

이온성 액체를 이용한 dodecanethiol로 안정화된 금속 나노입자 합성

이영은 · 이성윤 · 유성식[†]

한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부
충남 천안시 병천면 가전리 307
(2012년 5월 29일 접수, 2012년 7월 5일 채택)

Synthesis of Dodecanethiol-Capped Nanoparticles Using Ionic Liquids

Young Eun Lee, Seong Yun Lee and Seong-sik You[†]

School of Energy, Materials, Chemical engineering, Korea Univ. of Tech. and Edu.,
307 Gajeon-ri, Byungcheon-myeon, Cheonan-si, Chungnam, Korea
(Received 29 May 2012; accepted 5 July 2012)

요 약

가장 널리 이용되고 있는 금속나노입자 중 금과 은을 친환경용매인 RTILs (room temperature ionic liquids)를 이용하여 제조하고자 하였다. 본연구에서는 두 종류의 이온성 액체, 즉 비수용성인 [BMIM][PF₆] (1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)과 수용성인 [BMIM][Cl] (1-Butyl-3-methylimidazolium chloride)를 이용하여 리간드로 안정화된 금속 나노입자를 제조하고자 하였다. 이 중 [BMIM][Cl]은 논문에서 Dupont 등의 방법으로 직접 합성하여 물성 분석 후 사용하였으며, [BMIM][PF₆]은 완제품을 구입하여 사용하였다. 금과 은의 나노입자들을 습식으로 제조하는 경우의 Brust et al.[6]의 방법이 널리 알려져 있으며, 본 연구에서도 이를 기초로 하여 나노입자를 제조하였다. [BMIM][PF₆]로 나노입자 제조시는 이 용매가 물에 녹지 않으므로 기본적으로는 유기용매 대신 [BMIM][PF₆]를 사용하는 것 외에는 Brust 등과 같은 방법제조하였다. [BMIM][Cl]로 나노입자를 제조하는 경우는 이 용매가 수용성이므로 상전이제와 ethanol은 사용하지 않고 입자를 제조하였다. 이렇게 얻어진 나노입자들의 경우 [BMIM][PF₆]로 합성한 경우는 FT-IR, UV-vis, TEM 그리고 TGA 분석을 통하여 Brust 등이 합성한 경우와 유사한 결과를 얻었지만, [BMIM][Cl]의 경우는 형태학적으로 다른 나노입자를 얻었다. 기존의 나노입자를 제조하는 과정에서 이용되는 유기용매를 이용하는 방법을 그린용매인 이온성 액체로 대체할 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었고, 이온성 액체의 특성에 따라서 형태학적으로 다른 입자를 얻을 수 있었으나, 이 부분은 추후 더 많은 연구가 필요하다.

Abstract – Nanoparticles have received significant attention because of their unusual characteristics including high surface area to volume ratios. Thiol ligand have been used as stabilizers of metal nanoparticles since Brust et al. They reported the preparation method of ligand capped metal nanoparticles by protecting the nanoparticles with a self-assembled monolayer of dodecanethiolate. In this method, volatile organic compounds (VOCs) were used as solvents. This study was carried out to replace these VOCs with room temperature ionic liquids (RTILs). We used two type of ILs to prepare metal nanoparticles. One is a hydrophobic IL, [BMIM][PF₆] (1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) purchased from IL maker, C-Tri from Korea and the other one is a hydrophilic one, [BMIM][Cl] (1-Butyl-3-methylimidazolium chloride) synthesized by us. In the case of preparing Ag and Au nanoparticles using [BMIM][Cl], we didn't use phase transition reagents and ethanol because it has hydrophilic property and preparing Au, Ag nanoparticles using [BMIM][PF₆] the method is as same as Brust et al.'s except using [BMIM][PF₆] instead of organic solvent because it has hydrophobic property. FT-IR and UV-vis, TEM, TGA analysis have been used in an attempt to determine the particle size and verify functional groups. The particle size obtained from TEM was very similar to those obtained by Brust et al. This is a clear example of ligand capped metal nanoparticles prepared using ionic liquids. And the experimental result demonstrated ionic liquids can act as a highly effective medium for the preparation and stabilization of gold and silver metal nanoparticles.

Key words: Ionic Liquid, Metal Nanoparticle, Ligand

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ssyou@kut.ac.kr

1. 서 론

나노 기술이란 나노미터 스케일에서 물질 또는 현상을 연구하거나, 구조나 구성 요소를 제어해서 특별한 기능을 구현함으로써 새로운 소재, 소자, 시스템을 개발하는 기술이다. 나노입자는 단위 질량당 표면적이 증가함으로써, 입자의 용점이 감소되는 등의 다양한 물성이 변화되며, 입자크기에 따라 색상까지 변화되는 등의 벌크상 태와는 다른 성질을 나타낸다.

또한, 환경오염문제가 대두되면서 청정용매에 대한 관심도 급격히 증가하고 있으며, 이상적인 청정용매는 독성과 휘발성이 없고, 화학적/물리적으로 안정해야 하며 광범위한 물질에 대한 용해력이 크고 회수와 재사용이 용이해야 할 것이다. 이와 같은 관점에서 볼 때 최근 이온성 액체(Ionic Liquid)가 가장 적합한 청정용매라고 할 수 있을 것이다. 나노기술 또한 환경 유해성이나 인체 독성에 대한 연구 결과가 발표되면서 “녹색 나노기술”에 대한 관심이 급증하고 있으며 녹색 나노기술의 개념은 나노기술의 실제적인 응용적인 측면에서 인간과 환경에 대한 위험요소를 최소화하면서 나노기술의 장점을 이용한다는 점에서 매우 중요하다. 최근 이온성 액체를 이용한 나노 물질의 합성과 소자 응용에 대한 연구는 차세대 녹색 나노기술으로써 주목을 받고 있다[1-3].

