

전기방사법을 이용한 Ag 나노입자 분산 고분자 나노파이버와 Ag 나노파이버 제조 및 특성평가

김희택 · 황치용 · 송한복 · 이근재 · 주연준^a · 홍성제^b · 강남기^b · 박성대^b · 김기도 · 좌용호*
한양대학교 기능성나노재료연구실, ^a(주)나마텍, ^b전자부품연구원

Fabrication and Characterization of Ag Nanoparticle Dispersed Polymer Nanofiber and Ag Nanofiber Using Electrospinning Method

Hee-Taik Kim, Chi-Yong Hwang, Han-Bok Song, Kun-Jae Lee, Yeon-Jun Joo^a, Seong-Jei Hong^b,
Nam-Kee Kang^b, Seong-Dae Park^b, Ki-Do Kim and Yong-Ho Choa*

Lab. of Functional Nano-Material Research, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

^aNAMATECH Co., Ltd. Hanyang Business Incubator, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

^bKorea Electronics Technology Institute, Seoungnam, 463-816, Korea

(Received March 7, 2008; Accepted April 9, 2008)

Abstract Functional nanomaterial is expected to have improved capacities on various fields. Especially, metal nanoparticles dispersed in polymer matrix and metal nanofiber, one of the functional nanomaterials, are able to achieve improvement of property in the electric and other related fields. In this study, the fabrication of metal (Ag) nanoparticle dispersed nanofibers were attempted. The Ag nanoparticle dispersed polymer nanofiber and Ag nanofiber were fabricated by electrospinning method using electric force. First, PVP/AgNO₃ nanofibers were synthesized by electrospinning in 18~22kV voltage with the starting materials (Ag-nitrate) added polymer (PVP; poly(vinylpyrrolidone)). Then Ag nanoparticle dispersed polymer nanofibers were fabricated to reduce hydrogen reduction at 150°C for 3hr. And Ag nanofibers were synthesized by the decomposed of PVP at 300~500°C for 3hr. The nanofibers were analyzed by XRD, TGA, FE-SEM and TEM. The experimental results showed that the Ag nanofibers could be applied in many fields as an advanced material.

Keywords : Electrospinning, Ag nanoparticle dispersed polymer, Nanofiber, Ag nanofiber

1. 서 론

금속 나노입자가 분산된 고분자 나노파이버(nanofiber)는 고각형비의 큰 비표면적으로 인해 미량의 금속 나노입자 첨가로 전기적 특성, 촉매 특성 등이 부여된 고기능성 소재 개발을 기대할 수 있다[1-4]. 이러한 나노파이버를 합성하는데 있어서 전기방사법(electrospinning)은 가장 효과적이고, 혼합방사를 통하여 방사하기 어려웠던 물질이나 파이버에 다른 물질을 혼합함으로써 새로운 성질을 부여하는 것이 가능하다는 장점이 있다[5]. 전기방사법은 모세관을 통

하여 점도가 높은 폴리머 용액을 분사하면서 전기장을 걸어주면 전기력과 용액의 점도와 표면장력이 상호작용하게 된다. 이때 전기력이 표면장력을 극복할 수 있을 정도로 증가하게 되면 폴리머 용액은 방울 형태가 아닌 미세한 파이버형태로 방사되는 성질을 이용한 것이다. 이러한 전기방사법은 방사 시 여러 가지 변수가 작용하여 파이버의 형상을 결정하게 된다. 용액변수로는 용액의 농도, 폴리머의 분자량, 용매의 종류 등이 있으며, 공정변수로는 인가전압, 방사거리, 니들(needle)의 구멍크기, 유량(flow rate) 등이 있다[6, 7].

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-400-5650; E-mail : choa15@hanyang.ac.kr]

나노물질은 벌크상의 물질에 비하여 역학적, 화학적, 전기적, 광학적, 자기적 성질이 매우 우수하다는 특징이 있으며, 또한 표면적이 매우 크다[8]. 특히 입자의 크기와 형태가 균일하게 분산된 Ag 나노입자의 경우는 열적, 전기적 특성을 이용하여 전도성 페이스트, 잉크 등 다양한 산업 분야에 이용되고 있다[9, 10]. 따라서 본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 Ag 나노입자가 분산된 나노파이버와 Ag 나노파이버의 제조를 시도하였다.

2. 실험방법

전기방사법을 이용해 Ag 나노 입자가 분산된 고분자 나노파이버를 제조하기 위해서는 전구체를 함유하고 있는 용액이 일정 점도 이상을 가져야 한다. 이를 위해서 분자량이 크고 에탄올 및 초순수에 용해가 용이한 PVP(polyvinylpyrrolidone), Mw: 1,300k, Aldrich)를 사용하였다. 그리고 고분자 매트릭스 내에 Ag를 분산시키기 위한 전구체로는 질산은(AgNO₃, 99.995% Aldrich)을 사용하였다. 용매로는 휘발성, 전기전도도 및 표면장력을 고려하여 무수 에탄올과 초순수를 사용하였다.

