



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0071198
(43) 공개일자 2016년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 9/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0178624

(22) 출원일자 2014년12월11일

심사청구일자 2014년12월11일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

구기갑

서울특별시 영등포구 의사당대로 110, C동 909호

김재경

서울특별시 송파구 삼학사로6길 28, 세명아트빌 402호

이세은

충청북도 청주시 흥덕구 강내면 사인1길 44

(74) 대리인

한라특허법인(유한)

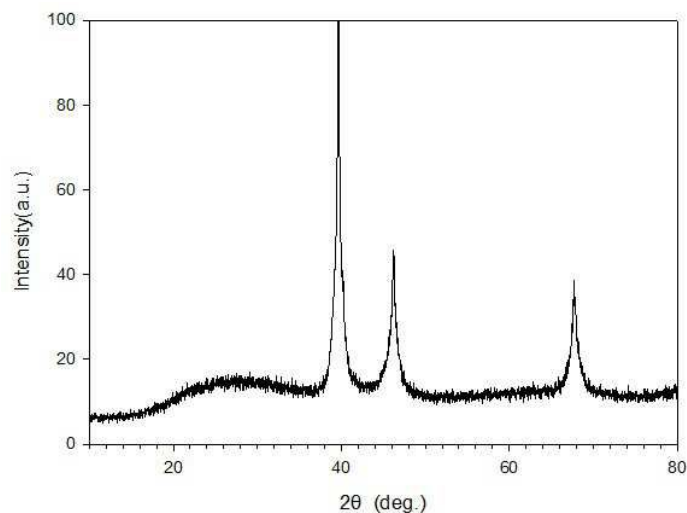
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 팔라듐 나노 입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 팔라듐 나노 입자의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 독성이 적고 계면활성제와 환원 역할을 동시에 수행할 수 있는 전자 공여 특성이 높은 저가의 환원제를 첨가함으로써 고가의 팔라듐 착염, 강력한 환원제, 분산제, 계면활성제 및 pH 조절제 등의 첨가제를 필요로 하지 않아 공정 단계의 감축 및 공정 비용 절감 효과가 우수하고, 이를 이용하여 수소 기체 센서, 광화학 변환기, 플라즈모닉 웨이브 가이드, 자동차 배기가스 저감, 커플링 반응 촉매, 수소화 반응 촉매, 수소 저장 등의 다양한 산업분야에 활용 가능한 팔라듐 나노 입자의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

팔라듐 전구체를 증류수에 용해시켜 팔라듐 수용액을 제조하는 단계; 및 상기 팔라듐 수용액에 환원제를 혼합하여 팔라듐 나노 입자를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 환원제는 -OH 또는 -O-에서 기인하는 전자 공여와 분자 구조 간의 리간드로 인해 팔라듐 이온을 착화하여 환원 및 안정화시키는 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노 입자의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에서,

상기 팔라듐 전구체는 사염화팔라듐산 나트륨, 사염화팔라듐산 칼륨, 염화팔라듐, 질산팔라듐, 황산팔라듐 및 아세트산팔라듐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노 입자의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에서,

상기 팔라듐 전구체의 함량은 상기 증류수 대비 0.01 내지 5 중량%인 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노 입자의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에서,

상기 환원제는 우론산(uronic acid), 갈락투론산(galacturonic acid), 글루쿠론산(glucuronic acid), 글리세린산(glyceric acid) 또는 그 유도체, N-글리코틸뉴라미닉산(N-glycolylneuraminic acid), 시알산(sialic acid) 또는 그 유도체, 헥수론산(hexuronic acid) 또는 그 유도체, 락토비오닉산(lactobionic acid), 갈락타릭산(galactaric acid), 무람산(muramic acid), 뉴라민산(neuraminic acid), 판감산(pangamic acid), 트레온산(threonic acid), 우로소닉산(ulosonic acid), 크실론산(xylonic acid), 알다르산(aldaric acid), 알돈산(almonic acid) 및 알디톨(alditol)로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 알칼리 염, 말토덱스트린(maltodextrin), 말토티리오스(maltotriose), 말토오스(maltose), D-만니톨(D-mannitol), 자일리톨(xylitol), 소비톨(sorbitol) 및 글루콘산나트륨(sodium gluconate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 팔라듐 입자의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에서,

상기 환원제의 함량은 상기 팔라듐 수용액 대비 5 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노 입자의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에서,

각 단계는 0 내지 90 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노 입자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 팔라듐 나노 입자의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 독성이 적고 계면활성제와 환원 역할을 동시에 수행할 수 있는 전자 공여 특성이 높은 저가의 환원제를 첨가함으로써 고가의 팔라듐 착염, 강력한 환원제, 분산제, 계면활성제 및 pH 조절제 등의 첨가제를 필요로 하지 않아 공정 단계의 감축 및 공정 비용 절감 효과가 우수하고, 이를 이용하여 수소 기체 센서, 광화학 변환기, 플라즈모닉 웨이브 가이드, 자동차 배기가스 저감, 커플링 반응 촉매, 수소화 반응 촉매, 수소 저장 등의 다양한 산업분야에 활용 가능한 팔라듐 나노 입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전이금속 계열의 팔라듐 나노 입자는 높은 비표면적 대비 부피 비율로 인해 잠재적인 촉매로서, 균일(homogeneous) 또는 불균일 촉매 반응(heterogeneous catalysis)에 널리 적용되고 있다. 종래 나노 크기의 팔라듐 입자를 제조하는 방법으로는 팔라듐 금속염을 다양한 환원제로 환원을 시키고 이를 계면활성제 또는 안정화제를 사용하여 분산 매질에 안정한 상태로 분산시켜 제조하거나 팔라듐 염과 계면활성제 착화합물을 고온에서 열분해시켜 안정한 상태의 나노 크기 입자를 제조하는 방법이 있으며, -OH기가 2개 이상 포함된 알코올을 환원제로 이용한 폴리올 방법 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 팔라듐 이온을 환원시켜 금속 입자로 제조하기 위해 환원제, 계면활성제 또는 안정화제, pH 조절제 등이 요구된다[특허문헌 01, 비특허문헌 04, 13, 14, 20 참조].

