(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0092145
(43) 공개일자 2017년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) *C08G 73/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
C08G 73/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0097262(분할)
(22) 출원일자 2017년07월31일
심사청구일자 2017년07월31일
(62) 원출원 특허 10-2014-0151547
원출원일자 2014년11월03일
심사청구일자 2014년11월03일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
유태경
서울특별시 구로구 경인로65길 16-15 1113동 1002호 (신도림동, 신도림4차e편한세상)
김우식
서울특별시 송파구 오금로32길 10 2동 106호 (송파동, 미성맨션)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **다기능성 고분자와 환원제를 이용한 금속나노입자의 제조방법**

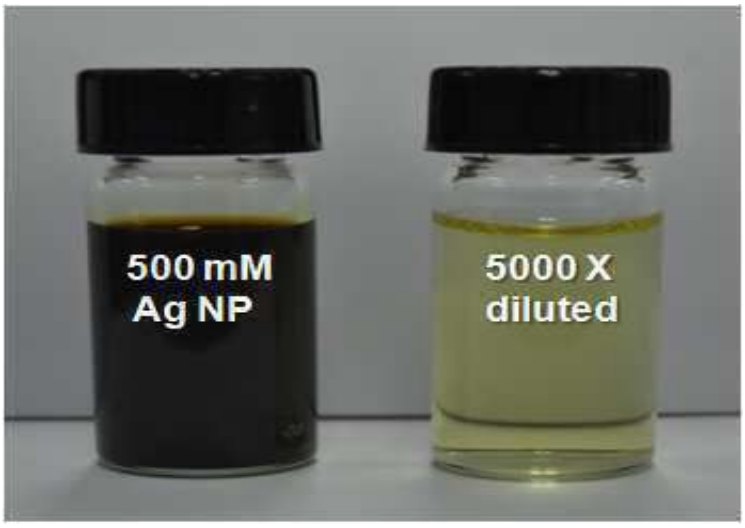
(57) 요 약

본 발명은 금속 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 수용성 용액 내에서 금속 또는 금속 산화물의 전구체 화합물을 환원시켜 금속의 나노입자를 제조하는데 있어서, 폴리에틸렌이민 및 추가의 환원제를 사용하여 보다 효율적으로 우수한 특성을 갖는 금속 나노입자를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제조방법에 의할 경우 고농도 조건에서 제조가 가능하여 높은 효율로 금속 나노입자를 제조할 수 있고, 반응시간이 짧아 금속 나노입자의 대량생산이 가능하고, 물과 같이 취급이 용이한 용매를 사용하는 것이 가능하며, 100℃ 이상의 고온처리를 하지 않더라도 우수한 특성의 금속 나노입자를 제조할 수 있다.

따라서, 본 발명의 금속 나노입자 제조방법은 제조공정을 획기적으로 단순화할 수 있으며, 작업환경 또한 개선할 수 있어 금속 나노입자의 대량생산에 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
B22F 2301/10 (2013.01)
B22F 2301/255 (2013.01)
(72) 발명자
아심, 사자드
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동)

이민영
경기도 평택시 중앙로 335 103동 303호 (비전동,벽산아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014R1A5A1009799
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터지원사업
연구과제명 결정 기능화 공정기술 센터
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2014.05.01 ~ 2018.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

수용액 중에서 금속 전구체를 폴리에틸렌이민(polyethylenimine) 및

아스코르브산, 수산화나트늄(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 하이드라진(N_2H_4), 소듐 하이드로포스페이트, 글루코스, 탄닌산, 디메틸포름아미드, 테트라부틸암모늄 보로하이드라이드, 소듐보로하이드라이드($NaBH_4$) 및 리튬보로하이드라이드($LiBH_4$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 환원제와 반응시키는 은 나노입자의 제조방법으로서,

상기 금속 전구체는 $AgBF_4$, $AgCF_3SO_3$, $AgClO_4$, $AgNO_3$, $Ag(CH_3COO)$, $AgPF_6$ 및 $Ag(CF_3COO)$로부터 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물이고,

상기 반응은 70 내지 100℃에서 2분 내지 1시간 동안 진행되고,

얻어진 은 나노입자의 평균 입자크기가 5 내지 47nm인 것을 특징으로 하는 은 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 질산은($AgNO_3$)인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

수용액 중에서 폴리에틸렌이민:금속 전구체의 중량비가 1:1 내지 20:1인 것을 특징으로 하는 나노입자 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

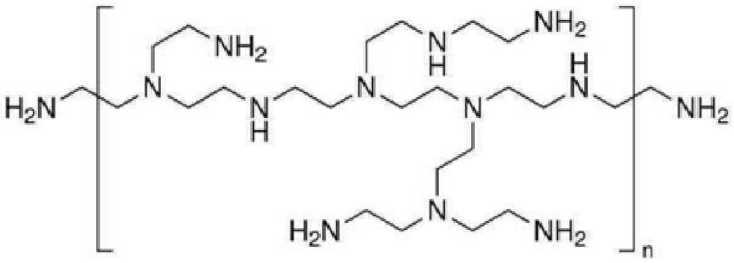
상기 폴리에틸렌이민은 분지형 폴리에틸렌이민(branched polyethylenimine, BPEI)인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 분지형 폴리에틸렌이민은 다음 화학식 1으로 표시되는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식에서, n은 분지형 폴리에틸렌 이민의 분자량이 20,000 내지 1,000,000이 되게 하는 정수이다.

청구항 6

제1항에 있어서, 분지형 폴리에틸렌이민 수용액에 질산은 수용액을 첨가하여 교반시킨 후, 아스코르브산 수용액을 첨가하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 분지형 폴리에틸렌이민 수용액과 상기 질산은 수용액이 폴리에틸렌이민:질산은의 중량비가 2:1 내지 15:1인 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 약 90℃에서 10분 이내로 반응시키는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 질산은 수용액은 0.01M 내지 1.5M의 농도로 사용되는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 수용액 중에서 금속 전구체 화합물을 환원시켜 금속의 나노입자를 제조하는데 있어서, 폴리에틸렌이민 및 추가의 환원제를 사용하여 보다 효율적으로 우수한 특성을 갖는 금속 나노입자를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속 나노입자는 그 물리적 화학적 특성 때문에 전자, 광학, 촉매 및 바이오 분야 등에서 다양하게 응용되고 있다. 특히 전도성을 갖는 금속의 나노입자인 경우 전도성 막을 제조하는데 이용할 수 있어, 스마트 윈도우(smart window), 전자종이(rewritable electronic paper), 전자패널 디스플레이(electronic panel display), 플랙서블 디스플레이(flexible display) 등의 분야에서 매우 높은 관심을 갖고 있다.

[0003] 이러한 금속 나노입자는 수용액 내에서 환원침전 방법, 전기화학적 방법, 에어로졸 방법, 역 마이크로에멀젼 방법, 화학적 액상 증착법, 광화학적 환원법, 용액내 화학적 환원법 등 다양한 방법으로 제조하고 있으나, 제조공정이 매우 복잡하거나 수율이 매우 낮다는 문제가 있어 개선된 새로운 방법이 요구되어 왔다.

[0004] 기존 금속 나노입자의 제조방법을 살펴보면, 대표적인 금 나노입자의 제조방법 중 하나로 머피(Murphy) 등에 의해 개발된 시드 매개 합성 방법(seed mediated synthesis method)이 있다. 강환원제인 $NaBH_4$를 사용하여 직경 3 ~ 4nm 정도의 골드 클러스터(gold cluster)를 만든 후 약환원제인 아스코르브산(ascorbic acid)이 포함된 사염화금 산수용액에 시드로 첨가하여 나노입자로 성장시키는 방법이다. 이 방법은 준비해야 하는 화학물질의 종류가 많고 제조과정도 복잡하며 단위부피당 제조할 수 있는 금 입자의 몰수가 2.5mM이어서 효율이 매우 낮다는 단점이 있다.

[0005] 이러한 단점을 보완하기 위하여 폴리머(polymer)(대표적인 예로는 polyvinylpyrrolidone(PVP)이 있다)를 사용하는 원-포트 합성 방법(one-pot synthesis method)(Hoppe et al.)이 있으나, 상대적으로 제조공정이 간단한 반면 이 방법 역시 금 전구체 화합물의 농도가 2mM 정도로 낮기 때문에 여전히 제조효율을 개선하지 못하는 문제가 있다.

[0006] 또한, 은 나노입자의 경우에는 유기 환원제를 사용하는 환원방법 중 아스코르브산의 경우 상온에서도 은 이온을 환원시켜 버리기 때문에 입자 제어에 어려움이 있고, 글루코오스의 경우 수계에서도 용해도가 너무 낮아 은 이온 대비 농도를 맞추려면 많은 양의 극성 용매가 필요한 데, 이는 고농도의 입자 합성을 어렵게 한다. 이러한 이유로 종래의 은 입자 합성 방식은 저농도(0.05M 미만)로만 합성이 가능했으며, 한 배취(batch)에서 얻을 수 있는 균일한 입자의 양은 제한적이었다.

[0007] 이와 같이 현재의 나노입자 합성 방법들은 희석된 농도 조건하에서의 수준으로 제조 효율이 매우 낮아 실용화에

한계가 있다. 이는 높은 농도에서 제조할 경우 나노입자가 서로 응집하기 때문이다. 부피에 대한 높은 표면적을 가지는 나노입자의 경우 안정성을 띄기 위해 응집되려는 힘이 강하며, 이 힘은 반응물의 농도가 높을수록 더 증가한다. 이와 같은 이유로 나노 크기의 입자를 높은 농도 조건하에서 대량으로 합성하는 것은 쉽지 않다.

[0008] 국내등록특허 10-1423563호에서는 상기 문제를 해결하는 방안으로서 금속 나노입자를 고농도로 생산하는 방법으로서, 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI)을 환원제 및 안정화제로서 사용하는 방법에 관하여 개시하고 있으나, 이 방법에 의해 제조된 Ag 나노입자의 농도는 200mM(즉, 약 20g/L) 정도로 대량 생산하기에는 여전히 충분하지 않고 반응 시간도 2시간 내지 10시간 정도의 장시간이 소요되어 생산 효율이 여전히 낮다는 문제점이 있으며, 상기 방법으로는 폴리에틸렌이민의 환원력이 약해 Cu 나노입자를 제조할 수 없었다.

