



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0149971
(43) 공개일자 2016년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/0086 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0153961
(22) 출원일자 2015년11월03일
심사청구일자 2015년11월03일
(30) 우선권주장
1020150086630 2015년06월18일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 영등포구 여의동로 143, A동 2104호
서명기
서울특별시 성북구 안암로9가길 2, 304호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

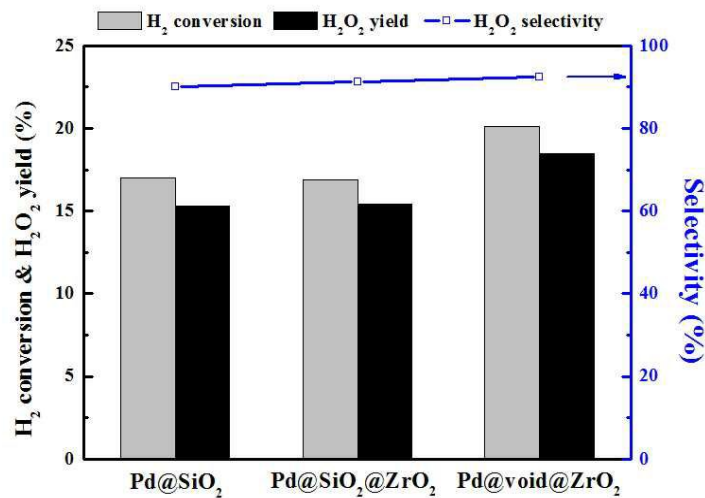
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 과산화수소 제조용 나노입자 촉매 및 상기 촉매를 이용한 과산화수소 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 과산화수소 제조용 나노입자 촉매 및 상기 촉매를 이용한 과산화수소 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 나노입자 촉매를 이용하는 경우 고가의 팔라듐을 효율적으로 사용하여 과산화수소를 직접 제조할 수 있는 것이 특징이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 23/44 (2013.01)

B01J 23/52 (2013.01)

B01J 35/023 (2013.01)

C01B 15/01 (2013.01)

(72) 발명자

김성민

대전광역시 유성구 배울2로 61, 1003동 1101호

정하은

인천광역시 부평구 영성동로18번길 20, 201동 102호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014060549

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 연구지원부

연구사업명 기후변화대응기초·원천기술개발사업

연구과제명 목질계 리그닌의 연료 및 화학원료로의 활용을 위한수첨탈산소 촉매 및 근임계수 반응시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2014.09.30 ~ 2015.09.29

명세서

청구범위

청구항 1

코어-셸 구조를 가지며,

상기 코어는 팔라듐(Pd), 팔라듐-금의 합금(Pd/Au), 또는 팔라듐-백금의 합금(Pd/Pt)으로 이루어지고, 상기 셸은 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 것으로, 상기 코어와 셸 사이에는 빈 공간을 이루는 층이 있으며,

수소 및 산소로부터 과산화수소 제조반응에 사용되는 것을 특징으로 하는, 과산화수소 제조용 나노입자 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노입자 촉매의 지름은 100 내지 500nm인 것을 특징으로 하는, 과산화수소 제조용 나노입자 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 코어의 지름은 1 내지 30nm이며,

셸의 두께는 1 내지 10 nm인 것을 특징으로 하는, 과산화수소 제조용 나노입자 촉매.

청구항 4

제1항의 과산화수소 제조용 나노입자 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계를 포함하는, 과산화수소 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 용매는 메탄올 및 에탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 알코올 용매, 또는 상기 알코올 용매와 물의 혼합용매인 것을 특징으로 하는, 과산화수소 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 용매는 브롬(Br), 염소(Cl) 또는 요오드(I)를 포함하는 할로젠 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 과산화수소 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 용매는 황산, 염산, 인산 및 질산으로부터 선택되는 1종 이상의 산을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 과산화수소 제조 방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 수소 및 산소의 몰비는 1:5 내지 1:15인 것을 특징으로 하는, 과산화수소 제조 방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 반응기에 질소를 추가로 공급하여 반응시키는 것을 특징으로 하는, 과산화수소 제조 방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 반응은 1 내지 40기압의 압력조건 및 10 내지 30℃의 온도조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 과산화수소 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 과산화수소 제조용 나노입자 촉매 및 상기 촉매를 이용한 과산화수소 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 과산화수소는 펄프 및 섬유의 표백제, 소독 살균제, 반도체 세정액, 수처리 공정의 산화제, 화학 반응의 친환경 산화제 (프로필렌 옥사이드 합성)로 사용되고 있다. 2009년 기준 연간 220만 톤의 과산화수소가 제조되고 있으며 프로필렌 옥사이드 수요의 증가와 함께 과산화수소의 수요 증가가 기대된다.

