



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0042910
(43) 공개일자 2010년04월27일

(51) Int. Cl.

B82B 1/00 (2006.01) B29D 7/01 (2006.01)

C01G 23/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0102120

(22) 출원일자 2008년10월17일

심사청구일자 2008년10월17일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

이은주

서울특별시 서대문구 홍제4동 453 무악 청구아파트107-1002

정종석

서울특별시 용산구 효창동 5-339 1층

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양부현

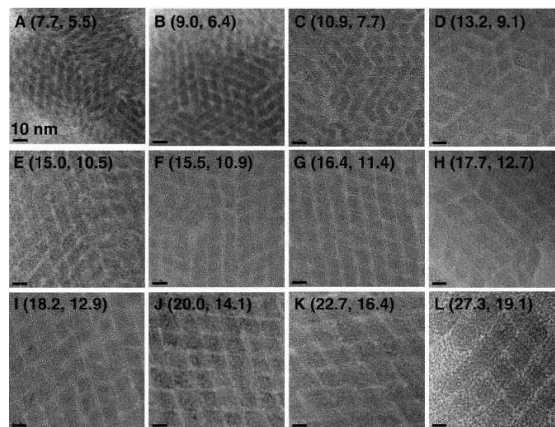
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 티타네이트 나노쉬트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다음 단계를 포함하는 티타네이트 나노쉬트의 제조방법에 관한 것이다: (a) 티타늄 전구체 물질을 염기성 수용액과 혼합하는 단계; (b) 상기 혼합물을 환류시키는 단계; 및 (c) 상기 환류 결과물에 침전반응을 유도하여 침전된 티타네이트 나노쉬트를 수득하는 단계. 본 발명에 따르면, 매우 간편한 공정을 통하여 티타네이트 나노쉬트를 얻을 수 있으며, 더욱이 환류 과정의 시간을 조절하여 나노쉬트의 크기를 효율적으로 조절할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 대용량 생산에 적합하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이기은

서울특별시 강서구 가양1동 한강타운아파트 105동
105호

윤경병

서울특별시 종로구 평창동 345-123

특허청구의 범위

청구항 1

대각선의 길이가 1-500 nm의 크기를 갖는 다이아몬드 형태의 티타네이트 나노쉬트.

청구항 2

다음 단계를 포함하는 다이아몬드 형 티타네이트 나노쉬트의 제조방법:

- (a) 티타늄 전구체 물질을 염기성 수용액과 혼합하는 단계;
- (b) 상기 혼합물을 환류시키는 단계; 및
- (c) 상기 환류 결과물에 침전반응을 유도하여 침전된 티타네이트 나노쉬트를 수득하는 단계.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 티타늄 전구체는 티타늄 알콕사이드, 티타늄 할로겐 화합물 또는 타이타닐설페이트 (TiOSO_4)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 염기성 수용액은 4차 암모늄 하이드록사이드, MOH ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ 또는 Cs), $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ 또는 Ba), 또는 이의 혼합 수용액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 환류 시간은 10분-30일인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 상기 티타늄 전구체 대 염기성 물질의 몰비는 1:0.1-1:500 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 상기 단계 (c)는 환류 결과물에서 다이아몬드형 티타네이트 나노쉬트의 용해도를 감소시키거나, 환류 결과물에 산을 처리하거나 또는 환류 결과물에 알칼리금속 하이드록사이드를 처리하여 실시하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 상기 방법은 단계 (b)의 환류 시간을 조절하여 다이아몬드형 나노쉬트의 크기를 조절하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항의 다이아몬드형 티타네이트 나노쉬트를 고압에서 스팀으로 처리하여 다양한 티탄산화물계 화합물로 전

환시키는 전구체로 사용하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다이아몬드 형 티타네이트 나노쉬트의 제조방법 및 이에 의해 제조된 다이아몬드 형 티타네이트 나노쉬트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화티탄(titanium dioxide)은 응용 범위가 매우 큰 물질로서, 예를 들어, 바륨 티타네이트 및 납 지르코늄 티타네이트와 같은 전기세라믹(electroceramic) 물질을 제조하는 데 매우 유용한 물질이다.

[0003] 이산화티탄에 대한 여러 가지 합성 방법이 개발되어 있고, 이산화티탄을 제조하기 위한 티타네이트 $\{X_yTi_{2-y/4}\square_{y/4}O_4(X = H^+, Na^+, TMA^+, TEA^+, TPA^+ \text{ 또는 } TBA^+)\}$ 를 효율적으로 제조하기 위한 다양한 시도가 있었다.

[0004] 예를 들어, 티타네이트의 합성 방법은 티타늄다이옥사이드와 소듐카보네이트, 칼륨카보네이트 혹은 세슘카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 800℃로 가열하여 각각의 삼차원 형태의 티타네이트를 합성하고 1몰 염산 용액으로 처리하면 각 양이온이 수소이온으로 치환되며 이를 염기성 용액에 처리하면 티타네이트 종이인 2차원 구조의 티타네이트 쉬트를 마이크로미터 크기의 나노쉬트로 제조한 예가 있다. 이 또한, 티타늄 다이옥사이드를 소듐하이드록사이드에 혼합하고 수열반응하여 티타네이트 나노 튜브를 합성한 예가 있다. 이 방법은 나노쉬트와 형상 및 특성이 다른 나노 튜브를 제조하는 방법이다.

[0005] 한편, 나노쉬트를 간단한 공정을 통하여 제조할 수 있고, 더욱이 나노쉬트의 크기를 조절할 수 있는 제조공정은 아직까지 개발된 바가 없다.

