



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0021570
(43) 공개일자 2012년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/89 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
C07C 29/48 (2006.01) C07C 46/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0076540
(22) 출원일자 2010년08월09일
심사청구일자 2010년08월09일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
허남희
서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배택슬)
강동현
서울특별시 용산구 두텁바위로1길 42 (갈월동)
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자 및 그의 제조 방법

(57) 요약

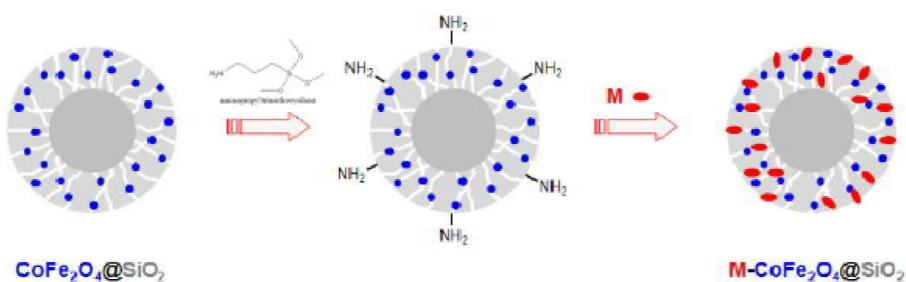
본 발명은 기공에 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자 및 금속 촉매가 결합 된 실리카 쉘; 및 실리카 코어로 이루어진 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자는 금속 촉매의 크기를 나노 수준으로 조절 가능하고, 산화물 자성체 부근에 금속 촉매를 부착 시킬 수 있으며, 산화물 자성체와 금속 촉매를 기공 안에 채울 수 있어서, 촉매 금속과 환원이 가능한 금속 산화물과의 상호 작용을 극대화 시킬 수 있으며, 후열 처리 시 금속 촉매의 입자 크기가 커지는 현상을 방지할 수 있다.

자성 입자가 담지 된 기공에 촉매 활성을 갖는 금속을 부착하게 되면 반응 후 회수가 가능한 기능을 가짐으로써 재생 가능 융합 촉매로 활용할 수 있다. 특히 본 발명의 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자는 초상자성 특성을 유지할 수 있고, 표면처리 물질이 없이도 수용성 및 유기 용매에 잘 분산되고, 덩어리지지 않는다.

또한, 불포화 탄화수소의 산화 반응의 촉매로 촉매활성이 있음을 확인하였다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김서영

서울특별시 구로구 구로3동 삼성래미안아파트 102
동 701호

이윤지

경기도 부천시 원미구 중동로279번길 22, 513동
101호 (중동, 은하마을)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2009-0081956
부처명	교육과학기술부
연구사업명	신기술 융합형 성장동력사업
연구과제명	방사성 의약품 표지 원천요소 기술개발
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2009.07.10 ~ 2014.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2008-E-AP-HM-P-01-0000
부처명	지식경제부
연구사업명	에너지자원인력 양성사업
연구과제명	재생가능한 자성광촉매를 이용한 이산화탄소 변환 연구
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2008.08.01 ~ 2011.07.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2009-0018937
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자 지원사업
연구과제명	다공성 나노 자성체 재료 개발연구
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2007.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

기공에 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자와 금속 촉매가 결합 된 실리카 셸; 및
실리카 코어;
로 이루어진 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 금속 촉매와 실리카 셸의 기공간의 결합은 히드록시(-OH)기, 카보닐(-CO)기 및 실란올(-Si(OR)₄)기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기 및 아민(-NH₂)기 및 티올(-SH)기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는 분자에 의해 결합된 것을 특징으로 하는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 금속 촉매와 실리카 셸의 기공간의 결합은 amino-propyl-tri-methoxy-silane (APTMS), urea (CO(NH₂)₂), 또는 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS)에 의해 결합된 것을 특징으로 하는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 금속 촉매는 백금(Pt), 로듐(Rh), 금(Au), 팔라듐(Pd) 또는 이들을 기반으로 하는 합금인 것을 특징으로 하는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자는 Fe₃O₄, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, CuFe₂O₄, ZnFe₂O₄, MgFe₃O₄, MnFe₃O₄ 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자의 직경이 100 nm ~ 2 μm이고, 코어와 셸의 지름비율이 1: 2 ~ 10인 것을 특징으로 하는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 7

기공에 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자가 결합 된 실리카 셸 및 실리카 코어로 이루어진 초상자성 다공성 마이크론 입자를 유기 용매에 분산시키고, 연결분자를 투입하여 연결분자가 입혀진 입자를 제조하는 단계;

상기 입자를 분산시킨 용매에 금속 촉매의 전구체를 투여하고 교반하는 단계; 및

입자를 분리하여 건조하는 단계

를 포함하는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 기공에 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자가 결합 된 실리카 셸 및 실리카 코어로 이루어진 초상자성 다공성 마이크론 입자는

코어/셸 타입의 메조 다공성 실리카 입자를 금속산화물 전구체가 녹아있는 극성 용매에 분산시키는 단계;

상기 다공성 실리카 입자가 분산된 용액에 비극성 용매를 첨가 후에 계면활성제를 투입하는 단계; 및

상기 혼합용액을 가열 후 환류시키는 단계

를 거쳐 제조된 것임을 특징으로 하는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 기공에 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자가 결합 된 실리카 셸 및 실리카 코어로 이루어진 초상자성 다공성 마이크론 입자는 타이타니아로 코팅된 초상자성 다공성 마이크론 입자인 것을 특징으로 하는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 상기 고체 입자를 분리하여 건조하는 단계 이후, 300 ~ 700 °C의 온도로 열처리 하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 11

