(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0127756
(43) 공개일자 2023년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 23/52* (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/02 (2013.01)
B01J 23/52 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0025434
(22) 출원일자 2022년02월25일
심사청구일자 2022년02월25일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
조창범
서울특별시 중구 서소문로9길 28 (순화동, 덕수궁롯데캐슬) 201동 1003호
엄은지
충청북도 괴산군 괴산읍 남산1길 41 (신성건설 미소지움괴산아파트) 미소지움아파트 101동 1307호
(74) 대리인
이은철, 이수찬

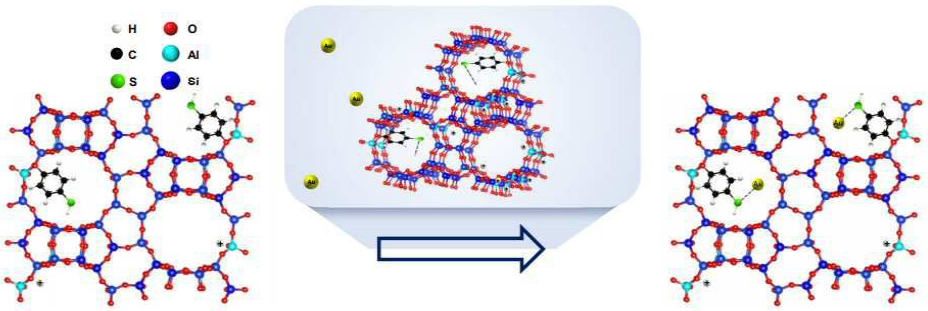
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **제올라이트 미세기공 내 금 담지 방법 및 이에 의해 제조된 금 담지된 제올라이트**

(57) 요 약

본 발명의 목적은, 3㎚ 이하의 금 입자를 담지하는 제올라이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 한 구현예는, (1) 제올라이트의 미세기공에 티올기를 갖는 화합물을 결합시키는 단계; 및 (2) 상기 티올기에 금 입자를 결합시키는 단계를 포함하는, 제올라이트 미세기공 내 금 담지 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 29/74 (2013.01)
B01J 31/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415175474
과제번호 20017393
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발(R&D)
연구과제명 순도 95% HBM의 초고순도화를 위한 정제 공정 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 (주)베스트환경기술
연구기간 2021.09.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1055000916
과제번호 2022M3J3A1046017
부처명 기획재정부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 탄소자원화플랫폼화합물제조기술개발
연구과제명 부생가스와 CO2를 이용한 Syngas 및 올레핀 생산 실증기술개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국에너지기술연구원
연구기간 2022.05.24 ~ 2023.01.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 제올라이트의 미세기공에 티올기를 갖는 화합물을 결합시키는 단계; 및

(2) 상기 티올기에 금 입자를 결합시키는 단계를 포함하는, 제올라이트 미세기공 내 금 담지 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제올라이트는 10~13원 고리 제올라이트인, 제올라이트 미세기공 내 금 담지 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금 입자의 크기는 1~3㎚인, 제올라이트 미세기공 내 금 담지 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 티올기를 갖는 화합물은 티올기와 디아조늄기를 갖는 방향족 탄화수소인, 제올라이트 미세기공 내 금 담지 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 티올기와 디아조늄기를 갖는 방향족 탄화수소는 티오벤젠디아조늄인, 제올라이트 미세기공 내 금 담지 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

(3) 활성화에 의해 티올기를 제거하는 단계를 추가로 포함하는, 제올라이트 미세기공 내 금 담지 방법.

청구항 7

티올기를 갖는 화합물이 미세기공에 결합되어 있고, 티올기에 금 입자가 결합되어 있는 금 담지된 제올라이트.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제올라이트는 10~13원 고리 제올라이트인, 금 담지된 제올라이트.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 금 입자의 크기는 1~3㎚인, 금 담지된 제올라이트.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 티올기를 갖는 화합물은 티올기와 디아조늄기를 갖는 방향족 탄화수소인, 금 담지된 제올라이트.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 티올기와 디아조늄기를 갖는 방향족 탄화수소는 티오벤젠디아조늄인, 금 담지된 제올라이트.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 티올기는 활성화에 의해 제거되는, 금 담지된 제올라이트.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 제올라이트 미세기공 내 금 담지 방법 및 이에 의해 제조된 금 담지된 제올라이트에 관한 것으로, 보다 상세하게는 티올기를 갖는 화합물을 제올라이트에 관능화시킨 후 티올기에 의해 금 입자가 제올라이트의 미세기공 내에 담지되는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금 금속은 오랜 시간 동안 화학적으로 불활성인 것으로 간주되었으나, 최근 수십 년 동안 연구자들은 금 나노입자(일반적으로 10nm 미만)가 다양한 화학 반응에서 예외적으로 활성인 것으로 나타났음을 발견했다. 이후 금 10nm 미만의 나노입자의 합성 방법을 개발하기 위해 엄청난 노력을 기울였으며 약물 전달, 감지 및 촉매 작용과 같은 다양한 응용 방법이 등장했다.

[0003] 금 나노입자의 합성을 위해서는 표면의 불안정한 금 원자가 안정화되어야 한다. 용액에서 분산된 금 나노입자의 제조는 제조 중에 금 원자와 강하게 상호작용할 수 있는 가용성 리간드를 포함하는 것이 간단한 방법이다. 이 목적을 위해 티올 함유 유기 분자가 안정화제로 가장 널리 사용된다. 그러나 실제로 촉매 응용 분야에서는 촉매(대부분 고체)의 상이 반응물 또는 생성물(대부분 기체상)의 상과 다르며, 금 촉매는 주로 고체 물질의 높은 표면적에 담지된 형태로 사용된다. 이러한 불균질한 기체상 반응은 담지된 금 나노 입자의 준비가 어렵기 때문에 연구의 발전이 더디게 진행되고 있다.

