

## 은 양이온과 PVP의 상호작용에 대한 연구

이철재<sup>†</sup> · 김동엽<sup>†</sup> · 남기영<sup>\*</sup>

계명대학교 의과대학 치과학교실

<sup>†</sup>영남이공대학 화장품·화공계열

(접수 2009. 6. 26; 수정 2009. 8. 25; 게재확정 2009. 9. 13)

### Study of the Intraction between PVP and Silver Cation

Chul-Jae Lee<sup>†</sup>, Dong-Yeub Kim<sup>†</sup>, and Ki-Young Nam<sup>\*</sup>

Department of Dentistry, College of Medicine, Keimyung University, Daegu 700-712, Korea

<sup>†</sup>Division of Chemical Industry, Yeungnam College of Science & Technology Daegu 705-703, Korea

(Received June 26, 2009; Revised August 25, 2009; Accepted September 13, 2009)

**요 약.** 폴리비닐피롤리돈(PVP)과 은 양이온과의 상호작용을 상온 및 상압 조건에서 연구하였다. PVP와 PVP/Ag 복합체는 투과전자현미경(TEM), 자외선/가시선 흡수분광법, 라만분광법, 산소/이산화탄소 분석기를 통하여 관측하였다. 은 양이온은 PVP분자의 카르보닐기 산소원자에 있는 비공유전자쌍과 상호작용하여 안정한 PVP/Ag 복합체를 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

**주제어:** 은 양이온, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 복합체

**ABSTRACT.** The interaction between polyvinylpyrrolidone(PVP) and silver cation has been studied in water at room temperature and atmospheric pressure. The PVP and PVP/Ag composite was observed by transmission electron microscopy (TEM), UV-VIS absorption spectroscopy, Raman spectroscopy and oxygen/carbon dioxide analyzer. We identified silver cations interacting with nonbonding electrons of the oxygen atom in the carbonyl group of PVP. It was shown that PVP/Ag formed stable composites.

**Keywords:** Silver cation, Polyvinylpyrrolidone (PVP), Composites

## 서 론

폴리비닐피롤리돈(PVP)은 무정형의 고분자로써<sup>1</sup> 필름형성이 매우 우수하며 인체에 독성이 없기 때문에 제약<sup>2</sup>, 염료<sup>3</sup>, 접착제<sup>4</sup> 등의 산업분야에 매우 광범위하게 적용되고 있는 고분자이다. 최근 폴리비닐피롤리돈은 금속나노입자의 제조와 관련하여 안정제로써 많이 사용되고 있다.<sup>5-11</sup> 이러한 금속나노입자의 제조방법은 크게 감마선조사에 의한 방법과 환원제를 이용한 화학적 환원법이 대표적인 방법들로 현재까지 매우 활발하게 연구되고 있다. 특히, Shin<sup>12</sup> 등은 감마선 조사의 방법으로 은 나노 입자의 안정성과 성장에 관한 것을 PVP의 평균분자량의 변화에 따라 연구하였

는데 감마선조사에 의한 은 양이온의 환원 외에 은 입자와 PVP의 상호작용이 있으며 PVP의 평균 분자량이 클수록 은 나노 입자의 크기가 커지는 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서는 이러한 연구결과를 바탕으로 하여 은 양이온과 PVP 분자에 의해서 생성된 PVP/Ag 복합체의 물리적 특성을 자외선/가시선 흡수분광법, 투과전자현미경, 라만분광법, pH 측정기 그리고 산소/이산화탄소 분석기 등을 이용하여 알아보고자 한다.

## 실 험

### 시약 및 재료

본 실험에 사용된 silver nitrate, PVP (Polyvinyl-

pyrrolidone, M. W. = 10,000)는 Aldrich사 제품의 특급시약을 구입하여 더 이상의 정제 과정 없이 사용하였다.