이온성 액체는 소금과 같이 양이온과 음이온의 이온결합으로 이루어진 이온성 염 화합물으로써, 일반적인 무기염이 낮은 온도에서는 고체로 존재하고 액체로 존재하기 위해서는 800 °C 또는 1,000 °C를 넘는 고온이 필요한 것에 비해서, 이온성 액체는 상온에서 액체로 존재하며 무기염 고유의 특성을 가지기 때문에 여러 합성분야에서 활발히 응용되고 있다.

분자성 용매를 전혀 함유하지 않고 있기 때문에 증기압이 거의 없고 진공 중에서도 액상을 유지하는 특별한 액체이다. 비휘발성, 비가연성, 열적 안정성, 높은 이온전도도, 전기화학적 안정성 등의 특성 때문에 “청정용매”라 불리고 있다.

Fig. 1에 이온성 액체의 일반적인 구조와 특성과 그리고 대표적으로 사용되는 양이온기와 음이온기를 나타내었다. 대표적 양이온기와 음이온기의 조합에 의한 이온성 액체뿐만 아니라 여러 종류의 양이온과 음이온기를 사용하여 다른 성질을 갖는 원하는 성질의 이온성 액체를 합성하는 것이 가능하다. 따라서, 이론적으로 10^{38} 가지 정도의 양이온과 음이온의 조합에 의해서 물리화학적 특성을 쉽게 변화시킬 수 있어서 기존의 유기용매를 대체하거나 신규 물성을 구현할 수 있다는 장점 덕분에 “디자이너 용매(designer solvent)”라

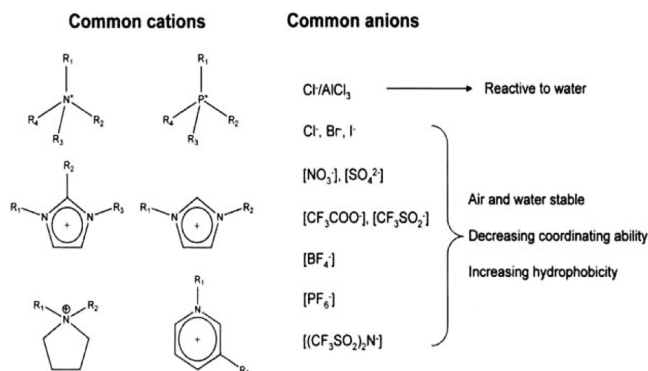


Fig. 1. Structure and property of ILs (Ionic liquids).

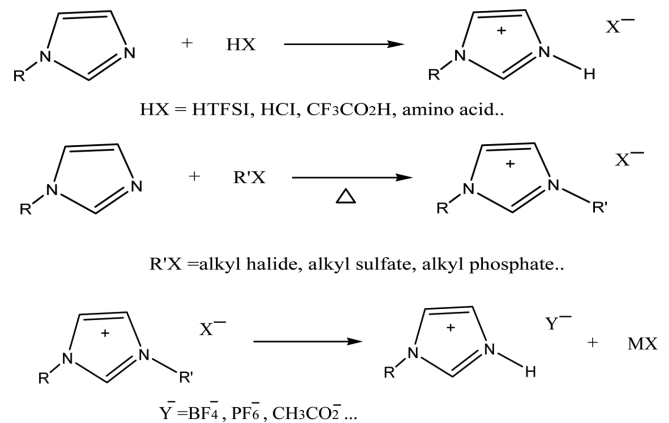


Fig. 2. Graduated synthesis mechanism of ILs.

불리하다.

이온성 액체는 넓은 온도 범위에서 액체상태를 갖는다. 또 증기압이 거의 영에 가까워 일반 용매가 증발하는 고온(약 400 °C)에서도 안전하게 존재하는 것이 많다. 이런 특성으로 인하여 이온성 액체가 친환경적 대체 용매로 주목받고 있다. 이온성 액체는 생물 공정에서의 무독성 청정용매, 촉매 반응에서의 촉매 고정제, 신규 화학 공정, 유기반응용 신규 청정용매 및 전해액 등에 이용되고 있으며 최근에는 나노입자 전자재료의 합성에까지 활용영역이 넓어지고 있다[2,4-6].

이온성 액체를 합성하는 방법은 최종 목적물의 구조에 따라 달라진다. 가장 간단한 방법으로는 Fig. 2의 Method 1처럼 산과 염기를 단순히 섞어서 합성되는 형태이다. 이 제조 방법은 때로는 용매가 없는 상태로 간단하게 합성할 수 있지만 생성물이 염기에 안정하지 않아 적용 범위가 제한된다.

두 번째 일반적인 방법은 반응물들 간에 공유결합이 형성되어 생성물이 제조되는 구조이다(Method 2). 친핵체인 N-alkyl imidazole과 electrophile인 alkyl halide를 반응시키면 N,N'-dialkyl imidazolium 양이온과 halide 음이온이 형성된다. 유사하게 dialkyl sulfate, dialkyl phosphate 등을 반응시켜 N,N'-dialkyl imidazolium 양이온과 dialkyl sulfate, dialkyl phosphate 음이온으로 이루어진 이온성 액체를 제조할 수 있다. 이 방법은 첫 번째 방법에 비하여 긴 반응 시간, 높은 반응온도를 필요로 한다.

세 번째 방법은 앞의 두 번째 방법으로 만들어진 생성물을 중간체로 하여 anion metathesis를 통해 합성될 수 있다(Fig. 2-3의 Method 2와 3). BF_4 , PF_6 , NTf_2 를 포함한 많은 종류의 음이온을 이온성 액체에 도입할 때 사용하는 방법으로 이 때 사용되는 M^+ 는 H, Li, K, Ag 등 다양하다. 이 방법에서는 목적하는 음이온의 치환에 의해 동량의 금속염(MX)이 생성되어 분리 등 추가 정제단계를 거쳐야 하는 단점과 이로 인한 생성물의 순도저하 등의 문제가 있으나 많은 종류의 이온성 액체가 이 방법을 이용해 만들어진다.

