

마이크로에멀전을 이용한 은 나노입자의 합성

윤인영[†] · 박홍조* · 곽광수* · 정노희

충북대학교 공과대학 화학공학부

*충주대학교 고분자공학과

(2003년 2월 13일 접수 ; 2003년 4월 28일 채택)

Synthesis of Silver Nanoparticles by Microemulsion

In-Young Yoon[†] · Heung-Jo Park* · Kwang-Soo Kwack* · Noh-Hee Jeong

*School of Chem. Engineering Graduate School, Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Korea*

**Department of polymer engineering, Chungju National University,
Cheongju 380-702, Korea*

[†]e-mail : hsomeyoon@korea . com

(Received February 13, 2003 ; Accepted April 28, 2003)

Abstract : Silver nanoparticles was synthesized by the method of W/O microemulsions with AOT (bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate). The nucleation particle growth and aggregation was controlled by the droplet exchange process. The intermicellar exchange reaction is varied by changing the AOT and the H₂O concentration. The synthesized W/O microemulsions was found to give the nanoparticles, which was confirmed by SEM, TEM, particle-size-analyzer, and UV-spectrometer. The most stable particles was obtained at 0.056 mole AOT solution, and the particle size distribution was found in the range from 27 to 31 nm. The mean particle size was reduced by adding Tween 20 significantly, and distribution was found from 14 to 16 nm. And, It's size was reduced by cosurfactants as toluene and benzyl alcohol. In case of toluene and benzyl alcohol, the range of particle size was found 7~11 nm and 8~12 nm.

Keywords : *microemulsion, nanoparticle, synthesis, surfactant.*

1. 서 론

최근의 콜로이드 과학 분야에서 마이크로에멀전은 오일-물-양친매성 물질로 된 투명 또는 반투명한 액상으로 열역학적으로 안정하고 팽윤된 큰 미셀이 분산된 계라고 정의되고 있다[1]. 마이크로에멀전은 보통 에멀전보다 작아서 액적의 직경이 3~100 nm이며 가시광선의 파장 영

역인 400~700 nm보다 적은 크기여서, 가시적으로 투명 또는 반투명하고 매우 안정하여 방치 시 응집 또는 침강되지 않는 특징을 보인다[2].

나노물질의 제조방법에는 졸-겔법, 초임계법, 막을 이용하는 방법, 마이크로에멀전법 등 다양한 방법이 있으나, 마이크로에멀전법이 다른 방법에 비하여 높은 온도나 압력이 필요하지 않다는 장점과 입자 크기 조절이 용이하다는 장점이

있기 때문에 최근에 많은 주목을 받고 있다. 나노물질들은 벌크상의 물질에 비하여 역학적, 화학적, 전기적, 광학적, 자기적인 성질이 매우 우수하다는 특징이 있으며, 또한 표면적이 대단히 크다[3-9]. 따라서 본 연구에서는 마이크로에멀전법을 사용하여 상온에서 별도의 가온, 가압없이 나노크기의 은입자를 합성하고, 입자의 크기에 영향을 주는 중요한 변수를 규명하는데 그 목적이 있다. 두 개의 마이크로에멀전으로 미세 은입자를 만드는데 우선적으로 AgNO_3 을 함유하는 일차 마이크로에멀전을 만든 후 금속 이온 환원제인 NaBH_4 를 포함하고 있는 이차 마이크로에멀전을 각각 만들어 혼합하는 방식으로 수행하여 화장품이나 사진감광제, 담배필터 등에 사용되고 있는 은 입자의 공업적 응용도를 높이는 데 있어 첨가 계면활성제나 유기 첨가물 등이 입자 변화에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

