



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0045525
(43) 공개일자 2018년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01) B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
B22F 1/0025 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0139973
(22) 출원일자 2016년10월26일
심사청구일자 2016년10월26일

(71) 출원인
한림대학교 산학협력단
강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)
(72) 발명자
유효중
강원도 춘천시 서부대성로 33, 108동 401호 (소양로2가, e편한세상)
변원균
강원도 춘천시 한림대학길 1 한림대학교 화학과
공학관 1355호
(74) 대리인
강성혜

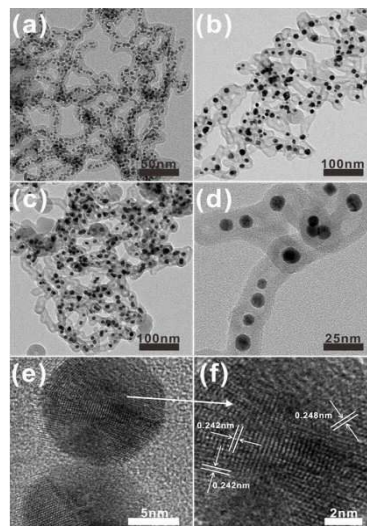
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브, 금/백금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브 및 그 합성방법

(57) 요약

1차원 다중 Au 나노입자 코어 - 실리카 쉘 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)이 역 마이크로에멀전 (유중수) 기술을 기반으로 합성되었다. 수용성 폴리비닐피롤리돈 용액 내에서 1차원 다중 Au 나노입자 코어 - 실리카 쉘 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)을 단순 열처리하여 중공 실리카 나노튜브 내에 쿵각지 모양 나노입자 어레이 (pp multi-Au@SiO₂ NTs)를 합성할 수 있다. pp multi-Au@SiO₂ NTs 내의 Au 나노입자 상에 백금을 성장시키면 실리카 나노튜브 내 코어-쉘 Au/Pt 나노입자의 쿵각지 모양 조립체 (pp multi-Au/Pt@SiO₂ NTs)를 생성할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류

B22F 2301/255 (2013.01)

B82Y 30/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1A2B4009281

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업 개인연구지원사업(중견연구)

연구과제명 타겟지향형 기능성 나노복합재료의 개발 및 활용

기 여 율 1/2

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2015R1A4A1041631

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구실지원사업

연구과제명 3D 프린팅 기반 휴먼온어칩 융합연구실

기 여 율 1/2

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2015.09.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 양이온성 금 전구체 함유 수용액을 비이온성 계면활성제 및 비극성 유기용매를 혼합하여 제조한 마이크로에멀전에 가하고 교반하여 금 용액이 내포된 역마이크로에멀전을 제조하는 단계;
- b) 금 용액이 내포된 역마이크로에멀전을 교반하면서 pH 1 내지 6의 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및
- c) 상기 반응 혼합물에 실리카 전구체와 알칼리 촉매를 순차적으로 가하고 교반하여 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선을 합성하는 단계;를 포함하는 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 c) 단계 이후

- d) 상기 c) 단계에서 합성된 일차원성 나노선을 세척하고 정제하는 단계;가 부가됨을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 글리세린계 지방산 에스테르, 수크로오스계 지방산 에스테르 또는 소르비탄계 지방산 에스테르인 것을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 알칼리 촉매는 암모니아 수용액을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 실리카 전구체는 테트라에틸오소실리케이트, 테트라메틸오소실리케이트, 테트라프로필오소실리케이트, 테트라부틸오소실리케이트, 테트라클로로실란 및 소듐 실리케이트 중 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 a) 단계에서는 보조계면활성제를 더 가해주는 것을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로

로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 a) 단계의 양이온성 금 전구체는 염화금산칼륨(KAuCl_4), 염화금산나트륨(NaAuCl_4), 염화금산(HAuCl_4), 브롬화금산나트륨(NaAuBr_4), 염화금(AuCl), 염화금(III)(AuCl_3) 및 브롬화금(AuBr_3) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법.

청구항 8

실리카 외각 내에 입경 2 내지 5 nm의 금 나노닷이 여러 개 내포된, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 일차원성 나노선은 청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 하나의 방법으로 합성된 것임을 특징으로 하는 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선.

청구항 10

- 양이온성 금 전구체 함유 수용액을 비이온성 계면활성제 및 비극성 유기용매를 혼합하여 제조한 마이크로에멀전에 가하고 교반하여 금 용액이 내포된 역마이크로에멀전을 제조하는 단계;
- 금 용액이 내포된 역마이크로에멀전을 교반하면서 pH 1 내지 6의 반응 혼합물을 제조하는 단계;
- 상기 반응 혼합물에 실리카 전구체와 알칼리 촉매를 순차적으로 가하고 교반하여 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선을 합성하는 단계; 및
- 상기 c) 단계에서 합성된 일차원성 나노선을 폴리비닐피롤리돈 수용액에 가하고 열처리하여 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브를 합성하는 단계;를 포함하는 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 c) 단계 이후 d) 단계 이전에

상기 c) 단계에서 합성된 나노선을 세척하고 정제하는 단계;가 추가됨을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 글리세린계 지방산 에스테르, 수크로오스계 지방산 에스테르 또는 소르비탄계 지방산 에스테르인 것을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진

중공형 실리카 나노튜브의 합성방법.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 실리카 전구체는 테트라에틸오소실리케이트, 테트라메틸오소실리케이트, 테트라프로필오소실리케이트, 테트라부틸오소실리케이트, 테트라클로로실란 및 소듐 실리케이트 중 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 a) 단계의 양이온성 금 전구체는 염화금산칼륨(KAuCl_4), 염화금산나트륨(NaAuCl_4), 염화금산(HAuCl_4), 브롬화금산나트륨(NaAuBr_4), 염화금(AuCl), 염화금(III)(AuCl_3) 및 브롬화금(AuBr_3) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법.

청구항 15

청구항 10에 있어서,

상기 d) 단계의 열처리온도는 80 내지 100°C 범위에서 수행함을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법.

청구항 16

청구항 10에 있어서,

상기 d) 단계의 열처리온도는 12 내지 24시간 동안 수행함을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법.

청구항 17

청구항 10에 있어서,

상기 b) 단계의 pH는 산을 가하여 조절함을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법.

청구항 18

청구항 10에 있어서,

상기 b) 단계의 pH는 양이온성 금 전구체로서 염화금산(HAuCl_4)을 가하여 조절함을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법.

청구항 19

실리카 외각 내에 입경 5 내지 15 nm의 금 나노입자가 여러 개 내포된, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형

실리카 나노튜브.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

상기 중공형 실리카 나노튜브는 상기 청구항 10 내지 청구항 18 중 어느 한 항의 방법으로 합성된 것임을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브.

청구항 21

ㄱ) 실리카 외각 내에 금 나노닷이 여러 개 내포된, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브를 용액으로 만드는 단계;

ㄴ) 양이온성 백금 전구체 함유 수용액을 상기 ㄱ) 단계의 중공형 실리카 나노튜브 용액에 가하여 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및

ㄷ) 상기 ㄴ) 단계의 반응 혼합물을 환원시키는 단계;를 포함하는 실리카 외각 내에 금/백금 나노닷이 여러 개 내포된, 금/백금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브 합성방법.

청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 양이온성 백금 전구체는 사염화백금산(II)칼륨 {potassium tetrachloroplatinate (II), K_2PtCl_4 }, 염화 백금(II) {platinum(II) chloride}, 이염화백금 ($PtCl_2$), 이브롬화백금 ($PtBr_2$), 이요오드화백금 (PtI_2), 백금(II) 아세틸아세토네이트 {Platinum(II) acetylacetonate}, 다이클로로(에틸렌다이아민)백금(II)(acac)₂ {Dichloro(ethylenediamine)platinum(II)(acac)₂} 및 칼륨비스(옥살레토)백금(II)이수화물 {potassium bis(oxalato)platinate(II) dihydrate $K_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ } 중 선택된 백금 2가 전이금속 화합물임을 특징으로 하는, 실리카 외각 내에 금/백금 나노닷이 여러 개 내포된, 금/백금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브 합성방법.

청구항 23

실리카 외각 내에 금/백금 나노닷이 여러 개 내포된, 금/백금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브.

청구항 24

청구항 23에 있어서,

상기 중공형 실리카 나노튜브는 상기 청구항 21 또는 청구항 22의 방법에 의하여 합성된 것임을 특징으로 하는 금/백금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브, 금/백금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브 및 그 합성방법에 관한 것으로서, 1차원 다중 Au 나노닷 코어 - 실리카 쉘 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)을 역마이크로에멀전 (유중수) 기술을 기반으로 합성한 후 폴리비닐피롤리돈 용액을 가하고 열처리하여 촉매 등으로 유용한 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브 (콩깍지 모양 다중 금 코어- 실리카 쉘 나노튜브, *pp* multi-Au@SiO₂ NTs)를 얻었다.

배경 기술

[0002] 요크-셸 (yolk-shell, 노른자-껍질) 또는 속이 빈 방울 형태 (rattle-type)의 금속입자와 중공 산화물 외각을 가진 하이브리드 나노재료는 합성의 편리함, 구조적 독특함 및 다양한 분야에의 응용 가능성으로 인하여 많은 관심을 끌고 있다 (1~4). 이러한 나노구조의 대부분은 단일 또는 다중 나노입자 코어와 바깥쪽 무기산화물 쉘로 이루어져 있고, 코어와 쉘 재료 사이에 비어있는 공간 (중공)이 형성된다.

[0003] 이 재료의 구조적 독특함은 이 중공 부분에서 유래하는데, 이는 선택성을 높인 나노촉매 (5~14), 전달 시스템에 효과적인 저장공간 (15~18), 독성환경분자에 대한 보호막 (19), 에너지 재료 (20~22) 등을 위한 이상적인 공간으로 이용될 수 있다.

[0004] 방울 또는 요크-셸 타입 나노구조체는 코어 또는 쉘 재료의 선택적인 식각 (etching)으로 얻을 수 있지만 (23~27), 연성 주형 조립 (soft templating assembly) (28~31), 병 안의 배 (ship-in-bottle) 전략 (32~35) 및 오스왈드 성장법 (Ostwald ripening) (36~39)과 같은 다른 방법도 응용되어 왔다.

