

|                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b><br><b>(12) 공개특허공보(A)</b>                                                                                                  | <b>(11) 공개번호</b> 10-2011-0108455<br><b>(43) 공개일자</b> 2011년10월06일                                                                                                                                                                                                             |
| <b>(51) Int. Cl.</b><br><i>B01J 23/40</i> (2006.01) <i>B01J 23/70</i> (2006.01)<br><i>B01J 37/02</i> (2006.01) <i>C01B 15/029</i> (2006.01)<br><b>(21) 출원번호</b> 10-2010-0027651<br><b>(22) 출원일자</b> 2010년03월29일<br><b>심사청구일자</b> 없음 | <b>(71) 출원인</b><br><b>에스케이이노베이션 주식회사</b><br>서울 중로구 서린동 99<br><b>충남대학교산학협력단</b><br>대전 유성구 궁동 220 충남대학교<br><b>(72) 발명자</b><br><b>정영민</b><br>대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 102동 903호<br><b>권용탁</b><br>대전광역시 유성구 관평동 한화꿈에그린아파트 103동 701호<br>(뒷면에 계속)<br><b>(74) 대리인</b><br><b>청운특허법인</b> |

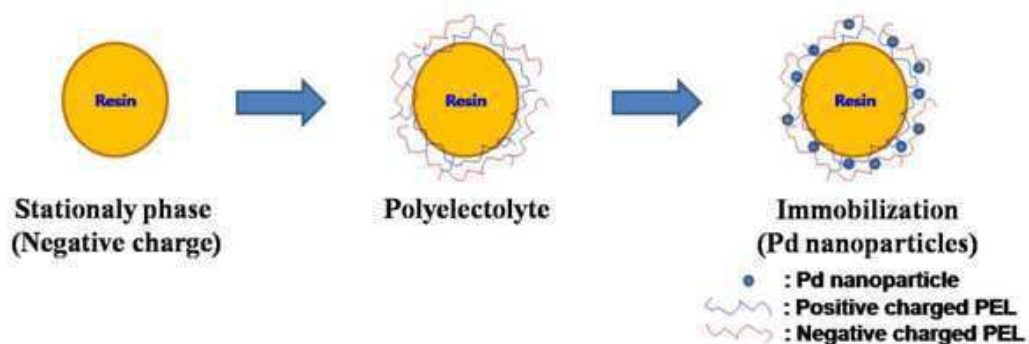
전체 청구항 수 : 총 11 항

**(54) 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 표면 개질된 금속 나노 입자가 고정된 촉매 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 표면 개질된 금속 나노 입자가 고정된 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 촉매는 산소와 수소로부터 직접적인 합성 반응에 의해 과산화수소를 제조하는 공정에 촉매로 이용할 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**김태진**

대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리10단지아파트 1008동 801호

**오승훈**

서울특별시 강남구 대치1동 선경아파트 3동 1408호

**이창수**

대전광역시 서구 둔산3동 청솔아파트 1동 703호

**김보열**

대전광역시 동구 용운동 351-6번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10033093

부처명 지경부

연구관리전문기관

연구사업명 산업원천기술개발사업

연구과제명 산소와 수소를 이용한 과산화수소 청정생산기술개발

기여율

주관기관 에스케이에너지 주식회사

연구기간 2009년 06월 01일 ~ 2010년 05월 31일

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

고분자 전해질 박막이 형성된 고정상(stationary phase)에 표면 개질된 금속나노 입자가 고정된 촉매.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 고정상은 이온교환수지인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 고분자 전해질 박막은 양이온계 및 음이온계 고분자 전해질로 이루어진 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 표면 개질된 금속 나노입자는 음전하 또는 양전하를 띠는 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 양이온계 고분자 전해질은 PAH (Poly(allyamine)), PDDA (Polydiallyldimethylammonium)), PEI (Poly(ethyleneimine)), 또는 PAMPDDA (Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium))인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 6

제 3항에 있어서, 음이온계 고분자 전해질은 PSS (Poly (4-styrenesulfonate), PAA (Poly(acrylic acid)), PAM (Poly(acryl amide)), Poly(vinylphosphonic acid), PAAMP (Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), PATS (Poly(anetholesulfonic acid)), 또는 PVS (Poly(vinyl sulfate))인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 7

제 1항에 있어서, 고분자 전해질 박막의 적층 수는 1~9인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 8

제 1항에 있어서, 고분자 전해질의 분자량의 범위는 중량평균 분자량 1,000 ~ 1,000,000인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 금속 나노 입자는 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐, 이리듐, 은, 오스미움, 니켈, 구리, 코발트, 티타늄 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 촉매.

### 청구항 10

(a) 고정상에 제 1 고분자 전해질 용액 및 제 2 고분자 전해질 용액과 교대로 혼합하여 상기 고정상에 고분자 박막을 형성시키는 단계. 단, 상기 제 1 고분자 전해질 용액 및 제 2 고분자 전해질 용액은 서로 다른 극성을 나타내는 양이온계 또는 음이온계 전해질 용액이다.

(b) 균일한 나노입자를 형성한 후, 형성된 금속나노 입자를 양이온 또는 음이온을 띠도록 표면을 개질하는 단계; 및

(c) (a) 단계에서 생성된 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상을 상기 (b) 단계에서 얻어진 표면이 개질된 금속 나노 입자 용액에 넣어, 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상(stationary phase)에 표면 개질된 금속나노 입자가 고정된 촉매를 제조하는 방법.

### 청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 따른 촉매의 존재 하에서 수소와 산소로부터 과산화수소를 제조하는 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 표면 개질된 금속 나노 입자가 고정된 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 이온성 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 표면 개질된 금속나노 입자가 고정된 촉매에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 현재 과산화수소는 생산 공정의 90% 이상이 안트라퀴논 공정(Anthraquinone Process)에 의해 생산되고 있으나, 이 공정은 수소화 반응, 산화 반응, 추출, 정화 등의 많은 수의 반응 단계를 가지며, 각 단계를 거치면서 진행되는 부반응으로 인해 불순물이 형성되어 제거 분리 공정이 요구된다. 또한 생성된 과산화수소의 농도가 낮아 농축을 위한 증류 공정이 요구 된다[J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, Angew. Chem. Int. Ed. , 45권, 6962쪽 (2006)].

