

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 10월 5일 (05.10.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/171473 A1

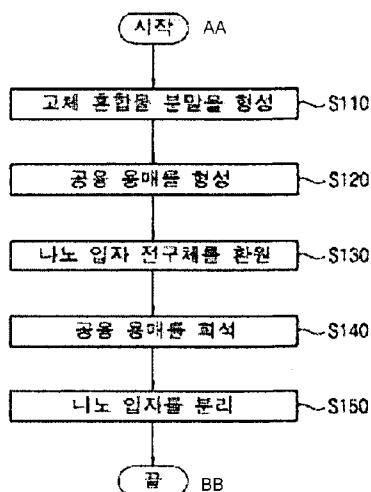
- (51) 국제특허분류:
B82B 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/003555
- (22) 국제출원일: 2017년 3월 31일 (31.03.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0039727 2016년 3월 31일 (31.03.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김준형 (KIM, Joonhyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이재승 (LEE, Jac-Seung); 02841 서울시 성북구 안암로 145 고려대학교안암캠퍼스, Seoul (KR). 오주환 (OH, Ju-Hwan); 16021 경기도 의왕시 내손중앙로 11, 1112 동 2403 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 06253 서울특별시 강남구 강남대로 318, 타워 837 빌딩, 6층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESIZING NANOPARTICLES

(54) 발명의 명칭: 나노 입자의 합성 방법

[도 1]



S110 ... Form solid mixture powder
S120 ... Form eutectic solvent
S130 ... Reduce nanoparticle precursor
S140 ... Dilute eutectic solvent
S150 ... Separate nanoparticles
AA ... Start
BB ... End

(57) Abstract: In a method for synthesizing nanoparticles, a solid mixture powder is formed by mixing: a eutectic mixture powder formed by mixing materials capable of respectively functioning as a hydrogen bond acceptor and a hydrogen bond donor; a nanoparticle precursor powder; and a reducing agent powder. A eutectic solvent having the nanoparticle precursor powder and the reducing agent powder, which are dissolved therein, is formed by heating the solid mixture powder at a first temperature so as to change the phase of the eutectic mixture powder into a liquid phase. Afterward, nanoparticles are generated by reducing the nanoparticle precursor through a reduction reaction using the reducing agent dissolved in the eutectic solvent.

(57) 요약서: 나노 입자의 합성 방법에 있어서, 수소 결합 받개 및 수소 결합 주개로서 각각 기능할 수 있는 물질들로 혼합된 공용 혼합물 분말, 나노 입자 전구체 분말 및 환원제 분말을 혼합하여 고체 혼합물 분말을 형성한다. 상기 고체 혼합물 분말을 제 1 온도로 가열하여 상기 공용 혼합물 분말을 액상으로 상변화시켜 상기 나노 입자 전구체 분말 및 상기 환원제 분말이 용해된 공용 용매를 형성한다. 이후, 상기 공용 용매 내에서 용해된 환원제를 이용하는 환원 반응을 통하여 나노 입자 전구체를 환원시켜 나노 입자를 생성한다.



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, **공개:**

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,

KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 나노 입자의 합성 방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2016년 3월 31일 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 10-2016-0039727의 출원일 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 발명은 나노 입자의 합성 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 나노 크기의 입자를 균일한 크기 분포를 가지며 대량으로 생산할 수 있는 나노 입자의 합성 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 나노입자의 합성은 합성이 이루어지는 상(phase)에 따라 크게 기상(gas phase) 합성 또는 용액상(solution phase) 합성으로 구분할 수 있다. 특히, 상기 용액상 합성 방법의 경우, 나노 입자의 품질과 직접적으로 관련된 균일한 분산도 및 모양 조절 용이성 등의 장점이 확인되고 있다.
- [4] 하지만, 용액상 합성 공정은 나노입자 합성의 전구체를 물, 또는 유기 용매에 균일하게 용해시키는 용해 공정이 요구된다. 상기 용해 공정의 경우, 공정 시간이 상당하고 대량으로 용해시키는 데 어려움이 있다. 또한 전구체가 용해되는 알맞은 용매를 사전에 선정해야 하며, 상기 용매로서 유기 용매가 이용될 경우, 상기 유기 용매의 휘발성 및 독성 등의 문제를 최소화하기 위한 설비가 추가적으로 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 일 목적은 나노 입자 전구체를 용매 내에서 용해시키는 별도의 용해 공정을 생략하면서 나노 입자 전구체의 종류에 무관하게 나노 입자를 합성할 수 있는 나노 입자의 합성 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 합성 방법에 있어서, 수소 결합 받개 및 수소 결합 주개로서 각각 기능할 수 있는 물질들로 혼합된 공융 혼합물 분말, 나노 입자 전구체 분말 및 환원제 분말을 혼합하여 고체 혼합물 분말을 형성한다. 상기 고체 혼합물 분말을 제1 온도로 가열하여 상기 공융 혼합물 분말을 액상으로 상변화시켜 상기 나노 입자 전구체 분말 및 상기 환원제 분말이 용해된 공융 용매를 형성한다. 이후, 상기 공융 용매 내에서 용해된 환원제를 이용하는 환원 반응을 통하여 나노 입자 전구체를 환원시켜 나노 입자를 생성한다.
- [7] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 환원 반응은 무수 반응(reaction without water)에 해당할 수 있다.

