



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0135730
(43) 공개일자 2011년12월19일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0055620

(22) 출원일자 2010년06월11일

심사청구일자 2010년06월11일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내

(72) 발명자

김동하

서울특별시 서대문구 대현동 11-1

차민아

서울특별시 서대문구 대신동 126-8 403호

(74) 대리인

이원희

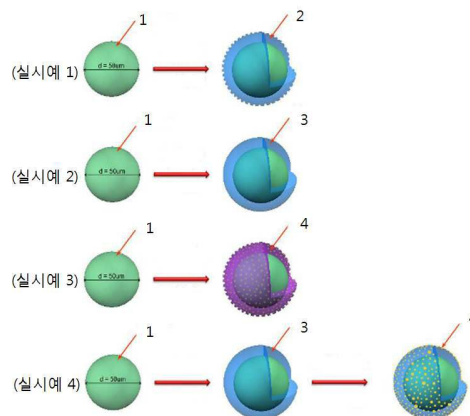
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 이산화티타늄 또는 금-이산화티타늄을 겹질로 갖는 핵/겹질 구조의 나노구조체의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 나노구조체

(57) 요약

본 발명에 따른 제조된 비드의 직접 코팅 공정을 이용한 이산화티타늄을 겹질로 갖는 핵/겹질 구조의 나노구조체 또는 금-이산화티타늄을 겹질로 갖는 핵/겹질 구조를 갖는 하이브리드 나노구조체는 이중블록 공중합체 또는 제조된 졸-겔 전구체 용액을 그대로 사용하므로 제조공정이 간단할 뿐만 아니라, 블록공중합체와 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액의 혼합 시 이들의 상대적인 비율을 조절하는 것만으로도 메조세공성 구조를 갖는 구조체를 간편하게 유도할 수 있다. 또한, 빛에 민감하게 반응하는 이산화티타늄과 이의 활성 성분 및 금 나노입자를 함께 포함하는 복합 나노구조체는, 상기 물질들의 결합에 의한 상승효과에 기인하여 더욱 높은 광촉매 활성을 나타내게 되므로 친환경소자 및 오염물 분해 등의 다양한 분야에 유용하게 응용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100000638

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 특정기초연구과제

연구과제명 혼합형 저차원 하이브리드 고분자-무기물 나노플라즈몬 소재의 구조 제어 및 응용

기여율

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2010년 03월 01일 ~ 2011년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

양친성 이중블록 공중합체를 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계 (단계 1);

이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키고, 염산 또는 아세트산을 첨가하여 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계 (단계 2);

상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액 및 상기 단계 2에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 혼합하여 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하는 단계 (단계 3);

상기 단계 3에서 제조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 비드에 코팅하는 단계 (단계 4);

상기 단계 4에서 코팅된 비드를 세정 및 건조하는

단계 (단계 5); 및

상기 단계 5에서 세정 및 건조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체가 코팅된 나노구조체를 고온 열처리하여 이중블록 공중합체를 제거하는 단계 (단계 6)를 포함하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 단계 1은 1,4-다이옥산 용매에 양친성 공중합체로 폴리(스티렌-블록-에틸렌옥사이드)를 0.1 ~ 1 중량% 도입하여 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 단계 3의 역마이셀 용액과 졸-겔 전구체 용액의 혼합비율은 역마이셀 용액에 대하여 졸-겔 전구체 용액을 30 ~ 50 부피%가 되도록 조절하는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 단계 4의 비드는 실리카, 알루미늄 및 금속산화물을 포함하는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법.

청구항 5

제 1항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체.

청구항 6

이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키면서 염산을 추가하여 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계 (단계 1);

수산화칼륨 수용액에 비드를 담지하여 비드 표면에 전하를 띠도록 하는 단계 (단계 2);

상기 단계 1 및 상기 단계 2에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액 및 비드를 혼합하여 비드에 이산화티

타늄을 코팅하는 단계 (단계 3); 및

상기 단계 3에서 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계 (단계 4)를 포함하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 단계 1에서 염산은 이산화티타늄 졸-겔 용액의 pH가 1 ~ 3으로 조절되도록 추가되는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 단계 2에서 수산화칼륨 수용액의 pH는 7 ~ 8로 조절되는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서, 상기 단계 4의 비드는 실리카, 알루미늄 및 금속산화물을 포함하는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법.

청구항 10

제 6항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체.

청구항 11

양친성 이중블록 공중합체를 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계 (단계 1);

이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키고, 염산 또는 아세트산을 첨가하여 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계 (단계 2);

친수성을 갖는 금 나노입자 전구체를 이소프로판올, 에탄올 및 메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 용매에 용해시켜 콜로이드를 제조하는 단계 (단계 3);

상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액, 상기 단계 2에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 혼합하여 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하는 단계 (단계 4);

상기 단계 4에서 제조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체에 상기 단계 3에서 제조된 금 나노입자 전구체용액을 혼합하여 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하는 단계 (단계 5);

상기 단계 5에서 제조된 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 비드에 코팅하는 단계 (단계 6);

상기 단계 6에서 제조된 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체가 코팅된 나노구조체를 세정 및 건조하는 단계 (단계 7); 및

상기 단계 7에서 세정 및 건조된 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체가 코팅된 나노구조체를 고온 열처리하여 이중블록공중합체를 제거하는 단계(단계 8)을 포함하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 단계 1은 1,4-다이옥산 용매에 양친성 공중합체로 폴리(스티렌-블록-에틸렌옥사이드)를

0.1 ~ 1 중량% 도입하여 수행되는 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 단계 4의 역마이셀 용액과 졸-겔 전구체 용액의 혼합비율은 역마이셀 용액에 대하여 졸-겔 전구체 용액을 30 ~ 50 부피%가 되도록 조절하는 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 14

제 11항에 있어서, 상기 단계 5는 금 나노입자 전구체 용액이 역마이셀 용액 내 에틸렌옥사이드(EO)에 대하여 몰 비(Au/EO)가 0.1 ~ 0.5가 되도록 조절되는 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 15

제 11항에 있어서, 상기 단계 6의 비드는 실리카, 알루미나 및 금속산화물을 포함하는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 16

제 11항에 있어서, 상기 단계 6의 코팅은 초음파장치에 비드를 담지하여 8 ~ 12분간 처리하여 수행되는 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 17

제 11항에 있어서, 상기 단계 8의 고온 열처리는 공기가 주입되는 조건하에서 400 ~ 600 °C에서 3 ~ 5 시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 18

제 11항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체.

