



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0022278
(43) 공개일자 2019년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/02 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/02 (2013.01)
B22F 1/0044 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0009896
(22) 출원일자 2018년01월26일
심사청구일자 2018년01월26일
(30) 우선권주장
1020170108152 2017년08월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김주훈
서울특별시 서초구 남부순환로 2183, 201동 1105호 (방배동, 방배래미안타워)
조태훈
서울특별시 동작구 성대로6마길 8-6, 102호 (상도동, 영인빌라)
(74) 대리인
특허법인 하나

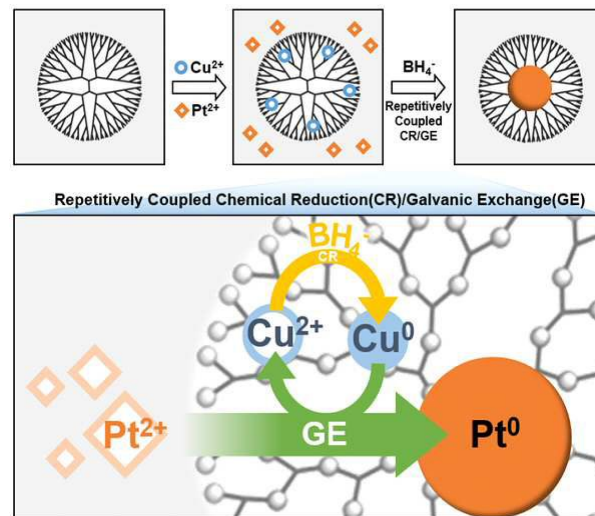
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 측면에 따르면, 반복적으로 결합된 화학적 환원반응과 갈바닉 교환반응을 이용함으로써 비대화된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 합성할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B22F 9/24 (2013.01)

B22F 2301/255 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016M1A2A2936638

부처명 미래과학창조부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발과제

연구과제명 정치형 수소저장을 위한 고효율 수소 방출용 단일금속/다중금속 촉매 개발

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2016.07.31 ~ 2017.07.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014S1A2A2028540

부처명 미래과학창조부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌연구네트워크지원사업

연구과제명 텐드리머로 캡슐화된 이중 나노입자의 원자 수준에서의 제어: 분석 과학을 위한 합성법과

유용한 속성 연구

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2016.09.01 ~ 2017.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

텐드리머 및 상기 텐드리머의 내부에 포획된 백금 나노입자를 포함하고,
상기 백금 나노입자는 200~1,500개의 영가 백금 원자로 이루어진, 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 텐드리머는 하이드록실기 말단 폴리아미도아민인, 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 따른 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자를 포함하는, 암모니아보란의 가수분해 탈수소화 촉매.

청구항 4

- (a) 텐드리머 수용액에 구리 전구체 및 백금 전구체를 용해시켜 텐드리머, 구리 이온, 및 백금 이온을 포함하는 용액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 용액에 염기를 첨가하여 상기 텐드리머의 내부에 상기 구리 이온을 착화시키는 단계; 및
- (c) 상기 용액에 환원제 및 산을 첨가하여 상기 백금 이온 및 착화된 상기 구리 이온 간에 반복적으로 결합된 화학적 환원반응과 갈바닉 교환반응을 유도하는 단계;를 포함하는, 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 상기 구리 전구체 및 상기 백금 전구체는 각각 질산염 전구체, 황산염 전구체, 염화물 전구체, 카보네이트 전구체 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 상기 용액에 포함된 상기 구리 이온의 몰 수는 상기 백금 이온의 몰 수보다 작은, 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 상기 용액은 상기 구리 이온 1 몰에 대해 상기 백금 이온 3~25몰을 포함하는, 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,
상기 (b) 단계에서 상기 용액의 pH를 10 이상으로 조절하는, 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 용액의 pH를 9 이상으로 조절하는, 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 환원제는 소듐보로하이드라이드(NaBH_4)인, 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법.

청구항 11

제4항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 반복적으로 결합된 화학적 환원반응과 갈바닉 교환반응은 상기 백금 이온이 전부 환원될 때까지 이루어지는, 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 반복적으로 결합된 화학적 환원 및 갈바닉 교환반응에 의해 비대화된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 정의된 크기, 조성 및 구조를 가지는 나노입자를 합성하는 다목적 방법에 있어서, 덴드리머 템플레이트의 사용은 다양한 나노입자 시스템에서 선호된다. 이러한 덴드리머 템플레이트를 사용한 방법 일반적으로 두 단계, 즉, 복합체 덴드리머 내의 금속이온과 복합이온의 화학적 환원으로 인해 나노입자가 생성된다. 일반적으로 덴드리머-캡슐화 나노입자(DENs)로 불리는 나노입자는 주로 덴드리머의 바람직한 기능에 기인한 다른 유형의 나노입자에 비해 상당한 이점을 제공한다.

[0003] 예를 들어, DENs의 크기와 조성은 덴드리머에 복합된 금속이온의 비율과 종류를 선택함으로써 정교하게 제어될 수 있다. 또한, DENs의 구조는 덴드리머 내부의 금속이온의 착화 및 환원과정을 조절함으로써 제어될 수 있다. 또한, 덴드리머는 DENs의 용해도 및 촉매 선택성에 대한 제어성뿐만 아니라 촉매 나노입자 표면의 최소한의 패시베이션으로 캡슐화된 나노입자를 안정화시킨다.

[0004] DENs는 그 크기가 2nm보다 작은 매우 작은 범위에서 독특한 장점을 구현할 수 있다. 나노입자는 나노미터 크기의 변화에도 물리화학적 성질이 빠르게 변한다. 따라서, DENs는 약물 전달, 센서 및 촉매 작용을 포함한 다양한 분야에서 주목받고 있다.

[0005] DENs의 금속원자의 수는 일반적으로 250개 미만으로 제한되며, 이는 DENs의 적용 범위를 축소한다. 이러한 제한은 덴드리머에서 고정된 수의 착화 부위(사이트)로 인해 DENs의 합성 간 덴드리머 내부에서 착화된 금속이온의 제한된 수에 기인한다. 복합체 형성 부위의 수는 덴드리머의 세대 수에 의존하기 때문에 250개 이상의 원자를 함유한 대형 DENs의 합성은 9세대 폴리아미도아민(PAMAM) 덴드리머와 같은 고세대 덴드리머를 필요로 한다. 다만, 고세대 덴드리머의 경우, 내부 체적이 매우 크고 말단기의 밀도가 높으며 고세대 덴드리머의 높은 비용으로 인해 그 사용이 제한적이다.

[0006] 이에 대해, DENs의 물리화학적 특성을 체계적으로 연구, 조사하기 위해 덴드리머 내부의 나노입자 중 원자의 수를 늘릴 수 있는 신규한 방법이 필요하며, 이는 DENs에서 수 백개 내지 수 천개에 이르는 원자의 수가 소위 "나노클러스터(nanoclusters)"와 "나노입자(nanoparticles)"의 간극을 연결하는데 중추적인 역할을 할 수 있으므로 매우 중요하다. 예를 들어, DENs의 형광 수명과 파장과 같은 광학 특성은 원자의 수에 따라, 특히, 약 300 내지 약 1,000개의 범위에서 극적으로 변화하는 것으로 보고된 바 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 덴드리머 내부의 백금 원자의 수와 그에 따른 백금 나노입자의 크기가 제어된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자 및 그 제조방법을 제공하는 것

이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 측면에 따른 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자는, 텐드리머 및 상기 텐드리머의 내부에 포획된 백금 나노입자를 포함하고, 상기 백금 나노입자는 200~1,500개, 바람직하게는, 500~1,500개의 영가 백금 원자가 상기 텐드리머의 내부에 단분산되어 이루어진 것일 수 있다.
- [0009] 일 실시예에 있어서, 상기 텐드리머는 하이드록실기 말단 폴리아미도아민, 즉, 6세대 폴리아미도아민일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자를 포함하는 암모니아보란의 가수분해 탈수소화 촉매를 제공한다.
- [0011] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 텐드리머 수용액에 구리 전구체 및 백금 전구체를 용해시켜 텐드리머, 구리 이온, 및 백금 이온을 포함하는 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 용액에 염기를 첨가하여 상기 텐드리머의 내부에 상기 구리 이온을 착화시키는 단계; 및 (c) 상기 용액에 환원제 및 산을 첨가하여 상기 백금 이온 및 착화된 상기 구리 이온 간에 반복적으로 결합된 화학적 환원반응과 갈바닉 교환반응을 유도하는 단계;를 포함하는 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 구리 전구체 및 상기 백금 전구체는 각각 질산염 전구체, 황산염 전구체, 염화물 전구체, 카보네이트 전구체 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 질산염 전구체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 용액에 포함된 상기 구리 이온의 몰 수는 상기 백금 이온의 몰 수보다 작을 수 있다. 예를 들어, 상기 용액은 상기 구리 이온 1 몰에 대해 상기 백금 이온 3~25몰, 바람직하게는, 4~25몰, 더 바람직하게는, 10~25몰, 더 바람직하게는, 10~24몰을 포함할 수 있다.
- [0014] 종래, 백금 이온과 동일한 양, 예를 들어, 동일한 몰 수의 구리 이온을 텐드리머의 내부에 선(先) 착화시킨 후 다단의 화학적 환원반응을 통해 구리 나노입자를 생성한 다음, 백금 이온을 가하여 상기 구리 나노입자와 상기 백금 이온 간의 갈바닉 교환반응을 통해 필요한 수의 영가 백금 원자로 이루어진 백금 나노입자를 얻는 방법이 제안되었다.
- [0015] 이러한 방법의 경우 필요한 크기의 백금 나노입자를 얻는데 필요한 구리 이온의 양이 백금 이온과 1 : 1의 비율로 비례하여 증가 또는 감소한다. 예를 들어, 200개(200몰)의 영가 백금 원자로 이루어진 백금 나노입자를 얻기 위해서는 이와 동일한 양, 즉, 200몰의 구리 이온이 텐드리머의 내부에 선(先) 착화 및 환원되어야 한다. 다만, 상기 구리 이온 및 나노입자는 목적 생성물인 텐드리머-캡슐화 백금 나노입자에 포함되지 않으므로, 그 사용량이 증가하면 공정의 생산성과 경제성에 악영향을 미칠 수 있다.
- [0016] 이에 대해, 본 발명의 일 측면에 따른 방법은, 상기 텐드리머의 내부에 선(先) 착화되는 구리 이온의 양을 고정된 상태에서, 백금 이온 및 환원제의 양을 각각 상기 구리 이온 및 상기 백금 이온의 양 이상으로 조절하고, 각 단계에서 반응 용액의 pH를 미리 정해진 범위로 조절하여 상기 구리 이온 및 상기 백금 이온 간에 반복적으로 결합된 화학적 환원반응과 갈바닉 교환반응을 유도함으로써, 필요한 크기, 즉, 필요한 수의 영가 백금 원자를 포함하는 백금 나노입자를 효율적이고 경제적으로 얻을 수 있다.
- [0017] 본 명세서에 사용된 용어, "반복적으로 결합된 화학적 환원반응과 갈바닉 교환반응"은, 화학적 환원반응과 갈바닉 교환반응이 상호 의존하여 동시적으로 및/또는 순차적으로 반복되는 불규칙적인 메커니즘을 의미한다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계에서 상기 용액의 pH를 10 이상으로 조절할 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 용액의 pH를 9 이상으로 조절할 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 환원제는 BH_4^- 이온을 포함하는 금속염, 예를 들어, 소듐보로하이드라이드(NaBH_4)일 수 있다. 상기 환원제의 사용량은 상기 (a) 단계에서 상기 용액에 포함된 상기 백금 이온을 전부 환원시킬 수 있는 정도로 조절될 수 있다. 상기 환원제의 사용량, 즉, BH_4^- 이온의 몰 수는 상기 (a) 단계에서 상기 용액에 포함된 상기 백금 이온의 몰 수에 비례하도록 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 (a) 단계에