제 7 항에 있어서, 상기 연결분자는 히드록시(-OH)기, 카보닐(-CO)기 및 실란올(-Si(OR)₄)기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기 및 아민(-NH₂)기 및 티올(-SH)기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 12

제 7 항에 있어서, 상기 연결분자는 amino-propyl-tri-methoxy-silane (APTMS), urea (CO(NH₂)₂), 또는 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS)인 것을 특징으로 하는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 13

제 7 항에 있어서, 상기 금속의 전구체는 K₂PtCl₄, RhCl₃·xH₂O, HAuCl₄, PdCl₂ 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 갖는 촉매 활성이 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자.

청구항 14

제 1항 내지 6항 중 어느 한 항의 입자를 불포화 탄화수소의 산화 반응의 촉매로 사용하는 방법.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 불포화 탄화수소의 산화 반응은 사이클로헥센을 사이클로헥산을 또는 사이클로헥산으로 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 14항에 있어서, 상기 불포화 탄화수소의 산화 반응은 안트라센을 안트라퀴논으로 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자, 그의 제조 방법 및 그를 촉매로 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노(Nano)는 작다는 뜻이고 이 용어는 고대 그리스의 난쟁이라는 의미의 'nanos'에서 유래한다. 나노란 10억분의 1을 의미하며, 1 나노미터(nm)는 10억분의 1 m로 전자현미경으로나 볼 수 있는 수준이며 1 나노미터(nm)는 원자 3?4개가 배열된 정도의 극히 미세한 크기이고 머리카락 굵기의 10만 분의 1에 해당한다. 나노기술(Nano technology)은 원자나 분자 정도의 작은 크기 단위에서 물질을 합성하고, 조립, 제어하며 혹은 그 성질을 측정, 규명하는 기술이다. 일반적으로는 크기가 1 내지 100나노미터 범위인 재료나 대상에 대한 기술이 나노기술로 분류한다.

[0003] 참고로 유전자를 이루는 DNA 이중나선의 폭이 2nm로서 DNA, RNA, 단백질 등도 나노의 범위에 든다. 나노기술은 원자분자들을 적절히 결합시킴으로써 기존 물질의 특성 개선은 물론 신물질, 신소재 창출에 더욱 적합하여 그 응용분야가 전자, 재료, 통신, 기계, 의학, 농업, 에너지환경, 국가안보 등 미치지 않는 곳이 없을 정도로 경제기술적 파급효과가 막대하다.

[0004] 나노기술은 다양하게 발전하고 있어 정해진 분류법이 있는 것은 아니지만 크게 세 가지 핵심 분야와 기타 분야로 분류한다. 1) 나노 소재로 극미세한 크기의 새로운 물질과 재료를 합성하는 기술, 2) 나노 소자로 나노 크기의 재료들을 조합하거나 배열하여 일정한 기능을 발휘하는 장치를 제작, 3) 나노-바이오라 하는 나노기술을 생명공학에 응용, 그리고 측정, 이론 정립, 컴퓨터 흉내, 환경생태 등 다양한 분야가 존재한다.

[0005] 특히 지난 수십 년간 스피넬 페라이트의 초상자성 나노입자(superparamagnetic nanoparticles, NPs)는 과학분야 및 공학분야에서 많은 관심을 받아왔는데, 이는 상기 초상자성 나노입자가 자성관련 분야, 촉매분야, 환경과학 및 생물학의 분야 등의 광범위한 분야에 걸쳐 응용이 가능하기 때문이다.

[0006] 상자성체는 외부에서 자기장을 가하여도 거의 자성을 띠지 않는다. 그러나 초상자성체는 큰 자기 모멘트를 가지기 때문에 외부에서 자기장을 가할 경우 강자성체와 비슷한 강한 자성을 띠게 된다. 보통 강자성체의 입자의 크기가 나노 사이즈 정도로 작아지면 더 이상 강자성 성질을 유지하지 못하고 초상자성 특성으로 바뀌게 된다.

[0007] 초상자성 입자는 자석으로 불리는 강자성 입자와는 달리 초상자성 특성을 갖기 때문에 자성으로 인한 입자 간 자기 응집(magnetic aggregation)이 발생하지 않아서, 용액 내에서 분산이 쉬워서 많은 응용분야를 갖는다. 그런데 이러한 초상자성 특성을 가지기 위해서는 입자의 크기가 30 nm 이하가 되어야만 한다. 이러한 크기 제한은 특히 촉매 지지체(supports)나 생물학적 친화성 분리(biological affinity separations)에 대한 응용을 효율적으로 하기 어렵게 한다.

[0008] 이러한 크기 제한을 극복하기 위한 대안으로, 고분자 매트릭스에 약 10 nm의 평균지름을 갖는 초상자성 페라이트를 분산시켜서 제조한 서브미크론(submicron) 크기의 초상자성 입자가 있다. 그러나, 이렇게 개발한 고분자의 입자 경우에는 표면을 기능화하기 어려워서 응용에 많은 제한이 있고 특히 모양이나 재현성 그리고 자성

특성을 조절하기 어려운 점이 있다. 한편 이와 유사한 방법으로 실리카 매트릭스에 초상자성 나노 입자를 분산시켜서 만든 실리카를 기반으로 한 자성 입자가 있다. 그러나, 이러한 무기 복합 구조체는 종종 자성체의 균일 분산의 어려움으로 인한 균일한 크기의 나노 입자의 생성이 곤란한데, 이는 부분적으로는 콜로이드 생성 과정에 있어서 실리카 매트릭에 대한 페라이트 나노입자의 균일한 분산이 힘들기 때문이다.