- [8] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 환원제 및 상기 수소 결합 주개로서 동시에 기능하는 물질이 이용될 수 있다.
- [9] 여기서, 상기 환원제 및 상기 수소 결합 주개로서 아스코르브 산이 이용될 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수소 결합 받개로서 4차 암모늄염이 이용될 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수소 결합 주개는, 아민 또는 카르복실기를 포함하는 물질이 이용될 수 있다.
- [12] 여기서, 상기 수소 결합 주개는 분자간 이중 결합을 포함할 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 온도는 100 °C 이하의 온도 범위를 가질 수 있다.
- [14] 예컨대, 상기 제1 온도는 0 °C 이상 100 °C 이하의 온도 범위를 가질 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 합성 방법에 있어서, 상기 나노 입자가 분산된 공용 용매를 희석한 후, 상기 희석된 공용 용매로부터 상기 나노 입자를 분리하는 공정이 추가적으로 수행될 수 있다.
- [16] 상기 나노 입자가 분산된 공용 용매를 희석하는 단계는 물을 용매로 상온에서 공용 용매와 물의 중량 비율이 1:1 내지 1:10을 만족하도록 수행될 수 있으며, 상기 나노 입자를 분리하는 공정은 원심분리를 통해 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [17] 본 발명에 따른 나노 입자의 합성 방법에 따르면, 공용 혼합물 분말, 나노 입자 전구체 분말 및 환원제 분말을 포함하는 고체 혼합물 분말로부터 공용 용매를 형성한 후, 상기 공용 용매에 용해된 나노 입자 전구체 및 환원제 분말 사이의 환원 반응을 통하여 나노 입자를 합성할 수 있다. 이때, 상기 공용 용매는 나노 입자의 원료가 아니라, 합성 반응의 매개체로서 이용된다. 이로써, 분말 별도의 액상 용매를 이용하여 나노 입자 전구체를 용해시키는 용해 공정이 생략되며, 상기 액상 용매를 취급하는 시설 또는 공정이 요구되지 않는다. 또한, 공용 용매 내에는 종류에 무관하게 나노 입자 전구체가 용이하게 용해될 수 있음에 따라 다양한 종류의 나노 입자가 합성될 수 있다. 예를 들면, 고분자 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 또는 금속 나노 입자 등이 간단한 공정을 통하여 용이하게 합성될 수 있다. 나아가, 표면에 고분자 물질이 코팅된 코어셀 구조의 복합체가 용이하게 형성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 합성 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [19] 도 2는 도 1의 환원 공정의 시간 추이에 따른 나노 입자의 생성을 나타내는 사진들이다.
- [20] 도 3은 도 1의 수소 결합 주개의 종류에 따라 생성된 나노 입자를 나타낸

사진들이다.

[21] 도 4는 실시예2 및 비교예에 따라 합성된 금 나노 입자를 나타낸 주사 전자 현미경 사진들이다.

[22] 도 5는 비교예에 따라 합성된 금 나노 입자를 건조할 때 응집 현상을 설명하기 위한 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

[24] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[25] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[26] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[27] 나노 분말의 합성 방법

[28] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 합성 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

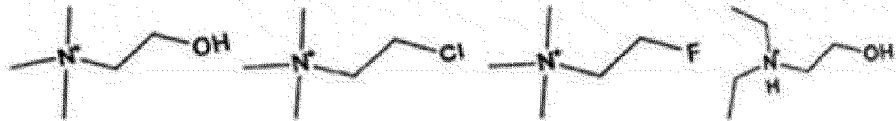
[29] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 합성 방법에 있어서, 먼저, 수소 결합 받게 및 수소 결합 주개로서 각각 기능할 수 있는 물질들로

혼합된 공용 혼합물 분말, 나노 입자 전구체 분말 및 환원제 분말을 혼합하여 고체 혼합물 분말을 형성한다(S110).

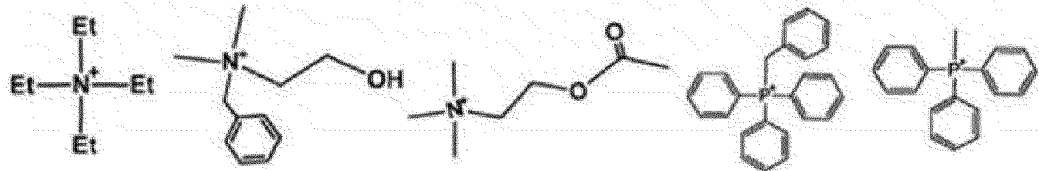
- [30] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수소 결합 받개의 함량은 상기 고체 혼합물 분말의 전체 조성물 중량을 기준으로 40% 내지 65%일 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수소 결합 주개의 함량은 상기 고체 혼합물 분말의 전체 조성물 중량을 기준으로 10% 내지 20%일 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 나노 입자 전구체 분말의 함량은 상기 고체 혼합물 분말의 전체 조성물 중량을 기준으로 0.1% 내지 1%일 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 환원제 분말의 함량은 상기 고체 혼합물 분말의 전체 조성물 중량을 기준으로 20% 내지 45%일 수 있다.
- [34] 상기 공용 혼합물 분말은 수소 결합 받개 및 수소 결합 주개를 모두 포함한다. 따라서, 상기 공용 혼합물 분말은 상대적으로 낮은 온도, 예를 들면 100°C 이하의 녹는점을 가진다. 이로써, 상기 공용 혼합물 분말은 상기 녹는점 이상의 온도에서 액체상을 형성한다.
- [35] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수소 결합 받개로서 염화 콜린(choline chloride)과 같은 4차 암모늄 염을 포함할 수 있다. 상기 4차 암모늄의 예로는, 아래의 구조식들1을 갖는 물질을 들 수 있다.

