



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0118414
(43) 공개일자 2016년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0211 (2013.01)

B01J 23/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0045995

(22) 출원일자 2015년04월01일

심사청구일자 2015년04월01일

(71) 출원인

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)

(72) 발명자

유성일

부산광역시 남구 오륙도로 85, 108동 201호 (용호
동, 오륙도에스케이뷰아파트)

조성호

부산시 중구 중구로43번길 20 부평동 1가 15번지
2/5(부평동1가)

김현우

부산광역시 남구 용주로14번길 29 (용호동)

(74) 대리인

김대현

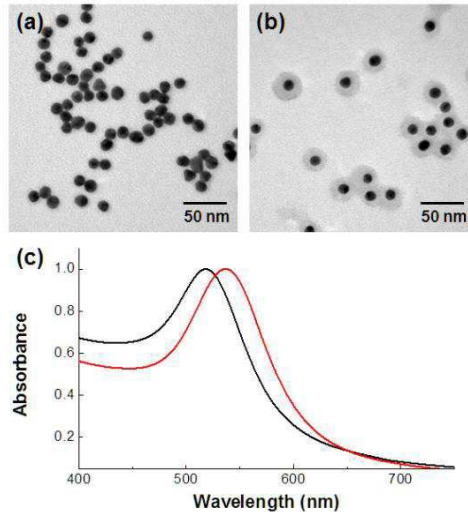
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법 및 이를 이용하여 제조되는 촉매**

(57) 요약

본 발명은 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법 및 이를 이용하여 제조되는 촉매에 관한 것으로, 블록공중합체 마이셀의 코어에 도입되는 제 1금속나노입자와, 상기 마이셀의 코로나에 상기 금속나노입자와 다른 제 2금속나노입자를 도입하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/52 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A1A1001453

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구지원사업

연구과제명 카이랄-플라즈몬 나노입자간 커플링 제어를 위한 자기조립 고분자 소재

기 여 율 1/1

주관기관 부경대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

블록공중합체 마이셀의 코어에 도입되는 제 1금속나노입자;와

상기 마이셀의 코로나에 상기 제 1금속나노입자와 다른 제 2금속나노입자를 도입하여 제조되는 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 1금속나노입자는 플라즈모닉특성을 가지고, 상기 제 2금속나노입자는 촉매특성을 가지는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제 1금속나노입자는 금(Au) 나노입자이고, 상기 제 2금속나노입자는 은(Ag) 나노입자인 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 블록공중합체는,

폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(Polystyrene-block-poly(acrylic acid)), 폴리스타이렌-블록-폴리비닐피리딘(Polystyrene-block-poly(vinyl pyridine)), 폴리스타이렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(Polystyrene-block-poly(ethylene oxide)) 중 어느 하나 이상으로 구성되는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법.

청구항 5

블록공중합체 마이셀 내부에 금(Au) 나노입자를 도입하는 제 1단계;

상기 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액에 은(Ag) 나노입자 선구물질을 혼합하고, 환원시켜 은 나노입자를 합성하는 제 2단계;를 포함하여 구성되는 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 제 2단계에서,

금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액은 은(Ag) 나노입자를 합성하기 위해 자외선(UV) 영역의 빛을 조사하는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 자외선(UV)의 파장이 254nm 인 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 제 2단계에서,

금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액에 은(Ag) 나노입자의 선구물질로써 AgNO_3 , AgCl , $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, AgBr , AgCN 중 어느 하나 이상을 포함하여 수용액상에서 은 이온을 형성할 수 있는 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법.

청구항 9

제 1항의 방법에 의해 제조되는 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이중 나노입자 합성방법 및 이를 이용하여 제조되는 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 블록공중합체가 형성하는 나노구조체를 광열특성 및 촉매특성을 가지는 나노입자로 동시에 기능화시켜 복합기능성을 지니는 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법 및 이를 이용하여 제조되는 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화학반응시 금속 나노입자는 부피에 비해 표면적의 비가 매우 크기 때문에 높은 화학 활성을 지니게 되며 그 결과 다양한 화학반응 (유기합성, 산화환원 반응, 분해 반응등)의 활성화 에너지를 낮추어 주는 촉매로써 활용이 되어지고 있다. 특히 촉매 반응은 나노입자 표면에 흡착되는 흡착물에 의해서 진행되기 때문에 나노입자의 크기, 모양, 결정 구조를 조절하여 주어진 화학반응에서 촉매활성을 최적화 시키는 연구들이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 또 다른 관점에서는, 금속입자의 나노구조를 조절하여 광전자나 바이오 분야로의 응용을 탐색하는 연구들이 "플라즈모닉스(plasmonics)" 라고 불리는 기술의 영역에서 제안되고 있다. 금속 나노입자의 전도대 전자는 특정한 진동수를 갖는 입사광과 공명하며 집단적인 진동 현상을 일으키게 되는데, 이를 국부적 표면 플라즈몬 공명 (이후 표면 플라즈몬으로 간략히 표현)이라고 한다. 금속 나노입자는 화학조성에 무관하게 표면 플라즈몬 특성을 지니지만, 금(Au)나노입자 및 은(Ag)나노입자는 표면 플라즈몬 공명 파장이 가시광선 영역내에 위치하는 특성을 지니고 있어 상대적으로 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 한편, 표면 플라즈몬에 의해 금속 나노입자는 입사광을 나노입자 주위로 집중시킬 수가 있어 다양한 특성을 지닐 수 있는데, 이러한 특성은 여기된(excited) 플라즈몬의 완화과정을 통해서 이해된다. 일반적으로 빛에 의해서 여기된 표면 플라즈몬은 (1) 탄성 산란(elastic scattering)을 통해 공명 진동수와 같은 광자(photon)를 방출하는 발광경로와 (2) 전자와 정공을 형성한 이후 열(heat)을 방출하는 란다우 감쇄 (Landau damping)를 통해 완화가 되는 것으로 기술된다. 이중 란다우 감쇄가 유리한 나노입자는 빛 에너지를 효과적으로 열 에너지로 변화시킬 수 있어 광열특성(photothermal effect)이 우수하게 된다.