[0009] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 본 발명자들은 입자의 크기를 초상자성 임계 크기 이상을 갖으면서도 초상자성 특성을 그대로 유지할 수 있고 크기 조절 및 자기적 특성 조절이 용이하다는 장점을 가진 아주 중요한 기술로서, 이를 구현하기 위해서 실리카 외각(shell)에 있는 기공 안에만 나노 크기의 초상자성 입자를 채운 초상자성 다공성 마이크론 입자를 개발하였다. (한국공개특허 제10-2010-0044432호)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기 초상자성 다공성 마이크론 입자의 기공안에 초상자성 입자 뿐 아니라, 금속 촉매를 채우고자 하는 것을 목적으로 한다. 이렇게 함으로써 1) 금속 촉매의 크기를 나노 수준으로 조절이 가능하고, 2) 산화물 자성체 부근에 금속 촉매를 부착 시킬 수 있으며, 3) 산화물 자성체와 금속 촉매를 기공 안에 채울 수 있어서, 4) 촉매 금속과 환원이 가능한 금속 산화물과의 상호 작용을 극대화 시킬 수 있으며, 5) 후열 처리 시 금속 촉매의 입자 크기가 기공의 크기 이상으로 커지는 현상을 방지하여 나노 촉매로서 유용하게 사용할 수 있는 물질 및 그의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 기공에 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자 및 금속 촉매가 결합 된 실리카 셸 및 실리카 코어로 이루어진 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자, 그의 제조방법 및 그를 촉매로 사용하는 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자는 금속 촉매의 크기를 나노 수준으로 조절 가능하고, 산화물 자성체 부근에 금속 촉매를 부착 시킬 수 있으며, 산화물 자성체와 금속 촉매를 기공 안에 채울 수 있어서, 촉매 금속과 환원이 가능한 금속 산화물과의 상호 작용을 극대화 시킬 수 있으며, 후열 처리 시 금속 촉매의 입자 크기가 커지는 현상을 방지할 수 있다.

[0013] 자성 입자가 담지 된 기공에 촉매 활성을 갖는 금속을 부착하게 되면 반응 후 회수가 가능한 기능을 가짐으로써 재생 가능 융합 촉매로 활용할 수 있다. 특히 본 발명의 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자는 초상자성 특성을 유지할 수 있고, 표면처리 물질이 없이도 수용성 및 유기 용매에 잘 분산되고, 덩어리지지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자의 일 제조공정을 도식화 한 것으로, 적색 점은 셸 내의 금속 촉매(M) 입자를 청색은 초상자성 특성을 갖는 페라이트 입자이다.

도 2는 실시예 1 ~ 2에서 제조한 입자를 XRD (X-ray diffraction)을 이용하여 측정한 패턴으로 (a) Pt-CoFe₂O₄@SiO₂의 XRD 패턴이고, (b) Rh-CoFe₂O₄@SiO₂의 XRD 패턴이다.

도 3은 실시예 1에서 제조한 입자를 TEM (transmission electron microscope)으로 촬영한 이미지이다.

도 4는 실시예 2에서 제조한 입자를 TEM (transmission electron microscope)으로 촬영한 이미지이다.

도 5는 실시예 1에서 제조한 입자의 표면을 HRSEM(high resolution scanning electron microscope)으로 촬영한

사진이다. 왼쪽 사진은 백금 입자가 많은 부분을 확대한 것이고 오른쪽 사진은 Pt와 CoFe_2O_4 나노 입자가 근접한 거리에 있는 것을 보여주는 확대 사진이다.

