(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월05일
(11) 등록번호 10-1591640
(24) 등록일자 2016년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0137531
(22) 출원일자 2014년10월13일
심사청구일자 2014년10월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR101390657 B1*
JP4200202 B2
KR1020110016720 A
KR1020070028478 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
유효종
강원도 춘천시 서부대성로 33, 108동 401호 (소양로2가, e편한세상)
디아나 코스튜코바
강원도 춘천시 한림대학길 1 자연과학대학 화학과 (공학관 1355호)
(74) 대리인
강성혜

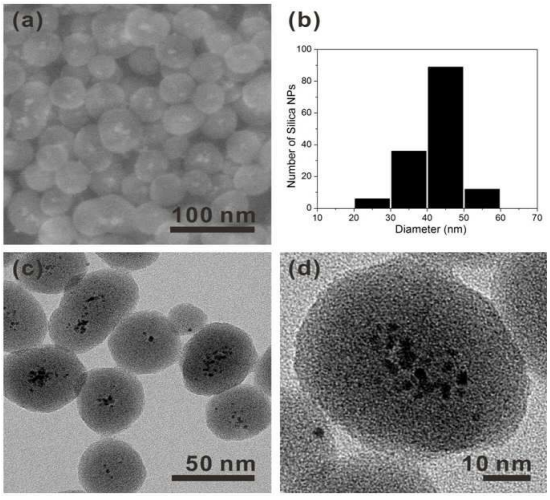
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **백금 나노닷 조합체를 포함하는 코어와 실리카 외각으로 형성되는 나노입자 및 그 합성방법**

(57) 요 약

백금 다중 나노닷 조합체 (m-Pt) 코어-실리카 외각 나노시스템 (m-Pt@SiO_2 NPs (구형 나노입자) 및 m-Pt@SiO2 NChs (나노체인))은 역마이크로에멀젼 (유중수)-기반 방법을 통해 합성하였다. 이들 코어-외각 나노시스템의 형상과 구조적 특징은 제어되었으며, 투과전자현미경, 주사전자현미경 및 X선 회절분석을 통해 특성을 규명하였다. 백금/금 이중조성의 나노닷 조합체 (m-Au/Pt) 코어-실리카 외각 나노시스템 (m-Au/Pt@SiO_2 NPs)도 합성하였다. 역마이셀 내에서 Brij35 계면활성제에 의한 동력학적으로 제어된 $HAuCl_4$와 K2PtCl4의 환원 및 TEOS의 응축은 하이브리드 다중 금속 코어-실리카 외각 시스템을 형성하였다. 본 발명의 나노입자 및 나노체인은 효율적인 촉매 또는 에너지 전달 소재로 응용할 수 있을 것이다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2013R1A1A2057675
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자지원사업, 기본연구지원사업
연구과제명 기능성 나노-하이브리드 구조체의 청정에너지 개발기술에의 이용
기 여 율 1/1
주관기관 한림대학교 산학협력단
연구기간 2013.11.01 ~ 2016.10.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 비극성 유기용매 및 주 환원제로서 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 글리세린계 지방산 에스테르, 수크로오스계 지방산 에스테르 및 소르비탄계 지방산 에스테르 중 선택된 1종의 비이온성 계면활성제를 혼합하여 마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

b) 양이온성 백금 전구체 함유 수용액을 마이크로에멀젼에 가하고 초음파 처리하여 백금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 제조하는 단계; 및

c) 백금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 교반하면서 실리카 전구체와 암모니아 수용액을 순차적으로 가하고 교반하여 Pt^{2+} 전구체를 주 환원제인 비이온성 계면활성제와 보조 환원제를 이용하여 환원시켜 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 실리카 전구체는 테트라에틸오소실리케이트, 테트라메틸오소실리케이트, 테트라프로필오소실리케이트, 테트라부틸오소실리케이트, 테트라클로로실란 및 소듐 실리케이트 중 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 보조 환원제는 아스코르브산 및 글루코스 중 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 b) 단계의 양이온성 백금 전구체는 사염화백금산(Ⅱ)칼륨 {potassium tetrachloroplatinate (Ⅱ), K_2PtCl_4}, 염화 백금(Ⅱ) {platinum(Ⅱ) chloride}, 이염화백금 ($PtCl_2$), 이브롬화백금 ($PtBr_2$), 이요오드화백금 (PtI_2), 백금(Ⅱ) 아세틸아세토네이트 {Platinum(Ⅱ) acetylacetonate}, 다이클로로(에틸렌다이아민)백금(Ⅱ)$(acac)_2$ {Dichloro(ethylenediamine)platinum(Ⅱ)$(acac)_2$} 및 칼륨비스(옥살레토)백금(Ⅱ)이수화물 {potassium bis(oxalato)platinate(Ⅱ) dihydrate $K_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$} 중 선택된 백금 2가 전이금속 화합물임을 특징으로 하는, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 방법에 의하여 합성되며, 실리카 외각 내에 여러 개의 백금 나노닷이 내포된, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자.

청구항 6

a) 비이온성 계면활성제, 비극성 유기용매 및 산을 혼합하여 마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

b) 양이온성 백금 전구체 함유 수용액을 마이크로에멀젼에 가하고 초음파 처리하여 백금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 제조하는 단계; 및

c) 백금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 교반하면서 실리카 전구체와 염기성 촉매를 순차적으로 가하고 교반하여 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원 나노체인 합성방법.

청구항 7

청구항 6의 방법으로 제조되며, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원 나노체인.

청구항 8

a) 비이온성 계면활성제 및 비극성 유기용매를 혼합하여 마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

b) 양이온성 백금 전구체 함유 수용액, 산 용액 및 양이온성 금 전구체 함유 수용액을 순차적으로 마이크로에멀젼에 가하고 초음파 처리하여 백금 및 금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 제조하는 단계; 및