[0004] 또한 금 금속은 HÜttig 온도가 낮아 작은 크기의 나노 입자의 응집화를 쉽게 야기하며, 이는 촉매 주기 동안 급격한 비활성화로 이어진다. 따라서 백금족 금속(~1 nm 크기)으로 달성할 수 있는 것과 유사한 열적으로 안정적인 방식으로 초소형 금 나노입자를 담지하는 것은 매우 어렵다. 안정성 문제를 극복하기 위해 많은 연구자들은 금 나노 입자를 제올라이트, MCM-41, 다공성 Al_2O_3와 같은 다공성 물질에 삽입하여 제한된 공간 내에 가두는 방법을 모색했다(Cai, J.; Ma, H.; Zhang, J.; Song, Q.; Du, Z.; Huang, Y.; Xu, J., Gold nanoclusters confined in a supercage of Y zeolite for aerobic oxidation of HMF under mild condi-tions. Chemistry 2013, 19 (42), 14215-23.).

[0005] 제올라이트는 결정질 미세다공성 알루미노실리케이트이며, 기공 크기가 1 nm 미만인 균일한 미세 기공이 프레임워크 전체에 규칙적으로 배열되어 있다. 알루미노실리케이트 제올라이트는 미세 다공성 네트워크 내부에 양전하를 띤 양이온(예: $Pt(NH_3)_4^{2+}$ 및 Pd_2^{+})을 수용할 수 있는 음전하 표면을 가지고 있다. 따라서 양이온 교환 과정과 후속 활성화 과정을 통해 미세 기공 내부에 양이온 금속 종의 로딩과 관련하여 금속 담지 제올라이트를 제조하는 것은 간단하다. 그러나 음으로 하전된 제올라이트 표면과 $HAuCl_4$에서 파생된 금 착물은 금 종과 제올라이트 간의 친화력 부족으로 인해 제올라이트 지지체에 담지되기 어렵다.

[0006] 보다 구체적으로는, 금의 경우 전구체가 $HAuCl_4$이며, 용해되면 $AuCl_4^-$ 음이온으로 존재한다. SiO_2의 등전점은 2로 pH 7에서는 제올라이트가 음전하를 갖기 때문에, 반발력에 의해 제올라이트에 담지 자체가 불가능하다. 이산화규소의 등전점보다 낮은 pH 2 이하의 용액 중에서는 제올라이트가 양전하를 갖는 점을 이용하여 금 종의 증착을 시도한 연구가 있으나(Okumura, K.; Yoshino, K.; Kato, K.; Niwa, M., Quick XAFS Studies on the Y-Type Zeolite Supported Au Cata-lysts for CO O2 Reaction. The Journal of Physical Chem-istry B 2005, 109 (25), 12380-12386.), 제조된 촉매의 잔류 염화물은 CO 산화에서 빠른 비활성화를 유발할 수 있으며, 또한 산

처리에 의해 제올라이트의 프레임워크가 무너지게 되어 담지가 어렵다. 그 결과, 기존의 이온 교환 또는 함침 방법은 제올라이트에서 Au의 고분산을 얻기 위해 비효율적임이 입증되었다.

[0007] 또한, 표준 증착-침전 방법의 경우 높은 pH에서 침전된 금 수산화물 종[즉, $Au(OH_4)^-$]은 전하 반발로 인해 제올라이트 내부 표면에 증착되지 않는다. 최근에는 Wan et al.은 상용 HY의 음전하가 Na^+와의 부분적 이온 교환에 의해 양전하로 반전될 수 있으며, 따라서 미세 기공 벽에 금 증착을 선호한다고 보고했다(21. Chen, Y.-H.; Mou, C.-Y.; Wan, B.-Z., Ultrasmall gold nanoparticles confined in zeolite Y: Preparation and activity in CO oxidation. Applied Catalysis B: Environ-mental 2017, 218, 506-514.). 결과적으로 제조된 Au-지지 Y 제올라이트는 CO 산화에 대해 높은 활성을 나타냈다. 현재로서는 그러한 현상이 Y 제올라이트에만 독점적으로 남아 있지만 광범위한 미리 형성된 또는 상업적으로 이용 가능한 제올라이트에서 금 나노 입자를 지지하는 다목적 방법이 개발된다면 미세 다공성 제올라이트에 지지된 금은 광범위한 중요한 촉매 반응을 위한 매력적인 시스템이 될 것이다.

[0008] 최근 Au 나노입자 또는 금 전구체 존재하에서 직접 제올라이트 합성 및 지지체로 메조포러스 제올라이트 사용을 포함하여 금 분산을 개선하는 여러 대안적 방법이 제안되었습니다. 예를 들어, Iglesia 등은 메르캅토실란을 동시 캡슐화제 및 프레임워크 구축 단위로 사용하여 클로로아우르산 함유 알루미노실리케이트 겔로부터 LTA 및 MFI 내에 캡슐화된 금 나노입자를 직접 합성할 수 있었다(Otto, T.; Zones, S. I.; Iglesia, E., Challenges and strat-egies in the encapsulation and stabilization of monodis-perse Au clusters within zeolites. Journal of Catalysis 2016, 339, 195-208.). 반면에 Kegnæs 등은 벌크 MFI 결정에서 내부 메조포러스의 생성은 초기 Au 분산과 수축된 메조포러스의 구속 효과로 인한 소결 저항성을 현저하게 향상시켰다고 보고했다(Mielby, J.; Abildstrøm, J. O.; Wang, F.; Kasama, T.; Weidenthaler, C.; Kegnæs, S., Oxidation of bioethanol using zeolite-encapsulated gold nanoparticles. An-gewandte Chemie 2014, 126 (46), 12721-12724). 그러나 이러한 방법은 제올라이트 형성을 위한 복잡하고 다단계 공정을 포함하며, 상용화에 방해가 될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 3nm 이하의 금 입자를 담지하는 제올라이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 목적은, 미세기공 내에 3nm 이하의 금 입자가 담지된 제올라이트를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적은, 시판되는 제올라이트 내에 3nm 이하의 금 입자를 담지하는 제올라이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 한 구현예는, (1) 제올라이트의 미세기공에 티올기를 갖는 화합물을 결합시키는 단계; 및 (2) 상기 티올기에 금 입자를 결합시키는 단계를 포함하는, 제올라이트 내 금 담지 방법을 제공한다.