[0005] 일반적으로, 화학반응의 속도는 활성화에너지와 반응온도에 의해서 결정된다. 따라서, 화학공정에서 활성화 에너지는 촉매에 의해서 조절이 되며, 반응온도는 가열에 의해 조절되는 방식이 적용되어 오고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 1. C.-W. Yen and M. A. El-Sayed, Plasmonic Field Effect on the Hexacyanoferrate (III)-Thiosulfate Electron Transfer Catalytic Reaction on Gold Nanoparticles: Electromagnetic or Thermal? J. Phys. Chem. C. 2009, 113, 19585-19590.

(비특허문헌 0002) 2. J. Zeng, Q. Zhang, J. Chen and Y. Xia, A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles. Nano Lett. 2010, 10, 30-35.

(비특허문헌 0003) 3. Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer and M. Ballauff, Catalytic Activity of Palladium

Nanoparticles Encapsulated in Spherical Polyelectrolytes Brushes and Core-Shell Microgels. Chem. Mater. 2007, 19, 1062-1069.

(비특허문헌 0004) 4. Mai, Y., Eisenberg, A. Selective Localization of Preformed Nanoparticles in Morphologically Controllable Block Copolymer Aggregates in Solution. Acc. Chem. Res. 2012, 45, 1657-1666

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 활성화에너지와 반응온도를 동시에 조절할 수 있는 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법 및 이를 이용하여 제조되는 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명인 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법은, 블록공중합체 마이셀의 코어에 도입되는 제 1금속나노입자와, 상기 마이셀의 코로나에 상기 금속나노입자와 다른 제 2금속나노입자를 도입하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 제 1금속나노입자는 플라즈모닉특성을 가지고, 상기 제 2금속나노입자는 촉매특성을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 제 1금속나노입자는 금(Au) 나노입자이고, 상기 제 2금속나노입자는 은(Ag) 나노입자인 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 블록공중합체는, 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(Polystyrene-block-poly(acrylic acid)), 폴리스타이렌-블록-폴리비닐피리딘(Polystyrene-block-poly(vinyl pyridine)), 폴리스타이렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(Polystyrene-block-poly(ethylene oxide)) 중 어느 하나 이상으로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명인 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법의 다른 실시예는, 블록공중합체 마이셀 내부에 금(Au) 나노입자를 도입하는 제 1단계와, 상기 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액에 은(Ag) 나노입자 선구물질을 혼합하고, 환원시켜 은 나노입자를 합성하는 제 2단계를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 제 2단계에서, 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액은 은(Ag) 나노입자를 합성하기 위해 자외선(UV) 영역의 빛을 조사하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 그리고, 상기 자외선(UV)의 파장이 254nm 인 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 제 2단계에서, 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액에 은(Ag) 나노입자의 선구물질로써 AgNO_3 , AgCl , $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, AgBr , AgCN 중 어느 하나 이상을 포함하여 수용액상에서 은 이온을 형성할 수 있는 화합물을 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 그리고, 본 발명의 또 다른 실시예인 촉매를 상술한 방법으로 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의한 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중나노입자 합성방법 및 이를 이용하여 제조되는 촉매에서는 다음과 같은 효과가 있다.

[0018] 마이셀의 코어에 위치하는 제 1금속나노입자의 플라즈모닉 특성에 의하여 외부광원을 흡수하였을 때, 흡수한 빛을 열로 변환시키는 광열 특성을 나타내어 반응온도를 증대시키며, 코로나에 위치하는 제 2금속나노입자의 촉매 특성으로 인하여 화학반응의 활성화에너지를 감소시켜 반응이 더욱 빠르게 진행되도록 하는 효과가 있다.

[0019] 이중 나노입자가 배열된 마이셀 기반 나노구조체는 앞으로 코어 영역에 도입되는 제 1금속나노입자의 크기, 모양을 변형하여 제 2금속나노입자의 합성을 기대 할 수 있게 하여 다양한 기술분야에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명에 의한 11nm 크기의 금(Au) 나노입자 및 금(Au) 나노입자가 코어에 도입된 마이셀의 투과전자현미경검사(TEM)와 자외선-가시광선(UV-Vis) 스펙트럼을 보인 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 의한 금(Au) 나노입자 및 금(Au) 나노입자가 코어에 도입된 마이셀의 크기분포를 보인 도면이다.
- 도 3은 본 발명에 의한 자외선(UV)램프 조사시간 변화에 따른 질산은(AgNO_3) 수용액과 이중나노입자의 흡광도 변화를 보인 도면이다.
- 도 4는 본 발명에 의한 자외선(UV) 노출 시간 변화에 따른 이중 나노입자의 투과전자현미경검사(TEM)를 보인 도면이다.
- 도 5는 본 발명에 의한 이중 나노입자에서 4-니트로페놀(4NP) 환원반응의 자외선-가시광선(UV-Vis) 스펙트럼을 보인 도면이다.
- 도 6은 본 발명에 의한 서로 다른 농도에서의 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀과 이중 나노입자의 광열효과(photothermal effect)를 보인 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하 본 발명에 의한 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법 및 이를 이용하여 제조되는 촉매의 바람직한 실시예가 첨부된 도면을 참고하여 상세하게 설명한다.
- [0022] 본 발명에 의한 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법은, 블록공중합체 마이셀의 코어에 도입되는 제 1금속나노입자와, 상기 마이셀의 코로나에 상기 제 1금속나노입자와 다른 제 2금속나노입자를 도입하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 제 1금속나노입자는 광열특성(플라즈모닉특성)을 가지고, 상기 제 2금속나노입자는 촉매특성을 가지는 것을 특징으로 할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제 1금속나노입자는 금(Au) 나노입자이고, 상기 제 2금속나노입자는 은(Ag) 나노입자인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0024] 상기 블록공중합체 마이셀은 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(Polystyrene-block-poly(acrylic acid)), 폴리스타이렌-블록-폴리비닐피리딘(Polystyrene-block-poly(vinyl pyridine)), 폴리스타이렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(Polystyrene-block-poly(ethylene oxide)) 중 어느 하나 이상이 적용될 수 있다. 본 발명에서는 블록공중합체 마이셀로 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(Polystyrene-block-poly(acrylic acid))를 이용하여 실험한 내용을 바탕으로 설명하고 있다.
- [0025] 그리고, 본 발명인 블록공중합체 마이셀을 이용한 이중 나노입자 합성방법은, 블록공중합체 마이셀 내부에 금(Au) 나노입자를 도입하는 제 1단계와, 상기 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액에 은(Ag) 나노입자 선구물질을 혼합하고, 환원시켜 은 나노입자를 합성하는 제 2단계를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0026] 여기서, 상기 금(Au)나노입자가 도입된 마이셀 용액에 은(Ag) 나노입자를 합성하기 위해 자외선(UV)램프를 이용할 수 있다. 또한, 상기 자외선(UV)램프는 254nm의 파장을 이용할 수 있다.
- [0027] 상기 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액에 은(Ag) 나노입자의 선구물질로써 질산은(AgNO_3), 염화은(AgCl), 아세트산은($\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$), 브롬화은(AgBr), 시안화은(AgCN) 중 어느 하나를 포함하여 수용액상에서 은 이온을 형성할 수 있는 화합물을 이용할 수 있다. 본 발명에서는 질산은(AgNO_3)을 포함하여 수용액상에서 은 이온을 합성할 수 있는 화합물을 이용하여 실험한 내용을 바탕으로 설명한다.
- [0028] 그리고, 본 발명의 합성방법을 상세하게 설명하면, 상기 제 1단계는, 18mL의 금(Au) 나노입자 용액을 11,000rpm에서 15분간 원심분리 하고, 부유물을 제거한 후 증류수를 다시 분산시키는 제 1-1단계와, 상기 증류수 대신 9mL의 디메틸포름아미드(DMF)에 금 나노입자를 분산시키는 제 1-2단계와, 0.1wt% 2-나프탈렌티올 디메틸포름아미드(2-naphthalenethiol DMF)용액 90 μL 를 금 나노입자에 첨가한 후 60 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 오일배스(oil bath)에서 1시간 동안 인큐베이션(incubating)하는 제 1-3단계와, 디메틸포름아미드(DMF)에 용해한 0.1wt% 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(PS-PAA)용액 9mL를 상기 제 1-3단계의 용액에 첨가하는 제 1-4단계를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 제 1-4단계에서, 상기 물에 대한 디메틸포름아미드(DMF)의 부피비가 4.5가 되도록 ($\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}=4.5$)