c) 역마이크로에멀젼을 교반하면서 실리카 전구체와 염기성 촉매를 순차적으로 가하고 교반하여 백금/금 이중 조성의 나노닷 조합체 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 백금/금 이중 조성의 나노닷 조합체 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자 합성방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 b) 단계의 양이온성 금 전구체는 염화금산칼륨($KAuCl_4$), 염화금산나트륨($NaAuCl_4$), 염화금산($HAuCl_4$), 브롬화금산나트륨($NaAuBr_4$), 염화금(AuCl), 염화금(Ⅲ)($AuCl_3$) 및 브롬화금($AuBr_3$) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 백금/금 이중 조성의 나노닷 조합체 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9 중 어느 한 항의 방법에 의하여 합성되며, 실리카 외각 내에 여러 개의 금 나노닷 및 백금 나노닷이 내포된, 백금/금 이중 조성의 나노닷 조합체 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 단일조성의 백금 나노닷 조합체 또는 백금/금 이중조성의 나노닷 조합체를 포함하는 코어와 실리카 외각으로 형성되는 나노입자 및 그 합성방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지난 20년간 나노입자 조립 연구에 많은 과학적 및 기술적 관심이 쏠려왔다((a) Saunders, A. E.; Korgel, B. A. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 61. (b) Redl, F. X.; Cho, K.-S.; Murray, C. B.; O'Brien, S. *Nature* **2003**, *423*, 968. (c) Rogach, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 148. (d) Kalsin, A. M.; Fialkowski M.; Paszewski, M.; Smoukov, S. K.; Bishop, K. J. M.; Grzybowski, B. A. *Science*, **2006**, *312*, 420. (e) Boal, A. K.; Ilhan, F.; DeRouchey, J. E.; Thurn-Albrecht, T.; Russell, T. P.; Rotello, V. M. *Nature*, **2000**, *404*, 746. (f) Andres, R. P.; Bielefeld, J. D.; Henderson, J. I.; Janes, D. B.; Kolagunta, V. R.; Kubiak, C. P.; Mahoney, W. J.; Osifchin, R. G. *Science*, **1996**, *273*, 1690. (g) Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1993**, *9*, 3408. (h) Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. *Nature* **1996**, *382*, 607. (i) Brust, M.; Schiffrin, D. J.; Bethell, D.; Kiely, C. *J. Adv. Mater.* **1995**, *7*, 795. (j) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Science* **1995**, *270*, 1335.). 나노입자 조합체의 화학적 및 물리적 성질은 나노입자의 구성요소와 구조적 특성에 상당히 의존하며, 무엇보다도 나노입자의 분포된 방식에 따라 크게 달라진다. 개별 나노입자가 조합체가 되어 나타낼 수 있는 총괄적 특성은 기본 요소로서 나노입자들 간의 거리, 배열형식 및 상호작용에 의해 대단히 영향을 받는다(Petroski, J.M.; Green, T.C.; El-Sayed M. A. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105, No. 23,* 5542.). 크기와 분포가 이런 타입의 시스템 변화와 관련이 있다는 것을 이해하면 새로운 물질은 신기술과 함께 개발될 수 있다. 광전자공학, 진단학, 촉매 및 의학 분야와 같은 다른 기술분야에서 나노입자의 흥미로운 특성을 이용해 왔다((a) Maier, S. A.; Kik, P. G.; Atwater, H. A.; Meltzer, S.; Harel, E.; Koel, B. E.; Requicha, A. A. G. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 229. (b) Hoinville, J.; Bewick, A.; Gleeson, D.; Jones, R.; Kasyutich, O.; Mayes, E.; Nartowski, A.; Warne, B.; Wiggins, J.; Wong, K. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 7187. (c) Grunes, J.; Zhu, J.; Anderson, E. A.; Somorjai, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11463. (d) Zayats, M.; Kharitonov, A. B.; Pogorelova, S. P.; Lioubashevski, O.; Katz, E.; Willner, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16006.).

[0003] 최근 금 나노닷 조합체와 실리카 외각으로 이루어진 고도로 구형인 나노입자의 편리한 합성방법이 본 발명자 팀에 의해 개발되었다(9). 역마이크로에멀젼 (유중수)을 이용하여 실리카로 둘러싸인 입경 2-5 nm의 금 나노닷이 제어 가능한 방법으로 성공적으로 합성되었다. 실리카 외각은 금 나노닷 코어-다공성 실리카 외각 나노입자를 제조하기 위하여 수용성 용매 내에서 간단한 처리로 좀 더 식각할 수 있다(10). 이것은 실리카 매트릭스 내에 금 나노입자 조합체를 감쌈으로써 기능성 하이브리드 금-실리카 나노소재를 제조하는 새롭고 단순한 합성방법이다.

[0004] 백금-기반 나노입자 조합체는 순수 백금 나노소재의 독특한 성질을 증대시키는 능력으로 인하여 매우 강조되어 왔다(11-18). 또, 백금, 금, 은과 같은 다른 나노입자들이 가까이 존재하면 금속 나노입자의 몇몇 특성은 현저히 영향을 받는다고 알려져 있다 (19-21). 따라서, 단일 성분 백금 나노입자 및 다중 성분 백금 및 금 나노입자의 효과적인 조합에 관한 연구에 대한 관심이 높아지고 있다. 뿐만 아니라, 실리카와 같은 주변 소재는 백금 나노입자의 안정성을 개선할 수 있다. 외각은 촉매 활성을 띤 나노입자 코어를 격리하고 고온에서 촉매반응 동안 코어 입자의 소결 가능성을 저해한다. 금속과 지지체 인터페이스의 시너지 효과는 촉매 작용 수행에서 그러한 인터페이스가 중요할 때 극대화되는 것으로 보인다(13).

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) 9. Pak, J.; Yoo, H. J. Mater. Chem. A. 2013, 1, 5408.

(비특허문헌 0002) 10. Pak J.; Yoo, H. Microporous Mesoporous Mat. 2014, 185, 107.

(비특허문헌 0003) 11. Ingle, N.J.C.; Sode, A.; Martens, I. Langmuir 2014, 30, 1871.

(비특허문헌 0004) 12. Cho, J. H.; Kim, J. M.; Prabhuram, J.; Hwang, S. Y.; Ahn, D. J.; Ha, H. Y.;

Kim, S.-K. J. Power Sources 2009, 187, 378.

(비특허문헌 0005) 13. Song, Y.; Garcia, R.; Dorin, R.; Wang, H.; Qiu, Y.; Coker, E.; Steen, W.; Miller, J.; Shelnutt, J. Nano Lett. 2007, 7, 3650.

(비특허문헌 0006) 14. Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. Angew. Chem. 2009, 48, 60.

(비특허문헌 0007) 15. Xia, B. Y.; Wu, H. B.; Yan, Y.; Lou, X. W. D.; Wang, X. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 9480.

(비특허문헌 0008) 16. Zhang, W.; Yang, S. Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1617.

(비특허문헌 0009) 17. Chen, J.; Cheng, F. Acc. Chem. Res. 2009, 42, 713.

(비특허문헌 0010) 18. Guo, S.; Wang, E. Acc. Chem. Res. 2011, 44, 491.

(비특허문헌 0011) 19. Huang, H. Y.; Chen, W. F.; Kuo, P. L. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 24288.

(비특허문헌 0012) 20. Hu, H.; Duan, H.; Yang, J. K. W.; Shen, Z. X. ACS Nano 2012, 6, 10147.

(비특허문헌 0013) 21. Osberg, K. D.; Rycenga,,M., Harris, N.; Schmucker, A. L.; Langille, M. R.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. Nano Lett. 2012, 12, 3828.