서 상기 용액에 포함된 상기 백금 이온의 몰 수가 220몰이면 상기 BH_4^- 이온의 몰 수는 440몰 이상일 수 있다. 상기 (c) 단계에서 반응 후 잔류하는 NaBH_4 , 즉, BH_4^- 이온은 HClO_4 등을 사용하여 적절히 제거될 수 있다. 상기 (c) 단계에서 상기 환원제의 사용량을 조절하는 경우, 상기 반복적으로 결합된 화학적 환원반응과 갈바닉 교환반응은 상기 백금 이온이 영가 백금 원자로 전부 환원될 때까지 이루어질 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 일 측면에 따르면, 반복적으로 결합된 화학적 환원반응과 갈바닉 교환반응을 이용함으로써 비대화된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 합성할 수 있다.
- [0022] 이를 통해, 종래 덴드리머 기반의 백금 나노입자 합성방법, 예를 들어, 화학적 환원반응만을 적용하거나 다단계 갈바닉 교환반응을 적용하여 합성된 백금 나노입자가 가지는 크기의 한계를 극복하여 보다 넓은 크기 범위에서 균일한 크기를 가지는 단분산된 백금 나노입자를 합성할 수 있고, 확장된 크기 범위를 통해 종래 관찰할 수 없었던 넓은 크기 범위에서 백금 나노입자의 크기에 따른 고유한 촉매력(활성) 변화를 평가할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 비대화된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 수소저장 소재인 암모니아보란의 가수분해 탈수소화 반응에 대한 촉매로 적용 시 종래 상용화된 백금 촉매에 비해 활성이 크게 향상될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법을 도식화한 것이고;
- 도 2 내지 도 8은 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법의 각 단계에 대한 UV-Vis 흡수 스펙트럼이고;
- 도 9 내지 도 10은 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 TEM 이미지이고;
- 도 11은 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 크기 분포 히스토그램이고;
- 도 12는 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 고각고리암시아 주사투과전자현미경(High angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM) 이미지 및 상응하는 원소 맵핑 이미지이고;
- 도 13 내지 도 14는 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 X-ray 광전자 분광 스펙트럼이고;
- 도 15는 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 EDS 스펙트럼과 그에 상응하는 저해상도 STEM 이미지이고;
- 도 16은 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 $\text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{M})$ 에서 얻어진 전압전류곡선(CVs)이고;
- 도 17은 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 암모니아보란의 가수분해 탈수소화에 대한 촉매 활성 평가장치이고;
- 도 18은 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 암모니아보란의 가수분해 탈수소화에 대한 촉매 활성 평가결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0027] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐

아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0028] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법을 도식화한 것이다.

[0029] 도 1을 참고하면, Cu^{2+} 및 Pt^{2+} 전구체 이온의 사전 결정된 양을 하이드록실기 말단 폴리아미도아민(PAMAM) 덴드리머의 수용액에 첨가한다. 이 단계는 첨가된 Cu^{2+} 전구체 이온을 덴드리머의 내부 3차 아민으로 신속하게 배위시키는 반면, Pt^{2+} 전구체 이온은 Pt^{2+} 이온의 매우 느린 배위로 인해 덴드리머와 복합체를 유지하지 못한다. 여기서 Cu^{2+} 및 Pt^{2+} 는 환원되지 않은 Cu^{2+} 및 Pt^{2+} 이온의 형태를 각각 나타낸다.

[0030] 전구체 금속 이온을 덴드리머 용액과 혼합한 후 수 분 내에, BH_4^- 와 같은 환원제를 생성된 용액에 첨가한다. 이는 착화된 Cu^{2+} 이온의 선택적인 환원 및 덴드리머 내부에 캡슐화된 Cu 나노입자의 형성을 유도하는 반면, 비(非)복합체의 Pt^{2+} 는 염기성 조건 하에서 단시간(즉, 수 분) 내에 BH_4^- 에 의한 Pt^{2+} 의 무시할 수 있는 화학적 환원으로 인해 산화된 상태로 남아있다.

[0031] Cu^{2+} 이온의 화학적 환원은 환원된 Cu 나노입자와 인접한 Pt^{2+} 의 갈바닉(galvanic) 교환과 결합될 수 있다. 추가된 Pt^{2+} 전구체 이온은 갈바닉 교환을 통해 덴드리머 내부에 캡슐화된 Pt 나노입자로 형성된다.

[0032] 갈바닉 교환은 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 포함하는 다양한 나노입자를 합성하는데 사용되어왔다. 예를 들어, 다단계 갈바닉 교환반응은 225개의 원자를 함유한 큰 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 합성할 수 있는 것으로 보고된 바 있다.

[0033] 다만, 다단계 갈바닉 교환을 이용하여 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 합성하기 위해서는 다중 순차 착화/화학적 환원 단계를 통해 대형 덴드리머-캡슐화 구리 나노입자를 예비적으로 합성할 필요가 있다.

[0034] 복합 착화/화학적 환원 단계를 통한 대형 덴드리머-캡슐화 구리 나노입자의 형성은 덴드리머 내에서 격리된 Cu^{2+} 이온의 최대 수(예를 들어, 6세대 폴리아미도아민 덴드리머의 경우 64개)에 의해 여전히 제한될 수 있으며, 이는 더 넓은 크기 범위의 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 합성을 실질적으로 제한할 수 있다.

[0035] 이에 대해, 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법은, 대형 덴드리머-캡슐화 구리 나노입자의 예비적 합성에 의해 제한되지 않으며, 적절한 양의 Cu^{2+} 및 Pt^{2+} 전구체 이온을 수성 덴드리머 용액에 동시 첨가한 후 BH_4^- 를 첨가하여 단시간(즉, 총 10 분) 내에 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 합성할 수 있다.

[0036] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0037] 실시예 1 내지 4

[0038] 10mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 수용액 55몰 당량을 1 μM 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(G6-OH) 수용액에 가하였다. 그 다음, 적절한 양의 100mM K_2PtCl_4 를 첨가하여(예를 들어, 각각 220, 550, 880, 1,320몰 당량; 각각 실시예 1 내지 4에 상응함) 용액에서 $\text{Pt}^{2+}/\text{G6-OH}$ 비율을 조절하였다. 0.3M NaOH 수용액을 사용하여 용액의 pH를 약 11로 조절한 후, 5분 간 교반하여 Cu^{2+} 전구체 이온을 G6-OH의 내부 3 차 아민에 착화시켰다. 이 시점에서, 상기 용액을 질소로 퍼지시키고 나머지 합성을 위해 질소 존재하에서 방지하였다.

[0039] 이후, 상기 용액에 Pt^{2+} 전구체로 사용된 것과 동일한 몰 당량의 0.1M NaBH_4 를 첨가하였다. 또한, NaBH_4 과 동일한 몰 당량의 0.2M HCl을 첨가한 후, 상기 용액의 pH가 약 9를 초과하도록 유지하면서 상기 용액을 5분 간 더 교반하였다. 상기 용액의 색이 옅은 황색에서 진한 갈색으로 변화하였고, 이로부터 반복적으로 결합된 화학적 환원 및 갈바닉 교환반응을 통해 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자(즉, $\text{G6-OH}(\text{Pt})_n$, $n=220, 550, 880$ 또는 1,320; 각각 실시예 1 내지 4에 상응함)가 생성되었음을 알 수 있다. 상기 용액에 존재할 수 있는 미반응 BH_4^- 는 4 몰

당량의 $\text{HClO}_4(\text{BH}_4^-)$ 의 당량 대비)를 상기 용액에 첨가하여 산화시켰다.

