



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월22일
(11) 등록번호 10-1085653
(24) 등록일자 2011년11월15일

(51) Int. Cl.

B01J 14/00 (2006.01) C01G 49/00 (2006.01)

C01G 55/00 (2006.01) C01G 51/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7027880

(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년04월12일

심사청구일자 2008년12월29일

(85) 번역문제출일자 2008년11월14일

(65) 공개번호 10-2009-0008345

(43) 공개일자 2009년01월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/003258

(87) 국제공개번호 WO 2007/118669

국제공개일자 2007년10월25일

(30) 우선권주장

10 2006 017 696.0 2006년04월15일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

US2902400 A*

US3615789 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바이엘 테크놀로지 서비스즈 게엠베하

독일 51368 레버쿠젠

(72) 발명자

키일스트라, 요한

독일 51519 오펜탈 쾰렌베크 10

보이타, 페터, 하.

독일 51375 레버쿠젠 딜링거스트라쎄 6

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙, 양영환

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이영완

(54) 금속 입자의 제조 방법, 그에 의해 제조된 금속 입자 및 그의 용도

(57) 요약

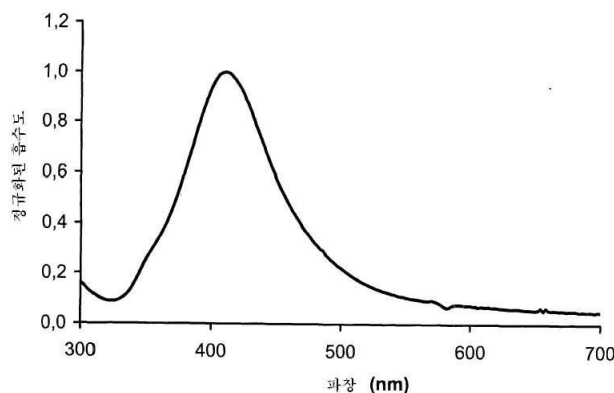
본 발명은

a) 금속 염 용액을 히드록시드 이온 함유 용액과 반응시키는 단계,

b) 단계 a)로부터 수득된 용액을 환원제와 반응시키는 단계

를 포함하며, 단계 a)의 용액 중 적어도 하나가 분산체를 포함하는 것인, 1 g/l 이상의 금속 입자 함량을 갖는 금속 입자졸의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 방법에 의해서 제조된 금속 입자 및 이들의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

스토르흐, 디르크

독일 51065 쾰른 메스메르스트라쎄 7

두프, 다니엘

독일 51373 레버쿠젠 알테 란트스트라쎄 140

호아이젤, 베르너

독일 51061 쾰른 레오폴트-그멜란-스트라쎄 29아

특허청구의 범위

청구항 1

a) 마이크로반응기에서 금속 염 용액을 히드록시드 이온 함유 용액과 연속적으로 반응시키는 단계,
b) 단계 a)로부터 수득된 용액을 마이크로반응기에서 환원제와 연속적으로 반응시키는 단계

를 포함하며, 단계 a)의 용액 중 적어도 하나가 분산제를 포함하는 것인, 금속 입자 함량이 1 g/ℓ 이상인 금속 입자졸의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 분산제가 알콕실레이트, 알킬올아미드, 에스테르, 아민 옥시드, 알킬폴리글루코시드, 알킬페놀, 아릴알킬페놀, 수용성 단일중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 중합체, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 알코올 및 폴리비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스, 전분, 젤라틴, 젤라틴 유도체, 아미노산 중합체, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌술포네이트, 폴리스티렌술포네이트, 폴리메타크릴레이트, 방향족 술포산과 포름알데히드의 축합 생성물, 나프탈렌술포네이트, 리그노술포네이트, 아크릴 단량체의 공중합체, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 폴리(2-비닐피리딘) 및 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드를 포함하는 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 분산제가 0.1 g/ℓ 이상 내지 100 g/ℓ 이하의 농도로 적어도 하나의 반응물 용액에 존재하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 분산제가 1 g/ℓ 이상 내지 60 g/ℓ 이하의 농도로 적어도 하나의 반응물 용액에 존재하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 분산제가 5 g/ℓ 이상 내지 40 g/ℓ 이하의 농도로 적어도 하나의 반응물 용액에 존재하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 염 용액이 철, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연 및 카드뮴을 포함하는 군으로부터 선택되는 이온을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 금속 이온이 0.001 몰/ℓ 이상 내지 2 몰/ℓ 이하의 농도로 금속 염 용액에 존재하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 금속 이온이 0.01 몰/ℓ 이상 내지 1 몰/ℓ 이하의 농도로 금속 염 용액에 존재하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 금속 이온이 0.1 몰/ℓ 이상 내지 0.5 몰/ℓ 이하의 농도로 금속 염 용액에 존재하는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 히드록시드 이온을 포함하는 용액이 LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, 지방족 아민, 방향족 아민, 알칼리 금속 아미드 및 알콕시드를 포함하는 군으로부터 선택되는 염기의 반응으로부터 수득가능한 것인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 환원제가 폴리알코올, 아미노페놀, 아미노 알코올, 알데히드, 당, 타르타르산, 시트르산, 아스코르브산 및 이들의 염, 트리에탄올아민, 히드로퀴논, 나트륨 디티오나이트, 히드록시메탄술폰산, 나트륨 디술파이트, 포름아미딘술폰산, 아황산, 히드라진, 히드록실아민, 에틸렌디아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 히드록실아민 술페이트, 나트륨 보로히드라이드, 포름알데히드, 알코올, 에탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, sec-부탄올, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 글리세롤 및 디메틸아미노에탄올을 포함하는 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 제조가능한 금속 입자.

청구항 13

제12항에 있어서, 입경 d_{50} 값이 $0.01 \mu\text{m}$ 이상 내지 $0.5 \mu\text{m}$ 이하인 금속 입자.

청구항 14

제12항에 있어서, 촉매, 코팅 재료, 기능성 층, 투명 전도성 층, 야금 제품, 전자 제품, 전기세라믹, 광학 재료, 바이오라벨, 잉크젯 인쇄 및 스크린 인쇄용 잉크, 전도성 미세구조, 위조방지(forgeryproof) 표시용 재료, 중합체 복합체, 항균성 재료 또는 활성 성분 제제를 생성하기 위해 사용되는 금속 입자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속염 용액을 히드록시드 이온 함유 수용액과 반응시키는 단계, 및 이전 단계에서 수득된 용액을 환원제와 반응시키는 단계를 포함하는, 1 g/l 이상의 금속 입자 함량을 갖는 금속 입자 졸을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 금속 입자 및 상기 금속 입자의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 본 발명에서 금속 입자는 나노입자 및 마이크로 미만 입자를 포함한다. 본 발명에서 나노입자는 적어도 한 치수에서 100 nm 보다 작은 입자로서 정의된다. 마이크로입자는 3개의 차원 모두에서 크기가 $1 \mu\text{m}$ 내지 $1000 \mu\text{m}$ 사이인 입자인 것으로 간주된다. 마이크로 미만 입자는 3개의 차원 모두에서 100 nm 보다 크고 적어도 한 치수에서 $1 \mu\text{m}$ 보다 작은 입자로서 정의된다. 졸 또는 콜로이드는 액체 중 나노입자 또는 마이크로 미만 입자의 분산액이다.

