



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0041532  
(43) 공개일자 2020년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/42 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)  
B01J 21/06 (2006.01) B01J 23/10 (2006.01)  
B01J 35/00 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)  
B01J 37/08 (2006.01) F01N 3/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/42 (2013.01)  
B01D 53/945 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0121678

(22) 출원일자 2018년10월12일

심사청구일자 2018년10월12일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

김현유

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 136동 1003호

하현우

대전광역시 유성구 궁동로14번길 18, 206호

유미

대전광역시 유성구 대학로155번길 49, 306호

(74) 대리인

특허법인 플러스

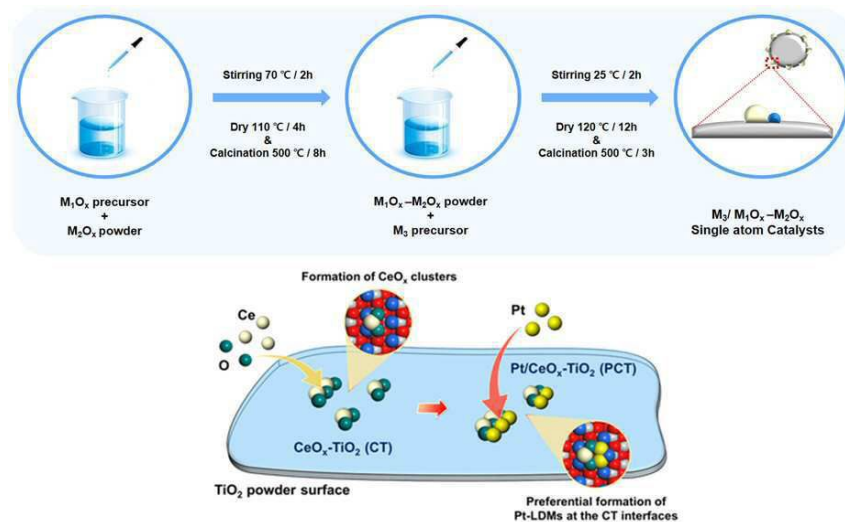
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 복합 산화물 지지체와 단원자로 이루어진 복합 삼원계 촉매 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 따른 삼원계 촉매의 제조 방법은 경제성, 상업성, 대량화에 유리하며, 상기 제조 방법으로 제조된 삼원계 촉매는 탄소 산화물 제거, 질소 산화물 제거 또는 탄화수소 화합물 제거 등의 촉매 성능 및 구조 안정성이 우수한 효과가 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 삼원계 촉매(Pt/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)는 복합 산화물 지지체(CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)의 계면에 백금이 단원자층 구조로 고르게 분산 및 흡착되는 특징이 있고, 높은 촉매 활성도, 낮은 활성화 에너지 장벽 및 높은 반응 표면적을 가지는 효과가 있다. 또한 본 발명에 따른 삼원계 촉매의 제조 방법은 원자 단위의 금속층을 가지는 삼원계 촉매의 단원자 촉매 활성 제어 기술을 확보할 수 있고, 귀금속 촉매의 이론적 한계에 근접한 높은 반응 효율을 이끌어낼 수 있으며, 이를 다양한 분야에 응용 및 확장이 가능한 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 21/063* (2013.01)

*B01J 23/10* (2013.01)

*B01J 35/0046* (2013.01)

*B01J 35/1014* (2013.01)

*B01J 37/08* (2013.01)

*F01N 3/20* (2013.01)

*B01D 2255/1021* (2013.01)

*B01D 2258/012* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017R1A2B4009829

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구(개인연구)

연구과제명 전산모사와 실험의 조합연구를 이용한 산화물 복합체 활용 차세대 고효율 촉매 디자인

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교

연구기간 2017.03.01 ~ 2020.02.29

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

세륨 산화물 및 티타늄 산화물의 복합 산화물 지지체, 백금 전구체 및 용매를 포함하는 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 삼원계 촉매의 제조 방법으로서,

상기 촉매 전체 중량에 대하여 백금이 0.25 중량% 이하로 포함되며,

상기 복합 산화물 지지체의 표면에 상기 백금이 분산 및 흡착된 삼원계 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합 산화물 지지체의 표면에 상기 백금이 단원자층으로 분산되어 흡착되는 삼원계 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 단원자층의 두께가 0.3 nm 미만인 삼원계 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복합 산화물 지지체는 세륨 전구체, 티타늄 전구체 및 용매를 포함하는 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하여 제조되는 삼원계 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복합 산화물 지지체는 상기 티타늄 산화물 100 중량부에 대하여 상기 세륨 산화물 0.5 내지 2 중량부를 포함하는 삼원계 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열처리가 300℃ 이상에서 수행되는 삼원계 촉매의 제조 방법.

