(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0126637
(43) 공개일자 2024년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/89 (2006.01) *B01J 35/00* (2024.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C07C 213/02* (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/8906 (2013.01)
B01J 35/50 (2024.01)
(21) 출원번호 10-2023-0019362
(22) 출원일자 2023년02월14일
심사청구일자 2023년02월14일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
김규원
인천광역시 연수구 청능대로 124, 117동 104호
마니반난 샨무감
인천광역시 연수구 아카데미로 119
(74) 대리인
차준용

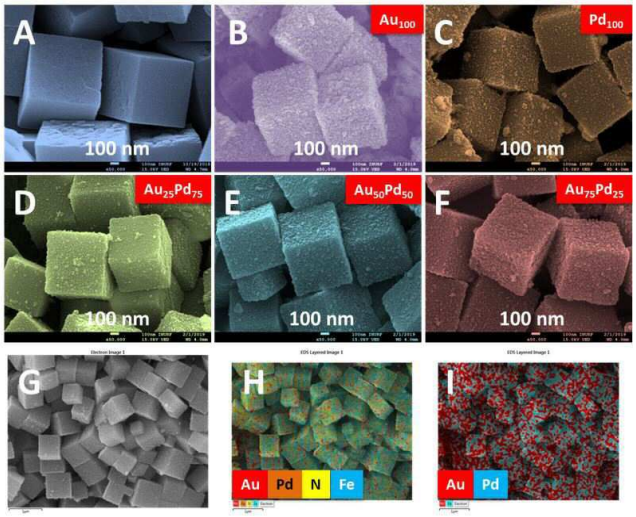
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **전이금속이 증착된 헤마타이트 나노큐브 제조방법 및 상기 나노큐브를 포함하는 니트로페놀 환원 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 전이금속이 증착된 헤마타이트 나노큐브 제조방법 및 상기 나노큐브를 포함하는 니트로페놀 환원 촉매에 관한 것으로, 구체적으로 상기 방법은 1) 금속 사이아나이드를 산성 용액에서 혼합하여 프루시안블루 나노큐브를 제조하는 단계; 2) 상기 프루시안블루 나노큐브 용액에 금전구체 및 팔라듐전구체 중 하나 이상을 혼합하여 상기 나노큐브 상에 금, 팔라듐 또는 금-팔라듐 합금을 증착시키는 단계; 3) 상기 프루시안블루 나노큐브를 열처리하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 37/08 (2013.01)
C07C 213/02 (2013.01)
C23C 18/16 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

1) 금속 사이아나이드를 산성 용액에서 혼합하여 프루시안블루 나노큐브를 제조하는 단계;

2) 상기 프루시안블루 나노큐브 용액에 금전구체 및 팔라듐전구체 중 하나 이상을 혼합하여 상기 나노큐브 상에 금, 팔라듐 또는 금-팔라듐 합금을 증착시키는 단계;

3) 상기 프루시안블루 나노큐브를 열처리하는 단계를 포함하는 헤마타이트(Hematite) 나노큐브 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 사이아나이드는 포타슘 헥사사이아노코발테이트, 포타슘 헥사시아노페레이트, 포타슘 헥사사이아노망가네이트, 포타슘 테트라사이아노니켈레이트, 소듐 헥사사이아노코발테이트, 소듐 헥사사이아노페레이트, 소듐 헥사사이아노망가네이트, 소듐 테트라사이아노니켈레이트 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 헤마타이트(Hematite) 나노큐브 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금전구체는 염화금(Ⅲ)수화물(Gold(Ⅲ)chloride hydrate; $AuCl_3 \cdot H_2O$), 염화금산(Hydrogen Tetrachloroaurate(Ⅲ); $HAuCl_4 \cdot H_2O$), 염화금산칼륨(Potassium tetrachloroaurate(Ⅱ); $KAuCl_4$), 염화금산나트륨이수화물(Sodium tetrachloroaurate(Ⅲ) dihydrate; $NaAuCl_4 \cdot H_2O$), 브롬화금(Ⅲ)수화물(Gold(Ⅲ)bromide hydrate; $AuBr_3 \cdot H_2O$), 및 염화금(Ⅲ)(Gold(Ⅲ) chloride; $AuCl_3$) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 헤마타이트(Hematite) 나노큐브 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 팔라듐전구체는 사염화팔라듐산 칼륨(potassium tetrachloropalladate, K_2PdCl_4) 또는 사염화팔라듐산 나트륨(sodium tetrachloropalladate(II), Na_2PdCl_4) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 헤마타이트(Hematite) 나노큐브 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 2) 단계에서, 나노큐브 상에 금-팔라듐 합금을 증착시키는 경우에, 금전구체 및 팔라듐전구체는 동일한 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 헤마타이트(Hematite) 나노큐브 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 2) 단계에서, 상기 증착 단계는 갈바닉 변위(GD, galvanic displacement) 반응에 의하여 진행되는 것을 특징으로 하는 헤마타이트(Hematite) 나노큐브 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 3) 단계에서 상기 열처리는 300 내지 400℃에서 4 내지 8시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 헤마타이트(Hematite) 나노큐브 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 헤마타이트 나노큐브는 니트로페놀 환원 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 헤마타이트(Hematite) 나노큐브 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한항의 제조방법에 의하여 제조된 헤마타이트 나노큐브.

청구항 10

제9항의 헤마타이트 나노큐브를 포함하는 니트로페놀 환원 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전이금속이 증착된 헤마타이트 나노큐브 제조방법 및 상기 나노큐브를 포함하는 니트로페놀 환원 촉매에 관한 것으로, 구체적으로 상기 방법은 1) 금속 사이아나이드를 산성 용액에서 혼합하여 프루시안블루 나노큐브를 제조하는 단계; 2) 상기 프루시안블루 나노큐브 용액에 금전구체 및 팔라듐전구체 중 하나 이상을 혼합하여 상기 나노큐브 상에 금, 팔라듐 또는 금-팔라듐 합금을 증착시키는 단계; 3) 상기 프루시안블루 나노큐브를 열처리하는 단계를 포함한다.

배 경 기 술

[0002] 일상 생활에서 끊임없이 증가하는 인간의 요구는 산업 혁명, 특히 화학 산업으로 하여금 막대한 양의 염료, 화장품, 의약품, 플라스틱, 세제, 음료, 향수, 식품 방부제 및 다양한 용제를 생산하도록 강요했다. 그 영향으로 산업 폐수와 관련된 대량의 내화성 독성 유기 오염 물질이 점차 환경으로 더 많이 배출되었다. 따라서 환경을 위협하는 유해 물질, 특히 염료, 니트로 화합물 및 의약품 폐기물과 같은 유기 오염 물질은 특히 생태 수에서 연구원에 의해 광범위하게 검출 및 분해 연구를 받았다. 신장 손상, 중추 신경계 장애, 피부 알레르기, 사람과 동물의 시각적 결함과 같은 생명을 위협하는 질병은 이러한 유기 오염 물질에 의해 유발될 수 있다. 니트로페놀은 특히 염료, 살충제 및 의약품 제조 시 출발 물질/중간체로 광범위하게 사용된다. p-니트로페놀(PNP)은 니트로페놀 계열의 중요한 구성원이며 행동에 영향을 미치는 인간 건강 및 환경으로 인해 미국 환경 보호국(Environmental Protection Agency)에 의해 우선 독성 오염 물질로 지정되었다. 따라서 산업 폐수에서 덜 유해한 PNP로 분해/제거/분리/변환하는 효율적이고 효과적인 촉매/방법론/기술을 개발하는 것은 지속 가능한 환경을 위한 필수적인 임무로 간주된다.

[0003] 다른 외부 환원제가 없는 상태에서 금속 이온이 금속 입자와 코팅으로 자발적으로 환원되는 것을 정의하기 위해 Brenner와 Riddell은 "무전해 증착"이라는 용어를 사용했다. 작동 용이성, 경제적 측면, 실행 가능한 실험 설정

및 높은 효율성으로 인해 금속-온-금속, 금속-온 반도체 및 금속-온-절연체 기판 제조에 많은 관심을 기울였다. GD 반응은 산화 환원 트랜스 금속화 또는 자발적 증착 또는 무전해 증착으로 인식되는 것 외에도 PtRu, CuNi, AgGe 및 PB(metal-Prussian blue) 유사체와 같은 다양한 바이메탈 증착물을 준비하기 위해 사용되었다. 나노 물질에 널리 사용되는 합성 접근법은 전구체를 줄이고 안정화시키고 있다. 이와 관련하여 환원제 및/또는 안정제는 제조된 나노물질의 특성을 가리지 않아야 한다. 나노물질의 표면에 빽빽하게 채워진 안정제 층이 표면의 활성 사이트가 멀어짐에 따라 촉매 활성을 방해하고 그것은 나노물질 표면에 대한 반응물의 내부 확산 및 반응 생성물의 제거에 대한 내성을 나타낼 것이다. 따라서 다양한 나노 물질을 만드는 GD 반응은 고순도 나노 물질 표면을 얻기 위한 이상적인 후보가 될 것이다.