[0010] 본 발명자들은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 폴리에틸렌이민(polyethylenimine, PEI)과 함께 추가의 환원제를 사용할 경우, Ag 나노입자의 경우 500mM 정도(즉, 약 50g/L)의 고농도로 제조 가능하고, 반응시간이 10분 미만 내지 1시간 이내 정도로 짧으므로 높은 효율로 금속 나노입자를 제조할 수 있으며, 기존 방법으로 제조하기 어려웠던 Cu 나노입자도 100mM 이상의 고농도로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 물을 용매로 사용할 수 있어 공정 스케일 업이 용이하므로 금속 나노입자의 대량생산에 적합함을 확인하였다. 또한, 공정 조건에 따라 입자 크기의 제어가 용이하며, 제조된 입자를 장기간 보존시에도 나노입자의 결정구조가 변화없이 안정함을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 수용액 중에서 금속 전구체를 폴리에틸렌이민(polyethylenimine) 및 환원제와 반응시키는 것을 특징으로 하는 나노입자의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위한 하나의 양태로서, 본 발명은 수용액 중에서 금속 전구체를 폴리에틸렌이민(polyethylenimine) 및 환원제와 반응시키는 것을 특징으로 하는 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0013] 이하 본 발명의 나노입자의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명의 나노입자 제조방법은 폴리에틸렌이민에 붙어있는 아민(amine) 작용기의 특성 및 환원제의 환원력으로 인해서 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 또는 로듐(Rd) 등의 금속을 대상으로 나노입자를 제조하는데 유용하다.

[0017] 본 발명의 금속의 전구체로는 제조하고자 하는 나노입자의 금속 종류에 따라 다양한 종류의 화합물을 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어 은 나노입자의 제조에는 $AgBF_4$, $AgCF_3SO_3$, $AgClO_4$, $AgNO_3$, $Ag(CH_3COO)$, $AgPF_6$ 및 $Ag(CF_3COO)$로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 은 나노입자를 제조할 경우 은 전구체로 $AgNO_3$를 사용하는 것이 바람직하다.

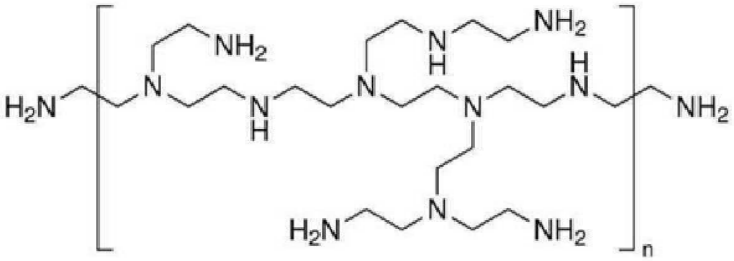
[0018] 또한, 구리 나노입자의 제조에는 $CuCl_2$, CuF_2, $CuBr_2$, CuI_2, $(CH_3COO)_2Cu$, $Cu(ClO_4)_2$, $Cu(NO_3)_2$ 및 $CuSO_4$로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 구리 나노입자를 제조할 경우 구리 전구체로 $CuCl_2$를 사용하는 것이 바람직하다.

[0019] 또한, 금 나노입자의 제조에는 $HAuCl_4$, $NaAuCl_3$, $AuCl_3$로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있고, 특히 금 나노입자를 제조할 경우 금 전구체로 $HAuCl_4$를 사용하는 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명에서 사용될 수 있는 폴리에틸렌이민(polyethylenimine)은 분자 구조상 크게 분지형(branched)과 선형(linear)으로 나뉜다. 분지형 폴리에틸렌이민(branched polyethylenimine, BPEI)의 경우 대표적으로 아래의 화

학식 1로 표시될 수 있으며, 선형 폴리에틸렌이민(linear polyethylenimine, LPEI)의 경우 아래 화학식 2로 표시될 수 있다. 본 발명에 따르면, BPEI와 LPEI 모두 사용할 수 있으나, LPEI를 사용할 경우 응집이 발생할 수 있고 크기 및 형태가 다양하게 나타나는 반면, BPEI를 사용하면 응집현상 없이 균일한 크기의 나노입자를 제조할 수 있다.

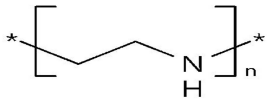
[0022] [화학식 1] BPEI



[0023]

[0024] 상기 화학식에서, n은 BPEI의 분자량이 20,000 내지 1,000,000이 되게 하는 정수이다.

[0025] [화학식 2] LPEI



[0026]

[0027] 상기 화학식에서, n은 LPEI의 분자량이 20,000 내지 1,000,000이 되게 하는 정수이다.

[0028] 본 발명의 나노입자 제조방법에 사용될 수 있는 폴리에틸렌이민은 분자량(중합정도)에 관계없이 모든 PEI를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 분자량이 20,000 내지 1,000,000, 더욱 바람직하게는 200,000 내지 750,000인 PEI를 사용할 수 있다.

[0030] 본 발명의 나노입자 제조방법에 사용될 수 있는 환원제는 아스코르브산, 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 하이드라진(N_2H_4), 소듐 하이드로포스페이트, 글루코스, 탄닌산, 디메틸포름아미드, 테트라부틸암모늄 보로하이드라이드, 소듐보로하이드라이드($NaBH_4$) 및 리튬보로하이드라이드($LiBH_4$)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는 아스코르브산일 수 있다.

[0032] 본 발명의 나노입자 제조방법에서 폴리에틸렌이민과 금속 전구체의 중량비에 따라 나노입자의 응집현상, 크기의 균일도, 제조 효율이 달라질 수 있다. 금속 전구체의 양에 대한 폴리에틸렌이민의 환원력 및 캐핑력이 충분하여야 원활하게 나노입자를 제조할 수 있으며, 본 발명에 따르면 반응액 중 폴리에틸렌이민:금속 전구체의 중량비가 1:1 내지 20:1일 수 있으며, 바람직하게는 2:1 내지 15:1일 수 있다. 이 비율에 비해 상대적으로 폴리에틸렌이민이 적을 경우, 환원력이 부족하여 적은 수의 핵이 생성되고, 캐핑력의 부족으로 인해 입자의 성장을 제어하지 못하여 입자간 결합이 발생할 수 있고, 응집현상 등의 문제가 발생할 수 있다. 상기 비율에 비해 폴리에틸렌이민의 양이 너무 커질 경우, 금속 전구체와 폴리에틸렌이민이 안정된 금속-폴리에틸렌이미 중합체를 형성하여 오히려 반응시간이 증가하고, 나노입자의 크기 조절이 용이하지 못하여 제조 효율성이 떨어질 수 있고, 세척단계에서 이의 제거가 용이하지 않을 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에서, 은 나노입자의 제조시 BPEI:$AgNO_3$의 중량비가 증가할수록 반응시간이 증가하였으나, 50분 이내에 Ag 나노 입자를 수득할 수 있었고, 중량비를 2:1로 한 경우 반응시간이 약 8분으로 가장 빠른 시간 내에 나노입자를 수득할 수 있었다(실시예 1 및 2, 도 3). 따라서, BPEI:$AgNO_3$의 중량비를 조절함으로써 50분 이내에 다양한 크기의 Ag 나노 입자를 500mM의 고농도로 제조할 수 있었다(실시예 1 및 2).

[0036] 또한, 본 발명의 나노입자 제조방법에서, 반응온도 또한 나노입자 제조에 영향을 미칠 수 있다. 반응온도가 낮

을 경우 생성되는 나노입자의 크기가 균일하지 못하고 제조 효율이 떨어질 수 있으며, 온도가 높아질수록 대체로 크기가 감소하고, 균일해지며 반응속도가 빨라지지만, 특정 온도 이상에서는 개선 정도에 큰 차이가 없다. 이러한 점을 고려할 때, 바람직하게는 70 내지 100℃에서 반응시킬 수 있으며, 더욱 바람직하게는 70 내지 90℃에서 반응시킬 수 있다.

[0038] 본 발명의 구체적인 실시예에서는 은 나노입자를 90℃에서 BPEI, 질산은, 및 아스코르브산과 반응시켜 10분 이내에 균일한 크기의 Ag 나노입자를 500mM의 고농도로 제조하였고(실시예 5), 구리 나노입자를 80℃에서 BPEI, 질산은, 및 아스코르브산과 반응시켜 3시간 이내에 균일한 크기의 구리 나노입자를 120mM의 고농도로 제조하였다(실시예 6).

[0040] 본 발명의 나노입자 제조방법에서, 환원제의 양은 나노입자 제조에 영향을 미칠 수 있다. 바람직하게는, 환원제는 0.1M 내지 1.5M의 농도로 사용될 수 있다. 바람직한 입자 크기 제어 및 반응 효율성을 고려하여 상기 범위 내에서 환원제의 양을 적절히 선택할 수 있다. 사용되는 환원제의 양이 상기 농도 범위보다 낮으면 반응시간이 너무 길어지고 환원반응이 완전히 일어나지 않아 수율이 저하되는 문제가 있으며, 환원제의 양이 상기 농도 범위보다 높으면 반응시간은 빨라지나, 균일한 크기의 나노입자를 얻기 어려운 문제가 있다.

[0042] 본 발명의 구체적인 실시예에서, 은 나노입자의 제조시 1M 아스코르브산의 부피가 0.2ml 및 0.5ml일 때 30분, 0.7ml일 때는 20분으로 30분 이내에 반응이 완료되었으며(실시예 3, 도 5), 아스코르브산의 부피를 1.0ml 사용한 경우가 8분 정도의 반응시간을 나타내어 가장 빠르게 Ag 나노입자를 수득하였다(실시예 1, 도 1d 및 도 7의 청색 선).

