

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0087648 (43) 공개일자 2016년07월22일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/77 (2006.01)	(71) 출원인 건양대학교산학협력단 충청남도 논산시 대학로 121 (내동)	
(52) CPC특허분류 C09K 11/7704 (2013.01) C09K 11/7728 (2013.01)	(72) 발명자 강보선 대전광역시 서구 청사서로 41 백합아파트 101동 903호	
(21) 출원번호 10-2015-0006878	(74) 대리인 김대영	
(22) 출원일자 2015년01월14일 심사청구일자 2015년01월14일		

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **유로피움이 첨가된 산화가돌리늄 나노섬광체의 조성물 및 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 돌리늄 클로라이드 하이드레이트, 유로퓸 옥사이드, 우레아, 프로판올을 혼합하여 화학적 공침법을 통해 입방정 구조를 가지는 유로퓸이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자 조성물로 (1) 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트와 산화유로피움을 혼합 후, 우레아 및 프로판올을 첨가하여 전구체를 제조하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 전구체에 테트라에틸오쏘실리케이트를 추가 후, 상온교반을 통해 침전물을 얻는 단계; (3) 상기 (2) 단계에서 얻어진 침전물을 세척 및 건조한 후, 100 내지 800도에서 열처리하여 분말을 얻는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 분말을 수산화나트륨 수용액에 분산 후, 50 내지 60도에서 교반 후, 세척단계를 통한 유로퓸이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자 제조방법이 제공된다.

대 표 도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

가돌리늄 클로라이드 하이드레이트, 산화유로피움, 우레아, 프로판올을 혼합하여 화학적 공침법을 통해 입방정 구조를 가지는 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트와 산화유로피움은 각각 증류수와 왕수에 용해하여 혼합하며, 가돌리늄 원자와 유로피움 원자는 몰(mole) 비가 1:0.1 내지 1:0.5인 것을 특징으로 하는 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 우레아는 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트 및 유로피움 옥사이드의 총질량 대비 1:0.5 내지 1:1인 것을 특징으로 하는 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 조성물.

청구항 4

(1) 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트와 산화유로피움을 혼합 후, 우레아 및 프로판올을 첨가하여 전구체를 제조하는 단계;

(2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 전구체에 테트라에틸오쏘실리케이트를 추가 후, 상온교반을 통해 침전물을 얻는 단계;

(3) 상기 (2) 단계에서 얻어진 침전물을 세척 및 건조한 후, 100 내지 800도에서 열처리하여 분말을 얻는 단계;

(4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 분말을 수산화나트륨 수용액에 분산 후, 50 내지 60도에서 교반 후, 세척하여 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 테트라에틸 오쏘실리케이트는 전구체 질량 대비 1:30 내지 1:40으로 추가하며, 상온에서 1 내지 2시간 반응하는 것을 특징으로 하는 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 (3) 단계에서 열처리는 100 내지 150 °C에서 1 내지 2 시간동안 가열한 후, 600 내지 800 °C로 온도를 올린 후 3 내지 5 시간동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 열역학적 모델링기법과 화학적 공침법을 이용한 유로피움이 첨가된 산화가돌리늄 나노섬광체의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 순수한 유로피움을 포함하는 산화가돌리늄 나노섬광체를 제조하기 위해