[0004] 최근 수십 년 동안 첨단 물리적 및 화학적 특징을 지닌 귀금속 나노물질이 다양한 과학 분야에서 상당한 관심을 끌었다. 그 중에서 바이메탈 나노입자(NP)는 다양한 응용 분야의 안정성, 선택성 및 촉매 효율을 향상시키는 것으로 나타났다. 이러한 바이메탈 NP를 촉매로 사용하는 데 있어 핵심적인 문제는 표면 에너지가 높기 때문에 응집 과정이 발생하여 활성이 낮아질 수 있다는 것이다. 이 단점을 극복하기 위한 일반적인 방법은 바이메탈 NP를 적절한 첨가제와 혼합하여 표면 에너지를 억제하는 것이지만 이러한 처리는 동적 촉매 사이트를 가리고 효율적인 분리 및 재사용 속도를 낮춘다. 이러한 문제를 극복하기 위해 유해 물질이 없는 상태에서 기존 매크로 지지대에 바이메탈 NP를 고정하는 것은 고효율과 재사용성을 동시에 달성하기 위한 고무적인 전략이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2017-0090023호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 명세서는 처음으로 공기 중에서 PB/AuPd를 어닐링하여 적철광 큐브에 내장된 AuPd 합금 NP를 만드는 손쉬운 방법을 제시한다. 모노 및 바이메탈 PB/Au, PB/Pd 및 PB/AuPd 합성물은 외부 유해 환원제 및 안정화제를 추가하지 않고 기존의 GD 반응으로 제조되었다. 획득한 AuPd 내장 적철광은 5-10nm 미만 크기의 AuPd NP로 구성되어 있으며 자기 활성이 있으며 물과 에탄올 매질에서 매우 분산된다. 적철광/AuPd 촉매의 상승적 촉매 활성은 모노메탈 대응물과 비교하여 PNP의 능숙한 환원을 위해 조사되었으며 촉매는 성공적으로 수확되어 10개의 후속 사이클 동안 재사용되었다. 이것은 본 촉매가 우수한 재현성을 가지며 잠재적으로 환경 오염 물질을 처리하기 위해 여러 사이클 동안 재사용될 수 있음을 나타낸다. 내장된 AuPd 합금 NP와 적철광 큐브 사이의 전자 전달에 대한 높은 표면적 및 시너지 효과 때문일 수 있다. 결과적으로 여기에 보고된 개발된 방법론은 PB에서 파생된 자기 활성 적철광에 내장된 고품질 바이메탈 합금 NP를 만들 수 있게 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 금, 팔라듐 또는 금-팔라듐 합금이 증착된 헤마타이트(Hematite) 나노큐브 제조방법을 제공하며, 상기 제조방법은 1) 금속 사이아나이드를 산성 용액에서 혼합하여 프루시안블루 나노큐브를 제조하는 단계; 2) 상기 프루시안블루 나노큐브 용액에 금전구체 및 팔라듐전구체 중 하나 이상을 혼합하여 상기 나노큐브 상에 금, 팔라듐 또는 금-팔라듐 합금을 증착시키는 단계; 3) 상기 프루시안블루 나노큐브를 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0008] 상기 금속 사이아나이드는 포타슘 헥사사이아노코발테이트, 포타슘 헥사시아노페레이트, 포타슘 헥사사이아노망가네이트, 포타슘 테트라사이아노니켈레이트, 소듐 헥사사이아노코발테이트, 소듐 헥사사이아노페레이트, 소듐 헥사사이아노망가네이트, 소듐 테트라사이아노니켈레이트 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0009] 상기 금전구체는 염화금(Ⅲ)수화물(Gold(Ⅲ)chloride hydrate; $AuCl_3 \cdot H_2O$), 염화금산(Hydrogen Tetrachloroaurate(Ⅲ); $HAuCl_4 \cdot H_2O$), 염화금산칼륨(Potassium tetrachloroaurate(Ⅱ); $KAuCl_4$), 염화금산나트륨이수화물(Sodium tetrachloroaurate(Ⅲ) dihydrate; $NaAuCl_4 \cdot H_2O$), 브롬화금(Ⅲ)수화물(Gold(Ⅲ)bromide hydrate; $AuBr_3 \cdot H_2O$), 및 염화금(Ⅲ)(Gold(Ⅲ) chloride; $AuCl_3$) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 사용할

수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0010] 상기 팔라듐전구체는 사염화팔라듐산 칼륨(potassium tetrachloropalladate, K_2PdCl_4) 또는 사염화팔라듐산 나트륨(sodium tetrachloropalladate(II), Na_2PdCl_4) 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0011] 상기 2) 단계에서, 나노큐브 상에 금-팔라듐 합금을 증착시키는 경우에, 금전구체 및 팔라듐전구체는 동일한 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 2) 단계에서, 상기 증착 단계는 상기 방법은 외부 유해 환원제 및 안정화제를 사용하지 않고, 갈바닉 변위(GD, galvanic displacement) 반응에 의하여 진행되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 3) 단계에서 상기 열처리는 300 내지 400℃에서 4 내지 8시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하고, 바람직하게는 350℃에서 5시간동안 수행될 수 있다.

[0014] 상기 헤마타이트 나노큐브는 니트로페놀 환원 촉매로 사용되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 의하여 제조된 헤마타이트 나노큐브를 제공한다.

[0016] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 헤마타이트 나노큐브를 포함하는 니트로페놀 환원 촉매를 제공한다. 상기 니트로페놀은 p-니트로페놀(PNP)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0017] 코어-쉘 구조를 갖는 적철광 결정자에 매립된 10nm 미만 크기의 AuPd 합금 NS는 PB를 희생 템플릿으로 사용하여 손쉬운 무전해 증착 방법으로 합성되었다. 개발된 AuPd-Hematite 코어-쉘 촉매는 PNP 환원을 상승적으로 촉매할 수 있다. 준비된 복합체의 촉매 활성은 AuPd 합금 시스템의 Au와 Pd 사이의 조성에 의존하는 것으로 밝혀졌다. $Au_{50}Pd_{50}$ 합금은 높은 자화와 우수한 시너지 촉매 활성 및 PNP 환원에 대한 재사용성을 갖는 이중 기능적 특성을 나타냈다. 효율적인 촉매 활성은 AuPd 합금 NS와 적철광 결정체 사이의 전자 전달에 대한 높은 표면적 및 상승 효과 때문일 수 있다. 이 연구의 영향은 다음과 같다. PB/Au 시스템에 대한 이전 연구와 비교하여, 이 연구의 평결은 PB 표면에 발열성 바이메탈 AuPd 합금 NP를 형성하는 데 필요한 중요한 특징, 소유물 및 에티켓을 계몽한다. 우수한 자기 반응과 함께 개발된 AuPd-Hematite 코어-쉘 촉매의 입증된 물리화학적 안정성은 산업용 및 환경 오염 물질 정화 응용 분야에 적합한 후보가 될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 (**A**) PVP-PB, (**B**) PVP-PB/Au_{100}CN, (**C**) PVP-PB/Pd_{100}CN, (**D**) PVP-PB/Au_{25}CN-Pd_{75}CN, (**E**) PVP-PB/Au_{50}CN-Pd_{50}CN 및 (**F**) PVP-PB/Au_{75}CN-Pd_{25}CN의 SEM images이고, (G-I) E의 SEM-EDX 분석 이미지이다.

도 2는 (**A**) Hematite, (**B**) Hematite/Au_{100}, (**C**) Hematite/Pd_{100}, (**D**) Hematite/$Au_{25}Pd_{75}$, (**E**) Hematite/$Au_{50}Pd_{50}$ 및 (**F**) Hematite/$Au_{75}Pd_{25}$의 SEM 이미지이다.

도 3은 적철광/$Au_{50}Pd_{50}$ 큐브의 (A-E) TEM 이미지, (D 및 K) STEM-HAADF 및 (G-J 및 L-O) STEM-EDX 원소 매핑 분석 이미지이다.

도 4는 (A-F) 적철광/$Au_{50}Pd_{50}$ 큐브의 XPS 분석 결과를 나타내는 그래프이다; (A) 측량 스펙트럼 및 (B) Fe2p, (C) O1s, (F) Au4f-Pd3d 영역에 대한 확대 스펙트럼 (D) Hematite/Au Cubes의 Au4f에 대한 확대 스펙트럼 및 (E) Hematite/Pd 큐브의 Pd3d에 대한 확대 스펙트럼.

도 5는 (**a**) PVB-PB, (**b**) Hematite, (**c**) Hematite/Au_{100}, (**d**) Hematite/Pd_{100}, 및 (**e**) Hematite/Au_{50}-Pd_{50}의 XRD 패턴이다.

도 6은 (A) $NaBH_4$ 첨가 전후의 PNP의 UV-Vis 스펙트럼, (B, C 및 D) (B) 적철광/Au, (C) 적철광/Pd 및 (D) 적철광/$Au_{50}Pd_{50}$을 사용하여 30초마다 기록된 수용액에서 PNP의 환원, (E) ln(Ct/C0)과 반응시간(t)의 관계, (a) 적철광, (b) 적철광/Au, (c) 적철광/Pd, (d) 적철광/$Au_{25}Pd_{75}$, (e) 적철광/$Au_{50}Pd_{50}$ 및 (e) PNP용 적철광

/$Au_{75}Pd_{25}$, (F) NaBH4에 의한 PNP 환원을 위한 Hematite/$Au_{50}Pd_{50}$의 재사용 가능성을 나타낸 도면이다.

도 7은 Hematite/AuPd Alloy NSs에서 PNP의 촉매 환원 반응에 대한 가능한 메커니즘을 나타낸 도면이다.

