변형 폴리올법에 의한 Bi 나노입자의 제조

조혜정 · 이종현[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Synthesis of Bi Nanoparticles Using a Modified Polyol Method

Hye Jung Cho and Jong-Hyun Lee[†]

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

(2012년 6월 6일 접수: 2012년 6월 21일 수정: 2012년 6월 26일 게재확정)

초 록: Bismuth(III) carbonate basic을 전구체로 사용하여 상온 습식 환원법인 변형 폴리올법으로 순수 비스무트 나노입자를 합성하면서 캡핑제 또는 표면 안정제의 교체 및 용매의 종류에 따른 비스무트 입자의 제조 특성을 각각 관찰하였다. Polyvinylpyrrolidone(PVP) 캡핑제 첨가 조건에서 합성 직후 기준으로 diethylene glycol(DEG) 용매 사용 시 가장 미세한 비스무트 나노입자가 형성되었으며, polyethylene glycol(PEG) 용매 사용 시 가장 조대한 비스무트 나노입자가 합성되었다. 합성 직후에 관찰된 나노입자의 크기와 건조 후 합체 및 엉겨붙음 거동으로 성장한 입자의 크기는 잘 비례하였는데, DEG 용매 사용 시 최종 단계에서 수십 nm~약 300 nm 직경의 가장 미세한 비스무트 입자를 얻을 수 있었다. 또한 캡핑제 및 표면 안정제의 종류에 상관없이 PEG 용매를 사용하여 합성한 경우에는 광범위한 합체 및 엉겨붙음 거동이 관찰되어 상대적으로 조대한 입자들이 뭉친 형태의 최종 시료가 얻어졌다.

Abstract: Bismuth(Bi) nanoparticles were synthesized at room temperature by a modified polyol process using bismuth(III) carbonate basic as precursor. In addition, some characteristics of the synthesis with respect to the exchange of a capping agent/surface stabilizer and solvent type were observed. When polyvinylpyrrolidone was added, the finest Bi nanoparticles were synthesized in diethylene glycol(DEG), while the coarsest nanoparticles were formed in polyethylene glycol(PEG). The particle size immediately after synthesis was proportionate to final particle size which was determined by particle growth through coalescence and aggregation during drying. As a result, the finest Bi particles with the diameter range of several tens of nanometers - 300 nm were finally obtained in DEG. Regardless of the type of capping agent/surface stabilizer, extensive coalescence and aggregation behavior occurred in PEG, resulting in final products agglomerated with coarse particles.

Keywords: Bi nanoparticles, reduction synthesis, modified polyol synthesis, capping agent, particle size

1. 서 론

비스무트(bismuth, Bi)는 제약, 화장품, 색소 산업에 주로 사용되는 비철 희유금속으로, 금속 산업에서는 주조나 갈바나이징(galvanizing), 그리고 납(Pb)의 대체를 위한 합금 원소와 솔더 원료로서 사용되고 있다.¹⁾ 또한 비스무트는 친환경 운환 재료 및 우수한 열전(thermoelectric) 특성과 독특한 전자 전달 특성, 그리고 거대 자기저항(magnetoresistance) 특성으로 주목받고 있어 최근 그 관심도가 증가되고 있다.²⁻⁸⁾ 특히 매우 작은 크기의 비스무트는 상온에서 향상된 열전 특성을 나타낼 수 있으며, 70 nm 미만의 결정 크기에서는 반금속(semimetal)에서 반도체로의 전이 특성도 보고되고 있는데, 이에 따라 광 또는 전광(electro-optical) 소자로의 응용이 기대된다.⁹⁻¹⁴⁾

