



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0092343  
(43) 공개일자 2017년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 73/02 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)  
C08J 3/28 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 73/0266 (2013.01)  
C08J 3/20 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0013566  
(22) 출원일자 2016년02월03일  
심사청구일자 2016년02월03일

(71) 출원인  
인천대학교 산학협력단  
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)  
(72) 발명자  
권오중  
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 24, 204동 701호  
이현준  
경기도 고양시 덕양구 행신로143번길 115, 가동 609호(행신동, 장미아파트)  
임태호  
부산광역시 해운대구 세실로 80, 101동 1304호 (좌동, 해운대KCC스위첸아파트)  
(74) 대리인  
차준용

전체 청구항 수 : 총 16 항

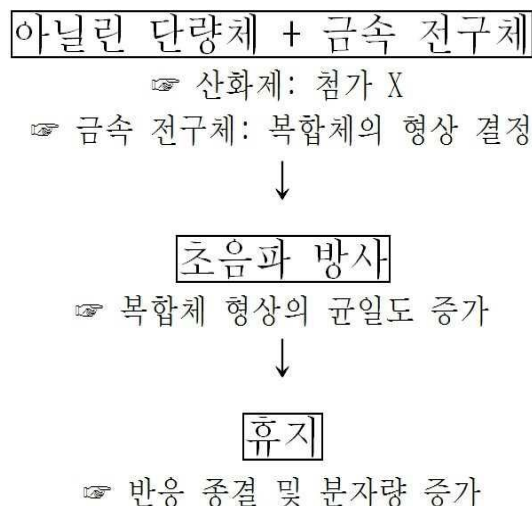
(54) 발명의 명칭 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법

(57) 요약

본 발명은 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 별도의 산화제 첨가 없이 액체 상태의 순수 아닐린 단량체와 금속 전구체만을 혼합한 후 이를 초음파 방사 처리함으로써, 금속 전구체의 종류에 따라 금속-폴리아닐린 복합체의 형상을 적절히 결정, 제어하고, 이러한 형상의 균일도를 증가시키며, 종래 과량의 산화제 사용으로 인한 폴리아닐린의 물성 감소를 방지할 수 있는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성 및 형상 제어 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따라 일정한 형상으로 합성된 금속-폴리아닐린 복합체는 전자장치, 광학장치, 촉매 및 에너지 관련장치를 비롯한 다양한 분야의 소재로 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C08J 3/28** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10052911

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 산업기술평가관리원

연구사업명 제조기반산업핵심기술개발사업(생산기반)

연구과제명 웨어러블 기기용 12층 Any layer Multi-flexible PCB 배선의 친환경 일괄 도금 기술 개발(RCMS)

기 여 율 1/1

주관기관 대덕 GDS

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 반응물로서 액체 상태의 순수 아닐린 단량체(aniline monomer)와 금속 전구체(metal precursor)인 금속염만을 혼합하여, 산화제 첨가 없이 산화환원반응을 통해 복합체를 형성하는 단계;
- b) 반응 중인 단량체와 금속 전구체 혼합물에 초음파를 방사하여, 복합체 형상의 균일성을 유지하도록 하는 단계; 및
- c) 휴지기를 두어, 중합반응을 종결하고 분자량을 증가시키는 단계;를 포함하며,

상기 a) 단계에서 사용하는 금속 전구체(metal precursor)의 종류에 따라 합성되는 금속-폴리아닐린 복합체의 형상이 다르게 제어되는 것임을 특징으로 하는,

금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 a) 단계의 금속 전구체는 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 지르코늄(Zr), 비스무트(Bi), 탄탈럼(Ta), 망가니즈(Mn), 알루미늄(Al) 및 세륨(Ce) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속염인 것을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 육염화백금산(chloroplatinic acid hexahydrate,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )이고, 육각 판상 형태로 형상이 제어된 백금-폴리아닐린 복합체를 수득하는 것임을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 사염화팔라듐산 칼륨(potassium tetrachloropalladate,  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ )이고, 육면체 형태로 형상이 제어된 팔라듐-폴리아닐린 복합체를 수득하는 것임을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 a) 단계는 아닐린 단량체와 금속 전구체를 혼합한 후, 공기 배기(purging)를 통해 용존산소를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 공기 배기는 질소( $N_2$ ), 아르곤(Ar), 헬륨(He), 제논(Xe), 크립톤(Kr) 및 네온(Ne) 중에서 선택된 1종 이상의 비활성 기체를 사용해 수행되는 것임을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 a) 단계에서 형성되는 복합체는 금속-폴리아닐린 복합체 또는 금속-올리고머 복합체인 것을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 b) 단계의 초음파 방사는 초음파 혼(ultrasound horn) 또는 초음파 세척기(ultrasonic cleaner)를 사용해 수행되는 것임을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 b) 단계의 초음파 방사는 초음파 주파수 20 kHz 내지 100kHz, 초음파 출력 1 W 내지 100 W, 초음파 방사시간 1분 내지 500시간, 및 0℃ 내지 180℃의 항온 조건에서 수행되는 것임을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 c) 단계는 초음파 방사 처리된 결과물을 별도의 화학적 처리 없이 10℃ 내지 180℃의 일정한 온도로 12시간 내지 500시간 동안 보관하여 수행되는 것임을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 c) 단계 이후 추가 중합반응 유도를 위해 금속염을 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 c) 단계 이후 합성된 금속-폴리아닐린 복합체를 분리 및 수집하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

