(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0030986
(43) 공개일자 2011년03월24일

(51) Int. Cl.
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0088682
(22) 출원일자 2009년09월18일
심사청구일자 2009년09월18일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내
연세대학교 산학협력단
서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교
(72) 발명자
황성주
서울특별시 서대문구 대현동 럭키아파트 102동 1001호
김태우
경기도 수원시 영통구 원천동 주공아파트 1단지 105동 203호
(74) 대리인
특허법인다인, 권용준

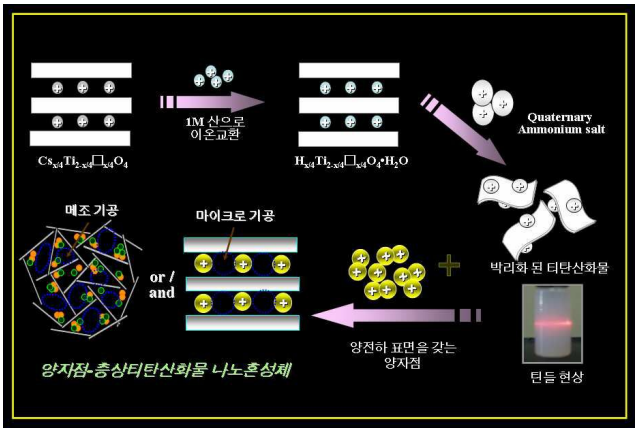
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 나노혼성체 및 그 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 나노혼성체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 표면음전하를 갖는 2차원 시트상 구조의 티탄산화물과 양전하를 갖는 CdS 양자점을 반응시켜 상기 티탄산화물 사이에 CdS 양자점이 삽입되어 형성되며, 상기 2차원 시트상 구조의 티탄산화물이 모여 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조를 가지며 상기 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조 내부 공간에 평균 0.1 내지 1,000 nm 범위의 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 나노혼성체에 관한 것으로, 본 발명의 나노혼성체는 화학적으로 매우 안정하고, 비표면적이 현저히 클 뿐만 아니라 광활성이 매우 좋아 다양한 촉매 및 광촉매 분야등 환경적 측면에 응용할 수 있는 측면에서 매우 유용하다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10816
부처명 서울특별시
연구관리전문기관
연구사업명 서울시 산학연 협력사업(2006년 기술기반구축사업)
연구과제명 나노 기술을 이용한 바이오 융합산업 혁신 클러스터
기여율
주관기관 연세대학교 산학협력단
연구기간 2006년 8월 1일 ~ 2011년 7월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

표면음전하를 갖는 2차원 시트상 구조의 티탄산화물과 양전하를 갖는 CdS 양자점을 반응시켜 상기 티탄산화물 사이에 CdS 양자점이 삽입되어 형성되며,

상기 2차원 시트상 구조의 티탄산화물이 모여 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조를 가지며 상기 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조 내부 공간에 평균 0.1 내지 1,000 nm 범위의 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 나노혼성체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 CdS 양자점은 Cd:S의 비율이 몰비로 1:0.1 내지 10 범위로 조절되어 제조된 것임을 특징으로 하는 나노혼성체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 CdS 양자점은 0.2 내지 10 nm 범위의 크기인 것을 특징으로 하는 나노혼성체.

청구항 4

i)화학식 $H_{x/4}Ti_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$ 로 표현되고 표면음전하를 갖는 2차원 시트상 구조의 티탄산화물을 제조하는 단계(상기 화학식 중 "□"는 vacancy를 의미) 및;

ii)상기 티탄산화물과 양전하를 갖는 CdS 양자점을 반응시켜 이온결합 형태로 상기 티탄산화물 사이에 CdS 양자점이 삽입되도록 하여 2차원 시트상 구조의 티탄산화물이 모여 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조를 갖도록 하는 단계를 포함하는 나노혼성체 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 CdS 양자점은 Cd:S의 비율이 몰비로 1:0.1 내지 10 범위로 조절되어 제조된 것임을 특징으로 하는 나노혼성체 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노혼성체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 표면음전하를 갖는 2차원 시트상 구조의 티탄산화물과 양전하를 갖는 CdS 양자점을 반응시켜 상기 티탄산화물 사이에 CdS 양자점이 삽입되어 형성되며, 상기 2차원 시트상 구조의 티탄산화물이 모여 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조를 가지며 상기 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조 내부 공간에 평균 0.1 내지 1,000 nm 범위의 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 나노혼성체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래에 다양한 문헌에 CdS 양자점과 층상 화합물과의 결합물인 혼성체 물질의 개발이 이루어졌다. 그러나, 종래 개발 방법에서 매우 유독한 H_2S의 기체상 반응으로 인체에 해로운 합성법이 널리 알려져 있었다. 또한 용액상 반응에서는 층상 화합물과 양자점과의 반응에서 대부분 이온교환법을 사용하고 있는데 이는 층간공간까지 양자점의 확산에 대한 문제를 안고 있어 층상 화합물의 층상 사이에 다량의 양자점을 삽입하는데 한계를 가지고 있다. 이는 표면적 확장 관점에서 매우 불리할 수 밖에 없다. 따라서 이러한 한계를 극복하기 위해 특정 크기

