(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0099260
(43) 공개일자 2022년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/00 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
C07C 5/03 (2006.01) *C07C 5/13* (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01) *C10G 45/60* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/00 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0001289
(22) 출원일자 2021년01월06일
심사청구일자 2021년01월06일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이은열
서울특별시 강남구 광평로34길 55, 104동 802호(수서동, 강남데시앙포레아파트)
판 듀 푸엉
경기도 용인시 기흥구 서그내로15번길 13-14, 205호(서천동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위병갑

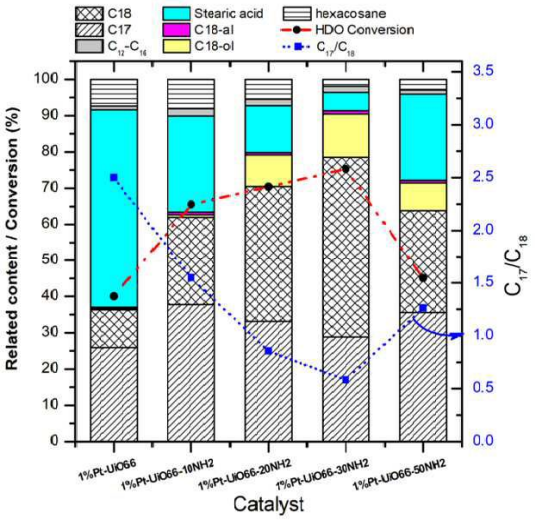
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **개질된 UiO-66의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속-유기 골격체에 아미노기 및 카르복실기를 결합시켜 제조한 UiO-66 촉매 및 이의 수첨탈산소 반응 용도에 대한 것이다.

대 표 도 - 도9



(52) CPC특허분류
B01J 37/02 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
C07C 31/125 (2013.01)
C07C 5/03 (2013.01)
C07C 5/13 (2013.01)
C10G 3/44 (2013.01)
C10G 3/50 (2013.01)
C10G 45/60 (2013.01)
(72) 발명자
김진수
경기도 성남시 분당구 수내로 206, 305동 1302호(수내동, 푸른마을)

레 반 뉴
경기도 수원시 영통구 매영로 415번길 48, B04호(영통동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711105541
과제번호 2015M3D3A1A01064882
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 C1 가스리파이너리 사업
연구과제명 메탄-메탄올 전환 플랫폼 균주 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경희대학교
연구기간 2015.09.17 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711098153
과제번호 2019R1A2C1090693
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 산성 조건에서의 산소환원반응을 위한 MOF-기반 비귀금속계 촉매 설계 및 스케일업 생산
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간 2019.09.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

$ZrCl_4$ 용액과 테레프탈산 (TPA) 및 5-아미노 이소프탈산 (AIPA)을 포함하는 링커 용액을 혼합하는 제 1단계; 및

상기 혼합물을 마이크로웨이브 오븐에서 용매열 반응시키는 제 2단계;

를 포함하는, 개질된 UiO-66의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 $ZrCl_4$ 용액과 링커 용액은 1 내지 2 : 1 내지 5의 몰비로 혼합하는 것인, 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 링커 용액에서 TPA:AIPA는 90:10 내지 50:50의 몰 비율인 것인, 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제 2단계는 60 내지 150℃의 마이크로웨이브 오븐에서 5분 내지 30분 동안 가열하여 용매열 반응시키는 것인, 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 용매열 반응에 의해 생성된 슬러리 혼합물을 원심분리한 후 불순물을 제거하는 제 3단계를 추가 포함하는 것인, 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 개질된 UiO-66.

청구항 7

Pt, Ru, Pd, Ni, Co, Mo, Cu, Mn, Fe 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이 제6항의 개질된 UiO-66에 담지된 것인, 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 촉매는 환원된 것인, 촉매.

청구항 9

제7항의 촉매를 사용하는 것을 포함하는, 바이오매스-유래 지방산을 수첨탈산소화시키는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 바이오매스-유래 지방산은 올레산인 것인, 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, nC17/nC18의 비율이 감소하는 것인, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아미노기 및 카르복실기가 결합되어 개질된 UiO-66, 이의 제조방법 및 이의 용도에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재까지, 지방산의 촉매성 수첨탈산소화(catalytic hydro-deoxygenation; HDO)은 바이오-디젤 조성에서 산소를 제거하여 2세대 바이오디젤 생산을 위한 가장 유망한 업그레이드 공정 중 하나로 간주되고 있다. 그러므로, 이러한 종류의 2세대 바이오디젤은 이의 산화 안정성뿐만 아니라 높은 에너지값이 개선되고 동시에 더 높은 비율로 디젤과 혼합되었을 때 생-분해성 정도가 증가되었다. 일반적으로, 이-기능성 촉매 상에서 모델 화합물 지방산으로부터의 탈산소화가 HDO 공정 동안 3개 루트로 발생한다:

[0003] i) 산소가 물 분자로 제거되고 C_n 탄화수소를 생산하는 직접-수첨탈산소화;

[0004] ii) CO/CO_2분자의 형태에서 산소가 제거되고 C_{n-1}탄화수소를 생산하는 탈카르보닐화/탈카르복시화(DCOx).

[0005] 이들 중에서, 선호되는 경로는 HDO 공정의 반응 조건뿐만 아니라 금속상, 지지체 특성에 의해 영향을 받는다. Pt-기반 촉매에서의 올레산 HDO 공정이 이들 두 경로 모두 포함하여 이루어지지만, DCO 경로가 더 우세하여 최종 산물로서 헵타데칸을 생성한다. 지방산-함유 바이오매스를 정유 규모로 업그레이드하기 위해서는 오염원 (예를 들어, CO/CO_2)이 없을 뿐만 아니라 가능하다면 생산 스트림에서 많은 탄소수를 보전할 수 있도록 탈수소화 정도를 증가시키는 것이 필수적으로 고려되어야 한다. 그러므로, HDO 활성이 증가된 촉매의 개발을 위해, 탄소 손실이 없는 친환경적 직접-수첨탈산소화로의 선택성이 필요하다.

[0006] 우수한 조직 및 구조적 특성 및 루이스산 부위로 작용가능한 풍부한 비포화 금속 이온 때문에 최근 이십년간 외생 촉매 적용을 위한 새로운 다공성 물질로서 금속-유기 골격체 (MOF)가 각광받고 있다. 이들 중에서, UiO-66 (University of Oslo)가 잘 규정된 구조 및 넓은 표면적을 갖는 조절가능한 기공을 가지고 있어 금속 부위의 분산이 상당히 증가했을 때 MOF가 유망한 고형 지지체가 될 수 있도록 하므로, 촉매 수소처리 공정에 의해 바이오매스를 업그레이드할 수 있는 적절한 후보로 여겨지고 있다. 놀랍게도, 열 및 화학적 안정성이 이러한 Zr-기반 MOF에서 두드러지는데, 이는 12개 테레프탈릭 링커로의 강한 Zr-O 결합을 갖는 이차 빌딩 유닛(secondary building unit; SBU) $[ZrO_4(OH)_4]^{12+}$사이의 높은 위상적 연결성 때문이다.

[0007] 반면에, 이들의 장점들 중 하나는 구조 및 열 안정성에 유해하지 않으면서 UiO-66 구조의 많은 결함을 조절가능하게 유도할 수 있다는 것이다. 촉매 적용 관점에서, Zr^{4+}이온의 이상적인 팔면체 배위가 반응물과 연결되는 루이스산으로서 역할을 드러내지 않았기 때문에 인정되는 관련점이 있다. 일반적으로, 미싱-클러스터(missing-cluster) 결함 및 미싱-링커(missing-linker) 결함은 골격체에서 유도되는 결함에 대한 두 가지 접근법이다. 미싱-클러스터 결함은 클러스터의 제거 및 인접 클러스터에서 하나의 배위 결손이 이탈하는 이의 통합 링커 때문이다. 미싱-링커 결함이 골격체에서 발생하면, 통합된 결손을 갖는 두 개의 인접한 금속 클러스터 뒤로 이탈한다. 두 결함 모두 UiO-66 구조에서 개방 루이스산으로서 역할을 하며, 이는 바이오매스 업그레이드를 위한 촉매 공정에서 결정적인 특성 중 하나이다.

[0008] 게다가, UiO-66의 가장 유망한 특성은 다양한 적용을 위해 다른 기능기를 첨가하거나 교체하여 화학 특성을 조절가능하게 변화시킬 수 있는 것이다. 그러므로, 성능 개선을 위한 UiO-66의 기능화가 최근 촉매 분야에서 각광받고 있다다. 예를 들어, -Br 및 -NH_2기를 UiO-66의 유기 링커(테레프탈산)으로 도입하면 순수한 UiO-66의 열안정성을 증가시킬 뿐만 아니라, UiO-66 골격체의 루이스 산성 과 조절가능한 기공성을 가속화시킬 수 있다. 바이오매스 업그레이드 적용에서는, 지방산의 에스테르화를 위한 UiO-66의 촉매 성능은 루이스산 부위로서 비통합된 금속 센터에 가까운 위치 때문에 아미노산-기능기의 농도로 증가했다. 따라서, 이의 이기능성 산-염기 활성화는 산 부위에서 지방산 기질 및 염기 부위로서 -NH2 기 상의 메탄올의 흡착을 통해 에스테르 형성을 증가시킨다. 또한, 이중 산/염기 촉매는 벤즈알데하이드 및 헵타날 사이의 교차-알돌 축합을 증가시킨다고 보고되었으며, 케이지 내부의 염기성 아미노기가 축합 반응으로부터의 부산물 형성을 억제할 수 있어 촉매 안정성이 있다고 보고되었다.

