



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월04일
 (11) 등록번호 10-1618507
 (24) 등록일자 2016년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/38 (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)
C01B 15/01 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B01J 23/38 (2013.01)
B01J 23/00 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0023546
 (22) 출원일자 2015년02월16일
 심사청구일자 2015년02월16일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101109991 B1
 KR101469734 B1

(73) 특허권자
 군산대학교산학협력단
 전라북도 군산시 대학로 558 (미룡동,
 군산대학교)
 (72) 발명자
 정영민
 전라북도 군산시 칠성4길 151, 우정빌 1차 306호
 (산북동)
 (74) 대리인
 특허법인 다해

전체 청구항 수 : 총 12 항

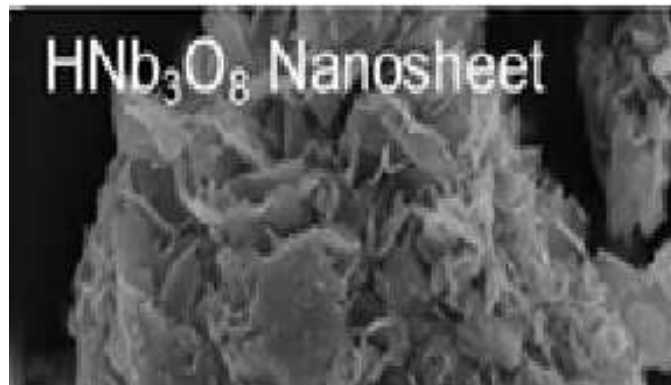
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **과산화수소 직접 제조용 촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소 직접 제조방법**

(57) 요약

과산화수소 직접 제조용 촉매로서, 금속산화물 나노시트; 및 상기 금속산화물 나노시트 상에 담지된 활성금속을 포함하며, 상기 금속산화물 나노시트는 적층형 금속산화물로부터 박리된 나노시트인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매가 제공된다. 본 발명에서 담체로 사용한 금속 산화물 나노시트는 표면의 산세기가 일반적인 금속 산화물이나 적층형 금속 산화물에 비해 매우 강하므로, 이러한 강한 산성을 나타내는 금속 산화물 나노시트에 활성 금속을 담지하여 촉매로 활용할 경우, 황산 및 할라이드 등의 첨가제 사용을 배제한 반응 조건에서 수소와 산소로부터 과산화수소를 높은 생산 속도로 직접 제조할 수 있다

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B01J 23/70 (2013.01)

B01J 37/035 (2013.01)

C01B 15/01 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A1A4A01006480

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업(지역대학 우수과학자 지원사업)

연구과제명 부식성 첨가제를 배제한 환경 친화적 과산화수소 직접 제조용 이원기능 금속-유기 구조체
 촉매 연구

기여율 1/1

주관기관 군산대학교

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

과산화수소 직접 제조용 촉매로서,

금속산화물 나노시트; 및

상기 금속산화물 나노시트 상에 담지된 활성금속을 포함하며, 상기 금속산화물 나노시트는 적층형 금속산화물로 부터 박리된 나노시트인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 금속산화물 나노시트는, 상기 적층형 금속산화물을 산 기능 처리 후 박리되어 제조된 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 적층형 금속 산화물은 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, KLaNb_2O_7 , $\text{KLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, KTiNbO_5 , $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$, KNb_3O_8 , $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, RbTaO_3 , $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, LiNbWO_6 , LiTaWO_6 , $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 및 $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 활성금속은, 팔라듐, 백금, 금, 루테튬, 로듐, 이리듐, 은, 오스미움, 니켈, 구리, 코발트, 티타늄 및 이의 혼합물로부터 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매.

청구항 5

과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법으로,

적층형 금속산화물을 산 기능 처리하는 단계;

상기 산 기능 처리된 적층형 금속산화물을 박리하는 단계; 및

상기 박리된 적층형 금속산화물에 활성 금속을 담지하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 적층형 금속산화물을 산 기능 처리하는 단계는, 상기 적층형 금속산화물의 알칼리 이온을 수소 이온으로 이온교환하는 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 산 기능 처리된 적층형 금속산화물을 박리하는 단계는, 상기 산 기능 처리된 적층형 금속산화물에 염기성 물질을 침투시키는 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 적층형 금속 산화물은 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, KLaNb_2O_7 , $\text{KLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, KTiNbO_5 , $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$, KNb_3O_8 , $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, RbTaO_3 , $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, LiNbWO_6 , LiTaWO_6 , $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 및 $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이 상인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 활성금속은, 팔라듐, 백금, 금, 루테튬, 로듐, 이리듐, 은, 오스미움, 니켈, 구리, 코발트, 티타늄 및 이의 혼합물로부터 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법.

