



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0030352  
(43) 공개일자 2017년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*B01J 35/00* (2006.01) *B01J 23/40* (2006.01)

*B01J 35/02* (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)

(52) CPC특허분류

*B01J 35/0013* (2013.01)

*B01J 23/40* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0127835

(22) 출원일자 2015년09월09일

심사청구일자 2015년09월09일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

조진한

서울특별시 서초구 잠원로 37-48, 206동 1004호 (잠원동, 신반포한신아파트)

김동희

서울특별시 용산구 장문로45나길 5 (보광동)

(74) 대리인

이처영, 장제환

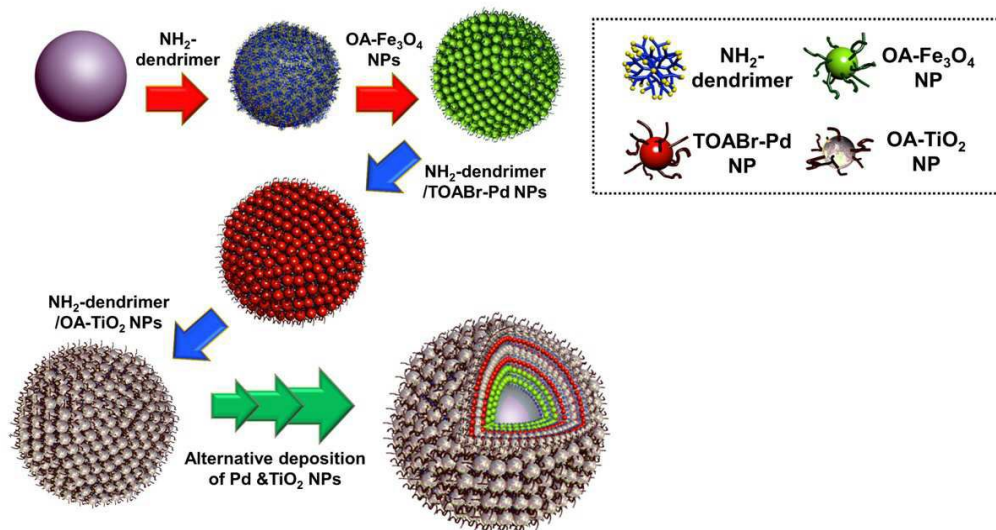
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **층상자기조립법을 이용한 다중축매 콜로이드의 제조방법 및 이로부터 제조된 다중축매 콜로이드**

### (57) 요약

본 발명은 아민(NH<sub>2</sub>) 작용기가 결합된 콜로이드 입자 표면에 층상자기조립법을 이용하여 자성 나노입자 분산액에 침적시키고 축매 활성을 가지는 나노입자 분산액에 침적시켜 자기조립시키되, 상기 공정을 반복함으로써 다양한 용매에서 우수한 분산성 및 축매 특성을 지닌 회수가능한 다중 축매 콜로이드를 제조하고, 제조된 다중축매 콜로이드는 강한 공유결합을 통해 안정적인 리사이클링 효율을 보이며, 다양한 축매 나노입자를 적층시킴으로써 축매 콜로이드의 최외곽층에 따라 물과 유기용매에서 각각의 높은 분산력을 보여주며, 물 및 유기 용매에서 다른 축매 효과를 나타낸다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

**B01J 35/0033** (2013.01)

**B01J 35/023** (2013.01)

**B01J 37/0211** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A01004354

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)중견연구자지원\_도약연구

연구과제명 초박막 계면 설계를 통한 층상자기조립형 에너지 저장/하베스팅 및 촉매용 박막

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다음 단계를 포함하는 LbL 조립법을 이용한 다중축매 콜로이드의 제조방법:

- (a) 콜로이드에 아민기( $\text{NH}_2$ ) 함유 고분자( $\text{NH}_2$ -고분자) 용액을 코팅시킨 다음, 자성 나노입자 분산액에 침적시켜  $\text{NH}_2$ -고분자로 코팅된 콜로이드에 자성 나노입자가 적층된 구조체를 제조하는 단계;
- (b) 상기 (a) 단계를 반복하여 콜로이드에  $\text{NH}_2$ -고분자/자성 나노입자층이 적층된  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n$  (여기서  $n$ 은 1~20의 정수) 콜로이드 구조체를 제조하는 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 제조된  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n$  콜로이드 구조체에  $\text{NH}_2$ -고분자 용액을 코팅시킨 다음, 제1 나노입자 분산액에 침적시켜  $\text{NH}_2$ -고분자/자성 나노입자층이 적층된 콜로이드 구조체에  $\text{NH}_2$ -고분자와 제1 나노입자가 적층된  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n/\text{NH}_2\text{-고분자/제1 나노입자}$  콜로이드 구조체를 제조하는 단계;
- (d) 상기 (c) 단계에서 제조된  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n/\text{NH}_2\text{-고분자/제1 나노입자}$  콜로이드 구조체에  $\text{NH}_2$ -고분자 용액을 코팅시킨 다음, 제2 나노입자 분산액에 침적시켜  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n/(\text{NH}_2\text{-고분자})/(\text{제1 나노입자})$  콜로이드 구조체에  $\text{NH}_2$ -고분자와 제2 나노입자가 적층된  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n/\text{NH}_2\text{-고분자/제1 나노입자}/\text{NH}_2\text{-고분자/제2 나노입자}$  콜로이드 구조체를 제조하는 단계; 및
- (e) 상기 (c) 단계 및 (d) 단계를 수행하여  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n/(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{제1 나노입자})_n/(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{제2 나노입자})_n$  콜로이드 구조체를 제조하는 단계.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 축매 활성을 가지는 제1 나노입자와 축매 활성을 가지는 제2 나노입자가 서로 상이한 것임을 특징으로 하는 LbL 조립법을 이용한 다중축매 콜로이드의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 자성 나노입자는 산화철, 규소철 및 합금으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 LbL 조립법을 이용한 다중축매 콜로이드의 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 자성 나노입자는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FePt}$  및  $\text{CoPt}$ 으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 LbL 조립법을 이용한 다중축매 콜로이드의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 축매 활성을 가지는 제1 나노입자 및 제2 나노입자는 금속계 축매입자인 것을 특징으로 하는 LbL 조립법을 이용한 다중축매 콜로이드의 제조방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속계 촉매입자는 Pd, Pt, Rh, Au, Ag, TiO<sub>2</sub>, Ni, CuPt, AgPd 및 CoPt로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 LbL 조립법을 이용한 다중촉매 콜로이드의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 고분자는 텐드리머, 폴리에틸렌이민, 폴리아릴아민, 및 폴리다이아릴아디메틸암모늄으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인 것을 LbL 조립법을 이용한 다중촉매 콜로이드의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계는 아민기 함유 고분자 용액에 침적시키고 세척한 후에 건조시키는 것을 특징으로 하는 LbL 조립법을 이용한 다중촉매 콜로이드의 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계는 침적시킨 후에 세척을 하되, 건조 단계를 실시하지 않는 것을 특징으로 하는 LbL 조립법을 이용한 다중촉매 콜로이드의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 콜로이드는 실리카 콜로이드인 것을 특징으로 하는 LbL 조립법을 이용한 다중촉매 콜로이드의 제조방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 의해 제조되고, 실리카 콜로이드 코어 표면에 NH<sub>2</sub>-고분자/자성 나노입자층이 적층되고, 그 위에 NH<sub>2</sub>-고분자/제1 나노입자와 NH<sub>2</sub>-고분자/제2 나노입자가 적층되는 것을 특징으로 하는 다중촉매 콜로이드.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 다중촉매 콜로이드는 수용성 매질에서의 3,3',5,5'-테트라메틸벤즈이딘(3,3',5,5'-tetramethylbenzidine, TMB)의 산화반응, 광촉매 반응 및 유기성 매질에서의 소노가시라(Sonogashira) 커플링 반응에 이용되는 것을 특징으로 하는 다중촉매 콜로이드.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 층상자기조립법을 이용한 다중촉매 콜로이드의 제조방법 및 이로부터 제조된 다중촉매 콜로이드에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아민(NH<sub>2</sub>) 작용기가 결합된 콜로이드 입자 표면에 층상자기조립법을 이용하여 자성 나노입자 분산액에 침적시키고 촉매 활성을 가지는 나노입자 분산액에 침적시켜 자기조립시키되, 상기 공정을 반복함으로써 다양한 용매에서 우수한 분산성 및 촉매 특성을 지닌 회수가 가능한 다중 촉매 콜로이드를 제조하는

[0001]

층상자기조립법을 이용한 다중촉매 콜로이드의 제조방법 및 이로부터 제조된 다중촉매 콜로이드에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0003] 나노복합체 콜로이드는 포토닉스(photronics, M. Giersig et al., *Adv. Mater.*, 1997, 9, 570; F. Caruso et al., *Science*, 1998, 282, 1111), 센싱(F. Caruso et al., *Langmuir*, 2000, 16, 9595), 멤브레인(A. Voigt et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38, 4037), 진단(J. Kim et al., *Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 4789; L.-S. Lin et al., *ACS Nano*, 2014, 8, 3876) 의료(Y. Yan et al., *ACS Nano*, 2013, 7, 9512) 및 촉매(J. Kim et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 4789; D. Walsh et al., *Nature*, 1995, 377, 320)와 같은 다양한 학문 및 산업 분야에서 대단한 번혁을 일으키고 있다.
- [0004] 최근에는 나노과학 및 콜로이드 기술에서 통합되고 다기능성 성질을 가진 콜로이드가 많은 관심을 받으면서 개발되고 있다. 현재 이러한 성질을 공학기술 물질에 통합시키기 위한 다양하고 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히 귀금속(또는 금속 산화물) 및 철산화물 나노입자(NPs)를 포함하는 나노복합체 콜로이드는 유기 합성, 생촉매 및 물 정제 산업에서 재사용가능한 촉매로서의 잠재적인 용도 때문에 상당한 관심의 대상이 되고 있다.
- [0005] 상기한 기능성 콜로이드를 제조하기 위해서는 몇몇 결정인자가 고려되어야 한다.
- [0006] 첫째, 촉매 금속 또는 금속 산화물 나노입자는 그 촉매 활성이 나노입자 크기 및 결정성에 의하여 큰 영향을 받도록 디자인되어야 한다(O. M. Wilson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 4510; F. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 1106; H. G. Yang et al., *Nature*, 2009, 453, 638). 올레산(oleic acid, OA), 리놀레산(linoleic acid) 또는 테트라옥틸암모늄 브로마이드(tetraoctylammonium bromide, TOABr) 등과 같은 다양한 소수성 리간드가 비극성 용매에서 높은 농도의 촉매 나노입자를 생성할 수 있다는 점을 감안할 때, 비극성 용매의 소수성 리간드를 사용한 금속 또는 금속 산화물 나노입자는 비교적 낮은 질 및 낮은 농도와 연관된 수용성 매체 내에서 나노입자를 합성하는 것보다 바람직하다.
- [0007] 둘째, 촉매 나노입자를 콜로이드 상에 로딩하는 양이 각 타입의 나노복합체 콜로이드의 전체 촉매 활성과 직접적으로 연관되어 있기 때문에 바람직한 기능성을 가진 다양한 촉매 나노입자는 콜로이드 표면 상에 밀집하여 코팅되어야 한다. 결국, 금속 나노입자의 표면에 강하게 결합되어 있는 티올기는 금속(예를 들면, Au, Pt 또는 Pd) 나노입자의 촉매 활성을 상당히 감소시키기 때문에, 티올 작용기를 가진 폴리머는 콜로이드 기질 상에 촉매 금속 나노입자의 흡착을 위한 결합 링커(binding linker)로서 사용될 수 없다(M. Moreno et al., *ACS Catal.*, 2012, 2, 2602).
- [0008] 셋째, 효율적인 비용을 위해서는 귀금속 나노입자를 포함하는 값비싼 촉매를 다양한 용매 매체에서 회수하여 재사용될 수 있어야 한다.
- [0009] 표면-개시 조절 중합반응(surface-initiated controlled polymerization, W. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 12892), 에멀전화(emulsification, M. Feyen et al., *Chem. Mater.* 2010, 22, 2955), 음향화학(sonochemistry, S. Luo et al., *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 4832), 졸-겔 가공(sol-gel processing, R. Abu-Reziq et al., *Chem. Mater.*, 2008, 20, 2544; X. Song et al., *J. Am. Ceramic Soc.*, 2007, 90, 4015; Y. Deng, T et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 8466) 및 직접 나노입자 흡착(direct NP adsorption, T. A. G. Silva et al., *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3, 2993)과 같은 회수가 가능한 촉매 콜로이드를 제조하기 위한 다양한 연구가 진행되었다. 그러나 이들 연구들은 비교적 낮은 나노입자의 로딩량을 가진 단일 촉매 나노입자를 사용하기 때문에, 하나 이상의 촉매 성질을 하나의 콜로이드 수준에서 실현시키는 데에는 많은 어려움이 있다. 또한, 이들은 촉매 콜로이드가 다양한 용매 매질에서 안정한 분산성을 가지는 데에는 한계가 있다. 결과적으로 이들 연구들은 촉매 콜로이드 시스템에서 촉매 기능성을 조절하거나 향상시키는 문제를 해결해야 한다.
- [0010] 기능성 콜로이드를 제조하는 다양한 방법 중에서 층상자기조립법(layer-by-layer (LbL) assembly)은 다양하며, 다양한 크기 및 형태의 기판 상에 조절된 두께 및 조성을 가진 유기/금속 (또는 금속산화물) 나노복합체 필름을 제조할 수 있다(F. Caruso et al., *Science*, 1998, 282, 1111; F. Caruso et al., *Langmuir*, 2000, 16, 9595; G. Decher, *Science*, 1997, 277, 1232; P. Podsiadlo et al., *Science*, 2007, 318, 80; J. Hong et al., *ACS Nano*, 2012, 6, 81; M. A. Correa-Duarte et al., *Chem. Mater.*, 2005, 17, 3268; P. Schuetz et al., *Chem. Mater.*, 2004, 16, 3066; J. Schmitt et al., *Adv. Mater.*, 1997, 9, 61; Y. Lvov et al., *Anal Chem.*, 2001, 73, 4212; S. Kidambi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 2658; S. Bhattacharjee et al., *J. Am. Chem.*

Soc., 2009, 131, 3601; F. Zhang et al., *Langmuir*, 2007, 23, 10102; N. Krasteva et al., *Nano Lett.*, 2002, 2, 551; Y. Ko et al., *ACS Nano*, 2013, 7, 143; S. Sun et al., *Adv. Mater.*, 2006, 18, 393).

