

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0038716

(43) 공개일자 2020년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/22 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01) C07C 45/33 (2006.01)

C07C 47/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/22 (2013.01)

B01J 21/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0118267

(22) 출원일자 2018년10월04일

심사청구일자 2018년10월04일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

아주대학교산학협력단

경기도 수원시 영통구 월드컵로 206 (원천동)

(72) 발명자

안광진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박은덕

서울특별시 서초구 잠원로14길 23, 206동 502호

양의섭

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인태백

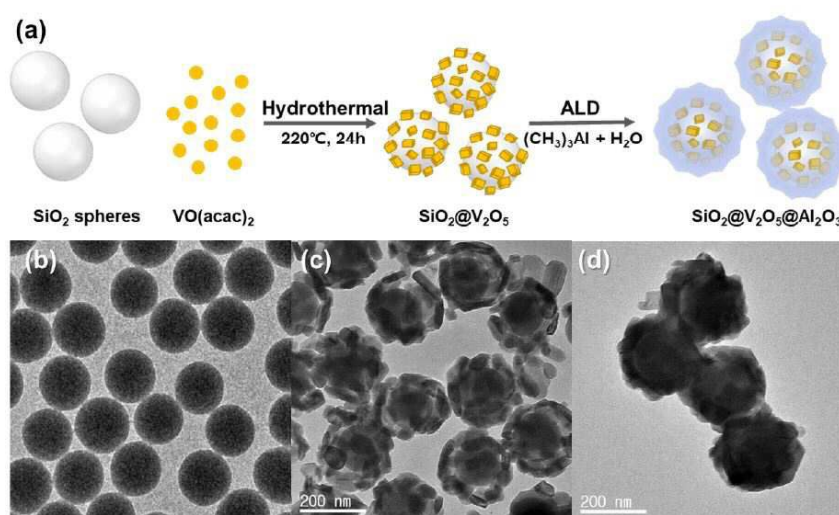
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 코어-셸 구조를 갖는 메탄 산화용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄의 산화 방법

(57) 요약

본 발명은 코어-셸 구조를 갖는 메탄 산화용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄의 산화 방법에 관한 것으로, 코어 구조체; 및 상기 코어 구조체 상에 코팅된 셸 코팅층을 포함하며, 상기 코어 구조체는, 구형의 나노 지지체와, 상기 지지체 보다 작은 입경을 가지면서 상기 지지체에 코팅되어 코어 구조체를 형성하는 코어 나노입자로 이루어지는 것을 특징으로 하여 고온의 메탄 산화 반응시, 열적 안정성이 우수하며, 메탄 전환율 및 포름알데히드 선택성을 높일 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/08 (2013.01)

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 37/0215 (2013.01)

C07C 45/33 (2013.01)

C07C 47/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M3D3A1A01064899

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 <원천기술개발사업>C1가스리파이너리사업

연구과제명 고선택성 메탄 산화체 제조용 비균질계 촉매 개발

기 여 율 1/1

주관기관 아주대학교

연구기간 2015.09.17 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

코어 구조체; 및

상기 코어 구조체 상에 코팅된 셸 코팅층을 포함하며,

상기 코어 구조체는,

구형의 나노 지지체와,

상기 지지체 보다 작은 입경을 가지면서 상기 지지체에 코팅되어 코어 구조체를 형성하는 코어 나노입자로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 메탄 산화용 촉매.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 구형의 나노 지지체는 SiO_2 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 메탄 산화용 촉매.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 지지체에 코팅되는 코어 나노입자는 평균 입경 10 ~ 100nm의 V_2O_5 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 메탄 산화용 촉매.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 코어 구조체 상에 코팅되는 셸 코팅층은 Al_2O_3 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 메탄 산화용 촉매.

청구항 5

구형의 SiO_2 를 제조하는 단계;

상기 구형의 SiO_2 에 V_2O_5 나노입자를 수열합성(hydrothermal reaction)하여 코어 구조체를 제조하는 단계; 및

상기 코어 구조체에 Al_2O_3 를 원자층 증착(atomic layer deposition; ALD)하여 코어-셸(core-shell) 나노구조체를 제조하는 단계;

를 포함하는, 메탄 산화용 촉매 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 수열합성은 100 ~ 250℃에서 5 ~ 30시간의 조건하에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 메탄 산화용 촉매 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 원자층 증착은 트리메틸알루미늄(trimethylaluminum; TMA)과 H_2O 를 이용하여 1 ~ 100 사이클을 수행하는 것을 특징으로 하는, 메탄 산화용 촉매 제조방법.

청구항 8

제 5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 메탄 산화용 촉매 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는, 메탄 산화용 촉매.

청구항 9

제 1항 또는 제 8항에 따른 메탄 산화용 촉매 존재하에서 메탄과 산소를 반응시키는 것을 특징으로 하는, 메탄의 산화 방법.

청구항 10

제 1항 또는 제 8항에 따른 메탄 산화용 촉매 존재하에서 메탄과 산소를 500 ~ 800℃에서 반응시켜 포름알데히드(HCHO)를 생성하는 것을 특징으로 하는, 포름알데히드를 생성하는 메탄의 산화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코어-셸 구조를 갖는 메탄 산화용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄의 산화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메탄은 천연가스의 주된 구성물질로써, 주로 열과 전기 발생을 위해 이용된다. 최근에 수압파쇄기법(hydraulic fracturing)에 기반한 셰일가스 채굴기술 발달은 풍부한 메탄가스를 더 가치 있는 화학물질 공급 원료로 전환하여 석유 자원에 대한 의존을 줄이기 위한 기술개발에 더 많은 관심을 갖게 하는 계기를 마련하였다. 그럼에도 불구하고, 메탄의 4개의 강한 C-H 결합(결합 에너지=413kJ mol⁻¹)은 메탄을 유용한 화학물질로 전환하는데 큰 장애이다. 이 강한 메탄의 C-H 결합을 끊기 위해 반응온도를 증가시키면 메탄은 합성가스로 전환되어 고부가가치의 탄화수소 또는 알코올의 생성을 위한 공급 원료로써 사용된다. 실제로 메탄의 포름알데히드(formaldehyde;HCHO), 메탄올(methanol;CH₃OH) 및 에틸렌(ethylene;C₂H₄)으로의 전환을 위해 몇몇 공정이 개발되고, 산업적으로 응용되고 있다. 하지만, 높은 C-H 결합 에너지를 갖는 메탄의 전환반응을 위해서 높은 온도의 촉매반응은 필연적으로 열역학적으로 안정한 화학물질인 이산화탄소를 생성하게 되는데, 이러한 이산화탄소가 되는 메탄의 완전산화반응은 온실가스의 주요인이며, 공정의 에너지 효율 측면에서도 바람직하지 않다. 따라서 완전산화반응에 의한 이산화탄소의 생성을 피하고 고부가가치의 화학물질을 생성하기 위한 메탄의 부분산화반응은 굉장히 중요한데 여전히 도전적인 과제로 남아있다.

