

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0113402 (43) 공개일자 2012년10월15일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 31/06 (2006.01) B01J 35/08 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01) B01J 13/14 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0031096 (22) 출원일자 2011년04월05일 심사청구일자 2011년04월05일	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (72) 발명자 이창수 대전광역시 서구 둔산로 223, 청솔아파트 6동 1106호 (둔산동) 김종민 대전광역시 서구 가장로 106, 삼성래미안1단지아파트 117동 1504호 (가장동) (74) 대리인 김원준	

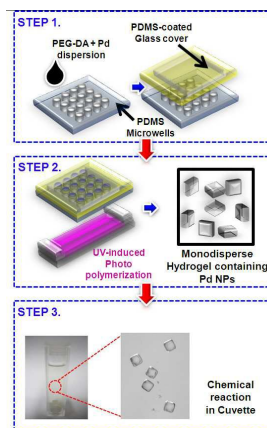
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 고분자 마이크로입자에 나노금속이 고정화된 나노금속촉매 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 지지체에 견고하게 고정화되어 있으면서도 고정화에 의해 촉매활성이 저하되지 않아 촉매활성과 내구성이 우수한 나노금속촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 광개시제와 광중합성 고분자 모노머를 포함하는 고분자 용액과 나노금속 분산액의 혼합액을 중합하여 제조된 마이크로입자인 것을 특징으로 하는 나노금속촉매에 관한 것이다. 또한 본 발명은, 입자의 크기, 조성이 균일한 다양한 형상의 마이크로입자를 선택적으로 제조할 수 있는 상기 나노금속촉매의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

광개시제와 광중합성 고분자 모노머를 포함하는 고분자 용액과 나노금속 분산액의 혼합액을 중합하여 제조된 마이크로입자인 것을 특징으로 하는 나노금속촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 혼합액 중 광중합성 고분자 모노머의 농도는 30~90%(v/v)인 것을 특징으로 하는 나노금속촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 혼합액 중 나노 금속의 농도는 0.02 ~ 1.0wt%인 것을 특징으로 하는 나노금속촉매.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 광중합성 고분자 모노머는 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트(PEG-DA), 폴리에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 4-Hydroxybutyl acrylate (4-HBA), 아크릴아마이드 또는 N-이소프로필아크릴아마이드, 메틸메타아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 나노금속촉매.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 마이크로입자의 크기는 직경이 10~200 μ m인 것을 특징으로 하는 나노금속촉매.

청구항 6

광개시제와 광중합성 고분자 모노머를 포함하는 고분자 용액과 나노금속 분산액의 혼합액을 소정의 형상과 크기를 가진 마이크로몰드가 소정의 패턴으로 형성된 복제몰드에 충전한 후 자외선을 조사하여 중합하는 것을 특징으로 하는 나노금속촉매의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 복제 몰드는 PDMS(Polydimethylsiloxane) 또는 폴리이소부틸렌으로 이루어진 것을 특징으로 하는 나노금속촉매의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 지지체에 견고하게 고정화되어 있으면서도 고정화에 의해 촉매활성이 저하되지 않아 촉매활성과 내구성이 우수한 나노금속촉매에 관한 것이다. 또한 본 발명은, 입자의 크기, 조성이 균일한 다양한 형상의 마이크로입자를 선택적으로 제조할 수 있는 상기 나노금속촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노금속 촉매는 높은 부피 대 표면적 비율로 인하여 촉매반응에서 각광을 받고 있으나, 가격이 비싸기 때문에 경제적인 측면을 고려할 때 그 적용범위가 극히 제한될 수밖에 없다. 이에, 사용된 촉매를 재사용할 수 있도록 나노금속을 지지체에 고정화시켜 회수가 용이한 형태로 제조하여 사용하는 방법들이 제시되었다.

[0003] 종래의 고정화 방법으로는 고정상과 나노금속의 상호작용에 따라 물리적 흡착, 포획(encapsulation), 공유결합, 정전기적 인력에 의한 결합을 들 수 있다.

