



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0062425
(43) 공개일자 2014년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/047 (2006.01) *C25B 11/04* (2006.01)
A61K 8/29 (2006.01) *A61Q 17/04* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *C08K 3/30* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7026162

(22) 출원일자(국제) 2012년03월05일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2013년10월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/027757

(87) 국제공개번호 WO 2012/119154
국제공개일자 2012년09월07일

(30) 우선권주장
61/448,970 2011년03월03일 미국(US)

(71) 출원인
위시스 테크놀로지 파운데이션, 인크.
미국, 53719 위스콘신주, 매디슨, 샬마니 드라이
브 401
헤밀튼, 제임스, 피.
미국, 53818 위스콘신주, 플라트빌레 베일리 에비
뉴 180
램퍼트, 레스터, 에프.
미국, 53703 위스콘신주, 매디슨 1알 에이피티. ,
고르함 스트리트 146 이.
(72) 발명자
헤밀튼, 제임스, 피.
미국, 53818 위스콘신주, 플라트빌레 베일리 에비
뉴 180
램퍼트, 레스터, 에프.
미국, 53703 위스콘신주, 매디슨 1알 에이피티. ,
고르함 스트리트 146 이.

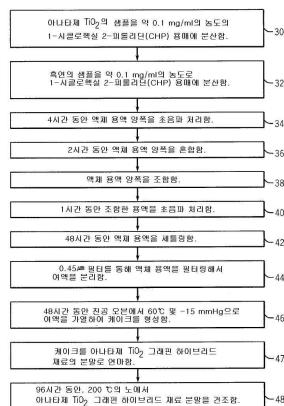
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 금속 산화물 및 금속 칼코게나이드 및 화학 금속 산화물 및 칼코게나이드의 열역학적 용액

(57) 요약

본 발명은 액체 용매에 혼탁된 본래의(pristine) 나노입자 용질을 포함하는 용매계를 포함한다. 이 용질은 금속 산화물, 혼합 금속 산화물, 칼코게나이드, 및 혼합 금속 칼코게나이드로 이루어지는 그룹에서 선택되고, 용매 시스템은 약 0.00 미만의 chi 값에 의해 특징된다.

대표도 - 도8



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 금속 산화물, 혼합 금속 산화물, 칼코게나이드, 및 혼합 금속 칼코게나이드로 이루어지는 그룹에서 선택되는, 액체 혼탁액 내의 본래의(pristine) 나노입자 용질, 및
- b) 약 0.00 미만의 chi 값에 의해 특징되는 용매를 포함하는 용매계.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 DMF, CPO, IPA, CHP, NMP 및 그 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 용매계.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 용매는 적어도 2주간 실질적으로 액체의 혼탁액에 용질을 유지하는 것에 의해 특징되는 용매계.

청구항 4

- a) 액체 혼탁액 내의 이산화티타늄 나노와이어, 및
- b) 약 0.00 미만의 chi 값에 의해 특징되는 용매를 포함하는 용액.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 용매는 DMF, CPO, CHP, NMP 및 그 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 용액.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 용매는 CHP 및 NMP의 약 1:1 비율의 혼합물인 용액.

청구항 7

- a) 약 0.01 미만의 chi 값에 의해 특징되는 용매에 이산화티타늄 나노와이어를 도입하여 이산화티타늄 나노와이어의 그룹을 용해하는 단계,
- b) 상기 용매 및 상기 이산화티타늄 나노와이어의 용해된 그룹을 표면에 가하여, 이산층(discrete layer)에 전기적으로 상호 연결하는 이산화티타늄 나노와이어의 집합체를 형성하는 단계, 및
- c) 실질적으로 모든 용매를 제거하는 단계를 포함하는 전극을 제조하는 방법.

청구항 8

a) 이산층에 전기적으로 상호 연결하는 이산화티타늄 나노와이어의 집합체,

b) 상기 이산화티타늄 나노와이어의 집합체를 받는 표면, 및

c) DMF, CPO, CHP, NMP 및 그 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 용매의 추적량(trace amount)을 포함하는 전극.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 이산화티타늄 나노와이어는 본래의 그레핀 시트에 부착된 이산화티타늄 나노와이어를 더 포함하는 전극.

청구항 10

- a) 이산화티타늄 나노와이어의 그룹을 마련하는 단계,
- b) 상기 이산화티타늄 나노와이어의 그룹에 약 0.01 미만의 chi 값에 의해 특징되는 용매를 가하여, 상기 이산화티타늄 나노와이어의 그룹을 용해하는 단계, 및
- c) 상기 용매를 제거하는 단계를 포함하는 이산화티타늄 나노와이어의 선별 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 용매는 DMF, CPO, CHP, NMP 및 그 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 용액.

청구항 12

- a) 금속 산화물, 혼합 금속 산화물, 칼코게나이드, 및 혼합 금속 칼코게나이드로 이루어지는 그룹에서 선택되는 본래의 나노입자 용질,
- b) DMF, CPO, CHP, NMP 및 그 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 용매의 추적량, 및
- c) 화장품 또는 의약품으로 허용되는 전달 시스템(delivery system) 또는 캐리어 베이스 조성(carrier base composition)을 갖는 UV 흡수 조성물.

청구항 13

- a) 금속 산화물, 혼합 금속 산화물, 칼코게나이드, 및 혼합 금속 칼코게나이드로 이루어지는 그룹에서 선택되는 본래의 나노입자 용질,
- b) DMF, CPO, CHP, NMP 및 그 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 용매의 추적량(trace amount), 및
- c) 액상 중합체를 포함하는 원래의 나노입자를 포함하는 플라스틱 복합체.

명세서**기술 분야**

[0001]

관련 출원의 상호 참조

[0002]

본 출원은 "금속 산화물 및 금속 칼코게나이드 및 혼합 금속 산화물 및 칼코게나이드의 열역학적 용액"의 발명의 명칭을 갖는 2012년 3월 3일에 출원된 미국 가출원특허 제61/448,970호에 의거하여 우선권을 주장하며, 그 전문은 참조에 의해 본원에 포함된다.

[0003]

본 발명은, 예를 들면 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및 혼합 금속 칼코게나이드를 포함하는 고분자 및 나노입자 용질을 위한 용매, 및 제품 및 재료의 제조를 위해 이를 용매를 이용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004]

나노결정 및 층상 재료 중 어느 하나로서 존재하는 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및 혼합 금속 칼코게나이드의 균일한 분산을 촉진하기 위한 효과적인 용매를 식별하는 데 커다란 관심이 있다. 일반적으로 이를 "샌드(sand)", 분말, 고분자 및 나노결정은 그들이 형성하는 불용성, 비분산성 재료 및 분말의 교과서적 예이며, 덩어리로 존재하는 경향이 있어, 결과적으로 고분자 및 나노결정의 기능적인 능력을 저하시킨다. 고분자, 결정 분말 및 나노결정의 보다 균일한 분산이 그 고분자를 이용한 복합 재료, 용액 또는 표면 코팅을 향상시킬 수 있다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0005]

산화물 및 칼코게나이드의 맥락에서, 종래에, 가열 시 쉽게 증발하지 않는 이를 재료를 분산시키기 위해 스퍼터

코팅이라고 하는 프로세스가 개발되었다. 이 프로세스에서, 소정의 산화물 또는 칼코게나이드를 박층의 대상으로부터 방출시키고 에너지가 가해진 입자에 의해 충격된 결과로서 기판 상에 증착된다. 그러나, 이 프로세스는, 예를 들면 고온을 받을 수 없는 열가소성 수지 등에 이들 고분자를 가하기 위해 매트릭스 형태의 다른 재료 내에 이들 고분자를 분산시키는 등 많은 제조 프로세스에 부적합하다. 스퍼터링은 또한 매우 고가이고 고진공 장비가 필요하다. 본원에 기재된 기술은 스퍼터링 및 콜겔(Sol Gel) 기술을 대체한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자는, 예를 들면 이전에 본래의 상태(pristine state)에서는 불용성이라고 생각되는 클레이(clay) 등의 미네랄을 포함하는 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및 혼합 금속 칼코게나이드를 위한 용매를 확인했다. 이 발견은 결과적으로 이들 고분자를 포함하는 많은 열역학적으로 안정한 액체, 고체 또는 젤 매트릭스 재료 및 이들 용매를 이용한 프로세스의 개발로 이어졌다.

용매

[0008] 본 발명자는, 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및 혼합 금속 칼코게나이드를 포함하며 이들 화합물의 나노입자가 고분자에서 추출되게 하는 다양한 고분자용 고품질 용매의 성질을 판정했다. 예시적 용매는 DMF, CPO, CHP, NMP, IPA, Xylene(크실렌) 및 그 혼합물을 포함한다.

용매 가능 제품

[0010] 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및 혼합 금속 칼코게나이드용 용매의 발견은 프로세스 및 제품 모두를 포함하는 다양한 신규 용융을 가능하게 했다. 고효율 Li-ion 배터리 및 울트라커패시터(ultracapacitor) 전극은 수용성 TiO_2 또는 다른 금속 산화물 및 그래핀의 하이브리드 재료로 생성될 수 있다. 나노와이어 분산액은 수용성 TiO_2 나노결정 및 나노와이어로 생성될 수 있다. 낮은 헤이즈, 셀프 클리닝 및 내자외선 코팅은 수용성 TiO_2 로 생성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 이황화 텅스텐의 E_{2g} 및 A_{1g} 를 나타내는 예시적 라만 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 2는 E_{2g} 피크를 나타내는 다른 기술로 제조된 이황화 텅스텐의 샘플의 라만 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 3은 A_{1g} 피크를 나타내는 도 2와 유사한 도면.

도 4는 소수 층(few layer) 그래핀의 제조 단계를 나타내는 흐름도.

도 5는 CHP 용매에서 그래핀의 침강 속도를 나타내는 그래프.

도 6은 라만 분광법을 사용하여 판정된 다양한 용매에 대한 소수 층 그래핀의 구조적 무질서를 나타내는 그래프.

도 7은 서로 다른 용매로 얻을 수 있는 그래핀층 두께를 나타내는 도 6과 유사한 도면.

도 8은 본 발명에 대해 이산화티타늄 및 그래핀의 혼합물을 제조하는 단계를 나타내는 흐름도.

도 9는 본 발명에 대해 이산화티타늄 나노와이어의 제조를 나타내는 순서도.

도 10 내지 도 12는 서로 다른 용매에 대한 탁도 대 시간의 플롯이며, 도 11 및 도 12의 플롯은 확대된 수직축을 갖는 도면.

도 13은 탄소 솔부 재료를 이용하여 이산화티타늄 및 그래핀의 전극을 제조하는 단계의 순서도.

도 14는 다른 용매 및 아나타제 TiO_2 용질에 대한 침강 속도를 나타내는 그래프.

도 15는 용매의 침강 시정수 대 표면 장력의 그래프.

도 16은 CHP를 이용하여 제조된 다른 이산화티타늄막에 대한 밴드갭 에너지의 플롯.

도 17은 도 16의 재료 대 초음파 처리 시간에 대한 밴드갭 에너지의 플롯.

도 18은 CHP의 이산화티타늄 용액의 열역학적 평형을 나타내는 드바이 플롯(Debye plot).

도 19는 용매 크기의 이산화티타늄이 함유된 중합체의 자외선 흡수 플롯.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] I. 기구 및 사용 방법

본 발명의 용매계는 "Method and Apparatus for Identifying and Characterizing Material Solvents and Composited Matrices and Methods of Using Same"의 발명의 명칭을 갖는 2009년 1월 7일에 출원된 미국 특허출원 공보 제2011/0117361호(그 전문은 참조에 의해 본원에 포함됨)에 기재된 용매 품질 측정을 위한 기구를 이용하여 확인 및 특징지어져 있다.