원심분리기를 이용해 금속-폴리아닐린 복합체를 분리하고, 막 여과기(membrane filter)를 이용해 금속-폴리아닐린 복합체를 수집하는 것을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법.

#### 청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따라 합성되어, 균일하게 일정한 형상으로 형상이 제어된 금속-폴리아닐린 복합체.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 금속-폴리아닐린 복합체는 유기 전자장치 또는 유기 광학장치의 소재로 사용되는 것을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체.

#### 청구항 16

제14항에 있어서,

상기 금속-폴리아닐린 복합체는 화학반응의 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 금속-폴리아닐린 복합체.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 별도의 산화제 첨가 없이 액체 상태의 순수 아닐린 단량체와 금속 전구체만을 혼합한 후 이를 초음파 방사 처리함으로써, 금속 전구체의 종류에 따라 금속-폴리아닐린 복합체의 형상을 적절히 결정, 제어하고, 이러한 형상의 균일도를 증가시키며, 종래 과량의 산화제 사용으로 인한 폴리아닐린의 물성 감소를 방지할 수 있는 금속-폴리아닐린 복합체의 합성 및 형상 제어 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명에 따라 일정한 형상으로 합성된 금속-폴리아닐린 복합체는 전자장치, 광학장치, 촉매 및 에너지 관련장치를 비롯한 다양한 분야의 소재로 활용될 수 있다.

#### 배경 기술

[0003] 고분자는 일상생활에서부터 공학기술에 이르기까지 다양한 분야에서 사용되고 있다. 그 이유는 안정적이며 내화학적 성질을 지니고 있고 단량체나 중합정도 그리고 중합방법에 따라서 다양한 물성을 보이기 때문이다. 또한 카본섬유나 유리섬유와 같은 물질이 첨가된 엔지니어링 플라스틱의 경우는 물리적 특징이 비약적으로 상승하여 보다 높은 물성이 필요한 정밀한 기계장치의 부품이나 건축자재로도 사용이 가능하다. 특히 전도성 고분자의 발명은 고분자 응용범위의 한계를 뛰어넘을 수 있는 계기가 되었다. 고분자가 전기적 전도성을 가지게 되고 기존 금속 소재를 대체하는 전자장치의 소재로 사용될 수 있게 되면서 전도성 고분자는 플렉서블 디스플레이(flexible display)와 같은 유기 전자장치에 있어서 핵심 소재가 되었다.

[0004] 폴리아닐린(polyaniline)은 일반적인 고분자 물질과 달리 환경적으로 안정할 뿐만 아니라 전기적, 열전기적, 광학적 성능을 나타내기 때문에 차세대 전자장치의 소재로서 큰 주목을 받고 있다. 특히 전도성 폴리아닐린은 2차 전지, 태양전지, 센서, 발광다이오드 등 다양한 전자소자의 재료로 광범위하게 사용 가능할 것으로 기대되고 있다.

[0005] 이러한 폴리아닐린은 주로 단위체인 아닐린(aniline)을 산화시켜 합성하는데, 아닐린을 산화시키는 방법에 따라 크게 화학적 합성과 전기화학적 합성의 두 가지 방식으로 제조되고 있다. 화학적 합성법은 일반적으로 수용액

기반 하에서 과황산암모늄(ammonium persulfate)과 같은 산화제를 이용하여 아닐린을 중합하는 방법이며, 필요에 따라 염산, 황산, 질산 등 다양한 종류의 산(acid)을 첨가시키기도 한다. 이와 달리 전기화학적 합성법에서는 별도의 산화제 없이 전기화학적으로 아닐린을 산화시켜 폴리아닐린을 합성한다. 그러나 전기화학적 합성법은 방법의 특성상 상대적으로 생산성이 낮아 폴리아닐린 박막 형성 등 특정한 목적에만 주로 사용하고 있다.

[0006] 즉, 폴리아닐린의 상용화를 위해서는 중합방법이 비교적 간단하고 수율이 높은 화학적 합성법이 유리하다. 이에 화학적 합성법을 기반으로 폴리아닐린의 전기적/광학적 특성을 향상시키기 위한 연구가 많이 진행되고 있으며, 폴리아닐린의 전기적/광학적 특성 향상을 위해서는 폴리아닐린의 도핑(doping)을 통한 구조 변경이 필수적이다. 도핑은 폴리아닐린의 산처리(acid treatment)를 통해 이미노기(imino group)에 양성자를 부가(protonation)하여 전도성을 증가시키는 방법으로, 산처리에 사용하는 산의 종류에 따라서도 그 특성을 변화시킬 수 있다.

