



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0102852
(43) 공개일자 2010년09월27일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0021121

(22) 출원일자 2009년03월12일

심사청구일자 2009년03월12일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내

(72) 발명자

김동하

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교 화학
나노과학과

디나카란 카나이안

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교 화학
나노과학과

차민아

서울시 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교 화
학나노과학부

(74) 대리인

이원희

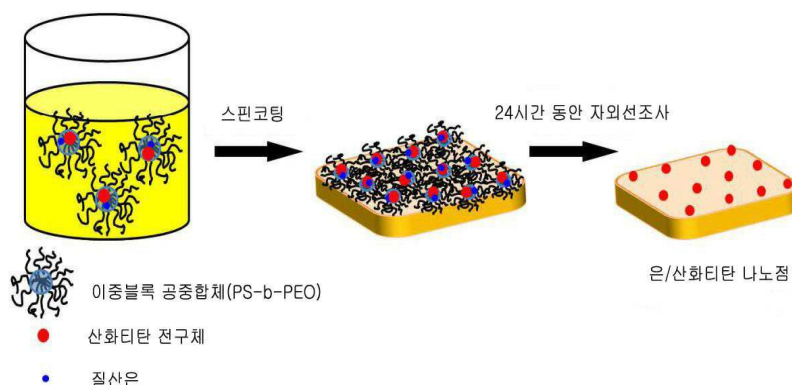
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 이중블록 공중합체를 이용한 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법 및 이에 따라 제조된 광
촉매 활성이 향상된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이

(57) 요약

본 발명은 이중블록 공중합체를 이용한 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법 및 이에 따라 제조된 광촉매 활성이 향상된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 본 발명은 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계(단계 1); 은 나노입자 전구체를 용매에 용해시켜 콜로이드 용액을 제조하는 단계(단계 2); 산화티탄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 3); 상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액, 상기 단계 2에서 제조된 콜로이드 용액 및 상기 단계 3에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 혼합한 후 기판에 스핀 코팅하여 은/산화티탄/이중블록 공중합체 박막을 제조하는 단계(단계 4); 및 상기 단계 4에서 제조된 박막을 후처리하여 이중블록 공중합체를 제거하는 단계(단계 5)를 포함하는 광촉매 활성이 향상된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 이중블록 공중합체를 이용한 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이는 이중블록 공중합체를 이용하여 제조공정이 간단하고, 빛에 민감하게 반응하는 산화티탄과 은을 함유하고 있어 우수한 광촉매 활성을 나타내므로 친환경소자, 광전지, 광센서 등 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R01-2008-000-11712-0

부처명 교육과학기술부 (구 한국과학재단)

연구관리전문기관

연구사업명 일반연구(신진연구)사업 (구 특정기초연구사업)

연구과제명 혼합형 저차원 하이브리드 고분자-무기물 나노플라즈몬 소재의 구조 제어 및 응용

기여율

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2008년 05월 01일 ~ 2011년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계(단계 1);

은 나노입자 전구체를 용매에 용해시켜 콜로이드 용액을 제조하는 단계(단계 2);

산화티탄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 3);

상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액, 상기 단계 2에서 제조된 콜로이드 용액 및 상기 단계 3에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 혼합한 후 기판에 스핀코팅하여 은/산화티탄/이중블록 공중합체 박막을 제조하는 단계(단계 4); 및

상기 단계 4에서 제조된 박막을 후처리하여 이중블록 공중합체를 제거하는 단계(단계 5)를 포함하는 광촉매 활성이 향상된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 이중블록 공중합체는 양친성(amphiphilic) 이중블록 공중합체인 것을 특징으로 하는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 양친성(amphiphilic) 이중블록 공중합체는 폴리(스티렌-블록-에틸렌옥사이드)인 것을 특징으로 하는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 용매는 이중블록으로 이루어진 공중합체의 어느 한쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 것을 특징으로 하는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 용매는 상기 용매는 톨루엔, 클로로포름, 디메틸포름아마이드(DMF, Dimethylformamide) 및 벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 역마이셀 용액 내 이중블록 공중합체의 함량은 0.1 - 1.5 중량%인 것을 특징으로 하는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 용매는 이소프로판올, 에탄올 및 메탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 용매에 용해시킨 것을 특징으로 하는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 산화티탄 졸-겔 전구체 용액은 티타늄 테트라이소프로폭사이드(Titanium tetra-isopropoxide, TTPI), 티타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide) 및 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxide)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 역마이셀 용액과 은 나노입자 전구체 용액의 혼합은 상기 단계 1의 역마이셀 용액 내 에틸렌옥사이드에 대하여 은 나노입자의 몰비(Ag/EO)가 0.1 - 0.5가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 산화티탄 졸-겔 전구체 용액의 산화티탄에 대하여 은 나노입자의 몰비(Ag/TiO₂)가 2 이상 6 미만이 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 단계 4는 상기 단계 1의 역마이셀 용액에 대하여 상기 단계 3의 산화티탄 졸-겔 전구체 용액이 부피비로 10 - 20%가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 단계 5의 후처리는 산소 플라즈마 노출 또는 자외선 조사 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항의 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 광촉매 활성이 향상된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이중블록 공중합체를 이용한 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법 및 이에 따라 제조된 광촉매 활성이 향상된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노결정립 산화티탄(TiO₂)은 뛰어난 광물리적, 광화학적 특성이 있어 광촉매 및 광전지 이용에 광범위하게 연구되고 있으나, 산화티탄은 에너지밴드갭(energy band gap, 3.2V)이 비교적 크기 때문에 가시광 영역에서의 광범위한 적용이 제한되고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위한 방법 가운데 귀금속이 도입된 이중접합 구조의 금속/산화티탄(Metal/TiO₂) 하이브리드 나노소재화를 통한 기법이 있다. 산화티탄과 금속을 결합시키는 전형적인 방