[0006] 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용은 괄호 내에 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준과 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명해 준다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명자들은 보다 간편한 방법으로 나노 크기의 티타네이트 쉬트를 제조할 수 있는 방법을 개발하고자 노력하였다. 그 결과, 이산화티탄 대신에 티타늄 전구체를 이용하여 염기성 수용액과 환류를 통하여 반응시키는 경우에는 나노 크기의 티타네이트 쉬트가 간편하게 제조될 뿐만 아니라, 환류 시간을 조절하여 최종 산물인 티타네이트 나노쉬트의 크기를 조절할 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 다이아몬드 형 티타네이트 나노쉬트를 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 티타네이트 나노쉬트의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

과제 해결수단

[0011] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 다음 단계를 포함하는 티타네이트 나노쉬트의 제조방법을 제공한다:

- [0012] (a) 티타늄 전구체 물질을 염기성 수용액과 혼합하는 단계;
- [0013] (b) 상기 혼합물을 환류시키는 단계; 및
- [0014] (c) 상기 환류 결과물에 침전반응을 유도하여 침전된 티타네이트 나노쉬트를 수득하는 단계.
- [0015] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상술한 방법에 의해 제조된 티타네이트 나노쉬트를 제공한다.
- [0016] 본 발명자들은 보다 간편한 방법으로 나노 크기의 티타네이트 쉬트를 제조할 수 있는 방법을 개발하고자 노력하였다. 그 결과, 이산화티탄 대신에 티타늄 전구체를 이용하여 염기성 수용액과 환류를 통하여 반응시키는 경우에는 나노 크기의 티타네이트 쉬트가 간편하게 제조될 뿐만 아니라, 환류 시간을 조절하여 최종 산물인 티타네이트 나노쉬트의 크기를 조절할 수 있음을 확인하였다.
- [0017] 본 발명은 티타네이트의 나노쉬트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의해 제조되는 티타네이트는 다음 화학식 1로 표시된다.

화학식 1

- [0018] $X_yTi_{2-y/4}\square_{y/4}O_4$
- [0019] 상기 화학식에서, X는 1가의 양이온이고, $\square$ 는 베이컨시(vacancy)이며, y는 원소의 개수(바람직하게는, 0.1-10, 보다 바람직하게는 0.3-5, 가장 바람직하게는 0.5-2)를 나타낸다.
- [0020] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서, X는 H^+ , Na^+ , K^+ , TMA(tetramethylammonium) $^+$, TEA(tetraethylammonium) $^+$, TPA(tetrapropylammonium) $^+$ 또는 TBA(tetrabutylammonium) $^+$ 이다.
- [0021] 본 발명의 티타네이트의 제조방법은 다음과 같은 특징을 갖는다:
- [0022] (i) 염기성 수용액 내에서 실시되는 수열반응이다.
- [0023] (ii) 환류(refluxing)를 이용하여 실시된다.
- [0024] (iii) 이산화티탄 대신에 티타늄 전구체를 이용하여 실시된다.
- [0025] (iv) 최종 산물은 티타네이트의 나노쉬트이다.
- [0026] (v) 환류 시간을 조절하여 최종적으로 제조되는 티타네이트의 나노쉬트의 크기를 조절할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 방법을 각각의 단계에 따라 상세하게 설명하면 다음과 같다:
- [0028] 단계 (a): 티타늄 전구체 물질을 염기성 수용액과 혼합
- [0029] 본 발명의 첫 번째 단계에 따르면, 티타늄 전구체 물질을 염기성 수용액에 첨가하여 혼합한다.
- [0030] 본 발명에서 이용되는 티타늄 전구체로는 당업계에서 이용되는 어떠한 티타늄 전구체도 이용될 수 있다. 바람직하게는, 티타늄 전구체는 티타늄 알콕사이드 $Ti(OR)_4$ 류 (R = 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸 등의 알킬기), 티타늄 할로젠 화합물 TiX_4 (X = F, Cl, Br, I 등의 할로젠족 원소) 또는 타이타닐설페이트 ($TiOSO_4$)이다. 보다 바람직하게는 티타늄 전구체는 티타늄 아이소프로폭사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 부톡사이드, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 트라이클로라이드, 타이타닐설페이트, 티타늄 요오다이드, 티타늄 브로마이드, TDMAT[tetrakis(dimethylamino)titanium] 또는 TDEAT[tetrakis(diethylamino) titanium]이고, 보다 바람직하게는, 티타늄 아이소프로폭사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 부톡사이드, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 트라이클로라이드 또는 타이타닐설페이트이다.
- [0031] 본 발명에서 이용되는 염기성 수용액으로는 당업계에 공지된 어떠한 염기성 수용액도 이용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에서 이용되는 염기성 수용액은 4차 암모늄 하이드록사이드 R_4NOH (R = 메틸, 에틸, 프로필, 부

틸 등의 알킬기), MOH (M = Na, K, Rb 또는 Cs), $M(OH)_2$ (M = Mg, Ca, Sr 또는 Ba) 또는 그의 혼합물이며, 보다 바람직하게는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필 하이드록사이드, 테트라부틸 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드, 포타슘 하이드록사이드의 수용액 또는 그의 혼합물이다.

[0032] 티타늄 전구체를 염기성 수용액에 첨가하는 경우, 바람직하게는 격렬한 교반(vigorous stirring)을 하면서 첨가한다.

[0033] 티타늄 전구체 및 염기성 물질의 사용량은 크게 제한되지 않는다. 예를 들어, 티타늄 전구체는 1-100 mM 농도의 범위에서 10-10,000 ml까지 사용하여 본 발명의 방법을 실시할 수 있다.

[0034] 한편, 티타늄 전구체 및 염기성 물질의 물비는 조절하는 것이 바람직하다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 티타늄 전구체 대 염기성 물질의 물비는 1:0.1-1:500, 보다 바람직하게는 1:0.1-1:100, 보다 더 바람직하게는 1:0.1-1:50, 보다 더 바람직하게는 1:0.3-1:20, 보다 더욱 더 바람직하게는 1:0.9-1:1.4, 가장 바람직하게는 1:1-1:1.3이다.

[0035] 단계 (b): 혼합물의 반응 및 환류

[0036] 상기 티타늄 전구체를 염기성 수용액에 첨가 및 혼합하여, 혼합 용액이 균질하게 되면 환류를 실시하여 티타네이트를 제조한다.

[0037] 환류는 당업계에 공지된 통상의 방법에 따라 실시된다. 환류 시 온도는 80-130℃, 바람직하게는 90-120℃, 보다 바람직하게는 100-120℃, 가장 바람직하게는 100-110℃이다.

[0038] 본 발명의 방법에 따르면, 환류 시간을 조절하여 최종적으로 제조되는 다이아몬드 형 티타네이트의 나노쉬트의 크기를 조절할 수 있다. 환류 시간을 연장할수록 티타네이트 나노쉬트의 크기가 증가한다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 환류 시간은 10분-30일이다.

[0039] 단계 (c): 침전된 티타네이트 나노쉬트의 수득

[0040] 적합한 처리 시간의 환류 과정에 의해 형성된 티타네이트 나노쉬트를 침전시켜 수득한다.

[0041] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 단계 (c)는 환류 결과물에서 티타네이트의 용해도를 감소시키거나, 환류 결과물에 산을 처리하거나 또는 환류 결과물에 알칼리금속 하이드록사이드를 처리하여 실시한다.