$Gd^{3+}-Eu^{3+}-O^{2-}-CO_3^{2-}-Cl^-$ 시스템의 열역학적 모델링을 이용하여 합성 후, 우레아와 프로판올을 첨가하여 화학적 공침법에 의한 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 광역학치료(Photodynamic therapy, PDT)는 질병부위에 약물을 도포 또는 투여하고, 이 약물을 광원으로 활성화시켰을 때 발생하는 화합물에 의해 질병조직의 파괴를 유도하는 치료방식으로 주변의 정상조직에 대한 손상을 최소화할 수 있는 비침습적 치료방법 중 하나이다. 광역학치료의 적용에 있어서 광감작제(photosensitizer)와 이광감작제(photosensitizer)를 활성화시키기에 적합한 광원, 대상조직이 보유한 산소의 양이 필수조건이며, 이 조건들을 만족시킬 수 있는 경우 질병의 위치에 관계없이 광역학치료가 가능하다.
- [0003] 광역학치료는 광감작제를 질병 부위에 투여하고 이를 활성화시키기 위해서는 특정파장의 광원이 필요하며, 활성화된 광감작제를 세포내에서 세포자멸사를 유도하는 활성산소의 발생을 유도하여 질병조직의 사멸을 유도하는 방식의 치료방법이다. 이런 방식의 광역학치료는 주로 화농성 여드름치료와 같은 피부질환치료는 화농성 여드름 치료와 같은 피부질환 치료에 널리 이용되어 왔으며 피부종양과 같은 다양한 영역에 질병치료에도 적용되고 있으며, 최근에는 피부에 뇌맥락막의 흑색종, 악성뇌종양, 전립선암, 항문점막과 항문주변피부의 종양 및 폐종양의 치료에 대한 적용까지 연구가 진행되고 있다.
- [0004] 란타나이드 복합체는 f 궤도전자들에 의한 특성을 이용하여 고성능의 자성물질, 발광물질, 촉매제 및 다양한 기능을 가진 물질로서 잠재적인 가능성을 가지고 있으며, 특히 가돌리늄을 이용한 연구가 여러 분야에서 진행되고 있다. 란타나이드 복합체를 발광물질로 사용하였을 경우, 일반적인 유기 섬광체나 양자점에 비해 우수한 특정 파장의 방출스펙트럼과 긴 라이프타임 및 포토블리칭에 대한 안전성으로 연구가 진행되고 있으나, 광감작제가 심부에 있는 질병에 적용되기 위해서는 긴 파장의 광원이 투과되어 활성화되어야 하는데 아직까지는 긴 파장의 광원이 투과하여 활성화되는데 있어서 문제점이 있다.
- [0005] 종래의 산화가돌리늄이 포함된 세라믹 섬광체로는, 공개특허 제10-2005-0038743호(2005.04.29.)는 투광성 다결정질 세라믹 섬광체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 유로피움이 활성화제로 첨가된 산화가돌리늄-이트리움 세라믹 섬광체 조성물 및 그 제조방법에 관해 기재되어 있으나, 모체가 산화가돌리늄과 이트리움으로 비용이 많이 발생할 수 있으며, 공정에 있어서 복잡하다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 공개특허 제10-2005-0038743호(2005.04.29.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 첫 번째 목적은 열역학적 모델링 및 화학적 공침법을 통해 유로피움이 첨가된 산화가돌리늄 나노섬광체의 조성물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 또한, 본 발명의 두 번째 목적은 긴 파장의 광원을 갖는 동일한 크기의 나노섬광체 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트, 산화유로피움, 우레아, 프로판올을 혼합하여 화학적 공침법을 통해 입방정 구조를 가지는 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자 조성물을 제공한다.
- [0010] 일 실시예로, 상기 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트와 산화유로피움은 각각 증류수와 왕수에 용해하여 혼합하며, 가돌리늄 원자와 유로피움 원자는 몰(mole) 비가 1:0.1 내지 1:0.5일 수 있다.
- [0011] 일 실시예로, 상기 우레아는 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트 및 산화유로피움의 총질량 대비 1:0.5 내지 1:1 일 수 있다.

[0012] 본 발명은 (1) 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트와 산화유로피움을 혼합 후, 우레아 및 프로판올을 첨가하여 전구체를 제조하는 단계, (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 전구체에 테트라에틸오쏘실리케이트를 추가 후, 상온교반을 통해 침전물을 얻는 단계, (3) 상기 (2) 단계에서 얻어진 침전물을 세척 및 건조한 후, 100 내지 800 °C에서 열처리하여 분말을 얻는 단계, (4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 분말을 수산화나트륨 수용액에 분산 후, 50 내지 60 °C에서 교반 후, 세척하여 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자 제조방법을 제공한다.

[0013] 일 실시예로, 상기 (2) 단계에서 테트라에틸오쏘실리케이트는 전구체 질량 대비 1:30 내지 1:40으로 추가하며, 상온에서 1 내지 2시간 반응할 수 있으며, 상기 (3) 단계에서 열처리는 100 내지 150 °C에서 1 내지 2 시간동안 가열한 후, 600 내지 800 °C로 온도를 올린 후 3 내지 5 시간동안 열처리할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의하면, 본 발명에서는 열역학적 모델링 및 화학적 공침법을 통해 균일한 크기를 갖는 유로피움이 첨가된 산화가돌리늄 나노섬광체를 제조하였다.

[0015] 또한, 본 발명의 나노섬광체는 652 nm의 긴파장의 광원을 타나냄으로써, 광감작제가 투여 시 광감작제를 활성화시킬 수 있는 효과가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유로피움이 첨가된 가돌리늄 나노섬광체의 제조방법의 흐름을 나타내는 순서도면을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 화학반응에 의해 생성되는 반응물의 농도를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 화학반응에 의해 생성되는 반응물의 농도를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 XRD 분석을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 3의 상온 PL스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따른 상온 PL스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따른 Nd:YAG레이저를 이용하여 측정된 상온 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따른 형광감쇠시간 분석을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 바람직한 실시예를 포함한 발명의 구성을 상세히 설명한다. 본 발명의 각 도면에 있어서, 구조물들의 사이즈나 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하거나 축소하여 도시한 것이고, 특징적 구성이 드러나도록 공지의 구성들은 생략하여 도시하였으므로 도면으로 한정하지는 아니한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0018] 본 발명의 유로피움(Eu^{3+})이 첨가된 가돌리늄옥사이드(Gd_2O_3) 나노입자는 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트, 산화유로피움, 우레아, 프로판올을 혼합하여 화학적 공침법을 통해 입방정 구조를 갖는다. 이때, 순수한 유로피움을 첨가하여 산화가돌리늄 나노섬광체를 제조하기 위해 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{Cl}^-$ 시스템의 열역학적 모델링을 이용하여 최적의 합성조건을 계산하고, 우레아와 프로판올을 추가적으로 첨가 후 화학적공침법을 이용하여 유로피움이 첨가된 가돌리늄 나노섬광체를 제조하였다.

