

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0064301  
(43) 공개일자 2023년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/08 (2006.01) B01J 31/18 (2006.01)  
B01J 35/02 (2006.01) B01J 35/08 (2006.01)  
B01J 35/10 (2006.01) C07C 29/48 (2006.01)  
C07C 31/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/084 (2013.01)  
B01J 31/181 (2019.01)

(21) 출원번호 10-2021-0149745

(22) 출원일자 2021년11월03일

심사청구일자 2021년11월03일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이상엽

서울특별시 양천구 목동서로 100, 318동 501호(목동, 목동신시가지아파트3단지)

이혜성

서울특별시 성북구 동소문로 284, 1810호(하월곡동, 길음 서히스타힐스)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

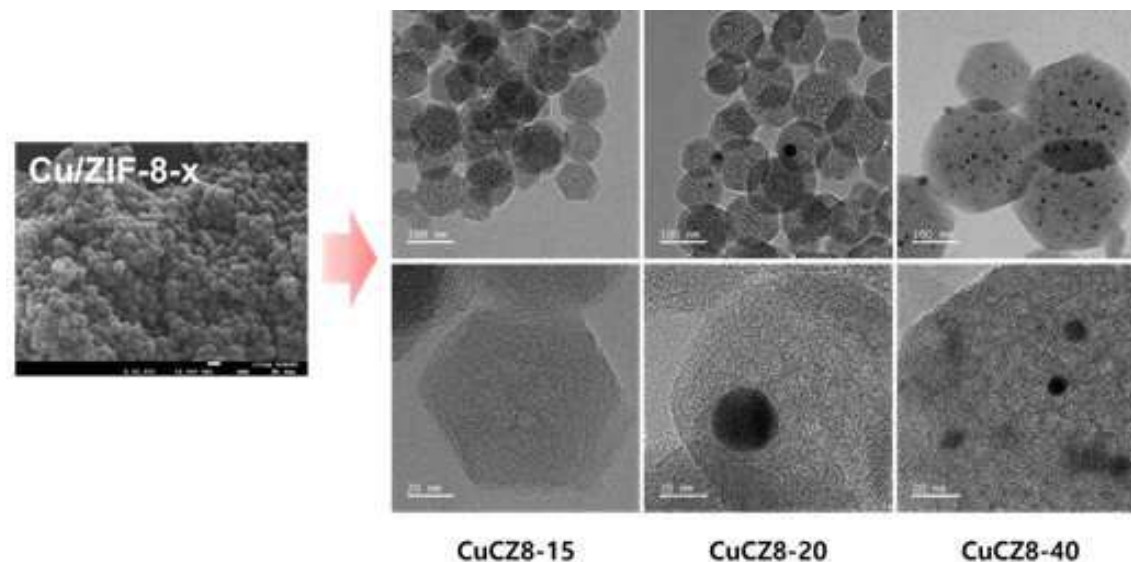
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 메탄 부분 산화용 나노촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄의 부분산화 방법

## (57) 요약

본 발명은 메탄 부분 산화용 나노촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄의 부분산화 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 메탄 부분 산화용 나노촉매는 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기물 골격체를 탄화시켜 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 구리 이온이 배위 결합된 구조의 나노촉매를 제조함으로써 화학적 안정성을 증가시키고, 저온에서 과산화를 방지하고, 메탄가스의 선택적 부분산화에 의해 메탄올, 메틸하이드로퍼옥사이드 등의 액상 생성물로의 메탄 전환 효율을 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 35/023* (2013.01)  
*B01J 35/08* (2013.01)  
*B01J 35/1023* (2013.01)  
*B01J 35/1057* (2013.01)  
*C07C 29/48* (2013.01)  
*C07C 31/04* (2013.01)  
*B01J 2231/70* (2013.01)

(72) 발명자

**주지원**

대전광역시 유성구 배울2로 114, 1107동 1303호(용산동, 대덕테크노밸리11단지아파트)

**이준상**

서울특별시 양천구 목동동로 100, 1322동 403호(신정동, 목동신시가지아파트13단지)

**이석준**

경기도 과천시 관문로 166, 1013동 306호(중앙동, 주공아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711133904
과제번호	2021M3D3A1A01079478
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	금속-유기물 구조체 기반 MMO 모방 촉매 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.04.01 ~ 2021.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체; 및

상기 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 배위 결합된 구리 이온;을 포함하는 메탄 부분 산화용 나노촉매로서,

상기 다공성 탄소 구조체는 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체(zeolitic imidazole framework, ZIF)를 탄화시켜 형성된 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체는 ZIF-7, ZIF-8, ZIF-22, ZIF-90, ZIF-8-90 및 ZIF-7-8로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄화는 비활성 분위기 하에 850 내지 1100 °C에서 1 내지 5 시간 동안 수행하는 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 메탄 부분 산화용 나노촉매 내  $[\text{구리 이온}(\text{Cu}^{2+})/(\text{구리 이온}(\text{Cu}^{2+})+\text{아연 이온}(\text{Zn}^{2+}))]*100$ 의 몰 비율은 17 내지 45 몰%인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 평균 입경이 50 내지 150 nm인 나노구 형태인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 기공 크기가 0.4 내지 1.1 nm이고, 비표면적(BET)이 780 내지 910  $\text{m}^2/\text{g}$ 인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 EXAFS 스펙트럼 분석 결과 원자간 거리가 1.4 내지 2.0 Å 및 2.2 내지 2.6 Å의 범위에서 각각 Cu-N 피크(P1) 및 Cu-Cu 피크(P2)가 나타나고,

상기 Cu-N 피크(P1)에 대한 Cu-Cu 피크(P2)의 세기 비율(P1/P2)이 0.3 내지 1.4인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 메탄 부분 산화용 나노촉매를 포함하는 메탄 부분산화 장치.

#### 청구항 9

물에 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 메탄 부분 산화용 나노촉매를 투입하고 초음파로 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및

상기 분산액에 산화제 및 메탄가스를 투입하고, 반응시켜 메탄가스의 부분 산화에 의해 액상 생성물을 생성하는 단계;를 포함하는 메탄의 부분산화 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 산화제는 과산화수소, 황산, 질산 및 요오드산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 메탄의 부분산화 방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서,

상기 산화제는 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매 5 mg을 기준으로 0.1 내지 4 M의 비율로 혼합하여 반응시키는 것인 메탄의 부분 산화 방법.

#### 청구항 12

제9항에 있어서,

상기 액상 생성물을 생성하는 단계는 메탄가스를 10 내지 50 bar의 압력으로 주입하여 25 내지 45 °C에서 10분 내지 4시간 동안 반응시키는 것인 메탄의 부분산화 방법.

#### 청구항 13

제9항에 있어서,

상기 액상 생성물은 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 메틸하이드로퍼옥사이드( $\text{CH}_3\text{OOH}$ ) 또는 이들의 혼합물인 것인 메탄의 부분산화 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 메탄올의 선택도( $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_3\text{OOH})$ )는 0.1 내지 0.5인 것인 메탄의 부분산화 방법.

#### 청구항 15

제1 유기용매에 구리 전구체 및 아연 전구체를 혼합한 제1 혼합용액과 제2 유기용매에 유기 전구체를 혼합한 제2 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액을 혼합하여 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체를 제조하는 단계;

상기 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체를 탄화시키는 단계; 및

상기 탄화된 금속 유기 골격체를 황산 수용액으로 처리하여 메탄 부분 산화용 나노촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서,

상기 제1 유기용매 및 제2 유기용매는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 메탄올, 에탄올, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈 및 이소프로판올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법.

#### 청구항 17

제15항에 있어서,

상기 구리 전구체는 질산구리3수화물( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 이염화구리4수화물( $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 아세틸아세트산 구리, 황산구리, 염화구리, 탄산구리, 브롬화구리 및 불화구리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법.

#### 청구항 18

제15항에 있어서,

상기 아연 전구체는 질산아연6수화물( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 염화아연( $\text{ZnCl}_2$ ), 황산아연( $\text{ZnSO}_4$ ), 아연아세테이트( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ), 아연 사이트레이트( $\text{Zn}_3[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2]_2$ ), 질산아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) 및 아연아세테이트이수화물( $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법.

#### 청구항 19

제15항에 있어서,

상기 유기 전구체는 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 이미다졸(imidazole), 1-에틸이미다졸(1-ethylimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 4-메틸-5-이미다졸카르복시알데히드(4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde), 5-니트로-1H-벤즈이미다졸(5-nitro-1H-benzimidazole), 4-포름일이미다졸(4-formylimidazole), 푸린(purin), (1H-이미다졸-2-일)메탄올((1H-imidazol-2-yl)methanol) 및 5-클로로벤즈이미다졸(5-chlorobenzimidazole)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방

법.

#### 청구항 20

제15항에 있어서,

상기 제1 혼합용액은 [구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )/(구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )+아연 이온( $\text{Zn}^{2+}$ ))\*100의 몰 비율은 17 내지 45 몰%인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법.

#### 청구항 21

제15항에 있어서,

상기 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체를 제조하는 단계는 상온에서 30분 내지 3 시간 동안 수행하는 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법.