2mL의 증류수를 첨가하고 110℃로 가열된 오일배스(oil bath)에서 2시간 동안 인큐베이팅(incubating)한 후 오일 배스(oil bath) 안에서 상온까지 냉각하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 다음으로, 상기 제 2단계에서, 상기 제 1단계에 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀의 불순물이 제거되도록 마이셀 용액을 물속에서 투석(dialysis)하는 제 2-1단계와, 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액 2mL에 0.01M 질산은(AgNO_3) 수용액 30 μL 를 혼합하고, 1시간 동안 상온에서 인큐베이팅한 후, 254nm 자외선(UV)램프에 노출시키는 제 2-2단계를 포함하여 구성될 수 있다.

[0031] 구체적으로, 상기 제 2-1단계에서는 투석(dialysis)을 한 후 원심분리(centrifugation)를 할 수 있다. 상기 제 2-1단계에서, 상기 금(Au)이 도입된 마이셀 용액의 농도는 용액이 535nm 파장에서 흡광도가 1.0이 되도록 할 수 있다.

[0032] 상기 금(Au) 나노입자를 합성하는 방법은, 0.5mM 하이드로젠테트라클로로아우레이트모노하이드레이트($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 수용액 500mL를 끓을 때까지 가열한 후 0.068M 소듐시트레이트(Sodium citrate tribasic dihydrate) 수용액 20mL에 첨가한 후, 이 혼합 용액을 15분간 더 교반하면서 가열한 후, 상온에서 냉각시켜 금(Au) 나노입자를 합성할 수 있다.

[0033] 1. 금 나노입자

[0034] 1-1. 재료

[0035] 본 발명에서 사용된 하이드로젠테트라클로로아우레이트모노하이드레이트($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 와 소듐시트레이트(sodium citrate tribasic dihydrate)는 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich) 사의 제품을 사용하였다. 구조분석을 위해 투과전자현미경(TEM, H-7500, Hitach)을 사용하였으며, 플라즈몬(plasmon)흡수를 확인하기 위해 자외선-가시광선 분광기(Ultraviolet-Visible spectroscopy, UV-Vis, V-670, JSCO)를 사용하였다. 크기 분포의 경우 나노입자분석기(Dynamic Light Scattering, DLS, Zetasizer Nano ZS-90, Malvern Instruments)을 사용하였다.

[0036] 1-2. 금 나노입자의 합성

[0037] 본 발명에서 금(Au) 나노입자는 금(Au) 이온을 구연산염(citrate)을 이용하여 환원시켜 약 15nm 크기의 나노입자를 합성하였다. 합성방법으로는 0.5mM 하이드로젠테트라클로로아우레이트모노하이드레이트($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 수용액 500mL를 끓을 때 까지 가열한 후 0.068M 소듐시트레이트(sodium citrate tribasic dihydrate) 수용액 20mL를 첨가한다. 이 혼합 용액을 15분 동안 더 교반하면서 가열 후, 상온에서 냉각하였다.

[0038] 합성된 금(Au) 나노입자는 투과전자현미경을 통하여 그 구조를 확인 하였으며, 크기분포는 나노입자분석기(DLS)를 통하여 확인하였다. 금(Au) 나노입자의 플라즈몬 흡수 특성은 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis)을 통하여 측정하였다.

[0039] 2. 금(Au) 나노입자가 도입된 블록공중합체 마이셀

[0040] 2-1. 재료

[0041] 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(PS-PAA)는 원자이동 라디칼 중합(atom-transfer radical-polymerization, ATRP)중합법으로 합성된 것을 사용하였다. 얻어진 공중합체의 중합도는 폴리스타이렌(PS)와 폴리아크릴릭엑시드(PAA) 각각 198, 55였으며, 분자량 분포는 1.12였다.