[0014] 이 기구는 다음의 드바이 광 산란 식 (1)에 따른 용매계 제 2 비리얼 계수(B_2)의 측정을 제공했다.

$$\frac{C_{NT}}{S - S_0} = \frac{B_2}{K'} C_{NT} + \frac{1}{M_w K''} \quad (1)$$

[0015] 여기에서, C_{NT} 는 용질의 농도이다.

[0017] S 및 S_0 는 각각 용액 및 순수 용매의 각각의 산란 강도에 비례한 무차원수(dimensionless number)이다.

[0018] K 및 K' 는 해당 분야에서 공지 기술에 따른 분광계의 눈금 측정에 의해 판정된 분광계 특성에 의존한 기구 상수이다.

[0019] B_2 는 제 2 비리얼 계수이다.

[0020] M_w 는 용질의 분자량이다.

[0021] 제 2 비리얼 계수가 결정되면(B_2), 다음 식에 따라 플로리-허긴스(Flory-Huggins) 파라미터(χ)로 옵션적으로 변환될 수 있다.

$$\chi = \frac{1}{2} - B_2 \overline{V}_2 \rho_{NT}^2 \quad (2)$$

[0023] 여기에서, \overline{V}_2 는 용매 몰 부피이다.

[0024] ρ_{NT} 는 용질의 밀도이다.

[0025] 택일적으로, 혼합 ΔH_{Mix} 의 엔탈피는 다음 식에 따라 판정될 수 있다.

$$\frac{\Delta H_{Mix}}{V_{Mix}} = \chi \frac{RT}{\overline{V}_s} \phi(1 - \phi) \quad (3)$$

[0027] 여기에서, RT 는 기체 상수 곱하기 절대 온도이다.

[0028] ϕ 는 용질 체적분율이다.

[0029] 일반적으로, 나노튜브 등의 고분자 용질은, 혼합 ΔG_{Mix} 의 기브스 자유 에너지가 부(負)일 경우 열역학적으로 용해 가능하다. 기브스 자유 에너지는 다음 식 (4)에 의해 기술된다.

$$\Delta G_{Mix} = \Delta H_{Mix} - T\Delta S_{Mix} \quad (4)$$

[0031]

여기에서,

[0032]

ΔS_{Mix} 는 혼합 엔트로피이다. 큰 문자량 및/또는 높은 강성을 갖는 용질에 대해, 혼합 ΔS_{Mix} 의 매우 작은 엔트로피가 있을 것이다. 이러한 이유로, 열역학적 용해도는 ΔH_{Mix} 가 작음이 요구된다.

[0033]

이들 식 각각은 특정 용질에 대한 용매 품질의 지표를 제공한다. 용매 품질 B_2 , x 및 ΔH_{Mix} 의 이들 3개의 측정은 서로 다른 부호를 가지며, 이에 따라 최선의 용매는 B_2 에 대해 최대값과 x 및 ΔH_{Mix} 에 대해 최소값에 의해 지시됨을 유념한다.

[0034]

이 기구를 사용하여, 특히 탄소 나노튜브 등의 큰 문자의 용질이 응집하기 시작할 때, 농도의 함수로서 레일리(Rayleigh) 산란의 변화가 정확하게 용액의 응집점을 밝힐 수 있음을 본 발명자는 판정했다. 이 응집점을 침전을 찾는 것만으로 간단히 판정하기에는 곤란할 수 있다.

[0035]

II 용매계

[0036]

A. 이황화 텅스텐 나노입자

[0037]

이황화 텅스텐은 CHP 및 NMP의 용매를 이용하여 열역학적 평형(0 미만의 chi 값을 제공)에서 용해되었다.

[0038]

예 1

[0039]

입사 광자로 이루어진 레이저 광을 발생시키는 레이저를 포함하는 라만 분광 장치를 이용하여 이황화 텅스텐의 용질을 특징화하는 데 라만 분광법이 사용되었다. 입사 광자는 본 발명의 용매에 의해 형성된 나노입자의 회전 샘플에 의해 흡수되고, 기계적 박리(접착 테이프)를 이용해 기계적으로 박리된 이황화 텅스텐 박편(flake)과 비교된다. 산란 광자로 이루어진 재방출 광이 샘플로부터 나오며 검출기에서 받기기에 앞서 분광계를 통과한다. 라만 산란인 재방출 광의 산란 광자는, 나노입자의 샘플 내의 음자 상호 작용으로 인해, 입사 광자와 구별 가능한 주파수를 나타내는 광자이다. 산란 광자를 받을 때, 검출기는 샘플을 포함하는 문자의 평거프린트를 생성할 수 있다.

[0040]

검출기에서 생성된 평거프린트가 y 축을 따른 라만 강도 대 x 축을 따른 라만 시프트를 비교하여 라만 분광 사진기의 형태로 만들어진다. 라만 시프트는 역 센티미터(cm^{-1}) 단위의 파수로서 표시된다. 특정 파수의 강도의 피크는 샘플을 포함하는 문자를 식별하는 데 사용될 수 있다.

[0041]

이하 도 1을 참조하면, 본 발명에 따라 발생된 라만 스펙트럼의 하나의 예시적인 실시예가 나타나 있다. 도 1의 라만 스펙트럼에 도시된 샘플은 이황화 텅스텐(WS_2)이다. WS_2 라만 스펙트럼은 두 개의 별개의 피크, 즉 E_{2g} 진동 모드에 대응하는 약 355cm^{-1} 의 하나, 및 A_{1g} 진동 모드에 대응하는 약 420cm^{-1} 의 하나를 나타내고 있다.

[0042]

이하 도 2 및 도 3을 참조하면, 두 개의 라만 스펙트럼은 E_{2g} 및 A_{1g} 피크가 분리된 WS_2 의 4개의 별개의 샘플에 대해 나타내고 있다. WS_2 의 4개의 별개 샘플은 해당 박리 기술에 따라 구별된다. 제 1 분말 WS_2 샘플은 높이가 2.0nm 내지 4.1nm인 박편을 형성하기 위해 "스카치 테이프(scotch tape)"법으로도 알려진 공지의 기계적 박리(ME)를 통해 박리되었다. 제 2 분말 WS_2 샘플은 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매의 액체 혼탁액을 통해 박리되었다. 제 3 분말 WS_2 샘플은 1-시클로헥실 2-피롤리딘(CHP) 용매의 혼탁액을 통해 박리되었다. 그리고 마지막으로 제 4 분말 WS_2 샘플은 컨트롤로서 기능하고 박리되지 않았다. 이어서, 이들 4개의 샘플은 360° 의 20° 증분으로 회전되면서 532nm 레이저빔 및 5분의 포획 시간을 이용하여 상술한 라만 분광법 절차가 행해졌다.

[0043]

도 2 및 도 3 양쪽에서 알 수 있는 바와 같이, 제 4 샘플, 즉 컨트롤 샘플은 E_{2g} 및 A_{1g} 피크 양쪽에서 가장 낮은 강도 및 라만 시프트를 보여주었다. 또는, CHP 용제를 통해 박리된 제 3 샘플은 E_{2g} 및 A_{1g} 피크 양쪽에서 최고의 기준 강도 및 피크 강도를 보여주었다. NMP 용매를 통해 박리된 제 2 샘플은 E_{2g} 및 A_{1g} 양쪽에서 최고의 피크 강도를 보여주는 한편, 또한 다른 샘플에 비해 더 높은 파수에서 이들 피크를 보여주었다. 또는, 기계적으

로 박리된 제 1 샘플은 용매 박리 샘플의 어느 것보다 더 낮은 기준 및 피크 강도를 보여주었다.

[0044] 결과적으로, 라만 분광법은 본 발명의 용매를 사용함으로써 기계적 박리와 일치하는 입경을 확인한다.

[0045] B. 하프늄 산화물, 인듐 주석 산화물, 블루 인듐 주석 산화물, 지르코늄 산화물, 아연 산화물, 티탄산바륨, 프라세오디뮴(III, IV) 산화물

[0046] 하프늄 산화물, 인듐 주석 산화물, 블루 인듐 주석 산화물, 지르코늄 산화물, 티탄산바륨, 주석 산화물, 아연 산화물 및 LSM의 나노입자 크기의 입자는 CHP에서 열역학적 평형으로 용해되었다(0 미만의 chi 값을 제공). 마찬가지로, 인듐 주석 산화물, 블루 인듐 주석 산화물, LSM, 텉스텐 산화물, 프라세오디뮴(III, IV) 산화물 및 지르코늄(IV) 산화물의 나노결정 크기의 입자는 NMP에서 열역학적 평형으로 용해되었다(0 미만의 chi 값을 제공).

[0047] C. 소수 층 그래핀 박리

[0048] 이하 도 4의 순서도를 참조하면, 소수 층 그래핀의 합성은 매우 정렬된 열분해 흑연(HOPG)의 샘플로 시작된다. 프로세스 블록 10에 대해, HOPG 용질의 샘플은 선택된 용매와 결합된다. 이 용매는, 1-시클로헥실 2-피롤리딘(CHP), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 2-프로판올(IPA), N, N-디메틸포름아미드(DMF), 시클로펜타논(CPO), 시클로헥사논(CHO), 또는 그 임의의 조합을 포함하는 다양한 용매 중 하나 이상일 수 있다. 이들 예시적인 용매의 비점 및 표면 장력은 다음 표 10에 포함되어 있다.

[0049] 표 10

용매	비점	20°C에서 표면 장력
1-시클로헥실 2-피롤리딘 (CHP)	154 °C	40 mN/m
N-메틸 2-피롤리돈 (NMP)	202 °C	40 mN/m
N,N-디메틸포름아미드 (DMF)	153 °C	37.10 mN/m
시클로펜타논 (CPO)	131 °C	32.80 mN/m

[0050]

[0051] 또한 도 4를 참조하면, 프로세스 블록 12에 대해, HOPG의 액체 용액 및 선택 용매는, HOPG가 액상에서 박리되어 액체 혼탁액에 소수 층 그래핀을 형성할 때까지, 1 시간 동안 초음파 처리를 받는다. 프로세스 블록 14에 대해, 다음으로 결과의 용매 박리 소수 층 그래핀은 드롭 캐스트(drop cast)법을 통해, 실리콘 또는 이산화 실리콘 등의 기판에 가해질 수 있다. 기판을 가열하여 액체 용매를 증발시킨 후(프로세스 블록 16에 대해), 프로세스 블록 18에 대해, 잔존 박리 소수 층 그래핀 코팅은 주사 전자 현미경으로 시각화되어 기판에 소수 층 그래핀 코팅의 형성을 식별할 수 있다.

[0052] 예 2

[0053] 이하 도 5를 참조하면, 자외선-가시광선 분광법을 통해 얻어지는, 여러 시간 간격 후에 CHP 용매에 HOPG 용질을 함유하는 액체 혼탁액의 상대적인 흡광도를 나타내는 그래프가 제공되고 있다. 제 1 플롯 라인(20)은 1 시간의 초음파 처리 직후의 HOPG/CHP 용액의 흡광도를 보여준다. 약 258nm의 파장에서, 초음파 처리에서 즉시 제거된 용액은 약 0.45a.u.의 흡광도를 보여주었다. 그래프의 제 2 라인(22)은 대략 동일한 258nm의 파장에서 약 0.38a.u.의 흡광도를 나타내는 1시간의 세틀링(settling) 후 동일한 HOPG/CHP 용액의 흡광도를 보여주고 있다. 이들 값은 순수 CHP 용매의 1시간의 초음파 처리 후에 약 258nm 파장에서 0.6 a.u.만의 흡광도를 보여주는 그래프의 제 3 라인(24)에 비교된다. 따라서, 박리 소수 층 그래핀의 대부분이 1 시간의 세틀링 후에 용액에 잔존함을 알 수 있다.