#### 청구항 22

제15항에 있어서,

상기 금속 유기 골격체를 탄화시키는 단계에서 탄화는 비활성 가스 분위기 하에 850 내지 1100 °C에서 1 내지 5 시간 동안 수행하는 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법.

#### 청구항 23

제15항에 있어서,

상기 메탄 부분 산화용 나노촉매를 제조하는 단계에서 황산 수용액 처리는 70 내지 90 °C에서 6 내지 10 시간 동안 수행하여 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매 내 잔여 아연 이온을 제거하는 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법.

#### 청구항 24

제15항에 있어서,

상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 구리 이온이 배위 결합된 구조인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법.

#### 청구항 25

제15항에 있어서,

상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 평균 입경이 50 내지 150 nm인 나노구 형태인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법.

#### 청구항 26

제15항에 있어서,

상기 제1 유기용매 및 제2 유기용매는 각각 독립적으로 메탄올이고,

상기 구리 전구체는 질산구리3수화물( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )이고,

상기 아연 전구체는 질산아연6수화물( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )이고,

상기 유기 전구체는 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole)이고,

상기 제1 혼합용액은 [구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )/(구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )+아연 이온( $\text{Zn}^{2+}$ ))\*100의 몰 비율은 19 내지 22 몰%이고,

상기 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체를 제조하는 단계는 상온에서 50 내지 1.2 시간 동안 수행하고,

상기 금속 유기 골격체를 탄화시키는 단계에서 탄화는 질소 분위기 하에 890 내지 910 °C에서 1.5 내지 2.5 시간 동안 수행하고,

상기 메탄 부분 산화용 나노촉매를 제조하는 단계에서 황산 수용액 처리는 78 내지 82 °C에서 7.5 내지 8.5 시간 동안 수행하여 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매 내 잔여 아연 이온을 제거하는 것이고,

상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 구리 이온이 배위 결합된 구조이고,

상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 평균 입경이 80 내지 100 nm인 나노구 형태인 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 저온에서 메탄가스의 부분 산화에 의해 메탄올, 메틸하이드로퍼옥사이드 등의 액상 생성물로의 메탄 전환 효율이 향상된 메탄 부분 산화용 나노촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄의 부분산화 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 전 세계적인 에너지원으로 널리 사용되고 있는 석유는 점차 고갈되고 있으며, 최대 산유지인 중동의 정치적 불안 등으로 인해 고유가 상태가 앞으로 지속될 전망이다. 이에 비해 메탄가스( $\text{CH}_4$ )가 주성분인 천연가스는 석유에 비해 매장량이 약 40% 정도 풍부하며, 세계 각지에 매장되어 있는 값이 싸고 풍부한 에너지원이다.

[0003] 그러나 이러한 유용한 자원인 천연가스는 생산지와 소비지의 거리가 멀어서 수송과 저장에 어려움이 있다는 문제점이 있다. 이러한 천연가스의 주성분인 메탄가스는 기체 상태이면서 낮은 끓는점(-162 °C)을 갖기 때문에 차지하는 부피가 크고, 수송 및 이송에 한계를 가지고 있어 메탄가스를 부분 산화시켜 석유화학연료인  $\text{C}_2$  이상의 탄화수소, 메탄올 등으로 전환하여 사용할 수 있다면 메탄가스가 갖고 있는 단점을 극복하고, 보다 많은 양의 가스를 공급할 수 있어 광범위한 분야에 사용할 수 있다.

[0004] 기존에는 메탄가스의 부분 산화를 위해 제올라이트 등 다공성 무기 산화물 또는 금속 유기물 구조체를 이용한 부분 산화촉매를 이용하였으나, 메탄 전환 시 과산화가 다량 발생하거나 반응 조건에서 촉매 안정성이 저하되는 문제가 있었다. 또한 기존 메탄가스는 섭씨 -162 °C에서 액화되기 때문에 수송 및 저장을 위해 극저온으로 냉각 및 압축이 요구되며, 이러한 냉각 및 압축 공정은 필요한 에너지 및 비용이 매우 크기 때문에 원유 생산 과정에서 대기 중으로 방출하거나 태워버렸다. 이로 인해 메탄이 버려지는 규모가 상당히 크고, 메탄과 이산화탄소가 온실 효과를 일으켜 환경을 악화시키는 문제도 상당하였다.

[0005] 따라서 메탄가스를 대기 중으로 방출하거나 태워 버리는 대신 저온에서 액체 생성물로 전환시켜 버려지는 메탄 가스를 활용하고 이로 인해 이익을 창출할 수 있는 새로운 방법이 필요한 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1800676호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 화학적 안정성이 우수하며, 저온에서 메탄 부분산화에 의해 액상 생성물로의 메탄 전환 효율이 향상된 메탄 부분 산화용 나노촉매를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0008] 또한 본 발명은 메탄 부분 산화용 나노촉매를 포함하는 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0009] 또한 본 발명은 메탄의 부분산화 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0010] 또한 본 발명은 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체; 및 상기 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 배위 결합된 구리 이온;을 포함하는 메탄 부분 산화용 나노촉매로서, 상기 다공성 탄소 구조체는 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체(zeolitic imidazole framework, ZIF)를 탄화시켜 형성된 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매를 제공한다.
- [0012] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 메탄 부분 산화용 나노촉매를 포함하는 메탄 부분산화 장치를 제공한다.
- [0013] 또한 본 발명은 물에 본 발명에 따른 메탄 부분 산화용 나노촉매를 투입하고 초음파로 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 상기 분산액에 산화제 및 메탄가스를 투입하고, 반응시켜 메탄가스의 부분 산화에 의해 액상 생성물을 생성하는 단계;를 포함하는 메탄의 부분산화 방법을 제공한다.
- [0014] 또한 본 발명은 제1 유기용매에 구리 전구체 및 아연 전구체를 혼합한 제1 혼합용액과 제2 유기용매에 유기 전구체를 혼합한 제2 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액을 혼합하여 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체를 제조하는 단계; 상기 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체를 탄화시키는 단계; 및 상기 탄화된 금속 유기 골격체를 황산 수용액으로 처리하여 메탄 부분 산화용 나노촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 메탄 부분 산화용 나노촉매는 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기물 골격체를 탄화시켜 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 구리 이온이 배위 결합된 구조의 나노촉매를 제조함으로써 화학적 안정성을 증가시키고, 40 ℃ 이하의 저온에서 과산화를 방지하고, 메탄가스의 선택적 부분산화에 의해 메탄올, 메틸하이드로퍼옥사이드 등의 액상 생성물로의 메탄 전환 효율을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0016] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 3 내지 5에서 제조된 나노촉매의 SEM(위쪽) 및 TEM(아래쪽) 이미지이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매의 XRD 패턴 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매의 XANES 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매의 EXAFS 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매의 기공크기 분포도 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대하여 탄화온도에 따른 XPS N1s 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매에 대한 N<sub>2</sub> 등온흡착선(N<sub>2</sub> isotherm) 분석 결과를



나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대해 탄화 온도(700, 800, 900, 1000 ℃)에 따른 XRD 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대해 탄화 온도(700, 800, 900, 1000 ℃)에 따른 XANES 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대해 탄화 온도에 따른 메탄 전환 성능 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매에 대하여 메탄 전환 반응온도(30 ℃, 40 ℃, 50 ℃, 70 ℃)에 따른 메탄 전환 성능 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대하여 반응 시간(30분, 1, 2, 4 시간) 변화에 따른 메탄 전환 성능 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대하여 산화제인 과산화수소( $H_2O_2$ )의 농도(0.1, 0.5, 1, 2, 4 M)변화에 따른 메탄 전환 성능 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0019] 본 발명은 저온에서 메탄가스의 부분 산화에 의해 메탄올, 메틸하이드로퍼옥사이드 등의 액상 생성물로의 메탄 전환 효율이 향상된 메탄 부분 산화용 나노촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄의 부분산화 방법에 관한 것이다.
- [0020] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 다공성 무기 산화물 또는 금속-유기물 구조체에 구리 이온을 배위시켜 제조된 메탄 부분 산화촉매들은 메탄가스의 과산화가 다량 발생하는 문제와 촉매 불안정성 등이 문제가 되었다. 뿐만 아니라 기존의 금속-유기물 구조체는 pH와 온도 등에 취약한 문제가 있었다.
- [0021] 이에 본 발명에서는 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체를 탄화시켜 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 구리 이온이 배위 결합된 구조의 나노촉매를 제조함으로써 화학적 안정성을 증가시키고, 40 ℃ 이하의 저온에서 메탄가스가 포름산으로 과산화되는 것을 방지하고, 메탄가스의 선택적 부분산화에 의해 메탄올, 메틸하이드로퍼옥사이드 등의 액상 생성물로의 메탄 전환 효율을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0022] 구체적으로 본 발명은 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체; 및 상기 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 배위 결합된 구리 이온;을 포함하는 메탄 부분 산화용 나노촉매로서, 상기 다공성 탄소 구조체는 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체(zeolitic imidazole framework, ZIF)를 탄화시켜 형성된 것인 메탄 부분 산화용 나노촉매를 제공한다.
- [0023] 상기 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체는 금속 유기 골격체를 탄화시켜 형성된 것으로 기존의 금속 유기 골격체에 비해 탄화에 의해 탈수소, 중합 반응 등이 이루어져 유기적으로 연결된 화합물을 형성하여 촉매 안정성을 향상시킬 수 있으며, 물리적 내구성 및 화학적 안정성이 우수하며, 비표면적이 넓고 내부에 존재하는 질소와 배위 결합되는 구리 이온의 함량이 많아 촉매 활성을 향상시킬 수 있다.
- [0024] 상기 Zn 기반 제올라이트 이미다졸 골격체(zeolitic imidazole framework, ZIF)의 구체적인 예로는 ZIF-7, ZIF-8, ZIF-22, ZIF-90, ZIF-8-90 및 ZIF-7-8로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 ZIF-7, ZIF-8 및 ZIF-22로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 ZIF-8일 수 있다.
- [0025] 상기 탄화는 비활성 가스 분위기 하에 850 내지 1100 ℃에서 1 내지 5 시간, 바람직하게는 870 내지 1000 ℃에서 1.2 내지 3.6 시간, 가장 바람직하게는 890 내지 910 ℃에서 1.5 내지 2.5 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 탄화 온도가 850 ℃ 미만이거나 탄화 시간이 1 시간 미만이면 다량의 아연 이온의 잔류로 인해 메탄가스의 전환 반응 시 액상 생성물인 메탄올이 형성되지 않을 수 있고, 반대로 탄화 온도가 1000 ℃ 초과이거나, 탄화 시간이 5 시간 초과이면 고온에서 탄화가 과도하게 이루어져 다공성 탄소 구조체가 열화되어 일부 소실될 수 있으며, 구리 이온이 구리 나노 입자로 환원되어 메탄 전환 수율이 저하될 수 있다.
- [0026] 상기 비활성 가스 분위기는 아르곤, 수소, 질소, 헬륨, 네온, 제논 및 크립톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종

