



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0097253
(43) 공개일자 2011년08월31일

(51) Int. Cl.

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

(21) 출원번호 10-2010-0017011

(22) 출원일자 2010년02월25일

심사청구일자 2010년02월25일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내

(72) 발명자

김동하

서울특별시 마포구 연남동 246-1 노블레스아파트 501호

장유진

서울특별시 도봉구 방학동 산동아아파트 115동 1211호

(74) 대리인

특허법인다나

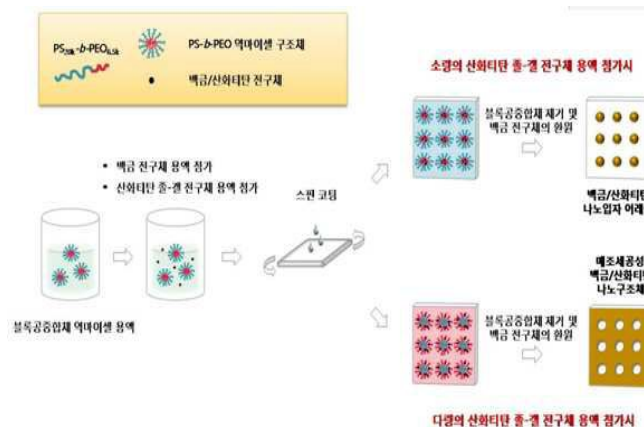
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 양친성 블록공중합체를 주형으로 이용한 금속/산화티탄 나노 구조체, 구체적으로 메조세공성 금속/산화티탄 나노 구조체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 광촉매 활성이 향상된 금속/산화티탄 나노 구조체, 특히 백금/산화티탄 나노 구조체에 관한 것으로서, 우수한 광촉매 활성을 나타내므로 친환경소자, 광전지, 광센서 등 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20090075031

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 이공계일반연구자지원사업

연구과제명 순차적 자기조립기법에 의한 신개념 3차원 나노하이브리드 고차구조의 제조 및 광센싱/
광촉매응용

기여율

주관기관 이화여자대학교

연구기간 2009년 05월 01일 ~ 2012년 04월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 자기 조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계;
- (b) 금속 전구체를 알코올 용매와 혼합하여 콜로이드 용액을 제조하는 단계;
- (c) 산화티탄 전구체를 알코올 용매와 혼합하여 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계; 및
- (d) 상기 단계 (b)에서 제조된 콜로이드 용액 및 단계 (c)에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 단계 (a)에서 제조된 역마이셀 용액과 혼합하여 콜로이드 용액 및 졸-겔 전구체 용액을 함유하는 역마이셀 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

- (e) 콜로이드 용액 및 졸-겔 전구체 용액을 함유하는 역마이셀 용액을 기판 상에 코팅하여 금속-산화티탄-블록 공중합체 박막을 제조하는 단계; 및
- (f) 상기 박막을 후처리 하여 자기 조립 공중합체를 제거하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)의 자기 조립 이중블록 공중합체가 양친성 이중블록 공중합체인 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 양친성 이중블록 공중합체가 폴리(스티렌-블록-에틸렌 옥사이드) (Poly(styrene-b-ethylene oxide, PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리(스티렌-블록-메타크릴산메틸) (Poly(styrene-b-methyl methacrylate), 폴리(스티렌-블록-아크릴산) (Poly(styrene-b-acrylic acid), 폴리(부타디엔-블록-에틸렌 옥사이드) (Poly(butadiene-b-ethylene oxide) 및 폴리(프로필렌-블록-에틸렌 옥사이드) (Poly(propylene-b-ethylene oxide)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)의 용매는 이중블록 공중합체의 어느 한 쪽 블록만을 선택적으로 용해시키는 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 용매는 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF, Dimethylformamide), 벤젠, 사이클로헥산(cyclohexane), 헥산(Hexane) 및 에틸 아세테이트(ethyl acetate)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체가 백금, 금, 은, 코발트, 철, 팔라듐, 구리, 카드뮴, 루테튬, 니켈 및 망간 전구체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)의 역마이셀 용액이 자기 조립 이중블록 공중합체를 0.1 내지 1.5중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)의 금속 전구체 콜로이드 용액이 금속 전구체를 0.1 내지 5중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 (b) 및 (c)에서 사용되는 알코올 용매가 프로판올, 메탄올, 에탄올 및 부탄올로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 용매 또는 이들의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

산화티탄 전구체가 티타늄 알콕사이드인 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)가

(c1) 산화티탄 전구체를 알코올 용매에 넣고, 여기에 산을 첨가하는 단계; 및

(c2) 알코올 용매를 추가로 첨가하여 희석하고 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

산이 빙초산, 염산, 질산 및 포름산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나의 산 또는 상기 그룹으로부터 선택되는 2종 이상의 혼합산인 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

단계 (d)에서, 단계(a)의 역마이셀 용액의 에틸렌옥사이드에 대한 단계(b)의 금속의 몰비(Pt/EO)가 0.1 내지 0.5가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

단계 (d)에서, 단계(a)의 역마이셀 용액에 대하여 단계(c)의 산화티탄 졸-겔 전구체 용액이 10 내지 80%의 부피비가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

단계(c)의 산화티탄 졸-겔 전구체 용액이 40 내지 80%의 부피비가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 17

제2항에 있어서,

기판이 실리콘 웨이퍼, 유리, 퀴즈, 금속 기판 및 플라스틱 기판으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 18

제2항에 있어서,

상기 단계 (f)에서의 후처리가 자외선 조사, 산소 플라즈마 노출 및 열처리로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 산화아연 나노링 구조체의 제조방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속이 백금인 것을 특징으로 하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법.

