



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월28일
(11) 등록번호 10-1278939
(24) 등록일자 2013년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
C09C 1/62 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7016016
(22) 출원일자(국제) 2009년11월20일
심사청구일자 2011년07월11일
(85) 번역문제출일자 2011년07월11일
(65) 공개번호 10-2011-0099731
(43) 공개일자 2011년09월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/008289
(87) 국제공개번호 WO 2010/066335
국제공개일자 2010년06월17일
(30) 우선권주장
10 2008 061 703.2 2008년12월12일 독일(DE)
10 2009 015 470.1 2009년03월28일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
W02006072959 A1
전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
비와이케이-케미 게엠베하
독일 데-46483 베젤 아벨스트라세 45
(72) 발명자
놀데 올리치
독일 47533 클레베 바제부르갈레 40
베르케이 미카엘
독일 45721 할테른 암 시 긴스터스트라세 12
사비토브스키 토마스
독일 46485 베젤 프리에텐스트라세 84이
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

심사관 : 안영웅

(54) 발명의 명칭 금속 나노입자의 제조 방법 및 이 방법으로 얻어진 금속 나노입자와 그것의 사용

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 폴리머 안정제의 존재하에 환원제에 의해 금속 이온이 환원되고, 금속 나노입자로 전환되는 금속 나노입자의 제조 방법, 이 방법으로 얻어질 수 있는 적어도 하나의 금속 나노입자 및 그것의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 폴리머 안정제의 존재하에 적어도 하나의 환원제에 의해서 금속 이온이 환원되며 금속 나노입자로 전환되는, 금속 나노입자의 제조 방법으로서, 상기 방법은 단일상 반응으로서 액체 매체에서 수행되고, 온도 및 체적 흐름의 조절이 금속 나노입자의 핵 생성과 성장 과정들의 시간적 및 공간적 분리를 달성하고, 상기 방법은 0.0001 내지 10분 범위의 반응 시간에서 수행되며, 폴리머 안정제는 적어도 1000 g/mol의 중량 평균 분자량을 가지고, 극성 관능기를 지닌 산- 또는 염기-관능화된 폴리머에 기초하며, 관능화된 폴리아민, 관능화된 폴리우레탄, 관능화된 폴리(메트)아크릴레이트, 관능화된 폴리에테르/폴리에스테르 코폴리머, 관능화된 폴리에테르, 관능화된 폴리에스테르, 관능화된 지방산 코폴리머, 관능화된 블록 코폴리머, 관능화된 폴리알콕실레이트, 및 이들 화합물들 중 적어도 2가지의 혼합물 또는 조합의 군으로부터 선택되고, 상기 폴리머 안정제는 결과의 금속 나노입자를 기준으로 20 내지 100중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 방법이 추가로 적어도 하나의 소포제의 존재하에 수행되며, 소포제는 전체 반응 혼합물을 기준으로 0.0001 내지 5중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 환원제는 반응 매체 중에서 가용성 또는 분산성이며, 금속 이온을 산화 상태 "0"의 원소 금속으로 환원시킬 수 있고, 환원제가 전기화학 전압계에서 환원될 금속 이온의 금속보다 낮은 표준 전위를 지니도록 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 환원제는 무기 수소화물; 무기 티오황산염 또는 티오황산; 무기 황화물 또는 황화수소; 무기 아황산염; 히드라진; 히드록실아민; 수소; 일산화탄소; 아세틸렌; 옥살산 또는 옥살산염; 시트르산 또는 시트르산염; 타르타르산 또는 타르타르산염; 일가 또는 다가 알코올; 히드록시-관능성 에테르; 당; 무기 인화물; 및 상기 언급된 환원제들 중 적어도 2가지의 혼합물 또는 조합의 군으로부터 선택되고, 환원제는 1.05:1 내지 200:1의 범위에서, 환원에 필요한 전자의 양으로서 계산된 환원제 대 금속 이온의 비로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 금속이 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Ru, Os, Se, Te, Cd, Bi, In, Ga, As, Ti, V, W, Mo, Si, Al, Sn 및 이들 원소들 중 적어도 2가지의 혼합물, 합금 및 공-결정으로 구성되는 군으로부터 선택되고, 금속 이온이 금속염, 금속 산 및 그것의 수화물, 이온 금속 화합물, 복합체화된 금속 이온 또는 금속 전극의 형태로 사용되며, 화합물은 수용성 또는 수분산성이고, 금속 이온이 금속으로 계산했을 때 전체 반응 혼합물을 기준으로 0.0001 내지 20중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 얻어진 금속 나노입자가 0.3 내지 1000nm 범위의 절대 입자 크기를 가지고, 얻어진 금속 나노입자가 1 내지 500nm 범위의 평균 입자 크기(D50)를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 폴리머 안정제는 분산제 또는 습윤제이고, 폴리머 안정제는 1250-100,000 g/mol 범위의 중량-평균 분자량을 가지며, 히드록실(-OH), 티올(-SH), 아민, 암모늄, 카르복실, 카르보닐, 에스테르, 에테르, 술폰, 인산 및 인산 에스테르 기능으로부터 선택된 적어도 하나의 관능기를 함유하는 관능화된 폴리머에 기초하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 나노기술의 기술 분야에 관한 것이다.

[0002]

더 구체적으로, 본 발명은 금속 나노입자의 제조 방법, 및 이 방법으로 얻어질 수 있는 금속 나노입자, 그리고 얻어진 금속 나노입자의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명의 금속 나노입자를 포함하는 분산물에 관한 것이다. 마지막으로, 본 발명은 본 발명의 금속 나노입자 또는 본 발명의 분산물을 포함하는 코팅 재료 및 코팅 시스템, 유리 및 유리질 코팅, 인쇄 잉크를 포함하는 잉크, 플라스틱, 발포체, 화장품, 세정 조성물 및 함침재, 접착제, 실링 화합물 및 촉매 시스템에 관한 것이다.

배경기술

[0003]

금속 나노입자를 제조하기 위한 합성은 과학 문헌들과 특허 문헌들에서 많이 설명되었다. 대부분 제조는 적합한 금속염의 환원을 통해서 수행된다.

[0004]

예를 들어, 이러한 금속 나노입자는 환원제로서 수소화붕소나트륨을 사용하는 2상 반응에서 금속염(예를 들어, 은염)의 환원을 통해서 제조될 수 있다. 이것은 먼저 금속염을 테트라옥틸암모늄 브로마이드를 사용하여, 예를 들어 수성상에서 유기상(예를 들어, 톨루엔 또는 클로로포름)으로 전이시키고, 다음에 수소화붕소나트륨에 의해서 금속염을 환원시키는 것을 포함한다. 안정제, 예를 들어 도데칸티올의 사용에 의해서, 실제로 단분산 금속 나노입자를 합성하는 것이 가능하며, 표면 변형에 기초하여, 이들을 다양한 매체에 분산시키는 것도 가능하다. 물을 사용할 때는 대부분 상전이 촉매, 예를 들어 4-디메틸아미노피리딘이 필요하다. 이런 반응 방식이 갖는 한 단점은 산업적 규모로의 확장성이 부족하다는 점이다("규모확장성"). 이에 더하여, 이 방식으로 제조된 금속 나노입자는 극성 시스템에 적합하게 변형될 수 없다. 이 방법의 추가의 단점은 비교적 고가의 출발 화학물질을 사용한다는 점과, 수율이 가변적이고 부산물이 많이 형성된다는 점, 특히 조대한 입자 성분이 많다는 점이다.

