(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0033556
(43) 공개일자 2013년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 19/00 (2006.01) *C08F 299/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0097274
(22) 출원일자 2011년09월27일
심사청구일자 2011년09월27일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김동표
대전광역시 유성구 어은로 57, 131동 905호 (어은동, 한빛아파트)
뉴엔 치 탄
대전시 유성구 궁동 200 충남대 산학연구관 318호
(74) 대리인
특허법인 웰-엘엔케이

전체 청구항 수 : 총 8 항

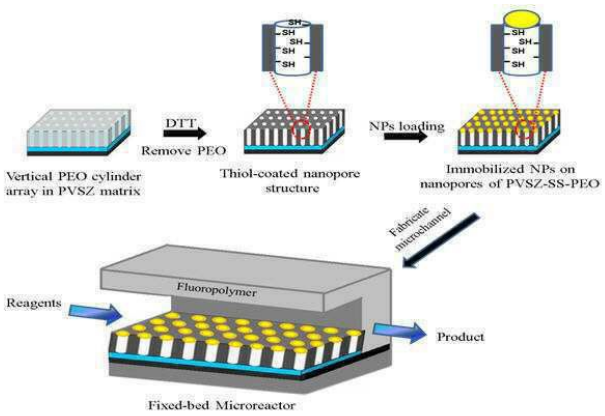
(54) 발명의 명칭 **고정층 마이크로 반응기 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

자기-조립형(Self-Assembled) 무기 메조세공(Mesopore)의 선택된 위치에 금속 나노입자를 규칙적으로 고정한 고정층 마이크로 반응기 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 유체가 미세 채널을 통과하면서 혼합되도록 하고, 혼합된 유체를 배출할 수 있는 마이크로 반응기로서, 나노기공에 금속 나노입자가 고정된 박막 필름과 상기 박막 필름상위에 배열된 미세 채널을 포함하고, 상기 박막 필름은 상기 미세채널 내의 하부 표면에 고정되는 구성을 마련한다.

상기와 같은 고정층 마이크로 반응기 및 그 제조 방법을 이용하는 것에 의해, 기능화된(functionalized) 기공에서 희망하는 크기를 가지는 금속 NPs를 고정화시켜 각종 화학반응 조건하에서 견딜 수 있고, NPs의 응집을 방지할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2008-0061983
부처명 교육과학기술부
연구사업명 리더연구자지원사업
연구과제명 미세유체응용화학연구단
주관기관 충남대학교
연구기간 2011.03.01 ~ 2012.02.29

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 자기-조립형 폴리(비닐실라잔)-블록-폴리(에틸렌 산화물) 디블록 공중합체 (PVSZ-SS-PEO)를 합성하는 단계,

(b) 상기 단계 (a)의 PVSZ-SS-PEO의 박막 필름을 기판상에 마련하는 단계,

(c) PEO 블록을 세척하기 위해 상기 (b) 단계에서 마련된 상기 박막 필름을 환원제 내에 침지시키는 단계,

(d) 상기 (c) 단계에 의해 티올-기능화된 나노기공 박막 필름을 획득하는 단계,

(e) 상기 나노기공에 금속 나노입자를 선택적으로 고정시키는 단계,

(f) 상기 (e) 단계에 의해 금속 나노입자가 고정된 필름상에 미세 채널을 배치하여 클램핑하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고정층 마이크로 반응기의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)의 PVSZ-SS-PEO는 다이설파이드 본드를 포함하는 PEO계 매크로이니시에이터(macroinitiator)를 이용한 폴리바이닐실라잔(polyvinylsilazane (PVSZ))의 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 고분자화에 의해서 합성되는 것을 특징으로 하는 고정층 마이크로 반응기의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 환원제는 디티오쓰레이톨(dithiothreitol : DTT) 용액인 것을 특징으로 하는 고정층 마이크로 반응기의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 Au 또는 Pd이고,

상기 Au 또는 Pd 금속과 티올 그룹 사이의 화학적 친화도로 인해 상기 금속 나노입자가 선택적으로 고정화되는 것을 특징으로 하는 고정층 마이크로 반응기의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 박막 필름은 리소그래피 기술로 제조된 불소고분자 미세채널 내의 하부 표면에 고정되는 것을 특징으로 하는 고정층 마이크로 반응기의 제조 방법.

청구항 6

유체가 미세 채널을 통과하면서 혼합되도록 하고, 혼합된 유체를 배출할 수 있는 마이크로 반응기로서,

나노기공에 금속 나노입자가 고정된 박막 필름과

상기 박막 필름상에 배치된 미세 채널을 포함하고,

상기 박막 필름은 상기 미세채널 내의 하부 표면에 고정되는 것을 특징으로 하는 마이크로 반응기.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 Au 또는 Pd, Ag이고,

상기 금속 나노입자는 선택적으로 고정화된 것을 특징으로 하는 마이크로 반응기.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 미세채널은 불소고분자로 이루어진 것을 특징으로 하는 마이크로 반응기.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고정층 마이크로 반응기(Fixed-bed microreactor) 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히 자기-조립형(Self-Assembled) 무기 메조세공(Mesopore)의 선택된 위치에 금속 나노입자를 고정한 고정층 마이크로 촉매반응기 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 촉매는 수많은 화학반응의 중심역할을 하는 물질로서, 크게 균질 촉매(homogeneous catalyst)와 불균질 촉매(heterogeneous catalyst)로 나누어지며, 균질 촉매는 용매에 녹아 반응물이 촉매의 활성 장소에 접근이 가능하기에 선호하지만, 최종 제품으로부터 분리시키는 것이 까다롭기 때문에 상업적으로 이용하는데 한계가 있었다. 한편 불균질 촉매는 균질 촉매에 비해 반응물이 촉매 활성 장소에 접근하는데 제한을 받지만, 나노입자(nanoparticles : NPs)에 촉매를 지지시키면 촉매의 노출면적이 증가하므로, 반응물과 촉매 간의 접촉이 획기적으로 증진된다. 따라서, 이러한 균질 촉매는 균질 촉매와 같은 역할을 할 뿐만 아니라 용매에 용해되지 않기 때문에 반응 혼합물로부터 쉽게 분리할 수 있어 각광을 받고 있다.

[0003] 실리카 또는 알루미나와 같은 고체 표면상에서 지지되는 나노입자(NPs)가 사용되는 분균질 촉매 분야에서, 지난 십여년간 나노촉매가 크게 관심을 받았다. NPs는 큰 활성 표면적을 제공하는 높은 표면-대-부피 비율을 가진다. 그에 따라, 이용될 수 있는 중량당 촉매 효율은 벌크 촉매보다 높다.

[0004] 그러나, 다음과 같은 문제가 있었다.

[0005] 입자 크기 및 입자들과 기판 사이의 상호 작용을 제어하는 것, 촉매 활성도를 평가하는 것, 그리고 촉매작용 중요도(nontrivial)에 대한 연구에 있어서 난점이 있다.

[0006] 또한, 금속 NPs는 응집되고 소결되는 경향이 있어서, 촉매 효율을 급격히 저하시킬 수 있다. 그에 따라, 나노조직 기판상의 제어가능한 형상 및 크기를 이용하여 양호하게-형성된(well-defined) 금속 NPs를 고정화하고 합성하는 것이 불균질 NPs 촉매의 활성도 및 안정성을 개선하는데 있어서 필요한 핵심 기술이다.

[0007] 최근 몇 년간, 특유의 물리화학적 특성 및 관심을 끄는 촉매 성능 때문에, 여러 타입의 화학적 반응에 촉매 작용하기 위한 메조세공 졸-겔(mesoporous sol-gel) 물질 또는 고분자상에 금속 NPs를 고정화시키기 위한 상당한 노력이 있어 왔다.

[0008] NPs 합성 분야에서의 상당한 진보에도 불구하고, 적절한 위치(site)에 NPs를 정확하게 배치하고 그리고 고정화하는 것이 큰 기술적 난제로서 남아 있다. 통상적으로, 주형(template)합성법이 주로 이용된다. 이용가능성이 있는 자기-조립형(self-assembled) 주형들 사이에서, 나노기공형 블록 공중합체의 박막 필름이 많은 관심을 끌었는데, 이는 양호한-규칙성의(well-ordered) 나노조직으로 자체-조립될 수 있는 큰 능력 때문이다. 메조-상(meso-phase) 분리형 블록 공중합체 박막 필름은 특유의 구조적 제어용이성(tenability), 자기-조립형 나노-도메인을 통한 조사된(irradiated) NPs 패터닝, 용이한 취급, 다른 물질에 대비한 저비용과 같은 뚜렷한 이점을 제공한다.