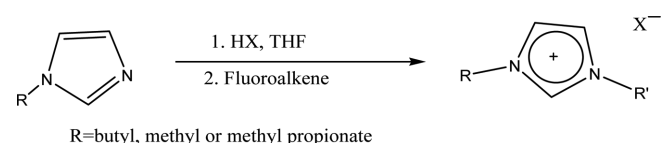


Fig. 3. Synthesis of alkyl polyfluoroalkyl imidazolium-based ILs.

이러한 이유로 최근 Lee 등[7]이 개발한 one-pot 반응은 산물의 생성이 없이 간단한 방법으로 불소가 치환된 다양한 이온성 액체를 제조할 수 있다는 장점을 갖는다(Fig. 3).

또한, 물에 대한 혼합성은 음이온이 Cl^- 또는 $[\text{PF}_6]^-$ 이냐에 따라 완전 혼합성에서 전혀 섞이지 않는 상태로 바뀐다. 본 연구에서는 이 수용성과 비수용성 두 가지 물질의 이온성 액체를 이용하여 나노입자를 제조하고자 하였다.

나노입자의 합성은 Brust 등[8]에 방법을 기초로 하여 Brust 등에서 이용된 유기용매 대신 친환경 용매인 이온성 액체를 이용하여 기존의 금속나노입자를 새로운 방법으로 제조하고자 하였다.

2. 실험

용매로 이용된 이온성 액체의 경우 $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ 은 본 연구에서 직접합성하여 나노입자 제조에 이용하였으며, 다른 이온성 액체인 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ (1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)는 (주)씨트리에서 구입하여 사용하였다.

2-1. $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ (1-Butyl-3-methylimidazolium chloride) 합성[9]

2-1-1. 시료

$[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ 을 합성하기 위해 사용된 시약은 Table 1에 나타내었다. 합성에 이용된 시약은 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

2-1-2. 합성방법

이온성 액체는 Dupont 등[9]의 실험 방법으로 제조하였으며 용매로 acetonitrile를 사용하고 동일한 몰량의 chlorobutane과 1-methylimidazole을 넣어 빛이 들어가지 않게 플라스크를 감싸고 70°C 에서 24~72 h 간 교반하였다. 교반 후 $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ 를 제외하고 잔류 물질을 제거하기 위해 ethyl acetate를 넣고 기름증발을 이용하여 상온에서 정제하였다.

2-2. $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 를 이용한 나노입자 합성

2-2-1. 시약

본 연구에 사용된 시약은 아래의 Table 2와 같다.

Silver Nitrate (99.9999%), Hydrogen tetrachloroaurate trihydrate (99.9%) ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 리간드 Dodecanethiol (98%), Hexane (99%),

Table 1. Used reagents to synthesize $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$

Component	Origin	Stated purity
1-methylimidazole	DaeJung Chemical & Metals Co	99.0%
Ethyl Acetate	DaeJung Chemical & Metals Co	>99.0%
chlorobutane	Kanto Chemical. Co	>98.0%
Acetonitrile	Duksan Co	99.9%

Table 2. Used reagents to synthesize metal nanoparticles with ILs

Component	Origin	Stated purity
Silver nitrate	Aldrich Co.	99.9999%
Gold(III) chloride trihydrate	Aldrich Co.	99.9%
Trimethyl(tetradecyl) ammonium bromide	Aldrich Co.	ca. 99%
Ethanol	Aldrich Co.	> 99.5%
Sodium borohydride	Aldrich Co.	99%
1-dodecanethiol	Aldrich Co.	> 98%
Hexane	Aldrich Co.	> 98.5%

Ethanol (200 proof), 상전이제로 사용된 Trimethyl (tetra-decyl) ammonium bromide (approx. 99%)와 환원제로 사용한 Sodium borohydride (99%), 그리고 합성에 사용된 deionized water ($\text{D-H}_2\text{O}$)는 Aldrich chemical Co.(세인트루이스, 미주리, 미국)에서 구입을 하였다.

2-2-2. 나노입자 합성

이온성 액체를 이용한 은 나노입자의 합성은 다음과 같다.

Brust et al.[11]의 이상 합성법과 유사한 방법을 이용하였다. 유기 용매인 클로로포름과 톨루엔 대신에 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 를 사용하였으며 상전이제를 tetraoctylammonium bromide 대신에 Trimethyl (tetradecyl) ammonium bromide로 선택하여 이온성 액체($[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$)에 녹여 AgNO_3 Solution과 혼합하였다. 이 혼합물을 반응이 완결될 때까지 강하게 3~4 h 교반하였다. 이때 옅은 노란색이 이온성 액체는 상전이제와 섞인 후 반응이 완결되면 옅은 회색을 띤다. 교반 후 분리된 층 중 위층의 액상(물층)을 제거한다. 은 이온을 포함한 이온성 액체에 이온성 액체와 dodecanthiol 모두 혼합되는 Ethanol과 Dodecanethiol을 첨가 후 강하게 교반한다. 환원제로 NaBH_4 를 Ethanol에 넣어 혼합물에 첨가한다.

첨가할 때 반응이 느리게 일어나기 때문에 천천히 첨가하며 반응이 완결될 때 까지 12 h 교반한다. 환원반응이 끝난 후 은 입자와 결합하지 못한 리간드와 상전이제를 제거하기 위해서 Ethanol로 수차례 세척하며 원심 분리한다. 원심분리 후 침전된 입자는 진공오븐에서 24 h 건조시킨다.

금 나노입자는 은 나노입자 제조방법에서 AgNO_3 대신 $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다[8,10].