[36] 구조식들1

[37]



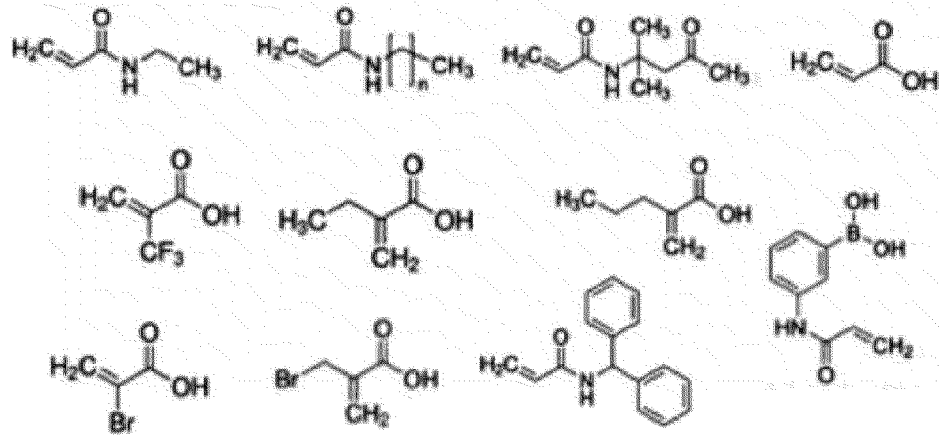
[38]



- [39] 한편, 상기 수소 결합 주개는, 아민 또는 카르복실기를 포함하는 분자를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 수소 결합 주개는, 아스코르브산, 아크릴아마이드, 요소, 시트르산, 에틸렌글리콜 등을 포함할 수 있다. 상기 수소 결합 주개의 예로는, 하기의 구조식들2를 갖는 물질을 들 수 있다.

[40] 구조식들2

[44]



[45] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수소 결합 주개는 분자간 이중 결합을 포함하는 물질, 예를 들면 아크릴아마이드를 포함할 수 있다. 이로써, 상기 수소 결합 주개는 이중 결합을 포함함에 따라 중합 반응을 통하여 고분자 나노 입자 또는 금속 나노 입자의 표면에 고분자 코팅을 기대할 수 있다.

[46] 상기 수소 결합 받개 및 수소 결합 주개로서 각각 기능할 수 있는 물질들로 혼합된 공용 혼합물 분말들은 상기 수소 결합 받개 및 상기 수소 결합 주개 사이의 물분율에 따라 급격히 감소되는 녹는점을 가질 수 있다. 예를 들면, 염화콜린(choline chloride) 및 요소(Urea)를 1:2의 물분율로 혼합할 경우 약 60 °C의 온도에서 투명한 액체상을 형성한다. 이는, 상기 수소 결합 받개 및 수소 결합 주개 사이의 강한 수소 결합에 의하여 액체상이 형성되어 공용 용매(deep eutectic solvent)로 전환되기 때문이다.

[47] 특히, 분말로부터 상대적으로 낮은 온도에서 액체화된 공용 용매는 상대적으로 낮은 휘발성 및 낮은 독성을 가짐에 따라 기존의 나노 입자 전구체를 용해시키기 위하여 사용되는 일반적인 용매가 갖는 휘발성 또는 독성의 문제를 억제할 수 있다. 나아가, 상기 공용 용매는 기존의 용매에 비하여 상기 나노 입자 전구체의 종류에 관계없이 보다 빠르게 용해시킬 수 있다.

[48] 또한, 고체상의 나노 입자 전구체 분말을 액상 용매에서 용해시키기 위한 별도의 용해 공정이 생략될 수 있다. 나아가, 기존의 방식과 같이 액상 용매의 휘발성/독성 등에 의한 상기 액상 용매의 취급에 어려움이 있었으나, 본 발명의 실시예에 따르면, 액상 용매를 이용하지 않고 그 대신에 공용 혼합물 분말 및 나노 입자 전구체 분말을 포함하는 고체 혼합물 분말을 가열하여 공용 용매를 형성할 뿐 액상 용매를 별도로 취급하지 않는 장점이 있다. 결과적으로 나노 입자를 수득하는 산업 공정화가 용이해 질 수 있다.

[49] 상기 나노 입자 전구체는 분말 형태를 가진다. 상기 나노 입자 전구체 분말은 고분자 전구체 분말, 금속 전구체 분말 또는 금속 산화물 전구체 분말을 포함할 수 있다. 이와 같이 다양한 종류의 나노 입자 전구체 분말은 상기 공용 용매 내에서 효과적으로 용해될 수 있다. 따라서, 다양한 종류의 나노 입자가 상기 공용 용매를 이용하여 합성될 수 있다. 예컨대, 상기 나노 입자 전구체 분말의

예로는 염화 금산 삼수화물, 사염화팔라듐산 칼륨, 염화 코발트, 염화 구리 및 염화 백금 등이 있다.