[0003] 현재 과산화수소는 안트라퀴논(anthraquinone) 계열 화합물을 시작으로 연속적인 산화, 수소화 공정을 거쳐 생성되는데, 이때 많은 양의 유기 용매가 사용되고 폐기물로 발생한다는 문제점이 있다. 또한 과산화수소의 제조가 다단의 연속 공정과 제조 후 정제 및 농축 과정을 거치며 많은 에너지의 소비가 필요하다는 문제점도 있다.

[0004] 이에 수소와 산소를 직접 반응시켜 과산화수소를 합성하는 직접 제조 공정이 주목 받고 있으며, 이러한 직접 제조 공정은 반응 부산물로 물이 생산되며 유기 용매의 사용이 적어 상용 공정의 대체 공정으로 많은 연구가 되어 왔다. 상기 직접 제조 공정은 구성이 간단해 과산화수소를 필요로 하는 곳에서 제조할 수 있어 과산화수소의 보관 및 운반시 폭발의 위험성이 크게 줄일 수 있다 (대한민국 공개특허 2002-0032225호).

[0005] 하지만, 과산화수소 직접 제조를 위한 촉매 시스템은 대부분은 팔라듐과 같은 귀금속이 사용되고 있으며, 사용되는 귀금속의 가격이 매우 비싸기 때문에 귀금속을 효율적으로 사용하기 위한 기술이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 2002-0032225호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 과산화수소 직접 제조방법에 있어서, 과산화수소 귀금속을 효율적으로 사용할 수 있는 촉매 및 이를 이용한 과산화수소 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하고자, 본 발명은 코어-셸 구조를 가지며, 상기 코어는 팔라듐(Pd), 팔라듐-금의 합금(Pd/Au), 또는 팔라듐-백금의 합금(Pd/Pt)으로 이루어지고, 상기 셸은 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 것으로, 상기 코어와 셸 사이에는 빈 공간을 이루는 층이 있으며, 수소 및 산소로부터의 과산화수소 제조반응에 사용되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 나노입자 촉매를 제공한다.

[0009] 일 구현예는 나노입자 촉매의 지름이 100 내지 500nm인 것일 수 있다.

[0010] 다른 일 구현예는 코어의 지름은 1 내지 30 nm이며, 셸의 두께는 1 내지 10 nm 인 것일 수 있다.

- [0011] 또한, 본 발명은 상기 과산화수소 제조용 나노입자 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계를 포함하는 과산화수소 제조 방법을 제공한다.
- [0012] 일 구현예는 용매가 메탄올 및 에탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 알코올 용매, 또는 상기 알코올 용매와 물의 혼합용매인 것일 수 있다.
- [0013] 다른 일 구현예는 용매가 브롬(Br), 염소(Cl) 또는 요오드(I)를 포함하는 할로젠 화합물을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] 또 다른 일 구현예는 용매가 황산, 염산, 인산 및 질산으로부터 선택되는 1종 이상의 산을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 또 다른 일 구현예는 수소 및 산소의 몰비가 1:5 내지 1:15인 것일 수 있다.
- [0016] 또 다른 일 구현예는 반응기에 질소를 추가로 공급하여 반응시키는 것일 수 있다.
- [0017] 또 다른 일 구현예는 반응이 1 내지 40기압의 압력조건 및 10 내지 30℃의 온도조건에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 과산화수소 제조용 나노입자 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 일 구현예는 팔라듐 나노입자를 제조하는 단계, 상기 팔라듐 나노입자를 재분산시킨 후 실리카 전구체를 첨가하여 코어가 팔라듐이고 셸이 실리카인 나노입자를 제조하는 단계, 상기 나노입자에 지르코니아 전구체를 첨가하여 코어가 팔라듐이고 중간층이 실리카이며 셸이 지르코니아인 나노입자를 제조하는 단계, 및 상기 나노입자에 수산화칼륨(KOH)을 첨가하여 실리카만 선택적으로 제거하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 나노입자 촉매를 이용하는 경우 고가의 팔라듐을 효율적으로 사용하여 과산화수소를 직접 제조할 수 있는 것이 특징이다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1의 a는 팔라듐 나노입자의 TEM사진을 나타낸 것이며, b는 Pd@SiO₂의 TEM사진 나타낸 것이고, c는 Pd@SiO₂@ZrO₂의 TEM사진을 나타낸 것이며, d는 Pd@void@ZrO₂의 TEM 사진을 나타낸 것이다.
- 도 2는 STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy)분석을 통하여 Pd@void@ZrO₂의 이미지를 관찰한 것과 EDX 원소 분석을 실시한 결과(Zr, Pd의 위치에 따른 원소 함량)를 나타낸 것이다.
- 도 3은 압력 변화에 따른 질소의 흡탈착량을 나타낸 것이다.
- 도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하였을 때의 수소 전환율, 과산화수소 제조량 및 과산화수소 선택도를 나타낸 것이다.
- 도 5는 실시예 1 및 비교예 1의 촉매를 사용하여 수소 및 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하였을 때의 과산화수소의 생성 속도를 나타낸 것이다($\text{mmol g}^{-1} \text{pdh}^{-1}$ 은 생성된 과산화수소의 mmol을 반응시간과 사용한 팔라듐의 질량으로 나눈 수치로, 효율적인 팔라듐의 사용 척도로 삼을 수 있다.)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 과산화수소 제조용 나노입자 촉매 및 상기 촉매를 이용한 과산화수소 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 코어와 셸 사이에 빈공간의 층을 만들어 팔라듐의 노출 면적을 크게 증가시킨 것이 특징이며, 이로 인해 수소와 산소로부터 과산화수소의 직접생산에 도입될 경우 높은 수율을 얻을 수 있다.
- [0023] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

