



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월01일

(11) 등록번호 10-1423563

(24) 등록일자 2014년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0056299

(22) 출원일자 2013년05월20일

심사청구일자 2013년05월20일

(56) 선행기술조사문헌

High-Yield Synthesis of Large Single-Crystalline Gold Nanoplates through a Polyamine Process, Langmuir, 2005, Vol. 21, pp. 4710-4712.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)

(72) 발명자

김우식

서울특별시 광진구 구의강변로 11, 한양아파트 2-401 (자양동)

유태경

서울 동작구 여의대방로 22, 15동 1903호 (신대방동, 우성아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이종우

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 금속 및 금속 산화물 나노입자 및 나노 플레이트의 제조방법

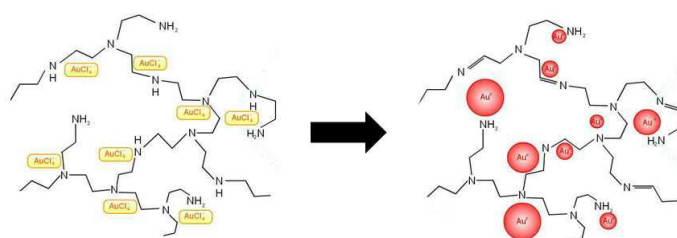
(57) 요약

본 발명은 금속 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 용액 내에서 금속 또는 금속 산화물의 전구체 화합물을 환원시켜 금속 또는 금속 산화물의 나노입자를 제조하는데 있어서, 폴리에틸렌이민을 환원제 및 안정제로 사용하여 보다 효율적으로 우수한 특성을 갖는 금속 나노입자를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

본 발명의 나노입자 제조방법에 따르면 기존 방법에 비교할 수 없을 정도로 고효율로 나노입자를 제조할 수 있으며, 상대적으로 저온에서도 제조가 가능하고 물을 용매로 사용하는 등 그 방법이 매우 간편하기 때문에, 산업 및 환경적인 측면에서 매우 큰 장점을 갖는다.

또한, 간단한 조건변경만으로도 촉매적, 광학적, 전기적 특성을 부여하는데 유리한 나노 플레이트를 효율적으로 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김라영

경기 군포시 번영로 403, 505동 1805호 (산본동,
가야아파트)

오조휘

중국 후난프로방스 주저우 타이안로드88

특허청구의 범위

청구항 1

용액 상에서 금속 또는 금속 산화물의 전구체와 분지형 폴리에틸렌이민(branched polyethylenimine, BPEI)을 반응시키는 것을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속 또는 금속 산화물은 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 산화망간(Mn_3O_4) 또는 산화철(Fe_3O_4)인 것을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 금속 또는 금속 산화물의 전구체로 테트라클로로금(III)산[hydrogen tetrachloroaurate(III), $HAuCl_4$]을 사용하는 것을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

반응액 중 [금속 또는 금속 산화물의 전구체 몰농도]에 대한 [폴리에틸렌이민의 단위체인 C_2H_5N 을 기준으로 한 몰농도]의 비가 46이상인 것을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

50 내지 90℃에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

청구항 6

제 3항에 있어서,

반응액의 pH가 12.9 이상인 것을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

청구항 7

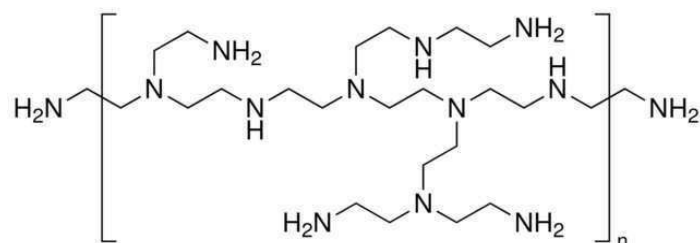
삭제

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 분지형 폴리에틸렌이민은 다음 화학식 1으로 표시되는 것을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

[화학식 1]



청구항 9

용액 상에서 금속 또는 금속 산화물의 전구체와 폴리에틸렌이민(polyethylenimine)을 반응시키되,
반응액 중 상기 폴리에틸렌이민의 농도가 반응액 1ml 당 0.1 내지 1mg이고,
상기 반응액에 우레아(urea)를 첨가하는 것을 특징으로 하는 나노 플레이트 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 9항에 있어서,

반응액 중 우레아의 농도가 0.5 내지 2M 인 것을 특징으로 하는 나노 플레이트 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속 나노입자 및 나노 플레이트의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 용액 내에서 금속 또는 금속 산화물의 전구체 화합물을 환원시켜 금속 또는 금속 산화물의 나노입자를 제조하는데 있어서, 폴리에틸렌이민을 환원제 및 안정제로 사용하여 보다 효율적으로 우수한 특성을 갖는 금속 나노입자를 제조하고, 폴리에틸렌이민의 농도 조절 및 우레아의 첨가를 통해 나노 플레이트를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 금속 나노입자는 그 물리적 화학적 특성 때문에 전자, 광학, 촉매 및 바이오 분야 등에서 다양하게 응용되고 있다. 특히 전도성을 갖는 금속의 나노입자인 경우 전도성 막을 제조하는데 이용할 수 있어, 스마트 윈도우(smart window), 전자종이(rewritable electronic paper), 전자패널 디스플레이(electronic panel display), 플렉서블 디스플레이(flexible display) 등의 분야에서 매우 높은 관심을 갖고 있다.