[0040] 상기와 같이 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 합성함에 있어서, 상기 용액의 pH값을 적절히 조절하는 것이 중요하다. 상기 용액의 pH가 적절히 조절되지 않으면, G6-OH 외부에서 Pt^{2+} 의 불완전하고 제어되지 않은 갈바닉 환원이 발생할 수 있다.

[0041] 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 합성 후, 생성된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자 용액을 카본블랙(2mg/mL)과 5분 간 초음파 처리하여 혼합한 다음, 2시간 동안 흔들어줌으로써 카본블랙에 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 흡착시켰다. 카본블랙 지지체 상에 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 고정시킨 후, 혼합물 용액을 나일론 멤브레인 필터(기공크기: 0.45 μm)를 사용하여 여과하였다. 여액을 HCl 수용액(pH: 약 3)으로 세척하여 잔류하는 Cu 종 및 다른 불순물을 제거한 후, 탈이온수로 행구었다. 생성된 여액을 50℃에서 건조시켜 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 얻었다. 유도결합 플라즈마-원자방출 분광법(ICP-AES)을 이용하여 측정한, 카본블랙에 담지된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자에 대한 백금의 함량은 실시예 1 내지 4에서 각각 2.04 $\pm$ 0.07중량%, 4.72 $\pm$ 0.01중량%, 7.47 $\pm$ 0.11중량% 및 10.49 $\pm$ 0.98중량%이다.

[0042] 비교예 1

[0043] 상기 실시예 1 내지 4에서 합성된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자와 비교하기 위해, 다중/다단계 갈바닉 교환반응을 이용하여 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 합성하였다.

[0044] 10mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 수용액 55몰 당량을 2 μM 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(G6-OH) 수용액에 가하였다. 상기 용액을 질소로 퍼지시키고 나머지 합성을 위해 질소 존재하에서 방치하였다. 0.3M NaOH 수용액을 사용하여 용액의 pH를 약 7로 조절한 후, 5분 간 교반하여 Cu^{2+} 전구체 이온을 G6-OH의 내부 3 차 아민에 착화시켰다. 이후, 상기 용액에 Cu^{2+} 전구체로 사용된 것과 동일한 몰 당량의 0.1M NaBH_4 를 첨가하였고, Cu^{2+} 을 환원시키기 위해 상기 용액을 5분 간 더 교반한 다음, BH_4^- 의 당량 대비 4 배 과량의 0.1M HClO_4 를 상기 용액에 첨가하였고 pH가 5를 초과하도록 유지하면서 5분 간 교반하여 미반응 BH_4^- 를 산화시켰다.

[0045] 상기 단계를 3회 반복하여 덴드리머-캡슐화 구리 나노입자(구리 원자 수: 220개)를 생성하였다.

[0046] 그 다음, 갈바닉 교환을 위해, HClO_4 를 사용하여 상기 덴드리머-캡슐화 구리 나노입자 용액의 pH를 약 3으로 낮추었고, 100mM K_2PtCl_4 220몰 당량을 상기 용액에 첨가하였다. 생성된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자 용액을 탈이온수를 사용하여 1 μM 으로 희석하고 카본블랙(2mg/mL)과 혼합한 다음, 나일론 멤브레인 필터를 사용하여 여과하였다. 여액을 HCl 수용액(pH: 약 3) 및 탈이온수로 세척하고, 50℃에서 건조시켜 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 얻었다.

[0047] 비교예 2

[0048] 100mM K_2PtCl_4 220몰 당량을 1 μM 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(G6-OH) 수용액에 가하였다. 상기 용액을 72시간 동안 교반하여 G6-OH의 내부 3 차 아민에 Pt^{2+} 전구체 이온을 착화시켰다. 그 다음, $\text{Pt}^{2+}/\text{G6-OH}$ 복합체(즉, $\text{G6-OH}(\text{Pt}^{2+})_{220}$) 용액에 50배 과량의 NaBH_4 를 첨가하고 상기 용액을 밀폐된 바이알에 24시간 동안 교반하에 보관하여 BH_4^- 환원된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자($\text{G6-OH}(\text{Pt})_{220}$)를 생성하였다.

[0049] 생성된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자($\text{G6-OH}(\text{Pt})_{220}$) 용액을 카본블랙(2mg/mL)과 혼합하고, 나일론 멤브레인 필터를 사용하여 여과하였다. 여액을 탈이온수로 세척하고 50℃에서 건조시켜 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자를 얻었다.

[0050] 비교예 3

[0051] 10mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 55몰 당량을 1 μM 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(G6-OH) 수용액에 가하였다. 상기 용액을 15분 간 교반하여 G6-OH의 내부 3 차 아민에 Cu^{2+} 전구체 이온을 착화시켰다. 그 다음, $\text{Cu}^{2+}/\text{G6-OH}$ 복합체(즉, G6-

OH(Cu²⁺)₅₅) 용액을 질소 존재하에서 15분 간 교반하면서 5배 과량의 NaBH₄를 첨가하여 BH₄⁻ 환원된 덴드리머-캡슐화 구리 나노입자(G6-OH(Cu)₅₅)를 생성하였다.

[0052] 생성된 덴드리머-캡슐화 구리 나노입자(G6-OH(Cu)₅₅) 용액을 카본블랙(2mg/mL)과 혼합하고, 나일론 멤브레인 필터를 사용하여 여과하였다. 여액을 탈이온수로 세척하고 50℃에서 건조시켜 덴드리머-캡슐화 구리 나노입자를 얻었다.

[0053] 비교예 4

[0054] 10mM HAuCl₄ 55몰 당량을 1μM 6세대 폴리아미도아민 덴드리머(G6-OH) 수용액에 가하였다. 상기 용액을 2분 간 교반하여 G6-OH의 내부 3 차 아민에 Au³⁺ 전구체 이온을 착화시켰다. 그 다음, Au³⁺/G6-OH 복합체(즉, G6-OH(Au³⁺)₅₅) 용액을 0.3M NaOH 수용액에서 15분 간 교반하면서 5배 과량의 NaBH₄를 첨가하여 BH₄⁻ 환원된 덴드리머-캡슐화 금 나노입자(G6-OH(Au)₅₅)를 생성하였다.

[0055] 생성된 덴드리머-캡슐화 금 나노입자(G6-OH(Au)₅₅) 용액을 셀룰로오스 투석주머니(dialysis sack)로 24시간 동안 투석하여 불순물을 제거하였다.

[0056] 실험예 1

[0057] UV-Vis 흡수 스펙트럼은 광로 길이가 2 또는 10mm인 석영 셀을 가지는 Agilent 8453 UV-Vis 분광기(Agilent Tech.)를 이용하여 얻었다. 도 2 내지 도 8은 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 제조방법의 각 단계에 대한 UV-Vis 흡수 스펙트럼이다.

[0058] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 제조방법의 각 단계에 대한 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 예를 들어, G6-OH 1μM 용액에 화학양론적 양의 CuSO₄ 및 K₂PtCl₄(각각 G6-OH에 대해 55 및 220몰 당량)을 동시 첨가한 후 5분 이내에, 스펙트럼(도 2a 중 (i))의 혼합용액(약 pH 11)은 215nm와 230nm에서 흡수 밴드를 나타내고, 약 300nm에서 약한 흡수 밴드를 나타내는데(도 2a의 삽입도 참고), 이는 각각 복합 이온화되지 않은 Pt²⁺(즉, PtCl₄²⁻)와 착화된 Cu²⁺(즉, G6-OH (Cu²⁺)₅₅)의 특성이다.

[0059] 이 스펙트럼에서 250nm에서의 흡수 밴드가 관찰되지 않은 것은, 착화된 Pt²⁺(즉, G6-OH(Pt²⁺)₂₂₀)에 기인하며, 또한, 첨가된 Pt²⁺ 전구체 이온이 현저히 착화되지 않았음을 의미한다. 도 3을 참고하면, Pt²⁺ 전구체 이온과 G6-OH의 3차 아민기의 착화가 완료되는데 수 일이 소요되는 반면에, Cu²⁺ 이온의 착화는 단 몇 분만 소요됨을 알 수 있다. 또한, 도 4를 참고하면, 분광 광도 측정법(spectrophotometric titration)을 통해 G6-OH 내에 착화된 Cu²⁺ 이온의 개수가 최대 64개임을 정량적으로 확인하였다. 따라서, 첨가된 Pt²⁺가 착화되지 않은 상태로 남아 있는 5분 간(도 2a 중 (i)), 첨가된 Cu²⁺ 55몰 당량은 모두 G6-OH 내에 완전히 착화되었다.

[0060] 도 2a 중 (ii) 내지 (iv)에 도시된 것과 같이, Pt²⁺ 220몰 당량에 대해 얻어진 것과 유사한 UV-Vis 스펙트럼이 각각 550, 880 및 1320몰 당량의 Pt²⁺에 대해 관찰되며, 첨가된 55몰 당량의 Cu²⁺가 모두 착화되는 동안 Pt²⁺의 양이 증가하더라도 첨가된 Pt²⁺는 착화되지 않은 상태로 남아있었다.

[0061] 이어서, Pt DENs의 합성은 Pt²⁺ 전구체에 사용된 것과 동일한 몰 당량의 BH₄⁻를 G6-OH, Cu²⁺ 및 Pt²⁺를 함유하는 혼합용액에 첨가함으로써 개시된다. 도 2b를 참고하면, 이 단계는 215, 230 및 300nm에서의 흡수 밴드의 소실을 초래하고, 장파장 범위에 걸쳐 일반적인 넓은 흡수 밴드가 나타난다.