[0009] 최근, 본 발명자들은 바이오매스-유래 지방산의 수첨탈산소화 공정을 위한 Pt/MIL-101 기반-촉매에 대한 연구결과를 발표하였으며, MOFs 물질이 플렉시블 구조, 다공 시스템 및 개질 후 조절가능한 산성 특성을 가지고 있어 바이오매스 업그레이딩을 위한 유망한 후보임을 발견하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2026328호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이에, 본 발명의 발명자들은 혼합 링커로서 5-아미노-이소프탈산을 사용하여 더 많은 산 부위를 생성하고 염기 부위로서 아미노기를 도입하여 지지체로서 신규 기반-UiO-66 물질을 설계하고 이의 촉매 활성이 개선됨을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 개질된 UiO-66, 이의 제조방법 및 이의 올레산 수첨탈산소화 반응 용도를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 $ZrCl_4$ 용액과 테레프탈산 (TPA) 및 5-아미노 이소프탈산 (AIPA)을 포함하는 링커 용액을 혼합하는 제 1단계; 및 상기 혼합물을 마이크로웨이브 오븐에서 용매열 반응시키는 제 2단계를 포함하는, 개질된 UiO-66의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 제조방법에 이해 제조된 개질된 UiO-66을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 Pt, Ru, Pd, Ni, Co, Mo, Cu, Mn, Fe 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이 제6항의 개질된 UiO-66에 담지된 촉매를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 촉매를 사용하는 것을 포함하는, 바이오매스-유래 지방산을 수첨탈산소화시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 개질된 UiO-66 촉매는 아미노기 결함(defect) 효과에 의해 올레산의 HDO 전환을 고효율로 진행할 수 있도록 촉매 성능이 향상되었다. 또한, nC17/nC18의 비율의 점진적인 감소와 탈카르보닐화/카르복실화반응에서 수첨탈산소화 반응으로의 전환을 촉진시킬 수 있어, 바이오 디젤에 포함된 산소를 제거하여 2세대 바이오 디젤로 업그레이딩에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 환원된 촉매 1%Pt/UiO-66 및 결함-UiO-66의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 2는 환원된 촉매 1%Pt/UiO-66 및 결함-UiO-66의 텍스쳐 특성에 관한 것이다: 기공 크기 분포 곡선이 있는 N_2 흡탈착 등온선.

도 3은 UiO-66 및 결함-UiO-66 지지체의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 환원된 1%Pt/UiO-66 및 결함-UiO-66 촉매의 FE-TEM 이미지이다.

도 5는 프레쉬 및 환원 1%Pt/UiO-66 및 결함-UiO-66 촉매의 Pt 4f XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 환원 Pt/기능화-UiO-66 촉매의 TPD-NH_3프로파일을 나타낸 것이다.

도 7은 환원 1% Pt/기능화-UiO-66 촉매의 O 1s 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은 환원 Pt/기능화-UiO-66 촉매의 TPD-CO_2프로파일을 나타낸 것이다.

도 9는 1%Pt/결함-UiO-66 촉매 상에서의 3시간 반응 후 올레산 (OLA)의 HDO 전환 및 산물의 상대적 함량을 나타낸 것이다. 반응조건: 300 ℃, 2MPa of hydrogen, 3 h of reaction.

도 10은 3시간의 HDO 반응 후 사용한 촉매의 FE-TEM 이미지 및 촉매 크기 분포를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 이하의 설명에 있어, 당업자에게 주지 저명한 기술에 대해서는 그 상세한 설명을 생략할 수 있다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다.

[0020] 따라서 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0021] 본 발명은 $ZrCl_4$ 용액과 테레프탈산 (TPA) 및 5-아미노 이소프탈산 (AIPA)을 포함하는 링커 용액을 혼합하는 제 1단계; 및 상기 혼합물을 마이크로웨이브 오븐에서 용매열 반응시키는 제 2단계를 포함하는, 개질된 UiO-66의 제조방법에 관한 것이다.

[0022] 순수 UiO-66은 유기리간드로서 TPA만 사용하나, 본 발명의 개질된 UiO-66은 유기리간드로서 TPA와 AIPA를 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0023] 상기 $ZrCl_4$ 용액과 링커 용액은 1 내지 2 : 1 내지 5의 몰비, 예를 들어, 1 : 1 또는 1: 5의 몰비로 혼합될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0024] 상기 링커 용액에서 TPA:AIPA는 90:10 내지 50:50의 몰 비율일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0025] 상기 제 2단계는 60 내지 150℃의 마이크로웨이브 오븐에서 5분 내지 30분 동안 가열하여 용매열 반응시키는 것일 수 있으며, 예를 들어, 120℃의 마이크로웨이브 오븐에서 10분 동안 용매열 반응시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0026] 상기 방법은 용매열 반응에 의해 생성된 슬러리 혼합물을 원심분리한 후 불순물을 제거하는 제 3단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0028] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 제조방법에 이해 제조된 개질된 UiO-66을 제공한다.

[0029] 또한, 본 발명은 Pt, Ru, Pd, Ni, Co, Mo, Cu, Mn, Fe 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이 본 발명에 따른 개질된 UiO-66에 담지된 촉매를 제공한다.

[0030] 상기 촉매는 금속의 담지 후 환원된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0032] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 촉매를 사용하는 것을 포함하는, 바이오매스-유래 지방산을 수첨탈산소화시키는 방법을 제공한다.

[0033] 상기 바이오매스-유래 지방산은 올레산일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0034] 상기 방법에 의해 nC17/nC18의 비율이 감소하고 탈카르보닐화/카르복실화반응에서 수첨탈산소화 반응으로의 전환을 촉진시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0036] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0038] **[실시예]**

[0039] **[제조예 1]**

[0040] **물질**

[0041] 유기 링커 테레프탈산 (이하 "TPA"라 함, 98%, Sigma-Aldrich); 5-아미노 이소프탈산 (이하 "AIPA"라 함, 95%, Sigma-Aldrich), 지르코늄 테트라클로라이드로부터의 금속 이온 소스 ($ZrCl_4$, 99.8%, Sigma-Aldrich). 아세트산 (이하 "ACA"라 함, 99.7%, Daejung Chemical, Korea)은 합성 공정 동안 조절제로서 사용하였다. 사용되는 용매는 N,N-디메틸포름아미드 (이하 "DMF"라 함, 99.5%, Daejung Chemical, Korea), 무수 에탄올 (이하 "EtOH"라 함, 99.5%, Daejung Chemical, Korea), 탈이온수 (18.2 MΩ·cm, produced by Aqua Max ultra 360, Young-Lin, Korea)으로 구성되었다. 모든 화학물질은 추가 정제 없이 사용하였다.

[0043] **MOF의 합성**

[0044] MOF 물질을 350 W로 설정된 조사 전력을 갖는 마이크로웨이브 오븐를 이용하여 120℃의 온도에서 10분의 단시간 동안 용매열 반응으로 제조하였다. 그러나, 이 전력은 반응 온도를 유지하기 위해 설정 온도 (120℃)에 도달하자마자 0 내지 350 W 범위로 자동으로 조절된다. 일반적으로, 약 5 mmol의 $ZrCl_4$를 60 ml의 DMF에 완전히 용해시킨 후, 적당한 양의 ACA (조절제) 및 물을 강하게 교반하면서 $ZrCl_4$ 용액에 첨가하여 전구체를 제조하였다. 동시에, TPA 및 몰 비율로 30%까지 TPA의 일부를 교체하기 위해 사용되는 AIPA를 포함하는 5 mmol의 유기 링커를 DMF (60 ml)에 용해시켰다. 그런 다음, 전구체를 혼합하고 10분간 초음파처리한 후 마이크로웨이브 오븐에 넣어 가동하였다. 생성된 슬러리 혼합물을 실온까지 냉각시킨 후 원심분리하여 흰색 고체를 수득하였다. 그런 다음, 흰색 고체를 60℃에서 12시간 동안 DMF 및 EtOH에 여러 번 담궈서 최종 산물의 불순물을 제거하고 70℃에서 밤새 건조시켰다. 수득된 물질을 하기와 같이 명명하였다: UiO-66-xNH_2 - TPA 및 AIPA 링커 사용; x는 유기 링커 용액에서 대체 링커(AIPA)의 비율을 의미한다. 예를 들어, UiO-66-20NH_2는 유기 리간드로 80% TPA + 20% AIPA를 사용함을 의미한다.