[0013] 본 발명의 한 구현에는, 티올기를 갖는 화합물이 미세기공에 결합되어 있고, 티올기에 금 입자가 결합되어 있는 금 담지된 제올라이트를 제공한다.

[0014] 본 발명의 한 구현예는, 미세 기공 내 티올기에 금 입자를 결합한 후 티올기가 제거되어 있는, 금 담지된 제올라이트를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 제올라이트 내 금 담지 방법은, 미세기공 내에 티올기를 형성시킴으로써 3nm 이하의 작은 금 입자를 제올라이트 내에 담지시킬 수 있는 바, 금 입자의 촉매 효과가 우수해지는 바, 촉매제로서 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1에, 본 발명의 한 구현예에 있어서 티올기와 디아조늄기를 갖는 방향족 탄화수소를 이용하여 제올라이트 미

세기공 내에 금 나노입자를 담지시키는 방법을 나타낸다.

도 2에, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 4-티오벤젠디아조늄이 결합된 제올라이트와 티올기가 결합되지 않은 제올라이트의 XRD 패턴, NMR, TGA 및 아르곤 흡착 그래프를 나타낸다.

도 3에, 금 수용액(Au solution), 관능화되지 않은 베타 제올라이트에 금 수용액을 첨가한 뒤 8시간 교반 후 여과한 수용액, 티올 관능화된 베타 제올라이트에 수용액을 첨가한 뒤 8시간 교반 후 여과한 수용액의 UV 스펙트럼 분석 결과 및 사진을 나타낸다.

도 4에, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 금 담지된 티올 관능화한 제올라이트 및 관능화하지 않은 제올라이트의 소성 전후의 SEM 이미지 및 STEM 이미지를 나타낸다.

도 5에 본 발명의 실시예 1에서 제조된 금 담지된 티올벤젠(Thiolbenzen, TB) 관능화한 제올라이트의 내부 단면 STEM 이미지를 나타낸다.

도 6에 본 발명의 실시예 1에서 제조된 금 담지된 TB 관능화한 제올라이트 및 관능화하지 않은 제올라이트의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 8에, 본 발명의 실시예 2에서 제조된 금 담지된 MFI 제올라이트 소성 전후의 XRD 패턴을 측정한 결과를 나타낸다.

도 8에, 본 발명의 실시예 1 및 2에서 제조된 제올라이트의 고온 활성화 후의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 9에, 본 발명의 실시예 1 및 2에서 제조된 제올라이트에 담지된 금 나노입자의 촉매 활성 실험 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 한 구현예는, (1) 제올라이트의 미세기공에 티올기를 갖는 화합물을 제올라이트의 미세기공에 결합시키는 단계; 및 (2) 상기 티올기에 금 입자를 결합시키는 단계를 포함하는, 제올라이트 내 금 담지 방법을 제공한다.

[0018] 상기 제올라이트는 3.0~7.0 Å의 크기의 미세기공을 갖는 제올라이트로서, 예를 들어 MFI, MEL, EUO, MTT, MFS, AEL, AFO, HEU, FER, MWW, TON, CHA, ERI, KFI, LEV, SOD, 및 LTA 골격 유형 제올라이트를 포함하며, 바람직하게는 10~13원 고리 제올라이트이다.

[0019] 상기 금 입자의 크기는 제올라이트의 미세기공에 들어가기에 충분히 작은 사이즈면 제한되지 않으나, 바람직하게는 1~10nm, 더욱 바람직하게는 2~4nm이다. 금 입자는 10nm 미만의 크기, 바람직하게는 2~3m에서 촉매 활성이 가장 우수한 것으로 알려져 있다.

[0020] 상기 티올기를 갖는 화합물은 티올기와 디아조늄기를 갖는 방향족 탄화수소이다. 상기 티올기는 -SH기, 디아조늄 기는 $-N_2^+$ 를 의미한다. 상기 티올기와 디아조늄기를 갖는 방향족 탄화수소는 제올라이트의 미세기공 내에 들어갈 수 있는 크기를 갖는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 티오벤젠디아조늄이다.

[0021] 상기 티올기는 제올라이트의 미세기공 내에서 금 입자와 결합하는 역할 및 열을 가하는 활성화 과정 중 금 입자끼리의 응집으로 인한 비활성화를 방지하는 역할을 한다. 상기 디아조늄기는 제올라이트와 반응시 이탈되고, 디아조늄기와 결합하고 있는 C가 제올라이트의 O와 공유결합을 하면서 상기 티올기와 디아조늄기를 갖는 방향족 탄화수소는 제올라이트의 미세기공 내에 위치하게 된다.

[0022] 본 발명의 제올라이트 내 금 담지 방법은, (3) 활성화에 의해 티올기를 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0023] 상기 활성화 공정은 전형적으로 소성에 의해, 더욱 특히 제올라이트를 약 200℃ 이상, 바람직하게는 약 300℃ 이상, 더욱 바람직하게는 약 500℃ 이상의 온도에서 1분 이상, 일반적으로 20 시간 동안 가열함으로써 달성된다. 열처리를 위해 대기압 이하의 압력을 사용할 수 있지만, 일반적으로 편의상 대기압이 바람직하다. 열처리는 약 925℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 열처리는, 산소 함유 기체의 존재 하에, 예를 들어 공기 중에서, 400 내지 600℃, 예를 들어 500 내지 550℃의 온도에서 수행될 수 있다. 미세 기공 내 티올기가 존재하지 않는 경우 산소 조건에서 300℃의 온도에서 활성화하는 경우 금 입자가 기공 밖으로 나와 응집하게 되지만, 미세 기공 내 티올기가 존재하는 경우 산소 조건에서 550℃의 온도에서 활성화하여도 금 입자는 응집되

지 않고 1~3nm 크기를 유지한다.