2-3. $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ 를 이용한 나노입자 합성

2-3-1. 시약

$[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 를 이용할 때와 같은 재료들을 이용하였고, 다만, 용매로 사용된 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 대신에 $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ 를 사용하였고, $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 의 경우와 달리 $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ 는 물과 용해되어 상전이제와 Ethanol은 사용되지 않았다.

2-3-2. 나노입자합성

$[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ 이용하여 은 나노입자를 합성하는 경우는 상전이제를 사용하지 않고 $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ 과 AgNO_3 용액을 혼합한다. 이 혼합물을 교반 후에 환원제로 NaBH_4 용액을 첨가한다. 이 때 용액이 투명한 색에서 옅은 갈색을 보일 때까지 첨가한다.

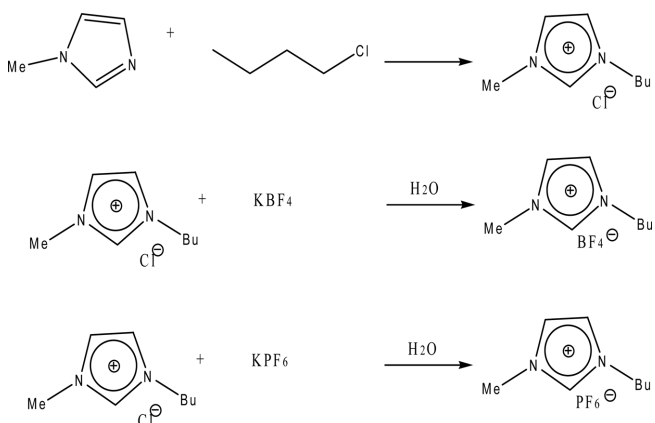


Fig. 4. Synthesis mechanism of $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$.

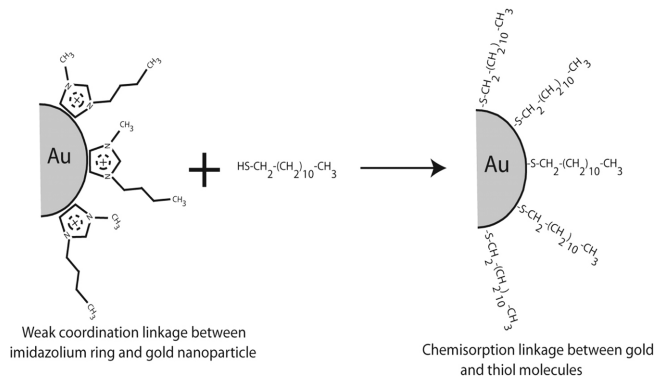


Fig. 5. Replacement of a coordinated imidazolium ring with DDT.

은 이온을 포함한 이온성 액체에 Hexane과 Dodecanethiol을 첨가 후 강하게 교반한다. 갈색을 보였던 이온성 액체 층이 투명해지고 Hexane 층의 색이 갈색을 보이면 Hexane 층을 분리한다. 분리가 끝난 후 Hexane 층에 붙어있는 이온성 액체층을 제거하기 위해서 D-water로 수차례 세척한다. 합성 메카니즘은 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 리간드교환방법을 사용하였다[11,12].

3. 결과 및 고찰

3-1. 합성된 [BMIM][Cl] 분석

제조된 이온성 액체의 검증 실험은 Jonathan 등[11]의 측정 결과와 비교 확인하였다[14].

TGA (Thermal gravity analysis)를 이용하여 본 연구에서 합성한 [BMIM][Cl]은 열분해 온도가 250 °C 부근이었으며, 문헌[11]에 의하면 [BMIM][Cl]의 분해온도는 210~254 °C이다. 문헌치의 범위 내에 있음을 알 수 있었다.

시차주사 열량측정법(DSC)를 이용하여 측정한 결과 본 연구에서 합성한 [BMIM][Cl]은 50 °C 부근에서 녹는점이 관찰되었으며 이것은 문헌의 녹는점 40~50 °C[13]와 일치하는 결과이다.

ATAGO® Refractometer RX-9000a를 이용하여 20 °C에서 50 °C 까지 온도별로 측정한 굴절율은 Fig. 6와 같으며 문헌값[13]과 잘 일치함을 알 수 있었다.

또한, Fisher Scientific Surface Tensiometer® 21을 이용하여 측정한 표면장력 또한 문헌값, 48.2 dyn/cm[15]와 거의 일치하는 것을 볼 수 있었다. 또한, [BMIM][PF₆]와 달리 예상대로 [BMIM][Cl]은 물에 넣자마자 섞이는 것을 관찰할 수 있었다.

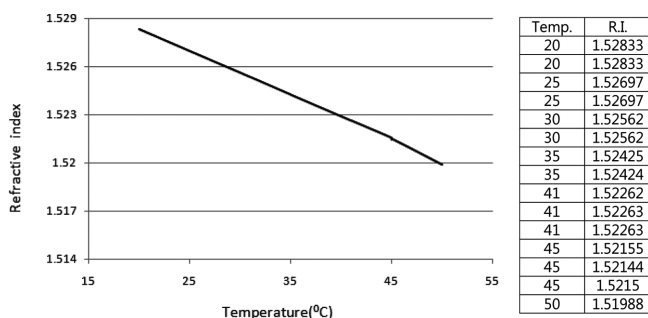


Fig. 6. Refractive index graph of synthesized [BMIM][Cl].