[0062] 300nm에서의 흡수 밴드의 소멸은 G6-OH(Cu²⁺)₅₅의 화학적 환원에 따른 G6-OH(Cu₅₅) DEN의 형성으로 이어진다. 중요한 점은, G6-OH(Cu²⁺)₅₅의 화학적 환원은 E⁰Cu²⁺/Cu (0.34V 대 SHE) 및 E⁰Pt²⁺/Pt (1.18V 대 SHE)의 환원 전위의 차이에 의해 구동되는 G6-OH(Cu₅₅)의 갈바닉 교환과 결합되어 G6-OH에 캡슐화되어 형성된 Cu 나노입자의 및 인접

하여 존재하는 Pt^{2+} 전구체의 자발적인 산화 및 환원을 유도한다. 215 및 230nm에서 흡수 밴드의 소실을 통해 Pt^{2+} 의 갈바닉 환원에 의해 Pt 나노입자가 형성되었음을 알 수 있다. G6-OH(Cu_{55}) DEN의 갈바닉 산화는 G6-OH(Cu^{2+})₅₅의 재생을 유도하며, 이는 다시 $BH_4^-(Pt^{2+}$ 이온과 동일한 몰 당량)와 함께 화학적으로 환원된다. 이와 같이 결합된 화학적 환원/갈바닉 교환반응은 첨가된 Pt^{2+} 이온이 모두 갈바닉 교환반응에 의해 환원될 때까지 반복적으로 일어난다.

[0063] Pt^{2+} 의 환원을 위해 반복적으로 결합된 화학적 환원/갈바닉 교환반응을 확인하기 위해 일련의 실험을 수행하였다.

[0064] 먼저, 도 5를 참고하면, 비교예 2에서와 같이 동일한 조건 하에서 반응용액에 $Cu(NO_3)_2$ 가 없는 상태에서 BH_4^- 의 첨가 시 215 및 230nm에서 흡수 밴드의 소실(즉, Pt^{2+} 의 감소)이 관찰되지 않았고, 갈바닉 교환반응에 의해 상기 흡수 밴드가 사라졌다.

[0065] 또한, 도 6을 참고하면, G6-OH(Cu_{55}) 시드의 존재로 인한 Pt^{2+} 의 시드-유도 환원 가능성을 조사하였다. 다만, 비교예 3의 G6-OH(Cu_{55}) 시드 대신 비교예 4의 G6-OH(Au_{55}) 시드의 존재 하에서도 Pt^{2+} 의 검출 가능한 환원을 발견하지 못했다. 갈바닉 교환에 참여할 수 없는 G6-OH(Au_{55})와 같은 단순한 시드는 Pt^{2+} 의 갈바닉 환원을 재확인하는 Pt 나노입자의 형성을 위한 Pt^{2+} 의 환원을 유도할 수 없다.

[0066] 또한, 도 7을 참고하면, 반복적으로 결합된 화학적 환원/갈바닉 교환반응을 통한 Pt 나노입자의 형성에서 반응용액의 pH 조건이 중요하다. 상기와 같은(예: $NaBH_4$ 의 당량과 비교하여 HCl의 등가 물량을 첨가하지 않음) 반응 동안 pH 값의 적절한 조절없이, 불완전하게 반복되는 화학적 환원/갈바닉 교환반응과 그에 따른 Pt^{2+} 의 불완전한 갈바닉 환원을 관찰하였다.

[0067] 또한, 도 8을 참고하면, Pt^{2+} 의 갈바닉 환원이 G6-OH(Cu^{2+})₅₅의 화학적 환원에 비해 약 14배 빠르게 진행되며, 이는 결합된 화학적 환원/갈바닉 교환이 제어된 조건 하에서 반복적으로 일어날 수 있도록 한다.

[0068] 도 2b를 참고하면, 장파장 쪽으로 단조롭게 감소하는 넓은 흡광도 G6-OH 내에서 Pt 나노입자의 형성을 시사하며, 이는 기존의 덴드리머-템플레이트(dendrimer-template) 방법으로 제조된 Pt DENs의 스펙트럼과 일치한다. 또한, Pt^{2+} 의 첨가량이 증가함에 따라 일반적인 넓은 흡광도가 커지며, 이는 $Pt^{2+}/G6-OH$ 비가 1320까지 증가함에 따라 Pt 나노입자의 크기가 증가함을 의미한다.

[0069] 이는 결합된 화학적 환원/갈바닉 교환이 모든 Pt^{2+} 이온이 Pt 나노입자로 환원될 때까지 반복적으로 순환되기 때문이다. 이러한 관찰은 Pt 나노입자의 크기가 종래의 덴드리머-템플레이트 방법이 허용하는 것처럼 $Pt+/G6-OH$ 비율을 조절함으로써, 특히, G6-OH 내에 Pt^{2+} 의 착화 위치의 수에 제한되지 않고 간단하게 조절될 수 있음을 의미한다.

[0070] 실험예 2

[0071] TEM 이미지는 300kV에서 구동하는 JEM-3010(JEOL)을 이용하여 얻었다. TEM 이미지를 얻기 위한 샘플은 포름바(formvar)/탄소 필름으로 코팅된 400mesh 구리 그리드(Ted Pella Inc.) 상에서 제조되었다.

[0072] 도 9 내지 도 10은 본 발명의 일 측면에 따른 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 TEM 이미지이다.

[0073] 도 9a 내지 도 9d는 각각 실시예 1 내지 4에서 합성된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 TEM 이미지이다. TEM 이미지는 기존의 덴드리머-템플레이트 방식으로 합성된 Pt DENs에 대해 알려진 것처럼, Pt 나노입자가 구형이고 거의 응집되지 않고 크기가 단분산되었음(monodispersed)을 나타낸다. 반대로, 도 10을 참고하면, 상기와 같은 합성 또는 제조 과정에서 pH를 적절히 조절하지 않을 때 Pt 나노입자의 실질적인 응집을 관찰하였다. 상기 UV-Vis 흡광도 측정에서 관찰한 것과 같이 응집은 G6-OH 외부의 Pt^{2+} 의 불완전하고 제어되지 않은 갈바닉 환원에 기인한다.

- [0074] 도 11a 내지 도 11d는 각각 실시예 1 내지 4에서 합성된 덴드리머-캡슐화 백금 나노입자의 크기 분포 히스토그램을 나타낸다. 도 11을 참고하면, G6-OH(Pt_n)(n=220, 550, 880 및 1320)에 대한 Pt 나노입자의 직경은 각각 1.9 ± 0.3 , 2.3 ± 0.3 , 2.8 ± 0.3 및 3.1 ± 0.3 nm이며, 이는 해당 개수의 Pt 원자를 포함하는 나노입자의 구형 형태를 가정하여 계산된 이론값(각각 1.85, 2.51, 2.94 및 3.36 nm)과 매우 유사하다. 상기 TEM 이미지는 최대 1320개의 Pt를 가지는 Pt DEN의 제어 가능한 합성을 뒷받침한다. 특히, Pt²⁺/G6-OH 비의 간단한 조절에 의해 제조 내지 합성된 Pt 나노입자는 균일한 크기 분포를 가질 수 있고, 이는 상기 UV-Vis 흡수 분광 분석 결과와 일치한다.
- [0075] 도 12a 내지 도 12c는 대표적인 Pt DEN(즉, G6-OH(Pt₁₃₂₀), 실시예 4)의 고각고리암시야 주사투과전자현미경(High angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM) 이미지 및 상응하는 원소 맵핑 이미지이다. HAADF-STEM 및 주사투과전자현미경-에너지분산형 X-ray 분광 성분 맵핑 이미지(STEM-energy dispersive X-ray spectroscopy elemental mapping images)는 300kV에서 구동하는 Super-X EDS 시스템이 구비된 FEI Titan Themis 300(Thermo Scientific)을 이용하여 얻었다. EDS 샘플은 탄소 필름으로 코팅된 200mesh 니켈 그리드(Ted Pella Inc.) 상에서 제조되었다.
- [0076] G6-OH(Pt₁₃₂₀)의 원소 분석은 단일 입자에 균일하게 분포된 Pt 원소를 나타내지만(도 12b), Cu 원소 맵핑은 입자에 포함된 Cu의 양이 무시가능한 정도임을 나타낸다(도 12c).
- [0077] 단일 입자를 따르는 라인 프로파일 분석은 또한 합성된 G6-OH(Pt₁₃₂₀)에서 Cu의 신호 대 잡음비(signal-to-noise ratio)가 Pt에 비해 상당히 낮다는 것을 정량적으로 보여주며, 이를 통해 검출가능한 Cu가 거의 없음을 확인하였다(도 12d). 이는 반복적으로 결합된 화학적 환원/갈바닉 교환반응 간 합성된 G6-OH(Pt₁₃₂₀)에서 Cu 원자의 가능한 포획에 대한 우려를 해소하기 때문에 중요한 관찰이다.
- [0078] 실험예 3
- [0079] 종래 덴드리머-템플리레이트 방법에서 BH₄⁻와 같은 환원제를 사용하여 Pt²⁺ 전구체의 화학적 환원에 의해 합성된 Pt DENs는, BH₄⁻에 의한 Pt²⁺의 부분 환원에 의한 2개의 Pt 산화상태(즉, Pt²⁺ 및 Pt⁰)를 가진다.
- [0080] X-ray 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 스펙트럼은 Al K α 방사(hv= 1486.6eV)를 이용한 K-Alpha X-ray 광전자 분광기(Thermo Scientific)로 얻었다. 샘플 하전(sample charging)을 보정하기 위해, XPS 피크 위치는 284.4eV에서의 C 1s를 기준으로 하였다. XPS 샘플은 실리콘 웨이퍼 상에 DEN 수용액을 몇 방울 가한 후 공기중에서 건조하여 얻었다.
- [0081] 도 13a는 Pt²⁺/G6-OH 비가 220(즉, G6-OH(Pt²⁺)₂₂₀)인 Pt²⁺-덴드리머 복합체의 Pt(4f) 영역에서의 X-ray 광전자 분광 스펙트럼이다. 도 3a를 참고하면, Pt²⁺와 G6-OH의 완전한 착화에는 72시간의 긴 시간이 소요된다. G6-OH(Pt²⁺)₂₂₀에 대한 Pt(4f_{7/2}) 및 Pt(4f_{5/2}) 피크는 각각 72.8 및 76.1eV에 존재한다. 이 값은 PtCl₄²⁻ 출발 화합물에 대해 알려진 값(즉, 73.2eV Pt(4f_{7/2}) 및 76.5eV Pt(4f_{5/2}))과 유사하다. G6-OH(Pt²⁺)₂₂₀ 복합체의 결합에너지가 다소 낮아진 것은 Pt²⁺ 이온이 복합체에서 G6-OH의 결합 위치(즉, G6-OH의 내부 아민)와 착화된 것에 기인한다.
- [0082] 도 13b를 참고하면, BH₄⁻를 사용하여 G6-OH(Pt²⁺)₂₂₀ 복합체의 환원에 의해 제조된 BH₄⁻ 환원된 G6-OH(Pt₂₂₀)의 XPS Pt(4f) 스펙트럼은 두 쌍의 피크를 나타낸다. 이는 BH₄⁻ 환원된 G6-OH(Pt₂₂₀)에서 Pt²⁺의 부분적인 환원 및 그에 따른 Pt 산화상태의 2개의 군집을 나타낸다. 구체적으로, 도 13b는 환원된 0가(zerovalent) Pt 나노입자에 상응하는, 낮은 결합에너지(수직 실선으로 표시됨)에서 새로운 쌍의 Pt(4f_{7/2}) 및 Pt(4f_{5/2}) 피크를 도시한다. 그림에도 불구하고, 수직 점선으로 표시된 것과 같이, 환원 전 관찰되는 G6-OH(Pt²⁺)₂₂₀ 복합체의 Pt(4f) 피크와 관련된 Pt(4f) 피크의 다른 세트는 여전히 도 13b에 존재한다. 이러한 XPS 결과는 BH₄⁻ 환원은 Pt DEN의 합성

