



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0112448
(43) 공개일자 2016년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 23/38 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) B01J 23/50 (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)
B01J 23/38 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0038207

(22) 출원일자 2015년03월19일

심사청구일자 2015년03월19일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김동하

서울특별시 마포구 서강로9길 45 (창전동)

윤민지

경기도 안산시 상록구 안산천서로1길 29, 102호 (월피동, 광덕센스빌)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

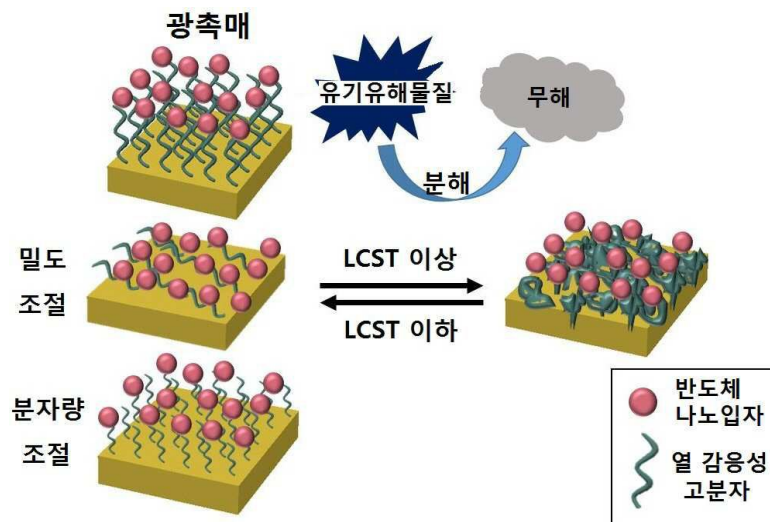
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 열 감응성 고분자를 이용한 광촉매용 하이브리드 나노구조체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

열 감응성 고분자에 의해 광촉매 활성이 조절되는 광촉매용 하이브리드 나노구조체, 상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 포함하는 광촉매, 및 상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/42 (2013.01)

B01J 23/50 (2013.01)

B01J 23/52 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711015106

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)(2014)-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(도전)(융합)

연구과제명 플라스모닉 결합효과 극대화 발현 하이브리드 나노구조체 도출에 의한 광전환 효율 향상

연구

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014K000257

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 연구성과실용화진흥원

연구사업명 연구성과사업화지원사업

연구과제명 친환경기술제품 응용을 위한 고효율 나노하이브리드 광촉매 개발

기 여 율 1/2

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.12.11 ~ 2016.12.10

명세서

청구범위

청구항 1

금속 기재;

상기 금속 기재에 형성된 열 감응성 고분자 층; 및

상기 열 감응성 고분자 층에 형성된 반도체 나노입자

를 포함하는, 광촉매용 하이브리드 나노구조체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 기재는 필름 형태인 것인, 광촉매용 하이브리드 나노구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 기재는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것인, 광촉매용 하이브리드 나노구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 열 감응성 고분자는 폴리-N-이소프로필아크릴아미드, 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리바이닐메틸에테르, 폴리바이닐카프로락탐, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 고분자를 포함하는 것인, 광촉매용 하이브리드 나노구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 반도체 나노입자는 TiO_2 , ZnO, ZnS, CdS, MoS_2 , Fe_2O_3 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 광촉매용 하이브리드 나노구조체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 포함하는 광촉매로서,

상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체는 금속 기재에 형성된 열 감응성 고분자 층 및 상기 열 감응성 고분자 층에 형성된 반도체 나노입자를 포함하는 것이고,

상기 금속 기재의 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해 광촉매 활성이 상승되고, 상기 열 감응성 고분자에 의해 광촉매 활성이 조절되는 것인, 광촉매.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 열 감응성 고분자의 밀도, 상기 열 감응성 고분자의 분자량, 상기 광촉매의 처리 분위기 온도, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 조건에 의해 상기 광촉매 활성이 조절되는 것인, 광촉매.

청구항 8

금속 기재에 열 감응성 고분자 층을 형성하는 단계; 및

상기 열 감응성 고분자 층에 반도체 나노입자를 형성하는 단계

를 포함하는, 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 열 감응성 고분자 층을 형성하는 단계는, 개시제를 이용하여 상기 금속 기재를 전처리한 후 열 감응성 고분자 형성용 단량체를 중합시키는 것을 포함하는 것인, 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 개시제는 이황화물, 황화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 개시제의 처리 시간에 따라 상기 열 감응성 고분자 층의 밀도가 조절되는 것인, 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 열 감응성 고분자의 중합 시간에 따라 상기 열 감응성 고분자의 분자량이 조절되는 것인, 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본원은, 열 감응성 고분자에 의해 광촉매 활성이 조절되는 광촉매용 하이브리드 나노구조체, 상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 포함하는 광촉매, 및 상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 광촉매는 환경친화적이면서도 오염방지, 탈취, 항균, 유해물질 제거, 대기오염물질 감소 등의 탁월한 효과를 갖고 있어 응용 분야가 계속 확대되고 있다. 향후, 공조, 정수 관련 제품의 시장 적용 비중이 높아질 것으로 예측되며, 그 외에 터널조명, 방음벽, 아스팔트 포장 등과 같은 도로·교통 관련 제품, 내외장 타일, 유리, 빌딩 용 세시 등과 같은 주택설비, 콘택트 렌즈 등과 같은 의료기기, 기타 거의 모든 분야에 용도 개발 및 적용이 가능할 것으로 파악되고 있다.
- [0003] 광촉매는 밴드갭 이상의 에너지를 가지는 파장의 빛을 조사했을 경우, 빛 여기에 의해 전도대에는 전자가 생기고, 원자가 전자대에는 정공이 생겨 정공의 강한 산화력과 전자의 환원력에 의해 유기물, 물, 및 유해 가스 등의 분해를 실시하는 것이 가능하다. 이러한 광촉매성을 갖는 물질로서는, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , FeTiO_3 , SrTiO_3 등이 있으며, 대체적으로는 분말로서 이용된다.
- [0004] 빛의 이용 효율을 높일 수 있는 광촉매로서, 일본 공개특허 제2005-288405호는 광촉매 재료와 표면 플라즈몬 공명을 일으키는 금속 재료를 공존시키는 기술에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 상기 광촉매 재료와 표면 플라즈몬 공명을 일으키는 금속재료를 공존시키는 기술에서는, 금속 재료 상태에 따라 표면 플라즈몬 공명이 소실되는 경우가 있어, 광촉매 재료와 금속 재료를 단순히 공존시키기만 하는 경우에는 촉매 효율을 항상 안정적으로 향상시킬 수 있는 것은 아니다.
- [0005] 표면 플라즈몬 공명은 가시광선의 빛을 사용하게 한다. 가장 많이 사용되는 종래의 광촉매 재료인 TiO_2 또는 ZnO 등은 큰 밴드갭으로 인해 자외선 영역의 빛을 조사했을 때만 전자와 정공을 내보내게 된다. 하지만, 자외선 영역은 태양 에너지의 약 5%이므로, 약 50% 정도인 가시광선 영역의 빛에 감응하는 것이 중요하다. 금속 재료는 가시광선 영역의 빛에 감응해 플라즈몬 공명을 일으키므로 상기의 문제를 해결할 수 있다. 또한, 광촉매 재료와 금속 재료 사이의 거리는 플라즈몬 공명을 제한하거나 증가할 수 있어 광촉매 효율의 큰 척도가 된다.
- [0006] 열 감응성 고분자는 특정 온도에서 물과의 수소 결합으로 인해 수축과 이완을 반복하는데, 이는 온도에 따른 어떤 두 재료 사이의 거리를 조절하는데 사용할 수 있다. 또한, 고분자의 수축과 이완 정도는 밀도와 분자량에 따라 달라지게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본원은 열 감응성 고분자로 조절되는 광촉매 재료와 금속 재료 사이의 거리에 의해 광촉매 활성이 변하는 광촉매용 하이브리드 나노구조체, 상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 포함하는 광촉매, 및 상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원의 일 측면은, 금속 기재; 상기 금속 기재에 형성된 열 감응성 고분자 층; 및 상기 열 감응성 고분자 층에 형성된 반도체 나노입자를 포함하는, 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 제공한다.
- [0010] 본원의 다른 측면은, 상기 본원의 일 측면에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 포함하는 광촉매로서, 상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체는 금속 기재에 형성된 열 감응성 고분자 층 및 상기 열 감응성 고분자 층에 형성된 반도체 나노입자를 포함하는 것이고, 상기 금속 기재의 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해 광촉매 활성이 상승되며, 상기 열 감응성 고분자에 의해 광촉매 활성이 조절되는 것인, 광촉매를 제공한다.
- [0011] 본원의 또 다른 측면은, 금속 기재에 열 감응성 고분자 층을 형성하는 단계; 및 상기 열 감응성 고분자 층에 반도체 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는, 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본원의 일 구현예에 의하면, 광촉매용 하이브리드 나노구조체에 포함된 열 감응성 고분자의 밀도 및/또는 분자량 조절에 의한 금속 기재와 반도체 나노입자 사이의 거리 변화로 인해 플라즈모닉 광촉매 활성이 조절될 수 있

으며, 또한, 상기 광촉매의 처리 분위기 온도에 의해 광촉매 활성을 조절할 수 있다.

[0013]

본원의 일 구현예에 따른 광촉매는 상기 열 감응성 고분자의 밀도가 클 경우, 상기 광촉매의 처리 분위기 온도가 하한 임계용액 온도(lower critical solution temperature; LCST)보다 높을 때 광촉매 활성이 더욱 향상되는 것일 수 있으며, 상기 열 감응성 고분자의 밀도가 낮을 경우, 상기 광촉매의 처리 분위기가 LCST보다 낮을 때 광촉매 활성이 더욱 향상되는 것일 수 있다. 또한, 상기 열 감응성 고분자의 분자량이 작을 경우 더욱 우수한 광촉매 활성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014]

도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성 조절을 나타내는 모식도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, Au 필름 및 Au 필름 상에 형성된 열 감응성 고분자의 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR)을 나타낸 이미지이다.