이상의 비활성 가스에서 수행하는 것일 수 있고, 바람직하게는 질소 분위기에서 수행할 수 있다.

- [0027] 상기 구리 이온은 상기 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 배위 결합되어 산화제로 메탄을 산화시키는 역할을 할 수 있다. 이러한 상기 구리 이온은 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매 내 [구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )/(구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )+아연 이온( $\text{Zn}^{2+}$ ))]\*100의 몰 비율은 17 내지 45 몰%, 바람직하게는 18 내지 40 몰%, 더욱 바람직하게는 19 내지 30 몰%, 가장 바람직하게는 19 내지 22 몰%일 수 있다. 이때, 상기 구리 이온의 몰 비율이 17 몰% 미만이면, 메탄가스의 과산화가 발생하여 메탄 전환 효율이 기대 수준에 미치지 못할 수 있고, 반대로 45 몰% 초과이면 나노촉매의 안정성이 저하되어 메탄 전환 성능이 저하될 수 있다.
- [0028] 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 평균 입경이 50 내지 150 nm, 바람직하게는 60 내지 140 nm, 더욱 바람직하게는 70 내지 120 nm, 가장 바람직하게는 80 내지 100 nm인 나노구 형태일 수 있다. 상기 나노촉매의 평균 입경이 50 nm 미만이면 촉매의 회수가 어려울 수 있고, 반대로 150 nm 초과이면 비표면적 감소로 인해 반응성이 감소될 수 있다.
- [0029] 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 기공 크기가 0.4 내지 1.1 nm이고, 비표면적(BET)이 780 내지 910  $\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 나노촉매는 기공 크기 및 비표면적이 상기 범위를 모두 만족하는 경우 효과적인 메탄 전달 및 높은 반응성을 가질 수 있다.
- [0030] 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 EXAFS 스펙트럼 분석 결과 원자간 거리가 1.4 내지 2.0 Å 및 2.2 내지 2.6 Å의 범위에서 각각 Cu-N 피크(P1) 및 Cu-Cu 피크(P2)가 나타나고, 상기 Cu-N 피크(P1)에 대한 Cu-Cu 피크(P2)의 세기 비율(P1/P2)이 0.3 내지 1.4, 바람직하게는 0.6 내지 1.3, 가장 바람직하게는 1.0 내지 1.2일 수 있다. 즉, 상기 (P1/P2)의 세기 비율이 높을수록 전체 Cu 배위 구조에서 Cu-N 결합이 차지하는 비중이 높은 것을 의미한다.
- [0031] 이러한 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 구리 이온이 배위 결합된 구조를 가져 과산화수소를 활성화시킬 수 있어 C-H 결합을 공격할 수 있는 반응성이 높은 중간체를 형성할 수 있기 때문에 메탄의 부분산화 반응에 효과적인 촉매 역할을 할 수 있다. 특히, 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, pH 변화(pH가 4, 7, 10)와 온도 변화(30, 40, 50, 70  $^{\circ}\text{C}$ )에 따른 메탄 전환 성능을 후술하는 실험예 4와 동일한 방법으로 실시하였을 때, 나노촉매가 pH 또는 온도 변화에도 촉매의 변성이 발생하지 않고 메탄 전환 활성을 갖는 것을 확인하였다. 이를 통해 본 발명의 메탄 부분 산화용 나노촉매는 탄화 후 황산 처리를 통해 산 안정성이 우수하며, 탄화된 상태로 존재하여 pH와 온도 변화에도 화학적 안정성이 매우 우수한 것을 알 수 있었다.
- [0032] 한편, 본 발명은 본 발명에 따른 메탄 부분 산화용 나노촉매를 포함하는 메탄 부분산화 장치를 제공한다.
- [0033] 또한, 본 발명은 물에 본 발명에 따른 메탄 부분 산화용 나노촉매를 투입하고 초음파로 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 상기 분산액에 산화제 및 메탄가스를 투입하고, 반응시켜 메탄가스의 부분 산화에 의해 액상 생성물을 생성하는 단계;를 포함하는 메탄의 부분산화 방법을 제공한다.
- [0034] 상기 산화제는 상기 나노촉매와 함께 메탄가스를 부분 산화시키기 위해 혼합될 수 있으며, 구체적인 예로는 과산화수소, 황산, 질산 및 요오드산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 과산화수소일 수 있다.
- [0035] 상기 산화제는 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매 5 mg을 기준으로 0.1 내지 4 M, 바람직하게는 0.3 내지 2 M, 가장 바람직하게는 0.5 내지 1 M의 비율로 혼합하여 반응시킬 수 있다. 이때, 상기 산화제의 함량이 0.1 M 미만이면 메탄 전환 성능이 좋지 않을 수 있고, 반대로 4 M 초과이면 메탄올의 선택도가 급격하게 저하될 수 있다.
- [0036] 상기 액상 생성물을 생성하는 단계는 메탄가스를 10 내지 50 bar의 압력으로 주입하여 25 내지 45  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 내지 4 시간 동안 반응시킬 수 있고, 바람직하게는 메탄가스를 20 내지 40 bar의 압력으로 주입하여 30 내지 40  $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분 내지 2 시간, 가장 바람직하게는 메탄가스를 25 내지 35 bar의 압력으로 주입하여 가장 바람직하게는 38 내지 40  $^{\circ}\text{C}$ 에서 25 내지 40 분 동안 반응시킬 수 있다.
- [0037] 특히, 상기 반응온도가 25  $^{\circ}\text{C}$  미만이거나, 반응시간이 10분 미만이면 메탄 전환 시 액상 생성물의 수율이 급격하게 저하될 수 있고, 반대로 반응온도가 45  $^{\circ}\text{C}$  초과이거나, 반응시간이 4 시간 초과인 경우 메탄가스가 포름산( $\text{HCOOH}$ )으로 과산화될 수 있다.
- [0038] 상기 액상 생성물은 반응온도가 45  $^{\circ}\text{C}$  이하에서 형성될 수 있으며, 구체적인 예로는 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 메틸하이드

로퍼옥사이드( $\text{CH}_3\text{OOH}$ ) 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 메탄올일 수 있다. 또한 상기 반응온도가 45 °C를 초과하는 높은 온도에서는 메탄가스의 과산화로 인해 포름산이 다량 생성될 수 있다. 이때 상기 액상 생성물 중 메탄올의 선택도( $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_3\text{OOH})$ )는 0.1 내지 0.5, 바람직하게는 0.2 내지 0.45, 가장 바람직하게는 0.3 내지 0.4일 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명은 제1 유기용매에 구리 전구체 및 아연 전구체를 혼합한 제1 혼합용액과 제2 유기용매에 유기 전구체를 혼합한 제2 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액을 혼합하여 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체를 제조하는 단계; 상기 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체를 탄화시키는 단계; 및 상기 탄화된 금속 유기 골격체를 황산 수용액으로 처리하여 메탄 부분 산화용 나노촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법을 제공한다.

[0040] 상기 제1 유기용매 및 제2 유기용매는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 메탄올, 에탄올, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, N-메틸-2-피롤리돈 및 이소프로판올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 메탄올일 수 있다.

[0041] 상기 구리 전구체는 질산구리3수화물( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 이염화구리4수화물( $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 아세틸아세트산 구리, 황산구리, 염화구리, 탄산구리, 브롬화구리 및 불화구리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 질산구리3수화물( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 이염화구리4수화물( $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 및 아세틸아세트산 구리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 질산구리3수화물( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )일 수 있다.

