



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0109780
(43) 공개일자 2017년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 39/00 (2006.01) C01G 39/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 39/00 (2013.01)
C01G 39/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0033786
(22) 출원일자 2016년03월22일
심사청구일자 2016년03월22일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호(한강로3가, 한강대우트럼프월드3차)
정광식
서울특별시 성북구 보문로26길 83-7, 301호 (안암동1가)
김찬훈
서울특별시 동대문구 제기로2길 7-4 (제기동) 211호
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 15 항

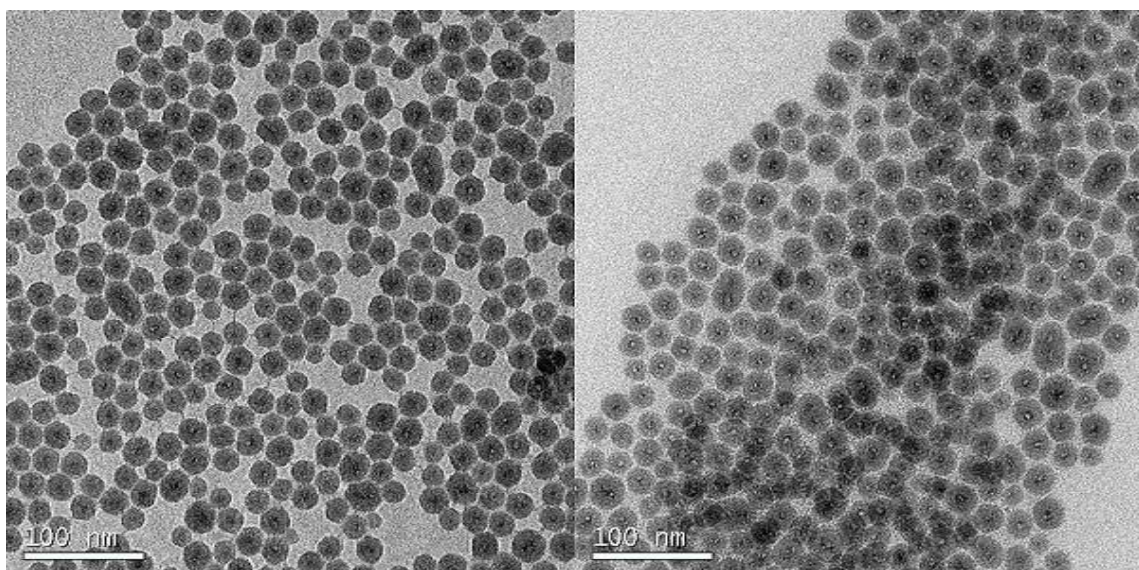
(54) 발명의 명칭 **졸-겔법을 이용한 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 몰리브데늄 기반 나노입자**

(57) 요약

본 발명은 졸-겔법을 이용한 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 몰리브데늄 기반 나노입자에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 상온 상압 하에서 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoO}_x\text{@SiO}_2$)를 기반으로 하여 황화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoS}_x\text{@SiO}_2$), 탄화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoC}_x\text{@SiO}_2$), 전이금속이 결합된 이성분계 몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MMoC}_x\text{@SiO}_2$, M은 전이금속), 환원된 몰리브데늄-실리카 코어-셸 나노입자(Mo@SiO_2), 상기 나노입자들의 실리카 셸이 제거된 나노입자 등 다양한 종류의 몰리브데늄 기반 나노입자를 용이하게 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/64 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015001856

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 연구지원부

연구사업명 (이공)중견연구자-도약 도전(추가지원)

연구과제명 반응용매 시스템 개발 초중질유로부터 경질유 및 화학원료 생산을 위한 슬러리 반응기용 분산형 촉매 및 친환경

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 몰리브데늄 전구체 및 계면 활성제를 유기 용매에 용해 시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 혼합 용액에 물, 암모니아수 및 실리카 전구체를 용해 시켜 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 합성하는 단계; 및
- (c) 상기 합성된 나노입자를 에탄올 또는 아세톤에 분산시켜 침전시킨 후 건조하는 단계;를 포함하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계와 (c) 단계 사이에 황화암모늄 또는 이황화탄소를 첨가하는 단계;를 포함하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후에 10-15% 부피비의 H_2S/H_2 기체 분위기하에서, 300-600 °C로 열처리하는 단계;를 포함하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계 이후에 10-15% 부피비의 CH_4/Ar 기체 분위기하에서, 500-800 °C로 열처리하는 단계;를 포함하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계와 (c) 단계 사이 또는 상기 (c) 단계 이후에 전이금속 전구체를 혼합하는 단계;를 포함하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전이금속은 Co, Ni, Fe, W, Cr, V, Cu, Zn, Mn 및 Mg로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제조된 몰리브데늄 기반 나노입자를 $NaBH_4$ 수용액에 첨가하거나, 수소분위기하에서 열처리하여 상기 나노입자를 환원시키는 단계;를 포함하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제조된 몰리브데늄 기반 나노입자를 KOH, NaOH 또는 HF에 분산시켜 상기 나노입자의 실리카 셸을 제거하는 단계;를 포함하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 몰리브데늄 전구체는 염화 몰리브데늄이고,

상기 유기 용매는 시클로헥산 및 에탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 Triton X, Igepal CO 및 Brij 계열로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 실리카 전구체는 TEOS(tetraethylorthosilicate) 및 TMOS (tetramethylorthosilicate) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 몰리브데늄 전구체와 유기 용매의 비율은 0.0009 g/ml 내지 0.004 g/ml이고, 상기 계면활성제와 유기 용매의 비율은 0.05 g/ml 내지 0.1 g/ml인 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 물과 몰리브데늄 전구체의 비율은 3.5 ml/g 내지 12 ml/g이고,

상기 실리카전구체와 몰리브데늄 전구체의 비율은 5 ml/g 내지 30 ml/g인 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 암모니아수와 몰리브데늄 전구체의 비율은 2.5 ml/g 내지 20 ml/g이며,

상기 암모니아수의 pH는 9 내지 11인 것을 특징으로 하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따라 제조된 몰리브데늄 기반 나노입자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 졸-겔법을 이용한 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법 및 이에 의해 제조된 몰리브데늄 기반 나노입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 몰리브데늄은 전통적으로 윤활제의 성분으로 사용되어 왔으며 각종 금속 화합물로써 이용되어왔다. 또한, 석유

화학에 있어 황 제거용 촉매로 개발된 이후 꾸준히 사용되고 있으며 현재에도 가격대비 가장 좋은 성능을 나타내는 촉매로 알려져있다. 특히 근래에 전기화학 분야에 있어 나노 크기의 황화 몰리브데늄이 그래핀을 대체할 수 있는 물질로써 연구되고 있어 몰리브데늄에 대한 학계의 관심이 매우 높은 상황이다.