[0003] 이러한 금속 나노입자는 수용액 내에서 환원침전 방법, 전기화학적 방법, 에어로졸 방법, 역 마이크로에멀전 방법, 화학적 액상 증착법, 광화학적 환원법, 용액내 화학적 환원법 등 다양한 방법으로 제조하고 있으나, 제조공정이 매우 복잡하거나 수율이 매우 낮다는 문제가 있어 개선된 새로운 방법이 요구되어 왔다.

[0004] 기존 금속 나노입자의 제조방법을 살펴보면, 대표적인 금 나노입자의 제조방법 중 하나로 머피(Murphy) 등에 의해 개발된 시드 매개 합성 방법(seed mediated synthesis method)이 있다. 강환원제인 NaBH_4 를 사용하여 직경 3 ~ 4nm 정도의 골드 클러스터(gold cluster)를 만든 후 약환원제인 아스코르브산(ascorbic acid)이 포함된 사염화금산수용액에 시드로 첨가하여 나노입자로 성장시키는 방법이다. 이 방법은 준비해야 하는 화학물질의 종류가 많고 제조과정도 복잡하며 단위부피당 제조할 수 있는 금 입자의 물수가 2.5mM이어서 효율이 매우 낮다는 단점이 있다.

[0005] 이러한 단점을 보완하기 위하여 폴리머(polymer)(대표적인 예로는 polyvinylpyrrolidone(PVP)이 있다)를 사용하는 원-포트 합성 방법(one-pot synthesis method)(Hoppe et al.)이 있으나, 상대적으로 제조공정이 간단한 반면 이 방법 역시 금 전구체 화합물의 농도가 2mM 정도로 낮기 때문에 여전히 제조효율을 개선하지 못하는 문제가 있다.

[0006] 이와 같이 현재의 나노입자 합성 방법들은 희석된 농도 조건하에서의 수준으로 제조 효율이 매우 낮아 실용화에 한계가 있다. 이는 높은 농도에서 제조할 경우 나노입자가 서로 응집하기 때문이다. 부피에 대한 높은 표면적을 가지는 나노입자의 경우 안정성을 띄기 위해 응집되려는 힘이 강하며, 이 힘은 반응물의 농도가 높을수록 더 증가한다. 이와 같은 이유로 나노크기의 입자를 높은 농도 조건하에서 대량으로 합성하는 것은 쉽지 않다.

[0007] 한편, 나노입자의 형태 및 크기에 따라 입자의 특성(독특한 플라스몬 효과)이 달라지기 때문에 이를 조절하고자

하는 노력 또한 계속되어 왔다. 특히 나노 플레이트(nano plate)의 경우 촉매적, 광학적, 전기적 특성을 나타내도록 할 수 있는 단면화 표면 원자의 독특한 형태로 인해 주목받아 왔고, 많은 연구자들이 이러한 나노 플레이트를 합성하고 이의 크기 및 형태를 조절하고자 하였다.

[0008] 다양한 금속 중에서도 금의 판(plate)형 입자를 제조하는 방법에 관해 살펴보면, 가장 다양하게 응용할 수 있는 방법 중 하나가 폴리올(polyol) 방법이다. 이 방법에 따르면 온도 변화 및 금속염(FeCl_3 , CuCl_2 및 NaCl)을 도입함에 따라 별모양, 방패모양, 다른 다각형과 같은 다양한 모양을 얻을 수 있다. 이 방법의 경우 높은 끓는 점을 갖는 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG) 및 고온처리가 판형 입자의 형성에 중요하다. 하지만, 이 폴리올 방법으로 생성되는 금판 입자의 최종 크기는 보통 $5\mu\text{m}$ 이상이다.

[0009] 반면 또 다른 방법인 시드 매개 방법(seed-mediated method)은 금판 입자의 최종 크기를 나노단위로 전환하며, 판형이나 프리즘형에서부터 높은 지수의 패싯(facet)을 갖는 구조까지 매우 다양한 나노구조를 생성할 수 있다. 이 방법에서는 계면활성제 및 첨가제(Cl^- , Br^- , I^- 이온과 같은 가장 일반적인 할로젠 화합물)가 금판 입자의 형태를 조절하는데 있어서 중요한 역할을 하는 것으로 알려졌다. 이들 이온에 의한 금판 입자 형성에서 공통적인 메커니즘은 특수 표면 상의 선택적 흡착 작용이다. 비록, 나노스케일의 금판 입자를 이러한 시드 매개 합성 방법으로 제조할 수 있지만, 이 방법은 복잡하고 적용하기가 매우 어렵다는 단점이 있다.

[0010] 이에 본 발명자는 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI)을 사용하는 경우, 이 PEI가 환원제이자 안정제의 역할을 하기 때문에 별도의 안정제 등을 사용할 필요가 없고, 고농도 조건에서 제조가 가능하여 높은 효율로 금속 나노입자를 제조할 수 있으며, 물과 같이 취급이 용이한 용매를 사용하고 100°C 이상의 고온처리를 하지 않더라도 우수한 특성의 금속 나노입자를 제조할 수 있어 제조공정을 획기적으로 단순화할 수 있으며, 작업환경 또한 개선할 수 있음을 확인하였다.

[0011] 또한, PEI의 농도 조절을 통해 금속 나노 플레이트를 제조할 수 있으며, 캐핑제(capping agent)로 우레아를 첨가할 경우 보다 효율적으로 안정적인 금속 나노 플레이트를 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

[0012] 학술지 발표 논문 : Tapan K. Sau and Catherine J. Murphy, "Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 8648-8649.