도 6는 실시예 1 ~ 5에서 사용한 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 시편을 SQUID 자기측정기로 100K 및 300K에서 측정한 자기장 의존 (field-dependent) 자기화 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명은 기공에 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자 및 금속 촉매가 결합 된 실리카 셸 및 실리카 코어로 이루어진 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자, 그의 제조방법 및 그를 촉매로 사용하는 방법에 관한 것이다.
- [0016] 상기 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자는 1) 금속 촉매의 크기를 나노 수준으로 조절할 수 있고, 2) 산화물 자성체 부근에 금속 촉매를 부착 시킬 수 있으며, 3) 산화물 자성체와 금속 촉매를 기공 안에 채울 수 있어서, 4) 촉매 금속과 환원이 가능한 금속 산화물과의 상호 작용을 극대화 시킬 수 있으며, 5) 후열 처리 시 금속 촉매의 입자 크기가 커지는 현상을 방지할 수 있다.
- [0017] 상기 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자는 서브마이크론 크기로 상당히 큼에도 불구하고 상온에서 초상자성 성질을 나타내는데, 이는 외각의 기공에만 페라이트 나노입자가 응집 없이 부착되어 있기 때문이다. 또한, 산소친화성 표면으로 인하여 물에 잘 분산되고, 넓은 표면적을 갖는다. 가장 중요한 점은 금속 촉매의 입자 크기를 어닐링 온도 조절을 통하여 간단히 제어 가능해서 구형 실리카 입자 외각의 기공 주위에만 나노 크기의 촉매를 부착시킬 수 있는데 적합한 기술이다.
- [0018] 상기 금속 촉매는 특별히 한정되지 아니하나, 백금(Pt), 로듐(Rh), 금(Au), 팔라듐(Pd) 또는 이들을 기반으로 하는 합금이 될 수 있다.
- [0019] 상기 금속 촉매와 실리카 셸 기공 간의 결합은 실리카에 잘 붙는 작용기 및 금속 촉매와 잘 결합되는 작용기를 포함하는 연결분자에 의해 이루어질 수 있다. 상기 실리카에 잘 붙는 작용기에는 히드록시(-OH)기, 카보닐(-CO)기 및 실란올(-Si(OR)₄)기가 있을 수 있고, 금속 촉매와 잘 결합되는 작용기에는 아민(-NH₂)기 또는 티올(-SH)기가 있을 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 연결분자는 부착하려는 금속 촉매의 종류에 따라서 amino-propyl-tri-methoxy-silane (APTMS), urea (CO(NH₂)₂), 또는 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS)를 사용할 수 있다.
- [0020] 상기 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자는 특별히 한정되는 것은 아니나, Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 또는 이들의 혼합물이 될 수 있다.
- [0021] 상기 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자의 크기는 100 nm ~ 2 μm 이고, 셸과 코어의 지름비율이 1 : 2 ~ 10인 것이 바람직하다. 그 크기가 100 nm미만인 경우에는 크기가 너무 작아서 응용 분야에 제한이 있고, 그 크기가 2 μm 초과인 경우에는 콜로이드 입자의 특성을 잃는 단점이 있기 때문이다. 또한, 셸과 코어의 지름비율이 1 : 2 ~ 10인 것이 초상자성 특성을 유지하기 위해서 바람직한데, 그 지름비율이 1 : 2 미만인 경우에는 자성체의 양이 너무 많아져서 초상자성 특성을 잃어버릴 수 있고, 그 지름비율이 1 : 10 초과인 경우에는 코어의 크기가 너무 커서 자석으로 끌어당기기 힘든 단점이 있기 때문이다.
- [0022] 상기 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자의 제조 방법은 기공에 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자가 결합 된 실리카 셸 및 실리카 코어로 이루어진 초상자성 다공성 마이크론 입자를 유기 용매에 분산시키고, 연결 분자를 투입하여 연결 분자가 입혀진 입자를 제조하는 단계; 상기 입자를 분산시킨 용매에 금속 촉매의 전구체를 투여하고 교반하는 단계; 입자를 분리하여 건조하는 단계를 포함하여 이루어 질 수 있다.
- [0023] 본 발명에서는 실리카 입자에 초상자성 입자를 담지시킨 후 금속 촉매 입자를 담지시키는 순서를 채택하였으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 금속 촉매 입자를 먼저 담지시키고 초상자성 입자를 담지시키거나, 상기 입자들을 동시에 담지시키는 것도 가능하다. 다만 본 발명의 순서를 따르는 것이 기계적, 열적, 화학적 안정성 및 촉매로서의 활성에 있어서 유리하다.
- [0024] 상기 제조방법에서 고체 입자를 분리하여 건조하는 단계 이후, 300 ~ 700 °C의 온도로 열처리 하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 후열 처리에 의해 금속 촉매의 크기 조절 및 금속 촉매 표면에 생성된 산화 막을 제거할 수 있기 때문이다. 또한 이러한 후열 처리에 의해 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자

의 기계적, 열적, 화학적 안정성이 상승하게 된다.

