(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0075897
(43) 공개일자 2022년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01C 3/08 (2006.01) *B01J 13/00* (2018.01)
B01J 19/12 (2006.01) *C01G 3/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01C 3/08 (2013.01)
B01J 13/00 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2020-0164496
(22) 출원일자 2020년11월30일
심사청구일자 2020년11월30일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
최명룡
경상남도 진주시 내동로348번길 10, 109동 206호 (가좌동,가좌그린빌주공아파트)
김태호
경상남도 진주시 가호로 79, 102동 705호 (호탄동, 대경빌라트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최규환

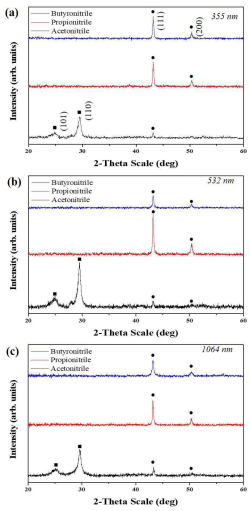
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **펄스 레이저 조사를 이용하는 시안화구리의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 펄스레이저를 이용하는 시안화구리의 제조방법에 관한 것이다. 상세하게는 용매(아세토니트릴)이외 첨가물 없이 시안화구리를 제조하는 방법으로, 종래의 복잡한 합성과는 달리 금속 플레이트를 아세토니트릴 용매 속에 고정한 후 레이저 시스템을 이용하여 아주 짧은 시간 안에 시안화구리를 제조하는 방법이다. 반응용기에 다른 첨가물 없이 아세토니트릴 및 구리판만 존재하는 상태에서, 펄스 레이저를 조사함으로써 시안화구리를 효과적으로 제조할 수 있는 방법이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B01J 19/121 (2013.01)
C01G 3/00 (2013.01)
(72) 발명자
이승준
경상남도 창원시 의창구 대봉로 27, 304동 601호(봉림동,엘에이치피닉스포레)
유이슬
경상남도 양산시 물금읍 가촌로 155, 101동 806호(양산가촌휴먼시아)
베질다예바 탈신
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
샹카르나이크슈레양카
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
박주현
경상남도 진주시 대신로231번길 12-6 (상대동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345311787
과제번호 2019R1A6C1010042
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 기초과학 연구역량 강화사업
연구과제명 핵심연구지원센터(Core-Facility) 조성 지원 과제
기 여 율 5/10
과제수행기관명 경상대학교 산학협력단
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711111221
과제번호 2019R1A2C1009871
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구
연구과제명 적외선 분광학을 이용한 다양한 생분자의 이성질체 구조 확인 및 구조 변환 메커니즘 규명
기 여 율 5/10
과제수행기관명 경상대학교 산학협력단
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 아세토니트릴 용액에 구리 금속판을 침지하여 고정시키는 단계;

(2) 상기 아세토니트릴 용액에 고정시킨 구리 금속판에 펄스 레이저를 조사하여 콜로이드를 생성시키는 단계; 및

(3) 상기 단계 (2)에서 생성된 콜로이드 용액을 원심분리하여 시안화구리를 회수하는 단계;를 포함하는 시안화구리의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)의 펄스 레이저의 조사는 60~100mJ/펄스를, 펄스 폭이 4~10ns이고, 8~12Hz 반복 속도로 8~12분 동안 조사하는 것을 특징으로 하는 시안화구리의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 (2)의 펄스 레이저의 조사는 353~357nm, 530~534nm 또는 1062~1066nm의 파장으로 조사하는 것을 특징으로 하는 시안화구리의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 펄스 레이저 조사를 이용하는 시안화구리의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속 나노입자는 지난 수십 년 동안 많은 연구가 진행되어 왔다. 주로 촉매, 광촉매, 전기 화학, 생화학 및 나노 의학 및 다양한 분야에서 도움이 될 수 있는 특성을 가지는 나노입자의 합성에 초점을 맞추어 진행되었다. 나노입자의 높은 표면적 비율, 향상된 촉매 성능 또는 감지 능력은 다양한 활용 범위를 제공하는 주요한 특징이다.

