

# 최종보고서

편집순서 1 (표지)

<p>(뒷면)</p> <div data-bbox="181 1413 392 1529" style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: fit-content;">주의 (편집순서 8)</div> <p>(15 포인트 고딕체열)</p> <p style="text-align: center;">↑ 6cm ↓</p>	<p>바이오패스 전환반응에 이용가능한 새로운 나노촉매의 개발 농림수산식품부</p> <p style="text-align: center;">↑ 3cm ↓</p>	<div data-bbox="614 474 877 566" style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 10px;">발간등록번호 11-1543000-000237-01</div> <p style="text-align: center;">5cm ↓</p> <h2 style="margin: 0;">바이오매스 전환반응에 이용 가능한 새로운 나노촉매의 개발</h2> <p style="margin: 0;">(Development of New Nanocatalysts for Biomass Conversion)</p> <p style="margin: 20px 0 0 0;">한림대학교 산학협력단</p> <p style="text-align: center;">↑ 9cm ↓</p> <h2 style="margin: 0;">농림축산식품부</h2> <p style="text-align: center;">↑ 4cm ↓</p> <p style="text-align: right;">(앞면)</p>
--	--	---

## 제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “바이오매스 전환반응에 이용 가능한 새로운 나노촉매의 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2013 년 9 월 9 일

주관연구기관명 : 한림대학교 산학협력단

주관연구책임자 : 유 효 중

## 요 약 문

### I. 제 목

바이오매스 전환반응에 이용 가능한 새로운 나노촉매의 개발

### II. 연구개발의 목적 및 필요성

바이오매스 유래 단량체를 산업적으로 유용한 고부가가치성 화합물로 전환하기 위한 단계에서 이용 가능성이 높은 나노촉매를 개발한다. 바이오매스 유래물질을 이용한 화학적 공정에서 환경오염 요인을 최소화하고 극소량으로 최대의 전환효과를 내며 회수가 용이한 새로운 불균일 촉매를 개발하기 위한 연구를 위해 나노테크놀로지를 접목시켜 직접적으로 이용가능한 비등방성 나노구체를 합성하고 바이오매스 전환반응에서 촉매로의 응용 가능성을 찾는다. 특히 바이오연료 활용이라고 하는 주요 목표를 위해 바이오매스 전환에 직접적으로 이용이 가능한 촉매를 개발, 이용한다.

### III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구에서는 바이오매스 전환반응에 이용 가능한 여러 가지 형태의 비등방성 (anisotropic) 나노촉매를 개발하고, 촉매로서의 작용성을 테스트하여 직접 바이오매스 유래물질의 전환을 위한 화학반응에 응용 하는 것이다. 다양한 조성을 가지는 나노-하이브리드 구조체는 촉매작용을 포함한 혹은 공학적인 측면에서 그 이용가치가 시간이 갈수록 증가하고 있다. 특히 그 형태를 조절하여 비등방성의 나노구조체를 만들고, 그 크기와 형태를 원하는 방식으로 조절이 가능하게 하는 것은 나노구조체의 물리적 화학적 성질을 임의로, 그리고 응용성이 큰 방향으로 조절을 가능하게 함을 의미한다. 우리는 이번 연구과제의 진행기간 동안 용액상의 반응을 기반으로 한 상향식의 나노구조체의 개발(solution-based bottom-up approaches for developments of nanomaterials)의 중요성을 인지하여, 바이오매스 유래물질의 전환반응에 이용 가능한 독창적이고 효율적인 비등방성 나노구조체를 합성하고자 한다. 우선적으로 용액상에서 다양한 소프트-템플레이트를 이용하여 경제적, 효율적, 친환경적으로 원하는 크기와 성질을 가지는 비등방성 나노-하이브리드 구조체를 합성한다. 특히 비등방성 나노구조체의 형태와 크기가 조절이 가능하도록 합성하는 방법을 개발하고, 응용성이 높은 형태를 나노구조체가 가질 수 있도록 합성 단계에서 미리 디자인하여, 합성된 나노구조체의 바이오매스 전환반

응 촉매로서의 응용도를 높이는 연구를 병행한다. 세부 연구내용으로서 표면적이 넓은 금 나노입자나 이중금속성 나노입자, 금속성 나노촉매의 지지체로서 실리카를 사용하는 나노촉매 후보물질 개발을 우선적으로 연구하고, 형성된 나노촉매 후보물질을 알콜이나 알데하이드의 호기성 산화반응과 수소화 반응에 직접 적용하여 촉매작용을 확인하고자 한다. 특히 바이오매스 유래의 단량체 전환반응에 응용이 가능한 나노촉매의 성질을 연구하여 촉매활성을 향상시키고 효율적으로 이용가능한 촉매개발을 위한 연구를 하며 실용화가 가능한 촉매개발의 핵심 기술을 상업화까지 연결 할 수 있는 기초 연구를 진행한다.

#### IV. 연구개발결과

바이오매스 유래 단량체의 전환과정에 이용가능한 나노촉매 후보물질을 개발하기 위해 표면적이 넓은 금 나노입자를 합성하였고, 다양한 형태의 금속성 나노구조체를 독특한 합성법을 이용하여 개발하였으며 이중 금속성 나노입자를 성공적으로 합성하였고, 실리카 재질을 지지체로 이용하기 위해 나노입자를 도핑시키거나 공동구조를 만들었다. 아울러 합성된 나노구조체의 물리/화학적 성질이 체계적으로 분석되었다. 합성된 나노구조체가 촉매로서 효율적으로 작용하는지 확인하기 위해 수소화 반응을 진행하여 훨씬 효과적인 촉매 구조를 찾아냈고, 바이오매스 단량체의 호기성 산화반응을 통한 전환반응을 진행하여 여러 합성된 나노구조체 중 전환율이 높고 안정하며 회수하여 재활용이 높은 나노촉매를 얻어 낼 수 있었다.

#### V. 연구성과 및 성과활용 계획

바이오매스를 전환하는 화학적 공정에서 나노테크놀로지를 접목시킨 불균일 촉매를 이용하는 연구는 그 독창성과 파급효과에 비해 아직 제대로 연구되어 있지 않은 분야이다. 따라서 본 연구팀이 금번 연구기간 중 개발하는 나노촉매는 바이오매스 유래물질을 산업적으로 유용한 화합물로 전환하는 반응에 직접 이용될 수 있을 것으로 기대된다. 개발된 나노촉매는 특정 바이오매스 전환공정 자체와 생성된 신 재생에너지원으로서의 유용성등과 함께 연결되어 상품화 및 사업화 가능성이 매우 높을 것으로 기대되며, 또한 소재와 재료 분야에 있어서 원천 기술 확보라는 측면에서도 매우 중요한 역할을 할 수 있을 것이다.

## SUMMARY (영문요약문)

The overall goal of the research project is developing new nanocatalysts for biomass conversion. The nanocatalysts which are highly applicable for the conversion of simple chemicals acquired from biomass sources to industrially valuable compounds have been produced and tested. For the development of efficient, environmentally friendly, and economical catalysts for the bioconversion processes, we are trying to use nanotechnologies, and synthesize new anisotropic nanostructures which could be useful for a variety of biomass conversion reactions. We have been focusing on the solution-based bottom-up approaches for the development of nanomaterials. Our endeavor extends from the development of new synthetic methodologies to the controls of the size, shape, and composition of anisotropic nanomaterials for the successful catalytic applications.

## CONTENTS (영문목차)

- Chapter 1. Outlines of the Research Project
  - 1. Necessities
  - 2. Goals
- Chapter 2. Current Situations of the Related Technologies
- Chapter 3. Contents and Results
- Chapter 4. Achievements and Contributions
- Chapter 5. Outcomes and Plans for the Applications
- Chapter 6. Corrections and Complementaries

## 목 차

제출문 p2

요약문 p3-4

Summary (영문요약문) p5

Contents (영문목차) p5

목차 p6

본문

제1장 연구개발과제의 개요 p7-12

제1절 연구개발의 필요성 p7-11

제2절 연구개발 목표 p11-12

제2장 국내외 기술개발 현황 p13-14

제3장 연구개발수행 내용 및 결과

제1절 나노촉매 후보 나노구조체의 독창적 합성법 개발 p15-35

제2절 개발된 나노구조체의 촉매로의 응용가능성 검토와 바이오매스 전환반응에서의  
이용가능성 테스트 p36-44

제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 p45-50

제5장 연구개발 성과 및 성과활용 계획 p51

-

제6장 최종보고서의 수정/보완 사항 p52-53

# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 제 1 절. 연구개발의 필요성

(1) 청정에너지원으로서 바이오매스 전환 관련 연구개발 현황과 새로운 촉매개발의 필요성

석유유래 자원이 고갈되고 이용 한계시점에 대한 우려가 지속적으로 제기되면서, 세계 각국에서 대체 에너지 및 석유계 화합물의 대체 화합물에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 석유유래 자원들의 고갈에 따른 가격증가에 더불어, 대기 중의 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 증가와 관련된 환경오염 문제도 심각한 수준이다. 이에 대한 해결책의 한 방향으로, 최근에 과학 및 공학 전반에서 바이오매스 (Biomass)의 단순이용 (직접연소를 통한 에너지 발생)을 넘어선 화학적 또는 생물학적 방법을 이용하여 바이오매스 (Biomass)를 산업적으로 유용한 화합물로 전환하는 방안에 대하여 다각적인 연구가 진행되고 있다.<sup>1)</sup>

바이오매스, 이중에서도 목질계 바이오매스는 재생성 (renewability) 측면만으로도 그 연구 가치가 매우 높다.<sup>2)</sup> 식물 유래의 바이오매스는 광합성을 통해 대기 중으로 배출된 이산화탄소를 흡수, 고정하여 다시 바이오매스로 전환시키는 형태로 지속적인 공급이 가능하다는 점에서 석유유래 자원과 근본적인 차이를 갖고 있다 (그림 1).<sup>3)</sup>

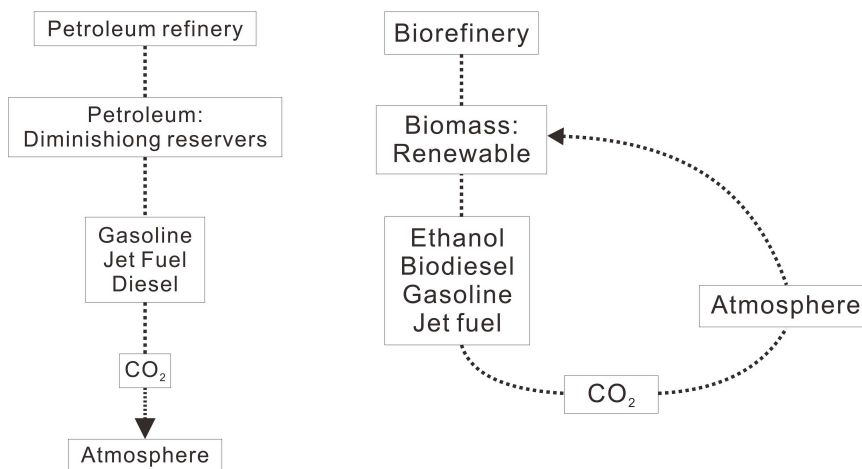


그림 1) 석유 유래자원과 바이오매스 유래자원 에서의 CO<sub>2</sub> 순환 사이클 비교 (참고문헌 3)

목질계 바이오매스는 크게 세 가지 부분으로 구성된다. 외벽을 형성하는 리그닌 (lignin), 헤미셀룰로스 (hemicellulose) 그리고 셀룰로스 (cellulose)가 그것이다. 이들은 각각 특성적 단량체들로 구성되어 있으며, 이를 바이오매스로부터 분해, 분리한 뒤 화학적인 방법 또는 생물학적인 방법을 이용하여 산업적으로 유용한 화합물로 전환하는 공정이 대체화합물 연구 개발의 핵심이라 할 수 있다. 먼저, 리그닌은 식물체의 두번째 세포벽을 형성하며 식물체의 지지역

1) (a) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411. (b) Gallezot, P. *Green Chem.* **2007**, *9*, 295. (c) Christensen, C. H.; Rass-Hansen, J.; Marsden, C. C.; Taarning, E.; Egeblad, K. *The renewable chemicals industry*, **2008**, *1*, 283.  
 2) (a) Lichtenthaler, F. W. *Carbohydr. Res.* **1998**, *313*, 69. (b) Lichtenthaler, F. W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 728.  
 3) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1493.

할을 하는 중요한 고분자이며, 지구상에 존재하는 물질중 방향족 형태의 분자구조 (aromatic moieties)를 천연적으로 가장 많이 갖고 있다. 이들의 단량체는 크게 p-쿠마릴 알코올 (p-coumaryl alcohol), 코니페릴 알코올 (coniferyl alcohol), 시나필 알코올 (sinapyl alcohol)의 세가지로 일반적으로 알려져 있다. 리그닌을 분해하여 이들 단량체 분자들을 분리, 변환시킨 물질들은 라디칼 스카벤저 또는 공중합성 고분자의 단량체로 이용될 수 있다. 두번째로 헤미셀룰로스는 무정성형 고분자로 자일로스, 아라비노스, 만노스, 갈락토스, 글루코스(포도당) 총 5개의 단량체로 구성되어 있다. 마지막으로, 셀룰로스의 경우 포도당이 1,4-결합으로 연결된 결정성 고분자이다. 헤미셀룰로스나 셀룰로스를 분해하여 얻어지는 당 단량체들은 마찬가지로 전환과정을 거쳐 유용한 중간체 화합물들로 이용될 수 있다.

2004년과 2007년 두번에 걸쳐서 미국 Department of Energy에서 작성한 보고서에는, 바이오매스에서 유래하는 여러가지 화합물들을 스크리닝하여 중요 근간 화합물들, 즉 플랫폼 화합물 합성에 필요한 building block 물질들을 선정하여 보고한 바 있다.<sup>4)</sup> 이 보고서들은 그 후 바이오매스에 관한 연구의 방향을 좌우하고 있으며, 특히 셀룰로스와 헤미셀룰로스 유래 화합물의 리스트는 아래 표와 같다 (표 1).

Building Blocks
1,4 succinic, fumaric and malic acids
2,5 furan dicarboxylic acid
3 hydroxy propionic acid
aspartic acid
glucaric acid
glutamic acid
itaconic acid
levulinic acid
3-hydroxybutyrolactone
glycerol
sorbitol
xylitol/arabinitol

표 1) 셀룰로스와 헤미셀룰로스 유래 화합물 (참고문헌 4)

위와 같은 바이오매스 유래의 단량체들은 석유유래 화합물과 한 가지 중요한 차이점을 갖는다. 그것은, 히드록실기나 알데히드기 등 고도로 치환된 작용기들을 가지고 있다는 점이다. 그래서, 산업적으로 유용한 화합물들로 변환시키기 위해서는 일정수준 작용기들을 제거하여 치환도를 낮추는 과정이 필요하다. 반면, 석유유래 자원은 치환기가 없이 탄소와 수소만으로 이루어진 화합물이 거의 대부분이므로 오히려 필요한 치환기를 붙여가는 과정이 수반된다. 이러한 차이로 인해 바이오매스를 대체에너지 및 대체자원으로 개발하는 데 있어서 근본적인 점

4) Top Value-Added Chemicals from Biomass Vol I. 2004 and Vol II. 2007. Department of Energy



근방식의 변화가 요구된다. 예를 들어, 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)은 중요한 유기용매의 하나로서 기존방식으로는 석유유래 화합물인 1,4-부탄디올 (1,4-butanediol)의 탈수반응을 통해 얻어질 수 있었다. 그런데, 플랫폼 화합물의 대표적인 예인 퍼푸랄 (furfural)이 decarboxylation 및 hydrogenation 단계를 거쳐 테트라하이드로퓨란으로 변환될 수 있다. 퍼푸랄은 바로 바이오매스 단량체 중 자일로스 (xylose)로부터 얻어진다. 이처럼, 바이오매스 유래 화합물을 이용하는 데 상이한 화학반응 과정이 필요함을 알 수 있다(그림 2).<sup>5)</sup>

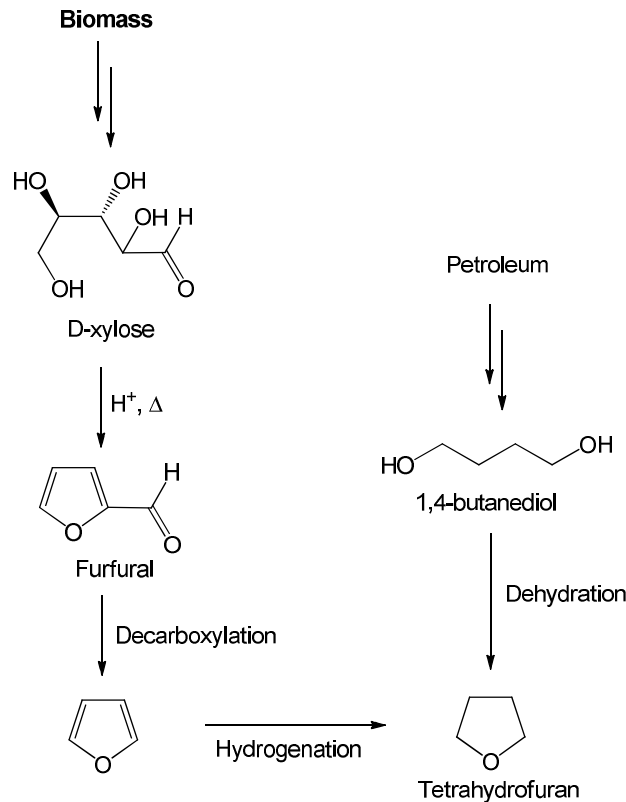


그림 2) 바이오매스 유래 화합물인 퍼푸랄 (Furfural)을 통해 테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran)을 얻어내는 방법 (참고문헌 5)

현재까지 이러한 바이오매스 유래 단량체를 전환하여 바이오에너지원으로 유용한 플랫폼 화합물을 형성하는 반응은 많은 경우 생물학적인 방법으로 진행되었다. 이러한 방식은 환경친화적이라는 장점이 있기는 하지만, 특정반응만에 관여하는 유효 미생물을 선별하는 단계가 선행해야 하며, 반응시간이 너무 길고 이를 산업적으로 이용가능한 규모의 설비를 만드는 데 어려움이 있다. 최근에 화학적 방식으로 다양한 촉매를 이용해 진행시키는 방법도 이용되고 있는데 생물학적 방법에 비해 반응시간이 짧고 기존 석유화학 관련 공정에 사용되었던 설비를 약간 보완하여 그대로 적용할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 바이오매스 유래 단량체의 성질이나 순도 등에 따라 촉매의 활성이 저하되는 경우가 많으며, 또한 사용되어지는 촉매들의 환경에 대한 유해성 여부가 검토되어야만 한다.

따라서, 바이오매스 유래 단량체를 산업적으로 유용한 고부가가치성 화합물로 전환하기

5) Lichtenthaler, F. W. *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, Vol. 6. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.

위해 새로운 관점의 연구 개발이 필요하며, 특히 각 단계에 적합한 새로운 촉매의 개발이 시급하다. 또한, 바이오매스를 이용한 화학적 공정의 경우 환경오염 요인을 최소화하는 것이 중요하므로, 바람직하게는 극소량으로 최대의 전환효과를 내며 회수가 용이한 형태의 촉매 개발을 고려해야 할 것이다.

## (2) 나노테크놀로지를 이용한 촉매 개발연구의 필요성

최근 10~20년 이내에 나노테크놀로지(NT, Nanotechnology)는 이론과 응용에 관련된 연구에서 모두 빠르고 비약적으로 발전되어 왔다. 주요 관심의 대상이 되고 있는 나노테크놀로지 관련 연구분야 중 지속적으로 제기되는 가장 중요한 이슈의 하나는 다양한 조성과 구조를 가지는 나노구조체의 생성이며, 원하는 성질을 가지는 나노구조체를 효율적으로 합성하고 응용성을 높이는 것이다. 특히 나노구조체의 크기와 형태를 미리 디자인하고, 조절 가능하게 합성하는 기술을 개발하는 것은 나노구조체가 높은 응용성을 가지도록 필요한 성질을 발현시키는 것을 합성단계에서 가능하게 할 수 있다는 측면에서 대단히 중요한 연구주제이다.

나노크기의 금속성 혹은 비금속성 물질들은 생체물질의 검출이나 질병치료 등 생리학적 분야에서 많이 이용되어 왔지만, 더욱 최근에는, 다양한 화학반응의 촉매작용을 포함한 공학적인 분야에서 그 이용가치가 시간이 갈수록 커지고 있다. 특히 불균일 촉매작용을 이용하는 것이 필요한 반응에서 나노구조체를 촉매로 이용하면, 높은 온도나 압력 등을 이용하지 않아도 반응을 보낼 수 있어 반응조건이 유리한 경우가 많은 데다가 촉매 활성도가 비교적 크고, 콜로이드 형태의 촉매를 이용 가능하므로 용매에 분산이 잘 되며 선택성이나 안정성에서도 상대적으로 좋은 효과를 낼 수 있다. 나노촉매의 이용에서 더욱 더 중요한 것은 나노크기의 입자들의 크기나 형태적 성질을 직접적으로 필요한 반응의 반응성이나 선택성 등에 적용을 할 수 있다고 하는 점이다.

나노구조체를 반응촉매를 포함한 여러 분야에서 실제로 이용하려는 노력의 많은 부분은 등방성(isotropic), 즉 구형의 구조를 가진 나노구조체의 경우에 상대적으로 많이 집중되어 왔다. 등방성 나노구조체의 물리적, 화학적 성질에 가장 큰 영향을 끼치는 조건은 우선 나노구조체를 구성하는 조성(component)과, 나노구조체 표면에 특정 물질을 기능화(functionalization) 할 수 있는 표면성질(surface properties)에 더불어 나노입자의 **크기(size)**가 된다.<sup>6)</sup> 하지만 최근의 나노구조체 합성에서는 등방성을 가지지 않은 나노물질, 즉 비등방성(anisotropic)의 나노구조체의 합성법이나 물성 연구, 그리고 응용분야가 더욱 더 관심의 대상이 되고 있다. 비등방성의 나노구조체와 등방성 나노구조체의 가장 큰 차이점은 비등방성 나노구조체는 특정한 **형태(shape)**를 가진다고 하는 것인데, 특정 나노구조체에서 조성, 크기와 더불어 그 형태는 나노구조체의 물리적, 화학적 성질을 변화시키는데 대단히 중요한 영향을 미친다 (그림 3).<sup>7)</sup> 즉 비등방성 나노구조체의 합성 시에, 그 크기와 형태를 원하는 대로 조절이 가능하게 하는 것은 나노구조체의 물리적 화학적 성질을 임의로, 그리고 응용성이 큰 방향으로 조절을 가능하게 함을 의미한다.

6) (a) Eustis, S.; El-Sayed *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209. (b) Rosi, N. L.; Mirkin, C. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1547.

7) (a) Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578. (b) Millstone, J. E.; Metraux, G. S.; Mirkin, C. A. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1209.

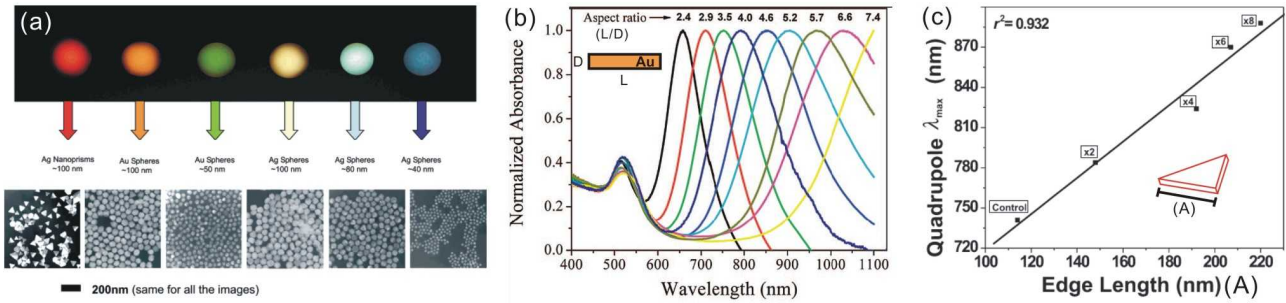


그림 3) (a) 금속성 나노입자의 크기, 조성, 형태에 의해 보여지는 독특한 빛 산란성질 (참고문헌 [2b]) (b) gold nanorod의 길이(aspect ratio)와 Surface plasmon resonance 의 상관관계 (참고문헌 [6a]), (c) gold nanoprism의 edge length(A)와 Surface plasmon resonance (quadrupole SPR) 의 상관관계 (참고문헌 [6b])

비등방성 나노구조체를 합성하기 위해 여러 가지 실험방법이 연구되고 적용되어 왔다. 특히 용액상에서 특정한 템플레이트(template)를 이용하여 나노구조체를 합성 (Solution-Phase Synthesis) 하게 되면 다양한 형태의 비금속성 나노구조체를 비교적 용이하게 얻어 낼 수 있게 된다. 따라서 용액상의 반응을 기반으로 한 상향식의 나노구조체의 개발 (solution-based bottom-up approaches for developments of nanomaterials) 은 그 효율성과 경제성의 측면에서 대단히 중요한 연구주제이며 지속적인 연구개발노력이 필요하다.

아울러 나노기술을 기반으로 생성된 나노구조체를 바이오매스 유래 단량체를 전환하여 바이오에너지원으로 유용한 플랫폼 화합물을 형성하는 반응에 이용하는 연구는 아직까지 많은 부분 진행되지 못하였으며, 가장 큰 이유 중 하나는 바이오에너지원의 중요성과 바이오매스 전환반응에서의 나노촉매의 이용가능성을 동시에 인식하여 바이오매스 전환기술과 나노기술을 접목시키는 연구가 진행된 예가 많지 않았기 때문으로 파악된다. 따라서 바이오매스를 이용한 화학적 공정에서 환경오염 요인을 최소화하고 극소량으로 최대의 전환효과를 내며 회수가 용이한 새로운 불균일 촉매를 개발하기 위한 연구에서 나노테크놀로지를 접목시켜 콜로이드 형태의 새로운 비등방성 나노구조체를 합성하고 바이오매스 전환반응에 촉매로 응용하는 연구는 그 독창성과 파급력을 감안할 때 매우 시급한 연구주제이다.