[0003] 메탄으로부터 포름알데히드(HCHO)를 생성하기 위해서는 강한 C-H 결합을 끊기 위해 600℃ 이상의 온도를 필요로 하며, HCHO 또는 CH₃OH을 생성하기 위한 최적의 부분산화 촉매로서 V₂O₅ 와 MoO₃ 가 이용되고 있다. 그러나 HCHO는 CO와 H₂O로 또한 쉽게 산화되기 때문에 선택성이 뛰어나고 메탄 전환율이 높은 효율적인 부분산화 촉매 개발이 필수적이다. 또한, C-H 결합 활성을 위해 사용되는 Pt 또는 Pd와 같은 귀금속은 촉매활성은 좋지만, 메탄이 CO, CO₂ 및 H₂O로 완전산화가 될 가능성이 높고, 귀금속 촉매의 비활성화는 공정효율을 떨어뜨린다. 이러한 이유로, HCHO로의 부분산화는 아직까지 도전적인 반응이며, 현재 600℃에서 메탄의 HCHO로의 전환율은 10% 미만이다.

[0004] 따라서 고온에 안정적이며, 메탄을 부분 산화하여 생성되는 포름알데히드(HCHO)의 전환율을 증가시킬 수 있는 촉매의 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 1.대한민국 공개특허 제10-2017-0127427호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 열에 안정적이며, 메탄을 산화하여 포름알데히드(HCHO)로의 전환율을 증가시킬 수 있는 고효율성 바나듐계 메탄 산화용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.
- [0007] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기의 제조방법에 따른 메탄 산화용 촉매를 이용한 메탄의 산화 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0009] 본 발명은 코어 구조체; 및 상기 코어 구조체 상에 코팅된 셸 코팅층을 포함하며, 상기 코어 구조체는, 구형의 나노 지지체와, 상기 지지체 보다 작은 입경을 가지면서 상기 지지체에 코팅되어 코어 구조체를 형성하는 코어 나노입자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 메탄 산화용 촉매를 제공한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 구형의 SiO_2 를 제조하는 단계; 상기 구형의 SiO_2 에 V_2O_5 나노입자를 수열합성(hydrothermal reaction)하여 코어 구조체를 제조하는 단계; 및 상기 코어 구조체에 Al_2O_3 를 원자층 증착(atomic layer deposition; ALD)하여 코어-셸(core-shell) 나노구조체를 제조하는 단계;를 포함하는 메탄 산화용 촉매 제조방법을 제공한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기의 메탄 산화용 촉매 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 메탄 산화용 촉매를 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 메탄 산화용 촉매 존재하에서 메탄과 산소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 메탄의 산화 방법을 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 메탄 산화용 촉매 존재하에서 메탄과 산소를 500 ~ 800℃에서 반응시켜 포름알데히드(HCHO)를 생성하는 것을 특징으로 하는 포름알데히드를 생성하는 메탄의 산화 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따른 메탄 산화용 촉매는 코어-셸 구조로 인해 고온에서도 Al_2O_3 셸이 V_2O_5 나노입자의 응집 및 구조적 인 변형을 막아 열적 안정성이 우수한 효과가 있다.
- [0015] 또한, 본 발명에 따른 코어-셸 구조를 갖는 메탄 산화용 촉매는 V_2O_5 와 Al_2O_3 간에 새로운 촉매 종을 형성하여 높은 온도에서도 메탄의 전환율과 포름알데히드(HCHO)의 선택성이 각각 22.2%, 57.8%로 촉매 활성이 뛰어난 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 (a) $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 나노구조체의 제조와 (b)구형 SiO_2 입자, (c) $\text{SiO}_2@V_2O_5$, (d) $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 코어@셸 나노구조체의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 코어@셸 나노구조체의 구조적 특성에 관한 것으로, (a) 주사전자현미경(SEM) 이미지, (b)라인-스캔(line-scan) 에너지분산형 분석(EDS) 스펙트럼을 갖는 스캐닝투과전자현미경(STEM) 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 (a) $\text{SiO}_2@V_2O_5$ 나노구조체에 Al_2O_3 셸의 멀티-사이클(multi-cycle) 코팅에 대한 ALD 공정, (b) $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(10, 30, 50 및 100) 나노구조체의 X-레이 회절(XRD) 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 (a) $\text{SiO}_2@V_2O_5$, (b) $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 나노구조체의 실시간 X-레이 회절(in-situ XRD) 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 600℃에서 다양한 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 나노구조체와 바나듐 산화물이 담지된 메조세공 실리카

($V_2O_5/m-SiO_2$) 촉매의 메탄 산화 성능을 나타낸 것으로, (a) $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3-(50)$ 나노구조체의 시간-온-스트림(time-on-stream)에 따른 메탄 전환율과 선택성, (b)메탄 전환율과 생성물 수율에 대한 $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3-(x)$ 코어@셸 나노구조체의 비교, (c)1, 3 및 5 wt%의 바나듐 담지량에 따른 $V_2O_5/m-SiO_2$ 촉매의 메탄 산화 성능을 나타낸 도면이다.

도 6은 600℃, 1:1(v/v)의 CH_4/O_2 비에서 바나듐계 촉매의 메탄 산화 성능을 나타낸 도면이다(n.d.=not detected). 각 반응은 재현성을 위해 3번 이상 수행하였으며, 전환율과 TOF는 평균값이고, 편차는 15%이내이다.

도 7은 $SiO_2@V_2O_5$, $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3-(50)$ 코어@셸 나노구조체 및 3 wt% $V_2O_5/m-SiO_2$ 의 (a)라만 스펙트라(Raman spectra), (b) 수소를 이용한 온도조절 환원실험(H_2 -TPR) 커브, (c) 자외선-가시광(UV-vis) 확산 반사 스펙트라를 나타낸 도면이며, (d) $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 촉매에서 V_2O_5 와 Al_2O_3 간의 반응에 의한 새로운 T_d 바나듐 종의 형성과 V-O-Al 결합을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017]

이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0019]

본 발명자들은 메탄 산화 반응에서 고온에서 안정적이며, 메탄의 전환율과 포름알데히드의 선택성이 우수한 $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어-셸 구조를 가진 나노구조체 촉매를 제조하였으며, 상기 제조된 촉매는 고온에서 Al_2O_3 셸이 V_2O_5 나노입자의 응집 및 구조적인 변형을 막아 열적 안정성이 우수하고, V_2O_5 와 Al_2O_3 간에 새로운 촉매 종을 형성하여 높은 온도에서도 촉매 활성이 우수함을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0021]

본 발명은 코어 구조체; 및 상기 코어 구조체 상에 코팅된 셸 코팅층을 포함하며, 상기 코어 구조체는, 구형의 나노 지지체와, 상기 지지체 보다 작은 입경을 가지면서 상기 지지체에 코팅되어 코어 구조체를 형성하는 코어 나노입자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 메탄 산화용 촉매를 제공한다.

[0022]

이때, 상기 구형의 나노 지지체는 SiO_2 를 포함하며, 상기 지지체에 코팅되는 코어 나노입자는 평균 입경 10 ~ 100nm의 V_2O_5 를 포함하고, 상기 코어 구조체 상에 코팅되는 셸 코팅층은 Al_2O_3 를 포함하는 것일 수 있다.

