 온도에 따른 XRD peak pattern으로부터, 본 연구에서의 은 입자의 생성은 출발물질인 silver nitrate에서 은으로의 직접적인 환원에 의한 것이 아니고, 중간생성물인 silver cyanate를 경유하여 최종 생성물인 은을 형성하는 메커니즘으로 진행하는 것으로 판단되었다. 또한 균일침전제인 urea를 사용하지 않았을 경우에도 sodium citrate의 양 8.5×10^{-4} mol 이상, 반응온도 100°C, 반응시간 60분 이상에서 은 입자가 형성되었다.

마지막으로 pH의 변화에 따른 은 입자의 XRD peak pattern에서도 여러 pH조건(pH4, 6, 8)에서 모두 은 입자의 peak를 확인 할 수 있었다.

4.2. SEM, TEM 관찰

주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 관찰한 시료의 미세구조를 그림 4, 5에 나타내었다. 그림 4는

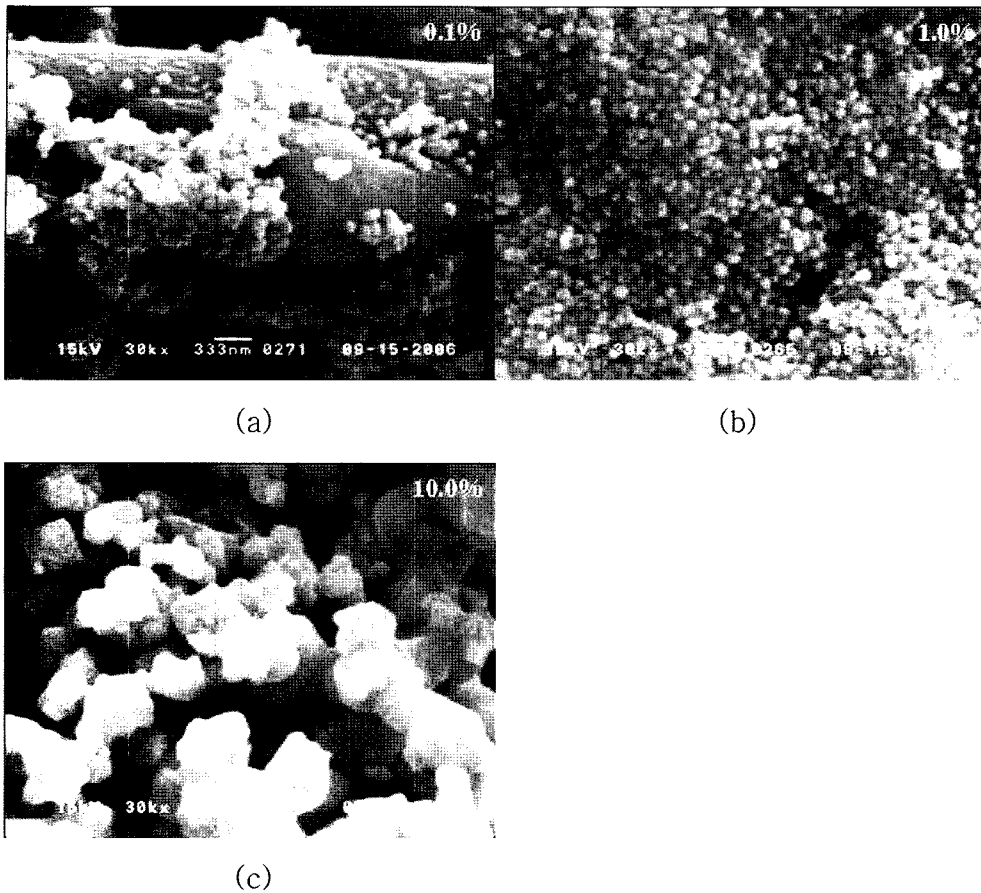


Fig. 4. SEM photographs of silver powder synthesized at various sodium citrate concentrations: (a) 8.5×10^{-5} mol (0.1 wt%), (b) 8.5×10^{-4} mol (1.0 wt%) and (c) 8.5×10^{-3} mol (10 wt%) (Other conditions : reaction temperature 100°C , reaction time 60 min, concentration of silver nitrate 1.0×10^{-2} mol, and urea 5.0×10^{-3} mol).