[0005] 이러한 형상을 가진 선행 보고된 나노재료들은 대부분 구형 외부 금속산화물 나노레이어로 싸여있는 중공 구역 내에 단일 나노입자 코어로 구성되어 있다. 중공 나노셸 내에 다중 나노입자 어셈블리 코어가 있는 예는 매우 드물다. 이러한 나노시스템 제조는 매우 흥미를 끄는데, 이는 (1) 코어 내의 나노입자 어셈블리가 독립적인 단일 나노입자에서는 관찰되지 않는 상호 총괄성 (colligative properties)을 나타내고; (2) 나노입자의 특성이 다른 가까운 나노입자의 존재에 의해 영향을 많이 받으며; (3) 이 구조는 큰 표면적으로 인하여 다중 코어와 쉘 재료 간에 시너지 효과를 극대화할 수 있고; (4) 나노입자 코어 간의 중공 구역이 나노갭을 형성할 수 있고, 이는 분광기의 "핫 스팟"에 사용되는 센서와 같이 다른 중요한 분야에 응용 가능하다.

[0006] 본 발명자들은 Au 나노입자들을 원형 실리카 쉘 내에 조립하는 유용한 방법을 발명하였다. 다중 Au 나노닷으로 이루어진 코어와 하나의 실리카 쉘을 가진 고도로 구형인 나노입자 (multi-Au@SiO₂ NPs)가 역 (유중수) 마이크로에멀전-기반 방법을 통해 합성되었다 (40). 실리카에 포집된 직경 2~5 nm의 Au 나노닷은 입자간 간격이 1나노미터 미만으로 배열되었다. 또한, 요크 - 셸 형태의 단일 Au 나노닷 코어 - 구형 실리카 쉘 나노입자는 폴리비닐피롤리돈 (PVP)으로 multi-Au@SiO₂ NPs를 처리한 후 수용액에서 가열하여 효율적으로 합성할 수 있었다 (41).

[0007] 중요한 것은 중공의 일차원 나노시스템과 선상으로 배열된 다중 나노입자를 합성과정에서 동시에 형성시키는 예가 종래에는 없었다는 점이다. 나노입자의 일차원적 배열에서 비롯되는 총괄성 (colligative properties)에 더하여 이들은 촉매적, 전자적 및 자성적 (magnetic) 시스템을 위한 효율적인 나노시스템에 적용될 수 있다. 더욱 중요한 것은, 요크 - 셸 1차원 나노구조의 중공 구역이 1차원 하이브리드 나노구조 (42) 또는 다중요소 나노입자의 1차원 조립체를 제조하는 주형으로 기능할 수 있다는 점이다.

[0008] 나노미터 크기의 튜브는 나노테크놀로지 분야의 수많은 연구자의 관심 대상이다. 실리카 나노튜브는 센서와 같은 전자재료, 유해물질을 제거하거나 에너지 변환용 촉매 담체 등 환경 분야의 재료, 다양한 재질의 나노구조체 합성용 모체로 이용할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 10-2007-0057602

(특허문헌 0002) 한국등록특허공보 10-1465440

(특허문헌 0003) 한국등록특허공보 10-1223659

(특허문헌 0004) 미국등록특허 6,525,461호

비특허문헌

[0011]

- (비특허문헌 0001) Wang, X.; Feng, J.; Bai, Y.; Zhang, Q.; Yin, Y. Chem. Rev. 2016, 116, 10983-11060.
- (비특허문헌 0002) Liu, J.; Oiao, S. Z.; Chen, J. S.; Lou, X. W.; Xing, X.; Lu, G. Q. Chem. Commun. 2011, 47, 12578-12591.
- (비특허문헌 0003) Purbia, R.; Paria, S. Nanoscale, 2015, 7, 19789-19873.
- (비특허문헌 0004) Priebe, M.; Fromm, K. M. Chem. Eur. J. 2015, 21, 3854 - 3874.
- (비특허문헌 0005) Lee, J.; Park, J. C.; Bang, J. U.; Song, H. Chem. Mater. 2008, 20, 5839-5844.
- (비특허문헌 0006) Wang, S.; Zhang, M.; Zhang, W. ACS catal. 2011, 1, 207-211.
- (비특허문헌 0007) Tan, L.; Chen, D.; Liu, H.; Tang, F. Adv. Mater. 2010, 22, 4885-4889.
- (비특허문헌 0008) Park, J. C.; Bang, J. U.; Lee, J.; Ko, C. H.; Song, H. J. Mater. Chem. 2010, 20, 1239-1246.
- (비특허문헌 0009) Arnal, P.M.; Comotti, M.; Schuth, F. Angew. Chem., Int. Ed. 2006, 45, 8224-8227.
- (비특허문헌 0010) Chen, Z.; Cui, Z.; Niu, F.; Jiang, L.; Song, W. Chem. Commun. 2010, 46, 6524-6526.
- (비특허문헌 0011) Harada, T.; Ikeda, S.; Hashimoto, F.; Sakata, T.; Ikeue, K.; Torimoto, T.; Matsumura, M. Langmuir, 2010, 26, 17720-17725.
- (비특허문헌 0012) Xia, Y.; Xu, L. Synthetic Metals, 2010, 160, 545-548.
- (비특허문헌 0013) Bian, Z.; Ren, J.; Zhu, J.; Wang, S.; Lu, Y.; Li, H. Applied Catalysis B, 2009, 89, 577-582.
- (비특허문헌 0014) Chen, J. S.; Chen, C.; Liu, J.; Xu, R.; Oiao, S. Z.; Lou, X. W. Chem. Commun, 2011, 47, 2631-2633.
- (비특허문헌 0015) Zhu, Y.; Fang, Y.; Kaskel, S. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 16382-16388.
- (비특허문헌 0016) Zhao, W.; Chen, H.; Li, Y.; Li, L.; Lang, M.; Shi, J. Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 2780-2788.
- (비특허문헌 0017) Suh, W. H.; Jang, A. R.; Suh, Y.; Suslick, K. S. Adv. Mater. 2006, 18, 1832-1837.
- (비특허문헌 0018) Li, L.; Tang, F.; Liu, H.; Liu, T.; Hao, N.; Chen, D.; Teng, X.; He, J. ACS Nano 2010, 4, 6874-6882.
- (비특허문헌 0019) Liu, S.; Yu, J.; Jaroniec, M. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 11914-11916.
- (비특허문헌 0020) Liu, J.; Xia, H.; Xue, D.; Lu, L. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 12086-12087.
- (비특허문헌 0021) Chen, J. S.; Li, C. M.; Zhou, W.W.; Yan, Q.Y.; Archer, L. A.; Lou, X. W. Nanoscale, 2009, 1, 280-285.
- (비특허문헌 0022) Zhong, J.; Cao, C.; Liu, Y.; Li, Y.; Khan, W. S. Chem. Commun. 2010, 46, 3869-3871.
- (비특허문헌 0023) Wong, Y. J.; Zhu, L.; Teo, W. S.; Tan, Y. W.; Yang, Y. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 11422-11425.
- (비특허문헌 0024) Lee, J.; Park, J. C.; Song, H. Adv. Mater. 2008, 20, 1523-1528.
- (비특허문헌 0025) Li, G.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Yang, X. Langmuir, 2009, 25, 4361-4364.
- (비특허문헌 0026) Chen, D.; Li, L.; Tang, F.; Qi, Shuo. Adv. Mater. 2009, 21, 3804-3807.

- (비특허문헌 0027) Zhu, Y.; Kockrick, E.; Ikoma, T.; Hanagata, N.; Kaskel, S. Chem. Mater. 2009, 21, 2547-2553.
- (비특허문헌 0028) Wu, X.; Xu, D.; Adv. Mater. 2010, 22, 1516-1520.
- (비특허문헌 0029) Liu, J.; Qiao, S. Z.; Hartono, S. B.; Lu, G. Q. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 4981-4985.
- (비특허문헌 0030) Zhang, L.; Qiao, S.; Jin, Y.; Chen, Z.; Gu, H.; Lu, G. Q. Adv. Mater. 2008, 20, 805-809.
- (비특허문헌 0031) Lin, Y.; Wu, S.; Tseng, C.; Hung, Y.; Chang, C.; Mou, C. Chem. Commun. 2009, 3542-3544.
- (비특허문헌 0032) Lou, X. W.; Yuan, C.; Zhang, Q.; Archer, L. A. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3825-3829.
- (비특허문헌 0033) Ding, S.; Chen, J. S.; Qi, G.; Duan, X.; Wang, Z.; Giannelis, E. P.; Archer, L. A.; Lou, X. W. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 21-23.
- (비특허문헌 0034) Guo, L.; Cui, X.; Li, Y.; He, Q.; Zhang, L.; Bu, W.; Shi, J. Chem. Asian J. 2009, 4, 1480-1485.
- (비특허문헌 0035) Lou, X. W.; Yuan, C.; Rhoades, E.; Zhang, Q.; Archer, L. A. Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 1679-1684.
- (비특허문헌 0036) Yang, H. G.; Zeng, H. C. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 3492-3495.
- (비특허문헌 0037) Yang, H. G.; Zeng, H. C. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 5206-5209.
- (비특허문헌 0038) Li, J.; Zeng, H. C. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 15839-15847.
- (비특허문헌 0039) Liu, B.; Zeng, H. C. Small. 2005, 1, 556-571.
- (비특허문헌 0040) Pak, J.; Yoo, H. J. Mater. Chem. A. 2013, 1, 5408-5413.
- (비특허문헌 0041) Pak, J.; Yoo, H. Microporous Mesoporous Mater. 2014, 185, 107-112.
- (비특허문헌 0042) Gao, C.; Zhang, Q.; Lu, Z.; Yin, Y. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 19706-19709.
- (비특허문헌 0043) Wang, C.; Ma, Z.; Wang, T.; Su, Z. Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 1673-1678.
- (비특허문헌 0044) Pastoriza-Santos, I.; Sanchez-Iglesias, A.; Garcia de Abajo, F. J.; Liz-Marzan, L. M. Adv. Funct. Mater., 2007, 17, 1443-1450.
- (비특허문헌 0045) Wang, J.; Shah, Z. H.; Zhang, S.; Lu, R. Nanoscale, 2014, 6, 4418-4437.
- (비특허문헌 0046) Liu, Y.; Goebel, J.; Yin, Y. Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 2610-2653.
- (비특허문헌 0047) Han, Y.; Wang, Y.; Wang, Y.; Jiao, L.; Yuan, H. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 8177-8181.
- (비특허문헌 0048) Nguyen, T.; Tran, T. RSC Adv. 2014, 4, 916-942.
- (비특허문헌 0049) Grzelczak, M.; Perez-Juste, J.; de Abajo, F. J. G.; Liz-Marzan, L. M. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 6183-6188.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012]

