

Effects of NaBH_4 and laponite on the stability of colloidal Ag nanoparticles

Jung-Baek Lee, Dong-Hwan Kim, Jae-Seok Seo and Youhyuk Kim[†]

Department of Chemistry and Institute of Basic Science, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received November 1, 2006)

(Accepted November 27, 2006)

Abstract The synthesis and characterization of silver colloidal nanoparticles by chemical reduction of silver ions in aqueous AgNO_3 using sodium borohydride (NaBH_4) as the reducing agent are described. The experimental conditions for aggregation and particle size of nanosilver particles in water is investigated in terms of concentration of NaBH_4 , reaction temperature, dropping rate of AgNO_3 and concentration of laponite. Stable nanosilver sol is obtained at three molar ratio of $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$ in conditions of without laponite. The size of nanosilver particles is increased as the reaction temperature is increased. The large size of nanosilver sol is observed as the dropping rate of AgNO_3 is increased due to the aggregation of initial high local concentration of nanosilver particles. Stable nanosilver sol at high temperature ($> 100^\circ\text{C}$) can be prepared when laponite is used as protective colloid.

Key words Silver colloidal nanoparticles, Sodium borohydride, Aggregation, Laponite, High temperature

나노 은 콜로이드 입자의 안정성에 대한 NaBH_4 및 Laponite의 영향

이정백, 김동환, 서재석, 김유혁[†]

단국대학교 첨단과학대학 화학과, 기초과학 연구소, 천안, 330-714

(2006년 11월 1일 접수)

(2006년 11월 27일 심사완료)

요약 본 연구에서는 수용액에서 화학적 환원 방법을 사용하여 나노미터 수준의 은을 합성하는데 있어서 입자크기 및 응집에 영향을 줄 수 있는 NaBH_4 의 농도, 반응 온도, 반응물 첨가속도 및 laponite의 농도에 대하여 연구하였다. laponite가 없는 조건하에서는 $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$ 의 몰 비가 3일 때 안정한 나노 은 졸이 형성되었으며 또한 환원반응의 온도가 증가 할수록 은 입자의 평균 크기는 증가하였다. 또한 AgNO_3 의 첨가속도가 빠르면 초기반응단계에서 형성된 높은 농도의 은 입자들이 응집되어 입자크기가 큰 나노 은이 생성됨을 보여 주고 있다. 보호층 콜로이드로 laponite를 사용 하였을 때 고온 ($> 100^\circ\text{C}$)에서 안정한 나노 은 졸을 합성할 수 있었다.

1. 서 론

최근에 의약, 첨단 정보통신기술에 중요한 핵심기술로 나노 은(silver) 입자에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있으며 이러한 나노미터 크기의 금속입자를 합성하는 방식에는 top-down 방식과 bottom-up 방식 두 가지가 있다[1]. Top-down 방식은 거시적인 입자를 쪼개어 나노 크기로 만드는 과정이며 이러한 방법은 균일한 크기, 형태, 구조의 입자들을 합성하는 데는 적당하지 않다. 특히 매우 작은 크기의 입자를 만드는데 현실적으로 많은 어려움이 따른다. 균일한 크기, 형태, 구조의 나노 금속

을 만드는 데는 bottom-up 경로가 훨씬 유리한 것으로 알려져 있으며 기체상 또는 용액상의 원자들로부터 출발하여 나노 크기의 입자를 형성하고 있다. 나노 은을 합성하는 방법에는 γ -선 조사에 의한 합성[2], 화학적 합성[3], 전기적 합성법[4]등이 있지만 저렴한 비용과 편리성 때문에 화학적 합성법을 많이 이용하고 있다.

화학적 합성법은 은 이온을 환원제를 사용하여 환원시키는 과정으로 장치가 비교적 간단하고 반응시간 및 반응조건 조절이 쉬운 장점이 있다. 수용액에서 화학적 환원법을 통하여 나노미터의 은 졸(sol)을 합성하게 되면 생성된 입자 크기에 따라서 진한 노란색, 녹색 및 밝은 노란색으로 다양한 색상이 나타나고 밝은 노란 색은 형성된 입자의 크기가 작기(5~10 nm) 때문에 나타나며 UV-Vis 분광기에서는 단파장(~400 nm)에서 흡수 피크가 나타난다. 진한 노란색은 입자의 크기가 증가하면 나타