## 제 2 절. 연구개발 목표

본 연구의 최종적인 목표는 바이오매스 전환반응에 이용 가능한 여러 가지 형태의 비등방성(anisotropic) 나노촉매를 개발하고 실제 바이오매스 유래 단량체의 전환 화학반응에서 촉매로 응용하는 것이다. 다양한 조성을 가지는 나노-하이브리드 구조체는 촉매작용을 포함한 혹은 공학적인 측면에서 그 이용가치가 시간이 갈수록 증가하고 있다. 특히 그 형태를 조절하여 비등방성의 나노구조체를 만들고, 그 크기와 형태를 원하는 방식으로 조절이 가능하게 하는 것은 나노구조체의 물리적 화학적 성질을 임의로, 그리고 응용성이 큰 방향으로 조절을 가능하게 함을 의미한다. 우리는 이번 연구과제의 진행기간 동안 용액상의 반응을 기반으로 한 상향식의 나노구조체의 개발(solution-based bottom-up approaches for developments

of nanomaterials)의 중요성을 인지하여, 바이오매스 전환반응에 이용가능한 독창적이고 효율적인 비등방성 나노구조체를 합성하고자 한다. 우선 용액상에서 다양한 소프트-템플레이트를 이용하여 경제적, 효율적, 친환경적으로 원하는 크기와 형태를 가지는 비등방성 나노-하이브리드 구조체를 합성하는 방법을 개발하고자 한다. 특히 비등방성 나노구조체의 형태와 크기가 조절이 가능하도록 합성하여, 바이오매스 전환반응에서 촉매적 응용성이 높은 형태를 나노구조체가 가질 수 있도록 합성 단계에서 미리 디자인하여, 합성된 나노촉매의 반응성과 기타 성질을 높이는 연구를 진행 하고자 한다. 보다 구체적인 세부 목적은 다음과 같다.

세부 목표	세부 연구 목표	비고
세부 목표 ①	<b>나노촉매 후보물질의 개발</b> - 표면적이 넓은 금 나노입자의 합성 - 이중 금속성 나노입자의 합성 - 실리카 재질의 금속성 나노촉매 지지체로의 이용	
세부 목표 ②	<b>나노촉매를 이용한 바이오매스 유래의 단량체 전환</b> - 알콜이나 알데하이드의 호기성 산화반응 - 수소화반응	
<b>☞ 최종 연구 목표: <u>바이오매스 전환반응에 이용 가능한 여러 가지 형태의 비등방성 (anisotropic) 나노촉매의 개발과 응용</u></b>		

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

1. 바이오매스를 전환하는 화학적 공정에서 나노테크놀로지를 접목시킨 불균일 촉매를 이용하는 연구는 그 독창성과 파급효과에 비해 아직 제대로 연구되어 있지 않은 분야이다. 실질적으로 기존에 국내외에서 제출된 특허를 비교해 보면, 바이오매스 전환반응, 특히 우리 연구팀이 이번 연구기간에 초점을 맞추고자 하는 호기성 산화반응과 수소화반응에 이용되는 촉매에 관련된 기존특허는 반응의 응용가능성을 반영하며 그 수가 상당하나, 기존 특허는 일반 금속물질을 촉매로 이용하거나 기타 유무기 물질을 촉매로 이용하는 분야에 치중되어 있으므로, 바이오매스 전환반응을 위해 나노촉매를 이용하는 분야에서의 기술개발과 관련 특허의 제출은 매우 중요한 위치를 차지한다.
2. 선행 특허에서 주로 보고된 바이오매스 전환반응에 이용되는 금속촉매는 우리가 진행할 연구의 결과를 통해 그 효과가 입증될 것으로 기대되는 금속성, 비등방성 나노촉매와 기본적으로는 그 재질적 성분이 유사하나, 나노과학의 중요한 기본적 측면인 입자의 크기와 성질을 직접 촉매반응과 연관시켜 효율을 증대하고자 하는 점에서 분명한 차별성이 있으며 이와 관련해서는 기존에 보고된 촉매에서 찾을 수 없는 부분이다.
3. 나노촉매에 관련된 기존 연구 논문은 출판된 양은 나노테크놀로지의 관심을 반영하여 상당히 많으나 대부분 구형의 나노입자가 이용되어 왔으며, 비등방성의 나노구조체를 촉매로 이용한 경우는 극히 드물다. 아울러 촉매작용에 관련된 연구에서도 몇 가지의 타겟반응을 통하여서 실험실 내의 수준 반응의 촉매작용의 가능성을 보여 주는 연구에 치중되어 있다. 본 연구과제에서 개발되는 기술인 할 비등방성 혹은 이중금속성 나노촉매나, 실리카 지지체의 이용에 관련된 연구는 구조적, 촉매적 특성연구 자체만으로 독창성을 가질 뿐 아니라, 나노촉매의 개발부터 실제 공정에서의 응용성을 보이는 측면을 고려하면 관련 분야에 영향력이 클 것이다.
4. 바이오매스 전환반응에 관련하여 진행한 연구도 출판된 논문 수가 상당하나 생물학적 방법이나 특정 화학적 방법에 치우쳐 있으며, 친화적 반응조건하에서 경제적으로 촉매작용이 우수하면서 환경오염요인이 최소화되는 나노촉매를 이용하여 진행한 연구는 그 수가 매우 적다. 하지만 나노촉매의 잠재적인 촉매적 효율성과 경제성, 또한 환경친화성을 고려할 때 바이오매스 전환반응과 나노테크놀로지를 접목한 방향의 연구결과는 국내외 관련 기술개발에서 중요한 부분을 차지한다.
5. 국내 및 국외시장 분석결과 바이오매스 유래물질의 화학적 전환반응을 통해 생성된 제품의 생산 및 판매는 아직 활발히 이루어지지 않았으나 대체에너지나 새로운 원료물질로 점점 각광받고 있는 연구이므로, 본 연구과제에서는 기존 추구방향에 비해 보다 독창적인 나노기술이 접목되는 방향으로 연구를 추진하여 궁극적으로는 원천기술 확보와 새로운 공정개발이 가능하게 될 것이다.

6. 바이오매스 전환반응 뿐 아니라 일반적 화학공정에 이용되는 나노촉매가 상용화 된 경우는 극히 드물다. 따라서 나노촉매 합성과정에서 제기될 수 있는 몇 가지 결점 보완에 관련된 연구만 병행된다면 (예, 촉매활성이 좋은 특정형태의 나노촉매의 대량생산에서의 낮은 경제적 효율성 등) 추후에 나노촉매 자체를 제품화 하는 것이 충분히 가능할 것으로 여겨진다.

7. 소재와 재료 분야에 있어서 원천기술의 부족은 현재 우리나라가 당면하고 있는 가장 커다란 산업적 난제의 하나이다. 소재-재료의 원천기술을 확보하기 위해서는 물성에 대한 진전된 평가 기술 및 이를 통해 새로운 조성과 구조를 가진 신재료를 탐구할 수 있는 연구 역량이 뒷받침되어야만 한다. 본 연구에서는 합성된 나노촉매의 촉매반응성에 대한 근본적인 이해를 통하여 바이오매스 전환반응에 우수한 물성을 가진 나노구조체의 구조와 조성의 탐색에 관련된 연구결과는 원천재료를 확보할 수 있는 기반을 마련하는데 큰 도움을 줄 수 있다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절. 나노촉매 후보 나노구조체의 독창적 합성법 개발

#### 1. 크기조절 가능한 표면적이 넓은 금 나노입자의 합성

바이오매스의 전환과정 중 중요한 반응의 하나는 산화반응(oxidation)이다. 특히 불균일 촉매작용 (Heterogeneous catalysis)을 이용하여 탄수화물과 같은 물질을 산화반응을 통해 필요한 연료물질로 전환하는 반응은 기존에 이미 잘 알려진 탄수화물 관련기술을 직접 연관시킬 수 있어 매우 효과적이다. 이렇게 탄수화물과 같은 바이오매스의 산화반응을 통한 전환반응 과정에 많은 촉매가 이용되어 왔지만, 특히 금속원소촉매, 특히 귀금속(noble metals: Au, Ag, Pd, Pt 등)원소로 이루어진 촉매를 이용하는 연구가 그 효율적인 측면에서 매우 각광받고 있다.

최근에 알콜이나 알데하이드의 산화반응에 특히 금 나노입자를 이용하는 연구가 활발하다.<sup>8)</sup> 예를 들어 글루코오스의 산화반응을 금나노입자를 이용하여 진행하여 상당히 마일드한 반응 조건에서 글루코산을 합성하는 연구가 보고되었다. 이렇게 금 나노입자를 이용하여 바이오매스를 전환하는 방법에 여러 가지 장점이 있는데, 반응조건의 유리함 이외에 촉매 활성도가 비교적 크고, 콜로이드 형태의 촉매이므로 용매에 분산이 잘 되며 선택성이나 안정성에서도 상대적으로 좋은 효과를 낸다고 하는 것이다. 아울러 금 나노입자의 크기는 반응조건을 변화시키면 어렵지 않게 조절이 가능하므로 필요한 경우에 촉매반응의 크기가 달라짐에서 오는 성질 변화의 효과를 적용시킬 수도 있다.

하지만, 바이오매스의 전환반응에 이용 되어온 금 나노입자의 대부분의 예는 구형의 나노입자가 대부분이었다. 불균일 촉매작용의 경우에 촉매 활성도는 반응기질과 반응촉매가 주어진 조건에서 얼마나 접촉을 할 수 있는가에 크게 좌우된다. 즉 같은 조건에서 나노입자의 표면적을 증가시키는 것 만으로도 훨씬 높은 촉매 활성도를 얻을 수 있게 된다. 따라서 금 나노입자의 합성단계에서 조건의 변화를 통해 다양한 크기의 표면적이 높은 나노입자를 합성하는 것은 매우 중요한 연구주제이다.

금 나노입자의 표면적을 크게 하는 방법으로 (1) 합성과정에서 입자의 표면에 많은 팁(tip)과 엣지(edge)를 형성시켜 표면을 거칠게 하는 방법과, (2) 다공성을 가지는 입자를 합성해 내는 방법이 있다. 특히 최근에 엣지(edge)와 팁을 많이 가지는 (flower-like) 형태의 금속성 나노입자에 관련된 연구가 많이 진행되고 있는데, 가장 중요한 이유중 하나는 나노크기의 금속성 물질, 특히 금이나 은의 성분의 나노물질이 보이는 광학적 성질이 이러한 특이한 형태 때문에 대단히 흥미로운 변화를 보이기 때문이다. 아울러 기본적인 촉매작용에 이용되는 금속성 물질의 경우에는 대단히 표면적이 넓은 구조적 특성 때문에 촉매로서의 작용을 훨씬 더 향상시키는 구조체가 될 수 있다. 우리는 이번 연구기간에 표면적이 큰 금성분의 나노입자를 용액상에서 합성하는데 성공하였다. 금성분으로 표면적이 매우 거친 나노입자를 형성하는 것은 기존의 연구결과에서 보고되어진 적이 있으나, 일반적으로 특히 용액상에서 쉽게 얻어낼 수 있

8) (a) Abad, A.; Almera, A.; Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Commun.* **2006**, 3178. (b) Abad, A.; Concepcion, P.; Corma, A.; Garcia, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4066. (c) Biella, S.; Porta, F.; Prati, L.; Rossi, M. *Catal. Lett.* **2003**, *90*, 23. (d) Corma, A.; Domine, M. E. *Chem. Commun.*, **2005**, 4042.

진 않은데, 가장 큰 이유는 금과 같은 금속성 물질은 균일하게 결정화 하려는 성질이 강하여 대칭적인 결정화의 결과물인 표면이 거칠지 않은 나노입자가 형성되기 쉽기 때문이다. 따라서 목표로 하는 flower-like 금 나노입자를 용액상에서 합성하기 위해서는 형태 조절물질을 이용하여야 한다. 특히, 특정 환원제나 다른 유기첨가물이 없이 계면활성제만을 이용하여 이러한 금나노입자를 형성한 예는 없었다. 우리는 비이온성 고분자성 계면활성제인 Brij35를 이용하여 엷지가 많고 표면적이 큰 Raspberry-like 금입자 (raspberry-like gold nanoparticles (Au RLNPs))를 생성하는 쉽고, 빠르고, 수율이 높은 단일단계 합성법의 개발에 성공하였다 (그림 4).

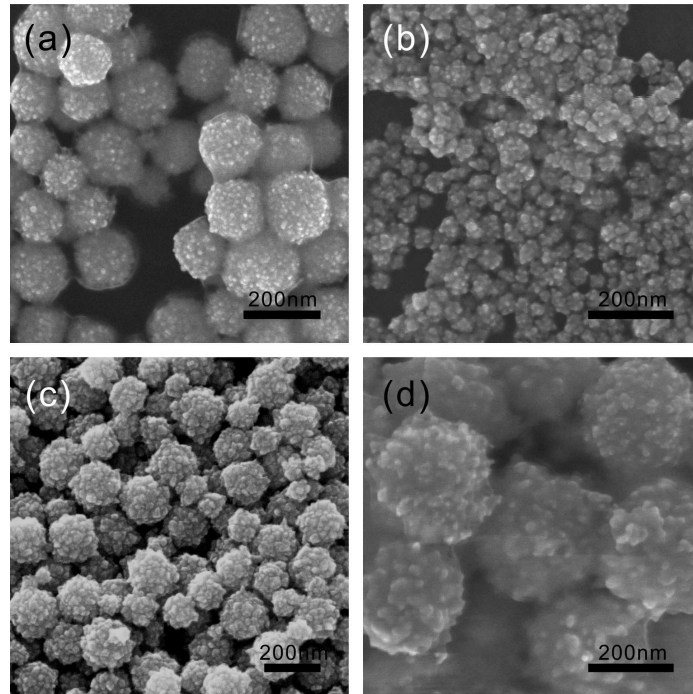


그림 4) 크기 조절 되는 Au RLNPs

실험에서 Au RLNPs는 Brij35 계면활성제 수용액과 NaOH 를 섞은 용액에서  $Au^{3+}$  이온을 환원시켜 합성한다. Brij35 계면활성제는 생성된 나노입자의 표면안정화 물질로 작용함과 동시에 구조를 구성하는 폴리옥실렌 ( $-CH_2-CH_2-O-$ )그룹과 특히  $-OH$  그룹이 금 이온을 환원하는 효율적 환원제의 역할을 하게 된다. 합성된 Au RLNPs는 매우 거친 표면의 구조적 성질을 보이며, 대칭적으로 형성된 나노입자가 거의 보이지 않은, 즉 대단히 높은 수율을 보이며 형성된다. 구조적 특이성 이외에 Au RLNPs가 보이는 가장 흥미로운 성질중의 하나는 광학적 성질인데, 약 650nm 에서 surface plasmon resonance (SPR)을 보이며 이는 일반적으로 구형의 나노입자가 보이는 SPR (510-580 nm) 보다 상당히 red-shift 된 결과이다. 이는 합성된 Au RLNPs의 매우 거친, 엷지와 팁이 많은 구조적 특성이 광학적 성질에 크게 영향을 미친 결과임으로 보여진다. Au RLNPs 흥미로운 현상 중 하나는 표면적이 넓어서 매우 큰 표면에너지를 가질 것으로 예상됨에도 불구하고 염기성의 조건에서 대단히 안정하다는 것이다. 반응용액에서 매우 오랜 시간을 보낸 후에 체크해도 그 구조적 특성이 전혀 변하지 않음을 알 수 있다. 이러한 높은 안정성은 이러한 나노입자의 응용성을 높이는 것에 도움을 줄 수 있다. 이렇게 염기성 조건이나 혹은 중성조건에선 매우 높은 안정성을 보이지만 만일 용액의 액성을 산



성으로 변화시켜 줄 경우 열역학적으로 보다 안정할 것으로 기대되는 구형의 대칭적 나노입자로 변형되게 된다. 즉 반응조건에서 Au RLNPs의 형성은 반응조건, 특히 반응액성의 조절에 의한 반응속도적 영향의 생성물 (kinetic product)의 결과임을 알 수 있다.

합성된 나노입자의 이용도를 높이기 위해서는 원하는 크기의 나노입자를 용이하게 만들면서 각각의 나노입자가 상대적으로 균일한 크기를 가져야 한다. 우리 연구팀은 반응시간을 조절하거나 가해준 NaOH의 양을 조절해 주는 방법으로 다양한 크기의 Au RLNPs를 조절가능한 방법으로 합성할 수 있었다 (그림 4). 합성된 나노입자는 비교적 균일한 크기 분포를 보였으며, 각각 다른 물리적 성질을 나타 내었다.

나노입자의 표면안정화를 위해 이용되는 비이온성 계면활성제를 Au RLNPs 형성을 위한 환원물질과 형태조절물질로 이용하여 합성해 내는 결과로서, 그 합성방법의 용이성이라는 점에서 매우 중요한 연구결과라고 할 수 있다. 아울러 반응조건, 특히 반응액성이 나노입자의 형태조절에 이용될 뿐 더러, 형성된 나노입자의 안정성에도 영향을 미치는 매우 흥미로운 연구 결과가 된다.

## 2. 금 core/팔라듐 shell의 이중금속성 나노물질의 결정화 과정 조절과 촉매반응에의 이용

글루코오스 산화반응과 같은 바이오매스 전환과정에서 용액의 액성은 중요한 문제이다. 특히 염기성 반응에서는 산화반응의 전환과정이 비교적 용이하나 용액의 액성이 산성일 경우 그 반응 진행이 상대적으로 느리게 된다. 더군다나 나노입자의 표면적을 상대적으로 증가시키는 경우 표면에너지의 증가에 의한 표면의 불안정성 때문에 나노입자의 형태가 변화하거나 나노입자들이 서로 엉겨 붙어버리는 문제가 발생하게 된다. 우리는 첫 번째 연구목표에서 다양한 용액의 액성이나 반응조건에서 상대적으로 안정하여 촉매로서 이용가능한 금 나노입자를 합성하는 것을 보였다. 이와 함께 또 다른 해결방법은 이중금속성 나노입자를 형성하는 것이다. 여러 기존 연구 결과에서 이중금속성 나노입자 촉매를 사용하여 바이오매스 전환반응을 진행할 때 특히 산성의 조건에서도 반응성이 매우 높을 수 있음이 알려져 있다.<sup>9)</sup> 예를 들어 글루코오스 산화반응에서 금(Au)/팔라듐(Pd) 이중금속성 촉매를 이용하는 경우 글루코오스 전환의 활성도가 약 5배정도 상승함이 보고되었다.<sup>10)</sup> 이렇듯 특정 금속들이 섞여서 생성된 나노입자 촉매는 반응성, 선택성 등 여러 가지 면에서 시너지 효과를 보일 수 있다.

앞선 예에서 보였듯, 금과 팔라듐 금속은 여러 가지 화학반응을 위한 촉매작용에서 그 시너지 효과를 크게 보일 수 있다. 형성된 나노입자는 합금(alloy)의 형태가 될 수도 있고, 코어-셸 (core-shell: 내부의 금속입자를 외부의 다른 금속이 둘러싸는 형태)형태가 될 수도 있다. 특히 금 코어-팔라듐 셸 형태의 이중금속성 나노입자는 표면이 팔라듐 금속으로 이루어져 있으므로 팔라듐에 의해서 보여질 수 있는 촉매작용을 온전히 보일 수 있음과 더불어, 내부의 금 성분이 보이는 특성을 이용하여 불균일촉매의 작용성을 현저히 향상시킬 수 있다. 그 이유 중 한 가지는 금의 높은 전기음성도에 의해 전자가 많은 유기반응물들이 팔라듐 표면에 흡착하는 작용을 훨씬 용이하게 만들어 줄 수 있다는 것이다. 촉매반응은 불균일 촉매의 표면에서 발생하게 되므로, 용매에 존재하는 반응물이 불균일 촉매의 표면에 흡착할 가능성을 높여 줄 수 있으면 더욱 활성도가 높은 촉매작용이 이루어 질 수 있다.

9) (a) Besson, M.; Lahmer, F.; Gallezot, P.; Fuertes, P.; Fleche, G. *J. Catal.* **1995**, *152*, 116. (b) Bonnemann, H. et. al. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 95. (c) Fuertes, P.; Fleche, G. *Eur. Pat.* EP233816, **1987**. (d) Karski, S.; Witonska, I. *Chem. Environ. Res.* **2001**, *10*, 283.

10) Comotti, M.; Della, Pina, C.; Rossi, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *251*, 89.

본 과제 수행 이전에 본 연구책임자는 위아래가 잘려진 쌍뿔형 (bifrustum) 구조를 가지는 금 코어/은 껍질의 이중금속성 나노물질을 합성하였다.<sup>11)</sup> 금이나 은으로 이루어진 나노재료물질은 독특한 영역에서 광학적 성질을 보이며 독성이 낮고 표면에 다른 물질을 기능화 시키기가 용이하므로 대단히 유용하다. 삼각형 프리즘 형태를 가지는 금성분의 나노물질을 매개로 하여 은을 표면에서 성장시키는 방법으로 나노물질을 합성하여 그 광학적 성질 (Surface Plasmon Resonance) 가 적외선 영역으로부터 가시광선 영역까지 튜닝 할 수 있는 새로운 형태의 금 core/은 shell의 이중금속성 나노물질을 합성하였다. 기존의 연구결과를 발전시켜 본 다년과제 수행 1-2차년도 연속 연구에서 형성된 금속성 나노결정의 표면에 헤테로에피택시얼 (heteroepitaxial)한 방법으로 이차적 물질을 성장시켜 독특한 구조의 이중결정성 나노물질을 합성하였다. 일반적으로 두 가지 물질의 결정상수 (lattice parameter)가 차이가 크지 않아야만 조성이 다른 두 물질의 에피택시얼(epitaxial)한 결정성장이 발생하며, 이차적으로 형성되는 결정은 결점이 없이 두꺼운 층상구조를 형성하게 된다. 만일 결정상수가 상대적으로 큰 차이를 보이면 이차적 물질의 에피택시얼한 성장을 방해하고, 결과적으로 이차적으로 형성되는 물질은 다중결정(polycrystal)의 성질을 가지는 구형입자의 형태를 보이게 된다.<sup>12)</sup> 초기 연구 계획에서 우리 연구팀은 우리 연구팀은 결정상수가 큰 이중금속성 물질의 결정성장과정을 조절할 수 있는 방법을 연구하는 세부목표를 제시하였다. 관련 연구목표 달성을 위해 우리는 결정상수의 차이가 큰 금과 팔라듐(Pd)을 선택하여 결정성장과정을 연구하였다. 특히 삼각형 프리즘 형태를 가지는 금성분의 나노물질을 매개로 하여 팔라듐물질을 금 표면에서 헤테로에피

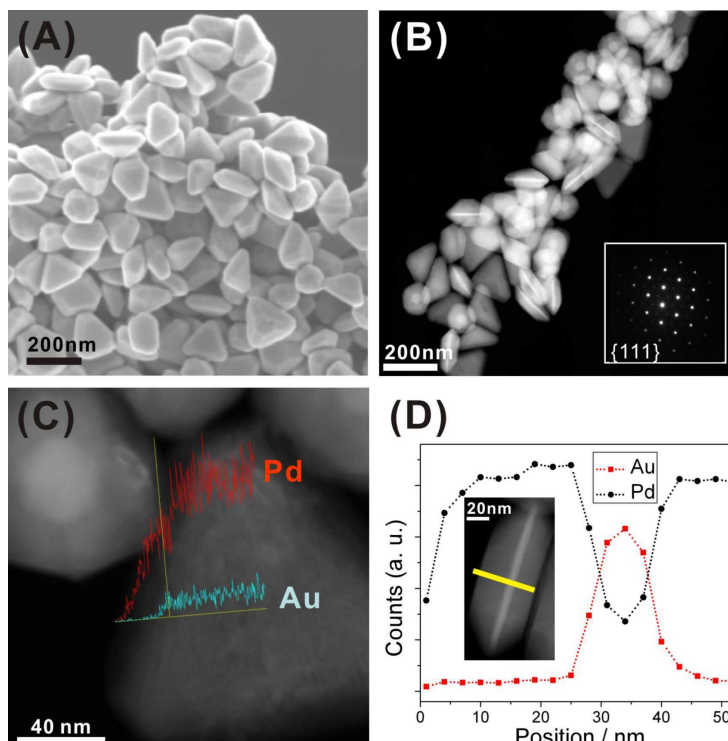


그림 5) 삼각형 구조를 기반으로 하여 헤테로에피택시얼하게 성장한 금 core/팔라듐 shell의 이중금속성 나노물질

11) Yoo, H.; Millstone, J. E.; Li, S.; Jang, J.-W.; Wei, W.; Wu, J.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3038

12) Song, J. H.; Kim, F.; Kim, D.; Yang, P. *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 910

택시얼한 방식으로 결정화 시킴으로써 새로운 형태의 다중면을 가지는 다면체의 금 core/팔라듐 shell의 이중금속성 나노물질을 합성하는 것에 성공하였다 (그림 5).

본 연구결과에서 구 금속의 결정상수의 차이가 크에도 불구하고 금표면에서 헤테로에피택시얼한 방식으로 팔라듐이 결정화가 되는 이유는 반응과정에서 사용된 표면안정화 물질인 CTAB이 팔라듐 결정물질의 선구물질로 이용된  $\text{Pd}^{2+}$ 이온과 화합물을 형성하는데 기인한다. 즉 특정 농도 이상의 CTAB을 반응상에 넣어 주었을 경우 CTAB 마이셀의 내부에서 CTAB과  $\text{Pd}^{2+}$ 이온이 화합물을 형성하게 되며 실질적으로 환원과정을 거칠 때 이 화합물이 환원되는 반응은 동일한 조건에서  $\text{Pd}^{2+}$ 가 반응보다 반응속도 측면에서 유리한 면을 보인다는 것이다. 금속이온-계면활성제의 배위 화합물의 형성은 물질의 환원전위를 변화시켜 반응속도적 제어를 가능하게 하여 주는 것으로 생각되어 진다. 반응조건이 반응속도적 제어 (kinetic control)를 보이면서, 열역학적으로 좀 더 안정한 영차구조 (zero-dimensional)나노결정, 즉 구형의 나노입자가 금의 표면에서 형성되지 않고, 비등방성의 이차원적 혹은 3차원적 나노결정이 형성되는 것이다.<sup>13)</sup> 우리는 추가적인 실험에서 반응에서 가해 주는 CTAB의 농도를 감소시킴으로써 CTAB과  $\text{Pd}^{2+}$ 이온간의 화합물 형성을 적게 하여, 반응이 열역학적으로 조절되게 하여 주었다. 이 결과로서 이미 예상된 대로 좀 더 안정한 영차구조 나노결정이 금 성분의 표면에서 형성됨이 관측되었다.