#### 청구항 7

세륨 산화물 및 티타늄 산화물의 복합 산화물 지지체; 및

상기 복합 산화물 지지체의 표면에 분산 및 흡착된 백금을 포함하는 단원자층;

을 포함하는 삼원계 촉매로서,

상기 촉매 전체 중량에 대하여 상기 단원자층이 0.25 중량% 이하로 포함되는 삼원계 촉매.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 단원자층의 두께가 0.2 nm 이하인 삼원계 촉매.

#### 청구항 9

제7항에 있어서,

상기 복합 산화물 지지체는 상기 티타늄 산화물 100 중량부에 대하여 상기 세륨 산화물 0.5 내지 2 중량부를 포함하는 삼원계 촉매.

#### 청구항 10

제7항에 있어서,

상기 삼원계 촉매가 일산화탄소의 산화 반응의 촉매로 사용될 시, 150℃에 대한 촉매 활성화도(Mass activity)가  $50 \times 10^{-5} \text{ mol/sec} \cdot \text{g(Pt)}$  이상인 삼원계 촉매.

#### 청구항 11

제7항에 있어서,

상기 삼원계 촉매가 일산화탄소의 산화 반응의 촉매로 사용될 시, 촉매 활성화 에너지 장벽(Activation energy barrier)이 0.70 eV 이하인 삼원계 촉매.

#### 청구항 12

제7항에 있어서,

비표면적이  $45 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 삼원계 촉매.

#### 청구항 13

제7항 내지 제12항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

탄소 산화물 제거, 질소 산화물 제거 또는 탄화수소 화합물 제거 용도의 촉매로 이용되는 삼원계 촉매.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) 계면에 백금 촉매가 고르게 분산된 삼원계 촉매 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 많은 화학 반응에 대해 높은 촉매 반응성을 나타내는 백금(Pt) 촉매는 백금 나노 입자의 형태로 다양한 촉매 반응에 사용되고 있다.

[0004] 백금 촉매의 사용 예로, 최근 산업 전반에 대한 이산화탄소( $\text{CO}_2$ ) 배출량 규제 강화로 고 연비 차량에 대한 수요가 증가되고 있는 추세이며, 탄소 산화물, 질소 산화물, 탄화수소 등의 오염 물질의 저감에 대한 필요성이 점점 증대되고 있다.

[0005] 디젤엔진, GDI 엔진의 경우, 엔진실 내에서 연료 연소 시, 연료를 이론 공연비에 비해 과량의 산소를 이용하여 연소시키기 때문에 연료의 연소 효율이 높아 연비가 우수한 반면, 탄소 산화물, 질소 산화물 등의 가스, 탄화수소 등의 입자상 물질(Particulate material), 등의 농도가 증가하는 문제가 있다.

[0006] 이러한 오염 물질들은 대기질 오염이나 인체에 미치는 영향이 크므로, 세계적으로 오염 물질에 대한 배출 규제가 강화되고 있는 실정이다.

[0007] 이러한 오염 물질들을 분해 및 제거를 위해 백금 촉매가 사용되나, 백금 촉매의 우수한 반응성에도 불구하고 높은 가격과 낮은 매장량으로 인한 경제적 한계 때문에 경제성 및 반응 효율성을 향상시키기 위한 지속적인 연구가 진행되고 있다.