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-550-3436

Fax: +82-41-550-3409

E-mail: hyukim@dankook.ac.kr

나며 그 결과 장과장(500~800 nm) 영역에서 흡수 피크를 보인다. 순수한 물만을 용매로 사용하여 나노 은 졸을 제조하였을 경우 고 농도의 은 콜로이드 용액을 얻을 수 없으며 이는 은 나노 입자의 응집에 의한 금속 은으로의 침전이 이루어지기 때문이다. 또한 나노 은 졸 수용액의 경우 낮은 농도에서조차 45°C로 가열하면 입자간 응집에 의해 금속 침전이 형성됨을 관측할 수 있다[5]. 이러한 특성은 나노 은 졸을 고온에서 이용하는 공정에 주요한 제한 요인으로 작용할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 수용액에서 화학적 환원 방법을 사용하여 나노미터 수준의 은을 합성하는데 있어서 이들 입자의 크기, 응집 및 안정성에 영향을 줄 수 있는 환원제인 NaBH₄의 농도, 반응물의 첨가시간, 반응온도 및 laponite의 안정제로서의 영향을 살펴보았다. laponite는 층간 구조를 하고 있는 판상형 인조 점토로 각 입자는 두께 1~2 nm에 지름 약 30 nm의 디스크(disc) 형태를 하고 있으며 정팔면체의 MgO₆ 층이 두 정사면체의 SiO₄ 층 사이에 샌드위치 형태로 연결되어 있는 구조로 되어있다. laponite의 화학식은 Na_{0.7}⁺[(Si₈Mg_{5.5}Li_{0.3})O₂₀(OH)₄]^{-0.7}로 Mg 이온의 일부는 Li 이온으로 치환되어 있으며 층 사이에 존재하는 Na 이온은 다른 이온으로 치환이 가능하다[6]. 본 연구에서는 laponite를 나노 은 졸을 감싸는 보호층으로 사용하여 나노 은 졸의 안정성을 평가하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 기기

나노 은 합성을 위한 시약으로는 고 순도의 AgNO₃ (Aldrich, 99.9999 %)와 NaBH₄ (Aldrich, 98 %) 을 사용하였다. laponite는 영국 Rockwood사의 Laponite RDS 제품을 사용하였다. 온도를 일정하게 유지 시켜주는 항온수조는 JEIO-tech사의 BW-05 모델을 사용하였다. 나노 은 입자의 생성을 확인하기 위해서 UV-Vis spectrometer로 Shimadzu사의 UV-1601PC 모델을 사용하였고, 입자의 크기 및 형상을 관측하기 위해서 JEOL사의 JEM-100CX II모델의 TEM을 사용하였다. TEM 샘플 제작 과정은 Cu grid를 0.8%의 formvar(Poly vinyl formal, Aldrich)로 막을 씌운 후에 약 20 μl의 시료를 올려놓고 건조 후 80 V에서 측정을 시작하였다.

2.2. 수용액에서 나노 은의 합성

합성에 필요한 유리 초차들은 강산 및 증류수로 충분히 세척 후 건조하였으며 1×10⁻³ M의 AgNO₃ 용액을 적가 깔때기(dropping funnel)에 옮겨 담은 후 적정 농도

의 NaBH₄ 수용액을 준비하여 삼각플라스크에 채워둔다. 본 실험에서는 AgNO₃ 용액을 NaBH₄ 수용액에 적가시키고 있으며 순서를 바꾸어 적가 할 경우에는 은 침전이 초기에 형성되어 나노 은 합성이 이루어지지 않는다.

2.2.1. NaBH₄ 농도 변화

본 실험에서 환원제로는 NaBH₄를 사용하였으며 환원제 농도 변화에 따른 나노 은 입자의 크기 및 응집에 미치는 영향을 살펴보았다. AgNO₃ 수용액은 1.0×10⁻³ M 농도로 고정시킨 뒤 NaBH₄의 농도가 AgNO₃의 농도에 대해서 3, 6, 9, 12, 15배의 몰 비가 되도록 제조하였다. NaBH₄/AgNO₃의 몰 비는 편의상 x로 표기하기로 한다. AgNO₃ 용액은 특별히 언급하지 않은 경우에는 10분 동안 적가 한 것으로 한다.