### 기기

본 실험에 사용된 장비는 PVP/Ag 복합체 용액과 입자의 특성 분석에는 자외선/가시선 흡수 분광기(UV/VIS Spectroscopy: SCINO, S-2100)모델과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope: Hitachi, H-7100)모델을 이용하여 각각 측정에서 사용하였다. 또한 PVP와 PVP/Ag 복합체의 작용기 변화를 분석하기 위하여 (Jobin-Yvon Horiba HR 800) 모델의 마이크로 라만 분광기를 이용하여 single monochromator로 스캔한 후 액체질소로써 약  $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 CCD 3000 V 검출기를 586 컴퓨터에 인터페이스하여 Labspec 4.01 프로그램으로 스펙트럼 자료를 얻었다. 이때 사용된 레이저는 Coherent Innova 90 C FredTM 모델의 Ar 이온 레이저를 사용하여 514.5 nm 파장의 빛을 시료에 조사하여 표면증강 라만 스펙트럼을 얻었다. 그리고 측정 시 confocal hole 크기, 레이저의 세기는 각각  $400\text{ }\mu\text{m}$ , 5 mW로 측정하였다. 마지막으로 PVP/Ag 복합체 용액의 pH 변화는 오리온사 pH 미터(model 420)를 이용하여 측정하였다. 그리고 PVP/Ag 복합체 용액의 산소와 이산화탄소의 변화량을 산소/이산화탄소 분석기 GMI 2500모델을 이용하여 측정하였다.

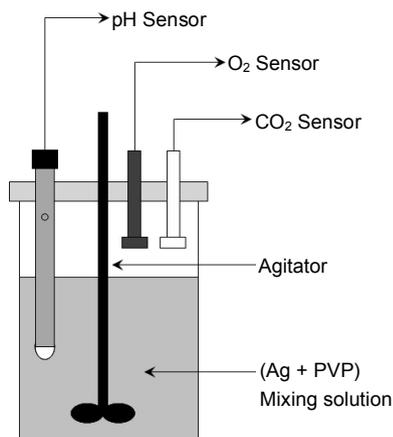


Fig. 1. The diagram of PVP/Ag composites analysis system.

### PVP/Ag 복합체 용액의 제조 및 자외선 가시선 흡수스펙트럼 측정

PVP/Ag 복합체 용액은 먼저 100 mL 용량의 삼각플라스크에 질산은( $\text{AgNO}_3$ ) 1.7 g을 넣고 여기에 증류수 34.6 g을 넣어 잘 용해시킨다. 그리고 또 다른 100 mL 용량의 삼각플라스크에 폴리비닐피롤리돈 고분자 (PVP, MW = 10,000) 10 g을 조심스럽게 넣은 후 여기에 증류수 53.7 g을 첨가한 후 잘 교반한 후 분말의 폴리비닐피롤리돈 고분자를 완전히 용해시킨다. 질산은 용액과 폴리비닐피롤리돈 용액을 혼합한 후 3분 간격으로 흡광도를 측정하였다.

### PVP/Ag 복합체 용액의 투과전자현미경 분석

PVP/Ag 복합체 용액 20 mL를 50 mL 바이알 용기에 넣은 다음 초음파세척기를 이용하여 30분간 분산처리한 후 Tem Grid 표면에 1~2 방울을 떨어뜨려 분산시키고 이것을 상온에서 용매를 모두 건조시킨 후 측정에 이용하였다.

### PVP/Ag 복합체 용액의 산소/이산화탄소 및 pH 변화 분석

PVP/Ag 복합체 용액은 먼저 1000 mL 용량의 삼각플라스크에 질산은( $\text{AgNO}_3$ ) 17 g을 넣고 여기에 증류수 346 g을 넣어 잘 용해시킨다. 그리고 또 다른 1000 mL 용량의 삼각플라스크에 폴리비닐피롤리돈 고분자 (PVP, MW = 10,000) 100 g을 조심스럽게 넣은 후 여기에 증류수 537 g을 첨가한 후 잘 교반한 후 분말의 폴리비닐피롤리돈 고분자를 완전히 용해시킨다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 2000 mL 폴리에틸렌 반응용기에 질산은 용액과 폴리비닐피롤리돈 고분자 용액을 혼합하여 용기를 완전히 밀폐시킨 다음 시간에 따른 산소와 이산화탄소의 변화량과 pH 변화량을 측정하였다.

