

이온성액체 기반 은 나노입자 합성을 위한 통계적 실험 분석

이길우 · 유계상[†]

서울과학기술대학교 화공생명공학과
(2017년 11월 2일 접수, 2017년 12월 1일 심사, 2017년 12월 4일 채택)

Statistical Analysis for Silver Nanoparticle Synthesis Using Ionic Liquid

Kil Woo Lee and Kye Sang Yoo[†]

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology,
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

(Received November 2, 2017; Revised December 1, 2017; Accepted December 4, 2017)

초 록

이온성액체를 이용하여 다양한 크기를 형성하는 은 나노입자를 합성하였다. 보다 효율적인 연구를 수행하기 위하여 통계적 방법을 이용한 실험과정 및 결과를 분석하였다. 먼저 은 입자 형성에 미치는 실험조건을 규명하기 위하여 5가지 조건, 시간, 온도, NaOH 농도, 환원제 및 이온성액체의 양의 영향을 분석하였다. 결과적으로 시간과 온도가 은 입자 형성에 미치는 영향이 미미한 것으로 나타났다. 이후 나머지 3가지 인자에 대한 실험조건을 통계적으로 구성하였다. XRD 분석 결과 모든 조건에서 합성된 입자는 순수한 은 결정구조를 가지고 있었다. 합성된 은 입자의 크기를 결정하기 위하여 HR-SEM을 통해서 분석하였다. 3가지 합성조건에서는 NaOH 농도가 은 입자의 크기를 결정하는데 가장 큰 영향을 미쳤으며 환원제의 농도는 상대적으로 미비하였다. 다양한 크기를 가지는 은 입자의 합성 조건을 NaOH와 이온성액체에 대하여 통계적 방법을 이용하여 표면도와 등고선도를 제시하였다. 또한 3가지 실험조건에 따른 은 입자의 크기를 혼합물법을 이용하여 도출하였다.

Abstract

Silver nanoparticles with various sizes were synthesized using ionic liquids. In order to conduct more efficient research, experimental methods and results were analyzed statistically. First, effects of five different parameters including the reaction time, temperature, NaOH concentration, reducing agent and ionic liquid amount on the size of silver particles were investigated. As a result, the effects of time and temperature were negligible. The experimental conditions for the other three factors were then statistically constructed. From XRD analyses, the particles synthesized under all conditions had a pure silver crystal structure. Sizes of the synthesized silver particles were also analyzed by HR-SEM. In the three synthetic conditions, NaOH concentration had the greatest influence on determining the size of silver particles and the reducing agent concentration was relatively minute. Synthesis conditions of silver particles with various sizes were presented by using statistical methods with respect to NaOH and ionic liquids. In addition, the sizes of silver particles according to three experimental conditions were derived by the mixture method.

Keywords: silver particle, design of experiment, ionic liquid

1. 서 론

최근 금속 나노입자가 여러 분야에서 광범위하게 사용되면서 이에 대한 관심이 증가되고 있다. 금속 나노입자는 전자, 광학 및 생체 의학 산업에서 점점 더 많이 사용되고 있는 경향을 보이고 있다. 특히 은 나노입자(AgNPs)는 전자, 식품, 화장품, 스프레이 세정제, 발열 감소 물질, 플라스틱 및 도료 용으로 상업적으로 사용되고 있다[1]. 은 입자를 합성하는 방법으로는 대표적으로 환원법이 사용된다. 사용되는 환원법

의 종류에 따라 조사 환원, 전기 및 초음파 환원, 마이크로파 환원, 화학적 환원 등이 있다. 이 중 균일한 크기 분포를 가지는 미세 은 입자를 합성하는 방법으로 이온수용액으로부터의 화학적 환원법이 가장 널리 사용되고 있다. 특히 은 입자의 분산성을 유지하기 위하여 은 금속 염으로부터 환원제를 이용하여 환원반응을 진행하는 중에 적당한 분산제를 첨가한다. 따라서 최적에 크기를 가지는 은 입자를 합성하기 위해서는 분산제의 선택이 중요한 합성조건으로 알려져 있다[2-6].