[0003] 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법 중 하나로, 산소와 수소로부터 과산화수소를 직접 제조하는 반응에 대한 연구가 진행되고 있으나, 산소와 수소의 혼합물을 사용함으로써 발생하는 폭발의 위험성을 가지고 있다. 이러한 문제와 더불어, 과산화산소의 불안정성으로 생성 후 물과 산소로 잘 분해되는 점과 사용되는 촉매가 물의 합성에도 유용하므로 과산화수소 합성 과정에서 높은 선택도를 얻기가 쉽지 않다는 문제점이 있다. 따라서, 상기의 문제점들을 해결하기 위해 강산 및 할라이드 첨가제에 대한 연구가 진행되어 왔다. 하지만, 강산 및 할라이드 첨가제는 반응기의 부식의 문제를 유발하며 고정상에 고정화된 금속을 용출시켜 촉매의 활성을 떨어뜨리는 문제점을 가지고 있다. 또한, 과산화수소의 제조 과정에 분리 및 정제 과정을 필요로 하게 된다.

[0004] 과산화수소의 직접적인 제조 반응에 사용되는 촉매는 주로 금, 백금, 팔라듐 등과 같은 귀금속을 사용하여 진행되어 왔다[P. Landon, P.J. Collier, A.J. Papworth, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Chem. Commun., 2058쪽, (2002); B.E. Solsona, J.K. Edwards, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Chem. Mater., 18권, 2689쪽 (2006), J.K. Edwards, B. Solsona, E. Ntainjua N, A.F. Carley, A.A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Science, 323권, 1037쪽 (2009); S. Chinta, J.H. Lunsford, J. Catal., 225권, 249쪽 (2004); Y. Han, J.H. Lunsford, J. Catal., 230권, 313쪽, (2005); Q. Liu, J.H. Lunsford, J. Catal. 239권, 237쪽 (2006)].

[0005] 고가의 귀금속을 사용하여 촉매를 제조하기 때문에 촉매를 반복해서 사용할 수 있도록 제조하는 연구가 함께 요구 되었다. 이를 해결하기 위하여 귀금속 입자를 고정상에 고정화하여 반응 시 용출을 방지하도록 제조하는 연구들이 진행되어 왔다. 과산화수소의 제조 반응 이외에도 귀금속을 사용하여 촉매를 제조하는 방법에 관한 연구에서도 고정화 방법에 대한 연구가 진행되어 왔다.

[0006] 고정화 방법은 고정상과 촉매 사이에 작용하는 상호작용에 따라 물리적 흡착, 포획(encapsulation), 공유 결합 및 정전기적 결합 및 방법 등이 진행되어 왔다.

[0007] 물리적 흡착 방법은 비교적 수월한 방법으로 반데르발스 결합(vander Waals interaction)을 이용한 방법이다. 공정이 수월하나, 촉매와 고정상 간의 결합력이 약해 용출이 쉽게 일어날 수 있다[G. Jacobs, F. Ghadiali, A. Pisanu, A. Borgna, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, Applied Catalysis A, 188권, 79쪽 (1999)].

[0008] 포획 방법은 활성 촉매를 고분자 캡슐 안에 가두어 놓은 방법으로 반응물과 생성물을 분리하여 물질 전달 저해를 유도할 수 있으며, 촉매의 재사용에 좋고 높은 촉매 안정성을 확보할 수 있다.

[0009] 공유 결합 방법은 고정상과 촉매 표면의 관능기 간의 강한 공유 결합을 통하여 고정하는 방법으로 촉매의 용출이 없이 높은 안정성을 확보할 수 있으나, 다단계의 공정이 요구 된다. 또한, 촉매의 활성점에 결합 가능성이 있으며, 강한 결합에 의한 촉매 구조가 변형될 가능성이 있다[Y. Yamanai, T. Yonezawa, N. Shirahata, H. Nishihara, Langmuir, 20권, 1054쪽 (2004)].

[0010] 정전기적 결합 방법은 촉매와 지지체간의 이온결합을 이용한 방법이며 매우 간편하여 대량 생산 공정에 적합하다. 또한, 충분한 정전기적 결합의 세기는 촉매 용출을 최소화할 수 있으며, 촉매 본래의 구조를 최대로 유지할

수 있어 활성을 유지할 수 있다[S. Kidambi, J. Dai, J. Li, M. L. Bruening, J. Am. Chem. Soc. 126권, 2658 쪽 (2004) ].

[0011] 전술한 바와 같이, 산소와 수소로부터 직접적으로 과산화수소를 합성하는 기술에서 촉매에 대한 연구는 귀금속 촉매를 고정상에 고정화 하여 용출을 방지하면서도 강산 및 할라이드의 첨가를 최소화할 수 있는 반응 조건에서 높은 효율을 지닌 촉매를 개발하고자 노력하고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 한 측면은 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 표면 개질된 금속 나노 입자가 고정된 촉매를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또다른 측면은 상기 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또다른 측면은 상기 촉매의 존재 하에서 수소와 산소로부터 과산화수소를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 다만, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 또 다른 기타 기술적 문제점들은 아래의 기재로부터 보편적 기술자들에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 한 측면에 따라, 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 표면 개질된 금속 나노 입자가 고정된 촉매를 제공한다.

