



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월26일
(11) 등록번호 10-0972438
(24) 등록일자 2010년07월20일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0137995
(22) 출원일자 2007년12월26일
심사청구일자 2007년12월26일
(65) 공개번호 10-2009-0070107
(43) 공개일자 2009년07월01일
(56) 선행기술조사문헌
US04323480 A1*
KR1020060043925 A
KR1020050074307 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성전기주식회사
경기도 수원시 영통구 매탄동 314
(72) 발명자
서정욱
경기 화성시 동탄면 반송리 시범 다은 마을 우남
아파트
남효승
경기 용인시 수지구 상현동 쌍용아파트 177동 80
3호
(74) 대리인
김창달

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 김광철

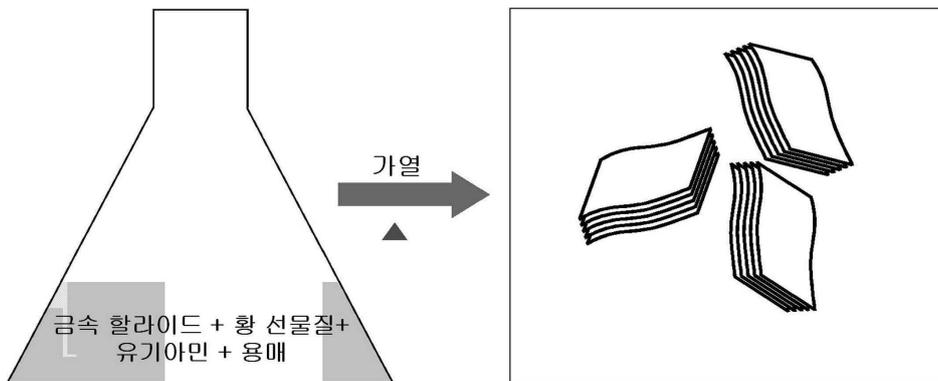
(54) 층상 구조 나노입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 층상 구조의 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 층상 구조 나노입자 제조방법은, 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질을 야민이 포함된 유기 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액을 소정의 온도로 가열하여 층상 구조의 금속 황화물 나노입자를 제조하는 단계; 및 상기 금속 황화물 나노입자를 혼합 용액으로부터 분리하는 단계;를 포함하며, 간단한 공정으로 층상 구조 나노입자를 제조할 수 있는 장점이 있으며, 상기 금속 할라이드 선구물질의 종류를 달리하여 다양한 종류의 층상 구조 나노입자를 제조할 수 있는 이점이 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질을 아민이 포함된 유기 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계;
 상기 혼합 용액을 소정의 온도로 가열하여 층상 구조의 금속 황화물 나노입자를 제조하는 단계; 및
 상기 금속 황화물 나노입자를 혼합 용액으로부터 분리하는 단계를 수행하여, 층상 구조 나노입자를 제조하되,
 상기 층상 구조 나노입자의 층 수는 상기 혼합 용액의 반응온도를 증가시킬수록 감소되고, 상기 혼합 용액의 반응온도를 감소시킬수록 증가되는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 혼합 용액을 제조하는 단계에서, 황 선구물질과 아민이 포함된 유기 용매와의 반응물에 해당하는 금속 할라이드 선구물질은 M_aX_b (M은 금속이며, $1 \leq a \leq 7$, X=F, Cl, Br, I, $1 \leq b \leq 9$)의 속성을 갖는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
 금속 할라이드 선구물질을 구성하는 금속은 Ti, Tu, In, Mo, W, Zr, Nb, Sn 및 Ta 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 황 선구물질은 황, 이황화탄소(CS₂), 다이페닐다이설파이드(PhSSPh), 황화우레아(NH₂CNSNH₂), C_nH_{2n+1}CSH, C_nH_{2n+1}SSC_nH_{2n+1} 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질이 혼합되는 유기 용매에 포함된 아민은, 올레일 아민(oleyl amine), 도데실 아민(dodecyl amine), 라우릴 아민(lauryl amine), 옥틸 아민(octyl amine), 트리옥틸 아민(trioctyl amine), 다이옥틸 아민(dioctyl amine) 및 헥사데실 아민(hexadecyl amine) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질이 혼합되는 유기 용매는, 에테르계 화합물(C_nOC_n, C_n:탄화수소, $4 \leq n \leq 30$), 탄화수소류(C_nH_{2n+2}, $7 \leq n \leq 30$), 불포화 탄화수소류(C_nH_{2n}, $7 \leq n \leq 30$) 및 유기산(C_nCOOH, C_n:탄화수소, $5 \leq n \leq 30$) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 에테르계 화합물은, 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide, TOPO), 알킬포스핀(alkylphosphine), 옥틸 에테르(octyl ether), 벤질 에테르(benzyl ether), 및 페닐 에테르(phenyl ether) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 탄화수소류는, 헥사 데칸, 헵타 데칸 및 옥타 데칸 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 불포화 탄화수소류는, 옥테인, 헵타데세인 및 옥타데세인 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 유기산은, 올레산(oleic acid), 라우르산(lauric acid), 스테아르산(stearic acid), 미스테르산(myseric acid) 및 헥사데카노익산(hexadecanoic acid) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 혼합 용액을 제조하는 단계에서, 층상 구조 나노입자의 형상을 결정하는 반응물인 금속 할라이드 선구물질 외에 계면 활성제가 사용되는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 계면 활성제는 올레일 아민(oleyl amine), 도데실 아민(dodecyl amine), 라우릴 아민(lauryl amine), 옥틸 아민(octyl amine), 트리옥틸 아민(trioctyl amine), 다이옥틸 아민(dioctyl amine), 헥사데실 아민(hexadecyl amine), 헥사데칸 티올(hexadecane thiol), 도데칸 티올(dodecane thiol), 헵타데칸 티올(heptadecane thiol) 및 옥타 데칸 티올(ocradecane thiol) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 혼합 용액을 가열하여 금속 황화물의 층상 구조 나노입자를 제조하는 단계에서, 상기 혼합 용액은 20 내지 500℃의 온도로 가열되는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 혼합 용액은, 60 내지 400℃로 가열되는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 혼합 용액은, 80 내지 350℃로 가열되는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 혼합 용액을 가열하여 층상 구조 나노입자를 제조하는 단계에서, 상기 혼합 용액 내에서 금속 할라이드 선구물질의 반응 시간은 1분에서 8시간으로 하는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 층상 구조 나노입자를 분리하는 단계는,