[0042] 상기 아연 전구체는 질산아연6수화물( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 염화아연( $\text{ZnCl}_2$ ), 황산아연( $\text{ZnSO}_4$ ), 아연아세테이트( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ), 아연 사이트레이트( $\text{Zn}_3[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2]_2$ ), 질산아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) 및 아연아세테이트이수화물( $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 질산아연6수화물( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 황산아연( $\text{ZnSO}_4$ ) 및 질산아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 질산아연6수화물( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )일 수 있다.

[0043] 상기 유기 전구체는 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 이미다졸(imidazole), 1-에틸이미다졸(1-ethylimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 4-메틸-5-이미다졸카르복시알데히드(4-methyl-5-imidazolecarboxaldehyde), 5-니트로-1H-벤즈이미다졸(5-nitro-1H-benzimidazole), 4-포름일이미다졸(4-formylimidazole), 푸린(purin), (1H-이미다졸-2-일)메탄올((1H-imidazol-2-yl)methanol) 및 5-클로로벤즈이미다졸(5-chlorobenzimidazole)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 2-메틸이미다졸, 이미다졸 및 1-에틸이미다졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 2-메틸이미다졸일 수 있다.

[0044] 상기 제1 혼합용액은 제1 유기용매에 구리 전구체 및 아연 전구체를 1:99 내지 50:50 몰비, 바람직하게는 5:95 내지 40:60 몰비, 가장 바람직하게는 15:85 내지 30:70 몰비로 혼합할 수 있다. 특히 상기 구리 전구체의 함량이 1:99 몰비 미만이면 촉매 성능이 현저히 감소하여 비효율적일 수 있고, 반대로 50 몰비 초과이면 제2 혼합용액과 섞었을 때, Cu/ZIF-8 나노입자가 형성되지 않을 수 있다.

[0045] 상기 제1 혼합용액은  $[\text{구리 이온}(\text{Cu}^{2+})/(\text{구리 이온}(\text{Cu}^{2+})+\text{아연 이온}(\text{Zn}^{2+}))]*100$ 의 몰 비율은 17 내지 45 몰%, 바람직하게는 18 내지 40 몰%, 더욱 바람직하게는 19 내지 30 몰%, 가장 바람직하게는 19 내지 22 몰%일 수 있다.

[0046] 상기 금속 유기 골격체를 제조하는 단계는 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액을 40:60 내지 60:40 부피비, 바람직하게는 47:53 내지 53:47 부피비, 가장 바람직하게는 49:51 내지 51:49 부피비로 혼합할 수 있다. 상기 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액의 혼합비가 상기 범위를 만족하지 못하는 경우 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체가 제대로 형성되지 못할 수 있고, 입자 사이즈가 변화할 수 있다.

[0047] 상기 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체를 제조하는 단계는 상온에서 30분 내지 3 시간, 바람직하게는 40분 내지 2 시간, 가장 바람직하게는 50 내지 1.2 시간 동안 수행할 수 있다.

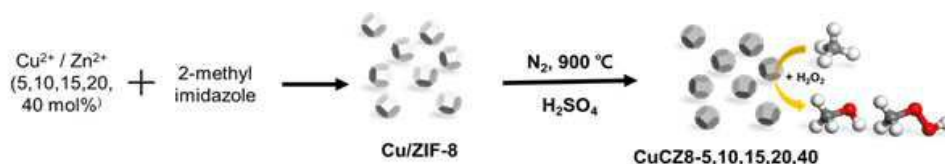
[0048] 상기 금속 유기 골격체를 탄화시키는 단계에서 탄화는 비활성 가스 분위기 하에 850 내지 1100 °C에서 1 내지 5 시간, 바람직하게는 870 내지 1000 °C에서 1.2 내지 3.6 시간, 가장 바람직하게는 890 내지 910 °C에서 1.5 내

지 2.5 시간 동안 수행할 수 있다.

- [0049] 상기 비활성 가스 분위기는 아르곤, 수소, 질소, 헬륨, 네온, 제논 및 크립톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 비활성 가스에서 수행하는 것일 수 있고, 바람직하게는 질소 분위기에서 수행할 수 있다.
- [0050] 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매를 제조하는 단계에서 황산 수용액 처리는 70 내지 90 °C에서 6 내지 10 시간, 바람직하게는 75 내지 85 °C에서 7 내지 9 시간, 가장 바람직하게는 78 내지 82 °C에서 7.5 내지 8.5 시간 동안 수행하여 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매 내 배위 결합되지 않아 미반응물로 남아 있는 잔여 아연 이온을 완전히 제거할 수 있다.
- [0051] 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 구리 이온이 배위 결합된 구조일 수 있다.
- [0052] 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 평균 입경이 50 내지 150 nm, 바람직하게는 60 내지 140 nm, 더욱 바람직하게는 70 내지 120 nm, 가장 바람직하게는 80 내지 100 nm일 수 있다.
- [0053] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 메탄 부분 산화용 나노촉매의 제조방법에 있어서, 하기 10가지 조건들을 달리하여 메탄 전환 성능을 100회 반복 실시하는 추가 실험을 실시하였다.
- [0054] 그 결과, 본 발명은 나노촉매를 100회 반복하여 재사용하여도 과산화에 의한 포름산이 전혀 발생하지 않았으며, 메탄가스로부터 메탄올 및 메틸하이드로퍼옥사이드의 액상 생성물로의 전환 수율이 각각 90  $\mu\text{mol/g}$ , 95  $\mu\text{mol/g}$  이상으로 높은 효율을 나타내었다.
- [0055] ① 상기 제1 유기용매 및 제2 유기용매는 각각 독립적으로 메탄올이고, ② 상기 구리 전구체는 질산구리3수화물 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )이고, ③ 상기 아연 전구체는 질산아연6수화물 ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )이고, ④ 상기 유기 전구체는 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole)이고, ⑤ 상기 제1 혼합용액은 [구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )/(구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )+아연 이온( $\text{Zn}^{2+}$ ))] \* 100의 몰 비율은 19 내지 22 몰%이고, ⑥ 상기 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체를 제조하는 단계는 상온에서 50 내지 1.2 시간 동안 수행하고, ⑦ 상기 금속 유기 골격체를 탄화시키는 단계에서 탄화는 질소 분위기 하에 890 내지 910 °C에서 1.5 내지 2.5 시간 동안 수행하고, ⑧ 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매를 제조하는 단계에서 황산 수용액 처리는 78 내지 82 °C에서 7.5 내지 8.5 시간 동안 수행하여 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매 내 잔여 아연 이온을 제거하는 것이고, ⑨ 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체의 내부에 존재하는 질소와 구리 이온이 배위 결합된 구조이고, ⑩ 상기 메탄 부분 산화용 나노촉매는 평균 입경이 80 내지 100 nm인 나노구 형태일 수 있다.
- [0056] 다만, 상기 10가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 30회 반복 사용 후부터는 메탄가스의 과산화에 의해 포름산이 발생하였으며, 메탄가스에서의 메탄올 및 메틸하이드로퍼옥사이드로의 전환 수율이 각각 72  $\mu\text{mol/g}$ , 76  $\mu\text{mol/g}$ 로 급격하게 저하되었다.
- [0057] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

# [0058] 실시예 1 내지 5: 메탄 부분 산화용 나노촉매(Cu/CZ8)의 제조

[0059] [반응식 1]



- [0060]
- [0061]  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 과  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  13.27 mmol을 하기 표 1과 같은 비율로 메탄올 150 mL에 용해시켜 제1 혼합용액을 제조하였다. 2-메틸이미다졸 106.2 mmol을 메탄올 150 mL에 용해시켜 제2 혼합용액을 준비하였다. 그 다음 상기 제1 혼합용액 및 제2 혼합용액을 50:50 부피비로 혼합하고, 1 시간 동안 상온에서 반응시켜 구리 이온이 배위 결합된 금속 유기 골격체(Cu/ZIF-8)를 제조하였다. 제조된 Cu/ZIF-8를 원심 분리하여 건져낸 후 여러 차례 메탄올로 세척하였다. 세척된 Cu/ZIF-8를 하루 동안 60 °C의 오븐에서 건조시켰다.



[0062]

그 다음 건조된 Cu/ZIF-8를 섭씨 900 ℃(승온 2 ℃/분)의 온도에서 질소 분위기 하에 2 시간 동안 탄화시켜 메탄 부분산화용 나노촉매(Cu/CZ8-x)를 제조하였다. 탄화가 완료된 Cu/CZ8-x 분말을 1N 황산 수용액에 분산시켜 섭씨 80 ℃에서 8 시간 동안 휘저어주어 남아있는 Zn를 제거하였다. 원심 분리를 통해 검은색 분말 형태의 메탄 부분 산화용 나노촉매(CuCZ8-x; x는 Cu/ZIF-8 제조 시 사용하였던  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$  대비  $\text{Cu}^{2+}$ 의 몰 비율)를 수득하였다. 수득된 나노촉매(CuCZ8-x)는 하기 표 1과 같이 CuCZ8-5(실시예 1), CuCZ8-10(실시예 2), CuCZ8-15(실시예 3), CuCZ8-20(실시예 4) 및 CuCZ8-40(실시예 5)으로 명명하였다.