청구항 19

이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키면서 염산을 추가하여 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계 (단계 1);

수산화칼륨 수용액에 비드를 담지하여 비드 표면에 전하를 띠도록 하는 단계 (단계 2);

상기 단계 1 및 상기 단계 2에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액 및 비드를 혼합하여 비드에 이산화티타늄을 코팅하는 단계 (단계 3);

상기 단계 3에서 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계 (단계 4);

친수성을 갖는 금 나노입자 전구체를 이소프로판올, 에탄올 및 메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 용매에 용해시켜 콜로이드를 제조하는 단계 (단계 5);

상기 단계 4에서 세정 및 건조된 이산화티타늄이 코팅된 비드를 상기 단계 5에서 제조된 금 나노입자 전구체용

액에 담지하고, 초음파 발생장치를 이용하여 금 입자를 코팅하는 단계 (단계 6);

상기 단계 6에서 제조된 금-이산화티타늄 나노입자가 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계 (단계 7);

상기 단계 7에서 세정 및 건조된 금-이산화티타늄 나노입자가 코팅된 비드 상의 금 나노입자 전구체를 금 나노입자로 환원하는 단계 (단계 8); 및

상기 단계 8에서 제조된 나노구조체를 세정 및 건조하는 단계 (단계 9)를 포함하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 단계 1에서 염산은 이산화티타늄 졸-겔 용액의 pH가 1 ~ 3으로 조절되도록 추가되는 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 21

제 19항에 있어서, 상기 단계 2에서 수산화칼륨 수용액의 pH는 7 ~ 8로 조절되는 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 22

제 19항에 있어서, 상기 단계 2의 비드는 실리카, 알루미나 및 금속산화물을 포함하는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 23

제 19항에 있어서, 상기 단계 8은 수소화붕소나트륨을 0.005 ~ 0.015 몰농도로 용해시킨 에탄올에 이산화티타늄이 코팅된 비드를 담지하여 수행되는 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법.

청구항 24

제 19항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이산화티타늄 또는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 나노구조체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이산화티타늄은 루타일(rutile), 아나타제(anatase), 브루카이트(brookite) 등 3개의 결정구조를 갖는데, 이 중 루타일은 굴절율, 경도, 유전율이 좋아 주로 산업용, 페인트의 백색안료, 화장품, 식용 첨가제로 사용되고, 아나타제는 저온에서 안정성이 우수하며 광촉매로 널리 사용되며, 브루카이트는 자연 광물에서만 발견된다. 이산화티타늄은 인체에 무해하여 현재 페인트, 인쇄잉크, 플라스틱, 종이, 합성섬유, 고무, 콘덴서, 크레용, 전기전

자 소자 등에 광범위하게 이용되고 있다.

- [0003] 또한, 이산화티타늄은 광촉매로 사용되는 대표적인 반도체 물질들 중 하나이다. 일반적으로 광촉매란 빛 에너지를 받음으로써 산화·환원 반응을 일으켜 주위의 오염물을 분해하는 역할을 하는 촉매, 즉, 빛을 이용하여 광반응 속도를 증가시키는 촉매를 의미한다. 이산화티타늄은 타 소재들에 비해 상대적으로 가격이 저렴하고, 광촉매로서의 내구성과 내마모성이 우수하며, 안정성이 뛰어난 무독성 재료이기 때문에 폐기 시에도 공해를 유발하지 않으므로 빈번하게 사용된다.
- [0004] 한편, 이산화티타늄과 같은 반도체는 에너지 띠 구조를 갖는다. 반도체의 에너지 띠 중 전자들에 의해 점유된 가장 높은 에너지띠를 가전자대(valence band), 전자들에 의해 점유되지 않은 가장 낮은 에너지띠를 전도대(conduction band)라 한다. 이들의 에너지 차이를 띠 간격 에너지(band gap energy)라 부르며, 이는 재료마다 고유한 값을 갖는다. 이와 같은 반도체 재료에 고유한 띠 간격 에너지보다 큰 에너지의 빛을 조사하면, 가전자대에서 전자(electron)가 여기되어 전도대로 전이됨과 동시에 가전자대에는 정공(hole)이 형성되고, 이들 전자-정공 쌍에 의해 유발된 강력한 산화·환원 반응에 의해 주위의 유해한 물질이 분해된다.
- [0005] 반도체 물질에 존재하는 에너지 띠 간격은 가전자대와 전도대에 유도된 전자와 정공의 빠른 재결합을 막음으로써 광화학 산화·환원 반응의 지속시간을 연장시킨다. 그러나 이산화티타늄과 같이 띠 간격이 큰 반도체(3.2 eV)는 400 nm 미만의 범위에 해당하는 짧은 파장의 빛만을 흡수하는 성질이 있으므로, 태양에너지의 대부분을 차지하는 가시광선을 흡수하지 못하는 단점이 있다.
- [0006] 상기와 같은 단점을 보완하기 위해, 최근에는 이산화티타늄에 이종 성분의 재료를 혼성화시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 실리카와 같이 띠 간격이 상대적으로 작아(1.12 eV) 가시광 범위의 빛을 흡수하여 전자를 여기시킬 수 있는 반도체 물질을 함께 도입하거나, 금과 은 등의 귀금속 나노입자를 혼성화하여 이들 성분이 갖는 표면 플라즈몬 성질의 유도효과에 기인하여 단일성분의 이산화티타늄이 갖지 못하는 향상된 성질을 발현하는데에 최근 관심이 급증하고 있는 실정이다.
- [0007] 이러한 복합 나노구조체의 제조방법에는 이온 주입법, 스퍼터링, 광환원 반응법 등이 있는데, 대부분 고가의 장비가 필요하거나 복잡한 다단계 공정을 채택하고 있으므로 경제성 측면에서 유리하지 못하다. 또한 다성분계 입자를 제조할 경우 입자 내에서 성분의 균일도가 떨어지며, 입자의 형태에 있어서 조절이 어렵다는 단점이 있다.
- [0008] 한편, 액상법인 졸-겔 공정은 분자수준에서 원료의 혼합 및 제조가 가능하므로 제조된 입자의 균일성을 증가시킬 수 있고, 넓은 표면적의 입자를 제조할 수 있으며, 소결 온도를 낮출 수 있다는 장점 때문에 다성분계 복합물의 제조에 많이 이용되어 왔다. 특히, 고순도의 알콕사이드의 가수분해를 이용한 졸-겔 공정은 넓은 응용 범위를 가지며, 최종생산물의 형태를 분말, 모노리스 또는 섬유형태로 다양하게 조절할 수 있다는 장점이 있다.
- [0009] 이에 본 발명자들은 자기 조립 이중블록 공중합체와 졸-겔 공정을 이용하여 이산화티타늄 또는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질(core/shell) 구조의 나노구조체 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 복합구조체를 연구하여, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 이산화티타늄 또는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 이산화티타늄 또는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 자기조립 이중블록 공중합체와 졸-겔 공정을 이용하여 이산화티타늄

또는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 상기 제조방법에 의하여 제조된 이산화티타늄 또는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 이산화티타늄 또는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법은 제조공정이 간단할 뿐만 아니라, 금 및 이산화티타늄의 결합으로 더욱 높은 광촉매 활성을 가지게 되는 바, 친환경 소자 및 오염물 분해 등의 다양한 분야에 유용하게 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 제조단계를 나타내는 개념도이고;
 도 2는 본 발명에 따른 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체의 표면 SEM 사진이고;
 도 3은 본 발명에 따른 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체의 광학적 성질에 대한 자외선-가시선 분광광도계의 흡광도 스펙트럼이고;
 도 4는 본 발명에 따른 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체의 광촉매 활성도를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명은

[0018] 양친성 이중블록 공중합체를 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계 (단계 1);

[0019] 이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키고, 염산 또는 아세트산을 첨가하여 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계 (단계 2);

[0020] 상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액 및 상기 단계 2에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 혼합하여 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하는 단계 (단계 3);

[0021] 상기 단계 3에서 제조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 비드에 코팅하는 단계 (단계 4);

[0022] 상기 단계 4에서 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계 (단계 5); 및

[0023] 상기 단계 5에서 세정 및 건조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체가 코팅된 비드를 고온 열처리하여 이중블록 공중합체를 제거하는 단계 (단계 6)를 포함하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법을 제공한다.