법으로는 음이온 도핑(anion doping), 플래티늄 개질(Pt modification), 귀금속 혼성(hybridization with noble metal) 등이 있다. 위와 같은 방법으로 결합된 귀금속과 산화티탄 복합체는 광전이된 전하 캐리어(carrier)의 재결합을 방해함으로써, 높은 양자수득율(quantum yield)을 보이는 산화티탄 광촉매 반응을 나타낸다(Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi W., Bahnemann, D.W., Chem. Rev. (1995) 95, 69). 예를 들어, 은/산화티탄(Ag/TiO₂) 및 금/산화티탄(Au/TiO₂)과 같이 이중 성분으로 구성된 복합 재료는 훌륭한 광물리적 특성이 있는 것으로 보고 된 바 있다. 그러나, 복합재료의 신뢰할 만한 기능을 보장하기 위해서는 형태와 조성이 잘 제어된 다중성분의 통합이 중요한 요소이다. 포토리소그래피(photolithography), X-선 리소그래피(X-ray lithography), 전자빔 리소그래피(electron beam lithography) 등과 같은 종전의 제조방법이 하이브리드 산화티탄 시스템을 구현하기 위해 사용되어 왔다.

[0003] 블록 공중합체는 두 개 또는 그 이상의 고분자 사슬이 공유결합으로 연결된 형태로 두 블록 간 공유결합 연결의 제약으로 인해 각 블록을 각각의 도메인으로 상 분리시키는 경향을 띠게 된다. 상기와 같은 블록 공중합체는 자발적인 상분리에 의하여 10 nm에서 100 nm 정도의 크기를 갖는 주기적인 나노구조를 형성할 수 있고, 이러한 나노구조의 형태와 크기는 블록 공중합체의 분자량, 각 블록의 부피비, 각 블록간의 플로리-허긴스(Flory-Huggins) 상호작용계수 등에 의하여 결정되며, 나아가 한 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 자발적으로 나노미터의 크기를 갖는 구형, 원통형 등의 마이셀을 형성할 수 있다. 상기와 같은 블록 공중합체의 자기 조립 특성을 이용하면 블록 공중합체의 나노구조 내에서 입자의 크기는 별도의 처리가 없어도 나노미터 크기로 제한될 수 있으며, 그 입자의 배열 또한 나노구조에 크기와 간격에 의하여 제한되어 입자의 크기와 배열을 조절가능하다.

[0004] 산화티탄은 루타일(rutile), 아나타제(anatase), 브루카이트(brookite) 등 3개의 결정구조를 갖는데, 이중 루타일은 굴절율, 경도, 유전율이 좋아 주로 산업용, 페인트의 백색안료, 화장품, 식용 첨가제로 사용되고, 아나타제는 저온에서 안정성이 우수하며 광촉매로 널리 사용되며, 브루카이트는 자연 광물에서만 발견된다. 산화티탄은 인체에 무해하여 현재 페인트, 인쇄잉크, 플라스틱, 종이, 합성섬유, 고무, 콘텐서, 크레용, 전기전자 소자 등에 넓게 이용되고 있다.

[0005] 한편 금속/반도체 이중 성분으로 구성된 복합소재는 뛰어난 물리적 특성으로 인해 최근 관심이 급증하고 있으며, 특히 산화티탄에 금이 도입된 하이브리드 금/산화티탄은 금 성분이 갖는 표면플라즈몬 성질의 유도 효과에 기인하여 단성분 산화티탄이 갖지 못하는 향상된 성질을 발현하는 것으로 알려지고 있으며 다색성 발광소재, 광촉매, 센서 등에 광범위하게 이용될 수 있다.

