

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0117059

(43) 공개일자 2022년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01F 7/02 (2022.01) C01G 1/00 (2006.01)  
C01G 37/14 (2006.01)(52) CPC특허분류  
C01F 7/02 (2013.01)  
C01G 1/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0020695

(22) 출원일자 2021년02월16일

심사청구일자 2021년02월16일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

조승호

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

안광진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리앤목특허법인

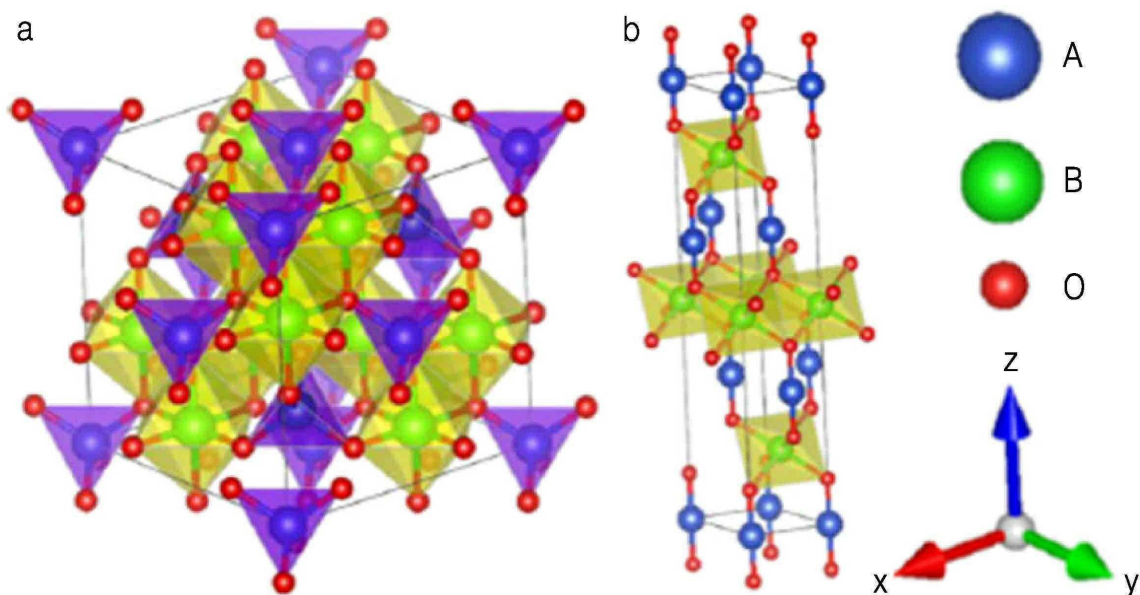
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 다중 금속 산화물 및 이의 제조 방법

## (57) 요약

본 발명은 금속이 개재된 층상 이중-수산화물(LDH)을 공기 또는 비활성 기체(inert gas) 분위기 하에서 열처리하여 델라포사이트 결정 구조, 스피넬 결정 구조, 또는 이들의 혼합 결정 구조를 포함하는 다중 금속 산화물을 얻는 다중 금속 산화물의 제조 방법, 상기 제조 방법으로 제조된 다중 금속 산화물에 관한 것이다.

## 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C01G 37/14** (2013.01)

*C01P 2002/22* (2013.01)

*C01P 2002/32* (2013.01)

*C01P 2002/72* (2013.01)

*C01P 2006/80* (2013.01)

(72) 발명자

**장원식**

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

---

**윤신명**

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금속이 개재된 층상 이중-수산화물(LDH)을 공기 또는 비활성 기체(inert gas) 분위기 하에서 열처리하여 텔라포사이트 결정 구조, 스피넬 결정 구조, 또는 이들의 혼합 결정 구조를 포함하는 다중 금속 산화물을 얻는, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 LDH는 제1금속-함유 전구체 및 제2금속-함유 전구체를 포함하는 용액을 열처리하여 얻어지는, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1금속 및 제2금속은 서로 독립적으로, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오브(Nb), 탄탈(Ta), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 망간(Mn), 테크네튬(Tc), 레늄(Re), 철(Fe), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au) 아연(Zn), 인듐(In), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 또는 이의 조합이되,

상기 제1금속 및 제2금속은 서로 상이한, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제1금속의 산화수(oxidation number)는 +1, +2 또는 이의 조합이고, 제2금속의 산화수는 +3인, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 5

제2항에 있어서,

상기 제1금속의 산화수(oxidation number)는 +1이고, 금속산화물은 텔라포사이트 결정 구조를 포함하거나

상기 제1금속의 산화수(oxidation number)는 +2이고, 금속산화물은 스피넬 결정 구조를 포함하는, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 6

제2항에 있어서,

상기 제1금속은 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 구리(Cu), 은(Ag) 또는 이의 조합이고,

제2금속의 이온 반지름은 50 pm 이상 및 100 pm 이하인, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 7

제2항에 있어서,

상기 제1금속은 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 구리(Cu), 은(Ag) 또는 이의 조합이고,

상기 제2금속은 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 마그네슘(Mg) 또는 이의 조합인, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 8

제2항에 있어서,

상기 용액의 pH는 8 내지 11인, 다중 복합 화합물의 제조 방법.

#### 청구항 9

제2항에 있어서,

상기 용액은 음이온-공여성 화합물을 더 포함하는, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 음이온-공여성 화합물은 탄산 이온을 포함하는, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서,

상기 탄산 이온의 몰 농도는 0.03 M 이상 및 0.80 M 이하인, 다중 복합 화합물의 제조 방법.

#### 청구항 12

제2항에 있어서,

상기 제1금속-함유 전구체 및 제2금속-함유 전구체를 포함하는 용액의 열처리는 25 ℃ 이상 및 200 ℃ 이하에서 수행되는, 다중 복합 화합물의 제조 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서,

상기 LDH는 X-선 회절(x-ray diffraction, XRD) 스펙트럼 중 회절각( $2\theta$ )이 11.7° , 23.6° , 32.8° , 35.6° , 40.4° , 48.0° , 53.3° , 58.9° 및 60.7° 중 적어도 하나에서 피크를 갖는, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서,

상기 LDH의 결정구조 중 불순물 상의 비율은 0% 이상 및 20% 이하인, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 불순물 상은 말라카이트(malachite) 상, CuO 상,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  상, AlOOH 상 또는 이의 임의의 조합을 포함하는, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서,

상기 비활성 기체는 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 제논(Xe), 라돈(Rn), 오가네손(Og), 질소( $\text{N}_2$ ) 또는 이의 조합을 포함하는, 다중 금속 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 17

제1항에 있어서,

상기 열처리는 600 ℃ 이상 및 1100 ℃ 이하에서 수행되는, 다중 복합 화합물의 제조 방법.

#### 청구항 18

제1항에 있어서,

상기 다중 금속 산화물은 텔라포사이트 결정 구조, 스피넬 결정 구조, 또는 이들의 혼합 결정 구조와 상이한 결정 구조를 더 포함하는, 다중 복합 화합물의 제조 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서,

상기 상이한 결정 구조는  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 또는 이의 조합을 포함하는, 다중 복합 화합물의 제조 방법.

#### 청구항 20

제1항에 있어서,

상기 다중 금속 산화물을 세척하는 단계를 더 포함하는, 다중 복합 화합물의 제조 방법.

#### 청구항 21

제20항에 있어서,

상기 세척하는 단계는 산(acid)을 사용한, 다중 복합 화합물의 제조 방법.

#### 청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따라 제조된, 다중 금속 산화물.

#### 청구항 23

제22항에 있어서,

상기 다중 금속 산화물의 결정 크기(crystallite size)는 10 nm 이상 및 70 nm 이하인, 다중 금속 산화물.