도 8은 SEM 이미지(A-C) 및 PNP 환원 후 수확된 적철광/AuPd 합금의 SEM-EDX 원소 매핑 분석(D-F) 결과(10사이클 이후)를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 효과를 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0021] **<실시예>**

[0022] **1. PVP-PB 큐브의 합성**

[0023] 전형적인 절차에서, 3.75g의 PVP(Polyvinylpyrrolidone)를 자기 교반 하에 0.1M의 500mL HCl 용액에 첨가하였다. 균일한 용액을 얻은 후, $K_4[Fe(CN)_6]$(1.10g)을 여기에 첨가하고, 투명한 용액을 얻기 위해 추가로 30분 동안 교반을 계속하였다. 비이커를 알루미늄 호일로 밀봉한 다음 전기 오븐에 넣고 80℃에서 20시간 동안 가열했다. 가열 과정이 끝난 후 비이커를 꺼내 실온에 도달할 때까지 5시간 동안 방치하였다. 그 후, 침전물을 DI water와 에탄올로 여러 번 조심스럽게 세척하고 원심분리하여 모았다. 나중에 침전물을 에탄올에 분산시키고 열풍 오븐에서 밤새 80℃에서 건조시켰다.

[0025] **2. PB/AuCN, PB/PdCN 및 PVP-PB/AuCN-PdCN 큐브의 합성**

[0026] 정제된 50mg의 PB 큐브를 50mL의 탈이온수에 분산 및 초음파 처리하고 내용물을 워터 재킷 용기로 옮기고 알루미늄 호일로 밀봉한 다음, 부드럽게 교반하고 80° C를 적용했다. 나중에, Au 전구체 (또는) Pd 전구체 (또는) Au와 Pd 전구체의 혼합물($HAuCl_4$ (또는) Na_2PdCl_4 (또는) $HAuCl_4$ + Na_2PdCl_4; 전구체(들)의 최종 농도는 1.33 mM로 고정됨)의 분취량을 PB 큐브 용액에 적가했다. Au와 Pd 사이의 세 가지 다른 조성비($Au_{25}Pd_{75}$, $Au_{50}Pd_{50}$ 및 $Au_{75}Pd_{25}$)를 유지하고 그에 따라 해당 전구체의 최종 농도를 변경했다. 반응 혼합물을 온화한 교반 하에 60℃에서 1시간 동안 유지하였다. 갈바닉 변위 반응 후; Au 함량이 높은 재료는 짙은 녹색을 나타내고 Pd 함량이 높은 재료는 진한 파란색을 나타낸다. 생성물을 수집하고 탈이온수 및 에탄올로 여러 번 세척하고 에탄올에 분산시키고 열풍 오븐에서 80℃로 밤새 건조시켰다. 얻어진 생성물을 PVP-PB/Au_{100}CN, (또는) PVP-PB/Pd_{100}CN, (또는) PVP-PB/Au_{25}CN-Pd_{75}CN, (또는) PVP-PB/Au_{50}CN-Pd_{50}CN (또는) PVP-PB/Au_{75}CN-Pd_{25}CN으로 표기하였다.

[0028] **3. PB 큐브를 적철광 큐브로 변환**

[0029] 정제된 PVP-PB (또는) PVP-PB/Au_{100}CN (또는) PVP-PB/Pd_{100}CN (또는) PVP-PB/Au_{25}CN-Pd_{75}CN (또는) PVP-PB/Au_{50}CN-Pd_{50}CN (또는) PVP-PB/Au_{75}CN-Pd_{25}CN(비자성 및 청색 또는 짙은 녹색 또는 짙은 청색)을 세라믹 보트에 옮기고 머플로(muffle furnace)에서 공기 존재 하에 350℃에서 6시간 동안 열분해하여 적철광 (또는) 적철광/Au_{100} (또는) 적철광/Pd_{100} (또는) 적철광/$Au_{25}Pd_{75}$ (또는) 적철광/$Au_{50}Pd_{50}$ (또는) 적철광/$Au_{75}Pd_{25}$(자석 및 붉은 벽돌색)을 얻었다.

[0031] **4. 특성화**

[0032] FESEM 이미지는 JEOL JSM-7800F 장비로 기록되었다. TEM, STEM 및 STEM-EDS 이미지는 FEI TALOS F200X 장비로 기록되었다. XRD 프로필은 Smart Lab(Rigaku) 장비를 사용하여 기록되었다. XPS 스펙트럼은 ULVACPHI 5000 Versa Probe 장비로 기록되었다. ICP-OES Thermo Scientific iCAP 7000 시리즈 기기로 원소 조성을 분석했다. PNP 환원 반응은 200-500nm의 스캐닝 범위에 걸쳐 Shimadzu UV2550 분광광도계를 사용하여 모니터링되었다.

[0034] **5. p-니트로페놀(PNP)의 촉매 환원**

[0035] NaBH4 존재 하에서 제조된 촉매에 의한 PNP의 환원을 수행하여 촉매 활성 및 재활용 능력을 검증하였다. 환원 반응을 모니터링하기 위해, PNP(0.1mM)와 $NaBH_4$(0.02mM, 신선하게 제조된) 수용액의 3mL 사전 교반 혼합물을 광학 경로 길이가 1cm인 석영 큐벳에 취한 다음 촉매 분취량을 신속하게 도입했다. 즉시 UV-가시 흡수 스펙트럼을 30초 간격으로 기록하여 반응 혼합물의 급랭을 모니터링했다. 반응의 속도상수는 시간의 함수로서 400 nm에서 용액의 소멸로부터 측정되었다. 반응 후 복합체의 재사용 가능성을 연구하기 위해 촉매를 외부 자석으로 수확하고 적당량의 에탄올과 물로 세척한 후 후속 사이클에 사용했다. 촉매의 투여량 효과를 분석하기 위해 촉매의 양을 1~5 mg 범위에서 변화시켰다.

[0037] **<실험예>**

[0038] **1. 촉매의 표면 특성**

[0039] 갈바닉 변위(GD, galvanic displacement) 반응 동안, 용매화된 금속 양이온은 기질 또는 금속 클러스터를 환원제로 아연 도금하거나 기질 또는 금속 클러스터 표면 자체를 환원제로 사용함으로써 기질 또는 금속 클러스터의 표면에서 구체적으로 환원되었다; 이러한 접근 방식은 복합재 또는 바이메탈 NP의 성장으로 이어질 수 있다. 본 연구에서는 PB 큐브(기질) 분산 수용액에 Au와 Pd 금속 전구체($HAuCl_4$ + Na_2PdCl_4)의 혼합물을 도입하였다. 반응 용액의 성장 가능성은 다음과 같다: (i) PB 입방체에 모노메탈 Au 또는 Pd 증착, (ii) 용액에서 개별 바이메탈 AuPd 합금 또는 코어-쉘 NP 성장, (iii) 바이메탈 AuPd 합금 또는 코어-쉘 NP 증착 PB 큐브. 또한 바이메탈 NP 성장에 영향을 미치는 요인은 다음과 같다: (i) 첫 번째 금속의 증착에 의해 성장된 시드 클러스터의 표면은 두 번째 금속의 변위를 제한하므로 이종 금속 조성물의 성장이 방해받을 수 있다. (ii) 용매화물 금속 양이온(Au^{3+} 또는 Pd^{2+})-기판(PB) 상호 작용은 조심스럽게 피할 수 있는 기판에 단일 금속 증착물을 성장시키는 것을 선호한다. 이러한 문제는 위험한 환원제 및 안정화제의 도움으로 바이메탈 합금 또는 코어-쉘 NP의 솔루션 단계 합성에서 쉽게 무시할 수 있다. 현재의 경우, Au-Pd 합금의 성장과 PB 상의 증착이 동시에 일어날 것으로 예상된다. 또한, 산화된 PB 기판이 이용 가능하거나 산화된 PB의 유전층이 형성될 때까지 AuPd의 증착이 진행되어 전자 이동을 방해한다. 그럼에도 불구하고 GD 반응의 성장 메커니즘은 완전히 이해되지 않았다. 혼합 포텐셜 이론은 현재의 AuPd/PB 시스템을 구상하는 편리한 도구가 될 수 있다. 이 연구에 사용된 금속과 기판은 각각 Au, Pd 및 PB이며 산화 환원 전위(E°)에 따라 신중하게 선택되었다. [표 1]에 주어진 네 가지 경우는 양의 E°를 나타내며, 이는 네 가지 경우 모두 자발적인 반응이며 주변 전자 소스가 필요하지 않음을 나타낸다. 더욱이 양의 E° 값을 갖는 경우는 낮은 것보다 높은 자발성을 나타낸다. 또한 혼합 전위 이론을 기반으로 한다. 적절한 양의 E°를 갖는 금속 또는 기판이 자발적 증착을 가능하게 하는 GD 반응에 바람직하다.

표 1

[0040]

system	redox couple	E° (V)	E°_{cell} (V)[a]
Au/Fe	$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$ $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	+1.002 -0.44	+0.562
Pd/Fe	$PdCl_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd + 4Cl^-$ $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	+0.62 -0.44	+0.18
Au/Pd	$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl$ $Pd \rightarrow Pd^{2+} + 2e^-$	+1.002 +0.915	+1.917
Pd/Au	$PdCl_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd + 4Cl^-$ $Au \rightarrow Au^+ + e^-$	+0.62 +1.83	+2.45
[a]derived from the combination of the corresponding two distinct half-cell potentials given in a column headed with E° (V).			