본 발명은 센서, 촉매 담체 등 다양한 분야에서 응용 가능한 나노선 및 중공형 나노튜브 구조체, 그리고 이러한 구조체를 좀 더 용이하게 합성하는 방법을 제공하는 것을 목표로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명에서는 중공 실리카 나노튜브 내에 금 나노입자들의 배열 (*pp* multi-Au@SiO₂ NTs)을 빠르고 간단하고 고수율로 제조할 수 있는 용액-기반 합성방법을 제공한다. 콤팩트 모양 어셈블리의 구조적 모티프로 나노시스템을 제조하기 위하여, 본 발명자들은 다중 금 나노닷 코어 - 실리카 셸 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)을 이용하였고, 이것은 최대 직경 2~5 nm의 다중 금 나노닷이 실리카 나노선 매트릭스 내에 싸여있다. 이 다중 금 나노닷 코어 - 실리카 셸 나노선을 폴리비닐피롤리돈 (PVP) 용액에서 열처리하는 방식으로 금 입자크기가 커진 (5~15 nm), 중공 실리카 나노튜브 내에 금 나노입자들의 배열 (*pp* multi-Au@SiO₂ NTs)을 형성하였다. 뿐만 아니라, 콤팩트 모양 다중 금 나노입자 조합체 코어- 실리카 셸 나노튜브 (*pp* multi-Au@SiO₂ NTs) 내의 금 나노입자 상에 백금을 성장시켜 실리카 나노튜브 내에 콤팩트 모양 코어-셸 금/백금 나노입자 조합체 (*pp* multi-Au/Pt@SiO₂ NTs)를 합성하였다.
- [0015] 본 발명에서 "나노선 (nanowire)"이라 함은 폭이 수 나노미터 단위이며 폭에 비하여 길이가 매우 긴 나노구조체를 의미한다.
- [0016] 또한, 본 발명에서 "나노튜브 (nanotube)"라 함은 폭이 수 나노미터 단위이며, 폭에 비하여 길이가 매우 길고 내부에 중공이 형성된 나노구조체를 의미한다.
- [0017] 본 발명은
- [0018] a) 양이온성 금 전구체 함유 수용액을 비이온성 계면활성제 및 비극성 유기용매를 혼합하여 제조한 마이크로에멀전에 가하고 교반하여 금 용액이 내포된 역마이크로에멀전을 제조하는 단계;
- [0019] b) 금 용액이 내포된 역마이크로에멀전을 교반하면서 pH 1 내지 6의 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및
- [0020] c) 상기 반응 혼합물에 실리카 전구체와 알칼리 촉매를 순차적으로 가하고 교반하여 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선을 합성하는 단계;를 포함하는 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법에 관한 것이다.
- [0021] 반응 혼합물은 pH 1 미만이면 이후 반응이 일어나기 어렵고, pH 6을 초과하는 용액에서는 주어진 조건에서 나노선 형태의 구조가 형성되지 않고 둥근 형의 나노입자가 형성된다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 c) 단계 이후
- [0023] d) 상기 c) 단계에서 합성된 일차원성 나노선을 세척하고 정제하는 단계;가 부가됨을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법에 관한 것이다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상기 비이온성 계면활성제가 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 글리세린계 지방산 에스테르, 수크로오스계 지방산 에스테르 또는 소르비탄계 지방산 에스테르인 것을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법에 관한 것이다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기 알칼리 촉매가 암모니아 수용액임을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법에 관한 것이다.
- [0026] 또한, 본 발명은 상기 실리카 전구체가 테트라에틸오소실리케이트, 테트라메틸오소실리케이트, 테트라프로필오소실리케이트, 테트라부틸오소실리케이트, 테트라클로로실란 및 소듐 실리케이트 중 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법에 관한 것이다.
- [0027] 또한, 본 발명은 상기 a) 단계에서 보조계면활성제를 더 가해주는 것을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법에 관한 것이다.
- [0028] 또한, 본 발명은 상기 a) 단계의 양이온성 금 전구체가 염화금산칼륨(KAuCl₄), 염화금산나트륨(NaAuCl₄), 염화금산(HAuCl₄), 브롬화금산나트륨(NaAuBr₄), 염화금(AuCl), 염화금(III)(AuCl₃) 및 브롬화금(AuBr₃) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선의 합성방법에 관한 것이다.

- [0029] 또한, 본 발명은 실리카 외각 내에 입경 2 내지 5 nm의 금 나노닷이 여러 개 내포된, 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선에 관한 것이다. 실험 결과, 본 발명의 나노닷 입경은 2 내지 5 nm에 해당한다.
- [0030] 또한, 본 발명은 상기 일차원성 나노선이 상기 기재된 방법으로 합성된 것임을 특징으로 하는 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선에 관한 것이다.
- [0031] 또한, 본 발명은
- [0032] a) 양이온성 금 전구체 함유 수용액을 비이온성 계면활성제 및 비극성 유기용매를 혼합하여 제조한 마이크로에멀전에 가하고 교반하여 금 용액이 내포된 역마이크로에멀전을 제조하는 단계;
- [0033] b) 금 용액이 내포된 역마이크로에멀전을 교반하면서 pH 1 내지 6의 반응 혼합물을 제조하는 단계;
- [0034] c) 상기 반응 혼합물에 실리카 전구체와 알칼리 촉매를 순차적으로 가하고 교반하여 다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 일차원성 나노선을 합성하는 단계; 및
- [0035] d) 상기 c) 단계에서 합성된 일차원성 나노선을 폴리비닐피롤리돈 수용액에 가하고 열처리하여 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브를 합성하는 단계;를 포함하는 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법에 관한 것이다.
- [0036] 또한, 본 발명은 상기 c) 단계 이후 d) 단계 이전에
- [0037] 상기 c) 단계에서 합성된 나노선을 세척하고 정제하는 단계;가 부가됨을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법에 관한 것이다.
- [0038] 또한, 본 발명은 상기 비이온성 계면활성제가 폴리옥시에틸렌 글라이콜 도데실 에테르, 글리세린계 지방산 에스테르, 수크로오스계 지방산 에스테르 또는 소르비탄계 지방산 에스테르인 것을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법에 관한 것이다.
- [0039] 또한, 본 발명은 상기 실리카 전구체가 테트라에틸오소실리케이트, 테트라메틸오소실리케이트, 테트라프로필오소실리케이트, 테트라부틸오소실리케이트, 테트라클로로실란 및 소듐 실리케이트 중 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법에 관한 것이다.
- [0040] 또한, 본 발명은 상기 a) 단계의 양이온성 금 전구체가 염화금산칼륨(KAuCl_4), 염화금산나트륨(NaAuCl_4), 염화금산(HAuCl_4), 브롬화금산나트륨(NaAuBr_4), 염화금(AuCl), 염화금(III)(AuCl_3) 및 브롬화금(AuBr_3) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법에 관한 것이다.
- [0041] 또한, 본 발명은 상기 d) 단계의 열처리를 80 내지 100℃ 범위에서 수행함을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법에 관한 것이다. 80 ℃ 미만의 조건에서는 다중의 금 나노닷이 크기가 큰 금 나노입자로 효율적으로 바뀌지 않으며, 100 ℃를 초과하면 물이 끓으므로 실험하기가 어렵다.
- [0042] 또한, 본 발명은 상기 d) 단계의 열처리를 12 내지 24시간 동안 수행함을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법에 관한 것이다. 12시간 미만인 경우 완전한 형태의 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브로 바뀌지 않으며 24시간을 넘으면 이미 반응이 완료되므로 반응을 더 진행할 필요가 없다.
- [0043] 또한, 본 발명은 상기 b) 단계의 pH는 산을 가하여 조절함을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법에 관한 것이다.
- [0044] 또한, 본 발명은 상기 b) 단계의 pH는 양이온성 금 전구체로서 염화금산(HAuCl_4)을 가하여 조절함을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브의 합성방법에 관한 것이다.
- [0045] 또한, 본 발명은 실리카 외각 내에 입경 5 내지 15 nm의 금 나노닷이 여러 개 내포된, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브에 관한 것이다. 실험 결과, 본 발명의 나노튜브의 입경은 평균 입경 11.22 ± 3.10 nm이며, 입경이 약 5 내지 15 nm에 해당한다.
- [0046] 또한, 본 발명은 상기 중공형 실리카 나노튜브가 상기 기재된 방법으로 합성된 것임을 특징으로 하는, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브에 관한 것이다.

- [0047] 또한, 본 발명은
- [0048] ㄱ) 실리카 외각 내에 금 나노닷이 여러 개 내포된, 금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브를 용액으로 만드는 단계;
- [0049] ㄴ) 양이온성 백금 전구체 함유 수용액을 상기 ㄱ) 단계의 중공형 실리카 나노튜브 용액에 가하여 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및
- [0050] ㄷ) 상기 ㄴ) 단계의 반응 혼합물을 환원시키는 단계;를 포함하는 실리카 외각 내에 금/백금 나노닷이 여러 개 내포된, 금/백금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브 합성방법에 관한 것이다.
- [0051] 또한, 본 발명은 상기 양이온성 백금 전구체가 사염화백금산(II)칼륨 {potassium tetrachloroplatinate (II), K_2PtCl_4 }, 염화 백금(II) {platinum(II) chloride}, 이염화백금 ($PtCl_2$), 이브롬화백금 ($PtBr_2$), 이요오드화백금 (PtI_2), 백금(II) 아세틸아세토네이트 {Platinum(II) acetylacetonate}, 다이클로로(에틸렌다이아민)백금(II)(acac)₂ {Dichloro(ethylenediamine)platinum(II)(acac)₂} 및 칼륨비스(옥살레토)백금(II)이수화물 {potassium bis(oxalato)platinate(II) dihydrate $K_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ } 중 선택된 백금 2가 전이금속 화합물임을 특징으로 하는, 실리카 외각 내에 금/백금 나노닷이 여러 개 내포된, 금/백금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브 합성방법에 관한 것이다.
- [0052] 또한, 본 발명은 실리카 외각 내에 금/백금 나노닷이 여러 개 내포된, 금/백금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브에 관한 것이다.
- [0053] 또한, 본 발명은 상기 중공형 실리카 나노튜브가 상기 기재된 방법에 의하여 합성된 것임을 특징으로 하는 금/백금 나노입자 조합체 코어를 가진 중공형 실리카 나노튜브에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0055] 본 발명에 의하여 합성된 일차원 중공 실리카 나노튜브 내의 금 또는 금/백금 나노입자 조합체는 안정적 구조이며, 다른 하이브리드 나노구조 및 촉매 합성을 위한 효율적인 나노반응기로 이용할 수 있다.
- [0056] 또한, 본 발명에 의하여 합성된 중공 실리카 나노튜브는 센서와 같은 전자재료, 유해물질을 제거하거나 에너지 변환용 촉매 담체 등 환경 분야의 재료, 다양한 재질의 나노구조체 합성용 모체로 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1은 HCl 수용액의 양을 달리하여 합성한 다중 금 나노닷 코어 - 실리카 셸 나노구조체 (multiple Au nanodots core - silica shell nanomaterials)의 투과전자현미경 사진이다. (a) 0 mmol HCl 수용액, (b) 0.005 mmol HCl 수용액, (c) 0.05 mmol HCl 수용액, (d) 0.125 mmol HCl 수용액, (e) 0.25 mmol HCl 수용액, (f) 0.5 mmol HCl 수용액, (g) 1.5 mmol HCl 수용액, 및 (h) 3.5 mmol HCl 수용액 (0.5 mL). 각 실험에서 사용된 HAuCl₄ (수용액)의 양은 일정하였다 (0.06 mL의 0.5 M HAuCl₄ 수용액).

