



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0019888
(43) 공개일자 2018년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0104159
(22) 출원일자 2016년08월17일
심사청구일자 2016년08월17일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
유효중
강원도 춘천시 서부대성로 33, 108동 401호 (소양로2가, e편한세상)
문영서
서울특별시 동대문구 한천로 383-8
(74) 대리인
강성혜

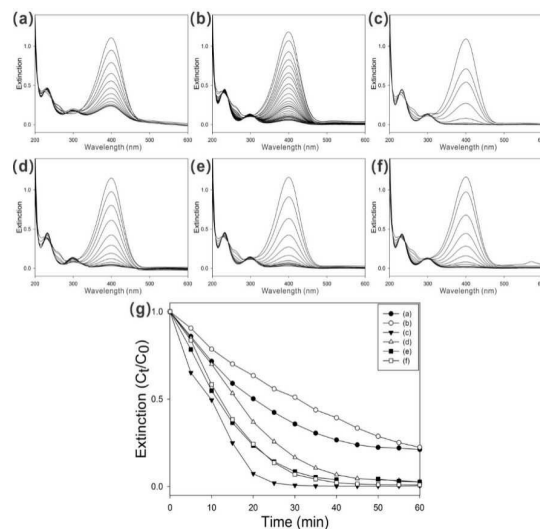
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자 및 그 합성방법

(57) 요약

금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸의 멀티포드 형태 나노입자는 금 멀티포드 나노입자 시드 위에 Pt^{2+} 이온의 환원을 통해 합성되었다. 금 멀티포드 나노입자의 독특한 구조로 인하여 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸의 멀티포드 형태 나노입자는 빠른 말단을 가진 별모양의 다중가지 형태뿐만 아니라 거친 표면을 가진 이중금속 코어-셸 형태를 나타낸다. 아일랜드 핵형성 및 셸로서 개별 백금 입자의 성장은 이중금속 나노결정 상에 큰 표면적과 풍부한 결합 부위를 제공한다. 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸의 멀티포드 형태 나노입자는 금 멀티포드 나노입자 또는 백금 나노입자와 비교하여 4-나이트로페놀 환원 및 에탄올 전기산화반응에서 GMN 입자 및 Pt 나노입자보다 훨씬 높은 촉매활성을 나타내었다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

B01J 23/52 (2013.01)

B01J 35/0073 (2013.01)

B22F 1/02 (2013.01)

H01M 4/921 (2013.01)

B22F 2301/255 (2013.01)

Y02E 60/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1A2B4009281

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업 개인연구지원사업(중견연구)

연구과제명 타겟지향형 기능성 나노복합재료의 개발 및 활용

기 여 율 1/2

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2015R1A4A1041631

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구실지원사업

연구과제명 3D 프린팅 기반 휴먼온어칩 융합연구실

기 여 율 1/2

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2015.09.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자를 양이온성 계면활성제 수용액에 현탁하여 다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액을 제조하는 단계; 및

백금 이온 수용액과 환원제 수용액을 상기 다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액에 가하여 가온 및 배양하는 단계;를 포함하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

백금/금의 몰비는 0 초과 10 이하임을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성하는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 양이온성 계면활성제는 CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide) 또는 CTAC (Cetyltrimethylammonium chloride) 중 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성하는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 환원제 수용액은 아스코르브산 수용액임을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성하는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 백금 이온 수용액의 농도를 조절하여 상기 백금 셸의 두께를 조절하는 것을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성하는 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항의 방법에 의하여 합성된 표면이 백금으로 코팅된, 거친 표면의, 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸의 멀티포드 형태 나노입자.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 나노입자는 가지 간의 교차점에서 가지 말단 정점까지의 길이가 40~130nm이며, 가지 간의 교차점에서 가지 말단 정점까지의 평균 길이가 80nm 이상임을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸의 멀티포드 형태 나노입자.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

백금 셸은 금 멀티포드 나노입자 코어의 표면에 0 초과 ~ 20 nm 이하의 두께로 형성된 것임을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸의 멀티포드 형태 나노입자.

청구항 9

청구항 6의 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸의 멀티포드 형태 나노입자를 포함하는 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금 멀티포드 나노입자를 코어로 하여 그 표면에 백금을 환원시켜 제조한 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자 및 그 합성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노스케일에서 재료의 물리적 및 화학적 특성은 모양과 크기에 매우 의존적이기 때문에 나노결정의 형태 제어에 관한 관심이 커지고 있다 [1,2,3,4]. 나노결정의 크기와 성장 패턴을 제어하는 합성방법 개발은 고유의 특성을 밝히고 나노입자를 공학에 접목하는데 중요하다. 또한, 형상 제어와 구성요소 변화의 조합은 점점 중요해지고 있는데, 이는 제어된 형태의 이중 나노구조 (다중 재료)의 합리적인 합성방법 디자인이 연구자들로 하여금 좀 더 다양한 형태로 나노구조의 특성을 조율할 수 있도록 할 수 있기 때문이다 [5~10]. 고차적 이중 나노구조 디자인에 유용한 방법 중 하나는 시드-매개 방법을 통하여 시드 나노결정 상에 두 번째 재료를 성장시키는 것이다 [11,12]. 특히, 구조 제어 합성 나노재료 생성을 위해 2차 구조 형태를 지시하는 독특한 형상을 갖는 시드 나노결정을 이용한다 [13~19].

[0003] 본 발명자들은 최근 날카로운 모서리와 말단을 갖는 가지가 많은 별 모양의 금 멀티포드 나노입자 (gold multipod nanoparticles; 이하 "GMN"과 혼용함)를 높은 수율로 얻는 방법을 발명하였다 [20]. GMN의 형태는 시드-매개 공정에서 각 반응물의 양을 조절함으로써 정교하게 조율할 수 있었다. 특히, GMN은 특이한 표면 플라즈몬 공명 (surface plasmon resonance; SPR)을 나타냈는데, 이것은 근적외선 구역에서 최대치를 나타내는 뚜렷하지만 넓은 밴드이다. 이와 같은 단일 GMN의 독특한 특성 외에도, 이 나노입자들은 표면에 2차 물질을 성장시키는 시드 물질로서 유용할 수 있고, 별모양 다중 가지 형태에 기반하여 형태학적으로 잘 제어된 다중성분 나노결정을 형성할 수 있다.

[0004] 하이브리드 Au-Pt 이중금속 나노입자는 흥미로운 형태와 나노촉매 [21], 플라즈몬-강화 H_2 생성 [22], 생물학적 응용 [23] 등 다양한 응용 분야로 인하여 최근 많은 관심을 끌고 있다. 백금은 기술적으로 중요한 다양한 반응에서 가장 유용한 촉매 중 하나이다 [24,25]. 나노 크기의 백금 재료는 또한 전기화학 에너지 분야 등의 핵심 촉매반응에도 응용되어 오고 있다 [26]. Au-Pt 나노구조에서 촉매 활성은 금과 백금 구성요소의 시너지 효과로 인하여 상당히 증대될 수 있다 [27~32]. 예컨대, Pt/Au 합금 나노입자는 나노클러스터의 크기로 인하여 메탄올 전기산화에서 시너지 효과를 나타내었다 [33]. Au는 Pt를 안정화하여 백금 표면에서의 산화를 방해할 수 있다 [34]. Au 나노입자 상의 Pt 과성장은 일반적으로 아일랜드 핵형성 (island nucleation)과 Pt 나노입자의 성장으로 인하여 표면적이 큰 코어-셸 나노입자 생성을 유도한다. 이것은 이들 재료에 중요한 장점을 제공하는데, 이중 나노촉매의 중요한 이슈 중 하나가 좀 더 큰 표면적과 더 많은 결점을 갖는 나노입자는 표적 시약과 좀 더 상호작용을 잘 할 수 있기 때문에 좀 더 촉매작용을 활발하게 하는 경향이 있다. (구형 Au 코어 기반 구조가 아닌) 비등방성의 관점에서 보면, 비록 (Au 나노막대 상에 Pt의 퇴적으로 인하여 형성된) Au 코어-Pt 셸 나노막대

[35~39], 비등방성 Au 입자 상에 선택적 Pt 과성장 [40~42] 및 (Au^{3+} 및 Pt^{2+} 이온의 동시 환원에 의하여 형성된) 수지상 결정의 Au 코어-Pt 셸 나노입자 [43]가 많이 보고된 바 있었지만, 다중가지 Au 코어-Pt 셸 나노 구조에 대한 보고는 없었다 [44].