하지만 은 입자의 합성과정이 복잡해질수록 최적의 합성조건을 찾기 위해서 수행하는 실험 가지 수는 급격히 증가하게 된다. 따라서 기존의 trial and error 방법으로 최적의 합성 조건을 찾는 데는 한계가 있다. 이 경우 통계적 방법을 이용한 실험계획을 통해 실험의 경우에 수를 최적화할 수 있다. 통계적 실험계획법은 설계(design) 단계, 실험 자료의 분석(analysis) 단계와 최적화(optimization) 단계로 구성된다[7].

[†] Corresponding Author: Seoul National University of Science & Technology, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea
Tel: +82-2-970-6602 e-mail: kyoo@seoultech.ac.kr

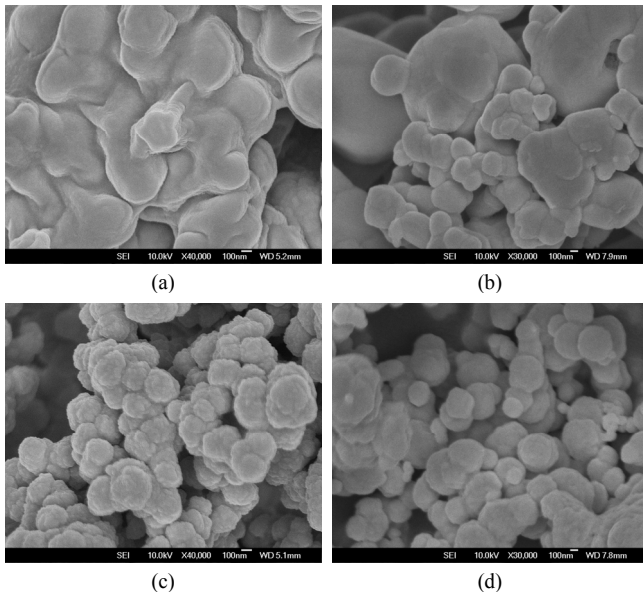


Figure 1. SEM images of silver particles synthesized with (a) R.A (b) R.A + I.L (c) R.A + NaOH (d) R.A + I.L + NaOH.

설계 단계에서는 효율적인 실험을 위하여 실험구성의 선택과 순서의 랜덤화가 결정이 된다. 분석단계에서는 실험 자료에 대한 적절한 모형을 찾고, 최적화 단계에서는 실험 인자들의 최적조건을 찾는다[8].

본 연구에서는 이온성액체를 분산제로 사용하여 은 입자를 합성하였다. 이전의 연구를 통해 은 입자 제조를 위한 최적의 이온성액체를 확인하였다[9,10]. 이에 통계적 실험계획법 중에서 인자의 모든 실험 조건에 대하여 실험을 실시하는 일반 요인 실험 설계를 통해 공정변수의 주 효과도와 교호작용도를 살펴보았다. 여기서 선택된 주요 합성변수에 대해서는 혼합물 실험법을 이용하여 연구를 진행하였다. 이를 통해 주요 합성변수에 대한 은 입자의 크기를 예측할 수 있는 통계학적 결과를 제시하였다.

2. 실험

은 입자의 제조를 위해서 먼저 증류수 10 mL에 질산은 3 g을 혼합하여 질산은 수용액을 제조하였다. 시료에 첨가제를 사용하지 않은 경우 제조된 수용액을 일정한 교반속도를 유지하면서 환원제를 첨가하여 은분말을 침전시켰다. NaOH를 첨가하는 경우 환원제를 첨가하기 이전에 2 mL의 암모니아 수를 혼합하였다. 이때 용액은 연한 노란색에서 점차 진갈색으로 변하였으며 이 혼합 용액이 투명하게 변할 때까지 교반하며 진행하였다. 분산제를 첨가하는 경우 질산은 수용액에 이온성액체를 첨가한 이후에 NaOH와 환원제를 첨가하였다. 합성 반응 시 온도 및 시간은 필요한 조건에 따라 조절하여 실험을 수행하였다. 침전된 은 입자는 증류수를 이용하여 세척한 후 오븐에서 100 °C에서 2 h 동안 건조하여 제조하였다.