## 실험결과 및 토의

### PVP/Ag 복합체의 자외선/가시선 흡수 특성

본 연구에서는 질산은 용액에 존재하는 은 양이온( $\text{Ag}^+$ )과 PVP에 존재하는 카르보닐그룹과의 상호작용을 알아보기 위하여 Fig. 2에 PVP 단량

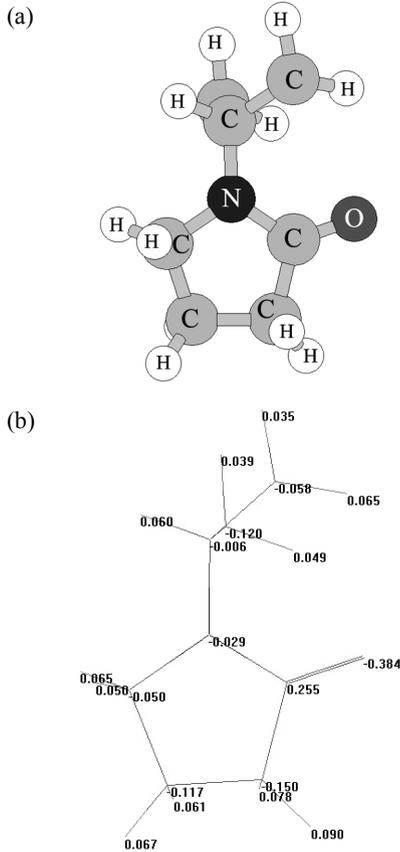


Fig. 2. Chemical structure and net charge of PVP monomer: (a) three dimension structure (b) net charge. (calculated from HyperChem 6.0 program)

체의 3차원 모형과 카르보닐 그룹의 알짜 전하를 HyperChem의 PM3 방법을 이용하여 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 은 양이온( $Ag^+$ )은 PVP에 있는 카르보닐그룹의 입체적인 배향 효과뿐만 아니라 계산된 알짜 전하 값을 보면 카르보닐 그룹의 질소원자가 -0.029 산소원자가 -0.384의 값으로 나타났다. 이와 같은 결과를 고려해 볼 때 카르보닐그룹의 산소원자에 결합될 가능성이 높은 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 3에 나타낸 시간에 따른 PVP/Ag 복합체 용액의 자외선/가시선 흡수 스펙트럼에서 나타난 결과를 보면 시간이 지남에 따라 400 nm 부근의 흡수 띠가 점차적으로 증가됨을 확인할 수 있는데 이것은 은 나노입자의 특성 흡수곡선임을 알 수 있다. 이러한 변화는 기존의 은 나노입자의 제조방법에서는 환원제를 이용

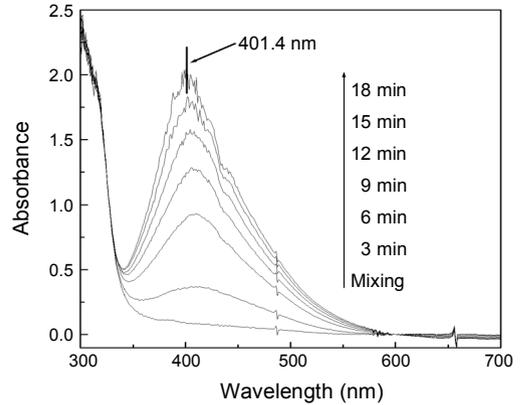


Fig. 3. Time evolution of UV-VIS spectra after addition of 0.1 M  $AgNO_3$  to 10 wt% PVP.

