

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0030149 (43) 공개일자 2013년03월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>B82Y 40/00</i> (2011.01)		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(21) 출원번호	10-2011-0093720	(72) 발명자 양성윤 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 203동 804호 (전민동, 엑스포아파트)
(22) 출원일자	2011년09월16일	박성호 경기도 광주시 퇴촌면 천진암로522번길 63-17
심사청구일자	2011년09월16일	(74) 대리인 특허법인 충정

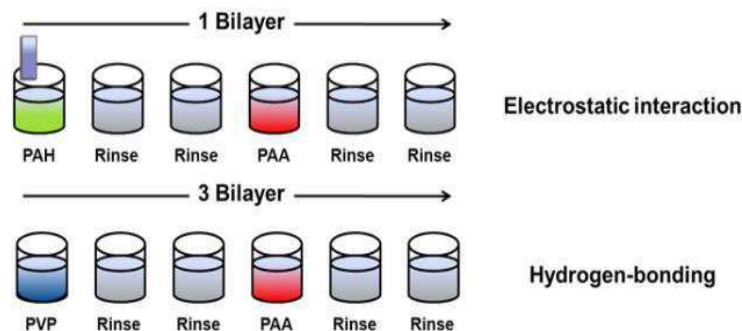
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 금속 나노 입자 제조방법

(57) 요약

본 발명은 상호결합을 할 수 있는 관능기를 가진 고분자를 수용액 상태에서부터 LbL(layer-by-layer)방법을 기반으로 고분자 전해질 다층막을 형성한 후, 상기 고분자전해질 다층막 내부에서 금속이온의 이온결합, 환원반응을 통해 금속 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 기존 금속 나노입자 합성시에는 고온, 고압의 특수 장치나 계면 활성제 등 첨가제를 사용하였던 것과 비교하여, 본 발명은 계면 활성제나 분산매 등을 첨가하거나 진공조건 등의 복잡한 조건의 필요없이, 원치 않은 나노 입자의 응집을 방지할 수 있고 크기가 조절된 나노입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한 고분자 박막의 관능기를 사용하여 금속을 이용상태로 분산, 결합한 후 입자로 환원시키기 때문에 자연스럽게 분산되어 합성되기 때문에 기존의 나노입자 합성법 보다 훨씬 간편하고 효율적이라는 효과가 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0013583
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자 지원사업(여성과학자)
연구과제명	다기능성 미세유체소자개발을 위한 고분자 코팅 및 분리막 소재 연구
주관기관	충남대학교
연구기간	2011.05.01 ~ 2012.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0001195
부처명	교육과학기술부
연구사업명	선도연구센터 지원사업(Active Polymer Center for Pattern Integration)
연구과제명	바이오활성 표면제어 패턴 소재
주관기관	충남대학교
연구기간	2011.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

기관상에 고분자 전해질 용액을 적층하여 고분자 전해질 다층막을 형성하는 단계;

상기 고분자 전해질 다층막에 금속이온을 결합시키는 단계; 및

상기 금속이온을 환원시키는 단계를 포함하는 금속 나노입자 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질 다층막 형성 단계는,

폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride), PAH) 전해질 용액과 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), PAA), 폴리메타아크릴산(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 및 히알루론산(hyaluronic acid, HA)으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 전해질 용액에 기관을 침지하여 1차 박막을 형성하는 단계; 및

폴리(비닐피롤리돈)(poly(vinyl pyrrolidone), PVP) 전해질 용액과 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), PAA), 폴리(메타아크릴산)(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 및 히알루론산(hyaluronic acid, HA)으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 전해질 용액에 기관을 침지하여 2차 박막을 형성하는 단계로 이루어진 금속 나노입자 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 1차 박막 형성 단계를 1번 실시하고, 상기 2차 박막 형성 단계를 1 ~ 4회 반복 실시하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 1차 및 2차 박막 형성 단계를 1 ~ 20회 반복 실시하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질 다층막 형성 단계 이후 고분자 전해질 다층막을 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 열처리 단계는 80~180℃에서 4~36 시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 이온 결합 단계는 고분자 전해질 다층막을 금속 수용액에 침지하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 금속 이온 환원 단계는 고분자 전해질 다층막을 환원제에 침지하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 환원제는 히드라진(hydrazine: N_2H_4), 차아인산 나트륨(sodium hypophosphite: NaH_2PO_2), 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride: $NaBH_4$), 디메틸아민 보란(DMAB: dimethylamine borane: $(CH_3)_2NHBH_3$), 포름알데히드(formaldehyde: $HCHO$), DMAB(Dimethylamine boran) 및 아스코르빈산(ascorbic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 금속이온 환원 단계 이후 고분자 전해질 다층막을 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 열처리 단계는 80~190℃에서 2~12 시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

기 금속은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 니켈(Ni), 코발트(Co), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 루테튬(Ru), 철(Fe), 로듐(Rh) 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 레이저-바이-레이저 방법을 이용한 금속 나노 입자 제조 방법, 및 상기 제조 방법에 의해 제조된 금속 나노 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 요즘 신재생에너지로서의 여러 가지 에너지원에 대한 연구가 활발하다. 휴대성이 가능한 전지재료에서 효율성을 높이는 문제는 전극재료로 사용되거나 촉매능을 가진 기능막에 사용되는 귀금속의 사용량은 줄이면서 기능은 극대화할 수 있는 새로운 금속 나노 구조물의 형성이 한 몫 한다고 볼 수 있다.

[0003] 특히, 금속 나노 입자는 입자의 크기가 나노미터 수준으로 작아지면서 벌크 상태에 비해 전기적, 자기적, 광학적, 화학적, 및 촉매 특성 등이 크게 향상되거나 벌크 상태에서의 특성과는 다른 독특한 특성을 나타낸다.

[0004] 기존의 금속 나노 입자를 제조하는 방법은 크게 기상법과 용액법(colloid법)이 있는데, 플라즈마나 기체 증발법을 사용하는 기상법의 경우 고가의 장비가 요구되는 단점이 있어, 대량생산에 용이한 용액법이 주로 사용되고 있다.

[0005] 이러한 용액법에 의한 금속 나노 입자의 제조방법은 지금까지 수계에서 금속 화합물을 해리시킨 후 환원제나 계면활성제를 사용하여 히드로졸(hydrosol) 형태의 금속 나노 입자를 제조하는 방법이 있다. 또 다른 방법으로 상 이동법이 있는데, 수계상에서 비수계상으로 화합물을 이동시킴으로써 비수계에 분산 가능한 금속 나노 입자를 형성시키는 방법이 있다. 그러나 이러한 종래의 방법으로 금속 나노 입자를 제조하는 경우 금속 화합물 용액의

농도에 제한을 받아 수율이 매우 낮은 한계가 있다.