이 실험결과는 나노물질의 표면 안정화를 위해 쓰이는 (capping agent) 계면활성제와 금속성 선구물질 (precursor) 분자와의 화학적 작용을 조절하여 줌으로써 형성되는 다중조성의 비등방성 나노구조체의 형태와 결정성을 조절하여 줄 수 있다는 점에서 매우 흥미로운 결과이다.

우리는 본 연구기간에 진행된 위의 연구결과를 토대로 하여 바이오매스 전환과정에 관련된 다양한 실험을 추가적으로 진행하였다. 우선적으로 위의 연구내용은 삼각형 프리즘 형태를 가지는 구조체를 이용하여 이중금속성 나노입자를 합성하고자 하였으며 이러한 형태적 특성이 촉매반응에 어떠한 관계를 갖는지 알기 위하여 구형의 금 core/팔라듐 shell 이중금속 나노입자를 추가적으로 합성하고 모델 바이오매스 전환반응의 촉매작용을 비교하였다. 우리는 글루코오스의 산화반응을 산소의 존재 하에 비등방성 혹은 등방성 이중금속성 촉매를 이용하여 진행하였으며 또한 같은 촉매들을 이용하여 특정 유기물의 수소화 반응을 수소원의 존재 하에 진행하였다. 그 실험결과로는 글루코오스의 산화 촉매반응에는 나노촉매의 특정한 비등방성이 촉매작용에 크게 영향을 주지 않는다는 결론에 도달하였다. 이는 다시 말하면 비등방성 이중금속성 나노촉매는 구조적으로는 흥미로우며 특히 결정성을 조절하는 부분은 중요한 결과가 되지만 촉매로서의 이용에 있어서는 결정성장이나 형태가 중요한 영향을 주지 않는다는 점이다. 하지만 이는 비등방성 나노구조체의 촉매로서의 응용가능성이 완전히 없다고 하는 것은 아니며, 추가적인 연구를 통하여 조절하여 촉매적 기능성을 검토하여 볼 필요가 있다고 여겨진다. 즉 현재 합성한 비등방성 이중금속성 나노구조체는 팔라듐의 shell 부분이 상대적으로 두꺼워 금의 비등방성이 전혀 촉매반응에 반영되지 않고 있다고 여겨지므로 shell 구조를 변형하여 보다 얇게 입히게 되면 훨씬 효과적으로 비등방성과 촉매작용간의 연관성을 찾아 낼 수 있을 것으로 여겨진다. 또한 다양한 형태의 이중금속성 나노입자를 바이오매스의 전환반응을 위한 촉매로 이용하기 위해 전환반응에 유용한 금, 은, 팔라듐, 플라티늄 등의 다양한 원소

13) (a) Berhault, G.; Bausach, M.; Bisson, L.; Becerra, L.; Thomazeau, C.; Uzio, D. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5915.  
(b) Yin, Y.; Alivisatos, A. P. *Nature*, **2005**, *437*, 664

를 함께 이용하는 것도 필요하다. 이와 더불어 첫 번째 세부연구목표에서 보여진 표면적이 넓은 금나노입자를 코어로 하고, 은이나 팔라듐, 플라티늄을 셸로 하여 코어로 이용되는 금의 넓은 면적에 촉매로서의 다른 금속을 얇게 코팅하는 식으로 입히는 것으로, 반응물의 촉매로의 표면흡착에 훨씬 유용한 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 제반의 연구는 본 연구과제의 후속 연구과제가 진행되어야 할 필요성이 있음을 강하게 보여준다.

### 3. CTAC과 Salicylate 음이온의 수용액상 혼합물을 소프트 템플레이트로 이용하여 크기가 조절되는 양추형 금 나노입자의 합성

나노막대, 나노와이어, 나노튜브 등의 일차원적 나노구조체는 독특한 성질을 보이고 그 잠재적 응용성이 매우 커서 최근에 그 합성법이 많이 연구되고 있다.<sup>14)</sup> 여러 가지 일차원적 나노구조체 중 양추형 금 나노입자는 국지적 표면플라즈몬 (Localized Surface Plasmon Resonances)을 넓은 영역에서 보여지고, 주위의 환경에 LSPR 이 매우 민감하게 변하며 플라즈몬 증강효과가 커서 매우 흥미로운 광학적 성질을 보이는 것과 더불어 분자검출을 위한 재료로서 이용가치가 있는 입자로 많은 관심이 보여지고 있다.<sup>15)</sup> 이러한 구조체를 합성하기 위해 여러 합성법이 보고 되었는데 우리는 일차원적 나노구조체인 양추형 금 나노입자가 나노입자의 표면안정화와 나노입자 형성에서의 형태조절물질로 이용가능한 CTAC과  $Ag^+$  이온, Ascorbic Acid, 살리실레이트, 그리고 금 나노입자 시드를 이용하여 시드매개의 방식으로 합성할 수 있었다.<sup>16)</sup>

양추형 금 나노입자는  $Au^{3+}$  이온 ( $HAuCl_4$  유래)의 환원을 통하여 금 나노입자 시드로부터 합성되는 시드-매개 합성방법에 이용되었다. 그림 6은 CTAC:살리실레이트 몰비 10:1 용액을 이용하여 합성된 금 나노결정의 주사전자현미경 및 투과전자현미경 영상을 보여준다. 대부분 양추형 형태와 두 개의 뾰족한 선단을 갖는 1차원 나노결정 (양추형 금 나노입자) 및 0차원 나노결정 (구형 금 나노입자)이 관찰되었다 (그림 3a 및 3b). 양추형 금 나노입자는  $223 \pm 33$  nm의 평균 길이와  $73 \pm 6$  nm의 평균 중앙넓이를 가지고 있었다 (100 개의 나노결정을 측정하였음, 그림 6). 하나의 양추형 금 나노입자의 고해상도 투과전자현미경 영상을 위에서 본 것 (그림 6c)과 양추형 금 나노입자를 측면에서 본 것 (그림 3e)으로부터 격자 줄무늬 사이의 거리는 직접 측정을 통해 각각 0.236 nm와 0.237 nm인 것으로 나타났다. 이는 금 결정성 면심입방체 (face-centered cubic; fcc) 구조에서 (111) 격자면 간의 간격에 할당될 수 있다 다른 방향에서 격자 줄무늬의 거리 또한 측정하였고; 이들은 (111) 격자면 간의 간격 범위 내에 있었다 (그림 6e의 0.238 nm 및 0.248 nm). 흥미롭게도, 양추형 금 나노입자는 육각형-기본 구조였는데 (그림 6c의 삽입도면), 가장 흔한 양추형 금 나노입자 구조는 똑같은 오각형이 붙은 대칭구조로서, 이와 같은 본 발명의 육각형-기본 구조는 일반적으로 잘 관찰되지 않는다. 유사한 육각형 대칭 양추형 금 나노입자가 최근 보고된바 있었는데, 이 양추형 금 나노입자는 축을 따라 거의 대칭이 아닌 여섯 겹 (six-fold) 쌍정 (雙晶) 구조를 나타내었다 본 연구에서 합성된 양추형 금 나노입자 또한 완벽한 육각형-기본 구조를 갖고 있지는 않았다. 개별 입자의 회절 패턴은 위쪽에서 보았을 때 면심입방격자 구조의 [111] 구역 축에 속하는 것으로 분류할

14) Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. *Adv. Mater.* 2003, *15*, 353

15) (a) Lee, S.; Mayer, K. M.; Hafner, J. H. *Anal. Chem.*, **2009**, *81*, 4450, (b) Liu, M.; Guyot-Sionnest, P. *Phys. Rev. B.* **2007**, *76*, 235428.

16) Yoo, H.; Jang, M. H. *Nanoscale*, **2013**, *5*, 6708.

수 있었다 (그림 6d). 또한, 측면에서 관찰하였을 때 (그림 6f의 화살표 방향) 개별 입자의 회절 패턴에서 몇 개의 추가적인 피크가 있었다. 비록 이 피크들이 정확히 분석되지는 못했지만, 그것들은 이 구조가 단일 결정이 아님을 암시한다. 형성된 양추형 금 나노입자는 앞서 보고된 유사한 양추형 금과 같이 긴 축 (성장축)을 따라 쌍정 (雙晶)이 된 것으로 생각된다.

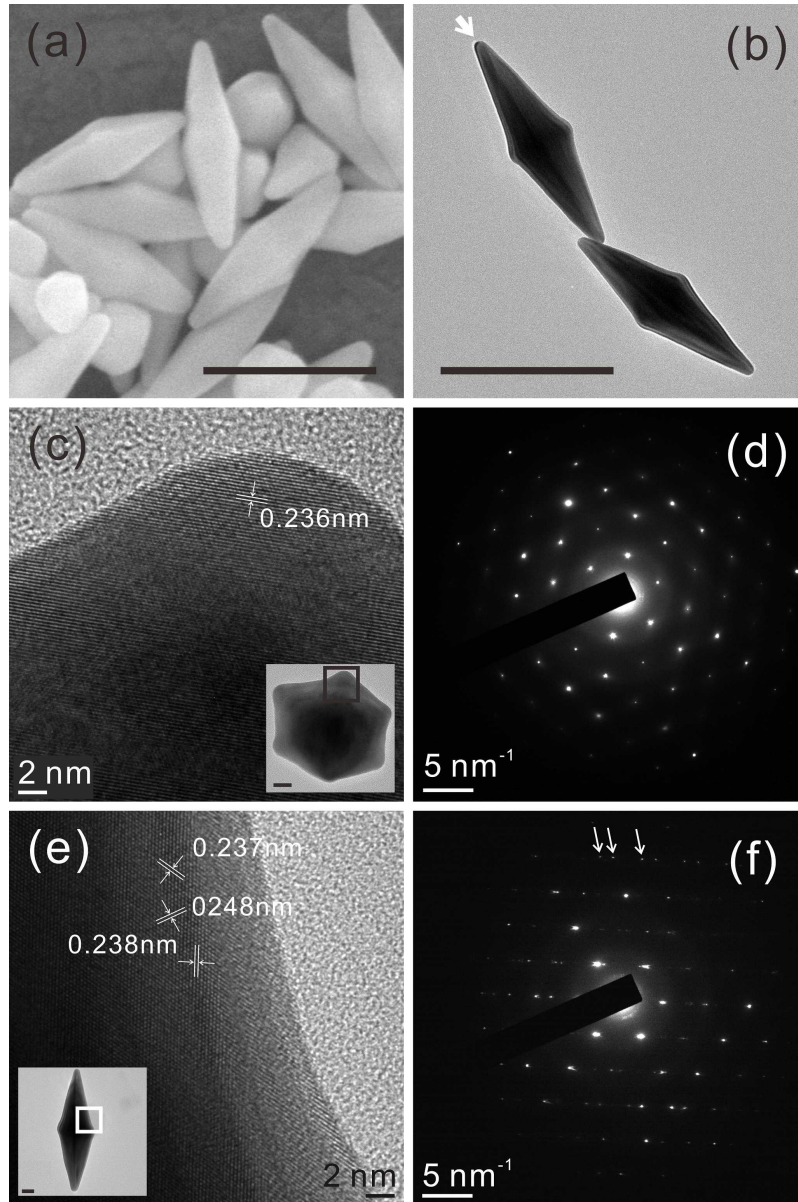


그림 6) 합성된 양추형 금 나노입자의 이미지와 구조적 성질

1차원 양추형 기하구조를 갖는 금 나노입자는 그들의 국지적 표면 플라즈몬 공명이 주변의 변화에 매우 민감하고 날카로운 단부로 인해 비교적 높은 플라즈몬 증가를 나타내기 때문에 최근 많은 관심을 끌고 있다. 다수의 양추형 금 입자들이 보고된바 있다. 높은 종횡비를 나타내는 1차원 양추형 금 나노입자의 합성에는 CTAB과 같은 다양한 계면활성제들이 이용되어 왔다. 이 나노결정들의 형태학적 및 광학적 특성들 또한 자세히 연구되어 왔다. 그렇지만, CTAC는 1차원 양추형 금 나노입자 성장의 계면활성제로서 일반적으로 이용되지는 않았다. 특히, 할로겐화물은 반응 역학 제어에 이용될 수 있어서 다양한 나노결정의 선택적 합성을 가

능하게 할 것으로 보인다. 염소 이온의 존재로 인하여 CTAC가 양추형 금 나노결정 성장에 계면활성제로 유용하다고 여겨진다.

UV-가시광선-근적외선 분광법은 양추형 금 나노결정 형성을 쉽게 확인할 수 있도록 해준다. 양추형 금 또는 금 로드와 유사한 구조를 갖는 1차원 나노결정들은 일반적으로 두 방향을 따라 전자진동에 해당하는 두 개의 서로 다른 표면 플라즈몬 공명 띠를 나타낸다. 이 두 방향은 각각 길이방향 축 또는 양추형의 축과 평행한 방향 (세로 방향 SPR) 및 수직 방향 (가로 방향 SPR)이다. 양추형 금 및 금 나노로드의 세로 방향 SPR 파장은 단부와 모서리의 날카로운 정도와 같은 구조적 요인에 매우 의존적인 것으로 알려져 있으며, 특히 나노결정의 길이 (및 종횡비)에 매우 의존적이다. 일반적으로, 양추형 금의 세로 방향 SPR 파장은 길이가 길어짐에 따라 증가한다 (적색 이동) 살리실레이트의 양을 달리하여 합성한 양추형 금의 UV-가시광선-근적외선 스펙트럼의 변화를 관측한 결과 살리실레이트에 대한 CTAC 몰비가 감소함에 따라 스펙트럼이 변하였으며, 이러한 양추형 금의 세로방향 SPR 파장의 적색이동은 사용되는 살리실레이트 양이 증가함에 따라 양추형 금의 길이가 더 길게 형성되기 때문인 것으로 추측할 수 있다. 형성된 구조와 사용된 CATC: 살리실레이트 몰비 간의 상관관계는 투과전자현미경 영상 및 통계 분석을 통해 확인할 수 있었다. 즉 양추형 금 나노결정의 길이와 해당 종횡비는 나노결정 합성 동안 사용된 살리실레이트 양이 점차로 증가함에 따라 점차 길어지고, 살리실레이트 양이 감소하면 짧아졌다 (그림 7).

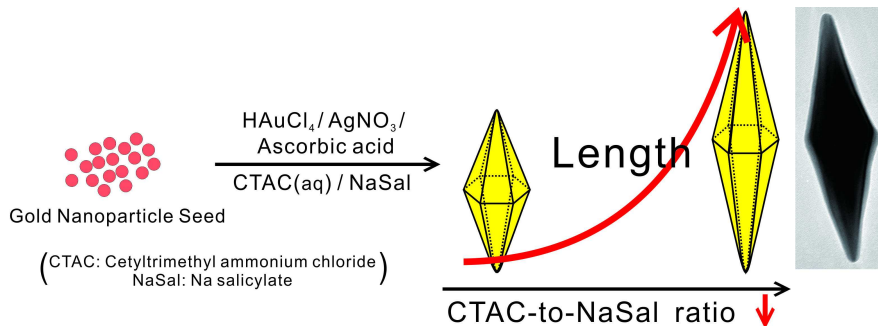


그림 7) CTAC과 살리실레이트 음이온의 수용액상 혼합물을 소프트 템플레이트로 이용하여 크기가 조절되는 양추형 금 나노입자의 합성

이러한 연구결과는 살리실레이트의 나노입자 형성에의 역할의 중요성을 보여준다. 즉 살리실레이트 음이온이 1차원 나노결정 성장에 결정적인 역할을 수행하며 그 길이에 영향을 미친다는 것을 말해준다. 살리실레이트 음이온은 보조 계면활성제로 알려져 있고 수용액에서 양이온성  $CTA^+$  (cetyltrimethylammonium) 계면활성제에 잘 용해되며, 그리하여 계면활성제 응집의 형상을 바꾼다. 따라서, 살리실레이트 음이온은 계면활성제 마이셀의 형상을 구형에서 막대와 유사한 형으로 바꿀 수 있다 수용성  $CTA^+-Sal^-$  혼합물로부터 제조된  $CTA^+-Sal^-$  막대-유사 마이셀은 마이크로 크기의 금 파이버 제조에서 효과적인 형상지시제로 이용될 수 있다.  $CTA^+-Sal^-$  혼합물에서 각기 다른  $CTA^+-Sal^-$  비가 다른 형태의 마이셀을 형성할 수 있을 것으로 예상되며, 또한 사용되는 살리실레이트 음이온의 양을 증가시킴으로써 좀더 안정적인 계면활성제의 마이크로구조가 만들어질 수 있을 것으로 판단된다.  $CTA^+-Sal^-$  혼합물 수용액을 이용하여 제조한 각기 형상과 강도가 다른 막대-유사 마이셀들은 다른 길이의 1차원 나노결

정 합성에서 효과적인 연성 주형 또는 구조지시제가 될 수 있다. 비록 시드-매개 방법으로 합성된 양추형 금의 길이가 제어 가능한 것으로 보고된바 있지만, 그것은 대부분 사용되는 시드의 양을 변화시킴으로써 얻어진 것이었다. 우리의 연구는 소프트 템플레이트를 이용하여 막대형 마이셀의 구조적 파라미터를 달리 함으로써 1차원 양추형 금 나노구조의 길이 (중횡비)를 제어할 수 있는 첫 번째 예를 제시하였다.

본 연구 결과는 다음 몇 가지 이유에서 중요하다. 첫째, 양추형 금 나노입자는 표면 안정화제 및 형상지시제로 기능하는 CTAC와, 금 나노입자 시드,  $Ag^+$  이온 및 환원제로서 아스코르브산을 이용한 시드-매개 방법을 통해 성공적으로 합성할 수 있었다.  $Ag^+$  이온은 최적량 가했을 때 모서리가 날카로운 양추형 금 제조에 결정적인 영향을 미쳤다. 좀더 중요한 것은 합성된 양추형 금의 길이와 광학적 특성은 합성시 가하는 살리실레이트 양을 변화시킴으로써 정확히 제어할 수 있었다는 점이다. 마지막으로,  $CTA^+ - Sal^-$  혼합물 수용액을 이용하여 제조된 각기 다른 형상과 강도의 막대-유사 마이셀들은 다른 길이의 1차원 나노결정 합성에서 효과적인 연성 주형 또는 구조지시제로 기능한다. 본 발명은 합성 중 연성주형으로 작용하는 막대모양 마이셀의 파라미터를 변화시킴으로써 합성되는 1차원 금 나노결정 구조를 어떻게 제어할 수 있는지를 보여준다. 관련 연구는 JCR 랭킹으로 재료과학부분의 상위 10% 이내 논문인 Nanoscale (19/239, 2012년 Impact Factor 6.233) 에 본 과제지원의 사사를 가지고 2013년 5월 30일에 게재되었으며, 양추형 나노입자와 합성법, 크기조절법은 국내특허로 출원되었다. (특허출원번호 10-2013-0027057).

#### 4. 금 나노환상체의 합성과 공동(空洞)의 금 구조체가 형성되는 형성메커니즘을 규명

비이온성 폴리머 계면활성제는 다공성 필름, 분말-유사 나노재료, 비등방성 나노입자 및 나노튜브와 같은 특이한 형태의 새로운 금속 나노구조 합성에 유용하고 효과적이다. 일반적으로, 이러한 나노구조들은 고농도의 비이온성 폴리머 계면활성제를 이용하여 주로 연성 주형 또는 구조 지시제로서 이용되는 농도전이형 (Lyotropic) 액정상 {liquid crystalline (LLC) phases} 내에서 제조되었다. 최근 우리 연구팀에서 환원제, 캡핑제 및 구조지시제로 이용되는 비이온성 Brij 계면활성제를 이용하여 독특한 금 마이크로결정 합성이 보고된바 있다.<sup>17)18)</sup> 중요한 것은 이들 나노결정의 성장이 액정상의 경우에 요구되는 것보다 비교적 낮은 Brij 계면활성제 농도 하에서 이루어졌다는 점이다. 비록 비이온성 계면활성제를 이용하는 합성 루트가 꽤 편리하긴 하지만, 미래의 응용을 위해 금 입자재료의 형태인자를 디자인하고 최적화하기 위해 금 마이크로결정 성장에 좀더 효과적인 전략이 요구되고 있다. 특히, 앞서 합성된 Brij 계면활성제를 이용한 금 구조는 비교적 크기가 커서 (edge lengths, *ca.*  $\sim 2 \mu m$ ), 잠재적 이용가능성을 제한할 수 있다. 비이온성 계면활성제를 이용한 비등방성 나노 Au 입자를 합성하기 위해 본 발명자들은 점차적 시딩 방법을 채용하였는데, 이는 새로운 금속으로부터 비등방성 나노결정을 제조하는데 선호되는 합성기술이다. 본 연구팀은 금번 연구기간 중 다양한 형상을 갖는 금 나노입자 중 중앙이 비어있고 링과 유사한 모양을 갖는 금 나노환상체를 간단하게 합성하는 방법을 밝혀내었다.<sup>19)</sup>

금 나노환상체는 Brij35 및 NaOH 수용액을 이용하여 2 nm 금 시드 나노입자에  $Au^{3+}$  이온

17) Yoo, H.; Sharma, J.; Kim, J. K.; Martinez, J. S., *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 441.

18) Jang M H, Kim J K, Tak H and Yoo H 2011 *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17606.

19) Yoo, H.; Choi, S. *J. Nanosci. Nanotechnol.* ASAP.

(HAuCl<sub>4</sub> 유래)을 환원시켜 합성하였다. 그림 8은 100 μl의 금 시드 나노입자 용액에서 얻은 금 나노구조의 SEM 및 TEM 사진이다. 시료가 대부분 환상 고리 형태의 나노구조로 이루어져 있음을 관찰할 수 있었다. 금 나노환상체는 가운데가 비어있는 링과 같은 형상을 나타내었다. 이들 중 일부는 완전한 고리를 형성하지 못하고 U자 또는 V자 형태를 나타내었다. 단일 금 나노환상체의 고해상도 TEM 사진에서 직접 측정된 결과 격자 줄무늬 간의 거리는 0.146 nm로 나타났다. 이는 금의 결정형 fcc (face-centered cubic) 구조 내에서 (220) 격자판 간의 간격에 부여될 수 있다 (그림 8c). 그림 1d는 원형 평면에 수직인 전자빔에 대해 얻어진 금 나노환상체 중 선택된 부분의 전자회절패턴이다. 회절된 점들은 육각형 대칭을 나타내며 각 금 나노환상체는 금의 높은 결정형 fcc 구조를 보여준다. [111] zoneaxis에서 회절된 점들은 {220} (네모 안의 점), 1/3{422} (삼각형 내의 점) 브래그 반사 (Bragg reflections)를 나타내었고, 이는 각각 0.146 nm 및 0.255 nm의 격자 간격에 해당한다 (그림 5d). 이들 회절 점들은 Au 나노환상체의 표면이 원자적으로 평면임을 나타낸다. 금 나노환상체의 크기가 Brij35 계면활성제를 이용하여 앞서 합성한 금 링의 크기보다 훨씬 작다는 것은 주목할 만하다. 이미 보고된 금 링의 평균 폭은 ~2 μm였다. 불규칙한 형상때문에 금 나노환상체의 크기는 완전히 평균낼 수 없지만 나노환상체의 직경은 300-600 nm 범위 내이고, 분명히 나노단위이다.

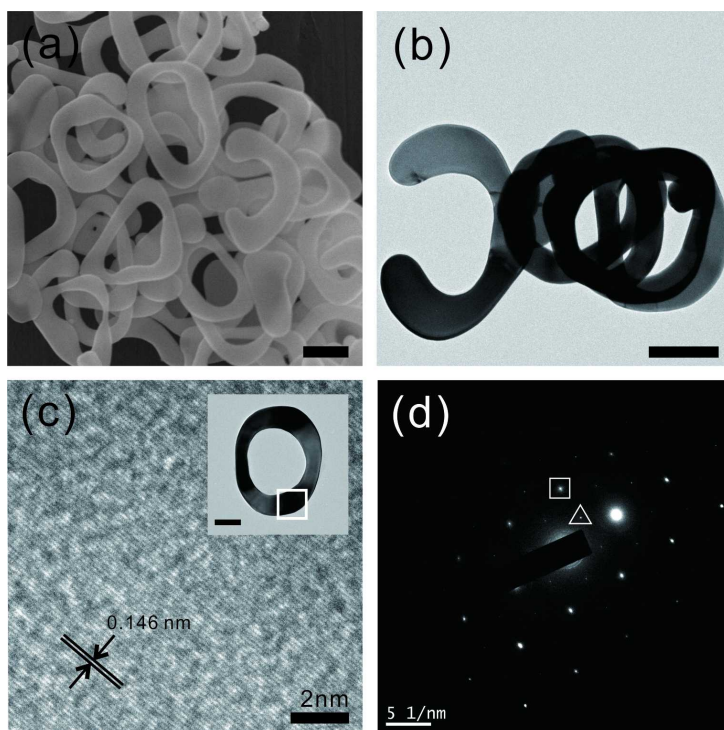


그림 8) 합성된 금 나노환상체의 이미지와 구조적 성질

고수율로 금 나노환상체를 합성하기 위해서는 단계별 성장용액 전이가 결정적이다. 금 시드 나노입자 용액을 최종 성장용액에 직접 가하면 금 나노환상체 수율은 아주 저하되고, 대부분은 금 나노플레이트와 유사구형 금 나노입자가 생성되었다. 비등방성 금 나노구조 합성에서는 계면활성제 양이 조금만 변해도 합성되는 나노구조체의 형상은 현저히 변할 수 있다. 성장용액의 단계별 전이는 계면활성제의 미세한 농도변화를 보증하여 성장 동력학 제어를 도와준다. 또다른 주요 인자는 시드-매개 합성공정이다. 본 발명의 결과는 금 시드 나노입자의 상대



적 양이 합성되는 금 나노구조체의 형상에 중요한 영향을 미침을 보여준다. 금 시드 나노입자 용액을 최적량을 사용하면 고수율로 금 나노환상체가 얻어지는 반면, 성장단계 동안 더 많은 양의 금 시드 나노입자 용액을 가하면 Au 나노환상체가 덜 합성되거나 합성되지 않았다. 금 양이온이 환원되어 유사구형 금 나노입자와 2D 금 나노구조를 형성하며, 나아가 좀 더 많은 양의 금 시드 나노입자가 사용되면 둥근 금 나노플레이트로 변화한다고 결론지을 수 있다. 반응 혼합물에서 금 나노환상체는 관찰되지 않았다. 금 시드 나노입자를 사용하지 않으면 삼각형 또는 육각형 금 링이 생성되었다. 금 링의 구조적 모티프는 그림 1의 금 나노환상체와 유사하였다. 합성된 금 링의 가장자리 길이는 약 600 nm로서, 앞서 보고된 금 링 보다 훨씬 작았다. 성장 공정이 개시될 때 육각형 금 나노플레이트가 생성되는 것이 분명히 관찰되었다.