- [0003] 이러한 몰리브데늄 나노입자는 Top-down 방식과 Bottom-up 방식을 통해 합성될 수 있으며, 각 방식은 각각 액상 합성 방법과 기상 합성 방법으로 나뉠 수 있다. 대표적인 Top-down 방식은 몰리브데늄 입자를 화학적 또는 물리적으로 박리(exfoliate)시켜 나노 크기의 입자를 얻는 것이며, Bottom-up 방식은 화학 증착 방식(CVD; Chemical vapor deposition) 이나 몰리브데늄 전구체를 액상에 녹여 내어 나노 크기 입자를 얻는 것이다.
- [0004] 그러나, Top-down 방식의 경우 단순 원심분리만을 이용하여 일정 나노 크기 이하의 입자를 얻을 수 있어 대량 생산에 큰 이점을 가지고 있으나, 나노 입자의 크기를 균일하게 제어할 수 없다는 단점이 있다.
- [0005] 또한, Bottom-up 방식 중 화학 증착 방식은 나노 입자의 크기를 제어할 수 있다는 점에 장점이 있으나, 별도의 장비가 필요하고 대량 생산이 힘들다는 단점이 있다.
- [0006] 따라서, 제조 방법이 간단하면서 대량생산이 용이하고, 나노 입자의 크기를 균일하게 제어할 수 있는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조 방법에 대한 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) H.L.Ding, Y.X.Zhang, S.Wang, J.M.Xu, S.C.Xu, and G.H.Li, Fe₃O₄@SiO₂ core/shell nanoparticles: the silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thickness, Chem. Mater. 2012, 24, 4572-4580.
- (비특허문헌 0002) Qilu Yao, Zhang-Hui Lu, Zhujun Zhang, Xiangshu Chen, and Yquian Lan, One-pot synthesis of core-shell Cu@SiO₂ nanospheres and their catalysis for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane, Scientific reports, 2014, 4, 7597.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 졸-겔 법을 이용하여 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 제조하고, 이를 기반으로 다양한 종류의 몰리브데늄 기반 나노입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 몰리브데늄 기반 나노입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0011] (a) 몰리브데늄 전구체 및 계면 활성제를 유기 용매에 용해 시켜 혼합 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합 용액에 물, 암모니아수 및 실리카 전구체를 용해 시켜 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 합성하는 단계; 및 (c) 상기 합성된 나노입자를 에탄올 또는 아세톤에 분산시켜 침전시킨 후 건조하는 단계;를 포함하는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계와 (c) 단계 사이에 황화암모늄 또는 이황화탄소를 첨가하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계 이후에 10-15% 부피비의 H₂S/H₂ 기체 분위기하에서, 300-600 ℃로 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계 이후에 10-15% 부피비의 CH₄/Ar 기체 분위기하에서, 500-800 ℃로 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

- [0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계와 (c) 단계 사이 또는 상기 (c) 단계 이후에 전이금속 전구체를 혼합하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 전이금속은 Co, Ni, Fe, W, Cr, V, Cu, Zn, Mn 및 Mg로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제조된 몰리브데늄 기반 나노입자를 NaBH_4 수용액에 첨가하거나, 수소분위 기하에서 열처리하여 상기 나노입자를 환원시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제조된 몰리브데늄 기반 나노입자를 KOH, NaOH 또는 HF에 분산시켜 상기 나노입자의 실리카 셸을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 몰리브데늄 전구체는 염화 몰리브데늄이고, 상기 유기 용매는 시클로헥산 및 에탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 계면활성제는 Triton X, Igepal CO 및 Brij 계열로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 실리카 전구체는 TEOS(tetraethylorthosilicate) 및 TMOS(tetramethylorthosilicate) 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 몰리브데늄 전구체와 유기 용매의 비율은 0.0009 g/ml 내지 0.004 g/ml이고, 상기 계면활성제와 유기 용매의 비율은 0.05 g/ml 내지 0.1 g/ml일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 물과 몰리브데늄 전구체의 비율은 3.5 ml/g 내지 12 ml/g이고, 상기 실리카 전구체와 몰리브데늄 전구체의 비율은 5 ml/g 내지 30 ml/g일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 암모니아수와 몰리브데늄 전구체의 비율은 2.5 ml/g 내지 20 ml/g이며, 상기 암모니아수의 pH는 9 내지 11일 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 몰리브데늄 기반 나노입자를 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따르면, 상온 상압 하에서 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoO}_x@/\text{SiO}_2$)를 기반으로 하여 황화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoS}_x@/\text{SiO}_2$), 탄화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoC}_x@/\text{SiO}_2$), 전이금속이 결합된 이성분계 몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MMoO}_x@/\text{SiO}_2$, $\text{MMoS}_x@/\text{SiO}_2$, $\text{MMoC}_x@/\text{SiO}_2$, M은 전이금속), 환원된 몰리브데늄-실리카 코어-셸 나노입자($\text{Mo}@/\text{SiO}_2$), 상기 나노입자들의 실리카 셸이 제거된 나노입자 등 다양한 종류의 몰리브데늄 기반 나노입자를 용이하게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 합성된 $\text{MoO}_x@/\text{SiO}_2$ (좌), $\text{MoS}_x@/\text{SiO}_2$ (우) 나노입자의 TEM 이미지이다.
- 도 2는 도 1을 10배 확대한 이미지이다.
- 도 3은 $\text{MoO}_x@/\text{SiO}_2$ 나노입자의 TEM EDS 분석 데이터이다.
- 도 4는 본 발명의 비교예 1에 따라 합성된 $\text{MoO}_x@/\text{SiO}_2$ 나노입자의 TEM 이미지이다.
- 도 5는 본 발명의 비교예 2에 따라 합성된 $\text{MoS}_x@/\text{SiO}_2$ 나노입자의 TEM 이미지이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 실리카 셸이 제거된 MoS_x 나노입자의 TEM 이미지이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 실리카 셸이 제거된 MoS_x 나노입자의 도 6의 XRD 분석 데이터이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따라 실리카 셸이 제거된 MoS_x 나노입자의 TEM line profiling 분석 데이터이다.
- 도 9은 본 발명의 실시예에 따라 실리카 셸이 제거된 MoS_x 나노입자의 TEM EDS Mapping 분석 데이터이다.
- 도 10는 본 발명의 실시예에 따라 실리카 셸이 제거된 CoMoS_x 나노입자의 TEM 이미지이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따라 실리카 셸이 제거된 CoMoS_x 나노입자의 TEM EDS 분석 데이터이다.

도 12은 본 발명의 실시예에 따라 실리카 셸이 제거된 CoMoS_x 나노입자의 XRD 분석 데이터이다.

도 13는 본 발명의 실시예에 따라 실리카 셸이 제거된 NiMoS_x 나노입자의 TEM 이미지이다.

도 14은 본 발명의 실시예에 따라 실리카 셸이 제거된 NiMoS_x 나노입자의 TEM EDS 분석 데이터이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따라 실리카 셸이 제거된 NiMoS_x 나노입자의 TEM EDS Mapping 분석 데이터이다.

