



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월29일
 (11) 등록번호 10-1355125
 (24) 등록일자 2014년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B22F 9/16 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
 B82B 3/00 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0072297
 (22) 출원일자 2012년07월03일
 심사청구일자 2012년07월03일
 (65) 공개번호 10-2014-0006318
 (43) 공개일자 2014년01월16일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2006063403 A*
 KR1020080032814 A
 JP2009249739 A
 JP2009068084 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
박정규
 대전광역시 서구 월평북로 11 (월평동, 주공아파트1단지 108동 1003호)
이승재
 대전광역시 서구 계룡로536번길 9 (괴정동, 한신아파트 104동 105호)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

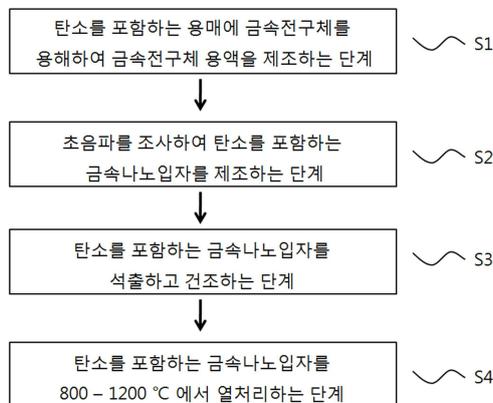
심사관 : 이성준

(54) 발명의 명칭 **기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자**

(57) 요약

본 발명은 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자에 관한 것으로, 구체적으로 탄소를 포함하는 용매에 금속전구체를 용해하여 금속전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 금속전구체 용액에 초음파를 조사하여 탄소를 포함하는 금속나노입자를 제조하는 단계(단계 2); 상기 단계 2의 초음파가 조사된 금속전구체 용액으로부터 탄소를 포함하는 금속나노입자를 석출하고 건조하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 금속나노입자를 800 - 1200 °C에서 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제공한다. 본 발명에 따른 제조방법은 금속나노입자 표면을 탄소가 균일하게 코팅시킬 수 있을 뿐만 아니라 탄소막에 기공을 형성시킬 수 있어, 이온의 출입이 자유로운 탄소가 코팅된 금속나노입자를 대량으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김미애

대전광역시 서구 도산로282번길 46, 수정빌라 202호 (가장동)

정종진

경기도 고양시 일산3동 태영아파트 1302-1102

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1207-B6
 부처명 산업기술연구회
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 복합기능을 갖는 광-자성(Opto-Magnetic) 무기나노입자 개발
 기여율 1.8/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1210
 부처명 기획예산처
 연구사업명 정부출연 일반사업
 연구과제명 초미세 분자이미징 기술 기반구축사업
 기여율 0.2/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

탄소를 포함하는 용매에 금속전구체를 용해하여 금속전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1);
 상기 단계 1의 금속전구체 용액에 초음파를 조사하여 탄소를 포함하는 금속나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
 상기 단계 2의 초음파가 조사된 금속전구체 용액으로부터 탄소를 포함하는 금속나노입자를 석출하고 건조하는 단계(단계 3); 및
 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 금속나노입자를 800 - 1200 °C에서 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 용매는 탄소의 원료물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 금속전구체는 금속염, 금속산화물 및 금속간화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 금속전구체의 금속은 2족 금속, 13족 금속, 14족 금속, 전이 금속 및 란타늄 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 금속전구체의 금속은 구리, 주석, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 백금, 금, 납, 란타늄, 세륨, 프로세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀 및 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 금속염의 염은 질산염, 탄산염, 염화염, 산화염, 황산염, 아세트산염, 아세틸아세토네이트, 이들의 수화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 초음파는 2 kHz - 200 kHz의 강도로 5분 - 1시간 동안 조사하는 것을 특징으로 하는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 건조는 50 ℃ - 80 ℃의 온도에서 3 시간 - 12 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 금속나노입자는 고밀도 자료저장 매체, 리튬이차전지, 자기공명영상, 생화학, 온열치료, 약물전달물질 등으로 이용될 수 있는 가능성이 높아 이를 활용하기 위한 연구들이 많이 진행되고 있다.

[0003] 그러나, 금속나노입자는 표면에너지가 커서 활성이 매우 높아, 대기중에 노출되면 급격히 산화되어 취급 안전성 및 보관 용이성이 떨어지는 문제점이 있다. 따라서, 금속나노입자의 응용성을 향상시키기 위해서는 금속나노입자의 열적안정성 및 화학적안정성을 확보하는 방법과 더불어 균일한 크기의 금속나노입자를 제조하는 방법에 대한 연구가 필요하다.

[0004] 한편, 상기에서 언급한 문제의 대안으로서 금속나노입자의 표면을 탄소를 포함하는 물질로 코팅시키는 방법이 연구되고 있다.

[0005] 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제조하는 방법으로는 탄소 또는 텅스텐 아크 방전법(arc-discharge), 촉매화학기상증착법(catalytic chemical vapor deposition), 레이저 어블레이션법(laser ablation), 마그네트론 스퍼터링법, 전자빔 조사법(electron irradiation) 등을 이용하였다. 그러나, 상기 방법들은 고가의 장비를 사용하고, 높은 공정 온도로 인하여 제조단가가 매우 높다는 단점이 있다. 따라서, 상기 방법으로는 탄소가 코팅된 금속나노입자를 대량으로 생산하기 어려우며 나아가, 입자의 크기를 조절하기 매우 어려운 단점이 있다.

[0006] 예를 들면, Rodney S. Ruof 등은 아크 방전법을 이용하여 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제조하였다(비특허문헌 1). 그러나, 상기 방법을 이용하여 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제조하는 경우에는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 수율이 매우 낮아 상용화시키기 어려운 문제가 있다.

[0007] 또한, B. H. Liu 등은 촉매화학기상증착법을 이용하여 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제조하였다(비특허문헌 2). 그러나, 상기 방법을 이용하여 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제조하는 경우에는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 수율이 매우 낮을 뿐만 아니라 제조과정시 사용된 촉매제들을 분리시키기 어려운 문제가 있다.

[0008] 나아가, 대한민국등록특허 제10-0984414호(등록일:2010.09.20)는 금속와이어를 사용한 전기폭발법을 이용하여 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제조하는 방법을 개시하고 있다(특허문헌 1). 그러나, 상기 방법을 이용하여 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제조하는 경우에는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조단가가 높고, 입자의 크기가 균일하지 않은 문제가 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 균일한 입자 크기를 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자를 대량생산하는 방법을 연구하던 중, 금속전구체 용액에 초음파를 조사하여 금속나노입자를 제조하고, 상기 금속나노입자를 특정 온도범위에서 열처리하는 방법은 금속나노입자 표면을 탄소로 코팅시킴과 동시에 탄소막에 기공을 형성시킬 수 있고, 이온의 출입이 자유로운 탄소가 코팅된 금속나노입자를 대량으로 제조할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-0984414호(등록일:2010.09.20)

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) R.S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, S. Subramoney, Science, vol.259, (1993), pp.346-348.