- [0006] 즉 금속 화합물의 농도가 0.01M 이하에서야 균일한 크기를 가지는 금속 나노 입자를 형성할 수 있었다. 따라서 수득되는 금속 나노 입자의 양도 한계가 있어 그램 단위 이상으로 균일한 크기의 금속 나노 입자를 얻기 위해서는 1000 리터 이상의 반응기가 요구되었다. 따라서 효율적인 대량생산에 제한을 받아오고 있었다. 게다가 상 이동법에 의할 경우 상 이동제가 반드시 요구되어 생산비용의 증가의 원인이 되고 있다.
- [0007] 더욱이 캐핑 분자로 알카노에이트를 가지는 금속 나노 입자를 제조하기 위해서는 종래에는 적어도 2단계 이상 거쳐야 하기 때문에 공정상 번거롭다.
- [0008] 구체적으로, 은 나노 입자 제조방법을 예로 들면 알카노익 에시드 수용액에 NaOH를 첨가하여 Na-알카노에이트가 합성되는 단계, 물에 해리된 은 염과 합성된 Na-알카노에이트가 반응하여 Ag-알카노에이트 분말이 형성되는단계 및 Ag-알카노에이트 분말이 유기 용매에 녹아 가열되는 단계를 거쳐야 은 나노 입자를 얻을 수 있었다. 이렇게 여러 단계를 거쳐야 금속 나노 입자가 제조될 수 있어 시간과 노력의 낭비를 초래하였다.
- [0009] 다른 예로서, 금 나노 입자 제조방법을 살펴보면, 대한민국 공개특허공보 10-2008-0069058호는 씨드 기반-결정 성장 방법을 이용하여 금 나노 입자를 제조하는 방법을 제시하고 있는데, 반응에 첨가하는 할로젠 이온의 종류 및 농도를 조절함으로써 삼각 프리즘 형태 및 나노 막대 형태의 금 나노 입자의 제조하는 방법에 관한 것이다. 씨드 기반-결정성장 방법을 이용하여도 반응에서의 여러 변수들의 조절을 통해 금 나노 입자의 형태를 조절하는 것이 가능하지만 상기 씨드 기반-결정성장 방법은 씨드를 제조하는 단계와 씨드를 성장시키는 단계로 나뉘어져 있어 제조방법이 복잡하고, 여러 단계를 거치는 동안 수율이 낮아지는 문제가 있다.
- [0010] 따라서, 기존 금속 나노 제조방법의 단점을 해결하고, 제조방법이 간편하고 효율이 높은 새로운 금속 나노 입자 제조방법이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 이에 본 발명의 목적은 상대적으로 저렴하며 가볍고 형성이 가능한 물리적 우수성을 가진 고분자 재료를 금속 나노입자의 합성 틀로 사용하여, 고분자 전해질 박막을 제조하고, 이를 이용하여 금속 나노 입자를 합성할 수 있는 간편하고 효율적인 금속 나노입자 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 따라서, 본 발명은 목적은 기관상에 고분자 전해질 용액을 적층하여 고분자 전해질 다층막을 형성하는 단계; 상기 고분자 전해질 다층막에 금속이온을 결합시키는 단계; 및 상기 금속이온을 환원시키는 단계를 포함하는 금속 나노입자 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 또한, 상기 방법을 통해 제조된 금속 나노입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 고분자 전해질 다층막 내부에서 합성되는 금속 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 제조방법은,
- [0016] 기관상에 고분자 전해질 용액을 적층하여 고분자 전해질 다층막을 형성하는 단계; 상기 고분자 전해질 다층막에 금속이온을 결합시키는 단계; 및 상기 금속이온을 환원시키는 단계를 포함한다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에서, 상기 고분자 전해질 다층막 형성 단계는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride), PAH), 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), PAA), 폴리메타아크릴산(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 또는 히알루론산(hyaluronic acid, HA) 전해질 용액에 기관을 침지하는 과정을 통해 실시할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에서, 상기 고분자 전해질 다층막 형성 단계는,
- [0019] 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride), PAH) 전해질 용액과 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), PAA), 폴리메타아크릴산(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 및 히알루론산

(hyaluronic acid, HA)으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 전해질 용액에 기판을 침지하여 1차 박막을 형성하는 단계; 및

- [0020] 폴리(비닐피롤리돈)(poly(vinyl pyrrolidone).PVP) 전해질 용액과 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), PAA), 폴리(메타아크릴산)(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 및 히알루론산(hyaluronic acid, HA)으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 전해질 용액에 기판을 침지하여 2차 박막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일실시예에서, 상기 1차 박막 형성 단계는 1번 실시하고, 상기 2차 박막 형성 단계는 1 ~ 4회 반복 실시할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일실시예에서, 상기 1차 및 2차 박막 형성 단계를 1 ~ 20회 반복 실시할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에서, 상기 금속 이온 결합 단계는 금속 수용액에 고분자 전해질 다층막을 침지하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일실시예에서, 상기 금속 이온 환원 단계는 금속 이온이 형성된 고분자 전해질 다층막을 환원제에 침지하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일실시예에서, 상기 환원제는 히드라진(hydrazine: N_2H_4), 차아인산 나트륨(sodium hypophosphite: NaH_2PO_2), 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride: $NaBH_4$), 디메틸아민 보란(DMAB: dimethylamine borane: $(CH_3)_2NHBH_3$), 포름알데히드(formaldehyde: $HCHO$), DMAB(Dimethylamine borane) 및 아스코르빈산(ascorbic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일실시예에서, 상기 고분자 전해질 다층막 형성 단계 이후 고분자 전해질 다층막을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일실시예에서, 상기 열처리 단계는 80~180℃에서 4~36시간 동안 실시할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일실시예에서, 상기 금속이온 환원 단계 이후 고분자 전해질 다층막을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일실시예에서, 상기 열처리 단계는 80~190℃에서 2~12시간 동안 실시할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일실시예에서, 상기 금속은 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 니켈(Ni), 코발트(Co), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 루테튬(Ru), 철(Fe), 로듐(Rh) 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명은 상호결합을 할 수 있는 관능기를 가진 고분자를 수용액 상태에서부터 LbL(layer-by-layer)방법을 기반으로 고분자 전해질 다층막을 형성한 후, 상기 고분자전해질 다층막 내부에서 금속이온의 이온결합, 환원반응 등을 통해 금속 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 기존 금속 나노입자 합성시에는 고온, 고압의 특수 장치나 계면 활성제 등 첨가제를 사용하였던 것과 비교하여, 본 발명은 계면 활성제나 분산매 등을 첨가하거나 진공조건 등의 복잡한 조건의 필요없이, 원치 않은 나노 입자의 응집을 방지할 수 있고 크기가 조절된 나노입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한 고분자 박막의 관능기를 사용하여 금속을 이용상태로 분산, 결합한 후 입자로 환원시키기 때문에 자연스럽게 분산되어 합성되기 때문에 기존의 나노입자 합성법 보다 훨씬 간편하고 효율적이라는 효과가 있다. 특히 본 발명에 따른 금속 나노입자 제조방법을 통해 제조한 백금 나노입자는 산업적으로 그 활용도가 매우 높으나 제조하기 어려운 5nm 미만의 것으로서, 연료전지의 전지막, 특히 수소에 대한 강한 환원력을 요구하는 수소 전지의 전지막에 백금촉매로 유용히 활용될 수 있다는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 일실시예에서 사용된 고분자 전해질들의 화학식을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 $[(PAH/PAA)_1(PVP/PAA)_3]$ 의 다층막 제조방법을 나타낸 그림이다.
- 도 3은 PVP/PAA 20bilayer 박막의 PBS 용액(Phosphate Buffer Solution, pH 7.4)에서의 시간에 따른 변화를 관찰한 사진이다.

도 4는 [(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₄] 20 bilayer 박막의 PBS 용액(Phosphate Buffer Solution, pH 7.4)에서의 시간에 따른 변화를 관찰한 사진이다.

도 5는 가열처리한[(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₄] 20 bilayer 박막의 PBS 용액(Phosphate Buffer Solution, pH 7.4)에서의 시간에 따른 변화를 관찰한 사진이다.

도 6은 [(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₃]₂+(PAH/PAA)₁ (9bilayer) 박막의 가열처리 조건에 따른 FT-IR spectra 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 Bilayer의 증가에 따른 박막의 두께 변화를 나타낸 그래프 및 표이다.

도 8은 [(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₃]₂ (8bilayer) 박막의 백금나노입자 합성횟수에 따른 흡광도(환원시간 5분)의 차이를 나타낸 그래프이다.

도 9는 40bilayer(위)와 41bilayer(아래)의 박막에서 백금 합성횟수에 따른 흡광도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 10은 [(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₃]₅ (20bilayer) 박막에서의 TEM 이미지로서, 최종 나노입자 합성 후 180° C에서 4시간 열처리한 경우의 이미지이다.

도 11은 [(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₃]₃ (12bilayer) 박막에서 백금 나노입자를 9번 합성한 TEM image로서, 위 사진은 합성 후 열처리 하지 않은 경우, 아래 사진은 최종 합성 완료 후 열처리를 실시한 경우의 이미지이다.

도 12는 12bilayer 박막에서 백금 나노입자 합성을 9번 반복한 경우의 EDS data이다.

도 13은 12bilayer 박막에서 백금 나노입자 합성을 9번 반복한 경우의 cv data이다.

도 14는 41bilayer 박막에서 백금 나노입자 합성을 9번 반복한 경우의 cv(cyclic voltammetry) data이다.