2.2.2. 반응온도

NaBH₄의 농도를 3배의 몰 비로 고정시키고 환원제가 들어있는 삼각플라스크를 항온수조안에 고정시켜서 설치하고 위에 적가 깔때기(dropping funnel)를 설치한 후 1, 15, 30 및 45°C에서 두 용액을 동일한 방법으로 반응시켰다.

2.2.3. AgNO₃의 첨가속도

NaBH₄의 농도를 3배의 몰 비로 고정한 후 이때 반응온도가 0°C가 되도록 ice bath를 설치하고 AgNO₃가 완전히 적가 되는데 걸리는 시간을 30초, 3분, 10분 및 30분으로 조절해 가면서 섞어주었다.

2.3. Laponite 하에서 나노 은의 합성 및 내열성 실험

Laponite(1.84 g, 0.92 mmol의 전하) 수용액 500 ml에 NaBH₄(0.10 g, 2.76 mmol)를 첨가하여 준비한 후 독립적으로 준비한 AgNO₃(0.16 g, 0.92 mmol) 수용액 500 ml를 적가 깔때기를 이용하여 10분 동안 첨가 하여 나노 은을 합성하였다. 내열성 실험을 위하여 합성된 나노 은을 100°C에서 1시간 동안 환류 시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NaBH₄의 농도변화에 따른 입자의 평균 크기 분포 및 안정성에 대한 영향

실온에서 AgNO₃ 용액을 서서히 과량의 NaBH₄ 용액에 떨어뜨리게 되면 시간이 지나면서 NaBH₄가 들어있는 용액의 색상이 어두운 갈색에서 약간 녹색의 빛을 띠는 진한 노란색으로 변화하는 것을 볼 수가 있다. 이 노

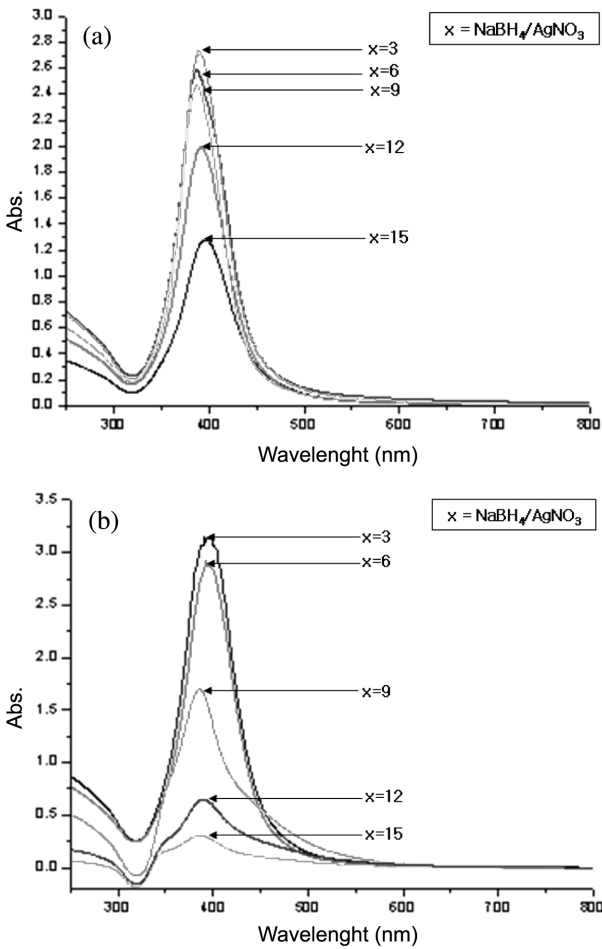
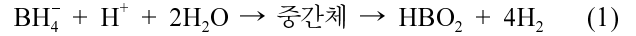


Fig. 1. UV-Vis spectra of Ag sols prepared at various molar ratios of NaBH₄/AgNO₃ (a) within 1 hour (b) at 3 days after injection of AgNO₃ solution.

란색은 나노 은의 고유한 색으로 알려져 있다.

