



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0075332
(43) 공개일자 2017년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 220/18 (2006.01) B01J 23/06 (2006.01)
B01J 23/14 (2006.01) B01J 23/24 (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01) B01J 32/00 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 220/18 (2013.01)
B01J 23/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0184851

(22) 출원일자 2015년12월23일

심사청구일자 2015년12월23일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

윤호규

서울특별시 서초구 서초중앙로 200 삼풍아파트 11동 205호

조계룡

서울특별시 성북구 화랑로 115-7, 302호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이동건

전체 청구항 수 : 총 12 항

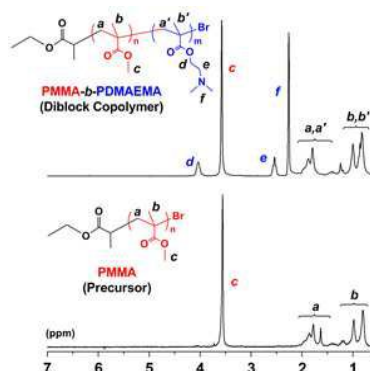
(54) 발명의 명칭 이온성 블록 공중합체, 카본나노튜브 담지체, 카본나노튜브-그래핀산화물 복합체 및 금속 촉매

(57) 요약

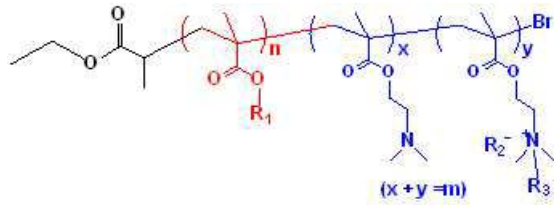
하기의 구조식 1로 표시되는 이온성 블록공중합체가 개시된다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



<구조식 1>



여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,

a) R_1 이 소수성 특성의 경우 알킬기, 벤질기, 싸이클로헥실기, 퍼플릴기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이며, b) R_1 이 친수성 특성의 경우 알킬 엑시드기, 에틸렌 글라이콜기 및 알킬 알콜기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이며,

R_2 는 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로젠 그룹으로부터 선택된 하나이며, R_3 는 벤질기, 나프탈렌기, 쿠마린기, 로다민기, 플로로센기, 피렌기, 펜타센기, 싸이오펜기 및 아닐린기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이며, n 은 10 내지 50의 정수이고, m 은 $m \leq n \leq 100$ 범위 내의 정수이며, x 는 y 보다 크거나 같은 정수이며 y 는 1이상의 정수이다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/14 (2013.01)

B01J 23/24 (2013.01)

B01J 23/38 (2013.01)

B01J 23/72 (2013.01)

B01J 23/74 (2013.01)

B01J 32/00 (2013.01)

C08F 220/56 (2013.01)

(72) 발명자

서훈영

서울특별시 강서구 화곡로63길 77, 녹십초혜미리타운 11동 402호

염용식

경기도 수원시 장안구 장안로18번길 29, 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 Q1205983

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업융합기술산업핵심기술개발사업

연구과제명 계면 초평활화를 위한 154 kV 초고압 전력케이블용 나노카본 기반 반도체 컴파운드 소재기술 개발

기여율 1/1

주관기관 (주)경원소재

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

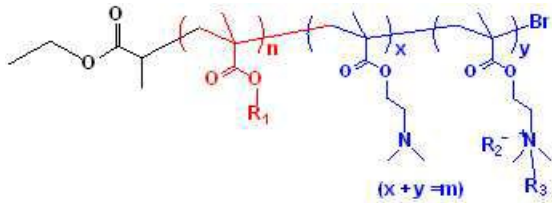
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 구조식 1로 표시되는 이온성 블록공중합체.

<구조식 1>



여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,

a) R_1 이 소수성 특성의 경우 알킬기, 벤질기, 싸이클로헥실기, 퍼퓨틸기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이며, b) R_1 이 친수성 특성의 경우 알킬 엑시드기, 에틸렌 글라이콜기 및 알킬 알콜기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이며,

R_2 는 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로젠 그룹으로부터 선택된 하나이며,

R_3 는 벤질기, 나프탈렌기, 쿠마린기, 로다민기, 플로로젠기, 피렌기, 펜타젠기, 싸이오펜기 및 아닐린기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이며,

n 은 10 내지 50의 정수이고, m 은 $m \leq n \leq 100$ 범위 내의 정수이며,

x 는 y 보다 크거나 같은 정수이며 y 는 1이상의 정수임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R_1 이 알킬기의 경우, 선형 알킬기가 연속적으로 1개 내지 18개를 가질 수 있으며 또는 비 연속적으로는 아이소뷰틸기, 2-에틸헥실기, 터서리뷰틸기로 이루어진 것을 특징으로 하는 이온성 블록공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R_3 를 포함하는 블록은 친수성 이온 그룹과 소수성 R_3 그룹을 구비함에 따라 양친매성 특성을 보이는 단량체로 정의되는 것을 특징으로 하는 이온성 블록공중합체.

청구항 4

청구항 제1항의 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브를 포함하는 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브 담지체.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 R_2 및 R_3 가 상기 카본나노튜브에 대하여 양이온-파이 결합 또는 파이-파이 결합과 같은 물리적 결합을 이루는 것을 특징으로 하는 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브 담지체.

청구항 6

제4항에 있어서, 2.4 내지 9 범위의 용매 극성도를 갖는 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브 담지체.

청구항 7

청구항 제4항의 카본나노튜브 담지체가 산화 그래핀에 도입된 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체.

청구항 8

제7항에 있어서, 2.4 내지 9 범위의 용매 극성도를 갖는 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 카본나노튜브 담지체는 30 내지 90중량%를 가지는 것을 특징으로 하는 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체.

청구항 10

제7항의 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체에 금속 나노 입자가 담지된 금속 촉매.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 Ag, Au, Pd, Ni, Pt, Co, Ru, Cu, Zn, Fe, Cr, Mo, Pb, 이들의 합금 및 이들의 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 촉매.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 0.1 내지 77.0 중량%를 갖는 것을 특징으로 금속 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온성 블록 공중합체, 카본나노튜브 담지체, 카본나노튜브-그래핀산화물 복합체 및 금속 촉매에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 효과적인 촉매 반응을 위한 금속 촉매를 담지할 수 있는 이온성 블록 공중합체, 카본나노튜브 담지체, 카본나노튜브-그래핀산화물 복합체 및 금속 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 나노입자들은 유용하게 많이 연구 및 적용되고 있다. 특히 금속나노 입자가 갖는 촉매 작용을 응용하는 기술에 대한 연구 개발이 세계적으로 진행되고 있다. 이러한 촉매작용은 기체상태의 반응물뿐만 아니라 액체상의 반응물에 있어서도 효과적인 촉매작용을 일으킨다.

