

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0102763 (43) 공개일자 2016년08월31일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B22F 9/24 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단
(52) CPC특허분류 B22F 9/24 (2013.01) B82B 3/0095 (2013.01)		서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(21) 출원번호	10-2015-0025240	(72) 발명자
(22) 출원일자	2015년02월23일	성윤모
심사청구일자	없음	경기도 성남시 분당구 내정로 24 (정자동, 정든마을한진6단지아파트)604동 2501호
		김민석
		경기도 고양시 일산동구 일산로 30, 516호 (백석동, 효성레제스오피스텔)
		(74) 대리인
		정은열

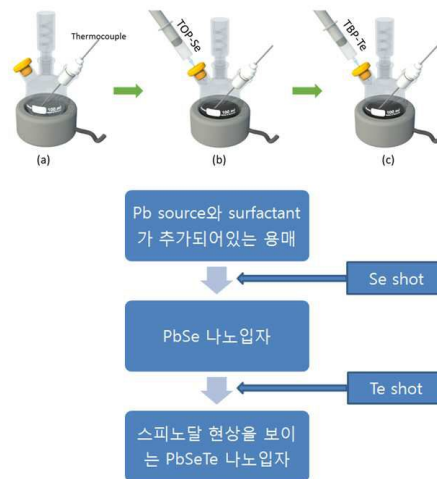
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자의 합성방법**

(57) 요약

본 발명은 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자를 대량으로 생산할 수 있는 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자의 합성방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자의 합성방법은 용매에 납을 포함하는 용질을 용해하여 혼합액을 제조하는 단계와, 상기 혼합액에 셀레늄(Se)을 공급하여 셀렌화 납(PbSe) 나노입자를 합성하는 단계와, 상기 셀렌화 납 나노입자가 합성된 혼합액에 텔루륨(Te)을 공급하여 셀렌 텔루르화 납(PbSeTe) 나노입자를 합성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014068875

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)일반연구자지원-기본연구

연구과제명 초격자구조 나노벌크 열전소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교산학협력단

연구기간 2014.12.01 ~ 2015.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

용매에 납을 포함하는 용질을 용해하여 혼합액을 제조하는 단계;

상기 혼합액에 셀레늄(Se)을 공급하여 셀렌화 납(PbSe) 나노입자를 합성하는 단계; 및

상기 셀렌화 납 나노입자가 합성된 혼합액에 텔루륨(Te)을 공급하여 셀렌 텔루르화 납(PbSeTe) 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자의 합성방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합액은 150℃ ~ 300℃로 가열되는 것을 특징으로 하는 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자의 합성방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 혼합액에는 계면활성제가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자의 합성방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 용매는 트라이옥틸 포스핀(trioctylphosphine)이며,

상기 계면활성제는 다이페닐에테르(diphenyl ether)와 옥탄산(octanoic acid)을 포함하는 것을 특징으로 하는 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자의 합성방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 용액합성법을 통하여 상분리 거동을 보이는 셀렌 텔루르화 납 나노입자를 대량 생산하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노 물질은 기존의 벌크 물질에 비하여 새로운 특징을 보인다. 대표적인 예로 벌크 상태에서 약 700 나노미터 (nm) 파장의 붉은색 빛을 발광하는 셀렌화 카드뮴(CdSe)을 나노입자 형태로 제조하고 크기가 약 10 나노미터 이하로 작아짐에 따라 약 450-570 나노미터의 녹색 빛 및 청색 빛을 발광할 수 있다. 이는 반도체 나노 물질에서 흔히 일어나는 양자구속효과 (quantum confinement effect)에 따른 것으로, 많은 종류의 반도체 나노입자가 지니는 특수한 성질 즉, 일정 크기 이하에서 나노입자의 크기가 점점 작아짐에 따라 밴드갭의 에너지가 점점 증가 되는 현상 때문에 발생한다. 이런 현상은 반도체 나노물질 뿐만 아니라 금속 나노물질에서도 발견되며 이는 양자구속효과가 아닌 표면 플라스몬 공명 효과 (surface plasmon resonance effect) 때문에 일어난다고 알려져 있다.