도 15는 41bilayer 박막에서 백금 나노입자 합성을 9번 반복한 경우의 cv(cyclic voltammetry) data이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 발명은 다양한 금속입자를 나노 크기로 합성할 수 있도록 금속이온입자와 이온결합 또는 킬레이션(chelation) 결합을 형성할 수 있는 관능기를 가진 고분자를 이용하여 박막필름을 형성하고, 이러한 박막필름을 이용하여 나노 금속입자를 제조하는 기술이다.
- [0034] 본 발명에 따른 금속 나노입자 제조방법에 의한 고분자 박막은 상호결합을 할 수 있는 관능기를 가진 고분자를 수용액 상태에서부터 LbL(layer-by-layer)방법을 기반으로 고분자 전해질 코팅막을 형성하여 제조하였으며, 본 발명은 상기 형성된 고분자전해질 박막 내부에서 금속 나노입자를 합성하기 위하여 전기화학적 재료 및 방법을 규명하였다.
- [0035] Layer-by-layer 자기 조립 방법을 이용한 다층 박막 형성 기술은 다양한 전기적, 자기적 성질을 갖는 물질 뿐만 아니라, DNA 또는 효소 같은 바이오 물질들을 기관의 크기나 형태에 관계없이 각각의 층에 나노미터의 두께로 삽입시킬 수 있음에 따라서 초박막 안에 우리가 원하는 특정 성질을 부여할 수 있다. 이 방법은 상대전하를 띠는 고분자 전해질 용액에 기질을 순차적으로 담그면서 고분자 전해질이 기질표면에 흡착되도록 하는 방법으로, 원하는 만큼 반복함으로써 고분자 전해질 필름의 두께를 조절할 수 있다. 이와 같이 고분자 전해질 간의 순차적인 도입 기술로서, 이 기술을 "Layer-by-Layer"(LBL)이라고 부른다.
- [0036] 상기 LbL(layer-by-layer)방법은 서로 다른 고분자 사이에서의 이온간의 인력을 이용하는 정전기적 결합과 수소결합 등의 상호작용에 의한 결합체를 가지고 박막을 형성하는 방법인바, 본 발명에서는 정전기적 인력, 수소결합 두 가지 모두를 이용하여 고분자 전해질 박막을 형성하였다.
- [0037] 이에 본 발명은 구체적으로, 기관상에 고분자 전해질 용액을 적층하여 고분자 전해질 다층막을 형성하는 단계; 상기 고분자 전해질 다층막에 금속이온을 결합시키는 단계; 및 상기 금속이온을 환원시키는 단계를 포함하는 금속 나노입자 제조방법을 제공한다.
- [0038] 상기 고분자 전해질(polyelectrolyte)이란 물에 용해가 되어 양전하 또는 음전하를 띠는 고분자를 일컫는 말로써 생태계에 존재하는 천연 고분자 물질과 합성 고분자물질을 포함한다. 이러한 고분자 전해질 중 음전하고분자에 해당되는 폴리스티렌 설푼산과 같은 종류는 pH조건에서 이온화된 상태를 유지하는 반면, 폴리아크릴산(PAA),

폴리 알릴아민 하이드로클로라이드(PAH) 등과 같은 전해질고분자는 이온화의 정도가 pH 환경에 따라 영향을 받는데 이를 통상적으로 “약전해질 고분자(weak polyelectrolyte)” 라고 부른다. 강 전해질고분자로 구성된 경우에 비해 적층된 박막의 여러가지 표면특성을 다양하게 표출할 수 있다.

- [0039] 이에 본 발명에 사용된 고분자로는 약전해질 고분자를 사용할 수 있으며, 구체적으로는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride), PAH), 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), PAA), 폴리메타아크릴산(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 또는 히알루론산(hyaluronic acid, HA)을 사용할 수 있다.
- [0040] 본 발명은 기관을 고분자 전해질 용액에 침지하여 고분자 전해질 다층막을 형성하는 단계를 포함하는 바, 고분자 전해질 용액으로는 상기 나열된 고분자들의 전해질 용액을 선택하여 기관에의 적층 순서를 조합한 후, 해당 전해질 용액에 기관을 침지하여 다층막을 형성할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일실시예에서는, 상기 고분자 전해질 중 도 1에 화학식으로 표시된, PAH(poly allylamine hydrochloride, Mw 60,000), PAA(poly acrylic acid, Mw 90,000) 및 PVP(poly vinyl pyrrolidone, Mw 360,000)을 이용하여 고분자 전해질 다층막을 제조하였다.
- [0042] 본 발명에서는 기관의 기질의 가장 첫 번째 층으로서, 정전기적 인력을 통한 PAH 물질과 이온결합 층을 형성할 수 있는 고분자 물질로 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), PAA), 폴리메타아크릴산(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 또는 히알루론산(hyaluronic acid, HA) 중 하나를 선택하여 사용할 수 있고, 본 발명의 일실시예에서는 PAA를 선택하여 사용하였다. 또한, 그 윗층에 PVP 물질과 함께 수소결합 층을 형성하는 고분자 물질로 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), PAA), 폴리메타아크릴산(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 또는 히알루론산(hyaluronic acid, HA) 중 하나를 선택하여 사용할 수 있으며, 본 발명의 일실시예에서는 PAA를 선택하여 사용하였다. 즉, 상기 PAA와 같은 고분자 물질들은 PAH와 이온결합 층을, PVP와 수소결합 층을 형성할 수도 있는 물질이다.
- [0043] 상기 PVP는 기존에 에멜전 중합 등 화학반응의 분산제로서의 역할로 사용되어 왔으나 본 발명에서는 PAA와 같은 고분자 전해질과의 수소결합을 이용하여 박막을 형성하는 경우로 사용하였다.
- [0044] 이렇듯 본 발명에서는 여러 고분자 전해질 중 우선 기관에 정전기적 결합, 즉 이온 결합을 형성할 수 있는 고분자 전해질을 선택하여 우선적으로 적층하고, 이후 수소 결합을 형성할 수 있는 고분자 전해질을 선택하여 추가적으로 적층하는 방법을 통해 고분자 전해질 다층막을 제조할 수 있다.
- [0045] 본 발명은 금속 나노 입자 제조방법으로서, 고분자 전해질을 통해 이온 결합과 수소결합이 존재하는 각각의 박막이 여러겹 형성된 다층막으로 구성된 고분자 전해질 다층막을 금속 나노 입자 합성 장소로 제공하였다는 점에 특징이 있다. 더불어, 이온 결합으로 구성된 박막이 기관의 제1 층(layer)을 이루고, 이후 수소 결합으로 구성된 박막이 상기 층의 위에 1겹 이상 적층되었을 때, 금속 나노 입자가 탁월한 효율로 제조될 수 있음을 증명하였다. 또한, 상기 적층 구조는 하나의 사이클(cycle)을 형성하여 1회 이상 반복될 수 있으며, 경우에 따라서는 사이클 단위로의 적층이 끝난 후, 다시 이온 결합으로 구성된 박막이 맨 바깥쪽으로 한겹 더 적층될 수도 있다. 이러한 다양한 적층 구조의 다층막은 본 발명의 실시예에서 찾아볼 수 있다.
- [0046] 즉, 본 발명에서는 금속 나노입자를 균일하게 제조하기 위한 지지체로서 고분자 박막을 우선 형성하고, 고분자 박막의 두께와 화학적 반응기(관능기, functional group)의 밀도 등을 용이하게 조절하여 형성된 나노입자의 크기와 분산을 조절할 수 있도록 하였다. 이를 위해 본 발명자들은 수소결합과 정전기적 인력을 함께 이용한 LbL 방법으로 박막을 제조하였으며, 박막 형성 후, 금속 나노입자를 제조하기 위하여 이온교환 결합과 환원 반응을 사용하였다.
- [0047] 기본적으로 본 발명에 따른 고분자 전해질 박막(다층막)형성은 수소결합으로 이루어지는 PVP/PAA (PAA 외에 폴리메타아크릴산(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 또는 히알루론산(hyaluronic acid, HA) 모두 가능하나 PAA로 대표함) 층이 주성분이 된다. PVP/PAA 층으로 이루어진 박막에서는 금속입자 전구체인 금속이온이 수소 이온과 이온교환반응을 통해 고분자사슬의 관능기에 결합하는데, PVP/PAA 층으로 이루어진 고분자 전해질 다층막은 결합할 수 있는 활성 관능기가 이온결합으로 구성된 고분자 박막의 경우보다 훨씬 우세하기 때문에 주로 사용하였다. 다만, 수소결합은 주변환경 pH에 따라 안정도가 떨어지는 문제가 있기 때문에, 이러한 문제점을 해결하고자

이온결합으로 구성되는 PAH/PAA (PAA 외에 폴리메타아크릴산(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 또는 히알루론산(hyaluronic acid, HA) 모두 가능하나 PAA로 대표함) 층을 함께 혼합하여 다층막으로 구성하였다(실험예 1 참조).