무기 나노결정 합성에서, 비이온성 폴리머 계면활성제는 캡핑제뿐만 아니라 연성주형 또는 구조지시제로도 이용되어 왔다. 결정 성장은 특이적인 결정학상 표면에 폴리머 계면활성제를 흡수시킴으로써 효과적으로 제어할 수 있다. 본 연구결과에서 비이온성 Brij35 계면활성제는 원형 또는 플레이트와 유사한 형태의 금 나노구조체 합성에서 환원제 및 형상지시제로 기능하였다. 특히, Brij35의 이용은 원형 형태 제조에 중요하였다. 금 나노환상체는 이 계면활성제 없이는 생성되지 않았으며, Brij35-보조 나노환상체의 성장은 가해주는 구형 2 nm 금 시드 나노입자의 양에 큰 영향을 받았다. 이러한 결과를 바탕으로, 2D 금 나노구조들이 반응 개시단계에서 먼저 생성되고, 이는 이후 2차 구조 (즉, 플레이트, 링 및 환상체)로 성장하였다. 초기 단계에서는 환원된 금 나노입자도 매우 적고  $Au^{3+}$  양이온성 전구체가 완전히 소비되지 않았음에도 불구하고 아주 작은 플레이트-유사 나노입자가 합성되었다. Brij35 수용액 내에 2 nm 금 시드 나노입자가 존재하면  $H AuCl_4$  유래  $Au^{3+}$  이온이 비등방성 방식으로 시드 나노입자의 표면에서 환원될 수 있고 우선적으로 "중간체 나노시드"로서 플레이트-유사 금 나노구조를 형성할 수 있다고 사료된다.

금 나노환상체는 최초의 플레이트-유사 중간 나노시드의 Brij35-보조 에칭으로부터 유래한 것이다. 그러므로 이 공정에서 둘 또는 그 이상의 금 나노플레이트가 좀더 큰 금 나노플레이트를 형성하기 위해 결합할 수 있다. 이것은 부분적으로 표면적이 작은 큰 나노구조체를 만드는 오스트발트 리프닝 (Ostwald ripening)의 일종이라고 사료된다. 나아가, 작은 나노입자에서부터 성장한 금 나노플레이트는 결합이 있는데, 즉, 중앙에 통공이 있으며, 이는 가장자리가 주름진 더 작은 금 나노플레이트의 불완전한 숙성에 기인하는 것으로 생각된다. 금 나노플레이트의 Brij35-보조 에칭은 그 결합 (중앙 통공)으로부터 시작하여 나노플레이트의 둘레까지 가며 최종적으로 좀더 부드러운 금 나노환상체를 형성한다. 이 에칭 공정은 반응 24-72시간 내에 완료되는 것으로 보인다. 플레이트-유사 중간체 나노시드의 크기와 형상은 다양하고, 2 nm 금 나노입자 용액의 양에 매우 의존적이다. 상당히 많은 양의 금 시드 나노입자를 사용하면 좀더 작은 플레이트-유사 중간체 나노시드가 생성되었다. 이 나노구조들은 가장자리에서만 에칭이 일어나 둥근 금 나노플레이트가 생성되었다. 이 결과들을 바탕으로, 우리는 플레이트-유사 중간체 금 나노시드 상의 내부 통공 생성이 금 나노환상체 형성에 결정적이라고 결론지을 수 있었다. 그림 9에서 두 개의 성장 메카니즘 (A와 B)은 합성과정 동안 경쟁적일 수 있다. 고수율로 금 나노환상체를 얻기 위해서는 최적량의 금 나노입자 시드가 필요하다.

금 시드 나노입자가 없는 경우  $Au^{3+}$  이온은 비교적 느린 속도로 환원되며, 주로 모서리와 꼭지점이 있는 삼각형 또는 육각형 중간체 금 나노플레이트를 형성한다. 이 금 나노플레이트는 Brij35 수용액 내에서 점차 삼각형 또는 육각형 금 나노링으로 바뀐다. 그러한 금 나노링은

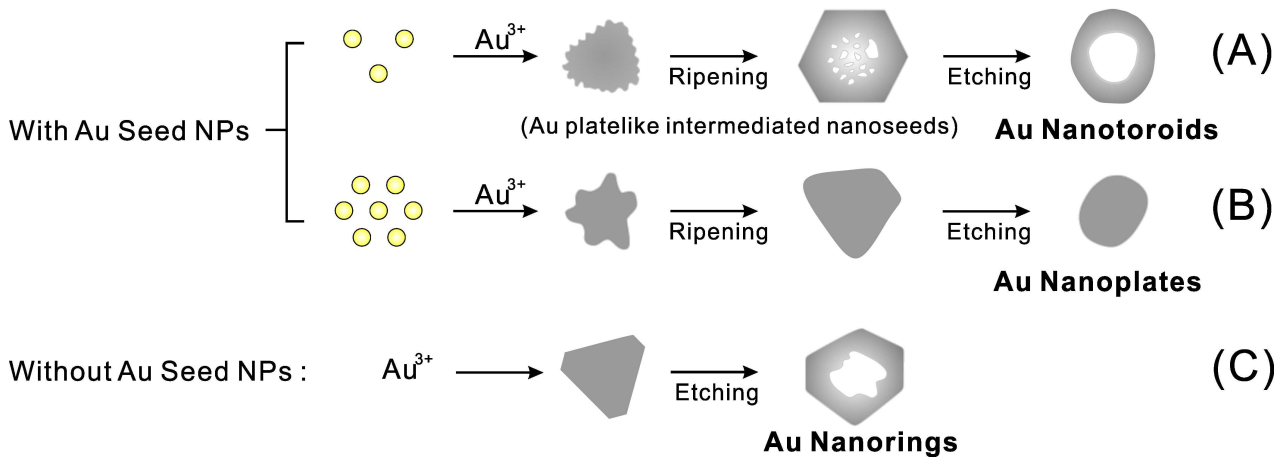


그림 9) 금 나노환상체와 금 나노플레이트, 금 나노링의 합성 메커니즘

반응 초기단계에서는 관찰되지 않았고, 중간체 금 나노플레이트보다 훨씬 큰 모서리 길이를 보여주었음을 주목하라. 이것은 좀더 큰 2D 나노구조체 (그림 9c) 형성 동안 금 나노링이 초기에 생성된 금 나노플레이트의 에칭을 통해 형성되었다고 설명할 수 있다. Brij35는 중간체 금 나노플레이트의 표면에 강하게 결합되어 나노플레이트의 중앙에 에칭을 초래하는 것으로 생각된다. 특히, 금 나노플레이트의 중앙으로부터 가장자리로 금 재료의 재배열 (re-organization)은 좀 더 큰 금 링을 제공할 수 있다. 앞선 연구에서 열처리에 의한 금 링 합성에서 비록 합성된 링이 더 큰 가장자리 길이를 보여주기는 했지만 유사한 에칭 메커니즘이 제기된바 있었다. 시드-매개 합성전략을 이용함으로써 본 발명자들은 나노크기의 가장자리 길이를 갖는 금 재료 (나노환상체 및 나노링)를 성공적으로 합성할 수 있었다. 이들은 다양한 분야에 응용 가능할 것으로 예상된다.

본 연구는 “금나노환상체 및 그 합성방법“이라는 명칭으로 본 과제 사사 표기로 국내특허로 출원되었다. (출원번호 10-2013-00062229)

### 5. 양친매성(amphiphilic), 고분자성 계면활성제를 이용한 역마이셀를 이용하여 다중 금입자가 도핑된 실리카 나노입자의 합성과 응용성 연구

금속성 나노입자를 촉매반응에 이용하고자 하는 많은 경우에, 금속성 나노입자의 비교적 낮은 안정성을 보완하고, 촉매의 회수율을 높이며, 활성도를 보다 높이기 위해 다양한 재질의 지지체 (support)를 이용한다. 많은 경우에 활성화탄소 (C)가 이용되거나, 알루미늄옥사이드 ( $Al_2O_3$ ), 산화마그네슘 (MgO)등의 산화물이 이용되기도 한다.<sup>20)</sup> 경우에 따라서 실리카 ( $SiO_2$ )도 이용을 한 예가 보고되어 있다. 특히 우리는 실리카재질의 물질을 금속성 나노촉매의 지지체로 이용하는 연구를 진행하고자 한다. 우리 연구팀이 연구기간에 관심을 가지고 있는 실리카물질은 실리카나노입자이며, 특히 우리는 촉매로서 이용될 금속성 나노입자가 도핑된 실리카나노입자를 합성하여 직접 바이오매스 전환반응에 이용하고자 했다. 실리카 나노입자는 그 합성방법과 응용에 있어 여러 가지 장점이 있는데, 합성과정에서 상대적으로 용이하고, 다양한 크기를 가지는 나노입자 합성법이 이미 잘 보고되어 있으며 원료 물질이 매우 저렴하여 경제

20) Onda, A.; Ochi, T.; Kajiyoshi, K.; Yanagisawa, K. *Appl. Catal. A*, **2008**, *343*, 49.

적으로 이용가치가 매우 크다. 또한 잘 연구되어져 온 실리카 표면화학을 이용하여 생체물질을 실리카 나노입자 표면에 기능화 시키는 방법을 이용하여 추가적으로 필요한 물질을 쉽게 기능화 시킬 수 있다. 아울러 실리카 나노입자는 일반적으로 금속성 나노입자에 비해 밀도가 대단히 낮고 친수성이 높아 물에 섞이기 쉬우므로 많은 경우 물이 용매일 수 있는 바이오매스 전환반응에 직접적으로 이용할 수 있다. 금속성 나노입자 촉매가 도핑된 실리카 나노입자의 장점은 위에서 기술된 실리카 나노입자의 장점을 그대로 이용할 수 있으며, 더욱 더 중요한 점은 금속성 나노입자가 실리카 매질 내부에 존재하는 형태가 되어 실리카 매질에 의해 보호가 되어 질 수 있다는 것이다. 즉 금속성 나노입자의 안정성을 증가시킬 수 있다. 이러한 나노촉매 개발을 위해 우선적으로 금속성 나노입자를 실리카 입자 내부에 도핑 시키는 것이 필요하다.

우리 연구팀은 빠르고 간단한 단일 단계로, 고수율로 다중 금 나노닷 코어-실리카 셸 나노입자 (Multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs)를 용액-기반 합성하는 방법을 개발하였다. 이와 같은 나노입자를 합성하기 위해 비이온성 계면활성제를 이용한 역마이크로에멀전에서 금 나노입자와 실리카 층의 *in-situ* 성장을 포함하는 새로운 합성방법을 개발하였다. 각각의 최대입경 약 5 nm인 다중 금 나노닷들은 성장 과정에서 실리카 매트릭스 내에 포집될 수 있었다. 특히, 금 나노닷의 크기, Multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs의 크기 및 코어 내의 금 나노닷의 갯수는 정확하게 제어될 수 있었다 (그림 10).<sup>21)</sup>

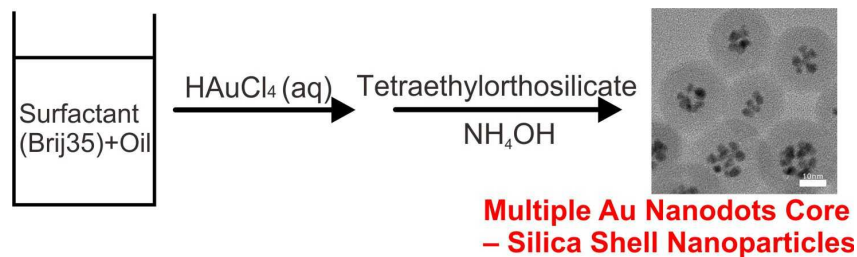


그림 10) 역마이크로에멀전에서 다중 금 나노닷 코어-실리카 셸 나노입자 (Multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs)를 용액-기반 합성하는 방법

합성된 Multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs는 역마이크로에멀전이 구형 실리카 나노입자의 효과적인 형성을 이끌었음을 분명하게 보여준다. 개별 구형 실리카 나노입자의 크기는 분포가 고르며 평균 크기는  $27.14 \pm 2.92$  nm였다. 각 실리카 나노입자들은 수 개의 금 나노닷을 내포하였고, 금 나노닷들은 실리카 매트릭스의 중앙에 위치하였다. 실리카 나노입자의 표면 또는 남아있는 반응혼합물 내에서는 금 나노입자가 전혀 발견되지 않았다. 이는 금 나노닷들이 성공적으로 제조되어 실리카 나노입자 내에서만 발견되었음을 말해준다. 실리카 매트릭스 내 금 나노닷의 평균 입경은  $4.22 \pm 0.88$  nm였다. 고해상도 TEM (HRTEM) 영상은 개별 금 나노닷이 단일 결정이며 관찰되는 격자 줄무늬 상 거리 (lattice-fringe distances)는 0.235 nm로서 금의 결정상 fcc (face-centered cubic) 구조에서 (111) 격자 평면 간의 간격에 할당되었다.

우리는 실리카 나노입자 크기를 줄임으로써 실리카 층의 두께를 감소시키려고 하였다. 역마이크로에멀전-기반 나노입자 제조 방법은 크기 제어에서 대단한 이점을 제공하는데, 크기 제어는 마이크로에멀전-관련 변수를 다양화함으로써 이를 수 있다. Brij35를 이용한 합성 동안 Multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs의 크기에 대한 물 농도의 영향을 알아보기 위해 수용액 내의 Au<sup>3+</sup>

21) Pak, J.; Yoo, H. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5408.

이온의 양 (몰수)은 일정하게 하고, 마이크로에멀전에 가해지는  $\text{HAuCl}_4$ (수용액)의 부피를 달리하여 보았다. 그림 11은 물 : 계면활성제 비율을 달리 하여 (계면활성제에 대한 물의 비는  $\text{HAuCl}_4$ (수용액)의 부피가 증가할수록 증가하였다) 형성된 Multi-Au@ $\text{SiO}_2$  NPs의 TEM 영상을 나타낸다. 이 Multi-Au@ $\text{SiO}_2$  NPs의 평균 크기는 각각  $28.23 \pm 3.26$  nm,  $23.55 \pm 3.48$  nm 및  $15.50 \pm 1.91$  nm였다. 이러한 결과는 사용된 물 부피가 증가함에 따라 (즉, 계면활성제에 대한 물의 비가 증가할수록) Multi-Au@ $\text{SiO}_2$  NPs의 크기가 감소함을 분명히 나타내었다. 그렇지만, 많은 양의 물을 사용할수록 Multi-Au@ $\text{SiO}_2$  NPs의 구형은 좀 더 성공적으로 형성되었다. 대신, 와이어 모양의 코어-셸 나노구조들이 얻어졌다 (그림 11d). 구형 역 마이셀들은 오일상에서는 높은 물의 양으로 인하여 그 형상을 유지할 수 없는 것으로 생각되고 있다. 흥미롭게도, 실리카 매트릭스 내에 포집된 금 나노입자의 평균 갯수 또한 약간씩 변화한다. 그림 10에 나타낸 Multi-Au@ $\text{SiO}_2$  NPs 내에 존재하는 금 나노입자의 평균 갯수는  $4.6 \pm 1.82$ 였다. 반면, 그림 11 Multi-Au@ $\text{SiO}_2$  NPs 내의 금 나노입자의 평균 갯수는 각각 (a)  $4.13 \pm 1.58$ , (b)  $3.63 \pm 1.72$  그리고 (c)  $2.04 \pm 0.68$ 이었다. 실리카 셸 내에 포집된 금 나노입자의 갯수는 계면활성제 대 물의 비율을 변화시킴으로써 효과적으로 제어할 수 있음을 인식하는 것은 매우 중요하다.

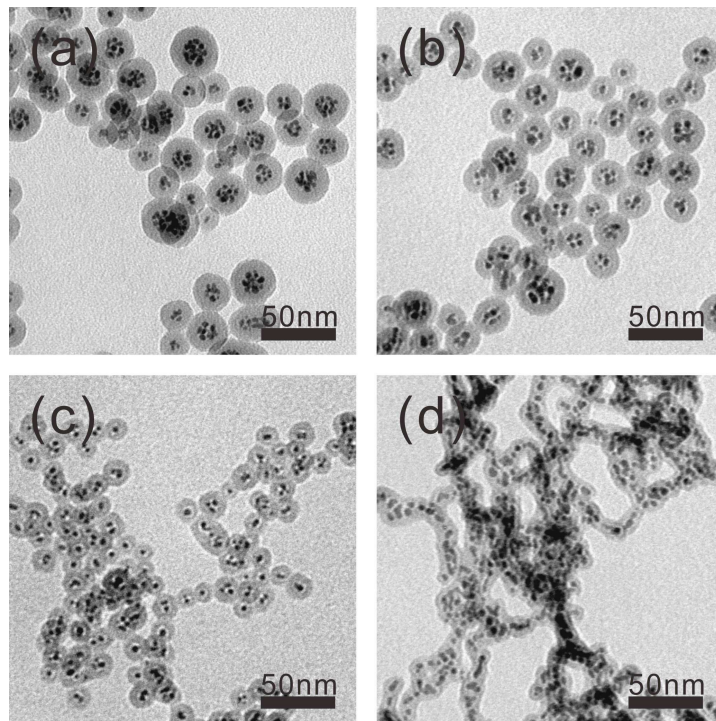


그림 11) 물 : 계면활성제 비율을 달리 하여 합성된 금 나노입자 코어-실리카 셸 나노입자

Multi-Au@ $\text{SiO}_2$  NPs의 크기는 사용한 양이온성 금 전구체 ( $\text{HAuCl}_4(\text{aq})$ )의 양을 변화시킴으로써 정확히 제어할 수 있었다. 우리의 실험 결과 금 전구체의 농도가 높으면 더 작은 실리카 나노입자가 형성됨을 확인할 수 있었다. 또한, 매우 적은 수의 금 나노입자를 함유하는 실리카 나노입자의 평균 크기는 훨씬 컸다. 이것은 주로 역마이크로에멀전의 물방울 (수상) 내에 존재하는 HCl의 양때문이었다: 이 물방울은 환원반응 중  $\text{HAuCl}_4$ 로부터 생성된 것이다. 본 연구팀은 앞선 연구에서 실리카 나노입자의 크기는 사용되는 HCl의 양을 조절함으로써 성공적

으로 제어할 수 있음을 밝혔다. 실리카 나노입자의 성장을 이끄는 반응 역학의 변화는 HCl이 부가될수록 최종 실리카 나노입자의 크기에 결정적으로 영향을 미치는 것으로 예측된다.

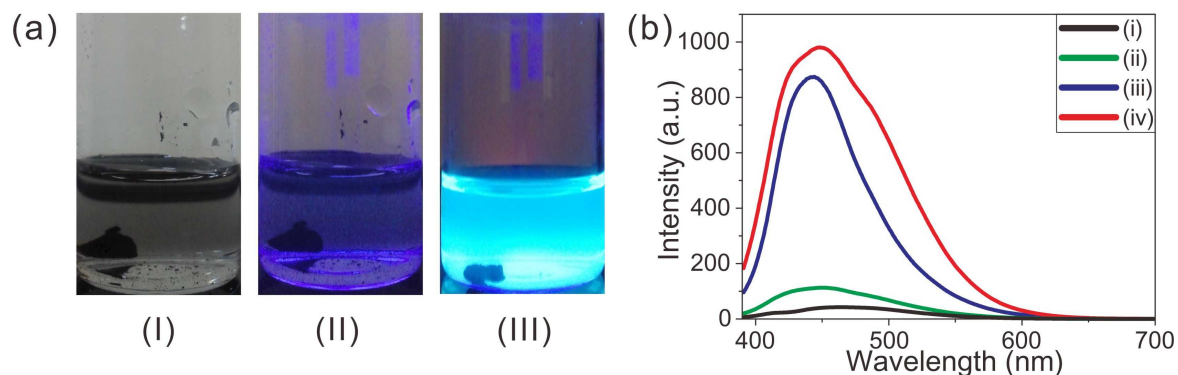
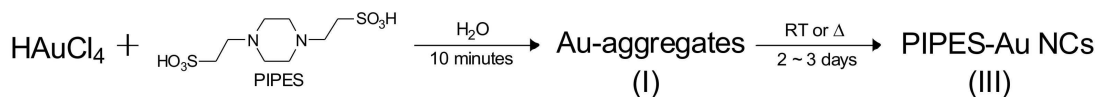
콜로이드 나노입자의 제어된 조합체는 개별 입자에 해당하는 특성과 확연히 다른 집합적인 전기적, 광학적 및 자성 특성을 나타낼 것이다. 이러한 결집된 나노구조들은 광전자 공학(optoelectronics), 고밀도 데이터 저장, 촉매작용 및 생물학적 센싱과 같은 분야에 적용 잠재력을 찾을 수 있을 것으로 기대된다. 실리카 같은 셸 재료로 금 나노입자를 감싼 클러스터들은 안정적인 조합체 제조에 가장 유용한 방법 중 하나로 입증되고 있다. 비록 미리 합성된 금 나노입자들이 금 코어-실리카 셸 나노입자 합성에 일반적으로 시드로서 사용될 수 있긴 하지만, 같은 셸 내에 다중의 금 나노입자를 포집하는 것은 비교적 어려운데, 그것은 코어를 구성하는 금 나노입자의 표면이 졸-겔 공정의 활성부위로 작용하기 때문이다. 고도로 구형인 Multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs 생성에 대한 본 개발의 합성방법에서 나노입자 제조에 효과적인 나노크기 반응물로서 기능하는 오일상 내 존재하는 계면활성제에 의하여 안정화된 물방울과 함께 역 마이크로에멀전 시스템이 이용되었다. 또한, 계면활성제의 친수성 부분은 알칼리성 촉매 존재 하에 환원제로 작용하여 실리카 나노입자 생성과정에서 물방울 내에 존재하는 Au<sup>3+</sup> 이온들만을 효과적으로 환원시킨다. 본 개발은 기합성된 금 나노입자를 연결시켜 {선 접합(prejunction)} 실리카 내부에 다중 금 입자를 배열하는 방식을 사용하지 않고, 금 양이온과 실란을 전구체로 이용하여 바로 다중 금 나노입자 코어와 실리카 셸로 이루어진 구형 나노입자를 합성하는 최초의 개발이다. 상호 나노크기의 간격을 유지하며 배열된 금 나노입자와 바깥쪽에 존재할 분자들간의 상호작용이 가능하기 때문에, 개발된 Multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs 는 실리카의 표면에 특별한 그룹을 기능화 시킨 후에 매우 다양한 응용에서 잠재적 용도를 가질 수 있을 것으로 기대되며 특히 본 과제의 중요 목표인 바이오매스 전환반응에의 촉매로서 이용성을 체크하였다. (관련내용: 3장 2절)

본 연구내용과 관련된 논문은 JCR 랭킹으로 재료과학부분의 상위 10% 이내 논문인 Journal of Materials Chemistry A (17/239, 2012년 Impact Factor 6.101) 에 본 과제지원의 사사를 가지고 2013년 3월 8일에 게재되었다.

## 6. 안정화된 고발광 귀금속 나노클러스터 (나노점)가 도핑된 이중층 실리카 나노입자 및 그 제조방법

나노촉매반응에서 가장 중요하게 여겨지는 또 하나의 나노구조체의 성질은 그 크기이다. 일반적으로 금속성 나노촉매가 촉매의 성질은 나노구조체의 크기가 수 나노미터 수준으로 상대적으로 작을 때 가장 크게 나타난다. 특히 1-2 nm 이하의 크기를 가지는 금 나노입자 (나노클러스터, 나노점)는 많은 화학반응에서 좋은 촉매반응을 보이는 것으로 알려져 있으며, 따라서 본 과제의 주요 목표인 바이오매스 전환반응에 이용 가능한 나노촉매를 개발하는 과정에서 나노클러스터를 합성하고 그 특성을 연구하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 우리는 이번 연구기간 중에 형광성이 강한 금 나노클러스터를 합성하여 그 특성을 연구하였고, 특히 촉매로서의 높은 활용가능성을 위해 실리카 매트릭스에 내포시키는 방식을 연구하였다.

