(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0077308
(43) 공개일자 2012년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0139223
(22) 출원일자 2010년12월30일
심사청구일자 2010년12월30일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
강상욱
경기도 용인시 수지구 수지로 41, 101동 1706호 (상현동, 심곡마을 현대프레미오아파트)
남석우
서울특별시 동대문구 이문로1길 21, 신현대아파트 6동 1506호 (회기동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

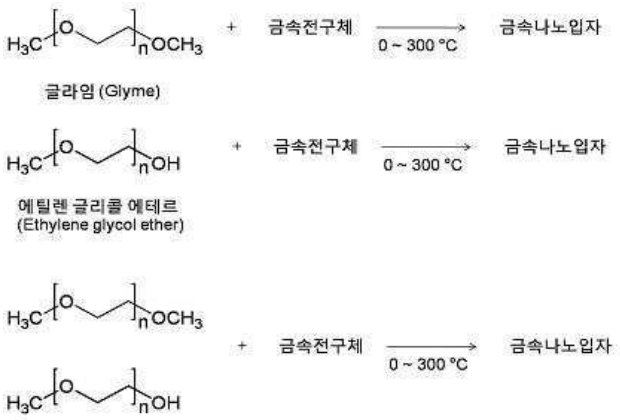
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법**

(57) 요 약

글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법이 제공된다. 본 발명의 실시예에 따른 금속 나노입자의 제조방법은 종래 금속 나노입자의 제조에 사용되는 계면활성제, 환원제, 및 용매의 역할을 동시에 할 수 있는 글라임을 사용하여 금속 나노입자를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김성관

충청남도 연기군 조치원읍 세종로 2511, 고려대학교 세종캠퍼스 과학기술대학 9동 317호

김태영

경상북도 경산시 원효로32길 57, - 102동 210호 (사동, 창신백조2차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20100018456
부처명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원_도약연구
연구과제명	[3차년도] 고효율 수소저장소재 개발
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

금속전구체를 글라임에 첨가 후 교반하는 단계를 포함하는 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속전구체는 금속의, 클로라이드(chloride), 아세테이트(acetate), 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 에틸헥사노네이트 (ethylhexanonate), 디알킬이소카바메이트(dialkylisocarbamates), 카르복실산(carboxylic acids), 카르복실레이트(carboxylates), 피리딘 (pyridine), 디아민(diamines), 아라신(arsines), 디아라신(diarsines), 포스핀(phosphines), 디포스핀(diphosphines), 아레네스(arenes), 금속산화물(metal oxide), 카르보닐(carbonyl), 카르보네이트(carbonate), 하이드레이트(hydrate), 하이드록사이드(hydroxide), 니트레이트 (nitrate), 및 옥살레이트(oxalate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속전구체는 하이드로젠 테트라클로로오우레이트 트리하이드레이트($HAuCl_4?3H_2O$), 질산은($AgNO_3$), 실버 2-에틸헥사노네이트 ($AgOOCCH(C_2H_5)C_4H_9$), 카파 아세테이트($Cu(CH_3COO)_2$), 카파 클로라이드 ($CuCl_2$), 헥사클로로플라티네이트 헥사하이드레이트($H_2PtCl_6?6H_2O$), 징크 아세테이트($Zn(OAc)_2$), 디메틸카드뮴($CdMe_2$), 니클 2-에틸헥사노네이트 ($Ni(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 니클 나이트레이트($Ni(NO_3)_2$), 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트($Co(NO_3)_2?6H_2O$), 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트($(NH_4)_6Mo_7O_{24}?4H_2O$), 망간 2-에틸헥사노네이트($Mn(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 텅스텐 헥사클로라이드($WCl_6$), 테트라클로로저마늄($Cl_4Ge$), 세레늄 테트라클로라이드($SeCl_4$), 아이언 2-에틸헥사노네이트($C_{24}H_{45}FeO_6$), 알루미늄 2-에틸헥사노네이트($AlOH(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 알루미늄 트리클로라이드($AlCl_3$), 티타늄 2-에틸헥사노네이트($Ti(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 티타늄 테트라클로라이드($TiCl_4$), 팔라듐 디클로라이드($PdCl_2$), 인듐 2-에틸헥사노네이트($In(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 및 인듐 트리클로라이드($InCl_3$)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 글라임은 모노글라임(monoglyme), 다이글라임 (diglyme), 트라이글라임(triglyme), 테트라글라임(tetraglyme), 펜타글라임(pentaglyme), 헥사글라임(hexaglyme), 헵타글라임 (heptaglyme), 옥타글라임(octglyme), 및 폴리글라임(polyglyme)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 글라임은 테트라글라임(tetraglyme)인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 교반단계는 0 내지 300℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 첨가단계에서 에틸렌 글리콜 에테르가 더 첨가되는 것을 특징으로 하는 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 에틸렌 글리콜 에테르는 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(Ethylene glycol monomethyl ether), 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(Diethylene glycol monomethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 모노메틸에테르(Triethylene glycol monomethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 모노메틸에테르(Tetra ethylene glycol monomethyl ether), 헥사에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(hexaethylene glycol monomethyl ether), 헵타에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(hepta ethylene glycol monomethyl ether), 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(polyethylene glycol monomethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 부틸 에테르(Triethylene glycol butyl ether), 및 테트라에틸렌 글리콜 부틸 에테르(Tetraethylene glycol butyl ether)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 교반단계 후에 용매로 상기 글라임을 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 제거단계 후에 제조된 금속 나노입자를 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속 나노입자 분리 단계는 여과, 원심분리, 및 자력분리 방법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나로 수행되는 것을 특징으로 하는 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되는 금속 나노입자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 글라임을 첨가, 교반하여 금속 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속 나노입자의 제조방법으로는 화학적 및 전기화학적 환원, 이온교환반응, 기상증착법, 열분해법 등 다양한 방법이 사용되고 있다. 높은 활성의 나노입자를 구현하기 위해서는 실제 반응하는 촉매의 표면적을 최대화하는 것이 중요하며 이를 위한 많은 나노입자 합성법이 보고되어 왔다.

