

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0122669 (43) 공개일자 2012년11월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C01B 19/04</i> (2006.01) <i>C01G 21/00</i> (2006.01) <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>B82Y 40/00</i> (2011.01) (21) 출원번호 10-2011-0040969 (22) 출원일자 2011년04월29일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 주식회사 세종소재 경기도 수원시 영통구 신원로 270 (원천동) (72) 발명자 성윤모 경기도 성남시 분당구 내정로 24, 한진6단지아파트 604동 2501호 (정자동, 정든마을) 김민석 서울특별시 강동구 양재대로 1340, 427동 803호 (둔촌동, 주공아파트) 하호 인천광역시 연수구 해송로 143, 웰카운티아파트 110동 1401호 (송도동) (74) 대리인 한양특허법인

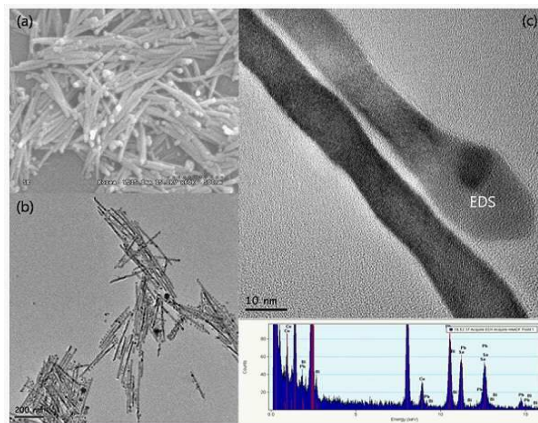
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 셀레늄납 나노로드 제조방법

(57) 요약

본 발명은 비스무스 나노파티클을 촉매로 이용한 셀레늄납 나노로드의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2010-BS-101002-001
부처명	한국산업기술진흥원
연구사업명	국제공동기술개발사업
연구과제명	Development of high-performance thermoelectric composites and sputtering targets by SPS(2010-BS-101002-001)
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

비스무스 나노파티클을 촉매로 이용한 셀레늄납 나노로드의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 셀레늄납 나노로드의 제조방법은 셀레늄 및 산화납을 더 이용하는 것을 특징으로 하는 셀레늄납 나노로드의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 비스무스 나노파티클, 셀레늄 및 제1 용매를 혼합하고 초음파를 조사하여 제1 용액을 형성하는 단계;

상기 제1 용액과 산화납을 포함하는 제2 용액을 160~200℃에서 혼합하여 제3 용액을 형성하는 단계; 및

상기 제3 용액을 상온에서 냉각시켜 셀레늄납 나노로드를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀레늄납 나노로드의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 비스무스 나노파티클은,

염화비스무스(BiCl_3)와 제2 용매의 혼합용액과 폴리(1-비닐피롤리돈)-그래프트-(1-헥사데센){poly(1-vinylpyrrolidone)-graft-(1-hexadecene)}과 1-옥타데센(1-octadecene)의 혼합용액을 혼합한 제4 용액을 형성하는 단계;

상기 제4 용액과 나트륨비스(트리메틸실릴)아미드(sodium bis(trimethylsilyl)amide)를 혼합하여 교반한 제5 용액을 형성하는 단계; 및

상기 제5 용액을 가열하고 상온에서 냉각시킨 후 세척하여 비스무스 나노파티클을 형성하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 셀레늄납 나노로드의 제조방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 제1 용매는 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP), 트리에틸아미노포스핀(triethylaminophosphine: TDP) 및 트리부틸포스핀(tributylphosphine: TBP)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 셀레늄납 나노로드의 제조방법.