[0006] 상기 금/산화티탄의 제조방법은 이온 주입법, 스퍼터링, 졸-겔 공정, 광환원반응법 등이 있는데, 대부분 고가의 장비가 필요하거나 복잡한 다단계 공정을 채택하고 있으므로 경제성 측면에서 유리하지 못하다. 또한 다성분계 입자를 제조할 경우 입자 내에서 성분의 균일도가 떨어지며, 입자의 형태에 있어서 조절이 어렵다는 단점이 있다.

[0007] 한편, 액상법인 졸-겔 법은 분자수준에서 원료의 혼합 및 제조가 가능하여, 제조된 입자의 균일성을 증가시킬 수 있으며, 넓은 표면적의 입자를 제조할 수 있고, 소결 온도를 낮출 수 있다는 장점 때문에 다성분계 복합물의 제조에 많이 이용되어 왔다. 특히, 고순도 알콕사이드의 가수분해를 이용한 졸-겔 법은 넓은 응용 범위를 가지며, 최종생산물의 형태를 분말, 모노리스 그리고 섬유형태 등의 다양한 형태로 제조 가능하다는 장점이 있다.

[0008] 이에 본 발명자들은 자기 조립 이중블록 공중합체와 졸-겔 공정을 결합한 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법과 이로부터 제조된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이가 향상된 광촉매 활성을 나타냄을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 이중블록 공중합체를 이용한 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 광촉매 활성이 향상된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계(단계 1); 은 나노입자 전구체를 용매에 용해시켜 콜로이드 용액을 제조하는 단계(단계 2); 산화티탄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 3); 상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액, 상기 단계 2에서 제조된 콜로이드 용액 및 상기 단계 3에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 혼합한 후 기판에 스핀코팅하여 은/산화티탄/이중블록 공중합체 박막을 제조하는 단계(단계 4); 및 상기 단계 4에서 제조된 박막을 후처리하여 이중블록 공중합체를 제거하는 단계(단계 5)를 포함하는 광촉매 활성이 향상된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 광촉매 활성이 향상된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이를 제공한다.

효 과

- [0013] 본 발명에 따른 이중블록 공중합체를 이용한 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이는 이중블록 공중합체를 이용하여 제조공정이 간단하고, 빛에 민감하게 반응하는 산화티탄과 은을 함유하고 있어 우수한 광촉매 활성을 나타내므로 친환경소자, 광전지, 광센서 등 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명은 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계(단계 1); 은 나노입자 전구체를 용매에 용해시켜 콜로이드 용액을 제조하는 단계(단계 2); 산화티탄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 3); 상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액, 상기 단계 2에서 제조된 콜로이드 용액 및 상기 단계 3에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 혼합한 후 기판에 스핀코팅하여 은/산화티탄/이중블록 공중합체 박막을 제조하는 단계(단계 4); 및 상기 단계 4에서 제조된 박막을 후처리하여 이중블록 공중합체를 제거하는 단계(단계 5)를 포함하는 광촉매 활성이 향상된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0016] 먼저, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계이다.
- [0017] 상기 단계 1의 이중블록 공중합체는 한쪽 블록에만 선택적으로 용해되어 용액 내에서 역마이셀을 형성할 수 있다. 상기 이중블록 공중합체로는 바람직하게는 양친성 이중블록 공중합체를 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리(스티렌-블록-에틸렌 옥사이드) (Poly(styrene-b-ethylene oxide, PS-b-PEO)를 사용할 수 있다. 상기 용매는 상기 이중블록 공중합체 중 폴리스티렌 블록을 선택적으로 용해하는 톨루엔, 클로로포름, 디메틸포름아마이드(DMF, dimethylformamide) 등을 사용하는 것이 바람직하나, 역마이셀을 형성할 수 있는 용매이면 이에 제한되지 않는다.
- [0018] 나아가, 상기 단계 1의 역마이셀 용액은 이중블록 공중합체를 0.1 - 1.5 중량% 포함할 수 있다. 상기 이중블록 공중합체가 0.1 중량% 미만이면 산화티탄 나노입자가 배열되지 않아 하이브리드 나노입자 어레이가 형성되지 않

는 문제가 있고, 1.5 중량%를 초과하면 후속 공정인 스핀 코팅에 의한 박막 형성 과정에서 단분자 마이셀 배열을 얻기 불가능하다는 문제가 있다.