[0042] 금(Au) 나노입자의 표면을 치환하기 위한 2-나프탈렌시올(2-naphthalenethiol)과 용매로 사용된 디메틸포름아미드(DMF) 모두 시그마(Sigma-Aldrich) 사의 제품을 사용하였다.

[0043] 2-2. 블록공중합체 마이셀 내부에 금(Au) 나노입자의 도입

[0044] 합성된 금(Au) 나노입자를 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(PS-PAA) 블록공중합체 마이셀의 내부에 도입하기 위해서는 우선적으로 금(Au) 나노입자의 표면을 소수성으로 치환하여야 한다. 이를 위하여, 우선 과량의 구연산염(citrate) 이온을 제거하고 용매를 변경하기 위해 18mL의 금(Au) 나노입자 용액을 11,000 rpm에서 15분간 원심분리 하였고, 부유물을 제거 한 후 증류수에 다시 분산 시켰다. 이 과정을 2번 진행하였다. 마지막 과정에서는 증류수 대신 9mL의 디메틸포름아미드(DMF)에 금(Au) 나노입자를 분산시켰다. 나노 입자의 표면을 2-나프탈렌시올(2-naphthalenethiol)로 치환하기 위하여, 0.1wt% 2-나프탈렌시올 디메틸포름아미드(2-naphthalenethiol DMF) 용액 90 μL 를 나노입자에 첨가한 후 60℃로 가열된 오일 배스(oil bath)에서 1시간 동안

인큐베이팅(incubating)하였다.

[0045] 금(Au) 나노입자가 도입된 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(PS-PAA) 마이셀 용액을 만들기 위해, 미리 디메틸포름아미드(DMF)에 용해한 0.1wt% 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(PS-PAA)용액 9mL을 나노입자 용액에 첨가하였다. 곧바로 물에 대한 디메틸포름아미드(DMF)의 부피비가 4.5가 되도록 (DMF/H₂O = 4.5) 2mL의 증류수를 첨가하고 110℃로 가열된 오일 배스(oil bath)에서 2시간 동안 인큐베이팅(incubating) 하고 오일 배스(oil bath)안에서 상온까지 천천히 냉각하였다.

[0046] 3. 금(Au)-은(Ag) 이중 나노입자의 합성

[0047] 3-1. 재료

[0048] 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀의 용매를 증류수로 치환하기 위해 사용된 투석 튜브(dialysis tube)는 스펙트럼 랩스(Spectrum Labs)사의 스펙트라/폴 스탠다드 알씨 프리-트리티드 투석 튜빙(Spectra/Por Standard RC Pre-treated Dialysis Tubing)을 사용하였다.

[0049] 은(Ag) 나노입자를 합성하기 위한 질산은(AgNO₃)는 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)사의 제품을 사용하였다.

[0050] 3-2. 금(Au)-은(Ag) 이중 나노입자 합성

[0051] 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀의 불순물인 디메틸포름아미드(DMF)와 2-나프탈렌시올(2-naphthalenetiol)을 제거하기 위하여 마이셀 용액을 투석 튜브(dialysis tube)에 넣은 후 다량의 물속에서 2일간 투석(dialysis)하였다. 이때, 금(Au)이 도입되지 않은 블록공중합체 마이셀은 투석(dialysis)를 통하여 제거가 되지 않는데, 이는 2번의 원심분리(11,000rpm, 30분)를 한 후 증류수에 분산시켜 제거 하였다.

[0052] 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액의 농도는 용액이 535nm의 파장에서 흡광도가 1.0이 되도록 1cm 길이의 큐벳(cuvette)을 가지고 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectroscopy) 측정을 통해 조절하였다.

[0053] 은(Ag) 나노입자를 합성하기 위해서 농도가 조절된 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액 2mL에 0.01M 질산은(AgNO₃)수용액 30μL를 퀴즈 큐벳(quartz cuvette)에서 혼합하고 1시간동안 상온에서 인큐베이팅(incubating)한 후, 이 혼합 용액을 파장이 254 nm인 자외선 램프(UV-lamp)에 노출시켰다.

[0054] 투과전자현미경(TEM)을 통하여 은(Ag) 나노입자의 구조와 위치를 확인하였으며 플라즈몬 흡수는 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectroscopy)를 통하여 확인하였다.

[0055] 4. 광열 특성

[0056] 4-1. 재료

[0057] 금(Au) 나노입자의 광열효과(photothermal effect)를 확인하기 위해 530nm의 파장을 갖는 발광다이오드(LED, LCS-0530-15-11, Mightex)를 사용하였다.

[0058] 4-2. 광열 특성 측정

[0059] 마이셀 코어에 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 용액 1.5mL를 퀴즈 큐벳(quartz cuvette)에 넣은 후 발광다이오드(LED)를 지속적으로 조사 해주면서 용액의 온도 변화를 측정하였다. 금(Au)-은(Ag) 이중 나노입자 또한 1.5mL를 퀴즈-큐벳(quartz cuvette)에 옮긴 후 발광다이오드(LED)에 노출시켜 온도 변화를 측정하였다.

[0060] 5. 촉매특성

[0061] 5-1. 재료

[0062] 4-니트로페놀(4NP)이 소듐 보로하이드라이드(SBH)와 나노 입자의 존재하에서 4-아미노페놀(4AMP)로 환원이 되는 반응을 위해 사용된 4-니트로페놀(4NP)와 소듐 보로하이드라이드(SBH) 모두 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)사의 제품을 사용하였다.

[0063] 5-2. 촉매특성 측정

[0064] 4-니트로페놀(4NP)이 4-아미노페놀(4AMP)로 환원이 되는 환원반응을 통하여 금(Au)-은(Ag) 이중 나노입자가 배열된 마이셀 구조체의 촉매특성을 확인하였다. 우선, 증류수 2.8mL에 1.4mM 농도의 4-니트로페놀(4NP) 400μL를 첨가한 후 10배 희석시킨 이중 나노입자를 400μL 도입한다. 혼합 용액을 각각 1.8mL씩 퀴즈 큐벳(quartz

cuvette)에 옮긴 후, 각각 상온과 발광다이오드(LED)에 노출시킨 채로 1시간 동안 에이징(aging)시킨다. 이후 0.42M의 소듐 보로하이드라이드(SBH)를 각 혼합물에 200μL씩 도입하고 시간에 따라 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectroscopy)를 측정하였다.