[0041] 도 1은 PB, 모노메탈 및 바이메탈 NS 증착 PB 큐브의 SEM 이미지 및 SEM-EDX 분석을 보여준다. PVP에 의해 지원되는 용매열 합성(Solvothermal synthesis)은 균일한 크기(~ 1㎛) PB 큐브의 성장으로 이어졌다(도 1A). 금속 침전물이 없으면 표면이 매끄럽고 깨끗한다. 정제된 PB 큐브의 균질 용액은 GD 반응의 전구체로 사용되어 모노 및 바이메탈 Au, Pd 및 AuPd NS를 서로 다른 조성으로 증착했다. SEM 이미지에서 볼 수 있듯이(도 1B-1F); GD 반응 후 금속 침전물이 균일하고 완전하게 덮였다. 혼합 포텐셜 이론(표 1)에 기반한 예측이 이루어졌고 그 결과 균일하고 완전한 커버리지가 발생했다고 볼 수 있다. 또한, Au 또는 Pd 또는 AuPd 금속 침전물은 PB 입방체의 표면에서만 발생했으며 금속 침전물의 응집체/미립자는 PB 표면 외부에서 볼 수 없었다. 이는 GD 반응 동안 용액에서 개별 Au 또는 Pd 또는 AuPd NSs 성장이 없다는 명확한 증거이다. 조성 의존적 촉매 능력을 구별하기 위해; Au와 Pd 사이의 세 가지 다른 조성이 준비되었다(도 1D-F). SEM 이미지에서 유사하게 보이지만 색상 측면에서 물리적 모양이 다르다. Au 농도가 증가하면 진한 파란색에서 진한 녹색으로 이어진다. PVP-PB/Au_{50}CN-Pd_{50}CN의 SEM-EDX 분석(도 1G-I)은 사전에 Au 및 Pd 서명의 존재를 확인한다. 이후에 제안된 것을 도출하기 위해; 헤마타이트(Hematite) 지지 모노메탈 및 바이메탈 Au, Pd 및 AuPd 촉매, PB, PB/AuCN, PB/PdCN 및 PB/AuCN-PdCN은 공기의 존재 하에 6시간 동안 350℃에서 산화적 열분해에 노출되었다; 이들은 각각 적철광, 적철광/Au, 적철광/Pd 및 적철광/AuPd 합성물로 변환되었으며 해당 SEM 이미지는 도 2에 나와 있다. 열처리의 영향으로; 암청색의 PB는 벽돌색의 적철광으로 변했다. SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 복합재의 표면 거칠기는 열처리로 인해 증가하고 부피는 각각 감소했다. 물 분자 및 기타 불안정한 무기 종(예: -CN)의 손실은 이러한 부피 감소의 원인이었다. 또한, 열처리 동안; 금속 침전물은 적철광 표면에서 분리되지 않았다. 이러한 균질한 침전물은 열처리를 견디기에 충분한 강도를 가지고 있다.

[0042] 증착된 금속이 바이메탈인지 모노메탈 집합체인지, 바이메탈 AuPd가 합금인지 코어쉘인지 확인하는 단계; STEM, XPS 및 XRD 분석이 수행되었으며 도 3-5에 요약되어 있다. STEM-HAADF 이미지와 STEM-EDX 분석은 각각 재료의 결정성과 원소 구성을 노출하는 효과적인 특성화 도구이다. 적철광/$Au_{50}Pd_{50}$ 큐브의 TEM 이미지(도 3A-E)는 적철광의 입방체 모양, 균질하게 증착된 AuPd 입자 및 적철광 표면에 안정적인 고정을 나타낸다. 흥미롭게도 도 3E를 자세히 보면 정전류 증착된 바이메탈 AuPd 입자가 대비 차이에서 PB의 산화 분해 동안 적철광의 결정체 내부로 확산되었음을 시사한다. 적철광 부분은 회색으로 나타나고 AuPd 입자는 전자 밀도의 차이로 인해 어둡게 나타난다. 훨씬 선명하게; 열처리 동안 PB 표면 위에 고정된 AuPd 합금 NP는 적철광 결정에 매립되어 코어-쉘 구조로 이어졌다. 적철광에 의해 제공되는 "AuPd 조성 의존적 상승작용" 및 안정성과 관련하여 이러한 코어-쉘 구조의 AuPd-적철광 입자는 다양한 적용에 대해 효율적인 촉매로서 작용할 것이다. STEM-HAADF 이미지(도 3F) 는 합성물의 결정질 특성과 적철광/$Au_{50}Pd_{50}$ 큐브와 관련된 요소를 확인하는 해당 STEM-원소 매핑 분석(도 3G-J)을 보여준다. 또한, 적철광 결정에 내장된 단일 AuPd 입자에 대한 면밀한 분석(도 3K-O)은 코어-쉘 구조를 드러내고 있다. 적철광 껍질과 AuPd 코어 부분만 도 3L과 도 3M-N에서 각각 볼 수 있다. 도 3O는 겹쳐진 이미지이며 코어-쉘 구조를 보여준다. 원소 분석은 AuPd 시스템의 바이메탈 특성을 다음과 같이 추가로 밝혀냈다. 도 3M에서; Au 및 도 3N; Pd, Au 또는 Pd는 코어 또는 쉘처럼 보이지 않거나 분리되어 있다. 대신 원자적으로 혼합된 것처럼 보인다. 따라서 GD 반응 중에 AuPd 합금 NP가 PB에 증착되었다고 결론을 내릴 수 있다. 후속 열처리로 AuPd-Hematite 코어-쉘 구조가 생성되었다. 도 S1 및 S2는 각각 단일 금속 Hematite/Au 및 Hematite/Pd의 STEM 및 STEM-EDX 분석을 보여주며 GD 반응에 의한 단일 금속 Au 및 Pd의 성공적인 증착을 보여준다. 전반적으로 단일 및 이중 금속 복합재의 고순도 및 결정화도는 브라이트 필드(bright field) HAADF 이미지의 균일성에서 이해할 수 있다(도 3F, 3K). 또한 확대된 TEM 이미지(도 3B)는 복합재의 견고한 구조와 높은 표면 거칠기를 나타내며 열처리 후 놀라운 구조적 안정성을 암시한다. 또한 GD 반응에 의해 생성된 금속 침전물은 적철광 표면에서 식별할 수 있다.

[0043] XPS 분석은 모노 및 바이메탈 Hematite/Au, Hematite/Pd 및 Hematite/AuPd 복합 재료의 표면 화학을 조사하기 위해 수행되었다. 측량 스펙트럼(도 4A)은 Hematite/Au_{50}-Pd_{50} 합성물에서 C, O, Fe, Au 및 Pd 원소의 확인을 나타낸다. 또한 단일 금속 및 이중 금속 침전물의 화학적 상태를 밝히기 위해 코어 레벨 XPS 스펙트럼을 기록하고 디컨볼루션했다. 이는 도 4B 및 C(Fe2p 및 O1s), 도 4D(단일 금속 Au4f), 도 4E(단일 금속 Pd3d) 및 도 4F(이중 금속 Au4f-Pd3d)에 요약되어 있다. 도 4B에서 설명한 것처럼 Fe2p3/2 및 Fe2p1/2의 전자 결합 에너지 값은 각각 711.3 및 724.8 eV이며 Fe3+의 전자 결합 에너지 값에 대해 신뢰할 수 있다. 또한 결합 에너지 값 717.2 eV에서 Fe2p3/2의 위성 쉐이크업 피크가 확인되며 이는 Fe3+의 특징적인 전자 구조이며 Fe2+가 미리 점유되어 있음을 나타낸다. FeO 및 Fe2+와 같은 수반되는 환원 상태는 de-convoluted XPS 스펙트럼에서 확인되지 않았으

며, 이는 Fe3O4 또는 FeO가 없는 강자성 가능성에 기인할 수 있다. 또한, O1s 레벨(도 4C)은 두 개의 피크로 디컨볼루션되었다. 528.6 및 530.7eV. 528.6eV에서 확인된 피크는 적철광 상에서 구별되는 산소 피크이며, 531.7eV에서 확인된 또 다른 피크는 적철광 표면 결합 OH 종에 기인한다. 모노 및 바이메탈 Au4f 및 Pd3d 스펙트럼은 또한 합금인지 코어-쉘인지 구별하는 측면에서 원자간 혼합을 나타내기 위해 디컨볼루션되었다. Hematite/Au의 de-convoluted Au4f 스펙트럼(도 4D)은 82.4 및 86.0 eV에서 두 개의 피크를 나타내고 각각 Au4f7/2 및 Au4f5/2 에너지 수준으로 위탁되었다. 마찬가지로 Hematite/Pd의 de-convoluted Pd3d 스펙트럼(도 4E)은 336.5 및 341.9 eV에서 두 개의 피크를 나타냈으며 각각 Pd3d5/2 및 Pd3d3/2 에너지 수준으로 지정되었다. Hematite/$Au_{50}Pd_{50}$의 바이메탈 Au4f-Pd3d 영역도 도 4F에 표시된 것처럼 디컨볼루션되었으며 Au4f 영역은 82.9 및 86.2 eV에서 두 개의 피크를 나타내며 Au4f7/2 및 Au4f5/2 결합 에너지 값에 할당된다. Pd3d 영역도 역시 336.2 및 341.5 eV에서 두 개의 피크를 나타냈으며, 이는 각각 Pd3d5/2 및 Pd3d3/2 에너지 수준으로 지정되었다. 알 수 있는 바와 같이, 단일 금속 Au 및 Pd 결합 에너지 값은 모두 이중 금속 AuPd 결합 에너지 값과 일치하지 않았다. 특히 Hematite/$Au_{50}Pd_{50}$의 Au 및 Pd 영역 모두에서 양의 변화가 나타났다. 이러한 경향은 Au 또는 Pd와 코어-쉘 AuPd NS의 단일 금속 혼합물이 존재하지 않는다는 것을 시사한다. 상 분리로 인해 Au4f 및 Pd3d 값은 표준 값과 일치해야 한다. 대조적으로, 관찰된 양의 이동은 원자적으로 혼합된 Au 및 Pd 상에서 발생했음에 틀림없다. 따라서 Hematite/$Au_{50}Pd_{50}$의 AuPd NSs는 바이메탈 합금 구조를 가지고 있음을 확인하였다.