- [0024] 상기 과제를 해결하고자, 본 발명은 코어-셸 구조를 가지며, 상기 코어는 팔라듐(Pd), 팔라듐-금의 합금(Pd/Au), 또는 팔라듐-백금의 합금(Pd/Pt)으로 이루어지고, 상기 셸은 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 것으로, 상기 코어와 셸 사이에는 빈 공간을 이루는 층이 있으며, 수소 및 산소로부터 과산화수소 제조반응에 사용되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 제조용 나노입자 촉매를 제공한다.
- [0025] 상기 코어는 팔라듐(Pd)인 것이 바람직하다.
- [0026] 지르코니아를 지지체로 사용할 경우, 과산화수소 선택도가 실리카를 사용하였을 때보다 높기 때문에 지르코니아를 셸로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 나노입자 촉매의 지름은 100 내지 500nm인 것이 바람직하다. 상기 나노입자 촉매의 지름이 100nm 미만인 경우 지르코니아 코팅이 원활하게 이루어지지 않을 수 있으며, 500nm 초과인 경우 팔라듐의 함량이 낮아 반응 활성대비 부피를 많이 차지할 수 있다.
- [0028] 상기 나노입자 촉매에서, 상기 코어의 지름은 1 내지 30nm인 것이 바람직하다. 상기 코어의 지름이 1nm 미만일 경우 합성이 어려우며, 30nm를 초과하는 경우 표면에 노출되는 팔라듐의 비율이 급격하게 줄어들어 효과적으로 팔라듐을 사용하는 것에 제한적이다.
- [0029] 상기 나노입자 촉매에서, 상기 셸의 두께는 1 내지 10nm인 것이 바람직하다. 상기 셸의 두께가 상기 범위인 경우 제조된 과산화수소 분해반응이 억제되면서 더 높은 과산화수소 제조 수율을 얻을 수 있다. 상기 셸의 두께가 1nm 이하일 경우에는 지르코니아가 균일하게 코팅되지 않을 가능성이 있으며, 물리적 강도가 약할 수 있다. 또한, 셸의 두께가 10nm 초과일 경우에는 수소와 산소의 물질 전달이 방해받을 수 있어 수소 전환율이 매우 낮아질 수 있으며, 코어에서 제조된 과산화수소가 셸 밖으로 빠져 나오기 어려워 과산화수소 생산성이 낮아질 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명은 상기 과산화수소 제조용 나노입자 촉매 및 용매를 포함하는 반응기에 수소 및 산소를 공급하여 반응시키는 단계를 포함하는 과산화수소 제조 방법을 제공한다.
- [0031] 상기 용매는 메탄올 및 에탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 알코올 용매, 또는 상기 알코올 용매와 물의 혼합용매인 것일 수 있으며, 바람직하게는 에탄올과 물의 혼합용매인 것일 수 있다.
- [0032] 상기 용매에는 할로젠 화합물을 더 포함할 수 있는데, 바람직하게는 브롬(Br), 염소(Cl) 또는 요오드(I)를 포함하는 할로젠 화합물을 더 포함할 수 있으며, 더 바람직하게는 브롬을 포함하는 할로젠 화합물을 더 포함할 수 있다. 팔라듐 나노입자에는 코너(corner) 또는 엣지(edge)와 같이 에너지틱(energetic) 원자가 존재하는데, 상기 원자에서는 수소와 산소가 만나서 물이 형성되는 반응과 제조된 과산화수소가 분해되는 반응이 일어나는 것이 지배적이다. 할로젠 화합물을 첨가하는 경우, 할로젠 음이온이 팔라듐의 에너지틱 원자에 흡착하기 쉬워서 부 반응을 억제하게 된다.
- [0033] 상기 할로젠의 화합물의 용매 내에서의 농도는 0 내지 0.1 M일 수 있으며, 바람직하게는 0~5 mM 일 수 있다. 상기 범위보다 높은 농도로 첨가되는 경우 팔라듐의 활성점의 수가 줄어들어 수소 전환율 및 과산화 수소 제조량이 줄어들 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 용매에는 산을 더 포함할 수 있다. 상기 산으로는 황산(H_2SO_4), 염산(HCl), 인산(H_3PO_4) 및 질산(HNO_3)으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 인산일 수 있다. 산을 첨가할 경우, 제조된 과산화수소의 분해를 억제하여 과산화수소 수율을 크게 증가시킬 수 있다.
- [0035] 상기 산의 용매 내에서의 농도는 0 내지 0.1 M일 수 있으며, 바람직하게는 0~0.3 M 일 수 있다.
- [0036] 반응물인 수소와 산소는 가스형태로서 용매에 대한 용해도를 향상시키기 위하여 용매에 담길 수 있는 관(Dip Tube)을 이용하여 용매에 직접 공급하는 것이 바람직할 수 있다. 수소 가스는 1 ~ 4 mL/min의 유속으로 흘러줄 수 있으며, 산소 가스는 10 ~ 40 mL/min의 유속으로 흘러주는 것이 바람직할 수 있다. 더욱 바람직하게는 수소 가스는 1.5 ~ 2.5 mL/min로, 산소 가스는 15 ~ 25 mL/min로 유지하여, 수소:산소 몰 비가 1 : 5 ~ 1 : 15 일 수 있다. 산소와 수소의 비율이 1:1로 반응하지만, 상기 범위보다 수소의 몰 비가 높을 경우 폭발의 위험성이 있으며, 상기 범위보다 산소의 몰비가 높을 경우에는 공급하는 수소의 농도가 낮아 효율적이지 못하게 된다.
- [0037] 수소 가스와 산소 가스를 일정한 유속으로 흘러주면서 BPR(Back Pressure Regulator)을 사용하여 전체 반응압력을 조절하게 되며, 반응압력은 반응기에 연결되어 있는 압력계를 통하여 측정될 수 있다. 반응 압력은 1 내지 40 기압, 바람직하게는 상압으로 유지하는 것이 바람직하며, 반응 온도는 10 내지 30℃로 유지하면서 반응을 진

