



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0022941
(43) 공개일자 2017년03월02일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 23/34</i> (2006.01) <i>B01J 23/38</i> (2006.01)
 <i>B01J 23/75</i> (2006.01) <i>B01J 23/755</i> (2006.01)
 <i>B01J 35/00</i> (2006.01) <i>B01J 35/02</i> (2006.01)
 <i>B01J 37/16</i> (2006.01) <i>B01J 37/34</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/90</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01J 23/34</i> (2013.01)
 <i>B01J 23/38</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0105614
 (22) 출원일자 2016년08월19일
 심사청구일자 2016년08월19일
 (30) 우선권주장
 1020150116592 2015년08월19일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 이화여자대학교 산학협력단
 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)</p> <p>(72) 발명자
 황성주
 서울특별시 마포구 토정로 158, 105동 501호 (하중동, 한강밤섬자이)</p> <p>서지윤
 경기도 부천시 원미구 조마루로 47, 2417동 503호 (상동, 행복한마을 한양하이타운로즈빌1차)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인엠에이피에스</p> |
|---|---|

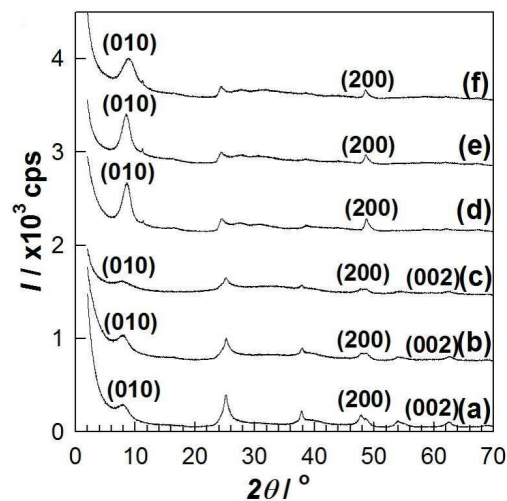
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체 및 상기 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/75 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
B01J 37/345 (2013.01)
H01M 4/9016 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014R1A2A1A10052809
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(전략)(연구분야지정)
연구과제명	박리화된 2차원 무기 나노시트와 그래핀 나노시트를 플랫폼으로 이용한 에너지 및 바이오
기능성을 갖는 나노융합소재의 합성법 개발	
기 여 율	1/2
주관기관	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2014.11.01 ~ 2017.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	10041232
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	지식경제기술혁신사업-산업융합원천기술개발사업
연구과제명	유전율 400이상을 갖는 유전체 무기 나노시트의 합성기술 및 이를 이용한 MLCC 소자용 고
유전체 박막 제조기술 개발	
기 여 율	1/2
주관기관	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2011.12.01 ~ 2015.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

기재로서 층상 금속 산화물 나노시트에서 성장된 금속 나노입자를 포함하고,
상기 층상 금속 산화물 나노시트의 결정 구조에 따라 상기 금속 나노입자의 크기가 제어되는 것인,
금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 금속 나노입자의 크기는 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 결정 구조에 따라 10 nm 내지 40 nm, 또는 10 nm 이하로 조절되는 것인, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 층상 금속 산화물 나노시트의 100 중량부에 대하여 상기 금속 나노입자를 1 중량부 내지 20 중량부 포함하는, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 층상 금속 산화물 나노시트는 티타늄 산화물, 망간 산화물, 코발트 산화물, 및 $(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 금속 나노입자는 Pt, Ag, Cu, Au, Ni, W, Mo, Al, Ta, Ti, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 층상 금속 산화물 나노시트는 유사 레피도크로사이트 티타네이트 또는 트리티타네이트 결정 구조를 가지는 것을 포함하는 것인, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체.

청구항 7

층상 금속 산화물과 수산화 알킬암모늄을 혼합하여 박리된 층상 금속 산화물 나노시트를 형성하는 단계;

상기 박리된 층상 금속 산화물 나노시트에 금속 전구체를 첨가하는 단계; 및,
상기 금속 전구체를 환원시켜 상기 층상 금속 산화물 나노시트 상에서 성장된 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 층상 금속 산화물 나노시트의 100 중량부에 대하여 상기 금속 나노입자를 1 중량부 내지 20 중량부 포함하는, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 수산화 알킬암모늄은 수산화 테트라부틸암모늄, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 및 테트라-n-부틸암모늄 하이드록사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 금속 전구체의 환원은 자외선 조사 또는 환원제에 의해 수행되는 것인, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 환원제는 에틸렌 글리콜, 에탄올, 메탄올, 하이드라진, 포름알데하이드, 부틸알데하이드, 아세트알데하이드, 고분자 분산제, 아스코르브산, N-아세틸시스테인, 및 보로하이드라이드 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 전극 촉매.

청구항 13

제 1 항에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 광촉매.

청구항 14

제 1 항에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 유기반응용 촉매.

청구항 15

제 1 항에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 산화-환원용 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체 및 상기 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 2 차원 금속 산화물 나노시트는 고유적으로 또는 이온이 삽입되어 만들어진 층상 금속 산화물이 박리되어 생성되는, 두께가 약 1 나노미터 안팎으로 극단적으로 얇은 단일층 박막 물질이다. 층상 금속 산화물은 극단적으로 높은 비등방성(anisotropy)을 가지고 있어 한 면 안에서의 결합은 강하지만 면과 면 사이의 결합은 매우 약하기 때문에 쉽게 분리된다. 그렇게 생성된 2 차원 금속 산화물 나노시트를 이용하여 나노시트끼리 또는 다른 물질들과 함께 결합하여 나노구조체를 합성한 연구가 상당수 진행되어 왔다. 2 차원 티탄산화물 나노시트도 이러한 금속 산화물 나노시트 중 한 종류로서, 원재료인 이산화티타늄이 비싸지 않고 독성이 적으며 화학적으로 안정한 촉매 물질이기 때문에 여러 연구진에 의해 티탄산화물 나노시트 그 자체로서 또는 다른 나노 물질들과 함께 혼성시킴으로써 활발한 연구가 진행되어 왔다. 이러한 티탄산화물 나노시트는 이산화티타늄을 층상물질로 만들고 박리하는 방식에 따라 다양한 결정상을 지니게 된다. 그 중 대표적인 티탄산화물 나노시트의 결정상은 유사 레피도크로사이트 상($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2^{0.36-}$)과 트리티타네이트 상($\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$)으로 나노시트를 이루고 있는 TiO_6 정팔면체의 배열에 있어서 차이가 있다는 것이 보고되었다. 유사 레피도크로사이트 상에서는 TiO_6 정팔면체가 일직선으로 배열되어 있는 반면, 트리티타네이트 상에서는 정팔면체가 3 개씩 짝을 지어 계단 모양을 이루고 있다. 이러한 결정구조의 차이에 의해 두 종류의 티탄산화물 나노시트는 형태 등 물리적 성질에서 확연히 구분되는 특징을 가지고 있다.

[0003] 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제2011-0125819호에서는, 2 차원 구조의 이산화망간 나노시트를 포함하는 금속산화물을 적용한 전극 물질에 대하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체 및 상기 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0005] 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

[0006] 본원의 제 1 측면은, 기재로서 층상 금속 산화물 나노시트에서 성장된 금속 나노입자를 포함하고, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 결정 구조에 따라 상기 금속 나노입자의 크기가 제어되는 것인, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 제공한다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, 층상 금속 산화물과 수산화 알킬암모늄을 혼합하여 박리된 층상 금속 산화물 나노시트를 형성하는 단계; 상기 박리된 층상 금속 산화물 나노시트에 금속 전구체를 첨가하는 단계; 및, 상기 금속 전구체를 환원시켜 상기 층상 금속 산화물 나노시트 상에서 성장된 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 전극 촉매를 제공한다.

[0009] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 광촉매를 제공한다.

[0010] 본원의 제 5 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 유기반

응용 촉매를 제공한다.

- [0011] 본원의 제 6 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 산화-환원용 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본원의 일 구현예에 있어서, 금속 산화물 나노시트에 백금, 금, 팔라듐 등의 금속 나노입자를 결합시킴으로써 결합된 금속 나노입자의 크기나 분포 등을 비교하여 상기 금속 산화물 나노시트의 결정구조 차이점이 화학적 성질과 촉매 활성에 미치는 영향에 관한 것이다.