(비특허문헌 0014) 22. Zhang, Q.; Lee,;I.; Joo, J. B.; Zaera, F.; Yin, Y. Acc. Chem. Res. 2013, 46, 1816.

(비특허문헌 0015) 23. Yoo, H.; Sharma, J.; Kim, J.K.; Shreve, A.P.; Martinez, J. S. Adv. Mater. 2011, 23, 4431.

(비특허문헌 0016) 24. Jang, M.H.; Kim, J.K.; Tak, H.; Yoo, H. J. Mater. Chem. 2011, 21, 17606.

(비특허문헌 0017) 25. Jang, M.H.; Kim, J.K.; Yoo, H. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2012, 12, 4088.

(비특허문헌 0018) 26. Yoo, H.; Pak, J. J. Nanopart. Res. 2013, 15, 1609.

(비특허문헌 0019) 27. Han, Y.; Wang, Y.; Wang, Y.; Jiao, L.; Yuan, H. International journal of hydrogen energy 2010, 35, 8177.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 간단한 공정으로 여러 개의 백금 나노닷 조합체를 내부에 함유하는 실리카 외각의 구형 나노입자 및 그 합성 방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 백금/금 이중조성의 나노닷 조합체 코어를 내부에 함유하는 실리카 외각 나노입자 및 그 합성 방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 여러 개의 백금 나노닷을 내부에 함유하는 실리카 외각의 일차원 나노체인 및 그 합성 방법을 제공하려는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 백금 다중 나노닷 조합체 (m-Pt) 코어-실리카 외각 나노시스템 (m-Pt@SiO_2 NPs (구형 나노입자) 및 m-Pt@SiO2 NChs (나노체인))을 제조하였다. 역마이크로에멀젼이 이용되었고, 금 나노입자와 실리카 층은 변형된 마이크로에멀젼에서 동시에 성장시켰다. 또한, 백금/금 이중조성의 나노닷 조합체 (m-Au/Pt) 코어-실리카 외각 나노시스템 (m-Au/Pt@SiO2 NPs)도 성공적으로 합성되었다. 역마이셀 내에서 Brij35 계면활성제에 의한 동력학적으로 제어된 HAuCl4와 K2PtCl4의 환원 및 TEOS의 응축은 하이브리드 다중 금속 코어-실리카 외각 시스템

을 형성하였다.

[0010] 본 발명에서 "나노닷"이란 일반적으로 "나노입자"라고 불리는 입자 즉, 입경이 나노미터 단위인 입자를 말하는 용어로서, 특히 여기에서는 외각을 이루는 실리카 입자의 중심부분에 배열되어 있는 나노입자들이 상당히 작은 크기라는 점을 강조하고 또한. 본 발명의 다중 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 "나노입자"와 구별하기 위해 "나노닷"이라는 용어를 사용하였다.

[0011] 본 발명은 Au^{3+} 전구체보다는 상대적으로 낮은 환원력을 보이는 Pt^{2+} 전구체를 특별한 환원제를 추가하지 않고 상기 비이온성 계면활성제를 이용하여 환원시켜 입경 3~5 ㎚의 백금 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은 백금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 이용하여 Au^{3+} 전구체보다는 상대적으로 낮은 환원력을 보이는 Pt^{2+} 전구체를 역마이클로에멀젼 내에서 특별한 환원제를 추가하지 않고 상기 비이온성 계면활성제를 이용하여 환원시켜 평균 입경 1~2 ㎚의 백금 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.

[0013] 또한, 본 발명은

[0014] a) 비이온성 계면활성제 및 비극성 유기용매를 혼합하여 마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

[0015] b) 양이온성 백금 전구체 함유 수용액을 마이크로에멀젼에 가하고 초음파 처리하여 백금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 제조하는 단계; 및

[0016] c) 백금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 교반하면서 실리카 전구체와 염기성 촉매를 순차적으로 가하고 교반하여 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법에 관한 것이다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 c) 단계 이후

[0018] d) 반응액에 아세톤을 가하여 마이크로에멀젼 시스템을 불안정화하는 단계; 및

[0019] e) c) 단계에서 합성된 나노입자를 반복 세척하고 정제하는 단계;가 부가됨을 특징으로 하는, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법에 관한 것이다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 비이온성 계면활성제가 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 글리세린계 지방산 에스테르, 수크로오스계 지방산 에스테르 또는 소르비탄계 지방산 에스테르인 것을 특징으로 하는, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법에 관한 것이다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 염기성 촉매가 암모니아 수용액임을 특징으로 하는, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법에 관한 것이다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 실리카 전구체가 테트라에틸오소실리케이트, 테트라메틸오소실리케이트, 테트라프로필오소실리케이트, 테트라부틸오소실리케이트, 테트라클로로실란 및 소듐 실리케이트 중 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법에 관한 것이다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 a) 단계에서 보조계면활성제를 더 가해주는 것을 특징으로 하는, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법에 관한 것이다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 b) 단계의 양이온성 백금 전구체가 백금 2가 전이금속 화합물 (사염화백금산(Ⅱ)칼륨(potassium tetrachloroplatinate (II), K_2PtCl_4, platinum(II) chloride, 이할로겐화백금 $PtCl_2$, $PtBr_2$, PtI_2, Platinum(II) acetylacetonate, Dichloro(ethylenediamine)platinum(II), $(acac)_2$, potassium bis(oxalato)platinate(II) dihydrate $K2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, 등)임을 특징으로 하는, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법에 관한 것이다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의하여 합성되며, 실리카 외각 내에 여러 개의 백금 나노닷이 내포된, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자에 관한 것이다.

[0026] 또한, 본 발명은

[0027] a) 비이온성 계면활성제, 비극성 유기용매 및 1M ~ 12M 농도의 HCl을 혼합하여 마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

[0028] b) 양이온성 백금 전구체 함유 수용액을 마이크로에멀젼에 가하고 초음파 처리하여 백금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 제조하는 단계; 및

[0029] c) 백금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 교반하면서 실리카 전구체와 염기성 촉매를 순차적으로 가하고 교반하여 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원 나노체인 합성방법에 관한 것이다.

[0030] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되며, 다중 백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원 나노체인에 관한 것이다.

[0031] 또한, 본 발명은

[0032] a) 비이온성 계면활성제 및 비극성 유기용매를 혼합하여 마이크로에멀젼을 제조하는 단계;

[0033] b) 양이온성 백금 전구체 함유 수용액, 0.1M ~ 1M 농도의 아스코빅산 및 양이온성 금 전구체 함유 수용액을 순차적으로 마이크로에멀젼에 가하고 초음파 처리하여 백금 및 금 용액이 내포된 역마이크로에멀젼을 제조하는 단계; 및

[0034] c) 역마이크로에멀젼을 교반하면서 실리카 전구체와 염기성 촉매를 순차적으로 가하고 교반하여 2성분 다중 금/백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 나노입자를 합성하는 단계;를 포함하는 2성분 다중 금/백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자 합성방법에 관한 것이다.