[0003] 이러한 첨가제를 최소화하기 위해 최근에는 실온에 근접한 환원 온도와 수용액 상에서 초음파 처리(sonication), 마이크로웨이브 조사(microwave irradiation), 광분해(photolysis), 방사선 분해(radiolysis), 자외선 조사(UV irradiation) 방법 등이 시도되고 있지만 환원제, 계면활성제 또는 안정화제, pH 조절제 중 어느 하나는 반드시 필요로 한다[비특허문헌 01, 05, 13, 16, 17 참조].

[0004] 특히, 팔라듐 착체를 열분해하는 방법의 경우, 환원제를 활용하지 않은 대신 pH 조절을 통한 계면활성제와 알코올을 분산 매질 또는 환원 용매로 사용될 수 있다. 알코올 용매가 팔라듐 나노 입자의 환원제와 분산매로 유리한 이유는 예를 들어 에탄올이 아세트알데히드를 거쳐 아세테이트로 바뀔 경우 H^+ 이온을 방출하며 환원 퍼텐셜이 0.8 V 정도로 약간의 화학적인 에너지를 가하면 낮은 환원 온도에서 팔라듐 입자를 쉽게 얻을 수 있기 때문이다[비특허문헌 10 참조].

[0005] 그러나 pH가 낮아져서 분산액이 산성으로 되는 문제점이 있다. 또한, 폴리비닐피롤리돈(poly(vinylpyrrolidone)), 폴리(디티오폴벤)((poly(dithiofulvene))), 폴리(N-이소프로필아크릴아마이드)덴드리머(poly(N-isopropylacrylamide) dendrimer), 알칸티올(alkanethiol) 등 금속 나노 입자의 크기를 매우 작게 하며 안정성을 높이는 데 활용되는 계면 활성제가 금속 입자 표면과 강력한 결합을 한다면 계면 활성제의 제거 문제가 대두될 수 있다. 왜냐하면 팔라듐 나노 입자의 경우 촉매 반응에서 금속 입자 표면에 부착된 계면 활성제(또는 안정화제)로 인한 촉매 활성 저감이 관측되었기 때문이다[특허문헌 02, 03, 04, 비특허문헌 19, 비특허문헌 21 참조].

[0006] 따라서 팔라듐 나노 크기 입자를 제조하는 방법에 대해 강력한 환원제, 고가의 팔라듐 염, 높은 열분해 온도, 계면 활성제 첨가 등의 별도 첨가제가 필요하거나, 초음파화학(sonochemical), 마이크로웨이브(microwave), 방사선 분해(radiolysis) 및 광분해(photolysis) 등의 처리 방법이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007]

(특허문헌 0001) KR 1233790

(특허문헌 0002) KR 0809056

(특허문헌 0003) KR 0846876

(특허문헌 0004) WO 2005092784

비특허문헌

[0008]

(비특허문헌 0001) Tu, W., Liu, H., Rapid Synthesis of Nanoscale Colloidal Metal Clusters by Microwave Irradiation, J. Mat. Chem., 10, 2207-2211, 2000

(비특허문헌 0002) Athilakshmi, J., Ramanathan, S., Chand, D. K., Facile Synthesis of Palladium Nanoclusters and Their Catalytic Activity in Sonogashira Coupling Reactions, Tetrahedron Letters, 49, 5286-5288, 2008

(비특허문헌 0003) Iida, M., Ohkawa, S., Er, H., Asaoka, N., Yoshikawa, H., Formation of Palladium(0) Nanoparticles from a Microemulsion System Composed of Bis(N-octylethylenediamine) palladium(II) Chloride Complex, Chemistry Letters, 31, 1050-1051, 2002

(비특허문헌 0004) Xiong, Y., Mclellan, J., J. M., Chen, J., Yin, Y., Li, Z.-Y., Xia, Y., Kinetically Controlled Synthesis of Triangular and Hexagonal Nanoplates of Palladium and Their SPR/SERS Properties, J. Am. Chem. Soc., 127(48), 17118-17127, 2005

(비특허문헌 0005) Navaladian, S., Viswanathan, B., Varadarajan, T. K., Viswanath, R. P., A Rapid Synthesis of Oriented Palladium Nanoparticles by UV irradiation, Nanoscale Res. Lett., 4(2), 181-186, 2008

(비특허문헌 0006) Wang, C. Y., Zhou, Y., Chen, Z. Y., Lu, Q. Y., Mo, X., PVA-templated Assembly of Pd nanorods and Pd Fractal Pattern, Journal of Nanoparticle Research, 1(4), 479-483, 1999

(비특허문헌 0007) Athawale, A., Bhagwat, S. V., Katre, P. P., Chandwadkar, A. J., Karandikar, P., Aniline as a stabilizer for metal nanoparticles, Materials Letters, 57(24-25), 3889-3894, 2003

(비특허문헌 0008) Dhas, N. A., Gedanken, A., Sonochemical Preparation and Properties of Nanostructured Palladium Metallic Clusters, J. Mat. Chem., 8, 445-450, 1998

(비특허문헌 0009) Burton, P. D., Boyle, T. J., Dayte, A. K., Facile, Surfactant-Free Synthesis of Pd nanoparticles for Heterogeneous Catalysts, Journal of Catalysis, 280(2), 145-149, 2011

(비특허문헌 0010) Esumi, K., Itakura, T., Torigoe, K., Preparation of organo palladium sols from palladium complexes in various alcohols, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 82(1), 111-113, 1994

(비특허문헌 0011) Nath, S., Praharaj, S., Panigrahi, S., Basu, S., Pal, T., Photochemical Evolution of Palladium Nanoparticles in Triton X-100 and its Applications as catalysts for degradation of Acridine Orange, Current Science, 92(6), 786-790, 2007