#### 청구항 24

제22항에 있어서,

상기 다중 금속 산화물은,  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuGaO}_2$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , 및  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  중에서 선택된, 다중 금속 산화물.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 금속이 개재된 층상 이중-수산화물로부터 선택적 상변환에 의해 제조된 다중 금속 산화물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 일산화탄소의 산화, 질소산화물의 저감 및 유기 오염 물질의 분해 등 다양한 분야에 효과적인 촉매로, 금속 산화물이 활용되어 왔다. 금속 산화물은 동일한 원소를 포함하는 물질이더라도 결정 구조에 따라 그 물리 화학적 성질이 상이할 수 있어, 원하는 성질을 갖는 물질의 제조 방법이 필요하다. 금속 산화물의 제조 방법에 있어, 층상 이중-수산화물(LDH)은 금속 산화물의 전구체로 사용되어 왔고, 용액 기반의 제조 방법은 물리 증착(physical vapor deposition)에 비해 합성물의 원소 구성을 정밀하게 조절할 수 없는 단점이 있었다. 그러므로, 층상 이중-수산화물을 전구체로 사용하는 금속 산화물의 원소 구성을 정밀하게 조절하고, 결정 구조의 상 크기, 형상, 입자 크기를 조절할 수 있는 제조 방법이 필요하다.

### 발명의 내용

## 해결하려는 과제

[0003] 선택적 상변환에 의해 상이한 결정 구조를 갖는 금속 산화물의 제조 방법 및 상기 제조 방법으로 제조된 금속 산화물을 제공하는 것이다.

## 과제의 해결 수단

[0004] 일 측면에 따르면, 금속이 개재된 층상 이중-수산화물(LDH)을 공기 또는 비활성 기체(inert gas) 분위기 하에서 열처리하여 텔라포사이트 결정 구조, 스피넬 결정 구조, 또는 이들의 혼합 결정 구조를 포함하는 다중 금속 산화물을 얻는, 다중 금속 산화물의 제조 방법이 제공된다.

[0005] 다른 측면에 따르면, 상기 제조 방법으로 제조된 다중 금속 산화물이 제공된다.

## 발명의 효과

[0006] 상기 제조 방법은 선택적 상변환을 통해 간편하면서도 부반응이 상대적으로 적어 불순물이 낮은 금속 산화물의 제조 방법으로, 다양한 분야에서 물리 화학적 성질이 상이한 물질을 제조할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은 스피넬 결정 구조(a) 및 텔라포사이트 결정 구조(b)의 모식도이다.

도 2a 내지 2d는 전구체 1(CuAl-LDH)의 XRD 패턴, SEM 이미지 및 HAADF 이미지와 이의 EDS 원소 맵이다.

도 3a는 전구체 1 내지 3의 XRD 패턴이고, 도 3b는  $\text{Cu}_{0.5}\text{M}^{2+}_{0.25}\text{M}^{3+}_{0.25}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$  또는  $\text{Zn}$  및  $\text{M}^{3+} = \text{Al}$ )를 포함하는 LDH 전구체의 XRD 패턴이다.

도 4a 내지 4d는  $\text{Cu}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Al}_{0.25}$ ,  $\text{Cu}_{0.75}\text{Y}_{0.25}$ ,  $\text{Cu}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}$  또는  $\text{Cu}_{0.75}\text{La}_{0.25}$ 를 포함하는 전구체의 XRD 패턴이다.

도 5a 및 5b는 상이한 pH에서 제조한 전구체(CuAl-LDH)의 X-선 회전 패턴 및 상기 전구체 내 결정 구조의 상대적인 비율이다.

도 6a 내지 6d는 상이한 탄산 이온 농도에 따라 합성한  $\text{Cu}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ -LDH 전구체의 XRD 패턴이다.

도 7a 및 7b는 상이한 온도에서 합성한  $\text{Cu}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ -LDH 전구체의 X-선 회전 패턴 및 상기 전구체 내 결정 구조의 상대적인 비율이다.

도 8a 내지 8f는 화합물 1 내지 6의 XRD 패턴이다.

도 9a 내지 9f는 산으로 세척하지 않은 다중 금속 화합물의 XRD 패턴이다.

도 10a 내지 10f는 화합물 1 내지 6의 SEM 이미지이다.

도 11a 내지 11f는 화합물 1 내지 6의 XPS 프로파일이다.

도 12a 내지 12f는 화합물 1 내지 6 중 B-자리 원자의 XPS 프로파일이다.

도 13a 및 13b는 화합물 1 내지 6의 일산화탄소 산화능 결과이다.

도 14a 내지 14f는 비교 화합물로 화합물 A 내지 C의 전구체인, Cu-비포함 스피넬 결정 구조 화합물 전구체 각 및 상기 화합물 A 내지 C의 XRD 패턴이다.

도 15는 도 14d 내지 14f에서 합성된 화합물 A 내지 C(Cu-비포함 스피넬 결정 구조 화합물)의 일산화탄소 전환율 결과이다.

도 16은 화합물 1 내지 6의  $\text{H}_2$ -화학흡착분석(TPR) 스펙트럼이다.

도 17a, 17b, 18a, 18b, 19a 및 19b는 화합물 1 내지 6의  $\text{H}_2$  분위기 하 In-situ XRD 패턴이다.

도 20a 내지 20f는 화합물 1 내지 6의 BET 표면적 측정 결과이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0009] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0010] 또한, 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다.
- [0011] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0012] 일 측면에 따른 다중 금속 산화물의 제조 방법은, 금속이 개재된 층상 이중-수산화물(LDH)을 공기 또는 비활성 기체(inert gas) 분위기 하에서 열처리하여 텔라포사이트 결정 구조, 스피넬 결정 구조, 또는 이들의 혼합 결정 구조를 포함하는 다중 금속 산화물을 얻을 수 있는, 다중 금속 산화물의 제조 방법이다.
- [0013] 상기 다중 금속 산화물의 제조 방법은, 금속이 개재된 층상 이중-수산화물(LDH)을 공기 또는 비활성 기체(inert gas) 분위기 하에서 열처리하여 텔라포사이트 결정 구조, 스피넬 결정 구조, 또는 이들의 혼합 결정 구조를 포함하는 다중 금속 산화물을 선택적으로 제조할 수 있으므로, 원하는 결정 구조를 선택하여 신속하고 간단하게 다중 금속 산화물을 제조할 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 다중 금속 산화물의 제조 방법 중 층상 이중-수산화물(LDH)의 초기 pH는 8 내지 11이 적절할 수 있다. 산성 조건일수록 Jahn-Teller 효과에 따라 용액에 존재하는 과잉 탄산염 음이온과 상호 작용하여 불순물 상(예를 들어, 말라카이트 상)을 형성할 수 있고, LDH의 용해도가 높아질 수 있다. 높은 염기성 조건(pH 11 이상)은 과량의 OH<sup>-</sup>는 LDH의 용해 속도를 가속화시킬 수 있어 LDH 안정성을 저해시킬 수 있다. 따라서 pH가 8 내지 11인 경우 불순물 상의 비율이 낮은 다중 금속 산화물을 제조할 수 있다.
- [0015] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 산화물의 제조 방법 중 상기 LDH는 제1금속-함유 전구체 및 제2금속-함유 전구체를 포함하는 용액을 열처리하여 얻어질 수 있다.
- [0016] 상기 제1금속-함유 전구체는, 제1금속 산화물, 제1금속 이온 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 상기 제2금속-함유 전구체도 이와 동일한 방식으로 설명될 수 있다.
- [0017] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속 및 제2금속은 서로 독립적으로, 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 니오브(Nb), 탄탈(Ta), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 망간(Mn), 테크네튬(Tc), 레늄(Re), 철(Fe), 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 코발트(Co), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 구리(Cu), 은(Ag), 금(Au) 아연(Zn), 인듐(In), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 또는 이의 조합이되, 상기 제1금속 및 제2금속은 서로 상이할 수 있다.
- [0018] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속의 산화수(oxidation number)는 +1, +2 또는 이의 조합이고, 제2금속의 산화수는 +3일 수 있다.
- [0019] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속의 산화수(oxidation number)는 +1이고, 금속산화물은 텔라포사이트 결정 구조를 포함하거나; 상기 제1금속의 산화수(oxidation number)는 +2이고, 금속 산화물은 스피넬 결정 구조를 포함할 수 있다.
- [0020] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속은 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 구리(Cu), 은(Ag), 또는 이의 조합이고, 제2금속의 이온 반지름은 50 pm 이상 및 100 pm 이하일 수 있다.