[0003] 현재까지의 연구에서 보고된 바로는 금속 나노입자의 촉매작용에 있어서 가장 중요한 요소는 금속 나노입자의 크기이며, 또 다른 요소로는 금속 나노입자의 형태와 촉매입자의 표면, 즉 결정면 등이 있다. 이러한 금속나노 입자는 주로 독립적으로 촉매반응에 이용되거나 기반물질인 담지체에 담지시켜 적용하게 된다.

[0004] 독립적인 금속 나노입자가 촉매반응에서 주로 고르게 분산된 상태로 적용될 수 있다. 하지만 분산 안정도가 떨어지고 반응 과정에서 서로 응집되는 현상이 발생하여 상기 촉매작용에 영향을 미치는 중요한 요소들이 악화되는 경향을 보인다.

[0005] 반면, 기반물질의 담지체에 금속 촉매를 담지하여 적용하는 경우는 기반물질 내부에 금속 나노입자간의 분산도가 높고 안정성 또한 높고 구조적으로 이차원 또는 삼차원 구조를 가짐으로써 반응물과의 상호작용을 높여 반응물의 금속촉매로의 확산 효과를 기대할 수 있으며, 기반물질은 주로 용매 내에서 이질적으로 존재하기 쉬워 손쉽게 재사용가능한 장점을 가지고 있다. 하지만, 지나치게 많은 양의 촉매를 사용하게 만드는 단점이 있다. 이때 기반물질로 주로 이용되는 물질로는 카본계열의 카본블랙, 카본나노튜브, 그래핀 등이 있고 산화금속과 세라믹 계열이 사용될 수 있으며 파이버 형태의 기반물질 또한 적용되고 있다.

[0006] 다양한 기반물질 중에서 특히 카본계열의 기반물질은 상대적으로 높은 전기전도도를 가지고 금속 촉매의 분산도를 유지시켜주며 내구성이 높은 특성을 가진다. 특히 그래핀 계열의 카본 기반물질은 2차원 구조를 가지고 있어 상기의 카본계열의 기반물질 중에서 가장 효과적인 기반물질로 알려져 있다.

[0007] 하지만 카본물질간의 강한 pi-pi 상호작용은 기반물질간의 뭉치는 현상을 발생시켜 금속 나노 입자들을 담지하

거나 촉매반응이 발생할때 침전되는 현상을 발생시켜 촉매의 담지량이 낮거나 촉매작용의 효율을 낮추는 단점을 가지고 있다.

[0008] 또한 그래핀은 넓은 면적의 2차원구조를 가지고 있어 용액상에서 접히는 현상이 발생되어 이차원 구조의 장점을 감소시키는 현상을 발생시킬 수 있다. 이러한 문제를 해결하고자 본 발명에서는 카본기반물질의 장점을 증대시키고 특히 그래핀의 이차원구조를 유지시키면서 용액에 분산성을 유지시켜 촉매의 담지율을 높이고 촉매의 효율을 증대시킬 수 있는 카본 기반물질의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 목적은 카본 계열의 기반 물질의 응집을 억제할 수 있는 이온성 블록 공중합체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 일 목적은 응집 현상이 억제될 수 있으며 금속 나노 입자의 분산성을 유지할 수 있는 탄소나노튜브 담지체를 제공하는 것이다.

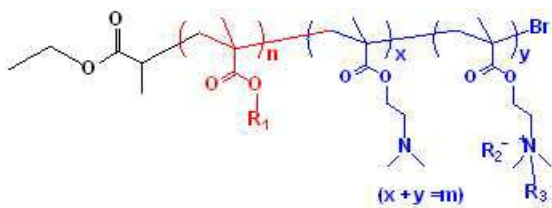
[0011] 본 발명의 일 목적은 응집 현상이 억제될 수 있으며 금속 나노 입자의 분산성을 유지할 수 있는 탄소나노튜브-그래핀 산화물 복합체를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 일 목적은 응집 현상이 억제될 수 있으며 금속 나노 입자의 분산성을 유지하여 촉매 특성을 개선할 수 있는 금속 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로, 하기의 구조식 1로 표시되는 이온성 블록공중합체가 개시된다.

[0014] <구조식 1>



[0015]

[0016] 여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,

[0017] a) R_1 이 소수성 특성의 경우 알킬기, 벤질기, 싸이클로헥실기, 퍼퓨릴기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이며, b) R_1 이 친수성 특성의 경우 알킬 엑시드기, 에틸렌 글라이콜기 및 알킬 알콜기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이며,

[0018] R_2 는 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로겐 그룹으로부터 선택된 하나이며,

[0019] R_3 는 벤질기, 나프탈렌기, 쿠마린기, 로다민기, 플로로젠기, 피렌기, 펜타젠기, 싸이오펜기 및 아닐린기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이며,

[0020] n 은 10 내지 50의 정수이고, m 은 $m \leq n \leq 100$ 범위 내의 정수이며,

[0021] x 는 y 보다 크거나 같은 정수이며 y 는 1이상의 정수이다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 R_1 이 알킬기의 경우, 선형 알킬기가 연속적으로 1개 내지 18개를 가질 수 있으며 또는 비연속적으로는 아이소뷰틸기, 2-에틸헥실기, 터셔리뷰틸기로 이루어질 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 R_3 를 포함하는 블록은 친수성 이온 그룹과 소수성 R_3 그룹을 구비함에 따라 양친매성 특성을 보이는 단량체로 정의될 수 있다.

[0024] 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로 금속 나노 입자의 담지용 탄소나노튜브 담지체는 상기 구조식 1의 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브를 포함한다.