제조된 은 입자의 결정구조를 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 수행하였다. 측정을 위해서 CuK α 회절(wavelength 1.5406 Å)을 이용하는 Rigaku Denki사의 powder X-선 회절분석기(D/max = IIIc)를 사용하였다. 제조된 입자의 형상을 확인하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL Ltd.)을 사용하여 분석하였다. 실험 조건의 계획 및 결과 분석은 Minitab 17을 이용하여 통계적 실험계획법을 이용하여 수행하였다.

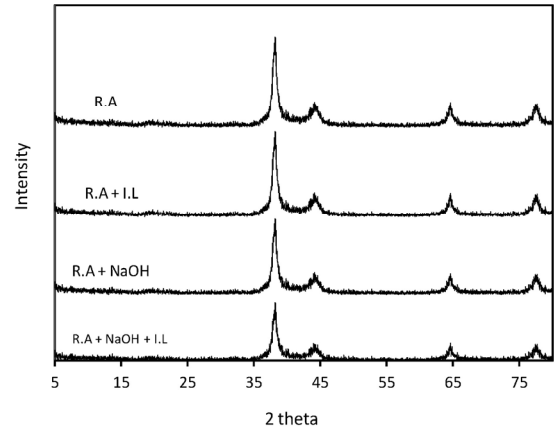


Figure 2. XRD patterns of silver particles synthesized with various additives.

3. 결과 및 고찰

이온성액체는 양이온, 음이온이 비 대칭성을 가지고 저온에서 액체 상태로 존재하는 물질을 말한다. 또한 종류에 따라서는 고온에서도 안정적으로 액체로 존재하고, 증기압이 거의 0에 가깝기 때문에 ‘green solvent’라고도 불린다. 이는 유기용매와 같은 기존의 용매를 대체할 안전하고 친환경적인 용매로 각광받고 있기 때문이다[11,12]. 또한 이온성액체의 가장 큰 이점은 음이온과 양이온의 구조를 선택적으로 합성함에 따라 물리 화학적 성질을 자유롭게 조절할 수 있다는 것이다. 이에 따라 금속입자의 결합을 조절하는 안정제로서 이온성액체를 이용한 은 나노입자의 합성에 대한 연구를 수행하였다. 먼저 이온성액체의 음이온의 경우 쿨롱의 힘으로 인하여 용액 내에 녹아있는 금속이온의 표면 가까이 위치하게 된다. 따라서 환원제의 의하여 금속입자가 형성될 때 분산제로서의 역할을 수행할 수 있는 정도가 음이온의 종류에 따라 결정된다. 그 결과 이미다졸계 이온성액체의 경우 [PF6]를 포함하는 경우 바람직한 효과를 나타내었다[9]. 양이온의 경우 양이온의 길이가 길어질수록 steric stabilization이 강해지게 된다. 은 입자들이 환원에 의해서 형성될 때 서로 응고, 응집을 일으키려는 경향이 강해지는데 steric stabilization은 안정적인 범위 내에서 입자들이 서로 달라붙지 않는 역할을 해준다. 이와 같이 octyl-기를 포함한 이온성액체인 [omim][PF6]가 가장 효과적인 안정제로 규명되었다[10].