[0023]

또한, 본 발명은 구형의 SiO_2 를 제조하는 단계; 상기 구형의 SiO_2 에 V_2O_5 나노입자를 수열합성(hydrothermal reaction)하여 코어 구조체를 제조하는 단계; 및 상기 코어 구조체에 Al_2O_3 를 원자층 증착(atomic layer deposition; ALD)하여 코어-셸(core-shell) 나노구조체를 제조하는 단계; 를 포함하는 메탄 산화용 촉매 제조방법을 제공한다.

[0024]

이때, 상기 수열합성은 100 ~ 250℃에서 5 ~ 30시간의 조건하에서 수행하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 220℃에서 24시간의 조건하에서 수행할 수 있다.

[0025]

이때, 상기 조건을 벗어나게 되면 구형의 SiO_2 에 V_2O_5 나노입자가 충분히 코팅되지 않아 Al_2O_3 셸과의 상호작용이 제대로 이루어질 수 없어 촉매 활성이 떨어지거나, 반응 시간 대비 V_2O_5 나노입자 코팅 수율이 좋지 않아 경제적이지 못한 문제가 야기될 수 있다.

[0026]

또한, 상기 원자층 증착은 트리메틸알루미늄(trimethylaluminum; TMA)과 H_2O 를 이용하여 1 ~ 100 사이클을 수행하는 것일 수 있으나, 바람직하게는 50사이클을 수행할 수 있다.

[0027]

또한, 본 발명은 상기 메탄 산화용 촉매 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 메탄 산화용 촉매를 제공한다.

[0028]

또한, 본 발명은 상기 메탄 산화용 촉매 존재하에서 메탄과 산소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 메탄의 산화방법을 제공한다.

[0029]

또한, 본 발명은 상기 메탄 산화용 촉매 존재하에서 메탄과 산소를 500 ~ 800℃에서 반응시켜 포름알데히드

(HCHO)를 생성하는 것을 특징으로 하는 포름알데히드를 생성하는 메탄의 산화 방법을 제공할 수 있으며, 바람직하게는 상기 메탄 산화용 촉매 존재하에서 메탄과 산소를 600℃에서 반응시켜 포름알데히드(HCHO)를 생성할 수 있다.

[0031] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0033] <실시예 1> $\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5$ 나노구조체의 제조

[0034] NH_4OH (7.5 mL), H_2O (24 mL)를 실온에서 에탄올(294 mL)에 섞어주었다. 여기에 테트라에틸 오르토실리케이트(Tetraethyl orthosilicate; TEOS, Aldrich, 98%, 15 mL)를 한방울씩 떨어트리 첨가하고, 혼합물을 24시간동안 섞어주었다. 불투명해진 상기 용액을 여과시키고, 여과물(filter cake)을 에탄올로 행구어준 후 70℃에서 건조시켜 실리카 구를 얻었다. $\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5$ 나노구조체를 합성하기 위해, 미리 제조된 실리카 구(0.3g)를 디메틸포름아미드(dimethylformamide, 40 mL)가 첨가된 바나딜 아세틸아세토네이트(vanadyl acetylacetonate; $\text{VO}(\text{acac})_2$, Sigma-Aldrich, 97%, 0.83g)와 3시간동안 초음파 처리하면서 섞어주었다. 상기 방법으로 얻어진 용액은 50-mL 테프론 오토클레이브 반응기(Teflon-lined autoclave reactor)에 넣어지고, 단단하게 밀봉한 후 220℃에서 24시간동안 유지하였다. 검은색 생성물은 원심분리기에 의해 분리되었으며, 에탄올로 행구어내고, 70℃에서 건조시킨 후, 400℃에서 3시간동안 열처리하여 얻어진 생성물을 $\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5$ 코어@셸 나노구조체의 코어로 이용하였다.

[0035] <실시예 2> $\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5@\text{Al}_2\text{O}_3-(x)$ ($x=10, 30, 40, 50, 70, 100$) 코어@셸 나노구조체의 제조

[0036] Al_2O_3 셸은 트리메틸알루미늄(trimethylaluminum; TMA; 알루미늄 전구체, Sigma-Aldrich, 97%)- H_2O -Ar 시퀀스(sequence)를 이용하여 회전식 원자층증착(atomic layer deposition; ALD) 반응기에서 $\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5$ 나노구조체 표면에 성장시켰다. 처음에, $\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5$ 파우더는 다공성 스테인레스-스틸 실린더(porous stainless steel cylinder)에 넣어지고, 반응 챔버 내에서 140 rpm 으로 회전 시켰다. ALD 시퀀스의 한 번의 사이클을 위해, 도입된 TMA는 1 Torr의 압력과 180℃에서 V_2O_5 표면에 증착되었으며, 그 후 챔버는 부산물로 생성된 CH_4 와 비반응된 TMA의 제거를 위해 배기되었다. 챔버는 20 Torr 압력의 Ar로 가득 채웠으며, 몇 분 후에 배기되었다. 그 후, TMA에 부착된 메틸 그룹을 OH 그룹으로 교체하기 위해 H_2O (1 Torr)를 넣어졌으며, 챔버에 생성된 CH_4 와 초과된 H_2O 를 제거하기 위해 배기 되고, Ar(20 Torr)로 제거되었다. 두 번의 사이클을 위해서, 상기 단계는 반복된다. ALD 사이클의 수는 (x)로 표시되었으며, 이는 Al_2O_3 셸의 두께에 비례함을 알았다. 따라서 Al_2O_3 셸의 두께가 조절된 $\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5@\text{Al}_2\text{O}_3-(x)$ 코어@셸 나노구조체는 ALD 사이클 수($x=10, 30, 40, 50, 70, 100$)를 달리함으로써 제조되었다.

[0037] <실시예 3> 다공성 실리카-지지체 $\text{V}_2\text{O}_5(\text{V}_2\text{O}_5/\text{m-SiO}_2)$ 촉매의 제조

[0038] 종래의 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{m-SiO}_2$ (mesoporous silica) 촉매는 초기 습식 함침법(incipient wetness impregnation)에 의해 제조되었다. 메조셀룰러(mesocellular) 구조(MCF-17)를 가진 메조세공(mesoporous) 실리카는 지지체로서 사용되었다. 간단하게, 1,3,5-트리메틸벤젠(1,3,5-trimethylbenzene, Sigma-Aldrich, 98%, 4 g)은 4g의 플루로닉(Pluronic) P123 트리블록 공중합체(triblock copolymer (Aldrich, 평균분자량 $M_w \approx 5800$ Da))와 10 mL의 농축된 HCl을 포함하는 수용액 75mL에 용해되었다. 상기 혼합물을 40℃에서 2시간 동안 섞어준 다음, TEOS(9.2mL)를 넣어준 후 5분 동안 유지하였다. 상기 용액은 섞는 과정 없이 40℃에서 20시간동안 보관되었으며, NH_4F (Sigma-Aldrich, 98%, 46 mg)가 첨가된 후, 100℃, 24시간동안 밀폐된 용기에서 보관되었다. 상기 방법으로 얻어진 흰색 석출물은 여과되고 물과 에탄올로 행구어졌으며, 메조세공실리카 MCF-17을 얻기 위해 600℃에서 6시간동안 공기 중에서 열처리하였다. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{m-SiO}_2$ 촉매는 옥살산 다이하이드레이트(oxalic acid dihydrate; $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics, 99%)의 존재 하에 암모늄 바나디움 산화물(ammonium

vanadium oxide: NH_4VO_3 , Alfa Aesar, 99%)의 용액에 MCF-17(1g)을 10시간 이상 노출함으로써 제조되었다. 원심 분리하고 건조하여 350℃에서 4시간동안 하소한 후에 1, 3 및 5 wt% 바나듐 전구체가 담지된 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{m-SiO}_2$ 촉매를 얻었다. 또한, 본 발명과의 비교를 위해 상업용 Al_2O_3 (Puralox SBa 200, Sasol)의 존재 하에 상기와 같은 합침 법에 의해 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 제조하였다. 보다 상세하게, Al_2O_3 1g은 NH_4VO_3 의 에탄올 용액에 옥살산 다이하이드레이트와 함께 섞여주었다. 60℃에서 건조하고, 350℃에서 4시간동안 공기 중에서 열처리한 후에, 3 및 5 wt%의 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 얻었다.