[0003] 한편, 제조된 나노입자의 크기와 입자의 균일한 분포를 위해 다양한 계면활성제가 사용되는데, 이러한 계면활성제에는 소듐도데실설페이트, 폴리비닐피롤리돈 같은 친수성계 화합물, 및 포스핀, 알칸씨올 같은 비친수성계 화합물들이 있다. 그러나, 상기와 같은 계면활성제를 사용하여 금속 나노입자를 제조할 경우 높은 활성을 보여주지 못하는데 이는 금속 나노입자 표면에 계면활성제들이 강하게 결합하여 촉매의 활성점을 감소시키기 때문이다.

[0004] 한편, 금속 나노입자 형성 시 환원반응을 유도하는 환원제로는 주로 소듐보로하이드라이드나 히드라진이 사용

되는데 이들 환원제들은 빠른 속도로 금속을 환원시키기는 하지만 속도조절이 어렵고, 환원제와 금속이 결합하는 등의 문제점이 있었다.

[0005] 또한, 종래 금속 나노입자의 제조에는 환원제, 계면활성제, 용매 등을 별도로 첨가하여 반응을 수행하여 공정이 복잡하다는 문제점이 존재하였다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서 새로운 금속 나노입자 제조방법이 요구되고 있는 실정이었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상술한 문제점을 해결하기 위해 본 발명의 실시예들은 종래 금속 나노입자의 제조에 사용되는 계면활성제, 환원제, 및 용매의 역할을 동시에 할 수 있는 글라임을 사용하여 금속 나노입자를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속전구체를 글라임에 첨가 후 교반하는 단계를 포함하는 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0008] 또한, 상기 금속전구체는 금속의, 클로라이드(chloride), 아세테이트(acetate), 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 에틸헥사노네이트(ethylhexanonate), 디알킬이소카바메이트 (dialkylisocarbamates), 카르복실산(carboxylic acids), 카르복실레이트 (carboxylates), 피리딘 (pyridine), 디아민(diamines), 아라신(arsines), 디아라신(diarsines), 포스핀(phosphines), 디포스핀(diphosphines), 아레네스(arenes), 금속산화물(metal oxide), 카르보닐(carbonyl), 카르보네이트(carbonate), 하이드레이트(hydrate), 하이드록사이드(hydroxide), 니트레이트 (nitrate), 및 옥살레이트(oxalate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0009] 또한, 상기 금속전구체는 하이드로젠 테트라클로로오우레이트 트리하이드레이트($HAuCl_4?3H_2O$), 질산은($AgNO_3$), 실버 2-에틸헥사노네이트 ($AgOOCCH(C_2H_5)C_4H_9$), 카파 아세테이트($Cu(CH_3COO)_2$), 카파 클로라이드 ($CuCl_2$), 헥사클로로플라티네이트 헥사하이드레이트($H_2PtCl_6?6H_2O$), 징크 아세테이트($Zn(OAc)_2$), 디메틸카드뮴($CdMe_2$), 니클 2-에틸헥사노네이트 ($Ni(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 니클 나이트레이트($Ni(NO_3)_2$), 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트($Co(NO_3)_2?6H_2O$), 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트($(NH_4)_6Mo_7O_{24}?4H_2O$), 망간 2-에틸헥사노네이트($Mn(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 텅스텐 헥사클로라이드($WCl_6$), 테트라클로로저마늄 ($Cl_4Ge$), 세레늄 테트라클로라이드($SeCl_4$), 아이언 2-에틸헥사노네이트 ($C_{24}H_{45}FeO_6$), 알루미늄 2-에틸헥사노네이트($AlOH(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 알루미늄 트리클로라이드($AlCl_3$), 티타늄 2-에틸헥사노네이트 ($Ti(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 티타늄 테트라클로라이드($TiCl_4$), 팔라듐 디클로라이드($PdCl_2$), 인듐 2-에틸헥사노네이트 ($In(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 