행하는 것이 바람직할 수 있다.

[0038] 바람직하게는, 상기 반응기에 반응물로 질소를 더 공급하여 반응시킬 수 있다. 질소를 사용할 경우 수소와 산소의 비율을 1:1로 맞추어도 폭발 범위를 벗어나는 것이 가능하며, 추후 공기 중의 산소를 사용할 때 추가적인 질소의 분리가 필요 없이 사용가능한 장점이 있다.

[0039] 또한, 본 발명은 상기 과산화수소 제조용 나노입자 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0040] 상기 제조방법은 팔라듐 나노입자를 제조하는 단계, 상기 팔라듐 나노입자를 재분산시킨 후 실리카 전구체를 첨가하여 코어가 팔라듐이고 셸이 실리카인 나노입자를 제조하는 단계, 상기 나노입자에 지르코니아 전구체를 첨가하여 코어가 팔라듐이고 중간층이 실리카이며 셸이 지르코니아인 나노입자를 제조하는 단계, 및 상기 나노입자에 수산화칼륨(KOH)을 첨가하여 실리카만 선택적으로 제거하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시으로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다.

[0042] 실시예 1. 나노입자 촉매(코어: 팔라듐, 중간층: 빈 공간, 셸: 지르코니아)의 제조

[0043] 아스코르빅산(Ascorbic acid), 폴리 비닐 피롤리돈(PVP), 브롬화 칼륨(KBr)을 3차 초순수물에 녹인 후 10 ~ 100℃ 에서 10분간 마그네틱 막대를 이용해서 교반하였다. 이후, 디소듐 테트라클로로팔라테이트 (Disodium tetrachloropalladate, Na_2PdCl_4) 용액을 넣고 같은 온도에서 3시간 동안 마그네틱 막대로 교반하여 반응을 진행시켰고, 반응 후 아세톤을 넣고 원심분리기를 통해 생성된 나노 입자를 회수한 후 3차 초순수물을 이용하여 수 차례 세척과정을 진행하였다. 제조된 팔라듐 나노입자를 에탄올에 재 분산시킨 후 물과 암모니아수를 첨가하였으며, 3시간동안 교반 후 실리카 전구체를 첨가하여 셸을 합성하였는데, 마그네틱 막대를 이용하여 24시간 교반 후 원심분리기를 통해 생성된 나노 입자를 회수하여 나노입자 촉매(코어: 팔라듐, 셸: 실리카)를 합성하였으며, 표기는 팔라듐@실리카로 기재하였다. 합성한 나노입자 촉매를 에탄올에 재 분산 시킨 후 Lutensol A5를 첨가하였고, 지르코니아 전구체를 넣고 15시간 상온에서 교반 후 원심분리기를 통해 생성된 나노입자 촉매를 회수하였다. 수 차례 세척과정을 진행한 후 500℃에서 6시간동안 열처리를 진행하여 나노입자 촉매(코어: 팔라듐, 중간층: 실리카, 셸: 지르코니아)를 제조 하였으며, 표기는 팔라듐@실리카@지르코니아로 기재하였다.

