



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년06월04일
<i>C01G 19/02</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0724807
<i>B82B 3/00</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2007년05월28일

(21) 출원번호	10-2006-0078634	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2006년08월21일	(43) 공개일자
심사청구일자	2006년08월21일	

(73) 특허권자 고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

이광렬
경기 남양주시 퇴계원면 강남아파트 103동 603호

최지영
경기 고양시 덕양구 행신동 햇빛마을 2105동 1001호

정연석
대구 수성구 시지동 동서우방아파트 107동 501호

(74) 대리인 현종철

(56) 선행기술조사문헌
KR1020060043925 A US20050036938 A1

심사관 : 이영완

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 주석 산화물 나노입자, 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자

(57) 요약

본 발명은 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 주석 산화물 나노입자, 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 (a) 주석 산화물 전구체, 올레산, 올레일아민 및 물을 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합용액을 교반하며 상압 하에서 가열하는 단계를 포함하는 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 주석 산화물 나노입자, 및 (a) 주석 산화물 전구체, 금속 알콕사이드 전구체, 올레산, 올레일아민 및 물을 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합용액을 교반하며 상압 하에서 가열하는 단계를 포함하는 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 대량 생산이 가능하고 간단한 공정 변화에 의해서 다양한 형태의 주석 산화물 나노입자 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자를 제조할 수 있으며, 제조된 주석 산화물 나노입자는 가시광선 영역에서 우수한 광특성을 나타내고 광전류를 생성하며, 또한 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 경우에는 도핑되는 금속의 종류 및 함량을 적절히 선택함으

로써 상기 광특성 및 광전류 생성을 효율적으로 조절할 수 있게 된다. 본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자는 광촉매에 유용하게 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 물 분해 반응용 촉매, 태양 전지 전극용 촉매 및 공기 및 물 정화용 촉매 등 다양한 분야에 널리 사용될 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

- (a) 주석 산화물 전구체, 올레산, 올레일아민 및 물을 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및
- (b) 상기 혼합용액을 교반하며 상압 하에서 가열하는 단계를 포함하는 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 주석 산화물 전구체는 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ (Tin(IV) tert-butoxide), $\text{Sn}(\text{O}-\text{Et})_2$ (Tin(II) ethoxide), $\text{Sn}(\text{O}-\text{Me})_2$ (Tin(II) methoxide) 및 $\text{Sn}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ (Tin(IV) isopropoxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 주석 알콕사이드 화합물인 것을 특징으로 하는 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 주석 산화물 전구체에 대한 올레일아민의 함량은 6 내지 10 당량인 것을 특징으로 하는 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 주석 산화물 전구체에 대한 올레산의 함량은 15 내지 20 당량이고, 생성되는 주석 산화물 나노입자의 형태는 짧은 나노막대 형태인 것을 특징으로 하는 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 주석 산화물 전구체에 대한 올레산의 함량은 20 내지 35 당량이고, 생성되는 주석 산화물 나노입자의 형태는 긴 나노막대 형태인 것을 특징으로 하는 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 주석 산화물 전구체에 대한 올레산의 함량은 50 내지 100 당량이고, 생성되는 주석 산화물 나노입자의 형태는 V자 형태의 2각대 또는 다이아몬드 형태인 것을 특징으로 하는 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 7.

제1항에 있어서 상기 가열 단계는 100℃ 내지 120℃의 온도에서 18 내지 30시간 동안 가열하고, 다시 160℃ 내지 200℃의 온도에서 18 내지 30시간 동안 가열하는 단계를 포함하며, 생성되는 주석 산화물 나노입자의 형태는 짧은 나노막대 형태인 것을 특징으로 하는 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 가열 단계는 160℃ 내지 200℃의 온도에서 18 내지 30시간 동안 가열하는 단계를 포함하며, 생성되는 주석 산화물 나노입자의 형태는 긴 나노막대 형태 또는 V자 형태의 2각대인 것을 특징으로 하는 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 가열 단계는 220℃ 내지 260℃의 온도에서 18 내지 30시간 동안 가열하는 단계를 포함하며, 생성되는 주석 산화물 나노입자의 형태는 다이아몬드 형태인 것을 특징으로 하는 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 따른 방법에 의해서 제조된 주석 산화물 나노입자.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 주석 산화물 나노입자는 길이 5 내지 20nm의 짧은 나노막대 (short nanorod) 형태의 주석 산화물 나노입자, 길이 40 내지 60nm의 긴 나노막대 (long nanorod) 형태의 주석 산화물 나노입자, 한 변의 길이가 5 내지 20nm인 V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자 또는 장방향 길이가 5 내지 20nm인 다이아몬드 형태의 주석 산화물 나노입자인 것을 특징으로 하는 주석 산화물 나노입자.

청구항 12.

제10항에 있어서, 상기 주석 산화물 나노입자의 결정 구조는 단일 결정성을 나타내고, (110), (101), (200), (211) 및 (002) 면을 가지며, 상기 (101) 격자면의 간격이 2.5Å 내지 2.7Å인 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 주석 산화물 나노입자.

청구항 13.

제11항에 있어서, 상기 V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자는 광전류 스펙트럼 결과의 310nm 내지 600nm의 범위에서 광전류 피크를 나타내는 것을 특징으로 하는 주석 산화물 나노입자.

청구항 14.

- (a) 주석 산화물 전구체, 금속 알콕사이드 전구체, 올레산, 올레일아민 및 물을 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및
- (b) 상기 혼합용액을 교반하며 상압 하에서 가열하는 단계를 포함하는 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 금속 알콕사이드 전구체는 $\text{Fe}(\text{O}-\text{Et})_3$, $\text{Zn}(\text{O}-\text{tBu})_2$, $\text{Ti}(\text{O}-\text{iPr})_4$, $\text{In}(\text{O}-\text{iPr})_3$ 및 $\text{Zr}(\text{O}-\text{iPr})_4$ 로 이루어진 군 (단 상기 화학식에서, $\text{O}-\text{Et}$ 는 에톡사이드를, $\text{O}-\text{tBu}$ 는 터셔리부톡사이드를, $\text{O}-\text{iPr}$ 는 이소프로폭사이드를 나타냄) 으로부터 선택된 하나 이상의 금속 알콕사이드 화합물인 것을 특징으로 하는 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 16.

제14항에 있어서, 상기 금속 알콕사이드 전구체의 함량은 상기 주석 산화물 전구체에 대해서 0.01 당량 내지 0.2 당량인 것을 특징으로 하는 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법.

청구항 17.

제14항 또는 제16항에 따른 방법에 의해서 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 금속 도핑율은 0% 초과 20% 이하의 범위인 것을 특징으로 하는 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 주석 산화물 나노입자, 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 대량 생산이 가능하고 간이한 공정 변화에 의해서 다양한 형태의 주석 산화물 나노입자 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자를 제조할 수 있으며, 제조된 주석 산화물 나노입자는 가시광선 영역에서 우수한 광특성을 나타내고 광전류를 생성하며, 또한 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 경우에는 도핑되는 금속의 종류 및 함량을 적절히 선택함으로써 상기 광특성 및 광전류 생성을 더욱 효율적으로 조절할 수 있는 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 주석 산화물 나노입자, 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자에 관한 것이다.

나노 구조를 갖는 금속 산화물들, 예를 들어 ZnO , SnO_2 , In_2O_3 및 WO_x 와 같은 반도체성 2성분 금속 산화물들은 그들의 광학적, 전기적 특성 때문에 근래 들어 많은 관심의 대상이 되고 있으며, 특히 전자 공학, 광전자 공학 및 기억장치 등에 다양하게 사용되고 있다. 특히, 주석 산화물은 큰 밴드 갭 (3.6 eV)을 갖는 반도체로서, 태양전지 (solar cell) 및 전자 물질 등에 다양하게 응용될 뿐만 아니라, 가스 감지 능력이 매우 우수하여 특히 관심을 끌고 있다.

현재까지 이러한 주석 산화물은 마이크로미터 범위보다 큰 입자 크기를 갖는 형태로 공급되는 것이 일반적이었다. 그러나, 주석 산화물을 수 나노미터 (nm)에서부터 수십 나노미터 정도의 크기를 갖는 고른 분포의 입자 형태로 제조할 수 있다면 여러 가지 유리한 잇점이 있으며, 이 경우 양자 효과로 인해서 상기 벌크 물질과는 전혀 다른 물성이 나타나는 것으로 알려져 있다. 예컨대, 비표면적이 증가하기 때문에 그 표면이 활성을 갖게 되며, 녹는점이 낮아지기도 하고, 에너지 상태가 분자에 가까워지면서 일반적으로 파장이 짧은 쪽으로 전자 에너지 준위의 전이가 일어나 새로운 광전자 소재로서의 응용이 가능해진다.

