(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월26일
(11) 등록번호 10-1839711
(24) 등록일자 2018년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/00 (2006.01) *B01J 21/02* (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01) *B01J 23/50* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/0007 (2013.01)
B01J 21/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0175034
(22) 출원일자 2016년12월20일
심사청구일자 2016년12월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130071856 A*
KR1020140085366 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이재승
서울특별시 성북구 안암로 145, 공학관 신소재공학부 (안암동5가, 고려대학교 자연계캠퍼스)
주장호
서울특별시 성북구 안암로 57, 203호 (안암동5가, 미니하우스)
(74) 대리인
김종선, 이형석

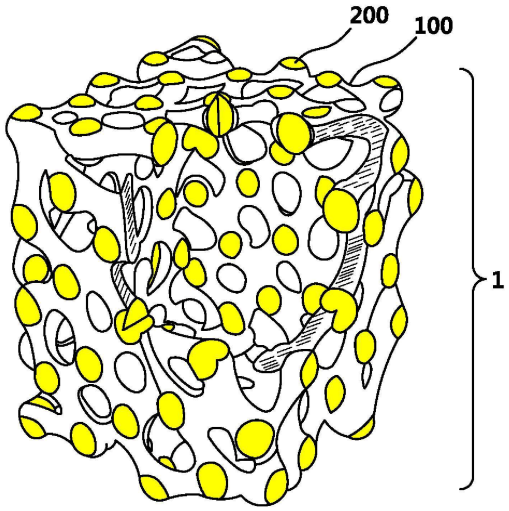
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김동훈

(54) 발명의 명칭 **염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 은 매트릭스와 금속 나노입자로 형성된 내부에 빈 공간을 갖는 다면체 형상의 은-금속 복합나노구조체의 입자의 크기 및 형태를 제어하면도 용이하게 대량으로 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명의 금속 나노구조체를 염료산업 및 오폐수처리시설에 이용할 경우 특유의 유기물 산화능력에 의한 휘발성 유기물 및 악취물질의 분해의 촉매로 이용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/40 (2013.01)
B01J 23/50 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/026 (2013.01)
B01J 37/0009 (2013.01)
B22F 2301/255 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

내부에 빈 공간을 갖는 입체형상의 은 매트릭스;

상기 은 매트릭스와의 접촉면에 형성되고, 독립적으로 존재하는 하나 이상의 금속 나노입자;를 포함하는 은-금속복합나노구조체로서,

상기 금속 나노입자의 표면의 일부가 각각 상기 은-금속 복합나노구조체의 내부의 빈 공간 및 외부로 동시에 노출되는 것을 특징으로 하는 은-금속 복합나노구조체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 은 매트릭스는 다면체 형상인 것을 특징으로 하는 은-금속 복합나노구조체.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 은 매트릭스는 육면체 형상인 것을 특징으로 하는 은-금속 복합나노구조체.

청구항 5

제 1항 및 제 3항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 백금, 금 및 알루미늄으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 은-금속 복합나노구조체.

청구항 6

다면체인 AgCl 형판과 금속이온이 혼합된 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 유기산에 첨가하여 AgCl 형판 표면에 독립적으로 존재하는 하나 이상의 금속 나노입자를 포함하는 은 매트릭스를 형성시키는 단계;

상기 은 매트릭스가 표면에 형성된 AgCl 형판을 추출하는 단계; 및

상기 추출된 은 매트릭스가 표면에 형성된 AgCl 형판을 수산화암모늄에 첨가하여 AgCl 형판을 제거하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 은-금속 복합나노구조체의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 다면체인 AgCl 형판과 금속이온이 혼합된 혼합물을 제조하는 단계는,

금속염화물, 은화합물 및 금속이온 안정제를 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는 은-금속 복합나노구조체의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 금속염화물은, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 백금, 금 및 알루미늄으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 은-금속 복합나노구조체의 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 은화합물은, $AgClO_4$, $AgClO_3$, AgCl, CH_3CO_2Ag, $AgBrO_3$, $AgIO_3$, Ag_2SO_4, Ag_2SO_3, Ag_2CrO_4, $AgNO_3$, Ag_3PO_4, Ag_3AsO_4, Ag_3AsO_3, Ag_2CO_3 및 Ag_2SiO_3으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 은-금속 복합나노구조체의 제조방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 금속이온 안정제는, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 소디움 도데실벤젠설포네이트, 및 테트라부틸암모늄 브로마이드알킬메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 폴리비닐알콜 및 이들 유도체로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 은-금속 복합나노구조체의 제조방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 유기산은, 아스코르빈산, 개미산, 아세트산, 구연산으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 은-금속 복합나노구조체의 제조방법.

청구항 12

제 6항에 있어서,

상기 금속 나노입자는, 상기 은 매트릭스 내에 형성되고, 독립적으로 존재하는 것을 특징으로 하는 은-금속 복합나노구조체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더 상세하게는 은 매트릭스 내에 독립적으로 금 나노입자가 존재함으로써, 두 물질의 물리, 화학적 특성을 갖는 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 귀금속 단결정 나노입자는 화학적 안정성이 높고, 열전도도 및 전기전도도가 커 전기, 자기, 광학 소자 및 센서에의 활용가치가 높다. 특히 은(Ag)은 귀금속이기는 하지만 세계 전체 생산량의 70% 이상이 공업용으로 사용되는 산업적 응용성이 매우 높은 금속 중의 하나로 건축자재, 가전제품, 섬유, 주방, 의약, 자동차 기능 소재 등의 소비재로 사용되어 왔으며, 근래에는 은의 높은 전도성을 이용하여 전자산업 부문에서 많이 활용되고 있다. 또한, 은(Ag)은 모든 금속 중에서 가장 좋은 전기 및 열 전도율을 가지고 있으며, 가시광 영역에서 가장 높은 표면 증강 라만 효율을 갖는 등 광학적 특성 또한 매우 우수하다. 과학기술의 발달로 현재 은을 나노 크기로 만들어 냉장고, 공기정화기, 치약, 비누, 화장품 등 여러 가지 용도에 사용하고 있다. 이러한 나노은은 일반적으로 각종 병균을 살균할 정도로 음이온을 방출하여 병균 침입을 억제하는 살균성이 있으며, 각종바이러스와 세균의 번식 및 발생을 억제하는 향균성이 있으며, 또한 불쾌한 냄새를 흡착하여 분해하는 탈취성이 있다. 이 밖에도 전자파 차단 효과 및 곰팡이균을 분해 제거하는 탁월한 자정능력이 있다. 이렇듯 나노 은은 넓은 분야로 그 사용이 확대되고 있으며, 이에 따라 많은 나노 은을 제조하고 있는 실정이다. 또한, 이러한 은(Ag)을 나노 형태

로 제조할 경우 마이크로 전자 소자부터 투명 전극까지 많은 응용에 발전을 기대할 수 있으며, 광학, 화학 또는 바이오 센서로의 활용 또한 기대되고 있다.