청구항 6

청구항 3에 있어서,

상기 산화납을 포함하는 제2 용액은 산화납(PbO), 1-옥타데센(1-octadecene), 올레산(oleic acid) 및 1-테트라데실포스포산(1-tetradecylphosphonic acid)을 혼합하고 교반하여 형성된 용액인 것을 특징으로 하는 셀레늄납 나노로드의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 비스무스 촉매에 의해 촉진된 방향성 결합에 의한 셀레늄납 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 용액을 바탕으로 한 나노로드(nanorods) 또는 나노와이어(nanowires)의 성장은 최근 들어 중요한 합성방법의 하나로 여겨지고 있다. 이러한 용액합성방법은 하기와 같은 장점이 있다. 첫째, 낮은 온도에서 높은 결정성을 지닌 나노로드와 나노와이어의 성장을 가능하게 한다. 이것은 낮은 용융점을 지닌 금속, 폴리머, 투명산화전극 등이 형성된 기판의 사용을 가능하게 해준다. 둘째, 시약, 계면활성제 및 성장 속도론(growth kinetics) 등을 조절하여 특정한 형상들을 얻을 수 있게 한다. 실제로 이런 것들을 조절해 1차원과 2차원 사이의 특정한 나노구조의 합성이 가능하다. 더욱이 높은 수율의 나노구조의 합성이 가능하며 대형화하기가 쉽다. 이런 이유들 때문에 용액합성방법은 나노구조를 실생활에 이용하기에 가장 적합한 방법으로 보인다.

[0003] 한편, 대표적인 용액합성방법은 템플레이트를 이용한 방법(template-based method), 수열 또는 용매열을 이용한 방법(solvothermal/hydrothermal method), SLS(solution-liquid-solid) 방법, 주도형 성장 방법(oriented growth method)에 의한 것 등이 있다. 이런 합성방법 중에 주도형 성장 방법이 최근 들어 큰 관심을 끌고 있다. 주도형 성장 방법은 나노파티클들(nanoparticles)이 특정한 힘에 의해 한쪽 방향으로 나열되고 서로 붙어 최종적으로 결정화된 나노구조를 만드는 것을 의미한다. 여기서, 언급한 특정한 힘은 표면에너지 또는 쌍극자 힘 등을 의미하는데 아직까지는 정확한 힘에 대한 증명은 없는 상태이다. 이런 메커니즘에 의해 산화아연(ZnO), 황화아연(ZnS), 카드뮴셀레나이드(CdSe), 카드뮴텔루라이드(CdTe) 및 셀레늄납(PbSe) 등의 나노구조가 최근에 성공적으로 합성되었다. 현재까지는 이중에 셀레늄납의 연구가 가장 활발히 진행되고 있는 상태이다.

[0004] 하지만 현재까지는 고결정성을 지니고, 저온 및 저비용으로 제조가능한 셀레늄납의 나노구조는 아직 개발되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 비스무스(Bi)를 이용하여 셀레늄납의 주도형 성장(oriented growth)을 촉진시킬 수 있는 셀레늄납 나노로드의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 또한, 본 발명의 목적은 고결정성을 지닌 단결정(single crystal)의 셀레늄납 나노로드의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 목적은 비교적 저온 및 저비용으로 제조 가능한 셀레늄납 나노로드의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명의 목적은 납의 낭비를 최소화할 수 있는 셀레늄납 나노로드의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 비스무스 나노파티클을 촉매로 이용한 셀레늄납 나노로드의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 셀레늄납 나노로드의 제조방법은 비스무스(Bi)를 이용하여 셀레늄납의 주도형 성장(oriented growth)을 촉진시킬 수 있다. 본 발명의 셀레늄납 나노로드의 제조방법은 고결정성을 지닌 단결정(single crystal)을 가진 셀레늄납을 제조할 수 있다. 본 발명의 셀레늄납 나노로드의 제조방법은 비교적 저온 및 저비용으로 제조 가능하다. 본 발명의 셀레늄납 나노로드의 제조방법은 납의 낭비를 최소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 제조예1의 비스무스 나노파티클의 상을 나타낸 X-선 회절 분석 그래프이다.

도 2는 제조예1의 비스무스 나노파티클의 HRTEM(FEI Tecnai G2 F30, 300 kV)을 나타낸 것이다.

도 3의 (a)는 실시예1의 셀레늄납 나노로드와 비교예1의 셀레늄납 나노파티클의 상을 X선 회절 실험을 통하여

나타낸 것이다.

도 3의 (b)는 비교예1의 셀레늄납 나노파티클 상을 X선 회절 실험을 통하여 나타낸 것이다.

도 4는 비교예1의 셀레늄납 나노파티클을 TEM을 통해 분석한 것이다.

도 5는 실시예1의 셀레늄납 나노로드의 Field emission SEM을 나타낸 것이다.

도 6은 실시예1의 셀레늄납 나노로드의 high resolution TEM을 나타낸 것이다.