- [0013] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원의 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체는 상기 금속 산화물 나노시트의 결정구조에 따라 상기 결합된 금속 나노입자의 크기를 다양한 크기 범위에서 제어하는 방법을 제공한다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 나노시트의 결정구조에 따라 상기 금 나노입자의 크기를 약 10 nm 이하 또는 약 5 nm 이하의 작은 크기까지도 조절할 수 있다.

- [0014] 또한, 본원의 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체는 연료전지, 슈퍼커패시터 등의 전극 촉매, 광촉매, 유기반응용 촉매, 및 산화-환원용 촉매로서 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-백금 나노입자 복합체의 X-선 회절 패턴을 나타낸 그래프이다: (a) Pt-유사 레피도크로사이트 5 wt%, (b) Pt-유사 레피도크로사이트 10 wt%, (c) Pt-유사 레피도크로사이트 20 wt%, (d) Pt-트리티타네이트 5 wt%, (e) Pt-트리티타네이트 10 wt%, (f) Pt-트리티타네이트 20 wt%.

도 2의 (a) 내지 (f)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-백금 나노입자 복합체의 전자투과현미경 이미지이다: (a) Pt-유사 레피도크로사이트 5 wt%, (b) Pt-유사 레피도크로사이트 10 wt%, (c) Pt-유사 레피도크로사이트 20 wt%, (d) Pt-트리티타네이트 5 wt%, (e) Pt-트리티타네이트 10 wt%, (f) Pt-트리티타네이트 20 wt%.

도 3의 (a) 내지 (f)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-백금 나노입자 복합체의 백금 나노입자 크기 분포 그래프이다: (a) Pt-유사 레피도크로사이트 5 wt%, (b) Pt-유사 레피도크로사이트 10 wt%, (c) Pt-유사 레피도크로사이트 20 wt%, (d) Pt-트리티타네이트 5 wt%, (e) Pt-트리티타네이트 10 wt%, (f) Pt-트리티타네이트 20 wt%.

도 4의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-백금 나노입자 복합체의 주사형 투과전자현미경(STEM) 이미지이다: (a) Pt-트리티타네이트 5 wt% 및 (b) Pt-유사 레피도크로사이트 5 wt%의 BF-STEM 이미지, (c) Pt-트리티타네이트 5 wt% 및 (d) Pt-유사 레피도크로사이트 5 wt%의 HAADF-STEM 이미지.

도 5의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-백금 나노입자 복합체의 에너지 분산형 분석(EDS)-원소 성분 맵핑(mapping) 이미지이다: (a) Pt-유사 레피도크로사이트 5 wt%, (b) Pt-트리티타네이트 5 wt%.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-백금 나노입자 복합체의 Pt L3-edge EXAFS 스펙트럼의 푸리에 변환(Fourier transform) 그래프이다: (a) Pt-유사 레피도크로사이트 5 wt%, (b) Pt-유사 레피도크로사이트 10 wt%, (c) Pt-유사 레피도크로사이트 20 wt%, (d) Pt-트리티타네이트 5 wt%, (e) Pt-트리티타네이트 10 wt%, (f) Pt-트리티타네이트 20 wt%, (g) PtO₂, (h) Pt 금속.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-백금 나노입자 복합체의 확산반사 UV-Vis 스펙트럼 그래프이다: (a) Pt-유사 레피도크로사이트 5 wt%, (b) Pt-유사 레피도크로사이트 10 wt%, (c) Pt-유사 레피도크로사이트 20 wt%, (d) Pt-트리티타네이트 5 wt%, (e) Pt-트리티타네이트 10 wt%, (f) Pt-트리티타네이트 20 wt%, (g) 유사 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트, (h) 트리티타네이트 티탄산화물 나노시트.

도 8의 (a) 및 (b)는, 각각 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-백금 나노입자 복합체의 산소 환원 반응 편광 곡선(ORR polarization curve) 및 과산화수소 생성 선택성 플롯을 나타낸 것이다: 5 wt%(실선), 10 wt%(쇄선) 20 wt% (1점 쇄선).

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-금 나노입자 복합체의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다: (a) Au-유사 레피도크로사이트(15:3.75), (b) Au-유사 레피도크로사이트(15:6), (c) Au-유사 레피도크로사이트(15:15), (d) Au-트리티타네이트(15:3.75), (e) Au-트리티타네이트(15:6), (f) Au-트리티타네이트(15:15).

도 10의 (a) 내지 (f)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-금 나노입자 복합체의 금 나노입자 크기 분포 그래프이다: (a) Au-유사 레피도크로사이트(15:3.75), (b) Au-유사 레피도크로사이트(15:6), (c) Au-유사 레피도크로사이트(15:15), (d) Au-트리티타네이트(15:3.75), (e) Au-트리티타네이트(15:6), (f) Au-트리티타네이트(15:15).

도 11의 (a) 내지 (f)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-금 나노입자 복합체의 전자투과현미경 이미지이다: (a) Au-유사 레피도크로사이트(15:3.75), (b) Au-유사 레피도크로사이트(15:6), (c) Au-유사 레피도크로사이트(15:15), (d) Au-트리티타네이트(15:3.75), (e) Au-트리티타네이트(15:6), (f) Au-트리티타네이트(15:15).

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 층상 티탄산화물 나노시트-금 나노입자 복합체의 표면 증강 라만 분석 그래프이다: (a) 트리티타네이트/4-MBA, (b) Au-트리티타네이트/4-MBA, (c) 유사 레피도크로사이트/4-MBA, (d) Au-유사 레피도크로사이트/4-MBA.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 아래에서는 첨부된 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 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. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0020] 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.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 제 1 측면은, 기재로서 층상 금속 산화물 나노시트에서 성장된 금속 나노입자를 포함하고, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 결정 구조에 따라 상기 금속 나노입자의 크기가 제어되는 것인, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 제공한다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체는 별도의 추가 기재 없이 상기 층상 금속 산화물 나노시트를 기재로서 사용하며, 상기 층상 금속 산화물 나노시트에 금속 나노입자를 성장시켜

상기 나노시트와 상기 금속 나노입자가 결합된다. 또한, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 결정 구조에 따라 결합되는 금속 나노입자의 크기를 다양한 크기 범위에서 제어할 수 있다.

- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자의 크기는 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 결정 구조에 따라 약 10 nm 내지 약 40 nm, 또는 약 10 nm 이하로 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 결정 구조가 유사 레피도크로사이트 티타네이트인 경우 약 10 nm 내지 약 40 nm로 조절될 수 있고, 트리티타네이트인 경우 약 10 nm 이하로 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 나노입자의 크기는 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 또는 약 30 nm 내지 약 40 nm 범위에서 조절되거나; 또는 약 10 nm 이하, 약 8 nm 이하, 약 6 nm 이하, 약 5 nm 이하, 약 4 nm 이하, 약 3 nm 이하, 약 2 nm 이하, 약 1 nm 이하, 또는 약 3 nm 내지 약 5 nm의 작은 입자 범위에서 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 나노시트로서 트리티타네이트 나노시트에, 금속 나노입자로서 백금을 이용하는 경우 상기 백금 나노입자의 크기는 약 5 nm 이하 또는 약 4 nm 이하로서 조절될 수 있고, 금속 나노입자로서 금(Au)을 이용하는 경우 상기 금 나노입자의 크기는 약 10 nm 이하로서 조절될 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 약 100 중량부에 대하여 상기 금속 나노입자를 약 1 중량부 내지 약 20 중량부 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 약 100 중량부에 대하여 상기 금속 나노입자를 약 1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 1 중량부 내지 약 15 중량부, 약 1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 3 중량부 내지 약 20 중량부, 약 5 중량부 내지 약 20 중량부, 약 10 중량부 내지 약 20 중량부, 또는 약 15 중량부 내지 약 20 중량부 포함하는 것일 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 티타늄 산화물, 망간 산화물, 코발트 산화물, 및 $(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})\text{O}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자는 Pt, Ag, Cu, Au, Ni, W, Mo, Al, Ta, Ti, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 금속 산화물 나노시트는 유사 레피도크로사이트 티타네이트 또는 트리티타네이트 결정 구조를 가지는 것을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 유사 레피도크로사이트 티타네이트 결정 구조의 나노시트에 비해 상기 트리티타네이트 결정 구조의 나노시트에서, 상기 금속 나노입자가 더 골고루 분산되어 결합될 수 있으며, 더 작은 크기의 금속 나노입자가 결합될 수 있다. 예를 들어, 상기 유사 레피도크로사이트 티타네이트 결정 구조의 나노시트에 결합된 백금 나노입자의 크기는 약 2 nm 내지 약 5 nm 또는 약 2 nm 내지 약 3 nm, 금 나노입자의 크기는 약 10 nm 내지 약 40 nm 또는 약 15 nm 내지 약 35 nm일 수 있고, 상기 트리티타네이트 결정 구조의 나노시트에 결합된 백금 나노입자의 크기는 약 2 nm 이하, 금 나노입자의 크기는 약 10 nm 이하인 것일 수 있다.
- [0033] 본원의 제 2 측면은, 층상 금속 산화물과 수산화 알킬암모늄을 혼합하여 박리된 층상 금속 산화물 나노시트를 형성하는 단계; 상기 박리된 층상 금속 산화물 나노시트에 금속 전구체를 첨가하는 단계; 및, 상기 금속 전구체를 환원시켜 상기 층상 금속 산화물 나노시트 상에서 성장된 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는, 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원은 상기 층상 금속 산화물 나노시트에 백금, 금, 팔라듐 등의 금속 나노입자를 결합시킴으로써 결합된 금속 나노입자의 크기나 분포 등을 비교함으로써, 화학적 성질과 촉매 활성에 상기 금속 산화물 나노시트의 결정구조 차이점이 미치는 영향에 관한 것이다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 약 100 중량부에 대하여 상기 금속 나노입자를 약 1 중량부 내지 약 20 중량부 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 약 100 중량부에 대하여 상기 금속 나노입자를 약 1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 1 중량부 내지 약 15 중량부, 약 1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 3 중량부 내지 약 20 중량부, 약 5 중량부 내지 약 20 중량부, 약 10 중량부 내지 약 20 중량부, 또는 약 15 중량부 내지 약 20 중량부 포함하는 것일 수 있다.

- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수산화 알킬암모늄은 수산화 테트라부틸암모늄, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 및 테트라-n-부틸암모늄 하이드록사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원은 자외선 조사 또는 환원제에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 환원의 수행은 상기 금속 나노입자로서 사용되는 물질에 따라 자외선 조사 또는 환원제를 이용하여 수행되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 나노입자가 백금(Pt)일 경우, 자외선을 조사하여 환원시키는 것일 수 있고, 상기 금속 나노입자가 금(Au)일 경우, 환원제를 이용하여 환원시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 환원제는 에틸렌 글리콜, 에탄올, 메탄올, 하이드라진, 포름알데하이드, 부틸알데하이드, 아세트알데하이드, 고분자 분산제, 아스코르브산, N-아세틸시스테인, 및, 보로하이드라이드 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원의 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체는 상기 금속 산화물 나노시트의 결정구조에 따라 상기 결합된 금속 나노입자의 크기를 다양한 크기 범위에서 제어할 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 나노입자의 크기는 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 결정 구조에 따라 약 10 nm 내지 약 40 nm, 또는 약 10 nm 이하로 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 층상 금속 산화물 나노시트의 결정 구조가 유사 레피도크로사이트 티타네이트인 경우 약 10 nm 내지 약 40 nm로 조절될 수 있고, 트리티타네이트인 경우 약 10 nm 이하로 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 나노입자의 크기는 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 또는 약 30 nm 내지 약 40 nm 범위에서 조절되거나; 또는 약 10 nm 이하, 약 8 nm 이하, 약 6 nm 이하, 약 5 nm 이하, 약 4 nm 이하, 약 3 nm 이하, 약 2 nm 이하, 약 1 nm 이하, 또는 약 3 nm 내지 약 5 nm의 작은 입자 범위에서 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물 나노시트로서 트리티타네이트 나노시트에, 금속 나노입자로서 백금을 이용하는 경우 상기 백금 나노입자의 크기는 약 5 nm 이하 또는 약 4 nm 이하로서 조절될 수 있고, 금속 나노입자로서 금(Au)을 이용하는 경우 상기 금 나노입자의 크기는 약 10 nm 이하로서 조절될 수 있다.
- [0042] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 전극 촉매를 제공한다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체는 연료 전지, 이차 전지, 및 슈퍼커패시터용 전극 촉매로서 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 촉매는 산소 환원 반응 또는 일산화탄소 산화 반응 등에서 음극의 전극 촉매로서 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 광촉매를 제공한다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 자외선 영역의 파장에서 활성화되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광촉매는 수소 기체 생성 반응 또는 유기물 분해 반응 등에서 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 본원의 제 5 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 유기반응용 촉매를 제공한다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기반응용 촉매는 유기화합물의 수소화 반응 등에서 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0053] 본원의 제 6 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 금속 산화물 나노시트-금속 나노입자 복합체를 포함하는, 산화-환원용 촉매를 제공한다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산화-환원용 촉매는 메탄올, 메틸렌블루 등의 유기물의 산화-환원, 또는 일산화탄소 발생, 수소 발생을 위한 산화-환원용 촉매로서 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0056] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0058] **[실시예]**
- [0059] 본원의 실시예에 따른 층상 티탄산화물을 합성하기 위해 사용된 이산화티타늄(TiO_2), 탄산세슘(Cs_2CO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBA), 메틸아민(MA), 프로필아민(PA), 염화백금산, 염화금, 및 소듐 보로하이드라이드는 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하였다. 산소 환원 반응 시 작업 전극 물질(catalyst ink) 제조를 위해 사용된 카본 블랙(carbon black, Vulcan-XC72R)과 5 wt% Nafion, 및 전해질 수용액을 만들기 위해 사용된 과염소산(HClO_4)은 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하였고, 작업 전극 물질을 혼합하는데 사용된 용매인 2-프로판올($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)은 ㈜삼전순약공업 사의 제품을 사용하였다. X-선 회절 패턴은 Rigaku 사의 D/max 2000vk/pc 모델을 사용하였고, 전자주사현미경과 전자투과현미경은 각각 JEOL 사의 JSM-6700F와 JEM-2100F 모델을 사용하였다. X-선 흡수 모서리 근처 구조 스펙트럼의 측정은 포항 가속기연구소의 PLS-II 방사광가속기를 통해 측정하였다. 산소 환원 반응 시 산소 환원 활성과 과산화수소 생성 선택성은 ALS Co.의 회전 고리-원판 전극 회전기(RRDE-3A rotator)와 Pt-ring glassy carbon disk 전극으로 측정하였다. 표면 증강 라만 산란 스펙트럼 측정은 Horiba 사의 Jobin Yvon LabRam Aramis 분광기에 의해 측정하였다.
- [0061] **<층상 유사 레피도크로사이트 티타네이트 콜로이드의 준비>**
- [0062] TiO_2 와 Cs_2CO_3 를 당량으로 혼합하여 800℃에서 20 시간 동안 2 회 고상 합성하여 $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4$ 를 수득하였다. 1 M HCl 용액에 상기 $\text{Cs}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4$ 를 넣고 HCl 용액을 1 일 간격으로 3 회 이상 교체해주며 교반시켰다. 양성자 치환된 $\text{H}_{0.67}\text{Ti}_{1.83}\square_{0.17}\text{O}_4$ 를 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(tetrabutylammonium hydroxide) 용액에 넣고 1 주일 동안 교반시켜 박리화된 유사 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2^{0.36-}$)를 수득하였다.
- [0064] **<층상 트리티타네이트 콜로이드의 준비>**
- [0065] TiO_2 와 Na_2CO_3 를 당량으로 혼합하여 800℃에서 20 시간 동안 3 회 고상 합성하여 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 를 수득하였다. 1 M HCl 용액에 상기 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 를 넣고 HCl을 1 일 간격으로 3 회 이상 교체해주며 교반시켰다. 양성자 치환된 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 를 메틸아민(methylamine, MA) 용액에 넣고 60℃에서 6 일 동안 교반시켜 아민이 삽입된 $\text{MA}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 를 수득한 후, 상기 $\text{MA}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 를 프로필아민(propylamine, PA) 용액에 넣고 60℃에서 6 일 동안 더 교반시켜 $\text{PA}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 를 제조하였다. 상기 제조된 $\text{MA}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 를 증류수에 넣어 1 시간 동안 박리시켜 트리티타네이트 나노시트($\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$)를 수득하였다.
- [0067] **<나노시트에서의 백금 나노입자의 성장>**
- [0068] 유사 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트 및 트리티타네이트 나노시트 콜로이드에 남아 있는 TBA, MA, 또는 PA 등을 제거하기 위해 상기 콜로이드를 증류수로 투석한 후 상기 투석한 콜로이드의 농도를 2 mM이 되도록 제조하였다. 상기 제조된 2 mM 콜로이드 100 mL와, 결과적으로 생성되는 Pt 나노입자의 비율이 각각 5, 10, 20