[0009] 그러나, 이러한 연구들은 유기-유기 블록 공중합체에 초점을 맞추고 있고, 이들을 물리적 마스크로서 이용하였으며, 그러한 마스크는 패터닝공정 이후의 에칭 단계에 의해서 제거된다. 이들 유기계 고분자들은 가혹한 환경에 노출되는 용도에서 사용하기에 적합하지 않으며, 그러한 가혹한 환경은 용매에 대한 내성, 그리고 화학적 및 마찰 특성을 요구하는 환경이다.

[0010] 기능적 구조물질을 LOC(Lab-on-a-chip)에 활용하여 화학합성, 생물학적 센싱, 의료 진단 및 분위기 분석에서의

성능향상을 꾀한다면, 금속 NPs를 미세유체 채널에 통합하는 것도 바람직한 방법이다. 특히, 미세채널의 높은 표면-대-부피 비율에 의해 고정화된 NP 촉매로 반응물의 질량 이동이 용이해지는 고정층 마이크로 반응기(fixed-bed microreactor)응용이 매우 유용하다.

[0011] 또한 미세유체 반응기는 마이크로 화학공학에서 통상적으로 폭과 넓이가 수백 마이크로 이하의 채널로 구성된 반응기를 통칭하며, 유체가 미세 채널을 통과하면서 혼합되도록 하고, 혼합된 유체를 배출할 수 있는 반응기를 말한다. 미세유체 반응기를 제작하는 기술은 전자공학에서 유래된 방법에서부터, 마이크로 식각기술, 최신의 초정밀 공정기술까지 다양하다. 이러한 선택의 다양성이 3차원 구조와 같이 다양한 형상의 제작을 가능하게 하였다. 기존의 반응기에 사용되었던 재료는 금속을 포함하여 실리콘, 유리, 고분자 재료 등이며, 특히 실리콘은 건식 또는 습식 식각을 이용한 반도체 공정에 주로 활용되고 있다.

[0012] 이러한 마이크로 리액터에 관한 기술의 일 예가 하기 특허 문헌 1 내지 2에 개시되어 있다.

[0013] 즉, 하기 특허 문헌 1에는 혼합될 유체가 투입되는 유체투입부, 투입된 유체가 혼합되는 유체혼합부와 혼합된 유체가 배출되는 유체배출부로 이루어지고, 유체혼합부는 레이저빔으로 식각하여 미세유로채널 및 유체투입부와 유체배출부를 연통하는 미세홀부가 형성된 열가소성고분자 필름인 기재필름과 기재필름의 상부에 기재필름과 동종 또는 이종의 열가소성 고분자 필름인 커버필름을 적층하여 커버필름의 Tg 용융점의 온도로 가온 가압에 의해 일체로 접합되는 마이크로 리액터에 대해 개시되어 있고, 하기 특허 문헌 2에는 폴리에틸렌이민 골격을 갖는 고분자를 함유하는 용액 중에 고체 기재를 침지시킨 후 취출하여, 그 고체 기재의 표면에 고분자층을 형성시키는 공정과 상기 공정에서 얻어진 고분자층을 갖는 고체 기재와 금속산화물의 소스액을 접촉하여, 고체 기재 표면의 고분자층 중에 금속산화물을 석출시켜, 나노 구조 복합체를 형성시키는 공정을 갖는 촉매 고정형 리액터로서의 응용 방법에 대해 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) (특허 문헌 1) 대한민국 공개특허 공보 제2011-0024992호(2011.03.09 공개)

(특허문헌 0002) (특허 문헌 2) 대한민국 공개특허 공보 제2010-0051612호(2010.05.17 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 다이설파이드 결합(disulfide linkage)을 가지는 유기-무기 디블록 공중합체를 합성하는 방법 및 디블록 공중합체로부터 노출된 티올 작용기를 가지는 규칙적인 나노 기공들의 박막 무기 필름의 준비 방법을 구비한 고정층 마이크로 반응기 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 기능화된(functionalized) 기공에서 금속 NPs를 고정화시키고, 그에 따라 가혹한 반응 분위기를 견딜 수 있고, NPs의 응집을 방지하고, 촉매 입자의 균일한 분산을 허용하고, 촉매 반응에 대한 매우 큰 표면적-대-부피 비율을 제공하는 촉매 시스템을 생성할 수 있는 고정층 마이크로 반응기 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 고정층 마이크로 반응기의 제조 방법은 (a) 자기-조립형 폴리(비닐 실라잔)-블록-폴리(에틸렌 산화물) 디블록 공중합체 (PVSZ-SS-PEO)를 합성하는 단계, (b) 상기 단계 (a)의 PVSZ-SS-PEO의 박막 필름을 기판상에 마련하는 단계, (c) PEO 블록을 세척하기 위해 상기 (b) 단계에서 마련된 상기 박막 필름을 환원제 내에 침지시키는 단계, (d) 상기 (c) 단계에 의해 티올-기능화된 나노기공 박막 필름

을 획득하는 단계, (e) 상기 나노기공에 금속 나노입자를 선택적으로 고정시키는 단계, (f) 상기 (e) 단계에 의해 금속 나노입자가 고정된 필름상에 미세 채널을 배치하여 클램핑하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 또 본 발명에 따른 고정층 마이크로 반응기의 제조 방법에 있어서, 상기 (a) 단계의 PVSZ-SS-PEO는 다이설파이드 본드를 포함하는 PEO계 매크로이니시에이터(macroinitiator)를 이용한 폴리바이닐실라잔(polyvinylsilazane (PVSZ))의 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 고분자화에 의해서 합성되는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또 본 발명에 따른 고정층 마이크로 반응기의 제조 방법에 있어서, 상기 환원제는 디티오쓰레이톨(dithiothreitol : DTT) 용액인 것을 특징으로 한다.

[0020] 또 본 발명에 따른 고정층 마이크로 반응기의 제조 방법에 있어서, 상기 금속 나노입자는 Au 또는 Pd, Ag이고, 상기 Au 또는 Pd, Ag 금속과 티올 그룹 사이의 화학적 친화도로 인해 상기 금속 나노입자가 선택적으로 고정화되는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또 본 발명에 따른 고정층 마이크로 반응기의 제조 방법에 있어서, 상기 박막 필름은 리소그래피 기술로 제조된 불소고분자 미세채널 내의 하부 표면에 위치되는 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 마이크로 반응기는 유체가 미세 채널을 통과하면서 혼합되도록 하고, 혼합된 유체를 배출할 수 있는 마이크로 반응기로서, 나노기공에 금속 나노입자가 고정된 박막 필름과 상기 박막 필름상에 배치된 미세 채널을 포함하고, 상기 박막 필름은 상기 미세채널 내의 하부 표면에 위치고정되는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또 본 발명에 따른 마이크로 반응기에 있어서, 상기 금속 나노입자는 Au 또는 Pd, Ag이고, 상기 금속 나노입자는 선택적으로 고정화된 것을 특징으로 한다.

[0024] 또 본 발명에 따른 마이크로 반응기에 있어서, 상기 미세채널은 불소고분자로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0025]

발명의 효과

[0026] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 고정층 마이크로 반응기 및 그 제조 방법에 의하면, 기능화된(functionalized) 무기고분자 기공에 희망하는 크기를 가지는 금속 NPs를 고정화시켜 가혹한 반응 분위기를 견딜 수 있고, NPs의 응집을 방지할 수 있다는 효과가 얻어진다.