(비특허문헌 0002) B. H. Liu, J. Ding, Z. Y. Zhong, Z. L. Dong, T. White, J. Y. Lin, Chem. Phys. Lett, vol.358, (2002), pp.96-102.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 100 - 1000 nm의 크기를 갖고, 탄소막에 기공이 형성된 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제공하는 데 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 탄소가 코팅된 금속나노입자를 이용한 자료저장 매체, 생화학, 진단시약, 자기 공명영상, 온열치료, 약물전달체 또는 연료전지를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은,

[0016] 탄소를 포함하는 용매에 금속전구체를 용해하여 금속전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0017] 상기 단계 1의 금속전구체 용액에 초음파를 조사하여 탄소를 포함하는 금속나노입자를 제조하는 단계(단계 2);

[0018] 상기 단계 2의 초음파가 조사된 금속전구체 용액으로부터 탄소를 포함하는 금속나노입자를 석출하고 건조하는 단계(단계 3); 및

[0019] 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 금속나노입자를 800 - 1200 °C에서 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 100 - 1000 nm의 크기를 갖고, 탄소막에 기공이 형성된 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제공한다.

[0021] 나아가, 본 발명은 상기 탄소가 코팅된 금속나노입자를 이용한 자료저장 매체, 생화학, 진단시약, 자기공명영상, 온열치료, 약물전달체 또는 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법은 탄소를 포함하는 용매와 금속전구체를 혼합한 용액에 초음파를 조사한 후, 800 - 1200 °C로 열처리 시킴으로써 금속나노입자 표면을 탄소로 균일하게 코팅시킬 수 있을 뿐만 아니라 탄소막에 기공을 형성시킬 수 있고, 이온의 출입이 자유로운 탄소가 코팅된 금속나노입자를 대량으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법을 간단히 나타낸 모식도이다.
 도 2는 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 X선 회절 분석기를 이용하여 분석한 결과이다.
 도 3은 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 에너지 분산형 분광기를 이용하여 분석한 결과이다.
 도 4는 실시예 1, 실시예 3 - 4 및 비교예 1 - 5에서 제조된 탄소가 코팅된 구리나노입자를 X선 회절 분석기를 이용하여 분석한 결과이다.
 도 5는 비교예 7 및 비교예 8에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자와 비교예 10에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 X선 회절 분석기를 이용하여 분석한 결과이다.
 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자를 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다.
 도 7은 비교예 2에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다.
 도 8은 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다.
 도 9는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자를 투과전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다.
 도 10은 비교예 2에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 투과전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다.
 도 11은 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 투과전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0025] 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명은,
- [0026] 탄소를 포함하는 용매에 금속전구체를 용해하여 금속전구체 용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0027] 상기 단계 1의 금속전구체 용액에 초음파를 조사하여 탄소를 포함하는 금속나노입자를 제조하는 단계(단계 2);
- [0028] 상기 단계 2의 초음파가 조사된 금속전구체 용액으로부터 탄소를 포함하는 금속나노입자를 석출하고 건조하는 단계(단계 3); 및
- [0029] 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 금속나노입자를 800 - 1200 °C에서 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하는 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법을 제공한다.

- [0030] 이하, 본 발명의 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 탄소를 포함하는 용매에 금속전구체를 용해하여 금속전구체 용액을 제조하는 단계이다.
- [0032] 상기 금속전구체 용액을 제조하는 과정에서 사용되는 탄소를 포함하는 용매로는 에테르계 용매, 탄화수소계 용매, 알콜계 용매 등을 단독으로 사용할 수 있다.
- [0033] 이때, 탄소를 포함하는 용매로서 에테르계 용매를 사용하는 경우에는 C₆ - C₂₅ 에테르를 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 에테르계 용매로는 옥틸에테르, 부틸에테르, 헥실에테르, 벤질에테르, 페닐에테르, 데실에테르 등을 단독으로 또는 이를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0034] 또한, 탄소를 포함하는 용매로서 탄화수소계 용매를 사용하는 경우에는 헥산, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤조익산, 벤젠, 헥사데신, 테트라데신, 옥타데신 등을 단독으로 또는 이를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0035] 나아가, 탄소를 포함하는 용매로서 알콜계 용매를 사용하는 경우에는 옥틸알콜, 데카놀, 헥사데카놀, 에틸렌글리콜, 1,2-옥테인디올, 1,2-도데케인디올, 1,2-헥사데케인디올 등을 단독으로 또는 이를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 탄소를 포함하는 용매는 금속전구체 용액을 제조하기 위한 용매로서의 역할을 수행할 뿐만 아니라, 금속나노입자의 표면에 코팅되는 탄소의 원료물질을 제공하는 역할을 수행한다. 따라서, 본 발명은 탄소를 포함하는 용매를 사용함으로써, 금속나노입자의 표면을 탄소로 코팅시키기 위하여 용매에 탄소질 재료를 별도로 첨가할 필요가 없는 장점이 있다. 또한, 상기 용매의 농도를 조절함으로써 금속나노입자의 표면에 코팅되는 탄소막의 두께를 조절할 수 있다.
- [0037] 상기 금속전구체 용액을 제조하는 과정에서 사용되는 금속전구체로는 금속염, 금속산화물, 금속간화합물 등을 단독으로 또는 이를 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 금속염, 금속산화물 및 금속간화합물로 가격이 저렴하고 무독성인 것을 사용함으로써 탄소가 코팅된 금속나노입자를 안전하게 대량으로 합성할 수 있다.
- [0038] 예를 들면, 상기 금속전구체로서 금속염을 사용하는 경우에는 금속염의 염으로서 질산염, 탄산염, 염화염, 인산염, 붕산염, 산화염, 술폰산염, 황산염, 스테아린산염, 아세틸아세토네이트, 미리스틴산염, 초산염, 이들의 수화물 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 금속전구체의 금속으로는 2족 금속, 13족 금속, 14족 금속, 전이 금속, 란타늄 금속 등을 단독으로 또는 이를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0040] 예를 들면, 금속전구체의 금속으로는 구리, 주석, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 은, 카드뮴, 인듐, 백금, 금, 납, 란타늄, 세륨, 프로세오디움, 네오디움, 사마륨, 유로피움, 가돌리움, 터븀, 디스프로슘, 이터븀, 루테튬 등을 단독으로 또는 이를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0041] 다음으로, 상기 단계 2는 상기 단계 1의 금속전구체 용액에 초음파를 조사하여 탄소를 포함하는 금속나노입자를 제조하는 단계이다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 상기 초음파는 2 - 200 kHz의 강도로 5분 - 1시간 동안 조사하는 것이 바람직하며, 동일한 강

도로 10분 - 30분 동안 조사하는 것이 더욱 바람직하다.