[0017] 본 발명의 또다른 측면에 따라, (a) 고정상에 제 1 고분자 전해질 용액 및 제 2 고분자 전해질 용액과 교대로 혼합하여 상기 고정상에 고분자 박막을 형성시키는 단계. 단, 상기 제 1 고분자 전해질 용액 및 제 2 고분자 전해질 용액은 서로 다른 극성을 나타내는 양이온계 또는 음이온계 전해질 용액이다. (b) 균일한 나노입자를 형성한 후, 형성된 금속나노 입자를 양이온 또는 음이온을 띠도록 표면을 개질하는 단계; 및 (c) (a) 단계에서 생성된 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상을, 상기 (b) 단계에서 얻어진 표면이 개질된 금속나노 입자 용액에 넣어, 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상(stationary phase)에 표면 개질된 금속 나노 입자가 고정된 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명의 또다른 측면에 따라, 상기 촉매의 존재 하에서 수소와 산소로부터 과산화수소를 제조하는 방법을 제공한다.

## 발명의 효과

[0019] 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 표면개질된 금속 나노 입자가 고정된 촉매는 물리화학적으로 매우 안정적인 구조를 가져 촉매의 효과를 높일 수 있으며, 금속 나노입자 용출이 없어 재사용성을 높일 수 있고, 산 첨가 없이 극소량의 할로젠 이온만을 첨가하여도 직접적인 산소와 수소의 반응에 의한 과산화수소 합성을 높은 수율로 수행할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 표면이 개질된 금속 나노입자를 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 금속나노 입자가 고정된 촉매를 제조하는 방법을 도시한 것이다.

도 2는 금속 전구체와 리간드 물질간 반응을 통해 균일한 금속 나노입자를 제조하는 방법을 도시한 것이다.

도 3은 금속 나노입자의 리간드를 치환하여 표면에 음전하를 띠도록 개질하는 방법을 도시한 것이다.

도 4는 음이온 교환 수지 고정상 위에 양이온계 고분자 전해질을 적층하고, 다시 음이온계 고분자 전해질을 적층하는 방식을 반복하여 외곽 표면에 양이온계 고분자 전해질이 적층되도록 고분자 다층 박막을 형성한 뒤, 음전하로 표면 개질된 금속 나노입자를 고정화하는 것을 도시한 것이다.

도 5는 균일하게 제조된 금속 나노입자를 투과 전자 현미경을 이용하여 분석한 것이다. ( $2.1 \pm 0.2$  nm)

도 6은 표면이 개질된 금속 나노입자를 투과 전자 현미경을 이용하여 분석한 것이다. ( $2.4 \pm 0.1$  nm)

도 7은 표면이 개질된 금속 나노입자를 제타 전위 측정기를 이용하여 분석한 것이다. ( $-33.09$  mV)

도 8은 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상(stationary phase)에 표면 개질된 금속나노 입자가 고정된(immobilized) 촉매를 극저온박편절단기를 이용해 절편을 제작하여 극저온전자현미경을 이용하여 분석한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매는 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 표면 개질된 금속나노 입자가 고정된 촉매이다.
- [0023] 명세서의 상세한 설명 및 청구항에 걸쳐서 “고분자 전해질 박막”이란 고분자 전해질 물질을 이용하여 layer-by-layer (LbL) 침적기술을 통해 형성된 박막으로써, 고분자 전해질 층을 의미하며, 박막은 특별히 지적하지 않는 한 단층 형태 뿐만 아니라 다층도 포함한다.
- [0024] 금속입자는 팔라듐, 백금, 루테튬, 로듐, 이리듐, 은, 오스미움, 니켈, 구리, 코발트, 티타늄 또는 이들의 혼합물이며, 표면 개질된 금속 나노입자는 음전하 또는 양전하를 띤다.
- [0025] 표면 개질된 금속 나노입자가 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 고정된 촉매가 되면, 고정상과 고분자 전해질 다층 박막의 결합 및 고분자 전해질 다층 박막의 각각의 층과 층 사이의 결합은 정전기적 인력(electrostatic interaction), 수소결합(hydrogen bonding), 반데르발스 결합(van der waals intection) 또는 공유결합(covalent bonding) 등으로 연결되어 물리화학적으로 매우 안정적인 구조를 형성하게 된다.
- [0026] 따라서, 본 발명의 촉매는 종래 기술로 제조되는 금속을 담지한 촉매의 가장 큰 기술적 문제점인 반응 중 금속 입자의 용출 현상을 근본적으로 막을 수 있으며, 이를 통한 촉매 활성 저하가 발생을 방지하여 경제적으로 매우 우수한 촉매 시스템을 구현한다.
- [0027] 고정상은 양이온계 또는 음이온계 고분자 전해질이 용이하게 흡착할 수 있도록 일정한 전하를 갖는 것이 바람직하다. 고정상으로 산성, 중성, 염기성 무기물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 음이온계 또는 양이온계 수지를 사용할 수 있다.
- [0028] 고정상은 양이온계 또는 음이온계 고분자 전해질이 용이하게 흡착할 수 있도록 일정한 전하를 가지고 있는 것이 바람직하다. 따라서 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 고정상으로 사용되는 양이온계 수지로 촉매에 술폰산기, 카르복실산기, 인산기, 및 포스포닌산기로 이루어진 군에서 선택되는 양이온 작용기를 갖고 있는 고분자 수지를 사용할 수 있다. 이러한 양이온 작용기를 갖는 이온 수지의 예로는 플루오르계 고분자, 벤즈이미다졸계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리에테르이미드계 고분자, 폴리페닐렌술폰과이드계 고분자, 폴리술폰계 고분자, 폴리에테르술폰계 고분자, 폴리에테르케톤계 고분자, 폴리에테르-에테르케톤계 고분자 및 폴리페닐퀴놀살린계 고분자 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 폴리(퍼플루오로술폰산), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 탈불소화된 황화 폴리에테르케톤, 아릴 케톤, 폴리[2,2'-(m-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸] 및 폴리(2,5-벤즈이미다졸) 중에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.
- [0029] 고정상으로 사용되는 음이온계 수지는 할로겐 화합물 및/또는 중탄산염형 음이온수지 및 탄산염 및 수산화물형 수지 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0030] 예컨대, 본원 발명에 고정상으로써 술폰산 관능기( $\text{SO}_3^-$ )를 가진 음이온계 이온 교환 수지를 사용하는 경우, 고분자 전해질 박막과의 강한 결합이 가능하게 된다. 이러한 고분자 전해질 박막에 고정화된 금속 나노입자는 고분자 전해질 박막과 금속 나노입자를 안정화하는 리간드와의 정전기적 인력(electrostatic interaction), 수소결합(hydrogen bonding), 반데르발스 결합(van der waals intection) 또는 공유결합(covalent bonding) 등으로 매우 강하게 결합된다.