를 갖는 양자점을 제어 및 합성하고 표면이 양전하를 갖도록 단번에 개발하여 표면이 음전하를 갖는 박리화된 층상 티탄산화물과 재조합하여 균일한 기공을 갖으며 표면적이 넓은 나노혼성체를 개발하고자 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0003] 따라서 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 화학적으로 안정하고, 비표면적이 넓으며 자외선 뿐 아니라 가시광에도 광활성을 갖는 층상 티탄산화물-금속 칼코겐 양자점 화합물의 나노 혼성체 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0004] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 표면음전하를 갖는 2차원 시트상 구조의 티탄산화물과 양전하를 갖는 CdS 양자점을 반응시켜 상기 티탄산화물 사이에 CdS 양자점이 삽입되어 형성되며, 상기 2차원 시트상 구조의 티탄산화물이 모여 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조를 가지며 상기 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조 내부 공간에 평균 0.1 내지 1,000 nm 범위의 기공이 형성된 것을 특징으로 하는 나노혼성체를 제공한다.

[0005] 또한, 본 발명은 상기 CdS 양자점의 Cd:S의 비율이 몰비로 1:0.1 내지 10 범위로 조절되어 제조된 것임을 특징으로 하는 나노혼성체를 제공한다.

[0006] 또한, 본 발명은 상기 CdS 양자점이 0.2 내지 10 nm 범위의 크기인 것을 특징으로 하는 나노혼성체를 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 i)화학식 $H_{x/4}Ti_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$ 로 표현되고 표면음전하를 갖는 2차원 시트상 구조의 티탄산화물을 제조하는 단계 및; ii)상기 티탄산화물과 양전하를 갖는 CdS 양자점을 반응시켜 이온결합 형태로 상기 티탄산화물 사이에 CdS 양자점이 삽입되도록 하여 2차원 시트상 구조의 티탄산화물이 모여 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조를 갖도록 하는 단계를 포함하는 나노혼성체 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 CdS 양자점의 Cd:S의 비율이 몰비로 1:0.1 내지 10 범위로 조절되어 제조된 것임을 특징으로 하는 나노혼성체 제조방법을 제공한다.

효 과

[0009] 본 발명의 나노혼성체는 화학적으로 안정하고, 비표면적이 크며, 광 활성이 뛰어난 층상 티탄산화물과 양자점 금속 칼코겐 화합물의나노혼성체 물질 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명으로 가시광 응답성과 큰 비표면적은 촉매 혹은 광촉매 특성에 매우 유리한 점을 나타내어 다양한 환경촉매에 유용하게 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0010] 이하에서 본 명세서에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0011] 본 발명의 나노혼성체는 표면음전하를 갖는 2차원 시트상 구조의 티탄산화물과 양전하를 갖는 CdS 양자점을 반응시켜 상기 티탄산화물 사이에 CdS 양자점이 삽입되어 형성되며, 상기 2차원 시트상 구조의 티탄산화물이 모여 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조를 가지며 상기 층상구조 또는 카드집 형태의 3차원적 구조 내부 공간에 평균 0.1 내지 1,000 nm 범위의 기공이 형성된 것을 특징으로 한다.

[0012] 도 1은 본 발명의 나노혼성체를 제조하는 과정을 도식적으로 설명한 도이다. 초기 출발물질은 층상 티탄 산화물인 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$을 고온에서 합성하고 소정의 산 용매와 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$ 화합물과 교반하여 $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$를 합성한다. 이후 알킬 암모늄이 포함된 용매와 다시 반응하여 박리화 되어진 층상 티탄산화물 콜로이드를 얻는다. 또한, 하기 실시예 2의 방법으로 표면이 양전하를 갖는 양자점을 합성한다. 이때 Cd:S의 조절로 특정 양자점 크기를 조절할 수 있다. 마지막으로 음전하 표면을 갖는 층상 티탄산화물과 양전하 표면을 갖는 양자점을 일정비율로 반응하여 일정한 크기의 마이크로/메조 기공을 갖는 나노혼성체 물질을 개발할 수 있다.

[0013] 이하에서 본 발명의 바람직한 태양인 실시예를 통해 본 발명에 대해 더욱 상세히 설명한다.

[0014] 실시예 1(표면 음전하를 갖는 박리화된 층상 티탄산화물 합성)

[0015] 탄산세슘(Cs_2CO_3)과 이산화티탄(TiO_2)을 이용하여 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$를 제조하였다(상기 화학식 중 "□"는 vacancy를 의미한다.). 탄산세슘과 이산화티탄을 화학적량에 맞추어 잘 혼합하고, 혼합과 동시에 유발에서 약 1시간 동안 곱게 간 후 750℃ 공기 중에서 24시간 동안 열처리를 하였다. 최적화된 합성을 위해서 열처리한 화합물을 다시 곱게 간 후 시편을 제조하고 800℃ 공기 중에서 24시간 동안 다시 열처리를 하였다. 그 결과, 고상이면서 직방정계(orthorhombic) 층상구조를 갖는 레피드크로사이트(lepidocrocite) 형태의 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$이 생성되었다. 제조된 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$를 산 처리하여 양성자($H^+$)로 이온교환된 $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$을 제조하였다. 먼저, $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$ 1g 당 1M 염산 수용액 100㎖을 넣고 강하게 교반하였다. 이때, 3일 동안 매일 새로운 산 수용액을 갈아 주면서 5번 반복하였다. 원심분리기를 이용하여 산 처리된 파우더를 모으고 수분을 없애기 위해 60℃ 오븐에서 건조하였다. 상기 건조한 것을 X선 회절 분석법으로 확인하여 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$의 Cs 이온 대신 양성자($H^+$)로 이온교환되어 $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$이 형성되었음을 확인하였다. 제조된 $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$를 양이온 처리하여 음전하를 갖는 박리된 티탄 산화물을 제조하였다. 먼저 상기 $H_{0.67}Ti_{1.83}O_4 \cdot H_2O$ 시료를 곱게 간 다음, 티탄 산화물을 박리하기 위해서, $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$ 시료 0.4g 당 증류수 100㎖를 넣고 벌키(bulky)한 양이온인 TBA·OH(Tetrabuthylammonium hydroxide)를 $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$ 시료와의 몰(mole) 비가 3:1이 되도록 충분히 넣었다. 그 후, 상기 혼합된 용액을 10일 동안 강하게 교반하였다. 이후 양이온으로 이온교환되지 않은 $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$ 시료를 분리하기 위해 원심분리기(10,000 rpm, 10분)로 분리하고 상층액을 따로 모아두었다. 이때 상층액은 뿌옇게 있으며, 이와 같은 과정을 통하여 콜로이드 용액 상태의 음전하를 가지는 티탄 산화물을 얻었다.