표 1

구분	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$[\text{Cu}^{2+}/(\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+})] \times 100$ 의 몰비율(몰%)
실시예 1 (CuCZ8-5)	0.66	12.61	5
실시예 2 (CuCZ8-10)	1.33	11.95	10
실시예 3 (CuCZ8-15)	1.99	11.28	15
실시예 4 (CuCZ8-20)	2.65	10.62	20
실시예 5 (CuCZ8-40)	5.31	7.96	40

[0063]

[0064]

#### 실험예 1: 나노촉매의 SEM, TEM 및 XRD 패턴 분석

[0065]

상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매에 대해 입자 형태 및 구성 성분을 확인하기 위해 SEM, TEM 및 XRD 패턴을 분석하였으며, 그 결과는 도 1 및 2에 나타내었다.

[0066]

도 1은 상기 실시예 3 내지 5에서 제조된 나노촉매의 SEM(위쪽) 및 TEM(아래쪽) 이미지이다. 상기 도 1을 참조하면, 상기 실시예 3 내지 5의 각 나노촉매는 구리 이온의 함량과 관계없이 평균 입경이 80 내지 100 nm 정도의 구형 나노입자가 형성된 것을 확인하였다. 또한 상기 실시예 4 및 5의 경우 질소가 도핑된 다공성 탄소 구조체의 내부에 구리 나노입자가 형성된 것을 확인하였다.

[0067]

도 2는 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매의 XRD 패턴 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 실시예 4 및 5의 경우 구리 나노입자에 해당하는 피크가 검출되었고, 상기 실시예 4의 경우 구리 나노입자가 특정 부분에서만 나타났는데 이는 20 몰% 함량이 구리 나노입자가 형성되는 임계점인 것을 의미하였다.

[0068]

반면에 상기 실시예 1 내지 3의 경우 구리 나노입자에 해당하는 피크가 전혀 검출되지 않는 것으로 보아 구리 이온의 함량이 5 내지 15 몰%에서는 단원자의 구리 종만 형성된 것을 알 수 있었다.

[0069]

#### 실험예 2: 나노촉매의 XANES 및 EXAFS 스펙트럼 분석

[0070]

상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매에 포함된 구리 나노입자의 국부 구조를 확인하기 위해 포항가속기 빔라인을 이용하여 XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)을 분석하고, 푸리에 변환을 통해 얻어낸 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) 스펙트럼을 분석하였으며, 그 결과는 도 3, 4 및 표 1에 나타내었다.

[0071]

도 3은 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매의 XANES 스펙트럼 분석 결과 그래프이다. 상기 도 3에서 (a)는 XANES 스펙트럼 그래프이고, (b)는 1차 미분된 XANES 스펙트럼 그래프이다. 상기 도 3의 (a)를 참조하면, 구리 이온의 함량이 낮은 상기 실시예 1 내지 3의 경우 8981 eV의 에너지에서 Cu(0)의 피크가 나타나지 않았다. 반면에 상기 실시예 4의 경우 Cu(0)의 피크가 약간 발생하였으며, 상기 실시예 5의 경우 Cu(0)의 피크가 강하게 발생하는 것을 확인하였다. 이는 상기 도 1 및 2에서 확인한 바와 같이 구리 나노입자의 몰 비율이 높을수록 Cu(0) 피크가 강하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

[0072]

상기 도 3의 (b)는 보다 상세한 분석을 위해 스펙트럼을 1차 미분한 결과로 가장 높은 피크(K-edge energy)의 화학적 이동(chemical shift) 값으로 산화수를 분석한 것이다. Cu(0)의 K-edge energy는 이론 값인 8979 eV에서 피크가 나타나고, 산화수가 클수록 더 높은 K-edge energy를 가지는 것을 알 수 있었다. 상기 실시예 5(CuCZ8-40)에서 Cu의 주된 산화 상태는 Cu(0)였으며, 이는 타 XRD 결과 등에서도 확인된 바와 같이 Cu 나노입자가 형성되었기 때문임을 알 수 있었다. 또한 상기 실시예 1 내지 3(CuCZ8-5, 10, 15)은 8979 eV에 피크가 전혀

나타나지 않았고, 가장 높은 피크(k-edge energy)가 약 8990 eV에서 나타남으로써 주된 산화수가 +2임을 알 수 있었다.

[0073] 도 4는 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매의 EXAFS 스펙트럼 분석 결과 그래프이다.

[0074] 하기 표 2는 상기 실시예 1 내지 5의 나노촉매에 대한 Cu-N 결합과 Cu-Cu 결합에 대해 피팅(fitting)하여 얻어낸 파라미터(parameter)들을 나타낸 것이다.

표 2

구분	Path	Coordination number	Distance (Å)	DWF <sup>a</sup> (Å <sup>2</sup> )	ΔE <sub>0</sub> <sup>b</sup> (eV)	R-factor <sup>c</sup>
실시예 1 (CuCZ8-5)	Cu-N	3.9	1.93	0.007	-5.073	0.005
실시예 2 (CuCZ8-10)	Cu-N	3.9	1.93	0.007	-4.914	0.009
실시예 3 (CuCZ8-15)	Cu-N	3.7	1.94	0.007	-3.961	0.014
실시예 4 (CuCZ8-20)	Cu-N	3.2	1.94	0.008	-3.343	0.015
	Cu-Cu	3.0	2.55	0.012		
실시예 5 (CuCZ8-40)	Cu-N	1.8	1.92	0.009	5.271	0.001
	Cu-Cu	6.8	2.55	0.009		

<sup>a</sup>Debye-Waller factor; <sup>b</sup>threshold energy shift; <sup>c</sup>a measure of the mean square sum of the misfit at each data point. Fit range : 2.5 < k < 11 Å<sup>-1</sup>; 1 < R < 3 Å. Fit window : Hanning

[0075]

[0076] 상기 도 4 및 표 2를 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3(CuCZ8-5,10,15)의 경우 모두 원자간 거리가 약 1.4 내지 2.0 Å에서 4개의 질소와 배위 결합된 CuN<sub>4</sub> 형태의 피크가 나타났으며, Cu-Cu 결합이 존재하지 않는 것으로 보아 모두 단원자 상태로 존재하는 것을 알 수 있었다.

[0077] 반면에, 상기 실시예 4 및 5(CuCZ8-20, 40)는 모두 원자간 거리가 약 1.4 내지 2.0 Å에서 4개의 질소와 배위 결합된 CuN<sub>4</sub> 형태의 Cu-N 피크(P1)가 나타났으며, 구리 나노입자가 형성되어 약 2.2 내지 2.6 Å의 범위에서 Cu-Cu 결합 피크(P2)를 확인하였다. 이때, 상기 실시예 4의 경우 (P1/P2)의 피크 세기 비율이 약 1.0 내지 1.2이었으며, 상기 실시예 5의 경우 (P1/P2)의 피크 세기 비율이 약 0.3 내지 0.5이었다. 또한 상기 실시예 5(CuCZ8-40)는 대부분의 Cu가 나노입자 형태로 존재하는 것을 알 수 있었다.

[0078] **실험예 3: 나노촉매의 기공크기, 비표면적(BET) 분석**

[0079] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매에 대해 통상의 방법에 의해 기공크기 및 비표면적(BET)을 분석하였으며, 그 결과는 도 5 및 표 3에 나타내었다.

[0080] 도 5는 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매의 기공크기 분포도 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 상기 실시예 1 내지 5의 나노촉매들은 기공크기가 0.6 내지 1 nm임을 알 수 있었다.

[0081] 하기 표 3은 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매의 비표면적(BET) 및 기공부피 결과를 나타낸 것이다.

표 3

구분	실시예 1 (CuCZ8-5)	실시예 2 (CuCZ8-10)	실시예 3 (CuCZ8-15)	실시예 4 (CuCZ8-20)	실시예 5 (CuCZ8-40)
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	929	1062	1035	796	823
Pore volume (cc/g)	0.50	0.52	0.62	0.58	1.053

[0082]

[0083] 상기 표 3을 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3의 경우 미세 기공이 잘 형성되어 비표면적 및 기공 부피가 1000

$\text{m}^2/\text{g}$ 에 근사한 수치들을 보이는 것을 알 수 있었다.

[0084] 반면에 상기 실시예 4 및 5의 경우 구리 이온의 함량이 증가함에 따라 미세 기공 구조의 파괴 등으로 인해 기공 크기가 증가하여 비표면적이 상기 실시예 1 내지 3에 비해 상대적으로 감소하였으나, 기공 부피는 증가한 것을 알 수 있었다.

[0085] **실험예 4: 탄화온도에 따른 나노촉매의 원소별 함량 및 N종 분포도 분석**

[0086] 상기 실시예 4와 동일한 방법에서 탄화 온도를 700 °C(실시예 4-1), 800 °C(실시예 4-2), 900 °C(실시예 4-3), 1000 °C(실시예 4-4)로 각각 달리하여 제조된 나노촉매에 대하여 구리 이온의 함량 또는 탄화온도에 따른 원소별 함량, N종 분포도 및  $\text{N}_2$  등온흡착선( $\text{N}_2$  isotherm)을 분석하였으며, 그 결과는 도 6, 7 및 표 4, 5에 나타내었다.