[0003] 나노입자를 제조(합성)하는 방법은 다양하며, 그 중 마이크로파 지원, 열수 및 용매 열처리 방법은 형태학적으로 다양하고 많은 양의 나노입자를 합성할 수 있게 하고, 펄스 레이저 어블레이션은 순수한 나노입자와 양자점의 제조에 적용될 수 있으며, 이외에도 다양한 화학적 경로를 통한 나노입자를 제조할 수 있다. 예를 들어, 환원제를 이용하는 금속염 감소 방법이 있으며, 이와 같은 방법은 짧은 시간 내에 작은 크기의 분포를 가진 나노입자를 얻을 수 있다.

[0004] 그러나 종래의 나노입자 제조(합성) 방법들은 극도로 높은 작동 온도 및 압력, 비산업성, 단가의 문제와 같은 중요한 단점을 가지고 있을 뿐만 아니라, 유해 화학 물질을 사용해야 하므로, 환경에 해로운 영향을 미치는 것이다. 따라서 친환경 소재 합성 방법에 대한 관심이 급증하고 있다. 일례로, 식물 추출물이나 유기 고분자에 의한 해당 염의 감소를 통한 금속 나노입자의 합성방법이 있다. 이러한 천연 제품은 환원제, 캡핑제 및 안정제 역할을 할 수 있어 친환경 고분자로 환원된 금속 나노입자는 체세포와의 호환성으로 인해 생물학적 연구에서 폭넓게 응용되고 있다. 유해하고 위험한 화학 환원제와 달리 유기 물질의 사용은 물과 토양 오염으로 이어지지 않는다.

[0005] 한편, 시안화구리(I)(CuCN)은 백색 결정성 분말로 이트륨-바륨-구리 산화물 초전도체, 구리 도금용의 구리 공급원이고, 그리냐드(Grignard) 반응 및 다른 알킬화 반응의 촉매이다. $M[Cu(CN)_2]$, $M[Cu_2(CN)_3]$, $M_2[Cu(CN)_3]$ 및 $M_3[Cu(CN)_4]$(상기, M은 나트륨, 칼륨 또는 다른 금속임) 같은 고체 시아노큐프레이트는 광석으로부터 구리를 회수하는데 중요하다. 이들은 무한한 미세다공질 구조를 가지며, 이는 분자체 및 촉매 작용에 유용하다.

[0006] 한국등록특허 제0945698호에 이중 금속 시안화구리의 제조방법이 개시되어 있고, 한국등록특허 제09855677호에 나노 크기의 구리(I) 화합물을 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 본 발명의 펄스 레이저 조사를 이용하는 시안화구리의 제조방법에 대해 개시된 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 요구에 의해 도출된 것으로서, 본 발명은 펄스 레이저 조사를 이용하는 시안화구리의 제조 방법을 제공하고, 본 발명의 제조방법에 따른 아세토니트릴 용액에서 시안화구리가 형성되는 것을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 구리 금속판을 아세토니트릴 용액에 침지하여 고정시키는 단계;