- [0021] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속은 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 구리(Cu), 은(Ag), 또는 이의 조합이고, 상기 제2금속은 크롬(Cr), 코발트(Co), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 마그네슘(Mg) 또는 이의 조합일 수 있다.
- [0022] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속은 구리(Cu)이고, 상기 제2금속은 크롬(Cr), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 또는 이의 조합일 수 있다.
- [0023] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속-함유 전구체 및 제2금속-함유 전구체를 포함하는 용액의 pH는 8 내지 11일 수 있다.
- [0024] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속-함유 전구체 및 제2금속-함유 전구체를 포함하는 용액은 음이온-공여성 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 음이온-공여성 화합물은 음이온을 제공하는 화합물일 수 있다.
- [0026] 일 구현예에 따르면, 상기 음이온-공여성 화합물은 탄산 이온을 포함할 수 있다.
- [0027] 일 구현예에 따르면, 상기 탄산 이온의 몰 농도는 0.03 M 이상 및 0.80 M 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄산 이온의 몰 농도는 0.03 M 이상 및 0.10 M 이하일 수 있다.
- [0028] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속-함유 전구체 및 제2금속-함유 전구체를 포함하는 용액의 열처리온도는 25 °C 이상 및 200 °C 이하에서 수행될 수 있다. 예를 들어 상기 제1금속-함유 전구체 및 제2금속-함유 전구체를 포함하는 용액의 열처리온도는 30 °C 이상 및 90 °C 이하에서 수행될 수 있다. 예를 들어 상기 제1금속-함유 전구체 및 제2금속-함유 전구체를 포함하는 용액의 열처리온도는 30 °C 이상 및 60 °C 이하에서 수행될 수 있다. 예를 들어 상기 제1금속-함유 전구체 및 제2금속-함유 전구체를 포함하는 용액의 열처리온도는 30 °C 이상 및 45 °C 이하에서 수행될 수 있다.
- [0029] 일 구현예에 따르면, 상기 LDH는 X-선 회절(x-ray diffraction, XRD) 스펙트럼 중 회절각( $2\theta$ )이 11.7°, 23.6°, 32.8°, 35.6°, 40.4°, 48.0°, 53.3°, 58.9° 및 60.7° 중 적어도 하나에서 피크를 가질 수 있다.
- [0030] 일 구현예에 따르면, 상기 LDH의 결정구조 중 불순물 상의 비율은 0% 이상 및 20% 이하일 수 있다.
- [0031] 일 구현예에 따르면, 상기 불순물 상은 말라카이트(malachite) 상, CuO 상, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> 상, AlOOH 상 또는 이의 임의의 조합을 포함할 수 있다.
- [0032] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 산화물의 제조 방법 중 상기 비활성 기체는 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 제논(Xe), 라돈(Rn), 오가네손(Og), 질소(N<sub>2</sub>) 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.
- [0033] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 산화물의 제조 방법 중 상기 열처리온도는 600 °C 이상 및 1100 °C 이하에서 수행될 수 있다.
- [0034] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 산화물은 텔라포사이트 결정 구조, 스피넬 결정 구조, 또는 이들의 혼합 결정 구조와 상이한 결정 구조를 더 포함할 수 있다.
- [0035] 일 구현예에 따르면, 상기 상이한 결정 구조는 CuO, Cu<sub>2</sub>O, 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.
- [0036] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 산화물의 제조 방법은 상기 다중 금속 산화물을 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0037] 일 구현예에 따르면, 상기 세척하는 단계는 산(acid)을 사용할 수 있다.
- [0038] 다른 측면에 따르면, 상기 다중 금속 산화물의 제조 방법에 따라 제조된 다중 금속 산화물이 제공될 수 있다.
- [0039] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 산화물의 결정 크기(crystallite size)는 10 nm 이상 및 70 nm 이하일 수 있다.
- [0040] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 산화물은, CuAlO<sub>2</sub>, CuCrO<sub>2</sub>, CuGaO<sub>2</sub>, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 및 CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 중에서 선택될 수 있다.
- [0041] 일 구현예에 따르면, 상기 다중 금속 산화물은 일산화탄소 산화 과정, 질소산화물 저감 과정 또는 유기 오염 물질 분해 과정에 사용되는 촉매일 수 있다.

[0042] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0043] **[실시예]**

[0044] 본 명세서 중  $(M_1)_{x1}(M_2)_{x2}$ 는  $M_1$ 이온 및  $M_2$ 이온의 총 몰수에서  $M_1$ 이온의 몰 비율은  $x1$ 이고,  $M_2$ 이온의 몰 비율은  $x2$ 인  $(M_1)_{x1}(M_2)_{x2}$ 를 포함하는 화합물을 의미할 수 있다. 예를 들어,  $Cu_{0.75}Al_{0.25}$ 는 Cu이온의 몰 비율은 0.75이고, Al이온의 몰 비율은 0.25인  $Cu_{0.75}Al_{0.25}$ 를 포함하는 화합물일 수 있다.

[0045] **원료**

[0046] 별도의 정제 없이, Sigma-Aldrich로부터 구매한  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Na_2CO_3$ , NaOH 용액(2N)과 삼전 화학에서 구매한 질산(65 %) 및 암모니아 용액(28 ~ 30 %)을 사용하였다. 탈이온수(DI)는 Millipore 여과 시스템을 사용하여 삼중 증류 및 정제하여 사용하였다.

[0047] **합성예 1: 화합물 1(CuAl-d)의 합성**

[0048] (1) 전구체 1(CuAl-LDH)의 합성

[0049]  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.018 mol),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.006 mol) 및  $Na_2CO_3$ (1.27 g, 0.012 mol)을 탈이온수(100 mL)을 22 °C에서 500 rpm으로 교반하여 용해시켰다. 상기 용액에 pH가 10로 일정( $\pm 0.1$ )하도록 NaOH를 적가하였다. 그 후 24시간 동안 오븐(30 °C)에서 반응시켰다. 반응물을 5000 rpm에서 3분 동안 원심 분리기를 사용하여 침전물을 분리하였다. 상기 침전물을 DI와 에탄올로 3회 세척한 후, 12시간 동안 오븐(60 °C)에서 건조시켜, 전구체 1을 얻었다.

[0050] (2) 화합물 1(CuAl-d)의 합성

[0051] 상기 전구체 1(200 mg)을  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  유속의 아르곤(Ar) 분위기 하 tube furnace(SH 과학, SH-FU-50TH)에서  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  승온 속도로 850 °C까지 상승시키고 1시간 동안 가열한 후 상온으로 온도를 천천히 낮추었다. 아르곤의 유량은 질량유량제어기(MFC, ICDS FM-30VP)로 제어되었다. 그 후 반응물을  $HNO_3$ (7 mL) 및 탈이온수(3 mL)를 혼합한 산성 용액에 30분 동안 교반하였다. 상기 용액을 60 °C에서 12시간 동안 건조시켜, 화합물 1을 얻었다.

[0052] **합성예 2 및 3: 화합물 2(CuCr-d) 및 화합물 3(CuGa-d)의 합성**

[0053] 상기 합성예 1의 전구체 1 합성 과정 중  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  대신 각각  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  또는  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 을 사용한 것 및 상기 합성예 1의 화합물 1 합성 과정 중 850 °C까지 상승시킨 것 대신 각각 700 °C 및 1000 °C까지 상승시킨 것을 제외하고는, 합성예 1과 동일한 방법으로 화합물 2 및 3을 합성하였다.