- [50] 상기 환원제 분말은, 상기 나노 입자 전구체 분말이 상기 공융 용매 내에서 용해된 나노 입자 전구체와 반응하여 상기 나노 입자 전구체를 환원시킨다. 이로써, 상기 나노 입자 전구체로부터 나노 입자가 형성될 수 있다. 상기 환원제 분말의 예로는, 아스코르브산, 히드록실아민, 아인산나트륨(sodium phosphite) 등을 들 수 있다.
- [51] 이어서, 상기 고체 혼합물 분말을 제1 온도로 가열함으로 상기 공융 혼합물 분말을 액상으로 상변화 시킨다. 이로써, 상기 나노 입자 전구체 분말 및 상기 환원제 분말이 용해된 공융 용매를 형성한다(S120).
- [52] 상기 고체 혼합물 분말 제1 온도의 녹는점을 가진다. 또한, 상기 고체 혼합물 분말에 포함된 상기 수소 결합 받개 및 상기 수소 결합 주개 사이의 물분율에 따라 상기 고체 혼합물 분말은 변화되는 녹는점을 가진다.
- [53] 예를 들면, 염화 콜린(choline chloride) 및 요소(Urea)를 1:2의 물분율로 혼합된 공융 혼합물 분말은 약 60 °C의 온도의 녹는점을 가진다. 이로써, 상기 녹는점 이상의 온도에서, 상기 공융 혼합물 분말을 포함하는 고체 혼합물 분말은 액상으로 상변화 될 수 있다.
- [54] 따라서, 상기 고체 혼합물 분말이 제1 온도의 녹는점 이상으로 가열될 경우, 상기 고체 혼합물 분말에 포함된 공융 혼합물 분말이 고체에서 액체로 상변화 됨에 따라 공융 용매가 형성된다. 상기 공융 용매는 매우 우수한 용해 능력을 가짐에 따라, 상기 공융 용매 내에는 상기 나노 입자 전구체 분말 및 상기 환원제 분말이 효과적으로 용해될 수 있다.
- [55] 이어서, 상기 공융 용매 내에서 용해된 환원제를 이용하는 환원 반응을 통하여 나노 입자 전구체를 환원시켜 나노 입자를 생성한다(S140).
- [56] 보다 상세하게는, 상기 공융 용매 내에 나노 입자 전구체 분말 및 환원제 분말이 용해된 상태에서 상기 공융 용매를 추가적으로 가열함으로써, 상기 공융 용매 내에서 용해된 나노 입자 전구체 및 환원제 사이에 환원 반응이 발생한다. 이로써, 상기 환원제를 이용하는 환원 반응을 통하여 상기 나노 입자 전구체로부터 나노 입자가 생성될 수 있다.
- [57] 본 발명의 실시예에 따르면, 공융 혼합물 분말, 나노 입자 전구체 분말 및 환원제 분말을 포함하는 고체 혼합물 분말로부터 공융 용매를 형성한 후, 상기 공융 용매에 용해된 나노 입자 전구체 및 환원제 분말 사이의 환원 반응을 통하여 나노 입자를 합성할 수 있다. 이때, 상기 공융 용매는 나노 입자의 원료가 아니라, 합성 반응의 매개체로서 이용된다. 이로써, 분말 별도의 액상 용매를 이용하여 나노 입자 전구체를 용해시키는 용해 공정이 생략되며, 상기 액상 용매를 취급하는 시설 또는 공정이 요구되지 않는다.
- [58] 또한, 공융 용매 내에는 종류에 무관하게 나노 입자 전구체가 용이하게 용해될 수 있음에 따라 다양한 종류의 나노 입자가 합성될 수 있다. 예를 들면, 고분자

나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 또는 금속 나노 입자 등이 간단한 공정을 통하여 용이하게 합성될 수 있다. 나아가, 표면에 고분자 물질이 코팅된 코어셸 구조의 복합체가 용이하게 형성될 수 있다.

[59] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 나노 입자의 직경은 50 nm 이상 1000 nm 이하일 수 있고, 바람직하게는 300nm 이상 800nm 이하일 수 있으며, 가장 바람직하게는 440 nm 이상 700 nm 이하일 수 있다.

[60] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 환원제 및 상기 수소결합주개로서 동시에 기능하는 물질이 이용될 수 있다. 예를 들면, 상기 환원제 및 상기 수소결합주개로서 아스코르브 산이 이용될 수 있다. 이 경우 별도의 환원제가 추가적으로 요구되지 않는다.

[61] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 환원 반응은 무수 반응(reaction without water)에 해당할 수 있다. 이로써, 상기 환원 반응에 물(예를 들면 아스코르브산 수용액)이 첨가될 경우, 불균일한 크기를 갖는 나노 입자의 생성이 억제되는 한편, 균일한 크기를 갖는 나노 입자의 합성이 가능하다. 또한, 상기 환원 반응에 물이 첨가될 경우 상기 환원 반응으로부터 생성된 나노 입자는 약 60 °C의 온도에서 열적으로 불안정한 상태로 가짐에 따라 응집되는 문제가 발생할 수 있다. 반면에 본 발명은 무수 반응을 통하여 상기 나노 입자 전구체를 환원시킴에 따라, 나노 입자의 열적 안정성이 개선될 수 있다.

[62] 본 발명의 일 실시예에 따른 나노 입자의 합성 방법에 있어서, 상기 나노 입자가 분산된 공융 용매를 희석시킨다(S140). 이는, 상기 공융 용매에 물을 공급함으로써 수행될 수 있다.

[63] 이후, 상기 희석된 공융 용매로부터 상기 나노 입자를 분리할 수 있다. 이 경우, 원심 분리 공정을 통하여 상기 희석된 공융 용매로부터 상기 나노 입자를 분리할 수 있다. 이로써, 상기 나노 입자가 상기 공융 용매로부터 수득된다.

