



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0026689
(43) 공개일자 2017년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/00 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B22F 1/0051 (2013.01)
B22F 1/0007 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0120197

(22) 출원일자 2015년08월26일

심사청구일자 2015년08월26일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

도안 반추안

울산광역시 남구 대학로21번길

윤중원

울산광역시 남구 남중로94번길 25 401호 (삼산동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

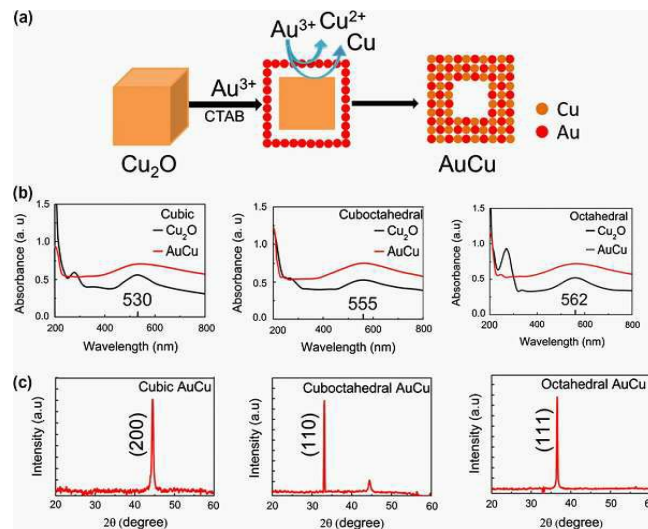
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 중공 합금 나노구조물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 중공 합금 나노구조물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 제1금속 및 이 제1금속보다 환원 전위가 작은 제2금속을 함유하는 셸; 및 빈 공간으로 이루어진 코어를 포함하는 중공 합금 나노구조물을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B22F 1/02 (2013.01)

B22F 9/24 (2013.01)

(72) 발명자

류기연

울산광역시 남구 문수로 성우빌라1차 502호

한성홍

울산광역시 중구 강북로 123 101동 3203호 (옥교동, 태화강엑소디움)

명세서

청구범위

청구항 1

제1금속 및 이 제1금속보다 환원 전위가 작은 제2금속을 함유하는 셀; 및
빈 공간으로 이루어진 코어를 포함하는 중공 합금 나노구조물.

청구항 2

제1항에 있어서,
제1금속은 Cu인 것을 특징으로 하는 중공 합금 나노구조물.

청구항 3

제1항에 있어서,
제2금속은 Au, Pt 및 Ag 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 중공 합금 나노구조물.

청구항 4

제1항에 있어서,
나노구조물은 육면체인 것을 특징으로 하는 중공 합금 나노구조물.

청구항 5

제1항에 있어서,
나노구조물은 2θ 값 40 내지 50에서 X선 회절(XRD) 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 중공 합금 나노구조물.

청구항 6

제1항에 있어서,
셀은 다공성 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 중공 합금 나노구조물.

청구항 7

제1항에 있어서,
나노구조물은 그래핀 화합물로 랩핑된 것을 특징으로 하는 중공 합금 나노구조물.

청구항 8

제1항에 있어서,

나노구조물은 광촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 중공 합금 나노구조물.

청구항 9

제1금속의 산화물을 포함하는 나노결정 템플릿을 합성하는 단계; 및

제1금속보다 환원 전위가 작은 제2금속의 전구체 및 나노결정 템플릿을 반응시켜 코어-셸 구조의 중공 합금 나노구조물을 합성하는 단계를 포함하는 중공 합금 나노구조물의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

나노결정 템플릿은 Cu_2O 육면체인 것을 특징으로 하는 중공 합금 나노구조물의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

제1금속과 제2금속의 갈바니 치환 반응을 통해 중공 구조 및 셸의 다공성 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 중공 합금 나노구조물의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

제2금속의 이온 농도 및 반응시간을 조절하여 중공 합금 나노구조물의 셸 두께를 조절하는 것을 특징으로 하는 중공 합금 나노구조물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 중공 합금 나노구조물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 특히 중공 바이메탈 나노구조물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 하이브리드 및 다기능성 나노입자는 독특한 기능성으로 인해 지난 수십 년 동안 나노과학 및 나노기술 분야에서 많은 주목을 받았다. 입자-입자 플라즈몬 상호작용을 포함하는 플라즈몬 공명, 분리된 입자에서의 이상 컬러링 또는 이색성 효과, 광-유도 플라즈몬 가열, 광 산란, 2-광자 현상 등의 분야에서 다양한 응용이 이루어졌다. Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Co, Al, 및 Cu를 포함하는 코어-셸 입자 및 다른 하이브리드 금속성 나노입자가 불균일 촉매로 고려되었다. 귀금속 중에서, Au는 에탄올 탈수소화 반응에서 β -H 원자의 제거, 가시 조사 하에 유기 화합물의 선택적 환원, 하이브리드에서 조절 가능한 크기-상호작용 등과 같은 우수한 특성으로 인해, 금속성 하이브리드 촉매용 재료로서 가장 많이 연구되었다. 몇몇 바이메탈 합금 시스템이 클러스터 기하학 및 특성의 이론적 시뮬레이션 및 실험 리포트에서 연구되었다. 바이메탈 하이브리드의 형성 공정 중에서, 커켄들(Kirkendall) 공정은 원소 중 하나의 고상 확산 속도가 다른 원소보다 빠를 경우에 다공성 구조물을 합성하는 순수 고상 공정으로 알려져 왔다. 커켄들 공정을 이용하여, 중공 구조물이 저온 및 주위 환경에서 조절 가능한 형태로 생성될 수 있었다. 최근에, 많은 과학 그룹들이 바이메탈 하이브리드의 전기촉매적 활성을 연구하였다. 그러나, 선택적 수소첨가 촉매반응에서 중공 합금 구조물의 이용을 연구한 보고는 거의 없었다. 촉매에 바이메탈의 적용은 Ni, Cu 또는 귀금속 베이스에 금속을 첨가함으로써 시도되었다. 특히, 촉매 반응에서 중요한 역할을 하는 활성 부위는 원자 비율 제어 및 표면 개질에 의해 이론적으로 및 실험적으로 연구되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 목적은 우수한 촉매 성능을 나타내는 중공 합금 나노구조물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위해, 제1금속 및 이 제1금속보다 환원 전위가 작은 제2금속을 함유하는 셸; 및 빈 공간으로 이루어진 코어를 포함하는 중공 합금 나노구조물을 제공한다.

[0005] 본 발명에서 제1금속은 Cu일 수 있다.

[0006] 본 발명에서 제2금속은 Au, Pt 및 Ag 중에서 선택될 수 있다.