[0016] 실시예 2(특정 크기의 표면 양전하를 갖는 CdS양자점 합성)

[0017] 도 2는 실시예 2에서 서술한 양전하 표면을 갖는 양자점 CdS의 합성 방법이다. 도 2에 나타난 바와 같이, CdS 양자점의 합성은 아래와 같이 수행되었다. 우선, Cd acetate dihydrate와 S의 원료로서 thioacetamide, 그리고 표면이 양전하를 갖기 위한 원료로서 2-mercaptoethylamine hydrochloride와 함께 용매인 증류수를 200ml 넣어 환류에서 5시간동안 40도와 60도에서 각각 반응시켜준다. 반응이 끝난 후 용액의 색은 옅은 노란색이다. 증발장치(evaporator)를 이용하여 용액을 10ml로 농축시키다. 이후 농축된 용액에 2-propanol과 증류수로 반응 후 남아있는 여분의 잔류물을 제거하기 위해 여러번 씻어준다. 헹군 후 원심분리기로 최종 분리하고 진공 오븐에서 35도에서 12시간 건조 시킨다. 이와 같은 방법으로 Cd와 S의 몰비(Cd:S = 3:1, 1:1, 1:3, 1:5)를 조절해 가며 실험을 하여 분말을 얻었다.

[0018] 도 3은 실시예 2에서 합성한 양자점의 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 패턴이다. 그림 왼쪽에 그래프는 Cd:S의 몰비를 조절하여 크기를 조절한 패턴이다. (a) 3:1, (b) 1:1, (c) 1:3, 그리고 (d) 1:5 로 합성하여 얻은 XRD 결과는 S의 양이 많아 질수록 보다 샤프한 패턴을 보여줌을 알 수 있다. 이는 양자점 입자의 결정립이 커짐을 나타내준다. 오른쪽 그림은 합성된 양자점의 패턴결과 cubic 결정구조를 가지고 있음을 보여주고 있다. 또한, 도 4는 실시예 2에서 합성한 양자점의 UV-vis 스펙트럼을 보여준다. 크기에 따라 350~450nm 사이의 first exiton 피크가 합성시 S의 양이 많아 질수록 보다 장파장으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이와같은 크기와 전자의 구조는 quantum confinement effect로 인해 밴드 구조가 변했기 때문이다 사이즈가 작은 (a)로 갈수록 bule shift를 하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 밴드 파장을 이론적으로 계산하여 크기를 예측하여 (a) 2.47, (b) 2.71, (c) 3.58, (d) 3.75nm 크기를 가지고 있는 것으로 확인되었다. 도 5는 실시예 2에서 합성한 양자점중에서 Cd:S=1:1로 합성한 양자점을 전자투과 현미경(transmission electron microscopy)으로, 그림에서 보는 바와 같이 약 2.6~7nm 크기의 구 모양의 양자점을 확인 할 수 있다. 따라서 도 4의 스펙트럼을 통해 이론적으로 예측한 양자점 크기와 매우 일치함을 알 수 있다. 도 6은 실시예 2에서 얻은 양자점의 사진이다. 왼쪽은 분말로 얻은 영상사진이며 이 분말을 물에 넣었을때 잘 분산되어 있는 것을 확인한 영상 사진이다.

[0019]

[0020] 실시예 3(양자점과 박리화된 층상티탄산화물의 혼성화를 통한 나노혼성체 제조)

[0021] 상기 실시예 1과 실시예 2에서 각각 얻어진 음전하 표면을 갖는 층상 티탄 산화물 현탁액과 양전하 표면을 갖는 양자점 CdS와 반응하여 나노혼성체를 개발하였다. 우선, 양자점을 증류수에서 마그네틱바와 함께 격렬히 교반을 해 준다. 또한 중간에 5분정도 초음파를 가해주었다. 교반기에서 잘 분산되어 있는 양자점 콜로이드 용액에 서서히 티탄산화물 현탁액(티탄산화물 현택액의 밀도는 0.1g/L,pH=9)을 뷰렛을 통해 떨어뜨린다.