청구항 20

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 광촉매 활성이 향상된 금속-산화티탄 나노 구조체.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 양친성 블록공중합체를 주형으로 이용한 금속/산화티탄 나노 구조체, 구체적으로 메조세공성 금속/산화티탄 나노 구조체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 광촉매 활성이 향상된 금속/산화티탄 나노 구조체, 특히 백금/산화티탄 나노 구조체에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 산화티탄(TiO_2)은 루타일(rutile), 아나타제(anatase), 브루카이트(brookite) 등 3개의 결정구조를 갖는 반도체 성 금속 산화물로, 결정구조에 따라 독특한 기능을 발현하는 특징을 갖는다. 이 중 루타일은 굴절율, 경도, 유전율이 좋아 주로 산업용, 페인트의 백색안료, 화장품, 식용 첨가제로 사용되고, 저온에서 안정성이 우수한 아나타제는 광촉매로 널리 사용되고 있으며, 이러한 산화티탄은 일반적으로는 인체에 무해하여 현재 페인트, 인쇄잉크, 플라스틱, 종이, 합성섬유, 고무, 콘덴서, 크레용, 전기전자 소자 등에 넓게 이용되고 있는 물질이다.
- [0003] 나노결정립 산화티탄은 뛰어난 광물리적, 광화학적 특성이 있어 광촉매 및 광전지 이용에 광범위하게 연구되고 있으나, 에너지밴드갭(energy band gap, 3.2V)이 비교적 크다는 한계 때문에 가시광 영역에서의 광범위한 적용이 제한되고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위한 가장 잘 알려진 방법으로 귀금속이 도입된 이중접합 구조의 금속/산화티탄(Metal/ TiO_2) 하이브리드 나노소재화 기법을 들 수 있으며, 금속/산화티탄과 같은 금속/반도체 이중 성분으로 구성된 복합소재는 금속 성분이 갖는 표면플라즈몬 성질 효과 등에 기인한 뛰어난 물리적 특성으로 인해 단성분 산화티탄이 갖지 못하는 향상된 성질을 발현하는 것으로 알려지고 있어서 다색성 발광소재, 광촉매, 센서 등에 광범위하게 이용될 수 있다.
- [0004] 산화티탄과 금속을 결합시키는 전형적인 방법으로는 음이온 도핑(anion doping), 백금 개질(Pt modification), 귀금속 혼성(hybridization with noble metal) 등이 있다. 위와 같은 방법으로 결합된 귀금속과 산화티탄 복합체는 광전이된 전자 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, 백금/산화티탄(Pt/TiO_2), 은/산화티탄(Ag/TiO_2) 및 금/산화티탄(Au/TiO_2) 과 같이 이중 성분으로 구성된 복합 재료는 훌륭한 광물리적 특성이 있는 것으로 보고 된 바 있다. 이러한 복합재료의 신뢰할 만한 기능을 보장하기 위해서는 형태와 조성이 잘 제어된 다중성분의 통합이 중요한 요소이며, 포토리소그래피(photolithography), X-선 리소그래피(X-ray lithography), 전자빔 리소그래피(electron beam lithography) 등과 같은 제조방법이 하이브리드 금속/산화티탄 시스템을 구현하기 위해 사용되어 왔다. 이러한 하향식 방법(top-down approach)을 이용한 복합재료의 제조는 대면적에 걸쳐 균일한 패턴을 형성시킬 수 있는 장점을 가지고 있지만, 고가의 리소그래피 장비가 필요하며, 리소그래피 장비에 사용되는 광원의 제한으로 인해 수 나노미터 내지 수십 나노미터의 규칙적인 패턴을 형성하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 따라서 금속/산화티탄 하이브리드 나노구조체를 제조하기 위해서는 리소그래피와 같은 하향식 방법 대신 상향식 방법(bottom-up approach)을 이용하는 것이 유리하다고 할 수 있다.
- [0005] 한편, 메조세공성 산화티탄의 경우, 일반적인 산화티탄 나노 입자나 결정에 비하여 기공의 생성으로 인하여 물질의 접근성이 쉬워지고 표면적이 상당히 커지는 특징을 바탕으로 발광소재, 광촉매, 센서 등의 분야로의 광범위한 적용이 기대되는 물질이다. 따라서 메조세공성 산화티탄에 금속을 도입하여 금속/산화티탄 나노구조체를 제조하면, 메조세공성 산화티탄이 갖는 장점과 금속 성분이 발현하는 기능이 결합되어 뛰어난 광활성 물질로 이용될 수 있을 것이며, 이러한 금속/메조세공성 산화티탄 물질의 광범위한 응용을 위하여 보다 간단하고 저렴한 공정의 개발이 필수적이다.
- [0006] 이에 본 발명자들은 양친성 블록공중합체를 주형으로 이용한 금속/산화티탄 나노 구조체, 구체적으로 메조세공성 금속/산화티탄 나노 구조체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 광촉매 활성이 향상된 금속/산화티탄 나노 구조체, 특히 백금/산화티탄 나노 구조체가 향상된 광촉매 활성을 나타냄을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 양친성 블록공중합체를 이용한 금속/산화티탄 나노 구조체, 특히 메조세공성 금속/산화티탄 나노 구조체의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 광촉매 활성이 향상된 금속/산화티탄 나노 구조체, 특히 백금/산화티탄 나노 구조체를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 블록공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계(단계 a); 금속 나노입자 전구체를 용매에 용해시켜 콜로이드 용액을 제조하는 단계(단계 b); 산화티탄 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계(단계 c); 상기 단계 a에서 제조된 역마이셀 용액, 상기 단계 b에서 제조된 콜로이드 용액 및 상기 단계 c에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 상기 단계 a에서 제조된 역마이셀 용액에 대해 서로 다른 비율로 혼합하는 단계(단계 d), 혼합 후 기판에 스핀 코팅하여 나노입자 어레이부터 메조세공성 나노구조체에 이르는 금속/산화티탄/블록공중합체 박막을 제조하는 단계(단계 e); 및 상기 단계 e에서 제조된 박막을 후처리하여 블록공중합체를 제거하고 금속 전구체를 금속으로 환원시키는 단계(단계 f)를 포함하는 금속/산화티탄 하이브리드 나노구조체의 제조방법을 제공하며, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 금속/산화티탄 나노 구조체는 향상된 광촉매 활성을 갖는다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 따른 양친성 블록공중합체를 주형으로 이용한 금속/산화티탄 나노 구조체, 특히 메조세공성 백금/산화티탄 나노구조체는 블록공중합체를 이용하여 제조공정이 간단하고, 빛에 민감하게 반응하는 산화티탄과 금속을 함유하고 있어 우수한 광촉매 활성을 나타내므로 친환경소자, 광전지, 광센서 등 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 본 발명에 따른 백금/산화티탄 나노 구조체의 제조공정을 나타낸 도식도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1 박막의 흡광도 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3과 4는 각각 본 발명에 따른 실시예 1, 비교예 1의 나노구조체를 나타낸 원자힘 현미경(AFM) 사진이다(자외선 조사 전: 실시예 1 - 도 3(a), (b), (c), 비교예 1 - 도 4(a), (b), (c); 자외선 조사 후: 실시예 1 - 도 3(d), (e), (f), 비교예 1 - 도 4(d), (e), (f)).
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1의 내부구조를 나타낸 주사전자현미경(TEM, 도 5(a), 5(b), 5(c)) 사진, 라인 스캔 X-선 분광분석(EDS line scan, 도 5(a) 및 (a-1), 5(b) 및 (b-1), 5(c) 및 (c-1)) 사진 및 X-선 분광분석(EDS, 도 5(a-2), 5(b-2), 5(c-2)) 결과이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1의 제조방법으로 제조된 박막의 318 nm에서 흡광 피크의 광도비를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 백금/산화티탄 광촉매 활성 메커니즘을 나타낸 도식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 본 발명은,
- [0013] (a) 자기 조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계;