- [0031] 고분자 전해질 박막은 양이온계 및 음이온계 고분자 전해질로 이루어지며, 양이온계 또는 음이온계 고분자 전해질 종류를 다양하게 사용함으로써, 고분자 전해질의 이온결합 세기를 조절할 수 있다.
- [0032] 상기 양이온계 고분자 전해질은 PAH (Poly(allyamine)), PDDA (Polydiallyldimethylammonium)), PEI (Poly(ethyleneimine)), 또는 PAMPDDA (Poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium))이 바람직하나 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 음이온계 고분자 전해질은 PSS (Poly (4-styrenesulfonate), PAA (Poly(acrylic acid)), PAM (Poly(acrylamide)), Poly(vinylphosphonic acid), PAAMP (Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), PATS (Poly(anetholesulfonic acid)), 또는 PVS (Poly(vinyl sulfate))을 사용할 수 있다.
- [0034] 상기 음이온계 고분자 전해질 용액의 적층 수에 따라 수소 이온 농도가 변하므로, 적층 수를 조절하여 산 세기 및 산량을 조절할 수 있으며, 특히 할로젠 음이온계의 경우 양이온계 고분자와 이온 결합을 형성하고 있으므로, 적층 수를 조절하여 할로젠 양을 조절할 수 있다.
- [0035] 고분자 전해질 박막의 적층수에 따라 고정되는 금속 나노입자의 양이 달라지며, 고분자 전해질 박막의 적층은 1~9층이 바람직하나 특별히 한정되는 것은 아니다. 고분자 전해질의 분자량의 범위는 중량평균 분자량 1,000 ~ 1,000,000을 사용할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 구현예는, (a) 고정상에 제 1 고분자 전해질 용액 및 제 2 고분자 전해질 용액과 교대로 혼합하여 상기 고정상에 고분자 박막을 형성시키는 단계. 단, 상기 제 1 고분자 전해질 용액 및 제 2 고분자 전해질 용액은 서로 다른 극성을 나타내는 양이온계 또는 음이온계 전해질 용액이다. (b) 균일한 나노입자를 형성한 후, 형성된 금속나노 입자를 양이온 또는 음이온을 띠도록 표면을 개질하는 단계; 및 (c) (a) 단계에서 생성된 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상을, 상기 (b) 단계에서 얻어진 표면이 개질된 금속나노 입자 용액에 넣어, 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상(stationary phase)에 (immobilized) 표면 개질된 금속나노 입자가 고정된 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0037] 상기 (a) 단계는 고정상에 고분자 전해질 용액이 교대로 적층되도록 서로다른 극성을 나타내는 양이온계 고분자 전해질 및 음이온계 고분자 전해질 용액을 혼합하는 단계이다. 사용되는 양이온계 및 음이온계 고분자 전해질은 전술한 본원 발명의 촉매를 구성하는 고분자 전해질과 동일하게 사용할 수 있다.
- [0038] 상기 (b) 단계에서 금속나노 입자를 균일하게 형성한 후, 형성된 금속나노입자가 양이온 또는 음이온을 띠도록 표면을 개질하는 단계이다. 금속나노 입자가 양이온 또는 음이온을 띠도록 함으로써 고분자 전해질 박막에 쉽게 고정되도록 표면을 개질하는 단계이다.
- [0039] 도 1에서 표면이 개질된 금속나노입자를 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 고정화하여 촉매를 제조하는 방법을 개략적으로 보여주고 있으며, 도 4에서는 예시적으로 상기 촉매를 제조하는 방법을 상세하게 보여주고 있다.
- [0040] (b) 단계에서 균일한 나노입자의 형성 방법은 금속 전구체를 열분해를 통하여 핵의 형성 및 성장이 이루어지고, 핵 주변을 리간드 물질이 결합하여 나노입자를 둘러싸 안정화를 시켜주는 과정에 의해서 이루어진다.
- [0041] 예컨대, 도 2에 도시된 바와 같이 금속 이온과 티올 관능기가 포함된 리간드와 결합된 금속 전구체를 열분해 시키면, 금속 이온은 환원 과정을 통해 나노입자로 형성되며, 리간드는 이러한 나노입자 입자 형성 과정을 안정화시키고, 나노입자 형성 후 나노입자의 aggregation을 막아주는 역할을 한다.
- [0042] 열분해 및 반응의 시간과 반응 온도, 금속 전구체와 리간드 물질의 비율을 조절하면 나노입자의 크기의 조절이 가능하며 균일한 나노입자의 형성이 가능하다. 금속 전구체와 리간드 물질의 비율은 적절한 양으로 조절될 수 있으며, 특별히 한정되지는 않는다.
- [0043] 리간드 물질에는 Dodecyl sulfide, TOP (Trioctyl phosphine), PVP (Poly(vinylpyrrolidone)), poly(4-vinylpyridine) 등을 사용할 수 있다. 이러한 리간드 물질들은 금속과 강한 결합을 형성함으로써 나노입자를 형성하고 안정성을 높여준다. 또한 리간드 물질이 소수성의 성질을 가지고 있어 톨루엔과 같은 소수성 유기 용매에 분산되어 용액 상태를 유지하게 된다.
- [0044] 상기에서 형성된 금속 나노입자의 표면은 소수성의 성질을 가지고 있기 때문에 예컨대 담체와 같은 고정상에 고정화를 하기 위해서는 도 3에 도시된 바와 같이 금속 나노입자를 안정화하면서도 리간드 말단을 음전하 또는 양전하로 해리되기 쉬운 관능기로 치환한다. 표면 개질을 위한 리간드 물질로는 음전하를 띠는 물질 또는 양전하

를 띠는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 MAA (Mercaptoacetic acid), MPA (Mercaptopropionic acid), PEI (polyethylenimine) 을 사용하여 리간드 말단을 카르복실기 관능기로 치환하여, 표면을 음전하로 만든다.