[0024] 먼저, 단계 1은 1,4-다이옥산을 용매로 하여 양친성 이중블록 공중합체를 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계이다. 역마이셀이란 계면활성제가 유기용매에 녹는 경우에는 물에서와는 반대로 친수성 부분이 핵을 형성하고 친유성 부분이 유기용매에 닿는 표면을 형성하는 것을 의미한다. 1,4-다이옥산 용매에 양친성 공중합체로 폴리(스티렌-블록-에틸렌옥사이드)를 0.1 ~ 1 중량%로 도입하는 것이 바람직하고, 0.5 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 함량이 0.1 중량% 미만인 경우에는 이산화티타늄 나노입자가 배열되지 않는 문제가 있고, 1 중량%를 초과하는 경우에는 코팅에 의한 박막 형성과정에서 단분자 마이셀 배열을 형성하는 것이 곤란하다는 문제가 있다.

[0025] 단계 2는 이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키고, 염산 또는 아세트산을 첨가하여 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계이다. 이산화티타늄 전구체로는 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium

tetra-isopropoxide, TTIP), 티타늄테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxide) 등을 사용할 수 있으며, 용매로는 에탄올, 이소프로판올 등을 사용할 수 있으나, 티타늄 전구체 용액을 제조할 수 있는 용매이면 이에 제한되지 않는다. 산으로는 진한염산, 이산화티타늄 전구체는 티타늄 테트라 이소프로폭사이드 및 용매로는 이소프로판올을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0026] 산은 상기 단계 1의 공중합체 중 폴리에틸렌옥사이드 블록 부분을 개방 또는 함몰시켜주고, 동시에 이산화티타늄 전구체를 가수분해시켜 개방 또는 함몰된 폴리에틸렌옥사이드 부분에 조밀한 이산화티타늄 나노입자가 형성될 수 있도록 한다.

[0027] 단계 3은 상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액 및 상기 단계 2에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 혼합하여 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하는 단계이다. 역마이셀 용액 및 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액의 비율은 제조되는 이산화티타늄 나노입자 배열의 질서도(degree of order)와 직접적인 관련이 있다. 이산화티타늄 졸-겔 용액은 역마이셀 용액의 30 ~ 50 부피%가 되도록 혼합하는 것이 바람직하고, 40 부피%인 것이 더욱 바람직하다. 역마이셀 용액에 대하여 이산화티타늄 졸-겔 용액을 30 부피% 미만으로 혼합한 경우, 이산화티타늄 나노입자가 규칙적인 배열로 형성되지 않는 문제점이 있으며, 50 부피% 초과하여 혼합한 경우 이산화티타늄끼리 응집하는 문제점이 있다.

[0028] 단계 4는 상기 단계 3에서 제조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 비드에 코팅하는 단계이다. 코팅은 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체 용액에 비드를 담지하여 초음파장치에서 8 ~ 12분간 처리하여 수행하는 것이 바람직하며, 10분간 처리하는 것이 더욱 바람직하다. 처리시간이 8분 미만인 경우는 이산화티타늄 입자가 균일하게 코팅되지 않을 수 있는 문제점이 있으며, 12분을 초과하여 처리되는 경우는 과도한 에너지가 가해지므로 전체적으로 일정한 두께의 코팅면을 얻을 수 없다는 문제점이 있다.

[0029] 이때, 사용되는 비드는 실리카, 알루미늄 및 금속산화물을 포함하는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 비드에 이산화티타늄 입자를 코팅하여 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체를 형성할 수 있으면 이에 한정하지 않는다.

[0030] 단계 5는 상기 단계 4에서 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계이다. 본 단계를 통하여 코팅된 비드의 잔여 용액을 제거하고 건조시킨다.

[0031] 단계 6은 상기 단계 5에서 세정 및 건조된 세정 및 건조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체가 코팅된 비드를 고온 열처리하여 이중블록 공중합체를 제거하는 단계이다. 상기 단계 5에서 세정 및 건조된 나노구조체를 하소로(furnace)에 투입하고 공기가 주입되는 조건하에서 400 ~ 600 °C에서 3 ~ 5 시간 동안 수행하는 것이 바람직하고, 500 °C에서 4시간 동안 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 하소로의 온도가 400°C 미만인 경우 블록공중합체가 잘 제거되지 않는 문제가 있으며, 600°C를 초과하는 경우 비드가 열에 의한 충격으로 쉽게 부서질 수 있는 문제가 있다. 또한 하소로에서의 처리시간이 3시간 미만이면 블록공중합체가 잘 제거되지 않는 문제가 있으며, 5시간을 초과하는 경우에는 이미 환원이 완료된 상태에서 지속하여 시간을 낭비하게 된다는 문제가 있다. 이 단계는 하소로의 열을 이용하여 상기 단계 3, 4 및 5에서 제조된 이중블록 공중합체를 포함하는 고분자 코팅막을 제거한다.

[0032] 나아가, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체를 제공한다.

[0033] 본 발명에 따른 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체는 액상법인 졸-겔 공정으로 인하여 분자수준에서 원료의 혼합 및 제조가 가능하므로, 제조된 입자의 균일성이 증가되고, 넓은 표면적의 입자를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