- [0014] (b) 금속 전구체를 알코올 용매와 혼합하여 콜로이드 용액을 제조하는 단계;
- [0015] (c) 산화티탄 전구체를 알코올 용매와 혼합하여 졸-겔 전구체 용액을 제조하는 단계; 및
- [0016] (d) 상기 단계 (b)에서 제조된 콜로이드 용액 및 단계 (c)에서 제조된 졸-겔 전구체 용액을 단계 (a)에서 제조된 역마이셀 용액에 넣고 혼합하여 콜로이드 용액 및 졸-겔 전구체 용액을 함유하는 역마이셀 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 금속-산화티탄 나노 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명에서, 상기 (d)단계 이후,
- [0018] (e) 콜로이드 용액 및 졸-겔 전구체 용액을 함유하는 역마이셀 용액을 기관 상에 코팅하여 금속-산화티탄-블록 공중합체 박막을 제조하는 단계; 및
- [0019] (f) 상기 박막을 후처리 하여 자기 조립 공중합체를 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 제조방법을 통해 제조된 금속-산화티탄 나노 구조체는 우수한 광촉매 활성을 나타낸다.
- [0021] 이하, 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0022] 먼저, 본 발명에 따른 상기 단계 (a)는 자기조립 이중블록 공중합체를 용매에 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하는 단계로서, 자기조립 이중블록 공중합체로는 양친성 블록공중합체를 사용할 수 있다.
- [0023] 상기 단계 (a)의 블록공중합체는 한쪽 블록에만 선택적으로 용해되어 용액 내에서 역마이셀을 형성할 수 있다.
- [0024] 본 발명에서 상기 블록공중합체로는 양친성 이중블록공중합체인 폴리(스티렌-블록-에틸렌 옥사이드) (Poly(styrene-b-ethylene oxide, PS-b-PEO), 폴리스티렌-블록-폴리(4-비닐피리딘)(PS-b-P4VP), 폴리스티렌-블록-폴리(2-비닐피리딘)(PS-b-P2VP), 폴리(스티렌-블록-메타크릴산메틸) (Poly(styrene-b-methyl methacrylate), 폴리(스티렌-블록-아크릴산) (Poly(styrene-b-acrylic acid), 폴리(부타디엔-블록-에틸렌 옥사이드) (Poly(butadiene-b-ethylene oxide), 및 폴리(프로필렌-블록-에틸렌 옥사이드) (Poly(propylene-b-ethylene oxide) 등을 사용할 수 있으나, 양친성 블록공중합체이면 이에 제한되지 않는다.
- [0025] 상기 용매는 상기 이중블록 공중합체 중 폴리스티렌 블록을 선택적으로 용해하는 톨루엔, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아마이드(DMF, dimethylformamide), 벤젠, 사이클로헥산, 헥산 또는 에틸 아세테이트 등을 사용하는 것이 바람직하나, 역마이셀을 형성할 수 있는 용매이면 이에 제한되지 않는다.
- [0026] 나아가, 상기 단계 (a)의 역마이셀 용액은 블록공중합체를 0.1 내지 1.5 중량% 포함할 수 있다. 상기 블록공중합체가 0.1 중량% 미만이면 산화티탄 나노입자가 배열되지 않아 하이브리드 나노입자 어레이가 형성되지 않는 문제가 발생할 수 있고, 1.5 중량%를 초과하면 후속 공정인 스핀 코팅에 의한 박막 형성 과정에서 단분자 마이셀 배열을 얻기 어렵다는 문제가 있다.
- [0027] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 (b)는 금속 나노 입자를 용매에 용해시켜 금속 전구체 용액을 제조하는 단계이다.
- [0028] 본 발명에서 단계 (b)의 금속 전구체 콜로이드 용액은 금속 전구체를 0.1 내지 5 중량%, 보다 구체적으로는 0.1 내지 3중량% 함유할 수 있는데, 농도가 낮을 때에는 역마이셀 용액과 혼합될 때 알코올의 함량 과다로 인하여 고분자의 용해도가 떨어지는 문제점이 발생할 우려가 있고, 농도가 높을 때에는 알코올 용매의 용해도를 넘어서는 금속 전구체 함량으로 인하여 균일한 금속 전구체 용액을 얻지 못하는 문제점이 발생할 우려가 있다.
- [0029] 본 발명에서 상기 단계 (b)의 금속으로는 백금, 금, 은, 코발트, 철, 팔라듐, 구리, 카드뮴, 루테튬, 니켈, 망간 등이 사용될 수 있으며, 알코올류에 녹는 금속염이라면 어떠한 금속 전구체라도 사용 가능하다. 보다 구체적으로, 백금 전구체로는 염화 백금(platinum chloride), 염화 백금산(chloroplatinic acid) 또는 친수성 리간드로 개질된 백금 나노입자 등을 전구체로 사용할 수 있다. 이 때 친수성 리간드는 알코올기(-OH), 카르복시산기(-COOH) 등이 바람직하다.
- [0030] 상기 단계 (b)의 용매로는 프로판올, 에탄올, 메탄올, 부탄올 등을 사용할 수 있으며, 특히 이소프로판올을 사용할 수 있다. 상기와 같이 용해된 금속은 블록공중합체의 친수성 블록 부분에 선택적으로 결합할 수 있다.
- [0031] 이때, 상술한 용매에 금속 나노입자를 용해시키는 경우, 금속 나노입자의 함량은 친수성 고분자의 분자량과 하