[0027] 또, 본 발명에 따른 고정층 마이크로 반응기 및 그 제조 방법에 의하면, 촉매 입자의 균일한 분산을 허용하고, 촉매 반응에 대한 매우 큰 표면적-대-부피 비율을 제공하는 촉매 시스템을 생성할 수 있다는 효과도 얻어진다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 고정층 미세유체 시스템에서의 불균질 촉매 반응을 위한 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 디블록 공중합체로부터의 자기-조립형 나노기공형 박막 필름상의 매우 규칙적인 금속 NPs를 마련하는 구조의 개략도,

도 2는 다이설파이드 결합을 구비한 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 디블록 공중합체 합성경로를 나타내는 도면,

도 3은 본 발명에 따른 ^{1}H-NMR 스페트럼을 나타내는 도면,

도 4는 본 발명에 따른 자기-조립형 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 블록 공중합체의 박막 필름의 이미지 및 패턴을 나타내는 도면,

도 5는 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 블록 공중합체의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 도면,

도 6은 자기-조립형 나노기공 PVSZ 필름상에서 고정화된 것을 나타내는 도면,

도 7은 자기-조립형 나노기공 박막 필름상에 고정화된 Au와 Pd NPs의 EDX 스펙트럼을 나타내는 도면,

도 8은 자기-조립형 나노기공 박막 필름상에 고정화된 Au와 Pd NPs의 입자 크기 분포를 나타내는 도면,

도 9는 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 디블록 공중합체로부터의 다양한 자기-조립형 나노기공 박막 필름의 SEM, AFM 및 깊이 프로파일을 나타내는 도면,

도 10은 자기-조립형 나노기공 고분자상에서 우수한 배열성을 가지고 고정화된 Au NPs와 PVSZ-SH 고분자 필름상에서 무작위로 고정된 Au NPs를 비교하기 위한 TEM 이미지를 나타내는 도면,

도 11은 불균질 촉매 반응을 위해 불소고분자 미세채널을 구비한 미세유체 시스템에 집적화된 자기 조립형 나노세공 박막 필름상에 고정화된 우수 배열성 금속 나노 입자의 제조 공정을 나타내는 도면,

도 12는 블록 공중합체의 기판상에서 Au NPs의 부착 안정성을 나타내는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.

[0030] 먼저 본 발명의 개념에 대해 설명한다.

[0031] 본 발명은 자기-조립형 무기 박막 필름상에서 나노입자를 고정화시키기 위한 새롭고 용이한 루트를 개발하고, 불균질 촉매 반응을 위해서 나노구조물 내장형 미세반응기 시스템을 이용하였다. 용매 내성의 고정층 마이크로반응기가 유리 플라스크 내에서의 일반적인 벌크 프로세스 및 무작위로 침전된(randomly deposited) 금속 나노입자 촉매 시스템에 비해서 훨씬 우수한 촉매 성능을 제공한다. 본 발명에서는 미세화학 및 생물학적 센서 분야에서의 새로운 적용을 초래할 수 있는 나노구조물 장착형 칩(Lab-on-a-chip) 시스템을 제조하기 위한 대안적인 효과적 방법을 제시하는 것이다.

[0032] 이하, 본 발명의 구성을 도면에 따라서 설명한다.

[0033] 도 1은 고정층 미세유체 시스템에서의 불균질한 촉매 반응을 위한 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 디블록 공중합체로부터의 자기-조립형 나노기공형 박막 필름상의 매우 규칙적인 금속 NPs를 마련하는 것에 구조에 대한 개략도이다.

[0034] 즉 도 1은 유기 미세화학 반응 용도를 위해서 미세채널에 위치고정된 자기-조립형 블록 공중합체/NPs 박막 필름을 제조하기 위한 개략도이다.

[0035] 본 발명에서는 화학적으로 유도된 위치-선택 방식으로 기능화된 무기 메조세공에서 희망하는 크기를 가지는 금속 NPs를 고정화하는 효과적인 방법은 고정층 마이크로 반응기 내에서의 불균질 촉매 반응을 위해서 이용되었다. 또 본 발명에서는 촉매반응기로서 기능성을 검증하기 위해서 3가지 유기반응을 시험하였다.

[0036] PEO 블록을 세척하기 위해서 디티오쓰레이톨(dithiothreitol : DTT) 용액과 같은 환원제 내에 다이설파이드 결합 그룹을 포함하는 자기-조립형 폴리(비닐실라잔)-블록-폴리(에틸렌 산화물) 디블록 공중합체 박막 필름(PVSZ-SS-PEO)을 침지시킴으로써, 티올-기능화된 나노기공 박막 필름을 획득하였다.

[0037] 이어서, 규칙적인 무기 PVSZ 나노기공 위치에서 금속 NPs가 선택적으로 고정화되었는데, 이는 티올 그룹과 Au 또는 Pd 금속 사이의 화학적 친화도 때문이다. 자기-조립형 블록 공중합체/NPs 박막 필름은 리소그래피 기술로 제조된 불소고분자(fluoropolymer) 미세채널 내의 하부 표면에 위치고정된다.

[0038] 마지막으로, Au 또는 Pd NPs 나노조직이 통합된 고정층 미세유체 시스템을 채용하여 아렌의 산화성 호모-커플링 반응, 올레핀의 에폭시화(epoxidation) 및 Heck 반응(불균질 촉매 미세화학 반응)을 실시하였다(도 1 참조).

[0039] 다음에 본 발명에 따른 자기-조립형 무기 메조세공에서의 선택된 위치에 고정화된 금속 나노입자들에 대해 도 2에 따라 기술한다.

[0040] 도 2는 다이설파이드 결합을 구비한 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 디블록 공중합체 합성경로를 나타내는 도면이다.

[0041] 본 발명에서는 도 2에 도시된 바와 같이, 다이설파이드 본드를 포함하는 PEO계 매크로이니시에이터(macroinitiator)를 이용한 폴리바이닐실라잔(polyvinylsilazane (PVSZ))의 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 고분자화에 의해서 무기-유기 디블록 공중합체 즉, PVSZ-SS-PEO 를

합성하였다.

[0042] 본 발명의 주요 특징인 자기-조립형 폴리(비닐실라잔)-블록-폴리(에틸렌 산화물) 디블록 공중합체(PVSZ-SS-PEO)의 합성의 일 예에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0043] 먼저 RAFT시약 합성에 대해 설명한다.

[0044] 하이드록시프로필 -메르카토피리딘(Hydroxypropyl-mercatopyridine) 30 mmol이 30 mL DCM에 용해되고, S-싸이오벤조일 싸이오글리콜산(S-thiobenzoyl thioglycolic acid) 30 mmol이 첨가된다. 이 용액에, DCC 30 mmol과 DMAP 10 mmol을 첨가하고, 실온에서 하루 밤 동안 저어 준다. 반응이 완료된 후, 에틸 초산/헥산 (2:1 v/v ratio)의 혼합물을 사용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 용매는 증발되고 정제되어 붉은 용액의 RAFT 시약을 얻었다.

[0045] 다음에 PEO 매크로이니시에이터의 합성에 대해 설명한다.

[0046] 메톡실폴리에틸렌 글리콜(Methoxylpolyethylene glycol) 5000 (1 mmol)과 PTSA (0.1 mmol)을 톨루엔 용매와 함께 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 그 후, 이 용액에 싸이오글리콜산(thioglycolic acid) 4 mmol을 서서히 첨가하고, 혼합물을 Ar 분위기 하에서 하루 밤 동안 환류하였다.

[0047] 반응을 냉각한 후, 용매는 증발되고, 잔여물은 DCM/water를 사용하여 분획하고, $MgSO_4$ 로 건조되었다. 저압에서 유기층이 수집 농축되었다. 다이설파이드 작용기(disulfide functional group)를 감소시키기 위해, 상기 화합물이 MeOH에서 용해된 후 DTT 2mmol이 첨가되고 실온에서 3시간 동안 저어졌다. 이 결과의 용액은 DTT를 제거하기 위해 디에틸에테르에서 침전되고, 순제품 백색 고체로 얻어졌다. 이어서, 이 제품의 0.5 mmol이 용제로써 MeOH, RAFT 시약 2.5mmol, 아세트산 0.5mL과 혼합되었다. 이 혼합물이 Ar 분위기하에 실온에서 6시간 동안 저어졌다. 이 반응이 정지되고 용매는 증발되었다. 제품은 용리액으로 에틸 초산/헥산 (2:1 v/v ratio)의 혼합물을 사용하는 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제되어 순수 붉은 고체 제품이 얻어졌다.

