(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0091634
(43) 공개일자 2015년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0012084
(22) 출원일자 2014년02월03일
심사청구일자 2015년04월22일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
허남회
서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배렉슬)
이병노
경기도 용인시 기흥구 사은로126번길 46, 301동 1604호 (보라동, 현대모닝사이드1차아파트)
이규형
서울특별시 마포구 토정로17길 8-21, 2층 (신수동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

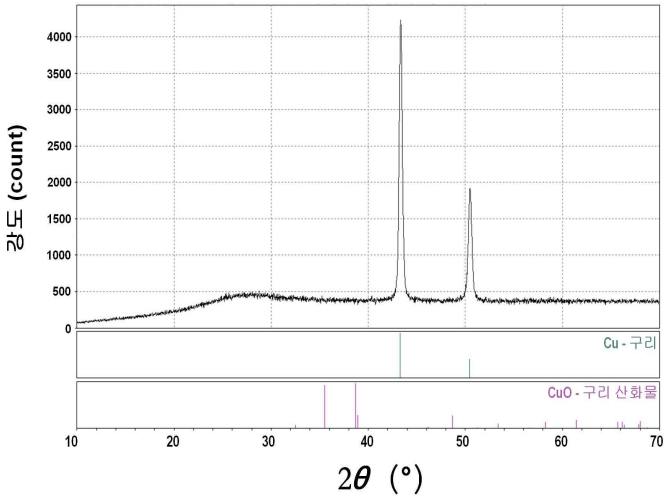
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **금속 나노입자 제조 방법**

(57) 요 약

본원은, 금속 나노입자의 제조 방법에 대한 것으로서, 구체적으로는 히드라진-이산화탄소 결합 화합물을 금속 산화물 또는 금속 이온 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 금속 나노입자의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 201332009
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 첨단의료기기 사업본부
연구사업명 신기술융합형 성장동력사업
연구과제명 방사성의약품 표지 원천 요소 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 서강대학교 산학협력단
연구기간 2013.07.01 ~ 2014.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013035853
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터
연구사업명 KOREA CCS2020 사업
연구과제명 히드라진 기반 이산화탄소 흡수제 개발
기 여 율 1/2
주관기관 서강대학교 산학협력단
연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명 세 서

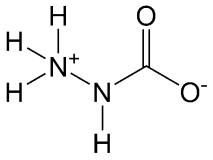
청구범위

청구항 1

하기 화학식 I 또는 I'로서 표시되는 히드라진-이산화탄소 결합 화합물을, 하기 화학식 II, III, 또는 IV 로서 표시되는 금속 산화물 또는 금속 이온 화합물과 반응시키는 것

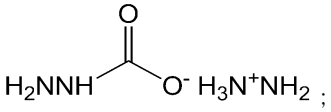
을 포함하는, 금속 나노입자의 제조 방법:

[화학식 I]



;

[화학식 I']



;

[화학식 II]

M_aO_b;

[화학식 III]

M_aX_b;

[화학식 IV]

$M_a(OR^1)_b$;

상기 식들에서,

R^1은, 수소; 치환될 수 있는 C_{1-30} 지방족(aliphatic) 탄화수소기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{5-30} 방향족(aromatic) 고리기 및 치환될 수 있는 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것; Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{1-30} 지방족 탄화수소기; Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 지방족 고리기; Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기; 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하고,

M은 금속 원소를 포함하고,

X는 할로겐 원소를 포함하며,

a 및 b는 정수임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 M은 구리, 은, 팔라듐, 백금 또는 금을 포함하는 것인, 금속 나노입자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 R^1은 C_{1-10} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, 포르밀기 또는 C_{1-10} 아실기를 포함하는 것인, 금속 나노입자의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 R^1은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 페닐기, 비페닐기, 트리페닐기, 벤질기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 포르밀기, 아세틸기 또는 에타노일기를 포함하는 것인, 금속 나노입자의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 반응은 10℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되는 것인, 금속 나노입자의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 반응은 용매를 사용하지 않은 무용매 상태에서 수행되는 것인, 금속 나노입자의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 반응은 용매의 존재 하의 슬러리 상태에서 수행되는 것인, 금속 나노입자의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 용매는 탄소수 1 내지 15의 알코올, 탄소수 2 내지 16의 에테르, 탄소수 5 내지 15의 지방족 탄화수소, 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 금속 나노입자의 제조 방법.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 용매의 사용량이 금속 나노입자 총 중량에 대하여 70 중량% 이하인, 금속 나노입자의 제조 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 알코올은, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 만니톨, 폴리올 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 금속 나노입자의 제조 방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 에테르는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 다이옥신 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 금속 나노입자의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 따라 제조되는, 금속 나노입자.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 금속 나노입자의 크기가 1 nm 내지 300 nm인, 금속 나노입자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 금속 나노입자의 제조 방법에 대한 것으로서, 구체적으로는 히드라진-이산화탄소 결합 화합물을 금속 산화물 또는 금속 이온 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 금속 나노입자의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노소재 기술은 기존 소재로는 얻을 수 없는 새로운 기능 및 특성들을 나타낼 수 있어 다양한 분야 및 산업에 적용할 수 있는 최첨단 융합 소재 기술이라 할 수 있다.

[0003] 예를 들면, 백금 나노콜로이드는 화장품과 건강보조식품 분야에서 향후 활용 가능성이 높을 것으로 기대되고 있다. 그 이유는 기존에 항산화 작용이 있다고 여겨지던 소재들은 체내에 있는 일곱 종류의 활성산소 가운데 특정한 활성산소만을 제거할 수 있으며 일단 한번 활성산소를 제거하고 나면 더 이상 작용하지 않는 반면, 백금 나노콜로이드는 모든 활성산소를 제거하는 효과가 있고 체내에 콜로이드 형태로 잔류하는 동안은 반영구적으로 작용할 수 있기 때문이다. 따라서 인체에 무해한 콜로이드 보호제를 사용하여 불순물 없이 제조한 백금 나노입자를 콜로이드화 한다면 촉매, 광전자, 센서, 전도성 소자, 바이오 분야뿐만 아니라 의료 및 건강 보조식품 분야로 확대되어 그 시장성은 매우 클 것으로 기대된다.

[0004] 이러한 나노기술 중에서 나노소재는 분말(powder), 튜브(tube) 내지는 휘스커(whisker), 박막(thin film) 등 다양한 형태의 구조체로 가공이 되어 응용된다. 이중 가장 보편화된 재료 형태는 분말과 박막 형태이다. 박막 형태의 제조는 사실상 오랜 기간 동안 나노소재로서 그 기술이 축적되어 있는데 반해, 분말 나노소재는 아직까지 재현적인 제조 방법 그리고 보관 등에서 어려움이 있어 많은 연구개발에도 불구하고 상용화된 사례가 적다.

[0005] 금속 분말 나노소재는 분말의 크기를 줄이면 비표면적 증가에 따른 표면 에너지 증가로 분말이 불안정하게 된다. 또한 금속이 한계 크기 이하가 되면 반응성이 높아 공기 중에서도 산소와 반응해서 자연 발화를 일으킨다. 때문에 큰 활성을 갖는 나노크기의 금속분말을 제조하고 이를 안정하게 활용하기 위한 노력이 더욱 절실히 요구된다고 할 수 있다.