[0044] 본 발명의 나노입자 제조방법에서, 금속 전구체의 양은 나노입자 제조에 영향을 미칠 수 있다. 상기 금속 전구체는 0.01M 내지 1.5 M의 농도로 사용될 수 있고, 바람직하게는 0.01M 내지 1M의 농도로 사용될 수 있다. 바람직한 입자 크기 제어 및 반응 효율성을 고려하여 상기 범위 내에서 금속 전구체의 양을 적절히 선택할 수 있다. 금속 전구체의 농도가 상기 범위 미만일 경우 제조 효율이 낮고 입자 크기의 제어가 어려울 수 있으며, 금속 전구체의 농도가 상기 범위를 초과할 경우, 반응시간은 빨라지나, 입자가 응집되어 입자 크기의 제거가 어렵고 과량 사용으로 시약이 낭비될 수 있는 문제가 있다.

[0046] 본 발명의 구체적인 실시예에서는, 은 나노입자의 제조시 $AgNO_3$의 농도를 각각 0.2M, 0.5M, 0.7M, 0.8M 및 1.0M로 하여 균일한 크기의 500mM의 Ag 나노입자를 제조할 수 있었다(실시예 1 및 4).

발명의 효과

[0047] 본 발명의 제조방법에 의할 경우 고농도 조건에서 제조가 가능하여 높은 효율로 금속 나노입자를 제조할 수 있고, 반응시간이 짧아 금속 나노입자의 대량생산이 가능하고, 물과 같이 취급이 용이한 용매를 사용하는 것이 가능하며, 100℃ 이상의 고온처리를 하지 않더라도 우수한 특성의 금속 나노입자를 제조할 수 있다.

[0048] 특히, 본 방법은, Ag 나노입자의 경우 500mM 정도(즉, 약 50g/L)의 고농도로 제조 가능하고, 반응시간이 10분 미만 내지 1시간 이내 정도로 짧으므로 높은 효율로 금속 나노입자를 제조할 수 있으며, 기존 방법으로 제조하기 어려웠던 Cu 나노입자도 100mM 이상의 고농도로 제조할 수 있다. 뿐만 아니라, 공정 조건에 따라 입자 크기의 제어가 용이하며, 제조된 입자를 장기간 보존시에도 나노입자의 결정구조가 변화없이 안정한 나노입자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1a는 0.5M의 Ag 나노입자 및 이를 5000배 희석시킨 나노입자 현탁액을 함유한 바이알의 사진이며, 도 1b는 Ag-PEI-AA(Ascobic Acid)에 의해 합성된 Ag 나노입자의 TEM 이미지이고, 도 1c는 Ag 나노입자의 평균입자 크기의 분포도이고, 도 1d는 Ag나노입자의 UV-vis 스펙트럼이며, 도 1e는 Ag 나노입자의 XRD 패턴이고, 도 1f는

XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 90℃, $AgNO_3$의 초기 농도 0.5M 및 아스코르브산 1M, BPEI/$AgNO_3$(wt/wt)의 비율이 a) 2, b) 5, c) 7 및 d) 11인 조건하에서 제조한 Ag 나노입자의 TEM이미지를 나타낸 것이다.

도 3은 90℃, $AgNO_3$의 초기 농도 0.5M 및 아스코르브산 1M, BPEI/$AgNO_3$(wt/wt)의 비율이 a) 2, b) 5, c) 7 및 d) 11인 조건 하에서 제조한 Ag 나노입자의 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는 90℃, $AgNO_3$의 초기 농도 0.5M 및 아스코르브산 1M, BPEI/$AgNO_3$(wt/wt)의 비율이 a) 2, b) 5, c) 7 및 d) 11인 조건하에서 Ag 나노입자의 평균 입자크기 분포를 나타낸 것이다.

도 5는 90℃, $AgNO_3$의 초기 농도 0.5M 및 BPEI/$AgNO_3$(wt/wt)이 2인 조건하에서 1M의 아스코르브산을 각각 a) 0.2ml, b)0.5ml 및 c)0.7ml 첨가하여 제조한 Ag 나노입자의 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 90℃, $AgNO_3$의 초기 농도 0.5M 및 BPEI/$AgNO_3$(wt/wt)이 2인 조건하에서 1M의 아스코르브산을 각각 0.2ml(a, b), 0.5ml(c, d) 및 0.7ml(e, f) 첨가하여 제조한 Ag 나노입자의 TEM 이미지 및 평균 입자 크기분포를 나타낸 것이다.

도 7은 90℃, $AgNO_3$의 초기 농도 0.5M 및 BPEI/$AgNO_3$(wt/wt)이 2인 조건하에서 다양한 양의 1M의 아스코르브산을 첨가하여 제조한 Ag 나노입자의 평균 입자크기(nm) 및 반응 시간(min)을 나타낸 것이다.

도 8은 90℃, 1M의 아스코르브산(1ml) 및 BPEI/$AgNO_3$(wt/wt)이 2인 조건하에서 $AgNO_3$를 a) 0.2M, b)0.7M, c) 0.8M 및 d)1.0M의 농도로 첨가하여 제조한 Ag 나노입자의 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는 90℃, 1M의 아스코르브산(1ml) 및 BPEI/$AgNO_3$(wt/wt)이 2인 조건하에서 $AgNO_3$를 a) 0.2M, b)0.7M, c) 0.8M 및 d)1.0M의 농도로 첨가하여 제조한 Ag 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 10은 90℃, 1M의 아스코르브산(1ml) 및 BPEI/$AgNO_3$(wt/wt)이 2인 조건하에서 $AgNO_3$를 a) 0.2M, b) 0.7M, c) 0.8M 및 d) 1.0M의 농도로 첨가하여 제조한 Ag 나노입자의 평균 입자 크기분포를 나타낸 것이다.

도 11은 $AgNO_3$의 초기 농도 0.5M, 1M의 아스코르브산(1ml) 및 BPEI/$AgNO_3$(wt/wt)이 2인 조건하에서 반응 온도를 각각 a) 30℃, b) 50℃, c) 70℃로 하여 제조한 Ag 나노입자(0.5M)의 TEM이미지 및 이들의 d) UV-vis 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 12는 PEI만을 사용하여 합성한 Ag 나노입자에 관한 것으로, a)는 Ag 나노입자 및 이를 1000배로 희석한 사진이며, b)는 Ag 나노입자의 TEM 이미지 및 HRTEM 이미지이고, c)는 Ag 나노입자의 XRD 패턴이고, d)는 Ag 나노입자의 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 13은 PEI만을 사용하여 합성한 Ag 나노입자의 평균 입자 크기분포를 나타낸 것이다.

도 14는 PEI 만을 사용한 경우, Ag 나노입자의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 15는 PEI만을 사용한 경우, a) 30분, b) 5시간 및 c) 10시간의 반응 시간에 따른 Ag 나노입자의 TEM 이미지 및 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 16은 실시예 6에서 제조한 Cu 나노입자의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 17은 실시예 6에서 제조한 Cu 나노입자의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 18은 Cu 나노입자의 XRD 패턴으로서, 붉은 색은 합성한 즉시의 XRD 패턴을 나타낸 것이고, 검정 색은 합성 후 3개월 후의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하, 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 효과를 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0052] **<재료의 준비>**

[0053] 분지형 폴리에틸렌이민(Branched polyethyleneimine, BPEI, MW = 750,000, 50 wt% 수용액), 질산은(silver nitrate, $AgNO_3$, 순도 ≥99%), 염화구리(Ⅱ)($CuCl_2$)및 아스코르브산(ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 순도 ≥99%)은 알드리치(Aldrich)로부터 구입하였고, 추가의 정제없이 사용하였다. 물은 이온-교환에 의하여 정제하였다(탈이온수, DI water).

[0055] **<측정방법>**

[0056] BPEI 안정화된 금속 나노입자의 크기 및 몰폴로지를 200kV에서 작동하는 JEM-2100F microscope를 가진 투과 전자현미경(Transmission electron microscopy,TEM) 및 고분해능 투과전자현미경(High-resolution transmission electron microscopy,HRTEM)에 의하여 측정하였다.

[0057] 생성물의 특징적인 작용기를 측정하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy)를 사용하였다.

[0058] 금속 나노입자의 구조적 특징은 35kV 및 35mA에서 Rigaku D-MAX/A 회절분석기(diffractometer)을 사용하여 측정하였다.

[0059] 최종 생성물의 원자가 상태를 측정하기 위하여 Thermo Scientific K-Alpha 분광기(spectrometer)를 사용하여 X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 데이터를 얻었다.

[0060] 광학 스펙트럼은 250-800nm의 범위내에서 UV-vis 분광기(Jasco UV-vis spectrophotometer)를 사용하여 측정하였다.

[0062] **실시예 1: BPEI 및 아스코르브산을 사용한 Ag 나노입자의 제조**

[0064] BPEI를 탈이온수 4ml에 용해시키고, 오일 배쓰에서 90℃까지 가열하였다. BPEI의 양은 BPEI:$AgNO_3$의 중량비가 2:1이 되는 양으로 사용하였다. 다음, 0.5M 질산은 수용액 1ml을 850 rpm의 교반 속도 하에 상기 반응계에 주입하였다. 1M 아스코르브산 수용액 1.0ml를 피펫을 이용하여 즉시 반응 용액에 첨가하고 90℃에서 8분간 반응시켰다.

[0065] 그 결과, 반응 용액의 무색의 용액에서 어두운 갈색으로 변화하였으며, 이는 Ag 나노입자가 형성되었음을 나타낸다. 상기 생성된 콜로이드 분산액을 10000rpm 에서 10분 동안 원심분리하고, 남아있는 잔여물을 제거하기 위하여 탈이온수(DI water)로 3회 세척하였다. 얻어진 펠렛을 50℃에서 밤새도록 건조하여 특성 분석을 실시하였다.

[0067] 상기 방법에 의해 500mM의 고농도로 Ag 나노입자가 제조되었고(도 1a), Ag 나노입자의 평균 크기는 8.2±1.6nm 이었으며(도 1b 및 c), 상기 입자를 수득하는 데 걸린 반응 시간은 약 8분이었다(도 1d).