나노 은입자의 제조에 필요한 시약으로서 AgNO_3 (silver nitrate, Kojima Chemical, Japan)을 사용하였고, 금속 이온 환원제로는 NaBH_4 (sodium borohydride, Samchun Chemical, Japan)를 사용하였다. AOT [bis(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate, Wako Chemical, Japan]를 주계면활성제로 사용하였고, SDS(sodium dodecyl sulfate, Junsei Chemical, Japan, Mw. : 288.38), CTAB(cetyl trimethyl ammonium chloride, Samchun Chemical, Japan, Mw. : 320.01), Tween 20 [polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate, Hanawa Chemical, Japan, Mw. : 1228]을 사용하였다. 첨가제로 벤질알코올(Samchun Chemical, Japan)과 톨루엔(Samchun Chemical, Japan)을 사용하였다. W/O 마이크로에멀전을 만드는데 필요한 용매 상으로 노르말 헵탄(Samchun Chemical, Japan)을 사용하였으며 모든 시약은 특급으로 사용하였다.

2.2. 합성

노르말 헵탄에 AOT를 $11.56 \text{ g}(2.6 \times 10^{-2} \text{ mole})$, $12.00 \text{ g}(2.7 \times 10^{-2} \text{ mole})$, $12.48 \text{ g}(2.8 \times 10^{-2} \text{ mole})$, $12.89 \text{ g}(2.9 \times 10^{-2} \text{ mole})$, $13.34 \text{ g}(3.0 \times$

$10^{-2} \text{ mole})$ 로 조절하여, AOT의 용해도에 따라 280 ml의 헵탄용액에 온도를 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 올려 각각 넣고 초음파 발생기로 완전히 용해시켜 미셀이 형성되게 하여 두 개의 용액을 만든 후, AgNO_3 , NaBH_4 를 $1 \times 10^{-3} \text{ mole}$, $5 \times 10^{-4} \text{ mole}$ 씩 각각 초순수 5 ml에 넣어 녹이고, 미셀이 형성되어 있는 헵탄용액에 넣어 혼합한 뒤 초음파를 30분간 가하여 각각의 이온들이 안정적으로 미셀 속으로 들어가게 한 뒤, 만들어진 두 개의 마이크로에멀전을 섞고 30분간 초음파를 가하여 반응을 종결함으로써 W/O형 마이크로에멀전을 이용하여 은입자를 합성하였다. 이후의 실험은 마이크로에멀전을 만들 때 AOT의 양을 $12.48 \text{ g}(2.8 \times 10^{-2} \text{ mole})$ 로 고정시키고, 각각 물의 양을 2.5, 4, 5, 6, 10 ml로 바꾸어 AgNO_3 와 NaBH_4 를 용해시켜 합성하였다. 또한 주계면활성제에 보조계면활성제로 SDS, CTAB, Tween20을 각각 $0.14 \text{ g}(5 \times 10^{-4} \text{ mole})$, $0.16 \text{ g}(5 \times 10^{-4} \text{ mole})$, $0.61 \text{ g}(5 \times 10^{-4} \text{ mole})$ 을 정밀 측정하여 미셀형성 시 첨가하여 입도변화를 관찰하였다. 그리고 첨가제로 톨루엔과 벤질알코올을 각각 10.6 ml(0.1 mole), 10.3 ml(0.1 mole)를 넣어 입도의 변화를 살펴보았다.