비스무트를 나노입자로 제조하기 위하여 Zhao 등은 파라핀 오일 내에서 소량의 벌크(bulk) 비스무트를 용융시킨 후 초음파를 가하여 개별 입자를 형성시키는 solution dispersion 공정을 실시하였다.¹⁵⁾ 그 결과 약 50 nm의 평균 입경을 가지는 비스무트 나노입자가 제조되었지만, 이러한 방법은 대량 생산이 거의 불가능한 특수 제조법으로 평가된다. J. Wang 등은 ethylene glycol 또는 glycerol 용매 기반으로 한 180~200°C의 폴리올(polyol) 공정으로 다양한 형태와 크기의 비스무트 나노 합성체를 제조하였다.¹⁶⁾ 전구체(precursor)로는 sodium bismuthate($\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였으며, 나노 합성 입자의 형태를 제어하기 위하여 polyvinylpyrrolidone(PVP), 아세톤, 증류수 등이 추가로 사용되었다. Y. W. Wang 등은 N,N-Dimethylformamide (DMF) 용매 기반으로 bismuth(III) chloride(BiCl_3) 전구체

[†]Corresponding author
E-mail: pljh@snut.ac.kr

와 sodium borohydride(NaBH_4) 환원제, PVP 캡핑제(capping agent)를 사용하여 상온에서 비스무트 나노입자를 합성하였다.¹⁷⁾ 이 경우 합성 비스무트 입자의 구형도는 좋지 않았으나, 6~11 nm 입경의 초미세 나노입자가 합성될 수 있음이 보고되었다. Y. Wang 등은 증류수 기반으로 BiCl_3 전구체와 hydrazine hydrate($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 환원제를 사용하여 80°C 가열 조건에서 비스무트 나노입자를 합성하였다.¹⁸⁾ Sodium oleate의 첨가 조건에서 합성 입자의 구형도는 눈에 띄게 개선되었고, 그 구형 나노입자는 25~40 nm의 입경을 나타내었다.

본 연구에서는 상대적으로 가격이 저렴한 bismuth(III) carbonate basic($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$)를 전구체로 사용하여 상온 습식 환원법인 변형 폴리올(modified polyol)법으로 순수 Bi 나노입자를 제조해 보았다. 이때 캡핑제 또는 표면 안정제(stabilizer)의 종류에 따른 합성 특성을 관찰하였는데, 사용된 캡핑제 또는 표면 안정제는 PVP, 1,10-phenanthroline monohydrate, trisodim citrate dihydrate 및 sodium oleate의 4종이었다.

본 저자들의 고찰에 의하면 습식의 화학적인 방법으로 금속 나노입자를 제조하는 공정은 추후 단일 금속 조성의 나노입자를 합성하는 경우에서 구형 외 판상형 등과 같은 형태로 금속 나노입자의 형상을 제어하는 경우나 타 재료의 표면에 합성 금속 나노입자를 안착시키는 경우에서 산업적인 경쟁력을 가질 수 있을 것으로 판단되는 바, 본 연구는 이를 위한 선행 정보를 제공하게 될 것이다.

2. 실험방법

2.1. 비스무트 나노입자의 합성

본 연구에서 사용된 비스무스 전구체로는 bismuth(III) carbonate basic(CBi_2O_5 , Sigma-Aldrich)이었다. 용매로는 메탄올, diethylene glycol(DEG) 및 polyethylene glycol

(PEG-200)이 각각 사용되었고, 환원제로는 sodium borohydride(NaBH_4 , 99.99%, Sigma-Aldrich)가 사용되었다. 합성 나노 입자의 응집 방지 및 분산 특성 향상을 위한 캡핑제 또는 표면 안정제로는 PVP($(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O})_x$, 분자량: 1300000, Aldrich Chemical), 1,10-phenanthroline monohydrate($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chemical) 및 trisodim citrate dihydrate($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)가 각각 사용되었고, 합성 비스무트 입자의 형상을 제어하기 위해서 sodium oleate($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$, 99.99% Sigma-Aldrich)도 추가적으로 사용되었다.

