

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 10월 1일 (01.10.2020) **WIPO | PCT**

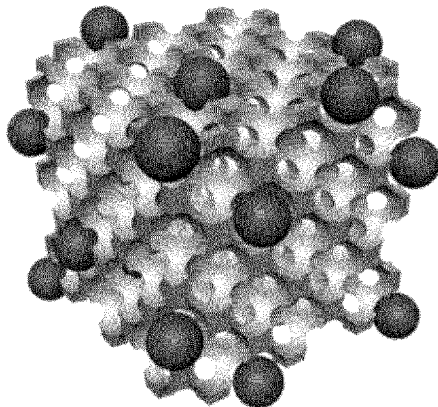


(10) 국제공개번호
WO 2020/197200 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01D 53/62* (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01) *B01D 53/72* (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/003914
- (22) 국제출원일: 2020년 3월 22일 (22.03.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2019-0033141 2019년 3월 22일 (22.03.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 퀀텀캣 (**QUANTUM CAT CO., LTD.**) [KR/KR]; 34158 대전시 유성구 동서대로 125, 에스9동 306호, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 강신현 (**KANG, Shin Hyun**); 30130 세종시 나리로 38, 707동 402호, Sejong-si (KR).
- (74) 대리인: 이기성 (**LEE, Ki Seong**); 35236 대전시 서구 둔산북로 121, 아너스빌오피스텔 902호, Daejeon (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: METALLIC NANOPARTICLE CATALYSTS EMBEDDED IN POROUS OXIDE SUPPORT, WHICH SHOW HIGH CATALYTIC ACTIVITY EVEN AT LOW TEMPERATURES

(54) 발명의 명칭: 저온에서도 높은 활성을 갖는, 다공성 산화물 지지체에 포집된 금속성 나노입자 촉매



(57) Abstract: The present invention relates to a metallic nanoparticle catalyst and, more specifically, to a porous catalyst having metallic nanoparticles embedded in a porous oxide support and to a method for preparing the porous catalyst. To this end, a porous catalyst composition having metallic nanoparticles of the present invention comprises: an oxide matrix structure having mesopores and micropores; and metal or metal oxide nanoparticles embedded in the oxide matrix structure having mesopores and micropores. A method for preparing a porous catalyst composition having metallic nanoparticles of the present invention comprises the steps of: covering metallic nanoparticles containing at least any one of metals and metal oxides with a stabilizer to stabilize the metallic nanoparticles and then binding a polymer to the surface of the metallic nanoparticles to functionalize the metallic nanoparticles; mixing an oxide precursor in a solution in which the functionalized metal nanoparticles and an activator are mixed and dispersed, thereby synthesizing a metallic nanoparticle dispersion embedded in a porous oxide support; and firing the metallic nanoparticle dispersion. Thus, metallic nanoparticle catalysts having high activity even at low temperatures are realized.

(57) 요약서: 본 발명은 금속성 나노입자 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 금속성 나노입자가 다공성 산화물 지지체에 포집되어 있는 다공성 촉매와, 그 다공성 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 이를 위해 본 발명의 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물은, 메소 및 마이크로 기공을 갖는 산화물 매트릭스 구조체; 및 상기 메소 및 마이크로 기공을 갖는 산화물 매트릭스 구조체에 포집된 금속 또는 금속산화물 나노입자;를 포함하여 구성되며, 본 발명의 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법은, 금속 및 금속산화물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 금속성 나노입자에 안정제를 씌워 안정화시킨 후 상기 금속성 나노입자의 표면에 중합체를 결합시켜 기능화하는 단계; 및, 기능화된 금속성 나노입자와 활성제를 혼합하여 분산한 용액상에서 산화물 전구체와 혼합하여 다공성 산화물 지지체에 포집된 금속성 나노입자 분산체를 합성하는 단계; 상기 금속성 나노입자 분산체를 소성하는 단계;를 포함하여 구성됨으로써, 저온에서도 높은 활성을 갖는 금속성 나노입자 촉매를 구현한다.



WO 2020/197200 A1

ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 저온에서도 높은 활성을 갖는, 다공성 산화물 지지체에 포집된 금속성 나노입자 촉매

기술분야

- [1] 본 발명은 금속성 나노입자 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 금속성 나노입자가 다공성 산화물 지지체에 포집되어 있는 다공성 촉매와, 그 다공성 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 불균일 촉매는 전세계 90% 이상의 화학공정을 제어하는 필수적인 요소로서, 주로 금속으로 이루어진 촉매물질은 반응에 직접 참여하지 않지만, 표면에서 반응물질과의 상호작용을 통해 활성화 에너지를 낮추어줌으로써 에너지 비용을 저감하여 공정의 경제성을 높여준다. 지난 수십년간 나노과학기술이 비약적으로 발전하며 촉매기술 또한 더욱 정교하게 심화되어 왔는데, 촉매 물질을 나노미터 크기의 입자로 만들면 반응을 일으키는 표면적이 극적으로 증대되어 적은 양의 촉매 물질로도 매우 높은 효율을 갖는 촉매를 구현할 수 있다. 그러나 나노입자는 안정성이 매우 낮아서 표면의 원자들이 유기물 등에 의해 적절히 보호되지 않고 노출되어 있을 경우 인근의 나노입자와 쉽게 소결하여 더 큰 입자가 되는데, 나노촉매 입자가 반응 중에 소결될 경우 촉매의 표면적이 감소하며 촉매 활성도가 떨어지게 되고, 결국에는 촉매로서의 수명이 단축되어 촉매 비용을 증가시키게 된다.
- [3] 한편, 현재 자동차 배기가스 정화장치를 비롯하여 세계적으로 여러 화학 공정에 가장 널리 사용되고 있는 촉매 물질은 백금, 팔라듐, 로듐 등의 백금족 금속인데, 최근 각국의 배기가스 관련 규제가 갈수록 엄격해짐에 따라, 백금족 금속들의 수요 증대와 함께 가격이 지속적인 상승세에 있다. 백금은 연간 채굴되는 약 170 톤 가량의 약 85% 이상이 이미 자동차 및 화학 공정용 촉매로 사용되고 있고, 팔라듐은 촉매 수요만으로도 이미 연간 채굴량인 약 190 톤의 1.5배 이상을 필요로 하고 있으며, 로듐의 경우 연간 채굴량 자체가 20여 톤 정도 밖에 되지 않아 가격의 불안정성이 매우 커서 지난 10여 년간 최저가격 대비 최고가격의 비율이 10배 이상(www.infomine.com) 되는 것으로 나타나고 있다. 이와 같이, 자동차 배기가스 정화장치, 연료전지 등의 친환경 및 에너지 저감 촉매의 수요 확대에 의해, 백금족 금속의 가격 급등은 물론 자원의 고갈마저 우려되고 있어, 백금족을 대체할 촉매의 개발이 절실히 요구되고 있는 상황이다.
- [4] 이러한 가운데, 최근 백금족 촉매의 잠재적 대체재로서 금 나노촉매가 각광을 받고 있다. 금은 백금족 금속들에 비해 채굴량(2018년, 약 3347 톤, www.gold.org)과 비축된 양이 훨씬 풍부하여 비교적 안정적인 공급이 가능할 뿐만 아니라, 촉매로서의 성능 면에서도 백금족을 능가하는 특성을 보여주고

있다. 벌크 상태의 금은 촉매로서의 활성이 전혀 없다고 알려져 있었으나, 1987년에 Haruta 등에 의해 나노입자 상태의 금은 저온에서부터 매우 높은 촉매 활성을 갖는다는 것이 밝혀졌는데, 일산화탄소 산화 반응 등에서 백금족 보다 훨씬 낮은 온도에서 반응이 일어난다는 것이 확인되었다. 그 이후 지난 삼십여 년 동안 세계적으로 금 나노입자 촉매에 대한 활발하고 집중적인 연구가 이루어져 왔다.

- [5] 그러나 금의 녹는점(1064°C)은 백금(1768°C), 로듐(1964°C), 팔라듐(1555°C) 등에 비해 상대적으로 낮아서, 비교적 낮은 온도에서부터 입자 표면의 유동성이 증가하여 나노입자의 경우 인근의 입자들과 쉽게 소결하기 때문에 고온 반응 환경에서 촉매로서의 안정성을 확보하기가 불리하다. 예를 들어, 금속 표면의 유동성이 급격히 증가하는 온도인 Tamman 온도(Tamman temperature)가 금의 경우 약 396°C 정도인데, 일반적인 자동차 배기가스의 온도는 약 $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 정도여서, 금 나노입자의 구조적 안정성을 충분히 확보하지 않으면 자동차 배기가스 정화용 촉매 등 고온 환경이 요구되는 산업적 용도로 이용하는 것이 불가능하다. 현재 개발되어 있는 금 나노촉매는 대부분 산화물로 이루어진 지지체의 표면에 금 나노입자가 노출되어 부착되어 있는 형태로서, 고온에서 촉매의 안전성을 보장할 수 없는 구조를 가지고 있다.

- [6] 따라서 촉매의 나노입자들이 지지체 내에서 흔들리거나 균일하게 퍼지지 않아 채널을 막고 촉매활성을 저하시키는 불편함들을 해소할 수 있는 촉매기술 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 열적 및 화학적 안정성을 보장할 수 있는 산화물인 실리카, 알루미나 외에도 산화 티타늄 등을 매트릭스 구조체로 이용하여 금속성 나노입자를 보호하고, 동시에 산화물 매트릭스에 기공을 확보하여 금속성 나노입자의 표면에 촉매 반응의 반응물이 접촉할 수 있는 형태의 금속성 나노입자 분산체를 제공하는 것이다.
- [8] 또한, 산화물 나노케이지 내부에 감금된 금속성 나노입자 형태의 촉매를 합성하는 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [9] 또한, 상기 촉매 조성물을 이용하여 일산화탄소(CO)를 산화시켜 일산화탄소(CO)를 제거하는 방법을 제공한다.
- [10] 또한, 상기 촉매 조성물을 이용하여 메탄(CH_4)을 산화시켜서 메탄(CH_4)을 제거하는 방법을 제공하고자 한다.
- [11] 또한, 상기 촉매 조성물을 이용하여 수소(H_2)를 산화시키는 수소 산화 방법을 제공하고자 한다.
- [12] 또한, 상기 촉매 조성물을 이용하여 휘발성 유기화합물(VOC)을 제거하는 방법을 제공하고자 한다.

- [13] 또한 상기 촉매 조성물을 이용하여 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌을 산화시켜서 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌을 제거하는 방법을 제공하고자 한다.
- [14]
- [15] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [16] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물은, 메소 및 마이크로 기공을 갖는 산화물 매트릭스 구조체; 및 상기 메소 및 마이크로 기공을 갖는 산화물 매트릭스 구조체에 포집된 금속성 나노입자;를 포함하여 구성된다.
- [17] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물에서 상기 산화물 매트릭스 구조체는 실리카, 알루미나, 산화 티타늄, 산화 철, 산화 세륨, 산화 텅스텐, 산화 코발트, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 산화 칼슘, 산화 나트륨, 산화 망간 등으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 또는 이들의 조합으로 구성될 수 있다.
- [18] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법은, 안정제를 씌워 안정화시킨 금속성 나노입자를 그 표면에 중합체를 결합시켜 기능화하는 단계; 및, 기능화된 금속성 나노입자와 활성제를 혼합하여 분산한 용액상에서 산화물 전구체와 혼합하여 다공성 산화물 지지체에 포집된 금속성 나노입자 분산체를 합성하는 단계; 상기 금속성 나노입자 분산체를 소성하는 단계;를 포함하여 구성된다.
- [19] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법에서 상기 안정제는, 올레인 아민 및, 소듐 시트레이트, 키토산, 폴리바이닐알콜, 폴리비닐리포르돈, 폴리데드맥(polyDADMAC), 올레익 산(Oleic Acid) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상으로 구성될 수 있다.
- [20] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법에서 상기 기능화에 이용되는 중합체는, 그 분자량이 200 내지 20k Da의 범위에서 선택될 수 있고, 더욱 바람직하게는, 그 분자량이 300 내지 10k Da의 범위에서 선택될 수 있다.
- [21] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법에서 상기 기능화에 이용되는 중합체의 분자량을 조절함으로써 기공의 길이를 조절하도록 구성될 수 있다.
- [22] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법에서 상기 활성제는, 구형 마이셀을 형성하는 양친성 분자로서 친수성 사슬과 소수성

사슬의 블록 공중합체인 것을 선택하여 구성될 수 있다.

- [23] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법에서 상기 기능화된 금속성 나노입자와 활성제를 혼합할 때 상기 활성제의 양을 조절함에 따라 메소기공 비율 등을 조절하도록 구성될 수 있다.
- [24] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법에서 상기 산화물 전구체는 실리카, 알루미늄, 산화 티타늄, 산화 철, 산화 세륨, 산화 텅스텐, 산화 코발트, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 산화 칼슘, 산화 나트륨 및 산화 망간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 산화물을 형성하기 위한 것일 수 있다.
- [25] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법에서 상기 실리카 전구체는 테트라메틸실리케이트, 테트라에틸오소실리케이트, 테트라프로필오소실리케이트, 테트라부틸오소실리케이트, 테트라클로로실란, 소듐 실리케이트, 테트라이소프로폭시실란, 메톡시트리에톡시실란, 디메톡시디에톡시실란, 에톡시트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 테트라메톡시메틸실란, 테트라메톡시에틸실란, 테트라에톡시메틸실란 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중 선택된 어느 하나로 구성될 수 있다.
- [26] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법에서 상기 알루미늄 전구체는 알루미늄 에톡사이드(Aluminum Ethoxide), 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum Nitrate Nonahydrate), 알루미늄 플로라이드 트리하이드레이트(Aluminum Fluoride Trihydrate), 알루미늄 포스페이트 하이드레이트(Aluminum Phosphate Hydrate), 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트(Aluminum Chloride Hexahydrate), 알루미늄 하이드록사이드(Aluminum Hydroxide), 알루미늄 설페이트 헥사데카하이드레이트(Aluminum Sulfate Hexadecahydrate), 알루미늄 암모늄 설페이트 도데카하이드레이트(Aluminum Ammonium Dodecahydrate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄 에톡사이드(Aluminum Ethoxide)가 사용될 수 있다.
- [27] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법에서 상기 이산화 티타늄 전구체는 타이타늄 테트라아이스프로폭사이드 (titanium tetraisopropoxide), 타이타늄 부톡사이드 (titanium butoxide), 타이타늄 에톡사이드 (titanium ethoxide), 타이타늄 옥시설페이트 (titanium sulfate), 타이타늄 클로라이드 (titanium chloride) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 타이타늄 테트라아이스프로폭사이드 (titanium tetraisopropoxide) 이 사용될 수 있다.
- [28] 또한, 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물을 이용한 산화환원 촉매는 상기 다공성 촉매 조성물을 포함하여 구성된다.

- [29] 아울러, 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물을 이용한 산화환원 촉매는 일산화탄소 및 수소, 메탄, 휘발성 유기 화합물(VOC), 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 중 적어도 어느 하나를 산화시키도록 구성될 수 있다.