을 위한 전구체 복합체의 부분적 환원으로 이어진다는 점에서 BH_4^- 환원된 Pt DEN에 대한 종래의 연구결과와 일치한다.

[0083] 대조적으로, 도 13c를 참고하면, 상기 방법에 의해 합성된 G6-OH(Pt_{220})의 XPS Pt(4f) 스펙트럼은 환원된 0가 Pt에 상응하는 새로운 단일 세트의 Pt(4f) 피크를 나타낸다(수직 실선으로 표시됨). G6-OH(Pt_{220})에 대한 2개의 Pt($4f_{7/2}$) 및 Pt($4f_{5/2}$) 피크는 각각 71.8eV 및 75.1eV에 존재하며, 이는 벌크 Pt(즉, 71.3eV Pt($4f_{7/2}$) 및 74.6eV Pt($4f_{5/2}$))에 대해 보고된 값에 상응한다. 또한, XPS 분석 결과는, 합성되지 않은 G6-OH(Pt_{220})에 거의 환원되지 않은 Pt^{2+} 가 존재함을 나타내며, 첨가된 Pt^{2+} 가 갈바닉 교환반응에 의해 모두 환원될 때까지 결합된 화학적 환원/갈바닉 교환과정이 반복적으로 일어남을 의미한다.

[0084] 도 14a는 XPS Pt(4f) 스펙트럼을 비교한 것으로서, (i) 내지 (iv)는 각각 G6-OH(Pt_n)에서 n이 220, 550, 880 및 1320인 실시예 1 내지 4에 해당한다. 1320까지 Pt^{2+} /G6-OH 비를 증가시키더라도, G6-OH(Pt_n)(n=550, 880 및 1320)의 XPS Pt(4f) 스펙트럼은, 환원된 Pt에 상응하는 Pt(4f) 피크의 단일 세트를 나타내며, 이는 상기 방법이 최대 1320개의 Pt 원자를 가지는 거의 완전히 환원된 Pt DEN을 유도함을 나타낸다.

[0085] 또한, 도 14b는 XPS Cu(2p) 스펙트럼을 비교한 것으로서, (i) 내지 (iv)는 각각 G6-OH(Pt_n)에서 n이 220, 550, 880 및 1320인 경우에 해당한다. 유리(free) Cu^{2+} 를 제거하기 위해 HCl 수용액(약 pH 3)으로 G6-OH(Pt_{220})를 세척하기 전에 얻은 대조 XPS Cu(2p) 스펙트럼은 도 14b(v)와 같다. 2 개의 Cu (2p) 피크는 대조 XPS 스펙트럼(도 14b(v))에서 932.4eV ($2p_{3/2}$) 및 952.2eV ($2p_{1/2}$)에 존재하지만, 도 14b(i)을 참고하면 유리 Cu^{2+} 의 제거를 위한 세척공정 이후 사라진다. 다시 말해, 대조 XPS 스펙트럼을 제외한 G6-OH(Pt_n)의 모든 스펙트럼은 유의적인 Cu(2p) 피크를 나타내지 않는다. 이는 세척공정 이후 얻어진 G6-OH(Pt_n)에서 Cu의 양은 무시가능함을 의미한다. 또한, 대조 XPS 스펙트럼에서 관찰된 Cu 원자 또는 Cu^{2+} 이온은 세척될 수 있고, 반복적으로 결합된 화학적 환원/갈바닉 교환반응 간 Pt DENs의 내부에 포획되지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 도 12의 HAADF-STEM 분석결과와 일치한다.

[0086] 실험예 4

[0087] 상기 방법에 의해 제조된 Pt DENs에 Cu가 포획될 가능성은 제조된 Pt DENs의 정체성에 관한 중요한 문제이므로 Pt DENs에 대한 추가적인 원소 분석을 수행하였다.

[0088] 주사투과전자현미경-에너지분산형 X-ray 분광 성분 맵핑 이미지(STEM-energy dispersive X-ray spectroscopy elemental mapping images)는 300kV에서 구동하는 Super-X EDS 시스템이 구비된 FEI Titan Themis 300(Thermo Scientific)을 이용하여 얻었다. EDS 샘플은 탄소 필름으로 코팅된 200mesh 니켈 그리드(Ted Pella Inc.) 상에서 제조되었다.

[0089] 유도 결합형 플라즈마-원자 발광 분광(Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES) 분석은 Optima 8300(Perkin Elmer)을 이용하여 수행되었다. ICP-AES 측정을 위해, 모든 샘플은 TOPEX 마이크로로과 시료용해장치(PreeKem)을 이용하여 왕수(aqua regia) 용액에 용해되었다.

[0090] 전기화학실험은 CHI 440 전위가변기(potentiostat, CH Instruments)를 이용하여 수행되었다. 직경이 3mm인 유리질 탄소 전극(glassy carbon electrode, GCE)이 작업 전극(working electrode)으로 사용되었고, Pt 와이어 및 Ag/AgCl(3M NaCl) 전극은 각각 상대 전극(counter electrode) 및 기준 전극(reference electrode)으로 사용되었다. 상기 유리질 탄소 전극은 폴리싱 패드(Buehler) 상의 알루미늄 분말로 폴리싱한 후 DIW에서 초음파를 인가한 다음 DIW 및 에탄올로 행귀 완전히 세척되었다. 카본블랙(Vulcan carbon, 5mg/mL)에 담지된 DENs 샘플 5 μ L이 상기 세척된 GCE에 적가되었고, 공기중에서 건조되었다. 차동 펄스 양극 박리 전압전류법(differential pulse anodic stripping voltammetry, DPASV)을 위해, 상기 DEN 개질된 GCEs는 질소 포화된 소듐 아세테이트 완충액(0.1M, pH 4)에 침지되었다. 박리 전압전류곡선은 전압을 120초 간 -0.3V로 고정된 다음 전극 전압을 -0.3 내지 0.1V로 변화시킴으로써 얻었다.

[0091] 첫째, STEM에 장착된 에너지 분산 분광기(EDS)를 사용하여 Pt DENs의 내부에 포획될 수 있는 Cu를

정량화하였다. 도 15a는 G6-OH(Pt₁₃₂₀)의 EDS 스펙트럼과 그에 상응하는 저해상도 STEM 이미지이다. 도 15a에 삽입된 STEM 이미지는 도 9의 TEM 이미지와 일치하는, 넓은 영역에서 카본블랙 지지체에 균일하게 분산된 G6-OH(Pt₁₃₂₀)를 보여준다. 특히, G6-OH(Pt₁₃₂₀)의 EDS 스펙트럼은 G6-OH(Pt₁₃₂₀)에서 Pt가 존재함을 보여주지만, STEM 이미지에서 넓게 선택된 영역에 걸쳐 Cu는 거의 관찰되지 않는다(도 15a에 삽입된 박스 영역). 관찰된 Ni 피크는 측정을 위해 사용된 니켈 그리드에서 유래한 것이다.

[0092]

둘째, Cu에 대한 차동 펄스 양극 박리 전압전류법(differential pulse anodic stripping voltammetry, DPASV)을 사용하여 G6-OH(Pt₂₂₀)에서 포획된 Cu의 존재를 조사하였다. 도 15b는 G6-OH(Cu₅₅), G6-OH(Pt₂₂₀) 및 BH₄⁻ 환원된 G6-OH(Pt₂₂₀)로 얻은 Cu의 전압전류곡선을 나타낸다. 예상대로, G6-OH(Cu₅₅)는 Cu의 명확한 산화 피크를 나타냈다. 그러나, Cu 전구체 없이 제조된, BH₄⁻ 환원된 G6-OH(Pt₂₂₀)와 유사하게, G6-OH(Pt₂₂₀)상의 Cu에 대한 전압전류곡선은 Cu의 검출가능한 산화 피크를 나타내지 않아 G6-OH(Pt₂₂₀)에서 Cu의 존재가 무시가능함을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고, G6-OH(Pt₂₂₀)에 대한 유도 결합형 플라즈마-원자 발광 분광(Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES) 분석 결과, 미량의 Cu(0.075±0.012중량%)가 관찰되었기 때문에, G6-OH(Pt₂₂₀)에서 Cu의 존재 가능성을 배제하지는 않았다. 그러나 종래 다단계 갈바닉 교환반응을 이용하여 제조된 대조군 G6-OH(Pt₂₂₀)에서 비슷한 양의 Cu(0.096 ± 0.004 wt %)가 관찰되었다. G6-OH(Pt₂₂₀)에서 관찰된 Cu는 세척공정 간 용출되어 카본블랙 지지체의 표면에 물리적으로 흡착된 것으로서, 반복적으로 결합된 화학적 환원/갈바닉 교환반응 간 나노입자의 내부에 포획된 것은 아니라고 분석된다.