[0004] 가장 널리 알려진 함침법(impregnation method)에 의하면, 지지체 또는 담체를 촉매금속의 이온이 함유된 용액에 함침 시킨 후 금속이온을 환원시켜 나노금속 촉매를 제조한다(Appl. Catal. A (1999) 188, 79-98). 함침법은 환원에 의해 형성되는 나노금속입자의 양을 조절하기 어려울 뿐만 아니라 나노금속의 형상이나 크기의 조절이 불가능하다. 한편, 나노금속의 형상이나 크기는 촉매반응의 선택도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[0005] 상기 함침법의 문제를 해소하기 위하여, 나노금속 입자를 먼저 합성 한 후 지지체에 흡착시켜 고정화시키는 방법이 개발되었다(J. Mol. Cat. A (2001) 173, 75-98; Appl. Catal. A: Gen.173 (1998) 137). 하지만 흡착에 의해 제조된 촉매에서 나노금속은 상대적으로 약한 결합력으로 지지체에 고정화되어 있기 때문에 액상에서 촉매 반응을 진행함에 따라 지지체로부터 반응액으로 쉽게 용출될 수 있으므로 촉매고정화의 안정성 확보가 어렵다는 근본적인 문제가 있다.

[0006] 이러한 단점을 보완하기 위하여 결합력이 가장 강한 공유결합에 의해 나노금속을 지지체에 고정시키려는 시도가 있었으나, 이 경우 지지체와의 너무 강한 결합력에 인해 촉매의 활성이 저해되는 문제를 야기하였다(Langmuir (2004) 20, 1054-1056).

[0007] 정전기적 결합에 의한 촉매의 고정화 방법은 촉매와 지지체 간의 이온결합을 바탕으로 하기 때문에 촉매 고유의 형상을 유지하면서도 강한 결합력을 바탕으로 용출이 없는 촉매 시스템을 제공하는 것으로 보고되었다(J. Am. Chem. Soc. 126., 2658; Chem. Mater., 17 (5), 1099 -1105, 2005).

[0008] 이에 촉매활성이 우수하면서도 지지체에 나노금속이 안정적으로 고정화되어 안정적으로 재사용성할 수 있는 나노금속촉매 시스템이 요구된다.

[0009] 한편, 표면에 공극을 갖는 고분자 마이크로입자들은 공극 내에 다른 입자들을 고정화시킬 수 있는 성질을 가지므로, 다양한 분야에서 지지체나 담체로 사용되고 있다. 예를 들어, 하이드로겔은 다량의 수분과 유전자, 펩타이드, 단백질 및 세포 등을 쉽게 함유할 수 있도록 구조화된 친수성 고분자로 고유의 생체친화성 및 친수성 성질로 인해 바이오 센서 널리 활용되고 있다.

[0010] 이러한 고분자의 구조 내에 공극의 크기보다 큰 나노금속을 고정화시킨다면, 크기가 수Å~수nm 정도인 분자단위 물질의 이동에는 제한이 없으면서도 수nm~수백nm 크기의 나노금속입자는 이동이 제한되어 구조 내에 고정화된 나노금속촉매를 개발할 수 있을 것이다. 상기 나노금속촉매에서는 나노금속이 고분자 구조 내에 물리적으로 고정되는 것이므로 촉매활성에 영향을 미치지 않으면서도 고정화 효율이 우수하고, 골격이 고분자로 형성되어 있어 통상의 촉매 반응환경에서는 교반과 같은 물리적인 힘에 의해 쉽게 손상되지 않아 내구성을 가질 것으로 기대된다. 그러나 아직까지 고분자 마이크로입자의 구조 내에 나노금속을 고정화한 나노금속촉매는 아직까지는 알려져 있지 않다.

[0011]

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 957200호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2010-16799호