[0011] 자기조립된 다중층으로 코팅된 콜로이드의 분산 안정성, 기능성 및 성능은 최외각층의 표면 극성, 코팅 성분의 내재된 성질 및 로딩양 각각에 많은 영향을 받는다. 이들 자기조립된 콜로이드는 주로 수용성 매질 내의 반대 전하를 띤 성분 사이의 정전기적 인력을 이용함으로써 제조된다. 그러나 정전기적으로 자기조립된 콜로이드의 경우, 동일 전하를 띤 나노입자 사이의 정전기적 척력은 콜로이드 상에 흡착된 기능성 나노입자의 로딩량을 감소시키는데(J. Schmitt et al., *Adv. Mater.*, 1997, 9, 61), 이는 촉매 콜로이드의 전체 성능을 향상시키는 데에 주요한 장애물로 작용한다. 또한, 정전기적으로 자기조립된 촉매 콜로이드는 유기 매질에서 높은 분산 안정성을 요구하는 유기 합성반응 또는 석유화학에 직접 사용될 수 없는 문제점이 있다.

[0012] 또한, 석유화학 및 유기합성에서 전이금속 기반의 촉매 반응은 매우 중요한 역할을 하고 있는데, 촉매제로 백금(Pt)이나 팔라듐(Pd)과 같은 값비싼 귀금속들이 많이 사용되기 때문에 반복적인 회수 및 재사용이 굉장히 중요하다.

[0013] 기존의 회수 가능한 촉매 관련 연구는 자성 나노입자를 촉매 나노입자와 아령(dumbbell) 형태로 결합시키거나, 비교적 큰 콜로이드 담지체 내부에 기능성 나노입자를 삽입시키는 방법이 사용되어 왔다. 또한 기존의 촉매제는 선택적인 용매에서만 분산이 가능했기에, 같은 촉매 나노입자라도 용매의 극성 등에 따라 해당 촉매의 합성을 달리 해야만 하는 문제점이 있었다.

[0015] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 공유결합을 기반으로 한 층상자기조립법을 이용해 콜로이드 담지체에 자성 나노입자와 촉매 나노입자를 쌓아 회수 가능한 다기능성 촉매 콜로이드를 제조하였으며, 이렇게 제조된 촉매 콜로이드는 강한 공유결합을 통해 안정적인 리사이클링 효율을 보이며, 다양한 촉매 나노입자를 적층시킴으로써 촉매 콜로이드의 최외각층에 따라 물과 유기용매에서 각각의 높은 분산력을 보여주며, 물 및 유기 용매에서 각기 다른 촉매 효과를 나타내는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 층상자기조립법을 이용하여 물과 유기 용매에서 높은 분산성을 지니는 회수가능한 다중촉매 콜로이드의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0018] 본 발명의 다른 목적은 층상자기조립법을 이용하여 반복적인 회수 및 재사용이 가능하고 물과 유기용매에서 각각의 높은 분산력을 나타내는 다중촉매 콜로이드를 제공하는데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0020] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 콜로이드에 아민기( $\text{NH}_2$ ) 함유 고분자( $\text{NH}_2$ -고분자) 용액을 코팅시킨 다음, 자성 나노입자 분산액에 침적시켜  $\text{NH}_2$ -고분자로 코팅된 콜로이드에 자성 나노입자가 적층된 구조체를 제조하는 단계; (b) 상기 (a) 단계를 반복하여 콜로이드에  $\text{NH}_2$ -고분자/자성 나노입자층이 적층된  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n$  (여기서 n은 1~20의 정수) 콜로이드 구조체를 제조하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 제조된  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n$  콜로이드 구조체에  $\text{NH}_2$ -고분자 용액을 코팅시킨 다음, 제1 나노입자 분산액에 침적시켜  $\text{NH}_2$ -고분자/자성 나노입자층이 적층된 콜로이드 구조체에  $\text{NH}_2$ -고분자와 제1 나노입자가 적층된  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n/\text{NH}_2\text{-고분자}/\text{제1 나노입자}$  콜로이드 구조체를 제조하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 제조된  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n/\text{NH}_2\text{-고분자}/\text{제1 나노입자}$  콜로이드 구조체에  $\text{NH}_2$ -고분자 용액을 코팅시킨 다음, 제2 나노입자 분산액에 침적시켜  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n/(\text{NH}_2\text{-고분자})/(\text{제1 나노입자})$  콜로이드 구조체에  $\text{NH}_2$ -고분자와 제2 나노입자가 적층된  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n/\text{NH}_2\text{-고분자}/\text{제1 나노입자}/\text{NH}_2\text{-고}$

분자/제2 나노입자 콜로이드 구조체를 제조하는 단계; 및 (e) 상기 (c) 단계 및 (d) 단계를 수행하여  $(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{자성 나노입자})_n/(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{제1 나노입자})_n/(\text{NH}_2\text{-고분자})_n/(\text{제2 나노입자})_n$  콜로이드 구조체를 제조하는 단계;를 포함하는 LbL 조립법을 이용한 다중층 콜로이드의 제조방법을 제공한다.

[0021] 그리고 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조되고, 실리카 콜로이드 코어 표면에  $\text{NH}_2$ -고분자/자성 나노입자층이 적층되고, 그 위에  $\text{NH}_2$ -고분자/제1 나노입자와  $\text{NH}_2$ -고분자/제2 나노입자가 적층되는 것을 특징으로 하는 다중층 콜로이드를 제공한다.

### 발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 층상자기조립법을 이용하여 제조한 다중층 콜로이드는 강한 공유결합을 통해 안정적인 리사이클링 효율을 보이며, 다양한 층 나노입자를 적층시킴으로써 층 콜로이드의 최외곽층에 따라 물과 유기용매에서 각각의 높은 분산력을 보여주며, 물 및 유기 용매에서 각기 다른 층 효과로 나타낸다.

### 도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 소수성 금속 (또는 금속 산화물 NPs 및  $\text{NH}_2$ -덴드리머 사이의 리간드-치환 LbL 조립법을 이용하여 회수가 가능한 다중층 콜로이드를 제조하는 공정을 도시한 도면이다.

도 2는 약 2.6nm 직경의 TOABr-Pd NPs의 HR-TEM 이미지 사진이고(a), HR-TEM 이미지로부터 측정된 TOABr-Pd NPs의 입도분포 히스토그램(Size-distribution histogram)(b),  $(\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr-Pd NP})_n$  다중층 필름의 ATR-FTIR 스펙트럼(c), 기관/ $(\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr-Pd NP})_1$ /최외각  $\text{NH}_2\text{-덴드리머}$ 의 ATR-FTIR 스펙트럼(d)이다.

도 3은  $n=1$ (a),  $n=5$ (b) 및  $n=9$ (d)일 때의  $\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr-Pd NP})_n$  다중층-코팅된  $\text{SiO}_2$  콜로이드의 SEM 사진이고,  $(\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr-Pd NP})_n$  다중층-코팅된  $\text{SiO}_2$  콜로이드의 이중층 수(n)에 따른 크기 변화를 도시한 그래프(e)이다.

도 4는 클로로포름, 톨루엔, 헥산 및 TEA에 분산된 최외각 TOABr-Pd NP-코팅된  $\text{SiO}_2$  콜로이드(a), 물 및 에탄올에 분산된 최외각 $\text{NH}_2\text{-덴드리머}$ -코팅된  $\text{SiO}_2$  콜로이드(b), 혼합 용매에서의 최외각층의 표면 젖음성에 따른 콜로이드 분산을 나타낸 도면이다.

도 5는  $(\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr-Pd NP})_{3.5}$  다중층-코팅된  $\text{SiO}_2$  콜로이드의 UV-Vis 스펙트럼(a)이고,  $(\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr-Pd NP})_n$  다중층-코팅된  $\text{SiO}_2$  콜로이드( $n=0, 1.5, 3.5$  및  $5.5$ )의 시간에 따른 TMB-산화 시스템에서의 시간 의존성 흡광도의 변화를 도시한 그래프(b)이며, 침출액을 이용한 653nm에서의 TMB 산화 시스템의 시간 의존성 흡광도 그래프(c)이다.

도 6은  $(\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr-Pd NP})_3$  다중층-코팅된 콜로이드를 이용한 아릴 아이오다이드와 페닐아세틸렌 사이의 소노가시라 커플링 반응을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 7은 다중층 콜로이드의 HR-TEM 이미지(a) 및 XRD 패턴(b) 물과 톨루엔 사이의 가역적 상전이를 나타낸 사진(c)이다.

도 8은 무처리 콜로이드 및 다중층 콜로이드의 TMB의 시간 의존성 흡광도 그래프(a) 및 메틸렌블루의 광분해를 도시한 그래프(b)이다.

도 9는 TMB 산화 시스템에서의 다중층 콜로이드의 자기반응성을 나타낸 사진(a), 실온에서 측정한 다중층 콜로이드의 자기 곡선(magnetism curve)(b), TMB 산화반응(c) 및 소노가시라 반응(d)에서의 다중층 콜로이드의 재사용 가능성을 도시한 그래프이다.

도 10은 800(a) 및 25,000(b)의 분자량을 가진 PEI를 이용하여 제조한 다중층 콜로이드  $(\text{PEI}/\text{TOABr-Pd NP})_5$ 의 SEM 이미지이다.

도 11은 이중층수(n)의 증가에 따른 (양이온성 PD NP/음이온성 폴리전해질)<sub>n</sub> 다중층 콜로이드의 SEM 이미지(a)이고, 크기 변화를 도시한 그래프(b)이다.

도 12는 (NH<sub>2</sub>-덴드리머/OA-TiO<sub>2</sub> NP)<sub>n</sub> 다중층 필름의 층수의 함수에 따른 ART-FTIP 스펙트럼(a)이고, (NH<sub>2</sub>-덴드리머/OA-TiO<sub>2</sub> NP)<sub>5</sub> 다중층 콜로이드의 SEM 사진(b)이다.

도 13은 SiO<sub>2</sub>/(NH<sub>2</sub>-덴드리머/OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP)<sub>3</sub>/(NH<sub>2</sub>-덴드리머/ TOABr-Pd NP/NH<sub>2</sub>-덴드리머/OA-TiO<sub>2</sub> NP)<sub>3</sub>/NH<sub>2</sub>-덴드리머의 0분에서 180분 동안 광분해된 MB 용액의 UV-Vis 스펙트럼이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0028] 본 명세서에서 전체적으로, 용어 LbL 조립법은 층상자기조립법(layer-by-layer (LbL) assembly)을 의미하며, NPs는 나노입자(Nanoparticles)를 의미한다.
- [0030] 본 발명에서는 공유결합을 기반으로 한 층상자기조립법을 이용해 콜로이드 담지체에 자성 나노입자와 촉매 나노입자를 쌓아 회수 가능한 다기능성 촉매 콜로이드를 제조하였으며, 촉매 콜로이드의 최외곽층 설계에 따라 물과 유기용매에서 각각의 높은 분산력을 가지고, 강한 공유결합을 통해 안정적인 리사이클링 효율을 나타내며 다양한 촉매 나노입자를 적층시킴으로써 물 및 유기 용매에서 각각 다른 촉매 효과를 나타내는 것을 확인하였다.
- [0032] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 콜로이드에 아민기(NH<sub>2</sub>) 함유 고분자(NH<sub>2</sub>-고분자) 용액을 코팅시킨 다음, 자성 나노입자 분산액에 침적시켜 NH<sub>2</sub>-고분자로 코팅된 콜로이드에 자성 나노입자가 적층된 구조체를 제조하는 단계; (b) 상기 (a) 단계를 반복하여 콜로이드에 NH<sub>2</sub>-고분자/자성 나노입자층이 적층된 (NH<sub>2</sub>-고분자)<sub>n</sub>/(자성 나노입자)<sub>n</sub> (여기서 n은 1~20의 정수) 콜로이드 구조체를 제조하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 제조된 (NH<sub>2</sub>-고분자)<sub>n</sub>/(자성 나노입자)<sub>n</sub> 콜로이드 구조체에 NH<sub>2</sub>-고분자 용액을 코팅시킨 다음, 제1 나노입자 분산액에 침적시켜 NH<sub>2</sub>-고분자/자성 나노입자층이 적층된 콜로이드 구조체에 NH<sub>2</sub>-고분자와 제1 나노입자가 적층된 (NH<sub>2</sub>-고분자)<sub>n</sub>/(자성 나노입자)<sub>n</sub>/NH<sub>2</sub>-고분자/제1 나노입자 콜로이드 구조체를 제조하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 제조된 (NH<sub>2</sub>-고분자)<sub>n</sub>/(자성 나노입자)<sub>n</sub>/NH<sub>2</sub>-고분자/제1 나노입자 콜로이드 구조체에 NH<sub>2</sub>-고분자 용액을 코팅시킨 다음, 제2 나노입자 분산액에 침적시켜 (NH<sub>2</sub>-고분자)<sub>n</sub>/(자성 나노입자)<sub>n</sub>/(NH<sub>2</sub>-고분자)/(제1 나노입자) 콜로이드 구조체에 NH<sub>2</sub>-고분자와 제2 나노입자가 적층된 (NH<sub>2</sub>-고분자)<sub>n</sub>/(자성 나노입자)<sub>n</sub>/NH<sub>2</sub>-고분자/제1 나노입자/NH<sub>2</sub>-고분자/제2 나노입자 콜로이드 구조체를 제조하는 단계; 및 (e) 상기 (c) 단계 및 (d) 단계를 수행하여 (NH<sub>2</sub>-고분자)<sub>n</sub>/(자성 나노입자)<sub>n</sub>/(NH<sub>2</sub>-고분자)<sub>n</sub>/(제1 나노입자)<sub>n</sub>/(NH<sub>2</sub>-고분자)<sub>n</sub>/(제2 나노입자)<sub>n</sub> 콜로이드 구조체를 제조하는 단계;를 포함하는 LbL 조립법을 이용한 다중층 콜로이드의 제조방법에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명에서 상기 촉매 활성을 가지는 제1 나노입자와 촉매 활성을 가지는 제2 나노입자가 서로 상이한 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명에서 상기 자성 나노입자는 산화철, 규소철 및 합금으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FePt 및 CoPt으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 촉매 활성을 가지는 제1 Pd, Pt, Rh, Au, Ag, TiO<sub>2</sub>, Ni, CuPt, AgPd 및 CoPt로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 고분자는 덴드리머, 폴리에틸렌이민, 폴리아릴아민, 및 폴리다이아릴아디메틸암모늄으로 구성된 군에서 선

택된 1종 이상일 수 있다.