[0003] 또한, 나노물질은 벌크 물질에 비하여 단위 체적 당 큰 표면적 비(surface to volume ratio)를 지닌다. 단위 체적 당 큰 표면적 비는 각각의 나노입자가 외부에 대해서 큰 반응성을 지닌다는 것을 의미한다. 이는 나노물질 자체의 크기 (10의 마이너스 7승 이하의 차수) 때문에 일어나는 높은 집적화의 가능성과 함께 물질의 극미량을 검출할 수 있는 센서(가스센서, 바이오센서, 광센서 등), 효율 높은 에너지 변환 소자 (전지, 압전체, 열전 소자)의 구현을 가능케 한다.

[0004] 상기의 내용을 포함하여 나노물질은 벌크물질과 다른 열적, 전기적, 역학적 등 성질을 지닌다. 하지만 나노물질의 실생활에서의 이용, 응용을 위해서는 나노물질을 대량으로 합성할 수 있는 기술이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2014-0075038(발명의 명칭 : 나노 결정 합성 방법 및 나노 결정 조성물)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자를 대량으로 생산할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자의 합성방법은 용매에 납을 포함하는 용질을 용해하여 혼합액을 제조하는 단계와, 상기 혼합액에 셀레늄(Se)을 공급하여 셀렌화 납(PbSe) 나노입자를 합성하는 단계와, 상기 셀렌화 납 나노입자가 합성된 혼합액에 텔레늄(Te)을 공급하여 셀렌 텔루르화 납(PbSeTe) 나노입자를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0008] 본 발명에 따르면, 상기 혼합액은 150℃ ~ 300℃로 가열되는 것이 바람직하다.

[0009] 또한, 본 발명에 따르면 상기 혼합액에는 계면활성제가 더 포함되는 것이 바람직하다.

[0010] 또한, 본 발명에 따르면 상기 용매는 트라이옥틸 포스핀(trioctylphosphine)이며, 상기 계면활성제는 다이페닐 에테르(diphenyl ether)와 옥탄산(octanoic acid)을 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자를 대량으로 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 셀렌화 납(PbSe), 텔루르화 납 (PbTe)의 상태도이다.

도 2는 셀렌화 납 나노 입자와 상분리가 이루어진 셀렌 텔루르화 납 나노 입자 합성 방법의 개략적인 모식도이다.

도 3은 셀렌화 납(PbSe) 나노 입자와 스피노달 상분리가 이루어진 셀렌 텔루르화 납(PbSeTe) 나노 입자의 X-선 회절 (X-ray diffraction: XRD) 그래프이다.

도 4는 셀렌화 납 나노 입자와 셀렌 텔루르화 납 나노 입자의 투과전자현미경 (Transmissio Electron Microscopy: TEM) 이미지이다.

도 5는 셀렌 텔루르화 납 나노 입자의 고해상능 투과전자현미경 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM) 이미지와 고속푸리에변환 (Fast Fourier Transformation: FFT) 패턴 및 그에 따르는 패턴 분석의 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자의 합성 방법에 관하여 설명한다.

[0014] 도 1은 셀렌화 납(PbSe) 및 텔루르화 납(PbTe)의 상태도이다.

[0015] 도 1에 도시된 셀렌화 납(PbSe) 및 텔루르화 납 (PbTe)의 상태도를 참조하면, 셀렌화 납과 텔루르화 납은 특정 온도, 조성 구간에서 핵생성 및 성장 혹은 스피노달 분해에 의한 상분리를 일으킨다는 것을 확인할 수 있다.

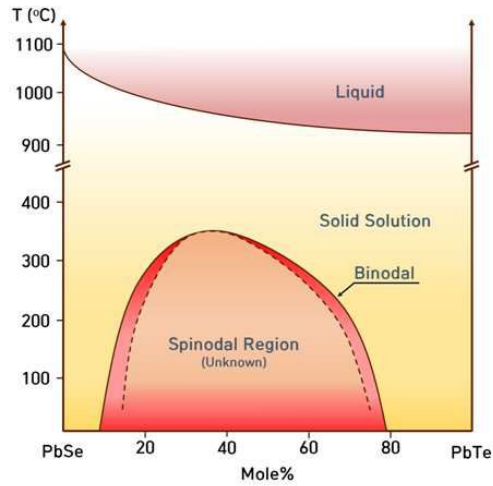
이에, 본 발명에서는 나노입자에 포함되는 셀레늄과 텔루륨의 양을 조절하여 각각의 조성비가 다른 나노입자의 합성하고자 한다.