- [0043] 이때, 초음파의 강도가 2 kHz 미만일 경우에는 초음파의 강도가 낮아 금속나노입자가 형성되지 않으며, 용매가 분해되지 않아 금속나노입자 표면에 탄소를 코팅하기 어려운 문제가 있다. 또한, 초음파의 강도가 200 kHz 초과할 경우에는 용매가 과도하게 분해되어 금속나노입자의 표면에 코팅된 탄소막의 두께를 조절하기 어려운 문제가 있다.
- [0044] 또한, 금속전구체 용액에 초음파를 2 - 200 kHz의 강도로 5분 미만으로 조사하는 경우에는 금속나노입자를 형성시키기 어려운 문제가 있다. 또한, 금속전구체 용액에 초음파를 2 - 200 kHz의 강도로 1시간을 초과하여 조사하는 경우에는 용매가 과도하게 분해되어 금속나노입자의 표면에 탄소막을 형성시키기 어려운 문제가 있다.
- [0045] 본 발명에 있어서, 상기 금속전구체 용액에 초음파를 조사시킴으로써 용매를 분해시켜 탄소이온이 혼재된 금속나노입자를 형성시킬 수 있다. 이때, 상기 금속나노입자는 산화물계 금속나노입자일 수 있다. 또한, 상기 초음파 조사시간을 조절함으로써 금속나노입자의 크기를 조절할 수 있다.
- [0046] 다음으로, 상기 단계 3은 상기 단계 2의 초음파가 조사된 금속전구체 용액으로부터 탄소를 포함하는 금속나노입자를 석출하고 건조하는 단계이다.
- [0047] 이때, 탄소를 포함하는 금속나노입자를 석출시키는 방법으로는 상기 초음파가 조사된 금속전구체 용액에 과량의 에탄올을 첨가한 후, 원심분리를 통해 탄소를 포함하는 금속나노입자를 얻을 수 있다.
- [0048] 상기 탄소를 포함하는 금속나노입자의 건조는 50 - 80 °C에서 3 시간 - 12 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 건조를 통해 탄소를 포함하는 금속나노입자에 포함된 잔여물들을 제거할 수 있다.
- [0049] 다음으로, 상기 단계 4는 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 금속나노입자를 800 - 1200 °C에서 열처리하는 단계이다.
- [0050] 이때, 상기 열처리가 800 °C 미만에서 수행되는 경우에는 금속나노입자 표면에 탄소막이 형성되지 않거나 코팅된 탄소막에 기공이 형성되지 않는 문제가 있다. 또한, 상기 열처리가 1200 °C를 초과하여 수행되는 경우에는 탄소막의 과도한 성장으로 인해 입자들이 뭉치는 문제가 있다. 또한, 상기 열처리는 상기 온도범위에서 3시간 - 12시간 동안 수행할 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 열처리는 아르곤가스, 질소가스, 산소가스, 수소가스 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 이때, 분위기가스는 사용되는 원료물질에 따라 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 열처리 온도로 승온시키는 과정에서 금속나노입자의 결정성이 향상되고, 금속나노입자 내에 혼재되어 있던 탄소의 일부분이 환원반응을 일으켜 금속산화물 형태의 금속나노입자를 금속으로 변화시킨다. 또한, 그 외 나머지 탄소는 금속나노입자의 표면으로 확산되어 금속나노입자의 표면에서 성장하여 탄소막을 형성한다.
- [0053] 상기 열처리 온도가 800 - 1200 °C로 도달하게 되면 탄소막의 표면에 기공이 형성된다. 구체적으로, 상기 열처리를 통해 탄소막으로부터 일산화탄소 또는 이산화탄소가 방출되면서 탄소막에 기공이 형성된다. 이로부터 형성된 탄소막의 기공은 이온이 자유롭게 이동할 수 있는 통로의 역할을 할 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되는 100 nm - 1000 nm의 크기를 갖고, 탄소막에 기공이 형성된 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제공한다.

- [0055] 상기 탄소가 코팅된 금속나노입자는 열적 및 화학적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 탄소막에 기공이 형성되어 다양한 용도로의 활용을 기대할 수 있다.
- [0056] 또한, 본 발명은 상기 탄소가 코팅된 금속나노입자를 이용한 자료저장 매체, 생화학, 진단시약, 자기공명영상, 온열치료, 약물전달체 또는 연료전지를 제공한다.
- [0057] 본 발명에 따른 기공을 갖는 탄소가 코팅된 금속나노입자는 탄소막에 생리활성물질과 결합할 수 있는 화학적 기능을 결합시키거나, 표면을 개질하여 생화학, 진단시약, 자기공명영상, 온열치료, 약물전달체 또는 연료전지로 이용될 수 있다.
- [0058] 이하, 본 발명의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0059] <실시예 1> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 1
- [0060] 단계 1. 금속전구체 용액의 제조
- [0061] 옥틸에테르 10 ml(옥틸에테르:0.03 mol)가 들어있는 플라스크에 구리 아세틸아세토네이트 0.5 mmol를 투입하고, 교반하여 금속전구체 용액을 제조하였다.
- [0062] 단계 2. 탄소를 포함하는 금속나노입자의 제조
- [0063] 상기 단계 1에서 제조된 금속전구체 용액에 초음파 조사기를 이용하여 5 - 20 kHz의 강도로 30분간 초음파를 조사하여 탄소를 포함하는 산화구리나노입자를 제조하였다.
- [0064] 초음파를 조사하기 전에 금속전구체 용액의 색깔을 주황색이었고, 초음파를 조사함에 따라 남색, 진녹색, 흑갈색 순으로 변화하여 산화구리 금속나노입자가 제조된 것을 확인할 수 있었다.
- [0065] 단계 3. 탄소를 포함하는 금속나노입자를 회수하는 단계
- [0066] 상기 단계 2의 용액에 과량의 에탄올을 첨가하여 탄소를 포함하는 산화구리 나노입자를 침전시킨 후, 이를 원심분리시켜 침전물을 회수하였다. 이때, 원심분리는 최소 3회 이상 반복하였다. 상기 침전물을 50 - 80 °C 에서 3 - 12 시간 동안 건조하여 탄소를 포함하는 산화구리 나노입자를 회수하였다.
- [0067] 단계 4. 탄소가 코팅된 금속나노입자를 제조하는 단계
- [0068] 아르곤 분위기 하에서 상기 단계 3의 탄소를 포함하는 산화구리나노입자를 800 °C에서 3시간 동안 열처리하여 탄소가 코팅된 구리나노입자를 제조하였다.
- [0069] <실시예 2> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 2
- [0070] 실시예 1 중 상기 단계 1에서 금속전구체로 주석 아세틸아세토네이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소가 코팅된 주석나노입자를 제조하였다.
- [0071] <실시예 3> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 3