[0007] 또한, 폴리아닐린의 특성은 반응온도, 반응물의 농도, 첨가제 등 화학적 합성법의 조건에 따라 변화한다. 하지만 화학적 합성법은 과도하게 첨가된 산화제와 용액의 이온 강도가 폴리아닐린 합성에 미치는 영향이 크기 때문에, 합성된 폴리아닐린의 물성을 예측하기 어렵다. 특히 합성반응에 필요 이상으로 첨가된 산화제는 폴리아닐린의 물성을 크게 저하시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 산화제의 농도 조절이 매우 중요한데, 이를 정확히 조절할 수 있는 기술이 아직 미비한 상태이다.

[0008] 한편, 폴리아닐린을 실제로 전자 소재로 이용하기 위해서는 그 크기나 형상을 제어해야 할 필요가 있다. 일반적으로 알려진 폴리아닐린의 형상은 일정한 형태가 없는 무정형, 작은 조각 형태 및 구형 형태가 있으며 합성방법에 따라 섬유(fiber) 형태로 만드는 경우들이 보고되어 있다. 폴리아닐린의 형상을 조절하기 위한 기본적인 방법은 형판(template)을 이용하는 방법이다. 이러한 형판은 크게 두 종류로서, 제올라이트(zeolite), 오팔(opal), 멤브레인(membrane)과 같은 단단한 형판(hard template)과 블록 중합체(block polymer), 계면활성물질(surfactant)과 같은 부드러운 형판(soft template)으로 나뉜다. 이러한 형판을 이용한 폴리아닐린의 합성은 마이크로 혹은 나노 크기의 형상을 만드는데 큰 도움을 주며 형상의 제어를 가능하게 한다. 그러나 형판을 이용하는 방법은 순도가 높은 폴리아닐린을 얻기가 힘들고 폴리아닐린 중합 후 형판을 제거해주는 과정이 요구되는 등 공정이 번거롭다는 문제가 있다.

[0009] 이에, 최근 계면 중합법과 같은 형판 없이 형상을 제어하는 방법들이 연구되고 있으나, 역시 그 과정이 복잡하고 수율이 낮다는 문제점이 남아있다. 특히 현재까지의 합성방법들은 아직 점이나 선과 같은 단순 형상에 머물러 있을 뿐 완전한 평면이나 입체 구조에는 이르지 못해 폴리아닐린의 활용도 확장에 걸림돌이 되고 있다.

[0010] 아울러, 폴리아닐린이 기존의 전자 소재들을 완전히 대체하기 위해서는 물리적/전기적 특성을 지금보다 더 향상시킬 필요가 있으며, 이를 달성하기 위한 방법으로 폴리아닐린과 금속을 혼합하는 방법이 있다. 이러한 금속의 혼합은 폴리아닐린에 추가적인 기능을 부여할 수 있어 그 응용범위도 넓힐 수 있다. 하지만 대부분의 금속-폴리아닐린 혼합물의 경우 일정한 형상을 나타내지 않는 무정형에 가까운 경우가 많고 형상을 제어하기가 어려워 전자 소재로의 실제 적용에는 한계가 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0648893호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 폴리아닐린의 화학적 합성법에 기반하되 종래 산화제 사용으로 인한 부작용을 예방하고, 특히 금속-폴리아닐린 복합체의 형상을 효율적으로 제어함과 더불어 그 모양 및 크기의 균일도를 크게 향상시켜 전자장치 등 다양한 분야에의 활용도를 극대화할 수 있는 새롭고 간편한 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0013] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 a) 반응물로서 액체 상태의 순수 아닐린 단량체(aniline monome

r)와 금속 전구체(metal precursor)인 금속염만을 혼합하여, 산화제 첨가 없이 산화환원반응을 통해 복합체를 형성하는 단계; b) 반응 중인 단량체와 금속 전구체 혼합물에 초음파를 방사하여, 복합체 형상의 균일성을 유지하도록 하는 단계; 및 c) 휴지기를 두어, 중합반응을 종결하고 분자량을 증가시키는 단계;를 포함하며, 상기 a) 단계에서 사용하는 금속 전구체(metal precursor)의 종류에 따라 합성되는 금속-폴리아닐린 복합체의 형상이 다르게 제어되는 것임을 특징으로 하는, 금속-폴리아닐린 복합체의 합성방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명의 다른 측면으로, 상기 방법으로 합성되어, 균일하게 일정한 형상으로 형상이 제어된 다용도 금속-폴리아닐린 복합체를 제공한다.