(비특허문헌 0012) Wang, C. C., Chen, D. H., Huang, T. C., Synthesis of Palladium Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 189(1-3), 145-154, 2001

(비특허문헌 0013) Chen, Y., He, B., Liu, H., Preparation and Characterization of Palladium Colloidal Nanoparticles by Thermal Decomposition of Palladium Acetate with Microwave Irradiation, J. Mat. Sci. Technol., 21(2), 187-190, 2005

(비특허문헌 0014) Esumi, K., Tano, T., Meguro, K., Preparation of Organopalladium Particles from Thermal Decomposition of Its Organic Complex in Organic Solvents, Langmuir, 5, 268-270, 1989

(비특허문헌 0015) Monshi, A., Foroughi, M. R., Monshi, M. R., Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, World Journal of Nano Science and Engineering, 2, 154-160, 2012

(비특허문헌 0016) Sarkany, A., Papp, Z., Schay, Z., Unsupported Pd nanoparticles prepared by g-radiolysis of PdCl₂, Solid State Ionics, 176(1), 209-215, 2005.

(비특허문헌 0017) Lee, K. Y., Byeon, H. S., Yang, J.K., Cheong, G. W., Han, S. W., Photosynthesis of Palladium Nanoparticles at the Water/Oil Interface, Bull. Korean Chem. Soc., 28(5), 880-882, 2007.

(비특허문헌 0018) Monshi, A., Foroughi, M. R., Monshi, M. R., Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, World Journal of Nano Science and Engineering, 2, 154-160, 2012.

(비특허문헌 0019) Berger, D., Traistaru, G. A., Vasile, B. S., Jitaru, I., Matei, C., Palladium Nanoparticles Sythesis With Controlled Morphology obtained by Polyol Method, U. P. B. Sci. Bull., Series B, 72(1), 113-120, 2010

(비특허문헌 0020) Zhang, H., Jin, M., Xiong, Y., Lim, B., Xia, Y., Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications, Accounts of Chemical Research, 46(8), 1783-1794, 2013.

(비특허문헌 0021) Cookson, J., The Preparation of Palladium Nanoparticles, Platinum Metals Rev., 56(2), 83-98, 2012.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에, 본 발명은 팔라듐 나노 입자의 제조 방법상의 문제점을 해결하기 위하여 노력한 결과, pH 조절제 및 강력한 환원제 대신 계면활성제와 환원제 역할을 동시에 할 수 있는 저렴한 환원제를 적용함으로써 간단한 제조 공정으로 수용액 상에서 팔라듐 나노 입자를 제조할 수 있다는 사실을 알게 되어 발명을 완성하였다.

[0010] 본 발명의 목적은 팔라듐 착염, 계면활성제 및 pH 조절제 등의 첨가 없이 균일한 분산으로 안정화된 팔라듐 나노 입자를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 팔라듐 나노 입자의 제조방법은 팔라듐 전구체를 증류수에 용해시켜 팔라듐 수용액을 제조하는 단계; 및 상기 팔라듐 수용액에 환원제를 혼합하여 팔라듐 나노 입자를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 환원제는 -OH 또는 -O-에서 기인하는 전자 공여와 분자 구조 간의 리간드로 인해 팔라듐 이온을 착화하여 환원 및 안정화시키는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 팔라듐 전구체는 사염화팔라듐산 나트륨, 사염화팔라듐산 칼륨, 염화팔라듐, 질산팔라듐, 황산팔라듐 및 아세트산팔라듐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것일 수 있다.

[0013] 상기 팔라듐 전구체의 함량은 상기 증류수 대비 0.01 내지 5 중량%인 것일 수 있다.

[0014] 상기 환원제는 우론산(uronic acid), 갈락투론산(galacturonic acid), 글루쿠론산(glucuronic acid), 글리세린산(glyceric acid) 또는 그 유도체, N-글리코릴뉴라미닉산(N-glycolylneuraminic acid), 시알산(sialic acid) 또는 그 유도체, 헥수론산(hexuronic acid) 또는 그 유도체, 락토비오닉산(lactobionic acid), 갈락타릭산(galactaric acid), 무람산(muramic acid), 뉴라민산(neuraminic acid), 판감산(pangamic acid), 트레온산(threonic acid), 우로소닉산(ulosonic acid), 크실론산(xylonic acid), 알다르산(aldaric acid), 알돈산(almonic acid) 및 알디톨(alditol)로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 알칼리 염, 말토덱스트린(maltodextrin), 말토티리오스(maltotriose), 말토오스(maltose), D-만니톨(D-mannitol), 자일리톨(xylitol), 소비톨(sorbitol) 및 글루콘산나트륨(sodium gluconate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상

인 것일 수 있다.

[0015] 상기 환원제의 함량은 상기 팔라듐 수용액 대비 5 내지 30 중량%인 것일 수 있다.

[0016] 각 단계는 0 내지 90 °C의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 팔라듐 나노 입자의 제조방법은 독성이 적고 계면활성제와 환원 역할을 동시에 수행할 수 있는 전자 공여 특성이 높은 저가의 환원제를 첨가함으로써 균일하게 분산 및 안정화된 팔라듐 입자를 제조할 수 있으며, 고가의 팔라듐 착염, 계면활성제 및 pH 조절제 등의 첨가제를 필요로 하지 않고 공정 단계의 감축 및 공정 비용 절감 효과가 있다.