[0007] 본 발명에 따른 나노구조물은 육면체일 수 있다.

[0008] 본 발명에 따른 나노구조물은 2θ 값 40 내지 50에서 X선 회절(XRD) 피크를 가질 수 있다.

[0009] 본 발명에서 셸은 다공성 구조를 가질 수 있다.

[0010] 본 발명에 따른 나노구조물은 그래핀 화합물로 랩핑될 수 있다.

[0011] 본 발명에 따른 나노구조물은 광촉매로 사용될 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명은 제1금속의 산화물을 포함하는 나노결정 템플릿을 합성하는 단계; 및 제1금속보다 환원 전위가 작은 제2금속의 전구체 및 나노결정 템플릿을 반응시켜 코어-셸 구조의 중공 합금 나노구조물을 합성하는 단계를 포함하는 중공 합금 나노구조물의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명에서 나노결정 템플릿은 Cu_2O 육면체일 수 있다.

[0014] 본 발명에서 제1금속과 제2금속의 갈바니 치환 반응을 통해 중공 구조 및 셸의 다공성 구조를 형성할 수 있다.

[0015] 본 발명에서 제2금속의 이온 농도 및 반응시간을 조절하여 중공 합금 나노구조물의 셸 두께를 조절할 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 중공 합금 나노구조물은 촉매 성능이 우수하며, 광촉매로서 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 육면체(a 내지 c), 육팔면체(d 내지 f) 및 팔면체(g 내지 i) Cu_2O 템플릿 그리고 중공 AuCu 바이메탈 구조물의 SEM 및 TEM 이미지이다.

도 2는 중공 AuCu 하이브리드의 형성과정(a), 중공 AuCu 바이메탈 육면체, 육팔면체 및 팔면체 구조물의 UV-vis 스펙트럼(b) 및 XRD 패턴(c)을 나타낸 것이다.

도 3은 중공 AuCu 육면체 구조물의 TEM 이미지(a) 및 EDS 원소 맵핑(b)을 나타낸 것이다.

도 4는 Cu_2O 템플릿에서 취해진 $\text{Cu}2p_{3/2}$ (a), 바이메탈 AuCu 중공 구조물에서 Cu 금속의 $\text{Cu}2p_{3/2}$ (b) 및 Au 금속의 $\text{Au}4f$ 레벨의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 여러 반응 시간에서 육팔면체(a), 팔면체(b) 및 육면체(c) 중공 AuCu 하이브리드 촉매를 이용한 촉매 환원 중에 2-니트로아닐린의 UV-vis 흡수 스펙트럼, 그리고 AuCu 하이브리드에 대한 $\ln(C_t/C_0)$ 대 반응 시간의 플롯(d)을 나타낸 것이다.

도 6은 AuCu 표면에서 수소 분자의 흡착 및 해리에 대한 레너드-존스 위치 에너지를 나타낸 것이다.

도 7은 Au 나노입자(a) 그리고 육면체(b), 육팔면체(c) 및 팔면체(d) 중공 AuCu 바이메탈 촉매를 이용한 여러 NaBH_4 농도에서의 o-니트로아닐린의 환원에 대한 $\ln(C_t/C_0)$ 대 시간의 플롯, 그리고 본 발명에서 사용된 촉매에 대한 반응 속도 상수의 비교 그래프(e)를 나타낸 것이다.

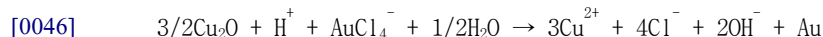
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0019] 본 발명은 중공 합금 나노구조물에 관한 것으로, 본 발명에서 나노구조물은 나노입자를 의미할 수 있다. 나노구조물의 크기는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 10 내지 900 nm, 바람직하게는 50 내지 700 nm일 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 중공 합금 나노구조물은 코어-셸 구조 및 중공 구조를 포함할 수 있고, 바람직하게는 제1금속 및 이 제1금속보다 환원 전위(Reduction Potential)가 작은 제2금속을 함유하는 셸; 및 빈 공간으로 이루어진 코어를 포함할 수 있다.
- [0021] 제1금속으로는 환원 전위가 상대적으로 큰 금속을 사용할 수 있고, 바람직하게는 Cu를 사용할 수 있다.
- [0022] 제2금속으로는 제1금속보다 환원 전위가 작은 금속을 사용할 수 있고, 예를 들어 Au, Pt 및 Ag 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Au를 사용할 수 있다.
- [0023] 셸은 예를 들어 바이메탈 합금으로 조성될 수 있고, 전구체의 형태에 따라 다양한 금속 조합이 가능하다. 또한, 3종 이상의 합금 조성도 가능하다. 셸의 두께는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 1 내지 300 nm, 바람직하게는 10 내지 200 nm일 수 있다.
- [0024] 코어는 빈 공간으로 이루어져서 나노구조물의 중공 구조를 형성한다. 나노구조물 중 중공이 차지하는 비율은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 부피 비율로서 30 내지 95%, 바람직하게는 50 내지 90%일 수 있다.
- [0025] 나노구조물의 형태는 바람직하게는 육면체일 수 있다. 육면체에서 팔면체 및 십이면체를 거쳐 구체로 갈수록 모서리의 길이나 분율이 작아져서 표면은 안정화되나 활성은 감소한다. 육면체 구조물의 경우 육팔면체나 팔면체 등과 같은 다른 구조물보다 촉매 성능이 우수하다.
- [0026] 나노구조물은 2θ 값 40 내지 50에서 X선 회절(XRD) 피크를 가질 수 있고, 상기 범위에서의 XRD 피크는 육면체 구조물에서 관측될 수 있다.
- [0027] 셸은 다공성 구조를 가질 수 있다. 다공성 구조로 인해, 물질 전달이 효율적일 수 있고, 또한 비표면적을 증대시켜 흡착 능력을 개선할 수 있다. 포어의 크기는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 0.1 내지 100 nm, 바람직하게는 1 내지 50 nm일 수 있다.
- [0028] 나노구조물은 그래핀 화합물로 랩핑될 수 있다. 이러한 랩핑 처리에 의해 전하 이동 등이 개선될 수 있다. 그래핀 화합물로는 예를 들어 환원된 그래핀 산화물을 사용할 수 있다. 나노구조물이 산화물일 경우 그래핀 화합물 이외에 Au와 같은 금속을 별도로 랩핑 처리해야 하나, 본 발명의 나노구조물은 금속으로 이루어지므로 별도의 금속 랩핑 처리는 필요 없다.
- [0029] 나노구조물은 광촉매로 유용하게 사용될 수 있고, 예를 들어 수질 오염, 대기 오염, 토양 오염 등을 처리하는 분야에서 사용될 수 있으며, o-니트로아닐린 등과 같은 유해 유기 물질을 환원시킬 수 있다. 또한, 나노구조물은 연료전지에서의 전기촉매로 사용될 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명은 중공 합금 나노구조물의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 방법은 제1금속의 산화물을 포함하는 나노결정 템플릿을 합성하는 단계; 및 제1금속보다 환원 전위가 작은 제2금속의 전구체 및 나노결정 템플릿을 반응시켜 코어-셸 구조의 중공 합금 나노구조물을 합성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0031] 나노결정 템플릿은 나노구조물의 모체가 되는 것으로, 템플릿의 원래 형태와 크기가 나노구조물에서도 그대로 유지될 수 있다. 템플릿은 제1금속의 산화물, 예를 들어 Cu_2O 로 이루어질 수 있다. 템플릿의 형상은 바람직하게는 육면체일 수 있다. 템플릿의 형상은 예를 들어 하이드록실아민 염산염 및 물의 양을 조절하여 제어할 수 있다.
- [0032] 제1금속과 제2금속의 갈바니 치환 반응을 통해 중공 구조 및 셸의 다공성 구조를 형성할 수 있다. 또한, 제2금속의 이온 농도 및 반응시간을 조절하여 중공 합금 나노구조물의 셸 두께 등을 조절할 수 있다. 제2금속의 전구체로는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 HAuCl_4 등을 사용할 수 있다.
- [0033] [실시예]
- [0034] 1. Cu_2O 나노결정 템플릿의 합성