발명의 효과

- [30] 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물은 열적 및 화학적으로 안전한 구조를 형성하며 낮은 온도에서부터 매우 높은 활성을 보임으로써 촉매 성능을 현저히 향상시킨 효과를 가진다.
- [31] 또한, 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법은 메소 기공(mesopore) 및 마이크로 기공(micropore)의 비율을 사용자의 필요에 따라 낮추거나 증가시키는 조절이 용이하여 메소 기공이 마이크로 기공과 동일한 수준 혹은 더 많은 수준으로 형성하는 선택이 가능하다. 이러한 선택을 통하여 반응 대상 유체의 통과 흐름에 대한 저항을 감소시킬 수 있어 산업상 이용에서 촉매체 설치로 인한 유동성 저하 현상을 크게 개선하는 효과도 가진다.
- [32] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1. 본 발명의 다공성 촉매조성물에서 다공성 산화물 지지체에 포집된 금속성 나노입자 분산체의 모식도.
- [34] 도2. 종래기술의 금 나노입자 촉매에서 금 나노입자 촉매의 입자 크기 및 지지체 소재에 따른 일산화탄소 산화 촉매 활성.
- [35] 도3. 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 분산되어 포집된 금 나노입자 촉매의 투과전자현미경 이미지.
- [36] 도4. 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 분산된 금 나노입자 촉매 조성물의 Ar 흡착곡선과 기공의 크기에 따른 기공 부피 분포.
- [37] 도5. 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 일산화탄소 실온 산화 실험의 기체 크로마토그래피 곡선.
- [38] 도6. 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 일산화탄소 촉매 산화 반응에서 온도에 따른 일산화탄소 변환율.
- [39] 도7. 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 알루미나에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 일산화탄소 촉매 산화 반응에서 온도에 따른 일산화탄소 변환율.
- [40] 도8. 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 산화 티타늄에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 일산화탄소 촉매 산화 반응에서

온도에 따른 일산화탄소 변환율.

- [41] 도9. 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카(SiO_2)-산화 티타늄(TiO_2) 혼합 지지체에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 일산화탄소 촉매 산화 반응에서 온도에 따른 일산화탄소 변환율.
- [42] 도10. 본 발명의 일 실시예에 따른 금 나노입자 촉매 조성물이 포함된 공기청정기의 일산화탄소 제거 성능 실험에서 시간에 따른 일산화탄소 농도 변화율.
- [43] 도 11. 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 메탄 산화 반응의 온도에 따른 변환율.
- [44] 도12. 종래기술의 백금족 금속 촉매를 이용한 메탄 산화 반응의 온도에 따른 변환율(CH_4 1000 ppm, O_2 10%, H_2O 10%, $\text{SV} = 40,000$ l/h).
- [45] 도13. 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 수소 산화 반응의 결과.
- [46] 도 14. 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용하여 휘발성 유기화합물(VOC)인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 상온 상압 분위기의 산화 촉매 반응성.
- [47] 도15. X선 흡수 광역 미세구조(EXAFS, extended X-ray absorption fine structure) 분석법을 이용하여 본 발명의 촉매를 분석한 결과.
- [48] 도16. 기존의 나노케이지 구조 촉매 제조 과정에 관한 모식도.
- [49] 도17. 본 발명에 의한 촉매 구조체의 제조과정에 관한 모식도.
- [50] 도18. X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, 약어XPS)을 이용하여 본 발명의 촉매 구조체 내에 분산된 금 나노입자의 결합 에너지와, 기존 금 나노 촉매 구조체 내에 분산된 금 나노입자의 결합 에너지를 측정한 그래프.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [51] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [52] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [53] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게

다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [54] 우선, 각 도면을 살펴보면, 도 1은 본 발명의 다공성 촉매조성물에서 다공성 실리카에 포집된 금속성 나노입자 분산체를 모식도로 도시한 것으로서 금속성 나노입자들 사이에 적어도 하나 이상의 메소 기공이 형성된 금속성 나노입자 분산체의 구조를 나타낸다. 도 2는 종래기술의 금 나노입자 촉매에서 금 나노입자 촉매의 입자 크기 및 지지체 소재에 따른 일산화탄소 산화 촉매 활성을 도시한 것으로서 저온 활성 측면에서 실리카 지지체가 별다른 장점을 갖지 못하는 것으로 알려져 있음을 나타낸다. 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 분산되어 포집된 금 나노입자 촉매의 투과전자현미경 이미지로서 금 나노입자가 불균일한 분포로 다수의 메소기공 사이에 내포된 구조임을 파악할 수 있다.
- [55] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 분산된 금 나노입자 촉매 조성물의 Ar 흡착곡선과 기공의 크기에 따른 기공 부피 분포를 도시한 것이며, 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 일산화탄소 실온 산화 실험의 기체 크로마토그래피 곡선을 도시한 것으로서 일산화탄소의 산화 변환 효과를 확인할 수 있다. 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 일산화탄소 촉매 산화 반응에서 온도에 따른 일산화탄소 변환율을 도시한 것으로서 일산화탄소 변환 성능을 상온부터 고온 범위까지 일관되게 우수한 수준으로 제공함으로 확인할 수 있다.
- [56] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 알루미나를 지지체로 이용하여, 금 나노입자가 다공성 알루미나에 분산되어 있는 촉매를 이용한 일산화탄소 실온 산화 실험의 기체 크로마토그래피 곡선을 도시한 것으로서 비환원성 산화물 중 하나인 알루미나를 지지체로 이용한 본 발명의 촉매에서도 상온 상압 분위기 하에서 일산화탄소의 산화 변환 효과가 우수함을 확인할 수 있다.
- [57] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 산화 티타늄을 지지체로 이용하여, 금 나노입자가 다공성 산화 티타늄에 분산되어 있는 촉매를 이용한 일산화탄소 실온 산화 실험의 기체 크로마토그래피 곡선을 도시한 것으로서, 비환원성 산화물인 실리카, 알루미나 뿐만 아니라 환원성 산화물 중 하나인 산화 티타늄을 지지체로 이용한 본 발명의 촉매에서도 상온 상압 분위기 하에서 일산화탄소의 산화 변환 효과가 있음을 확인할 수 있다.
- [58] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 이중

산화물의 혼합체인 실리카-산화 티타늄($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2=1:1$)을 지지체로 이용하여, 금 나노입자가 이종 산화물 혼합 지지체에 분산되어 있는 촉매를 이용한 일산화탄소 실온 산화 실험의 기체 크로마토그래피 곡선을 도시한 것으로서, 실리카, 알루미늄, 산화 티타늄 등과 같은 단일 종류의 산화물에서 나타난 효과가 이종 산화물 혼합체를 지지체로 이용한 본 발명의 촉매에서도 상온 상압 분위기 하에서 일산화탄소의 산화 변환 효과가 있었음을 확인할 수 있다.

[59] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물이 포함된 공기청정기의 일산화탄소 제거 성능 실험에서 시간에 따른 일산화탄소 농도 변화율을 도시한 그래프이다. 일 실시예에 따른 실험결과에 의하면 본 발명의 촉매가 포함된 공기청정필터는 1000ppm 농도의 일산화탄소를 100ppm 이하까지 제거시킨 것을 확인할 수 있었다.

[60] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 메탄 산화 반응의 온도에 따른 변환율을 도시한 것으로서 비교적 저온부터 메탄 산화 변환이 일어나며 370°C부터는 메탄이 사실상 모두 산화되는 우수한 성능을 확인할 수 있다. 도 12는 종래기술의 백금족 금속 촉매를 이용한 메탄 산화 반응(CH_4 1000 ppm, O_2 10%, H_2O 10%, $\text{SV} = 40,000$ 1/h)에 있어서 온도에 따른 변환율을 도시한 것으로서 도 11에 도시한 본 발명의 일 실시예에 따른 금 나노입자 촉매 조성물의 성능 수준과 상대적으로 비교될 수 있다. 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 금 나노입자 촉매 조성물에서 다공성 실리카에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 수소 산화 반응의 결과를 도시한 것으로서 수소 산화 변환 성능이 상온에서부터 우수하게 확보됨을 확인할 수 있다.

[61] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속성 나노입자 촉매 조성물에서 휘발성 유기화합물(VOC)의 상온 상압 분위기의 산화 촉매 반응성을 확인하기 위해 본 발명의 촉매 파우더를 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 수용액에 넣은 후 시간에 따른 농도변화를 자외선 흡광도 분석을 통해 측정한 분석 그래프이다. 각 VOC를 50ppm의 30ml 수용액으로 준비하고 용액 내에 본 발명의 촉매 파우더 200mg을 넣은 후, 산소 분위기 하에 밀폐하여 교반하면서 시간에 따른 VOC 농도의 변화를 측정하였고, 그 결과 그래프 상으로 약 30분 이내에 VOC 농도가 20ppm이하까지 내려갔으며, 200분 이후 5ppm이하까지 떨어진 것을 확인할 수 있다. 또한 방향족 화합물인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 50ppm 수용액은 후각 검사에서도 매우 강력한 냄새를 발산하나, 약 3시간 반응 후 마지막 측정에서는 거의 냄새를 확인할 수 없었으므로, 본 발명의 실시예에 따른 촉매가 상온 상압에서 VOC 산화 성능이 우수하게 확보됨을 확인할 수 있다.

[62] 도 15는 본 발명의 촉매 반응성 향상 기전 분석을 위해, X선 흡수 광역 미세구조(EXAFS, extended X-ray absorption fine structure) 분석법을 이용하여 본 발명의 촉매에서의 원자간 거리 분포를 측정한 그래프이다. 이 그래프를 통해 본 발명에 의한 촉매에서, 자연적인 금에서는 나타날 수 없는 Au-O 결합의 거리 (2

Å 미만에 해당하는 RDF(Radial Distribution Function)) 피크가 발견되었고, 'Au-Au'에 해당하는 피크의 모양이 비대칭함을 확인하여 이에 대한 분석을 본 명세서의 상세한 설명에 기재하였다.

- [63] 도 16은 기존의 금속 나노케이지 제조 과정에 대한 설명으로서, 리간드에 둘러싸인 나노입자를 양친성 분자로 결합(도16-a)하는 기존의 촉매 제조 방식은 산화물 전구체가 나노입자 근처에서 산화물 형성이 어렵고 소성 이후 산화물이 수축되어도 이격된 거리가 존재하므로 최종적으로 나노입자와 지지체 계면에 간극이 존재하게 되면서 응력이 가해질 수 없는 금속 나노케이지가 형성됨(도16-d)을 간략한 그림으로 정리하여 표현한 것이다. 이는 도 15와 관련하여 본 발명의 촉매 반응성 향상 기전 분석에 의해 뒷받침될 수 있다.
- [64] 도 17은 본 발명에 의한 촉매 제조 과정에 관한 설명으로서, 나노입자 표면에 산화물 전구체를 유도할 수 있는 리간드로 직접 기능화하여 나노입자 표면에 매우 근접하게 산화물이 형성될 수 있고 소성 이후 산화물이 수축되면서 나노입자에 압축응력이 가해지면서 나노입자와 지지체 사이에 간극이 존재하지 않는 구조의 촉매 구조체가 형성됨(도17-d)을 간략한 그림으로 정리하여 표현한 것이다. 여기서 '나노입자 표면에 산화물 전구체를 유도할 수 있는 리간드로 직접 기능화하였다' 함은 이온화된 산화물 전구체를 정전기력에 의해 유도할 수 있는 고분자 리간드의 한쪽 끝을 나노입자와 공유결합 등의 형태로 결합(conjugate 또는 anchor)하도록 유도해 주는 것이다. 또한, 이렇게 기존의 리간드(혹은 capping agent)를 대신하여 해당 나노입자와의 친화도가 더 높은 작용기가 있는 새로운 리간드로 교체하는 과정을 일반적으로 리간드 교환(Ligand Exchange)이라 표현한다. 이는 도 15와 관련하여, 압축응력이 가해지면서 야기되는 압축 변형이 일부 'Au-Au' 결합 거리 및 원자내 전자의 에너지 준위에 영향을 주어 안정적인 Au-O 결합이 생성될 수 있었다는 촉매 반응성 향상 기전 분석에 의해 뒷받침될 수 있으며, 상온 상압 분위기에서 높은 산화 효율을 보여주는 본 발명의 촉매 활성을 쉽게 설명하기 위한 자료이다.
- [65] 도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 촉매에서, 촉매 제조에 사용되는 PEG(본 발명의 일실시예 중 하나로 사용된 중합체)의 분자량에 따라 달리 합성된 촉매 내 금 입자(이하 Au4f로 기재)의 에너지 준위를 X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, 약어XPS)으로 각각 측정한 결과로서, 그래프에서 왼쪽으로 갈수록 값이 커지는 x축은 결합 에너지(eV)를 나타내고, y축은 수치(intensity)를 나타낸다. 이하 도 18의 결과 그래프를 간략히 설명하면, 가장 위에 있는 그래프(a)는 분자량 1kDa의 PEG를 사용하여 제조된 촉매 내의 금 입자(Au4f)의 에너지 준위를 나타낸 것이고, 그래프(b)는 분자량 2kDa의 PEG를 사용하여 제조된 것, 그래프(c)는 분자량 5kDa의 PEG를 사용하여 제조된 것을 대상으로 측정한 것이다. 가장 밑에 있는 그래프(d)는 기존의 금속 나노 촉매 공정에 따라 제조된 나노케이지 내에 분산된 Au 입자의 에너지 준위를 측정한 그래프로서, 이 그래프의 두 피크값인 87.7eV (Au4f5/2)와 84.1eV(Au4f7/2)를

기준으로 하여 본 발명에 의한 촉매 내 금 입자의 에너지(eV) 결과 그래프(b), (c), (d)와 비교하면 분자량이 작은 PEG를 사용하여 제조된 촉매일수록 Au4f에너지(eV)가 작아졌음을 확인할 수 있다.

[66]

[67] 본 발명은 메소 및 마이크로 기공을 갖는 산화물 매트릭스 구조체; 및 상기 메소 및 마이크로 기공을 갖는 산화물 매트릭스 구조체에 포집된 금속성 나노입자를 포함하는, 다공성 촉매 조성물을 제공한다. 구체적으로는 열적 및 화학적 안정성을 보장할 수 있는 산화물인 실리카, 알루미늄, 산화 티타늄 등의 산화물 또는 이들의 혼합물을 매트릭스 구조체로 형성하여 금속성 나노입자를 포집하고, 동시에 상기 매트릭스 구조체에 메소 및 마이크로 기공을 확보함으로써, 금속성 나노입자의 표면에 촉매 반응의 반응물이 쉽게 접촉할 수 있는 형태의 금속성 나노입자 분산체를 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 다공성 촉매 조성물을 제조하는 방법을 제공한다. 여기서 '금속성 나노입자'는 금속 및 금속산화물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 나노입자를 의미하며, 이하의 문장에서 금속 나노입자는 상충되지 않는 조건에서 금속성 나노입자로 확대 해석될 수 있다. 또한, 상기 산화물 매트릭스 구조체는 환원성 산화물(reducible oxides)과 비환원성 산화물(irreducible oxides) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[68] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 촉매 조성물은, 매트릭스 구조체에 포집된 금속성 나노입자가 구조체 내부에 메소기공에 의해 퍼져 고정되고, 금속성 나노입자 상호간의 접촉을 차단함과 동시에 외부에서 유입되는 반응물질 분자들의 출입은 가능하도록 충분한 기공이 뚫려 있는 나노케이지(nanocage) 형태를 가질 수 있다. 상기 메소기공에 의하여 상기 금속 또는 금속산화물 나노입자는 불균일하게 또는 비계층적으로 분산된 구조를 형성할 수 있다.

[69] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 촉매 조성물에서 메소 기공은 마이크로 기공과 동일한 수준 혹은 더 많은 수준으로 형성될 수 있다.

[70] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 촉매 조성물은 금속성 나노입자가 10 내지 500 nm 정도의 간격으로 분산되어 구조체에 고정되어 있고, 사이사이에 메소기공 또는 마이크로기공이 체심입방(BCC) 구조로 형성되어 있는 것을 특징으로 한다. 이렇게 본 발명에서 개개의 금속성 나노입자가 분산되어 배치된 상태(individually isolated)의 구조가 종래의 촉매들과 구별되는 주요한 특징을 구성한다.

[71] 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물의 제조방법은, 크게, 안정제를 씌워 안정화시킨 금속성 나노입자를 나노입자 표면에 중합체를 결합시켜 기능화하는 단계; 기능화된 금속성 나노입자와 활성제를 용액상에서 산화물 전구체와 혼합하여 다공성 산화물 지지체에 포집된 금속성 나노입자 분산체를 합성하는 단계; 및 상기 금속성 나노입자 분산체를 400~500°C소성하는 단계;를 포함하여 구성된다. 여기서, 상기 금속성 나노입자의 금속은, 예를 들어, 금, 은, 니켈, 구리, 팔라듐, 백금, 로듐 등을 포함하는 금속과, 금속산화물로 이루어진 군에서

선택되는 적어도 어느 하나 이상일 수 있으며, 상기 금속성 나노입자는 본 명세서에 기재된 방법으로 제조할 수 있고, 시판되는 물질을 사용하거나 통상의 기술자에게 공지된 방법으로 제조할 수도 있다.