한 화학적 환원법이나 감마선 조사에 의한 특정 에너지를 가한 경우 제조된 것과 유사한 자외선/가시선 흡수 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 최근 연구된 자료에 의하면 은 나노 입자의 자외선/가시선 흡수 특성은 약 400 nm 부근에서 최대 흡수가 나타난다고 보고하고 있으며<sup>13,14</sup> 본 연구에서는 이와 동일한 약 401.4 nm에서 최대 흡수가 이루어짐을 확인할 수 있었다.

### PVP/Ag 복합체의 투과전자현미경 분석결과

앞서 살펴본 PVP/Ag 복합체의 자외선/가시선 흡수특성에서 은 나노입자의 특성을 나타내는 것을 바탕으로 실제적인 은 나노입자의 크기와 모양을 살펴보기 위하여 PVP/Ag 복합체의 투과전자현미경 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 PVP/Ag 복합체에 존재하는 은 나노 입자의 모양은 삼각형(trigonal)형태 또는 육각형(hexagonal) 형태의 결정구조를 가지며 크기는 약 50~80 nm의 범위인 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 기존의 화학적 환원법<sup>15</sup>이나 감마선 조사<sup>16</sup>의 방법에서 나타난 은 나노 입자의 모양은 대부분 원형에 가까운 형태이지만 본 연구에서 얻어진 은 나노 입자의 모양은 이 결과와는 다른 형태로 나타남을 확인하였다.

### PVP/Ag 복합체의 상호작용 분석

일반적으로 알려진 PVP와 금속양이온과의 상호작용은 감마선조사나 환원제에 의해서 은 양이

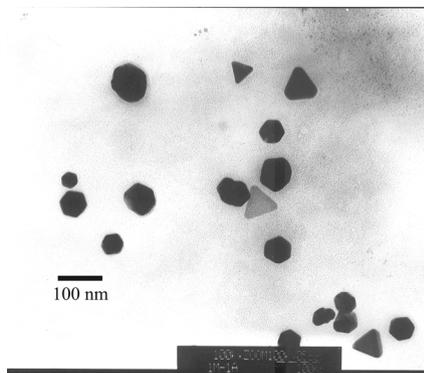


Fig. 4. TEM image of silver nanoparticles for 0.1 M/10 wt%-PVP/Ag composites solution.

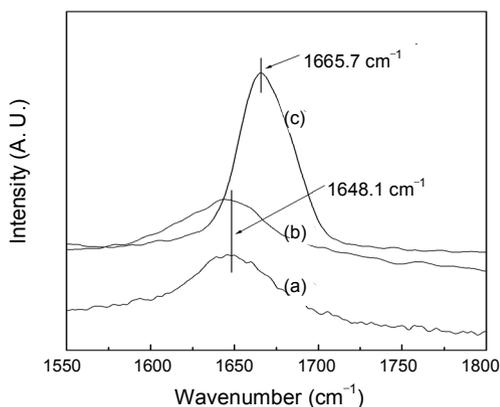


Fig. 5. Raman spectra of (a) 0.1 M/10 wt%-PVP/Ag composites solution, (b) 10 wt% PVP in H<sub>2</sub>O and (c) solid PVP.

은( $\text{Ag}^+$ )이 은으로 환원된 후 PVP의 카르보닐 그룹의 산소와 상호작용을 하는 것으로 알려져 있으나<sup>17</sup> 본 연구에서는 감마선 조사나 환원제를 사용하지 않았음에도 은 나노입자가 만들어지는 결과를 얻었다. 따라서 은 양이온( $\text{Ag}^+$ ) PVP의 카르보닐 그룹과 어떤 상호작용을 하는지 좀 더 알아보기 위하여 PVP와 PVP/Ag 복합체의 라만스펙트럼 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 고체 PVP의 카르보닐 그룹의 경우  $1665.7 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났으며 0.1 M/10 wt%-PVP/Ag 복합체 용액과 10 wt% PVP 수용액의 경우  $1648.1 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타남을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 PVP가 수용액의 경우에는 단량체에 있는 질소 원자와 카르보닐 그룹의 산소원자 사이에서