2.55 g의 비스무트 전구체를 50 ml의 특정 용매에 완전히 용해시켜 제 1용액을 준비하고, 0.5 g의 NaBH_4 와 0.2 g의 PVP는 따로 50 ml의 특정 용매에 완전히 용해시켜 제 2용액을 준비하였다. 또 다른 실험에서는 0.5 g의 NaBH_4 와 0.2 g의 1,10-phenanthroline monohydrate 또는 0.5 g의 NaBH_4 와 0.25 g의 trisodim citrate dihydrate를 특정 용매에 완전히 용해시켜 제 2용액을 준비하였다. 이 경우에서는 0.04 g의 sodium oleate를 추가로 첨가하였다. 이후 디스펜서(dispenser)를 사용하여 전구체 제 1 용액을 NaBH_4 /캡핑제 또는 NaBH_4 /표면 안정제 용액에 0.45 ml/sec의 속도로 상온에서 정속 주입하였다. 이 경우 최종 혼합 용액에서의 전구체의 농도는 0.1 mol이 된다. 전구체 용액의 주입 시부터 최종 혼합 용액은 약 250 RPM으로 회전하는 magnetic stirrer로 혼합되었는데, 주입 후 120분간 지속적으로 용액을 저어주면서 반응을 완료시켰다. 이상과 같은 비스무트 나노 입자의 합성 과정에서 조건당 각 시약의 사용량은 Table 1에 요약하였다.

2.2. 합성된 비스무트 나노 입자의 분석

반응 완료 직후 비스무트 나노 입자를 함유한 특정 용액을 스포이드로 추출하여 카본 코팅 Cu 그리드(grid) 상에 한 방울 떨어뜨렸다. 이 샘플은 상온에서 진공 건조하

Table 1. Summary of the modified polyol synthesis conditions conducted in this study

Chemical reagent	Solution 1					Solution 2				
	Bismuth(III) carbonate basic (g)	Methyl alcohol (ml)	Diethylene glycol (ml)	Polyethylene glycol (ml)	Sodium borohydride (g)	Solvent used in solution 1 (ml)	PVP(g)	1,10-phenanthroline monohydrate (g)	Trisodim citrate dihydrate (g)	Sodium oleate (g)
Case 1	2.55	50			0.5	50	0.2			
Case 2	2.55		50		0.5	50	0.2			
Case 3	2.55			50	0.5	50	0.2			
Case 4	2.55	50			0.5	50		0.2		0.04
Case 5	2.55		50		0.5	50		0.2		0.04
Case 6	2.55			50	0.5	50		0.2		0.04
Case 7	2.55	50			0.5	50			0.25	0.04
Case 8	2.55		50		0.5	50			0.25	0.04
Case 9	2.55			50	0.5	50			0.25	0.04

Fig. 1. (a) TEM micrograph showing the morphology of Bi nanoparticles as-synthesized in methanol solvent and (b) SEM micrograph indicating the morphology of Bi particles after drying the solution containing methanol solvent and synthesized Bi nanoparticles.

여 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM, Tecnai 20, FEI Co.) 촬영을 실시하였다. 또한 잔여 용액은 3000 RPM의 속도로 30분간 원심분리기를 돌려 상부 용액을 따라낸 뒤, 잔여 용액을 상온의 진공 챔버에서 강제 건조시켜 비스무트 분말을 제조하였다. 획득된 비스무트 분말의 이미지는 SEM(scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVP 캡핑제 사용 시 용매에 따른 합성 입자의 변화