전통적인 물리적 분쇄 방법을 통해 미립자를 제조하는 방법으로는 현실적으로 나노크기의 입자를 만드는 것이 거의 불가능하며, 입자의 입도 분포를 조절하기도 힘들어 많은 문제점이 있다. 이러한 나노 크기의 물질을 제조하기 위해서 시도되고 있는 방법들로는 불꽃 열분해법 (flame pyrolysis), 분무 열분해법 (spray pyrolysis), 졸겔법 (sol-gel process), 용액 열분해법 (solvothermal method) 등이 있는데, 이처럼 다양한 합성법들에 있어서 중요한 것은 입자의 크기를 조절하고 표면적을 증가시키는 기술이다. 실질적으로 기체 상에서 나노입자가 형성될 때에 나노입자 표면의 불안정성 때문에 나노입자가 형성됨과 동시에 서로 엉겨 붙는 현상이 나타나는데, 이러한 현상은 입자의 크기를 조절하는 데에 어려움을 주고 있다 [T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, J. Chem. Phys. 74, 6511 (1981)].

상기 불꽃 열분해법에서는 특별한 열분해 장치가 필요하고 고온의 열 에너지가 요구된다는 단점이 있고, 분무 열분해법에서는 속이 빈 (hollow) 형태의 구형 입자가 얻어질 확률이 높기 때문에 이를 해결하기 위해 실험조건을 매우 까다롭게 조절해야 한다는 문제점이 있다. 또한, 졸겔법의 경우에는 나노 입자를 얻기 위해서 고압 반응기 및 초임계 건조 등의 방법을 이용해야 하는 단점이 있다.

또한, 현재까지는 직경이 약 5nm 미만인 주석 산화물 나노입자를 대량으로 제조하고, 간이한 공정 변화에 의해서 다양한 형태의 주석 산화물 나노입자 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자를 제조할 수 있는 방법에 대해서는 보고된 바가 없으며, 더욱이 주석 산화물에 소정 금속들을 도핑시켜서, 반응조건을 조절함으로써 이러한 주석 산화물의 광특성 및 광전류 생성을 더욱 효율적으로 조절하고자 하는 여하한 기술도 알려진 바가 없었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하여, 대량 생산이 가능하고 간이한 공정 변화에 의해서 우수한 광특성 및 광전류 특성을 지니는 다양한 형태의 주석 산화물 나노입자 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자를 제조할 수 있는 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 주석 산화물 나노입자, 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성

본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여,

- (a) 주석 산화물 전구체, 올레산, 올레일아민 및 물을 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및
- (b) 상기 혼합용액을 교반하며 상압 하에서 가열하는 단계를 포함하는 주석 산화물 나노입자의 제조방법을 제공한다.

본 발명은 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여,

상기 방법에 따라서 제조된 주석 산화물 나노입자를 제공한다.

본 발명은 상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여,

- (a) 주석 산화물 전구체, 금속 알콕사이드 전구체, 올레산, 올레일아민 및 물을 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및
- (b) 상기 혼합용액을 교반하며 상압 하에서 가열하는 단계를 포함하는 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여,

상기 방법에 따라서 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자를 제공한다.

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법은 주석 산화물 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자를 간단한 공정에 의해서 대량으로 생산하는 것을 가능케 하며, 더욱이 간이한 공정 변화에 의해서 우수한 광특성 및 광전류 특성을 지니는 다양한 형태의 주석 산화물 나노입자 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자를 제조할 수 있도록 한다.

본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자의 제조방법은, (a) 주석 산화물 전구체, 올레산, 올레일아민 및 물을 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합용액을 교반하며 상압 하에서 가열하는 단계를 포함한다.

바람직하게는, 상기 주석 산화물 전구체로는 주석 알콕사이드 화합물이 사용될 수 있으며, 특히 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ (Tin(IV) tert-butoxide), $\text{Sn}(\text{O}-\text{Et})_2$ (Tin(II) ethoxide), $\text{Sn}(\text{O}-\text{Me})_2$ (Tin(II) methoxide) 및 $\text{Sn}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ (Tin(IV) isopropoxide) 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 주석 알콕사이드 화합물이 사용될 수 있다.

또한, 상기 올레산 및 올레일아민은, 각각 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ 의 화학식 및 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ 의 화학식을 가지며, 이는 계면활성제로 작용하여 최종적으로 얻어진 주석 산화물 나노입자의 표면에 존재함으로써, 상기 주석 산화물 나노입자가 유기용매에 가용성 (콜로이달 형태로 분산되는 것을 의미, 이하 '가용성'으로 표현)을 나타내도록 한다.

한편, 주석 산화물 전구체에 대한 올레산 및 올레일아민의 상대적 함량은 생성되는 주석 산화물 나노입자의 형태에 결정적인 영향을 미친다.

바람직하게는, 주석 산화물 전구체에 대해서 올레일아민은 6 내지 10 당량의 함량으로 첨가될 수 있으며, 이 경우 올레일아민의 함량이 6 당량 미만인 경우에는 나노막대의 경우 길이가 짧아지고, V자 형태의 2각대 나노입자의 경우 나노막대 형태가 혼합되어 생성되는 문제점이 있고, 10 당량을 초과하는 경우에는 너무 크기가 작은 입자가 형성된다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.

특히, 본 발명에서는 주석 산화물 전구체에 대한 올레산의 상대적 함량을 조절함으로써 다양한 형태를 갖는 주석 산화물 나노입자를 제조할 수 있게 된다.

예를 들어, 주석 산화물 전구체에 대한 올레산의 상대적 함량이 15 내지 20 당량인 경우에는 짧은 나노막대 (short nanorod) 형태의 주석 산화물 나노입자가 생성될 수 있으며, 상기 짧은 나노막대의 길이는 5 내지 20nm이다.

또한, 주석 산화물 전구체에 대한 올레산의 상대적 함량이 20 내지 35 당량인 경우에는 긴 나노막대 (long nanorod) 형태의 주석 산화물 나노입자가 생성될 수 있으며, 상기 긴 나노막대의 길이는 40 내지 60nm이다.

또한, 주석 산화물 전구체에 대한 올레산의 상대적 함량이 50 당량 이상, 예를 들어 50 내지 100 당량인 경우에는 V자 형태의 2각대 나노입자 (V-shaped bipod nanoparticle) 또는 다이아몬드 형태의 나노입자가 생성될 수 있으며, 상기 2각대 나노입자의 어느 한 변의 길이는 5 내지 20nm이고, 상기 다이아몬드 형태 나노입자의 장방향 길이는 5 내지 20nm이다.

한편, 생성되는 주석 산화물 나노입자의 형태는 상기 (b) 단계, 즉 주석 산화물 전구체, 올레산, 올레일아민 및 물을 포함하는 혼합용액의 가열 단계에 의해서도 영향을 받는다.

예를 들어, 상기 짧은 나노막대 형태의 주석 산화물 나노입자를 제조하고자 하는 경우에는 100℃ 내지 120℃의 온도에서 18 내지 30시간 동안 가열하고, 다시 160℃ 내지 200℃의 온도에서 18 내지 30시간 동안 가열하는 단계가 수반될 수 있다.

또한, 상기 긴 나노막대 형태의 주석 산화물 나노입자를 제조하고자 하는 경우에는 상기 짧은 나노막대에서와 같은 2차 가열 단계 없이 160℃ 내지 200℃의 온도에서 18 내지 30시간 동안 가열하는 단계만이 수반될 수 있다. 이는, V자 형태의 2각대 나노입자 (V-shaped bipod nanoparticle)를 제조하고자 하는 경우에도 마찬가지이다.

또한, 상기 다이아몬드 형태 나노입자를 제조하고자 하는 경우에는 2차 가열 단계를 수반하지 않는 점은 상기 긴 나노막대의 제조에서와 유사하나, 가열 온도 220℃ 내지 260℃에서 18 내지 30시간 동안 가열함으로써 제조될 수 있다.

이와 같이, 본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자의 제조방법은, 첨가되는 올레산의 함량 조절 또는 가열 단계의 온도 조절에 의해서, 다양한 형태의 주석 산화물 나노입자들을 용이하게 제조할 수 있게 된다.

도 1 내지 도 4에는 짧은 나노막대 형태, 긴 나노막대 형태, V자 형태의 2각대 및 다이아몬드 형태의 주석 산화물 나노입자 각각의 제조에 대한 개략적인 공정도를 도시하였다.

또한, 본 발명은 상기 방법에 의해서 제조된 주석 산화물 나노입자를 제공한다.

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자는 길이 5 내지 20nm의 짧은 나노막대 (short nanorod) 형태의 주석 산화물 나노입자, 길이 40 내지 60nm의 긴 나노막대 (long nanorod) 형태의 주석 산화물 나노입자, 한 변의 길이가 5 내지 20nm인 V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자 또는 장방향 길이가 5 내지 20nm인 다이아몬드 형태의 주석 산화물 나노입자일 수 있다.

도 5a 및 5b에는 본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자에 대한 고해상도 TEM 사진 (도 5a-나노막대 형태, 도 5b-V자 형태의 2각대)을 도시하였으며, 도 6에는 본 발명에 따른 나노입자에 대한 전형적인 X선 회절 분석 결과를 도시하였고, 도 7에는 본 발명에 따른 나노입자에 대한 전형적인 전자 회절 사진을 도시하였다.

