(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0136209
(43) 공개일자 2018년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
B22F 1/0007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0074848
(22) 출원일자 2017년06월14일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
(주) 씨에프씨테라메이트
부산광역시 남구 신선로 365, 부경대학산학협력단 신관 101 102 108호 (용당동)
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교)
(72) 발명자
박성수
부산광역시 남구 오륙도로 85 오륙도SKVIEW아파트 102동 2604호
손대희
부산광역시 사하구 낙동대로280번길 14, 604호 (괴정동, 대양그린힐)
전승엽
부산광역시 수영구 망미배산로24번길 64, 2층

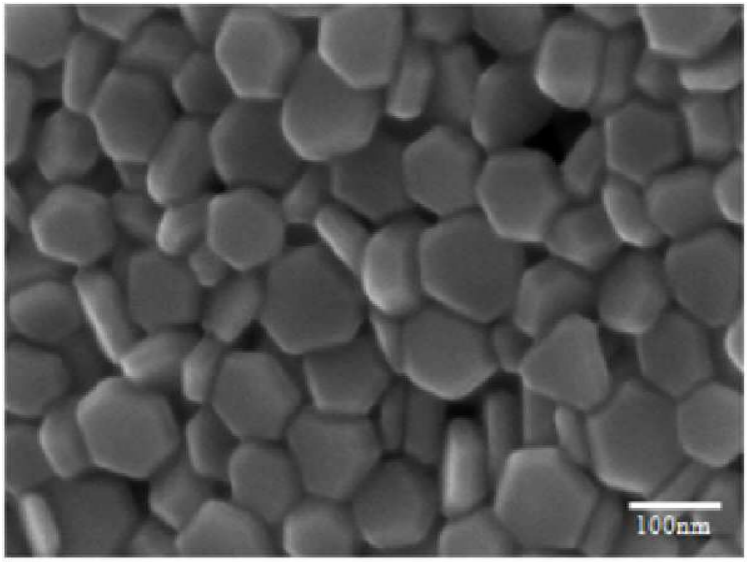
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **크기 조절이 가능한 판상형 은 나노입자의 합성 방법**

(57) 요 약

본 발명은 은 전구체, 말단 수산기를 가진 10,000 ~ 50,000의 분자량을 가진 PVP와 극성 비프로톤성 용매를 포함하는 반응 혼합물을 밀폐된 반응기에서 가열해서 얻는 판상형 은 나노입자의 제조방법이다. 판상형 은 나노입자의 수율을 90% 이상으로 높였을 뿐만 아니라, 반응온도 및 PVP의 사용 비율 및 농도 등의 변수를 조절해서 입자의 두께와 길이를 조절하는 것이 가능하며, 이렇게 판상형 은 나노입자를 조절하면 광학적 특성도 조절이 가능하다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B22F 2301/255 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

은 전구체, 말단 수산기를 가진 PVP와 극성 비프로톤성 용매를 포함하는 반응혼합물을 밀폐된 반응기에서 가열하는 것으로 이루어진 판상형 은 나노입자의 제조방법으로서, 말단 수산기를 가진 PVP는 10,000 ~ 50,000의 분자량을 가지고, 은 대비 1 ~ 20의 중량비로 사용되는 판상형 은 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 극성 비프로톤성 용매는 NMP (N-methyl pyrrolidone), DMF (N,N-dimethyl formamide), THF (tetrahydrofuran), EA (ethyl acetate), MEK (methyl ethyl ketone), MIBK (methyl isobutyl ketone) 중 하나를 선택해서 사용하는 것을 특징으로 하는 판상형 은 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 판상형 은 나노입자는 크기가 10 ㎚ ~ 2㎛이고, 판상형 나노입자의 비율이 90% 이상인 것을 특징으로 하는 판상형 은 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 반응 혼합물을 70 ~ 130 ℃의 온도에서 반응하는 것을 특징으로 하는 판상형 은 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, PVP와 은의 중량비를 조절하여서 판상형 은 나노입자의 두께 및 크기를 조절하는 것을 특징으로 하는 판상형 은 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 반응시간을 조절하여 판상형 은 나노입자의 크기를 제어하는 것을 특징으로하는 판상형 은 나노입자의 제조방법

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 크기 조절이 가능한 판상형 은 나노입자의 합성 방법에 관한 것으로, 은염과 계면활성제인 동시에 환원제인 폴리비닐피롤리돈 (PVP, polyvinylpyrrolidone)을 포함하며, 반응 용매로는 극성 비프로톤성 용매를 사용하여 판상형 은 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 판상형 은 나노입자는 삼각형(prism), 육각형(hexagonal), 원형(round) 등으로 나타나며, 높은 종횡비로 인한 광학적 특성과 2D 구조의 넓은 표면적으로 인해 투명 전도성 필름 소재나 단열 필름 소재 등으로 관심을 받고 있다.