[0004] 금속 나노 입자는 촉매로서 널리 이용되고 있으며, 최근에는 전도성 잉크, 단일 전자 소자, 자기 조립 단분자막(self-assembled monolayer) 및 박막 전구체로서 이용하기 위한 연구가 진행 중이다. 그러나, 상기 금속 나노입자를 산업 스케일로 적용하기 위한 종래의 합성 방법이 비실용적이기 때문에, 상기 금속 나노결정을 적용하는데에는 한계가 있다. 금속 나노 입자를 콜로이드 합성 방법(폴리올 프로세스)으로 합성하는 경우에는 수행성이 양호한 편이지만, 부피 당 수율이 낮고, 금속 나노 입자를 합성한 다음에는 안정화제를 제거해야 한다는 문제점이 있다.

[0005] 한편, 기능성 나노 복합입자는 기존의 마이크론 크기의 다결정 재료와 비교해 새롭고, 또한 탁월한 재료성질을 갖는 수십 nm 이하의 나노 복합입자상 재료의 합성 및 응용에 관한 연구가 21세기를 선도하는 첨단재료과학의 연구분야로 관심을 모으고 있다.

[0006] 나노 복합입자의 제조 기법으로는 나노 입자를 코팅(coating), 도핑(doping) 또는 임베딩(embedding)시키는 방법이 있다. 이렇게 제조된 입자는 여러 연구를 통해서 기존 나노 입자보다 뛰어난 전기적, 광학적, 자기적, 기계적 성질을 보여주고 있다. 그나, 입자의 크기 및 형태를 제어할 수 없는 문제점들이 있어 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 1359766 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 은 매트릭스와 금속 나노입자로 형성되고, 내부에 빈 공간을 갖는 다면체 형상의 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 두 번째 목적은, 은 매트릭스와 금속 나노입자로 형성되고, 내부에 빈 공간을 갖는 다면체 형상의 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체는, 내부에 빈 공간을 갖는 입체형상의 은 매트릭스; 상기 은 매트릭스 표면에 형성되고, 독립적으로 존재하는 하나 이상의 금속 나노입자;를 포함한다.

[0013] 여기에서, 상기 금속 나노입자는, 상기 은 매트릭스의 외부로 일부가 노출될 수 있다.

[0014] 여기에서, 상기 은 매트릭스는 다면체 형상일 수 있다.

[0015] 여기에서, 상기 은 매트릭스는 육면체 형상일 수 있다.

[0016] 여기에서, 상기 금속 나노입자는, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 백금, 금 및 알루미늄으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 두 번째 목적을 달성하기 위하여, 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체의 그 제조방법은, 다면체인 AgCl 형판과 금속이온이 혼합된 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 유기산에 첨가하여 AgCl 형판 표면에 독립적으로 존재하는 하나 이상의 금속 나노입자를 포함하는 은 매트릭스를 형성시키는 단계; 상기 은 매트릭스가 표면에 형성된 AgCl 형판을 추출하는 단계; 및 상기 추출된 은 매트릭스가 표면에 형성된 AgCl 형판을 수산화암모늄에 첨가하여 AgCl 형판을 제거하는 단계;를 포함한다.

[0018] 여기에서, 상기 다면체인 AgCl 형판과 금속이온이 혼합된 혼합물을 제조하는 단계는, 금속염화물, 은화합물 및 금속이온 안정제를 혼합하여 제조될 수 있다.

[0019] 여기에서, 상기 금속염화물은, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 백금, 금 및 알루미늄으로 구성된 그룹 중에서 선택되는

1종 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 여기에서, 상기 은화합물은, $AgClO_4$, $AgClO_3$, AgCl, CH_3CO_2Ag, $AgBrO_3$, $AgIO_3$, Ag_2SO_4, Ag_2SO_3, Ag_2CrO_4, $AgNO_3$, Ag_3PO_4, Ag_3AsO_4, Ag_3AsO_3, Ag_2CO_3 및 Ag_2SiO_3으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0021] 여기에서, 상기 금속이온 안정제는, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 소디움 도데실 벤젠설포네이트, 및 테트라부틸암모늄 브로마이드알킬메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 폴리비닐알콜 및 이들 유도체로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0022] 여기에서, 상기 유기산은, 아스코르빈산, 개미산, 아세트산, 구연산으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0023] 여기에서, 상기 금속 나노입자는, 상기 은 매트릭스 내에 형성되고, 독립적으로 존재할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 의하면, 은 매트릭스와 금속 나노입자로 형성된 내부에 빈 공간을 갖는 다면체 형상의 은-금속 복합나노구조체의 입자의 크기 및 형태를 제어하면서도 용이하게 대량으로 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 금속 나노구조체를 염료산업 및 오폐수처리시설에 이용할 경우 특유의 유기물 산화능력에 의한 휘발성 유기물 및 악취물질의 분해 촉매로 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체의 입체도이다.

도 2는 본 발명에 따른 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체의 그 제조방법을 간략하게 나타낸 플로우 차트이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 은-금속 복합나노구조체의 TEM와 SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 은-금속 복합나노구조체의 EDS analysis 이미지이다.

도 5는 본 발명에 실시예 1에 제조된 은-금속 복합나노구조체의 XRD analysis 데이터를 나타낸 것이다.

도 6은 (a)~(d) 실시예 1에 의하여 제조된 은-금속 복합나노구조체의 Organic dye degradation 데이터를 나타낸 것이다.