- [0037] 본 발명에 의한 LbL 조립법을 이용한 다중촉매 콜로이드의 제조방법에서 상기 (a) 단계는 아민기 함유 고분자 용액에 침적시키고 세척한 후에 건조시킬 수 있다.
- [0038] 상기 (b) 단계는 침적시킨 후에 세척을 하되, 건조 단계를 실시하지 않을 수 있다.
- [0039] 상기 콜로이드는 실리카 콜로이드일 수 있으며, 상기 콜로이드의 입자 크기는 100~3000nm, 바람직하게는 400~2000nm, 더욱 바람직하게는 400~1000nm일 수 있다. 콜로이드의 입자 크기가 상기 범위일 경우에 제조 공정 및 시간을 줄일 수 있으며, 콜로이드 촉매의 체적을 줄이는 효과가 있다.
- [0040] 또한, 상기 자성 나노입자의 입자 크기는 5~100nm, 바람직하게는 5~50nm, 더욱 바람직하게는 5~15nm일 수 있다. 자성 나노입자의 입자 크기가 상기 범위일 경우에 콜로이드 입자 위에 밀집된 구조로 쌓이는 효과가 있다.
- [0041] 상기 촉매 활성을 가지는 제1 나노입자 및 제2 나노입자의 입자 크기는 2~100nm, 바람직하게는 4~50nm, 더욱 바람직하게는 4~20nm일 수 있다. 촉매 활성을 가지는 제1 나노입자 및 제2 나노입자의 입자 크기가 100nm 초과할 경우에는 나노입자의 질량이 무거워지기 때문에 원심력이 크게 작용하고, 그로 인해 코팅 과정에서 나노입자가 기판 위에 적층되지 않고 떨어져 나가는 문제점이 있다. 또한 2nm 미만일 경우에는 고농도의 나노입자를 합성하는 것이 어려운 문제점이 있다.
- [0043] 상기 자성 나노입자 또는 촉매활성을 가지는 나노입자는 올레인산(Oleic acid, OA), TOABr(tetraoctylammonium bromide) 또는 올레일아민과 같은 안정화제에 의하여 안정화될 수 있다.
- [0045] 본 발명은 다른 관점에서 상기 제조방법에 의해 제조되고, 실리카 콜로이드 코어 표면에  $\text{NH}_2$ -고분자/자성 나노입자층이 적층되고, 그 위에  $\text{NH}_2$ -고분자/제1 나노입자와  $\text{NH}_2$ -고분자/제2 나노입자가 적층되는 것을 특징으로 하는 다중촉매 콜로이드에 관한 것이다.
- [0046] 본 발명의 바람직한 다중촉매 콜로이드는 실리카 콜로이드 코어 표면에  $\text{NH}_2$ -고분자/자성 나노입자층이 1~20층 적층되고, 그 위에  $\text{NH}_2$ -고분자/제1 나노입자와  $\text{NH}_2$ -고분자/제2 나노입자가 2~40층 적층되며, 직경이 150~3500nm일 수 있다.
- [0047] 상기 다중촉매 콜로이드의 직경은 바람직하게는 450~2500nm, 더욱 바람직하게는 450~1500nm일 수 있다. 다중촉매 콜로이드의 입자 크기가 상기 범위일 경우에 용액 분산도가 안정적인 효과가 있다.
- [0049] 상기 다중촉매 콜로이드는 수용성 매질에서의 3,3',5,5'-테트라메틸벤즈이딘(3,3',5,5'-tetramethylbenzidine, TMB)의 산화반응, 광촉매 반응 및 유기성 매질에서의 소노가시라(Sonogashira) 커플링 반응에 이용될 수 있다.
- [0050] 본 발명에 의하여 생성된,  $\text{OA-Fe}_3\text{O}_4$  NPs,  $\text{TOABr-Pd}$  NPs 및  $\text{OA-TiO}_2$  NPs를 포함하는 코어-셸 콜로이드는 수용성 매질에서의 3,3',5,5'-테트라메틸벤즈이딘(3,3',5,5'-tetramethylbenzidine, TMB)의 산화 및 광촉매 그리고 유기성 매질에서 소노가시라(Sonogashira) 커플링 반응(99% 수율)에서 우수한 성능을 나타낸다.
- [0051] 리사이클 가능한 콜로이드의 촉매 성질이 선택성 용매 매질에서의 콜로이드 상에 증착된 단일 촉매 나노입자 층에서의 기능에 전적으로 의존한다는 전제하에, 다중촉매 성질이 집적되고 다양한 용매에서 높은 분산 안정성을 가진 고성능 리사이클 콜로이드를 제조한다.
- [0052] 다양한 용매 매질에서 확장 및 조절가능한 다중촉매 성질을 가진 리사이클 가능한 콜로이드를 촉매 나노입자와 덴드리머 사이에 LbL 조립을 이용하여 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0053] 본 발명은 다양한 용매 매질에서의 통합적인 맞춤형 기능에 있어서 고성능을 요구하는 촉매에 효과적으로 적용할 수 있다.
- [0054] 본 발명에서 Pd(N. Miyaura et al., *Chem. Rev.*, 1995, 95, 2457; A. Monlar, *Chem. Rev.*, 2011, 111, 2251),  $\text{TiO}_2$ (V. Etacheri et al., *Chem. Mater.*, 2010, 22, 3843; T. A. Kandiel et al., *Chem. Mater.*, 2010, 22,

2050) 및  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs(S. Sun et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 273)은 다양한 촉매 반응에 사용하는 대표적인 나노입자이며, 자기적으로 회복가능한 물질이기 때문에, 모델 시스템으로 선택되었다.

[0055] 무기성 나노입자의 표면과 덴드리머의  $\text{NH}_2$  작용기에 느슨하게 결합된 TOABr 또는 OA 리간드 사이에서 일어나는 리간드-교환 반응을 이용하여  $\text{SiO}_2$  콜로이드 상에서 이들 소수성 나노입자(OABr-Pd, OA- $\text{TiO}_2$  및 OA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs)를 아민으로 개질된 덴드리머( $\text{NH}_2$ -dendrimers)에 LbL-조립시킨다.

[0056] 그 결과 생성된 나노복합체 콜로이드의 우수한 다중촉매 성질은 수용성 매질에서의 TOABr-Pd NP층에 의한 3,3',5,5'-테트라메틸벤즈이딘(3,3',5,5'-tetramethylbenzidine, TMB)의 산화, 유기성 매질에서의 TOABr-Pd NP에 의한 소노가시라(Sonogashira) 커플링 반응 그리고 수용성 매질에서의 OA- $\text{TiO}_2$  NP에 의한 광촉매반응에 의하여 증명되었다(도 1).

[0057] 나노복합체 콜로이드의 다중촉매 반응에 대한 성능은 다중층 셀 내에 삽입된 촉매 나노입자의 총 로딩 양에 전적으로 의존한다.

[0058] 본 발명에 의한 콜로이드는 반복되는 반응 이후에도 높은 정도의 촉매 성질을 유지하면서 재사용을 위하여 용이하게 수집될 수 있다. 또한, 재사용가능한 다중촉매 콜로이드의 최외각층의 형태에 따라서 다양한 용매 매질에서의 콜로이드 분산의 안정성이 결정된다(예를 들면, 물, 톨루엔, 헥산 또는 트리에틸아민).

[0059] 상기한 사실은 각각의 기능성 나노입자 및  $\text{NH}_2$ -덴드리머의 통합된 성질(즉, 다중촉매, 자기성 및 높은 분산 안정성)이 증착된 나노입자 층의 수뿐만 아니라, 구성성분의 밀집된 측면 및 수직 패키징에 의하여 적절하게 나타낸다는 것을 의미한다. 다양하고 명확한 촉매 나노입자가 다중층 내로 주입될 수 있는 것을 고려해 볼 때, 생성된 콜로이드는 LbL 조립에 의하여 다양한 용매 매질에서 고도로 분산가능하며, 고성능의 리사이클 가능한 다중촉매 콜로이드를 제조할 수 있다.

[0061] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0063] [실시예]

[0064] **실시예 1:  $\text{NH}_2$ -덴드리머/소수성 NP)<sub>n</sub> 다중촉매 콜로이드의 제조**

[0065] 1-1: TOABr-Pd NPs의 합성

[0066] 약 2.1nm의 직경을 가진 TOABr-안정화된 Pd NPs를 이전에 보고된 방법에 따라서 합성하였다.

[0067] 30mM  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ (30mL) 수용액을 25mM TOABr 톨루엔 용액((80mL)에 첨가하였다. 수 초 후에  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ 이 톨루엔 상으로 이동하는 것을 확인하였다. 0.4M  $\text{NaBH}_4$ (25mL) 용액을 혼합물에 첨가하였다. 30분 후에 분리된 수용성 상을 제거하고, 환원된 TOABr-Pd NPs를 포함하는 톨루엔 상을 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.1M NaOH 및  $\text{H}_2\text{O}$ 으로 연속하여 3회 세척하였다.

[0069] 1-2: 양이온성 Pd NPs의 합성

[0070] 0.1 M DMAP (80mL) 수용액을 준비된 TOABr-Pd NP 톨루엔 용액(80mL)에 첨가하였다. 3시간 내로 Pd NPs이 톨루엔으로부터 수용성 상으로 상전이되었으며, 그 후에 톨루엔 상을 제거하였다. 그 결과 수용성 상에서 양이온성 DMAP 리간드에 의하여 Pd NPs가 안정화되었다(곧, DMAP-Pd NPs).