도 16는 본 발명의 실시예에 따라 실리카 셸이 제거된 NiMoS_x 나노입자의 XRD 분석 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0028] 본 발명에서는 상온 및 상압 하에서 단일 공정으로 진행되어 대량생산이 용이하고, 나노 입자의 크기를 균일하게 제어할 수 있는 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0029] 이에, 본 발명은 먼저, 졸-겔 법을 이용하여 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoO}_x@\text{SiO}_2$)를 제조한 후, 이를 기반으로 하여 황화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoS}_x@\text{SiO}_2$), 탄화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoC}_x@\text{SiO}_2$), 전이금속이 결합된 이성분계 몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MMoO}_x@\text{SiO}_2$, $\text{MMoS}_x@\text{SiO}_2$, $\text{MMoC}_x@\text{SiO}_2$, M은 전이금속), 환원된 몰리브데늄-실리카 코어-셸 나노입자($\text{Mo}@\text{SiO}_2$), 상기 나노입자들의 실리카 셸이 제거된 나노입자 등 다양한 종류의 몰리브데늄 기반 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0030] 본 발명에 사용된 몰리브데늄 전구체인 염화 몰리브데늄의 경우, 공기 중에 매우 불안정하며 쉽게 염소가 산소로 치환되는 특성을 지니며, 이로 인하여 수용액과 유기용매 양쪽에 녹는 성질을 가지고 있으며 유기용매에 녹을 경우 molybdenum chloride 분자형태로 직접 녹아 적색을 띄지만, 수용액에 녹을 경우 내부 산소와 빠르게 결합하여 염소 가스가 발생하며 푸른색을 띄게 된다. 또한, 상기 전구체에서 생성된 몰리브데늄 양이온의 경우, 넓은 범위의 산화수를 가지고 있어 상온 상압 환경에서 높은 반응성을 지니고 있다. 특히, 액상 나노 입자를 만드는데 있어 몰리브데늄 화합물을 액상에 녹이는 과정은 몰리브데늄 양이온을 형성하게 되고 상기 생성된 몰리브데늄 양이온은 액상 환경에 따라 매우 극단적인 변화를 보이게 된다.
- [0031] 이러한 특성은 균일한 나노 크기의 금속 입자를 합성하기에 매우 불리한 조건이며, 몰리브데늄이 함유된 2성분계 이상의 입자를 합성하는데 있어 합성은 쉬우나 크기 제어가 어려운 양면성을 가지게 된다.
- [0032] 따라서, 본 발명에서는 효율적인 입자 크기의 제어를 위하여 졸-겔법을 사용한 코어-셸 구조의 입자 합성을 시도하였으며, 상술한 다양한 종류의 몰리브데늄 기반 나노입자의 합성을 위한 물질로서, 하기의 단계들을 통해 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoO}_x@\text{SiO}_2$, x는 0 내지 3)를 제조하였다.
- [0033] (a) 몰리브데늄 전구체 및 계면 활성제를 유기 용매에 용해 시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;
- [0034] (b) 상기 혼합 용액에 물, 암모니아수 및 실리카 전구체를 용해 시켜 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 합성하는 단계; 및
- [0035] (c) 상기 합성된 나노입자를 에탄올 또는 아세톤에 분산시켜 침전시킨 후 건조하는 단계.
- [0036] 구체적으로, 상기 (a) 단계는 몰리브데늄 전구체 및 계면 활성제를 유기 용매에 용해 시켜 혼합 용액을 제조하는 단계로서, 이때, 상기 몰리브데늄 전구체는 상술한 바와 같이 염화 몰리브데늄을 사용하는 것이 바람직하며, 산소가 치환되지 않은 염화 몰리브데늄을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0037] 또한, 상기 유기 용매는 반드시 이에 제한되는 것은 아니지만, 시클로헥산 및 에탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0038] 또한, 상기 계면활성제는 반드시 이에 제한되는 것은 아니지만, Triton X, Igepal CO 및 Brij 계열로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하며, 특히 Igepal CO-520을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0039] 또한, 하기 실시예로부터 알 수 있는 바와 같이 몰리브데늄 전구체와 유기 용매의 비율은 0.0009 g/ml 내지

0.004 g/ml이고, 상기 계면활성제와 유기 용매의 비율은 0.05 g/ml 내지 0.1 g/ml인 것이 바람직하다. 이때, 상기 폴리브테늄 전구체의 비율이 0.0009 g/ml 미만일 경우 코어-셸 내부에 들어가는 폴리브테늄 양이 너무 적어 1 nm 이하의 입자가 만들어 질 수 있으며, 0.004 g/ml를 초과할 경우 상온에서 유기용매에 폴리브테늄 전구체가 전부 용해되지 않는 문제가 있다. 또한, 상기 계면활성제의 비율이 0.05 g/ml 미만일 경우 역-마이셀 구조를 만들지 못하여 반응 중 실리카 셸이 구성되지 않을 수 있으며, 0.1 g/ml를 초과할 경우 구 형태를 이루기 힘들다는 문제가 있다.

[0040] 다음으로, 상기 (b) 단계는 상기 (1) 단계에서 제조한 혼합 용액에 물, 암모니아수 및 실리카 전구체를 용해 시켜 산화폴리브테늄/실리카 코어-셸 나노입자를 합성하는 단계로서, 이때, 상기 실리카 전구체는 TEOS(tetraethylorthosilicate) 및 TMOS (tetramethylorthosilicate) 중에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0041] 또한, 상기 혼합 용액에 첨가되는 물의 양은 상기 폴리브테늄 전구체와의 비율이 3.5 ml/g 내지 12 ml/g이 되도록 하는 것이 바람직하며, 상기 첨가되는 실리카 전구체의 양은 상기 실리카 전구체와 폴리브테늄 전구체의 비율이 5 ml/g 내지 30 ml/g이 되도록 하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 물의 비율이 3.5 ml/g 미만일 경우 녹아 있는 폴리브테늄 양이온이 뭉쳐야할 구심점이 너무 작아 균일한 구체 모양 형성에 어려움이 있을 수 있으며, 12 ml/g을 초과할 경우 역-마이셀 형태가 붕괴되어 코어-셸 형태가 아니거나 마이셀 형태로 되어 폴리브테늄이 실리카위에 담지되는 형태로 만들어 질 수 있다. 또한, 상기 실리카 전구체의 비율은 5 ml/g 미만일 경우 양이 너무 적어 적절하게 셸이 형성되지 않으며 30 ml/g을 초과할 경우 셸의 형성 및 크기에 크게 영향을 주지 못한다.