선행기술문헌

비특허문헌

[0005]

- (비특허문헌 0001) El-Sayed, M. A. Acc. Chem. Res. 2001, 34, 257-264.
- (비특허문헌 0002) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R. El-Sayed, M. A. Chem. Rev. 2005, 105, 1025-1102.
- (비특허문헌 0003) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 60-103.
- (비특허문헌 0004) Vines, F.; Gomes, J. R. B.; Illas, F. Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 4922-4939.
- (비특허문헌 0005) Habas, S. E.; Lee, H.; Radmilovic, V.; Somorjai, G. A.; Yang, P. Nature Materials, 2007, 6, 692-697.
- (비특허문헌 0006) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. Chem. Rev. 2008, 108, 845-910.
- (비특허문헌 0007) Cozzoli, P. D.; Pellegrino, T.; Manna, L. Chem. Soc. Rev. 2006, 35, 1195-1208.
- (비특허문헌 0008) Caruso, F. Adv. Mater. 2001, 13, 11-22.
- (비특허문헌 0009) Aiken, J. D. III; Finke, R. G. J. Mol. Catal. A. 1999, 145, 1-44.
- (비특허문헌 0010) Mizukoshi, Y.; Fujimoto, T.; Nagata, Y.; Oshima, R.; Maeda, Y. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6028-6032.
- (비특허문헌 0011) Yu, Y.; Zhang, Q.; Yao, Q.; Xie, J.; Lee, J. Y. Acc. Chem. Res. 2014, 47, 3530-3540.
- (비특허문헌 0012) Jones, M. R.; Osberg, K. D.; Macfarlane, R. J.; Langille, M. R.; Mirkin, C. A. Chem. Rev. 2011, 111, 3736-3827.
- (비특허문헌 0013) Yoo, H.; Millstone, J. E.; Li, S.; Jang, J.-W.; Wei, W.; Wu, J.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. Nano Lett. 2009, 9, 3038-3041.
- (비특허문헌 0014) Xiang, Y.; Wu, X.; Liu, D.; Li, Z.; Chu, W.; Feng, L.; Zhang, K.; Zhou, W.; Xie, S. Langmuir 2008, 24, 3465-3470.
- (비특허문헌 0015) Fan, F.-R.; Liu, D.-Y.; Wu, Y.-F.; Duan, S.; Xie, Z.-X.; Jiang, Z.-Y.; Tian, Z.-Q. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 6949-6951.
- (비특허문헌 0016) Xiang, Y.; Wu, X.; Liu, D.; Jiang, X.; Chu, W.; Li, Z.; Ma, Y.; Zhou, W.; Xie, S. Nano Lett. 2006, 6, 2290-2294.
- (비특허문헌 0017) Lee, Y. W.; Kim, M.; Kim, Z. H.; Han, S. W. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 17036-17037.
- (비특허문헌 0018) Weiner, R. G.; Kunz, M. R.; Skrabalak, S. E. Acc. Chem. Res. 2015, 48, 2688-2695.
- (비특허문헌 0019) Cortie, M. B.; McDonagh, A. M. Chem. Rev. 2011, 111, 3713-3735.
- (비특허문헌 0020) Choi, S.; Moon, Y.; Yoo, H. J. Colloid. Interface Sci. 2016, 469, 269-276.
- (비특허문헌 0021) Su, S.; Zhang, C.; Yuwen, L.; Liu, X.; Wang, L.; Fan, C.; Wang, L. Nanoscale, 2016, 8, 602-608.
- (비특허문헌 0022) Zheng, Z.; Tachikawa, T.; Majima, T. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 6870-6873.
- (비특허문헌 0023) Lee, J.-W.; Son, J.; Yoo, K.-M.; Lo, Y. M.; Moon, B. RSC Adv. 2014, 4, 19824-19830.

- (비특허문헌 0024) J.M. Chapuzet, A. Laisa, J. Lessard, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, 1998, 155.
- (비특허문헌 0025) *The Science of Noble Metal*; Tanaka, S., Ed.; Tanaka Noble Metal Co.: Japan, 1985; Vols. 1-3.
- (비특허문헌 0026) You, H.; Yang, S.; Ding, B.; Yang, H. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 2880-2904.
- (비특허문헌 0027) Ataee-Esfahani, H.; Wang, L.; Nemoto, Y.; Yamauchi, Y. *Chem. Mater.* 2010, 22, 6310-6318.
- (비특허문헌 0028) Wang, S.; Kristian, N.; Jiang, S.; Wang, X. *Electrochem commun.* 2008, 10, 961-964.
- (비특허문헌 0029) Hartl, K.; Mayrhofer, K. J. J.; Lopez, M.; Goia, D.; Arenz, M. *Electrochem commun.* 2010, 12, 1487-1489.
- (비특허문헌 0030) Zeng, J.; Yang, J.; Lee, J. Y.; Zhou, W. J. *Phys. Chem. B* 2006, 110, 24606-24611.
- (비특허문헌 0031) Song, H. M.; Anjum, D. H.; Sougrat, R.; Hedhili, M. N.; Khashab, N. M. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 25003-25010.
- (비특허문헌 0032) Tang, W.; Jayaraman, S.; Jaramillo, T. F.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 5014-5024.
- (비특허문헌 0033) Mott, D.; Luo, J.; Njoki, P. N.; Lin, Y.; Wang, L.; Zhong, C.-J. *Catal. Today*, 2007, 122, 378-385.
- (비특허문헌 0034) Zhang, J.; Sasaki, K.; Sutter, E.; Adzic, R. R. *Science*, 2007, 315, 220-222.
- (비특허문헌 0035) Feng, L.; Wu, X.; Ren, L.; Xiang, Y.; He, W.; Zhang, K.; Zhou, W.; Xie, S. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 9764-9771.
- (비특허문헌 0036) Grzelczak, M.; Perez-Juste, J.; de Abajo, F. J. G.; Liz-Marzan, L. M. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 6183-6188.
- (비특허문헌 0037) Guo, S.; Wang, L.; Wang, Y.; Fang, Y.; Wang, E. J. *Colloid. Interface Sci.* 2007, 315, 363-368.
- (비특허문헌 0038) Grzelczak, M.; Perez-Juste, J.; Rodriguez-Gonzalez, B.; Liz-Marzan, L. M. *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 3946-3951.
- (비특허문헌 0039) Fennell, J.; He, D.; Tanyi, A. M.; Logsdail, A. J.; Johnston, R. L.; Li, Z. Y.; Horswell, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6554-6561.
- (비특허문헌 0040) Min, M.; Kim, C.; Yang, Y. I.; Yi, J.; Lee, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 9759-9765.
- (비특허문헌 0041) Min, M.; Kim, C.; Yang, Y. I.; Yi, J.; Lee, H. *Chem. Commun.* 2011, 47, 8079-8081.
- (비특허문헌 0042) Ma, Y.; Xu, L.; Chen, W.; Zou, C.; Yang, Y.; Zhang, L.; Huang, S. *RSC Adv.* 2015, 5, 103797-103802.
- (비특허문헌 0043) Li, Y.; Ding, W.; Li, M.; Xia, H.; Wang, D.; Tao, X. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 368-376.
- (비특허문헌 0044) Han, X.; Wang, D.; Liu, D.; Huang, J.; You, T. J. *Colloid. Interface Sci.* 2011, 367, 342-347.
- (비특허문헌 0045) Min, M.; Kim, C.; Yang, Y. I.; Yi, J.; Lee, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 9759-9765.
- (비특허문헌 0046) Choi, S.; Moon, Y.; Yoo, H. J. *Colloid. Interface Sci.* 2016, 469, 269-276.
- (비특허문헌 0047) Davey, W. P. *Phys. Rev.* 1925, 25, 753-761.