[0054] **합성예 4: 화합물 4(CuAl-s)의 합성**

[0055] 상기 합성예 1의 화합물 1의 합성 과정 중 아르곤(Ar)이 아닌 공기 분위기 하에서 합성한 것을 제외하고는, 합성예 1과 동일한 방법으로 화합물 4을 합성하였다.

[0056] **합성예 5 및 6: 화합물 5(CuCr-s) 및 화합물 6(CuGa-s)의 합성**

[0057] 상기 합성예 2의 화합물 2 및 합성예 3의 화합물 3의 합성 과정 중 아르곤(Ar)이 아닌 공기 분위기 하에서 합성한 것을 제외하고는 합성예 2 및 3과 동일한 방법으로 각각 화합물 5 및 6을 합성하였다.

[0058] **비교 합성예 1 내지 3: 전구체 a 내지 c의 합성**

[0059] 상기 합성예 1의 전구체 1 합성 과정 중 pH 10 대신 각각 pH 7, pH 12 또는 pH 13을 사용한 것을 제외하고 합성예 1 중 전구체 1과 동일한 방법으로 전구체 a 내지 c를 합성하였다.

[0060] **비교 합성예 4 내지 6: 화합물 A 내지 C의 합성**

[0061] 상기 합성예 4의 전구체 4 합성 과정 중  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (0.018 mol),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (0.006 mol) 대신  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 를 사용하지 않고, 각각  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (0.024 mol),  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (0.024 mol) 또는  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  (0.024

mol)를 사용한 것을 제외하고 합성에 4와 동일한 방법으로 Cu-비포함 스피넬 결정 구조인 화합물 A 내지 C를 합성하였다.

[0062] [평가 방법]

[0063] XRD는 Bruker AXS D8 Advance X선 diffractometer(Cu K $\alpha$  방사선,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )로 측정하였다.

[0064] SEM 이미지는 Hitachi S-4800으로 촬영하였고, 또한 TEM 이미지 및 EDS 데이터는 FEI Tecnai G2 F20 X-Twin을 사용하여 측정하였다.

[0065] XPS 프로파일은 ThermoFisher K-알파 분광계(단색 Al K $\alpha$ ,  $\lambda = 8.339 \text{ \AA}$ )로 측정하였다.

[0066] H<sub>2</sub>-TPR은 BELCAT II 촉매 분석기로 측정하였다. 다중 금속 화합물을 Ar 흐름 (30 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>) 하에 100℃에서 1 시간 동안 전처리한 후, 냉각하였고, 5% H<sub>2</sub> 및 95% Ar 유량 (30 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>) 하에서 승온 속도 10℃  $\cdot$  min<sup>-1</sup>로 800℃까지 가열하였다. 열전도를 검출기(TCD)로 H<sub>2</sub> 소비량을 모니터링하였다.

[0067] In-situ XRD는 D teX Ultra 250 검출기가 장착된 SmartLab (Rigaku, Cu K $\alpha$ )으로 측정하였다. 다중 복합 화합물을 Kanthal (FeCrAl) 필라멘트 캐비티에 배치하고 25 내지 600℃의 온도에서 5% H<sub>2</sub>/Ar (50mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>)의 흐름으로 환원 환경(25℃ 간격 간 0.05° 간격의 크기,  $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ )에서 측정하였다.

[0068] BET 표면적은 BELSORP-max에서 N<sub>2</sub> 흡착(196℃)으로 측정하였다. 측정 전 12시간 동안 150℃의 진공에서 전처리하였다.

[0069] [평가예 1: 전구체의 물리 화학적 특성 분석]

[0070] 도 2a 내지 2d는 전구체 1(CuAl-LDH)의 XRD 패턴, SEM 이미지 및 HAADF 이미지와 이의 EDS 원소 맵이다. 도 2a는, 전구체 1은 각각 (003), (006), (101), (012), (015), (018), (1010), (110), 및 (113) 반사와 대응되는 11.7°, 23.6°, 32.8°, 35.6°, 40.4°, 48.0°, 53.3°, 58.9° 및 60.7°에서 회절 피크( $2\theta$ )를 가짐을 나타낸다. 도 2b는, 전구체 1은 균일한 나노 입자를 가짐을 나타낸다. 도 2c는 고배율에서 전구체 1은 전형적인 LDH 형상으로, 2차원 육각형 나노플레이트 형상을 가짐을 나타낸다. 도 2d는 전구체 1의 HAADF 및 EDS 원소 맵 결과로, Cu, Al 및 O가 LDH 나노 구조 내에 고도로 분산되어 있음을 나타낸다.

[0071] 도 3a는 전구체 1 내지 3의 XRD 패턴이고, 도 3b는 Cu<sub>0.5</sub>M<sup>2+</sup><sub>0.25</sub>M<sup>3+</sup><sub>0.25</sub>(M<sup>2+</sup> = Mg, Ni, Co 또는 Zn 및 M<sup>3+</sup> = Al)를 포함하는 LDH 전구체의 XRD 패턴이다. 도 4a 내지 4d는 Cu<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.25</sub>Al<sub>0.25</sub>, Cu<sub>0.75</sub>Y<sub>0.25</sub>, Cu<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub> 또는 Cu<sub>0.75</sub>La<sub>0.25</sub>를 포함하는 전구체의 XRD 패턴이다. 도 3a 및 3b는 양이온의 반지름이 98pm 이상으로 증가함에 따라, 양이온은 팔면체보다 더 높은 배위 기하를 선호함을 나타낸다. Cu<sup>2+</sup>와 Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 또는 Mg<sup>2+</sup>를 포함하는 전구체는 불순물 상을 포함하지 않음을 나타낸다. 반면, 도 4a 및 4b는 상대적으로 이온 반지름이 큰 Sr, Y, La 또는 Bi 이온을 포함하는 전구체로, 불순물 상을 포함함을 나타낸다.

[0072] 도 5a 및 5b는 상이한 pH에서 제조한 전구체(CuAl-LDH)의 X-선 회전 패턴 및 상기 전구체 내 결정 구조의 상대적인 비율이다. 도 5a 및 도 5b는 초기 pH 값이 침전물 상 순도에 영향이 있음을 알 수 있다. 초기 pH가 8 내지 11인 경우 LDH가 형성되고 특히 pH가 10인 경우 다른 불순물 상은 없음을 나타낸다. 그러나 pH가 7 이하(전구체 a)인 경우, LDH가 생성되지 않는데, 이는 산성 조건일수록 LDH의 용해도가 높아지기 때문이다. 또한, 낮은 pH에서는 말라카이트 상이 형성될 수 되었음을 알 수 있다. 팔면체 배위를 갖는 Cu<sup>2+</sup>를 포함하는 착물은 Jahn-Teller 효과에 따라, 용액에 존재하는 과잉 탄산염 음이온과 상호 작용하여 말라카이트를 형성할 수 있다. 말라카이트 상의 형성은 LDH의 형성과 경쟁적인데, 이는 Cu<sup>2+</sup>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 간 결합 강도와 Cu<sup>2+</sup>와 OH<sup>-</sup>간 결합 강도가 유사하기 때문이다. 또한, 낮은 pH에서는 OH<sup>-</sup>의 농도가 상대적으로 낮으므로, 말라카이트 상의 형성 비율이 더 증가될 수 있다. 따라서 pH를 증가시킬수록 LDH의 생성이 증가할 수 있다. 그러나 높은 pH인 경우(pH $\geq$ 11, 전구체 b 및 c) LDH 안정성을 저해시킬 수 있다. Jahn-Teller 활성 Cu<sup>2+</sup>는 정사각형 평면 배위 기하를 선호하여, 수산화구리의 안정성이 매우 낮으므로, 수용액에서 더 안정한 CuO 상태로 변화하는 경향이 있기 때문이다. 과량의 OH<sup>-</sup>는 구리 수산화물의 용해 속도를 가속화시킬 수 있다. 따라서 pH 11 이상인 경우엔 CuO의 형성이 우세할 수 있다.