Fig. 1(a)는 실온에서 다양한 농도의 NaBH₄ 하에서 형성된 나노 은의 UV-Vis spectrum을 즉시 측정된 자료이며 1(b)는 나노 은 합성이 3일 지난 후 변화한 UV-Vis spectrum을 보여준다. 일반적으로 375~405 nm 영역의 흡수 띠는 수용액의 나노 은에 의한 surface plasmon band로 알려져 있으며 흡수 띠의 위치는 음이온의 흡착, 전자전하 및 입자크기로 설명되고 있다[7]. surface plasmon band는 나노 입자의 표면 전하에 매우 민감한 것으로 알려져 있으며[8] 전이금속 이온의 첨가에 의한 표면 전하의 감소와 나노 입자의 응집에 의한 표면 전하의 감소는 흡수 띠를 장파장 쪽으로 이동시키는 것으로 알려져 있다[9]. 본 실험의 경우에 400 nm 부근에 나노 은에 의한 surface plasmon band가 나타남을 확인할 수 있었고 환원제를 많이 사용할 수록 이 띠의 세기가 증가함을 관측할 수 있었다. 이는 과량의 NaBH₄ 하에서 작은 크기의 나노 입자가 어느 정도의 시간을 두고 형성되고 있음을 나타내고 있다. 하지만 3일이 경과된 후 동일

시료를 측정해본 결과 초기와는 반대로 NaBH₄/AgNO₃의 몰 비(x)가 3과 6일 때의 시료는 띠의 세기가 조금 증가한 뒤 유지된 값을 보이는 반면에 몰 비가 3과 6보다 큰 시료는 초기에 비하여 띠의 세기가 급격히 감소함을 보여주고 있다. 이것은 일정량의 BH₄⁻ 이온은 콜로이드 은 입자의 표면에 흡착함으로써 콜로이드 입자를 안정되게 하나 과량의 BH₄⁻ 이온은 다음과 같은 화학반응식에 보여진 가수



분해[10]에 의해 콜로이드입자의 표면 전하를 낮추는 HBO₂의 농도를 증가시켜 콜로이드 입자의 응집(aggregation)을 촉진하여 시간이 경과할수록 콜로이드 입자의 수가 감소하여 surface plasmon band의 세기는 감소하고 입자의 크기는 증가 하는 것으로 생각된다. 이런 결과는 Fig. 2에 보여 지는 TEM 사진에서 확인되고 있다. Fig. 2(a)는 x = 3일 때의 사진이며 BH₄⁻의 농도가 충분치 않아 나노 은 입자들이 많이 응집되고 큰 입자가 형성되었음을 볼 수 있다. 반면에 (b)는 x = 9일 때의 사진으로

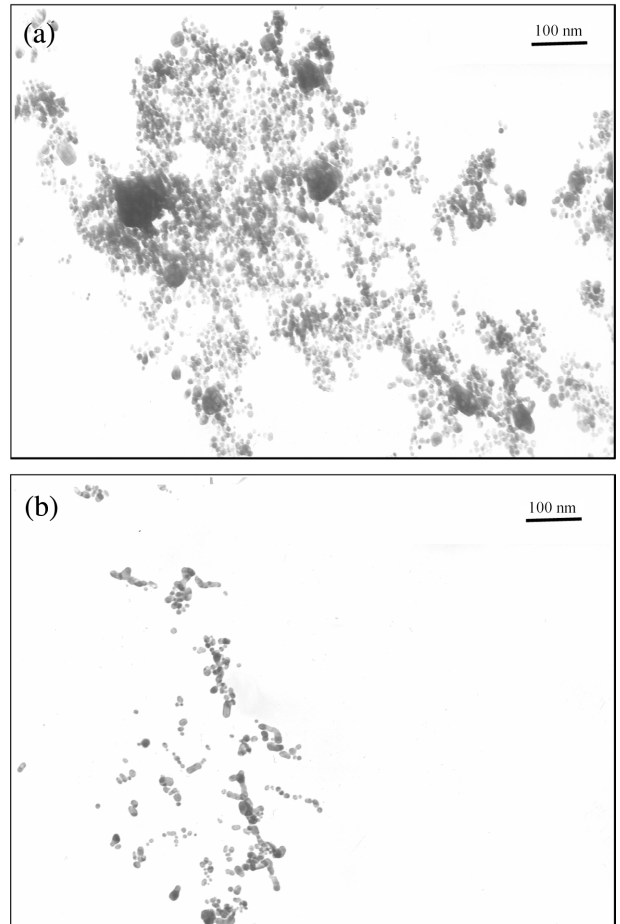


Fig. 2. TEM micrographs of Ag sols prepared at various molar ratios of NaBH₄/AgNO₃ (x): (a) x = 3, (b) x = 9 (-100 nm).