- [72] 여기서 나노입자의 표면에 중합체를 결합시켜 기능화하는 것은 나노입자의 표면에 산화물 전구체를 유도할 수 있는 중합체로 직접 기능화하는 것 이외에도 수화의 단계를 거쳐서 산화물 전구체를 유도할 수 있는 중합체를 부착하는 방식도 포함한다.
- [73] 또한 상기 산화물 전구체는 실리카, 알루미나, 산화 티타늄, 산화 철, 산화 세륨, 산화 텅스텐, 산화 코발트, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 산화 칼슘, 산화 나트륨 및 산화 망간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 산화물을 형성하기 위한 적어도 하나 이상의 산화물 전구체를 지칭한다.
- [74] 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물의 제조방법에서 상기 금속성 나노입자의 안정제는 올레인 아민, 소듐 시트레이트, 키토산, 폴리바이닐알콜, 폴리비닐리포르돈, 폴리데드맥(polyDADMAC) 중 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [75] 또한, 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물의 제조방법에서 상기 기능화에 이용되는 중합체의 분자량을 조절함으로써 기공의 길이를 조절할 수 있는데, 그 분자량을 200 내지 20k Da의 범위에서 선택할 수 있으며, 더 바람직하게는, 300 내지 10k Da의 범위에서 선택할 수 있다. 이렇게 중합체의 분량을 조절함으로써 기공의 길이를 조절할 수 있으며, 결과적으로 기공의 체적도 함께 조절되는 효과를 가진다.
- [76] 상기 기능화에 이용되는 중합체는 친수성 고분자로서 수용액 내에서 이온화 또는 수소결합을 통해 전하를 가질 수 있는 고분자 중에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 기능화에 이용되는 중합체는 Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM), Polyacrylamide (PAM), Poly(2-oxazoline) (POx), Polyethylenimine (PEI), Polyacrylic acid (PAA), Polymethacrylate, 기타 Acrylic Polymers, Polyethylene glycol (PEG), Polyethylene oxide (PEO), Polyvinyl alcohol (PVA), Polyvinylpyrrolidone (PVP) 등과 같이 티올화된 중합체로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [77] 또한, 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물의 제조방법에서 상기 활성제는 구형 마이셀을 형성하는 양친성 분자로서 친수성 사슬과 소수성 사슬의 블록 공중합체인 것이 바람직하다. 상기 활성제는 Pluronic F127, Pluronic F108, Pluronic F87, Pluronic F68, Pluronic F38, Brij 중 적어도 하나 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 여기서, 예를 들어 설명하면, 상기 Pluronic F127 등은 친수성인 PEO(폴리에틸렌옥사이드) 사슬과 소수성인 PPO(폴리페닐렌옥사이드) 사슬의 블록 공중합체이며, Brij 계열의 계면활성제는 탄화수소(hydrocarbon) 체인을 가지고 있는 구조여서, 본 발명에서 활성제로 이용될 수 있다. 특히, 상기 활성제는 PPO 사슬보다 PEO 사슬의 길이가 길어서

물에 대단히 잘 녹고, 수용액 상에서 구형 마이셀을 형성하며, 실리카 전구체와 반응하여 BCC구조의 기공을 갖는 다공성 실리카를 형성할 수 있다.

[78] 또한, 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물의 제조방법은 상기 활성제의 양을 조절함에 따라 본 발명의 다공성 촉매 조성물에서 메소 및 마이크로 기공의 비율 또는 전체 기공률을 용이하게 조절할 수 있는 효과를 가진다. 이때 기능화된 나노입자와 활성제의 혼합에서 상기 활성제는 10~99%의 중량비로 선택되는 것이 바람직하다.

[79] 또한 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물의 제조방법에서 상기 산화물 전구체는 실리카, 알루미나, 산화 티타늄, 산화 철, 산화 세륨, 산화 텅스텐, 산화 코발트, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 산화 칼슘, 산화 나트륨 및 산화 망간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 산화물을 형성하기 위한 적어도 하나 이상의 산화물 전구체일 수 있으며, 이하에서는 예시적으로 실리카 전구체 또는 알루미나 전구체, 산화 티타늄 전구체 등을 대상으로 하여 설명한다.

[80] 구체적으로, 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물의 제조방법에서 상기 실리카 전구체는 테트라메틸실리케이트, 테트라에틸오소실리케이트, 테트라프로필오소실리케이트, 테트라부틸오소실리케이트, 테트라클로로실란, 소듐 실리케이트, 테트라이소프로폭시실란, 메톡시트리에톡시실란, 디메톡시디에톡시실란, 에톡시트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 테트라메톡시메틸실란, 테트라메톡시에틸실란, 테트라에톡시메틸실란 등 일수 있으며, 테트라에틸오소실리케이트인 것이 바람직하다.

[81] 또한 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물의 제조방법에서 상기 알루미나 전구체는 알루미늄 에톡사이드(Aluminum Ethoxide), 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum Nitrate Nonahydrate), 알루미늄 플로라이드 트리하이드레이트(Aluminum Fluoride Trihydrate), 알루미늄 포스페이트 하이드레이트(Aluminum Phosphate Hydrate), 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트(Aluminum Chloride Hexahydrate), 알루미늄 하이드록사이드(Aluminum Hydroxide), 알루미늄 설페이트 헥사데카하이드레이트(Aluminum Sulfate Hexadecahydrate), 알루미늄 암모늄 설페이트 도데카하이드레이트(Aluminum Ammonium Dodecahydrate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄 에톡사이드(Aluminum Ethoxide)가 사용될 수 있다.

[82] 또한 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물의 제조방법에서 상기 이산화 티타늄 전구체는 타이타늄 테트라아이소프로폭사이드 (titanium tetraisopropoxide), 타이타늄 부톡사이드 (titanium butoxide), 타이타늄 에톡사이드 (titanium ethoxide), 타이타늄 옥시설페이트 (titanium sulfate), 타이타늄 클로라이드

(titanium chloride) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 타이타늄 테트라아이소프로폭사이드 (titanium tetraisopropoxide)가 사용될 수 있다.

[83]

[84] 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물의 제조방법에서 상기 기능화에 이용되는 중합체의 분자량과, 활성제의 혼합 비율을 촉매의 기공 조절에 이용할 수 있는데, 상기 중합체의 분자량이 커질수록 나노입자 표면에 연결된 마이크로 기공의 길이가 길어지는 효과가 유발되고 활성제의 혼합비율을 증가시킬수록 메조 기공과 메조 기공에 직접 연결된 마이크로 기공의 체적이 늘어나서 전체 구조체의 기공률(porosity)을 증가시키는 효과가 유발된다. 더불어, Pluronic F127 등과 같은 활성제를 사용하여 금속성 나노입자 분산체를 형성함으로써 메조 기공의 비율을 현저하게 상승시킬 수 있는 효과를 가진다.

[85] 이하 구체적인 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세하게 설명하되, 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 청구범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[86]

[87] <실시 예 1: 다공성 실리카에 포집된 금 나노입자 촉매제조>

[88] 본 발명에 따른 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물을 제조하는 방법을 하나의 실시예에 의하여 구체적으로 설명하기 위하여, 금속성 나노입자로서 예시적으로 금 나노입자를 대상으로 선택하여 금 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법을 이하 설명한다. 본 실시예에서 세부 단계는 예시적으로 4nm의 금 나노입자가 포함된 촉매를 형성하기 위한 조건에 맞추어 설명한다.

[89]

[90] [단계 1]: 금속성 나노입자를 중합체로 기능화하기

[91]

[92] [단계 1-1]: 올레일아민을 씌워 안정화시킨 금 나노입자를 다음과 같은 절차에 따라 합성한다.

[93] 먼저, 안정제로서 올레인 아민을 선택하여, 60ml의 테트라린, 60ml의 올레인아민, 0.6g의 $\text{HAuCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 용액을 상온에서 10분간 교반하여 준비했다. 6mmol의 TBAB(테트라부틸암모늄브로마이드), 6ml의 테트라린, 6ml의 올레일 아민을 초음파 분쇄하여 혼합하고 상기 용액에 신속히 투입했다. 그리고 상기 용액을 상온에서 1시간 더 교반하고, 에탄올을 첨가한 뒤 원심분리하여 금 나노입자를 침전시켰다. 금 나노입자 침전물을 헥세인에 의해 재분산시키고, 에탄올을 추가하여 원심분리했다. 이렇게 형성된 4nm 금 나노입자들을 형성된 그대로 100ml 톨루엔에 분산시켰다.

[94]

[95] [단계 1-2]: 금 나노입자의 표면을 티올화된 PEG로 다음과 같은 방법을 통해 기능화시킨다.

- [96] 상기 단계 1-1에서 톨루엔에 분산된 금 나노입자에 대하여 추가로 100ml 테트라하이드로퓨란을 가하여 희석하고, 금 나노입자의 표면에 중합체를 결합시켜 기능화하기 위하여 티올화된 중합체를 선택하였으며 1g의 1kDa의 티올화된 PEG를 첨가했다. 이를 교반한 뒤, 헥세인을 추가하고 원심분리하여 PEG로 기능화된 금 나노입자(4-Au-PEG)를 침전시켰다. 침전으로 모아진 4-Au-PEG를 건조한 뒤 물에 분산했다.
- [97]
- [98] **[단계 2]:** 기능화된 금속성 나노입자와 활성제를 분산한 용액상에서 실리카 전구체와 혼합하여 다공성 실리카에 포집된 금속성 나노입자 분산체를 합성하기
- [99]
- [100] 상기 1-2단계에서 제조한 4-Au-PEG의 0.088g을 활성제인 0.396g의 Pluronic F127과 혼합하여 10ml의 1.6M HCl 수용액에 균일하게 분산한 후, 상기 분산액에 1.49g의 테트라에틸오소실리카이트(TEOS)를 가했다. 그리고 상기 혼합물의 분산액을 15분 동안 교반하고, 실온에서 40시간 동안 교반없이 유지하여 붉은색 침전물을 제조했다. 이렇게 형성된 상기 붉은색 침전물이 다공성 실리카에 내포된 PEG-기능화된 금 나노입자 분산체에 해당한다.
- [101]
- [102] **[단계 3]:** 합성된 금속성 나노입자의 분산체를 소성하기
- [103]
- [104] 앞선 단계에서 제조된 붉은색 침전물을 물로 세척하고 건조한 후, 450°C 온도에서 소성하여 PEG 및 Pluronic F127 고분자를 제거함으로써, 다공성 실리카에 내포된 금 나노입자 촉매를 제조했다.
- [105]
- [106] 본 발명의 일실시예에 따른 다공성 촉매 조성물의 제조방법에서 상기 활성제로 사용된 F127과 금 나노입자의 혼합은 9:2의 중량비로 선택되었으나, 예시적인 것으로서 임의로 쉽게 조절이 가능하여 사용 목적에 따라 다른 비율로 전환하여 제조하는 것이 가능하다.
- [107]
- [108] 다음으로 본 발명의 실시예에서 산화물 지지체로서 상기 실리카 지지체 외에 다양한 산화물 지지체에서의 상온 촉매 활성을 설명하기 위하여, 산화물 전구체의 종류를 달리하여 하기의 방법으로 다공성 촉매 조성물을 제조하였다.
- [109]
- [110] **<실시 예 2: 다공성 알루미늄에 포집된 금 나노입자 촉매제조>**
- [111] 상기 실시예 1의 [1-2단계]와 동일하게 제조된 PEG로 기능화된 금 나노입자(4-Au-PEG) 0.15 g과 Pluronic F127 0.675 g을 준비하여, 질산(68%) 0.8 mL과 에탄올 40mL의 혼합용액에 균일하게 분산한 후, 상기 분산액에 0.81 g의 알루미늄에톡사이드(Aluminum ethoxide)를 투입했다. 그리고 상기 혼합물의

분산액을 3시간 동안 교반하고, 실온에서 24시간 동안 교반없이 유지한 후, 60°C 온도에서 3시간 동안 건조하여 붉은색 고체를 제조했다. 이후 붉은색 고체를 물로 세척하고 건조한 후, 400°C 온도에서 하소하여 PEG 및 Pluronic F127 고분자를 제거함으로써, 다공성 산화 알루미늄에 내포된 금 나노입자 촉매를 제조했다.

[112]

[113] <실시 예 3: 다공성 산화 티타늄에 포집된 금 나노입자 촉매제조>

[114] 상기 실시예 1의 [1-2단계]와 동일하게 제조된 PEG로 기능화된 금 나노입자(4-Au-PEG) 0.10 g과 Pluronic F127 0.44 g을 준비하여, 37%의 염산 0.68mL과 에탄올 17.05mL의 혼합용액에 균일하게 분산한 후, 상기 분산액에 2.28g의 타이타늄 테트라아이소프로폭사이드 (titanium tetraisopropoxide)를 투입했다. 그리고 상기 혼합물의 분산액을 3시간 동안 교반하고, 실온에서 24시간 동안 교반없이 유지한 후, 60°C 온도에서 3시간 동안 건조하여 붉은색 고체를 제조했다. 이후 붉은색 고체를 물로 세척하고 건조한 후, 400°C 온도에서 하소하여 PEG 및 Pluronic F127 고분자를 제거함으로써, 다공성 산화 티타늄 지지체에 내포된 금 나노입자 촉매를 제조했다.

[115]

[116] <실시 예 4: 다공성 실리카(SiO₂)-산화 티타늄(TiO₂) 혼합 지지체에 포집된 금 나노입자 촉매제조>

[117] 다음으로 단일종류의 산화물 지지체뿐만 아니라 이중 산화물 혼합 지지체에서도 본 발명의 상온 상압 촉매 효과가 유효한지 확인하기 위하여 실리카(SiO₂)-산화 티타늄(TiO₂) 혼합(SiO₂-TiO₂, mol ratio=1:1) 지지체를 하기와 같은 방법으로 제조하였다.

[118] 상기 실시예 1의 [1-2단계]와 동일하게 제조된 PEG로 기능화된 금 나노입자(4-Au-PEG) 0.10 g과 Pluronic F127 0.44 g을 준비하여, 37%의 염산 0.68mL과 에탄올 17.05mL에 균일하게 분산한 후, 상기 분산액에 실리카 전구체인 테트라에틸오소실리케이트(TEOS) 0.83 g과 산화 티타늄 전구체인 타이타늄 테트라아이소프로폭사이드 (titanium tetraisopropoxide)를 1.13 g 투입했다. 그리고 상기 혼합물의 분산액을 3시간 동안 교반하고, 실온에서 24시간 동안 교반없이 유지한 후, 60°C 온도에서 3시간 동안 건조하여 붉은색 고체를 제조했다. 이후 붉은색 고체를 물로 세척하고 건조한 후, 400°C 온도에서 하소하여 PEG 및 Pluronic F127 고분자를 제거함으로써, 실리카-산화 티타늄 혼합 지지체에 내포된 금 나노입자 촉매를 제조했다.

[119]

[120] <고찰>

[121] 본 발명의 일실시예에서는 열적 및 화학적 안정성을 보장할 수 있는 비환원성 산화물(irreducible oxide)인 실리카, 알루미나 외에도 환원성 산화물(reducible oxide)인 산화 티타늄 등을 매트릭스 구조체로 이용하여 금 나노입자를

보호하고, 동시에 매트릭스 구조체에 기공을 확보하여 금 나노입자의 표면에 촉매 반응의 반응물이 접촉할 수 있는 형태의 금 나노입자 분산체를 제조하였다. 즉, 다양한 산화물 나노케이지 내부에 감금된 금 나노입자 형태의 촉매를 합성한 것이며, 이하에서 그 성능을 다양한 촉매 반응을 통하여 확인한다.