[0054] 이하 도 6에 나타낸 그래프를 참조하면, 5개의 별개의 용매, 즉 CHP, NMP, CPO, DMF, 및 50% NMP 및 50% CHP의 혼합물의 하나를 갖는 용액에 형성되어 있는 소수 층 그래핀의 다양한 샘플의 구조적 무질서 및 긴장이 예시되어 있다. 도 6은 또한 "스카치 테이프"법으로서도 공지된 기계적 박리(ME)를 통해 형성된 소수 층 그래핀의 샘플에 대응하는 데이터 포인트를 포함한다. 도 6에 표시된 데이터는 라만 분광법을 통해 얻어졌다. 도시된 바와

같이, 50% NMP 및 50% CHP의 용매에서 박리된 소수 층 그래핀은 순수 NMP 또는 순수 CHP 용매보다 적은 구조적 무질서 및 긴장을 보여준다. 또한, CPO 용매에서 박리된 소수 층 그래핀은 검사되는 다른 용매의 어느 것보다 적은 구조적 무질서를 보여준다.

[0055] 이하 도 7에 나타낸 그래프를 참조하면, 액상 박리 동안의 5개의 별개의 용매의 사용에 따라 제조된 그래핀 층의 수가 나타나 있다. 도 17은 또한 기계적 박리(ME)를 통해 형성된 소수 층 그래핀의 샘플에 대응하는 데이터 포인트를 포함한다. 이 데이터는 라만 분광법을 통해 얻어졌다. 예시된 바와 같이, 용매 CPO 및 50% NMP 및 50% CHP의 용매 혼합물의 사용은 2 ~ 10 층으로 이루어져 일관되게 제조될 수 있었다. 이들 결과는 기계적 박리(ME)로 제조된 층의 수에 필적한다. 또는, 용매 CHP, NMP, 및 DMF의 사용은 종종 10층을 초과하여 그래핀을 제조했다.

[0056] 일반적으로 용매에 박리된 소수 층 그래핀의 이 질서 양은 용매의 종류에 의해 제어될 수 있다. CPO 및 NMP-CHP는 더 얇은 박편을 박리하고 CPO는 다른 용매에 비해 이 질서보다 낫다. NMP-CHP는 순수 NMP 또는 순수 CHP보다 적은 구조적 무질서 또는 긴장을 갖는 박편을 제조한다.

[0057] 따라서, 용매에서 박리된 소수 층 그래핀에서 만들어지는 구조적 무질서의 양 및 그들 두께, 즉 층의 수가 선택되는 용매에 의해 제어될 수 있다. 구체적으로, 용매 CPO 및 50% NMP 및 50% CHP의 용매 혼합물은 더 박형의 소스 층 그래핀 시트를 박리하는 한편, CPO는 다른 용매보다 적은 구조적 무질서를 보여준다. 따라서, 적절한 용매를 선택함으로써, 연료 셀 전극 등의 하이브리드 재료의 형성에 활용하도록, 충분한 얇기 및 제한된 구조적 무질서의 소수 층 그래핀 시트를 박리할 수 있게 되고, 더 상세하게 후술한다.

D. 용매화된 그래핀 및 다른 재료의 조합

[0059] 본 발명의 다른 실시예에서, 이어서 하이브리드 재료를 위해 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및 혼합 금속 칼코게나이드를 포함하는 용질과 조합되는 대량 흑연으로부터 소수 층으로 이루어지는 그래핀의 박리된 개별 시트 및 흑연의 샘플에, 선택된 용매가 작용한다. 최적 값에 가까운 표면 장력 값을 갖는 용매가 더 큰 에어리어 시트를 박리할 수 있는 한편, 최적 값의 어느 쪽에 표면 장력 값을 갖는 용매가 흑연을 용매화하는 데 덜 효과적이고, 결과적으로 더 작은 에어리어 그래핀 시트의 박리를 야기하므로, 박리되는 소수 층의 그래핀의 시트 크기는 사용되는 특정 용매의 선택을 통해 제어될 수 있다.

1. 고효율 Li-ion 배터리를 위한 그래핀 하이브리드 재료 및 TiO₂

[0061] 본 발명은, 예를 들면 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및 혼합 금속 칼코게나이드의 용질을 포함하는 고분자 및 나노입자 용질을 위한 고품질 용매를 제공한다. 본 발명의 일 실시예에서, 일단 용액에서 이들 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및 혼합 금속 칼코게나이드는 Li-ion 배터리 등의 제품을 형성하는 데 보다 효과적으로 활용될 수 있다. 이 실시예에서, TiO₂는 구조적 불안정성을 방지하고 빠른 Li 삽입을 제공하는 화합물이므로 대상이 되어 왔으며, 본 발명은 TiO₂를 사용하는 것에 한정되는 것은 아니다. 상대적으로 풍부하고, 친환경적이고 Li의 전기 기계적 침적을 피하는 것을 고려하면, TiO₂는 또한 Li-ion 배터리의 사용에 이상적인 선택이다. 그러나, TiO₂는 그 제한된 전자 이동도 및 높은 충전/방전율의 제한된 성능으로 인해 간접적 반도체로서 제한된다. 이러한 제한을 극복하기 위한 시도로, 그래핀 산화물(GO) 또는 기능화된 그래핀 시트(FGS)를 사용하여 TiO₂의 아나타제 결정 구조과, 뛰어난 전자 수송을 보여주는 그래핀을 조합하기 위해 노력이 이루어져 왔다. 또는, 본 발명자는 아나타제 TiO₂를 용해하여 이를 용해된 그래핀과 조합하여 하이브리드 재료를 합성했다.

[0062] 열역학적 해석을 통해, 약 40 mJ/m²의 표면 장력을 갖는 용매가 2D 재료 그래핀의 안정화 및 박리를 달성하는 데 최적임을 판정했다. 이 용해된 그래핀은 전술한 소수 층 박리 방법에 따라 형성될 수 있다. 또한, 본 발명자에 의해 발견된 용매는, 용매가 유사한 표면 장력을 나타내는 것을 고려하면, 예를 들면 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및 칼코게나이드의 용질을 포함하는 다른 고분자 및 나노입자 용질을 안정화하는 것으로 판정되었다. 따라서, 초음파 처리 및 혼합 파라미터를 최적화함으로써, 본 발명자는 조합된 액상 박리 그래핀 및 아나타제 TiO₂를 퍼롤리돈에 성공적으로 조합하였고, 이어서 결과의 하이브리드 상청액을 여과했다.

[0063] 이하 도 8을 참조하면, TiO₂ 및 그래핀 하이브리드 재료의 합성이 더 상세하게 제공되고 있다. 우선, 프로세스

블록 30에 대해, 아나타제 TiO_2 의 샘플은 1-시클로헥실 2-피롤리딘(CHP) 용매의 약 0.1 mg/ml의 농도로 분산되었다. 프로세스 블록 32에 대해, 흑연의 샘플은 또한 1-시클로헥실 2-피롤리딘(CHP) 용매의 약 0.1 mg/ml의 농도로 분산되었다. 프로세스 블록 34 및 36에 대해, 각 분산액은 초음파 배스에서 4 시간 동안 초음파 처리되고 이어서 2시간 동안 교반 로드로 혼합되었다. 프로세스 블록 40에 대해 분산액은 조합되어, 프로세스 블록 40에 대해 1 시간 동안 초음파 처리된 조합 분산액을 형성했다(프로세스 블록 38에 대해). 프로세스 블록 42에 대해, 조합된 분산액은 48시간 동안 세틀링되고, 이어서 프로세스 블록 44에 대해, 0.45 μm 필터를 통해 여과되어 여액을 분리했다. 프로세스 블록 46에 대해, 여액이 케이크를 형성할 때까지, 필터 및 여액은 48시간 동안 진공 오븐에서 60°C 및 -15 mmHg으로 넣어진다. 이어서, 프로세스 블록 47에 대해, 케이크가 진공 오븐에서 꺼내지고 분말로 연마되었다. 프로세스 블록 48에 대해, 분말, 즉 아나타제 TiO_2 및 그래핀 하이브리드 재료는 96시간 동안, 200 °C의 노에서 건조되었다.

[0064] 아나타제 TiO_2 및 그래핀은 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 분석되었고 그래핀 산화물(GO)을 사용하여 합성된 공지의 결과의 SEM 스캔에 비교하여 성공적 하이브리드화를 확인했다. 결과의 아나타제 TiO_2 및 그래핀 하이브리드 재료는 TiO_2 나노와이어의 형성에 따라 Li-ion 배터리 전극 및 범용 전극 시트를 형성하는 데 이용되었으며, 더 상세하게는 후술한다.

E. 안정화된 용해성 용액의 TiO_2 나노와이어

[0066] 본 발명의 안정화된 용해성 용액은 대체로서 나노와이어 또는 나노튜브를 형성할 수 있는 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및/또는 혼합 금속 칼코게나이드의 용액일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서, 나노와이어는 아나타제 TiO_2 를 용액으로부터 합성되었다. 높은 표면 에어리어, 빠른 리튬 삽입, Li 삽입/탈착에 의해 유도된 스테인에 대한 강한 내성, 및 개선된 전하 캐리어 수송을 보여주므로, TiO_2 는 광촉매, 에너지 저장 및 가스 센서에 이용을 위한 대상이 된다. 이 높은 요구를 감안하여, 본 발명자는 아나타제 TiO_2 액체 혼탁 용액으로부터 나노와이어를 합성하는 프로세스를 개발했다. TiO_2 나노와이어를 합성하는 또 다른 방법은 알칼리성 환경을 이용한 저온 수열(hydrothermal) 합성의 사용을 포함하지만, 이러한 접근법은 극대의 번들링의 제조 나노와이어 및/또는 나노튜브를 야기했다. 또는, 현재의 프로세스는 특히 분산 및 디번들링된 구성의 1D TiO_2 재료를 형성하는 데 매우 적합하다.

[0067] 이하 도 9를 참조하면, 아나타제 TiO_2 나노와이어의 합성을 더 상세하게 제시한다. 우선, 프로세스 블록 60에 대해, 아나타제 TiO_2 분말의 1.01g을 10M의 NaOH(수용액)의 100Ml에 넣었다. 이어서 프로세스 블록 62에 대해, 혼합물을 삼각 플라스크에 넣고 3 시간 동안 교반했다. 이어서 프로세스 블록 64에 대해, 혼합물을 봄베 열량계에 넣고 밀봉했다. 이어서 프로세스 블록 66에 대해, 봄베 열량계를 24 시간 동안 208 °C 오븐에 넣었다. 가열 후, 봄베 열량계를 오븐에서 꺼내어 실온에서 냉각되게 했다. 다음으로 프로세스 블록 68에 대해, 잔존 솔리드 여액이 케이크를 형성할 때까지, 혼합물을 0.45 μm 나일론 필터 디스크로 여과했다. 프로세스 블록 70에 대해, 케이크를 파쇄하여 0.1M HCl(수용액) 용액에 넣고 천천히 혼합했다. 다시 프로세스 블록 72에 대해, 잔존 솔리드 여액이 케이크를 형성할 때까지, 이 용액을 0.45 μm 나일론 필터 디스크로 여과했다. 프로세스 블록 74 내지 80에 대해, 케이크를 파쇄하고 이를 증류수의 비커에 놓고 2회 더 여과했다. 마지막으로, 프로세스 블록 82에 대해, 여액을 증류수의 비커에 넣고 12 시간 동안 Hg 진공 오븐에 75 °C 및 -20 Hg에 넣어서 아나타제 TiO_2 나노와이어를 포함하는 섬유 분말을 분리했다.