[0048] 다음에 PVSZ-SS-PEO 디블록 공중합체의 합성에 대해 설명한다.

[0049] PEO-RAFT 매크로이니시에이터 (1.2g, 0.2mmol), 바이닐실릭실라잔(vinylcylicsilazane) (3.8 g, 28.0 mmol)과 AIBN (6 mg, 0.04 mmol)의 혼합물이 벤젠(1mL)에서 용해되었고, 3번의 동결-배기-해동 사이클(three freeze-evacuate-thaw cycle)을 수행하여 가스를 제거하였다. 이 반응 혼합물이 밀봉된 후 12시간 동안 120 ℃로 예열된 오일에 침지 하였다, 그 결과 혼합물은 디클로로메탄(5 mL) 에서 용해되고, n-헥산에서 침전되어 옅은 노란 고체로서, 정제된 디블록 공중합체, PVSZ-SS-PEO가 얻어졌다.

[0050] 다음에 자기-조립형 디블록 공중합체에 대해 설명한다.

[0051] 두께 20㎚ 이하인 디블록 공중합체 박막은 벤젠 용액에 희석된 PVSZ-SS-PEO을 30초 동안 2000 rpm으로 유리 기판 위에 스핀코팅하여 얻어졌다. 이어서 박막을 자기 조립형 PVSZ-SS-PEO 블록 공중합체를 형성하도록 밀폐 용기의 벤젠 분위기 하에 30℃에서 10시간 동안 처리하였다. PEO 블록을 제거하기 위해, 처리된 막을 12시간 동안 0.1 M DTT 용액에 담근후, 에탄올로 세척하였다.

[0052] 또한, 겔 투과 크로마토그래피(gel-permeation chromatography : GPC) 방법에 의해서 결정된 바와 같이, 20,650 $g.mol^{-1}$ (PDI=1.16)의 제어된 분자량을 가지는 $PVSZ_{52}$-SS- PEO_{113} 디블록 공중합체에서, 무기 블록의 부피 분율을 약 0.7로 제어하였으며, 이는 Leibler 및 Matsen 에 의해서 계산된 바와 같이 상변태도에서 볼 때 육방 정계 조직을 형성하는 것으로 예상되는 것이다.

[0053] ^{1}H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance) 스펙트럼을 이용하여 합성된 상태 그대로의(as-synthesized) $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113}의 구체적인 화학적 조직을 확인하였다. 도 3은 ^{1}H-NMR 스펙트럼으로서, 도 3(a)는 합성된 상태 그대로의 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113}를 나타내고, 도 3(b)는 DTT에 의한 환원 후의 상태를 나타낸 도면이다.

[0054] δ=3.8 및 4.27 ppm에서의 신호를 PEO 블록의 양자(proton) 그룹으로 할당하는 한편, δ= 5.7-6.2 ppm 및 4.4 ppm에서의 피크는 각각 PVSZ 블록에서의 반응하지 않은 비닐 그룹 및 Si-H 그룹의 존재를 나타낸다. δ= 2.8

ppm 및 3.65 ppm에서의 신호가 PEO 및 PVSZ와 결합된 다이설파이드 그룹으로 각각 할당되었고, 이는 PVSZ-SS-PEO 블록 공중합체 내의 통합된 다이설파이드 그룹에 대한 증거가 된다.

[0055] 기능화된 블록 공중합체의 미세 상 분리를 나타내기 위해서, 스핀-코팅된 블록 공중합체 박막 필름(~20㎚ 두께)을 포화된 벤젠 증기하에서 10 시간 동안 처리하였다. 이러한 처리법으로, PEO 원통형 마이크로도메인을 측방향 규칙성(lateral ordering)으로 배향함으로써, 블록 공중합체 필름이 정렬된 상분리 형태로 변환되었다. 투사전자현미경(TEM)의 이미지로부터, 기공 직경이 ~8㎚로 일정한 자기-조립형 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 의 매우 규칙적으로 육방정계식으로 정렬된 큰 도메인을 볼 수 있을 것이다. 도 4는 용매처리하고 이어서 PEO 블록의 제거에 의해 마련된 자기-조립형 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 블록 공중합체의 박막 필름(~20㎚ 두께)으로서, 도 4(a)는 TEM 이미지, 도 4(b)는 작은 각도 XRD 패턴을 나타낸다.

[0056] 도 4에 도시된 바와 같이, 자기-조립형 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113}의 작은 각도 X-ray 회절 패턴(SA-XRD)은 2Θ=0.76에서 날카로운 피이크를 보여주며, 이는 d-간격이 9.89㎚이고, 기공 직경이 ~8.1㎚인 육방정계식으로 충진된(hexagonally packed) 원통형 형태가 형성되었다는 것을 나타낸다. PEO 블록을 선택적으로 제거하고, 자기-조립형 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 박막 필름으로부터 화학적으로 기능화된 나노기공을 생성하기 위해서, 고분자 필름을 DTT(dithiothreitol) 용액에 12 시간 동안 침지시켰고, 이어서 에탄올로 세척하였다. PEO 블록을 세척하여 제거하는 반면, 무기 PVSZ 블록은 티올-기능화된 나노기공을 가지는 표면에서 유지되었다.

[0057] 도 5에 도시된 바와 같이, FT-IR 스펙트럼은 1130 cm^{-1} 및 860 cm^{-1}에서의 피크를 보여주며, 이는 PEO 블록에서 이루어진 C-O 본딩 및 CH_2 록킹 모드에 각각 대응하고, DTT 용액으로 처리한 후에 보이지 않았으며, 이로부터 고분자 박막 필름으로부터 PEO 블록이 제거되었음을 확인할 수 있었다. 도 5는 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 블록 공중합체의 FT-IR 스펙트럼으로서, 도 5(a)는 DTT에 의해 환원 전의 상태이고, 도 5(b)는 DTT에 의해 환원 후의 상태를 나타낸다.

[0058] 또한, 도 3에 도시된 바와 같이, ^{1}H-NMR 스펙트럼은 DTT 용액에 의한 환원 후에 δ=3.7 ppm에서 -SH 피크의 출현을 나타낸다. 이러한 결과들은, DTT 용액에서의 단순한 침지법에 의해서 자기-조립형 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 가 표면에서 티올 작용기를 포함하는 무기 PVSZ 나노기공으로 변환되었다는 것을 나타낸다.

[0059] 티올-기능화된 나노기공형 박막 필름에서 Au 또는 Pd NPs를 고정화시키기 위해서, 자기-조립형 PVSZ 필름을 $HAuCl_4$ 또는 팔라듐다이아세테이트 (palladiumdiacetate :$(Pd(OAc)_2$)용액에 각각 침지시켰으며, 히드라진 용액을 이용하여 기공에서의 금속을 환원시켰다. 용액 상 내에서 생성된 금속 NPs가 금속과 티올 그룹 사이의 상호작용에 의해서 화학적으로 유도된 위치-선택적인 방식으로 나노기공에 침전될 수 있는 것으로 파악된다. -SH에 대한 강한 화학적 친화도를 가지는 Au 및 Pd NPs가 자기-조립형 나노기공 조직으로 성공적으로 고정화되었으며, 이는 TEM으로 확인되었다(도 6의 (A) 및 (C) 참조). 한편, Ag NPs는 자기-조립형 무기 기공에서 효과적으로 고정화되었는데, 이는 Ag와 티올 그룹 사이의 유효한 화학적 친화도 때문이다. 도 6은 자기-조립형 나노기공 PVSZ 필름(~ 20㎚ 두께) 상에서 고정화된 것으로서, 도 6의 (A), (B)는 Au 나노입자, 도 6의 (C), (D)는 Pd 나노입자의 TEM 이미지 및 HR-TEM이고, 삽입은 TEM 이미지의 확대된 버전이고, 스케일 바는 10㎚이다.