[0019] 본 발명에서 상기 유로피움은 발광활성화제의 역할을 할 수 있으며, 상기 유로피움을 첨가한 가돌리늄옥사이드는 자외선(UV)이나 저에너지 전자선(1-5 kV)이 조사되었을 때 유로피움의 $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_2$ 전이에 의해서 약 620 nm파장의

빛을 방출하며, 결정형태의 유로피움 첨가된 가돌리늄옥사이드(Gd_2O_3)는 방사선 무기섬광체로서 x-ray를 조사하였을 때, 유로피움의 $^5D_0 \rightarrow F_2$ 전이에 의해 광감작제를 활성화시키기에 적합한 약 620 nm 파장의 빛을 방출한다. 따라서 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드를 나노크기로 합성하고 암 조직에 특이적으로 타겟팅할 수 있는 물질을 결합시킨 후 광감작제와 함께 인체에 투여한다면 인체에 투여된 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자들은 심부의 종양이나 뇌종양에 특이적으로 축적될 수 있고, 이때 인체를 투과할 수 있는 엑스레이를 조사하게 되면 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자가 엑스레이의 에너지를 이용하여 빛을 방출할 수 있다. 즉, 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자는 심부에 투여된 광감작제를 활성화시키기 위한 광원의 역할을 할 수 있다.

[0020] 본 발명에서 상기 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트와 산화유로피움은 각각 증류수와 왕수에 용해하여 혼합하며, 상기 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트의 가돌리늄 원자와 산화유로피움의 유로피움 원자의 몰(mole) 비는 1:0.1 내지 1:0.5일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트와 유로피움 옥사이드는 질량 대비 1:0.1 내지 1:0.5일 수 있으며, 상기 유로피움의 나노 섬광체 내 함량은 한정되지는 않으나, 상기 범위 미만으로 사용될 경우 활성화제로서의 역할이 미미하여 발광특성이 저하할 우려가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우 활성화제인 산화유로피움 사이의 전자전이로 발광특성이 오히려 감소할 수 있다.

[0021] 또한, 상기 유로피움 옥사이드는 왕수에 완전히 녹인 후 불필요한 산을 모두 증발시키고 얻어진 분말을 이차증류수에 녹인 유로피움 스톡용액을 사용하는 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 상기 우레아는 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트 및 유로피움 옥사이드의 총질량 대비 1:0.5 내지 1:1를 사용할 수 있으며, 프로판올은 우레아의 부피대비 30 내지 50배를 사용할 수 있다.

[0023] 본 발명은 도 1과 같이, (1) 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트와 산화유로피움을 혼합 후, 우레아 및 프로판올을 첨가하여 전구체를 제조하는 단계, (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 전구체에 테트라에틸오쏘실리케이트(TEOS)를 추가 후, 상온교반을 통해 침전물을 얻는 단계, (3) 상기 (2) 단계에서 얻어진 침전물을 세척 및 건조한 후, 100 내지 800도에서 열처리하여 분말을 얻는 단계, (4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 분말을 수산화나트륨 수용액에 분산 후, 50 내지 60도에서 교반 후, 세척하는 단계를 통해 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 나노입자를 제조할 수 있다.

[0024] 보다 자세하게, 상기 (1)에서 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트를 이차증류수에 녹인 가돌리늄 스톡용액, 산화유로피움을 염산과 질산을 3:1의 부피비로 혼합한 왕수에 녹인 후 불필요한 산을 제거하여 얻은 분말을 이차증류수에 용해하여 얻은 유로피움 스톡용액을 혼합하여 사용한다. 여기서, 상기 가돌리늄 스톡용액에 유로피움 스톡용액을 첨가하여 가돌리늄-유로피움 혼합용액을 제조하는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 제조된 가돌리늄-유로피움 혼합용액에 우레아 및 프로판올을 각각 첨가하며, 첨가 후 80 내지 100 °C의 온도에서 1 내지 2 시간 동안 교반하여 반응시킬 수 있다. 이때, 상기 반응을 통해 우레아 및 프로판올이 첨가된 가돌리늄-유로피움 혼합용액의 색이 하얀색으로 바뀌는 것을 확인할 수 있으며, 이는 $((1-x)Gd_2, xEu)^{3+} (CO_3^{2-})_3$ 구조로 전구체가 합성될 수 있다.