[0042] 또한, 상기 혼합 용액에 첨가되는 암모니아수는 농도가 28-34 %인 것이 바람직하며, 상기 암모니아수는 pH 9 내지 11로 암모니아수와 폴리브테늄 전구체의 비율이 2.5 ml/g 내지 20 ml/g이 되도록 첨가하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 암모니아수와 폴리브테늄 전구체의 비율이 2.5 ml/g 이하일 경우 혼합 용액의 pH가 매우 낮은 강산성 범위로 Pore를 가진 실리카 합성법에 부적합하며, 20 ml/g 이상으로 넣을 경우 졸-겔 반응에는 문제가 없으나 유기 용매에 비해 상대적으로 물의 양이 많아져 역미셀 구조가 붕괴될 수 있는 문제가 있다.

[0043] 상술한 조건, 즉 상기 (b) 단계의 혼합용액이 뿌려지게 되지 않는 범위 내의 물의 양과 pH 9 이상의 조건하에서 폴리브테늄은 하기 실시예에서 알 수 있는 바와 같이 실리카 내부에 쌓여 뚜렷한 코어-셸 형태로 합성된다.

[0044] 마지막으로 상기 (c) 단계는 상기 합성된 나노입자를 에탄올 또는 아세톤에 분산시켜 침전시킨 후 건조하는 단계로서, 이때, 상기 용매는 에탄올 또는 아세톤으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상기 용매에 의해 침전된 나노입자는 10000-150000 rpm 에 5-10분간 원심분리하고, 오븐에서 60° C, 24 시간 동안 건조과정을 거쳐 분말 형태로 제조된다.

[0045] 본 발명은 앞서 설명한 바와 같이 상술한 과정을 통해 제조된 산화폴리브테늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoO}_x@ \text{SiO}_2$)를 기반으로 하여 황화폴리브테늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoS}_x@ \text{SiO}_2$), 탄화폴리브테늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoC}_x@ \text{SiO}_2$), 전이금속이 결합된 이성분계 폴리브테늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MMoO}_x@ \text{SiO}_2$, $\text{MMoS}_x@ \text{SiO}_2$, $\text{MMoC}_x@ \text{SiO}_2$, M은 전이금속), 환원된 폴리브테늄-실리카 코어-셸 나노입자($\text{Mo}@ \text{SiO}_2$), 상기 나노입자들의 실리카 셸이 제거된 나노입자 등 다양한 종류의 폴리브테늄 기반 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0046] 먼저, 황화폴리브테늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoS}_x@ \text{SiO}_2$, x는 1.5 내지 2.5)의 경우 액상 황처리 방식과 기상 황처리 방식을 통해 제조할 수 있다. 액상 황처리 방식의 경우, 상기 (b) 단계와 (c) 단계 사이에 황화암모늄 또는 이황화탄소를 첨가하는 단계;를 통해 $\text{MoS}_x@ \text{SiO}_2$ 나노입자를 제조할 수 있으며, 기상 황처리 방식의 경우 상기 (c) 단계 이후에 10-15% 부피비의 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 기체 분위기하에서, 300-600 °C로 열처리하는 단계;를 통해 $\text{MoS}_x@ \text{SiO}_2$ 나노입자를 제조할 수 있다.

[0047] 다음으로, 탄화폴리브테늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoC}_x@ \text{SiO}_2$, x는 1.5 내지 2.5)의 경우, 상기 (c) 단계 이후에 10-15% 부피비의 CH_4/Ar 기체 분위기하에서, 500-800 °C로 열처리하는 단계;를 통해 $\text{MoC}_x@ \text{SiO}_2$ 나노입자를 제조할 수 있다.

[0048] 다음으로, 전이금속이 결합된 이성분계 폴리브테늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MMoO}_x@ \text{SiO}_2$, $\text{MMoS}_x@ \text{SiO}_2$, $\text{MMoC}_x@ \text{SiO}_2$, M은 전이금속)의 경우, 상기 (b) 단계와 (c) 단계 사이 또는 상기 (c) 단계 이후에 전이금속 전구체를 혼합하는 단계;를 통해 $\text{MMoO}_x@ \text{SiO}_2$, $\text{MMoS}_x@ \text{SiO}_2$, $\text{MMoC}_x@ \text{SiO}_2$ 등의 나노입자를 제조할 수 있다. 이때, 상기 전이금

속은 Co, Ni, Fe, W, Cr, V, Cu, Zn, Mn 및 Mg로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0049] 다음으로, 환원된 몰리브데늄-실리카 코어-셸 나노입자(Mo@SiO_2)의 경우, 상기 제조된 $\text{MoO}_x\text{@SiO}_2$ 나노입자를 NaBH_4 수용액에 첨가하거나, 수소분위기하에서 열처리하여 상기 나노입자를 환원시키는 단계;를 통해 Mo@SiO_2 나노입자를 제조할 수 있다.

[0050] 다음으로, 상기 나노입자들의 실리카 셸이 제거된 나노입자들은 상기 제조된 $\text{MoO}_x\text{@SiO}_2$, $\text{MoS}_x\text{@SiO}_2$, $\text{MoC}_x\text{@SiO}_2$, $\text{MMoO}_x\text{@SiO}_2$, $\text{MMoS}_x\text{@SiO}_2$, $\text{MMoC}_x\text{@SiO}_2$, Mo@SiO_2 나노입자들을 KOH, NaOH 또는 HF에 분산시켜 상기 나노입자의 실리카 셸을 제거하는 단계;를 통해 제조할 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명은 상기 제조된 몰리브데늄 기반 나노입자들을 산소 또는 공기 환경 내 400°C 이상의 고온에서 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0053] 이하에서는 바람직한 실시예 등을 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0055] 실시예 1

[0056] 40 ml 바이알 병에 cyclohexane 11.5 ml, moCl_5 0.01 g, 및 Igepal CO-520 0.8 g을 함께 섞은 후 마그네틱 교반기를 이용하여 400 rpm 으로 교반하였다. 30분간 교반 후 암모니아수 200 μl 를 넣고 다시 1시간 동안 교반하였으며, 최종적으로 280 μl 의 TEOS를 넣어 16시간 동안 교반하였다. 16시간 반응 후 에탄올을 이용하여 침전시켰으며, 15000 rpm, 5 분간 원심분리한 후, 60°C 에서 24시간 동안 건조하여 본 발명에 따른 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoO}_x\text{@SiO}_2$)를 제조하였다.

[0057] 상기 실시예 1에 따른 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자의 크기는 약 15-22 nm으로 측정되었으며, 하기 도 1과 도 2의 좌측에는 상기 입자의 TEM 이미지를, 하기 도 3에는 상기 입자의 EDX 분석 결과를 나타내었다. 이를 통해 본 발명에 따라 제조된 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자는 크기가 15-22 nm의 범위에서 균일하게 제어되며, 완벽한 구의 형태를 띤다는 것을 확인하였다.