- [0048] 상기 PVP/PAA 및 PAH/PAA에 의한 수소결합 및 이온결합을 이용한 고분자 박막의 구성 혼합비는 금속 나노입자 제조라는 목적을 극대화하기 위해, 수소결합의 비율이 이온결합 보다 더 크게 형성되도록 하면서도 최대한 안정화가 될 수 있는 그 비율을 규명하고자 하였다.
- [0049] 따라서, 본 발명은 기관상에 고분자 전해질 용액을 적층하는 고분자 전해질 다층막 형성 단계를 포함하며, 상기 고분자 전해질 다층막은 크게 2개의 층, 이중층(bilayer) 구조를 가진다.
- [0050] 상기 단계는 LbL 방법을 통해 수행될 수 있으며, 상기 고분자 전해질로 바람직하게는 약 고분자전해질을 사용할 수 있다. 상기 기관으로는 당업계에서 사용되는 모든 기질을 사용할 수 있고, 그 예로는 slide glass, silicon wafer, ITO glass 등이 있다.
- [0051] 구체적으로 상기 단계는 PAH 전해질 용액과 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), PAA), 폴리메타아크릴산(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 및 히알루론산(hyaluronic acid, HA)으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 전해질 용액에 기관을 침지하여 1차 박막을 형성하는 단계 및 PVP 전해질 용액과 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), PAA), 폴리(메타아크릴산)(poly(methacrylic acid), PMAA), 폴리(아스파르트산)(poly(aspartic acid)), 폴리(글루탐산)(poly(glutamic acid)), 알긴산(alginic acid) 및 히알루론산(hyaluronic acid, HA)으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 전해질 용액에 기관을 침지하여 2차 박막을 형성하는 단계로 이루어질 수 있다.
- [0052] 또한, 금속 나노입자 합성을 위해 최적화된 고분자 전해질 다층막 형성을 위하여, 수소결합과 이온결합의 비율 조절을 위하여, 상기 1차 박막 및 2차 박막 형성 단계는 적절하게 반복하여 다층막을 제조할 수 있다. 이에 제한되지는 않으나, 상기 1차 박막 형성 단계를 1번 실시하고, 상기 2차 박막 형성 단계를 1 ~ 4회 반복 실시하는 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 단계를 거쳐 만들어진 고분자 전해질 다층막은 $[(PAH/PAA)_1(PVP/PAA)_1]$, $[(PAH/PAA)_1(PVP/PAA)_2]$, $[(PAH/PAA)_1(PVP/PAA)_3]$, $[(PAH/PAA)_1(PVP/PAA)_4]$ 로 표시될 수 있다. 도 2에서는 PAH/PAA 및 PVP/PAA를 이용하여, 2차 박막 형성단계를 3회 실시한 경우의 전해질 다층막 형성 과정이 도식화되어 있다.
- [0054] 또한, 본 발명에 따른 고분자 전해질 다층막은 상기 1차 및 2차 박막 형성 단계를 한 사이클로 삼아, 이에 제한되지는 않으나, 총 1 ~ 20회 반복 실시하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 1차 박막 형성 단계를 1회 실시하고, 2차 박막 형성 단계를 3회 실시하는 과정을 한 사이클로 삼아, 상기 사이클을 10회 반복하여 형성된 다층막은 총 40겹의 코팅층으로 구성될 것이며, $[(PAH/PAA)_1(PVP/PAA)_3]_{10}(40bilayer)$ 또는 $[(PAH/PAA)_1(PVP/PAA)_3]_{40bilayer}$ 로 표시할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명에서는 상기 고분자 전해질 다층막 형성 단계 이후 고분자 전해질 다층막을 열처리하는 단계를 더 포함하는 금속 나노입자 제조방법을 제공한다.
- [0056] 바람직하게는 상기 열처리 단계는 80~180℃에서 4~36시간 동안 실시할 수 있다. 본 발명의 일실험예에서는 열처리를 한 박막과 열처리를 하지 않은 박막에서의 금속 나노입자 방출 실험을 실시한 결과, 도 4 내지 도 5에서와 같이 가열처리한 박막의 경우 더 좋은 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다(실험예 1 참조).
- [0057] 상기와 같은 단계를 통해 고분자 전해질 다층막이 형성되면, 금속 나노입자 합성을 위하여 고분자 전해질 다층막에 금속이온을 결합시키는 단계를 시행한다. 즉, 금속 입자의 전구체(precursor)인 금속 이온을 다층막에 접촉시켜 결합시키기 위하여, 금속이 이온 상태로 해리되어 있는 금속 수용액에 고분자 전해질 다층막을 침지하는 과정을 실시할 수 있다.
- [0058] 그 이후에는, 금속 나노입자 제조를 위하여, 상기 단계를 통해 금속 이온이 형성된 고분자 전해질 다층막을 염기성 수용액, 즉 환원제에 침지하여 금속 이온을 환원시키는 단계를 시행한다.
- [0059] 상기 환원제는 이에 제한되지는 않으나, 히드라진(hydrazine: N_2H_4), 차아인산 나트륨(sodium hypophosphite: NaH_2PO_2), 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride: $NaBH_4$), 디메틸아민 보란(DMAB: dimethylamine borane: $(CH_3)_2NHBH_3$), 포름알데히드(formaldehyde: $HCHO$), DMAB(Dimethylamine boran) 및 아스코르빈산(ascorbic

acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

- [0060] 또한, 상기 금속 이온 환원 단계가 끝나면, 부가적으로 고분자 전해질 다층막을 열처리 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 열처리 단계는 80~190℃에서 2~12시간 동안 실시하는 것이 효과적이다.
- [0061] 본 발명의 일실시예에서는, 상기 열처리 단계를 상기 금속이온 결합 단계 및 금속이온 환원 단계를 3배수로 반복 실시한 후에 시행하였다. 즉 금속이온 결합 단계 및 금속이온 환원 단계를 거쳐 금속이온을 합성하는 과정을 3회, 6회, 9회, 12회 등 3배수로 반복한 후에 열처리 단계를 실시한 것이다.
- [0062] 환원과정에 있어서 환원용액의 pH가 상당히 높은 편이기 때문에(대략 pH 8.5) 몇 번의 금속 나노입자 합성 과정을 거치게 되면 박막의 안정성에 손상이 갈 우려가 있다. 그래서 금속 입자를 합성하는 과정이 반복되었을 경우, 진공오븐에서 열처리를 할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일실시예에 따르면, 40bilayer에서 고분자전해질 박막을 형성 시, 우선 고분자 전해질 다층막 형성 후 1차적으로 180° C, 4시간 동안 가열처리 진행한 후, 금속(백금) 나노입자 합성 단계로 넘어갔다. 백금나노입자 합성 시에 9번 합성을 할 경우, 합성이 3회 진행이 되면 180° C에서 4시간동안 가열처리를 하고 다시 3회 더 합성과정을 거친 후에 다시 180° C, 4시간 가열처리를 하고, 마지막으로 3회 더 합성과정을 한 후 최종적으로 180° C, 4시간 동안 가열처리를 하게 된다. 따라서 이러한 경우 총 가열처리 횟수는 4번이 된다. 이러한 방식으로 합성횟수가 증가함에 따라 가열처리횟수도 늘어난다.
- [0064] 본 발명에서는 총 2차례에 걸친 열처리 단계를 실시하는데, 첫 번째 열처리는 고분자 전해질 용액을 통해 여러 층으로 적층된 고분자 전해질 다층막을 만든 후에 실시하게 되고, 두 번째 열처리는 금속 나노입자 생성 후 실시하게 된다. 본 발명은 상기 열처리 단계를 적절히 조합하였다는 점에도 큰 발명의 특징이 존재한다. 상기 열처리 단계를 통해, 고분자 전해질 다층막은 고정되며, 안정화되기 때문에 열처리를 거치지 않았을 경우보다 훨씬 금속 나노입자 제조 효율이 뛰어나게 되어, 본 발명의 효과를 극대화시킨다.
- [0065] 한편, 본 발명에 따라 제조할 수 있는 금속 나노입자에서, 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 니켈(Ni), 코발트(Co), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 루테튬(Ru), 철(Fe), 로듐(Rh) 또는 이들의 합금일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 본 발명의 일실시예에서는 금, 백금 나노 입자를 제조하였다.
- [0066] 여러 금속 나노 입자 중 “금” 나노 입자는 열적으로나 화학적으로 안정하고, 전기적 특성이나 표면 플라즈몬 공명(Surface Plasmon Resonance)과 같은 광학 특성이 우수하며 인체에 무해한 특성으로 인해 촉매, 화학 및 바이오 센서, 세포 이미징, 질병 진단, 악성 세포의 광열 치료 등 폭넓은 분야에 사용될 수 있기 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있어, 그 활용도가 클 것으로 기대된다.
- [0067] 또한, 친환경적이며 높은 효율을 나타낼 수 있어 대체 에너지로써 각광받고 있는 고분자 연료전지에서, 비용을 높이는 가장 주요한 원인이 촉매로서 사용되는 “백금”이라 할 수 있는데, 고가인 백금을 보다 효율적으로 사용하기 위하여 백금을 나노 크기의 작은 입자로 제조하여 이를 넓은 표면적을 가지는 탄소 담체 위에 분산시키는 방법이 많이 연구되고 있다. 이에 본 발명에 따른 백금 나노입자의 활용도 또한 클 것으로 기대된다.
- [0068] 즉, 백금 나노입자는 백금 촉매로서 사용될 수 있는데, 본 발명에서는 백금촉매로서 유용히 사용될 수 있는 5nm 미만의 백금 나노입자 생성이 가능하다(실시예 참조). 당업계에서 일반적으로 백금의 경우, 다른 금속보다 나노입자의 형성이 매우 어렵다고 알려져 있는데, 차세대 대체 에너지로 평가받는 연료전지의 전지막, 특히 수소에 대한 환원력이 커야하는 수소전지 전지막에서 백금이 촉매로서 사용된다는 점을 고려하였을 때, 5nm 미만의 백금 나노입자를 고분자 전해질을 이용한 간편한 방법으로 합성할 수 있는 본 발명은 산업적으로 파급력이 매우 클 것으로 예상된다.
- [0069] 기존 금속 나노입자 합성시에는 고온, 고압의 특수 장치나 계면 활성제 등 첨가제를 사용하였던 것과 비교하여, 본 발명은 계면 활성제나 분산매 등을 첨가하거나 진공조건 등의 복잡한 조건의 필요없이, 고분자 전해질로 이루어진 박막 내부에서 금속 나노입자의 합성이 가능함으로서, 원치 않은 나노 입자의 응집을 방지할 수 있고 크기가 조절된 나노입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다.
- [0070] 이는 본 발명이 고분자 박막의 관능기를 사용하여 금속을 이용상태로 분산, 결합한 후 입자로 환원시키기 때문에 자연스럽게 분산되어 합성되기 때문에 기존의 나노입자 합성법 보다 훨씬 간편하고 효율적인 제조방법이라 할 수 있다.

[0071] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0072] **<실시예 1>**

[0073] **고분자 전해질 박막의 제조**

[0074] 본 발명자들은 본 발명에 따른 금 나노입자 제조를 위해, 우선적으로 고분자 전해질 박막을 제조하였다. 실험에 사용되는 모든 고분자전해질들은 2차 DI-water(deionized water)에 0.01M로 고분자전해질 수용액을 제조, 수소 결합을 통해 형성되는 PVP/PAA간의 박막의 안정성을 위해 pH는 HCl을 사용해 pH를 3.0으로 맞추었다. LbL과정에 서 사용되는 세척용액인 DI-water도 마찬가지로 pH 3.0으로 맞춰 사용했다.

[0075] 다양한 기질 위에서 고분자 박막을 형성하였으며, 구체적으로 slide glass, silicon wafer, ITO glass 등을 사용하였다. 기질은 micro soap(micro soap : 물=1:100으로 희석)으로 sonication을 15분간 세척 시켜준 후, DI-water에 15분 간 sonication을 두번 더 반복해준 후 N₂ 기체로 건조하였다. 세척이 끝난 기질은 1분 간 plasma 처리를 하여 기질 표면을 세척 및 음전하를 띄도록 한 후, 양전하를 띄는 PAH 고분자막을 최초의 코팅층으로 하여 기질에의 결합성을 높여주었다. PAH와 결합할 수 있는 PAA가 두번째 층으로 형성되고 나서, PVP와 PAA가 수소결합을 통하여 이후의 코팅막을 형성할 수 있도록 하였다.

[0076] 본 실시예에서는 한번의 PAH 및 PAA의 고분자 전해질 용액을 통한 1차 박막 적층 이후, 상기 PVP 및 PAA의 고분자 전해질 용액을 통한 2차 박막 적층 과정을 3회 반복하여, 총 기판상에 4개의 층이 적층된 박막을 한 사이클로 하여, 이를 기본 단위로 형성하였다([(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₃]). 본 발명자들은 이러한 사이클을 1번 시행하여 4bilayer, 2번 반복 시행하여 8bilayer, 3번 반복 시행하여 12bilayer, 10번 반복 시행하여 40bilayer를 제조하는 등 여러 층의 bilayer를 다양하게 제조하였다. 또한 상기 40bilayer 위에 다시 PAH 및 PAA의 고분자 전해질 용액을 통한 1차 박막 제조 과정을 시행하여 41bilayer 또한 제조하여 다양한 실험예를 실시하였다.

[0077] 이러한 교대 적층, 즉 LbL적층과정을 통하여 형성된 코팅막들은 이후 박막을 이용한 금속나노입자의 제조과정에서 사용할 용액들의 pH에 대한 안정성을 가져야 하므로 고분자의 관능기들의 일부를 이용한 가교반응을 시켜주었다. 가교반응은 PAH/PAA에서의 산과 아민 관능기 사이의 아미드결합을 유도하는 반응으로 적층된 박막을 진공오븐에서 180° C에서 4시간 동안 가열처리를 하였다.

[0078] **<실시예 2>**

[0079] **고분자 박막 내에서의 금 나노 입자의 합성**

[0080] 상기 실시예 1에서 형성된 고분자 전해질 박막을 이용하여 금속 나노입자를 형성하고자 하였다. 본 실시예에서는 대표적으로 백금, 금 나노 입자를 합성하였다.

[0081] 백금나노입자 합성에 사용된 시약은 Tetraamine platinum(II) chloride hydrate(Pt(II))(aldrich)와 환원제로 사용된 NaBH₄ (Sodium borohydride) (sigma-aldrich)로 각각 DI-water로 1mM과 5mM의 수용액을 만들었다.

[0082] Platinum precursor 수용액은 pH를 따로 조절하지 않았으며, 환원제로 사용된 NaBH₄ 수용액만 pH 8.5로 조절하였다.

[0083] 백금(금) 나노입자 합성은 고분자 박막에 백금이온을 결합시키고 환원하는 형식으로 진행되었다. Platinum precursor 수용액에서 15분 간 박막을 침지하고, 그 후 세척과정으로 DI-water(pH 3.0)에서 2분간, 2번 침지하였다. 이 과정을 통해 박막 내부에 형성된 platinum ion을 환원시키기 위해 다시 NaBH₄수용액(pH 8.5)에 10분간 침지 후, 마찬가지로 세척을 위해 DI-water(pH 3.0)에서 2분간 2번 침지하였다.

[0084] 이러한 방식으로 백금 나노입자를 형성, 합성횟수를 3회, 6회, 9회 반복한 후 및 마지막 단계에서 진공오븐에서 180° C에서 4시간 동안 열처리하였다.

[0085] **<실험예 1>**

[0086] 본 발명에 따른 고분자 전해질 박막의 금속 나노입자 방출 실험

[0087] 본 발명에 따라 PAH, PVP, PAA를 이용하여 적층한 박막에 금 나노입자를 형성시킨 3가지 조건의 시료를 준비하여 PBS 용액(Phosphate Buffer Solution, pH 7.4)에 침지하여 시간이 경과함에 따라 박막에서의 금속 나노입자 방출 정도를 실험하였다.