[0026] 또한, 상기 (1) 단계를 통해 얻어진 전구체는 원심분리를 통해 전구체와 불필요한 용액을 분리하고, 에탄올과 증류수를 사용하여 세척하는 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명의 상기 (2) 단계에서는 (1) 단계에서 얻어진 전구체에 테트라에틸오쏘실리케이트를 추가 후, 상온교반을 통해 침전물을 얻는 과정이 이루어지며, 바람직하게는, 상기 (1) 단계에서 얻어진 전구체에 테트라에틸오쏘실리케이트를 이용한 스토버(Stober)법을 통해 실리카 나노입자를 제조할 수 있다.

[0028] 보다 자세하게, 상기 (2) 단계에서는 (1) 단계에서 얻어진 전구체를 에탄올에 투입 후 초음파를 통해 분산시키고, 이후 에탄올에 분산된 전구체에 이차증류수와 암모니아 용액을 첨가하여 반응할 수 있다. 이때 상기 암모니아 용액은 에탄올과 이차증류수의 총 부피 대비 1:0.005 내지 1:0.05일 수 있으며 바람직하게는 1:0.01일 수 있다.

[0029] 또한, 상기 테트라에틸오쏘실리케이트는 전구체 질량 대비 1:30 내지 1:40으로 추가하며, 이때, 상기 테트라에틸오쏘실리케이트는 2회에 걸쳐 투입되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1차로 테트라에틸오쏘실리케이트의 총 투입량 대비 1:0.1 내지 1:0.5의 양을 천천히 투입 후 상온에서 1시간 동안 반응 후, 증류수에 용해된 브로민화세트리모늄(CTAB) 및 테트라에틸오쏘실리케이트를 추가적으로 투입 한 후 상온 1시간 동안 반응하여 침전

물을 얻을 수 있다.

- [0030] 본 발명에서 상기 전구체 표면에 테트라에틸오쏘실리케이트로 실리카처리를 하는 것은, 추후 열처리 단계에서 어닐링 과정에서 나노 입자들이 서로 달라붙어 입자의 형태 및 크기가 변하는 문제점을 발생하지 않도록 함으로써 일정한 크기의 나노 선풍체 입자를 얻을 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 상기 (3) 단계는 상기 (2)단계에서 얻어진 침전물을 에탄올과 아세톤을 사용하여 세척 및 건조한 후, 100 내지 800 °C에서 열처리하여 분말을 얻을 수 있다. 바람직하게는 세척 및 건조한 분말을 100 내지 150 °C에서 1 내지 2 시간동안 가열한 후, 700 내지 800 °C로 온도를 올린 후 3 시간동안 열처리할 수 있다. 이때, 상기 열처리과정을 통해 산화가돌리늄의 결정화도는 증가하고, 유로피움 이온들이 산화가돌리늄의 결정구조 내의 C₂위치로 이동할 수 있다. 상기 열처리 과정에서 어닐링 열처리를 할 수 있으며, 어닐링 공정을 통해 나노 선풍체의 결정성을 향상시킬 수 있으나 나노 입자들이 서로 달라붙어 입자의 형태 및 크기에 변화를 줄 수 있기 때문에 상기 (3)단계 과정이 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0032] 일반적으로 나노 선풍체는 입자의 크기에 따라 에너지 전이 효율 변화가 일어남으로써 나노 선풍체의 특성 저하가 발생할 수 있으며, 본 발명에서 유로피움이 첨가된 가돌리늄 나노 선풍체는 100 내지 300 nm의 입자 크기를 갖을 수 있다. 상기 범위 이하의 나노 선풍체의 경우 특이적으로 발광 특성을 잃어버리거나 그 효율이 급격하게 감소될 수 있으며, 나노 선풍체의 크기가 특정 크기보다 작거나 공기중의 산소에 의해 산화가 일어날 경우 결정구조에서 주어진 에너지가 발광중심으로 전달되는 시간이 매우 짧아짐으로써 발광 특성이 감소될 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명의 (4)단계로 상기 (3) 단계에서 얻어진 분말을 수산화나트륨 수용액에 분산 후, 50 내지 60도의 온도에서 1 내지 3시간 동안 교반하면서 코팅되어 있는 실리카 층을 제거할 수 있다. 보다 바람직하게는 수산화나트륨 수용액에 분산 시 초음파를 사용할 수 있으며, 교반을 통해 실리카 층을 제거한 후, 에탄올과 증류수를 이용하여 교반 시 생성된 침전물을 세척할 수 있다.
- [0034] 이하 실시예를 통해 보다 자세하게 설명한다.
- [0035]
- [0036] (실시예)
- [0037] 실시예 1.
- [0038] 실시예 1.1 전구체의 합성
- [0039] 가돌리늄 클로라이드 하이드레이트(gadolinium chloride hydrate, (GdCl₃·H₂O)) 2.63 g을 1000 mL의 이차증류수에 녹여 Gd³⁺스톡용액을 준비한다.
- [0040] 또한, 산화유로피움(europium oxide(Eu₂O₃)) 0.35 g을 1 mL의 왕수(3:1=HCl:HNO₃)에 완전히 녹인 후, 이베퍼레이터를 사용하여 불필요한 산을 모두 제거하여 분말을 얻는다. 얻어낸 분말을 다시 100 mL의 이차증류수에 녹여 Eu³⁺스톡용액을 준비한다.
- [0041] 상기 제조한 Gd³⁺스톡용액에 Eu³⁺스톡용액 1 mol%를 혼합한 후, 우레아 3 g과 100 mL 1-propanol을 각각 첨가한다. 이후, 85 °C의 온도에서 500 rpm으로 교반하며 1시간 30분 동안 반응하였다. 1시간 30분 후, 원심분리기를 사용하여 전구체와 불필요한 용액을 분리한 후 에탄올과 이차증류수를 사용하여 3회 이상 세척하였다.
- [0042] 실시예 1.2 실리카층을 포함하는 유로피움이 첨가된 가돌리늄옥사이드 합성
- [0043] 상기 실시예 1.1에서 얻어진 전구체 1.5 g을 80 mL 에탄올을 투입하고 초음파를 이용하여 완전히 분산시킨 후, 빠르게 교반하면서 이차증류수 20 mL와NH₄OH(30 wt%)수용액 1 mL를 첨가하였다.
- [0044] 이후, 상기의 수용액에 테트라에틸오쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS) 2 μL를 한 방울씩 첨가하고 1 시간동안 상온에서 반응시켰다. 반응이 끝나면 브로민화세틸트리메틸암모늄(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, 99%) 0.4 g, 이차증류수 27 mL를 추가 후, 교반하면서 테트라에틸오쏘실리케이트 0.6 mL를 한