입자의 크기가 약간 증가하고 있으며 응집에 의해 불규칙적이고 장축과 단축 비(aspect ratio)가 큰 입자들이 발견되고 있다. 이런 입자의 형태는 앞에 제시한 Fig. 1(b)의 UV-Vis spectrum에서 확인할 수 있다. 입자의 형상이 불규칙적이고 장축과 단축 비가 큰 나노 입자의 경우에 surface plasmon band가 단파장으로 이동하는 것으로 보고되고 있다[5].

3.2. 반응온도의 영향

AgNO₃ 용액과 NaBH₄ 용액을 50°C 이상의 온도에서 혼합하여 나노 은 졸을 만들 경우에는 금속 은이 침전으로 석출된다고 알려져 있다. 본 실험에서는 반응 온도가 입자 생성과 크기에 미치는 영향을 조사해보았다. NaBH₄/AgNO₃의 몰 비(x)는 3을 유지하였다. Fig. 3의 UV-Vis spectrum은 반응이 종결된 직후와 3일이 경과한 뒤의 spectrum을 보여주고 있으며 흡수 파장의 위치에는 큰 변화가 없으며 띠의 세기는 앞에서 관측되었듯이 3일 후 증가한 것을 제외하고는 별다른 차이가 없는 것

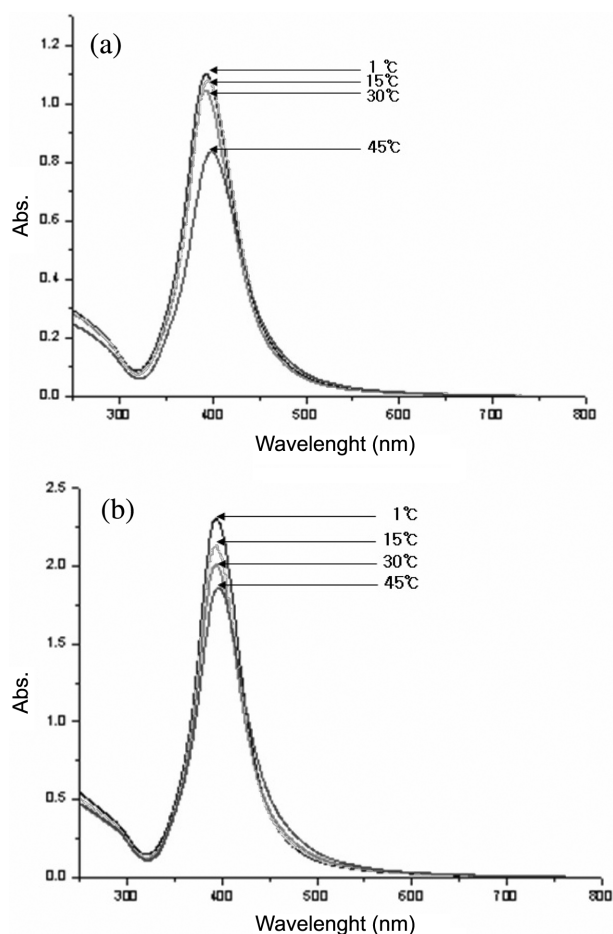


Fig. 3. UV-Vis spectra of (a) Ag sols prepared at various reaction temperatures and (b) at 3 days after reaction.

으로 나타났다. 나노 입자의 크기는 Fig. 4의 TEM사진으로 확인한 결과 반응 온도가 증가 할수록 입자들의 평균크기는 증가하여 274 K에서 약 20 nm에서 288 K 이상에서는 40 nm 이상의 크기를 보여주고 있으며 온도가 더 증가하게 되면 침전이 형성됨을 육안을 통하여 확인할 수 있었다. 이 결과는 온도가 증가함에 따라 작은 나노 입자의 감소에 의한 Fig. 4의 UV-Vis spectrum의 surface plasmon band의 세기 감소와도 잘 일치하고 있다. 온도가 증가하면 이들 콜로이드 입자는 빈번하고 강한 충돌에 의해 전기적 이중층의 반발력을 극복하여 크기가 큰 입자를 형성한다고 생각 되어진다.