[0006] 또한, 금속 나노입자의 공업적 중요성이 매우 크다는 사실이 점차적으로 확산되어, 이들을 친환경적이며 경제적으로 경쟁력이 있는 공정을 통해서 대량으로 제조하는 기술에 대한 요구가 매우 커지고 있는 상황이다. 이러한 나노입자 제조 방법은 여러 가지가 개발되었으며, 크게는 기체 상태에서 합성하는 기상 합성법(vapor phase synthesis)과 용액에 녹여서 결정을 성장하는 액상 합성법으로 나눌 수 있다. 일반적으로 기상 합성법은 고순도의 입자를 대량으로 만들 수 있는 방법으로 주목을 받아왔지만, 기상 합성법은 반응 공정 중에 생성된 일차 입자가 응집하여 클러스터 상태의 이차 입자를 형성하여 강하게 응집된 입자가 생성되기 때문에 100 나노미터 이하의 작은 나노입자를 균일한 크기로 제조하기가 어렵다.

[0007] 이들 중 특히 직경 100 nm 이하의 입자를 합성하는 방법으로 크게 에어로졸 법과 증발/응축을 통해서 기상에서 나노입자를 제조하는 방법 등이 널리 개발되었다. 그러나 이러한 기상 합성법의 경우 1) 대량생산이 어렵고, 2) 입자 크기 조절이 어려워 분리를 위한 별도의 공정이 필요하고, 3) 고온 공정인 경우가 많으며, 4) 입자제조 비용이 일반적으로 비싼 단점 등 때문에 아직 산업적으로 많이 이용되고 있지는 않다. 나노입자들의 응집을 해결하기 위한 방법으로서 미국 등록특허 제5,498,446호에는 화염 합성법에 의해 미응집 나노입자를 만드는 방법이 제시되어 있다. 이 방법은 화염 합성의 반응 영역에서 할로겐 성분을 함유한 전구체(precursor)를 가열하여 금속 또는 세라믹 입자를 합성할 때 나트륨(Na)과 같은 기화된 금속을 함께 도입함으로써 생성된 부반응물인 염화나트륨(NaCl)이 금속 또는 세라믹 입자를 코팅하도록 제조하고, 이어서 응집된 나노입자를 물이나 용제를 사용하여 NaCl을 용해시켜 100 나노미터 이하의 입자를 분리한다. 그러나, 이 방법은 용제를 사용해야만 하기 때문에 제조 공정이 복잡한 문제점이 있다.

[0008] 한편 액상 합성법의 경우 제조 공정이 간단하고 경제적이나 얻어지는 입자의 크기를 나노미터 범위로 제한하는데 한계가 있으며, 용매 및 환원제를 사용해야 하기 때문에 환경 문제를 유발할 수 있다. 입자 제조 후 용액으로부터 나노입자를 분리해서 정제하는 추가적인 공정이 필요해서 대량 생산에 큰 어려움이 있다. 또한 유기 용매와 환원제를 함께 사용하는 경우에는 용매 사용에 의한 VOCs (volatile organic chemicals) 등이 발생할 수 있으며, 이에 따른 유독한 폐수 발생도 필연적이었다. 또한 반응물을 대부분 중량 비가 낮은 5 중량% 내지 20 중량% 정도로 사용하므로 생성물의 양에 비해 상대적으로 매우 커다란 반응기 및 부대 장치를 사용하여야만 하는 단점이 있다. 또한, 이들로부터 생성물을 얻기 위한 분리 및 정제를 위한 공정 장치 등이 필요하므로, 제조 공정이 복잡해지고 제조단가가 증가하게 된다.

[0009] 한편, 히드라진 수화물은 용액 상태에 녹아 있는 금속 화합물으로부터 금속 나노입자를 만들 때 환원제로서 사용되고 있다. 히드라진과 같은 환원제를 사용하는 용액 공정의 경우, 용매를 사용해야 하므로 생산성이 높지 않으며, 과량의 히드라진을 사용해야만 하는 등의 단점이 있다. 또한 과량의 미 사용된 히드라진 용액은 인체에 유해할 수 있으며, 이를 처리하기 위해 폐수 처리 등의 추가 과정이 필요하다.

[0010] 히드라진(N_2H_4)은 암모니아(NH_3) 기체와 비슷한 화학적 성질을 갖지만 상온에서 투명한 액체로서 물과 비슷한 녹는점, 끓는점, 밀도를 갖는다. 이렇듯 액체 히드라진은 누출로 인한 화재 발생 및 주변 금속이나 물질과의 급격한 반응으로 오염을 야기할 수 있으며, 대부분은 다량의 수분을 포함하고 있어 수분이 없는 조건이 필요한 경우 등에 사용할 수 없거나 물에 의한 부반응의 문제들 때문에 그 응용에 많은 제한이 따른다.

[0011] 액체 히드라진이 가지고 있는 이러한 문제점들을 줄이기 위한 한 방편으로서, 액체 히드라진을 황산 또는 염산과 반응시켜서 만든 고체 히드라진 염(hydrazinium salt)을 만들어 액체 히드라진 대용으로 사용하는 것이 제안되었다. 그러나 이 또한 반응성이 떨어지고 반응 후 남은 음이온 제거 등과 같은 단점들로 인해서, 히드라진 염들은 그 종류가 다양하게 많이 개발되었음에도 불구하고 응용이 아주 제한적으로만 이루어지고 있다.

[0012] 한편, 미국 등록특허 제6,203,768호에는 기계화학적 방법(mechanochemical method)에 의한 새로운 나노입자의 생산 방식이 제안되어 있다. 이 방법에서는 염화제이철($FeCl_3$)과 같은 메탈 할라이드(metal halide) 화합물과 나트륨(Na)과 같은 금속을 볼 밀에 넣고 고온에서 반응시키면, 생성된 염화나트륨(NaCl)이 철(Fe) 나노입자의 주변을 감싼 구조로 형성되게 되며, 이를 용해하거나 승화 등의 방법에 의해 염화나트륨(NaCl)을 제거하여 분리된 나노입자를 얻게 된다. 그러나 이 방법 역시 용제의 제거 공정이 필요하고 고순도의 입자를 얻기 어려운 문제점이 있다.

[0013] 이 두 방법의 대안으로 초음파 이용법, 마이크로에멀전 이용법, 캐비테이션 과정(cavitation processing)과 고에너지 볼 밀링(high energy ball milling) 등 여러 다양한 방법이 보고되고 있으나, 금속 나노입자를 대량으로 제조하는데 있어서 한계와 제조 단가 문제로 보편적으로 이용되지 못하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

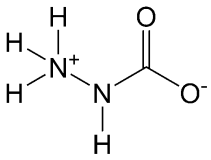
[0014] 이에, 본원은, 히드라진-이산화탄소 결합 화합물을 금속 산화물 또는 금속 이온 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 금속 나노입자의 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의해 제조되는 금속 나노입자를 제공하고자 한다.