[0088] 박막 형성의 방법은 상기 실시예에서와 같으나, PAH/PAA : PVP/PAA의 비율이 1:4로 형성하여 실험을 진행하였다.

[0089] 구체적으로 실험 시료로서, (PVP/PAA)20이중층(bilayer)과 [(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₄]20bilayer 및 진공오븐에서 120° C로 4시간 동안 가열한 [(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₄] 20bilayer 박막을 각각 사용하였다. 기질은 슬라이드 글라스(slide glass)를 사용했고, 금 나노입자는 모두 9회 합성하였다.

[0090] 한 박막에만 진공오븐 내에서 120° C, 4시간 가열처리하였으며, 다른 두 경우에는 가열처리를 하지 않았다. 금 나노입자의 합성은 Gold(III) chloride trihydrate(HAuCl₄·3H₂O, ALDRICH) 5mM과 환원제인 DMAB (Borane-dimethylamine complex, SIGMA-ALDRICH) 1mM (두 시약 모두 DI-water로 용해시켜 수용액을 만듦)을 사용하여 금속이온의 합성을 진행하였다. DMAB 1mM 수용액의 pH는 3.0으로 조절하였고 gold precursor 수용액의 pH는 따로 조절하지 않았다.

[0091] 고분자 전해질 박막이 형성된 기질을 gold precursor 수용액에 15분 간 담그고 세척과정을 위해 DI-water(pH 3.0)에 2분간 2회 반복하여 세척을 진행하였고, 이후 DMAB 1mM 수용액에 5분 간 담근 후 마찬가지로 DI-water(pH 3.0)에 2분간 2회 반복하여 세척하였다. 이와 같은 과정을 총 9번 반복해 금 나노입자의 합성을 진행하였다. 금 나노입자의 합성 진행과정에서 가열처리는 하지 않았다.

[0092] 상기와 같이 금 나노입자의 합성을 진행한 박막을 PBS 용액에 넣었을 때의 시간 경과에 따른 박막의 변화를 살펴보았다. 그 결과, 도 3에서와 같이, (PVP/PAA) 20 bilayer의 경우, PBS 용액에 넣은 후 1시간이 경과하기 시작하면서 박막이 무너지는 모습을 나타내었으며, 2시간이 경과한 후부터는 기질 위에 적층된 박막이 급속도로 무너지는 것을 관찰할 수 있었다.

[0093] [(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₄]20bilayer는 도 4에서와 같은 결과를 보여주고 있고, 가열처리한 [(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₄]20bilayer의 실험결과는 도 5에서 확인할 수 있다. 두 결과 모두 (PVP/PAA) 20bilayer보다 pH에 대한 안정성이 훨씬 뛰어남을 알 수 있었다. 특히, 가열처리한 박막은 PBS 용액에 넣은 후 23시간이 경과해도 극히 미미한 박막의 변화만을 보여주고 있어 가열처리 하였을 때가 가열처리 하지 않았을 때보다 더 좋은 안정성을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다.

[0094] <실험예 2>

[0095] 본 발명에 따른 고분자 전해질 박막의 가열처리 조건에 따른 FT-IR 스펙트럼 실험

[0096] 기관의 기질로 ZnSe를 사용한 고분자전해질 박막의 가열처리 조건에 따른 FT-IR 스펙트라(spectra)를 통한 아마이드 그룹(amide group)의 변화를 살펴보았다.

[0097] 그 결과, 도 6에서와 같이, 같은 시간 동안 가열온도가 높을수록 박막 내의 아마이드 그룹(amide group)이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 아마이드 그룹의 증가로 인해 가열처리한 고분자 전해질 박막은 수소결합으로 이루어졌음에도 불구하고 pH 변화에 대한 안정성을 높일 수 있음을 알 수 있었다.

[0098] <실험예 3>

[0099] 본 발명에 따른 고분자 전해질 박막의 두께 측정 실험

[0100] 본 발명에 따른 고분자 전해질 박막의 두께가 bilayer가 증가함에 따라 변화되는 양상을 profiler로 측정하였다. 그 결과, 도 7에서와 같이, 측정한 고분자 전해질 박막의 두께가 bilayer가 증가함에 따라 대체적으로 bilayer가 증가할수록 두께도 증가하는 경향을 보였으며, 특히 40bilayer의 경우 700nm까지 박막의 두께가 증가하는 것을 알 수 있었다.

[0101] <실험예 4>

[0102] 본 발명에 따른 금속 나노 입자 합성 횟수에 따른 흡광도 차이

[0103] 본 발명에 따른 고분자 전해질 박막에서의 금속 나노입자 합성 횟수의 차이에 따른 흡광도 차이를 살펴보았다.

[0104] 같은 각각 같은 bilayer에서의 흡광도를 측정한 결과, 도 8 및 도 9에서와 같이 대체적으로 합성횟수가 증가할수록 흡광도가 증가하는 경향을 보였다. 도 9에서 볼 수 있는 40bilayer와 41bilayer의 경우 전체적인 흡광도는 40bilayer가 더 높게 나타났다. 이는 41bilayer는 마지막 최외각층이 PAH/PAA로 이루어지도록 제조되었는 바, 박막 형성 후와 백금나노입자 합성 시에 가열처리를 통한 아마이드 그룹(amide group)의 형성으로 인해 platinum ion과 결합가능한 PAA의 기능기가 줄어들기 때문이라 여겨진다. 그러나 41bilayer의 경우, 40bilayer보다 기능기는 줄어들지만 amide group의 증가로 인해 pH에 대한 안정성이 좀 더 높아질 것이라 판단된다.

[0105] <실험예 5>

[0106] 본 발명에 따른 금속 나노 입자의 TEM 및 EDS를 통한 관찰

[0107] 본 발명에 따른 고분자 전해질 박막 내에서 형성된 백금 나노입자의 TEM 이미지(image)를 살펴보았다.

[0108] 금속 나노입자 합성 이후 열처리 이외의 실험 조건을 모두 동일하게 실시했으며, 우선 [(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₃]₅(20bilayer)의 고분자 전해질 다층막을 형성한 후, 한 그룹의 다층막에는 백금 나노입자 합성 단계를 6회 실시한 후 180℃에서 4시간 동안 열처리 하였으며, 한 그룹에는 백금 나노입자 합성단계를 9회 실시한 후 180℃에서 4시간 동안 열처리 한 후, 각각의 TEM을 관찰하였다. 그 결과는 도 10과 같다.

[0109] 특히, 본 실험에서는 나노입자 합성 후 열처리를 하지 않은 시료와 열처리를 한 시료와의 차이를 알아보기 위해 실험을 실시한 후 TEM을 관찰하였다.

[0110] 고분자 전해질 다층막으로서, [(PAH/PAA)₁(PVP/PAA)₃]₃(12bilayer)을 제조한 후, 한 다층막 그룹에는 열처리를 하지 않았으며, 한 다층막 그룹에는 백금 나노입자 9회 합성 이후, 180℃에서 12시간 동안 열처리를 시행하였다. 그 결과는 도 11과 같다. 참고로, 도 10 및 도 11에서와 같이 형성된 백금 나노입자들은 2nm 내외의 사이즈를 보였으며 나노입자의 크기와 분포가 매우 균일하게 합성되었음을 확인하였다. 그리고 도 11에서 나노입자에 열처리를 하지 않은 경우보다 열처리를 한 경우가 나노입자의 밀도가 더 높게 즉, 좀 더 많은 양의 백금 나노입자가 안정적으로 형성된 것을 확인하였다.

[0111] 또한, 본 발명에 따른 고분자 전해질 다층막 내의 금속 나노입자를 확인하기 위하여 EDS를 이용하여 각 포인트마다 EDS를 찍어 본 실험예에서는 백금 나노입자의 유무를 판별하였다.

[0112] 그 결과, 도 12에서와 같이, 1번과 2번의 경우 박막에 해당하는 부분의 EDS 피크(peak)에서 백금이 존재한다는 것을 확인할 수 있었으며, 3번은 silicon wafer 기질 부분으로 EDS에서도 Si peak만이 나타나있는 것으로 보아 고분자전해질 박막 내에서 백금 나노입자가 확실히 형성되었다는 것을 확인할 수 있었다.