청구항 10

제 5항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된 과산화수소 직접 제조용 촉매.

청구항 11

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 과산화수소 직접 제조용 촉매를 이용한 과산화수소 제조방법으로,

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 과산화수소 직접 제조용 촉매 존재를 포함하는 반응용매에서 수소와 산소 가스를 공급하는 단계;

상기 공급된 수소와 산소 가스로부터 과산화수소를 제조하는 단계를 포함하며,

상기 반응용매는 부식성 산 또는 할라이드 화합물을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 산소와 수소 가스는 질소로 희석된 혼합 가스로 공급되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 과산화수소 직접 제조용 촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소 직접 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 황산 및 할라이드 등의 첨가제 사용을 배제한 반응 조건에서 수소와 산소로부터 과산화수소를 높은 생산 속도로 직접 제조할 수 있는 과산화수소 직접 제조용 촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 과산화수소 직접 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 과산화수소는 무색 투명하며 오존과 비슷한 특유의 냄새를 지닌 액체 제품으로, 강력한 산화력으로 인해 종이 펄프의 표백과 섬유염색 및 폐수 처리 약품, 의약품 등으로 광범위하게 사용되고 있다. 또한, 반도체 제조 시 포토레지스트(Photo Resistance) 제거와 웨이퍼 산화 세척제로 널리 이용되고 있으며, 석유화학공업 분야에서는 중요한 산화제로 사용되고 있다. 최근에는 로켓 추진제로 활용하는 연구가 활발하게 진행되고 있고, 또한, 환경 친화적인 제품으로 인식되어 환경 분야에서도 많은 관심을 받고 있다.

[0003] 현재 공업적으로 과산화수소는 대부분 안스라퀴논 공정(Anthraquinone Process)이라 불리는 자동산화환원법에 의해 생산되고 있는데, 구체적으로는 안스라퀴논(Anthraquinone)에 수소를 첨가시킨 후 공기(산소)로 산화시켜

제조하는 방법이다 [J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45권, 6962쪽 (2006)].