[0044] 또한, 준비된 재료의 결정질 특성을 XRD 분석으로 조사했으며 그 패턴은 도 5에 요약되어 있다. 도 5a는 PB 큐브에 대한 JCPDS 카드 번호 73-0687에 따른 특징적인 회절 피크를 나타내며 이는 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ [공간 그룹: Fm3m(no. 225)]의 순수한 면심 입방체(fcc) 상으로 식별된다. 또한 PB 큐브의 순도는 불순물로 인한 추가 피크가 없어 매우 순도가 높았다. 이어서, 열처리된 PB; Hematite는 또한 육각형 Hematite 상(도 5b)과 잘 맞으며 JCPDS 카드 번호: 33-0664와 일치한다. 적철광 상(α-Fe_2O_3) 외에도 α-FeOOH, Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3 및 기타 무기 이온 피크와 같은 가능한 부산물/불순물도 존재하지 않았다. 모노 및 바이메탈 Au, Pd 및 AuPd NS(도 5c-e)를 로드한 후, Au(도 5c), Pd(도 5d) 및 AuPd 합금(도 5e)으로 인한 추가 회절 피크는 Au의 표준 fcc(JCPDS 카드 번호: 04-0784) 및 Pd의 표준 fcc(JCPDS 카드 번호: 65-2871)에 따라 나타났다.

[0045] ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) 분석에서, Hematite/Au_{100}, Hematite/Pd_{100}, Hematite/Au_{25}-Pd_{75}, Hematite/Au_{50}-Pd_{50} 및 Hematite/Au_{75}-Pd_{25}에서 Fe, Au 및 Pd의 원자 조성은 75.5%: 27.5%, 39.9%: 60.1%, 88.26%: 7.67-4.06%, 87.2%: 8.57-4.17% 및 84.44%: 12.5-2.9%로 확인되었으며, 이는 Au, Pd 및 AuPd NP가 Hematite Cube의 표면에 성공적으로 로드되었음을 의미한다. 또한, 세 개의 AuPd 합금 샘플의 Au와 Pd 사이의 원자% 조성은 65.3:34.7; $Au_1Pd_{0.53}$, 67.2:32.8; $Au_1Pd_{0.48}$ 및 81.1:18.9; $Au_1Pd_{0.23}$로 확인되었다. STEM, XPS, XRD 및 ICP-OES 분석은 PB 큐브가 고상 순도의 산화 분해를 통해 적철광 큐브로 성공적으로 변환되었음을 보여준다. 또한 모노 및 바이메탈 Au, Pd 및 AuPd NP는 코어-쉘 구조를 얻기 위해 적철광 결정에 생산적으로 매립되었다.

[0047] **2. p-니트로페놀의 촉매 환원**

[0048] p-니트로페놀(PNP)의 촉매 환원은 단일 금속 Au 및 Pd에 대한 현재의 이중 금속 AuPd 시스템의 촉매 활성을 나타내기 위한 모델 시스템으로 신중하게 선택되었다. PNP는 농업 및 산업 공정에서 발생하는 폐수에서 환경 오염 물질로 잘 알려져 있기 때문에 PNP가 해당 아미노 형태로 환원되면; p-아미노페놀(PAP)은 이전보다 독성이 500배 적고, 파라세타몰(paracetamol) 및 염료와 같은 유도체를 얻기 위해 활용될 수 있다. 우선, PNP의 촉매 환원은 25℃에서 $NaBH_4$의 존재 하에 수행되었다. PNP의 물리적 외관은 밝은 황색을 띠고 도 6A(a)에 표시된 것처럼 UV-가시 스펙트럼에서 317nm에서 강한 흡수를 전달하는 특징적인 스펙트럼 거동을 가지고 있다. PNP가 $NaBH_4$와 혼합되면 nitrophenolate의 형성으로 인해 색상이 즉시 진한 노란색으로 변하고 도 6A(b)에 표시된 것처럼 UV-Visible 스펙트럼에서 흡수 최대값이 400nm에 집중되었다. 니트로페놀레이트 용액의 안정성과 $NaBH_4$의 촉매 활성(있는 경우)은 흡수 거동의 소멸 여부를 관찰하여 테스트했다. 스펙트럼 거동은 8시간 이상의 검사 동안 방해받지 않고 유지되었으며 나노물질 기반 촉매가 없는 경우 $NaBH_4$가 p-니트로페놀레이트 이온을 감소시키는 촉매 역할을 하지 않음을 시사한다.

[0049] 모노 및 바이메탈 Au, Pd 및 AuPd 촉매를 도입한 후, 반응 혼합물의 색상은 흡수 피크 최대값의 감소와 관련하

여 점차적으로 표백되었으며 결과는 30초마다 시간에 따른 UV-가시 스펙트럼을 기록하여 요약하고 도 6B-C: 적철광/Au, 6B; 적철광/Pd, 6C; 적철광/$Au_{50}Pd_{50}$, 6D, 교정 플롯(도 6E) 및 재사용성 검증(도 6F)과 함께 표시한다.

[0050] 모노메탈 및 바이메탈 시스템에 대한 반응 속도 상수(k) 값은 보정 플롯에서 도출되었으며, mono-metallic Hematite/Au (120 s; k = 4.9400×10^{-2} s^{-1}), Hematite/Pd (90 s; k = 5.0200×10^{-2} s^{-1}), bi-metallic Hematite/Au25Pd75 (60 s; k = 5.7900×10^{-2} s^{-1}) 및 Hematite/Au75Pd25 (60 s; k = 9.5600×10^{-2} s^{-1}) 촉매에 비하여 Hematite/$Au_{50}Pd_{50}$(60s; k = 9.5695×10^{-2} s^{-1})에 대해 상대적으로 더 높은 'k' 값이 얻어졌다. 도 6D에서 볼 수 있듯이 400nm에서 피크 최대값이 빠르게 소멸되었으며 동시에 약 300nm에서 새로운 피크가 나타났으며 이는 PNP의 성공적인 감소 및 해당 PAP의 생성을 나타낸다. PVP-PB, Hematite 및 상업용 Pd/C-20% 촉매의 촉매 효율을 검증하기 위해 제어 실험을 수행했다. Hematite/$Au_{50}Pd_{50}$ 성능을 최근 보고된 관련 연구와 비교했다(표 2).

표 2

[0051]

Catalysts	$C_{(nitrophenol)}$ (mM)[a] PNP	C_{metal} (mM)[b]		Catalyst (mol %)	C_{NaBH4} (mM)[c]	k_{app}(10^{-2} s^{-1})[d]	References[e]
Hematite/Au	0.1	1.33		13.3	0.02	4.94	Here
Hematite/Pd	0.1	1.33		13.3	0.02	5.02	Here
Hematite/$Au_{25}Pd_{75}$	0.1	1.33		13.3	0.02	5.79	Here
Hematite/$Au_{50}Pd_{50}$	**0.1**	**1.33**		**13.3**	**0.02**	**9.56**	**Here**
Hematite/$Au_{75}Pd_{25}$	0.1	1.33		13.3	0.02	9.56	Here
Pd/C (20% Alfa Aesar)	0.1	-		-	0.02	3.15	Here
Hematite-Ag	0.1	1.33		1.33	0.02	1.00	[1]
Pd/Au@g-C_3N_4-N	0.71	11.28		15.88	71.0	1.318	[29]
12%Pd@Fe_2O_3	0.1	0.015		0.15	-	4.90	[30]
rGS/Fe_2O_3-Pd/NCS	2.39	-		-	0.440	9.78	[31]
SPB-PS/Pd	0.1	0.000 366		0.366	10.0	0.441	[32]
Pd/ReS_2	0.1	0.2		2	100	0.84	[33]
Ru/ReS_2	0.1	0.2		2	100	2.31	[33]
Au/ReS_2	0.1	0.2		2	100	0.53	[33]
Au-Pd structures	0.01	0.001		0.1	0.01	0.012	[34]
Al_2O_3/Pd	0.1	0.008 48		8.48	0.000 132	0.920	[35]

[a]C: concentration of PNP. [b]C_{pd}: concentration of Palladium. [c]C_{NaBH4}: concentration of Sodium borohydride. [d]k_{app}: apparent rate constant. [e]Data were given or calculated in the respective papers; some data were not obtained.