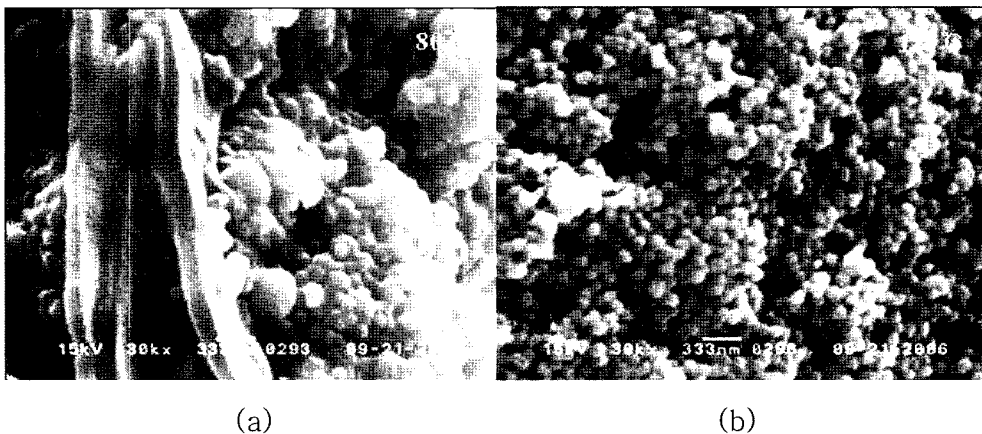


Fig. 5. SEM photographs of silver powder synthesized at different temperatures: (a) 80°C and (b) 120°C . (Other conditions : reaction time 60 min, concentration of silver nitrate 1.0×10^{-2} mol, urea 5.0×10^{-3} mol, and sodium citrate 8.5×10^{-4} mol).