상기 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질이 아민이 포함된 유기 용매와 반응하여 생성된 반응 물질에 에탄올 또는 아세톤을 첨가하여 금속 황화물 층상 구조 나노입자를 침전시키는 단계; 및

침전된 금속 황화물 나노입자를 원심분리기 또는 여과법에 의해 분리시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 층상 구조 나노입자는, 금속 할라이드 선구물질의 종류에 따라 TiS_2 , ZrS_2 , WS_2 , MoS_2 , NbS_2 , TaS_2 , SnS_2 , 그리고 InS_2 중 어느 하나로 제조되는 것을 특징으로 하는 층상 구조 나노입자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 층상 구조의 나노입자의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질을 아민이 포함된 유기 용매에 혼합하여 가열하는 방식으로 층상 구조의 금속 황화물 나노입자를 제조할 수 있도록 한 것으로, 액상에서 선구물질을 혼합 가열하는 간단한 공정으로 층상 구조의 나노입자 제조가 가능하며, 금속 선구물질의 종류에 따라 다양한 종류의 층상 구조 나노입자 합성이 가능한 층상 구조 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 통상적인 금속 나노 입자의 제조방법은 화학적 합성방법, 기계적 제조방법, 전기적 제조방법이 있으며, 기계적인 힘을 이용하여 분쇄하는 기계적 제조방법은 공정상 불순물의 혼입으로 고순도의 입자를 합성하기 어렵고, 나노 사이즈의 균일한 입자의 형성이 불가능하다.

[0003] 또, 전기분해에 의한 전기적 제조방법의 경우 제조시간이 길어지고, 농도가 낮아 효율이 낮다는 단점이 있다. 화학적 합성 방법은 크게 기상법과 액상법이 있는데, 플라즈마나 기체 증발법을 사용하는 기상법의 경우 고가의 장비가 요구되는 단점이 있어, 저비용으로 균일한 입자의 합성이 가능한 액상법이 주로 사용되고 있다.

- [0004] 또한, 최근에는 상기와 같은 나노입자 제조방법을 통해 층상 구조의 나노입자가 제조되고 있으며, 층상 구조 나노입자는 2차원 시트 구조의 특이성으로 인하여 다양한 분야에서 응용되고 있다.
- [0005] 예를 들면, TiS_2 , ZrS_2 및 WS_2 나노입자의 경우 수소 저장 물질로 응용 가능하며, 층과 층 사이가 결합력이 약한 구조로 이루어져 있기 때문에 각 층 사이에 게스트(guest) 물질을 삽입시켜 약물 전달이나 리튬이온 배터리의 전극으로 응용 가능하다.
- [0006] 또한, 층상 구조의 특성을 이용하여 외부에서 가해지는 자극에 대하여 구조의 변형이 적게 일어나기 때문에 고체 윤활제로 이용 가능하고, 정유 산업의 탈황 촉매로 그 이용 가치가 높다.
- [0007] 최근에는, 2차원 구조의 물리적 특성을 이용한 초전도 현상, 홀전자 효과 및 전하밀도 함수 형성과 같은 벌크(bulk) 크기에서는 관찰되지 않는 독특한 현상이 관찰되어 다양한 분야의 전자 재료로 응용될 수 있다.
- [0008] 앞서 설명된 다양한 분야에 응용 가능한 종래 층상 구조 나노입자의 제조방법들에 대하여 간략하게 살펴보면 다음과 같다.
- [0009] 먼저, $TiCl_4$ 에 황화수소를 주입하여 나노입자를 제조하는 방법과, Ti와 황을 진공 상태에서 $750^\circ C$ 에서 화학 전달 반응을 이용하는 방법, 무정형의 TiS_3 입자를 $1000^\circ C$ 의 수소 분위기에서 열분해시켜 TiS_2 나노입자를 제조하는 방법 및 용액상에서 $TiCl_4$ 와 Na_2S 를 반응시킨 후 수소 분위기에서 연속적인 공정을 거쳐 층상 구조 나노입자를 제조하는 방법 등이 알려져 있다.
- [0010] 이와 같은 방법으로 제조된 TiS_2 나노입자는 무차원의 풀러렌(fullerene)과 유사한 모양이거나 1차원의 나노 튜브 형태로 제조된다.
- [0011] 또한, 상기 종래 층상 구조 나노입자 제조방법과 유사한 방식으로 나노입자를 제조하는 방법이 보고되고 있는 바, $700^\circ C$ 이상의 고온에서 금속 산화물 입자에 황화수소 및 수소 가스를 주입하여 WS_2 나 MoS_2 나노입자를 제조하는 방법이 있으며, 이 방식으로 제조된 나노입자는 상기 TiS_2 나노입자와 마찬가지로 풀러렌과 같은 형상이거나 튜브 형태로 고체 윤활제로 사용시 비교적 우수한 특성을 보여주고 있다.
- [0012] 그러나, 상기에서 언급된 층상 구조 나노입자 제조방법들은 유독한 황화수소 가스를 사용해야 하고, 반응기에 인입되는 수소와 질소 가스의 양에 따라 생성되는 물질과 특성이 각기 다르기 때문에 표준화된 층상 구조의 나노입자를 제조하기 어려운 문제점이 있다.
- [0013] 또한, 700 내지 $1000^\circ C$ 이상의 고온에서 기체와 고체와 반응에 의해서 고가의 장비가 필요하고, 대량 생산이 어려울 뿐만 아니라 나노입자의 층 수 제어가 어려운 단점이 있다.
- [0014] 그리고, 층상 구조 나노입자의 제조시 나노입자 각 층간의 표면에 계면활성제가 코팅되지 않음에 따라 용매내에 분산되기 어려운 문제점이 지적되고 있다.
- [0015] 또한, MoS_2 벌크 파우더를 반응 촉진제와 화학적 전달자인 C_{60} 및 I_2 (요오드)와 혼합하여 진공 상태에서 약 $700^\circ C$ 의 고온에서 22일간 반응시켜 단일 벽체를 가진 번들 형태의 MoS_2 나노 튜브를 제조할 수 있으나, 얻어지는 양이 적고, 진공 상태에서 합성을 위한 고가의 장비가 필요하다.
- [0016] 이와 같이, 앞서 설명된 종래 층상 구조 나노입자 제조방법들을 통해 제조된 층상 구조 나노입자는 무차원(0-Dimension) 또는 1차원(1-Dimension)의 구조를 가지고 있기 때문에 각 층 간에 게스트 물질이 삽입되기 위한 방향성의 제한이 있으며, 그 제조방법적인 측면에서 대부분 진공 상태나 고온에서 진행됨으로써, 고가의 장비를 사용해야 함에 따른 제조 비용이 증가하는 단점이 있다.
- [0017] 또한, 대부분 수소나 황화수소 가스를 사용해야 하기 때문에 가스 용량에 따라 얻어지는 나노입자의 품질이 달라지게 된다.
- [0018] [문헌 1] Tenne, R. et al, Chem. Phys. Lett., 2005, 411, p162