먼저 다양한 조건에서 합성한 은 입자의 특성분석을 수행하였다. 그중에서 대표적으로 첨가물 없이 제조한 입자(R.A), 이온성액체만 첨가하여 제조한 입자, NaOH만 첨가하여 제조한 입자 그리고 NaOH와 이온성액체 모두 첨가하여 제조된 입자의 형상을 Figure 1에 도시하였다. 환원제만 사용하여 제조한 입자의 경우(Figure 1(a)) 입자의 크기가 가장 큰 것으로 관찰되었다. 이는 환원 시 발생하는 입자간의 응집력에 의하여 상대적으로 입자의 크기가 증가하는데 기인한다. 분산제의 기능을 하는 이온성액체를 첨가한 경우 입자의 크기가 줄어드는 것으로 관찰되었다(Figure 1(b)). 하지만 형성된 입자의 크기분포는 일정하지 않았는데 이는 이온성액체만으로는 입자의 응집을 충분히 조절하지 못하기 때문이다. 첨가제로 NaOH만을 사용하여 합성한 은 입자의 경우 상대적으로 입자의 크기가 작고 균일하게 형성되었다(Figure 1(c)). 이는 NaOH의 영향이 이온성액체 보다 크다는 것을 알 수 있다. 또한 NaOH와 이온성액체를 모두 사용하여 은 입자를 합성한 경우 가장 크기가 작은 은 입자가 형성되었다(Figure 1(d)). 합성된

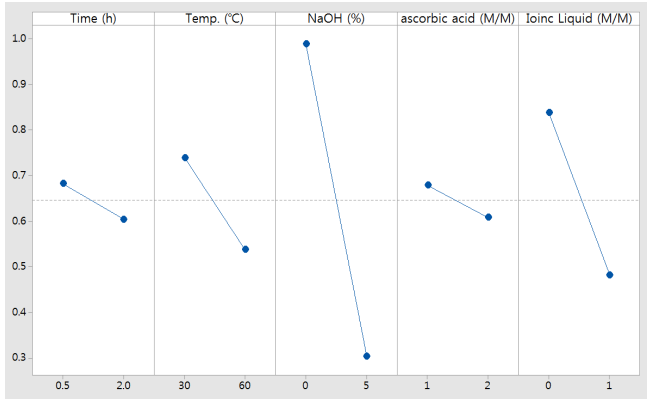


Figure 3. Main effect plot for the size of silver particles synthesized under 5 difference conditions.

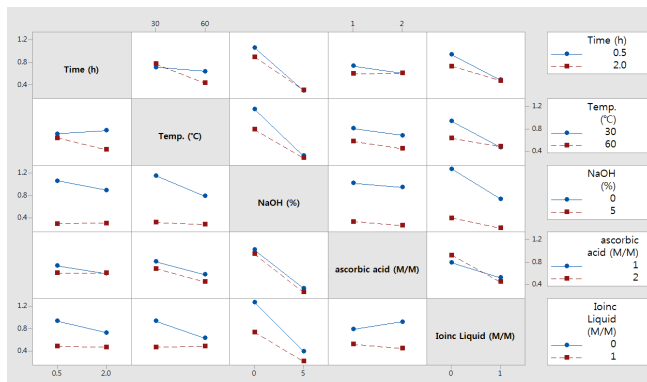


Figure 4. Interaction plot for the size of silver particles synthesized under 5 difference conditions.

은 입자의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD를 이용하여 회절 분석을 수행하여 결과를 Figure 2에 도시하였다. 합성조건에 관계없이 (111), (200), (220) 그리고 (311) 결정 면을 보이는 순수한 은 입자가 형성됨을 확인할 수 있었다.