[0015] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

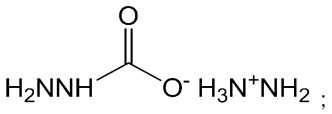
[0016] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 I 또는 I'로서 표시되는 히드라진-이산화탄소 결합 화합물을, 하기 화학식 II, III 또는 IV 로서 표시되는 금속 산화물 또는 금속 이온 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 금속 나노입자의 제조 방법을 제공한다:

[0017] [화학식 I]



[0018] ;

[0019] [화학식 I']



[0020] ;

[0021] [화학식 II]

[0022] M_aO_b;

[0023] [화학식 III]

[0024] M_aX_b;

[0025] [화학식 IV]

[0026] $M_a(OR^1)_b$;

[0027] 상기 식들에서,

[0028] R^1은, 수소; 치환될 수 있는 C_{1-30} 지방족(aliphatic) 탄화수소기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{5-30} 방향족(aromatic) 고리기 및 치환될 수 있는 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것; Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{1-30} 지방족 탄화수소기; Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 지방족 고리기; Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기; 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하고,

[0029] M은 금속 원소를 포함하고,

[0030] X는 할로겐 원소를 포함하며,

[0031] a 및 b는 정수임.

[0032] 본원의 제 2 측면은, 본원에 따른 제조 방법에 따라 제조되는, 금속 나노입자를 제공한다.

발명의 효과

[0033] 본원에 따른 금속 나노입자의 제조 방법은 매우 작은 소형의 반응 용기를 사용할 수 있으며, 특히 금속 산화물을 전구체로 사용하는 경우에 있어서는 이산화탄소, 질소 및 물을 제외한 부산물이 거의 없이 생성물을 정량적으로 얻을 수 있고, 고체 또는 무용매 반응 공정을 제공할 수 있어, 생산 장비 및 생산 시간을 간소화할 수 있다. 아울러, 슬러리 용매를 사용하는 경우에 있어서도, 총 생성물에 대하여 약 70 중량% 이하로 용매를 사용함으로써, 과량의 용매(> 80 중량%)를 사용하는 경우보다 반응 속도가 빠른 효율적 공정을 제공할 수 있다. 본원에 따른 금속 나노입자의 제조 방법은, 기존의 액상 기반 반응 공정과 비교하여, 부수 장비 설치, 용매 분리 비용, 폐수 처리 비용 등이 필요 없기 때문에 경제성이 우수하고 제조 비용이 절감될 뿐만 아니라, 용매를 거의 사용하지 않거나, 일체의 용매를 사용하지 않는 친환경 공정 기술이다.

[0034] 특히, 본원에 따른 금속 나노입자의 제조 방법은 히드라진-이산화탄소 결합 화합물을 금속 산화물, 금속염, 및 금속-아세테이트 등의 금속 전구체를 고체 상태, 무용매 상태 또는 슬러리 상태의 저온(200℃ 이하)에서 반응시키는 것으로서, 추가적인 열처리 과정 없이, 거의 100% 수율로 금속 나노입자를 제조할 수 있다.

[0035] 따라서 본원에 따른 금속 나노입자의 제조 방법은 하기와 같은 효과를 제공할 수 있다: 1) 용매를 사용하지 않거나, 슬러리 상태에 있어서도 최소한의 용매만 사용함으로써 매우 작은 반응 용기로 많은 생성물을 얻을 수 있기 때문에 생산성이 높고, 2) 저온에서 금속 환원을 하므로 에너지 비용이 크게 절감되며, 3) 반응 후에 금속 입자 외의 물질은 추가적인 분리 과정이 거의 필요 없으며, 4) 환원제의 양을 조절(약 1 당량 내지 약 10 당량)함으로써 금속 입자의 크기를 약 1 nm 내지 약 200 nm 사이에서 조절이 가능하고, 5) 나노입자의 수율이 거의 100% 이므로 경제성이 매우 높고, 6) 폐수 및 부산물이 최소화될 수 있음.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 구리 나노입자의 X-선 회절 분석 (XRD) 패턴이다: 밑의 수직 막대는 각각 Cu와 CuO의 이론적인 XRD 패턴임.

도 2는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 은 나노입자의 XRD 패턴이다: 밑의 수직 막대는 각각 Ag와 N_2H_5Cl의 이론적인 XRD 패턴임.

도 3은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 팔라듐 나노입자의 XRD 패턴이다: 밑의 수직 막대는 각각 Pd와 NH_4Cl의 이론적인 XRD 패턴임.

도 4 는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 백금 나노입자의 XRD 패턴이다: 밑의 수직 막대는 각각 Pt, NH_4Cl 및 N_2H_5Cl의 이론적인 XRD 패턴임.

도 5는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 금 나노입자의 XRD 패턴이다: 밑의 수직 막대는 각각 Au와 N_2H_5Cl의 이론적인 XRD 패턴임.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 아래에서는 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0038] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0039] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 상에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0040] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0041] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0042] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0043] 본원의 명세서 전체에 있어서, "지방족(aliphatic) 탄화수소기"는 탄소수 1 내지 30의 포화 또는 불포화 탄화수소기를 의미하고, C_{1-30}알킬기, C_{2-30} 알케닐기, C_{2-30} 알키닐기 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 명세서 전체에 있어서, "알킬"은 각각, 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형의, C_{1-30} 알킬기, 또는 C_{1-10} 알킬기, 또는 C_{1-5} 알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐 등, 및 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, C_{1-30} 알킬기가 치환된 경우 치환체의 탄소수는 상기 알킬기의 탄소수에 포함되지 않은 것이다.

[0045] 본원의 명세서 전체에 있어서, "알케닐"은 탄소수 2 내지 30, 또는 2 내지 10, 또는 2 내지 5를 가지는 선형 또는 분지형의, 치환 또는 비치환된 불포화 탄화수소기를 나타내며, 예를 들어, 에테닐, 비닐, 프로페닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 이소부테닐, t-부테닐, n-펜테닐, n-헥세닐 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 명세서 전체에 있어서, "알키닐"은 탄소수 2 내지 30, 또는 2 내지 10, 또는 2 내지 5를 가지는 선형 또는 분지형의, 치환 또는 비치환된 불포화 탄화수소기를 나타내며, 예를 들어, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐, 옥티닐, 노니닐, 데시닐 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 명세서 전체에 있어서, "지방족(aliphatic) 고리기"는 탄소수 3 내지 30, 또는 3 내지 10, 또는 3 내지 6의 불포화 또는 포화 탄소수소 고리기를 나타내며, 이는 예를 들어, 시클로알칸, 시클로파라핀, 시클로알켄 등을 포함하는 화합물로부터 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 명세서 전체에 있어서, "시클로알칸"은 탄소수 3 내지 30, 또는 3 내지 10, 또는 3 내지 6을 가지는 치환 또는 비치환된 탄화수소 고리 화합물을 의미하며, 예를 들어, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로노난, 시클로데칸 등을 포함한다.

[0049] 본원의 명세서 전체에 있어서, "할로겐" 또는 "할로"는 VIIa 족 원소, 예컨대, 염소(Cl), 브롬(Br), 플루오르(F) 또는 요오드(I)를 포함한다.

[0050] 본원의 명세서 전체에 있어서, "아민" 또는 "아미노"는 $-NH_2$ 또는 질소 원자가 하나 이상의 탄소 또는 헤테로 원자에 공유 결합된 화합물을 포함한다.