발명의 실시를 위한 형태

[64] 실시예1

[65] 염화 콜린 9.77 g(7.0×10^{-2} 몰), 아스코르브 산 6.16 g(3.5×10^{-2} 몰) 및 염화 금산 삼수화물($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 2.36×10^{-2} g(6.0×10^{-5} 몰)을 반응 용기에 골고루 섞어준 후 80 °C에 도달할 때까지 교반하면서 가열하였다. 공융 용매 상에서 생성된 금 나노입자들은 0.01% tween20 수용액과 1:1의 부피 비로 혼합하여 원심분리를 거쳐 수득되었다.

[66] 실시예2

[67] 염화 콜린 9.77 g(7.0×10^{-2} 몰), 아스코르브 산 6.16 g(3.5×10^{-2} 몰), 아크릴아마이드 2.49 g(3.5×10^{-2} 몰) 및 염화 금산 삼수화물($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 2.36×10^{-2} g(6.0×10^{-5} 몰)을 반응 용기에 골고루 섞어준 후 80 °C에 도달할 때까지 교반하면서 가열하였다. 공융 용매 상에서 생성된 금 나노입자들은 0.01% tween20 수용액과 1:1의 부피 비로 혼합하여 원심분리를 거쳐 수득되었다.

[68] **실시예3**

[69] 염화 콜린 9.77 g(7.0×10^{-2} 몰), 아스코르브 산 6.16 g(3.5×10^{-2} 몰), 요소 2.10 g(3.5×10^{-2} 몰) 및 염화 금산 삼수화물($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 2.36×10^{-2} g(6.0×10^{-5} 몰)을 반응 용기에 골고루 섞어준 후 80 °C에 도달할 때까지 교반하면서 가열하였다. 공융 용매 상에서 생성된 금 나노입자들은 0.01% tween20 수용액과 1:1의 부피 비로 혼합하여 원심분리를 거쳐 수득되었다.

[70] **실시예4**

[71] 염화 콜린 9.77 g(7.0×10^{-2} 몰), 아스코르브 산 6.16 g(3.5×10^{-2} 몰), 시트르 산 3.36 g(1.75×10^{-2} 몰) 및 염화 금산 삼수화물($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 2.36×10^{-2} g(6.0×10^{-5} 몰)을 반응 용기에 골고루 섞어준 후 100 °C에 도달할 때까지 교반하면서 가열하였다. 공융 용매 상에서 생성된 금 나노입자들은 0.01% tween20 수용액과 1:1의 부피 비로 혼합하여 원심분리를 거쳐 수득되었다.

[72] **실시예 5**

[73] 염화 콜린 9.77 g(7.0×10^{-2} 몰), 아스코르브 산 6.16 g(3.5×10^{-2} 몰), 에틸렌 글리콜 2.17 g(3.5×10^{-2} 몰) 및 염화 금산 삼수화물($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 2.36×10^{-2} g(6.0×10^{-5} 몰)을 반응 용기에 골고루 섞어준 후 90 °C에 도달할 때까지 교반하면서 가열하였다. 공융 용매 상에서 생성된 금 나노입자들은 0.01% tween20 수용액과 1:1의 부피 비로 혼합하여 원심분리를 거쳐 수득되었다.

[74] **실시예 6**

[75] 염화 콜린 9.77 g(7.0×10^{-2} 몰), 아스코르브 산 6.16 g (3.5×10^{-2} 몰) 및 사염화팔라듐산산(II) 칼륨 (K_2PdCl_4) 1.96×10^{-2} g (6.0×10^{-5} 몰)을 반응 용기에 골고루 섞어준 후 90 °C에 도달할 때까지 교반하면서 가열하였다. 공융 용매 상에서 생성된 금 나노입자들은 0.01% tween20 수용액과 1:1의 부피 비로 혼합하여 원심분리를 거쳐 수득되었다.

[76] **비교예**

[77] 염화 콜린 9.77 g(7.0×10^{-2} 몰), 아크릴아마이드 2.49 g(3.5×10^{-2} 몰) 및 염화 금산 삼수화물 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 2.36×10^{-2} g(6.0×10^{-5} 몰)의 고체 분말 혼합물에 아스코르브산 수용액(aqueous ascorbic acid)을 반응 용기에 골고루 섞어준 후 80 °C에 도달할 때까지 교반하면서 가열하였다.

[78] 공융 용매 상에서 생성된 금 나노입자들은 0.01% tween20 수용액과 1:1의 부피 비로 혼합하여 원심분리를 거쳐 수득되었다.

[79] 도 2는 도 1의 환원 공정의 시간 추이에 따른 나노 입자의 생성을 나타내는 사진들이다.

[80] 도 2를 참조하면, 시간의 추이에 따라 공융 용매의 색이 투명해지는 것을 확인할 수 있다.

[81] 도 2를 참조하면, 상기 환원 공정을 통하여 나노 입자가 시간의 추이에 따라 합성됨을 확인할 수 있다.

[82] 도 3은 도 1의 수소 결합 주개의 종류에 따라 생성된 나노 입자를 나타낸

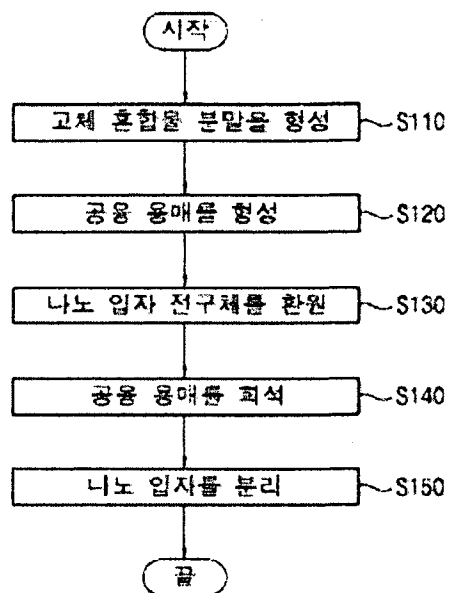
사진들이다.

