



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0005218

(43) 공개일자 2016년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/20 (2006.01) *B01J 19/00* (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01) *B01J 31/26* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0083512

(22) 출원일자 2014년07월04일

심사청구일자 2014년07월04일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 11호 12 (송도동)

(72) 발명자

이창연

대전 유성구 배울2로 78, 602동 901호 (관평동, 운암네오미아)

(74) 대리인

차준용

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 금속 유기 골격체를 이용한 저온 일산화탄소 산화반응 촉매

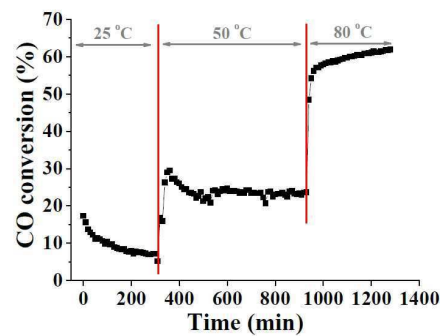
(57) 요약

본 발명은 금속 유기 골격체를 이용한 저온 일산화탄소 산화반응 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 일산화탄소(CO)의 산화반응에 특이적인 촉매활성을 갖는 코발트(Co) 금속이 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF)를 일산화탄소(CO) 산화반응의 촉매로 사용함으로써, 200℃ 이하의 저온에서 일산화탄소(CO)를 이산화탄소(CO₂)로 효율적으로 산화시킬 수 있는 방법, 및 이러한 방법에 사용되는 금속 유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF) 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1

✓ Sample : Co_0.1 g

➤ Vacuum annealing : 250 °C, 12 hr
➤ CO oxidation : 30 °C → 200 °C
(Under 1 wt% CO contained Air condition)



명세서

청구범위

청구항 1

금속으로서 코발트(Co)가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF)를 촉매로 사용하여, 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코발트(Co)가 결합된 다공성 금속 유기 골격체는 Co-MOF-74, Co-bio-MOF-11, Co-PCN-222, Co-PCN-9, Co-PCN-17, Co-ZIF-9, Co-ZIF-67, Co-STA-12 및 Co3BTC2로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 코발트(Co)가 결합된 다공성 금속 유기 골격체는 Co-MOF-74인 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 Co-MOF-74는 2,5-다이하이드록시 테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid) 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 반응물로 하여 제조되는 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 일산화탄소(CO)의 산화반응은 25~200℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 일산화탄소(CO)의 산화반응은 25℃에서 200℃까지 온도를 순차적으로 승온시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 일산화탄소(CO)의 산화반응은 25℃에서의 전환율이 5% 이상인 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소

(CO)를 산화시키는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 일산화탄소(CO)의 산화반응은 50℃에서의 전환율이 20% 이상인 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 일산화탄소(CO)의 산화반응은 80℃에서의 전환율이 50% 이상인 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 코발트(Co)가 결합된 다공성 금속 유기 골격체는 진공 어닐링(Vacuum annealing) 처리된 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 방법에 사용되는 것으로, 코발트(Co) 금속이 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF)를 포함하는 저온 일산화탄소(CO) 산화반응용 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 금속 유기 골격체를 이용한 저온 일산화탄소 산화반응 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 일산화탄소(CO)의 산화반응에 특이적인 촉매활성을 갖는 코발트(Co) 금속이 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF)를 일산화탄소(CO) 산화반응의 촉매로 사용함으로써, 200℃ 이하의 저온에서 일산화탄소(CO)를 이산화탄소(CO₂)로 효율적으로 산화시킬 수 있는 방법, 및 이러한 방법에 사용되는 금속 유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF) 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

금속 유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF)는 PCPs(Porous Coordination Polymers)라고도 불리는 것으로, 유기-무기 혼성(Hybrid)의 결정성 고체 화합물이다. 이러한 MOF는 마치 유기 고분자처럼 화학적인 결합에 의한 SBUs(Secondary Building Units)의 연속적인 연결로 이루어져 있다.