열합성법을 이용하여 PIPES라고 하는 유기물질 (1,4-piperazinediethanesulfonic acid)로 안정화시킴으로써 안정적인 고발광 귀금속 나노클러스터 (나노점)를 제조하고, 이를 다공성 실리카 매트릭스에 도핑하여 제조한 고발광 귀금속 나노클러스터가 도핑된 실리카 나노입자를 제조하는데 성공하였다.<sup>22)</sup> 상대적으로 작은 분자를 이용하여 고형광의 유용한 금 나노클러스



**그림 12** (a) (I) 반응 혼합물에서 처음 생성된 금 집합체의 사진, (II) UV 램프로 비추고 촬영한 용액 사진, (III) 90 °C로 이틀간 교반한 반응 혼합물에 UV 램프를 비추어 촬영한 사진. (b) 2~3일간 20 °C (i), 45 °C (ii), 60 °C (iii) 및 90 °C (iv)에서 교반한 HAuCl<sub>4</sub> 및 PIPES 수용성 반응 혼합물의 발광 스펙트럼 (여기과장 = 361 nm)

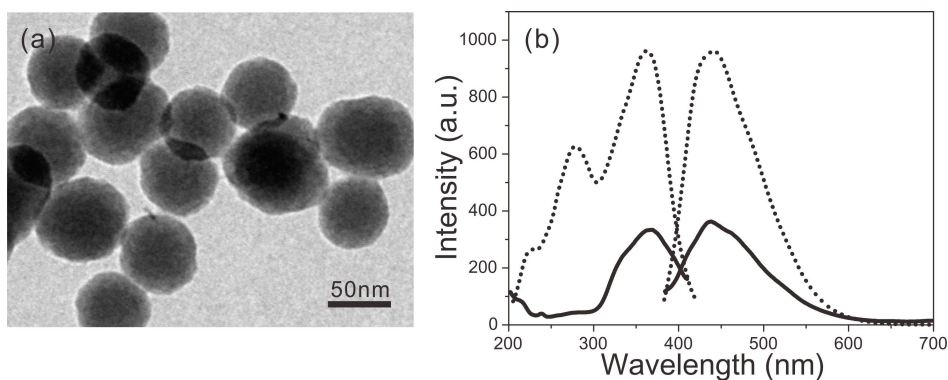
터를 제조하기 위한 좀 더 효과적인 합성전략 개발 노력의 일환으로, 작은 유기분자에 의해 안정화된 다양한 형광 금 나노클러스터를 제조하였다. 특히, 본 연구팀은 다양한 반응조건 하에서 여러 종류의 완충액을 이용한 실험을 수행하여 열합성 전략에서 PIPES를 이용하여 안정화시킴으로써 매우 안정적이고 발광도가 높은 금 나노클러스터를 수득하였다. 특히, PIPES 양을 다양하게 변화시킴으로써 서로 다른 최대발광파장을 나타내는 두 개의 금 나노클러스터를 성공적으로 합성하였다. 합성된 금 나노클러스터는 또한 다공성 실리카 매트릭스에 인입되어 형광 금 나노클러스터가 도핑된 실리카 나노입자를 생성하였다.

금 나노클러스터 (PIPES-Au NCs)는 HAuCl<sub>4</sub> 수용액을 물 속에서 PIPES 수용액과 20°C 온도에서 혼합하고 다양한 온도 (20~90°C)에서 이틀 동안 교반하여 합성한다. 물 속에서 PIPES와 HAuCl<sub>4</sub>의 반응 동안 처음 10분간은 비형광성 갈색 침전이 생성되었다 (그림 12(a)의 (I)). 이때 상층액은 무색이고 형광을 띠지도 않았다 (그림 12(a)의 (II)). 초기에 생성된 이 침전은 완전하게 특성을 규명할 수 없지만, 환원된 고체 금의 집합체로 구성되어 있는 것으로 보인다. 여기에서 PIPES는 효과적인 환원제로 기능하여 HAuCl<sub>4</sub>를 수용액 내의 금 고체로 환원시키는 것으로 보인다. 반응 혼합물을 더 교반하면 상층액이 서서히 형광으로 변하였다 {그림 12(a)의 (III)}. 이 용액의 최대 발광강도는 20 °C에서 3일 후 관찰되었다. 반응온도를 달리 하면 최대발광을 얻는데 소요되는 반응시간이 변하였다. 특히, 가장 강한 발광은 90 °C로 이틀간 교반한 반응 혼합물에서 관찰되었다. 그림 12(b)는 다양한 온도에서 반응한 반응 혼합물에서 발광 스펙트럼 (361 nm에서 여기함)을 보여준다. 90 °C에서 교반한 용액의 발광은 20 °C에서 교반한 용액에 비해 약 10배나 더 강했다. 물 속에서 PIPES도 HAuCl<sub>4</sub>도 형광을 띠지 않기 때문에, 새로 생성된 형광물질은 분명히 상층액에 존재할 것이다.

반응에 사용되는 PIPES의 양을 달리 함으로써 다른 발광 프로파일을 갖는 금 나노클러스터가 합성되었다. 2 당량의 PIPES ( $5 \times 10^{-5}$  mol)를 사용하면 439 nm에서 최대발광하는 푸른 빛을 내는 금 나노클러스터가 생성되었다. 반면, 20 당량의 PIPES ( $5 \times 10^{-4}$  mol)를 사용하면

523 nm에서 최대발광하는 녹색 빛을 내는 금 나노클러스터가 생성되었다. 두 나노클러스터의 양자수율을 잘 알려진 비교물질 (플루오레신 및 퀴닌 설페이트)과 비교하여 평가한 결과, NC-1은 10%, NC-2는 3%였다.

형광 금 나노클러스터의 안정성은 외부 환경에 의해 쉽게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 게다가, 금 나노클러스터의 크기가 작기 때문에 금 나노클러스터에 특정 분자를 더 기능화하는 것은 매우 어렵다. 이는 금 나노클러스터의 응용 가능성에 결정적인 한계가 될 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 실리카 매트릭스에 제조된 금 나노클러스터를 내포(encapsulation)시키고자 하였다. 단분산 구형 형광 금 나노클러스터가 도핑된 실리카 나노입자를 합성하기 위해 역마이크로에멀전 방법을 이용하였다. 그림 13(a)는 이렇게 합성된 PIPES-Au NCs가 도핑된 실리카 나노입자 (PIPES-Au NCs@SiO<sub>2</sub> NPs)의 TEM 이미지를 보여준다. 합성된 실리카 나노입자는 매우 구형이고 크기는 좁게 분포되어 있었다 (평균 입경 = 58 ± 6 nm; 100개 이상의 나노입자를 측정하였다). 또한, 합성된 실리카 나노입자는 물에 잘 용해되었고, 형광을 띠었다 (그림 13(b)).



**그림 13** (a) PIPES-Au NCs가 도핑된 실리카 나노입자의 TEM 사진, (b) 에탄올에서 PIPES-Au NCs가 도핑된 실리카 나노입자 (실선) 및 물에서 PIPES-Au NCs (NC-1, 점선)의 여기 스펙트럼 (방출파장 = 437 nm, 좌측) 과 방출 스펙트럼 (여기파장 = 361 nm, 우측).

그림 13(b)와 같이, PIPES-Au NCs@SiO<sub>2</sub> NPs의 발광 강도는 PIPES-Au NCs보다 훨씬 낮았다. 이것은 PIPES-Au NCs가 매우 친수성이고 음이온으로 대전된 실리카 매트릭스에 도핑되기 어렵기 때문인 것으로 보인다. 또한, PIPES-Au NCs는 실리카 나노입자의 공극에서 누출되기 쉽기 때문인데, 이것은 실리카 나노입자의 발광 강도를 현저히 저하시킨다. 그리하여, 본 연구팀은 TEOS와 APTS {3-(aminopropyl)triethoxysilane}를 역마이크로에멀전에서 순차적으로 축합함으로써 이중층 실리카 내로 PIPES-Au NCs를 도핑하였다 (PIPES-Au NCs@DL-SiO<sub>2</sub> NPs). 유사한 조건 하에서 에탄올 내의 PIPES-Au NCs@DL-SiO<sub>2</sub> NPs 과 PIPES-Au NCs@SiO<sub>2</sub> NPs의 발광 스펙트럼을 비교할 때 PIPES-Au NCs가 도핑된 이중층 실리카 나노입자가 훨씬 높은 발광률을 나타냄을 확인하였다. 이는 PIPES-Au NCs@DL-SiO<sub>2</sub> NPs 즉, 이중층 나노입자의 실리카 매트릭스 내로 PIPES-Au NCs가 도핑될 확률이 더 높기 때문인 것으로 보인다. 특히 PIPES-Au NCs@DL-SiO<sub>2</sub> NPs를 에탄올로 반복 워싱한 후에도 발광률에 변화가 거의 없음을 확인하였으며, 이는 PIPES-Au NCs가 실리카 매트릭스 내에서 잘 보호되고 있음을 말해준다. 즉 PIPES-Au NCs@DL-SiO<sub>2</sub> NPs의 내부-외각 구조가

PIPES-Au NCs 보호에 효과적인 것으로 검증되었다.

본 연구와 관련된 내용은 SCI 저널인 Journal of Nanoscience and Nanotechnology에 2013년 4월에 게재되었으며 실리카 입자에 금 클러스터를 넣어 합성하는 기술로 “안정화된 고발광 귀금속 나노클러스터가 도핑된 이중층 실리카 나노입자 및 그 제조방법”이라는 명칭으로 본 과제 단독사사로 국내 특허를 출원하였다 (출원번호: 10-2012-0122865).

### 7. 형광물질의 이중층 도핑에 의한 형광성 실리카 나노입자의 합성

유기 안료로 단순 분산되는 구형 형광성 실리카 나노입자를 합성하기 위해 본 연구팀이 역마이크로에멀전 합성법에서 TEOS (tetraethylorthosilicate) 및 APTS (3-Aminopropyltriethoxysilane)의 순차적 축합을 바탕으로 한 단순하고도 새로운 접근방법을 개발했다.<sup>23)</sup> TEOS의 가수분해 및 축합을 수행하는 동안 유기 안료는 실리카 기질 내로 함입될 수 있었다. 이후의 APTS 축합은 2차 실리카 층을 형성시켜 코어 실리카 기질로부터 유기 안료가 나오지 않고 보호되도록 한다. 또한, 유기 안료는 APTS로부터 형성되는 2차 실리카층 내로 함입되고 아마이드 결합 형성을 통해 표면과 접합 (conjugate)될 수 있으므로, 실리카 나노입자가 좀 더 고휘광성이 되도록 한다 (그림 14).

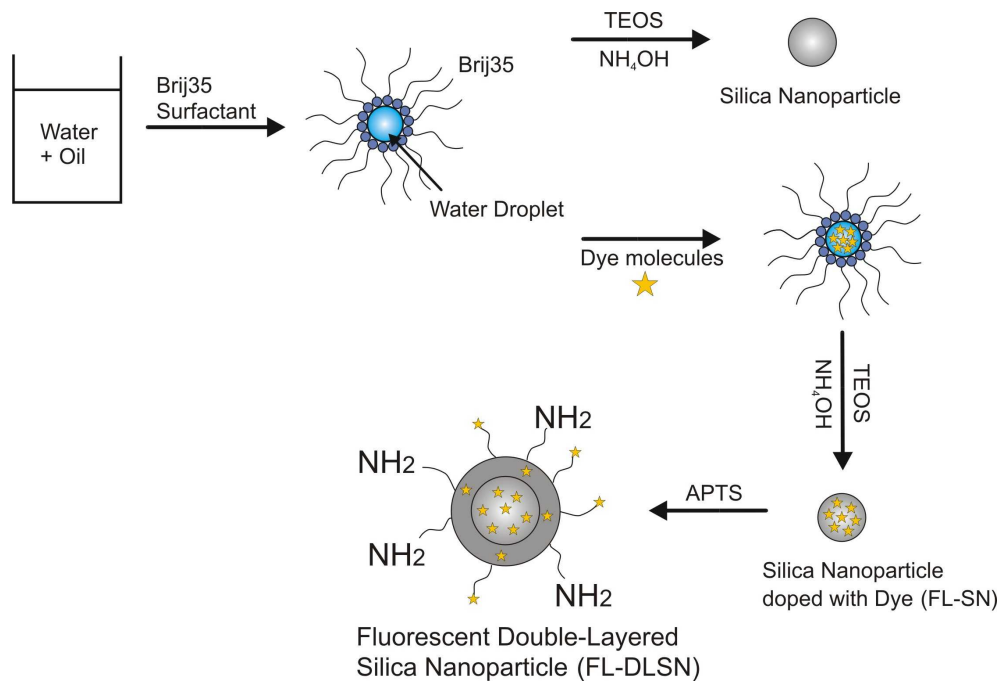


그림 14) 형광성 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) 합성과정 모식도

실리카 나노입자 내에 도핑할 유기 안료로서, 다양한 적용분야에서 형광 표지물질로 널리 이용되며 가격이 저렴한 플루오레신을 우선적으로 이용하여 합성법을 개발하였다. 본 과제 진행 결과로 고휘광성 유기 안료가 도핑된 실리카 나노입자 제조를 위한 단순한 합성전략을 제시한다. 좀 더 나은 결과를 얻기 위해 Brij35와 같은 비이온성 계면활성제를 오일과 물 혼합물의 단일상 내에 역마이셀을 형성하기 위한 계면활성제로 이용하였다. 실리카 나노입자의 크

23) Pak, J.; Yoo, H. *J. Nanoparticle. Res.* **2013**, *15*, 1609.



기는 Brij35를 이용한 역마이셀 내에서 물과 오일의 비를 변화시키거나 가해지는 HCl 농도를 변화시킴으로써 좀 더 쉽게 조절할 수 있었다.

플루오레신을 도핑시킨 형광성 실리카 나노입자의 성공적인 합성을 기반으로 다양한 유기 형광물질이 도핑된 실리카 나노입자를 합성하여 형광을 측정하였으며 특히 Cy5 형광물질도 실리카 나노입자 내부에 도핑시켜 강한 형광성을 내는 이중층 실리카 나노입자를 형성할 수 있었다.

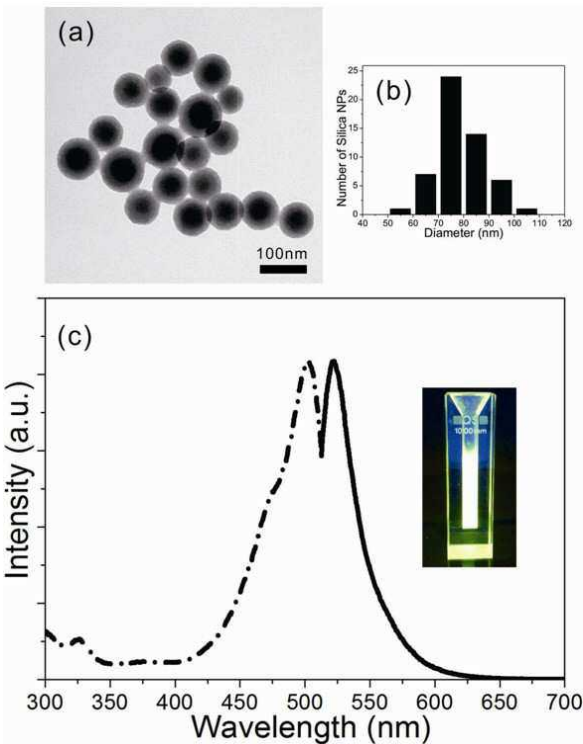


그림 15) (a) 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 TEM 사진; (b) 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 직경 분포를 나타내는 그래프; (c) 에탄올에서 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 여기 (방출파장: 522 nm) 및 방출 (여기파장: 490 nm) 스펙트럼. (c)의 내부 사진: 물에 분산된 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 형광 사진

형광성 단일층 실리카 나노입자는 크기가 상대적으로 균일하고 (단일분산성) 형태적으로 구형임을 보여준다. 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 평균 직경은  $79.38 \pm 9.23$  nm였다 (그림 15b). 특히, 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)는 수용액 내에서 밝은 발광을 나타내었다 (그림 15c 내의 작은 사진). 그림 8c는 에탄올 내의 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) 여기 및 방출 스펙트럼이다. 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 밝고 강한 발광은 유기 플루오레신 안료가 이중층 실리카 기질 내로 잘 도핑되었거나 또는 입자 표면에 접합 (conjugation)되었음을 나타낸다.

그림 16은 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN; 실선, 10회 세척함)와 플루오레신 도

형광성 실리카 나노입자 제조는 기본적으로 이미 보고된바 있는 역마이셀법을 따랐지만, 변형하여 실시하였다. Brij35, 보조 계면활성제로 n-헥사놀, 유기용매로 사이클로헥산, 물 및 과량의 플루오레신 수용액을 혼합하여 마이크로에멀전을 제조하였다. 마이크로에멀전에서, TEOS는 촉매인  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 가하여 가수분해시키고, 축합되어 단일층으로 플루오레신이 도핑된 형광성 실리카 나노입자 (Fluorescein doped silica nanoparticles; FL-SN)가 제조되었다. 12시간 동안 실온에서 교반한 다음 마이크로현탁 시스템은 아세톤을 가하여 깨뜨렸고, 형광성 단일층 실리카 나노입자 (FL-SN)는 에탄올 세척을 반복하고 원심분리하여 정제하였다. 그렇지만, 형성된 실리카 나노입자를 정제하기 전 (마이크로현탁 시스템을 깨뜨리지 않고 과량의 플루오레신과  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 제거하지 않고) 반응 혼합액에 APTS를 가하면, APTS는 가수분해되어 FL-SN 표면에 축합되었다. 이러한 부가 공정으로 인해 실리카 2차층이 형성되었고, 최종적으로 형광성 이중층 실리카 나노입자 (fluorescent double-layered silica nanoparticles; FL-DLSN)를 얻을 수 있었다. 합성된 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)는 물에 잘 용해되며, 에탄올에서 원심분리로 잘 분리되었다. 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN; 그림 15a) 및 형광성 단일층 실리카 나노입자는 크기가 상대적으로 균일하고 (단일분산성) 형태적으로 구형임을 보여준다. 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 평균 직경은  $79.38 \pm 9.23$  nm였다 (그림 15b). 특히, 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)는 수용액 내에서 밝은 발광을 나타내었다 (그림 15c 내의 작은 사진). 그림 8c는 에탄올 내의 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) 여기 및 방출 스펙트럼이다. 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 밝고 강한 발광은 유기 플루오레신 안료가 이중층 실리카 기질 내로 잘 도핑되었거나 또는 입자 표면에 접합 (conjugation)되었음을 나타낸다.

핑된 실리카 나노입자 (FL-SN; 점선, 10회 세척함; 이점선, 3회 세척함)의 에탄올 내 방출 스펙트럼을 비교한 것이다. 양 나노입자 모두 발광하며, 이는 유기 플루오레신 안료가 TEOS 축합으로 실리카 기질 내에 존재함을 의미한다. 비록 유기 플루오레신 안료가 다소 소수성이기는 하지만, 이 안료 분자는 실리카 나노입자 합성시 친수성 실리카 기질 내로 함입될 수 있는데, 이는 반응 환경 내 플루오레신의 높은 농도 효과에 기인한다 ( $10^{-2}$  M). 실리카 나노입자 합성에 1000배 희석된 안료 수용액 ( $10^{-5}$ M 플루오레신 용액)을 사용했을 때는 정제과정에서 에탄올로 3회 세척 후 형광성 단일층 실리카 나노입자 (FL-SN) 수용액 상에서 발광을 거의 관찰할 수 없었다. 이는 실리카 나노입자 내로 플루오레신 도핑이 용이하지

않고, 실리카 기질 내로 효과적인 도핑을 위해서는 안료 농도가 높아야 함을 말해준다. 더 중요한 것은 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 발광이 플루오레신 도핑된 실리카 나노입자 (FL-SN)보다 1,000배 정도 높다는 점이다. 이는 유기물을 도핑시키며 합성된 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)가 기존의 보고된 방식으로 유기물을 도핑시킨 형광성 단일층 실리카 나노입자 (FL-SN)보다 훨씬 강한 형광을 발현함을 말해준다. 이러한 결과는 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)가 형광성 단일층 실리카 나노입자 (FL-SN)보다 플루오레신 안료 도핑율이 훨씬 더 높기 때문인 것으로 사료된다. 역마이셀 방법으로 유기 안료 도핑된 실리카 나노입자 합성에서 유기물의 소수성뿐만 아니라 또다른 중요한 문제 한 가지는 수용성 환경 내에서 실리카 나노입자로부터 안료 분자가 누출되는 것이다. 우리 연구팀이 실험한 결과, 반복 세척과정 중 형광성 단일층 실리카 나노입자 (FL-SN)에서 유기형광물질인 플루오레신이 훨씬 많이 누출되는 것을 관찰하였다 (그림 16). 그러나, 본 연구에서 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)는 에탄올로 10회 세척한 이후에도 매우 높은 발광을 나타내며 이는 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) 내에 도핑된 플루오레신 안료는 종래의 형광성 단일층 실리카 나노입자 (FL-SN) 내의 플루오레신보다 훨씬 더 효과적으로 보호됨을 말해준다. 본 개발의 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 중심-외각 구조는 유기 안료를 더 잘 보호해 주는 것으로 보인다.

어떻게 APTS가 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 구조적, 물리적 특성에 영향을 미치는지를 알아보기 위해 본 연구팀은 APTS의 양을 조절하여 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)를 합성하였으며, 각 나노입자의 방출 스펙트라를 조사하고 사용된 APTS의 양에 따른 각 입자의 전자현미경 사진을 촬영하였다. 각기 다른 양의 APTS를 사용하여 합성한 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)는 모두 구형의 형태를 나타내었지만, 평균 직경은 사용한 APTS의 양과 직접적 관련성을 보이지 않는 것으로 확인되었다. 많은 양의 APTS가 완전히 축합되면 보다 큰 입자가 형성될 것으로 예측할 수 있으나, 실제 실험결과는 흥미

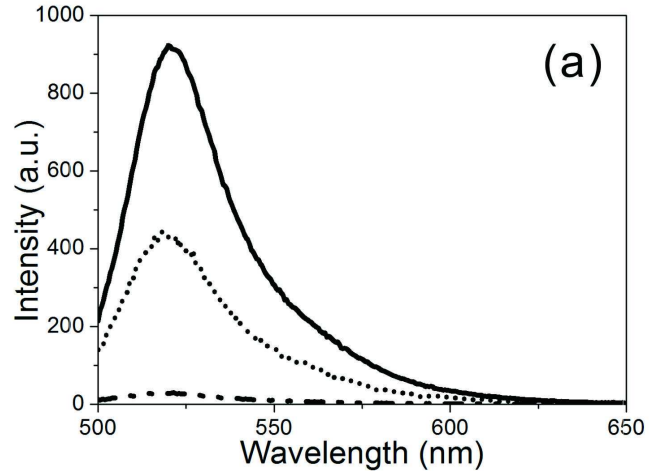


그림 16) (a) 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) (실선, 100배 희석함) 및 표면에만 안료가 접합된 이중층 실리카 나노입자 (DLSN) (점선, 희석하지 않음; 이점선, 10배 희석함)의 방출 스펙트럼.

롭게도 APTS의 양과 입자 크기 사이에 직접적인 상관관계는 관찰되지 않았다. 합성된 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 발광 강도 또한 APTS 증가량과 직접적으로 비례하지는 않았다. 가장 밝은 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) 합성을 위해 APTS의 양을 최적화하기 위해 본 연구팀은 APTS와 TEOS를 거의 1:1 비율로 사용하여 합성한 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)가 가장 강한 방출 스펙트라를 보이는 것을 발견하였다 (0.05 ml의 TEOS (0.224 mmol)와 0.05 ml의 APTS (0.21 mmol)를 사용함). 왜 APTS와 TEOS가 거의 같은 비율일 때 가장 밝은 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)를 형성하는지에 대해서는 완전히 입증되지는 않았지만, 이러한 반응 조건 하에서 최적화된 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 강한 발광은 다양한 분야에 적용할 가능성을 보여준다.

플루오레신 안료 분자는 카르복시기 (carboxylate group)를 포함하며, 이는 아민기와 접합하여 아마이드 결합을 형성할 수 있다. 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) 표면에는 비결합 상태의 자유로운 아민기가 있어 APTS와 축합에 의해 아마이드 결합 형성이 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) 표면에서 일어날 수 있다. 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) 합성 중 플루오레신 안료는 처음에는 TEOS 유래 실리카 기질 및 APTS로부터 유래한 실리카 기질 양쪽으로 도핑된다. 이와 더불어, 마이크로에멀전에 존재하는 도핑되지 않은 과량의 플루오레신은 입자 표면의 아민기에 접합할 수 있으며 표면에 접합된 플루오레신도 발광할 수 있다. 실리카 나노입자 상의 플루오레신 안료 접합이 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) 발광에 어떻게 영향을 미치는지를 연구하기 위해, 플루오레신 도핑 없이 TEOS와 APTS의 순차적 축합으로 구형의 이중층 실리카 나노입자를 제조하였다. 제조된 실리카 나노입자는 표면에만 안료가 접합된 나노입자를 제조하기 위해 플루오레신과 반응시켰다. 그림 9는 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN; 실선)와 표면에만 안료가 접합된 이중층 실리카 나노입자 (DLSN; 점선)의 방출 스펙트라를 비교한 자료인데, 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 발광강도가 너무 세어 비교를 위해 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) 용액을 100배 희석한 결과이며, 100배 희석한 것도 희석하지 않은 표면에만 안료가 접합된 이중층 실리카 나노입자 (DLSN)에 비해 훨씬 강한 발광을 나타내었다. 이와 같은 결과는 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)가 표면에만 안료가 접합된 이중층 실리카 나노입자 (DLSN)보다 훨씬 강한 형광을 방출하며, 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 플루오레신 안료의 대부분이 입자 내에 존재할 가능성을 말해준다. 간단한 계산으로도 약  $1 \times 10^4$  플루오레신이 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN) 내에 도핑되거나 입자 상에 작용기화 (functionalize)되어 있으며, 하나의 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 발광은 하나의 플루오레신 분자의 발광강도보다 약 30배는 강한 것을 발견하였다.

플루오레신 이외의 유기형광물질을 역마이크로에멀전법으로 친수성의 실리카 매질 내로 도핑하여 형광성 실리카 나노입자를 합성하기 위해 로다민 (rhodamine)과 Cy5 등의 유기형광물질을 이용하였다. 로다민의 경우에는 형광 이중층 실리카 나노입자 (FL-DLSN)의 경우에도 형광을 강하게 발현하지만, 단일층의 실리카 나노입자의 경우에도 강한 형광성의 실리카 나노입자를 형성할 수 있었다.

본 연구와 관련된 내용은 SCI 저널인 Journal of Nanoparticle Research에 2013년 4월 6일에 게재 되었다.