[0068] 상기 제조된 Ag 나노입자의 XRD 패턴은 면심입방(fcc) 구조의 은의 (111), (200), (220) 및 (311)평면을 나타내는 38.1°, 44.3°, 64.7° 및 77.4° 에서 회절 피크가 나타났다(도 1e).

[0069] 한편, 상기 제조된 Ag 나노입자의 XPS 스펙트럼은 금속 Ag $3d_{5/2}$ 및 Ag $3d_{3/2}$ 코어 레벨의 결합에너지에 상응하는 368.2eV 및 374.3eV에서 두 개의 구별되는 피크를 나타내었으며, 이로써 Ag 나노입자의 금속 구조가 확인되었다(도 1f).

[0071] **실시예 2: 상이한 BPEI:$AgNO_3$ 중량비를 사용한 Ag 나노입자 제조**

[0073] 질산은의 농도를 고정시키고 BPEI의 양을 조절하여 BPEI:$AgNO_3$의 중량비를 5:1, 7:1 및 11:1로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 500mM의 고농도로 Ag 나노입자를 제조하였다.

[0075] 그 결과를 실시예 1에서 제조한 입자와 비교하여 도 2 내지 4에 도시하였다.

[0077] BPEI:$AgNO_3$의 중량비를 2:1, 5:1, 7:1 및 11:1로 사용한 경우 평균 입자 크기는 각각 8.2±1.6nm, 15.8±3.5nm, 24.2±5.9nm 및 42.9±12.4nm로, BPEI/$AgNO_3$의 중량비가 증가할수록 Ag 나노입자의 평균 크기는 증가하였다(도 2 및 도 4).

[0078] 또한, BPEI:$AgNO_3$의 중량비가 증가할수록 반응시간이 증가하였으나, 50분 이내에 Ag 나노 입자를 수득할 수 있었고, 중량비를 2:1로 한 경우 반응시간이 약 8분으로 가장 빠른 시간내에 나노입자를 수득할 수 있었다(도 3).

[0080] 따라서, BPEI:$AgNO_3$의 중량비를 조절함으로써 50분 이내에 다양한 크기의 Ag 나노 입자를 500mM의 고농도로 제조할 수 있었다.

[0082] **실시예 3: 상이한 아스코르브산(ascorbic acid)의 부피를 사용한 Ag 나노입**자의 제조

[0083]

[0084] 아스코르브산 수용액의 부피를 각각 0.2ml, 0.5ml 및 0.7ml로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 500mM의 고농도로 Ag 나노입자를 제조하였다.

[0086] 그 결과를 도 5 내지 도 7에 도시하였다.

[0088] 반응시간은 아스코르브산의 부피가 0.2ml 및 0.5ml일 때 30분, 0.7ml일 때는 20분으로 30분 이내에 반응이 완료되었으며(도 5), 실시예 1에서 아스코르브산의 부피를 1.0ml 사용한 경우가 8분 정도의 반응시간을 나타내어 가장 빠르게 Ag 나노입자를 수득하였다(도 1d 및 도 7의 청색 선). 아스코르브산의 부피가 증가할 수록 반응시간은 짧아지나, 모두 30분 이내에 Ag 나노 입자를 수득할 수 있었다.

[0090] 또한, 아스코르브산의 부피가 0.2ml, 0.5ml, 0.7ml인 경우 제조된 Ag 입자의 크기는 15nm 정도로 유사했으나(도 6), 1.0ml를 사용하여 제조된 Ag 나노입자의 크기는 약 8nm였다(도 1c 및 도 7의 흑색 선).

[0092] 따라서, 아스코르브산의 부피를 조절함으로써 Ag 나노 입자의 크기를 제어하면서 30분 이내에 500mM의 고농도로 Ag 나노 입자를 제조할 수 있었다.

[0094] **실시예 4: 상이한 $AgNO_3$의 농도를 사용한 Ag 나노입자의 제조**

[0096] $AgNO_3$의 농도를 각각 0.2M, 0.7M, 0.8M 및 1.0M으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 500mM의 Ag 나노입자를 제조하였다.

[0099] *그 결과를 도 8, 도 9 및 도 10에 도시하였다.

[0101] 반응시간은 $AgNO_3$의 농도가 0.2M, 0.7M, 0.8M 및 1.0M일 때 각각 18분, 6분, 4분, 2분이었고(각각 도 8의 a, b, c, d), $AgNO_3$의 농도를 증가시킴으로써 더욱 반응시간이 단축됨을 알 수 있다.

[0103] $AgNO_3$의 농도에 따른 Ag 나노입자의 크기는 0.2M인 경우 47.2±13.1nm로 크기가 크고 편차도 큰 편이었으나, 0.7M, 0.8M 및 1.0M의 경우 16.9±4.3nm, 25.1±8.5nm 및 28.4±10.5nm로 크기가 감소하였고, 보다 균일한 크기 분포를 나타내었다(도 9 및 10).

[0105] **실시예 5: 상이한 반응온도를 사용한 Ag 나노입자의 제조**

[0107] 반응온도를 각각 30℃, 50℃ 및 70℃으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 500mM의 Ag 나노입자를 제조하였다.

[0109] 제조된 입자의 TEM 이미지와 UV-Vis 스펙트럼 데이터를 도 11에 도시하였다.

[0111] 반응 온도가 30℃ 및 50℃에서 제조된 입자는 크기가 100nm를 초과하여 나노입자로서 만족스럽지 않았으며, 70℃에서 입자의 크기는 감소되었으나, 균일한 분포를 나타내지 않았다(도 11). 따라서, 실시예 1에서 사용한 90℃가 균일한 크기의 Ag 나노입자를 제조하는 데에 최적임을 확인하였다.

[0113] **비교예 1: PEI만을 사용한 Ag 나노입자의 제조**

[0115] BPEI(MW=750,000) 0.169g을 탈이온수 4ml에 용해시키고, 교반하면서 50℃까지 가열하였다. 한편, 1M의 $AgNO_3$ 수용액 1ml를 마이크로피펫을 이용하여 상기 반응 용액에 첨가하였다(용액의 최종부피는 5ml, BPEI/$AgNO_3$ 중량비는 0.5였다). 상기 용액의 pH는 10이었다. 상기 혼합물을 10시간 동안 자석식으로 교반하면서 50℃까지 가열하고, 상온까지 냉각하였다. 수용성 BPEI 용액에 $AgNO_3$를 첨가한 후, 용액의 색깔은 밝은 노랑에서 흑갈색으로 변하였으며, 이는 콜로이드 Ag 나노입자의 형성을 나타낸다. 상기 생성된 콜로이드 분산액을 9000rpm에서 30분 동안 원심분리하였다. 원심분리를 반복하여 최종 생성물을 얻었고, 이를 과량의 BPEI를 제거하기 위하여 3회 물로 세척하였다. Ag 나노입자를 다시 물에 분산시켰다.

[0117] 상기 방법에 의해 200mM의 Ag 나노입자가 제조되었고(도 12a), Ag 나노입자의 평균 크기는 8.0±0.9nm이었으며(도 12의 b 및 도 13), Ag 나노입자는 TEM(HRTEM)에서 관찰된 바와 같이 단결정 및 쌍을 이루는 구조를 나타내었다(도 12 b의 삽입도).

[0118] 상기 비교예로 제조된 Ag 나노입자의 분말 XRD 패턴은 면심입방(fcc) 구조의 은의 (111), (200), (220), (311) 및 (222) 평면을 나타내는 38.1°, 44.3°, 64.7°, 77.4° 및 81.6°에서 회절 피크를 나타내었다(도 12의 c, Fm3m, a = 4.086A, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) file no. 04-0783).

[0119] 또한, XPS 스펙트럼은 금속 Ag $3d_{5/2}$ 및 Ag $3d_{3/2}$ 코어 레벨의 결합에너지에 상응하는 368.2 및 374.3eV에서의 두 개의 구별되는 피크를 나타낸다. 따라서, Ag 나노 입자의 금속 구조를 확인할 수 있었다(도 14).

[0120] Ag 나노입자의 수용성 분산액으로부터 얻은 UV-vis 소멸 스펙트럼은 약 408nm 에서 강한 플라즈몬 공명 피크를 나타내며, Ag 나노입자의 수성 분산액을 상온에서 40일 동안 보관하였을 때에도, UV-vis 스펙트럼이 적색 편이

또는 피크 브로드닝 없이, 여전히 408nm에서 강한 피크를 나타내어 크기의 증가나 응집 없이 안정한 것으로 나타났다(도 12의 d).

[0121] Ag 나노입자의 반응시간은 반응시작 후부터 시간에 따른 TEM 이미지 및 UV-vis 스펙트럼을 통하여 측정하였다. 도 15에 나타낸 바와 같이, 반응 시작 후 약 10시간이 경과한 후, 일정한 크기의 나노입자가 합성되었다.

[0123] **실시예 6: BPEI 및 아스코르브산을 사용한 Cu 나노입자의 제조**

[0125] BPEI 0.2g을 탈이온수 2ml에 용해시킨 후, 1M의 염화구리(Ⅱ)($CuCl_2$) 수용액 0.1ml을 가하고 오일 배쓰에서 80℃까지 가열하였다(BPEI/$CuCl_2$의 중량비=15.38). 10분 후, 1M의 아스코르브산 수용액 3.0ml를 피펫을 이용하여 반응 용액에 첨가하고, 80℃에서 3시간 교반하였다. 반응액을 50mL 플라스틱 튜브에 옮기고 아세톤 30ml를 첨가하여 생성된 콜로이드 분산액을 9000rpm에서 30분 동안 원심분리하였다. 상층액을 제거하고 침전물을 5ml 탈이온수에 재분산시켰다. 남아있는 잔여물을 제거하기 위하여 탈이온수(DI water)로 3회 세척하였다. 얻어진 펠렛을 50℃에서 밤새도록 건조하였다.