[0042] 환류 결과물 즉 티타네이트 용액에서 티타네이트의 용해도를 감소시키는 것은, 당업계에 공지된 다양한 방법을 통해 실시할 수 있다. 예를 들어, 환류 결과물에 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 또는 테트라하이드로퓨란을 처리하면 티타네이트의 용해도가 감소하여 티타네이트의 나노쉬트가 침전(precipitation-out)된다.

[0043] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 나노쉬트의 침전은 상기 환류 과정을 거친 반응 결과물(예컨대, 티타늄 전구체로서 티타늄 이소프로폭사이드, 염기성 물질로서 테트라메틸암모늄 하이드록사이드가 이용된 경우에는 테트라메틸암모늄 티타네이트)에 산을 처리하여 실시된다. 이 과정에서 이용될 수 있는 산은 당업계에 공지된 어떠한 산도 가능하며, 예컨대, 황산, 염산, 질산, 인산, 브롬산 또는 아세트산을 이용할 수 있다. 환류 과정을 거친 반응 결과물에 산을 처리하여 티타네이트의 등전점에 도달하면 양성자성 티타네이트로 침전이 유도된다.

[0044] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 나노쉬트의 침전은 상기 환류 과정을 거친 반응 결과물에 알칼리금속 하이드록사이드 용액(예컨대, NaOH)을 처리하여 유도할 수 있다. 알칼리금속 하이드록사이드 용액을 처리한 경우, 티타네이트 나노쉬트 사이가 양이온(예컨대, Na^+)으로 치환되며, 이어, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 또는 테트라하이드로퓨란을 처리(약 2배 부피 이상)하면 양이온으로 치환된 티타네이트 나노쉬트를 얻을 수 있다.

[0045] 상기 과정을 통하여 얻은 나노쉬트는 다이아몬드 형태의 티타네이트 나노 쉬트이다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 다이아몬드 형태의 나노쉬트는 대각선의 길이는 1-500 nm, 보다 바람직하게는 2-300 nm, 보다 더 바람직하게는 3-100 nm, 가장 바람직하게는 3-80 nm이다.

[0046] 본 발명에 의해 제조된 티타네이트 나노쉬트는 이산화티탄을 얻는데 이용될 수 있다.

[0047] 본 발명에 따르면, 매우 간편한 공정을 통하여 티타네이트 나노쉬트를 얻을 수 있으며, 더욱이 환류 과정의 시간을 조절하여 나노쉬트의 크기를 효율적으로 조절할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 대용량 생산에 적합하다.

효 과

[0048] 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명은 다이아몬드 형태의 티타네이트 나노쉬트의 제조방법 및 이에 의해 제조된 다이아몬드 형태의 티타네이트 나노쉬트를 제공한다. 본 발명에 따르면, 매우 간편한 공정을 통하여 다이아몬드 형태의 티타네이트 나노쉬트를 얻을 수 있으며, 더욱이 환류 과정의 시간을 조절하여 나노쉬트의 크기를 효율적으로 조절할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 대용량 생산에 적합하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0050] 실시예

[0051] 실험재료 및 방법

[0052] 재료 및 과정

[0053] 티타늄 테트라이소프로폭사이드(TIP, Acros) 및 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAOH, Sigma)를 이용하였다. 나노쉬트의 합성은 실온에서 5분 간격으로 TIP(10 mL, 33.4 mmol)를 TMAOH (273 mM, 150 mL) 용액에 첨가함으로써 실시하였다. 시료는 A 내지 J로 분류하였고, 각 반응 혼합물은 10 분 동안 교반하였으며 다음과 같은 시간 간격으로 환류하였다: A, 0.5; B, 1; C, 3; D, 6; E, 9; F, 12; G, 15; H, 18; I, 21; 그리고 J, 24 시간. 시료 K는 5 mL의 TIP를 상기 시료 J의 가열 용액(hot solution)에 첨가하고 24 시간 동안 환류하여 제조하였다. 시료 L은 10 mL의 TIP를 상기 시료 F의 가열 용액(hot solution)에 첨가하고 24 시간 동안 환류하여 제조하였다. 세습 레피도크로사이트-타입 티타네이트는 20 시간 동안 1073 K에서 Cs_2CO_3 (3.26 g, 10 mmol, Aldrich, 99%) 및 아나타제(anatase) (4.23 g, 53 mmol, Aldrich, 99.8%) 혼합물을 가열함으로써 제조하였다. 실온까지 냉각한 다음, 분쇄기를 이용하여 제조된 고체를 미세하게 분쇄하였다. 분쇄 혼합물을 20 시간 동안 1073 K에서 다시 한번 가열하였다. 양자화된 레피도크로사이트-타입 티타네이트는 사사키 그룹(Sasaki, T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4682-4689)의 방법을 변형하여 제조하였다. 따라서, 250 mg의 세습 레피도크로사이트-타입 티타네이트를 상층액의 pH가 거의 중성에 도달할 때까지 과량의 증류된 탈이온수로 반복적으로 세척하였다. 세척된 세습 티타네이트(250 mg)를 10 mL의 1 M HCl을 함유하는 플라스틱 튜브에 첨가하였다. 24 시간 동안 세이킹한 다음, 세척액의 pH가 거의 5에 도달할 때까지 증류된 탈이온수로 상기 고체 입자를 반복적으로 세척하였다. 고체를 원심분리로 수득한 다음 진공 조건 및 실온에서 건조하였다. XRD 패턴은 사사키 그룹(Sasaki, T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5851-5858; Sasaki, T et al. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6116-6121; Sasaki, T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4682-4689; Sasaki, T et al. *Supramol. Sci.* **1998**, *5*, 367-371; Sasaki, T et al. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10159-10161)에 의해 얻어진 것과 잘 부합하였다.

[0054] 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 분석

[0055] 티타네이트 분자 쉬트의 각 TMAOH 용액을 카본 지지 박막(carbon supporting film)으로 코팅된 구리 그리드 상에 직접적으로 떨어뜨렸다. 상기 티타네이트 분자 쉬트는 매우 얇아 고-해상도(HR) TEM 분석 중에 강한 전자

빔을 입사하자마자 쉽게 재결정되었다. 이를 최소화하기 위해서, 작은 집광 조리개(condenser aperture)를 이용하였고 빔 스팟은 가능한 작게 되도록 조정하였다. 각 배치(batch)에서 상기 나노쉬트의 장 및 단 대각선 축(L_a 및 L_b)에 따른 평균 길이, 및 표준 편차(σ)는 상응하는 TEM 이미지에서 50-70 나노 쉬트의 크기를 측정함으로써 얻었다.