[0034] 또한, 본 발명은

- [0035] 이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키면서 염산을 추가하여 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계 (단계 1);
- [0036] 수산화칼륨 수용액에 비드를 담지하여 비드 표면에 전하를 띠도록 하는 단계 (단계 2);
- [0037] 상기 단계 1 및 상기 단계 2에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액 및 비드를 혼합하여 비드에 이산화티타늄을 코팅하는 단계 (단계 3); 및
- [0038] 상기 단계 3에서 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계 (단계 4)를 포함하는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체 제조방법을 제공한다.
- [0039] 먼저, 단계 1은 이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키고, 염산 또는 아세트산을 첨가하여 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계이다. 이산화티타늄 전구체로는 티타늄 테트라이소프로폭사이드 (titanium tetra-isopropoxide, TTIP), 티타늄테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 티타늄 알콕사이드 (titanium alkoxide) 등을 사용할 수 있으며, 용매로는 에탄올, 이소프로판올 등을 사용할 수 있으나, 티타늄 전구체 용액을 제조할 수 있으면 이에 제한되지 않는다. 산으로는 진한염산, 이산화티타늄 전구체는 티타늄 테트라이소프로폭사이드 및 용매로는 이소프로판올을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0040] 이산화티타늄의 졸-겔 전구체 용액은 염산을 추가하여 pH를 1 ~ 3으로 조절하는 것이 바람직하고, pH를 2로 조절하는 것이 더욱 바람직하다. pH가 1 미만인 경우 티타늄 전구체 용액의 가수분해를 과도하게 촉진시켜 이산화티타늄 입자들의 응집을 일으키는 문제점이 있고, pH 3을 초과하는 경우 비드 표면과의 전하차가 작아져 이산화티타늄의 흡착성이 작아지는 문제가 있다.
- [0041] 단계 2는 수산화칼륨 수용액에 비드를 담지하여 비드 표면에 전하는 띠도록 하는 단계이다. 이때 수산화칼륨 수용액의 pH는 7 ~ 8인 것이 바람직하다. 비드의 pH가 7 미만인 경우 수소이온농도의 차이가 작아져 전하량 차이가 감소하기 때문에 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액이 비드에 흡착하는 정도가 줄어드는 문제가 있고, pH 8을 초과하는 경우는 전하량 차이의 과도한 증가로 인해 이산화티타늄의 국부적인 응집 현상이 발생할 수 있다는 문제가 있다.
- [0042] 단계 3은 상기 단계 1 및 상기 단계 2에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액 및 비드를 혼합하여 비드에 이산화티타늄을 코팅하는 단계이다. 상기 단계 1에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액 및 상기 단계 2에서 표면의 전하를 띠게 된 비드가 갖는 수소이온농도의 전하량 차이를 이용하는 것으로서, 상기 단계 1에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액과 상기 단계 2에서 제조된 비드를 혼합하는 방법으로 직접 코팅한다.
- [0043] 이때, 사용되는 비드는 실리카, 알루미늄 및 금속산화물을 포함하는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 비드에 이산화티타늄 입자를 코팅하여 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체를 형성할 수 있으면 이에 한정하지 않는다.
- [0044] 단계 4는 상기 단계 3에서 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계이다. 본 단계를 통하여 코팅된 비드의 잔여 용액을 제거하고 건조시킨다.
- [0045] 나아가, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체를 제공한다.
- [0046] 본 발명에 따른 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체는 액상법인 졸-겔 공정으로 인하여 분자수준에서 원료의 혼합 및 제조가 가능하므로, 제조된 입자의 균일성이 증가되고, 넓은 표면적의 입자를 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [0047] 또한 본 발명은

- [0048] 양친성 이중블록 공중합체를 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계 (단계 1);
- [0049] 이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키고, 염산 또는 아세트산을 첨가하여 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계 (단계 2);
- [0050] 친수성을 갖는 금 나노입자 전구체를 이소프로판올, 에탄올 및 메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 용매에 용해시켜 콜로이드를 제조하는 단계 (단계 3);
- [0051] 상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액, 상기 단계 2에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 혼합하여 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하는 단계 (단계 4);
- [0052] 상기 단계 4에서 제조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체에 상기 단계 3에서 제조된 금 나노입자 전구체용액을 혼합하여 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하는 단계 (단계 5);
- [0053] 상기 단계 5에서 제조된 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 비드에 코팅하는 단계 (단계 6);
- [0054] 상기 단계 6에서 제조된 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체가 코팅된 나노구조체를 세정 및 건조하는 단계 (단계 7); 및
- [0055] 상기 단계 7에서 세정 및 건조된 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체가 코팅된 나노구조체를 고온 열처리하여 이중블록공중합체를 제거하는 단계(단계 8)을 포함하는 금-이산화티타늄을 겹질로 갖는 핵/겹질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0056] 먼저, 단계 1은 양친성 이중블록 공중합체를 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계이다. 1,4-다이옥산 용매에 양친성 공중합체로 폴리(스티렌-블록-에틸렌옥사이드)를 0.1 ~ 1 중량%로 도입하는 것이 바람직하고, 0.5 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 함량이 0.1 중량% 미만인 경우에는 이산화티타늄 나노입자가 배열되지 않아 하이브리드 나노입자 배열이 형성되지 않는 문제가 있고, 1 중량%를 초과하는 경우에는 코팅에 의한 박막 형성 과정에서 단분자 마이셀 배열을 얻기 어렵다는 문제가 있다.
- [0057] 단계 2는 이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키고, 염산 또는 아세트산을 첨가하여 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계이다. 이산화티타늄 전구체로는 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetra-isopropoxide, TTIP), 티타늄테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxide) 등을 사용할 수 있으며, 용매로는 에탄올, 이소프로판올 등을 사용할 수 있으나, 티타늄 전구체 용액을 제조할 수 있으면 이에 제한되지 않는다. 산으로는 진한염산, 이산화티타늄 전구체는 티타늄 테트라이소프로폭사이드 및 용매로는 이소프로판올을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0058] 산은 상기 단계 1의 공중합체 중 폴리에틸렌옥사이드 블록 부분을 개방 또는 함몰시켜주고, 동시에 이산화티타늄 전구체를 가수분해 시켜 개방 또는 함몰된 폴리에틸렌옥사이드 부분에 조밀한 이산화티타늄 나노입자가 형성될 수 있도록 한다. 이산화티타늄 전구체는 티타늄 테트라이소프로폭사이드 및 용매로는 이소프로판올이 더욱 바람직하다.
- [0059] 단계 3은 친수성을 갖는 금 나노입자 전구체용액을 이소프로판올, 에탄올 및 메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 용매에 용해시켜 금 나노입자 전구체용액을 제조하는 단계이다. 친수성을 갖는 금 나노입자 전구체로 사염화금산삼수화금산(gold(III) chloride trihydrate, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)을 사용하는 것이 바람직하나, 금 나노입자 전구체를 제조할 수 있는 용매 및 금 전구체이면 이에 제한되지 않는다.
- [0060] 단계 4는 상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액 및 상기 단계 2에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 혼합하여 이산화티타늄-이중블록 공중합체를 제조하는 단계이다. 역마이셀 용액 및 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액의 비율은 제조되는 이산화티타늄 나노입자 배열의 질서도(degree of order)와 직접적인 관련이 있다. 이산화티타늄 졸-겔 용액은 역마이셀 용액의 30 ~ 50 부피%가 되도록 혼합하는 것이 바람직하고, 40 부피%인 것이 더욱 바람직하다. 역마이셀 용액에 대하여 이산화티타늄 졸-겔 용액을 30 부피% 미만으로 혼합한 경우, 이산화티타늄 나노입자가 규칙적인 배열로 형성되지 않는 문제점이 있으며, 50 부피% 초과하여 혼합한 경우 이산화티타늄끼리 응

집하는 문제점이 있다.