[0044] 상기 나노입자 촉매(코어: 팔라듐, 중간층: 실리카, 셸: 지르코니아)를 0.2M의 KOH에서 1시간동안 실리카만 선택적으로 녹여낸 후, 원심분리기로 분리 후 수 차례 세척 후 건조하여 나노입자 촉매(코어: 팔라듐, 중간층: 빈 공간, 셸: 지르코니아)를 합성하였으며, 표기는 팔라듐@빈 공간@지르코니아로 기재하였다.

[0045] 비교예 1. 나노입자 촉매(코어: 팔라듐, 셸: 실리카)의 제조

[0046] 실시예 1 의 나노입자 촉매인 팔라듐@빈 공간@지르코니아를 제조하는 과정에서의 중간물질인 나노입자 촉매(코어: 팔라듐, 셸: 실리카; 팔라듐@실리카)를 비교예로 사용하였다.

[0047] 비교예 2. 나노입자 촉매(코어: 팔라듐, 제1셸: 실리카, 제2셸: 지르코니아)의 제조

[0048] 실시예 1 의 나노입자 촉매인 팔라듐@빈 공간@지르코니아를 제조하는 과정에서의 중간물질인 나노입자 촉매(코어: 팔라듐, 제1셸: 실리카, 제2셸: 지르코니아; 팔라듐@실리카@지르코니아)를 비교예로 사용하였다.

[0049] 실험예 1. 전자현미경 관찰 및 EDX 원소 분석

[0050] 실시예 1의 나노입자 촉매 제조과정에서의 팔라듐@실리카(비교예 1), 팔라듐@실리카@지르코니아, 및 팔라듐@빈 공간@지르코니아(실시예 1)를 투과 전자현미경(TEM) 및 STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0051] 도 1의 a는 팔라듐 나노입자의 TEM사진을 나타낸 것이며, b는 팔라듐@실리카의 TEM사진 나타낸 것이고, c는 팔라듐@실리카@지르코니아의 TEM사진을 나타낸 것이며, d는 팔라듐@빈공간@지르코니아의 TEM 사진을 나타낸 것이다.

[0052] 도 2는 STEM 분석을 통하여 팔라듐@빈공간@지르코니아의 STEM사진 관찰 및 EDX 원소 분석 결과(Zr, Pd의 위치에 따른 원소 함량)를 나타낸 것이다.

[0053] 도 1에 나타난 바와 같이, 나노입자 촉매(팔라듐@빈공간@지르코니아)의 내부 입자가 팔라듐으로 이루어진 것을 확인하였다.

[0054] 도 2에 나타난 바와 같이, Zr의 경우 입자의 가장자리에서 높게 나타났다. 이는 입체 모양인 구형의 껍질 부분이 중첩되어 함량이 높게 나타난 것을 의미한다. 중심으로 갈수록 일정한 양의 Zr이 함유된 것으로 확인되었는데, 이는 ZrO_2 의 셸이 중심 금속인 팔라듐이 빠져나가지 못하도록 팔라듐 나노 입자를 가두고 있는 것을 의미한다.

[0055] 실험예 2. 팔라듐 함량 및 나노입자 촉매의 비표면적 측정

[0056] 유도결합플라즈마 원자방출분광분석기(ICP-AES)를 이용하여 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 나노입자 촉매의 팔라듐 함량을 측정하였고, 하기와 같은 질소 흡탈착 실험을 통해 나노입자 촉매의 비표면적을 측정하였으며, 그 결과를 표 1 및 도 3에 나타내었다.