Fig. 1은 PVP 캡핑제를 사용한 경우에서 메탄올 용매 사용 시의 합성 결과를 보여준다. Fig. 1(a)는 합성 직후 Bi 나노입자의 투과전자현미경 이미지이다. Fig. 1(a)에서 알 수 있듯이 100 nm가 넘지 않는 크기의 입자들도 소량 관찰되었으나, 대부분 수백 nm급의 판상형 입자들이 서로 엉겨붙은(aggregate) 형태의 판상형 군집체들이 관찰되었다. 이를 통해 합성 과정에서 첨가된 PVP 캡핑제가 수백 nm급 Bi 나노입자들간의 엉겨붙음(aggregation)을 막기에는 다소 역부족인 특성을 나타내는 것으로 평가되었다. Fig. 2(b)는 메탄올 용매의 내에서 합성된 Bi 나노입자들의 건조 후 형상을 관찰한 주사전자현미경 이미지이다. Fig. 2(b)가 나타내듯이 판상형 Bi 입자의 직경은 약 백 nm에서 수 μm 에 이르기까지 매우 다양한 것으로 관찰되었다. 이중 수 μm 에 이르는 대형 Bi 입자들은 합성 직후의 투과전자현미경 이미지에서는 관찰되지 않은 크기로, 이는 건조 과정 중 합성 Bi 나노입자들 사이에서 합체(coalescence) 현상이 일어났기 때문으로 분석되었다. 약 400 nm에서 수 μm 크기 입자들의 외형을 자세히 관찰해 보면 결정입계와 같은 입자들간의 경계 구조가 관찰되는 경우와 관찰되지 않는 경우가 동시에 존재했으나, 이 모두가 건조 과정에서 합성된 Bi 나노입자간의 합체 현상이 활발히 진행되었음을 잘 증명해준다.

Fig. 2는 PVP 캡핑제를 사용한 경우에서 DEG 용매 사용 시의 합성 결과를 보여준다. Fig. 2(a)는 합성 직후 Bi 나노입자의 투과전자현미경 이미지이다. 이 조건 역시

Fig. 2. (a) TEM micrograph showing the morphology of Bi nanoparticles as-synthesized in DEG solvent and (b) SEM micrograph indicating the morphology of Bi particles after drying the solution containing DEG solvent and synthesized Bi nanoparticles.

100 nm가 넘지 않는 크기의 입자들도 소량 관찰되었으나, 대부분 수백 nm급의 판상형 입자들이 서로 엉겨붙은 형태의 판상형 군집체(aggregate)들이 관찰되었다. Fig. 2(b)는 DEG 용매의 내에서 합성된 Bi 나노입자들의 건조 후 형상을 관찰한 주사전자현미경 이미지이다. 비록 직경이 600 nm가 넘는 판상형 Bi 입자들이 간혹 관찰되었으나, 대부분의 Bi 입자는 수십 nm에서 약 300 nm에 이르는 직경을 나타내어 메탄올 용매의 사용 조건에 비하여 Bi 입자들의 조대화(coarsening) 정도가 상대적으로 심하지 않은 결과가 관찰되었다. 이는 DEG가 나타내는 높은 점도(상온 점도값: 30 mPa·s)¹⁹⁾가 용매 내 Bi 입자들간의 접촉을 억제시킴으로써 조대화의 확률을 크게 줄인 결과로 우선 분석되나, 복합적인 원인 분석을 위해서는 보다 자세한 후속 연구가 요구된다. 요컨대 Fig. 2(a)의 이미지를 기준으로 Fig. 2(b)에서의 입도 분포를 분석할 때, 수십 nm에서 약 300 nm에 이르는 직경의 나노 입자들은 건조 과정에서 추가적인 합체가 거의 일어나지 않은 상태로 파악되며, Fig. 2(a)의 상태에서 표면적을 줄이기 위한 뭉침 거동으로 판상형 또는 형상이 불규칙한 구형 및 3차원 타원체 형상을 나타낸 것으로 분석되었다.

Fig. 3은 PVP 캡핑제를 사용한 경우에서 PEG 용매 사용 시의 합성 결과를 보여준다. Fig. 3(a)는 합성 직후 Bi 나노입자의 투과전자현미경 이미지이다. 이 경우 100 nm

Fig. 3. (a) TEM micrograph showing the morphology of Bi nanoparticles as-synthesized in PEG solvent and (b) SEM micrograph indicating the morphology of Bi particles after drying the solution containing PEG solvent and synthesized Bi nanoparticles.