- [122] 일반적으로 금 나노입자의 촉매뿐만 아니라 다양한 촉매의 활성 및 이의 제조방법과 영향을 시험하기 위하여 저온 일산화탄소(CO) 산화반응은 이 분야에 속하는 통상의 기술자들에 의해 선호되는 반응이며, 제조되는 대부분의 거의 모든 촉매는 이 반응으로 시험한다. (Chem. Soc. Rev, 2008, 37, 2096-2126의 2115쪽 참조) 지금까지 알려진 바에 따르면, 종래기술의 금 나노입자 촉매에서 금 나노입자는 TiO_2 , Fe_2O_3 등과 같은 환원 가능한 금속 산화물을 지지체로 사용하면 대단히 높은 활성을 나타내지만, 실리카(SiO_2) 또는 알루미나(Al_2O_3) 등과 같은 환원 불가능한 산화물을 지지체로 사용하면 저온에서 활성이 거의 없거나 매우 낮게 나타나는 것으로 알려져 있다. 즉, 도2의 그래프에 나타난 바와 같이, 기존 금 나노입자 촉매는 TiO_2 를 사용했을 때 일산화탄소 산화율이 가장 높고, 다음으로 Fe_2O_3 , MgAl_2O_4 , Al_2O_3 순서임을 확인할 수 있다. (Lopez, N. et al., J. Catalysis, 2004, 223, 232-235)
- [123] 우선, 본 발명의 일실시예로서 상기 실시예의 과정을 통해 합성된 나노구조물을 투과전자현미경을 통하여 관찰한 결과, 도3과 같이 다공성 실리카에 내포된 금 나노입자들이 450°C 에서의 소성 과정 이후에도 서로 소결되지 않고 안정적으로 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 기존 금 나노입자의 Tamman 온도가 396°C 인 것과 비교하여 본원 발명의 촉매 조성물이 열적으로 보다 안정적이라는 것을 보여준다.
- [124] 또한, 유도결합 플라즈마-방출분광법(IPC-OES)를 통해 확인한 촉매 내 금 함량은 5.56 wt%로 나타났다. 여기서 금의 함량은 상기 단계2에서 4-Au-PEG와 Pluronic F127의 혼합비를 조절함으로써 제어할 수 있다.
- [125] 또한, 제조된 촉매 조성물의 기공 구조를 파악하기 위하여 Ar 기체 흡착법을 이용하여 분석해 본 결과로서 도 4(a)와 같은 흡착곡선을 얻을 수 있고, 이를 DFT(Density Functional Theory) 방법을 이용하여 분석한 결과로는 도 4(b)와 같은 기공 분포를 얻을 수 있다. 도 4를 참고하면 촉매 조성물의 단위 질량당 기공 부피는 0.278 cc/g 로 나타나고, 비표면적은 약 $916 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타나는데, 이는 Pluronic 고분자를 이용하여 합성한 일반적인 다공성 실리카와 유사한 결과로서 금 나노입자의 내포에도 불구하고 다공 성능의 별다른 저하가 발생되지 않음을 확인할 수 있다.
- [126]
- [127] 다음으로 본 발명의 일실시예에 따른 촉매 조성물의 성능을 실험결과에 의해 구체적으로 설명하고자 한다.
- [128]
- [129] (1) 일산화탄소 산화 성능

- [130] 본 발명의 일실시예에 따른 실리카 지지체 촉매 조성물을 이용하여 실온에서 일산화탄소 산화 실험을 수행한 결과로서, 도 5와 같은 기체 크로마토그래피 곡선을 얻을 수 있다. 1%의 일산화탄소와 20%의 산소를 포함한 기체를 100ml의 촉매에 분당 100cc(STP)의 유속으로 흘려주는 조건으로 일산화탄소의 산화 실험을 수행한 경우이며, 사용된 측정센서로는 일산화탄소의 잔량이 검출되지 않아 사실상 일산화탄소가 모두 이산화탄소로 변환되는 것을 확인할 수 있다.
- [131] 또한, 최초 측정 이전에는 기체의 혼합비와 유속을 상기와 같이 유지한 채로 촉매조성물을 350 °C까지 가열하여 촉매를 활성화한 후 실온에서 냉각시켜 사용한 것이며, 해당 촉매를 가열하면서 일산화탄소 산화 반응을 관찰하여 정리하면, 도 6과 같은 변환율 분포를 얻을 수 있고, 이를 통하여 본 발명의 일실시예에 따른 촉매체가 실질적으로 100%의 변환율을 유지하는 것을 확인할 수 있다.
- [132]
- [133] 다음으로, 본 발명의 일실시예에 따른 알루미나 지지체 촉매 조성물을 이용하여 실온에서 일산화탄소 산화 실험을 수행한 결과, 도 7과 같은 기체 크로마토그래피 곡선을 얻었다. 실험은 100mg의 알루미나 지지체 촉매 조성물에 1%의 일산화탄소와 20%의 산소를 포함한 기체를 분당 100cc(STP)의 유속으로 흘려주는 조건으로 수행되었으며, 측정 결과 일산화탄소 모두 산화되었음을 확인하였다. 이로써 상온에서 높은 산화율을 보이는 본 발명의 효과가 실리카 지지체 이외 또다른 비환원성 산화물인 알루미나 지지체에서도 우수하게 나타남을 알 수 있었다.
- [134] 다음으로, 본 발명의 일실시예에 따른 산화 티타늄 지지체 촉매 조성물을 이용하여 실온에서 일산화탄소 산화 실험을 수행한 결과, 도 8과 같은 기체 크로마토그래피 곡선을 얻을 수 있었다. 실험은 100mg의 산화 티타늄 지지체 촉매 조성물에 1%의 일산화탄소와 20%의 산소를 포함한 기체를 분당 100cc(STP)의 유속으로 흘려주는 조건으로 수행되었으며, 측정 결과(도 8) 일산화탄소가 약 82% 산화되었음을 확인하였다.
- [135] 상기의 실험을 통해 본 발명의 높은 효율의 저온 촉매 반응 효과가 실리카, 알루미나 같은 비환원성 산화물을 지지체로 이용했을 경우뿐만 아니라 환원성 산화물을 지지체로 사용하였을 때도 유효함을 알 수 있었다.
- [136]
- [137] 다음으로, 실리카, 알루미나, 산화 티타늄 등과 같은 단일 종류의 산화물을 이용한 본 발명의 촉매 조성물에서 나타난 효과가 이중 산화물의 혼합체에서도 유효한지 확인하기 위하여, 본 발명의 일실시예에 따른 혼합(실리카(SiO_2):산화티타늄(TiO_2)=1:1) 지지체 촉매 조성물을 이용하여 실온에서 일산화탄소 산화 실험을 수행하였다. 실험 조건은 앞선 실험과 동일하게 1%의 일산화탄소와 20%의 산소를 포함한 기체를 100mg의 혼합 지지체 촉매 조성물에 분당 100cc(STP)의 유속으로 흘려주었으며, 그 결과 19%의 산화율을 확인할 수

있었다.(도9 참조)

[138]

[139] 다음으로 본 발명의 일실시예에 따라 다공성 실리카(SiO_2) 지지체에 포집된 금 나노입자 촉매를 이용한 공기정화 필터에 의해 일산화탄소(CO) 제거 효율을 확인한 실험에 대하여 설명한다.

[140] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다공성 실리카 촉매 분말 샘플을 50mg 준비한다. 그리고 유입된 공기로부터 이물질을 제거하는 제1 필터부의 앞면에 상기 촉매구조체 분말 샘플을 붓으로 고르게 도포하여 제2 필터부를 형성하였다. 이 때 사용된 제1 필터부는 11.8 cm X 5.7 cm, 기공 크기 $0.3\mu\text{m}$ 의 극세필터를 이용하였다.

[141] 이와 같이 준비된 공기정화필터를 공기청정기에 장착하여 공기정화 성능 등을 측정하였으며, 시중에 판매되는 LG전자의 공기청정기(모델명: AP139MWA)를 이용하되 본 공기정화필터 외에 다른 필터수단은 구비되지 않은 상태로 측정하였다.

[142] 비교예

[143] 비교를 위하여 앞선 실시예에서 제1 필터부에 이용된 극세필터의 재질을 이용하되 본 발명의 촉매를 도포하지 않음으로써 제2 필터부가 구비되지 않은 공기정화필터를 준비하여 같은 실험 조건에서 성능 측정하였다.

[144] 실험측정 및 검토

[145] 일산화탄소(CO) 산화는 준 밀폐된 청정시험용 공간 약 75,000 cm^3 내에서 수행하였으며, 본 발명의 실시예에 따른 촉매가 도포된 공기정화필터를 공기청정기에 장착하고, 청정시험용 공간 일측에 일산화탄소 발생원과 일산화탄소 측정기를 설치했다. 그리고 일산화탄소 발생원으로부터 일산화탄소 농도가 1000ppm 되었을 때 실시예와 비교예에 따른 각각의 공기청정기를 작동하여 공간 내부의 가스 농도를 일정 시간 단위로 측정하였다. 실험 측정은 일상에서 쉽게 접할 수 있는 환경을 만들기 위해 대기압에서 실시되었으며, 상온에서 900초(15분) 간 작동하였다. 일산화탄소 발생원은 불완전 연소되는 숯을 사용하였고, 일산화탄소 측정기는 시중에 판매되는 공지의 장치를 이용하였다.

[146] 그 결과를 나타낸 도10 그래프를 보면 붉은 색의 표시선이 본 발명의 촉매가 포함된 공기정화필터를 이용한 공기청정기의 성능이고, 검은 색의 표시선이 비교예에 따른 공기정화필터를 이용한 공기청정기의 성능을 나타낸다. 공기정화필터가 사용된 청정시험용 공간 내의 일산화탄소 농도가 100초 이내 급격히 하락하고, 대략 900초(15분) 후에는 90ppm까지 낮아진 것을 확인할 수 있다. 즉 본 발명의 공기정화필터를 이용한 공기청정기는 일산화탄소를 90% 이상 이산화탄소로 변환시켰음을 확인할 수 있었다.

[147]

[표1]

	CO 농도 (ppm)	
	비교예	실시예
0min	1000ppm	1000ppm
15min	1000ppm	90ppm

[148]

[149] (2) 메탄 산화 성능

[150] 본 발명의 일실시예에 따른 촉매 조성물을 이용하여, 온도에 따른 메탄 기체의 산화 반응 실험을 수행하고 그 성능을 기체 크로마토그래피로 측정할 수 있다. 성능 실험조건으로서, 6000 ppm의 메탄과 19.4%의 산소, 80%의 헬륨이 혼합된 기체를 분당 100cc(STP)로 100mg의 촉매에 흘려주는 경우에, 공간 속도는 시간당 촉매 체적의 약 50,000배 이상이고, 도 11에 나타낸 바와 같이 약 180 °C의 온도에서부터 일부 메탄이 산화되어 이산화탄소가 검출되기 시작한다. 본 성능 실험에서 주입된 메탄의 농도가 일반적인 성능 실험에서 사용되는 1000ppm의 농도에 비해 6배 가량 높은 편임에도 불구하고 300°C미만에서 50% 이상의 메탄이 산화되며, 약 370°C에서 100%의 메탄이 완전히 산화되는 것을 확인할 수 있다.

[151] 이는 도 12에 도시된 종래기술의 백금족 촉매(http://dieselnet.com/tech/catalyst_methane_oxidation.php)의 성능과 비교할 때 본 발명의 일실시예에 따른 금 나노입자의 다공성 촉매에 의해 메탄의 산화 온도를 약 100°C가량 낮출 수 있는 효과를 가지는 것이며, 본 발명의 촉매를 이용하면 천연가스 내연 기관 등에서 완전히 연소되지 않고 배출되는 메탄을 비교적 저온에서 제거할 수 있게 되므로 온실 기체의 배출을 줄이고 동시에 에너지 효율의 향상시키는 효과를 제공할 수 있는 것이다. 또한, 메탄 산화 반응의 예 이외에도 고온의 반응 조건이 필수적으로 요구되는 경우에 있어서 고온 안정성이 보장되지 않는 기존의 금 나노촉매는 적용이 곤란하지만 본 발명의 촉매는, 구조적으로 보장된 높은 안정성으로 인해 금 나노입자 촉매의 활용 가능 영역을 크게 확장할 수 있는 효과를 가진다.

[152]

[153] [표2]

	180°C	370°C	500°C	투입된 메탄 농도
5.56% Au/silica	10%	100%	100%	6000 ppm
5% Pb/Al ₂ O ₃	0	78%	100%	1000 ppm
2% Rh/Al ₂ O ₃	0	23%	90%	1000 ppm
2% Pt/Al ₂ O ₃	0	3%	37%	1000 ppm

- [154] (본 발명의 촉매와 기존 백금족 금속 촉매를 이용한 메탄 산화반응의 온도에 따른 변환율 비교)
- [155]
- [156] (3) 수소 산화 성능
- [157] 본 발명의 일실시에에 따른 촉매 조성물 100mg에 분당 60cc의 공기와 분당 1.7cc의 수소를 혼합하여 통과시키며 기체 크로마토그래피 방법을 이용해 통과된 기체를 분석한 결과는 도 13과 같이 정리될 수 있고 25°C, 66°C, 106°C 등의 온도에서 각각 수소가 완전히 산화되어 제거된 것을 확인할 수 있다. 이로부터 본 발명의 촉매가 기존의 백금족 촉매를 이용한 수소 산화 반응보다 더 낮은 온도에서 매우 높은 활성을 가짐을 알 수 있고, 수소 연료전지용 촉매 또는 수소 제거용 촉매 등에서 유용하게 활용할 수 있음을 알 수 있다.
- [158]
- [159] (4) 휘발성 유기화합물(VOC) 산화 성능
- [160] 본 발명의 일실시에에 따른 촉매 조성물을 이용하여 대표적 휘발성 유기화합물(VOC)인 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 상온 상압 분위기의 산화 촉매 반응성을 확인하였다. 이때 실험은 장비 구축의 제한적인 상황으로 인하여 기상반응(Gas-phase) 기법이 아닌 수용액 상에서 유산소 산화반응을 측정하는 에어로빅 옥시데이션 기법으로 수행하였으며, 각각의 휘발성 유기화합물을 50ppm의 30ml 수용액으로 준비하여 촉매 조성물 200mg을 넣은 후 밀폐하여 산소 공급원 하의 상온 및 상압 조건에서 200분 동안 교반하면서 시간에 따른 수용액 내의 휘발성 유기화합물의 농도변화를 자외선 흡광도 분석을 통해 측정하였다. 여기서 산소 공급원은 산소 풍선(O_2 balloon)이 이용되었다.
- [161] 실험 결과 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 모두 약 25분 이내에 20ppm 이하까지 낮아졌으며(도 14), 200분 이후 약 5ppm 이하로 떨어진 것을 확인할 수 있었다.
- [162] 또한 후각 검사에서도 매우 강력한 냄새를 발산하였던 각각의 휘발성 유기화합물 50ppm수용액은 약 3시간 반응 후 마지막 측정 시에는 거의 냄새를 확인할 수 없었다.
- [163]
- [164] (5) 기타 성능
- [165] 본 발명의 촉매 조성물을 이용한 산화 성능은, 상기 실험들에 의해서 확인할 수 있는 바와 같이 다양한 기체의 산화 반응 이외에 알코올 등 액체의 산화 반응에도 유용하게 이용될 수 있음을 통상의 기술자는 자명하게 파악할 수 있다. 예를 들어, 해당 기술분야의 저명한 학자에 의한 기술평론 문헌자료(Avelino Corma et al., Chem. Soc. Rev, 2008, 37, 2096-2126)를 참고하여 살펴보면, 팔라듐, 산화루테튬과 같은 백금족 금속 또는 금 등의 나노입자 촉매는 일산화탄소나 수소, 메탄 등 기체를 산화 변환시키는 용도뿐만 아니라 알코올 등과 같은 액체를 산화 변환시키는 용도로 이용될 수 있음이 널리 알려져 있다.