[0005]

환원이 마찬가지로 수성 매체에서 일어나는 반응들이 대안이 된다. 이들은 금속염, 특히 금염을, 예를 들어 시트르산 나트륨에 의해 환원시키는 것을 포함한다(*Turkevich*에 따르면 "시트르산염법"이라고 한다; 예를 들어, *Discuss. Faraday Soc.* 11(1951), 55 참조). 이 방법의 단점은 합성 동안과 그 이후의 줄에서 달성될 수 있는 금속 또는 금 농도가 매우 낮다는 점이다. 이에 더하여, 이 방식으로 얻어진 금속 나노입자는 매우 복잡한 방식으로만 분말로서 분리될 수 있는데, 그나마도 어렵다. 동시에 비교적 높은 온도도 불리한 점이다.

[0006]

추가적 대안은 폴리올법(이와 관련해서는, 예를 들어 US 2006/0090599 A1를 참조한다)이라고 하는데, 이 방법은 100°C 이상, 일반적으로는 150°C 이상의 승온에서 폴리올 중에서 또는 폴리올에 의해서 금속 이온 공급원의 환원을 행하는 것을 포함한다. 폴리올은 안정제인 동시에 용매로서 사용되는데, 즉 추가의 용매가 필요하지 않다. 그러나, 이 방법의 단점은 얻어진 금속 나노입자가 매우 복잡한 방식으로만 그대로 분리될 수 있고, 그나마도 어렵다는 점이다. 이에 더하여, 얻어진 금속 나노입자를 비극성 시스템에 적합하게 변형하는 것이

어렵다. 추가의 단점은 비교적 고가의 출발 화학물질들이 사용된다는 점과 가공 온도가 비교적 높다는 점이다.