도 5a, 5b, 도 6 및 도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자의 그 결정 구조는, 단일 결정성을 나타내고, (110), (101), (200), (211) 및 (002) 면을 가지며, 상기 (101) 격자면의 간격이 2.5 Å 내지 2.7 Å인 결정 구조를 갖는다. 또한, 벌크한 정방정계 (tetragonal) 주석 산화물의 패턴과 일치하는 X선 회절 패턴을 나타내는 것을 알 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자는 입자의 표면에 계면활성제인 올레일아민이 존재하기 때문에, 유기용매에 콜로이드 형태로 분산시킬 수 있으므로 박막 형태로 제조하기 용이하여 가공성 내지 작업성이 매우 향상된다. 더욱이, 직경이 5nm 이하이므로, 이를 이용하면 균일한 두께의 박막을 얻을 수 있으며, 상기 박막을 이용한 전자소자 등에서 양자 효과를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자를 콜로이드상으로 분산시킬 수 있는 유기용매는 약한 극성이 있는 것이면 특별히 제한되지는 않으며, 예컨대, 디클로로메탄, 톨루엔, 아니솔, 클로로포름 또는 디클로로벤젠을 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자의 발광 특성은 상온 및 280nm 여기 조건 하에서 하기와 같은 특성을 갖는다. 도 8에는 짧은 나노막대 형태, 긴 나노막대 형태, V자 형태의 2각대 및 다이아몬드 형태의 나노입자 각각에 대한 파장에 따른 발광 스펙트럼의 상대적 강도를 나타내었다.

도 8을 참조하면, 긴 나노막대 형태의 주석 산화물 나노입자는 350nm (3.55eV) 근방에서 강한 방출 피크, 410nm (3.02eV) 및 460nm (2.70eV) 근방에서 적당한 방출 피크를 나타내고, 뿐만 아니라 340nm (3.65eV) 근방에서 밴드 간의 전이에 기인한 것으로 추측되는 약한 방출 피크가 관찰된다. 청색광 (400nm-500nm)의 발광 원인은 확실치는 않지만, 비등방성 결정 표면의 계면활성제의 존재로 인한 새로운 에너지 상태에서부터 유래한 것으로 추측된다.

특히, 짧은 나노막대 형태의 주석 산화물 나노입자는 345nm (3.64eV)로부터 상당 부분 단파장 영역으로 이동한 315nm (3.94eV) 근방에서 피크가 관찰되었는데, 이는 짧은 나노막대가 양자 제한 효과를 일정부분 야기하기 때문인 것으로 추측된다.

한편, V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자는 상기 짧은 나노막대 및 긴 나노막대와 유사한 피크 패턴을 나타내지만, 다이아몬드 형태의 나노입자는 이들과는 상당히 다른 피크 패턴을 나타낸다.

특히, 상술한 4종류의 주석 산화물 나노입자에 있어서, 상기 V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자는 광촉매로서의 특성을 지닌다. 특정 물질이 광촉매로서의 특성을 지니기 위해서는 가시광선 영역에서의 광흡수가 필수적이며, 지금까지 보고된 바에 따르면, 소정의 금속들을 도핑한 금속 산화물 또는 합금 등이 이러한 특성들을 지니는 것으로 알려져 있지만, 순수한 금속 산화물 자체가 이러한 특성을 갖는 것으로 보고된 바는 없다. 그러나, 본 발명에 따른 순수한 금속 산화물 자체임에도 불구하고 가시광선 영역에서 우수한 광특성 및 광전류 생성 특성을 나타낸다는 점에서 매우 큰 의미를 갖는다.

도 9에는 본 발명에 따른 V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자와 나노막대 형태의 주석 산화물 나노입자에 대한 광전류 스펙트럼을 도시하였으며, 도 10에는 이러한 광전류 스펙트럼을 측정하기 위한 장치의 개략적인 구성도를 도시하였다.

도 9를 참조하면, 나노막대의 경우 최대 광전류 피크는 330nm에 나타나고, 이는 자외선 영역에 속하며, 주석 산화물의 밴드 갭에 일치한다. 반면에, V자 형태의 2각대의 경우 310~600nm의 넓은 광전류 피크를 나타내고, 이는 가시광선 영역에 속한다. 즉, V자 형태의 2각대는 자외선 영역뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 광전류를 형성하는 반면, 나노막대는 자외선 영역에서만 광전류를 형성한다는 사실을 알 수 있다.

또한, 도 11에는 본 발명에 따른 V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자와 나노막대 형태의 주석 산화물 나노입자에 대한 전기적 특성을 나타내는 모트-쇼트키 (Mott-Schottky) 스펙트럼을 도시한 것으로서, 이는 임피던스 기술을 사용하여 빛이 없는 상태에서 측정된 결과이다.

도 11을 참조하면, V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자는 전도 띠 (conduction band)의 마이너스로의 이동 (negative shift)을 나타내며, 이는 광전류 스펙트럼에서 넓은 광전류 피크를 가지는 것과 같은 결과이다.

결과적으로, 도 9 및 도 11의 결과로부터, V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자는 넓은 영역 (자외선과 가시광선 영역)의 광전류 특성을 지니고 높은 전자 밀도를 가지며 전도 띠가 마이너스로 이동하는 n형 반도체 (n-type semiconductor)의 성질을 갖는다는 것을 알 수 있으며, 따라서 광촉매 (photocatalyst)로서 매우 유용하게 사용될 수 있음을 암시한다.

한편, 본 발명에 따른 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법은, (a) 주석 산화물 전구체, 금속 알콕사이드 전구체, 올레산, 올레일아민 및 물을 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합용액을 교반하며 상압 하에서 가열하는 단계를 포함한다.

주석 산화물 나노입자의 실질적인 응용을 위해서는 특정 파장에 국한된 광특성을 보이는 것이 아니라, 가시광선의 전 영역에 걸쳐서 광특성을 나타낼 것이 요구되며, 이를 위한 다양한 금속 성분의 도핑 (doping)이 필요하다. 특히, 본 발명에 따른 4가지 형태의 금속 산화물 나노입자들 중, V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자의 경우는 순수한 주석 산화물 자체로서도 가시광선 전 영역에 걸친 우수한 광특성을 나타내지만, 나노막대 형태 또는 다이아몬드 형태의 나노입자는 그렇지 않으므로, 광촉매로서 사용되기 위해서는 금속 성분의 도핑이 수반되어야 할 필요성이 존재할 수도 있다. 따라서, 본 발명은 이를 위해서 다양한 금속 성분이 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법을 제공한다.

상기 금속 알콕사이드 전구체는 도핑시키고자 하는 금속 성분에 따라서 다양한 금속 알콕사이드 화합물이 사용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니지만, $\text{Fe}(\text{O}-\text{Et})_3$, $\text{Zn}(\text{O}-\text{tBu})_2$, $\text{Ti}(\text{O}-\text{iPr})_4$, $\text{In}(\text{O}-\text{iPr})_3$ 및 $\text{Zr}(\text{O}-\text{iPr})_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 알콕사이드 화합물이 사용될 수 있다 (상기 화학식에서, O-Et는 에톡사이드를, O-tBu는 터셔리부톡사이드를, O-iPr는 이소프로폭사이드를 나타낸다.)

상기 금속 알콕사이드 전구체의 함량은 도핑되는 주석 산화물 나노입자에 대한 도핑 금속의 도핑율에 따라서 달라질 수 있으며, 여기에서, 금속 도핑율이라 함은 주석 산화물 전구체의 몰 수에 대한 금속 알콕사이드 전구체의 몰 수의 백분율을 의미한다. 예를 들어, 주석 산화물 전구체 0.5mmol을 금속 알콕사이드 화합물 0.025mmol로 도핑시킨 경우, 그 도핑율은 5%가 된다.

바람직한 금속 알콕사이드 전구체의 함량은 상기 주석 산화물 전구체에 대해서 0.01 당량 내지 0.2 당량이며, 이는 함량이 0.01 당량 미만인 경우에는 도핑이 원활하게 수행되지 않는 문제점이 있고, 0.2 당량을 초과하는 경우에는 도핑시키지 않은 주석 산화물이 가지는 형태 및 구조가 도핑되는 금속에 의해서 변화하는 문제점이 있어서 바람직하지 않기 때문이다.

금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조방법에 있어서도, 상술한 바와 마찬가지로, 주석 산화물 전구체에 대한 올레산 및 올레일아민의 상대적 함량은 생성되는 주석 산화물 나노입자의 형태에 결정적인 영향을 미친다. 따라서, 주석 산화물 전구체에 대해서 올레일아민은 6 내지 10 당량의 함량으로 첨가될 수 있으며, 특히, 주석 산화물 전구체에 대한 올레산의 상대적 함량을 조절함으로써 다양한 형태를 갖는 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자를 제조할 수 있게 된다. 각 형태별 주석 산화물 전구체에 대한 올레산의 상대적 함량은 상술한 바와 같다.

또한, 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 형태는 상기 (b) 단계, 즉 가열 단계에 의해서도 영향을 받으며, 각 형태에 대한 가열 시간 및 온도는 상기 주석 산화물 나노입자의 경우와 동일하다.