[0003] 나노규모 및 마이크로 미만 규모 금속 입자의 특성 및 사용 분야에 대한 중요한 기준은 입자 형태, 평균 입경, 입경 분포, 콜로이드 화학의 관점에서 분산액의 안정성, 및 입자의 가공 특성을 포함한다.

[0004] 금속 콜로이드는 그의 UV/Vis 스펙트럼을 사용하여 특정 성질에 관하여 특성화될 수 있다. 예를 들어, 금속 콜로이드는 진동하는 외부 전자기장에 대한 반응으로서 전도성 전자의 집단적 진동현상으로부터 일어나는 소위 플라즈몬 피크(plasmon peak)를 나타낸다. 플라즈몬 피크의 형상 및 크기는 E_{m+100}/E_m 비 (여기서, E_m 은 플라즈몬 피크의 흡수 최대점에 상응하고 E_{m+100} 은 흡수 최대점 더하기 100 nm 에서 UV/Vis 스펙트럼에서 금속 졸의 흡수도에 상응함)를 특징으로 할 수 있다. 은 나노입자에 대해서는, E_{500}/E_m 비를 사용하는 것, 즉 500 nm 및 최대 피크에서의 흡수도 비를 형성하는 것이 확립된 관례가 되었다. 이는 은 나노입자에 대해 400 내지 420 nm 의 흡수 최대점을 가정할 수 있기 때문에 타당하다. 이어서, 플라즈몬 피크의 형상 및 크기를 사용하여 샘플의 입경 및 입경 분포에 관한 결론을 이끌어낼 수 있다. 추가로, UV/Vis 스펙트럼은 또한 샘플 응집시 변한다. 플라즈몬 피크는 강도가 감소하고 폭이 넓어진다.

[0005] 종래 기술은 금속 나노입자의 다양한 제조 방법을 개시하고 있다. 공지된 원리는 액체상에 용해된 금속 이온의 직접 화학적 환원이다. 이러한 방법의 다양한 변형의 목적은 콜로이드 화학의 관점에서 안정한 분산액 및 좁은 금속 입경 분포 및 정의된 표면 특성을 갖는 금속 나노입자의 제조이다. 다양한 변형은 반응물의 선택, 반응 조건 및 반응 체제를 특징으로 한다. 이러한 원리에 의한 금속 나노입자의 생성은 일반적으로 배치 방법(batch process)으로서 수행된다. 그러나, 현재까지 후속 농축 단계를 수행할 필요 없이 1 g/l 이상의 금속 입자 함

량을 갖는 상기 분산액을 합성하는 것은 가능하지 않았다.

- [0006] 본원에서, "콜로이드 화학의 관점에서 안정한"이라는 용어는 콜로이드 분산액 또는 콜로이드 그 자체의 특성이 도포 전 통상적인 저장 시간 동안 상당히 변화되지 않음, 예를 들어 콜로이드 입자들의 상당한 집합 또는 응집이 발생하지 않음을 의미한다.
- [0007] 나노규모 금속 입자의 제조에 대한 하나의 가능한 추가 경로는 나노규모 금속 산화물 입자를 합성하고, 이것을 후속 단계에서 환원하는 것이다.
- [0008] 산화는 나노입자의 합성 및 그의 금속 은으로의 전환은 예를 들어 EP 1 493 780 A1에 논의되어 있다. 이 문헌은 필름 형성을 위해 요구되는 높은 온도 없이 금속 은에 필적하는 뛰어난 가요성 및 높은 전도성을 갖는 전도성 염료를 제공할 수 있는 전도성 조성물을 개시하고 있다.
- [0009] 전도성 조성물은 미립자 은 화합물 및 결합제, 및 임의로 환원제 및 결합제를 포함한다. 산화는, 은 카르보네이트, 은 아세테이트 등이 미립자 은 화합물로서 사용된다. 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 디아세테이트 등이 환원제로서 사용된다. 평균 입자 직경이 20 nm 내지 5 μm 인 미세 분말 또는 열 경화 수지, 예컨대 다가 페놀 화합물, 페놀 수지, 알키드 수지 또는 폴리에스테르 수지, 또는 열가소성 수지, 예컨대 스티렌 수지 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트가 결합제로서 사용된다.
- [0010] 또한, 미립자 은 화합물의 평균 입자 직경은 바람직하게는 0.01 내지 10 μm 이다.
- [0011] 그러나, EP 1 493 780 A1은 은 나노입자의 농축된 분산액을 어떻게 제조할 수 있는지는 개시하지 않았다. 대신에, 미립자 은 화합물을 결합제 중 150°C 초과 온도에서 서로 융합하는 은 입자로 환원시켰다.
- [0012] 따라서, 농축된 나노규모 금속 산화물 분산액의 제조 방법 및 그의 나노규모 금속 입자 생성에서의 추가 용도는 현재까지 개시되지 않았다. 그러므로, 종래 기술에서는 여전히 예를 들어 농축된 나노규모 금속 산화물 분산액으로부터의 농축된 금속 입자 나노졸의 제조 방법에 대한 요구가 있다.