도 7은 실시예1의 셀레늄납 나노로드의 메커니즘을 설명한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0013] 본 발명에 따른 셀레늄납 나노로드의 제조방법은 비스무스 나노파티클을 촉매로 이용한다. 상기 셀레늄납 나노로드의 제조방법은 셀레늄 및 산화납을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0014] 보다 상세하게 설명하면, 본 발명에 따른 셀레늄납 나노로드의 제조방법은 상기 비스무스 나노파티클, 셀레늄 및 제1 용매를 혼합하고 초음파를 조사하여 제1 용액을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0015] 여기서, 상기 제1 용매는 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine: TOP), 트리에틸아미노포스핀(triethylaminophosphine: TDP) 및 트리부틸포스핀(tributylphosphine: TBP)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 제1 용액을 형성하는 단계에서는 상기 비스무스 나노파티클과 제1 용매의 혼합용액과 상기 셀레늄과 제1 용매의 혼합용액을 혼합한 후 초음파를 조사하는 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 제1 용액에서, 상기 비스무스 나노파티클과 상기 셀레늄은 1:1의 몰비로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하여야만, 셀레늄납 석출물이 형성된다.
- [0018] 여기서, 상기 비스무스 나노파티클은 염화비스무스(BiCl_3)와 제2 용매의 혼합용액과 폴리(1-비닐피롤리돈)-그래프트-(1-헥사데센){poly(1-vinylpyrrolidone)-graft-(1-hexadecene)}과 1-옥타데센(1-octadecene)의 혼합용액을 혼합한 제4 용액을 형성하는 단계; 상기 제4 용액과 나트륨비스(트리메틸실릴)아미드(sodium bis(trimethylsilyl)amide)를 혼합하여 교반한 제5 용액을 형성하는 단계; 및 상기 제5 용액을 가열하고 상온에서 냉각시킨 후 세척하여 비스무스 나노파티클을 형성하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조된 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 제2 용매는 염화비스무스를 녹일 수 있는 물질이고 유기용매와도 섞이는 물질이면서 끓는 점이 낮다면 특별히 한정하지 않으나, 테트하이드로퓨란을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 제4 용액을 형성하는 단계에서, 상기 폴리(1-비닐피롤리돈)-그래프트-(1-헥사데센){poly(1-vinylpyrrolidone)-graft-(1-hexadecene)}과 1-옥타데센(1-octadecene)은 1:2~1:4의 중량비로 혼합한 후 3일 이상 교반한 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 제4 용액과 나트륨비스(트리메틸실릴)아미드(sodium bis(trimethylsilyl)amide)는 0.5:1~5:1의 중량비로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 제 5 용액은 180~220℃에서 12~36시간 동안 가열하는 것이 바람직하다. 상기 제5 용액은 냉각 후, 비스무스 나노파티클이 형성되면, 메탄올과 톨루엔의 혼합액으로 수차례 세척하는 것이 바람직하다.
- [0023] 그리고, 상술한 방법으로 제조된 비스무스 나노파티클은 XRD(X-ray diffraction)의 분석에 이용될 수 있다. 또한, 상술한 방법으로 제조된 비스무스 나노파티클은 톨루엔에 재분산시켜, SEM(scanning electron microscopy), TEM(transmission electron microscopy), FFT(fast fourier transform) 및 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)의 분석에 이용될 수 있다.
- [0024]
- [0025] 이어서, 본 발명에 따른 셀레늄납 나노로드의 제조방법은 상기 제1 용액과 산화납을 포함하는 제2 용액을

160~200℃에서 혼합하여 제3 용액을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 산화납을 포함하는 제2 용액은 산화납이 완전 용해된 것이 바람직하며, 완전 용해를 위하여 120~150℃로 가열하는 것이 바람직하다. 상기 제2 용액은 산화납(PbO), 1-옥타데센(1-octadecene), 올레산(oleic acid) 및 1-테트라데실포스포산(1-tetradecylphosphonic acid)을 혼합하고 교반하여 형성된 용액인 것이 바람직하다.

[0027] 이어서, 본 발명에 따른 셀레늄 납 나노로드의 제조방법은 상기 제3 용액을 상온에서 냉각시켜 셀레늄 납 나노로드를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0028] 상기 냉각된 셀레늄 납 나노로드는 메탄올과 톨루엔을 이용하여 수차례 세척할 수 있다. 그리고, 상기 세척된 셀레늄 납 나노로드는 상온에서 건조시켜 XRD(X-ray diffraction)의 분석에 이용될 수 있다. 또한, 상기 세척된 셀레늄 납 나노로드는 SEM(scanning electron microscopy), TEM(transmission electron microscopy), FFT(fast fourier transform) 및 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)의 분석에 이용될 수 있다.