[0013] 학술지 발표 논문 : Sang-Wook Kim; Jongnam Park; Youngjin Jang; Yunhee Chung; Sujin Hwang; and Taeghwan Hyeon, "Synthesis of Monodisperse Palladium Nanoparticles", *Nano Lett.*, 2003, Vol. 3, No. 9, 1289-1291.

[0014] 학술지 발표 논문 : Yugang Sun, et al., "Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles", *Science*, 2002, 298, 2176-2179.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 따라서 본 발명의 주된 목적은 간편하고 안전하며 높은 생산효율을 갖는 금속 또는 금속 산화물의 나노입자 제조방법을 제공하는데 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적은 다양한 형태의 나노입자 중에서도 판(plate)의 형태를 갖는 나노입자, 즉 나노 플레이트 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

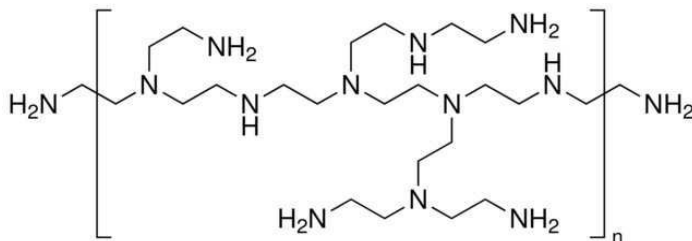
[0017] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 용액 상에서 금속 또는 금속 산화물의 전구체와 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI)을 반응시키는 것을 특징으로 하는 나노입자 제조방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 나노입자 제조방법은 폴리에틸렌이민에 붙어있는 아민(amine) 작용기의 특성으로 인해서 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd) 등의 귀금속 및 산화망간(Mn_3O_4), 산화철(Fe_3O_4)과 같은 전이금속의 산화물을 대상으로 나노입자를 제조하는데 유용하다.

[0019] 상기 금속 또는 금속 산화물의 전구체로는 제조하고자 하는 나노입자의 금속 종류에 따라 다양한 종류의 화합물을 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어 금 나노입자의 제조에는 $HAuCl_4$, $NaAuCl_3$, $AuCl_3$ 로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있고, 특히 금 나노입자를 제조할 경우 금 전구체로 $HAuCl_4$ 를 사용하는 것이 바람직하다. 은 나노입자의 제조에는 $AgBF_4$, $AgCF_3SO_3$, $AgClO_4$, $AgNO_3$, $Ag(CH_3COO)$, $AgPF_6$ 및 $Ag(CF_3COO)$ 로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히 은 나노입자를 제조할 경우 은 전구체로 $AgNO_3$ 를 사용하는 것이 바람직하다. 산화철 나노입자의 제조에는 $FeCl_2$, $FeCl_3$, 및 Fe(II)-perchlorate로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히 산화철 나노입자를 제조할 경우 철 전구체로 $FeCl_2$ 를 사용하는 것이 바람직하다. 수산화 마그네슘 나노입자의 제조에는 $MgCl_2$ 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0020] 폴리에틸렌이민은 분자 구조 상 크게 분지형(branched)과 선형(linear)으로 나뉜다. 분지형 폴리에틸렌이민(branched polyethylenimine, B-PEI)의 경우 대표적으로 아래의 화학식 1으로 표시될 수 있으며, 선형 폴리에틸렌이민(linear polyethylenimine, L-PEI)의 경우 아래 화학식 2로 표시될 수 있다. 본 발명에 따르면, B-PEI와 L-PEI 모두 사용할 수 있으나, L-PEI를 사용할 경우 응집이 발생할 수 있고 크기 및 형태가 다양하게 나타나는 반면, B-PEI를 사용하면 응집현상 없이 균일한 크기의 나노입자를 제조할 수 있다.

[0021] [화학식 1] B-PEI



[0022]

[0023] [화학식 2] L-PEI



[0024]

[0025] 본 발명의 나노입자 제조방법에서 PEI의 분자량(중합정도)은 크게 중요한 요소가 아닌 것으로 판단된다. 시중에서 판매되는 각각의 분자량이 25,000, 70,000, 750,000인 PEI를 대상으로 실험한 결과, 분자량이 다르더라도 제조된 나노입자의 특성 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 분자량에 관계없이 모든 PEI를 사용할 수 있을 것으로 판단되며, 20,000 내지 1,000,000의 분자량을 갖는 PEI를 사용하는 것이 바람직할 것이다.

[0026] 본 발명의 나노입자 제조방법에서, 폴리에틸렌이민과 금속 또는 금속 산화물 전구체의 몰비에 따라 나노입자의 응집현상, 크기의 균일도, 제조 효율이 달라질 수 있다. 금속 전구체의 양에 대한 폴리에틸렌이민의 환원력 및 캐핑력이 충분하여야 원활하게 나노입자를 제조할 수 있으며, 본 발명에 따르면 반응액 중 [금속 또는 금속 산화물의 전구체 몰농도]에 대한 [폴리에틸렌이민의 단위체인 C_2H_5N 을 기준으로 한 몰농도]의 비가 46이상인 것이 바람직하다. 이 비율에 비해 상대적으로 폴리에틸렌이민의 농도가 낮을 경우, 환원력이 부족하여 적은 수의 핵이 생성되고, 캐핑력의 부족으로 인해 입자의 성장을 제어하지 못하여 입자간 결합이 발생할 수 있고, 응집현상 등의 문제가 발생할 수 있다.