[166]

[167] <촉매 반응성 향상 기전 분석>

[168] 앞서 설명한 바와 같이 금과 같은 귀금속은 화학적으로 불활성의 물질인 것으로 널리 알려져 있으며, 산화에 대한 저항성을 가지고 있다. 그러나 1989년 이후, Haruta 등에 의해 나노 크기로 작아진 금 입자들이 Co_3O_4 , Fe_2O_3 , TiO_2 등의 지지체에 높은 분산도로 담지되면 다양한 반응에 활성을 가지는 것이 보고되었고, 이후 다양한 금속의 나노 촉매 공정에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그러나 그 화학작용의 매커니즘에 대해서는 아직까지 명확히 밝혀진 바가 없으며, 다만 촉매 작용에 대한 입자 크기의 역할을 분석하여 금속 입자의 크기에 따른 활성도를 확인하거나, 금속 입자의 형태 또는 배열에 따른 특성을 확인하고자 UV-vis 분석기기 등을 이용하여 나노 금속 입자의 광학 성질을 분석하는 등 연구자들은 다양한 실험 및 연구를 통해 나노기술 혹은 나노 촉매 기술에 따른 현상을 분석한 사례들이 있다.

[169] 본 명세서에서도, 본 발명에 따른 다공성 촉매 조성물(이하, '본 발명의 촉매' 혹은 '본 발명에 의한 촉매'라고 지칭)의 반응 현상, 특히 상온에서 우수한 촉매 효과를 보이는 촉매 반응성 향상 기전에 대하여 분석한 내용을 다음과 같이 설명하고자 한다.

[170] 먼저 X-ray를 흡광 특성을 분석하여 원자간의 거리 분포를 측정할 수 있는 기술인, X선 흡수 광역 미세구조(EXAFS, extended X-ray absorption fine structure) 분석법을 이용하여 본 발명의 촉매를 분석하여 본 결과, 자연적인 금 (Au)에서는 나타날 수 없는 Au-O 결합의 거리 ($2\text{\AA}$ 미만)에 해당하는 RDF(Radial Distribution Function) 피크(peak)가 발견된다. (도15)

[171] 금은 산소와의 결합이 흡열반응이라 자연적으로 결합하지 않고, 결합하더라도 짧은 시간 내에 환원되는 것으로 알려져 있으나, 본 발명의 촉매는 매우 안정적인 Au-O 결합이 생성되어 유지되는 것으로 확인되었으며, 이 현상이 본 발명의 촉매가 가진 매우 높은 활성을 설명할 수 있는 요소 중 하나이다.

[172] 본 발명자는 X선 흡수 광역 미세구조 분석에 대한 그래프에서, 'Au-Au'에 해당하는 peak의 모양이 비대칭함을 발견하여 해당 peak을 복수의 가우스 함수(Gaussian Function)로 피팅(Fitting)하고 이를 통계처리함으로써, 두 개의 가우스 함수 피팅(Fitting)에 의한 다음과 같은 분석이 매우 부합됨을 확인할 수 있었다.

[173] 도 15의 그래프에서, Au-Au 결합쌍의 약 69%(Peak2에 해당)는 원래의 원자 간격 (약 $2.8\text{\AA}$)에 해당하는 거리를 유지하고 있었으나, 약 31%(Peak1에 해당)는 원래의 거리에서 약 $0.2\text{\AA}$ 이상 이격된 약 $2.6\text{\AA}$ 의 거리를 가지고 있는 것으로 확인되었다.

[174] 이는 본 발명에서 금 나노입자와 다공성 산화물 지지체 간의 위치 관계가 기존의 나노케이지 구조 촉매들과 달리, 계면의 상호작용을 극대화할 수 있는 구조이기 때문인 것으로 추론할 수 있다. 이에 근거하여, 도16과 도17의

모식도를 통해 기존의 나노케이지 제조 과정과 본 발명의 촉매 제조 과정을 구체적으로 비교하여 설명하면, 기존의 나노케이지 구조 촉매 제조방법에 관한 모식도인 도16에서, Au 나노 입자는 여러 개의 리간드(Oleylamine)에 둘러싸여 있으며 상기 리간드와 양친성 분자의 소수성 중합체 부분(PPO)과의 물리적 흡착(Physical Adsorption, 또는 소수성 인력(Hydrophobic Interaction))에 양친성 분자의 마이셀 내부에 캡슐화(Encapsulation)되어 있는 것으로 이해할 수 있다. 즉, 도 16(a)에 도시한 바와 같이, Au 나노 입자와 양친성 분자의 친수성 중합체 부분(PEO)이 다소 거리가 떨어진 채 리간드와 양친성 분자의 소수성 중합체 부분(PPO)과의 물리적 흡착에 의해 형성된 나노 구조물이 형성되고, 이후 상기 나노 구조물은 정전기력 등에 의해 양친성 분자의 친수성 중합체 부분(PEO)에 산화물 전구체가 유도되면서 축합(condensation)된 상태(도16(b) 참조)를 형성하고, 산화물 전구체가 축합에 의한 중합반응이 일어나 입체구조를 형성한 중합체(도16(c) 참조)로 제조되고, Au나노 입자를 둘러싸고 있던 유기물이 고열의 하소 과정에 의해 제거되어도 Au나노 입자와 지지체의 계면에 간극이 존재하는 나노케이지(도16(d) 참조)를 최종 형성하는 것으로 이해될 수 있다. 이러한 간극 구조에서는 나노케이지와 Au 나노 입자 사이에 응력이 생길 수 없으며 Au-Au 결합의 간격도 일반적인 수준으로 유지되는 것으로 이해될 수 있다.

[175] 반면, 본 발명에 의한 촉매 구조체의 제조방법은, 도 17(a)에 도시한 바와 같이, 초기 단계에서 Au 나노 입자의 표면에 산화물 전구체를 유도할 수 있는 리간드로 Au 나노 입자를 직접 기능화함으로써 기존의 나노케이지 구조 촉매와 현저하게 다른 구조 차이 및 효과 차이를 유발하는 것으로 이해할 수 있다. 즉, Au나노 입자 표면에 산화물 전구체를 유도할 수 있는 중합체(PEG (=PEO))를 직접 기능화하여(도 17(a) 참조) Au 나노 입자의 표면에 매우 근접하게 산화물 전구체가 도달하여 산화물이 형성이 시작될 수 있고(도 17(b) 및 17(c) 참조), 이후 고온의 하소 과정에서 산화물이 자연스럽게 수축되면서 Au 나노 입자에 압축응력을 가하여 압축 변형에 의해 일부 Au-Au결합의 간격도 줄어드는 것으로 이해할 수 있다(도 17(d) 참조). 이러한 변형은 원자내 전자의 에너지 준위에 영향을 미치는 것이 당연하므로 Au의 화학적 성질에 영향을 주어 안정적인 Au-O결합을 생성하였을 것으로 분석된다.

[176] 한편으로, 산화물 전구체를 유도할 수 있는 중합체를 직접 Au나노 입자에 기능화하더라도, 다공성 산화물의 합성과 함께 기공 형성에 영향을 주는 마이셀(build block)의 선택에 따라 지지체의 3차원 미세 기공 구조가 결정되는데, 이때 Au 나노 입자에 적절한 응력을 가할 수 있는 지지체 구조를 유도할 수 있도록 적합한 양친성 분자를 선택하지 않으면, 본 발명과 같은 높은 효율의 상온 상압 촉매 성능을 기대할 수 없다.

[177]

[178] 다음으로, 본 발명의 일실시예에 따른 촉매에서, PEG(본 발명의 일실시예 중

하나로 사용된 중합체)의 분자량에 따라 달리 합성된 촉매 내 금 나노입자(이하 Au4f로 기재됨)(7/2, 5/2)의 에너지 준위를 X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, 약어XPS)에 의해 측정된 결과에 대하여 설명한다. 먼저 X선 광전자 분광법은, X선을 광원으로 이용하여 X선이 물질에 입사하여 흡수되면 그 에너지에 의해 여기된 전자 중 일부가 물질 밖으로 방출되어 그 운동 에너지를 분석하는 분석법으로서, 운동 에너지가 검출되면 그 전자의 결합에너지를 알 수 있고 원자마다 결합 에너지가 특정한 값을 갖고 있으므로 물질의 구성성분을 알 수 있으며, 전자 방출시 주위환경에 따라 약간씩 결합 에너지의 움직임이 존재하기 때문에 이를 통해 물질의 원자조성과 전자의 결합상태 등을 조사할 수 있다.

[179] 도 18은 Au4f(7/2, 5/2)의 에너지 준위를 이러한 분석법으로 측정된 결과이며, 기존의 금속 나노 촉매 공정에 따라 제조된 나노케이지 내에 분산된 Au 입자의 에너지 준위를 측정된 그래프(도 18의 ㉔ 참조)의 두 피크값인 87.7eV (Au4f5/2)와 84.1eV(Au4f7/2)를 기준으로, 촉매 제조에 사용된 PEG의 분자량에 따라 5kDa의 그래프(도 18의 ㉔ 참조), 2kDa의 그래프(도 18의 ㉕ 참조), 1kDa의 그래프(도 18의 ㉖ 참조)로 갈수록 Au4f5/2와 Au4f7/2의 에너지(eV)가 오른쪽으로 치우치면서, 가장 작은 분자량의 PEG가 사용된 1kDa의 그래프(도18의 ㉖)에서 각각 87.0eV (Au4f5/2)와 83.4eV(Au4f7/2)까지 내려간 것을 확인할 수 있다. 즉, 리간드로 사용된 PEG의 분자량에 따라 합성된 촉매 내 Au 입자의 에너지 준위가 변화하는 것을 도 18의 그래프로부터 확인할 수 있다.

[180] 이는 PEG의 분자량에 따라 Au입자의 표면에 기능화되는 PEG 체인의 면적당 개수 밀도가 달라지기 때문에 입자 표면에서 산화물 전구체가 유도되어 산화물이 형성되는 양상이 달라짐으로 인해, 나노입자-산화물지지체 간의 계면 상호작용이 변화해서 생기는 현상으로 이해할 수 있다.

[181]

[182] [표3]

MW of PEG	Areal PEG Density	Au4f 7/2	Au4f 5/2
(kDa)	(per nm ²)	eV	eV
N/A	0	84.06	87.73
1	3.69	83.37	87.01
2	2.57	83.52	87.20
5	1.65	83.56	87.20

[183] (X선 광전자 분광법에 의해 측정된 Au4f(7/2, 5/2)의 에너지 준위 결과)

[184] 이러한 분석에서 발견된 현상, 즉 나노입자-산화물지지체 간의 계면 상호작용이 변화함으로써 야기되는 금속 원자간의 거리 분포 또는 에너지 준위의 차이 등은, 본 발명의 일실시예에서 실리카, 알루미늄, 산화 티타늄,

실리카-산화 티타늄 혼합 등 다양한 지지체를 이용한 촉매가 우수한 상온 상압 촉매 활성을 구현했던 실험 결과와 잘 접목된다.

[185] 이는 촉매 구조의 합성에 사용되는 다양한 소재들을 적절히 조합함으로써 촉매 입자의 에너지 준위를 필요한 만큼 제어할 수 있다는 의미이며, 특정한 반응성과 선택성을 갖는 촉매를 인위적으로 설계하여 제조할 수 있는 기술수단을 제공하는 것이므로, 석유화학, 소재, 환경, 자동차 등 산업 전반에 걸쳐 매우 큰 혁신을 일으킬 수 있을 것으로 보인다.

[186] 기존의 촉매 개발은 소재의 조합에 의한 소재들, 예를 들어 나노입자-지지체, 또는 나노입자-나노입자 등 물질의 조성과 성질을 연구하는 화학에 의존했다고 하면, 본 발명의 촉매 제조 방법은, 특정 촉매 물질의 에너지 준위 또는 밴드갭 에너지를 물리적으로 제어함으로써 자연계에 존재하지 않는 촉매 활성을 인위적으로 유도해낼 수 있는 기술수단을 제공한다.

[187]

[188] 이 외에도 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산 또는 분할되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산 또는 분할된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 통상의 기술자가 이해하는 범위 안에서 결합된 형태로 실시될 수 있다. 또한, 방법의 단계는 단독으로 복수회 실시되거나 혹은 적어도 다른 어느 한 단계와 조합으로 복수회 수행되는 형태로 실시될 수 있다.

[189] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[190]

청구범위

- [청구항 1] 메소 및 마이크로 기공을 갖는 산화물 매트릭스 구조체; 및
상기 메소 및 마이크로 기공을 갖는 산화물 매트릭스 구조체에 포집된
금속 또는 금속산화물 나노입자;를 포함하는, 금속성 나노입자의 다공성
촉매 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속 또는 금속산화물 나노입자는 불균일하게 또는 비계층적으로
분산된 것을 특징으로 하는, 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물.
- [청구항 3] 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물을 제조하기 위한 방법으로서,
금속 및 금속산화물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 금속성 나노입자에
안정제를 씌워 안정화시킨 후 상기 금속성 나노입자의 표면에 중합체를
결합시켜 기능화하는 단계(단계 1); 및,
기능화된 금속성 나노입자와 활성제를 혼합하여 분산한 용액상에서
산화물 전구체와 혼합하여 다공성 산화물 지지체에 포집된 금속성
나노입자 분산체를 합성하는 단계(단계 2);
상기 금속성 나노입자 분산체를 소성하는 단계(단계 3);를 포함하여
구성된 것을 특징으로 하는, 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의
제조 방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 기능화에 이용되는 중합체는,
분자량이 200 내지 20k Da의 범위에서 선택되는 것을 특징으로 하는,
금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 기능화에 이용되는 중합체는,
분자량이 300 내지 10k Da의 범위에서 선택되는 것을 특징으로 하는,
금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법.
- [청구항 6] 제3항에 있어서,
상기 기능화에 이용되는 중합체의 분자량을 조절함으로써 기공의 깊이를
조절하는 것을 특징으로 하는, 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의
제조 방법.
- [청구항 7] 제3항에 있어서,
상기 활성제는, 구형 마이셀을 형성하는 양친성 분자로서 친수성 사슬과
소수성 사슬의 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는, 금속성 나노입자의
다공성 촉매 조성물의 제조 방법.
- [청구항 8] 제3항에 있어서,
상기 기능화된 금속성 나노입자와 활성제를 혼합할 때 상기 활성제의
양을 조절함으로써 메소 및 마이크로 기공의 비율 또는 전체 기공률을

조절하는 것을 특징으로 하는, 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법.

[청구항 9] 제3항에 있어서,
상기 산화물 전구체는 실리카, 알루미늄, 산화 티타늄, 산화 철, 산화 세륨, 산화 텅스텐, 산화 코발트, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄, 산화 칼슘, 산화 나트륨 및 산화 망간으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 산화물을 형성하는 것을 특징으로 하는, 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 실리카는 테트라메틸실리케이트, 테트라에틸오소실리케이트, 테트라프로필오소실리케이트, 테트라부틸오소실리케이트, 테트라클로로실란, 소듐 실리케이트, 테트라이소프로폭시실란, 메톡시트리에톡시실란, 디메톡시디에톡시실란, 에톡시트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 테트라메톡시메틸실란, 테트라메톡시에틸실란, 테트라에톡시메틸실란 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중 선택된 어느 하나의 전구체로부터 형성된 것을 특징으로 하는, 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법.

[청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 알루미늄은 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum Nitrate Nonahydrate), 알루미늄 플로라이드 트리하이드레이트(Aluminum Fluoride Trihydrate), 알루미늄 포스페이트 하이드레이트(Aluminum Phosphate Hydrate), 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트(Aluminum Chloride Hexahydrate), 알루미늄 하이드록사이드(Aluminum Hydroxide), 알루미늄 설페이트 헥사데카하이드레이트(Aluminum Sulfate Hexadecahydrate), 알루미늄 암모늄 설페이트 도데카하이드레이트(Aluminum Ammonium Dodecahydrate) 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중 선택된 어느 하나의 전구체로부터 형성된 것을 특징으로 하는, 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법.