## 제 2 절. 개발된 나노구조체의 촉매로의 응용가능성 검토와 바이오매스 전환반응에서의 이용가능성 테스트

### 1. 수소화반응에서의 촉매작용

탄수화물의 카르보닐 (carbonyl)그룹은 수소화반응을 통해 당 알코올(sugar alcohol)로 전환될 수 있다. 솔비톨(sorbitol)이나 자일리톨(xylitol), 매니톨(mannitol), 락티톨(lactitol), 말티톨(maltitol) 등의 당들은 해당하는 알도스(aldose)나 케토스(ketose) 형태의 물질을 촉매적 수소화반응을 통해 전환시켜 생성 가능하다. 당 알코올은 감미료로서 사용되거나 저칼로리 당 조질 물질로서 많이 이용되며 최근에는 비 석유 유래의 플라스틱 제조에 이용되는 산업소재로서 이용된다 (그림 17).<sup>18)</sup>

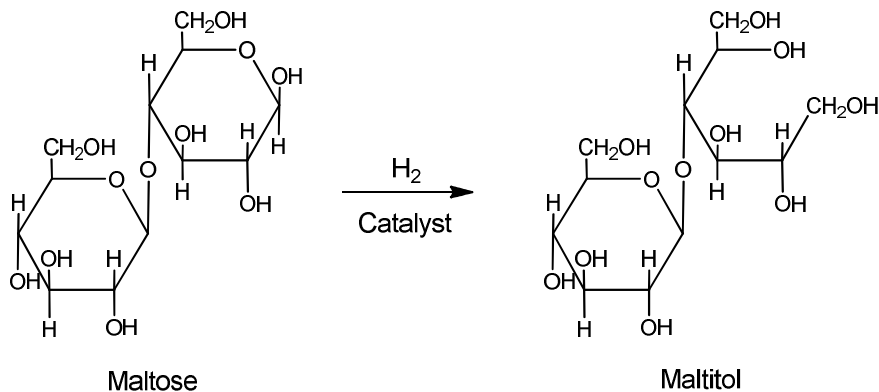


그림 17) 말토오스의 촉매성 수소화반응을 통한 말티톨로의 전환반응

당 알코올 전환에 많이 쓰이는 금속촉매로 니켈(Ni)이 있으며 공업용으로 많이 쓰인다. 하지만 니켈원소의 경우 니켈 리칭(leaching-)에 의한 촉매의 비활성화가 문제가 되고 있으며 또한 니켈원소와 당 알코올이 안정한 전이금속 화합물을 형성하면서, 생성된 당 알코올에 이러한 화합물이 많은 양 섞여 나오는 것이 문제가 된다.<sup>24)</sup> 이러한 문제를 공업적으로는 실리카를 촉매에 섞어주거나 스폰지형태의 금속촉매를 이용하는 것으로 해결하고자 하는 연구가 최근 진행되어 왔다. 아울러 니켈 이외에 일반적으로 화학반응에서 수소화 반응에 촉매로서 많이 이용되는 팔라듐이나 플래티늄, 로듐(Rh)등의 원소도 관련 반응의 촉매로 이용되고 있다.<sup>25)</sup> 하지만 아직 나노크기의 촉매를 형성하여 수소화반응에 이용하는 예는 그리 많지 않은 실정이다. 따라서 우리는 이중금속성의 금/팔라듐 나노구조체나 팔라듐이나 플래티늄이 도핑된 실리카물질을 촉매로 이용하여 당 알콜 형성의 수소화반응에 이용하여 보다 높은 효율로 생성물을 얻고자 한다.

또 다른 중요한 전환반응의 하나는 촉매를 이용하여 고분자 형태의 다당류를 원-팟 반응(one-step reaction)을 통해 바로 당 알코올을 형성하는 반응이다. 고분자 형태 다당류를 분해하고 다시 수소화반응을 진행하여 유용한 당 알코올을 형성하는 과정을 보다 간소화 시켜 공정에서의 경제성을 높일 수 있게 된다. 대표적으로 루세늄(Ru) 촉매를 제올라이트(zeolite)에 입혀서 녹말로부터 단일 단계로 솔비톨을 형성하는 반응이 좋은 예이다 (그림 18).<sup>26)</sup>

24) (a) Kuusisto, J. et al. *Catal. Today*, **2007**, *121*, 92. (b) Weichert, U. World Pat. WO 2008077640, **2007**.

25) (a) Arena B. J. *Appl. Catal., A*, **1992**, *87*, 219. (b) Gallezot, P. et. al. *J. Catal.* **1998**, *180*, 51.

26) Jacobs, P.; Hinnekens, H. Eur. Pat. EP, 329923, **1988**.

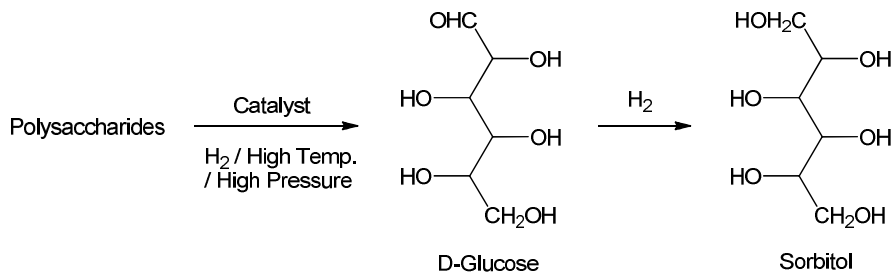


그림 18) 다당류로부터 솔비톨을 원-팟 촉매반응으로 전환시키는 반응

이러한 바이오매스 유래의 단량체 전환반응에서 수소화 반응은 매우 중요한 부분을 차지한다. 우리 연구팀은 우선적으로 우리가 연구기간 중 합성한 나노촉매를 이용하여 수소화반응의 촉매작용을 테스트 하였다. 수소화 반응은 직/간접적으로 수소 원자에 의한 환원반응과 연관이 있으며 따라서 좀 더 효율적으로 촉매반응을 검토하기 위해 환원반응을 테스트 하여 좋은 촉매를 스크리닝하는 작업을 병행하였다.

우리 연구팀이 금 연구기간에 디자인하여 합성한 여러 가지 나노물질 중 이러한 수소화 반응이나 환원반응에 가장 중요한 영향을 가질 것으로 고려되어 집중적으로 테스트 된 나노입자는 다중 금입자가 도핑 된 실리카 나노입자이다 (3장-1절-5). 앞에서 밝힌대로 이 구조체는 실리카 산화물을 이용함으로써 금속성 나노입자를 촉매반응에 이용하고자 하는 많은 경우에, 금속성 나노입자의 비교적 낮은 안정성을 보완하고, 촉매의 회수율을 높이며, 활성도를 보다 높이기 위해 다양한 재질의 지지체 (support)를 이용하는 효과를 가지고 올 수 있다. 아울러 수소화 반응이나 환원반응에서 금 입자 그 자체는 대단히 좋은 촉매효과를 보일 수 있는 것으로 알려져 있으므로 직접적으로 금 입자의 나노촉매 반응을 관측 할 수 있을것으로 기대되었다. 또한 이번 연구기간중에 합성된 다중 금입자가 도핑 된 실리카 나노입자는 금 입자의 조합체 형태이므로 일반적인 나노입자의 조합체가 보이는 장점을 촉매반응에서 보일 것으로 예상되었다. 즉 개별 입자에 해당하는 특성과 확연히 다른 집합적인 전기적, 광학적 및 자성 특성을 나타낼 것으로 기대되어, 결집된 나노구조들은 광전자 공학 (optoelectronics), 고밀도 데이터 저장, 촉매작용 및 생물학적 센싱과 같은 분야에 적용 잠재력을 찾을 수 있을 것으로 기대되었다. 구조적 안정성에 더불어 실리카 재질의 촉매 지지체로서의 특성, 그리고 금 나노입자의 촉매성과 집합체로서의 향상되는 촉매성 등이 기대되어 본 바이오매스 전환반응에 이용 가능한 촉매로서 가장 좋은 후보물질로 선택, 테스트 되었다.

하지만 다중 금입자가 도핑 된 실리카 나노입자 (Multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs)는 금 입자들을 둘러싼 실리카의 두께가 상대적으로 커서 반응물이 실질적인 촉매의 역할을 하는 금 입자의 표면에 도달하기가 어려운 것으로 예상되며, 따라서 직접 촉매작용을 관측하기가 힘들었다. 우리는 Multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs의 실리카에 다공성을 부여하는 방식으로 촉매로서의 활성이 큰 나노입자를 합성하였다. 다중 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자(multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs)는 다중 금-실리카 하이브리드 나노구조체(multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs)의 열처리에 의해서 준비되어졌다. 실질적으로 합성된 multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs를 수용액상에서 12~36시간동안 90도로 열을 가했다. 그림 19a는 열처리를 하기 전인 다중 금-실리카 하이브리드 나노 구조체의 TEM 이미지이다. 또한 그림19b는 12시간동안 90도에서 열처리 후 나노 입자의 이미지이다. 비록 두 나노 입자는 구형 모양을 보여주지만 그림 19b의 나노 입자는 그림 19a의 나노 입자

보다 실리카 쉘에 구멍이 많고 크게 보인다. 그 빈공간은 다공성에 기여되어진다. 다공성은 높은 온도의 물에서 실리카셸의 에칭에 의해 생성되어진다. 각각의 multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs의 평균 지름은 41.1±2.90nm이다. 이것은 다중 금-실리카 하이브리드 나노 구조체의 지름과 비슷하다 (40.79±2.76nm). 중요한 것은 다중 금 입자는 열처리에 의해 영향을 받지 않았다. multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs의 평균 크기는 2.96±0.66nm 이고 실리카 나노 입자 안에 내포된 금 입자의 평균수는 4.53±1.99개 이다. 그리고 multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs의 값과 크게 다르지 않았다(실리카 나노 입자의 평균 크기: 3.60±0.91nm, 실리카 나노 입자 안에 내포된 금 입자의 수: 3.38±1.49nm 모든 측정값은 100개 이상의 실리카 나노입자를 측정하였다.). 그러므로 금 입자 조립의 구조가 변형됨이 없이 수용액 상에서 열처리 하여 다중 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자를 합성하는 것은 매우 효과적인 방법이라는 것을 확인하였다.

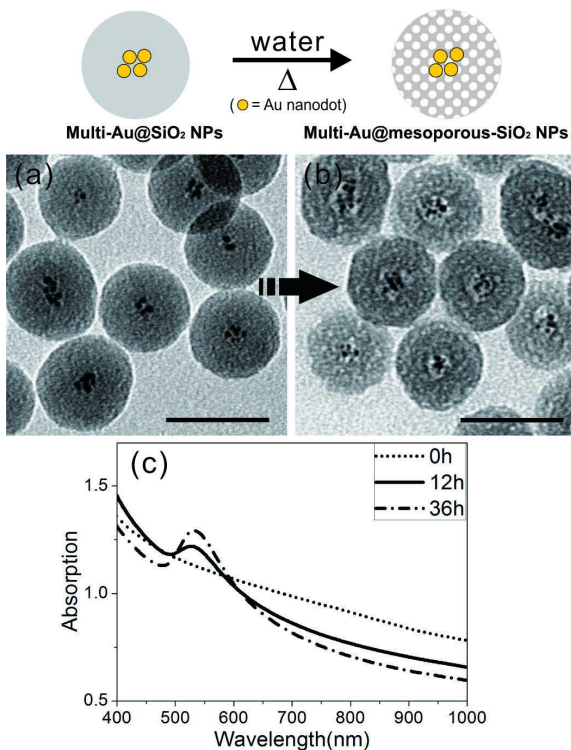


그림 19) 열처리 하기 전 (a)과 후(b)의 나노입자의 이미지. (c) UV-Vis 스펙트럼

응이 48시간 이상이 되면 다중 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자의 구형 형태는 지속되어지지 않는다. 그리고 실리카 매트릭스는 에벨레모양과 같은 다중 금 코어- 실리카 외각 나노입자를 생성하는 것으로 결합된다. 이러한 이유로 에칭 반응시간의 최적화하는 것은 매우 구형인 multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs를 얻을 때 중요하다.

금 코어-실리카 외각 나노입자(Au@SiO<sub>2</sub> NPs) 시스템의 환원반응에 관련된 촉매성능을 연구하기 위해, 수소화붕소나트륨 (NaBH<sub>4</sub>) 에 의한 4-나이트로페놀 (4-Nitrophenol, 4-NP)의 용액상 환원을 모델반응으로 사용하였다. 4-NP의 촉매 환원은 UV-가시광선 스펙트럼에 의해 쉽게 관측될 수 있다. 4-NP의 환원이 발생된 대로, 400nm의 흡수영역의 감소는 4-NP의 감소 때문에 점차 관찰되어진다. 추가적으로 295nm의 흡수영역에 증가는 또한 흡수 스펙트럼 (4-Aminophenol, 4-AP)의 형성 때문에 관찰된다. 합성된 금 코어-실리카 외각 나노입자 나노

그림19c는 물에서 90도로 열을 가열한 시간의 함수만큼 다중 금 나노 닷 코어-실리카 UV-Vis 스펙트럼의 변화를 보인다. 이전 보고에서 묘사한 대로 어떠한 열처리도 가하지 않은 다중 금 나노 닷 코어-실리카의 수용 콜로이드 수용액으로부터 거의 표면 플라즈몬 공명은 관찰되어지지 않았다. 하지만 열처리를 통한 실리카 쉘에 에칭 함으로써, 거의 530nm의 파장에서 서서히 증가되어졌다. 그리고 이것은 실리카 매트릭스 안에 구형의 금 나노 입자의 표면 플라즈몬 공명 (SPRs)에 정해질 수 있다. 열 반응을 하는 동안에 실리카 쉘은 부분적으로 에칭 되어졌고 다공성이 생성되어졌다. 이것은 실리카 쉘의 굴절률이 감소되었다. 그러므로 다중 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자 안에 금 입자의 표면 플라즈몬 공명 (SPRs)은 감지되어질 수 있다. 표면 플라즈몬 공명 (SPRs)의 높은 강도는 12시간에 비교하여 36시간 90도에서 열처리된 것이 관찰되어졌다. 이것은 긴 반응 시간이 실리카 쉘의 큰 에칭을 이끈다는 것을 증명한다. 하지만 열처리 반

입자 시스템을 사용한 4-NP의 촉매 환원을 위해 과량의 수소화붕소나트륨(44.12eq)를 4-NP에 비교하여 적용되어졌다. 가장먼저 금 코어-실리카 외각 나노입자 시스템 추가 없이, 과량의 수소화붕소나트륨에도 4-NP의 환원은 진행되어지지 않았다. 금 코어-실리카 외각 나노입자 나노 입자 시스템을 반응 혼합물에 추가 되었을 때 4-NP의 환원반응은 명확하게 관찰되어졌다. 그림 20은 다중 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자 (그림 20a)과 다중 금 나노 닷 코어-실리카 (그림 20b)를 촉매로 가한 상태에서 진행한 환원반응의 촉매반응을 통해 보여지는 4-NP 양의 변화를 UV-Vis 스펙트럼으로 측정된 결과이다. 비교하기 위해, 우리는 또한 금 입자가 박히지 않은 구형 실리카 나노 입자를 사용했다. 그리고 4-NP의 촉매 환원은 거의 관찰되지 않았다

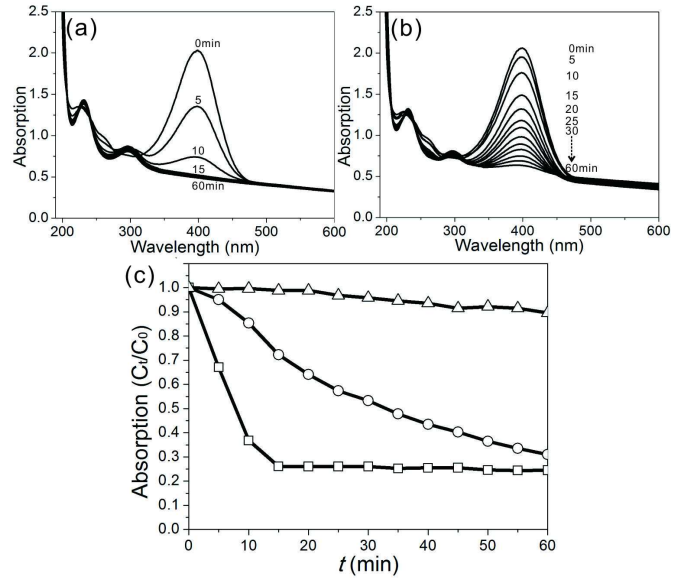
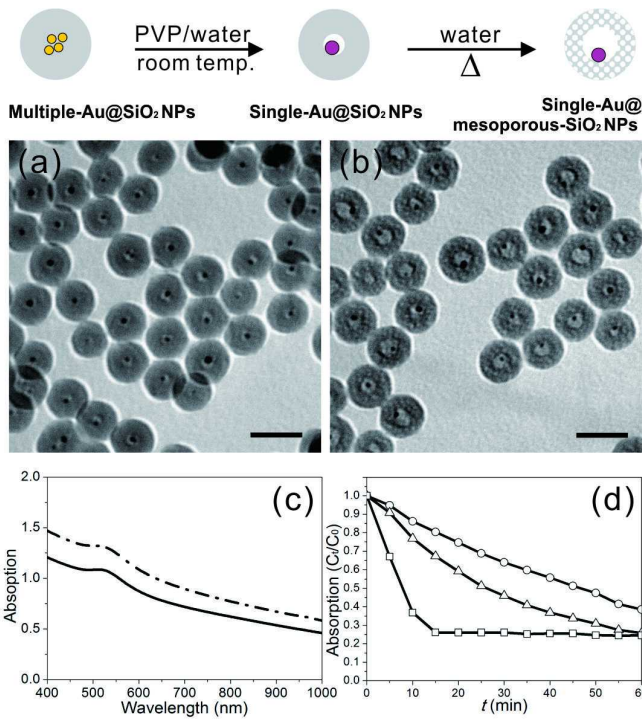


그림 20) multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs (그림 20a)과 multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs (그림 20b)를 각각 이용한 환원반응의 촉매반응에서 반응 시간의 함수와 4-나이트로페놀의 UV-Vis 스펙트럼의 변화

(그림 20c, - Δ -). 중요하게 multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs (대부분 모든 4-NP은 4-AP로 15분 안에 완벽하게 환원되었다.)가 촉매로 이용된 4-NP의 환원반응은 multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs (1시간이 지나도 반응이 환원반응이 완벽히 끝나지 않았다.)보다 빠르다. 그것들의 결과는 multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs는 multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs보다 촉매 활성이 더 높은 것을 보이는 것을 증명한다. 이것은 주로 다공성 실리카 셀의 효과 때문이다. 이것은 실리카 셀 안에 있는 금 입자의 표면에 반응 분자의 확산이 증가했다. 그림 20c는 multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs와 multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs (C<sub>t</sub>:시간에 따른 흡수, C<sub>0</sub>:촉매 초기 흡수)에 의한 반응 촉매작용에서 흡수의 관계 (C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub>)와 반응시간 (t) 보인다.

다중 금 나노 닷은 서로 상호작용할 수 있다. 왜냐하면 그들의 근접성과 흥미로운 집단성질을 나타내기 때문이다. 다중 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자에서 다중 금 나노 닷의 집단 성질을 이해하기 위해 우리는 단일 금 나노 닷 코어 실리카 셀을 만드는 것을 시도했다 (단일 금 나노 닷 코어-실리카 나노 입자(single-Au@SiO<sub>2</sub> NPs)와 단일 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자(single-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs)). 직접적인 비교를 위해, 다중과 단일의 금 입자를 생성하기 위해 동일하게 금의 양을 사용해야했다. 하나의 유용한 합성 전략은 실리카 매트릭스 안에 단일 금 입자를 생성하기 위해 multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs의 금 입자를 합치는 것이다. 하지만 multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs는 빛과 열 자극에 꽤 안정하다. 그리고 다중 금 나노 입자는 쉽게 응집되어지지 않는다. 흥미롭게도, multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs를 폴리비닐피롤리돈 수용액에서 6시간 이상 실온에서 교반되어질 때 실리카 매트릭스 안에 다중 금 입자는 단일 금 나노 입자로 모두 합쳐지는 사실을 발견하였다. 그림 21a는 이렇게 하여 생성된 single-Au@SiO<sub>2</sub> NPs의 투과전자현미경이미지이다. 각 실리카 나노 입자는 오직 한 개의 금 나노 입자가 내포된다. 그것은 실리카 매트릭스의 중심에 위치되어졌다. 각각 구형 실리카 나노 입자의 크기는 다중 금 입자가 응집하자마자 거의 변하지 않았다(이전: 40.79 ± 2.76 nm,

이후:  $46.23 \pm 1.93$  nm). 반면에 실리카 매트릭스 안에 금 나노 입자의 평균 지름은  $5.50 \pm 1.25$  nm이다. 이것은 multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs (평균  $3.60 \pm 0.91$ nm)에서 50% 금 입자의 크기가 증가했다. 뿐만 아니라, 각 multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs에서 금 나노입자와 실리카 층 사이의 약간 빈 공간이 있는데, 이것은 이 입자를 "요크-셸 (york-shell)" 형태로 만들었다. 이전에, 이것은 폴리비닐피롤리돈은 실리카 바깥층 보호해 우선적으로 선택적인 안쪽의 에칭을 가능할 수 있다는 것이 발표되어졌다.<sup>27)</sup> 이번 발견에서, 우리는 다중 금 나노 닷을 둘러싼 내측 실리카 매트릭스 (다중 금 나노닷 코어-실리카 외각 나노입자의 중앙 부분)가 외측에 비해 좀 더 소프트 (즉, 덜 딱딱하게 응축됨)하며, 따라서, PVP를 표면 보호제로 이용할 때 불균등하게 부식될 수 있는 것으로 판단하고 있다. 특히, 내측 실리카 매트릭스가 먼저 부식된 후 실리카 나노입자 중앙에 비어있는 물 환경이 형성되는 것으로 보인다. 이러한 조건에서, 다중 금 나노 닷은 높은 표면 에너지로 인해 빈 실리카 나노입자 내에서 응집하여 단일 금 나노입자를 생성한다. 수중 및 산성 조건에서 실리카 매트릭스의 불균등한 부식의 유사 사례가 관찰되었었다.<sup>28)</sup>



**그림 21)** multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs를 이용해 single-Au@SiO<sub>2</sub> NPs와 single-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs를 만드는 과정; 각각의 입자의 이미지 (a, b); UV-Vis 스펙트라 (c); 4-나이트로페놀의 환원반응의 촉매작용 (자세한 내용은 본문참조)

었다. 그림 3d는 단일 금 코어-실리카 외각 나노입자 및 단일 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자를 촉매로 하는 환원반응에서 반응시간 (t)과 흡광도 ( $C_t/C_0$ ) 간의 상관관계를 나타낸다. 비록 촉매환원은 두 경우에서 관찰 되었지만, 4-NP 에서 4-AP 로의 환산율은 다중 금 코어-

single-Au@SiO<sub>2</sub> NPs는 열처리하여 single-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs를 생성할 수 있다. 그림 21b는 single-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs의 투과 현미경 사진인데, 이것은 단일 금 코어-실리카 외각 나노입자를 수용액상에서 90도로 12시간동안 가열함으로써 제조한 것이며, 실리카 외각의 다공을 용이하게 관찰할 수 있다. 또한, single-Au@SiO<sub>2</sub> NPs 내의 금 나노 입자 주위의 빈 공간이 확장되어 뚜렷한 요크-셸 구조를 이룬다. 이것은 또한 금 나노 닷을 둘러싼 좀 더 부드러운 주변 실리카가 우선적으로 부식됨을 보여주는 증거가 될 수 있다. 요크-셸 구조의 금 코어-실리카 외각 나노입자를 제조하기 위해 다양한 합성전략이 시도되었지만, 실리카 외각 내의 다중 금 나노 닷을 처리하여 요크-셸 구조를 제조하는 방법은 지금까지 보고된 바 없었다.

그림 21c는 그림 21a (실선) 및 그림 21b (점선)에 해당하는 나노입자의 UV-가시광선 스펙트럼인데, 500~550 nm 범위에서 약한 표면 플라즈몬 공명(SPRs)이 관찰되

27) Y. Hu, Q. Zhang, J. Goebel, T. Zhang and Y. Yin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 11836  
 28) Q. Yu, P. Wang, S. Hu, J. Hui, J. Zhuang and X. Wang, *Langmuir*, 2011, **27**, 7185



다공성 실리카 외각 나노입자(-□-)와 비교하여 낮게 나타났다. single-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs의 다공들은 multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs의 다공과 유사했다. 하지만 촉매활성도는 매우 달랐다. 이 실험 결과는 다중 금 나노 닷이 촉매 활성도의 증대를 나타내는 것을 명확하게 증명했다. 이것은 간단하게 다중 금 입자가 단일 금 입자보다 높은 표면범위기 때문일 수 있다. 하지만 이것은 또한 multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs의 높은 촉매활성은 수 나노미터의 범위내의 거리에 금 나노 닷의 가까운 거리의 입자간 커플링 때문이라 할 수 있다. 가깝게 붙어있는 금 나노 입자의 성질의 금속 나노 입자의 영향은 사전에 보고되어졌다. 그들의 가능성과 다중 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자를 다른 유용한 나노촉매에 적용하는 것을 연구하는 것의 추가 효과는 현재 진행하고 있다.

우리는 성공적으로 다중 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자 (mesoporous multiple Au nanodots core - silica shell nanoparticles)을 제작했다. 수용액상에서의 다중 금 나노 닷 코어-실리카 열처리하는 금 나노 닷의 수와 크기의 어떠한 변화 없이 실리카셸의 다공성의 생성을 만든다. multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs, single-Au@SiO<sub>2</sub> NPs, 그리고 single-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs과 비교하여 multi-Au@mesoporous-SiO<sub>2</sub> NPs가 가장 촉매 활성이 높게 보였다. 이것은 주된 이유는 실리카 셸 안에 내포된 다중 금 나노 닷 위에서 효과적인 반응의 확산 때문이고 뿐만 아니라 다중 금 나노 닷의 넓은 표면적 때문이다. 이러한 다중 금 코어-다공성 실리카 외각 나노입자의 합성하는 것의 전략은 산소의 지원과 같은 다공성의 실리카셸(SiO<sub>2</sub>)의 둘러쌈으로써 금 나노입자 조립을 준비하기 위한 효과적인 방법이라고 생각되며, 바이오매스 유래물질의 다양한 수소화반응에서도 촉매로서 높은 효과를 가질 수 있을 것으로 여겨진다.