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) Appl. Catal. A (1999) 188, 79-98.
 (비특허문헌 0002) J. Mol. Cat. A (2001) 173, 75-98.
 (비특허문헌 0003) Appl. Catal. A: Gen.173 (1998) 137.
 (비특허문헌 0004) Langmuir (2004) 20, 1054-1056.
 (비특허문헌 0005) J. Am. Chem. Soc. 126., 2658.
 (비특허문헌 0006) Chem. Mater., 17 (5), 1099 -1105, 2005.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 본 발명은 고정화에 의해 촉매활성이 저하되지 않으면서도 지지체에 견고하게 고정화되어 있어 촉매활성과 내구성이 우수한 나노금속촉매를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0015] 본 발명의 다른 목적은 나노금속의 형상과 크기의 조절이 용이하여 나노금속촉매에 의존적인 반응의 선택성을 용이하게 조절할 수 있는 나노금속촉매를 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 목적은 간단한 방법에 의해 시료의 낭비가 없이 경제적으로 하이드로겔 마이크로입자에 나노금속이 고정화된 나노금속촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 광개시제와 광중합성 고분자 모노머를 포함하는 고분자 용액과 나노금속 분산액의 혼합액을 중합하여 제조된 마이크로입자인 것을 특징으로 하는 나노금속촉매에 관한 것이다.
- [0018] 하기 명세서에, 별도의 언급이 없는 한 나노금속, 나노금속 분산액 또는 나노금속 입자에서 "나노금속"이라 함은 실질적으로 촉매 활성을 나타내는 성분인 나노금속 그 자체를 지칭하며, "나노금속촉매"란 상기 나노금속이 고정화된 마이크로입자를 의미한다.
- [0019]
- [0020] 상기 혼합액 중 나노금속의 농도는 0.02 ~ 1.0wt%인 것이 바람직하다. 나노금속 분산액의 제조방법에 대해서는 다양한 종래기술이 공지되어 있으므로 이에 대해서는 구체적인 기재 생략한다. 본 발명에서는 나노금속 분산액을 미리 제조한 후 이를 고정화하기 때문에 나노금속의 형상과 크기를 조절하는 것이 용이하다. 나노금속의 농도가 너무 낮으면 마이크로입자 내 나노금속이 너무 소량으로 존재하게 되므로 제조된 나노금속촉매의 촉매활성이 낮아져 반응속도가 저하되며, 나노금속의 농도가 너무 높아도 반응이 너무 빨리 진행되어 반응의 제어가 어렵거나, 높은 농도로 인한 추가의 장점이 없으므로 경제성을 고려하면 상기 범위인 것이 좋다. 상기 나노금속의 함유량은 통상적인 나노금속촉매에서 나노금속의 함유량을 기준으로 한 바람직한 범위이며 상기 범위를 벗어나는 것을 제외하는 것은 아니다. 또한, 구체적인 나노금속의 종류나 사용용도에 따라 조절될 수 있다.
- [0021] 상기 고분자 모노머는 광중합에 의해 공극을 갖는 고분자를 형성할 수 있는 것으로서, 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트(PEG-DA), 폴리에틸렌 글리콜 디메타아크릴레이트, 4-Hydroxybutyl acrylate (4-HBA), 아크릴아마이드 또는 N-이소프로필아크릴아마이드, 메틸메타아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 혼합물일 수 있으며, 위에 언급하지 않았다고 하더라도 공극을 갖는 고분자 구조를 형성할 수 있는 광중합성 고분자 모노머라면 동일한 원리로 사용할 수 있음은 당연하다.