### 발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면 폴리아닐린의 고분자 중합에 있어 기존 합성법과 같은 산화제를 필요로 하지 않고 아닐린 단량체와 금속염의 산화환원반응(전자교환)을 통해 합성이 가능한바, 과량의 산화제로 인한 폴리아닐린의 물성 감소와 같은 부정적 영향을 배제할 수 있다.

[0016] 특히, 첨가된 금속염에 따라 금속-폴리아닐린 복합체의 형상을 제어할 수 있기 때문에 종래 점이나 선에 머물렀던 폴리아닐린 형상의 다양화를 구현할 수 있고, 초음파 처리를 통해 이러한 금속-폴리아닐린 복합체 형상(모양 및 크기)의 균일도 또한 증가시킬 수 있는 차별화된 장점을 지닌다.

[0017] 또한, 종래 형판(template)을 이용한 폴리아닐린의 형상 조절방법과 달리 간편한 공정을 통해 효율적으로 형상이 제어된 금속-폴리아닐린 복합체를 합성할 수 있다.

[0018] 이처럼, 본 발명에 따라 합성된 형상이 제어된 금속-폴리아닐린 복합체는 플렉서블(flexible) 디스플레이와 같은 다양한 전자장치 내지 광학장치의 소재로 사용될 수 있으며, 나아가 내부에 포함되어 있는 금속물질을 촉매로 사용하여 에너지 관련 분야에도 활용이 가능할 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 금속-폴리아닐린 복합체의 합성공정을 개략적으로 나타내는 블록도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-폴리아닐린 복합체 합성에 사용되는 초음파 혼 장치의 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속-폴리아닐린 복합체 합성에 사용되는 초음파 세척기 장치의 개략도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 백금-폴리아닐린 복합체의 주사 전자 현미경 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 백금-폴리아닐린 복합체의 광학 현미경 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 팔라듐-폴리아닐린 복합체의 주사 전자 현미경 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 백금-폴리아닐린 복합체를 합성 시 초음파 처리의 유무에 따른 결과를 비교하여 보여주는 주사 전자 현미경 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0021] 본 발명에 따른 금속-폴리아닐린 복합체(metal-polyaniline composite)의 합성방법은,

[0022] a) 반응물로서 액체 상태의 순수 아닐린 단량체(aniline monomer)와 금속 전구체(metal precursor)인 금속염만을 혼합하여, 산화제 첨가 없이 산화환원반응을 통해 복합체를 형성하는 단계;

[0023] b) 반응 중인 단량체와 금속 전구체 혼합물에 초음파를 방사하여, 복합체 형상의 균일성을 유지하도록 하는 단계; 및

[0024] c) 휴지기를 두어, 중합반응을 종결하고 분자량을 증가시키는 단계;를 포함하며,

[0025] 상기 a) 단계에서 사용하는 금속 전구체(metal precursor)의 종류에 따라 합성되는 금속-폴리아닐린 복합체의 형상이 다르게 제어되는 것임을 특징으로 한다(도 1 참조).

[0026] 상기 a) 단계는 반응물로서 아닐린 단량체(aniline monomer)와 금속 전구체(metal precursor)만을 혼합하여 별

도의 산화제 첨가 없이 금속의 환원과 아닐린의 산화를 통해 복합체를 형성하는 단계로서, 이때 투입하는 금속 전구체의 종류에 따라 금속-폴리아닐린 복합체의 형상이 특이적으로 결정된다.