및 인듐 트리클로라이드($InCl_3$)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0010] 또한, 상기 글라임은 모노글라임(monoglyme), 다이글라임 (diglyme), 트라이글라임(triglyme), 테트라글라임(tetraglyme), 펜타글라임(pentaglyme), 헥사글라임(hexaglyme), 헵타글라임 (heptaglyme), 옥타글라임(octglyme), 및 폴리글라임(polyglyme)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0011] 또한, 상기 글라임은 테트라글라임(tetraglyme)일 수 있다.

[0012] 또한, 상기 교반단계는 0 내지 300℃에서 수행될 수 있다.

[0013] 또한, 상기 첨가단계에서 에틸렌 글리콜 에테르가 더 첨가될 수 있다.

[0014] 또한, 상기 에틸렌 글리콜 에테르는 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (Ethylene glycol monomethyl ether), 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (Diethylene glycol monomethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 (Triethylene glycol monomethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 (Tetra ethylene glycol monomethyl ether), 헥사에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (hexaethylene glycol monomethyl ether), 헵타에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (hepta ethylene glycol monomethyl ether), 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (polyethylene glycol monomethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 부틸 에테르 (Triethylene glycol butyl

ether), 및 테트라에틸렌 글리콜 부틸 에테르 (Tetraethylene glycol butyl ether)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0015] 또한, 상기 교반단계 후에 용매로 상기 글라임을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 제거단계 후에 제조된 금속 나노입자를 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 금속 나노입자 분리 단계는 여과, 원심분리, 및 자력분리 방법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나로 수행될 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 상술한 방법으로 제조되는 금속 나노입자가 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 실시예들은 글라임을 사용함으로써 단일화합물을 사용하여 단일반응으로 금속 나노입자를 고수율, 고용량으로 제조할 수 있는 금속 나노입자의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 금속 나노입자는 기존 계면활성제를 사용한 금속 나노입자의 제조방법에 따라 제조된 금속 나노입자와는 달리 연료전지의 전극에 사용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은, 글라임 또는 에틸렌 글리콜 에테르에 의해 금속전구체로부터 금속 나노입자를 수득하는 반응을 나타낸 반응식이다.

도 2는 실시예 1의 팔라듐 나노입자의 제조공정 중 상온에서 측정한 Ultraviolet(UV) 스펙트럼이다.

도 3은, 실시예 1에서 제조된 팔라듐 나노입자의 TEM 사진이다.

도 4는, 실시예 9에서 제조된 니켈 나노입자의 TEM 사진이다.

도 5는, 실시예 8에서 제조된 구리 나노입자의 TEM 사진이다.

도 6은, 실시예 7에서 제조된 코발트 나노입자의 TEM 사진이다.

도 7은, 실시예 6에서 제조된 백금나노입자의 TEM 사진이다.

도 8은, 실시예 1에서 제조된 팔라듐 나노입자의 XRD pattern이다.