[0056] 주사 원자 현미경(Atomic Force Microscopy, AFM) 분석

[0057] 몇 조각의 Si 웨이퍼를 1시간 동안 피란하(piranha) 용액에 담그고 증류된 탈이온수로 세척함으로써 클리닝하였다. 수 분 동안 100℃ 오븐에서 건조한 다음, 상기 웨이퍼를 3-아미노프로필 트리메톡시실란(0.1 mL)의 드라이 톨루엔 용액(50 mL)으로 채워진 둥근-바닥 플라스크에 담은 다음, 상기 Si 웨이퍼 표면에 3-아미노프로필기를 공유적으로 결합시키기 위하여 10 분 동안 환류하였다. 이어, 3-아미노프로필-코팅 Si 웨이퍼 플레이트를 요오드화 메틸로 처리하여, 3-아미노프로필기를 카운터 음이온으로 요오드를 가지는 트리메틸프로필 암모늄기 $\{[(CH_3)_3N(CH_2)_3]^+I^-\}$ 로 변환하였다. 4차 암모늄-코팅 Si 웨이퍼 플레이트를 20 분 동안 티타네이트 나노쉬트(pH=9) 용액에 담그었고, 상기 플레이트를 증류된 탈이온수로 세척하였다. 그리고 상기 플레이트 표면을 AFM으로 분석하였다.

[0058] 실험기기

[0059] TEM 및 HRTEM 이미지는 400 keV로 작동되는 JEOL 투과 전자 현미경(JEM 4010)으로부터 얻었다. Si 웨이퍼상의 티타네이트 나노쉬트 단분자막의 AFM 이미지는 태핑 모드에 의해 Veeco Nanoscope IV_a로부터 얻었다. 팁(RTESP)을 250-300 kHz에서 실시하였다. X-선 분말 회절 패턴을 Rigaku D/MAX-2500/pc 기기로부터 얻었다. 용액의 X-선 회절 패턴은 Rigaku D/MAX-III C θ/θ 고니오미터로부터 얻었다. 시료의 라만 스펙트럼은 여기 빔(excitation beam source)으로 Ar^+ 이온 레이저(Spectra-Physics Stabilite 2017), 스펙트로포토미터(Horiba Jobin Yvon TRIAX 550), 및 액화 질소로 냉각된 CCD 디텍터(Horiba Jobin Yvon Symphony)로 구비된 홈메이드 기기로부터 기록하였다. 여기(excitation) 빔의 파장은 514.5 nm이었다. 시료의 UV-vis 스펙트럼은 Varian Cary 5000 UVvis-NIR 스펙트로포토미터로 기록하였다. Na 및 Ti의 원소 분석은 한국기초과학지원연구원의 원소 분석기(Flash EA 1112 series, CE Instruments)를 이용하여 실시하였다.

[0060] 실험 결과

[0061] 균일한 크기 및 형태를 가지는 다이아몬드-형태의 티타네이트 나노쉬트의 합성

[0062] TEM 이미지(도 1, A 내지 J)에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 방법은 간단한 공정에도 불구하고 각각 약 77° 및 103°의 내각(도 2)을 가지는 다이아몬드(로젠지)-형태 나노쉬트를 용이하게 제조하였고, 상기 나노쉬트는 크기 및 형태면에서 매우 균일함을 알 수 있다. 따라서, 상기 나노쉬트는 TEM 그리드 상의 보다 큰 면적에 밀집 배열(close-packed arrays)을 형성하려는 강한 경향을 가지고 있음을 알 수 있다(도 3).

[0063] 본 발명의 방법에 따르면 균일한 크기 및 형태의 티타네이트 나노쉬트를 제공한다. 본 발명에서 이용되는 시약의 농도는 티타늄 옥사이드 종의 형태 및 조성을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 또한, 본 발명의 방법에 따르면 즉시 응용 가능할 정도의 충분한 양(>2.6 g)으로 산물을 얻을 수 있다는 점도 매우 중요한 요소이다. 다이아몬드-형태 나노쉬트의 장, 단 가로 축 및 상기 쉬트에 수직인 축은 각각 a, b 및 c 축으로 정의하였다(도 2). 이에, 세 축에 따른 길이는 나노미터로 각각 L_a , L_b , 및 L_c 로 나타내었다.

[0064] 표 1에서 확인할 수 있듯이, A에서 J로 갈수록 표준 편차 값은 7.1% 미만이고 가로 크기(L_a , L_b)는 (7.7, 5.5)에서 (20.0, 14.1)로 증가함을 알 수 있었다. 흥미롭게도, 5 mL의 TIP의 시료 J의 가열 용액에 첨가 및 24 시간 동안의 환류는 (20.0, 14.1)에서 (22.7, 16.4)로 크기를 보다 증가시켰고(도 1 패널K), 10 mL의 TIP(5 mL 대신)의 시료 F의 가열 용액(시료 J 대신)에 첨가는 (27.3, 19.1)로 크기를 증가시켰다(도 1 패널L).

[0065] 단순한 공정에도 불구하고, 상술한 본 발명의 방법은 균일한(다이아몬드) 형태 및 크기의 티타네이트 나노쉬트를 용이하게 제조하였다. 또한, 그 크기는 반응시간을 증가시키거나 TIP을 첨가함으로써 조절할 수 있었다.

따라서, 고 농도의 TMAOH는 다이아몬드-형태의 나노 쉬트를 형성하는데 중요한 역할을 한다.

표 1

분자 쉬트	$L_a(\text{nm})(\sigma)$	$L_b(\text{nm})(\sigma)$	면적(nm^2)	단위 셀의 수
A	$7.73 \pm 0.27 (\pm 3.5\%)$	$5.45 \pm 0.28 (\pm 5.1\%)$	20.7	182
B	$9.0 \pm 0.49 (\pm 5.4\%)$	$6.36 \pm 0.45 (\pm 7.1\%)$	29.7	261
C	$10.9 \pm 0.40 (\pm 3.7\%)$	$7.73 \pm 0.2 (\pm 2.6\%)$	43.4	381
D	$13.2 \pm 0.89 (\pm 6.7\%)$	$9.09 \pm 0.65 (\pm 7.2\%)$	63.2	554
E	$15.0 \pm 0.45 (\pm 3.0\%)$	$10.5 \pm 0.45 (\pm 4.3\%)$	79.3	696
F	$15.5 \pm 0.91 (\pm 5.9\%)$	$10.9 \pm 0.46 (\pm 4.2\%)$	88.5	776
G	$16.4 \pm 0.40 (\pm 2.4\%)$	$11.4 \pm 0.2 (\pm 1.8\%)$	93.6	821
H	$17.7 \pm 1.2 (\pm 6.8\%)$	$12.7 \pm 0.29 (\pm 2.3\%)$	112	983
I	$18.2 \pm 0.91 (\pm 5.0\%)$	$12.9 \pm 0.59 (\pm 4.6\%)$	123	1078
J	$20.0 \pm 0.58 (\pm 2.9\%)$	$14.1 \pm 0.55 (\pm 3.9\%)$	143	1253
K	$22.7 \pm 0.91 (\pm 4.0\%)$	$16.4 \pm 0.45 (\pm 2.7\%)$	182	1596
L	$27.3 \pm 1.5 (\pm 5.5\%)$	$19.1 \pm 1.1 (\pm 5.8\%)$	268	2351