- [0016] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 셀렌 텔루르화 납 나노입자 합성방법의 개략적인 흐름도이며, 이를 참조하여 본 실시예에 따른 상분리된 셀렌 텔루르화 납 나노입자의 합성방법에 관하여 설명한다.
- [0017] 먼저, 용기에 산화납 용질과 트라이옥틸 포스핀(trioctylphosphine) 용매를 넣고, 추가적으로 계면활성제(surfactant) 예를 들어 다이페닐에테르(diphenyl ether)와 옥탄산(octanoic acid)을 넣는다. 이후, 혼합액(산화납 용질, 용매 및 계면활성제의 혼합물)이 담긴 용기를 150℃ 이상(300℃ 이하)으로 가열하여, 용매에 산화납 용질이 완전히 녹인다(dissolution). 참고로, 도 2의 (a)는 위의 용질과 용매가 포함된 상태로 150℃ 이상으로 가열된 용액이 삼구 플라스크(three-neck flask)에 담겨져 있는 것을 표현한 것이다. 열전대(thermocouple)는 혼합액의 온도를 측정하여, 혼합액을 일정한 온도로 유지하기 위한 것이다.
- [0018] 그런 다음, 셀레늄 분말을 용매인 트라이옥틸 포스핀에 완전히 용해시킨 후, 상기의 혼합액에 주입한다(셀레늄 샷, Se shot). 그러면, 셀레늄과 납이 반응하여 셀렌화 납(PbSe) 나노입자가 합성된다. 이때, 나노 입자의 성장을 위해, 셀레늄 주입 후 3~10분 동안 기다리며, 기다리는 시간에 따라 나노입자의 크기를 10~50nm 범위에서 조절할 수 있다.
- [0019] 이후, 텔루륨 분말을 트라이부틸 포스핀(tributylphosphine)에 완전히 용해시킨 후, 이를 혼합액에 주입한다(텔루륨 샷, Te shot). 그러면, 셀렌화 납과 텔루륨이 반응하여, 스피노달 상분리가 이루어진 셀렌 텔루르화 납(PbSeTe) 나노입자가 합성된다.
- [0020] 이후, 합성된 나노입자를 상온까지 냉각한 후 세척액으로 세척하고, 이후 원심분리기를 이용하여 나노입자만을 분리하면 된다. 이때, 세척액으로는 아세톤(Acetone), 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 톨루엔(Toluene) 등이 이용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 2가지 종류 이상의 세척액으로 순차적으로 세척을 하는 것이 바람직하다.
- [0021] 도 3은 셀렌화 납(PbSe) 나노 입자와 스피노달 상분리가 이루어진 셀렌 텔루르화 납(PbSeTe) 나노 입자의 X-선 회절(X-ray diffraction: XRD) 그래프이다.
- [0022] 도 3을 참조하면, 셀렌화 납(도 3의 (a))에서는 보이지 않는 XRD의 패턴이 셀렌 텔루르화 납(도 3의 (b))에서는 나타난다. 이 패턴은 텔루르화 납에 대한 패턴으로, 특징적인 것은 셀렌화 납과 텔루르화 납의 패턴이 독립적으로 나타난다는 것이다. 이는 합성된 셀렌 텔루르화 납이 합금화(alloying) 상태가 아닌 나노 입자 안에 $PbSe_{1-x}Te_x$ 와 $PbSe_{1-y}Te_y$ 의 구획된 두 부분이 존재한다는 것을 의미하며, 이는 셀렌 텔루르화 납이 스피노달 분해되어 있다는 증거가 된다.
- [0023] 도 4는 셀렌화 납 나노 입자와 셀렌 텔루르화 납 나노 입자의 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy: TEM) 이미지이다.
- [0024] 도 4의 (a)는 순수한 셀렌화 납 나노 입자의 이미지이며, 도 4의 (b)는 셀렌 텔루르화 납 나노 입자의 이미지이다. 참고로, 앞서 설명한 바와 같이 셀렌화 납(도 4의 (a))의 단계에서, 텔루륨 샷의 추가하면 도 4의 (b)의 형상의 구현이 가능하다. 구형의 10~15 나노미터의 사이즈를 보이던 셀렌화 납 나노 입자는 텔루륨 샷의 추가 후 30~40 나노미터의 사이즈를 보이는 셀렌 텔루르화 납 나노입자로 변환 것을 알 수 있다. 또한, 셀렌 텔루르화 납의 나노입자에서는 흔히 스피노달 분해 현상에서 자주 보이는 연속된 띠 모양의 형상을 관찰할 수 있었다.
- [0025] 도 5는 셀렌 텔루르화 납 나노입자의 고해상능 투과전자현미경(High-Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM) 이미지와 고속푸리에변환(Fast Fourier Transformation: FFT) 패턴 및 그에 따르는 패턴 분석의 이미지이다.
- [0026] 도 5를 참조하면, HRTEM 이미지에서도 연속된 띠 모양을 띤 나노입자를 관찰할 수 있으며, FFT의 점에 대한 분석에서 확인할 수 있듯이(inverse FFT) 하나의 나노입자 안에서 다른 분포를 지닌 패턴 이미지를 확인할 수 있다. 이는, 다른 조성이 하나의 나노입자 안에서 다른 위치에 존재함을 의미하며, 이 또한 셀렌 텔루르화 납 나노입자가 스피노달 분해되었음을 나타내는 증거가 된다.
- [0027] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에