[0057] <질소 흡탈착 실험>

[0058] BELSORP-MAX (BEL Japan Inc.)분석장비에서 실시하였다. 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 팔라듐@빈공간@지르코니아 및 팔라듐@실리카 각각을 석영(quartz)으로 제작된 초자류인 셀(Cell)에 넣었다. 그리고 150℃ 진공조건에서 표면의 유기물과 수분을 제거하였다. 이후 셀(cell)에 진공을 건 다음 온도가 77K인 액체질소에 넣었다. 그 후 일정량의 질소를 주입하여 질소를 촉매의 표면에 흡착시켰다. 계속 질소를 천천히 주입하면서 셀(cell)의 압력 변화를 통해서 시료에 흡착된 질소의 양을 계산하였다. 그리고 질소 흡탈착 실험을 수행한 결과를 BET분석을 통해 비표면적을 계산하였다.

[0059] 도 3은 압력 변화에 따른 질소의 흡탈착량을 나타낸 것으로, 실시예 1의 질소 흡착량이 비교예 1의 흡착량보다 훨씬 많음을 나타내고 있는데, 이는 실시예 1의 경우 빈공간이 존재하기 때문에 셸의 안쪽과 바깥쪽 모두 질소가 흡착하여 흡착량이 증가한다.

표 1

구분		Pd 중량% (ICP-AES)	비표면적 (m^2/g)
실시예 1	팔라듐@빈공간@지르코니아	0.51	347
비교예 1	팔라듐@실리카	0.90	282
비교예 2	팔라듐@실리카@지르코니아	0.65	325

[0061] 실험예 3. 팔라듐 1g당 노출된 면적 측정

[0062] 실시예 1 및 비교예 1의 나노입자 촉매를 35℃에서 하기 CO 흡착 실험을 진행하였으며, 노출된 팔라듐의 면적을 계산하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0063] <CO 흡착 실험>

[0064] CO 흡착실험은 308K에서 ASAP 2020 장비를 이용하여 진행하였으며, 시료를 석영(quartz)으로 제작된 초자류인 셀(Cell)에 넣었다. 그리고 150℃ 진공조건에서 표면의 유기물과 수분을 제거하였으며, 수소 분위기에서 환원 처리를 하였다. 이후 셀(cell)에 진공을 건 다음 308K에서 일정량의 CO를 주입하여 CO를 촉매의 표면에 흡착시

켰다. 계속 CO를 천천히 주입하면서 셀(cell)의 압력 변화에 따른 시료에 흡착된 CO의 양을 측정하였다 (화학흡착량 + 물리흡착량). 이후, 진공으로 흡착된 CO를 제거하였다. 이때 팔라듐 표면에 화학흡착한 CO는 제거되지 않고, 촉매에 물리 흡착된 CO는 제거된다. 다시 일정량의 CO를 주입하면서 셀의 압력 변화에 따른 시료에 흡착된 CO의 양을 측정하였다 (물리흡착량). 처음 흡착된 CO의 양(화학흡착량 + 물리흡착량)에서 두 번째 흡착실험에 의해 흡착된 CO의 양(물리흡착량)의 차이가 팔라듐 표면에 화학 흡착된 CO의 양이며, 이 양을 바탕으로 Pd의 표면적을 계산하였다.

표 2

구분		Pd 표면적 ($\text{m}^2/\text{g-Pd}$)
실시예 1	팔라듐@빈공간@지르코니아	36.8
비교예 1	팔라듐@실리카	23.7

표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 나노입자 촉매는 비교예 1과 비교하여 팔라듐 1g 당 표면적이 약 1.6배 더 큰 것을 확인하였다. 이는 촉매 반응이 표면에서 일어나는 만큼, 같은 양의 팔라듐을 사용하더라도 실시예 1의 나노촉매가 촉매로서 더 우수함을 의미한다.

실험예 4. 과산화수소 제조

실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 나노입자 촉매(코어의 팔라듐의 함량이 1mg에 해당되는)를 150℃에서 2시간 동안 환원하여 이중 자켓 반응기에 반응용매 (인산(H_3PO_4) 0.03 M, KBr 0.15 mM 에탄올 (20%) 수용액 150ml)에 넣고 3시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 온도는 20℃, 압력은 1 atm으로 유지하였고, 반응가스 ($\text{H}_2/\text{O}_2 = 1/1$)는 분당 22 mL을 일정하게 흘려주었다. 그리고 반응 후 제조된 과산화수소를 수거하였다. 수소 전환율 및 과산화수소 선택되는 하기 수학적 1 및 2를 통해 계산하였다.