- [0035] 중공면체, 육팔면체 및 팔면체 Cu_2O 나노결정을 합성하기 위해, 0.1 M 무수 염화구리(CuCl_2) 0.3 mL 및 1.0 M 수산화 나트륨(NaOH) 0.6 mL를 탈이온(DI)수 28.65, 28.05 및 27.45 mL에 각각 첨가하였다. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 용액을 청색으로 변할 때까지 교반하였다. 이후, 상기 용액에 도데실 황산나트륨($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) 0.261 g을 첨가하면서 30분 동안 강하게 교반하였다. 마지막으로, 0.2 M 하이드록실아민 염산염($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 0.45, 1.05 및 1.65 mL를 상기 용액에 첨가하여 서로 다른 형상을 갖는 Cu_2O 결정을 형성하였다. 최종 용액의 전체 부피는 30 mL이었다. 상기 용액을 2시간 동안 숙성하고 5000 rpm에서 5분 동안 원심 분리하여 침전물을 수집한 후, 탈이온수 10 mL에 분산시켰다.
- [0036] 2. 중공 AuCu 나노구조물의 합성
- [0037] 세트리모늄 브로마이드(CTAB) 3.6 mg을 상기에서 제조된 수성 Cu_2O 결정 10 mL에 60°C에서 30분 동안 교반하면서 분산시켰다. 0.1 M 사염화금산($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 2 mL를 상기 용액에 0.2 mL/min의 속도로 적하하면서 실온에서 10분 동안 환류시켰다. 6000 rpm에서 5분 동안 원심 분리하여 최종 생성물을 분리한 후 탈이온수 및 무수 에탄올로 2번 세척하였다. 얻어진 생성물을 특성 평가를 위해 탈이온수 3 mL에 재분산시켰다.
- [0038] 3. o-니트로아닐린의 촉매 환원
- [0039] 중공 AuCu 바이메탈 하이브리드의 촉매 성능은 산업 폐수에서 흔한 유해 유기 물질로 알려진 o-니트로아닐린($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$)의 환원을 이용하여 조사하였다. 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 수소원으로 사용하였다. 샘플의 촉매 활성을 평가하기 위해, H_2O 1 mL에 포함된 6.7 mmol 중공 AuCu 구조물을 0.22 M NaBH_4 1.0 mL와 혼합한 후 1분 동안 초음파 처리하였다. 그 후에, 7.5×10^{-4} M o-니트로아닐린 10 mL를 혼합물에 즉시 첨가하면서 교반하여 환원 반응을 개시하였고, 반응은 실온에서 수행하였다. 진황색 용액이 무색으로 될 때까지 UV-vis 흡수 측정을 위해 규칙적인 간격으로 반응 혼합물로부터 샘플을 채취하였다. o-니트로아닐린의 농도는 190 내지 1100 nm 파장 및 1 nm 슬릿 폭을 갖는 UV-vis 분광광도계(HP8453)를 이용하여 410 nm에서의 흡광도를 측정하여 결정하였다.
- [0040] 4. 특성 평가
- [0041] 중공 AuCu 하이브리드의 형태를 분석하기 위해, 10 kV 동작 전압을 갖는 주사 전자 현미경(SEM, JEOL JSM-6500F) 및 200 keV의 전자총을 갖는 투과 전자 현미경(TEM, JEM-2200fs)을 이용하였다. 고-각도 환형 암시야(HAADF) 스캐닝 TEM을 이용하여 TEM 원소 맵핑을 수행하였고, 에너지-분산형 X선 분광법(EDS)을 이용하여 바이메탈 AuCu에서 Au 및 Cu의 분포를 조사하였다. X선 회절(XRD) 패턴은 Cu K α 방사선($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)을 갖는 Shimadzu XRD-6000 회절계를 이용하여 얻었다. X선 광전자 분광법(XPS)은 12 kV 및 200 W에서 작동하는 Mg K α 애노드를 구비하고 고-해상도 스캔을 위한 50 eV의 패스 에너지를 갖는 Perkin?lmer PHI 560 시스템을 이용하여 수행하였다. HP8453 UV-vis 분광광도계를 이용하여 AuCu 흡수 특성을 분석하였다.
- [0042] 5. 결과 및 토의
- [0043] 중공 AuCu 육면체, 육팔면체 및 팔면체 구조물의 SEM 및 TEM 이미지가 도 1에 예시되었다. 도 1a, d 및 g의 SEM 이미지는 원래의 Cu_2O 육면체, 육팔면체 및 팔면체 입자를 각각 나타낸다. Cu_2O 템플릿의 초기 형태는 AuCu 바이메탈 구조물의 합성에서 유지되었다. 이들 템플릿은 매끄러운 표면 및 날카로운 모서리를 가졌고 크기가 균일하였다(약 400 nm). Cu_2O 결정을 에칭한 후, 갈바니 치환반응에 의해 AuCu 하이브리드를 형성하였는데, 이 반응은 중공 다공성 AuCu 구조물을 형성하였다. 도 1 c, f 및 i의 TEM 이미지는 AuCu 하이브리드의 내부 부분이 상대적으로 밝고, 반면에 외부 부분은 어두운 것을 나타내는데, 이것은 AuCu 하이브리드의 코어가 비어 있음을 의미한다. 도 1의 결과로부터, 제조된 중공 AuCu 바이메탈 구조물은 Cu_2O 템플릿의 원래 형상을 유지하는 것으로 판명되었다. 합성된 하이브리드의 크기는 육면체 구조물에서 약 100 nm 그리고 육팔면체 및 팔면체 구조물에서는 150 nm 증가하였다. 도 1c, f, 및 i의 TEM 이미지는 중공 구조물의 형성을 나타낸다. 중공 AuCu 구조물의 형성은 커켄들 효과에 기인할 수 있다. 이 효과에 따르면, 내부 구조에서 표면까지 구리 이온의 확산 속도는 표면에서 내부 구조까지 금 이온의 확산 속도보다 빨랐고, 그 결과 하이브리드 구조물에서 빈 공간이 형성되었다. 도 i의 TEM 이미지에서 명확하게 나타나듯이, 응집된 Au/Cu 입자는 팔면체 하이브리드의 표면에 퍼졌다. 팔면체 결정은 8개(111) 평면으로 경계를 이루어서 가장 낮은 표면 에너지를 갖고 다른 형태보다 안정하였다. 이 특성은 Au/Cu 나노입자가 Cu_2O 표면에서 에칭되기보다 응집되도록 유도한다.