- [0025] 또한 상기 제조방법에서 연결 분자가 입혀진 입자를 제조할 때에 타이타니아로 코팅시킨 초상자성 다공성 마이크로 입자를 사용할 수 있다. 상기 타이타니아로 코팅시킨 초상자성 다공성 마이크로 입자는 기공에 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자가 결합 된 실리카 셸 및 실리카 코어로 이루어진 초상자성 다공성 마이크로 입자를 유기 용매에 분산시키고, 타이타니아의 전구체로 titanium isopropoxide($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$)를 첨가하여 교반하는 단계; 입자를 분리하여 건조하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 상기 타이타니아로 코팅시킨 초상자성 다공성 마이크로 입자를 사용함으로써, 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크로 입자의 기계적, 열적, 화학적 안정성이 상승시킬 수 있으며 또한 촉매의 활성이 상승되는 효과가 있다.
- [0026] 상기 기공에 스피넬 구조를 갖는 자성체 나노 입자가 결합 된 실리카 셸 및 실리카 코어로 이루어진 초상자성 다공성 마이크로 입자는 코어/셸 타입의 메조 다공성 실리카 입자를 금속산화물 전구체가 녹아있는 극성 용매에 분산시키는 단계; 상기 다공성 실리카 입자가 분산된 용액에 비극성 용매를 첨가 후에 계면활성제를 투입하는 단계; 및 상기 혼합용액을 가열 후 환류시키는 단계;를 거쳐 제조될 수 있다.
- [0027] 상기 연결 분자는 한 작용기는 실리카 표면에 잘 붙고 다른 작용기는 금속 촉매와 잘 결합되는 두 개의 기능을 동시에 가지고 있는 분자인 것을 의미한다. 실리카 표면에 잘 붙는 작용기는 히드록시(-OH)기, 카보닐(-CO)기 또는 실란올(-Si(OR)₄)기가 있을 수 있고, 금속 촉매와 잘 결합되는 작용기는 아민(-NH₂)기 또는 티올(-SH)기가 있을 수 있다.
- [0028] 구체적으로 상기 연결 분자는 부착하려는 금속 촉매의 종류에 따라서 amino-propyl-tri-methoxy-silane (APTMS), urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), 또는 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS)를 사용할 수 있다.
- [0029] 상기 금속의 전구체는 백금은 K_2PtCl_4 를, 로듐은 $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를, 금은 HAuCl_4 를, 그리고 팔라듐은 PdCl_2 를 전구체로 사용할 수 있다.
- [0030] 본 발명은 상기 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크로 입자를 불포화 탄화수소의 산화반응에 촉매로 사용하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로 상기 불포화 탄화수소의 산화 반응은 사이클로헥센(cyclohexene)으로부터 사이클로헥산올(cyclohexanol) 또는 사이클로헥산온(cyclohexanone) 생성 반응이 될 수 있으며, 또한 상기 불포화 탄화수소의 산화 반응은 안트라센(anthracene)으로부터 안트라퀴논(anthraquinone)의 생성 반응이 될 수 있다.
- [0031] 자성 입자가 담지 된 기공에 촉매 활성을 갖는 금속을 부착하게 되면 반응 후 회수가 가능한 기능을 가짐으로써 재생 가능 융합 촉매로 활용할 수 있다. 특히 본 발명의 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크로 입자는 초상자성 특성을 유지할 수 있고, 표면처리 물질이 없이도 수용성 및 유기 용매에 잘 분산되고, 덩어리지지 않는다.
- [0032] 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0033] **제조예 : 초상자성 다공성 마이크로 입자의 제조**
- [0034] 마이크로 정도 크기를 갖는 코어/셸 타입의 메조 다공성 실리카 입자를 웅거 공정(Unger procedure)에 의해 제조하였다. 마이크로 정도 크기를 갖는 코어/셸 타입의 메조 다공성 실리카 입자를 건조시킨 후 건조된 다공성 실리카 입자 1 g에 에탄올 10 mL를 넣고 분산시켰다.
- [0035] 다공성 실리카가 분산된 에탄올 용액에 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.2705 g과 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0975 g을 넣었다. 여기에 디옥틸에테르(DiOctylether)를 30 mL를 넣고 Igepal(제품명) 1 mL을 넣었다. 준비된 혼합물을 질소(N_2) 분위기에서 90 °C로 가열해 에탄올을 증발시키고 에탄올의 증발이 끝나면 온도를 300 °C로 올려 환류(reflux) 하였다.
- [0036] 반응 종결 후 원심분리기를 이용해 에탄올로 합성된 자성체를 세척하였다. 이렇게 합성한 마이크로 크기의 초상자성 입자의 자성 및 기공성을 강화하기 위해서 약 300°C에서 후열처리 공정을 수행하여 초상자성 다공성 마이크로 입자(이후 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 로 표시)를 제조하였다.

[0037] **실시예 1 : 백금이 담지된 초상자성 다공성 마이크론 입자의 제조**

[0038] 상기 제조예에서 제조한 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 0.150 g 취해서 50 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 15 mL의 에탄올을 넣은 후, 초음파 세척기에서 1시간 동안 분산시켰다. 여기에 0.1 mL의 APTMS (3-aminopropyltrimethoxy-silane)을 가한 후 3 시간 정도 교반시켜 표면이 아민 작용기로 입혀진 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 제조하였다. 이 입자들을 에탄올로 씻어낸 후에 다시 15 mL 에탄올에 분산시키고, 여기에 K_2PtCl_4 0.01 g을 5 mL 증류수에 녹인 용액을 넣었다. 이를 6 시간 정도 교반시키고 나서 말린 후에 약 300°C , 아르곤 분위기에서 3 시간 정도 열처리하였다. 후열처리 공정을 통해서 백금 입자가 자성 나노 입자 주변에 단단하게 붙은 Pt- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 제조하였다.

[0039] **실시예 2 : 로듐이 담지된 초상자성 다공성 마이크론 입자의 제조**

[0040] 상기 제조예에서 제조한 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 0.150 g 취해서 50 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 15 mL의 에탄올을 넣은 후, 초음파 세척기에서 1시간 동안 분산시켰다. 여기에 0.1 mL의 APTMS (3-aminopropyltrimethoxy-silane)을 가한 후 3 시간 정도 교반시켜 표면이 아민 작용기로 입혀진 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 제조하였다. 이 입자들을 에탄올로 씻어낸 후에 다시 15 mL 에탄올에 분산시키고, 여기에 $\text{RhCl}_3\cdot\text{xH}_2\text{O}$ 0.01 g을 5 mL 증류수에 녹인 용액을 넣었다. 이를 6 시간 정도 교반시키고 나서 말린 후에 약 300°C , 아르곤 분위기에서 3 시간 정도 열처리하였다. 후열처리 공정을 통해서 로듐 입자가 자성 나노 입자 주변에 단단하게 붙은 Rh- $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 제조하였다.