[0018] 또한 본 발명에서 제조된 팔라듐 나노 입자는 수소 기체 센서, 광화학 변환기, 플라즈모닉 웨이브 가이드, 자동차 배기가스 저감, 커플링 반응 촉매, 수소화 반응 촉매, 수소 저장 등의 다양한 산업분야에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다.
 도 2는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다.
 도 3은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다.
 도 4는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다.
 도 5는 본 발명의 실시예 5에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다.
 도 6은 본 발명의 실시예 6에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다.
 도 7은 본 발명의 실시예 7에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다.
 도 8은 본 발명의 실시예 8에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다.
 도 9는 본 발명의 실시예 9에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다.
 도 10은 본 발명의 실시예 10에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다.
 도 11은 본 발명의 실시예 11에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서는 본 발명을 실시예 등을 통하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0021] 본 발명의 팔라듐 나노 입자의 제조방법은 팔라듐 전구체를 증류수에 용해시켜 팔라듐 수용액을 제조하는 단계; 및 상기 팔라듐 수용액에 환원제를 혼합하여 팔라듐 나노 입자를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 환원제는 -OH 또는 -O-에서 기인하는 전자 공여와 분자 구조 간의 리간드로 인해 팔라듐 이온을 착화하여 환원 및 안정화시키는 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 팔라듐 전구체는 전구체 물질로 염화물(chloride), 황산화물(sulfate), 카르복실레이트(carboxylates) 및 질산화물(nitrate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 팔라듐 전구체는 사염화팔라듐산 나트륨, 사염화팔라듐산 칼륨, 염화팔라듐, 질산팔라듐, 황산팔라듐 및 아세트산팔라듐으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 사용할 수 있다.

[0023] 상기 팔라듐 전구체의 함량은 상기 증류수 대비 0.01 내지 5 중량%인 것일 수 있다. 이때 상기 팔라듐 전구체의 함량이 0.01 중량% 보다 적으면 생성되는 팔라듐 입자의 농도가 낮으므로 상업적인 응용에서 문제가 있을 수 있고, 반대로 5 중량% 보다 많으면 팔라듐 전구체가 용해되지 않아 불규칙한 크기의 팔라듐 입자를 형성하고 침전 및 환원 반응의 소요 시간이 길어지는 문제가 있을 수 있다. 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%인 것이 좋다.

[0024] 상기 환원제는 우론산(uronic acid), 갈락투론산(galacturonic acid), 글루쿠론산(glucuronic acid), 글리세린

산(glyceric acid) 또는 그 유도체, N-글리코틸뉴라미닉산(N-glycolylneuraminic acid), 시알산(sialic acid) 또는 그 유도체, 헥수론산(hexuronic acid) 또는 그 유도체, 락토비오닉산(lactobionic acid), 갈락타릭산(galactaric acid), 무람산(muramic acid), 뉴라민산(neuraminic acid), 판감산(pangamic acid), 트레온산(threonic acid), 우로소닉산(ulosonic acid), 크실론산(xylonic acid), 알다르산(aldaric acid), 알돈산(aldonic acid) 및 알디톨(alditol)로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 알칼리 염, 말토덱스트린(maltodextrin), 말토티리오스(maltotriose), 말토오스(maltose), D-만니톨(D-mannitol), 자일리톨(xylitol), 소비톨(sorbitol) 및 글루콘산나트륨(sodium gluconate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것일 수 있다. 바람직하게는 글루콘산나트륨, 말토덱스트린 또는 D-만니톨을 사용하는 것이 좋다.

[0025] 보다 구체적으로 상기 환원제는 기존의 환원제와 비교하여 자연적으로 존재하는 다당류 화합물로 독성이 적고 저가이며, 환원제의 -OH 또는 -O-에서 기인되는 전자 공여 효과와 분자 구조 간의 리간드 역할로 인해 팔라듐 이온을 착화하여 환원시키고 동시에 생성된 팔라듐 입자를 균일한 분산이 되도록 안정화하는 특성이 있어 상기 팔라듐 나노 입자를 형성하는데 유리하다. 따라서 상기 환원제는 계면활성제 역할과 환원 기능을 동시에 수행하므로 기존의 습식 환원법에서 요구되는 금속 입자 안정화를 위한 별도의 계면활성제를 필요로 하지 않는 특성이 있다.

[0026] 상기 환원제의 함량은 상기 팔라듐 수용액 대비 5 내지 30 중량%인 것일 수 있다. 이때 상기 환원제의 함량이 5 중량% 보다 적으면 환원에 소요되는 시간이 길어지는 문제가 있을 수 있고, 반대로 30 중량% 보다 많으면 급속한 환원으로 팔라듐 나노 입자의 응집이 발생하거나 급속한 성장으로 마이크론 크기 이상의 팔라듐 입자를 형성하는 문제가 있을 수 있다. 바람직하게는 10 내지 20 중량%인 것이 좋다.

[0027] 각 단계는 0 내지 90 °C의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 특히 팔라듐 나노 입자를 제조하는 단계에서 환원제의 용해 온도는 25 내지 70 °C에서 수행되는 것이 좋다. 상기 온도가 25 °C 보다 낮으면 환원 소요 시간이 길어지는 문제가 있으며, 반대로 70 °C 보다 높으면 급속한 환원으로 인해 입자 성장 및 응집이 발생할 수 있다.

[0028] 따라서 본 발명의 팔라듐 나노 입자의 제조방법은 독성이 없고 값싼 환원제를 첨가하여 종래 기술에 비해 간단한 공정을 통해 균일한 분산으로 안정화된 팔라듐 나노 입자를 형성할 수 있다. 또한 물에서 안정화되어 다양한 수용액상 반응 촉매로서 활용될 수 있으며, 수소 기체 센서(hydrogen sensor), 광화학 변환기(chemo-optical transducer), 플라즈모닉 웨이브 가이드(plasmonic wave guide), 자동차 배기가스 저감, Heck 반응, Suzuki 반응, Stille 커플링, C-커플링 등의 커플링 반응 촉매, 1,3-butadiene 수소화 반응 촉매, 수소 저장(hydrogen storage) 등의 다양한 산업분야에 활용될 수 있다.

[0029] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0030] [실시예 1]

[0031] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 25 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 환원제인 글루콘산나트륨(sodium gluconate) 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었다. 그런 다음 1 시간 경과 후 용액이 검은색으로 나타났으며, 이는 팔라듐 이온의 환원에 의해 팔라듐 나노 입자가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 환원 반응이 종료된 후 회수된 팔라듐 입자는 증류수로 3회 세척하였으며 100 °C에서 24 시간 동안 건조하여 나노 크기의 검은색 팔라듐 입자를 석출하였다.