[0072] 1-3: OA- $\text{TiO}_2$  NPs의 합성

- [0073] OA-TiO<sub>2</sub> NPs를 선행문헌에 따라 합성하였다.
- [0074] 전형적인 합성 방법으로 1.44mL의 *tert*-부틸아민을 14.3mL의 물에 용해시킨 용액을 테프론-라인드 스테인레스 오토클레이브로 이동하였다. 이어서 0.21g의 티타늄(IV)프로폭사이드 및 1.44mL의 OA를 14.3mL의 톨루엔에 용해시킨 용액을 교반하지 않고 오토클레이브로 이동하였다. 오토클레이브를 밀봉하고 12시간 동안 180에서 유지하고 실온으로 냉각시켰다. OA-TiO<sub>2</sub> NPs의 조용액(crude solution)을 메탄올로 침전시키고 원심분리하여 분리하였다. 정제된 OA-TiO<sub>2</sub> NPs를 톨루엔에서 다시 분산시켰다.
- [0076] 1-4: OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs의 합성
- [0077] Sun *et al.*에 기재된 방법에 따라서 톨루엔에서 8nm 직경의 OA로 안정화된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs를 합성하였다.
- [0078] Fe(acac)<sub>3</sub>(2mmol), 1,2-헥산디올(1,2-hexadecanediol, 10mmol), OA(5mmol), 올레일아민(oleylamine, 6mmol) 및 벤질에테르(benzylether, 20mL)를 질소 분위기하에서 혼합하고 자기적으로 교반하였다. 혼합물을 200에서 2시간 동안 가열하고 질소 블랭킷하에서 1시간동안 환류하여 가열하였다(약 300). 열원을 제거함으로써 검은색의 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 실온하에서 에탄올(40mL)을 혼합물에 첨가하고 검은색 물질을 침전시키고, 원심분리하여 분리하였다. 이 검은색 생성물을 헥산에서 OA(0.05mL) 및 올레일아민(0.05mL)의 존재하에 용해시켰다. 원심분리(6,000rpm, 10min)를 실시하여 분산되지 않은 잔여물을 제거하였다. 8-nm의 OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs의 검은 갈색의 헥산 분산액을 생성하였다.
- [0080] 1-5: (NH<sub>2</sub>-덴드리머/소수성 NP)<sub>n</sub> 다중층 조립체
- [0081] (1) 플랫 기판(Flat Substrate): TOABr 또는 OA 리간드로 안정화된 소수성 나노입자(곧, TOABr-Pd, OA-TiO<sub>2</sub> 및 OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs)의 톨루엔 용액 및 폴리(아미도아민)덴드리머(NH<sub>2</sub>-dendrimers) 에탄올 용액을 각각 10 및 1mg×mL<sup>-1</sup>의 농도로 준비하였다.
- [0082] 다중층의 LbL 조립을 위하여 실리콘 또는 수정 진동자(quartz crystal microbalance, QCM) 전극을 UV광(1~350nm)으로 10분 동안 조사하였다. 그 결과 생성된 음전하를 띤 기판을 NH<sub>2</sub>-덴드리머 내에 30분 동안 침적시키고 에탄올로 세척하고 질소를 약하게 흘려주면서 건조하였다.
- [0083] NH<sub>2</sub>-덴드리머로 코팅된 기판을 소수성 NP 톨루엔 (또는 헥산 또는 클로로포름과 같은 다른 유기용액) 내로 30분 동안 침적시키고 동일한 용매로 세척한 후에 질소로 건조하였다. 그 후에 기판을 다시 NH<sub>2</sub>-덴드리머 용액에 30분 동안 침적시켰다. 이 침적 사이클을 반복하여 원하는 수의 층을 수득하였다.
- [0085] (2) 콜로이드 기판(Colloidal Substrate): 콜로이드 기판 상의 LbL 조립을 위하여, 음전하를 띤 600-nm SiO<sub>2</sub> 콜로이드의 농축 분산액(5.0wt%) 1mL를 3,000rpm에서 5분 동안 원심분리하였다. 원심분리 후에 상층액을 제거하고
- [0086] 1mg×mL<sup>-1</sup>의 NH<sub>2</sub>-덴드리머 용액을 콜로이드 SiO<sub>2</sub> 침전에 첨가하고 초음파처리한 후에 충분한 시간동안 흡착되게 하였다. 2회의 원심분리(3,000rpm, 5분)/세척 사이클을 통하여 과량의 NH<sub>2</sub>-덴드리머를 제거하였다. NH<sub>2</sub>-덴드리머-실리카 콜로이드 상에 다중층을 제조하기 위하여 10mg·mL<sup>-1</sup> 농도의 소수성 NP 톨루엔 용액을 NH<sub>2</sub>-덴드리머-실리카 콜로이드에 다시 첨가하였다. 소수성 NPs의 흡착 및 세척 사이클은 NH<sub>2</sub>-덴드리머 때와 동일하였다. 콜로이드 기판 상의 기능성 성분(즉, NH<sub>2</sub>-덴드리머 및 소수성 NPs)의 흡착 공정은 건조 공정을 필요로 하지 않는다. 이들 공정을 원하는 수의 층이 콜로이드 실리카 상에 증착될 때까지 반복하였다.
- [0088] 실시예 2: 특성 평가

[0089] 2-1: 고해상도 투과 전자 현미경(High-Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM)

[0090] NPs의 결정성 및 구조(예를 들면, TOABr-Pd 및 OA-TiO<sub>2</sub> NPs) 및 회수가능한 다중축매 SiO<sub>2</sub> 콜로이드(예를 들면, SiO<sub>2</sub>/(NH<sub>2</sub>-덴드리머/OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NP)<sub>3</sub>/(NH<sub>2</sub>-덴드리머/TOABr-PdNP/NH<sub>2</sub>-덴드리머/OA-TiO<sub>2</sub>NP)<sub>3</sub>)의 고해상도 투과 전자 현미경 분석(HR-TEM, Tecnai 20, FEI)을 실시하였다.

[0092] 2-2: 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)

[0093] (NH<sub>2</sub>-덴드리머/소수성 NPs)<sub>n</sub> 다중층 코팅 실리카 콜로이드는 SEM (Hitachi S-4800)을 실시하였다.

[0095] 2-3: 푸리에 변환 적외선 분광학 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)

[0096] 진동 스펙트럼을 전달 및 감쇠 전반사(ATR) 모드에서 FTIR 분광학 (iS10 FT-IR, Thermo Fisher)에 의해 측정하였다. FTIR 측정을 하기 전에, 수증기 및 이산화탄소를 제거하기 위하여, 2시간 동안 N<sub>2</sub> 가스로 표본 챔버를 정화시켰다. Au-코팅된 기질 상 증착된 (NH<sub>2</sub>-덴드리머/소수성 NP)<sub>n</sub> 필름에 대한 ATR-FTIR 스펙트럼을 입사각 80°로 300번 스캔하여 얻었다. 얻어진 미가공 데이터를 기준선 보정 후 그래프를 작성하였고, 스펙트럼 분석 소프트웨어(OMNIC, Nicolet)를 이용하여 스펙트럼을 고르게 하였다.

[0098] 2-4: 석영 결정 마이크로중량기기(Quartz Crystal Microgravimetry, QCM) 측정

[0099] 각 흡착 단계를 실시한 후에 QCM 장치(QCM200, SRS)를 사용하여 증착된 물질의 질량을 측정하였다. QCM 전극의 공진주파수(resonance frequency)는 약 5MHz이었다. NH<sub>2</sub>-덴드리머 (또는 TOABr-Pd NPs)의 흡착된 질량  $m$ 은 사우어브레이 방정식을 사용하여 QCM 진동수,  $F$ 의 변화량으로부터 계산하였다.

$$\Delta F(\text{Hz}) = -\frac{2F_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \cdot \Delta m$$

[0100]

[0102] 여기에서,  $F_0$ (~5MHz)은 결정의 기본 공진주파수이고,  $A$ 는 전극 면적,  $\rho_q$ (~2.65gcm<sup>-2</sup>) 및  $\mu_q$ (~2.95x10<sup>11</sup>gcm<sup>-2</sup>s<sup>-2</sup>)는 각각 전단 탄성률(shear modulus) 및 석영의 밀도를 나타낸다. 이 방정식은 다음과 같이 간단하게 표현할 수 있다.

$$\Delta F(\text{Hz}) = -56.6 \times \Delta m_A$$

[0103]

[0104] 여기에서  $m_A$ 는  $\mu\text{gcm}^{-2}$ 의 결정 단위 면적당 질량 변화량이다.

[0105] 본 발명에서는 각 층당 -F의 반복(20회)하여 계산된 결과 표준편차당 -F를 계산하였다.

[0107] 2-5: X-선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD) 측정

[0108] 실온에서 X-선 회절 분석(XRD)을 이용하여 회수가능한 다중축매 SiO<sub>2</sub> 콜로이드 상에 코팅된 무기성 NPs (예를 들면, OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs, TOABr-Pd NPs 및 OA-TiO<sub>2</sub> NPs)의 결정 구조를 측정하였다. Cu K $\alpha$  방사선( $\lambda$ =1.54Å, Model: Bruker D8 Discover, Germany)을 이용하여 5에서 90°의 2 $\theta$ 에서 데이터를 수집하였다.

[0110] LbL 다중층의 흡착 거동

- [0111] 유기용매에서 LbL 조립법에 의하여  $(\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-PdNP})_n$  다중층-코팅된 촉매 콜로이드를 제조하였다.
- [0112] 우선, 톨루엔에서 약 2.6nm 직경의 TOABr-Pd NPs를 제조하고(도 2(a) 및 도 2(b), D. I. Gittins et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 3001), 이들 NPs를  $\text{NH}_2\text{-텐드리머}$ 가 코팅된 기판 상에 직접 적층시켰다. 상기 적층 공정은 감쇠 전반사(ATR) 모드에서 푸리에 변환 적외선 분광학(Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)에 의하여 검사하여 LbL-자기조립된  $\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-Pd NP}$  다중층의 축적을 유도하는 흡착 메커니즘을 조사하였다(도 2(c) 및 도 2(d)). 그 결과 생성된 필름(예를 들면,  $\text{SiO}_2$  기판/ $\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-PdNP}$ )는 TOABr 리간드의 장쇄 알킬기로부터 유래한 2952, 2927 및  $2850\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H 스트레칭 피크를 나타내고,  $\text{NH}_2\text{-텐드리머}$ 의 1차 아민기로부터 유래한  $1550\text{-}1640\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H 벤딩 피크를 나타내었다. 그러나 TOABr-Pd NP가 코팅된 기판 상에  $\text{NH}_2\text{-텐드리머}$ 를 추가로 흡착시키면 C-H 스트레칭 피크를 거의 완전하게 소거시키며, 이는 FTIR 스펙트럼에서 TOABr 리간드의 존재를 확인시켜 주었다. 이와 반대로, 텐드리머의  $\text{NH}_2$  작용기로부터 유래한 N-H 벤딩 피크는 도 2(c)에 나타난 바와 같이 강해졌다. 상기와 같은 결과는 Pd NPs의 표면에 결합된 TOABr 리간드가 증착시에 Pd NPs의 더 높은 친화력으로 인하여 텐드리머의  $\text{NH}_2$  작용기와 성공적으로 치환되었다는 것을 의미하며, 또한, TOABr 리간드의 존재는  $(\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-PdNP})_n$  다중층의 최외각층에서만 관찰될 수 있다.  $\text{NH}_2\text{-텐드리머}$ 에 결합되지 않은 TOABr-Pd NP 층의 최상 표면은 여전히 잔여의 TOABr 리간드로 안정된다는 것을 의미한다. 그 결과 C-H 스트레칭 피크는 이중층의 수가 0.5(예를 들면, 기판/ $\text{NH}_2\text{-텐드리머}$ )에서 3.0(예를 들면, 기판/ $(\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-PdNP})_3$ )로 증가함에 따라 주기적으로 나타났다 사라진다(도 2(c)). 흡착의 시간 의존적인 FTIR 분석 또한, TOABr 리간드와 텐드리머의  $\text{NH}_2$  작용기와의 리간드-교환 반응(ligand-exchange reaction)이 거의 30분 내에 완결된다는 것을 보여주며, 생성된 Pd NP층의 표면이 배위결합을 통해 텐드리머의  $\text{NH}_2$  작용기에 의하여 다시 안정화된다는 것을 나타낸다(도 2(d)). TOABr 리간드에 의하여 안정화된 소수성 Au NPs의 경우에 브로마이드 이온( $\text{Br}^-$ )이 Au NPs의 표면에 직접 결합되며  $\text{TOA}^+$  이온이 TOABr-Au NP의 표면과 함께 직접 결합되어 전체적으로 TOABr-Au NP 내에서 전기적 중성(electroneutrality)을 유지하기 위하여  $\text{TOA}^+$  이온이 필요하다는 것은 보고되었다(D. V. Leff et al., *Langmuir*, 1996, 12, 4723). 그러므로 금속 표면에 느슨하게 결합된 이 TOABr 리간드는 금속 NPs에 대하여 더 높은 친화력을 가진 1차 아민 기능기 리간드에 의하여 더 쉽게 치환될 수 있다(D. V. Leff et al., *Langmuir*, 1996, 12, 4723; A. Kumar et al., *Langmuir*, 2003, 19, 6277).
- [0113] 이와 같은 결과에 기초하여, 에탄올 내의  $\text{NH}_2\text{-텐드리머}$ 와 톨루엔 내의 TOABr-Pd NP를 교대로 증착시킴으로써  $(\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-Pd NP})_n$  다중층을  $600\pm 5\text{nm}$ 의 직경을 가진  $\text{SiO}_2$  콜로이드 상에 증착시켰다. 도 3(a)~도 3(d)에 나타난 바와 같이, 이중층 수(n)가 0에서 9로 증가함에 따라 다중층으로 코팅된 콜로이드의 직경이 응집 없이 약 600nm에서 708nm로 증가하였다. 이와 반대로 폴리(에틸렌이민)과 같은 저분자량을 가진 선형 형태의  $\text{NH}_2\text{-기능기의 폴리머}((\text{PEI}, \text{MW}\sim 800 \text{ 및 } 25,000))$ 를  $\text{NH}_2\text{-텐드리머}$  대신 사용되었으며,  $(\text{PEI}/\text{TOABr-Pd NPs})_n$  다중층-코팅된 콜로이드는 5개만의 이중층의 증착 후에 응집된 것이 관찰되었다. 이는 인접한 콜로이드 상으로 자동적으로 흡착된 선형 형태의 중성화된 폴리머 사이에 브리징 효과(bridging effect)에 기인한 것으로 볼 수 있다(도 10). 그러므로  $(\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-Pd NP})_n$  다중층으로 코팅된 콜로이드에 나타난 균질하고 균일한 코팅은 각각  $\text{NH}_2\text{-텐드리머}$ 와 NPs의 구상형에 기인한 것이라고 볼 수 있다. 더욱이 양이온성 Pd NPs 및 음이온성 고분자 전해질 사이의 정전기적 LbL 조립의 경우에는 양이온성 Pd NPs 사이에 발생하는 강한 정전기적 척력의 결과로서 자기조립된 다중층의 총 두께가  $(\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-Pd NPs})_n$  다중층보다 훨씬 작았다(도 11).
- [0114]  $\text{SiO}_2$  콜로이드 기판 상에 흡착된 Pd NP의 양을 정확하게 측정할 수 없다고 하더라도, 플랫폼 전극을 가진 석영 결정 마이크로중량기기(Quartz Crystal Microgravimetry, QCM)를 이용한  $\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-PdNP})_n$  다중층의 정량 분석을 하여  $1.16\times 10^{-8}\text{cm}^2$ 의 표면적을 가진 600-nm의 실리카 콜로이드 상에 흡착된 TOABr-Pd NPs의 양을 측정하였다(도 3(e)). 이 경우에 단위 면적당 흡착된 Pd NPs의 평균 질량은 약  $493\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 으로 계산되었다(Pd NPs의 질량 변화량  $\Delta m$ 은 QCM의 진동수 변화량  $\Delta F$ 로부터 계산되었다). 2.61nm의 직경을 가진 Pd NPs의 질량밀

도 및 부피가 각각  $12.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  및  $9.31 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$ 인 것을 고려할 때, 단일 Pd NP의 질량은 약  $1.12 \times 10^{-10} \text{ ng}$ 이었다. 그러므로, 실리카 콜로이드 상에 흡착된 단일층에서의 NPs의 수는 약  $5.11 \times 10^4$  NPs이었다.