[0003]

MOF는 다공성의 결정 구조를 가진다는 점에서 제올라이트(Zeolite)와 유사하지만 금속 클러스터(Metal cluster)와 유기 다리 리간드(Organic bridging ligand)의 조합으로 무한대의 다양한 구조와 물성을 지닌 결정을 만들 수 있다는 점에서 제올라이트보다 그 응용 분야가 매우 넓다. 또한 MOF는 제올라이트의 약 10배에 이를 정도의 넓은 표면적을 지닌다.

[0004]

구체적으로, MOF는 "구조의 다양성"이라는 막강한 무기를 지니는데, 금속의 종류에 따라, 같은 금속이라 하더라도 Building unit이 되는 클러스터가 어떤 형태이냐에 따라 구조가 달라지며, 유기 리간드의 모양이나 길이에

따라서도 만들어질 수 있는 구조가 천차만별이다.

[0005] 이러한 구조의 다양성은 부수적으로 넓은 표면적(m^2/g), 다양하면서도 일정한 기공 크기를 구현케 하며, 대부분 이를 조절하여 필요한 곳에 응용을 하게 된다.

[0006] 또한, MOF는 "구조의 안정성"이라는 장점을 지니는바, 대부분의 유기용매에 대해 안정하며, 400°C 까지 열을 가해도 그 안정된 구조를 유지한다. 또한 진공 상태에서는 반영구적으로 안정하여, 충전지가 500회 이상의 수많은 충방전을 반복하듯 수소나 메탄 같은 연료가 되는 기체를 수백 회 저장 및 방출할 수 있다.

[0007] 아울러, MOF는 다른 다공성 물질보다 부피 대비 가벼운 중량을 지니며, 적당한 조건만 적용하면 One step으로 쉽게 합성해낼 수 있는 장점도 지닌다.

[0008] MOF는 전술한 장점들로 인해 다양한 분야에 응용될 수 있다. 대표적으로, MOF는 기체 저장의 용도로 사용될 수 있는바, H_2 , CO_2 , CH_4 , SF_6 , O_2 등의 혼합기체를 그 어떤 다공성 물질보다도 선택적으로 대량 저장할 수 있다. 특히 MOF는 대체 에너지로서 주목 받고 있는 H_2 에 대한 저장 물질로 큰 관심을 받고 있다.

[0009] 또한, MOF는 기체 분리의 용도로 사용될 수 있는바, MOF가 보유한 기공의 채널(Channel) 크기를 조절함으로써 H_2/CO_2 , H_2/CH_4 , CO_2/NO_x , SO_x 등의 기체를 효율적으로 분리해낼 수 있다. 특히 지구온난화의 원인인 CO_2 문제가 커지면서 이러한 CO_2 의 포집 및 분리 용도로서 MOF에 대한 관심이 증가하고 있다.

[0010] 그 외에, MOF는 센서, 흡착, 약물 전달(Drug delivery) 및 프로톤 전도체(Proton conductor) 등의 다양한 분야에 응용성을 가질 수 있다.

[0011] 아울러, MOF는 그 촉매로서의 응용 가능성도 다양하게 제시되고 있다.

[0012] 그러나, 현재까지 MOF를 일산화탄소(CO)와 같은 기체의 산화반응 촉매로 적용하려는 시도는 드물었다. 이는 통상적인 MOF를 기체반응의 촉매로 적용하면 촉매활성 등의 부족으로 만족할만한 전환율을 얻지 못하리라는 당 분야의 부정적 인식 때문일 것이라 여겨진다.

[0013] 한편, 종래 백금 등을 촉매로 사용한 일산화탄소의 산화반응은 200°C 가 넘는(예컨대, $200\sim 600^\circ\text{C}$) 가혹한 고온 조건에서 진행해야만 하는 문제가 있었다.