[0068] 아나타제 TiO_2 나노와이어인 결과 여액의 샘플을 분석하여 주사형 전자 현미경(SEM)을 통해 매우 번들링된 구성의 TiO_2 나노와이어를 나타내고 있었다. T64000J-Y 호리바 라만 분광계 및 532 nm ND: 각각 20 초씩 5 축적에 대한 YAG 레이저를 이용하여 TiO_2 나노와이어의 라만 스펙트럼이 얻어졌다. 결과의 피크는 아나타제 TiO_2 의 특성이 아니었고; 그들은, 아나타제 TiO_2 나노와이어를 함유하는 섬유 분말은 일부 오염 물질을 포함했고 완전히 행궁 및/또는 건조되지 않았음을 보여준다.

[0069] 이어서, 합성된 아나타제 TiO_2 나노와이어 및 나노튜브의 여러 용액 혼탁액을 생성했다. 이어서, 우선 아나타제 TiO_2 나노와이어를 포함하는 섬유 분말의 샘플을 모르타르 및 막자를 이용하여 분쇄했다. 이어서, 아나타제 TiO_2 나노와이어의 분쇄된 샘플은 4개의 별개의 용매: N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 이소프로필알코올(IPA), 1-시클로헥

실-2-피롤리딘(CHP), 및 에탄올의 혼탁액에 직접 넣어졌다. 각각의 혼탁액을 30 분간 힘차게 혼합한 다음, 낮은 에너지에서 1 시간 동안 초음파 처리했다. 각 혼탁액을 초음파 처리 후 2 주간에 걸쳐 관찰했다. 1-시클로헥실 2-피롤리딘(CHP) 용액의 합성된 아나타제 TiO_2 나노와이어는 흐리게 나타났고, 이는 2주 기간 후에 합성된 아나타제 TiO_2 나노와이어가 혼탁액에서 세틀링되지 않았음을 보여주고 있었다.

[0070] 이하 도 10, 11, 및 12를 참조하면, CHP, NMP 및 IPA 용매를 함유하는 합성 아나타제 TiO_2 나노와이어 용액을, 광섬유 UV-Vis 침강 세트업 및 532 nm ND: 산란 및 흡광도 양쪽을 측정하는 YAG 레이저 침강 기구를 이용하여 분석했다. 분석 동안 3개의 샘플은 가변 대류를 제한하기 위해 20°C의 일정한 온도로 유지되었다. 도 10은 3개의 샘플에 대한 초음파 처리 후 50 시간의 기간에 걸쳐 합성된 아나타제 TiO_2 나노와이어의 정규화 탁도(a.u.)를 나타내는 그래프이다. 도 10에서 알 수 있는 바와 같이, NMP 용액의 정규화 탁도는 그 높은 농도로 인해 CHP 및 IPA 용액보다 실질적으로 크다. 그러나, 도 11의 차트와 일치하고 도 12의 차트에서 더 상세히 설명하는 바와 같이, CHP 용액은, NMP 및 IPA 용액 양쪽에 비해 50 시간의 코스 동안 무시 가능한 침장을 나타내고 있다. 또는, 도 11의 차트에 상세히 설명하는 바와 같이, 합성 아나타제 TiO_2 나노와이어의 대부분은 단지 2 시간 후에 IPA 용액의 혼탁액에서 나왔다. 따라서, 이 대체의 실시예는, CHP가 2 주간의 장기간에 걸쳐, 적어도 50시간 디번들링된 합성 TiO_2 나노와이어 및/또는 나노튜브의 안정한 혼탁액을 유지할 수 있다.

F. 아나타제 및 루타일 TiO_2 분리

[0072] 이산화티타늄은 3개의 미네랄 형태로 자연적 및 합성 양쪽으로 발생할 수 있으며, 3개의 미네랄 형태 중 2개는 아나타제 및 루타일이다. 이들 2개의 별개의 미네랄 형태는, 동일한 화학식을 갖는 반면, 주로 각각의 결정 대칭에서 주로 다르다. 이들 본질적인 차이의 결과로서, 아나타제 및 루타일 이산화티타늄은 광촉매, 배터리, 전극 등의 본 발명에서 고려되고 있는 다양한 응용 예에서의 서로 다른 기능적 특징을 제공한다. 이에 따라, 혼합 샘플에서 아나타제 및 루타일 이산화티타늄을 분리하는 프로세스가 필요할 경우, 이들 별개의 형태가 개별적으로 활용될 수 있다.

[0073] 이 필요를 감안하여, 본 발명자는 아나타제 및 루타일 이산화티타늄 양쪽으로 이루어진 샘플에서 액체 혼탁액에서 아나타제 TiO_2 를 분리하는 프로세스를 개발했다. 구체적으로, 용액에서 아나타제 TiO_2 나노입자를 안정화하는 친화력을 나타내고, 용액 용질에서 루타일 TiO_2 나노입자를 안정화하는 상대적으로 낮은 친화력을 나타내는 용매가 선택된다. 이 용매는, 1-시클로헥실 2-피롤리딘(CHP), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 2-프로판올(IPA), N, N-디메틸포름아미드(DMF), 시클로펜탄논(CPO), 또는 그 임의의 조합을 포함하는 다양한 용매 중 하나 이상일 수 있다. 혼합된 아나타제 및 루타일 TiO_2 의 샘플은 선택된 용매의 혼합물에 넣어진다. 다음으로 혼합물을, TiO_2 나노입자가 수성 혼탁액에 넣어질 때까지 초음파 처리 및/또는 교반했다. 이어서, 혼탁액을, 루타일 이산화티타늄이 혼탁액에서 침전될 때까지 (약 24 시간) 방치했다. 이 때, 아나타제 TiO_2 의 용기는 뚜렷한 침전 없이 시각적으로 흐렸던 반면, 루타일 TiO_2 의 용기는 용기의 바닥에 흰색 침전을 갖고 시각적으로 투명했다. 액체 혼탁액의 아나타제 TiO_2 를 함유하는 결과의 상청액을 추출했다. 이어서, 용매를 추출하고 분리된 아나타제 TiO_2 나노입자를 전공 오븐 또는 본원에 개시되는 다른 수단에 의해 건조시켰다. 이 방법은 또한 상청액 대신 침전의 분리에 의해 루타일 TiO_2 의 분리에 적용될 수 있음을 물론이다.

[0074] 이 기술이 아나타제 TiO_2 및 루타일 TiO_2 와 유사한 표면 에너지가 상이한 다른 결정 물질을 분리하는 데 작용하는 것이 기대된다.

G. Li-ion 배터리 및 울트라카페시터 전극

[0076] 도 13을 참조하면, 상술한 합성 아나타제 TiO_2 나노와이어는 도전체의 표면에 택일적으로 층착되어 Li-ion 배터리 전극을 형성할 수 있다. 프로세스 블록 100에 대해, 각각 80:10:10의 퍼센티지 중량의 Super C65 카본 블랙 및 불화 폴리비닐리덴(PVDF 바인더)을 갖는 바이얼(vial) 내에 아나타제 TiO_2 나노와이어를 포함하는 섬유 분말의 0.31g을 넣는 수단에 의해 형성될 수 있다. 다음으로, 프로세스 블록 102-105에 대해, 용매 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)의 6.9mL를 바이얼에 넣고, 결과의 용액을 5분간 힘차게 혼합했고 이어서 10 분간 초음파 처리했다. 초음파 처리 직후, 프로세스 블록 106에 대해, 용액을 0.3mm의 두께의 알루미늄박에 분산시켰다. 이어서, 프로세스 블록 108에 대해, 알루미늄박을 오븐에서 100 °C로 소성하여 Li-ion 배터리 전극을 형성했다. 본 발명의 대

체의 실시예에 따라 형성된 아나타제 TiO_2 나노와이어를 포함하는 Li-ion 배터리 전극의 SEM 이미지는, 안정화된 용해성 용액에 넣지 않은 상술한 합성 아나타제 TiO_2 나노와이어에 비해 상당히 적은 번들링 및 더 적은 불순물을 나타냈다. 결과의 Li-ion 배터리를 루타일 TiO_2 의 168 mAh/g의 이론 정전 용량에 의거하여 c/5, 1C, 2C, 3C, 10C, 20C 및 30C를 이용하여 Gamry 3000 퍼텐시오스탯(potentiostat)을 연속적으로 이용하여 사이클시켰다. 전압 윈도우는 1.0 V 내지 3.0 V였고 사이클 간에 현재의 평형을 위해 완료된 전압은 없었다.

[0077] 상술한 바와 같이 TiO_2 나노와이어에 추가하여, 나노실리카의 용질은 또한 선택된 용매에 혼탁액을 형성하도록 나타나 있었고, 결과적으로 배터리 응용에 사용하기에 적합한 전극을 형성했다.

H. CHP에 용해 가능한 아나타제 TiO_2 의 코팅 및 막

[0079] 또 다른 대체의 실시예에서, 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및/또는 혼합 금속 칼코게나이드의 혼탁액인 안정화된 용해성 용액은 코팅 또는 막으로 형성될 수 있다. 다음에서 더 상세히 논의하는 바와 같이, 이러한 코팅 또는 막은 다양한 용도로 사용될 수 있다. 예시적인 막은, 에탄올, 중류수, CHP 및 NMP를 포함한 다양한 용매에 혼탁된 TiO_2 용질의 혼탁액을 생성함으로써 합성되었다. 그러나, 본 발명의 범주 내에서, MoS_2 , PBS, CdSe, 및 Cu(In, Ga)Se₂ 등의 다른 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및/또는 칼코게나이드 등의 혼탁액이 유사한 코팅 또는 막을 형성할 수 있음을 생각한다. TiO_2 막은 높은 굴절률 박막 및 박막 태양 셀을 생성하는 데 유용할 수 있다.

[0080] 구체적으로, 아나타제 TiO_2 의 샘플은 약 0.5mg/mL 농도의 각각 용매, 예를 들면 에탄올, 중류수, 틀루엔, 부타논, 및 NMP로 조합되었다. 이들 실시예에서 사용한 아나타제 TiO_2 샘플은 AEROSIL®프로세스에 따라 Evonik Deussa에 의해 제조되었고, TiO_2 P25로 명명되었다. 이들 용액은 2분 동안 1 온스 바이얼에 혼합된 Vortex에 혼합되었고, 이어서 30 분 동안 초음파 처리되었다. 이어서 이 용액을 3일 동안 세틀링시켰다. 다음으로, 각 용액의 2mL를 원심 분리 관에 넣고 100분 동안 2000rpm으로 원심 분리시켰다. 결과의 상청액을 제거하여, 원자간력 현미경, 주사 전자 현미경, 및 UV-Vis 흡수 분석의 대상이 되는 막을 형성했다.