- [0061] 단계 5는 상기 단계 4에서 제조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체에 상기 단계 3에서 제조된 금 나노입자 전구체용액을 혼합하여 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하는 단계이다. 금 나노입자 전구체용액을 역마이셀 용액 내 에틸렌옥사이드(EO)에 대하여 몰 비(Au/EO)가 0.1 ~ 0.5가 되도록 조절하여 혼합하는 것이 바람직하고, 0.4인 것이 더욱 바람직하다. 금 나노입자 전구체용액을 역마이셀 용액 내 에틸렌옥사이드(EO)에 대하여 몰 비(Au/EO)가 0.1 미만이면 각각의 역마이셀에 금 입자가 균일하게 분산되지 않는 문제가 있고, 0.5를 초과하면 금 입자가 역마이셀에 포함되지 않고 금 입자끼리 결합하여 덩어리를 형성하는 문제가 있다.
- [0062] 단계 6은 상기 단계 5에서 제조된 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 비드에 코팅하는 단계이다. 코팅은 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체에 비드를 담지하여 초음파장치에서 8 ~ 12분간 처리하여 수행하는 것이 바람직하며, 10분간 처리하는 것이 더욱 바람직하다. 처리시간이 8분 미만인 경우는 금 나노입자가 균일하게 코팅되지 않을 수 있는 문제점이 있으며, 12분 초과하여 처리하는 경우는 과도한 에너지가 가해지므로 전체적으로 일정한 두께의 코팅면을 얻을 수 없다는 문제점이 있다.
- [0063] 이때 사용되는 비드는 실리카, 알루미늄 및 금속산화물을 포함하는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 비드에 금-이산화티타늄 입자를 코팅하여 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체를 형성할 수 있으면 이에 한정하지 않는다.
- [0064] 단계 7은 상기 단계 6에서 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계이다. 본 단계를 통하여 비드의 잔여 용액을 제거하고 건조시킨다.
- [0065] 단계 8은 상기 단계 7에서 세정 및 건조된 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체가 코팅된 나노구조체를 고온 열처리하여 이중블록 공중합체를 제거하는 단계이다. 상기 단계 7에서 세정 및 건조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체를 하소로(furnace)에 투입하고 공기가 주입되는 조건하에서 400 ~ 600 ℃에서 3 ~ 5 시간 동안 수행하는 것이 바람직하고, 500 ℃에서 4시간 동안 수행하는 것이 더욱 바람직하다. 하소로의 온도가 400℃ 미만인 경우 금 나노입자 전구체가 환원되지 않는 문제가 있으며, 600℃를 초과하는 경우 비드가 열에 의한 충격으로 쉽게 부서질 수 있는 문제가 있다. 또한 하소로에서의 처리시간이 3시간 미만이면 금나노 전구체가 일부만 환원될 수 있으며, 5시간을 초과하는 경우에는 이미 환원이 완료된 상태에서 지속하여 시간을 낭비하게 된다는 문제가 있다. 이 단계는 하소로의 열을 이용하여 상기 단계 4, 5 및 6에서 제조된 이중블록 공중합체를 포함하는 고분자 코팅막의 제거 및 이중블록 공중합체를 포함하는 고분자 코팅막에 함유된 전구체 형태의 금 나노입자를 환원시킨다.
- [0066] 나아가, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체를 제공한다. 본 발명에 따른 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체는 이산화티타늄과 금 나노입자를 혼성화하여 이들 성분이 갖는 표면 플라즈몬 성질의 유도효과에 따라 단성분의 이산화티타늄이 갖지 못하는 가시광선을 흡수할 수 있다는 장점이 있다.
- [0067] 또한 본 발명은
- [0068] 이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키면서 염산을 추가하여 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계 (단계 1);
- [0069] 수산화칼륨 수용액에 비드를 담지하여 비드 표면에 전하를 띠도록 하는 단계 (단계 2);
- [0070] 상기 단계 1 및 상기 단계 2에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액 및 비드를 혼합하여 비드에 이산화티타늄을 코팅하는 단계 (단계 3);

- [0071] 상기 단계 3에서 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계 (단계 4);
- [0072] 친수성을 갖는 금 나노입자 전구체를 이소프로판올, 에탄올 및 메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 용매에 용해시켜 콜로이드를 제조하는 단계 (단계 5);
- [0073] 상기 단계 4에서 세정 및 건조된 이산화티타늄이 코팅된 비드를 상기 단계 5에서 제조된 금 나노입자 전구체용액에 담지하고, 초음파 발생장치를 이용하여 금 입자를 코팅하는 단계 (단계 6);
- [0074] 상기 단계 6에서 제조된 금-이산화티타늄 나노입자가 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계 (단계 7);
- [0075] 상기 단계 7에서 세정 및 건조된 금-이산화티타늄 나노입자가 코팅된 비드 상의 금 나노입자 전구체를 금 나노입자로 환원하는 단계 (단계 8); 및
- [0076] 상기 단계 8에서 제조된 나노구조체를 세정 및 건조하는 단계 (단계 9)를 포함하는 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0077] 먼저, 단계 1은 이산화티타늄 전구체를 에탄올 또는 이소프로판올 용매에 용해시키고, 염산 또는 아세트산을 첨가하여 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계이다. 이산화티타늄 전구체로는 티타늄 테트라이소프로폭사이드 (titanium tetra-isopropoxide, TTIP), 티타늄테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 티타늄 알콕사이드 (titanium alkoxide) 등을 사용할 수 있으며, 용매로는 에탄올, 이소프로판올 등을 사용할 수 있으나, 티타늄 전구체 용액을 제조할 수 있으면 이에 제한되지 않는다. 산으로는 진한염산, 이산화티타늄 전구체는 티타늄 테트라이소프로폭사이드 및 용매로는 이소프로판올을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0078] 이산화티타늄 전구체 용액은 염산을 추가하여 pH를 1 ~ 3으로 조절하는 것이 바람직하고, pH를 2로 조절하는 것이 더욱 바람직하다. pH가 1 미만인 경우 티타늄 전구체 용액의 가수분해를 과도하게 촉진시켜 이산화티타늄 입자들의 응집을 일으키는 문제점이 있고, 3을 초과하는 경우 비드 표면과의 전하차가 작아져 이산화티타늄의 흡착성이 작아지는 문제가 있다.
- [0079] 단계 2는 수산화칼륨 수용액에 비드를 담지하여 비드 표면에 전하는 띠도록 하는 단계이다. 이때 수산화칼륨 수용액의 pH는 7 ~ 8인 것이 바람직하다. 수산화칼륨 수용액의 pH가 7 미만인 경우 비드 표면의 수소이온농도의 차이가 작아져 전하량 차이가 감소하기 때문에 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액이 비드에 흡착하는 정도가 줄어드는 문제가 있고, 8을 초과하는 경우는 전하량 차이의 과도한 증가로 인해 이산화티타늄의 국부적인 응집 현상이 발생할 수 있다는 문제가 있다. 수산화칼륨 수용액의 pH가 7 미만인 경우 비드 표면의 수소이온농도의 차이가 작아져 전하량 차이가 감소하기 때문에 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액이 비드에 흡착하는 정도가 줄어드는 문제가 있고, pH 8을 초과하는 경우는 전하량 차이의 과도한 증가로 인해 이산화티타늄의 국부적인 응집 현상이 발생할 수 있다는 문제가 있다.
- [0080] 이때 사용되는 비드는 실리카, 알루미늄 및 금속산화물을 포함하는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 비드에 이산화티타늄 입자를 코팅하여 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체를 형성할 수 있으면 이에 한정하지 않는다.
- [0081] 단계 3은 상기 단계 1에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액을 상기 단계 2에서 제조된 비드에 코팅하는 단계이다. 상기 단계 1에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체용액 및 상기 단계 2에서 표면의 전하를 띠게 된 비드의 전하량 차이를 이용하는 것으로써, 상기 단계 1에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액과 상기 단계 2에서 제조된 비드를 혼합하는 방법으로 직접 코팅한다.
- [0082] 단계 4는 상기 단계 3에서 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계이다. 본 단계를 통하여 코팅된 비드의 잔여 용액을 제거하고 건조시킨다.
- [0083] 단계 5는 친수성을 갖는 금 나노입자 전구체를 이소프로판올, 에탄올 및 메탄올로 이루어진 군으로부터 선택되

는 1종의 용매에 용해시켜 콜로이드를 제조하는 단계이다. 친수성을 갖는 금 나노입자 전구체로 사염화금산삼염화금산(gold(III) chloride trihydrate, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)을 사용하는 것이 바람직하나, 금 나노입자 전구체를 제조할 수 있는 용매 및 금 전구체이면 이에 제한되지 않는다.