도 2는 HAuCl₄ 양을 달리하여 합성한 다중 금 나노닷 코어 - 실리카 셸 나노구조체의 투과전자현미경 사진이다: 각 실험에서 사용한 HAuCl₄ 수용액의 양은 1.2 mL로 일정하였다: (a) 4.17 mM (0.005 mmol), (b) 8.33 mM (0.010 mmol), (b) 25.0 mM (0.030 mmol), (b) 41.7 mM (0.050 mmol)의 HAuCl₄ 수용액.

도 3 (a)는 다중 금 나노닷 코어 - 실리카 셸 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)의 투과전자현미경 사진이고, (b), (c) 및 (d)는 콩깍지 모양 다중 금 코어- 실리카 셸 나노튜브 (pp multi-Au@SiO₂ NTs)의 투과전자현미경 사진이며, (e)와 (f)는 콩깍지 모양 다중 금 코어- 실리카 셸 나노튜브 (pp multi-Au@SiO₂ NT)의 금 나노입자의 고배상도 투과전자현미경 사진이다.

도 4는 (i) 다중 금 코어- 실리카 셸 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs) (접선); (ii) 열두 시간 동안 상온 조건으로 PVP (수용액) 내에서 교반한 이후 (긴 선과 점선 교차); (iii) 열두 시간 동안 90℃ 조건으로 PVP (수용액) 내

에서 교반한 이후 수용액의 UV-가시광선 스펙트럼 (*pp* multi-Au@SiO₂ NWs, 실선); (그래프 안의 네모; multi-Au@SiO₂ NWs (i) 및 *pp* multi-Au@SiO₂ NWs (iii)의 수용액 사진).

도 5의 (a), (b)는 콩깍지 모양 다중 금/백금 코어- 실리카 쉼 나노튜브 (*pp* multi-Au/Pt@SiO₂ NTs)의 투과전자현미경 사진이고, (c)는 나노결정을 따라 금과 백금의 함량을 나타내는 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 맵핑분석 결과이다 (크기 막대: 100 nm, 각 원소의 함량: Si: 29.35%, O: 31.22%, Au: 30.73%, Pt: 8.71%); (d)는 콩깍지 모양 다중 금/백금 코어- 실리카 쉼 나노튜브 (*pp* multi-Au/Pt@SiO₂ NTs)의 PXRD (Powder X-ray Diffraction) 패턴이다. 2 θ 의 회절 피크 = 38.28, 39.78, 44.38, 46, 22, 64.74, 67.68, 77.60, 81.79는 (111), (200), (220), (311) 및 (222) 굴절에 해당한다.

도 6은 양을 달리한 백금 전구체로부터 합성된 콩깍지 모양 다중 금/백금 코어- 실리카 쉼 나노튜브 (*pp* multi-Au/Pt@SiO₂ NTs)의 UV-가시광선 스펙트럼이다: (a) 0 μ mol, (b) 0.06 μ mol, (c) 0.6 μ mol, (d) 1.8 μ mol의 1mL K₂PtCl₄ (수용액). 최대 흡광 파장; (a) 530 nm, (b) 535 nm, (c) 535 nm, (d) 518 nm.

도 7은 콩깍지 모양 다중 금 코어- 실리카 쉼 나노튜브 (*pp* multi-Au@SiO₂ NTs) 내의 Au 나노입자의 고해상도 투과전자현미경 사진이다.

도 8은 (a) 다중 금 코어- 실리카 쉼 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs) 및 (b) 콩깍지 모양 다중 금 코어- 실리카 쉼 나노튜브 (*pp* multi-Au@SiO₂ NTs)의 PXRD (Powder X-ray Diffraction) 패턴이다. (a) 2 θ 의 회절 피크 = 38.2는 (111) 굴절에 해당할 수 있다. (b) 2 θ 의 회절 피크 = 38.2, 44.4, 64.9 및 77.7은 (111), (200) (220) 및 (311) 굴절에 해당할 수 있다.

도 9는 HCl 수용액 양을 달리하여 합성한 다중 금 나노닷 코어 - 실리카 쉼 나노재료의 UV-가시광선 스펙트럼이다: (a) 0 mmol HCl 수용액, (b) 0.005 mmol HCl 수용액, (c) 0.05 mmol HCl 수용액, (d) 0.125 mmol HCl 수용액, (e) 0.25 mmol HCl 수용액, (f) 0.5 mmol HCl 수용액, (g) 1.5 mmol HCl 수용액 및 (h) 3.5 mmol HCl 수용액 (0.5 mL). 각 실험에 사용한 HAuCl₄ 수용액의 양은 일정하다 (0.06 mL의 0.5 M HAuCl₄ 수용액).

도 10 (a)와 (b)는 상온에서 12시간 동안 PVP 수용액으로 처리한 다중 금 코어 - 실리카 쉼 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)의 투과전자현미경 사진이다. (c)와 (d)는 90℃에서 12시간 동안 물에서 처리한 다중 금 코어 - 실리카 쉼 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)의 투과전자현미경 사진이다.

도 11은 (a) 다중 금 코어 - 실리카 쉼 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs) 내의 금 나노닷; (b) 상온에서 12시간 동안 PVP 수용액 내에서 교반한 후 다중 금 코어 - 실리카 쉼 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)의 금 나노입자; (c) 콩깍지 모양 다중 금 코어 - 실리카 쉼 나노튜브 (*pp* multi-Au@SiO₂ NTs)의 금 나노입자의 크기 분포를 나타낸다. 평균 입경은 (a) 4.36 $\pm$ 1.32 nm; (b) 4.94 $\pm$ 2.26 nm; 및 (c) 11.22 $\pm$ 3.10nm이다.

도 12는 500 ℃에서 두 시간 동안 소성 후 콩깍지 모양 다중 금 코어 - 실리카 쉼 나노튜브의 투과전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 아래에서는 구체적인 실시예, 시험예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예 및 시험예 기재에만 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0061] 요약

[0062] 폴리옥시에틸렌글라이콜 도데실 에테르 (Polyoxyethylene glycol dodecyl ether, (C₂H₄O)₂₃C₁₂H₂₅OH, 이하 "Brij35"와 혼용함, Acros Organics), TEOS (tetraethylorthosilicate, 99%, Sigma-Aldrich), CTAB (cetyltrimethylammonium bromide, CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃⁺Br⁻, 99+%, Acros Organic), HAuCl₄ · 3H₂O (hydrogen tetrachloroauratetrihydrate, 99.9%, Sigma-Aldrich), PVP (polyvinylpyrrolidone, (C₆H₉NO)_n, 평균 분자량

10,000, Sigma-Aldrich), K_2PtCl_4 (potassium tetrachloroplatinate(II); 98% Sigma-Aldrich), L-아스코르브산 ($C_6H_8O_6$, 99+%, Sigma-Aldrich), 4-나이트로페놀 ($O_2NC_6H_4-OH$, 99%, Sigma-Aldrich), 수소화 붕소나트륨 (sodium borohydride, $NaBH_4$, 98%, Sigma-Aldrich), 수산화암모늄 (NH_4OH , 28-30중량% 암모니아, Sigma-Aldrich), Nafion 117 용액 (저분자 지방족 알코올 및 물의 혼합물에 약 5% 농도, Sigma-Aldrich), 사이클로헥산 (C_6H_{12} , 99%, Sigma-Aldrich), 1-헥사놀 ($C_6H_{13}OH$, 98%, Sigma-Aldrich), HCl , HNO_3 , 아세톤 및 에틸알콜은 받은 그대로 사용하였다. 모든 스톡 용액은 각 반응 전 바로 희석하여 준비하였다. 모든 유리 기구들은 사용하기 전에 왕수 (염산: 질산 = 3:1 v/v)로 씻고 3차 증류수로 충분히 행구었다.

[0064] 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노선 합성

[0065] Multi-Au@SiO₂ NWs는 구형 다중-Au@SiO₂ 나노입자 합성에 이용했던 합성방법을 변형하여 제조하였다 (40). 폴리옥시에틸렌글라이콜 도데실 에테르 ($(C_2H_4O)_{25}C_{12}H_{25}OH$, Brij35) (2g)를 n-헥사놀 (1.6 mL) 및 사이클로헥산 (7.7 mL)과 상온에서 혼합하고 음과 분쇄기로 30분간 처리하여 완전히 용해하였다. 1.2 mL의 25 mM $HAuCl_4$ (수용액) (0.03 mmol)를 반응 혼합물에 가하고 상온에서 30분간 700 rpm으로 교반하였다. TEOS (Tetraethylorthosilicate, 0.05 mL)와 수산화암모늄 (0.5 mL의 14.8M NH_4OH (수용액))을 차례로 반응 혼합물에 가하고 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, 20 mL의 아세톤을 혼합물에 가하고 5분간 2000 rpm으로 원심분리하였다. 얻은 나노입자는 에탄올로 세 번 반복 세척하고 5분간 13,500 rpm으로 원심분리하였다.