기 단계 (c)에서 사용되는 산화티탄 졸-겔 전구체의 양을 고려하여 적절한 범위 내에서 조절할 수 있다. 바람직한 금속 나노입자의 함량은 하기 단계 (d)에서 구체적으로 설명한다.

- [0032] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 (c)는 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 전구체로는 티타늄 알콕사이드를 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는 티타늄 메톡사이드, 티타늄 에톡사이드(Titanium ethoxide), 티타늄 테트라-이소프로폭사이드(Titanium tetra-isopropoxide, TTIP), 티타늄 부톡사이드(Titanium butoxide), 티타늄 터셔리 부톡사이드(titanium tert-butoxide)를 사용할 수 있으며, 상기 용매로는 에탄올, 이소프로판올 등을 사용할 수 있다.
- [0033] 상기 산은 상기 단계 (a)의 블록공중합체의 친수성 블록 부분을 개방 또는 함몰시켜주고, 동시에 산화티탄 전구체를 가수분해시켜 개방 또는 함몰된 친수성 블록 부분에 조밀한 산화티탄 나노구조체가 형성될 수 있도록 한다. 이때, 산은 진한 염산, 빙초산, 질산, 포름산 등이 사용될 수 있고, 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나 이로 제한되지는 않는다.
- [0034] 본 발명에 따른 상기 단계 (e)는 상기 단계 (a)에서 제조된 역마이셀 용액, 상기 단계 (b)에서 제조된 금속 나노입자 전구체 용액 및 상기 단계 (c)에서 제조된 산화티탄 졸-겔 전구체 용액을 혼합하는 단계 (d)를 거친 후, 기관에 스핀 코팅하여 금속/산화티탄/블록공중합체 박막을 제조하는 단계이다.
- [0035] 본 발명에서 상기 기관으로는 실리콘 웨이퍼, 유리, 쿼츠, 알루미늄 또는 구리와 같은 금속 기관, PET 필름과 같은 플라스틱 기관 등 다양한 기관을 사용할 수 있다.
- [0036] 상기 단계 (e)에 있어서, 역마이셀 용액, 금속 나노입자 전구체 용액 및 산화티탄 졸-겔 전구체 용액은 제조되는 금속/산화티탄 하이브리드 나노 구조체의 질서(orderedness)의 관점에서 금속 나노입자의 함량이 일정비율을 갖도록 혼합되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 먼저 폴리(스티렌-블록-에틸렌 옥사이드) 역마이셀 용액 내 친수성 블록인 에틸렌옥사이드에 대하여 금속 나노입자의 몰비(Pt/EO)는 0.1 내지 0.5가 되도록 혼합하는 것이 바람직하며, 단계 (d)에서는 단계 (a)의 역마이셀 용액에 대하여 단계 (c)의 산화티탄 졸-겔 전구체 용액이 10 내지 80%의 부피비, 보다 구체적으로는 40 내지 80%의 부피비가 되도록 혼합할 수 있다.
- [0037] 만약, 상기 몰비(Pt/EO)가 0.1 미만이면 각 역마이셀에 금속 입자의 분산이 균일하지 않게 되는 문제가 있고, 0.5를 초과하면 역마이셀에 포함되지 않고 금속 입자끼리 결합하여 덩어리를 형성하는 문제가 있다.
- [0038] 나아가, 상기 단계 (a)의 역마이셀 용액에 대한 산화티탄 졸-겔 전구체 용액의 비율이 증가함에 따라 블록공중합체의 친수성 블록 부분에 선택적으로 결합하는 산화티탄의 함량이 달라지게 되고 이에 따른 나노구조체의 변형이 야기되어 나노입자 어레이부터 메조세공성 나노구조체에 이르는 다양한 금속/산화티탄/블록공중합체 박막의 제조가 가능해진다. 그러나 역마이셀 용액에 대한 산화티탄 졸-겔 전구체 용액의 비율이 증가할수록 금속/산화티탄 하이브리드 구조체가 블록공중합체 주형을 벗어나 이웃하는 복합전구체와 응집하여 덩어리를 형성하는 문제가 있으므로 산화티탄 전구체의 함량이 블록공중합체 양에 대해 일정 비율을 갖도록 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0039] 단계 (f)는 상기 단계 (e)에서 제조된 박막을 후처리하여 블록공중합체를 제거하는 동시에 금속 전구체를 금속으로 환원시키는 단계로서 상기 후처리는 산소 플라즈마 노출, 열처리 또는 자외선 조사 중 어느 하나 일 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명은 상술한 제조방법에 의해 제조되는 광촉매 활성이 향상된 금속/산화티탄 나노 구조체를 제공한다. 상기 나노구조체는 예를 들면, 금속/산화티탄 나노입자 어레이, 메조세공성 금속/산화티탄 나노 구조체일 수 있으며, 보다 구체적으로는 백금/산화티탄 나노입자 어레이, 메조세공성 백금/산화티탄 나노구조체 등일 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 금속/산화티탄 하이브리드 나노구조체는 특히 백금이 하이브리드 됨으로써 우수한 광촉매 활성을 갖는다. 상기 하이브리드 나노구조체의 광촉매 활성을 알아보기 위해 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 백금/산화티탄 박막과 산화티탄 박막의 파라니트로페놀 분해 정도를 측정한 실험을 비교해보면, 광촉매 실험 시작 후 5시간 후 실시예 1은 비교예 1에 비하여 광촉매 활성이 거의 같거나 뚜렷이 증가했음을 알 수 있다.
- [0042] 따라서, 본 발명에 따른 상기 하이브리드 나노구조체는 광촉매제로, 친환경소자, 광전지, 광센서 등의 분야에