[0073] 도 6a 내지 6d는 상이한 탄산 이온 농도에 따라 합성한  $\text{Cu}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ -LDH 전구체의 XRD 패턴이다. 초기 pH가 10인 경우( $0.12 \text{ M CO}_3^{2-}$ ), 순수한 LDH가 형성된다. 그러나 반응 용액이 다양한 음이온(예를 들어,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ )을 포함한 경우, 음이온은 Jahn-Teller 활성  $\text{Cu}^{2+}$  팔면체와 상호작용할 수 있다. 따라서 이러한 음이온의 농도도 LDH 형성에 큰 영향을 줄 수 있다. 도 6a 내지 6d는  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 농도에 대한 말라카이트 상의 영향을 나타낸다. 초기  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 농도가  $0.8 \text{ M}$ 인 경우, 초기 pH가 10이더라도 말라카이트 상이 우세하게 형성된다.  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 농도가  $0.06 \text{ M}$ 인 경우, 초기 pH가 9에서도 CuAl-LDH가 우세하게 형성된다.  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 농도를  $0.03 \text{ M}$ 인 경우, 초기 pH가 9이나 수산화 구리 질산염  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 가 우세하게 형성되고, LDH는 적게 형성된다.  $\text{CO}_3^{2-}$ 가 없는 경우, 질산염이 풍부한 상태가 지속되어, 수산화 구리 질산염이 우세하게 형성된다.

[0074] 도 7a 및 7b는 상이한 온도에서 합성한  $\text{Cu}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ -LDH 전구체의 X-선 회절 패턴 및 상기 전구체 내 결정 구조의 상대적인 비율이다. 반응 용액을 일정한 pH 10에서 공동 침전 후 30 내지  $200^\circ\text{C}$ 에서 노화(aging)하였다. 노화 온도가  $30^\circ\text{C}$ 인 경우, 순수한 CuAl-LDH(전구체 1)가 형성되었다. 노화 온도가  $30^\circ\text{C}$  이상일수록 XRD 피크에서 반치폭이 좁아지며 높은 결정성을 가지나, CuO 상도 추가적으로 형성되었다. 일반적으로 고온에서, 수용액 중 2가 금속 수산화물 또는 수산화 염은 열분해된다. Jahn-Teller 효과로부터 유래된 매우 불안정한 Cu 수산화물은 안정적인 브루사이트 결정 구조를 가진 다른 금속 수산화물과 달리 저온에서도 분해될 수 있다. 그 결과 노화 온도가 45 내지  $90^\circ\text{C}$ 인 경우, CuO 및 CuAl-LDH가 동시에 형성될 수 있다. 노화 온도가 증가할수록 CuO의 형성이 증가한다. 이와 반대로 노화 온도가 증가할수록 CuAl-LDH의 양은 감소한다. 노화 온도가  $150^\circ\text{C}$ 인 경우, CuO의 형성이 우세하다. 노화 온도가  $200^\circ\text{C}$  이상인 경우, CuO와 함께 AlOOH도 형성된다.

[0075] [평가예 2: 다중 금속 화합물의 물리 화학적 특성 분석]

[0076] 도 8a 내지 8f는 화합물 1 내지 6의 XRD 패턴이다. 전구체 1 내지 3을 각각  $700^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  및  $1000^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 후, 산으로 세척하여 산화 구리( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 등의 불순물 상을 제거하였다. 도 8a 내지 8c는 각각 비활성 기체에서 LDH를 열처리하여, 순수한 1가 구리 텔라포사이트 결정 구조를 포함하는 화합물 1( $\text{CuAlO}_2$ ), 화합물 2( $\text{CuCrO}_2$ ) 및 화합물 3( $\text{CuGaO}_2$ )의 XRD 패턴이다. 도 8d 내지 8f는 각각 공기에서 LDH를 열처리하여, 2가 구리 스피넬 결정 구조를 포함하는 화합물 4( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ), 화합물 5( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) 및 화합물 6( $\text{CuGa}_2\text{O}_4$ )의 XRD 패턴이다.

[0077] 도 9a 내지 9f는 산으로 세척하지 않은 다중 금속 화합물의 XRD 패턴이다. 도 8a 내지 8f와 비교하면, 산으로 세척하지 않은 경우 다른 결정 상이 존재함을 알 수 있다.

[0078] 도 10a 내지 10f는 화합물 1 내지 6의 SEM 이미지이다. 양이온이 동일한 경우, 텔라포사이트 결정 구조 또는 스피넬 결정 구조를 갖더라도 다중 금속 화합물의 형상 또는 입자 크기가 동일함을 알 수 있다.

[0079] 도 11a 내지 11f는 화합물 1 내지 6의 XPS 프로파일이다. 도 11a 내지 11f는 Cu 2p 중심 스펙트럼으로, 텔라포사이트 결정 구조 또는 스피넬 결정 구조의 화학적 원자가 상태를 나타낸다. 도 11a 내지 11c는 Cu  $2p_{1/2}$  및 Cu  $2p_{3/2}$ 는 각각  $952.1 \text{ eV}$  및  $932.3 \text{ eV}$  ( $\pm 0.2 \text{ eV}$ )에서 높은 피크를 갖는데, 이는 텔라포사이트 결정 구조에서 Cu의 산화수는 +1임을 나타낸다. 도 11d 내지 11f는 Cu  $2p_{1/2}$  및 Cu  $2p_{3/2}$ 는 각각  $954.4 \text{ eV}$  및  $934.6 \text{ eV}$  ( $\pm 0.1 \text{ eV}$ )에서 높은 피크를 갖는데, 이는 스피넬 결정 구조에서 Cu의 산화수는 +2임을 나타내고, 약  $961.6 \text{ eV}$ ,  $943.3 \text{ eV}$  및  $940.8 \text{ eV}$ 에서 높은 satellite 피크를 갖는데, 이는  $\text{Cu}^{2+}$  중 채워지지 않은  $3d^9$  껍질(shell)을 나타낸다. 즉, Cu 포함 산화물 중 텔라포사이트 결정 구조를 포함하는 화합물은 1가 상태가 우세하고, 스피넬 결정 구조를 포함하는 화합물은 2가 상태가 우세함을 나타낸다.

[0080] 도 12a 내지 12f는 화합물 1 내지 6 중 B-자리 원자의 XPS 프로파일이다. B-자리의 원자들인 Al, Cr, Ga 등은 텔라포사이트 및 스피넬 결정 구조에서 3가 상태를 갖는다. 도 11a 내지 11f 및 12a 내지 12f로, LDH를 순수 텔라포사이트 및/또는 스피넬 결정 구조를 갖는 화합물로 선택적으로 합성할 수 있음을 알 수 있다. B-자리 원자는, 스피넬 결정 구조의 일반적인 화학식  $\text{AB}_2\text{O}_4$  및 텔라포사이트 결정 구조  $\text{ABO}_2$  중 B에 해당하는 원자를 의미한다.

[0081] [평가예 3: 다중 금속 화합물의 촉매 특성 분석]

[0082] 도 13a 및 13b는 화합물 1 내지 6의 일산화탄소 산화능 결과이다. 산화 구리의 산화수는 촉매 활성화에 중요한 요소이다. 도 13a는 스피넬 결정 구조를 포함하는 다중 복합 화합물이 델라포사이트 결정 구조를 포함하는 다중 복합 화합물보다 촉매 활성이 우수한 것을 나타낸다. CuGa 포함 다중 금속 화합물도 결정 구조에 따라 일산화탄소 전환율이 50%가 되는 시간( $T_{50}$ , 화합물 3(CuGa-d) = 450℃, 화합물 6(CuGa-s) = 235℃)이 상이하다. 도 13b는  $T_{50}$  값을 오차 범위와 함께 표시하였다.