방울씩 첨가한 뒤 1 시간 동안 상온에서 반응하여 얻어진 침전물은 에탄올과 아세톤 혼합용액으로 3회 이상 세척 및 건조하여 분말을 얻었다.

[0045] 건조 후, 얻어진 분말을 전기로(electric furnace)에 넣고 100 °C에서 한시간동안 가열한 후, 800 °C로 온도를 올려 3시간 동안 가열 후 서서히 상온이 되도록 하였다.

[0046] 열처리 후, 2.5 M 수산화나트륨 수용액 50 mL에 열처리가 끝난 분말을 투입 후 초음파를 이용하여 분산시키고, 55 °C의 워터배스에서 700rpm으로 교반하면서 2시간 동안 반응하였다. 반응 후, 에탄올과 이차증류수를 이용하여 생성된 침전물을 세척하였다.

[0047] 실시예 2 내지 5

[0048] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 실시예 1.1 에서 Gd^{3+} 스톡용액에 첨가되는 Eu^{3+} 스톡용액 1 mol% 대신 2 내지 5 mol%(실시예 2 내지 5)을 사용한다.

[0049] 실험예

[0050] (pH)

[0051] 본 발명의 실시예에 따른 화학반응에 의해 생성되는 반응생성물의 농도를 도 2 및 도 3에 나타냈다. 도 2를 통해 $Gd(OH)_3$ 와 $EuCO_3OH$ 는 pH 9.1 내지 11.5에서 합성이 잘 이루어지며, $Gd_2(CO_3)_3$ 와 $Eu_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 는 pH 3.3 내지 8.8에서 합성이 가장 잘 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

[0052] 도 3 (a) 및 (b)를 통해 Gd^{3+} , Eu^{3+} 및 Cl^- 은 각각 이온상태로 존재하는 것을 확인할 수 있으며, $Gd_2(CO_3)_3$ 와 $Eu_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ 의 형태는 각각 pH 4 내지 9의 범위에서 나타나는 것을 알 수 있다.

[0053] (구조적 특성 분석)

[0054] 본 발명에서 구조적 특성은 XRD를 사용하였으며, XRD는 Rigaku, D/max 2200PCdiffract meter와 CuK α radiation ($\lambda=0.15418$ nm)을 사용하여 분석하였다.

[0055] 도 4는 실시예 1 내지 5에 따른 나노 섬광체의 결정화도 및 상순도를 XRD를 통해 분석한 것으로, 도 4에서 (222), (400), (440) 및 (622) 면에서 나타나는 회절피크를 통해 Gd_2O_3 의 입방결정구조를 확인 할 수 있다.

[0056] (형태적 특성)

[0057] 본 발명에서 형태적 특성은 TEM 사용하여 분석하였으며, TEM은 HITACHI, H-7650 기기를 사용하였다.