[0060] (111) 평면에 대응하는 Au NPs에 대한 2.84Å 및 Pd NPs에 대한 2.61Å의 평면간 간격을 보여주는 HR-TEM 이미지(도 6의 (B) 및 (D) 참조)에서, 나노기공에서 고정화된 Au NPs 및 Pd NPs의 결정 조직을 관찰하였다. 또한, 2.1 keV 및 2.9 keV에서 피크를 나타내는 에너지 분산형 X-ray(EDX) 스펙트럼은 자기-조립형 블록 공중합체의 기공들에서의 Au 및 Pd 원소의 실체(identity)를 각각 나타낸다(도 7 참조). 도 7은 자기-조립형 나노기공 박막 필름상에 고정화된 Au와 Pd NPs의 EDX 스펙트럼을 나타내는 도면으로서, 도 7의 (A)는 Au NPs 이고, 도 7의 (B)는 Pd NPs 인 경우이다.

[0061] 자기-조립형 무기 조직의 기공에서 고정화된 Au NPs 및 Pd NPs는 각각 8.5 및 10㎚의 평균 입자 크기를 가지며, 그리고 좁은 크기 분포를 가진다(도 8 참조).도 8은 자기-조립형 나노기공 박막 필름상에 고정화된 Au와 Pd NPs의 입자 크기 분포를 나타내는 도면으로서, 도 8의 (A)는 Au NPs 이고, 도 8의 (B)는 Pd NPs 인 경우이다.

[0062] 다음에 고해상도 주사전자현미경(SEM) 및 원자현미경(AFM) 이미지는 자기-조립형 PVSZ 필름의 기공성 조직에서의 성공적인 Au 및 Pd NPs의 고정화에 대한 결정적인 자료에 대해 도 9를 참조하여 설명한다.

[0063] 도 9는 $PVSZ_{52}$-SS-PEO_{113} 디블록 공중합체로부터의 다양한 자기-조립형 나노기공 박막 필름의 SEM, AFM 및 깊이 프로파일을 나타내는 도면으로서, 도 9의 (A), (D)는 PEO 블록 제거 후, 도 9의 (B), (E)는 매우 규칙적이고 고정화된 Au 나노입자, 도 9의 (C), (F)는 매우 규칙적이고 고정화된 Pd 나노입자를 나타내고, 스케일 바는 100nm 이다.

[0064] 도 9의 (A)는 자기-조립형 PVSZ 필름의 나노기공형 도메인의 매우 규칙적인 어레이를 나타낸다. Si 캔틸레버(cantilevers)를 포함하는 AFM 이미지(도 9의 (D) 참조)를 가로질러 기록된 단면 프로파일은 약 20ㅁ5nm 깊이의 나노기공의 존재를 나타내며, 이는 PVSZ-SS-PEO 박막 필름의 두께와 거의 일치하며, 표면에 대해서 수직으로 배향된 원통형 나노기공형 도메인을 나타낸다. 도 9의 (B)-(C) 및 (E)-(F)에서 Au NPs 및 Pd NPs 고정화 PVSZ 필름의 SEM 및 AFM 이미지는 육방정계식으로 정렬된 패턴의 매우 규칙적인 NPs 어레이를 나타낸다.

[0065] 고정화된 Au NPs의 평균 크기는 직경이 약 8.5nm 이고 높이가 약 4nm 이며, 고정화된 Pd NPs의 경우에 직경이 약 10nm이고 높이가 약 5nm이었으며, 이는 각각 도 6의 (A) 및 (C)에 도시된 TEM 이미지와 일치되는 것이다.

[0066] 금속 NPs에 대한 화학적 선호도(preference)를 가지지 않는 주위의 PVSZ 매트릭스는 금속 이온 착물의 측방향 확산을 차단벽으로 작용하며, 이는 크기 및 위치-선택적인 방식으로 제한된 기공형 위치에서 NP 성장을 유도한다. 좁게 분산된 NPs의 형성은 입자 응집(aggregation)을 방지하기 위한 안정화제로서 작용하는 블록 공중합체-유도형 기공의 유효성을 제시한다.

[0067] 또한, 블록 공중합체의 분자량을 조절하여 조립 도메인의 크기, 형상 및 기능성을 조작함으로써, 촉매 NPs의 크기 및 간격을 제어할 수 있었다. 대조적으로, 티올-개질된 폴리비닐실라잔(PVSZ-SH) 단일고분자 코팅한 기판위에 Au NPs가 무작위로 고정되거나 또는 클러스터로 응집되었으며, 이는 분리벽이 없는 상태에서 주요 입자들 사이의 강한 결합력 때문이며, 이는 자기-조립형 블록 공중합체의 경우와 상이하다(도 10 참조). 도 10의 (A)는 자기-조립형 나노기공 고분자상에서 우수한 배열성을 가지고 고정화된 Au NPs의 TEM 이미지를 나타내고, 도 10의 (B)는 PVSZ-SH 고분자 필름상에서 무작위로 고정된 Au NPs를 비교하기 위한 TEM 이미지를 나타내는 도면이다.

[0068] 다음에 본 발명에 따른 고정층 마이크로 반응기의 미세화학 성능에 대해 기술한다.

[0069] 응집 없이 잘 격리된 금속 NPs가 무작위로 응집된 금속 촉매보다 우수한 촉매 효율을 나타낸다는 것은 잘 알려져 있다. 유기 반응에 대한 이러한 차이를 확인하기 위해서, 자기-조립형 나노기공형 고분자 필름위에 화학적으로 유도되어 위치-선택적으로 고정된 Au 및 Pd NPs의 촉매 성능을 조사하였으며, 또한 비교를 위해서 유리 플라스크를 이용한 일반적인 벌크 프로세스 및 무작위로 고정된 금속 NP 촉매에 대해서도 조사하였다.

[0070] 벌크 프로세스에서의 불균질 촉매 반응의 경우에, 긴 반응 시간, 점진적인 촉매 손실 및 낮은 내구성과 같은 문제가 발생되고 있다. 이러한 연구에서, 본 발명에서는 반응 구역에서 수직으로-정렬된 무기 PVSZ 나노기공형 필름에 매우 규칙적인 금속 NPs를 위치고정함으로써 고정층 타입의 미세유체 시스템을 제조하였다.

[0071] 소프트 리소그래피 기술을 이용하여 불소고분자로부터 크기가 500㎛(폭) x 50㎛(깊이) x 16㎝(길이)인 미세채널을 제조하고, 미세채널 조직을 금속 NPs가 포함된 자기-조립형 나노기공 고분자 필름상에 배치하였고, 이어서 채널을 완전 밀봉하기 위해서 클램핑하였다(도 1 및 도 11 참조).

[0072] 도 11은 불균질 촉매 반응을 위해 불소고분자 미세채널을 구비한 미세유체 시스템에 집적화된 자기 조립형 나노세공 박막 필름상에 고정화된 우수 배열성 금속 나노 입자의 제조 공정을 나타내는 도면이다.

[0073] 강한 유기 용매 내성을 가지는 불소고분자는 높은 광학적 투명도를 가지며, 다양한 화학적 및 열적 조건하에서 안정하다.

[0074] 여러 용매 내에서 몇 시간 동안 담가놓는 방법을 이용하여, 박막 필름 미세유체 반응기 시스템의 용매 내성을 실험하였다. 80 ℃에서 박막 필름 미세채널은 톨루엔, AcOH, CH_3CN, 또는 Ac_2O를 포함하는 강하게 팽윤시키는 용매에 대해 우수한 내성을 나타냈다.

[0075] Au NPs는 산화제로서의 $PhI(OAc)_2$가 존재하는 상태에서 O-크실렌(단순한 아렌으로서)을 비아릴(biaryl)로 산화 변화 촉매 작용을 한다고 알려져 있다. 비아릴은 천연 제품, 의약품, 농약 및 물질에서 중요한 구조적 성분으로

알려져 있다. 그에 따라, 호모-커플링 반응을 실행함으로써 Au NPs 고정층 마이크로 반응기의 촉매 성능을 조사하였다.

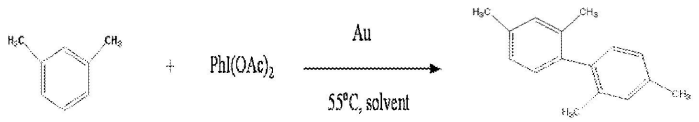
[0076] 벌크 프로세스에서의 반응은 나노입자의 응집으로 인한 긴 반응 시간(17 시간) 후에도 낮은 수율(37-65%)을 나타냈다. 대조적으로, 표 1에 기재되고 비교된 바와 같이, Au NPs 고정층 마이크로 반응기는 5분보다 짧은 반응 시간 후에 여러 용매에서 우수한 변환 수율을 나타냈다.