- [0025] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 R_2 및 R_3 가 상기 카본나노튜브에 대하여 양이온-파이 결합 또는 파이-파이 결합과 같은 물리적 결합을 이룰 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브 담지체는 2.4 내지 9 범위의 용매 극성도를 가질 수 있다.
- [0027] 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로, 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체는 상기 카본나노튜브 담지체가 산화 그래핀에 도입될 수 있다.
- [0028] 여기서, 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체는 2.4 내지 9 범위의 용매 극성도를 가질 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 카본나노튜브 담지체는 30 내지 90중량%를 가질 수 있다.
- [0030] 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로, 상기 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체에 금속 나노 입자가 담지되어 형성된 금속 촉매가 개시된다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 Ag, Au, Pd, Ni, Pt, Co, Ru, Cu, Zn, Fe, Cr, Mo, Pb, 이들의 합금 및 이들의 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 0.1 내지 77.0 중량%를 가질 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명의 실시예들에 따르면, 이온성 블록 공중합체가 친수성 이온 그룹과 소수성 그룹을 모두 구비함에 따라 양친매성 특성을 가진다. 즉, 산화 그래핀은 주로 극성용매나 물에만 분산성을 가지는 반면에, 이온성 블록 공중합체는 비극성용매인 톨루엔(극성도: 2.4)부터 극성 용매인 물(극성도:9)까지 모두 분산이 가능한 기반물질로 응용될 수 있다.
- [0034] 또한, 이온성 블록 공중합체를 카본나노튜브에 코팅한 카본나노튜브 담지체는 카본나노튜브를 도핑하는 효과가 있어 전자 이동도를 증가시킬 수 있다. 나아가, 산화 그래핀만을 담지체로 이용할 경우 낮은 전기전도도를 가지나, 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체의 적용을 통하여 전자 이동도를 증대시킬 수 있다.
- [0035] 한편, 산화 그래핀에 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브의 도입된 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체는 카본 물질간의 pi-pi 상호작용 뿐 만 아니라 양이온-pi 상호작용 및 양이온-음이온 스테틱 상호작용으로 인하여 더욱 안정적인 하부구조를 형성할 수 있다. 또한 하부구조의 외면을 구성하게 되는 블록 공중합체의 폴리메틸메타아크릴레이트는 카본 구조체간의 공간역할을 하면서 기반물질간의 상호작용을 줄여 응집 현상을 감소시켜 용매안의 촉매의 분산도를 높일 수 있다.
- [0036] 그리고, 산화 그래핀에 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브의 도입된 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체에는, 카본나노튜브가 상대적으로 넓은 이차원구조를 가지는 산화 그래핀이 접히거나 비트어지는 현상을 줄여주는 지지체 역할을 함으로써 산화 그래핀이 상대적으로 넓은 면적의 이차원 구조를 유지할 수 있도록 한다. 이러한 특성은 금속 나노 입자들을 촉매로서 담지하는 담지체로 이용될 경우, 상대적으로 넓은 면적을 제공하여 많은 금속 나노 입자들을 담지할 수 있으며 촉매반응에서 반응물과의 상호작용을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 블록 공중합체(PMMA-b-PDMAEMA) 및 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 각각을 ^1H NMR(Nuclear magnetic resonance; 핵자기공명) 분석법을 통하여 분석한 스펙트럼들이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 블록 공중합체(PMMA-b-PDMAEMA) 및 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 각각의 분자량 및 분자량 분산도를 GPC(Gel Permeation Chromatography)분석법을 통하여 분석한 그래프들이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 피렌기가 도입된 블록 공중합체를 ^1H NMR(Nuclear magnetic resonance; 핵자기공명) 분석법을 통하여 분석한 스펙트럼들이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이온성 블록 공중합체가 코팅된 카본나노튜브 담지체를 나타내는 투과 전자현미경 사진들이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이온성 블록 공중합체가 코팅된 카본나노튜브 담지체를 열중량분석(Thermo Gravimetric Analysis; TGA) 법으로 분석한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체를 나타내는 투과 전자 현미경 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매를 나타내는 모식도이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매를 나타내는 X-ray 분석법으로 촬영한 사진들이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매를 4-나이트로페놀(4-nitrophenol)로 색변화를 관찰한 사진들이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매에 대하여 4-나이트로페놀(4-nitrophenol)을 이용하여 자외선 및 가시선 분광분석법(UV-Visible Spectrometer)으로 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

[0039] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

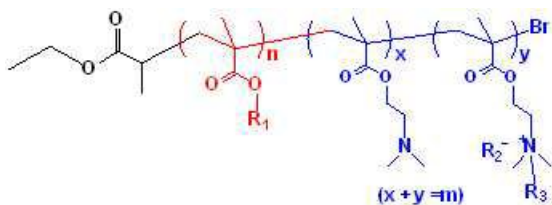
[0040] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0041] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0042] 이온성 블록공중합체

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 이온성 블록공중합체는 하기의 구조식 1로 표시된다.

[0044] <구조식 1>



[0045] 여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,
[0046]

[0047] 상기 R₁이 소수성 특성의 경우 알킬기, 벤질기, 싸이클로헥실기, 퍼퓨릴기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다. 한편, R₁이 친수성 특성의 경우 알킬 에시드기, 에틸렌 글라이콜기 및 알킬 알콜기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나다.

[0048] 예를 들면, 상기 R_1 이 알킬기의 경우, 선형 알킬기가 연속적으로 1개 내지 18개를 가질 수 있으며 또는 비연속적으로는 아이소뷰틸기, 2-에틸헥실기, 터셔리뷰틸기로 이루어질 수 있다.

[0049] 한편, R_2 는 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로젠 그룹으로부터 선택된 하나이다. 또한, R_3 는 벤질기, 나프탈렌기, 쿠마린기, 로다민기, 플로로센기, 피렌기, 펜타센기, 싸이오펜기 및 아닐린기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다.

[0050] 또한, 상기 R_3 를 포함하는 블록은 친수성 이온 그룹과 소수성 R_3 그룹을 구비함에 따라 양친매성 특성을 보이는 단량체로 정의될 수 있다.

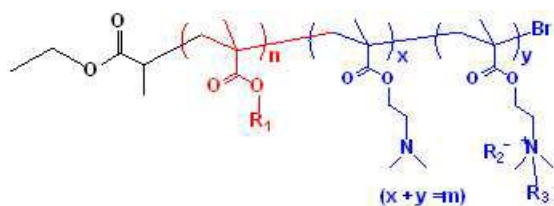
[0051] 그리고, n 은 10 내지 50의 정수이고, m 은 $m \leq n \leq 100$ 범위 내의 정수이며, x 는 y 보다 크거나 같은 정수이며 y 는 1이상의 정수이다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 이온성 블록공중합체에 따르면, 친수성 이온 그룹과 소수성 그룹을 모두 구비함에 따라 양친매성 특성을 가진다. 즉, 산화 그래핀은 주로 극성용매나 물에만 분산성을 가지는 반면에, 이온성 블록 공중합체는 비극성용매인 톨루엔(극성도: 2.4)부터 극성 용매인 물(극성도:9)까지 모두 분산이 가능한 기반 물질로 응용될 수 있다.

