



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0041452
(43) 공개일자 2021년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/44 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
C01B 15/029 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/44 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0124201

(22) 출원일자 2019년10월07일

심사청구일자 2019년10월07일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

한상수

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

유대경

서울특별시 마포구 독막로42길 2, 107동 1202호(염리동, 마포자이)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 수

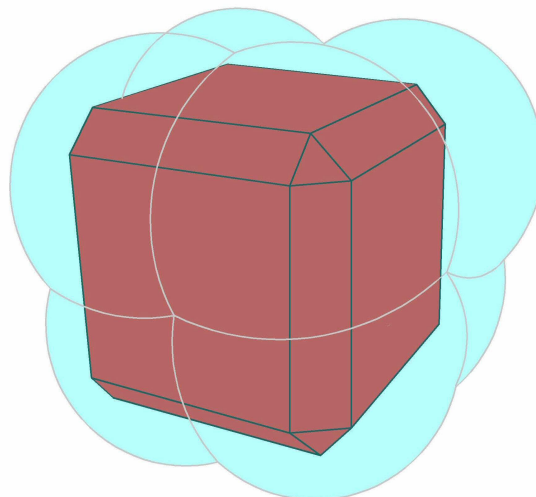
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 팔라듐-백금 코어셀 촉매, 이의 제조 방법 및 팔라듐-백금 코어셀 촉매를 이용한 과산화수소 합성 방법

(57) 요약

본 발명에 있어서, 팔라듐(Pd) 결정코어; 및 상기 팔라듐 결정코어의 적어도 일부 표면 상에 형성되는 백금(Pt) 결정셀;을 포함하며, 상기 백금 결정셀은 적어도 하나의 고지수 결정면(high-index facet)을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매가 제공된다. 본 발명에 따르면, 과산화수소 합성을 위한 신규 디자인의 촉매를 제공할 수 있고, 기존의 팔라듐(Pd) 또는 백금(Pt) 촉매를 대체 가능한 고효율성 및 고 효율성을 가지는 신규 촉매를 제공할 수 있으며, 신규 촉매를 제조하는 방법, 신규 촉매를 이용한 과산화수소 직접합성 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/026 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

C01B 15/029 (2013.01)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호 (한강로3가, 한강대우트럼프월드3차)

김민철

서울특별시 서대문구 홍은중앙로 172-55 (홍은동)

한근호

서울특별시 성북구 고려대로24가길 22, 303호 (안암동5가)

시아오, 시양윤

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교 국제캠퍼스 공학관 실험동 120호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016021143

부처명 미래창조과학부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원

연구과제명 (3세부)프랙탈 구조 알케미 촉매를 이용한 과산화수소 및 암모니아 합성 반응시스템

개발 및 반응 메커니즘 분석

기 여 율 1/1

과제수행기관명 한국과학기술연구원

연구기간 2019.02.01 ~ 2020.01.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711092235

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)

연구과제명 계산과학-조합실험-첨단분석기술 기반 양자 알케미 촉매 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 한국과학기술연구원

연구기간 2019.02.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

촉매로서,

팔라듐(Pd) 결정코어; 및

상기 팔라듐 결정코어의 적어도 일부 표면 상에 형성되는 백금(Pt) 결정셀;을 포함하며,

상기 백금 결정셀은 적어도 하나의 고지수 결정면(high-index facet)을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 팔라듐 결정코어는, 서로 다른 면지수를 갖는 결정면이 복수 개 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 팔라듐 결정코어에 형성된 결정면은 저지수 결정면(low-index facet)인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 팔라듐 결정코어에 형성된 상기 저지수 결정면은 {100} 결정면, {110} 결정면 및 {111} 결정면인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 팔라듐 결정코어는 큐브(cube) 형상으로 형성되되,

상기 큐브 형상의 꼭지점 부분에는 상기 {111} 결정면이 형성되고, 모서리 부분에는 상기 {110} 결정면이 형성되며, 면 중앙 부분에는 상기 {100} 결정면이 형성된 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 백금 결정셀은 백금이 상기 팔라듐 결정코어에 비등방성(anisotropy) 성장되어 형성되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 팔라듐 결정코어는 큐브 형상으로 형성되되,

상기 큐브 형상의 꼭지점 부분에는 {111} 결정면이 형성되고, 모서리 부분에는 {110} 결정면이 형성되며, 면 중앙 부분에는 {100} 결정면이 형성되고,

상기 백금 결정셀은, 상기 {111} 결정면, 상기 {110} 결정면 및 상기 {100} 결정면 순의 성장 선호도로 상기 팔라듐 결정코어의 표면 상에 비등방성 성장되어 형성되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 백금 코어셀의 상기 고지수 결정면은 {210} 결정면인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 백금 코어셀의 상기 고지수 결정면은 상기 팔라듐 결정코어의 {100} 결정면 상에 형성되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 백금 결정셀은 상기 팔라듐 결정코어의 표면 일부 영역에 형성되어, 상기 팔라듐 결정코어의 표면 일부는 노출되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 팔라듐 결정코어를 이루는 팔라듐에 대한 상기 백금 결정셀을 이루는 백금의 몰 분율이 0.01 이상 2 이하인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 촉매는 과산화수소(H_2O_2) 직접합성 반응에 활성을 가지는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 13

팔라듐(Pd) 결정코어의 적어도 일부 표면 상에 백금(Pt) 결정셀이 적어도 하나의 고지수 결정면을 갖도록 형성된 촉매의 제조 방법에 있어서,

상기 팔라듐 결정코어를 준비하는 단계; 및

상기 팔라듐 결정코어가 포함된 용액에 백금 전구물질을 분산시킨 뒤, 시트르산(CA, citric acid) 용액을 환원제로서 첨가하고 가열하여, 상기 팔라듐 결정코어 상에 상기 백금 결정셀의 {210} 결정면이 상기 고지수 결정면으로서 형성되는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 팔라듐 결정코어를 준비하는 단계에서,