[0046] **Pt/MOF의 합성**

[0047] 함침법을 사용하여 UiO-66 및 아미노-이소프탈릭-UiO-66에 Pt를 고정하였다. 계산된 양의 UiO-66를 24시간 동안 실온 교반하면서 금속 전구체 H_2PtCl_6의 수용액에 첨가하였다. 수득된 고체 산물을 12시간 동안 100℃에서 건조한 후, 250℃, H_2플로우에서 환원시켰다.

[0049] **[실시예 1]**

[0050] **특성화**

[0051] 촉매의 Pt 금속 분산을 TCD (thermal conductivity detector)가 장착된 Micromeritics AutoChem II 2920 micro-flow reactor를 사용하여 CO 펄스 화학증착으로 특성화하였다. 샘플 (0.1g)을 U-tube quartz reactor 내로 로딩하고 촉매를 250℃, 10% H_2/Ar 플로우 (50 cm^3/min)에서 3시간 동안 인-시츄 환원시킨 후 50℃, Ar 플로우에서 냉각하고, 이 온도를 1시간 동안 유지하여 안정화시키고, 반응기 내로 10% CO/He를 펄싱하였다. CO 유입은 샘플이 완전히 포화될 때까지 500mL의 10% CO/He 가스 용량으로 측정되었다.

[0052] 촉매의 산 및 염기 특성을 암모니아 (NH_3-TPD)및 이산화탄소 (CO_2-TPD)의 온도-프로그래밍 탈착 실험으로 확인하였다. 실험을 위해 사용된 장비는 TCD가 장착된 Micromeritics AutoChem II 2920 automatic analyzer이다. 우선, 샘플을 2시간 동안 250℃ 헬륨 스트림에서 가열하여 표면의 불순물을 제거하였다. 100℃까지 냉각시킨 후, 샘플을 1시간 동안 50 cm^3/min의 10% NH_3/He 또는 CO_2/He스트림에서 암모니아로 포화시켰다. 암모니아 및 이산화탄소 탈착 단계는 2 ℃/min의 가열속도로 400℃에 도달할 때까지 50 cm^3/min의 헬륨 플로우에서 실시하였다.

[0053] Pt/UiO-66및 Pt/결함-UiO-66의 텍스처 특성은 77 K에서 N_2 porosimetry(TriStar,Micromeritics,USA)로 확인하였다. 분석 전 샘플을 12시간 동안 150℃에서 탈기하였다. 총 기공 부피를 0.98의 상대 압력에서 N_2 흡착으로 확인하였다. 비표면적 및 N_2 흡탈착 등고선의 확인은 Brunaune-Emmet-Teller (BET) 방법에 근거하였다. 기공 크기

분포는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 알고리즘을 사용하여 확인하였다. 금속 입자의 평균 입자 크기 및 분포는 field-emission transmission electron microscopy (FE-TEM, JEM-2100F, JEOL, Japan)로 분석하였다. SDT Q600 V20.9 Build 20 instrument를 사용하여 Thermogravimetric analysis (TGA)를 실시해 촉매의 열 안정성을 확인하였다.

[0054] X-선 회절 패턴은 Cu Kα radiation source (λ=1.54 Å)을 powder X-ray diffractometer (PXRD; MAC-18XHF, Rigaku, Japan)로 확인하였다. 샘플 내의 원자의 산화물 상태를 확인하기 위해 Thermo Scientific K-Alpha spectrometer instrument를 사용하여 XPS 측정을 실시하였다. 환원된 촉매를 공기에 노출시키기 전에 실온의 Ar 중 3% 공기의 가스 혼합물로 부동태화시켰다.

[0055]

[0056] **활성화 테스트**

[0057] 올레산의 HDO 변화는 연속 고정상 반응기에서 실시하였다. 반응 전에, 촉매를 3시간 동안 250℃의 H_2/Ar(60/20cm^3/min) 가스 혼합물에서 환원시켰다. 각각의 가동시, 데칸(>99%, Aldrich) 중의 5 wt%의 올레산(98%, Aldrich)을 고압 펌프를 이용하여 0.15 mL/min의 플로우 속도로 250 ℃로 예비가열하였다. 결과적으로 생성된 혼합물 증기를 H_2 플로우 (60 mL/min)와 혼합하고 관 반응기에 투입하였다. HDO 반응을 300℃ 및 2 MPa의 수소 압력에서 실시하였다. 반응기로 투입되는 반응물에 대한 축합 후 액상 산물의 질량비가 86.2% ± 1%인 것으로 질량 밸런스가 규정되었다. 질량 손실은 축합기 내 액체 정체 및 촉매 상의 코크 증착에 의한 것일 것이다.

[0058] 액상 산물을 20분 간격으로 수집하여 capillary column - HP 5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 mm)를 사용하는 gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (Agilent 7890B, USA)로 분석하였다. 검출기 온도는 280℃로 설정하고, GC 분석의 가열 속도는 초기 100 ℃에서 시작하여 250℃까지 8 ℃/min 의 속도로 증가여 250 ℃에서 1분간 유지되었다. 정량 데이터는 각 기질의 상대 함량의 측정에 의해서만 수득하였다.

[0059] 올레산의 전환, 탈산소화 정도 (X_{HDO}), 및 산물 분포를 각각 하기 식 (1), (2) 및 (3)으로 계산하였다. 하기 식에서 C_{0OLA}는 초기 올레산 농도 (mol/L)이고, C_{OLA}는 다른 반응 시간 (t, h)에서의 올레산 농도이며, C_i는 HDO 산물 스트림에서 산물 i 의 농도이다.

$$X_{OLA}(\%) = \frac{C_{0OLA} - C_{OLA}}{C_{0OLA}} \times 100 \quad (1)$$

$$X_{HDO}(\%) = \frac{C_{nC17} + C_{nC18} + C_{>C17}}{C_{nC17} + C_{nC18} + C_{oxy} + C_{<C17}} \times X_{OLA} \times 100 \quad (2)$$

$$S_i(\%) = \frac{C_i}{\sum_{i=j}^{k} C_i} \times 100 \quad (3)$$

[0060]

[0061] **[실시예 2]**

[0062] **촉매 특성화**

[0063] UiO-66 결정 구조를 환원된 촉매의 XRD 패턴으로 나타냈다 (도 1). UiO-66 구조의 특징적인 회절 피크는 혼합된 기능기 농도 및 금속상의 로딩과 관계없이 동일하게 유지되었다. 이는 결함-기능기가 UiO-66의 촉매화 구성을 변형시키지 않음을 나타내는 것이다. 그러나, 낮은 로딩 및 작은 입자 크기 때문에 Pt상에 해당하는 회절 피크는 검출되지 않았다.

[0064] Pt/UiO-66 및 Pt/결함-UiO-66의 텍스쳐 특성을 N_2 물리흡착 방법으로 확인하고 그 결과를 표 1 및 도 2에 나타냈다. 지지체로서 UiO-66은 종래의 다른 방법들로 합성된 UiO-66 물질 중에서도 높은 비표면적을 보였다. 이는 결함 정도의 증가가 UiO-66의 비표면적 및 총 기공 부피를 약간 감소시킴을 분명히 하는 것이다. 일반적으로, 순수한 UiO-66의 기공 크기는 0.7 - 0.8 nm에 주로 분포되는데, 이는 각 $Zr_6O_4(OH)_4$ 노드가 카르복실레이트 배위를 통해 12 BDC 리간드에 결합하여 $[Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6]$UiO-66을 형성하는 사면체-원시 세포 구조 때문이다. 흥미

롭게도, 기능성 아미노 그룹(결함)이 증가함에 따라 0.7 nm에서 1.2 nm 범위의 더 높은 수치로 쉬프트된 기공 크기 분포는 사면체 및 팔면체 미세다공성 케이지 둘 다의 존재를 나타내는 것이며, 아미노-결함기가 증가하면 팔면체 원시 세포 구조의 비율이 증가한다. 반면에, 기능기에 의해 개질된-UiO-66의 감소된 BET 수치는 부분적으로 도 2의 삽도에 도시된 바와 같이 3 - 5 nm 및 12 - 18 nm 영역에서 분산된 메조포어 시스템의 출현과, 추가 아미노기에 의한 케이지 윈도우의 차단에 의해 야기된 것일 수 있다. 반면에, UiO-66 및 UiO-66-10%NH_2의 메조포어 크기는 > 25 nm 이상의 범위로 집중되었다.

표 1

Pt/개질-UiO-66 촉매 상의 HDO 반응에서 Pt 상의 표면 특성, 금속 분산 및 TOF.