[0093]

실험예 5

[0094]

상기 방법에 따라 제조된 Pt DENs에서 형성된 Pt 나노입자의 위치를 선택적인 Pt DEN 중독 실험(poisoning experiments)을 통해 확인하였다. 선택적인 Pt DEN 중독 실험(poisoning experiments)을 위해, Pt DEN 개질된 GCE를 에탄올 또는 CH₂Cl₂ 중의 3mM 1-도데칸티올(CH₃(CH₂)₁₁SH) 용액에 20분 간 노출시킨 다음 상응하는 용매 및 DIW로 행궜다. 이어서, 질소 포화된 H₂SO₄(0.5M)에서 200mV/s의 스캔 속도로 사이클릭 전압전류곡선을 얻었다. 상기 Pt DEN 개질된 GCE의 전기화학적 활성 표면적은 공지된 바와 같이 210 μC/cm²_{Pt}로 가정한 질소 포화된 H₂SO₄(0.5 M)에서 고정된 Pt DENs에 대한 수소 탈착 전하(hydrogen desorption charge)를 평가하여 측정되었다.

[0095]

G6-OH와 같은 PAMAM 덴드리머는 선택적 분자 게이트로 작용하여 용매 환경에 따라 상기 덴드리머 내부에 포획된 나노입자들을 보호할 수 있다. 이러한 원리에 기초하여, 유사한 Pt DEN 중독 실험을 수행하였다. 요컨대, 실시예 4의 G6-OH(Pt₁₃₂₀)을 적가 및 공기중에서 건조하여 GCEs 상에 G6-OH(Pt₁₃₂₀)을 고정하였다. 이후, G6-OH(Pt₁₃₂₀) 고정된 GCEs를 에탄올 또는 CH₂Cl₂ 중의 3mM 1-도데칸티올(CH₃(CH₂)₁₁SH) 용액에 노출시킨 다음 상응하는 용매 및 DIW로 행궜다. 에탄올은 PAMAM 덴드리머에 적합한 용매이므로, 상기 덴드리머는 에탄올에서 개방된 구조를 가져 1-도데칸티올이 상기 덴드리머의 내부로 쉽게 침투하여 Pt 나노입자의 표면에 흡착될 수 있다. 반대로, 상기 덴드리머는 Pt 나노입자가 상기 덴드리머의 내부에 포획되는 한 1-도데칸티올의 흡착을 방지하기 위해, PAMAM 덴드리머에 대해 부적합한 용매인 CH₂Cl₂에서 포획된 Pt 나노입자의 주변에서 붕괴될 수 있다. 상기 G6-OH(Pt₁₃₂₀) 고정된 GCEs를 에탄올 또는 CH₂Cl₂ 중의 1-도데칸티올에 노출시킨 후, GCEs를 행궜 다음, Pt 나노입자의 위치를 확인하기 위해 사이클릭 전압전류법을 수행하였다.

[0096]

도 16은 실시예 4의 G6-OH(Pt₁₃₂₀)에 대해 H₂SO₄(0.5M)에서 얻어진 전압전류곡선(CVs)이다. 대조적으로, 1-도데칸티올을 함유하는 에탄올 또는 CH₂Cl₂에 노출하기 전 G6-OH(Pt₁₃₂₀) 고정된 GCEs에 대한 대조 CVs를 점선으로 표시하였다. 상기 대조 CVs는 H₂SO₄에서 Pt DEN 표면에서 관찰가능한 특징적인 레독스 피크(즉, Pt의 레독스 피크 및 수소의 흡착-탈착 피크)를 보여준다. 다만, 도 16에서 회색 실선으로 표시된 최상단의 CV(에탄올 중의 1-도데칸티올 처리에 상응함)는 이러한 특징적인 레독스 곡선을 나타내지 않고, 이는 흡착된 1-도데칸티올에 의한 Pt 나노입자의 광범위한 표면 패시베이션(passivation)을 의미한다. 반대로, 중독 실험이 CH₂Cl₂에서 수행된 경우, 도 16에서 주황색 실선으로 표시된 중단의 CV에 나타난 것과 같이 Pt 특유의 레독스 곡선에는 미약한 변화가 있을 뿐이며, 이는 G6-OH 내부에 Pt 나노입자가 존재하기 때문에 1-도데칸티올에 대한 노출 간 G6-OH 덴드리머가 상기 Pt 나노입자를 중독으로부터 보호함을 의미한다. 다만, 도 16에서 황색 실선으로 표시된 최하단의

CV에 나타난 것과 같이, 중독 실험이 CH_2Cl_2 에서 수행된 경우에도, 합성 간 적절한 pH 조절없이 제조된 Pt 나노입자에서 Pt의 광범위한 표면 패시베이션이 관찰되었고, 이는 상기 방법에 의해 제조된 Pt DENs와 달리 Pt 나노입자의 제어되지 않은 형성에 의해 G6-OH의 외부에 Pt 나노입자가 존재함을 의미한다. 이는 상기 UV-Vis 흡광분광 분석 및 TEM 데이터와 일치하며, 덴드리머 내부에 포획된 Pt 나노입자를 합성하기 위해 pH의 제어가 중요함을 알 수 있다. 또한 이러한 결과에 따르면, 상기 방법은 G6-OH 덴드리머의 내부에 존재하는 Pt 나노입자의 형성을 효과적으로 유도할 수 있다.

[0097] 실험예 6

[0098] 암모니아보란(AB)의 가수분해 탈수소화는 25°C 에서 Extech SDL700 압력계(Extech Instruments)가 장착된 실험실 내장 탈수소화 장치를 사용하여 수행되었다. 반응온도는 수조(water bath)와 가열 테이프(heating tape)를 이용하여 조절하였으며, 열 탐침(MTOPS)을 이용하여 모니터링하였다. 도 17은 상기 탈수소화 장치의 사진이다. 상기 장치는 100mL 3구 둥근바닥 플라스크를 포함한다. 상기 플라스크의 제1 목을 유리 재질의 3 방향 스톱콕(stopcock)을 통해 N_2 탱크에 연결하였다. 또한, 상기 플라스크의 제2 목은 시약 첨가를 위해 사용된 적하 깔때기에 부착되었고, 제3 목은 압력 변환기(Extech)에 밀봉되어 수소 가스의 압력이 실시간으로 기록되었다. 가수분해 탈수소화 반응에 앞서 카본블랙(Vulcan, 2mg/mL)에 담지된 Pt DEN의 수성 현탁액 2mL를 자기 교반 막대가 들어있는 둥근바닥 플라스크에 넣었다. 이어서, 반응계를 N_2 가스로 3분 간 퍼징하였다. 반응온도가 25°C 에서 일정하게 유지된 것을 확인한 후, 격렬한 교반(1200 rpm)하에 적하 깔때기를 사용하여 8mL의 AB 수용액(0.9625mg/mL)을 첨가하여 AB의 가수분해 탈수소화를 개시하였다. 생성된 수소 가스의 양은 탈수소화 반응 간 플라스크 내부의 압력 증가를 모니터링함으로써 측정되었다. 수소 가스의 압력은 PT30 압력 트랜스듀서(Extech Instruments)에 연결된 압력계를 사용하여 30psi까지 측정 가능한 범위에서 1초마다 기록되었다.

[0099] 상기 방법은 반복적으로 결합된 화학적 환원/갈바닉 교환반응을 통해 DENs의 특이적 성질을 유지하면서 Pt DENs 내에서 적용가능한 Pt 원자의 수를 1320개까지 늘릴 수 있다. DENs에서 Pt 원자의 수를 증가시키는 것의 중요성을 설명하기 위해, 암모니아보란(AB, NH_3BH_3)의 가수분해 탈수소화에 대한 Pt DENs의 크기에 따른 촉매 작용을 조사, 평가하였다. Pt DENs의 촉매 활성은 상기 방법으로 얻을 수 있는 포괄적인 범위의 Pt 원자 수의 미묘한 변화에도 영향을 받을 것으로 예상하였다.

[0100] AB는 19.6중량%의 높은 수소용량, 무독성 및 우수한 안정성으로 인해 수소 저장물질로 주목받고 있다. 특히, AB의 가수분해 탈수소화는 온화한 환경에서 수소를 효율적으로 생산할 수 있는 방법으로 매력적이며, 연료 전지를 포함한 실용적인 응용 분야에서 수소 선택도가 높은 조건을 제시한다. AB의 가수분해를 위해 다양한 촉매가 제안되었고, 이 중 Pt 촉매는 우수한 촉매 성능을 보였다. 예를 들어, 금속 유기 프레임워크의 기공 내부에 포획된 Pt 나노입자(MOI, 구체적으로, MIL-101) (Pt@MIL-101), 탄소나노튜브(CNT)에 담지된 Pt 나노입자(Pt/CNT), 및 3차원(3D) 나노다공성 TiO_2 상에 도포된 Pt 나노입자(3D Pt@ TiO_2)는 다른 촉매에 비해 AB의 가수분해에 더 적합한 촉매 작용을 보였다. 흥미롭게도, AB의 촉매 가수분해에 대한 Pt 나노입자의 크기 의존적 활성은 CNT에 담지된 Pt 나노입자에 대해 보고된 바 있다. 그러나 AB의 가수분해를 위한 Pt 촉매에 대한 이러한 초기 연구는 Pt 촉매의 크기 효과뿐만 아니라 CNT, MIL-101 및 3D TiO_2 와 같은 활성 지지체에서 비롯된 효과를 포함한다. 또한, 이전의 Pt 촉매는 AB 가수분해에 대한 Pt 촉매 작용에도 영향을 미치는 금속성 Pt(즉, Pt^0)뿐만 아니라 상당한 양의 이온성 Pt(즉, Pt^{2+} 또는 Pt^{4+})를 가진다. 이에 대해, 상기 방법은 G6-OH 덴드리머를 주형으로 하여 그 내부에 완전히 환원된 Pt 나노입자를 단독으로 형성할 수 있으므로, AB의 가수분해를 위한 Pt 나노입자의 고유한 크기 의존적 활성을 알 수 있다.