- [83] 도 3을 참조하면, 다양한 종류의 수소 결합 주개 및 수소 결합 받개로서 염화 콜린를 이용하여 나노 입자를 합성할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [84] 예를 들면, 수소 결합 주개로서, 아스코르브산, 옥살산, 타르타르산, 디메틸요소, 메틸 요소, 시트르산, 아세트아마이드, 아크릴아마이드, 말론산 등을 이용하고, 금속 나노 입자 전구체로 염화 금산 삼수화물($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)을 이용하여 금 나노 입자를 합성할 수 있다.
- [85] 도 4는 실시예2 및 비교예에 따라 합성된 금 나노 입자를 나타낸 주사 전자 현미경 사진들이다.
- [86] 왼쪽에 도시된 실시예2의 금 나노 입자는 $570 \pm 124 \text{ nm}$ 의 직경을 가짐에 따라 약 21.7 % 크기 분포를 가진다.
- [87] 반면에, 오른쪽에 도시된 비교예로부터 합성된 금 나노 입자는 $443 \pm 245 \text{ nm}$ 의 직경을 가짐에 따라 약 55.3%의 크기 분포를 가짐을 확인할 수 있다. 결과적으로 비교예에 대비하여 무수 반응을 통하여 합성된 금 나노 입자가 균일한 크기를 가짐을 확인할 수 있다.
- [88] 도 5는 비교예에 따라 합성된 금 나노 입자를 건조할 때 응집 현상을 설명하기 위한 사진이다.
- [89] 도 5를 참조하면, 비교예에 따라 합성된 금 나노 입자가 열적으로 불안정한 상태를 가짐에 따라, 60°C 의 온도에서 응집됨을 확인할 수 있다.

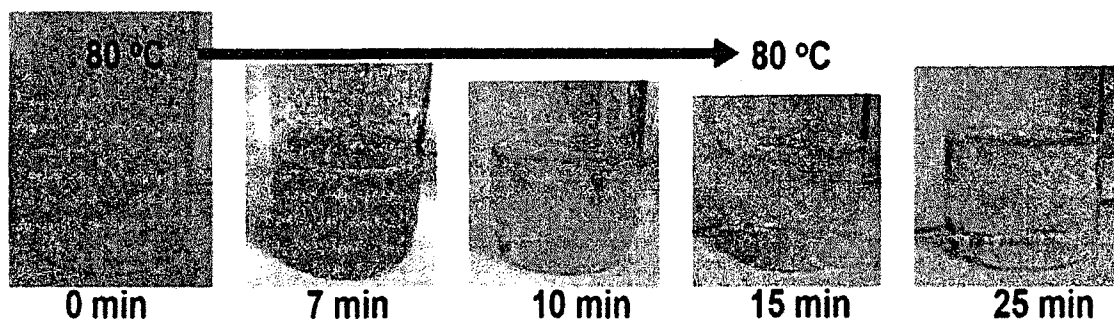
청구범위

- [청구항 1] 수소 결합 받개 및 수소 결합 주개로서 각각 기능할 수 있는 물질들로 혼합된 공융 혼합물 분말, 나노 입자 전구체 분말 및 환원제 분말을 혼합하여 고체 혼합물 분말을 형성하는 단계; 상기 고체 혼합물 분말을 제1 온도로 가열하여 상기 공융 혼합물 분말을 액상으로 상변화 시켜 상기 나노 입자 전구체 분말 및 상기 환원제 분말이 용해된 공융 용매를 형성하는 단계; 및 상기 공융 용매 내에서 용해된 환원제를 이용하는 환원 반응을 통하여 나노 입자 전구체를 환원시켜 나노 입자를 생성하는 단계를 포함하는 나노 입자의 합성 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 환원 반응은 무수 반응(reaction without water)에 해당하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 환원제 및 상기 수소결합주개로서 동시에 기능하는 물질을 이용하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 환원제 및 상기 수소결합주개로서 아스코르브산을 이용하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 수소 결합 받개로서 4차 암모늄 염을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 수소 결합 주개는, 아민 또는 카르복실기를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 수소 결합 주개는 분자간 이중 결합을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 제1 온도는 100°C 이하의 온도 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 나노 입자가 분산된 공융 용매를 회석시키는 단계; 및 상기 회석된 공융 용매로부터 상기 나노 입자를 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 입자의 합성 방법.