[0029] 이하에서, 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 하기의 실시예 및 시험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0030] 제조예1: 비스무스 나노파티클 합성

- [0031] (a) 71mg의 염화비스무스(BiCl_3)를 100mℓ의 플라스크에 넣었다.
- [0032] (b) 상기 플라스크에 500mg의 테트라하이드로퓨란(THF) 용매를 넣고 균일하게 분산될 때까지 휘저었다.
- [0033] (c) 폴리(1-비닐피롤리돈)-그래프트-(1-헥사데센)(PHD-co-PVP) 폴리머와 1-옥타데센(ODE)을 중량비로 1:3으로 섞어준 후 3일 이상 휘저었다(이하, PHD-co-PVP-ODE 용액이라 칭함).
- [0034] (d) (c)에서 만들어진 PHD-co-PVP-ODE 용액 5g을 (b)과정에서 제조된 용액에 넣어주었다.
- [0035] (e) 270mg의 나트륨 비스(트리메틸실릴)아미드($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)를 (d)의 과정 후 플라스크에 넣어준 후 휘저었다.
- [0036] (f) 플라스크를 200℃까지 가열한 후 24시간 동안 반응을 유지한다.
- [0037] (g) (f)의 과정이 종료된 후 합성된 용액을 상온까지 식힌 후, 비스무스 나노파티클이 형성되면, 메탄올과 톨루엔의 혼합액(중량비: 3:1)을 이용하여 수차례 세척과정을 진행한다.

[0038] 비교예1: 셀레늄 납 나노파티클 합성

- [0039] (가) 0.134g의 산화 납(PbO)을 100mℓ의 플라스크에 넣어주었다.
- [0040] (나) 10mℓ의 ODE를 상기 (가) 단계의 플라스크에 첨가하였다.
- [0041] (다) 2mℓ의 올레산(OA)를 상기 (나) 단계의 플라스크에 첨가하였다.
- [0042] (라) 0.1g의 1-테트라데실포스포산(TDPA)를 (다)에 첨가한 후 (가)~(라)에 언급한 물질들이 균일하게 섞일 때까지 휘저었다.
- [0043] (마) 1.58g의 셀레늄을 30mℓ의 TOP에 넣어준 후 초음파를 이용하여 완전히 녹여주었다(이하, TOP/Se라 칭함).
- [0044] (바) (가)~(라)에서 섞인 용액을 휘저어주면서 산화 납이 완전히 녹을 때까지 130℃로 가열 유지하였다.
- [0045] (사) (바)의 과정에서 산화 납이 완전히 녹으면 휘저어주면서 180℃로 용액을 가열하였다.
- [0046] (아) (사) 과정에서 용액의 온도가 180℃가 되면 TOP/Se 2mℓ를 (사)의 용액에 빠르게 주입하였다.
- [0047] (자) (아)의 공정을 1분간 유지시킨 후 용액을 빠르게 상온까지 냉각시켰다.

[0048] (차) (자) 과정을 통해 형성된 셀레늄납 나노파티클을 메탄올과 톨루엔을 이용하여 수차례 세척하였다.

[0049] 실시예1: 셀레늄납 나노로드 합성

[0050] (i) 비교예1의 (가)~(라)와 동일하였다.

[0051] (ii) 셀레늄 1.58g을 TOP 30mℓ에 넣은 후, 제조예1의 비스무스 나노파티클이 분산된 TOP 2mℓ와 섞어주고, 초음파를 이용해 완전히 녹였다(이하, TOP/Se/Bi라 칭함).

[0052] (iii) 비교예1의 (바) 및 (사)와 동일하게 수행하였다.

[0053] (iv) (iii)의 용액의 온도가 180℃가 되면 TOP/Se/Bi 2mℓ를 (iii)의 용액에 빠르게 주입하였다.

[0054] (v) 비교예1의 (아) 및 (자)와 동일하였다.

[0055] 시험예1: 제조예1의 비스무스 나노파티클의 상 분석

[0056] 도 1은 제조예1의 비스무스 나노파티클의 상을 나타낸 X-선 회절 분석 그래프이다. 여기서, X-선 회절 분석을 통한 상의 종류와 조성은 X-선 회절분석기기(Rigaku D/MAX-2500/PC, Tokyo, Japan)를 통해서 이루어졌다.