[0101] 도 18a는 4 가지 크기(즉, G6-OH(Pt_n), $n=220, 550, 880$ 및 1320, 각각 실시예 1 내지 4에 상응함)를 갖는 합성된 Pt DEN의 존재 하에서 25°C 에서 AB 수용액으로부터 시간-의존적 수소 생성을 나타낸다. 카본블랙에 담지된 Pt DENs로 실험하였으나, 상기 카본블랙은 AB의 가수분해에 의한 수소 생성에 관여하지 않는다.

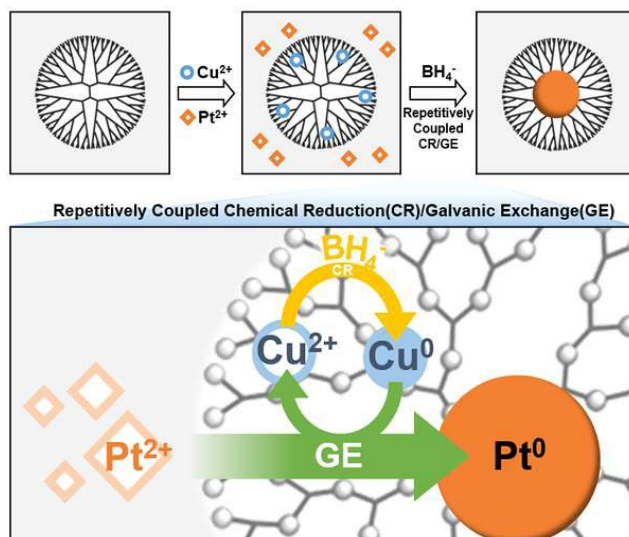
[0102] 다만, Pt DENs의 존재 하에서, 수소 생성은 실험 용기에 AB를 첨가하는 즉시 시작되었고, AB 1몰 당 3당량의 수소를 생성할 때까지(즉, 첨가된 AB를 모두 소비할 때까지) 거의 선형적으로 계속되었다. 이러한 결과는 Pt DEN이 AB의 가수분해에 매우 강한 활성을 가짐을 의미한다. 예를 들어, G6-OH(Pt_{1320})의 존재 하에서 AB의 촉매 가수분해는 약 2분 이내에 완료되었고(AB에 대한 Pt 원자의 몰 비=0.00861), 이는 약 $36\text{L}_{\text{H}_2}\text{mol}_{\text{AB}}^{-1}\text{min}^{-1}$ 에

상응한다.

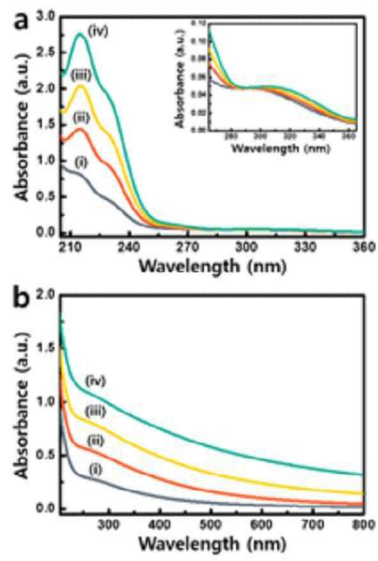
- [0103] Pt DEN 촉매에 대한 수소 생성의 턴오버 주파수(TOF)는 초기 반응구간(즉, AB의 전환율이 0~33%인 구간)에서 수소 생성의 초기 속도로부터 계산되었다. 도 18b는 Pt DEN의 평균 크기의 함수로서 TOF 값의 변화를 도시한다. TOF 값은 나노미터 이하의 크기의 변화에도 Pt DEN의 크기에 강한 의존성을 보인다. Pt DEN 촉매의 크기에 대한 TOF의 곡선은 AB의 가수분해를 위한 Pt 기반 촉매의 이전 연구와 일치하며 Pt DEN의 Pt(111) 면이 AB의 가수분해 탈수소화를 위한 지배적인 촉매 지점임을 알 수 있다.
- [0104] 2.3nm의 평균 크기를 갖는 G6-OH(Pt₅₅₀)는 AB의 가수분해에 의한 수소 생성에서 $242\text{mol}_{\text{H}_2}\text{mol}^{-1}_{\text{Pt}}\text{min}^{-1}$ 의 TOF 값으로 가장 높은 촉매 활성을 나타내었고, 이는 동일한 반응조건 하에서 TOF 값이 $211\text{mol}_{\text{H}_2}\text{mol}^{-1}_{\text{Pt}}\text{min}^{-1}$ 인 상업화된 Pt/C 촉매(10중량%)보다 향상된 것이다. 다만, $242\text{mol}_{\text{H}_2}\text{mol}^{-1}_{\text{Pt}}\text{min}^{-1}$ 의 TOF 값은 Pt/CNT, Pt@MIL-101과 같은 몇몇 Pt 기반 촉매에서 얻어진 값보다 낮고, 이는 CNT, MIL-101과 같은 지지체에서 비롯된 효과에 기인한 것으로 분석된다.
- [0105] 이와 같이, 합성된 Pt DEN은 온화한 조건에서 AB의 가수분해 탈수소화에 우수한 촉매 활성을 나타내었으며, 이는 Pt DEN의 크기, 특히, 나노미터 이하의 크기의 변화에 강한 의존성을 가지는 것으로 분석되었다
- [0106] 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0107] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