- [0004] 이 공정은 과산화수소 제조 효율은 좋으나, 독성의 용매를 사용하므로 대규모의 정화 및 후처리 공정이 필요하여 환경적인 문제를 야기하고 있으며, 고농도의 과산화수소가 생산되므로 항상 폭발 위험성을 내제하고 있다. 또한, 비선택적 수소화 반응으로 인해 주기적으로 값비싼 귀한 유도체의 보충이 필요하며, 수소화 촉매의 비활성화 문제가 대두 되고 있다. 이러한 공정 상의 문제와는 별도로, 안스라퀸은 공정에 의해 생산된 과산화수소를 산화제로 사용할 경우, 과산화수소가 제조 원가에서 차지하는 비중이 매우 크므로 경제성 확보에 큰 부담을 주고 있다. 따라서, 과산화수소를 산화제로 사용하는 공정의 경쟁력 확보를 위해서는 환경 친화적 방식으로 과산화수소를 값싸게 만드는 신기술이 매우 절실한 실정이다.
- [0005] 이러한 측면에서, 수소와 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하는 기술($H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$)은 기존의 안스라퀸은 공정과 비교 시 공정이 매우 단순하여 투자비 및 운전 비용의 절감이 가능하고, 강산이나 할라이드 화합물 등의 부식성 첨가제를 사용하지 않을 경우, 부생성물로 물만 발생하는 환경 친화적인 공정 구성이 가능하므로, 가장 이상적인 과산화수소 생산 기술이라 할 수 있다. 따라서, 전 세계적으로 산업계와 학계 모두에서 연구가 매우 활발하게 진행되고 있으나, 기술적인 난이도로 인해 100여 년의 연구 기간에도 불구하고[H. Henkel, W. Weber, *US 1,108,752*, 1913] 아직까지 상용화 공정이 확립되지 못한 상태이다.
- [0006] 이러한 상용화 공정이 어려운 이유 중 하나는 산소와 수소의 혼합 문제인데, 산소와 수소의 혼합물은 혼합비에 따른 폭발 가능 범위가 매우 넓어 폭발의 위험성이 상당히 큰 점을 들 수 있다. 1 기압에서 공기 중의 수소 농도가 4~75 mol%이면 점화원에 의해 폭발 가능하며, 공기 대신 산소를 사용할 경우에는 폭발 가능한 수소 농도가 4~94 mol%로 더욱 넓어진다. 이러한 범위는 압력이 높아질수록 넓어지며 이에 따라 폭발 가능성 역시 증가 한다 [C. Samanta, V.R. Choudhary, *Catal. Commun.*, 8권, 73쪽 (2007)]. 따라서 수소와 산소를 반응물로 이용하는 과산화수소의 직접 제조 반응에서는 수소와 산소의 혼합비를 안전한 범위 내에서 조절하고, 질소나 이산화탄소와 같은 불활성 기체를 사용하여 수소와 산소의 농도를 희석하는 등의 방법이 이용되고 있다.
- [0007] 이러한 안전에 관한 문제와 더불어, 또 하나의 문제점으로는 과산화수소는 상당히 불안정한 화합물이므로 생성되더라도 물과 산소로 잘 분해되는 점과, 과산화수소 생성에 유용한 촉매가 물 함성에도 유용하므로 높은 과산화수소 선택도를 얻기가 쉽지 않다는 점이다. 따라서 산소와 수소로부터 과산화수소를 제조하는 연구에서는 상기의 문제점들을 해결하고자 고효율 촉매 연구와 더불어 강산 및 할라이드 첨가제에 대한 연구가 진행되어 왔다.
- [0008] 과산화수소 직접 제조 반응은 주로 금, 백금, 팔라듐과 같은 귀금속을 활성 금속으로 사용하여 진행되어 왔다 [P. Landon, P.J. Collier, A.J. Papworth, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Chem. Commun.*, 2058쪽 (2002); G. Li, J. Edwards, A.F. Carley, G.J. Hutchings, *Catal. Commun.*, 8권, 247쪽(2007); D.P. Dissanayake, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 206권, 173쪽 (2002); D.P. Dissanayake, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 214권, 113쪽 (2003); P. Landon, P.J. Collier, A.F. Carley, D. Chadwick, A.J. Papworth, A. Burrows, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5권, 1917쪽(2003); J.K. Edwards, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *J. Catal.*, 236권, 69쪽(2005); J.K. Edwards, A. Thomas, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, G.J. Hutchings, *Catal. Today*, 122권, 397쪽 (2007); Q. Liu, J.C. Bauer, R.E. Schaak, J.H. Lunsford, *Appl. Catal. A*, 339권, 130쪽 (2008)]. 그 중에서 팔라듐 촉매가 비교적 우수한 활성을 나타낸다고 보고되어 있으며, 이는 보통 알루미늄, 실리카, 탄소 등의 다양한 담체에 담지되어 사용되어 왔다 [V.R. Choudhary, C. Samanta, T.V. Choudhary, *Appl. Catal. A*, 308권, 128쪽 (2006)].
- [0009] 과산화수소 분해 반응의 억제를 통한 과산화수소의 선택도 향상을 위하여 일반적으로 용매에 산을 첨가하여 반응을 진행시키며, 수소와 산소로부터 물이 형성되는 반응을 억제하기 위해서 할로젠 이온을 용매나 촉매에 첨가시킨다(Y.-F. Han, J.H. Lunsford, *Catal. Lett.*, 99권, 13쪽 (2005); Y.-F. Han, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 230권, 313쪽 (2005); V.R. Choudhary, C. Samanta, *J. Catal.*, 238권, 28쪽 (2006); V.R. Choudhary, P. Jana, *J. Catal.*, 246권, 434쪽 (2007); C. Samanta, V.R. Choudhary, *Catal. Commun.*, 8권, 73쪽 (2007); C. Samanta, V.R. Choudhary, *Appl. Catal. A*, 326권, 28쪽 (2007); V.R. Choudhary, C. Samanta, T.V. Choudhary, *Catal. Commun.*, 8권, 1310쪽 (2007)). 이러한 산 및 할로젠 이온의 첨가제는 과산화수소의 선택도를 향상시키는 역할을 하지만, 부식의 문제를 유발함과 더불어 담체에 담지된 팔라듐과 같은 금속을 용출시켜 촉매의 활성을 떨어뜨리며, 과산화수소 제조 후 분리 및 정제 과정을 필요로 하는 문제점을 발생하게 한다. 하지만, 황산이나 할라이드 첨가제 없이 알루미늄, 실리카, 탄소 등의 일반적인 담체에 금속을 담지한 촉매를 사

용할 경우, 과산화수소의 생산 효율이 매우 낮게 나타난다.