도 3의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 광촉매용 하이브리드 나노구조체 제조 과정의 각 단계에 대한 원자력현미경(AFM) 이미지 및 주사형 전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.

도 4a는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) LCST 이하의 광촉매 처리 분위기 온도 및 (b) LCST 이상의 광촉매 처리 분위기 온도에서의 각 자외선 조사 시간에 따른 분자량 및 밀도가 큰 열 감응성 고분자를 포함하는 본원의 실시예 1의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 흡광도 변화를 나타낸 스펙트럼이다.

도 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상이한 광촉매 처리 분위기 온도 및 자외선 조사 시간에 따른 분자량 및 밀도가 큰 열 감응성 고분자를 포함하는 본원의 실시예 1의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성 효율을 비교한 그래프이다.

도 5a는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) LCST 이하의 광촉매 처리 분위기 온도 및 (b) LCST 온도 이상의 광촉매 처리 분위기 온도에서의 각 자외선 조사 시간에 따른 분자량이 크고, 밀도는 작은 열 감응성 고분자를 포함하는 본원의 실시예 2의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 흡광도 변화를 나타낸 스펙트럼이다.

도 5b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상이한 광촉매 처리 분위기 온도 및 자외선 조사 시간에 따른 분자량이 크고, 밀도는 작은 열 감응성 고분자를 포함하는 본원의 실시예 2의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성 효율을 비교한 그래프이다.

도 6a는, 본원의 일 실시예에 있어서 (a) LCST 이하의 광촉매 처리 분위기 온도 및 (b) LCST 이상의 광촉매 처리 분위기 온도에서의 각 자외선 조사 시간에 따른 분자량이 작고, 밀도는 큰 열 감응성 고분자를 포함하는 본원의 실시예 3의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 흡광도 변화를 나타낸 스펙트럼이다.

도 6b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상이한 광촉매 처리 분위기 온도 및 자외선 조사 시간에 따른 분자량이 작고, 밀도는 큰 열 감응성 고분자를 포함하는 본원의 실시예 3의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성 효율을 비교한 그래프이다.

도 7a는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) LCST 이하의 광촉매 처리 분위기 온도 및 (b) LCST 이상의 광촉매 처리 분위기 온도에서의 각 자외선 조사 시간에 따른 분자량 및 밀도가 작은 열 감응성 고분자를 포함하는 본원의 실시예 4의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 흡광도 변화를 나타낸 스펙트럼이다.

도 7b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상이한 광촉매 처리 분위기 온도 및 자외선 조사 시간에 따른 분자량 및 밀도가 작은 열 감응성 고분자를 포함하는 본원의 실시예 4의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성 효율을 비교한 그래프이다.

도 8a는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) LCST 이하의 광촉매 처리 분위기 온도 및 (b) LCST 이상의 광촉매 처리 분위기 온도에서의 각 가시광선 조사 시간에 따른 본원의 실시예 5의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 흡광도 변화를 나타낸 스펙트럼이다.

도 8b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상이한 광촉매 처리 분위기 온도 및 가시광선 조사 시간에 따른 본원의 실시예 5의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성 효율을 비교한 그래프이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상이한 열 감응성 고분자의 중합 시간에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 원자력현미경 이미지(상단), 및 상기 열 감응성 고분자의 두께를 나타내는 그래프(하단)이다.

도 10의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 비교예에 있어서, 각각 상이한 개시제 처리 시간에 따른 하이브리드 나노구조체의 주사형 전자현미경 이미지를 나타낸다.

도 11의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 상이한 개시제 처리 시간에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 주사형 전자현미경 이미지를 나타낸다.

도 12의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 금 기재 및 각각 상이한 조건에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체들의 원자힘 현미경 이미지를 나타낸다.

도 13의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 열 감응성 고분자의 상이한 분자량에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 원자힘 현미경 이미지(상단), 및 상기 열 감응성 고분자의 두께를 나타내는 그래프(하단)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0019] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, "하한 임계용액 온도(lower critical solution temperature)"이라는 용어는 하부 임계용해 온도 또는 아래 완전혼합 온도라고도 불리우고, "LCST"로 약칭될 수 있다. 고분자 물질의 상(phase) 전이가 일어나는 온도로서, 열 감응성 고분자들은 LCST 이하에서 한 가지 상(phase)으로 존재하고, LCST 이상에서는 고분자가 침전되어 두 가지 상으로 존재한다.
- [0024] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 일 측면은, 금속 기재; 상기 금속 기재에 형성된 열 감응성 고분자 층; 및 상기 열 감응성 고분자 층에 형성된 반도체 나노입자를 포함하는, 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 제공한다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 기재는 필름 형태인 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 기재는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로

부터 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 기체는 상기 금속 이외에도 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 아연(Zn), 철(Fe), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 감응성 고분자는 폴리-N-이소프로필아크릴아미드(ploy-N-isopropylacryamide; PNIPAM), 하이드록시프로필셀룰로오스(hydrocylpropylcellulose), 폴리바이닐메틸에테르(polyvinylmethylether), 폴리바이닐카프로락탐(polyvinylcaprolactam), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 고분자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 감응성 고분자 층의 두께는 약 10 nm 내지 약 40 nm의 두께의 범위를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 열 감응성 고분자의 두께는 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 15 nm 내지 약 40 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 약 30 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 또는 약 15 nm 내지 약 20 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체는 상기 열 감응성 고분자의 밀도 및/또는 분자량이 조절된 것일 수 있으며, 광촉매 처리 분위기 온도에 따라 상기 금속 기체와 상기 반도체 나노입자의 거리가 조절되는 것일 수 있다.

[0031] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성 조절을 나타내는 모식도이다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반도체 나노입자는 TiO_2 , ZnO, ZnS, CdS, MoS_2 , Fe_2O_3 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반도체 나노입자는 약 200 nm 내지 약 300 nm의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 반도체 나노입자의 크기는 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 220 nm 내지 약 300 nm, 약 240 nm 내지 약 300 nm, 약 260 nm 내지 약 300 nm, 약 280 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 280 nm, 약 200 nm 내지 약 260 nm, 약 200 nm 내지 약 240 nm, 또는 약 200 nm 내지 약 220 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본원의 다른 측면은, 상기 본원의 일 측면에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 포함하는 광촉매로서, 상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체는 금속 기체에 형성된 열 감응성 고분자 층 및 상기 열 감응성 고분자 층에 형성된 반도체 나노입자를 포함하는 것이고, 상기 금속 기체의 표면 플라즈몬 공명 현상에 의해 광촉매 활성이 상승되며, 상기 열 감응성 고분자에 의해 광촉매 활성이 조절되는 것인, 광촉매를 제공한다. 본원의 다른 측면에 따른 광촉매는, 상기 본원의 일 측면의 광촉매용 하이브리드 나노구조체에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 감응성 고분자의 밀도, 상기 열 감응성 고분자의 분자량, 상기 광촉매의 처리 분위기 온도, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 조건에 의해 상기 광촉매 활성이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 고분자는 분자량이 클수록 두께가 두꺼운 것일 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 따른 광촉매는 상기 열 감응성 고분자의 밀도가 클 경우, 상기 광촉매의 처리 분위기 온도가 하한 임계용액 온도(LCST)보다 높을 때 광촉매 활성이 더욱 향상되는 것일 수 있으며, 상기 열 감응성 고분자의 밀도가 낮을 경우, 상기 광촉매의 처리 분위기 온도가 LCST보다 낮을 때 광촉매 활성이 더욱 향상되는 것일 수 있다. 또한, 상기 열 감응성 고분자의 분자량이 작을 경우 더욱 우수한 광촉매 활성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 고 밀도 고 분자량의 열 감응성 고분자 및 고 밀도 저 분자량의 열 감응성 고분자를 가지는 광촉매는 LCST 이상일 때 광촉매 활성이 향상될 수 있고, 저 밀도 고 분자량의 열 감응성 고분자 및 저 밀도 저 분자량의 열 감응성 고분자를 가지는 광촉매는 LCST 이하일 때 광촉매 활성이 향상될 수 있으며, 상기 광촉매들 중에서도 고 밀도 저 분자량의 열 감응성 고분자를 가지는 광촉매가 가장 우수한 활성을 나타낼 수 있다.

[0037] 예를 들어, 상기 열 감응성 고분자의 밀도가 큰 경우, 상기 광촉매의 처리 분위기 온도가 하한 임계용액 온도(lower critical solution temperature; LCST), 예를 들어, 상기 열 감응성 고분자로서 PNIPAM을 사용할 경우, 약 32°C보다 높을 때 광촉매 활성이 향상되는 반면, 상기 열 감응성 고분자의 밀도가 낮은 경우, 상기 광촉매 처리 분위기 온도가 LCST보다 낮을 때 광촉매 활성이 향상될 수 있다. 예를 들어, 상기 LCST는 약 32°C일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 열 감응성 고분자의 종류에 따라 상기 LCST는 달라질 수 있다. 또한, 상기

열 감응성 고분자의 분자량 조절에 의해 상기 열 감응성 고분자의 두께 또한 조절 가능하므로 금속과 반도체 간의 거리를 조절하여 플라즈모닉 효과 또한 조절할 수 있어, 광촉매 활성을 조절할 수 있다.