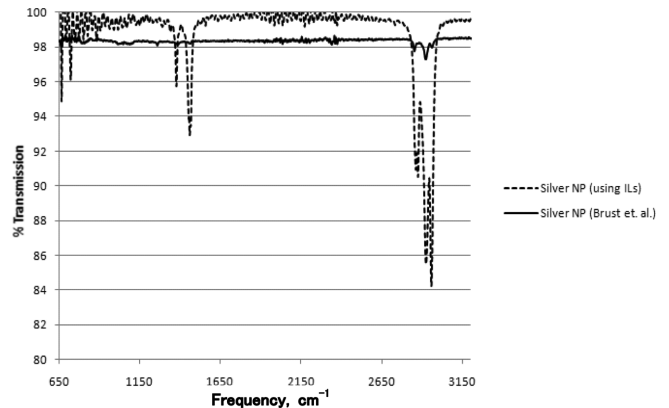


Fig. 7. FT-IR Spectrum of silver nanoparticles.

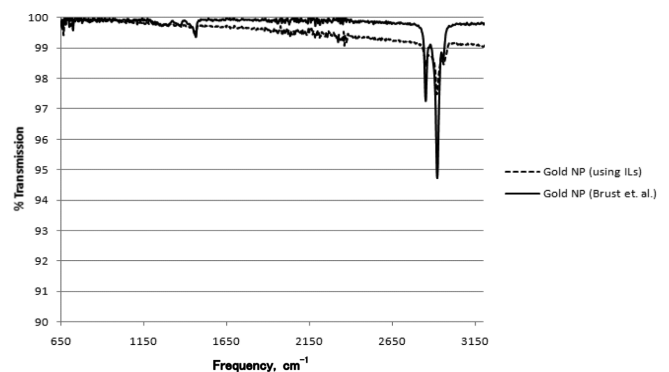


Fig. 8. FT-IR Spectrum of gold nanoparticles.

3-2. [BMIM][PF₆]를 이용한 나노 입자 제조 결과

[BMIM][PF₆]를 용매 및 분산안정제로 사용하여 금 및 은 나노입자를 제조하였고, 다음과 같이 유기 용매를 사용한 Brust 등[8]의 이상 나노입자 제조 방법과 비교하였다.

3-2-1. FT-IR spectrometer 분석

FT-IR spectroscopy는 금속 나노입자들의 표면에 dodecanethiol 리간드들의 구조를 알아보기 위해 수행하였다. 순수한 dodecanethiol의 강한 흡수를 보이는 2,920 cm⁻¹(symmetrical d+) 그리고 2,850 cm⁻¹(asymmetrical d-)에서의 흡수파장이 금속 나노입자에서도 확인이 됨으로 금속 나노입자에 알킬 사슬의 존재여부를 알 수 있었다. 이 결과로 보아 Brust 등의 합성법으로 합성된 금속 나노입자와 동일하게 리간드가 성공적으로 결합되었음을 알 수 있었다. 측정된 FT-IR spectra는 Fig. 7과 8에서 확인할 수 있다.

3-2-2. UV-vis spectrometer

UV-vis 분석기기를 이용하여 300~600 nm 파장 범위에서 합성된 금과 은 나노입자의 특징적인 파장을 확인할 수 있다.

Fig. 9-10을 통해 Brust 등[8]의 Two-phase 합성법으로 합성된 금속 나노입자와 비교하여 이온성 액체를 용매로 사용하여 합성된 은과 금 금속나노입자의 고유 흡수파장인 420 nm와 517 nm에서 발견되므로 금속입자가 존재함을 확인할 수 있었다.

3-2-3. TGA Analysis

TGA 분석은 유기화합물의 함량을 측정하는데 유용한 방법이며 본 연구에서는 금속 나노입자에 결합된 리간드 함량과 열안정성을 확인하기 위하여 PerkinElmer사의 기기를 가지고 다음과 같이 측

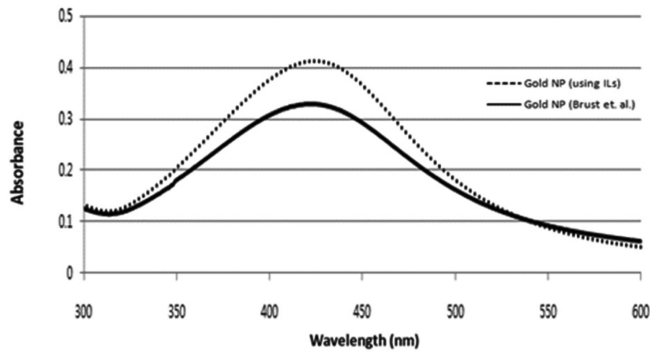


Fig. 9. UV Spectrum of silver nanoparticles.

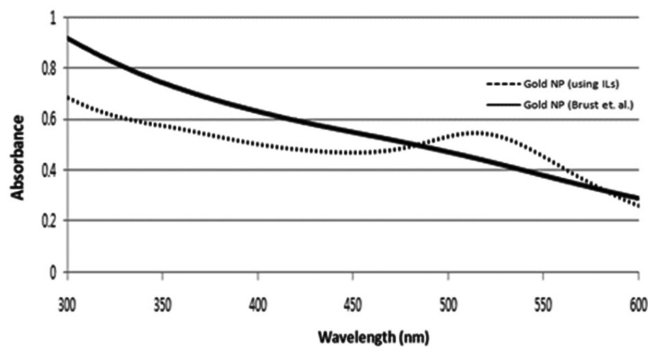
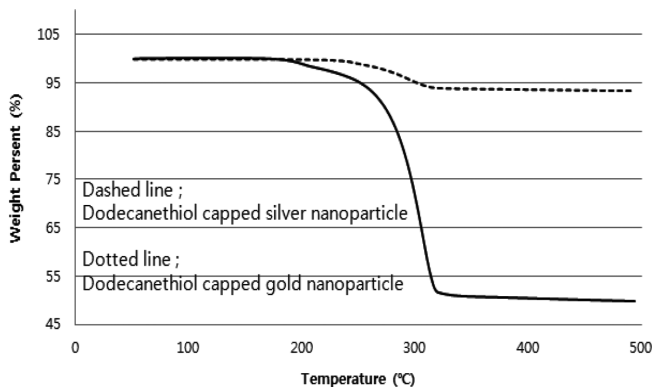


Fig. 10. UV Spectrum of gold nanoparticles.