[0009] (2) 상기 아세토니트릴 용액에 고정시킨 구리 금속판에 펄스 레이저를 조사하는 단계; 및

[0010] (3) 상기 단계 (2) 이후에, 원심분리하여 시안화구리을 분리하는 단계;를 포함하는 시안화구리의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명은 펄스 레이저 조사를 이용하는 시안화구리의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는 용매(아세토니트릴)이외에 다른 첨가물 없이 시안화구리를 제조하는 방법으로, 종래의 복잡한 합성과는 달리 금속 플레이트를 아세토니트릴 용매 속에 고정한 후 레이저 시스템을 이용하여 아주 짧은 시간 안에 시안화구리를 제조하는 방법이다. 반응용기에 다른 첨가물 없이 아세토니트릴 및 구리판만 존재하는 상태에서, 펄스 레이저를 조사함으로써 시안화구리를 효과적으로 제조할 수 있는 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 펄스 레이저 조사를 이용하는 시안화구리의 제조 방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 레이저 파장별(355nm(a), 532nm(b) 및 1064nm(c)), 용매에 따른 시안화구리의 생성여부를 확인한 X선 회절(XRD) 분석 결과이다. 43.2° 및 50.4° 에 나타난 피크(●로 표시한 피크)는 구리 금속의 특징적인 피크이고, 25.1° 및 29.5° 에 나타난 피크(■로 표시한 피크)는 시안화 구리 피크이다.

도 3은 레이저 파장별(355nm(a), 532nm(b) 및 1064nm(c)), 용매에 따른 시안화구리의 생성여부를 확인한 라만(Raman) 분석 결과이다. 2170cm^{-1} 부근에서 ■로 표시한 피크는 시안화 구리 피크이다.

도 4는 아세토니트릴 용액에 구리금속판을 침지한 후, (a)355nm, (b)532nm 및 (c)1064nm의 파장에서 펄스 레이저를 조사한 후, 시안화구리 생성 여부를 확인한 주사전자현미경사진이다. d)는 상기 (a)355nm의 파장에서 레이저 펄스를 조사하여 합성한 시안화구리를 EDS(Energy Disperse X-ray Spectrometer) 검출기로 확인한 i)Cu, ii)C, iii)N 성분 분석결과이다.

도 5는 뷰티로니트릴(butyronitrile) 및 프로피오니트릴(propionitrile) 용액 내에 구리금속판을 침지한 경우, 레이저 파장별(355nm, 532nm 및 1064nm) 조사에 따른 시안화구리 생성여부를 확인한 결과이고, (a)는 주사전자현미경(scanning electon microscope; SEM) 분석 결과이고, (b)는 EDS(Energy Disperse X-ray Spectrometer)로 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0014] (1) 아세토니트릴 용액에 구리 금속판을 침지하여 고정시키는 단계;

[0015] (2) 상기 아세토니트릴 용액에 고정시킨 구리 금속판에 펄스 레이저를 조사하여 콜로이드를 생성시키는 단계; 및

[0016] (3) 상기 단계 (2)에서 생성된 콜로이드 용액을 원심분리하여 시안화구리를 회수하는 단계;를 포함하는 시안화

구리의 제조방법에 관한 것이다.

[0017] 상기 단계 (2)의 펄스 레이저의 조사는 60~100mJ/펄스를 조사하되, 펄스 폭이 4~10ns이고, 8~12Hz 반복속도로 8~12분 동안 조사하는 것이 바람직하지만 이에 한정하지 않는다.

[0018] 상기 단계 (2)의 펄스 레이저의 조사는 353~357nm, 530~534nm 또는 1062~1066nm의 파장으로 조사하는 것이 바람직하지만 이에 한정하지 않는다.

[0019] 이하, 실시예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들에 의해 제한되지 않는다는 것은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 자명한 것이다.

[0020] **실시예 1. 펄스 레이저 조사하여 시안화구리의 합성**

[0021] (1) 구리 조각을 아세토니트릴 용액 속에 고정시킨 후, 355, 532 및 1064nm의 파장으로 펄스 레이저를 조사하였다. 상기 펄스 레이저 조사는 파워: 80mJ/펄스, 펄스 폭: 7ns, 반복속도는 10Hz의 조건으로 10분 동안 실시하였다.

[0022] (2) 상기 단계 이후에, 펄스 레이저 조사를 통해 생성된 콜로이드를 원심분리하여 시안화구리를 회수하였다(도 1).