[0052] 그리고 통제된 실험은 표적 적철광/$Au_{50}Pd_{50}$ 촉매보다 더 낮은 'k' 값을 갖는 것으로 밝혀졌다. 또한 PVP-PB 및 Hematite 큐브는 PNP의 완전한 환원을 달성하지 못한 반면, 상업용 Pd/C 촉매는 150초 이내에 환원을 완료했으며 3.152×10^{-2} s^{-1}의 'k' 값을 나타냈다. 또한 의사 1차 반응 속도 상수를 계산하기 위해; 시간 t에서 PNP의 광학 밀도는 "Ct"로 표시되고 t = 0에서 PNP 혼합물의 초기 광학 밀도는 "C0"으로 지정된다. "Ct/C0" 값에서 상대 강도 감소 값을 도출하고 보정 플롯을 시간에 대해 플롯했다. 그 후 선형으로 맞춰진 기울기에서 'k' 값을 얻었다. 2mg/mL의 촉매량을 고정한 후 준비된 단일 및 이중 금속 나노물질에 대한 환원 반응을 수행하기 위한 촉매 최적화 플롯을 도출했다. 실험 후 재사용 가능성을 검증하는 것 외에도 사용된 Hematite/$Au_{50}Pd_{50}$ 촉매를 외부 자석으로 수확하고 물과 에탄올로 충분히 세척한 후 결과적으로 10회 사용하였다. 촉매가 자기적으로 활성이기

때문이다. 도 6F에서 볼 수 있듯이 10회 연속 사이클 후에도 평균 99.54%의 안정적인 전환 응답이 달성되었으며 이는 Hematite/$Au_{50}Pd_{50}$ 촉매의 뛰어난 안정성을 보여준다. AuPd 시스템을 로딩한 후에도 현재의 헤마타이트 고체 지지체 시스템은 여전히 촉매 분리에 대해 효율적인 자기 반응을 발휘한다.

[0054] **3. PNP 환원 반응 메커니즘**

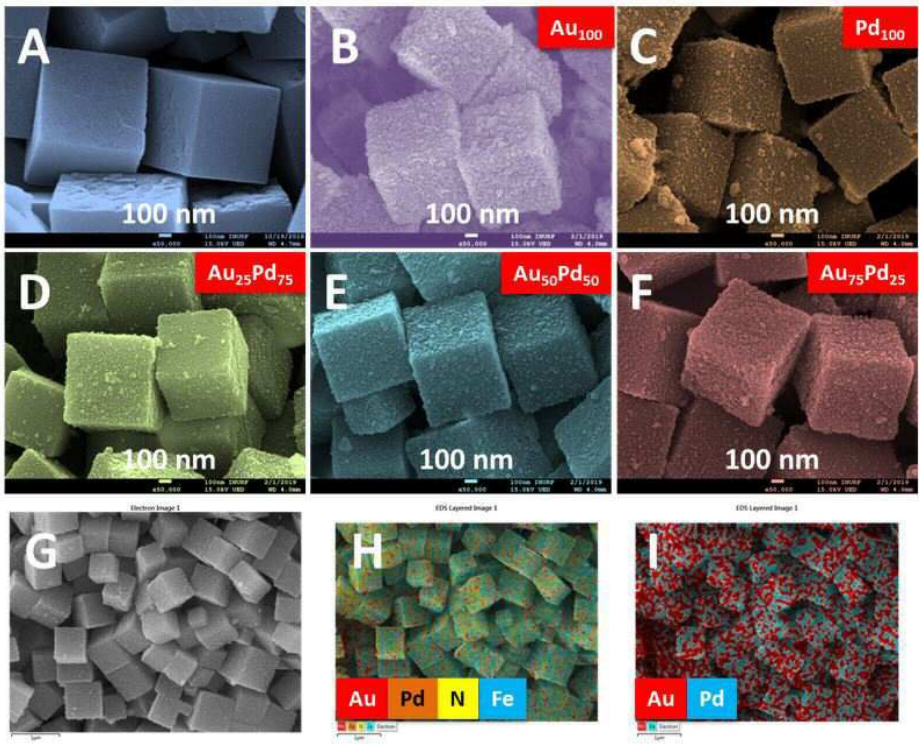
[0055] PNP에 적합한 촉매 환원 메커니즘(도 7)과 바이메탈 AuPd 시스템과 관찰된 시너지 효과에 대해 자세히 설명해야 한다. 먼저, 준비된 물질의 물리적 안정성과 관련하여 촉매 실험 및 재사용성 연구 전반에 걸쳐 다음과 같이 정당화된다. 모노 및 바이메탈 Au, Pd 및 AuPd NS의 PB 기판에 대한 증착은 정전류 증착에 의해 촉진되었으며 구동력은 PB와 Au(또는) Pd 또는 AuPd 사이의 화학적 상호 작용이므로 높은 안정성과 내구성이 달성되었다. 현재의 경우, 단일 금속 Au 및 Pd NS와 이중 금속 AuPd NS는 BH4-에서 Hematite 큐브로 전자를 전달하는 촉진자 역할을 한다. BH4- 이온의 친핵성 성질이 원인이었다. Hematite/Au 및 Hematite/Pd 촉매에 대한 Hematite/AuPd의 향상된 촉매 활성은 두 가지 주요 단계를 포함한다. 이러한 상황에서 바이메탈 Hematite/AuPd 촉매의 Hematite 부분(쉘)은 PNP를 수용하기 위한 고체 지지체 역할을 하며, PNP의 산화 분해 동안 Hematite의 결정체 내부로 확산된 실제 촉매 AuPd(코어)를 수용한다. PB는 흡착된 PNP의 촉매 환원에 안전하고 적극적으로 참여한다. 또한 적철광 껍질의 다공성은 PNP의 감소에 따른 확산 및 흡착에 대한 추가 이점이다. 또한 Hematite의 본질적인 반도체 특성은 전자 전도에 대한 추가 이점이다. 또한 "$Au_{50}Au_{50}$" 합금 구성을 식별할 수 있는 단일 및 이중 금속 Au, Pd 및 AuPd 서로 다른 구성($Au_{25}Pd_{75}$, $Au_{50}Pd_{50}$ 및 $Au_{75}Pd_{25}$) 시스템 간의 작동 시너지 효과는 효율적인 촉매를 사용하는 데 가장 적합하다('k' 값 측면에서). 도 7은 $NaBH_4$가 있을 때 PNP가 PAP로 촉매 환원되는 그럴듯한 메커니즘을 나타낸다. 처음에는 BH_4^-와 PNP 이온이 Hematite/AuPd 촉매 표면에 확산 및 흡착되었다. 그 후, BH_4^-와 물 사이의 상호 작용으로 인해 H_2의 느린 방출이 발생하고, 방출된 H_2는 촉매 외부에 흡착되어 충격으로 AuPd-H 결합을 형성하게 된다. H-H 결합의 분해가 일어난다. 그 후 BH4-는 PAP의 변환이 발생한 Hematite/AuPd에 고정된 PNP에 전자를 전달한다. 후속 중간 성형 단계는 도 7에 요약되어 있다. 적철광 결정체에 안전하게 내장된 더 작은 크기의 AuPd 합금 NS는 적철광 껍질을 통해 전자 밀도를 표면과 분산시키는 데 중요한 역할을 했다. 따라서 촉매 환원 반응에 적극적으로 기여하고 단일 금속 Hematite/Au 및 Hematite/Pd 촉매 시스템에 대해 상승적인 촉매 활성을 나타냈다. 또한, 본 촉매 시스템의 일함수는 다음과 같다. 적철광(5.5eV), Au(5.45eV) 및 Pd(5.22eV) 따라서 Pd의 더 높은 일함수로 인해; 전달된 전자는 Pd 표면에 축적되는 경향이 있으므로 적철광으로 튕겨 나가는데 더 적은 에너지가 필요하므로 강력한 전자 소스로 작용한다. 더욱이, Au NS는 $-NO_2/-NH_2$ 그룹에 더 많은 친화력을 가지고 있다. 따라서 촉매 환원 반응 후에 PAP 탈착은 모노 메탈 Au 표면에서 느려진다. 그러나 AuPd 합금 시스템에서는; Au 및 Pd NS는 충격으로 원자적으로 혼합되었으며, 높은 일함수를 가진 Pd 원자는 효율적으로 PNP를 촉매화하고 동시에 인접한 Au 표면을 갱신하여 모두 단일 금속 Au 및 Pd NS에 대해 시너지 촉매 활성을 초래한다.