2.3. 분석

입도분포는 동적 광산란법을 이용한 입도분석기(Microtrac UPA150, Microtrac Co., USA)로 입도를 측정하였다. 광원으로는 He-Ne 레이저를 사용하였고, 파장은 붉은 색의 632.8 nm를 선택하였으며, 측정 범위는 3.2~6,541 nm, 시료의 온도는 $25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 를 일정하게 유지시켰으며, duration time은 2분으로 하였다. 셀의 세척 및 시료 준비로는 먼저 초음파 세척기로 수분간 세제와 함께 세척 후 여과된 물로 행군 후 셀을 건조시켰다. 시료는 측정 전에 기공 $0.2 \text{ } \mu\text{m}$, 직경 47 nm인 막으로 여과하였다. 흡광도는 제조 후 30일간 상온에서 정치 보관한 마이크로에멀전을 헵탄의 흡광도를 기준으로 하여 200~900 nm까지의 흡광도를 UV-VIS 분광광도계를 이용하여 관찰하였다. 원심분리 안정성은 시간 경과에 따른 마이크로에멀전의 상안정성을 확인하기 위하여 제조 직후, 7, 15, 30일 동안 실온에서 정치 보관한 마이크로에멀전을 동일한 원심분리조건(cell size: $\phi 10 \text{ mm} \times \text{H}120 \text{ mm}$, 시료 100 mm, 5,000 rpm, $16 \text{ }^\circ\text{C}$, 30분)을 부여하여 원심분리 후 시험관의 바깥쪽에서 자로 재어

분리층(투명 또는 불투명)의 높이를 측정하였다. 또한 주사 전자현미경은 합성된 W/O형 마이크로에멀전내의 은 입자 크기를 확인하기 위해 주사 전자현미경(SEM, Hitachi Co, Model S-2500C, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 은 입자들은 진공건조기 내에서 24시간 건조되었고 이 건조된 시료를 금속 스테브 위에 위치시킨 후 금으로 진공 증착시켜 SEM 이미지를 관찰하였다. 합성된 W/O형 마이크로에멀전내의 은 입자 크기를 확인하기 위해 투과 전자현미경(TEM, Carl Zeiss, Model TEM109, USA)을 이용하여 관찰하였다. 탄소코팅된 구리그리드(EMS, 300 mesh, USA)를 사용하여 입자들을 투과 전자현미경으로 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 주 계면활성제의 함량

주 계면활성제로서 AOT의 양을 변화시키면서 마이크로에멀전을 제조하여 30일 동안 별다른 조작 없이 상온에서 방치한 후 측정된 입도 분석의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 마이크로에멀전을 형성하는 계면활성제의 농도와 형성되는 미셀의 크기간의 관계를 추정할 수 있는데, 전체 용매를 기준으로 AOTd의 농도가 0.1 M(5.6×10^{-2} mole) 일 때, 입도분포가 27~31 nm으로써 가장 좁게 나오는 것으로 보아, 상이 가장 안정적으로 30일간 유지되어 왔음을 알 수 있다. 또한 과량의 계면활성제를 넣어서 시험하였을 경우 응집이나 합일이 되어 침전이 생기는 등 열역학적으로 불안정한 모습을 보였다. 즉, 실험에 쓰인 계면활성제의 농도와 상안정성이 비례하지 않고 최적의 농도가 존재함을 알 수 있었다. 또한 최대의 흡광피크 또한 410 nm 부근에서 나타남으로써 은이 합성되었음을 알 수 있었다. 따라서 이후의 실험에서는 0.056 mole(0.1 M)의 AOT 농도를 기준으로 하여 비교 실험하였다.

3.2. H₂O의 영향

물과 AOT의 농도 비율 R이라고 하면, $20 \leq R \leq 50$ 의 범위에서 입도분포의 변화를 알아보았다. AgNO₃와 NaBH₄ 각각의 이온을 함유하는 마이크로에멀전을 만들 때 각각 물의 양을 2.5 ml(0.14 mole), 4 ml(0.22 mole), 5 ml(0.28

mole), 6 ml(0.33 mole), 10 ml(0.56 mole)로 하여 입도변화를 관찰한 결과가 Fig. 2에 있다. 용매 상이 유상이기 때문에 물은 미셀 속으로 들어가게 되어 역미셀을 형성하게 되는데 미셀 크기를 좌우하는 중요한 인자중의 하나인 물의 변화를 통해, 주어진 R의 범위 내에서 입자의 크기와 사용된 물의 양과 비례 관계가 형성됨을 알 수 있다. 즉 미셀형성 시 물의 양이 증가할수록 입도분포의 변화가 14~20, 24~31, 27~31, 26~36 nm인 거의 정수배로 증가하였다. 하지만 과량의 물이 사용되었을 때 역시 상이 불안정한 결과를 보여 약 24시간 정도 상온에서 정치할 때 침강하는 현상을 보였다.