[0014] 이에, MOF의 저온 일산화탄소(CO) 산화반응 촉매로서의 새로운 용도, 및 이러한 용도를 성공적으로 구현할 수 있게 하는 새로운 해결수단에 대한 개발이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2010-0125771호

비특허문헌

[0016] (비특허문헌 0001) J. Am. Chem Soc 2007, 129, 8402

(비특허문헌 0002) Chem. Commun. 2011, 47, 6377

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 200℃ 이하의 저온에서 일산화탄소(CO)를 이산화탄소(CO₂)로 효율적으로 산화시킬 수 있는 저온 일산화탄소(CO) 산화반응용 다공성 금속 유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF) 촉매, 및 이를 사용한 저온 일산화탄소(CO) 산화 방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 금속으로서 코발트(Co)가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF)를 촉매로 사용하여, 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법을 제공한다.
- [0019] 또한, 상기 코발트(Co)가 결합된 다공성 금속 유기 골격체는 Co-MOF-74, Co-bio-MOF-11, Co-PCN-222, Co-PCN-9, Co-PCN-17, Co-ZIF-9, Co-ZIF-67, Co-STA-12 및 Co3BTC2로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법을 제공한다.
- [0020] 구체적으로, 상기 코발트(Co)가 결합된 다공성 금속 유기 골격체는 Co-MOF-74인 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법을 제공한다.
- [0021] 그리고, 상기 Co-MOF-74는 2,5-다이하이드록시 테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid) 및 Co(NO₃)₂ · 6H₂O를 반응물로 하여 제조되는 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법을 제공한다.
- [0022] 아울러, 상기 일산화탄소(CO)의 산화반응은 25~200℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법을 제공한다.
- [0023] 더불어, 상기 일산화탄소(CO)의 산화반응은 25℃에서 200℃까지 온도를 순차적으로 승온시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법을 제공한다.
- [0024] 또한, 상기 일산화탄소(CO)의 산화반응은 25℃에서의 전환율이 5% 이상인 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법을 제공한다.
- [0025] 그리고, 상기 일산화탄소(CO)의 산화반응은 50℃에서의 전환율이 20% 이상인 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법을 제공한다.
- [0026] 아울러, 상기 일산화탄소(CO)의 산화반응은 80℃에서의 전환율이 50% 이상인 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법을 제공한다.
- [0027] 더불어, 상기 코발트(Co)가 결합된 다공성 금속 유기 골격체는 진공 어닐링(Vacuum annealing) 처리된 것을 특징으로 하는 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법을 제공한다.
- [0028] 또한, 본 발명의 다른 측면으로, 상기와 같은 본 발명의 방법에 사용되는 것으로, 코발트(Co) 금속이 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF)를 포함하는 저온 일산화탄소(CO) 산화반응용 촉매를 제공한다.