도 7은 비교예 1에 의하여 제조된 은-금속 복합나노구조체의 SEM 이미지이다.

도 8은 비교예 2에 의하여 제조된 은-금속 복합나노구조체의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다.

[0030] 또한, 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.

[0031] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, "포함하다" 및 "포함하는"이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.

[0032] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 참고하여, 본 발명을 더욱 상술한다.

[0034] 본 발명의 목적은, 은 매트릭스(100)와 금속 나노입자(200)로 형성되고, 내부에 빈 공간을 갖는 다면체 형상의 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체(1)를 제공하는 것이다.

[0035] 본 발명의 두 번째 목적은, 은 매트릭스(100)와 금속 나노입자(200)로 형성되고, 내부에 빈 공간을 갖는 다면체 형상의 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체(1)의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0037] 본 발명의 실시예에 따른 은-금속 복합나노구조체(1)는, 내부에 빈 공간을 갖는 입체형상의 은 매트릭스(100),

상기 은 매트릭스(100)에 표면 형성되고, 독립적으로 존재하는 하나 이상의 금속 나노입자(200)를 포함한다.

[0038] 구체적으로, 상기 은-금속 복합나노구조체(1)는 매트릭스 형상의 은이 주성분으로 포함되고, 상기 매트릭스에 독립적으로 존재하는 금속 나노입자(200)가 부성분으로 포함될 수 있다.

[0039] 또한, 상기 금속 나노입자(200)는, 상기 은 매트릭스(100)의 외부로 일부가 노출될 수 있다.

[0040] 이러한 이유 때문에 상기 은-금속 복합나노구조체(1)는 상기 은 매트릭스(100)와 상기 금 나노입자의 물리, 화학적 성질을 동시에 나타낼 수 있다.

[0042] 상기 금속 나노입자(200)는, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 백금, 금 및 알루미늄으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 포함할 수 있으며, 이에 한정하지 않는다.

[0043] 본 발명에서 상기 은 매트릭스(100)는 다면체 형상을 갖는다. 바람직하게는 육면체 형상을 갖는 것이 바람직하다.

[0045] 이하, 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체(1)의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0046] 본 발명에 따른 염화은 형판을 이용한 은-금속 복합나노구조체(1)의 제조방법은, 다면체인 AgCl 형판과 금속이온이 혼합된 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 유기산에 첨가하여 AgCl 형판 표면에 독립적으로 존재하는 하나 이상의 금속 나노입자(200)를 포함하는 은 매트릭스(100)를 형성시키는 단계; 상기 은 매트릭스(100)가 표면에 형성된 AgCl 형판을 추출하는 단계; 및 상기 추출된 은 매트릭스(100)가 표면에 형성된 AgCl 형판을 수산화암모늄에 첨가하여 AgCl 형판을 제거하는 단계;를 포함한다.

[0048] 처음으로, 다면체인 AgCl 형판과 금속이온이 혼합된 혼합물을 제조한다(S100).

[0049] 본 발명의 제조과정을 설명하기에 앞서 본 발명은 상기 혼합물 상에 존재하는 금속이온이 상기 AgCl 형판 안으로 들어가서 배열되는 방식이 아닌 상기 AgCl 형판 표면에 나노입자로 결정화되는 방식으로써, 상기 AgCl 형판의 크기 및 형태를 제어하여 은-금속 복합나노구조체(1)를 쉽게 제조할 수 있다.

[0051] 상기 다면체인 AgCl 형판과 금속이온이 혼합된 혼합물들은, 금속염화물, 은화합물 및 금속이온 안정제를 혼합하는 것으로 제조할 수 있다. 상기 다면체는 표면에 Ag^{+}, 금속 이온을 포함할 수 있다.

[0052] 상기 금속염화물은, 은-금속 복합나노구조체(1)의 제조를 위한 금속의 전구체로서 이후의 단계를 통해 금속입자로 환원되어 은 매트릭스(100) 내에 하나 이상 독립적으로 형성될 수 있다.

[0053] 상기 금속염화물은, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 백금, 금 및 알루미늄으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이를 한정하지 않는다.

[0054] 상기 은화합물은, 은을 포함하는 금속염으로써, $AgClO_4$, $AgClO_3$, AgCl, CH_3CO_2Ag, $AgBrO_3$, $AgIO_3$, Ag_2SO_4, Ag_2SO_3, Ag_2CrO_4, $AgNO_3$, Ag_3PO_4, Ag_3AsO_4, Ag_3AsO_3, Ag_2CO_3 및 Ag_2SiO_3으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이를 한정하지 않는다.

[0055] 상기 다면체인 AgCl 형판과 금속이온이 혼합된 혼합물을 제조하는 단계에 있어서, 상기 은화합물은 금속염화물에 대하여 1:10 ~ 10:1 몰비로 반응할 수 있으며, 상기 다면체인 AgCl 형판이 형성되고 남은 이온들은 AgCl 형판 표면에 이온으로 존재할 수 있다.

[0056] 상기 금속이온 안정제는, 상기 AgCl 형판의 형태 및 크기를 제어하는 역할을 할 수 있다.

[0057] 상기 금속이온 안정제는, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 소디움 도데실벤젠설포네이트, 테트라부틸암모늄 브로마이드알킬메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 폴리비닐알콜 및 이들 유도체로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈을 사용하면, 상기 AgCl 형판의 형태 및 크기를 제어하는데에 우수한 효율을 나타낼 수 있어 바람직하다.

[0058] 또한, 상기 금속이온 안정제는, 60,000 ~ 500,000g/mol의 중량평균 분자량을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 상기 금속이온 안정제의 중량평균 분자량이 60,000g/mol 미만이면 AgCl 형판의 크기 및 형태 제어 효과가 미미하고, 500,000g/mol을 초과하면 오히려 AgCl 형판의 크기 및 형태 제어가 어려워질 우려가 있다.

[0060] 상기 금속염화물, 은화합물, 및 금속이온 안정제를 혼합하여 제조하는 과정에서 탈이온수를 추가로 더 첨가할 수 있다.

[0062] 상기 탈이온수는 용해되어 있는 이온을 모두 제거한 물을 지칭하며, 통상의 증류수와 같은 목적으로 사용된다.