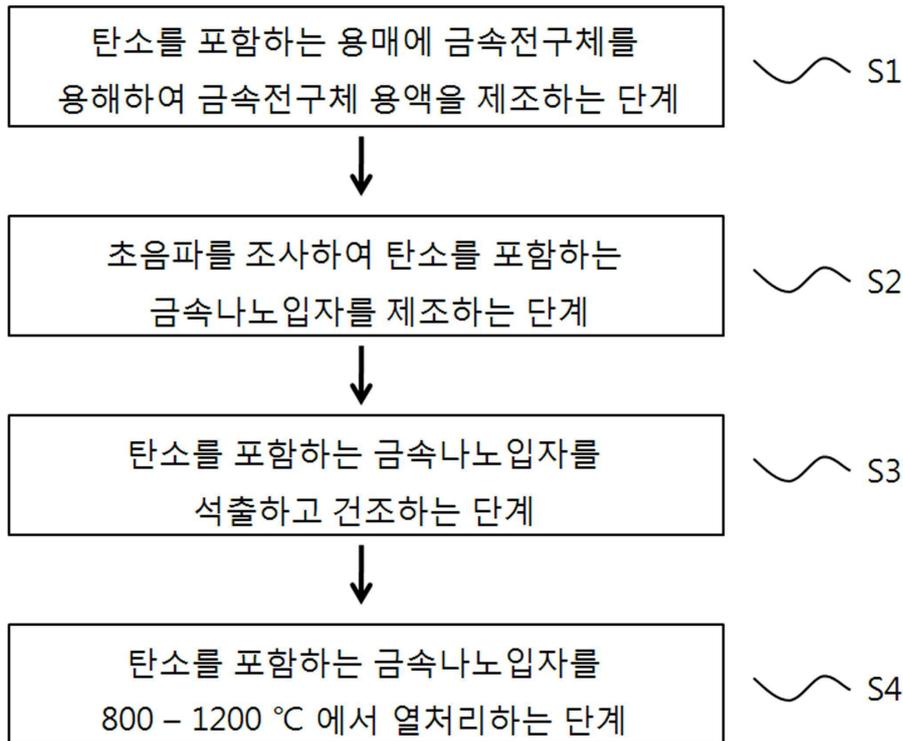
- [0072] 실시예 1 중 상기 단계 4의 열처리를 900 °C에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소가 코팅된 구리나노입자를 제조하였다.
- [0073] <실시예 4> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 4
- [0074] 실시예 1 중 상기 단계 4의 열처리를 1000 °C에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소가 코팅된 구리나노입자를 제조하였다.
- [0075] <비교예 1> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 5
- [0076] 실시예 1 중 상기 단계 4의 열처리를 300 °C에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소가 코팅된 구리나노입자를 제조하였다.
- [0077] <비교예 2> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 6
- [0078] 실시예 1 중 상기 단계 4의 열처리를 400 °C에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소가 코팅된 구리나노입자를 제조하였다.
- [0079] <비교예 3> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 7
- [0080] 실시예 1 중 상기 단계 4의 열처리를 500 °C에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소가 코팅된 구리나노입자를 제조하였다.
- [0081] <비교예 4> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 8
- [0082] 실시예 1 중 상기 단계 4의 열처리를 600 °C에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소가 코팅된 구리나노입자를 제조하였다.
- [0083] <비교예 5> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 9
- [0084] 실시예 1 중 상기 단계 4의 열처리를 700 °C에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소가 코팅된 구리나노입자를 제조하였다.
- [0085] <비교예 6> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 10
- [0086] 실시예 1 중 상기 단계 1에서 금속전구체로 주석 아세틸아세토네이트를 사용하고, 상기 단계 4의 열처리를 400 °C에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소가 코팅된 주석나노입자를 제조하였다.
- [0087] <비교예 7> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 11
- [0088] 실시예 1 중 상기 단계 1에서 금속전구체로 주석 아세틸아세토네이트를 사용하고, 상기 단계 4의 열처리를 500 °C에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소가 코팅된 주석나노입자를 제조하였다.
- [0089] <비교예 8> 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조 12
- [0090] 실시예 1 중 상기 단계 1에서 금속전구체로 주석 아세틸아세토네이트를 사용하고, 상기 단계 4의 열처리를 700 °C에서 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소가 코팅된 주석나노입자를 제조하였다.

- [0091] <비교예 9> 탄소를 포함하는 금속나노입자의 제조 1
- [0092] 실시예 1 중 상기 단계 4를 수행하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소를 포함하는 산화구리나노입자를 제조하였다.
- [0093] <비교예 10> 탄소를 포함하는 금속나노입자의 제조 2
- [0094] 실시예 1 중 상기 단계 1에서 금속전구체로 주석 아세틸아세토네이트를 사용하고, 상기 단계 4를 수행하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소를 포함하는 산화주석나노입자를 제조하였다.
- [0095] 참고실험 :
- [0096] 초음파 조사에 의한 산화물계 금속나노입자의 형성여부 조사
- [0097] (1)X선 회절 분석 실험
- [0098] 본 발명에 따른 금속전구체 용액의 초음파 조사에 따른 효과를 알아보기 위하여, 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 X선 회절 분석기를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0099] 도 2를 참조하면, 열처리를 수행하지 않은 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 산화구리나노입자는 JCPDF 카드의 산화구리 결정과 비교한 결과 단일결정을 잘 이루고 있음을 알 수 있다.
- [0100] 이로부터, 금속전구체 용액에 초음파를 조사시킴으로써 산화물계 금속나노입자를 효과적으로 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0101] (2)에너지 분산형 분광기(Energy Dispersive Spectrometer) 분석
- [0102] 본 발명에 따른 금속전구체 용액의 초음파 조사에 따른 효과를 알아보기 위하여, 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 에너지 분산형 분광기를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0103] 도 3을 참조하면, 열처리를 수행하지 않은 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 산화구리나노입자는 구리, 산소 및 탄소가 포함되어 있음을 알 수 있다.
- [0104] 이로부터, 금속전구체 용액에 초음파를 조사시킴으로써 탄소를 포함하는 산화물계 금속나노입자를 효과적으로 제조할 수 있음을 알 수 있다.
- [0105] <실험예 1> X선 회절 분석
- [0106] 본 발명에 따른 탄소를 포함하는 금속나노입자에 대한 열처리 효과를 알아보기 위하여, 실시예 1, 실시예 3 - 4 및 비교예 1 - 5에서 제조된 탄소가 코팅된 구리나노입자를 X선 회절 분석기를 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0107] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 3 - 4 및 비교예 1 - 5에서 제조된 탄소가 코팅된 구리나노입자는 모두 JCPDF 카드의 구리 결정과 비교한 결과 단일결정을 잘 이루고 있음을 알 수 있다.
- [0108] 이로부터, 참고실험(1)과 비교하면, 열처리를 통해 산화물계 금속나노입자를 효과적으로 환원시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0109] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 탄소를 포함하는 금속나노입자에 대한 열처리 효과를 더욱 상세히 알아보기 위하여, 비교예 7 및 비교예 8에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자와 비교예 10에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 X선 회절 분석기를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0110] 도 5를 참조하면, 열처리를 수행하지 않은 비교예 10에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자는 결정구조가 잘 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