상기 팔라듐 결정코어는 브롬 음이온과 팔라듐 전구물질이 포함된 용액을 가열하여 {100} 결정면, {110} 결정면, 및 {111} 결정면을 가지는 큐브(cube) 형상으로 형성되되,

상기 {111} 결정면과 상기 {110} 결정면은 상기 브롬 음이온과 결합하지 않은 상기 팔라듐 전구물질에 의해 상기 큐브 형상의 꼭지점 부분과 모서리 부분에 각각 형성이 유도되며, 상기 {100} 결정면은 상기 브롬 음이온과 결합한 상기 팔라듐 전구물질로 인해 상기 큐브 형상의 면 중앙 부분에 형성이 유도되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항의 촉매를 이용한 과산화수소 합성 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 과산화수소 합성 방법은,

소정의 반응용기에서 상기 촉매에 수소(H_2) 및 산소(O_2)를 공급시키는 단계;

상기 촉매의 표면 상에서 해리된 수소 원자가 상기 팔라듐 결정코어에 흡장(occlusion)되는 단계; 및

상기 흡장된 수소 원자와 상기 촉매에 흡착되어 있는 산소 분자(O_2)가 반응함으로써 과산화수소(H_2O_2)가 생성되는 반응을 수행하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 수소 원자는 상기 백금 결정셀을 통해 상기 팔라듐 결정코어에 흡장되거나 상기 촉매의 표면 상에 일부 표면이 노출된 상기 팔라듐 결정코어에 직접 흡장되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 백금 결정셀을 통해 상기 팔라듐 결정코어에 흡장되는 상기 수소 원자 중, 상기 고지수 결정면을 통해서 흡장되는 상기 수소 원자의 비율이 상기 고지수 결정면이 아닌 상기 백금 결정셀의 표면을 통해서 흡장되는 상기 수소 원자 보다 높은 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 팔라듐-백금(Pd-Pt) 코어셀 촉매, 이의 제조 방법 및 상기 팔라듐-백금 코어셀 촉매를 이용한 과산화수소(H_2O_2) 합성 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 팔라듐(Pd) 결정코어; 및 상기 팔라듐 결정코어의 적어도 일부 표면 상에 형성되는 백금(Pt) 결정셀;을 포함하며, 상기 백금 결정셀은 적어도 하나의 고지수 결정면(high-index facet)을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매 및 이의 제조 방법 및 상기 팔라듐-백금 코어셀 촉매를 이용한 과산화수소 합성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 과산화수소(H_2O_2)는 펄프 및 제지, 섬유, 수처리, 화합물 생산, 석유 화학, 반도체 분야 등 다양한 산업에서 광택제, 소독제, 산화제, 연료 등으로 이용된다. 과산화수소의 생산량은 매년 증가하고 있으며, Transparency Market Research에 의하면 2023년 과산화수소의 세계시장규모는 약 7조원에 달할 것으로 예상된다. 수소와 산소를 이용한 과산화수소 직접합성의 경우, 반응 자체는 간단해 보이지만 기술적으로 어려운 반응이기 때문에 아직 상용화 공정이 개발되지 않고 있다. 그러나 종래의 비효율적인 과산화수소 합성 공정을 대체하기 위해, 촉매 물질의 표면 제어를 통해 좀더 효율적인 과산화수소 합성용 촉매를 개발하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 따라서, 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 그 목적으로 한다.

[0004] 또한, 본 발명은 신규 디자인의 촉매를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0005] 또한, 본 발명은 기존의 팔라듐(Pd) 촉매 또는 백금(Pt) 촉매보다 효율이 더 높은 신규 촉매를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명은 신규 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 신규 촉매를 이용한 과산화수소 직접합성 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 대표적인 구성은 다음과 같다.

[0009] 본 발명의 일 태양에 따르면, 촉매로서, 팔라듐(Pd) 결정코어; 및 상기 팔라듐 결정코어의 적어도 일부 표면에 형성되는 백금(Pt) 결정셀;을 포함하며, 상기 백금 결정셀은 적어도 하나의 고지수 결정면(high-index facet)을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매가 제공된다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 팔라듐 결정코어는, 서로 다른 면지수를 갖는 결정면이 복수 개 형성되어 있다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 팔라듐 결정코어에 형성된 결정면은 저지수 결정면(low-index facet)이다.

[0012] 일 실시예에서, 상기 팔라듐 결정코어에 형성된 상기 저지수 결정면은 {100} 결정면, {110} 결정면 및 {111} 결정면이다.

[0013] 일 실시예에서, 상기 팔라듐 결정코어는 큐브(cube) 형상으로 형성되되, 상기 큐브 형상의 꼭지점 부분에는 상기 {111} 결정면이 형성되고, 모서리 부분에는 상기 {110} 결정면이 형성되며, 면 중앙 부분에는 상기 {100} 결정면이 형성된다.

[0014] 일 실시예에서, 상기 백금 결정셀은 백금이 상기 팔라듐 결정코어에 비등방성(anisotropy) 성장되어 형성된다.

[0015] 일 실시예에서, 상기 팔라듐 결정코어는 큐브 형상으로 형성되되, 상기 큐브 형상의 꼭지점 부분에는 {111} 결정면이 형성되고, 모서리 부분에는 {110} 결정면이 형성되며, 면 중앙 부분에는 {100} 결정면이 형성되고, 상기 백금 결정셀은, 상기 {111} 결정면, 상기 {110} 결정면 및 상기 {100} 결정면 순의 성장 선호도로 상기 팔라듐 결정코어의 표면 상에 비등방성 성장되어 형성된다.

[0016] 일 실시예에서, 상기 백금 코어셀의 상기 고지수 결정면은 {210} 결정면이다.

[0017] 일 실시예에서, 상기 백금 코어셀의 상기 고지수 결정면은 상기 팔라듐 결정코어의 {100} 결정면 상에 형성된다.

[0018] 일 실시예에서, 상기 백금 결정셀은 상기 팔라듐 결정코어의 표면 일부 영역에 형성되어, 상기 팔라듐 결정코어의 표면 일부는 노출된다.

