(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0043793
(43) 공개일자 2013년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/18 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0107902
(22) 출원일자 2011년10월21일
심사청구일자 2011년10월21일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
윤중열
경상남도 창원시 성산구 대암로 253, 107동 1103호 (성주동, 프리빌리지아파트)
박정영
대전광역시 유성구 노은서로210번길 32, 404동 1502호 (지족동)
아쿠리 사챠나라야마 래디
대전광역시 유성구 농대로 41, 카이스트아파트 102동 412호 (궁동)
(74) 대리인
안승태

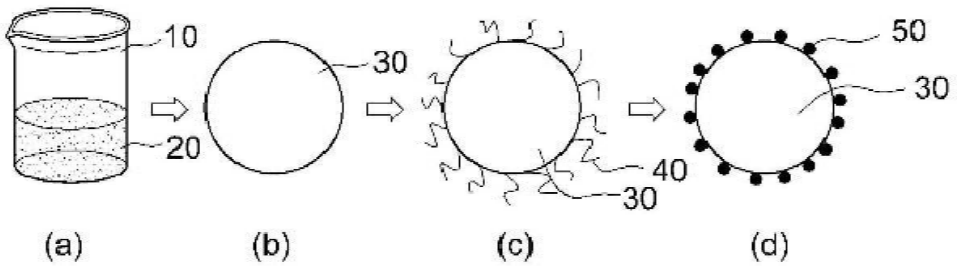
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **기능화된 실리카 나노구체를 이용한 하이브리드 촉매 및 그 제조방법**

(57) 요 약

촉매의 사용량을 줄이고 균일하게 분포시키며 입자간의 소결을 방지하도록 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매 및 그 제조방법을 제시한다. 그 촉매 및 방법은 촉매를 아민기에 의해 담체 분말에 부착하는 것이며, 아민기 유도체와 유기용매를 포함한 용액에 산화물 담체 분말을 분산시킨 후, 용액을 가열하여 담체 분말-아민기로 이루어진 콜로이드를 형성하고, 촉매 포함한 용액에 콜로이드에 넣어서 촉매를 콜로이드의 아민기에 의해 담체 분말에 부착시켜 형성한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	100373221_55590
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	하이브리드 나노 촉매 직접 코팅 소재 기술
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

산화물 담체 분말의 표면에 촉매가 부착된 하이브리드 촉매에 있어서,

상기 촉매는 아민기에 의해 상기 담체 분말에 부착되는 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아민기는 아미노프로필트리에톡시실란(AminoPropylTriEthoxySilane; APTES)에 의해 유도되는 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산화물 담체 분말은 산화실리콘, 상기 촉매는 백금인 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매 사이의 상기 산화물 담체 분말의 표면에 산화물 코팅층이 더 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 산화물 코팅층은 전이금속 산화물인 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 산화물 코팅층은 산화티타늄인 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 산화물 코팅층은 수 겹의 원자층의 두께를 가진 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매.

청구항 8

아민기 유도체와 유기용매를 포함한 용액에 산화물 담체 분말을 분산시키는 단계;

상기 용액을 가열하여 아민기를 상기 담체 분말에 부착시킨 담체 분말-아민기로 이루어진 콜로이드를 형성하는 단계; 및

촉매 포함한 용액에 상기 콜로이드에 넣어서 상기 촉매를 상기 콜로이드의 상기 아민기에 의해 상기 담체 분말에 부착시키는 단계를 포함하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 아민기는 아미노프로필트리에톡시실란(AminoPropylTriEthoxySilane; APTES)에 의해 유도되는 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 산화물 담체 분말은 산화실리콘, 상기 촉매는 백금인 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 촉매 사이의 상기 산화물 담체 분말의 표면에 산화물 코팅층을 더 형성하는 단계를 포함

하는 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 산화물 코팅층은 산화티타늄인 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 산화물 코팅층은 졸-겔법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 하이브리드 촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아민기를 이용한 금속 산화물에 나노촉매 입자가 직접 부착된 하이브리드 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 촉매는 화학반응에서 반응속도를 조절해 주는 물질이다. 이러한 촉매는 이를 지지하거나 희석하고 유효 표면적을 크게 하여 활성을 증대시키는 운반체(소위, 담체)에 담지되어 사용하는 것이 일반적이다. 이를 위해, 담체는 워시코트(washcoat) 등과 같이 유효 표면적을 넓게 하는 다공성 담체가 많이 사용되고 있다. 다공성 담체는 화학반응에 따라 다양한 형태 및 물질이 사용될 수 있다.