TEM 분석 결과

도 4 패널A의 HRTEM 이미지는 나노쉬트에 격자면이 존재함을 보여준다. 도 4B의 확대 이미지는 a 및 b 축을 따라 각각 0.19- 및 0.15-nm의 결정면간 거리가 존재함을 보여준다. 확대된 HRTEM 이미지의 후리에-변환 회절도(도 4 패널C)는 세 쌍의 회절점의 존재를 보여주고, 이는 각각 11, 20 및 02로 표시된다. 중심에서 20 및 중심에서 02까지의 거리의 비는 15 : 19이고, 이는 a(0.19 nm) 및 b(0.15 nm) 축에 따른 결정면간 거리의 역 비(inverse ratio)와 일치한다. 일군의 나노 쉬트의 TEM 이미지는 도 4 패널D에 나타내었다. 도 4 패널D의 삽입도에서 확인할 수 있듯이, 선택된 면적의 전자 회절 패턴은 링 패턴을 보여주고, 이는 각각 11, 20, 02 및 22로 표시하였다. 도 4 패널E에서 볼 수 있듯이, 몇 개의 나노쉬트는 수직으로 배열된 두 개 이상의 스택으로 존재함을 알 수 있다. 확대도 도 4 패널F는, 상기 쉬트의 두께가 약 0.75 nm(약 0.14 nm의 반경을 가지는 두 개의 산소 원자를 포함)이고, a 축에 따른 원자 배열의 주기는 a 축(0.19 nm)에 따른 거리(도 4 패널B)의 두 배인, 0.38 nm임을 보여준다. 상술한 TEM 분석 결과에 따르면, 본 발명의 나노쉬트는 레피도크로사이트-타입의 티타네이트 나노쉬트이고 TEM 그리드 상에 단일 쉬트 또는 몇 개 쉬트의 스택으로 존재함을 알 수 있다.

AFM 분석 결과

트리메틸프로필 암모늄-코팅 Si 플레이트에 지지된 티타네이트 나노쉬트[시료 J, (20.0, 14.1)]의 AFM 이미지는 나노쉬트의 두께가 1.12에서 2.13 nm까지 다양함을 보여준다. TMA^+ 이온(크기: 약 0.4 nm)은 전하 보상을 위해, 지지된 나노쉬트의 상부에 존재할 것이라고 고려하면, 약 1.12 nm의 두께를 가지는 이미지는 단일-층 나노쉬트를 나타내고 약 2.13 nm의 두께를 가지는 이미지는 이중-층 나노쉬트를 나타낼 것이다. 또한, 이러한 AFM 결과는, 나노쉬트가 단일 쉬트 또는 몇 개 쉬트들의 스택으로 고체 지지체(TEM 그리드 및 Si 웨이퍼)상에 존재할 수 있음을 보여준다.

X-선 회절(XRD) 패턴

에탄올(300 mL)을 티타네이트 용액에 첨가할 경우, 레피도크로사이트-타입의 나노쉬트는 백색 분말로 쉽게 침전되었다. 침전 분말의 XRD 패턴은 나노쉬트에 0.19 및 0.15 nm의 결정면간 거리가 존재함을 나타내면서 48° 및 62° (2θ)에 두 개의 피크가 존재함을 보여준다(도 5 패널A, 하부). 또한, 48° 및 62° 의 피크는 (Ti 원자에 대해서) 두 개의 다른 농도의 수상 TMAOH(273 mM) 용액에 분산된 나노쉬트의 회절 패턴에 나타난다(도 5 패널A, 중앙, 670 mM; 상부, 220 mM). 상기 분말의 $2\theta = 7.3, 15.1, 25.9, 30.3$ 및 38.2° , 670 mM 용액의 $2\theta = 2.3, 4.7$ 및 7.2° , 그리고 220 mM 용액의 $2\theta = 3.5, 5.1$ 및 10.2° 에서의 작은 각의 피크들은 각각 침전 중에 나노 쉬트의 스택킹 및 평형에 의해 용액에서 나노 쉬트의 일시적 스택킹으로부터 발생하는 피크로 분

류하였다. 상기 두 용액의 XRD 패턴에서 $2\theta = 12^\circ$, 27° 및 40° 의 넓은 봉우리는 TMA^+ 이온 때문에 생기고, 이는 나노쉬트의 응집을 막는데 필요하다.

[0073] 따라서, 상기 HRTEM 결과와 일관되게, XRD 결과로부터 나노쉬트에서 0.19- 및 0.15-nm의 결정면간 거리와 함께 두 개의 격자면이 존재함을 확인하였다. 또한, 상기 결과는 무작위로 스택킹된 고체 분말 및 TMAOH 용액의 분산된 상태에서 모두, 본 발명의 티타네이트 나노쉬트가 무결성을 유지하였음을 보여준다. 스택킹 때문에 나타나는 XRD 피크의 세기가 나노 쉬트의 220 nm 농도에서 무시할 수 있을 만큼 작게 나타난 것은, 대부분의 나노쉬트가 농도 220 mM 이하의 TMAOH 용액에서 단일 쉬트로 개별적으로 존재함을 보여준다.

[0074] 라만(Raman) 스펙트로스코피

[0075] 도 5 패널B(하부)는 $150\text{--}1,000\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 상기 침전 분말의 라만 스펙트럼($\lambda_{\text{exc}} = 514.4\text{ nm}$)을 나타낸다.