[0064] 다음으로, 상기 혼합물을 유기산에 첨가하여 AgCl 형판 표면에 독립적으로 존재하는 하나 이상의 금속 나노입자(200)를 포함하는 은 매트릭스(100)를 형성시키는 단계(S200)는, 상기 혼합물을 유기산에 첨가한 후 30 ~ 35℃에서 12 ~ 24시간 동안 교반함으로써, 은 매트릭스를 성장시킬 수 있다.

[0065] 상기 단계의 상기 유기산은, 상기 혼합물에 존재하는 은이온과 금속이온을 환원시키는 환원제 역할을 할 수 있다. S200단계를 통해 다면체 표면의 Ag+, 금속이온의 일부가 각각 은 매트릭스와 금속 나노입자로 환원된다.

[0066] 상기 유기산에 의해 환원되는 금속이온 역시 환원과 동시에 상기 AgCl 형판 표면에 흡착되어 금속 나노입자(200)를 형성하게 되고, 같은 방식으로 은이온 역시 환원과 동시에 상기 AgCl 형판 표면에 흡착되어 은 매트릭스(100)를 형성하게 된다.

[0067] 상기 단계에 있어서, 금속이온과 은이온의 환원 전위차에 금속이온이 먼저 환원이 완료된 후 다음으로 은이온이 환원되어 상기 AgCl 형판을 감싸고 있는 은-금속 복합나노구조체(1)를 형성할 수 있다.

[0068] 또한, 상기 환원이 완료된 금속 나노입자(200)는 은 매트릭스(100) 합성되어 합금이 되는 것이 아니라 독립적으로 존재하기 때문에 금속 나노입자(200) 고유의 물리, 화학적 성질을 유지할 수 있으며, 마찬가지로 은 매트릭스(100) 또한 독립적으로 존재하기 때문에 은 물리, 화학적 성질을 유지할 수 있다.

[0069] 상기 유기산은, 아스코르빈산, 개미산, 아세트산, 구연산으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 아스코르빈산이 바람직 하나, 이를 한정하지 않는다.

[0071] 다음으로, 상기 은 매트릭스(100)가 표면에 형성된 AgCl 형판을 추출하는 단계(S300)이며, 상기 은 매트릭스(100)가 표면에 형성된 AgCl 형판을 5,000 ~ 6,000 rpm으로 5 ~ 10분 원심분리하여 은 매트릭스(100)가 표면에 형성된 AgCl 형판으로 구성된 침전물을 추출할 수 있다.

[0072] 또한, 상기 침전물을 탈이온수 7mL에 다시 첨가하고 5,000 ~ 6,000 rpm으로 5 ~ 10분 원심분리하여 더 순수한 침전물을 추출할 수 있다. 상기 과정을 2 ~ 3회 반복적으로 실행할 수 있으며, 상기 과정이 반복될수록 보다 순수한 은 매트릭스(100)가 표면에 형성된 AgCl 형판을 추출할 수 있다.

[0074] 다음으로, 상기 추출된 은 매트릭스(100)가 표면에 형성된 AgCl 형판을 수산화암모늄에 첨가하여 AgCl 형판을 제거하는 단계(S400)이다.

[0075] 상기 은 매트릭스(100)가 표면에 형성된 AgCl 형판과 수산화암모늄을 혼합하여 30 ~ 35℃에서 20 ~ 60분 동안 반응시켜 상기 AgCl 형판을 제거하여, 내부에 빈 공간을 갖는 입체형상의 은-금속 복합나노구조체(1)의 완료할 수 있다.

[0077] 상기 추출된 은 매트릭스(100)가 표면에 형성된 AgCl 형판을 수산화암모늄에 첨가하여 AgCl 형판을 제거하는 단계는, 내부에 빈 공간을 갖는 입체 형상의 은-금속 복합나노구조체(1)를 정제하는 정제단계를 더 포함할 수 있다.

[0078] 상기 정제단계는 상기 AgCl 형판에서 이온화된 Ag+, Cl- 및 수산화암모늄 잔여물을 제거할 수 있어 순도가 높은 은-금속 복합나노구조체(1)를 추출할 수 있다.

[0079] 또한, 상기 정제단계는, 상기 은-금속 복합나노구조체(1)를 탈이온수에 첨가하고 원심분리하여 상기 은-금속 복합나노구조체(1) 침전시키는 과정을 반복하여 순도가 높은 내부에 빈 공간을 갖는 입체형상의 은-금속 복합나노구조체(1)의 추출할 수 있다.

[0081] 이하, 본 발명을 하기의 실시예 의해 보다 상세하게 설명한다.

[0082] 단, 하기 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0084] 실시예

[0086] 실시예 1

[0087] 혼합물을 제조하는 단계(100)는 이하의 과정을 포함한다.

[0088] 먼저, 탈이온수 70㎖에 폴리비닐피롤리돈 용액 450㎕ 혼합하여 10분 동안 잘 섞어 준비하였다.

[0089] 준비된 탈이온수와 폴리비닐피롤리돈 혼합물에 염화 금산 용액 400㎕ 혼합하고 5분 동안 잘 섞어 준비하였다.

[0090] 다음으로, 염화 은 용액 2㎖를 첨가하고 30분 동안 교반하여 AgCl 형판과 금속이온이 혼합된 혼합물을 준비하였다.

[0091] 은 매트릭스를 형성시키는 단계(S200)는 이하의 과정을 포함한다.

[0092] 다음으로, 아스코르빈산 용액 80㎖를 교반시키면서 상기혼합물 72.85㎖를 균일하게 반응하도록 소량씩 첨가하여 균일하게 분산시켜 주었다.

[0093] 아스코르빈산 용액이 모두 첨가되면 12시간 동안 교반 상태를 유지하면서 반응시켰다.

[0094] 은 매트릭스를 추출하는 단계(S300)는 이하의 과정을 포함한다.

[0095] 다음으로, 교반된 용액을 6,000 rpm에서 5분 동안 원심분리하여 침전물을 생성하였다.

[0096] 상기 침전물을 탈이온수에 재분산시킨 후 원심분리하여 다시 침전물을 추출하는 과정을 2회 반복하여 침전물을 추출하였다.