3.3. AgNO₃ 용액의 첨가 속도에 따른 영향

같은 실험방법으로 NaBH₄/AgNO₃의 몰 비를 3으로 하고 반응온도는 0°C로 유지하였다. AgNO₃의 첨가 속도는 30초, 3분, 10분 및 30분으로 하였다. Fig. 5의 UV-Vis spectrum 측정 결과 반응 종결 후나 3일이 경과한 뒤에도 spectrum에는 큰 변화가 없었다. 첨가시간의

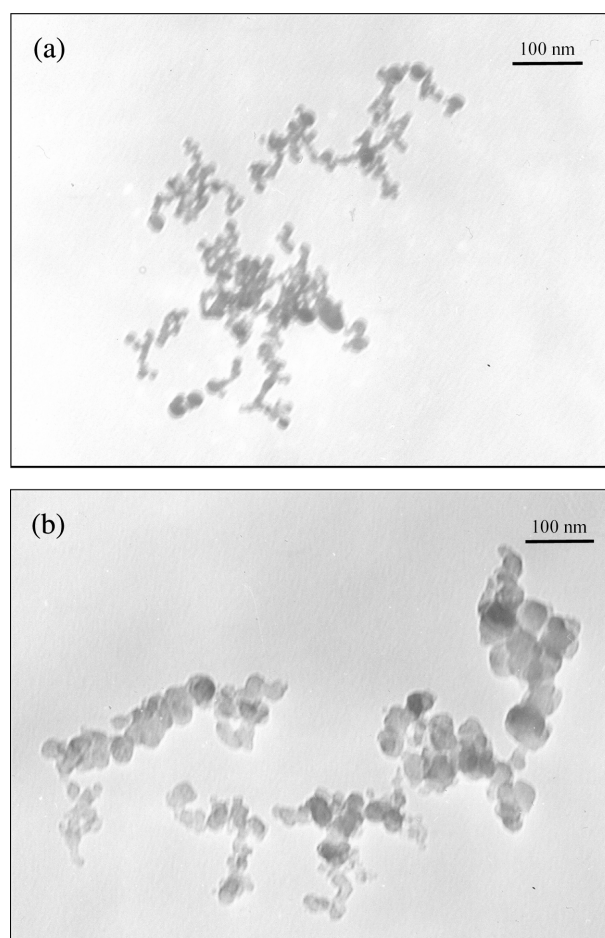


Fig. 4. TEM micrographs of Ag sols prepared at various reaction temperatures: (a) at 274.15 K, (b) at 288.15 K (-100 nm).

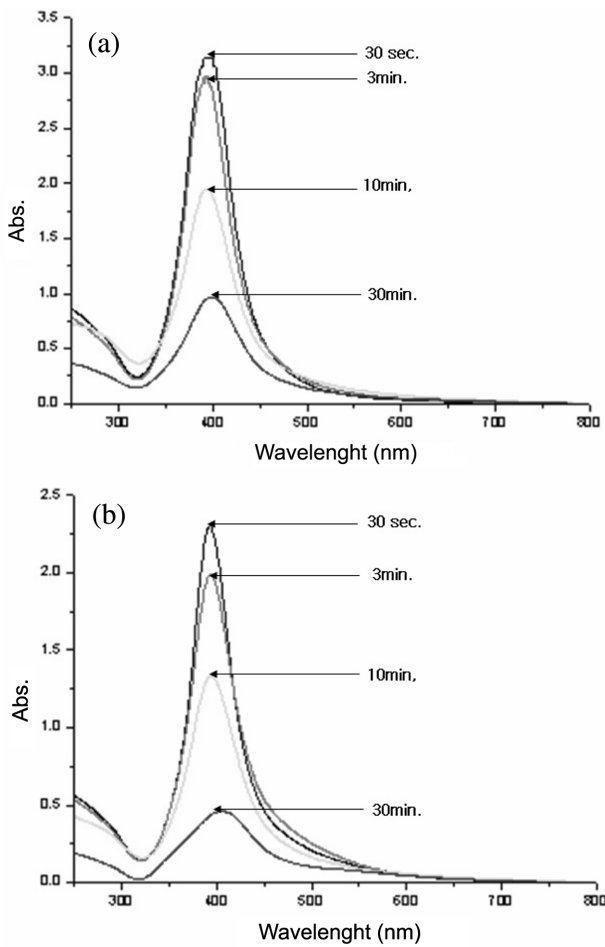


Fig. 5. UV-Vis spectra of (a) Ag sols prepared at various dropping speeds of AgNO_3 and (b) 3 days after reaction.