6. 결과

블록공중합체를 두 블록중 하나의 블록만 선택적으로 녹이는 용매에 용해시키면, 블록공중합체는 용매에 용해되지 않는 코어와 용매에 용해되는 코로나 구조를 가지는 마이셀을 형성한다. 마이셀을 구성하는 코어와 코로나는 서로 다른 화학적 성질을 지니기 때문에 기능성이 이중의 소재로 동시에 기능화가 가능하다.

이런 이유로, 본 발명에서는 마이셀에서 코어와 코로나에 서로 다른 금속 나노입자를 합성시켜 이중의 나노입자가 배열되는 마이셀 나노구조체를 형성하고자 하였다. 예를 들면, 본 발명에서는 코어에는 금(Au) 나노입자를 코로나에는 은(Ag) 나노입자를 합성시켜, 표면 플라즈몬 특성(즉, 광열특성)과 촉매기능을 동시에 가지는 마이셀 나노구조체를 형성하였다. 이런 목적으로, 본 발명에서는 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(PS-PAA) 공중합체들 활용하여 실험하였다.

마이셀의 코어를 기능화하기 위해, 우선 금(Au) 나노입자를 구연산염-환원(citrate-reduction)방법으로 합성하였다. 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이, 11nm 크기를 갖는 구형의 금(Au) 나노입자를 제조하였다.

상기 금(Au) 나노입자는 표면에 음전하를 가지고 있기 때문에 마이셀의 폴리스타이렌 코어 내에 도입하는 것은 불가능하다. 이에, 금(Au) 나노입자의 표면을 2-나프탈렌시올(2-naphthalenethiol)을 이용하여 소수성으로 치환하였다.

그리고, 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(PS-PAA)와 2-나프탈렌시올(2-naphthalenethiol)로 표면이 치환된 금(Au) 나노입자를 디메틸포름아미드(DMF)에 용해시킨다. 그 후, 마이셀 형성을 위해 증류수를 상기 제조된 디메틸포름아미드(DMF) 용액에 도입하여 증류수/디메틸포름아미드(H_2O /DMF)의 비율이 18vol% 되도록 한다.

그 후, 용액을 110℃로 2시간 동안 가열하고 실온에서 서서히 냉각한다. 이때, 110℃는 임계 마이셀 온도 이상이기 때문에 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(PS-PAA)는 마이셀을 형성하지 않는다. 하지만, 실온으로 냉각을 하게되면 물/디메틸포름아미드(H_2O /DMF)는 폴리스타이렌(PS)에 대해 빈용매(poor solvent)로 작용하기 때문에 마이셀이 형성된다.

부연하면, 냉각 과정시 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(PS-PAA) 블록공중합체는 폴리스타이렌(PS)이 코어로 폴리아크릴릭엑시드(PAA)는 코로나로 구성되는 구형의 마이셀을 형성하게 된다. 이 때, 소수성으로 (2-나프탈렌시올) 표면이 개질된 금(Au) 나노입자는 물/디메틸포름아미드(H_2O /DMF) 용매와의 접촉을 피하기 위해 소수성의 폴리스타이렌 코어 속에 도입된다. 이렇게 형성된 마이셀 용액은 증류수로 투석(dialysis)하여 유기용매인 디메틸포름아미드(DMF)와 잔여물을 제거할 수 있다.

도 1의 (b)에 도시된 바와 같이, 마이셀 코어에 도입된 금(Au) 나노입자는 투과전자현미경(TEM)을 통해 확인할 수 있으며, 그림에서 검은색 부분은 금(Au) 나노입자이고, 회색 부분은 마이셀임을 확인할 수 있다. 순수한 금(Au) 나노입자의 크기는 도 2의 (a)에서와 같이, 11nm로 보이지만, 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀은 도 2의 (b)에서와 같이, 그 크기가 커지는 것을 확인할 수 있다.

또한, 도 1의 (c)에 나타난 바와 같이, 금(Au) 나노입자의 흡광 스펙트럼의 최대피크는 518nm에서 535nm로 이동된 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 금속 나노입자의 흡광 위치는 주위의 굴절율에 비례하게 된다. 상기 실험에서, 폴리스타이렌(PS) 코어의 굴절율($n=1.59$)은 물의 굴절율($n=1.33$)보다 높으므로, 장파장으로 이동된 스펙트럼은 금(Au) 나노입자가 마이셀의 코어 속으로 도입되었음을 의미한다.

이중의 나노입자 배열을 형성하기 위해 우선 상기의 과정에서 형성된 금(Au) 나노입자가 도입된 마이셀 구조체의 코로나에 추가적으로 은(Ag) 나노입자를 합성하였다. 이를 위해, 질산은($AgNO_3$) 수용액을 마이셀 용매에 추가하여, 코로나를 형성하는 폴리아크릴릭엑시드(PAA) 블록의 카르복실레이트 음이온($-COO^-$)에 은 이온(Ag^+)이 결합되도록 한다.

하지만, 카르복실산은 약산이므로, 도입되는 은 이온(Ag^+)은 폴리아크릴릭엑시드(PAA) 블록에 결합할 뿐만 아니라 용매(solvent)상에도 같이 존재하게 된다. 따라서, 은(Ag) 나노입자를 마이셀의 코로나에서만 선택적으로 합성하기 위해서는 용매 상에 용해된 은 이온의 환원은 방지하면서, 동시에 폴리아크릴릭엑시드에 결합된 은 이온

만 선택적으로 환원할 수 있는 합성법이 필요하다.