[0041] **실시예 3 : 로듐이 담지된 타이타니아로 코팅된 초상자성 다공성 마이크론 입자의 제조**

[0042] 상기 제조예에서 제조한 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 0.150 g 취해서 50 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 25 mL의 에탄올, 0.5 mL의 물, 1 mL의 Igepal(polyoxyethylene nonylphenyl ether, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$)을 첨가한 후에 1 시간 동안 교반시켰다. 이 용액에 25 mL의 ethanol에 녹아 있는 titanium isopropoxide($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$)을 첨가 한 후에 2 시간 정도 reflux 하였다. 회전기를 이용해서 분리하고, 분리된 입자를 초음파 세척기를 이용해서 분산시켰다. 타이타니아가 단단하게 코팅된 초상자성 다공성 마이크론 입자 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 는 500°C 공기 중에서 후열처리 공정을 통해서 제조하였다. 타이타니아 층의 두께는 첨가한 titanium isopropoxide 양을 조절함으로써 만들어 지는데 대략 10 nm 정도의 두께로 제조하였다.

[0043] 제조한 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 50 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 15 mL의 에탄올을 넣은 후 초음파 세척기에서 1시간 동안 분산시켰다. 여기에 0.1 mL의 APTMS (3-aminopropyltrimethoxy-silane)을 가한 후 3 시간 정도 교반시켜 표면이 아민 작용기로 입혀진 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 제조하였다. 이 입자들을 에탄올로 씻어낸 후에 다시 15 mL 에탄올에 분산시키고, 여기에 $\text{RhCl}_3\cdot\text{xH}_2\text{O}$ 0.01 g을 5 mL 증류수에 녹인 용액을 넣었다. 이를 6 시간 정도 교반시키고 나서 말린 후에 약 300°C , 아르곤 분위기에서 3 시간 정도 열처리하였다. 후열처리 공정을 통해서 로듐 입자가 타이타니아로 코팅된 자성 나노 입자 주변에 단단하게 붙은 Rh- $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 제조하였다.

[0044] **실시예 4 : 금이 담지된 초상자성 다공성 마이크론 입자의 제조**

[0045] 상기 제조예에서 제조한 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 0.150 g 취해서 50 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 15 mL의 에탄올을 넣은 후, 초음파 세척기에서 1시간 동안 분산시켰다. 여기에 0.5 g의 urea가 포함된 25 mL의 물을 가한 후 3 시간 정도 교반시켜 표면이 아민 작용기로 입혀진 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 입자를 제조하였다. 이 입자들을 에탄올로 씻어낸 후에 다시 15 mL 에탄올에 분산시키고, 여기에 HAuCl_4 0.01 g을 5 mL 증류수에 녹인 용액을 넣었다.

이를 6 시간 정도 교반시키고 나서 말린 후에 약 300℃, 아르곤 분위기에서 3 시간 정도 열처리하였다. 후 열처리 공정을 통해서 금 입자가 자성 나노 입자 주변에 단단하게 붙은 Au-CoFe₂O₄@SiO₂ 입자를 제조하였다.

[0046] 실시예 5 : 팔라듐이 담지된 초상자성 다공성 마이크론 입자의 제조

[0047] 위에서 제조한 CoFe₂O₄@SiO₂ 입자를 0.150 g 취해서 50 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 15 mL의 에탄올을 넣은 후 초음파 세척기에서 1시간 동안 분산시킨다. 여기에 0.1 mL의 APTMS (3-aminopropyltrimethoxy-silane)을 가한 후 3 시간 정도 교반시키면 표면이 아민 작용기로 입혀진 CoFe₂O₄@SiO₂ 입자가 완성된다. 이 입자들을 에탄올로 씻어낸 후에 다시 15 mL 에탄올에 분산시키고, 여기에 PdCl₂ 0.01 g을 5 mL 증류수에 녹인 용액을 넣는다. 이를 6 시간 정도 교반시키고 나서 말린 후에 약 300℃, 아르곤 분위기에서 3 시간 정도 열처리한다. 후열처리 공정을 통해서 팔라듐 나노 입자가 자성 나노 입자 주변에 단단하게 붙은 Pd-CoFe₂O₄@SiO₂ 입자를 제조하였다.

[0048] 실시예 6 : 500 ℃ 후열처리에 의한 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자의 제조

[0049] 실시예 1과 같은 방법으로 촉매 활성을 갖는 초상자성 입자를 제조하되, 500 ℃에서 후열처리 공정을 수행하였다.

[0050] 실시예 7 : 700 ℃ 후열처리에 의한 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자의 제조

[0051] 실시예 1과 같은 방법으로 촉매 활성을 갖는 초상자성 입자를 제조하되, 700 ℃에서 후열처리 공정을 수행하였다.

[0052] 시험예 1 : XRD 패턴 조사

[0053] 실시예 1과 2의 초상자성 다공성 마이크론 입자를 XRD(X-ray diffraction)을 이용하여 패턴을 측정하여 도 2에 나타냈다.

[0054] 실시예 1의 XRD 피크는 매우 선폭이 넓지만, 모두 Pt와 CoFe₂O₄@SiO₂에 해당되는 상으로 XRD 패턴을 색인할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0055] 실시예 1의 XRD 선폭이 넓은 것은 나노미터 크기의 입자(grain)가 존재하고 있음을 나타낸다. 실시예 1에서 만든 시편의 평균 그레인 크기는 데비-쉐러 공식(Debye-Scherrer equation)를 사용하여 계산한 결과 CoFe₂O₄@SiO₂는 11.3 nm이고 Pt는 3.4 nm이다.