[0081] 이하 도 14를 참조하면, 상술한 방법에 따른 에탄올, 중류수, CHP, 및 NMP 용매의 아나타제 TiO_2 의 4개의 혼탁액에 대한 침강 데이터를 나타내는 그래프가 제시되어 있다. 450nm의 파장에서, TiO_2 의 용액은 혼탁된 TiO_2 나노입자를 나타내는 나머지 3개의 용매보다 실질적으로 높은 탁도를 보여주었다. CHP 용매는 원심 분리 이후 장기간에 걸쳐 용액에 TiO_2 나노입자를 유지할 수 있는 반면, TiO_2 나노입자는 빠르게 에탄올 및 중류수 용매 양쪽의 혼탁에서 빠져 나왔다.

[0082] 도 15를 참조하면, 이들 서로 다른 용매의 침강에 대한 시정수는 용매의 표면 장력에 대해 그려져서 훨씬 양호한 용매의 식별을 지시할 수 있는 관계를 밝힐 수 있다.

[0083] 추가적인 시리즈의 혼탁액을 준비하여, 각 용매, 예를 들면 에탄올, 중류수, CHP, 및 NMP에 아나타제 TiO_2 의 침장을 분석했다. 우선 이들 4개의 용액을 약 0.2 mg/mL의 농도로 준비했다. 4개의 용액은 30분 동안 초음파 처리되고 즉시 UV-Vis 침강 시스템에 넣었다. 전술한 바와 같이 UV-Vis 침강 시스템을 100 시간 동안 작동해서 각 혼탁액의 침강을 관찰했다.

[0084] 이후 초음파 처리 및 밴드캡 연구는, 우선 1.004 mg/mL 농도의 P25 TiO_2 및 CHP의 저장액으로서의 TiO_2 및 CHP의 혼탁액에 대해 행해졌다. 혼탁액은 Vortex Mixer를 통해 혼합되고 30분 동안 초음파 처리해서 큰 덩어리를 용해하고 기포를 제거했다. 이어서, 각각 10, 30, 50, 70, 100, 150 및 300분 기간 동안 약 3W 입력 전력의 초음파 처리를 위해 7개의 1온스 바이얼에 저장액을 나눴다. 초음파 처리 후, 각 바이얼에서 1mL를 꺼내 순수 CHP의 10mL와 조합했다. 이어서, 균일성을 촉진하기 위해 125 °C에서 예열된 실리콘 기판에 TiO_2 P25 및 CHP 혼탁액을 드롭 캐스팅함으로써 이들 7개의 샘플로부터 7개의 박막을 준비했다. 이어서, 2시간 동안 진공 오븐에서 -15 Hg 및 175 °C에서 기판을 건조했다. 2 시간 동안의 냉각 후, 샘플을 라만 분광법 및 원자간력 현미경을 통해 분석했다.

[0085] 이하 도 16을 참조하면, 초음파 처리 시간을 달리한 7개의 TiO_2 P25 및 CHP 샘플로부터 합성된 막에 대한 밴드캡 에너지를 다음 식 (5)에 따라 추정했다.

$$\alpha(\eta\omega) \propto \frac{\sqrt{\eta\omega - E}}{\eta\omega} \quad (5)$$

[0086]

[0087] 여기에서 E는 밴드갭 에너지이고, h는 감소된 플랑크 상수이고, \square^* 는 입사 광자 주파수이다. 도 11의 그래프에서 알 수 있는 바와 같이, 7개의 TiO_2 P25 및 CHP 샘플의 간접 밴드갭 에너지 판정은, 각 샘플의 선형 피트가 x 축과 만나는 점으로서 예시되어 있다. 구체적으로, 다양한 TiO_2 P25 및 CHP 샘플의 밴드갭 에너지 판정은 2.0과 3.0eV 사이이며, 예상보다 훨씬 작다.

[0088]

[0088] 이하 도 17의 그래프를 참조하면, TiO_2 P25 및 CHP의 다양한 샘플에 대한 밴드갭 에너지는 분 단위의 초음파 처리 시간에 대해 그려져 있다. 추세선(trend line)에 의해 알 수 있듯이, 측정된 밴드갭 에너지는 약 2.85eV의 상한에 접근하는 경향을 보여준다. 이 제한은 여기 에너지에 의거하여 크기 하한에 접근하는 CHP 용매의 TiO_2 P25 나노입자의 크기를 나타낼 수 있다. 이 경향은 나노 물질의 입자 크기를 줄이기 위한 일반화 방법을 제시하는 용매의 존재에 초음파 처리로 입자 크기의 감소시키는 것을 나타내고 있다.

[0089]

[0089] 이하 도 18을 참조하면, 상술한 방법에 따라 생성된 CHP 용매에 TiO_2 P25의 혼탁액으로 생성된 박막에 대한 드 바이 플롯을 나타내는 그래프가 제시된다. 이 그래프는 부의 용해도 파라미터, chi를 지시한다. 이 부의 용해도 파라미터는 열역학적으로 유리한 혼탁액을 보여준다.

[0090]

I. 중합체막 및 복합체

[0091]

[0091] 상기 박막의 형성과 유사한 방법으로, 중합체를 세정하는 First Contact와 TiO_2 P25 및 CHP의 혼탁액을 직접 혼합함으로써 고분자 매트릭스막을 생성하고, 이어서 유리 슬라이드에 스플 코팅하고 -15 Hg 및 65° C에서 5시간 동안 진공 오븐에서 건조했다. 결과의 고분자 매트릭스막은 유리 슬라이드에서 제거되고 UV-Vis 흡수 분광법을 통해 분석했다. Photonic Cleaning Technologies로부터 시판되고 있는 순수 First Contact Polymer막의 UV-Vis 흡광도와 TiO_2 P25를 포함하는 것과 비교하는 도 19에서 알 수 있는 바와 같이, TiO_2 P25 중합체는 양호한 UV 흡광도 및 가시광 영역의 일부 활성화를 나타내고 있다. First Contact Polymer는 다음의 혼합물을 포함한다.

[0092]

포르말 글리콜 10 ~ 40 %의 질량 함유율,

[0093]

비스(메톡시)메탄 10 ~ 30 %의 질량 함유율,

[0094]

에틸 알코올 30 ~ 50 %의 질량 함유율,

[0095]

아세톤 10 ~ 30 %의 질량 함유율,

[0096]

에틸 락테이트 < 10 % 질량 함유율, 및

[0097]

에틸 아세테이트 < 10 % 질량 함유율.

[0098]

[0098] 아나타제 TiO_2 는 또한 열적 안정, 무독성이고, 자외선을 흡수하고, 가시 광선의 광의 상대적으로 낮은 흡광도를 보여준다. 따라서, TiO_2 는, 중합체 복합체의 형성에 바람직할 수 있는 UV-보호 특성, 및 TiO_2 CHP 혼탁액이 중합되거나 3 차원 재료 또는 박막으로 고화된 막을 갖는다. 이러한 중합체 후보는 TiO_2 CHP 혼탁액과 직접 혼합될 수 있는 액상 중합체를 포함한다. 중합체 복합체의 형성은 선택되는 나노입자를 용매에 넣음으로써 발생하여, 상술한 TiO_2 CHP 혼탁액 등의 혼탁액을 형성한다. 혼탁액은 다음으로 액상 중합체 등의 중합체와 조합된다. 성공적으로 나노입자 혼탁 중합체를 형성하는 데 사용된 중합체의 예로는, First Contact 중합체, 폴리우레탄, 스티렌, 및 에폭시 수지를 포함한다. 이어서, 중합체에서 용매가 제거되거나 추출되는 한편, 선택된 나노입자는 중합체에 혼탁 상태로 남아있다. 이 방법은 고분자 복합체 및 중합체막 양쪽을 형성하는 데 활용될 수 있다.

[0099]

[0099] 또한, 앞선 설명에서 나노 물질 "재료 공진"의 식별의 논의로 인해, 소정의 용해성 나노입자 물질에 대해 이상적인 폴리머 매트릭스의 고유한 특성을 정확하게 식별할 수 있다. 결과의 중합체 복합체 또는 막은 용해성 나노입자의 더 균일한 분산을 나타내서 성능을 극대화할 것이다. 아나타제 TiO_2 및 그 UV-보호 특성의 예와 같이, 용매가 증발하면, 결과의 중합체 매트릭스는 TiO_2 의 개선된 분산으로 인해 비교 가능한 중합체 복합체보다 상당히 개선된 UV-보호 특성을 나타낼 수 있다.

- [0100] 아나타제 TiO_2 에 추가하여, 이 중합체의 형성 방법은 고분자 복합체 및 막을 형성하기 위해 다음의 나노입자 용질의 혼탁액에 적용되었다: 납(II)지르콘, 비스무트(III) 셀레늄, 티탄산 칼슘 나노분말, 코발트산 리튬 인산염 스피넬 분말, 테르븀(III, IV) 산화물 나노분말, 티탄산 리튬 스피넬 나노분말, 카드뮴 셀렌, 텔루르화 카드뮴 분말, 인듐 주석 산화물 나노분말, 지르코늄(IV) 산화물 나노분말, 아나타제형 티타늄(IV) 산화물 나노분말, 루타일 티타늄(IV) 산화물 나노분말, 아연 산화물 나노분말, 구리(II) 산화물 나노분말, 철(III) 산화물 나노분말, 철(II, III) 산화물 나노분말, 카드뮴 황화 분말, 바륨 티탄산 나노분말, 프라세오디뮴(III, IV) 산화물 나노분말, 325 폐쉬 크기의 CIGS 분말, 하프늄 산화물(HfO_2) 나노분말, 인듐 주석 산화물($In_2O_3:SnO_2=90:10$) 나노분말, 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 나노분말, 주석 산화물(SnO_2) 나노분말, 테르븀(III, IV) 산화물 나노분말, Southern Clay Product, Inc.에 의해 제조된 Closite® 등의 나노클레이, 블루 ITO(인듐 주석 산화물), 바나듐 산화물, 티탄산 지르콘산 연(PZT), Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , 헥사보론 질화물(HBN), MoS_2 , 및 WS_2 . 상술한 방법에 따라, 중합체 성분과 조합하기에 앞서 혼탁액 중에 이들 다양한 나노 입자 용질을 혼탁하는 데 활용된 용매는 개별적으로 확인되었고, DMF, CPO, CHP, NMP 및 그 혼합물을 포함할 수 있지만 이에 국한되지 않는다. 다음으로 용매의 추출에 앞서 이들 다양한 나노입자 용질 혼탁액이 First Contact 중합체, 폴리우레탄, 스틸렌, 및 에폭시 수지를 포함하는 중합체에 조합되어 결과의 중합체 복합체 및 막을 형성했다.
- [0101] 사용 시, CHP 용매에 혼탁된 TiO_2 나노입자 용질의 예시적인 용액으로 형성된 코팅 또는 막을 포함하는 상술한 혼탁액으로 형성된 코팅 및 복합체는 많은 다양한 응용을 제공한다. 이 응용은 다음에 더 상세히 논의된다.
- [0102] III 예상되는 제품의 응용
- [0103] A. 태양 셀
- [0104] 효과적인 광촉매로서, 아나타제 TiO_2 는, 고굴절률 및 고유전율을 갖는 우수한 광 전송을 나타내는 와이드 밴드갭 반도체이다. 다른 사람들이 코발트 등의 불순물을 이용해 3.2eV의 밴드갭 에너지를 감소시킴으로써 태양 흡광도를 개선하려고 시도하고 있는 반면, 현재의 혼탁액은 불순물을 필요로 하지 않고 태양 흡광도를 향상시킬 수 있다. 예를 들면, 그래핀 시트의 추가가 TiO_2 CHP 혼탁액에 도입되어, 막으로서 형성 시, 하이브리드 혼합물 광촉매 특성을 개선할 수 있다.
- [0105] B. 페인트
- [0106] 자외선의 높은 흡광도로 인해, TiO_2 CHP 혼탁액은 페인트 또는 대체 광학 코팅에 통합될 수 있다. 페인트는 본 발명에 따른 TiO_2 의 혼탁액을 만들고 이를 수지 또는 대체 바인더와 혼합하여 제조될 수 있다. 이어서, CHP 등의 TiO_2 혼탁액의 용매를 추출할 수 있거나, 또는 택일적으로 액체 페인트에 공통인 용매 컴포넌트를 형성할 수 있다. 추가 착색 암료는 TiO_2 의 흰색 암료와 조합될 수 있다. 용매의 응용 및 증발 후의 결과의 페인트는 개선된 UV-보호 및 내구성을 나타낼 수 있다.
- [0107] C. 선크림
- [0108] TiO_2 CHP 혼탁액은 자외선 차단을 제공하기 위해 국소적으로 바르는 용액에 통합될 수 있다. 전술한 바와 같이, TiO_2 는 자외선의 높은 흡광도 및 가시 스펙트럼의 광의 낮은 흡광도를 나타낸다. 선크림은 본 발명에 따른 TiO_2 혼탁액을 만들고 이를, 예를 들면 코코아 버터 또는 PEG-6 등의 캐리어 유체를 포함하는 천연 또는 합성 오일과 혼합함으로써, 제조될 수 있다. 이어서, CHP 등의 용매는, 예를 들면 증발에 의해 추출될 수 있으며 피부에 선크림으로 바르는 콜로이드 또는 점성 혼탁액에 TiO_2 를 유지한다. 또는, 예를 들면 TiO_2 는 박형 플라스틱막 등의 매트릭스 재료에 통합되어서 기본적인 중합체의 열화에 대한 내자외선성을 제공할 수 있다.
- [0109] D. 반도체 응용
- [0110] TiO_2 CHP 혼탁액뿐만 아니라, MoS_2 , PBS, CdSe, 및 $Cu(In, Ga)Se_2$ 등의 칼코게나이드 용질 및 대체의 산화물을 포함하는 혼탁액은 반도체 특성을 갖는 유사한 코팅 또는 막을 형성할 수 있다. 혼탁액 중의 산화물 또는 칼코게나이드를 변화시킨 결과로서, 특정 도핑 레벨, 형상, 및 입경을 갖는 화합물을 선택할 수 있다. 또한, 전이 금속 칼코게나이드는, 무기 나노튜브, 폴리렌형, 나노와이어, 및 기타를 포함하는 다양한 나노 구조를 형성한다. 반도체 관련 응용 및 전자 디바이스의 맥락에서, 전술한 혼탁액으로 형성된 막 및/또는 코팅은, DVD 등의 상변화 데이터 저장 재료, 초전도체, 펠티어 소자 등의 열전 소자, 압전 소자, 및 나노 제너레이터 등의