PVP 분말 0.5 g을 무수 에탄올 4.5 g에 용해하여 10 wt.% PVP 용액을 제조하고, Ag 전구체 용액의 제조를 위해 질산은 분말 2.809 g을 초순수 3 g에 용해한 후, 두 용액을 혼합하여 최종 PVP:Ag 부피비가 70:30이 되는 폴리머 매트릭스 용액을 제조하여, 전기방사 용액으로 사용 하였다.

이 용액을 18~22 kV의 전압에서 전기방사 공정을 통하여 PVP/AgNO₃ 나노파이버를 제조 하였다. 제조된 나노파이버를 충분히 건조시킨 후 H₂ 분위기 150°C에서 3시간동안 환원하여 Ag 나노입자가 분산된 고분자 나노파이버를 얻었다. 그 후 300~500°C Ar 분위기에서 3시간동안 고분자의 분해과정을 거쳐 Ag 나노파이버를 제조하였다(그림 1).

각 공정 단계별에서의 나노파이버는 XRD(X-ray Diffraction, Rigaku D/MAX-2500/PC, JAPAN)를 이용하여 상 분석하였고, TGA (Thermogravimetric Analysis, TGA-50, JAPAN)를 통해 무게 감소량을 파악하여 Ag의 환원/PVP의 분해 온도를 확인하였다. 미세구조는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy, S-4800, JAPAN)과 TEM(Transmission

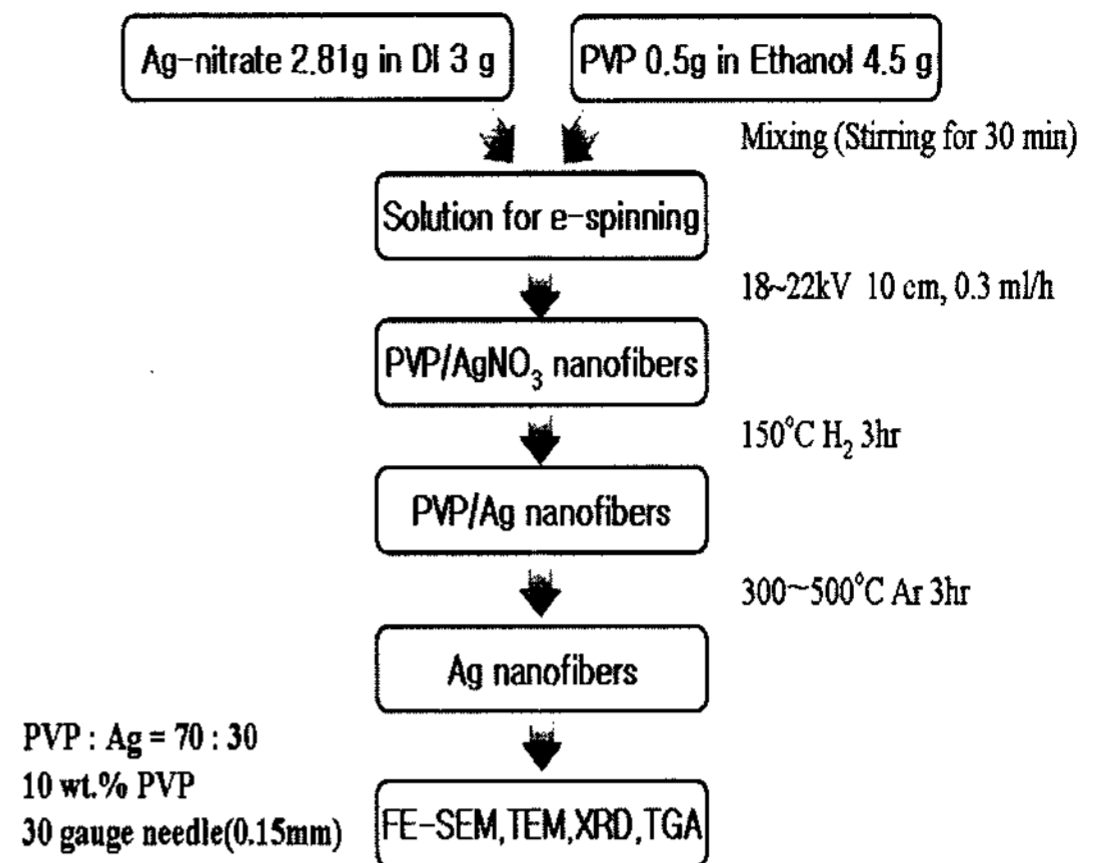


Fig. 1. An experiment produce for Ag dispersed PVP nanofiber and Ag nanofiber.