가 넘지 않는 크기의 입자들도 소량 관찰되었으나, 대부분 수백 nm급의 판상형 입자들이 서로 엉겨붙은 형태의 판상형 군집체들이 관찰되었다. 특히 1차(primary) 판상형 입자들의 평균 직경은 메탄올 및 DEG 용매 사용 조건에 비해 눈에 띄게 증가했음을 관찰할 수 있었다. Fig. 3(b)는 PEG 용매의 내에서 합성된 Bi 나노입자들의 건조 후 형상을 관찰한 주사전자현미경 이미지이다. 약 100 nm 부터 1 μ m에 이르는 다양한 크기의 Bi 입자들이 관찰되었으나, 모든 입자들이 과도하게 합체되고 엉겨붙어 매우 조대화된 형태로 관찰되었다. 따라서 최종 입자의 평균 직경은 앞서 메탄올 및 DEG 사용 조건에 비하여 눈에 띄게 증가되었고, 판상 군집체의 두께도 가장 두껍게 형성되었음을 관찰할 수 있었다.

PEG의 점도(상온 점도값: ~ 48 mPa·s)는 DEG보다 오히려 다소 높은 수준²⁰⁾이기 때문에 나노입자의 합성 후 용매의 건조 과정동안 발생하는 나노 입자간의 합체 및 엉겨붙음의 정도가 용매의 점도 차이에 의해 설명될 수는 없다. 반면에 합성 직후에 관찰된 나노입자의 크기와 건조 후 관찰된 입자의 크기는 잘 비례하는 것으로 확인할 수 있었다. 즉, 합성 직후에 평균적으로 가장 작은 입자들이 만들어진 DEG 용매 사용 조건에서는 건조 후에도 가장 작고 분산도가 우수한 입자들이 제공되는 반면에, 합성 직후에 가장 큰 입자들이 만들어진 PEG 용매 사용 조건에서는 건조 후에도 가장 크고 뭉침이 심한 입자들이 관찰되었다. 이는 합성 직후 투과전자현미경으로 관찰한 1차 입자 역시도 비스무트 cluster들의 합체화 기구로 형성되었고, 이후 건조 과정 동안에서도 성장한 비스무트 입자들간의 합체가 계속해서 진행됨을 암시한다. 이를 명확하게 증명하기 위해서는 합성 후 유지 시간에 따른 입자 형상 변화 관찰 및 용매에 따른 합체 거동의 정도 차이를 설명할 수 있는 기구(mechanism)의 제안이 요구된다.

3.2. 1,10-phenanthroline 표면 안정제 사용 시 용매에 따른 합성 입자의 변화

다른 금속 나노입자의 합성 결과들에서와는 달리 앞서의 Fig. 1~3의 결과들은 PVP 캡핑제가 본 비스무트 나노입자들의 응집 방지에 매우 효과적인 물질이 아니라는 결론을 얻을 수 있었다. 또한 나노입자 표면 주위로 형성되는 비교적 두꺼운 PVP 층은 추후 나노입자의 응용에서 큰 방해물질로 작용할 수 있으므로 제거되어야 하는 경우가 많기 때문에 애초부터 PVP의 사용을 억제하는 시도 역시 바람직하다. 따라서 본 연구에서는 PVP 캡핑제 대신 1,10-phenanthroline 및 citrate류의 표면 안정제 사용 조건에서 추가로 용매에 따른 합성 비스무트 입자의 변화를 관찰해 보았다. 또한 Y. Wang 등의 연구 결과를 참조하여 sodium oleate의 첨가를 통한 합성 비스무트 입자의 구형도 향상 시도를 동시에 실시하였다.¹⁸⁾ Sodium oleate의 첨가량을 0.06 g으로 하여 실험한 경우 합성이 이

Fig. 4. SEM micrographs showing the morphology of Bi particles after drying with respect to solvent type on the addition of 1,10-phenanthroline monohydrate: (a) methanol, (b) DEG, and (c) PEG.