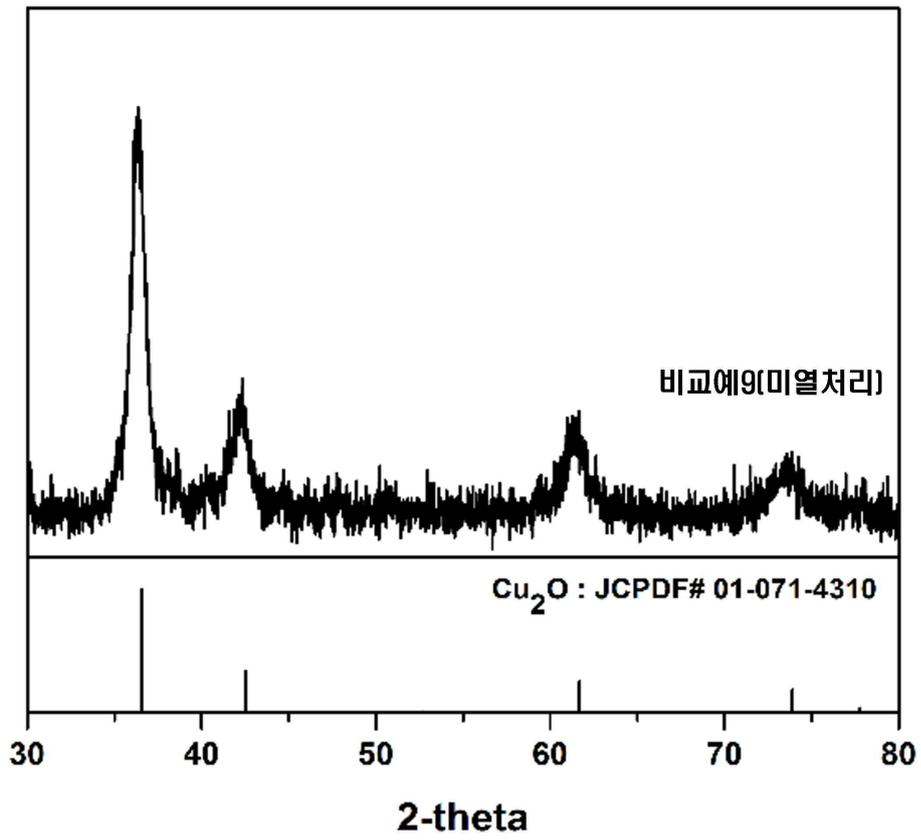
- [0111] 반면에, 비교예 7에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자의 코어는 산화주석(SnO)으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 열처리 온도를 더욱 높은 비교예 8에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자의 코어는 주석(Sn)으로 구성되어 있음을 알 수 있다.
- [0112] 이로부터, 본 발명은 열처리 온도를 높임으로써 산화물계 금속나노입자를 효과적으로 환원시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0113] <실험예 2> 주사전자현미경 분석
- [0114] 본 발명에 따른 탄소를 포함하는 금속나노입자에 대한 열처리 효과를 알아보기 위하여, 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자와 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 주사전자현미경을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 6 - 8에 나타내었다.
- [0115] 도 6 - 8을 참조하면, 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자와 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자는 모두 구형의 모양을 갖고, 입자크기가 800 nm인 것을 알 수 있다.
- [0116] 특히, 800 °C에서 열처리된 실시예 1의 탄소가 코팅된 금속나노입자는 표면에 탄소막의 형태가 잘 유지되었을 뿐만 아니라 탄소막에 기공이 잘 형성되었음을 알 수 있다.
- [0117] 이로부터, 본 발명에 따른 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법은 800 - 1200 °C에서 열처리시킴으로써 금속나노입자의 표면에 탄소를 효과적으로 코팅시킬 수 있을 뿐만 아니라 탄소막에 기공을 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0118] <실험예 3> 투과전자현미경 분석
- [0119] 본 발명에 따른 탄소를 포함하는 금속나노입자에 대한 열처리 효과를 알아보기 위하여, 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자와 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자를 주사전자현미경을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 9 - 11에 나타내었다.
- [0120] 도 9 - 11을 참조하면, 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자와 열처리를 수행하지 않은 비교예 9에서 제조된 탄소를 포함하는 금속나노입자는 모두 구형의 형태를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0121] 또한, 열처리를 수행한 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자는 금속나노입자의 표면이 탄소로 둘러싸여 있는 것을 알 수 있다.
- [0122] 특히, 실시예 1에서 제조된 탄소가 코팅된 금속나노입자는 구리나노입자의 표면에 탄소막이 잘 형성되었으며, 코어 및 셸의 경계가 뚜렷한 것을 알 수 있다.
- [0123] 이로부터, 본 발명에 따른 탄소가 코팅된 금속나노입자의 제조방법은 금속나노입자 표면에 탄소막을 효과적으로 형성시킬 수 있을 뿐만 아니라 실험예 2에서 알 수 있듯이 탄소막에 기공을 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.