[0022] 이 반응이 끝난후 실온에서 3일 정도 지속적으로 교반을 해준다. 반응 종료 후 반응하지 않고 남은 CdS를 감압기를 통한 필터의 분리와 원심분리기로 분리한 후 에탄올과 물이 50:50 wt.% 인 것으로 여러 번 헹구어준 후 마지막에 물로 다시 헹궈 준다. 마지막으로 원심분리기로 분리한 후 진공 오븐에서 35도에서 건조시켜주어 나노혼성체를 얻었다.

[0023] 도 7은 실시예 3에서 얻은 나노혼성체의 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 패턴과 비교 대상인 (a) $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$ 화합물, (b) $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$, 및 (c) 박리화된 $Ti_{1.83}O_4$ 나노시트 콜로이드 이다. 고상합성법으로 합성한 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$는 body-centered orthorhombic 단위세포(unit cell)를 가진 것을 확인할 수 있다. 그리고 1M HCl로 산처리한 $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$ 경우 (020) 피크가 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$보다 좀 더 앞으로 이동한 것을 알 수 있다. 이는 Cs^+ 이온과 H_3O^+의 교환으로 층간 공간이 확장된 것을 나타내며 (020) 피크의 세기가 증가된 것은 (020) 평면 방향으로 강하게 이방성을 나타낸다. (c)는 $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$과 벌키(bulky)한 양이온인 TBA·OH(Tetrabuthylammonium hydroxide)와 강한 교반으로 얻은 박리화된 층상 티탄산화물 콜로이드의 XRD 결과로서 어떠한 패턴도 보이지 않는데, 이는 박리화로 인해 무질서하게(disorder) 되어 있기 때문이다. 마지막으로 개발된 나노혼성체의 경우 다시 정전기적 인력으로 재결합하여 2차원 구조를 가지며 이에 따라 (010) 피크만 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이때 (010)의 층간거리는 약 1.44 nm 이며 티타네이트 한층의 거리가 약 ~0.7nm인 것을 고려할 때 층사이의 거리 즉 gallery height는 약 0.74nm이다. 따라서 합성당시 사용한 양자점의 크기는 약 2.7-3.0nm 이지만 생성당시 1nm 이하의 양자점만이 층간 삽입에 참여한 것으로 판단된다.

[0024] 도 8은 실시예 3에서 얻은 나노혼성체의 열 중력 분석기(thermogravimetric analysis)로 열 온도에 따른 무게 감소를 나타낸 그래프이다. 총 3개의 단계로 분해를 하는데 약 130도 까지는 표면의 물이 증발하여 감소된 단계이며, 130도에서400도에서는 표면에 있는 -OH 그룹과 일부 서정의 유기물이 산화되어 감소된 단계이다. 마지막으로 500도에서의 급격한 감소는 층상 티탄산화물의 결정이 다른 구조로 변형되어 나타난 단계이다. 또한, 도 9는 실시예 3에서 얻은 나노혼성체의 형태를 측정한 전자투과 현미경(transmission electron microscopy)의 영상이다. (a)는 혼성후 단면을 측정한 영상이다. 검은색 라인은 층상 티탄산화물을 나타내며 층과 층 사이에 양자점이 있다. 또한 층층히 잘 배열되어 재결합 것을 확인 할 수 있다. (b)의 영상은 위에서 찍은 영상으로 넓은 판 은 층상 티탄산화물이며 그 안에 작고 구의 형태를 가진 양자점이 분포한 것을 볼 수 있다.

[0025] 도 10은 실시예 3에서 얻은 나노혼성체의 정성적 및 정량적 원소를 분석하기 위해 측정한 에너지 분산 X-ray 분광법(energy dispersive x-ray spectroscopy) 스펙트럼이다. 도 10에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예 3에서 얻은 나노혼성체의 경우 Ti, Cd, S 가 잘 존재함을 알 수 있다. 또한 정량적 결과 Cd와 S가 1:1로 있는 것을 확인 할 수 있다.

[0026] 도 11은 실시예 3에서 얻은 나노혼성체의 성분의 분포도를 확인하기 위한 EDS 전자 맵핑 (energy dispersive x-ray spectroscopy-electron mapping) 스캔 사진이다. 스캔할 결과 Ti과 Cd, S, C과 골고루 분포되어 있음을 알 수 있다.

[0027] 도 12는 실시예 3에서 얻은 나노혼성체의 전자 밴드구조를 보여주는 diffuse reflectance UV-vis 스펙트럼이다. 대조군인 혼성화하기 전 산처리된 층상 티탄산화물의 경우 약 3.4 eV의 밴드 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 이는 자외선영역의 흡수 대역이다. 또한 CdS (1:1로 제조된 것)의 경우약 ~3.2 eV의 전자 밴드구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 두 물질이 혼성화후 약 2.7~2.8eV의 전자 밴드구조를 가지고 있음을 확인되었다. 이는 두 물질이 혼성화를 통해 새로운 밴드구조로 개질되어 자외선 뿐 아니라 가시광 영역의 빛도 흡수함을 알 수 있다.