변화에 따라 Fig. 6의 TEM 사진에서 볼 수 있듯 나노 은 입자 분포도는 의미 있는 결과를 보여주고 있다. 30 초의 빠른 시간 동안 AgNO_3 용액을 첨가 하였을 때는 부분적인 지역 농도가 균일하지 않아 일정치 않은 크기의 입자를 보여 주고 있으며 $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$ 의 몰 비(x)가 작아($x < 3$) 부분적으로 초기에 형성된 고농도의 작은 나노 은 입자가 BH_4^- 이온에 의해 안정화 되지 않고 응집되어 입자크기가 증가하고 있음을 보여 주고 있다. 반면에 10분의 시간으로 적가 하였을 때는 균일한 십 수 nm의 입자크기를 보이고 있음을 보여주고 있는데 이는 BH_4^- 이온에 의한 콜로이드 안정화가 지역 농도에 크게 의존하고 있음을 암시하고 있다.

3.4. Laponite 하에서 나노 은 졸의 합성 및 내열성 실험

Laponite는 두께 1~2 nm에 지름 약 30 nm의 디스크 (disc) 형태로 디스크의 위와 아래에는 100 g당 50~55 mmol의 음전하를 띠고 있으며 졸 상태에서는 층상구조의 콜로이드로 존재한다. 본 연구에서는 Ag^+ 이온과 같

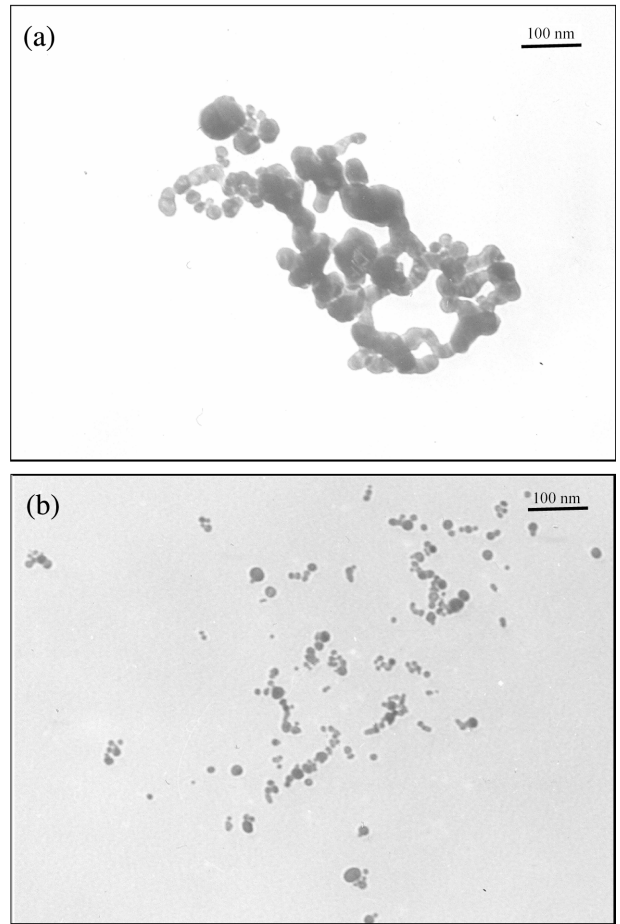


Fig. 6. TEM micrographs and size distributions of Ag sols at various dropping speeds: (a) 30 sec. (b) 10 min (-100 nm).

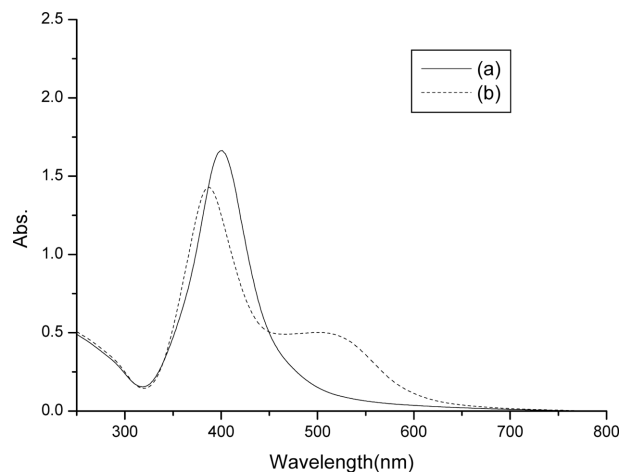


Fig. 7. UV-Vis spectra of (a) Ag sols prepared in the presence of laponite and (b) after refluxing for 1 hr at 100°C.