[0053] 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브 담지체

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브 담지체는 하기의 구조식 1로 표시되는 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브를 포함한다.

[0055] <구조식 1>



[0056] 여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,
[0057]

[0058] 상기 R_1 이 소수성 특성의 경우 알킬기, 벤질기, 싸이클로헥실기, 퍼퓨틸기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다. 한편, R_1 이 친수성 특성의 경우 알킬 엑시드기, 에틸렌 글라이콜기 및 알킬 알콜기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다.

[0059] 한편, R_2 는 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로젠 그룹으로부터 선택된 하나이다. 또한, R_3 는 벤질기, 나프탈렌기, 쿠마린기, 로다민기, 플로로센기, 피렌기, 펜타센기, 싸이오펜기 및 아닐린기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다.

[0060] 또한, 상기 R_3 를 포함하는 블록은 친수성 이온 그룹과 소수성 R_3 그룹을 구비함에 따라 양친매성 특성을 보이는 단량체로 정의될 수 있다.

[0061] 그리고, n 은 10 내지 50의 정수이고, m 은 $m \leq n \leq 100$ 범위 내의 정수이며, x 는 y 보다 크거나 같은 정수이며 y 는 1이상의 정수이다.

[0062] 이 경우, 상기 R_2 및 R_3 가 상기 카본나노튜브에 대하여 양이온-파이 결합 또는 파이-파이 결합과 같은 물리적 결합을 이룰 수 있다. 이로써, 카본나노튜브 및 이온성 블록 공중합체가 상대적으로 강한 결합을 함에 따라 구조적 안정성이 확보될 수 있다.

[0063] 또한, 이온성 블록 공중합체를 카본나노튜브에 코팅한 카본나노튜브 담지체는 카본나노튜브를 도핑하는 효과가 있어 전자 이동을 증가시킬 수 있다.

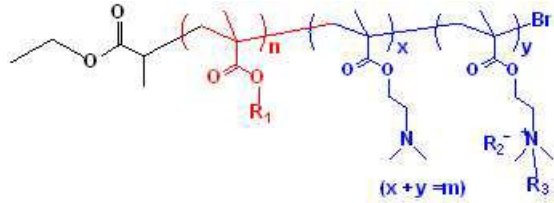
[0064] 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브 담지체는 친수성 이온 그룹과 소수성 그룹을 모두 구비하는 이온성 블록 공중합체를 포함함에 따라, 양친매성 특성을 가진다. 즉, 산화 그래핀은 주로 극성용매나 물에만 분산성을 가지는 반면에, 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브 담지체는 비극성용매인 톨루엔(극성도: 2.4)부터 극성 용매

인 물(극성도:9)까지 모두 분산이 가능한 기반물질로 응용될 수 있다.

[0065] 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체

[0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 나노 입자의 담지용 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체는 하기의 구조식 1로 표시되는 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브가 산화 그래핀에 도입되어 형성된다.

[0067] <구조식 1>



[0068]

[0069] 여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,

[0070] 상기 R_1 이 소수성 특성의 경우 알킬기, 벤질기, 싸이클로헥실기, 퍼퓨틸기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다. 한편, R_1 이 친수성 특성의 경우 알킬 엑시드기, 에틸렌 글라이콜기 및 알킬 알콜기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다.

[0071] 한편, R_2 는 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로젠 그룹으로부터 선택된 하나이다. 또한, R_3 는 벤질기, 나프탈렌기, 쿠마린기, 로다민기, 플로로센기, 피렌기, 펜타센기, 싸이오펜기 및 아닐린기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다.

[0072] 또한, 상기 R_3 를 포함하는 블록은 친수성 이온 그룹과 소수성 R_3 그룹을 구비함에 따라 양친매성 특성을 보이는 단량체로 정의될 수 있다.

[0073] 그리고, n 은 10 내지 50의 정수이고, m 은 $m \leq n \leq 100$ 범위 내의 정수이며, x 는 y 보다 크거나 같은 정수이며 y 는 1이상의 정수이다.

[0074] 여기서, 전체 복합체의 중량 대비 상기 카본나노튜브 담지체는 30 내지 90중량%를 가질 수 있다.

[0075] 산화 그래핀만을 담지체로 이용할 경우 상기 담지체가 상대적으로 낮은 전기전도도를 가지나, 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체를 담지체로 적용할 경우 카본나노튜브를 포함함에 따라 전자 이동도가 증대될 수 있다.

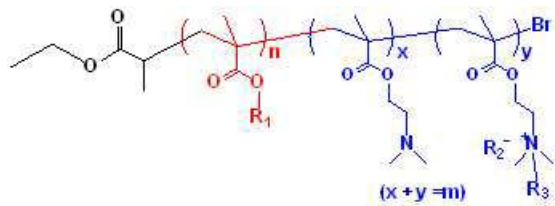
[0076] 한편, 산화 그래핀에 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브의 도입된 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체는 카본 물질간의 π - π 상호작용 뿐 만 아니라 양이온- π 상호작용 및 양이온-음이온 스테틱 상호작용으로 인하여 더욱 안정적인 하부구조를 형성할 수 있다. 또한 하부구조의 외면을 구성하게 되는 블록 공중합체의 폴리메틸메타아크릴레이트는 카본 구조체간의 공간역할을 하면서 기반물질간의 상호작용을 줄여 응집 현상을 감소시켜 용매안의 촉매의 분산도를 높일 수 있다.

[0077] 그리고, 산화 그래핀에 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브의 도입된 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체에는, 카본나노튜브가 상대적으로 넓은 이차원구조를 가지는 산화 그래핀이 접히거나 비틀어지는 현상을 줄여주는 지지체 역할을 함으로써 산화 그래핀이 상대적으로 넓은 면적의 이차원 구조를 유지할 수 있도록 한다. 이러한 특성은 금속 나노 입자들을 촉매로서 담지하는 담지체로 이용될 경우, 상대적으로 넓은 면적을 제공하여 많은 금속 나노 입자들을 담지할 수 있으며 촉매반응에서 반응물과의 상호작용을 증가시킬 수 있다.