[0057] **4. 촉매 회수 및 재사용성**

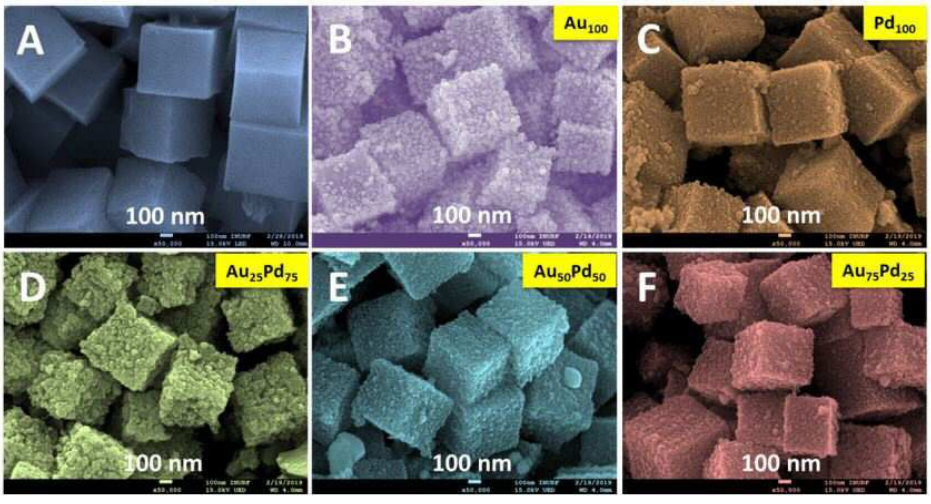
[0058] 자기적으로 긍정적인 촉매 시스템을 적용하는 고유한 장점은 쉬운 분리 및 정제 공정이다. 산업적 관점에서 촉매 비용을 낮추는 데 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 Hematite가 자기 활성을 띠기 때문에 외부 자석을 이용하여 촉매를 수확하고 물과 에탄올로 세척하였다. Hematite/AuPd 촉매의 자기 권위(magnetic authority)는 도 6F에 기록된 대로 평균 99.54%의 안정적인 변환 효율로 쉽게 인식되었다. 재활용 공정 후 촉매의 표면 형태 및 결정화도의 변형/분해/손실 정도를 밝히기 위해 도 8과 같이 SEM 이미지 및 SEM-EDX 연구를 수행했다. SEM 이미지(도 8A-C)는 유지된 크기, 모양 및 표면 로드 AuPd NS의 측면에서 적철광/AuPd 촉매의 안정성과 내구성을 입증하고 있다. AuPd NS 사이의 표면 거칠기와 작은 응집에는 사소한 손실이 있으며 10개의 후속 사이클 후에 성능이 저하되었다. 게다가, SEM-EDX 연구(도 8D-F)는 촉매 원소(Fe, Au 및 Pd)의 활성 존재를 확인하고 재사용 프로세스 동안 무시할 수 있는 촉매 손실이 명백하며, 이러한 무시할 수 있는 촉매 손실은 정전류적으로 증착된 AuPd NS는 환원 반응 동안 적철광 표면에서 침출되지 않았다. 요약하면, 재사용성 연구 중에도 10개의 후속 사이클 이후에도; 개발된 Hematite/AuPd 촉매는 물리적으로 안정적이며 산업용 재사용 및 내구성 있는 실용적인 응용 분야에 더 적합하다.

도면

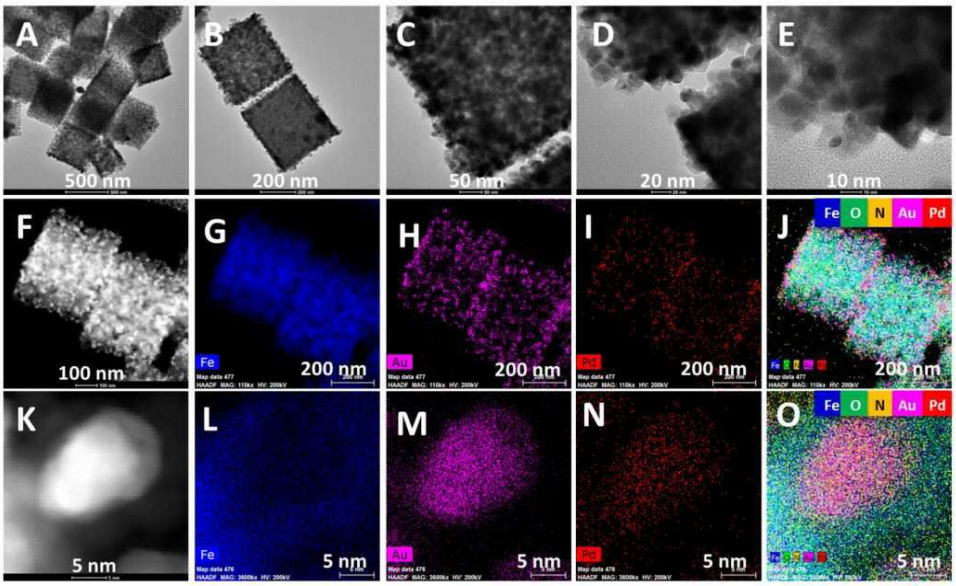
도면1


A
100 nm
B
Au100
100 nm
C
Pd100
100 nm
D
Au25Pd75
100 nm
E
Au50Pd50
100 nm
F
Au75Pd25
100 nm
G
H
Au
Pd
N
Fe
I
Au
Pd

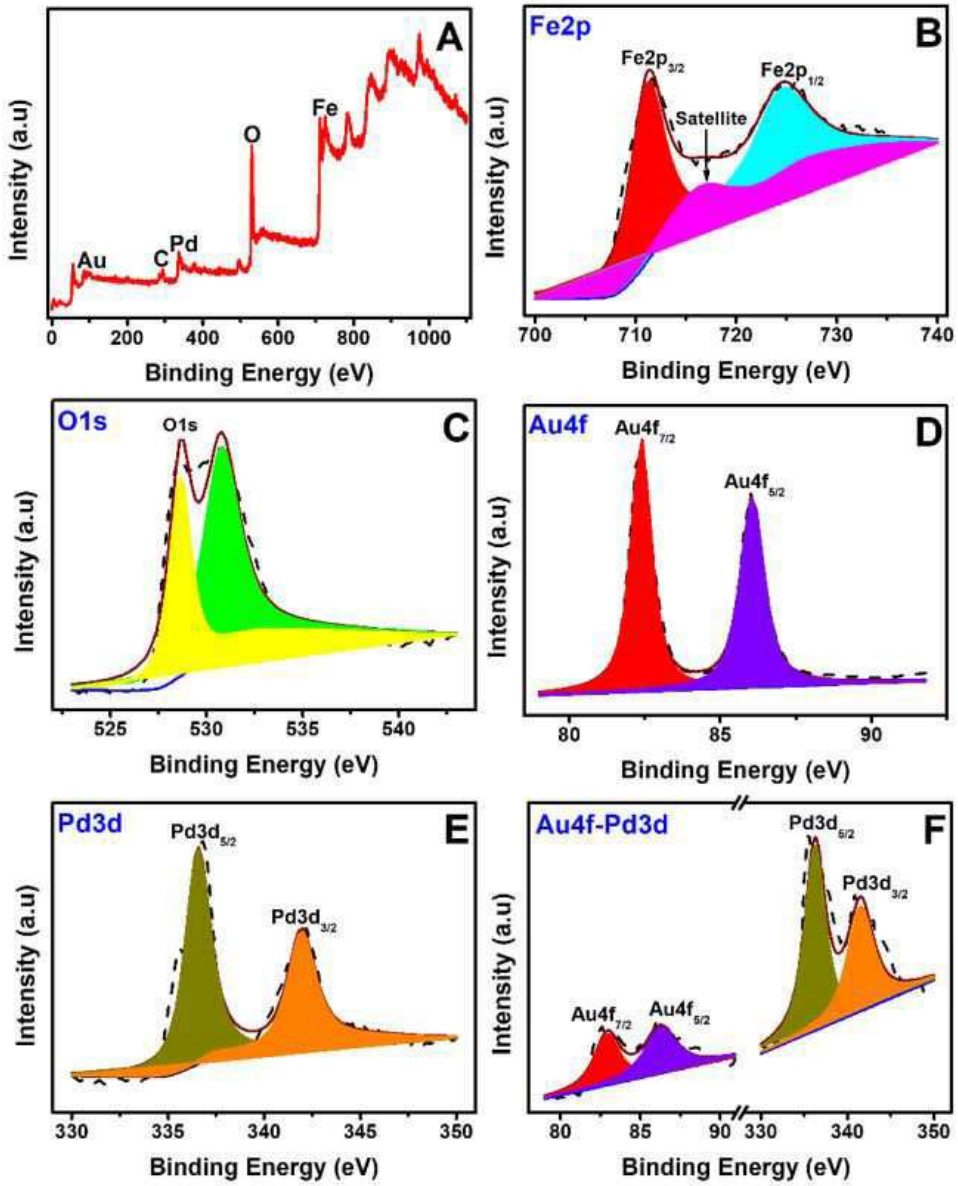
도면2


A
100 nm
B
Au100
100 nm
C
Pd100
100 nm
D
Au25Pd75
100 nm
E
Au50Pd50
100 nm
F
Au75Pd25
100 nm

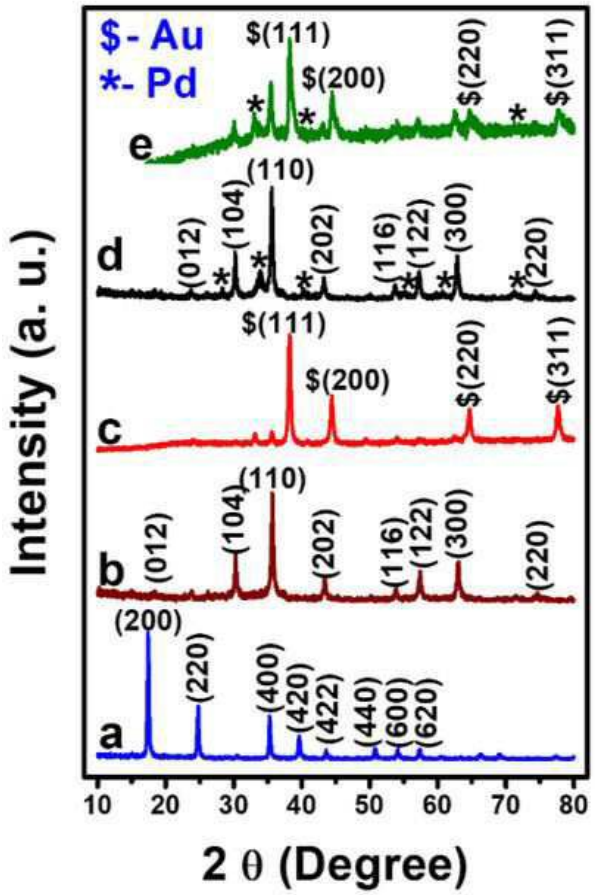
도면3


A
500 nm
B
200 nm
C
50 nm
D
20 nm
E
10 nm
F
100 nm
G
Fe
200 nm
H
Au
200 nm
I
Pd
200 nm
J
Fe O N Au Pd
200 nm
K
5 nm
L
Fe
5 nm
M
Au
5 nm
N
Pd
5 nm
O
Fe O N Au Pd
5 nm