[0065]

촉매	B.E.T, m^2/g	Pore Volume, cm^3/g	Metal dispersion, %	CO uptake, μmol/g	TOF over Pt site, s^{-1}	TOF_{Pt} for C_{17} yield, s^{-1}	TOF_{Pt} for C_{18} yield, s^{-1}
1Pt/UiO66	1424	0.87	7.5	5.48	0.40	0.195	0.076
1Pt/UiO66-10NH_2	1422	0.77	7	4.95	0.72	0.348	0.214
1Pt/UiO66-20NH_2	1373	0.73	11.5	8.43	0.80	0.182	0.224
1Pt/UiO66-30NH_2	1142	0.61	12.8	9.38	0.95	0.166	0.286
1Pt/UiO66-50NH_2	414	0.35	9.7	7.44	0.34	0.171	0.122

[0066] 원래 UiO-66의 다공성 채널의 개질과 함께, UiO-66 및 결함-UiO-66의 형태는 도 3에 도시된 바와 같이 구별된다. 이미지는 약 180 nm의 평균 크기를 갖는 UiO-66 물질 구조의 순수하고 균질한 팔면체 결정 구조를 보인다. 혼합된 기능화-UiO-66은 220 - 320 nm 범위로 분산되는 단계적으로 증가한 결정 크기를 갖는 불규칙한 형태의 팔면체 구조를 보였다. 게다가, 결정의 측면은 더 높은 기능기 (20% 및 30%의 결함 함량)를 가질 때 더 거칠어졌다. 이러한 발견은 또한 도 4에 도시된 50 nm 스케일에서의 FE-TEM 이미지에서도 관찰되었다. 형태 및 모양은 혼합된 기능기가 존재할 경우 더 해면 형태가 되었다. 그러나, 금속 입자 크기 분포는 3 - 4 nm 범위로 근소하게 변하였다.

[0067] Pt-기반 촉매의 환원 공정에서 아미노기의 역할을 확인하기 위해, Pt 4f의 화학적 상태를 프레쉬 및 환원 1%Pt/개질-UiO-66 촉매의 XPS 측정을 통해 확인하고 그 결과를 도 5에 나타냈다. 프레쉬 촉매 상에서의 Pt 4f 스펙트럼의 디콘볼루션(deconvolution)은 72.5 및 76.0 eV와 74.7 eV 및 78.3 eV의 두 세트의 피크를 나타냈으며, 이는 각각 금속 전구체 음이온 $PtCl_6^{2-}$ 및 $PtCl_4^{2-}$의 형태 하에서 존재하는 Pt (II) 및 Pt (IV) 상에 해당하는 것일 수 있다. 특히, 아미노-UiO-66 촉매에서 $PtCl_4^{2-}$상의 비율은 87%로 우세하여, 순수한 UiO-66에서의 65%와 비교되며, 이는 Pt (IV) 상이 함침 공정 동안 NH_2기에 의해 쉽게 흡착되고 환원됨을 나타내는 것이다. 이는 250℃, H_2 플로우에서 3시간 동안의 환원 단계에서 더 분명하게 나타났다. XPS 결과에 근거하여, Pt (0) 상은 71.5 및 74.9 eV에서 디콘볼루션된 피크로 나타났으며, 이는 Pt 상의 환원성이 BDC 리간드에 20% 아미노기가 도입되어 60% 내지 80%로 금속상의 비율이 증가했을 때 UiO-66 구조에서 아미노기의 존재에 의해 가속화됨을 보이는 것이다. 게다가, Pt (IV) 상은 20%의 조성을 갖는 Pt/원래 UiO-66에서 여전히 나타나며, 이 상의 환원은 아미노기를 갖는 개질-UiO-66에서 Pt (II) 및 Pt (0)를 형성하기 위해 완료되었다. 이러한 장점은 산성 함침 용액 중의 -NH_2의 양성자 첨가로부터 훨씬 더 높은 양전하 NH_3^+가 생성되어 정전기 인력의 상호작용을 갖는 음이온성 수성 전구체의 높은 흡착 능력으로 설명될 수 있으며, 이는 $PtCl_6^{2-}$ 및 $PtCl_4^{2-}$가 원래 UiO-66에서보다 더 쉽게 산화되도록 한다. 게다가, 아미노-기 또한 Pt 이온에서 Pt 금속상으로의 환원을 촉진하는 환원 단계 동안 수소의 새로운 흡착 부위로서 여겨진다.

[0068] 환원성의 증가에 의해, 표 1에 나타낸 바와 같이, 1%Pt/개질-UiO-66 또한 원래 카운터파트에 비해 더 높은 금속 분산을 보임을 펄스 CO-화학 흡착법을 실시하여 확인하였다. 분산은 Pt-기반 순수 UiO-66에 비해 1.5 내지 1.7배 증가하였으며, 이는 촉매 HDO 성능을 촉진하는 중요한 요인 중 하나이다.

[0069] 일련의 Pt/아미노-기능화 UiO-66의 촉매 활성 정도를 좀더 명확히 이해하기 위해, 산-염기 특성을 NH_3 및 CO_2의

TPD 탈착으로 평가하였다. 환원 Pt/UiO-66 및 아미노-기능화 UiO-66의 산성은 루이스산 부위 및 브론스테드산 부위를 드러냈으며(도 6), 산 부위의 해당량은 표 2에 나타냈다. 루이스산성은 약한 산 피크가 250 내지 200 ℃의 더 낮은 온도로 쉬프트되었을 때 결함 믹서에 따라 약간 감소하였다. 반면에, 중간 내지 강한 산 부위의 양은 약간 증가했는데, 이는 Zr 노드와 연결되는 -OH기뿐만 아니라 비포화 금속 이온의 증가 때문이며, 이는 O 1s 스펙트럼의 디콘볼루션에서 추가로 확인되었다 (도 6). 529.7, 531.5 및 533.0 eV에서의 디콘볼루션된 피크는 각각 Zr-O-, Zr-O-C 및 -OH 결합에서 O 1s의 화학 상태에 상응한다. 도 6에서 볼 수 있는 바와 같이, Zr-O 및 -OH의 영역 피크는 아미노-결함 증가시 단계적으로 증가한 반면 Zr-O-C 피크는 감소하였으며, 이는 결함 효과가 HDO 반응에서 브론스테드산 부위를 제공하는 새로운 소스로서 링커 내 유리 -COOH로부터의 -OH기를 생성함을 나타내는 것이다.

표 2

환원 Pt/기능화-UiO-66 촉매의 산 특성

촉매	TPD-NH_3 measurement, μmol/g		
	Weak-medium acid	Strong acid	Total amount of acid site
1Pt/UiO66	190.7	101.5	292.2
1Pt/UiO66-20NH_2	234.9	142.0	376.9
1Pt/UiO66-30NH_2	194.7	169.8	364.5

[0070]

[0071] 아미노기의 역할은 Pt/UiO-66-기반 촉매의 염기성 증가를 통해 좀 더 설명될 수 있다(도 8). 순수한 Pt/UiO-66의 탈착 피크는 250℃, 320℃ 및 380℃에 있으며, 이는 중간 염기 부위의 특징적으로 높은 밀도를 갖는 중간 내지 강한 염기성을 의미한다. 이는 공유 결합을 통해 금속 클러스터에 연결되는 카르복실 리간드의 원자 O에 기인한 것이다. 분명하게, 300 - 400℃에서 광범위하게 높은 강도를 갖는 강 염기 부위에 해당하는, 더 높은 온도로 탈착 피크가 이동하는 것을 보이고 있어 아미노-함유 UiO-66 기반 촉매는 MOF의 염기성에 상당히 기여할 수 있다.

[0073] **HDO 활성**

[0074] 올레산 (OLA)의 수첨탈산소화에 대한 일련의 UiO-66 및 결함-UiO-66에 지지된 1% Pt의 촉매 성능을 300℃ 및 2MPa의 수소에서 연속 고정상 반응기를 통해 평가하였다. 1%Pt/원래 UiO-66 촉매 상에서의 HDO 전환은 반응 3시간 후 40%로 기록되었으며, 헵타데칸 및 옥타데칸 (nC_{17}/nC_{18})사이의 비율은 2.6이었다. 이러한 촉매 결과는 수처리 공정에서 다른 MOFs 물질(MIL-101(Cr), Cu-MOF, Al-MOF,…)에 비해 지지체로서 UiO-66의 효과적인 성능을 보였다. 흥미롭게도, Pt-기반 촉매의 촉매 성능이 UiO-66의 BDC 링커에서 아미노기의 도입에 의해 현저하게 증가하였다. 이에 의해, HDO 전환은 링커에서 5-아미노-이소프탈산의 혼합 함량이 30%에 도달했을 때 40%에서 75%로 거의 2배 증가했으며, 혼합 링커의 함량이 50%까지 증가할 경우 대폭 감소하는 경향을 보였다. 이는 부분적으로 지지체의 표면 특성의 많은 손실뿐만 아니라 비표면 상의 활성상의 가용성에 기인한 것일 수 있다. TOF_{Pt} 수치(Turnover frequency over metal site, s^{-1})를 통해 혼합 링커에서 아미노기를 갖는 장점을 CO 유입(mmol/g)을 사용하여 금속 활성상 당 HDO 전환 비율을 계산하여 확인하였다 (표 1). 이에 따라, 1%Pt/원래 UiO-66에 비해, 1%Pt/아미노-UiO-66 상에서의 TOF_{Pt} - 수치는 혼합 링커 로딩은 10 - 30%의 범위일 때 1.8 내지 2.4-배 증가하였다. 아미노기가 존재하는 촉매 성능의 상당한 효능은 금속 분산을 증가시킬 뿐만 아니라 활성상의 효율적인 환원에 기인한 것일 수 있다. NH_2-기능화 UiO-66 표면에서 Pt^0상의 비율이 상당히 증가하여, 원래 UiO-66 촉매 상의 금속 Pt보다 더 우수한 활성을 나타낸다. 게다가, UiO-66의 혼합 링커의 -NH_2기 또한 수소의 새로운 흡착 부위로 간주되었는데, 이는 환원 단계에서 H_2 분자를 소비하여 이를 표면 촉매에서 HDO 반응을 위해 제공한다.