[0010] 진술한 바와 같이, 산소와 수소로부터 과산화수소의 직접 제조법은 그 기술의 중요성으로 인해 오랫동안 연구가 진행되어 온 것은 사실이나, 아직까지 황산 및 할라이드 등의 부식성 물질의 첨가를 배제한 상태에서 과산화수소의 수율을 극대화할 수 있는 획기적인 성능을 지닌 촉매의 개발이 절실히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 황산 및 할라이드 등의 첨가제 사용을 배제한 반응 조건에서 수소와 산소로부터 과산화수소를 효율적으로 직접 제조할 수 있는 방법과 이에 사용되는 촉매를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 과산화수소 직접 제조용 촉매로서, 금속산화물 나노시트; 및 상기 금속산화물 나노시트 상에 담지된 활성금속을 포함하며, 상기 금속산화물 나노시트는 적층형 금속산화물로부터 박리된 나노시트인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매를 제공할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예로 상기 금속산화물 나노시트는, 상기 적층형 금속산화물을 산 기능 처리 후 박리되어 제조된 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매를 제공할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예로 상기 적층형 금속 산화물은 $Na_2Ti_3O_7$, $KCa_2Nb_3O_{10}$, $KSr_2Nb_3O_{10}$, $KLaNb_2O_7$, $KLa_2Ti_3O_{10}$, $KTiNbO_5$, $CsTi_2NbO_7$, KNb_3O_8 , $K_4Nb_6O_{17}$, $RbTaO_3$, $Bi_2SrTa_2O_9$, $LiNbWO_6$, $LiTaWO_6$, $H_2W_2O_9$ 및 $Cs_{6+x}W_{11}O_{36}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매를 제공할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예로 상기 활성금속은, 팔라듐, 백금, 금, 루테튬, 로듐, 이리듐, 은, 오스미움, 니켈, 구리, 코발트, 티타늄 및 이의 혼합물로부터 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매를 제공할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법으로, 적층형 금속산화물을 산 기능 처리하는 단계; 상기 산 기능 처리된 적층형 금속산화물을 박리하는 단계; 및 상기 박리된 적층형 금속산화물에 활성 금속을 담지하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법을 제공할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예로 상기 적층형 금속산화물을 산 기능 처리하는 단계는, 상기 적층형 금속산화물의 알칼리 이온을 수소 이온으로 이온교환하는 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법을 제공할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예로 상기 산 기능 처리된 적층형 금속산화물을 박리하는 단계는, 상기 산 기능 처리된 적층형 금속산화물에 염기성 물질을 침투시키는 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법을 제공할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예로 상기 적층형 금속 산화물은 $Na_2Ti_3O_7$, $KCa_2Nb_3O_{10}$, $KSr_2Nb_3O_{10}$, $KLaNb_2O_7$, $KLa_2Ti_3O_{10}$, $KTiNbO_5$, $CsTi_2NbO_7$, KNb_3O_8 , $K_4Nb_6O_{17}$, $RbTaO_3$, $Bi_2SrTa_2O_9$, $LiNbWO_6$, $LiTaWO_6$, $H_2W_2O_9$ 및 $Cs_{6+x}W_{11}O_{36}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법.

[0020] 본 발명의 일 실시예로 상기 활성금속은, 팔라듐, 백금, 금, 루테튬, 로듐, 이리듐, 은, 오스미움, 니켈, 구리, 코발트, 티타늄 및 이의 혼합물로부터 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법을 제공할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기의 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법에 따른 어느 하나의 방법에 의하여 제조된 과산화수소 직접 제조용 촉매를 제공할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기의 과산화수소 직접 제조용 촉매를 이용한 과산화수소 제조방법으로, 상기의 과산화수소 직접 제조용 촉매 존재를 포함하는 반응용매에서 수소와 산소 가스를 공급하는 단계; 상기 공급된 수소와 산소 가스로부터 과산화수소를 제조하는 단계를 포함하며, 상기 반응용매는 부식성 산 또는 할라이드 화합물을 포함