[0025] 도 1에, 본 발명의 한 구현예에 있어서 티올기와 디아조늄기를 갖는 방향족 탄화수소를 이용하여 제올라이트 내에 금을 담지시키는 방법을 나타낸다.

[0027] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 아래 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0029] 실시예

[0030] 실험에 사용한 물질

[0031] 베타($CP8_{14}E^{*}$) 및 MFI($CBV_{2314}E$) 제올라이트는 Zeolyst International에서 구입했다. 염화금(III) 수화물(99.9%) 및 4-아미노티오페놀(97.0%)은 Alfa-Aesar에서 구매했다. 테트라플루오로붕산 용액(H_2O 중 48 중량%) 및 tert-부틸 나이트레이트(90%)는 Sigma-Aldrich에서 구입했다. 아세토니트릴(99.5%), 디에틸에테르(99.5%), 아세톤(99.5%)은 삼천에서 구입했다. 모든 시약은 추가 정제 없이 그대로 사용했다.

[0033] 실시예 1

[0034] 티올기 및 디아조늄기를 갖는 화합물의 제조

[0035] 4-아미노티오페놀(1당량), 테트라-플루오로붕산 용액(2당량) 및 에탄올(2당량)을 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 플라스크를 아이스 배스에 넣고 30분 동안 계속 교반하였다. 이후, tert-부틸 나이트레이트(2eq.)를 적가하였다. 최종 반응 혼합물을 2시간 동안 교반시키고, 적절한 양의 샘플을 취하고, 여과하고, 디에틸 에테르로 세척하였다. 얻어진 물질을 상온의 진공오븐에서 건조하였다. NMR 및 FT-IR을 통해 티올기를 갖는 화합물로서, 4-티오벤젠 디아조늄 테트라플루오로보레이트가 생성된 것을 확인하였다.

[0037] 알루미노실리케이트 제올라이트의 관능화

[0038] 시판되는 12원(12-membered) 베타-제올라이트 1g을 150° C에서 3시간 동안 가열된 대류 오븐에 넣었다. 이후, 건조된 제올라이트를 아세토니트릴(삼천 99.5%) 10ml와 위에서 제조된 4-티오벤젠디아조늄테트라플루오로보레이트 200mg을 함유하는 튜브형 유리 용기에 첨가하였다. 튜브형 유리 용기를 ChemiStation PPS-CTRL(Ayala)에 장착한 후, 용액을 300rpm으로 실온에서 2시간 및 70° C에서 8시간 동안 교반하였다. 상온으로 식힌 후 고체 생성물을 여과하고 아세토니트릴로 2회 세척한 후 상온에서 1시간 건조하였다. 세척은 고체 침전물을 15 ml의 아세토니트릴 용액에 분산시키고 생성된 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 고체 분말을 여과하고 진공 오븐에서 실온에서 건조시켰다.

[0040] 제올라이트 미세기공에 담지된 금 나노입자의 제조

[0041] 금 나노입자는 함침법(wet impregnation) 또는 습윤법(incipient wetness)에 의해 제올라이트 상에 담지되었다.

[0042] 함침법의 경우, 우선 제올라이트 1g을 증류수 50ml에 분산시켰다. 이 용액에 $HAuCl_4$ 0.041g을 함유하는 증류수 12ml를 실온에서 교반하면서 적가하였다. 실온에서 4시간 동안 교반한 후, 고체 생성물을 여과하고, 증류수로 세척하고, 실온의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 이후, 건조된 샘플을 0.88° C /min의 가열 속도로 4시간 동안 100mL/min의 O_2 흐름 하에 소성 처리했다. 실온으로 냉각한 후, O_2-활성화된 제올라이트는 20mL/min의 H_2 흐름 하에 350° C에서 2시간 동안 환원되었다. 샘플을 수집하기 전에 Au 담지된 촉매를 실온에서 1시간 동안 공기에 의해 부동태화시켰다.

[0043] 습윤법의 경우, 우선 제올라이트 지지체에 금을 로딩하기 위해 필요한 양의 금속 공급원을 지지체의 공극 부피와 동일한 증류수에 용해시켰다. 용액을 제올라이트에 함침시켰다. 그 직후, 샘플을 단단히 닫은 pp 병에 넣고 1시간 동안 실온에 두었다. 그 후, 얻어진 시료를 진공오븐에서 상온 건조하고, 함침 시료와 동일한 방법으로 활성화하였다.

[0045] 실시예 2: 10원 고리의 제올라이트에 대한 적용

[0046] 시판되는 10원(10-membered) MFI-제올라이트를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 제올라이트를 관능화하고, 금 입자를 담지하여 금 담지된 MFI 제올라이트를 제조하였다.

[0048] 실험예 1: 제올라이트 내부에 형성된 티올기 확인

[0049] 도 2에, 상기 실시예 1에서 제조된 4-티오벤젠디아조늄이 형성된 제올라이트(도 2의 f-beta)와 티올기를 형성하지 않은 제올라이트(도 2의 u-beta)의 XRD 패턴, NMR, TGA 및 아르곤 흡착 그래프를 나타낸다.