- [0019] [문헌 2] Chen, J, et al, J. Am. Chem. Soc., 2003, Vol.125, p5284
- [0020] [문헌 3] Nath, M. et al, J. Am. Chem. Soc.2001, Vol.123, p4841
- [0021] [문헌 4] Chen et al, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, vol.42, p2147
- [0022] [문헌 5] Tenne, R. J. Am. Chem. Soc.2003, Vol.125, p10470
- [0023] [문헌 6] Remskar, M. et al, Science 2001, Vol.292, p479

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0024] 따라서, 본 발명은 종래 층상 구조 나노입자의 제조방법에서 제기되고 있는 상기 제반 단점과 문제점을 해결하기 위하여 창안된 것으로서, 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질을 아민이 포함된 유기 용매에 혼합하여 가열하는 방식으로 층상 구조의 금속 황화물 나노입자를 제조함으로써, 액상에서 선구물질을 혼합 가열하는 간단한 공정으로 다양한 종류의 층상 구조 나노입자 제조가 가능하도록 한 층상 구조 나노입자의 제조방법이 제공됨에 발명의 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0025] 본 발명의 상기 목적은, 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질을 아민이 포함된 유기 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계와, 상기 혼합 용액을 소정의 온도로 가열하여 층상 구조의 금속 황화물 나노입자를 제조하는 단계와, 상기 금속 황화물 나노입자를 혼합 용액으로부터 분리하는 단계를 포함하는 층상 구조 나노입자의 제조방법이 제공됨에 의해서 달성된다.
- [0026] 상기 혼합 용액을 제조하는 단계에서, 황 선구물질과 아민이 포함된 유기 용매와의 반응물에 해당하는 금속 할라이드 선구물질은 M_aX_b (M은 금속이며, $1 \leq a \leq 7$, X=F, Cl, Br, I, $1 \leq b \leq 9$)의 속성을 갖는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또한, 상기 혼합 용액을 제조하는 단계에서, 금속 할라이드 선구물질은 반응물로 사용되어 다양한 종류의 금속 산화물 입자가 혼합됨에 따라 금속 칼코게나이드화되며, 상기 금속 할라이드 선구물질의 반응 물질 외에 계면활성제가 사용될 수 있다.
- [0028] 한편, 상기 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질을 아민이 포함된 유기 용매에 혼합한 혼합 용액은 20 내지 500℃의 온도로 가열되며, 이때 상기 금속 할라이드 선구물질 및 황 선구물질과 아민이 포함된 유기 용매의 반응 시간은 1분 내지 8시간으로 한다.
- [0029] 또한, 상기 층상 구조의 나노입자를 분리하는 단계는, 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질이 아민이 포함된 유기 용매와 반응하여 생성된 반응 물질에 에탄올 또는 아세톤을 첨가하여 층상 구조 나노입자를 침전시키는 단계와, 침전된 층상 구조 나노입자를 원심분리기에 의해 분리시키는 단계로 구성된다.
- [0030] 이때, 상기에서 진술한 제조방법을 통해 합성된 층상 구조 나노입자는 2차원 시트 구조로 제조된다.
- [0031] 여기서, 상기 층상 구조 나노입자 제조방법을 통해 추출되는 나노입자는 아민이 포함된 유기 용매에 첨가되는 황 선구물질의 혼합 온도에 따라 층 수가 조절될 수 있음에 기술적 특징이 있다.
- [0032] 한편, 이와 제조방법을 통해 생성되는 층상 구조의 나노입자는 금속 할라이드 선구물질의 종류에 따라 TiS_2 , ZrS_2 , WS_2 , MoS_2 , NbS_2 , TaS_2 , SnS_2 , InS_2 등의 층상 구조 나노입자 그룹에서 선택적으로 제조되는 것을 특징으로 한다.