[청구항 12] 제9항에 있어서,
상기 산화 티타늄은 타이타늄 테트라이소프로폭사이드 (titanium tetraisopropoxide), 타이타늄 부톡사이드 (titanium butoxide), 타이타늄 에톡사이드 (titanium ethoxide), 타이타늄 옥시설페이트 (titanium sulfate), 타이타늄 클로라이드 (titanium chloride) 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중 선택된 어느 하나의 전구체로부터 형성된 것을 특징으로 하는, 금속성 나노입자의 다공성 촉매 조성물의 제조 방법.

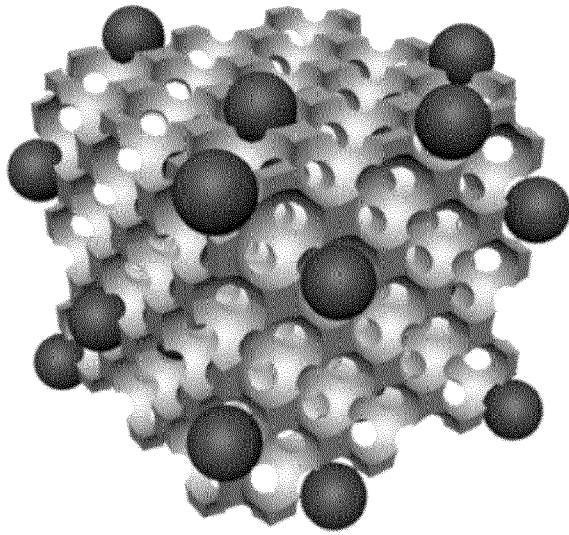
[청구항 13] 제1항 및 제2항 중 어느 하나에 의한 다공성 촉매 조성물 또는 제3항 내지

제12항 중 어느 하나의 제조방법에 의해서 제조된 다공성 촉매 조성물을 이용하여 구성된 것을 특징으로 하는, 다공성 촉매 조성물을 이용한 산화환원 촉매.

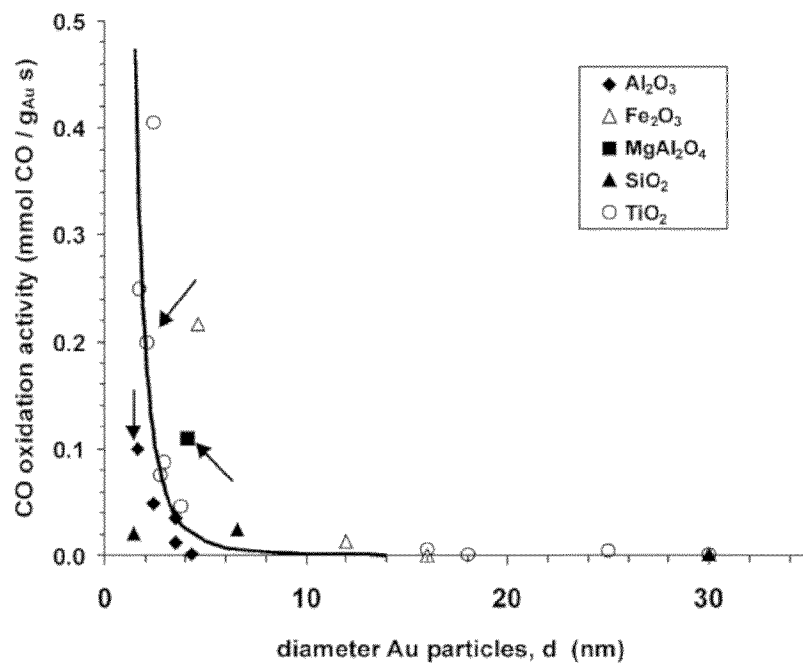
[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 산화환원 촉매는 일산화탄소 및 수소, 메탄, 휘발성 유기화합물(VOC) 중 적어도 어느 하나를 산화시키도록 구비된 것을 특징으로 하는, 다공성 촉매 조성물을 이용한 산화환원 촉매.

[청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 휘발성 유기화합물(VOC)은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 다공성 촉매 조성물을 이용한 산화환원 촉매.

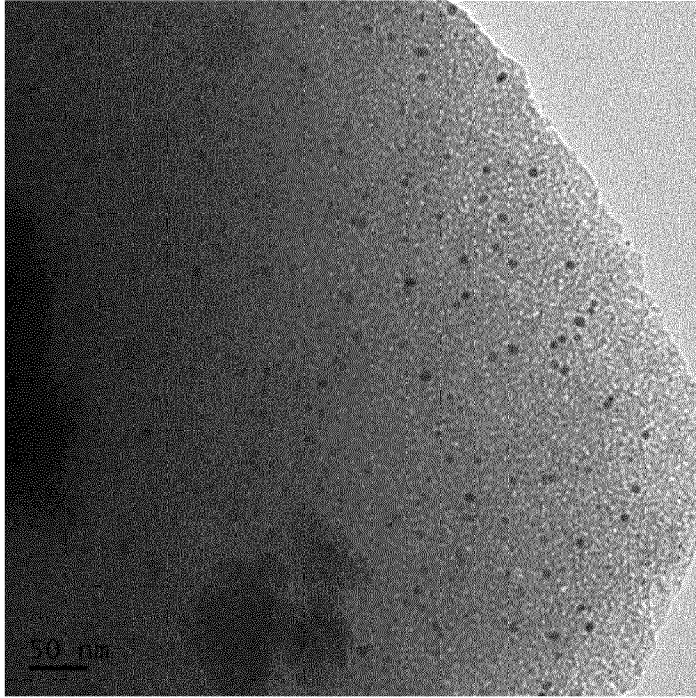
[도1]



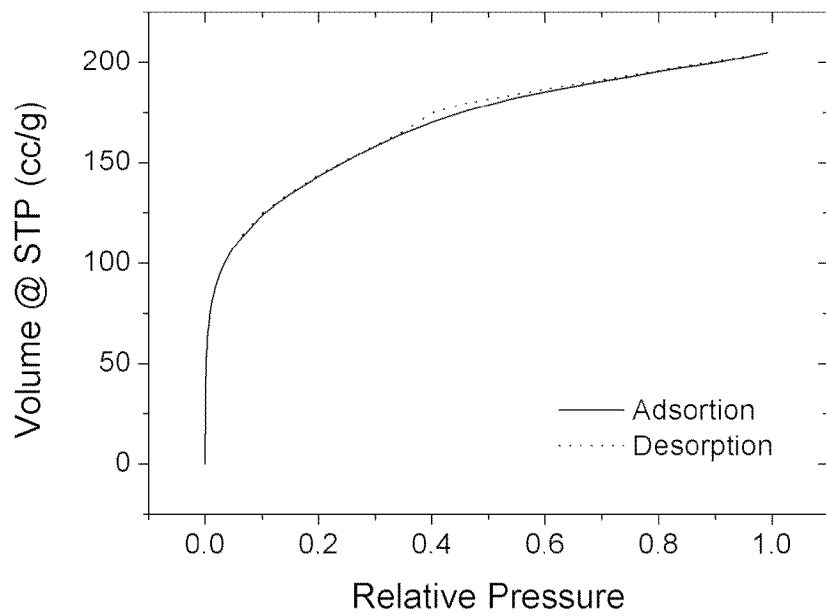
[도2]



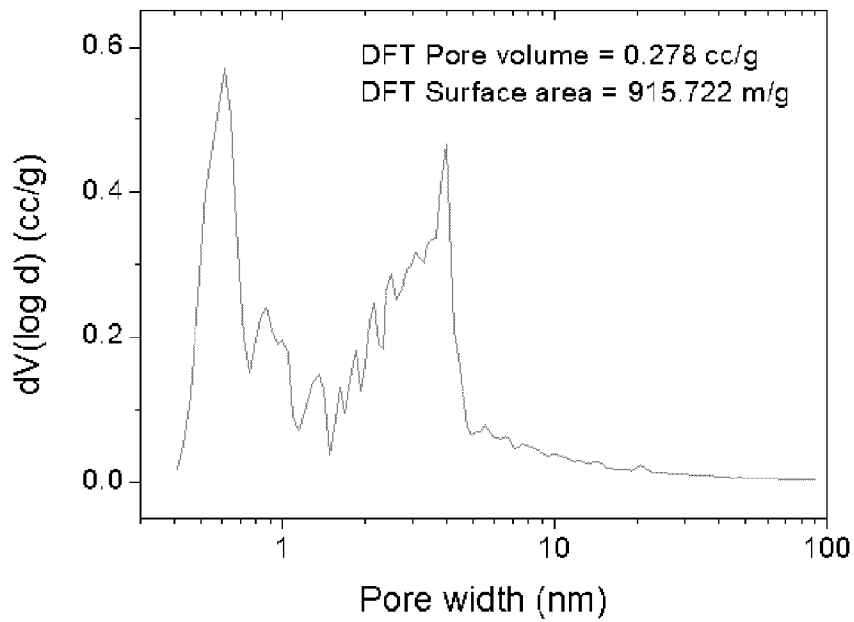
[도3]



[도4]

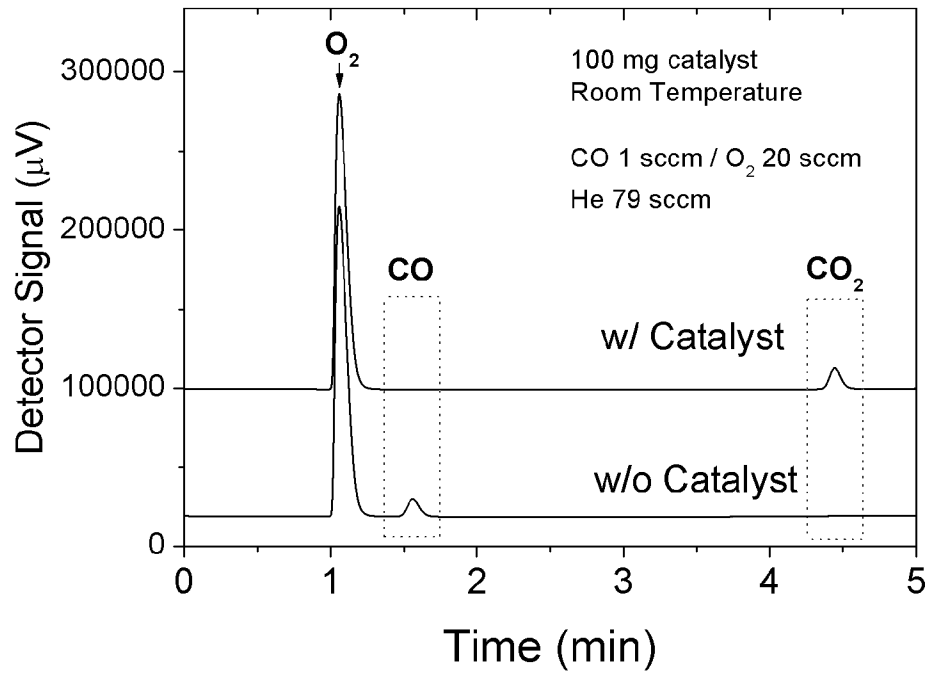


(a)

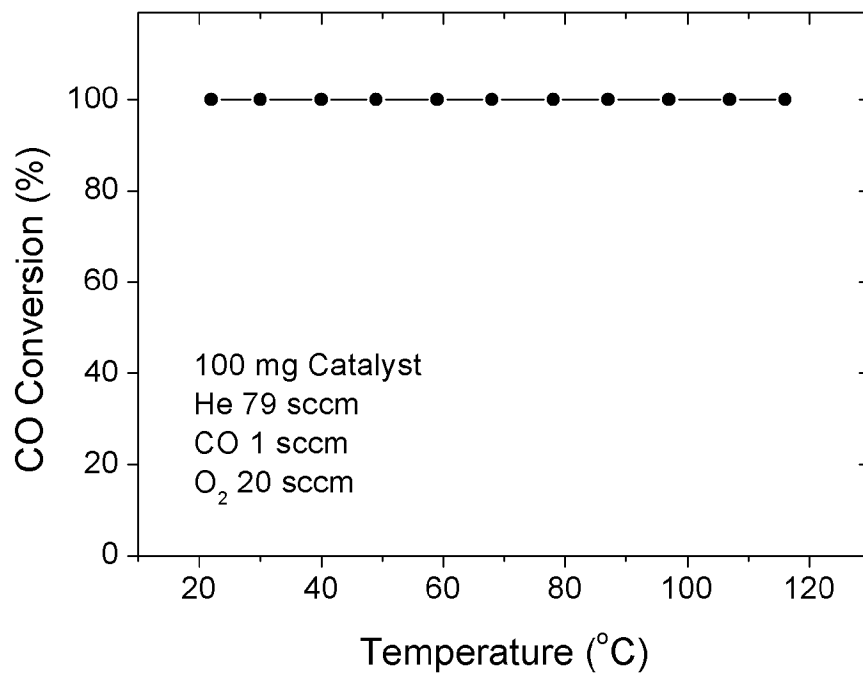


(b)

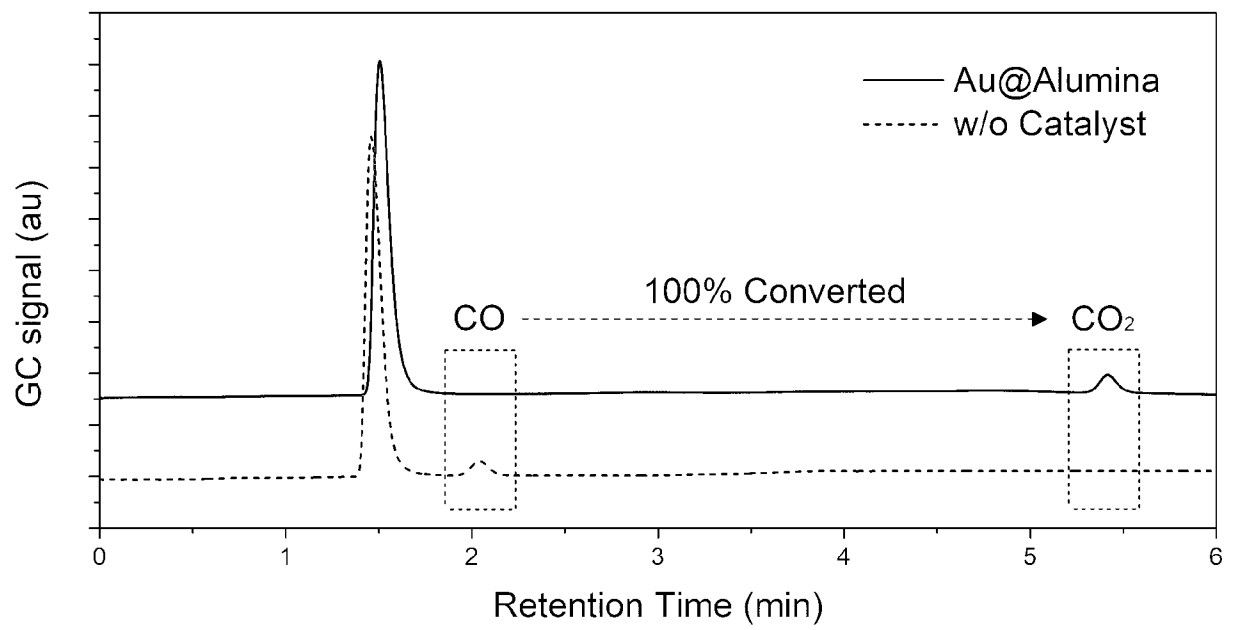
[도5]