[수학적 1]

$$\text{Hydrogen conversion (\%)} = \frac{\text{moles of H}_2 \text{ reacted}}{\text{moles of H}_2 \text{ fed}} \times 100$$

[수학적 2]

$$\text{Hydrogen peroxide selectivity (\%)} = \frac{\text{moles of H}_2\text{O}_2 \text{ formed}}{\text{moles of H}_2 \text{ reacted}} \times 100$$

수거한 과산화수소의 농도는 요오드 적정법을 이용하여 하기 수학적 3으로 측정하였으며, 제조된 과산화수소의 양은 하기 수학적 4로 계산하였고, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[수학적 3]

$$\text{H}_2\text{O}_2(\text{wt}\%) = \frac{17.007 \times 0.01 \times \text{Na}_2\text{SO}_3(\mu\text{L})}{\text{weight of product (g)} \times 1000} \times 100$$

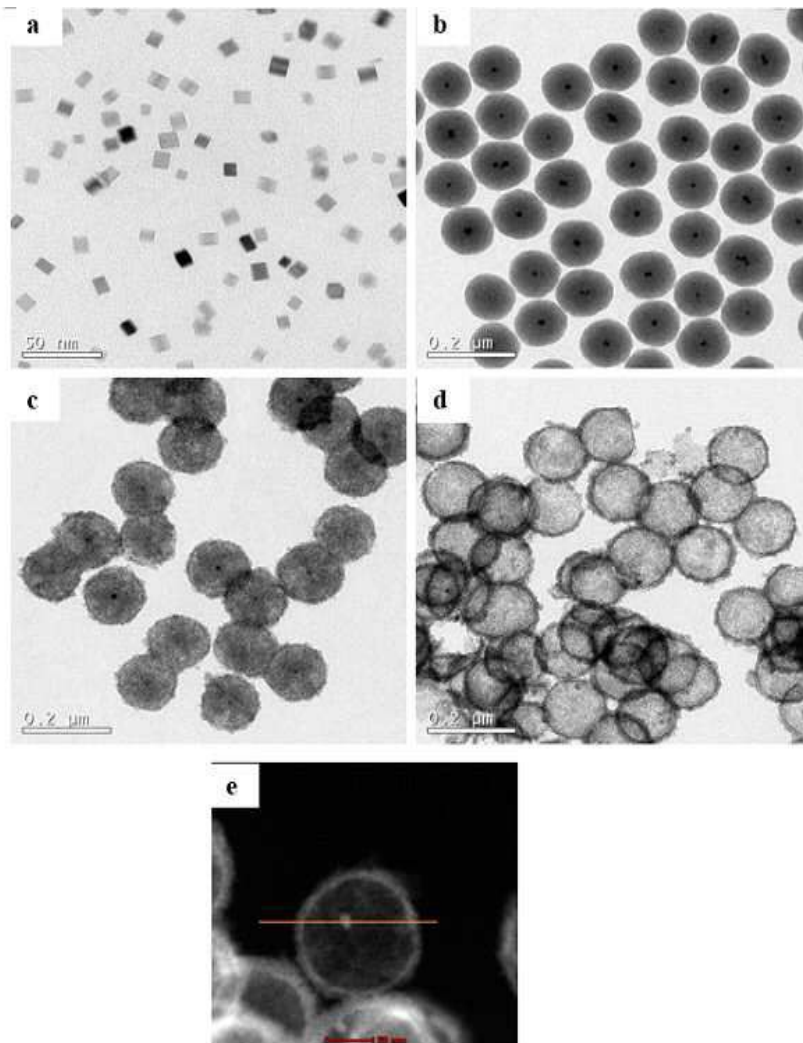
[수학적 4]

$$\text{Productivity} = \frac{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ synthesized}}{\text{weight of Pd} \times \text{reaction time}}$$

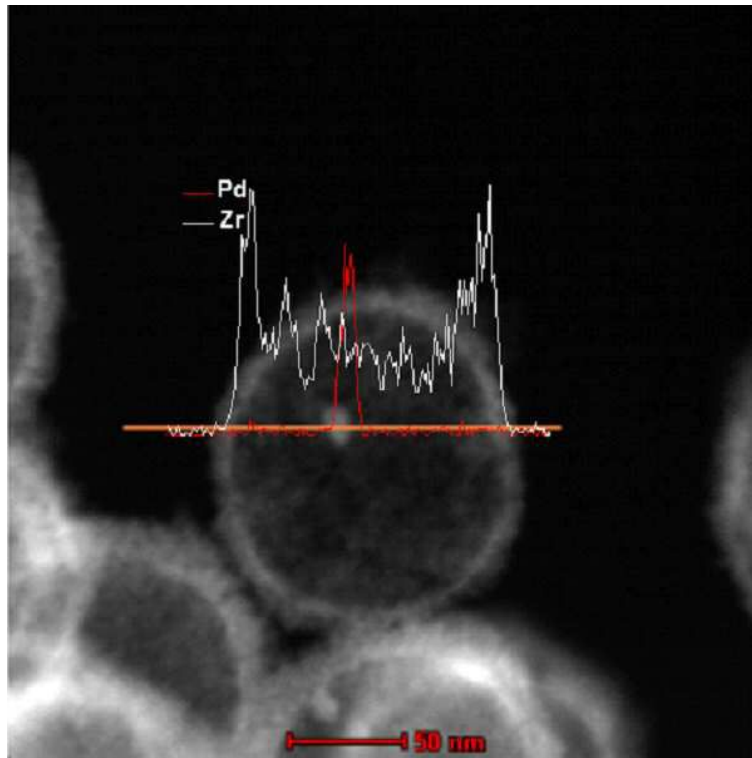
도 4 및 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 나노입자 촉매를 사용한 것이 비교예 1 및 비교예 2와 비교하여 제조된 과산화수소의 양이 훨씬 많음을 확인하였다. 이는 팔라듐의 표면 노출이 증가된 것에 기인한 결과이다.