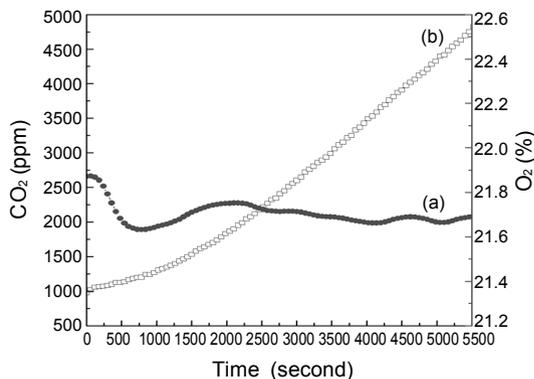


Fig. 6. Time evolution for concentration of (a) O<sub>2</sub> and (b) CO<sub>2</sub> after addition of 0.1 M AgNO<sub>3</sub> on to 10 wt% PVP.

메조메리현상(mesomerism)에 의해 카르보닐 그룹의 결합에 대한 라만의 흡수 띠가 다소 에너지가 낮은 위치(red shift)에서 나타나게 된다. 또한, 0.1 M/10 wt%-PVP/Ag 복합체 용액의 경우에도 카르보닐 그룹의 라만 특성 띠가 사라지지 않고 PVP가 수용액의 경우와 동일한 위치에서 관측됨을 볼 때 PVP/Ag 복합체의 경우 은 양이온( $\text{Ag}^+$ )과 PVP의 카르보닐 그룹의 산소와 화학적 결합은 일어나지 않음을 확인할 수 있었다. 한편, PVP/Ag 복합체의 상호작용을 좀 더 알아보기 위하여 앞서 Fig. 1에 나타낸 반응기구를 이용하여 PVP/Ag 복합체 용액에 대한 산소, 이산화탄소 그리고 pH 변화를 시간에 따라 측정하여 그 결과를 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 먼저 Fig. 6의 경우 시간에 따른 산소의 농도변화를 살펴보면 초기부터 약 1시간 30분이 경과되기까지 약 21.6~21.8%의 범위로 거의 일정한 농도를 유지함을 알 수 있다. 그러나 이산화탄소의 경우 같은 시간 범위에서 1000~4800 ppm까지 점점 증가됨을 알 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 PVP/Ag 복합체의 형성과정에서 이산화탄소가 발생된다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 동일한 시간 범위에서 pH는 약 6.0~5.0까지 낮아짐을 알 수 있었으며 이 결과는 PVP/Ag 복합체의 형성과정에서  $\text{H}^+$  이온의 농도가 증가함을 나타내는 결과라 할 수 있다. 이러한 결과를 종합적으로 분석해 보면 PVP/Ag 복합체 형성과정에서 이산화탄소와  $\text{H}^+$  이온이 발생됨을 확인할 수 있었다. 일반적으로 PVP의 경우 금속 나노입자의 안정제로써 알려져

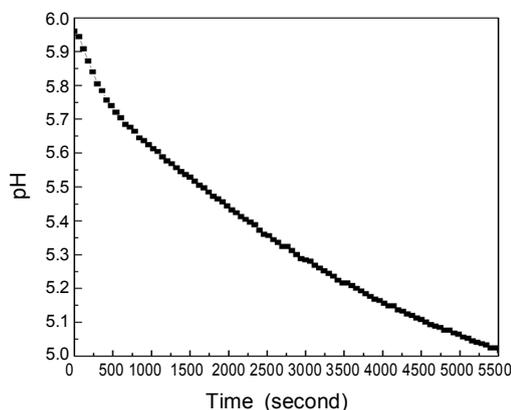


Fig. 7. Time evolution of pH after addition of 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  on to 10 wt% PVP.