- [0007] 이에 더하여, 금속 나노입자, 특히 금 나노입자의 제조는 원칙적으로 초음파용해(sonolysis)라고 하는 방법에 의해서도 가능하지만, 이것은 일반적으로 실험적 규모로만 수행된다. 이 과정은 초음파에 의한 에너지 유입에 기초한다. 이것은, 예를 들어 HAuCl_4 의 수성 용액을 글루코오스와 반응시키는 것을 포함하는데, 실제 환원제는 히드록실 라디칼과 당 열분해 라디칼로서, 이들은 글루코오스와 물의 붕괴 공동 사이의 계면 영역에서 형성된다. 이로써 폭 30-50nm, 길이 수 마이크로미터의 나노리본이라고 하는 것이 얻어지는데, 이들 리본은 가요성이고, 90° 이상의 범위로 휘어질 수 있다. 글루코오스가 글루코오스 올리고머인 시클로덱스트린으로 대체 되면, 구체로서 금 나노입자가 얻어진다. 이 방법은 비교적 복잡하며, 산업적 규모로는 적용될 수 없다. 또한, 비교적 고가의 출발 화학물질들이 사용된다. 게다가, 이 과정을 수행하는 것은 어렵다.
- [0008] JP 2003-147418 A는 수성 매체 중의 미셀로 환원에 의해서 금속 나노입자(예를 들어, Au 또는 Pd)를 제조하는 것에 관한 것이며, 미셀은 양쪽성 블록 코폴리머로부터 제조된다. 미셀 형성에 필요한 블록 코폴리머는 제조가 비교적 복잡하고, 동시에 환원제로서 기능한다.
- [0009] US 2006/0266156 A1은 상이한 증발 온도를 가진 두 상이한 습윤제 또는 분산제를 표면에 포함하는 금속 입자, 및 그것의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0010] US 2006/0266157 A1은 수성 금속염 용액을 습윤제, 예를 들어 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB)의 존재하에 환원함으로써 금속 나노입자를 제조하는 것을 설명한다. 이 방식으로 얻어진 입자는 습윤제 또는 분산제를 첨가하여 분산될 수 있고, 코팅의 바인더와 조합될 수 있다. 이 제조 방법은 순수한 수성 매체에서는 수행될 수 없다. 반응은 시트르산염법과 2상 반응의 조합이다. 입자 표면이, 예를 들어 습윤제인 CTAB로 덮임으로써 비극성 매체에서의 분산성이 우수한 입자들이 제공되지만, 비교적 고가인 CTAB가 상당히 과량으로 사용되어야 한다. 또한, 특정 코팅 양립성을 달성하기 위해서는 추가의 분산제를 조금이라도 첨가하는 것이 필요하다.
- [0011] WO 2006/053225 A2는 금속 나노입자/단백질 복합체를 제조하는 것에 관한 것이다. 이 제조 방법은 수성 매체 중에서 BSA(소 혈청 알부민)와 같은 단백질의 존재하에 NaBH_4 에 의한 환원에 의해서 행해진다. 폴리비닐피롤리돈-코팅된 은 입자도 설명되는데, 이 경우에는 합성이 글리세롤 중에서 행해지며, 폴리올비아라고 한다.
- [0012] WO 2006/072959 A1은 금속 나노입자의 수계 분산물, 및 이 분산물을 금속 형태가 금속 코어를 형성할 수 있는 수용성 환원 폴리머의 존재하에 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0013] US 2007/0034052 A1 및 US 2006/0159603 A1은 폴리올에 의한 금속 이온의 환원에 의해서 금속 나노입자, 특히 은 나노입자를 제조하는 것을 설명한다.
- [0014] US 6 992 039 B2는 산화성 기질 상에서 지지된 단분산 귀금속 나노입자를 제조하는 것에 관한 것이다. 더 구체적으로, 다공성 세라믹 상에서 귀금속 나노입자를 인시튜 제조하는 것이 설명된다. 금속 알콕사이드와 습윤제의 존재하에 귀금속염이 환원되고, 이어서 소성 단계를 거친다.
- [0015] US 2003/0199653 A1은 수성 매체 중에서 황-함유 코폴리머의 존재하에 NaBH_4 에 의한 환원에 의해서 금속 나노입자를 제조하는 것에 관한 것이다. 황-함유 안정제의 사용으로 인하여, 이 방식으로 얻어진 입자는 촉매로 사용될 수 없다. 게다가, 합성이 비교적 복잡하다. 또한, 이 방식으로 얻어진 입자의 재분산성도 그다지 좋지 않다.
- [0016] WO 02/087749 A1, CA 2 445 877 A1 및 US 2004/0147618 A1은 폴리머 안정제의 존재하에 감마선 또는 초음파를 사용하여 다양한 매체 중에서 은 나노입자를 제조하는 것을 설명한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 이와 같이, 본 발명이 해결하려는 문제는 선행기술 방법들에 관해 상기 개략된 단점들이 적어도 실질적으로 회피되거나, 또는 적어도 완화되는 금속 나노입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0018] 더 구체적으로, 본 발명의 목적은 용도와 성능에 관하여 유연성이 있고, 경제적으로 유리한 방식으로 수행되며, 또한 생태적인 요구를 고려한, 금속 나노입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 개략된 문제를 해결하기 위해서, 본 발명은 청구항 제 1 항에 따른 방법을 제안하며, 추가의 유리한 구성들이 관련된 방법 종속항들에 제시된다.
- [0020] 또한, 본 발명은 청구항 제 27 항 또는 제 28 항에 따른 발명에 따른 방법에 의해서 얻어질 수 있는 금속 나노입자를 제공하며, 본 발명의 이 양태에 대한 추가의 유리한 구성들이 관련된 종속항들에 제시된다.
- [0021] 이에 더하여, 또 다른 양태로서, 본 발명은 관련된 청구항들에 정의된 본 발명에 따른 방법에 의해서 얻어질 수 있는 금속 나노입자의 용도를 제공한다.
- [0022] 마찬가지로, 본 발명은 청구항 제 44 항에 따른 담체 또는 분산 매체에 분산된 본 발명의 금속 나노입자의 분산물을 제공한다.
- [0023] 마지막으로, 본 발명은 또한 본 발명의 금속 나노입자 또는 본 발명의 분산물을 포함하는 코팅 재료 및 코팅 시스템, 특히 코팅, 도료 등, 유리 및 유리질 코팅, 인쇄 잉크를 포함하는 잉크, 플라스틱, 발포체, 화장품, 특히 매니큐어, 세정 조성물 및 함침제, 접착제, 실링 화합물 및 촉매 시스템을 제공한다(청구항 제 45 항)
- [0024] 본 발명의 한 양태와 관련해서만 설명된 특정 구성 및 구체예들이 명확한 설명 없이도 본 발명의 다른 양태와 관련해서도 상응하여 적용된다는 것이 인정될 것이다.
- [0025] 이후 특정되는 수치, 범위, 양 및 변수와 관련하여, 당업자는 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 용도나 개별적 사례에 기초하여 선택적으로 이들로부터 벗어날 수 있는 경우도 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명의 제1 양태에서, 본 발명은 금속 나노입자의 제조 방법을 제공하며, 여기서는 적어도 하나의 폴리머 안정제의 존재하에 적어도 하나의 환원제에 의해서 금속 이온이 환원되고, 금속 나노입자로 전환된다. 결과적으로, 폴리머 안정제로 표면-변형된 또는 코팅된 금속 나노입자의 분산물이 얻어진다.
- [0027] 본 발명과 관련하여, 환원제는 0 산화 상태의 원소 금속으로의 환원을 야기하고, 폴리머 안정제는 형성된 금속 입자들이 나노입자라고 하는 것으로서 얻어지도록 보장하며, 더 구체적으로는 더 응집되거나 또는 비정질 침전체 등으로서 침전하지 않도록 한다.
- [0028] 본 발명에 따른 방법의 화학적 진행은 다음의 (부분적) 반응식에 의해서 예시될 수 있으며, 여기서 " Me^{n+} "는 이후 정규 산화 상태 " n "의 금속을 가진 금속 이온 공급원을 표시하고, 여기서 " n "은 일반적으로 1 내지 8, 특히 1 내지 5의 정수를 표시하고, " Me "는 상응하는 원소 금속을 표시하고, " Red "은 본 발명에 따른 방법의 과정에서 산화제(" Ox ")로 전환되는 환원제를 표시하고, " PS "는 폴리머 안정제를 표시하고, " e^- "는 전자를 표시하고, 마지막으로 " $Me_{(Nano)}-PS$ "는 표면에 폴리머 안정제가 제공된 또는 표면이 폴리머 안정제로 변형된 결과의 금속 나노입자를 표시한다(본 방법의 최종 산물이다).
- [0029] $(1) Me^{n+} + n \cdot e^- + PS \rightarrow Me_{(Nano)}-PS$
- [0030] $(2) Red \rightarrow Ox + n \cdot e^-$
- [0031] _____
- [0032] $Me^{n+} + n \cdot e^- + PS + Red \rightarrow Me_{(Nano)}-PS + Ox$
- [0033] 전형적으로, 본 발명에 따른 방법은 액체 매체, 바람직하게는 수성 매체 중에서 수행된다. 일반적으로, 반응을 행하기 위해서는 금속 이온이 해당 매체에 용해되거나, 또는 염의 형태로 초미세하게 분포된다. 다시 말해서, 본 발명에 따른 방법은 액체상 과정으로서, 특히 단일상 반응으로서 수행된다. 이것은 두 액체상에서 시작되는 개략된 선행기술의 반응들을 증가하는 중요한 장점이라고 생각된다.
- [0034] 본 발명과 관련하여, 특히 환원제로서 수소화물이 사용되는 경우에, 발포체가 상당히 형성될 수 있으므로(기체상 수소의 형성), 추가로 적어도 하나의 소포제의 존재하에 본 발명에 따른 방법을 수행하는 것이 유리할 수 있다. 이 목적을 위해서, 당업자에게 이미 공지된 소포제를 사용하는 것이 가능하다. 소포제의 양은 광범위하게 변할 수 있으며, 전형적으로 소포제는 전체 반응 혼합물을 기준으로 하여 0.0001 내지 5중량%, 바람직하게는

0.001 내지 2중량%, 더 바람직하게는 0.01 내지 1중량%의 양으로 사용된다.