효 과

[0033] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 층상 구조 나노입자의 제조방법은 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질을 아민이 포함된 액상의 유기 용매에 혼합하여 가열하는 방식의 간단한 공정으로 층상 구조 나노입자를 제조

할 수 있는 장점이 있으며, 상기 금속 할라이드 선구물질의 종류를 달리하여 다양한 종류의 층상 구조 나노입자를 제조할 수 있는 이점이 있다.

[0034] 또한, 본 발명을 통해 제조된 층상 구조 나노입자는 수소 저장과 고체 윤활제, 연료 전지, 탈황 촉매, 리튬 이온 배터리의 전극 등의 전자 재료로 다양한 분야에서 응용될 수 있는 작용효과가 발휘된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명에 따른 층상 구조 나노입자 제조방법의 상기 목적에 대한 기술적 구성을 비롯한 작용효과에 관한 사항은 본 발명의 바람직한 실시예가 도시된 도면을 참조한 아래의 상세한 설명에 의해서 명확하게 이해될 것이다.

[0036] 먼저, 도 1은 본 발명에 따른 층상 구조 나노입자 제조방법의 개략적인 구성도이다.

[0037] 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 층상 구조 나노입자의 제조방법은 먼저, 플라스크 또는 비이커 등의 혼합 용기 내에 아민이 포함된 유기 용매를 준비하고, 상기 아민이 포함된 유기 용매에 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질을 교반시켜 혼합한다.

[0038] 다음, 상기 금속 할라이드 선구물질 및 황 선구물질과 아민이 포함된 유기 용매의 혼합 용액을 소정의 온도로 가열한다.

[0039] 그리고, 상기 금속 할라이드 선구물질이 황 선구물질 및 아민이 포함된 유기 용매와의 혼합, 가열에 의해서 금속 황화물 나노입자가 생성된 반응물에 에탄올 또는 아세톤 등을 첨가하여 층상 구조의 금속 황화물 나노입자를 침전시킨 후, 원심분리기를 통해 금속 황화물 나노입자를 분리하는 순차적 제조방법에 의해서 층상 구조의 나노입자를 제조한다.

[0040] 이와 같은 본 발명의 층상 구조 나노입자의 제조방법을 좀 더 자세하게 살펴보면, 상기 아민이 포함된 유기 용매에 황 선구물질과 함께 혼합되는 금속 할라이드 선구물질은 Ti, Tu, In, Mo, W, Zr, Nb, Sn, Ta 등의 M_aX_b (M은 금속이며, $1 \leq a \leq 7$, X=F, Cl, Br, I 등, $1 \leq b \leq 9$)의 속성을 갖는 그룹에서 어느 하나가 선택된다.

[0041] 또한, 상기 금속 할라이드 선구물질과 아민이 포함된 유기 용매에 함께 혼합되는 황 선구물질은, 황 이황화탄소 (CS_2), 다이페닐다이설파이드(PhSSPh), 황화우레아(NH_2CSNH_2), $C_nH_{2n+1}CSH$, $C_nH_{2n+1}SSC_nH_{2n+1}$ 로 구성된 그룹에서 어느 하나가 선택된다.

[0042] 이때, 상기 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질은 상기에 나열한 물질에서 선택됨이 바람직하나, 이에 한정하여서만 선택되는 것은 아니다.

[0043] 또한, 상기 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질이 혼합되는 유기 용매에 포함된 아민은 올레일 아민(oleyl amine), 도데실 아민(dodecyl amine), 라우릴 아민(lauryl amine), 옥틸 아민(octyl amine), 트리옥틸 아민(trioctyl amine), 다이옥틸 아민(dioctyl amine) 및 헥사데실 아민(hexadecyl amine) 등의 유기 아민(C_nNH_2 , C_n :탄화수소, $4 \leq n \leq 30$)의 그룹에서 어느 하나가 선택된다.

[0044] 그리고, 상기 유기 아민 그룹에서 선택된 어느 하나의 유기 아민이 포함되어 M_aX_b 의 속성을 갖는 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질이 혼합되는 유기 용매는, 에테르계 화합물(C_nOC_n , C_n :탄화수소, $4 \leq n \leq 30$), 탄화수소류(C_nH_{2n+2} , $7 \leq n \leq 30$), 불포화 탄화수소류(C_nH_{2n} , $7 \leq n \leq 30$) 및 유기산(C_nCOOH , C_n :탄화수소, $5 \leq n \leq 30$)으로 구성된 그룹 중에서 어느 하나가 선택된다.

[0045] 이때, 상기 에테르계 화합물은 트리옥틸포스핀 옥사이드(trioctylphosphine oxide, TOPO), 알킬포스핀(alkylphosphine), 옥틸 에테르(octyl ether), 벤질 에테르(benzyl ether), 페닐 에테르(phenyl ether) 등으로 구성되며, 상기 탄화수소류는 헥사 데칸, 헵타 데칸, 옥타 데칸 등으로 구성된다.

[0046] 또한, 상기 불포화 탄화수소류는 옥테인, 헵타데세인, 옥타데세인 등으로 구성되고, 상기 유기산은 올레산(oleic acid), 라우르산(lauric acid), 스테아르산(stearic acid), 미스테르산(mysteric acid) 및 헥사데카노익산(hexadecanoic acid) 등으로 구성된다.