[0028] 도 13은 실시예 3에서 얻은 나노혼성체의 혼성화 하기 전과 후의 비표면적 크기를 보여주는 질소 흡착 그래프이다. 출발물질인 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$의 경우 비표면적이 거의 1 m^2/g의 작은 값을 보였다. 또한 산처리된 층상 티탄산화물 $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$ 경우도 약 ~10 m^2/g의 값을 나타내었다. 그러나 혼성화후 약 126.70 m^2/g의 매

우 확장된 표면적을 보여주었다. 따라서 출발물질에 비해 약 100배 이상의 표면적 증가를 보여주었다. 또한 이력곡선(hysteresis loop)의 초반 상대 압력에서 강한 질소 흡착량이 관찰된 결과 물질에 다량의 마이크로 기공이 존재함을 알수 있다. 또한 흡착곡선을 이용하여 BJH 방법으로 메조 기공을 분석한 결과 약 3~4nm의 메조 기공이 분포되어 있는 것을 확인하였다. 이로서 혼성화전에 없었던 기공들이 혼성화후 다량의 기공의 형성으로 비표면 증가에 매우 기여함을 알 수 있다. 이로써 마이크로 기공은 평균적(i.e 0.3 nm < 1.5 nm)으로 작은 크기를 갖는 양자점이 층상 티탄산화물의 층간에 삽입되어 발생한 것과 여러 결정립사이의 마이크로 기공에서 발생한 것이며, 메조기공(i.e 3 nm < 기공 < 7 nm)은 티탄산화물끼리의 결정립(grain boundary)사이에 양자점이 삽입되어 마치 3차원 카드집 형태(house of cards form)가 발생한 경우로 판단된다.

[0029] 앞에서 설명된 본 발명의 일실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호 범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 나노혼성체 제조과정을 도식화한 이해도

[0031] 도 2는 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제조된 표면이 양전하로 된 CdS 양자점을 준비하기 위한 합성 순서를 도시한 흐름도

[0032] 도 3는 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제조된 양전하 표면을 갖는 양자점 CdS의 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 측정 그래프

[0033] 도 4은 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제조된 Cd 과 S의 농도별로 합성한 양자점 CdS의 UV-vis 스펙트럼.

[0034] 도 5는 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제조된 양자점 CdS의 형태를 측정한 전자투과 현미경(transmission electron microscopy)의 영상 사진과 그에 해당하는 삽화.

[0035] 도 6는 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제조된 양자점의 영상사진

[0036] 도 7은 본 발명에 관한 실시예 3에 따라 제조된 나노혼성체에 대한 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 측정 그래프이다. (a)는 출발물질인 층상 티탄산화물 $Cs_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4$이며, (b)는 산처리된 층상 티탄산화물 $H_{0.67}Ti_{1.83}\square_{0.17}O_4 \cdot H_2O$, (c) 박리화된 층상 티탄산화물 콜로이드, (d) 양전하표면을 갖는 양자점과 음전화 표면을 갖는 티탄산화물 콜로이드로 재결합하여 합성한 나노혼성체.

[0037] 도 8은 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제조된 나노혼성체의 제조된 생성물의 열 중력 분석기(thermogravimetric analysis)로 열 온도에 따른 무게 감소를 나타낸 그래프.

[0038] 도 9은 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제조된 나노혼성체의 형태를 측정한 전자투과 현미경(transmission electron microscopy)의 영상 사진이다. (a)는 단면사진이며 (b)는 위에서 측정한 사진.

[0039] 도 10는 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제조된 나노혼성체의 정성적 및 정량적 원소를 분석하기 위해 측정한 에너지 분산 X-ray 분광법(energy dispersive x-ray spectroscopy) 스펙트럼.

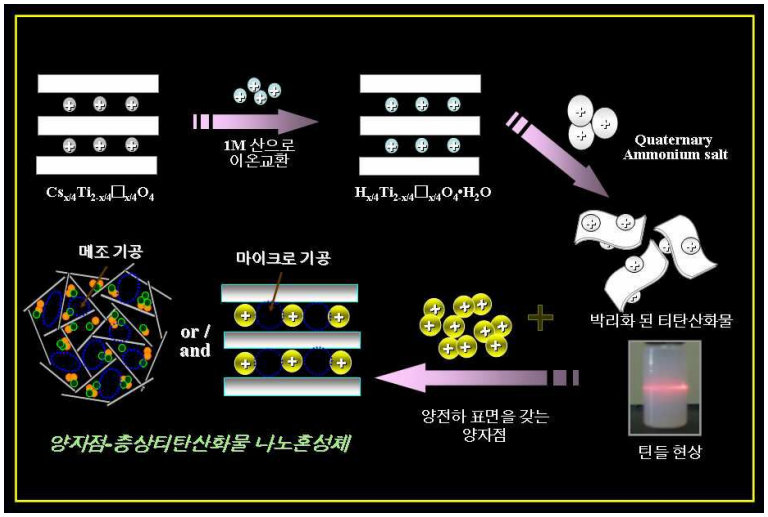
[0040] 도 11은 본 발명에 관한 실시예 2에 따라 제조된 나노혼성체의 성분의 분포도를 확인하기 위한 EDS 전자 맵핑(energy dispersive x-ray spectroscopy-electron mapping) 사진