[0115] 또한,  $(\text{NH}_2\text{-dendrimer}/\text{TOABr-PdNP})_n$  다중층-코팅된 콜로이드의 다양한 용매에서의 분산 안정성을 최외각층의 소수성/친수성에 강하게 의존한다. 이는 다양한 유기용매(클로로포름, 톨루엔 및 hexan)에서 잘 분산될 수 있는 TOABr-Pd NPs에 의하여 나노복합체 콜로이드의 최외각층이 코팅되었을 때, 다중층-코팅된 콜로이드(예를 들면,  $\text{SiO}_2/(\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr-PdNP})_3$ ) 그 자체는 이들 유기용매에서 높은 분산안정성을 보여준다(도 4(a)). 그러나  $\text{NH}_2\text{-덴드리머}$ 에 의하여 최외각층이 코팅될 때, 다중층-코팅된 콜로이드(예를 들면,  $(\text{SiO}_2/(\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr-Pd NP})_3/\text{NH}_2\text{-덴드리머})$ )는 에탄올 또는 물에서 잘 분산될 수 있다(도 4(b)). 특히, 최외각  $\text{NH}_2\text{-덴드리머}$ -코팅된 콜로이드가 수용성 매질에 분산될 때, pH 5.8의 탈이온수에서 전하를 띠지 않은 아민 작용기가 양이온성 아민 작용기로 부분적으로 변하기 때문에,  $\text{NH}_2\text{-덴드리머}$ 는 양전하를 띠게 된다. Choi 및 Rubner는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride, PAH)와 같은 아민 작용기의 폴리머의  $pK_a$  값(예를 들면, 폴리머 작용기의 50%가 이온화될 때의 pH 값)은 약 9.0이다(J. Choi and M. F. Rubner, *Macromolecules*, 2005, 38, 116). 그러므로 pH 5.8의 물에서의  $\text{NH}_2\text{-덴드리머}$ 의 양성자화는 유사 전하를 띤 콜로이드 사이의 정전기적 척력으로 인하여 콜로이드의 응집 없이 정전기적 전하를 띤 콜로이드를 수용성 매질에서 매우 잘 혼합될 수 섞이도록 한다. 이와 같은 결과에 기초하여, 최외각이 TOABr-Pd NP로 코팅된 콜로이드 및 최외각이  $\text{NH}_2\text{-덴드리머}$ 로 코팅된 콜로이드를 혼합 용매(예를 들면, 톨루엔, 물 및 클로로포름을 포함하는 혼합물)에 분산시킬 경우, 소수성 콜로이드는 상부(톨루엔) 및 하부(클로로포름) 용매 매질에서 분산될 수 있는 반면에(도 4(c)의 샘플 A), 친수성 콜로이드는 중층수 물 용매(intermediate water solvent)에서 분산되었다(도 4(c)의 샘플 B). 콜로이드의 응집은 촉매 표면적을 감소시켜 촉매 활성을 감소시키기 때문에, 다양한 용매 매질에서의  $(\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr-PdNP})_n$  다중층으로 코팅된 콜로이드의 높은 분산안정성은 촉매반응에서 특히 중요하다.

### [0117] 실시예 3: 촉매 물성 평가

#### [0118] 3-1: $(\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr Pd NP})_n$ 다중층-코팅된 콜로이드의 TMB 산화

[0119] 3,3', 5,5' -테트라메틸벤지리딘(3,3', 5,5' -tetramethylbenzidine, TMB)의 산화를  $40^\circ\text{C}$ 에서 0.3 mM TMB 및 100 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 함유한 0.1 M NaOAc 버퍼용액(pH 4.0)에서 실시하였다. 주어진 시간 간격으로 용액으로부터 3mL의 부분 표본을 수집하였다. 실험 후에 촉매 콜로이드를 원심분리 또는 휴대용 자석으로 제거하고 UV-Vis 분광기(PerkinElmer Lambda 35 UV-Vis spectrometer)를 이용하여 653nm에서 TMB의 흡광 피크를 측정하여 TMB 산화도를 측정하였다.

[0121] 최외각으로  $\text{NH}_2\text{-덴드리머}$ 층을 가진 Pd NP 다중층으로 코팅된 콜로이드의 수용성 매질에서의 촉매 활성을 확인하기 위하여, 3,3', 5,5' -테트라메틸벤지리딘(3,3', 5,5' -tetramethylbenzidine, TMB)의 산화를 실시하였다(L. Su et al., *Anal. Chem.*, 2012, 84, 5753; P. D. Josephy and R. P. Mason, *J. Biol. Chem.*, 1982, 257, 3669). 일반적으로 독성을 감소시키고자 유기기질의 산화를 촉매화하고 또는 색깔 변화를 활성화하는 성능은 폐수처리 및/또는 감지로서 사용된다(L. Gao et al., *Nat. Nanotechnol.*, 2007, 2, 577). 도 5(a)는 (i)  $0.3 \times 10^{-3} \text{ M}$  TMB 단독; (ii)  $0.3 \times 10^{-3} \text{ M}$  TMB 및  $0.1 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (iii)  $0.3 \times 10^{-3} \text{ M}$  TMB,  $0.1 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 첨가한 pH 4.0의  $0.1 \text{ M}$  NaOAc를 함유하는 3개의 다른 버퍼 용액 및  $(\text{NH}_2\text{-덴드리머}/\text{TOABr-PdNP})_{3.5}$  다중층-코팅된  $\text{SiO}_2$  콜로이드(40)의 UV-vis 스펙트럼을 도시한 것이다(L. Gao et al., *Nat. Nanotechnol.*, 2007, 2, 577; L. Su et al., *Anal. Chem.*, 2012, 84, 5753). 본 실시예에서, 촉매 콜로이드 없는 용액은 측정 파장 범위에서 흡광 피크를 보이지 않았다. 반면에 촉매 콜로이드를  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 함유한 TMB 용액에 첨가한 경우에는 촉매 콜로이드 용액은 UV-Vis 스펙트럼에서 (370nm 및 653nm에서) 파란색을 띠는 강한 흡광 피크를 나타내었다. TMB 용액의 흡광 밴드는 TMB의 전자 하나에 의한 산화로부터 유래한 전하-이동 복합체에 기인한 것으로, 370nm 및 653nm에서의 UV-Vis 흡광 피크를 갖는 뚜렷한 파란색이 나타난다(P. D. Josephy and R. P. Mason, *J. Biol. Chem.*, 1982, 257, 3669).

그러므로, 본 발명은 Pd NP 다중층-코팅된 콜로이드는  $H_2O_2$ 을 하이드록시 라디칼( $OH^\bullet$ )로 분해한다는 것을 증명하며, 이는 TMB 기질을 산화시킨다(L. Su et al., *Anal. Chem.*, 2012, 84, 5753).

[0122] 상기 결과를 기초로 하여, Pd NPs(예를 들면,  $SiO_2/(NH_2\text{-덴드리머}/TOABr\text{-PdNP})_{n=0,1.5,3.5 \text{ 및 } 5.5}$ )가 삽입된 층수의 함수로서 콜로이드의 TMB-산화 반응을 실시하였다. 도 5(b)에 나타난 바와 같이, 0에서 5.5로 이중층의 수가 증가함에 따라 653nm에서 측정된 흡광세기도 급격하게 상당히 증가하였다. 예를 들면, 30분 후에 거의 안정화된  $(NH_2\text{-덴드리머}/TOABr\text{-Pd NP})_{5.5}$ -코팅된 콜로이드 용액의 흡광 세기는  $(NH_2\text{-덴드리머}/TOABr\text{-Pd NP})_{1.5}$ -코팅된 콜로이드 용액(동일한 시간 동안 보다 느린 산화반응을 보였다)보다 약 3.5배 세다. 이는 Pd NPs의 흡광된 양의 증가는 보다 빠르고 강력하게 촉매 반응을 유도한다는 것을 의미하며, 결과적으로 LbL 조립된 콜로이드의 촉매 성능은 증착된 Pd NP층의 수를 조절함으로써 용이하나 정확하게 조작할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 본 발명에서 (다중 결합 사이트를 가진)  $NH_2$ -덴드리머와 Pd NPs 사이의 배위결합의 결과로서 LbL 조립된 촉매 콜로이드가 안정하다는 것을 확인하였다.

[0123] 다중층 강인성(robustness)을 분석하기 위하여, 촉매 콜로이드를 동일한 반응 조건(예를 들면, pH 4.0 및 40)에서 3시간 동안 인큐베이션하고 원심분리하여 침전시켰다. 용액에서 촉매 콜로이드를 제거한 후에, 상층(또는 침출(leaching)) 용액에서의 TMB-산화 반응을 실시하였다. 도 5(c)에 나타난 바와 같이, 상층액에서의 TMB 산화 반응으로부터 유래한 흡광 세기는 무시할 정도로 작으며, 이는 촉매 콜로이드가 없는 프리스틴 용액(pristine solution)으로부터 얻은 결과와 동일하다. 이는 촉매 Pd NPs가 다중층-코팅된 콜로이드로부터 떨어져 있지 않으므로, 도 5(a) 및 도 5(b)에 나타난 촉매 반응은 떨어진 Pd NPs로부터 유래되지 않고,  $(NH_2\text{-덴드리머}/TOABr\text{-PdNP})_n$ -코팅된 콜로이드로부터 전부 유래한 것이라는 가정을 뒷받침해 준다.

[0124]  $(NH_2\text{-덴드리머}/촉매 NP)_n$  다중층을 이용하여 촉매 콜로이드를 제조한 예는 본 발명 이전에는 없었다. Niu et al. 는 Pd NPs를 하이드록시(OH)-말단 덴드리머의 내부가 올레핀의 수소화 반응의 촉매로 사용될 수 있다는 것을 보고하였으나(Y. Niu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 6840),  $NH_2$ -덴드리머의 외부(예를 들면,  $NH_2$  작용기)가 리간드-치환 반응에 의하여 TOABr-Pd NPs와 LbL-자기조립되었으며, 이들 LbL 다중층이 콜로이드 기관 주위에 형성된다는 차이가 있다.

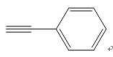
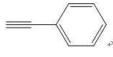
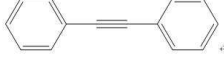
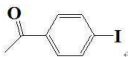
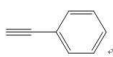
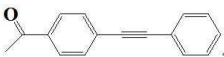
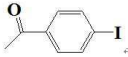
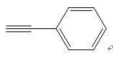
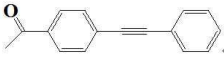
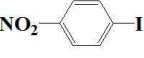
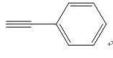
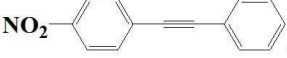
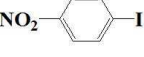
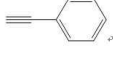
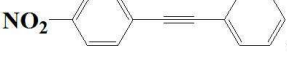
[0126] 3-2:  $(NH_2\text{-덴드리머}/TOABr Pd NP)_n$  다중층-코팅된 콜로이드의 소노가시라 반응(Sonogashira Reaction)

[0127] 기관(아릴 아이오다이드 4mmol), 페닐아세틸렌(phenylacetylene, 5.2 mmol) 및 CuI(5 mol %)를 함유한 트리ethyl아민(triethylamine, TEA) 용액에 Pd-함유 촉매 콜로이드를 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤 분위기하에서 88에서 원하는 반응시간 동안 자기적으로 교반하였다. 반응이 완료된 후에, 외부 기준 물질을 이용하여 생성물을 가스 크로마토그래피/질량 분석법(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)으로 분석하였다. GC/MS 분석을 위하여, Agilent 6890 가스 크로마토프 및 Agilent 5973N 질량 스펙트로미터(Agilent, USA)로 구성된 Agilent GC/MS 시스템을 사용하였다.