[0023] 비교예로서, 상기 아세토니트릴 용액 대신에, 뷰티로니트릴(butyronitrile) 및 프로피오니트릴(propionitrile) 용액을 이용한 것을 제외하고, 본 실시예 1과 동일한 조건으로 합성하여 이하 실시예 2 및 3에서 사용하였다.

[0024] **실시예 2. X-선 회절 및 라만 분석을 이용하여 시안화구리의 합성여부 확인**

[0025] **(1) X-선 회절(XRD) 기법으로 시안화구리 합성 확인**

[0026] 상기 실시예 1에서 합성한 시안화구리의 합성여부를 확인하기 위하여, X-선 회절(XRD) 분석을 실시하였다.

[0027] 그 결과, 도 2에 개시한 바와 같이 파장에 상관없이 아세토니트릴 용액에 침지한 구리판에 레이저를 조사한 경우, 25.1° 및 29.5°에 나타난 피크가 나타나 시안화 구리가 합성된 것을 확인하였고, 뷰티로니트릴(butyronitrile) 및 프로피오니트릴(propionitrile) 용액에 침지한 구리판에 레이저를 조사한 경우, 43.2° 및 50.4°에 피크가 생성되었다. 이와 같이 43.2° 및 50.4°에 생성된 피크는 금속 구리(Cu)의 특징적인 피크이다.

[0028] **(2) 라만(Raman) 기법으로 시안화구리 합성 확인**

[0029] 상기 실시예 1에서 합성한 시안화구리의 합성여부를 확인하기 위하여, 라만(Raman) 분석을 실시하였다.

[0030] 그 결과, 도 3에 개시한 바와 같이 파장에 상관없이 아세토니트릴 용액에 침지한 구리판에 레이저를 조사한 경우는 시안화구리가 합성되어, 라만 스펙트럼의 2170cm^{-1} 부근에서 피크가 생성되었지만, 뷰티로니트릴(butyronitrile) 및 프로피오니트릴(propionitrile) 용액에 침지한 구리판에 레이저를 조사한 경우는 시안화구리가 생성되지 않아 2170cm^{-1} 부근에서 피크가 나타나지 않았고, 탄소층의 형성에 의한 D-밴드와 G-밴드만 생성되었다.

[0031] **실시예 3. 주사전자현미경(scanning electon microscope; SEM) 분석**

[0032] 상기 실시예 1에서 합성한 시안화구리에 대한 주사전자현미경(scanning electon microscope; SEM) 및 EDS(Energy Disperse X-ray Spectrometer) 분석을 실시하였다.

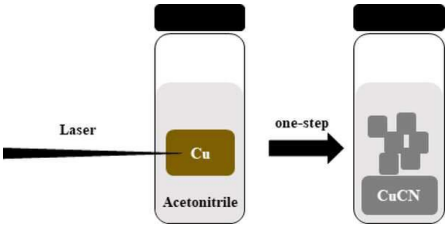
[0033] 그 결과 도 4에 개시한 바와 같이, 아세토니트릴 용액에 구리금속판을 침지한 후, (a)355nm, (b)532nm 및 (c)1064nm의 파장에서 레이저 펄스를 조사하여 시안화구리를 합성할 수 있다는 것을 주사전자현미경 사진으로부터 확인하였고, 추가로 상기 (a)355nm의 파장에서 레이저 펄스를 조사하여 합성한 시안화구리를 EDS(Energy Disperse X-ray Spectrometer) 검출기로 i)Cu, ii)C, iii)N 성분 분석함으로써, 시안화구리가 합성된 것으로 검증하였다.