- [0019] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 은 나노입자를 용매에 용해시켜 은 전구체 용액을 제조하는 단계이다.
- [0020] 상기 단계 2의 은 나노입자는 질산은(silver nitrate), 아세트산은(silver acetate) 또는 친수성 리간드로 개질된 은 나노입자 등을 전구체로 사용할 수 있다. 이 때 친수성 리간드는 알코올기(-OH), 카르복시산기(-COOH) 등이 바람직하다.
- [0021] 상기 단계 2의 용매로는 이소프로판올, 에탄올, 메탄올 등을 사용할 수 있다. 상기와 같이 용해된 은은 친수성 부분인 폴리에틸렌옥사이드 부분에 선택적으로 결합할 수 있다.
- [0022] 이때, 상술한 용매에 은 나노입자를 용해시키는 경우, 은 나노입자의 함량은 친수성 폴리에틸렌옥사이드 고분자의 분자량과 하기 단계 3에서 사용되는 산화티탄 졸-겔 전구체의 양을 고려하여 적절한 범위 내에서 조절할 수 있다. 바람직한 은 나노입자의 함량은 하기 단계 4에서 구체적으로 설명한다.
- [0023] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 3은 산화티탄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계이다. 상기 졸-겔 전구체 용액은 용매에 산화티탄 전구체를 용해시킨 후, 강산을 첨가하여 희석하고 교반하여 제조될 수 있다. 상기 산화티탄 전구체는 티타늄 테트라-이소프로폭사이드(titanium tetra-isopropoxide, TTIP), 티타늄 테트라부톡사이드(titanium tetrabutoxide), 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxide) 등을 사용할 수 있으며, 상기 용매로는 에탄올, 이소프로판올 등을 사용할 수 있다.
- [0024] 상기 산은 상기 단계 1의 공중합체 중 폴리에틸렌옥사이드 블록 부분을 개방 또는 함몰시켜주고, 동시에 산화티탄 전구체를 가수분해시켜 개방 또는 함몰된 폴리에틸렌옥사이드 부분에 조밀한 산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이가 형성될 수 있도록 한다. 이때, 산은 진한 염산이 바람직하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0025] 본 발명에 따른 상기 단계 4는 상기 단계 1에서 제조된 역마이셀 용액, 상기 단계 2에서 제조된 은 나노입자 전구체 용액 및 상기 단계 3에서 제조된 산화티탄 졸-겔 전구체 용액을 혼합한 후, 기판에 스핀 코팅하여 은/산화티탄/이중블록 공중합체 박막을 제조하는 단계이다.
- [0026] 상기 단계 4에 있어서, 역마이셀 용액, 은 나노입자 전구체 용액 및 산화티탄 졸-겔 전구체 용액은 제조되는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 질서(orderedness)의 관점에서 은 나노입자의 함량이 일정비율을 갖도록 혼합되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 먼저 역마이셀 용액 내 에틸렌옥사이드에 대하여 은 나노입자의 몰비(Ag/EO)는 0.1 - 0.5가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0027] 만약, 상기 몰비(Ag/EO)가 0.1 미만이면 각 역마이셀에 은 입자의 분산이 균일하지 않게 되는 문제가 있고, 0.5를 초과하면 역마이셀에 포함되지 않고 은입자끼리 결합하여 덩어리를 형성하는 문제가 있다.
- [0028] 상술한 바와 같은 범위를 만족하는 은 나노입자의 함량 조건 하에, 산화티탄 졸-겔 전구체 용액을 산화티탄에 대하여 은 나노입자의 몰비(Ag/TiO₂)가 2 이상이고 6 미만의 값을 갖도록 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0029] 만약, 상기 몰비(Ag/TiO₂)가 2 미만이면 충분한 양의 은 나노입자가 제공되지 않아 후처리 공정 후, 균일한 도메인 크기의 육방밀집 배열이 형성되지 못하고, 몰비가 6 이상이면, 후처리 공정 후, 도메인 크기가 불균일하여 무정형의 배열을 형성하는 문제가 있다.
- [0030] 나아가, 상기 단계 4는 상기 단계 1의 역마이셀 용액에 대하여 상기 단계 3의 졸-겔 전구체 용액이 부피비로 10 - 20%가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 역마이셀 용액에 대한 산화티탄 졸-겔 전구체 용액의 비율이 증가함에 따라 은/산화티탄의 하이브리드 나노입자 어레이가 표면에 함몰 또는 돌출되어 형성될 수 있으며, 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이가 이중블록 공중합체 템플레이트를 벗어나 이웃하는 복합전구체와 응집하여 덩어리를 형성하는 문제가 있다.