[0058] 도 5 (a) 및 (b)를 통해 본 발명의 실시예 1.1에 따른 전구체의 형태와 입자크기를 확인 할 수 있으며, 결과적으로 입자들은 표면이 매끈한 구형으로 평균크기가 102 nm인 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 5 (c)에 실시예 1.2에 따른 나노 섬광체를 확인할 수 있으며, 결과적으로 실리카 코팅에 의해 나노입자들의 평균크기가 166 nm로 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0059] (스펙트럼 분석)

[0060] 본 발명에서 방출스펙트럼은 형광스펙트로미터(SHIMADZU, RF-5301PC equipped with a 150W xenon discharge lamp as a light source)를 이용하여 측정하였으며, 감쇠곡선과 상온광루미네선스 감쇠곡선은 czerny-turner 스펙트로미터(Andor, SR-303i-A) & ICCD camera (Andor, DH734-18F-C3) and taken at excitation wavelength of 266 nm by Nd:YAG laser (Quantel Brilliant B, pulse duration : 6 ns, repetition rate: 10 Hz, energy: 3.5 mJ per single shot))를 이용하여 측정하였다.

[0061] 도 6 (a)는 본 발명의 실시예 3에 따른 3 mol%의 Eu^{3+} 를 첨가한 $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$ 나노입자의 상온 PL스펙트럼으로 Eu^{3+} 의 f-f 전이에 따른 발광특성스펙트럼의 양상을 나타내며 이들은 붉은색의 가시광선을 의미하는 것으로 사료된다. 또한, 590 nm에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_1$, 616 nm에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_2$ 및 625 와 634 nm에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_2$ 에 의한 피크가 각각 나타나는 것을 알 수 있다. 도 6 (a)에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_1$ 와 $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_2$ 에 의해 방출되는 파장의 강도 비교를 통해 $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_2$ 에 의해 방출되는 파장의 강도가 약 28 % 강하게 나타나는 것을 확인 할 수 있는데, 이는 열처리단계를 거치기 전 전구체인 Eu^{3+} 첨가된 $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$ 나노입자가 비정질상이기 때문에 Eu^{3+} 이 특정한 위치에 고정되어 일정한 구조를 유지하지 못하기 때문으로 사료된다. 또한, 본 발명에서 도 6 (b)는 실시예 3에 따른 나노 섬광체의 상온 PL 스펙트럼으로, 도 6 (a)와 비교 시 655 nm에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_3$ 에 의한 피크가 형성된 것을 확인할 수 있으며, 이는 열처리 후 Gd_2O_3 의 결정 구조 내에서 Eu^{3+} 이 특정위치에 형성된 것으로 사료된다.

[0062] 본 발명에서 도 7 (a)는 실시예 1 내지 5의 Eu^{3+} 의 첨가량에 따른 상온 PL 스펙트럼으로, Eu^{3+} 첨가된 $\text{Gd}(\text{CO}_3)_3$ 를 307 nm의 파장으로 동일하게 여기시킨 후 분석하였다. 그 결과 2 mol%의 Eu^{3+} 를 첨가한 $\text{Gd}(\text{CO}_3)_3$ 이 가장 강한 발광강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 7 (b)는 실시예 1 내지 5 열처리 후 실리카 층을 제거한 나노 섬광체의 상온 PL 스펙트럼으로 열처리 전인 도 7(a)와 동일한 양상을 보이는 것을 알 수 있다.

[0063] 본 발명에서 도 8은 실시예 1 내지 5 열처리 후 실리카 층을 제거한 나노 섬광체를 266 nm의 파장으로 여기시킨 후 Nd:YAG레이저를 이용하여 측정한 상온 PL 스펙트럼으로, 611 nm에서 $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_2$ 전이에 의해 방출되는 피크가 주요 피크로 나타나며, 그 밖에 $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{F}_4$ 및 $^5\text{D}_1 \rightarrow \text{F}_6$ 에 의한 방출피크 나타나는 것을 알 수 있다.