Electron Microscopy, JEM-2000EXII, JAPAN)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

인가되는 전압에 의하여 나노파이버의 직경, 비드(bead)의 유무, 방사 안정성이 결정된다. 인가 전압에 따른 나노파이버 조성의 변화는 없지만, 비드가 발생하게 되면 고르지 못한 형상으로 인하여 환원 및 열처리 시 적정 온도를 찾아내기 어렵고, 나노파이버의 형상을 유지하기 힘들어 진다. 따라서 최적의 방사전압을 결정하기 위하여 18 kV, 20 kV, 22 kV로 변화를 주며 전기방사를 실시하였다. 그림 2는 다양한 방사 전압에 의해 제조된 PVP/AgNO₃ 나노파이버의 FE-SEM 사진이다. 18 kV의 전압으로 방사했을 때 비드가 크고 많이 존재하며 파이버의 직경이 불균일하게 형성된 것을 볼 수 있다(그림 2(a)). 이는 인가된 전압이 용액을 전부 연신시키기에 충분하지 못했음을 보여준다. 또한 적정전압 이상의 전압(22 kV)이 인가되면 이들의 끝과 포집부(collector) 사이에 너무 큰 전하 밀도로 방사 안정성이 떨어지고 큰 비드와 불균일한 직경이 나타나게 된다(그림 2(c)). 그림 2(b)의 경우 형상이 좋고, 직경이 비슷하며 비드가 없는 특성이 나타나 적정 인가 전압을 20kV로 하였다.

AgNO₃의 환원 조건과 Ag 나노파이버를 제조하기 위한 열처리 온도를 결정하기 위하여 PVP/AgNO₃ 나노파이버의 열분해 거동을 수소 TGA 분석을 통해

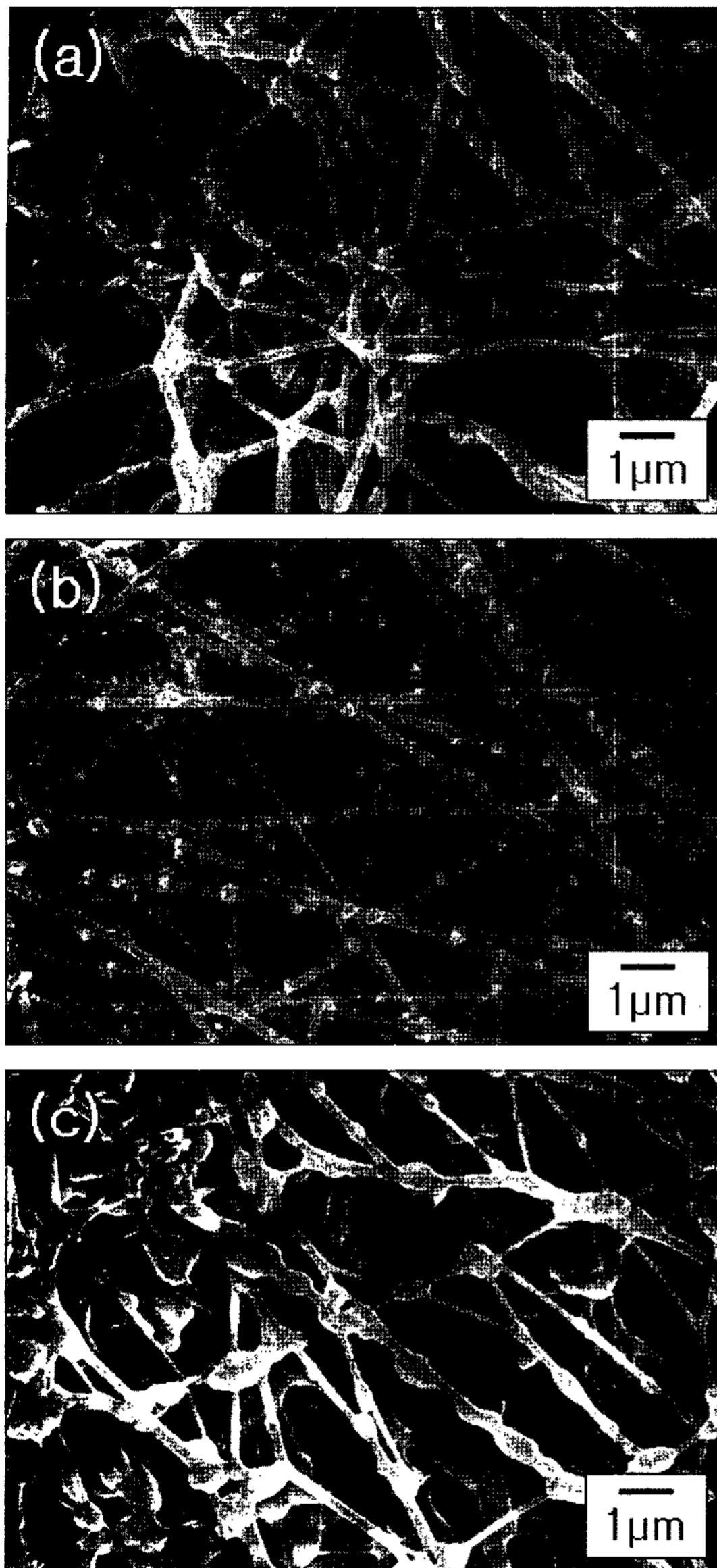


Fig. 2. SEM images of PVP/AgNO₃ nanofibers synthesized at various voltage (a) 18 kV, (b) 20 kV, and (c) 22 kV by electrospinning.