발명의 상세한 설명

- [0013] 본 발명의 목적은 종래 기술에서 언급된 하나 이상의 단점을 극복하는 것이다. 보다 특히, 1 g/ℓ 이상의 금속 입자 함량을 갖는 금속 입자 졸의 제조 방법을 목적으로 한다.
- [0014] 본 발명의 목적은
- [0015] a) 금속 염 용액을 히드록시드 이온 함유 용액과 반응시키는 단계,
- [0016] b) 단계 a)로부터 수득된 용액을 환원제와 반응시키는 단계
- [0017] 를 포함하며, 단계 a)의 용액 중 적어도 하나가 분산제를 포함하는, 1 g/ℓ 이상의 금속 입자의 함량을 갖는 금속 입자 졸의 제조 방법에 의해서 달성된다.
- [0018] 특정 이론에 제한됨 없이, 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서, 금속 염 용액에 존재하는 금속 양이온은 히드록시드 이온 함유 용액의 히드록시드 이온과 반응하여, 금속 산화물, 금속 수산화물, 혼합 금속 산화물 수산화물 및/또는 이들의 수화물로서 용액으로부터 침전한다. 이러한 방법은 나노규모 및 마이크로 미만 규모 입자의 불균일 침전법이라고 할 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따른 방법의 제2 단계 b)에서, 금속 산화물/수산화물 입자를 포함하는 용액을 환원제와 반응시킨다. 이 단계에서, 전환은 고체 상에서 일어난다.
- [0020] 본 발명에 따른 방법의 구별되는 특징은 나노규모 및 마이크로 미만 규모 입자의 불균일 침전이 보호성 콜로이드로서 공지된 분산제의 존재하에서 발생한다는 것이다.
- [0021] 본 발명에 따른 방법은 종래 기술에 대해 여러 장점을 제공한다. 이제, 예를 들어 농축해야 할 필요 없이 높은 고체 농도를 갖는 금속 나노입자의 분산액을 생성하는 것이 가능하다. 은 나노입자의 경우, 예를 들어 1 g/ℓ 이상 내지 15.0 g/ℓ 이하의 고체 함량이 달성될 수 있다. 하지만, 본 발명에 따른 방법에 의해 생성된 분산액이 또한 적합한 농도를 선택해야 하는 경우, 97.0 g/ℓ 이하 또는 그 이상의 고체 함량이 달성될 수 있다.
- [0022] 금속 나노졸의 높은 고체 함량 이외에, 추가 이점은 좁은 입경 분포를 갖는 입자를 생성할 수 있다는 점이다. 예를 들어, UV/Vis 스펙트럼의 E_{500}/E_m 비가 0.01 이상 내지 0.8 이하, 0.1 이상 내지 0.35 이하, 및 0.15 이상

내지 0.25 이하인 은 나노줄을 제조하는 것이 가능하다.

- [0023] 추가로, 본 발명에 따라 생성된 금속 나노줄은 어떠한 농도에서도 유지되는 콜로이드 화학의 관점에서의 높은 안정성이 주목할만하다.
- [0024] 본 발명에 따른 방법은 금속 입자의 입경 분포를 불균일 침전 단계 및 환원 단계의 제어에 의해 정확하게 조절하여 좁은 입경 분포를 갖는 줄을 생성하는 것을 가능하게 한다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 넓은 pH 범위, 예를 들어 pH 2 이상 내지 pH 12 이하에 걸쳐서 안정한 금속 나노줄을 제공하는 것이 가능하다.
- [0026] 본 발명에 따라 생성된 금속 입자줄 또는 금속 입자는 줄에서 응집되지 않는 것이 바람직하다. 본 발명에서, "응집되지 않는"은 금속 입자 줄의 UV/Vis 스펙트럼에서, 플라즈몬 피크의 E_{m+100}/E_m 비가 0.001 이상 내지 0.8 이하, 바람직하게는 0.01 이상 내지 0.75 이하, 보다 바람직하게는 0.02 이상 내지 0.7 이하인 것을 의미한다. 은 입자의 경우, E_{500}/E_m 비에 대해 동일하게 언급될 수 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 방법에 적합한 용매는 물이다. 그러나, 예를 들어 방법이 0℃ 미만 또는 100℃ 초과 온도에서 수행되는 경우 또는 생성물을 물의 존재가 문제를 일으킬 수 있는 매트릭스로 혼입해야 하는 경우 다른 용매를 또한 고려할 수 있다. 예를 들면, 극성 양성자성 용매, 예를 들어 알코올 및 아세톤, 극성 비양성자성 용매, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드 (DMF), 또는 비극성 용매, 예를 들어 CH_2Cl_2 를 사용하는 것이 가능하다. 상기 언급된 용매 및 용매군의 혼합물도 또한 적합하다.
- [0028] 적합하다면, 추가 물질, 예를 들어 저분자량 첨가제, 염, 추가 이온, 계면활성제 및 착제를, 단계 b)에서의 환원제의 용액 또는 단계 a) 후 수득된 용액을 의미하는 것으로도 이해되는 반응물 용액에 첨가하는 것이 가능하다. 추가로, 반응물 용액은 예를 들어, 산소 및 CO_2 를 제거하기 위해 반응 전에 탈기시킬 수 있다. 마찬가지로 반응물 용액을 보호 기체 하에서 및/또는 암실에서 취급하는 것도 가능하다.
- [0029] 산 또는 염기를 단계 a) 후 수득된 용액에 첨가하여 목적하는 pH를 확립할 수 있다. 예를 들어, 산성 범위에서 pH를 유지하는 것이 유리하다. 이는 후속 단계 b)에서 입자 분포의 단일 분산도(monodispersity)를 향상시킨다.
- [0030] 적절하게는, 히드록시드 이온의 양 대 금속 양이온의 양의 몰비가 0.5:1 이상 내지 10:1 이하, 바람직하게는 0.7:1 이상 내지 5:1 이하, 보다 바람직하게는 0.9:1 이상 내지 2:1 이하에서 선택된다.
- [0031] 방법 단계 a)가 수행되는 온도는 예를 들어 0℃ 이상 내지 100℃ 이하, 바람직하게는 5℃ 이상 내지 50℃ 이하, 보다 바람직하게는 10℃ 이상 내지 30℃ 이하의 범위 내일 수 있다.
- [0032] 적절하게는, 환원 단계 b)에서, 1.1 이상 내지 100:1 이하, 바람직하게는 2:1 이상 내지 25:1 이하, 보다 바람직하게는 4:1 내지 5:1 이하의 환원제의 초과 당량을 선택한다.
- [0033] 방법 단계 b)가 수행되는 온도는 예를 들어, 0℃ 이상 내지 100℃ 이하, 바람직하게는 30℃ 이상 내지 95℃ 이하, 보다 바람직하게는 55℃ 이상 내지 90℃ 이하의 범위 내일 수 있다.
- [0034] 생성물 분산액, 즉 금속 입자 분산액에 용해된 부수적인 물질 및/또는 염을 제거하고 분산액을 농축시키기 위해서, 기계적 액체 제거 (예를 들어, 압력 여과기 또는 원심력장에서의 여과, 중력 또는 원심력장에서의 침강), 추출, 막 기술(투석) 및 증류의 통상적인 방법을 사용할 수 있다.
- [0035] 또한, 생성물 분산액을 표준 방법 (한외여과, 원심분리, 침강 (가능하게는 응집제 또는 빈용매의 첨가 후), 투석 및 증발 농축)을 사용하여 농축하고 임의로 세척하는 것도 가능하다.
- [0036] 임의로는 세척 단계를 사용하거나 또는 첨가제를 첨가함으로써, 콜로이드 화학의 관점에서의 안정성 및 생성물 분산액의 성능 특성을 보다 최적화시키는 것이 가능하다.
- [0037] 분산제 사용의 결과로서, 금속 입자 나노줄 및 이들의 산화 전구체 상은 콜로이드 화학의 관점에서 높은 안정성을 갖는다. 이는 특히 본 발명의 방법에 따라 생성된 줄의 콜로이드 특성이 후속 농축의 경우에서조차 유지된다는 사실에 의해 나타난다. 용매를 제거한 후 그의 콜로이드 특성을 잃지 않으면서 입자를 재분산시키는 것도 가능하다.
- [0038] 분산제의 분자량은 중합체의 경우 중량 평균 M_w 로서 나타내어 100 g/몰 이상 내지 1 000 000 g/몰 이하, 바람직

하계는 1000 g/몰 이상 내지 100 000 g/몰 이하인 것이 예상된다.