[0127] 상기 방법에 의해 120mM의 고농도로 Cu 나노 입자가 제조되었고, 나노 입자의 평균 크기는 5nm 정도로 나타났으며(도 16), XRD 패턴은 43.408°, 50.537°, 74.173°에서 회절 피크를 나타내었다(도 17).

[0129] **실험예 1 : 금속 나노입자의 장기간 안정성 시험**

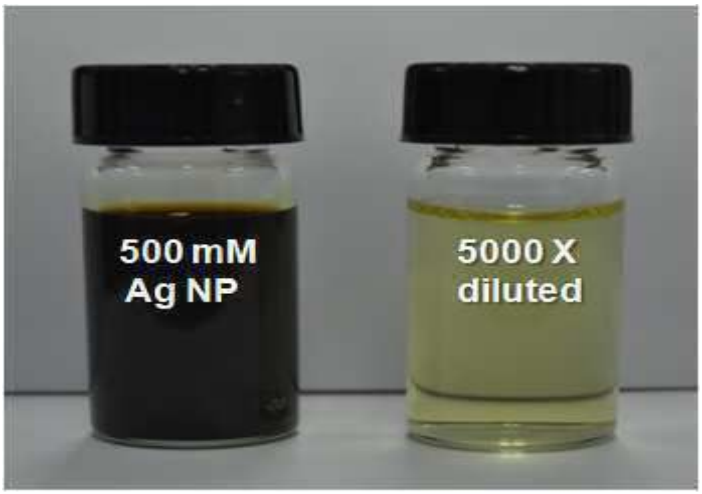
[0131] 실시예 6에서 제조한 120mM 고농도로 합성한 Cu 나노입자를 90일 보관한 후 XRD 패턴을 분석하였다. 도 18에 나타낸 바와 같이, 합성 즉시 측정한 XRD 패턴(적색 패턴)과 합성 후 90일 이후에 측정한 XRD 패턴(흑색 패턴)이 일치하였다.

[0133] 따라서, 실시예 6의 방법에 의하여 제조된 Cu 나노입자는 90일 이후에도 결정구조가 안정하여, 즉 장기간의 안정성을 갖는 것으로 확인되었다.

