

# 상온이온액체 1-부틸-3-메틸이미다졸리움테트라플루오로붕산염([BMIM]BF<sub>4</sub>)속에서 제조한 나노은분산액의 특성

김금성, 서일남

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새로운 과학기술분야를 개척하기 위한 사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다.》

(《김정일선집》 증보판 제11권 138페이지)

21세기의 《록색용매》로 불리우는 이온액체는 독특한 물리화학적 특성으로 하여 유기물질 합성, 물질의 추출과 분리, 전기화학, 나노물질 합성 등 여러 분야에서 광범하게 응용되고 있다.[1]

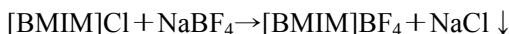
나노은은 높은 항생력과 독특한 광학적 특성, 촉매활성을 나타낸다.[4] 나노은은 대체로 나노립자의 크기와 모양을 조절할 수 있는 화학환원법으로 제조하는데 화학환원법에서는 안정제를 필수적으로 요구한다.

우리는 환경오염이 없는 《록색용매》인 상온이온액체 1-부틸-3-메틸이미다졸리움테트라플루오로붕산염([BMIM]BF<sub>4</sub>)을 반응매질로 하여 안정제를 리용하지 않고 레몬산나트륨에 의한 화학환원법으로 나노은분산액을 제조하고 그 특성을 밝혔다.

## 실험 방법

시료로는 질산은(분석순), 레몬산나트륨, 암모니아수(30%), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움염산염([BMIM]Cl), 테트라플루오로붕산나트륨(NaBF<sub>4</sub>, 분석순), 폴리비닐피롤리돈(분석순), 증류수를, 기구로는 항온자석교반기, 자외가시선분광광도계(《UV-2201》), 적외선분광광도계(《FTIR-8101》), 나노레이자립도분석기(《BT-90》)를 리용하였다.

[BMIM]BF<sub>4</sub>의 합성 [BMIM]BF<sub>4</sub>의 합성방정식은 다음과 같다.



항온자석교반기를 삼각플라스크에 설치하고 여기에 0.25mol/L [BMIM]Cl을 일정한 량 넣고 아세톤에 푼 0.25mol/L NaBF<sub>4</sub>을 교반시키면서 서서히 첨가하였다. 방온도에서 20h 동안 반응시킨 다음 침전물을 려과분리하고 감압조건에서 아세톤을 제거하였다. 반응용액에 디클로로메탄과 무수류산마그네시움을 넣고 진탕시켰다.

용액을 5h 정도 방치하고 려과한 다음 감압조건에서 휘발성물질을 제거하였다.

적외선 흡수스펙트럼 분석으로 [BMIM]BF<sub>4</sub>의 구조를 동정하였다.

나노은의 합성  $[BMIM]BF_4$ 에 질산은과 레몬산나트륨을 각각 넣어 농도가 0.01mol/L인 용액을 제조하였다. 강한 교반조건에서 질산은용액에 레몬산나트륨용액을 30min동안 적하하였다. 30°C에서 3h동안 교반시킨 다음 암모니아수로 pH를 8정도로 맞추어 연한 갈색의 은나노립자분산액을 제조하였다.

수용액계에서 안정제로 폴리비닐피롤리돈을 첨가 또는 첨가하지 않은 상태에서 0.001mol/L 질산은용액을 제조하고 레몬산환원법으로 은나노립자분산액을 제조하였다.[5]

## 실험결과 및 해석

적외선흡수스펙트럼분석 합성한  $[BMIM]BF_4$ 의 적외선흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 4 200~3 200 $cm^{-1}$ 에서 O-H기의 특성흡수띠가 전혀 나타나지 않았다. 이것은 이온액체속에 O-H기가 존재하지 않는다는것 즉 물이 완전히 제거되었다는것을 보여준다.