[0003] 그런데, 다공성 담체에 촉매를 담지하면, 담체의 내부의 깊은 곳에 촉매가 존재하여 화학반응에서의 촉매의 역할을 하지 않는 것이 다량으로 존재하게 된다. 또한, 촉매를 담지할 때 촉매가 불균일하게 분포하게 되고 일부는 응집이 일어나기도 하며, 촉매를 사용하는 중에 촉매 간에 소결로 인하여 촉매가 커져서 촉매반응을 위한 면적이 감소한다. 나아가, 여러 가지 기능을 동시에 할 수 있는 촉매를 구현하는 데 어려움이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서 본 발명이 해결하려는 과제는 촉매의 사용량을 줄이고 균일하게 분포시키며 입자간의 소결을 방지하도록 하는 아민기를 이용한 하이브리드 촉매를 제공하는데 있다. 본 발명이 해결하려는 다른 기술적 과제는 상기 하이브리드 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 하이브리드 촉매는 산화물 담체 분말의 표면에 촉매가 부착된 하이브리드 촉매에 있어서, 상기 촉매는 아민기에 의해 상기 담체 분말에 부착되는 것을 특징으로 하는 아민기를 이용한다. 이때, 상기 아민기는 아미노프로필트리에톡시실란(AminoPropylTriEthoxySilane; APTES)에 의해 유도될 수 있다. 또한, 상기 산화물 담체 분말은 산화실리콘일 수 있고, 상기 촉매는 백금일 수 있다.

[0006] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 촉매 사이의 상기 산화물 담체 분말의 표면에 산화물 코팅층이 더 형성될 수 있다. 이때, 상기 산화물 코팅층은 전이금속 산화물일 수 있으며, 특히 광촉매로 이용되는 산화티타늄일 수 있다. 또한, 상기 산화물 코팅층은 수 겹의 원자층의 두께를 가질 수 있다.

[0007] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 하이브리드 촉매의 제조방법은 먼저 아민기 유도체와 유기용매를 포함한 용액에 산화물 담체 분말을 분산시킨다. 그후, 상기 용액을 가열하여 아민기를 상기 담체 분말에 부착시킨 담체 분말-아민기로 이루어진 콜로이드를 형성한다. 촉매 포함한 용액에 상기 콜로이드에 넣어서 상기 촉매를 상기 콜로이드의 상기 아민기에 의해 상기 담체 분말에 부착시켜 형성한다. 이때, 상기 아민기는 아미노프로필트리에톡시실란(AminoPropylTriEthoxySilane; APTES)에 의해 유도될 수 있다. 또한, 상기 산화물 담체 분말은 산화실리콘일 수 있고, 상기 촉매는 백금일 수 있다.

[0008] 본 발명의 바람직한 제조방법에 있어서, 상기 촉매 사이의 상기 산화물 담체 분말의 표면에 산화물 코팅층을 더

형성할 수 있다. 이때, 상기 산화물 코팅층은 산화티타늄일 수 있으며, 상기 산화물 코팅층은 졸-겔법에 의해 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 하이브리드 촉매 및 그 제조방법에 의하면, 아민기를 이용하여 산화물 담체 분말의 표면에 촉매를 부착함으로써, 촉매의 사용량을 줄이고 균일하게 분포시킬 수 있다. 또한, 산화물 피복층을 촉매가 부착된 산화물 담체 분말을 덮음으로써, 촉매가 사용 중에 서로 소결되는 것을 방지할 수 있다. 나아가, 산화물 피복층을 촉매 역할을 하는 물질로 대체하여 동시에 여러 가지의 기능을 하는 촉매를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 하나의 실시예에 의한 아민기를 이용한 하이브리드 촉매를 제조하는 과정을 개략적으로 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 발명의 하나의 실시예에 의해 제조된 하이브리드 촉매를 보여주는 TEM 사진이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 의한 아민기를 이용한 하이브리드 촉매를 제조하는 과정을 개략적으로 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 의해 제조된 하이브리드 촉매를 보여주는 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예들은 상세히 설명한다. 다음에서 설명되는 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술되는 실시예들에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예들은 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[0012] 본 발명의 실시예는 아민기를 이용하여 촉매의 사용량을 줄이고 균일하게 분포시키며 입자간의 소결을 방지하도록 하는 하이브리드 촉매 및 그 제조방법을 제시한다. 이를 위해, 촉매의 사용량을 줄이고 균일하게 분포시킬 수 있도록 아민기를 이용하여 산화물 담체 분말의 표면에 촉매를 부착되는 제1 실시예와, 촉매가 사용 중에 서로 소결되는 것을 방지하기 위해 산화물 담체 분말에 산화물 피복층을 피복하는 제2 실시예로 나누어서 상세하게 살펴보기로 한다.