루어지지 않았기 때문에 이후 sodium oleate의 첨가량은 0.04 g으로 고정하여 합성을 진행하였다.

Fig. 4는 1,10-phenanthroline monohydrate 표면 안정제를 사용한 경우에서 사용 용매의 종류에 따라 합성된 Bi 나노입자들을 건조한 후 촬영한 주사전자현미경 이미지들이다. PVP 첨가 조건과 비교하여 전체적으로 더욱 날카로운 표면 형상을 가지는 각형 비스무트 입자들이 관찰되어 sodium oleate 첨가에 따른 입자의 구형화 거동은 관찰할 수 없었다. 나노입자의 강력한 응집방지제를 알려진 PVP 캡핑제를 사용하지 않고, 1,10-phenanthroline monohydrate 표면 안정제를 사용하였기 때문에 건조 후 최종 관찰된 비스무트 입자들의 합체 및 엉겨붙음의 정

도는 크게 개선되지 않았지만, 대체적으로 PVP 사용 조건과 유사한 수준의 합체 및 엉겨붙음 현상이 관찰되었다. 요컨대 메탄올(Fig. 4a)과 DEG(Fig. 4b) 용매를 사용한 경우에는 최대 수 마이크로에 이르는 판상형 비스무트 입자들이 관찰되었는데, DEG를 사용한 조건에서는 최소 입자의 크기가 합성 직후 크기 수준으로 작은 경우도 관찰되었고, 미세 입자의 최종 생성율이 상대적으로 높은 경향을 보여주었다. 이러한 결과는 변형 폴리올 공정으로 비스무트를 합성하는 경우 1,10-phenanthroline monohydrate가 PVP에 못지 않는 응집 방지 특성을 나타냄과 동시에 공정의 미세한 변경 및 최적화를 통하여 최종적으로 100 nm 미만의 비스무트 나노입자를 획득할 수

있는 가능성을 보여준다. 한편 PEG 용매를 사용한 경우(Fig. 4c)에서는 가장 강력한 합체 및 엉겨붙음 거동이 관찰되었고, 최종 입자들의 형상도 가장 균일한 결과가 관찰되었다. 즉, 앞서 PVP 첨가 시와 마찬가지로 1,10-phenanthroline 첨가 시에도 PEG 용매 사용 조건은 평균적으로 가장 조대한 판상형 비스무트 입자들을 양산시켰다.

3.3. Citrate 표면 안정제 사용 시 용매에 따른 합성 입자의 변화

Fig. 5는 trisodim citrate dihydrate 표면 안정제를 사용한 경우에서 사용 용매의 종류에 따라 합성된 Bi 나노입자들을 건조한 후 촬영한 주사전자현미경 이미지들이다. PVP 첨가 조건과 비교하여 역시 더욱 날카로운 표면 형상을 가지는 각형 비스무트 입자들이 관찰되어 sodium oleate 첨가에 따른 입자의 구형화 거동은 관찰할 수 없었다. 또한 건조 후 최종 관찰된 비스무트 입자들의 합체 및 엉겨붙음의 정도는 앞서 PVP 및 1,10-phenanthroline monohydrate 첨가 경우들과 비교하여 다소 심화된 것으로 관찰되었다. 즉, 메탄올(Fig. 5a)과 DEG(Fig. 5b) 용매를 사용한 경우에서 최대 수 마이크로에 이르는 판상형 비스무트 입자들이 관찰되었고, 200 nm 미만의 작은 입자들의 최종 생성율도 앞서 PVP 및 1,10-phenanthroline 첨가 경우들과 비교하여 크게 감소된 경향을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 trisodim citrate dihydrate 표면 안정제가 PVP 또는 1,10-phenanthroline monohydrate보다 비스무트 나노입자들간의 응집 방지 효과를 저하시키는 것을 간접적으로 보여준다. 한편 PEG 용매를 사용한 경우(Fig. 5c)에서는 역시 가장 강력한 합체 및 엉겨붙음 거동이 관찰되었는데, 즉, 조대 판상형 비스무트 입자들이 부분적으로 규칙적인 층상으로 적층되어 뭉친 미세구조가 주로 분포하였다. 즉, 앞서 PVP 및 1,10-phenanthroline 첨가 시와 마찬가지로 trisodim citrate dihydrate 첨가 시에도 PEG 용매 사용 조건은 평균적으로 가장 조대한 판상형 비스무트 입자들을 양산시켰다.