유용하게 사용할 수 있다.

- [0043] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0044] <실시예 1> 백금/산화티탄 하이브리드 나노구조체의 제조
- [0045] 단계 1. 양친성 블록공중합체를 포함하는 역마이셀 용액 제조
- [0046] 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(PS-b-PEO, $M_{n,PS}=20000$, $M_{n,PEO}=6500$ g/mol, Polymer Source, Inc.)를 톨루엔(toluene)에 1.0 중량%의 농도로 용해시켜 역마이셀 용액을 제조하였다.
- [0047] 단계 2. 백금 전구체 나노입자 용액의 제조
- [0048] 염화백금 염을 이소프로판올(isopropanol)에 1.0 중량% 농도로 용해시켜 염화백금 용액을 제조하였다.
- [0049] 단계 3. 산화티탄 졸-겔 전구체 용액의 제조
- [0050] 티타늄 테트라-이소프로폭사이드(titanium tetra-isopropoxide, Aldrich) 0.2 g을 용해시킨 이소프로판올 1.903 g에 빙초산(glacial acetic acid) 0.254 g을 첨가하고 6시간 동안 교반한 후, 이소프로판올 0.242 ml를 첨가하여 추가적으로 한 시간 이상 교반하여 산화티탄 전구체 용액을 제조하였다.
- [0051] 단계 4. 백금/산화티탄/블록공중합체 박막의 제조
- [0052] 상기 단계 1의 역마이셀 용액의 에틸렌옥사이드에 대하여 백금 나노입자의 몰비(Pt/EO)가 0.3이 되도록 혼합하고, 역마이셀 용액에 대하여 산화티탄 졸-겔 전구체 용액은 각각 10% ~ 80%의 부피비로 혼합하였다. 상기 역마이셀 용액, 염화백금 용액 및 산화티탄 졸-겔 전구체 용액을 혼합하여 일주일 동안 교반한 후, 실리콘 기판에 적하시키고 2500 rpm으로 120초 동안 스핀코팅하여 백금/산화티탄/블록공중합체 박막을 제조하였다.
- [0053] 단계 5. 자외선 조사를 통한 백금/산화티탄 하이브리드 나노구조체 제조
- [0054] 254 nm 파장의 자외선을 25 J/cm² 에너지 강도로 7시간 동안 상기 단계 4의 박막에 조사하여 블록공중합체를 제거하는 동시에 백금 전구체를 백금으로 환원시켜줌으로써 백금/산화티탄 나노구조체를 제조하였다(도 1 참조).
- [0055] <비교예 1> 산화티탄 나노구조체의 제조
- [0056] 실시예 1의 백금 나노입자 용액을 제조하는 상기 단계 2를 생략한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 백금 나노입자가 포함되지 않은 산화티탄 나노구조체를 제조하였다.
- [0057] <실험예 1> 백금/산화티탄/블록공중합체 박막과 산화티탄/블록공중합체 박막의 흡광도 분석
- [0058] 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.
- [0059] 도 2의 자외선-가시선 흡수 스펙트럼을 참조하면, 역마이셀 용액에 대하여 산화티탄 졸-겔 전구체 용액의 양을 10% 부피비에서 40%, 80%로 증가시켜 혼합할 수록 산화티탄의 흡광이 증가하는 것을 확인하였으며, 상기 비교예 1의 박막은 250-300 nm 파장 범위, 즉 자외선 영역에서 산화티탄의 특성 흡광 피크가 뚜렷이 나타나는 데 비해 350 nm 이상의 파장 범위, 즉 가시선 영역에서의 빛의 흡수가 매우 약한 것을 볼 수 있는데, 비교예 1과 실시예

1의 박막의 스펙트럼 결과를 비교분석한 결과, 백금의 첨가로 자외선 영역뿐만 아니라 350 nm 파장 이상의 가시선 범위에서도 산화티탄의 흡광이 크게 증가한 것을 알 수 있다.