- [0035] 추가로, 반응 혼합물에 적어도 하나의 첨가제를 첨가하는 것도 역시 가능하다. 본 발명에 따라서 적합한 첨가제는, 예를 들어 pH 조정제, pH 완충 물질, 유화제, 유동성 조정제, 보존제, 계면활성제 등의 군으로부터 선택된다.
- [0036] 추가로, 적어도 하나의 공-용매가 또한 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 공-용매(들)의 양도 마찬가지로 광범위하게 변할 수 있으며, 전체 반응 혼합물을 기준으로 하여 전형적으로 0.01 내지 10중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 7중량%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 5중량%의 공-용매(들)의 양이 사용된다.
- [0037] 공-용매는 특히 유기 용매, 바람직하게는 극성 용매, 예를 들어 알코올, 글리콜(예를 들어, 부틸글리콜 등) 등, 또는 무기 용매, 예를 들어 산이나 염기로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 사용되는 공-용매는 출발 물질인 금속염에 적합한 무기 산 또는 염기일 수 있으며, 예를 들어 물에 AgCl을 용해할 수 있는 NH₃가 있는데, 이것은 [Ag(NH₃)₂]Cl을 형성하고, 또는 출발 물질이 AuCl₃이면 HCl이 적합하고, 이것은 HAuCl₄를 형성한다.
- [0038] 본 발명에 따른 방법은 광범한 온도 범위에 걸쳐서 수행될 수 있다. 본 방법은 액체상 과정으로서 수행되므로, 온도 범위의 하한은 반응 매체의 용융점을 기준으로 하고, 상한은 비등점을 기준으로 한다. 일반적으로, 특히 수성 매체를 사용하는 경우에, 본 방법은 > 0℃ 및 < 100℃의 온도 범위에서, 특히 5 내지 90℃, 바람직하게는 10 내지 80℃, 더 바람직하게는 10 내지 40℃, 가장 바람직하게는 10 내지 30℃의 온도 범위에서 수행된다. 온도가 낮을수록 일반적으로 더 안정한 분산물이 얻어지고, 또한 얻어진 나노입자가 일반적으로 더 좋은 재분산성을 나타낸다는 장점이 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 방법의 추가의 이점은 과정 시간이 비교적 짧은 것이라고 생각되며, 이것은 산업적 규모로 수행되는 경우에, 즉 산업 규모로의 수행시에 특히 매우 유리하다. 전형적으로, 본 발명에 따른 방법은 < 10분, 특히 < 5분, 바람직하게는 < 1분, 더 바람직하게는 < 0.5분의 반응 시간에서 수행된다. 유리하게, 본 발명에 따른 방법은 0.0001-10분, 특히 0.0001-5분, 바람직하게는 0.0001-1분, 더 바람직하게는 0.0001-0.5분 범위의 반응 시간에서 수행된다. 전형적으로, 본 발명에 따른 방법과 관련하여 실제 반응은 수 초 내에 완료된다.
- [0040] 본 발명에 따른 방법의 추가의 이점은 그것의 성능과 관련하여 높은 유연성을 가지는 것이라고 생각된다. 예를 들어, 본 발명에 따른 방법은 배치 방식으로 작업될 수도 있고, 아니면 연속 방식으로 작업될 수도 있다. 배치 방식 과정일 경우에, 본 발명에 따른 방법은, 예를 들어 간단한 교반식 탱크에서 수행될 수 있다. 반면에, 연속 과정일 경우에, 본 발명에 따른 방법은 연속 교반식 또는 관형 반응기, 연속 교반식 탱크 계단조, 또는 회전 원반 반응기라고 하는 것에서 수행될 수 있다. 더 구체적으로, 회전 원반 반응기라고 하는 것에서의 연속 수행은 매우 빠르고 집중적인 혼합으로 인해 극히 빠른 전환이라는 추가의 장점을 제공한다. 회전 원반 반응기에서의 과정 수행에 관한 추가의 상세한 내용에 대해서는, 예를 들어 WO 2006/018622 A1, WO 2006/040566 A1 및 WO 2006/008500 A1을 참조할 수 있으며, 이들 각각의 전체 내용은 본원에 참고로 포함된다.
- [0041] 특정 구체예에서, 본 발명에 따른 방법은 온도 및/또는 체적 흐름의 조절이 핵화 및 성장 과정들의 시간 및/또는 공간적 분리를 달성하는 방식으로 수행될 수 있으며, 이 특정 구체예에서, 본 발명에 따른 방법은 특히 마이크로 반응 기술 시스템이라고 하는 것에서 수행될 수 있다. 이 과정의 특정한 이점은 결과의 금속 나노입자에 대해서 특히 균질한 형태 및/또는 단분산성이 달성된다는 것이다. 이 특정 구체예에서의 상응하는 과정 수행과 관련하여 이 문제에 대한 추가의 상세한 내용에 대해서는, 특히 WO 2008/061632 A1를 참조할 수 있으며, 이것의 전체 내용은 본원에 참고로 포함된다.
- [0042] 본 발명에 따른 방법의 추가의 이점은 그것이 사용된 환원제의 활용성과 관련하여 높은 유연성을 가지는 것이라고 생각된다. 환원제는 그것이 환원되어야 할 문제의 금속 이온을 원소 금속(즉, 산화 상태: 0)으로 환원할 수 있도록 선택되어야 한다. 더 구체적으로, 환원제는 전기화학 전압계에서 환원될 금속 이온의 금속보다 낮은 표준 전위를 가진다.
- [0043] 또한, 환원제는 반응 매체 중에서 가용성 또는 분산성인 것이 선택되어야 한다.
- [0044] 본 발명에 따른 적합한 환원제는, 특히, 무기 수소화물, 특히 수소화붕소나트륨 또는 수소화알루미늄리튬; 무기 티오황산염 또는 티오황산; 무기 황화물 또는 황화수소; 무기 아황산염; 히드라진; 히드록실아민; 수소(특히, 기체상 수소 또는 인시투 발생된 수소, 또는 발생기 수소); 일산화탄소; 아세틸렌; 옥살산 또는 옥살산염; 시트르산 또는 시트르산염; 타르타르산 또는 타르타르산염; 일가 또는 다가 알코올, 예를 들어 글리콜, 또는 히드록시-관능성 폴리글리콜 에테르; 당; 무기 인화물; 및 상기 언급된 환원제들 중 적어도 2가지의 혼합물 또는 조합

의 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 것은 상기 언급된 종류 중에서도 특히 무기 수소화물이다.