[0066] multi-Au@SiO₂ NWs의 구조 제어를 위해 다양한 양의 $HAuCl_4$ 를 사용하였다; 1.2 mL의 4.17 mM (0.005 mmol), 8.33 mM (0.010 mmol), 25.0 mM (0.03 mmol), 41.7 mM (0.05 mmol) $HAuCl_4$ (수용액). 또한, 농도를 달리한 HCl 수용액을 합성시 가해 보았다; 0.5mL의 : 0, 0.005, 0.05, 0.125, 0.25, 0.5, 1.5 및 3.5 mmol 농도의 HCl 수용액 및 0.06 mL의 0.5 M $HAuCl_4$ (수용액) (0.03mmol).

[0068] 뿔썩지 모양 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노튜브 합성

[0069] 뿔썩지 모양 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노튜브 (*pp* multi-Au@SiO₂ NTs)는 수용성 폴리비닐피롤리돈 용액 내에 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)을 열처리하여 제조하였다. 전형적인 합성방법에서, 정제된 multi-Au@SiO₂ NWs를 순수 (1 mL)에 재현탁하였다. 1 mL의 수용성 PVP 용액 (0.5 g의 PVP과 1 mL의 순수 혼합물)을 multi-Au@SiO₂ NWs 현탁액에 가하였다. 반응 혼합물은 90°C로 가온하고, 12시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, 반응 혼합물을 상온으로 식히고 원심분리하였다 (13,500 rpm, 5min). 제조된 *pp* multi-Au@SiO₂ NTs는 에탄올로 세 번 세척하여 정제하였다.

[0071] 뿔썩지 모양 다중 금/백금 코어 - 실리카 셸 나노튜브 합성

[0072] 정제된 뿔썩지 모양 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노튜브 (*pp* multi-Au/Pt@SiO₂ NTs)를 1 mL의 0.1 M CTAB 수용액에 재현탁하였다. 1 mL의 0.6 mM 산성 $PtCl_4^{2-}$ 수용액 (산성 $PtCl_4^{2-}$ 수용액을 제조하기 위해, 0.07 g의 K_2PtCl_4 (0.17 mol)를 2 mL의 0.2 M HCl 에 용해시키고 정제수로 희석하여 100 mL로 만들었다.)과 1.0 mL의 7.2 mM L-아스코르브산 수용액을 *pp* multi-Au@SiO₂ NTs 용액과 교반, 혼합하고 순수를 가하여 3 mL로 희석하였다 (Pt/Au 비: 1). 반응 혼합물을 50°C로 가열하고, 14시간 동안 그대로 두었다. 반응 완료 후, 상온으로 식히고 원심분리하였다 (13,500 rpm, 5 min). 합성된 *pp* multi-Au/Pt@SiO₂ NTs는 물로 세척하여 정제하였다. 백금/금 비는 0-3 범위에서 다양하게 하였다.

[0074] 특성 해석

[0075] 나노입자는 Hitachi S-4800 주사전자현미경 (scanning electron microscopy; SEM)과 JEOL JEM-2010 Luminography (Fuji FDL-5000) Ultramicrotome (CRX) 투과전자현미경 (transmission electron microscope; TEM)을 이용해 촬영하였다. 고해상도 투과 전자 현미경 (HRTEM) 분석과 에너지 분산형 X-ray (EDX)와 선택적 전자회절 (selected-area electron diffraction; SAED) 패턴 분석은 JEOL JEM-2100F 투과전자현미경을 이용하여 측정하였다. 투과전자현미경을 위한 시료 준비는 5분 동안 13500rpm으로 원심분리를 두 번 하고 100 mL의 초순수에 재분산하여, TEM 그리드 (Ted Pella, Inc. Formvar/Carbon 400 mesh, 구리 코팅됨) 위에 10 mL 수용액을 고정하였다. 자외선-가시광선-근적외선 스펙트럼은 UV-3600 (Shimadzu, UV-vis-NIR Spectrophotometer)으로 기록했다. 용액의 pH는 Orion 420 A+ pH meter를 사용하여 측정하였다. 분말 X선 회절 (Powder X-ray diffraction; PXRD)은 RIGAKU Ultima IV diffractometer를 사용하였으며, 10-90° 범위에서 Cu Ka 방사선 (파장 1.541 Å)을 이용하여 분당 0.09° 속도로 측정하였다.

[0077] 결과 1: 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노선 (multi-Au@ SiO₂ NWs) 합성

[0078] 다중 금 나노닷과 실리카 셸로 이루어진 나노선 (multi-Au@ SiO₂ NWs)은 실리카 나노선이 역마이크로에멀전 시스템에서 제조되는 동안 Au³⁺ 이온 (HAuCl₄에서 유래) 환원을 통해 합성되었다. 기본 역마이크로에멀전은 Brij35, 헥산, 물 및 1-헥사놀의 혼합물로부터 제조되었다. 1차원 실리카 나노선의 성장을 위해 반응 혼합물의 pH를 낮추는 것이 결정적이다. 반응 미디어의 pH는 구형 multi-Au@ SiO₂ NPs 합성을 위한 반응 혼합물에 HCl 수용액을 가하여 변화시켰다 (40). 도 1은 가하는 HCl의 양을 달리하여 생성된 다중 금 나노닷 코어 - 실리카 셸 (multi-Au@SiO₂) 나노재료의 투과전자현미경 사진이다. HCl을 가하지 않으면, 매우 둥그란 실리카 셸을 가진 multi-Au@SiO₂ 나노입자가 합성된다 (도 1a)(40). 합성과정 동안 HCl을 가하면 실리카 셸을 가진 몇몇 나노입자들이 구형으로부터 서로 겹쳐진 실리카 층을 나타내었다 (도 1b). 사용한 HCl 수용액 양이 증가하면, 구형 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노입자와 다중 금 나노닷이 함유된 좀 더 긴 실리카 선의 혼합물이 생성되었다 (도 1의 c, d). 구형 입자를 생성하지 않고 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)만 합성하는 것은 0.25 ~ 1.0 M HCl 수용액 (0.5 mL)을 사용하였을 때 최적화되었다 (도 1의 e, f). 3.0 M 이상의 너무 높은 농도의 HCl을 사용하면 불규칙한 코어-셸 구조가 많이 생성되었고, 금 나노입자 크기가 커졌으며, 이것은 실리카 매트릭스 외부에 위치하였다 (도 1의 g, h).

[0079] 또한, 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)은 합성반응에 사용한 HAuCl₄ 수용액 양을 증가하면 생성된다. 반응에 사용되는 HAuCl₄ 양이 적으면, 합성된 입자는 구형 실리카 나노입자와 혼합물 상태이며 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노입자 (multi-Au@SiO₂ NPs)가 비교적 적다 (0.010 mmol 미만, 도 2의 a와 b). 그러나, HAuCl₄를 좀 더 많이 사용하면 (0.030 mmol 이상), 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)이 형성된다 (도 2의 c와 d). 이 결과는 HCl을 가하여 얻어진 결과와 유사한데, 이는 HAuCl₄를 증가시키면 pH가 감소하기 때문이다. 0.030 mmol의 HAuCl₄ (1.2 mL)를 사용하여 제조한 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)은 이후의 합성에 이용하였다 (도 2c).

[0080] 합성시 H⁺가 있으면 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노입자 (multi-Au@SiO₂ NPs)의 크기에 영향을 미치는데, 이는 응축용 촉매로 사용되는 수산화암모늄이 부가된 H⁺에 의해 중화될 수 있기 때문이다. 이는 응축속도를 지연시킬 수 있고, 더 작은 실리카 입자가 성장할 수 있다 (40). 실리콘 또는 실리카 생산의 졸-겔 과정에서, 산과 염기 모두 촉매로 이용될 수 있다. 특히, 산-촉매 졸-겔 과정에서 선형 또는 무작위 가지형 실리콘 폴리머가 생성되는 것이 잘 알려져 있다. 좀 더 고농도의 HCl을 사용하는 경우, 실리카 응축은 산 촉매에 의해 우세해지고, 결국 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs) 합성으로 가게 된다. 또한, 역마이크로에멀전 시스템에서 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노구조의 합성 동안 나노입자의 성장은 마이셀 내에서 일어나며, 그 구조는 마이크로에멀전 변수에 의해 크게 영향을 받게 된다. pH가 감소하면 양친매성의 Brij 계면활성제의 CH₂CH₂O- 부분이 더욱 더 친수성이 높아지게 되어 분자간 결합이 더욱 강해지고 이는 좀 더 적은 곡면을 가지는 마이셀 구조체를 형성하게 한다. 이러한 마이셀 내에서 최종적으로 실리카의 비등방성 성장이 유도된다. 결과적으로 다중

금 코어 - 실리카 쉘 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)이 효과적으로 생성될 수 있다.

[0082] **결과 2: 콩깍지 모양 다중 금 코어 - 실리카 쉘 나노튜브 (multi-Au@SiO₂ NTs) 합성**

[0083] 정제된 multi-Au@SiO₂ NWs를 PVP 수용액에 가하고 반응 혼합물을 90℃에서 12시간 이상 교반하여 반응을 완결하였다. 도 3a는 반응에 사용한 multi-Au@SiO₂ NWs의 투과전자현미경 사진이며, 도 3b~d는 PVP 수용액 내에서 multi-Au@SiO₂ NWs의 열처리를 통해 생성된 하이브리드 나노구조의 투과전자현미경 사진을 나타낸다. 도 3b~d 사진은 실리카 매트릭스에 두 개의 다른 구역이 존재함을 보여주는데, 하나는 표면 주위의 조금 더 진한 부위이고 다른 하나는 나노선 중심부의 좀 더 밝은 부분이다. 밝은 부분은 실리카 나노선 내의 밀도가 덜한 부분으로부터 유래한 것이고, 튜브 구조 (나노튜브)를 유도한다. 밝기의 차이는 multi-Au@SiO₂ NWs 사진에서는 관찰할 수 없었다. 금 나노입자는 실리카 나노튜브의 밝은 중심부에 위치하며, 다른 금 나노입자들은 실리카 매트릭스 외부에서는 관찰되지 않았다. 일차원 실리카 나노튜브 내의 금 나노입자의 독특한 조합 구조로 인하여 완전한 나노입자는 콩깍지와 같은 형상을 보인다 (이하 "pp multi-Au@SiO₂ NTs"로도 표시함).