[0039] <실시예 4> 특성 분석

[0040] 실시간 X-선회절 (in situ X-ray diffraction) 패턴은 20-80° ($\text{Cu K}\alpha$ 방사선(radiation), $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)의 2 θ 에서 각각 PAnalytical X'Pert Pro와 리카쿠 스마트 랩 X-선 회절기(Rigaku Smart Lab X-ray diffractometer) 장비를 이용하여 얻어졌다. 측정 전에, 샘플은 홀더에 올려지고, 150℃에서 30분 동안 Ar 하에서 예열되었다. 현장 측정 스펙트라는 특별히 제작된 셀을 사용하여 50℃ (100부터 800℃까지) 단계로 4% CH_4 , 4% O_2 및 잔량 Ar의 가열된 혼합가스에 노출된 촉매에 대해 기록되었다. BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적은 microtrac BELsorp-Max 분석기에 기록된 질소 (N_2) 흡/탈착 등온선으로부터 알아냈다. 기공 크기 분포는 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법에 의해 알아냈다. SEM(scanning electron microscopy) 이미지는 Hitachi S-4800을 이용하여 분석하였으며, TEM(Transmission electron microscopy) 이미지는 JEOL JEM-2100F를 이용하여 200kV에서 분석되었다. EDS(energy-dispersive X-ray spectroscopy) 분석기(Oxford instrument, X-Max 80 T)는 원소 분석을 위해 사용되었다. TPR(temperature-programmed reduction)은 Micromeritics AutoChem II 2920 장치를 이용하여 분석되었다. 일반적으로, 촉매 샘플(100mg)은 U-자형 석영 튜브에 넣어지고, 150℃에서 30분 동안 He 가스 흐름 하에서 가스를 뽑았다. 그 후, He 가스(50 mL min^{-1})에 있는 10% H_2 의 흐름(50 mL min^{-1}) 하에서 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 속도로 800℃로 온도를 상승시켰다. 소비된 H_2 의 양은 Delsi Nermag 열전도 검출기를 이용하여 가스크로마토그래피로 알아냈다. 확산 반사 UV-vis 스펙트럼은 200-2200 nm 영역에서 작동하는 Agilent Cary 5000 UV-vis-NIR 분광 광도계를 이용하여 1nm의 스캔 단계 조건에서 기록되었다. 할론(halon) 흰색(PEFE) 반사도 기준(standard)을 반사도의 백그라운드로서 이용하였다. 라만 스펙트라는 532nm 다이오드 레이저가 장착된 WITec alpha300 R 분광 분석기를 이용하여 얻어졌다. 레이저 파워는 0.1mW로 고정하였으며, 충분한 신호 대 잡음비(signal-to-noise ratio)를 얻기 위해 스펙트라는 10초 노출, 10배 축적 CCD를 사용하여 얻어졌다.

[0041] <실시예 5> 메탄 산화 반응

[0042] 촉매 작용에 의한 메탄 산화는 대기압 및 600℃의 일정 온도에서 실험실 규모 흐름형 촉매 반응기에서 수행되었다. 상기에서 합성되어진 바나듐계 촉매는 150-250 μm 의 입자 사이즈의 펠렛으로 제조되었다. 100 mg의 촉매 샘플은 1g의 정제된 모래와 함께 석영튜브로 이루어진 촉매 반응기에 넣어졌다. 1:1의 v/v 비율의 CH_4 (99.95 %) 및 O_2 (99.995 %)를 가스질량흐름 조절기(mass flow controller)를 사용하여 40 sccm의 속도로 촉매 층의 상부에서 하부로 공급하고, 기체 시간당 공간 속도 (GHSV)를 24,000 $\text{mL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 로 유지 하였다. 반응기를 로에서 600℃로 가열하고, 삽입된 열전쌍(thermocouple)을 장착하여 온도를 모니터링하였다. 생성물은 Porapak-N 컬럼이 장착된 온라인 가스크로마토그래피(YL6500) 및 메타나이저(methanizer)(Ar은 이동상으로써 흘러줌)가 장착된 열전도도 검출기(thermal conductivity detector; TCD) 및 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector; FID)에 연결된 분자체 컬럼(molecular sieve column)을 이용하여 검출하였다. HCHO, CO, CO_2 및 H_2 가 주된 메탄의 산화 반응 생성물로 확인되었다. 메탄으로부터 전환된 생성물은 가스크로마토그래피에 들어가기 전에, 콜드트랩(cold trap) 장치에 의해 응축되어 분리하였다. 이 용액은 1M Na_2SO_3 용액과 혼합되어 NaOH 및 H_2SO_4 과 적정(titration) 분석을 함으로써 HCHO의 농도를 계산할 수 있다. 메탄 전환율은 최대 활성 값을 갖는 안정화된 지점에 대한 가스 크로마토그래피 데이터를 사용하여 소모된 메탄 양과 원래의 메탄 양의 비율로 계산되었다. HCHO의 선택성은 생성물의 양과 총 전환된 메탄 양의 비로써 계산되었다. $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3-(x)$ 코어@셸 나노구조체($x=40, 50$ 및 70)의 전환율은 메탄 전환율의 평균값에 의해서 알아냈으며, 각 반응은 재현성을 위해 3번 이상 분석되었다. 시간당 사용 가능한 각 바나듐 활성점(site)에서 HCHO로 반응된 CH_4 분자의 수를 기준으로 전환빈도(turnover frequency; TOF_{HCHO})를 계산했다. V_2O_5 나노입자의 가장 바깥 쪽 표면에 독립된 바나듐 종을 알루

미나 껍질과 접촉시킨다고 가정하면, 코어@셸 촉매의 전체 표면적은 구조의 크기와 질량으로 결정되어지는데, 코어@셸 나노구조체의 수는 단일 나노입자의 질량에 의해 환산되었으며, 총 표면적과 독립된 표면 바나듐 활성 점(7.3×10^{18})을 계산하여 최종적으로 TOF를 계산하였다.