[0008] 이에, 백금 촉매를 이론적 촉매 활성으로서 지속적으로 사용할 수 있도록 촉매 활성 및 구조 안정성을 향상시키

기 위한 연구가 시급하다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR10-1068543B1 (2011.09.22)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 탄소 산화물 제거( $\text{CO}$ ), 질소 산화물( $\text{NO}_x$ ) 제거 또는 탄화수소 화합물( $\text{C}_x\text{H}_y$ ) 제거 등의 촉매 성능 및 구조 안정성이 우수한 삼원계 촉매 및 경제성, 상업성, 대량화에 유리한 삼원계 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 구체적 목적은 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )의 계면에 백금이 단원자층 구조로 고르게 분산 및 흡착된 삼원계 촉매( $\text{Pt/CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 구체적 목적은 높은 촉매 활성도를 가지는 삼원계 촉매 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 구체적 목적은 낮은 활성화 에너지 장벽을 가지는 삼원계 촉매 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 구체적 목적은 높은 반응 면적을 가지는 삼원계 촉매 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 다른 구체적 목적은 저온에서 반응을 높은 효율로 이끌어낼 수 있음에 따라 보다 낮은 온도에서 작동 가능한 삼원계 촉매 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 구체적 목적은 원자 단위의 금속층을 가지는 삼원계 촉매의 단원자 촉매 활성 제어 기술을 확보할 수 있고, 귀금속 촉매의 이론적 한계에 근접한 높은 반응 효율을 이끌어낼 수 있으며, 이를 다양한 분야에 응용 및 확장이 가능한 삼원계 촉매 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명에 따른 삼원계 촉매의 제조 방법은 세륨 산화물 및 티타늄 산화물의 복합 산화물 지지체, 백금 전구체 및 용매를 포함하는 혼합물을 열처리하는 단계를 포함한다. 이때 상기 삼원계 촉매는 촉매 전체 중량에 대하여 백금이 0.25 중량% 이하로 포함되며, 상기 복합 산화물 지지체의 계면에 백금이 분산 및 흡착된다.
- [0018] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합 산화물 지지체의 계면에 상기 백금이 단원자층으로 분산되어 흡착되는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합 산화물 지지체는 세륨 전구체, 티타늄 전구체 및 용매를 포함하는 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 열처리는  $300^\circ\text{C}$  이상에서 수행될 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 삼원계 촉매는 세륨 산화물 및 티타늄 산화물의 복합 산화물 지지체; 및 상기 복합 산화물 지지체의 계면에 분산 및 흡착된 백금을 포함하는 단원자층;을 포함하는 것으로서, 상기 촉매 전체 중량에 대하여 상기 단원자층이 0.25 중량% 이하로 포함된다.
- [0022] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 단원자층의 두께는 0.3 nm 미만일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합 산화물 지지체는 상기 티타늄 산화물 100 중량부에 대하여 상기 세륨 산화물 0.5 내지 2 중량부를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 삼원계 촉매가 일산화탄소의 산화 반응의 촉매로 사용될 시,  $150^\circ\text{C}$ 에 대한 촉매 활성도(Mass activity)가  $50 \times 10^{-5} \text{ mol/sec} \cdot \text{g(Pt)}$  이상일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 삼원계 촉매가 일산화탄소의 산화 반응의 촉매로 사용될 시, 촉매 활성화 에너지 장벽(Activation energy barrier)이 0.70 eV 이하일 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 삼원계 촉매의 비표면적은  $45 \text{ m}^2/\text{g}$  이상일 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 삼원계 촉매는 탄소 산화물 제거, 질소 산화물 제거 또는 탄화수소 화합물 제거 용도 등의 촉매로 이용될 수 있다.

### 발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 삼원계 촉매의 제조 방법은 경제성, 상업성, 대량화에 유리하며, 상기 제조 방법으로 제조된 삼원계 촉매는 탄소 산화물 제거, 질소 산화물 제거 또는 탄화수소 화합물 제거 등의 촉매 성능 및 구조 안정성이 우수한 효과가 있다.

[0029] 구체적으로, 본 발명에 따른 삼원계 촉매( $\text{Pt/CeO}_2\text{-TiO}_2$ )는 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )의 계면에 백금이 단원자층 구조로 고르게 분산 및 흡착되는 특징이 있다.

[0030] 본 발명에 따른 삼원계 촉매는 높은 촉매 활성화도, 낮은 활성화 에너지 장벽, 높은 반응 표면적 및 보다 낮은 온도에서 작동 가능한 효과가 있다.

[0031] 본 발명에 따른 삼원계 촉매의 제조 방법은 원자 단위의 금속층을 가지는 삼원계 촉매의 단원자 촉매 활성 제어 기술을 확보할 수 있고, 귀금속 촉매의 이론적 한계에 근접한 높은 반응 효율을 이끌어낼 수 있으며, 이를 다양한 분야에 응용 및 확장이 가능한 이점이 있다.

[0032] 본 발명에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 명세서에서 기재된 효과 및 그 내재적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

### 도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 삼원계 촉매의 제조 방법을 간략하게 모식화하여 나타낸 공정도이다.

도 2는 제조예 1 내지 제조예 3의 복합 산화물 지지체를 주사투과전자현미경(High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)을 이용하여 관찰한 이미지이다.

도 3은 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 4의 삼원계 촉매를 주사투과전자현미경(High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)을 이용하여 관찰한 이미지이다.

도 4는 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 4의 삼원계 촉매의 일산화탄소 산화 반응에 대한 전환율, 촉매 활성화도(Mass activity) 및 활성화 에너지 장벽(Activation energy barrier,  $E_{\text{act}}$ )와 전기화학적 유효 표면적(Electrochemical active surface area, ECSA) 분석 결과를 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 삼원계 촉매 및 이의 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0035] 본 명세서에 기재되어 있는 도면은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0036] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0037] 본 명세서에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

[0038] 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 %의 단위는 별다른 정의가 없는 한 중량%를 의미한다.