도 12에는 예를 들어, V자 형태의 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조에 대한 개략적인 공정도를 도시하였다.

또한, 본 발명은 상기 방법에 의해서 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자를 제공한다.

바람직하게는, 상기 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 금속 도핑율은 0% 초과 20% 이하의 범위일 수 있다. 금속 도핑율이 20%를 초과하는 경우에는 도핑시키지 않은 주석 산화물이 가지는 형태 및 구조가 도핑되는 금속에 의해서 변화하는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.

본 발명에 따른 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자는 주석 산화물 나노입자 자체의 형태 및 도핑되는 금속의 종류 등에 따라 다양한 과장 범위에서 우수한 광특성을 나타내므로 광촉매에 유용하게 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 물 분해 반응용 촉매, 태양 전지 전극용 촉매 및 공기 및 물 정화용 촉매 등 다양한 분야에 널리 사용될 수 있다.

이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

주석 산화물 나노입자의 제조

실시예 1: 짧은 나노막대 형태의 주석 산화물 나노입자의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 15 당량의 올레산 (각각 Aldrich사 제조) 및 $100\mu\text{l}$ 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 120°C 에서 24시간 동안 교반 및 가열하고, 다시 180°C 에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다. 반응 완료 후의 생성 용액에 톨루엔을 소량 첨가하고, 메탄올을 과량 첨가하여 침전 반응을 수행하였으며, 진공 상태에서 상기 톨루엔 및 메탄올을 제거하여 고체 형태의 주석 산화물 나노입자를 제조하였다.

실시예 2: 긴 나노막대 형태의 주석 산화물 나노입자의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 25 당량의 올레산 (각각 Aldrich사 제조) 및 $100\mu\text{l}$ 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 180°C 에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다. 반응 완료 후의 생성 용액에 톨루엔을 소량 첨가하고, 메탄올을 과량 첨가하여 침전 반응을 수행하였으며, 진공 상태에서 상기 톨루엔 및 메탄올을 제거하여 고체 형태의 주석 산화물 나노입자를 제조하였다.

실시예 3: 다이아몬드 형태의 주석 산화물 나노입자의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 75 당량의 올레산 (각각 Aldrich사 제조) 및 $100\mu\text{l}$ 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 240°C 에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다. 반응 완료 후의 생성 용액에 톨루엔을 소량 첨가하고, 메탄올을 과량 첨가하여 침전 반응을 수행하였으며, 진공 상태에서 상기 톨루엔 및 메탄올을 제거하여 고체 형태의 주석 산화물 나노입자를 제조하였다.

실시예 4: V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 75 당량의 올레산 (각각 Aldrich사 제조) 및 $100\mu\text{l}$ 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 180°C 에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다. 반응 완료 후의 생성 용액에 톨루엔을 소량 첨가하고, 메탄올을 과량 첨가하여 침전 반응을 수행하였으며, 진공 상태에서 상기 톨루엔 및 메탄올을 제거하여 고체 형태의 주석 산화물 나노입자를 제조하였다.

도 13a 내지 16b에는 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 주석 산화물 나노입자들에 대해서, 배율을 달리하여 2가지 형태의 TEM 사진을 촬영한 결과를 도시하였다.

광촉매로서의 특성 비교

상기 실시예 1, 실시예 4 및 비교예로서 통상적인 광촉매로 널리 사용되는 티탄 산화물 (TiO_2)에 대한, 로다민 B (rhodamin B) 존재 하에서의 파장에 따른 흡광도, 광분해 속도 및 시간에 따른 색변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 17a 내지 17c에 도시하였다.

도 17a는 실시예 4에 따른 주석 산화물 나노입자의 시간 (0분, 30분, 60분 및 170분)에 따른 파장대별 흡광도를 나타낸 도면으로서, 로다민 B의 흡수 파장이 553nm이고, 시간이 경과함에 따라 553nm에서의 흡광도가 점점 낮아지므로, 이러한 사실로부터 상기 주석 산화물 나노입자에 의해서 로다민 B의 양이 감소하는 사실을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자를 첨가하고, 시간이 경과함에 따라 상기 주석 산화물 나노입자가 로다민 B를 광분해하여 결과적으로 로다민 B의 양이 감소하는 것을 의미한다.

한편, 도 17b의 결과를 보면, 실시예 4에 따른 V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자는 실시예 1에 따른 나노막대 형태의 주석 산화물 나노입자 또는 비교예에 따른 티탄 산화물 입자에 비해서 더 짧은 시간에 로다민 B를 광분해하는 것을 알 수 있으며, 도 17c의 결과로부터도 실시예 4에 따른 나노입자가 실시예 1이나 비교예에 비해서 가장 짧은 시간 내에 색 변화를 야기하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는, 실시예 1 또는 비교예의 경우, 가시광선 영역의 빛을 잘 흡수하지 못하는 반면에, 실시예 4의 경우는 이보다 더욱 우수한 성능으로 가시광선 영역의 빛을 흡수한다는 사실을 보여준다.

균속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조 (V자 형태의 2각대)

실시예 5: $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ 가 도핑 (160℃, 5%)된 주석 산화물의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 75 당량의 올레산, 0.05 당량의 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ (각각 Aldrich사 제조) 및 100 μl 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 160℃에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다.

실시예 6: $\text{In}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ 가 도핑 (160℃, 5%)된 주석 산화물의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 75 당량의 올레산, 0.05 당량의 $\text{In}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ (각각 Aldrich사 제조) 및 100 μl 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 160℃에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다.

실시예 7: $\text{In}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ 가 도핑 (160℃, 10%)된 주석 산화물의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 75 당량의 올레산, 0.1 당량의 $\text{In}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ (각각 Aldrich사 제조) 및 100 μl 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 160℃에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다.

실시예 8: $\text{In}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ 가 도핑 (180℃, 5%)된 주석 산화물의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 75 당량의 올레산, 0.05 당량의 $\text{In}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ (각각 Aldrich사 제조) 및 100 μl 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 180℃에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다.

실시예 9: $\text{In}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ 가 도핑 (180℃, 10%)된 주석 산화물의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 75 당량의 올레산, 0.1 당량의 $\text{In}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ (각각 Aldrich사 제조) 및 $100\mu\text{l}$ 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 180°C 에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다.

실시예 10: $\text{Fe}(\text{O}-\text{Et})_3$ 가 도핑 (160°C , 5%)된 주석 산화물의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 75 당량의 올레산, 0.05 당량의 $\text{Fe}(\text{O}-\text{Et})_3$ (각각 Aldrich사 제조) 및 $100\mu\text{l}$ 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 160°C 에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다.

실시예 11: $\text{Fe}(\text{O}-\text{Et})_3$ 가 도핑 (160°C , 10%)된 주석 산화물의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 75 당량의 올레산, 0.1 당량의 $\text{Fe}(\text{O}-\text{Et})_3$ (각각 Aldrich사 제조) 및 $100\mu\text{l}$ 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 160°C 에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다.

실시예 12: $\text{Fe}(\text{O}-\text{Et})_3$ 가 도핑 (180°C , 5%)된 주석 산화물의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 75 당량의 올레산, 0.05 당량의 $\text{Fe}(\text{O}-\text{Et})_3$ (각각 Aldrich사 제조) 및 $100\mu\text{l}$ 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 180°C 에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다.

실시예 13: $\text{Fe}(\text{O}-\text{Et})_3$ 가 도핑 (180°C , 10%)된 주석 산화물의 제조

0.5mmol의 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$, (Aldrich사 제조), 상기 $\text{Sn}(\text{O}-t\text{Bu})_4$ 에 대해서 7 당량의 올레일 아민, 75 당량의 올레산, 0.1 당량의 $\text{Fe}(\text{O}-\text{Et})_3$ (각각 Aldrich사 제조) 및 $100\mu\text{l}$ 의 물을 100ml Pyrex 압력병 (Aldrich사 제조)에 한번에 투입하고, 자석 교반기가 부착된 오븐을 사용하여 180°C 에서 24시간 동안 교반 및 가열하였다.

상기 실시예 5 내지 실시예 13에서 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자에 대한 TEM 사진을 도 18, 도 19a 내지 19d 및 도 20a 내지 20d에 도시하였다.

또한, 도 21에는 실시예 4, 실시예 6, 7, 및 실시예 12, 13에 따른 주석 산화물 나노입자의 X선 회절 분석 결과를 도시하였다. 도 21로부터 본 발명에 따른 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자 (실시예 6, 7 및 실시예 12, 13) 역시 순수한 주석 산화물 나노입자 (실시예 4)와 유사한 XRD 패턴을 나타내는 것을 알 수 있다.