- (비특허문헌 0048) Grzelczak, M.; Perez-Juste, J.; de Abajo, F. J. G.; Liz-Marzan, L. M. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 6183-6188.
- (비특허문헌 0049) Feng, L.; Wu, X.; Ren, L.; Xiang, Y.; He, W.; Zhang, K.; Zhou, W.; Xie, S. Chem. Eur. J. 2008, 14, 9764-9771.
- (비특허문헌 0050) Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, 7th ed., Wiley: New York, 1996.
- (비특허문헌 0051) Foiles, S. M.; Baskes, M. I.; Daw, M. S. Phys. Rev. B 1986, 33, 7983-7991.
- (비특허문헌 0052) Feng, L.; Wu, X.; Ren, L.; Xiang, Y.; He, W.; Zhang, K.; Zhou, W.; Xie, S. Chem. Eur. J. 2008, 14, 9764-9771.
- (비특허문헌 0053) Fennell, J.; He, D.; Tanyi, A. M.; Logsdail, A. J.; Johnston, R. Y.; Li, Z. Y.; Horswell, S. L. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 6554-6561.
- (비특허문헌 0054) Grzelczak, M.; Perez-Juste, J.; de Abajo, F. J. G.; Liz-Marzan, L. M. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 6183-6188.
- (비특허문헌 0055) Wang, L.; Hu, C.; Nemoto, Y.; Tateyama, Y.; Yamauchi, Y. Cryst. Growth Des. 2010, 10, 3454-3460.
- (비특허문헌 0056) Gu, S.; Wunder, S.; Lu, Y.; Ballauff, M. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 18618-18625.
- (비특허문헌 0057) Lee, J.; Park, J. C.; Song, H. Adv. Mater. 2008, 20, 1523-1528.
- (비특허문헌 0058) Panigrahi, S.; Basu, S.; Praharaj, S.; Pande, S.; Jana, S.; Pal, A.; Ghosh, S. K.; Pal, T. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 4596-4605.
- (비특허문헌 0059) Ge, J.; Zhang, Q.; Zhang, T.; Yin, Y. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8924-8928.
- (비특허문헌 0060) Lin, F.-H.; Doong, R.-A.; J. Phys. Chem. C 2011, 115, 6591-6598.
- (비특허문헌 0061) Zhang, J.; Chen, G.; Guay, D.; Chaker, M.; Ma, D. Nanoscale, 2014, 6, 2125-2130.
- (비특허문헌 0062) Mizukoshi, Y.; Fujimoto, T.; Nagata, Y.; Oshima, R.; Maeda, Y. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6028-6032.
- (비특허문헌 0063) Huang, J.; Han, X.; Wang, D.; Liu, D.; You, T. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5, 9148-9154.
- (비특허문헌 0064) Wang, A.-L.; Xu, H.; Feng, J.-X.; Ding, L.-X.; Tong, Y.-X.; Li, G.-R. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 10703-10709.
- (비특허문헌 0065) H.M. Song, D.H. Anjum, R. Sougrat, M.N. Hedhili, N.M. Khashab, J. Mater. Chem. 22 (2012) 25003-25010.
- (비특허문헌 0066) Zhou, Z.-Y.; Huang, Z.-Z.; Chen, D.-J.; Wang, Q.; Tian, N.; Sun, S.-G. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 411-414.
- (비특허문헌 0067) Xu, C.; Wang, H.; Shen, P. K.; Jiang, S. P. Adv. Mater. 2007, 19, 4256-4259.
- (비특허문헌 0068) Guo, S.; Dong, S.; Wang, E. Energy Environ. Sci. 2010, 3, 1307-1310.
- (비특허문헌 0069) Kuai, L.; Wang, S.; Geng, B. Chem. Commun. 2011, 47, 6093-6095.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

따라서, 본 발명은 표면적이 큰, Au 코어의 표면에 Pt가 성장한 나노입자를 손쉽게 제어 가능하게 합성하는 방법을 제공하려는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명에서는 손쉽고 제어 가능한 새로운 Au 코어-Pt 셸 나노구조의 합성방법을 제공한다. GMN 표면에 Pt의 제어 가능한 과성장으로 GMN 코어-Pt 셸 나노입자 (GMN@Pt NPs)를 생성하였다. 중요한 점은 GMN@Pt NPs가 4-나이트로페놀 환원 및 에탄올 전기산화 반응에서 GMN 및 Pt 나노입자와 비교하여 훨씬 높고 차원 의존적인 (dimension-dependent) 촉매 활성을 나타낸다는 것이다.
- [0008] 본 발명은
- [0009] 다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자를 양이온성 계면활성제 수용액에 현탁하여 다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액을 제조하는 단계; 및
- [0010] 백금 이온 수용액과 환원제 수용액을 상기 다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자 용액에 가하여 가온 및 배양하는 단계;를 포함하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- [0011] 실시예에서는 상기 가온 및 배양 단계를 60℃에서 14시간 진행하였으나, 반드시 이 온도와 시간 조건으로만 한정되는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 다양한 온도 및 반응시간 조건으로 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성할 수 있음이 자명하다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 다중 가치를 지니는 별 모양 금 나노입자가
- [0013] (가) 비이온성 계면활성제 수용액과 양이온성 계면활성제 수용액을 혼합한 이중 계면활성제 수용액에 살리실산을 첨가한 후 은 이온 수용액, 금 이온 수용액 및 환원제를 가하여 혼합한 성장용액 (A)를 준비하는 단계;
- [0014] (나) 비이온성 계면활성제 수용액과 양이온성 계면활성제 수용액을 혼합한 이중 계면활성제 수용액에 살리실산염을 첨가하고, 은 이온 수용액, 금 이온 수용액 및 환원제를 가하여 혼합하되, 비이온성 계면활성제 수용액, 양이온성 계면활성제 수용액, 살리실산, 은 이온 수용액, 금 이온 수용액 및 환원제는 상기 성장용액 (A) 준비시 사용한 양의 각 2~30배, 더욱 바람직하게는 10배를 혼합하여 성장용액 (B)를 준비하는 단계;
- [0015] (다) 금 나노시드 용액을 성장용액 (A)에 첨가하여 혼합하는 단계; 및
- [0016] (라) (다) 단계에서 혼합한 용액을 성장용액 (B)에 첨가하여 빠르게 혼합하고 일정 시간 반응시켜 별모양 금 나노입자를 얻는 단계;를 포함하는 방법으로 합성된 것임을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 백금/금의 몰비가 0 초과 ~ 10 이하임을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다. 백금/금의 몰비가 0일 때는 백금에 의한 표면적 증대 효과 및 촉매 효능의 증대가 나타나지 않으며, 10.0을 초과하는 경우에는 멀티포드 형태가 완만하게 되며 촉매 효과가 점차 저하된다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 양이온성 계면활성제가 CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide) 또는 CTAC (Cetyltrimethylammonium chloride) 중 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 환원제 수용액에 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 아스코르브산 수용액을 사용함을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- [0020] 또한, 본 발명은 상기 백금 이온 수용액의 농도를 조절하여 상기 백금 셸의 두께를 조절하는 것을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸 나노입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 합성방법에 의하여 합성된, 표면이 백금으로 코팅된, 거친 표면의, 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸의 멀티포드 형태 나노입자에 관한 것이다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 나노입자가 가지 간의 교차점에서 가지 말단 정점까지의 길이가 40~130nm이며, 가지 간의 교차점에서 가지 말단 정점까지의 평균 길이가 80nm 이상임을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸의 멀티포드 형태 나노입자에 관한 것이다.
- [0023] 또한, 본 발명은 상기 백금 셸이 금 멀티포드 나노입자 코어의 표면에 0 초과 ~ 20 nm 이하의 두께로 형성된 것임을 특징으로 하는 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 셸의 멀티포드 형태 나노입자에 관한 것이다. 도 2를 보면, 합성반응시 첨가하는 백금 이온 용액의 농도에 따라 다양한 두께의 백금 셸을 형성할 수 있다. 본 발명자

들이 합성한 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 쉘의 멀티포드 형태 나노입자의 백금 쉘 두께는 0~20nm 범위에 있었다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 제조된 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 쉘의 멀티포드 형태 나노입자를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

발명의 효과

[0025] 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 쉘의 멀티포드 형태 나노입자는 금 멀티포드 나노입자 또는 백금 나노입자와 비교하여 4-나이트로페놀 환원 및 에탄올 전기산화반응에서 GMN 입자 및 Pt 나노입자보다 훨씬 높은 촉매활성을 나타내었음에 비추어 보면, 예컨대 금 나노입자 촉매 또는 백금 나노입자 촉매를 이용하는 축전기 등의 다양한 기술분야에 응용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 금 멀티포드 나노입자 (gold multipod nanoparticles; GMN) 그리고 금 멀티포드 나노입자 코어-백금 쉘 나노입자 (GMN@Pt NPs)의 주사전자현미경 사진이다. (a) GMN의 TEM (주사전자현미경) 사진; (b)와 (c)는 GMN@Pt NPs의 TEM 사진; (d)는 네모박스 내의 GMN@Pt NP를 고해상도 TEM으로 촬영한 것이다 (네모박스: GMN@Pt NP 가지 하나의 TEM 이미지이다); (e) GMN@Pt NPs의 STEM 이미지이다; (f) 나노결정 가지를 따라 Au와 Pt의 함량을 보여주는 EDS (energy dispersive spectroscopy) 선형 프로파일이다 ((e)의 표시된 부분).

도 2는 Pt^{2+}/Au^{3+} 비를 각각 (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5, (e) 2.0, (f) 4.0, (g) 6.0, (h) 8.0 및 (i) 10.0으로 했을 때 합성된 GMN@Pt NP의 TEM 이미지이다 (CTAB 농도는 0.1 M로 일정하다.).