- [0039] 분산제의 선택은 또한 입자의 표면 특성이 조절되게 한다. 입자 표면 상에 부착된 분산제는 예를 들어, 입자에 양 또는 음의 표면 전하를 부여할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실시양태에서, 분산제는 알콕실레이트, 알킬올아미드, 에스테르, 아민 옥시드, 알킬폴리글루코시드, 알킬페놀, 아릴알킬페놀, 수용성 단일중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 중합체, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 알코올 및 폴리비닐 아세테이트의 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스, 전분, 젤라틴, 젤라틴 유도체, 아미노산 중합체, 폴리아민, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌술포네이트, 폴리스티렌술포네이트, 폴리메타크릴레이트, 방향족 술폰산과 포름알데히드의 축합 생성물, 나프탈렌술포네이트, 리그노술포네이트, 아크릴 단량체의 공중합체, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민, 폴리(2-비닐피리딘) 및/또는 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드를 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0041] 이러한 분산제는 먼저 금속 나노졸의 입경 및 입경 분포에 영향을 줄 수 있다. 일부 분야에서는, 좁은 입경 분포가 제공되는 것은 중요하다. 다른 분야에서는, 폭넓은 입경 분포 또는 멀티모달(multimodal) 입경 분포가 존재하는 경우 입자가 보다 조밀한 쌓임(packing)을 나타낼 수 있기 때문에 유리하다. 이들 분산제의 추가 이점은 그것이 표면에 이것이 부착된 입자에 제어된 특성을 부여할 수 있다는 점이다. 상호 척력으로 인해 콜로이드 안정성에 기여할 수도 있는, 이미 언급된 양 및 음의 표면 전하 이외에, 표면의 친수성 또는 소수성 및 생체 적합성을 언급해야 한다. 나노입자의 친수성 및 소수성은 예를 들어, 입자가 특정 매체, 예를 들어 중합체에 분산되어야 할 경우 중요하다. 표면의 생체 적합성은 의료 분야에서 나노입자의 사용을 가능하게 한다.
- [0042] 본 발명의 추가 실시양태에서, 분산제는 적어도 하나의 반응물 용액에 0.1 g/l 이상 내지 100 g/l 이하, 바람직하게는 1 g/l 이상 내지 60 g/l 이하, 보다 바람직하게는 5 g/l 이상 내지 40 g/l 이하의 농도로 존재한다. 본 발명에 따른 방법의 단계 a)의 용액이 둘다 분산제를 포함하는 경우, 분산제가 상이하고 상이한 농도로 존재하는 것이 가능하다.
- [0043] 먼저, 이러한 농도 범위의 선택은 입자가 용액으로부터 침전되는 경우 목적하는 특성, 예컨대 안정성 및 재분산성이 유지될 정도로 분산제에 의해 피복되는 것을 보장한다. 둘째로, 분산제에 의한 입자의 과도한 피복을 방지한다. 불필요한 과량의 분산제는 또한 환원제와 바람직하지 않게 반응할 수 있다. 또한, 과량의 분산제는 입자의 콜로이드 안정성에 불리하고 추가 가공을 방해한다. 상기 선택은 특히 공정 기술의 관점에서 취급하기 용이한 점도를 갖는 액체의 가공을 허용한다.
- [0044] 본 발명의 추가 실시양태에서, 금속 염 용액은 철, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 구리, 은, 금, 아연 및/또는 카드뮴을 포함하는 군으로부터 선택된 이온을 포함한다. 이들 금속은 염기성 용액으로부터 산화물/수산화물로서 확실하게 침전되며, 환원된 형태에서 대기중 산소에 의한 산화에 대해 안정하다. 또한, 이들은 쉽게 전기 전류를 전도하고 넓은 표면적에 의해 추가로 향상될 수 있는 바람직한 촉매적 특성을 갖는다.
- [0045] 은 및 금은 또한 생체적합적이다. 특히 은은 또한 항균 특성을 갖는다.
- [0046] 금속 양이온에 적합한 반대이온은 예를 들어, 나이트레이트, 클로라이드, 브로마이드, 술페이트, 카르보네이트, 아세테이트, 테트라플루오로보레이트 또는 테트라페닐보레이트이다.
- [0047] 본 발명에 더 적합한 실시양태에서, 금속 이온은 금속 염 용액에 0.001 몰/l 이상 내지 2 몰/l 이하, 바람직하게는 0.01 몰/l 이상 내지 1 몰/l 이하, 보다 바람직하게는 0.1 몰/l 이상 내지 0.5 몰/l 이하의 농도로 존재한다. 더 낮은 농도에서는 달성되는 나노졸의 고체 함량이 너무 낮고 비용이 많이 드는 후처리 단계가 필요하기 때문에 상기 농도 범위가 유리하다. 더 높은 농도에서는 산화물/수산화물 입자의 침전이 매우 빠르게 진행되고, 이것은 불균일한 입자 형태의 결과를 갖는다. 또한, 입자는 높은 농도로 인해 보다 응집된다.
- [0048] 본 발명의 추가 실시양태에서, 히드록시드 이온을 포함하는 용액은 LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, 지방족 아민, 방향족 아민, 알칼리 금속 아미드 및/또는 알콕시드를 포함하는 군으로부터 선택된 염기의 반응으로부터 수득가능하다. 이러한 염기는 이들이 저가로 수득될 수 있고, 이후 용액의 폐수 처리시에 본 발명에 따른 방법으로부터 폐기하기가 쉽다.
- [0049] 히드록시드 이온을 함유하는 용액에서 히드록시드 이온의 농도는 적절하게 0.001 몰/l 이상 내지 2 몰/l 이하, 바람직하게는 0.01 몰/l 이상 내지 1 몰/l 이하, 보다 바람직하게는 0.1 몰/l 이상 내지 0.5 몰/l 이하의 범위 내일 수 있다.