[0019] 일 실시예에서, 상기 팔라듐 결정코어를 이루는 팔라듐에 대한 상기 백금 결정셀을 이루는 백금의 몰 분율이 0.01 이상 2 이하이다.

[0020] 일 실시예에서, 상기 촉매는 과산화수소(H_2O_2) 직접합성 반응에 활성을 가진다.

[0021] 본 발명의 다른 태양에 따르면, 팔라듐(Pd) 결정코어의 적어도 일부 표면에 백금(Pt) 결정셀이 적어도 하나의 고지수 결정면을 갖도록 형성된 촉매의 제조 방법에 있어서, 상기 팔라듐 결정코어를 준비하는 단계; 및 상기 팔라듐 결정코어가 포함된 용액에 백금 전구물질을 분산시킨 뒤, 시트르산(CA, citric acid) 용액을 환원제로서 첨가하고 가열하여, 상기 팔라듐 결정코어 상에 상기 백금 결정셀의 {210} 결정면이 상기 고지수 결정면으로서 형성되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

[0022] 일 실시예에서, 상기 팔라듐 결정코어를 준비하는 단계에서, 상기 팔라듐 결정코어는 브롬 음이온과 팔라듐 전구물질이 포함된 용액을 가열하여 {100} 결정면, {110} 결정면, 및 {111} 결정면을 가지는 큐브(cube) 형상으로 형성되되, 상기 {111} 결정면과 상기 {110} 결정면은 상기 브롬 음이온과 결합하지 않은 상기 팔라듐 전구물질에 의해 상기 큐브 형상의 꼭지점 부분과 모서리 부분에 각각 형성이 유도되며, 상기 {100} 결정면은 상기 브롬 음이온과 결합한 상기 팔라듐 전구물질으로 인해 상기 큐브 형상의 면 중앙 부분에 형성이 유도된다.

[0023] 본 발명의 또 다른 태양에 따르면, 촉매를 이용한 과산화수소 합성 방법이 제공된다.

[0024] 일 실시예에서, 상기 과산화수소 합성 방법은, 소정의 반응용기에서 상기 촉매에 수소(H_2) 및 산소(O_2)를 공급시키는 단계; 상기 촉매의 표면 상에서 해리된 수소 원자가 상기 팔라듐 결정코어에 흡장(occlusion)되는 단계; 및 상기 흡장된 수소 원자와 상기 촉매에 흡착되어 있는 산소 분자(O_2)가 반응함으로써 과산화수소(H_2O_2)가 생성되는 반응을 수행하는 단계;를 포함한다.

[0025] 일 실시예에서, 상기 수소 원자는 상기 백금 결정셀을 통해 상기 팔라듐 결정코어에 흡장되거나 상기 촉매의 표

면 상에 일부 표면이 노출된 상기 팔라듐 결정코어에 직접 흡장된다.

[0026] 일 실시예에서, 상기 백금 결정셀을 통해 상기 팔라듐 결정코어에 흡장되는 상기 수소 원자 중, 상기 고지수 결정면을 통해서 흡장되는 상기 수소 원자의 비율이 상기 고지수 결정면이 아닌 상기 백금 결정셀의 표면을 통해서 흡장되는 상기 수소 원자 보다 높다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 신규 디자인의 촉매를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0028] 또한, 본 발명에 따르면 기존의 팔라듐(Pd) 촉매 또는 백금(Pt) 촉매보다 효율이 높은 신규 촉매를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0029] 또한, 본 발명에 따르면 신규 촉매를 제조하는 방법을 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0030] 또한, 본 발명에 따르면 신규 촉매를 이용한 과산화수소 직접합성 방법을 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명에 따른 팔라듐(Pd) 결정코어 및 백금(Pt) 결정셀을 포함하는 팔라듐-백금 코어셀 촉매를 예시적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 팔라듐-백금 코어셀 촉매의 백금 결정셀과 팔라듐 결정코어를 모델링한 슬라브(slab)에서 수소 원자가 백금 결정셀의 {100} 결정면을 통해서 팔라듐 결정코어에 흡장되는 경우와 백금 결정셀의 {210} 결정면을 통해서 팔라듐 결정코어에 흡장되는 경우의 위치별 결합에너지를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 팔라듐-백금 코어셀 촉매의 제조 과정을 나타낸 흐름도이다.

도 4는 본 발명에 따른 팔라듐 결정코어 표면에 백금 결정셀이 비등방성으로 성장되어 고지수 결정면이 형성되는 과정을 예시적으로 나타낸 도면이다.

도 5는 팔라듐 결정코어 상에 성장된 백금 레이어 수 별 각 결정면 마다의 형성 에너지를 나타내는 그래프이다.

도 6a 내지 도 6c는 각각 본 발명에 따른 Pd@Pt_{0.04}, Pd@Pt_{0.3}, Pd@Pt₁ 촉매와 그 표면의 투과 전자 현미경(TEM; transmission electron microscope) 사진이다.

도 7은 본 발명에 따른 Pd@Pt_{0.04}, Pd@Pt_{0.3} 및 Pd@Pt₁ 팔라듐-백금 코어셀 촉매의 과산화수소 생성률을 팔라듐 촉매 및 백금 촉매와 비교하여 촉매 크기에 의한 효과를 최소화하기 위해 노말라이즈(normalize)하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭한다.

[0033] 또한, 본 발명의 상세한 설명 및 청구항들에 걸쳐, "포함하다"라는 단어 및 그것의 변형은 다른 기술적 특징들, 부가물들, 구성요소들 또는 단계들을 제외하는 것으로 의도된 것이 아니다. 통상의 기술자에게 본 발명의 다른 목적들, 장점들 및 특성들이 일부는 본 설명서로부터, 그리고 일부는 본 발명의 실시로부터 드러날 것이다. 아래의 예시 및 도면은 실례로서 제공되며, 본 발명을 한정하는 것으로 의도된 것이 아니다.

[0034] 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부

된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭한다.

[0035] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0036] 도 1은 본 발명에 따른 팔라듐(Pd) 결정코어 및 백금(Pt) 결정셀을 포함하는 팔라듐-백금 코어셀 촉매를 예시적으로 나타낸 도면이다.