- [0032] 상기 단계 5는 상기 단계 4에서 제조된 박막을 후처리하여 이중블록 공중합체를 제거하는 단계이다. 상기 후처리는 산소 플라즈마 노출 또는 자외선 조사 중 어느 하나인 것이 바람직하며, 110 W의 산소 플라즈마에 10분 동안 노출하거나 또는 254 nm 파장의 자외선을 24시간 동안 조사하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0033] 또한, 본 발명은 상술한 제조방법에 의해 제조되는 광촉매 활성이 향상된 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이를 제공한다. 상기 하이브리드 나노입자 어레이는 예를 들면, 은/산화티탄 나노점, 은/산화티탄 나노선 등을 들 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이는 은이 하이브리드 됨으로써 우수한 광촉매 활성을 갖는다. 상기 하이브리드 나노입자 어레이의 광촉매 활성을 알아보기 위해 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 은/산화티탄/이중블록 공중합체와 산화티탄/이중블록 공중합체의 메틸렌블루 감소정도를 측정한 실험에서 비교예 1에 비하여 광촉매 활성이 약 30% 정도 증가함을 알 수 있다.
- [0035] 따라서, 본 발명에 따른 상기 하이브리드 나노입자 어레이는 광촉매제로써, 친환경소자, 광전지, 광센서 등의 분야에 유용하게 사용할 수 있다.
- [0036]
- [0037] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0038] <실시예 1> 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조
- [0039] 단계 1. 이중블록 공중합체를 포함하는 역마이셀 용액 제조
- [0040] 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(PS-b-PEO, Mn,ps=19000, Mn,peo=6500 g/mol, Polymer Source, Inc.)를 톨루엔(toluene)에 1.0 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.
- [0041] 단계 2. 은 나노입자의 전구체인 질산은 용액의 제조
- [0042] 질산은 염을 이소프로판올(isopropanol)에 1.0 중량% 농도로 용해시켜 질산은 용액을 제조하였다.
- [0043] 단계 3. 산화티탄 졸-겔 전구체 용액의 제조
- [0044] 티타늄 테트라-이소프로폭사이드(titanium tetra-isopropoxide, Aldrich) 0.1 g을 용해시킨 이소프로판올 0.951 g에 빙초산(glacial acetic acid) 0.342 g을 첨가하고 6시간 동안 교반한 후, 톨루엔 1 ml를 첨가하여 추가적으로 24시간 동안 교반하여 산화티탄 전구체 용액을 제조하였다.
- [0045] 단계 4. 은/산화티탄/이중블록 공중합체 박막의 제조
- [0046] 상기 단계 1의 역마이셀 용액의 에틸렌옥사이드에 대하여 은 나노입자의 몰비(Ag/EO)가 0.2가 되도록 혼합하고, 산화티탄 졸-겔 전구체에 대해서는 은 나노입자의 몰비(Ag/TiO₂)가 2가 되도록 혼합하였다. 또한, 역마이셀 용액에 대하여 산화티탄 졸-겔 전구체 용액은 10 - 20%의 부피비로 혼합하였다. 상기 역마이셀 용액, 질산은 용액 및 산화티탄 졸-겔 전구체 용액을 혼합하여 30분 동안 교반한 후, 실리콘 기판에 적하시키고 2000 rpm으로 60초 동안 스핀코팅하여 은/산화티탄/이중블록 공중합체 박막을 제조하였다.