- [0027] 상기 아닐린은 염산 아닐린과 같은 아닐린염이나 용매에 아닐린을 녹인 아닐린 용액이 아닌 순수 아닐린 단량체로서 상온에서 액체로 존재하는 것이며, 금속염을 녹이는 용매이자 폴리아닐린 중합을 위한 단량체로 이용된다. 상기 아닐린은 아미노기(amine group)를 가지는 벤젠 고리(benzene ring)를 의미하며, 필요에 따라 아닐린에 벤젠 고리 또는 알킬 사슬(alkyl chain)이 추가된 물질을 사용할 수도 있다. 또한 본 발명은 금속-폴리아닐린 복합체를 합성하기 위한 것으로 아닐린 단량체를 대표적으로 예시하고 있지만, 아닐린 단량체 외에 피롤(pyrrole), 싸이오펜(thiophene)과 같은 전도성 고분자의 단량체; 및 산화 중합을 통해 고분자로 중합되는 모든 고분자의 단량체;로서 일정 온도에서 액체 상태로 존재하는 순수 유기 물질들이 상기 아닐린 단량체의 대체 물질이 될 수 있다.
- [0028] 상기 금속 전구체는 반응물임과 동시에, 합성되는 금속-폴리아닐린 복합체의 형상을 제어하는 요소로서, 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 지르코늄(Zr), 비스무트(Bi), 탄탈럼(Ta), 망가니즈(Mn), 알루미늄(Al) 및 세륨(Ce) 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속염 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0029] 일 구체예로, 상기 금속 전구체는 육염화백금산(헥사클로로 백금(IV)산; chloroplatinic acid hexahydrate,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )일 수 있으며, 이 경우 육각 판상 형태로 형상이 제어된 백금-폴리아닐린 복합체가 최종 수득된다.
- [0030] 다른 구체예로, 상기 금속 전구체는 사염화팔라듐산 칼륨(potassium tetrachloropalladate,  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ )일 수 있으며, 이 경우 육면체 형태로 형상이 제어된 팔라듐-폴리아닐린 복합체가 최종 수득된다.
- [0031] 본 단계에는 아닐린 단량체와 금속 전구체를 혼합한 후, 공기 배기(purging)를 통해 용존산소를 제거하는 과정이 더 포함될 수 있다. 이때 공기 배기는 질소( $\text{N}_2$ ), 아르곤(Ar), 헬륨(He), 제논(Xe), 크립톤(Kr) 및 네온(Ne) 중에서 선택된 1종 이상의 비활성 기체를 사용해 수행할 수 있다.
- [0032] 구체적으로, 본 단계는 전술한 종류의 금속염 10 mM 내지 500 mM을 액체 상태의 아닐린과 혼합하여 0℃ 내지 50℃의 온도로 30분 이상 교반한 후, 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같은 항온조를 이용해 온도를 0℃ 내지 180℃로 일정하게 유지시키고, 이와 함께 전술한 바와 같은 비활성 기체를 이용해 공기 배기를 10분 내지 500분 동안 진행함으로써 수행될 수 있다.
- [0033] 본 단계에서 형성되는 복합체는 금속-폴리아닐린 복합체 또는 금속-올리고머 복합체일 수 있다. 즉 본 단계를 통해 폴리아닐린 자체가 합성될 수도 있고, 올리고머 상태의 물질이 합성될 수도 있으며, 어느 경우든 후술의 휴지 단계까지 거치면 최종적으로는 금속-폴리아닐린 복합체로서 수득된다.
- [0034] 상기 b) 단계는 반응 중인 단량체와 금속 전구체 혼합물에 초음파를 인가하여 복합체(예컨대, 금속-폴리아닐린 복합체) 형상의 균일도를 상승시키는 단계이다.
- [0035] 본 단계에서, 초음파는 초음파 혼(ultrasound horn 또는 ultrasonic horn) 또는 초음파 세척기(ultrasonic cleaner) 등 다양한 초음파 발생장치를 이용해 방사할 수 있다.
- [0036] 초음파 발생장치의 초음파 방사 주파수는 20 kHz 내지 100kHz, 초음파 출력은 1 W 내지 100 W, 초음파 방사시간은 1분 내지 500시간 정도일 수 있고, 초음파 방사 시에는 항온조로 온도를 0℃ 내지 180℃(예컨대, 0℃ 내지 90℃)로 일정하게 유지하는 것이 바람직하다.
- [0037] 상기 c) 단계는 b) 단계를 거친 결과물에 일정 온도 및 시간 동안의 휴지기를 두어 중합반응이 종결되고 분자량이 증가되도록 하는 단계이다.
- [0038] 일 구체예로, 본 단계는 초음파 방사 처리된 결과물을 별도의 화학적 처리 없이 10℃ 내지 180℃(예컨대, 10℃ 내지 100℃)의 일정한 온도로 12시간 내지 500시간 동안 보관하여 수행할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 단계 이후 추가의 중합반응을 유도하기 위해 금속염을 첨가하는 단계를 더 수행될 수 있다. 이때 첨가하는 금속염은 a) 단계에서 사용한 것과 동일하거나 다른 종류의 금속염을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 동일한 종류의 것을 다시 사용한다.