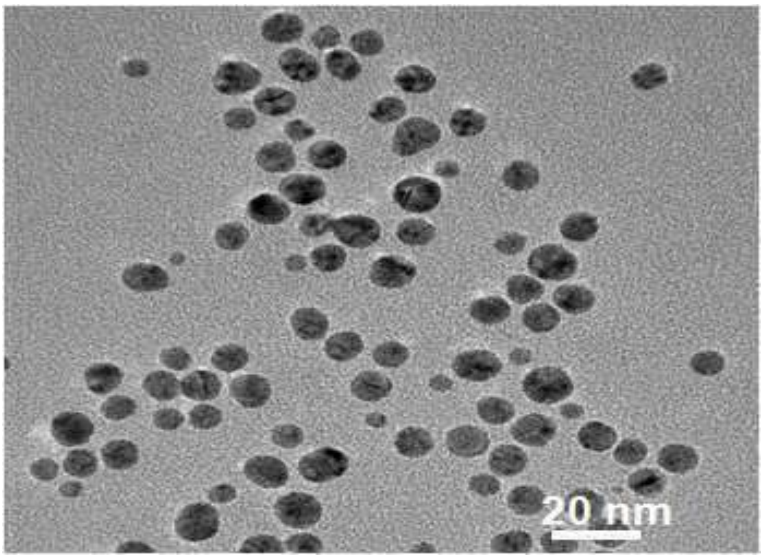
부호의 설명

도면

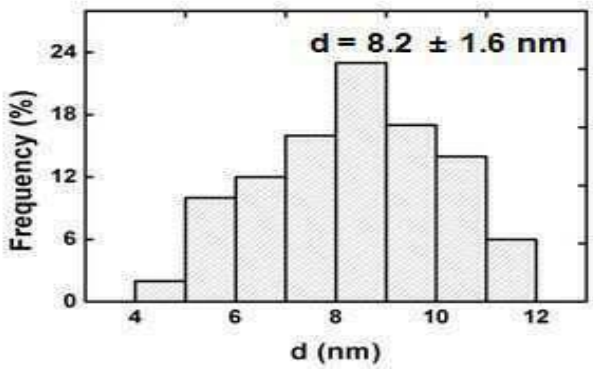
도면1a



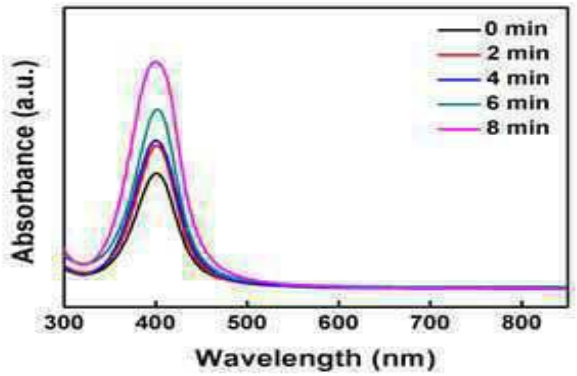
도면1b



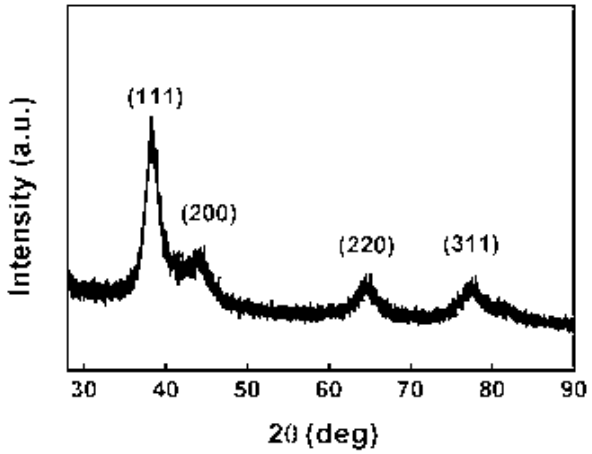
도면1c



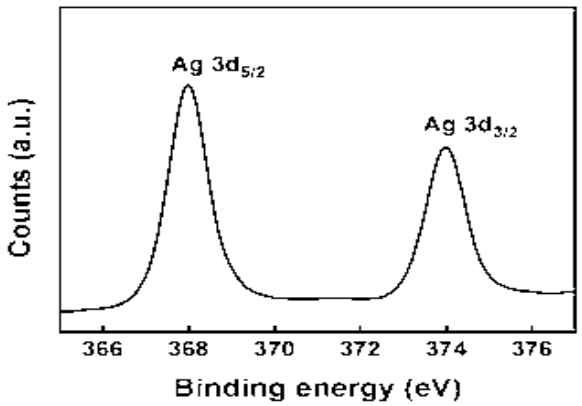
도면1d



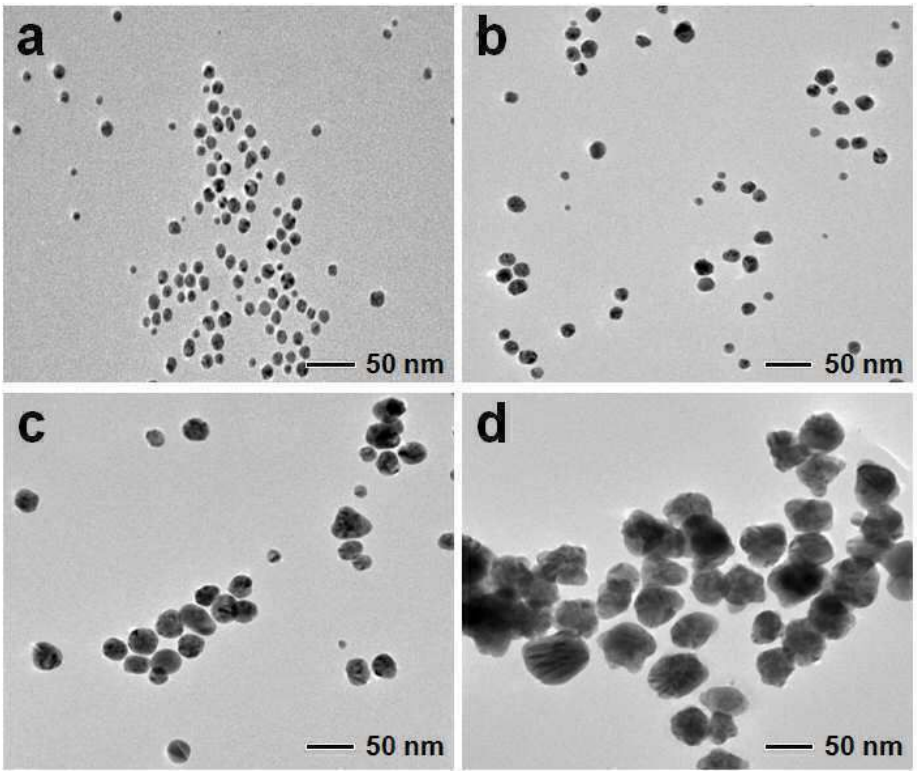
도면1e



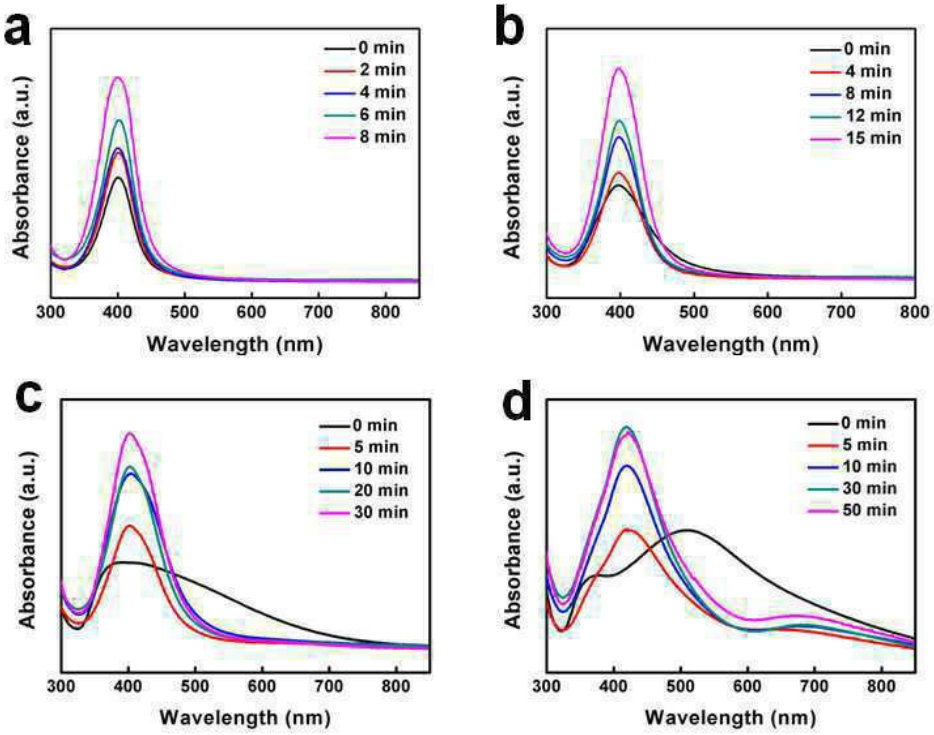
도면1f



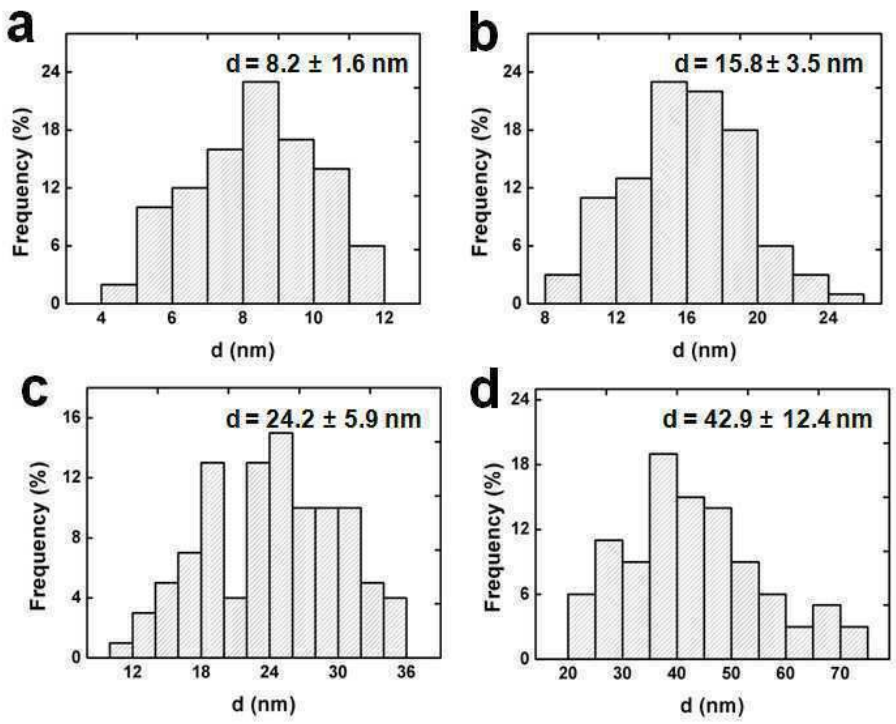
도면2


a
50 nm
b
50 nm
c
50 nm
d
50 nm

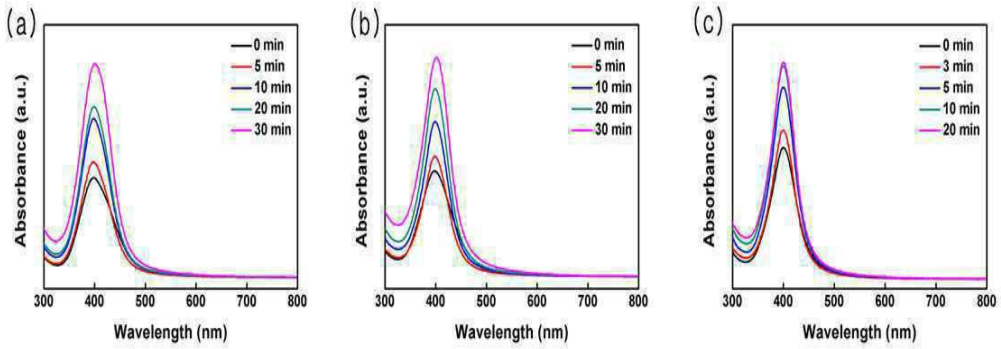
도면3


a
Absorbance (a.u.)
0 min
2 min
4 min
6 min
8 min
300 400 500 600 700 800
Wavelength (nm)
b
Absorbance (a.u.)
0 min
4 min
8 min
12 min
15 min
300 400 500 600 700 800
Wavelength (nm)
c
Absorbance (a.u.)
0 min
5 min
10 min
20 min
30 min
300 400 500 600 700 800
Wavelength (nm)
d
Absorbance (a.u.)
0 min
5 min
10 min
30 min
50 min
300 400 500 600 700 800
Wavelength (nm)

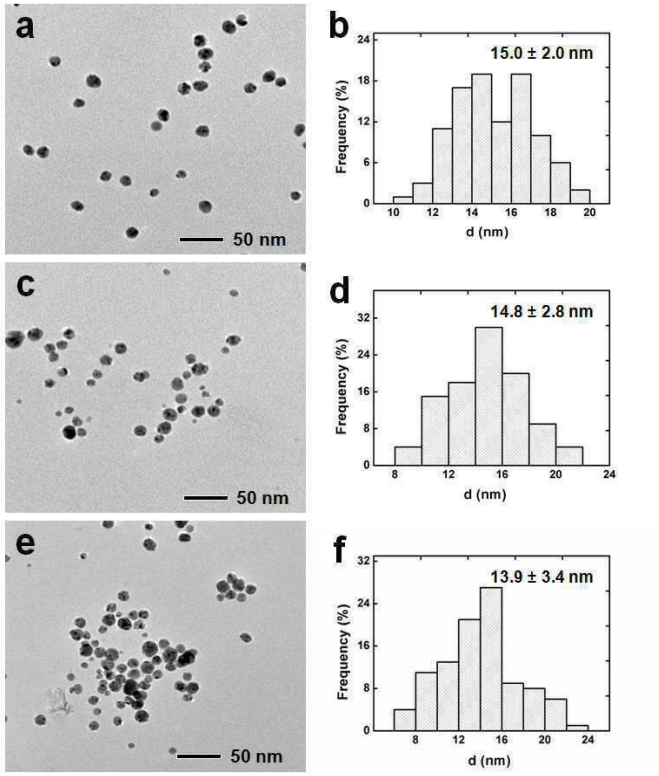
도면4


a
d = 8.2 ± 1.6 nm
Frequency (%)
d (nm)
b
d = 15.8 ± 3.5 nm
Frequency (%)
d (nm)
c
d = 24.2 ± 5.9 nm
Frequency (%)
d (nm)
d
d = 42.9 ± 12.4 nm
Frequency (%)
d (nm)

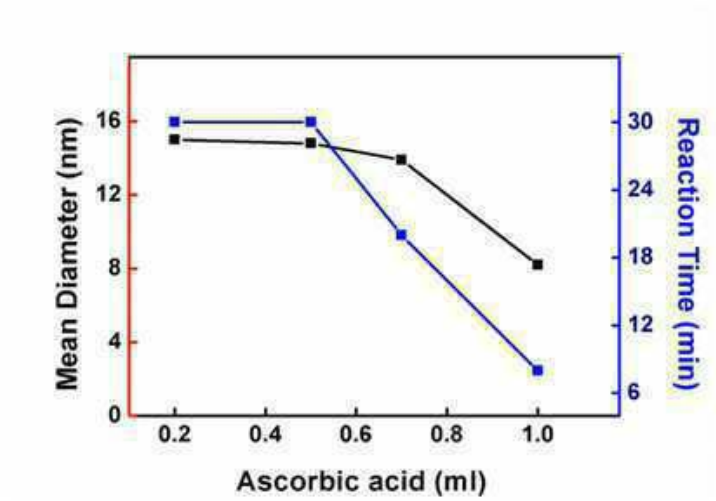
도면5


(a)
0 min
5 min
10 min
20 min
30 min
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
(b)
0 min
5 min
10 min
20 min
30 min
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
(c)
0 min
3 min
5 min
10 min
20 min
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)

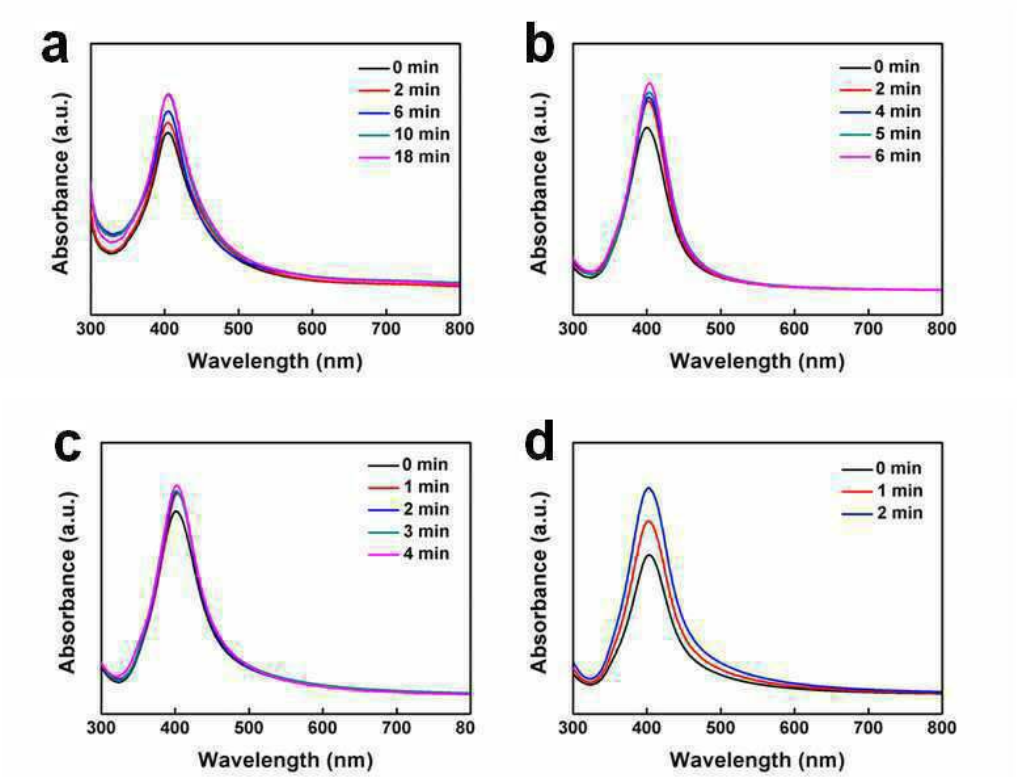
도면6


a
50 nm
b
15.0 ± 2.0 nm
Frequency (%)
d (nm)
c
50 nm
d
14.8 ± 2.8 nm
Frequency (%)
d (nm)
e
50 nm
f
13.9 ± 3.4 nm
Frequency (%)
d (nm)