또한, 도 22, 도 23a 내지 23d 및 도 24a 내지 24d에는 실시예 5 내지 실시예 13에서 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자에 대한 발광 스펙트럼을 도시하였으며, 상기 도면들의 결과로부터 본 발명에 따른 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자는 가시광선 전 영역에 걸쳐서 다양한 광특성을 나타낸다는 사실을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 대량 생산이 가능하고 간단한 공정 변화에 의해서 다양한 형태의 주석 산화물 나노입자 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자를 제조할 수 있으며, 제조된 주석 산화물 나노입자는 가시광선 영역에서 우수한 광특성을 나타내고 광전류를 생성하며, 또한 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 경우에는 도핑되는 금속의 종류 및 함량을 적절히 선택함으로써 상기 광특성 및 광전류 생성을 효율적으로 조절할 수 있게 된다. 본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자 및 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자는 광촉매에 유용하게 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 물 분해 반응용 촉매, 태양 전지 전극용 촉매 및 공기 및 물 정화용 촉매 등 다양한 분야에 널리 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1 내지 도 4는 본 발명에 따른 짧은 나노막대 형태, 긴 나노막대 형태, V자 형태의 2각대 및 다이아몬드 형태의 주석 산화물 나노입자 각각의 제조에 대한 개략적인 공정도이다.

도 5a 및 5b는 본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자에 대한 고해상도 TEM 사진 (도 5a-나노막대 형태, 도 5b-V자 형태의 2각대)이다.

도 6은 본 발명에 따른 나노입자에 대한 전형적인 X선 회절 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 나노입자에 대한 전형적인 전자 회절 패턴을 도시한 것이다.

도 8은 본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자들의 파장에 따른 발광 스펙트럼의 상대적 강도를 도시한 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자와 나노막대 형태의 주석 산화물 나노입자에 대한 광전류 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 10은 도 9에 따른 광전류 스펙트럼을 측정하기 위한 장치의 개략적인 구성도이다.

도 11은 본 발명에 따른 V자 형태의 2각대 주석 산화물 나노입자와 나노막대 형태의 주석 산화물 나노입자에 대한 전기적 특성을 나타내는 모트-쇼트키 (Mott-Schottky) 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도 12는 본 발명에 따른 V자 형태의 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자의 제조에 대한 개략적인 공정도이다.

도 13a 내지 16b는 상기 실시예 1 내지 4에서 제조한 본 발명에 따른 주석 산화물 나노입자들에 대해서, 배율을 달리하여 2가지 형태의 TEM 사진을 촬영한 결과를 도시한 것이다.

도 17a 내지 17c는 실시예 1, 실시예 4 및 비교예로서 통상적인 광촉매로 널리 사용되는 티탄 산화물 (TiO_2)에 대한, 로다민 B (rhodamin B) 존재 하에서의 파장에 따른 흡광도, 광분해 속도 및 시간에 따른 색변화를 측정한 결과를 도시한 것이다.

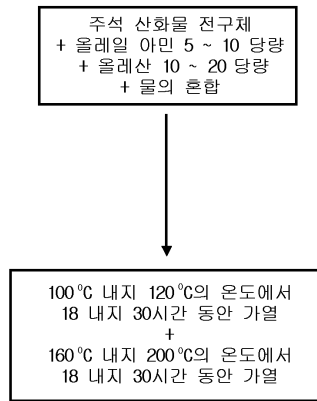
도 18, 도 19a 내지 19d 및 도 20a 내지 20d는, 각각 실시예 5 내지 실시예 13에서 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자에 대한 TEM 사진을 도시한 것이다.

도 21은 실시예 4, 실시예 6, 7, 및 실시예 12, 13에 따른 주석 산화물 나노입자의 X선 회절 분석 결과를 도시한 그래프이다.

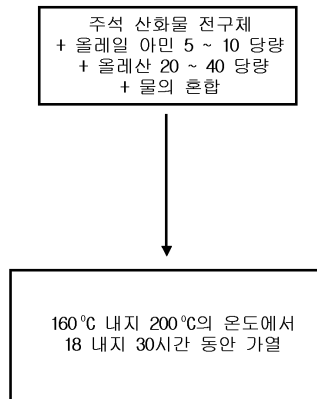
도 22, 도 23a 내지 23d 및 도 24a 내지 24d는 실시예 5 내지 실시예 13에서 제조된 금속 도핑된 주석 산화물 나노입자에 대한 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