- [0040] 상기 a) 단계 내지 c) 단계를 거친 이후에는, 합성된 금속-폴리아닐린 복합체를 실질적으로 확보하기 위한 분리 단계 및 수집 단계가 추가적으로 수행될 수 있다.
- [0041] 상기 합성된 금속-폴리아닐린 복합체의 분리 단계는 원심분리기를 이용해 수행할 수 있으며, 예를 들어 100 rpm 내지 10000 rpm의 속도로 10분 내지 300분 동안 1회 내지 10회 원심분리하여 생성물을 분리해낼 수 있다. 이때 용매로는 탈이온수 또는 에탄올(ethanol), 아세톤(acetone), 아이소프로판올(isopropanol)과 같은 유기용제를 사용할 수 있다.
- [0042] 상기 합성된 금속-폴리아닐린 복합체의 수집 단계는 막 여과기(membrane filter)를 이용해 수행할 수 있으며, 예를 들어 공극 크기(pore size)가 0.1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 인 막 여과기를 이용해 분리된 생성물을 수집할 수 있다. 또한 이렇게 수집된 금속-폴리아닐린 복합체를 대기 또는 진공 조건에서 10℃ 내지 50℃의 온도로 건조함으로써 본 발명에 따른 합성과정을 마무리할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전술한 본 발명의 방법에 따라 합성된 금속-폴리아닐린 복합체가 제공된다.
- [0044] 본 발명의 금속-폴리아닐린 복합체는 합성 시 사용한 금속염에 따라 특유의 일정한 형상을 갖게 되고, 초음파 처리를 통해 모양 및 크기 면에서의 균일도 또한 크게 향상된 것이다. 이러한 본 발명의 금속-폴리아닐린 복합체는 유기 전자장치 및 유기 광학장치의 소재는 물론, 화학반응의 촉매로도 사용 가능하며, 제어된 형상 특성을 통해 다양한 산업분야에서 그 활용도가 매우 클 것으로 예상된다.
- [0045] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0046] **실시예 1: 육각 판상 형태로 형상이 제어된 백금-폴리아닐린 복합체의 합성**
- [0047] (1) 아닐린과 금속 전구체의 혼합
- [0048] 20 mM의 육염화백금산( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )과 10 ml의 아닐린(액체 상태)을 혼합하여 상온에서 30분 동안 교반하였다. 교반 후 혼합물의 색이 투명한 주황색에서 짙은 검정색으로 변한 것을 확인할 수 있었다. 완전하게 혼합된 혼합물을 비활성 기체인 아르곤(Ar)을 사용하여 30분 동안 공기 배기해 주었다.
- [0049] (2) 초음파 방사 및 휴지
- [0050] (1) 과정을 거친 혼합물에 초음파 혼(20 kHz 발생)을 이용하여 8 W의 출력으로 3시간 동안 초음파를 방사하였다. 초음파 방사 시에 용액의 온도는 항온조를 이용하여 10℃로 일정하게 유지시켰고, 초음파 방사 이후에는 상온에서 약 24시간 동안 용액을 보관하였다.
- [0051] (3) 분리 및 수집
- [0052] 상기 초음파 방사와 휴지기간을 거쳐 합성된 백금-폴리아닐린 복합체를 원심분리기(10000 rpm)를 이용하여 30분 동안 미반응물과 분리하였다. 원심분리 이후, 분리된 백금-폴리아닐린 복합체를 에탄올에 재분산시켰으며, 이를 막 여과기(공극 크기: 0.45  $\mu\text{m}$ )를 이용해 여과하여 백금-폴리아닐린 복합체를 수집한 다음, 상온에서 완전히 건조시켰다. 건조된 백금-폴리아닐린 복합체의 색상은 자주색으로 확인되었다.
- [0053] **실시예 2: 육면체 형태로 형상이 제어된 팔라듐-폴리아닐린 복합체의 합성**
- [0054] 금속 전구체로서 육염화백금산 대신 사염화팔라듐산 칼륨( $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ )을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하다.
- [0055] **실험예: 합성된 금속-폴리아닐린 복합체의 형상 및 균일성 확인**
- [0056] (1) 백금-폴리아닐린 복합체의 주사 전자 현미경 사진
- [0057] 실시예 1에 따라 합성·수집된 백금-폴리아닐린 복합체의 주사 전자 현미경 사진을 도 4에 나타내었다.
- [0058] 합성된 백금-폴리아닐린 복합체는 크기나 모양이 비교적 균일함을 확인할 수 있다. 단일 백금-폴리아닐린 복합체 결정의 평균 크기는 가로 약 1  $\mu\text{m}$ , 세로 약 4.7  $\mu\text{m}$ , 높이 약 0.3  $\mu\text{m}$ 이었다.
- [0059] (2) 백금-폴리아닐린 복합체의 광학 현미경 사진
- [0060] 실시예 1에 따라 합성·수집된 백금-폴리아닐린 복합체의 광학 현미경 사진을 도 5에 나타내었다.