[0059] 비교예 1

[0060] 100 ml 메디아병에 cyclohexane 30 ml, moCl_5 0.12 g, 및 Igepal CO-520 3 g을 함께 섞은 후 마그네틱 교반기를 이용하여 400 rpm으로 교반하였다. 30분간 교반 후 암모니아수 250 μl 와 물 300 μl 를 넣고 다시 1시간 동안 교반하였으며, 최종적으로 600 μl 의 TEOS를 넣어 16시간 동안 교반하였다. 16시간 반응 후 에탄올을 이용하여 침전시켰으며, 15000 rpm, 5 분간 원심분리한 후, 60°C 에서 24시간 동안 건조하여 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 제조하였다.

[0061] 상기 비교예 1에 따른 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자의 크기는 상기 실시예 1에 따른 입자와 유사하게, 약 15-22 nm으로 측정되었으나, 상기 실시예 1과 달리 완벽한 구체의 형태를 이루지 못하고, 서로 이어져 있는 경우도 많음을 확인할 수 있었다(도 4).

[0063] 실시예 2-3

[0064] 상기 실시예 1에 따른 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 10 v/v% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 기체를 60 sccm 흘려주는 환경 하에 1시간 동안 400°C 로 승온 후 4시간 유지시킨 다음 상온이 될 때까지 자연냉각하여 본 발명에 따른 황화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoS}_x\text{@SiO}_2$)(실시예 2)를 제조하였다(도 1, 2의 우측).

[0065] 다음으로, 상기 실시예 2에 따른 황화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 1M 의 KOH에 넣고 24 시간 동안 교반하여 상기 입자의 실리카 셸을 제거한 후 에탄올을 이용하여 침전 및 15000 rpm, 5분간 원심분리하여 본 발명

에 따른 황화몰리브데늄(MoS_x) 나노입자(실시예 3)을 제조하였으며, 이를 Dimethylfuran(DMF)용액에 분산시켜 보관하였다(도 6 내지 도 9).

[0066] 하기 도 6은 KOH를 통해 셀이 제거된 황화 몰리브데늄의 TEM 이미지이며 이를 통해 황화 몰리브데늄 특유의 2D sheet 구조의 edge면을 확인할 수 있다. 또한, 하기 도 7은 황화 몰리브데늄의 XRD 분석 데이터로서, 이를 통해 제조된 물질이 황화 몰리브데늄임을 확인하였으며, 하기 도 8은 TEM EDS lin-profiling 분석 데이터, 도 9는 TEM EDS Mapping 분석 데이터로, 이를 통해 몰리브데늄과 황 성분이 균일하게 분포하고 있는지를 확인하였으며, 상기 방법을 통해 제조된 황화 몰리브데늄 나노입자는 크기가 대략 1-5 nm으로 균일한 크기를 가짐을 확인하였다.

[0068] 비교예 2

[0069] 상기 비교예 1에 따른 산화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 10 v/v% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 기체를 60 sccm 흘려주는 환경 하에 1시간 동안 400 °C로 승온 후 4시간 유지시킨 다음 상온이 될 때까지 자연냉각하여 황화몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{MoS}_x@\text{SiO}_2$)(비교예 2)를 제조하였다(도 5).

[0070] 하기 도 5는 황화 몰리브데늄-실리카의 TEM 이미지로, 이를 통해 입자가 코어-셸 형태가 유지되지 않은 경우에도 내부 몰리브데늄 입자가 실리카로 보호되어 내부에 나노 크기의 황화 몰리브데늄이 함성됨을 확인하였다.

[0072] 실시예 4-6

[0073] 100 ml 메디아병에 cyclohexane 30 ml, mocl5 0.12 g, 및 Igepal CO-520 3 g을 함께 섞은 후 마그네틱 교반기를 이용하여 400 rpm으로 교반하였다. 30분간 교반 후 암모니아수 250 μl 와 물 300 μl 를 넣고 다시 1시간 동안 교반하였으며 최종적으로 600 μl 의 TEOS를 넣어 16시간 동안 교반하였다. 16시간 반응 후 염화 코발트를 몰리브데늄과 1대1 몰비로 넣어준 후 6 시간동안 추가로 교반한 뒤, 에탄올을 이용하여 침전시켰으며, 15000 rpm, 5분간 원심분리하여 본 발명에 따른 산화코발트몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 제조하였다($\text{CoMoO}_x@\text{SiO}_2$)(실시예 4).

[0074] 상기 실시예 4에 따른 산화코발트몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 10 v/v% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 기체를 60 sccm 흘려주는 환경하에 1시간 동안 400 °C로 승온 후 4시간 유지시킨 다음 상온이 될 때까지 자연냉각하여 본 발명에 따른 황화코발트몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($\text{CoMoS}_x@\text{SiO}_2$)(실시예 5)를 제조하였다.

[0075] 다음으로, 상기 실시예 5에 따른 황화코발트몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 1M 의 KOH에 넣고 24 시간 동안 교반하여 상기 입자의 실리카 셸을 제거한 후 에탄올을 이용하여 침전 및 15000 rpm, 5분간 원심분리하여 본 발명에 따른 황화코발트몰리브데늄(CoMoS_x) 나노입자(실시예 6)를 제조하였으며, 이를 DMF 용액에 분산시켜 보관하였다(도 10 내지 도 12).

[0076] 하기 도 10은 KOH를 통해 셀이 제거된 황화 코발트 몰리브데늄의 TEM 이미지로 이를 통해 황화 코발트 몰리브데늄 특유의 2D sheet 구조의 edge면을 확인하였다. 또한, 하기 도 11은 셀을 제거하기 전의 황화 코발트 몰리브데늄의 TEM EDS 분석 데이터로, 이를 통해 황화 코발트 몰리브데늄이 실리카 내부에 함성되었음을 확인하였다. 또한, 하기 도 12는 황화 코발트 몰리브데늄의 XRD 분석 데이터로, 이를 통해 황화 몰리브데늄과 동일한 구조에 추가적으로 황화 코발트 화합물이 섞여있음을 확인하였으며, 상기 방법을 통해 제조된 황화코발트몰리브데늄 나노입자는 크기가 대략 10-15 nm으로 균일한 크기를 가짐을 확인하였다.

[0078] 실시예 7-9

[0079] 100 ml 메디아병에 cyclohexane 30 ml, mocl5 0.12 g, 및 Igepal CO-520 3 g을 함께 섞은 후 마그네틱 교반기를 이용하여 400 rpm으로 교반하였다. 30분간 교반 후 암모니아수 250 μl 와 물 300 μl 를 넣고 다시 1시간 동안 교반하였으며 최종적으로 600 μl 의 TEOS를 넣어 16시간 동안 교반하였다. 16시간 반응 후 염화 니켈을 몰리브데늄과 1대1 몰비로 넣어준 후 6 시간동안 추가로 교반한 뒤, 에탄올을 이용하여 침전시켰으며, 15000 rpm, 5분간 원심분리하여 본 발명에 따른 산화니켈몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 제조하였다($\text{NiMoO}_x@\text{SiO}_2$)(실시

예 7).