[0075] 더 흥미롭게도, HDO 전환의 증가와 함께, C_{17}/C_{18} 비율이 2.6에서 0.5로 단계적으로 감소하였으며, 이는 탈카르보닐화(DCO)로부터 수첨탈산소화 (HDO)의 올레산 변형의 반응 경로가 아미노기-함유 링커의 농도의 증가에 따라 이동함을 의미하는 것이다. 사실, UiO-66의 자연적 산성은 HDO 반응에서 루이스산 부위 역할을 하는 불포화 Zr 이온 및 브론스테드산 부위로서 작용하는 동등하게 불포화된 Zr에서 히드록시기 그래프팅에 의존한다. 게다가, Pt-기반 촉매는 지방산의 탈카르보닐화에 의해 C17의 생산을 가능하게 하는 것으로 여겨진다. 최근에, 본 발명자들은 MOF-기반 지지체의 높은 산성이 DCO_x를 증가시켜 헵타데칸 (nC_{17})을 생산할 수 있음을 입증하였다. DCO_x 루트는 활성상에서 발생하는데, UiO-66의 산 부위에서 아실기의 활성화가 일어나며 Pt 표면에서 하이드라이드 이온 H^-의 탈양자가 발생하였다. 반면에, 직접-수첨탈산소화 경로에서, 올레산 또는 스테아르산에서 -OH기는 H 원자에 의해 1차로 수소화되고, 금속 부위에서 H_2분자로부터 해리되어 중간체로서 H_2O및 옥타데카날을 형성한다. 최근의 화합물은 해리된 Pt 활성 부위에서 H 원자에 의해 수소화되어 흡착된 옥타데카놀을 형성한 후 탈수-수소화에 의해 옥타데칸 (nC18)을 생성하였다.

[0076] 촉매 거동을 명백하게 확인하기 위해, 루이스산 부위를 촉진을 위한 혼합 링커에서의 아미노기의 역할 및 링커 결함의 효과를 확인하였다. 산 부위의 수는 혼합 링커 접근을 통한 결함 생성을 강화한다. 좀 더 중요하게는, 폐쇄된 아미노기가 수소화를 통해 옥타데가놀을 활성화시켜 옥타데카놀을 생성할 수 있다. 이는 1%Pt/UiO-66-30NH_2의 경우 12%까지의 아미노-혼합 링커 비율을 갖는 산물 스트림에서 옥타데카놀 함량의 증가로 확인될 수 있다.

[0077] 아미노기의 역할은 HDO 반응 조건에서 촉매 안정성을 통해 확인하였다. UiO-66-기반 촉매는 풍부한 루이스산 부위에 기인한 축합의 부작용을 통해 산물 스트림 중 상당한 비율(9%)로 헥사코산($nC_{26}H_{54}$)을 형성하려는 경향이 있다. 상기 부작용은 촉매의 활성 부위에서 코크의 증착을 야기하여 촉매 성능을 비활성화시킨다. 이는 일련의 이미 사용한 1%Pt/UiO-66 및 아미노-UiO-66 촉매의 FE-TEM 이미지로 명백히 확인되었다(도 10). 무정형 층이 이미 사용한 1%Pt/UiO-66 촉매의 경우 UiO-66 결정 주위를 둘러싸고 있으나, 모든 아미노-UiO-66 기반 촉매에서는 무정형 층이 완전히 억제되었으며 강한 염기 부위 때문에 헥사코산이 1% 로 감소하였다. 코크 증착으로부터 촉매를 보호하는 능력이 반응의 혹독함 때문에 정유 스케일의 수처리 공정에서 촉매로서 유망한 후보자를 평가하는 중요한 척도가 되기 때문에 상기 결과는 주목할만하다.

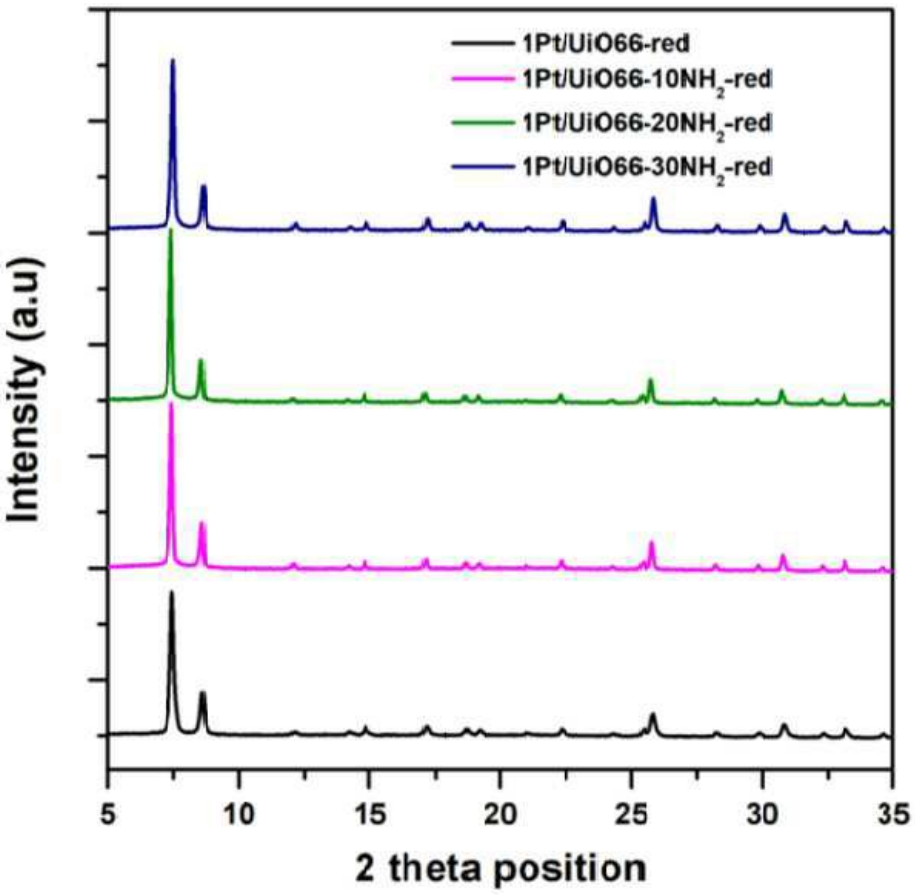
[0079] **결론**

[0080] 본 발명은 0-50%의 아미노-혼합 링커 비율을 갖는 Pt-아미노-기능화-UiO-66 촉매를 용매열-마이크로웨이브 방법으로 성공적으로 합성하였다. XPS 및 CO 화학흡착 측정은 아미노기의 존재가 $PtCl_6^{2-}$ 및 $PtCl_4^{2-}$ 상에서 Pt 금속상으로의 환원성을 증가시키고 Pt^0 나노입자가 3-4 nm 범위의 크기 분포를 갖으며 지지체 상에 고르게 분산되어 있음을 보였다. 특히, 아미노-결함 효과는 가스상에서 올레산의 HDO 전환의 촉매 성능을 증가시킬 수 있으며, 이는 산 부위 및 염기 부위뿐만 아니라 Pt 가용성의 수가 증가되어 원래 Pt/UiO-66 촉매에 비해 HDO 전환을 거의 2배 개선시켰다 (NH_3-TPD, CO_2-TPD 및 XPS 분석). 좀 더 중요하게는, 아미노-결함 링커의 로딩의 증가는 탈카르보닐화/카로복실화로부터 수첨탈산소화 반응으로의 이행을 가능하게 하며, 이는 혼합 링커 농도로서 증가된 5-아미노-이소프탈산을 가지고서 nC17/nC18 비율에서 단계적 감소를 통해 나타났다. 결과적으로, 가스상에서 엄격한 반응 조건이 Pt 금속상의 응집을 야기하여 원래 UiO-66-기반 촉매의 크기인 4.3 nm 비해 5.5 nm의 평균 입자 크기로 약간 증가시켰지만, 축합에 의한 부작용의 산물로서 헥사코산이 HDO 반응 후 매우 약화되었을 때 개질-촉매는 우수한 촉매 안정성을 보였다.