- [0050] 본 발명의 추가 실시양태에서, 환원제는 폴리알코올, 아미노페놀, 아미노 알코올, 알데히드, 당(sugar), 타르타르산, 시트르산, 아스코르브산 및 이들의 염, 트리에탄올아민, 히드로퀴논, 나트륨 디티오나이트, 히드록시메탄술폰산, 나트륨 디술파이트, 포름아미딘술폰산, 아황산, 히드라진, 히드록실아민, 에틸렌디아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 히드록실아민 술페이트, 나트륨 보로히드라이드, 포름알데히드, 알코올, 에탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, n-부탄올, 이소-부탄올, sec-부탄올, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 글리세롤 및/또는 디메틸아미노에탄올을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0051] 원칙적으로, 금속 산화물/수산화물 입자를 애노드 및 캐소드를 사용하는 전기화학적 경로에 의해 환원시키는 것도 고려 가능하다. 그러나, 언급된 환원제가 복잡한 추가 장치 없이 사용될 수 있고 용액의 이후 폐수 처리시 본 발명에 따른 방법으로부터 폐기하기가 쉽기 때문에 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 특정 실시양태에서, 적어도 단계 a) 및/또는 b)는 연속 운전 방식으로 수행된다. 연속 운전 방식에 적합한 반응기 유형은 예를 들어, 연속 교반 탱크 또는 그의 캐스케이드(cascade), 또는 흐름 관 및 마이크로반응기이다.
- [0053] 본 발명의 추가 실시양태에서, 적어도 단계 a) 및/또는 b)는 마이크로반응기에서 수행된다. 본 발명에서의 "마이크로반응기"는 "마이크로반응기", "미니반응기", "마이크로믹서" 또는 "미니믹서"라는 명칭으로 공지된, 바람직하게는 연속식 축소 반응기를 나타낸다. 예는 T 및 Y 혼합기 및 다양한 회사(예를 들어, 에르펠트 미크로테크닉 베테에스 게엠베하사(Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH), 인스티투트 뒤 미크로테크닉 마인즈 게엠베하사(Institut fuer Mikrotechnik Mainz GmbH), 지멘스 아게사(Siemens AG), 씨피씨 셀룰라 프로세스 케미스트리 시스템스 게엠베하사(CPC Cellular Process Chemistry Systems GmbH))로부터 마이크로믹서이다.
- [0054] 마이크로반응기는 혼합 장치의 사용이 습식 화학적 및 불균일 침전 방법을 사용하는 마이크로입자 및 나노입자의 연속 생산에 필요하기 때문에 유리하다. 사용된 혼합 장치는 상기 언급된 마이크로반응기 및 분산 노즐 또는 제트 반응기일 수 있다. 제트 반응기의 예는 마이크로제트 반응기 (신테세케미 게엠베하사(Synthesechemie GmbH)) 및 제트 분산기 (바이엘 테크놀로지 서비시즈 게엠베하사(Bayer Technology Services GmbH))이다. 배치 공정과 비교하여, 연속 공정은 "규모 확장(scaling up)" 원리 대신에 "숫자 늘림 (numbering up)" 원리에 의해 실험실 규모에서 생산 규모로 규모 확장(scale-up)이 단순화되기 때문에 유리하다.
- [0055] 본 발명에 따른 방법의 추가 이점은 쉽게 제어가능한 생성물 특성으로 인해, 마이크로반응기에서 작업이 연속 운전시 막히는 것 없이 가능하다는 점이다.
- [0056] 제1 지연 대역, 제2 지연 대역, 마이크로반응기, 제3 지연 대역 및 압력 밸브를 포함하는 모세관 시스템에서 마이크로공정으로서 금속 산화물/수산화물을 제조하는 불균일 침전 방법을 수행하는 것이 바람직하다. 반응물 용액, 즉 금속염 용액 및 히드록시드 이온을 함유하는 용액을 펌프 또는 고압 펌프, 예를 들어 HPLC 펌프에 의해 일정한 유속으로 시스템 또는 모세관 시스템을 통해 펌핑하는 것이 특히 바람직하다. 냉각기 하류의 압력 밸브를 사용하여 액체를 감압시키고 배출 모세관을 통해 생성물 용기에서 그것을 수집한다.
- [0057] 마이크로반응기는 적절하게는 반응 시간이 0.01초 이상 내지 10초 이하, 바람직하게는 0.05초 이상 내지 5초 이하, 보다 바람직하게는 0.1초 이상 내지 0.5초 이하인 혼합기이다.
- [0058] 적합한 지연 대역은 직경이 0.05 mm 이상 20 mm 이하, 바람직하게는 0.1 mm 이상 내지 10 mm 이하, 보다 바람직하게는 0.5 mm 이상 내지 5 mm 이하인 모세관이다.
- [0059] 지연 대역의 길이는 적절하게는 0.05 m 이상 내지 10 m 이하, 바람직하게는 0.08 m 이상 내지 5 m 이하, 보다 바람직하게는 0.1 m 이상 내지 0.5 m 이하이다.
- [0060] 시스템 중 반응 혼합물의 온도는 0°C 이상 내지 100°C 이하, 바람직하게는 5°C 이상 내지 50°C 이하, 보다 바람직하게는 3°C 이상 내지 30°C 이하이다.
- [0061] 마이크로반응기 장치당 반응물 스트림의 유속은 적절하게는 0.05 ml/분 이상 내지 5000 ml/분 이하, 바람직하게는 0.1 ml/분 내지 250 ml/분, 보다 바람직하게는 1 ml/분 이상 내지 100 ml/분 이하이다.
- [0062] 본 발명은 추가로 본 발명에 따른 방법에 의해 생성가능한 금속 입자에 관한 것이다. 이들 금속 입자는 예를 들어 이들 입경에 관해서 d_{50} 값이 0.01 μm 이상 내지 0.5 μm 이하, 바람직하게는 0.02 μm 이상 내지 0.4 μm 이하, 보다 바람직하게는 0.03 μm 이상 내지 0.3 μm 이하일 수 있다. UV-Vis 스펙트럼에서 측정된 플라즈몬 피크의 형태 (E_{m+100}/E_m)는 0.01 이상 내지 0.8 이하, 바람직하게는 0.1 이상 내지 0.35 이하, 보다 바람직하게는

0.15 이상 내지 0.25 이하의 값을 가질 수 있다. 은 입자의 경우, E_{500}/E_m 비에 대해 동일하게 기술할 수 있다.

[0063] 마찬가지로 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 생성된 금속 입자의 촉매, 코팅 재료, 기능성층, 투명 전도성 층, 야금 제품, 전자 제품, 전기 세라믹, 광학 재료, 바이오라벨, 잉크젯 인쇄 및 스크린 인쇄용 잉크, 전도성 미세구조, 위조방지(forgeryproof) 표지용 재료, 중합체 복합체, 항균성 재료 및/또는 활성 성분 제제의 제조를 위한 용도에 관한 것이다.

실시예

[0077] 본 발명을 이하 실시예 1 내지 11로 추가로 설명한다.

[0078] 입자 특성화를 위해서, 입경, 입경 분포 및 입자 형태를 투과 전자 현미경 (TEM, 필립스(Philips) CM 20), 동적 광 산란 (유체역학적 입경, 브룩하벤 BIC-90 플러스(Brookhaven BIC-90 Plus)) 및 UV/Vis 분광기 (휴렛 팩커드 다이오드 어레이 스펙트로포토미터 (Hewlett Packard Diode Array Spectrophotometer) 8452 A)으로 측정하여, 그 결과를 파장의 함수로서 정규화 흡수도로써 나타내었다. 파장 λ 에서의 정규화 흡수도는 E_λ/E_{max} 에 상응한다.