- [0077] 이런 상황으로, 254nm의 파장을 가진 자외선(UV)을 마이셀 용매에 조사시키는 광환원법을 적용하였다. 이때, 자외선 조사에 의해 폴리아크릴릭엑시드내의 카르복실산은 활성을 지닐 수 있어 결합된 은 이온(Ag^+)의 환원을 도와주는 보조 환원제의 역할을 한다.
- [0078] 보다 구체적으로 순수한 증류수에 질산은(AgNO_3)을 도입한 이후 같은 실험 조건으로 자외선(UV)을 조사하면 은 이온(Ag^+)은 아무런 환원 반응을 일으키지 않는다. 즉, 도 3의 (a)에 도시된 바와 같이, 흡광 스펙트럼에서 아무런 변화가 관찰되지 않는다.
- [0079] 반면에, 금 나노입자를 함유하고 있는 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(PS-PAA) 마이셀 수용액에 질산은(AgNO_3)을 같은 농도로 도입하고 자외선(UV)을 조사하면 활성화된 폴리아크릴릭엑시드의 도움에 의해 은 이온(Ag^+)이 은(Ag) 나노입자로 환원 된다. 코로나에 합성되어지는 은 나노입자의 합성은 자외선-가시광선 분광기에서 명확하게 검출되었다. 즉, 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, 반응시간에 따라서 은 나노입자의 흡광에 해당하는 430 nm의 피크가 지속적으로 증대되었다. 또한, 금 나노입자의 흡광에 해당하는 535 nm의 피크도 그대로 유지되는 것을 통해 금 나노입자와 은 나노입자가 동시에 배열되었음을 확인할 수 있었다.
- [0080] 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드 마이셀에서 서로 다른 나노입자가 합성되고 배열된 사실은 도 4의 투과 현미경검사(TEM)를 통하여 알 수 있다.
- [0081] 도 4의 (a)에 도시된 바와 같이 마이셀의 코어에는 크기가 11 nm인 금(Au) 나노입자가 그대로 위치하고 있으며, 마이셀의 코로나에는 크기가 대략 4 nm 정도인 은(Ag) 나노입자가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 은 나노입자의 크기는 반응시간에 따라서 조절이 가능하였는데, 자외선(UV) 조사 시간을 증대시키는 경우에는 도 4의 (b)에 서처럼 은 나노입자의 크기가 증대되는 것을 확인할 수 있었다. 이를통해 마이셀의 코어 및 코로나에 금(Au) 나노입자와 은(Ag) 나노입자를 동시에 합성하고 배열시킬 수 있었으며, 이하 Au@PS-PAA@Ag 구조체로 간략히 표기하고자 한다.
- [0082] 형성된 Au@PS-PAA@Ag 구조체는 촉매 특성과 광열특성 (또는 플라즈몬 특성)의 두 가지 기능성을 동시에 지닐 수 있어 이에 대한 구체적인 실험을 진행하였다. 제안된 나노구조체의 촉매효과를 검증하기 위해서, 본 발명에서는 4-니트로페놀(4-nitrophenol)의 환원반응을 선택하였다. 이 반응은 4-니트로페놀(4-nitrophenol)에 과량으로 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4)를 도입하여 4-아미노페놀(4-aminophenol)을 형성하는 반응이다. 이 반응은 촉매가 없는 경우에는 진행되지 않으며 촉매가 있는 경우에만 반응이 진행되는 특성을 지니며, 화학반응의 진행정도를 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectroscopy)를 이용하여 쉽게 관측할 수 있다는 장점을 지니고 있기 때문에 다양한 나노입자의 촉매 특성을 관측하는데 활용되고 있는 모델 반응이다.
- [0083] 우선, 4-니트로페놀에 과량의 소듐 보로하이드라이드(NaBH_4)를 도입하면 4-니트로페놀레이트(4-nitrophenolate)가 형성된다. 4-니트로페놀레이트는 400 nm에서 흡광을 나타내기 때문에 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis spectroscopy)에 의해 쉽게 관찰할 수 있는 특성을 지닌다. 도 5의 (a)는 Au@PS-PAA@Ag 구조체를 반응 매질에 첨가하였을 때 시간에 따른 흡광도의 변화이다. 우선, 400 nm에서 관찰되는 4-니트로페놀레이트의 흡광도가 시간에 따라서 빠르게 감소를 하고 있으며, 동시에 새로운 흡수 피크가 300 nm에서 관찰되고 있는데 이는 4-아미노페놀의 흡광에 해당한다. 즉, Au@PS-PAA@Ag 를 도입하면 4-니트로페놀레이트는 감소하고 4-아미노페놀이 증대되는 촉매반응이 진행되었음을 의미한다.
- [0084] 한편, 마이셀 나노구조체에 위치하는 금 나노입자와 은 나노입자 중 어떤 나노입자가 촉매 특성에 기여를 하는지 판단하기 위해 Au@PS-PAA 구조체를 이용하여 비교실험을 진행하였다. 이때, Au@PS-PAA 구조체는 금 나노입자만 코어에 도입되어진 폴리스타이렌-블록-폴리아크릴릭엑시드(PS-PAA) 마이셀을 의미한다. 도 5의 (b)는 Au@PS-PAA@Ag 구조체와 Au@PS-PAA 구조체를 각각 반응 매질에 도입한 이후 4-니트로페놀레이트에 해당하는 400 nm의 흡광도를 시간에 따라 관찰한 결과이다. 비교를 하면, Au@PS-PAA@Ag 구조체에 의해서는 400 nm의 흡광도가 빠르게 감소하지만 (파란색 그래프) Au@PS-PAA 구조체에 의해서는 흡광이 변화가 발생하지 않는다는 것이 판명되었으며 (붉은색 그래프), 이는 촉매 특성이 마이셀의 코로나에 합성된 은 나노입자에 의해서만 작용되고 있음을 증명한다. 마이셀 코어에 위치하는 금 나노입자는 마이셀 나노구조에 의해서 둘러싸여 있는 구조로써 반응물인 4-니트로페놀레이트가 침투하기 어렵기 때문에 촉매특성에 기여할 수 없는 것으로 판단된다.
- [0085] 한편, 코어속에 도입된 금 나노입자는 촉매 특성에는 기여하지 않지만 광열특성을 지닐 수 있다. 이에, Au@PS-