발명의 효과

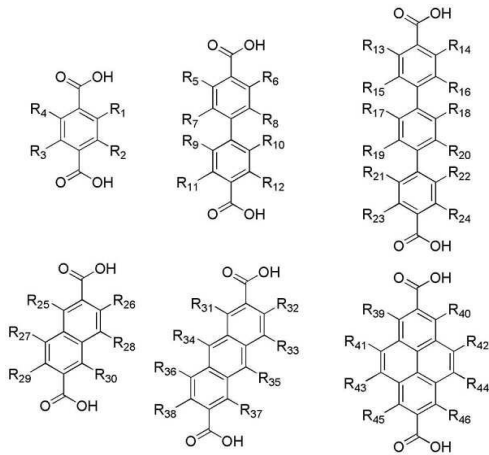
- [0029] 본 발명에 따른 코발트가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Co-MOF)는 일산화탄소(CO)의 산화반응에 특이적인 우수한 촉매활성(내지 TON 값)을 지니는바, 200℃ 이하의 저온(예컨대, 80℃ 이하)에서도 높은 전환율로 효율적으로 일산화탄소(CO)의 산화반응을 진행시킬 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명에 따른 코발트가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Co-MOF)를 일산화탄소(CO) 산화반응의 촉매로 사용하면, 상대적으로 짧은 시간 및 낮은 온도에서 CO의 전환율이 크게 증가함은 물론, 이렇게 증가된 높은 전환율이 시간의 경과에 따라 안정적으로 유지되는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 Co-MOF-74를 CO 산화반응의 촉매로 사용한 경우, 시간 및 온도에 따른 CO 전환율을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 Co-MOF-74 촉매의 재현성을 측정하기 위해 다른 배치의 시료로 반복실험을 한 경우, 시간 및 온도에 따른 CO 전환율과 TON 값을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 Mg-MOF-74, Ni-MOF-74 및 Zn-MOF-74를 CO 산화반응의 촉매로 사용한 경우, 온도에 따른 CO 전환율을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 HKUST-1을 CO 산화반응의 촉매로 사용한 경우, 시간 및 온도에 따른 CO 전환율과 TON 값을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 Co-MOF-74 및 HKUST-1을 각각 CO 산화반응의 촉매로 사용한 경우, 온도에 따른 CO 전환율을 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0033] 본 발명에 따른 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화시키는 방법은 금속으로서 코발트(Co)가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Metal Organic Framework; MOF)를 촉매로 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 본 발명에 있어, 상기 코발트가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Co-MOF)는 다양한 구조의 MOF에 금속으로서 코발트가 도입된 나노 다공성 구조의 화합물로서, CO 산화반응용 촉매로 특징적으로 사용되는 것이다.
- [0035] 본 발명자는 기존에 가스 분리 용도로만 주로 사용되던 M-MOF(예컨대, M-MOF-74)의 CO 산화반응용 촉매로서의 가능성에 대해 예의 연구를 거듭한 결과, 금속으로 Co를 결합시켰을 때 $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ 산화반응용 촉매로서 독보적인 우수한 효과를 발현함을 확인하고 본 발명에 이르렀다.
- [0036]
- [0037] 상기 코발트가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Co-MOF)로는 Co-MOF-74, Co-bio-MOF-11, Co-PCN-222, Co-PCN-9, Co-PCN-17, Co-ZIF-9, Co-ZIF-67, Co-STA-12 및 Co3BTC2로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. MOF는 연결 역할을 하는 유기 물질과 금속 양이온의 배위결합을 통해 형성되는 결정성 물질로서, 동일한 금속 망치에 유기 다리 리간드의 종류만을 달리하여도 그 종류가 무수히 많아질 수 있다. 따라서 본 발명은 코발트 금속이 포함된 다양한 금속 유기 골격체 구조들의 일산화탄소 산화반응용 촉매로서의 사용가능성을 제시한 것이며, 그 종류를 특별히 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0038] 상기 코발트가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Co-MOF)는 용매열 방법(Solvothermal method) 등 당분야의 통상적인 방법을 통해 합성될 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 Co-MOF는 적절한 용매 하에서 유기 리간드 전구체 및 금속이온(Co^{3+} , Co^{2+} 등) 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다.
- [0039] 상기 용매로는 아세톤, 아세토니트릴, 벤젠, 부탄올, 사염화탄소, 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 시클로헥산, 다이메톡시에탄, 다이메틸포름아마이드(DMF), 다이에틸포름아마이드, 다이옥세인, 메탄올, 에탄올, 에테르, 에틸아세테이트, 에틸렌글리콜, 글리세린, 펜탄, 헥산, 헵탄, 메틸 t-부틸 에테르, 프로판올, 자일렌, t-부틸 알코올, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔 및 물을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 유기 리간드 전구체는 다공성 금속 유기 골격체의 금속간 연결 고리 역할을 하는 유기 리간드(Linker)를 형성하기 위한 것으로, 금속 유기 골격체의 세공 크기 및 모양은 유기 리간드의 크기 및 모양에 따라 정해질 수 있다. 상기 유기 리간드 전구체로는 금속이온과 결합할 수 있는 두 자리 이상의 작용기, 예컨대 다이카르복실레이트 등을 가지는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로, 하기 화학식으로 표시되는 화합물들을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.