- [0022] 상기 마이크로입자는 0.1~50nm 크기의 공극을 갖는 것이 바람직하다. 공극 크기가 너무 작으면 촉매 반응 시 반응 물질이 공극 내로 이동할 수 없으므로 촉매로서의 의미가 없으며, 공극 크기가 너무 크다면 나노금속이 공극을 통해 쉽게 용출될 수 있으므로 고정화 효율이 저하된다. 고분자에서 공극의 크기는 고분자의 가교된 정도와 모노머의 분자량에 따라 달라지며, 공극의 크기를 제어하는 방법에 대해서는 이미 많은 논문이나 자료들을 통해 많은 연구가 진행되어 있으므로 당업자라면 종래기술을 통해 본 발명에 적절한 모노머와 중합조건을 설정하는 것은 용이할 것이다. 예를 들어, 하기 실시예에서 사용한 PEG-DA에 대해 모노머 분자량에 따른 공극의 크기에 대해서는 Biomaterials 2001, 22, 929-941; J. A. Biomaterials 1998, 19, 1287-1294; Analytical Chemistry, Vol. 81, No. 12, June 15, 2009; Polymer 2001, 42, 4893-4901 및 상기 자료의 인용문헌에서 확인할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 실시예에서는 PEG-DA만을 사용한 예만을 기재하였으나, 본 발명의 주된 개념은 용액 중 나노금속이 존재하는 상태에서 고분자 모노머를 중합하여 공극을 갖는 고분자의 구조 내에 나노금속이 고정화된다는 것이다. 상기 모노머들은 치환체들은 상이하나 모두 아크릴기가 광중합 반응에서 작용기로서 PEG-DA와 동일한 원리에 의해 반응하는 것이므로 하기 실시예를 참조하여 본 발명의 방법에 의해 나노금속촉매를 제조하는 것은 용이할 것이다.
- [0024] 특히, 촉매를 이용한 반응의 실시 조건을 고려하여 고분자 모노머를 선정하는 것에 의해 나노금속촉매의 유용성을 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 촉매를 사용한 반응이 수용액과 같은 친수성 용매에서 이루어지는 경우, PEG-DA와 같은 친수성 고분자 모노머를 사용하면 친수성 고분자 마이크로입자에 나노금속이 고정화된 나노금속촉매가 형성되므로 친수성 용매에 용해되어 있는 반응물질이 고분자의 공극을 통해 보다 자유롭게 이동할 수 있다. 반면, 헥산과 같은 소수성 용매에서 촉매반응이 이루어진다면 메틸메타아크릴레이트와 같은 소수성 고분자 모노머를 사용하여 제조된 나노금속촉매가 반응에 보다 유리할 것이다. 상기 친수성, 소수성은 상대적인 개념이나 나노금속촉매가 주로 이용되는 반응을 고려하여 당업자라면 적합한 고분자 모노머를 선정하는 것은 용이하다.
- [0025] 상기 혼합액 중 광중합성 고분자 모노머의 농도는 30~90%(v/v)인 것이 바람직하다. 고분자 모노머의 농도가 너무 낮으면 마이크로입자의 형성이 불완전하여 마이크로입자의 내구성이 저하되며, 고분자 모노머의 농도가 너무 높은 경우 상대적으로 촉매의 농도가 너무 낮게되므로 촉매활성이 낮아지는 단점이 있다.
- [0026] 상기 광개시제는 자외선의 조사에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 것으로서, 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone, 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone, 4-(2-hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)ketone, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-one, 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이외에도 종래기술에서 상기 광중합성 고분자의 모노머의 중합에 사용할 수 있다고 알려진 것이라면, 어떤 것을 사용하여도 무방함은 당연하다. 상기 광개시제의 농도는 1~2%(v/v)인 것이 바람직하다. 광개시제의 농도가 너무 낮으면 광중합반응이 효율적으로 진행되지 않아 마이크로입자가 불완전하게 형성되며, 광개시제의 농도가 너무 높으면 광중합반응이 너무 급격히 진행되어 마이크로입자의 공극의 크기가 너무 작아져 그 응용성이 제한된다. 상기 광개시제의 농도는 사용하는 모노머의 반응성에 따라서도 변할 수 있다. 즉, 모노머의 반응성이 낮다면, 상기 범위보다 많은 양의 광개시제를 필요로 함은 당연하다.
- [0027] 상기 마이크로입자의 직경은 10~200 μ m인 것이 바람직하다. 제조되는 마이크로입자의 크기가 너무 작은 경우 회수가 어려우며, 마이크로입자의 크기가 너무 크면 유용성이 떨어진다.
- [0028] 본 발명은 또한 상기 나노금속촉매의 제조방법에 관한 것이다. 상기 나노금속촉매는 통상의 미세유체칩을 이용한 마이크로입자의 제조방법을 이용하여 제조할 수 있다(대한민국 등록특허 957200호 및 대한민국 공개특허 10-2010-16799호). 상기 방법에 의하면, 입자의 형상과 크기가 균일한 단분산성 입자를 제조할 수 있다.
- [0029] 본 발명자들은 시료의 사용을 최소화 하면서도 간단한 방법에 의해 다양한 형상의 마이크로입자를 제조할 수 있는 복제물딩에 의한 마이크로입자의 제조방법을 특허출원 10-2010-53469에 제시한 바 있다. 본 발명의 나노금속촉매는 상기 방법을 이용하여, 광개시제와 광중합성 고분자 모노머를 포함하는 고분자 용액과 나노금속 분산

액의 혼합액을 소정의 형상과 크기를 가진 마이크로몰드가 소정의 패턴으로 형성된 복제몰드에 충전한 후 자외선을 조사하여 중합하는 것에 의해 제조할 수도 있다. 도 1은 본 발명에 의한 나노금속촉매의 제조 방법을 보여주는 개념도이다.

[0030] 상기 복제 몰드는 실리콘 웨이퍼로부터 쉽게 몰딩을 얻을 수 있는 유연한 재질인 것이 바람직하다. 특히, 재질이 유연한 경우 복제 몰드는 구부리는 것에 의해 마이크로 입자를 복제 몰드로부터 분리하고 이를 물에 분산시키는 것에 의해 용이하게 회수할 수 있으나, 재질이 유연하지 못한 경우 sonication이나 접착성 물질의 코팅과 같은 추가의 공정이 필요하므로 유연한 재질을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 실시예에서는 PDMS(Polydimethylsiloxane)를 사용하여 복제 몰드를 제작하였으나, 폴리이소부틸렌과 같은 합성 고무를 사용할 수도 있다.