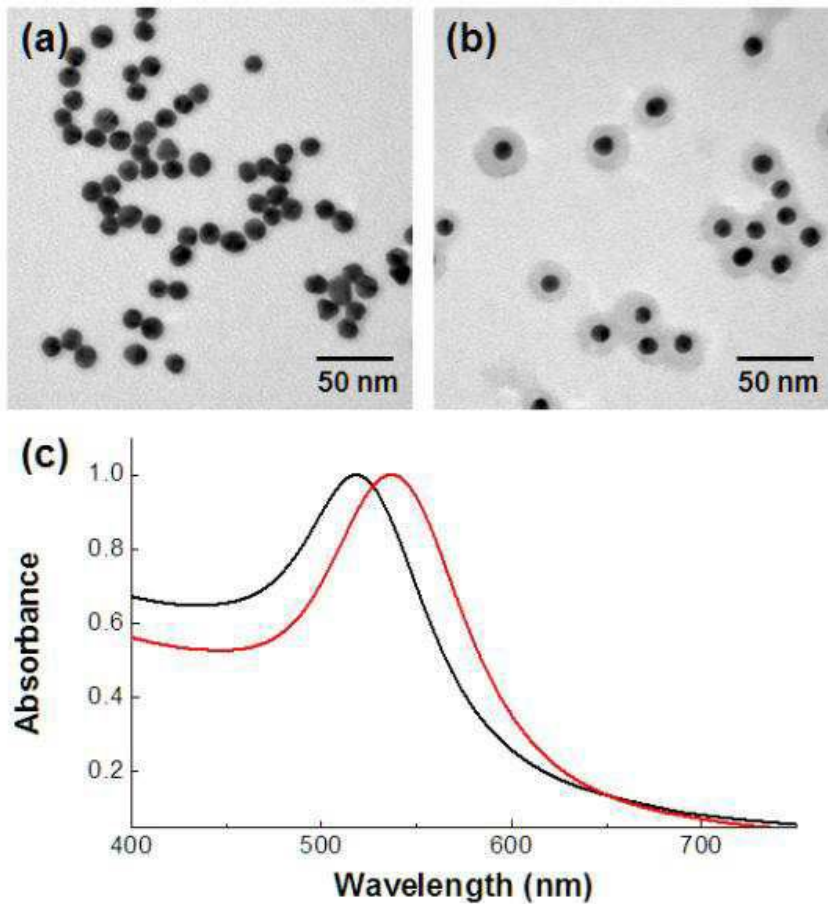
PAA@Ag 구조체가 용해된 수용액에 발광다이오드 (LED)를 이용하여 530 nm의 파장을 지니는 빛을 조사하였다. 도 3의 (b)에서처럼 530 nm에 해당하는 발광다이오드의 빛은 금 나노입자의 흡광 위치와 명확하게 일치하기 때문에 선택적으로 금 나노입자의 표면 플라즈몬을 여기 시킬 수 가 있다. 이때, 여기된 표면 플라즈몬은 열의 형태로 완화가 가능하여 광열전환 특성을 지닌다. 도 6에서처럼 발광다이오드 빛을 순수한 물에 조사하는 경우에는 아무런 온도변화가 관찰되지 않았다 (검은색 점). 하지만, Au@PS-PAA@Ag 구조체를 용해시킨 용액에 발광다이오드로 530 nm의 빛을 조사하면 용액의 온도가 증대되는 것이 관찰되었다. 즉, 코어에 위치하는 금 나노입자에 의해서 광열효과가 발생하고 있음이 판명되었다. 또한, 발광다이오드의 빛은 금 나노입자만 선택적으로 여기 시킬 수 있기 때문에 광열특성은 금 나노입자에 의해서 나타나고 있음을 판단할 수 있다.

[0086] 따라서, 결과적으로, 마이셀의 코로나에 합성되는 은 나노입자는 촉매 특성을 지니며, 마이셀의 코어에 도입되는 금 나노입자는 광열특성에 의해 온도조절이 가능하다. 일반적으로, 화학반응의 속도는 활성화에너지와 반응 온도에 의해서 결정되지만, 종래의 촉매는 활성화에너지만을 제어하는 형태이다. 하지만, 본 발명에서의 Au@PS-PAA@Ag 구조체는 활성화 에너지 조절뿐만 아니라 반응온도까지 동시에 조절가능한 형태의 복합기능성을 가지는 촉매로 활용이 가능하다.

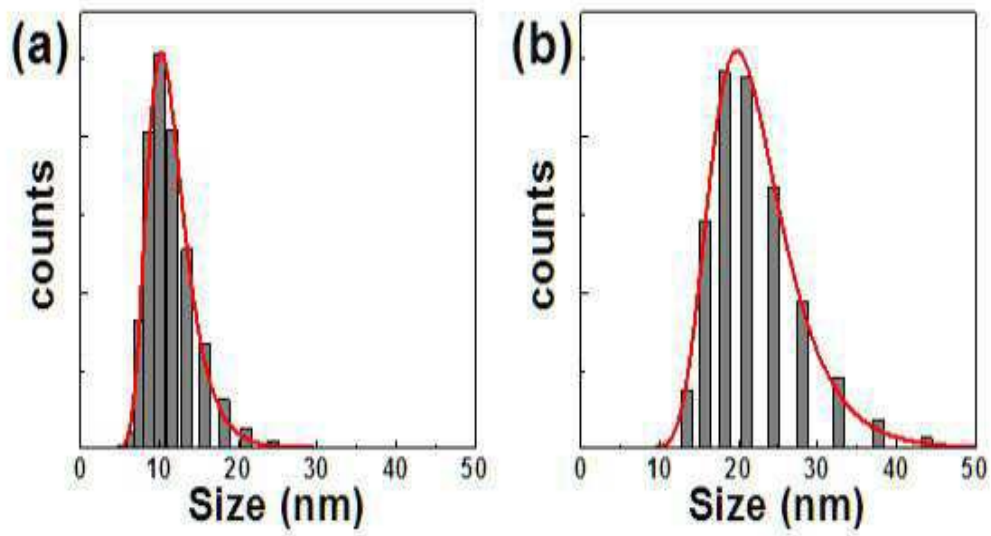
[0087] 그러므로 이상에서 기술한 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌것으로 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