- [0047] 단계 5. 자외선 조사를 통한 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이 제조
- [0048] 254 nm 파장의 자외선을 25 J/cm² 에너지 강도로 24시간 동안 상기 단계 4의 박막에 조사하여 이중블록 공중합체를 제거하고 은/산화티탄 나노입자를 제조하였다(도 1참조).
- [0049] <비교예 1> 산화티탄 나노입자 어레이 제조
- [0050] 실시예 1의 은 나노입자 용액을 제조하는 상기 단계 2를 생략한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 은 나노입자가 포함되지 않은 산화티탄 나노입자 어레이를 제조하였다.
- [0051] <비교예 2> 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조
- [0052] 실시예 1의 상기 단계 4에서 산화티탄 졸-겔 전구체에 대해서 은 나노입자의 몰비(Ag/TiO₂)가 6이 되도록 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이를 제조하였다.
- [0053] <실험예 1> 은/산화티탄/이중블록 공중합체와 산화티탄/이중블록 공중합체 박막의 흡광도 분석
- [0054] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1의 박막에 자외선-가시선을 조사하여 흡광도를 알아보기 위해, 자외선-가시선 분광광도계(spectrophotometer, Varian, Cary 500)를 이용하여 흡광도를 측정하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0055] 은 나노입자 전구체(질산은)를 함유하고 있는 하이브리드 박막인 실시예 1은 자외선 조사 후, 30분 이내에 갈색으로 변화하였으며, 이로부터 상기 전구체가 은으로 변화된 것을 알 수 있었다. 또한, 도 2를 참조하면, 상기 실시예 1의 박막은 자외선-가시선 스펙트럼이 400-450 nm 범위로 광범위하게 나타났으며, 상기 스펙트럼 밴드는 은 나노입자의 표면플라즈몬공명(surface plasmon resonance)에 의해 야기된 것이다. 실시예 1의 박막과 비교예 1의 박막을 스펙트럼 결과를 비교분석한 결과, 은의 첨가로 흡광도가 크게 증가한 것을 알 수 있으며, 소량의 은 첨가는 400 nm 이하에서 산화티탄의 흡수를 크게 증가시키는 것을 알 수 있다.
- [0056] <실험예 2> 은의 유무 또는 은의 함량의 변화에 따른 나노입자 어레이의 배열분석
- [0057] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1 및 2의 나노입자 어레이를 원자힘 현미경(AFM, DI/Veeco, USA)을 이용하여 촬영하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0058] 도 3(a)는 선들이 흠어져있는 모양과 준-육각정계 모양을 갖는 비교예 1의 산화티탄/이중블록 공중합체 사진이고, 도 3(b)는 실시예 1의 하이브리드 나노입자 어레이에 대하여 자외선 조사 전 배열을 촬영한 사진으로서, 은의 첨가로 인해 비교적 균일한 도메인 크기의 육방밀집 배열을 나타내고, 도 3(c)는 비교예 2의 자외선 조사 전의 무질서하고 복잡한 형태의 배열을 나타낸 사진이다. 도 3(d)는 24시간 동안 자외선을 조사하여 이중블록 공중합체를 제거한 실시예 1의 배열을 나타낸 사진이다. 이로부터, 은의 첨가 및 적절한 은의 함량이 생성되는 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 균일한 육방밀집 정렬에 영향을 미침을 알 수 있다.
- [0059] <실험예 3> 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 내부구조 분석
- [0060] 본 발명에 따른 실시예 1의 내부구조를 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)과 X-선 분광분석장치(EDS)가 장착된 투과전자현미경(TEM, JEOL JSM2100-F)을 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0061] 투과전자현미경을 이용하기 위해, 구리 그리드에 탄소를 코팅하고 은/산화티탄/이중블록 공중합체 용액을 드롭 캐스팅(drop casting) 방법으로 시편을 제조하였다. 투과전자현미경 관찰 결과, 도메인은 육방정계로 이루어져 있는 것을 알 수 있고(도 4(a) 참조), 고해상도 투과전자현미경으로 관찰된 나노입자 도메인은 산화티탄 도메인과 결합하여 결정립 격자구조를 나타내는 것을 알 수 있으며(도 4(b) 참조), X-선 분광분석장치에 의한 측정 결과, 하이브리드 막에 은과 산화티탄이 있음을 확인할 수 있다(도 4(c) 참조).

[0062] <실험예 4> 광촉매 활성 분석

[0063] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1의 나노입자 어레이에 대해 광촉매 활성 정도를 알아보기 위해, 상기 실시예 1 및 비교예 1에 자외선을 조사하고, 메틸렌블루(methylene blue)의 감소 정도를 통해 상기 박막의 광촉매 활성을 측정하였다.

[0064] 10 ppm 메틸렌블루를 함유하고 있는 자외선 큐벳(cuvette)에 상기 실시예 1, 비교예 2의 박막을 침지시켜 일정 시간 동안 254 nm 파장의 자외선을 조사하였다. 664 nm에서 흡광 피크의 강도 비(I/I_0)를 분석하여 도 5(a)에 나타내었다. 은의 첨가로 산화티탄/이중블록 공중합체 박막에서 메틸렌블루는 급격히 감소하였으며, 상기 실시예 1의 박막에서는 광촉매 활성이 30% 증가한 것을 알 수 있다.