[0051] 본원의 명세서 전체에 있어서, "방향족 고리기"는 탄소수 6 내지 30, 또는 6 내지 20, 또는 6 내지 12의, 아릴 화합물, 헤테로 아릴, 아릴 알킬 및 접합 아릴기 등을 포함하는 화합물로부터 형성된 것이다.

[0052] 본원의 명세서 전체에 있어서, "아릴"은 전체적으로 또는 부분적으로 불포화된 치환 또는 비치환된 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄소 고리를 의미한다. 예를 들어, C_{6-30} 아릴은 탄소수 6 내지 30의 탄소 고리 원자를 가지는 아릴기를 의미하며, C_{6-30} 아릴이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다. 예를 들어 아릴은 모노아릴 또는 비아릴을 포함할 수 있다. 모노아릴은 탄소수 5 및 6을 갖는 것을 포함할 수 있으며, 비아릴은 탄소수 9 및 10을 갖는 것을 포함할 수 있다. 상기 아릴은 예를 들어, 치환 또는 비치환된 페닐을 포함할 수 있다. 모노아릴, 예를 들어, 페닐이 치환되는 경우에는, 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환이 이루어

질 수 있으며, 할로, 하이드록시, 니트로, 시아노, C_1-C_4 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 또는 C_1-C_4 선형 또는 분지형 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

[0053] 본원의 명세서 전체에 있어서, "헤테로아릴"은 헤테로사이클릭 방향족기로서, 방향족기에 헤테로 원자로서 Si, O, S, Se, N, P 또는 As을 포함할 수 있다. C_{3-30} 헤테로아릴은 탄소수 3 내지 30의 탄소 고리 원자를 가지는 헤테로아릴기를 의미하며, C_{3-30} 헤테로아릴이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다. 헤테로 원자의 개수는 1 또는 2일 수 있다. 헤테로아릴에서 아릴은 모노아릴 또는 비아릴을 포함할 수 있고, 예를 들어 모노아릴일 수 있다. 헤테로아릴은 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환될 수 있으며, 예를 들어, 할로, 하이드록시, 니트로, 시아노, C_1-C_4 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형 알킬, C_1-C_4 선형 또는 분지형 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

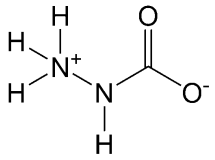
[0054] 본원의 명세서 전체에 있어서, "아릴알킬"은 아릴기로 치환된 알킬기를 의미한다. C_{6-30} 아릴알킬은 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬 유니트를 가지는 아릴알킬을 의미하며, C_{6-30} 아릴알킬이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다. 아릴알킬에서 아릴은 모노아릴 또는 비아릴을 포함할 수 있고, 알킬은 C_{1-3} 알킬, 예를 들어 C_1 알킬일 수 있다. 아릴알킬에서 아릴은 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환될 수 있으며, 예를 들어, 할로, 하이드록시, 니트로, 시아노, C_1-C_4 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형 알킬, C_1-C_4 선형 또는 분지형 알콕시 또는 알킬카르복실니트로에 의해 치환될 수 있다.

[0055] 본원의 명세서 전체에 있어서, "접합 아릴기"는 접합(fused)된 다중 아릴 고리로 이루어진 고리형을 의미하며, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 벤조[a]피렌, 벤조[b]피렌, 벤조[e]피렌, 아세나프탈렌, 아세나프텐, 벤조[b]플루오란센, 벤조[j]플루오란센, 크리센, 플루오란센, 플루오렌, 피렌 등이 있으며, 이는 치환 또는 비치환된 접합아릴기이다. 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환이 이루어질 수 있으며, 예를 들어, 할로, 하이드록시, 니트로, 시아노, C_1-C_4 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 또는 C_1-C_4 선형 또는 분지형 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

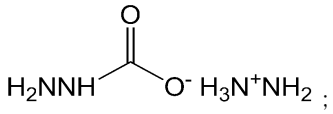
[0056] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 I 또는 I'로서 표시되는 히드라진-이산화탄소 결합 화합물을, 하기 화학식 II, III 또는 IV 로서 표시되는 금속 산화물 또는 금속 이온 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 금속 나노입자의 제조 방법을 제공한다:

[0058] [화학식 I]

[0059]  ;

[0060] [화학식 I']

[0061]  ;

[0062] [화학식 II]

[0063] M_aO_b;

[0064] [화학식 III]

[0065] M_aX_b;

[0066] [화학식 IV]

[0067] $M_a(OR^1)_b$;

[0068] 상기 식들에서,

[0069] R^1은, 수소; 치환될 수 있는 C_{1-30} 지방족(aliphatic) 탄화수소기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{5-30} 방향족(aromatic) 고리기 및 치환될 수 있는 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것; Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{1-30} 지방족 탄화수소기; Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 지방족 고리기; Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기; 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 적어도 하나 이상 포함된 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하고,

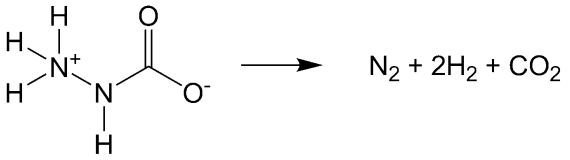
[0070] M은 금속 원소를 포함하고,

[0071] X는 할로겐 원소를 포함하며,

[0072] a 및 b는 정수임.

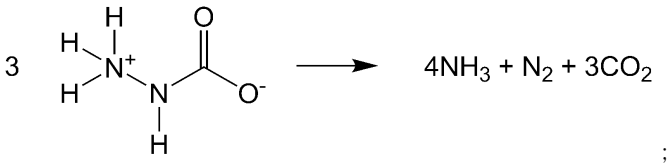
[0073] 본원에서 히드라진-이산화탄소 결합 화합물은 분해 반응 (반응식 I 내지 III 참조) 에 의해 수소 또는 암모니아를 발생할 수 있으며, 발생된 수소 또는 암모니아가 환원제 역할을 한다:

[0074] [반응식 I]



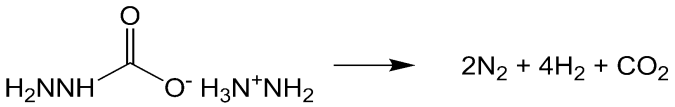
[0075] ;

[0076] [반응식 II]



[0077] ;

[0078] [반응식 III]



[0079] .

[0080] 즉, 발생된 수소가 금속 산화물의 산소와 반응하여 물로 전환되거나, 금속 염의 경우에는 암모니아가 생성되어 할로겐과 반응하여. 암모늄 염을 형성함으로써 금속을 환원시키는 역할을 한다. 예를 들어, 금속-아세테이트 등의 경우에는 발생된 수소가 수소 양이온으로 변환되면서 금속-아세테이트 등을 에세트산으로 변환시키고, 동시에 금속을 환원하여 금속 나노입자를 생성하는 것으로 판단된다.

[0081] 수소가 금속의 환원제로서 사용되는 경우, 금속이 수소를 수소 양이온으로 변환시키면서 상기 금속은 환원된다. 수소는 상온에서 기체이며, 폭발성이 매우 높으므로 고압의 용기를 사용해야 하는 등의 문제가 있으나, 본원에 이용되는 히드라진-이산화탄소 결합물은 고체이거나 (화학식 I) 또는 젤 (화학식 I') 상태이므로, 안정성이 우수하여, 현장 적용이 매우 용이하다는 장점을 가진다.