[0013] (제1 실시예)

[0014] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 의한 아민기를 이용한 하이브리드 촉매를 제조하는 과정을 개략적으로 설명하기 위한 도면이다.

[0015] 도 1을 참조하면, 암모니아수를 포함한 용액(20)을 반응조(10)에 투입한다(a단계). 산화물 담체 분말(30)을 에탄올에 의해 세척한 후, 아민기 유도체와 유기용매를 포함한 용액에 담체 분말(30)을 분산시킨다(b단계). 소정의 온도와 시간 동안 가열하여 아민기(40)를 담체 분말(30)에 부착시킨 담체 분말-아민기로 이루어진 콜로이드를 형성한다(c단계). 그후, 촉매, 예컨대 백금(Pt)을 포함한 용액에 상기 콜로이드에 넣어서 촉매(50)를 상기 콜로이드의 아민기에 의해 담체 분말에 부착시킨다(d단계).

[0016] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예 중의 하나로서, 산화물 담체 분말(30)은 산화실리콘, 아민기 유도체는 아미노프로필트리에톡시실란(AminoPropylTriEthoxySilane; APTES) 및 촉매(50)로서 백금을 사용한 경우를 사례로 들어 설명하기로 한다.

[0017] 먼저, 25-30nm의 산화실리콘(SiO_2) 나노입자를 개선된 솝터법(modified Sobter method)로 합성하였다. 구체적으로, 합성 과정은 실온에서 증류수(4mL), 암모니아수(1.55mL, 28%v/v), 에탄올(98mL)의 혼합물에 테트라에틸오르소실리케이트(TtetraEthylOrthoSilicate; TEOS) 5ml를 떨어뜨려서 저어준다. 24시간의 반응 후, 에탄올을 이용하여 합성된 산화실리콘 나노입자를 여러 번 세척한 후, 아이소프로판올(20mL)과 아미노프로필트리에톡시실란(AminoPropylTriEthoxySilane; APTES) 50 의 혼합액에 분산시킨 후 80℃의 온도로 2시간 동안 가열하여 아민기(NH_2기)를 나노입자에 부착시켰다. 반응 후에는 아민기가 붙은 산화실리콘 나노입자가 생성되며, 이를 아이소프로판올에 세척 후 3mL의 에탄올에 분산시켜 산화실리콘-아민기(SiO_2-NH_2) 콜로이드를 형성하였다.

[0018] 한편, 촉매로 사용하기 위하여, 구연산으로 둘러싸인 약 2nm의 백금 나노입자는 각각의 반응에서 터케비치법(Turkevich method)으로 합성하였다. 구체적으로, 끓는 H_2PtCl_6(50mL,1mM)용액에 38.8mM 농도의 구연산나트륨 5mL를 떨어뜨렸다. 그리고 반응이 끝날 때까지 1.5시간 동안 저어 주었다.

[0019] 그후, 앞에서 설명한 산화실리콘-아민기 콜로이드의 분산액(1.5mL)을 합성된 구연산-백금 나노입자 용액(10mL)에 넣어주고, 30분 동안 초음파처리(ultrasonication) 후, 1시간 동안 평형을 이루도록 하였다. 평형을 이루는 과정을 통해 백금 나노입자가 산화실리콘-아민기(SiO_2-NH_2) 콜로이드의 아민기에 의해 산화실리콘 분말에 부착된다. 산화실리콘과 백금으로 이루어진 하이브리드 나노입자인 하이브리드 촉매를 원심분리(centrifuge) 후, 3mL의 에탄올에 분산시켜서 추가 반응이나 촉매활성도 측정에 용이하도록 하였다.

[0020] 도 2는 본 발명의 제1 실시예에 의해 제조된 하이브리드 촉매를 보여주는 TEM 사진이다. 도시된 바와 같이, 담체인 산화실리콘 분말(30)에 백금 촉매(50)가 부착되어 있는 것을 알 수 있었다. 본 발명에 의하면, 백금 촉매(50)는 담체인 산화실리콘 분말(30)의 표면에만 존재하므로, 백금 촉매(50)의 사용량을 줄일 수 있다. 또한, 산화실리콘 분말(30)의 표면에 균일하게 분산되어 형성된 아민기에 백금 촉매를 부착하므로 백금 촉매(50)가 산화실리콘 분말(30)에 균일하게 부착될 수 있다.