[0084] 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs의 실리카 매트릭스 내의 금 나노입자의 평균 입경은 11.22 ± 3.10 nm이며, 이것은 multi-Au@SiO₂ NWs의 금 나노입자 입경 (4.36 ± 1.32 nm, 100개 이상의 금 나노구조를 각각 측정하여 평균 값을 낸 것임)보다 160% 증가한 값이다. 열처리 동안 추가로 HAuCl₄를 가하지 않기 때문에, 금 입자의 평균입경 증가는 합성과정 동안 작은 금 나노입자가 큰 나노입자로 변했음을 말해준다. 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs 내 금 나노입자의 고해상도 투과전자현미경 (HRTEM) 사진은 격자 주름 사이의 거리가 약 0.242 nm임을 보여준다 (도 3f 및 도 7). 이것은 금의 결정상 fcc (face-centered cubic) 구조 내의 (111) 격자면간 간격에 해당한다. 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs의 분말 X선 회절 (PXRD) 패턴은 금 나노입자들이 순수한 결정상 금을 이루고 있음을 확인해준다 (도 8; 모든 피크는 금속성 금 fcc 구조의 반영을 나타낼 수 있다 (JCPDS card no. 03-065-2870)). 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs는 열역학적으로 안정적이며, 두 시간 동안 500℃에서 가열한 후 관찰한 결과 구조 변화가 거의 없었다 (도 12).

[0085] PVP 용액에서 multi-Au@SiO₂ NWs를 열처리하는 동안, 두 시간 내에 혼합물의 색상은 연황색에서 보라색으로 변했고 (도 4의 사진 참조), 이것은 금 입자와 실리카의 구조인자가 변했음을 말해준다. UV-가시광선 분광분석을 통해 더 큰 금 나노입자와 중공의 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs의 성장을 쉽게 관찰할 수 있다 (도 4). multi-Au@SiO₂ NWs 수용액은 가시광선 영역에서 아무런 공명을 나타내지 않으나 (도 4i 및 도 9), 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs 용액은 최대파장 530 nm에서 선명하게 흡광을 보여준다 (도 4iii). 입경 5~10 nm인 구형 금 나노입자는 물 속에서 515~520 nm의 표면 플라즈몬 공명 (SPRs)을 나타내지만, 5 nm 미만의 더 작은 금 나노입자에서는 SPR을 관찰할 수 없었다. 또한, 나노입자의 SPR은 용매 또는 다른 주위환경의 영향을 많이 받으며, 금 나노입자 상의 얇은 실리카 퇴적은 부분 굴절률의 증가로 인하여 SPR이 적색이동하도록 한다 (43,44). 도 4iii는 실리카로 싸인 금 나노입자의 SPR에 해당할 수 있다. 도 4i에서는 SPR이 탐지되지 않는데, 이는 주로 금 나노입자의 작은 크기 때문이다 (평균 입경 약 4.32 nm). 수용성 폴리비닐피롤리덴 용액 내에서 multi-Au@SiO₂ NWs의 열처리 이후, 작은 금 나노입자는 흡광계수가 큰, 크기가 좀 더 커진 금 나노입자로 변하며, 이는 가시광선 영역에서 SPR을 탐지할 수 있도록 해준다. 또한, 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs의 중공 구조는 실리카 매트릭스의 굴절률을 좀 더 감소시킬 수 있다.

[0086] multi-Au@SiO₂ NWs를 상온에서 수용성 PVP 용액 내에서 교반하면, 금 나노입자에서 좀 더 큰 금 나노입자로의 전이가 덜 일어나며, 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs에서보다 실리카 내의 중공 영역의 생성이 줄어든다 (도 10의 a, b, 도 11b). 실리카 나노선에서는 작은 금 나노입자부터 큰 금 나노입자까지 다양한 크기의 입자들이 관찰된다. UV-가시광선 스펙트럼은 도 4의 ii 투과전자현미경 사진에 나타나는 것과 같이, 흡광도에서 약간 개선된 정도만을 보여준다. multi-Au@SiO₂ NWs를 PVP 없이 물에서 교반했을 때는 변화가 관찰되지 않았다 (도 10의 c와 d). 따라서, 중공 형태 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs 제조를 위해서는 열과 PVP 처리가 모두 필요하다.

[0087] 작은 금 나노닷 (평균 직경 2~4 nm)은 역학적으로 제어된 반응을 통해 생성될 수 있다. 처음 성장하는 금 나노닷은 나노 크기의 간격을 두고 조합되는데, 동시에 제조된 실리카 매트릭스에 의해 조정되어 유지될 수 있다. 그러나, 이 나노닷은 금 나노닷을 둘러싸는 실리카 매트릭스의 밀도가 감소하면 좀 더 크고 좀 더 안정적이며, 부피 대비 표면적이 더 작은 것으로 바뀔 수 있다. 다중 금 나노닷 주위의 내부 실리카 매트릭스는 외부의 실리카 매트릭스보다 덜 응축된 것으로 보이며, 그리하여 중공 실리카 구조를 제조하기 위한 열처리에서 비교적 용이하게 식각할 수 있다. 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs의 합성에 있어서 폴리비닐피롤리돈 (PVP)이 주요 인자이긴 하지만, PVP의 역할이 무엇인지는 완전하게 명확하지는 않다. PVP가 반응상에 더해졌을 때, 실리카와 금 나노닷에 모두 영향을 주게 된다. (i) PVP는 매우 극성이 높은 분자이며 실리카와 강하게 인력이 작용한다. 특히, PVP는 실리카의 가수분해 과정에서 촉매로 작용할 수 있다. 이러한 가수분해 과정은 금 나노닷의 주변에서 우선적으로 일어날 수 있으며, 만약 중공의 구조가 있다면 훨씬 더 유리하게 발생한다. (ii) PVP는 Brij35보다 훨씬 금 나노닷에 좋은 리간드이며 상온에서 훨씬 강하게 결합하게 된다. 높은 온도 (90 °C)에서 금 나노입자와 계면활성제의 결합은 훨씬 가역동력학적으로 되며 덜 안정하게 된다. 이러한 조건에서 오스트발트 성장과정이 우세하게 발생할 수 있다. 본 발명의 결과에서 일부 금 나노닷은 열처리 없이도 실리카 나노선 내의 금 나노입자로 부분적으로 변화하였다 (도 4). 역마이크로에멀전에서 multi-Au@SiO₂ 나노구조를 합성하는 동안 Brij35 계면활성제가 사용되며, 일부 Brij35는 실리카 매트릭스 내에도 삼입될 수 있음이 분명하다. multi-Au@SiO₂ NWs 내의 역학적으로 생산된 불안정한 금 나노닷은 Brij35 계면활성제에 의해 안정화되는 것으로 보인다. 본 발명자들은 고온에서 PVP가 Brij35 계면활성제를 대체하거나 제거할 수 있는지, 그리하여 이것이 금 나노닷을 불안정하게 하여 다른 금 나노닷과 결합하게 하여 좀 더 큰 나노입자를 형성할 수 있는지를 분석하였다. 이는 multi-Au@SiO₂ NWs의 실리카 매트릭스 내에서 잘 일어나고, 그리하여 최종적으로 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NWs가 생성될 수 있다.

[0089] **결과 3: 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs를 나노반응기에 이용함: 실리카 나노튜브 내에 콩깍지 모양 Au@Pt 나노입자 조합 (pp multi-Au/Pt@SiO₂ NTs) 제조**

[0090] 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs는 원하는 입자 조합을 더 성장시키기 위한 효과적인 주형으로 이용할 수 있는데, 이는 실리카 나노튜브 내의 금 나노입자 사이의 중공 구역이 다른 구성요소와 재료를 성장시킬 수 있는 나노스페이스로 이용 가능하기 때문이다. 마침내, 이 전략으로 새로운 나노입자 어셈블리 합성이 가능해졌다. 통상 다중 요소 나노입자의 1차원 배열은 고도로 효율적인 촉매, 전자 및 자성적 특성뿐만 아니라 에너지 전이 특성도 현저히 나타낸다 (45~48). 그러한 예들 중 한 가지가 코어-셸 금/백금 나노입자 (Au/Pt NPs)의 일차원 어셈블리이다. 구형 금/백금 나노입자의 성장에 대해서는 잘 알려져 있고, 시드-매개 절차를 통해 쉽게 구현된다. 그러나, 어떤 입자든지 1차원적 기하구조로 선형으로 배열하는 것은 쉽지 않다. 본 발명에서는 이미 실리카 나노튜브 내에 배열되어 있는 금 나노입자의 표면에 백금을 단순히 성장시킴으로써 이것을 이룰 수 있다. 전형적인 합성에서, K₂PtCl₄ 수용액을 콩깍지 모양 multi-Au@SiO₂ NTs 용액에 가하고, 금 나노입자 상에 L-아스코르브산으로 환원하여 콩깍지 모양 다중 금/백금 코어 - 실리카 셸로 된 나노튜브 (pp multi-Au/Pt@SiO₂ NTs)를 합성하였다. 도 5a와 b는 합성된 콩깍지 모양 다중 금/백금 코어 - 실리카 셸로 된 나노튜브 (pp multi-Au/Pt@SiO₂ NTs)의 투과전자현미경 사진을 나타내며, 도 5c는 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 맵핑 분석 데이터이다. 비록 도 5a와 b의 나노입자 평균 직경은 콩깍지 모양 다중 금 코어 - 실리카 셸로 된 나노튜브 (pp multi-Au@SiO₂ NTs)에서보다 증가하였지만, 투과전자현미경 사진은 콩깍지 모양 다중 금 코어 - 실리카 셸로 된 나노튜브 (pp multi-Au@SiO₂ NTs)와 콩깍지 모양 다중 금/백금 코어 - 실리카 셸로 된 나노튜브 (pp multi-Au/Pt@SiO₂ NTs) 간의 차이점을 분명하게 보여주지 못한다. 그러나, EDS 맵핑 분석은 나노구조 내의 거의 동일한 구역에서 금과 백금 모두를 관찰할 수 있음을 보여주며, 이는 금/백금 나노입자의 생성을 말해준다. 콩깍지 모양 다중 금/백금 코어 - 실리카 셸 나노튜브 (pp multi-Au/Pt@SiO₂ NTs)의 PXRD (powder X-ray diffraction)는 금속성 금과 백금의 면심입방구조 (fcc structure)의 영향을 나타내는 피크를 보여준다 (도 5d). 이것은 금/백금 나노입자가 순수한 결정상 금과 백금으로 이루어져 있음을 말해준다.