[0041] 도 12은 혼성화 하기 전과 후의 전자 밴드구조를 보여주는 diffuse reflectance UV-vis 스펙트럼

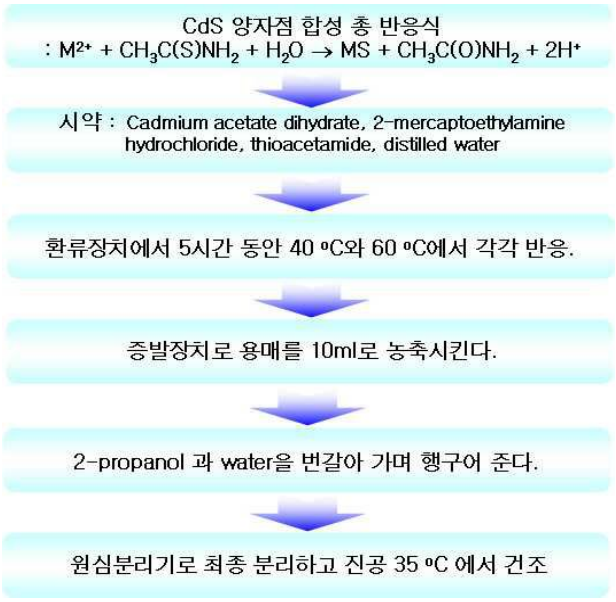
[0042] 도 13은 혼성화 하기 전과 후의 비표면적 크기를 보여주는 질소 흡착 그래프

도면

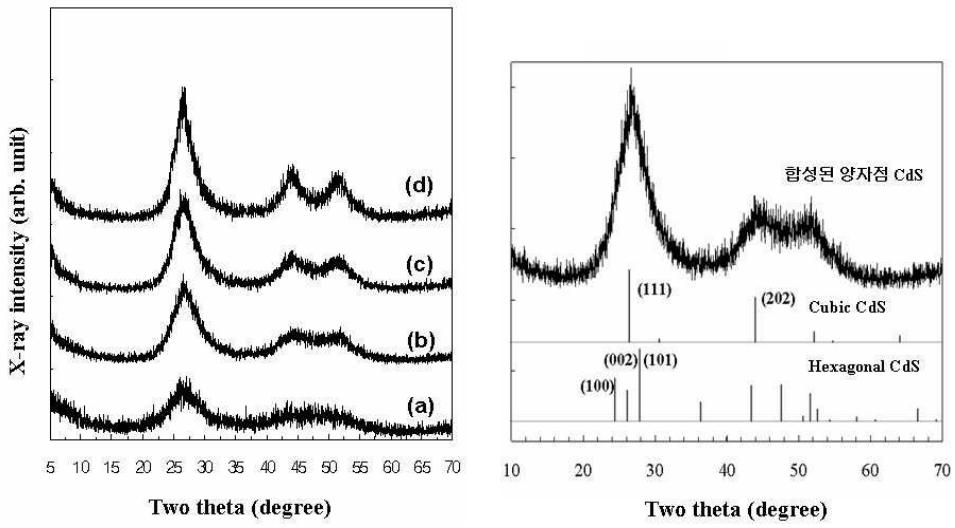
도면1


1M 산으로
이온교환
Quaternary
Ammonium salt
메조 기공
마이크로 기공
or /
and
박리화 된 티탄산화물
양전하 표면을 갖는
양자점
틴들 현상
양자점-층상티탄산화물 나노혼성체

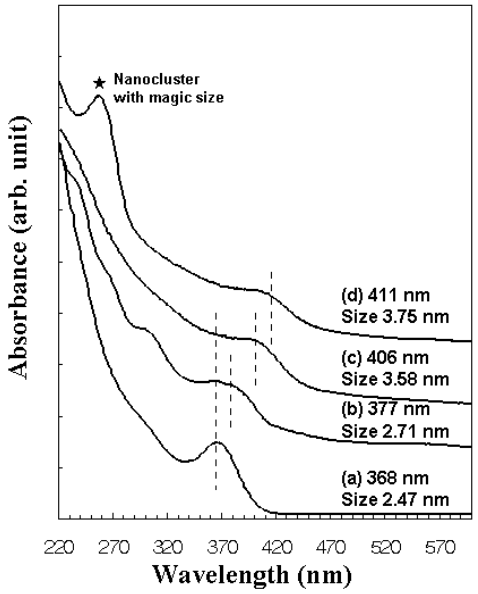
도면2


CdS 양자점 합성 총 반응식
: M2+ + CH3C(S)NH2 + H2O → MS + CH3C(O)NH2 + 2H+
시약 : Cadmium acetate dihydrate, 2-mercaptoethylamine hydrochloride, thioacetamide, distilled water
환류장치에서 5시간 동안 40 °C와 60 °C에서 각각 반응.
증발장치로 용매를 10ml로 농축시킨다.
2-propanol 과 water을 번갈아 가며 행구어 준다.
원심분리기로 최종 분리하고 진공 35 °C 에서 건조

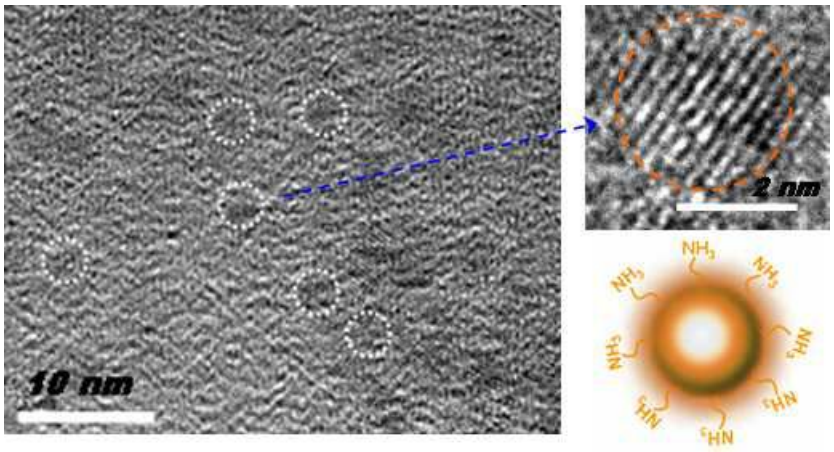
도면3


X-ray intensity (arb. unit)
(d)
(c)
(b)
(a)
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70
Two theta (degree)
합성된 양자점 CdS
(111)
(202)
Cubic CdS
(002)
(101)
(100)
Hexagonal CdS
10 20 30 40 50 60 70
Two theta (degree)