정전기 소자를 포함할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 현 발명의 혼탁액은 박막 트랜지스터 액정 디스플레이 및 광전 변환 소자에서의 이용을 위한 다이오드, 트랜지스터 및 박형 트랜지스터막 등의 비선형 전자 특성 및 전기-광학 샌드를 위한 막 또는 코팅을 형성하는 데 이용될 수 있다

[0111] E. 에너지 저장

상술한 바와 같이, 합성 아나타제 TiO_2 나노와이어는 Li-ion 배터리 전극 또는 울트라커패시터를 형성하기 위해 그레핀 시트 등의 도체의 표면에 택일적으로 증착될 수 있다. 이 방법에 따르면, 합성된 아나타제 TiO_2 나노와이어 및 다른 용해성 나노 물질이 배터리, 커패시터, 및/또는 울트라커패시터 재료를 형성하기 위해 도전체의 표면에 택일적으로 증착될 수 있다. 나노 물질의 표면 에어리어의 증가로 인해, 이를 응용 각각은 개선된 저장 정전 용량을 보여준다. 또한, 원하는 용매의 선택으로 인해, 이러한 배터리, 커패시터, 및/또는 울트라커패시터 재료의 형성을 제어하는 나노 물질의 크기 및 응집 분포를 정확하게 제어 가능하게 할 수 있다.

[0113] F. 나노 물질 재활용

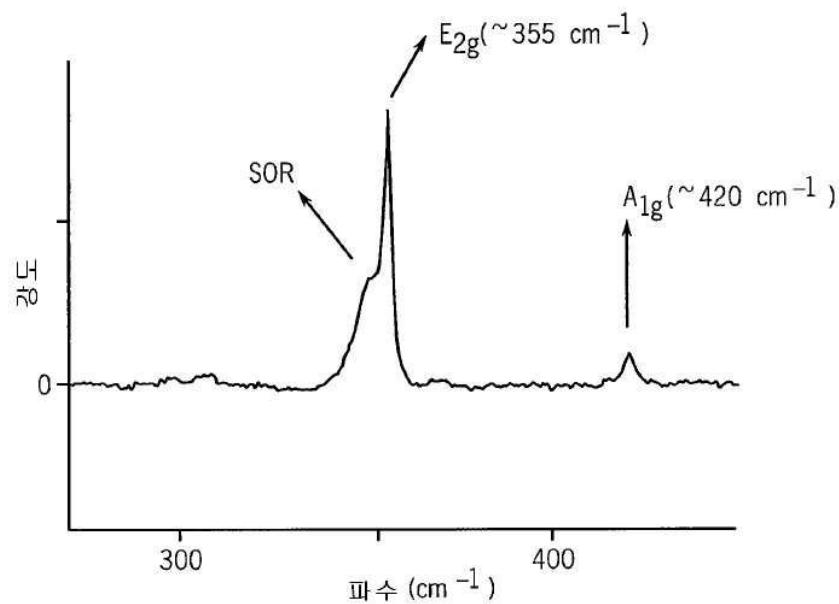
애프터마킷 재활용의 맥락에서, 현재 확인되는 것 등의 매우 효과적인 용매의 관리로 인해, 후속 재사용을 위한 디스플레이 또는 에너지 저장 디바이스 등의 소비자 제품에서 나노 물질의 추출을 가능하게 할 수 있다. 마찬가지로, 용매에서 나노 물질을 추출하면, 용매는 또한 재활용 및 재사용될 수 있다.

일반적으로, 본 발명은, 금속 산화물, 금속 칼코게나이드, 혼합 금속 산화물, 및/또는 칼코게나이드를 사용하며 일반적으로 계면 활성제, 분산제 및 교반을 제하거나 이들을 증가시킴으로써 계면 활성제 또는 분산제 및 광범위한 기계적 교반을 필요로 하는 상기 프로세스를 개선할 것을 기대될 수 있다. 이들 재료의 상당한 농도로 진정한 열역학 용액을 제조하는 능력은, 이들 용질이 추가적인 기능화, 계면 활성제 또는 분산 코팅하지 않음을 의미하는 "본래의" 형태로 분산되는 다양한 프로세스에서의 예상되는 개선으로 이어진다. 이러한 혼탁액은 일반적으로 제로 이하의 chi 값을 제공하는 평형 열역학 용액을 만들지 않으므로, 본 시스템은 일반적인 의미에서의 용매(즉, 그들은 어떤 맥락에서는 용매로서 기능)로서 식별되는 재료에 고분자를 혼탁하는 시스템과는 구별될 수 있다. 또한, 본 발명은 이전에 가능하다고 믿어졌던 것 이상의 실질적으로 더 높은 분산 한계를 갖는 평형 열역학 용액의 용매를 설명한다.

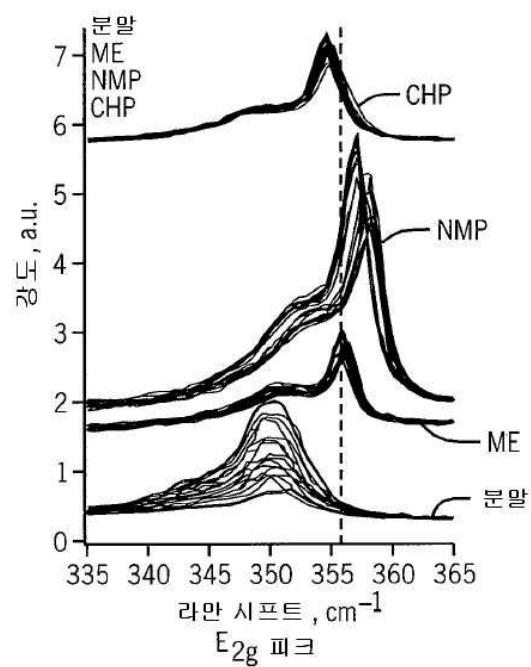
특히, 본 발명은 본원에 포함된 실시예 및 도시에 한정되는 것은 아니고 특허청구범위는 실시예의 부분을 포함하는 해당 실시예의 변형된 형태 및 다음의 특허청구범위의 범주 내에 있는 다른 실시예의 요소의 조합을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 특히 및 비특히 공보를 포함하는 본원에 개시된 모든 공보는 해당 전문이 참조에 의해 본원에 포함된다.