[0056] 실시예 2에서도 XRD 피크는 매우 선폭이 넓지만, 모두 Rh와 CoFe₂O₄@SiO₂에 해당되는 상으로 XRD 패턴을 색인할 수 있음을 확인할 수 있었다. Rh 입자의 크기는 데비-쉐러 공식(Debye-Scherrer equation)를 사용하여 계산한 결과 4.2 nm이다.

[0057] 실시예 3, 4, 5의 XRD 패턴도 상기 패턴과 유사한 금속 촉매 입자(Rh, Au, Pd)와 CoFe₂O₄입자를 포함하는 선폭이 넓은 도 2와 유사한 패턴을 갖는다. 이는 코어/셸 타입의 메조 다공성 실리카 입자의 외각 기공에 금속 촉매와 CoFe₂O₄의 나노 결정이 도입되었음을 제시한다.

[0058] 실시예 6, 7의 XRD 패턴은 도 2의 패턴과 유사한 패턴을 갖지만, 선폭은 상대적으로 좁은데(narrow), 이는 고온 열처리에 의한 입자 크기의 증가를 나타낸다. 실제로 계산한 실시예 6, 7의 입자의 크기는 금속 촉매의 경우에는 6 ~ 8 nm 정도였고 CoFe₂O₄의 입자 크기는 13 ~ 15 nm 정도였다. 이는 실리카 외각의 기공에 담지된 금속 촉매와 코발트 페라이트 결정이 고온 열처리에 의해 점진적으로 성장하는 것이 기공의 구속 효과(confinement effect)로 인하여 결정의 성장이 제한적으로 이루어짐을 알 수 있다.

[0059] 시험예 2 : TEM 이미지 측정

[0060] 실시예 1, 2의 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자를 TEM(Transmission electron microscope)으로 촬영하여 도 3, 4에 나타내었다.

[0061] 도 3, 4의 실시예 1, 2는 모두 코어/셸 구조를 갖는 완전한 정구형체이고, 셸에 기공이 비연속적으로 분포되어 있음을 알 수 있다. 또한, 후열처리 온도에 상관없이 모든 촉매 활성을 갖는 초상자성 다공성 마이크론 입자는 모두 크기가 동일한 것을 알 수 있다. 또한 금속 촉매가 CoFe_2O_4 의 입자와 함께 기공 안에 내장 되어 있으며 어떠한 응집도 보여주지 않고 있음을 보여 준다.

[0062] 상기 TEM 결과는 금속 촉매와 CoFe_2O_4 입자 모두 약 100 nm 두께의 얇은 셸에 완전히 내장(embed)되었음을 보여 주고, 이는 XRD 결과와도 일치한다.

[0063] 시험예 3 : 고해상 SEM 이미지 측정

[0064] 실시예 1의 활성을 갖는 백금 나노 입자를 담지하고 있는 초상자성 다공성 마이크론 입자인 $\text{Pt-CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 의 표면을 HRSEM(high resolution scanning electron microscope)으로 촬영하여 도 5에 나타내었다. 고해상 전자 현미경 분석 방법에 의해서 Pt와 CoFe_2O_4 나노 입자가 기공 주변에 함께 분포되어 있다는 중요한 단서를 주고 있다.

[0065] 시험예 4 : 초상자성 측정

[0066] 실시예 1 ~ 5에서 사용한 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 입자를 SQUID 자기측정기로 300K 및 100K에서 측정한 장의존적(field-dependent) 자기화 곡선을 도 6에 나타내었다.

[0067] 300K의 자기 히스테리시스(magnetic hysteresis) 곡선은 보자력(coercivity)을 거의 보여주지 않고 강한 자기 장에서도 수렴하지 않는데, 이는 초상자성의 특성을 가짐을 나타낸다.

[0068] 반면에, 100K에서는 보자력은 300K에 비해서 증가하지만, 벌크 CoFe_2O_4 에 비하면 여전히 낮은 자화값을 갖는데, 이는 CoFe_2O_4 상 중에 초상자성 CoFe_2O_4 가 존재하기 때문이다.

[0069] 시험예 5 : 촉매 $\text{Pt-CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 의 활성 평가

[0070] 사이클로헥센 0.1 mL와 아세톤 4mL 혼합액에 실시예 1에서 제조한 $\text{Pt-CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 촉매 입자를 사용해서 수소 1atm 분위기, 25℃ 온도에서 10 시간 동안 반응시켰다. 동일한 환경에서, 자성체 입자 없이 Pt만이 담지된 Pt@SiO_2 입자, 금속 촉매 입자 없이 초상자성 입자만이 담지된 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 입자를 촉매로 하여 반응시켰다. 가스 크로마토그래피 방법으로 생성된 물질의 종류 및 양을 분석하여 하기 표 1에서 그 결과를 비교하였다.