[0041]

[0042]

(상기 화학식에서, R_1 내지 R_{46} 은 각각 독립적으로 H, OH, NH_2 , NHR' , $NHR'R''$, SH, SR' , $SOOH$, $SOOOH$, PH_2 , $POOH_2$, PHR' 또는 $PR'R''$ 이고; R' 및 R'' 는 각각 독립적으로 C1~C3의 알킬이며; 단 R_1 내지 R_4 가 모두 H인 경우는 제외한다.)

[0043]

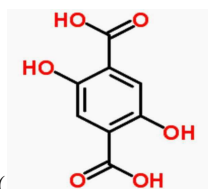
상기 금속이온 화합물로는 코발트(Co)를 포함하는 금속염 형태를 사용할 수 있다. 상기 금속염에서 금속이온과 결합하는 음이온은 통상적인 음이온으로, 바람직하게는 14족~17족에 속한 음이온이다. 구체적으로, 상기 금속이온 화합물로는 금속 질산염, 금속 황산염, 금속 인산염, 금속 염산염 등의 금속 무기산염을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0044]

본 발명에 따른 바람직한 일 구체예에서, 상기 코발트가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Co-MOF)는 Co-MOF-74일 수 있다. MOF-74는 넓은 표면적과 더불어 MOF 중에서도 다양한 물성 및 안정된 구조를 갖는 것으로 알려져 있다.

[0045]

상기 Co-MOF-74는 2,5-다이하이드록시 테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid) 및 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 반응물로 사용하여 합성할 수 있다. 구체적으로, DMF/에탄올/물(1:1:1)로 이루어진 혼합용매의 존재 하에 2,5-다이



하이드록시 테레프탈산($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 및 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 100℃에서 24시간 정도 반응시켜 본 발명에 따른 Co-MOF-74를 수득할 수 있다.

[0046]

[0047]

본 발명에 따른 일산화탄소(CO)의 산화반응은 상기과 같은 코발트가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Co-MOF)를 촉매로 사용함에 따라 25~200℃(더욱 상세하게는, 30~200℃) 정도의 저온에서도 높은 CO 전환율로 원활하게 수행될 수 있다. 일 구체예로, 상기 일산화탄소(CO)의 산화반응은 25℃에서 200℃까지(더욱 상세하게는, 30℃에서 200℃까지) 반응온도를 순차적으로 증온시키면서 수행될 수 있다.

[0048]

이에 따라, 본 발명에 따른 일산화탄소(CO)의 산화반응은 25℃에서의 전환율이 5% 이상(예컨대, 촉매 0.1g 사용시 약 5~20%), 50℃에서의 전환율이 20% 이상(예컨대, 촉매 0.1g 사용시 약 20~30%), 80℃에서의 전환율이 50% 이상(예컨대, 촉매 0.1g 사용시 약 50~65%)일 정도로 저온에서의 높은 CO 전환율을 구현할 수 있다. 다만, 이러한 온도별 CO 전환율은 사용하는 촉매의 양 등에 따라 그 세부적인 수치가 달라질 수 있을 것이다.

[0049]

바람직한 일 구체예에서, 상기 코발트가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Co-MOF)는 합성 후 촉매로 사용되기

진 진공 어닐링(Vacuum annealing)으로 열처리된 것일 수 있다. 이러한 진공 어닐링을 통해 도펀트의 활성화, 상의 균질화, 결정 조직의 조정 등을 유도할 수 있다.