[0034] 한편, 도 5에 개시한 바와 같이, 뷰티로니트릴(butyronitrile) 및 프로피오니트릴(propionitrile) 용액 내에 구리금속판을 침지한 경우, 레이저 파장별(355nm, 532nm 및 1064nm) 조사한 경우는 시안화구리가 형성되지 않는다는 확인하였다. 주사전자현미경(scanning electon microscope; SEM) 분석 결과, 상기 아세토니트릴 용액에 침지 경우와는 상이하게 둥근 입자 형태가 엉겨 있는 모양이고(도 5(a)), EDS(Energy Disperse X-ray Spectrometer)

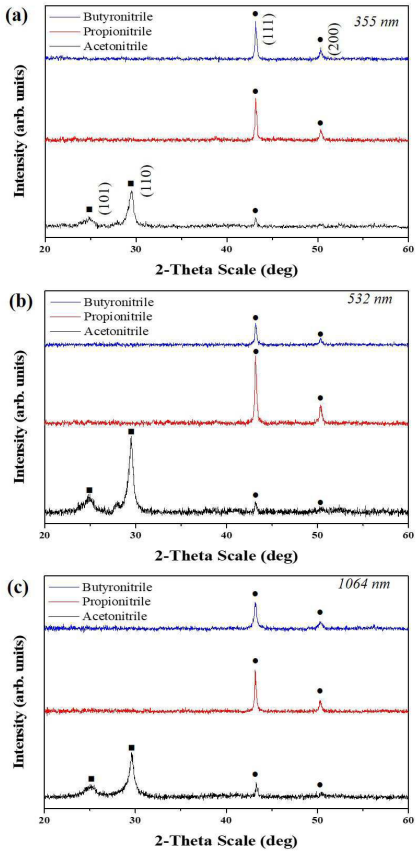
분석에서, Cu 및 탄소(C)는 나타나지만 질소(N) 성분이 검출되지 않아, 시안화구리가 합성되지 않았다는 것을 확인하였다.