[0037] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 팔라듐-백금 코어셀 촉매는 팔라듐(Pd) 결정코어; 및 상기 팔라듐 결정코어의 적어도 일부 표면 상에 형성되는 백금(Pt) 결정셀;을 포함하며, 상기 백금 결정셀은 적어도 하나의 고지수 결정면(high-index facet)을 갖도록 형성되어, 표면이 오목한(concave) 형태의 촉매로 형성될 수 있다.

[0038] 팔라듐 결정코어는 서로 다른 면지수를 갖는 결정면이 복수 개 형성된 형태일 수 있으며, 이는 저지수 결정면(low-index facet)일 수 있다. 여기서, 0, -1, 및 +1로 구성된 면지수를 가지는 결정면을 저지수 결정면(low-index facet)이라 하고, 저지수 결정면이 아닌 고지수 결정면 즉, 0, -1, 및 +1 이외의 수를 포함하는 면지수(밀러 지수)의 결정면을 고지수 결정면이라 한다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 팔라듐 결정코어에 형성된 저지수 결정면은 {100} 결정면, {110} 결정면 및 {111} 결정면일 수 있으며, 팔라듐 결정코어가 큐브(cube) 형상으로 형성되되, 상기 큐브 형상의 꼭지점 부분에는 {111} 결정면이 형성되고, 모서리 부분에는 {110} 결정면이 형성되며, 면 중앙 부분에는 {100} 결정면이 형성될 수 있다.

[0039] 팔라듐 결정코어 적어도 일부 표면 상에 형성된 백금 결정셀은 백금이 상기 팔라듐 결정코어에 비등방성(anisotropy) 성장되어 형성될 수 있다. 상기 비등방성 성장은, 결정면 별 성장 선호도 차이로 결정면마다 다른 성장속도로 성장되는 것으로, 고지수 결정면이 형성되도록 할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 백금 결정셀은 {111} 결정면, {110} 결정면 및 {100} 결정면 순의 성장 선호도로 팔라듐 결정코어의 표면 상에 비등방성 성장되는 것으로, 이때 형성되는 백금 코어셀의 고지수 결정면은 {210} 결정면일 수 있다. 백금 코어셀의 고지수 결정면은 팔라듐 결정코어의 {100} 결정면 상에 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 본 발명에 따른 백금 결정셀은 팔라듐 결정코어의 표면 일부 영역에 형성되어, 팔라듐 결정코어의 표면 일부는 노출될 수 있는데, 이는 팔라듐 결정코어를 이루는 팔라듐에 대한 백금 결정셀을 이루는 백금의 몰 분율에 따라 차이가 있을 수 있으며 팔라듐 결정코어를 이루는 팔라듐에 대한 백금 결정셀을 이루는 백금의 몰분율은 0.01 이상 2 이하일 수 있다.

[0041] 상술한 바와 같이 형성된 팔라듐-백금 코어셀 촉매는 과산화수소(H_2O_2) 직접합성 반응에 활성을 가질 수 있다. 과산화수소 합성 효율은 수소(H_2) 전환율 및 과산화수소 선택도의 영향을 받을 수 있고, 백금은 높은 수소 전환율, 팔라듐은 높은 과산화수소 선택도의 특성이 있다. 백금 결정셀은 팔라듐-백금 코어셀 촉매가 백금과 대등한 수소 전환율 특성을 가질 수 있도록 하고, 백금 결정셀의 고지수 결정면이 수소 원자가 팔라듐 결정코어에 흡착(occlusion)될 수 있도록 하는 경로를 제공하여 팔라듐의 높은 과산화수소 선택도의 특성 또한 보일 수 있어 팔라듐-백금 코어셀 촉매는 높은 과산화수소 합성에 고효율성을 나타낸다.

[0042] 여기서, 수소 전환율(H_2 conversion) 및 과산화수소 선택도(H_2O_2 selectivity)는 아래와 같은 식으로 정의될 수 있다.

[0043]
$$H_2 \text{ conversion}(\%) = \frac{\text{moles of } H_2 \text{ reacted during reaction time}}{\text{moles of } H_2 \text{ supplied during reaction time}} \times 100$$

[0044]
$$H_2O_2 \text{ selectivity}(\%) = \frac{\text{moles of } H_2O_2 \text{ formed during reaction time}}{\text{moles of } H_2 \text{ reacted during reaction time}} \times 100$$

[0045] 구체적으로, 팔라듐의 결정 내에 흡착, 즉 흡수되어 있는 수소 원자는 촉매에 흡착되어 있는 산소 분자(O_2)와 쉽게 반응하여 과산화수소 합성이 유도될 수 있다. 본 발명에 따른 상기 팔라듐-백금 코어셀 촉매에서는 촉매의 표면 상에 해리된 수소 원자가 백금 결정셀의 고지수 결정면을 통해 팔라듐 결정코어로 흡착 가능하므로, 과산화수소 합성 효율이 증가될 수 있다. 백금 결정셀의 고지수 결정면의 역할을 이하 도 2를 참조로 설명하도록 한다.

[0046] 도 2는 본 발명에 따른 팔라듐-백금 코어셀 촉매의 백금 결정셀과 팔라듐 결정코어를 모델링한 슬라브(slab)에

서 수소 원자가 백금 결정셀의 {100} 결정면을 통해서 팔라듐 결정코어에 흡장되는 경우와 백금 결정셀의 {210} 결정면을 통해서 팔라듐 결정코어에 흡장되는 경우의 위치별 결합에너지를 나타낸 그래프이다. 도2의 상단 왼쪽의 그림은 팔라듐 결정코어 상에 백금 결정셀의 저지수 결정면이 형성된 것을 모델링 한 것이고, 도2의 상단 오른쪽 그림은 팔라듐 결정코어 상에 고지수 결정면이 형성된 것을 모델한 것이며, (A) 내지 (H)는 팔라듐 결정코어 내부로 이동하는 수소 원자의 위치를 색깔 별로 나타낸 것이다. 도 2의 하단 그래프는 각각의 경우 (A) 내지 (H)의 위치에서의 수소 원자의 결합에너지(Binding Energy)를 나타낸 것이다.