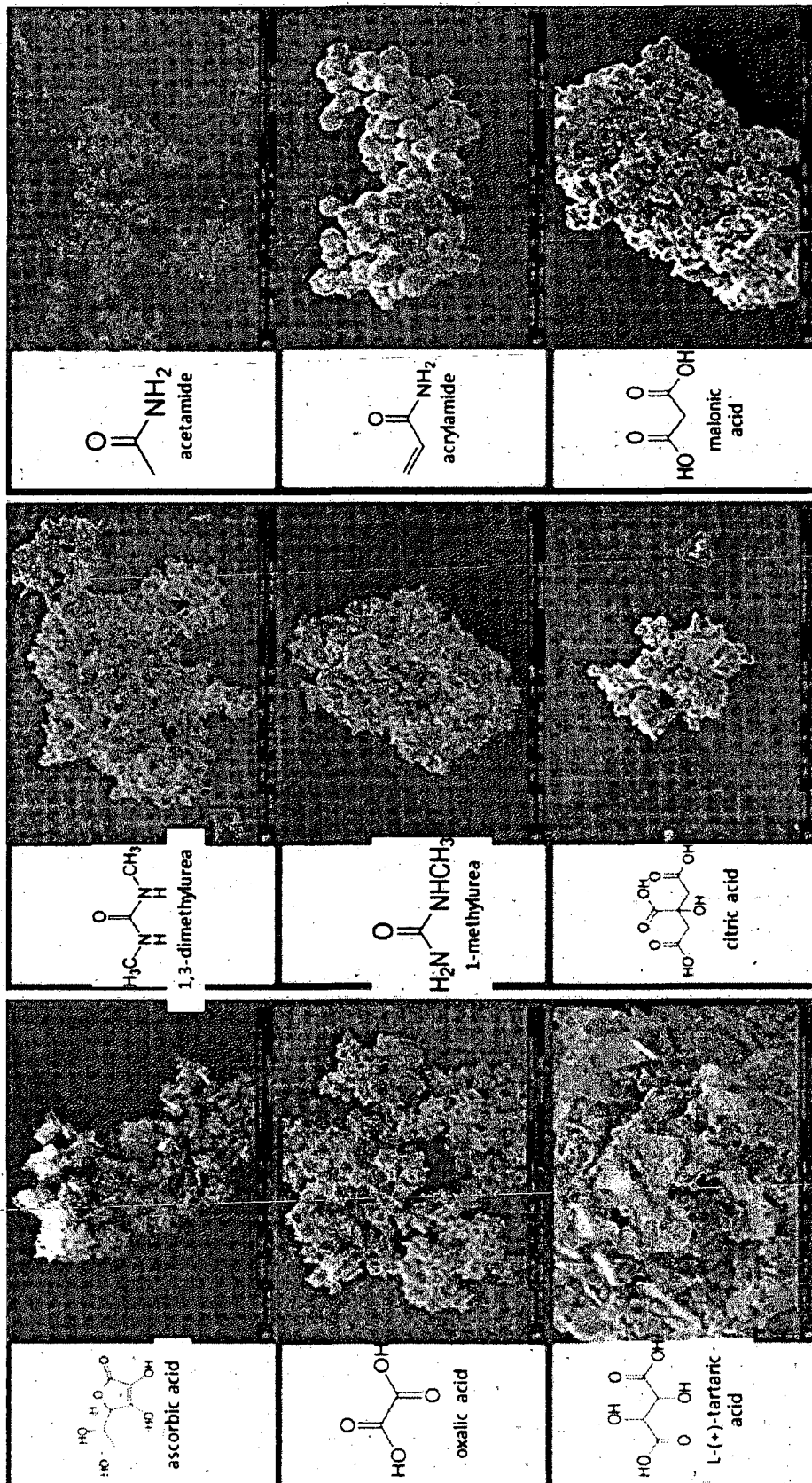
[도 1]



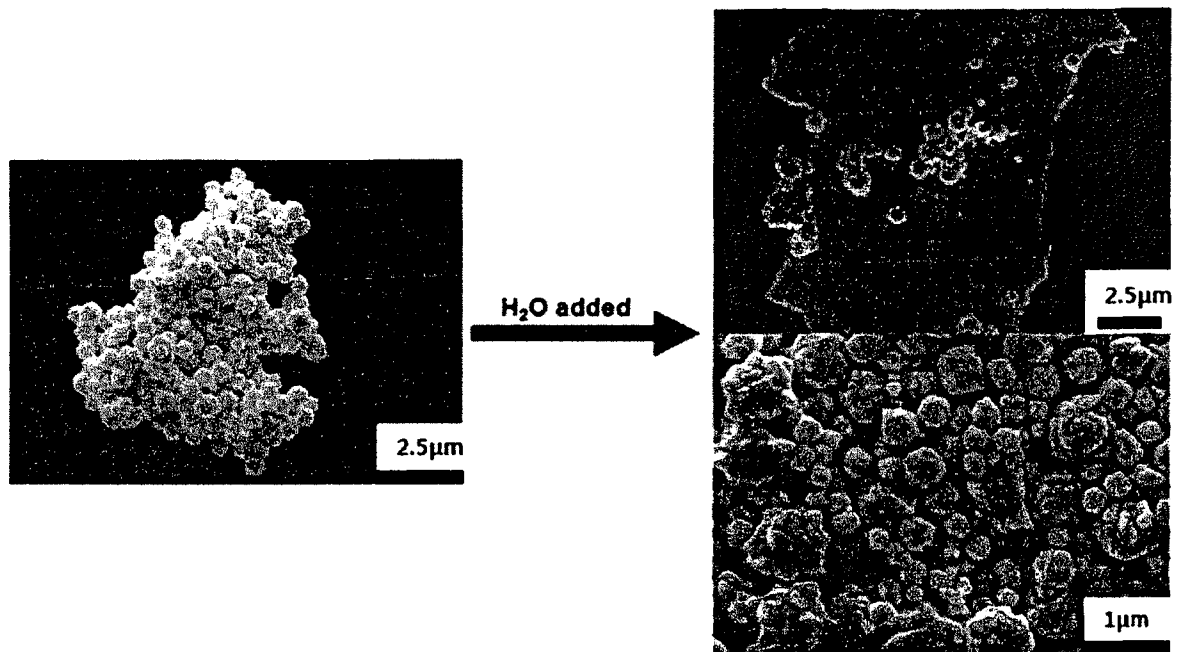
[도 2]