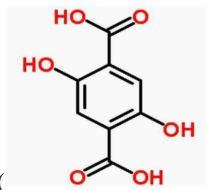
[0050] 상기 진공 어닐링은 당분야의 통상적인 방법에 따라 고온에서 장시간 가열한 후 실온까지 천천히 냉각시키는 작업을 통해 수행될 수 있다. 일 구체예로, 본 발명에 따른 Co-MOF-74를 250℃에서 12시간 동안 진공 어닐링하거나, Co-MOF-74를 25℃ → 250℃(5℃/min)로 승온시키며 12시간 동안 진공 어닐링 처리할 수 있다.

[0051] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기한 바와 같은 본 발명의 저온 일산화탄소(CO) 산화 방법에 사용되는 것으로, 코발트가 결합된 다공성 금속 유기 골격체(Co-MOF)(예컨대, Co-MOF-74)를 포함하는 저온 일산화탄소(CO) 산화반응용 촉매가 제공된다.

[0052] 본 발명에 따른 Co-MOF는 일산화탄소(CO) 산화반응의 용도로 특화된 것으로서, 이를 촉매로 사용할 경우 일산화탄소(CO)의 산화반응에 특이적인 우수한 촉매활성 및 TON 값을 지니는바, 200℃ 이하의 저온(예컨대, 80℃ 이하)에서도 높은 전환율로 CO → CO₂ 산화반응을 진행시킬 수 있다.

[0053] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0054] 제조예



[0055] 2,5-다이하이드록시 테레프탈산() 및 Co(NO₃)₂ · 6H₂O를 DMF/에탄올/물(1:1:1)로 이루어진 혼합용매에 용해시킨 후, 100℃에서 24시간 반응시켜 코발트가 결합된 다공성 금속 유기 골격체인 Co-MOF-74를 합성하였다.

[0056] 실시예 1

[0057] 상기 제조예에서 합성된 Co-MOF-74를 250℃에서 12시간 동안 진공 어닐링(Vacuum annealing) 처리한 다음, 이를 촉매(0.1g)로 사용하여 1wt%의 CO가 함유된 공기를 대상으로 30℃ → 200℃로 승온시키면서 CO 산화반응을 진행하였다.

[0058] 시간 및 온도에 따른 CO 전환율을 도 1 및 도 2에 나타내었는바, 80℃ 이하의 저온에서도 상대적으로 높은 전환율을 보임을 알 수 있다.

[0059] 실시예 2

[0060] 본 발명에 따른 Co-MOF-74 촉매의 재현성을 측정하기 위해 다른 배치의 시료로 반복실험을 하였다.

[0061] 구체적으로, 상기 제조예에서 합성된 Co-MOF-74를 25℃ → 250℃(5℃/min)로 12시간 동안 진공 어닐링(Vacuum annealing) 처리한 다음, 이를 촉매(0.05g)로 사용하여 1wt%의 CO가 함유된 공기를 대상으로 30℃ → 200℃(1℃/min)로 승온시키면서 CO 산화반응을 진행하여, 다른 배치의 시료로 2회 반복실험을 하였다.

[0062] 시간 및 온도에 따른 CO 전환율과 TON 값을 도 3에 나타내었는바, 짧은 시간에 전환율이 급증함과 더불어 증가된 전환율이 안정적으로 유지되고, 80℃ 정도의 저온에서도 높은 촉매활성(TON 값)을 보임을 알 수 있다.

[0063] 비교예 1 내지 3

[0064] 상기 제조예에서 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여, 각각 Mg-MOF-74, Ni-MOF-74 및 Zn-MOF-74를 합성하였다.

[0065] 합성된 Mg-MOF-74, Ni-MOF-74 및 Zn-MOF-74를 250℃에서 12시간 동안 진공 어닐링(Vacuum annealing) 처리한 다음, 이를 촉매(각각 0.0408g, 0.092g 및 0.1g)로 사용하여 1wt%의 CO가 함유된 공기를 대상으로 30℃ → 200℃로 승온시키면서 CO 산화반응을 진행하였다.