[0050] 도 2의 a에 나타낸 바와 같이, beta 제올라이트에 비해 f-Beta 제올라이트에 있어서 5~10degree에서의 강도 세기가 낮은 것으로부터, 제올라이트 기공 내부에 티올기가 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0051] 도 2의 b 및 c에 나타낸 바와 같이, f-Beta 제올라이트에 있어서 제올라이트 기공 내부에 티올기가 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 도 2의 b에 있어서, TB-N_2^+의 ^{13}C 용액 NMR 스펙트럼은 114, 128, 133 및 152 ppm에서 4개의 공명을 나타내었고, 그 중 114 ppm 신호는 -N_2^+에 직접 결합된 방향족 탄소 원자에 해당한다. u-beta 제올라이트(unfunctionalized beta zeolite)의 경우 유기물질이 없기 때문에 특별한 신호가 존재하지 않는다. TB-N_2^+와 u-beta 제올라이트의 반응 후에는 N_2에 의하여 114ppm 신호가 발생하지만, 관능화 이후 N_2가 제거되면서 114ppm 신호가 사라지고 동시에 f-베타 샘플(f-Beta zeolite)에서 ~ 161ppm의 새로운 신호가 나타났다. 이 고체 상태의 $^{13}C\{^1H\}$ CP MAS NMR 결과는 치환 반응을 통해 C-N_2^+ 결합이 C-O 결합으로 대체되었음을 입증한다. 또한, 도 2의 c에 있어서, u-beta는 50~150℃ 사이에서 질량 손실을 나타내었고, 이는 수분 탈착으로 인한 것이다. 수분 탈착과 관련된 질량 손실은 f-beta에 있어서도 나타났으며, 추가로 250~500℃에 있어서 질량 손실이 나타났다. 추가 중량 손실은 공기에 의한 유기 종의 분해에 기인한 것으로, 이는 제올라이트 내에 형성된 유기 종이 연소된 것을 의미한다. 즉, 도 2의 c의 TGA 곡선은 제올라이트 기공 내 유기 물질이 형성되어 있음을 입증하는 것이다.

[0052] 또한, 도 2의 d에 나타낸 바와 같이, f-Beta 제올라이트에 있어서 제올라이트 기공 내부에 유기 물질이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 도 2의 d의 두 샘플 모두 미세 기공 충전으로 인해 $0.0 < P/P_0 < 0.01$ 영역에서 증가 단계를 나타냈다. f-베타 샘플의 누적 미세기공 부피는 0.165 cm^3/g으로 u-베타(0.220 cm^3/g)보다 0.25배 낮다. 미세 기공 부피의 감소는 미세 기공 벽 관능화로 인한 미세 기공 가용성의 손실을 나타낸다. 즉, 이는 유기 물질이 내부 미세 기공 벽에 부착되었음을 분명히 나타낸다.

[0054] 실험예 2: 티올 관능화된 제올라이트에 금 나노 입자 담지의 확인

[0055] 도 3에, 금 수용액(Au solution), 관능화하지 않은 베타 제올라이트에 금 수용액을 첨가한 뒤 8시간 교반 후 여과한 수용액(Au@uf-Beta), 티올 관능화한 베타 제올라이트에 금 수용액을 첨가한 뒤 8시간 교반 후 여과한 수용액(Au@TB-f-Beta)의 UV 스펙트럼 분석 결과 및 사진을 나타낸다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 금 수용액과 관능화하지 않은 베타 제올라이트에 금 수용액을 첨가한 뒤 8시간 교반 후 여과한 수용액은 육안상 및 UV 스펙트럼 분석 결과 차이가 거의 없는 것으로부터, 관능화되지 않은 베타 제올라이트를 첨가한 경우 금 나노 입자가 제올라이트 내부에 담지되지 않은 것을 확인할 수 있다. 이에 비해, 티올 관능화된 베타 제올라이트를 첨가한 금 수용액의 경우 투명해졌고, 또한 ICP를 통한 금의 질량 분석 결과, 제올라이트 내 금의 함량이 1.11wt%로 포함되어 있는 것을 확인할 수 있고, 이로부터 금 나노 입자가 제올라이트 내부에 담지된 것을 확인할 수 있다.

[0057] 실험예 3: 제올라이트 내부에 담지된 금 입자 크기 및 안정성 확인

[0058] 도 4에 상기 실시예 1에서 제조된 금 담지된 TB 관능화된 제올라이트 및 관능화되지 않은 제올라이트의 소성 전후의 SEM 이미지 및 STEM 이미지를 나타내고, 도 5에 금 담지된 TB 관능화된 제올라이트의 내부 단면 STEM 이미지를 나타내며, 도 6에 XRD 패턴을 나타낸다.

[0059] 금이 담지된 제올라이트를, 활성화 공정 동안 기공 내 포함된 관능기를 제거하기 위해 550℃에서 O_2 소성시켰다.

[0060] 도 4에 나타낸 바와 같이, 관능화되지 않은 제올라이트(Au@uf-Beta)의 소성 전에는 금 입자가 발견되지 않았으나, 소성 이후에는 수십~수백 나노미터 사이즈로 금 입자가 뭉쳐진 것을 확인하였다. 또한, 도 6의 XRD 패턴으로부터 38.2°와 44.4°에서 두 개의 좁은 피크를 나타낸 것을 확인할 수 있는데, 이는 금 입자가 크다는 것을 의미하며, Scherrer 방정식을 사용하여 XRD 패턴으로부터 계산된 결정 크기는 29nm이다.

[0061] 반면에, 도 4에 나타낸 바와 같이, 관능화된 제올라이트(Au@TB-f-Beta)의 경우 소성 이후에도 금 입자가 뭉쳐진 수십 나노미터 사이즈의 덩어리는 발견되지 않았으며, 이는 도 6의 XRD 패턴에 있어서 38~40°에서도 소성 전후의 강도가 비슷한 것으로부터 금이 뭉쳐지지 않고 높은 분산성을 유지하는 것을 확인할 수 있다. Scherrer 방정식을 사용하여 XRD 패턴으로부터 계산된 결정 크기는 2.5nm이다. 도 4에 나타낸 바와 같이, STEM 이미지로부터 금 입자 크기의 분포도를 확인해본 결과, 3nm 이하, 대부분 1~2nm의 크기인 것을 확인하였다. 또한, 도 5에 나타낸 바와 같이, 소성 이후 금 담지된 TB 관능화된 제올라이트의 내부 단면을 STEM 사진으로 관찰하였을 때, 소성 이후에도 제올라이트 기공 내부에 금 나노입자가 존재하는 것을 명확히 확인할 수 있다(도 5의 작은 흰색 점이 금 입자).

[0063] 실험예 4: 실시예 2에서 제조된 금 담지된 제올라이트에 대한 적용

[0064] 실시예 2에서 제조된 금 담지된 MFI 제올라이트에 대해, 상기 실험예 1 내지 3과 동일하게 유기 관능화 여부를 확인하고, 소성 전후의 XRD 패턴을 측정하였다.