Fig. 11. TGA analysis of silver nanoparticles synthesized using [BMIM][PF₆].

정하였다.

Fig. 11의 TGA 분석 결과 금속 나노 입자의 표면에서 Dodecanthiol의 분해가 일어나는 200~300 °C 부근에서 하나의 Peak가 발생하며 참고문헌의 온도 분포와 일치함을 볼 수 있으며 유기물인 dodecanethiol이 없어졌음을 알 수 있었다. 하지만 온도 증가에 따른 무게 손실의 양은 Ionic Liquid를 이용하여 합성할 때 더 큰 값을 나타내는데 이는 남아있는 이온성 액체가 분해온도가 Dodecanthiol의 분해시점과 거의 일치하여 불순물의 제거가 더 필요한 것으로 보았다[16].

3-2-4. TEM Analysis

환원법으로 제조된 나노입자는 수나노 크기이므로 입자의 크기 및 분포를 직접 측정하기 위해서는 고성능 광학 현미경이 요구된다. 본 연구에서는 TEM을 나노종합팩센터의 TEM (transmission electron

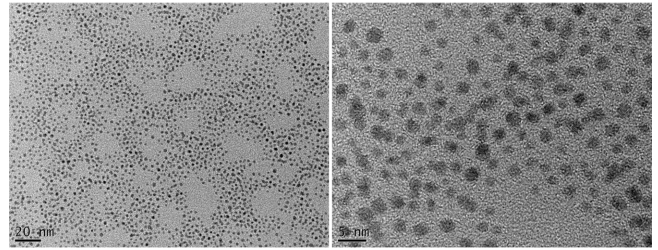


Fig. 12. Results of TEM analysis of gold nanoparticles prepared by Brust et al.'s method.

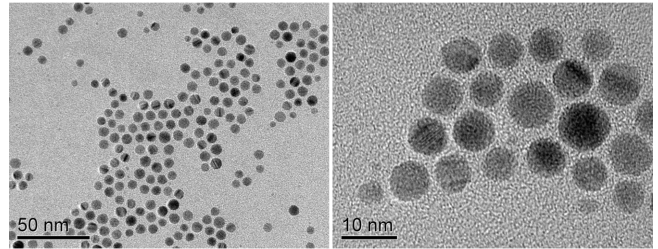
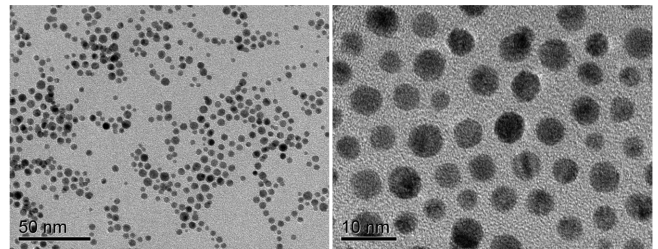
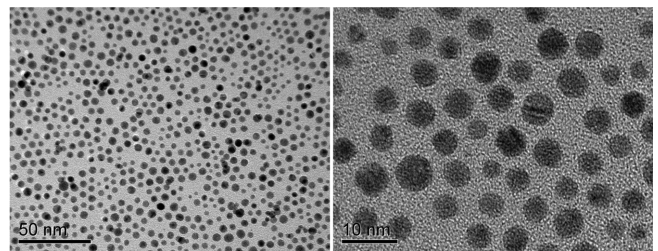


Fig. 13. Results of TEM analysis of silver nanoparticles prepared by Brust et al.'s method.

Fig. 14. Results of TEM analysis of gold nanoparticles prepared by this study using [BMIM][PF₆].Fig. 15. Results of TEM analysis of silver nanoparticles prepared by this study using [BMIM][PF₆].

microscope; JEOL LTD, JEM-2100F, Japan)으로 의뢰하여 입자 크기 측정하였으며, Fig. 12-15에 나타내었다.

Fig. 14-15은 이온성 액체를 이용하여 만들어진 금, 은 나노입자의 TEM 이미지를 나타내고 있다. Brust의 이상 합성법(Fig. 12-13)과 입자의 크기가 유사함을 알 수 있었다.

3-3. [BMIM][Cl]을 이용한 나노 입자 제조 결과

3-3-1. FT-IR spectrometer Analysis

[BMIM][PF₆]와 동일한 방법으로 [BMIM][Cl]을 분산안정제 및 용매로 사용하여 제조한 리간드 결합된 금속 나노 입자에 대하여 리간드 결합 유무를 다음과 같이 FT-IR로 확인하였다(Fig. 16).

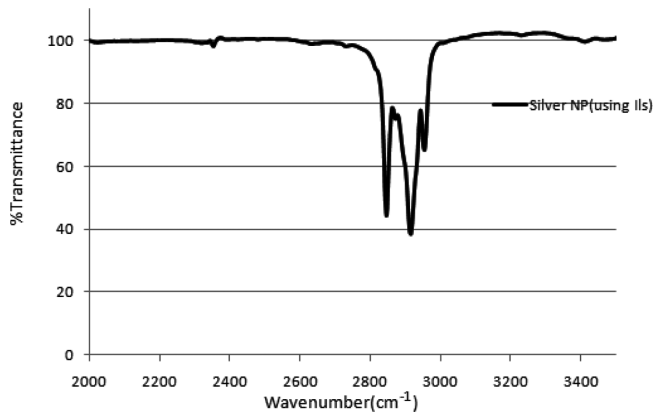


Fig. 16. FT-IR Spectrum of silver nanoparticle using [BMIM][Cl].