[0032] 상기 팔라듐 나노 입자의 결정성 및 결정 구조를 확인하기 위하여 X선 회절 분광 분석을 실시하였다. 팔라듐 나노 입자의 FCC 구조는 각각 $2\theta = 40.236^\circ$, 46.802° , 68.344° , 82.390° 에서 피크 위치로 확인되었다(JCPDS No. 87-0638 및 JCPDS 89-4897). 각각의 회절 피크에 대한 FWHM(Full-Width at Half Maximum)를 계산하였으며 이로부터 수정된 Debye-Scherrer 식에 의해 결정형의 평균 입경(D)을 계산하였다. FWHM의 회절 곡선은 로렌츠(Lorentz) 곡선으로 피팅(fitting)하여 계산되었다. 하기 수식에서 D는 결정형의 평균 입경(nm), θ 는 회절 각도($^\circ$, degree), λ 는 X선 회절 분석에 활용된 X선 파장의 길이(nm)이다.

[0033] [수학식]

$$\ln FWHM = \ln \frac{0.9 \cdot \lambda}{D} + \ln \frac{1}{\cos \theta}$$

[0034]

[0035] 도 1은 상기 실시예 1에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다. 상기 도 1에서 확인할 수 있듯이, 2θ (40.236° , 46.802° , 68.344°)에서 회절 피크가 확인되어 팔라듐 입자는 FCC(face-centered cubic) 구조를 가지며, 수정된 Debye-Scherrer 식에서 계산된 팔라듐 나노 입자의 결정 크기는 26 nm인 것을 확인하였다.

[0036] [실시예 2]

[0037] NaPd_2Cl_4 0.2 g을 25°C 의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 글루콘산나트륨(sodium gluconate) 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었다. 그런 다음 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노 크기의 검은색 팔라듐 입자를 석출하였으며, 상기 팔라듐 나노 입자의 결정성 및 결정 구조를 확인하였다.

[0038] 도 2는 상기 실시예 1에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다. 상기 도 2에서 확인할 수 있듯이, 2θ (40.236° , 46.802° , 68.344°)에서 회절 피크가 확인되어 팔라듐 입자는 FCC(face-centered cubic) 구조를 가지며, 수정된 Debye-Scherrer 식에서 계산된 팔라듐 나노 입자의 결정 크기는 16 nm인 것을 확인하였다.

[0039] [실시예 3]

[0040] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 50°C 의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 글루콘산나트륨(sodium gluconate) 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었다. 그런 다음 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노 크기의 검은색 팔라듐 입자를 석출하였으며, 상기 팔라듐 나노 입자의 결정성 및 결정 구조를 확인하였다.

[0041] 도 3은 상기 실시예 3에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다. 상기 도 3에서 확인할 수 있듯이, 2θ (40.236° , 46.802° , 68.344°)에서 회절 피크가 확인되어 팔라듐 입자는 FCC(face-centered cubic) 구조를 가지며, 수정된 Debye-Scherrer 식에서 계산된 팔라듐 나노 입자의 결정 크기는 16 nm인 것을 확인하였다.

[0042] [실시예 4]

[0043] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 70°C 의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 글루콘산나트륨(sodium gluconate) 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었다. 그런 다음 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노 크기의 검은색 팔라듐 입자를 석출하였으며, 상기 팔라듐 나노 입자의 결정성 및 결정 구조를 확인하였다.

[0044] 도 4는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다. 상기 도 4에서 확인할 수 있듯이, 2θ (40.236° , 46.802° , 68.344°)에서 회절 피크가 확인되어 팔라듐 입자는 FCC(face-centered cubic) 구조를 가지며, 수정된 Debye-Scherrer 식에서 계산된 팔라듐 나노 입자의 결정 크기는 17 nm인 것을 확인하였다.

[0045] [실시예 5]

[0046] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 25°C 의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 환원제인 말토덱스트린(maltodextrin) 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었다. 그런 다음 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노 크기의 검은색 팔라듐 입자를 석출하였으며, 상기 팔라듐 나노 입자의 결정성 및 결정 구조를 확인하였다.

[0047] 도 5는 본 발명의 실시예 5에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다. 상기 도 5에서 확인할 수 있듯이, 2θ (40.236° , 46.802° , 68.344°)에서 회절 피크가 확인되어 팔라듐 입자는 FCC(face-centered cubic) 구조를 가지며, 수정된 Debye-Scherrer 식에서 계산된 팔라듐 나노 입자의 결정 크기는 43 nm인 것을 확인하였다.