[0044] <실험예 1> $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 촉매의 제조

[0045] 상기 실시예 2의 방법과 같이, $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 나노구조체는 수열합성과 ALD 의해 제조되었으며(도 1a), 평균 크기 150nm의 SiO_2 구는 상기 실시예 1의 방법에 의해 합성되었다(도 1b). 평균 35nm의 크기를 갖는 별개의 V_2O_5 나노입자는 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 의 존재 하에 열수반응에 의해 SiO_2 구의 표면에 증착되었다(도 1c). 반응동안, 작은 바나듐 클러스터들은 먼저 핵형성에 의해 형성되었고, 그 후 바나듐 층은 SiO_2 표면의 친수성 성질 때문에 대부분 SiO_2 구에 부착되었다. 이후 다양한 반복 사이클을 갖는 ALD에 의해 얇은 Al_2O_3 층이 제어된 두께로 $\text{SiO}_2@V_2O_5$ 나노구조체 위에 증착되었다. 도 1d는 코어 구조체에 코팅된 Al_2O_3 층의 존재를 분명하게 나타내는 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 코어@셸 나노구조체의 대표적인 TEM 이미지를 보여준다.

[0046] $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 코어@셸 나노구조체의 표면 형태는 SEM, TEM 스캐닝(STEM) 및 EDS에 의해 분석되었다. 도 2a는 Al_2O_3 층이 $\text{SiO}_2@V_2O_5$ 나노구조체의 전체 표면에 균일하게 증착되어 있음을 명확하게 보여준다. STEM 이미지와 이에 따른 EDS 라인 스캐닝을 통한 원소 분포(도 2b)에서 보여진 O와 V(V_2O_5 로 부터 유래됨)는 셸에 균일하게 퍼져 있으나, Si(실리카 구에서 유래됨)는 주로 코어에 분포하였다. 게다가, 전체 코어@셸 나노구조체 상에서의 알루미늄 분포로 알루미늄은 얇은 Al_2O_3 셸 층에 의해 코팅되어 있음을 알아냈다. 또한 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(10, 30, 50 및 100) 코어@셸 나노구조체는 고해상도 TEM 측정에 의해, 100 ALD 사이클은 20nm 두께의 Al_2O_3 층이 생성되어 구 전체를 덮기에 충분한 반면, 10 사이클은 충분히 코팅되기에는 충분하지 않음을 알아냈다.

[0047] $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 나노구조체의 셸 두께는 ALD 사이클 수가 증가함에 따라 증가했다(도 3a). 도입된 TMA 전구체는 V_2O_5 표면 상에 흡착되어 Al-O 결합을 형성하고, 수증기의 추가 하에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 최종적으로 생성되었다. 그 후에 ALD 사이클로 $\text{SiO}_2@V_2O_5$ 상에 추가 알루미늄 층의 증착을 수행하였다. $\text{SiO}_2@V_2O_5$ 촉매의 XRD 패턴(도 3b)은 V_2O_5 ($Pmmn$, $a = 11516$, $b = 03566$, $c = 04372$ nm) 피크 특징이 존재함을 알아냈다. (110) 피크에서 Scherrer 방정식을 이용하여 $\text{SiO}_2@V_2O_5$ 나노구조체의 결정 크기가 40.1nm로 됨을 알아냈으며, 이것은 TEM과 SEM으로 얻은 값과 일치하였다. 그러나, $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 나노구조체에서는 매우 약한 XRD 피크(도 3b)가 관찰되었는데, 이것은 Al_2O_3 셸이 결정이 아니기 때문임이 확인되었다. $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(10, 30, 50 및 100) 나노구조체의 XRD 분석으로 ALD 사이클의 수가 10에서부터 100까지 증가함으로써 결정 크기도 31.3에서 34.6nm로 증가됨을 확인하였다. 이러한 결과로 (a) 제조된 V_2O_5 나노입자는 감소된 크기의 V_2O_5 로 Al_2O_3 표면에 확산되었으며, (b) V_2O_5 코어로부터의 X-선 회절은 ALD 사이클의 수가 증가되면서 얻어진 Al_2O_3 셸 때문에 피크의 강도가 감소되어 나타난다.

[0048] <실험예 2> 코어@셸 나노구조체에서 V_2O_5 종의 열적 안정성

[0049] Al_2O_3 증착 전/후에 $\text{SiO}_2@V_2O_5$ 촉매의 열적 안정성은 4% CH_4 , 4% O_2 , 및 Ar의 가스 존재 하에 100-800℃에서 실시간 XRD 분석에 의해 조사되었다. 도 4a는 V_2O_5 의 XRD 피크 특징을 보여주는 것으로 $\text{SiO}_2@V_2O_5$ 촉매에서는 V_2O_5 의 XRD 피크 특징이 잘 나타나 있으며, 피크 세기는 온도가 750℃까지 증가할수록 증가됨을 보여주었다. Scherrer 방정식을 이용하여 계산된 V_2O_5 나노입자의 결정 크기는 100℃에서 50.8nm로부터 750℃에서 77.9nm로 증가되었다. 높은 온도에서, 외부의 V_2O_5 나노입자는 점차적으로 붕괴되어 결정성을 잃었으며, 800℃ 이상에서 XRD 피크 해상도가 감소됨이 관찰되었다. 이와는 반대로, $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 코어@셸 나노구조체에서는 800℃까지 XRD 피크 세기가 유지되었으며, 이것으로 Al_2O_3 셸의 존재는 높은 온도에서 코어 V_2O_5 나노입자의 응집을 막음을 알아냈다(도 4b).

[0050] 또한, 700℃ 이상에서 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 코어@셸 나노구조체에 새로운 피크가 생겼음을 알아냈다(도 4b). 그러나 알루미나 또는 바나듐 산화물의 다른 결정 구조의 가능성을 조사했을 때 알파, 감마, 세타와 같은 결정 알루미나와 V_2O_3 , V_4O_7 , VO_2 등의 바나듐 산화물과는 일치하지 않았으며, 고해상도 TEM 이미지에서조차 얇은 Al_2O_3 셸은 어떠한 결정도를 보이지 않음을 보여줬다. 이전 연구에서 분석된 570℃ 이상에서 V_2O_5 와 Al_2O_3 사이의 고상반응으로부터 형성된 $AlVO_4$ 상(phase)과 26-30°의 범위에서 추가적인 XRD 피크 분석은 $AlVO_4$ 의 피크 특성과 일치하였다. 이러한 결과를 기초로, 온도가 증가될수록 얇은 알루미나 셸은 결정화되지 않으나, 700℃ 이상에서 V_2O_5 와 Al_2O_3 사이의 고상반응으로부터 새로운 $AlVO_4$ 종을 생성함을 알아냈다.

[0051] <실험예 3> 메탄의 촉매 작용에 의한 포름알데히드로의 산화 반응

[0052] Al_2O_3 셸의 두께가 조절된 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 코어@셸 나노구조체를 이용한 메탄 산화는 1:1(v/v)의 CH_4/O_2 비와 600℃의 온도에서 실험실 규모 흐름형 기상반응기에서 수행되었다. 도 5a는 600℃에서 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 나노구조체의 시간-온-스트림(time-on-stream)에 따른 메탄 전환율을 보여준다.