확인하였다. 그림 3은 분당 10°C의 승온 속도로 무게의 감소를 나타낸 그래프이다. 무게 감소는 450°C 부근에서 종료됨을 알 수 있었다. 그림 3(a)에서는 100~200°C 구간에서 AgNO₃의 환원을(약 31%의 무게감소), 400~450°C 구간에서 폴리머(PVP)의 감소(약 13%)를 확인하였다. 150°C H₂분위기에서 3시간 환원한 PVP/Ag 나노파이버에서(그림 3(c)) 역시

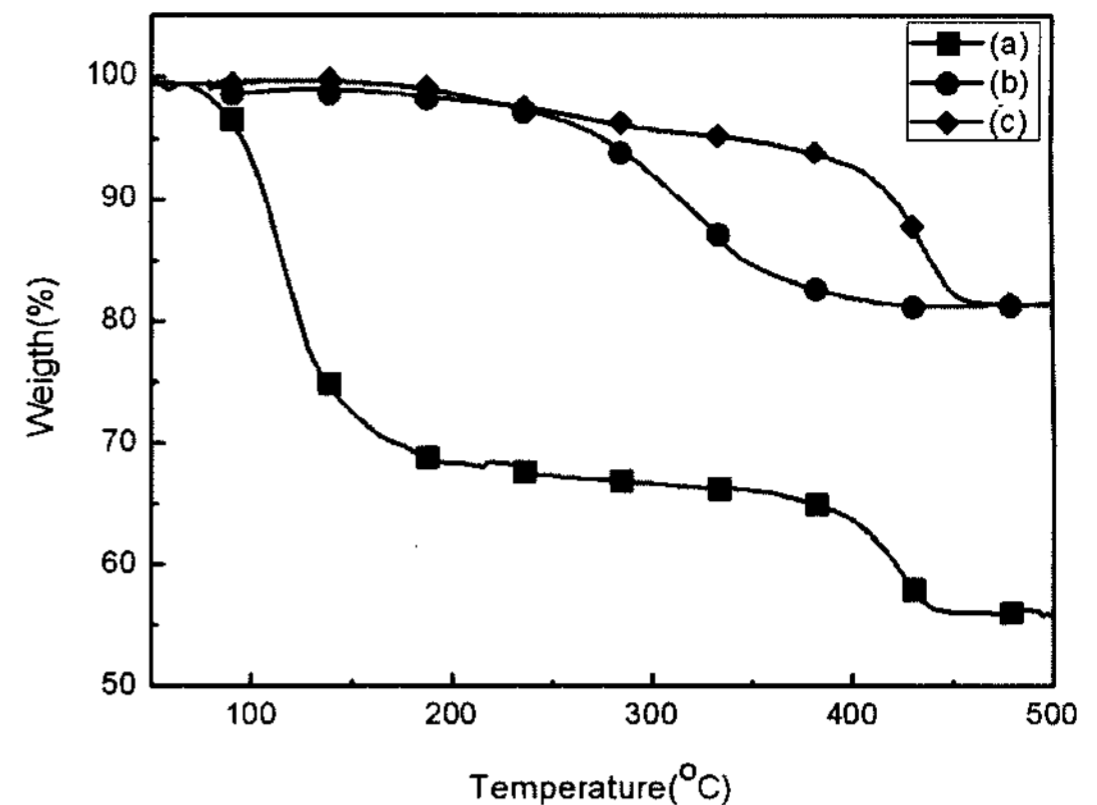


Fig. 3. (a) As-spun PVP/AgNO₃ nanofiber, and (b), (c) PVP/Ag nanofiber hydrogen reduction at 150°C for 3hr in H₂; (a), (c) Analysis in H₂ atmosphere, and (b) in Ar atmosphere.

400~450°C 구간에서 폴리머(PVP)의 감소를 확인 할 수 있었다. Ar분위기에서 TGA 분석을 통해서 폴리머(PVP)의 감소가 H₂분위기보다 50°C정도 낮은 온도에서 종료되었다(그림 3(b)). 이는 폴리머(PVP)의 분해 시 PVP 내의 O₂의 거동과 관련이 있는 것으로 판단되었다. 즉, 불활성기체인 Ar분위기에서는 PVP내의 O₂로 인하여 PVP 열분해가 일어나게 된다. 하지만 H₂분위기에서는 열분해 시 필요한 PVP내의 O₂가 H₂와 반응을 하여 폴리머(PVP)의 분해 거동을 방해하는 경향이 나타나게 되고, 결과적으로 Ar분위기에서보다 더 높은 온도에서 PVP의 열분해가 나타났다.

그림 4(a)는 PVP/AgNO₃ 나노파이버와 150°C에서 3시간 환원한 PVP/Ag 나노파이버를 XRD 분석 결과이다. 환원 전 PVP/AgNO₃ 나노파이버에서는 AgNO₃의 피크만 관찰되었고, 150°C에서 3시간 환원을 통해 AgNO₃가 Ag로 완전히 환원된 것을 확인 할 수 있었다. 환원된 PVP/Ag 나노파이버의 경우 깨끗한 표면의 파이버형상을 확인하였다(그림 4(b)).