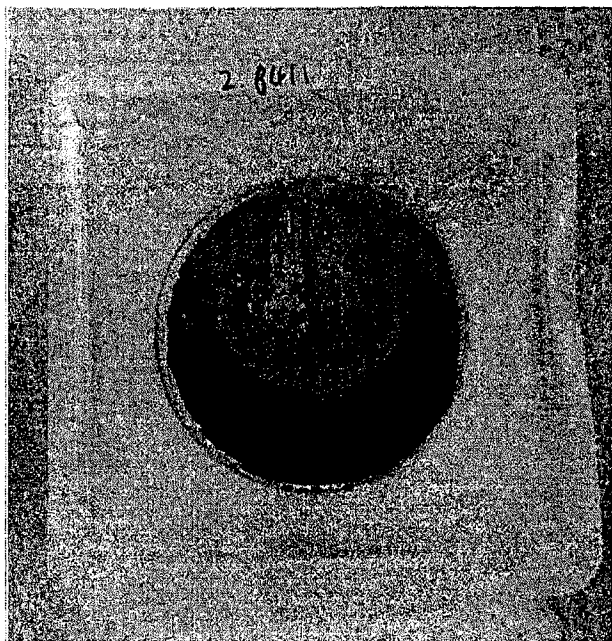
[도 3]



[도 4]



[도 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/003555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B 3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B82B 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: synthesis of nano particle, eutectic mixture, eutectic solvent, hydrogen bond acceptor, hydrogen bond donor, nano particle precursor, reducing agent, heating, liquid phase change, anhydride reactions, ascorbic acid, ascorbic acid, quaternary ammonium salt, choline chloride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KUMAR-KRISHNAN, S. et al., "Temperature-induced Au Nanostructure Synthesis in a Nonaqueous Deep-eutectic Solvent for High Performance Electrocatalysis", Journal of Materials Chemistry A, 2015, vol. 3, no. 31, pages 15869-15875 See page 15869, right column, lines 6-11; page 15870, left column, lines 9-23, 46-51; and page 15870, right column, lines 1-17.	1-5,8,9
Y		6,7
Y	MOTA-MORALES, Josue D. et al., "Deep Eutectic Solvents as Both Active Fillers and Monomers for Frontal Polymerization", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, vol. 51, no. 8, pages 1767-1773 See page 1768, right column, lines 24-33.	6,7
X	LIAO, Hong-Gang et al., "Shape-controlled Synthesis of Gold Nanoparticles in Deep Eutectic Solvents for Studies of Structure-functionality Relationships in Electrocatalysis", Angewandte Chemie, 2008, vol. 120, no. 47, pages 9240-9243; and SI page 9242, right column, lines 21-37; and SI, 4. experimental details.	1-5,8,9
Y		6,7
A	SHENG, Qinglin et al., "Prussian Blue Nanospheres Synthesized in Deep Eutectic Solvents", Nanoscale, 2012, vol. 4, no. 21, pages 6880-6886 See abstract; and page 6881.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 JULY 2017 (07.07.2017)

Date of mailing of the international search report

07 JULY 2017 (07.07.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/003555

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SMITH, Emma L. et al., "Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications", Chemical Reviews, 2014, vol. 114, no. 21, pages 11060-11082 See pages 11060-11064.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/003555

Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family
member

Publication
date

NONE

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B82B 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B82B 3/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 나노입자합성, 공용 혼합물, eutectic solvent, 수소 결합 받개, 수소 결합 주개, 나노입자 전구체, 환원제, 가열, 액상 상변화, 무수 반응, 아스코르브산, ascorbic acid, 4차 암모늄 염, 염화 콜린

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KUMAR-KRISHNAN, S. 등, "Temperature-induced Au nanostructure synthesis in a nonaqueous deep-eutectic solvent for high performance electrocatalysis," Journal of Materials Chemistry A, 2015년, 3권, 31호, 페이지 15869-15875 페이지 15869, 오른쪽 컬럼, 라인 6-11; 페이지 15870, 왼쪽 컬럼, 라인 9-23, 46-51; 및 페이지 15870, 오른쪽 컬럼, 라인 1-17 참조.	1-5,8,9
Y		6,7
Y	MOTA-MORALES, JOSUE D. 등, "Deep eutectic solvents as both active fillers and monomers for frontal polymerization," Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013년, 51권, 8호, 페이지 1767-1773 페이지 1768, 오른쪽 컬럼, 라인 24-33 참조.	6,7
X	LIAO, HONG-GANG 등, "Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships in electrocatalysis," Angewandte Chemie, 2008년, 120권, 47호, 페이지 9240-9243; 및 SI 페이지 9242, 오른쪽 컬럼, 라인 21-37; 및 SI, 4. Experimental details 참조.	1-5,8,9
Y		6,7
A	SHENG, QINGLIN 등, "Prussian blue nanospheres synthesized in deep eutectic solvents," Nanoscale, 2012년, 4권, 21호, 페이지 6880-6886 요약; 및 페이지 6881 참조.	1-9

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 07월 07일 (07.07.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 07월 07일 (07.07.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



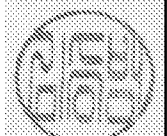
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김승범

전화번호 +82-42-481-3371



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	SMITH, EMMA L. 등, “Deep eutectic solvents (DESS) and their applications,” Chemical Reviews, 2014년, 114권, 21호, 페이지 11060-11082 페이지 11060-11064 참조.	1-9

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

없음