- [0047] 한편, 본 발명에 따라 층상 구조 나노입자의 종류를 결정하는 반응물인 금속 할라이드 선구물질 외에 계면 활성제가 사용될 수 있다.
- [0048] 상기 계면 활성제는 올레일 아민(oleyl amine), 도데실 아민(dodecyl amine), 라우릴 아민(lauryl amine), 옥틸 아민(octyl amine), 트리옥틸 아민(trioctyl amine), 다이옥틸 아민(dioctyl amine) 및 헥사데실 아민(hexadecyl amine) 등의 유기 아민(C_nNH_2 , C_n :탄화수소, $4 \leq n \leq 30$)과, 헥사데칸 티올(hexadecane thiol), 도데칸 티올(dodecane thiol), 헵타데칸 티올(heptadecane thiol), 옥타 데칸 티올(ocradecane thiol) 등과 같은 알칸 티올(C_nSH , C_n :탄화수소, $4 \leq n \leq 30$)으로 구성된 그룹에서 어느 하나가 선택된다.
- [0049] 다음, 아민이 포함된 유기 용매에 상기 금속 할라이드 선구물질과 황 선구물질이 혼합된 혼합 용액은 소정의 온도로 가열되고 동시에 상기 금속 할라이드 선구물질이 반응하여 층상 구조의 금속 황화물 나노입자가 제조되며, 이때 상기 혼합 용액은 20 내지 500°C로 가열되어 금속 할라이드 선구물질이 금속 황화물화된다.
- [0050] 여기서, 바람직하게는 상기 혼합 용액이 60 내지 400°C로 가열되며, 더욱 바람직하게는 80 내지 350°C로 가열되어 아민이 포함된 유기 용매 내에서 금속 할라이드 선구물질이 반응하여 금속 황화물의 층상 구조 나노입자를 생성한다.
- [0051] 이와 더불어, 상기 혼합 용액 내에서 금속 할라이드 선구물질의 반응 시간은 1분에서 8시간으로 하는 것이 바람직하다.
- [0052] 한편, 상기 혼합 용액의 가열에 의해 금속 할라이드 선구물질이 황 선구물질과 반응하여 금속 황화물의 층상 구조 나노입자가 생성되면, 앞서 설명한 바와 같이 에탄올 또는 아세톤을 첨가하여 침전된 금속 황화물의 층상 구조 나노입자를 분리, 회수한다.
- [0053] 이때, 상기 금속 황화물의 층상 구조 나노입자의 분리는 원심분리기를 이용하며, 경우에 따라 여과법을 이용하여 분리될 수 있다.
- [0054] 상기와 같은 순차적인 단계에 의해서 제조되는 층상 구조 나노입자는 아민이 포함된 유기 용매 내에서 황 선구물질과 반응하는 금속 할라이드 선구물질의 종류에 따라 층상의 2차원 시트 구조로 제조된다.
- [0055] 이때, 상기 층상 구조 나노입자는 금속 할라이드 선구물질의 반응 온도에 따라 그 층 수를 제어할 수 있다.
- [0056] 즉, 금속 할라이드 선구물질의 반응 온도가 낮을수록 층 수가 증가하게 되며, 이에 대해서는 하기의 실시예를 통해 다시 자세하게 설명될 것이다.
- [0057] **[실시예 1]**
- [0058] **TiS₂ 나노입자의 제조방법**
- [0059] 90 μ l의 TiCl₄와 3g의 정제된 올레일 아민을 플라스크에 담고 아르곤(Ar) 분위기에서 300°C로 가열한다. 이 온도에서 0.12ml의 이황화탄소를 혼합하고 그 혼합 용액을 300°C로 가열한다.
- [0060] 이 후에 300°C에서 혼합 용액을 30분간 유지한 후 반응기를 상온으로 냉각시키고, 20ml의 아세톤을 첨가하여 층상 구조 나노입자를 침전시켜 원심분리기를 이용하여 침전된 나노입자를 회수한다.
- [0061] 이와 같이 회수된 TiS₂ 나노입자를 함유하는 용액 20 μ l를 탄소막이 코팅된 TEM 그리드 상에 위치시켜 약 20분 건조시킨 후, 투과 전자 현미경(EF-TEM, Zeiss, accelerataion voltage 100kV)에서 관찰하였고, 그 관찰 결과는 도 2에 도시하였다.
- [0062] 이때, 하기 도 2를 통해 TiS₂ 나노입자의 모양은 층상 구조의 시트 형태로 관찰됨을 알 수 있다.
- [0063] 또한, 상기에서 회수된 TiS₂ 나노입자를 주사 전자현미경을 통해 관찰하여 이를 도 3에 개시하였으며, 상기 투과

전자 현미경의 분석 결과와 마찬가지로 층상 구조의 시트 형태로 나노입자의 모양이 관찰됨을 알 수 있다.

[0064] 한편, 상기 TiS_2 나노입자의 층상 구조 모양을 더 명확하게 관찰하기 위하여 초고압 고분해능 투과전자현미경 (High Voltage High resolution TEM, Jeol, acceleration voltage 1250kV)을 통해 관찰한 TEM 사진은 도 4와 같다.

[0065] 그리고, 전자 회절 분석과 고분해능 투과전자현미경 분석 결과 본 실시예에 의해 합성된 TiS_2 나노입자는 육방정 단결정 구조임을 확인할 수 있는 바, 이는 투과전자현미경 분석과 아울러 실시된 X선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 결정 구조의 분석 결과가 도시된 도 5를 통해 알 수 있다.

[0066] 본 실시예에서 제조된 층상 구조의 TiS_2 나노입자는 육방정 결정 구조의 격자간 거리와 일치하며, 도 5의 (001)면과 면간 거리가 일치함에 따라 층상 구조임을 관찰할 수 있다.

[0067] **[변형예 1]**

[0068] **TiS_2 나노입자의 층 수 제어**

[0069] 상기 실시예 1과 동일한 제조방법을 통해 혼합액을 가열하여 TiS_2 나노입자를 제조하고, CS_2 를 $300^\circ C$ 에서 혼합하고, 그 반응 시간을 동일하게 하여 얻어진 X선 회절 분석 결과를 도 6을 통해 도시한다.