[0003] 판상형 은 나노 입자의 제조 방법은 여러 번 발표되었지만, 단일 단계인 액상 합성법으로 두께와 길이를 조절할 수 있는 합성 방법에 대해서는 보고된 바가 많지 않다.

[0004] 한국 지질자원 연구원에서 출원한 특허(출원 10-2010-0083910)를 보면, NH_4OH, PVP 및 $PdCl_2$를 첨가하여 은 나노입자의 입도, 두께 및 형상을 제어하고, 환원제로서 H_2O_2 및 용매로서 에틸렌 글리콜을 사용하여 판상형 은 나

노입자를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0005] 미국의 Washington 대학의 Younan Xia 그룹은 수용액에서 PVP를 환원제로 이용하여 판상형 은 나노입자를 제조한 것을 보고하였다. (Langmuir, 2006, 8563 - 8570). 하지만, 이 방법에 따르면 판상형 입자의 비율이 80%를 넘지 못하며 두께와 길이를 조절하는 것은 거의 불가능하다.

[0006] 미국의 Hsing-Lin Wang 그룹(Los Alamos National Laboratory)에서는 PVP를 환원제로써 사용하여 판상형 은 나노 입자를 제조할 수 있는 방법을 보고하였다(J. Mater. Chem. 2011, 21, 2550). 하지만 이 방법은 스핀 코팅 방법을 이용하여, 은 전구제와 PVP 고분자를 필름상으로 제조한 후, 온도를 300℃ 정도로 높여서 PVP 고분자 매트릭스 안에서 은 나노입자를 합성하는 방법이므로 실질적인 단일 단계 합성법이라 할 수 없고, 제조되는 은 나노입자의 수율 또한 제시되어 있지 않다.

[0007] 벨기에의 Jian Ye 연구 그룹은 정육면체 큐브 형태의 은 나노 입자를 제조한 다음, 이온 연마 기술을 통해 두께 조절이 가능한 판상형 은 나노입자를 제조하는 방법을 보고하였다(Nanotechnology, 2008, 19, 325702). 하지만 기재된 물리적 방법에 의한 이온 연마 기법은 고가이며 간단하지 않은 절차를 통해 이루어질 뿐만 아니라 화학 합성법에 비해서 수율이 매우 낮다.

[0008] 이러한 상황에서, 판상형 은 나노입자를 단일 단계 및 높은 수율로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 판상형 입자의 두께와 길이를 필요에 따라 조절할 수 있는 제조방법은 가치 및 유용성이 높다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 코팅에 적용하기 위해서 판상형 은 나노입자를 높은 효율(90% 이상)의 단일단계 합성법으로 제조할 수 있고, 판상형 은 나노입자의 두께와 길이를 필요에 따라 조절할 수 있는 방법을 개발하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해서 본 발명에서는 말단 수산화기를 갖는 PVP를 사용하고, 용매로는 극성 비프로톤성 용매를 사용하여 밀폐된 반응기에서 액상 화학반응을 진행하는 것으로, 판상형 은 나노입자의 수율을 90% 이상으로 높였을 뿐만 아니라, 반응온도 및 PVP의 사용 비율 및 농도 등의 변수를 조절해서 입자의 두께와 길이를 조절할 수 있었다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 판상형 은 나노입자의 제조방법은 특수한 기기나 재료를 사용하지 않고, 단일 단계의 액상 화학반응으로 진행되며, 대량 생산이 가능하며, 공정 변수를 조절해서 입자의 두께와 길이의 조절할 수 있다. 이렇게 판상형 은 나노입자를 조절하면 광학적 특성도 조절이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 실시예 1에서 제조된 판상형 은 나노입자들의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 판상형 은 나노입자들의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 판상형 은 나노입자 용액의 UV-Vis-NIR 스펙트럼을 보여준다.