- [0038] 본원의 또 다른 측면은, 금속 기재에 열 감응성 고분자 층을 형성하는 단계; 및 상기 열 감응성 고분자 층에 반도체 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는, 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법을 제공한다. 본원의 또 다른 측면에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법은, 상기 본원의 일 측면들의 광촉매용 하이브리드 나노구조체 또는 광촉매에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 감응성 고분자 층을 형성하는 단계는, 개시제를 이용하여 상기 금속 기재를 전처리한 후 열 감응성 고분자 형성용 단량체를 중합시키는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법은 상기 열 감응성 고분자의 말단을 아자이드기 및/또는 아민기에 의해 치환하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개시제는 이황화물, 황화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 개시제는 상기 열 감응성 고분자를 중합하기 위해 사용되는 중합 개시제로서, 예를 들어, $[S-(CH_2)_{11}OCOC(CH_3)_2Br]_2$ 등이 있을 수 있으며, 일반적으로 한 말단에 티올 그룹(thiol)이 있으며 고분자를 중합시킬 수 있는 물질이라면 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 개시제의 처리 시간에 따라 상기 열 감응성 고분자의 밀도가 조절되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 개시제의 처리 시간이 증가할수록 상기 열 감응성 고분자의 밀도가 증가하는 것일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 감응성 고분자의 중합 시간에 따라 상기 열 감응성 고분자의 분자량이 조절되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 열 감응성 고분자의 중합 시간이 증가할수록 상기 열 감응성 고분자의 분자량이 증가하는 것일 수 있으며, 상기 분자량의 증가는 형성된 열 감응성 고분자 층의 두께에 의해 확인할 수 있다.
- [0043] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성 조절을 나타내는 모식도이다. 예를 들어, 상기 열 감응성 고분자의 밀도가 큰 경우, 광촉매 처리 분위기 온도가 LCST, 예를 들어, 열 감응성 고분자로서 PNIPAM을 사용하는 경우, 약 32°C보다 높을 때 광촉매 활성이 향상되는 반면, 상기 열 감응성 고분자의 밀도가 작은 경우, 상기 광촉매 처리 분위기 온도가 LCST보다 낮을 때 광촉매 활성이 향상될 수 있다. 예를 들어, 열 감응성 고분자로서 PNIPAM을 사용하는 경우, 상기 LCST는 약 32°C일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 열 감응성 고분자의 분자량 조절에 의해 상기 열 감응성 고분자의 두께 또한 조절 가능하므로 금속과 반도체 간의 거리를 조절하여 플라즈모닉 효과 또한 조절할 수 있어, 광촉매 활성을 조절할 수 있다. 상기 LCST는 열 감응성 고분자 물질의 종류에 따라 상이한 온도일 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 기재는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속 기재는 상기 금속 이외에도 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 아연(Zn), 철(Fe), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 감응성 고분자는 폴리-N-이소프로필아크릴아미드, 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리바이닐메틸에테르, 폴리바이닐카프로락탐, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 고분자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열 감응성 고분자는 약 10 nm 내지 약 40 nm의 두께의 범위를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 열 감응성 고분자의 두께는 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 15 nm 내지 약 40 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 약 30 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 15 nm 내지 약 20 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반도체 나노입자는 TiO_2 , ZnO, ZnS, CdS, MoS_2 , Fe_2O_3 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반도체 나노입자는 약 200 nm 내지 약 300 nm의 크기를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 반도체 나노입자의 크기는 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 220 nm 내지 약 300 nm, 약 240 nm 내지 약 300 nm, 약 260 nm 내지 약 300 nm, 약 280 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 280 nm, 약 200 nm 내지 약 260 nm, 약 200 nm 내지 약 240 nm, 또는 약 200 nm 내지 약 220 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] [실시예]

[0051] 본 실시예에서는, 11-메르카프토-1-운데카놀(11-Mercapto-1-undecanol), 2-브로모-2-메틸프로피오닐 브로마이드(2-bromo-2-methylpropionyl bromide)로부터 고분자 중합을 위한 개시제를 합성하였다.

[0052] N-이소프로필아크릴아마이드(N-isopropylacrylamide; NIPAM, 97%)는 고분자 중합을 위한 단위체로서 사용되었고, CuBr과 펜타메틸디에틸렌트리아민(pentamethyldiethylenetriamine; PMDETA)은 고분자 중합의 촉매로서 사용하였다. 소듐 아자이드(sodium azide)는 중합된 고분자의 말단을 아자이드기로 치환하는데 사용하였다. 2-프로파질아민(2-propargylamine), L-아스코르브산 소듐 염(L-ascorbic acid sodium salt), 및 구리(II) 설페이트 펜타하이드레이트(copper(II) sulfate pentahydrate; CuSO₄)는 상기 고분자 말단의 아자이드기를 아민기로 치환하는데 사용하였다.

[0053] HAuCl₄, 소듐 시트레이트(sodium citrate)는 비교예의 금 나노입자의 합성을 위해 사용하였다. 징크 나이트레이트 헥사하이드레이트[zinc nitrate hexahydrate; Zn(NO₃)₂ · 6H₂O], 암모니아수(물에서 28 wt% NH₃), 및 녹말가루는 본원의 실시예에 따른 ZnO 나노입자를 합성하는데 사용하였다.

[0054] 또한, 광활성도 실험에 있어서, 유기 오염물인 나이트로 페놀의 분해 정도를 통해 광촉매 활성을 확인하였다. 상기 물질들은 모두 Sigma-Aldrich사로부터 구매하였다. 표면 개시 원자 전달 라디칼 중합(surface initiated atom transfer radical polymerization; SI-ATRP)을 위한 디설파이드 개시제인 [S-(CH₂)₁₁OCOC(CH₃)₂Br]₂는 종래의 문헌[Shah, R. R.; Merreces, D.; Husemann, M.; Rees, I.; Abbott, N. L.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L. Macromolecules 2000, 33, 597]에 따른 변형된 절차를 통하여 11-메르카프토-1-운데카놀(11-mercapto-1-undecanol) 및 2-브로모-2-메틸프로피오닐 브로마이드(2-bromo-2-methylpropionyl bromide)를 이용하여 합성하였다.

[0055] [실시예 1]

[0056] 1. 고 밀도 및 고 분자량을 가지는 열 감응성 고분자의 형성

[0057] 실리콘 기판 상에 열 증착을 통해 50 nm의 얇은 Au 필름을 형성하여 금속 기재로서 사용하였다. 상기 Au 필름 상에 개시제로서 [S-(CH₂)₁₁OCOC(CH₃)₂Br]₂를 사용하여 상온에서 24 시간 동안 처리하였다. 상기 개시제 처리된 Au 필름 상에 질소 분위기 상태에서 N-이소프로필아크릴아마이드(N-isopropylacrylamide; NIPAM, 97%) 단량체를 상온에서 60 분 동안 중합시켜 고 밀도 및 고 분자량을 가지는 폴리-N-이소프로필아크릴아미드(PNIPAM) 고분자를 형성하였으며, 상기 고분자에 ZnO 나노입자의 쉬운 도입을 위해 소듐 아자이드(sodium azide)를 이용하여 PNIPAM의 말단을 아자이드기로 치환하였고, 2-프로파질아민(2-propargylamine)을 이용하여 상기 아자이드기를 아민기로 치환하였다. 아민기는 증류수에서 양의 극성을 가진다.

[0058] 2. 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조

[0059] 상기 PNIPAM 고분자에 반도체 나노입자로서 ZnO 나노입자를 8 시간 동안 반응시켜 상기 고분자 상에 도입하여, 고 밀도 및 고 분자량을 가지는 열 감응성 고분자를 포함하는 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 수득하였다.

[0060] 3. 광촉매 활성의 측정

[0061] 상기 제조된 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 광촉매 재료로서 사용하였으며, 자외선을 조사하여 유기 오염물 질인 파라-나이트로 페놀의 시간에 따른 분해 거동을 관찰함으로써 광촉매 활성을 측정하였다. 10 ppm의 나이

트로 페놀 20 mL에 상기의 하이브리드 나노구조체 광촉매를 침지한 후 1 시간 단위로 파라-나이트로 페놀의 흡광도를 측정하였다.

[0062] 상기 실시예 1에 있어서, 도 3의 (a)는 금속 기재로서 사용된 Au 필름을 나타내는 AFM(atomic force microscopy) 이미지이다. 도 3의 (b)는 개시제에 의하여 전처리된 Au 필름을 나타내는 AFM 이미지이다. 도 3의 (c)는 상기 전처리된 Au 필름 상에 PNIPAM이 중합된 상태를 나타내는 AFM 이미지이다. 도 3의 (d)는 상기 PNIPAM이 중합된 Au 필름 상에 ZnO 나노입자가 형성된 상태를 나타내는 SEM 이미지이다.

[0063] 도 4a의 (a) 및 (b)는 광촉매의 처리 분위기 온도가 각각 LCST(32℃) 이하 및 LCST(32℃) 이상일 때의 본 실시예에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 반도체 나노입자 반응 시간별 흡광도를 나타낸 스펙트럼이며, 도 4b는 LCST(32℃) 이하 및 LCST(32℃) 이상에서의 상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 효율을 비교한 그래프이다. 또한, ZnO 나노입자에 파라-나이트로페놀의 흡착을 위해 빛이 조사되지 않는 상태에서 1 시간 동안 방치한 전후의 파라-나이트로페놀의 흡광도(PNP 및 dark)를 측정하였다.

[0064] 도 9의 (a) 내지 (d)는 Au 필름을 개시제에 24 시간 처리한 후 NIPAM을 각각 15 분, 30 분, 45 분, 또는 60 분 동안 중합하였을 때의 열 감응성 고분자의 두께 변화를 AFM 이미지(상단) 및 그래프(하단)로써 나타낸다. 또한, 도 13의 (b)는 실시예 1에 따라 합성된 PNIPAM의 두께를 AFM 이미지(상단) 및 그래프(하단)로써 나타낸다.