wt%가 되는 농도의 염화백금산(chloroplatinic acid) 용액을 넣어 혼합액을 제조하였다. 상기 제조된 혼합액을 진공 배관(vacuum line)의 반응기에 넣고 교반시키며 혼합액에 녹아 있는 기체를 뽑아내었다. 기체를 모두 뽑아낸 상태에서 300 W 제논 램프를 이용하여 2 시간 동안 자외선을 조사하여 PtCl_6^{2-} 이온을 환원시켰다. 나노시트에 결합된 백금 이온이 황색을 띠는 회색의 백금 나노입자로 완전히 환원되면, 용액을 충분히 세척한 후 동결 건조하여 백금 나노입자가 결합된 티탄산화물 나노시트 분말을 수득하였다.

[0070] <나노시트에서의 금 나노입자의 성장>

[0071] 유사 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트 및 트리티타네이트 나노시트 콜로이드에 남아 있는 TBA, MA, 또는 PA 등을 제거하기 위해 상기 콜로이드를 증류수로 투석한 후 상기 투석한 콜로이드의 농도를 3 mM이 되도록 제조하였다. 상기 제조된 3 mM 콜로이드 50 mL와 첨가한 금 이온의 비율이 각각 15:3.75, 15:6, 15:15가 되는 농도의 염화금(gold chloride) 용액의 혼합액을 만들어 15 시간 동안 금 이온이 나노시트에 결합되도록 교반하였다. 충분히 교반시킨 후 환원제인 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride) 용액을 한 방울씩 천천히 첨가한 후 2 시간 동안 혼합하였다. 나노시트에 결합된 금 이온이 보랏빛의 금 입자로 완전히 환원되면 용액을 충분히 세척한 후 동결 건조하여 금 나노입자가 결합된 티탄산화물 나노시트 분말을 수득하였다.

[0073] <특성 분석>

[0074] 본 실시예의 특성 분석 전체에서, Pt-유사 레피도크로사이트 5%, 10%, 및 20%는 각각 유사 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트에 5%, 10%, 및 20%의 Pt 나노입자가 결합된 시료를 의미하는 것이고, Pt-트리티타네이트 5%, 10%, 및 20%는 각각 트리티타네이트 나노시트에 5%, 10%, 및 20%의 Pt 나노입자가 결합된 시료를 의미하는 것이다.

[0075] 도 1은 다양한 함유량의 백금 나노입자를 결합시킨 층상 티탄산화물 나노시트의 X-선 회절 분석 그래프이다. 백금 나노입자가 결합된 티탄산화물 나노시트들의 회절 패턴에서 나노시트들이 무질서적으로 쌓인 구조의 넓고 뭉뚱한 피크들이 발견되었다. 백금 나노입자가 결합된 유사 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트와 트리티타네이트 나노시트의 (010) 회절 피크의 위치는 각각 $2\theta=7.82^\circ$ 내지 8.03° , $2\theta=8.44^\circ$ 내지 8.93° 에서 나타났다. 이에 해당되는 면간 거리는 각각 11.01 Å 내지 11.39 Å, 9.89 Å 내지 10.46 Å로서 나노시트의 결정 구조에 따라 층 간격이 약간의 차이가 있었다. 이는 층상 금속 산화물로부터 나노시트를 박리시키기 위하여 서로 다른 아민을 첨가하였고, 박리와 세척 후에도 약간의 아민이 층 사이에 조금씩 남아있을 수 있다는 것을 보여준다. 한편, 백금 나노입자에 상응하는 피크는 발견되지 않았다. 이는, 백금 나노입자의 크기가 매우 작아서 X-선 회절 패턴에 검출되지 않았을 것으로 추측된다.

[0076] 도 2의 (a) 내지 (f)는 백금 나노입자를 결합시킨 층상 티탄산화물 나노시트의 투과전자현미경 이미지이다. 모든 백금 나노입자-트리티타네이트 구조의 층상 티탄산화물 나노시트 샘플에서 백금 나노입자들이 골고루 분산되어 결합되어 있었다. 반면, 유사 레피도크로사이트 구조의 티탄산화물에 결합된 백금 나노입자는 응집 현상을 나타냈다. 트리티타네이트 구조에 결합된 나노입자들은 유사 레피도크로사이트 구조에 결합된 백금 나노입자들에 비해 더욱 균일한 분포도를 보이고, 나노입자들의 크기 또한 더욱 작은 것을 확인할 수 있었다.

[0077] 도 3의 (a) 내지 (f)는 각 층상 티탄산화물 나노시트에 결합한 백금 나노입자의 크기 분포를 분석한 그래프이다. 유사 레피도크로사이트 티타네이트와 트리티타네이트에 결합된 백금 나노입자들의 평균 크기는 각각 2 내지 3 nm 및 0 내지 2 nm였다. 특징적으로, 유사 레피도크로사이트 티타네이트에는 트리티타네이트 구조 티탄산화물에는 존재하지 않는, 평균 크기 약 20 nm 크기의 2 차 입자들이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 여기서, 상기 2 차 입자는 유사 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트에서 백금이 유사 단일 원자보다는 금속 입자들끼리 뭉쳐 생성된 입자들을 의미한다.

[0078] 도 4의 (a) 내지 (d)는 백금 나노 입자를 결합시킨 층상 티탄산화물 나노시트 복합체에서 유사 단일 백금 원자를 관찰하기 위해 측정된 주사형 투과전자현미경(STEM) 이미지이다. BF(bright field)-STEM과 HAADF(high angle annular dark field)-STEM을 이용하여 이미지를 측정한 결과, 유사 레피도크로사이트 구조에 비해 트리티타네이트 구조의 티탄산화물에 더 많은 유사 단일 백금 원자가 발견되었다. 트리티타네이트 구조의 티탄산화물에 결합된 유사 단일 백금 원자 입자의 수는 결합된 전체 백금 입자의 수 중 40%를 차지한 반면, 유사 레피도크로사이트 구조의 티탄산화물에 결합한 유사 단일 백금 원자의 수는 전체 백금 입자의 수 중 5% 정도였다.