[0057] 도 1을 참조하면, 제조예1의 비스무스 나노파티클은 이차상(secondary phase)이 없는 순수한 비스무스로 확인되었고, 나노파티클의 크기를 Scherer 공식 ($D=0.9\lambda/\text{FWHM}/\cos\theta$, λ : 사용된 X-레이 소스의 파장, FWHM: Full width half maximum)에 의해 계산해본 결과 9~11nm를 얻을 수 있었다.

[0058] 시험예2: 제조예1의 비스무스 나노파티클의 TEM과 EDS 분석

[0059] 도 2는 제조예1의 비스무스 나노파티클의 HRTEM(FEI Tecnai G2 F30, 300 kV)을 나타낸 것이다.

[0060] 도 2를 참조하면, 제조예1의 비스무스 나노파티클의 직경은 평균적으로 10nm 정도의 크기를 보였다. 또한 형상은 구형을 띠고 있음을 알 수 있었다. 또한 TEM에 부착되어있는 EDS를 통해 원소의 종류를 확인해 본 결과 나노파티클은 비스무스임을 알 수 있었다. 시험예2를 통해 얻은 결과는 시험예1에서 보인 결과와 일치하는 것임을 확인할 수 있었다.

[0061] 시험예3: 실시예1의 셀레늄납 나노로드 및 나노파티클 상 분석

[0062] 도 3의 (a)는 실시예1의 셀레늄납 나노로드 상을 X선 회절 실험을 통하여 나타낸 것이다.

[0063] 도 3의 (a)를 참조하면, 실시예1의 셀레늄납은 JCPDS 카드 상의 78-1903번에 해당하는 물질로 염화 나트륨의 입방정계 구조를 띠을 알 수 있다. 또한 이차상이 존재하지 않는 결정성이 아주 높은 물질임을 확인할 수 있다. JCPDS에서 나타내는 표준 셀레늄납보다 (200) 방향으로 피크(peak)의 상대적인 증가를 볼 수 있었는데 이는 간접적으로 나노로드가 <100> 방향으로 자랐음을 나타내 준다. 이 과정에서는 10 nm 정도의 비스무스 나노파티클이 촉매로 작용하였다.

[0064] 도 3의 (b)는 비교예1의 셀레늄납 나노파티클 상을 X선 회절 실험을 통하여 나타낸 것이다.

[0065] 도 3의 (b)를 참조하면, 비교예1의 셀레늄납 나노파티클은 실시예1의 셀레늄납 나노로드와 마찬가지로 X선 회절 실험을 통해서 JCPDS 카드 상의 78-1903 물질임을 확인했다. 하지만 비교예1의 나노파티클의 경우는 실시예1의 나노로드와 다르게 피크의 확장(broadening)이 일어났는데 이는 구형의 작은 크기를 갖는 나노파티클의 형성과 관계되어 있다. 상기 언급한 Scherer의 식에 의하면 평균적인 나노파티클의 크기는 10nm정도임을 알 수 있었다.

[0066] 비교시험예1: 비교예1의 셀레늄납 나노파티클의 TEM 및 FFT분석

[0067] 도 4는 비교예1의 셀레늄납 나노파티클을 TEM을 통해 분석한 것이다.

[0068] 도 4의 (a)를 참조하면, 비교예1의 셀레늄납 나노파티클은 구형의 균일한 크기를 가지고 있음을 알 수 있었고

이미지 상에서 잘 분산되어 분포함을 알 수 있다.

[0069] 도 4의 (b)를 참조하면, 비교예1의 셀레늄납 나노파티클은 9~12nm의 크기를 가지고 있음을 알 수 있었다.

[0070] 도 4의 (c)를 참조하면, HRTEM 이미지를 통하여 면간거리(inter-atomic planar distance)가 0.22nm인 (220)면의 배열을 확인할 수 있다. 또한 도 4 (c)의 상단 오른쪽에 있는 FFT 패턴을 통하여 형성된 셀레늄납 나노파티클은 높은 결정성을 갖는 입방정계 구조임을 확인했다.

[0071] 시험예4: 실시예1의 셀레늄납 나노로드의 TEM 및 EDS 분석

[0072] 도 5는 실시예1의 셀레늄납 나노로드의 Field emission SEM을 나타낸 것이다.