[0065] 상기 실시예 1의 박막은 7시간 이내에 메틸렌블루 용액을 완전히 분해하였으며, 상기 비교예 1의 박막은 10시간 이상의 시간이 소요되었다. 광촉매 활성에 대한 메커니즘은 에너지밴드 다이어그램으로 알 수 있는데(도 5b 참조), 상기 실시예 1 박막의 광촉매성이 증가된 이유는 광전이된 전자가 산화티탄에서 은으로 이동하여, 광전이된 전자(electron)-홀(hole) 쌍들(pairs) 사이의 재결합을 방해하기 때문이다. 전자와 재결합하기 위해서는 홀이 필요한데, 홀의 농도가 굉장히 낮아 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(superoxide anion radical)과 같은 활성 물질을 형성하는 환원반응과 결합할 가능성이 높아진다. 상기 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 매우 강한 산화성 물질이며, 유기 물질을 굉장히 효율적으로 분해할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0066] 도 1은 본 발명에 따른 은/산화티탄 하이브리드 나노입자 어레이의 제조공정을 나타낸 도식도이고;

[0067] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1 박막의 흡광도 분석 결과를 나타낸 그래프이고;

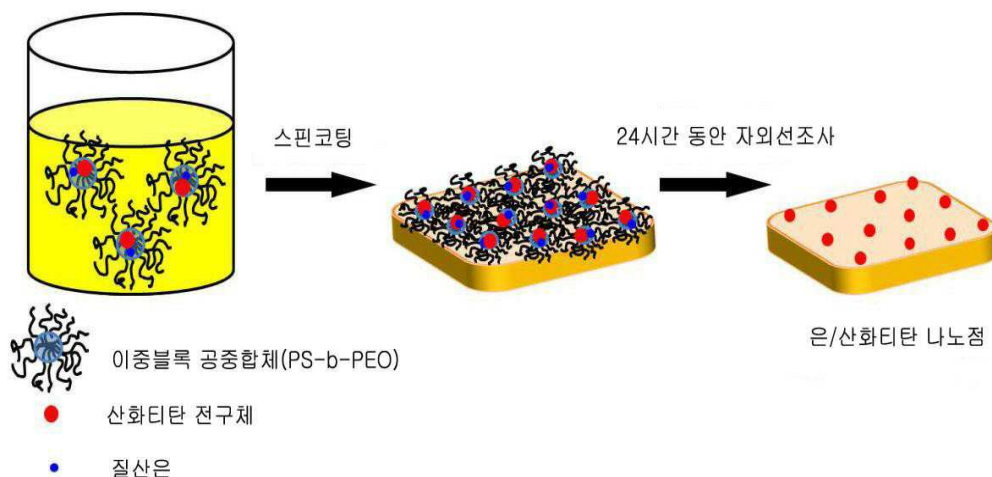
[0068] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1, 비교예 1, 2의 나노입자 어레이를 나타낸 원자힘 현미경(AFM) 사진이고(자외선 조사 전: 비교예 1 - 도 3(a), 실시예 1 - 도 3(b), 비교예 2 - 도 3(c); 자외선 조사 후: 실시예 1 - 도 3(d));

[0069] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1의 내부구조를 나타낸 주사전자현미경(TEM, 도 4(a)) 사진, 고해상도 주사전자현미경(HRTEM, 도 4(b)) 사진 및 X-선 분광분석(EDS, 도 4(c)) 결과이고;

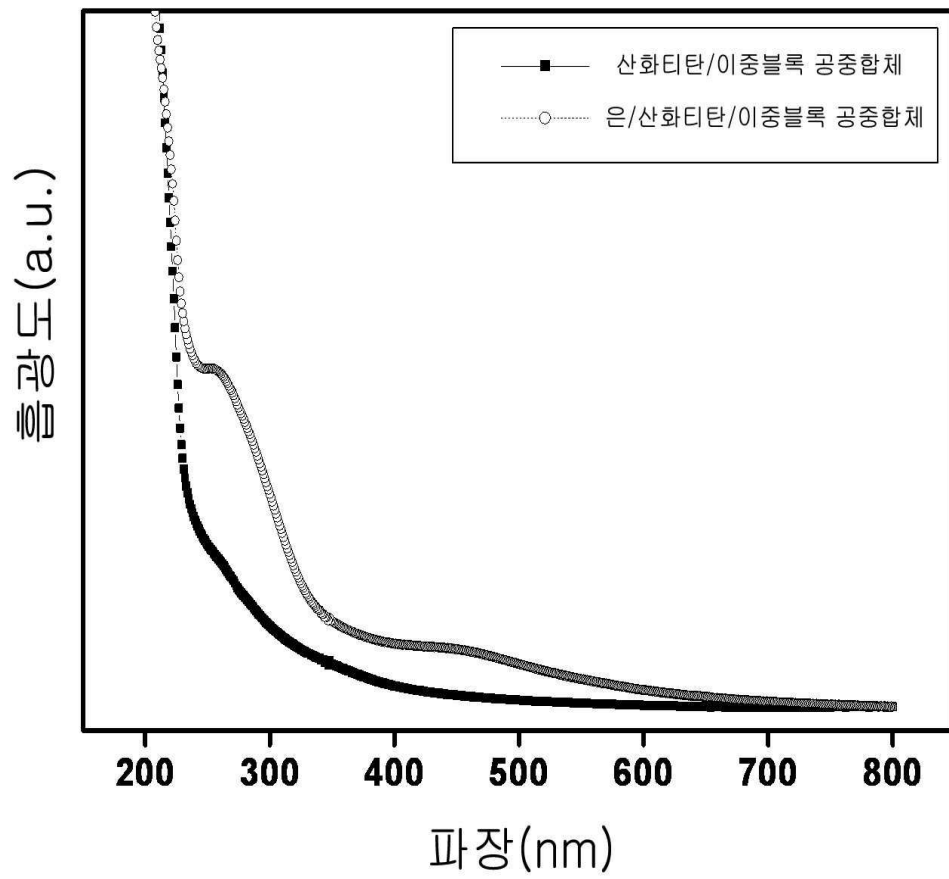
[0070] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1의 제조방법으로 제조된 박막의 664 nm에서 흡광 피크의 광도비를 나타낸 그래프(도 5(a)) 및 은/산화티탄 광촉매 활성 메커니즘을 나타낸 도식도(도 5(b))이다.