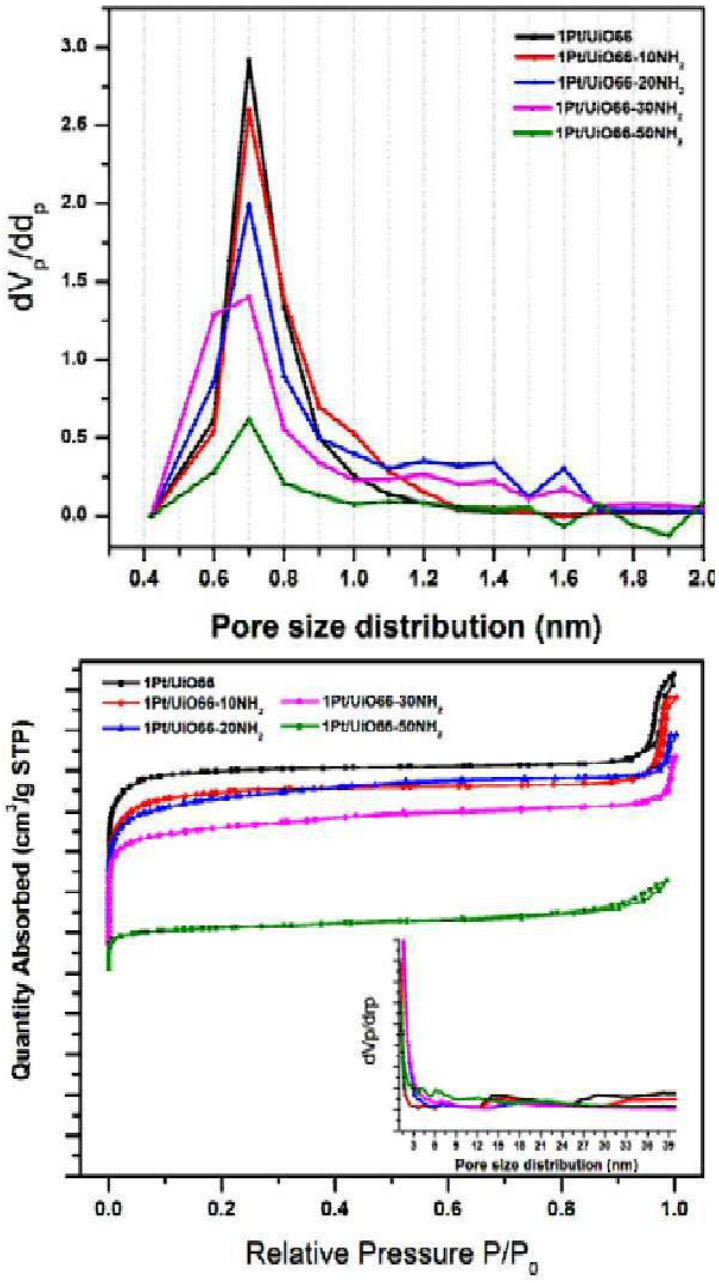
[0082] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허 청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

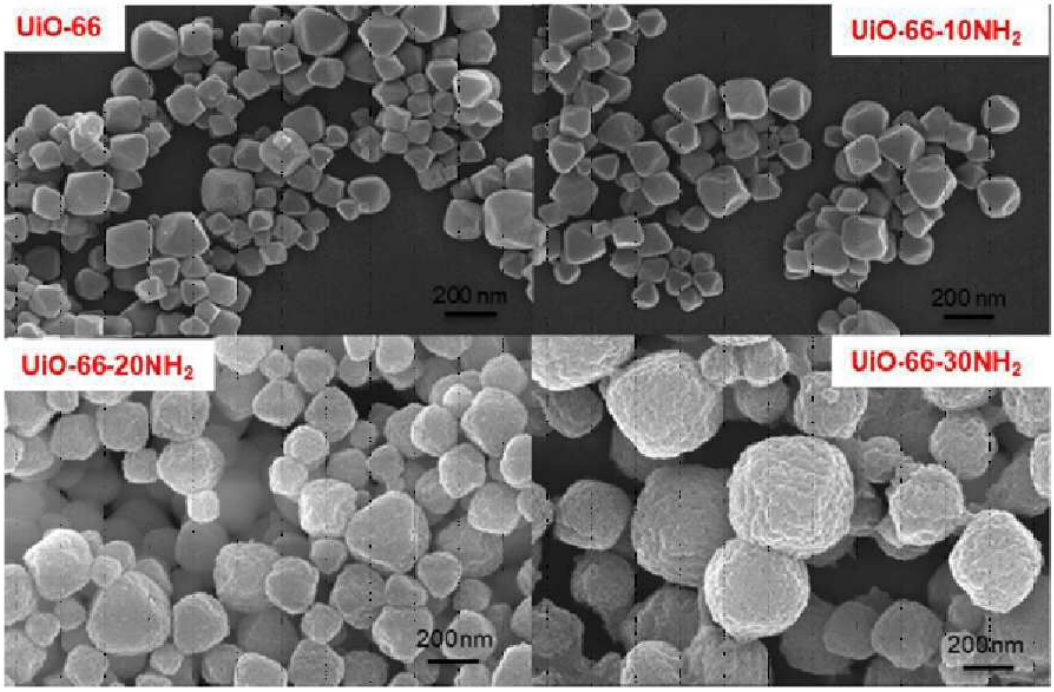
도면1


1Pt/UiO66-red
1Pt/UiO66-10NH2-red
1Pt/UiO66-20NH2-red
1Pt/UiO66-30NH2-red
Intensity (a.u)
5
10
15
20
25
30
35
2 theta position

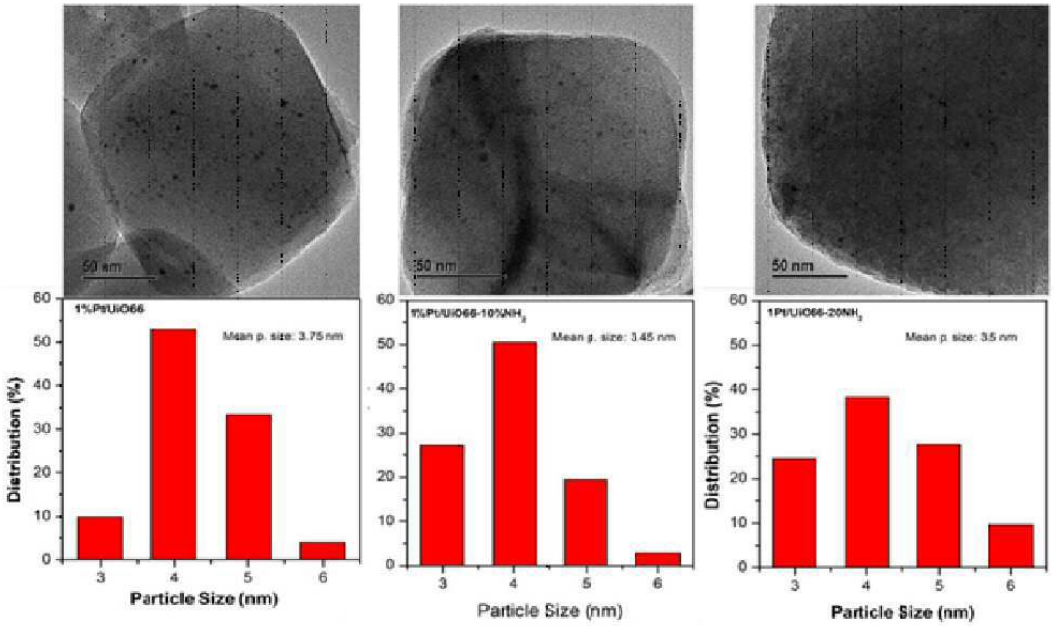
도면2


1Pt/UiO66
1Pt/UiO66-10NH2
1Pt/UiO66-20NH2
1Pt/UiO66-30NH2
1Pt/UiO66-50NH2
dVp/ddp
Pore size distribution (nm)
Quantity Absorbed (cm3/g STP)
dVp/drp
Relative Pressure P/P0