도면

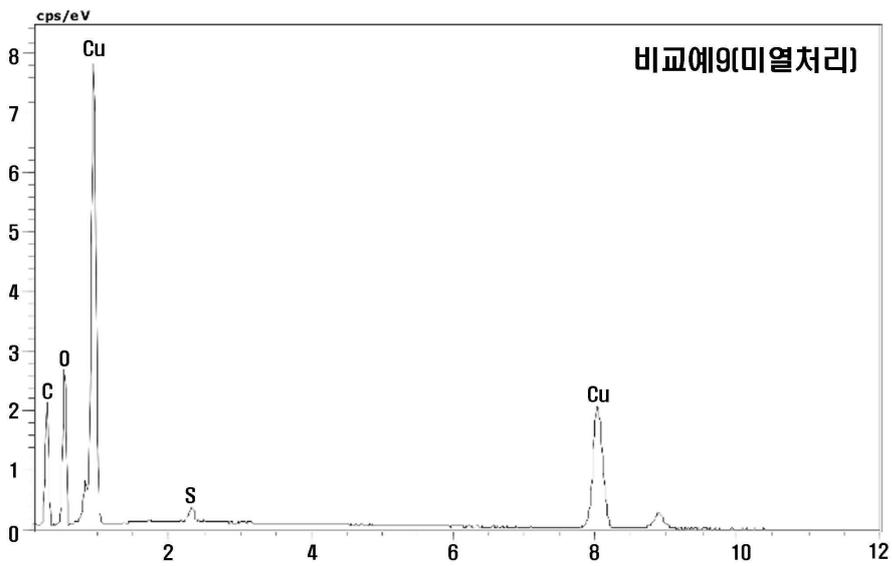
도면1



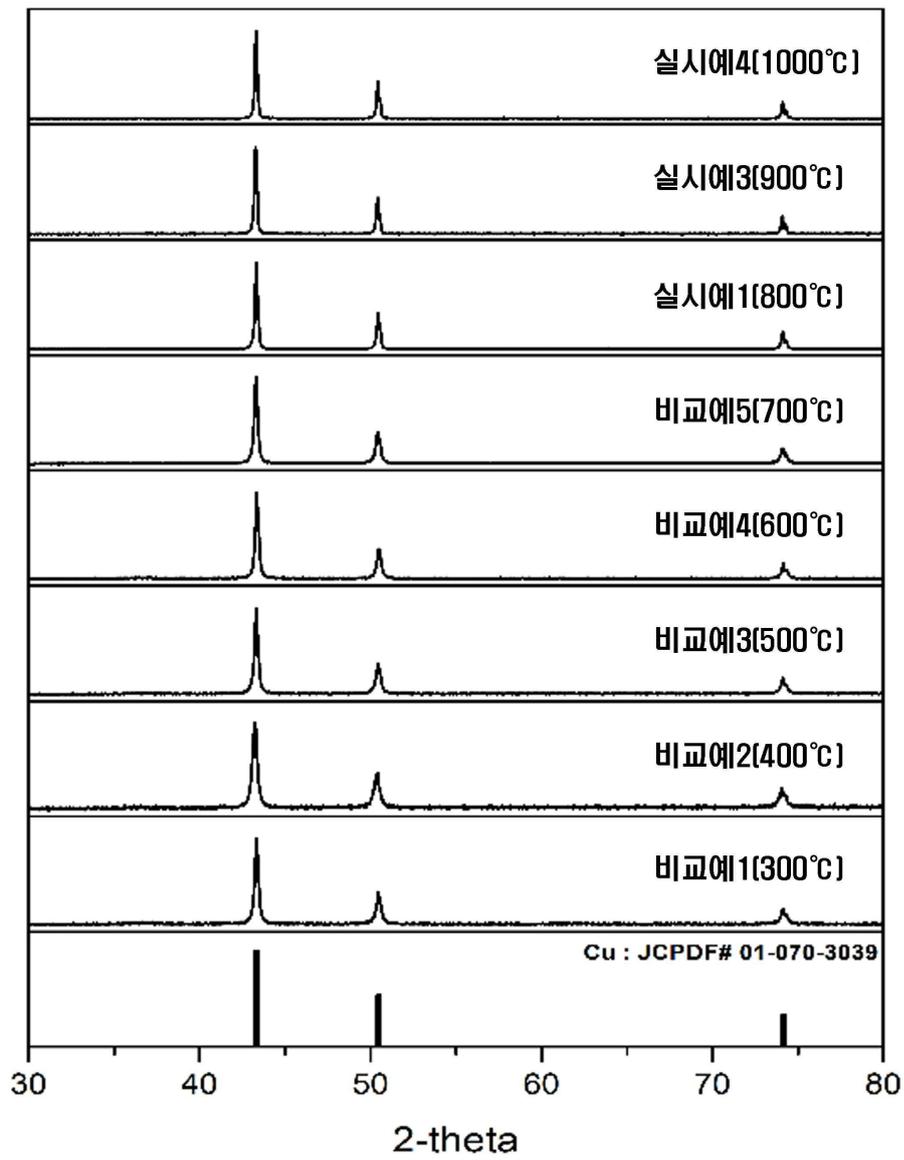
도면2



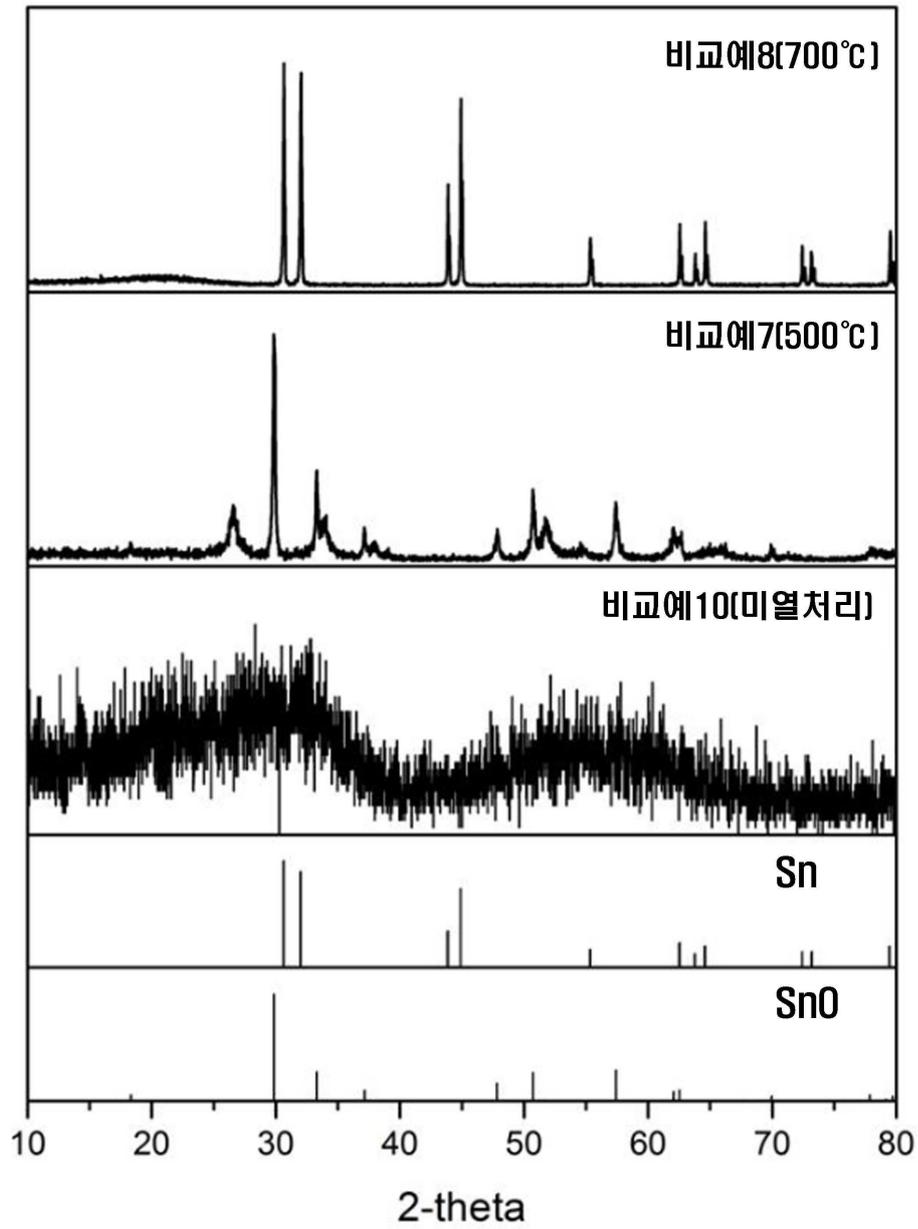