- [0048] [실시예 6]
- [0049] NaPd_2Cl_4 0.2 g을 25 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 말토덱스트린(maltodextrin) 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었다. 그런 다음 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노 크기의 검은색 팔라듐 입자를 석출하였으며, 상기 팔라듐 나노 입자의 결정성 및 결정 구조를 확인하였다.
- [0050] 도 6은 본 발명의 실시예 6에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다. 상기 도 6에서 확인할 수 있듯이, 2θ (40.236° , 46.802° , 68.344°)에서 회절 피크가 확인되어 팔라듐 입자는 FCC(face-centered cubic) 구조를 가지며, 수정된 Debye-Scherrer 식에서 계산된 팔라듐 나노 입자의 결정 크기는 102 nm인 것을 확인하였다.
- [0051] [실시예 7]
- [0052] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 50 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 말토덱스트린(maltodextrin) 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었다. 그런 다음 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노 크기의 검은색 팔라듐 입자를 석출하였으며, 상기 팔라듐 나노 입자의 결정성 및 결정 구조를 확인하였다.
- [0053] 도 7은 본 발명의 실시예 7에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다. 상기 도 7에서 확인할 수 있듯이, 2θ (40.236° , 46.802° , 68.344°)에서 회절 피크가 확인되어 팔라듐 입자는 FCC(face-centered cubic) 구조를 가지며, 수정된 Debye-Scherrer 식에서 계산된 팔라듐 나노 입자의 결정 크기는 29 nm인 것을 확인하였다.
- [0054] [실시예 8]
- [0055] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 70 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 말토덱스트린(maltodextrin) 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었다. 그런 다음 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노 크기의 검은색 팔라듐 입자를 석출하였으며, 상기 팔라듐 나노 입자의 결정성 및 결정 구조를 확인하였다.
- [0056] 도 8은 본 발명의 실시예 8에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다. 상기 도 8에서 확인할 수 있듯이, 2θ (40.236° , 46.802° , 68.344°)에서 회절 피크가 확인되어 팔라듐 입자는 FCC(face-centered cubic) 구조를 가지며, 수정된 Debye-Scherrer 식에서 계산된 팔라듐 나노 입자의 결정 크기는 30 nm인 것을 확인하였다.
- [0057] [실시예 9]
- [0058] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 70 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 D-mannitol 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었다. 그런 다음 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노 크기의 검은색 팔라듐 입자를 석출하였으며, 상기 팔라듐 나노 입자의 결정성 및 결정 구조를 확인하였다.
- [0059] 도 9는 본 발명의 실시예 9에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다. 상기 도 9에서 확인할 수 있듯이, 2θ (40.236° , 46.802° , 68.344°)에서 회절 피크가 확인되어 팔라듐 입자는 FCC(face-centered cubic) 구조를 가지며, 수정된 Debye-Scherrer 식에서 계산된 팔라듐 나노 입자의 결정 크기는 40 nm인 것을 확인하였다.
- [0060]
- [0061] [실시예 10]
- [0062] NaPd_2Cl_4 0.2 g을 25 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 D-mannitol 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었다. 그런 다음 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 나노 크기의 검은색 팔라듐 입자를 석출하였으며, 상기 팔라듐 나노 입자의 결정성 및 결정 구조를 확인하였다.
- [0063] 도 10은 본 발명의 실시예 10에서 제조된 팔라듐 나노 입자의 X선 회절 곡선이다. 상기 도 10에서 확인할 수 있듯이, 2θ (40.236° , 46.802° , 68.344°)에서 회절 피크가 확인되어 팔라듐 입자는 FCC(face-centered cubic)

구조를 가지며, 수정된 Debye-Scherrer 식에서 계산된 팔라듐 나노 입자의 결정 크기는 49 nm인 것을 확인하였다.

[0064] [비교예 1]

[0065] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 25 °C의 용매 1,4-dioxane 10 g을 넣고 교반하였으나, 팔라듐 전구체가 용해되지 않았다.

[0066] [비교예 2]

[0067] 상기 비교예 1과 동일한 조건에서 용매 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 10 g을 넣고 교반하였으나, 팔라듐 전구체가 용해되지 않았다.

[0068] [비교예 3]

[0069] 상기 비교예 1과 동일한 조건에서 용매 DMA(N,N-dimethylacetamide) 10 g을 넣고 교반하였으나, 팔라듐 전구체가 용해되지 않았다.

[0070] [비교예 4]

[0071] 상기 비교예 1과 동일한 조건에서 용매 DMSO(N,N-dimethyl sulfoxide) 10 g을 넣고 교반하였다. 그 결과 팔라듐 전구체는 용해되었으나, 1일 경과 후 팔라듐 나노 입자로 환원되지 않았다.

[0072] [비교예 5]

[0073] 상기 비교예 1과 동일한 조건에서 용매 ethyl alcohol 10 g을 넣고 교반하였으나, 팔라듐 전구체가 용해되지 않았다.

[0074] [비교예 6]

[0075] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 25 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 α -amylase 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었으나, 팔라듐 이온의 환원은 확인되지 않았다.

[0076] [비교예 7]

[0077] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 25 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 L-tryptophan 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었으나, 팔라듐 이온의 환원은 확인되지 않았다.

[0078] [비교예 8]

[0079] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 25 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 cellulose 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었으나, 팔라듐 이온의 환원은 확인되지 않았다.

[0080] [비교예 9]

[0081] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 25 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 starch 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었으나, 팔라듐 이온의 환원은 확인되지 않았다.

[0082] [비교예 10]

[0083] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 25 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 hydroxymethyl cellulose 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었으나, 팔라듐 이온의 환원은 확인되지 않았다.

[0084] [비교예 11]

[0085] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 25 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 lactic acid 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었으나, 팔라듐 이온의 환원은 확인되지 않았다.

[0086] [비교예 12]

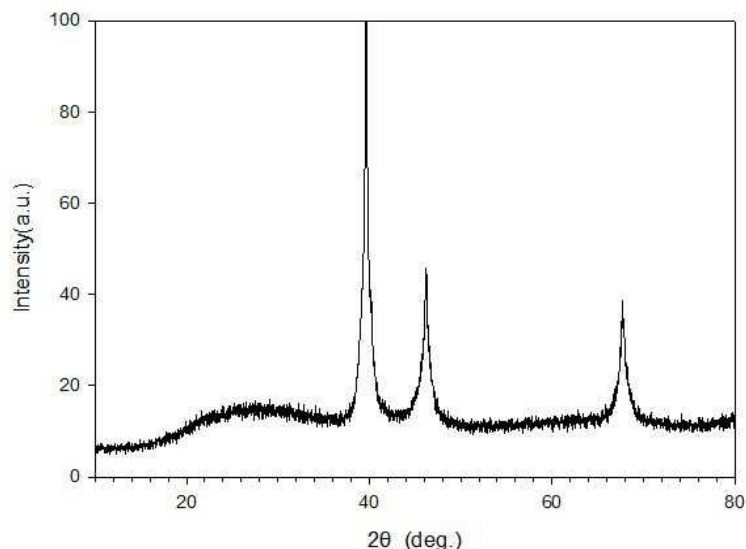
[0087] NaPd_2Cl_4 0.1 g을 25 °C의 증류수 10 g에 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 glycine 0.1 g을 첨가하여 완전히 용해된 용액을 얻었으나, 팔라듐 이온의 환원은 확인되지 않았다.