하지 않는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조방법을 제공할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예로 상기 산소와 수소 가스는 질소로 희석된 혼합 가스로 공급되는 것을 특징으로 하는 과산화수소 직접 제조방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에서 담체로 사용한 금속 산화물 나노시트는 표면의 산세기가 일반적인 금속 산화물이나 적층형 금속 산화물에 비해 매우 강하므로, 이러한 강한 산성을 나타내는 금속 산화물 나노시트에 활성 금속을 담지하여 촉매로 활용할 경우, 황산 및 할라이드 등의 첨가제 사용을 배제한 반응 조건에서 수소와 산소로부터 과산화수소를 높은 생산 속도로 직접 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 적층형 칼륨 니오비움 산화물(KNb_3O_8)의 사진이다.
 도 2는 적층형 수소 니오비움 산화물(HNB_3O_8)의 사진이다.
 도 3은 수소 니오비움 산화물 나노시트(HNB_3O_8)의 사진이다.
 도 4는 본 발명에 따른 과산화수소 직접 제조용 촉매 제조방법의 단계도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 도면과 실시예를 참조하여 상세하게 설명하고자 한다. 다음에 소개되는 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 이하 설명된 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0027] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위하여, 금속산화물을 나노미터 수준의 나노시트로 제조하여 촉매의 산량을 증가시킨다. 또한 나노시트 형태의 담체를 통하여 반응물질 전달에 따른 저항을 떨어뜨려 효과적인 촉매 반응이 유도될 수 있다.

[0028] 적층된 형태의 적층형 금속 산화물(Layered Metal Oxide)은 음전하를 띠고 있는 금속 산화물 층과 양전하를 띠고 있는 다른 종류의 금속 층이 서로 번갈아 가며 적층되어 있는 형태의 금속 산화물을 말하며, 일반적으로 MO_6 형태의 금속 산화물 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mn}, \text{Ta}, \text{W}$) 음이온이 알칼리 금속 양이온 ($\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$)들과 결합한 형태이다 [R. Ma and T. Sasaki, Adv. Mater., 22 (2010) 5082].

[0029] 이러한 적층형 금속 산화물에 산 기능을 도입하는 것은 알칼리 금속 양이온을 수소 이온(H^+)으로 이온교환하는 방법을 통해 가능하다 [A. Takagaki, C. Tagusagawa, S. Hayashi, M. Harad and K. Domen, Energy Environmental Sci, 3 (2010) 82.]. 이렇게 이온교환을 통해 산기능이 부여된 적층형 금속 산화물은 활성금속을 담지한 담체로서, 과산화수소 직접 제조 반응에 촉매로 사용될 수 있다.

[0030] 하지만, 적층형 금속 산화물은 이온교환이 외부 표면에서만 주로 이루어지고, 적층된 구조의 내부에서는 이온교환 효율이 떨어지므로, 산세기 증대에는 한계가 있으며, 따라서, 과산화수소 직접 제조 반응에 있어서 효율적인 산성 담체로 사용되기 어렵다는 문제가 있다. 또한, 물질 전달 측면에서도 고려해 보면, 적층형 금속 산화물에 활성금속을 담지할 경우, 외부 표면에 존재하는 활성점은 접근이 용이하나, 적층 구조 내부에 존재하는 활성점에는 물질 전달 저항이 커서 반응물의 접근이 어렵다는 문제가 있다.

[0031] 하지만, 본 발명은 이러한 적층형 금속 산화물이 가지는 문제를 해결하기 위하여, 이를 나노시트 형태로 박리시켜 촉매 담체로 사용한다. 즉, 적층형 금속 산화물의 계면에 크기가 큰 염기성 물질을 도입하면 적층 구조의 박리(Exfoliation)가 일어나 나노미터 두께의 금속 산화물 나노시트가 형성되는데, 이러한 나노시트는 표면이 모두 외부에 노출되어 있으므로, 이온교환 효율이 매우 높아 적층형 구조에 비해 산점의 양을 크게 늘릴 수 있으며, 또한 산점의 산세기도 적층형 금속 산화물에 비해 매우 강하다. 여기에서 나노시트는 층상 구조의 산화물을 박리시켜 얻을 수 있는 두께가 매우 얇은 판상 구조의 형태를 의미하며, 일반적으로 1 내지 20 nm 두께 범위를 갖는다. 또한, 이러한 나노시트는 표면이 모두 외부에 노출되어 있으므로, 촉매 반응의 관점에서도 활성점에 반응물의 접근이 매우 용이하다는 장점이 있다.

[0032] 따라서, 본 발명에서는 수소와 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하는 반응에 있어서 금속 산화물 나노시트 표

면에 활성 금속이 담지된 형태의 높은 활성 촉매를 제공한다. 특히 효율적인 촉매를 제조하기 위해서 금속 산화물은 산성 담체 역할을 해야 하며, 담체의 산세기가 강할수록 과산화수소 생산에 유리하다는 점에서 본 발명에 따른 산세기가 증가된 나노시트 담체는 과산화수소 직접 제조에 있어 매우 유용하다.