## 2. 호기성 산화반응

기존에 알려진 바이오매스 유래 단량체들을 산업적으로 유용한 화합물로 변환시키기 위한 한 가지 방법으로, 호기성 산화반응을 통한 카르복실기의 도입을 들 수 있다. 특히, 말단의 히드록실기 또는 알데히드기를 산화반응을 통해 카르복실기로 전환시킨 후 아미노기를 갖는 다른 단량체와 아미드 결합반응 또는 에스테르 결합을 통하여 고분자 물질로 전환시킬 수 있을 것이다. 최근 바이오매스에서 유래한 글루코스 (포도당)을 발효하여 얻어지는 락트산 (lactic acid)이 생분해성 플라스틱의 전구체로서 주목받고 있다. 락트산을 중합하여 얻어지는 폴리에스테르의 일종인 PLA (polylactic acid)는 섬유 및 필름제로 가공될 수 있으며 45 - 60일 이내 생분해성을 보이는 획기적인 물질이다. 다른 바이오매스 유래의 단량체들을 락트산 (lactic acid)와 유사한 구조의 단량체로 전환할 수 있다면 새로운 물성을 갖는 고분자성 물질을 발굴하는 데 기여할 것으로 생각된다. 이러한 신기술 개발에서 핵심이 되는 반응단계가 호기성 산화반응이다.<sup>29)</sup>

우리 연구팀은 금번 연구과제 진행기간 동안 촉매로서 디자인되고 효율적으로 합성된 여러 가지 나노구조체의 호기성 산화반응에 대한 촉매작용을 테스트 하였다. 산업적으로 유용하게 이용가능한 여러 가지 바이오매스 유래 물질 중 모델 촉매반응으로 당에서 유래되는 글루코스 (glucose) 나 프럭토오스 (fructose)의 탈수화반응을 통해 얻어질 수 있는 5-하이드록시메틸-2-퍼퓨랄 (5-Hydroxymethyl-2-furfural (HMF))의 호기성 산화반응의 촉매작용을 중점적으로 체크하였다 (그림 22). HMF의 호기성 산화반응에 의해 생성될 수 있는 여러 가지 유기

29) Lichtenthaler, F. W. "Carbohydrates as Organic Raw Materials" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2012.

물들은 약이나 항공광이성 화합물 혹은 다양한 고분자 합성에서의 단량체로 매우 유용하게 이용될 수 있다. 예를 들어 산업용으로 많이 이용되는 고분자인 poly(ethyleneterephthalate) (PET)의 제조시 단량체로 terephthalic acid가 일반적으로 이용되는데, 이 단량체를 HMF의 산화반응의 결과로 생성할 수 있는 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA)로 대체할 경우 생성되는 고분자의 여러 가지 성질을 향상시킬 수 있게 된다.<sup>30)</sup> 그 이외에도 FDCA를 추가로 변형시켜 줄 경우 다양한 고분자를 합성할 수 있다. 이렇게 유용한 FDCA를 효율적인 촉매를 이용하여 경제적으로 합성해 내는 것은 그 이용가치가 매우 크다고 할 수 있다.

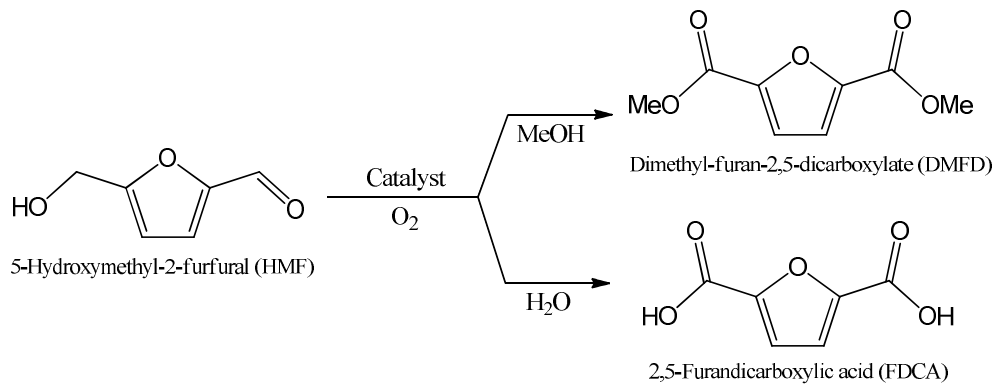


그림 22) HMF의 호기성 산화반응

HMF를 호기성 산화반응으로 변화시키는 반응은 일반적으로 화학적 산화제를 당량 가하여 진행시키며, Pt 기반의 불균일 촉매를 이용하는 예가 보고되긴 하였으나 매우 높은 촉매-기질 비율로 촉매를 가하여야만 가시적인 결과가 나오므로 경제성이 떨어지는 방법이라 할 수 있다.<sup>31)</sup> 최근에 금 나노입자를 타이타니아 (TiO<sub>2</sub>) 지지체에 결합시키거나, 세리아 (CeO<sub>2</sub>) 지지체에 결합시켜 촉매로 이용한 예 들이 보고되었다.<sup>32)</sup> 우리는 이번 연구기간에 개발되어온 금 나노촉매를 이용하여 HMF의 호기성 산화반응을 테스트 하였고, 촉매적 효율과 안정성, 회수성 등을 기존의 금 나노입자를 촉매로 이용한 논문들의 결과와 비교하였다.

위의 그림 22 의 두 가지 호기성 산화반응 중 메탄올 상에서 HMF의 촉매적 전환 반응이 우선적으로 테스트 되었으며 이와 관련하여 이전에 논문에 보고된 금나노입자를 이용하여 진행한 촉매반응의 결과를 대략적으로 요약하면 다음과 같다.<sup>30c)</sup>

번호	Catalyst	HMF/Au molar ratio	시간 (h)	반응온도	O <sub>2</sub> 압력	전환비율 (%)
1	Au/CeO <sub>2</sub>	300	5	130 °C	10 bar	> 99
2	Au/TiO <sub>2</sub>	300	24	130 °C	10 bar	> 99
3	Au/C	300	24	130 °C	10 bar	96
4	Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	24	130 °C	10 bar	94

표 2) 다양한 지지체를 이용한 금 나노입자의 메탄올 상에서 HMF의 촉매적 전환 반응 (참고문헌 32)

30) Fushiya, A. JP 75068, 2008.

31) Michael, L. et. al. WO 54804, 2008.

32) (a) Taarning, E., et. al. ChemSusChem, 2008, 1, 75.; (b) Casanova, O., et. al. J. Catal. 2009, 265, 109.; (c) Casanova, O., et. al. J. Catal. 2009, 2, 1138.

HMF의 전환반응을 진행한 기존의 결과에서는 우선적으로 중요한 결과는 금 나노입자가 바이오매스 유래 HMF의 호기성 산화반응에 있어 매우 효과적인 촉매가 될 수 있다고 하는 점이다. 또한 그 반응을 메탄올 내에서 진행하는 것에 국한시킬 때 CeO<sub>2</sub>를 지지체로 이용한 금 나노입자의 촉매적 활성이 가장 높았다. 이와 관련된 이유가 명확히 제시 되지 않았지만 반응기질의 금 나노입자 표면에의 흡착에 관련된 단계에서 지지체의 역할이 중요하게 있을 것으로 추측된다. 기존에 보고된 이러한 결과는 모두 구형의 금 나노입자를 이용한 것으로 본 과제 진행 중에 합성되어온 다양한 형태의 금 나노구조체는 그 촉매작용에 있어 충분히 중요한 결과가 있을 것으로 예상되었으며 기 보고된 실험 진행조건과 어느 정도 비슷한 환경 하에서 메탄올 상 HMF의 촉매적 전환 반응을 진행한 결과를 요약하면 다음과 같다.

번호	Catalyst	HMF/Au molar ratio	시간 (h)	반응온도	O <sub>2</sub> 압력	전환비율 (%)
1	<b>Au RLNPs</b>	<b>300</b>	<b>24</b>	<b>130 °C</b>	<b>1 bar</b>	<b>&gt; 99</b>
2	<b>Au RLNPs/SiO<sub>2</sub></b>	<b>300</b>	<b>24</b>	<b>130 °C</b>	<b>1 bar</b>	<b>&gt; 99</b>
3	Multi-Au@SiO <sub>2</sub> NPs	5000	24	130 °C	1 bar	0
4	Multi-Au@mesoporus SiO <sub>2</sub> NPs	5000	24	130 °C	1 bar	0
5	Au nanotoroids	5000	24	130 °C	1 bar	0

**표 3)** 본 연구팀에서 합성된 금 나노구조체를 이용한 메탄올 상에서 HMF의 촉매적 전환 반응

우리 연구 그룹에서 금번 과제 진행과정에서 합성한 여러 금 나노구조체를 이용하여 HMF의 전환반응을 측정된 결과, Multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs나 Multi-Au@mesoporus SiO<sub>2</sub> NPs, 그리고 Au nanotoroids들은 가시적인 촉매적 유용성을 보이지 못했으며 이는 여러 요인이 있겠지만 특히 촉매의 양이 기질에 비해 너무 적은 것이 중요한 영향이라고 할 수 있을 것이다. 기질의 양을 줄여 HMF/Au 비율을 맞출 수는 있으나 본 실험의 검출 과정에 이용된 NMR 검출 농도를 벗어나서 검출이 쉽지 않은 문제점이 있었다. 아울러 실리카 내부에 다중 금 나노입자를 내포시킨 입자들의 경우에는 실리카 층이 너무 두껍거나, 공동을 만들어 주어도 금 나노입자의 효과가 크지 않은 실험결과를 얻었다. 하지만 주목 할만한 결과로는 우리 연구팀에서 합성된 Au RLNPs는 기존에 보고된 금 나노입자의 촉매작용과 비교하더라도 메탄올 상의 HMF의 전환반응에서 상당히 높은 촉매작용을 보이는 것으로 관측되었다. 이는 Au RLNPs의 상대적으로 넓은 표면적이 큰 영향을 미쳤다고 할 수 있다. 특히 기존 결과의 실험 수행 시 대단히 높은 O<sub>2</sub> 압력 (10 bar)를 지속적으로 가하는 방식으로 촉매반응을 측정했으나 우리 연구팀은 대기압 정도의 O<sub>2</sub> 압력, 즉 공기 중에서 진행한 것과 거의 같은 상태에서 진행하였음에도 100%에 가까운 전환비율을 보일 수 있음을 알 수 있었다. 또한 촉매반응 이후에 금 나노촉매를 회수하여 같은 반응을 반복하여 진행하는 실험에서 5번까지 반복적으로 반응을 진행해도 회수된 나노입자의 양에 대비한 전환비율 자체는 크게 감소되지 않음을 관측할 수 있었다. 이는 반응 진행 이후에도 Au RLNPs가 안정하게 유지됨을 의미한다. 금 나노입자를 이용하여 메탄올 상에서 HMF를 촉매적으로 전환하는 반응에서 대부분의 경우에 반응조건을 염기성으로 만들어 주어야만 전환비율이 높아진다고 보고되어 있으며, 이는 Au RLNPs의 촉매적 용

용성을 매우 높게 한다. 이는 Au RLNPs는 염기성 조건에서 합성되며 강염기의 조건 하에서도 구조적으로 매우 안정한 것으로 관측되었기 때문이다. Au RLNPs를 촉매로 이용하는 데에 있어 한 가지 결점은 회수과정에서 원심분리기를 이용하여야 하며, 따라서 반복적인 회수과정에서 나노입자의 뭉침현상 등이 나타나 나노입자를 잃을 가능성이 있다는 것이다. 이번 실험 결과에서 실리카를 지지체로 이용한 Au RLNPs를 합성하여 (그림 33) 촉매로 이용한 경우에도 마찬가지로 HMF의 전환비율이 상당히 높은 것으로 관측되었으며 이는 촉매의 회수과정을 보다 더 수월하게 한다는 측면에서 매우 중요한 결과라고 할 수 있다. 실제 회수하여 다시 촉매반응을 반복적으로 보내는 실험에서 거의 전환비율의 변화량이 최대 8회까지 변화되지 않음을 보였다.

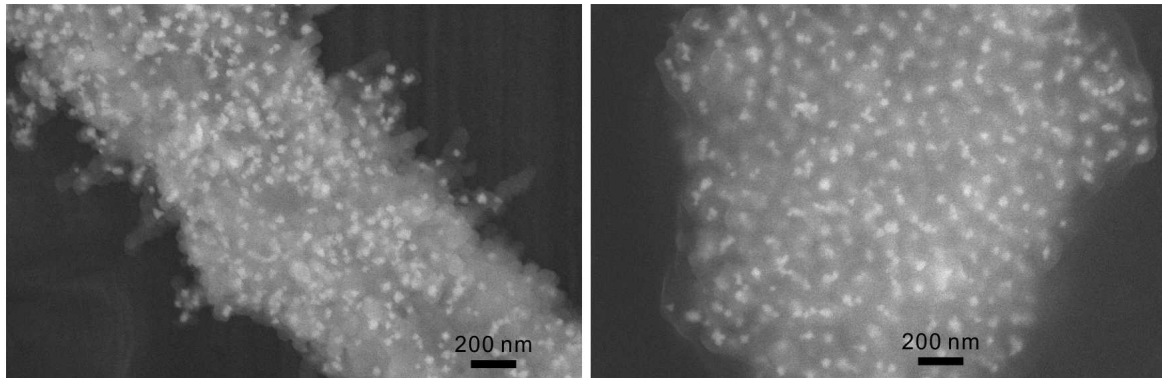


그림 23) 실리카 지지체에 도포된 Au RLNP

이와 같은 결과는 우리가 합성한 금 나노촉매 특히 Au RLNPs가 HMF의 호기성 산화반응에서의 촉매작용에 매우 우수함을 보여주는 결과이며, 매우 고무적인 결과라고 할 수 있다. 기존의 결과에서 보인 것처럼 실리카 이외의 지지체를 선택하여 비교하면 훨씬 더 효율성이 좋은 촉매 시스템을 얻어 낼 수 있을 것으로 기대되며 또한 반응조건 조절을 통하여 훨씬 적은 촉매를 가지고 우수한 촉매효과를 얻어 낼 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 부분은 추가적인 연구를 통하여 가능할 것으로 여겨지며 아울러 상업적으로 이용 가능한 촉매를 합성할 수 있을 것이라는 기대를 가질 수 있게 한다.

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

\* 연도별 연구목표 및 평가착안점에 입각한 연구개발목표의 달성도 및 관련분야의 기술 발전에의 기여도 등을 기술

### 1. 연차별 연구개발의 목표 및 내용과 관련된 연구성과

구분 (2012년도)	연구개발 의 목표	계획서 제출시 연구개발의 내용과 관련된 연구성과 정리
2012년 8월 ~ 2012년 12월	표면적이 넓은 금 나노입자 의 합성	<p>1. 표면이 거친 금 나노입자 합성 - 특정 계면활성제를 이용해서 수용액에서 금나노입자를 합성하며, 합성 과정에서 계면활성제의 농도와 반응조건을 조절하여 금나노입자 표면이 매끄럽게 형성되지 않고 틱과 엷지가 최대로 형성될 수 있도록 실험함.</p> <p>2. 다공성을 가지는 금 나노입자 형성 - 이온성 계면활성제에 첨가물을 이용한 다공성을 가지는 금 입자 합성</p> <p><b>관련 연구성과</b> 논문 1. Synthesis of Highly Emissive PIPES-Stabilized Gold Nanoclusters and Gold Nanocluster-Doped Silica Nanoparticles, <i>Journal of Nanoscience and Nanotechnology</i>, <b>2013</b>, <i>13</i>, 2922. (SCI, 주저자) 특허출원 1. 금나노환상체 및 그 합성방법 (10-2013-0062229)</p>
2012년 8월 ~ 2013년 1월	이중 금속성 나노입자 의 합성	<p>1. 구형의 이중금속성 합금나노입자 합성 - 금과 팔라듐 혹은 금과 플라티늄의 전구물질을 합성과정에서 혼합시킨후 환원시켜 구형의 금/팔라듐, 금/플라티늄 이중금속성 합금성 나노입자를 합성 - 각 전구물질의 혼합비율을 변화시켜 물리적, 화학적, 구조적 성질 조사</p> <p>2. 표면적이 넓은 금입자코어-셸 나노입자 형성 - 기 합성된 표면적이 넓은 금 입자 표면에 팔라듐 전구물질을 선택적으로 입혀서 코어-셸 구조를 합성함</p> <p>3. 이중조성의 비등방성 나노입자 형성 - 삼각형으로 형성된 금나노입자의 표면에 팔라듐 전구물질을 선택적으로 입혀서 비등방성의 코어-셸 구조를 합성함</p> <p><b>관련 연구성과</b> 논문 1. Size-controlled synthesis of gold bipyramids using an aqueous mixture of CTAC and salicylate anions as the soft template, <i>Nanoscale</i>, <b>2013</b>, <i>5</i>, 6708. 특허출원 1. 크기 제어 가능한 양추형 금 나노결정 합성방법 (10-2013-0027057)</p>

<p>2012년 8월 ~ 2013년 3월</p>	<p>실리카 재질의 금속성 나노촉매 지지체로 의 이용</p>	<p>1. 다중나노입자 도핑된 실리카 입자 형성 - 실리카 입자의 형성과정에서 금 환원반응을 동시에 진행시켜, 여러개의 금입자가 실리카 내부에서 형성되는 방식으로 다중나노입자 도핑된 실리카 입자 형성</p> <p>2. 금속성 나노입자의 실리카 흡착, 안정화 - 금속성 나노입자는 표면안정화 물질이 없는 상황에서는 안정성이 떨어지므로, 지지체로 실리카를 써서 안정화 시킴. 기 합성된 여러 금속성 나노구조체를 실리카와 섞어 흡착시킨 물질을 합성함</p> <p><b>관련 연구성과</b> 논문 1. Synthesis of highly fluorescent silica nanoparticles in a reverse microemulsion through double-layered doping of organic fluorophores, <i>Journal of Nanoparticle Research</i>, <b>2013</b>, <i>15</i>, 1609. (SCI, 주저자) 2. Facile synthesis of spherical nanoparticles with a silica shell and multiple Au nanodots as the core, <i>Journal of Materials Chemistry A</i>, <b>2013</b>, <i>1</i>, 5408. (SCI, 주저자) 특허출원 1. 안정화된 고발광 귀금속 나노클러스터가 도핑된 이중층 실리카 나노입자 및 그 제조방법 (10-2012-0122865)</p>
<p>2013년 1월 ~ 2013년 6월</p>	<p>나노촉매 를 이용한 바이오매스 유래의 단량체 전환</p>	<p>1. 알콜이나 알데하이드의 호기성 산화반응 2. 수소화반응 - 산소나 수소를 적당한 압력으로 가해주는 실험환경에서 전환 대상의 바이오매스를 촉매반응용기에 기 합성된 나노촉매와 함께 가해주고 적당 반응조건 (압력, 온도)를 맞추어 반응 시킨후 생성된 물질을 크로마토그래피의 방식을 통해 생성수율 측정 - 반응 후 회수한 나노촉매를 같은 반응에 다시 이용하는 방식으로 안정도와 반응효율 감소율 측정</p> <p><b>관련 연구성과</b> 논문 1. Facile synthesis of spherical nanoparticles with a silica shell and multiple Au nanodots as the core, <i>Journal of Materials Chemistry A</i>, <b>2013</b>, <i>1</i>, 5408. (SCI, 주저자)</p>
<p>2013년 6월 ~ 2013년 8월</p>	<p>연구결과 정리</p>	<p>1. 자료조사 2. 논문준비</p> <p><b>연구결과 정리는 각 연구내용이 마무리된 후 수시로 진행함</b></p>

## 2. 평가의 착안점 및 기준에 입각한 연구개발목표의 달성도와 관련분야의 기술발전의 기여도

금번 연구에는 연구팀이 보유하고 있는 나노구조체 합성에 관련된 고유 기술을 연계 발전시키면서, 바이오매스 전환에 응용가능성이 큰 나노구조체의 합성과, 개발된 나노촉매의 바이오매스 단량체 전환반응에의 응용을 연구목표로 하여 연구를 진행하여 왔으며 연구목표의 달성을 위한 세부 연구주제로 나노촉매 후보물질의 개발과, 나노촉매를 이용한 바이오매스 전환반응의 연구수행을 진행하여 왔다. 진행된 연구내용은 연차별 연구개발의 목표 및 내용에 정리한 부분과 거의 일치하게 진행되어 왔다. 특히 관련 연구 평가시 우선적으로 얼마나 다양한 금속성 나노촉매가 독창적인 방법으로 합성이 되었는가가 중요 착안점이 될 수 있으리라 여겨지며 이 부분에 대하여 연구내용에서 정리한 대로 다양한 나노구조체를 새롭게 개발된 합성법으로 형성한 결과를 보였다. 또한 합성된 나노구조체가 어떠한 구조적, 물리화학적 성질을 지니는가 하는 점도 중요한 점검부분이 될 수 있으며 우리 연구팀은 금번 연구과제를 진행하며 합성해 온 나노구조체의 형태적 성질과 더불어 다양한 물리적 성질을 밝히기 위해 여러 방법들을 이용, 형성된 나노구조체의 여러 가지 성질을 보다 자세히 분석해 내었다. 아울러 화학적 성질 중 특히 촉매반응성에 초점을 맞춰 분석하였다. 본 연구과제의 핵심 목표의 하나인 는 바이오매스 전환 반응에 이용될 수 있는 나노촉매를 찾기 위하여 합성한 나노구조체를 관련 촉매반응에 적용하고 또한 중요한 바이오매스 유래물질의 화학적 전환반응에 적용시켜, 특정 나노구조체가 전환율과 회수율 그리고 반응에서의 안정성을 매우 높게 보임을 확인하였다. 이는 당초 효율적인 촉매작용을 하는 지를 연구하고자 하는 평가의 기준에 부합한다고 할 수 있다. 단기간의 연구진행이지만 독창적인 아이디어로 진행되는 연구이고, 그 응용의 측면에 큰 영향 줄 수 있는 만큼 연구에 의해 얻어질 가시적 연구성과를 기대하였으며, 당초 정량적 목표로 최소 3편 이상의 SCI 논문 게재와 1편 이상의 특허출원을 목표로 하였고 이러한 목표가 달성 되는지와 관련하여서도 평가의 주요 기준이 될 수 있을 것으로 여겼다. 실제 본 과제를 직접 사사한 연구결과는 4편의 SCI 논문이 이미 출판되었고, 촉매반응과 관련된 SCI 논문을 추가로 기대하고 있으며 3편의 관련 기술 특허도 출원하였다. 연구책임자로서 종합적으로 판단할 때 정성적, 정량적 부분 모두 당초 세웠던 연구개발목표를 달성하였다고 여겨지며, 특히 연구 성과로 제출된 SCI 논문들이 관련분야에서 상위권에 위치한 논문들이고, 특허출원된 기술도 독창적인 점을 감안할 때 종합적으로 관련분야의 기술발전에 크게 기여할 수 있을 것으로 평가된다.