[0082] 이때 용매를 사용하지 않을 수 있게 되므로, 가장 단순한 공정을 이용하며, 용매를 사용하지 않거나 최소한의 용매만을 사용하고, 부산물이 대부분 무해한 기체이므로 자연히 제거되며, 이에따라 정제과정이 거의 필요 없으므로 매우 친환경적이고 경제성이 높게 금속 나노입자를 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 종래 생산 공정의 단점을 극복하여, 가장 경제적이고, 친환경적이며, 생산 시설이 별도로 필요하지 않은 장점을 갖는다.

[0083] 상기 반응 과정에서 물과 이산화탄소가 발생되지만, 상기 이산화탄소는, 히드라진-이산화탄소 결합 화합물의 제조 공정에 포함된 것이 해리된 것으로서, 상기 반응에서 추가적인 이산화탄소의 생성은 없는 것이다.

[0084] 비제한적 예로서, 상기 제조 방법에 의해 제조되는 금속 나노입자는, 그 크기가 약 1 nm 내지 약 300 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 나노입자의 크기는 약 1 nm 내지 약 300 nm, 약 1 nm 내지 약 250 nm, 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 150 nm, 약 1 nm 내지 약 130 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 80 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 80 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 130 nm 내지 약 300 nm, 약 150 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 250 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm 또는 약 50 nm 내지 약 200 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0085] 본원에 따른 일 구현예에 있어서, 상기 M은 구리, 은, 팔라듐, 백금 또는 금을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0086] 본원에 따른 일 구현예에 있어서, 상기 R^1은 C_{1-10} 알킬기, C_{6-20} 아릴기, 포르밀기 또는 C_{1-10} 아실기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0087] 본원에 따른 일 구현예에 있어서, 상기 R^1은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 페닐기, 비페닐기, 트리페닐기, 벤질기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 포르밀기, 아세틸기 또는 에타노일기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0088] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응 온도는 약 10℃ 내지 약 200℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 온도는 약 10℃ 내지 약 200℃, 약 30℃ 내지 약 200℃, 약 50℃ 내지 약 200℃, 약 80℃ 내지 약 200℃, 약 110℃ 내지 약 200℃, 약 130℃ 내지 약 200℃, 약 150℃ 내지 약 200℃, 약 170℃ 내지 약 200℃, 약 10℃ 내지 약 170℃, 약 30℃ 내지 약 170℃, 약 50℃ 내지 약 170℃, 약 80℃ 내지 약 170℃, 약 110℃ 내지 약 170℃, 약 130℃ 내지 약 170℃, 약 150℃ 내지 약 170℃, 약 10℃ 내지 약 150℃, 약 30℃ 내지 약 150℃, 약 50℃ 내지 약 150℃, 약 80℃ 내지 약 150℃, 약 110℃ 내지 약 150℃, 약 130℃ 내지 약 150℃, 약 10℃ 내지 약 130℃, 약 30℃ 내지 약 130℃, 약 50℃ 내지 약 130℃, 약 80℃ 내지 약 130℃, 약 110℃ 내지 약 130℃, 약 10℃ 내지 약 110℃, 약 30℃ 내지 약 110℃, 약 50℃ 내지 약 110℃, 약 70℃ 내지 약 110℃, 약 90℃ 내지 약 110℃, 약 10℃ 내지 약 90℃, 약 30℃ 내지 약 90℃, 약 50℃ 내지 약 90℃, 약 10℃ 내지 약 30℃ 또는 약 10℃ 내지 약 50℃일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0089] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응들은 용매를 사용하지 않고 무용매 상태에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 반응에서, 반응물이 모두 고체인 경우 고체 분말 간의 그라인딩(grinding) 또는 접촉(contact)에 의해서 반응이 진행될 수 있어, 생성물의 분리 또는 정제 과정이 거의 필요 없으며, 부산물 생성이 거의 없어 친환경적인 무용매 건식 합성을 가능하게 할 수 있다. 본원의 제조방법은 용매를 사용하지 않는 무용매 반응을 수행함으로써, 반응 속도 및 선택성을 증가시킬 수 있다.

[0090] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 용매의 존재 하의 슬러리 상태에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 반응이 용매 존재 하에 수행되는 경우, 상기 용매의 사용량이 금속 나노입자의 총 중량에 대하여 약 70 중량% 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매 사용량은 생성물인 금속 나노입자의 총중량에 대해 약 70 중량% 이하, 약 60 중량% 이하, 약 50 중량% 이하, 약 40 중량% 이하, 약 30 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 0.1 중량% 내지 약 70 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 60 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 40 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 약 1 중량% 내지 약 70 중량%, 약 10 중량% 내지 약 70 중량%, 약 20 중량% 내지 약 70 중량%, 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 약 40 중량% 내지 약 70 중량%, 약 50 중량% 내지 약 70 중량%, 또는 약 60 중량% 내지 약 70 중량%

일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매를 약 70 중량% 이하로 사용할 경우, 약 80 중량% 내지 약 95 중량%의 용매를 사용하는 종래 방법에 비해 반응 속도와 선택성을 증가시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0091] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 탄소수 1 내지 15의 알코올, 탄소수 2 내지 16의 에테르, 탄소수 5 내지 15의 지방족 탄화수소, 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0092] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소수 1 내지 15의 알코올을 용매로서 사용하는 경우, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 만니톨, 폴리올, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0093] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소수 2 내지 16의 에테르를 용매로서 사용하는 경우, 상기 에테르는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 다이옥신, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0094] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소수 5 내지 15의 지방족 탄화수소를 용매로서 사용하는 경우, 상기 지방족 탄화수소는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸, 테트라데칸, 펜타데칸 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0095] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소를 용매로서 사용하는 경우, 상기 방향족 탄화수소는 벤젠, 톨루엔, 페놀, 벤조산, 니트로벤젠, 자일렌, 나프탈렌 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0096] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 제조 방법에 따라 제조되는, 금속 나노입자를 제공한다.

[0097] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자의 크기가 약 1 nm 내지 약 300 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 나노입자의 크기가 약 1 nm 내지 약 300 nm, 약 1 nm 내지 약 250 nm, 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 150 nm, 약 1 nm 내지 약 130 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 80 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 80 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 130 nm 내지 약 300 nm, 약 150 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 250 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm 또는 약 50 nm 내지 약 200 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0098] 본원의 따른 금속 나노입자는 상기 본원의 제 1 측면에 따른 제조 방법에 따라 제조되는 것으로서, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0099] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0100] **[실시예]**

[0101] 본 실시예에 따른 금속 나노입자들은, 제조 시 용매를 전혀 사용하지 않고 합성될 수 있으며, 금속 산화물, 금속-할로겐 염, 금속-아세테이트 또는 금속-알콕사이드 등의 총 중량에 대하여 약 70 중량% 이하의, 탄소수 1 내지 15의 알코올, 탄소수 2 내지 16의 에테르, 탄소수 5 내지 15의 지방족 탄화수소, 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소 또는 이들의 혼합물을 용매로서 사용해서 합성될 수 있다. 고체 반응 또는 용매를 사용한 슬러리상 반응 모두 금속 나노입자의 수율은 99% 이상이다.