- [0045] 금속 나노입자의 표면 개질 단계에서, 금속 나노입자 용액과 치환될 리간드 물질의 비율은 특별히 한정되지 않으며 조절될 수 있다.
- [0046] 리간드 물질의 치환은 리간드 물질이 나노입자의 주변에 자발적으로 결합하는 결합력과 위치교환 반응 (place-exchange reaction)에 의해 이루어진다. 또한, 표면 개질된 나노입자는 단순한 리간드 간의 치환에 의해 이루어지기 때문에 이전에 형성된 나노입자의 크기 및 성질을 유지할 수 있으므로, 나노입자의 특유의 성질을 유지하게 되어 촉매의 효과에 영향을 주지 않는다.
- [0047] 또한, 표면 개질된 금속 나노입자의 말단에 양전하 또는 음전하의 관능기를 가지고 있어 수용액 상에 분산된다.
- [0048] 종래 기술로써 대표적인 방법인 입자를 직접적으로 결합하여 촉매를 제조할 경우, 금속 입자의 크기 조절이 힘들고 균일상 촉매의 성질을 유지하기 힘들데 비하여, 본원 발명은 균일한 금속 나노입자의 표면 개질과 고정상 위에 고분자 전해질 박막의 형성을 통하여 균일한 금속 나노입자를 고정상에 고정화하는 제조방법을 사용함으로써, 금속 나노입자가 고분자 전해질 박막에 매달린 형태로 존재하게 되므로, 균일상 촉매의 성질을 유지할 수 있으면서 금속 나노입자의 용출을 없앨 수 있다는 장점이 있다.
- [0049] 또한 본원 발명의 제조방법은, 고분자 박막 적층 시 양이온계 고분자 박막/ 표면 개질된 금속 나노입자의 조합, 또는 음이온계 고분자 박막/표면 개질된 금속나노 입자의 조합을 이용하여 각각, 음이온을 표면에 갖는 금속 나노입자 또는 양이온 표면을 갖는 금속 나노입자를 하나의 박막의 형태로 사용하여 촉매의 제조가 가능하며, 적층 수에 따라 표면의 이온 밀도가 달라지므로 고정화되는 금속 나노입자 양을 조절하는 것이 가능하다.
- [0050] 또한 본원 발명의 제조방법은 산성을 나타내는 고분자 전해질의 적층 수에 따라 수소 이온 농도가 변하므로, 적층 수를 조절하여 산 세기 및 산량을 조절하거나, 할로젠 음이온과 염을 형성한 형태의 고분자 전해질의 적층 횟수를 조절하여 할로젠 양을 조절하는 것이 가능하다.
- [0051] 본 발명의 다른 일 구현에는 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 표면이 개질된 금속나노입자가 고정된 촉매를 사용하여, 산소와 수소의 직접 반응으로부터 과산화수소를 제조하는 방법을 포함한다.
- [0052] 상기 과산화수소 합성은 용매(반응매질)로 메탄올, 에탄올 또는 물을 사용하여 액상반응으로 진행할 수 있다.
- [0053] 반응물인 산소와 수소는 폭발 위험성을 줄이기 위하여 질소로 희석된 혼합 가스를 사용하는 것이 바람직하며, 수소 : 산소 : 질소의 부피비는 3 : 40 : 57로 유지하며 반응에 사용되는 전체 가스 양과 용매의 속도 비는 3200 정도를 유지하면서 냉각수 자켓이 설치된 관형반응기를 사용하여 반응 압력 50 Bar, 반응 온도 25 ~ 40℃를 유지하면서 반응을 진행하는 것이 좋다.
- [0054] 산소와 수소 반응으로부터 과산화수소를 제조하는 반응에서는 반응기의 부식을 방지하기 위해 강산 첨가 없이 극소량의 할로젠 첨가제만 첨가하는 것이 바람직하며, 할로젠 첨가제로는 브롬산 (Hydrobromic acid), 브롬화나트륨(Sodium Bromide: NaBr), 브롬화칼륨(Potassium Bromide: KBr) 등을 사용할 수 있다. 할로젠 첨가제의 농도는 용매로 사용한 메탄올의 질량을 기준으로 100ppm 이하인 것이 바람직하며, 15 ppm으로 설정하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0055] 이하, 촉매의 제조에 및 산소와 수소를 반응물로 이용하여 과산화수소를 직접 제조하는 반응의 촉매로 상기 촉매들을 이용한 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 자세하게 설명하고자 한다.

[0056] **실시예 1 : 균일한 금속 나노입자 합성**

- [0057] 금속 전구체와 리간드 물질의 반응을 통한 균일한 팔라듐 나노입자를 형성하는 방법은 아래와 같다.
- [0058] 먼저 용매로 톨루엔 45 ml을 플라스크에 넣고 아르곤 가스 분위기에서 온도를 95℃까지 상승시킨다. 금속 전구체인 0.20 g palladium acetate 와 리간드 물질인 1.65 g dodecyl sulfide 을 톨루엔 5 ml 에 녹여 플라스크에 넣고 1시간 동안 반응을 진행한다. 반응 후 상온에서 용액의 온도를 낮춘 후 회전 농축기를 이용하여 용매를 제거하고 아세톤 30 ml을 넣어 분산시킨 후 에펜트뷰에 분주하여 아세톤을 이용하여 3번 세척한 뒤 최종적으로 톨

톨루엔에 30 ml에 분산시켜 형성된 금속 나노입자를 얻는다. 도 5에서 균일하게 제조된 금속 나노입자를 투과 전자 현미경( $2.1 \pm 0.2$  nm)을 이용하여 분석한 결과를 보여준다.