[0066] 온도에 따른 CO 전환율을 도 4에 나타내었는바, 200℃에 이르는 고온에서도 CO가 CO₂로 거의 전환되지 않음을 알 수 있다.

[0067] 요컨대, Mg-MOF-74, Ni-MOF-74, Zn-MOF-74 및 Co-MOF-74 중 Co-MOF-74의 CO 산화반응 촉매 효과가 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

[0068] 비교예 4

[0069] MOF의 일종인 HKUST-1(CUBTC)을 25℃ → 250℃(5℃/min)로 12시간 동안 진공 어닐링(Vacuum annealing) 처리한 다음, 이를 촉매(0.05g)로 사용하여 1wt%의 CO가 함유된 공기를 대상으로 30℃ → 200℃(1℃/min)로 승온시키면서 CO 산화반응을 진행하였다.

[0070] 시간 및 온도에 따른 CO 전환율과 TON 값을 도 5에 나타내었는바, 전환율의 증가가 나타나는데 250분 정도의 긴 시간이 소요되고, 증가된 전환율 또한 다시 등락을 거듭하는 등 안정적으로 유지되지 못하며, 80℃의 온도에서 촉매활성(TON 값=0)이 거의 나타나지 않음을 알 수 있다.

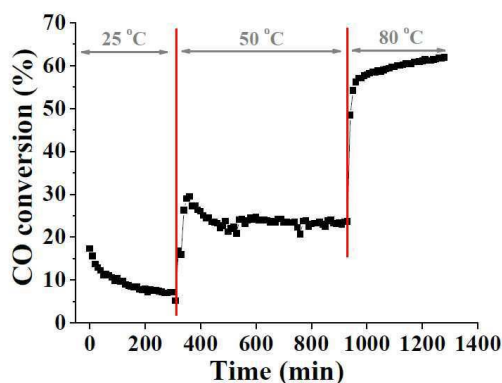
[0071] 또한, Co-MOF-74와 HKUST-1을 각각 촉매로 사용한 경우 온도에 따른 CO 전환율을 비교하여 도 6에 나타내었는바, 본 발명에 따라 Co-MOF-74를 사용한 경우 모든 온도범위에서 HKUST-1을 사용한 경우보다 높은 전환율을 보였으며, HKUST-1을 사용한 경우 대비 약 100℃ 정도나 낮은 온도(50℃)에서 전환율의 급격한 증가가 나타남을 알 수 있다.