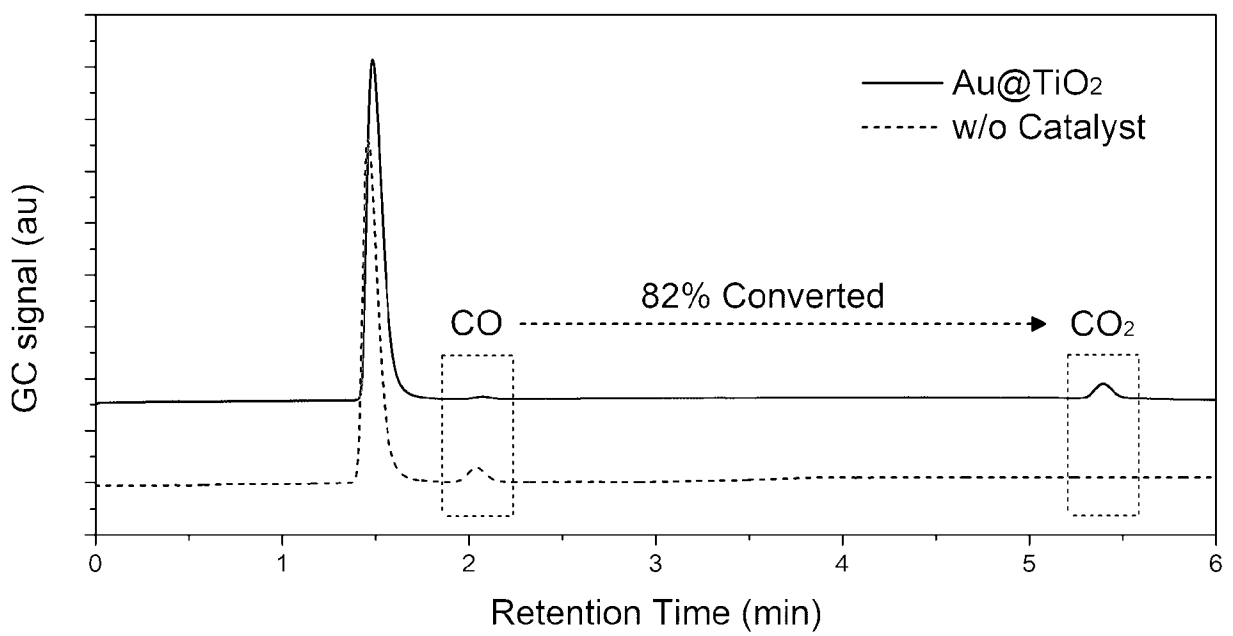
[도6]



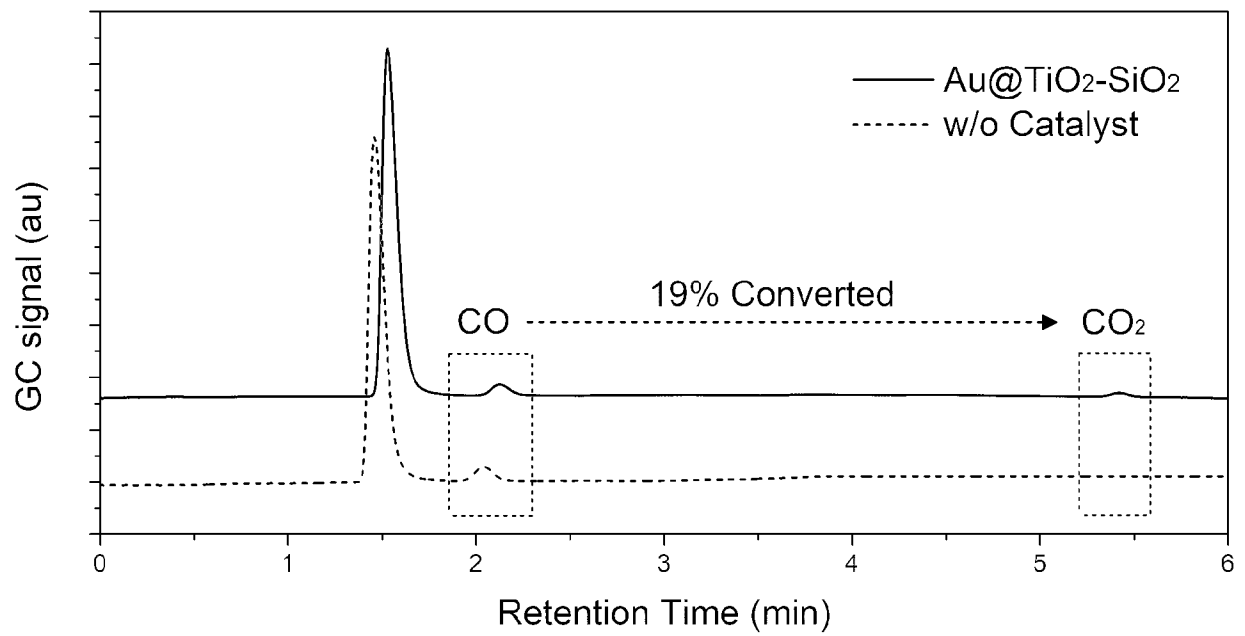
[도7]



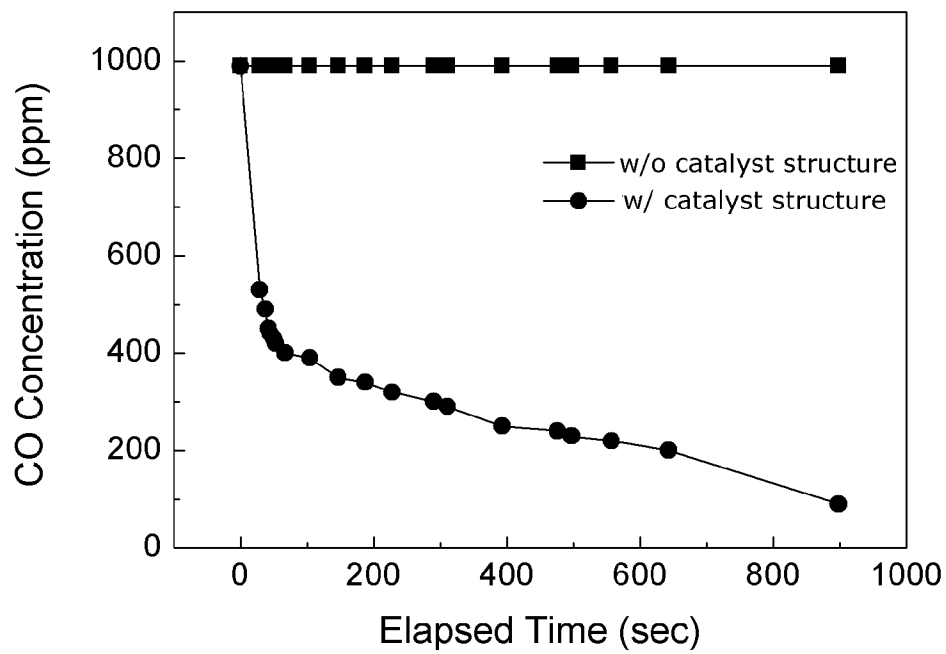
[도8]



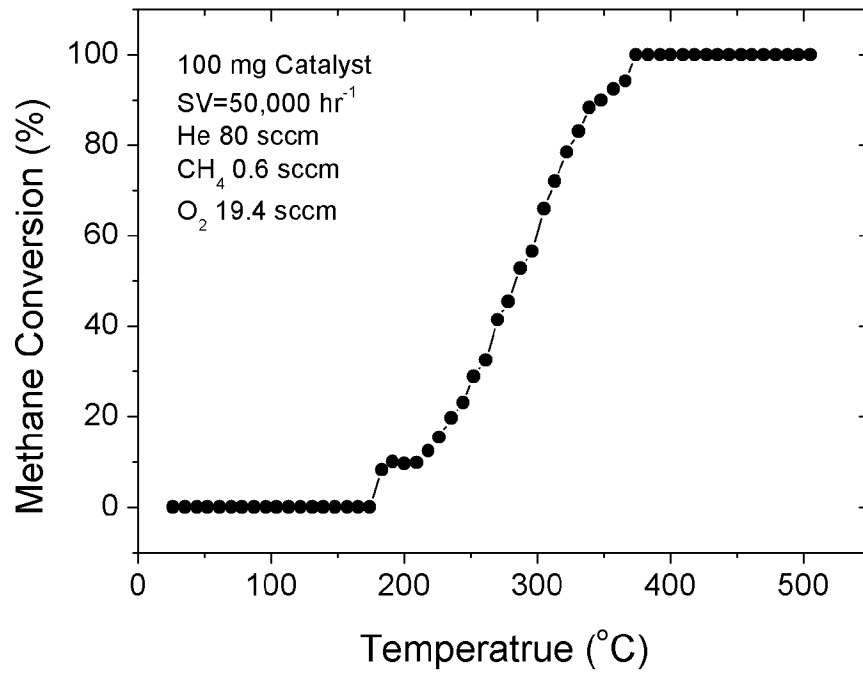
[도9]



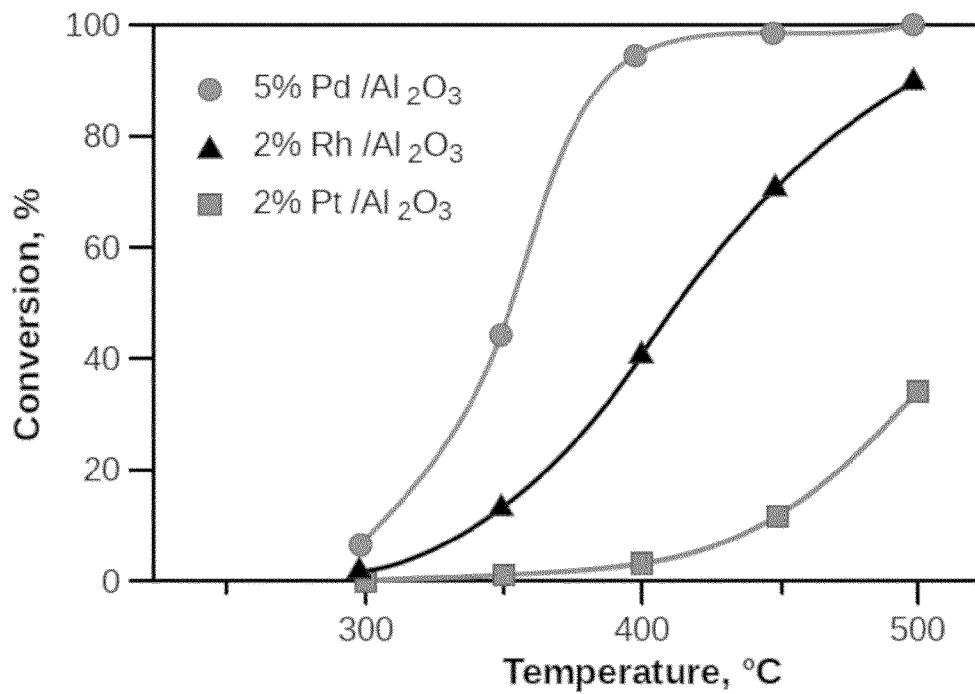
[도10]



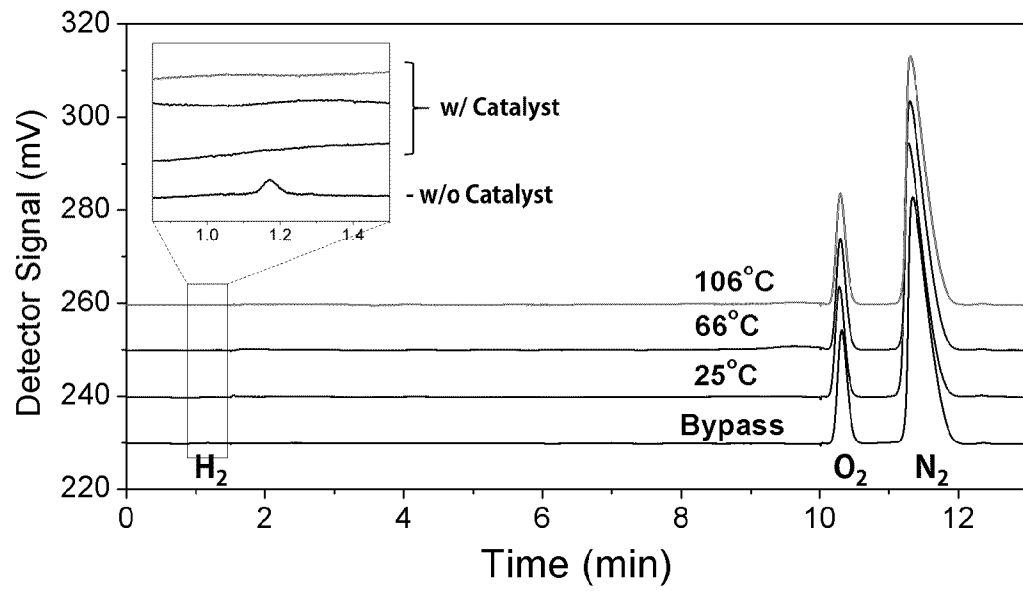
[도11]



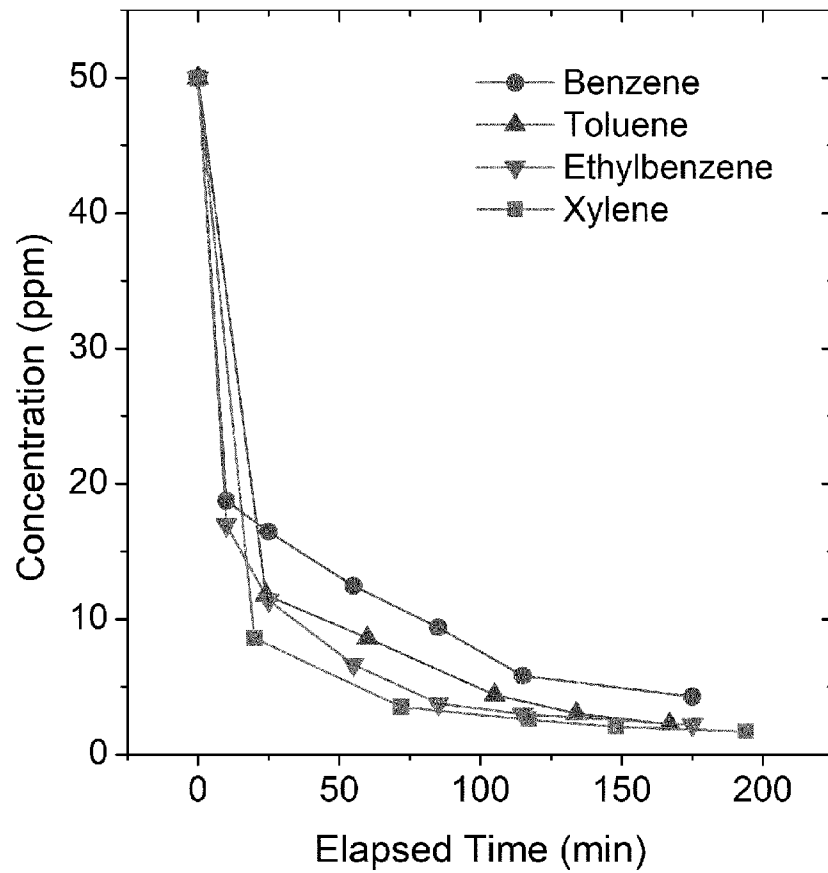
[도12]