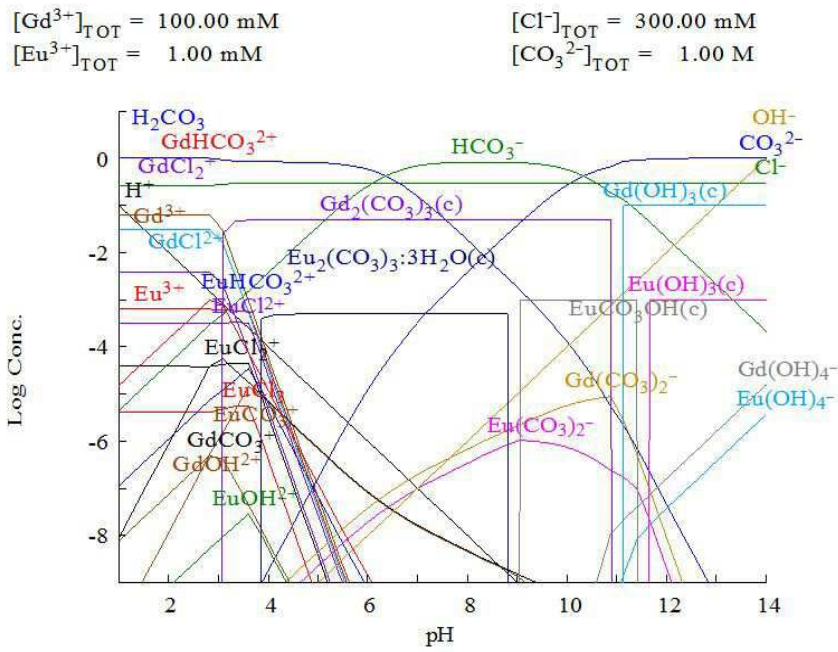
[0064] 본 발명에서 도 9는 Eu^{3+} 을 1, 2, 3, 4, 5 mol%로 첨가한 실시예 1 내지 5의 나노 섬광체의 형광감쇠시간을 분석한 것으로, Eu^{3+} 을 1, 2, 3, 4, 5 mol%로 첨가한 결과 형광감쇠 시간은 각각 1.1 ms, 0.68 ms, 1.3 ms, 0.48 ms 및 1.07 ms인 것을 확인할 수 있다.