[실시예 2]

1. 저 밀도 및 고 분자량을 가지는 열 감응성 고분자의 형성

[0067] 실리콘 기판 상에 열 증착을 통해 50 nm의 얇은 Au 필름을 형성하여 금속 기재로서 사용하였다. 상기 Au 필름 상에 개시제로서 $[S-(CH_2)_{11}OCOC(CH_3)_2Br]_2$ 를 사용하여 상온에서 1 시간 동안 처리하였다. 상기 개시제 처리된 Au 필름 상에 질소 분위기 상태에서 NIPAM(97%) 단량체를 상온에서 60 분 동안 중합시켜 저 밀도 및 고 분자량을 가지는 PNIPAM 고분자를 형성하였으며, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PNIPAM 말단을 아민기로 치환하였다.

2. 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조

[0069] 상기 실시예 1의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법과 동일한 방법으로 저 밀도 및 고 분자량을 가지는 열 감응성 고분자를 포함하는 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 제조하였다.

3. 광촉매 활성의 측정

[0071] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성을 측정하였다.

[0072] 도 5a의 (a) 및 (b)는 광촉매의 처리 분위기 온도가 각각 LCST(32℃) 이하 및 LCST(32℃) 이상일 때의 본 실시예에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 반도체 나노입자 반응 시간별 흡광도를 나타낸 스펙트럼이며, 도 5b는 LCST(32℃) 이하 및 LCST(32℃) 이상에서의 상기 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 효율을 비교한 그래프이다.

[비교예 1]

[0074] Au 필름 상에 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 개시제를 1 시간 동안 처리하여 높은 밀도의 아민기가 치환된 PNIPAM을 형성하였다. 상기 고분자가 형성된 필름 상에 음전하를 띠는 Au 나노입자를 2 시간 흡착시켜 하이브리드 나노구조체를 제조하였다[도 10의 (b)].

[비교예 2]

[0076] Au 필름 상에 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 개시제를 24 시간 동안 처리하여 낮은 밀도의 아민기가 치환된 PNIPAM을 형성하였다. 상기 고분자가 형성된 필름 상에 음전하를 띠는 Au 나노입자를 2 시간 반응시켜 하이브리드 나노구조체를 제조하였다[도 10의 (a)].

[0077] 도 10의 (a) 및 (b)는, 상기 비교예 1 및 2에 따른 음전하를 띠는 금 나노입자를 양전하를 띠는 상이한 밀도의 PNIPAM 상에 도입한 시료의 SEM 이미지로서, 도 10의 (b)는 상기 비교예 1의 SEM 이미지이고, 도 10의 (a)는 상기 비교예 2의 SEM 이미지이다. 도 10은 개시체의 처리 시간에 따라 열 감응성 고분자가 상이한 밀도로 합성되었음을 증명한다.

[0078] 도 11의 (a) 및 (b)는, 각각 실시예 1 및 실시예 2에 따른 양전하를 띠는 열 감응성 고분자(PNIPAM) 상에 음전하 및 양전하를 띠는 가지는 반도체 나노입자(ZnO)를 8 시간 동안 반응시켰을 때의 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 나타내는 SEM 이미지이다.

[실시예 3]

[0080] 1. 고 밀도 및 저 분자량을 가지는 열 감응성 고분자의 형성

[0081] 실리콘 기판 상에 열 증착을 통해 50 nm의 얇은 금 필름을 형성하여 금속 기재로서 사용하였다. 상기 금 필름 상에 개시체로서 $[S-(CH_2)_{11}OCOC(CH_3)_2Br]_2$ 를 사용하여 상온에서 24 시간 동안 처리하였다. 상기 개시체 처리된 금 필름 상에 질소 분위기 상태에서 NIPAM(97%) 단량체를 상온에서 30 분 동안 중합시켜 고 밀도 및 저 분자량을 가지는 PNIPAM 고분자를 형성하였으며, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PNIPAM 말단을 아민기로 치환하였다.

[0082] 2. 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조

[0083] 상기 실시예 1의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법과 동일한 방법으로 고 밀도 및 저 분자량을 가지는 열 감응성 고분자를 포함하는 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 제조하였다.

[0084] 3. 광촉매 활성의 측정

[0085] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성을 측정하였다.

[0086] 도 6a의 (a) 및 (b)는 광촉매의 처리 분위기 온도가 각각 LCST(32℃) 이하 및 LCST(32℃) 이상일 때의 본 실시예에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 반도체 나노입자 반응 시간별 흡광도를 나타낸 스펙트럼이며, 도 6b는 LCST(32℃) 이하 및 LCST(32℃) 이상에서의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 효율을 비교한 그래프이다.

[실시예 4]

[0088] 1. 저 밀도 및 저 분자량을 가지는 열 감응성 고분자의 형성

[0089] 실리콘 기판 상에 열 증착을 통해 50 nm의 얇은 Au 필름을 형성하여 금속 기재로서 사용하였다. 상기 Au 필름 상에 개시체로서 $[S-(CH_2)_{11}OCOC(CH_3)_2Br]_2$ 를 사용하여 상온에서 1 시간 동안 처리하였다. 상기 개시체 처리된 Au 필름 상에 질소 분위기 상태에서 NIPAM(97%) 단량체를 상온에서 30 분 동안 중합시켜 저 밀도 및 저 분자량을 가지는 PNIPAM 고분자를 형성하였으며, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PNIPAM 말단을 아민기로 치환하였다.

[0090] 2. 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조

[0091] 상기 실시예 1의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법과 동일한 방법으로 상기 저 밀도 및 저 분자량을 가지는 열 감응성 고분자를 포함하는 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 제조하였다.

[0092] 3. 광촉매 활성의 측정

[0093] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성을 측정하였다.

[0094] 도 7a의 (a) 및 (b)는 광촉매의 처리 분위기 온도가 각각 LCST(32℃) 이하 및 LCST(32℃) 이상일 때의 본 실시예에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 반도체 나노입자 반응 시간별 흡광도를 나타낸 스펙트럼이며, 도 7b는 LCST(32℃) 이하 및 LCST(32℃) 이상에서의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 효율을 비교한 그래프이다.

프이다.

[0095] 도 2는 본원의 실시예들에 있어서, Au 필름 및 Au 필름 상에 형성된 열 감응성 고분자의 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR)을 나타낸 이미지이다. 본 실시예에서 Au 필름 상에 형성된 열 감응성 고분자인 PNIPAM은 도 2에서 $1,650\text{ cm}^{-1}$, $1,370\text{ cm}^{-1}$, 및 $2,970\text{ cm}^{-1}$ 로서 특징지어지며, 이는, 각각 C=O 스트레칭(stretching), C-H 및 N-H의 혼합 진동(mixed vibration), 및 비대칭(antisymmetric) 변형 CH_3 를 나타낸다. 상기 관찰된 값들은 순수 PNIPAM에 대한 종래의 문헌 값들과 본질적으로 동일한 것을 알 수 있다. 따라서, 본 실시예에 따른 PNIPAM이 SI-ATRP에 의하여 성공적으로 합성되었다는 것을 확인할 수 있었다.

[0096] 상기 실시예 1 내지 4에서의 열 감응성 고분자의 합성 조건을 하기 표 1에 정리하였으며, 도 12의 (a) 내지 (e)에서는 금 필름 및 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 광촉매용 하이브리드 나노구조체들을 AFM 이미지에 의해 비교하였다. 구체적으로, 도 12의 (a)는 Au 필름, 도 12의 (b)는 실시예 1에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체, 도 12의 (c)는 실시예 2에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체, 도 12의 (d)는 실시예 3에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체, 도 12의 (e)에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체는 실시예 4의 AFM 이미지이다.

[표 1]

중합시간 \ 처리시간	개시제 24 시간	개시제 1시간
고분자 1시간	실시예 1 (고 밀도 고 분자량)	실시예 2 (저 밀도 고 분자량)
고분자 30 분	실시예 3 (고 밀도 저 분자량)	실시예 4 (저 밀도 저 분자량)

[0098]

[0099] 하기 표 2에서는 분위기 온도에 따른 상기 실시예 1 내지 4에서 ZnO를 8 시간 동안 반응시켜 제조된 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성을 비교하였다. 상기 실시예 1 내지 4의 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 광촉매로서 사용하였을 때, 오염 물질인 파라-나이트로페놀이 분해된 정도를 퍼센트(중량%)로서 나타내었고, 값이 클수록 높은 광 활성도를 갖는 것을 의미한다. 상기 광촉매의 처리 분위기 온도가 변화하였을 때, 상기 실시예 3의 값이 가장 컸으며, 절대값 또한 다른 실시예들보다 컸다.

[표 2]

광촉매 처리 분위기 온도	실시예 1 고 밀도 고 분자량	실시예 2 저 밀도 고 분자량	실시예 3 고 밀도 저 분자량	실시예 4 저 밀도 저 분자량
LCST 이하	35.6%	49.8%	52.6%	64.4%
LCST 이상	42.7%	28.5%	72.5%	40.7%

[0101]

[실시예 5]

[0103] 1. 열 감응성 고분자의 형성

[0104] 금속 기재로서 Au 필름을 사용하였으며, 상기 Au 필름에 개시제로서 $[\text{S}-(\text{CH}_2)_{11}\text{OCOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2$ 를 사용하여 24 시간 동안 처리하였다. 상기 개시제 처리된 Au 필름 상에 NIPAM(97%) 단량체를 15 분 동안 중합시켜 PNIPAM 고분자를 형성하였으며, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 PNIPAM 말단을 아민기로 치환하였다.

[0105] 2. 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조

[0106] 상기 실시예 1의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 제조 방법과 동일한 방법으로 상기 제조된 열 감응성 고분자를 포함하는 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 제조하였다.