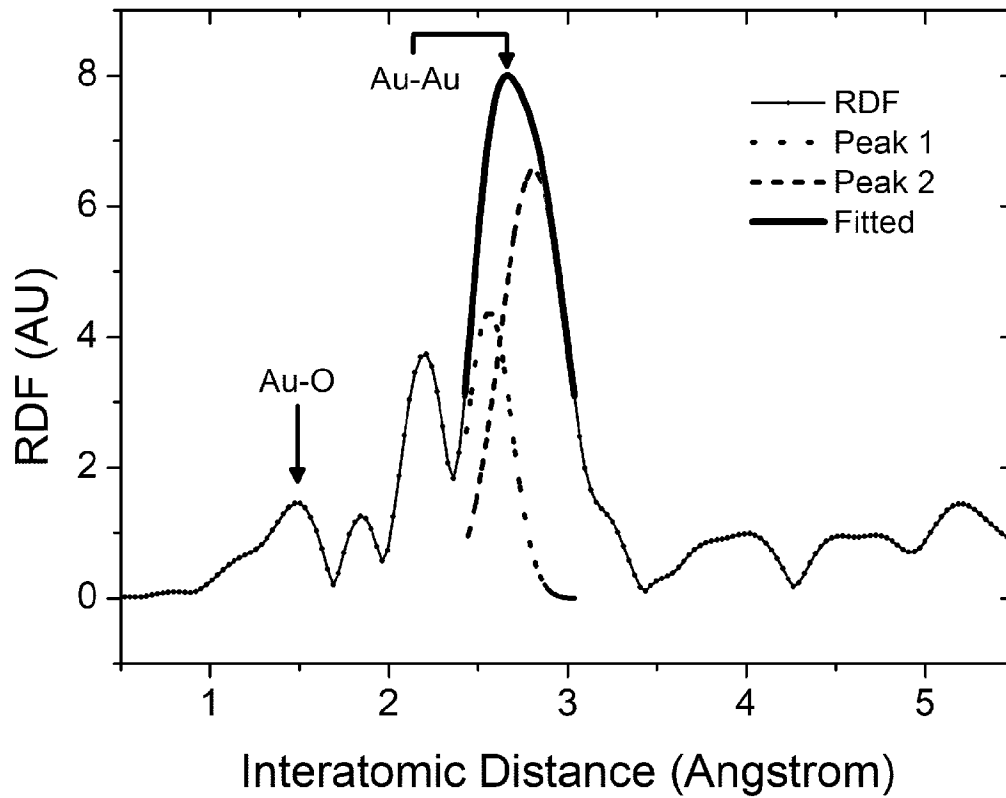
[도13]



[도14]

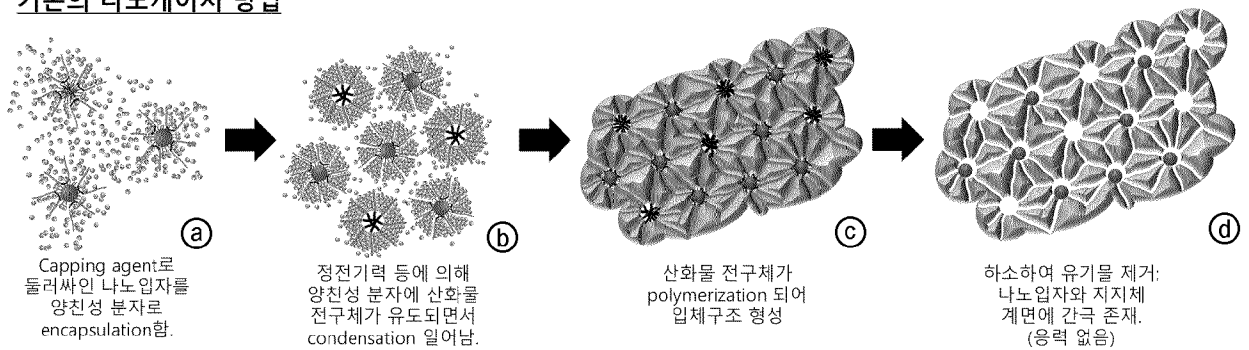


[도15]



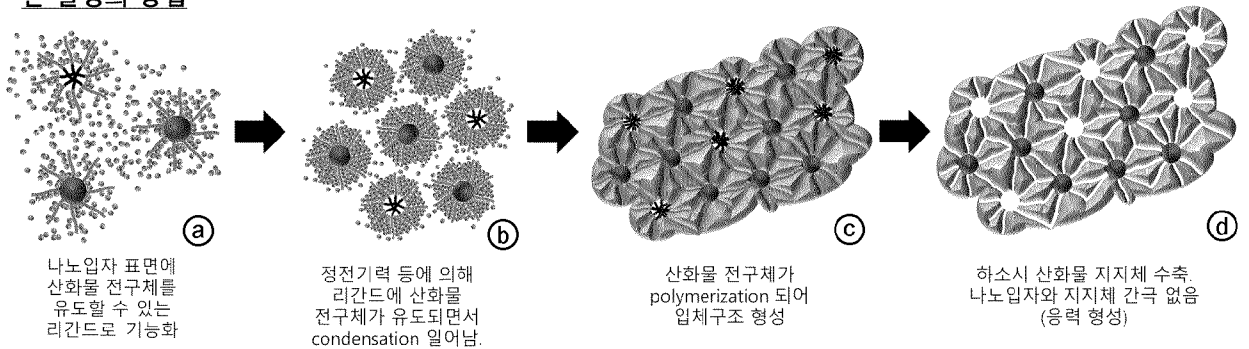
[도16]

기존의 나노케이지 방법

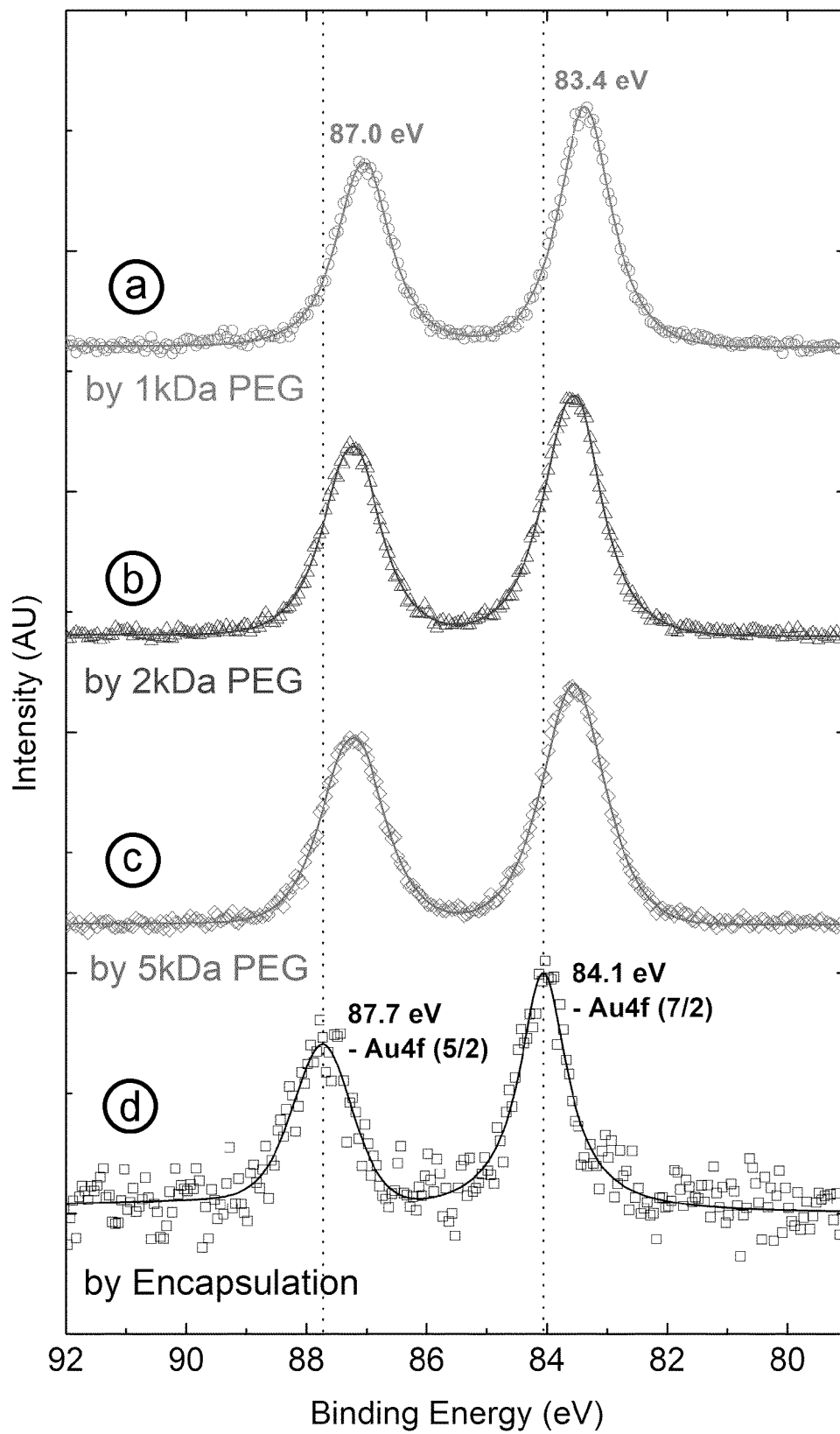


[도17]

본 발명의 방법



[도18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/003914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/00(2006.01)i, B01J 35/10(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 23/52(2006.01)i, B01J 37/04(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01D 53/62(2006.01)i, B01D 53/72(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 35/00; B01D 53/86; B01J 23/48; B01J 29/48; B01J 29/70; B01J 35/10; B01J 37/00; B01J 37/03; C01B 33/18; C04B 35/14; B01J 35/02; B01J 23/52; B01J 37/04; B01J 37/08; B01D 53/62; B01D 53/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: pore, meso, micro, metal, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0035118 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 05 April 2018 See claims 1, 3, 7, 11, 13; paragraphs [0021], [0026], [0039], [0061]-[0067].	1-2, 13-15
Y		3-12
Y	KR 10-2009-0126218 A (HANKUK UNIVERSITY OF FOREIGN STUDIES RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION) 08 December 2009 See paragraphs [0029], [0031], [0042].	3-12
Y	KR 10-2004-0068161 A (ABB LUMMUS GLOBAL INC.) 30 July 2004 See abstract; claim 1; page 2, lines 56-59.	11-12
A	JP 2014-509927 A (IFP ENERGIES NOUVELLES et al.) 24 April 2014 See claim 1.	1-15
A	KR 10-2016-0070959 A (INDUSTRIAL COOPERATION FOUNDATION CHONBUK NATIONAL UNIVERSITY) 21 June 2016 See claim 1.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 JUNE 2020 (29.06.2020)

Date of mailing of the international search report

30 JUNE 2020 (30.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/003914

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0035118 A	05/04/2018	KR 10-2025438 B1	25/09/2019
		US 2019-0255520 A1	22/08/2019
		WO 2018-062646 A2	05/04/2018
		WO 2018-062646 A3	02/08/2018
KR 10-2009-0126218 A	08/12/2009	KR 10-1091770 B1	12/12/2011
KR 10-2004-0068161 A	30/07/2004	AR 046556 A1	14/12/2005
		AT 486044 T	15/11/2010
		AU 2003-275189 A1	08/04/2004
		AU 770364 B2	19/02/2004
		BR 0013787 A	27/08/2002
		CA 2384090 A1	15/03/2001
		CN 100509623 C	08/07/2009
		EP 1214272 A1	19/06/2002
		ES 2355468 T3	28/03/2011
		IN 187MU2005 A	02/12/2005
		JP 2003-508333 A	04/03/2003
		JP 5260063 B2	14/08/2013
		KR 10-1071210 B1	10/10/2011
		MY 122929 A	31/05/2006
		RU 2004119410 A	10/01/2006
		SG 155886 A1	29/10/2009
		TW 200409672 A	16/06/2004
		US 9452860 B2	27/09/2016
		WO 00-15551 A1	23/03/2000
		WO 01-17901 A1	15/03/2001
		WO 03-045548 A1	05/06/2003
		WO 2004-026473 A1	01/04/2004
		WO 2004-052537 A1	24/06/2004
		WO 2005-042148 A1	12/05/2005
		WO 2006-003677 A1	12/01/2006
		WO 2006-029137 A2	16/03/2006
		WO 2006-087731 A8	06/03/2008
		ZA 200504555 B	29/03/2006
JP 2014-509927 A	24/04/2014	CN 103459012 A	18/12/2013
		CN 103459012 B	09/11/2016
		EP 2654947 A1	30/10/2013
		EP 2654947 B1	21/08/2019
		FR 2969513 A1	29/06/2012
		JP 5909500 B2	26/04/2016
		US 2014-0021096 A1	23/01/2014
		US 9656421 B2	23/05/2017
		WO 2012-085356 A1	28/06/2012
		ZA 201304072 B	26/02/2014
KR 10-2016-0070959 A	21/06/2016	KR 10-1802987 B1	28/12/2017
		WO 2016-093611 A1	16/06/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 35/00(2006.01)i, B01J 35/10(2006.01)i, B01J 35/02(2006.01)i, B01J 23/52(2006.01)i, B01J 37/04(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01D 53/62(2006.01)i, B01D 53/72(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 35/00; B01D 53/86; B01J 23/48; B01J 29/48; B01J 29/70; B01J 35/10; B01J 37/00; B01J 37/03; C01B 33/18; C04B 35/14; B01J 35/02; B01J 23/52; B01J 37/04; B01J 37/08; B01D 53/62; B01D 53/72

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 기공(pore), 메소(meso), 마이크로(micro), 금속(metal), 촉매(catalyst)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0035118 A (한국과학기술원) 2018.04.05 청구항 1, 3, 7, 11, 13; 단락 [0021], [0026], [0039], [0061]-[0067]	1-2, 13-15
Y		3-12
Y	KR 10-2009-0126218 A (한국외국어대학교 연구산학협력단) 2009.12.08 단락 [0029], [0031], [0042]	3-12
Y	KR 10-2004-0068161 A (에이비비 루머스 클러벌 인코포레이티드) 2004.07.30 요약; 청구항 1; 페이지 2, 라인 56-59	11-12
A	JP 2014-509927 A (IFP ENERGIES NOUVELLES 등) 2014.04.24 청구항 1	1-15
A	KR 10-2016-0070959 A (전북대학교산학협력단) 2016.06.21 청구항 1	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 06월 29일 (29.06.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 06월 30일 (30.06.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



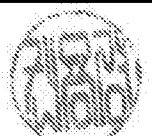
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0035118 A	2018/04/05	KR 10-2025438 B1 US 2019-0255520 A1 WO 2018-062646 A2 WO 2018-062646 A3	2019/09/25 2019/08/22 2018/04/05 2018/08/02
KR 10-2009-0126218 A	2009/12/08	KR 10-1091770 B1	2011/12/12
KR 10-2004-0068161 A	2004/07/30	AR 046556 A1 AT 486044 T AU 2003-275189 A1 AU 770364 B2 BR 0013787 A CA 2384090 A1 CN 100509623 C EP 1214272 A1 ES 2355468 T3 IN 187MU2005 A JP 2003-508333 A JP 5260063 B2 KR 10-1071210 B1 MY 122929 A RU 2004119410 A SG 155886 A1 TW 200409672 A US 9452860 B2 WO 00-15551 A1 WO 01-17901 A1 WO 03-045548 A1 WO 2004-026473 A1 WO 2004-052537 A1 WO 2005-042148 A1 WO 2006-003677 A1 WO 2006-029137 A2 WO 2006-087731 A8 ZA 200504555 B	2005/12/14 2010/11/15 2004/04/08 2004/02/19 2002/08/27 2001/03/15 2009/07/08 2002/06/19 2011/03/28 2005/12/02 2003/03/04 2013/08/14 2011/10/10 2006/05/31 2006/01/10 2009/10/29 2004/06/16 2016/09/27 2000/03/23 2001/03/15 2003/06/05 2004/04/01 2004/06/24 2005/05/12 2006/01/12 2006/03/16 2008/03/06 2006/03/29
JP 2014-509927 A	2014/04/24	CN 103459012 A CN 103459012 B EP 2654947 A1 EP 2654947 B1 FR 2969513 A1 JP 5909500 B2 US 2014-0021096 A1 US 9656421 B2 WO 2012-085356 A1 ZA 201304072 B	2013/12/18 2016/11/09 2013/10/30 2019/08/21 2012/06/29 2016/04/26 2014/01/23 2017/05/23 2012/06/28 2014/02/26
KR 10-2016-0070959 A	2016/06/21	KR 10-1802987 B1 WO 2016-093611 A1	2017/12/28 2016/06/16