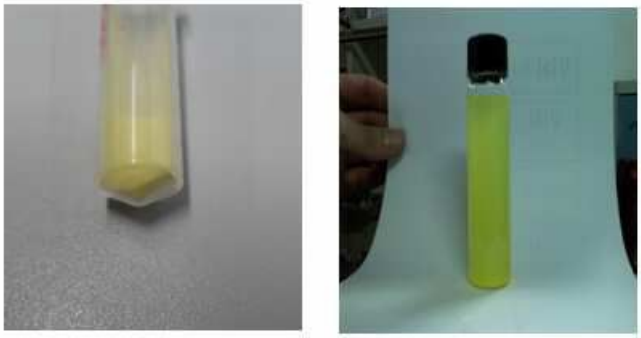
도면4


Nanocluster
with magic size
Absorbance (arb. unit)
(d) 411 nm
Size 3.75 nm
(c) 406 nm
Size 3.58 nm
(b) 377 nm
Size 2.71 nm
(a) 368 nm
Size 2.47 nm
220 270 320 370 420 470 520 570
Wavelength (nm)

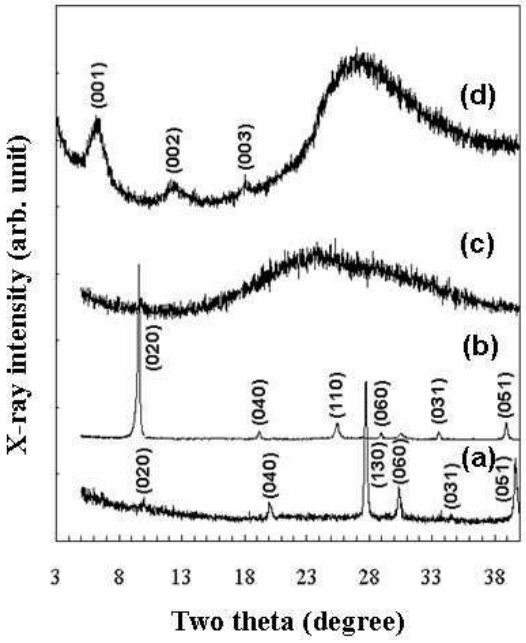
도면5



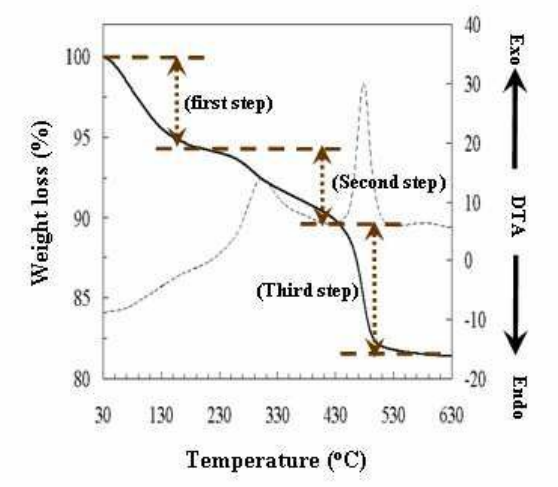
도면6



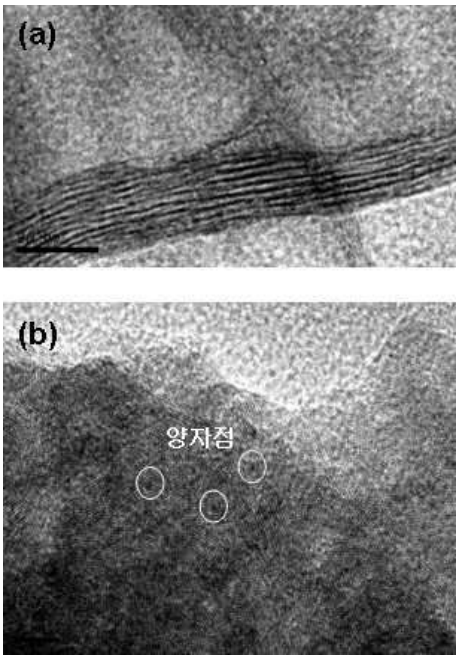
도면7


X-ray intensity (arb. unit)
(001)
(002)
(003)
(d)
(c)
(020)
(040)
(110)
(060)
(031)
(051)
(b)
(020)
(040)
(130)
(060)
(031)
(051)
(a)
3
8
13
18
23
28
33
38
Two theta (degree)