[0083] 도 14a 내지 14f는 비교 화합물로 화합물 A 내지 C의 전구체인, Cu-비포함 스피넬 결정 구조 화합물 전구체 각각 및 상기 화합물 A 내지 C의 일산화탄소 산화능 결과이다. B-자리에 위치한 원자(Al, Cr, Ga)의 촉매 활성화에 미치는 영향을 조사하기 위하여,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  또는  $Ga_2O_3$ 를 포함한 8면체 배위 양이온을 갖고 Cu-비포함 스피넬 결정 구조 화합물을 합성하였다. 도 14a 내지 14c는 상기 Cu-비포함 스피넬 결정 구조 화합물의 전구체의 XRD 패턴으로, 다중 금속 화합물의 전구체 합성 방법과 동일하게 합성하였다. 도 14d 내지 14f는 스피넬 결정 구조의 다중 금속 화합물과 동일한 온도에서 하소한, 화합물 A( $Al_2O_3$ ) 화합물 B( $Cr_2O_3$ ) 및 화합물 C( $Ga_2O_3$ )의 XRD 패턴이다.

[0084] 도 15는 도 14d 내지 14f에서 합성된 화합물 A 내지 C(Cu-비포함 스피넬 결정 구조 화합물)의 일산화탄소 전환율 결과이다. 화합물 A( $Al_2O_3$ ) 또는 화합물 B( $Cr_2O_3$ )의 일산화탄소 전환율은 거의 없고, 화합물 C( $Ga_2O_3$ )의 일산화탄소 전환율은 20%이하임을 알 수 있다. 즉, Al, Cr 또는 Ga는 촉매 활성화에 큰 영향을 미치지 않고, Cu가 촉매 활성화에 영향을 미치는 주요 요인임을 알 수 있다.

[0085] 도 16은 화합물 1 내지 6의  $H_2$ -화학흡착분석(TPR) 스펙트럼이다. 도 16은 스피넬 결정 구조를 포함하는 화합물의 환원 피크는 델라포사이트 결정 구조를 포함하는 화합물의 환원 피크 보다 낮음을 나타낸다. Cu 포함 화합물은  $\alpha$  및  $\beta$  특성 피크를 갖는다.  $\alpha$  피크는 200 내지 300 ℃에서  $Cu^{2+}$ 에서  $Cu^+$ 로 환원됨을 나타낸다. 이는 도 13a의 CO 전환 온도와 일치함을 알 수 있다. 스피넬 결정 구조를 포함하는 다중 금속 화합물의 우수한 CO 산화 촉매 활성화는 추가적인 산화 단계에 의한다.  $\beta$  피크는 300 내지 550 ℃에서  $Cu^+$ 에서  $Cu^0$ 로 환원됨을 나타낸다. 델라포사이트 결정 구조를 포함하는 화합물은 Cu의 산화수가 +1이므로, 1개의 특성 피크( $\delta$ )를 갖는다.

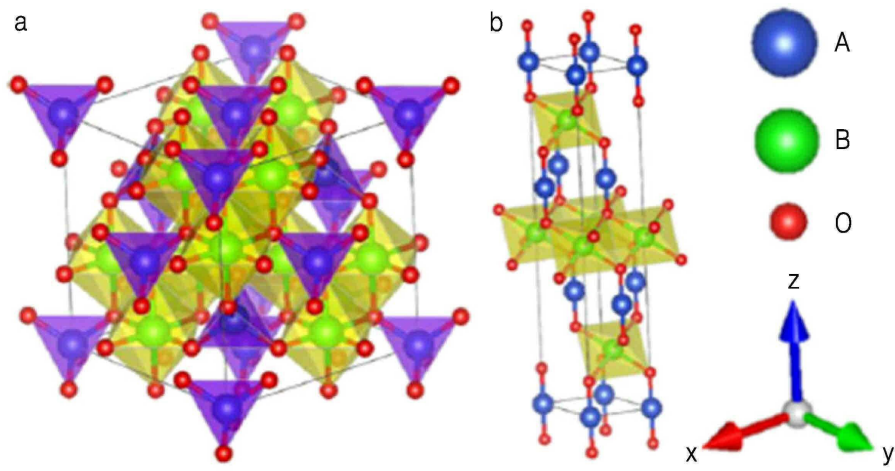
[0086] 도 17a, 17b, 18a, 18b, 19a 및 19b는 화합물 1 내지 6의  $H_2$  분위기 하 In-situ XRD 패턴이다. In-situ XRD 패턴은 델라포사이트 결정 구조의 1가 구리 및 스피넬 결정 구조의 2가 구리가 Cu로 환원됨을 나타낸다. 도 18b의 화합물 5(CuCr-s)은 화합물 4(CuAl-s) 또는 화합물 6(CuGa-s)와 달리  $\delta$  피크를 포함하는데, 화합물 5는 환원 조건에서 CuCr 포함 델라포사이트 결정 구조 화합물로 상변환하는 것으로 보인다. 델라포사이트 결정 구조의  $\delta$  피크는 스피넬 결정 구조의  $\beta$  피크보다 환원 온도가 높는데, 이는 스피넬 결정 구조가 높은 환원 특성을 가짐을 나타낸다. In-situ XRD 패턴은 델라포사이트 결정 구조를 포함하는 화합물이 스피넬 결정 구조를 포함하는 화합물보다 환원 온도가 높음을 나타낸다. 이는  $Cu^{2+}$ 에서  $Cu^0$ 로의 환원 과정이  $Cu^+$ 에서  $Cu^0$ 로의 환원 과정보다 열역학적으로 선호되며, 델라포사이트 결정 구조가 스피넬 결정 구조보다 안정함을 나타낸다. 즉, 스피넬 결정 구조 포함 화합물이 델라포사이트 결정 구조 포함 화합물보다 우수한 환원 특성을 보여 CO 산화능이 향상될 수 있다.

[0087] 도 20a 내지 20f는 화합물 1 내지 6의 BET 표면적 측정 결과이다. 스피넬 결정 구조 화합물의 BET 표면적은 델라포사이트 결정 구조 화합물보다 넓다. 이는 스피넬 결정 구조의 평균 결정 크기가 델라포사이트 결정 구조보다 작은 것과 일치하는 결과이다. 일반적으로, 동일한 조건에서 합성하였을 때 델라포사이트 결정은 스피넬 결정 구조 보다 결정 크기가 큰데, 이는 델라포사이트 결정 형성 시 더 많은 에너지가 필요하기 때문이다. 다만 이러한 크기 및 표면적 차이가 크지 않으므로, 촉매 활성화에 미치는 영향은 낮다.