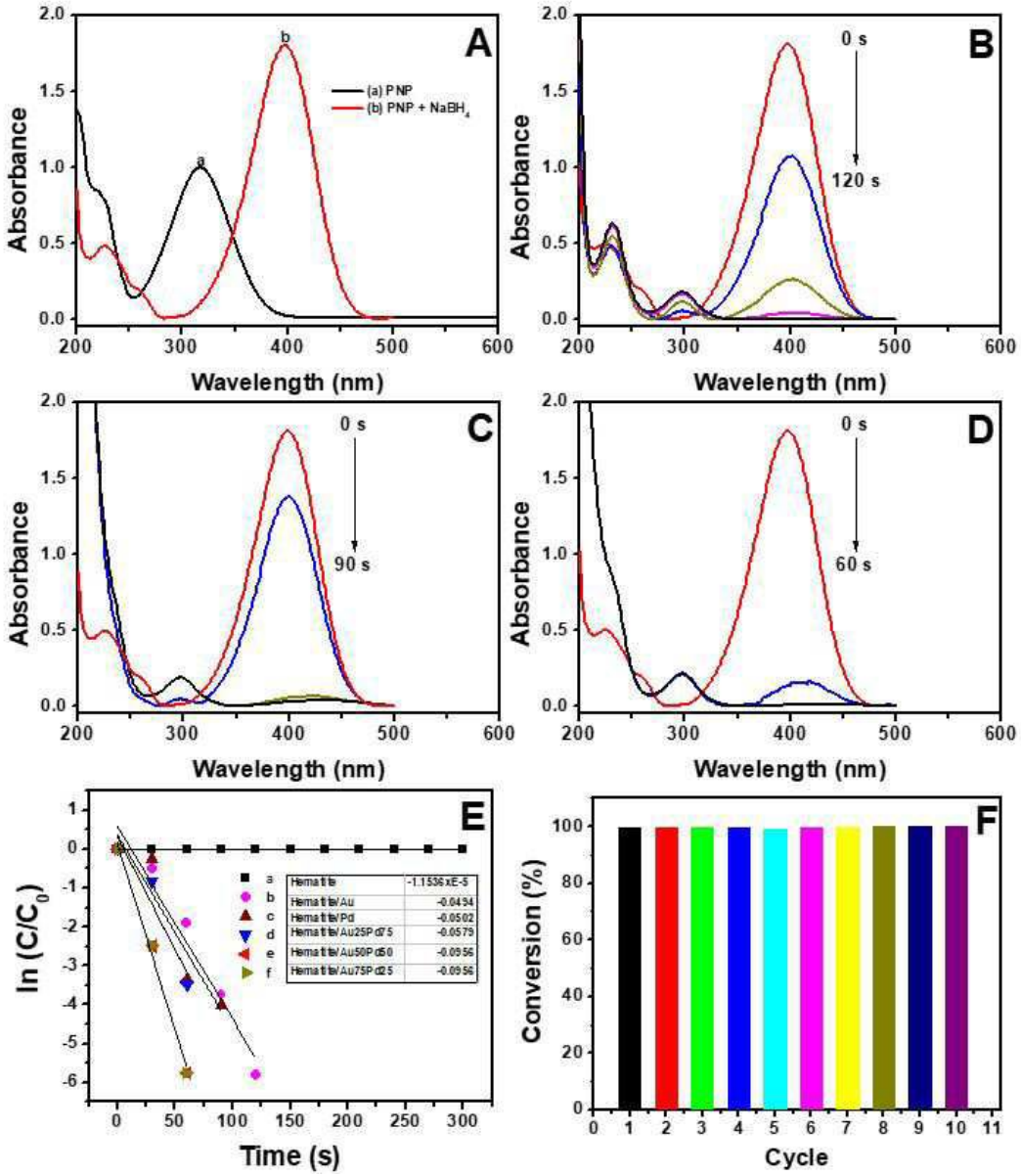
도면4


A
Au
C
Pd
O
Fe
Intensity (a.u)
Binding Energy (eV)
B
Fe2p
Fe2p3/2
Satellite
Fe2p1/2
C
O1s
D
Au4f
Au4f7/2
Au4f5/2
E
Pd3d
Pd3d5/2
Pd3d3/2
F
Au4f-Pd3d

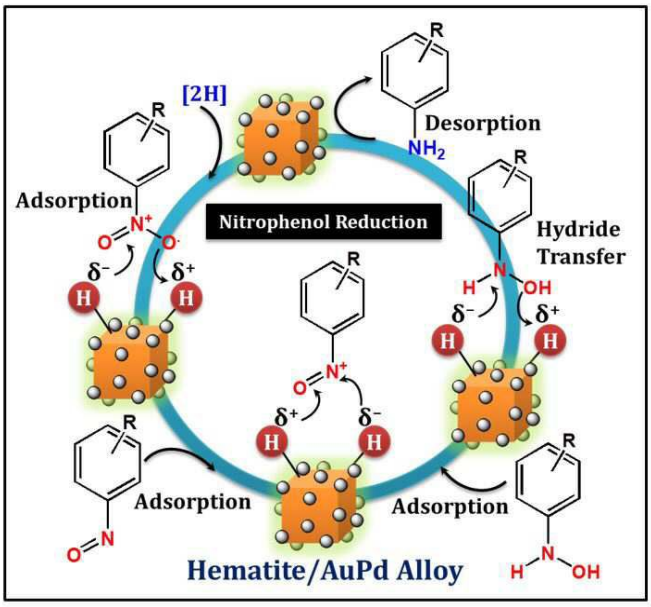
도면5


$- Au
*- Pd
$(111)
$(200)
$(220)
$(311)
e
(110)
(012)
(104)
(202)
(116)
(122)
(300)
(220)
d
$(111)
$(200)
$(220)
$(311)
c
(110)
(012)
(104)
(202)
(116)
(122)
(300)
(220)
b
(200)
(220)
(400)
(420)
(422)
(440)
(600)
(620)
a
Intensity (a. u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2 θ (Degree)

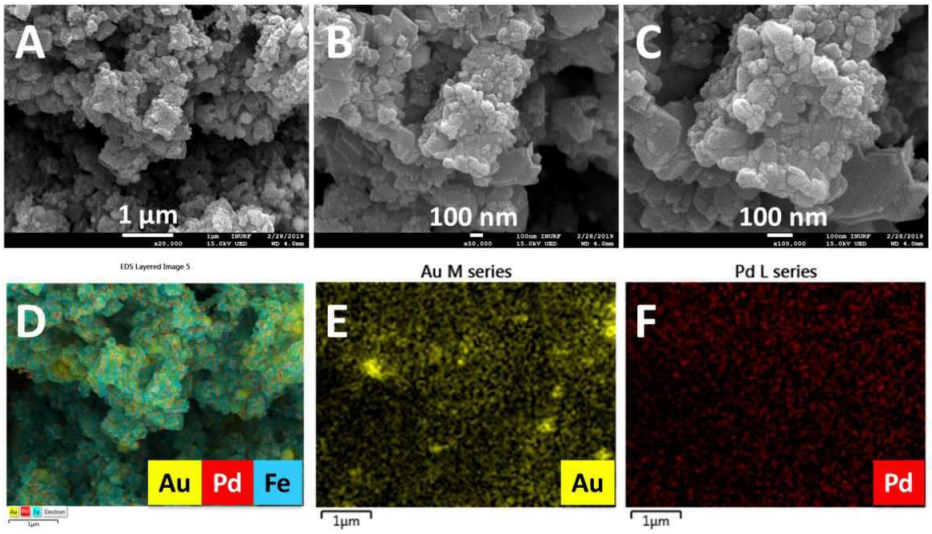
도면6


A
(a) PNP
(b) PNP + NaBH4
Absorbance
Wavelength (nm)
B
0 s
120 s
C
90 s
D
60 s
E
ln (C/C0)
Time (s)
Hematite -1.1536xE-5
Hematite/Au -0.0434
Hematite/Pd -0.0502
Hematite/Au25Pd75 -0.0579
Hematite/Au50Pd50 -0.0556
Hematite/Au75Pd25 -0.0556
F
Conversion (%)
Cycle

도면7


[2H]
Desorption
Adsorption
Nitrophenol Reduction
Hydride
Transfer
Adsorption
Adsorption
Hematite/AuPd Alloy

도면8


A
1 μm
B
100 nm
C
100 nm
D
Au
Pd
Fe
Au M series
E
Au
1μm
Pd L series
F
Pd
1μm