도 3은 Pt^{2+}/Au^{3+} 비를 각각 (a) 0 (GMNs), (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 1.5, 및 (e) 2.0으로 했을 때 제조된 GMN@Pt NP의 UV-Vis 스펙트럼이다.

도 4 (a) 백금 나노입자의 TEM 이미지; (b)는 네모박스 내의 백금 나노입자를 고해상도 TEM으로 촬영한 것이다; (C) 백금 나노입자의 크기분포이다.

도 5는 반응시간 변화에 따른 4-나이트로페놀 환원반응의 UV-vis 스펙트럼 변화를 나타내는 그래프이다. Pt/Au 비를 다르게 하여 제조한 GMN@Pt NPs를 이용하였다. (a) 백금 나노입자 (0.3448mmol); (b) 0 (GMNs), (c) 0.5, (d) 1.0, (e) 1.5, (f) 2.0, (g) Pt/Au 비가 다른 GMN@Pt NPs에 의해 촉매된 환원반응에서 흡광도 (C_t/C_0 , 400nm 흡광도)와 반응시간 (t) 간의 관계를 나타낸 그래프이다. 반응 상수: (a) 0.0275 min^{-1} , (b) 0.0251 min^{-1} , (c) 0.1238 min^{-1} , (d) 0.0668 min^{-1} , (e) 0.0649 min^{-1} 및 (f) 0.0896 min^{-1} .

도 6은 Pt/Au 비가 다른 (i - iv) GMN@Pt NPs, 금 멀티포드 나노입자 (Au GMN) (v) 및 백금 나노입자 (vi)에 의해 촉매된 에탄올 전기산화반응의 CV (Cyclic voltammograms) 값을 나타낸다.

도 7은 GMN 상의 백금 과성장으로 인하여 생성된 나노입자의 SEM 사진이다. (a)는 물 속에서 반응하여 생성된 나노입자, (b)는 CTAB 수용액에서 반응하여 생성된 나노입자이다. 다른 실험조건은 동일하다.

도 8은 CTAB 용액의 농도를 달리하여 얻어진 나노입자의 TEM 사진이다; (a) 0M, (b) 0.05M, (c) 0.1M 및 (d) 0.2M. (Pt/Au 몰비는 동일함. Pt/Au=2.0)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 자세히 살펴본다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예의 기재에만 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0029] **시약**

[0030] CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide)($(CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$, 99+%, Acros organic), 폴리옥시에틸렌글라이콜 도데실 에테르 (Polyoxyethylene glycol dodecyl ether, $(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$, 이하 "Brij35"와 혼용함, Acros Organics), 금염화수소산 삼수화물 (Hydrogen tetrachloroauratetrihydrate, $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, 99.9%, Sigma-

Aldrich), 질산은 (silver nitrate, AgNO_3 , 99+, Sigma-Aldrich), NaOH (98.0%, Sigma-Aldrich), L-아스코르브산 (99%, Sigma-Aldrich), 살리실산 나트륨 (sodium salicylate, NaSal, 99.5%, Sigma-Aldrich), 시트르산 삼나트륨 (trisodium citrate, 99%, Sigma-Aldrich), 수소화붕소나트륨 (sodium borohydride, NaBH_4 , 99.995+, Sigma-Aldrich), 사염소백금산칼륨(II) (potassium tetrachloroplatinate(II), K_2PtCl_4 , Sigma-Aldrich), 에탄올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99.9+%, Burdick & Jackson), KOH, HCl, 질산 (HNO_3) 및 아세톤은 받은 그대로 사용하였다. 모든 스톡 용액은 각 반응 전 바로 희석하여 준비하였다. 모든 유리 기구들은 사용하기 전에 왕수 (염산: 질산 = 3:1 v/v)로 씻고 3차 증류수로 충분히 행구었다.

[0031] 약자: GMN = 금 멀티포드 나노입자 (gold multipod nanoparticle); GMN@Pt NP = GMN 코어 - 백금 셸 나노입자 (GMN core -platinum shell nanoparticle).

[0032]

[0033] **GMN (gold multipod nanoparticle) 합성**

[0034] GMN은 본 발명자들의 선행 논문에서 기재된 것과 같이 제조하였다. 먼저, HAuCl_4 (1 mL, 10 mM), 시트르산 나트륨 (1 mL, 10 mM), NaBH_4 (1 mL, 100 mM) 및 초순수 (36 mL)를 혼합하여 1분간 격렬하게 교반한 후 2~4시간 동안 두어 미반응 NaBH_4 가 가수분해되도록 하여 제조하였다.

[0035] GMN을 성장시키기 위하여 두 종류의 성장용액을 제조하였다. 성장용액 A: Brij35 수용액 (1 mL, 200 mM), CTAB 수용액 (1 mL, 100 mM), HAuCl_4 수용액 (80 μL , 10 mM), AgNO_3 수용액 (10 μL , 5 mM), 살리실산 나트륨 (200 μL , 50 mM) 및 L-아스코르브산 수용액 (20 μL , 100 mM)의 혼합물; 성장용액 (B): Brij35 수용액 (10 mL, 200 mM), CTAB 수용액 (10 mL, 100 mM), HAuCl_4 수용액 (800 μL , 10 mM), AgNO_3 수용액 (100 μL , 5 mM), 살리실산 나트륨 (2 mL, 50 mM) 및 L-아스코르브산 수용액 (200 μL , 100 mM)의 혼합물. GMN 형성 반응은 100 μL 의 Au 시드 나노입자 용액을 성장용액 A에 가하면서 시작된다. Au 시드 나노입자 용액을 가한 성장용액 A 100 μL 를 성장용액 B에 빠르게 가한 후 1분 이상 격렬하게 교반하고, 8시간 동안 방치하였다. 혼합물은 원심분리 (10 min; 6,000 rpm)로 정제한 후 초순수에 세 번 재현탁하고 특성을 규명하였다.

[0037] **GMN@Pt NPs (GMN 코어 - 백금 셸 나노입자, GMN core -platinum shell nanoparticle) 합성**

[0038] GMN@Pt NPs는 GMN 상에서 Pt^{2+} 이온을 환원하여 합성하였다. GMN은 원심분리 (10 min, 6,000 rpm)하여 정제하였고, CTAB 수용액 (100mM)에 재현탁하였다. 1 mL의 8.275 mM L-아스코르브산 수용액과 1 mL의 PtCl_4^{2-} 용액 (70 mg의 K_2PtCl_4 를 2 mL의 0.2 M HCl 용액에 용해시킨 후 이온제거수로 희석하여 제조하였다. 최종 농도는 1.7 mM 였다.) [45]을 상온에서 GMN 용액에 가하였다. 혼합물은 격렬하게 교반한 다음 60 $^{\circ}\text{C}$ 핫블록에 두고 오버나잇하였다 (14시간; 반응 혼합물의 색은 두 시간 내에 회색으로 변했다). 반응 이후, 혼합물은 원심분리 (10 min, 6,000 rpm)하고 침전은 이온제거수로 세 번 재현탁하여 특성을 규명하였다. 다양한 두께의 Pt 층을 가진 GMN@Pt NP를 제조하기 위하여, 전구체 용액의 Pt/Au 몰비 (K_2PtCl_4 와 HAuCl_4 의 몰비; HAuCl_4 는 GMN 시드 합성에 이용되었다)는 0 - 10.0 범위로 다양하게 조절하였다. 아스코르브산: K_2PtCl_4 의 몰비는 1:12로 일정하게 유지하였다.

[0040] **Pt NPs (백금 나노입자) 합성**

[0041] 1 mL의 8.275 mM L-아스코르브산 수용액, 1 mL의 PtCl_4^{2-} 용액 (0.6896 mM) 및 1 mL의 이온제거수를 상온에서 혼합하였다. 이 합성과정에는 계면활성제를 사용하지 않았다. 반응 혼합물은 격렬하게 교반한 다음 60 $^{\circ}\text{C}$ 핫블록에 두고 오버나잇하였다 (14시간). 반응 완료 후, 혼합물은 원심분리 (10 min, 6,000 rpm)하여 침전은 이온제거수로 세 번 재현탁하여 특성을 규명하였다.

[0043] **촉매작용 시험: 4-나이트로페놀 환원**

[0044] 2 mL의 이온제거수, 1.7 mL의 0.2 mM 4-나이트로페놀 (4-nitrophenol; 4-NP) 및 1 mL의 15 mM NaBH₄ 용액을 혼합한 다음 위에서 합성된 GMN@Pt NPs dispersed in를 1 mL의 이온제거수에 현탁한 것을 반응혼합물에 가하였다. 혼합물은 잘 교반하여 석영 큐벳으로 옮겼다. 용액의 색은 반응이 진행됨에 따라 노란색에서 점차 투명하게 변하였다. UV-Vis 스펙트럼을 60초 간격으로 기록하여 반응의 진행을 모니터링하였다.