[0097] Ag 형판을 제거하는 단계(S400)는 이하의 과정을 포함한다.

[0098] 다음으로, 상기 침전물 9.9㎖ 수산화 암모늄 100㎕를 혼합하고 30℃에서 30분 동안 반응시켜 은-금 복합나노구조체의 제조를 완료하였다.

[0100] 도 3에 도시된 바와 같이 은-금 복합나노구조체는 균일한 모양의 나노박스 형상인 것을 확인할 수 있었으며, 도 4에 도시된 바와 같이 은-금 복합나노구조체는 은 매트릭스와 금 나노입자가 합금이 아닌 각각 독립적으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

[0101] 도 5는 실시예 1에 따른 제조과정 중 (a) AgCl 형판의 XRD analysis 데이터이고, (b) AgCl 형판의 표면에 은-금 복합나노구조체가 형성되어 있는 XRD analysis 데이터, (c) 은-금 복합나노구조체의 XRD analysis 데이터이다.

[0103] 비교예 1

[0104] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 염화 금산 용액을 대신해 염화나트륨을 사용하여 AgCl 형판과 금속이온이 혼합된 혼합물을 제조하여 은-나트륨 복합나노구조체의 제조를 완료하였다.

[0106] 비교예 2

[0107] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 폴리비닐피롤리돈을 첨가하지 않고 AgCl 형판과 금속이온이 혼합된 혼합물을 제조하여 은-금 복합나노구조체의 제조를 완료하였다.

[0109] 특성평가

[0110] 도 6은 (a)~(d) 실시예 1에 의하여 제조된 은-금 복합나노구조체와 Organic dye degradation 데이터를 나타낸 것이다. 도 6의 (a)는 25℃에서 H_2O_2 존재하에 O-페닐렌디아민(O-Phenylenediamine)의 분해도와 은-금 복합나노구조체를 첨가했을 때의 분해도를 측정한 데이터이고 도 6의 (b)는 금속 할라이드 램프조건에서 H_2O_2 존재하에 로다민 B(Rhodamine B)의 분해도와 은-금 복합나노구조체를 첨가했을 때의 분해도를 측정한 데이터이다.

[0111] 도 6의 (c)는 금속 할라이드 램프와 25℃ UV 램프조건에서 H_2O_2 존재하에 리엑티브 레드120(Reactive Red 120)의 분해도와 은-금 복합나노구조체를 첨가했을 때의 분해도를 측정한 데이터이다. 도 6의 (d)는 금속 할라이드 램프와 25℃ UV 램프조건에서 H_2O_2 존재하에 아마란스(Amaranth)의 분해도와 은-금 복합나노구조체를 첨가했을 때의 분해도를 측정한 데이터이다. 도 6의 (a) ~ (d)에 도시된 바와 같이 은-금 복합나노구조체는 유기염료와 반응하여 유기염료의 감소시키는 효과가 있음을 확인할 수 있다.

[0113] 도 7은 비교예 1에 의하여 제조된 은-금 복합나노구조체의 TEM 이미지이고, 도 8은 비교예 2에 의하여 제조된 은-금 복합나노구조체의 TEM 이미지이다. 도 7과 도 8에 도시된 바와 같이 비교예 1과 비교예 2는 실시예 1에 비하여 나노박스의 균일한 크기 및 형상을 유지하지 구성하지 못함을 확인할 수 있었다.