- [0045] 사용되는 환원제의 양도 역시 광범위하게 변할 수 있다. 더 구체적으로, 환원제는 환원제 대 금속 이온의 비율로서 사용되는데, 이것은 환원에 필요한 전자의 양으로서 계산되며, 1.05:1 내지 200:1, 특히 1.1:1 내지 100:1, 바람직하게 1.1:1 내지 50:1의 범위이다. 상기 언급된 비가 클수록 더 많은 결정화 핵이 형성되고, 형성되는 나노입자는 더 작아진다.
- [0046] 환원될 금속 이온의 특정 금속과 관련하여, 이것은 원칙적으로 본 발명의 과정 조건하에서 원하는 방식으로 전환될 수 있는 임의의 바람직한 금속일 수 있다. 더 구체적으로, 금속은 원소 주기율표의 IIIA족 내지 VA족 및 IB족 내지 VIIIB족에 속하는 적어도 하나의 금속 원소로부터 선택된다. 금속은 바람직하게 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Ru, Os, Se, Te, Cd, Bi, In, Ga, As, Ti, V, W, Mo, Si, Al 및/또는 Sn 및 이들 원소들 중 적어도 2가지의 혼합물, 합금 및 공-결정의 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 방식에서, 금속은 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Ru, Os, Se 및/또는 Te 및 이들 원소들 중 적어도 2가지의 혼합물, 합금 및 공-결정의 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게, 금속은 귀금속들, 특히 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Ru, Ir 및/또는 Rh, 가장 바람직하게는 Ag, Au, Pd 및/또는 Pt로부터 선택된다.
- [0047] 대안으로서, 얻어진 나노입자는 적어도 2가지 금속에 기초하며, 특히 CdSe, CdTe, BiTe, GaAs, InAs, AgPd, CoPt 및/또는 AgAu 타입이다. 따라서, 본원에서 금속 나노입자는 적어도 2원 금속 나노입자이다. 이러한 시스템은, 예를 들어 반도체 기술 및 촉매 기술에서 흥미롭다.
- [0048] 금속 이온은 원칙적으로 임의의 바람직한 형태로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 방법과 관련하여 양립가능한, 더 구체적으로는 반응 매체 중에서 가용성 또는 분산성인 모든 금속 이온 공급원을 사용하는 것이 가능하다. 예를 들어, 금속 이온은, 특히, 금속염(예를 들어, AgNO_3 , Na_2PtCl_4 , $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등), 금속 산 및 그것의 수화물(예를 들어, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2PtCl_4 등), 이온 또는 공유 금속 화합물(예를 들어, AuCl_3 , PtCl_2 , AgCl 등), 복합체화된 금속 이온 및/또는 금속 전극(예를 들어, 전기분해의 경우)의 형태로, 바람직하게는 금속염의 형태로 사용될 수 있다.
- [0049] 사용되는 금속 이온의 양도 역시 광범위하게 변할 수 있다. 더 구체적으로, 금속 이온은 금속으로 계산했을 때 전체 반응 혼합물을 기준으로 하여 0.0001 내지 20중량%, 특히 0.001 내지 15중량%, 바람직하게는 0.005 내지 10중량%, 더 바람직하게는 0.01 내지 3중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 2중량%의 양으로 사용된다.
- [0050] 얻어진 금속 나노입자의 크기와 관련하여, 이것은 광범위하게 변할 수 있다. 더 구체적으로, 얻어진 금속 나노입자는 0.3-1000nm, 특히 0.5-750nm, 바람직하게는 1-500nm, 더 바람직하게는 2-100nm, 가장 바람직하게는 3-50nm 범위의 절대 입자 크기를 가질 수 있다. 일반적으로, 얻어진 금속 나노입자는 1-500nm, 특히 2-200nm, 더 바람직하게는 2-100nm, 가장 바람직하게는 5-40nm 범위의 평균 입자 크기(D50 값이라고 하는 것으로서 측정된)를 가진다.
- [0051] 얻어진 금속 나노입자의 크기 및 모양은 반응 조건을 적절히 변화시킴으로써 변화될 수 있다. 예를 들어, 환원제의 종류 및/또는 양 및/또는 폴리머 안정제의 종류 및/또는 양 및/또는 반응 온도 및/또는 첨가 방식(1회 첨가, 단계적 첨가 등) 등을 변화시킴으로써 제어된 방식으로 입자 크기에 영향을 미칠 수 있거나 또는 입자 크기가 조정될 수 있다. 이것은 당업자에게 주지된 내용이다.
- [0052] 본 발명의 특정 구체예에서, 얻어진 금속 나노입자는 2점점 입자 크기 분포를 나타낼 수 있다. 이 특정 구체예의 경우에, 금속 나노입자에서 두 분획의 평균 입자 직경(D50)은 적어도 10nm, 특히 적어도 25nm, 바람직하게는 적어도 50nm, 더 바람직하게는 적어도 75nm, 가장 바람직하게는 적어도 100nm까지 상이한 것이 유리할 수 있다. 이 방식에서, 문제의 금속 나노입자를, 특히 기계 안정성, 내마모성, 표면 특성, 광택 등과 같은 기계적 특성과 관련하여, 특정 효과, 특히 표면 효과를 달성하기 위한 첨가제(예를 들어, 코팅, 도료 또는 다른 코팅 시스템에서)로서 사용하는 경우에 그것이 가능하다. 2점점 입자 크기 분포는 반응 조건의 제어된 변화 또는 조정에 의해서, 예를 들어 환원제 대 환원될 금속 이온의 비율의 선택, 폴리머 안정제의 양(예를 들어, 더 적은 양이나 아화확량론적 양의 폴리머 안정제), 각 시약의 단계적 및/또는 반복적 첨가 등에 의해서 달성될 수 있다. 이것은 당업자에게 주지된 내용이다.
- [0053] 폴리머 안정제와 관련하여, 이것 역시 광범위한 양으로 사용될 수 있다. 더 구체적으로, 폴리머 안정제는 결과의 금속 나노입자를 기준으로 하여 1 내지 1000중량%, 바람직하게는 5 내지 500중량%, 더 바람직하게는 10 내지 200중량%, 가장 바람직하게는 20 내지 100중량%의 양으로 사용될 수 있다.