[0091] 도 6은 각기 다른 양의 K₂PtCl₄를 이용하여 합성한 콩깍지 모양 다중 금/백금 코어 - 실리카 셸 나노튜브 (pp

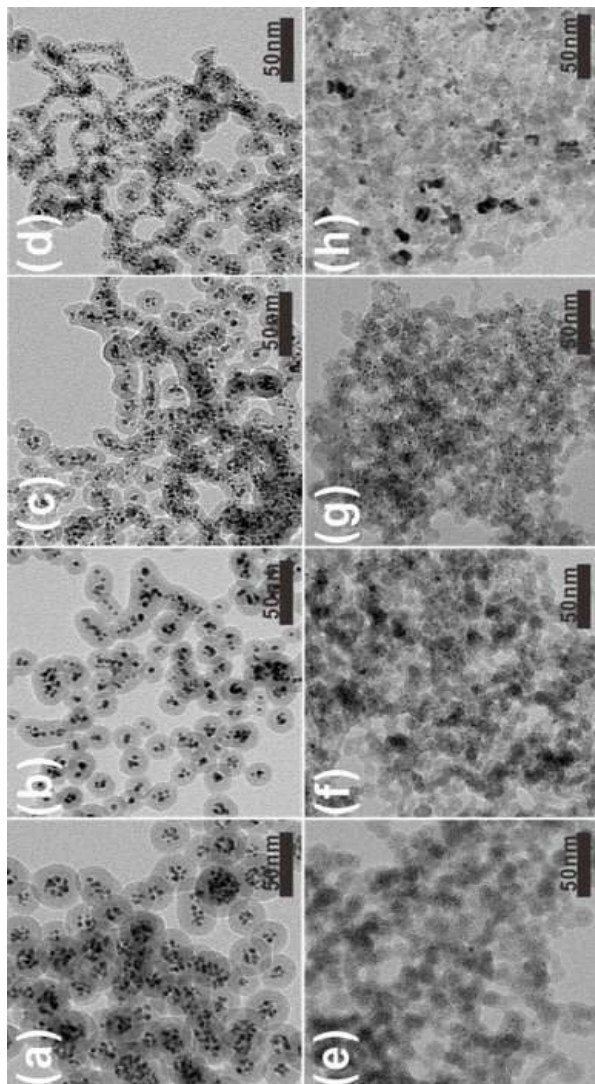
multi-Au/Pt@SiO₂ NTs)의 UV-가시광선 스펙트럼을 보여준다. 중요한 것은 백금이 성장하고 백금 셸 두께가 증가할수록 표면 플라즈몬 공명 (Surface Plasmon Resonance; SPR)이 점차 감소하는 것이 관찰되었다 (도 6의 (b) 내지 (d)). 이는 주로 백금의 절연체 기능으로 설명할 수 있다. 유사한 광학적 특성이 다른 모양의 금 코어 - 백금 셸 나노입자에서도 관찰된 바 있다 (49).

[0093]

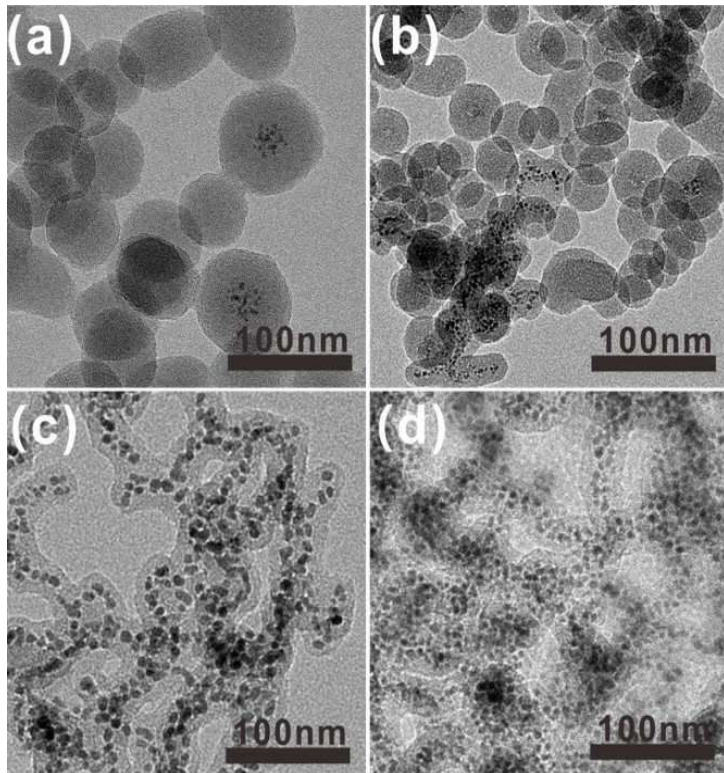
결론적으로, 일차원 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노선의 실리카 나노선 매트릭스 내에 최대 직경 ~4 nm의 다중 금 나노입자가 감싸져 있는 일차원적 다중 금 나노입자 코어 - 실리카 셸 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)은 구형 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노입자 합성을 위한 역마이크로에멀전 내에 HCl 수용액을 가함으로써 합성된다. 수용성 PVP 용액 내에서 다중 금 나노입자 코어 - 실리카 셸 나노선 (multi-Au@SiO₂ NWs)을 열처리함으로써 콩깍지 모양 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노튜브 (pp multi-Au@SiO₂ NTs)가 성공적으로 합성되었다. 실리카 나노튜브 내에 배열된 금 나노입자는 광학적 특성을 분명히 보여준다. 이것은 중공형 일차원적 나노시스템 내에 선형으로 배열된 다중 나노입자의 첫 번째 사례이다. 콩깍지 모양 다중 금 코어 - 실리카 셸 나노튜브 (pp multi-Au@SiO₂ NTs) 내의 금 나노입자 상에서 백금의 성장은 실리카 나노튜브 내에 있는 콩깍지 모양 코어-셸 금/백금 나노입자 어셈블리 (pp multi-Au/Pt@SiO₂ NTs)의 합성을 유도한다. 일차원 중공 실리카 나노튜브 내의 이러한 나노입자 어셈블리는 다른 하이브리드 나노구조 및 촉매 합성을 위한 효율적인 나노반응기로 이용할 수 있다.