[0102] **실시예 1**

[0103] 고체 히드라진 ($H_3N^+NHCO_2^-$) 7.6 g (100.0 mmol)과 구리(II) 산화물 (CuO) 1.99 g (25.0 mmol)을 용매 없이 모르타르에서 10 분간 혼합하고, 그 혼합물을 80℃ 오븐에 넣은 후 12 시간 후 생성물을 XRD (X-ray powder diffraction) 로 확인하였다. 상기 XRD 분석 결과는 도 1에 나타내었다.

[0104] 도 1은 본 실시예에 따라 제조된 구리 나노입자의 XRD 패턴이으로서, 밑의 수직 막대는 각각 Cu와 CuO의 이론적인 XRD 패턴을 나타낸다. 확인 결과 다른 부생성물의 존재 없이 전구체인 구리 산화물이 모두 금속 구리(Copper metal)로 전환되었음을 확인하였으며 생성된 금속 구리의 평균 입자 직경은 약 25 nm인 것으로 관찰되었다.

[0105] **실시예 2**

[0106] 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 고체 히드라진과 CuO를 혼합하여, 그 혼합물을 100℃ 오븐에 넣은 후 1 시간 후 생성물을 XRD로 확인하였다. 확인 결과 금속 구리가 약 35 nm 크기로 생성되었음을 알 수 있었다.

[0107] **실시예 3**

[0108] 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 고체 히드라진과 CuO를 혼합하여, 그 혼합물을 150℃ 오븐에 넣은 후 0.1 시간 후 생성물을 XRD로 확인하였다. 확인 결과 금속 구리가 약 42 nm 크기로 생성되었음을 알 수 있었다.

[0109] **실시예 4**

[0110] 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 고체 히드라진과 CuO를 혼합하여, 그 혼합물을 50℃ 오븐에 넣은 후 72 시간 후 생성물을 XRD로 확인하였다. 확인 결과 금속 구리가 약 19 nm 크기로 생성되었음을 알 수 있었다.

[0111] **실시예 5**

[0112] CuO 4.00 g (50.0 mmol)을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 구리를 수득하였으며, 생성된 금속 구리를 XRD로 확인하였다. 확인 결과 금속 구리가 약 24 nm 크기로 생성되었음을 알 수 있었다.

[0113] **실시예 6**

[0114] CuO 1.00 g (12.5 mmol)을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 구리를 수득하였으며, 생성된 금속 구리를 XRD로 확인하였다. 확인 결과 금속 구리가 약 23 nm 크기로 생성되었음을 알 수 있었다.

[0115] **실시예 7**

[0116] CuO (25.0 mmol) 대신에 구리(II) 아세테이트-모노하이드레이트 ($Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$) 19.96 g (100.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 1 시간으로 제한한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 구리를 수득하였으며, 생성된 금속 구리를 XRD로 확인하였다. 확인 결과 금속 구리가 약 15 nm 크기로 생성되었음을 알 수 있었다.

[0117] **실시예 8**

[0118] CuO (25.0 mmol) 대신에 구리(II) 클로라이드-디하이드레이트 ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) 8.52 g (50.0 mmol) 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 3 시간으로 제한한 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 금속 구리를 수득하였으며, 생성된 금속 구리를 XRD로 확인하였다. 확인 결과 금속 구리가 약 30 nm 크기로 생성되었음이 관찰되었으며, 염화암모늄도 함께 존재함을 알 수 있다.

[0119] **실시예 9**

[0120] CuO (25.0 mmol) 대신에 은 염화물 (AgCl) 7.17 g (50.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 3시간으로 제한한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였으며, 생성된 금속 입자를 XRD로 확인하였다. 상기 XRD 분석 결과는 도 2에 나타내었다.

[0121] 도 2는 본 실시예에 따라 제조된 은 나노입자의 XRD 패턴으로서, 밑의 수직 막대는 각각 Ag와 N_2H_5Cl의 이론적인 XRD 패턴을 나타낸다. 확인 결과, 반응 후 전구체인 은 염화물이 모두 금속 은(silver metal)으로 전환되었음을 알 수 있었고, 은 입자의 평균 직경이 약 10 nm인 것으로 관찰되었으며, 염화암모늄도 함께 존재함을 알 수 있다.

[0122] **실시예 10**

[0123] CuO (25.0 mmol) 대신에 은 아세테이트 (AgOAc) 8.35 g (50.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 0.1 시간, 오븐 온도를 25℃로 제한한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 은을 수득하였으며, 생성된 금속 은을 XRD로 확인하였다. 확인 결과 금속 은의 평균 입자 직경이 약 8 nm 크기로 생성되었음이 관찰되었으며, 아세트산도 함께 존재함을 알 수 있다.

[0124] **실시예 11**

[0125] CuO (25.0 mmol) 대신에 팔라듐(II) 염화물 ($PdCl_2$) 8.87 g (50.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 1 시간으로 제한한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였으며, 생성된 금속 입자를 XRD로 확인하였다. 상기 XRD 분석 결과는 도 3에 나타내었다.

[0126] 도 3은 본 실시예에 따라 제조된 팔라듐 나노입자의 XRD 패턴으로서, 밑의 수직 막대는 각각 Pd와 NH_4Cl의 이론적인 XRD 패턴을 나타낸다. 확인 결과 전구체인 $PdCl_2$가 금속 팔라듐 (palladium metal)으로 전환되었음을 확인하였으며 생성된 금속 팔라듐의 평균 입자 직경이 5 nm 인 것으로 관찰되었으며, 염화암모늄도 함께 존재함을 알 수 있다.

[0127] **실시예 12**

[0128] CuO (25.0 mmol) 대신에 팔라듐(II) 아세테이트 [$Pd(OAc)_2$] 11.2 g (50.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 1 시간으로 제한한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였으며, 생성된 금속 입자를 XRD로 확인하였다. 확인 결과, 생성된 금속 팔라듐의 평균 입자 직경이 약 5 nm 인 것으로 관찰되었으며, 아세트산도 함께 존재함을 알 수 있다.

[0129] **실시예 13**

[0130] CuO (25.0 mmol) 대신에 팔라듐(II) 산화물 (PdO) 6.12 g (50.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 1 시간으로 제한한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였으며, 생성된 금속 입자를 XRD로 확인하였다. 확인 결과, 생성된 금속 팔라듐의 평균 입자 직경이 약 5 nm 인 것으로 관찰되었다.

[0131] **실시예 14**

[0132] 백금(II) 염화물 ($PtCl_2$) 1.33 g (5.0 mmol)과, 고체 히드라진 ($H_3N^+NHCO_2^-$) 0.76 g (10.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 1 시간으로 제한한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였으며, 생성된 금속 입자를 XRD로 확인하였다. 상기 XRD 분석 결과는 도 4에 나타내었다.

[0133] 도 4 는 본 실시예에 따라 제조된 백금 나노입자의 XRD 패턴으로서, 밑의 수직 막대는 각각 Pt, NH_4Cl 및 N_2H_5Cl의 이론적인 XRD 패턴을 나타낸다. 분석 결과, 전구체인 $PtCl_2$가 모두 금속 백금 (platinium metal) 전환되었음을 확인하였으며 생성된 백금의 평균 입자 직경이 약 8 nm 인 것으로 관찰되었으며, 염화암모늄도 함께 존재함을 알 수 있다.