[0060] <실험예 2> 백금의 유무 또는 산화티탄의 함량의 변화에 따른 나노구조체의 배열분석

[0061] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1의 나노구조체를 원자힘 현미경(AFM, DI/Veeco, USA)을 이용하여 촬영하고, 그 결과를 도 3과 도 4에 나타내었다.

[0062] 도 3(a), (b), (c)는 실시예 1의 백금/산화티탄 하이브리드 나노구조체의 자외선 조사 전 배열을 촬영한 사진으로서, 도 3(a), (b), (c)는 동일한 양의 백금 콜로이드 용액과 함께 각각 역마이셀 용액에 대하여 산화티탄 졸-겔 전구체 용액의 양이 10%, 40%, 80% 부피비로 첨가되었을 때의 백금/산화티탄/블록공중합체 나노구조체의 모습을 보여주며, 도 4(a), (b), (c)는 이의 비교예 사진이다. 이 사진들에서 밝은 부분은 폴리스티렌 블록을, 어두운 부분은 폴리에틸렌옥사이드 블록을 나타낸다. 역마이셀 용액에 첨가한 산화티탄 졸-겔 전구체 용액의 양이 증가할수록 박막의 매트릭스가 폴리스티렌 블록에서 폴리에틸렌옥사이드 블록으로 반전되는 현상을 관찰할 수 있었고, 이로부터 산화티탄 졸-겔 전구체 용액의 양을 증가시킴으로써 역전(reverse) 구조를 형성하는 산화티탄/블록공중합체 박막 또는 백금/산화티탄/블록공중합체 박막을 얻을 수 있음을 확인하였다. 이러한 현상은 산화티탄 졸-겔 전구체에 함유되어 있는 알코올 성분이 폴리에틸렌옥사이드 블록을 재구성시켜 역마이셀을 개방시킴으로써 유도되는 현상으로, 산화티탄 구조체의 배열에 산화티탄 전구체에 함유된 알코올 성분이 큰 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

[0063] 도 3(d), (e), (f)는 각각 도 3(a), (b), (c) 박막에 7시간 동안 자외선을 조사하여 블록공중합체를 제거한 실시예 1의 배열을 나타낸 사진이고, 도 4 (d), (e), (f)는 이의 비교예 사진이다. 이 사진들에서 산화티탄/블록공중합체 박막 또는 백금/산화티탄/블록공중합체 박막의 폴리스티렌 블록 부분만 제거되고 폴리에틸렌옥사이드 블록 부분은 그대로 남아있는 것과 같은 현상을 볼 수 있는데 이로부터 백금 전구체와 산화티탄 전구체가 폴리에틸렌옥사이드 블록에 위치했음을 확인할 수 있다.

[0064] 또한, 역마이셀 용액에 대하여 산화티탄 졸-겔 전구체 용액의 양이 10%, 40%, 80% 부피비로 첨가되었을 때, 자외선 조사 후 각각 나노입자 어레이(도 3(d), 도 4(d)), 무질서한 나노선 구조체와 함께 일부 메조세공성 나노구조체(도 3(e), 도 4(e)), 메조세공성(mesoporous) 나노구조체(도 3(f), 도 4(f))가 형성됨을 확인하였고, 이로부터 산화티탄 전구체의 상대적인 농도를 변화시킴으로써 산화티탄 구조체의 형태와 배열을 조절할 수 있음을 알 수 있다.

[0065] 더 나아가 도 3과 도 4를 비교했을 때, 백금의 유무를 제외하고 다른 모든 실험 조건, 예를 들어 역마이셀 용액의 양, 산화티탄 전구체 용액의 양, 알코올 함유량 등이 동일한 상황에서 도 3이 도 4에 비해 질서도가 높고 비교적 균일한 도메인 크기의 육방밀집 배열을 나타내는 것으로 미루어 보아, 백금의 첨가가 생성되는 백금/산화티탄 하이브리드 나노구조체의 균일한 육방밀집 정렬에 영향을 미침을 알 수 있다.

[0066] <실험예 3> 백금/산화티탄 하이브리드 나노구조체의 내부구조 분석

[0067] 본 발명에 따른 실시예 1의 내부구조를 X-선 분광분석장치(EDS)가 장착된 투과전자현미경(TEM, JEOL JSM2100-F)을 이용하여 분석하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0068] 투과전자현미경을 이용하기 위해, 백금/산화티탄 박막에 탄소를 코팅하고 폴리아크릴산(poly acrylic acid) 35 중량% 수용액을 떨어뜨린 후 70℃에서 12시간 동안 열처리한 상태에서 실리콘 기판에서 백금/산화티탄 박막과 폴리아크릴산을 함께 떼어낸 후 폴리아크릴산을 물에 녹여내어 얻어낸 백금/산화티탄 박막을 구리 그리드에 입히는 방법으로 시편을 제조하였다.

[0069] 투과전자현미경 관찰 결과, 역마이셀 용액에 대해 산화티탄 전구체 용액이 10% 부피비로 첨가되었을 때, 도메인은 육방정계로 이루어져 있으며, 무기물질로 보이는 입자들이 이 도메인 내에 위치함을 알 수 있고(도 5(a) 참조), 산화티탄 전구체 용액이 40% 부피비로 첨가된 경우, 도메인들이 연결된 형태를 보이며 일부 메조세공을 갖는 구조체가 형성되며, 무기물질로 보이는 입자들이 연결된 도메인 내부 또는 메조세공의 주변부에 위치함을 알 수 있고(도 5(b) 참조), 산화티탄 전구체 용액이 80% 부피비로 늘어났을 때, 메조세공성 구조체가 형성되며 무기물질로 보이는 입자들이 주로 메조세공 주변부에 위치함을 확인하였다(도 5(c) 참조). 이러한 백금/산화티탄

박막 구조의 사진은 도 3(d), (e), (f) 사진과 일치하는 결과이다.