[0084] 단계 6은 상기 단계 4에서 세정 및 건조된 이산화티타늄이 코팅된 비드를 상기 단계 5에서 제조된 금 나노입자 전구체용액에 담지하여 금 입자를 코팅하는 단계이다. 초음파 발생장치를 이용하여 8 ~ 13 분간 처리하는 것이 바람직하며, 10분간 처리하는 것이 더욱 바람직하다. 처리시간이 8분 미만인 경우는 금 나노입자가 균일하게 코팅되지 않을 수 있는 문제점이 있으며, 12분 초과하여 처리하는 경우는 과도한 에너지가 가해지므로 일정한 두께의 코팅면을 얻을 수 없다는 문제점이 있다.

[0085] 단계 7은 상기 단계 6에서 코팅된 비드를 세정 및 건조하는 단계이다. 본 단계를 통하여 비드의 잔여 용액을 제거하고 건조시킨다.

[0086] 단계 8은 상기 단계 7에서 세정 및 건조된 금-이산화티타늄 나노입자가 코팅된 비드 상의 금 나노입자 전구체를 금 나노입자로 환원하는 단계이다. 상기 단계는 수소화붕소나트륨을 0.005 ~ 0.015 몰농도로 용해시킨 에탄올에 건조된 이산화티타늄이 코팅된 비드를 담지하여 수행하는 것이 바람직하며, 수소화붕소나트륨의 농도는 0.01 몰인 것이 더욱 바람직하다. 수소화붕소나트륨의 농도가 0.005몰 미만인 경우는 이산화티타늄 전구체가 일부만 환원되는 문제점이 있고, 0.015몰을 초과하는 경우는 지나치게 빠른 환원속도로 인해 금 나노입자끼리 응집되는 문제가 있다.

[0087] 단계 9는 상기 단계 8에서 제조된 금-이산화티타늄 나노구조체를 세정 및 건조하는 단계이다. 본 단계를 통하여 코팅된 비드의 잔여용액을 제거하고 건조시킨다.

[0088] 나아가, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체를 제공한다. 본 발명에 따른 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체는 이산화티타늄과 금 나노입자를 혼성화하여 이들 성분이 갖는 표면 플라즈몬 성질의 유도효과에 따라 단성분의 이산화티타늄이 갖지 못하는 가시광선을 흡수할 수 있다는 장점이 있다.

[0089] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0090] <실시예 1> 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체의 제조 I

[0091] 단계 1. 양친성 이중블록 공중합체를 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계

[0092] 폴리(스티렌-블록-에틸렌옥사이드)(PS-b-PEO, Mn,PS=20,000 g/mol, Mn,PEO=6,500 g/mol)를 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.

[0093] 단계 2. 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계

[0094] 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetra-isopropoxide) 0.71g을 포함하는 이소프로판올 5 ml에 진한염산(hydrochloric acid, 37%) 0.25g을 첨가하고 2시간 동안 교반하여 이산화티타늄 전구체 용액을 제조하였다.

[0095] 단계 3. 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하는 단계

[0096] 상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액에 대하여 상기 단계 2에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액이 40 부피%가 되도록 혼합하여 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하였다.

- [0097] 단계 4. 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 비드에 코팅하는 단계
- [0098] 상기 단계 3에서 제조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체 1 mL에 지름이 50 μm 인 실리카 비드 0.1 g을 담지하여 초음파발생장치에서 10 분간 처하여, 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 실리카 비드에 코팅하였다.
- [0099] 단계 5. 세정 및 건조하는 단계
- [0100] 상기 단계 4에서 실리카 비드에 코팅된 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체의 잔여 용액을 초순수를 이용하여 제거하고 60 $^{\circ}\text{C}$ 드라이 오븐에서 24시간 건조하여 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체를 제조하였다.
- [0101] 단계 6. 세정 및 건조한 나노구조체를 고온 열처리하는 단계
- [0102] 상기 단계 5에서 세정 및 건조된 실리카/이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 하소로에 투입하고 공기가 주입되는 조건하에서 500 $^{\circ}\text{C}$ 로 4시간 동안 가열하여, 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체를 제조하였다.
- [0103] <실시예 2> 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체의 제조 II
- [0104] 단계 1. 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계
- [0105] 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetra-isopropoxide) 0.71g을 포함하는 이소프로판올 5 ml에 진한염산(hydrochloric acid, 37%) 0.25g을 첨가하고 2시간 동안 교반한 후 진한염산을 추가하여 pH를 2로 조절한 이산화티타늄 전구체 용액을 제조하였다.
- [0106] 단계 2. 비드 표면에 전하를 띠도록 하는 단계
- [0107] pH 7 ~ 8인 수산화칼륨 수용액 1 mL에 지름이 50 μm 인 실리카 비드 0.1 g을 담지하여 표면에 전하를 띠도록 하였다.
- [0108] 단계 3. 비드에 이산화티타늄을 코팅하는 단계
- [0109] 상기 단계 1에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액 1 mL과 상기 단계 2에서 표면의 전하를 조절한 실리카 비드 0.1 g을 혼합하는 방법으로 이산화티타늄 졸-겔 전구체를 실리카 비드에 코팅하였다.
- [0110] 단계 4. 세정 및 건조하는 단계
- [0111] 상기 단계 3에서 제조된 이산화티타늄이 코팅된 실리카 비드의 잔여용액을 초순수를 이용하여 제거하고 60 $^{\circ}\text{C}$ 드라이 오븐에서 24시간 건조하여 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체를 제조하였다.
- [0112] <실시예 3> 핵/껍질 구조를 갖는 하이브리드 나노구조체의 제조 I
- [0113] 단계 1. 역마이셀 용액을 제조하는 단계
- [0114] 폴리(스티렌-블록-에틸렌옥사이드)(PS-b-PEO, $M_n, \text{PS}=20,000 \text{ g/mol}$, $M_n, \text{PEO}=6,500 \text{ g/mol}$)를 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)에 0.5 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.