[0044] Cu_2O 결정의 레독스 에칭에 대한 메커니즘이 도 2a에 개략적으로 예시되었다. Au^{3+}/Au 쌍의 표준 환원 전위 (1.002 V vs. SHE)가 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$ (0.203 V vs. SHE)보다 높기 때문에, Cu_2O 결정은 다음 반응식과 같이 CTAB의 매개를 통해 실온에서도 AuCl_4^- 에 의해 즉시 산화될 수 있었다.

[0045] [반응식 1]



[0048] Au^{3+} 이온은 처음에는 Cu_2O 템플릿 표면 부근에 끌렸다. Au^{3+} 가 Cu_2O 면에 도달하는 즉시 갈바니 반응이 일어났다. 금속성 Au는 Cu_2O 템플릿의 스케폴드 주위에 등각의 셸로 성장하였다. 이후, Cu_2O 코어가 연속적으로 소모되면서, Cu^+ 의 바깥쪽 흐름 및 Au^+ 의 안쪽 흐름의 결과로 인해 다공성 구조가 셸 내에 형성되었다. 형성된 셸은 조직에서 얇고 무정형이어서, 이들을 지나는 물질 전달이 효율적이었다. 이 공정은 셸 내에 Cu_2O 템플릿의 용해를 빠르게 하였고, 셸 두께는 Au^{3+} 이온 농도 및 반응 시간을 변화시킴으로써 정확하게 제어될 수 있었다. Au-Cu 합금이 일단 형성되면, Cu 원자는 Au^{3+} 에 의해 유발된 레독스 반응에 취약하지 않았다. 더 많은 Au가 Cu_2O 표면에 침전될수록, 더 많은 활성 Cu_2O 결정이 갈바니 치환에 의해 소모되었다. 공정이 풍부한 Au^{3+} 이온을 가지고 완료된다면, 생성물은 중공 단일상 Au일 것이다. 그러나, 공정이 완료 전에 멈추도록 한다면, 그 결과로서 하이브리드, 코어-셸, 래틀 구조물 또는 나노입자가 형성될 것이다. 본 발명에서는 여러 가지 형태를 갖는 중공 구조물을 형성하도록, Au^{3+} 이온 농도 및 반응 시간이 결정되었다.

[0049] Cu_2O 및 중공 AuCu 바이메탈 구조물의 UV-vis 스펙트럼을 도 2b에 나타냈다. Cu_2O 의 경우, 흡광 밴드는 470 내지 620 nm 범위에 걸쳐 나타났다. 또한, 흡수 피크가 UV 스펙트럼 영역(240 nm 부근)에서 나타났는데, 이것은 금속 대간 전이에 기인한 것일 수 있다. 이 결과로 인해 구리 금속이 산소와 반응하여 구리 산화물을 형성하였다. 상기에서 제조된 AuCu는 Au의 표면 플라즈몬 공명(SPR) 효과로 인해 흡수 강도의 향상을 나타냈다. 육면체, 육팔면체 및 팔면체 Cu_2O 형태의 경우, 각각 530, 555 및 562 nm가 중심인 넓은 밴드가 나타났다. SPR 흡수 밴드의 강도는 갈바니 치환 후 증가하였지만, SPR 흡수 밴드 위치의 변화는 무시할만하였다. Au 금속의 존재에 의해 유도된 이들 공명 피크는 합금이 형성되고 Cu_2O 템플릿의 초기 형태가 유지되었음을 나타낸다.

[0050] 중공 바이메탈 구조물의 XRD 패턴을 도 2c에 나타냈다. 예상된 바와 같이, AuCu 합금의 강한 (200), (110) 및 (111) 반사 피크는 각각 육면체, 육팔면체 및 팔면체 구조물을 나타내는데, 이것은 대응하는 Cu_2O 템플릿 결정과 잘 매칭되었다. XRD 결과는 균일한 형태를 갖는 AuCu 구조물이 형성되었음을 나타낸다. 단일의 강한 (200) 피크는 나노육면체에서 그리고 단일의 강한 (111) 피크는 나노팔면체에서 관측되었다. Cu_2O 템플릿의 형태와 동일한 AuCu 구조물의 형태는 Au 원자가 갈바니 치환 반응에 의해 Cu_2O 결정에서 Cu 원자를 치환한 것을 나타낸다. Cu_2O 템플릿의 구조물은 중공 AuCu 구조물을 합성하는데 중요한 역할을 하였다. 통상적으로, Cu_2O 의 (110) 및 (111) 면은 Cu 및 O 원자 모두에 의해 형성되었고, 땀글링 결합을 갖는 Cu 원자는 양으로 하전될 수 있어서, (110) 및 (111) 면은 용액 환경에서 음으로 하전된 물질에 의해 보호될 수 있었다. (110) 및 (111) 면에서 2개의 Cu 원자 사이의 거리는 짧았는데, 이것은 이들 면에서 Cu 땀글링 결합의 수 및 밀도가 높음을 암시하였다. 따라서, 이들은 더 많은 땀글링 결합 및 더 높은 표면 에너지를 가졌다. 그러나, (100) 면은 Cu 또는 O 원자만으로 구성되어서, (100) 면의 전기적 중성 상태를 나타냈다. 따라서, (100) 면은 덜 보호받기 때문에, 이들은 변화되었다. 이들 강한 피크 이외에 다른 뚜렷한 회절 라인이 모든 스펙트럼에서 관측되지 않았는데, 이것은 단일 구조물의 형성을 나타낸다.