[0027] 본 발명의 나노입자 제조방법에서 반응온도 또한 나노입자 제조에 영향을 미칠 수 있다. 반응온도가 낮을 경우

생성되는 나노입자의 크기가 균일하지 못하고 제조 효율이 떨어질 수 있으며, 온도가 높아질수록 대체로 크기가 균일해지며 반응속도가 빨라지지만 특정 온도 이상에서는 개선정도에 큰 차이가 없다. 이러한 점을 고려하여 50 내지 90℃에서 반응시키는 것이 바람직하다.

[0028] pH 또한 나노입자 제조에 영향을 미칠 수 있다. 본 발명에 따르면 pH 12.9 이상의 염기조건 하에서 반응시키는 것이 균일한 크기 및 분산도(콜로이드 용액상 안정도)의 측면에서 바람직하다. 보다 바람직한 pH는 12.9 내지 13.35이며, 이 경우 약 3.3nm 크기의 균일한 크기를 가진 잘 분산된 나노입자를 제조할 수 있으며, 특히 이렇게 제조된 콜로이드 용액은 수개월간 침전 및 색변화가 없을 정도로 안정도가 우수하다.

[0029] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 용액 상에서 금속 또는 금속 산화물의 전구체와 폴리에틸렌이민(polyethylenimine)을 반응시키되, 반응액 중 상기 폴리에틸렌이민의 농도가 반응액 1ml 당 0.1 내지 1mg인 것을 특징으로 하는 나노 플레이트(nano plate) 제조방법을 제공한다.

[0030] 본 발명에 따르면, 반응액 중 폴리에틸렌이민의 농도 조절을 통해 나노입자의 크기 및 형태를 조절할 수 있다. 특히 폴리에틸렌이민의 농도를 0.5mg/ml로 하였을 경우, 고농도(2, 4mg/ml)인 경우와 달리 플레이트(plate) 형태의 나노입자를 제조할 수 있음을 확인하였으며, 이러한 결과를 바탕으로 0.1 내지 1mg/ml의 농도에서 나노 플레이트가 제조될 수 있을 것으로 판단된다. 이때 금속 또는 금속 산화물의 전구체의 농도는 0.2 내지 20mM인 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명에 따르면, 폴리에틸렌이민의 농도 조절 이외에도 우레아(urea)의 첨가로 인해 보다 원활하게 나노 플레이트를 제조할 수 있다. 이때 우레아는 캐핑제의 역할을 수행하는 것으로 판단된다. 본 발명에 따르면 우레아의 농도가 0.5 내지 2M 인 경우, 우레아를 첨가하지 않은 경우에 비해 명확한 형태의 나노 플레이트가 제조되는 것을 확인하였으며, 1M인 경우와 2M인 경우에서 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 즉, 우레아의 농도가 더 높아지더라도 제조효율에 큰 차이가 없으므로, 반응용액 중 우레아의 농도는 0.5 내지 2M로 하는 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명의 나노입자 제조방법 및 나노 플레이트 제조방법은 수용액 상에서 실시할 수 있다. 즉 물을 주 용매로 사용할 수 있다. 기존의 제조방법은 유기용매와 같은 인체에 유해하거나 환경오염문제를 수반하는 용매를 사용하는 경우가 대부분인데, 본 발명에 따르면 이러한 문제를 획기적으로 개선할 수 있다. 또한 이에 따라 별도의 폐수처리 설비, 대기정화 설비 등이 필요하지 않다는 장점도 있다. 이는 산업상 매우 큰 장점이 될 수 있을 뿐만 아니라 환경적으로도 매우 유익한 것이다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 나노입자 제조방법에 따르면 기존 방법에 비교할 수 없을 정도로 고효율로 나노입자를 제조할 수 있으며, 상대적으로 저온에서도 제조가 가능하고 물을 용매로 사용하는 등 그 방법이 매우 간편하기 때문에, 산업 및 환경적인 측면에서 매우 큰 장점을 갖는다.

[0034] 또한, 간단한 조건변경만으로도 촉매적, 광학적, 전기적 특성을 부여하는데 유리한 나노 플레이트를 효율적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 PEI에 의한 금 나노입자의 형성 과정을 도식화한 것이다.

도 2는 NaBH₄를 환원제로 사용하여 제조한 금 나노입자의 SEM(scanning electron microscope, 주사 전자 현미경)이미지이다.

도 3은 PVP를 환원제로 사용하여 제조한 금 나노입자의 SEM 이미지이다.

도 4는 PEI를 사용하여 제조한 금 나노입자의 TEM 이미지이다.

도 5는 [C₂H₅N]/[HAuCl₄]의 몰농도 비에 따른 금 나노입자의 TEM 이미지이다. (A)는 [C₂H₅N]/[HAuCl₄] = 15.479, (B)는 30.958, (C)는 46.437, (D)는 61.916인 경우의 이미지이다.

도 6은 PEI를 사용하여 제조한 금 나노입자의 XRD 분석 결과 그래프 및 고해상도 TEM(transmission electron microscope, 투과 전자 현미경) 이미지이다.

도 7은 PEI를 사용하여 제조한 금 나노입자 분산 용액의 1, 8, 50일 경과 후 UV-vis 분광법으로 분석한 결과 그래프이다.

도 8은 PEI를 사용하여 제조한 은 나노입자의 TEM 이미지이다.

도 9는 PEI를 사용하여 제조한 산화철 나노입자의 TEM 이미지이다.

도 10은 PEI를 사용하여 제조한 수산화 마그네슘 나노입자의 TEM 이미지이다.