- [0115] 단계 2. 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계
- [0116] 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetra-isopropoxide) 0.71g을 포함하는 이소프로판올 5 ml에 진한염산(hydrochloric acid, 37%) 0.25g을 첨가하고 2시간 동안 교반하여 이산화티타늄 전구체 용액을 제조하였다.
- [0117] 단계 3. 금 나노입자를 전구체 용액을 제조하는 단계
- [0118] 사염화금산(gold(III) chloride trihydrate, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)을 이소프로판올(isopropanol)에 1.0 중량%로 용해시켜 금 나노입자 전구체 용액을 제조하였다,
- [0119] 단계 4. 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하는 단계
- [0120] 상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액에 대하여 상기 단계 2에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액이 40 부피%가 되도록 혼합하여 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하였다.
- [0121] 단계 5. 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하는 단계
- [0122] 상기 단계 4에서 제조된 용액 중 에틸렌옥사이드에 대하여 상기 단계 3에서 제조된 금 나노입자 전구체용액의 몰 비율(Au/EO)이 0.4가 되도록 혼합하여 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 제조하였다.
- [0123] 단계 6. 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 비드에 코팅하는 단계
- [0124] 상기 단계 5에서 제조된 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체 1 mL에 실리카 비드 0.1 g을 담지하여 초음파발생장치에서 10분간 처리하는 것을 수행하여, 금-이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 실리카 비드에 코팅하였다.
- [0125] 단계 7. 세정 및 건조하는 단계
- [0126] 상기 단계 6에서 제조된 실리카 비드에 코팅된 이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체의 잔여 용액을 초순수를 이용하여 제거하고 60 °C 드라이 오븐에서 24시간 건조하였다.
- [0127] 단계 8. 세정 및 건조한 나노구조체를 고온 열처리하는 단계
- [0128] 상기 단계 7에서 세정 및 건조된 실리카/이산화티타늄-이중블록 공중합체 나노구조체를 하소로에 투입하고 공기가 주입되는 조건하에서 500 °C로 4시간 동안 가열하여, 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체를 제조하였다.
- [0129] <실시예 4> 핵/껍질 구조를 갖는 하이브리드 나노구조체의 제조 II
- [0130] 단계 1. 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계
- [0131] 티타늄 테트라이소프로폭사이드(titanium tetra-isopropoxide) 0.71g을 포함하는 이소프로판올 5 ml에 진한염산(hydrochloric acid, 37%) 0.25g을 첨가하고 2시간 동안 교반한 후 진한염산을 추가하여 pH를 2로 조절한 이산화티타늄 전구체 용액을 제조하였다.
- [0132] 단계 2. 비드 표면에 전하를 띠도록 하는 단계
- [0133] pH 7 ~ 8인 수산화칼륨 수용액에 지름이 50 μm 인 실리카 비드를 담지하여 표면에 전하를 띠도록 하였다.

- [0134] 단계 3. 비드에 이산화티타늄을 코팅하는 단계
- [0135] 상기 단계 1에서 제조된 이산화티타늄 졸-겔 전구체 용액과 상기 단계 2에서 표면의 전하를 조절한 실리카 비드를 혼합하는 방법으로 코팅하였다.
- [0136] 단계 4. 세정 및 건조하는 단계
- [0137] 상기 단계 3에서 제조된 이산화티타늄이 코팅된 실리카 비드의 잔여용액을 초순수를 이용하여 제거하고 건조하였다.
- [0138] 단계 5. 금 나노입자 전구체용액을 제조하는 단계
- [0139] 사염화금산($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)을 이소프로판올(isopropanol)에 1.0 중량%로 용해시켜 금 나노입자 전구체용액을 제조하였다,
- [0140] 단계 6. 금 나노입자를 이산화티타늄이 코팅된 비드에 코팅하는 단계
- [0141] 상기 단계 5에서 제조된 금 나노입자 전구체 용액 1 mL에 상기 단계 4에서 세정 및 건조된 이산화티타늄이 코팅된 실리카 비드 0.1 g 을 담지하여 초음파발생장치에서 10분간 처리함으로써 금 나노입자를 코팅하였다.
- [0142] 단계 7. 세정 및 건조하는 단계
- [0143] 상기 단계 6에서 제조된 실리카/금-이산화티타늄 구조체 표면의 용액을 초순수를 이용하여 제거하고 60 °C 드라이 오븐에서 24시간 건조하였다.
- [0144] 단계 8. 금 나노입자를 환원하는 단계
- [0145] 상기 단계 7에서 제조된 실리카/금-이산화티타늄 구조체 0.1 g 을 수소화붕소나트륨(NaBH_4) 0.01몰 농도로 에탄올에 녹인 용액 1 mL 에 10분간 담지하여 금 나노입자를 환원하였다.
- [0146] 단계9. 세정 및 건조하는 단계
- [0147] 상기 단계 8에서 제조된 실리카/금-이산화티타늄 구조체 표면의 잔여용액을 세정하고 60 °C 드라이 오븐에서 24시간 건조하여 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체를 제조하였다.
- [0148] <실험예1> 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체의 표면분석
- [0149] 본 발명에 따른 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체의 표면의 특성을 확인하기 위하여 상기 실시예 1 ~ 4에 의하여 제조된 핵/껍질 구조의 나노구조체를 전계방출주사현미경(SEM)으로 분석하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0150] 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 표면의 일부를 확대하여 분석한 결과 양친성 이중 블록 공중합체를 사용한 실시예 1 및 3은 실리카 비드의 표면에 메조세공성 구조가 형성됨을 확인할 수 있었다.
- [0151] <실험예 2> 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체의 광학적 성질 분석
- [0152] 본 발명에 따라 제조된 나노구조체의 광학적 성질을 확인하기 위하여, 실시예 1 및 실시예 3에 의하여 제조된 나노구조체에 대하여, 분광광도계(UV-Vis spectrometer)를 이용하여 흡광도를 측정하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0153] 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 좌측에 공통적으로 보이는 높은 피크는 각각의 코팅막에 형성된 메조세공

성 이산화티타늄 구조에 기인한 것으로 판단된다. 금 나노입자가 도입된 실시예 3의 경우, 500 ~ 700 nm 사이에서 새로운 피크가 관찰되었다. 이는 산화수가 0인 환원된 형태의 귀금속 나노입자들에서 공통적으로 관찰되는 표면 플라즈몬(surface plasmon) 성질에 따른 것이다. 이것은 코팅된 실리카 비드를 하소로에서 처리함으로써 금 나노입자 전구체가 금 나노입자로 환원되었음을 보여주는 것이다.