도면

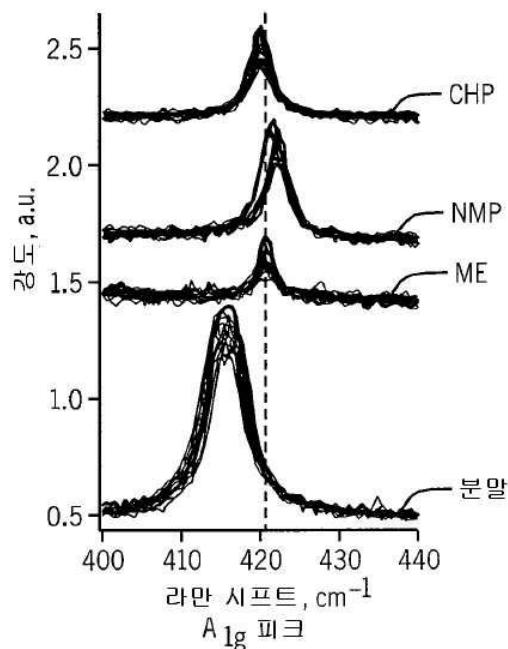
도면1



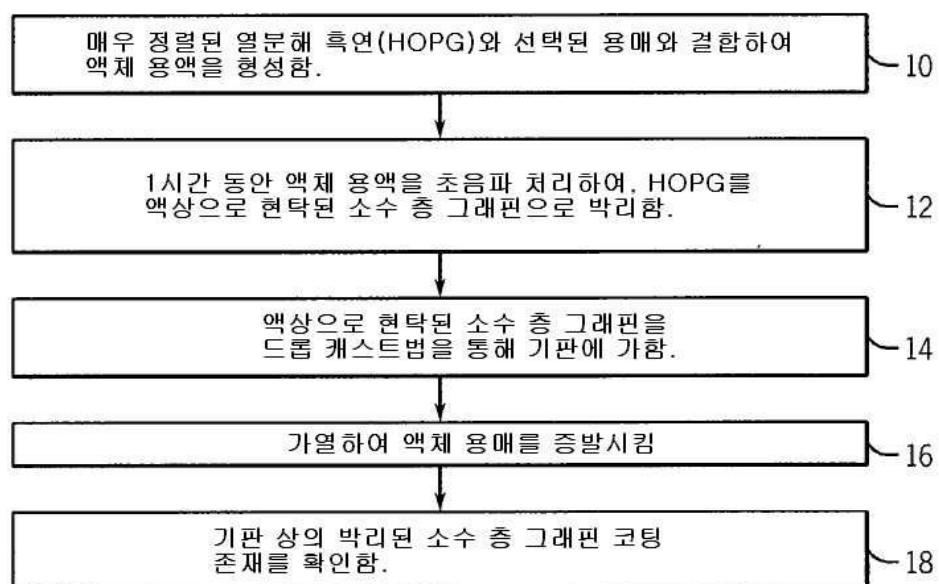
도면2



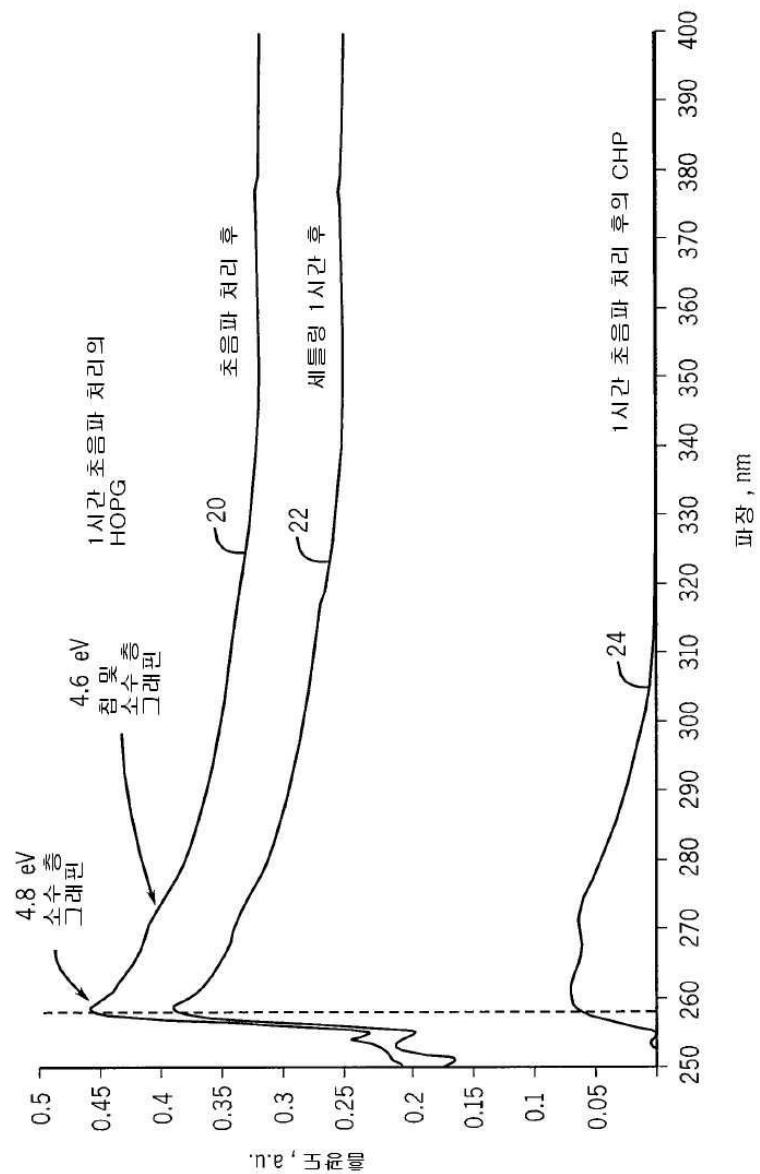
도면3



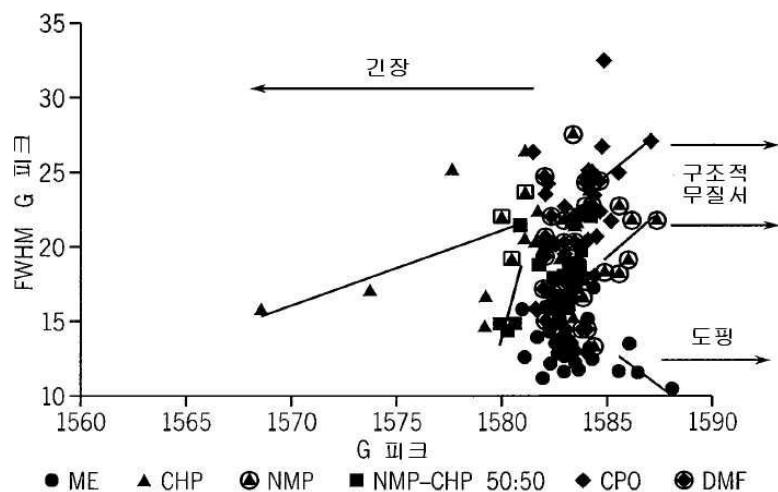
도면4



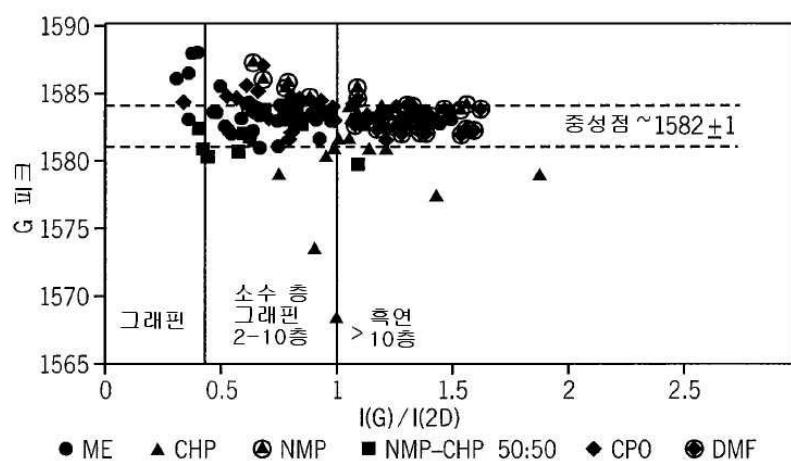
도면5



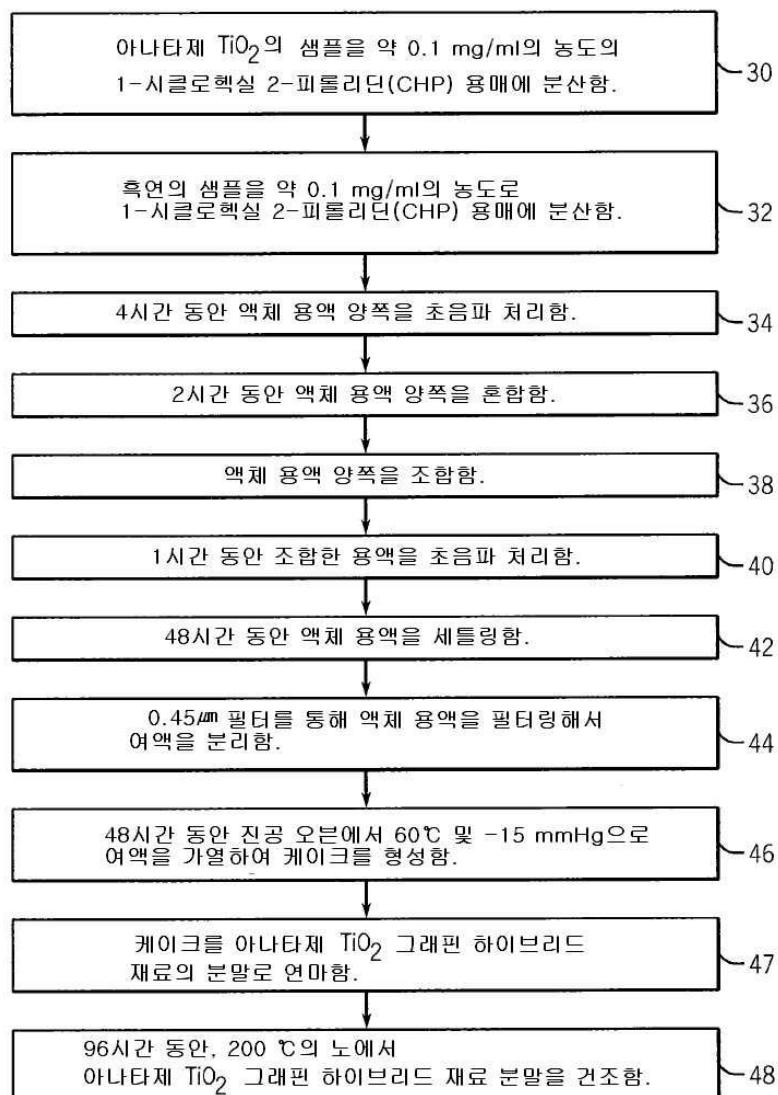
도면6



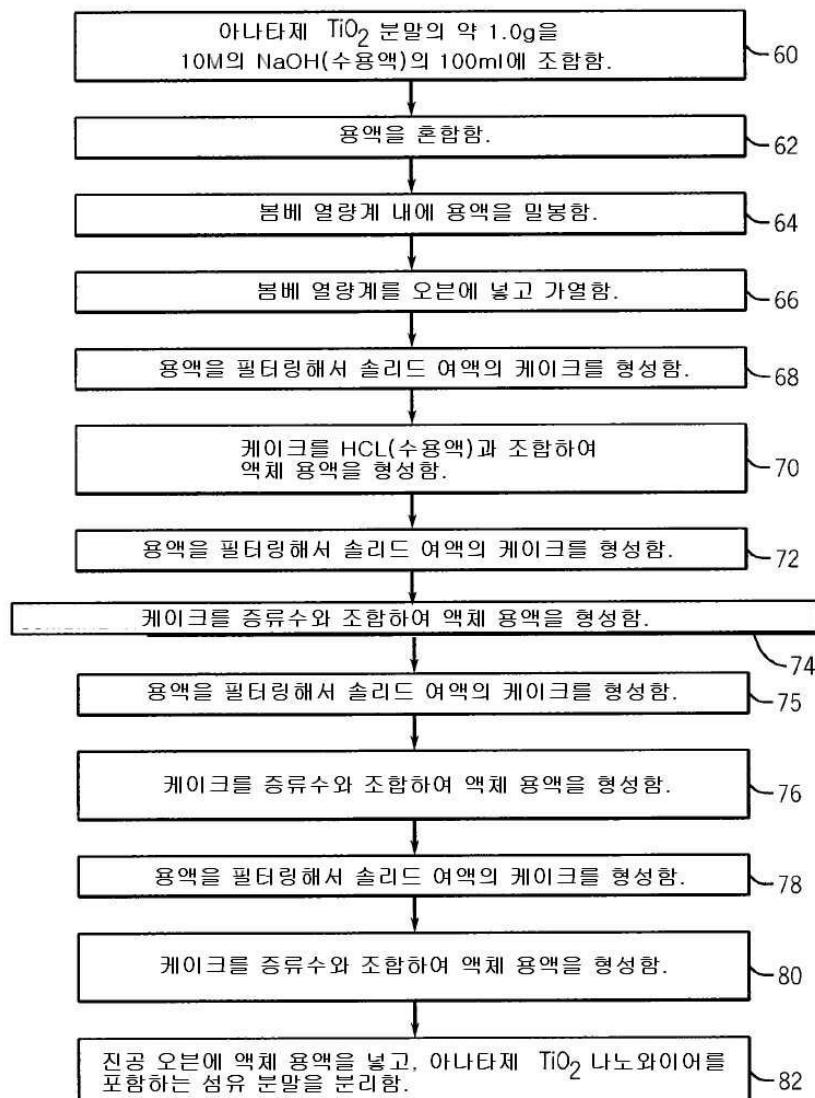
도면7



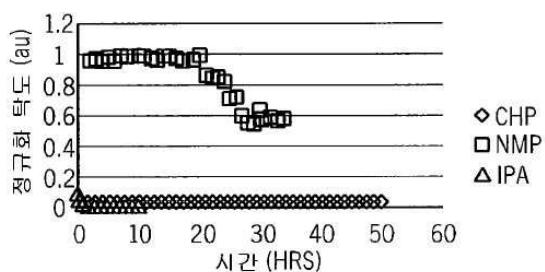
도면8