3. 기술개발의 평가방법 및 평가항목

평가항목	비중 (%)	연구개발전 국내외 수준	평가방법
<p>1. 특정 나노구조체의 독창적 합성법 개발</p>	<p>30</p>	<p>여러 형태의 나노구조체 합성법 개발됨</p>	<p>1. 표면적이 넓은 금 나노입자의 합성                      - 기존에 나노입자 형성에 이용되지 않은 계면활성제의 이용을 통한 합성법의 독창성 확보.                      ; 관련 기술개발 내용 - 3.1.1 크기조절 가능한 표면적이 넓은 금 나노입자의 합성, 3.1.3. CTAC과 Salicylate 음이온의 수용액상 혼합물을 소프트 템플레이트로 이용하여 크기가 조절되는 양추형 금 나노입자의 합성, 3.1.4. 금 나노환상체의 합성과 공동(空洞)의 금 구조체가 형성되는 형성메커니즘을 규명</p> <p>2. 이중 금속성 나노입자의 합성                      - 구형, 삼각형의 150nm 이하의 크기를 가지는 나노크기의 금/팔라듐, 금/플라티늄 이중 금속성 입자 합성.                      - 이중 금속의 함유량 변화에 따른 나노입자의 형태 변화.                      ; 관련 기술개발 내용 - 3.1.2 금 core/팔라듐 shell의 이중금속성 나노물질의 결정화 과정 조절과 촉매 반응에의 이용</p> <p>3. 실리카 재질의 금속성 나노촉매 지지체로의 이용                      - 두 개 이상의 나노크기의 금 입자 (10 nm 이하)를 실리카 내부로 도핑 시킬 수 있는 기술 개발                      ; 관련 기술개발 내용 - 3.1.5 양친매성(amphiphilic), 고분자성 계면활성제를 이용한 역마이셀를 이용하여 다중 금입자가 도핑된 실리카 나노입자의 합성과 응용성 연구, 3.1.6 안정화된 고발광 귀금속 나노클러스터 (나노점)가 도핑된 이중층 실리카 나노입자 및 그 제조방법, 3.1.7. 형광물질의 이중층 도핑에 의한 형광성 실리카 나노입자의 합성</p> <p><b>해당 평가항목 종합적 달성도 평가 : 100%</b></p>



<p>2. 개발된 나노구조체의 바이오매스 전환 촉매로의 응용가능성 확보</p>	<p>30</p>	<p>바이오매스 응용가능성이 목적인 나노구조체의 예는 드물</p>	<p>- 일반적인 금나노입자 (150nm 이하)가 가지는 표면적의 150% 이상의 표면적을 가질 수 있도록 표면의 조절이나 다공성을 보유하게 합성.</p> <p><i>관련 기술개발 내용 - 3.1.1 크기조절 가능한 표면적이 넓은 금 나노입자의 합성 (구형의 나노구조체보다 표면적이 넓으며 바이오매스 유래 단량체의 흡착에 유리한 표면의 성질을 가질 수 있도록 합성함)</i></p> <p>- 이중금속성 나노구조체의 구조적, 물리·화학적 성질의 이해</p> <p><i>관련 기술개발 내용 - 3.1.2 금 core/팔라듐 shell의 이중금속성 나노물질의 결정화 과정 조절과 촉매반응에의 이용</i></p> <p>- 나노구조체를 실리카에 흡착시켜 최소 5번 이상의 바이오매스 전환반응을 진행한 후에도 안정한 촉매물질 형성</p> <p><i>관련 기술개발 내용 - 3.2.2 호기성 산화반응 (Au/RLNP나노촉매를 5번 이상 회수하여 반복적으로 호기성 산화 HMF 전환반응을 진행한 후에도 전환율이 떨어지지 않고 안정함을 확인)</i></p> <p>- 나노구조체의 기능적, 구조적 성질이 바이오매스 전환반응에 응용 가능하도록 설계 되었는가.</p> <p><i>관련 기술개발 내용 - 3.1 (나노구조체의 표면적을 넓히거나 지지체에 공동을 생성하는 등의 방법으로 바이오매스 전환반응에 응용 가능하도록 설계하고 합성하는데 성공함)</i></p> <p><b>해당 평가항목 종합적 달성도 평가 : 100%</b></p>
---	-----------	--------------------------------------	---

<p>3. 개발된 나노구조체의 바이오매스 전환반응에서의 높은 효율성</p>	<p>30</p>	<p>바이오매스 전환반응에 효율적인 나노촉매의 예는 드물음</p>	<p>1. 알콜이나 알데하이드의 호기성 산화반응에서 기존에 알려진 바이오매스 전환반응의 조건하에서 동일한 수율을 보이는 반응을 통해 기존에 알려진 전환속도와 재사용 가능성의 20% 이상 향상.</p> <p><b>관련 기술개발 내용 - 3.2.2 호기성 산화반응 (HMF의 호기성 산화반응을 통한 전환반응에서 기존에 보고된 금 나노촉매의 실험의 경우에 비해 산소의 압력을 10%밖에 가하지 않았으나 거의 100%에 가까운 전환율을 여전히 보이게 됨을 확인함. 또한 실리카 지지체를 이용하는 방식으로 재사용시에도 촉매가 안정하게 유지되면서 전환율이 감소하지 않음이 확인됨)</b></p> <p>2. 수소화 반응에서는 50% 이상 전환이 되지 않는 바이오매스 전환반응을 타겟으로 하여 50%를 넘는 수율을 보일 수 있는 촉매 개발</p> <p><b>관련 기술개발 내용 - 3.1.5 양친매성(amphiphilic), 고분자성 계면활성제를 이용한 역마이셀를 이용하여 합성된 다중 금입자가 도핑된 실리카 나노입자를 이용, 3.2.1 수소화반응에서의 촉매작용. (Multi-Au@SiO<sub>2</sub> NPs의 실리카층에 공동을 가하는 방식으로 수소화반응 기질이 다중 금입자로의 접근에 유용하게 하여 70% 이상 타겟 수소화반응의 촉매작용이 향상되도록 함)</b></p> <p><b>해당 평가항목 종합적 달성도 평가 : 100%</b></p>
<p>4. 개발된 나노촉매의 산업화 가능 여부</p>	<p>10</p>	<p>나노촉매가 바이오매스 전환반응으로의 산업화된 예는 없음</p>	<p>- 개발된 나노구조체가 추후 추가연구를 통해 산업화 가능성을 보이는가의 여부</p> <p><b>나노구조체의 합성법과 구조, 그리고 물리화학적 성질과 촉매작용에 기반한 국내특허출원을 3편 진행함으로서 관련 기술과 형성된 나노구조체의 경제적 이용성을 위한 기반 마련</b></p> <p><b>해당 평가항목 종합적 달성도 평가 : 80%</b></p>
<p><b>종합적 달성도 평가 : 98% / 100%</b></p>			

## 제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

- \* 실용화·산업화 계획(기술실시 등)
- \* 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획 등
- \* 특허, 품종, 논문 등 지식재산권 확보계획 등
- \* 추가연구, 타연구에 활용 계획 등
- \* 연구기획사업 등 사업별 특성에 따라 목차는 변경 가능함

### 가. 연구개발계획서 협약시 연구성과 목표와 달성도

(단위 : 건수)

구분	특허		신품종				(예시) 유전자원 등록	논문		기타
	출원	등록	품종명 명칭등록	품종생산 수입판매 신고	품종보호			SCI	비SCI	
					출원	등록				
연구성과 목표	1						3			
달성된 연구성과	3						4			

#### ■ 구체적인 연구성과 목표와 연구성과의 비교

- 특허출원 1건 목표 // **3건 달성**: 나노물질의 크기와 성질을 직접 촉매반응과 연관시켜 바이오매스 전환반응에서 효율성을 가지는 나노물질의 합성과 이용에 관련된 핵심기술의 특허출원을 목표로 하였고 차후 진행될 연구에서 특허기술을 구체화 할 수 있는 토대를 마련토록 하는 것이 당초 목표임. 촉매반응에 효율적으로 이용될 수 있는 여러 나노구조체의 합성법에 관련된 특허를 당초 목표보다 훨씬 상회한 수로 출원함.
- SCI 논문 3편 목표 // **4편 달성**: 독특한 형태의 나노물질의 합성법과 성질 보고, 나노구조체의 구조적, 물리·화학적 성질 연구, 바이오매스 전환과 연결되는 촉매 반응에의 이용성 등에 관련된 SCI 논문을 협약 당시의 목표에 훨씬 상회하는 수를 출판함. 특히 출판된 SCI 논문은 JCR에서 산정하는 분야별 순위를 고려할 때, 재료분야의 전체 1등급 (Q1-3편) 혹은 2등급 (Q2-1편)에 해당하는 SCI 논문들로 높은 수준의 논문들이라고 평가할 수 있음.

## 제 6 장 최종보고서의 수정/보완 사항

※최종평가의견 중 수정, 보완사항으로 [나노입자 촉매를 이용한 바이오매스 또는 단량체의 전환 기술 및 산업화 사례를 정리하여 본 연구개발 과제의 결과의 향후 발전 방향을 제시할 수 있도록 보완] 이라는 사항이 있었음.

- 1) 나노촉매를 이용하여 바이오매스나 바이오연료의 개발반응에 이용하는 연구논문은 약 40편 정도 검색이 되었으나 대부분 기존의 불균일 촉매의 활성과 비교하는 정도에 그쳤으며 대부분 구형의 나노입자를 나노촉매로 사용하는 연구보고였음.
- 2) 국내 제품생산 및 시장 현황:
  - 국내 시장 분석결과 바이오매스를 유래물질로 하여 나노입자 촉매를 이용하여 완전히 화학적인 방법으로 처리하여 제품화하여 생산 및 판매한 예는 아직 없음
  - 바이오매스 전환반응에 국한을 시키지 않더라도 나노촉매 자체도 국내에서는 아직 제품생산의 예가 없음
- 3) 국외 제품생산 및 시장 현황
  - 국외 시장 분석결과 바이오매스를 화학적인 방법으로 처리하여 제품화 하기위한 생산 설비의 예가 있긴 하나 아직은 드뭄. 그러나 대체에너지나 새로운 원료물질로 점점 각광받고 있으면서 전략적 연구를 진행하고 있는 것으로 파악됨.
  - 국외에서 나노촉매를 상업화한 예는 매우 드물지만 찾을 수 있으나 바이오매스 유래 물질의 전환반응에 이용되는 나노입자 촉매의 산업화 사례는 없음
- 4) 본 연구개발 과제의 결과의 향후 발전방향
  - 국내 및 국외시장 분석결과 바이오매스 전환반응을 통해 화학적으로 생성된 제품의 생산 및 판매는 아직 활발히 이루어지지 않았으나 대체에너지나 새로운 원료물질로 점점 각광받고 있는 연구이므로, 독창적인 나노기술이 접목되는 방향으로 여러 가지 면으로 이점을 보이는 화학적 공정에 관련된 연구개발을 추진하면 관련 기술과 개발 소재의 산업화가 충분히 가능할 것으로 생각됨.
  - 나노촉매에 관련된 기존 연구는 나노테크놀로지의 관심을 반영하여 상당히 많으나 대부분 구형의 나노입자가 이용되어 왔으며, 비등방성의 나노구조체를 촉매로 이용한 경우는 극히 드뭄. 아울러 촉매작용에 관련된 연구에서도 몇 가지의 타겟반응을 통하여서 실험실 내의 수준 반응의 촉매작용의 가능성을 보여 주는 연구에 치중되어 있음. 따라서 본 연구과제에서 개발한 비등방성 혹은 이중금속성 나노촉매나, 실리카 지지체의 이용에 관련된 연구는 구조적, 촉매적 특성 연구 자체만으로 독창성을 가지며, 아울러 나노촉매의 개발부터 실제 공정에서의 응용성을 보이는 연구를 추가 연구를 통해 지속적으로 추진할 경우 그 연구결과의 영향력이 매우 클 것으로 예상됨.

- 국내 및 국외시장 분석결과 바이오매스 유래물질의 화학적 전환반응을 통해 생성된 제품의 생산 및 판매는 아직 활발히 이루어지지 않았으나 대체에너지나 새로운 원료물질로 점점 각광받고 있는 연구이므로, 본 연구과제에서는 기존 추구방향에 비해 보다 독창적인 나노기술이 접목되는 방향으로 연구를 추진하여 원천기술 확보와 새로운 공정 개발을 통한 플랫폼 화합물을 생산하는 것이 가능할 것임.
- 바이오매스 전환반응 뿐 아니라 일반적 화학공정에 이용되는 나노촉매가 상용화 된 경우는 극히 드물. 따라서 나노촉매 합성과정에서 제기될 수 있는 몇 가지 결점 보완에 관련된 연구만 병행된다면 (예, 촉매활성이 좋은 특정형태의 나노촉매의 대량생산에서의 낮은 경제적 효율성 등) 나노촉매 자체를 제품화 하는 것이 충분히 가능할 것으로 여겨지며 이후의 연구를 통해 충분히 상업성이 있다고 생각됨.

## 연구개발보고서 초록

과 제 명	(국문) 바이오매스 전환반응에 이용 가능한 새로운 나노촉매의 개발				
	(영문) Development of New Nanocatalysts for Biomass Conversion				
주 관 연구 기관	한림대학교 산학협력단		주 관 연 구 자 책 임 자	(소속) 한림대학교 화학과	
참 여 기 업				(성명) 유 효 중	
총 연구개발비 (30,000 천원)	계	30,000 천원	총 연 구 기 간	2012. 08. 10. ~ 2013. 08. 09. (12개월)	
	정부출연 연구개발비	30,000 천원	총 참 여 연 구 원 수	총 인 원	5
	기업부담금			내부인원	5
	연구기관부담금			외부인원	
<p>○ 연구개발 목표 및 내용</p> <p>- 바이오매스 유래 단량체를 산업적으로 유용한 고부가가치성 화합물로 전환하기 위한 단계에서 이용 가능성이 높은 나노촉매를 개발한다. 바이오매스 유래물질을 이용한 화학적 공정에서 환경오염 요인을 최소화하고 극소량으로 최대의 전환효과를 내며 회수가 용이한 새로운 불균일 촉매를 개발하기 위한 연구를 위해 나노테크놀로지를 접목시켜 직접적으로 이용가능한 비등방성 나노구체를 합성하고 바이오매스 전환반응에서 촉매로의 응용 가능성을 찾는다. 특히 바이오연료 활용이라고 하는 주요 목표를 위해 바이오매스 전환에 직접적으로 이용이 가능한 촉매를 개발, 이용한다.</p> <p>○ 연구결과</p> <p>바이오매스 유래 단량체의 전환과정에 이용가능한 나노촉매 후보물질을 개발하기 위해 표면적이 넓은 금 나노입자를 합성하였고, 다양한 형태의 금속성 나노구조체를 독특한 합성법을 이용하여 개발하였으며 이중 금속성 나노입자를 성공적으로 합성하였고, 실리카 재질을 지지체로 이용하기 위해 나노입자를 도핑시키거나 공동구조를 만들었다. 아울러 합성된 나노구조체의 물리/화학적 성질이 체계적으로 분석되었다. 합성된 나노구조체가 촉매로서 효율적으로 작용하는지 확인하기 위해 수소화 반응을 진행하여 훨씬 효과적인 촉매 구조를 찾아냈고, 바이오매스 단량체의 호기성 산화반응을 통한 전환반응을 진행하여 여러 합성된 나노구조체 중 전환율이 높고 안정하며 회수하여 재활용이 높은 나노촉매를 얻어 낼 수 있었다.</p> <p>○ 연구성과 활용실적 및 계획</p> <p>나노물질의 크기와 성질을 직접 촉매반응과 연관시켜 바이오매스 전환반응에서 효율성을 가지는 나노물질의 합성과 이용에 관련된 핵심기술에 관련한 특허를 3편 출원하였으며 향후 특허기술을 구체화시킬 계획이다. 독특한 형태의 나노물질의 합성법과 성질 보고, 나노구조체의 구조적, 물리·화학적 성질 연구, 바이오매스 전환과 연결되는 촉매 반응에의 이용성등의 내용으로 재료분야의 상위권 SCI 논문들을 4편 게재하였으며 관련 내용은 이후 나노기술 측면에서 확장하여 추가 연구를 진행할 수 있을 것으로 기대된다.</p>					

[별첨 2]

## 자체평가 의견서

연구개발분야		과제구분	<input type="checkbox"/> 지정공모과제 <input checked="" type="checkbox"/> 자유응모과제	관리번호	112029-1
연구과제명	바이오매스 전환반응에 이용 가능한 새로운 나노촉매의 개발				
주관연구기관	한림대학교 산학협력단				
연구담당자	주관연구책임자	유 효 중			
	협동/위탁/세부 연구책임자	기관(부서)		성명	
		기관(부서)		성명	
		기관(부서)		성명	
		기관(부서)		성명	
연구기간	총 기간	2012. 08. 10. ~ 2013. 08. 09. (12개월)	당해년도기간	2012. 08. 10. ~ 2013. 08. 09. (12개월)	
연구비(천원)	총 규모	30,000	당해년도규모	30,000	

1. 연구는 당초계획대로 진행되었는가?

당초계획 이상으로 진행       계획대로 진행       계획대로 진행되지 못함

○ 계획대로 수행되지 않은 원인은?

2. 당초 예상했던 성과는 얻었는가?

예상외 성과 얻음       어느 정도 얻음       얻지 못함

3. 연구과정 및 성과가 농림어업기술의 발전·진보에 공헌했다고 보는가?

공헌했음       현재로서 불투명함       그렇지 않음

4. 경제적인 측면에서 농림어가의 소득증대에 공헌했다고 보는가?

- 공헌했음                       현재로서 불투명함                       그렇지 않음

5. 얻어진 성과와 발표상황

5-1 경제적 효과

- 기술료 등 수익                      수 익 :  
 기업 등에의 기술이전                      기업명 :  
 기술지도 등                      기업명 :

5-2 산업·지식재산권 등

- 국내출원/등록                      출원 3 건,                      등록                      건  
 해외출원/등록                      출원                      건,                      등록                      건

5-3 논문게재·발표 등

- 국내 학술지 게재                      건  
 해외 학술지 게재                      4                      건  
 국내 학·협회 발표                      건  
 국내 세미나 발표                      건  
 기 타                      건

5-4 인력양성효과

- 석 사                      1                      명  
 박 사                      명  
 기 타                      명

5-5 수상 등

- 있 다                      상 명칭 및 일시 :  
 없 다

5-6 매스컴 등의 PR

- 있 다                      1                      건  
 없 다



6. 연구개발착수 이후 국내 다른 기관에서 유사한 기술이 개발되거나 또는 기술 도입함으로 연구의 필요성을 감소시킨 경우가 있습니까?

- 없다                       약간 감소되었다                       크게 감소되었다

○ 감소되었을 경우 구체적인 원인을 기술하여 주십시오?

7. 관련된 기술의 발전속도나 추세를 감안할 때 연구계획을 조정할 필요가 있다고 생각하십니까?

- 없다                       약간 조정필요                       전반적인 조정필요

8. 연구과정에서의 애로 및 건의사항은?

(※ 아래사항은 기업참여시 기업대표가 기록하십시오)

1. 연구개발 목표의 달성도는?

- 만족                       보통                       미흡

(근거 : \_\_\_\_\_ )

2. 참여기업 입장에서 본 본과제의 기술성, 시장성, 경제성에 대한 의견

가. 연구성과가 참여기업의 기술력 향상에 도움이 되었는가?

- 충분                       보통                       불충분

나. 연구성과가 기업의 시장성 및 경제성에 도움이 되었는가?

- 충분                       보통                       불충분

3. 연구개발 계속참여여부 및 향후 추진계획은?

가. 연구수행과정은 기업의 요청을 충분히 반영하였는가?

충분                       보통                       불충분

나. 향후 계속 참여 의사는?

충분                       고려 중                       중단

다. 계속 참여 혹은 고려중인 경우 연구개발비의 투자규모(전년도 대비)는?

확대                       동일                       축소

4. 연구개발결과의 상품화(기업화) 여부는?

즉시 기업화 가능     수년 내 기업화 가능     기업화 불가능

5. 기업화가 불가능한 경우 그 이유는?

구 분	소 속 기 관	직 위	성 명
주관연구책임자	한림대학교 산학협력단	조교수	유효종 <i>Hyosung Ju</i> (인)
참여기업대표			(인)

[별첨 3]

## 연구결과 활용계획서

### 1. 연구과제 개요

사업추진형태	<input checked="" type="checkbox"/> 자유응모과제 <input type="checkbox"/> 지정공모과제	분 야	생명산업기술개발	
연구과제명	바이오매스 전환반응에 이용 가능한 새로운 나노촉매의 개발			
주관연구기관	한림대학교 산학협력단		주관연구책임자	유효종
연구개발비	정부출연 연구개발비	기업부담금	연구기관부담금	총연구개발비
	30,000,000 원			30,000,000 원
연구개발기간	2012. 08. 10. ~ 2013. 08. 09. (12개월)			
주요활용유형	<input type="checkbox"/> 산업체이전 <input checked="" type="checkbox"/> 교육 및 지도 <input type="checkbox"/> 정책자료 <input type="checkbox"/> 기타(                      ) <input type="checkbox"/> 미활용 (사유:                      )			

### 2. 연구목표 대비 결과

당초목표	당초연구목표 대비 연구결과
① 특정 나노구조체의 독창적 합성법 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 기존에 나노입자 형성에 이용되지 않은 계면활성제의 이용을 통해 표면적이 넓은 금 나노구조체와 여러 비등방성 나노구조체 합성 성공</li> <li>- 이중 금속성 나노입자의 합성과 분석, 촉매적 이용성 연구</li> <li>- 실리카 재질의 금속성 나노촉매 지지체로 이용하고, 다양한 다중 나노입자 내포된 구형의 실리카입자 형성 성공</li> </ul>
② 개발된 나노구조체의 바이오매스 전환 촉매로의 응용가능성 확보	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 구형의 나노구조체보다 표면적이 넓으며 바이오매스 유래 단량체의 흡착에 유리한 표면의 성질을 가질 수 있도록 합성</li> <li>이중금속성 나노물질의 결정화 과정 조절과 촉매반응에의 이용</li> <li>- 바이오매스 유래 단량체의 호기성 산화반응에서 성능이 뛰어나고 안정하며 회수성이 좋은 나노구조체 확인</li> <li>- 나노구조체의 표면적을 넓히거나 지지체에 공동을 생성하는 등의 방법으로 바이오매스 전환반응에 응용 가능하도록 설계하고 합성하는데 성공</li> </ul>
③ 개발된 나노구조체의 바이오매스 전환반응에서의 높은 효율성 테스트	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 바이오매스 유래 단량체의 호기성 산화반응에서 성능이 뛰어나고 안정하며 회수성이 좋은 나노구조체 확인</li> <li>- 수소화반응에서의 촉매작용에서 개발된 나노구조체의 실리카층에 공동을 가하는 방식으로 수소화반응 기질이 다중 금입자로의 접근에 유용하게 하여 수소화반응의 촉매작용이 향상되도록 함</li> </ul>
④ 개발된 나노촉매의 산업화 가능 여부	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 나노구조체의 합성법과 구조, 그리고 물리화학적 성질과 촉매작용에 기반한 국내특허출원을 3편 진행함으로써 관련 기술과 형성된 나노구조체의 경제적 이용성을 위한 기반 마련</li> </ul>

\* 결과에 대한 의견 첨부 가능

### 3. 핵심기술

구분	핵심기술명
①	금나노환상체 및 그 합성방법 (특허출원: 10-2013-0062229, SCI 논문 <i>Journal of Nanoscience and Nanotechnology</i> , <b>2013</b> , <i>13</i> , 2922)
②	크기 제어 가능한 양추형 금 나노결정 합성방법 (특허출원: 10-2013-0027057, SCI 논문 <i>Nanoscale</i> , <b>2013</b> , <i>5</i> , 6708)
③	안정화된 고발광 귀금속 나노클러스터가 도핑된 이중층 실리카 나노입자 및 그 제조방법 (특허출원: 10-2012-0122865)
④	소수성 유기물질을 함유하는 이중층 실리카 나노입자 및 그 제조방법 (SCI 논문 <i>Journal of Nanoparticle Research</i> , <b>2013</b> , <i>15</i> , 1609)
⑤	다중 금 나노닷 코어와 실리카 외각으로 이루어진 구형 나노입자 및 그 합성방법 (SCI 논문 <i>Journal of Materials Chemistry A</i> , <b>2013</b> , <i>1</i> , 5408)
⑥	표면이 거친 금 나노입자의 촉매적 이용성
⑦	이중금속성 나노입자의 합성과 성질
⑧	금 나노촉매의 바이오매스 유래 단량체의 전환반응에의 이용 기술

#### 4. 연구결과별 기술적 수준

구분	핵심기술 수준					기술의 활용유형(복수표기 가능)				
	세계 최초	국내 최초	외국기술 복제	외국기술 소화·흡수	외국기술 개선·개량	특허 출원	산업체이전 (상품화)	현장애로 해결	정책 자료	기타
①의 기술	v					v				
②의 기술	v					v				
③의 기술	v					v				
④의 기술	v									
⑤의 기술	v									
⑥의 기술	v									
⑦의 기술				v						
⑧의 기술				v						

\* 각 해당란에 v 표시

#### 5. 각 연구결과별 구체적 활용계획

핵심기술명	핵심기술별 연구결과활용계획 및 기대효과
①의 기술	금 성분 환상구조의 촉매적 응용성 연구, 표면적 증가효과 기대
②의 기술	계면활성제의 조절에 의해 합성되는 나노구조체의 형태를 조절함으로써 형태에서 발현되는 응용성을 필요에 맞게 얻어낼 수 있을 것으로 기대됨
③의 기술	고발광 나노클러스터의 합성법을 이용해 새로운 나노클러스터를 지속적으로 합성 가능하고, 고발광의 나노클러스터가 도핑된 실리카 입자는 바이오 센서 에서의 응용성을 가질것으로 기대됨
④의 기술	소수성 유기물의 실리카 나노입자 내부로의 효율적 도핑을 통해, 발광성의 실리카 입자나 기능성 실리카입자를 제조할 수 있으므로 관련 기술을 산업적으로 이용 가능할 것으로 기대됨
⑤의 기술	여러개의 금 나노입자를 구형의 실리카 나노입자에 도핑시킴으로써 실리카 재질이 가지는 여러 장점을 부여할 수 있고, 금 나노입자의 성질을 이용할 수 있으며 아울러 근접한 거리에 배열되는 금 나노입자의 상호작용을 이용할 수 있을 것으로 기대됨.
⑥의 기술	바이오매스 유래 단량체의 호기성 산화반응 전환에 효과적인 촉매작용을 보이는 표면적이 넓은 금 나노입자의 향후 촉매로서의 활용성 기대됨.
⑦의 기술	이중금속성 나노입자의 결정화 과정을 반응물과 계면활성제의 상호작용에 의해 조절 가능하다는 연구 내용은 향후 응용성이 큰 이중금속성 나노입자의 형성을 보다 효율적으로 진행 할 수 있을 것으로 기대됨.
⑧의 기술	특정 바이오매스 유래 단량체의 전환반응 뿐 아니라 보다 다양한 물질의 전환반응을 개발되는 나노구조체, 혹은 지지체와의 결합된 구조체를 촉매로 이용하여 효율적이고 경제적으로 진행할 가능성이 높으며 지속적인 연구과제 진행이 기대됨.

## 6. 연구결과의 기술이전조건(산업체이전 및 상품화연구결과에 한함)

- 해당사항 없음

핵심기술명 <sup>1)</sup>			
이전형태	<input type="checkbox"/> 무상 <input type="checkbox"/> 유상	기술료 예정액	천원
이전방식 <sup>2)</sup>	<input type="checkbox"/> 소유권이전 <input type="checkbox"/> 전용실시권 <input type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타( )		
이전소요기간		실용화예상시기 <sup>3)</sup>	
기술이전시 선행조건 <sup>4)</sup>			

- 1) 핵심기술이 2개 이상일 경우에는 각 핵심기술별로 위의 표를 별도로 작성
- 2) 전용실시 : 특허권자가 그 발명에 대해 기간·장소 및 내용을 제한하여 다른 1인에게 독점적으로 허락한 권리  
통상실시 : 특허권자가 그 발명에 대해 기간·장소 및 내용을 제한하여 제3자에게 중복적으로 허락한 권리
- 3) 실용화예상시기 : 상품화인 경우 상품의 최초 출시 시기, 공정개선인 경우 공정개선 완료시기 등
- 4) 기술 이전 시 선행요건 : 기술실시계약을 체결하기 위한 제반 사전협의사항(기술지도, 설비 및 장비 등 기술이전 전에 실시기업에서 갖추어야 할 조건을 기재)