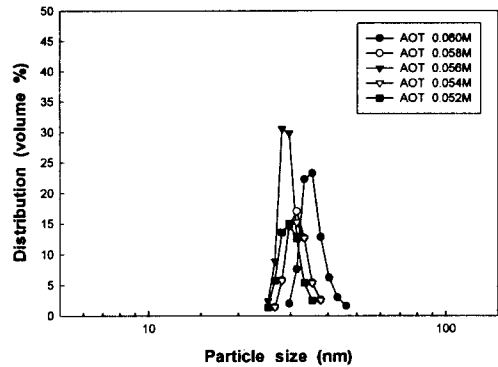


Fig. 1. The particle size distribution of silver microemulsion vs. the concentration of AOT (after 30 days).

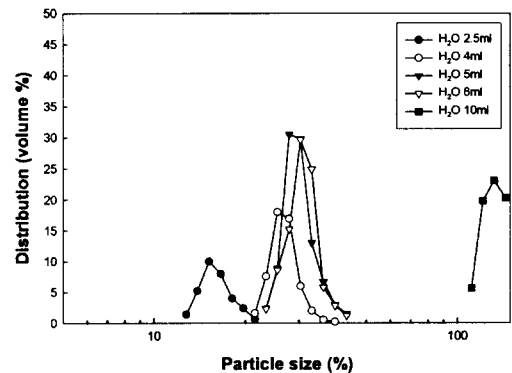


Fig. 2. The particle size distribution of silver microemulsion vs. the contents of H₂O (after 30 days).

3.3. 보조 계면활성제의 영향

첨가된 계면활성제에 따른 은입자 형성에 대한 입도분석 결과는 Fig. 3~4와 Table 1에 정리하였다. 같은 음이온성 계면활성제인 SDS와 양이온성 계면활성제인 CTAB의 경우 입자분포에 많은 영향을 주지 않았으나 비이온성 계면활성제인 Tween 20의 경우 14~16 nm에서 입도분포를 보임으로서 상대적으로 현저히 입자 크기가 작아지는 결과를 나타내었다. 이는 친수성 부분인 옥시에틸렌(CH₂-CH₂-O-)기의 산소원자들이 미셀 내부 H₂O의 수소 부분과 친화되어 친수성을 보여, 이들이 보조 계면활성제로 작용하여 유동성 물질인 물분자들을 미셀 내부에서

활발히 이동시켜 은 이온의 반응 비율을 높여 줌으로써 은으로의 핵생성을 도와 상대적으로 입자의 성장을 억제시키기 때문에 입자의 크기 형성에 영향을 준 것으로 판단된다. 그 밖의 SDS나 CTAB같은 경우는 주계면활성제인 AOT의 탄소사슬 길이보다 사슬이 길기 때문에 미셀형성 시 가리움 효과를 가져와서 입자 크기 감소에 별다른 효과를 주지 않은 것으로 사료된다. Fig. 7에는 표준 시료와 비교한 Tween 20의 시료에 대한 SEM과 TEM의 그림이 있는데 비교 기준으로 삼은 시료와 비교시 감소의 효과를 확인할 수 있었다.

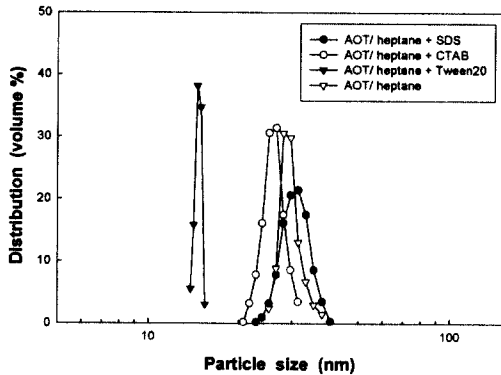


Fig. 3. The particle size distribution of silver microemulsion vs. the kind of cosurfactant (after 30 days).