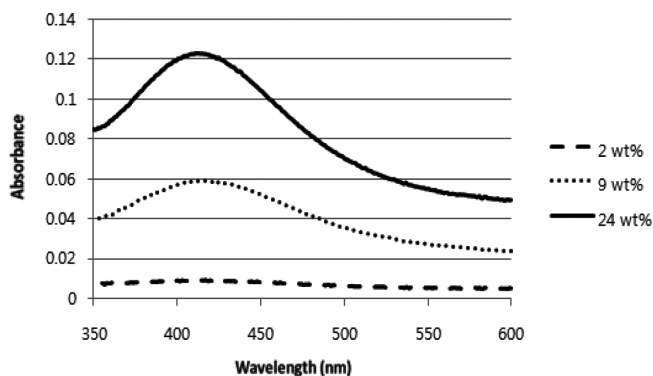


Fig. 17. UV Spectrum of silver nanoparticles at various [BMIM][Cl] concentrations.

3-3-2. UV-vis spectrometer

리간드 결합된 금속 나노 입자는 합성 조건에 따라서 특징적인 파장 영역에서 다른 흡광도를 보인다. 본 연구에서는 이온성 액체의 농도 및 환원제의 양을 변화시켜 합성 조건이 금속 나노 입자에 미치는 영향을 다음과 같이 분석하였다.

앞서 본대로 은과 금 금속나노입자의 고유 흡수파장인 420 cm^{-1} 와 517 cm^{-1} 에서 발견됨으로 금속입자가 존재함을 확인할 수 있으며 그림 4~14에서 볼 수 있듯이 Mahdu et al.의 압력별 흡광도에 따른 실험에서 흡광도가 작아질수록 입자의 크기가 작아짐을 확인할 수 있다[17].

이를 토대로 이온성 액체의 농도와 환원제의 양이 많아짐에 따른 흡광도(Fig. 17-18)의 감소함을 보며 입자의 크기에 이온성 액체와 환원제의 양이 영향을 미침을 알 수 있었다[18].

3-3-3. TEM Analysis

[BMIM][PF₆]을 이용하여 합성을 한 것과는 달리 구형의 입자모양이 아니라 막대모양과 육각형모양의 입자가 생성되었다(Fig. 19).

이온성액체의 양이온의 알킬기의 길이와 음이온의 종류, 기습조건에 따라서 1차원과 3차원의 나노구조를 생성할 수 있다고 한다. 이는 이온열 합성 과정에서 이온성액체와 빌딩블록 간의 상호작용을 통한 자기 조립에 의해서 일어나며, 이온성액체의 농도에 따라서 분자 구조에서부터 형태, 벌크 상에 이르기까지 전이현상이 유도된다고 한다[19,20].

어떤 메커니즘으로 이같은 현상이 유도되는지는 더 연구해 보아

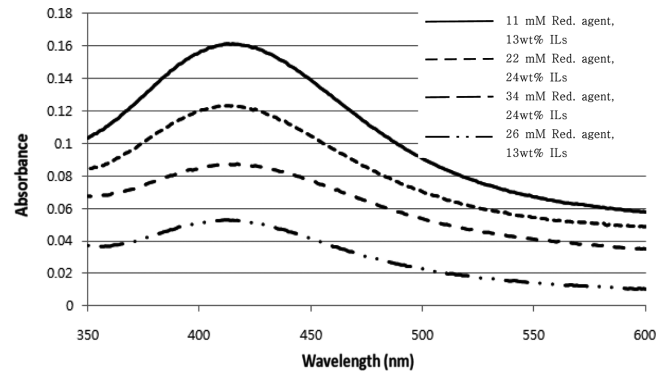


Fig. 18. UV Spectrum of silver nanoparticles at various [BMIM][Cl] concentrations and reducing agent.

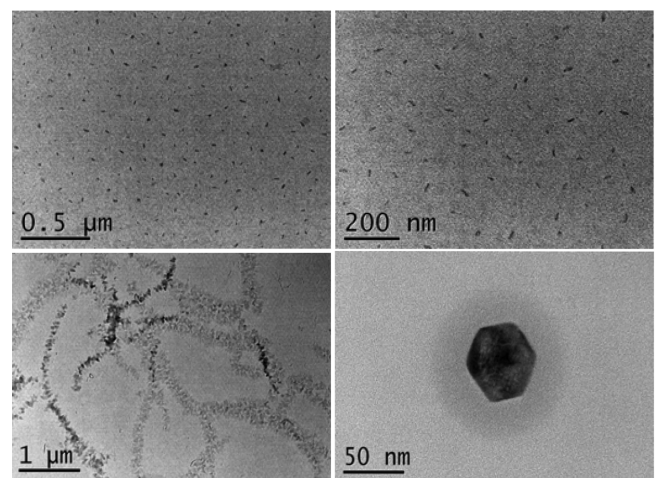


Fig. 19. Results of TEM analysis of Silver nanoparticles prepared by this study using [BMIM][Cl].

야 할 부분이지만 이 특징적인 특성으로 액상을 조절하여 응용 범위에 맞게 디자인할 수 있다는 점에서 유용하다.

4. 결 론

본 연구는 alkylimidazolium-base ILs가 가장 합성이 편리하며 물과 공기에도 안정하기 때문에 소수성인 [BMIM][PF₆]과 친수성인 [BMIM][Cl]을 나노입자 제조 시 휘발성 유기 화합물을 대체하기 위해 이용하였다. 그 중 [BMIM][Cl]은 Dupont 등의 방법으로 직접 합성하였으며, 합성된 [BMIM][Cl]은 기존 문헌값과 비교하기 위해서 열적안정성, 녹는점, 굴절률, 표면장력, 용해력을 측정해 보았으며 그 결과 녹는점 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 열적안정성 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 등 관찰된 결과가 문헌값과 비슷하였다.