도 11은 PEI의 종류 및 농도에 따른 금 나노입자 및 나노 플레이트의 TEM 이미지이다. (a1) ~ (a3)는 L-PEI를 각각 0.5, 2, 4mg/ml의 농도로 사용하여 제조한 금 나노입자 및 나노 플레이트의 이미지, (b1) ~ (b3)는 B-PEI(Mw = 25,000)를 각각 0.5, 2, 4mg/ml의 농도로 사용하여 제조한 금 나노입자 및 나노 플레이트의 이미지, (c1) ~ (c3)는 B-PEI(Mw = 750,000)를 각각 0.5, 2, 4mg/ml의 농도로 사용하여 제조한 금 나노입자 및 나노 플레이트의 이미지이다.

도 12는 PEI의 종류 및 농도에 따른 금 나노입자 및 나노 플레이트의 평균 크기를 나타낸 그래프이다.

도 13은 PEI의 존재 하에서 우레아의 농도에 따른 금 나노 플레이트의 TEM 이미지이다. (A)는 0M, (B)는 0.5M, (C)는 1M, (D)는 2M의 우레아 조건에서 제조된 금 나노 플레이트의 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0037] < 금 나노입자 제조 >

[0038] NaBH₄를 환원제로 사용한 금 나노입자 제조(비교예)

[0039] 2.5mM의 HAuCl₄ 와 2.5mM의 시트르산삼나트륨(trisodium citrate)이 녹아있는 20ml의 수용액에 0.1M의 NaBH₄ 수용액 0.6ml를 첨가하였다. 이는 Jana 등에 의해 연구된 seed-mediated method의 seed 합성 시 사용되는 반응물 농도를 각각 10배씩 증가시킨 조건이다.

[0040] 이의 결과, 도 2에서와 같이 검정색의 입자가 바닥에 가라앉았으며, SEM으로 관찰한 결과 특정 형태를 띄지 않는 벌크입자가 생성되었다.

[0041] PVP를 환원제로 사용한 금 나노입자 제조(비교예)

[0042] 25mM의 HAuCl₄ 수용액 수준에서 PVP를 환원제로 사용하여 기존 Hoppe 등의 방법에 따라 나노입자를 제조하였다.

[0043] 이의 결과, 도 3에서와 같이 평균 크기 675nm의 다각형 모양의 입자가 생성되었다. 또한 정전기적 반발력도 없어 더 이상 콜로이드 상태를 유지할 수 없었고 노란색 금 입자가 침전되는 것으로 나타났다.

[0044] PEI를 사용한 금 나노입자 제조

[0045] 4ml의 물에 0.5g의 B-PEI(Mw = 750,000)를 녹인 후 50℃로 가열하였다. 여기에 1ml의 1M HAuCl₄ 용액을 넣은 후 50℃에서 2시간동안 반응하였다. 반응 후 원심분리를 이용하여 상층액을 제거하고 얻어진 금 나노입자를 물에 재분산 시켰다.

[0046] 이의 결과, 도 4에서와 같이 평균지름 9.4nm의 구형태 나노입자가 생성되었으며, 콜로이드 용액의 색깔은 검붉은 색을 나타냈다.

- [0047] PEI의 농도에 따른 영향
- [0048] HAuCl_4 농도를 100mM로 하고, $[\text{HAuCl}_4]$ 의 몰농도]에 대한 [PEI의 단위체인 $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ 을 기준으로 한 몰농도] $([\text{C}_2\text{H}_5\text{N}]/[\text{HAuCl}_4])$ 의 비를 각각 약 15.479, 30.958, 46.437, 61.916로 하여 금 나노입자를 제조하였다.
- [0049] 이의 결과는 도 5와 같다.
- [0050] 몰농도 비가 15.479인 경우 평균입자크기 106.8nm의 크고 넓은 구형의 입자가 생성되었고, 입자간의 캐핑능력이 떨어져 응집현상이 나타났다.
- [0051] 몰농도 비가 30.958인 경우 평균입자크기 7.6nm의 입자가 생성되었고, 포도송이 모양의 응집현상이 나타났다.
- [0052] 몰농도 비가 46.437인 경우 평균 지름 9.5nm의 구형 입자가 생성되었고, 캐핑 효과도 잘 적용되어 잘 분산된 형태로 나타났다.
- [0053] 몰농도 비가 61.916인 경우, 46.437인 경우에서와 거의 유사한 결과가 나타났다.
- [0054] 몰농도 비가 46.437 이상 증가하더라도 괄목할만한 변화가 일어나지 않는 것을 알 수 있다.
- [0055] 금 이온 농도에 따른 영향
- [0056] 최적 몰농도 비인 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}]/[\text{HAuCl}_4] = 46.437$ 을 기준으로 HAuCl_4 농도를 25, 50, 100, 200mM로 하여 금 나노입자를 제조하였다.
- [0057] 모든 농도 범위에서 9.5nm 정도의 직경을 갖는 나노입자가 생성되었다. 입자의 크기나 분포도에서 약간의 차이만이 있을 뿐 괄목할만한 차이는 없었다. 하지만 금 이온 농도가 높을수록 반응속도가 빨라지는 것으로 나타났다.
- [0058] 금 나노입자의 결정성 및 안정성
- [0059] 금 이온 농도 200mM, PEI 2g의 조건으로 반응하여 얻은 금 나노입자의 XRD를 측정하였다.
- [0060] 도 6에서와 같이 금의 결정구조를 나타내었다.
- [0061] 또한, 합성 후 두 달이 지난 금 나노입자 용액의 UV-visible extinction spectrum을 분석한 결과, 도 7에서와 같이 3 ~ 20nm 범주의 구형의 금 나노입자가 특징적으로 나타내는 밴드가 나타났으며, 2달이 지났음에도 응집현상이 일어나지 않고 잘 분산된 안정한 상태를 유지하는 것으로 나타났다.
- [0062] 반응 온도에 따른 영향
- [0063] HAuCl_4 농도를 25mM로 하고 반응 온도를 10, 23, 50, 70, 90℃로 하여 금 나노입자를 제조하였다.
- [0064] 10℃에서는 평균크기 13.6nm의 입자가 생성되었고, 응집이 심하게 일어났다.
- [0065] 23℃에서는 14.2nm의 구형 입자가 생성되었고, 두드러지는 응집현상은 없었다.
- [0066] 50 ~ 90℃에서는 직경 10nm 이하의 단분산된 구형 입자가 생성되었다. 온도를 높일수록 작고 잘 분산된 나노입자가 생성되었으며, 반응속도가 빨라졌다.
- [0067] 한편, 90℃에서는 반응 1시간 이후에 UV-vis spectra의 적색 스펙트럼의 이동 현상이 관찰되었는데, 90℃에서 1시간 반응 이후 바로 얼음물에 담가주는 경우 응집이나 적색 스펙트럼의 이동 현상이 일어나지 않았다.
- [0068] pH에 따른 영향
- [0069] NaOH와 HCl을 사용하여 pH를 3.5 ~ 13.35로 조절하고, 분자량 70,000의 BPEI를 사용하여 금 나노입자를 제조하였다.