[0059]

[0060]

## **실시예 2 : 금속 나노입자 표면 개질**

[0061]

상기에서 형성된 균일한 나노입자의 소수성 리간드 물질을 말단에 관능기를 갖는 리간드 물질로 치환하여 표면을 개질하는 방법은 아래와 같다.

[0062]

실시예 1에서 형성된 금속 나노입자 용액 10 ml과 치환될 리간드 물질인 MAA (Mercaptoacetic acid) 10 ml을 바이알에 담는다. 강한 교반과 함께 60℃에서 12시간 동안 반응을 진행한다. 반응 후 톨루엔 2 ml과 증류수 3 ml을 바이알에 넣어 상을 분리시켜 상층액인 톨루엔을 제거한다.

[0063]

나머지 표면 개질된 금속 나노입자 용액을 에펜튜브에 분주하여 증류수를 이용하여 3번 세척한다. 세척 후 얻어진 표면 개질된 금속 나노입자 용액 내에 남아있는 MAA를 여과기를 이용하여 제거하고 최종적으로 증류수에 분산하여 표면 개질된 금속 나노입자를 얻는다. 도 6에서 표면이 개질된 금속 나노입자를 투과 전자 현미경( $2.4 \pm 0.1$  nm)을 이용하여 분석한 결과를 보여주며, 도 7에서는 표면이 개질된 금속 나노입자를 제타 전위 측정기 ( $-33.09$  mV)를 이용하여 분석한 결과를 보여준다.

[0064]

## **실시예 3 : 고정상에 고분자 전해질 박막 형성**

[0065]

술폰산 관능기 ( $\text{SO}_3^-$ )를 가진 음이온계 이온 교환 수지 위에 고분자 전해질 박막을 형성하는 방법은 아래와 같다. 모든 과정은 상온에서 이루어진다.

[0066]

먼저 20 mM PAH (Poly(allyamine hydrochloride)), 무게분자량 200,000) 수용액과 60 mM PSS (Poly (4-styrene sulfonic acid), 무게분자량 70,000) 수용액을 제조한 후, 염산과 수산화나트륨을 이용하여 pH를 9로 조정한다.

[0067]

술폰산 관능기 ( $\text{SO}_3^-$ )를 가진 음이온계 이온 교환 수지 10g을 증류수 100 ml에 넣고 1시간 동안 세척하는 것을 3회 반복한다. 세척한 증류수를 제거한 이후 술폰산 관능기 ( $\text{SO}_3^-$ )를 가진 음이온계 이온 교환 수지가 담겨있는 플라스크에 20 mM PAH 수용액 100 ml를 넣고 20분간 교반한다. 비이커에 남아 있는 용액을 제거 한 후에, 다시 증류수 100 ml에 넣고 5분간 세척하는 것을 3회 반복한다.

[0068]

상기 술폰산 관능기 ( $\text{SO}_3^-$ )를 가진 음이온계 이온 교환 수지 위에 PAH 층이 형성된 물질을 60 mM PSS 수용액 100 ml를 넣고 20분간 교반한다. 비이커에 남아 있는 용액을 제거 한 후에, 다시 증류수 100 ml에 넣고 5분간 세척하는 것을 3회 반복한다. 고정상에 형성된 고분자 전해질 박막의 적층 수는 1이다.

[0069]

## **실시예 4: 고정상에 고분자 전해질 다층박막 형성**

[0070]

상기 실시예 3과 동일 과정을 반복하여 고분자 전해질 박막의 적층 수가 9가 되도록 하는 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일하다.

[0071]

## **실시예 5 : 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상에 표면 개질된 금속 나노입자 고정화**

[0072]

고분자 전해질 박막이 형성된 음이온계 이온 교환 수지 위에 표면 개질된 금속 나노입자를 고정화하는 방법은 아래와 같다. 모든 과정은 상온에서 이루어진다.

[0073] 술폰산 관능기 ( $\text{SO}_3^-$ )를 가진 음이온계 이온 교환 수지 위에 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상이 담겨있는 플라스크에, 표면 개질된 금속 나노입자 600 mg을 넣고 24시간 동안 교반하며 반응시킨다. 비이커에 남아 있는 용액을 제거 한 후에, 다시 증류수 100 ml에 넣고 5분간 세척하는 것을 3회 반복한다.

[0074] **실시예 6: 고분자 전해질 다층 박막이 형성된 고정상에 표면 개질된 금속 나노입자 고정화**

[0075] 상기 실시예 5의 1층의 고분자 전해질 박막 대신 고분자 전해질 9층의 다층 박막이 형성된 고정상을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일하게 고정한다. 도 8에서는 은 고분자 전해질 박막이 형성된 고정상(stationary phase)에 고정된(immobilized) 표면 개질된 금속나노 입자를 극저온박편절단기를 이용해 절편을 제작하여 극저온전자현미경을 이용하여 분석한 결과를 보여준다.

[0076] **실험예 1 : 고분자 전해질이 1층 박막으로 형성된 촉매 효율**

[0077] 상기 실시예 5에서 제조한 촉매를 사용하여 산소와 수소 반응으로부터 과산화수소를 제조하여, 촉매의 효율을 확인하였다.

[0078] 냉각수 자켓이 설치된 관형반응기에 촉매 10 cc를 충전한 후 1 bar, 반응 온도 30℃를 유지한 상태에서 메탄올을 3시간 동안 넣어주며 세척을 하였다. 이후 메탄올 대신 HBr 15 ppm이 포함된 메탄올로 용매를 교체하여 넣어주며 반응 압력을 50 bar로 올린 후, 수소 : 산소 : 질소의 부피비는 3 : 40 : 57, 반응에 사용되는 전체 가스량과 용매의 속도 비는 3200 정도를 유지한 상태에서 반응을 진행하였다. 반응 후 과산화수소의 수율은 적정(titration)을 통하여 계산하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0079] **실험예 2: 고분자 전해질이 9층 박막으로 형성된 촉매 효율**

[0080] 상기 실시예 6에서 제조한 촉매를 사용하여 산소와 수소 반응으로부터 과산화수소를 제조하여, 촉매의 효율을 확인하였다.