[0115] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

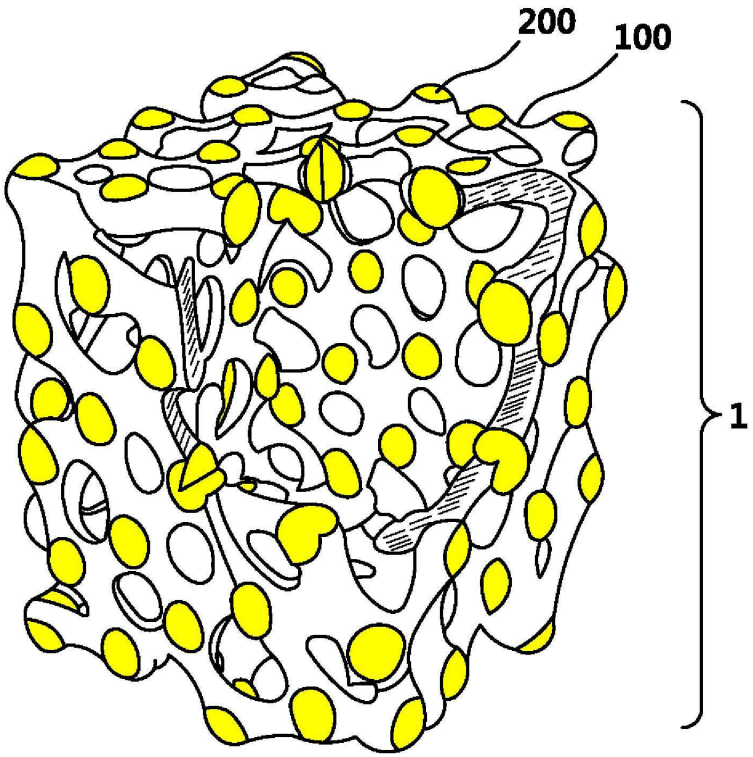
부호의 설명

[0117] 1 : 은-금속 복합나노구조체 100 : 은 매트릭스

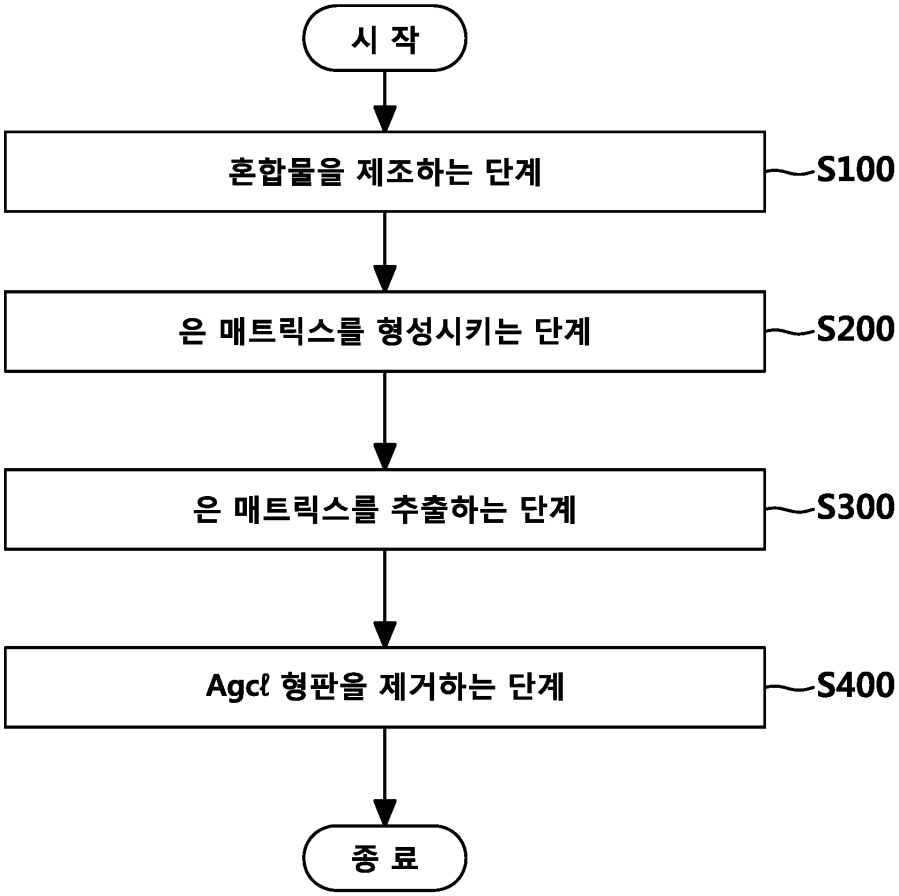
200 : 금속 나노입자

도면

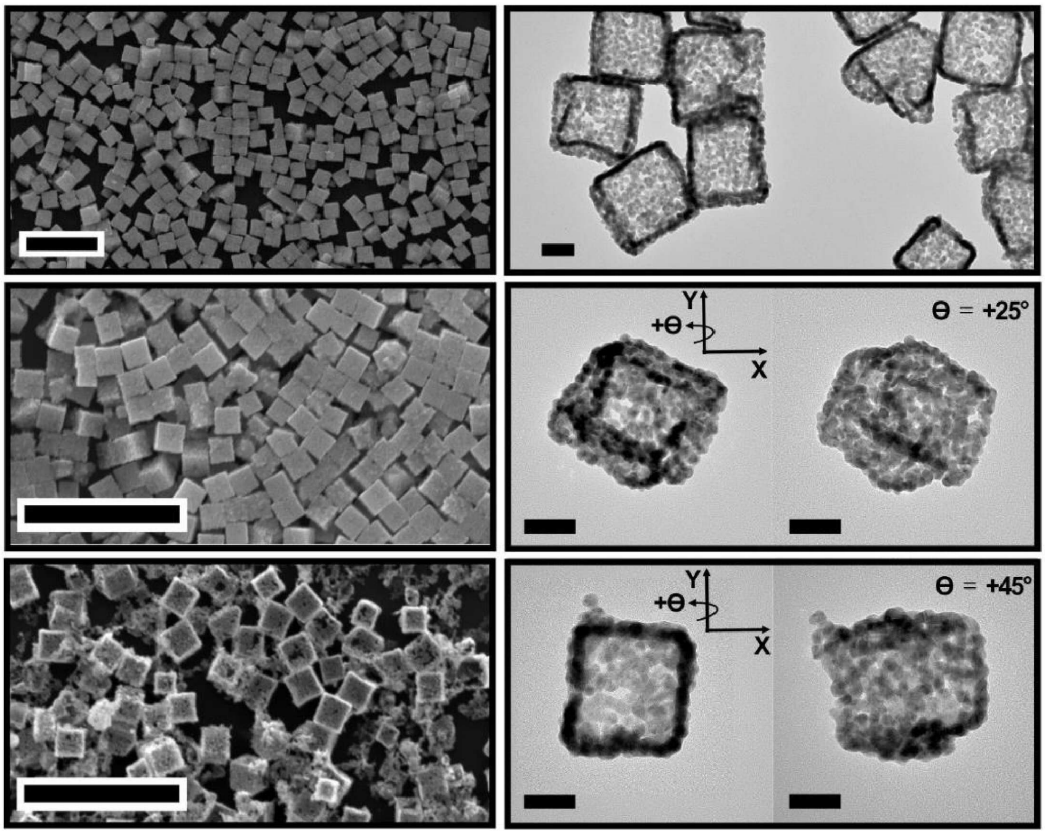
도면1



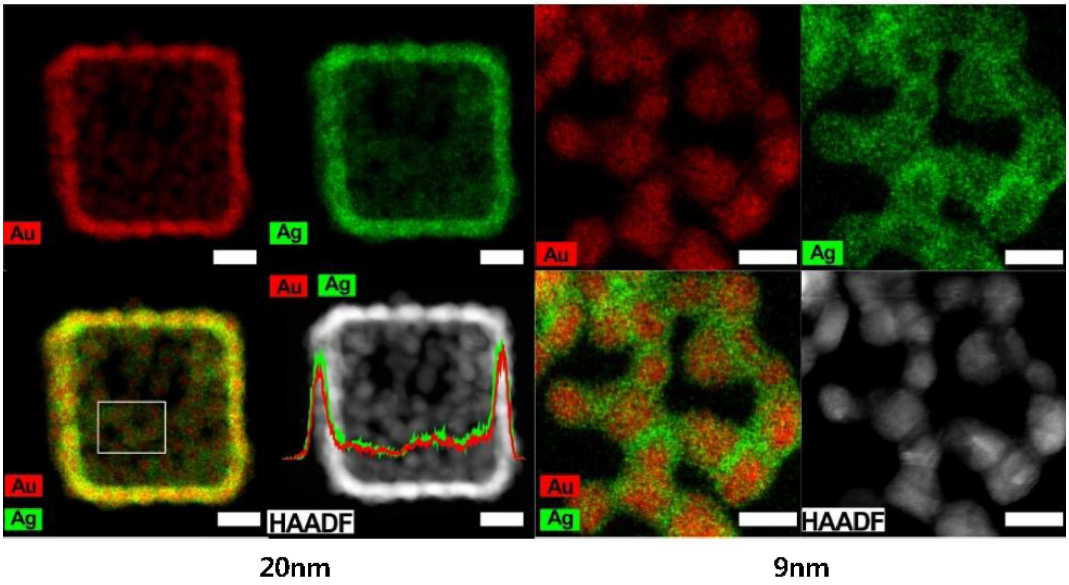
도면2


시 작
혼합물을 제조하는 단계
S100
은 매트릭스를 형성시키는 단계
S200
은 매트릭스를 추출하는 단계
S300
Agcl 형판을 제거하는 단계
S400
종 료