있으며 그 반응메커니즘은 수용액 상태가 아닌 유기 용매와 함께 사용하여 감마선 조사에 의해 알코올 라디칼이 형성되며 여기서 유발된 전자가 은 양이온을 환원시킨 다음 PVP에 의해서 안정화 되는 것으로 보고되어 있다.<sup>18,19</sup> 따라서 본 연구에서 나타난 실험적 결과들은 은 나노입자의 형성 과정에서 환원제나 감마선 조사에 의한 방법이 아닌 PVP 수용액과 질산은 수용액을 혼합하는 방법에 의해서 은 나노 입자가 형성된다는 사실을 알 수 있었다. 또한, 라만 스펙트럼 분석결과에서 나타난 바와 같이 PVP의 카르보닐 그룹에 있는 산소원자와 은 양이온( $\text{Ag}^+$ ) 화학적결합의 증거는 찾을 수 없었으며 단지, PVP/Ag 복합체의 형성 과정에서 이산화탄소와  $\text{H}^+$  이온의 발생을 확인할 수 있었고 이렇게 형성된 PVP/Ag 복합체 수용액은 매우 안정한 형태의 은 나노입자를 유지시켜 준다는 사실을 확인할 수 있었다.

## 결 론

본 연구는 질산은 수용액과 PVP 수용액을 혼합하여 PVP/Ag 복합체의 형성과정에 대한 것으로 아래의 결과를 도출하였다. 첫 번째 PVP/Ag 복합체는 화학적인 결합의 실험적 결과는 나타나지 않았으며 단지, PVP의 카르보닐 그룹에 있는 산소원자와 은 양이온( $\text{Ag}^+$ )이 정전기적인 상호작용

에 의하여 매우 안정한 삼각형태(trigonal)와 육각형태(hexagonal)의 50~80 nm의 은 나노 입자가 형성됨을 확인하였다. 또한 PVP/Ag 복합체의 형성과정에서 이산화탄소와  $\text{H}^+$  이온의 발생을 확인하였다. 앞으로 이 반응의 메커니즘과 은 나노입자의 크기 및 모양의 제어는 최근 연구되고 있는 나노프리즘이나 생체 센서 등의 산업적 응용에 매우 유용할 것으로 판단되며 향후 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

## REFERENCES

1. Simonelli, A. P.; Mehta, S. C.; Higuchi, W. I. *J. Pharm. Sci.* **1969**, *58*, 538.
2. Taylor, L. S.; Zografí, G. *Pharm. Res.* **1997**, *14*, 1891.
3. Oster, G. *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 235.
4. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz (Eds.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 17, Wiley, New York, **1984**, p 198.
5. Henglein, A.; Giersig, M. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 9533.
6. Kang, J. S.; Hwang, S. Y.; Lee, C. J.; Lee, M. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, *11*, 1604.
7. Lee, C. J.; Kang, J. S.; Park, Y. T.; Karim, M. R.; Lee, M. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25*, *12*, 1779.
8. Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M. *Langmuir* **2002**, *18*, 2002.
9. Shin, H. S.; Choi, H. C.; Jung, Y.; Kim, S. B.; Song, H. J.; Shin, H. J. *J. Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 418.
10. Lee, C. J.; Lee, M. S.; Nam, K. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2008**, *52*, *4*, 380.
11. Nam, K. Y.; Lee, C. J.; Jung, M. J. *J. Korean Chem. Soc.* **2008**, *52*, *4*, 345.
12. Shin, H. S.; Yang, H. J.; Kim, S. B.; Lee, M. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274*, 89.
13. Nicewarner-Pena, S.R. *Science* **2001**, *294*, 137.
14. Suber, L.; Sondi, I.; Matijević, E.; Goia, D.V. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, *186*, 489.
15. Creighton, J. A.; Blatchford, C. G.; Albercht, M. J. *J. Chem. Soc., Faraday trans.* **1979**, *75*, 790.
16. Lee, C. J.; Kim, H. J.; Karim, M. R.; Lee, M. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, *4*, 545.
17. Yang, Q.; Wang, F.; Tang, K.; Wang, C.; Chen, Z.; Qian, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *78*, 495.
18. Dey, G. R.; Kishore, K. *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *72*, 565.
19. Liu, M.; Yan, X.; Liu, H.; Yu, W. *React. Funct. Polym.* **2000**, *44*, 55.