이러한 TGA, XRD 결과를 바탕으로 PVP/Ag 나노파이버를 고분자 분해반응을 통하여 Ag 나노파이버로 합성하고, 합성온도에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위해 Ar 분위기에서 300°C, 400°C, 500°C의 온도로 열처리 하였다. TGA를 통해 450°C 이상에서 PVP가 모두 제거됨을 확인 하였으므로, 이를 바탕으

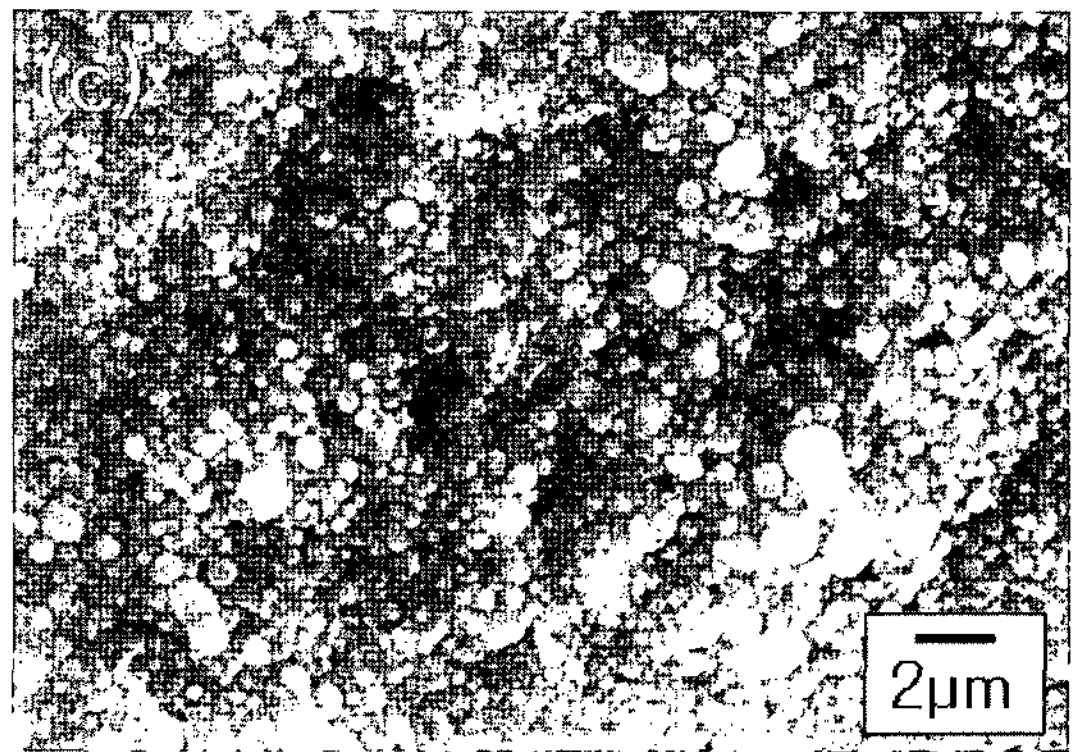
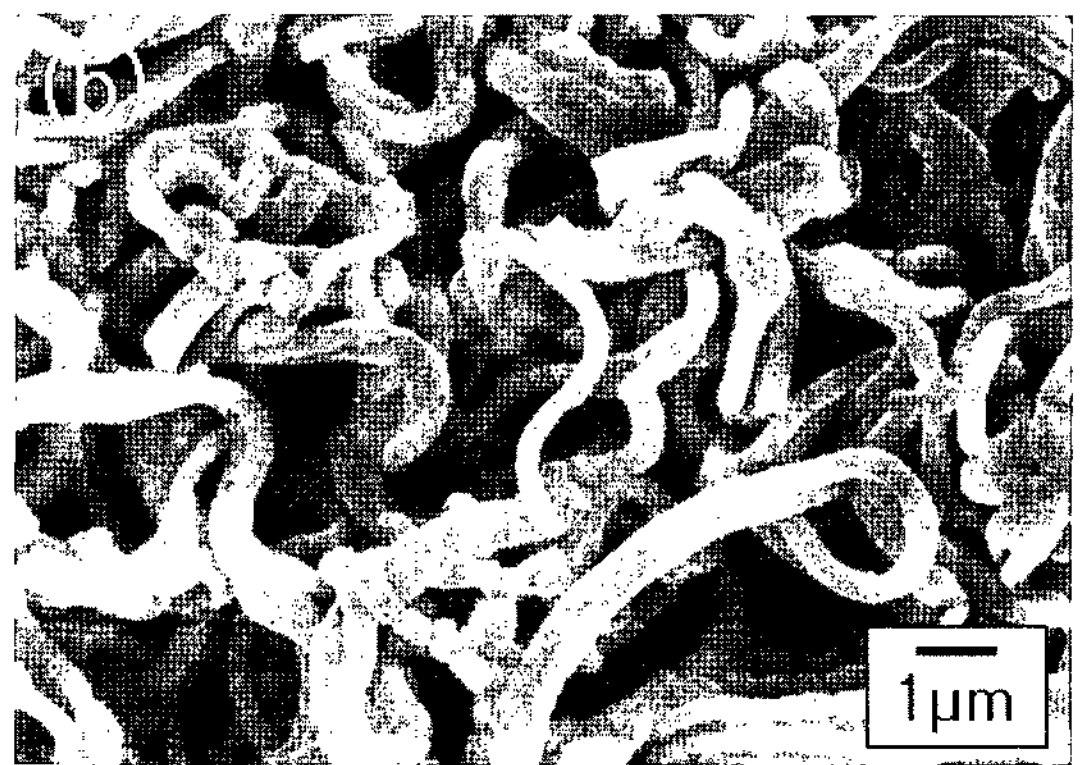
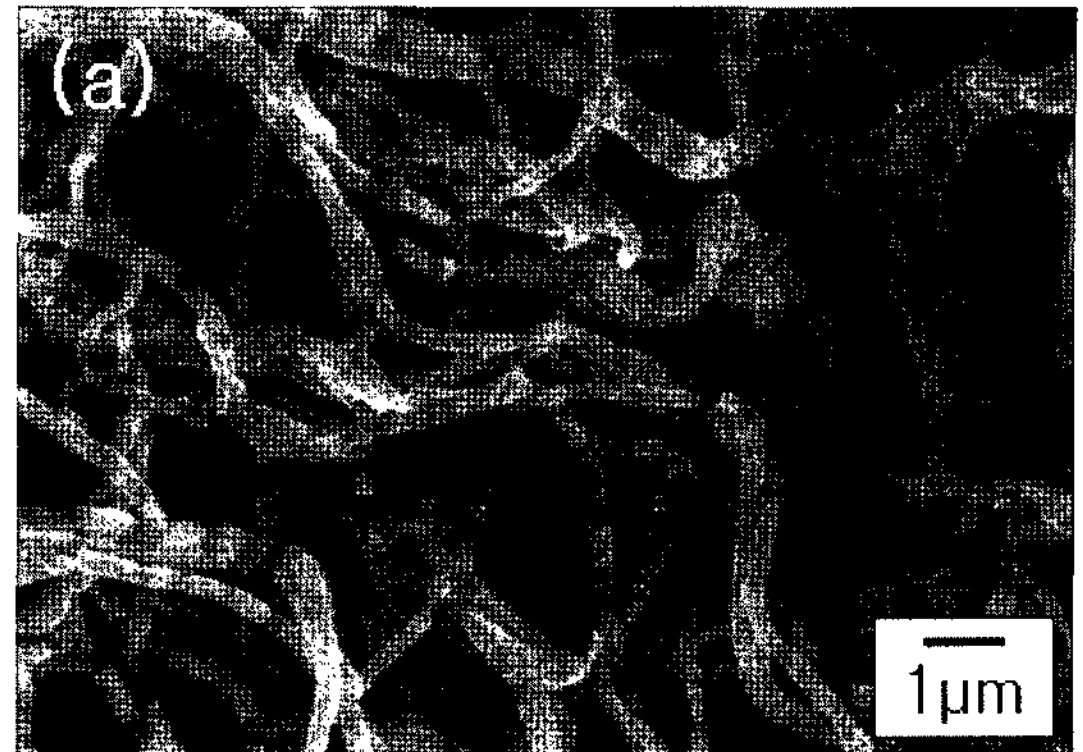
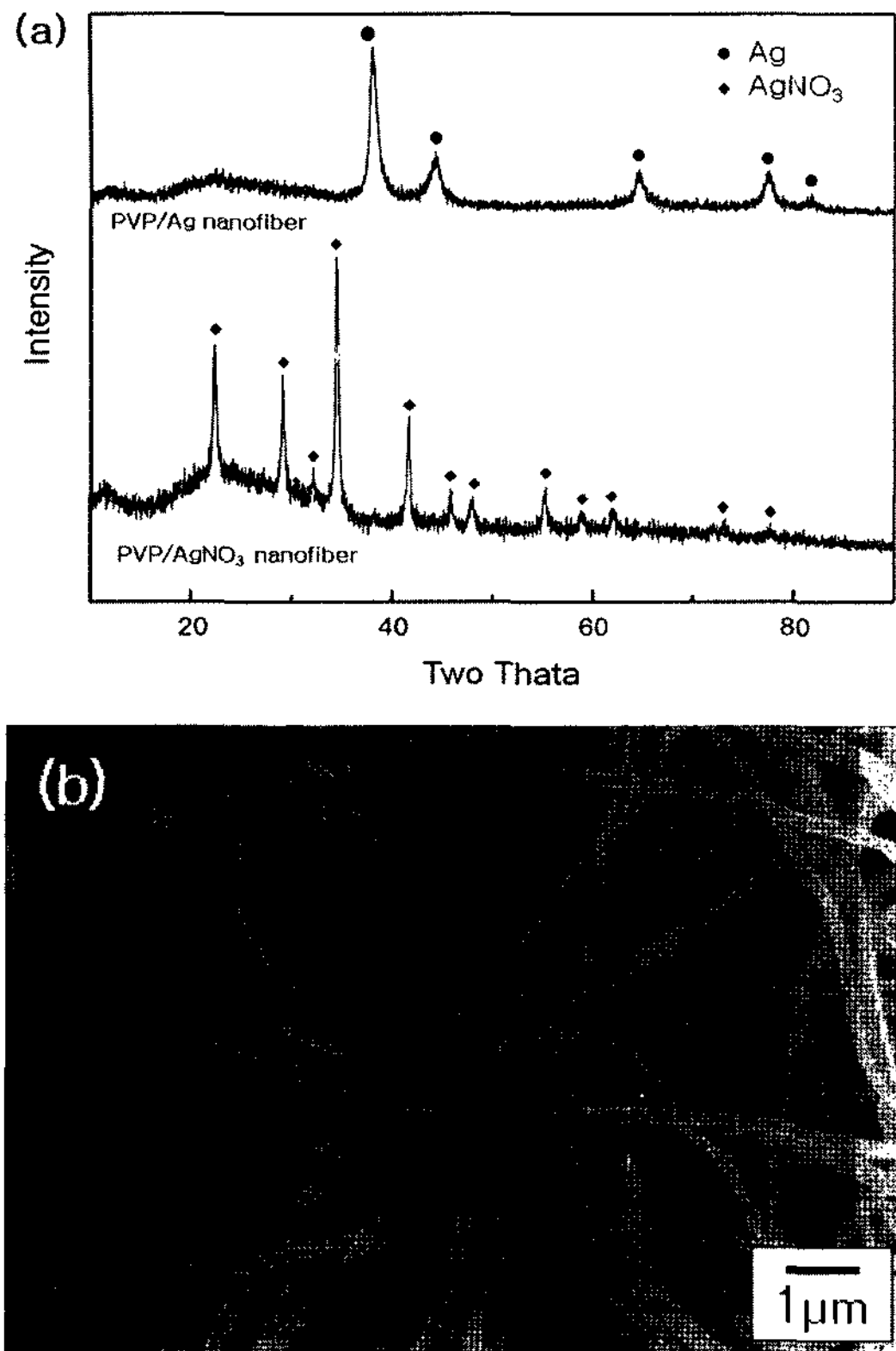