[0070] 또한, X-선 분광분석장치에 의한 라인 스캔 결과, 역마이셀 용액에 대해 산화티탄 전구체 용액이 10% 부피비로 첨가되었을 때, 백금(파란색 선)과 산화티탄(티타늄 - 빨간색 선, 산소 - 연두색 선)의 피크가 육방정계로 이루어진 도메인 내에서 관찰되었으나(도 5(a) 및 도 5(a-1) 참조), 산화티탄 전구체 용액이 40% 부피비로 첨가된 경우, 백금과 산화티탄의 피크가 도메인들이 연결된 부분에서 관찰되며(도 5(b) 및 도 5(b-1) 참조), 산화티탄 전구체 용액이 80% 부피비로 늘어났을 때, 백금과 산화티탄의 피크가 주로 메조세공 주변부에서 관찰되었다(도 5(c) 및 도 5(c-1) 참조). 이는 AFM 사진 분석과 일치하는 결과라 할 수 있으며, 이러한 라인 스캔 결과와 더불어 X-선 분광분석장치에 의한 측정 결과로부터 제조된 박막에 백금과 산화티탄이 있음을 확인할 수 있다(도 5(a-2), 5(b-2) 및 5(c-2) 참조).

[0071] <실험예 4> 광촉매 활성 분석

[0072] 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1의 나노구조체에 대해 광촉매 활성 정도를 알아보기 위해, 상기 실시예 1 및 비교예 1에 자외선을 조사하고, 파라니트로페놀(*p*-nitrophenol)의 감소 정도를 통해 상기 박막의 광촉매 활성을 측정하였다.

[0073] 10 ppm 파라니트로페놀을 함유하고 있는 자외선 큐벳(cuvette)에 상기 실시예 1, 비교예 1의 박막을 침지시켜 일정 시간 동안 254 nm 파장의 자외선을 조사하였고, 318 nm에서 흡광 피크의 강도 비(I/I_0)를 분석하여 도 6에 나타내었다.

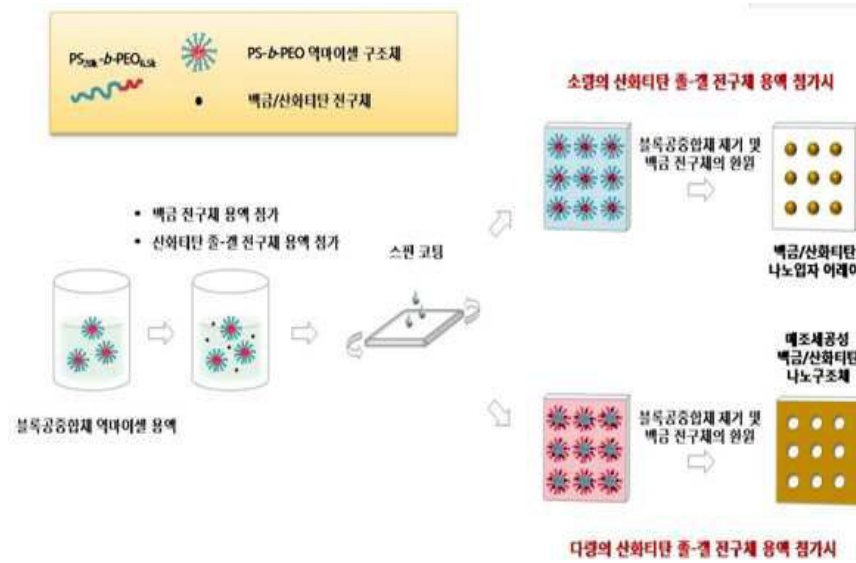
[0074] 역마이셀 용액에 대해 산화티탄 전구체 용액이 10%와 40% 부피비로 첨가된 경우, 백금 첨가에 의해 파라니트로페놀의 분해 효과가 뚜렷이 증가함을 확인하였으며, 심지어 산화티탄 전구체 용액이 10% 첨가되었을 때의 백금/산화티탄 박막과 산화티탄 전구체 용액이 40% 첨가되었을 때의 산화티탄 박막의 파라니트로페놀 분해율이 거의 비슷함을 볼 수 있다.

[0075] 또한, 산화티탄 전구체 용액이 80% 첨가되었을 때, 10% 또는 40% 첨가되었을 때에 비해 산화티탄 박막 또는 백금/산화티탄 박막에 의한 파라니트로페놀 분해가 급격히 증가하는 경향을 보였으며, 5시간 후 상기 박막은 파라니트로페놀 용액의 약 75%를 완전히 분해하였다. 이 경우 예외적으로 백금 첨가에 의한 광촉매 활성의 증가 경향이 뚜렷이 관찰되지는 않았는데, 이는 메조세공성 산화티탄 구조체가 갖는 특성 등에서 기인된 결과라고 생각된다.