[0073] 도 5의 (a)를 참조하면, 제조예1의 비스무스 나노파티클이 셀레늄납 나노로드 끝에 붙어 있음을 알 수 있다.

[0074] 도 5의 (b)를 참조하면, 실시예1의 나노로드는 길이 400~700nm, 지름 10~20 nm이고 뭉치지 않고 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 이중 비스무스 나노파티클의 촉매화 작용에 참여하지 못한 납과 셀레늄 원소들은 서로 붙어 셀레늄납 나노파티클을 형성하였음을 알 수 있다.

[0075] 도 5의 (c)를 참조하면, 나노로드는 물결모양을 띠고 있음을 또한 EDS 분석을 통해 나노로드 끝에는 비스무스, 납, 셀레늄 원소가 존재함을 알 수 있었다. 물결모양의 나노로드 형상은 이 나노로드가 주도형 성장에 의해 형성되었음을 알려주는 증거가 된다.

[0076] 시험예5: 실시예1의 셀레늄납 나노로드의 TEM 및 FFT 분석

[0077] 도 6은 실시예1의 셀레늄납 나노로드의 high resolution TEM을 나타낸 것이다.

[0078] 도 6을 참조하면, high resolution TEM을 통하여 실시예1의 셀레늄납 나노로드의 프린지 이미지(fringe image)를 얻을 수 있었다. 부분별로 FFT 패턴 분석을 통하여 나노로드의 결정 성장에 대해서 확인할 수 있고, 부분별로 다른 프린지 이미지를 얻을 수 있었다.

[0079] 도 6의 (a)를 참조하면, 면간거리가 0.35nm인 (111)면의 프린지 이미지를, 도 6의 (b)에서는 면간거리가 0.31nm인 (200)면의 프린지 이미지를 얻을 수 있었다. 도 6 (c)에서는 0.31nm인 (200)면의 프린지 이미지와 0.35nm인 (111)면의 프린지 이미지가 섞여 있음을 알 수 있었다. 이는 FFT 패턴 분석을 통하여도 확인할 수 있었는데 (a)에서는 (111) 방향으로 강한 점 패턴의 나열이 생겼고 (b)에서는 (200) 방향으로의 강한 점 패턴이 생겼으며 (c)에서는 (200) 방향과 (111) 방향이 혼재된 강한 패턴이 나타났음을 알 수 있다 ((111)면은 (111)면의 상대적인 값임). 하지만 FFT 패턴 분석과 벡터 계산을 통하여 셀레늄납 나노로드는 (a), (b) 및 (c) 부분 모두 <100> 방향으로 성장하였으며, 즉 단결정임을 확인했다. 이는 시험예3에서 언급했듯이 X선 회절 분석에서 (200) 방향의 강한 피크가 생기는 것과 일치하는 결과이다.

[0080] 시험예6: 실시예1의 셀레늄납 나노로드의 메커니즘 설명

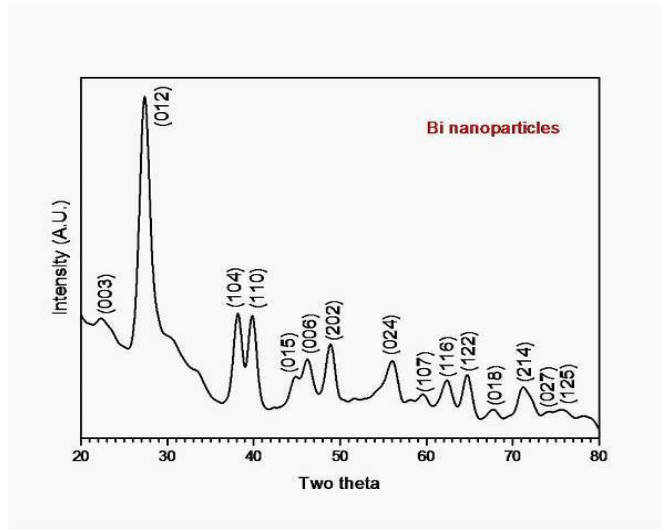
[0081] 상기 시험예1 내지 5를 참조로 하면, 비스무스 나노파티클이 셀레늄납의 주도형 성장을 촉진시킨다는 것을 알 수 있었다. 비스무스 나노파티클이 셀레늄납의 주도형 성장을 촉진시키는 이유를 설명하기 위하여, 실험 공정의 3가지 중요한 사실에 주목하였다. 우선 공정온도가 180℃ 정도로 이전의 논문에 비해 공정온도가 70℃ 정도 낮은 점, 다음으로 공정 시간이 1~2분으로 다른 어떤 논문보다 공정시간이 짧은 점, 마지막으로 사용된 납과 셀레늄 시약(precursor)의 비가 1:1이라는 점에 주목하였다. 대개, 다른 논문에서는 납의 양을 셀레늄의 양보다 과량 넣었을 때 셀레늄납이 효과적으로 형성되는 것을 알 수 있었다.