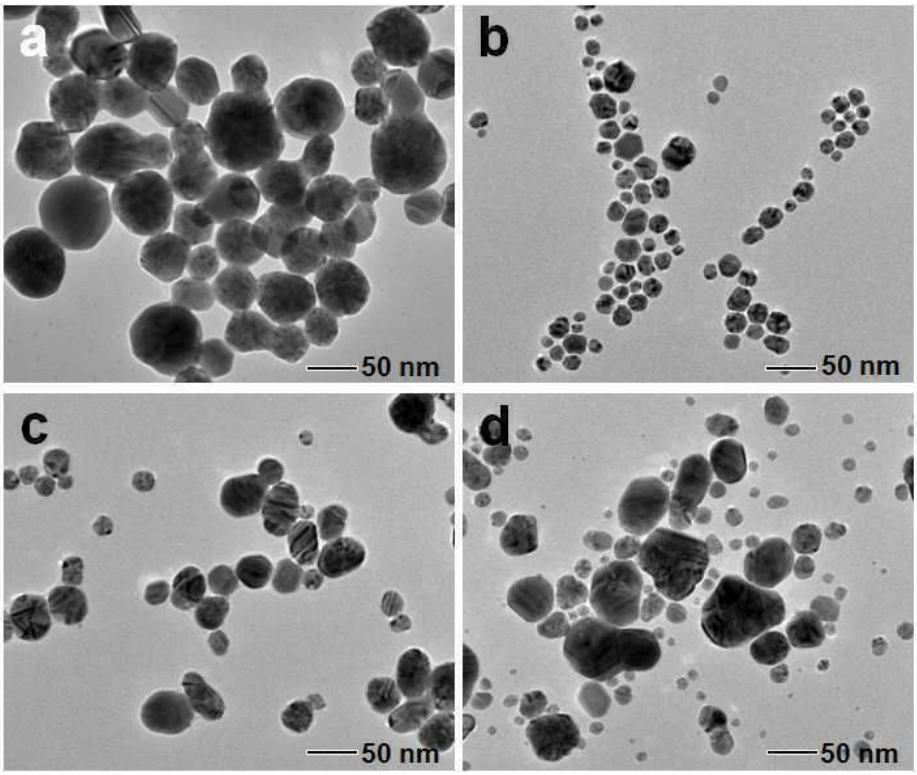
도면7


Mean Diameter (nm)
Reaction Time (min)
Ascorbic acid (ml)

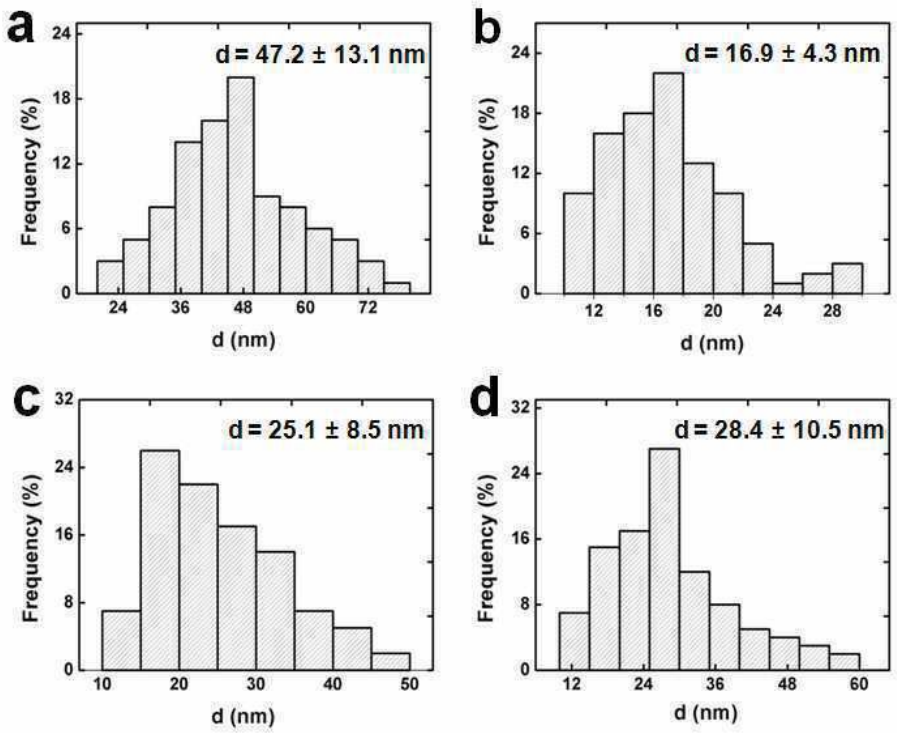
도면8


a
Absorbance (a.u.)
0 min
2 min
6 min
10 min
18 min
300 400 500 600 700 800
Wavelength (nm)
b
Absorbance (a.u.)
0 min
2 min
4 min
5 min
6 min
300 400 500 600 700 800
Wavelength (nm)
c
Absorbance (a.u.)
0 min
1 min
2 min
3 min
4 min
300 400 500 600 700 80
Wavelength (nm)
d
Absorbance (a.u.)
0 min
1 min
2 min
300 400 500 600 700 800
Wavelength (nm)