4. 결 론

본 연구에서는 상대적으로 가격이 저렴한 bismuth(III) carbonate basic을 전구체로 사용하여 상온 습식 환원법인 변형 폴리올법으로 순수 비스무트 나노입자를 제조해 보았다. 이때 PVP, 1,10-phenanthroline monohydrate, trisodim citrate dihydrate 및 sodium oleate의 캡핑제 또는 표면 안정제의 사용 조건에서 메탄올, DEG 및 PEG의 3종 용매의 사용에 따른 비스무트 입자의 합성 특성을 각각 관찰하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. PVP 캡핑제 첨가 조건에서 합성 직후 기준으로 DEG 용매 사용 시 가장 미세한 비스무트 나노입자가 형성되었으며, PEG 용매 사용 시 가장 조대한 비스무트 나노입자가 합성되었다. 합성 직후에 관찰된 나노입자의 크기

Fig. 5. SEM micrographs showing the morphology of Bi particles after drying with respect to solvent type on the addition of trisodim citrate dihydrate: (a) methanol, (b) DEG, and (c) PEG.

와 건조 후 합체 및 엉겨붙음 거동으로 성장한 입자의 크기는 잘 비례하는 것이 확인되었다. 즉, DEG 용매 사용 시 최종 단계에서도 가장 미세(직경: 수십 nm~약 300 nm)한 비스무트 입자를 얻을 수 있었다.

2. PVP 대신 1,10-phenanthroline monohydrate 및 sodium oleate 또는 trisodim citrate dihydrate 및 sodium oleate를 첨가한 경우, 건조 후 추출한 최종 시료에서 더욱 날카로운 표면 형상을 가지는 각형 비스무트 입자들이 관찰되었다.

3. 기존 보고에 비해 sodium oleate를 소량 첨가한 경우에는 합성된 비스무트 입자의 구상화를 유도할 수 없었다.

4. 본 실험에서 사용된 캡핑제 및 표면 안정제의 종류에 상관없이 PEG 용매를 사용하여 합성한 모든 경우에는 광범위한 합체 및 엉겨붙음 거동이 관찰되어 상대적으로 조대한 입자들이 뭉친 형태의 최종 시료를 획득할 수 있었다.