[0053] 초기에 관찰된 시간-온-스트림 (time-on-stream)에 따른 전환율의 점차적인 증가는 6시간(생성물 선택성이 변화된 지점)에서 갑작스런 변화와 이어서 최대의 포화를 보여주었으며, 이것은 촉매의 구조적 재배치로 인한 것이다. $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 코어@셸 나노구조체의 메탄 전환율은 ~22.2%에 도달되었으며, 이와 대응되어 HCHO, CO 및 CO_2 의 선택성은 각각 57.8, 27.4 및 14.8% 였다(도 6). 35시간 이상에서, 전체적인 전환율과 선택성은 일정하게 유지되었으며, 이것으로 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 나노구조체는 높은 온도의 메탄 산화 반응에서 장시간 안정화되어 열적 안정성이 우수함을 증명하였다. 또한, 여러 다른 셸 두께를 가진 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(x) 나노구조체를 이용한 메탄 산화 반응을 수행하였다(도 5b). $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50)에서 메탄의 전환율이 22.2%로 최대값이 관찰된 반면, x=0-30에서는 전환율이 낮은 것으로 관찰되었다. 따라서, $\text{SiO}_2@V_2O_5$ 나노구조체는 600℃에서 V_2O_5 나노입자의 구조적 불안정함 때문에 메탄 산화 반응에서 활성이 크지 않음을 알았다. Al_2O_3 셸의 보호 효과는 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50)에서 최대가 되었으며, 이는 반응물과 생성물의 지속적인 교환을 위한 충분한 기공을 제공하는 Al_2O_3 셸의 특징 때문이며, 이와 함께 셸 두께가 더 증가할수록 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(100)에서 전환율이 3.7% 관찰됨으로써 성능이 더 악화됨을 알아냈다(도 5b, 도 6). 또한, 도 5c는 바나듐 1, 3 및 5wt % 담지된 $V_2O_5/m-SiO_2$ 의 메탄 산화 반응 성능을 보여주는 것으로, 600℃에서 메탄 전환율은 5.5-5.6%이며, HCHO 선택성은 65.7-71.2%임을 알아냈으며, 이것은 이전 연구와 유사함이 확인되었다. 도 6은 Al_2O_3 셸의 두께를 조절한 코어@셸 나노구조체와 $V_2O_5/m-SiO_2$ 촉매의 메탄 산화 반응 성능을 요약한 것이며, 이것으로 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50)에서 달성된 메탄 전환율은 이전에 600℃에서 바나듐계 촉매에서는 성취된 적 없는 최고의 메탄 전환율을 가짐을 알아냈다.

[0054] 따라서 본 발명의 $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ -(50) 나노구조체는 600℃, 24,000mL $g_{cat}^{-1}h^{-1}$ 하에서 22.2 %의 CH_4 전환율과 57.8 %의 HCHO 선택성을 가진 최상의 촉매 활성을 보여주었으며, 이는 이전에 알려진 메탄에서 HCHO로 전환하는 모든 바나듐계 촉매를 능가하는 것이다.

[0055] <실험예 4> $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 촉매에서 V_2O_5 의 특성 분석

[0056] 바나듐계 촉매의 촉매 활성은 바나듐의 분산, 바나듐 활성 사이트의 성질 및 적합한 산화물 지지체의 선택에 의해 결정되는 금속-지지체 간의 상호 작용에 의존하는 것으로 알려져 있다. 탄화수소의 부분 산화, 알칸의 알켄으로의 산화적 탈수소, NO_x 의 선택적 촉매 환원 및 SO_2 의 산화를 포함하는 많은 촉매 산화에서, 말단 V=O기를 함유하는 독립된 사면체(T_d) 바나듐 산화물 종은 활성 사이트로 제안되어왔다. $\text{SiO}_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 나노구조체에서 바나듐 종을 특성화하고, 이를 $V_2O_5/m-SiO_2$ 촉매의 바나듐 종과 비교하기 위해 라만 분광법, H_2 -TPR 및 확산 반사 UV-vis 분광법으로 분석되었다.

[0057] 도 7a는 600℃에서 $V_2O_5/m-SiO_2$ 바나듐계 촉매의 촉매 활성은 바나듐의 분산, 바나듐 활성 사이트의 성질 및 적합한 산화물 지지체의 선택에 의해 결정되는 금속-지지체 간의 상호 작용에 의존하는 것으로 알려져있다. 탄화수소의 부분 산화, 알칸의 알켄으로의 산화적 탈수소, NO_x 의 선택적 촉매 환원 및 SO_2 의 산화를 포함하는 많은 촉매 산

화에서, 말단 V=O기를 함유하는 독립된 사면체(T_d) 바나듐 산화물 종은 활성 사이트로 제안되어왔다. $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 나노구조체에서 바나듐 종을 특성화하고, 이를 $V_2O_5/m-SiO_2$ 촉매의 바나듐 종과 비교하기 위해 라만 분광법, H_2 -TPR 및 확산 반사 UV-vis 분광법으로 분석되었다.

[0058] 도 7a는 600°C에서 $V_2O_5/m-SiO_2$ 와 $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3-(50)$ 코어@셸 나노구조체의 라만 스펙트라를 보여주며, 상기 물질 모두 995($V=O$), 703, 406, 305 및 285 cm^{-1} 에서 밴드가 존재함을 알았다. 따라서 상기 촉매는 모두 V_2O_5 결정질이 있음을 알았다. 비록 3wt% $V_2O_5/m-SiO_2$ 의 라만 스펙트라는 V_2O_5 결정질로부터 제조된 코어@셸 촉매와 유사하지만, 3wt% $V_2O_5/m-SiO_2$ 에서는 독립된 VO_4 종의 대칭 $V=O$ 스트레치(stretch)에 의한 1040 cm^{-1} 에서의 솔더(shoulder) 피크가 관찰되었다(도 7a). $V_2O_5/m-SiO_2$ 의 바나듐 함유량이 1wt%로 감소함에 따라, 상기 솔더(shoulder) 피크는 두드러졌으며, 이것으로 $V_2O_5/m-SiO_2$ 촉매에서 낮은 바나듐 담지량에 결정질 V_2O_5 의 상대 함량은 감소됨을 알았다.

[0059] 활성 바나듐 종의 분산 및 유형은 H_2 -TPR에 의해 분석되었다. 이전 연구에서, 460-500°C에서 관찰된 저온 H_2 -TPR 환원 피크는 고분산된 단량체 종인 V^{5+} 에서 V^{3+} 로의 환원에 의한 것이다. 바나듐 로딩이 증가될수록, 환원 피크는 환원 반응의 결과로서 더 높은 온도로 이동되었다. ~600°C에서의 고온 환원 피크는 중합체 및 벌크와 유사한 V_2O_5 종에서 바나듐의 환원으로 발생된 것이다. 도 7b의 TPR 커브에서 3wt% $V_2O_5/m-SiO_2$ 는 라만 분광 분석 결과와 잘 일치하여 고분산 단량체 종과 소량의 V_2O_5 종을 포함하고 있음을 보여주었다. 또한, SiO_2/V_2O_5 는 V_2O_5 나노입자 크기(35nm)에 기인된 벌크 V_2O_5 종만 포함하고 있음을 알았다. 이와는 반대로, $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 촉매는 V_2O_5 와 고분산 단량체 종을 포함하고 있어 550 및 620°C에서 두개의 넓은 TPR 밴드가 나타났다.