[0040] 본 발명에 따른 삼원계 촉매( $\text{Pt/CeO}_2\text{-TiO}_2$ )의 제조 방법은 세륨 산화물 및 티타늄 산화물의 복합 산화물 지지체

( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ), 백금 전구체 및 용매를 포함하는 혼합물을 열처리하는 단계를 포함한다. 이때 상기 삼원계 촉매는 촉매 전체 중량에 대하여 백금이 0.25 중량% 이하로 포함되며, 상기 복합 산화물 지지체의 계면에 백금(Pt)이 분산 및 흡착된다.

- [0041] 상기 삼원계 촉매가 촉매 전체 중량에 대하여 백금이 0.25 중량% 이하로 포함되도록 제조됨에 따라, 복합 산화물 지지체의 계면에 백금이 단원자층으로 분산되어 흡착된 삼원계 촉매가 제조되며, 또한 지지체 계면에 대한 백금의 분산 정도가 매우 균일하고 촉매 반응에 안정적인 삼원계 촉매가 제조된다.
- [0042] 즉, 촉매 전체 중량에 대하여 백금이 0.25 중량%를 초과하여 제조되는 삼원계 촉매는 복합 산화물 지지체의 계면에 백금이 단원자층으로 형성되지 않음에 따라, 촉매 활성도 및 반응 표면적이 현저히 저하되고, 촉매 반응이 매우 높은 온도에서 수행되도록 할 수 밖에 없다. 또한 복합 산화물 지지체의 계면에 백금이 단원자층으로 형성되지 않은 삼원계 촉매는 복합 산화물 지지체와 백금층 간의 계면 접착성이 현저히 저하되고 촉매 전체의 구조 안정성이 매우 떨어짐에 따라, 초기 우수한 촉매 활성을 지속적으로 유지하기 어렵다.
- [0043] 상기 단계에서, 복합 산화물 지지체 및 백금 전구체의 사용 함량은 최종 제조되는 삼원계 촉매가 백금을 0.25 중량% 이하로 포함되도록 하는 값이면 무방하다. 상기 값은 백금 전구체의 물질량, 즉, 종류에 따라 달라질 수 있으므로, 삼원계 촉매가 백금을 0.25 중량% 이하로 포함되도록 하는 값으로 적절히 조절될 수 있다. 구체적인 일 예로,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 백금 전구체로 사용될 경우, 실질적으로 상기 복합 산화물 지지체 99.75 중량부에 대하여 상기 백금 전구체가 0.25 중량% 이하로 사용될 수 있다.
- [0044] 상기 백금 전구체는 삼원계 촉매 제조 과정에서 복합 산화물 지지체에 백금이 형성되도록 하는 것이라면 무방하고, 예컨대 백금의 염화물, 백금의 산화물, 백금의 질화물, 백금의 수화물 및 이들의 혼합 화합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며,  $\text{H}_2\text{PtCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ( $x$  및  $y$ 는 서로 독립적으로 1 내지 8의 자연수에서 선택된다) 등을 들 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 이러한 전구체의 종류는 널리 공지되어 있으므로, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 복합 산화물 지지체의 사용 함량은, 불순물의 혼입 등을 제외한 이론적 함량으로서 삼원계 촉매가 백금과 복합 산화물 지지체로 구성되는 것으로 볼 수 있음에 따라, 삼원계 촉매 전체 중량에 대하여 전술한 백금의 사용 함량을 만족하도록 하는 함량으로 자동적으로 조절되면 무방하다.
- [0046] 본 발명에 따른 삼원계 촉매는 습식 함침법(Wet impregnation method)으로 제조될 수 있다. 상기 용매는 삼원계 촉매의 제조 과정에서 복합 산화물 지지체에 백금을 형성할 수 있도록 하는 것이라면 무방하며, 예컨대 물 등을 들 수 있다. 이때 용매의 사용 함량은 열처리 과정에서 용매가 증발되면서 삼원계 촉매가 제조될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 티타늄 전구체 1 중량부에 대하여 용매 100 내지 100,000일 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 삼원계 촉매의 제조 단계에서, 열처리는 삼원계 촉매의 제조가 가능한 온도라면 무방하고, 예컨대 300℃ 이상, 구체적으로 400℃ 이상일 수 있으며, 1,000℃ 이하일 수 있다. 상기 열처리 온도가 300℃ 이상일 경우, 복합 산화물 지지체와 백금 간의 계면 접착성이 향상된다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 복합 산화물 지지체는 세륨 산화물( $\text{CeO}_2$ )과 티타늄 산화물( $\text{TiO}_2$ )의 복합체를 의미하며, 구체적으로, 세륨 전구체, 티타늄 전구체 및 용매를 포함하는 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하여 제조되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0049] 상기 복합 산화물 지지체 제조 단계에서, 세륨 전구체 및 티타늄 전구체의 사용 함량은 최종 제조되는 복합 산화물 지지체가 세륨을 0.3 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2 중량부로 포함되도록 하는 값이면 무방하다. 상기 값은 각 전구체의 물질량, 즉, 종류에 따라 달라질 수 있으므로, 복합 산화물 지지체가 세륨을 전술한 범위로서 포함되도록 하는 값으로 적절히 조절될 수 있다. 구체적인 일 예로,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 각 전구체로 사용할 경우, 실질적으로 상기 복합 산화물 지지체 100 중량부에 대하여 세륨 전구체가 0.3 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2 중량부로 사용될 수 있다. 이를 만족할 경우, 원자층 구조로서 백금 입자의 흡착점으로 작용하도록 하기 위한 복합 산화물 지지체의 충분한 계면 확보가 가능한 효과가 있다.
- [0050] 상기 세륨 전구체는 상기 복합 산화물 지지체의 제조가 가능한 것이라면 무방하며, 예컨대 세륨의 염화물, 세륨