5. 건조 후 획득된 최종 시료 기준으로 볼 때, PVP 캡핑제와 DEG 용매를 사용한 변형 폴리용 공정에서 가장 미세하고 엉겨붙음이 억제된 비스무트 입자를 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. -H. Kim, C. -Y. Hyun and J. -H. Lee, "Interfacial Reaction Characteristics of a Bi-20Sb-10Cu-0.3Ni Pb-free Solder Alloy on Cu Pad", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 17(1), 1 (2010).
2. O. Rohr, "Bismuth-The New Ecologically Green Metal for Modern Lubricating Engineering", *Ind. Lubr. Tribol.*, 54, 153 (2002).
3. J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli and M. C. Wu, "Thermoelectric Power of Bismuth Nanocomposites", *Phys. Rev. Lett.*, 88, 216801 (2002).
4. P. Chiu and I. Shih, "A Study of the Size Effect on the Temperature-Dependent Resistivity of Bismuth Nanowires with Rectangular Cross-Sections", *Nanotechnology*, 15, 1489 (2004).
5. S. Park, K. Kang, W. Q. Han and T. Vogt, "Synthesis and Characterization of Bi Nanorods and Superconducting NiBi Particles", *J. Alloy Comp.*, 400, 88 (2005).
6. G. Bhimarasetti and M. K. Sunkara, "Synthesis of Sub-20-nm-Sized Bismuth 1-D Structures Using Gallium-Bismuth Systems", *J. Phys. Chem. B*, 109, 16219 (2005).
7. Y. -N. Choi, M. -Y. Kim and T. -S. Oh, "Thermoelectric Properties of Bi-Te Thin Films Processed by Coevaporation", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 17(4), 89 (2010).
8. M. R. Roh, J. Y. Choi and T. S. Oh, "Thermoelectric Properties of the Hot-pressed $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ with Dispersion of Tungsten Powders", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 18(4), 55 (2011).
9. J. L. Costa-Krämer, N. Garcia and H. Olin, "Conductance Quantization in Bismuth Nanowires at 4 K", *Phys. Rev. Lett.*, 78, 4990 (1997).
10. K. Liu, C. L. Chien, P. C. Searson and K. Yu-Zhang, "Structural and Magneto-Transport Properties of Electrodeposited Bismuth Nanowires", *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1436 (1998).
11. J. Heremans and C. M. Thrush, "Thermoelectric Power of Bismuth Nanowires", *Phys. Rev. B*, 59, 12579 (1999).
12. M. R. Black, Y.-M. Lin, S. B. Cronin, O. Rabin and M. S. Dresselhaus, "Infrared Absorption in Bismuth Nanowires Resulting from Quantum Confinement", *Phys. Rev. B*, 65, 195417 (2002).
13. M. R. Black, P. L. Hagelstein, S. B. Cronin, Y. M. Lin and M. S. Dresselhaus, "Optical Absorption from an Indirect Transition in Bismuth Nanowires", *Phys. Rev. B*, 68, 235417 (2003).
14. A. Nikolaeva, D. Gitsu, T. Huber and L. Konopko, "Confinement Effect in Single Nanowires Based on Bi", *Phys. B*, 346-347, 282 (2004).
15. Y. Zhao, Z. Zhang and H. Danga, "A Simple Way to Prepare Bismuth Nanoparticles", *Mater. Lett.*, 58, 790 (2004).
16. J. Wang, X. Wang, Q. Peng and Y. Li, "Synthesis and Characterization of Bismuth Single-Crystalline Nanowires and Nanospheres", *Inorg. Chem.*, 43, 7552 (2004).
17. Y. W. Wang, B. H. Hong and K. S. Kim, "Size Control of Semimetal Bismuth Nanoparticles and the UV-Visible and IR Absorption Spectra", *J. Phys. Chem. B*, 109, 7067 (2005).
18. Y. Wang, J. Zhao, X. Zhao, L. Tang, Y. Li and Z. Wang, "A Facile Water-Based Process for Preparation of Stabilized Bi Nanoparticles", *Mater. Res. Bull.*, 44, 220 (2009).
19. M. Cachile and A. M. Cazabat, "Spontaneous Spreading of Surfactant Solutions on Hydrophilic Surfaces: C_nE_m in Ethylene and Diethylene Glycol", *Langmuir*, 15, 1515 (1999).
20. F. Comelli and S. Ottani, "Densities, Viscosities, Refractive Indices, and Excess Molar Enthalpies of Binary Mixtures Containing Poly(ethylene glycol) 200 and 400 + Dimethoxymethane and + 1,2-Dimethoxyethane at 298.15 K", *J. Chem. Eng. Data*, 47, 1226 (2002).