[BMIM][PF₆]와 [BMIM][Cl]을 용매로 사용하여 Dodecanethiol로 안정화된 은과 금의 금속나노입자를 만들기 위해 기존의 Brust 등[8]의 이상 합성법과 유사한 방법으로 합성이 이루어졌으며 그리고 리간드교환방법을 사용하였다.

두 가지 용매의 합성된 입자의 분석 결과 FT-IR spectra는 dodecanethiol의 흡수를 보이는 $2,920\text{ cm}^{-1}$ 그리고 $2,850\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수파장이 확인이 되었으며 UV-vis spectra 또한 은과 금 금속나노입자의 고유 흡수파장인 420 nm 와 517 nm 에서 발견됨으로 금

속입자가 존재함을 확인할 수 있었다.

그리고 TGA 분석 결과 200~300 °C에서 급격한 질량 감소를 나타내는 부분이 발견되었으며, 이것은 나노입자의 표면에서 Dodecanthiol이 분해되면서 일어나는 것으로 해석될 수 있다.

TEM 분석 결과는 [BMIM][PF₆]를 용매로 이용하여 나노입자를 제조한 경우는 Brust 등의 방법[8]으로 제조한 결과와 입자의 형태 및 크기가 유사한 입자를 얻을 수 있었다.

[BMIM][Cl]을 이용한 경우는 이온성 액체가 안정제로 작용하여 쉽게 합성이 가능했지만, 기존의 방법과는 다른 구형의 형태를 가지는 입자가 아니라 막대모양 또는 육각형 형태의 입자가 합성이 되었다. 이 부분에 대해서는 향후 추가적인 연구가 필요한 분야이다.

참고문헌

1. Park, H. S., "Development of Green Nanotechnology using Ionic Liquids," *NICE*, **28**(3), 2010.
2. Lee, H., Lee, J. S., Ahn, B. S. and Kim, H. S., "Technology Trend in Ionic Liquids," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 595-602 (2005).
3. Kim, K.-S., Demberelnyamba, D. and Lee, H., "Size-Selective Synthesis of Gold and Platinum Nanoparticles Using Novel Thiol-Functionalized Ionic Liquids," *Langmuir*, **20**(3), 556-560(2004).
4. Kim, H. S. and Y. J. Kim, "Ionic Liquids as a Green Solvent for Next Generation," *NICE*, **21**(2), 2003.
5. Lee, H., Lee, J. S. and Kim, H. S., "Application of Ionic Liquids: The State of Arts," *Appl. Chem. Eng.*, **21**(2), 129-136(2010).
6. Oh, S. Y., J. W. Kang, B. H. Park and K.-S. Kim, "Physical and Thermodynamic Properties of Imidazolium Ionic Liquids," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **50**, 708-712(2012).
7. Cha, J. H., Kim, K. S. and Lee, H., "Size-selective Pd Nanoparticles Stabilized by Dialkylmorpholinium Ionic Liquids," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 760-764(2009).
8. Brust, M. and Walker, M., "Synthesis of Thiol-derivatized Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-liquid System," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **7**, 801-802(1994).
9. Dupont, J., Consorti, C. S., Suarez, P. A. Z. and de Souza, R. F., "Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium based Room temperature Ionic Liquids," *Organi Syntheses*, **79**, 236-243(2003).
10. Brust, M., Fink, J., Bethell, D., Schiffrin, D. J. and Kiely, C. J., "Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles," *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **16**, 1655(1995).
11. Khatri, O. P., Adachi, K. and Murase, K., "Self-Assembly of Ionic Liquid-Stabilized Gold Nanoparticles on a Silicon Surface: Chemical and Structural Aspects," *Langmuir*, **24**, 7785-7792(2008).
12. Liu, J., Sutton, J. and Roberts, C. B., "Synthesis and Extraction of Monodisperse Sodium Carboxymethylcellulose-Stabilized Platinum Nanoparticles for the Self-assembly of Ordered Arrays," *J. Phys. Chem. C*, **111**(31), 11566-11576(2007).
13. Jonathan, G., Heather, D. H., Richard, W., Swatloski, P., Visser-Robin, A. E. and Rogers, D., "Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation," *Green Chem.*, **3**, 156-164(2001).
14. Kim, K.-S., Shin, B.-K. and Lee, H., "Physical and Electrochemical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide, 1-Butyl-3-methylimidazolium Iodide, 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(5), 1010-1014 (2004).
15. Ghatee, M. H. and Zolghadr, A. R., "Surface Tension Measurements of Imidazolium-based Ionic Liquids at Liquid-vapor Equilibrium," *Fluid Phase Equilib.*, **263**(2), 168-175(2008).
16. Sidhaye, D. S. and Prasad, B. L. V., "Melting Characteristics of Superlattices of Alkanethiol-Capped Gold Nanoparticles: The Excluded Story of Excess Thiol," *Chem. Mater.*, **22**(5), 1680-1685(2010).
17. Anand, M. and McLeod, M. C., "Tunable Solvation Effects on the Size-Selective Fractionation of Metal Nanoparticles in CO₂ Gas-Expanded Solvents," *J. Phys. Chem. B*, **109**(48), 22852-22859 (2005).
18. Safavi, A. and Zeinali, S., "Synthesis of Highly Stable Gold Nanoparticle Using Conventional and Geminal Ionic Liquids," *Physicochem. Eng. Aspects*, **362**, 121-126(2010).
19. Lee, J. K., Park, K. J. and Seo, D. S., "Preparation of Rod-like Ag Particle Using Surfactant," *J. Kitech*, **27**, 93-98(2005).
20. Park, H. S., Choi, B. G. and Hong, W. H., "Isothermal Synthesis of 1D and 3D-Shaped Ionic Liquid-Aluminum Hydroxide Hybrids for Electrochemical Device," *Appl. Chem.*, **11**(1), 117-120(2007).