도 9는, 실시예 11에서 제조된 팔라듐 나노입자의 TEM사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0022] 본 발명은 글라임을 첨가, 교반하여 금속 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0023] 본 발명의 일 측면에 따르면, 금속전구체를 글라임에 첨가 후 교반하는 단계를 포함하는 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법이 제공될 수 있다. 도 1은, 글라임 또는 에틸렌 글리콜 에테르에 의해 금속전구체 로부터 금속 나노입자를 수득하는 반응을 나타낸 반응식이다.

[0024] 종래에는 금속 나노입자의 제조공정에서, 계면활성제로써 트리소디움시트레이트(trisodium citrate), 이소프로폭시넵소퀴논 (isopropoxynaphthoquinone), 리보프라빈(riboflavin), 디하이드로 피리딘(dihydropyridine), 페닐피리딘(phenylpyridine), 에틸렌-디아민테트라아세트산(ethylene-diamintetraacetic acid), 하이드로벤즈아마이드(hydrobenzamide), 트리페닐메탄티올 (triphenylmethanethiol), 올레일아민(oleylamine), 폴리비닐피롤리돈 (poly(vinylpyrrolidone)), 폴리비닐피롤리돈-란-비닐아세테이트 (poly(vinyl pyrrolidone-ran-vinyl acetate)), 티올(Thiol), 티올에테르 (Thioether) 등을 사용하였고, 환원제로는 물(water), 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 이소프로판올 (isopropanol), 부탄올(butanol), 펜탄올(pentanol), 헥산올(hexanol), DMSO(dimethyl sulfoxide), DMF(N,N-dimethylformamide), N-메틸피롤리돈(N-

methyl pyrrolidone), 아세톤(acetone), 아세토니트릴 (acetonitrile), 톨루엔 (Toluene), THF(tetrahydrofuran), 데칸(decane), 노난(nonane), 옥탄(octane), 헵탄(heptane), 헥산(hexane),펜탄(pentane), 올레일아민(oleylamine), 올레산(oleic acid) 등을 사용하였다.

[0025] 그러나, 본 발명에서 글라임은 금속 나노입자의 제조 공정 중 상기와 같이 환원제, 계면활성제, 및 용매의 3가지 역할을 할 수 있다. 글라임 내에서 금속전구체는 환원 및 안정화 과정을 거쳐서 금속 나노입자를 형성할 수 있게 된다.

[0026] 또한, 상기 금속전구체는 일반적으로 금속 나노입자의 제조에 사용되는 금속의 전구체로써 특별히 제한되지는 아니하나, 금속의, 클로라이드(chloride), 아세테이트(acetate), 아세틸아세토네이트 (acetylacetonate), 에틸헥사노네이트(ethylhexanonate), 디알킬이소카바메이트(dialkylisocarbamates), 카르복실산(carboxylic acids), 카르복실레이트(carboxylates), 피리딘(pyridine), 디아민(diamines), 아라신(arsines), 디아라신(diarsines), 포스핀(phosphines), 디포스핀(diphosphines), 아레네스(arenes), 금속산화물(metal oxide), 카르보닐(carbonyl), 카르보네이트(carbonate), 하이드레이트(hydrate), 하이드록사이드(hydroxide), 니트레이트 (nitrate), 및 옥살레이트(oxalate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 상기에서 '금속의, 클로라이드, 아세테이트..' 등은 각각 금속 클로라이드, 금속 아세테이트 등 각각이 금속에 결합된 치환체를 의미한다.

[0027] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속전구체는 하이드로젠 테트라클로로오우레이트 트리하이드레이트($HAuCl_4?3H_2O$), 질산은($AgNO_3$), 실버 2-에틸헥사노네이트 ($AgOOCCH(C_2H_5)C_4H_9$), 카파 아세테이트 ($Cu(CH_3COO)_2$), 카파 클로라이드 ($CuCl_2$), 헥사클로로플라티네이트 헥사하이드레이트($H_2PtCl_6?6H_2O$), 징크 아세테이트($Zn(OAc)_2$), 디메틸카드뮴($CdMe_2$), 니클 2-에틸헥사노네이트 ($Ni(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 니클 나이트레이트 ($Ni(NO_3)_2$), 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트($Co(NO_3)_2?6H_2O$), 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트 ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}?4H_2O$), 망간 2-에틸헥사노네이트 ($Mn(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 텅스텐 헥사클로라이드($WCl_6$), 테트라클로로저마늄 ($Cl_4Ge$), 세레늄 테트라클로라이드($SeCl_4$), 아이언 2-에틸헥사노네이트 ($C_{24}H_{45}FeO_6$), 알루미늄 2-에틸헥사노네이트($AlOH(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 알루미늄 트리클로라이드($AlCl_3$), 티타늄 2-에틸헥사노네이트 ($Ti(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 티타늄 테트라클로라이드 ($TiCl_4$), 팔라듐 디클로라이드($PdCl_2$), 인듐 2-에틸헥사노네이트 ($In(OOCCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$), 및 인듐 트리클로라이드($InCl_3$)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직 할 수 있다.