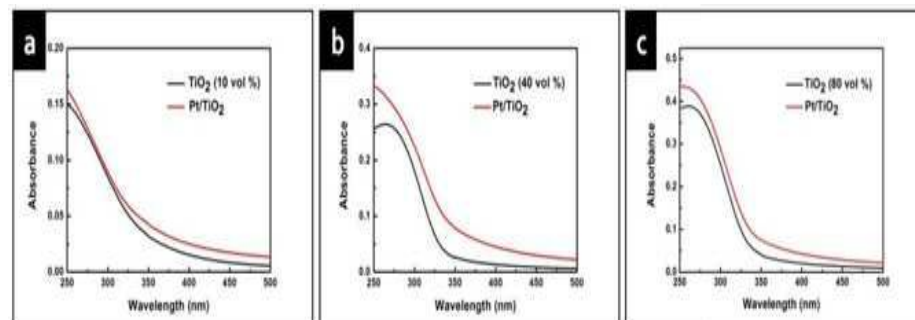
[0076] 광촉매 활성에 대한 메커니즘은 에너지밴드 다이어그램으로 알 수 있는데(도 7 참조), 상기 실시예 1 박막의 광촉매성이 증가된 이유는 광전이된 전자가 산화티탄에서 백금으로 이동하여, 광전이된 전자(electron)-홀(hole) 쌍들(pairs) 사이의 재결합을 방해하기 때문이다. 전자와 재결합하기 위해서는 홀이 필요한데, 홀의 농도가 굉장히 낮아 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(superoxide anion radical)과 같은 활성 물질을 형성하는 환원반응과 결합할 가능성이 높아진다. 상기 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼은 매우 강한 산화성 물질이며, 유기 물질을 굉장히 효율적으로 분해할 수 있다.

도면

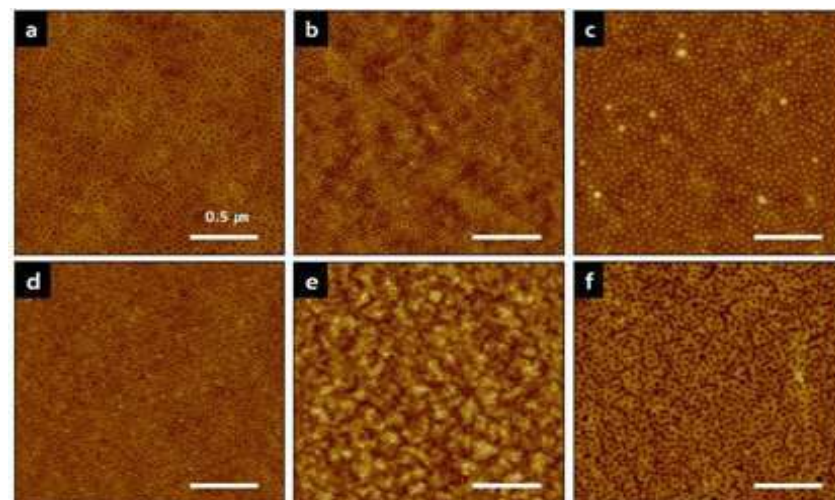
도면1



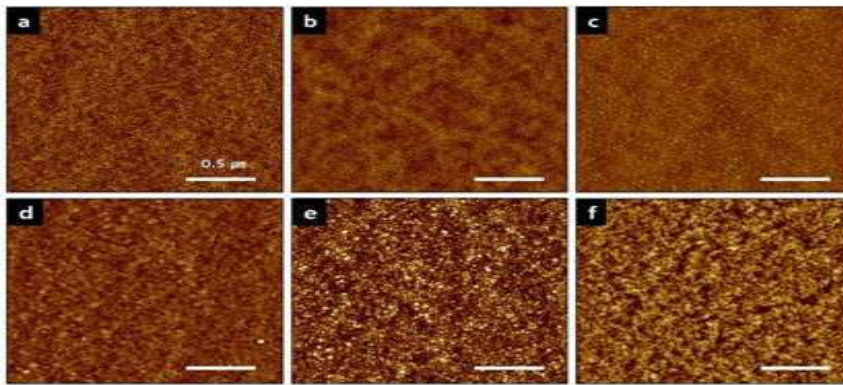
도면2



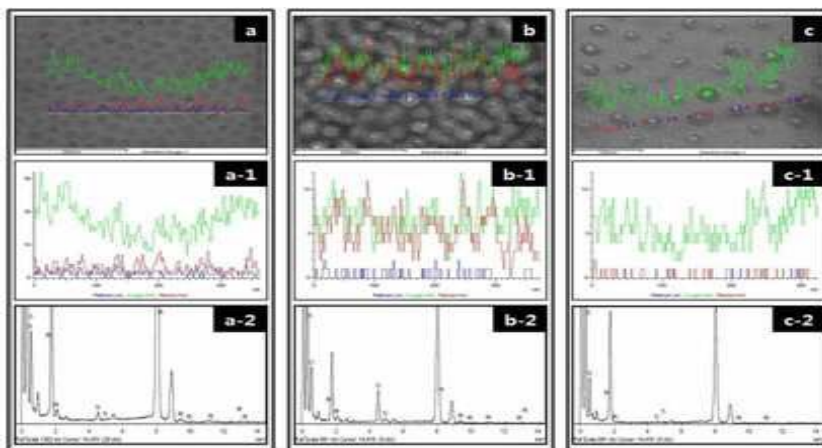
도면3



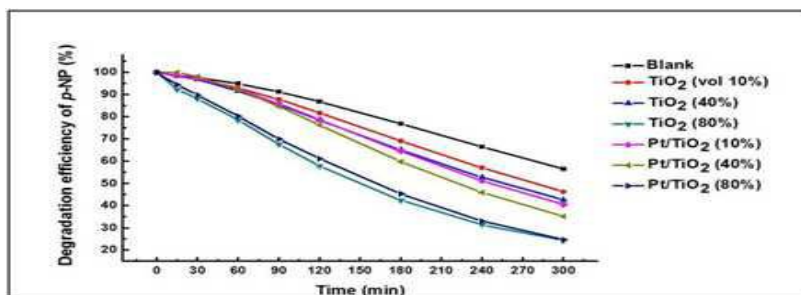
도면4



도면5



도면6



도면7