[0046] **촉매작용 시험: 에탄올 전기산화반응**

[0047] 모든 전기 화학적 측정은 COMPACTSTAT.h (Ivium Technologies)를 사용하여 주위 온도 약 25℃에서 통상적인 3 전극 실험을 통해 진행하였다. GMN@Pt NPs-변형 전극은 다음과 같이 제조하였다: 전기화학적 실험에 앞서 유리 탄소전극 (GC electrode)을 다이아몬드 (10 μm) 및 알루미늄 (0.05 μm) 분말로 충분히 세척한 다음, 에탄올과 이온제거수에서 음과 처리로 세척하였고, 세척한 글라스 카본 전극의 카본 디스크 위에 GMN@Pt NPs 현탁용액 20 μl를 적하 후 상온 건조하였다. 백금선과 Ag/ AgCl 전극은 각각 카운터 전극 및 기준 전극으로 사용하였으며, 0.5M KOH 수용액과 전해질인 1.0M 에탄올을 혼합하여 실험을 준비하고, 정규 순환전압전류곡선 기록 전 최소 50 사이클의 순환전위법을 시행하였다. 순환전위법 실험 동안 전위 범위는 -1.0~1.0 V 사이로 설정하고, 스캔 속도는 50 mV/s로 설정하여 진행하였다. 실험에 앞서, 전해질에 30분 동안 질소로 불어 주어 가스를 제거하였다.

[0049] **특성 해석**

[0050] 나노입자는 Hitachi S-4800 주사전자현미경 (scanning electron microscopy; SEM)과 JEOL JEM-2010 Luminography (Fuji FDL-5000) Ultramicrotome (CRX) 투과전자현미경 (transmission electron microscope; TEM)을 이용해 촬영하였다. 고해상도 투과 전자 현미경 (HRTEM) 분석과 에너지 분산형 X-ray (EDX)와 선택적 전자회절 (selected-area electron diffraction; SAED) 패턴 분석은 JEOL JEM-2100F 투과전자현미경을 이용하여 측정하였다. TEM을 위한 시료 준비는 10분 동안 6,000rpm으로 원심분리를 두 번 하고 100μl의 초순수에 재분산하여, TEM 그리드 (Ted Pella, Inc. Formvar/Carbon 400 mesh, copper coated) 위에 수용액 10μl로 용액을 고정하였다. 자외선-가시광선-근적외선 스펙트럼은 UV-3600 (Shimadzu, UV-vis-NIR Spectrophotometer)으로 측정했다. 용액의 pH는 Orion 420 A+ pH meter를 사용하여 측정하였다. 분말 X선 회절 (Powder X-ray diffraction; PXRD)은 RIGAKU Ultima IV diffractometer를 사용하였으며, 30-90° 범위에서 Cu Kα 방사선 (파장 1.541 Å)을 이용하여 측정하였다.

[0052] **결과**

[0053] GMN@Pt NPs는 GMN 시드 위에 Pt²⁺ 이온 (K₂PtCl₄에서 유래함)의 환원을 통해 합성되었다 [46]. GMNs 용액은 원심 분리 (10 min, 6,000 rpm)로 정제하고 CTAB 수용액에 재현탁하였다. PtCl₄²⁻ 용액과 L-아스코르브산 수용액을 성장용액에 가했다. 콜로이드의 색은 두 시간 내에 회색으로 변하여 Pt 성장이 일어나고 두 가지 금속으로 된 나노입자가 생성되었음을 보여주었다. 반응 혼합물은 60℃로 14시간 이상 배양하여 반응을 완결하였다. 반응 완결 후 혼합물은 원심분리 (10 min; 6,000 rpm)하고 침전은 초순수에 세 번 재현탁하였다.

[0054] 도 1a는 GMN의 투과전자현미경 사진인데, GMN은 GMN@Pt NPs 합성에 이용된다. 이 나노입자는 모든 방향으로 방사상으로 성장한 다중 가지를 가지고 있다. 초기 전구체 용액의 Pt/Au 몰비 (K₂PtCl₄와 HAuCl₄의 몰비임; HAuCl₄는 GMN 시드 합성에 이용한 것임) 2:1을 사용하여 합성한 나노입자의 TEM과 STEM (scanning transmission electron microscopy) 사진은 두 가지 금속으로 이루어진 나노입자가 성공적으로 형성되었음을 보여준다 (도 1b - c). 이 사진들에서 작은 개별 입자들이 GMN의 각 가지 표면에서 성장하여 거칠고 날카로운 멀티포드 구조 (GMN@Pt NPs)를 나타냄을 관찰할 수 있다. GMN@Pt NP의 단일 가지의 고해상도 TEM (HRTEM)의 측면사진 (도 1d)은 격자 주름 간의 거리가 0.227 nm임을 보여준다. 이는 백금의 면심입방구조 내의 격자 평면 간의 간격으로 정해질 수 있다 [47]. X-선 에너지회절분광법 (EDS)에 의한 이 표면의 원소분석 결과, GMN@Pt NP 바깥쪽 표면에서 훨씬 많은 백금이 발견되며, 합성된 나노입자의 각 가지의 중앙 구역에 Pt와 Au가 존재함을 알 수 있었다 (도 1d).

[0055] GMN 상에 좀 더 효과적인 백금의 과성장을 위하여 CTAB와 같은 계면활성제가 결정적이다. Pt²⁺가 GMN과 아스코르

브산 수용액 혼합물에서 (CTAB 없이) 반응할 때, 유사 구형 (psuedo-spherical) Pt 입자와 GMN@Pt NPs의 혼합물이 생성되는 것이 관찰되었다 (도 7a). CTAB 없이 생성된 GMN@Pt NPs는 CTAB를 가한 경우에 비하여 좀 더 불규칙한 형상이었고, 별 모양의 형태를 관찰할 수 없었다 (도 1 및 도 7b). 본 발명자들은 PtCl_4^{2-} 이온이 CTAB 마이셀과 복합체를 형성하며, 이 복합체는 GMN 표면에서 아스코르브산에 의한 환원이 좀 더 용이하도록 할 수 있다. 본 발명자들은 CTAB 용액 내에서 Pt-Au 나노구조 형성 기작에 대해 연구하고 Au 표면에 흡착된 CTAB 마이셀과 Pt^{2+} 이온 간의 핵심 상호작용을 입증하였다. 그러나, 다양한 CTAB 농도를 가했을 때 GMN@Pt NPs의 합성과 형태에는 거의 큰 차이가 없음을 관찰할 수 있었다 (도 8).

[0056] 일반적으로 서로 격자 정합 (lattice match)이 좋지 않은 두 재료의 성장은 높은 변형 에너지 (strain energy)로 인하여 바람직하지 않다. 예를 들어, Au와 Ag는 격자 정합이 유사하고 (Au와 Ag의 격자 계수는 각각 0.4079와 0.4058이다), 초기 Au 시드는 Ag 셸에 의해 대체되어 이종결정 (heteroepitaxial) 구조와 면이 잘 형성된 코어-셸 구조 (well-faceted core-shell structure)가 형성된다. 그러나, Au와 Pt는 격자 부정합이 꽤 커서 (약 3.9%) 격자 부정합이 Pt/Au 이종구조의 최종 형태를 지시하는 결정적인 인자 중 하나이다. 비록 반응 조건의 상세한 제어가 Au 표면에 에피택셜 Pt 층 형성을 유도할 수 있지만, 코어 Au 나노결정 상에서 아일랜드 핵형성과 개별 Pt 입자의 성장이 종종 관찰된다. 좀 더 중요한 것은 GMN@Pt NP가 원래 멀티포드 형태를 가지며, 따라서 두 개의 구조적 모티프 (Pt의 아일랜드 성장과 다중 가지)가 나노입자에서 좀 더 높은 표면적을 제공하고, 이는 이종 나노촉매에서 핵심적인 구조인자가 될 수 있다.

[0057] 도 2의 TEM 사진은 Au 멀티포드 나노입자 상에 Pt 과성장의 좀 더 상세한 구조적 특징을 보여준다. GMN@Pt NP의 두께는 GMN 상에 과성장한 Pt의 양에 의하여 제어될 수 있고, Pt 층의 두께는 $\text{Pt}^{2+}/\text{Au}^{3+}$ 몰비를 0 내지 10.0 범위에서 증가시키기에 따라 증가하였다. 개별 Pt 나노입자는 먼저 GMN 표면에서 형성되고, 그 다음은 GMN@Pt NPs를 좀 더 두껍게 하는 것으로 보인다 (도 2f ~ 2i). 일단 GMN 상에 얇은 Pt 층이 형성되고, 좀 더 두꺼운 Pt 층 성장은 개별 Pt 입자의 성장과 매우 경쟁적으로 일어난다. 모든 경우에 있어서, 별개의 Pt 핵형성의 발생을 완화하기 위하여 성장용액들은 단계적으로 가했다. 성장 단계는 L-아스코르브산 수용액 (1 mL, 8.2752 mM)과 PtCl_4^{2-} 용액 (1 mL, 0.6896 mM; Pt/Au = 2.0)을 1 mL의 GMN 용액에 가하는 것으로 이루어진다. 이때 백금 이온 용액을 먼저 가하고 아스코르브산 수용액 순서로 넣는다.