- [0070] pH 3.5에서는 평균 183.21nm의 크기가 크고 넓은 분포도를 갖는 입자가 생성되었으며, 반응 진행 시간이 더뎠고 침전이 발생하였고, pH 6.46에서도 이와 비슷하게 평균 49.68nm의 큰 입자가 생성되었다.
- [0071] 반면, pH 12.9 ~ 13.35 염기성 조건에서는 매우 작고 잘 분산된 나노입자가 생성되었으며, 특히 나노입자 콜로이드 용액이 수개월 동안 응집현상, 침전현상, 색깔변화가 없어 안정성이 매우 높은 것으로 나타났다.
- [0072] PEI의 구조에 따른 영향
- [0073] 25mM의 HAuCl_4 농도, 50°C , 800rpm의 교반속도로 하고, PEI로 각각 L-PEI 또는 B-PEI를 사용하여 금 나노입자를 제조하였다.
- [0074] L-PEI를 사용한 경우 다양한 크기와 형태를 갖는 입자가 생성되었고, 응집현상이 심하게 나타났다. 평균입자크기가 7.8nm인 B-PEI를 사용한 경우에 비해 벌크입자에 가까운 수준이고 나노입자에서 기대할 수 있는 여러 가지 특징을 기대하기 어려웠다.
- [0075] **< 은 나노입자 제조 >**
- [0076] 5ml의 물에 BPEI(MW = 750,000) 2g을 녹인 후 50°C 까지 가열하였다. 1ml의 1M AgNO_3 용액을 넣은 후 50°C 에서 2시간동안 가열하였다. 반응 후 원심분리기를 이용해서 상층액을 제거하고 얻어진 은 나노입자를 물에 재분산시켰다.
- [0077] 이의 결과는 도 8과 같다.
- [0078] **< 산화철 나노입자 제조 >**
- [0079] 5ml의 물에 BPEI(MW = 750,000) 2g을 녹인 후 50°C 까지 가열하였다. 1ml의 1M FeCl_2 용액을 넣은 후 50°C 에서 2시간동안 가열하였다. 반응 후 원심분리기를 이용해서 상층액을 제거하고 얻어진 산화철 나노입자를 물에 재분산시켰다.
- [0080] 이의 결과는 도 9와 같다.
- [0081] **< 수산화 마그네슘 나노입자 제조 >**
- [0082] 5ml의 물에 BPEI(MW = 750,000) 2g을 녹인 후 50°C 까지 가열하였다. 1ml의 1M MgCl_2 용액을 넣은 후 50°C 에서 2시간동안 가열하였다. 반응 후 원심분리기를 이용해서 상층액을 제거하고 얻어진 수산화 마그네슘 나노입자를 물에 재분산시켰다.
- [0083] 이의 결과는 도 10과 같다.
- [0084] **< 나노 플레이트 제조 >**
- [0085] PEI의 종류 및 농도에 따른 금 나노 플레이트 제조
- [0086] 5ml의 PEI 용액을 30°C 로 가열하고, 10 μl 의 1M HAuCl_4 용액을 넣은 후 30°C 에서 48시간 가열하였다. 반응 후 원심분리기를 이용해서 상층액을 제거하고 얻어진 금 나노입자를 물에 재분산시켰다.
- [0087] 이때, PEI는 L-PEI(Mw = 25,000) 또는 B-PEI(Mw = 25,000 또는 750,000, 각각 B₁-PEI 및 B₂-PEI로 명명)를 사용하였고, 각각 0.5, 2, 4mg/ml의 농도조건으로 수행하였다.
- [0088] 이의 결과는 도 11 및 12와 같다.
- [0089] L-PEI 및 B-PEI의 경우에서 모두 0.5mg/ml의 농도 조건에서 플레이트 형태의 금 나노입자(금 나노 플레이트)가 제조되었다. 이 결과를 바탕으로, 0.1 ~ 1mg/ml 범위의 PEI 농도 조건으로 수행하면 나노 플레이트를 제조할 수

있을 것이라 판단된다.