[0079] 실시예 1

[0080] 배치 방법에서 Ag_2O 핵의 제조

[0081] 반응물 1로서 54 밀리몰 질산은 용액 ($AgNO_3$ 9.17 g/ℓ) 및 반응물 2로서 10 g/ℓ의 분산제 농도를 갖는 54 밀리몰 NaOH 용액 (2.14 g/ℓ)을 제조하였다. 사용된 용매는 탈염수였다 (밀리-Q플러스(Milli-Qplus), QPAK®2로 제조, 밀리포어 코퍼레이션사(Millipore Corporation)). 사용된 분산제는 PVP K15 폴리비닐피롤리돈 (플루카 케미 게엠베하사(Fluka Chemie GmbH))이었다. 유리 비이커를 초기에 실온에서 250 ml의 반응물 1로 충전하였다. 연속적으로 교반하면서, 250 ml의 반응물 2를 10초에 걸쳐 균일하게 반응 용액에 계량투입하였다. 따라서, 반응물 혼합물 중 염기 대 은 염의 당량비는 1.0였다. 이어서, 혼합물을 추가 10분 동안 교반하였다. 이로써 콜로이드 화학의 관점에서 안정한 검회색 Ag_2O 나노졸을 얻었다.

[0082] 실시예 2

[0083] 배치 방법에서 Ag_2O 핵의 금속 은 입자로의 환원

[0084] 실시예 1에서 생성된 Ag_2O 나노졸 500 ml를 2.33 몰 포름알데히드 수용액 (70 g/ℓ) 25 ml와 함께 실온에서 연속적으로 교반하면서 혼합하고, 60℃에서 30분 동안 저장하고 냉각시켰다. 이로써 콜로이드 화학의 관점에서 안정하고 금속 은 나노입자를 포함하는 졸을 얻었다. 이어서, 입자를 원심분리(30,000 rpm에서 60분, 아반티(Avanti) J 30i, 로터(Rotor) JA 30.50, 베크만 코울터 게엠베하사(Beckman Coulter GmbH))를 사용하여 단리하고 초음파(브란손 디지털 소니파이어(Branson Digital Sonifier))를 도입하여 탈염수에 재분산시켰다. 콜로이드 화학의 관점에서 안정하고 고체 함량이 0.92 중량%이고 pH가 7.4인 나노졸을 얻었다.

[0085] 전자현미경에 의한 입경 조사는 10 내지 50 nm의 직경을 갖는 입자를 나타내었다.

[0086] 동적 광 산란에 의한 입경 조사는 유효한 유체역학적 입경이 46 nm인 결정성 Ag 입자를 나타내었다.

[0087] UV/Vis 분광기에 의해 은 나노졸을 조사하였다. 스펙트럼을 도 1에 나타내었다. 조사는 $E_{500}/E_m=0.22$ 의 현저하고 상대적으로 좁은 플라즈몬 피크를 나타내었다. 봉우리 극대값(peak maximum)은 412 nm에서 발생하였다.

[0088] 실시예 3

[0089] 실시예 1 및 2와 유사한 Ag_2O 핵의 제조 및 은 나노입자로의 환원

[0090] 반응물 1로서 300 밀리몰 질산은 수용액 ($AgNO_3$ 51.0 g/ℓ) 및 반응물 2로서 40 g/ℓ의 분산제 농도를 갖는 30 밀리몰 NaOH 수용액 (12.0 g/ℓ)을 제조하였다. 사용된 분산제는 PVP K15 폴리비닐피롤리돈 (플루카 케미 게엠베하사)이었다. 실시예 2와 유사하게 입자의 세정 공정 (원심분리 및 탈염수에 재분산)을 한번 수행하였다.

[0091] 한번 세척한 은 졸을 UV/Vis 분광법을 사용하여 조사하였다. 조사는 $E_{500}/E_m=0.22$ 의 현저하고 상대적으로 좁은 플라즈몬 피크를 나타내었다. 봉우리 극대값은 400 nm에서 발생하였다.

- [0092] 이어서, 실시예 2에 유사하게, 은 졸을 두 번 더 세척하였다. 콜로이드 화학의 관점에서 안정하고 고체 함량이 9.7 중량%인 Ag 나노졸을 얻었다.
- [0093] 동적 광 산란에 의한 상기 나노졸의 입경 조사는 유효한 유체역학적 직경이 78 nm인 입자를 나타내었다.
- [0094] UV/Vis 조사는 $E_{500}/E_m=0.09$ 의 현저하고 상대적으로 좁은 플라즈몬 피크를 나타내었다. 봉우리 최대값은 마찬가지로 400 nm에서 발생하였다.
- [0095] **실시예 4**
- [0096] 실시예 1 및 2와 유사한 Ag_2O 핵의 제조 및 은 나노입자로의 환원
- [0097] 반응물 1로서 54 밀리몰 질산은 수용액 ($AgNO_3$ 9.17 g/l) 및 반응물 2로서 10 g/l의 분산제 농도를 갖는 54 밀리몰 NaOH 수용액 (2.14 g/l)을 제조하였다. 사용된 분산제는 PVP K90 폴리비닐피롤리돈 (플루카 케미 게엠 베하사)이었다. 실시예 1 및 2에 유사하게, 콜로이드 화학의 관점에서 안정하고 고체 함량이 1.5 중량%인 Ag 나노졸을 얻었다.
- [0098] 동적 광 산란을 사용하는 상기 나노졸의 입경의 조사는 유효한 유체역학적 직경이 135 nm인 입자를 나타내었다.
- [0099] 은 나노졸을 UV/Vis 분광법을 사용하여 조사하였다. 조사는 $E_{500}/E_m=0.24$ 의 현저하고 상대적으로 좁은 플라즈몬 피크를 나타내었다. 봉우리 극대값은 422 nm에서 발생하였다.
- [0100] **실시예 5**
- [0101] 실시예 1 및 2와 유사한 Ag_2O 핵의 제조 및 은 나노입자로의 환원
- [0102] 반응물 1로서 54 밀리몰 질산은 수용액 ($AgNO_3$ 9.17 g/l) 및 반응물 2로서 10 g/l의 분산제 농도를 갖는 54 밀리몰 NaOH 수용액 (2.14 g/l)를 제조하였다. 사용된 분산제는 바이퓨어(Baypure) DS 100 솔리드(란세스 (Lanxess))였다. 실시예 1과 유사하게, 콜로이드 화학의 관점에서 안정하고 고체 함량이 0.9 중량%인 Ag 나노졸을 얻었다.
- [0103] 동적 광 산란에 의한 입경의 조사는 유효한 유체역학적 직경이 62 nm인 입자를 나타내었다.
- [0104] UV/Vis 조사는 $E_{500}/E_m=0.67$ 의 현저하고 상대적으로 좁은 플라즈몬 피크를 나타내었다. 봉우리 극대값은 420 nm에서 발생한다.
- [0105] **실시예 6**
- [0106] 실시예 1 및 2와 유사한 Ag_2O 핵의 제조 및 은 나노입자로의 환원
- [0107] 반응물 1로서 54 밀리몰 질산은 수용액 ($AgNO_3$ 9.17 g/l) 및 반응물 2로서 10 g/l의 분산제 농도를 갖는 54 밀리몰 NaOH 수용액 (2.14 g/l)을 제조하였다. 사용된 분산제는 타몰(Tamol) NH 7519 (바스프 아게(BASF AG))였다. 실시예 1에 유사하게, 콜로이드 화학의 관점에서 안정하고 고체 함량이 1.2 중량%인 Ag 나노졸을 얻었다.
- [0108] 동적 광 산란에 의한 입경 조사는 유효한 유체역학적 직경이 65 nm인 입자를 나타내었다.
- [0109] UV/Vis 조사는 $E_{500}/E_m=0.67$ 의 현저하고 상대적으로 좁은 플라즈몬 피크를 나타내었다. 최대 피크는 420 nm에서 발생하였다.
- [0110] **실시예 7**
- [0111] 실시예 1 및 2와 유사한 Ag_2O 핵의 제조 및 은 나노입자로의 환원
- [0112] 반응물 1로서 54 밀리몰 질산은 수용액 ($AgNO_3$ 9.17 g/l) 및 반응물 2로서 10 g/l의 분산제 농도를 갖는 54 밀리몰 NaOH 수용액 (2.14 g/l)를 제조하였다. 사용된 분산제는 PVP K15 폴리비닐피롤리돈 (플루카 케미 게엠 베하사)이었다. 실시예 1과 유사하게, Ag_2O 핵을 생성하였다.
- [0113] 연속적으로 교반하면서, Ag_2O 나노졸 500 ml를 실온에서 5.43몰 글리세롤 수용액 (500 g/l) 25 ml와 혼합하고,