[0107] 3. 광촉매 활성의 측정

[0108] 상기 제조된 광촉매용 하이브리드 나노구조체를 광촉매 재료로서 사용하였으며, 가시광선을 조사하여 유기 오염 물질인 파라-나이트로 페놀의 시간에 따른 분해 거동을 고찰함으로써 광촉매 활성을 측정하였다. 10 ppm의 나이트로 페놀 20 mL에 상기의 하이브리드 나노구조체 광촉매를 침지한 후 1 시간 단위로 파라-나이트로 페놀의 흡광도를 측정하였다.

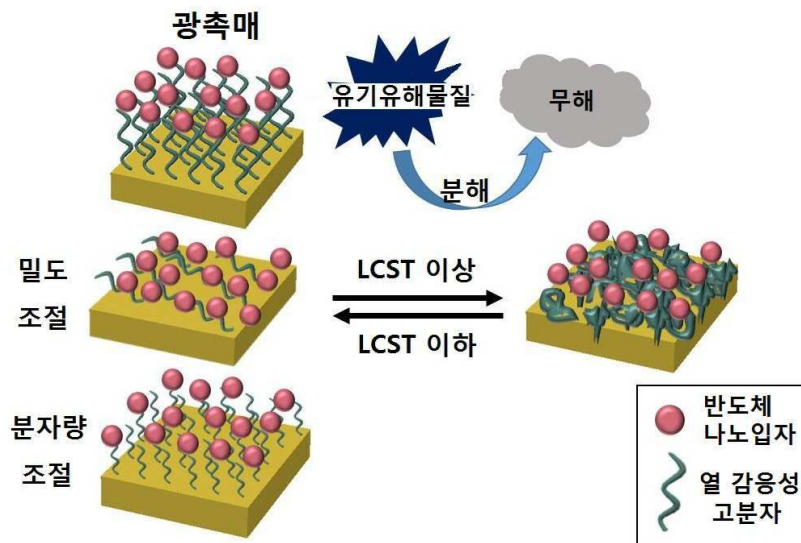
[0109] 도 8a의 (a) 및 (b)는 광촉매의 처리 분위기 온도가 각각 LCST(32℃) 이하 및 LCST(32℃) 이상에서의 본 실시예에 따른 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 가시광선 영역 빛의 조사에 따른 반응 시간별 흡광율을 나타낸 스펙트럼이며, 도 8b는 LCST(32℃) 이하 및 LCST(32℃) 이상에서의 광촉매용 하이브리드 나노구조체의 광촉매 효율을 비교한 그래프이다. 또한, 도 13의 (b)는 실시예 5에 따라 합성된 PNIPAM의 두께를 AFM 이미지(상단) 및 그래프(하단)로써 나타낸다. 도 13의 (a) 및 (b)를 통해 NIPAM의 중합 시간에 따른 열 감응성 고분자의 두께 변화를 확인할 수 있었다.

[0110] 진술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

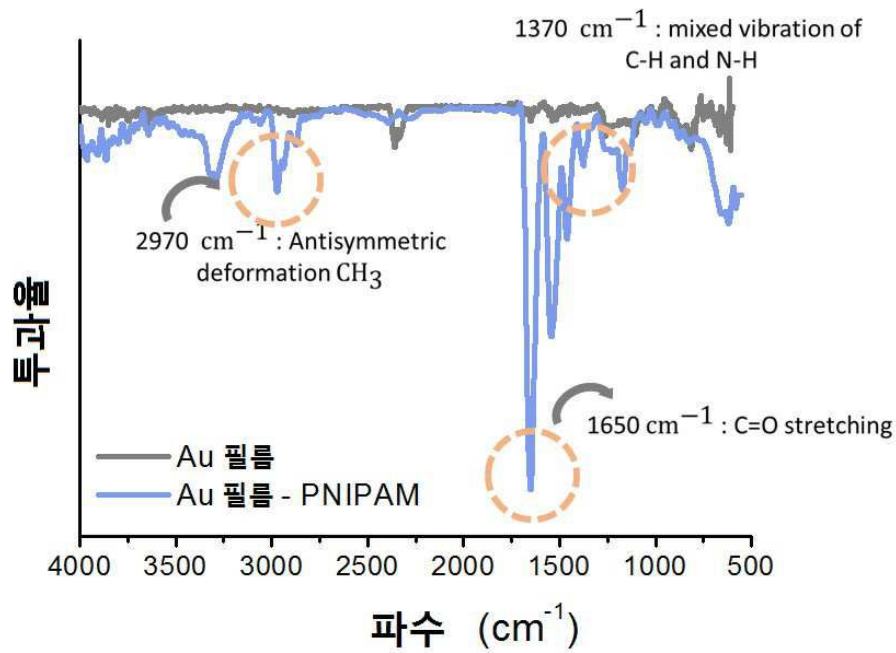
[0111] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