- [0054] 폴리머 안정제의 화학적 성질과 관련하여, 그것은 특히 폴리머 분산제 또는 폴리머 습윤제 및/또는 계면활성제이다.
- [0055] 사용되는 폴리머 안정제의 몰 질량도 역시 광범위하게 변할 수 있다. 전형적으로, 사용되는 폴리머 안정제는 적어도 1000 g/mol, 바람직하게는 적어도 1500 g/mol의 평균 분자량, 바람직하게는 중량-평균 분자량을 가진다. 일반적으로, 폴리머 안정제는 1000 내지 1,000,000 g/mol, 특히 1250 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 1500 내지 75,000 g/mol, 더 바람직하게는 2000 내지 50,000 g/mol 범위의 평균 분자량, 특히 중량-평균 분자량을 가진다.
- [0056] 유리하게, 폴리머 안정제는 관능화된, 특히 산- 및/또는 염기-관능화된 폴리머, 특히 극성 관능기를 지닌 폴리머에 기초한다. 예를 들어, 폴리머 안정제는 관능화된 폴리아민, 관능화된 폴리우레탄, 관능화된 폴리(메트)아크릴레이트, 관능화된 비닐 코폴리머, 관능화된 폴리에테르/폴리에스테르 코폴리머, 관능화된 폴리에테르, 관능화된 폴리에스테르, 관능화된 지방산 코폴리머, 관능화된 블록 코폴리머 및/또는 관능화된 폴리알콕실레이트, 및 이들 화합물들 중 적어도 2가지의 혼합물 또는 조합의 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0057] 전형적으로, 폴리머 안정제는 관능화된, 특히 산- 및/또는 염기-관능화된 폴리머에 기초할 수 있으며, 상기 폴리머는 특히 히드록실(-OH), 티올(-SH), 아민, 암모늄, 카르복실, 카르보닐, 에스테르, 에테르, 술포닐, 인산 및/또는 인산 에스테르 기능, 바람직하게는 히드록실(-OH), 티올(-SH) 및/또는 아민 기능으로부터 선택될 수 있는 적어도 하나의 관능기를 함유한다.
- [0058] 염기성 관능화될 경우에, 폴리머의 관련 염기 가는 특히 적어도 10mg KOH/g, 특히 적어도 20mg KOH/g, 바람직하게는 적어도 25mg KOH/g일 수 있고, 산성 관능화의 경우에, 산 가는 특히 적어도 10mg KOH/g, 바람직하게는 적어도 25mg KOH/g, 더 바람직하게는 적어도 50mg KOH/g일 수 있다. 산성 및 염기성 관능화를 가진 폴리머의 경우에, 상기 언급된 값들이 둘 다 적용된다.
- [0059] 본 발명에 따른 바람직한 방식에서, 폴리머 안정제는 하기 인용된 간행물에 설명된 다음의 분산제 및/또는 습윤제로부터 선택될 수 있으며, 각 개시된 내용은 본원에 참고로 포함된다:
- [0060] - EP 0 154 678 A 및 EP 0 318 999 A에 따른 폴리우레탄;
- [0061] - EP 0 270 126 A에 따른 폴리우레탄;
- [0062] - EP 1 593 700 A에 따른 변성 폴리우레탄 및 폴리아민;
- [0063] - EP 0 893 155 A에 따른 폴리아민의 염;
- [0064] - EP 0 417 490 A에 따른 인산 에스테르;
- [0065] - EP 1 081 169 A에 따른 이미다졸기를 함유하는 분지 폴리머;
- [0066] - EP 1 650 246 A에 따른 에톡실레이트, 특히 알콕시화된 에폭시드/아민 애덕트 및 EP 1 486 524 A에 따른 에폭시드 애덕트;
- [0067] - EP 1 640 389 A에 따른 지방산과의 코폴리머;
- [0068] - EP 0 879 860 A에 따른 트랜스에스테르화된 폴리아크릴레이트;
- [0069] - WO 2005/097872 A에 따른 산-관능성 폴리에스테르;
- [0070] - EP 1 416 019 A에 따른 블록 코폴리머(구배 코폴리머).
- [0071] 금속 나노입자의 실제 제조에서는 선택적으로 정제 단계가 이어질 수 있다. 정제는 당업자에게 이미 공지된 방식으로 행해질 수 있으며, 이와 관련하여 더 상세한 내용은 생략한다.
- [0072] 제조 후, 얻어진 금속 나노입자는 이미 공지된 방법에 의해서 제거될 수 있으며, 선택적으로 재분산 단계가 이어질 수 있다(예를 들어, 다른 매체 중에). 그러나, 대안으로서, 문제의 금속 나노입자가 안정하게 분산되어 존재하며, 특히 장기 안정성을 나타내기 때문에, 얻어진 금속 나노입자 분산물을 그대로, 즉 제조 후 직접 얻어진 대로 사용하는 것도 가능하다.
- [0073] 금속 나노입자를 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법은 다수의 이점과 관련되며, 이들 중 일부가 비제한적 방식으로 아래에 명시된다.

- [0074] 본 발명에 따른 방법은 저렴하게 그리고 경제적으로 유리하게 수행되며, 또한 산업적 규모로 곧바로 수행될 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따른 방법은 그것의 과정 절차와 관련하여 극히 유연하게 구성될 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 배치 방식으로 또는 연속 방식으로 작업될 수 있다. 배치 방식 과정일 경우에, 그것은, 예를 들어 교반식 탱크에서 수행될 수 있다. 연속 방식 과정일 경우에, 반응은, 예를 들어 연속 교반식 반응기 또는 관형 반응기, 연속 교반식 탱크 계단조 또는 회전 원반 반응기에서 수행될 수 있다.
- [0076] 또한, 비교적 낮은 과정 온도도 본 방법의 효율 및 경제성에 기여하며, 게다가 현재의 생태적 요구도 만족한다.
- [0077] 더욱이, 본 발명에 따른 방법은 순수한 수성 매체에서 수행되며, 따라서 "녹색 과정"이라고 불리고, 이것은 유연하게 더 변형될 수 있다. 따라서, 본 방법은 간단하며, 저렴하고, 생태적으로 적합하고, 유기 용매 중에 매우 실질적으로 분산된다.
- [0078] 본 발명에 따른 방법에서 얻어진 금속 나노입자는 분산물로부터 직접 분리될 수 있다. 그러나, 분산물의 안정성으로 인해서, 분산물은 금속 나노입자의 분리를 수행할 필요 없이 그대로 사용될 수도 있다.
- [0079] 안정제로서 적합한 분산제 또는 습윤제의 사용은 얻어진 금속 나노입자에 광범한 상이한 매체들(예를 들어, 물, 유기 용매, 폴리머, 왁스, 오일, 글리콜 등)에 대한 광범한 양립성 및 분산성을 허용한다.
- [0080] 사용된 분산제 또는 습윤제는, 원한다면, 부분적으로 또는 완전히 직접 제거될 수 있다(예를 들어, 더 강하게 결합하는 리간드에 의한 치환, 또는 열, 광-유도, 물리적 및/또는 화학적 분해 등에 의해서). 이것은 새로운 표면 관능성을 만들며, 예를 들어 촉매에 적합하게 되고, 이 경우 활성 및 선택성이 제어되어 조정되거나, 또는 예를 들어 전도성 잉크, 페이스트 등에 적합하게 된다.
- [0081] 또한, 유연한 표면 변형은 생체활용성에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 금속 이온의 방출을 제어하는 것이 가능하다. 또한, 적합한 분산제 또는 습윤제로 덮임으로써 전체적인 사용 주기에서 나노입자의 지속성에 영향을 미칠 수 있다(예를 들어, 폐수에서의 용이한 응집, 무해한 염이나 복합체로의 용이한 분해 등).
- [0082] 본 발명에 따른 방법에 의해서 얻어진 금속 나노입자는 다양한 용도를 가지며, 예를 들어 코팅 및/또는 플라스틱 첨가제, 안료, 촉매 등으로서 사용된다. 이것은 아래 상세히 설명된다.
- [0083] 이와 같이, 본 발명에 따른 방법은 적합한 폴리머 습윤제 또는 분산제를 사용한 금속 나노입자, 더 바람직하게는 귀금속 나노입자의 순수한 수성 합성을 제공한다. 이 합성은 상이한 금속들에 유연하게 적용될 수 있다(예를 들어, 은, 금 등). 적합한 습윤제 또는 분산제의 사용은 후속하여 광범한 상이한 매체 중에서의 분산성을 제어할 수 있게 한다. 환원제의 산화 전위를 조정하고, 적합한 안정제를 선택함으로써, (산화-) 민감한 금속의 나노입자를 제조하는 것도 가능하다.
- [0084] 본 발명에 따른 방법은 많은 금속들에 유연하게 추가로 적용될 수 있다. 본 발명에 따른 방법을 사용하여, 신행기술에 비하여 나노입자의 분산물에서 훨씬 더 높은 농도를 달성하는 것이 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 방법은 저렴한 출발 화학물질 또는 반응물만을 사용한다. 더욱이, 본 발명에 따른 방법은 산업적 규모로 수행될 수 있으며, 따라서 규모확장이 가능하다. 또한, 사용된 습윤제 또는 분산제의 제거성으로 인해서 결과의 금속 나노입자에 "테드" 표면이 없게 된다.
- [0085] 또한, 본 발명의 제 2 양태에서, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해서 얻어질 수 있는 금속 나노입자를 제공한다.
- [0086] 다시 말해서, 본 발명의 이 양태에 따라서, 본 발명은 표면에 적어도 하나의 폴리머 안정제, 특히 폴리머 습윤제 및 분산제를 포함하거나, 또는 적어도 하나의 폴리머 안정제, 특히 폴리머 습윤제 또는 분산제로 표면-변형된 및/또는 코팅된 금속 나노입자에 관한 것이다.
- [0087] 본 발명의 금속 나노입자는 우수한 분산 성능을 가지며, 또한 반응 혼합물로부터 분리된 후 쉽게 재분산될 수 있다. 더 구체적으로, 본 발명의 금속 나노입자는 수성 매체와 유기 매체에서 모두 분산될 수 있다. 또한, 본 발명의 금속 나노입자는 극성 용매 및 비극성 용매에 분산될 수 있다.
- [0088] 본 발명의 금속 나노입자의 분산성은 폴리머 안정제에 의한 표면 변형에 의해서 제어된 방식으로 조정될 수 있거나, 또는 효과적으로 맞춤 제작될 수 있다.
- [0089] 본 발명의 나노입자에 관한 추가의 상세한 내용에 대해서는, 본 발명에 따른 방법과 관련한 상기 내용을 참조할