표 1

촉매	생성비율(중량%)	생성물의 종류 (중량%)					산화 생성물의 비율(%)
							
Pt@SiO_2	100	99.9	-	-	-	-	-
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	4.4	79.2	-	-	16.3	1.5	0.9
$\text{Pt-CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	100	91.5	7.6	1.2	-	-	8.8

[0072] 상기 표에서 나타나는 것처럼 백금입자만을 코어/셸 타입의 다공성 실리카 담지체에 담지시키거나, 자성체 나노 입자만을 담지시킨 경우에 비해 본 발명의 실시예에 의해 제조한 입자를 촉매로 사용할 시 산화 생성물의 비율

이 월등함을 확인 할 수 있어, 본 입자의 촉매로서의 활용이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0073] **시험예 6 : 촉매 Rh-TiO₂/CoFe₂O₄@SiO₂의 활성 평가**

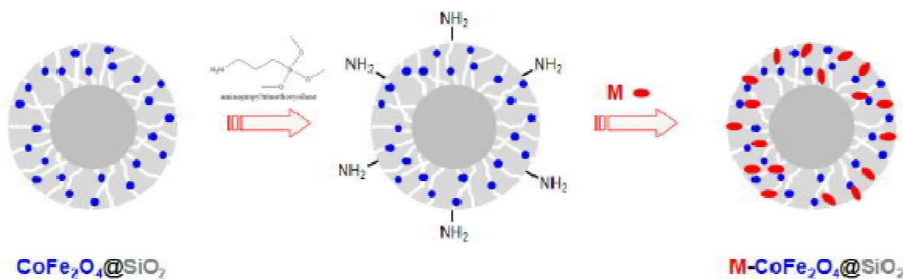
[0074] 안트라센 0.1 mL와 아세톤 4mL 혼합액에 실시예 3에서 제조한 Rh-TiO₂/CoFe₂O₄@SiO₂ 촉매 입자를 사용해서 수소 1atm 분위기, 25℃ 온도에서 100 시간 동안 반응시켰다. 안트라센이 전부 안트라퀴논으로 반응된 것을 확인 하였다.

[0075] **시험예 7 : 촉매의 재사용 활성 평가**

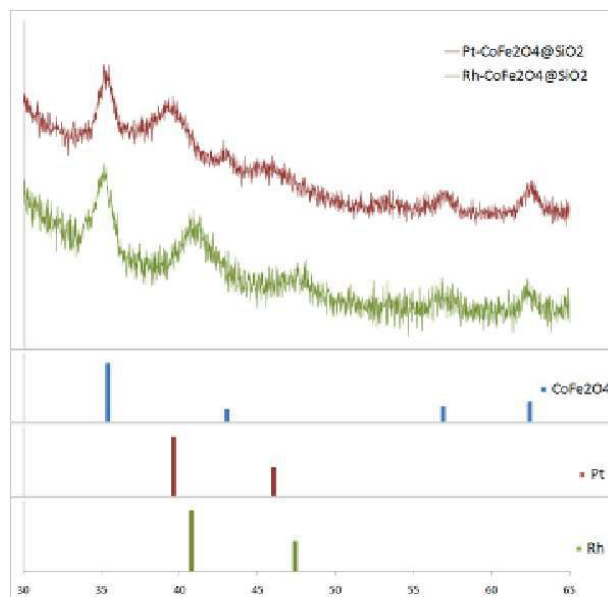
[0076] 위의 시험예 5와 6의 촉매들을 반응 후에 자석으로 분리해서 5 회까지 재사용하였다. 촉매 활성이 그대로 유지됨을 확인하였다.

도면

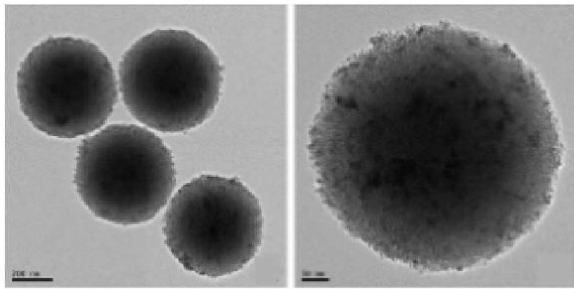
도면1



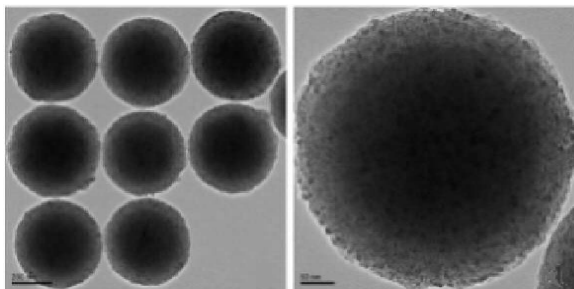
도면2



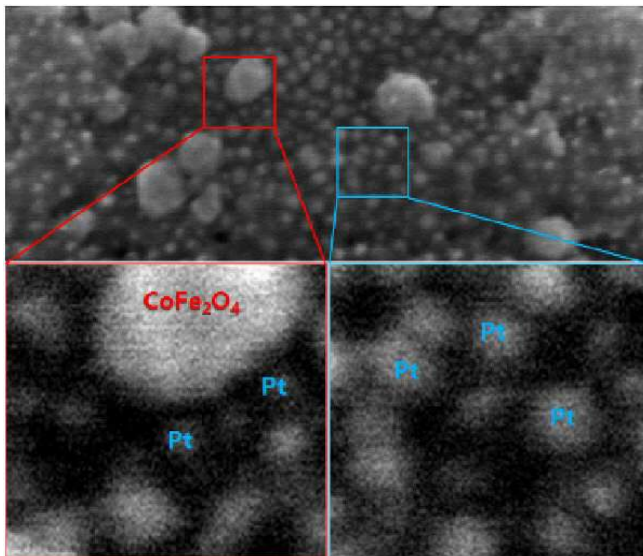
도면3



도면4



도면5



도면6