도면

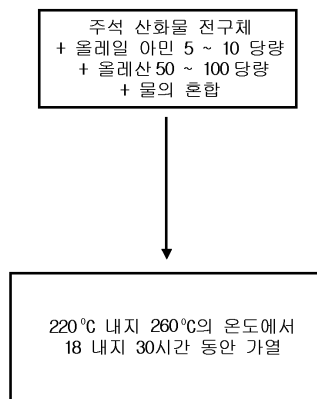
도면1



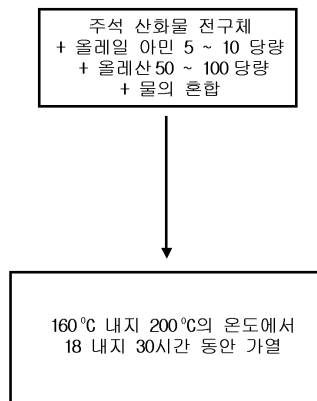
도면2



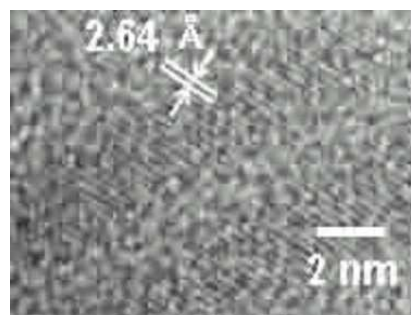
도면3



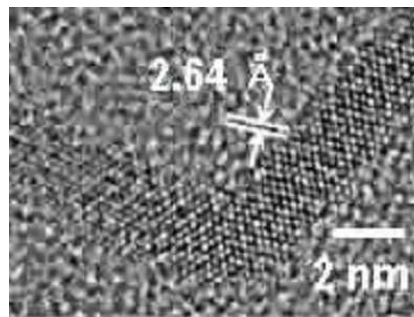
도면4



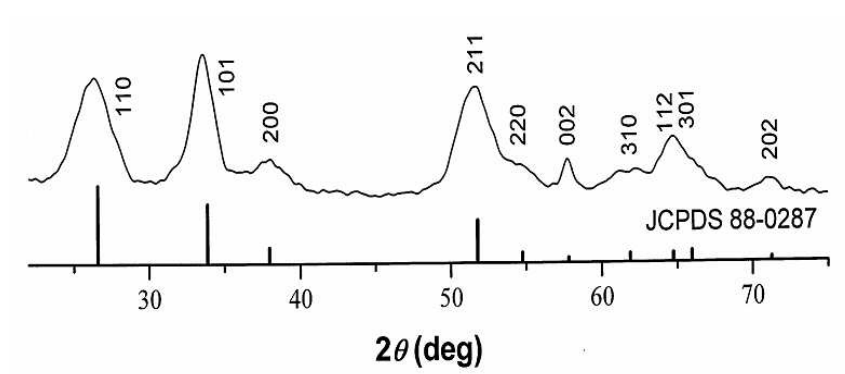
도면5a



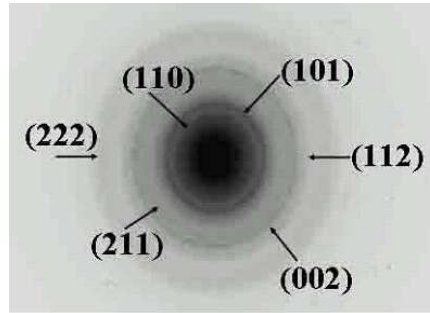
도면5b



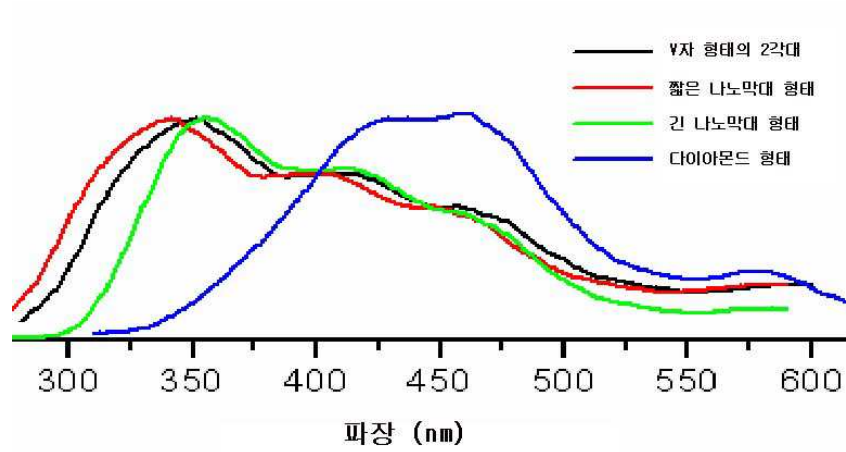
도면6



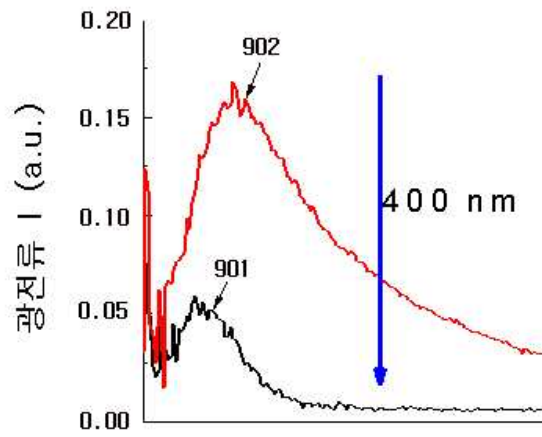
도면7



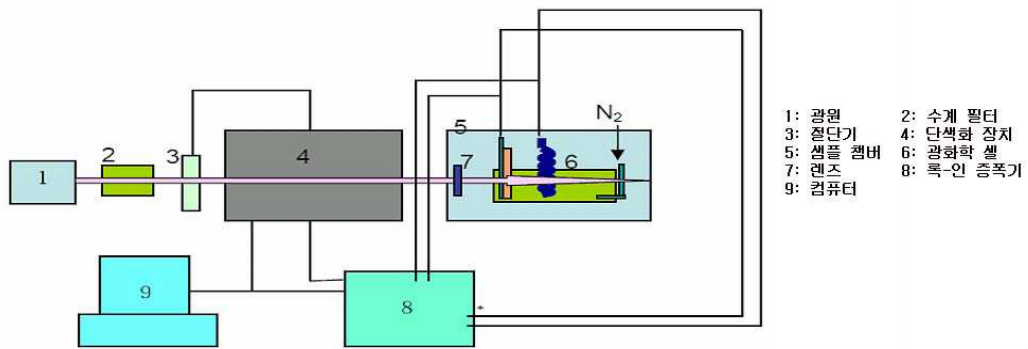
도면8



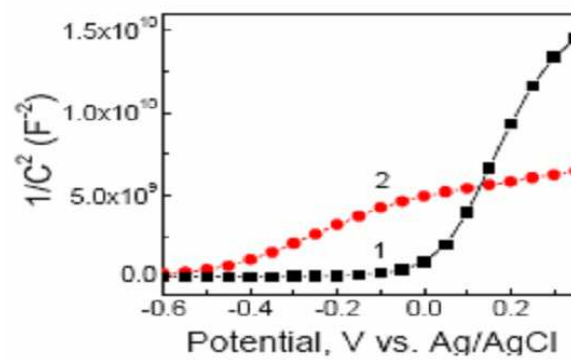
도면9



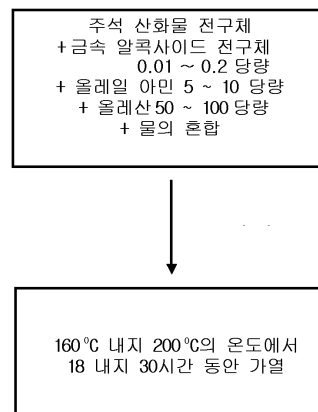
도면10



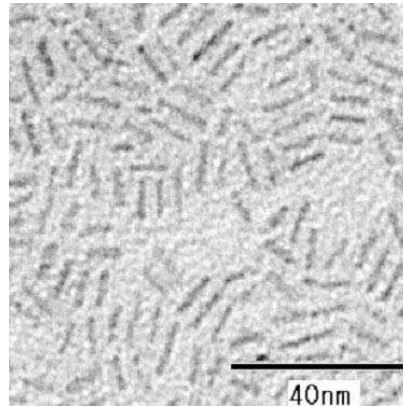
도면11



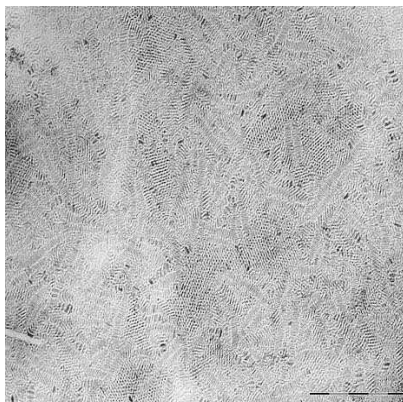
도면12



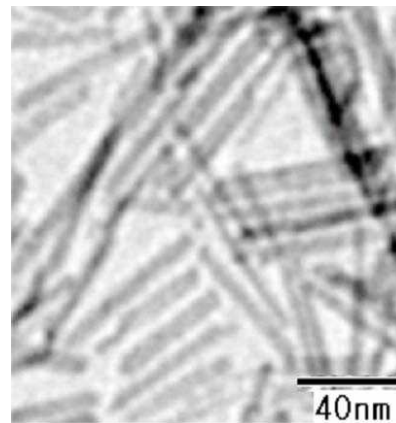
도면13a