화학적 환원법으로 은 입자를 합성하는데 영향을 미치는 합성조건 중 대표적인 5가지를 선정하여 통계학적 분석을 수행하였다. 분산제로서의 이온성액체를 비롯하여 환원제의 농도, pH 조절을 위한 NaOH 양, 그리고 합성온도와 시간을 변화시켜서 합성을 진행하였다. 선정된 5가지 합성조건에 따른 은 입자의 주효과도를 2수준으로 구성하여 그 결과를 Figure 3에 도시하였다. 먼저 합성시간이 은 입자의 크기에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 상대적으로 빠른 환원 속도로 인하여 합성시간에 대한 영향은 거의 없는 것으로 사료된다. 합성온도에 대한 영향도 합성시간과 유사하게 생성된 은 입자의 크기에는 미비한 것으로 나타났다. 합성조건 중에서 가장 효과가 큰 변수는 NaOH의 농도로 파악되었다. 일반적으로 금속입자의 경우 용액 내에 존재하는 수소의 농도가 중요하다. 따라서 이 경우에는 수소의 농도가 낮아질수록 작은 입자의 형성에 긍정적으로 작용되는 것으로 관찰되었다. 그 다음으로 영향이 큰 합성인자로서는 분산제로 사용되는 이온성액체의 농도이다. 이온성액체의 농도가 증가할수록 은 입자가 환원 시, 서로 응집되는 것을 막아 줄 수 있기 때문이다. 환원제로 사용되는 ascorbic acid의 경우, 어느 정도 영향력이 은 입자 형성이 미치는 것으로 나타났다. 어느 한 인자의 효과가 다른 인자의 수준에 따라 변화하여 나타나는 효과인 교호작용 효과에 대한 결과를 Figure 4

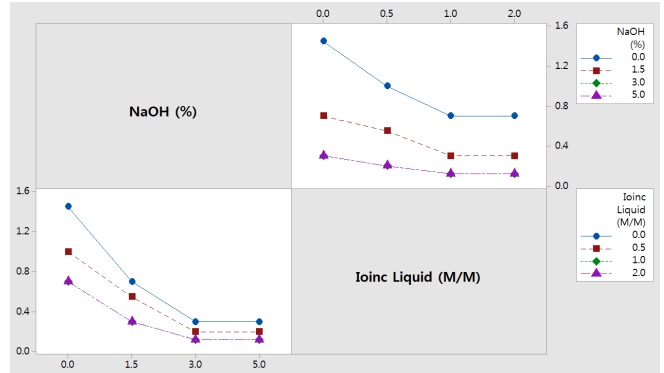


Figure 5. Interaction plot of both synthesis conditions for the size of silver particles.

에 제시하였다. 5가지 합성조건 중에서 다른 조건과의 교호작용이 가장 큰 조건은 NaOH의 농도로 나타났다. 반응시간과 온도는 상대적으로 교호작용 효과가 가장 적은 것으로 나타났다. 이는 상기의 주효과도 평가에서 나타난 결과와 유사함을 알 수 있었다. 이와 같이 2수준으로 구성된 주효과도 평가에서 상대적으로 영향이 적었던 합성시간과 온도를 제외하고 나머지 3가지 인자를 가지고 보다 자세한 실험을 통계학적 방법을 통해 구성하였다.

먼저 가장 주 효과도가 높은 NaOH와 이온성액체의 영향을 살펴보았다. 두 인자의 교호작용을 Figure 5에 제시하였다. 두 인자의 경우 다른 인자의 존재가 없을 때보다 큰 효과를 보이고 다른 인자의 농도가 증가할수록 효과가 감소하는 것을 보였다. NaOH의 경우 농도가 증가함에 따라서 입자의 크기가 줄어들다가 3% 이상에서는 크기 변화가 거의 발견되지 않았다. 이온성액체의 경우에도 유사한 경향을 보였는데 이온성액체의 농도가 은 입자와의 물 비 기준으로 1 이상이면 거의 효과가 없는 것으로 측정되었다. 반응표면 모형식을 이용하여 이온성액체와 NaOH의 양이 은 입자의 크기를 결정하는 범위를 추정하였다. 일정한 합성조건에서 2가지 주 원료의 농도에 따른 입자 크기의 추정치를 표면도와 등고선도를 이용하여 Figure 6에 도시하였다.