[0070] 도 6을 분석하여 보면, CS_2 를 $300^\circ C$ 에 혼합하였을 때 얻어지는 X선 회절 분석 패턴과 $250^\circ C$ 에서 얻어지는 X선 회절 분석 패턴과 비교하여 보면, $300^\circ C$ 에 CS_2 를 혼합하였을 경우 (001)면의 피크 강도와 넓이가 $250^\circ C$ 에서 CS_2 를 혼합하여 얻어진 (001)면의 피크 강도와 넓이에 비해 약하고 넓은 것을 확인할 수 있다.

[0071] 이러한 결과로 미루어 보아, 본 실시예에 의해 $300^\circ C$ 에서 얻어진 층상 구조 나노입자의 층 수는 $250^\circ C$ 에서 제조된 층상 구조 나노입자의 층 수보다 작은 것을 의한다 할 수 있다.

[0072] **[실시예 2]**

[0073] **ZrS_2 나노입자의 제조**

[0074] 상기 실시예 1의 제조방법과 동일하며, $TiCl_4$ 대신에 $ZrCl_4$ 를 사용하여 ZrS_2 나노입자를 제조한다.

[0075] 이와 같이 제조된 ZrS_2 나노입자의 투과전자현미경 관찰 결과는 도 7을 통해 도시하였다.

[0076] **[실시예 3]**

[0077] **WS_2 나노입자의 제조**

[0078] 상기 실시예 1의 제조방법과 동일하며, $TiCl_4$ 대신에 WCl_4 를 사용하여 WS_2 나노입자를 제조한다.

[0079] 이와 같이 제조된 WS_2 나노입자의 투과전자현미경 관찰 결과는 도 8을 통해 도시하였다.

[0080] **[실시예 4]**

[0081] **NbS_2 나노입자의 제조**

[0082] 상기 실시예 1의 제조방법과 동일하며, $TiCl_4$ 대신에 $NbCl_4$ 를 사용하여 NbS_2 나노입자를 제조한다.

[0083] 이와 같이 제조된 NbS_2 나노입자의 투과전자현미경 관찰 결과는 도 9를 통해 도시하였다.

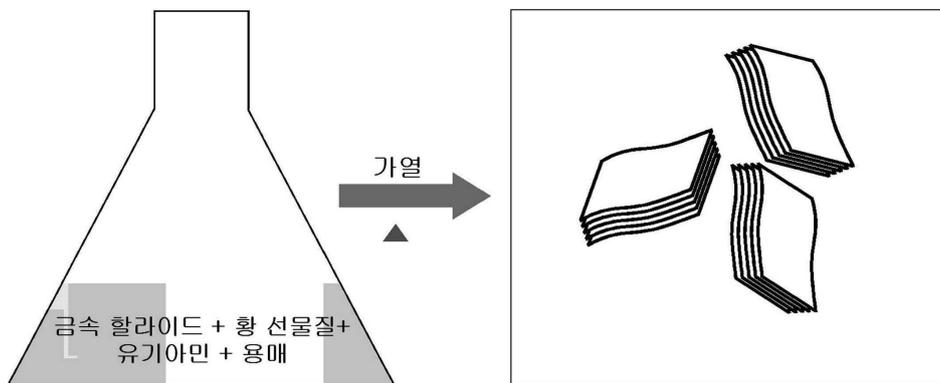
[0084] 이상에서 설명한 본 발명의 바람직한 실시예들은 예시의 목적을 위해 개시된 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러가지 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이나, 이러한 치환, 변경 등은 이하의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

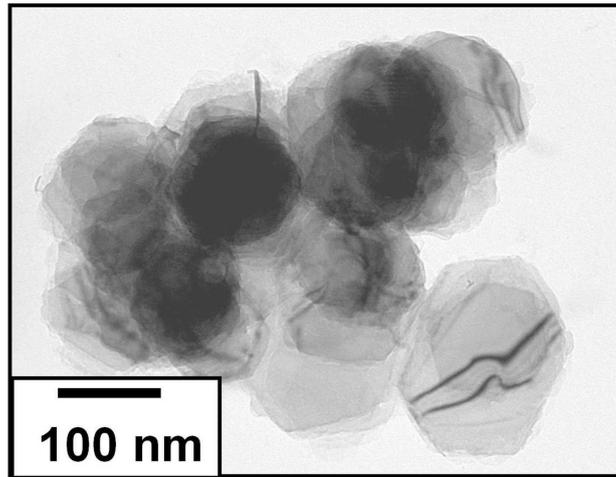
- [0085] 도 1은 본 발명에 따른 층상 구조 나노입자 제조방법의 개략적인 구성도.
- [0086] 도 2는 본 발명에 의해 제조된 TiS_2 나노입자의 TEM 사진.
- [0087] 도 3은 본 발명에 의해 제조된 TiS_2 나노입자의 주사전자현미경에 의한 SEM 사진.
- [0088] 도 4는 본 발명에 의해 제조된 TiS_2 나노입자의 초고압 고분해능 투과전자현미경 TEM 사진.
- [0089] 도 5는 본 발명에 의해 제조된 TiS_2 나노입자의 X선 회절 패턴.
- [0090] 도 6은 본 발명에 의해 제조된 TiS_2 나노입자의 반응 온도 따른 층 수 변화 X선 회절 패턴.
- [0091] 도 7은 본 발명에 의해 제조된 ZrS_2 나노입자의 크기 변화를 분석한 TEM 사진.
- [0092] 도 8은 본 발명에 의해 제조된 WSe_2 나노입자의 투과전자현미경 TEM 사진.
- [0093] 도 9는 본 발명에 의해 제조된 NbS_2 나노입자의 투과전자현미경 TEM 사진.