[0154] <실험예 3> 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체의 광촉매 활성화도 측정

[0155] 본 발명에 따른 핵/껍질 구조를 갖는 나노구조체의 광촉매 활성 정도를 알아보기 위하여, 5 ppm 메틸렌블루(methylene blue)를 넣은 자외선 큐벳(cuvette)에 실시예 1 및 실시예 3에 의하여 제조된 나노구조체를 침지한 후, 120분 동안 254 nm 파장의 자외선을 조사하고, 664 nm 근처에서 흡광 피크의 강도(C/C0)를 측정하는 방법으로 광촉매 활성을 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

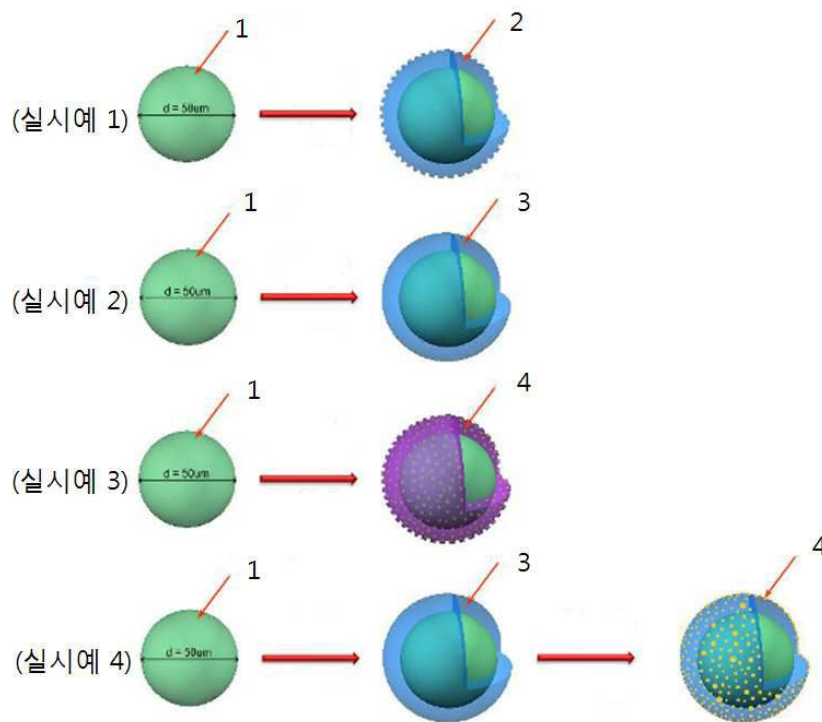
[0156] 시간의 흐름에 따라 변화하는 메틸렌블루 용액의 흡광도에 대한 상대적인 흡광도 감소량을 도 4에 백분율로 표기하였다. 광촉매 역할을 하는 상기 실시예 1 및 실시예 3에 의하여 제조된 나노구조체를 사용한 것은, 이를 사용하지 않은 경우에 비하여 메틸렌블루 용액의 분해 효율이 눈에 띄게 증가되었음을 볼 수 있었다. 실시예 1의 경우 100 %에서 40 %까지, 실시예 3의 경우 100 %에서 35 %까지 메틸렌블루의 상대적인 흡광도가 감소하였음을 확인할 수 있었다. 이로부터, 메조세공성 구조를 띠는 이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 나노구조체는 뛰어난 광촉매 활성을 나타내며, 이산화티타늄에 금이 더해진 금-이산화티타늄을 껍질로 갖는 핵/껍질 구조의 하이브리드 나노구조체는 효율성을 더욱 높여주는 것을 알 수 있었다. 이것은 여기 상태의 메틸렌블루에서 촉매 쪽으로 전하가 이동되거나, 또는 자외선을 조사함으로써 생성된 전자(electron)와 정공(hole)들이 라디칼(radical)과 같은 활성 물질의 생성을 촉진시키기 때문이다. 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(superoxide anion radical)과 같은 상기 핵/껍질 구조체에서 발생하는 라디칼은 매우 강한 산화성 물질이며, 유기 물질을 굉장히 효율적으로 분해할 수 있다.

부호의 설명

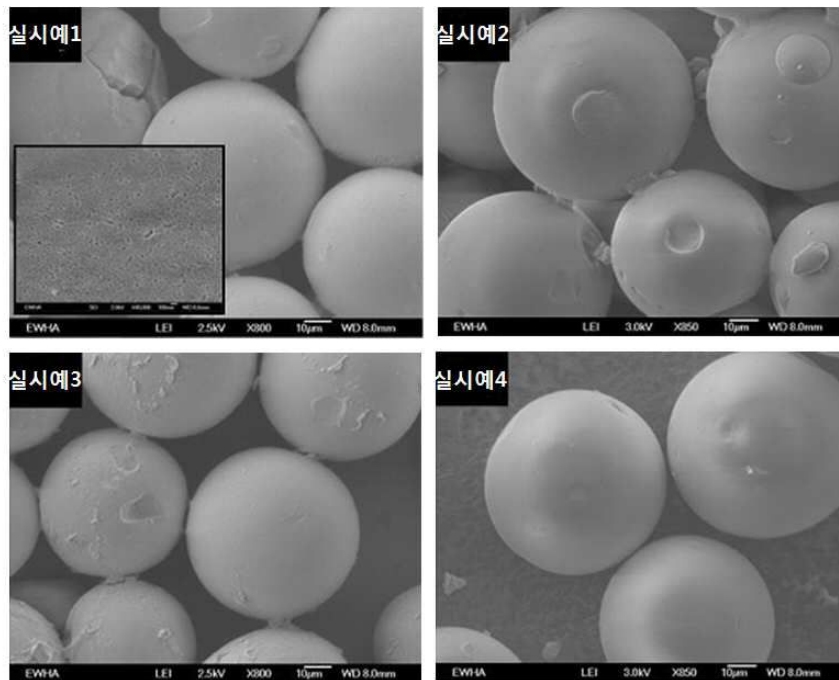
- [0157]
- 1 : 비드(bead)
 - 2 : 이산화티타늄(TiO₂)
 - 3 : 이산화티타늄 층 (TiO₂ layer)
 - 4 : 하이브리드 금-이산화티타늄(Au-TiO₂)

도면

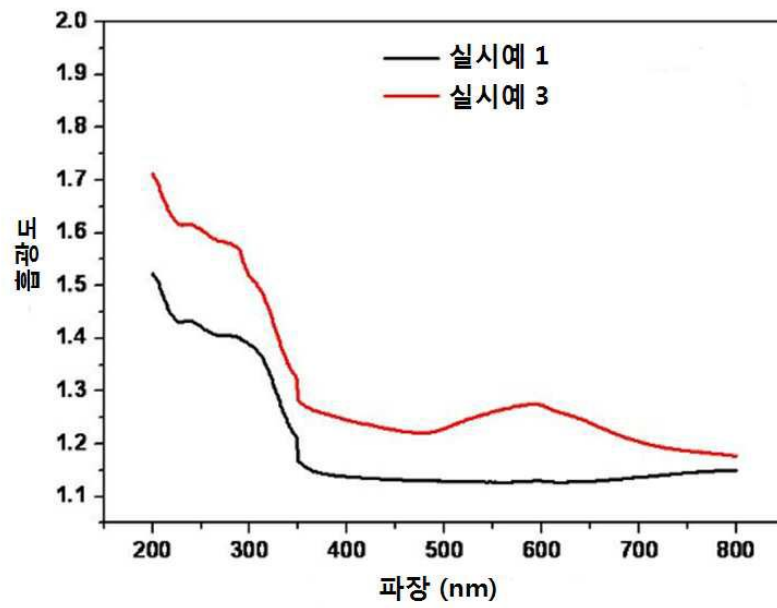
도면1



도면2



도면3



도면4