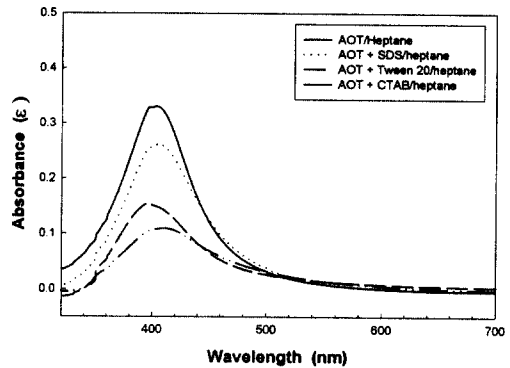


Fig. 4. UV spectra of silver microemulsion vs. the kind of cosurfactant (after 30 days).

Table 1. Distribution of Silver Nano Particles for the Kind of Cosurfactants

Sample Material	1-A	1-B	1-C	1-D
AgNO ₃	0.001mol	0.001mol	0.001mol	0.001mol
NaBH ₄	0.0005mol	0.0005mol	0.0005mol	0.0005mol
AOT	0.056mol	0.056mol	0.056mol	0.056mol
H ₂ O	10ml	10ml	10ml	10ml
SDS	0.001mol	-	-	-
CTAB	-	0.001mol	-	-
Tween 20	-	-	0.001mol	-
n-heptane	560ml	560ml	560ml	560ml
d _a (nm)	25-38	22-30	14-16	27-31

* d_a = particle size distribution

3.4. 첨가제의 영향

첨가제인 벤질알코올과 톨루엔의 첨가시, 입도분포 결과를 Fig. 5~6과 Table 2에 나타내었다. 알코올류는 유동성을 좋게 해줌으로써 은 이온과 은 원자간의 핵생성의 비율을 증가시켜 주는 물질이므로, 벤질 알코올을 첨가하였을 때 이들이 계면간에 유동물질들의 이동을 도와줌으로써 같은 농도의 조건에서 핵의 생성을 많이 시켜 핵의 성장을 억제하여 입자를 작게 만드는

데 영향을 준 것으로 판단된다. 그리고 톨루엔의 경우는 미셀을 관통하면서 미셀 표면들을 촘촘하게 만들어 주는 효과가 있으므로 상대적으로 입자가 작아지는 효과를 보였고, 벤질알코올과 톨루엔 각각 8~12, 7~11 nm로 입도분포를 보였으며 이는 표준용액과 비교하여 상당한 입자 크기의 감소 효과를 보였다. Fig. 8은 각각의 SEM과 TEM의 결과인데 입자의 감소 효과를 상대적으로 확인할 수 있었다.

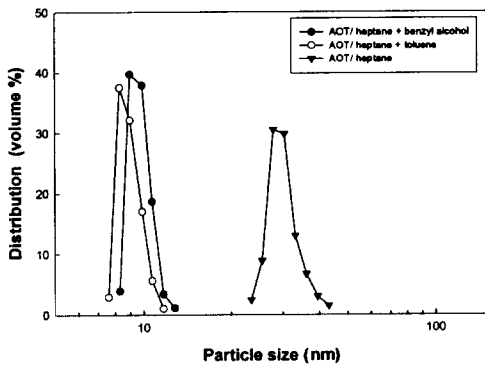


Fig. 5. The particle size distribution of silver microemulsion vs. the kind of additives (after 30 days).