[0088] 1,4-dioxane, NMP, DMA 및 DMSO의 유기 용매를 사용한 상기 비교예 1-5의 경우 상기 실시예 1-10와 비교하여 용매의 불용성으로 인해 팔라듐 전구체가 용해되지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 상기 비교예 6-12의 경우 상기 실시예 1-10에서 사용된 환원제와 유사하게 분자구조적으로 전자 공여 특성이 있지만 팔라듐 이온의 환원 특성이 없는 것을 확인할 수 있었다.

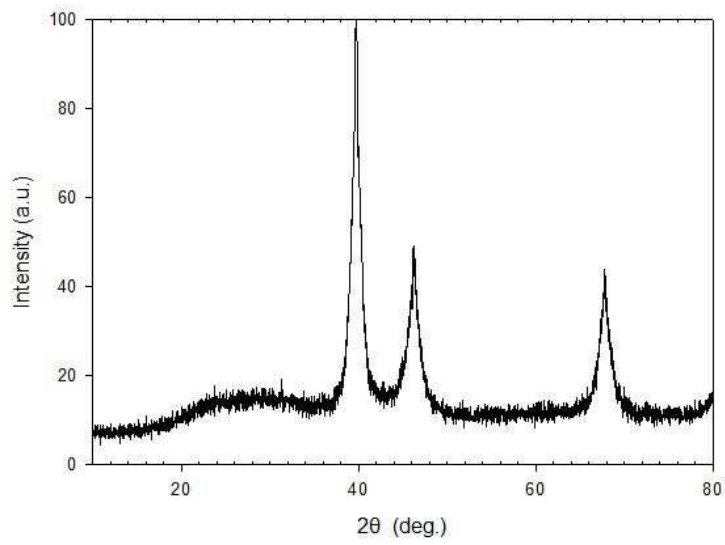
[0089] 따라서 본 발명의 팔라듐 나노 입자의 제조방법은 전자 공여와 리간드 역할로 인해 환원 특성이 있으면서 증류수에 안정하게 팔라듐 입자를 분산시킬 수 있는 독성이 적고 값싼 환원제를 첨가함으로써 고가의 팔라듐 착염, 계면활성제 및 pH 조절제 등의 기타 첨가제를 필요로 하지 않고 균일한 분산으로 안정화된 팔라듐 입자를 형성할 수 있다.