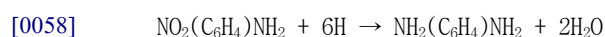
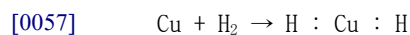
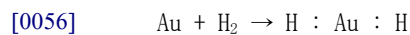
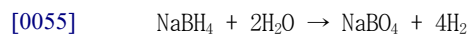
[0051] AuCu 하이브리드의 형성은 도 3에서 형태적으로 확인되었다. 도 3a의 TEM 이미지는 투과도가 결정의 측면에서는 높고, 모서리에서는 낮음을 나타낸다. 이 결과는 제조된 입자가 다공성 셸 및 빈 코어로 구성되어 있음을 나타낸다. 재료들은 에칭 공정에서 셸을 가로질러 쉽게 전달될 수 있다. 도 3a의 삽입 도면에서, 단일 AuCu 입

자로부터 취해진 제한 시야 전자 회절(SAED) 패턴은 면심 입방(fcc) 구조물을 나타낸다. 4개의 SAED 고리는 Au의 (111), (200), (110), (311) 격자 평면에 대략적으로 연동될 수 있다. Au 및 Cu 격자의 HRTEM 이미지(도 3a의 삽입도면)는 응집된 입자들이 없는 다결정 AuCu 셀을 나타낸다. 중공 구조물에서 금속성 원소의 분포는 에너지-분산형 X선 분광법(EDS) 원소 맵핑을 이용하여 조사하였다. 도 3b에 나타낸 바와 같이, Au 및 Cu 원자 모두가 전체 중공 육면체 구조물에 걸쳐 분포되었다.

[0052] 도 4a는 Cu₂O 육면체 구조물의 고-해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸다. Cu2p 레벨의 결합 에너지 피크는 933.28 및 934.89 eV에서 나타났는데, 이로 인해 Cu⁺(Cu₂O) 및 Cu²⁺(CuO)의 존재가 각각 확인되었다. 갈바니 반응 후, Cu⁺ 및 Cu²⁺의 결합 에너지 피크는 사라졌고, 금속성 Cu(Cu⁰)의 결합 에너지 피크가 Cu2p3/2의 경우 932.4 eV에서 그리고 Cu2p1/2의 경우 953.26 eV에서 나타났다. 이 결과는 Cu₂O가 완전히 환원되었음을 나타낸다. 도 4c는 상기에서 제조된 중공 AuCu 육면체 구조물에서 Au 금속의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. Au4f7/2 및 Au4f5/2 피크가 84.20 및 87.88 eV에서 각각 나타났는데, 이것은 금속성 Au(Au⁰)의 존재를 나타낸다. 이 결과는 결합 에너지 피크가 이전 보고서에서의 개별 금속성 Au의 값보다 높은 값으로 변경되었음을 나타낸다. 양적 변경(약 0.2 eV)은 중공 AuCu 구조물의 계면에서 전자 전달 때문이다.

[0053] 중공 AuCu 바이메탈 구조물이 유해한 산업 및 농업 제품으로 알려진 o-니트로아닐린의 촉매적 환원에 대해 시험되었다. 도 5a 내지 5c는 중공 AuCu 육면체(도 5a), 육팔면체(도 5b) 및 팔면체(도 5c) 촉매에 대해 다양한 촉매 반응 시간에서 o-니트로아닐린의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. NaBH₄가 수소원으로 도입되었다. o-니트로아닐린의 특징적인 강한 UV-vis 피크가 415 nm 및 280 nm에서 나타났다. 반응 시간에 따른 410 nm에서의 흡광도 감소 및 280 nm에서 290 nm로의 피크 변경은 1,2-벤젠디아민으로 o-니트로아닐린의 환원이 진행되었음을 나타낸다. 이 환원 공정은 황색에서 무색으로 용액 색상의 점진적인 변화에 의해서도 확인될 수 있었다. 발생된 수소는 반테르발스 인력에 의해 AuCu 표면으로 끌린 후 화학 흡착됨으로써, o-니트로아닐린의 R-NO₂기가 R-NH₂기로 환원되었다. AuCu 바이메탈 촉매를 이용한 1,2-벤젠디아민으로의 o-니트로아닐린의 환원은 다음과 같이 기술될 수 있다.

[0054] [반응식 2]



[0059] o-니트로아닐린은 AuCu 육면체, 육팔면체 및 팔면체 구조물의 경우에서 각각 8, 50 및 20분 후에 완전히 환원되는 것으로 밝혀졌다. 또한, 금 나노입자(AuNPs) 및 AuCu 합금의 촉매 활성을 비교하였다. o-니트로아닐린의 환원은 고정된 수소화붕소나트륨 농도에서 다음과 같이 1차 동역학을 따른다고 가정하였다.

[0060] [수학식 1]

[0061]
$$\text{속도} = -dC/dt = kC$$

[0062] 상기 식을 적분하면 다음과 같다.

[0063] [수학식 2]

[0064]
$$\ln(C_t/C_o) = -kt$$

[0065] 여기서, C_t는 시간 t에서 o-니트로아닐린의 농도이고, C_o는 초기 o-니트로아닐린 농도이며, k는 1차 속도 상수(s⁻¹의 단위)이다. k 값은 도 5d에서 ln(C_t/C_o) 대 시간의 플롯 기울기로부터 결정될 수 있다. 반응 상수(k)는 AuNPs의 경우 0.0572 min⁻¹인 것으로 밝혀졌고, AuCu 육면체, 육팔면체 및 팔면체 구조물의 경우 각각 0.33122, 0.08182 및 0.1688 min⁻¹로 증가하였다. 이 결과는 중공 AuCu 합금의 촉매 활성이 Au 나노입자와 비교하여 우수

함을 나타낸다.

[0066] Cu 부위는 중공 합금 촉매에서 중요한 역할을 하였다. 수소 분자는 레너드-존스 위치 에너지 그래프에 나타난 바와 같이 해리되었다(도 6). 수소 분자는 먼저 CuAu 표면에 반데르발스 인력에 의해 접근한 후, 금속 표면에 화학 흡착되었다. Cu는 H₂ 분자의 해리에 대해 약한 촉매로 알려져 있다(그 활성 에너지는 팔면체 (111) 면에 대해 0.46 eV, 육면체 (100) 면에 대해 약 3.5 eV, 육팔면체 (110) 면에 대해 약 1 eV이었다). 따라서, 수소 해리는 Au 표면에서 일어날 수 있다. 해리된 수소 원자는 다른 금속 표면에 쉽게 전달될 수 있고, 이 현상은 단일 결정 합금에서 흔히 관찰된다. AuCu 촉매의 경우에서, Cu는 Au로부터 받은 수소 원자에 대해 결합 부위를 공급한다.