도면

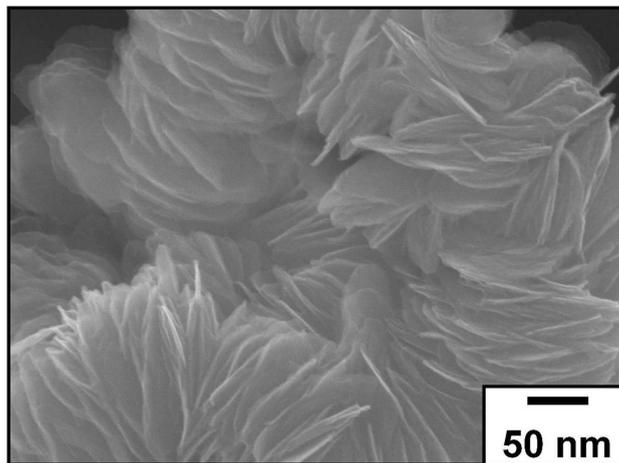
도면1



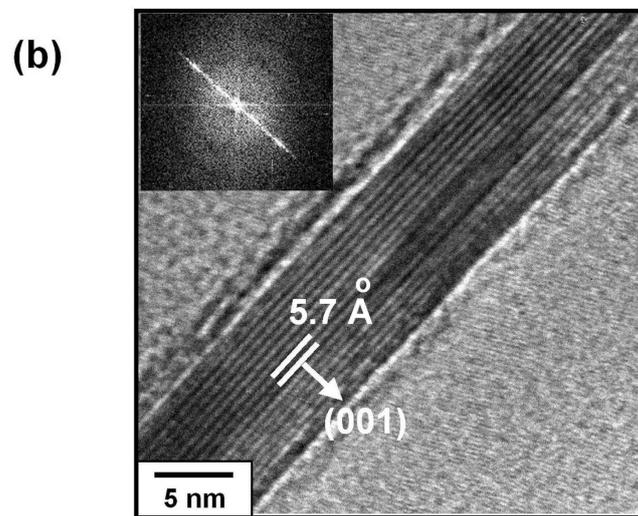
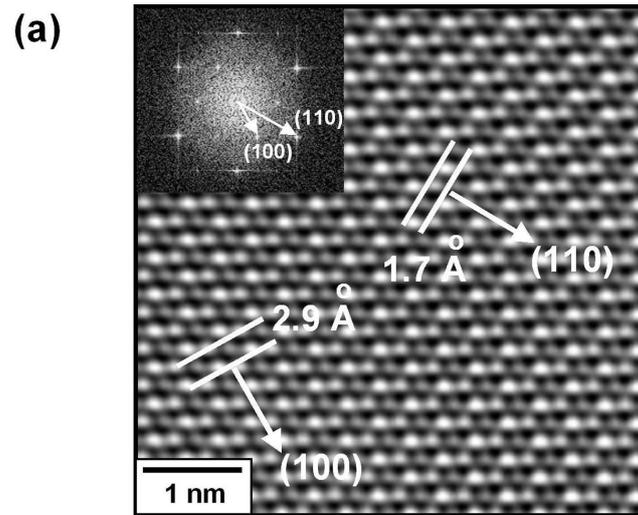
도면2