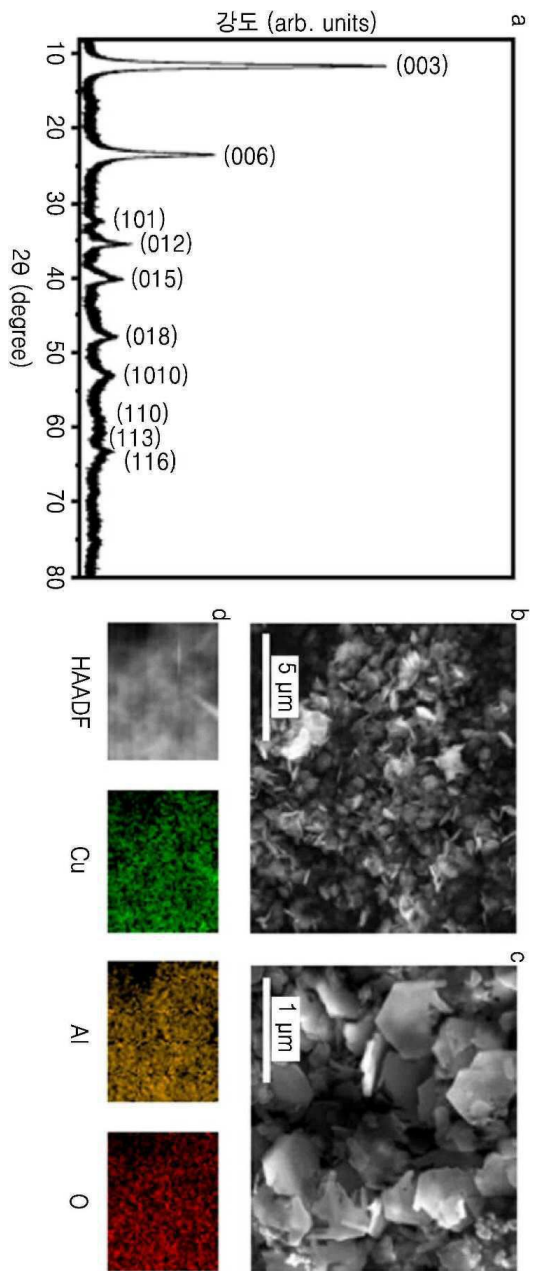
[0088] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