Fig. 4. (a) XRD(X-ray Diffraction) patterns of PVP/AgNO₃ nanofiber PVP/Ag nanofiber hydrogen-reduced at 150°C for 3hr, and (b) SEM images of PVP/Ag nanofibers.

로 500°C에서 열처리를 하였지만 그림 5(c)에서 보듯이 나노파이버의 형상을 유지하지 못했다. 이는 빠른 속도의 PVP 분해거동으로 인해 나노파이버의 형상을 유지하지 못한 것으로 사료된다. 또한 300°C 열처리 경우에는(그림 5(a)) PVP가 잔류하는 것을 알 수 있었고, 400°C 열처리 한(그림 5(b)) 나노파이버는 PVP의 분해로 인해 나노파이버의 길이가 짧아지긴 하였으나 나노파이버의 형상을 유지하고 있었다.

TEM 사진(그림 6)을 통하여 나노파이버 내에 분산된 Ag 입자를 명확히 관찰할 수 있었고 입자의 크기는 약 20 nm 정도의 크기를 나타내었다(그림 6(a)). 그러나 400°C에서 열처리한 Ag 나노파이버의 경우 입자성장으로 인한 비교적 큰 입자(30~50 nm)가 관찰되었다(그림 6(b)). 이것은 열처리 온도가 증가함으로써 입자성장으로 인해 Ag 나노입자의 크기가 증가되었음을 확인하였다.

Fig. 5. SEM images of Ag nanofibers synthesized at (a) 300°C, (b) 400°C, and (c) 500°C.

4. 결 론

전기방사법을 이용하여 Ag 나노입자가 분산된 고분자 나노파이버와 Ag 나노파이버를 제조하였다. Ag 나노파이버의 평균 직경은 약 200 nm 였고, 나노파이버에 분산된 Ag 나노입자의 크기는 약 20~50 nm 이다. 열처리 조건에 따른 Ag 나노파이버의 형상의 변화를 확인한 결과, 400°C 열처리를 통하여 제조된