은 당량으로 laponite의 양을 준비하여 환원제를 첨가 후 나노 은을 합성하였다. Fig. 7(a)는 laponite하에서 나노 은 합성 직후의 UV-Vis spectrum을 보여주고 있으며 400 nm 부근에서 surface plasmon band를 관측할 수 있

었다. Fig. 7(b)는 laponite에 존재하는 나노 은 줄의 내열성 실험을 위하여 100°C 에서 1시간 동안 환류한 후에 측정된 spectrum이다. 뚜렷한 변화로서 530 nm에 새로운 띠가 관측되고 있으며 기존의 400 nm의 띠는 세기가 감소됨을 관측할 수 있었다. 이것은 환류에 의해 작은 입자들의 응집에 의해 입자의 크기가 증가하고 있음을 나타내고 있다. 환류 후 반응물은 입자크기의 변화에 의해 약간의 붉은색으로의 변화한 것을 제외하고 나노 은 줄 상태를 그대로 유지하였다. 본 실험은 laponite가 나노 은 줄의 안정화에 중요한 보호 콜로이드임을 보여주고 있다.

4. 결 론

순수한 물을 용매로 사용하여 나노 은을 제조하는 것은 친환경적인 응용면에서 큰 잠재력을 갖을 수 있다. 또한 나노 은 줄의 안정성은 다양한 공정에 적용할 때 중요한 변수이므로 안정성에 영향을 줄 수 있는 NaBH_4 , 반응온도, AgNO_3 의 첨가속도 및 안정화물질(e.g.laponite)에 대해 살펴 보았다. 그 결과 환원제는 $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$ 의 몰 비가 3일 때 가장 안정한 나노 은 줄을 형성하였으나 그 이상의 과량의 환원제를 첨가하면 3일 후에는 나노 은입자의 농도가 감소함을 보여주고 있다. 또한 환원반응의 온도가 상승 할수록 은 입자의 평균 크기는 증가하는 경향을 보였으며 나노 은 합성시 AgNO_3 의 첨가속도를 30초로 빨리하면 초기반응단계에서 형성된 은 입자들이 서로 응집하여 입자크기가 증가한 나노 은이 형성됨을 TEM 사진에서 관측할 수 있었다. 또한 나노 은 줄은 laponite하에서는 고온에서도 안정함을 보여주고 있다.

감사의 글

이 연구는 2005년도 단국대학교 대학 연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사합니다.

참 고 문 헌

- [1] G. Timp, "Nanotechnology", 1st Ed. (Springer-Verlag, New York, 1999) p. 425.
- [2] V. Hornebecq, M. Antonietti, T. Cardinal and M. Treguer-Delapierre, "Stable silver nanoparticles immobilized in mesoporous silica", Chem. Mater. 15 (2003) 1993.
- [3] Y. Tan, Y. Wang, L. Jiang and D. Zhu, "Thiosalicylic acid-functionalized silver nanoparticles synthesized in one-phase system", J. Colloid Interface Sci. 249 (2002) 336.
- [4] L. Rodriguez-Sanchez, M.C. Blanco and M.A. Lopez-Qiintela, "Electrochemical synthesis of silver nanoparticles", J. Phys. Chem. B 104 (2000) 9683.
- [5] D.L. Van Hying and C.F. Zukoski, "Formation mechanism and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles", Langmuir 14 (1998) 7034.
- [6] P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia and P.A. Schroeder, "Dielectric properties of smectite clays", J. Phys Chem. Solids 57 (1996) 1897.
- [7] P. Mulvaney, "Surface Plasmon spectroscopy of nano-sized metal particles", Langmuir 12 (1996) 788.
- [8] A. Moores and F. Goettmann, "The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications", New J. Chem. 30 (2006) 1121.
- [9] Y. Liu, C.-y. Liu, L.-b. Chen and Z.-y. Zhang, "Adsorption of cations onto the surfaces of silver nanoparticles", J. Colloid Interface Sci. 257 (2003) 188.
- [10] R. Davis, E. Bromels and C. Kibby, "Boron hydrides. III. Hydrolysis of sodium borohydride in aqueous solution", J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 885.