[0031] 상기 혼합액을 복제 몰드에 충전한 후 과량의 혼합액은 피펫으로 간단하게 회수하여 다음 반응에 사용할 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 의하면 조성물이 다른 용매나 이동상과 혼합되거나 오염되지 않은 상태에서 회수가 가능하며, 마이크로입자의 사용에 필요한 양만큼만 사용하게 되므로 시료의 낭비가 없다. 또한, 조성물의 충분한 광중합 반응이 진행되기 위해 이동상의 속도와 같은 변수를 세밀하게 조정하거나, 짧은 시간에 광중합이 완료되기 위한 고광도의 UV 광원을 사용할 필요가 없으므로 보다 편리하고 경제적으로 나노금속촉매를 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0032] 이상과 같은 본 발명의 나노금속촉매는 나노입자가 용출되지 않도록 잘 고정화되어 있으면서도, 물질 전달이 자유롭고 나노입자의 고정이 물리적으로 이루어지기 때문에 촉매활성이 저하되지 않는 효과가 있다.

[0033] 또한 이미 형상과 크기를 제어하여 제조한 나노금속 분산액을 사용하여 나노금속촉매를 제조하므로, 나노금속촉매에 의존적인 반응의 선택성을 용이하게 조절할 수 있다.

[0034] 이에 더하여, 나노금속촉매를 제조과정에서 나노금속을 최소한만 사용하므로보다 경제적으로 균일한 크기와 형상의 나노금속촉매를 제조할 수 있다.

[0035]

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의한 나노금속촉매의 제조방법 및 그 응용을 보여주는 개념도.

도 2는 본 발명의 일실시예에 의해 제조된 나노금속촉매의 현미경 사진.

도 3는 본 발명의 일실시예에 의한 나노금속촉매의 활성을 촉매반응을 통해 확인한 그래프.

도 4는 도 3의 반응에 대해 Pd의 실제 무게와 반응에 대한 속도상수의 관계를 보여주는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하 첨부된 도면과 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 또한 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0038] 실시예 1 : 복제 몰드의 제작

[0039] 복제 몰드는 1cm x 1cm 의 면적을 가지는 하나의 몰드에 좌우 길이가 100 μ m인 2500개의 마이크로 well을 갖도록 제조하였다. 실리콘 웨이퍼 위에 네가티브형 감광제(SU-8 3050, Microchem Co., USA)를 고르게 도포한 후, 3,000rpm으로 스핀 코팅하여 50 μ m 높이로 감광제를 코팅하였다. 마스크는 AutoCAD 프로그램을 사용하여 1cm x 1cm 당 2500개의 좌우 길이가 100 μ m인 사각형 패턴이 배치되도록 제조하였다. 상기 마스크를 통해 실리콘 웨이퍼 상에 코팅된 감광제 코팅층에 UV를 13 sec간 조사하여 상기 패턴이 양각으로 형성된 마스터 몰드를 제작하였다.