[0134] **실시예 15**

[0135] $PtCl_2$ 0.67 g (2.5 mmol)과, 고체 히드라진 ($H_3N^+NHCO_2^-$) 0.76 g (10.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 1 시간으로 제한한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였으며, 생성된 금속 입자를 XRD로 확인하였다. 확인 결과, 금속 백금의 평균 입자 직경이 약 6 nm 인 것으로 관찰되었으며, 염화암모늄도 함께 존재함을 알 수 있다.

[0136] **실시예 16**

[0137] $PtCl_2$ 0.34 g (1.25 mmol)과, 고체 히드라진 ($H_3N^+NHCO_2^-$) 0.76 g (10.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 1 시간으로 제한한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였으며, 생성된 금속 입자를 XRD로 확인하였다. 확인 결과, 금속 백금의 평균 입자 직경이 약 4 nm 인 것으로 관찰되었으며, 염화암모늄도 함께 존재함을 알 수 있다.

[0138] **실시예 17**

[0139] 백금(IV) 산화물 (PtO_2, Adam's catalyst) 1.135 g (5.0 mmol)과, 고체 히드라진 ($H_3N^+NHCO_2^-$) 0.76 g (10.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 0.5 시간으로 제한한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였으며, 생성된 금속 입자를 XRD로 확인하였다. 확인 결과, 금속 백금의 평균 입자 직경이 약 5 nm 인 것으로 관찰되었다.

[0140] **실시예 18**

[0141] 금(III) 염화물 ($AuCl_3$) 1.52 g (5.0 mmol)과, 고체 히드라진 ($H_3N^+NHCO_2^-$) 0.76 g (10.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 0.1 시간으로 제한한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였으며, 생성된 금속 입자를 XRD로 확인하였다. 상기 XRD 분석 결과는 도 5에 나타내었다.

[0142] 도 5는 본 실시예에 따라 제조된 금 나노입자의 XRD 패턴으로서, 밑의 수직 막대는 각각 Au와 N_2H_5Cl의 이론적인 XRD 패턴을 나타낸다. 확인 결과, 금속 금 (metal gold)의 평균 입자 직경이 약 5 nm 인 것으로 관찰되었으며, 히드라진 염화물도 함께 존재함을 알 수 있다.

[0143] **실시예 19**

[0144] 금(I) 아세테이트 (AuOAc) 1.28 g (5.0 mmol)과, 고체 히드라진 ($H_3N^+NHCO_2^-$) 0.76 g (10.0 mmol)을 사용하고, 오븐에 방치한 시간을 0.1 시간으로 제한한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 반응을 수행하였으며, 생성된 금속 입자를 XRD로 확인하였다. 확인 결과 금속 금의 평균 입자 직경이 약 5 nm 인 것으로 관찰되었으며, 아세트산도 함께 존재함을 알 수 있다.

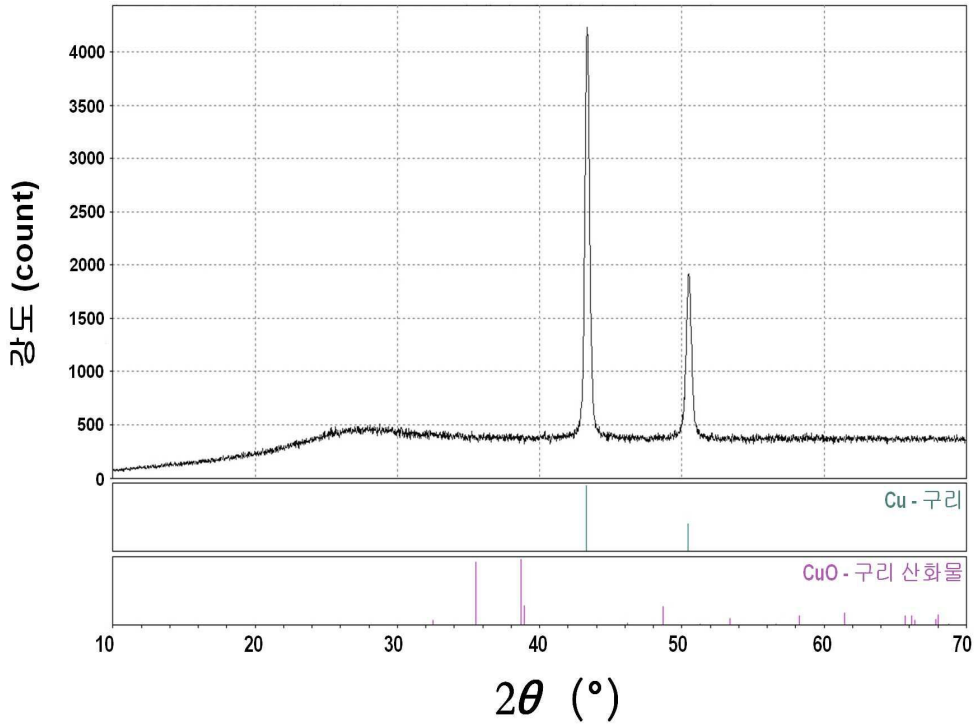
[0145] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을

것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

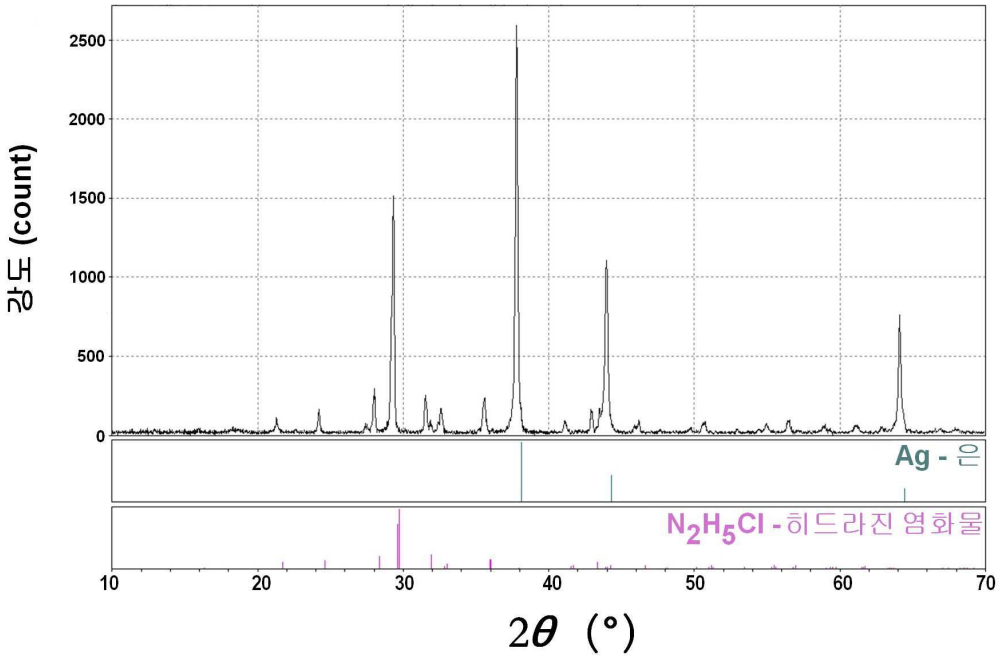
[0146] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