[0021] (제2 실시예)

[0022] 도 3은 본 발명의 제2 실시예에 의한 아민기를 이용한 하이브리드 촉매를 제조하는 과정을 개략적으로 설명하기 위한 도면이다. 이때, 산화물 담체 분말에 부착된 촉매는 도 1의 a단계 내지 d단계에서 살펴본 것과 동일하므로, 여기서는 이에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0023] 도 3을 참조하면, 산화물 담체 분말(30)에 부착된 촉매(50)가 포함된 용액을 준비한다(e단계). 이어서, 산화물 코팅층(60)을 예를 들어, 졸-겔(sol-gel) 방식을 이용하여 형성한다(f단계). 이때, 산화물 코팅층(60)은 촉매(50)가 산화물 담체 분말(30)의 표면으로부터 돌출된 높이보다 얇게 코팅되며, 수 겹의 원자층의 두께를 가지는 것이 바람직하다. 여기서, 수 겹의 원자층의 두께란 촉매(50)가 돌출된 높이보다 얇게 되는 조건을 충분하게 충족하는 의미를 가지며, 이하에서 설명할 산화물 코팅층(60)의 역할을 만족하게 설정되었다는 것은 자명하다.

[0024] 이하에서는 제1 실시예에서 제시한 산화실리콘 담체 분말(30)에 부착된 백금 촉매(50)로 이루어진 산화실리콘/백금의 하이브리드 촉매에 전이금속 산화물로 대표되는 산화물 코팅층(60)으로 산화티타늄(TiO_2)층을 적용하는 사례를 들어 설명하기로 한다.

[0025] 산화티타늄 코팅층(60)을 산화실리콘/백금 입자에 코팅하는 방법으로는 에탄올에 녹인 티타늄-부톡사이드(Titanium-Butoxide; TBT, $Ti-(OBu)_4$, 97%)를 수소화하는 방법이 사용되었다. 구체적으로, 산화티타늄 졸(TBT:에탄올=1:9)에 산화실리콘/백금 용액 1.5mL를 가하고 초음파 처리(10분), 교반(30분), 배양(16시간)을 거친 후, 여분의 산화티타늄 졸(sol)을 제거하기 위해 원심분리(centrifuge)를 하였다.

[0026] 이어서, 원심분리된 하이브리드 촉매를 에탄올/물(1:1) 용액에 응축하여 2시간 동안 상온에서 교반하였다. 또한, 코팅된 나노입자들끼리의 엉김을 방지하기 위하여 초음파처리(ultrasonication)를 하였다. 이와 같은 코팅과정을 반복한 후 용매를 제거하였다. 두 번 코팅된 하이브리드 촉매는 3mL의 에탄올에 재분산되며, 마지막으로 1시간 동안 초음파로 처리하였다.

[0027] 도 4는 본 발명의 제2 실시예에 의해 제조된 하이브리드 촉매를 보여주는 TEM 사진이다. 도시된 바와 같이, 담체인 산화실리콘 분말(30)에 백금 촉매(50)가 부착되어 있고, 백금 촉매(50) 사이에는 산화티타늄 코팅층(60)이 백금 촉매(50)의 높이보다 얇게 형성된 것을 알 수 있었다. 본 발명에 의하면, 백금 촉매(50)는 담체인 산화실리콘 분말(30)의 표면에만 존재하므로, 백금 촉매(50)의 사용량을 줄일 수 있다. 또한, 산화실리콘 분말(30)의 표면에 균일하게 분산되어 형성된 아민기에 백금 촉매를 부착하므로 백금 촉매(50)가 산화실리콘 분말(30)에 균일하게 부착될 수 있다.

[0028] 나아가, 산화실리콘 담체(30)에 부착된 백금 촉매(50)는 산화물 피복층(60)에 의해 고정되므로, 사용 중에 백금이 이동하여 소결하는 것을 방지할 수 있다. 구체적으로, 예를 들어 고온에서 상기 하이브리드 촉매를 사용하면, 열에 의해 촉매가 이동(migration)하여 소결에 의해 서로 결합될 수 있다. 하지만, 본 발명의 제2 실시예와 같이 산화물 피복층(60)이 촉매(50)의 이동을 막아 서로 결합되는 것을 근본적으로 차단할 수 있다.

[0029] 한편, 본 발명의 제2 실시예에서 제시한 산화티타늄은 광촉매로서 역할을 한다. 광촉매인 산화티타늄은 흰색분말로 태양광 등으로부터 방사되는 자외선으로 활성화 되어 공기 중의 산소나 물로부터 활성산소를 발생시키며,

이 활성산소는 물질의 표면이나 공기 중의 유기 오염물질을 분해하여 공기정화, 항균, 탈취기능 등을 수행하는 것으로 알려져 있다. 이를 이용하면, 예를 들어 에너지를 생산하는 반응, 예를 들어, 메탄, 메탄올 등과 같은 연로물질로의 이산화탄소 환원반응을 지속적으로 가능하게 할 수 있다.