- [0079] 도 5의 (a) 및 (b)는 백금 나노입자를 결합시킨 층상 티탄산화물 나노시트를 에너지 분산형 분석기(EDS)로 각 원소 성분을 맵핑(mapping)한 이미지이다. 상기 주사전자현미경 이미지에서는 백금 나노입자를 관찰할 수 없었지만, 맵핑 결과, 모든 백금 나노입자를 결합시킨 층상 티탄산화물 나노시트는 백금과 티타늄, 산소 원소가 전체적으로 균일하게 분포되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, EDS 분석 결과, Pt-유사 레피도크로사이트 5, 10, 20 wt%의 백금 함량은 각각 6.5, 12.8, 21.7 wt%이고, Pt-트리티타네이트 5, 10, 20 wt%에서의 백금 함량은 각각 4.2, 9.8, 19.5 wt%로서, 트리티타네이트에 비해 유사 레피도크로사이트 구조에서 백금 함량이 더욱 높게 나타났다.
- [0080] 도 6은 백금 금속과 PtO₂을 대조군으로 설정한 백금 나노입자와 층상 티탄산화물 복합체의 Pt L3-edge EXAFS 스펙트럼에 푸리에 변환(Fourier transform)을 적용시킨 그래프이다. 대조군인 백금 금속은 ~2.6 Å에서 (Pt-Pt)의 FT 피크가 존재하는 반면, PtO₂는 ~1.7 Å에서 (Pt-O) 피크가 존재하였다. 스펙트럼 측정 결과, 합성한 모든 백금 나노입자와 층상 티탄산화물 복합체는 ~1.7 Å에서 (Pt-O)에 상응하는 FT 피크가 나타났다. (Pt-Pt)에 상응하는 FT 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아, 층상 트리티타네이트 티탄산화물 나노시트에 결합된 백금은 유사 단일 원자로 존재하고 있는 것으로 확인되었다. 반면, 투과전자현미경 및 주사형 투과 전자현미경 이미지에서 관찰된 것과 같이, 유사 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트에는 백금이 유사 단일 원자보다는 금속 입자들끼리 뭉쳐 생성된 2 차 입자들로 존재하지만 EXAFS 결과에서는 (Pt-Pt)에 상응하는 FT 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아, 백금 나노입자들이 무질서적으로 응집되어 구조적 일관성이 크게 약화되어 있기 때문인 것으로 사료된다. X-선 흡수 분광법에서 피크의 세기는 무수히 많은 원자의 상태를 평균적으로 보여주는 것이므로, 이 특징에 의하면 티탄산화물 나노시트에 결합한 백금 나노입자는 순수한 금속 및 산화물이 아니라, 금속과 산화물 상이 동시에 존재할 가능성도 있다.
- [0081] 도 7은 백금 나노입자를 결합시킨 층상 티탄산화물 나노시트 복합체의 확산반사 UV-Vis 스펙트럼 그래프이다. 유사 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트에서는 가시광선 영역에서 포화된 강한 흡수를 보이는 반면, 트리티타네이트 티탄산화물 나노시트에서는 백금의 함유량에 따라 가시광선 영역에서의 흡수가 점진적으로 증가하는 것이 확인되었다. 예를 들어, Pt-트리티타네이트 10 wt%와 Pt-유사 레피도크로사이트 5 wt%를 비교하면, 백금 함유량이 더욱 낮은 Pt-유사 레피도크로사이트 5 wt%에서 더욱 강한 흡수를 보였다. 이 결과를 보아 대부분의 백금이 금속 나노입자로 존재하는 유사 레피도크로사이트 구조의 티탄산화물에 비해 트리티타네이트 구조의 티탄산화물에서 유사 단일 원자의 성질을 띠는 백금이 상당량 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0082] 도 8의 (a) 및 (b)는 각각 백금 나노입자를 결합시킨 층상 티탄산화물 나노시트 복합체의 산소 환원 반응 편광 곡선(ORR polarization curves) 및 과산화수소 생성 선택성 플롯이다.
- [0083] 대부분의 산소 환원 반응 연구에서도 이미 알려져 있는 것처럼, 산소 환원 반응 활성은 백금 촉매의 함량이 높을수록 높아지며, 본 연구에서 진행된 백금 나노입자-층상티탄산화물 나노시트 복합체들에서도 그 현상을 따르고 있다. 반면, 산소 환원반응에서의 과산화수소 생성 반응의 선택성은 백금의 함량이 낮을수록, 그리고 유사 레피도크로사이트 구조(Pt-유사 레피도크로사이트 5 wt%, >60%)에 비해 트리티타네이트 구조의 티탄산화물(Pt-트리티타네이트 5 wt%, >80%)에서 더욱 높게 나타났다. 산소 환원 반응 과정 중 과산화수소 생성 반응은 백금 촉매의 면적이 1 나노미터 미만의 아주 좁은 면적에서만 이루어지는데, 이것은 트리티타네이트 구조의 나노시트에 결합된 백금 나노입자는 1 나노미터 미만의 입자 혹은 단일 원자 입자 상태로 결합되어 있다는 것을 증명한다.
- [0084] 도 9는 서로 다른 양의 금 나노 입자를 결합시킨 층상 티탄산화물 나노시트의 X-선 회절분석 그래프이다. 금 나노입자가 결합한 티탄산화물 나노시트들의 회절 패턴은, 상기 도 1과 마찬가지로, 나노시트들이 무질서적으로 쌓인 구조의 넓고 뭉툭한 피크들이 발견되었다. 금 나노입자가 결합된 유사 레피도크로사이트 티타네이트와 트리티타네이트의 (010) 회절 피크의 위치는 각각 $2\theta=7.18$ 내지 8.69° 및 $2\theta=8.41$ 내지 8.58° 에서 나타났다. 이에 해당되는 면간 거리는 각각 10.16 내지 12.30 Å 및 10.29 내지 10.45 Å로 나노시트의 구조에 따라 층 간격이 약간씩 차이가 존재하였다. 금 나노입자에 상응하는 피크는 $2\theta=37.9^\circ$ 에 위치하는 (111) 피크, $2\theta=44.4^\circ$ 에 위치하는 (200)피크, $2\theta=64.5^\circ$ 에 위치하는 (220) 피크가 있다. 이러한 금 입자의 피크는 트리티타네이트에 비해 유사 레피도크로사이트 티타네이트에서 훨씬 높은 강도 값을 가진다. Scherrer 식으로 계산한 금 나노입자의 평균 결정 크기는 유사 레피도크로사이트 티타네이트에서 16.50 내지 30.16 nm, 트리티타네이트에서 2.80 내지 9.78 nm이었다.
- [0085] 도 10의 (a) 내지 (f)는 각 층상 티탄산화물 나노시트에 결합한 금 나노입자의 크기 분포를 분석한 그래프이다. 유사 레피도크로사이트 티타네이트와 트리티타네이트에 결합된 금 나노입자들의 평균 크기는 각각 20 내지 40

nm 및 10 nm 이하였다. 트리티타네이트에 결합된 대부분의 금 나노입자는 1 차 입자들로 존재하나, 유사 레피도크로사이트 티타네이트에는 평균 크기 약 수백 나노미터 크기의 응집된 2 차 입자들이 일부 확인되었다.

[0086] 도 11의 (a) 내지 (f)는 금 나노 입자를 결합시킨 층상 티탄산화물 나노시트의 투과전자현미경 이미지이다. 양 쪽 샘플에서 금 나노입자의 함량이 증가할수록 나노시트에 결합한 나노입자의 양이 증가하는 경향을 나타냈다. 나노시트의 결정 구조에 따른 금 나노입자의 결합 양상은 백금 나노입자를 결합시킬 경우 보다 훨씬 뚜렷한 차이를 나타냈다. 트리티타네이트에 결합한 금 나노입자의 경우, 백금 나노입자에 비해서 크기나 분포가 덜 균일하지만 평균 3 내지 5 nm 크기의 나노입자들이 잘 분산되어 결합하고 있었다. 유사 레피도크로사이트 티타네이트 나노시트에 결합된 금 나노입자의 크기와 분포는 매우 불균일하였다.

[0087] 도 12는 층상티탄산화물 나노시트와 금 입자-층상티탄산화물 나노시트 복합체의 표면 증강 라만 분석(SERS) 그래프이다. SERS 분석에 사용된 탐침 물질은 4-메르카토벤조산(4-MBA)으로서, 벤젠고리에 결합된 카르복실기(-COOH)와 티올기(-SH)가 각각 이산화티타늄과 금 나노입자의 SERS 활성을 보인다.

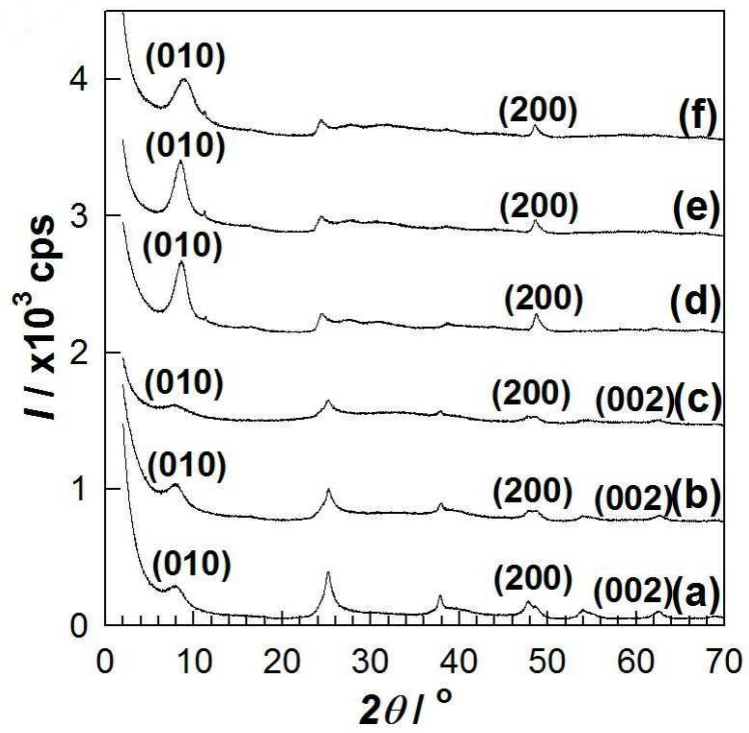
[0088] 상기 4-MBA는 금 나노입자를 결합시키지 않은 층상 티탄산화물 나노시트와 금 나노입자를 결합시킨 티탄산화물 나노시트에 흡착되었다. 금 나노입자를 결합시키지 않은 나노시트의 경우, 유사 레피도크로사이트 구조에 비해 트리티타네이트 구조에서 SERS 활성이 뛰어났다. 이것은 티탄산화물 나노시트의 표면 구조의 차이가 SERS 활성에 작은 영향을 준다는 것을 증명한다. 금 나노입자를 결합시킨 나노시트의 경우, 크기가 큰 금 나노입자가 서로 뭉쳐 있는 유사 레피도크로사이트 구조가 작은 크기의 금 나노입자가 분산 결합되어 있는 트리티타네이트 구조에 비해 SERS 활성이 매우 뛰어났다. 금 나노입자의 크기 효과는 나노시트의 나노시트의 표면 구조 차이보다 SERS 활성에 훨씬 큰 기여를 하므로, 나노시트의 표면 구조 차이에 의한 SERS 활성 차이는 미미한 것을 알 수 있었다.