의 산화물, 세륨의 질화물, 세륨의 수화물 및 이들의 혼합 화합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며, 등을 들 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 이러한 전구체의 종류는 널리 공지되어 있으므로, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.

- [0051] 상기 티타늄 전구체는 상기 복합 산화물 지지체의 제조가 가능한 것이라면 무방하며, 예컨대 티타늄 산화물 자체일 수도 있고, 티타늄 산화물을 형성하는 전구체 형태일 수도 있다. 상기 티타늄 전구체는 티타늄 산화물인 것이 바람직할 수 있으며, 이 경우 아나타제(Anatase)상의 이산화티타늄인 것이 더 바람직할 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 복합 산화물 지지체는 습식 함침법(Wet impregnation method)으로 제조될 수 있다. 상기 용매는 세륨 산화물 및 티타늄 산화물의 복합 산화물 지지체의 제조 과정에서 각 전구체들이 산화물을 형성하여 복합 산화물 지지체를 형성할 수 있도록 하는 것이라면 무방하며, 예컨대 물 등을 들 수 있다. 이때 용매의 사용 함량은 열처리 과정에서 용매가 증발되면서 각 전구체들이 반응하여 복합 산화물 지지체가 제조될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 티타늄 전구체 1 중량부에 대하여 용매 100 내지 100,000일 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 반드시 제한되어 해석되는 것은 아니다.
- [0053] 상기 복합 산화물 지지체의 제조 과정에서, 열처리하는 복합 산화물 지지체의 제조가 가능한 온도라면 무방하고, 예컨대 300℃ 이상, 구체적으로 400℃ 이상일 수 있으며, 1,000℃ 이하일 수 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되어 해석되는 것은 아니다.
- [0054] 본 발명에 따른 삼원계 촉매는 세륨 산화물 및 티타늄 산화물의 복합 산화물 지지체; 및 상기 복합 산화물 지지체의 표면에 분산 및 흡착된 백금을 포함하는 단원자층;을 포함하는 것으로서, 상기 촉매 전체 중량에 대하여 상기 단원자층이 0.25 중량% 이하로 포함된다.
- [0055] 상기 단원자층의 두께는 백금의 단원자층의 두께를 의미하며, 구체적으로 0.3 nm 미만, 바람직하게는 0.25 nm 이하, 보다 바람직하게는 0.2 nm 이하일 수 있다.
- [0056] 상기 복합 산화물 지지체는 티타늄 산화물 100 중량부에 대하여 세륨 산화물 0.3 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2 중량부를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 이를 만족할 경우, 복합 산화물 지지체의 계면에 단원자층이 분산 및 흡착될 수 있는 안정적인 공간이 형성됨으로써, 백금의 단원자층이 지지체에 안정적으로 형성되고, 구조 안정성이 보다 향상될 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 삼원계 촉매는 비표면적이 45 m<sup>2</sup>/g 이상, 구체적으로 45 내지 90 m<sup>2</sup>/g, 보다 구체적으로 60 내지 90 m<sup>2</sup>/g, 더욱 구체적으로 65 내지 90 m<sup>2</sup>/g일 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 삼원계 촉매는 백금에 기인하는 촉매 반응을 이용할 수 있는 것이라면 다양한 분야에 사용될 수 있으며, 구체적인 일 예로, 탄소 산화물 제거, 질소 산화물 제거 또는 탄화수소 화합물 제거 용도 등의 촉매로 이용될 수 있다.
- [0059] 바람직한 일 예로, 상기 삼원계 촉매가 일산화탄소의 산화 반응의 촉매로 사용될 시, 150℃에 대한 촉매 활성도(Mass activity)가 50×10<sup>-5</sup> mol/sec·g(Pt) 이상, 구체적으로 50×10<sup>-5</sup> 내지 100×10<sup>-5</sup> mol/sec·g(Pt), 보다 구체적으로 55×10<sup>-5</sup> 내지 100×10<sup>-5</sup> mol/sec·g(Pt)일 수 있다.
- [0060] 바람직한 일 예로, 상기 삼원계 촉매가 일산화탄소의 산화 반응의 촉매로 사용될 시, 촉매 활성화 에너지 장벽(Activation energy barrier)이 0.70 eV 이하, 구체적으로 0.30 내지 0.70 eV, 보다 구체적으로 0.35 내지 0.65 eV일 수 있다.
- [0062] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0063] [제조예 1]
- [0064] <복합 산화물 지지체의 제조>
- [0065] 티타늄 산화물 분말(TiO<sub>2</sub>, Anatase) 99 g 및 CeN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O 1 g을 증류수 5,000 ml에 투입하고 70℃에서 2 시간 동안 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하였다. 상기 전구체 혼합물을 110℃에서 12 시간 동안 건조한 후, 500℃에