[0047] 도 2의 그래프를 참조하면, 수소 원자가 백금 결정셀의 {100} 결정면을 통과하는 경우, 백금 결정셀의 표면을 통과하기 위한 에너지 장벽(energy barrier) 즉, (A) 위치에서 (B) 위치로 이동하기 위한 에너지 장벽은 약 1.60eV로 높은 에너지 장벽을 나타낸다. 또한, 백금 결정셀의 표면 (A) 위치와 팔라듐 결정코어 내부 (H) 위치에서의 결합에너지 차이는 약 0.60eV로 수소 원자의 이동이 열역학적으로 잘 일어나지 않음을 나타낸다. 따라서, 수소 원자가 백금 결정셀의 저지수 결정면 표면을 통해서 팔라듐 결정코어로 잘 이동하지 않음을 알 수 있다. 반면에, 수소 원자가 백금 결정셀의 {210} 결정면을 통과하는 경우, 백금 결정셀의 표면인 (A) 위치에서 (B) 위치로 이동하기 위한 에너지 장벽은 약 0.27eV로 {100} 결정면의 경우에 비해 현저히 작으며, 백금 결정셀 표면 (A) 위치와 팔라듐 결정코어 내부 (H) 위치에서 수소 원자의 결합에너지 차이가 거의 없으므로, {100} 결정면 보다 {210} 결정면을 통해 수소 원자가 쉽게 팔라듐 결정코어의 내부로 흡장될 수 있음을 알 수 있다. 그러므로, 본 발명에 따른 백금 결정셀의 고지수 결정면을 포함하는 팔라듐-백금 결정셀 촉매는, 촉매의 표면에서 해리된 수소 원자가 고지수 결정면을 통해 팔라듐 결정코어로 흡장이 가능하여 팔라듐의 높은 과산화수소 선택성 특성 또한 가질 수 있어, 높은 과산화수소 합성 효율을 보일 수 있다.

[0048] 도 3은 본 발명에 따른 팔라듐-백금 코어셀 촉매의 제조 과정을 나타낸 흐름도이고, 도 4는 본 발명에 따른 팔라듐 결정코어 표면에 백금 결정셀이 비등방성으로 성장되어 고지수 결정면이 형성되는 과정을 예시적으로 나타낸 도면이다.

[0049] 도 3과 도 4를 참조하여 본 발명에 따른 팔라듐 결정코어의 적어도 일부 표면 상에 백금 결정셀이 적어도 하나의 고지수 결정면이 을 갖도록 형성된 촉매의 제조 과정을 설명하면 다음과 같다.

[0050] 우선, 백금을 성장시킬 팔라듐 결정코어를 준비하기 위해, 브롬 음이온과 팔라듐 전구물질이 포함된 용액을 가열한다(S01). 그로써, 서로 다른 면지수의 저지수 결정면 {100} 결정면, {110} 결정면 및 {111} 결정면을 포함하는 큐브 형상의 팔라듐 결정코어가 생성된다(S02). 구체적으로, 상기 큐브 형상의 꼭지점 부분에는 {111} 결정면, 모서리 부분에는 {110} 결정면, 면 중앙 부분에는 {100} 결정면이 형성될 수 있다. 여기서, 팔라듐 결정코어의 {111} 결정면과 {110} 결정면은 상기 브롬 음이온과 결합하지 않은 팔라듐 전구물질에 의해 상기 큐브 형상의 꼭지점 부분과 모서리 부분에 각각 형성이 유도되며, 상기 {100} 결정면은 상기 브롬 음이온과 결합한 팔라듐 전구물질에 의해 상기 큐브의 면 중앙 부분에 형성이 유도될 수 있다.

[0051] 그런 다음, 상기 생성된 팔라듐 결정코어가 포함된 용액에 백금 전구물질을 분산시킨 뒤, 시트르산(CA, citric acid) 용액을 첨가하고 가열한다(S03). 이때, 시트르산이 환원제로서 작용하여, 백금 결정셀이 팔라듐 결정코어 상에 비등방성(anisotropy)으로 성장하도록 할 수 있다. 구체적으로는, 백금 결정셀이 {111} 결정면, {110} 결정면, {100} 결정면 순의 성장 선호도를 가지고 비등방성 성장하여 {210} 결정면이 상기 고지수 결정면으로서 형성될 수 있다(S04).

[0052] 도 4의 가장 왼쪽 도면은, 상기 큐브 형상의 팔라듐 결정코어의 {111} 결정면 상에 백금 결정셀이 가장 높은 선호도로 먼저 성장되기 시작함을 나타낸다. 그 후, 도 4의 가운데 도면에 도시된 바와 같이, {110} 결정면, {100} 결정면 순의 성장 선호도로 백금 결정셀이 팔라듐 결정코어의 표면 상에 더 성장될 수 있다. 이때, {111} 결정면의 성장 선호도가 여전히 가장 높다. 이와 같이 결정면 마다 다른 성장 선호도로 백금 결정셀이 더 성장하게 되면, 결정면 마다 다른 성장속도로 즉, 비등방성으로 성장되어, 도 4의 가장 오른쪽 도면에 도시된 바와 같이 {210} 결정면과 같은 고지수 결정면이 형성될 수 있다. 백금 결정셀의 고지수 결정면이 형성되도록 하는 결정면 별 성장 선호도의 차이는, 팔라듐-백금 코어-셀의 형성 에너지(formation energy)에 의해 결정 될 수 있다.

[0053] 도 5는 팔라듐 결정코어 상에 성장된 백금 레이어 수 별 각 결정면 마다의 형성 에너지를 나타내는 그래프이다. 각각의 결정면 마다의 코어-셀 형성에너지(Fcs)는 다음과 같이 정의될 수 있다.