[0035] 또한, 본 발명은 상기 b) 단계의 양이온성 금 전구체가 염화금산칼륨($KAuCl_4$), 염화금산나트륨($NaAuCl_4$), 염화금산($HAuCl_4$), 브롬화금산나트륨($NaAuBr_4$), 염화금(AuCl), 염화금(Ⅲ)($AuCl_3$) 및 브롬화금($AuBr_3$) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 2성분 다중 금/백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법에 관한 것이다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 b) 단계의 백금 2가 전이금속 화합물이 사염화백금산(Ⅱ)칼륨 (potassium tetrachloroplatinate (II), K_2PtCl_4, platinum(II) chloride, 이할로겐화백금 $PtCl_2$, $PtBr_2$, PtI_2, Platinum(II) acetylacetonate, Dichloro(ethylenediamine)platinum(II), $(acac)_2$, potassium bis(oxalato)platinate(II) dihydrate $K2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$, 등) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 2성분 다중 금/백금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자의 합성방법에 관한 것이다.

[0037] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의하여 합성되며, 실리카 외각 내에 여러 개의 금 나노닷 및 백금 나노닷이 내포된, 금/백금 이중 조성 조합체 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자에 관한 것이다.

[0038] 일반적으로 금속성 나노입자가 나노미터 또는 서브나노미터의 간격을 두고 배열하게 되면 나노입자가 가지는 고유의 성질이 상호 영향을 받게 되어 증강이 되거나 아니면 하나의 나노입자가 보이는 성질에 비해 달라지는 독특한 변화를 보인다. 백금 나노입자의 경우에는 플라즈몬 현상에 기초한 광학적 성질이 그러한 변화를 보일 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, 통상 여러 개의 금속성 나노입자를 간격을 두고 매우 가깝게 배열하는 것은 기술적으로 쉽지 않은데, 왜냐하면 가까이 있는 금속성 나노입자들은 서로 붙어버려 집합체 (aggregation)를 형성하게 되기 때문이다. 따라서 한 개 이상의 백금 나노입자를 서로 간격을 두고 매우 가깝게 배열하는 기술은 매우 어렵지만 중요한 기술이다.

[0039] 또한, 금속성 나노입자가 내포된 실리카 나노입자가 구형이 되게 하는 것이 중요한 이유는, 일반적으로 다중 금속을 실리카 내부에 넣어서 합성하는 입자들은 구형이 아닌 눈사람 형태가 되기 쉬워 구형을 형성하기가 매우 어려우며, 따라서 나노기술의 중요부분의 하나인 특정 형태의 조절가능한 발현이라는 측면에 의미가 있고, 또한 제조된 금 나노닷 내포 실리카 나노입자를 센싱의 목적으로 사용할 때에는 나노입자를 일정한 크기로 만드는 것이 중요하며, 나노입자의 형태가 구형일 경우 크기 조절이 용이하다는 장점이 있다.

[0040] 본 발명자들은 여러 개의 백금 나노닷이 서로 서브나노미터의 간격을 두고 코어를 형성하고 외각은 실리카로 둘러싸인 고도로 구형인 나노입자를 제조함으로써 다양한 분야에 응용 가능하고 크기 조절이 가능한 다중 백금 나

노닷 함유 실리카 외각 나노입자를 제공한다.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 방법에 따르면, 실리카 외각 내에 서로 간격을 두고 여러 개의 백금 나노닷이 함유된 나노입자를 간단한 방법으로 합성할 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명의 방법에 따르면, 실리카 외각 내에 서로 간격을 두고 여러 개의 금과 백금 나노닷이 함유된 2성분 나노입자를 합성할 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명의 방법에 따르면, 실리카 외각 내에 서로 간격을 두고 여러 개의 백금 나노닷이 함유된 나노체인을 합성할 수 있다.

[0044] 본 발명에 의하여 합성되는 이 나노소재들은 효율적인 촉매 또는 에너지 전달 소재로 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1(a)는 Brij35 (*aq.*) 용액에서 합성된 백금 나노입자의 투과전자현미경 (TEM) 사진이다. (b)는 합성된 백금 나노입자의 크기(입경) 분포이다.

도 2(a)는 m-Pt@SiO_2 나노입자의 주사전자현미경 (SEM) 사진이다. (b)는 m-Pt@SiO_2 나노입자의 크기 분포이다. (c)는 m-Pt@SiO_2 나노입자의 투과전자현미경 사진이다.

도 3은 원래의 합성 조건의 변화 없이 (a) 아스코르브산 또는 (b) 글루코스를 가하여 성장시킨 m-Pt@SiO_2 나노입자의 투과전자현미경 사진이다. 환원제를 가하여 m-Pt@SiO_2 NPs 합성하는 실험을 위하여 m-Pt@SiO_2 나노입자의 합성과정과 동일한 과정을 진행하였으나 K_2PtCl_4 (수용액)을 역마이크로에멀젼에 가한 직후 아스코르브산 (0.1 mL, 0.1 M)을 가하거나 글루코스 (0.1 mL, 0.1 M)를 가한 실험을 진행하였다.

도 4는 성장시킨 m-Pt@SiO_2 실리카 나노체인의 TEM 사진이다. (c)의 화살표는 실리카 나노체인 내에 위치한 백금 나노닷을 가리킨다.

도 5는 m-Au/Pt@SiO_2 나노입자 합성 방법을 나타내는 개요도이다.

도 6 (a)와 (b)는 성장한 m-Au/Pt@SiO_2 나노입자의 TEM 사진이다. (c)는 EDX (Elemental analysis) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예의 기재에만 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0047] **재료**

[0048] 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르 {Polyoxyethylene glycol dodecyl ether, $(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$, Brij35, Acros Organics}, TEOS (traethylorthosilicate, 99%, Sigma-Aldrich), 사염화백금산(Ⅱ)칼륨 (potassium tetrachloroplatinate (II), K_2PtCl_4, Sigma-Aldrich), 염화 삼수화 금(Ⅲ) {gold (III) chloride trihydrate, $HAuCl_4 \cdot H_2O$, 99.9%, Sigma-Aldrich), 수산화암모늄 (ammonium hydroxide, NH_4OH, 28-30 wt% ammonia, Sigma-Aldrich), 사이클로헥산 (cyclohexane, C_6H_{12}, 99%, Sigma-Aldrich), n-헥사놀(n-hexanol, C_6H_5OH, 98%, Sigma-Aldrich), L-아스코르브산 (L-ascorbic acid, $C_6H_8O_6$, 99+%, Sigma-Aldrich), D-(+)-글루코스 ($C_6H_{12}O_6$, =99.5% , Sigma-Aldrich), HCl, HNO_3, 아세톤 및 에틸알콜은 공급받은 그대로 사용하였다. 모든 저장용액은 반응 전 제조하였다. 사용에 앞서 모든 유리용기는 왕수 (HCl : HNO_3;를 부피비로 3 : 1 혼합함)로 세척하고 초순수로 헹구었다.