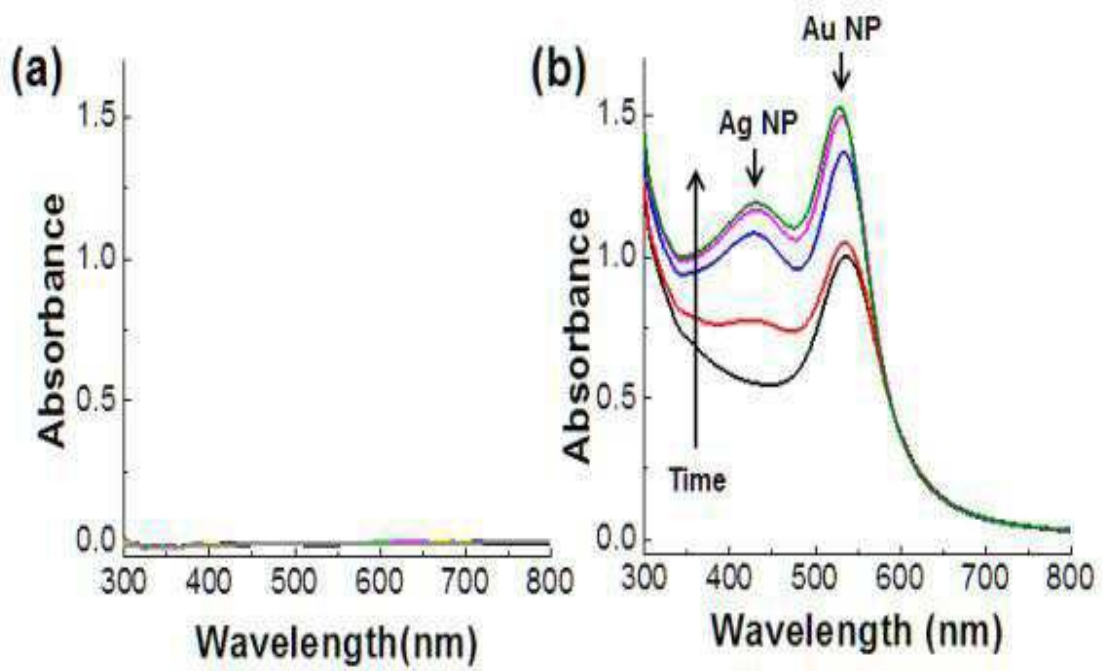
도면1



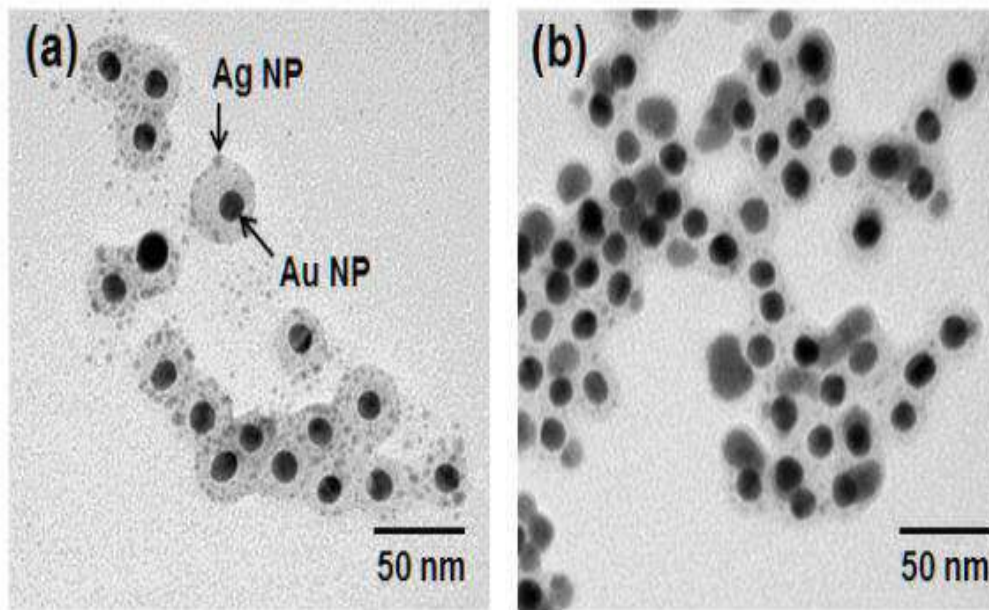
도면2



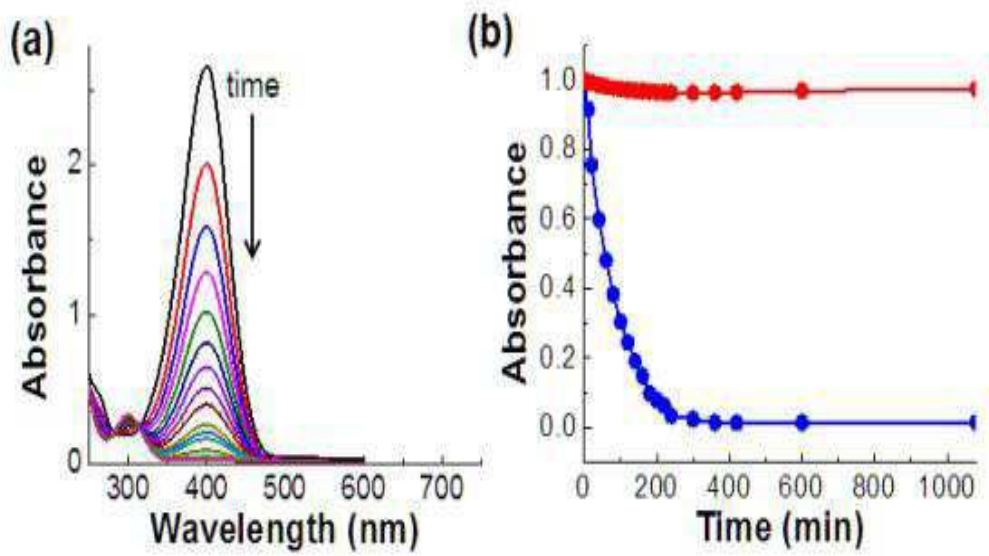
도면3



도면4



도면5



도면6