본 연구에서 수행한 은 합성과정에 관련된 공정변수 중에서 입자의 크기에 직접적인 영향을 미친 NaOH, ascorbic acid 및 이온성액체의 조성이 중요하다. 이에 3가지 주요 성분의 비율이 은 입자크기에 미치는 영향을 최소한의 실험을 통해 분석하기 위하여 혼합물 실험계획법을 이용하여 실험을 설계하였다. 이후 설계된 조건과 합성된 입자의 크기에 대한 통계적 분석을 실시하였다. 혼합물 실험계획법을 이용하여 은 입자의 크기에 따른 최적의 합성조건을 도출하기 위하여 물비에 따른 분석을 실행하였다. 동일한 합성조건에서 3가지 주 원료의 물비에 따른 입자크기의 추정치를 표면도와 등고선도를 이용하여 Figure 7에 도시하였다. 분석결과 NaOH의 농도가 입자 크기를 결정하는 데 가장 큰 영향을 보였다. 이는 이전의 주효과도 분석에서도 동일한 경향을 보였다. 그 다음으로는 환원제의 양이 증가하면 역시 입자의 크기가 감소하는 것으로 추정되었다. 입자의 크기가 가장 작은 영역은 도시된 삼각도의 우측 상단 영역으로 추정되었다.

4. 결 론

최근 정교한 나노입자에 대한 여러 분야에서의 수요가 증가함에 따라 이에 대한 다양한 합성법 연구가 진행되고 있다. 하지만 제조공정이 보다 복잡하고 시간도 상대적으로 증가함에 따라 합성 최적화에

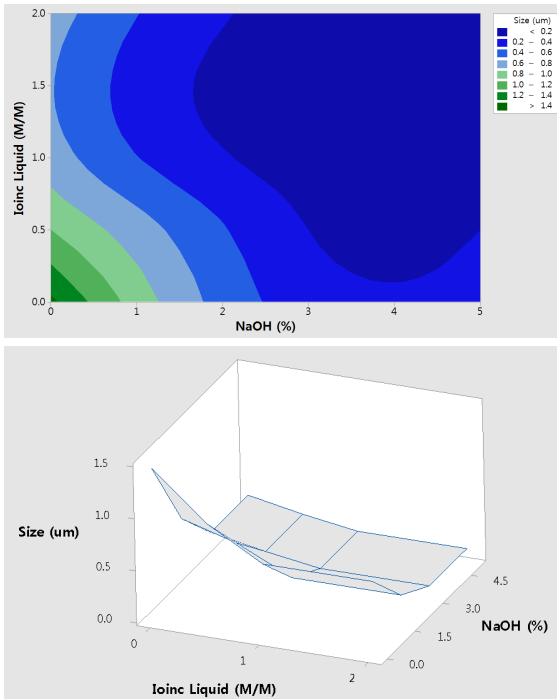


Figure 6. Surface and contour plot of the optimum synthesis conditions for size of silver particles with various concentration of NaOH and Ionic Liquid.

대한 어려움이 증대되고 있다. 이를 해소하기 위한 방법으로 통계학적 접근 방법에 대한 관심이 증대되고 있다. 이에 본 연구에서는 이온성액체를 이용하여 다양한 크기를 가지는 은 입자 합성공정에 대한 분석을 위해 실험계획법을 수행하였다. 특히 합성온도, 시간, 그리고 환원제, NaOH 및 이온성액체의 농도를 주요인자로 선택하였으며 이에 대한 주효과도 분석결과 합성온도 및 시간은 은 입자의 크기 결정에 영향이 거의 없었다. 2가지 주요 합성 조건인 NaOH 및 이온성액체의 농도에 대한 분석 결과 서로의 교호작용은 상대적으로 크기 않은 것으로 평가 되었다. 이 후 혼합물법을 이용하여 주요 3가지 합성 조건에 대해 형성되는 은 입자 크기를 추정하였다. 이와 같이 trial and error에 의존하던 나노입자 합성공정을 실험계획법을 이용하면 보다 효과적으로 진행할 수 있다. 특히 합성공정이 보다 다양해질수록 통계학적 분석법의 효과는 더욱 커질 것으로 예상된다.