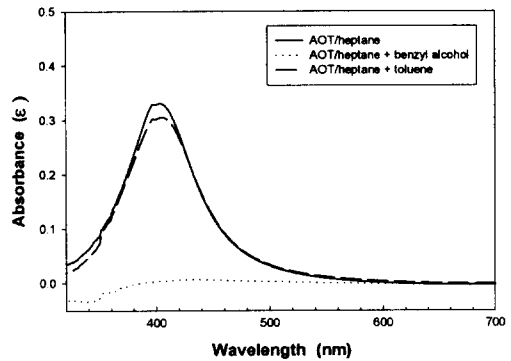


Fig. 6. UV spectra of W/O type microemulsion vs. the concentration of additives (after 30 days).

Table 2. Distribution of Silver Nano Particles for the Kind of Additives

Sample Material	2-A	2-B	2-C
AgNO ₃	0.001mol	0.001mol	0.001mol
NaBH ₄	0.0005mol	0.0005mol	0.0005mol
AOT	0.056mol	0.056mol	0.056mol
H ₂ O	10ml	10ml	10ml
Benzyl alcohol	0.2mol	-	-
toluene	-	0.2mol	-
n-heptane	560ml	560ml	560ml
d _a (nm)	8-12	7-11	27-31

* d_a = particle size distribution

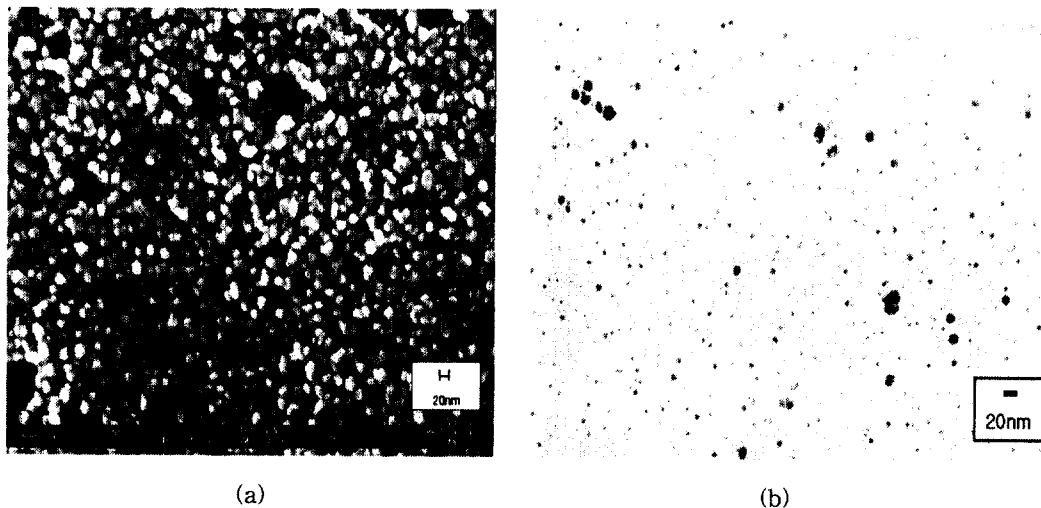


Fig. 7. SEM (a) and TEM (b) photographs of silver nanoparticles for surfactants (AOT + Tween 20).