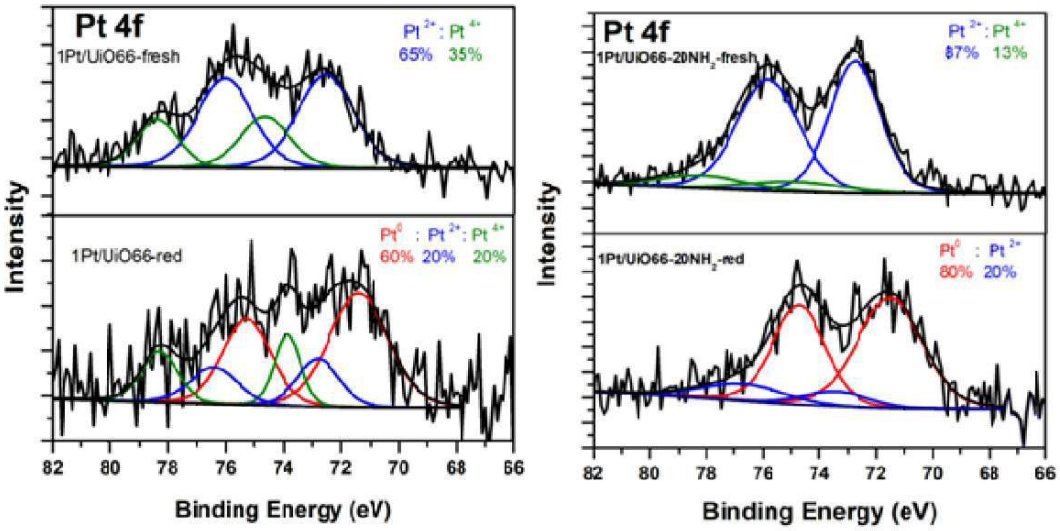
도면3


UiO-66
UiO-66-10NH2
UiO-66-20NH2
UiO-66-30NH2
200 nm
200 nm
200nm
200nm

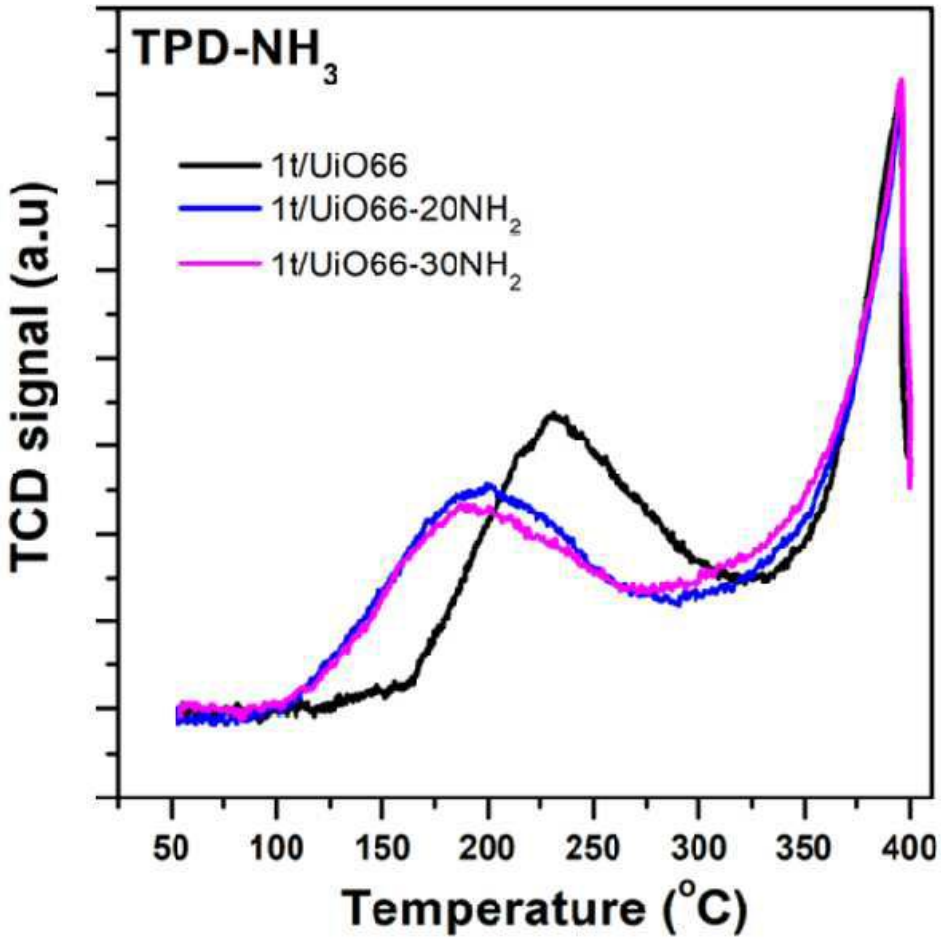
도면4


50 nm
50 nm
50 nm
1%Pt/UiO66
Mean p. size: 3.75 nm
Distribution (%)
Particle Size (nm)
Mean p. size: 3.45 nm
Mean p. size: 3.5 nm

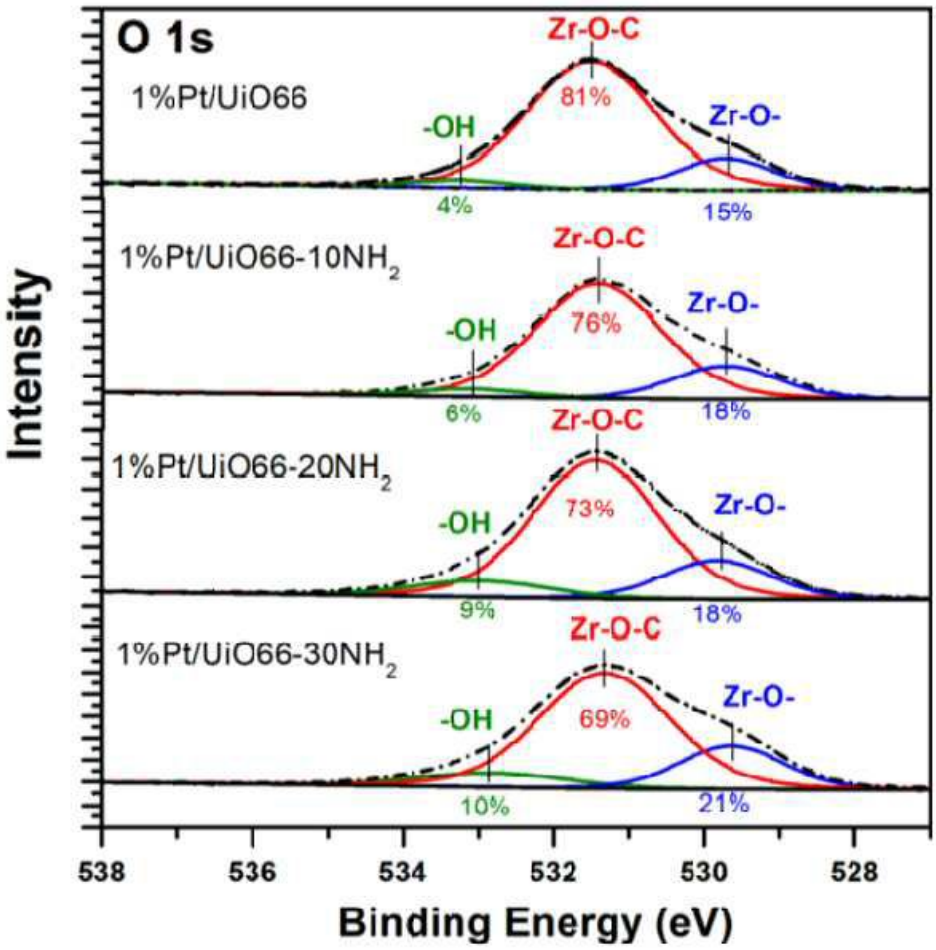
도면5


Pt 4f
1Pt/UiO66-fresh
Pt2+ : Pt4+
65% 35%
1Pt/UiO66-red
Pt0 : Pt2+ : Pt4+
60% 20% 20%
Intensity
82 80 78 76 74 72 70 68 66
Binding Energy (eV)
Pt 4f
1Pt/UiO66-20NH2-fresh
Pt2+ : Pt4+
87% 13%
1Pt/UiO66-20NH2-red
Pt0 : Pt2+
80% 20%
Intensity
82 80 78 76 74 72 70 68 66
Binding Energy (eV)