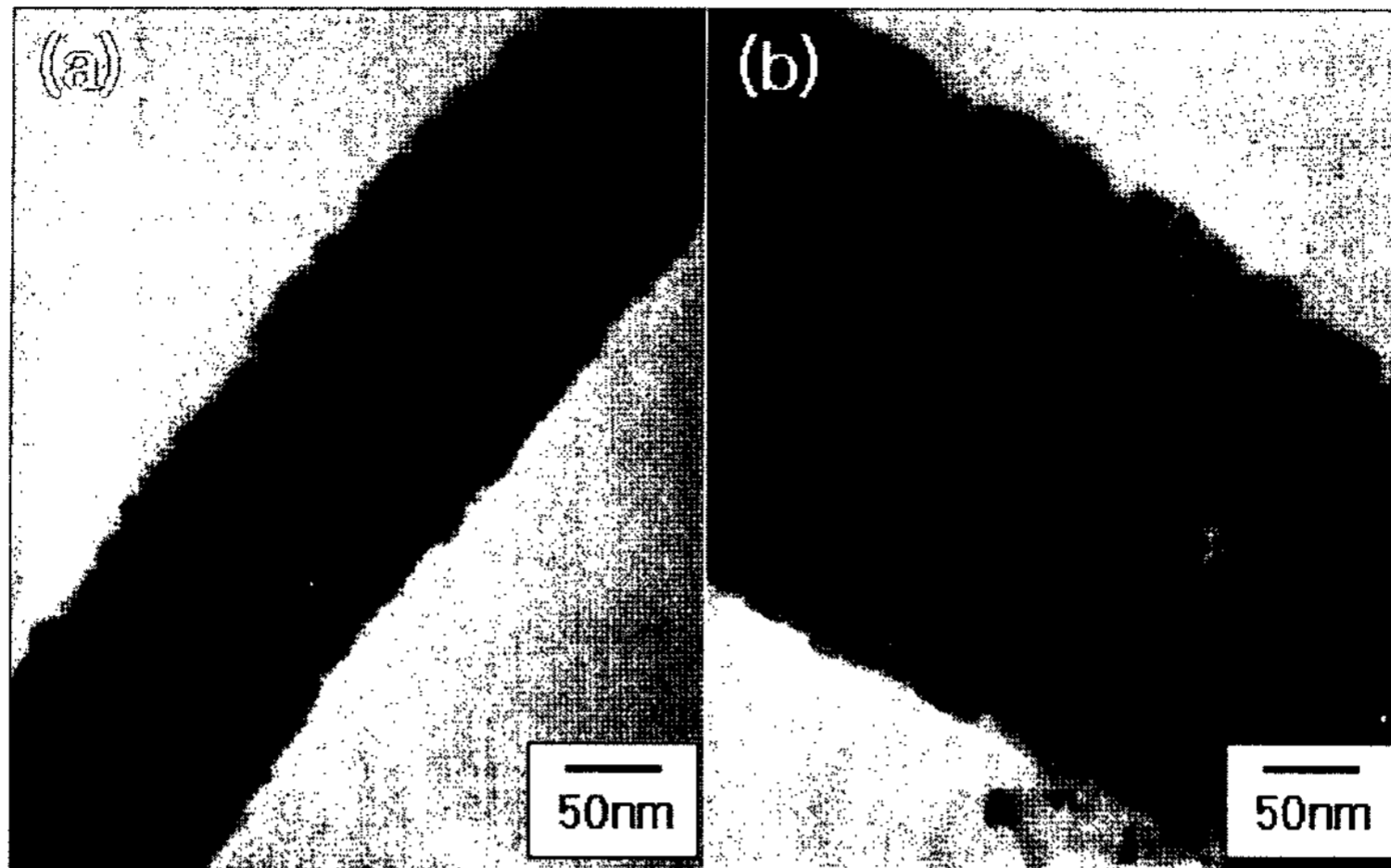


Fig. 6. TEM images of Ag nanofibers synthesized at (a) 300°C and (b) 400°C.

Ag 나노파이버가 가장 건전한 미세구조를 나타내었다. 제조된 Ag 분산 고분자 나노파이버와 Ag 나노파이버는 다양한 분야에서의 응용이 가능할 것이라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 미래생활가전기술개발사업과 한국부품·소재산업진흥원 소재원천기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] A. Biswas, O. C. Aktas, U. Schurman, U. Saeed, V. Zaporozhchenko and F. Faupel: *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 2655.
- [2] A. Convertino, A. Capobianchi, A. Valentini and E. N. M. Cirillo: *Adv. Mater.*, **15** (2003) 1103.
- [3] F. R. F. Fan and A. J. Bard: *J. Phys. Chem, B.*, **106** (2002) 279.
- [4] J. Ouyang, C. W. Chu, R. Szmanda, L. Ma and Y. Yang: *Nat. Mater.*, **3** (2004) 918.
- [5] A. Frenot and I. S. Chronakis: *Curr. Opin. Colloid Interface Sic.*, **8** (2003) 64.
- [6] S. G. Lee and S. S. Choi: *The Korean Fiber Society.*, **39** (2002) 1 (*Korean*).
- [7] W. J. Jin, H. K. Lee, E. H. Jeong, W. H. Park and J. H. Youk: *Macromol. Rapid Commun.*, **26** (2005) 1903.
- [8] D. R. Kelland: *IEEE Tran. on Mag.*, **34** (1998) 4.
- [9] H. Xie, H. Lee, W. Youn and M. Choi: *J. Appl. Phys.*, **94** (2003) 4697.
- [10] D. Bethell, M. Brust, J. Schiffrin and C. Kiely: *J. Electroanal. Chem.*, **409** (2000) 137.