[0049] **두 종류의 백금 나노닷 조합체 (m-Pt) 코어-실리카 외각 나노입자인 m-Pt@SiO_2 NPs와 m-Pt@SiO2 NChs 합성**

[0050] m-Pt@SiO_2 NPs 합성을 위해 다중 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자 (multi-Au@SiO_2 NPs) 합성에 이용했던 합성 방법을 변형하였다 (9). 역마이크로에멀젼은 Brij35 (2.0 g), 사이클로헥산 (7.7 ml) 및 보조계면활성제 (n-헥사놀, 1.6 ml)를 혼합하고, 초음파 처리하여 완전히 용해함으로써 제조하였다. 0.1 ml의 0.1 M K_2PtCl_4 (수용액)을 역마이크로에멀젼에 가하고, 혼합물을 상온에서 30분간 초음파 처리하였다. 그 후 30분간 교반하는 동안 TEOS 50 μl와 수산화암모늄 (수용액) (14.8 M) 500 μl를 순차적으로 역마이크로에멀젼에 가하였고, 반응 혼합물은 상온에서 12시간 더 교반하였다. 반응 완료 후 마이크로에멀젼 시스템은 아세톤 (20 ml)을 가함으로써 불안정화되었고, 이어 5분간 2000 rpm으로 원심분리하여 합성된 나노입자 ((m-Pt@SiO_2 NPs)를 얻었으며, 에탄올로 세 번 반복 세척하고 원심분리 (13350 rpm, 5분)하여 정제하였다.

[0051] 환원제를 가하여 m-Pt@SiO_2 NPs 합성하는 실험을 위하여 위의 실험과는 별개로 비교를 위하여 위의 합성과정과 동일한 과정을 진행하였으나 K_2PtCl_4 (수용액)을 역마이크로에멀젼에 가한 직후 아스코르브산 (0.1 mL, 0.1 M)을 가하거나 과 글루코스 (0.1 mL, 0.1 M)를 가한 실험을 진행하였다. (이후 과정은 위와 동일하다.)

[0052] m-Pt@SiO_2 NChs (나노체인) 합성을 위해, Brij35 (2.0 g), 사이클로헥산 (7.7 ml), 보조계면활성제 (n-헥사놀, 1.6 ml) 및 0.5 ml의 HCl (수용액)(1 M)을 초음파 처리하여 혼합하였다. 0.1 ml의 K_2PtCl_4 (수용액) (0.1 M)을 반응 혼합물에 가하여 상온에서 30분간 초음파 처리하였다. 그 후 30분간 교반하는 동안 TEOS 50 μl와 수산화암모늄 (수용액) (14.8 M) 500 μl를 순차적으로 역마이크로에멀젼에 가하였고, 반응 혼합물은 상온에서 6시간 더 교반하였다. 반응 완료 후 마이크로에멀젼 시스템은 아세톤 (20 ml)을 가함으로써 불안정화되었고, 에탄올로 세 번 반복 세척하고 원심분리 (13350 rpm, 5분)하여 합성된 나노입자 ((m-Pt@SiO_2 NChs)를 정제하였다.

[0053] **2성분 금/백금 나노닷 조합체(m-Au/Pt) 코어-실리카 외각 나노시스템 (m-Au/Pt@SiO_2 NPs) 합성**

[0054] 역마이크로에멀젼은 Brij35 (2.0 g), 사이클로헥산 (7.7 ml) 및 보조계면활성제 (n-헥사놀, 1.6 ml)를 혼합하고, 초음파 처리하여 완전히 용해함으로써 제조하였다. 0.1 ml의 0.1 M K_2PtCl_4 (수용액), 아스코르브산 (0.1 mL, 0.1 M) 및 0.03 ml의 $HAuCl_4$ (수용액)(0.1 M)을 순서대로 역마이크로에멀젼에 가하고, 혼합물을 상온에서 30분간 초음파 처리하였다. 그 후 30분간 교반하는 동안 TEOS 50 μl와 수산화암모늄 (수용액) (14.8 M) 500 μl를 순차적으로 역마이크로에멀젼에 가하였고, 반응 혼합물은 상온에서 12시간 더 교반하였다. 반응 완료 후 마이크로에멀젼 시스템은 아세톤 (20 ml)을 가함으로써 불안정화되었고, 5분간 2000 rpm으로 원심분리하였다. 제조된 m-Au/Pt@SiO_2 NPs는 에탄올로 세 번 반복 세척하고 원심분리 (13350 rpm, 5분)하여 정제하였다.

[0055] **특성 규명**

[0056] 얻어진 나노입자들은 Hitachi S-4800 주사전자현미경 (SEM)과 LEO-912AB OMEGA (Carl ZeisGerman) 투과전지현미경 (TEM)을 이용하여 사진 촬영하였다. EDX (energy dispersive X-ray) 분석은 JEOL JEM-2100F (Japan) 현미경을 이용하였다.

[0057] TEM 분석용 시료는 나노입자 혼합물을 13500 rpm으로 5분간 두 번 원심분리하여 농축함으로써 얻었다. 그런 다음, 입자들은 초순수 100 μl에 재현탁하고 Formvar가 코팅된 구리 전극 상에 10 μl의 용액으로 고정시켰다. UV-가시광선 스펙트럼은 UV Spectrophotometer (UV-1800 Shimadzu)로 기록하였다.