[0090] 우레아의 농도에 따른 금 나노 플레이트 제조

[0091] 5ml의 0.5mg/ml L-PEI 및 우레아 용액을 30℃로 가열하고, 10 μ l의 1M HAuCl₄ 용액을 넣은 후 30℃에서 48시간 가열하였다. 반응 후 원심분리기를 이용해서 상층액을 제거하고 얻어진 금 나노입자를 물에 재분산 시켰다.

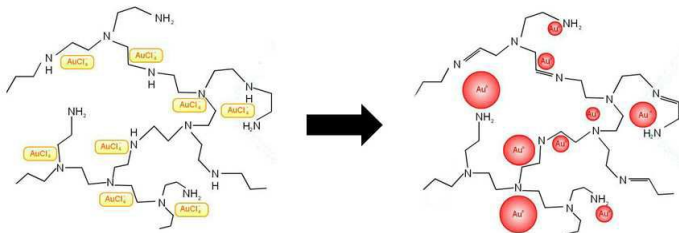
[0092] 이때, 우레아는 각각 0M, 0.5M, 1M, 2M의 농도조건으로 수행하였다.

[0093] 이의 결과는 도 13과 같다.

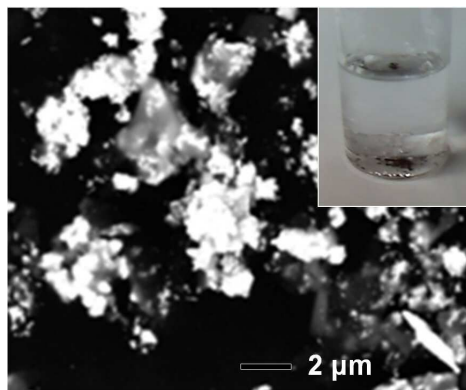
[0094] 우레아의 농도가 증가함에 따라 명확한 플레이트 형태를 갖는 금 나노입자가 제조되었다. 이 결과를 바탕으로, 0.5 내지 2M 범위의 우레아 농도 조건으로 수행하면 보다 명확한 형태의 나노 플레이트를 제조할 수 있을 것이라 판단된다.