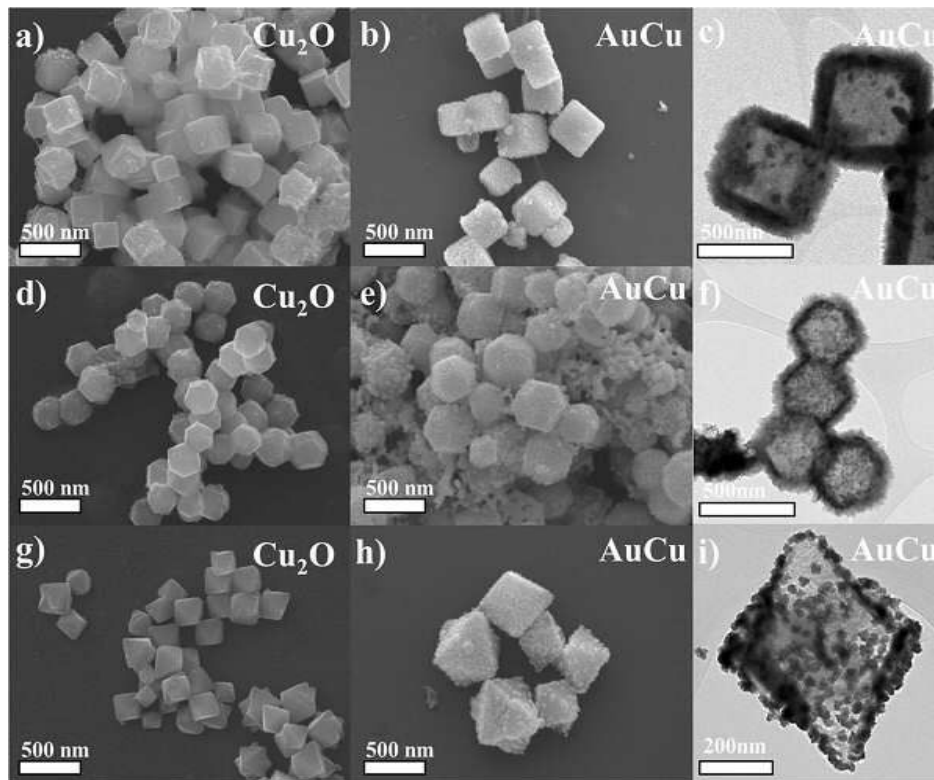
[0067] 또한, 다공성 벽을 갖는 중공 구조물은 높은 비표면적을 가졌다. 따라서, 중공 AuCu 합금은 o-니트로아닐린에 대해 향상된 흡착 능력을 가질 수 있었다. o-니트로아닐린의 촉매적 환원에 대한 반응 속도 상수는 AuCu 격자 시스템에 의존하였다. 이상적으로 개질된 중공 육면체 구조물의 (100) 면은 가장 높은 효율을 나타냈다. 중공 육팔면체 구조물의 (110) 면에 결합한 Cu 원자의 수 및 밀도는 팔면체 구조물의 (111) 면에서보다 높았다. 따라서 (110) 면은 (111) 면보다 더 많은 탕글링 결합 및 더 높은 표면 에너지를 가졌다. 이로 인해 육팔면체 AuCu의 촉매 반응 속도 상수는 다른 구조물에 비해 낮았다.

[0068] 도 7은 Au 나노입자 및 바이메탈 중공 AuCu 촉매를 이용한 여러 가지 NaBH₄ 농도에서의 o-니트로아닐린 환원 대 시간의 그래프를 나타낸다. 환원 공정은 고정된 농도의 Au 나노입자 및 바이메탈 중공 AuCu 촉매에 의해 298 K에서 여러 시간 t에서 기록된 UV-vis 흡수를 측정함으로써 모니터링 되었다. Au 나노입자 그리고 육면체, 육팔면체 및 팔면체 AuCu에 대해 NaBH₄의 각 농도에서 $\ln(C_t/C_0)$ (C_t: 고정된 간격에서의 흡광도, C₀: 초기 단계에서의 흡광도) 대 시간 사이의 선형 상관관계를 도 7a 내지 7d에 각각 나타냈다. 관측된 속도 상수(k)는 직선의 기울기로부터 직접 추산되었고, 이는 등온 조건 하의 상수이었다. 명백하게, 반응 속도 상수(k)의 값은 모든 형태의 촉매를 이용한 높은 NaBH₄ 농도에서 증가하였다. 그러나, k 값은 Au 나노입자의 경우 1 M NaBH₄일 때 0.34 min⁻¹로 빠르게 포화되었고, 반면에 육팔면체, 팔면체 및 육면체 바이메탈 중공 AuCu의 경우 k의 포화 값은 2.0 M NaBH₄일 때 각각 0.606, 0.88 및 1.09 min⁻¹이었다. NaBH₄ 농도가 증가함에 따라, 분자 수소는 풍부했다. Au 부위에서의 해리된 H 원자의 증가는 o-니트로아닐린 환원을 가속시켜서, 반응 속도를 증가시켰다. 반응 속도의 포화는 AuCu의 활성 표면에 화학 흡착된 수소 원자의 수가 한계에 도달하였고, NaBH₄ 농도가 증가함에 따라 더 많은 수소 분자가 발생되었음에도 불구하고 k 값은 증가하지 않았음을 나타낸다. 도 7e에 나타난 바와 같이, 각 촉매의 반응 속도 상수 k를 특정 NaBH₄ 농도에서 비교할 경우, 중공 AuCu는 Au 나노입자 촉매보다 현저하게 높은 촉매 효율을 나타냈다. 이 결과는 중공 바이메탈 AuCu에서 활성 부위의 현저한 수를 나타낸다. 육면체 중공 AuCu는 가장 좋은 촉매 성능을 나타냈는데, AuCu를 형성하는 갈바니 치환에서 Au³⁺의 에칭 및 더 많은 활성 부위 Au를 생성하는 특징이 확인되었다.