수 있으며, 이것은 본 발명의 금속 나노입자와 관련해서 상응하여 적용된다.

- [0090] 또한, 본 발명의 제 3 양태에서, 본 발명은 본 발명에 따른 금속 나노입자의 용도에 대해서 제공한다.
- [0091] 예를 들어, 본 발명의 금속 나노입자들은, 특히 코팅, 도료 및 플라스틱에서 첨가제, 안료 또는 필러로서 사용될 수 있다.
- [0092] 또한, 본 발명의 금속 나노입자는 촉매 또는 촉매 시스템으로서 또는 촉매 또는 촉매 시스템에서 사용될 수 있다.
- [0093] 또한, 본 발명의 나노입자는 코팅 재료 및 코팅 시스템, 특히 코팅, 도료 등, 유리 및 유리질 코팅, 인쇄 잉크를 포함하는 잉크, 모든 종류의 분산물, 플라스틱, 발포체, 화장품, 특히 매니큐어, 세정 조성물 및 함침제, 접착제, 실링 화합물 및 촉매 또는 촉매 시스템에서, 특히 첨가제, 안료 또는 필러로서 사용될 수 있다.
- [0094] 또한, 본 발명의 나노입자는 광학 및 광전자학, 전자공학, 전기공학 및 반도체 기술에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 금속 나노입자는, 특히 플라스틱의 전도도를 증가시키기 위해서, 또는 인쇄가능한 회로의 제조를 위해서 사용될 수 있다.
- [0095] 또한, 본 발명의 금속 나노입자는 분광학, 특히 라만 분광학에서, 예를 들어 신호 증폭을 위해서 사용될 수 있다.
- [0096] 동시에, 본 발명의 금속 나노입자는 유리, 세라믹 및 에나멜 제조에서, 예를 들어 창문(예를 들어, 교회의 창문)을 제조할 때, 특히 안료 또는 염료로서 사용될 수 있다.
- [0097] 추가로, 본 발명의 금속 나노입자는 직물 제조에서, 예를 들어 안료 및/또는 염료로서 사용될 수 있다.
- [0098] 본 발명의 이 양태에 관한 추가의 상세한 내용에 대해서는, 본 발명의 다른 양태와 관련한 상기 설명을 참조할 수 있으며, 이것은 본 발명의 이 양태와 관련해서 상응하여 적용된다.
- [0099] 또한, 본 발명의 제 4 양태에서, 본 발명은 담체 또는 분산 매체 중에 본 발명의 금속 나노입자를 포함하는 분산물을 제공한다.
- [0100] 본 발명의 이 양태에 관한 추가의 상세한 내용에 대해서는, 본 발명의 다른 양태와 관련한 상기 설명을 참조할 수 있으며, 이것은 본 발명의 이 양태와 관련해서 상응하여 적용된다.
- [0101] 마지막으로, 또한, 본 발명의 제 4 양태에서, 본 발명은 본 발명의 금속 나노입자 또는 이들을 포함하는 분산물을 포함하는, 코팅 재료 및 코팅 시스템, 특히 코팅, 도료 등, 플라스틱, 발포체, 화장품, 특히 매니큐어, 접착제, 실링 화합물 및 촉매 시스템을 제공한다.
- [0102] 본 발명의 이 양태에 관한 추가의 상세한 내용에 대해서는, 본 발명의 다른 양태와 관련한 상기 설명을 참조할 수 있으며, 이것은 본 발명의 이 양태와 관련해서 상응하여 적용된다.
- [0103] 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 본 발명의 추가의 구성, 변형 및 변화, 그리고 이점들 또한 본 명세서를 읽는 것으로서 당업자에 의해서 쉽게 인식될 수 있고 달성될 수 있다.
- [0104] 다음의 실시예들은 단지 본 발명을 예시하는 것이며, 본 발명을 제한하지 않는다.
- [0105] 실시예
- [0106] 실시예 1
- [0107] 시트르산염 합성에 의한 금 나노입자의 제조(비교예, 선행기술)
- [0108] 다음과 같이 시트르산염 합성에 의해서 Turkevich 등에 의해 개발된 방법에 따라서 금 나노입자를 제조한다. $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 수성 용액 10mL를 95℃까지 가열한다. 계속해서, 20mmol/l 시트르산 삼나트륨 용액 417 μl 를 격렬히 교반하면서 첨가하면, 용액이 점차 붉은색으로 변한다. Au/시트르산염 비는 0.3이다. 이 용액을 15분간 비등점 근처에서 방치한 다음, 냉각되도록 둔다.
- [0109] 20mmol/l 시트르산 삼나트륨 용액을 312 μl 첨가하여 이 예를 반복하며, 이것은 0.4의 Au/시트르산염 비에 해당한다.
- [0110] 상기 언급된 Au/시트르산염 비는 얻어진 결과의 Au 나노입자의 크기에 영향을 미친다.