[0078] 금속 촉매

[0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매는 하기의 구조식 1로 표시되는 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브가 산화 그래핀에 도입되어 형성된 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체에 금속 나노 입자가 담지되어 형성된다.

[0080] <구조식 1>



[0081]

[0082] 여기서, 백본은 아크릴 또는 메타아크릴을 기본구조로 가지며,

[0083] 상기 R_1 이 소수성 특성의 경우 알킬기, 벤질기, 싸이클로헥실기, 퍼퓨틸기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다. 한편, R_1 이 친수성 특성의 경우 알킬 엑시드기, 에틸렌 글라이콜기 및 알킬 알콜기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다.

[0084] 한편, R_2 는 브롬, 클로라이드 및 요오드로 이루어진 할로젠 그룹으로부터 선택된 하나이다. 또한, R_3 는 벤질기, 나프탈렌기, 쿠마린기, 로다민기, 플로로센기, 피렌기, 펜타센기, 싸이오펜기 및 아닐린기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나이다.

[0085] 또한, 상기 R_3 를 포함하는 블록은 친수성 이온 그룹과 소수성 R_3 그룹을 구비함에 따라 양친매성 특성을 보이는 단량체로 정의될 수 있다.

[0086] 그리고, n 은 10 내지 50의 정수이고, m 은 $m \leq n \leq 100$ 범위 내의 정수이며, x 는 y 보다 크거나 같은 정수이며 y 는 1이상의 정수이다.

[0087] 여기서, 상기 금속 나노 입자는 Ag, Au, Pd, Ni, Pt, Co, Ru, Cu, Zn, Fe, Cr, Mo, Pb, 이들의 합금 및 이들의 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0088] 또한, 상기 금속 나노 입자는 0.1 내지 77.0 중량%를 가질 수 있다.

[0089] **실시예1. 피렌 기능기를 가지는 이온성 블록공중합체의 합성**

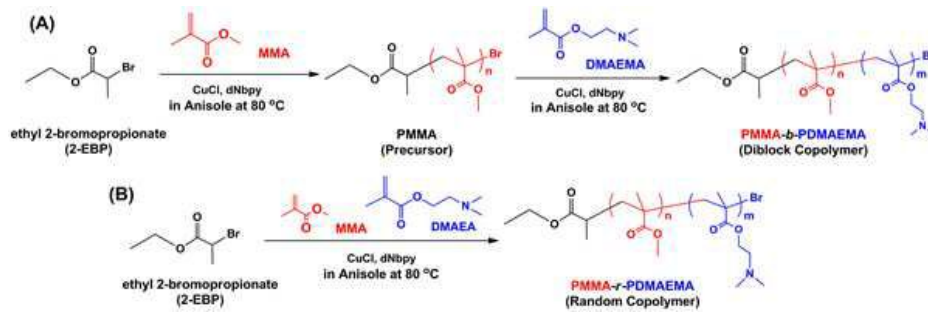
[0090] a) 메틸메타아크릴레이트 와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 (PMMA-PDMAEMA) 블록공중합체의 합성:

[0091] 상기 블록 공중합체는 리빙라디칼 중합법에 일종인 ATRP 중합법을 이용하여 반응식 1에 따라 제조하였다. 100 mL 플라스크에 $CuCl_1$ (0.78 mmol, 77.7 mg), 엔아이솔 (10.5 mL), dNbpy (1.6mmol, 0.64mg), 메틸메타아크릴레이트 (MMA) (56 mmol, 6.0 mL), 그리고 700 mM로 톨루엔에 용해된 2-EBP (0.6 mmol, 0.9 mL, toluene)를 Ar 가스를 흘려주면서 넣었다. 10분간 교반을 시킨 후 준비된 80 °C 오일 베스에 넣고 14 시간동안 반응을 보내고 난 후 778 °C로 온도를 떨어트려 반응을 멈추었다.

[0092] 반응 용액에 10 mL의 THF 용매를 넣어 묻히고 이 용액을 알루미늄옥사이드로 채워져 있는 컬럼관을 통과시켜 금속촉매를 제거하고 200 mL 의 메탄올에 폴리메틸메타아크릴레이트용액을 부어서 하얀색 침전물을 얻었고 상온에서 2일 동안 진공건조 시켰다. 이로써, 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)를 획득하였다.

[0093] 이후, 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 (PDMAEAM) 공중합체 합성을 위하여 50 mL 플라스크에 $CuCl_1$ (0.68 mmol, 62.1 mg), 엔아이솔 (8.3 mL), dNbpy (1.3 mmol, 0.51 mg), 폴리메틸메타아크릴레이트 (0.5 mmol, 1 g), 그리고 다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트(DMAEMA) (15 mmol, 2.54 mL)를 Ar 가스를 흘려주면서 넣었다. 10분간 교반을 시킨 후 준비된 80 °C 오일 베스에 넣고 12 시간동안 반응을 보내고 난 후 778 °C로 온도를 떨어트려 반응을 멈추었다. 반응 용액에 10 mL의 THF 용매를 넣어 묻히고 이 용액을 알루미늄옥사이드로 채워져 있는 컬럼관을 통과시켜 금속촉매를 제거하고 200 mL 의 헥산에 폴리메틸메타아크릴레이트-폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 블록공중합체용액을 부어서 하얀색 침전물을 얻었고 상온에서 2일동안 진공건조를 시켰다. 이로써, 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 (PMMA-PDMAEMA) 블록공중합체를 획득하였다.

[0094] <반응식 1>



[0095]

[0096] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 블록 공중합체(PMMA-b-PDMAEMA) 및 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 각각을 ^1H NMR(Nuclear magnetic resonance; 핵자기공명) 분석법을 통하여 분석한 스펙트럼들이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 블록 공중합체(PMMA-b-PDMAEMA) 및 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 각각의 분자량 및 분자량 분산도를 GPC(Gel Permeation Chromatography)분석법을 통하여 분석한 그래프들이다.

[0097] 도 1 및 도 2를 참조하면, 얻어진 폴리메틸메타아크릴레이트 (PMMA)의 구조분석하기 위하여, ^1H NMR 분석법으로 행하였고 그 분자량 및 분자량 분산도는 도 2를 통하여 GPC 분석법을 통하여 행하였다. 그 결과, 중합 전환율이 97%이며, 분자량(M_n)은 9,500 g/mol, 다분산지수(polydispersity index, PDI)가 1.21 으로 측정되었다.