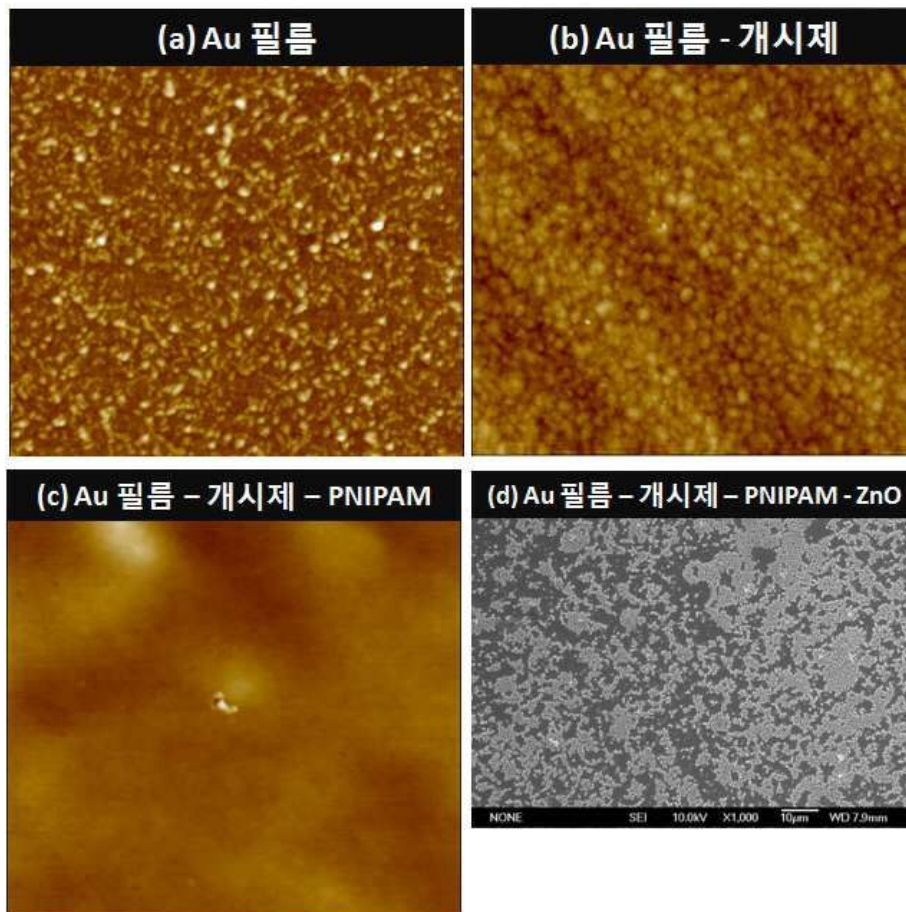
도면1



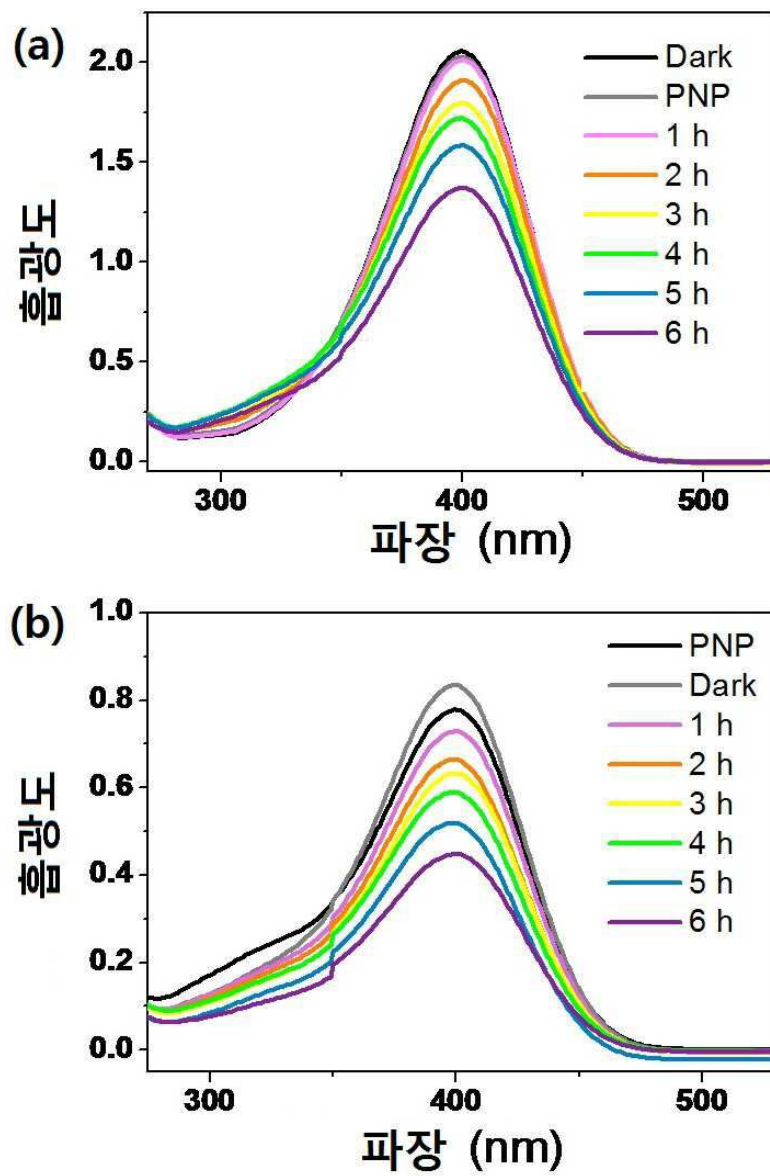
도면2



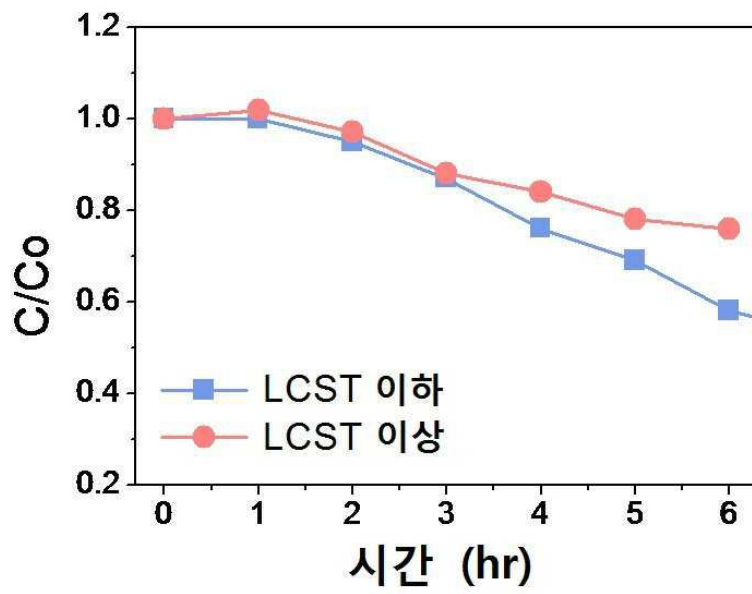
도면3



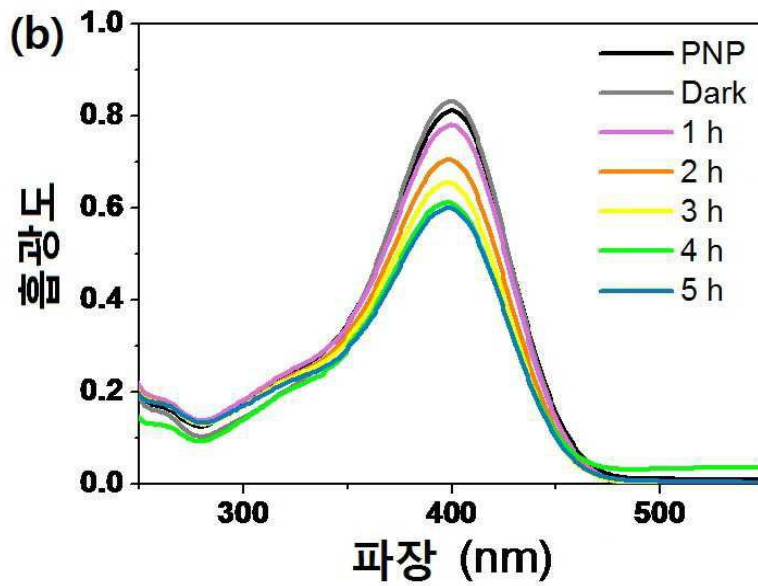
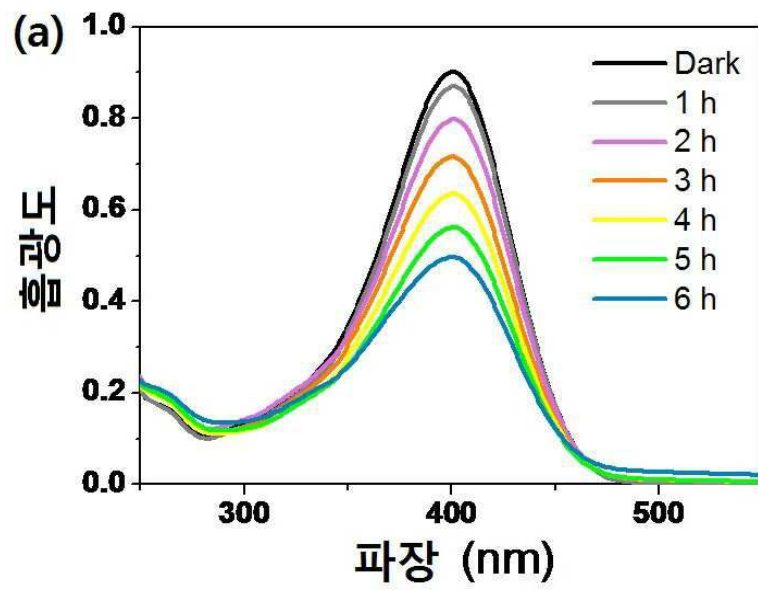
도면4a