- [0040] 이후, PDMS(Polydimethylsiloxane) (Sylgard 184; Dow Corning, Midland, MI)를 제작된 마스터 몰드에 부어준 후 65℃에서 48시간 경화시켜 복제 몰드를 제작하였다.
- [0041] 한편 슬라이드 글라스에 PDMS를 2000rpm에서 30초간 스핀코팅하였다. 이후 복제 몰드의 상면과 슬라이드 글라스 덮개와 소정 간격을 형성하기 위하여 스핀코팅된 슬라이드 글라스에서 상기 복제 몰드의 마이크로 몰드가 생성된 영역에 해당하는 만큼의 사각형 영역의 PDMS를 제거하여 복제 몰드의 덮개를 제작하였다.
- [0042] **실시예 2 : 나노금속촉매의 제조**
- [0043] 하기 제조예에서 사용되는 표준화된 하이드로겔 마이크로입자에 나노금속이 고정화된 나노금속촉매의 제조 방법은 다음과 같다.
- [0044] 1) 팔라듐 나노입자 분산액의 제조
- [0045] 하기 방법에 의해 0.35wt%의 팔라듐 나노입자 분산액을 제조하였다.
- [0046] 컨테서를 통해 지속적으로 물을 흘려 냉각 시켜주면서 Dodecyl sulfide(93%, Aldrich) 13.35mmol을 톨루엔 35ml에 넣어 준후 질소 퍼징하에 450rpm에서 교반시켜주면서 95℃까지 승온하였다. 상기 용액에 95℃에서 Palladium(II) acetate($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 99.9%+ metals basis, Sigma-Aldrich)이 2.67mmol이 용해되어있는 톨루엔 용액 15ml을 첨가하고, 1시간 동안 온도를 유지하며 반응시켰다.
- [0047] 반응이 완료되면 반응액을 냉각한 후 아세톤 100ml 넣어 20000g에서 10min 원심분리하여 상등액을 제거하는 과정을 3회 반복하여 생성된 팔라듐 나노입자를 세척하였다. 상등액을 제거하여 얻어진 나노입자를 50ml의 톨루엔에 재분산 시킨 후, 13.35mmol의 mercapto acetic acid(minimum 98%, Sigma-Aldrich)를 넣고 60℃에서 12시간 동안 450rpm에서 반응시켜 팔라듐 나노입자를 친수성 표면개질하였다. 반응이 완료되면 50ml의 물을 넣어 phase separation을 통하여 톨루엔상에 있던 나노입자들이 물로 이동하는 것을 확인 한 후 20000g에서 10min 원심분리하여 상등액을 제거하고 팔라듐 나노입자를 수득하였다.
- [0048] 얻어진 팔라듐 나노입자는 15ml의 물에 재분산하여 0.35% 팔라듐 나노입자 분산액을 제조하고, 다음 반응에 사용하였다.
- [0049] 2) 나노금속촉매의 제조
- [0050] 상기 1에서 제조한 0.35wt% 팔라듐 나노입자 분산액, Poly(ethylene glycol)diacrylate (PEG-DA, $M_n=575$, Sigma-Aldrich)와 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (Darocur 1173, photoinitiator (PI), Sigma-Aldrich)를 혼합하여 전구체 조성물을 제조하였다. 이때, Darocur는 전체 용액 중 1%(v/v)의 농도가 되도록 하였으며, 팔라듐 나노입자 분산액은 10~50%(v/v) 중 소정 비율로 첨가하고, 전체 비율이 100%이 되도록 PEG-DA를 첨가하여 해당 비율의 전구체 조성물을 각각 제조하였다. 하기 기재 및 도면에서 팔라듐%(v/v)은 팔라듐의 실질적인 부피비가 아닌 팔라듐 나노입자 분산액의 부피비를 나타낸다. 예를들어 10%(v/v) 팔라듐 나노금속촉매라 함은 실질적으로는 0.035wt%의 Pd를 함유하는 촉매로서, 전구체는 Darocur 1%(v/v), 0.35wt% Pd 나노입자 분산액 10%(v/v) 및 PEG-DA 89%(v/v)를 혼합하여 제조하였다.
- [0051] 상기 전구체 조성물 중 하나의 용액 약 75 μl 를 실시예 1에서 제조한 PDMS 복제 몰드의 표면에 떨어뜨리고, 일회용 플라스틱 피펫의 끝을 사용하여 마이크로 몰드의 well 내부의 공기 방울이 제거되도록 가볍게 두드리 주었다. 각 well을 채우고 남은 과량의 전구체 용액은 피펫을 사용하여 다시 회수하였다 재사용하였다. 전구체 용액이 채워진 복제 몰드는 역시 실시예 1에서 제작한 PDMS가 코팅된 슬라이드 글라스 덮개로 덮었다.
- [0052] 덮개로 덮은 복제 몰드를 알루미늄 미러(Thorlabs, Newton, NJ) 위에 놓고 8 W 소형 UV 램프(Spectronics Corp., Westbury, NY)를 사용하여 365nm 자외선을 10분간 조사하였다. 이후, 몰드를 물리적으로 구부려서 광중합된 마이크로입자를 복제 몰드로부터 분리하고, 0.5% (v/v) Tween 20 수용액을 떨어뜨린 후 피펫으로 수집하여 바이알에 담았다. 마이크로입자를 모두 회수할 때까지 Tween 20 수용액을 사용하여 반복하여 수집하였다. 수집한 나노금속촉매를 4000rpm에서 10초간 원심분리하여 상등액을 제거하고, 물로 충분히 세척하고 상기와 동일한 원심분리 조건에서 상등액을 제거하여 나노금속촉매를 얻었다. 상기 방법에 의해 10~50%(v/v) Pd를 함유한

나노금속촉매를 각각 수득하였다.

[0053] 도 2는 Tween 20 수용액에 의해 나노금속촉매를 회수하기 직전의 현미경(Olympus BX51) 사진으로 일부는 복제물 드의 웰에서 분리되고 일부는 웰 내에 위치한 나노금속촉매를 확인할 수 있다.