비교 실험을 위하여, H^+ -교환 레피도크로사이트-타입 삼차원 티타네이트(H^+ -exchanged lepidocrocite-type layered three-dimensional titanate)를 제조하였고, 상기 영역에서의 라만 스펙트럼은 도 5 패널B(상부)에 나타내었다(Sasaki, T et al. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 602-608). 상기 두 개의 라만 스펙트럼이 매우 잘 부합되는 것으로부터, 다이아몬드-형태의 나노쉬트는 레피도크로사이트-타입의 티타네이트 쉬트임을 확인 할 수 있었다.

[0076] 이론적으로, 나노쉬트의 네 개의 가장자리가 에너지적으로 등가의 네 개의 {11} 면으로 끝 손질 되는 경우, 다이아몬드-형태를 갖는 레피도크로사이트-타입의 티타네이트 나노 쉬트가 형성되고, 76.6° 및 103.4° 의 내각(도 2)을 갖는다. 도 6 패널A 및 패널B는 다양한 투영으로 다이아몬드-형태를 갖는 레피도크로사이트-타입의 티타네이트 나노 쉬트의 사시도 및 단순 구조를 나타낸다. 측면 단위 셀의 길이는 $a = 0.38\text{ nm}$ 및 $b = 0.30\text{ nm}$ 이고, 축간 각도는 약 90° 를 가지며(도 6 패널B의 음영 부분, 중앙), 이는 두 개의 Ti 원자 및 네 개의 O 원자를 포함한다(Ti_2O_4). 일관되게, 도 4 패널B에서 a 및 b 축에 따른 결정면간 거리(0.19 및 0.15)는 이에 상응하는 단위 셀의 길이의 절반과 일치한다.

[0077] 상기 실험 결과는 도 4 패널C의 단일 나노쉬트의 전자 회절 패턴 및 도 4 패널D 삽입도의 링 패턴을 나타낼 수 있는 근거를 제공한다. 도 4 패널C에서 회절점 22의 부재는 매우 낮은 세기 때문이다. (C 축에 따라) 레피도크로사이트-타입의 티타네이트 나노쉬트의 모의 HRTEM 이미지는 나노 쉬트의 후리에-여과 HRTEM(Fourier-filtered HRTEM) 이미지와 부합한다(도 6 패널C, 삽입도: 모의 이미지). 또한, b 축에 따른 단순 구조의 모의 HRTEM의 이미지(도 6 패널B의 [01] 투영)는, 도 6 패널D(삽입도: 모의)에서 비교한 바와 같이 b 축에 따른 나노 쉬트의 HRTEM 이미지와 잘 부합한다. 이와 관련하여, 매우 드문 경우이기는 하나, 본 발명자들은 a 축에 따라 사이드 이미지를 관찰하였다(도 6 패널E). 또한, 상기 실험 결과로부터, 다이아몬드-형태의 티타네이트 분자 쉬트의 구조는 레피도크로사이트-타입임을 알 수 있다.

[0078] 원소 분석

[0079] 레피도크로사이트-타입의 티타네이트 나노쉬트의 화학식은 $\text{M}_x\text{Ti}_{2-x/4}\diamond_{x/4}\text{O}_4$ 로 표시되고, M 및 $\diamond$ 은 각각 1가 양이온 및 티타늄 베이컨시를 나타내며, x는 약 0.7을 갖는다(Sasaki, T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5851-5858; Sasaki, T et al. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6116-6121; Sasaki, T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4682-4689; Sasaki, T et al. *Supramol. Sci.* **1998**, 5, 367-371; 및 Sasaki, T et al. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10159-10161). 본 발명에서, 시료 D(13.2, 9.1) 및 시료 H(17.7, 12.7)의 결정된 x 값은 각각 0.72 및 0.68이다. 따라서, TMAOH 용액에서 본 발명의 티타네이트 나노쉬트의 단위 셀의 화학식은 $\text{TMA}_x\text{Ti}_{2-x/4}\diamond_{x/4}\text{O}_4$ 로 나타낼 수 있고 x 값은 약 0.7이다.

[0080] 표면처리되지 않은(unpassivated) 분자 티타네이트 쉬트

[0081] 상술한 TEM, 라만, XRD 및 원소 분석 결과는, 본 발명의 나노쉬트는 균일한 다이아몬드 형태 및 크기를 가지고 그 크기는 (7.7, 5.5)에서 (27.3, 19.1)로 다양한 레피도크로사이트-타입의 티타네이트 나노쉬트임을 확실히 보여주었다. 또한, TMAOH 용액에서 상기 레피도크로사이트-타입의 티타네이트 나노쉬트는 티타네이트 분자 쉬트

로 나타낼 수 있다. 이는 나노쉬트의 세 개의 길이 L_a , L_b 및 L_c 가 30 nm 보다 작아 제한적이며, 특히 c 축에 따른 원자 층의 수가 단지 네 개이기 때문이다(도 6 패널B). 본 발명의 티타네이트 분자 쉬트는, 종래 삼-차원의 양자화된 레피도크로사이트-타입의 티타네이트를 엑스폴리에이션(exfoliation)함으로써 제조되었던, 광범위한 레피도크로사이트 티타네이트 쉬트에 대한 훌륭한 보완물이다(Sasaki, T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5851-5858; Sasaki, T et al. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6116-6121; Sasaki, T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4682-4689; Sasaki, T et al. *Supramol. Sci.* **1998**, *5*, 367-371; 및 Sasaki, T et al. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10159-10161). 또한, 엑스폴리에이션된 티타네이트 쉬트는 수 백 나노미터에서 수십 마이크로미터까지 다양하여 크기 면에서 불균일하다.

[0082] 대용량의 바텀-업 과정(Large-Scale Bottom-Up Procedure)

[0083] 최근, 레피도크로사이트-타입의 티타네이트 쉬트는 티타늄 및 산소의 전자빔 증착(e-beam deposition)에 의해 플래티늄(110) 표면에 형성되었고, 이러한 과정을 바텀-업 과정으로 불러 왔으나(Orzali, T et al. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 156101), 상기 방법은 실제 적용가능성이 없었다. 그러나 본 발명의 방법은 쉬트의 크기 및 형태를 조절할 수 있어 실제로 유용한 바텀-업 과정이라 판단한다. 각 배치에 해당하는 산물의 양은 2.6 g 보다 많으며(유기 양이온 제외), 실제 그 수율은 단순히 스케일-업에 의해 용이하게 증가시킬 수 있다.