서 8 시간 동안 하소하여 세륨 산화물 및 티타늄 산화상의 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )를 제조하였다.

[제조예 2]

제조예 1에서, 티타늄 산화물 분말 97 g 및  $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  3 g을 사용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )를 제조하였다.

[제조예 3]

제조예 1에서, 티타늄 산화물 분말 94 g 및  $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  6 g을 사용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )를 제조하였다.

## 실시예 1

<삼원계 촉매의 제조>

제조예 1에서 제조된 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) 분말 99.75 g 및  $\text{H}_2\text{PtCl}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.25 g을 증류수 5,000 ml에 투입하고 70℃에서 2 시간 동안 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하였다. 상기 전구체 혼합물을 110℃에서 12 시간 동안 건조한 후, 500℃에서 3 시간 동안 하소하여 세륨 산화물 및 티타늄 산화물의 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )에 백금이 분산 및 흡착된 삼원계 촉매( $\text{Pt/CeO}_2\text{-TiO}_2$ )를 제조하였다.

[비교예 1]

실시예 1에서 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) 분말 99.5 g 및  $\text{H}_2\text{PtCl}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.5 g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 삼원계 촉매( $\text{Pt/CeO}_2\text{-TiO}_2$ )를 제조하였다.

[비교예 2]

실시예 1에서, 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) 분말 99 g 및  $\text{H}_2\text{PtCl}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 삼원계 촉매( $\text{Pt/CeO}_2\text{-TiO}_2$ )를 제조하였다.

[비교예 3]

실시예 1에서, 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) 분말 98 g 및  $\text{H}_2\text{PtCl}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2 g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 삼원계 촉매( $\text{Pt/CeO}_2\text{-TiO}_2$ )를 제조하였다.

[비교예 4]

실시예 1에서, 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) 분말 96 g 및  $\text{H}_2\text{PtCl}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  4 g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 삼원계 촉매( $\text{Pt/CeO}_2\text{-TiO}_2$ )를 제조하였다.

[비교예 5]

실시예 1에서, 90℃에서 하소한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.

[실험예 1]

<복합 산화물 지지체의 STEM 분석>

제조예 1 내지 제조예 3의 복합 산화물 지지체를 주사투과전자현미경(High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)을 이용하여 분석하였으며, 이의 이미지는 도 2에 도시되었다.

도 2에 도시된 바와 같이, 제조예 1의 경우(도 2 A) 클러스터(cluster) 구조를 가지고, 제조예 2의 경우(도 2 B) 사슬(Chain) 또는 판(Plate) 구조를 가지며, 제조예 3의 경우(도 2 C, D) 입자(Particle) 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 백금 입자의 흡착점으로 작용하도록 하기 위한 복합 산화물 지지체의 충분한 계면 확보를 위해서, 제조예 1의 경우와 같이, 세륨 전구체가 1 중량%로 사용되는 것이 바람직함을 수 있다.