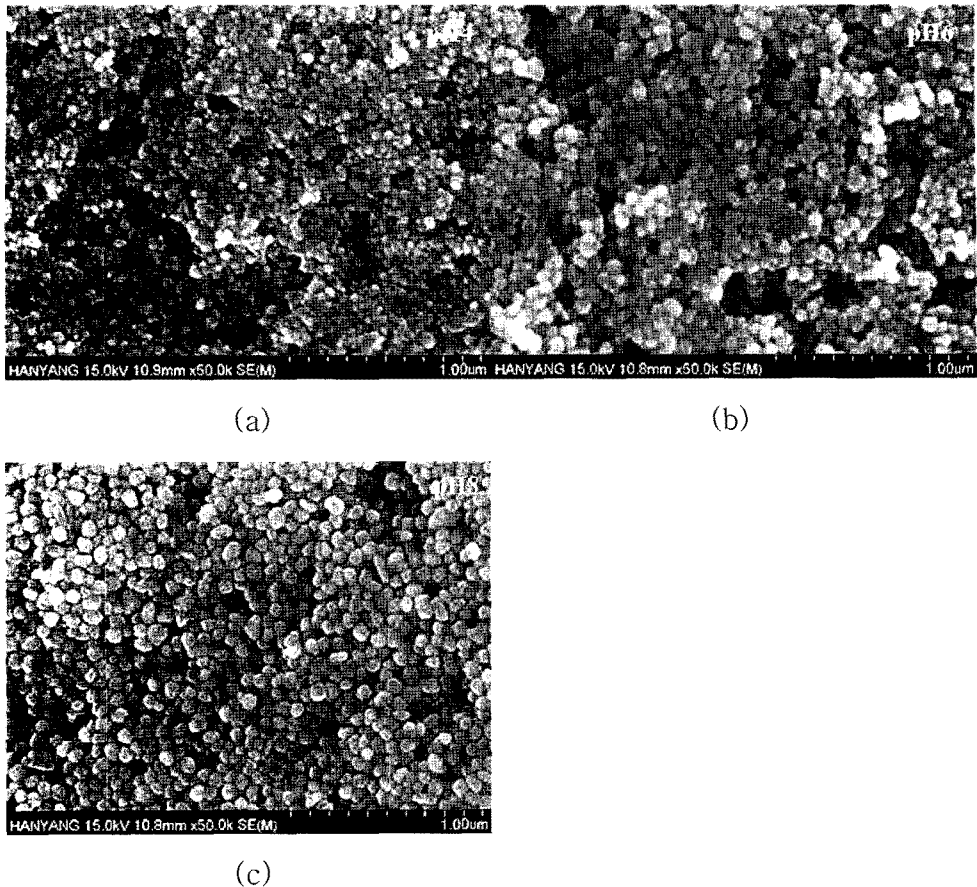


Fig. 6. SEM photographs of silver powder synthesized various at pH: (a) pH4, (b) pH6 and (c) pH8. (Other conditions : reaction temperature 100°C, reaction time 60 min, concentration of silver nitrate 1.0×10^{-2} mol, urea 5.0×10^{-3} mol, and sodium citrate 8.5×10^{-4} mol).

환원제인 sodium citrate의 농도 변화에 따른 은 입자의 SEM 사진이다. Sodium citrate의 농도가 비교적 낮은 $0.1 \text{ wt}\%$ (8.5×10^{-5} mol, 그림 4(a))의 경우 silver cyanate로 예상되는 판상의 입자가 지배적이고 일부 환원된 은 입자가 보였다. 환원제의 농도를 높여줌에 따라 (8.5×10^{-5} mol \rightarrow 8.5×10^{-3} mol) 구형을 띠는 비교적 균일한 입자를 얻을 수 있었으며(그림 4(b), 그림 4(c)), 환원제의 농도가 커짐에 따라 입자들이 점점 응집되어 커지는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 환원제의 양이 많을 경우 환원반응이 급격히 일어나며 이 때 형성된 작은 입자들이 서로 응집하기 때문이다. 이 경우에 그림 4(b)에 나타난 것과 같이 환원제 농도 8.5×10^{-4} mol인 경우에 가장 분산도가 좋고 응집정도가 적은 입자를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

앞서 언급했던 것처럼 환원제 sodium citrate의 경우 100°C에서 환원 반응이 완전히 일어나기 때문에 100°C이상에서 순수한 은 입자를 얻을 수 있었으며, 80°C에서 반응을 한 경우에는 역시 silver cyanate로 예상되는 판상의 입자가 발견되었다. 이는 그림 5에서 확인 할 수 있는데 그림 5는 반응 온도에 따른 생성물의 SEM사진이다.

그림 6에 pH변화에 따라 합성된 은 입자의 SEM 사진을 나타내었다. 합성된 은 입자는 pH가 증가함에 따라(pH4 \rightarrow pH8) 입자의 크기가 조금씩 증가하는 경향이 있었는데 이는 염기성증가에 따라 citrate의 환원반응이 보다 서서히 진행되기 때문인 것으로 추정되었다.