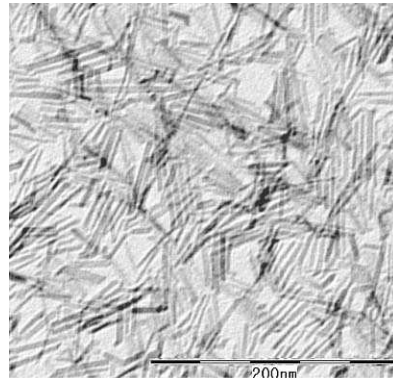
도면13b



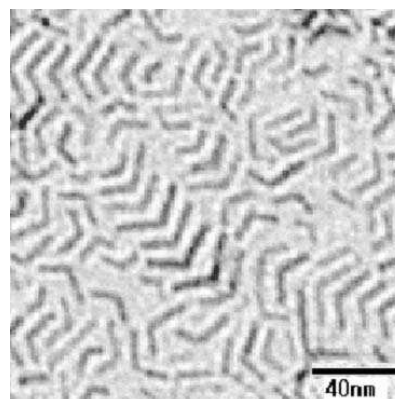
도면14a



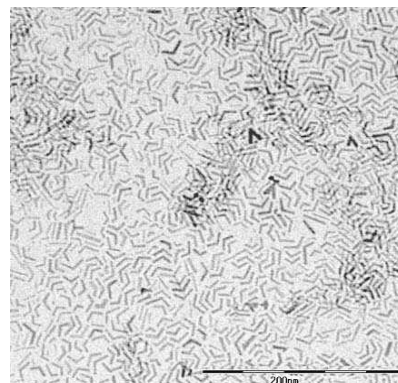
도면14b



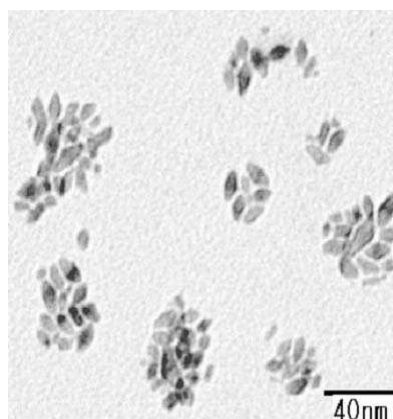
도면15a



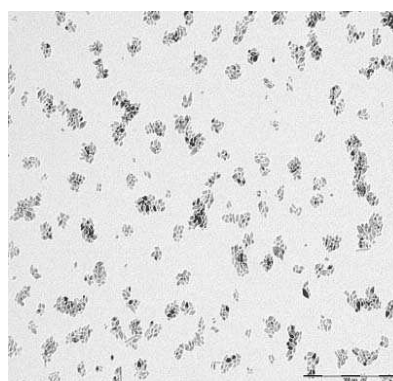
도면15b



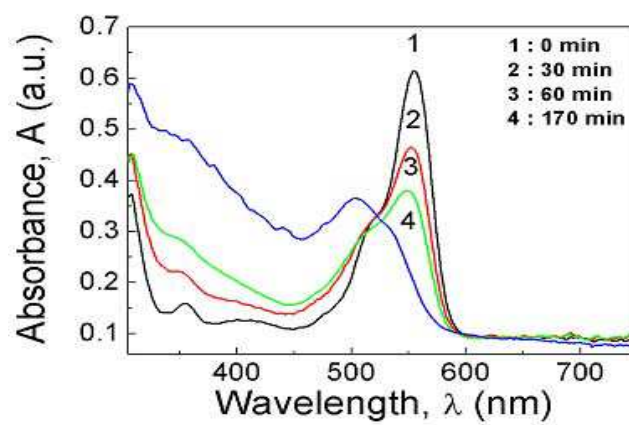
도면16a



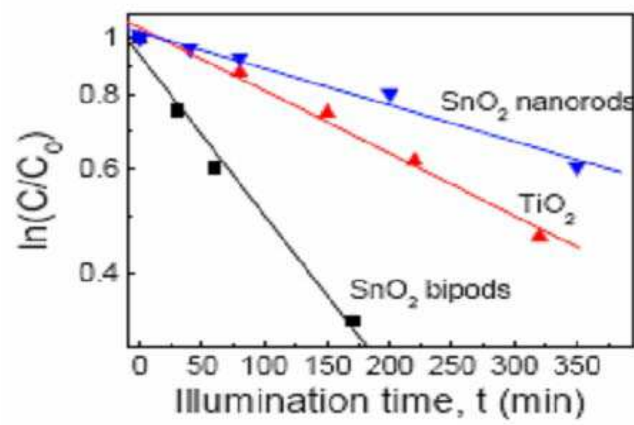
도면16b



도면17a



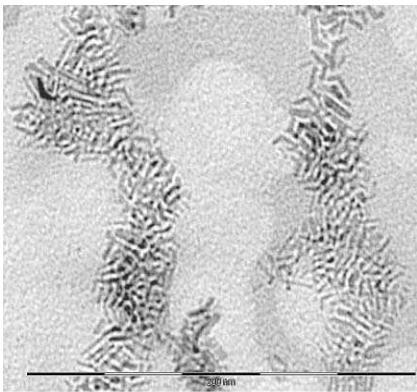
도면17b



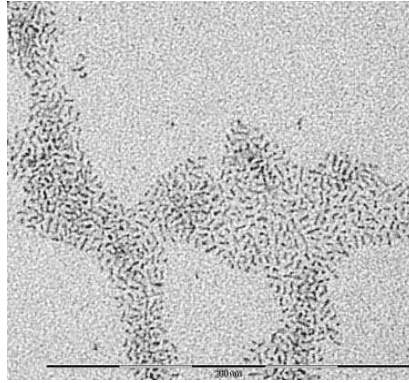
도면17c

Samples	RhB	SnO ₂ nanorod s	SnO ₂ bipod s	TiO ₂ P25
				
Degradation Time (min)	0	350	170	320

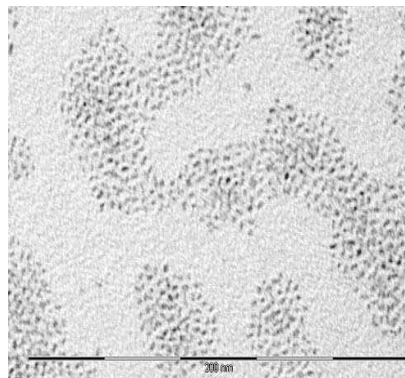
도면18



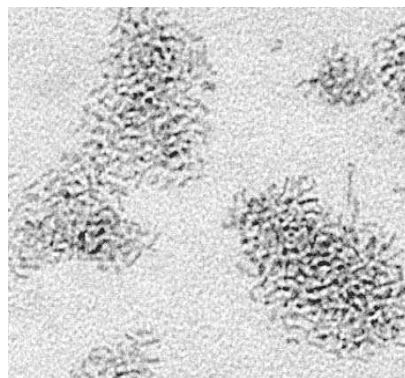
도면19a



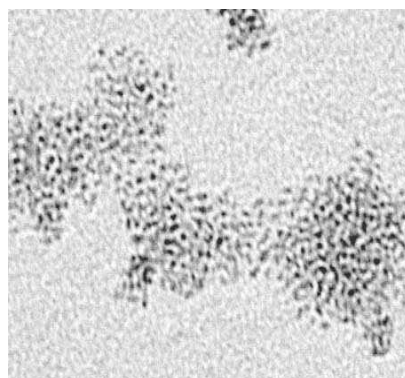