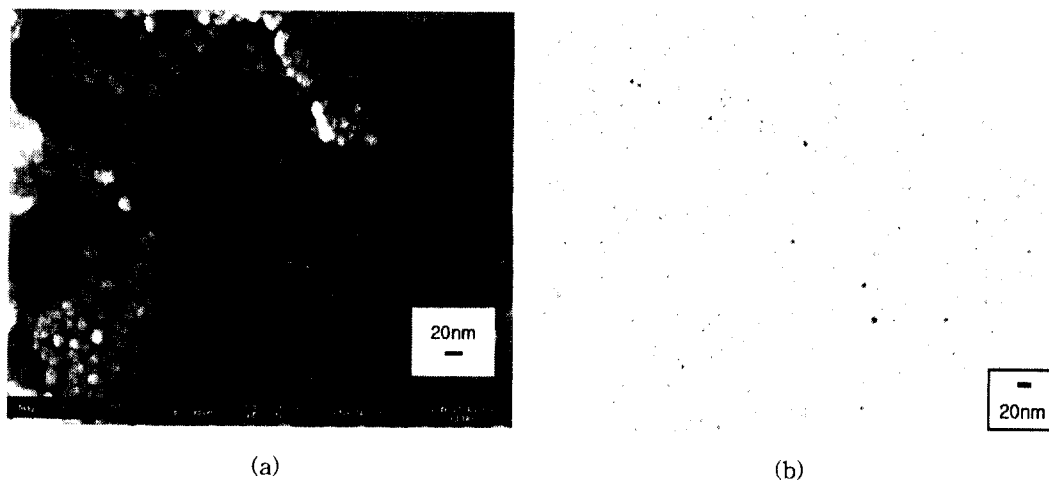


Fig. 8. SEM (a) and TEM (b) photographs of silver nanoparticles vs. cosurfactants (AOT + toluene).

4. 결 론

마이크로에멀전 방법을 이용하여 은 나노입자를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AOT의 농도 0.028 mole(0.1 M), AgNO₃

0.001 mole(1.8×10^{-3} M), NaBH₄ 0.0005 mole(9×10^{-4} M)의 조건으로 은입자를 함유하는 마이크로에멀전을 만들 때, 27~31 nm의 입도분포를 갖고 412 nm의 플라즈몬 흡수피크를 갖는 안정한 W/O형 마이크로에멀전을 만들 수 있었다.

2. 물과 AOT의 농도 비를 R이라고 할 때, AgNO_3 와 NaBH_4 를 함유하는 마이크로에멀전을 각각 물 2.5 ml(0.14 mole), 4 ml(0.22 mole), 5 ml(0.28 mole), 6 ml(0.33 mole), 10 ml(0.56 mole)와 AOT 0.028 mole(0.1 M)에서 제조하였을 때 $20 \leq R \leq 50$ 의 범위에서 사용된 물의 양과 입자의 크기가 비례 관계를 보였다.
3. 벤질알코올, 툴루엔 및 Tween 20을 첨가하여 제조한 은입자의 입도분포를 관찰한 결과, 표준 시료와 비교할 때 각각 8~12, 7~11, 14~16 nm로 작아지는 결과를 확인할 수 있었다.
4. 본 연구를 통하여 합성된 은 나노입자들은 사진감광제, 담배필터 및 화장품 산업 등에 선택적인 사용을 할 수 있다고 사료된다.
5. L. M. Prince, *J. Soc. Cosmetics Chem.*, **21**, 193 (1970).
6. W. Gerbacia and H. L. Rosano, *J. Colloid and Int. Sci.*, **44**, 2 (1973).
7. A. Agostiano, M. Catalano, M. L. Curri, M. D. Monica, and L. Vasanelli, *Micron*, **31**, 253 (2000).
8. D. R. Kelland, *IEEE Tran. on Mag.* **34**, 4 (1998).
9. N. A. Dhas, C. P. Raj, and A. Gedanken, *Chem Mater.*, **10**, 1446 (1998).
10. T. Prozorov, G. Kataby, R. Prozorov, and A. Gedanken, *Thin Solid Films*, **340**, 189 (1999).
11. W. Meier, *J. Colloid & Int. Sci.*, **4**, 6 (1999).
12. X. M. Lin and C. M. Sorensen, *J. Mater. Res.*, **14**, 4 (1999).
13. C. Y. Wang, W. Q. Jiqng, Y. Zhou, Y. N. Wang, and Z. Y. Chen, *Mater. Res., Bulletin*, **35**, 53 (2000).

참고문헌

1. T. P. Hoar and J. H. Schulman, *Nature*, **152**, 3847 (1943).
2. L. M. Prince, "Emulsion and Emulsion Technology", Part 1, Marcel Dekker, New York (1974).