[0065] 질소 흡착 분석을 통해 티올기로 관능화된 MFI 제올라이트의 기공의 부피는 0.077cm^3/g으로 확인되었고, 이는 관능화되지 않은 MFI 제올라이트의 기공의 부피 0.11cm^3/g보다 작은 것이므로, MFI 제올라이트의 기공 내에 티올기가 관능화된 것을 확인할 수 있었다.

[0066] 또한, ICP에 의해 분석된 금의 담지된 양은 0.46중량%였다.

[0067] 또한, 실시예 2에서 제조된 금 담지된 MFI 제올라이트 소성 전후의 XRD 패턴을 측정한 결과를 도 7에 나타낸다. 도 3에 나타낸 바와 같이, XRD 패턴으로부터 계산된 실시예 2에서 제조된 금 담지된 MFI 제올라이트(Au@f-MFI calcined)의 소성 후 결정 크기는 2.8nm이며, 관능화되지 않은 MFI 제올라이트(Au@uf-MFI calcined)의 소성 후 결정 크기는 27.5nm인 것을 확인하였다.

[0068] 상기 실험예 4로부터, 티올기를 갖는 화합물을 이용한 제올라이트 내 금의 담지 방법은 상대적으로 기공 크기가 작은 10원 제올라이트에도 적용될 수 있음을 확인하였다.

[0070] 실험예 5 : 고온에서 처리된 샘플의 안정성

[0071] 500~700℃의 범위에서 소성된 샘플의 XRD 패턴 분석을 통해 고온에서 처리리 안정성에 대해 실험하였다. 높은 소결 저항성을 입증하기 위해 소성된 샘플을 500, 600 및 700° C에서 4시간 동안 공기의 흐름 하에 놓았다. 도 8는 샘플의 XRD 패턴을 나타낸다. XRD 피크가 좁아질수록 담지된 금의 입경이 증가하는 것을 의미한다.

[0072] Au@TB-beta의 경우 온도가 증가할수록 Au 나노입자의 (111), (200)면에 해당하는 XRD 피크가 점차 좁아지는 것을 알 수 있다(도 8의 a). 이러한 경향은 담지된 금의 입경이 약간 증가함을 나타낸다. Scherrer 방정식을 사용하여 계산된 평균 직경은 500℃, 600℃, 700℃에 대해 각각 2.5, 6.6, 13 nm이다.

[0073] Au@TB-f-MFI 샘플의 경우, 700° C에서 샘플을 가열한 후에도 금속 Au에 해당하는 XRD 피크가 관찰되지 않는다(도 8의 b). XRD 결과는 MFI 제올라이트에 담지된 금 나노입자가 700° C의 가열하에서도 금 나노 입자가 뭉쳐지지 않음을 확인한다.

[0074] 이는 미세기공 내에 존재하는 관능기가 금 입자의 이동을 방지하여, 나노 입자가 고온에서도 뭉쳐지지 않고 우수한 촉매 활성을 가질 수 있음을 확인한다.

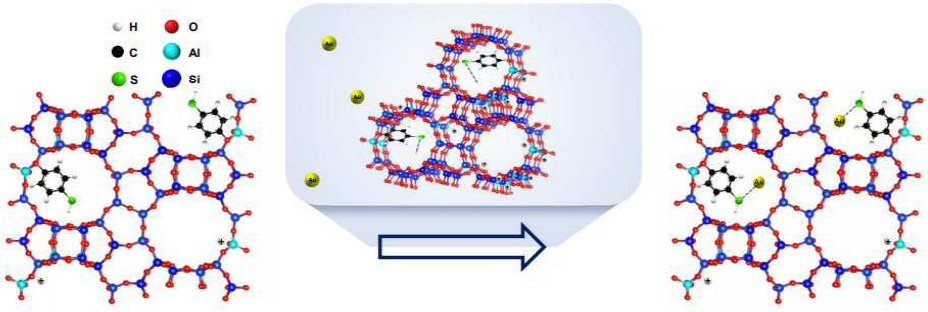
[0076] 실험예 6: 제올라이트에 담지된 금 나노입자의 촉매 활성 실험

[0077] 제올라이트에 담지된 금 나노입자의 촉매 활성 실험 결과를 도 9에 나타낸다. 도 9의 a는 일산화탄소 산화반응에서의 촉매 활성 실험 결과이고, 도 9의 b는 아세틸렌 수소화반응에서의 촉매 활성 실험 결과이다. 일산화탄소 산화반응에서의 촉매 활성 실험은 촉매의 양 200mg, 33.03ml/min(CO 1%, O_2 21%; CO/He=8.19ml/min, O_2=6.8ml/min, Ar=18.04ml/min)의 흐름, WHSV=0.124h^{-1} 조건에서 실험하였다. 아세틸렌 수소화반응에서의 촉매 활성 실험은 촉매의 양 100mg, 20.0ml/min(아세틸렌 5%, H_2 50%; 아세틸렌=1ml/min, H_2=10ml/min, Ar=19ml/min)의 흐름, WHSV=0.7 h^{-1} 조건에서 실험하였다.