본 연구에서 균일 침전제 urea를 사용하여 얻어진 은 입자의 보다 정확한 morphology와 크기를 알기

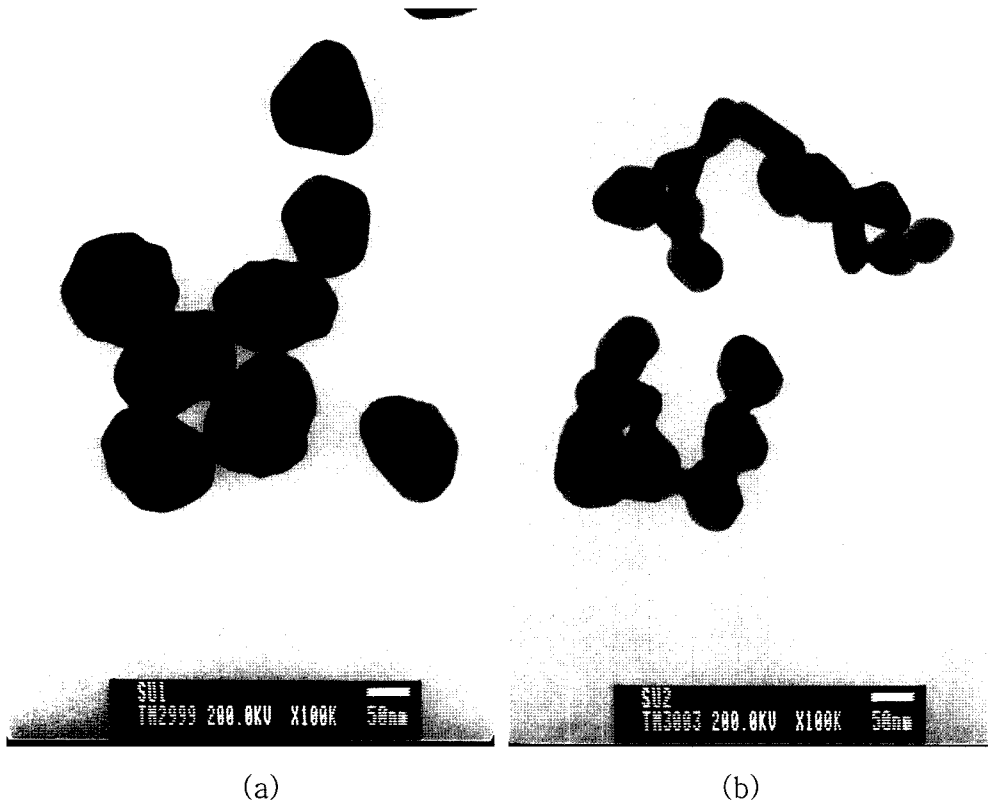


Fig. 7. TEM photographs of silver powder synthesized (a) by homogeneous precipitation method (b) by Lee-Meisel method [19]. (Synthetic conditions of and (a) : reaction temperature 100°C, reaction time 60 min, concentration of silver nitrate 1.0×10^{-2} mol, urea 5.0×10^{-3} mol, and sodium citrate 8.5×10^{-4} mol).

위하여 TEM관찰을 하였고 그 결과 사진을 그림 7에 나타내었다. 그림 7(b)에는 참고로 기존의 urea를 사용하지 않고 얻어진 은 입자(Lee-Meisel method[19])의 TEM 사진도 함께 나타내었다. 이 사진에서 균일 침전법을 이용하여 얻어진 은 입자가 그렇지 않은 입자에 비해 비교적 균일한 크기의 은 입자가 얻어지는 것과 그 morphology가 비교적 구형에 가깝고 크기가 대략 100 nm인 것을 확인할 수 있었다.

이상의 결과는 균일 침전제인 요소가 단순히 pH에만 영향을 끼치는 것이 아니고 중간생성물인 silver cyanate를 우선 형성함으로써, 불안정한 은 입자의 응집을 일부분 막아 urea를 사용하지 않은 경우보다 보다 균일한 크기의 입자를 얻을 수 있었던 것으로 사료된다.

4.3. BET 비표면적 및 기공을 분석

균일 침전법을 이용하여 얻어진 은 입자의 비표면

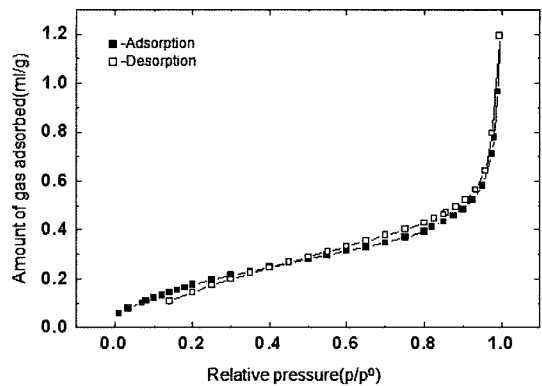


Fig. 8. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the silver particle by homogeneous precipitation method. (Synthetic conditions : reaction temperature 100°C, reaction time 60 min, concentration of silver nitrate 1.0×10^{-2} mol, urea 5.0×10^{-3} mol, and sodium citrate 8.5×10^{-4} mol).