[0028] 한편, 상기 글라임은 모노글라임(monoglyme), 다이글라임 (diglyme), 트라이글라임(triglyme), 테트라글라임(tetraglyme), 펜타글라임(pentaglyme), 헥사글라임(hexaglyme), 헵타글라임 (heptaglyme), 옥타글라임(octglyme), 및 폴리글라임(polyglyme)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 종래 금속 나노입자의 제조에 사용되는 계면활성제, 환원제, 및 용매의 역할을 동시에 할 수 있는 글라임을 사용할 수 있는 것에 본 발명의 실시예들의 특징이 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 글라임은 테트라글라임인 것이 더욱 바람직할 수 있다. 이는 테트라글라임 사용 시 나노입자 크기 분포가 가장 좁게 나타나기 때문이다.

[0030] 또한, 본 발명에 따른 글라임을 이용한 금속 나노입자의 제조방법의 실시예에서 상기 교반단계는 0 내지 300 ℃에서 수행될 수 있다.

[0031] 또한, 상기 첨가단계에서 에틸렌 글리콜 에테르가 더 첨가될 수 있다.

[0032] 여기서, 에틸렌 글리콜 에테르는 특히 제한되지는 아니하나, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (Ethylene glycol monomethyl ether), 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (Diethylene glycol monomethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 (Triethylene glycol monomethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 (Tetra ethylene glycol monomethyl ether), 헥사에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (hexaethylene glycol monomethyl ether), 헵타에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (hepta ethylene glycol monomethyl ether), 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(polyethylene glycol monomethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 부틸 에테르 (Triethylene glycol butyl ether), 및 테트라에틸렌 글리콜 부틸 에테르 (Tetraethylene glycol butyl ether)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 교반단계 후에 용매로 상기 글라임을 제거하는 단계를 더 포함할

수 있다. 글라임은 용해도가 우수하기 때문에 상기와 같이 금속 나노입자의 제조 후 알코올 등의 용매로 처리하여 회수가 가능하다.

[0034] 아울러, 상기 제거단계 후에 제조된 금속 나노입자를 분리하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이러한 금속 나노입자 분리 단계는 여과, 원심분리, 및 자력분리 방법으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나로 수행될 수 있다.

[0035] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0036] **실시예 1 : 4 nm 팔라듐 나노입자의 제조**

[0037] $Pd_3(OAc)_6$ 0.2 g과 테트라글라임 20 mL을 플라스크에 넣고 3시간 동안 140~ 220°C에서 교반하고 상온으로 온도를 낮춘 후, 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 팔라듐 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어서 테트라 글라임을 제거하였다. 도 2, 3, 및 8은 각각 팔라듐 나노입자의 제조공정 중 상온에서 측정한 Ultraviolet(UV) 스펙트럼, 제조된 팔라듐 나노입자의 TEM 사진, 및 제조된 팔라듐 나노입자의 XRD pattern이다.

[0038] **실시예 2 : 6 nm 팔라듐 나노입자의 제조**

[0039] $Pd_3(OAc)_6$ 0.2 g과 테트라글라임 20 mL을 플라스크에 넣고 3시간 동안 25~ 80°C에서 교반하고 식힌 후, 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 팔라듐 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어서 테트라글라임을 제거하였다.

[0040] **실시예 3 : 팔라듐 나노입자의 제조**

[0041] $Pd(acac)_2$ 0.3 g과 테트라글라임 30 mL를 플라스크에 넣고 3시간 동안 25 ~80°C에서 교반하고 식힌 후, 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 팔라듐 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어서 테트라글라임을 제거하였다.