[0087] 도 6은 상기 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대하여 탄화온도에 따른 XPS N1s 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 6을 참조하면, 상기 실시예 1 내지 5의 나노촉매들은 각각 피리딘 질소(pyridinic N), Me-질소(Me = Cu 또는 아연), 피롤릭 질소(pyrrolic N), 흑연 질소(graphitic N) 및 산화 질소(oxidized N)로 이루어진 것을 알 수 있었다. 특히, 구리 이온 또는 아연 이온과 배위된 질소(Me-질소)의 경우 5 중량% 미만임을 확인하였다. 그 중에서 상기 실시예 4 및 5의 경우 구리 나노입자가 형성됨에 따라 Me-질소의 함량이 2.5 중량% 미만으로 낮은 것을 알 수 있었다.

[0088] 도 7은 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매에 대한  $\text{N}_2$  등온흡착선( $\text{N}_2$  isotherm) 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 7을 참조하면, 상기 실시예 1 및 2는 Type 1 등온선(isotherm)의 형태를 띠어  $\text{N}_2$  분자가 기공에 단분자층으로 흡착되며 기공 크기가 다소 일정하다는 것을 알 수 있었고, 상기 실시예 3 내지 5는 모세관 응축(capillary condensation)에 의한 히스테리시스 루프(hysteresis loop)가 나타나는 것으로 보아 2 내지 100 nm 크기의 중공(mesopore)이 생성된 것을 알 수 있었고, 특히 상기 실시예 5는 많은 중공이 형성된 것을 알 수 있었다.

[0089] 하기 표 4 및 5는 상기 실시예 1, 2, 4 및 5에서 제조된 나노촉매에 대하여 각 원소별 원자량을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

**표 4**

원소 성분	원자%			
	실시예 1 (CuCZ8-5)	실시예 2 (CuCZ8-10)	실시예 4 (CuCZ8-20)	실시예 5 (CuCZ8-40)
C	83.97	83.42	83.49	85.25
O	7.97	8.06	8.95	7.28
N	7.44	7.85	7.01	6.92
Cu	0.16	0.25	0.30	0.33
Zn	0.45	0.42	0.26	0.21
합계	99.99	100	100.01	100

[0090]

[0091] 상기 표 4의 결과에 의하면, 상기 실시예 1에서 실시예 5로 갈수록 구리 이온의 함량이 증가함에 따라 Cu/ZIF-8 제조 시 사용되는 아연 이온의 감소로 인해 아연 이온의 함량이 상대적으로 감소하는 것을 확인하였다. 이 외에 탄소(C), 산소(O), 질소(N)는 원자량 변화 없이 동등 수준으로 유지되는 것을 알 수 있었다.

표 5

원소 성분	원자%			
	실시예 4-1 (CuCZ8-20_700)	실시예 4-2 (CuCZ8-20_800)	실시예 4-3 (CuCZ8-20_900)	실시예 4-4 (CuCZ8-20_1000)
C	69.43	75.08	83.49	87.92
O	7.57	8.27	8.95	6.93
N	21.78	15.46	7.01	4.89
Cu	0.13	0.32	0.30	0.26
Zn	1.09	0.86	0.26	0
합계	100	99.99	100.01	100

[0092]

[0093]

상기 표 5의 결과에 의하면, 상기 실시예 4-1 내지 4-4의 경우 탄화 온도가 증가함에 따라 탄소 함량은 증가하는 반면에 질소 및 아연의 함량은 상대적으로 점점 줄어드는 것을 알 수 있으며, 구리 이온은 유사한 수준으로 유지됨을 확인하였다. 특히 상기 실시예 4-3 및 4-4의 경우 질소 원자량이 7.01 및 4.89 원자%로 줄어들면서 이온 상태의 구리 원자가 안정적으로 배위될 수 있는 자리가 감소하여, 구리 원자들의 응집으로 인한 나노입자가 형성된 것을 알 수 있었다.

[0094]

#### 실험예 5: 탄화 온도에 따른 나노촉매의 XRD 및 XANES 스펙트럼 분석

[0095]

상기 실시예 4와 동일한 방법에서 탄화 온도를 700 °C(실시예 4-1), 800 °C(실시예 4-2), 900 °C(실시예 4-3), 1000 °C(실시예 4-4)로 각각 달리하여 제조된 나노촉매에 대해 구성 성분 및 구리 나노입자의 국부 구조를 확인하기 위해 XRD 및 XANES 스펙트럼을 분석하였으며, 그 결과는 도 8 및 9에 나타내었다.

[0096]

도 8은 상기 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대해 탄화 온도(700, 800, 900, 1000 °C)에 따른 XRD 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0097]

도 9는 상기 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대해 탄화 온도(700, 800, 900, 1000 °C)에 따른 XANES 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0098]

상기 도 8 및 9를 참조하면, 탄화 온도가 700 및 800 °C인 실시예 4-1 및 4-2에서는 구리 나노입자에 해당하는 피크가 검출되지 않았으나, 900, 1000 °C인 실시예 4-3 및 4-4의 경우 구리 나노입자에 해당하는 피크가 각각 검출된 것을 확인하였다.

[0099]

#### 실험예 6: 탄화 온도에 따른 나노촉매의 메탄 전환 성능 분석

[0100]

상기 실시예 4와 동일한 방법에서 탄화 온도를 700 °C(실시예 4-1), 800 °C(실시예 4-2), 900 °C(실시예 4-3), 1000 °C(실시예 4-4)로 각각 달리하여 나노촉매를 제조하였으며, 각 나노촉매에 대해 다음과 같은 방법으로 메탄 전환 성능을 확인하였으며, 그 결과는 도 10에 나타내었다.

[0101]

메탄 전환 방법은 물 10 ml에 상기 실시예 4의 나노촉매 5 mg을 투입하고 초음파를 이용하여 분산시켜 분산액을 제조하였다. 그 다음 스테인리스 고압 반응기에 상기 분산액과 산화제인 0.5 M 과산화수소를 투입하고, 5% 헬륨이 포함된 메탄가스를 28.5 bar-g로 주입하였다. 그 다음 물 중탕 온도를 40 °C로 설정한 후 고압 반응기를 물 중탕에 넣고 30분 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면, 얼음물에 고압 반응기를 넣어 식혀준 후, 가스 생성물은 가스크로마토그래피로 분석하고, 액상 생성물을 원심 분리하여 촉매를 건져낸 후 핵자기공명 분석을 통해 정량 분석을 실시하였다.

[0102]

도 10은 상기 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대해 탄화 온도에 따른 메탄 전환 성능 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 10을 참조하면, 탄화 온도가 증가할수록 메탄 전환 성능이 증가하였으며, 상기 실시예 4-2 내지 4-3의 경우 메탄가스가 액상 생성물인 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 및 메틸하이드로퍼옥사이드( $\text{CH}_3\text{OOH}$ )로 전환되었고, 메탄 전환 수율이 40  $\mu\text{mol/g}$ 로 높은 것을 확인하였다. 특히 상기 실시예 4-3의 경우 50  $\mu\text{mol/g}$  이상의 가장 높은 메탄 전환 수율을 나타내었다. 또한 탄화 온도가 1000 °C 이후에는 과도한 구리 나노입자 형성으로 인해 메탄 전환 성능이 오히려 감소하는 것을 확인하였다.



[0103] **실험예 7: 메탄 반응 온도에 따른 나노촉매의 메탄 전환 성능 분석**

[0104] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매를 이용하여 메탄 전환 시 반응온도를 30 ℃, 40 ℃, 50 ℃, 70 ℃로 각각 다르게 하여 상기 실험예 4와 동일한 방법에 의해 메탄 전환 성능을 분석하였으며, 그 결과는 도 11에 나타내었다.

[0105] 도 11은 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 나노촉매에 대하여 메탄 전환 반응온도(30 ℃, 40 ℃, 50 ℃, 70 ℃)에 따른 메탄 전환 성능 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 11을 참조하면, 반응 온도가 30 및 40 ℃인 경우 메탄가스의 액상 생성물로 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ )과 메틸하이드로퍼옥사이드( $\text{CH}_3\text{OOH}$ )만 생성되는 반면에, 50 ℃ 이상에서는 포름산( $\text{HCOOH}$ )으로 과산화가 발생하는 것을 확인하였다. 특히, 상기 실시예 4(CuCZ8-20)의 경우 가장 높은 메탄 전환 수율을 나타내었으며, 상기 실시예 5(CuCZ8-40)에서는 메탄 전환 성능이 감소하는 것으로 보아 Cu(0) 나노입자의 함량이 많을수록 메탄 전환 성능에 부정적 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

[0106] **실험예 8: 메탄 반응 시간에 따른 나노촉매의 메탄 전환 성능 분석**

[0107] 상기 실시예 4에서 제조된 나노촉매를 이용하여 메탄 반응 시간(30분, 1, 2, 4 시간) 변화에 따른 메탄 전환 성능과 산소 생성율을 확인하기 위해 상기 실험예 4와 동일한 방법으로 실시하되, 메탄 반응 시간을 30분, 1, 2, 4 시간 동안 실시하여 메탄 전환 성능 및 산소 생성율을 분석하였으며, 그 결과는 도 12에 나타내었다.