[0098] 한편, 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 (PMMA-PDMAEMA) 블록공중합체의 구조 분석도 동일하게 수행되었다. 그 결과, 중합 전환율이 93%, 분자량(M_n)은 13,000 g/mol, 다분산지수(polydispersity index, PDI)가 1.17 으로 측정되었다. 또한, 블록공중합체의 무게분율 PMMA : PDMAEMA 은 0.66 : 0.34 임을 알 수 있다.

[0099] b) 피렌 기능이 도입된 메틸메타아크릴레이트 와 폴리다이메틸아미노에틸메타아크릴레이트 (PMMA-PDMAEMA) 블록공중합체의 합성:

[0100] 피렌 기능기 도입은 아래의 반응식 2에 따라 진행하였다. 100 mL 플라스크에 PMMA-PDMAEMA (0.5 g) 블록공중합체를 넣고 DMF (9.6 mL)를 넣어서 30분동안 잘 녹인다. 1-(bromomethyl)pyrene (0.16 g, 0.056 mM)를 넣고 상온에서 24 시간동안 반응을 보냈다. DMF 용매를 제거 후 10 mL THF로 결과물을 녹인 후 200 mL의 헥산에 넣어서 침전물을 얻었다. 결과물은 상온에서 진공건조를 2일 동안 진행했다.

[0101] <반응식 2>



[0102]

[0103] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 피렌기가 도입된 블록 공중합체를 ^1H NMR(Nuclear magnetic resonance; 핵자기공명) 분석법을 통하여 분석한 스펙트럼들이다.

[0104] 도 3을 참조하면, 도 3의 (B)의 경우 피렌 기능기(h)가 블록공중합체에 도입되어 있음을 확인할 수 있다.

[0105] **실시예2. 피렌 기능을 가지는 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본 나노튜브 담지체의 제조**

[0106] 피렌 기능을 가지는 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브 담지체는 아래의 반응식3에 따라서 제조되었다. 100 mL 바이알에 10 mg의 카본나노튜브를 넣고 90 mL의 클로로포름 (chloroform)을 넣고 10분간 초음파 처리를 행하였다. 30 mg의 피렌 기능을 가지는 이온성 블록공중합체를 10 mL의 클로로포름을 이용하여 녹인 후 카본나노튜브 현탁액에 넣고 초음파 처리를 30분간 진행하였고 이 후에 아이스베스에 넣고 1시간동안 교반을 진행하였다.

[0107] 이후에 원심분리를 500 rpm으로 5분간 진행하여 반응하지 않은 카본 나노튜브를 제거하였고 다시 클로로포름을 이용하여 원심분리를 2회 더 시행하였다. 이후에 필터를 통하여 반응하지 않은 블록공중합체를 제거하고 피렌 기능을 가지는 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브를 얻을 수 있었다.

[0108] <반응식 3>



[0109]

[0110] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이온성 블록 공중합체가 코팅된 카본나노튜브 담지체를 나타내는 투과 전자 현미경 사진들이다. 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이온성 블록 공중합체가 코팅된 카본나노튜브 담지체를 열중량분석(Thermo Gravimetric Analysis; TGA) 법으로 분석한 그래프이다.

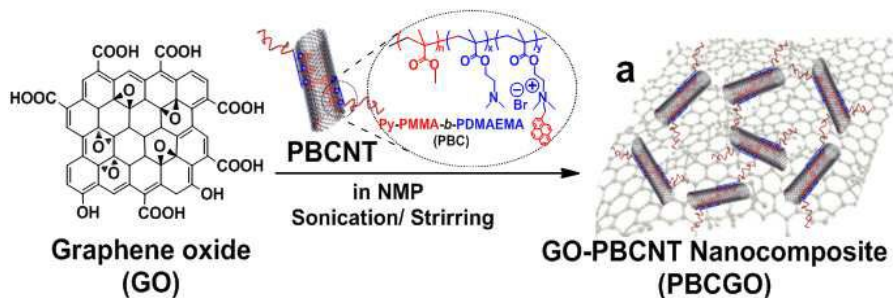
[0111] 도 4 및 도 5를 참조하면, 도 4의 투과 전자 현미경 사진에서 카본나노튜브의 두께가 증가하는 현상이 확인된다.

[0112] 또한, 도 5의 열중량분석법을 통하여 36%의 무게비율 감소에 따라, 블록공중합체가 도입된 것을 확인된다.

[0113] **실시예3. 카본나노튜브- 산화 그래핀 복합체의 제조**

[0114] 물에 분산된 산화 그래핀 (5 mL, 2 mg/mL) 에 90 mL의 메탄올을 넣고 초음파처리를 10분간 진행하여 고르게 분산시켰다. 피렌 기능기를 가지는 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브 (10 mg)을 넣고 10분간 초음파처리를 진행한다. 그리고 아이스베스에 넣고 12시간동안 교반을 시키고 필터를 통하여 피렌 기능기를 가지는 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본 나노튜브가 도입된 산화 그래핀을 반응식 4와 같은 공정을 통하여 얻을 수 있다.

[0115] <반응식 4>



[0116]

[0117] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체를 나타내는 투과 전자 현미경 사진이다.

[0118] 도 6을 참조하면, 블록 공중합체가 코팅된 카본나노튜브-산화 그래핀 복합체를 분석한 결과, 블록 공중합체가 코팅된 카본나노튜브 및 산화 그래핀 간의 비율에 따라 산화 그래핀의 함량과 비교할 때 블록 공중합체가 코팅된 카본 나노튜브의 함량이 더 많거나 같은 경우에는 산화 그래핀이 응집되지 않고 퍼져있는 현상을 보였으며 그 예가 도 6 (함량비가 5:5임)에 나타나있다.

[0119] **실시예4. 금속 촉매의 제조**

[0120] a) *N*-methylpyrrolidone (NMP) 에 분산된 피렌 기능기를 가지는 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브가 도입된 산화 그래핀 (6 mL, 0.5 mg/mL)에 NMPd에 분산되어있는 AgNO_3 , HAuCl_4 , 또는 Na_2PdCl_4 (0.6mL, 10mM) 금속 전구체를 넣고 5분간 초음파 처리를 한다.

[0121] b) 물에 녹아있는 NaBH_4 (0.6 mL, 20 mM)을 넣고 상온에서 30분간 교반을 진행한다.