[0129] 이전에 언급한 바와 같이, TOABr-Pd NP 최외각층을 가진  $(NH_2\text{-덴드리머}/TOABr\text{-Pd NP})_3$  다중층-코팅된 콜로이드는 톨루엔, 헥산, 클로로포름 또는 트리ethyl아민과 같은 다양한 용매에서 잘 분산되었다. LbL-자기조립된 다중층으로 코팅된 콜로이드의 비극성 매질에서의 촉매 성능을 측정하기 위하여 Pd-촉매를 함유한 소노시가라 반응을 실시하였(J. Kim et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 4789; R. Chinchilla and C. Najera, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 874). 소노시가라 반응은 팔라듐과 구리의 촉매 존재하에 아릴(또는 비닐) 할라이드와 말단 알킬렌 사이의 탄소-탄소 결합을 형성한다(도 6). 소노시가라 커플링 반응은 약물, 천연물 및 유기물질에 대한 전구체로서 아릴알킨 및 컨쥬게이트 에나인(conjugated enynes)을 제조하는 데에 매우 효율적이라는 것이 알려져 있다(R. Chinchilla and C. Najera, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 874). 예를 들면, Pedersen et al.은 소노시가라 커플링 반응에 의하여 에틸 2-(4-피리딜)아세테이트(ethyl 2-(4-pyridyl)acetate)으로부터 (향약효과를 가진) 엘립티신(ellipticine)을 합성할 수 있다는 것을 보고하였다(J. M. Pedersen et al., *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 10615). 최근에는 2개의 다른 형태의 구리 촉매(CuI)가 삽입된  $(NH_2\text{-덴드리머}/TOABr\text{-PdNP})_3$  다중층-코팅된 콜로이드가 함유되거나 함유되지 않은 매질에서 말단 알킨로서 페닐아세틸렌을 다양한 타입의 아릴 아이

오다이드와 반응시켰다(표 1)

표 1

| Entry          | Substrate (Ar-I)                                                                  | Terminal Alkyne<br>(Phenylacetylene)                                              | Coupling Product                                                                   | Yield<br>[%] <sup>b</sup> |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1 <sup>a</sup> |  |  |  | 17 <sup>a</sup>           |
| 2 <sup>a</sup> |  |  |  | 98 <sup>a</sup>           |
| 3 <sup>a</sup> |  |  |  | 1.3 <sup>a</sup>          |
| 4 <sup>a</sup> |  |  |  | 85 <sup>a</sup>           |
| 5 <sup>a</sup> |  |  |  | 46 <sup>a</sup>           |
| 6 <sup>a</sup> |  |  |  | 99 <sup>a</sup>           |

[0130]

[0131]

표 1에 나타난 바와 같이, Pd NP 다중층-코팅된 콜로이드를 반응 혼합물에 첨가한 경우(표 1의 엔트리 2, 4 및 6), 생성물의 수율이 Pd NP 다중층-코팅된 콜로이드를 함유하지 않은 구리-촉매 혼합물보다 월등히 증가하였다. 예를 들면, 아이오도벤젠을 구리 촉매만을 포함하는 반응 시스템에 첨가한 경우, 커플링 생성물(예를 들면, 디페닐아세틸렌)의 수율은 약 17%로 측정되었다(표 1의 엔트리 1). 그러나 Pd NP 다중층을 기초로한 콜로이드와 CuI의 존재하에서 생성물 수율은 동일한 반응시간 동안 98%까지 나왔다(표 1의 엔트리 2). 이와 같은 결과는 Pd NP 다중층을 기초로 한 콜로이드가 유기용매 뿐만 아니라 수용성 매질에서도 촉매 콜로이드로서 성공적으로 사용될 수 있다는 것을 가리킨다. 또한, 바람직한 성능(특히, 자기적 및 다른 촉매성질)을 가진 다양한 NPs을 리간드-교환 LbL 조립법을 이용하여 다중층으로 용이하게 투입할 수 있어 보다 통합적인 기능을 가진 촉매 콜로이드를 제조할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0133]

3-3: OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TOABr-Pd 및 OA-TiO<sub>2</sub> NPs 함유 나노복합체 콜로이드의 다중촉매 반응: 메틸렌 블루의 광촉매 분해(Photocatalytic Degradation of Methylene Blue)

[0134]

전형적인 공정에서 50-mL 메틸렌블루(methylene blue, MB) 수용액(15ppm) 및 광촉매 활성을 지닌 다중기능성 콜로이드(예를 들면, SiO<sub>2</sub>/(NH<sub>2</sub>-덴드리머/OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP)<sub>3</sub>/(NH<sub>2</sub>-덴드리머/TOABr-Pd NP/NH<sub>2</sub>-덴드리머/OA-TiO<sub>2</sub> NP)<sub>3</sub>/NH<sub>2</sub>-덴드리머)를 100-mL의 실린더형 석영 용기에서 혼합하였다. 300-W 크세논-수은 램프(xenon-mercury lamp, Newport, CA, USA)에 의하여 10cm의 거리에서 광촉매 반응을 유도하였다. 반응에 앞서, MB 및 다중촉매 콜로이드를 포함하는 수용성 분산액을 1시간 동안 어두운 곳에서 자기적으로 교반하여 흡착 평형에 도달하게 하였다. 혼합물에 조사를 실시한 후에, 주어진 시간 간격으로 3-mL의 부분표본을 용액으로부터 수집하였다. 그리고 나서 OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs를 포함하는 광촉매 콜로이드를 원심분리 또는 휴대용 자석으로 제거하고 UV-Vis 분광기를 이용하여 665nm에서 MB의 흡광 피크를 측정하여 광분해 결과를 분석하였다.

[0136]

TOABr-Pd NPs 뿐만 아니라 자기 OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP 및 광촉매 OA-TiO<sub>2</sub> NPs를 자기적으로 회수가능한 콜로이드의 제조를 위하여 기능성 다중층으로 도입하였다.

[0137]

본 발명자의 이전 연구에서 TOABr-Pd NPs와 유사한 OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs이 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP에 느슨하게 결합된 OA 작용기와 폴리머의 NH<sub>2</sub> 작용기와의 리간드 치환을 통하여 NH<sub>2</sub> 작용기의 폴리머와 직접 LbL-자기조립될 수 있다는 것을 보고하였다(T. A. Kandiel et al., *Chem. Mater.*, 2010, 22, 2050). 광촉매 NPs로 사용될 수 있는 약 12.8nm의 직경을

가진 OA-TiO<sub>2</sub> NPs이 NH<sub>2</sub>-테드리머-코팅된 기판 상에 흡착될 수 있다고 보고되었다(J. Liu et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, 4175; D. Pan et al., *Adv. Mater.*, 2005, 17, 1991, 도 12(a) 및 도 12(b)).

[0138] 이러한 결과를 근거로 하여, 8-nm OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 12.8-nm OA-TiO<sub>2</sub> NPs 및 2.1-nm TOABr-Pd NPs를 SiO<sub>2</sub> 콜로이드로 도입하였으며(예를 들면, SiO<sub>2</sub>/(NH<sub>2</sub>-테드리머/OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP)<sub>3</sub>/(NH<sub>2</sub>-테드리머/TOABr-Pd NP/NH<sub>2</sub>-테드리머/OA-TiO<sub>2</sub> NP)<sub>3</sub>), HR-TEM 이미지를 도 7(a)에 도시하였다. 다중층-코팅된 콜로이드 내로 도입된 무기 NPs(예를 들면, OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP, TOABr-Pd NP 및 OA-TiO<sub>2</sub> NP)을 X-레이 산란법(XRD)을 이용하여 확인하였다(도 8(b))(N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 2457; Z. Li et al., *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 723; G. Liu et al., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 12317). 측정된 필름의 두께는 45nm로 이상적인 필름의 두께인 약 77.7nm(8-nm OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 12.8-nm OA-TiO<sub>2</sub>, 2.1-nm TOABr-Pd 및 약 1nm의 NH<sub>2</sub>-테드리머 층 두께로부터 계산)보다 작다고 할지라도, 정전기적 LbL 조립체로부터 용이하게 얻을 수 없는 두께라는 것을 확인시켜 주었다(도 11(b)). 이전에 언급한 바와 같이, 최외각이 NH<sub>2</sub>-테드리머로 코팅된 콜로이드를 pH 10의 물에 분산될 때, 알코올-용해성 수소-결합 폴리머층을 추가로 삽입하지 않고도 최외각 테드리머층은 많은 수의 전하를 띠지 않은 아민기를 운반하여 OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, OA-TiO<sub>2</sub> 및 TOABr-Pd NPs와 같은 소수성 NPs의 증착을 유도할 수 있다. 그 결과 NH<sub>2</sub>-테드리머와 소수성 NPs를 교대로 증착하는 것은 다중층-코팅된 콜로이드(예를 들면, SiO<sub>2</sub>/(NH<sub>2</sub>-테드리머/OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP)<sub>3</sub>/(NH<sub>2</sub>-테드리머/TOABr-Pd NP/NH<sub>2</sub>-테드리머/OA-TiO<sub>2</sub> NP)<sub>3</sub>)가 수용성 매질과 비극성 매질 사이에서 가역적으로 상전이가 되게 하며(도 7(c)), 이는 도 4에 나타난 바와 같은 (NH<sub>2</sub>-테드리머/TOABr-Pd NP)<sub>n</sub>-코팅된 콜로이드의 용매-분산 거동과 정확하게 일치한다.

[0139] 이와 같은 결과를 기초로 하여, 3가지 형태의 다른 촉매 반응(즉, TMB 산화, 메틸렌블루(MB)의 광촉매 분해 및 소노가시라 반응)이 OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TOABr-Pd 및 OA-TiO<sub>2</sub> NPs를 투입한 다중촉매 콜로이드에 의하여 유도될 수 있다는 것을 확인하였다.

[0140] 우선, 최외각 NH<sub>2</sub>-테드리머를 가진 다중촉매 콜로이드(예를 들면, SiO<sub>2</sub>/(NH<sub>2</sub>-테드리머/OA-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP)<sub>3</sub>/(NH<sub>2</sub>-테드리머/TOABr-Pd NP/NH<sub>2</sub>-테드리머/OA-TiO<sub>2</sub> NP)<sub>3</sub>/NH<sub>2</sub>-테드리머)의 (TOABr-Pd NPs에 의한) TMB 산화반응을 수용액에서 실시하였다.

[0141] 도 8(a)에 나타난 바와 같이, 다중촉매 콜로이드 용액의 (653nm에서의) 흡광세기, TMB 반응의 대용치(surrogate measure)는 반응시간이 증가함에 따라 상당히 증가하였다. 다중촉매 콜로이드로부터 얻은 TMB 산화도는 도 5(b)에 나타난 바와 같이, SiO<sub>2</sub>/(NH<sub>2</sub>-테드리머/TOABr-Pd NP)<sub>3</sub>/NH<sub>2</sub>-테드리머 콜로이드와 유사하였다. 산화 반응에서 TMB 분자의 다중층 셀내로의 침투 깊이는 셀 두께, 셀 기공 및 TMB 분자의 확산시간과 밀접하게 연관이 되어 있다고 할지라도, 본원발명의 실시예는 구상 테드리머 및 구형의 NPs로 구성된 다공성 및 극박의 셀이 주어진 반응시간 내에 TMB 산화도에 감지할만한 효과를 가지지 못한다는 것을 보여준다.

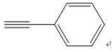
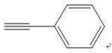
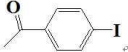
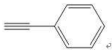
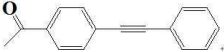
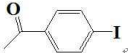
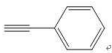
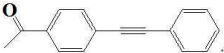
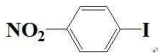
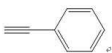
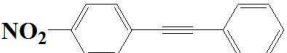
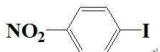
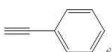
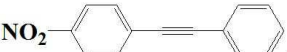
[0142] 또한, OA-TiO<sub>2</sub> NPs를 포함한 다중콜로이드는 효과적인 광촉매제로 사용될 수 있다는 것을 확인하였다. 도 8(b) 및 도 13에 나타난 바와 같이 메틸렌블루(MB)의 (665nm에서의) 흡광 피크 세기는 365nm의 UV 조사에 의하여 OA-TiO<sub>2</sub> NP-삽입된 콜로이드의 광촉매 활성화에 의하여 급격하게 감소하였다( J. Liu et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, 4175; J. S. Lee et al., *Adv. Mater.*, 2012, 24, 1084; A. T. Kuvarega et al., *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 22110; L.-L. Tan et al., *ChemSusChem*, 2012, 5, 1868). 180분까지 UV 조사 시간을 증가시킬 때, OA-TiO<sub>2</sub> NP-삽입된 다중촉매 콜로이드의 광촉매 활성화에 의하여 MB 분자의 70%가 분해되었다. 일반적으로 고 유 밴드-갭 에너지(약 3.2eV)와 동등하거나 보다 큰 UV선에 의하여 TiO<sub>2</sub> NPs를 조사할 경우, 전자(e<sup>-</sup>)가 원자가 전자대(valence band, VB)로부터 전도대(conduction band, CB)로 여기되고, 홀(h<sup>+</sup>)은 VB에서 생성된다. 이 경우에 여기된 전자는 O<sub>2</sub> 분자와 반응하여 하이드록시 라디칼(OH<sup>\*</sup>)을 형성할 수 있고, 생성된 홀(h<sup>+</sup>) 또한 하이드록시 음이온의 흡착에 의하여 OH<sup>\*</sup>의 형성에 참여할 수 있다. 이 생성된 하이드록시 라디칼은 충분히 반응성이 커서 촉매의 표면 상에 흡착된 MB 분자를 분해할 수 있다. 다중촉매 콜로이드의 광촉매 분해에 이어 랭뮤어-힌셴우드 모델(Langmuir-Hinshelwood model)에 의하여 예측된 1차 키네틱스를 분석하였다(도 8(b)의 삽도, A. T. Kuvarega et al., *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 22110.). 이와 반대로 다중촉매 콜로이드가 없는 MB 수용액에

서는 주목할만한 광촉매 반응을 관찰하지 못하였다.

[0143]

더욱이, 유기용매에서 TOABr-Pd NP층을 포함한 다중촉매 콜로이드(예를 들면,  $\text{SiO}_2/(\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{OA-Fe}_3\text{O}_4\text{ NP})_3/(\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-Pd NP}/\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{OA-TiO}_2\text{ NP})_3$ )를 이용한 아릴 아이오다이드의 소노가시라 커플링 반응을 실시하였다. 표 2에 나타난 바와 같이, 다중촉매 콜로이드에 의하여 생성된 디페닐아세틸렌의 고수율(99%)은 표 1에 나타난  $(\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-Pd NP})_3$ 로부터 얻은 것과 다르지 않았다.

표 2

| Entry          | Substrate (Ar-I)                                                                   | Terminal Alkyne<br>(Phenylacetylene)                                               | Coupling Product                                                                    | Yield<br>[%] <sup>b</sup> |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1 <sup>a</sup> |   |   |   | 17 <sup>c</sup>           |
| 2 <sup>c</sup> |   |   |   | 99 <sup>c</sup>           |
| 3 <sup>a</sup> |   |   |   | 1.3 <sup>c</sup>          |
| 4 <sup>c</sup> |   |   |   | 81 <sup>c</sup>           |
| 5 <sup>a</sup> |   |   |   | 46 <sup>c</sup>           |
| 6 <sup>c</sup> |  |  |  | 99 <sup>c</sup>           |

[0144]

[0146]

상기 결과는 도 8(a)에 도시한 바와 같이, 유기 소분자가 다공성 구조의 초박막 다중층 셀 내로 용이하게 침투할 수 있다는 것을 의미한다( $(\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{TOABr-Pd NP}/\text{NH}_2\text{-텐드리머}/\text{OA-TiO}_2\text{ NP})_3/\text{NH}_2\text{-텐드리머}$ 의 셀 두께는 20nm 미만이다.).