도 4는 실시예 2에서 제조된 판상형 은 나노입자 용액의 UV-Vis-NIR 스펙트럼을 보여준다.

도 5는 실시예 3에서 제조된 판상형 은 나노입자 용액의 UV-Vis-NIR 스펙트럼을 보여준다.

도 6은 실시예 4에서 제조된 판상형 은 나노입자 용액의 UV-Vis-NIR 스펙트럼을 보여준다.

도 7은 실시예 2에서 제조된 판상형 은 나노입자 용액의 UV-Vis-NIR 스펙트럼을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하 본 발명은 판상형 은 나노입자를 얻기 위해서 은 전구체, PVP 및 유기 용매를 포함하는 반응 혼합물을 밀폐된 반응 용기에서 가열하는 제조 방법을 통해서 판상형 은 나노입자의 크기는 10㎚ ~ 1000㎚이고, 판상형 은

나노입자의 비율이 90% 이상인 것을 특징으로 하는 판상형 은 나노입자를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 제조 방법은 다음의 단계를 포함한다.

[0015] 1) 말단 수산기를 갖는 PVP를 포함하는 PVP용액에 은 전구체 화합물을 포함하는 은 이온 (Ag^+) 용액을 첨가하여 반응 혼합물을 제조하는 단계

[0016] 2) 상기의 반응혼합물을 반응 용기에 넣고 밀폐시킨 상태에서 가열하는 단계

[0018] 본 발명에서 사용되는, 수산기를 갖는 PVP (polyvinylpyrrolidone)는 10,000 ~ 100,000의 분자량 (Mw)을 가지며, 바람직하게는 10,000 ~ 50,000의 분자량을 가지는 것이 좋다. PVP의 분자량이 낮으면 입자 생성 속도가 빨라지며, 판상형 은 나노입자의 크기가 작아진다. PVP의 분자량이 클수록 입자 생성 속도가 느리며, 판상형 은 나노입자의 크기가 커지는 경향이 나타난다.

[0019] PVP는 은 전구체의 은 무게 대비 1 ~ 50의 중량비를 가지며, 바람직하게는 5 ~ 20의 중량비를 사용할 수 있다. PVP의 양이 많으면 입자 생성 속도가 빨라져서 판상형 은 나노입자의 크기가 작아진다.

[0020] 본 발명에서 사용할 수 있는 극성 비프로톤성 용매들은 NMP (N-methyl pyrrolidone), DMF (N,N-dimethyl formamide), DMSO (dimethyl sulfoxide), DMAC (N,N-dimethyl acetamide), THF (tetrahydrofuran), EA (ethyl acetate), aceotne, acetonitrile, MEK (methyl ethyl ketone), MIBK (methyl isobutyl ketone) 등 극성이면서 수소이온을 발생시키지 않는 용매라면 어떤 용매라도 사용이 가능하다.

[0021] 본 발명에서 사용할 수 있는 은 전구체들은 질산은 ($AgNO_3$), 염화은 (AgCl), 브롬화은 (AgBr), 아세트산은 (CH_3CO_2Ag), 과염소산은 ($AgClO_4$), 염소산은 ($AgClO_3$), 산화은 (Ag_2O), 황화은 (Ag_2S) 등을 사용할 수 있으며, 표기되지 않았더라도 용액에서 은 이온 (Ag^+)을 발생시키는 은염화합물이면 사용이 가능하다.

[0022] 상시에 기술된 제조 방법에 있어서, 반응 혼합물을 가열시키는 단계(ii)는 외기가 차단된 상태에서, 필요에 따라 질소, 아르곤 등과 같은 비활성 기체 하에서 진행될 수 있다.

[0023] 제조 방법에서 가열 온도는 특별히 제한되지 않으며, 보통 50 ~ 200℃ 온도 범위에서 판상형 은 나노입자를 얻을 수 있다. 다만, 사용하는 용매에 따라 최대 반응 온도가 선택될 수 있으며, 바람직하게는 70 ~ 120℃의 온도에서 선택할 수 있다. 높은 온도에서 반응 속도가 빨라지는 것을 참조하여 선택하면 된다.