[0054] 실시예 3 : 나노금속촉매의 촉매활성 평가

[0055] 실시예 2에서 제조한 나노금속촉매의 촉매활성을 Cr^{6+} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, dichromate ion)가 Cr^{3+} (chromium ion)으로 환원 되는 반응에 대해 UV-Spectroscopy를 통한 흡광도 변화로부터 측정하였다.

[0056] 실시예 2에서 얻어진 나노금속촉매에 0.5ml의 물을 넣고 마그네틱바를 넣어 반응을 시킬수 있는 UV-Spec용 cuvette에 넣었다. 최종 농도가 각각 0.1mM, 1000mM이 되도록 Potassium dichromate와 sodium formate를 물에 녹이고, 1N HCl을 사용하여 pH를 2.5로 조절한 용액 2.5ml을 투입한 후, 용액을 제조한 시점을 t=0으로 하여 1000rpm, 상온에서 반응을 시켜주면서 시간에 따른 dichromate 이온의 감소를 350nm의 흡광도의 변화에 의해 측정하였다.

[0057] 도 3은 촉매 중 10~50%(v/v) Pd 함량에 따라 반응의 진행 양상을 보여주는 그래프이며, 도 4는 도 3의 실험에서의 반응 중 Pd의 실제 무게와 속도상수의 관계를 보여주는 그래프이다. 도 4에서 Pd의 실제무게는 반응액 1.25 x 10⁻³ ml 중 Pd의 무게를 환산한 것이며, 속도상수는 하기 수식에 의해 계산하였다.

$$-k_1 t = \ln \frac{[Cr(VI)]}{[Cr(VI)]_0}$$

[0058]

[0059] k_1 : 속도상수

[0060] t : 반응 시간

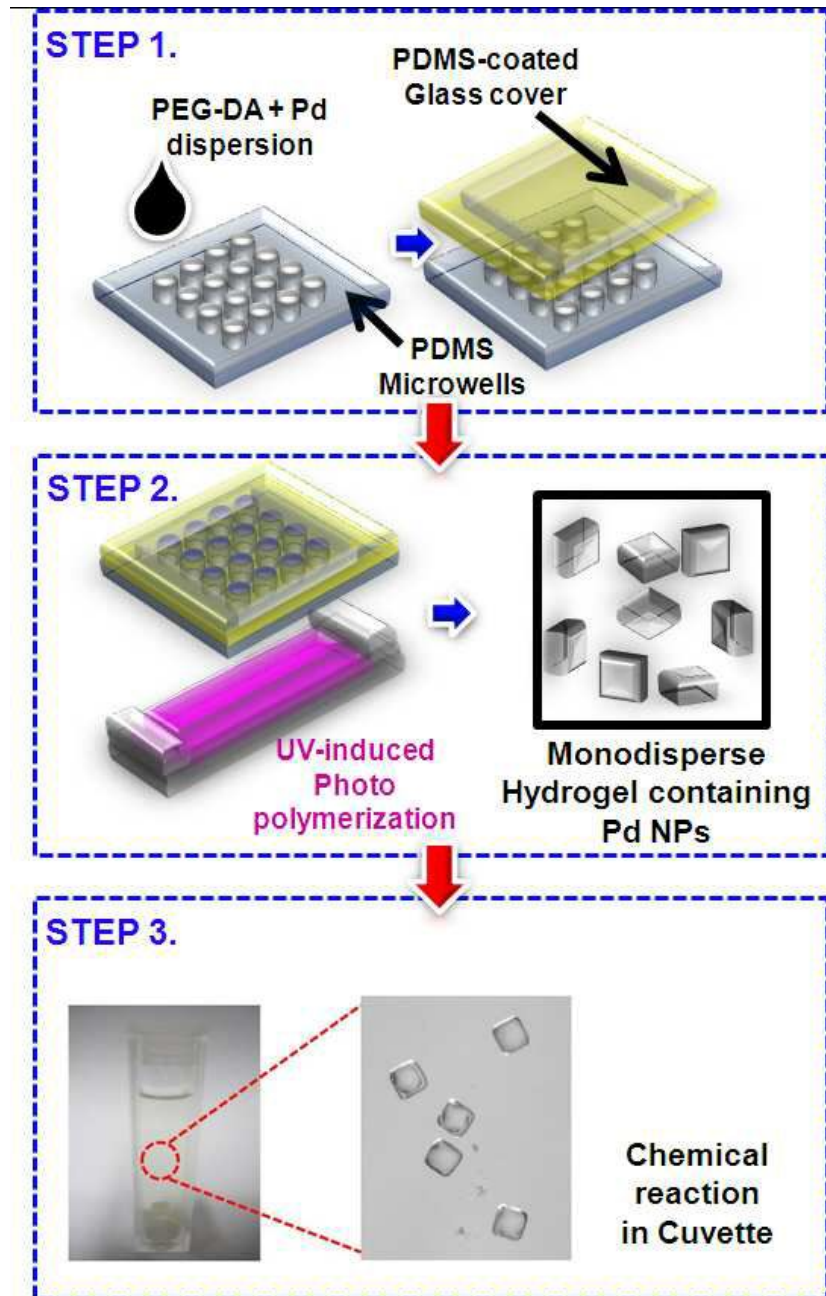
[0061] $[Cr(VI)]_0$: t=0에서의 Cr(VI)의 농도 (t=0에서의 350nm의 흡광도)