[0148]

3-4: 다중촉매 콜로이드의 리사이클링 안정성 테스트(Recycling Tests)

[0149]

자기적으로 반응하는 다중촉매 콜로이드의 재사용가능성을 수용액(Pd NP 층에 의한 TMB 산화) 및 유기 용매(Pd NP층에 의한 소노가시라 커플링 반응(Sonogashira coupling reaction))에서 분석하였다. 각 사이클에서 회수가 가능한 다중촉매 콜로이드를 첨가한 후에 이들 촉매 활성을 측정하였다: 이들 콜로이드를 자기적으로 휴대용 자석으로 분리하였다. 분리된 촉매 콜로이드를 수차례 세척하고 다음 사이클에 사용하였다. TMB 산화 및 소노가시라 반응에 대한 측정을 동일한 방식으로 실시하였다.

[0150]

밀집되게 패키징된 OA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP 층으로 인하여 LbL 조립된 다중촉매 콜로이드는 용이하게 수집되고 자석에 의하여 회수될 수 있다(도 9(a)). 8-nm의 OA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP를 포함하는 다중촉매 콜로이드의 자기화는 초전도 양자 간섭장치(superconducting quantum interference device magnetometry, SQUID)에 의하여 분석하였다. 실온( $T=300\text{K}$ )에서 측정된 다중촉매 콜로이드의 자기화 곡선은 항자기성(coercivity) 없이 가역적이며, 잔류자기(remanence) 또는 히스테리시스(hysteresis)인데, 이는 전형적인 초상자성 거동(superparamagnetic behavior)을 의미한다(도 9(b)).

[0151]

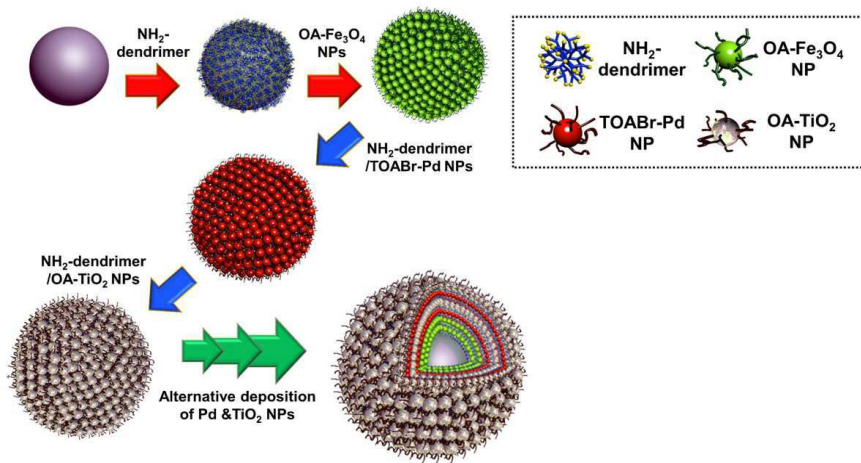
이와 같은 자기적 성질을 기초로 하여, 반복된 촉매 반응 동안에 다중촉매 콜로이드의 리사이클링 안정성(recycling stability)을 분석하였다(도 9(c) 및 도 9(d)). 우선, TMB 산화반응을 완료한 후에, 다중촉매 콜로이드를 반응 용매로부터 자기적으로 분리하고 탈이온수로 수차례 세척하고 동일한 조건의 다른 반응 용기에서 재사용하였다. 다중촉매 콜로이드의 TMB-산화 활성이 리사이클링 반복됨에 따라 감소된다고 할지라도 4번째 반

응의 촉매 활성이 1번째 반응 활성의 83%까지 유지하였다. 또한, 다중촉매 콜로이드의 리사이클링 안정성은 수용액에서의 TMB 반응에서 뿐만 아니라 유기용매에서의 소노가시라 커플링 반응에서도 관찰되었다. 다중촉매 콜로이드의 존재하에서 1-니트로-4-(페닐에티닐)벤젠(1-nitro-4-(phenylethynyl) benzene)의 수율이 5번째 반응에서 약 73%였다(도 9(d)). 촉매 활성의 약간의 감소는 다중촉매 콜로이드 자체 (또는 콜로이드 기판 상에 증착된 Pd NPs)의 부분적인 손실 또는 반복된 반응 동안 촉매 NPs의 표면 오염으로 인한 것일 수 있다. 그러나 이전에 보고된 것과 비교하였을 때 비교적 리사이클 수율이 높은 것을 알 수 있다(A. Corma et al., *J. Catal.*, 2006, 241, 123). 예를 들면,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs 및 Pd NPs에 의하여 코팅된 촉매 콜로이드의 소노가시라 커플링 반응 수율은 4번째 리사이클링 반응에서 17%인 것으로 보고되었는데, 이는  $\text{SiO}_2$  콜로이드로부터 Pd NPs가 비교적 쉽게 떨어지기 때문인 것으로 파악되었다(J. Kim et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 4789). 이들 결과를 근거로 하여, 본 발명에 의한 다중촉매 콜로이드의 높은 리사이클링 안정성은 LbL-자기조립된 다중층에서의 다중 결합 사이트를 포함하는  $\text{NH}_2$ -덴드리머와 금속(또는 금속 산화물) NPs 사이의 공유결합의 형성에 기인한 것으로 알 수 있다.

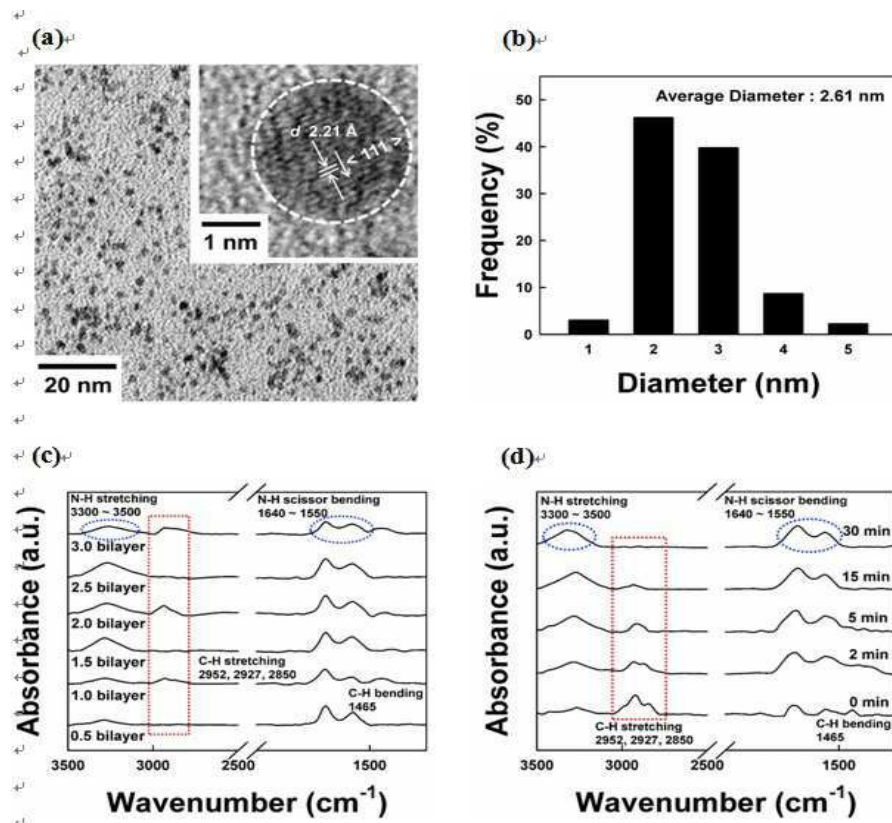
[0153] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