[0042] **실시예 4 : 팔라듐 나노입자의 제조**

[0043] $Na_2[PdCl_4]$ (0.011 M, 에탄올) 10 ml를 테트라글라임 40 ml에 적가한 후, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 생성된 팔라듐 나노입자를 메탄올로 수회 세척하였다.

[0044] **실시예 5 : 팔라듐 나노입자의 제조**

[0045] $PdCl_2$ 0.2g과 테트라글라임 5ml를 아세토니트릴 20 ml에 넣고 교반하면서 80 ℃로 승온 시킨 후 1시간 동안 반응을 진행하였다. 생성된 팔라듐 나노입자를 메탄올로 수회 세척하였다.

[0046] **실시예 6 : 백금 나노입자의 제조**

[0047] $Pt(acac)_2$ 0.3 g과 테트라글라임 30 mL를 플라스크에 넣고 3시간 동안 200 °C에서 교반하고 식힌 후에 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 백금 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어 테트라글라임을 제거하였다. 도 7은, 제조된 백금나노입자의 TEM 사진이다.

[0048] **실시예 7 : 코발트 나노입자의 제조**

[0049] $Co(acac)_2$ 0.3 g과 테트라글라임 30 mL를 플라스크에 넣고 3시간 동안 200 °C에서 교반하고 식힌 후, 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 코발트 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어 테트라글라임을 제거하였다. 도 6은, 제조된 코발트 나노입자의 TEM 사진이다

[0050] **실시예 8 : 구리 나노입자의 제조**

[0051] $Cu(OAc)_2$ 0.3 g과 테트라글라임 30 mL를 플라스크에 넣고 3시간 동안 200 °C에서 교반하고 식힌 후, 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 구리 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어 테트라글라임을 제거하였다. 도 5는, 제조된 구리 나노입자의 TEM 사진이다.

[0052] **실시예 9 : 니켈 나노입자의 제조**

[0053] $Ni(acac)_2$ 0.3 g과 테트라글라임 30 mL를 플라스크에 넣고 3시간 동안 200 °C에서 교반하고 식힌 후, 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 니켈 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어 테트라글라임을 제거하였다. 도 4는, 제조된 니켈 나노입자의 TEM 사진이다.

[0054] **실시예 10 : 철 나노입자의 제조**

[0055] $Fe(OAc)_2$ 0.3 g과 테트라글라임 30 mL를 플라스크에 넣고 3시간 동안 200 °C에서 교반하고 식힌 후, 메탄올 50 ml를 적가하였다. 생성된 철 나노입자를 메탄올로 수회 씻어주어 테트라글라임을 제거하였다.

[0056] **실시예 11: 팔라듐나노입자의 제조**

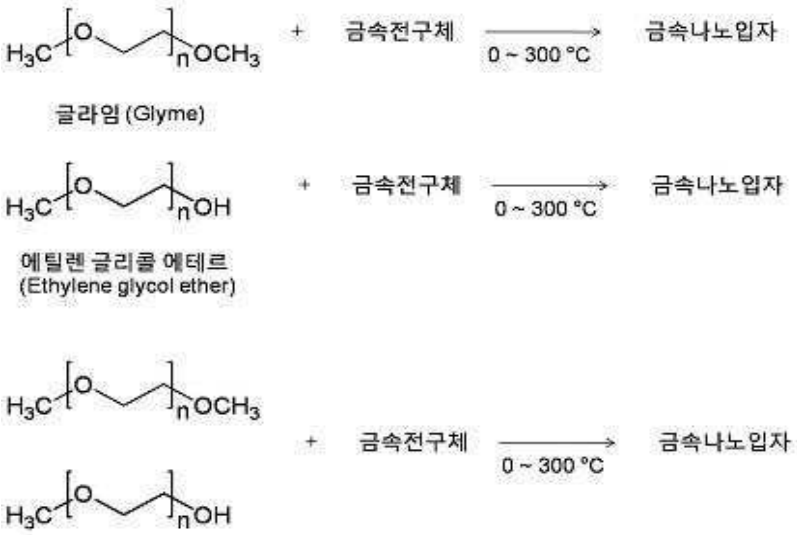
[0057] $Pd(OAc)_2$ 0.3 g과 테트라에틸렌 글리콜 모노메틸에테르 5 mL와 테트라글라임 20 mL를 플라스크에 넣고 3시간 동안 상온에서 교반하고 식힌 후, 메탄올용매 50ml를 적가하였다. 생성된 팔라듐 나노입자는 메탄올로 수회 씻어주어 테트라에틸렌 글리콜 모노메틸에테르와 테트라글라임을 제거하였다. 도 9는, 제조된 팔라듐 나노입자의 TEM사진이다.