도면

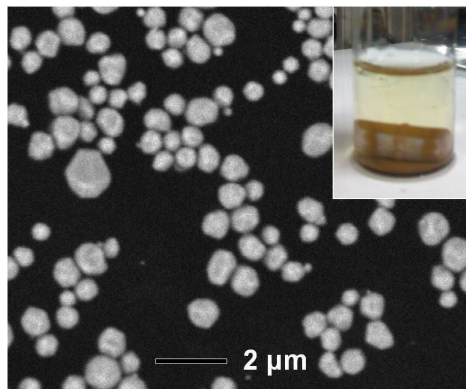
도면1



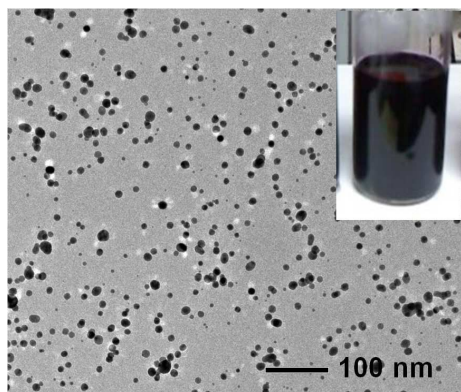
도면2



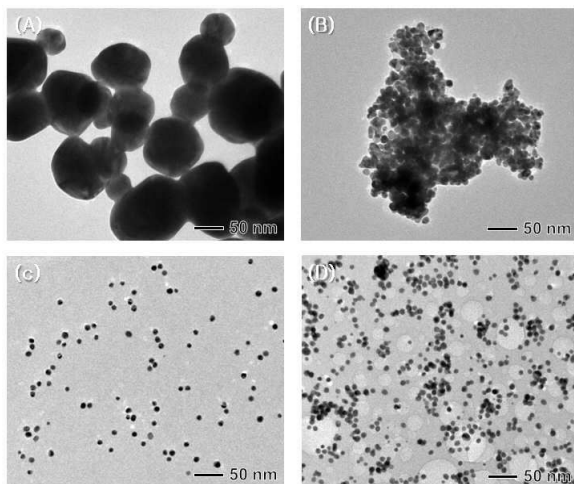
도면3



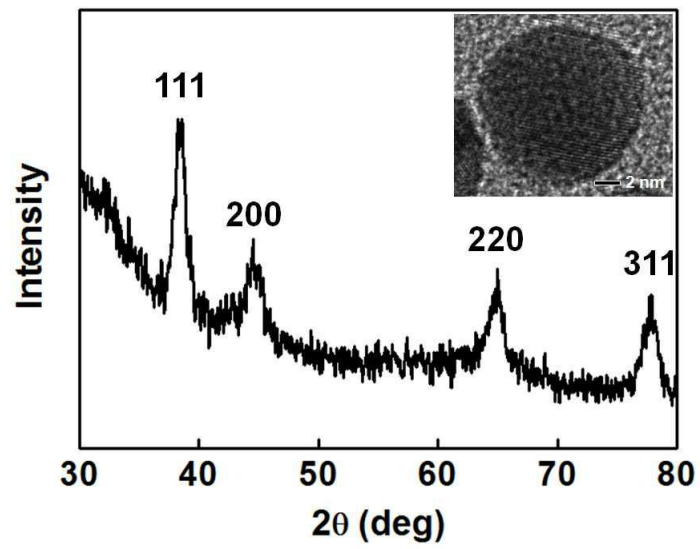
도면4



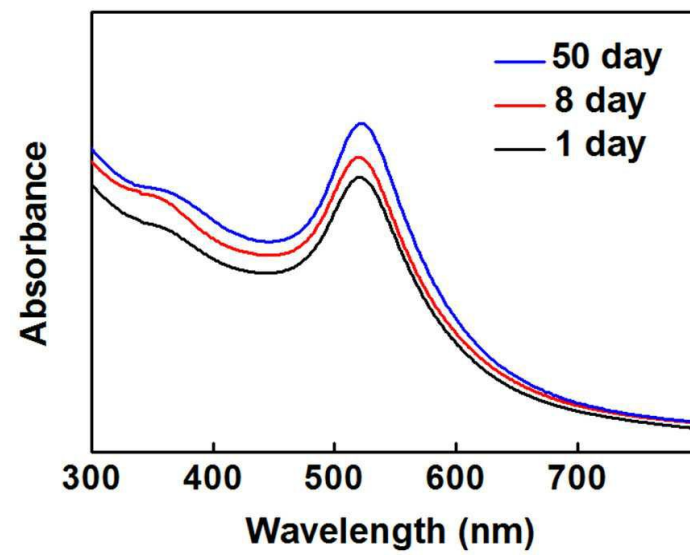
도면5



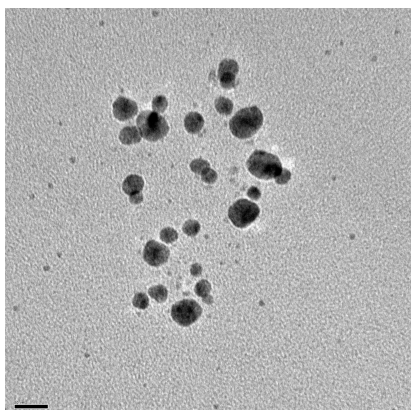
도면6



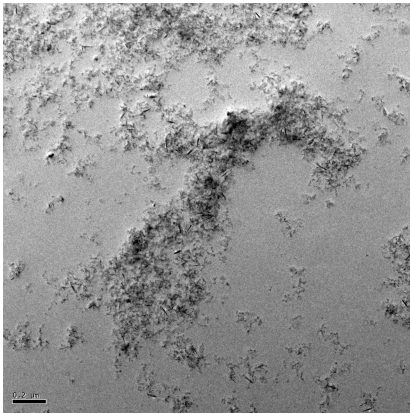
도면7



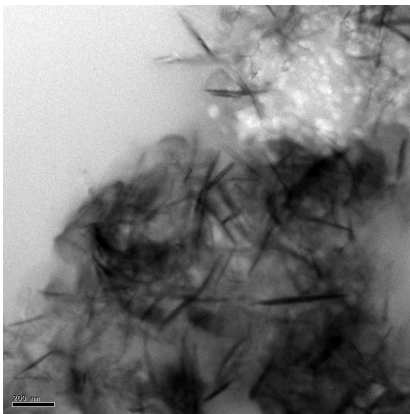
도면8



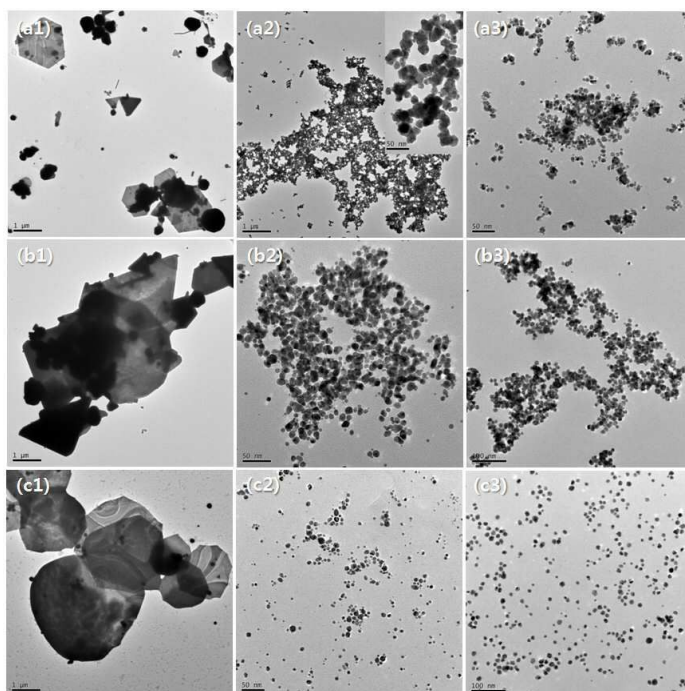
도면9



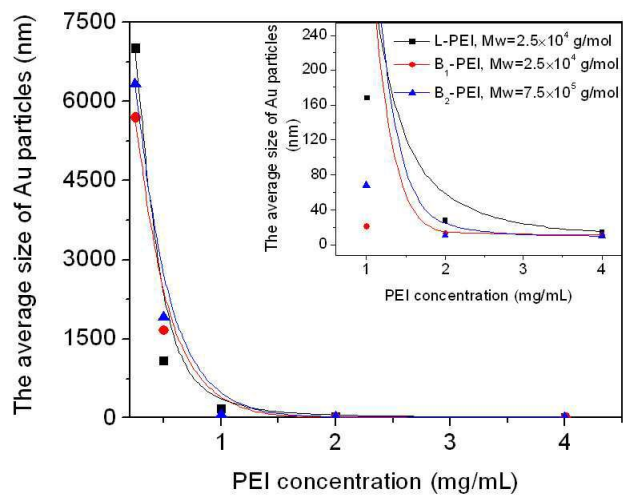
도면10



도면11



도면12



도면13