[0033] 본 발명에서 사용될 수 있는 대표적인 적층형 금속 산화물은 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, KLaNb_2O_7 , $\text{KLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, KTiNbO_5 , $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$, KNb_3O_8 , $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, RbTaO_3 , $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, LiNbWO_6 , LiTaWO_6 , $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Cs}_6\text{W}_{11}\text{O}_{36}$ 등이 있으나, 이에 한정되지 않으며, 금속 산화물 형태의 음이온과 알칼리 양이온 금속이 적층된 형태는 모두 가능하다. 제조된 적층형 금속 산화물은 염산이나 질산 등 강산을 이용하여 알칼리 금속 양이온을 수소 이온으로 이온 교환시키는 방법으로 산성을 나타내는 적층형 금속 산화물로 변화시킨다.

[0034] 또한, 적층형 금속 산화물은 수소 이온으로 이온교환 전이나 후에 염기성 물질과 접촉시켜 염기성 물질이 적층 구조 내에 침투하게 하여 적층 구조를 박리 시킨 금속 산화물 나노시트로 제조할 수 있다.

[0035] 적층 박리에 사용되는 염기성 물질은 다양한 종류의 사용이 가능하나, 적층 박리 효율을 높이기 위해서는 가능한 한 크기가 큰 물질이 바람직하며, 구체적으로는 노말 부틸 아민(n-butylamine)이나 테트라부틸 암모늄 하이드록사이드(Tetrabutylammonium hydroxide) 등이 적합하다. 이후 추가의 산처리를 통해 강한 산세기를 나타내는 산성 금속 산화물 나노시트를 제조한다.

[0036] 본 발명에 사용될 수 있는 활성 금속은 팔라듐, 백금, 금, 루테튬, 로듐, 이리듐, 은, 오스미움, 니켈, 구리, 코발트, 티타늄 또는 이의 혼합물이며, 바람직하게는 팔라듐, 백금, 금 또는 이의 혼합물이다. 이러한 활성 금속은 다양한 전구체를 담체 위에 흡착시킨 후 환원시키는 방식으로 담지되거나, 용액 상에서 전구체의 분해-담체에 침적 과정을 통해 제조되거나, 혹은 활성 금속 나노입자를 콜로이드 형태로 먼저 제조 후 담체에 담지될 수 있다. 본 발명에서 바람직하게 사용하는 팔라듐을 함유한 금속 전구체의 예로는 팔라듐 아세테이트($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), 테트라클로로팔라듐(II)칼륨(K_2PdCl_4), 팔라듐 클로라이드(PdCl_2) 등이 있으나 이에 한정되는 것이 아니다.

[0037] 본 발명에서 금속 전구체를 환원시키는데 사용되는 환원제는 화학적 환원제 및 수소 등을 포함하나 이에 한정되는 것이 아니다. 따라서 상기 환원제는 수소화붕소나트륨(NaBH_4), 히드라진($\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_4$), 포름산나트륨(HCOONa), 탄산수소암모늄(NH_4HCO_3), 수소(H_2), 알코올 또는 이에 한정되지 않는 다른 물질에서 하나 이상 선택하여 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 수소화붕소나트륨(NaBH_4), 수소(H_2), 알코올을 사용할 수 있다.

[0038] 또 본 발명의 금속 입자는 사용목적에 따라 다양하게 조절할 수 있는 것으로 그 입자의 평균크기는 1 내지 1,000 nm이며, 바람직하게는 1 내지 500 nm, 보다 바람직하게는 1 내지 100 nm이다.

[0039] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 상기 촉매의 존재 하에서 부식성 산이나 할라이드 화합물 등의 반응 촉진제를 포함하지 않은 반응용매 하에서 수소와 산소로부터 과산화수소를 직접 제조하는 방법을 제공한다.

[0040] 상기 과산화수소 제조는 용매(반응매질)로 메탄올, 에탄올 또는 물을 사용하여 액상반응으로 진행할 수 있다. 반응물인 산소와 수소는 폭발 위험성을 줄이기 위하여 질소로 희석된 혼합 가스를 사용하는 것이 바람직하며, 수소 : 산소 : 질소의 부피비는 5 : 40 : 55로 유지하며 반응에 사용되는 전체 가스의 공급속도는 10~100 ml/min으로 유지하면서, 회분식 고압반응기에서 반응 압력 1 내지 60 bar, 보다 바람직하게는 10 내지 30 bar, 반응 온도 0 내지 40 °C 보다 바람직하게는 20 내지 30 °C를 유지하면서 반응을 진행하는 것이 좋다.