도면

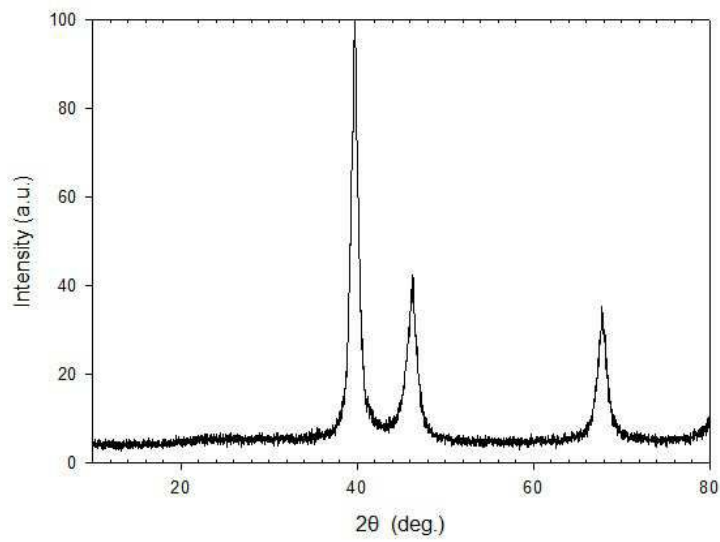
도면1



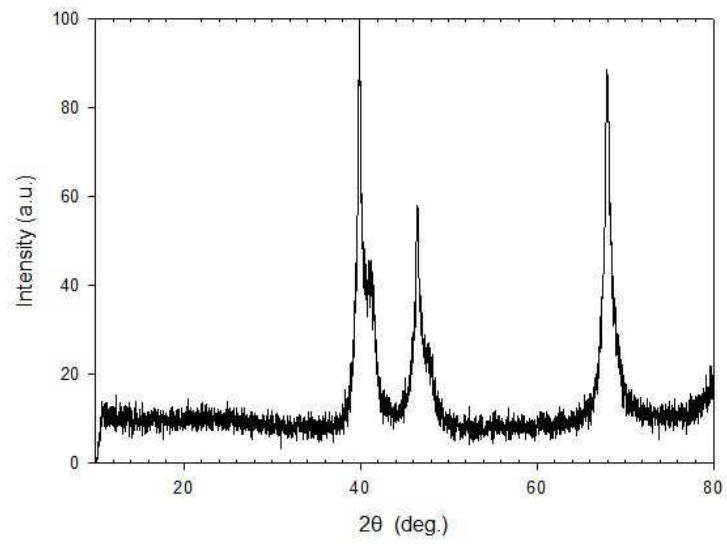
도면2



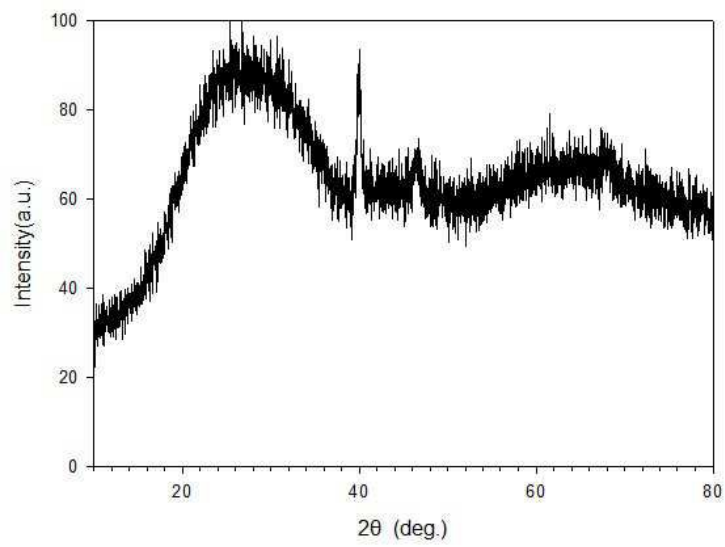
도면3



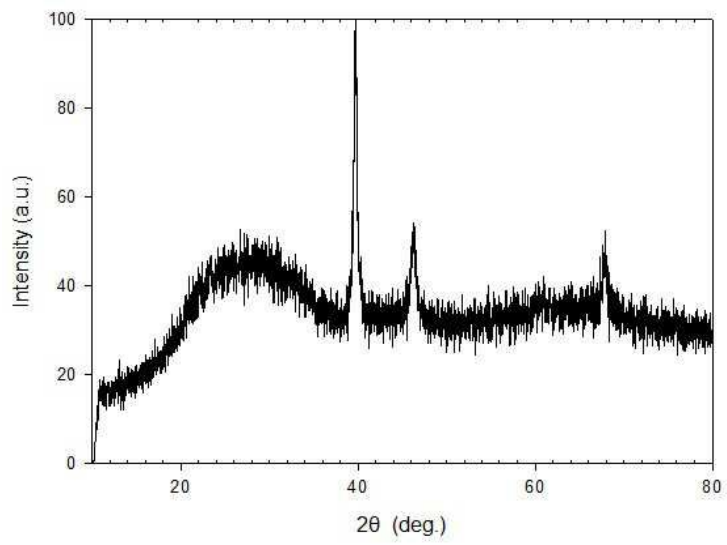
도면4



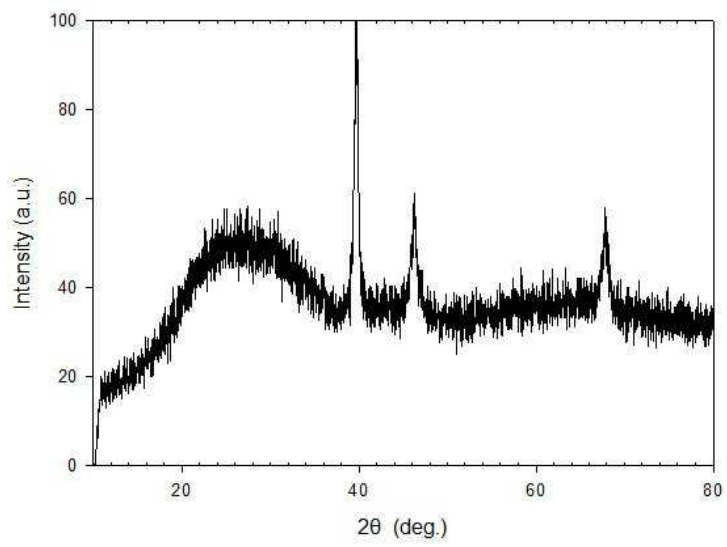
도면5



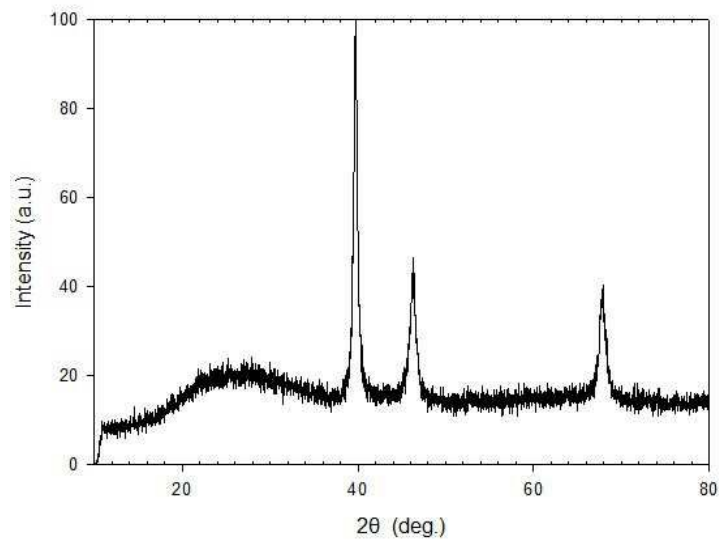
도면6



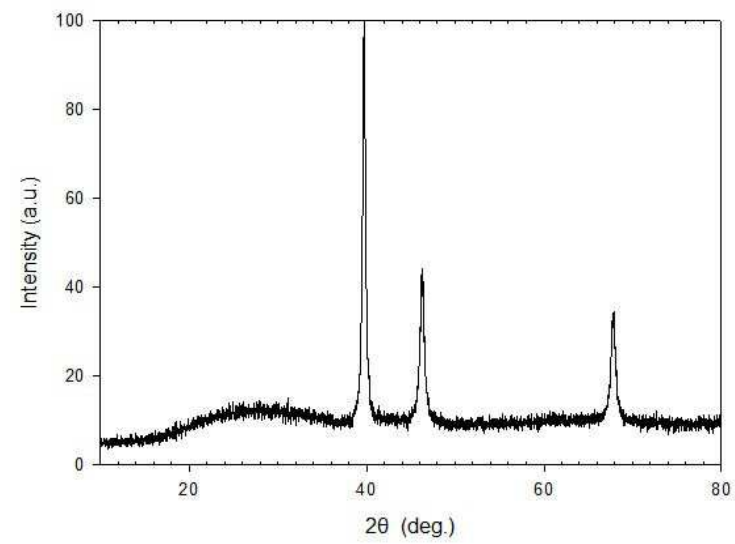
도면7



도면8



도면9



도면10