[0024] 한편 가열 반응시간은 온도와 PVP 양에 의해 크게 변동되는 조건으로 0.5 ~ 120 시간에서 적절하게 선택할 수 있다. 온도가 높고, PVP 양이 많으면 입자 생성 속도가 빨라서 가열 반응시간이 짧아지고, 온도가 낮고, PVP 양이 적으면 입자 생성 속도가 느려져서 가열 반응 시간이 길어진다.

[0025] 본 발명의 특징 중 하나는 PVP와 은 전구체(은 이온)간의 중량비를 조절함으로써 판상형 은 나노입자의 두께와 크기를 조절할 수 있으며, 가열 반응시간을 조절해서 합성되는 나노입자의 크기를 제어할 수 있다.

[0026] 본 발명은, 은전구체가 용매환경에서 만들어내는 은 이온 (Ag+)과 말단 수산기를 갖는 PVP에 의해 환원되는 것이다. 은 이온을 환원시켜 나노입자가 생성될 때, 강력한 환원제를 사용하면 은 원자가 빠른 속도로 생성되기 때문에 열역학적으로 안정적인 다결정구조를 갖는 입자 또는 단결정의 육팔면체 입자들이 생성되지만, 환원력이 약한 환원제를 사용하여 은 원자의 생성 속도를 느리게 하면 반응속도론적 제어 시스템(kinetically controlled system)이 가능하여 판상형의 나노입자들을 제조하는 것이 가능하게 된다.

[0027] 본 발명의 제조방법은 다단계가 아니고, 특수한 기기설비를 필요한 것이 아니라, 단일 단계로 판상형 은 나노입자를 높은 수율 (90% 이상)로 제조할 수 있다. 그리고 화학적 용매제조법이기 때문에 대량 합성 (bulk scale)이 가능하다.

[0028] 제조 방법에 따르면 반응시간, 은과 PVP의 비율, 반응 온도 등과 같은 반응 변수를 조절함으로써 판상형 은 나노입자의 두께 및 크기를 조절할 수 있고, 판상형 은 나노입자는 국소표면 플라즈몬 공명 (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)이 일어나기 때문에 입자의 크기와 두께의 비율에 따라 흡수되는 파장이 달라진다.

[0029] 판상형 은 나노입자는 국소표면 플라즈몬 공명 (LSPR)이 일어나기 때문에 입자의 크기와 두께의 비율에 따라 흡수되는 파장이 달라진다. 인체의 혈액 및 연부 조직에서 투과되는 적외선 영역에서 피크를 가지도록 판상형 은 나노입자를 제조하면 의공학 영역에서 활용 가능성이 높고, 두께가 얇고 면이 넓은 특성으로 인해서 배리어

(barrier) 특성을 구현하기 위한 재료 또는 투명전도성 필름 소재용으로 활용될 수 있다.

[0030] 이하 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 설명하겠다.

[0031]

[0032] <실시예 1>

[0033] 9ml의 NMP (Aldrich) 에 0.5 M의 질산은을 투입하여 용액 1을 제작하고, NMP 27ml에 PVP (TCI, Mw 40,000) 1.5 g을 첨가하여 용액 2를 제작하여 밀폐 가능한 50 ml 바이알에 담았다. 교반용 자석 막대를 넣고, 밀폐시킨 뒤에 오일배스로 90도로 가열하면서, 교반을 24시간 동안 진행하였다.

[0034] 반응 시간이 경과하면 반응을 종료하고 용액을 10,000 rpm으로 원심분리하고, 수득된 침전물을 증류수에서 분산시켰다. 재분산된 용액에서 판상형 은 나노입자의 형태 및 결정 구조를 주사전자현미경과 투과전자현미경을 통해 관찰하였고, 광 특성은 UV-Vis-NIR spectrometer로 확인하였다.

[0036] <실시예 2>

[0037] <실시예 1>에서 NMP 대신 DMF (Aldrich)를 사용하는 것 이외에는 <실시예 1>과 동일하다.

[0039] <실시예 3>

[0040] <실시예 1>에서 NMP 대신 MIBK (Aldrich)를 사용하는 것 이외에는 <실시예 1>과 동일하다.

[0042] <실시예 4>

[0043] <실시예 1>에서 반응 온도를 90 도에서 110 도로 변경한 것 이외에는 <실시예 1>과 동일하다.