[0058] 도 3은 다른 양의 K_2PtCl_4 (다른 $\text{Pt}^{2+}/\text{Au}^{3+}$ 몰비)를 가했을 때 합성된 GMN@Pt NPs의 UV-가시광선-원적외선 분광학 데이터를 보여준다. GMN 시드 스펙트럼에서, 1400 nm의 넓은 밴드가 각 가지의 SPR에 대응될 수 있음을 주목하라 (도 3a). 중요한 것은 SPR 공명의 점자적인 감소가 Pt 퇴적과 Pt 셸 두께의 증가에 따라 관찰된다는 점이다 (도 3의 (b) - (e)). Pt 셸의 넓은 SPR은 Pt의 유전체 함수에 기인하는 것으로 알려져 있다. 다른 형태의 Au 코어-Pt 셸 나노입자에서도 유사한 광학적 특성이 관찰되었다 [54].

[0059] 비교하기 위하여 GMN 시드 없이 Pt^{2+} 이온을 환원시켜 Pt 나노입자를 생성하였다. Pt NPs의 성장에서, PtCl_4^{2-} 수용액과 L-아스코르브산을 CTAB 없이 이온제거수에서 혼합하여 14시간 동안 60°C로 가열하였다. 도 4는 합성된 Pt 나노입자의 TEM 사진이다. 대부분의 백금 나노입자들은 거친 표면을 가진 유사 구형 형태였다 (도 4a). 단일 백금 나노입자의 고해상도 TEM 사진은 격자 주름 사이의 거리가 0.226 nm임을 보여주며 (도 4b), 이는 백금의 면심입방 결정구조에서 (111) 격자 평면 산의 간격에 해당한다. 거친 표면을 가진 꽃모양 백금 나노입자의 합성은 아스코르브산을 사용한 경우에만 가능하다고 보고된 바 있다 [55]. 백금 나노입자의 평균 입경은 37.10 ± 4.51 nm였다 (100개의 나노입자 평균값임, 도 4c).

[0060] 4-나이트로페놀 (4-NP)을 환원하여 4-아미노페놀 (4-AP)을 생성하는 반응은 나노촉매로서 GMN@Pt NPs의 잠재력을 조사하는데 이용되었다. 이 반응은 UV-가시광선 분광학을 이용하여 모니터링하였다. 과량의 NaBH_4 를 이용하여 촉매 없이 4-NP를 환원하는 것은 열역학적으로는 가능하지만 동역학적으로는 한계가 있다. 따라서, 이 반응은 다양한 나노입자의 촉매활성을 예측하는 모델 반응으로서 선택되었다 [56~60]. NaBH_4 에 의하여 4-NP가 4-AP로 환원되는 반응이 촉매 존재 하에 수행되었을 때 400 nm 흡광밴드 강도는 4-NP의 양이 감소함에 따라 점차 감소하였고, 295 nm 흡광밴드의 강도는 4-AP가 형성되기 때문에 증가하였다. GMN이 촉매로 사용되었을 때, 400 nm에서의 흡광 피크 강도는 시간이 경과함에 따라 감소하였다. 이는 이 촉매 환원반응 조건에서 GMN이 NaBH_4 에 의한 4-NP의 환원을 촉매한다는 사실을 보여준다 (도 5b). 반면, 백금 나노입자 (도 4)를 반응 혼합물에 가했을 때, 흡광 피크 강도에서 유사한 변화가 관찰되었다 (도 5a). 선행 보고에서 백금 촉매 또한 4-NP 환원반응에서 촉매

활성을 보여주었다. 흥미롭게도, GMN@Pt NPs를 촉매로 사용할 때 400 nm에서의 흡광 피크 강도는 GMN 또는 백금 나노입자를 단독으로 사용하는 경우와 비교하여 시간에 따라 현저히 감소하였다 (도 5c-f); 이는 GMN@Pt NPs가 효율적으로 NaBH_4 에 의한 4-NP 환원반응을 촉매함을 보여준다. 도 5(g)는 GMNs, Pt NPs, 다양한 $\text{Pt}^{2+}/\text{Au}^{3+}$ 몰비의 GMN@Pt NPs로 촉매되는 4-NP 환원반응에서 흡광도 (C_t/C_0 , 여기에서 C_t 는 시간 t 에서의 400 nm 흡광도, 그리고 C_0 는 반응 시작시 400 nm 흡광도를 말한다)와 반응 시간 (t) 간의 상관관계를 보여준다. GMN 및 백금 나노입자의 촉매활성과 비교하여 GMN@Pt NPs의 촉매활성은 Pt/Au 다중요소 나노입자의 촉매활성이 단일요소 나노입자와 비교할 때 현저히 개선되었음을 보여준다. 백금층 두께가 다른 GMN@Pt NPs 간의 촉매활성의 분명한 차이는 관찰되지 않았다. 그러나, 백금 질량으로 표준화된 촉매 활성을 고려하면, Pt/Au 몰비가 0.5 및 1.0인 GMN@Pt NPs는 월등한 촉매 활성을 나타내었다 (각 실험에서 4-NP가 1/2 환원되었을 때의 반응시간을 비교하였음).

[0061] 백금이 GMN 표면에서 과성장함에 따라, GMN 없이 성장한 백금 나노입자 (도 4)와 비교할 때 아일랜드 핵형성과 성장으로 인하여 수많은 작은 백금 나노입자들이 형성될 수 있다. 사용된 백금의 부피를 계산에 넣으면, 덩어리 형태로 성장한 단일 백금 나노입자와 비교할 때 GMN@Pt NPs 상의 백금 나노입자의 표면적/부피비는 훨씬 클 수밖에 없다. GMN@Pt NPs의 매우 큰 표면적은 주로 4-NP 환원 촉매작용에서 좀 더 높은 촉매 활성에 영향을 미친다. 또한, 백금 셀의 두께도 백금 질량으로 표준화된 촉매 활성에 기초한 촉매 효과에 중요한 인자가 된다. 이것은 주로 Au의 효과로 인한 것이며, 이는 전기음성도가 높고 이중요소 나노입자 외층 셀의 표면 상에 이중 결합이 풍부한 유기화합물의 흡수를 촉진할 수 있다 [62]. GMN들은 또한 곡률이 높고 뾰족한 부분과 모서리와 같은 결함 부위 (defect sites)가 많은 다중 가지를 가지는데, 이는 Pt 층의 이중의 촉매작용을 개선할 수 있다. 촉매 활성 강화는 Pt NPs의 부피에 의한 GMN@Pt NPs의 표면적 및 Au 재료의 특성에 의한 백금 두께의 최적화를 통하여 기대된다.

[0062] 휴대용 전자장치의 전원으로 사용되는 직접 에탄올 연료전지와 연료전지 자동차는 큰 관심의 대상이다. Pt 기반 촉매가 높은 촉매 성능을 제공함에도 불구하고, 실제 사용은 상업적 에탄올 연료전지의 응용에 중대한 해가 될 수 있는 일산화탄소 중독에 기인하는 불안정성 측면에서 오래 지속되는 기술적 이슈에 직면한다. 역으로, 금 기반 촉매들은 Pt 촉매와 비교하여 낮은 촉매활성을 나타내지만, 일산화탄소 내성은 더 우수하다. 따라서, 두 금속 구성요소를 포함하는 나노촉매 디자인은 촉매 활성을 상당히 강화할 수 있을 것이다. GMN@Pt 이중금속 나노촉매의 독특한 위상에 영감을 받아 KOH 용액 내에서 이들의 에탄올 전기산화 능력을 조사하였다. Pt:Au 비가 다른 GMN@Pt NPs, Au GMNs 및 Pt NPs로 변형한 유리탄소전극을 이용하여 CV (Cyclic voltammograms)를 측정하였다. 에탄올 전기산화는 전방향 및 역방향 스캔에서 잘 분리된 피크의 특징을 나타내며, 이는 보고된 다른 촉매 시스템에서 얻어진 것과 유사하다 (도 6) [63~65]. 도 6a와 같이, GMN@Pt NPs ($\text{Pt}^{2+}/\text{Au}^{3+} = 1.0$) 및 단순한 Pt NPs는 전방향 스캔에서 0 V 근처의 개시 전위를 나타내는데, 이는 Au GMNs에서 관찰되는 것보다 *c.a.* 220 mV 더 음전하가 많다. GMN@Pt NPs와 단순한 Pt NPs의 음의 방향 이동은 에탄올 산화반응의 동역학에서 상당한 증가를 나타낸다 [66~68]. GMN@Pt NPs ($\text{Pt}^{2+}/\text{Au}^{3+} = 1:1$)의 음극 피크의 크기는 49.3 mA/cm^2 이고, 이것은 GMN (6.5 mA/cm^2)보다 상당히 높으며, 따라서, 전기촉매 활성이 현저히 증가하였음을 말해준다. Pt NPs를 함유한 전극은 51.4 mA/cm^2 를 나타내는데, 이는 GMN@Pt NPs를 함유한 전극에서 탐지되는 값과 비슷하다. 그러나, 나노촉매의 CO 내성은 역방향 스캔에 대한 정방향 스캔의 피크 전류 비율과 비교하여 평가되어야 한다 [69]. GMN@Pt NPs의 전류 비율은 2.2로 나타났으며, 이는 GMN의 값 (2.0)과 유사하고, 단순한 Pt NPs 값 (0.9)의 두 배 이상 높다.