[0077] 매우 규칙적인 Au NPs 촉매 미세유체 반응기에서 비아릴의 수율은 64-90% 이었고, 이는 무작위로 고정된 Au NPs를 가지는 단순한 미세유체 반응기에서의 28-51% 보다 양호한 것이다. 빠른 흐름속도(즉, 짧은 반응 시간)에서, 고정층 마이크로 반응기에서의 촉매 성능은 벌크 반응 및 단순한 미세유체 반응기에서의 촉매 성능과 비교하여 크게 개선되었다.

[0078] 5분의 반응 시간에서 고정층 마이크로 반응기의 턴오버 주파수(TOF)가 544.2 h^{-1} 정도로 높아졌으며, 이는 단순한 미세유체 반응기(306 h^{-1}) 및 벌크 반응(1.9 h^{-1})에 비해서 우수한 활성도이다. 여기에서, 단순한 미세유체 반응기는 금속 NP 촉매가 티올-개질된 PVSZ 호모고분자 코팅형 기판에 침전되는 것이다.

[0079] 표 1은 여러 용매를 이용하여 단순한 미세유체 반응기 및 벌크 반응에 비교하여, 매우 규칙적인 Au 나노입자를 포함하는 위치고정된 필름을 가지는 고정층 마이크로 반응기에서의 불균질 촉매 호모-커플링 반응[a]을 나타낸다.

표 1



Solvent	Bulk reaction for 17 h (Yield [b], %)	Retention time (min)	Plain microreactor (Yield [b], %)	Fixed-bed Microreactor (Yield [b], %)
AcOH	65	1	42.1	78.8
		2.5	49.3	84.4
		5	51.0	90.7
CH_3CN	37	1	28.3	64.8
		5	30.2	70.5
Ac_2O	54	1	38.3	72.4
		2.5	39.7	79.3
		5	45.4	87.5

[0080]

[0081] [a]반응 조건 : 기판(10 mmol), $PhI(OAc)_2$ (1 mmol), 용매 (1ml), 55 ℃. [b]수율을 GCMS으로 결정하였음.

[0082] 많은 정밀 화학물질 및 의약물질을 위한 중요 중간체로서 널리 이용되는 에폭사이드의 합성을 위해 Au 촉매반응을 비교 시험하였다. 몇 가지 금속 산화물, 금속 클러스터 및 금속 유기 프레임워크가 촉매로서 이용되고 있지만, 우수한 변환 및 선택도를 위한 가장 유용한 촉매는 금이 될 것이다.

[0083] 그러나, 촉매 활성도 및 선택도를 크게 감소시키는 벌크 상 반응에서의 금 나노입자의 응집으로 인해서, 촉매의 회수 및 재사용이 항상 문제가 된다.

[0084] 여기에서, 표 2에 기재된 바와 같이 짧은 시간 내의 변환 및 높은 선택도를 가지는 올레핀의 에폭시화를 위해서 Au NPs 고정층 마이크로 반응기를 이용하였다. 고정층 마이크로 반응기는 가장 짧은 반응 시간(1분)에서 73.8%의 스틸렌의 변환 및 스틸렌 산화물에 대한 77%의 상당한 선택도를 나타냈다.

[0085] 반응 시간이 10 분으로 연장될 때, 높은 스틸렌 변환(96.3%)과 함께 스틸렌 산화물에 대한 높은 선택도(90%)가 달성되었으며, 이는 6시간 동안의 단순한 미세유체 반응기 및 벌크 반응에서의 경우보다 매우 높은 것이다. 매우 규칙적인 Au NPs 촉매의 촉매 성능의 상당한 개선은 격리된 고정화로 인한 안정성이 높은 많은 수의 활성 위

치에서 비롯된 것일 것이다.

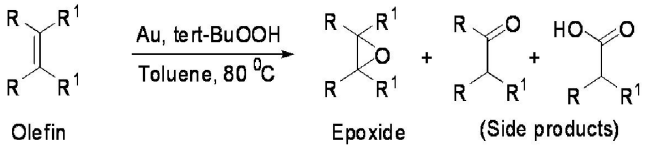
[0086] 또, 미세유체 반응기 내 잘 분산된 Au NP 촉매는 촉매능을 극대화시켜주는데 이는 제한된 미세채널 내의 높은 표면-대-부피 비율로 인해서 반응물의 고정화된 NP 촉매로의 질량 이동이 크게 개선되기 때문이다. 또한, 5 ㎕/분의 일정한 유속에서 24 시간 이상 관찰한 결과, 반응물의 누설 및 변환 성능의 저하 중 어느 것도 나타나지 않았다.

[0087] 이러한 결과는 내성을 가지는 자기-조립형 박막 필름상의 고정화된 Au NPs가 매우 효율적인 불균질 반응에 대한 효과적인 고정층 촉매가 된다는 것을 보여준다. 보다 중요하게, 나노입자의 응집을 방지하는 블록 공중합체의 기공 표면상의 Au NPs의 안정화는 촉매 수명의 연장에도 기여할 수 있을 것이다. PVSZ 기공에 대한 Au NPs의 부착 안정성은 30분 동안 초음파 처리를 인가하여 확인하였다(도 12 참조). 도 12는 블록 공중합체의 기판상에서 Au NPs의 부착 안정성을 나타내는 도면으로서, 도 12의 (A)는 초음파 처리 전이고, 도 12의 (B)는 30분 동안 초음파 처리를 한 결과를 나타내며, 스케일 바는 100㎚ 이다.

[0088] 무기 나노조직/NPs의 형태 변화가 관찰되지 않았으며, 이는 기공 상의 티올 그룹과 NPs 사이의 강한 접착으로 인해서 NPs가 무기 조직의 기공 표면상에서 높은 접착 안정성을 가진다는 것을 나타낸다.

[0089] 표 2는 다양한 반응[a] 시스템에서 올레핀의 금 촉매 에폭시화를 나타낸다.

표 2



Entry	Olefin	Reaction system	Res. Time	Conversion (%)	Selectivity (%)[b]
1	Styrene	Fixed bed microreactor	1 min	63.8	77:23
2	--	--	5 min	88.5	86:14
3	--	--	10 min	96.3	90:10
4	--	Plain microreactor	10 min	52.2	61:39
5	--	Bulk reaction	6 h	46	52:48

[0090]

[0091] [a] 반응 조건: 기판 (1 mmol), 터트-BuOOH (2 mmol), 톨루엔 (5ml), 80 ℃.

[0092] [b] 변환 및 선택도를 GCMS로 결정하였다.

[0093]

[0094] 유사하게, 매우 규칙적인 Pd NPs 를 가진 고정층 마이크로 반응기도 불균질 촉매시험을 하였다. 특히, 착물 유기 분자의 합성에서 매우 중요한 Heck 반응을 시도하였다.

[0095] 표 3에 기재된 바와 같이, 12분 동안의 고정층 마이크로 반응기에서의 94.3%의 에틸 시아네이트 수율은 단순한 미세유체 반응기에서의 45.6%의 수율의 2배가 넘으며, 이는 8시간 후에 도달한 벌크 반응의 90%와 필적된다.

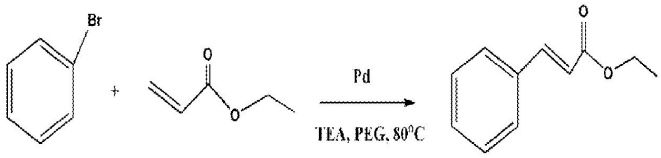
[0096] 또한, 10 시간 동안의 반복적인 반응 중에 제품 수율의 작은 편차만이 발생하였고, 합성용액 내에서 금속 NPs가 탐지되지 않았으며, 이는 유도 결합 플라즈마 원자 방출 스펙트로스코피(inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; ICP-AES)로 확인하였으며, 다시 이것은 고정화된 촉매의 침출이 없고 우수한 내구성을 가진다는 것을 나타낸다.