도면

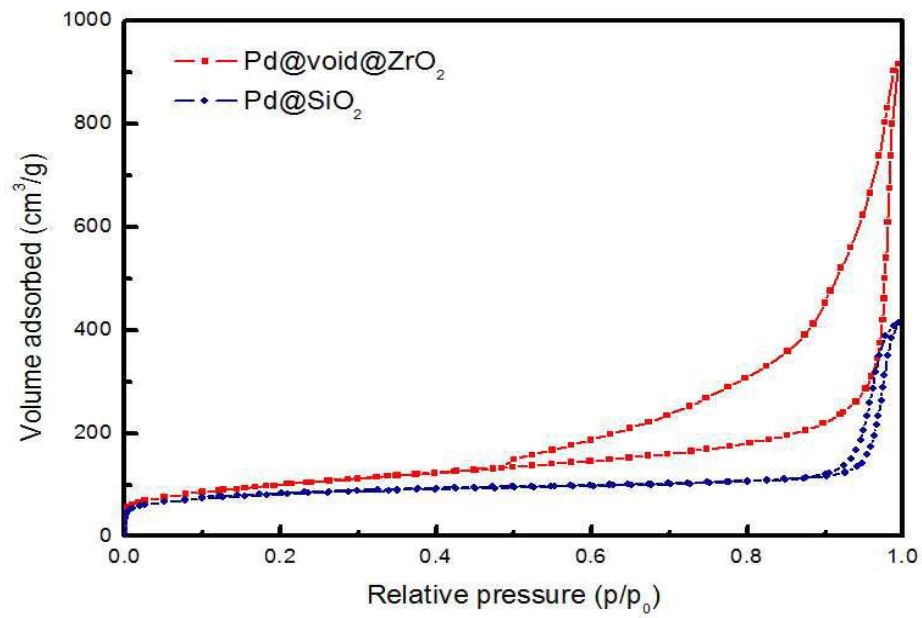
도면1



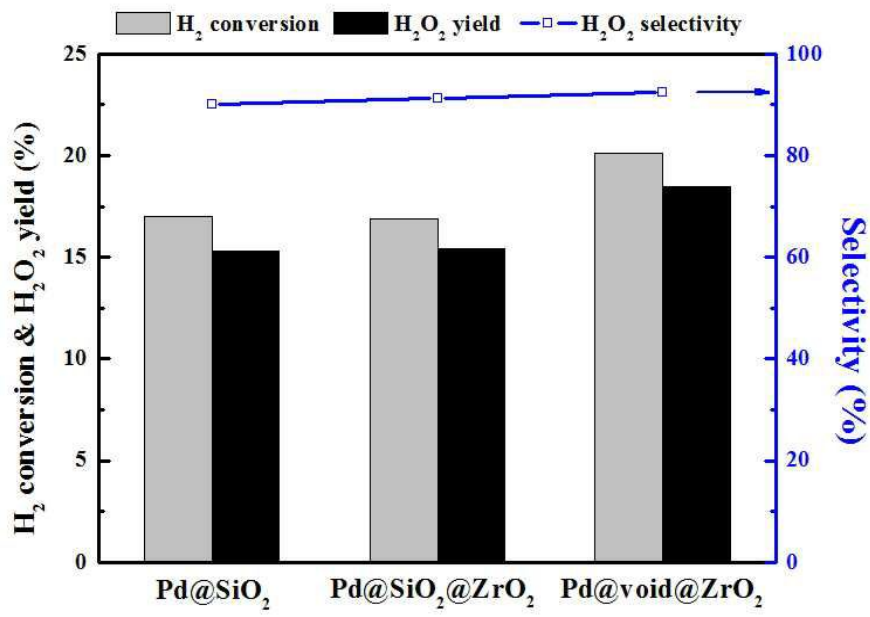
도면2



도면3



도면4



도면5