[0113] <실험예 6>

[0114] 본 발명에 따른 고분자 전해질 다층막의 산화환원 거동 측정

[0115] 본 발명에 따른 고분자 전해질 박막에서 합성된 백금 금속은 전기적 산화-환원 반응이 가능하고 특히 나노크기 형태로 존재할 때 더 높은 전기적 촉매효과를 기대할 수 있기 때문에, 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry)를 통해 고분자 전해질 박막에서의 산화 환원 거동을 살펴보았다.

[0116] 12 bilayer에 백금 합성 단계를 9번 거친 시료의 경우, 박막 자체의 두께가 얇은 편이며 그로 인해 platinum ion과 반응할 수 있는 기능기도 적은 편이라, 백금 나노입자 합성횟수가 같더라도 높은 bilayer 보다 낮은 백금 나노입자 함량을 가지게 된다. 따라서 도 13에서와 같이, cv data에서 예상했던 전기적 촉매 효과가 나타났지만 도 14 및 도 15와는 달리 산화환원 반응이 그리 크게 나타나지 않았다.

[0117] 반면, 도 14 및 도 15에서는, 41bilayer로 도 13의 경우보다 훨씬 두꺼운 박막을 형성하고 있어 백금 나노입자의

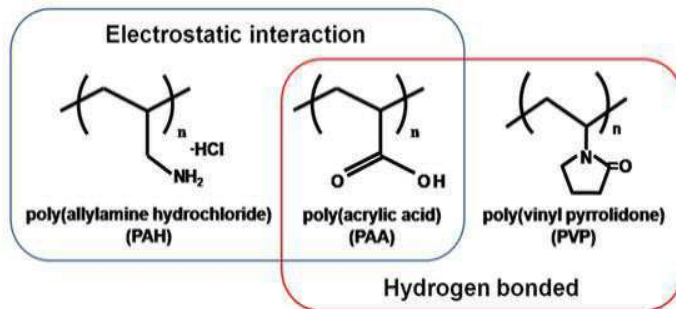
함량이 많아짐에 따라, 산화환원 반응이 보다 확실하게 관찰되었다. 특히 도 15의 경우 Cycle이 증가할수록 환원 peak가 점점 커짐을 알 수 있다.

[0118]

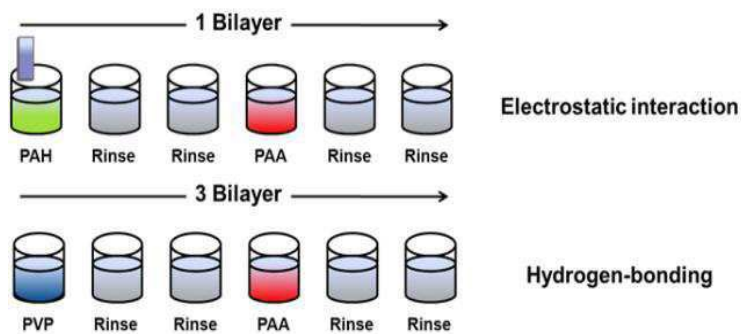
제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