- [0111] 실시예 2
- [0112] 환원제로서 NaBH_4 의 존재하에 2상 합성에 의한 은 나노입자의 제조(비교예, 선행기술)
- [0113] 9mmol(1.53g) 질산은을 1 리터 3-목 플라스크에서 물 300mL에 용해한다. 비이커에서 40mmol(21.86g)의 테트라-n-옥틸암모늄 브로마이드를 CHCl_3 204mL에 용해한다.
- [0114] N_2 스트림 하에 CHCl_3 용액을 질산은 용액에 첨가한다. 약 1분 후, N_2 스트림을 중단시킨다. CHCl_3 상의 색이 녹색으로 변하고 흐릿해진다. 물 상은 유백색으로 되며, 목표의 산물은 함유하지 않는다.
- [0115] 1시간 교반한 후, 상 분리기에서 상들을 분리한다. CHCl_3 상은 1 리터 플라스크에 다시 넣고, 물은 버린다. N_2 스트림 하에 7.86mmol(1.89mL)의 도데칸티올을 첨가하고, 혼합물을 15분간 교반한다. 1분 후에 N_2 스트림을 중단시킨다.
- [0116] 한편, 103mmol(3.97g) 수소화붕소나트륨을 물 240mL에 용해한다. 계속해서, 기포가 격렬히 발생하므로 N_2 스트림 하에 NaBH_4 용액을 서서히 첨가한다(2~3분 이내에). 반응 혼합물을 3시간 동안 실온에서 교반하면, 특정 시간 후에 암갈색/은빛으로 변한다.
- [0117] 3시간 반응 후, 상들을 분리하고, 수성 상을 버린다. 계속해서, CHCl_3 를 30℃에서 멤브레인 펌프를 구비한 회전 증발기에서 취출하고, 플라스크 안의 잔류물을 하룻밤 동안 데시케이터에서 오일-펌프 진공하에 건조시킨다.
- [0118] 이와 같이 얻어진 분말을 에탄올로 세척하여 불순물을 제거한 다음, 비극성 용매 중에 최대 0.2%까지 분산시킨다. 입자 크기는 10nm이고, > 100nm의 조대 성분(10%)을 가진다. 반응은 매우 민감하며, 항상 재현되지는 않는다.
- [0119] 실시예 3A
- [0120] 본 발명에 따른 방법에 의한 은 나노입자의 제조(발명예)
- [0121] 먼저, AgNO_3 3.5 중량부, 물 100 중량부, 폴리머 습윤제 또는 분산제 7.2 중량부(예를 들어, Disperbyk®2001, BYK-Chemie GmbH, 독일 베젤) 및 선택적으로 소포제 0.6중량부(예를 들어, BYK028, BYK-Chemie GmbH, 독일 베젤)의 용액(용액 A)을 준비하고, 실온에서 교반한다. 흐릿한 혼합물이 얻어진다.
- [0122] 이에 더하여, NaBH_4 3 중량부와 물 50 중량부로 추가의 용액(용액 B)을 준비한다.
- [0123] 용액 B를 실온에서 용액 A에 서서히 첨가한다. 격렬한 기포가 발생하며, 용액이 검은색으로 변한다. 물에 Ag 나노입자가 분산된 분산물이 얻어진다.
- [0124] 최종 용도에 따라서, 결과의 나노입자는, 예를 들어 PMA(메톡시프로필 아세테이트)로 추출될 수 있으며, 이것은, 예를 들어 촉매로서 사용될 수 있는 고 순도 나노입자를 가져오고, 또는 원심분리, 건조, 및 재분산될 수 있다(예를 들어, PMA 중에).
- [0125] 두 번째 배치에서 선행 실험을 반복하며, 이 경우에는 용액 B를 용액 A에 빠르게 첨가한다. 용액 A에 용액 B를 빠르게 첨가함으로써 더 작은 나노입자가 얻어진다. 따라서, 첨가 속도를 이용하여 결과의 나노입자의 입자 크기를 원하는 대로 제어할 수 있다.
- [0126] 실시예 3B
- [0127] 본 발명에 따른 방법에 의한 은 나노입자의 제조(발명예)
- [0128] 상이한 습윤제(구체적으로, Disperbyk®194, BYK-Chemie GmbH, 독일 베젤)를 사용하여 실시예 3A를 반복한다. 이와 같이 얻어진 Ag 나노입자를 물 및 PMA 중에 재분산될 수 있다. 따라서, Ag 나노입자의 이 분산물은, 선택적으로 적절한 가공 및/또는 농축 단계 후에, 첨가제로서 직접 사용될 수 있다.
- [0129] 실시예 3C
- [0130] 본 발명에 따른 방법에 의한 금 나노입자의 제조(발명예)
- [0131] 실시예 3A와 유사하게, AgNO_3 대신에 HAuCl_4 를 사용한다. 상응하는 Au 나노입자가 얻어진다.

[0132] 실시예 3D

[0133] 습윤제 또는 분산물 없이 물에서 AgNO_3 의 환원(비교예)

[0134] 안정제로서 습윤제 또는 분산제를 사용하지 않고 실시예 3A를 반복한다. Ag 나노입자가 형성되지 않으며, Ag 슬러지가 제공되는 대신에 반응이 계속된다.

[0135] 실시예 4

[0136] 본 발명에 따른 방법의 온도 의존성에 대한 연구(발명에)

[0137] 본 발명에 따른 방법의 온도 의존성을 상이한 배치들에서 연구한다. 결과를 아래 표에 나타낸다.

표 1

[0138]

배치 번호	T[°C]	특성	중류수	에틸 아세테이트	PMA	1,3-프로판디 올
실시예 4A	10	분산성	양호	양호	양호	양호
실시예 4B	20	분산성	양호	양호	양호	양호
실시예 4C	40	분산성	분산 불가	양호	양호	저 분산성
		코멘트	침전물 암갈색, 상청액 무색	유리병의 벽 에 은 거울 형성		침전물 암갈색, 상청액 연갈색
실시예 4D	60	분산성	분산 불가	양호	양호	분산 불가
		코멘트	침전물 갈색, 상청액 무색	유리병의 벽 에 은 거울 형성		침전물 갈색, 상청액 무색
실시예 4E	80	분산성	분산 불가	양호	양호	분산 불가
		코멘트	침전물 갈색, 상청액 무색	유리병의 벽 에 은 거울 형성		침전물 갈색, 상청액 무색

[0139] 40°C 이하의 온도에서 제조된 은 입자들은 물 및 1,3-프로판디올과 같은 극성 용매 중에서 재분산성이 훨씬 더 좋은 것으로 판명된다. 에틸 아세테이트 분산물의 성능은 처음에는 모든 실험에서 양호하지만, 60°C에서는 나노입자의 분산물이 에틸 아세테이트 중에서 낮은 안정성을 가지며, 이것은 유리벽에 형성된 은 거울에 의해서 예시된다. PMA 중의 재분산성도 모든 온도에서 양호하다.

[0140] 반응 온도를 변화시킴으로서, 입자 표면의 극성과 상이한 용매 중에서의 분산성에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 이것은 반응 혼합물로부터 은 입자를 제거하는 것에 대한 옵션을 제공한다.

[0141] 게다가, 은 거울의 형성은 거울 코팅 또는 전도층의 형성에 유리하게 사용될 수 있다. 탈안정화에 의해서는 입자들이 함께 더 가깝게 모이는 효과와 아마도 플라스몬 전달의 효과를 얻게 된다.