[0058] **결과**

[0059] 백금 나노닷 조합체 (m—Pt) 코어와 2성분 금/백금 나노닷 조합체 (m-Au/Pt) 코어에 실리카 매트릭스 외각으로 이루어진 나노입자를 성장시키기 위해 수용성 K_2PtCl_4 및 $HAuCl_4$ 용액이 사용되었다. 일반적으로, $HAuCl_4$ (수용

액)는 여타 환원제 없이 Brij35 수용액에서 용이하게 환원되며, 한 쌍의 비등방성 금 나노입자는 Brij 계면활성제를 환원제 및 형상지시제로 이용하여 합성할 수 있다(9,10,23,24,25). 또한, 금 나노닷은 실리카 내에서 Brij35 수용액을 이용하여 성공적으로 합성 및 집합체를 형성할 수 있었다(9). 반면, K_2PtCl_4는 낮은 환원력을 나타내며 (참고: Bard, A. J. et al. Standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker, New York, 1985.), 따라서 K_2PtCl_4 (수용액)를 환원시키기 위해서는 일반적으로 좀 더 강한 환원제 또는 다른 종류의 반응 조건 (예컨대, 높은 반응 온도)이 필요하다. 본 발명에서는 K_2PtCl_4 (수용액)가 Brij35에 의해 환원될 수 있고, 그리하여 입경 1~2 ㎚의 백금 나노입자를 생성할 수 있음을 밝혔다. 도 1은 Brij35 단독으로 다른 보조제 없이 백금 나노입자 합성에 효과적인 환원제로 이용될 수 있음을 말해준다.

[0060] 다중 백금 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자 (m-Pt@SiO_2 NPs)를 합성하기 위하여, 역마이크로에멀젼 시스템을 채용하였다. 마이크로에멀젼은 Brij35, n-헥사놀 및 사이클로헥산을 초음파처리하여 완전히 혼합 및 용해함으로써 제조되었다. K_2PtCl_4 (수용액), TEOS 및 NH_4OH는 역마이크로에멀젼에 순차적으로 가하였고 반응 혼합물은 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, 아세톤을 가하여 마이크로에멀젼 시스템을 불안정화하였고, 합성된 m-Pt@SiO_2 NPs는 에탄올에서 반복 세척하고 원심분리하여 정제하였다. 도 2a는 m-Pt@SiO_2 NPs의 SEM 사진인데, 이는 역마이크로에멀젼 시스템이 좁은 크기 분포를 가진 구형 실리카 형태 형성에 매우 잘 맞음을 분명히 보여준다. 개별 실리카 나노입자의 평균 입경은 43.3 ± 5.48 ㎚ (100개 이상의 실리카 나노입자를 평가한 결과이다 (도 2b))이었고, 이 값은 다중 금 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자 (참고문헌 9의 multi-Au@SiO_2 NPs)에서 측정한 값과 유사하다. m-Pt@SiO_2 NPs의 TEM 사진 (도 2c와 2d)은 각 실리카 입자 내에 수 개의 백금 나노닷이 있음을 보여준다. 백금 나노닷은 엄격하게 위치가 제한되어 있지는 않다. m-Pt@SiO_2 NPs에서 대부분의 백금 나노닷은 좁은 나노간격을 두고 실리카 매트릭스의 중심 부분에 모여있으나, 몇 개의 백금 나노닷은 실리카 표면 가까운 곳에서 관찰되기도 한다. 백금 나노닷의 평균 입경은 5.2±3.3 ㎚였다 (100개 이상의 실리카 나노입자를 평가한 결과이다 (도 2c)). 이 값은 실리카 생성 없이 Brij35 (수용액)에서 성장한 백금 나노입자의 평균 입경과 매우 유사하다 (도 1).

[0061] m-Pt@SiO_2 NPs에서 백금 나노닷 조합체의 성장 역학 결과를 조사하기 위하여 본 발명자들은 반응 온도 (최고 50 ℃까지), NH_4OH, 농도 및 TEOS의 양을 조절해 보았다. 그러나, m-Pt@SiO_2 NPs의 기본 형상과 각 실리카 나노입자 내의 백금 나노닷의 크기와 수는 크게 변하지 않았다. 본 발명자들은 또한 아스코르브산 및 글루코스를 보조 환원제로 사용하여 보았으나, m-Pt@SiO_2 NPs의 구조에서 변화가 거의 관찰되지 않았다 (도 3). 백금 나노닷의 평균 입경은 도 3a에서 3.6±2.3 ㎚, 그리고 도 3b에서 3.1±2.1 ㎚였으며, 이는 도 2에서 측정한 값과 유사하였다. m-Pt@SiO_2 NPs의 형상은 거의 변하지 않았음을 관찰하였다. 사진은 양 시스템에서 명백히 구형인 나노입자를 보여주며, 달걀형 m-Pt@SiO_2 NPs도 존재함을 보여준다. 강조하자면, 비록 이러한 사진들도 관찰되지만 백금 나노닷은 대부분 실리카 매트릭스의 중앙에 위치한다. 보조 환원제를 가함에도 불구하고 시스템에 큰 변화를 가져오지는 않았으며, 여전히 형태가 잘 제어된 나노입자를 얻을 수 있었다.

[0062] 다중 백금 나노닷 조합체 (m-Pt) 코어-실리카 외각 나노입자를 합성하기 위한 역마이크로에멀젼 (유중수)-기반 전략은 에너지 소재에 응용 가능한 1차원 나노구조 제조로 확장할 수 있다. 1차원 실리카 매트릭스 내에 백금 나노입자를 조합하기 위하여 본 발명자들은 변형된 마이크로에멀젼 시스템 내에서 일차원적으로 실리카 재료가 성장하는 동안 그 자리에서 (in situ) 백금 나노입자를 성장시키는 것을 시도해 보았다. 단순히 반응 배지의 pH를 변화시킴으로써 우리는 백금 나노입자가 끼워진 실리카 나노체인 (m-Pt@SiO_2 NChs)을 성공적으로 합성할 수 있었고, 평균 넓이는 20.3±5.5 ㎚였다 (100개 이상의 나노체인을 평가하였다) (도 4)(26). 좀 더 중요한 것은 백금 나노닷이 실리카 나노체인 내에 위치한다는 것이다 (도 4c). 백금 나노닷의 평균 입경은 5.3±2.2 ㎚이고, 이것은 m-Pt@SiO_2에서 백금 나노닷의 입경과 비교할 때 매우 크다. 미리 제조된 백금 나노닷은 실리카 나노체인 구조가 성장하는 동안 부분적으로 집합하는 것으로 생각된다. 이 m-Pt@SiO_2 NChs는 수소 저장 복합재료 (hydrogen storage composites) 또는 에너지 소재에 적용 가능하다(27).

[0063] 강조하면, 차원적인 측면 (dimensional aspect)뿐만 아니라 주위 환경의 영향도 많은 영향을 미친다. 금속 나노입자의 성질은 다른 입자의 존재와 같은 주변 환경에 의해 변할 수 있고, 그 결과로 몇몇 새로운 중요 특성이 나타날 수 있다. 나노미터 단위의 간격을 두고 금 나노닷으로 둘러싸인 백금 나노닷의 성질을 연구하기 위해 본 발명자들은 실리카 외각 내에 2성분 금/백금 나노닷 코어가 들어있는 시스템 제조를 시도하였다. 그리하여 역마

이크로에멀젼에 K_2PtCl_4, 아스코르브산 및 $HAuCl_4$를 순차적으로 가하여 2성분 Au/Pt 나노닷 조합체 (m-Au/Pt) 코어 - 실리카 외각 나노시스템 (m-Au/Pt@SiO_2 NPs)을 제조하였다 (도 5).