[0060] 마지막으로, 확산 반사 UV-vis 분광 분석기를 이용하여 바나듐계 촉매의 분산과 활성종 구조를 분석하였다(도 7c). 3eV 바로 위의 흡수 밴드는 T_d 배위를 갖는 VO_x 종에 기인한 반면에, 약 5.5eV 부근의 흡수 밴드는 단량체 T_d 종의 존재임을 확인하였다. 3 wt% $V_2O_5/m-SiO_2$ (2.6 eV) 와 $SiO_2@V_2O_5/SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3-(50)$ (<2.4eV)의 흡수 엣지(edge) 위치로 3wt % $V_2O_5/m-SiO_2$ 촉매가 $SiO_2@V_2O_5/SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3-(50)$ 촉매보다 더 작은 크기를 가진 균일한 T_d VO_x 종을 포함하고 있음을 알았다. 또한, 35nm V_2O_5 나노입자를 포함하는 $SiO_2@V_2O_5$ 촉매에서 관찰된 저에너지 솔더(shoulder)는 $V_2O_5/m-SiO_2$ 에서 관찰되지 않은 결정질 V_2O_5 종의 이중 분산(bimodal) 크기 분포에 기인한 것임을 알았다. 게다가, $SiO_2@V_2O_5$ 와 $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3-(50)$ 코어@셸 촉매는 솔더(shoulder) 피크로부터 추론된 크기 분포가 다르므로, 이것으로 결정질 V_2O_5 종의 성질은 Al_2O_3 셸의 증착에 의해 변형됨을 알아냈다.

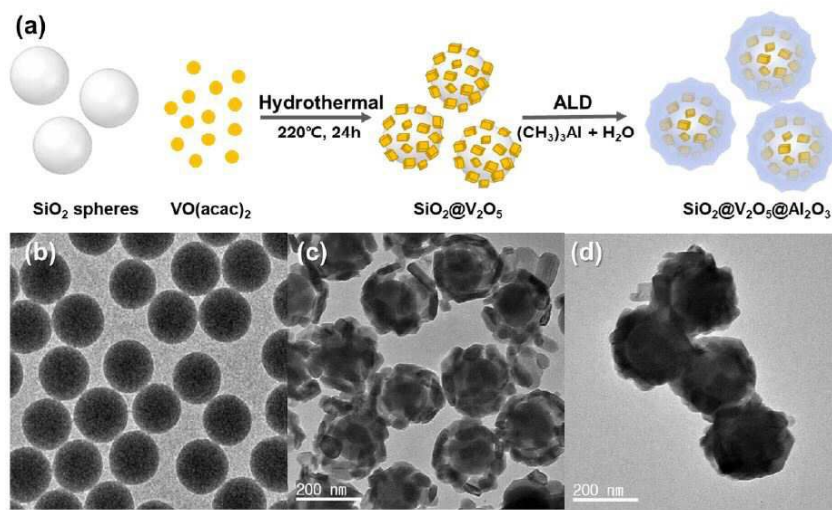
[0061] V_2O_5 와 Al_2O_3 사이의 상호작용은 촉매의 성능에 영향을 미치기 때문에, 종래 V_2O_5/Al_2O_3 촉매를 이용하여 메탄 산화 반응을 수행하였다. V_2O_5/Al_2O_3 촉매는 3 및 5 wt %의 상이한 바나듐 담지량을 갖도록 함침법에 의해 제조되었다. 메탄 산화 반응을 테스트 했을 때, 3 과 5 wt%의 바나듐이 로딩된 촉매 모두 무시할 만한 전환율(메탄 전환율 2 % 미만)이 얻어졌으며, 이러한 결과는 이전 연구와도 일치했다.

[0062] 상기의 결과로부터 구형 SiO_2 입자에 형성된 V_2O_5 나노입자는 결정질 V_2O_5 종으로 확인되었으며, $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3-(50)$ 의 Al_2O_3 셸은 ALD 공정동안 V_2O_5 와 Al_2O_3 사이의 상호작용을 촉진하여 고분산된 T_d 단량체 종이 형성되는 새로운 표면을 제공함이 증명되었다(도 7d). $AlVO_4$ 상(phase)이 증가된 온도에서 $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 나노구조체에 존재한다는 사실에 근거하여, V_2O_5 나노입자와 Al_2O_3 사이의 상호작용은 $AlVO_4$ 에서 연결된(bridging) V-O-Al 결합을 생성시켰다. $SiO_2@V_2O_5@Al_2O_3$ 코어@셸 나노구조체의 V-O-Al 결합을 갖는 고분산 T_d 바나듐 종은 종래의 V_2O_5/Al_2O_3 촉매에서는 나타나지 않았다.

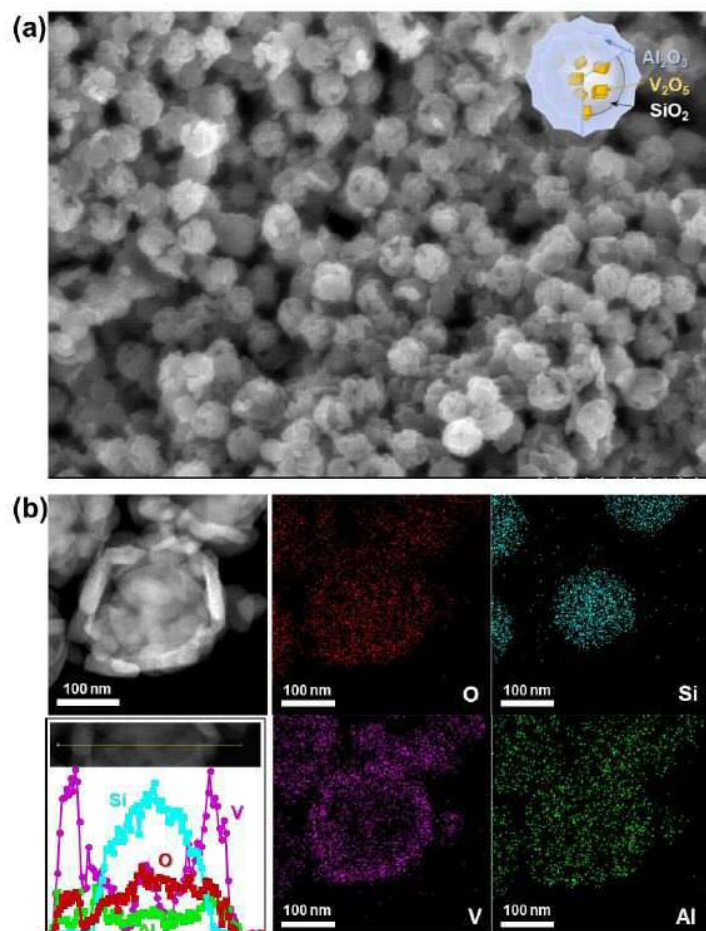
[0063] 결론적으로, V-O-Al 결합에 연결된 새롭게 형성된 T_d 단량체 바나듐 종은 600°C에서 메탄 산화 반응에 이용되어 높은 메탄 전환율을 얻을 수 있었다. 또한, Al_2O_3 셸은 V_2O_5 나노입자를 소성으로부터 보호하여 열적 안정성 효과도 얻을 수 있었다.