[0041] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0042] **실시예 1 : 귀금속이 담지된 적층형 칼륨 니오비움 산화물 제조 ($\text{Pd}/\text{KNb}_3\text{O}_8$)**

[0043] 탄산칼륨(K_2CO_3)과 니오비움 옥사이드(Nb_2O_5)를 몰비로 1.15:3으로 혼합한 후, 볼 밀링을 24 시간 동안 수행하였다. 이후 1100 °C에서 5 시간 동안 소성 후, 뜨거운 증류수 세척을 통해 잔존 탄산칼륨을 제거하여 순수한 적층형 칼륨 니오비움 산화물(KNb_3O_8)을 제조하였으며, 도 1은 이에 따른 적층형 칼륨 니오비움 산화물의 사진을 나타낸다.

- [0044] 암모니아 흡착 실험을 통해 측정된 적층형 칼륨 니오비움 산화물(KNb_3O_8)의 산량은 0.052 mmol/g 이었으며, 이는 하기 표 1에 도시하였다.
- [0045] 귀금속의 담지는 적층형 칼륨 니오비움 산화물 1g을 메탄올 30 ml에 넣고, 팔라듐 담지량이 0.5 wt%가 될 수 있도록 팔라듐 아세테이트($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)를 넣은 후 상온에서 교반하였다. 반응 시간이 경과됨에 따라 귀금속이 환원되며 용액 내 고체의 색깔이 점차 옅은 회색으로 변화하였다. 24 시간 후 고체를 걸러내고 메탄올로 반복하여 세척한 후 건조한다.
- [0046] 상기 과정을 통해 제조한 물질($\text{Pd}/\text{KNb}_3\text{O}_8$)을 촉매로 사용하여 산소 및 수소 반응으로부터 과산화수소를 제조하는 방법은 아래와 같다.
- [0047] 회분식 반응기에 촉매 0.2 g과 메탄올 30 ml를 넣고 가스 유량 조절기를 이용하여 수소 : 산소 : 질소의 부피비가 5 : 40 : 55인 혼합 가스를 40 ml/min의 공급 속도로 유지하면서 반응기에 주입하였다. 반응기로 주입된 혼합 가스는 후단 압력 조절 장치(Back Pressure Regulator)를 거쳐 반응기 외부로 지속적으로 배출되었으며, 반응 중 반응기의 온도는 20℃, 압력은 20 Bar, 교반속도는 800 rpm으로 유지하였다. 4시간 반응 후 과산화수소의 수율은 적정을 통하여 계산하였다. 활성 평가 결과 촉매의 생산성은 20 mol H_2O_2 / mol Pd.h이었다. 활성 평가 결과는 표 2에 정리하였다.
- [0048] **실시예 2 : 귀금속이 담지된 적층형 수소 니오비움 산화물 제조 ($\text{Pd}/\text{HNb}_3\text{O}_8$)**
- [0049] 실시예 1에서 제조한 적층형 칼륨 니오비움 산화물(KNb_3O_8)을 2 M 질산 용액에 넣어 72시간 교반을 하며 이온교환을 수행하였다. 3회 증류수 세척 후 건조하여 적층형 수소 니오비움 산화물(HNb_3O_8)을 제조하였으며, 도 2는 이에 따른 적층형 수소 니오비움 산화물(HNb_3O_8)의 사진을 나타낸다.
- [0050] 암모니아 흡착 실험을 통해 측정된 적층형 수소 니오비움 산화물(HNb_3O_8)의 산량은 0.435 mmol/g 이었으며, 이는 하기 표 1에 도시된다. 귀금속의 담지는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0051] 상기 과정을 통해 제조한 물질($\text{Pd}/\text{HNb}_3\text{O}_8$)을 촉매로 사용하여 산소 및 수소 반응으로부터 과산화수소를 제조하는 반응을 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였으며, 활성 평가 결과 촉매의 생산성은 38 mol H_2O_2 / mol Pd.h이었다. 활성 평가 결과는 표 2에 정리하였다.
- [0052] **실시예 3 : 귀금속이 담지된 수소 니오비움 산화물 나노시트 제조 ($\text{Pd}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ Nanosheet)**
- [0053] 실시예 2에서 제조한 적층형 수소 니오비움 산화물(HNb_3O_8)을 15 wt% 테트라부틸 암모늄 하이드록사이드(Tetrabutylammonium hydroxide) 용액에 넣고 상온에서 72 시간 동안 교반하였다. 반응 중 점차 적층 박리가 진행되어 나노시트가 형성되고, 형성된 나노시트가 염기성 물질에 의해 용액에서 안정된 형태로 부유되게 되므로, 교반을 멈춘 후에도 장시간 동안 침전이 발생하지 않는다.
- [0054] 적층 박리 후, 0.1M의 질산으로 중화시켜 수소 니오비움 산화물 나노시트를 침전시킨다. 이후 0.1M의 질산과 증류수로 각각 2번씩 세척을 거쳐 수소 니오비움 산화물 나노시트(HNb_3O_8)을 제조하였다. 도 3은 이에따른 수소 니오비움 산화물 나노시트(HNb_3O_8)의 사진이다.
- [0055] 암모니아 흡착 실험을 통해 측정된 적층형 수소 니오비움 산화물(HNb_3O_8 Nanosheet)의 산량은 0.964 mmol/g 이었으며, 표 1에 도시하였다. 귀금속의 담지는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0056] 상기 과정을 통해 제조한 물질($\text{Pd}/\text{HNb}_3\text{O}_8$ Nanosheet)을 촉매로 사용하여 산소 및 수소 반응으로부터 과산화수소를 제조하는 반응을 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였으며, 활성 평가 결과 촉매의 생산성은 50 mol H_2O_2 / mol Pd.h이었다. 활성 평가 결과는 표 2에 정리하였다.