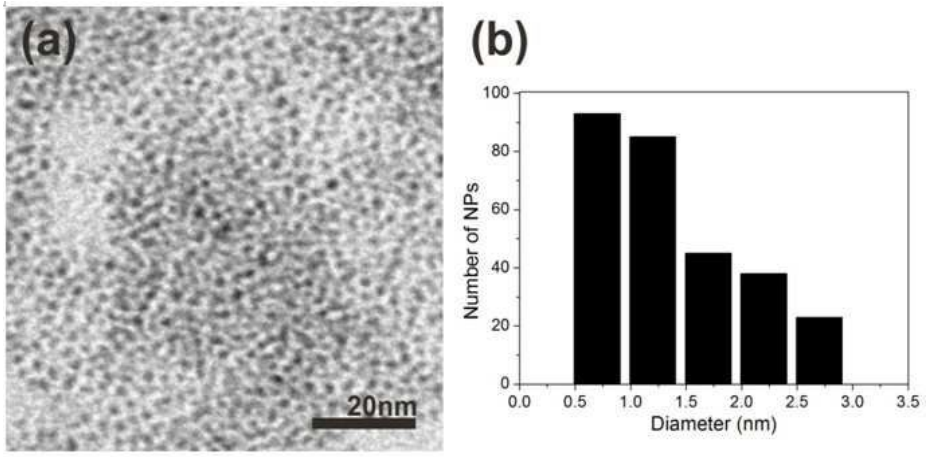
[0064] m-Au/Pt@SiO_2 NPs의 SEM 및 TEM 사진 (도 6a 및 6b)을 보면, 대부분의 금속 나노닷이 모여 있으며, 실리카 나노입자 내에 가까이 군집해 있음을 볼 수 있다. 실리카 매트릭스 외부에서는 금속 나노입자가 발견되지 않았고, 이는 Brij35를 이용한 역마이크로에멀젼이 실리카 외각 내의 2성분 Au/Pt 나노닷 조합에 효과적임을 말해준다. 이 사진들에서 금과 백금 나노닷을 구별하는 것은 쉽지 않지만, 결론적으로 X선 에너지 회절 분광법 (X-ray energy dispersive spectroscopy; EDS)으로 실리카 매트릭스 내에 금 성분과 백금 성분이 존재함을 밝혔다 (도 6c). 실리카 나노입자 중앙에 위치하는 나노닷 (Spot A)으로부터 금과 백금 모두 관찰되었고, 이는 대부분의 금과 백금이 조합체를 이루어 실리카 나노구형체의 중앙 부분에 위치함을 말해준다. 또한, 몇몇 좀 더 작은 나노닷들은 실리카 나노입자의 측면에서 발견되기도 하였는데 (도 6b의 Spot B, Spot C), 이 입자들은 백금이었다. 이러한 결과에 기초하여 본 발명자들은 다중 금 나노닷 조합체의 위치가 실리카의 중앙에만 한정되는 반면, 백금 나노닷은 비교적 광범위하게 분포할 수 있음을 알았다. 나노닷의 다른 분포는 금 나노입자와 백금 나노입자 각각의 성장 속도(growth kinetics)에서 유래하는 것으로 보이는데, 이는 역마이셀 내에서 Au^{3+}과 Pt^{2+}의 환원속도가 다르고 서로 경쟁적이기 때문이다. 합성시 반응 혼합물에 K_2PtCl_4를 먼저 가하고 나중에 $HAuCl_4$를 가하였으며, 이러한 순차적 부가는 K_2PtCl_4 및 $HAuCl_4$ 환원 과정의 절차에 균형을 잡아준다. 반응에서 $HAuCl_4$를 K_2PtCl_4보다 먼저 가하면, 각 단일 성분 코어-실리카 외각 나노입자 (m-Au@SiO_2 NPs와 m-Pt@SiO_2 NPs)가 합성되었지만, 2성분 m-Au/Pt@SiO_2 NPs는 합성되지 않았다. 이는 m-Au/Pt@SiO_2 NPs를 성공적으로 합성하는데 반응 속도의 주의 깊은 제어가 필수적인 요소라는 것을 보여 준다.

[0065] 도 6에서 거의 모든 실리카 나노입자는 구형 형태를 나타내며, 개별 실리카 나노입자의 평균 입경은 52.8±6.7 ㎚였다 (백 개 이상의 나노입자를 측정하였음). 백금 나노닷의 평균 입경은 2.5±1.8㎚였고 금 나노닷의 평균 입경은 5.6±3.5 ㎚였다 (실리카 나노입자 100개 이상을 측정하였음). 특히 개별 실리카 나노입자의 평균 입경은 52.8±6.7 ㎚였고 (실리카 나노입자 100개 이상을 측정하였음), 금 나노닷이 훨씬 더 많았다. 결과적으로, 나노닷의 서로 다른 분포는 합성 과정 동안 백금 이온과 금 이온의 반응 속도가 다르기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