[0109] 도 12는 상기 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대하여 반응 시간(30분, 1, 2, 4 시간) 변화에 따른 메탄 전환 성능 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 12를 참조하면, 반응 시간이 증가함에 따라 메탄 전환 성능은 비례하여 증가하였으며, 산소 생성율은 반응 시간이 1 시간일 때 가장 낮은 수치를 보였으며, 이후 점차 증가하여 성능 저하 없이 반응성이 유지되는 것을 확인하였다.

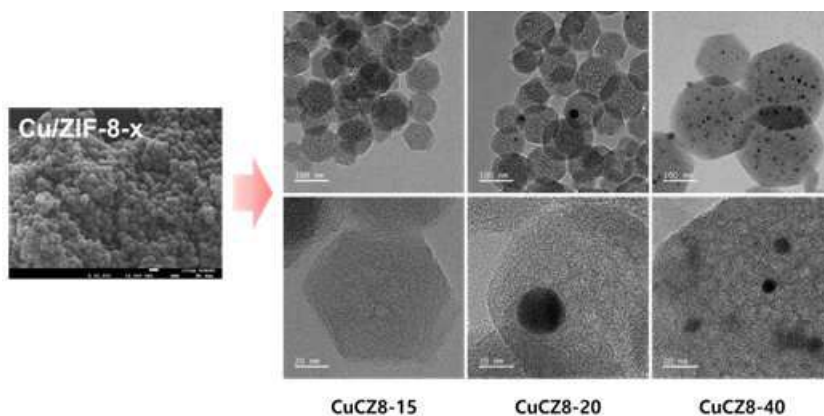
[0110] **실험예 9: 산화제의 농도에 따른 나노촉매의 메탄 전환 성능 분석**

[0111] 상기 실시예 4에서 제조된 나노촉매를 이용하여 산화제의 농도 변화에 따른 메탄 전환 성능과 메탄을 선택도를 확인하기 위해 상기 실험예 4와 동일한 방법으로 실시하되, 산화제인 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )의 농도를 0.1, 0.5, 1, 2, 4 M로 하여 메탄 전환 성능을 분석하였으며, 그 결과는 도 13에 나타내었다.

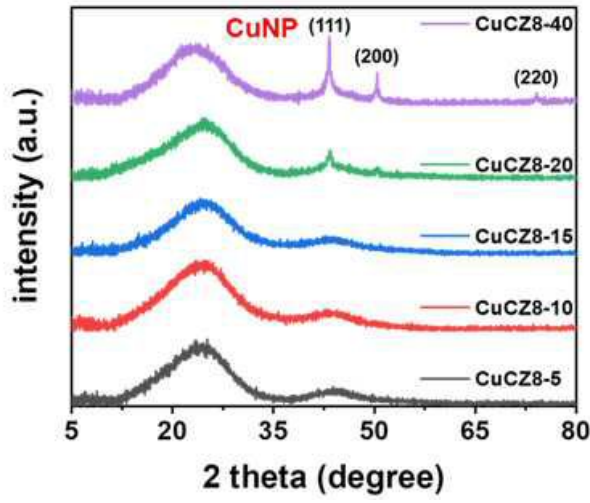
[0112] 도 13은 상기 실시예 4에서 제조된 나노촉매에 대하여 산화제인 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )의 농도(0.1, 0.5, 1, 2, 4 M)변화에 따른 메탄 전환 성능 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 13을 참조하면, 산화제의 농도가 증가함에 따라 메탄 전환 수율이 비례하여 증가하였으나, 메탄가스의 액상 생성물 중 메탄올의 선택도는 상대적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 산화제의 농도가 0.5 M일 때 0.3 내지 0.4의 가장 높은 메탄올 선택도를 나타내는 것을 확인하였다.