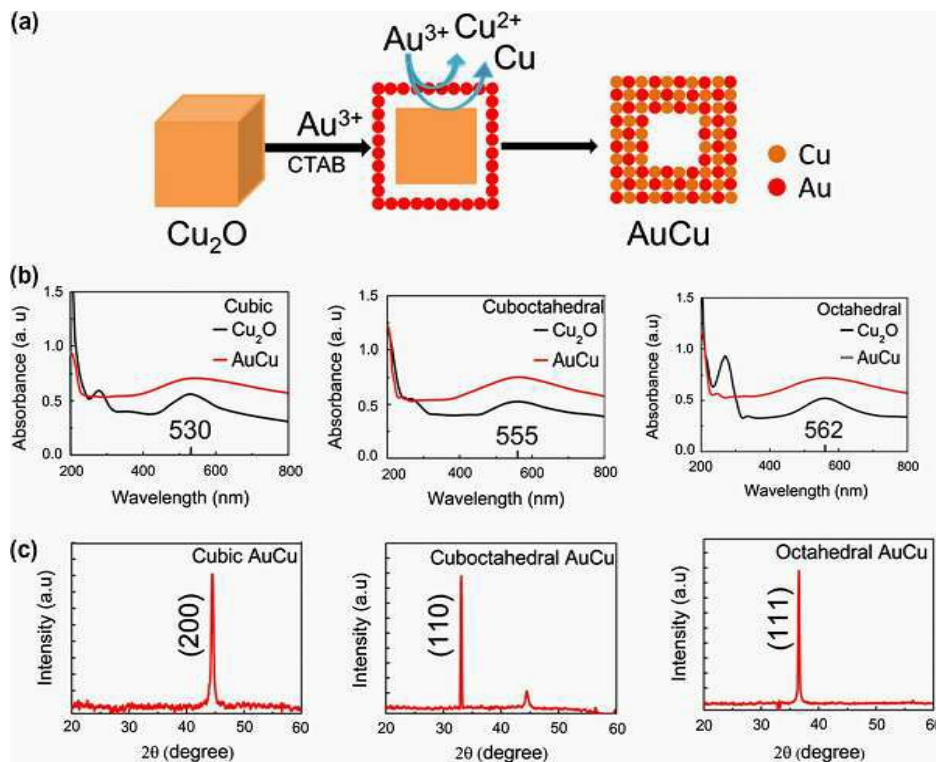
[0069] 이상과 같이, 육면체, 육팔면체 및 팔면체 구조를 갖는 중공 AuCu 하이브리드의 간단한 합성을 개발하였다. 중공 AuCu 하이브리드는 Cu₂O 결정 템플릿의 원래 형상을 유지하였다. 본 발명의 방법은 AuCu 합금의 형상 및 조성을 제어하는 손쉬운 수단을 제공할 수 있다. 합성된 AuCu 하이브리드에 대해 o-니트로아닐린의 촉매 환원을 평가한 결과, 중공 AuCu 하이브리드 육면체 구조물은 동일한 조건에서 합성된 다른 중공 AuCu 결정 구조물보다 더 우수한 촉매 성능을 나타냈다. 중공 AuCu 합금의 우수한 촉매 성능은 중공 AuCu 구조물에서 수소 원자에 대해 충분한 결합 및 활성 부위에 기인하였다. 본 발명에서 합성된 중공 AuCu 하이브리드는 연료전지에서의 전기 촉매뿐만 아니라 효과적인 니트로아렌 환원 촉매로서 적용할 수 있다.