[0090] 전술한 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 수 있다.

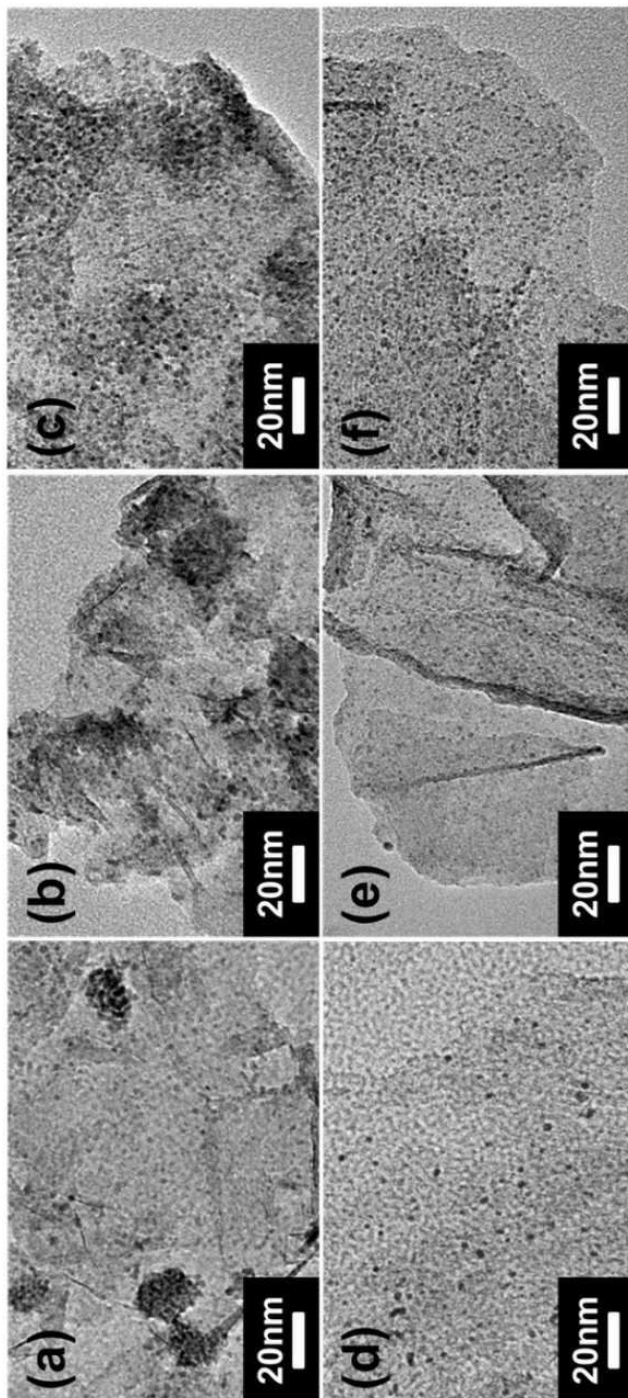
[0091] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