[0062] $[Cr(VI)]$: 반응시간 t에서의 Cr(VI)의 농도 (t에서의 350nm의 흡광도)

[0063] 도 3에 의하면, 촉매 중 Pd 나노금속의 함량이 증가함에 따라 초기 반응속도가 크게 증가한 것을 볼 수 있었으나, 이는 나노금속촉매의 구조에 의한 영향이라기 보다는 반응용액에 함유된 Pd 촉매량의 영향으로 판단된다. 상기 실시예에 의해 제조된 10~50%(v/v)의 Pd를 함유한 나노금속촉매는 dichromate 이온의 환원반응에 대해 모두 촉매활성이 우수함을 확인할 수 있었다. 도 4에서 50%(v/v) 농도까지의 팔라듐 나노입자 분산액을 사용하여 제조한 나노금속촉매의 반응속도가 팔라듐의 양과 선형적으로 비례하는 것으로부터, 나노금속촉매 내 나노금속의 loading 양이 증가하여도 상기 범위 내에서는 촉매활성이 저하되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

도면

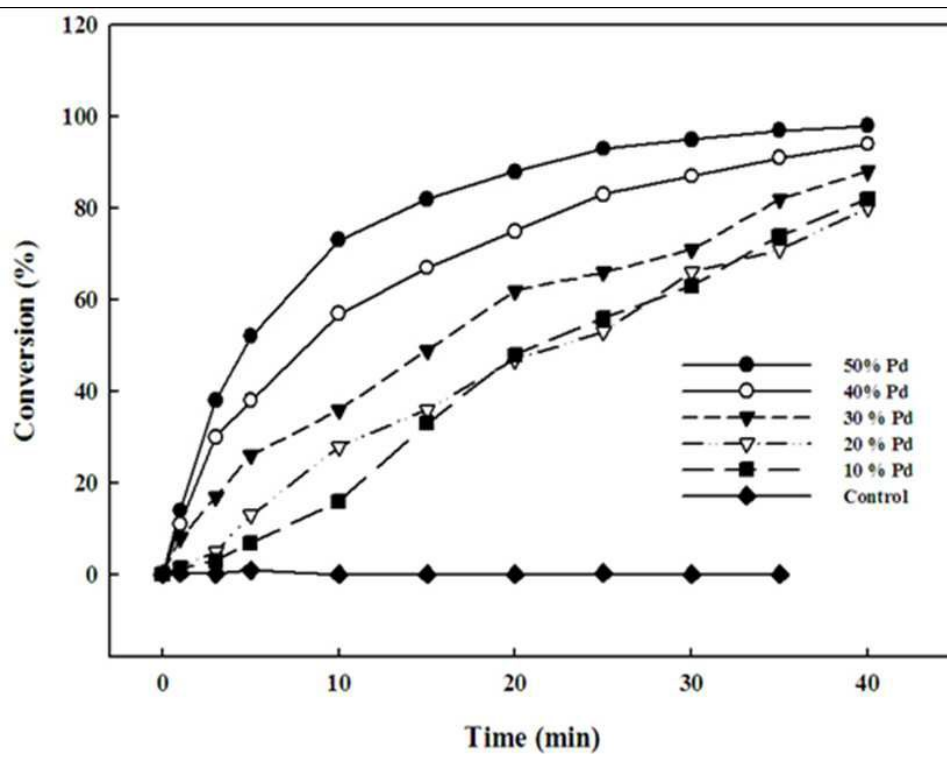
도면1



도면2



도면3



도면4