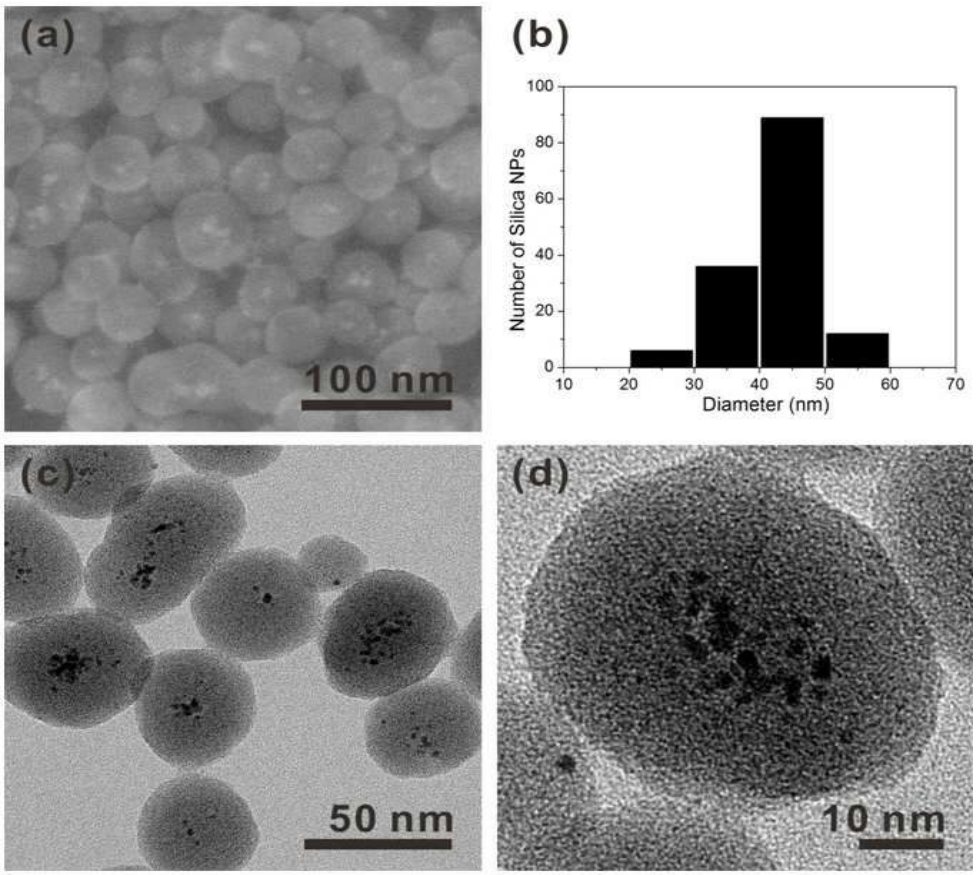
[0066] 본 발명자들은 백금 다중 나노닷이 실리카로 둘러싸인 구형 나노입자 및 일차원 나노체인을 성공적으로 합성하였다. 백금 다중 나노닷 조합체 (m-Pt) 코어-실리카 외각 나노시스템 (m-Pt@SiO_2 NPs (구형 나노입자) 및 m-Pt@SiO_2 NChs (나노체인))은 역마이크로에멀젼 (유중수)-기반 방법을 통해 합성하였다. 본질적으로, K_2PtCl_4는 실리카 외각 내에서 Brij35에 의해 효과적으로 환원되어 백금 나노닷을 형성하였다. 백금/금 이중조성의 나노닷 조합체 (m-Au/Pt) 코어-실리카 외각 나노시스템 (m-Au/Pt@SiO_2 NPs)도 합성되었다. 역마이셀 내에서 Brij35 계 면활성제에 의한 동력학적으로 제어된 $HAuCl_4$와 K_2PtCl_4의 환원 및 TEOS의 응축은 하이브리드 다중 금속 코어-실리카 외각 시스템을 형성하였다. 이것은 효율적인 촉매 또는 에너지 전달 소재로 응용할 수 있을 것이다.

도면

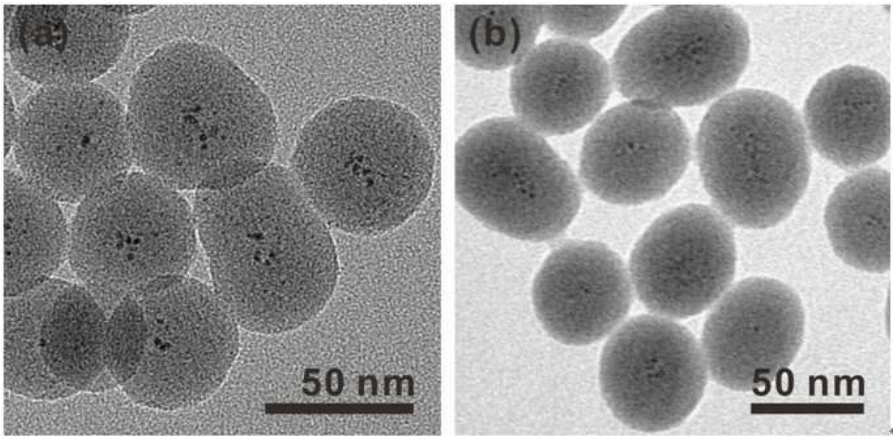
도면1


(a)
20nm
(b)
Number of NPs
Diameter (nm)

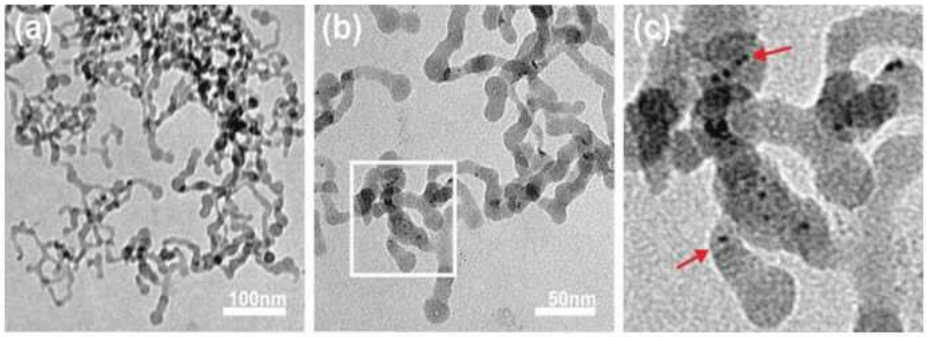
도면2


(a)
100 nm
(b)
Number of Silica NPs
Diameter (nm)
(c)
50 nm
(d)
10 nm

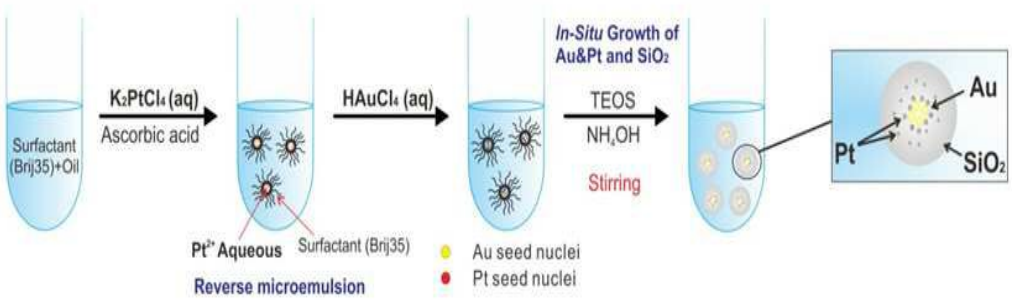
도면3


(a)
50 nm
(b)
50 nm

도면4


(a)
100nm
(b)
50nm
(c)

도면5


Surfactant (Brij35)+Oil
K2PtCl4 (aq)
Ascorbic acid
HAuCl4 (aq)
In-Situ Growth of Au&Pt and SiO2
TEOS
NH4OH
Stirring
Au
Pt
SiO2
Pt2+ Aqueous
Surfactant (Brij35)
Reverse microemulsion
Au seed nuclei
Pt seed nuclei

도면6