## 도면

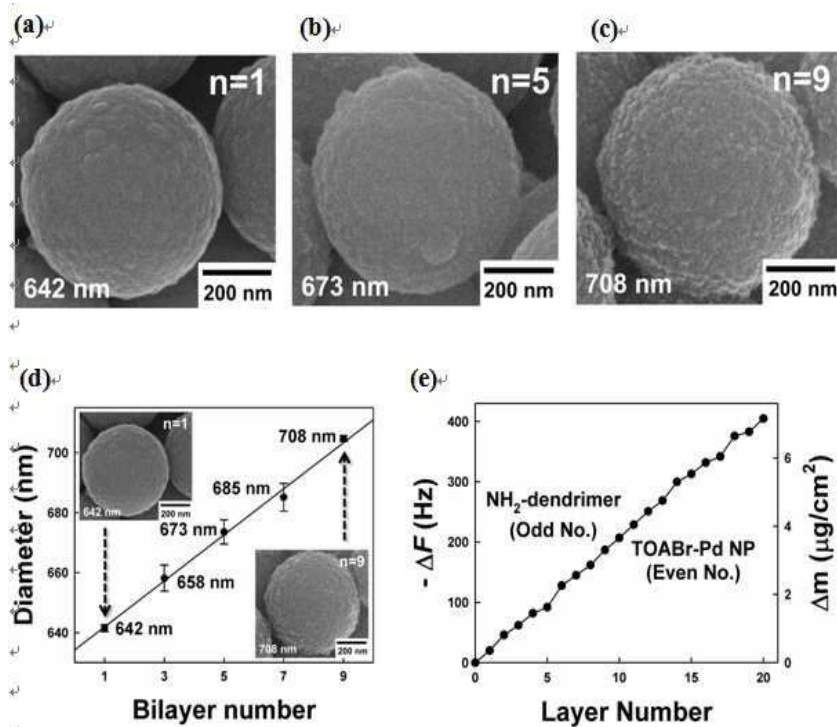
### 도면1



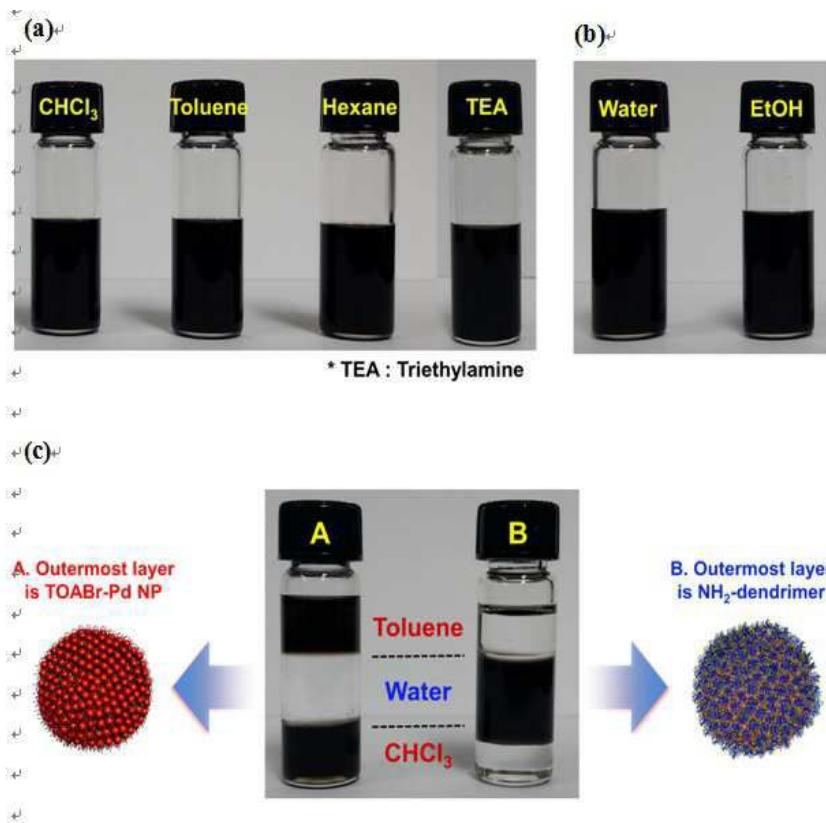
도면2



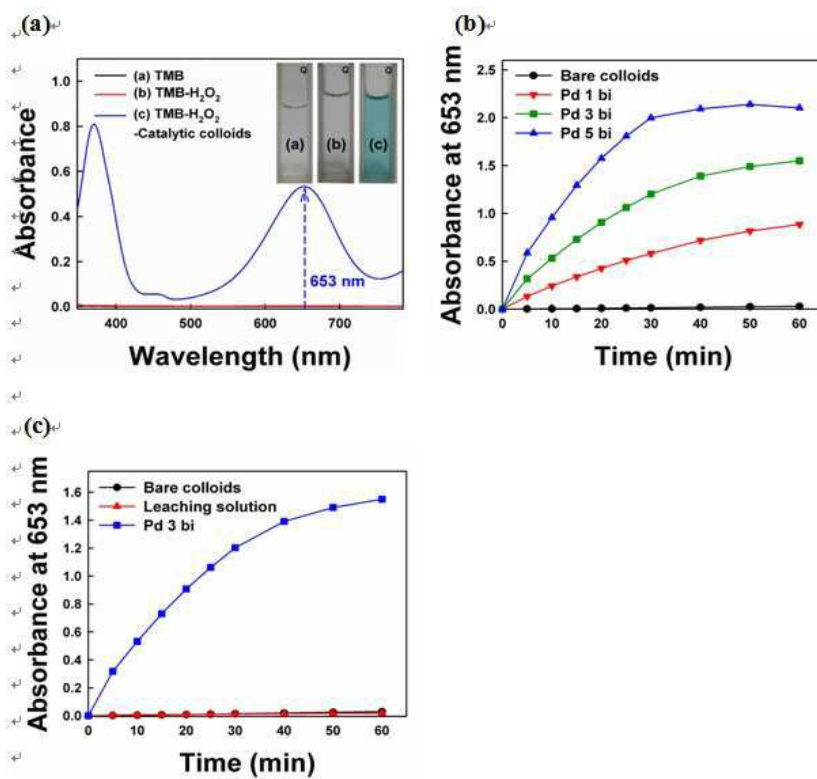
도면3



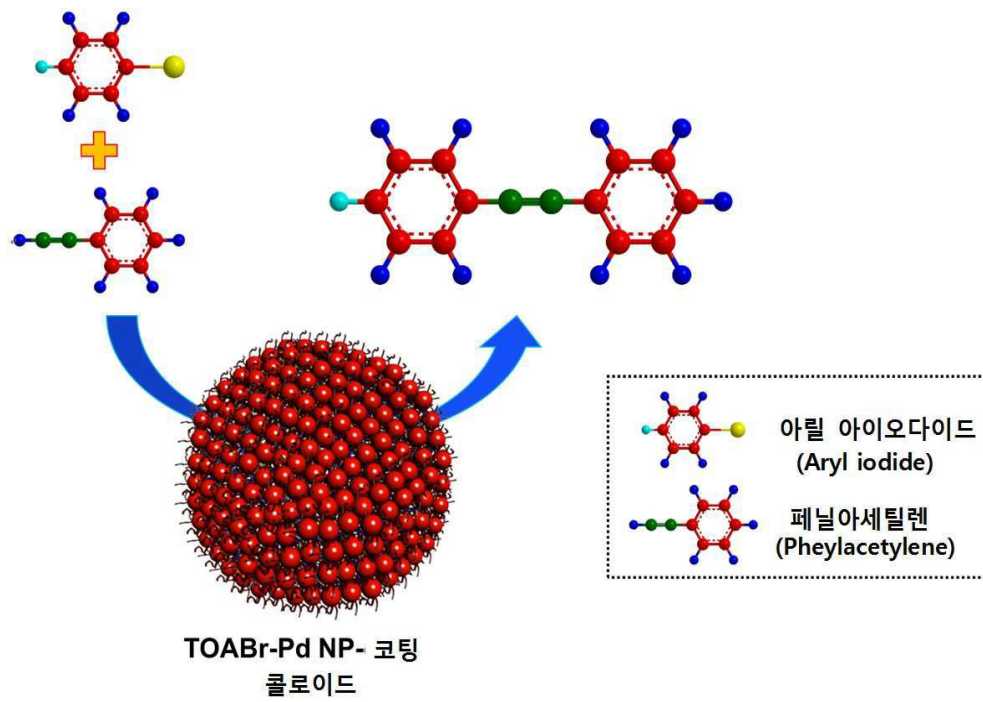
도면4



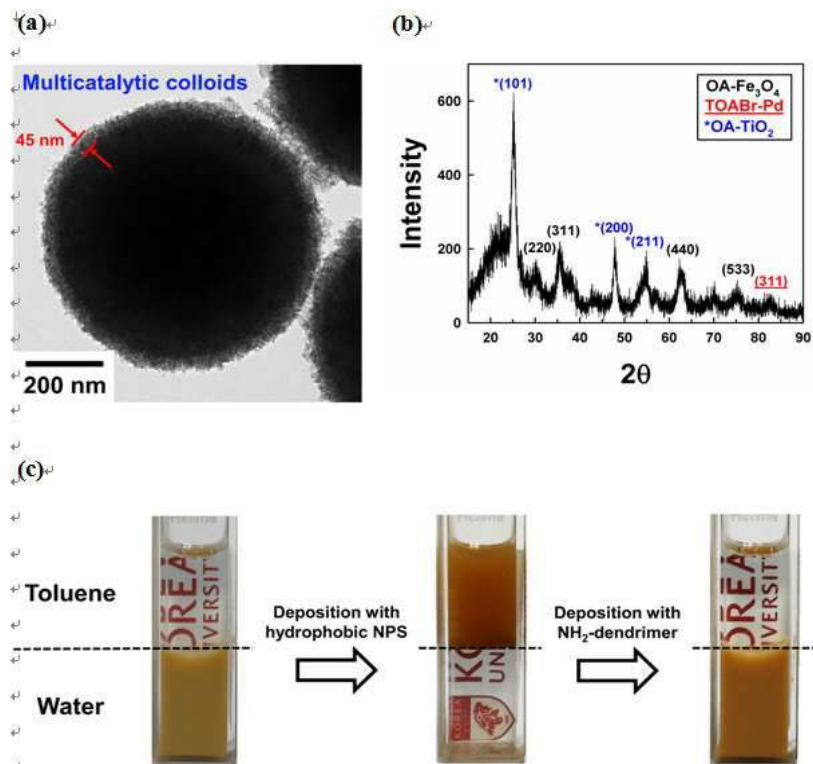
도면5



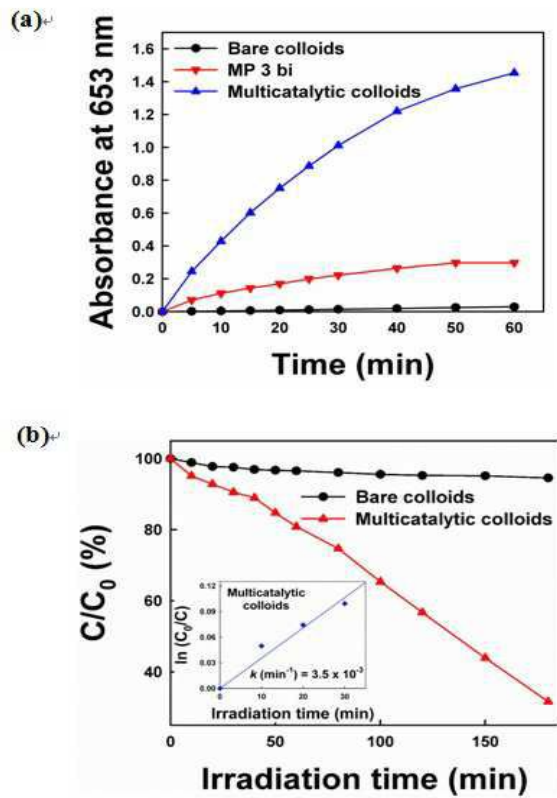
도면6



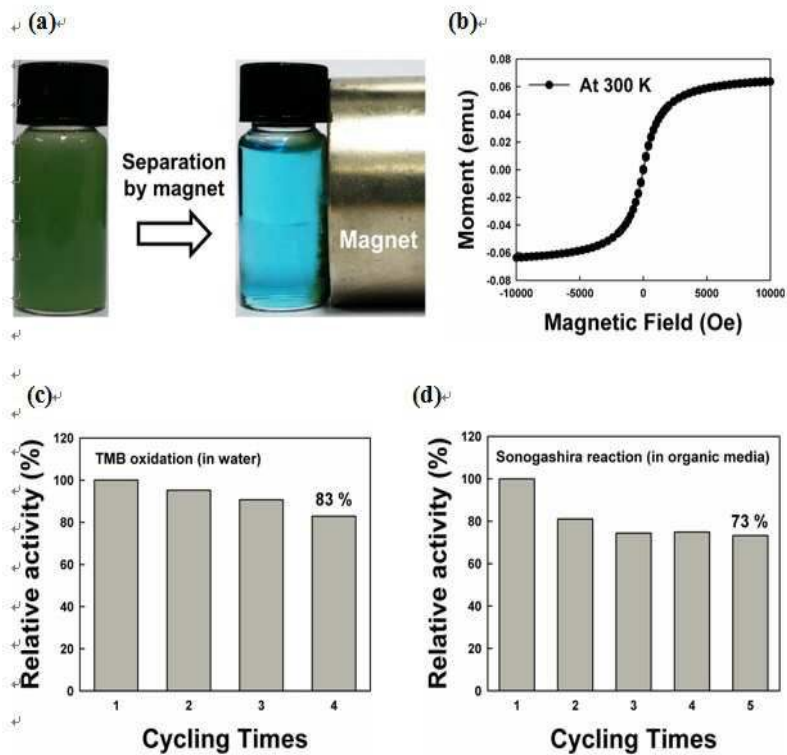
도면7



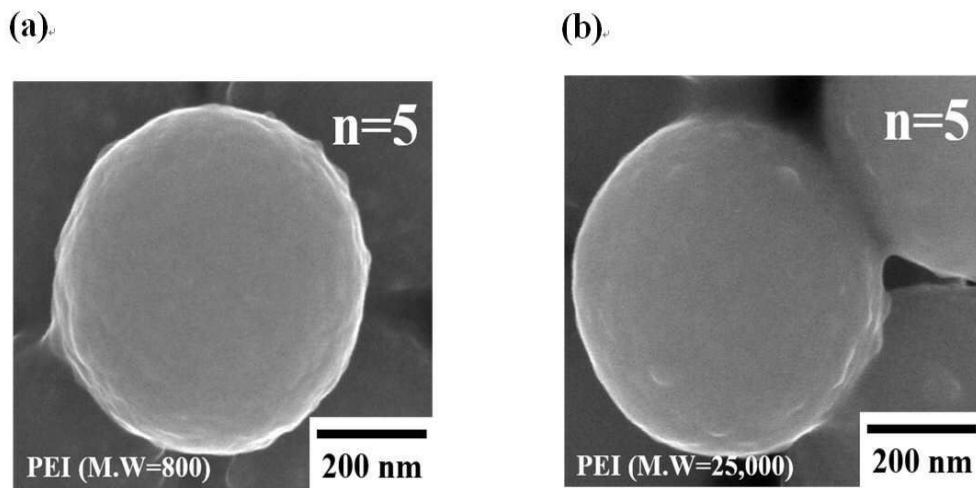
도면8



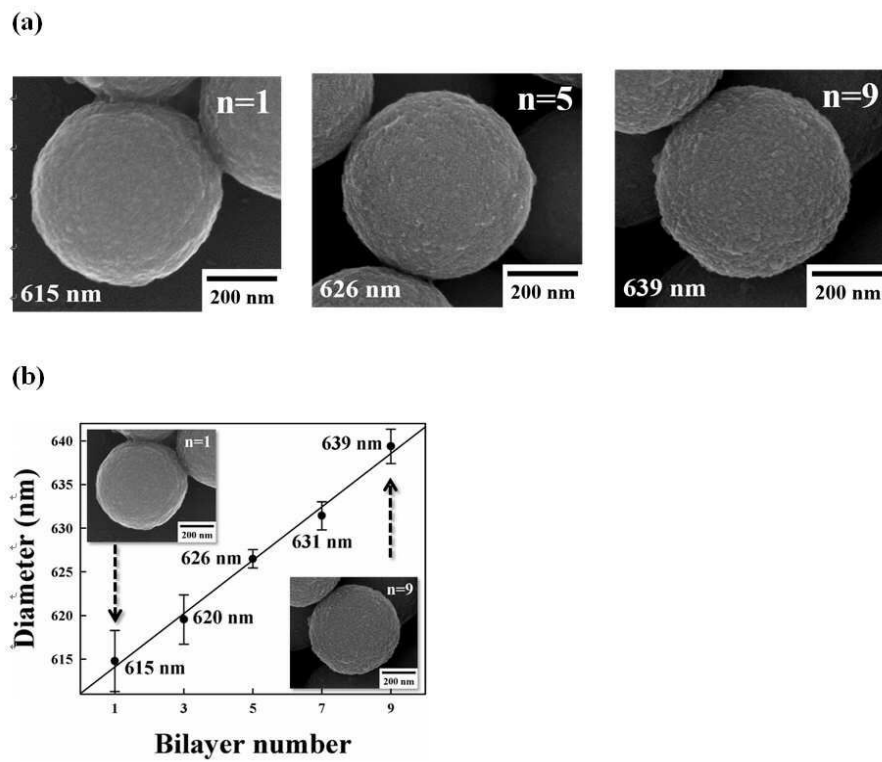
도면9



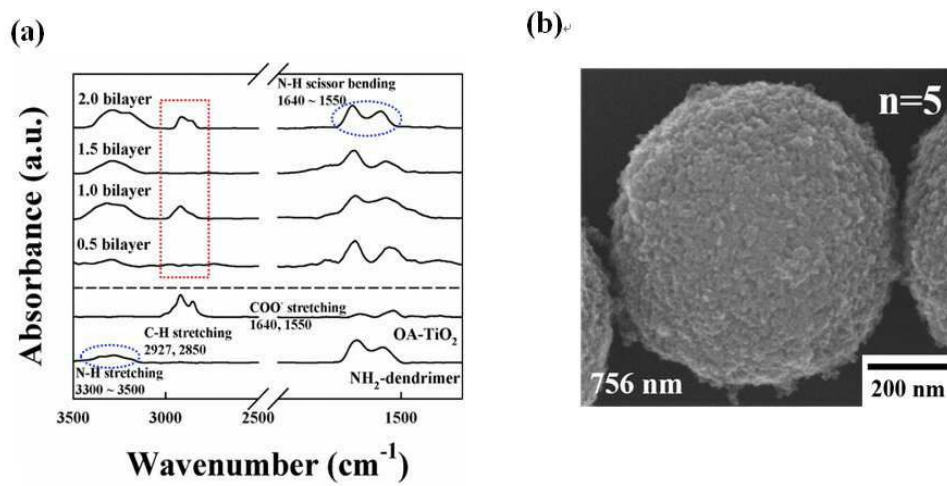
도면10



도면11



도면12



도면13