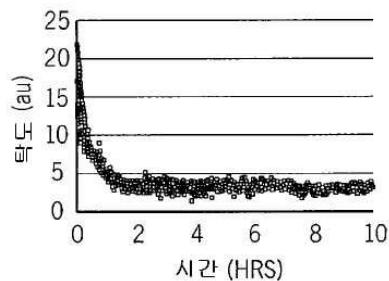
도면9



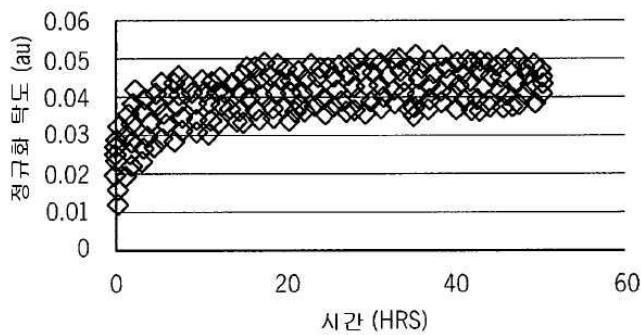
도면10



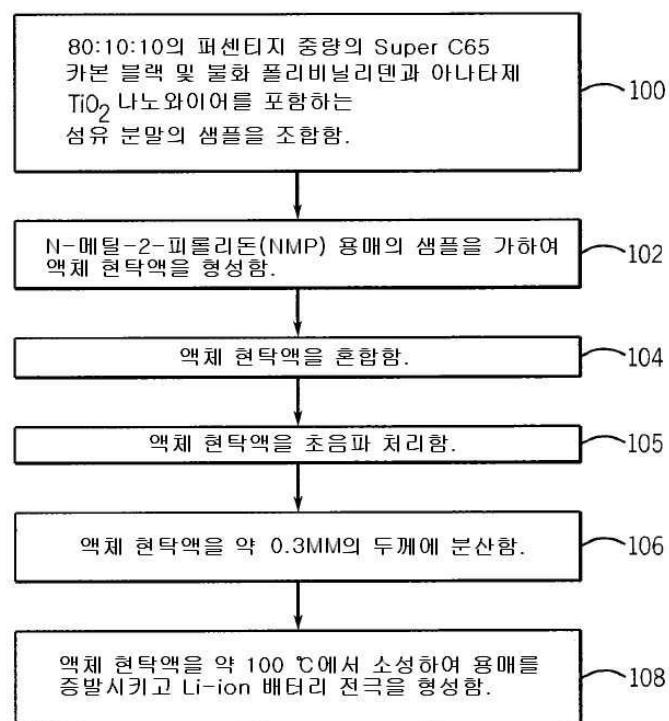
도면11



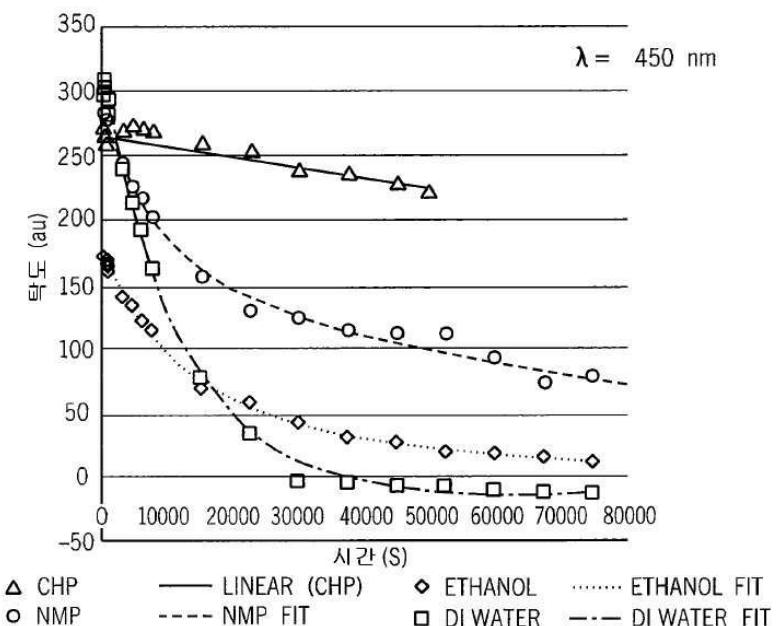
도면12



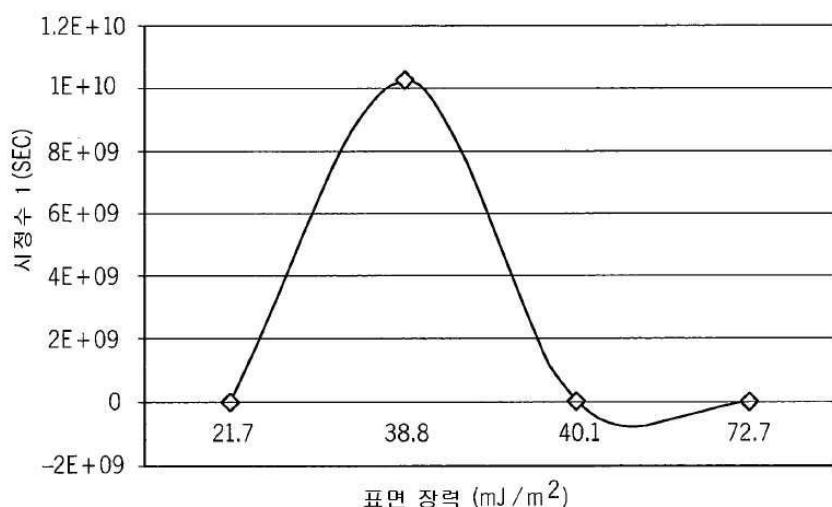
도면13



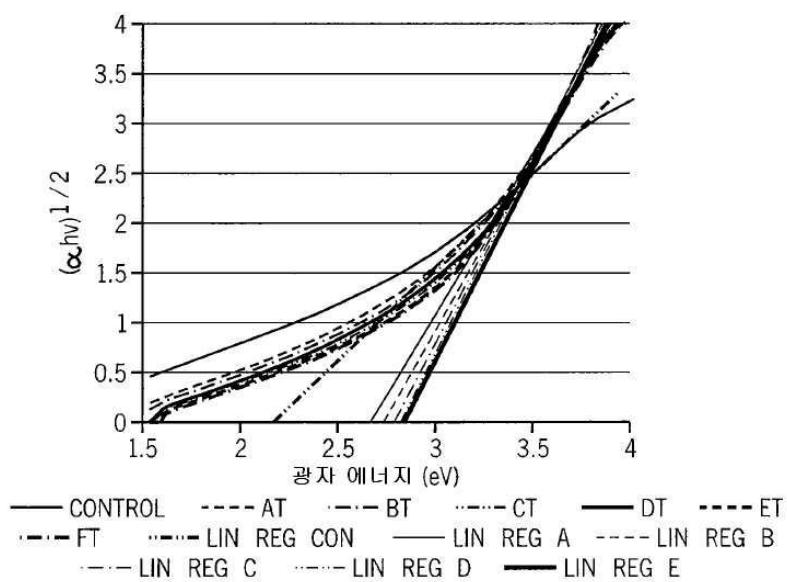
도면14



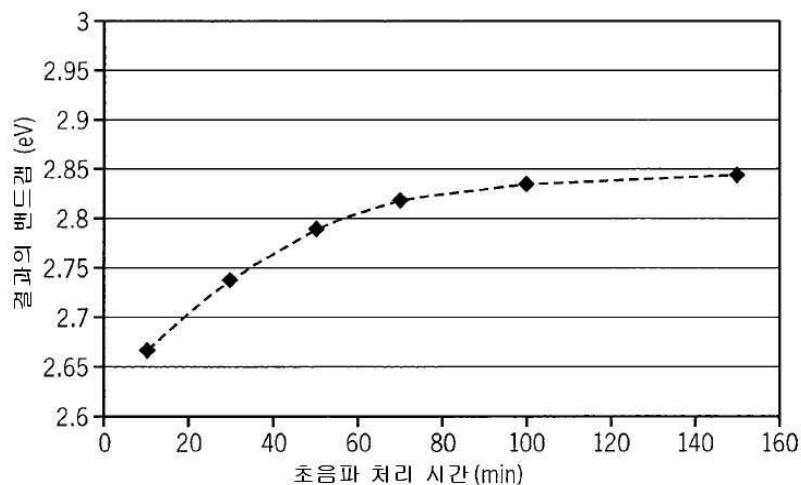
도면15



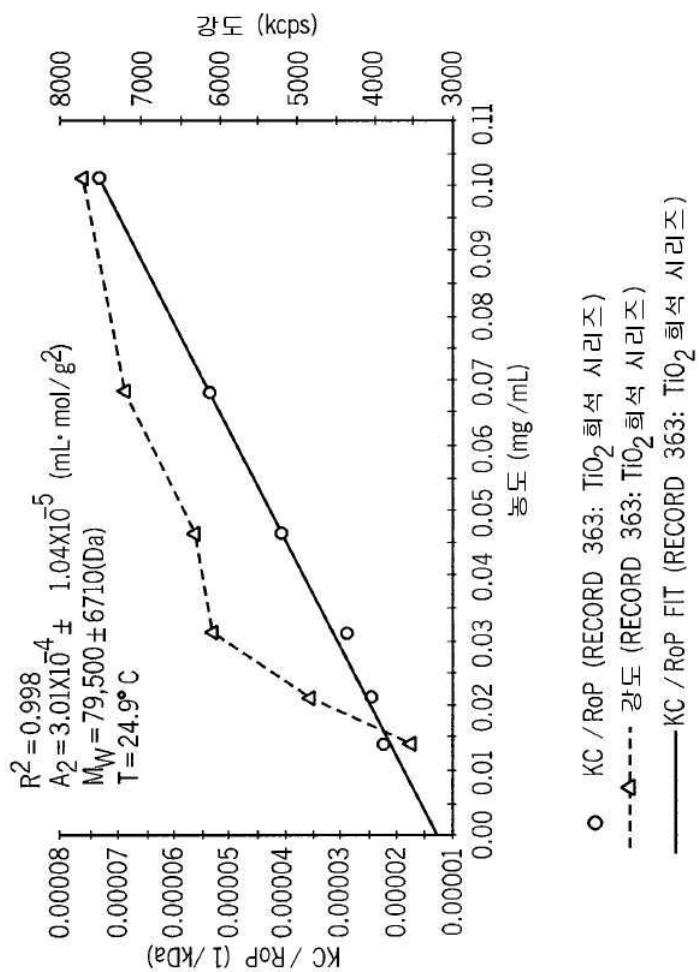
도면16



도면17



도면18



도면19