도면

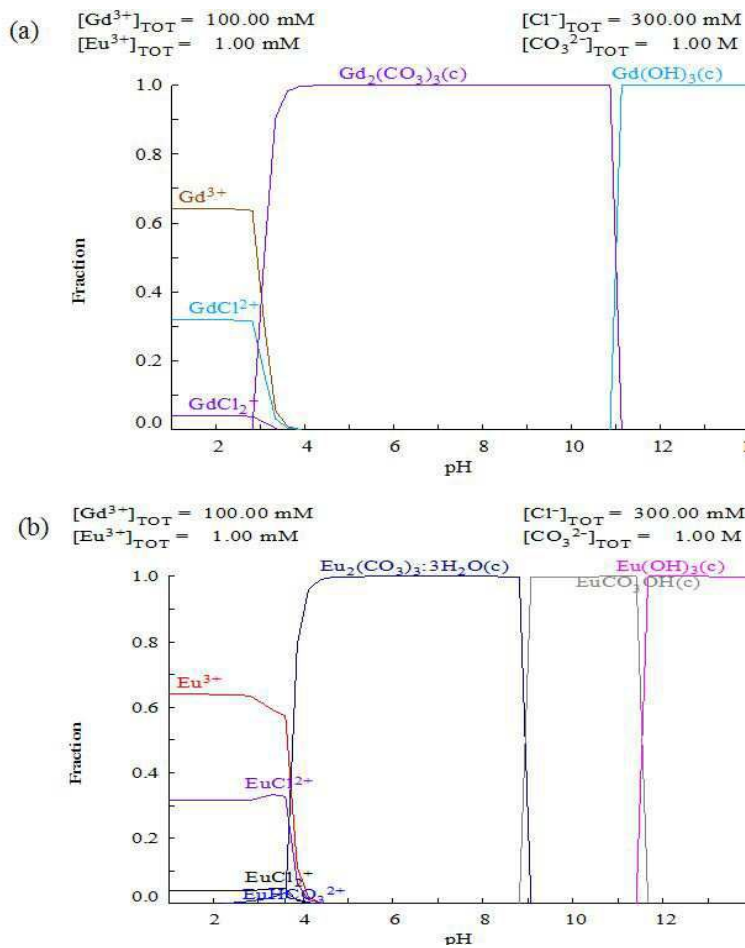
도면1



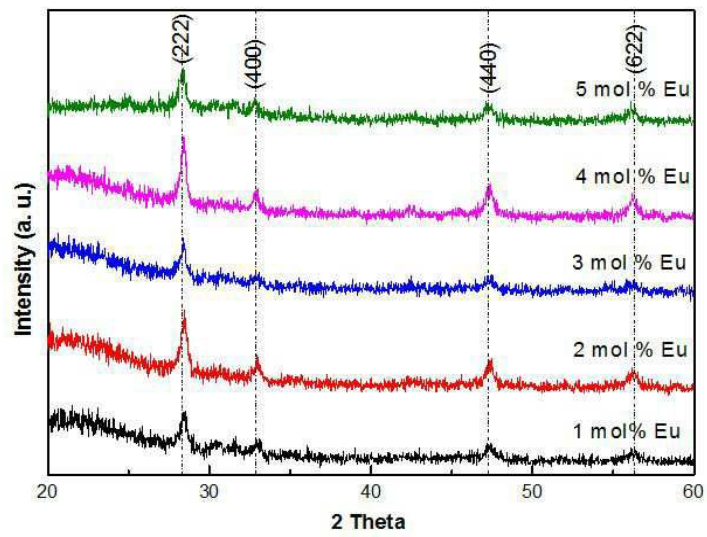
도면2



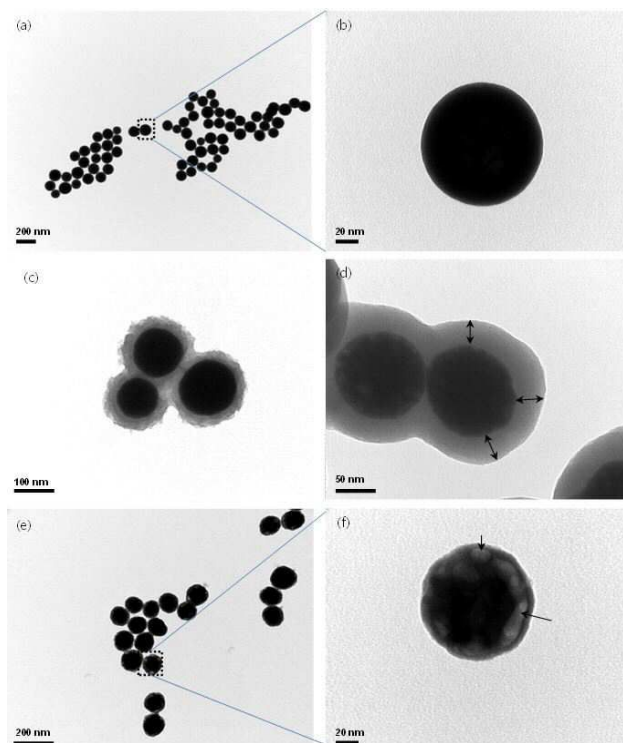
도면3



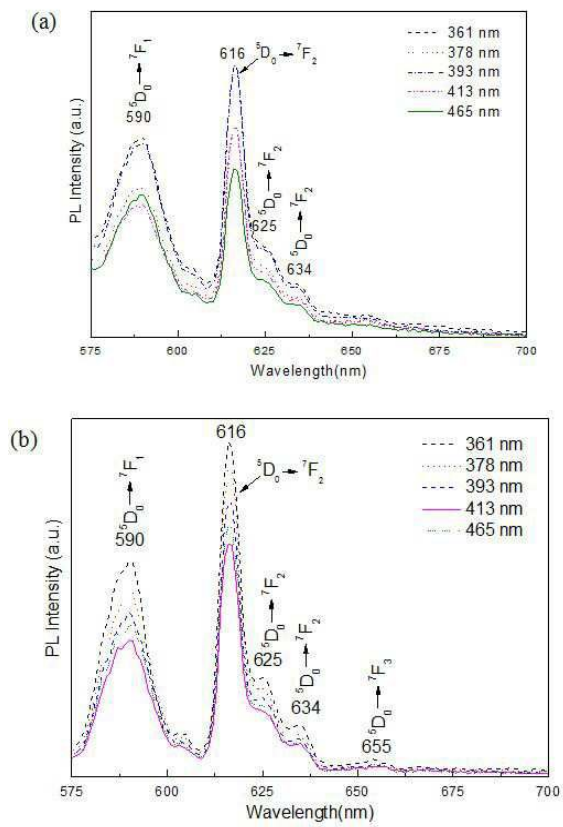
도면4



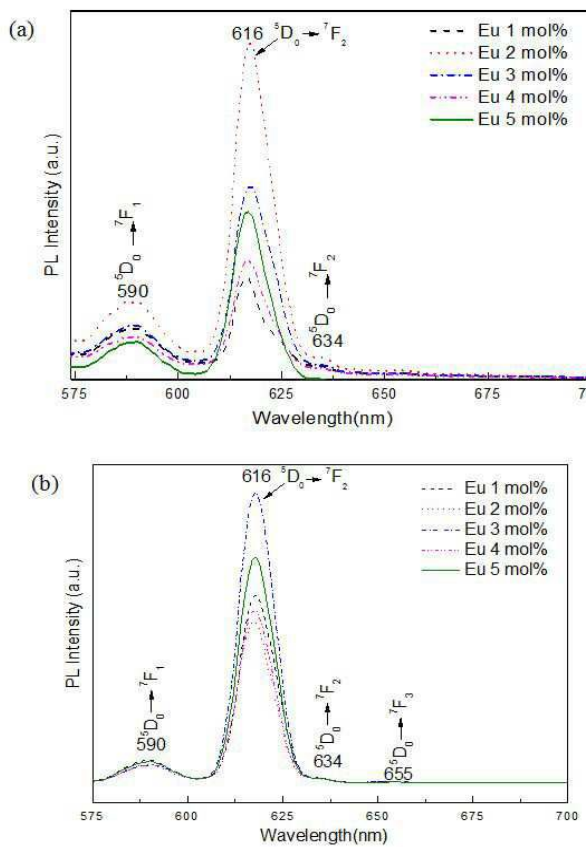
도면5



도면6



도면7



도면8