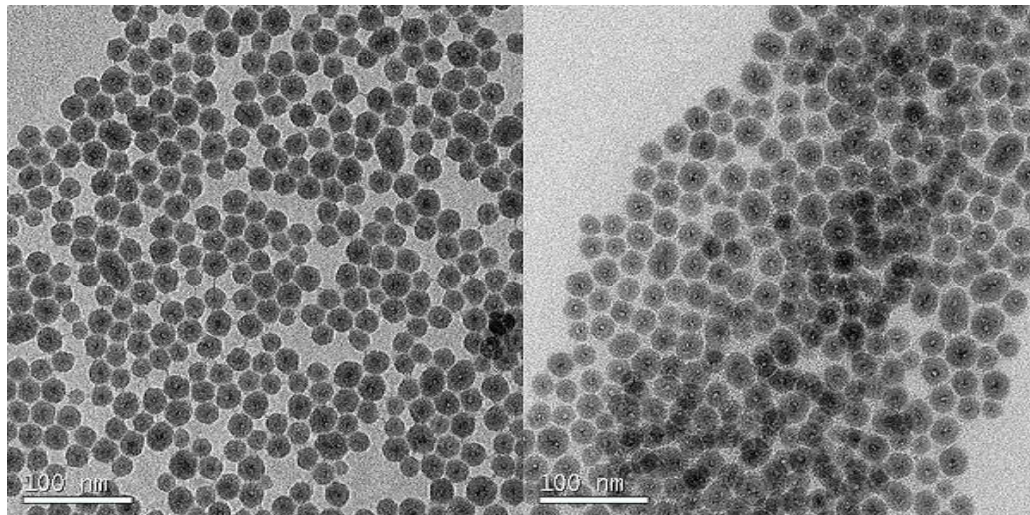
[0080] 상기 실시예 7에 따른 산화니켈몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 10 v/v% H_2S/H_2 기체를 60 sccm 흘려주는 환경하에 1시간 동안 400 °C로 승온 후 4시간 유지시킨 다음 상온이 될 때까지 자연냉각하여 본 발명에 따른 황화니켈몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자($NiMoS_x@SiO_2$)(실시예 8)를 제조하였다.

[0081] 다음으로, 상기 실시예 8에 따른 황화니켈몰리브데늄/실리카 코어-셸 나노입자를 1 M의 KOH에 넣고 24 시간 동안 교반하여 상기 입자의 실리카 셸을 제거한 후 에탄올을 이용하여 침전 및 15000 rpm, 5분간 원심분리하여 본 발명에 따른 황화니켈몰리브데늄($NiMoS_x$) 나노입자(실시예 9)를 제조하였으며, 이를 DMF 용액에 분산시켜 보관하였다(도 13 내지 도 16).

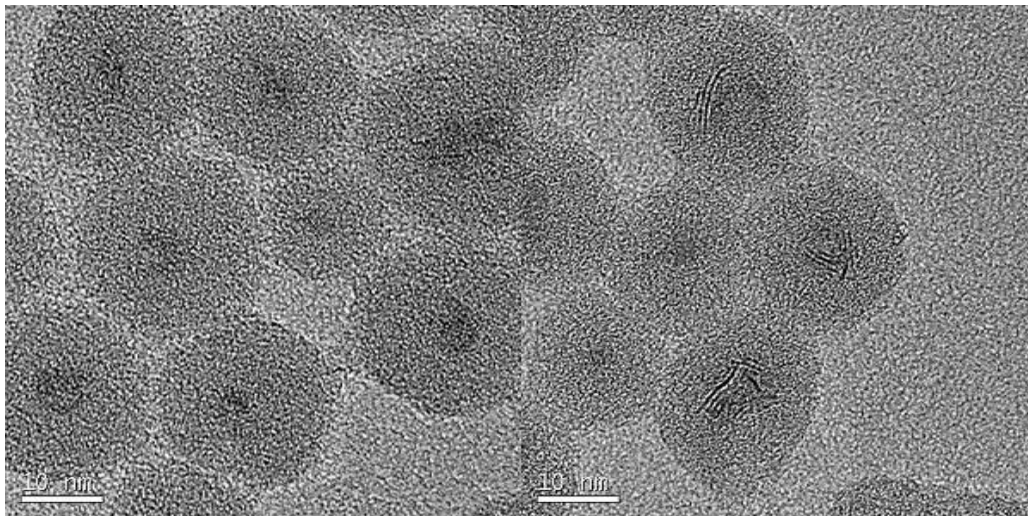
[0082] 하기 도 13은 KOH를 통해 셸이 제거된 황화 니켈 몰리브데늄의 TEM 이미지로, 이를 통해 황화 니켈 몰리브데늄 특유의 2D sheet 구조의 edge면을 확인하였다. 또한 하기 도 14는 셸이 제거된 황화 니켈 몰리브데늄의 TEM EDS 분석 데이터로, 이를 통해 황화 니켈 몰리브데늄 합성을 확인하였다. 또한, 하기 도 15는 TEM EDS Mapping 분석 데이터로, 이를 통해 몰리브데늄, 니켈, 그리고 황 성분이 균일하게 분포하고 있는지를 확인하였으며, 하기 도 16은 황화 니켈 몰리브데늄의 XRD 분석 데이터로, 이를 통해 황화 몰리브데늄과 동일한 구조에 추가적으로 황화 니켈 화합물이 섞여있음을 확인하였으며, 상기 방법을 통해 제조된 황화니켈몰리브데늄 나노입자는 크기가 대략 10-15 nm으로 균일한 크기를 가짐을 확인하였다.