도면19b



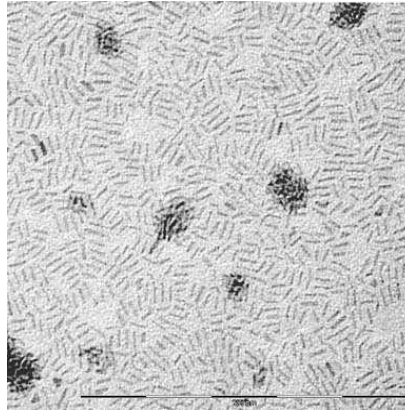
도면19c



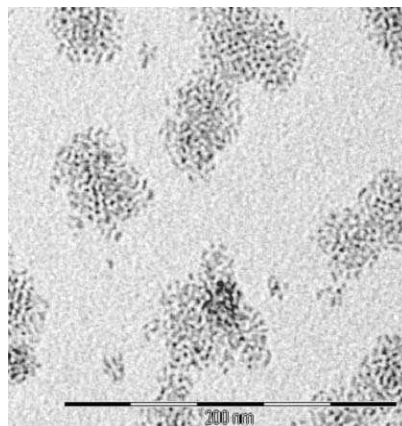
도면19d



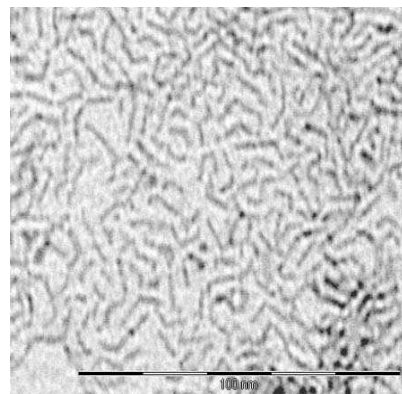
도면20a



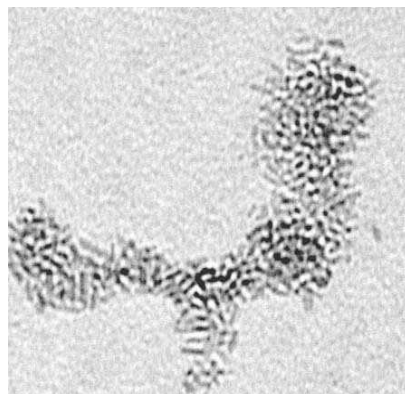
도면20b



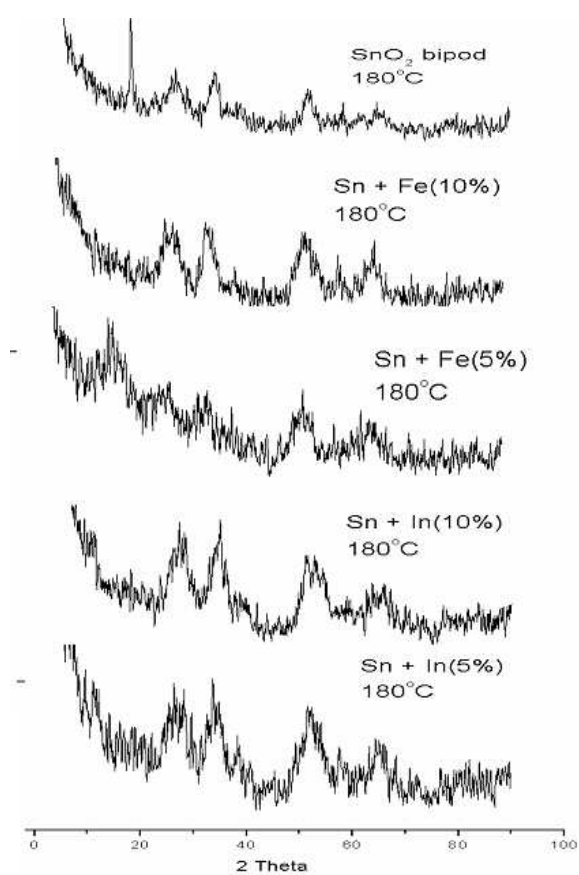
도면20c



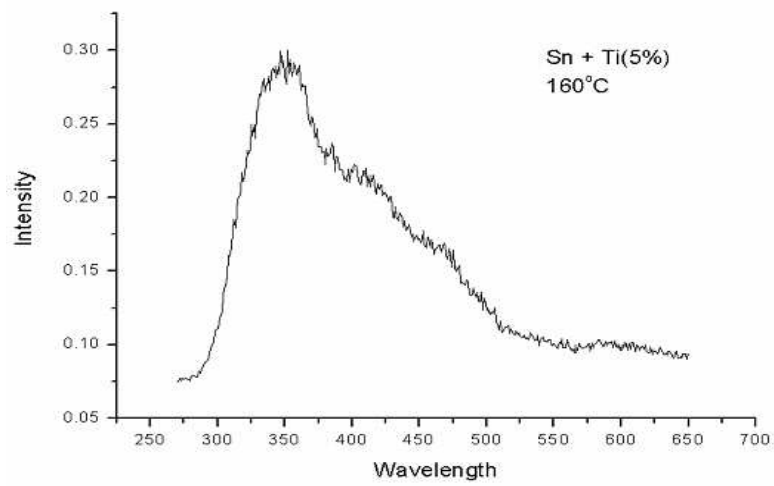
도면20d



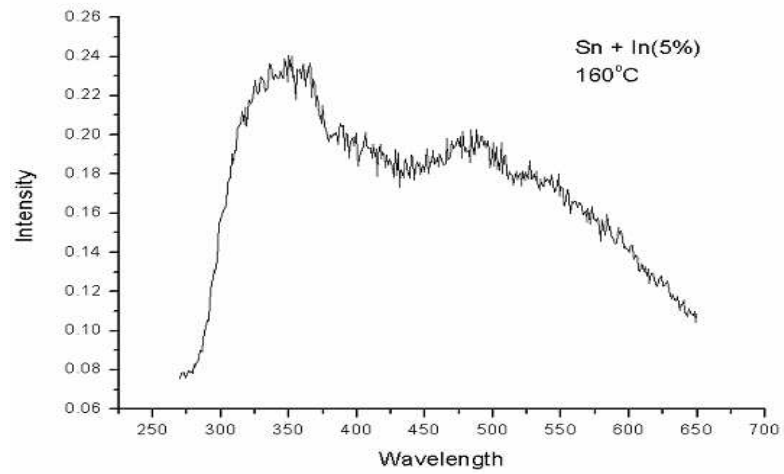
도면21



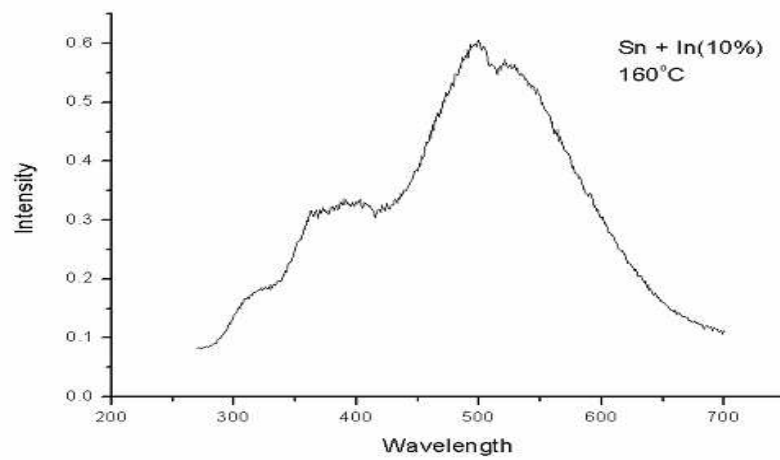
도면22



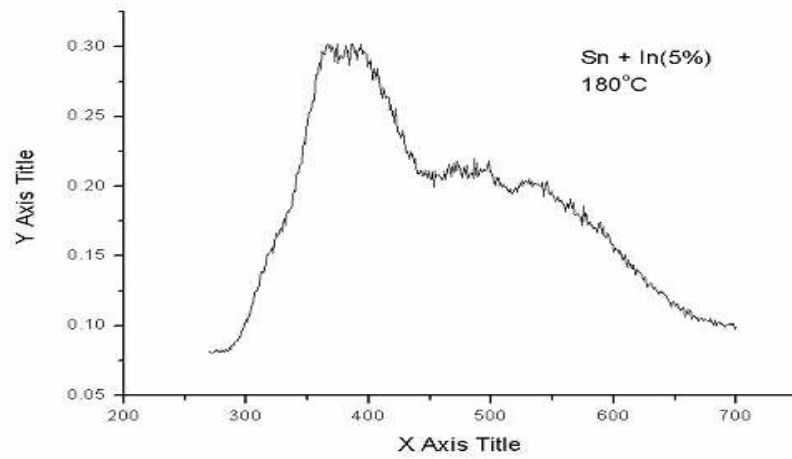
도면23a



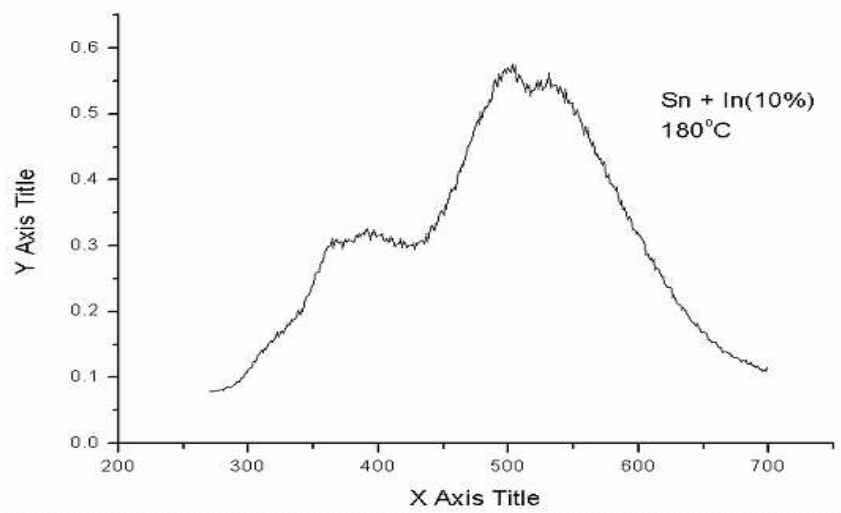
도면23b



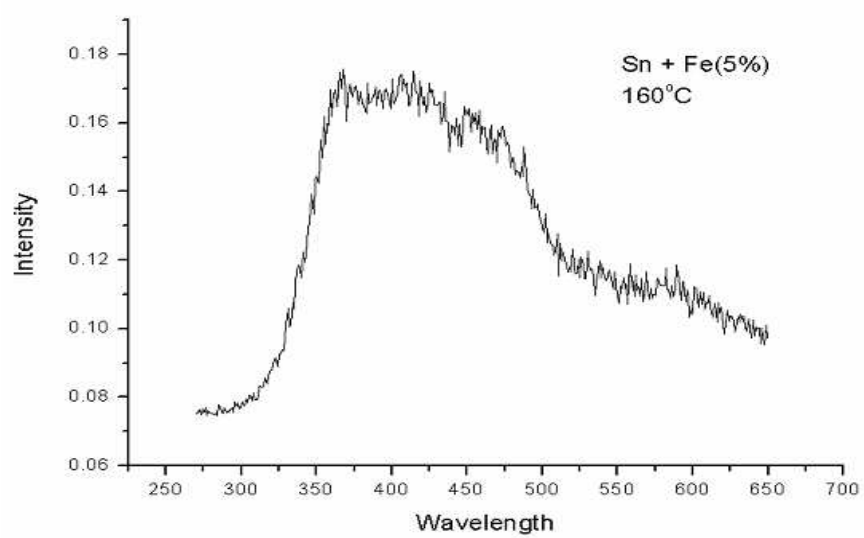
도면23c



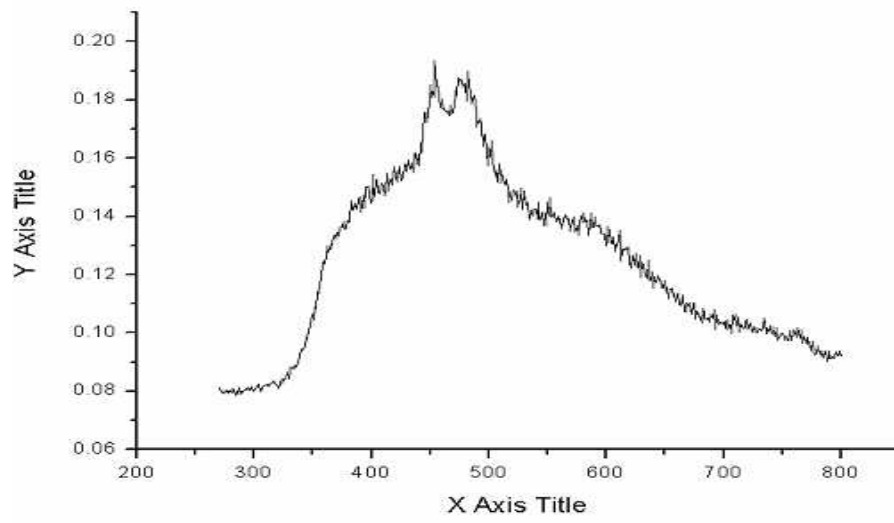
도면23d



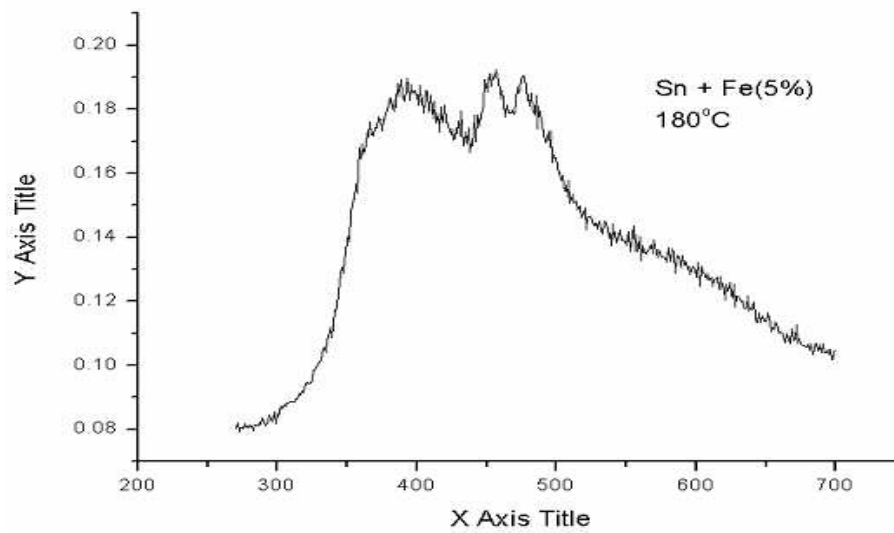
도면24a



도면24b



도면24c



도면24d