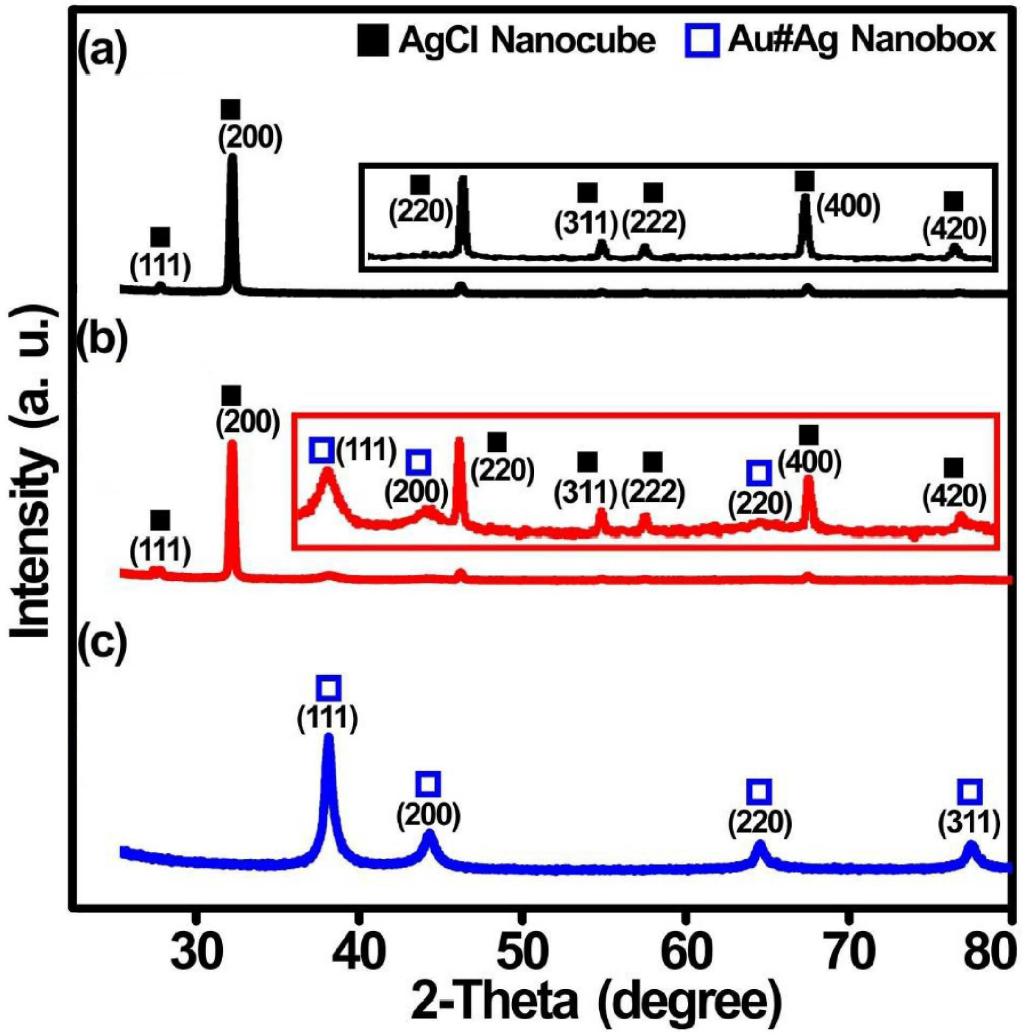
도면3



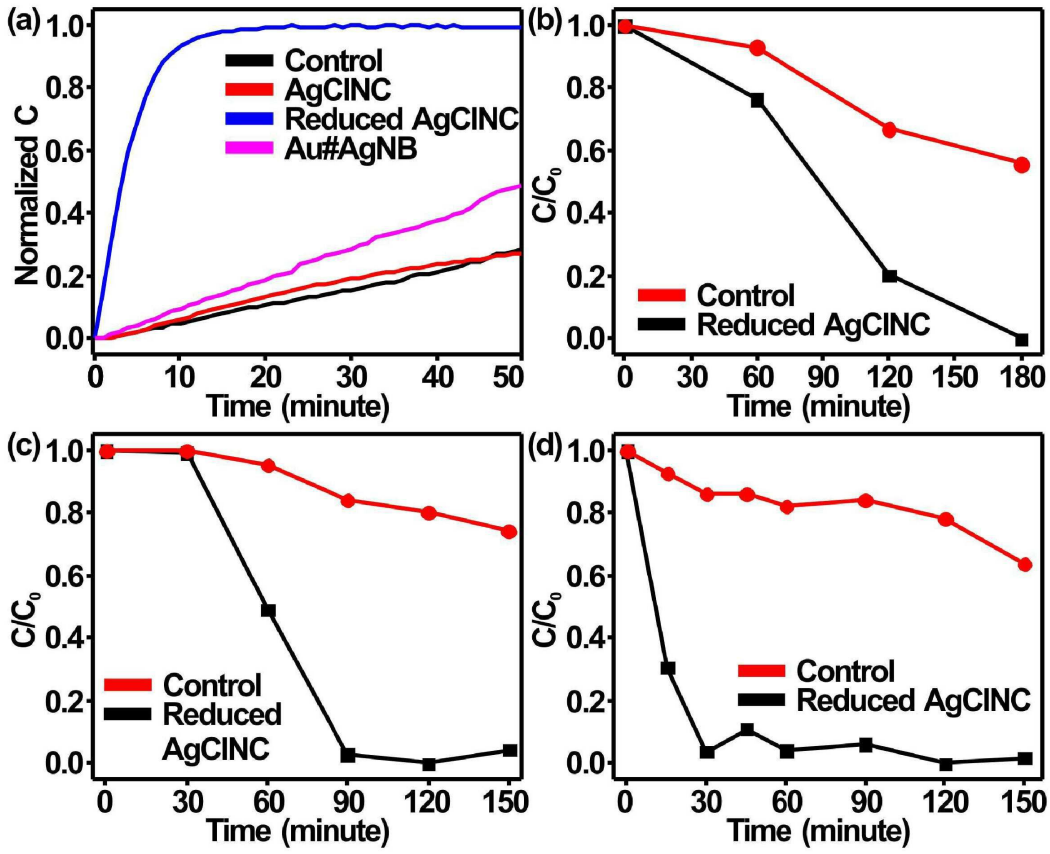
도면4



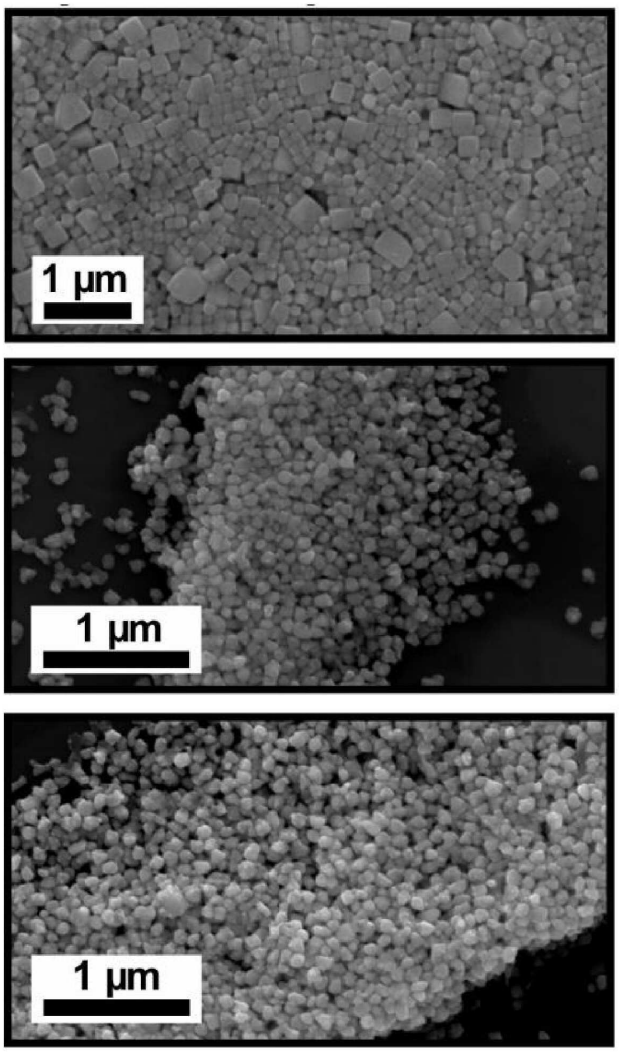
도면5


(a)
AgCl Nanocube
Au#Ag Nanobox
(200)
(111)
(220)
(311)
(222)
(400)
(420)
(b)
(200)
(111)
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(220)
(400)
(420)
(c)
(111)
(200)
(220)
(311)
Intensity (a. u.)
30
40
50
60
70
80