도면

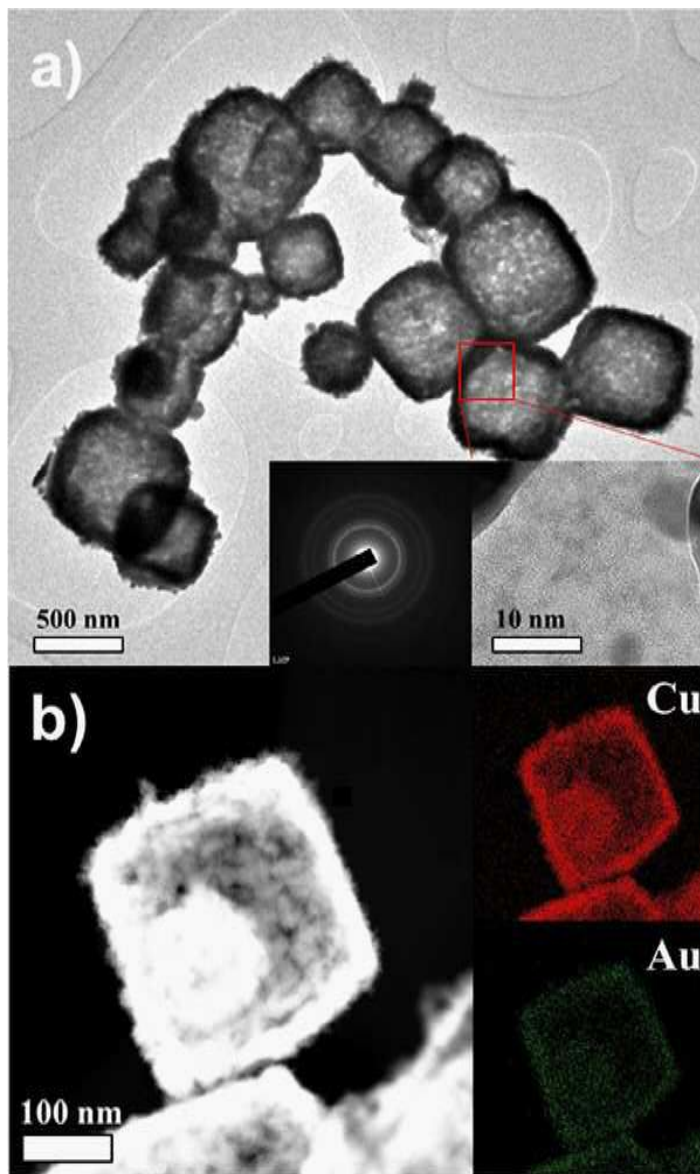
도면1



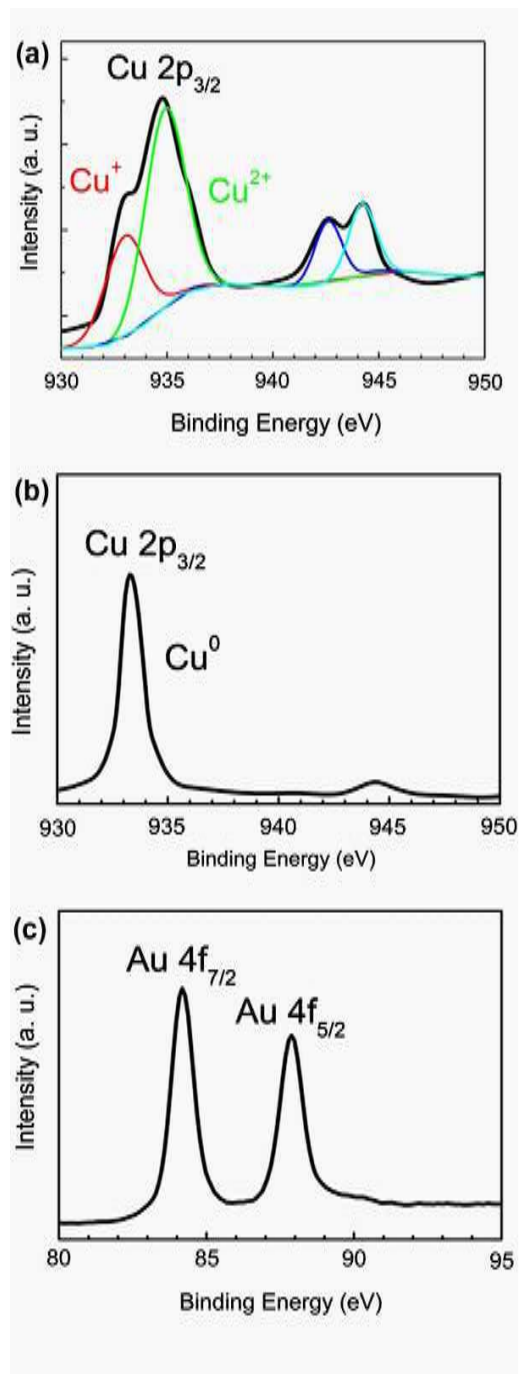
도면2



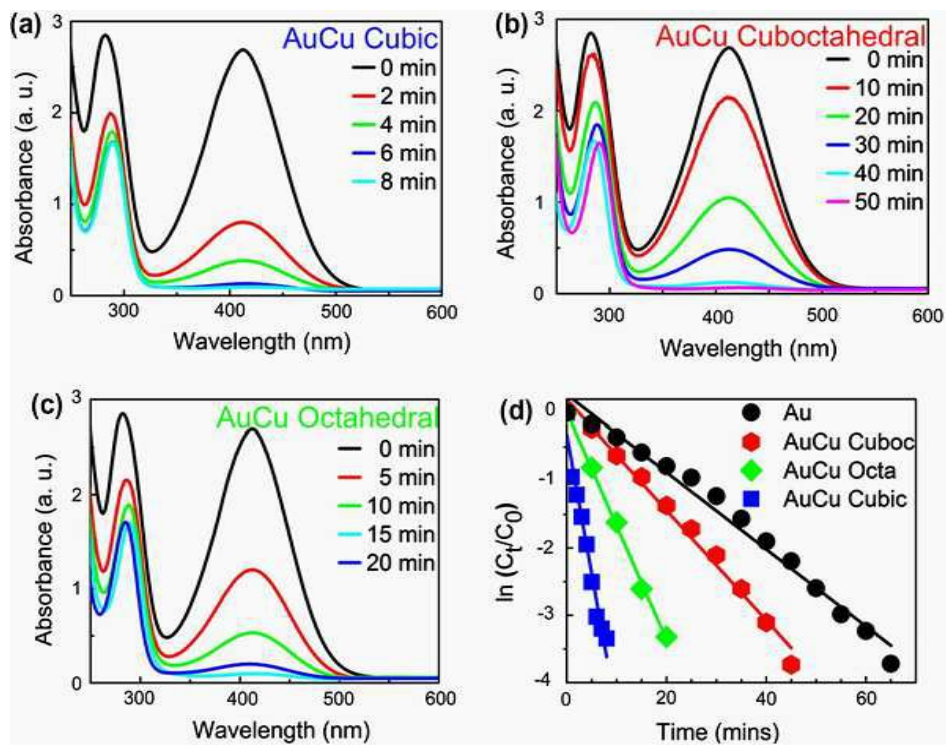
도면3



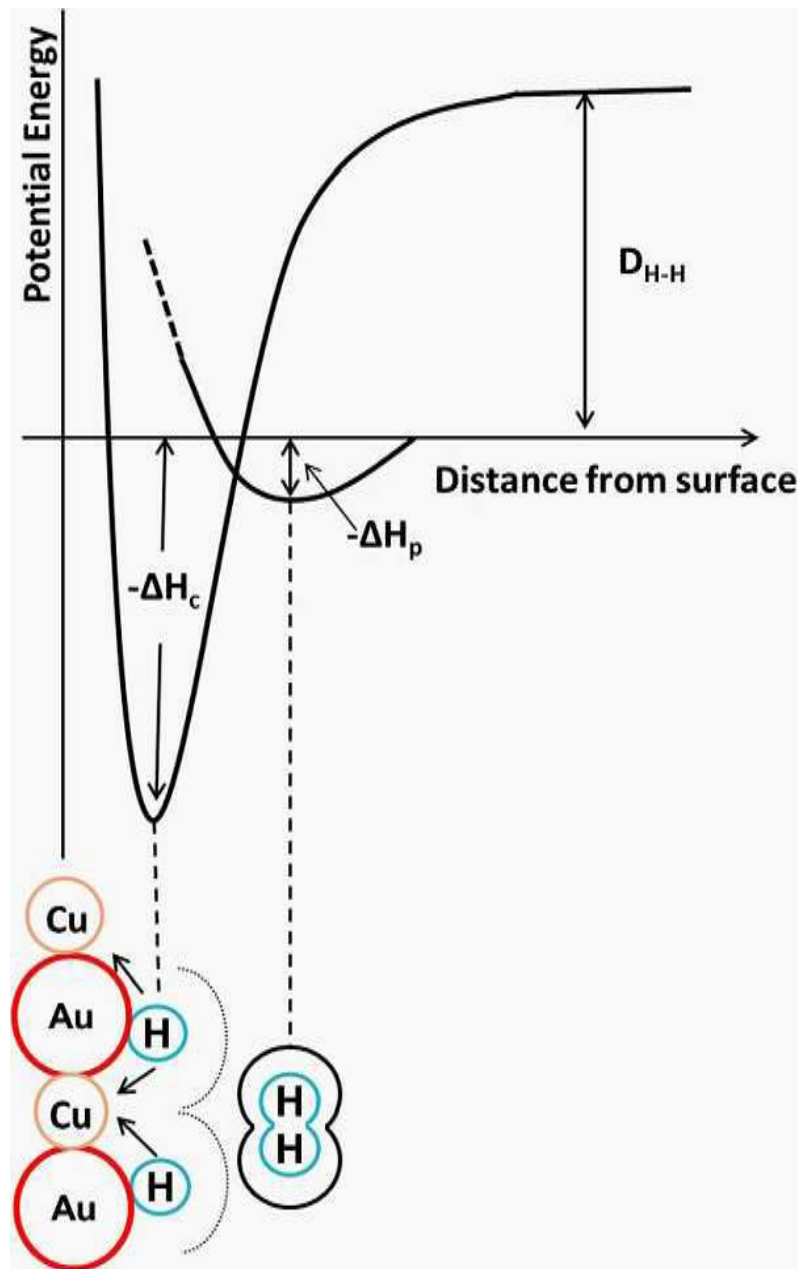
도면4



도면5



도면6



도면7