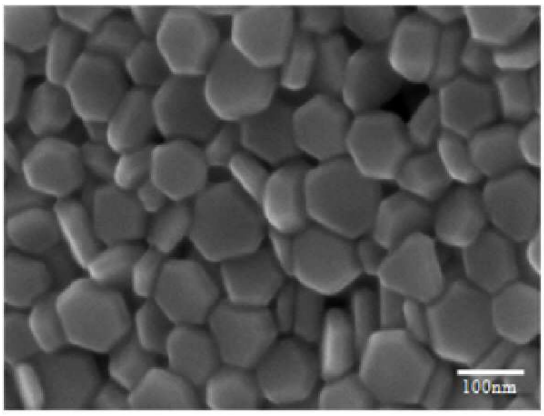
[0045] <실시예 5>

[0046] <실시예 1>에서 반응 시간을 24시간에서 12시간으로 변경한 것 이외에는 <실시예 1>과 동일하다.

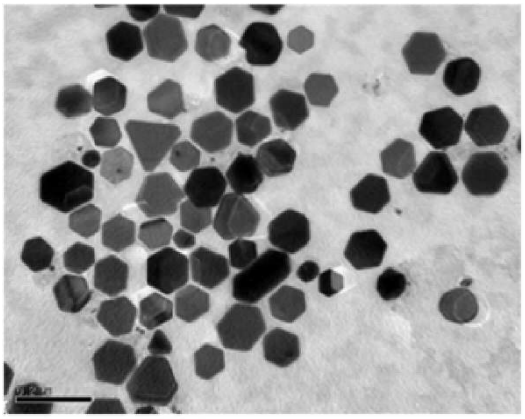
부호의 설명

도면

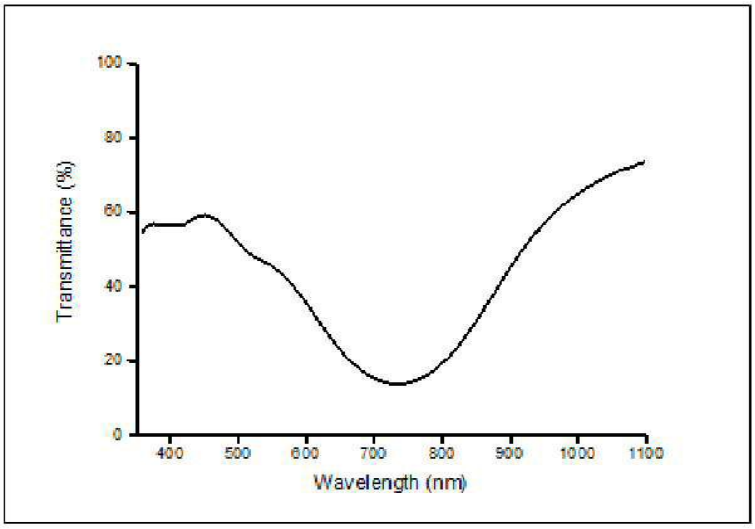
도면1



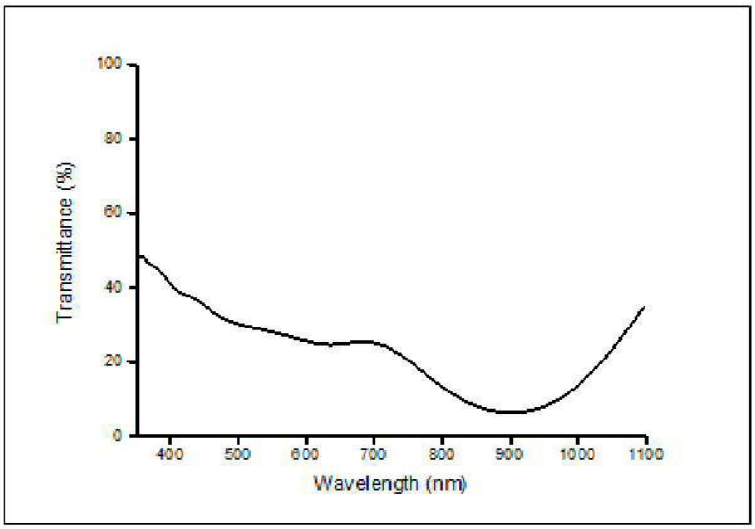
도면2



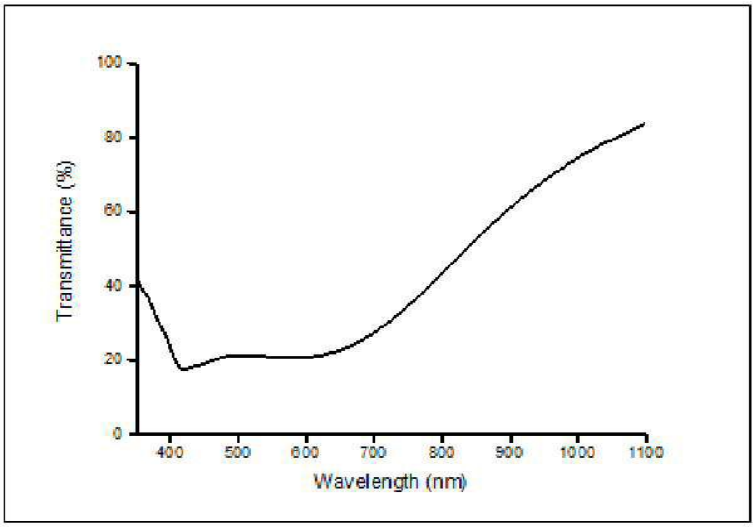
도면3


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
400
500
600
700
800
900
1000
1100
Wavelength (nm)

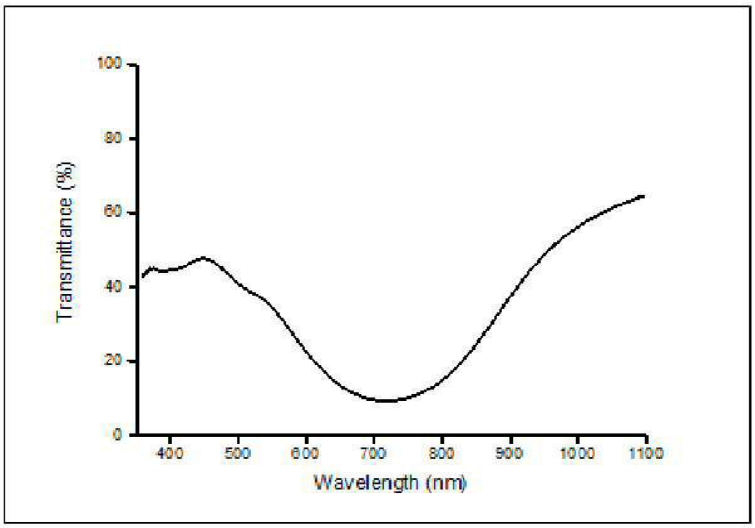
도면4