감 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. K. Mallick, M. J. Witcom, and M. S. Scurrill, Self-assembly of silver nanoparticles: Formation of a thin silver film in a polymer matrix, *Mater. Sci. Eng. C*, **26**, 87-91 (2006).
2. S. He, J. Yao, P. Jiang, D. Shi, H. Zhang, S. Xie, S. Pang, and H. Gao, Formation of silver nanoparticles and self-assembled two-dimensional ordered superlattice, *Langmuir*, **17**, 1571-1575 (2001).

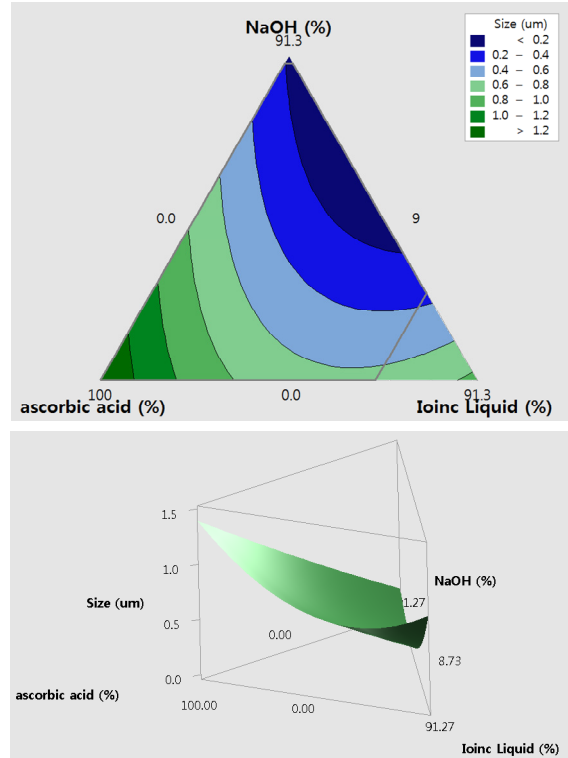


Figure 7. Surface and contour plot of the optimum synthesis conditions for size of silver particles with various molar ratios of NaOH, Ionic Liquid and ascorbic acid.

3. A. Manna, T. Imae, M. Iida, and N. Hisamatsu, Formation of silver nanoparticles from a N-hexadecylethylenediamine silver nitrate complex, *Langmuir*, **17**, 6000-6004 (2001).
4. Y. Sun and Y. Xia, Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, *Science*, **298**, 2176-2179 (2002).
5. E. Hao, K. L. Kelly, J. T. Hupp, and G. C. Schats, Synthesis of silver nanodisks using polystyrene mesospheres as templates, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15182-15183 (2002).
6. M. Maillard, S. Georgio, and M. P. Pileni, Tuning the size of silver nanodisks with similar aspect ratios: synthesis and optical properties, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2466-2470 (2003).
7. R. E. Walpole, R. H. Myers, S. L. Myers, and K. E. Ye, *Probability and Statistics for Engineers and Scientists*, 9th ed., 639-652, Prentice Hall, Boston, USA (2012).
8. R. L. Mason, R. F. Gunst, and J. L. Hess, *Statistical Design and Analysis of Experiments, with Applications to Engineering and Science*, 2nd ed., 568-597, Wiley-Interscience, New Jersey, USA (2003).
9. K. S. Yoo, Synthesis of submicron silver particle using room temperature ionic liquids, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 14-17 (2012).
10. M. H. Yun and K. S. Yoo, Influence of cation part of ionic liquids on formation of silver particle structure, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 551-554 (2016).
11. P. Wasserscheid and W. Keim, Ionic liquids-new "solutions" for transition metal catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3772-3789 (2000).
12. T. Welton, Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, **99**, 2071-2084 (1999).