[0058] 본 발명의 실시예들은 글라임을 사용함으로써 단일화합물을 사용하여 단일반응으로 금속 나노입자를 고수율, 고용량으로 제조할 수 있는 금속 나노입자의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 금속 나노입자는 기존 계면활성제를 사용한 금속 나노입자의 제조방법에 따라 제조된 금속 나노입자와는 달리 연료전지의 전극에 사용이 가능한 장점이 있는데, 이는 기존의 계면활성제를 사용하여 제조한 금속 나노입자의 경우, 금속 나노입자 표면에 계면활성제들이 강하게 결합하여 촉매의 활성점을 감소시켜 연료전지 전극으로의 활용성이 떨어지기 때문이다.

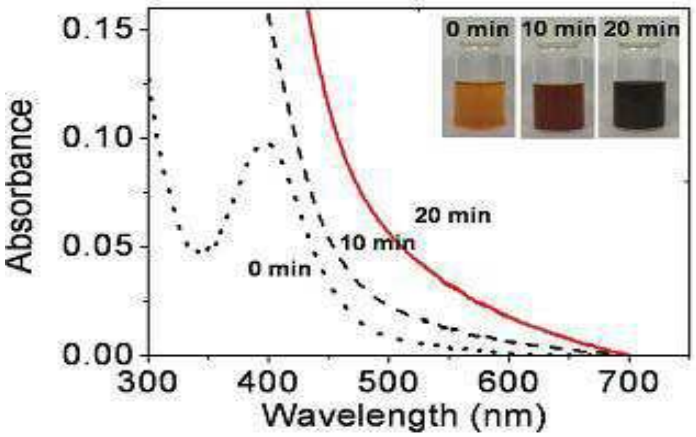
[0059] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

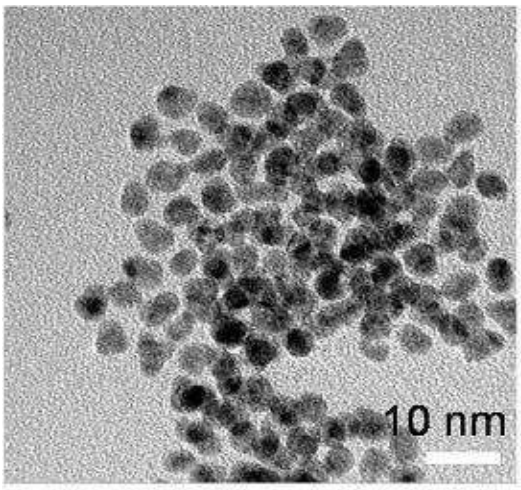
도면1


H3C
O
n
OCH3
+
금속전구체
0 ~ 300 °C
금속나노입자
글라임 (Glyme)
OH
에틸렌 글리콜 에테르
(Ethylene glycol ether)

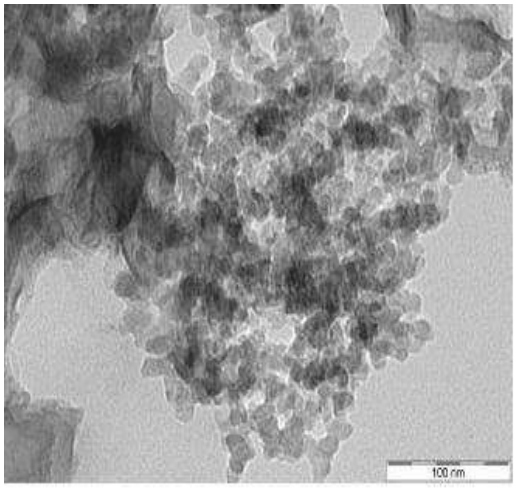
도면2


0 min
10 min
20 min
Absorbance
0.15
0.10
0.05
0.00
300
400
500
600
700
Wavelength (nm)