60℃에서 30분 동안 저장하고 냉각시켰다. 이로써 콜로이드 화학의 관점에서 안정하고 고체 함량이 0.7 중량%인 Ag 나노졸을 얻었다.

[0114] 동적 광 산란에 의한 상기 나노졸 입경의 조사는 유효한 유체역학적 직경이 78 nm인 입자를 나타내었다.

[0115] 은 나노졸을 UV/Vis 분광법을 사용하여 조사하였다. 조사는 $E_{500}/E_m=0.35$ 의 현저한 플라즈몬 피크를 나타내었다. 봉우리 극대값은 402 nm에서 발생하였다.

[0116] 실시예 8

[0117] Ag₂O 핵을 마이크로반응기에서 연속적으로 생성하였다.

[0118] 혼합기로의 공급 모세관, 즉 제1 지연 대역 및 제2 지연 대역, 및 제3 지연 대역 (혼합기의 하류)는 내경이 2.25 mm인 모세관 관을 포함하였다. 제1, 제2 및 제3 지연 대역은 각각 30 cm의 길이를 가졌다. 사용된 혼합기는 다중층 혼합기 (콤 혼합기(comb mixer), 에르펠트 마이크로테크닉 BTS 게엠베하사)였다. 제1, 제2 및 제3 지연 대역 및 혼합기의 온도를 10℃ 수조에 침지시켜 제어하였다.

[0119] 반응물 1로서 54 밀리몰 질산은 수용액 (AgNO₃ 9.17 g/ℓ) 및 반응물 2로서 10 g/ℓ의 분산제 농도를 갖는 54 밀리몰 NaOH 수용액 (2.14 g/ℓ)을 제조하였다. 사용된 용매는 탈염수(밀리-Q플러스, QPAK®2로 제조, 밀리포어 코포레이션)였다. 사용된 분산제는 PVP K15 폴리비닐피롤리돈 (플루카 케미 게엠베하사)이었다.

[0120] 압력 센서를 갖는 고압 HPLC 펌프(시마주(Shimadzu) LC-7 A)를 사용하여 반응물 둘다를 실온에서 반응물 용기로부터 시스템을 통해 각 경우 3 ml/분의 일정한 유속으로 펌핑하였다. 시스템 내의 압력은 압력 밸브(R3A 릴리프(relief) 밸브, 누프로 컴파니사(Nupro Company))의 조절에 의해 20 bar로 조절하였다.

[0121] 이로써 콜로이드 화학 관점에서 안정하고 유의한 침강이 없는 검회색 Ag₂O 나노졸을 얻었다.

[0122] 실시예 9

[0123] 실시예 8로부터의 Ag₂O 핵의 금속 은 나노입자로의 환원

[0124] 연속 교반하면서, 실시예 8에서 생성된 Ag₂O 나노졸 200 ml를 실온에서 2.33 몰 포름알데히드 수용액 (70 g/ℓ) 50 ml와 혼합하고 60℃에서 30분 동안 저장하고 냉각시켰다. 이로써 금속 은 나노입자를 포함하고 탈염수에 대한 투석(젤루트랜스 로스 디알리시스 튜브(ZelluTrans Roth dialysis tube) 25.0 V, 카를 로스 게엠베하사(Carl Roth GmbH & Co.))를 사용하여 제조된 졸을 생성하였다. 콜로이드 화학의 관점에서 안정하고 고체 함량이 0.21 중량%이고 전도도가 5 μS/cm 미만인 Ag 나노졸을 얻었다.

[0125] 전자 현미경을 사용한 입경의 조사는 직경이 10 nm 미만인 결정성 Ag 입자를 나타내었다.

[0126] 은 나노졸은 UV/Vis 분광법을 사용하여 조사하였다. 조사는 $E_{500}/E_m=0.05$ 의 현저한 플라즈몬 피크를 나타내었다. 봉우리 극대값은 406 nm에서 발생하였다.

[0127] 실시예 10

[0128] 배치 방법에서 Fe(II)SO₄의 존재하에서의 Ag₂O 핵의 금속 은 입자로의 환원

[0129] 실시예 1에서 생성된 Ag₂O 나노졸 500 ml를 연속적으로 교반하면서 산소 무함유 1.0 밀리몰 Fe(II)SO₄ 수용액 50 ml와 혼합한 후, 2.33 몰 포름알데히드 수용액 (70 g/ℓ) 25 ml와 혼합하고, 60℃에서 30분 동안 저장하고 냉각시켰다. 이로써 콜로이드 화학의 관점에서 안정하고 금속 은 나노입자를 함유하는 졸을 얻었다. 실시예 2와 유사하게 입자의 세정 공정 (원심분리 및 탈염수에 재분산)을 3회 수행하였다. 콜로이드 화학 관점에서 안정하고 pH가 7.7인 Ag 나노졸을 얻었다.