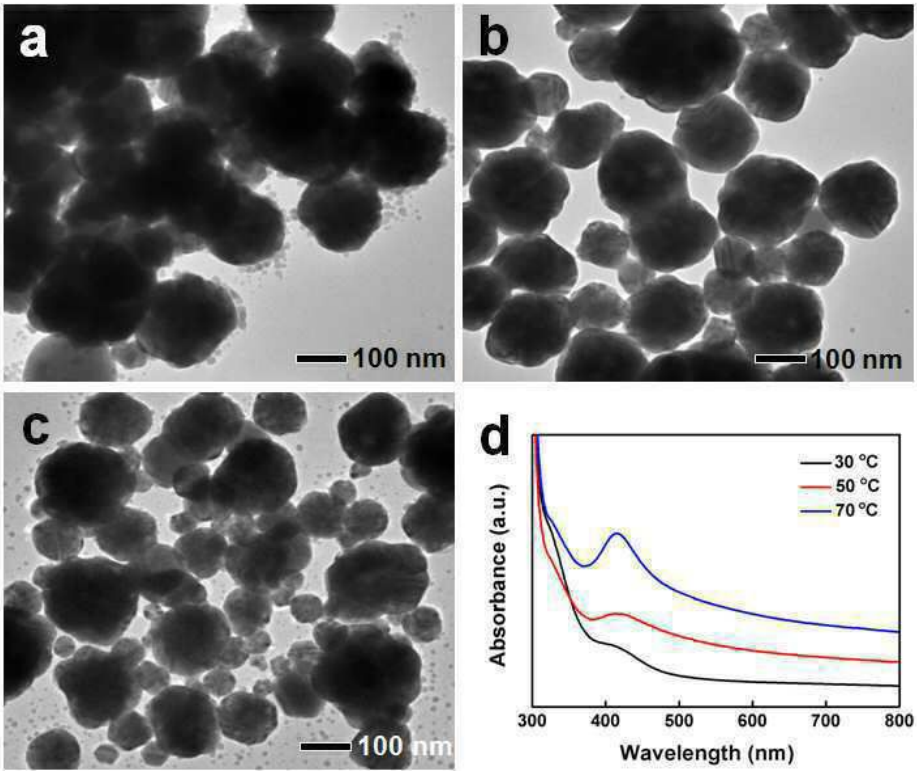
도면9


a
50 nm
b
50 nm
c
50 nm
d
50 nm

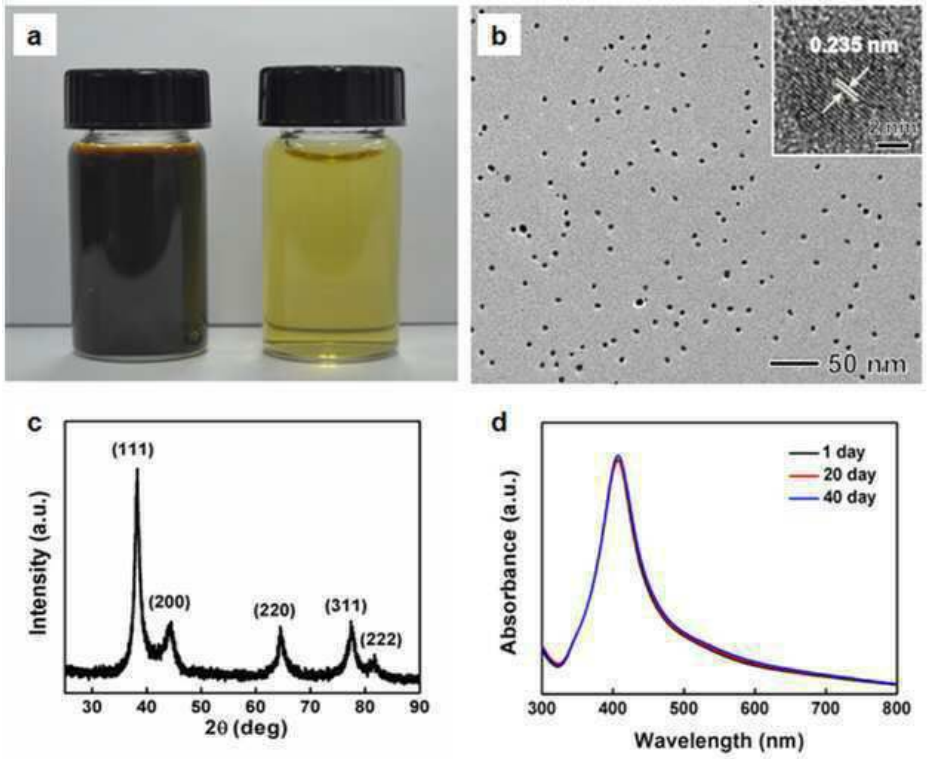
도면10


a
d = 47.2 ± 13.1 nm
Frequency (%)
d (nm)
b
d = 16.9 ± 4.3 nm
Frequency (%)
d (nm)
c
d = 25.1 ± 8.5 nm
Frequency (%)
d (nm)
d
d = 28.4 ± 10.5 nm
Frequency (%)
d (nm)

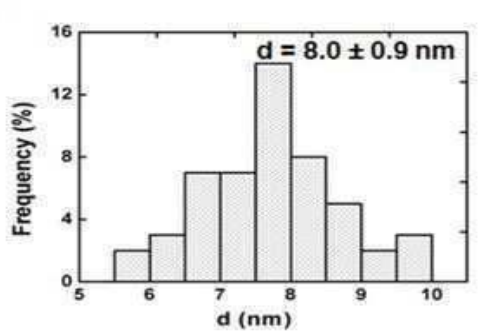
도면11


a
100 nm
b
100 nm
c
100 nm
d
30 °C
50 °C
70 °C
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)

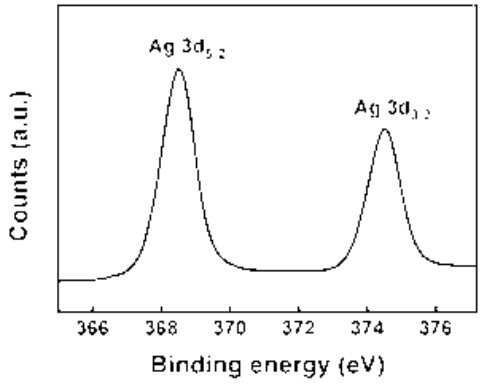
도면12



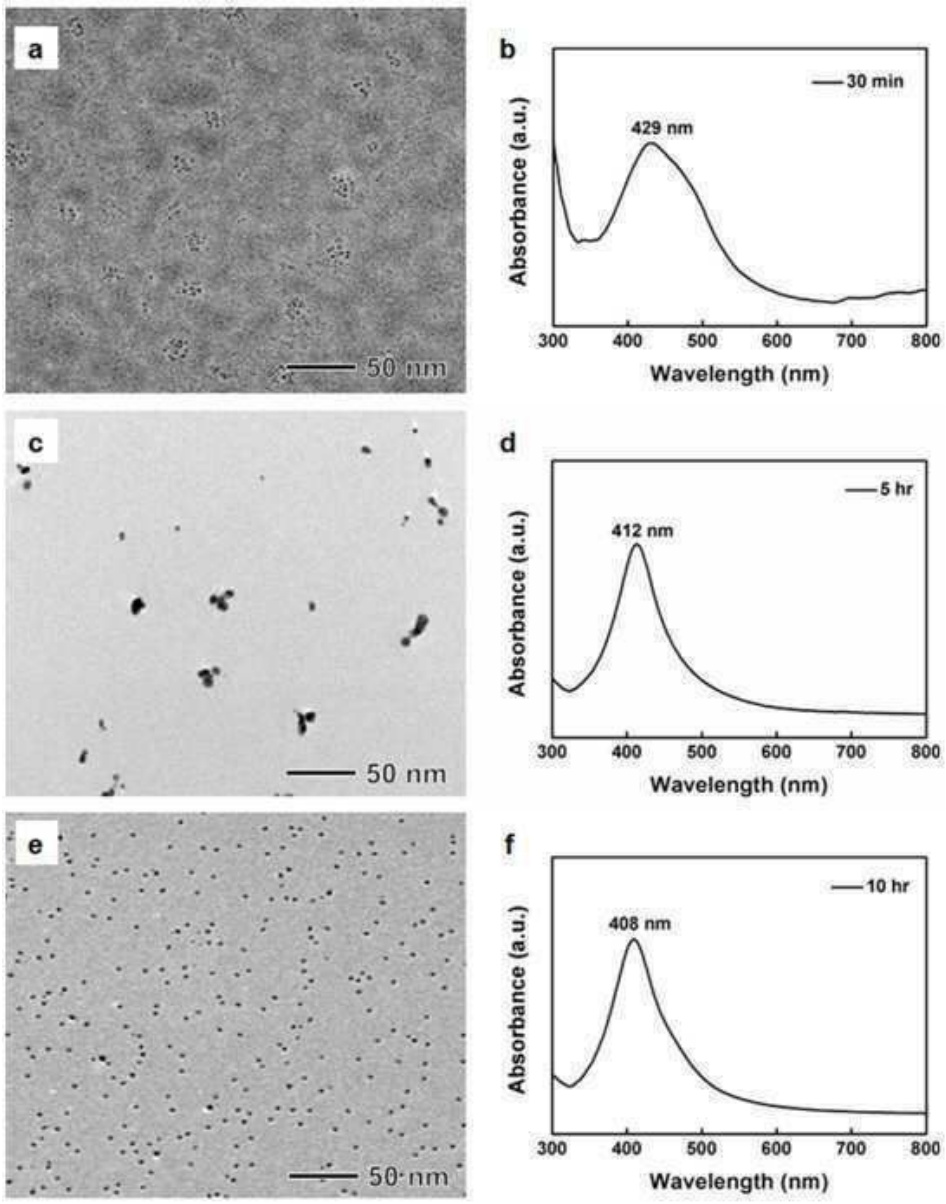
도면13



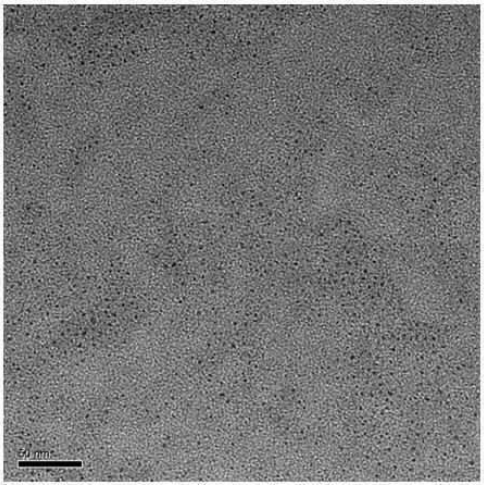
도면14



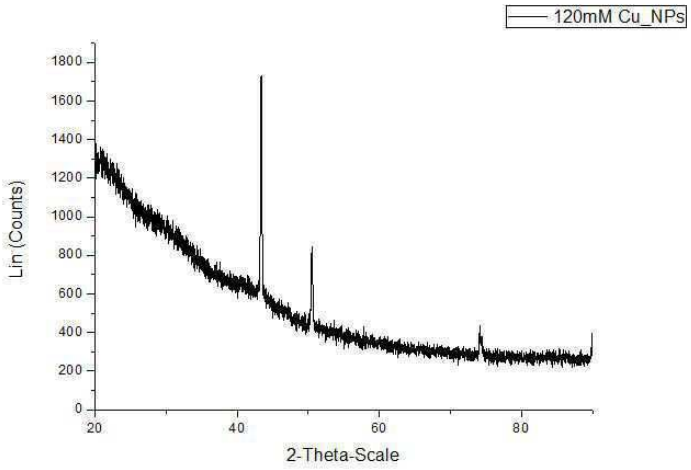
도면15


a
50 nm
b
30 min
429 nm
Absorbance (a.u.)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
c
50 nm
d
5 hr
412 nm
Absorbance (a.u.)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)
e
50 nm
f
10 hr
408 nm
Absorbance (a.u.)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

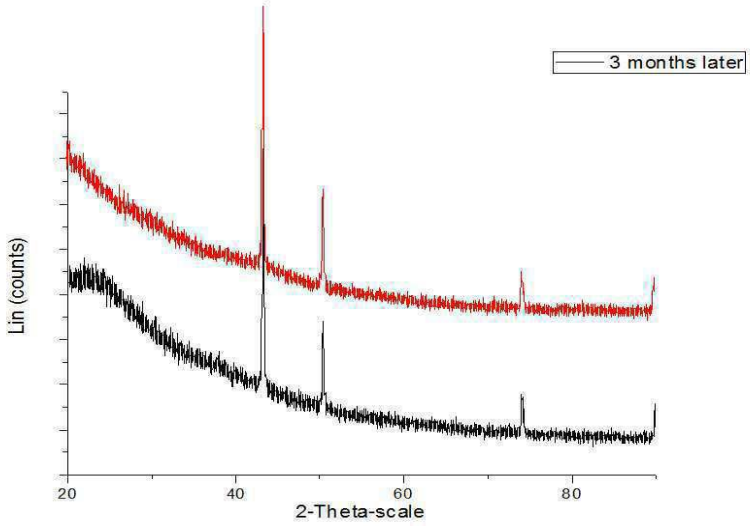
도면16



도면17


120mM Cu_NPs
Lin (Counts)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
20
40
60
80
2-Theta-Scale

도면18


3 months later
Lin (counts)
20
40
60
80
2-Theta-scale