도면

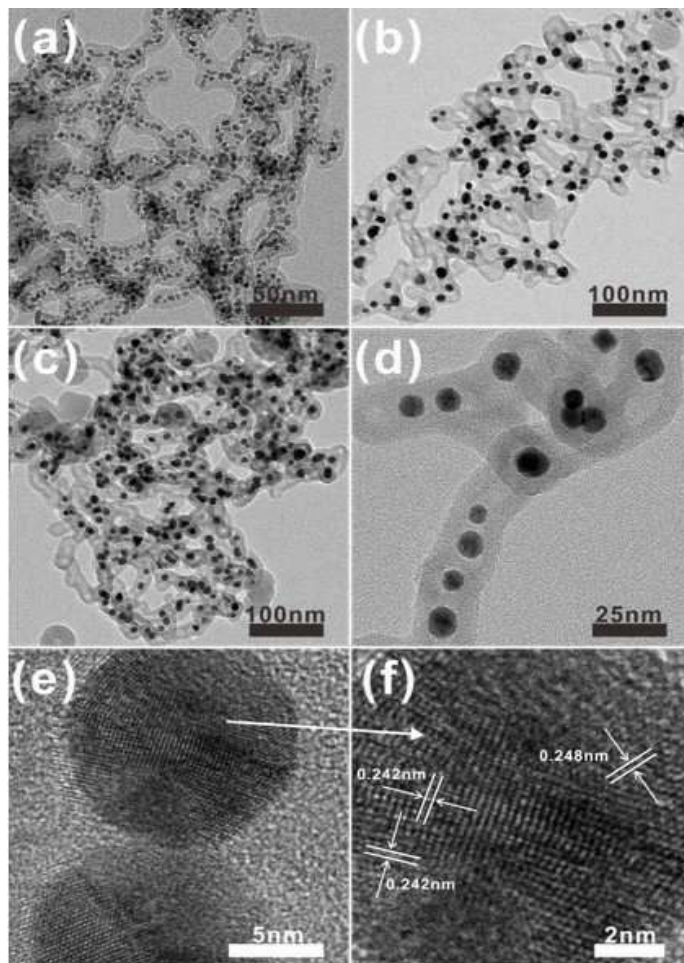
도면1



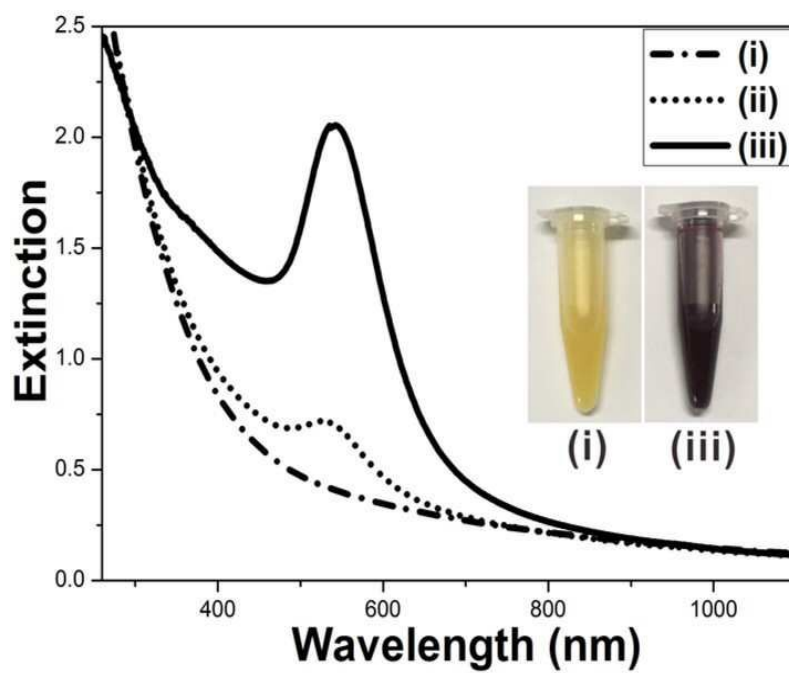
도면2



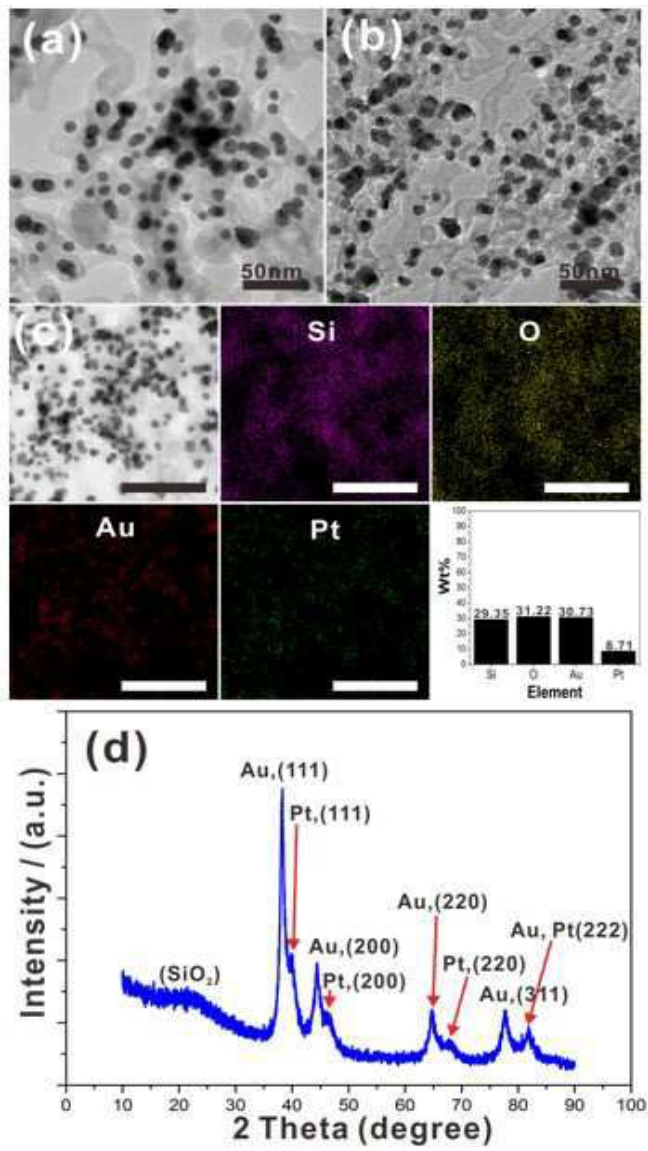
도면3



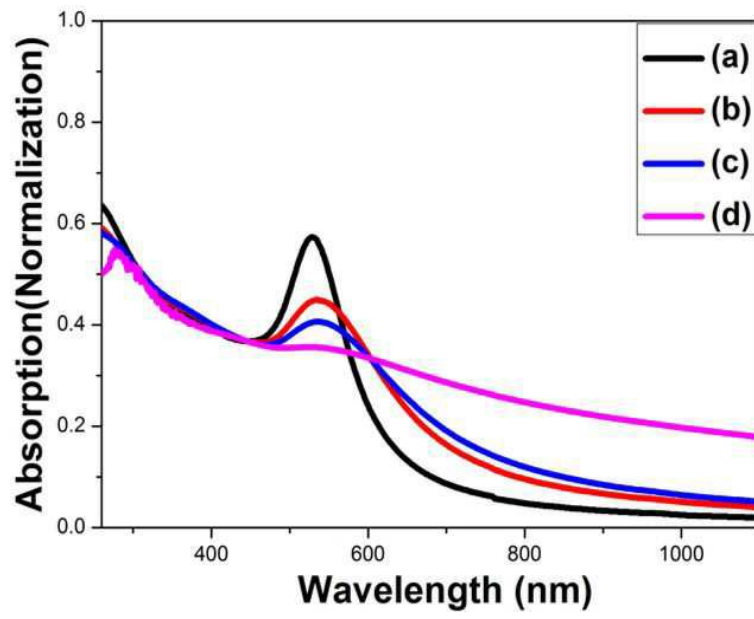
도면4



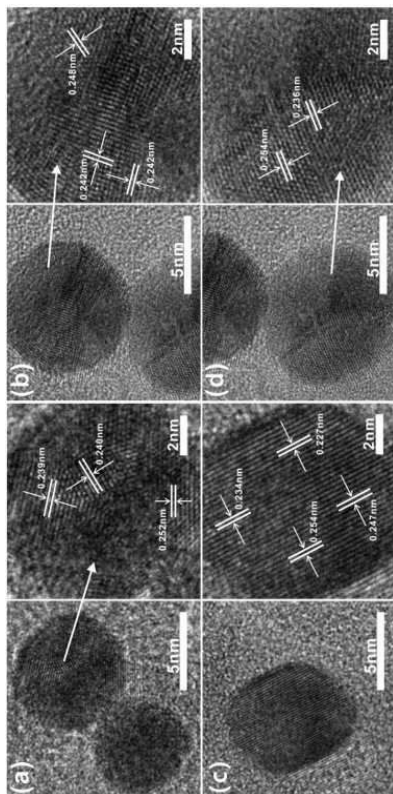
도면5



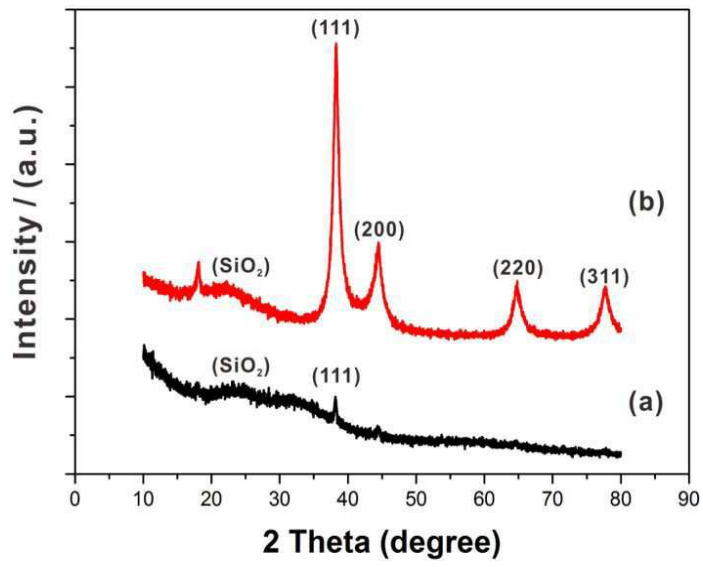
도면6



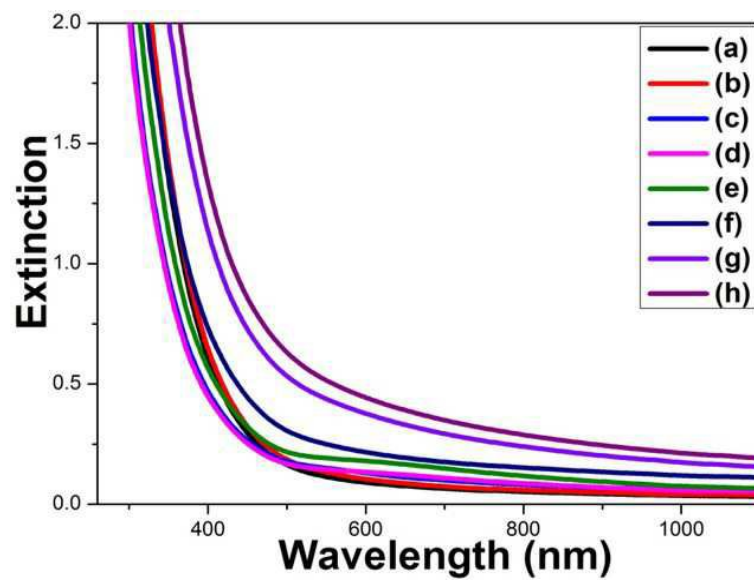
도면7



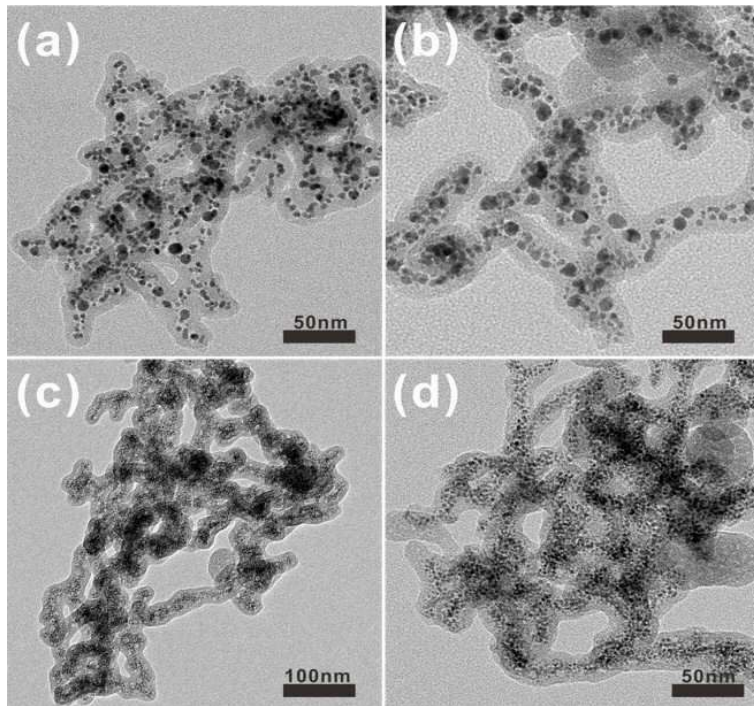
도면8



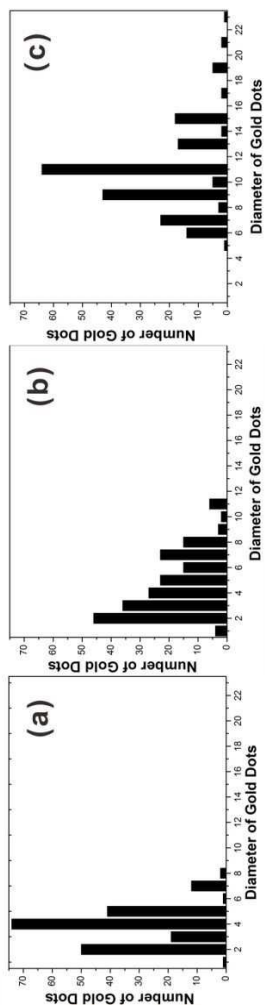
도면9



도면10



도면11



도면12