[0097] 마지막으로, 이제까지 제시된 3종류의 촉매 반응결과로부터, 자기-조립형 무기 기공 박막필름 촉매와 통합된 미

세유체 시스템은 고정층 마이크로 반응기로서 그 불균질 촉매 효능이 우수함을 알 수 있을 것이다. 또한, 제어된 방식으로 크기 및 선택된 위치에 배치된 Au NPs가 플라즈몬-공진 광학 특성을 가지는(plasmon-resonant optical properties) 표면 강화 라만 스캐터링(Raman scattering)(SERS)과 같은 다양한 나노바이오테크놀로지 센싱에도 응용될 수있음도 주목받을만 하다.

[0098] 표 3은 단순한 미세유체 반응기 및 벌크 반응과 비교한, 매우 규칙적이고 고정화된 Pd 나노입자를 포함하는 위치고정된 필름을 가지는 고정층 마이크로 반응기에서의 불균일 촉매 Heck 반응을 나타낸다[a].

표 3



Entry	Bulk reaction for 8 h (Yield [b], %)	Retention time (min)	Plain microreactor (Yield [b], %)	Fixed-bed Microreactor (Yield [b], %)
1	90	5	31.1	71.4
2		12	45.6	94.3

[0099]

[0100] [a] 반응 조건: 기판 (1 mmol), 에틸 아크릴레이트 (1 mmol), TEA (1 mmol), PEG (~ 0.3 g), 80 ℃. [b]수율은 GCMS로 결정.

[0101] 본 발명에 따르면, 다이설파이드 결합을 이용하여 새롭게 합성된 PVSZ-SS-PEO 디블록 공중합체를 이용하여 온화한 조건하에서 -SH 그룹을 가지는 자기-조립형 PVSZ 나노기공형 조직을 생성하였다. 기능화된 조직은 화학적으로 유도된 크기 및 위치 선택적인 방식으로 -SH 기능화된 기공 상의 금속 NPs의 고정화를 허용한다. 자기-조립형 고분자 박막 필름상의 Au 또는 Pd NPs가 리소그래피 기술로 미세채널 내에 위치고정되며, 이는 불균질 촉매 미세화학 반응을 위한 고정층 마이크로 반응기를 제조할 수 있었다.

[0102] 본 발명에 따른 용매 내성 고정층 마이크로 반응기는 유리 플라스크 내에서의 일반적인 벌크 프로세스 및 무작위로 침전된 금속 NPs 촉매 시스템보다 우수한 촉매 성능을 나타냈다. 따라서, 본 발명에서는 미세화학 및 생물학적 센서 분야에서의 새로운 응용성을 도출해낼 수 있는 나노구조물 장착형 칩(Lab-on-a-chip) 시스템을 제조하기 위한 효과적 방법을 제시하는 것이다.

[0103] 본 발명에서는 도 11에 도시된 바와 같이, 나노입자를 가지는 블록 공중합체의 박막 필름을 글라스 기판상에 코팅하였고 프로세싱하여 기공을 가지는 무기 필름을 형성하였다. 불소고분자 몰드를 상기 글라스 기판상에 마련하고, 후속하여 리소그래피 기술을 통해서 블록 공중합체/나노입자 기판상에 스탬핑하였다.

[0104] 촉매 반응의 경우에, PTFE(polytetrafluoroethylene) 튜브를 통해서 주사기 펌프(syringe pump)로부터 합성 용액을 도 1에 도시된 고정층 마이크로 반응기로 주입하였다. 반응은 원하는 온도에서 그리고 다양한 유속에서 이루어졌다. 몇 십분의 반응 시간 후에, 합성용액을 PTFE 튜브의 배출구에서 받아 GC-MS로 분석하였다.

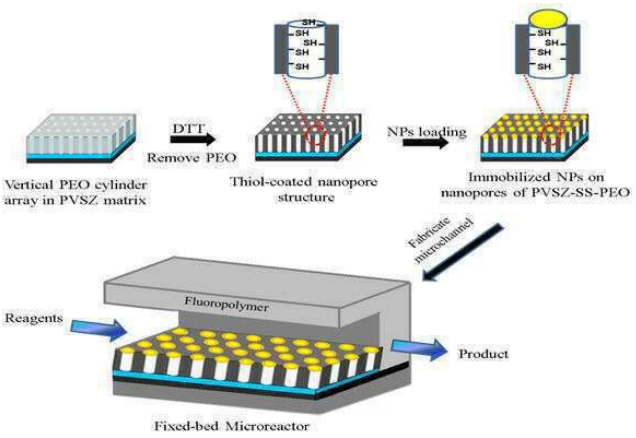
[0105] 이상 본 발명자에 의해서 이루어진 발명을 상기 실시 예에 따라 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시 예에 한정되는 것은 아니고 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 여러 가지로 변경 가능한 것은 물론이다.

산업상 이용가능성

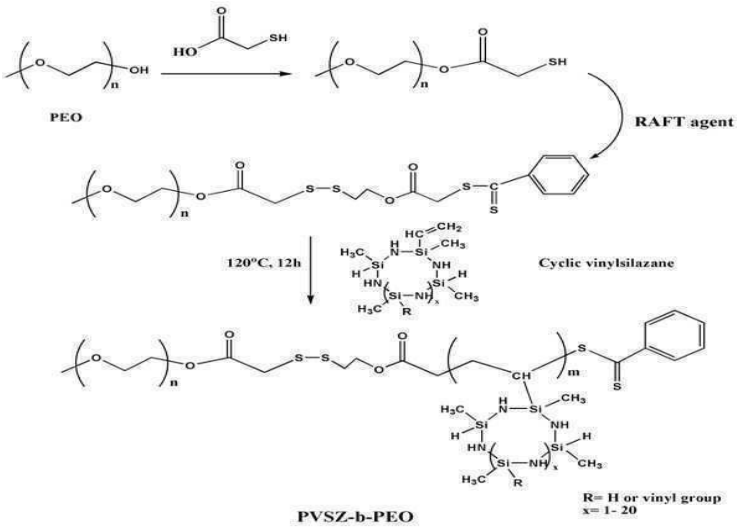
[0106] 본 발명에 따른 고정층 마이크로 반응기 및 그 제조 방법은 마이크로 화학공정에 적용된다.