- [0087] [실험예 2]
- [0088] <삼원계 촉매의 STEM 분석>
- [0089] 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 3의 삼원계 촉매를 주사투과전자현미경(High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)을 이용하여 분석하였으며, 이미지는 도 3에 도시되었다.
- [0090] 도 3에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 삼원계 촉매는 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )의 계면에 백금이 고르게 분산된 구조를 가짐을 확인하였다.
- [0091] 특히 백금이 0.25 중량%로 포함된 실시예 1의 경우는 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )에 백금이 저차원(Low-dimensional)으로서 지지체의 계면에 고르게 분산되어 단원자 구조로 형성되어 있음을 확인하였다. 즉, 실시예 1의 경우만 백금이 복합 산화물 지지체의 표면에 단원자층으로서 흡착되어 있는 것으로부터, 촉매 전체 중량에 대하여 백금이 0.25 중량% 이하로 사용됨으로써 백금이 복합 산화물 지지체에 저차원의 단원자층으로 분산 및 흡착되어 존재할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0092] 이렇게 실시예 1의 경우에서 단원자층으로 백금이 분산 및 흡착된 삼원계 촉매의 제조가 가능한 것은, 백금이 나노 단위 입자로 크게 성장하지 않고, 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) 표면 및  $\text{TiO}_2$ 의 표면에 형성된 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )의 계면이 백금의 흡착점으로 작용하였음을 알 수 있다.
- [0093] [실험예 3]
- [0094] <삼원계 촉매의 일산화탄소 전환율 측정>
- [0095] 실시예 1, 비교예 1 내지 비교예 5의 삼원계 촉매를 일산화탄소(CO)의 산화 반응의 촉매로 사용하여 온도에 따른 촉매 활성화도(Mass activity) 및 활성화 에너지 장벽(Activation energy barrier,  $E_{\text{act}}$ )을 측정하였으며, 이의 결과는 도 4 및 하기 표 1에 도시되었다.

표 1

|       | Mass activity at 150℃ ( $10^{-5}$ mol/sec · g) | Activation energy barrier(eV) |
|-------|------------------------------------------------|-------------------------------|
| 실시예 1 | 55.09                                          | 0.64                          |
| 비교예 1 | 38.89                                          | 0.64                          |
| 비교예 2 | 26.74                                          | 0.71                          |
| 비교예 3 | 8.48                                           | -                             |
| 비교예 4 | 5.22                                           | -                             |

- [0097] 도 4 및 상기 표 1과 같이, 실시예 1의 삼원계 촉매는 비교예 1의 삼원계 촉매와 비교하여 단위 백금 질량당 촉매 활성이 43% 이상 더 높음을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터, 실시예 1의 삼원계 촉매가 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )의 계면에 분산 및 흡착되어 존재하는 단원자 구조의 백금(Single Pt atom)층에 의한 것이며, 비교예 1의 삼원계 촉매는 백금이 단원자층 형태로 형성되어 있지 않음에 따른 것임을 알 수 있다.
- [0098] 구체적으로, 실시예 1의 삼원계 촉매( $\text{Pt/CeO}_2\text{-TiO}_2$ )의 제조 과정에서, 복합 산화물 지지체( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ )의 표면이 백금에 대한 강한 흡착점을 제공하고, 이 흡착점에 백금이 단원자 형태로 안정하게 분산되어 고정되는 과정을 통해 형성된다. 이러한 과정을 통해 제조된 실시예 1의 삼원계 촉매는 일산화탄소 산화 반응과 같은 반응에서 촉매로 사용될 시, 복합 산화물 지지체에서 산소를 지속적으로 공급하는 역할과 백금이 반응물을 흡착하는 역할이 분리되어 작동한다. 따라서 실시예 1의 삼원계 촉매는 촉매 반응 시 보다 낮은 활성화 에너지 장벽(Activation energy barrier)를 가지며, 높은 효율로 촉매 반응이 일으키는 효과를 가진다.
- [0099] 또한 실시예 1의 삼원계 촉매의 일산화탄소 산화 반응에 대한 활성화 에너지 장벽이 비교예 2의 경우보다 더 낮음을 확인할 수 있다.
- [0100] 아울러 비교예 5의 촉매는 촉매 제조 과정에서 낮은 함량으로 백금이 사용되고 하소 온도가 매우 낮음에 따라, 촉매 활성이 매우 저조하였다. 구체적으로, 비교예 5의 촉매는 하소 온도가 100℃ 이하로 실시예의 경우와 비교하여 매우 낮음에 따라 촉매 표면의 불순물들을 충분히 제거할 수 없고, 복합 산화물 지지체의 계면을 충분히

확보할 수 없으며, 단위자 구조의 백금이 형성되도록 안정화가 어려워지므로, 촉매 활성이 매우 저조하였다.

[실험예 4]