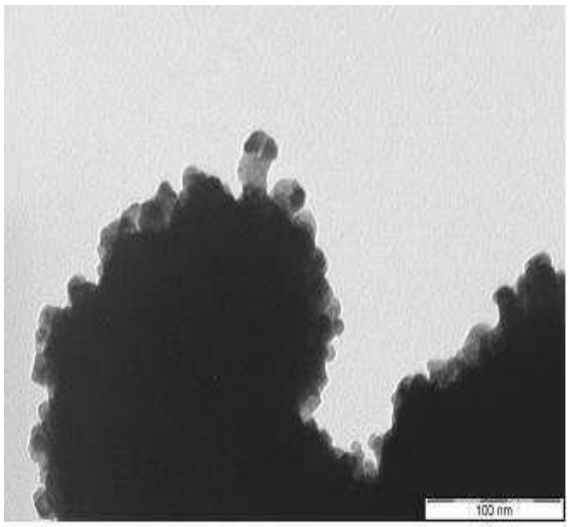
도면3


10 nm

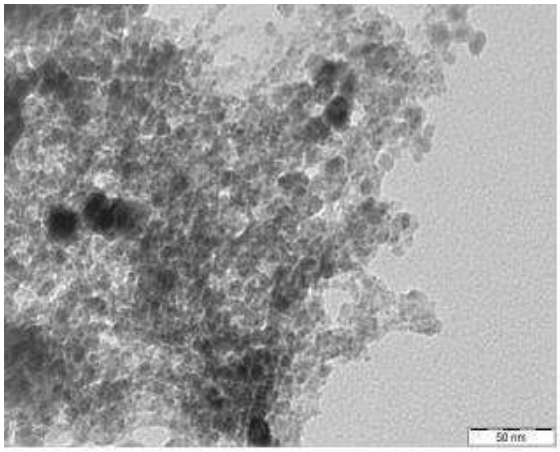
도면4



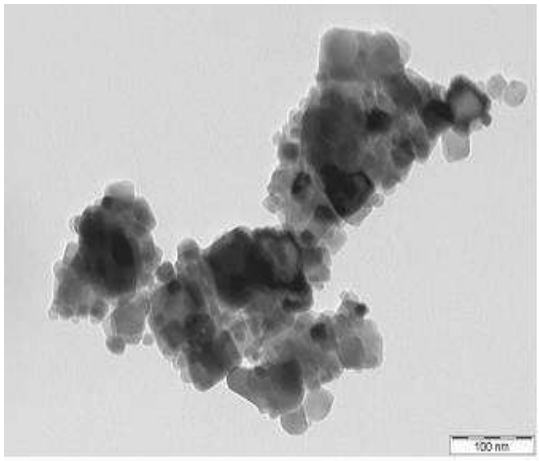
도면5



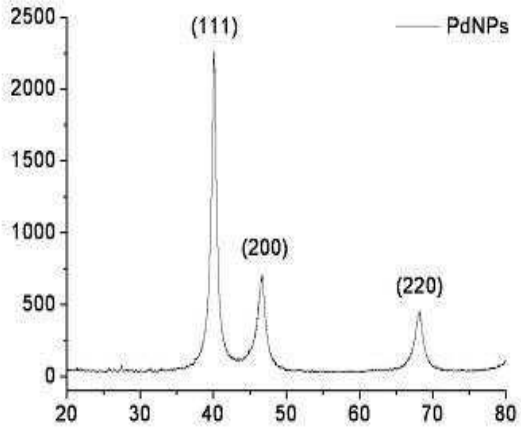
도면6



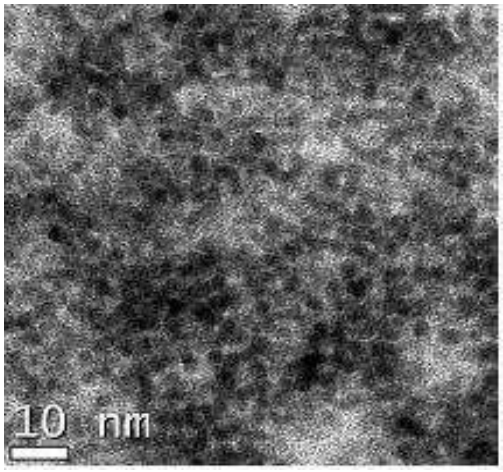
도면7


100 nm

도면8


2500
2000
1500
1000
500
0
20
30
40
50
60
70
80
(111)
(200)
(220)
PdNPs

도면9


10 nm