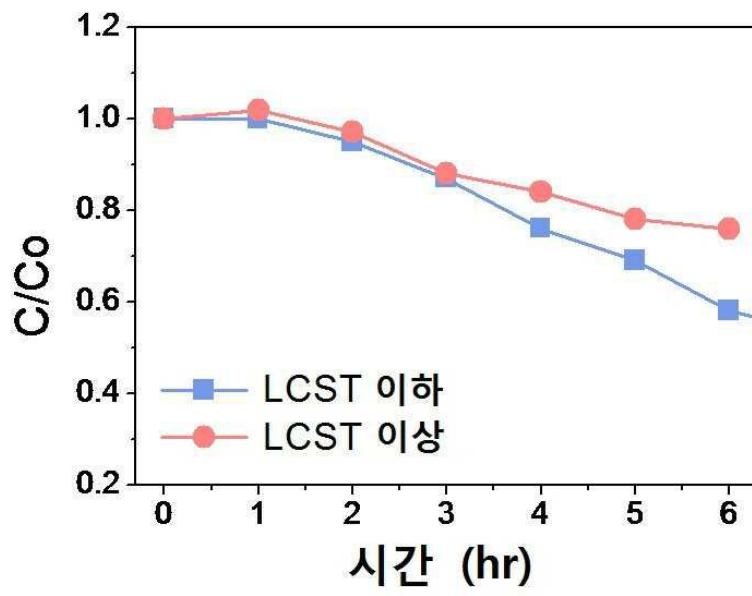
도면4b



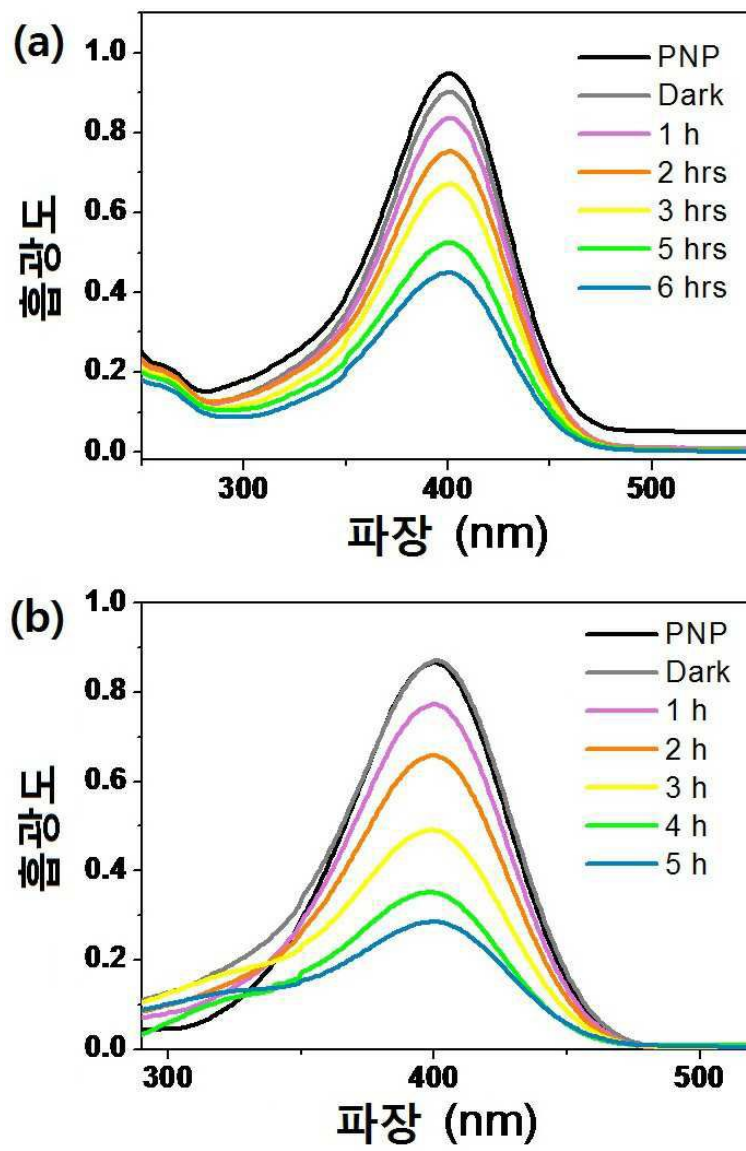
도면5a



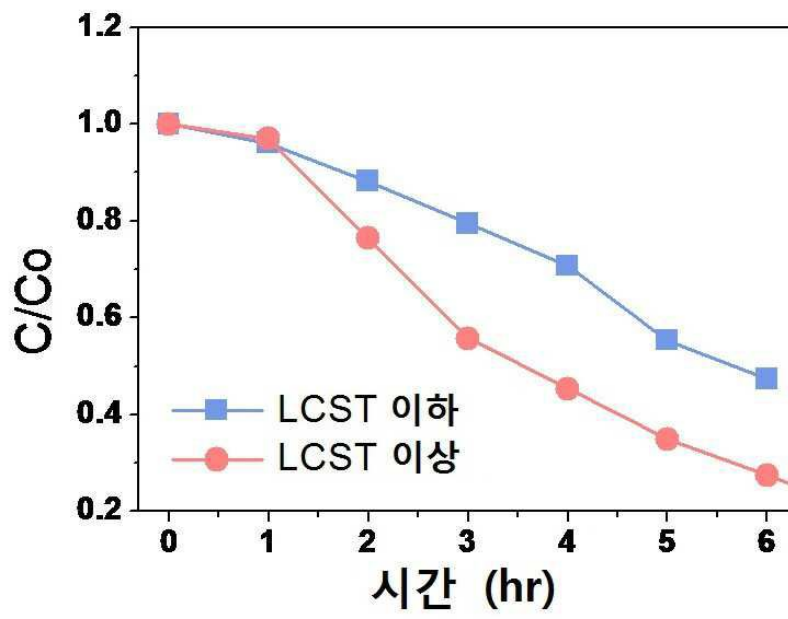
도면5b



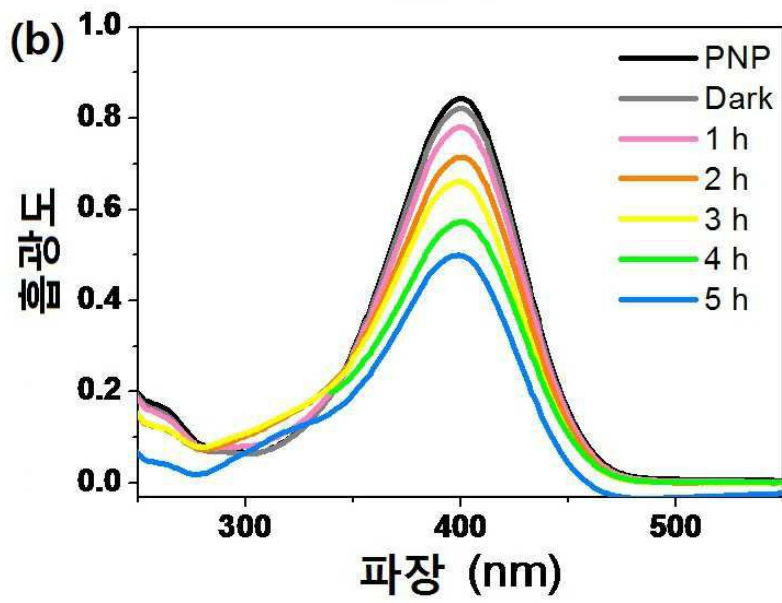
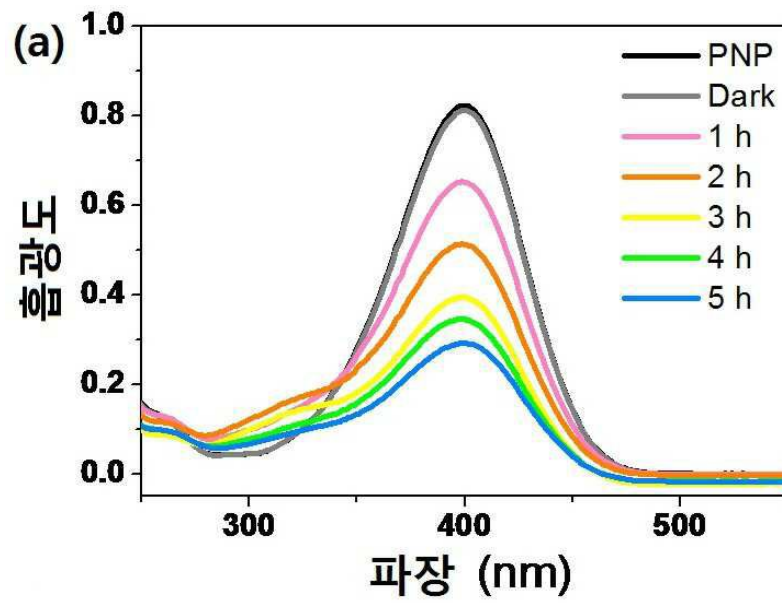
도면6a



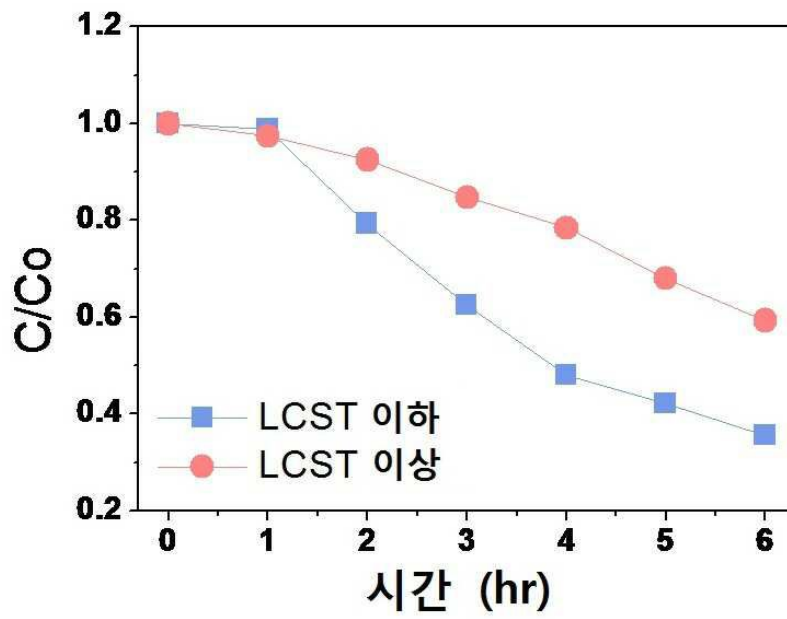
도면6b



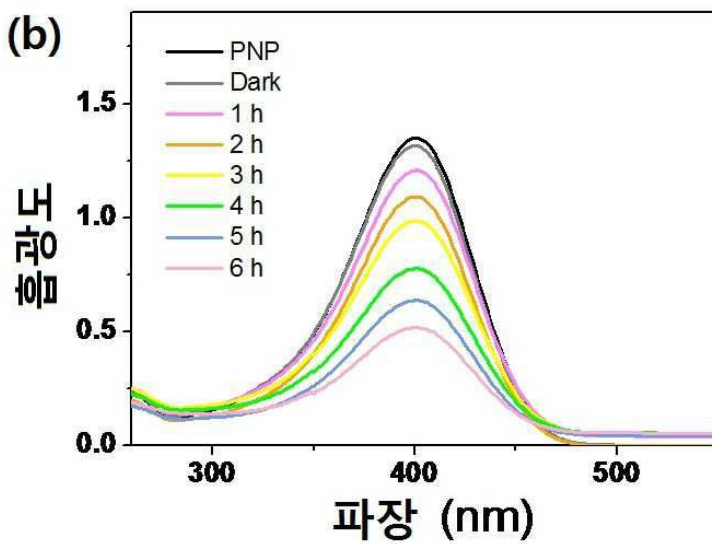
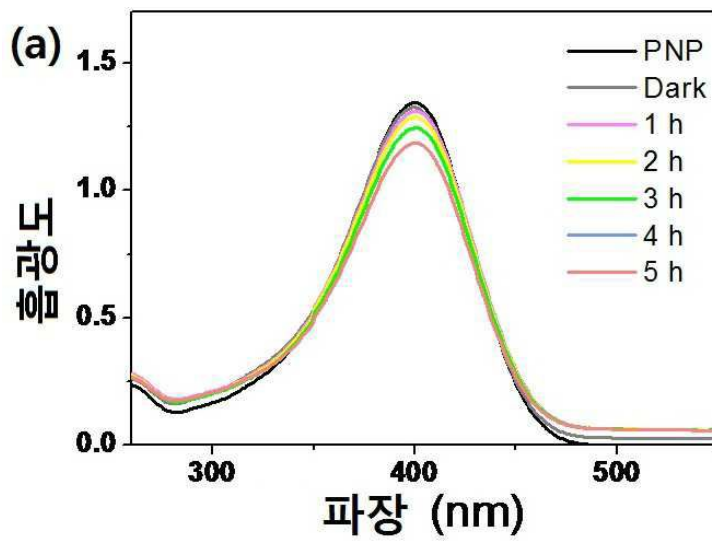
도면7a