[0030] 이와 같이, 본 발명의 제2 실시예에 의한 하이브리드 촉매는 서로 다른 기능을 하는 촉매를 하나의 산화물 담체 분말에 형성하거나, 주촉매와 보조촉매를 동시에 부착할 수 있다. 이에 따라, 다양한 양상의 화학반응에 부응하여 적절한 촉매 시스템을 구현할 수 있다.

[0031] 이상, 본 발명은 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

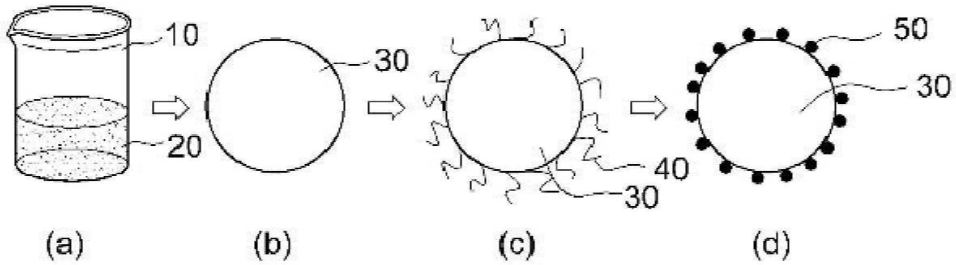
부호의 설명

[0032]

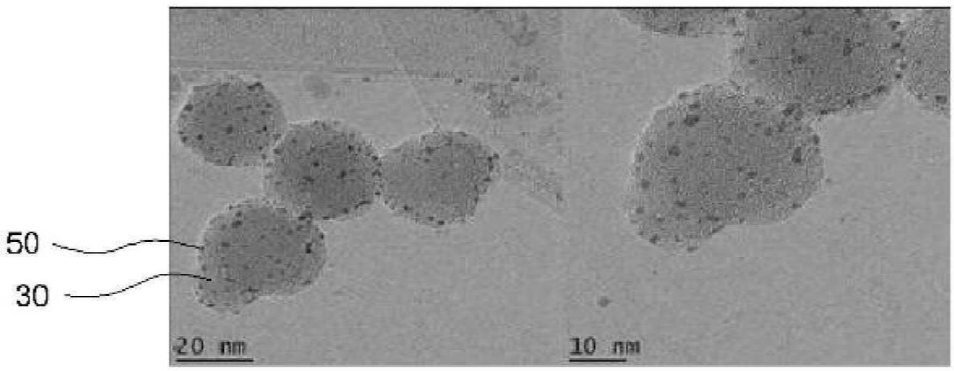
10; 반응조	20; 아민기유도체 포함 용액
30; 담체 분말	40; 아민기
50; 촉매	60; 산화물 코팅층

도면

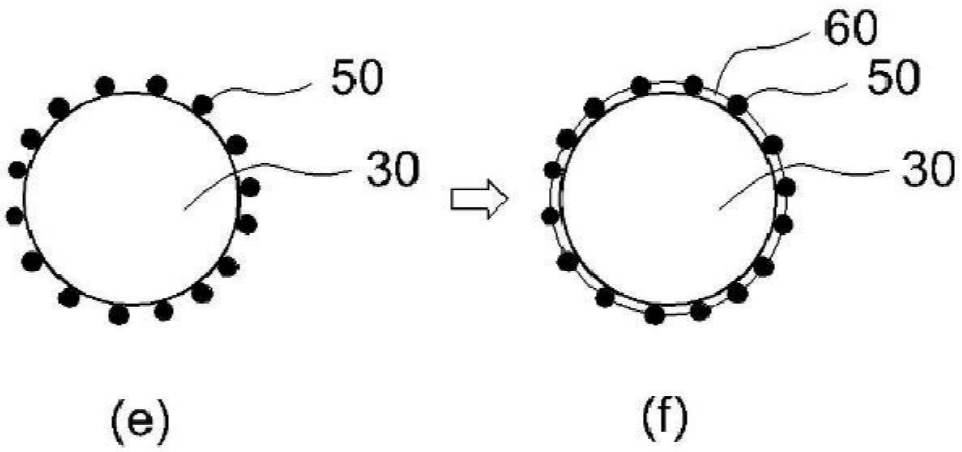
도면1



도면2



도면3



도면4