- [0061] 광학 현미경 사진을 통해서도 백금-폴리아닐린 복합체가 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다.
- [0062] (3) 팔라듐-폴리아닐린 복합체의 주사 전자 현미경 사진
- [0063] 실시예 2에 따라 합성·수집된 팔라듐-폴리아닐린 복합체의 주사 전자 현미경 사진을 도 6에 나타내었다.
- [0064] 금속 전구체로서 팔라듐염을 사용한 경우, 백금염을 사용한 경우와 다른 형상이 얻어짐을 확인할 수 있었다. 즉 실시예 1에 따라 합성한 백금-폴리아닐린 복합체의 경우 육각 판형으로 형상이 제어된 반면, 실시예 2에 따라 합성한 팔라듐-폴리아닐린 복합체의 경우 육면체로 형상이 제어되었다.
- [0065] 이러한 결과는 본 발명에 따른 금속-폴리아닐린 복합체 합성 시 금속염에 의해 폴리아닐린의 형상이 결정되며, 금속염을 바꾸어 주는 것에 따라 그 형상을 제어할 수 있다는 것을 보여준다.
- [0066] (4) 초음파 처리의 유무에 따른 균일도 차이
- [0067] 백금-폴리아닐린 복합체 합성 시 초음파를 가한 것과 가하지 않고 합성한 것을 비교하기 위한 주사 전자 현미경 사진을 도 7에 나타내었다.
- [0068] 초음파를 가하지 않은 경우(좌측 도면) 육각형의 판상을 일부 확인할 수 있었지만 그 형태가 매우 불규칙하였다. 반면 초음파를 가해 합성한 경우(우측 도면) 모양 및 크기가 비교적 균일한 육각형 판상 형태의 백금-폴리아닐린 복합체가 얻어졌다.
- [0069] 이러한 결과는 초음파를 통해 형상의 균일도를 증가시킬 수 있다는 것을 보여준다.
- [0070] (5) 결과 검토
- [0071] 본 발명은 별도의 산화제 없이 아닐린 단량체와 금속 전구체를 이용하여 금속-폴리아닐린 복합체를 형성할 수 있어 과량의 산화제로 인한 물성 감소의 영향이 없다는 장점이 있다.
- [0072] 또한, 본 발명의 합성방법에 따르면 금속 전구체로 인해 폴리아닐린이 기존의 섬유(직선) 형상을 벗어나 3차원의 입체(내지 완전한 평면) 형상을 가지게 되고, 넣어 준 금속염에 따라 그 형상을 제어할 수 있었다.
- [0073] 나아가, 합성 시 초음파를 사용하여 그 형상의 균일도까지 향상시킬 수 있음을 제시하였다.
- [0074] 요컨대, 본 발명에 따른 합성방법을 통해 형상이 제어된 금속-폴리아닐린 복합체는 다양한 전자장치의 소재로 사용될 수 있으며, 금속-폴리아닐린 복합체의 내부에 포함되어 있는 금속을 촉매로 이용하여 에너지 관련분야에도 적용 가능성이 높을 것으로 기대된다.