3 100 $cm^{-1}$ 이상에서 방향족탄화수소의 C-H기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가, 3 000~2 700 $cm^{-1}$ 에서 포화탄화수소의 C-H기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다. 2 964, 2 876 $cm^{-1}$ 에서 지방족탄화수소의 C-H신축진동에 해당하는 흡수띠가, 1 572, 1 466 $cm^{-1}$ 에서 방향족탄화수소의 C-H신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타났다. CH...Cl결합의 특성흡수띠는 거의 나타나지 않았으며 1 033 $cm^{-1}$ 에서  $BF_4^-$ 의 특성흡수띠가 세게 나타났다. 이것은 선행연구결과[3]와 거의 일치하며 따라서  $[BMIM]BF_4$ 이 정확히 합성되었다는것을 알수 있다.

은나노립자분산액의 자외가시선흡수스펙트럼측정 이온액체계와 수용액계에서 제조한 은나노립자분산액의 자외가시선흡수스펙트르는 그림 2와 같다.

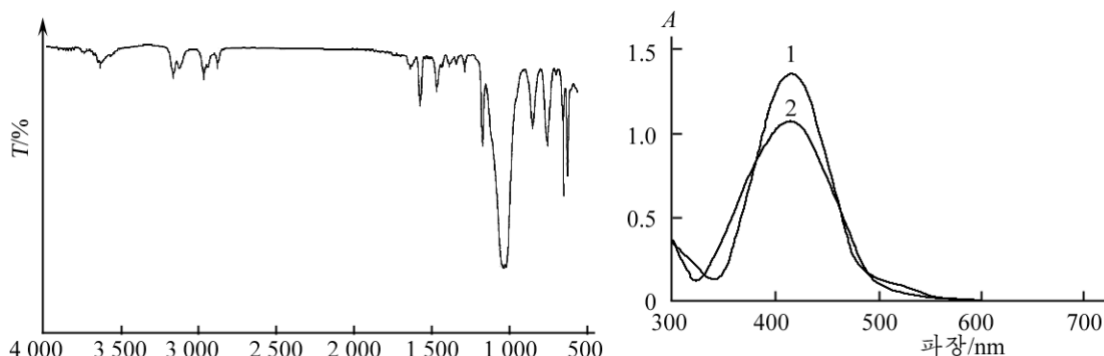


그림 1.  $[BMIM]BF_4$ 의 적외선흡수스펙트르

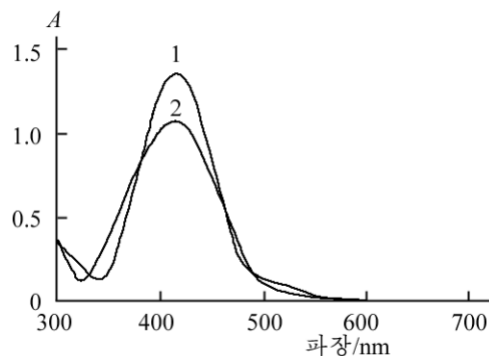


그림 2. 은나노립자분산액의 자외가시선흡수스펙트르  
1-이온액체계, 2-수용액계

그림 2에서 보는바와 같이 은나노립자분산액은 반응매질에는 관계없이 모두 420nm에서 최대흡수를 나타냈다. 이것은 선행연구결과[2](은이 나노립자상태로 존재하면 400~430nm에서 흡수세기가 급격히 커진다.)와 일치하였다.

따라서 이온액체계와 수용액계를 반응매질로 리용하면 은나노립자를 제조할수 있다는

것을 알수 있다.

은나노립자분산액의 안정성 이온액체계와 수용액계에서 합성한 은나노립자분산액의 보관 기일에 따르는 흡광도( $A_{420}$ )를 측정한 결과는 표와 같다. 이때 수용액계에서는 안정제로 폴리비닐피롤리돈을 0.5% 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우를 같이 측정하였다.

표. 보관기일에 따르는 은나노립자의 흡광도변화

보관기일/d	수용액계		이온액체계
	PVP첨가안함	PVP첨가함	
0	1.107	1.117	1.405
10	0.893	0.948	1.402
30	0.668	0.851	1.387
50	0.565	0.784	1.364
60	0.503	0.726	1.329

표에서 보는바와 같이 60일동안 보관하는 과정에 수용액계에서는 나노은이 안정제를 첨가하지 않았을 때에는 54.5%, 안정제를 첨가하였을 때에는 35.1%정도 응집되었지만 이온액체계에서는 5.4%밖에 응집되지 않았다.