**도면**

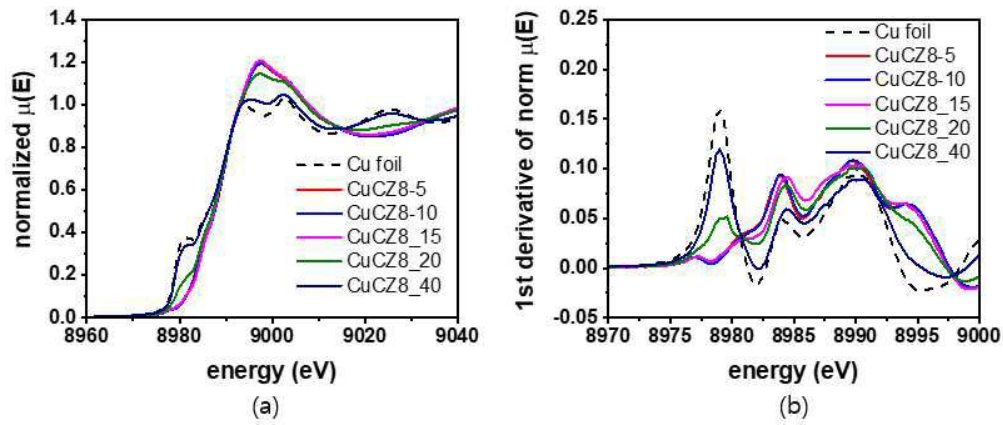
**도면1**



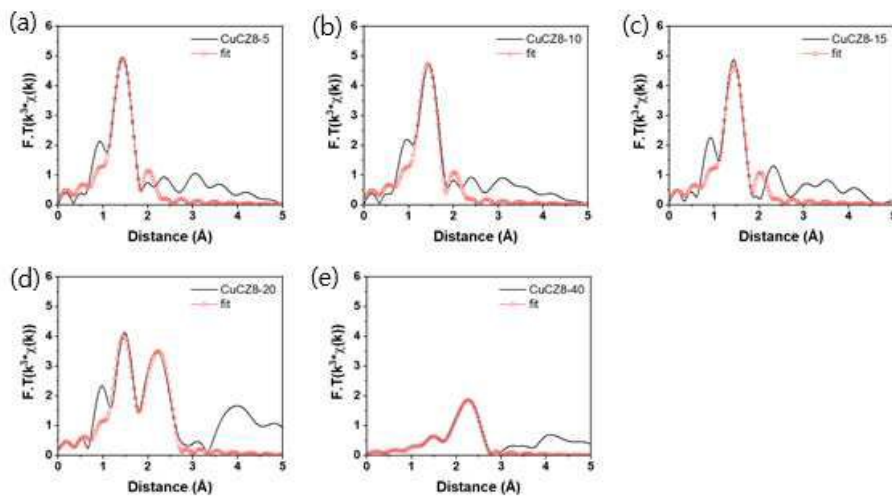
도면2



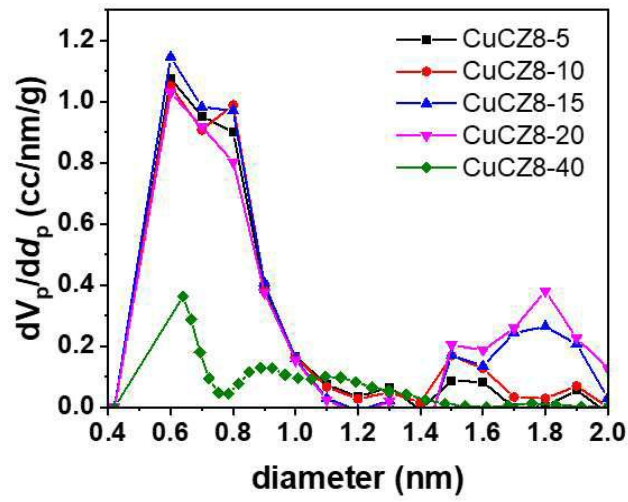
도면3



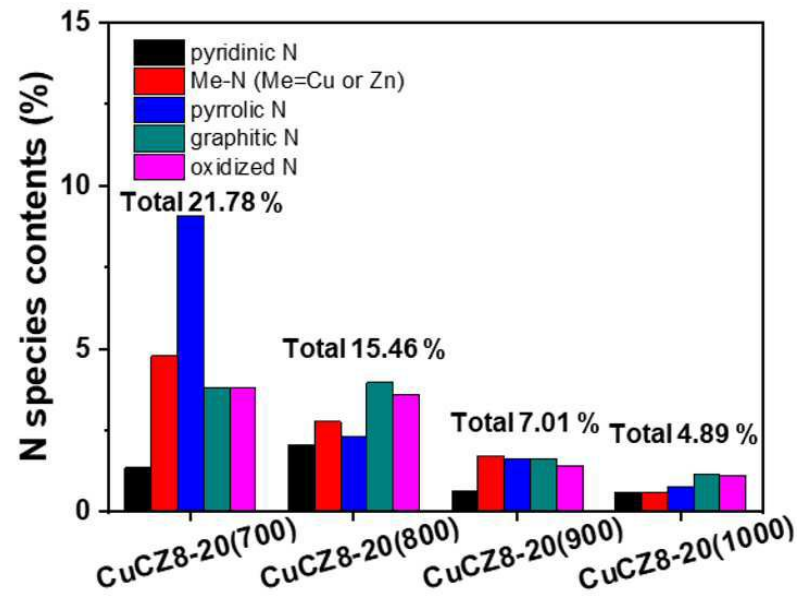
도면4



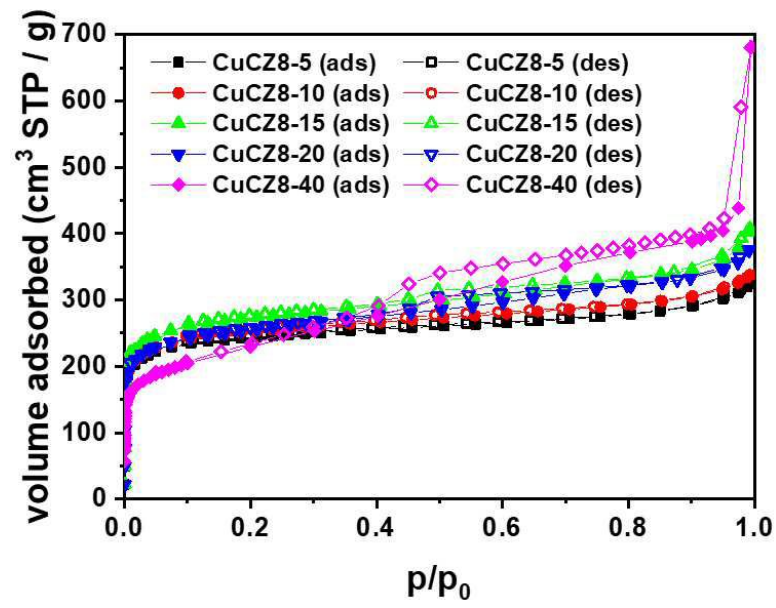
도면5



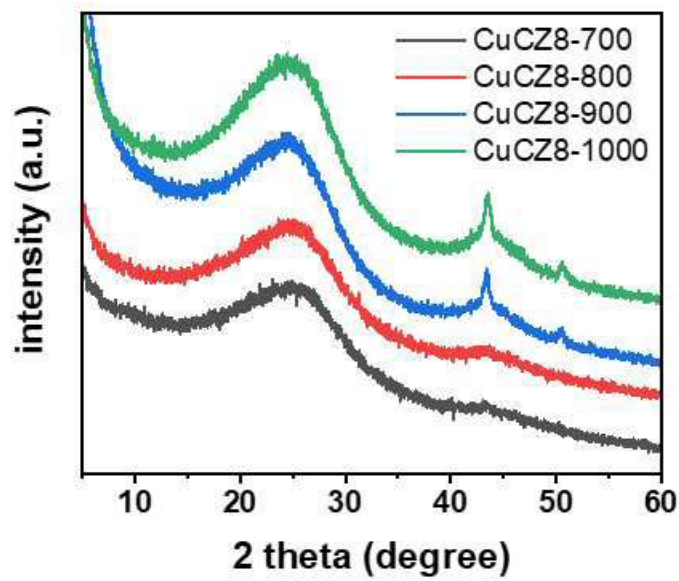
도면6



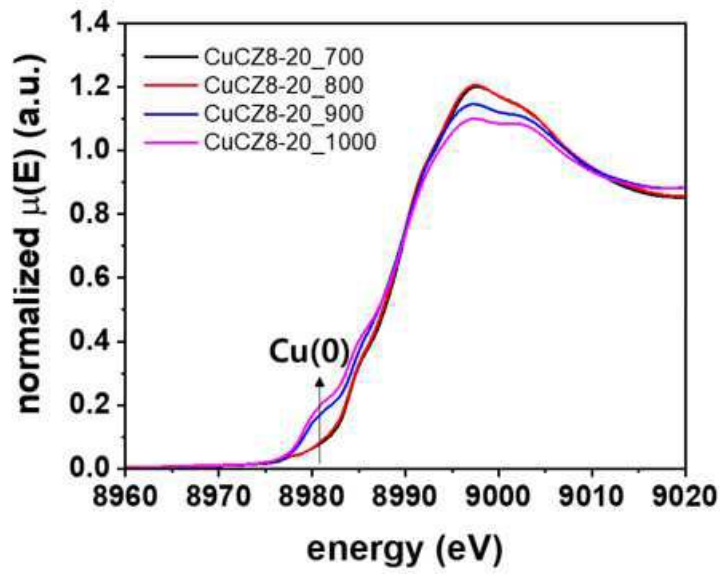
도면7



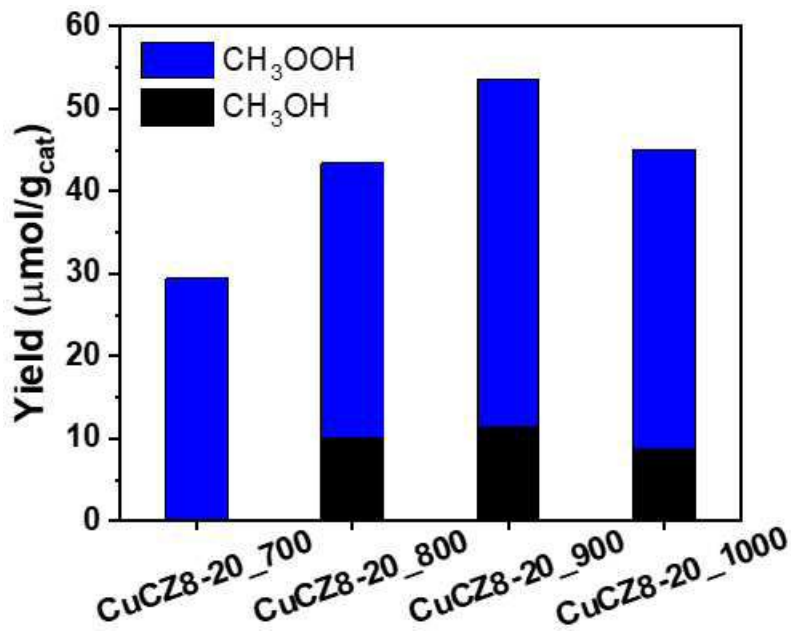
도면8



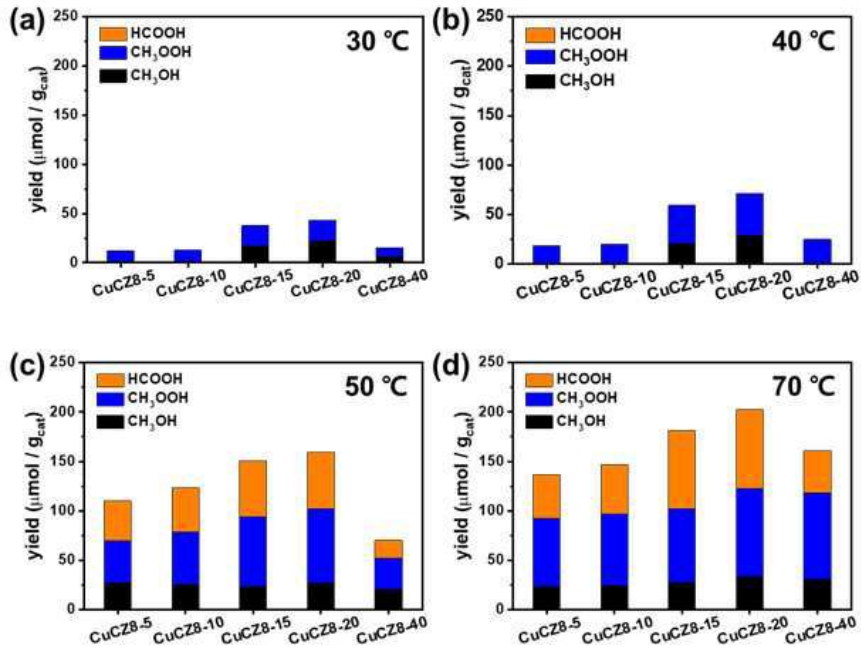
도면9



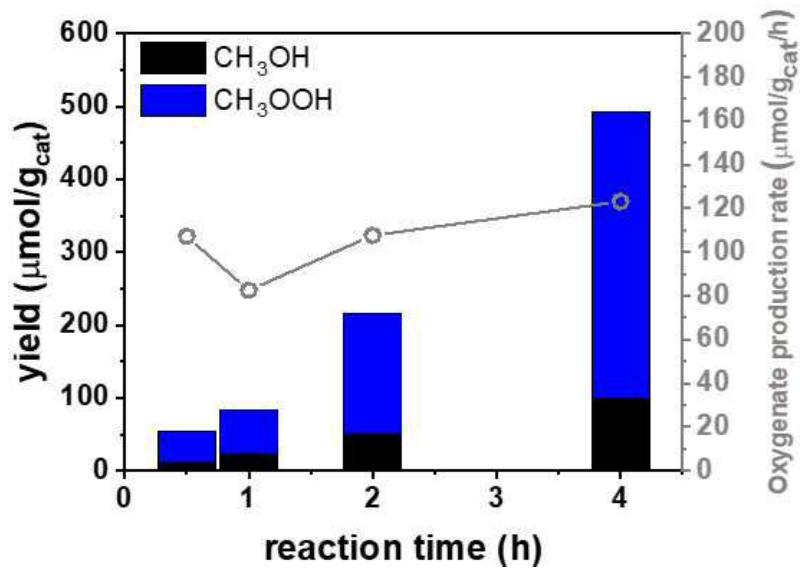
도면10



도면11



도면12



도면13