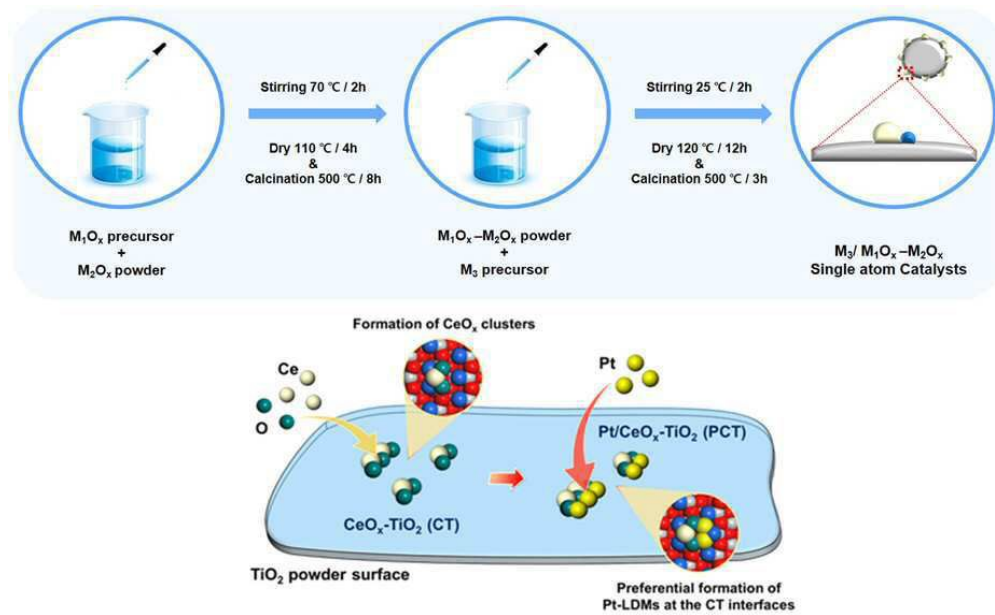
<삼원계 촉매의 전기화학적 유효 표면적 분석>

실시에 1, 비교예 1 내지 비교예 4의 삼원계 촉매를 전기화학적 유효 표면적(Electrochemical active surface area, ECSA)을 분석하였으며, 이의 결과는 도 4에 도시되었다.

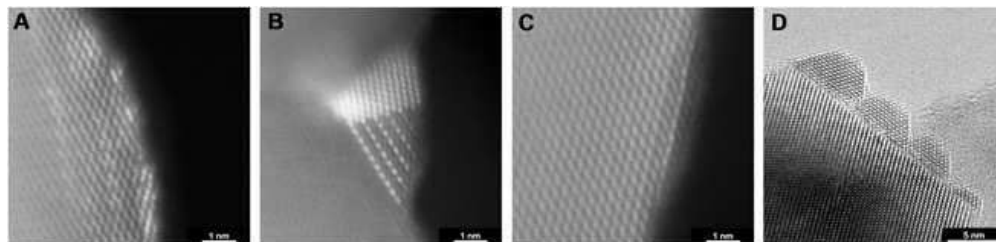
도 4에 도시된 바와 같이, 비교예들과 비교하여 실시예 1의 삼원계 촉매가 표면적이 매우 높음을 확인할 수 있다.

## 도면

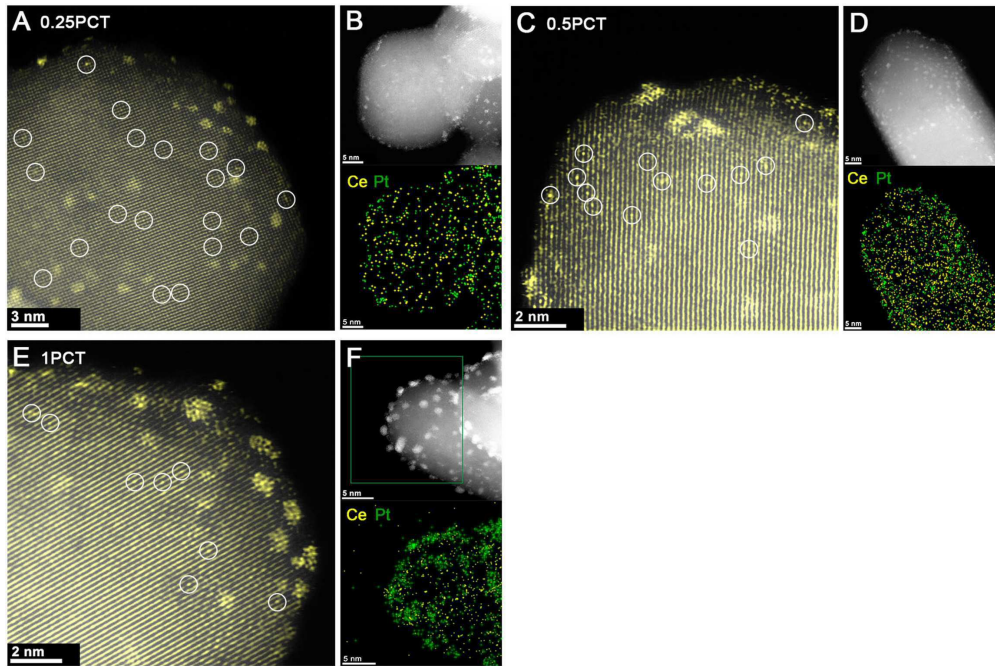
### 도면1



### 도면2



도면3



도면4