[0063] 종합하면, 현저히 증가한 에탄올 전기산화 수행력 및 CO 내성은 짐작컨대 GMN의 독특한 비등방성 형태 (예컨대 고에너지 표면 및 날카로운 말단)와 균질한 백금 분포에서 유래한 GMN@Pt 나노입자의 시너지 효과에 기인한 것으로 보인다. 뿐만 아니라, 백금이 고가라는 것을 고려하면, 기능 또는 내구성의 손실 없이 Pt 로딩을 최적화함으로써 가격을 낮춘 것은 경제적인 관점에서 매우 중요한 의미가 있다. 그런 점에서, GMN@Pt (Pt:Au = 1.0)는 Pt:Au 비가 0.5, 1.5 및 2.0인 GMN@Pt와 비교할 때 최고의 에탄올 산화 기능과 CO 내성을 나타냄을 발견하였다 (도 6b 및 표 1).

[0064] 결론적으로, 금 멀티포드 나노입자 (Gold multipod nanoparticle; GMN) 코어 - 백금 (Pt) 셀 나노입자 (GMN@Pt NPs)는 GMN 시드의 표면에 Pt의 성장을 통하여 성공적으로 합성되었다. 날카로운 말단과 모서리를 가진 다중 가지 형태라는 GMNs의 구조적 독특함으로 인하여 GMN@Pt NPs는 별 모양의 다중 가지 형상의 이중금속 Au 코어 - Pt 셀 나노구조를 나타낼 수 있다. 아일랜드 핵형성 및 코어 Au 나노결정상에 개별 Pt 입자의 성장은 나노입자에 높은 표면적을 제공한다. GMN@Pt NPs는 4-나이트로페놀 환원 및 에탄올 전기산화반응에서 GMN 입자 및 Pt 나노입자보다 훨씬 높은 촉매활성을 나타내었다. GMN@Pt NPs의 높은 촉매 활성은 GMN 표면상의 Pt NPs의 아일랜드

성장으로 인한 GMN@Pt NPs의 표면적 증가 및 Au 재료의 음전하적 특성에 기인하는 것일 수 있다. GMN@Pt NPs의 시너지 촉매효과는 효율적인 나노촉매 시스템 디자인에 응용할 수 있다.

[0065] 아래 표 1은 Au GMN, Pt 및 GMN@Pt NPs (Pt:Au 비가 서로 다른 것)의 촉매 활성을 비교한 것이다.

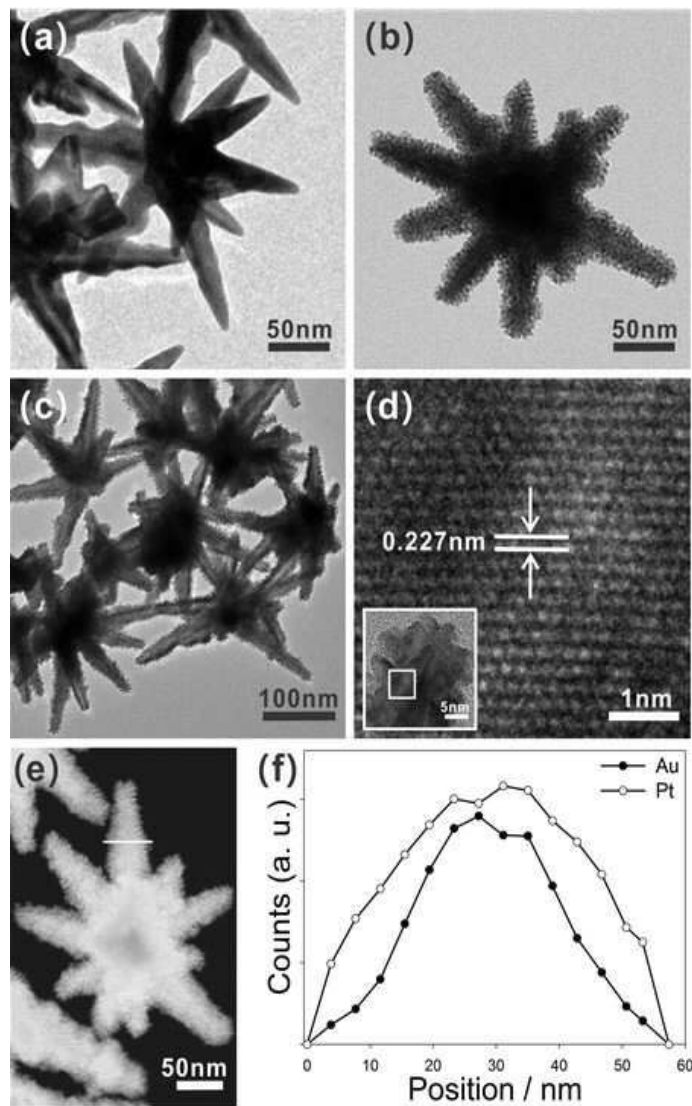
표 1

	Main peak (mA/cm ²)	Peak potential (V)	Side peak (mA/cm ²)	Current ratio
GMN	6.5	0.22	3.29	2.0
Pt NPs	51.36	-0.04	56.16	0.9
GMN@Pt NPs (Pt:Au = 0.5)	38.72	-0.05	22.57	1.7
GMN@Pt NPs (Pt:Au = 1.0)	49.30	0.03	22.29	2.2
GMN@Pt NPs (Pt:Au = 1.5)	42.65	0.12	19.08	2.2
GMN@Pt NPs (Pt:Au = 2.0)	47.19	0.165	28.51	1.7

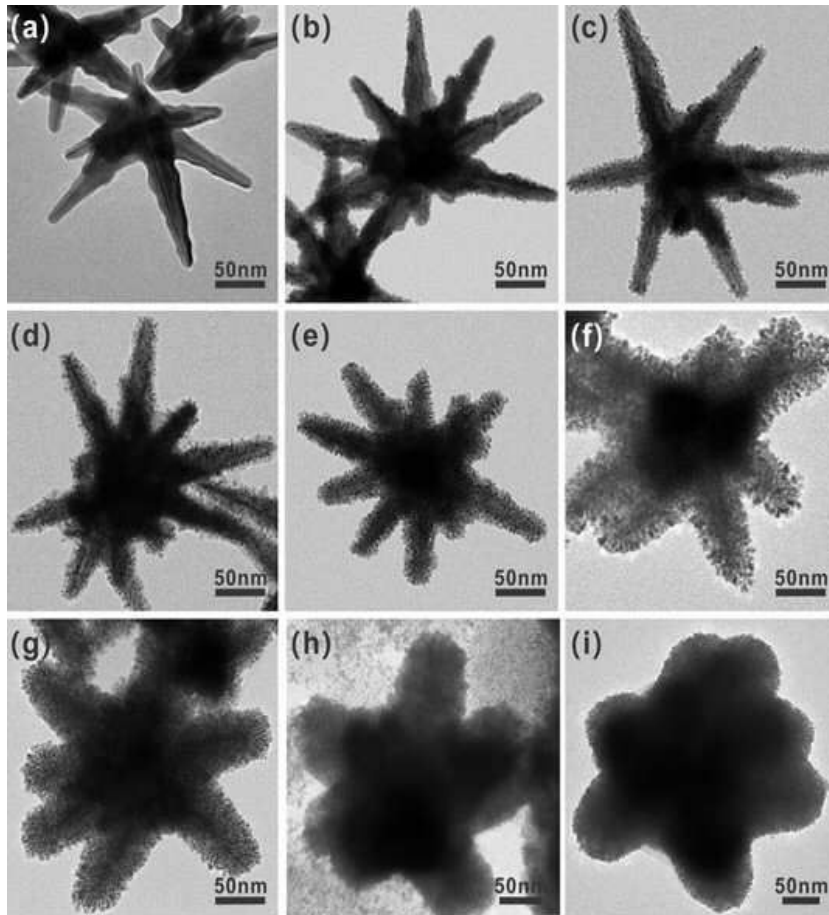
[0066]