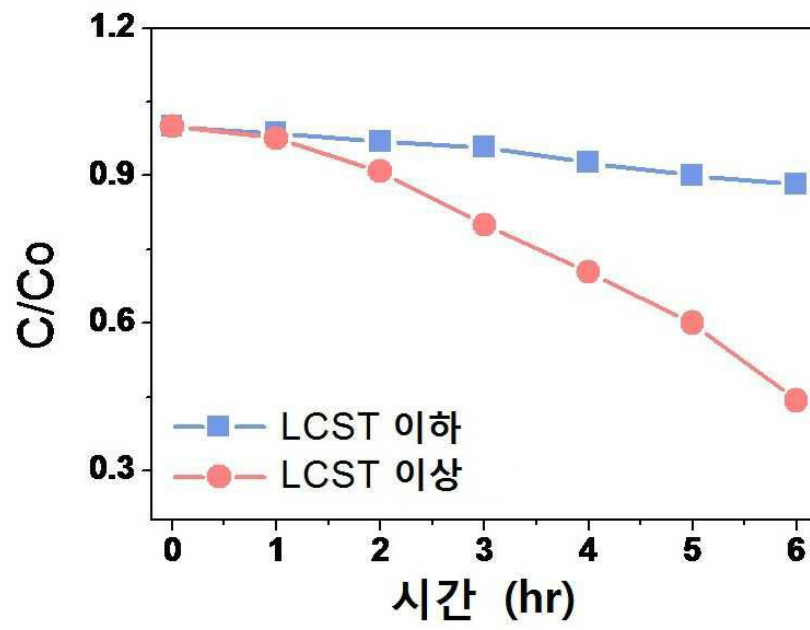
도면7b



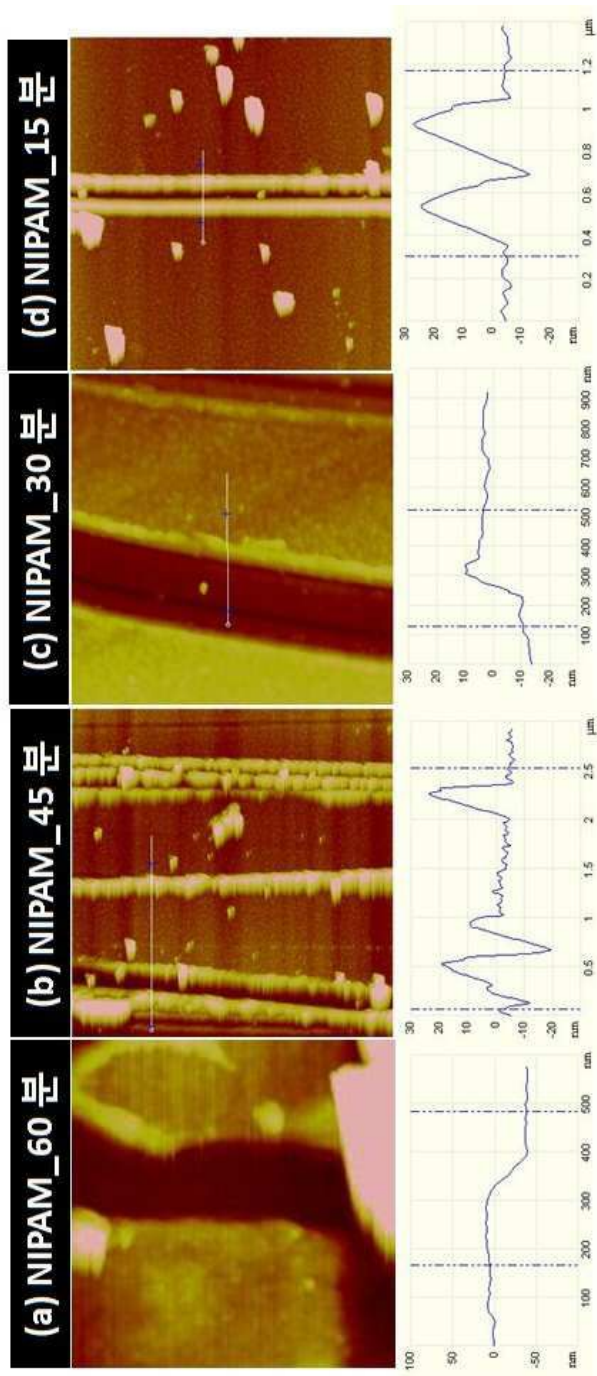
도면8a



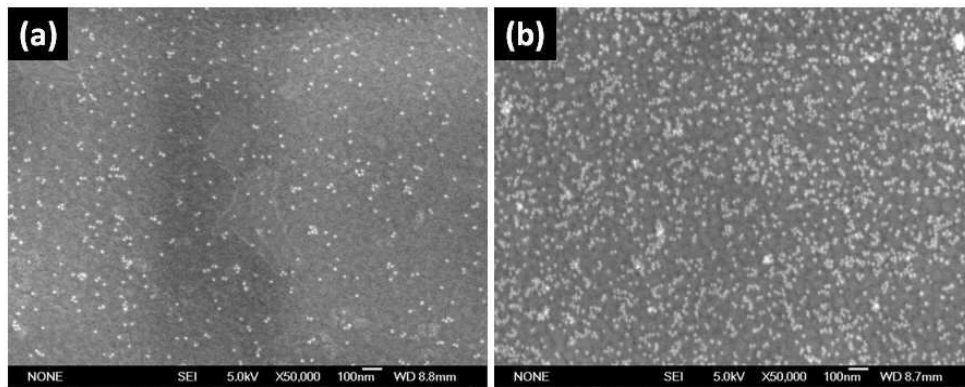
도면8b



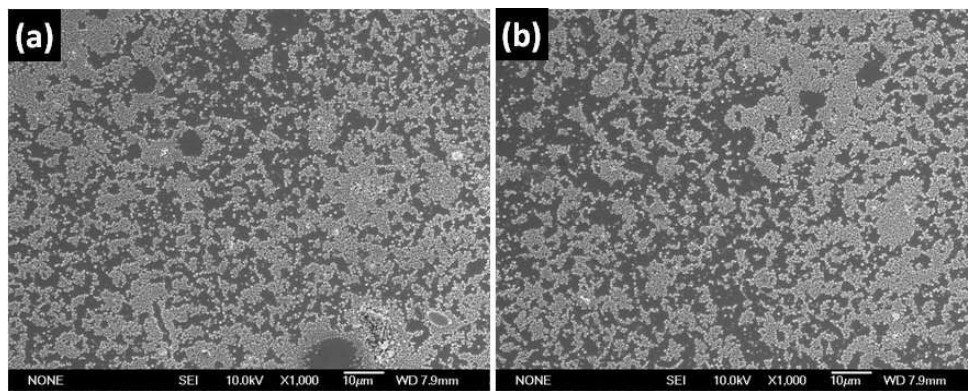
도면9



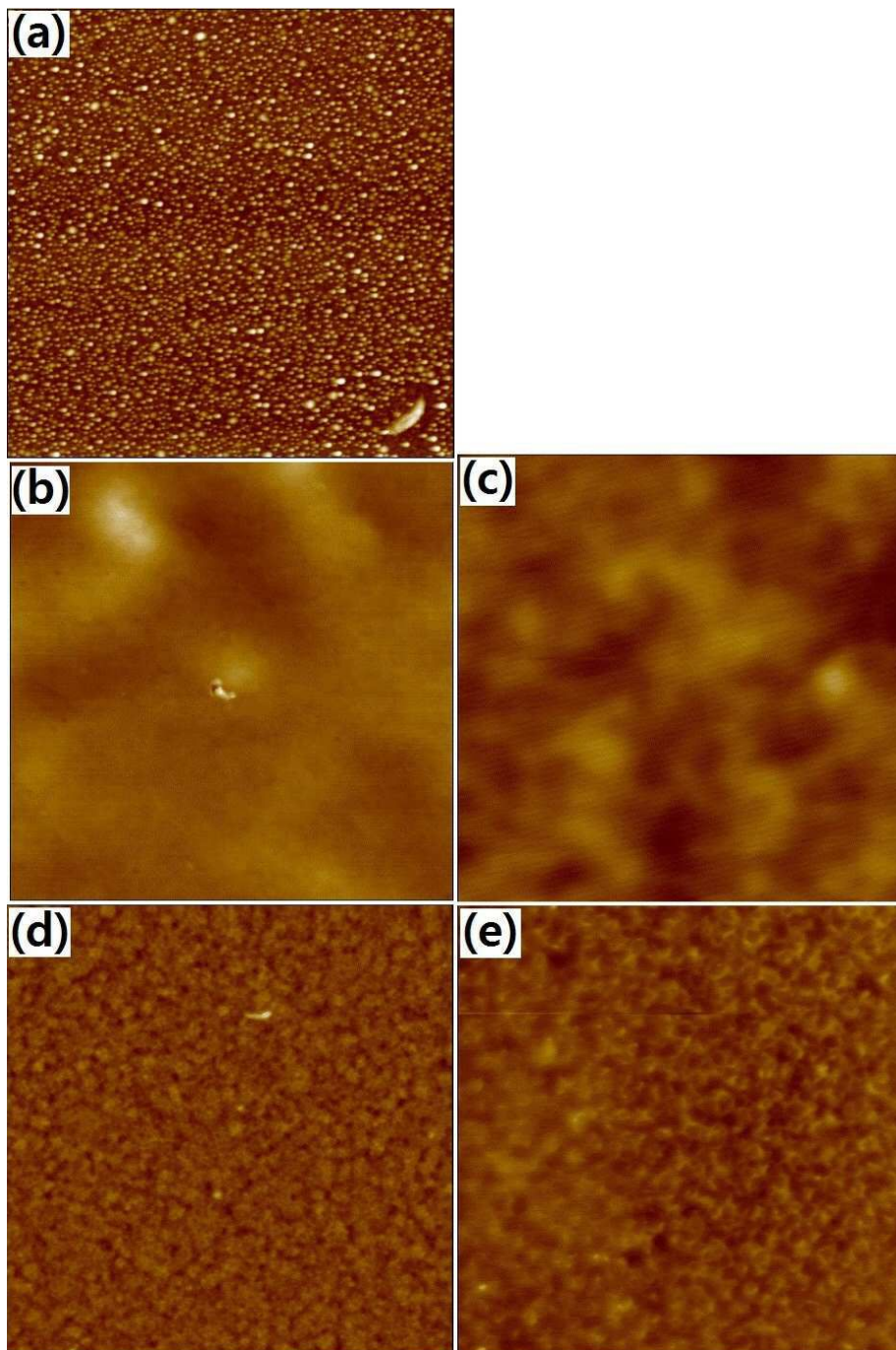
도면10



도면11



도면12



도면13