도면

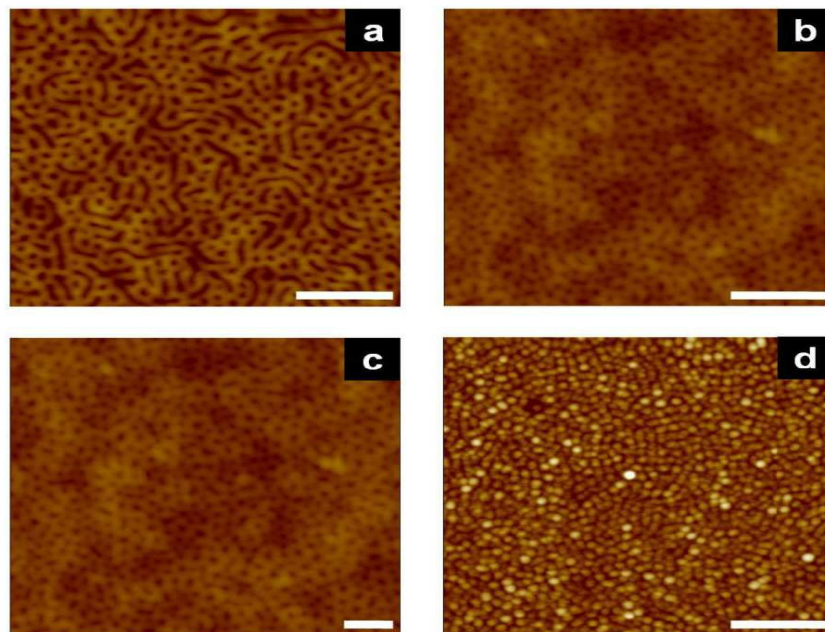
도면1



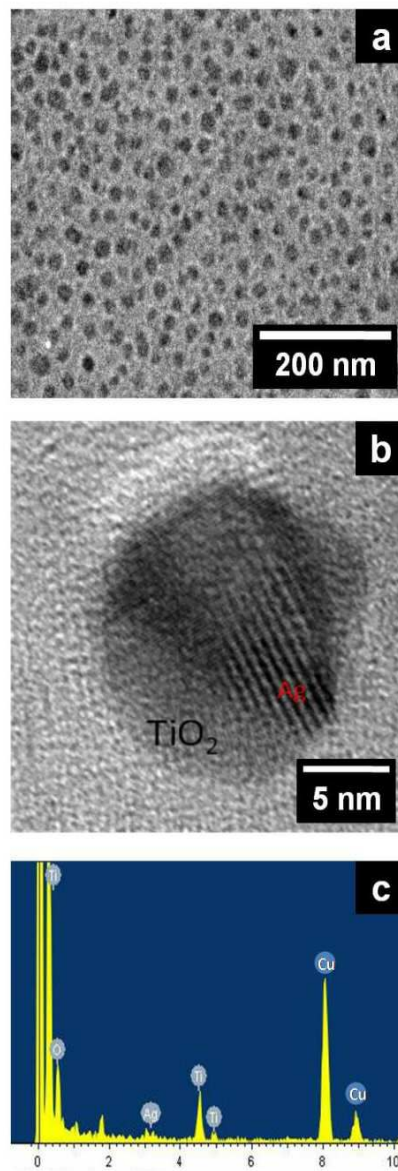
도면2



도면3



도면4



도면5