[0054]
$$F_{CS} = E_{tot}[Pd\ core@Pt\ shell] - E_{tot}[Pd\ bulk] - E_{tot}[Pt\ bulk] - F[Pd] - F[Pt]$$

[0055] 이때, E_{tot} 는 주어진 시스템의 총 에너지를 의미하고, $F[M]$ 은 금속 M이 결정셀로 형성되었을 때의 표면 에너지로, 아래와 같이 정의될 수 있다.

$$F[M] = \frac{E_{tot}[M_{core@shell}] - E_{tot}[M_{bulk}]}{2}$$

[0057] 상술한 정의에 의하면, 형성에너지가 음수인 것은 두 금속이 각각 다른 벌크(bulk)로 형성하기 보다는 코어-셀을 형성한다는 것을 알 수 있다. 또한 도 5를 참조하면, {111} 결정면, {110} 결정면 및 {100} 결정면을 포함하는 팔라듐 결정면 상에 성장될 때, 백금의 첫 번째 레이어는 {111} 결정면의 형성 에너지가 가장 낮아 {111} 결정면을 우선적으로 성장되고, 두번째 백금 레이어는 {110} 결정면으로 성장될 수 있다. 백금 레이어가 더 증가하면, {111} 결정면, {110} 결정면, {100} 결정면 순의 성장 선호도로 백금 결정셀이 형성된다. 결정면 별 성장 선호도 차이로 결정면 마다 성장 속도가 달라지고, 백금이 비등방성으로 성장하여 {210} 결정면과 같은 고지수 결정면이 형성될 수 있다. 여기서, {210} 결정면의 형성 에너지가 {111} 결정면, {110} 결정면 및 {100} 결정면보다 더 낮기 때문에, 백금 결정셀의 {210} 결정면이 형성되기 시작하면 {210} 결정면이 빠르게 성장될 수 있다.

[0058] 이상 본 발명에 따른 팔라듐-백금 코어셀 촉매의 형성 과정에 대해 설명한 바, 도 6a 내지 도 6c를 참조로 하여 본 발명에 따른 팔라듐-백금 코어셀 촉매의 제조 예시를 설명하도록 한다.

[0059] 도 6a 내지 도 6c는 각각 본 발명에 따른 Pd@Pt_{0.04}, Pd@Pt_{0.3}, Pd@Pt₁ 촉매와 그 표면의 투과 전자 현미경(TEM; transmission electron microscope) 사진이다. 도 6a 내지 도 6c에 각각 나타난 바와 같이, 팔라듐 결정코어의 (100) 표면 상에 배치된 백금 결정셀(시안색)이 (210) 면을 포함하고 있으며, 특히 도 6a에 도시되어 있는 Pd@Pt_{0.04}의 경우, 팔라듐 결정코어의 표면 일부가 노출되어 있는 것을 확인할 수 있다. 상기 팔라듐-백금 코어셀 촉매를 형성하기 위하여 다음과 같은 합성법을 이용하였다.

[0060] 8mL의 증류수에 폴리비닐피롤리돈(PVP, Polyvinylpyrrolidone) 36.93mg, L-아스코르브산(AA, L-ascorbic acid) 50mg, 브로민화칼륨(KBr) 300mg을 용해시킨 용액을 80℃에서 800rpm으로 마그네틱 스테어링(magnetic stirring)하면서 20분간 가열한 뒤, 가열된 용액에 57mg의 Na₂PdCl₄이 포함된 3mL의 용액을 천천히 첨가하고, 80℃로 세 시간을 가열하여 상기 팔라듐 결정코어를 생성하였다. 상기 생성된 팔라듐 결정코어를 아세트산과 증류수가 혼합된 용액으로 3회 세척한 뒤 다시 8mL의 증류수에 분산시킨 상기 팔라듐 결정코어의 현탁액 중 1mL를 6mL의 증류수에 혼합하고, 여기에 1mL의 K₂PtCl₄ 용액을 첨가한 뒤, 95℃로 3시간 가열함으로써 백금 전구 물질을 분산시켰다. 상기 백금 전구물질이 분산된 용액에 10mg/mL의 시트르산 용액을 첨가하고 95℃로 3시간동안 가열하여 상기 팔라듐-백금 코어셀 촉매를 제조하였다. 여기서, 상기 1mL의 K₂PtCl₄ 용액의 농도에 따라 촉매의 Pt/Pd 몰 비율이 달라지는데, 0.80mg/mL, 12.06mg/mL, 및 24.12mg/mL로 농도를 조절하여, 각각 약 0.04, 0.3, 및 1의 Pt/Pd 몰분율을 갖는 Pd@Pt_{0.04}, Pd@Pt_{0.3} 및 Pd@Pt₁ 촉매를 제조하였다.

[0061] 이하에서는, 도 7을 참조로 하여 본 발명에 따른 예시로 상술한 것과 같이 제조된 Pd@Pt_{0.04}, Pd@Pt_{0.3} 및 Pd@Pt₁ 촉매의 과산화수소 생성물을 팔라듐 촉매(Pd cube) 및 백금 촉매(Pt cube)와 비교하여 설명하도록 한다.

[0062] 과산화수소 생성률(H₂O₂ production rate)은 아래와 같은 식으로 정의될 수 있다.

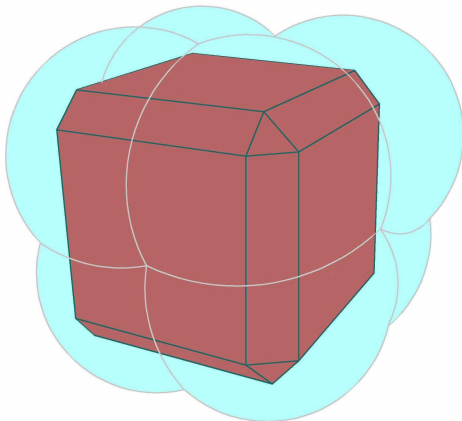
$$H_2O_2 \text{ production rate}(\text{mmol/g}_{\text{-metal}} \cdot h) = \frac{\text{mmoles of } H_2O_2 \text{ formed}}{\text{weight of metal in catalyst} \times \text{reaction time}}$$