[0082] 자세하게는 도 7을 통해서 메커니즘을 설명할 수 있다. 초기 단계에서는 액체상태의 비스무스 나노파티클이 과포화될 때까지 납과 셀레늄이 비스무스에 들어가는 과정이 포함된다. 여기서 하나 고려해야 해야 될 점은 비스무스의 녹는점은 271℃인데 180℃에서 어떻게 비스무스 나노파티클이 액체화 되었나 하는 점이다. 이는 비스무스와 납의 공융(eutectic) 반응으로 설명될 수 있는데, 이는 비스무스와 납은 두 원소가 합금화되었을 때 128℃의 낮은 온도에서도 액체화 상태로 존재할 수 있다는 것이다. 즉 공융 반응에 의하여 비스무스 촉매가 에너지적으로 반응이 일어나기 쉬운 상태가 되고 액체 상태가 되면서 납과 셀레늄의 원소를 흡수할 수 있다. 이 초기의 과정은 SLS의 과정과 유사한 과정으로 설명된다 (도 7의 (a), (b)). 다음으로는 SLS 과정에 의해 입방정계의 셀

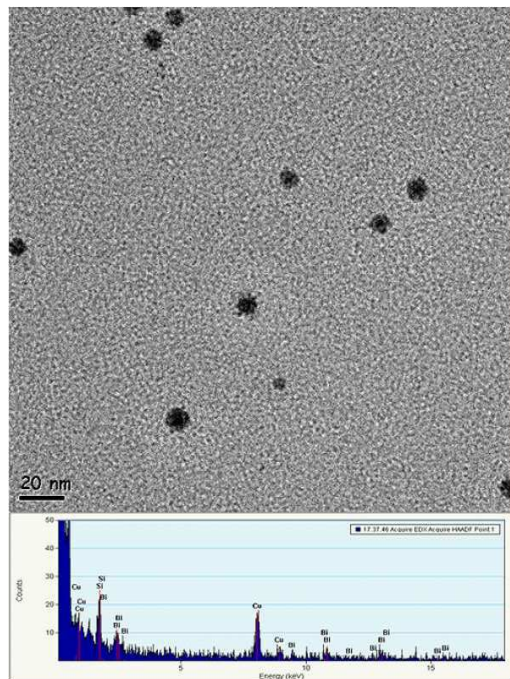
레늄납이 <100> 방향으로 늘어나게 되고 처음에는 생기지 않았던 네트 쌍극자 운동(net dipole moment)이 <100> 방향으로 생기게 된다 (도 7의 (c)). 연속적으로 <100> 방향으로 늘어나면서 셀레늄납이 가지고 있던 대칭성이 깨지게 되고, 대칭성이 깨진 방향이 <100>이기 때문에 주위에 형성된 셀레늄납 나노파티클이 <100> 방향으로 붙을 수 있다 (도 7의 (c), (d)). 최종적으로 비스무스 나노파티클 촉매에 의해 주도형 성장이 촉진된 셀레늄납의 나노로드가 형성된다(도 7의 (e)).