도면

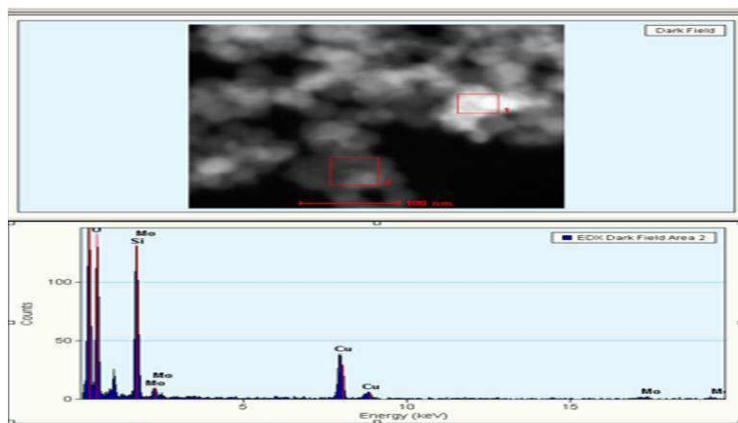
도면1



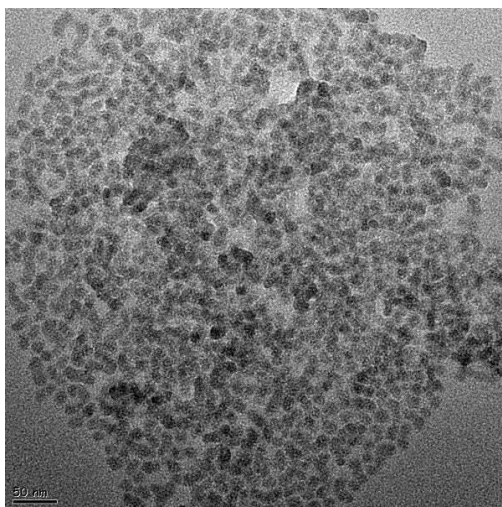
도면2



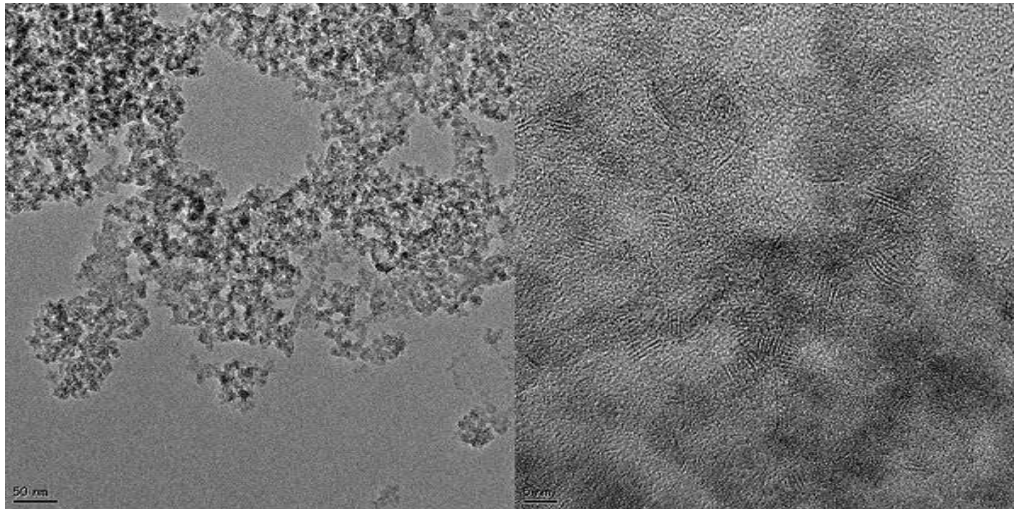
도면3



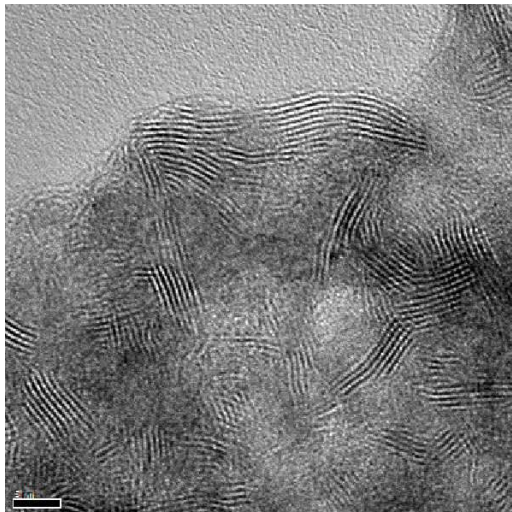
도면4



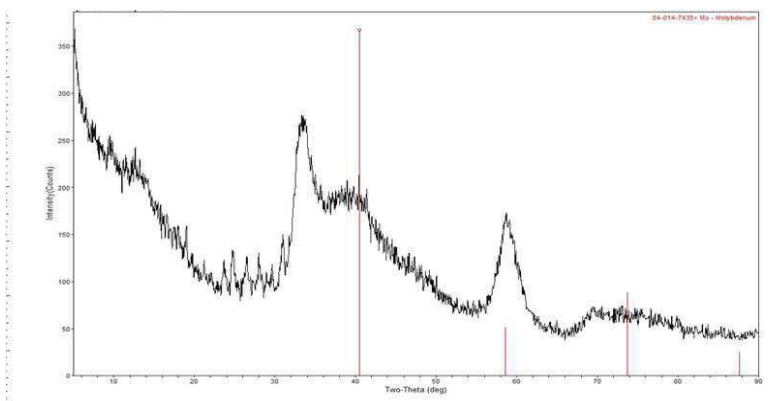
도면5



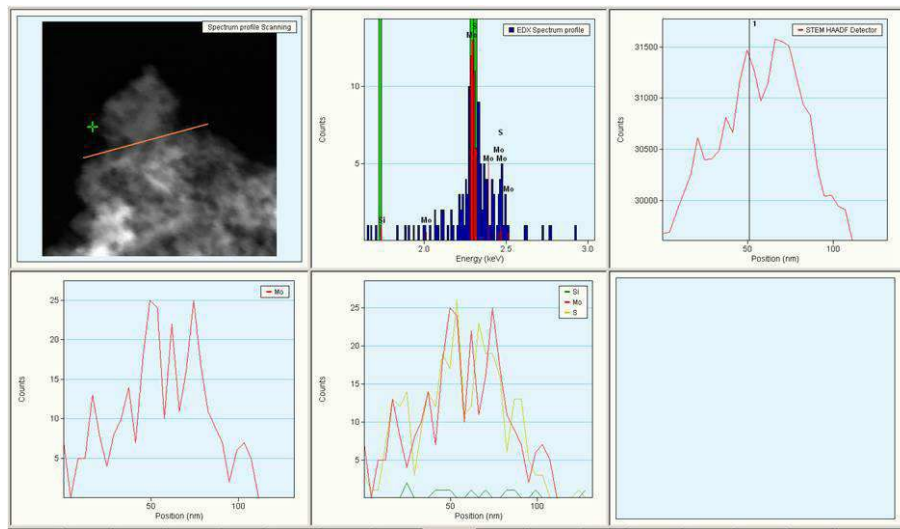
도면6



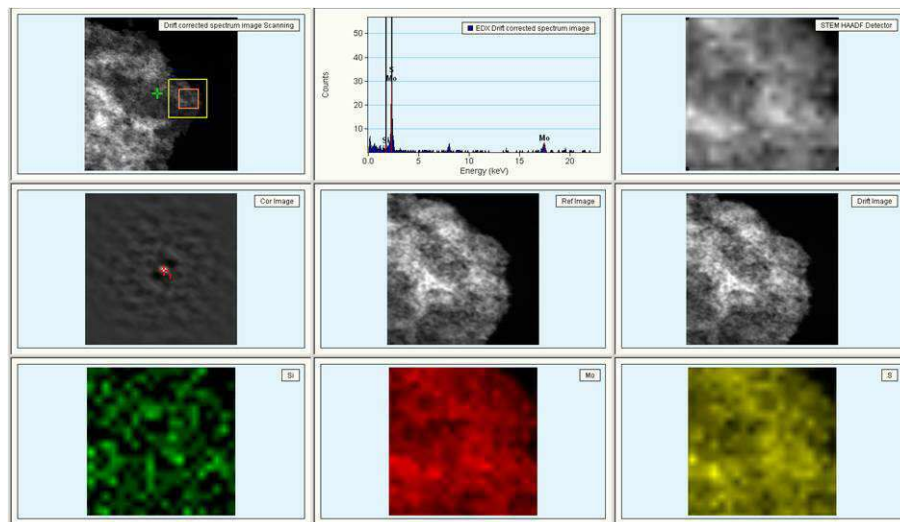