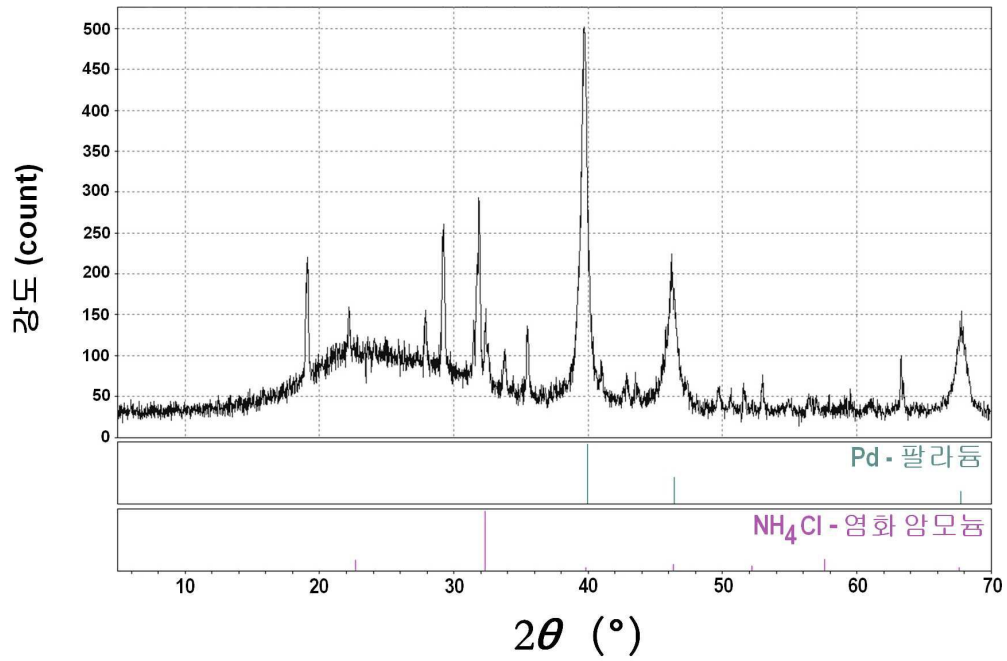
도면1



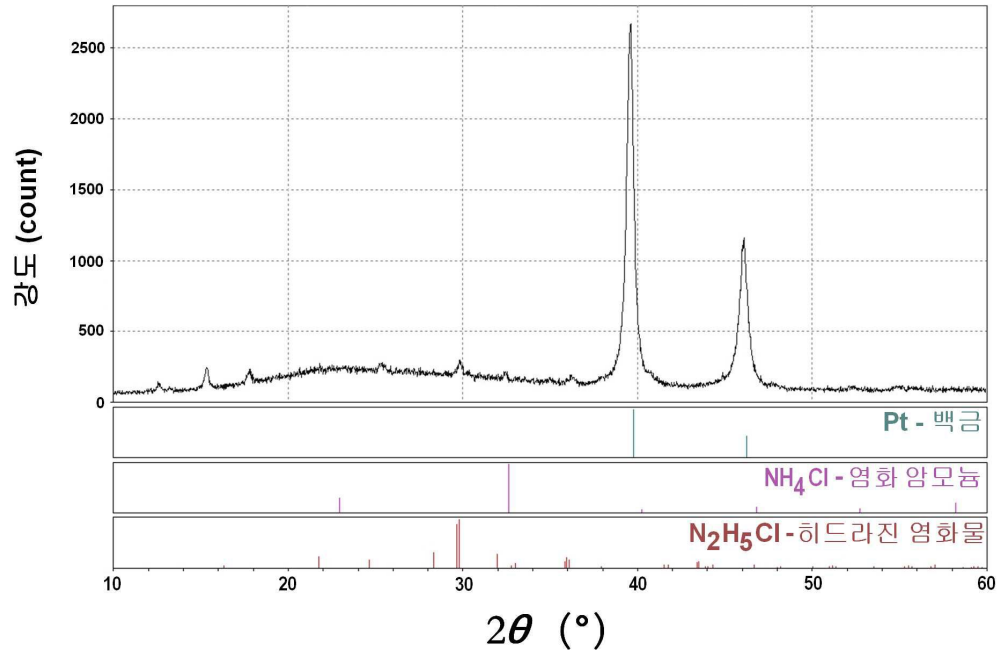
도면2


강도 (count)
2500
2000
1500
1000
500
0
Ag - 은
N_2H_5Cl - 히드라진 염화물
10
20
30
40
50
60
70
2θ (°)

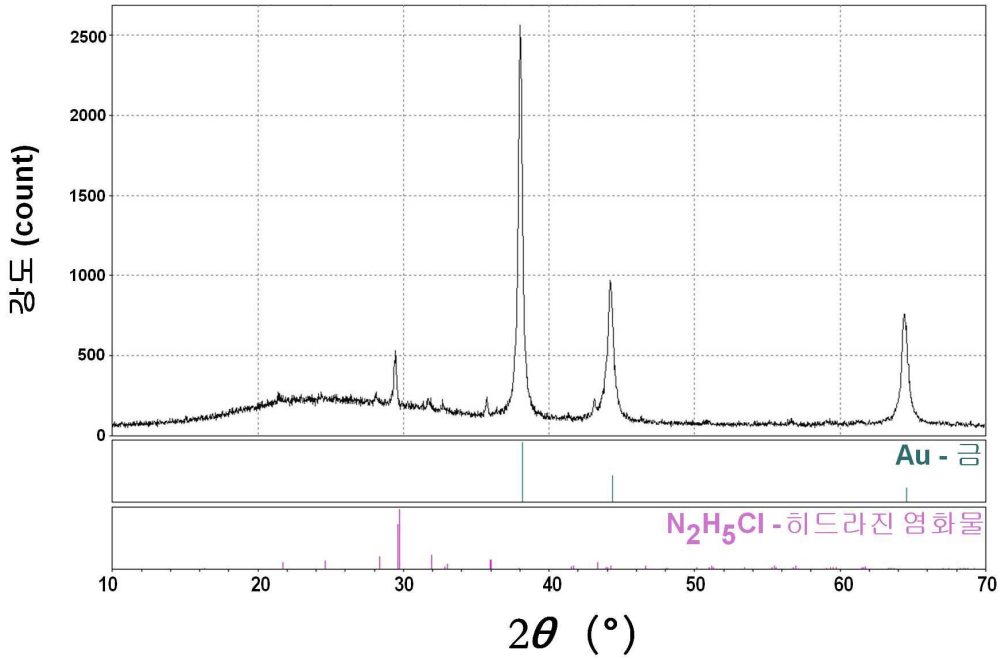
도면3


강도 (count)
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
Pd - 팔라듐
NH_4Cl - 염화 암모늄
10
20
30
40
50
60
70
2θ (°)

도면4


강도 (count)
2500
2000
1500
1000
500
0
Pt - 백금
NH4Cl - 염화 암모늄
N2H5Cl - 히드라진 염화물
10
20
30
40
50
60
2θ (°)

도면5


강도 (count)
2500
2000
1500
1000
500
0
Au - 금
N2H5Cl - 히드라진 염화물
10
20
30
40
50
60
70
2θ (°)