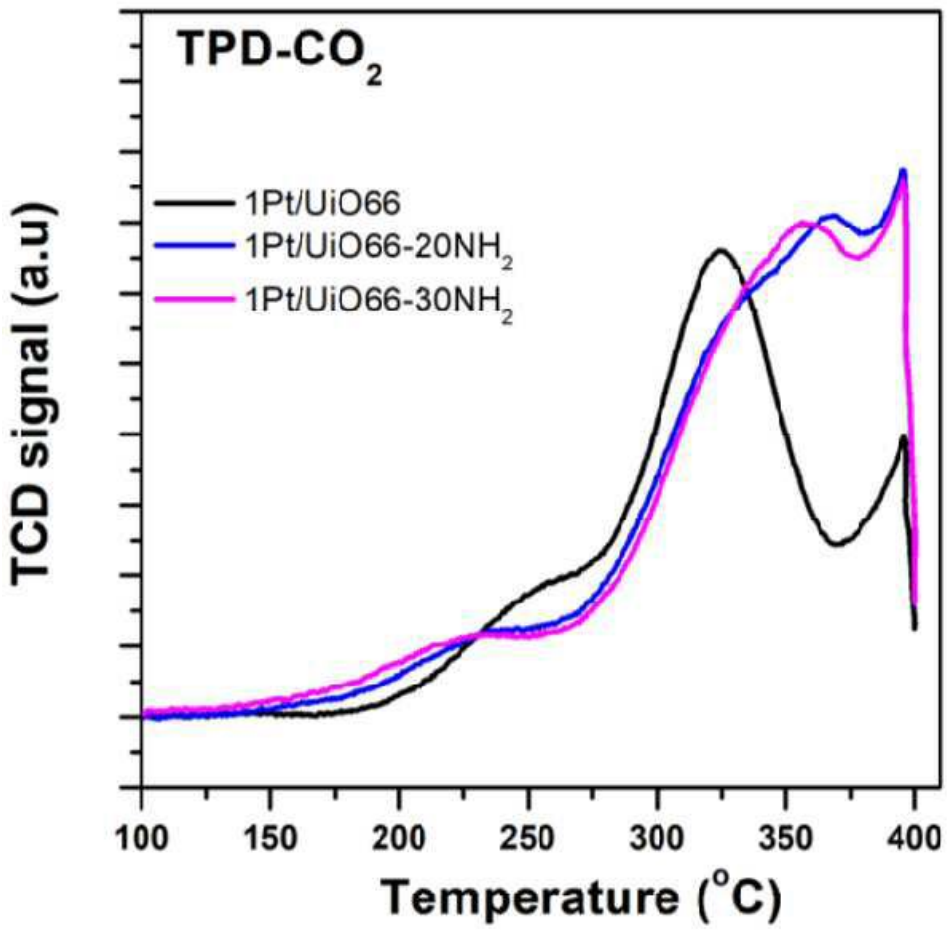
도면6


TPD-NH3
1t/UiO66
1t/UiO66-20NH2
1t/UiO66-30NH2
TCD signal (a.u)
50 100 150 200 250 300 350 400
Temperature (°C)

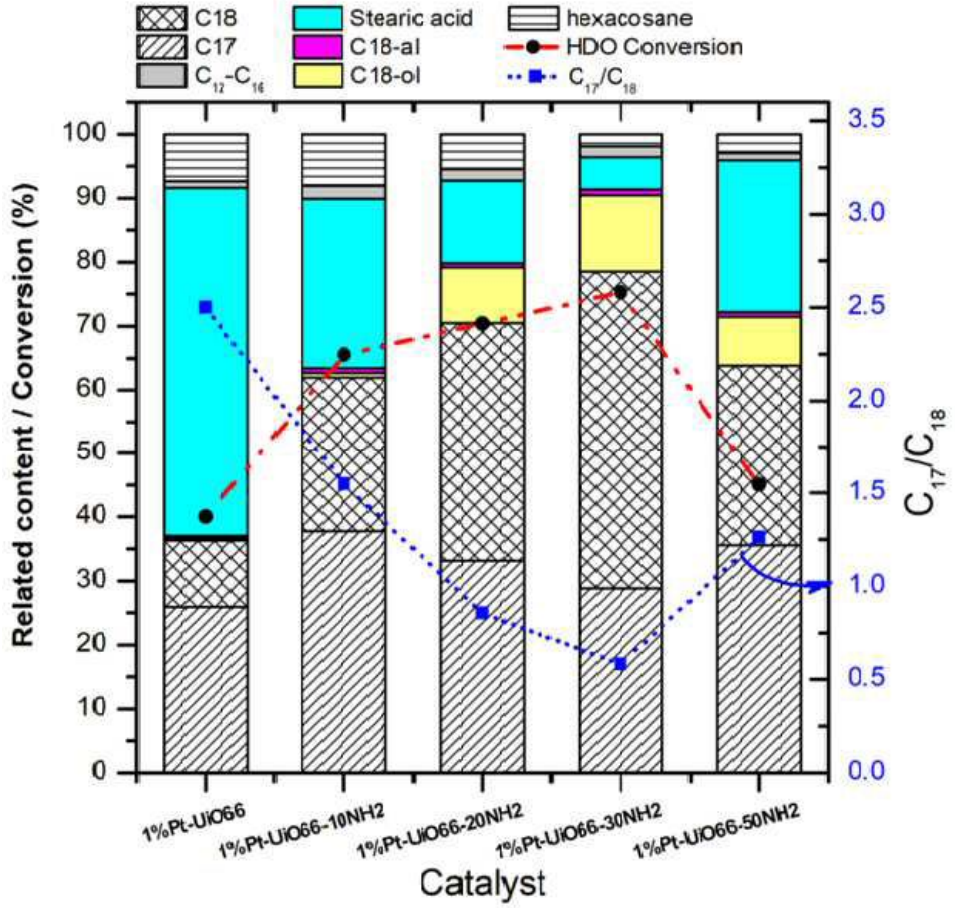
도면7


O 1s
1%Pt/UiO66
Zr-O-C
81%
-OH
4%
Zr-O-
15%
1%Pt/UiO66-10NH2
Zr-O-C
76%
-OH
6%
Zr-O-
18%
1%Pt/UiO66-20NH2
Zr-O-C
73%
-OH
9%
Zr-O-
18%
1%Pt/UiO66-30NH2
Zr-O-C
69%
-OH
10%
Zr-O-
21%
Intensity
538
536
534
532
530
528
Binding Energy (eV)

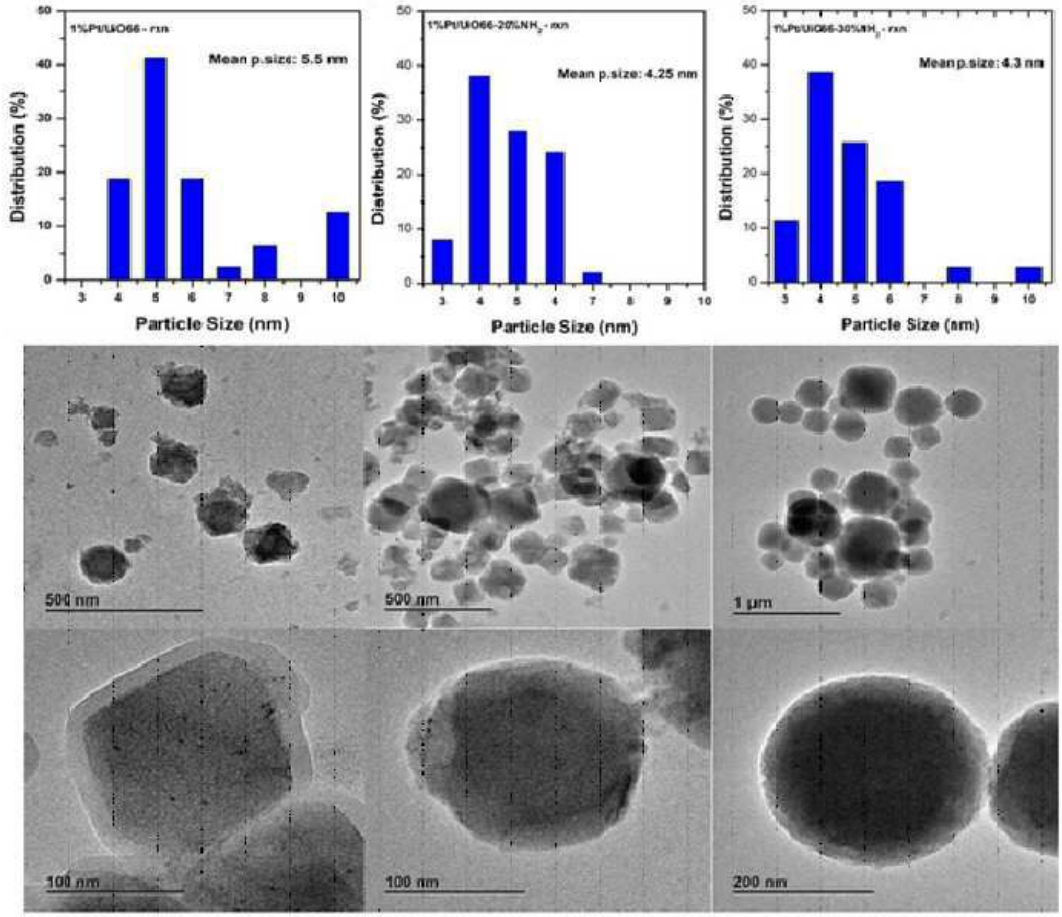
도면8


TPD-CO2
1Pt/UiO66
1Pt/UiO66-20NH2
1Pt/UiO66-30NH2
TCD signal (a.u)
100
150
200
250
300
350
400
Temperature (°C)

도면9


C18
C17
C12-C16
Stearic acid
C18-al
C18-ol
hexacosane
HDO Conversion
C17/C18
Related content / Conversion (%)
C17/C18
Catalyst
1%Pt-UiO66
1%Pt-UiO66-10NH2
1%Pt-UiO66-20NH2
1%Pt-UiO66-30NH2
1%Pt-UiO66-50NH2

도면10


Mean p.size: 5.5 nm
Mean p.size: 4.25 nm
Mean p.size: 4.3 nm
Distribution (%)
Particle Size (nm)
500 nm
500 nm
1 μm
100 nm
100 nm
200 nm