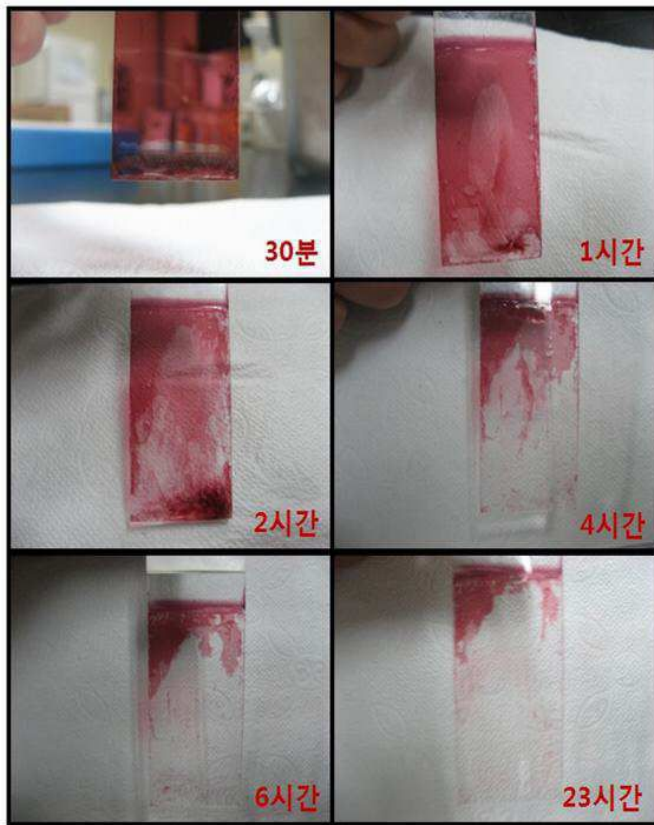
도면1



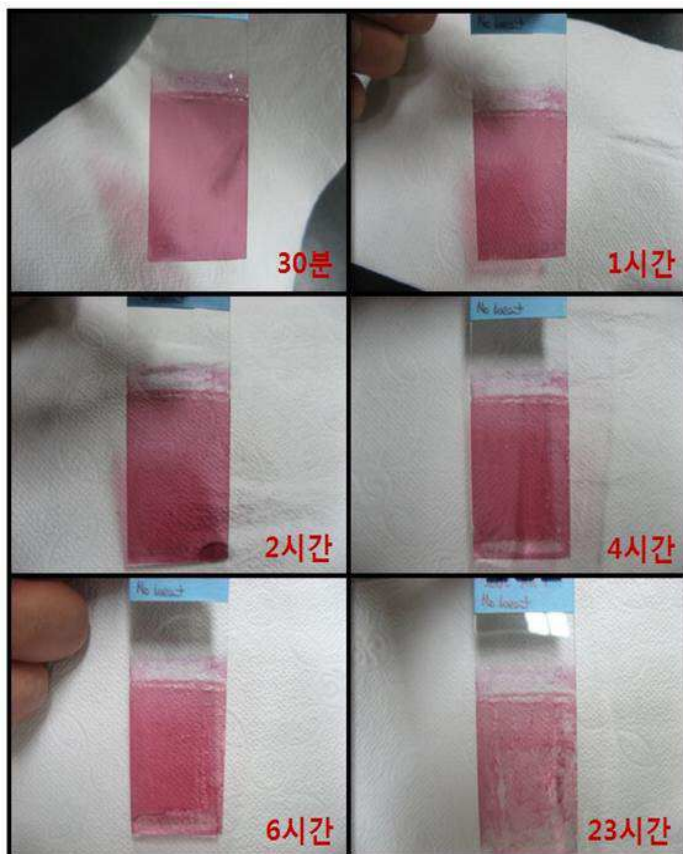
도면2



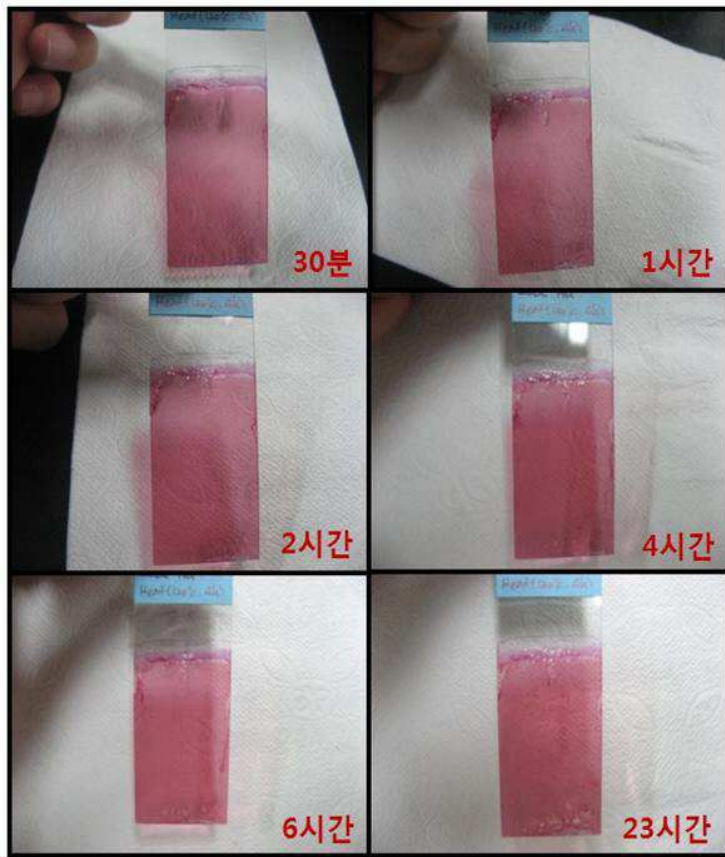
도면3



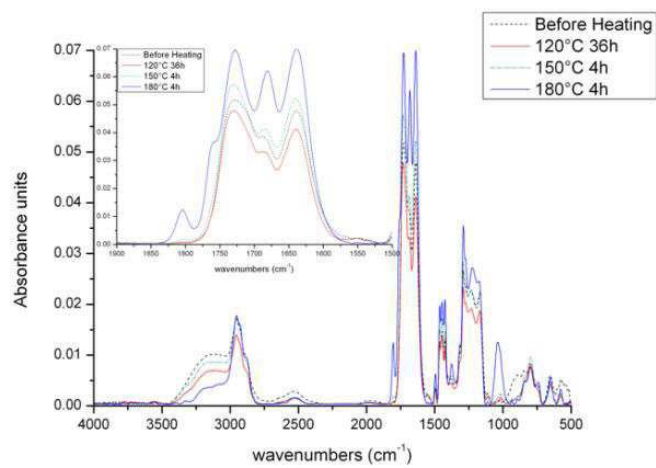
도면4



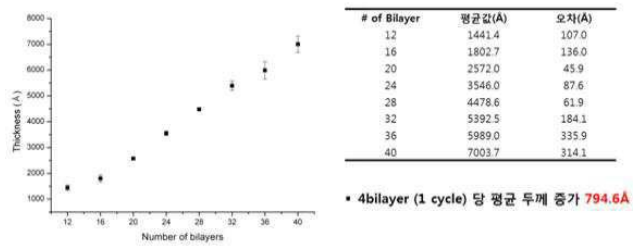
도면5



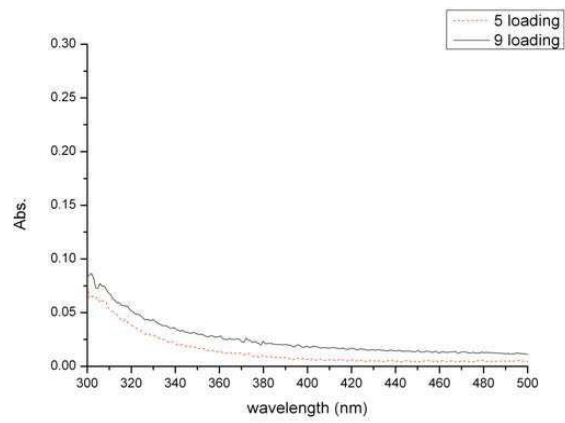
도면6



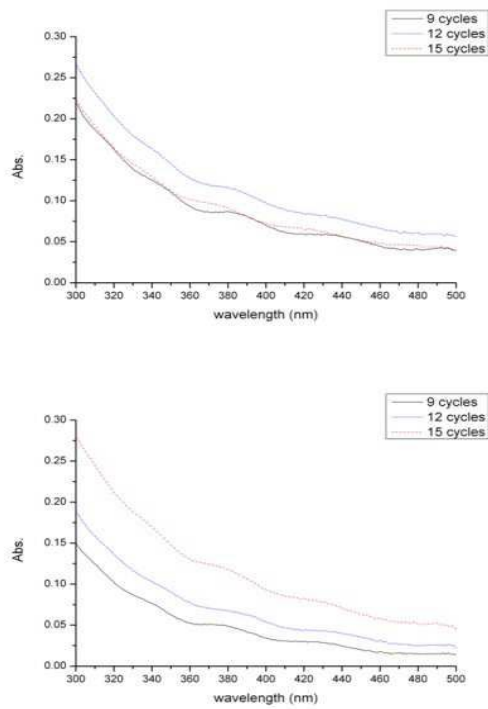
도면7



도면8

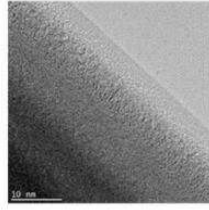
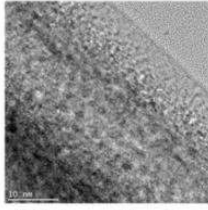


도면9

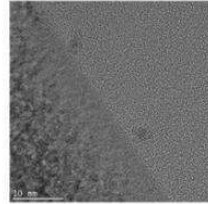
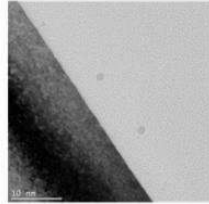
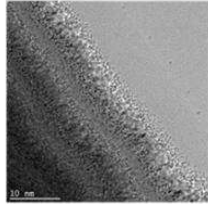


도면10

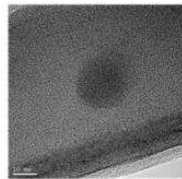
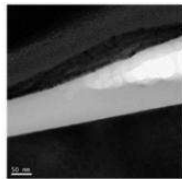
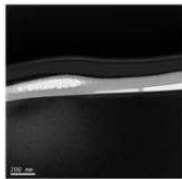
20bilayer 6loading



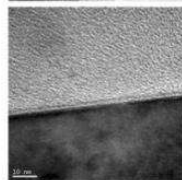
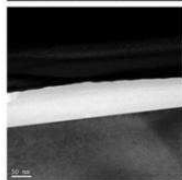
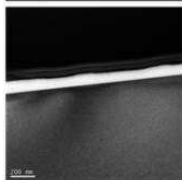
20bilayer 9loading



도면11

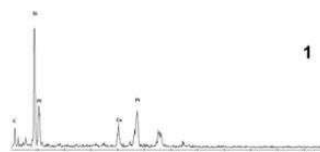
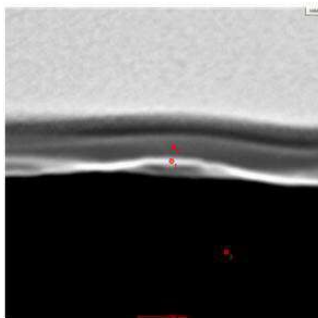


Non Heated

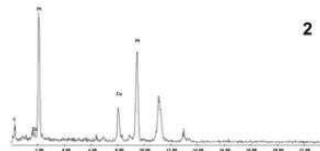


180°C 12h

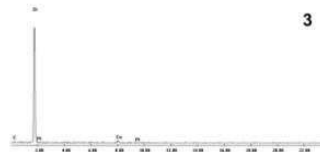
도면12



1

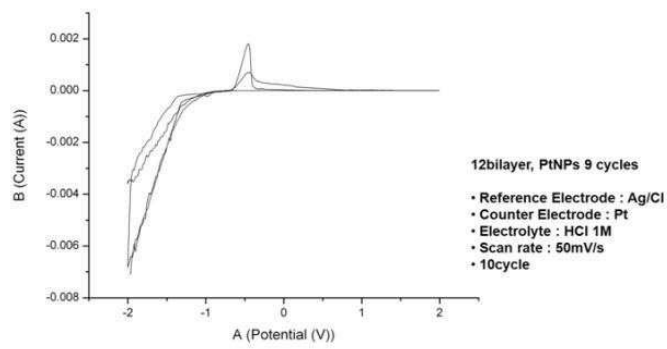


2

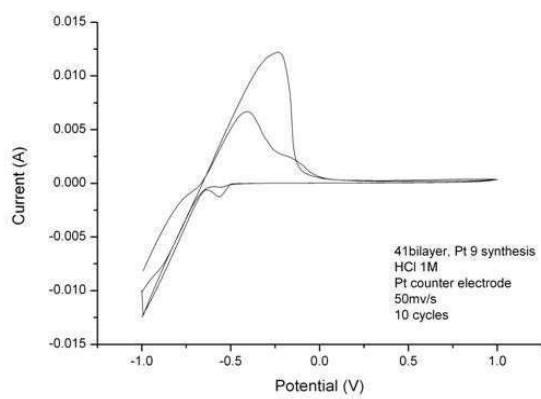


3

도면13



도면14



도면15