[0064] 도 7은 본 발명에 따른 Pd@Pt_{0.04}, Pd@Pt_{0.3} 및 Pd@Pt₁ 팔라듐-백금 코어셀 촉매의 과산화수소 생성물을 팔라듐 촉매 및 백금 촉매와 비교하여 촉매 크기에 의한 효과를 최소화하기 위해 노말라이즈(normalize)하여 나타낸 그래프로, Pd@Pt_{0.04}, Pd@Pt_{0.3}, 및 Pd@Pt₁ 촉매가 팔라듐 촉매 및 백금 촉매보다 과산화수소 생성률이 더 높은 것을 나타낸다. 또한, 팔라듐 결정코어가 일부 노출된 Pd@Pt_{0.04} 촉매의 경우, 다른 촉매들보다 효율이 눈에 띄게 좋은 알 수 있다. 하지만, 팔라듐으로만 구성된 팔라듐 촉매보다 과산화수소 생성률이 10배 이상 높은 것을 보아 과산화수소 생성물을 증가시키기 위해선 팔라듐 결정코어의 역할과 함께 백금 결정층의 역할 또한 의미가 크다는 것을 알 수 있다.

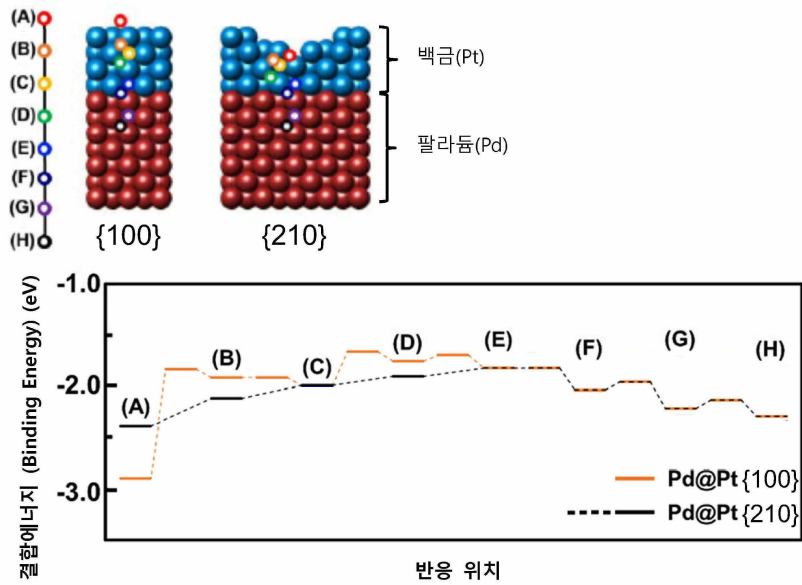
- [0065] 한편, 본 발명에 따른 촉매를 이용한 과산화수소 합성 방법은, 소정의 반응용기에서 상기 촉매에 수소(H_2) 및 산소(O_2)를 공급시키는 단계, 상기 촉매에 의해 해리된 수소 원자가 상기 촉매의 표면을 통해 상기 팔라듐 결정코어에 흡장(occlusion)되는 단계, 및 상기 흡장된 수소 원자와 상기 촉매에 흡착되어 있는 산소 분자(O_2)가 반응함으로써 과산화수소(H_2O_2)가 생성되는 반응을 수행하는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 수소 원자는 백금 결정셀을 통해 팔라듐 결정코어에 흡장되거나 촉매의 표면 상에 일부 표면이 노출된 팔라듐 결정코어에 직접 흡장될 수 있으며, 상기 백금 결정셀을 통해 상기 팔라듐 결정코어에 흡장되는 상기 수소 원자 중, 상기 고지수 결정면을 통해서 흡장되는 상기 수소 원자의 비율이 상기 고지수 결정면이 아닌 상기 백금 결정셀의 표면을 통해서 흡장되는 상기 수소 원자 보다 높다.
- [0066] 따라서, 본 발명에 따라 팔라듐 결정코어 상에 백금 결정셀이 고지수 결정면을 형성하도록 비등방성 성장되어 형성된 촉매가 팔라듐 촉매 또는 백금 촉매보다 높은 과산화수소 효율을 보일 수 있는 이유는, 백금 결정셀에 의한 수소 전환을 뿐 만 아니라 저지수 결정면으로는 제공할 수 없는, 수소 원자가 팔라듐 결정코어로 흡장되는 경로를 고지수 결정면을 통해 제공하여 팔라듐 결정코어에 의한 과산화수소 선택도까지 영향을 받을 수 있기 때문이다. 이로써, 본 발명에 따라 설계된 촉매가 과산화수소 합성 반응에서 기존의 단일 금속 촉매(팔라듐 촉매 또는 백금 촉매)를 대체할 수 있을 만한 고활성을 가진다는 것을 알 수 있다.
- [0067] 이상에서 본 발명이 구체적인 구성요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 상기 실시예들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형을 꾀할 수 있다.
- [0068] 따라서, 본 발명의 사상은 상기 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하게 또는 등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