[0130] 전자 현미경을 사용한 입경 조사는 실시예 2로부터의 Fe(II)SO₄가 없는 샘플에 비해 상당히 감소된 세립분(fine fraction)을 갖는 직경이 15 내지 60 nm인 입자를 나타내었다.

[0131] 전자 현미경을 사용한 입경의 조사는 유효한 유체역학적 직경이 84 nm인 결정성 Ag 입자를 나타내었다.

[0132] 은 나노졸을 UV/Vis 분광법을 사용하여 조사하였다. 조사는 $E_{500}/E_m=0.35$ 의 현저한 플라즈몬 피크를

나타내었다. 봉우리 극대값은 414 nm에서 발생하였다.

[0133] 실시예 11

[0134] pH 3의 배치 방법에서의 Ag₂O 핵의 금속 은 입자로의 환원

[0135] 실시예 1에서 생성된 Ag₂O 나노졸 500 ml를 연속적으로 교반하면서 0.1 몰 질산 용액으로 pH 3.0으로 조정하였다. 이어서, 졸을 연속적으로 교반하면서 2.33 몰 포름알데히드 수용액 (70 g/ℓ) 25 ml와 혼합하고, 60℃에서 30분 동안 저장하고 냉각시켰다. 이로써 콜로이드 화학의 관점에서 안정하고 금속 은 나노입자를 함유하는 졸을 얻었다. 실시예 2와 유사하게 입자의 세정 공정 (원심분리 및 탈염수에 재분산)을 한번 수행하였다. 콜로이드 화학 관점에서 안정하고 pH가 4.1인 Ag 나노졸을 얻었다.

[0136] 전자 현미경에 의한 입경의 조사는 직경이 15 내지 30 nm인 결정성 Ag 입자를 나타내었다.

[0137] 동적 광 산란에 의한 입경의 조사는 유효 유체역학적 직경이 34 nm인 입자를 나타내었다.

[0138] 은 나노졸을 UV/Vis 분광법을 사용하여 조사하였다. 조사는 E₅₀₀/E_m=0.12의 현저한 플라즈몬 피크를 나타내었다. 봉우리 극대값은 414 nm에서 발생하였다.

[0139] 실시예 12

[0140] 실시예 1 및 2와 유사한 Ag₂O 핵의 연속 생성 및 은 나노입자로의 환원

[0141] Ag 입자를 도 2에 개략적으로 나타낸 방법에 의해서 연속적으로 생성하였다.

[0142] 혼합기 (3)으로의 공급 모세관, 즉 지연 대역 (1) 및 (2), 및 혼합기 (6)으로의 공급 모세관, 즉 지연 대역 (4) 및 (5), 지연 대역 (7)은 내경이 2.25 mm인 모세관으로 이루어졌다. 지연 대역 (1), (2), (4) 및 (5)의 길이는 각각 30 cm이다. 침전 및 환원 단계 둘다에서 사용된 혼합기는 다중층 혼합기 (콤 혼합기, 에르펠트 마이크로 테크닉 BTS 게엠베하사)였다. 지연 대역 (1, 2, 4, 5 및 7) 및 혼합기 (3) 및 (6)의 온도는 10℃의 수조에 (3) 및 (6)을 침지시켜 제어하였다.

[0143] 반응물 1로서 54 밀리몰 질산은 용액 (AgNO₃ 9.17 g/ℓ) 및 반응물 2로서 10 g/ℓ의 분산제 농도를 갖는 54 밀리몰 NaOH 용액 (2.14 g/ℓ)을 제조하였다. 반응물 3은 1350 밀리몰 포름알데히드 용액 (40.5 g/ℓ)로 이루어졌다. 사용된 용매는 탈염수 (밀리-Q플러스, QPAK®2로 제조, 밀리포어 코포레이션)였다. 사용된 분산제는 PVP K15 폴리비닐피롤리돈 (플루카 케미 게엠베하사)였다.

[0144] 압력 센서 (시마주 LC-7 A)가 장착된 고압 HPLC 펌프를 사용하여 두 반응물을 실온에서 반응 용기로부터 시스템으로 각각 3 ml/분의 일정한 속도로 펌핑하였다. 시스템 내의 압력은 압력 밸브(R3A 릴리프 밸브, 누프로 컴파니사)를 조절함으로써 20 bar로 조정하였다.

[0145] 이로써 콜로이드 화학의 관점에서 안정하고 유의한 침강이 없는 갈색 Ag 나노졸을 얻었다.

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 실시예 2로부터의 은 나노졸의 UV/Vis 스펙트럼을 나타낸다. 흡수도는 파장 λ에 대한 정규화 흡수도 E_λ/E_{max}로서 도시되어 있다. E₅₀₀/E_m=0.22의 현저한 플라즈몬 피크가 식별가능하다. 봉우리 극대값은 412 nm에서 발생한다.

[0065] 도 2는 연속식 방법을 수행하기 위한 장치의 개략적인 예시를 제한 없이 나타낸다.

[0066] <도 2에 대한 도면 부호>

[0067] 1. 지연 대역

[0068] 2. 지연 대역

[0069] 3. 혼합기 (산화은 침전)

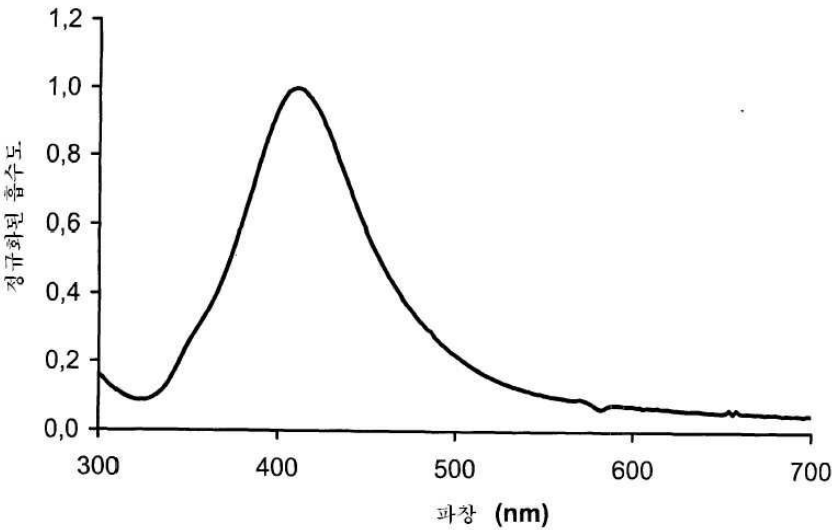
[0070] 4. 지연 대역

[0071] 5. 지연 대역

- [0072] 6. 혼합기 (산화은의 은으로의 환원)
- [0073] 7. 지연 대역
- [0074] 8. 압력 밸브
- [0075] 9. 출구 모세관
- [0076] 10. 생성물 용기

도면

도면1



도면2