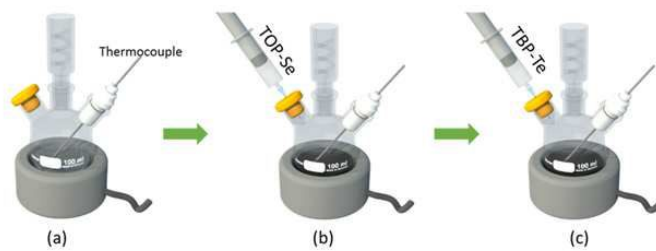
서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면

도면1



도면2



Pb source와 surfactant
가 추가되어있는 용매

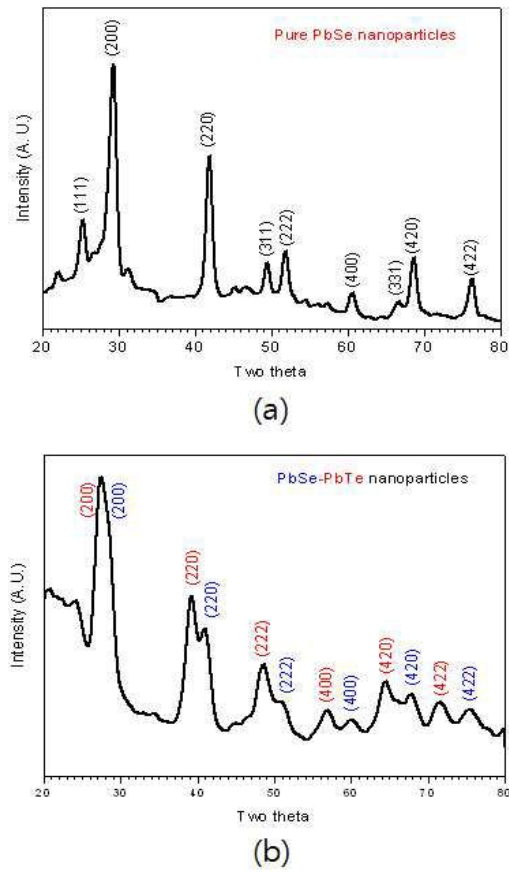
Se shot

PbSe 나노입자

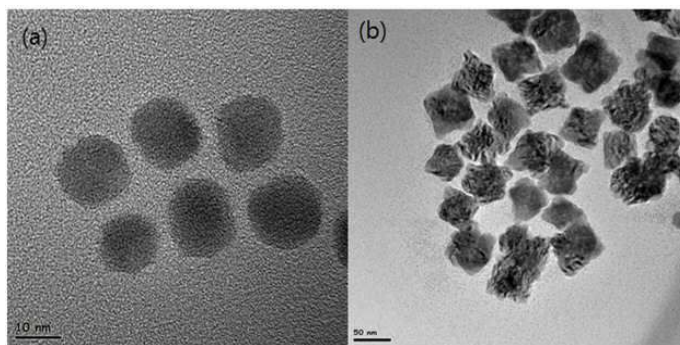
Te shot

스피노달 현상을 보이
는 PbSeTe 나노입자

도면3



도면4



도면5