도면

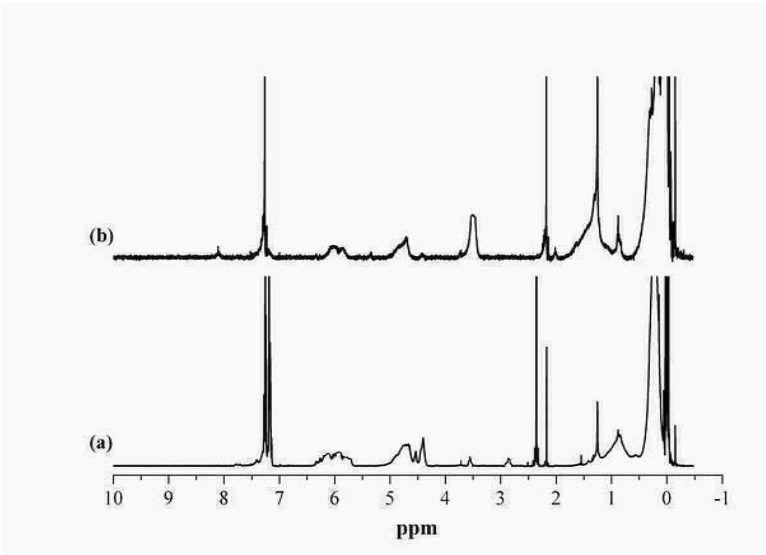
도면1



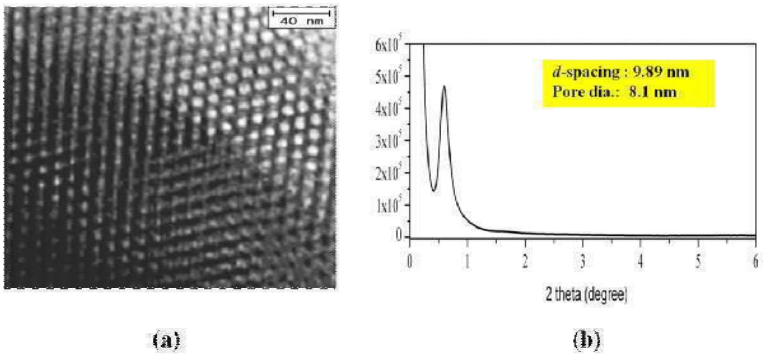
도면2



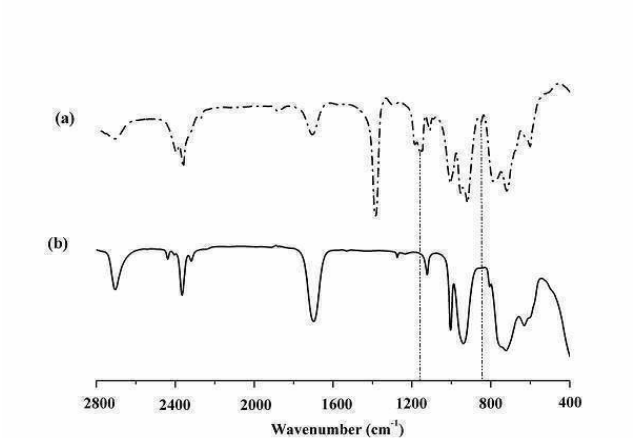
도면3


(b)
(a)
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1
ppm

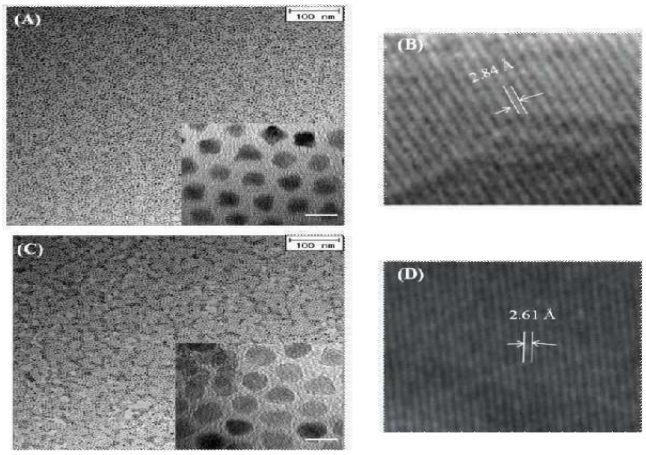
도면4


40 nm
d-spacing : 9.89 nm
Pore dia.: 8.1 nm
2 theta (degree)
(a)
(b)

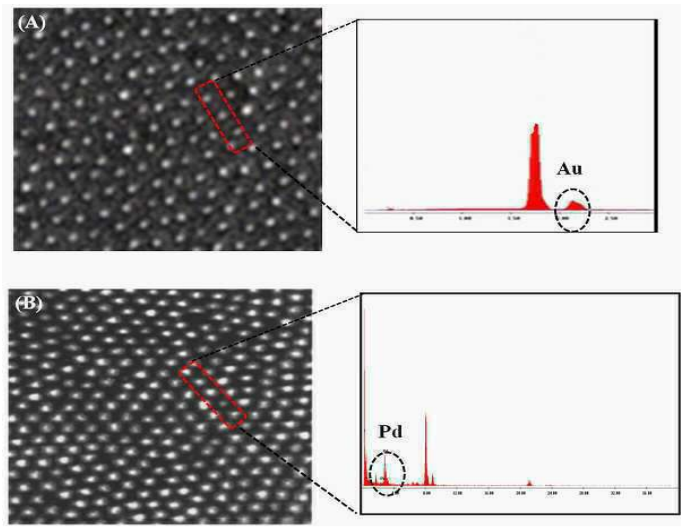
도면5


(a)
(b)
2800 2400 2000 1600 1200 800 400
Wavenumber (cm-1)

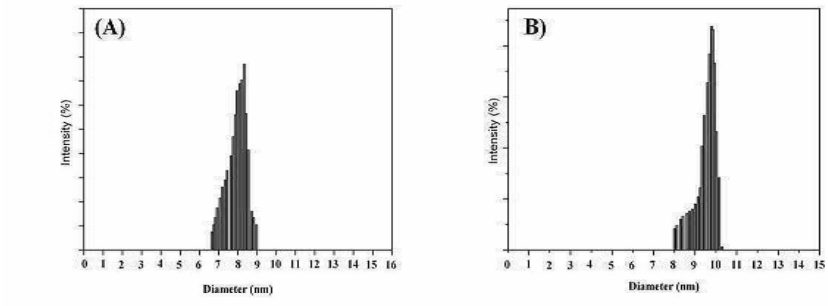
도면6


(A)
100 nm
(B)
2.84 Å
(C)
100 nm
(D)
2.61 Å

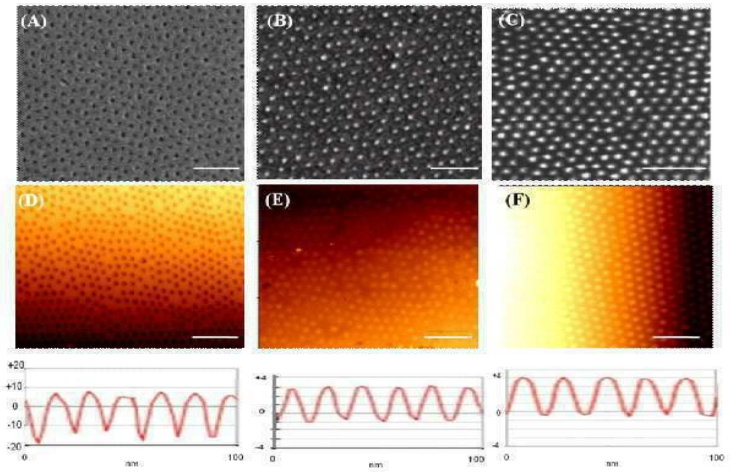
도면7


(A)
Au
(B)
Pd

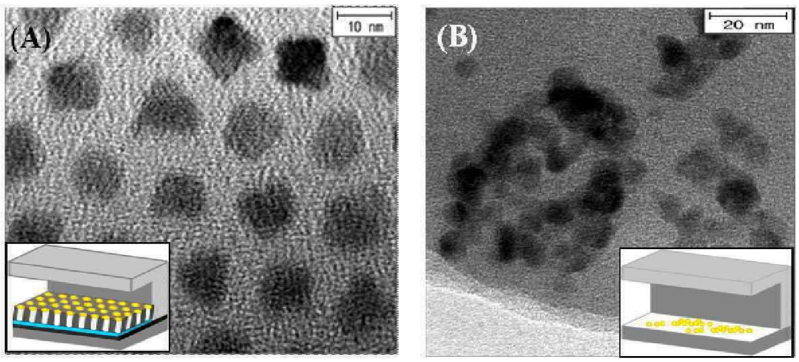
도면8


(A)
Intensity (%)
Diameter (nm)
B)
Intensity (%)
Diameter (nm)

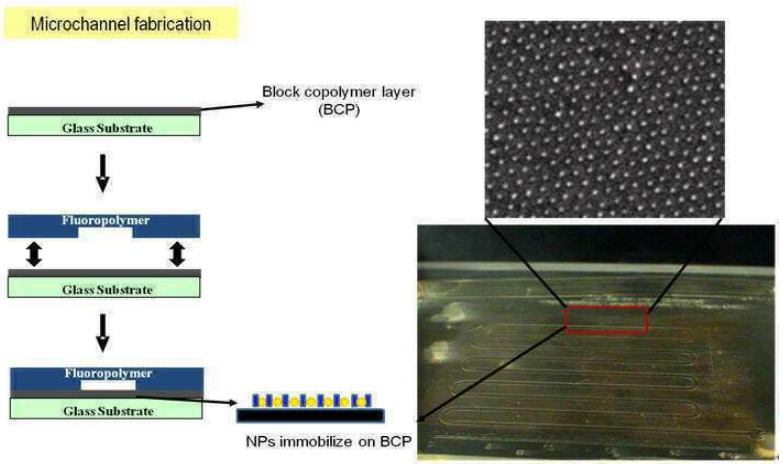
도면9



도면10



도면11



도면12