도면

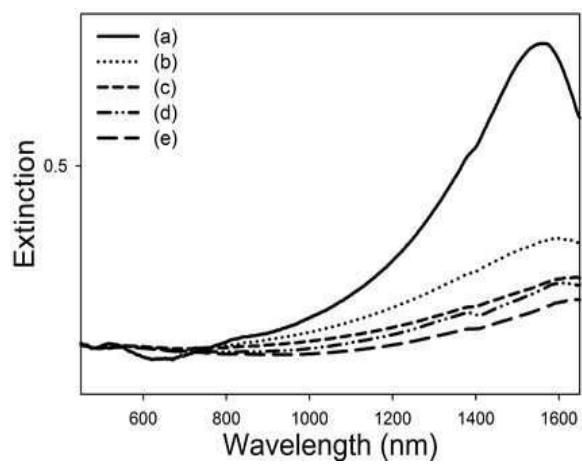
도면1



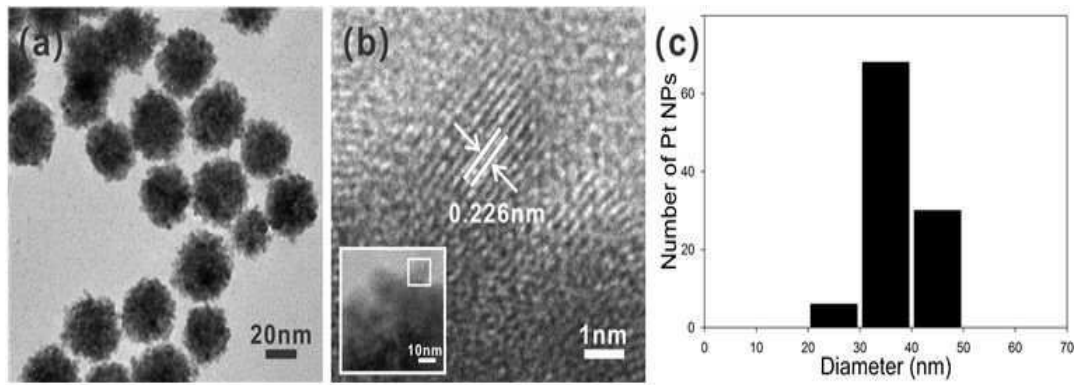
도면2



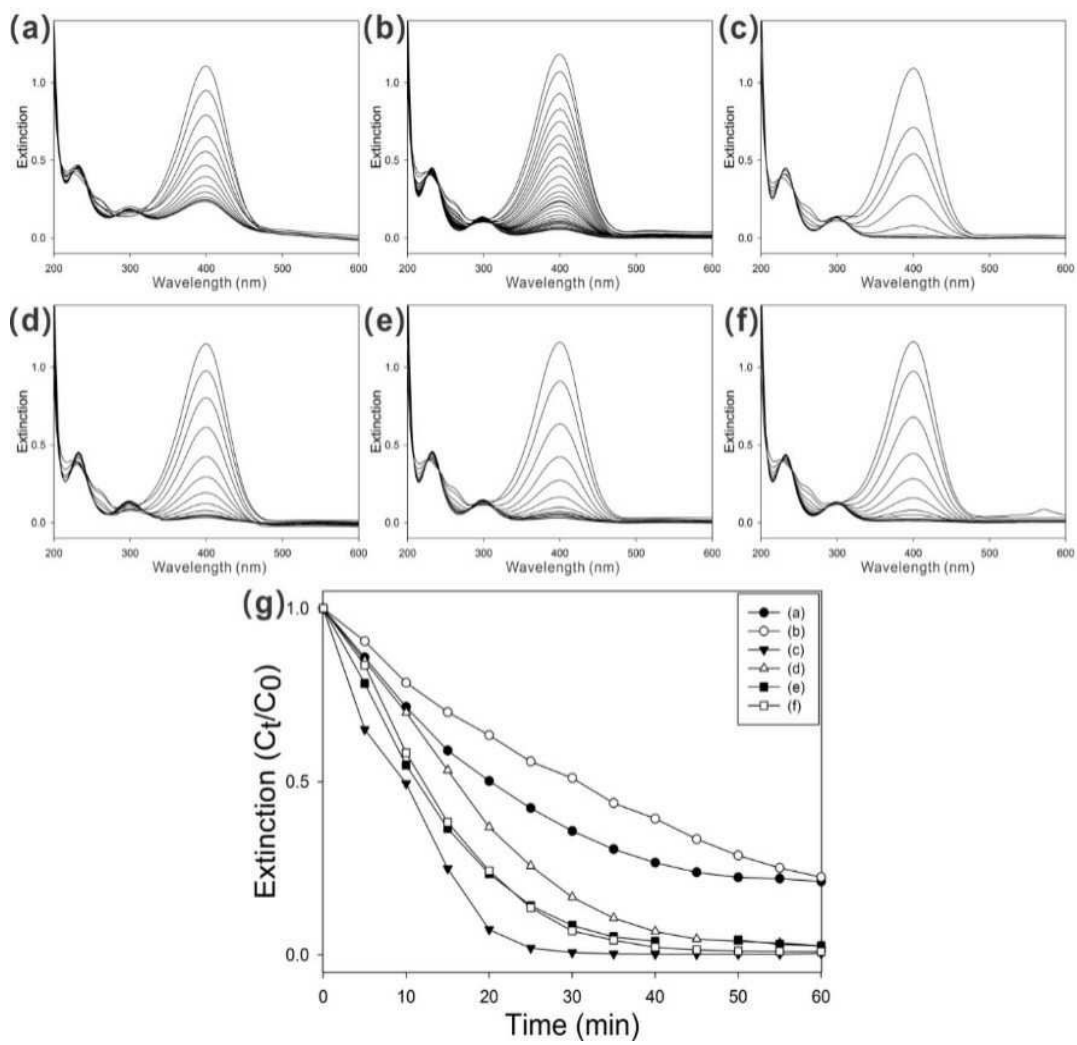
도면3



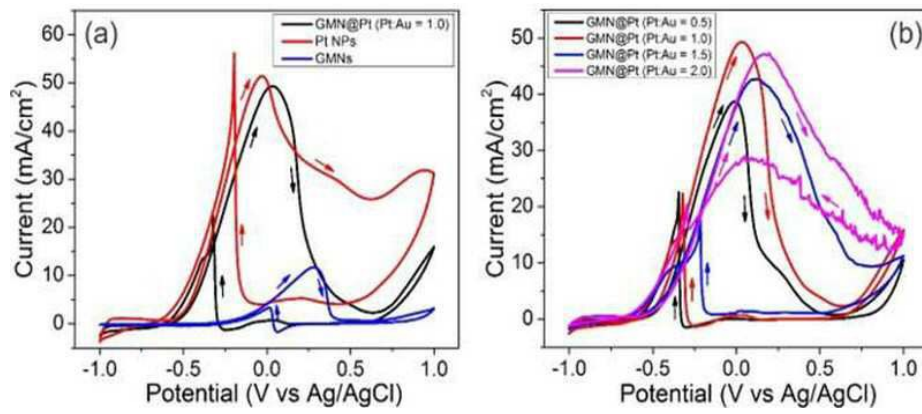
도면4



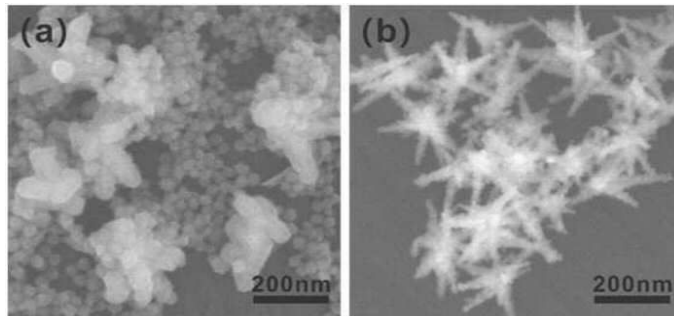
도면5



도면6



도면7



도면8