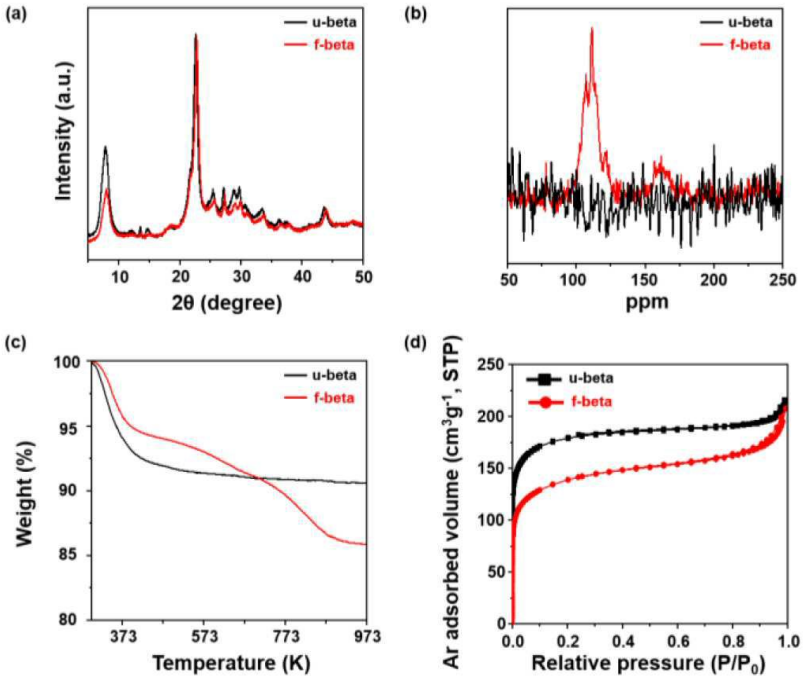
[0078] 도 9에 나타낸 바와 같이, 티올기에 의해 금이 담지되지 않은 제올라이트에 비해, 티올기에 의해 금이 담지된 제올라이트의 촉매 활성은 일산화탄소 산화 반응의 경우 25배, 아세틸렌 수소화 반응의 경우 19배 증가함을 확인하였다.

도면

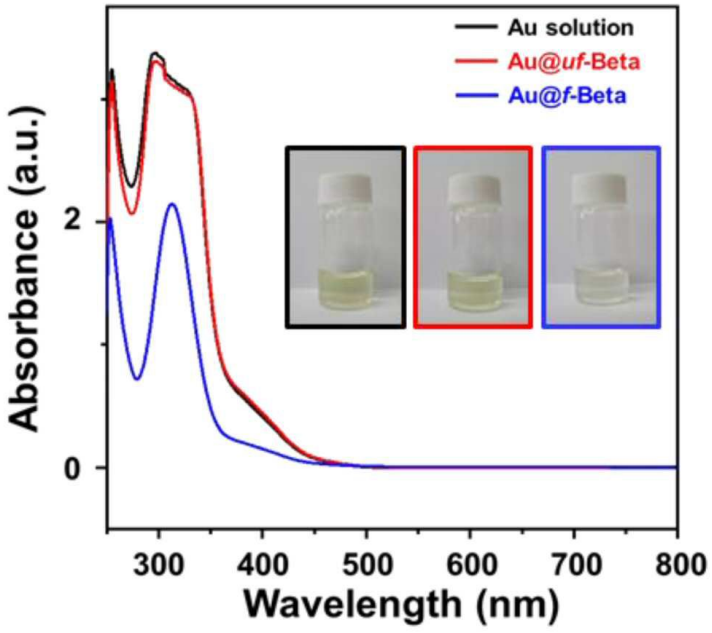
도면1



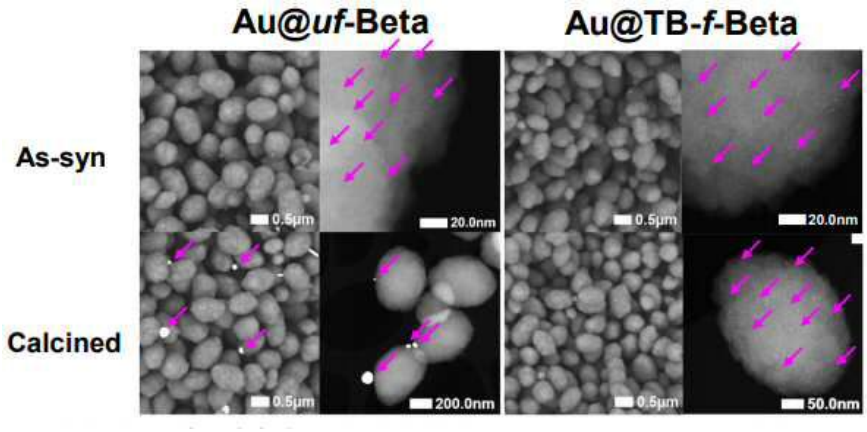
도면2


(a)
u-beta
f-beta
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
2θ (degree)
(b)
u-beta
f-beta
50
100
150
200
250
ppm
(c)
u-beta
f-beta
Weight (%)
100
95
90
85
80
373
573
773
973
Temperature (K)
(d)
u-beta
f-beta
Ar adsorbed volume (cm3g-1, STP)
250
200
150
100
50
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure (P/P0)

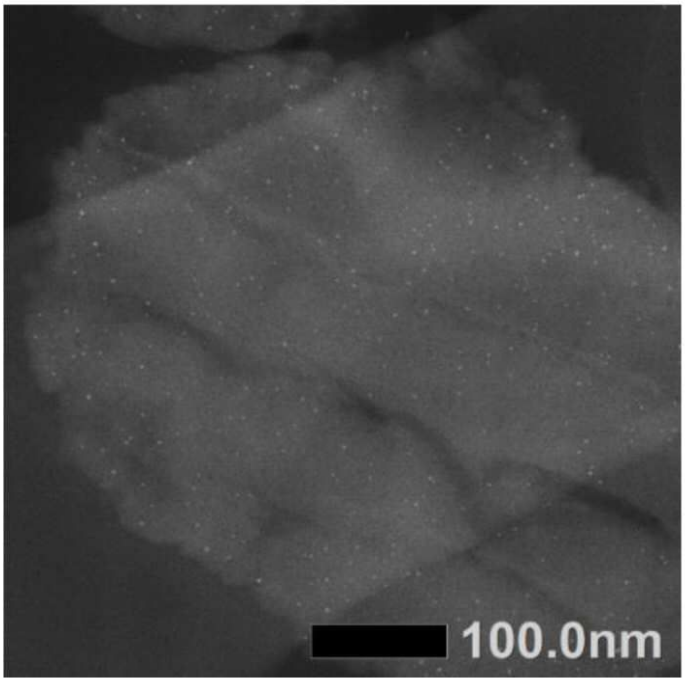
도면3


Au solution
Au@uf-Beta
Au@f-Beta
Absorbance (a.u.)
2
0
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