표 1

촉매	Acid amount (mmol/g)		
	Total	Weak	Strong
Pd/KNb3O8	0.052	0.012	0.043
Pd/HNb3O8	0.435	0.084	0.351
Pd/HNb3O8 Nanosheet	0.964	0.370	0.594

[0057]

표 2

실시예	촉매	생산성 (mol H2O2 / mol Pd.h)
1	Pd/KNb3O8	20
2	Pd/HNb3O8	38
3	Pd/HNb3O8 Nanosheet	50

[0058]

[0059] 상기 표 1 및 2의 결과를 참조하면, 실시예 3의 수소 니오비움 산화물 나노시트 제조 (Pd/HNb₃O₈ Nanosheet)가 높은 산량과 함께 과산화수소수의 생산 효율이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0060] **비교예 1~4 : 귀금속이 담지된 촉매 제조**

[0061] 비교를 위해 다양한 담체를 이용하여 촉매를 제조하였다. 귀금속의 담지는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였으며, 제조한 물질을 촉매로 사용하여 산소 및 수소 반응으로부터 과산화수소를 제조하는 반응은 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

비교예	촉매	생산성 (mol H2O2 / mol Pd.h)
1	Pd/Activated Carbon	17
2	Pd/Al2O3	7
3	Pd/SiO2	9
4	Pd/SiO2-Al2O3	16

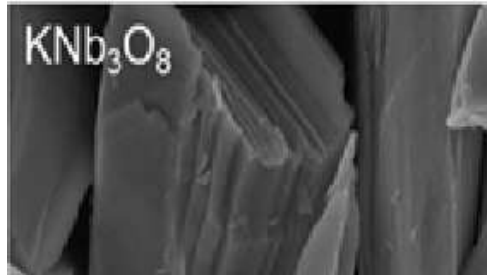
[0062]

[0063] 상기 비교예 1 내지 4의 촉매와 비교하여 볼 때, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 니오비움 산화물 나노시트의 과산화수소의 생산성이 월등히 높은 것을 알 수 있다. 이것은 담체 자체가 가지는 높은 산량과, 나노시트 형태를 통한 반응물질의 용이한 침투 효과에 기인하는 것으로 판단된다.

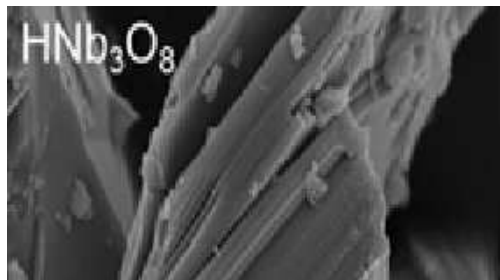
[0064] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아니다.

도면

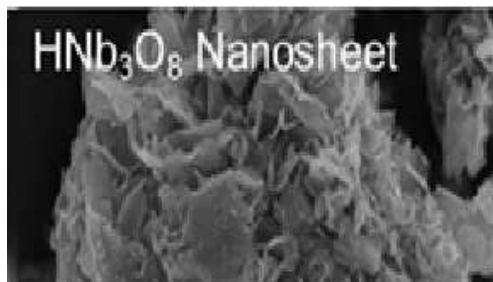
도면1



도면2



도면3



도면4