도면

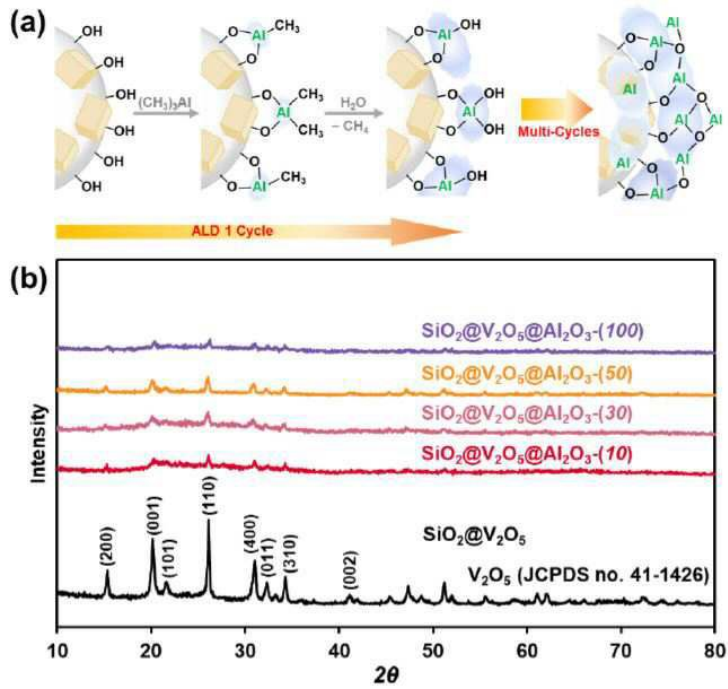
도면1



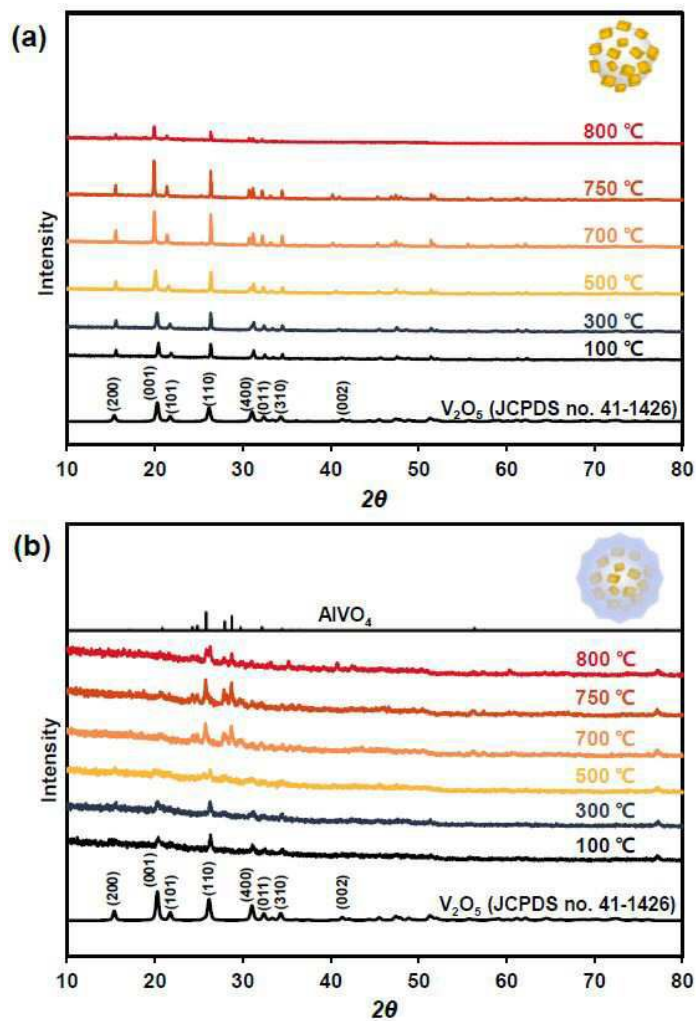
도면2



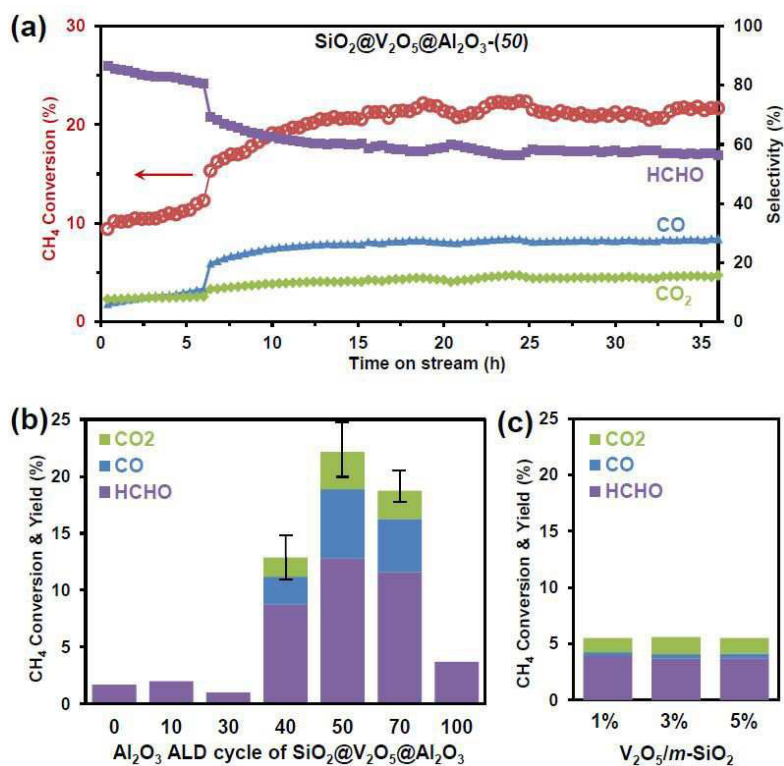
도면3



도면4



도면5



도면6

Catalyst	ALD cycle no.	Conversio n (%)	TOF (s^{-1})	Selectivity (%)		
				HCHO	CO	CO_2
$\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5$	0	1.7	0.02	<i>n.d.</i>	0	0
$\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5@\text{Al}_2\text{O}_3-(10)$	10	2.0	0.02	<i>n.d.</i>	0	0
$\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5@\text{Al}_2\text{O}_3-(30)$	30	1.0	0.01	<i>n.d.</i>	0	0
$\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5@\text{Al}_2\text{O}_3-(40)$	40	12.9	0.10	68	19	13
$\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5@\text{Al}_2\text{O}_3-(50)$	50	22.2	0.14	58	27	15
$\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5@\text{Al}_2\text{O}_3-(70)$	70	18.7	0.13	62	25	13
$\text{SiO}_2@\text{V}_2\text{O}_5@\text{Al}_2\text{O}_3-(100)$	100	3.7	0.04	100	0	0
$\text{V}_2\text{O}_5/m\text{-SiO}_2$ 1 wt%		5.5	0.03	71	6	23
$\text{V}_2\text{O}_5/m\text{-SiO}_2$ 3 wt%		5.6	0.03	66	7	27
$\text{V}_2\text{O}_5/m\text{-SiO}_2$ 5 wt%		5.5	0.03	67	8	25

도면7