도면

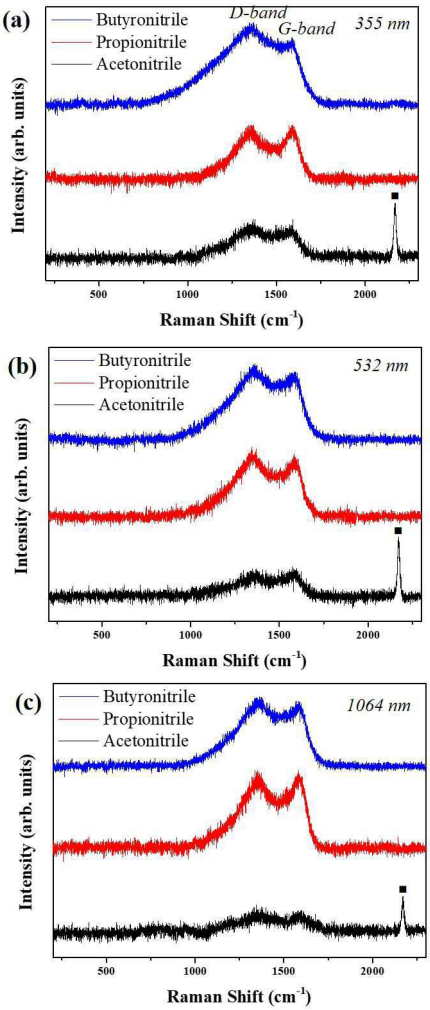
도면1



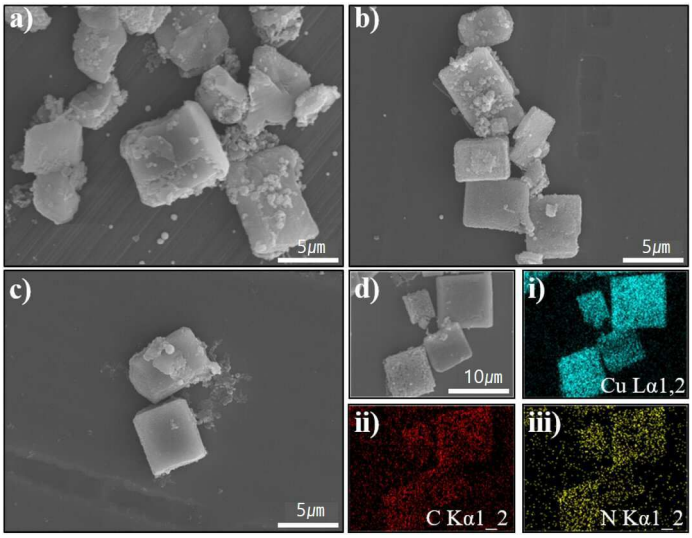
도면2



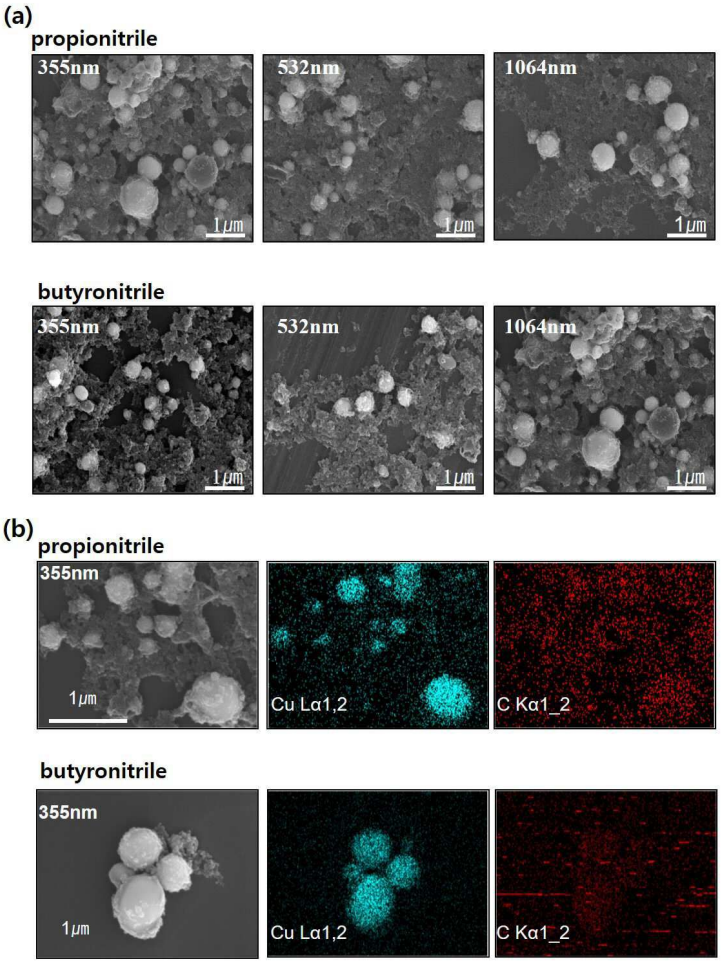
도면3


(a)
Butyronitrile
Propionitrile
Acetonitrile
D-band
G-band
355 nm
Intensity (arb. units)
500
1000
1500
2000
Raman Shift (cm-1)
(b)
Butyronitrile
Propionitrile
Acetonitrile
532 nm
Intensity (arb. units)
500
1000
1500
2000
Raman Shift (cm-1)
(c)
Butyronitrile
Propionitrile
Acetonitrile
1064 nm
Intensity (arb. units)
500
1000
1500
2000
Raman Shift (cm-1)

도면4


a)
5μm
b)
5μm
c)
5μm
d)
10μm
i)
Cu Lα1,2
ii)
C Kα1_2
iii)
N Kα1_2

도면5


(a)
propionitrile
355nm
532nm
1064nm
1μm
butyronitrile
355nm
532nm
1064nm
1μm
(b)
propionitrile
355nm
1μm
Cu Lα1,2
C Kα1_2
butyronitrile
355nm
1μm
Cu Lα1,2
C Kα1_2