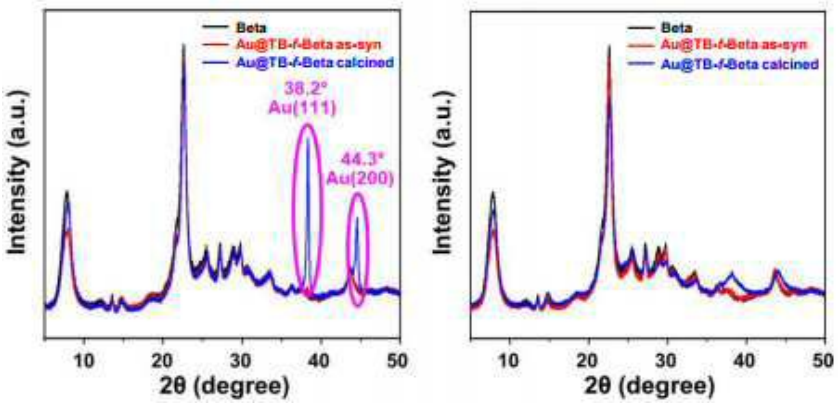
도면4


Au@uf-Beta
Au@TB-f-Beta
As-syn
Calcined
0.5μm
20.0nm
200.0nm
50.0nm

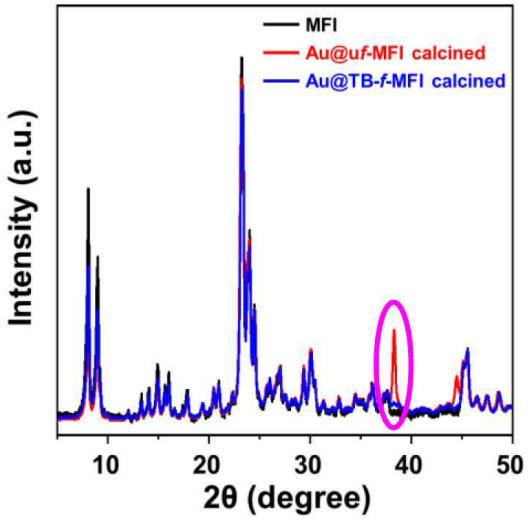
도면5


100.0nm

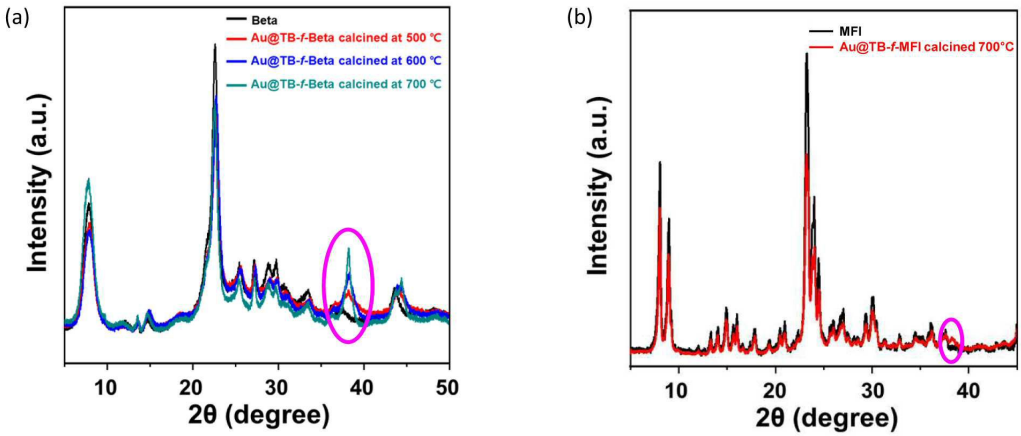
도면6


Beta
Au@TB-f-Beta as-syn
Au@TB-f-Beta calcined
38.2°
Au(111)
44.3°
Au(200)
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
10
20
30
40
50

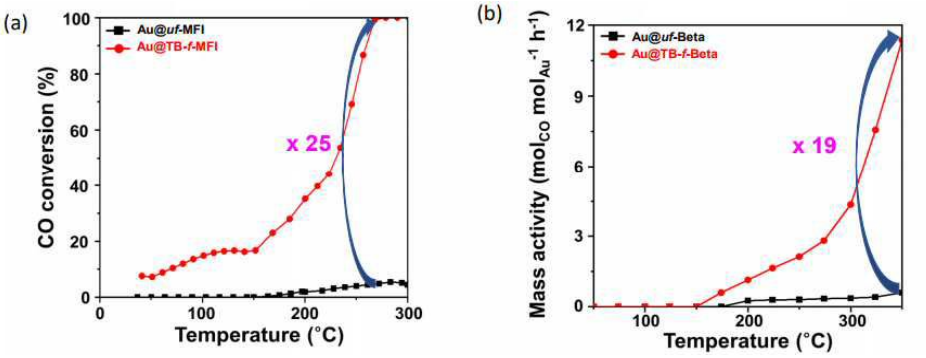
도면7


MFI
Au@uf-MFI calcined
Au@TB-f-MFI calcined
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
2θ (degree)

도면8


(a)
Beta
Au@TB-f-Beta calcined at 500 ℃
Au@TB-f-Beta calcined at 600 ℃
Au@TB-f-Beta calcined at 700 ℃
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
2θ (degree)
(b)
MFI
Au@TB-f-MFI calcined 700°C
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
2θ (degree)

도면9


(a)
Au@uf-MFI
Au@TB-f-MFI
x 25
CO conversion (%)
0
20
40
60
80
100
0
100
200
300
Temperature (°C)
(b)
Au@uf-Beta
Au@TB-f-Beta
x 19
Mass activity (molCO molAu-1 h-1)
0
3
6
9
12
100
200
300
Temperature (°C)