도면

도면1

**아닐린 단량체 + 금속 전구체**

☞ 산화제: 첨가 X

☞ 금속 전구체: 복합체의 형상 결정



**초음파 방사**

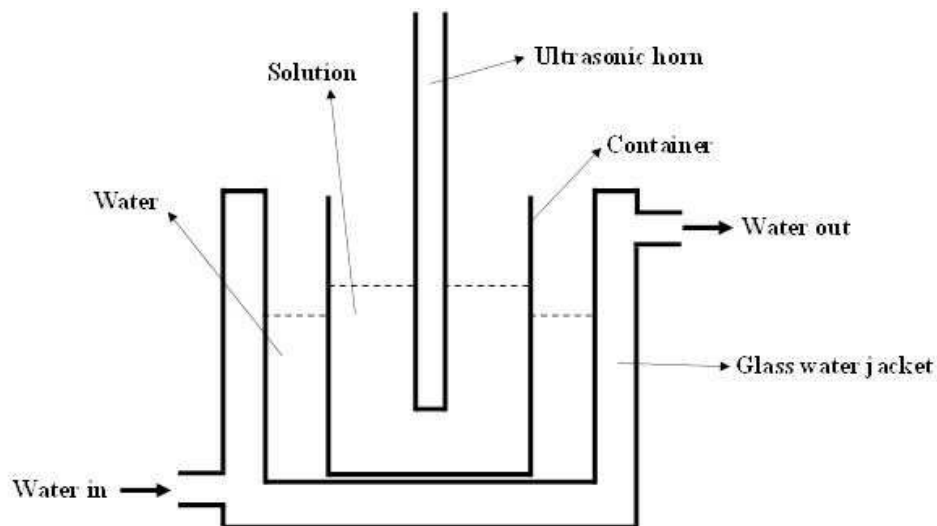
☞ 복합체 형상의 균일도 증가



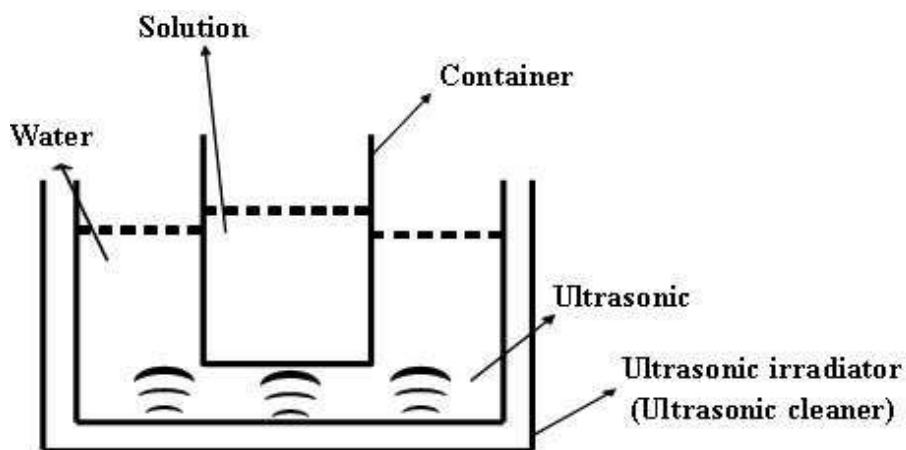
**휴지**

☞ 반응 종결 및 분자량 증가

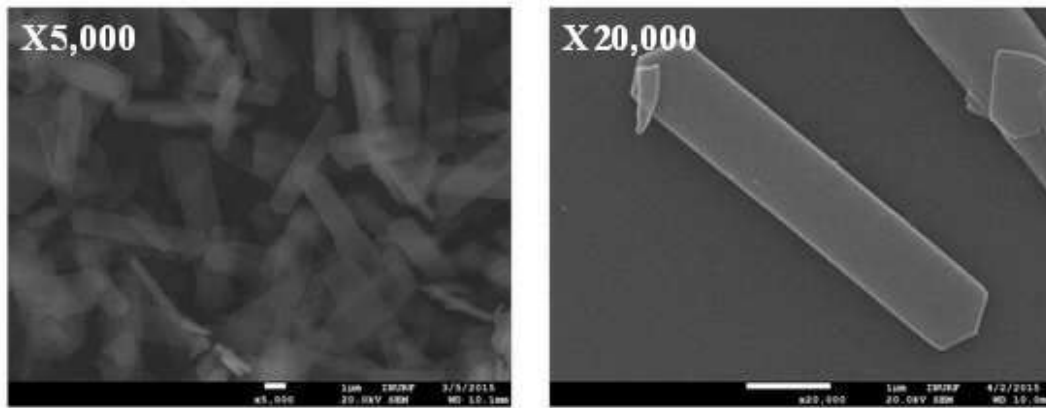
도면2



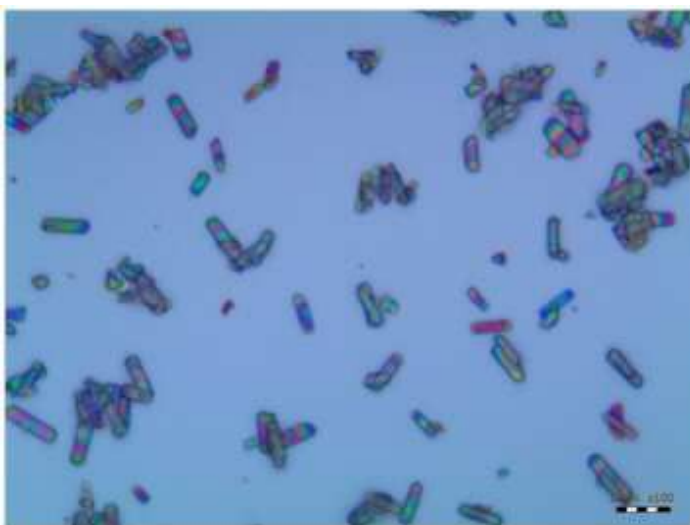
도면3



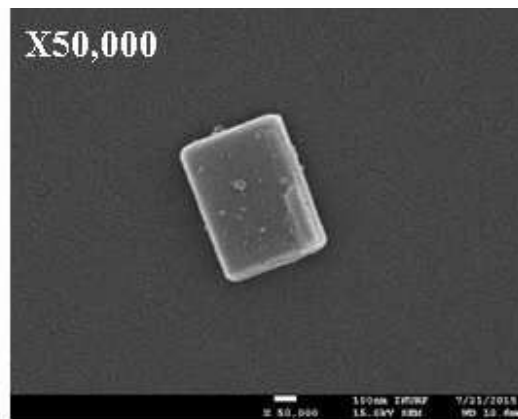
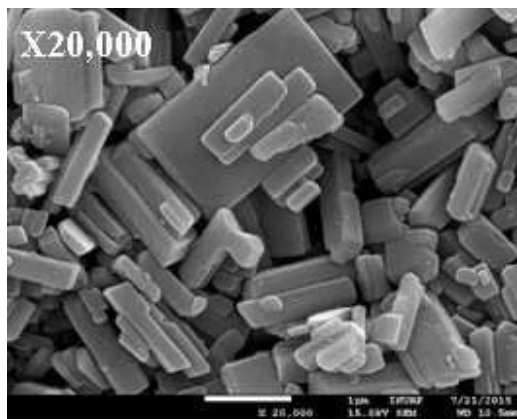
도면4



도면5



도면6



도면7