도면7



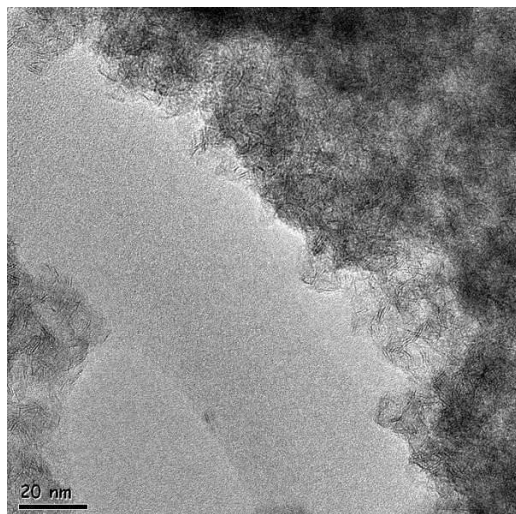
도면8



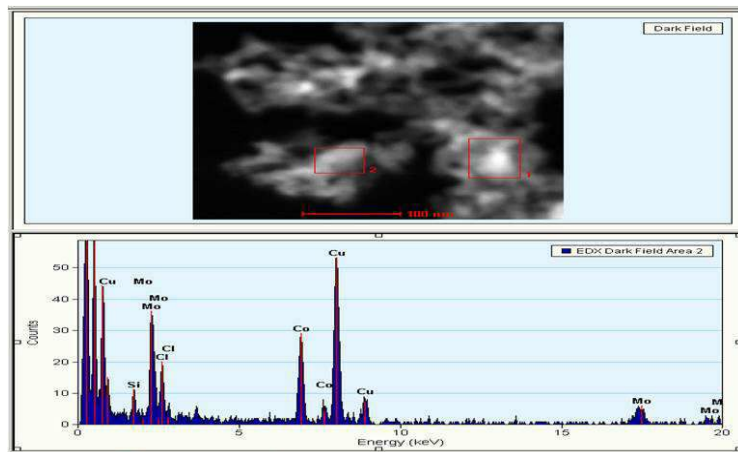
도면9



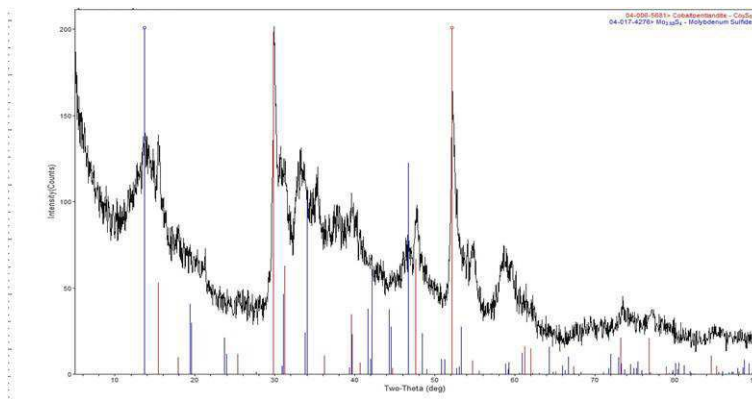
도면10



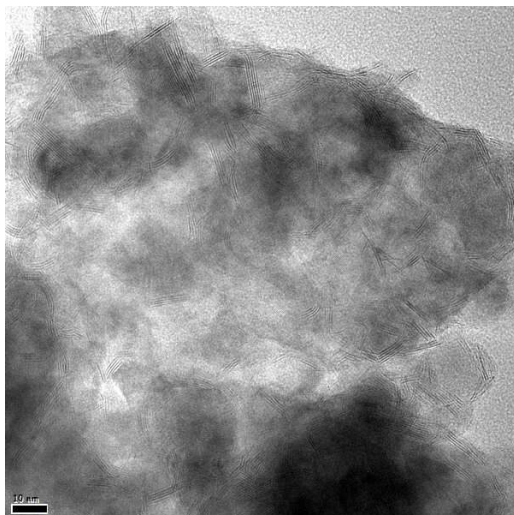
도면11



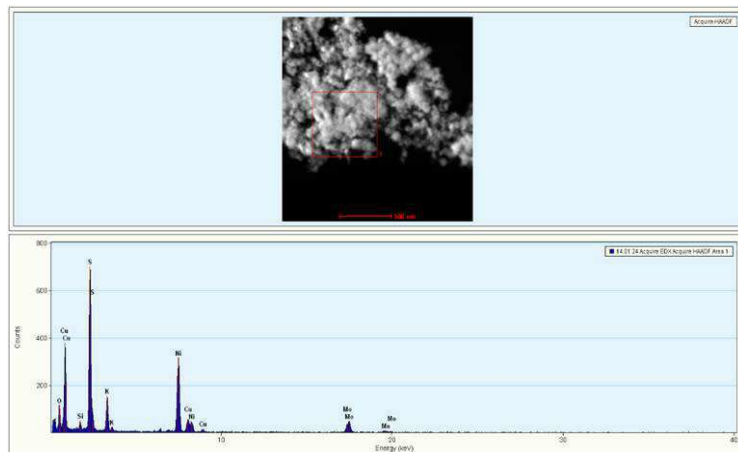
도면12



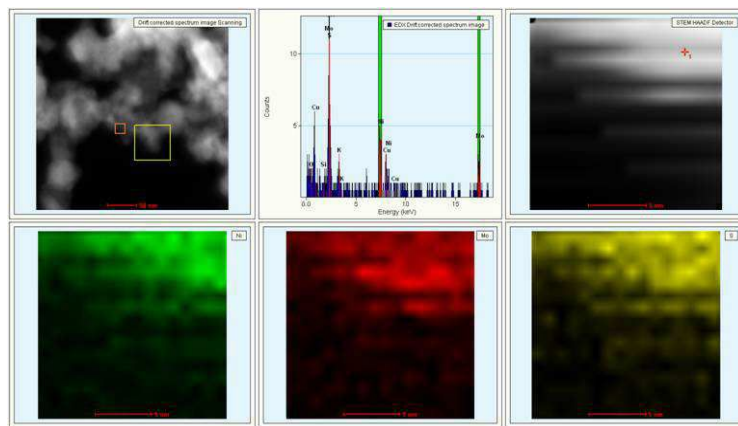
도면13



도면14



도면15



도면16