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
400
500
600
700
800
900
1000
1100
Wavelength (nm)

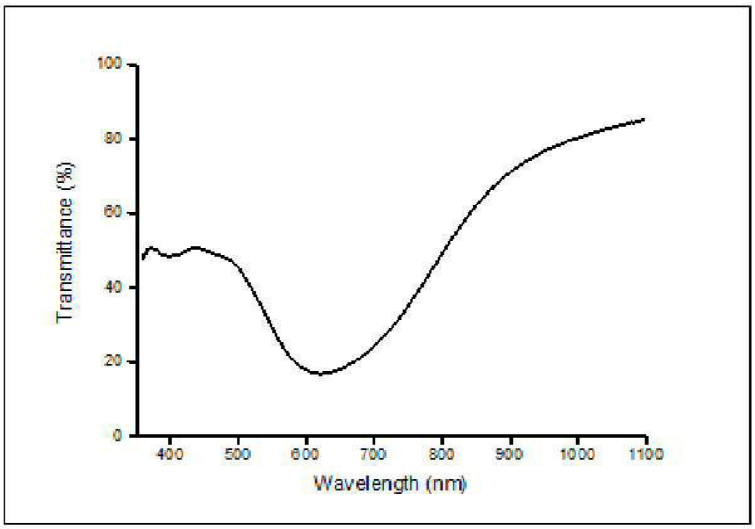
도면5


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
400
500
600
700
800
900
1000
1100
Wavelength (nm)

도면6


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
400
500
600
700
800
900
1000
1100
Wavelength (nm)

도면7


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
400
500
600
700
800
900
1000
1100
Wavelength (nm)