[0084] 따라서 이러한 대용량의 합성 방법은 촉매로의 즉시 응용 및 층-바이-층(layer-by-layer) 어셈블리를 위한 빌딩 블록으로서의 즉시 응용을 촉진시킬 것이다. 본 발명자들은 균일한 크기 및 형태를 가지는 티타네이트 분자 쉬트는, 응용 분야에 적용됨에 있어서 보다 우수하고 크기-의존적 물리적 특성을 보이며, 티타네이트 및 티타니아 과학에 크게 기여할 것이라고 판단한다. 또한, 상기 실험 결과는 표면 처리제(surface passivating agents) 없이 적당한 온도의 수상 용액에서 점차적으로 크기를 감소시킴으로써 나노 입자를 제조할 수 있음을 보여준다. 또한, 본 발명자들은 본 발명의 방법을 적용하여 다른 금속 이온을 가지는 다양한 산화음이온(oxyanionic)의 분자 쉬트를 제조할 수 있다고 판단한다.

[0085] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0086] 도 1은 TEM 그리드 상에 자기-조립되고, 균일한 크기를 갖는 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 다이아몬드-형태 나노쉬트의 밀집 배열을 보여주는 TEM 이미지이다. 각 나노쉬트의 대각선 길이, L_a (장) 및 L_b (단)는 괄호 안에 기재되어 있다.

[0087] 도 2는 다이아몬드-형태 레피도크로사이트의 개략도 및 장·단 대각선 길이와 두께의 정의를 보여준다.

[0088] 도 3은 TEM 그리드 상에 조립된 보다 큰 수의 티타네이트 나노쉬트의 배열을 보여주는 TEM 이미지이다. 각 나노쉬트의 대각선 길이, L_a (장) 및 L_b (단)는 괄호 안에 기재되어 있다.

[0089] 도 4 패널A는 c축을 따라 보여진 본 발명 나노쉬트의 HRTEM 이미지이고, 도 4 패널B는 상기 패널A의 선택된 영역의 HRTEM 이미지 확대도이며, 도 4 패널C는 상기 패널B의 후리에-변환 회절도이고, 도 4 패널D는 자기-조립된 나노쉬트의 TEM 이미지(삽입도: 선택된 면적의 전자 회절 패턴)이며, 도 4 패널E는 a축을 따라 보여진 나노쉬트의 HRTEM 이미지이고, 도 4 패널F는 상기 패널E의 확대도이다.

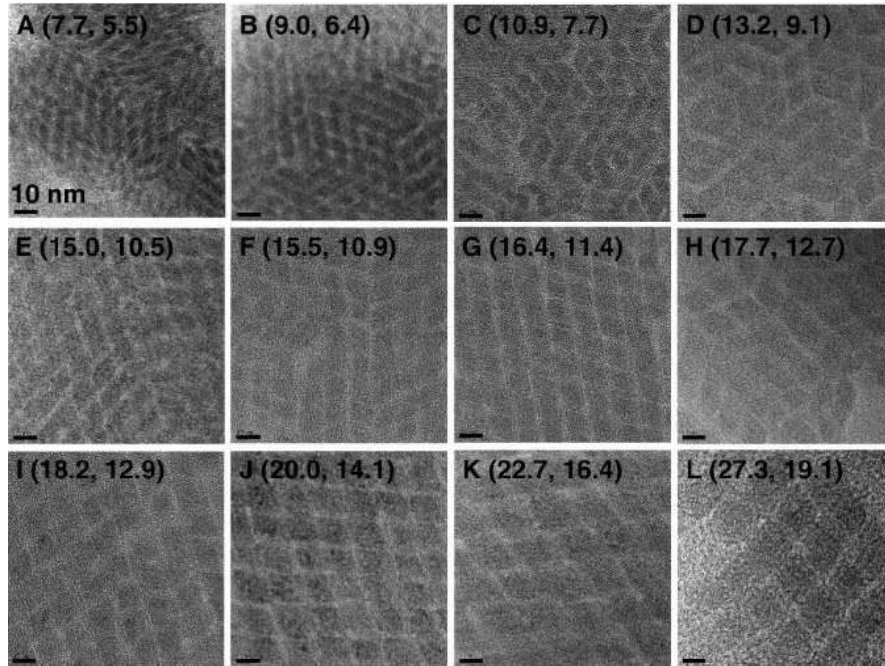
[0090] 도 5 패널A는 에탄올 첨가 용액(하부), 670 mM(중양) 및 220 mM(상부)의 TMAOH 용액으로부터의 나노쉬트의 침전에 의해 얻어진 분말의 XRD 패턴을 보여준다. 도 5 패널B는 나노쉬트 용액(하부) 및 양자화된 레피도크로사이트-타입의 티타네이트(상부)의 침전에 의해 얻어진 고체의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 별표로 표시된 피크는 TMAOH로부터 발생한다.

[0091] 도 6 패널A는 레피도크로사이트-타입 티타네이트 분자 쉬트의 사시도를 보여준다. 청색 볼은 산소를, 적색 볼은 티타늄을 나타낸다. 도 6 패널B의 중앙은 c축에 따라, 그리고 그 외는 각각 [01], [10] 및 [11] 방향에 따른 레피도크로사이트-타입 티타네이트 분자 쉬트의 투영도를 나타낸다. 중앙도의 음영부분은 단위 셀을 나타

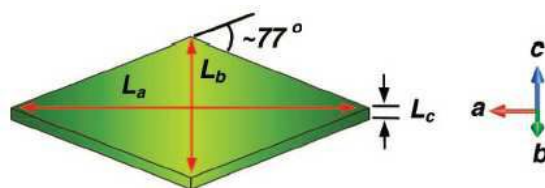
낸다. 이론적 내각은 각각 76.6° 및 103.4° 이다. 도 6 패널 C는 도 4 패널B에 선택된 영역의 후리에-여과 이미지를 보여준다. 삽입도는 c축에 따라 보여진 레피도크로사이트-타입 티타네이트 분자 쉬트의 모의 HRTEM 이미지이다(디포커스, -290 nm ; 두께, 0.5 nm). 도 6 패널D는 도 4 패널F의 선택된 영역이다. 삽입도는 b축에 따라 보여진 레피도크로사이트-타입 티타네이트 분자 쉬트의 모의 HRTEM 이미지이다(디포커스, -240 nm ; 두께, 11 nm). 도 6 패널E는 a축에 따라 보여진 레피도크로사이트-타입 티타네이트 분자 쉬트의 HRTEM 이미지이다(디포커스, -340 nm ; 두께, 16 nm).