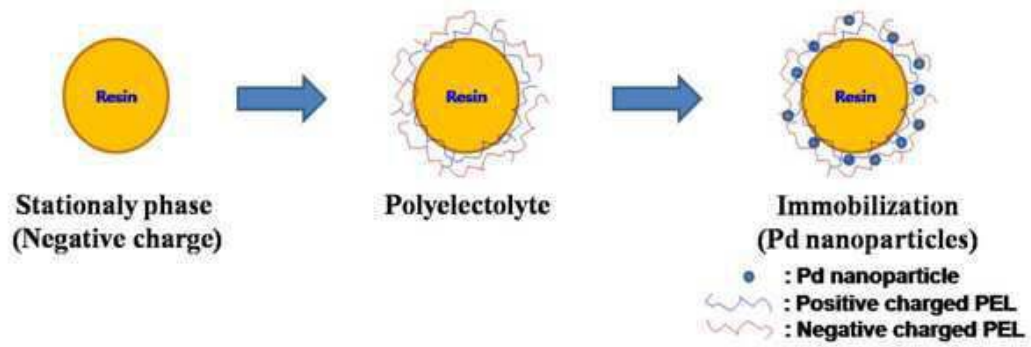
**표 1**

[0081]

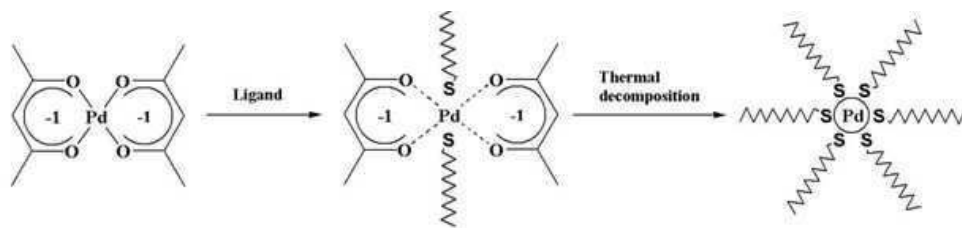
| 실험예 | 양이온계 고분자 전해질 |      |    | 음이온계 고분자 전해질 |      |    | 박막 층 수 | Pd 함량 (wt%) | $\text{H}_2\text{O}_2$ 수율(wt %) | Productivity (g $\text{H}_2\text{O}_2$ /g Pd · hr) |
|-----|--------------|------|----|--------------|------|----|--------|-------------|---------------------------------|----------------------------------------------------|
|     | 종류           | 농도   | pH | 종류           | 농도   | pH |        |             |                                 |                                                    |
| 1   | PAH          | 20mM | 9  | PSS          | 60mM | 9  | 1      | 0.154       | 8.03                            | 105                                                |
| 2   | PAH          | 20mM | 9  | PSS          | 60mM | 9  | 9      | 0.009       | 1.11                            | 249                                                |