[0122] c) 30 mL의 물을 넣고 원심분리를 하여 침전물을 제외한 액체를 제거하고 아세톤과 에탄올을 1:1로 섞어 2회 더 원심분리를 진행한다. 얻어진 침전물을 물에 넣고 0.1 mg/mL로 분산시켜 보관한다.

[0123] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매를 나타내는 모식도이다. 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매를 나타내는 X-ray 분석법으로 촬영한 사진들이다.

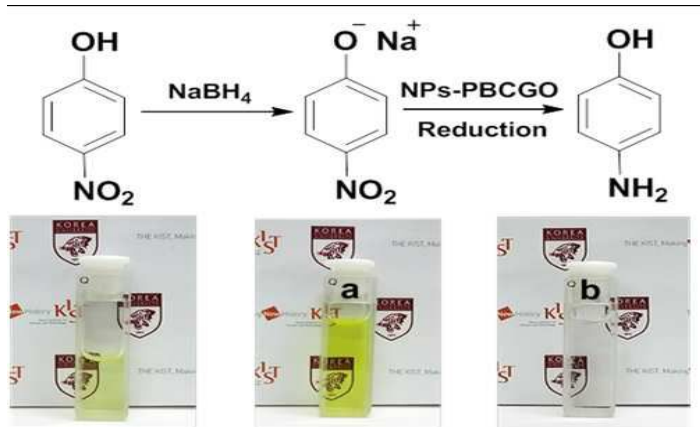
[0124] 도 7 및 도 8을 참조하면, 투과 전자 현미경 분석 및 X-ray 분석을 통하여 금속 촉매의 크기, 모양, 표면구조,

금속원소 및 결정구조 분석을 시행하였다.

[0125] 실시예4의 금속 촉매의 특성 평가

[0126] 촉매특성을 확인하기 위하여 4-나이트로페놀 (4-nitrophenol)을 이용하여 모델 반응을 시행하였다. 4-나이트로페놀은 소듐보로하이드라이드(NaBH_4) 하에서 금속 촉매가 촉매반응을 일으켜 4-아미노페놀 (4-aminophenol)로 반응식 5와 같이 환원반응을 일으키게 된다. 이 경우, 4-나이트로페놀은 옅은 노랑색을 보이게 되며 NaBH_4 를 넣으면 녹색을 띠는 노랑색(녹황색)이 으로 변화한다. 촉매반응을 통하여 반응이 종료되면 얻어지는 4-아미노페놀은 투명색을 띠게 된다.

[0127] <반응식 5>



[0128] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매를 4-나이트로페놀(4-nitrophenol)로 색변화를 관찰한 사진들이다.

[0129] 도 9를 참조하면, 환원 반응이 효과적으로 발생함을 확인할 수 있다.

[0130] 한편, 금속 촉매에 대하여 4-나이트로페놀(4-nitrophenol)을 이용하여 자외선 및 가시선 분광분석법(UV-Visible Spectrometer)으로 분석하였다. 이를 위하여,

[0131] a) 1.5 mL의 4-나이트로페놀 수용액 (1×10^{-4} M)에 NaBH_4 수용액 (1 mL, 0.1 M)을 고 1분동안 교반하였다.

[0132] b) 앞에서 준비된 용액에 금속 촉매를(100 μ L, 0.1 mg/mL) 넣는다.

[0133] c) 준비된 반응 용액을 UV 셀에 옮겨 담은 후 반응 과정을 UV-Vis 스펙트로스코피를 이용하여 분석하였다.

[0134] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매에 대하여 4-나이트로페놀(4-nitrophenol)을 이용하여 자외선 및 가시선 분광분석법(UV-Visible Spectrometer)으로 분석한 그래프이다.

[0135] 도 10을 참조하면, 금속 종류에 따라 다른 촉매 반응속도를 보이게 되며 이러한 특성은 피렌 기능기를 가지는 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본 나노튜브가 도입된 산화 그래핀 표면에 있는 금속의 표면적과 관련된다.

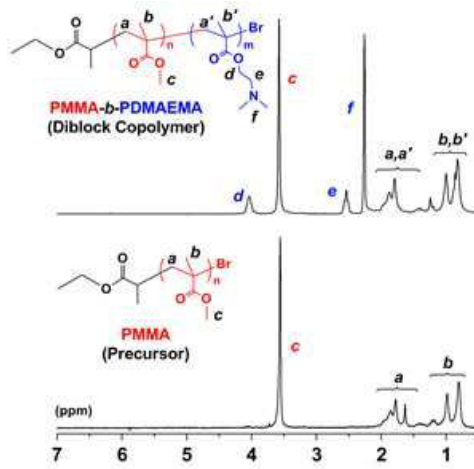
[0136] 즉, 작은 크기의 금속 파티클이 높은 밀도로 담지 되어 있으면 촉매반응속도는 상대적으로 높다. 그러므로 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본나노튜브가 도입되지않은 산화 그래핀에 담지된 금속 촉매와 비교했을 때 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본 나노튜브가 도입된 산화 그래핀을 기반으로 하는 금속 촉매가 우수한 촉매 담지율을 나타낸다.

[0137] 또한 반응물이 마이너스 전하(charge)를 가지고 있기 때문에 표면에 플러스 전하(charge)를 가지고 있는 이온성 블록공중합체가 코팅된 카본 나노튜브가 도입된 산화 그래핀이 반응물과 스테틱 상호작용을 가지게 되어 반응 효율을 높이는 구조를 가지게 된다. 특히, 팔라듐이 담지된 촉매는 팔라듐의 구조 때문에 가장 좋은 촉매 반응 효율을 보이게 된다.