도면

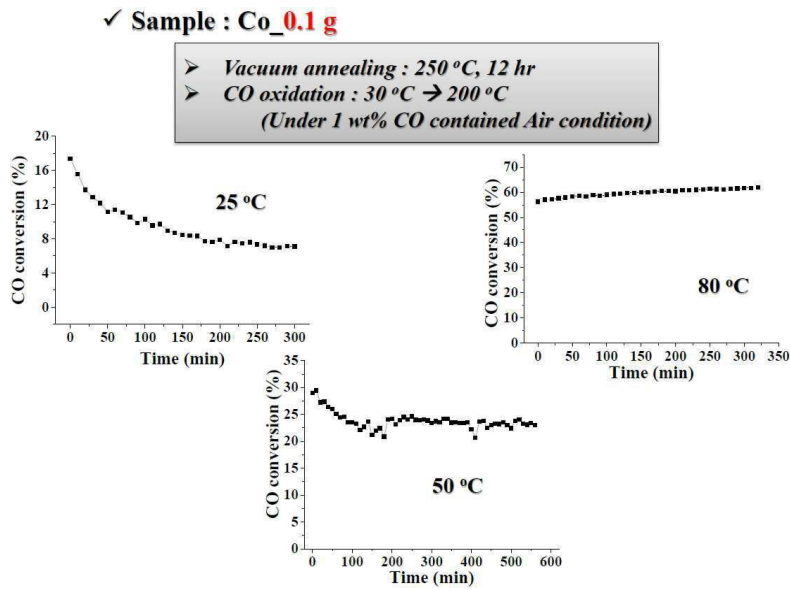
도면1

✓ Sample : Co_0.1 g

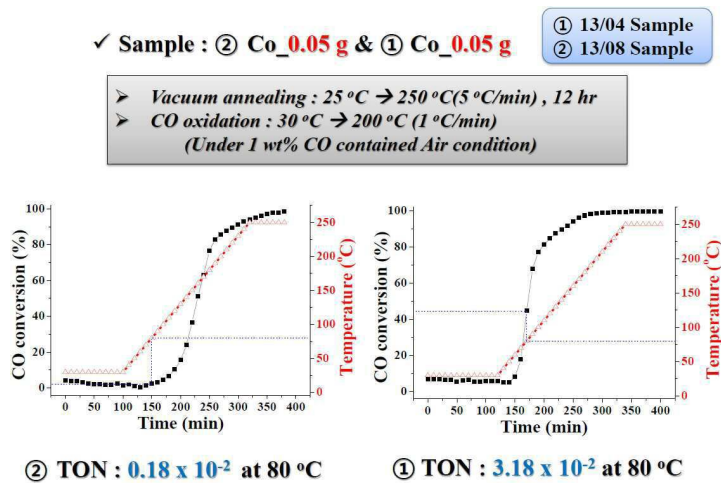
➤ Vacuum annealing : 250 °C, 12 hr
➤ CO oxidation : 30 °C → 200 °C
(Under 1 wt% CO contained Air condition)



도면2



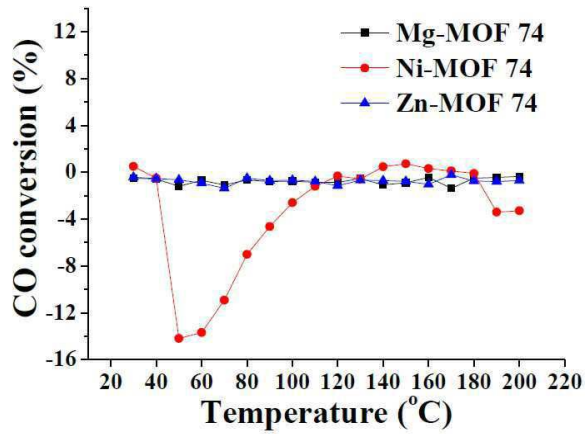
도면3



도면4

✓ Sample : Mg_0.0408 g Ni_0.092 g Zn_0.1 g

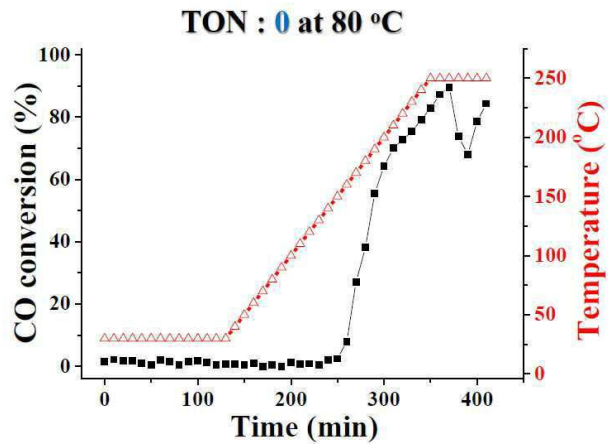
- Vacuum annealing : 250 °C, 12 hr
- CO oxidation : 30 °C → 200 °C
(Under 1 wt% CO contained Air condition)



도면5

✓ Sample : HKUST-1_0.05 g

- Vacuum annealing : 25 °C → 250 °C (5 °C/min) , 12 hr
- CO oxidation : 30 °C → 200 °C (1 °C/min)
(Under 1 wt% CO contained Air condition)



도면6