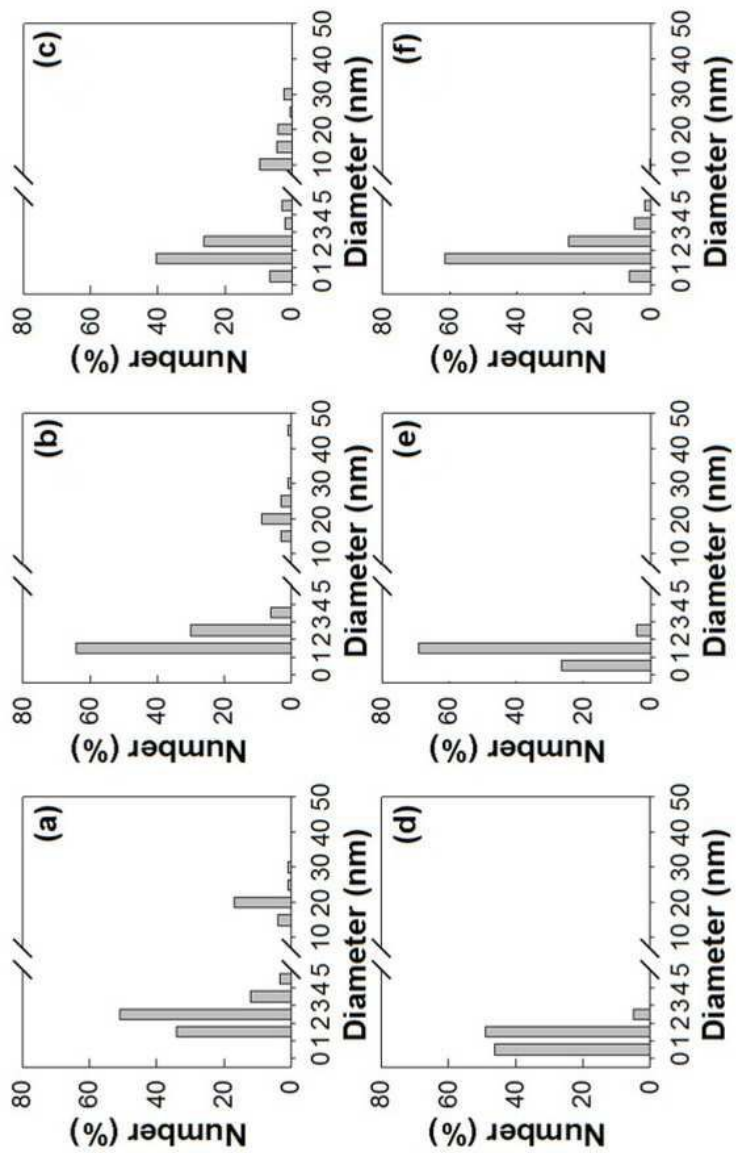
도면1



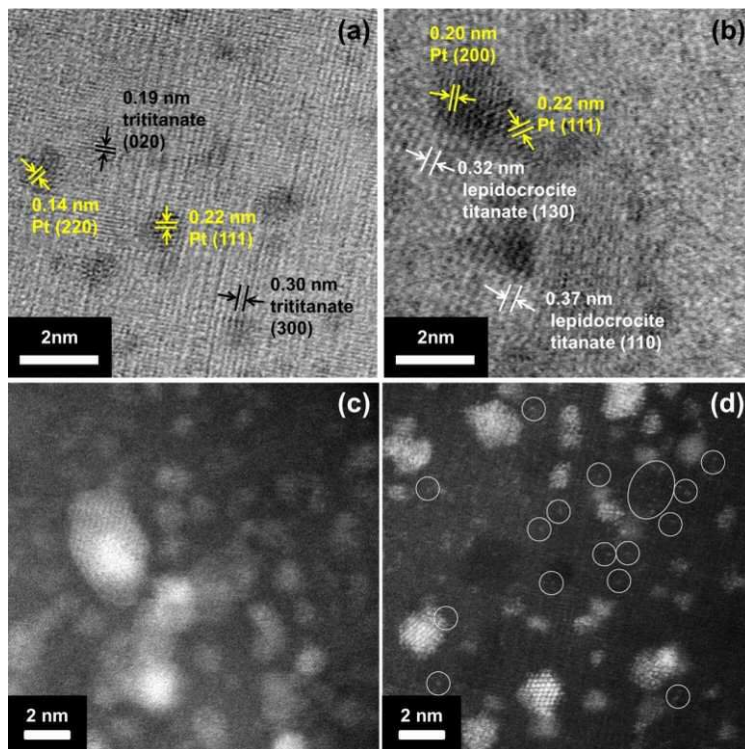
도면2



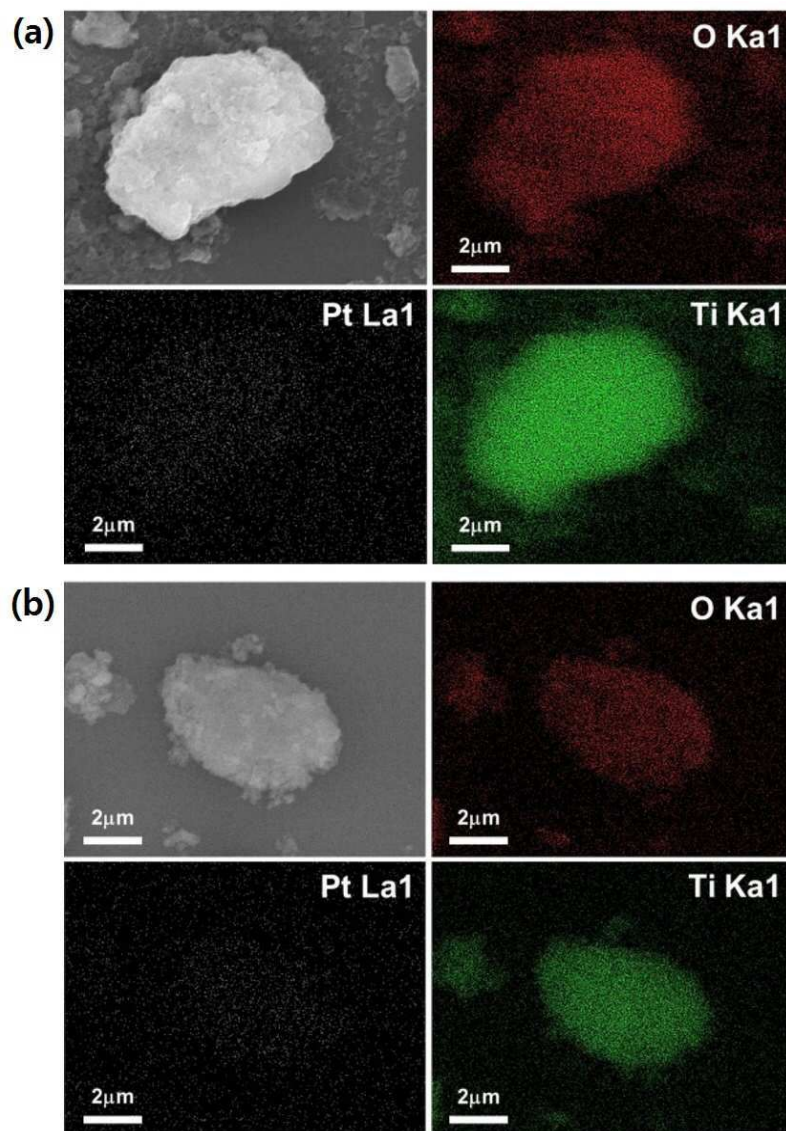
도면3



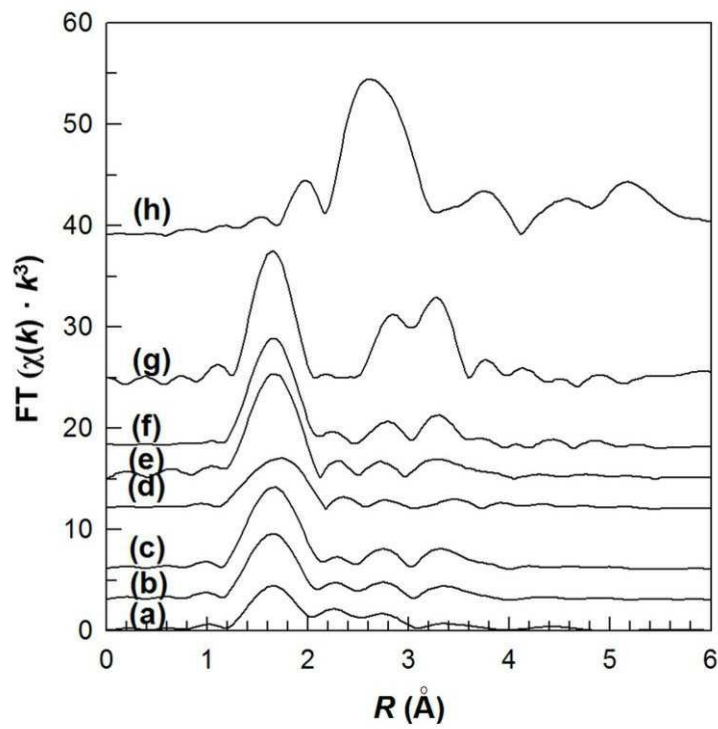
도면4



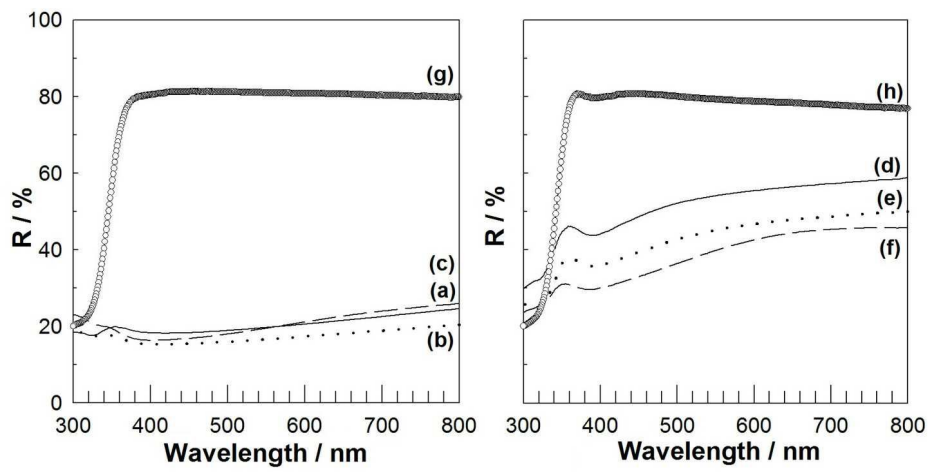