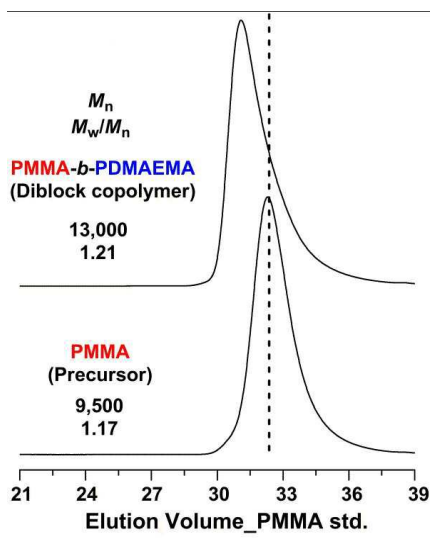
[0138] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

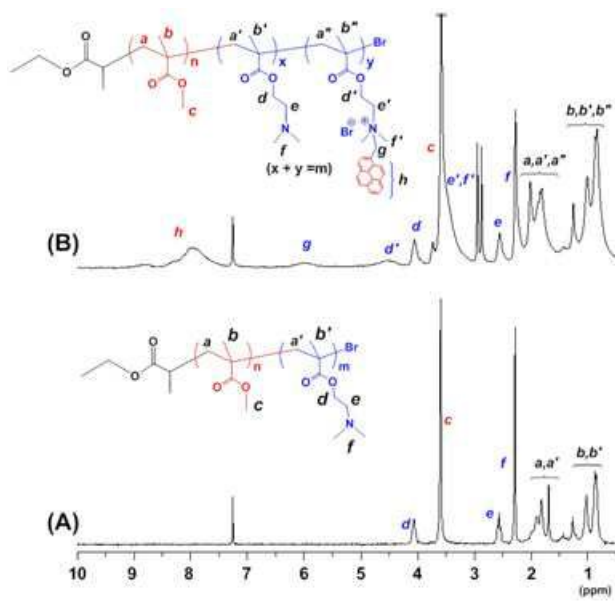
도면1



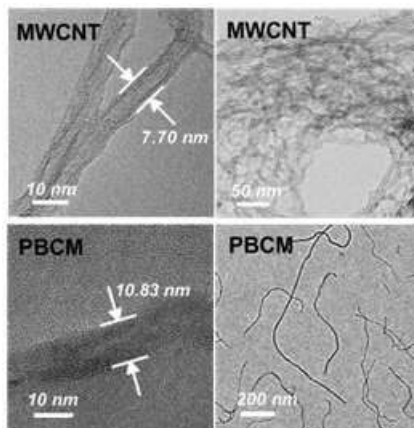
도면2



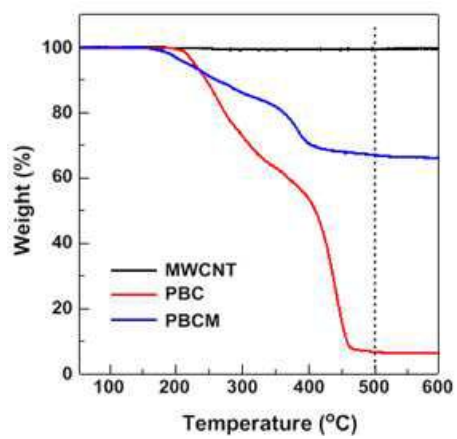
도면3



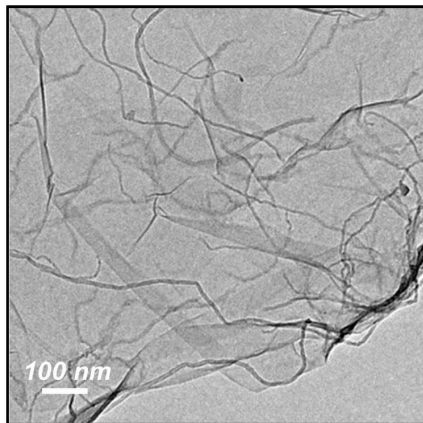
도면4



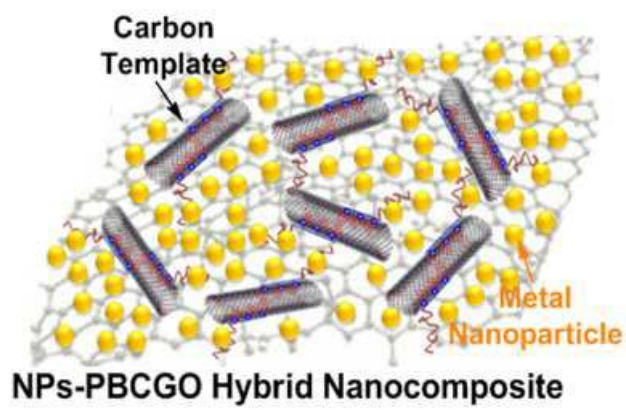
도면5



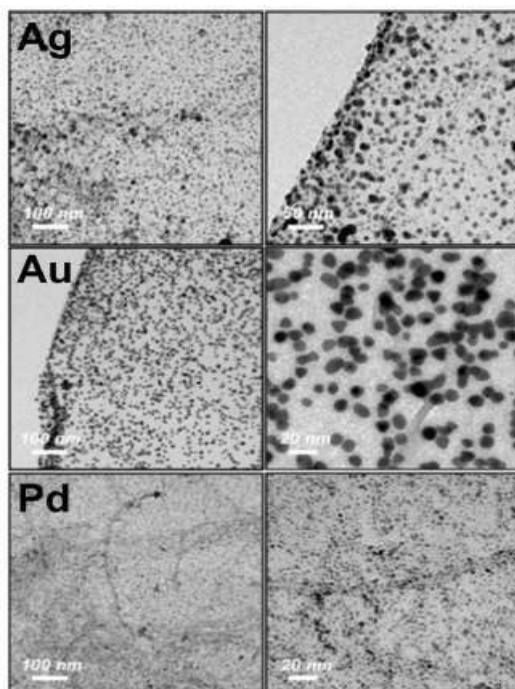
도면6



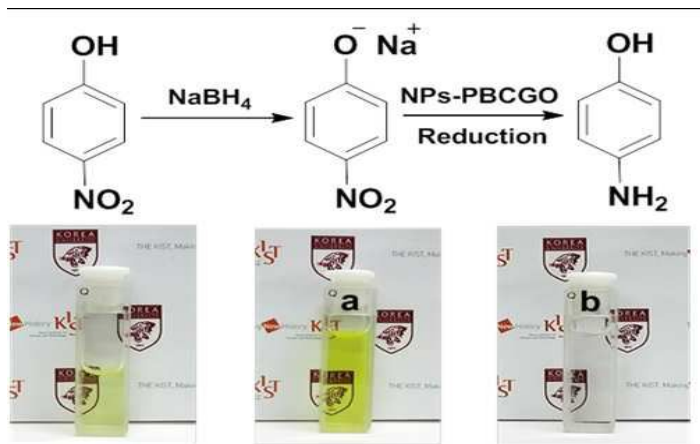
도면7



도면8



도면9



도면10