도면

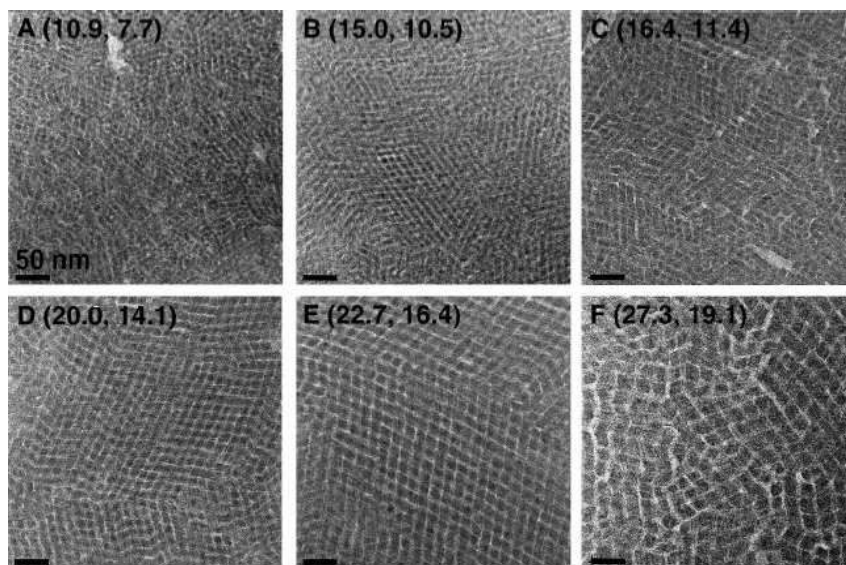
도면1



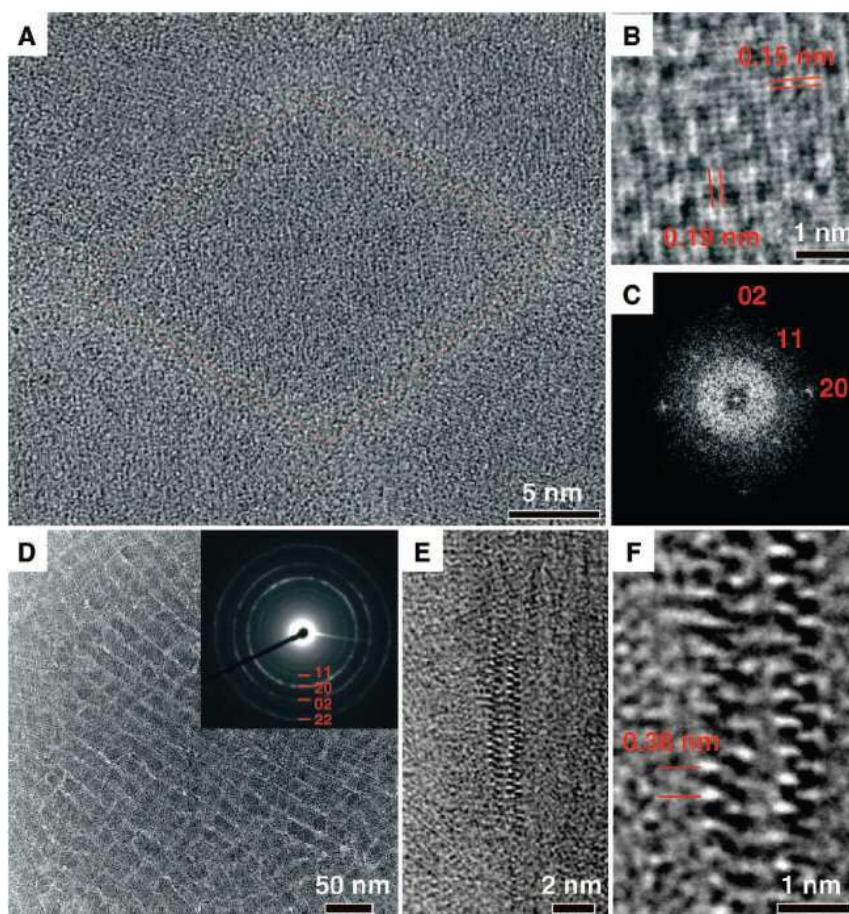
도면2



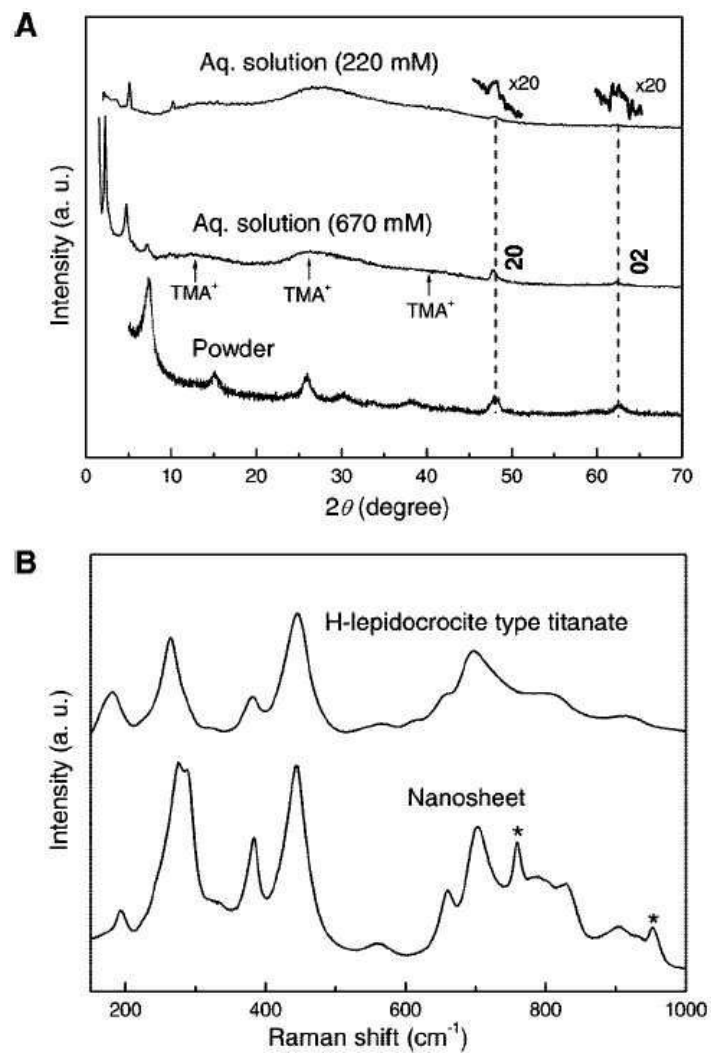
도면3



도면4



도면5



도면6