도면5



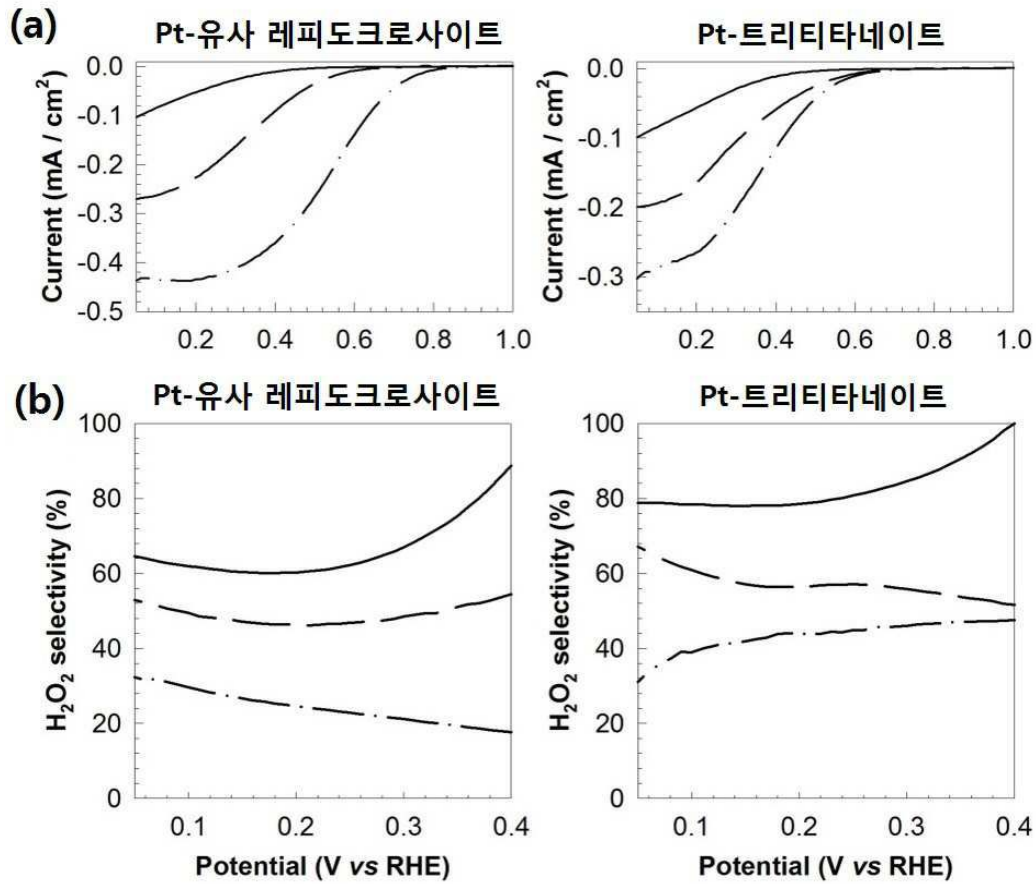
도면6



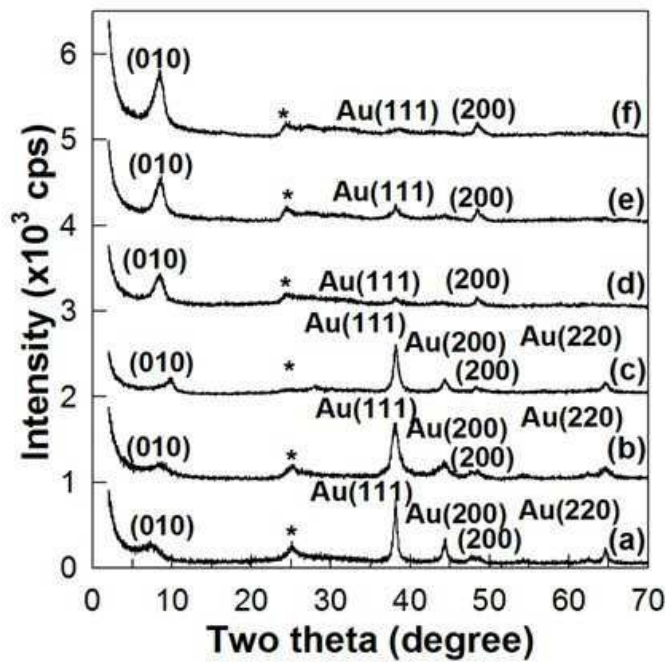
도면7



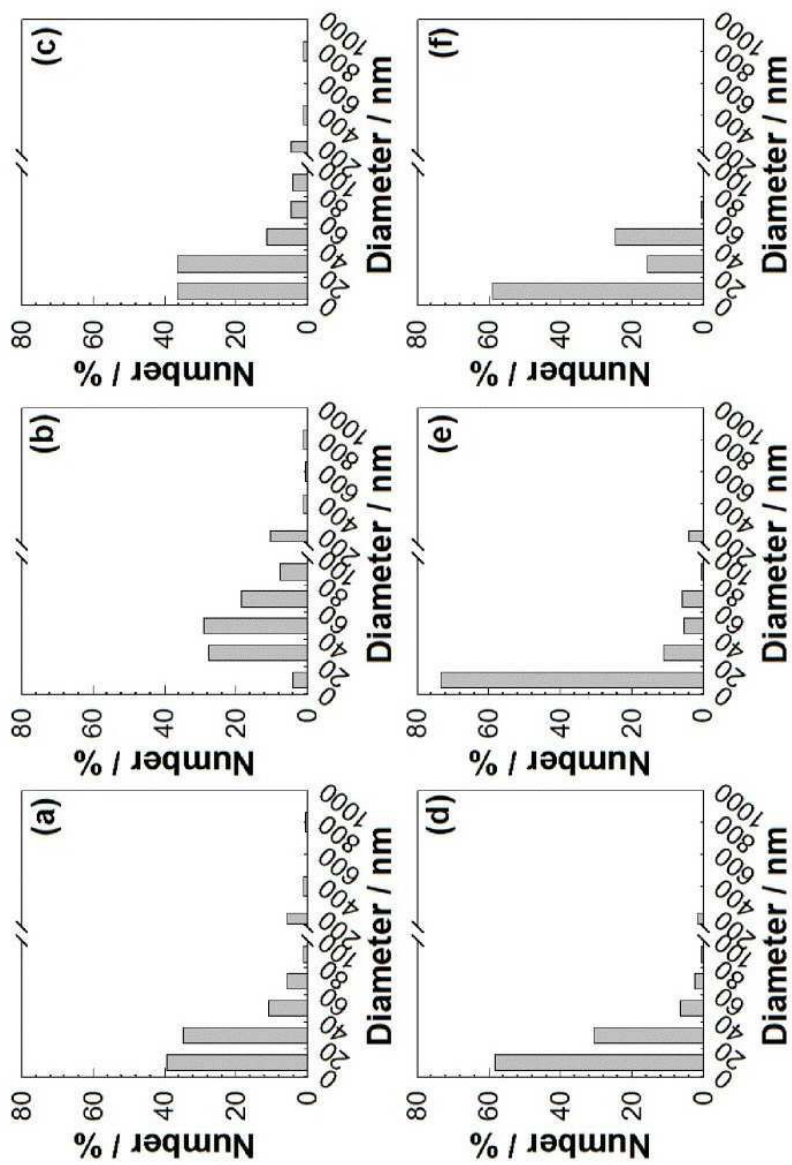
도면8



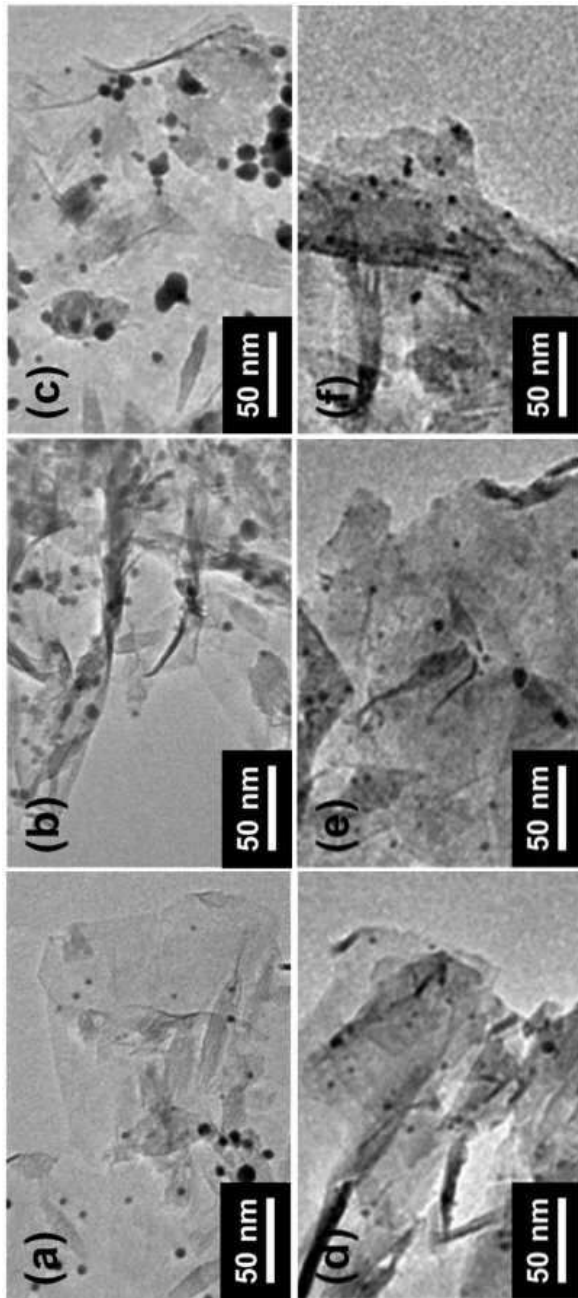
도면9



도면10



도면11



도면12