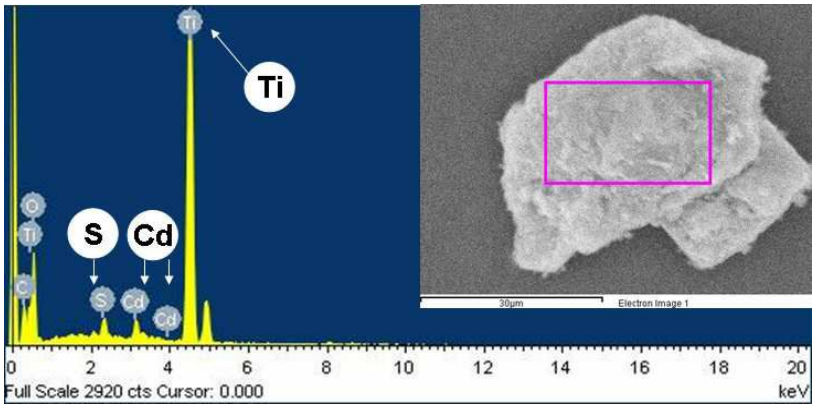
도면8


Weight loss (%)
100
95
90
85
80
(first step)
(Second step)
(Third step)
40
30
20
10
0
-10
-20
Exo
DTA
Endo
30
130
230
330
430
530
630
Temperature (°C)

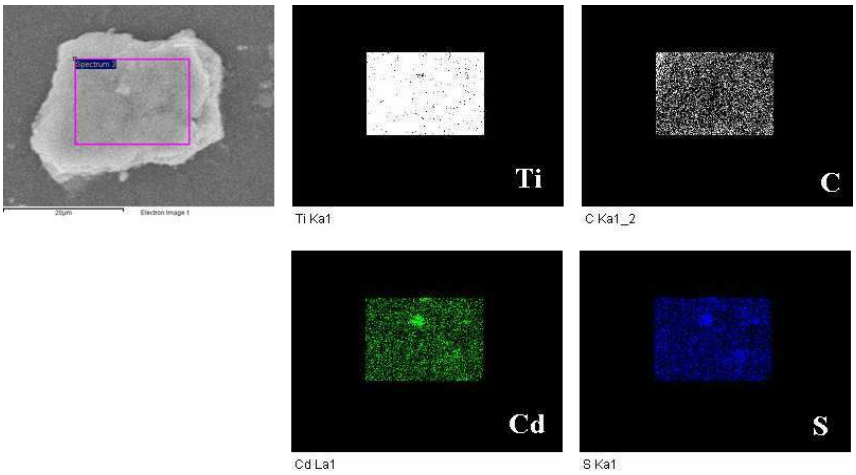
도면9


(a)
(b)
양자점

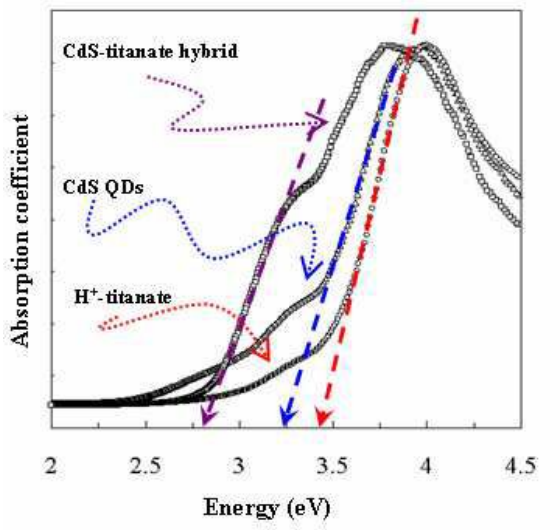
도면10


Ti
Ti
S
Cd
O
Ti
C
S
Cd
Cd
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
Full Scale 2920 cts Cursor: 0.000
keV
30µm
Electron Image 1

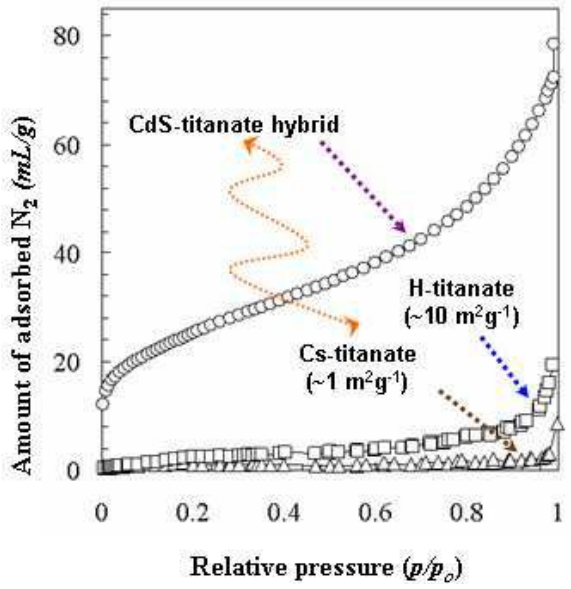
도면11


Ti
Ti Ka1
C
C Ka1_2
Cd
Cd La1
S
S Ka1

도면12


CdS-titanate hybrid
CdS QDs
H+-titanate
Absorption coefficient
2
2.5
3
3.5
4
4.5
Energy (eV)

도면13


CdS-titanate hybrid
H-titanate
(~10 m²g⁻¹)
Cs-titanate
(~1 m²g⁻¹)
Amount of adsorbed N₂ (mL/g)
Relative pressure (p/p₀)
0
20
40
60
80
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1