도면3



도면4

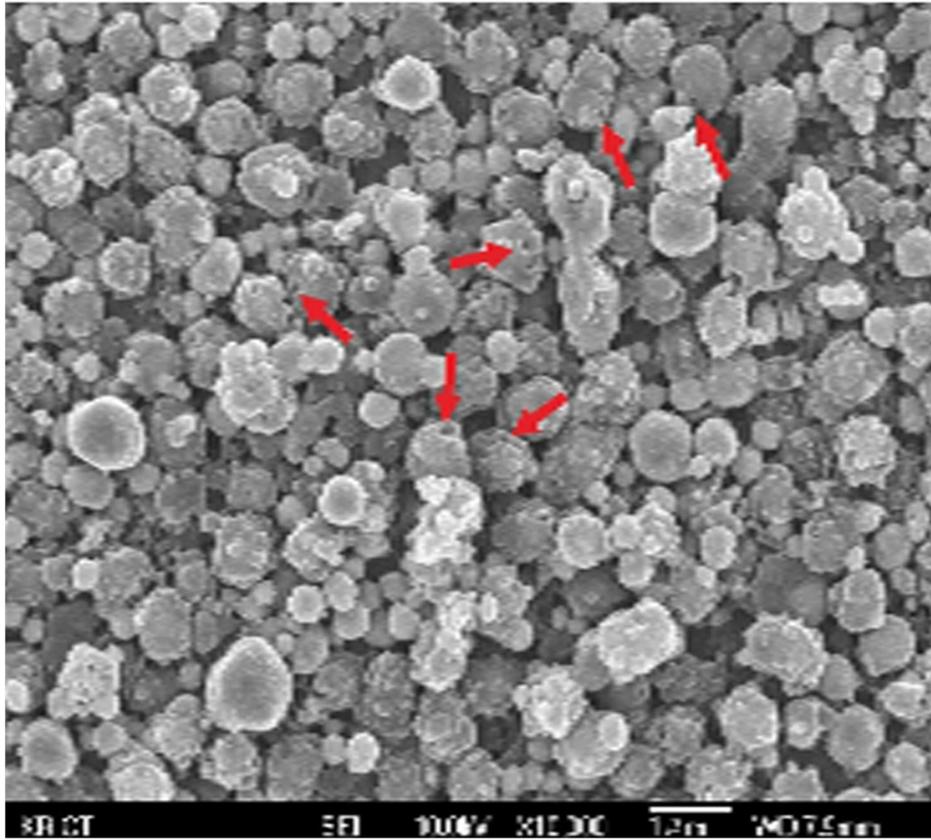


도면5



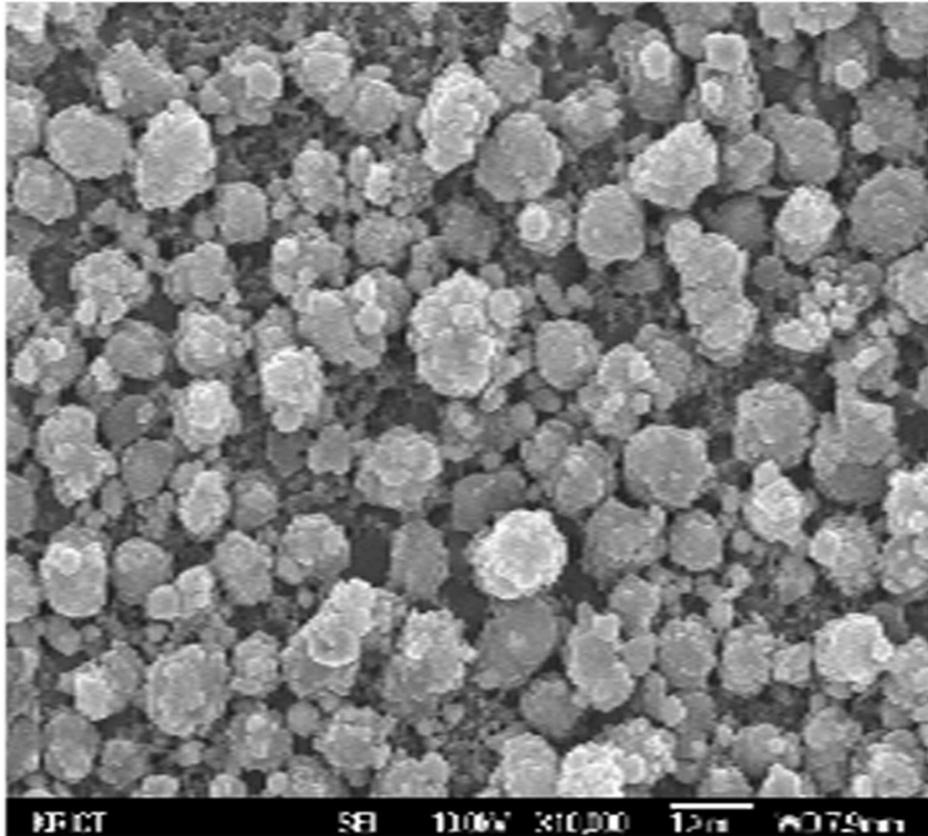
도면6

실시예1(800°C)