도면

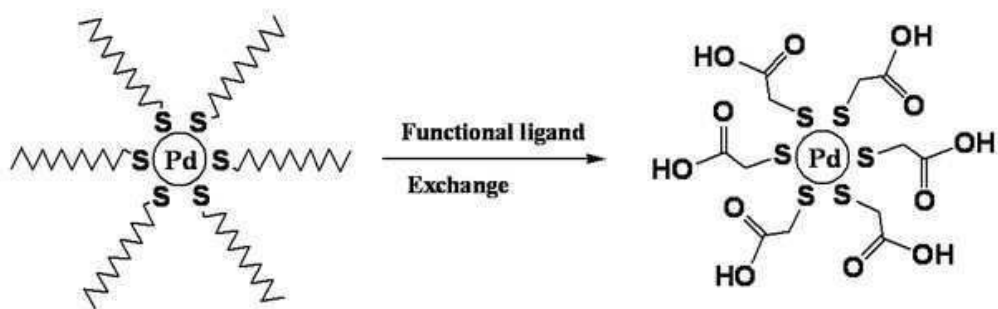
도면1



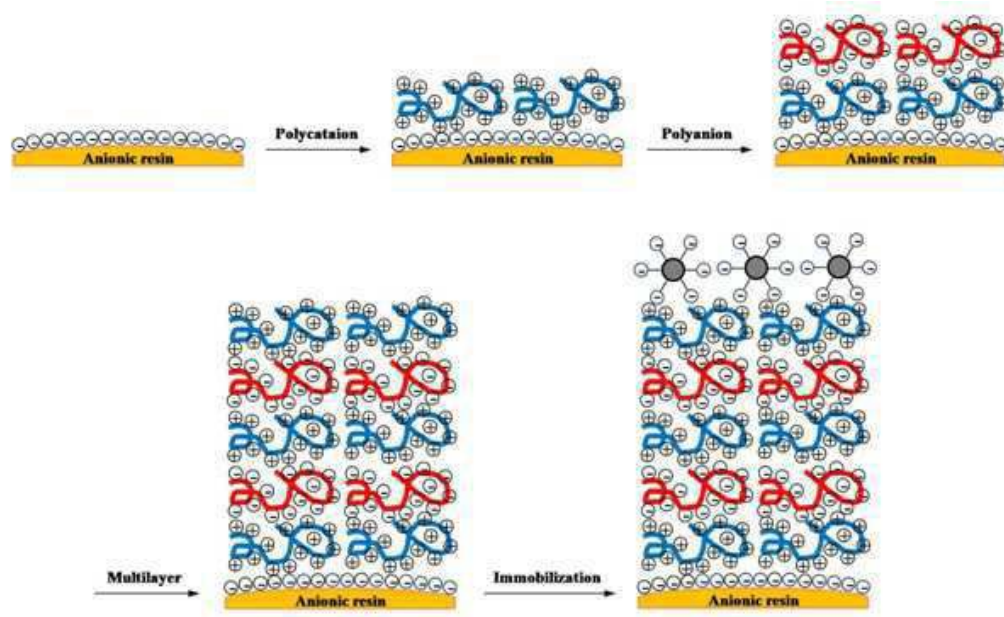
도면2



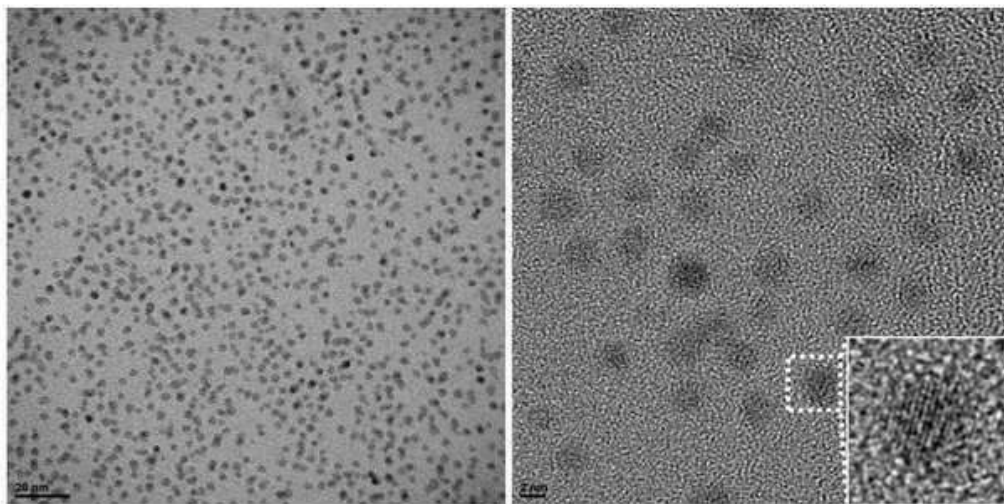
도면3



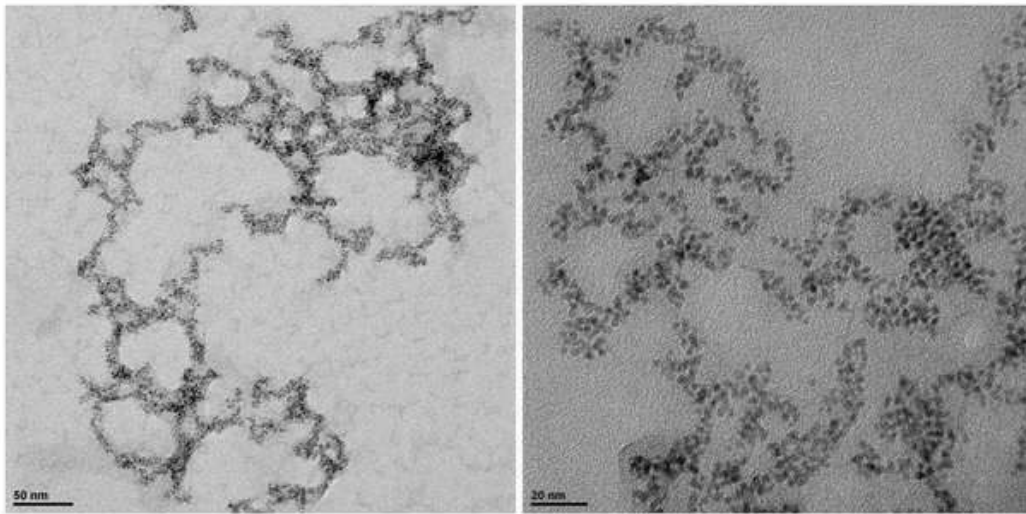
도면4



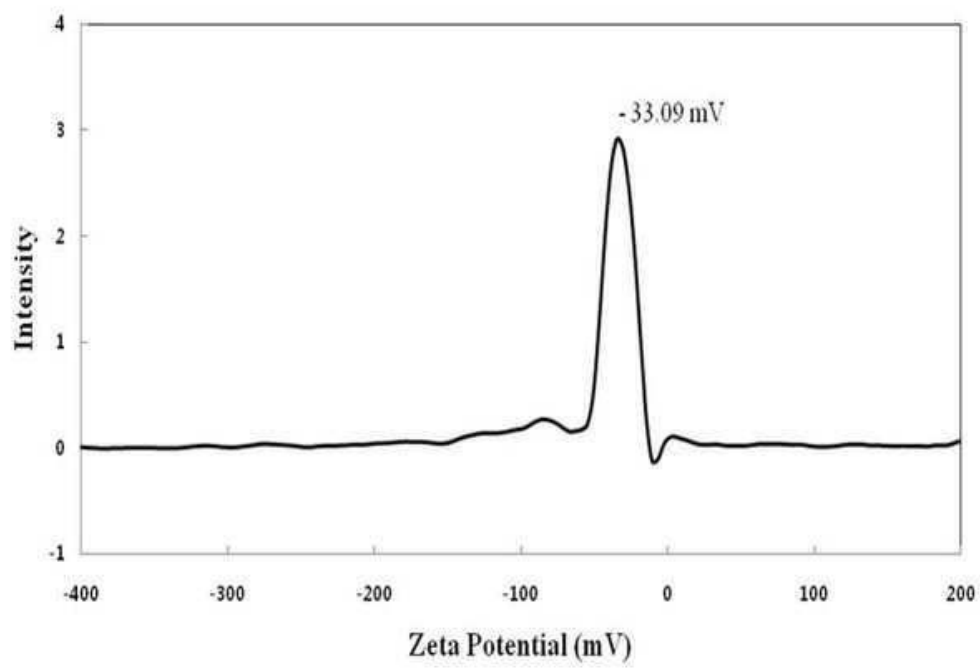
도면5



도면6



도면7



도면8