적과 세공크기에 대한 정보를 얻기 위하여 질소(N_2) 흡착-탈착 등온선(N_2 adsorption-desorption isotherm)

을 측정한 결과를 그림 8에 나타내었다. 이 등온선의 형태는 BDDT[20] 분류에 따르면 typeII에 해당되며 입자가 비다공성 물질임을 나타낸다. BET식[21]을 통하여 비표면적은 $0.757 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 계산되었고 세공의 부피는 0.001 ml/g 이었다. 이것으로 보아 합성된 은 입자는 세공이 거의 없는 비교적 치밀한 입자임을 알 수 있었다. 본 연구에서는 환원반응의 중간 생성물질인 silver cyanate를 이용하여 은 입자를 합성하는 실험도 수행하였는데, 이 경우에는 $11.54 \text{ m}^2/\text{g}$, 0.02 ml/g 의 큰 비표면적과 세공부피를 가지는 다공성 입자가 제조되었다. silver cyanate를 이용한 은 입자의 제조에 대한 연구는 추후 발표할 예정이다.

5. 결 론

금속염(AgNO_3)을 출발물질로 하여 균일 침전법으로 은 입자를 합성하였고 특성 변화를 조사하였다. 은 입자의 응집을 억제하기 위해 균일 침전제인 urea가 사용되었고 환원제로 sodium citrate가 사용되었다.

분말의 X선 회절 분석 결과에 의하면 합성온도와 시간에 따라 금속염(AgNO_3)이 중간 생성물인 silver cyanate를 형성하였다가 $100^\circ\text{C}/60$ 분 이상 반응하여 최종 생성물인 은 입자로 변화되는 것을 알 수 있었다. 그리고 적절한 농도($5 \times 10^{-3} \text{ mol}$)의 균일 침전제(urea)를 사용하였을 때 100 nm 정도의 구형 은 입자가 합성됨을 알 수 있었고 균일 침전제 없이 환원제만을 이용하는 기존의 방법(Lee-Meisel method[19])보다 좋은 분포도를 갖는 은 입자를 얻을 수 있었다.

참고문헌

- [1] A. Henglein, P. Mulvaney and T. Linnert: *Electrochimica Acta*, **36** (1991) 1743.
- [2] Y. Volokitin, J. Sinzig, L. J. de Jongh, G Schmid, M. N. Vargaftik and I. I. Moiseev: *Nature*, **384** (1996) 621.
- [3] K. Ito, I. Tsuyumoto, A. Harata and T. Sawada: *Chem. Phys. Lett.*, **318** (2000) 1.
- [4] Z. Zhang, B. Zhao and L. Hu: *J. Solid State Chem.*, **121** (1996) 105.
- [5] K. S. Chou and C. Y. Ren: *Mater. Chem. Phys.*, **64** (2000) 241.
- [6] K. S. Yun, Y. C. Park, B. S. Yang, H. H. Min and C. W. Won: *J. Korean Powder metall. Inst.*, **12** (2005) 56 (*Korean*)
- [7] K. Esumi, T. Tano, K. Torigoe and K. Meguro: *Chem. Mater.*, **2** (1990) 564.
- [8] Y. Y. Yu, S. S. Chang, C. L. Lee and C. R. Chris Wang: *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 6661.
- [9] H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng and G. Q. XU: *Langmuir*, **12** (1996) 909.
- [10] Y. H. Kim: *Kongop Hwahak*, **14** (2003) 487.
- [11] E. Matijevic, R. S. Sapiesszko and J. B. Melville: *J. Colloid and Interface Sci.*, **50** (1975) 567.
- [12] A. Ookubo, K. Ooi and T. Tomita: *J. Mater. Sci.*, **24** (1989) 3599.
- [13] G. Soler-Illia, M. Jobbagy, R. J. Candal, A. E. Regazzoni and M. A. Blesa: *J. Dispers. Sci. Technol.*, **19** (1998) 207.
- [14] S. Sohn, Y. Kwon, Y. Kim and D. Kim: *Powder Technol.*, **142** (2004) 136.
- [15] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, H. T. Son, C. W. Won and D. Y. Maeng: *Materials Research Bulletin*, **38** (2003) 949.
- [16] A. B. R. Mayer, W. Grebner and R. Wannemacher: *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 7278.
- [17] J. P. Chen and L. L. Lim: *Chemosphere*, **49** (2002) 363.
- [18] S. Kapoor: *Langmuir*, **14** (1998) 1021.
- [19] P. C. Lee and D. J. Meisel: *Phys. Chem.*, **86** (1982) 3391.
- [20] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, *Colloid and Surface Chemistry: Pure Appl. Chem.*, **31** (1972) 578.
- [21] E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda: *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 373.