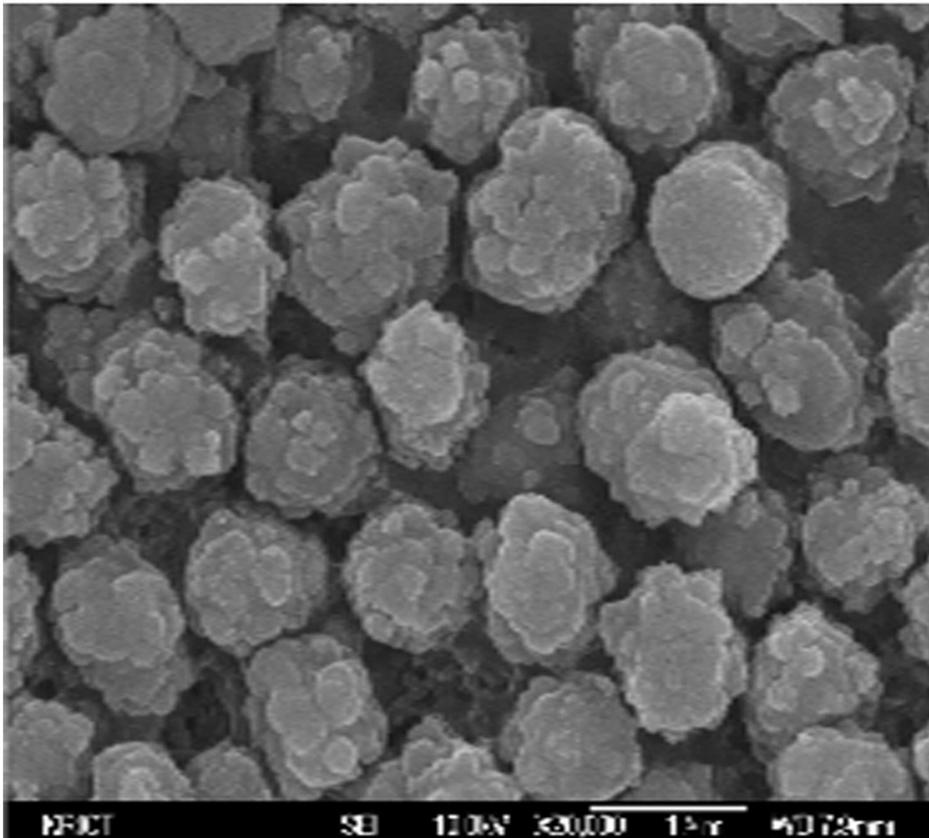
도면7

비교예2(400°C)



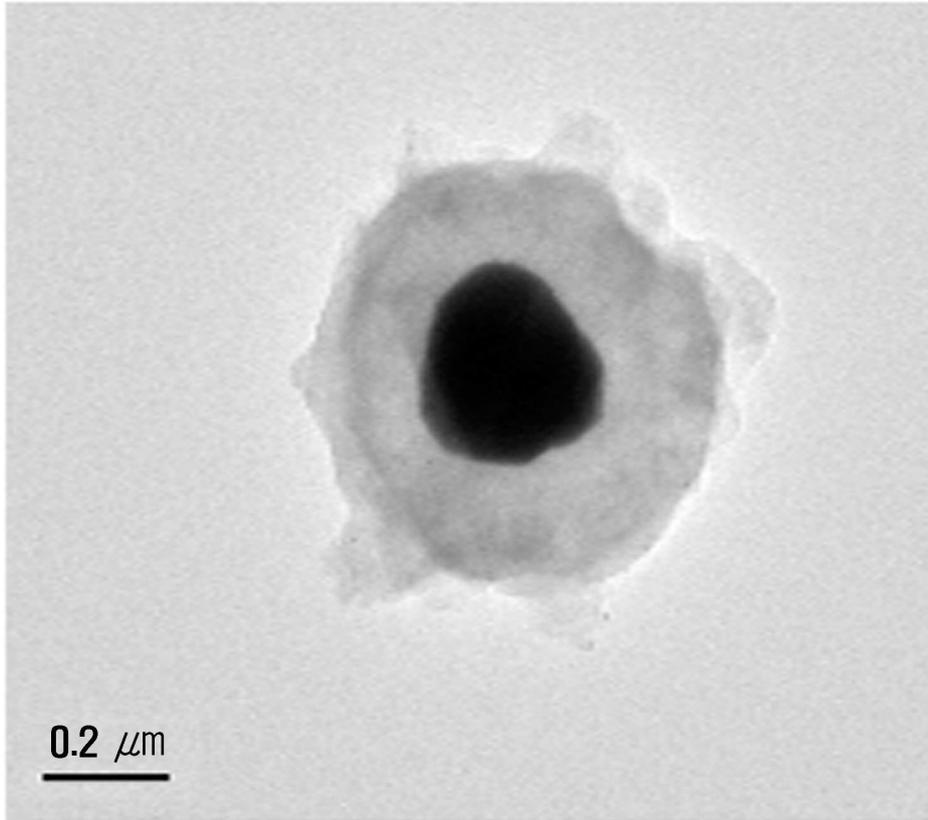
도면8

비교예9(미열처리)



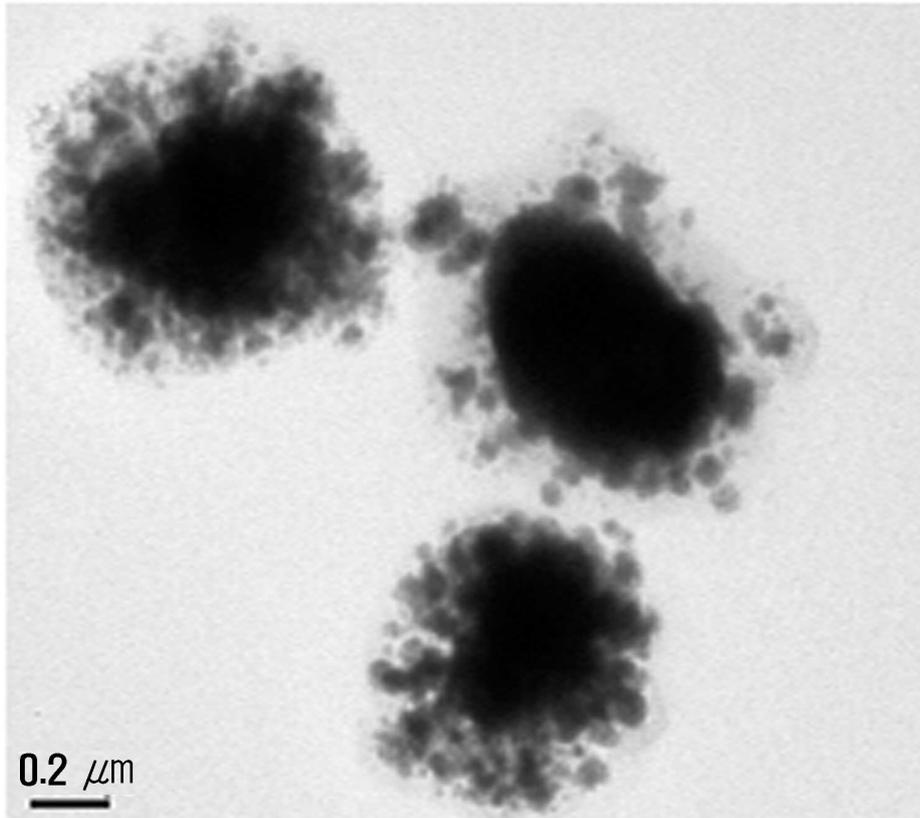
도면9

실시예1(800°C)



도면10

비교예2(400°C)



도면11

비교예9(미열처리)