은나노립자분산액의 립자크기분포 나노레이자립도분석기에서 파장이 635.00nm인 레이자를 리용하여 나노은분산액에서 은나노립자의 크기분포를 측정한 결과는 그림 3과 같다.

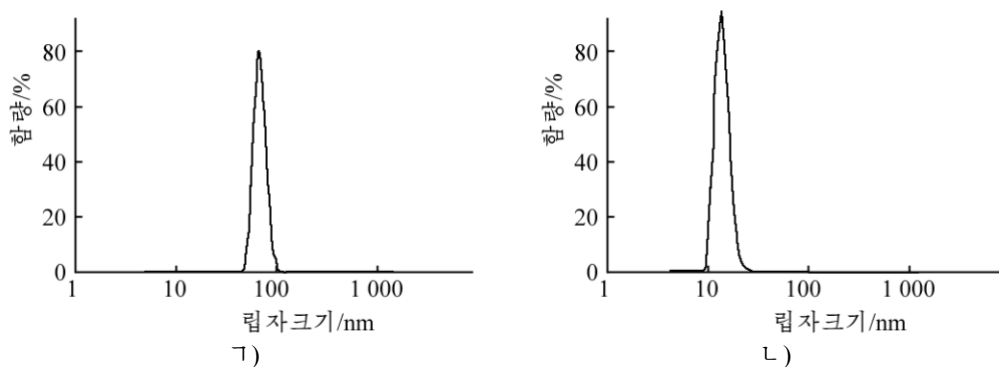


그림 3. 나노은분산액에서 은나노립자의 크기분포

ㄱ) 수용액계, ㄴ) 이온액체계

그림 3에서 보는바와 같이 이온액체를 반응매질로 리용하여 제조한 은나노립자의 평균크기는 13.5nm, 수용액계를 리용한 경우에는 68.2nm로서 수용액계에 비하여 이온액체계에서 훨씬 작은 크기의 나노립자를 제조할수 있다는것을 알수 있다. 이것은 [BMIM]BF<sub>4</sub>이 은나노립자들의 응집을 억제하는것과 함께 그것들을 균일하게 분산시키기때문이다.

## 맺는 말

새로운 《록색용매》인 상온이온액체 [BMIM]BF<sub>4</sub>을 반응매질로 하여 립자크기가 13.5nm인 은나노립자분산액을 제조하였다.

이온액체에서 제조한 나노은분산액은 수용액에서 제조한 분산액에 비하여 안정성이 좋으며 은나노립자의 크기가 훨씬 작고 크기분포폭이 좁다.

## 참 고 문 헌

- [1] A. N. Madu et al.; International Journal of Physical Sciences, 6, 4, 635, 2011.
- [2] P. Lundahl et al.; Micro & Nano Letters, 3, 2, 62, 2008.
- [3] X. Creary et al.; Organic Syntheses, 82, 166, 2005.
- [4] A. Kosmala et al.; Materials Chemistry and Physics, 129, 3, 1075, 2011.
- [5] Asta Šileikaitė et al.; Materials Science(Medžiagotyra), 15, 1, 21, 2009.

주제105(2016)년 2월 5일 원고접수

### **Characteristics of Nano Silver Dispersion Solution Prepared in the Room Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate ([BMIM]BF<sub>4</sub>)**

*Kim Kum Song, So Il Nam*

We prepared nano silver dispersion solution with 13.5nm of particle size using the new “green solvent” room temperature ionic liquid [BMIM]BF<sub>4</sub> as the reactive media.

The silver nanoparticle dispersion solution prepared in ionic liquid has better stability and smaller silver particle size, narrower distribution range of the size than it prepared in aqueous solution.

**Key words:** room temperature ionic liquid, silver nanoparticles