도면

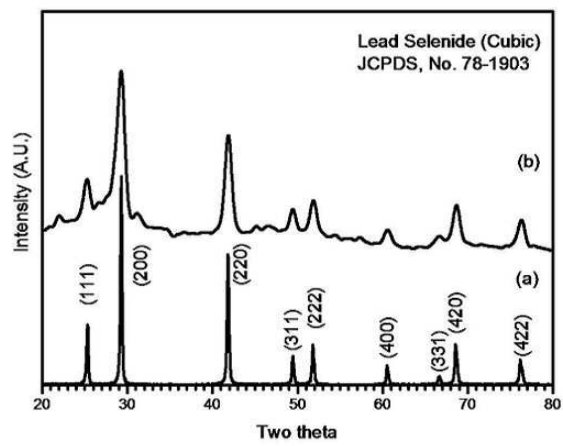
도면1



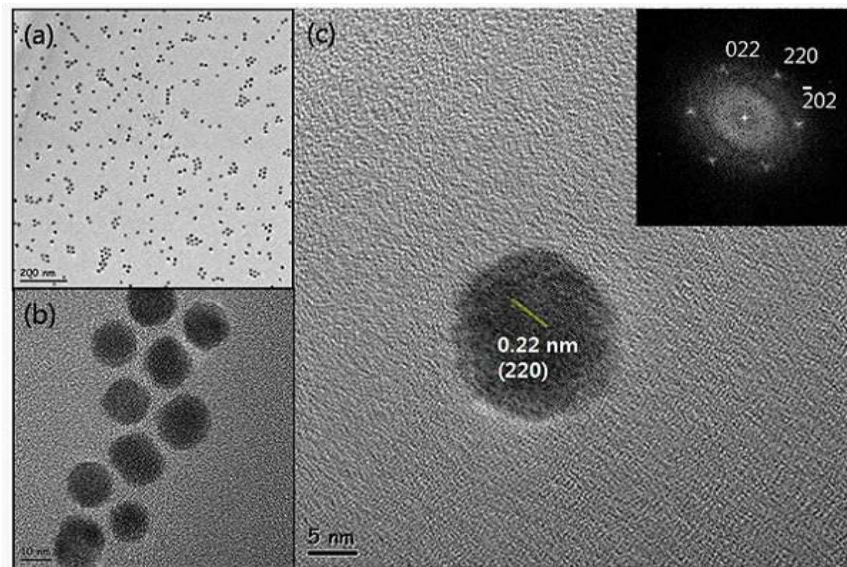
도면2



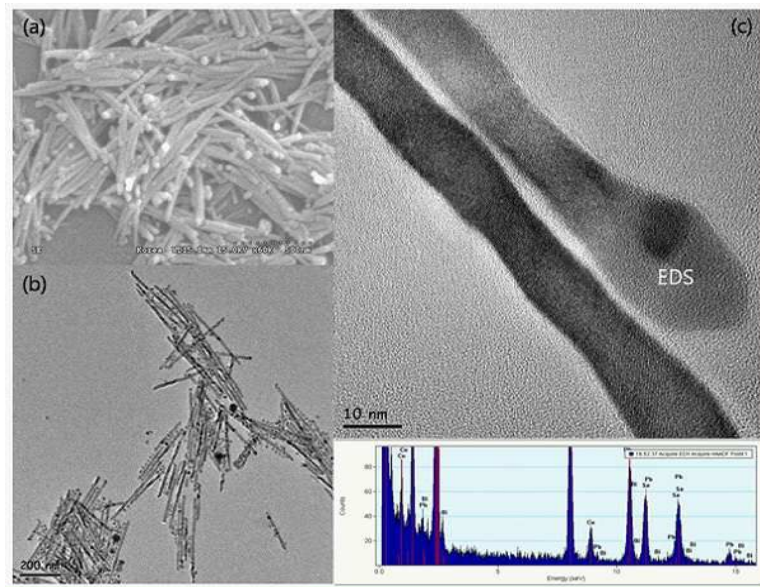
도면3



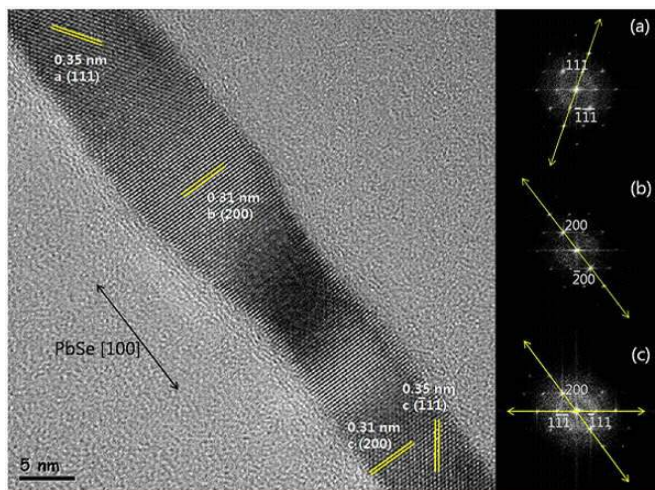
도면4



도면5



도면6



도면7