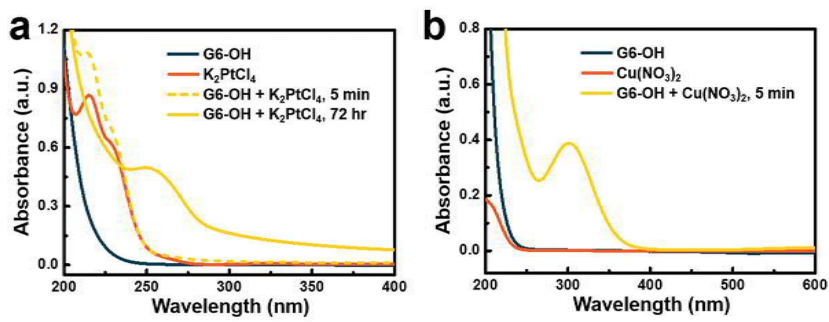
도면1



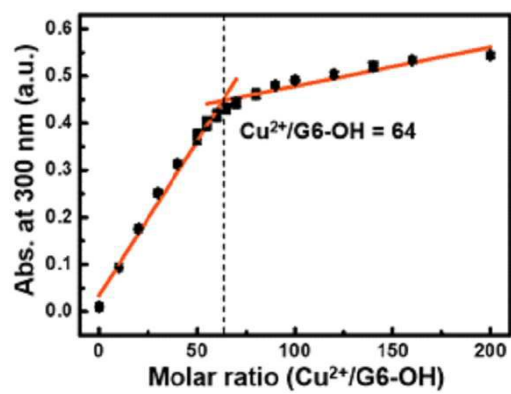
도면2



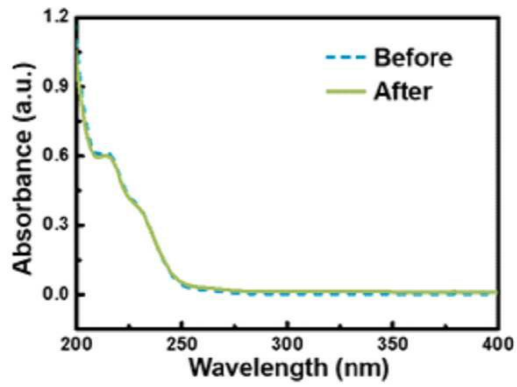
도면3



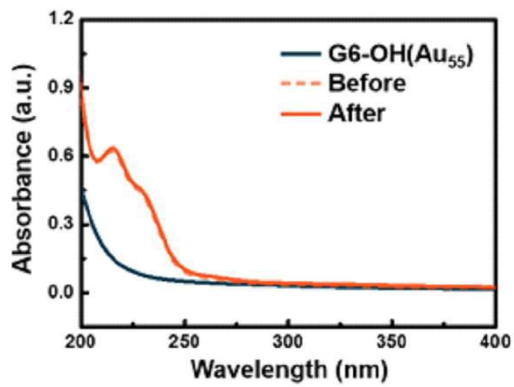
도면4



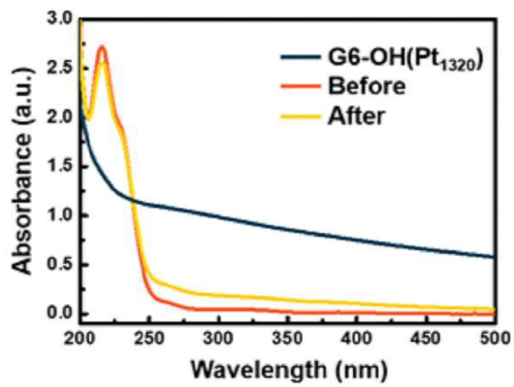
도면5



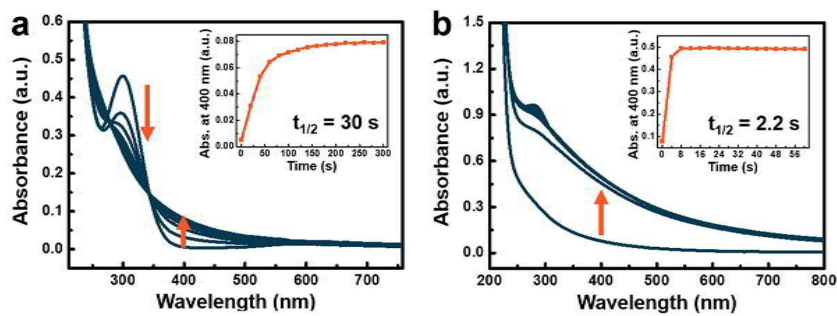
도면6



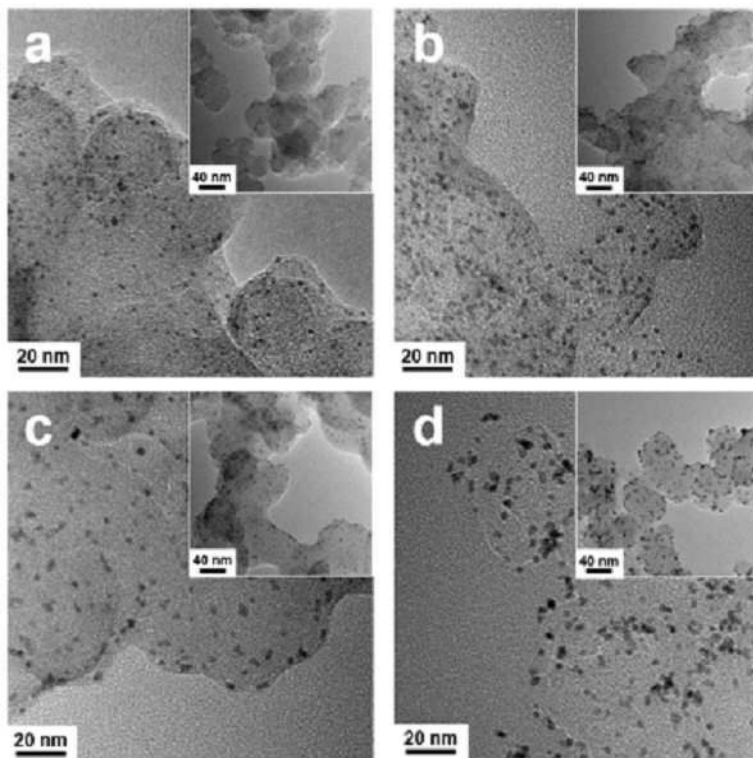
도면7



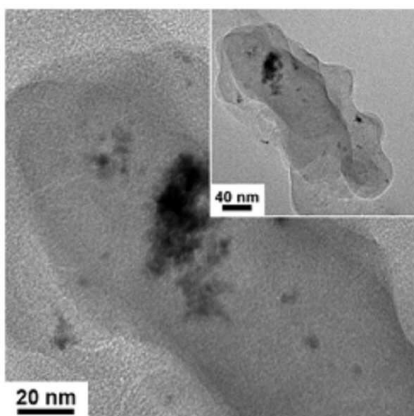
도면8



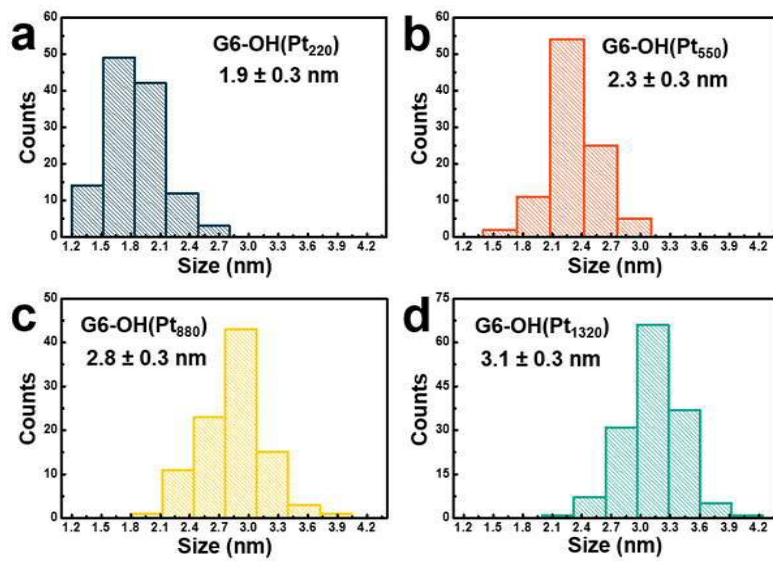
도면9



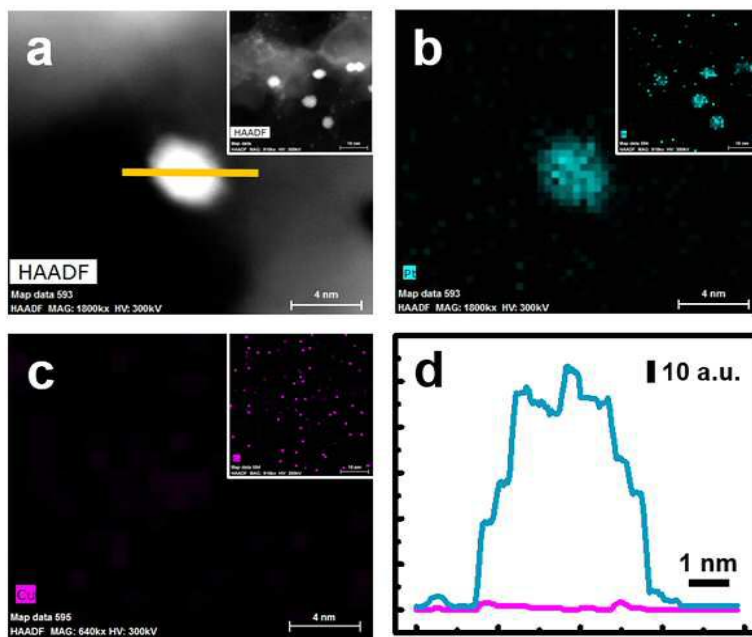
도면10



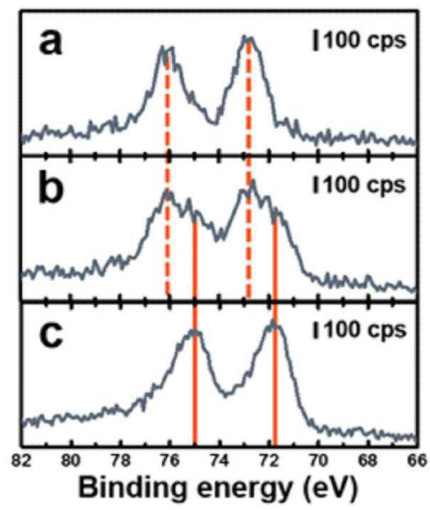
도면11



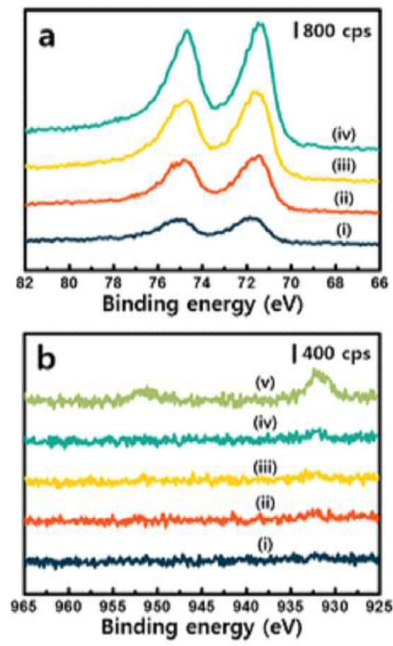
도면12



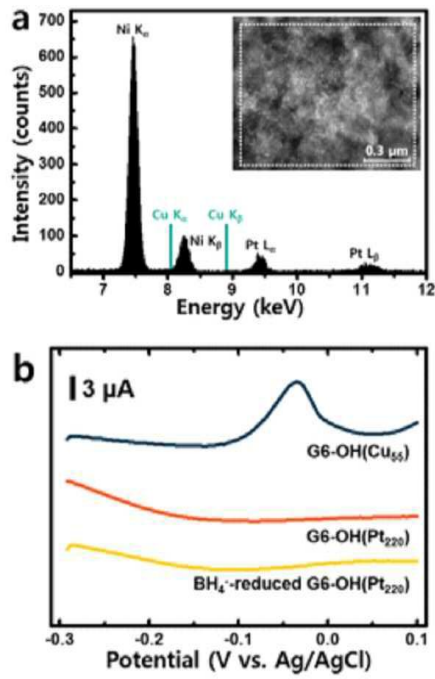
도면13



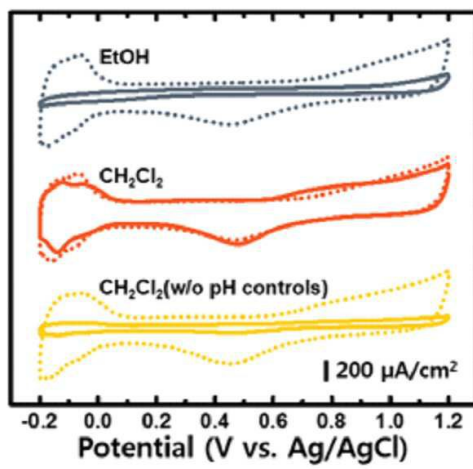
도면14



도면15



도면16



도면17



도면18