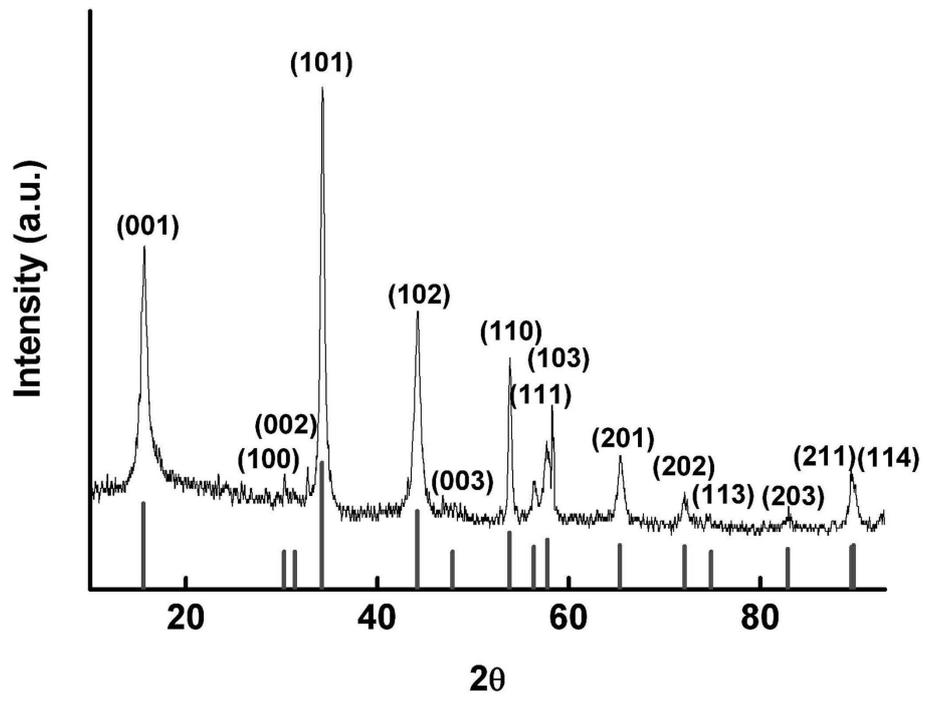
도면3



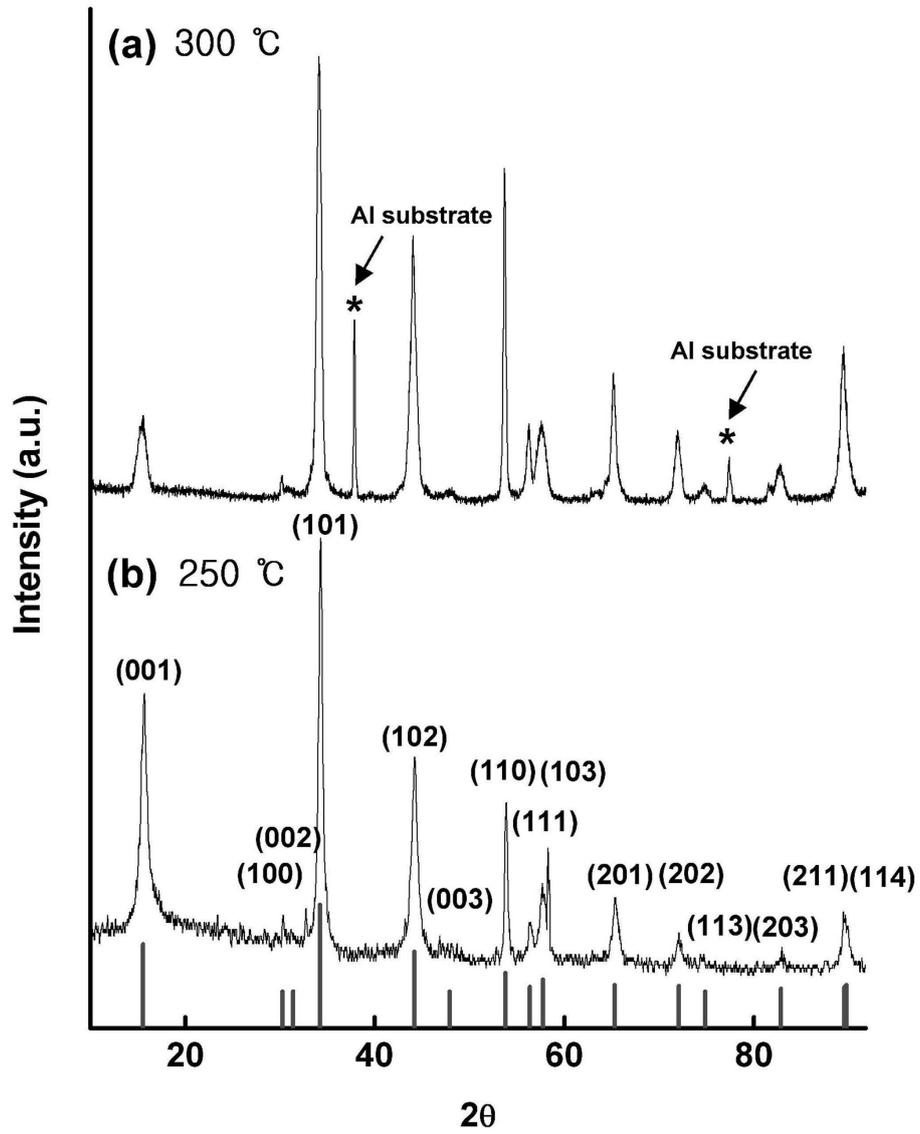
도면4



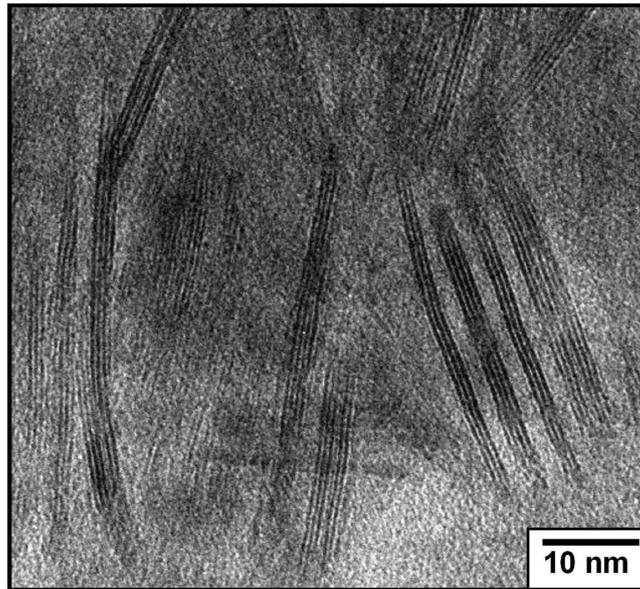
도면5



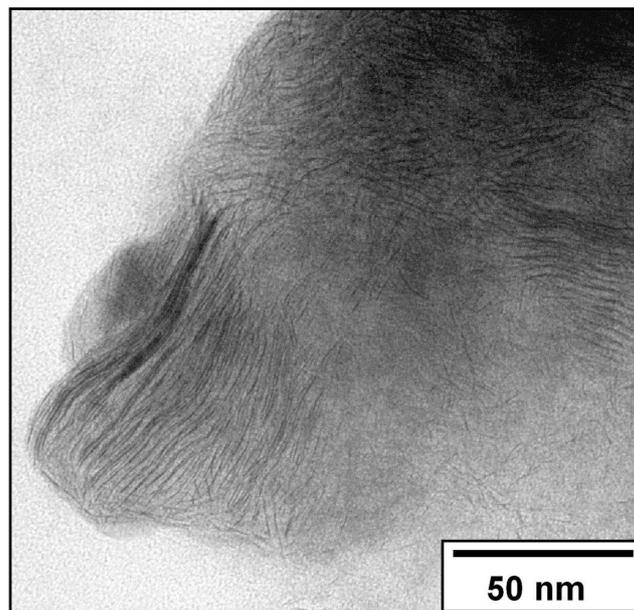
도면6



도면7



도면8



도면9