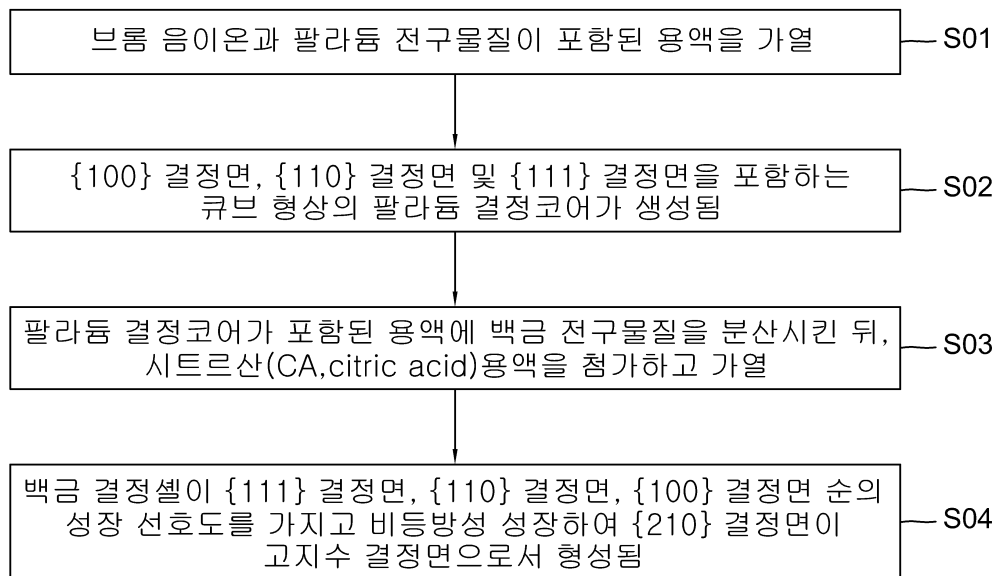
도면1



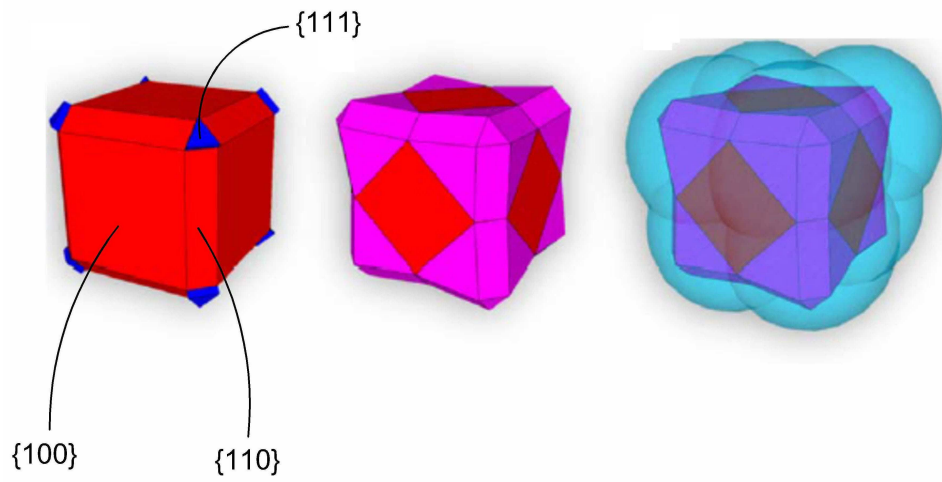
도면2



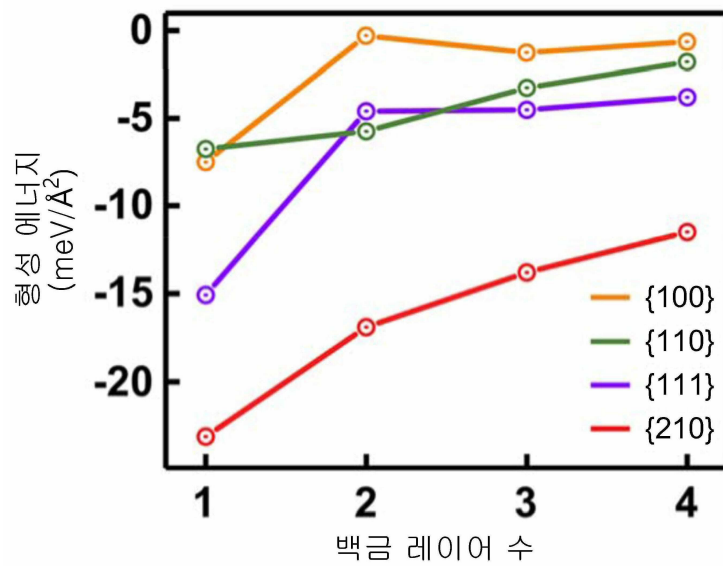
도면3



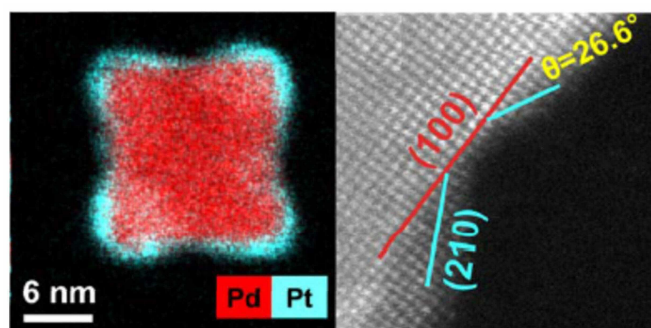
도면4



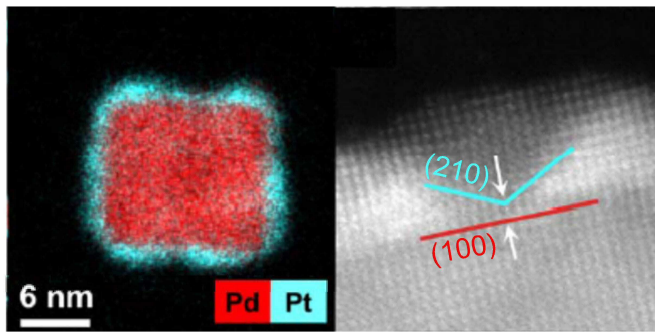
도면5



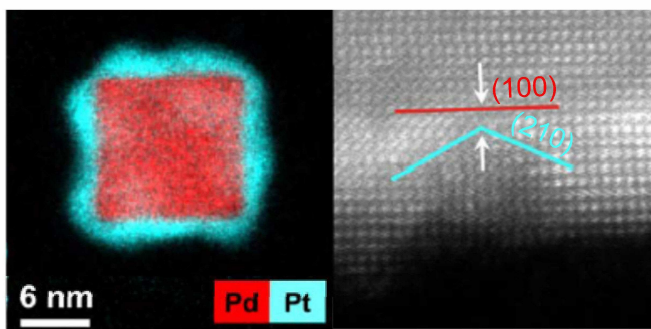
도면6a



도면6b



도면6c



도면7