2-Theta (degree)

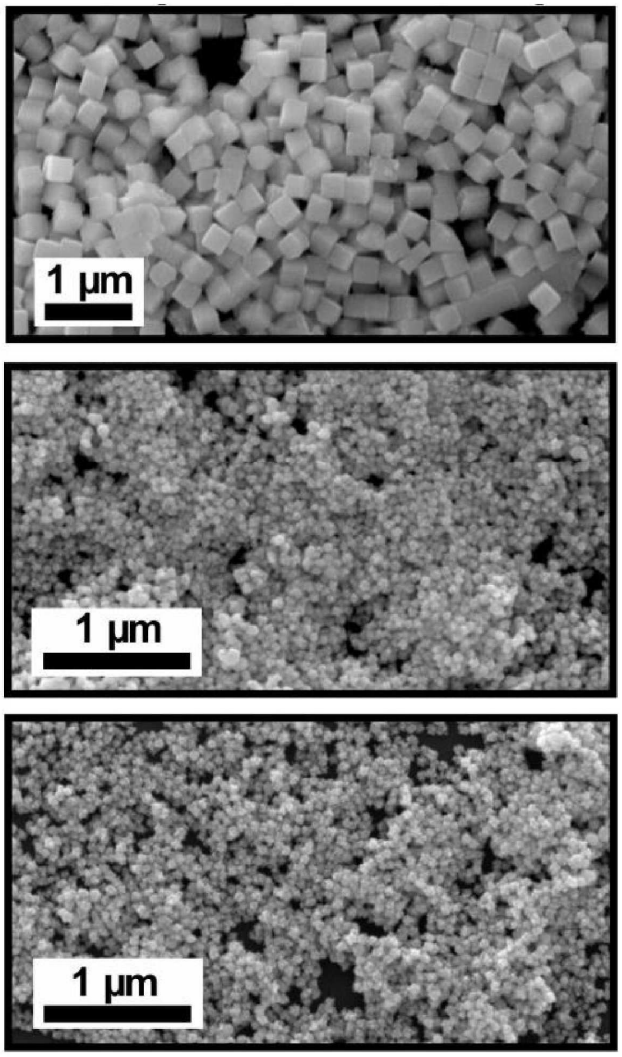
도면6


(a)
Normalized C
Control
AgCINC
Reduced AgCINC
Au#AgNB
Time (minute)
(b)
C/C0
Control
Reduced AgCINC
Time (minute)
(c)
C/C0
Control
Reduced AgCINC
Time (minute)
(d)
C/C0
Control
Reduced AgCINC
Time (minute)

도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

포함하는 은-금속 복합나노구체로서

【변경후】

포함하는 은-금속 복합나노구조체로서