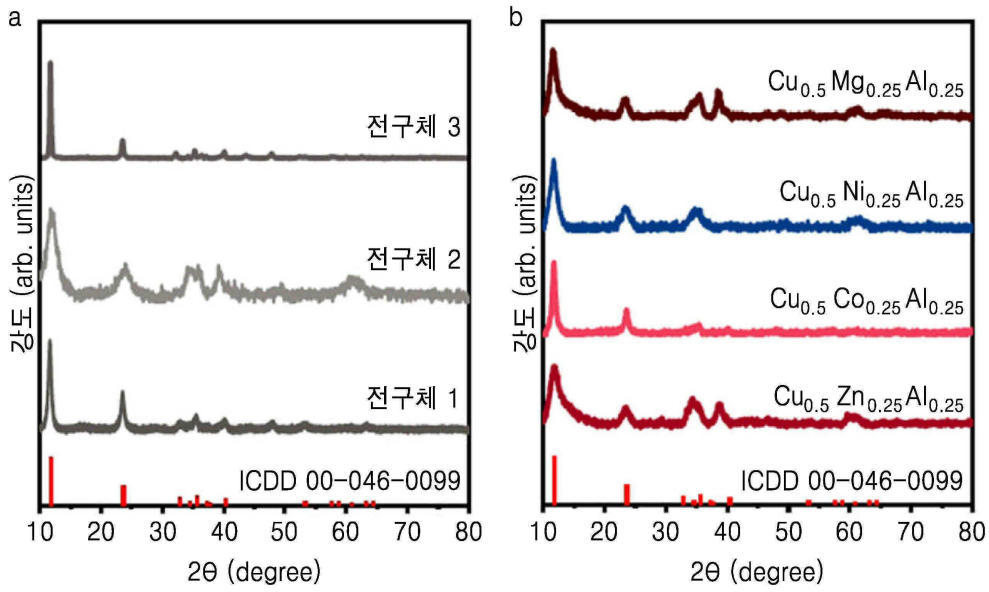
도면1



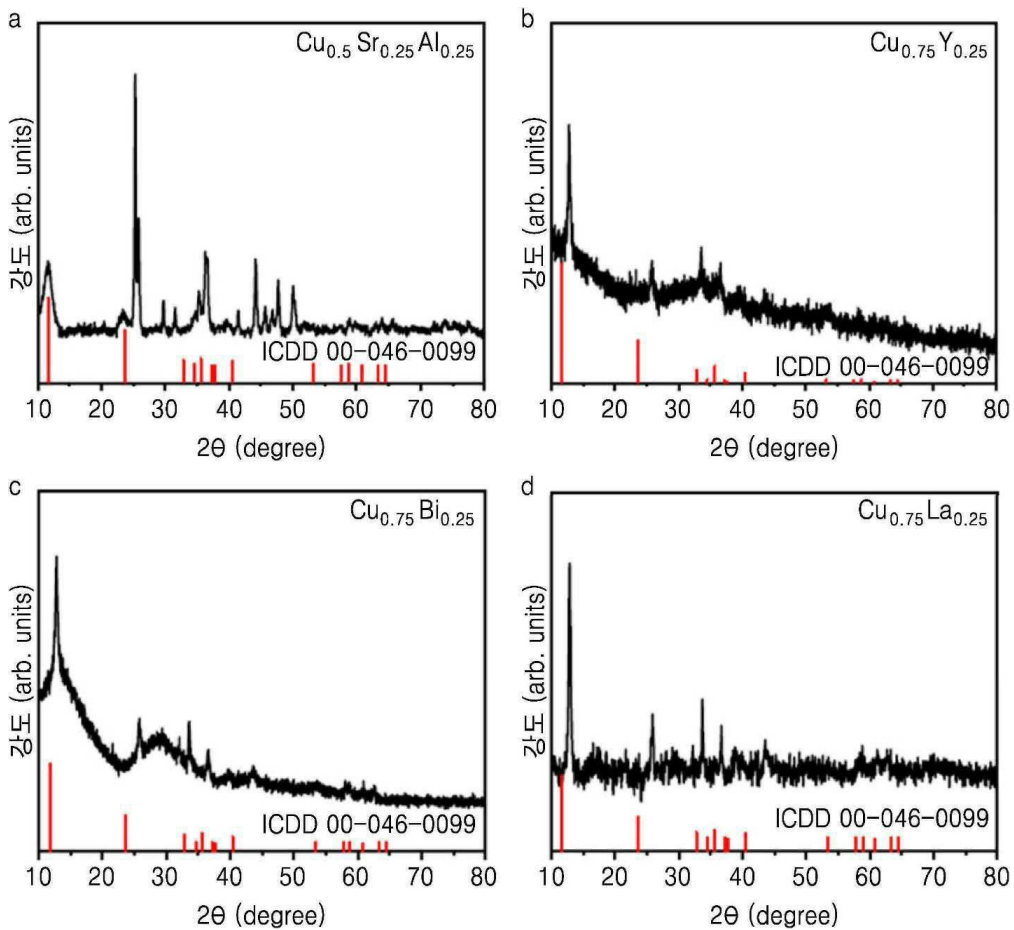
도면2



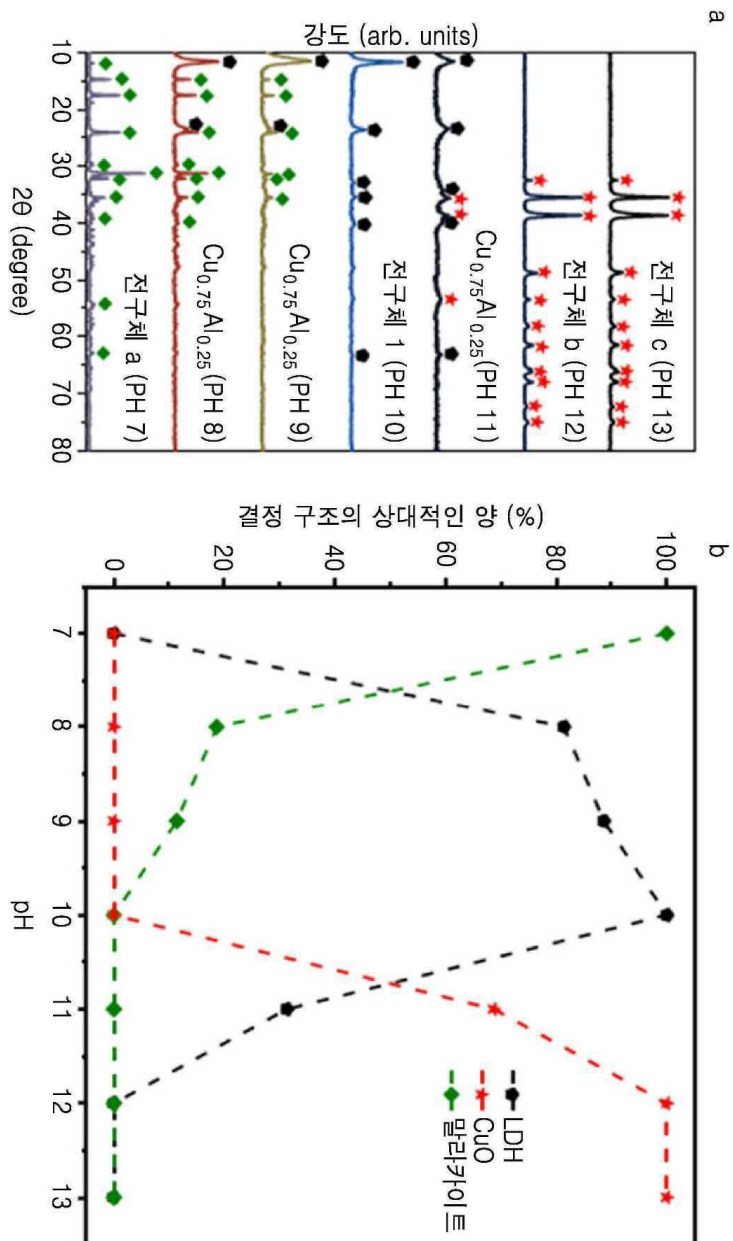
도면3



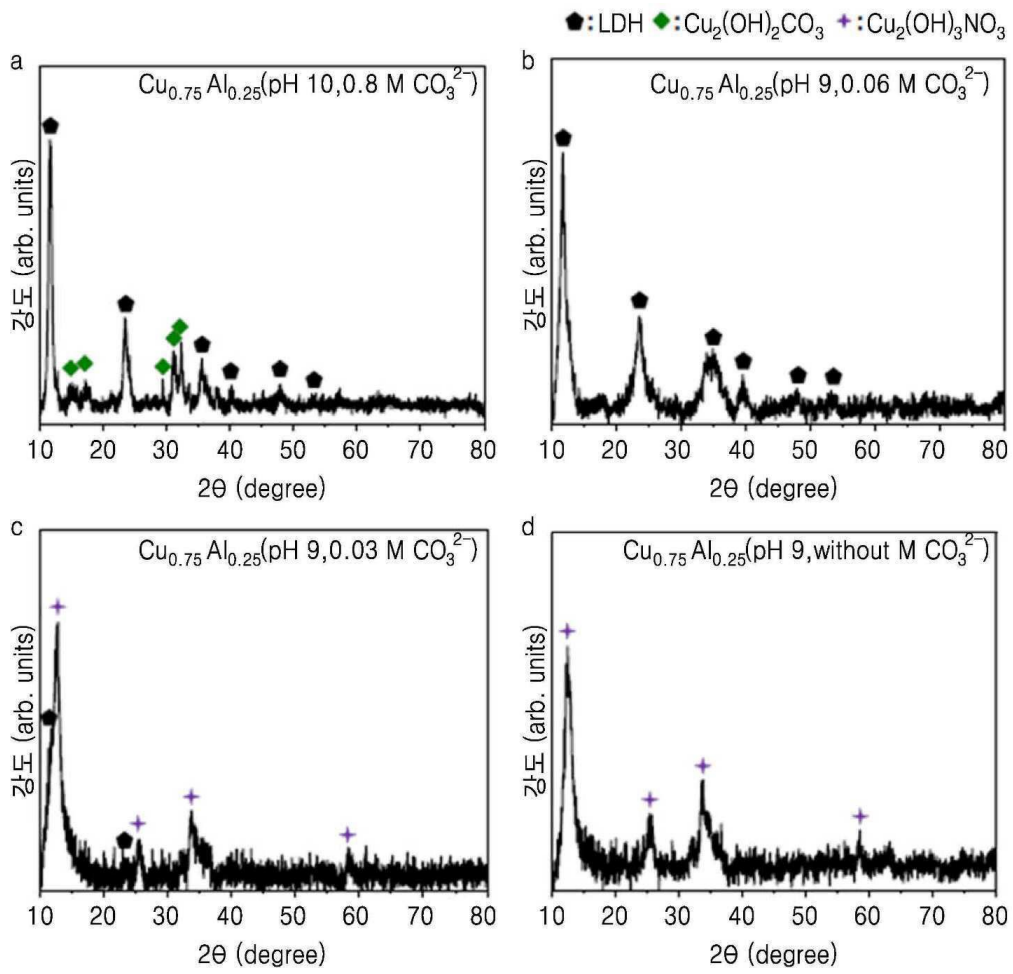
도면4



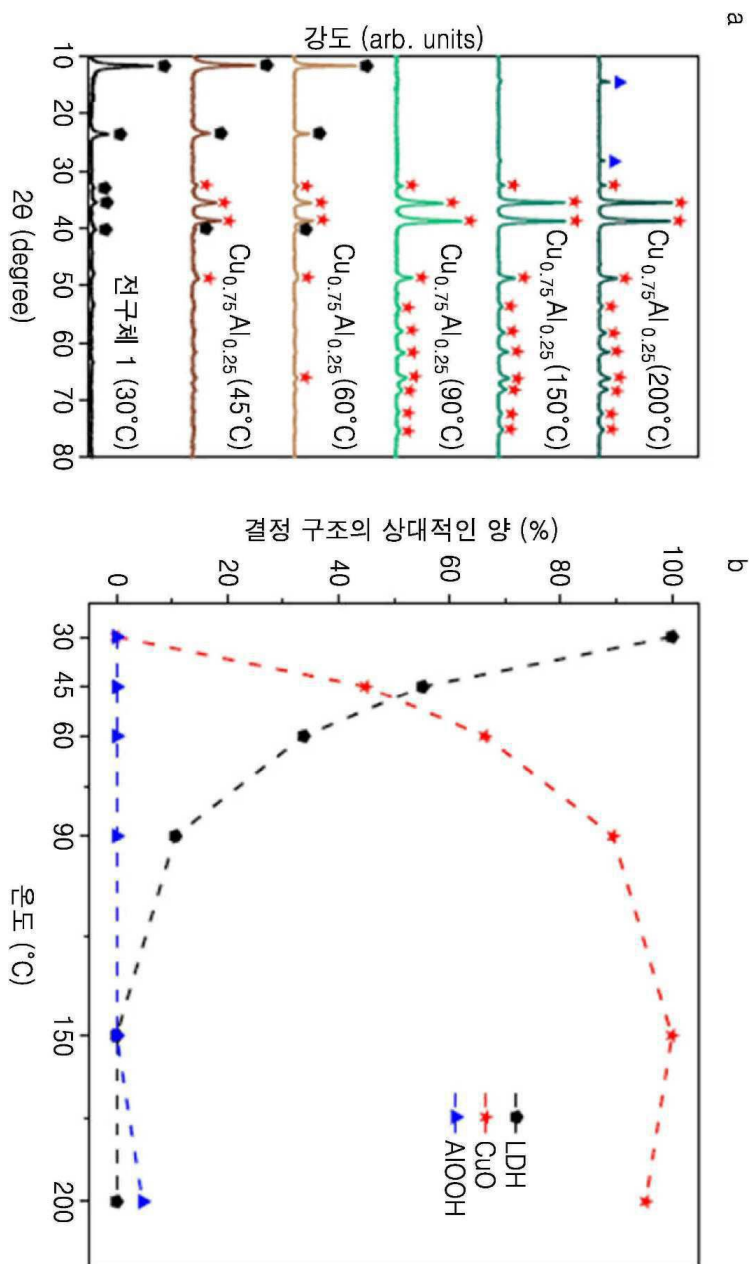
도면5



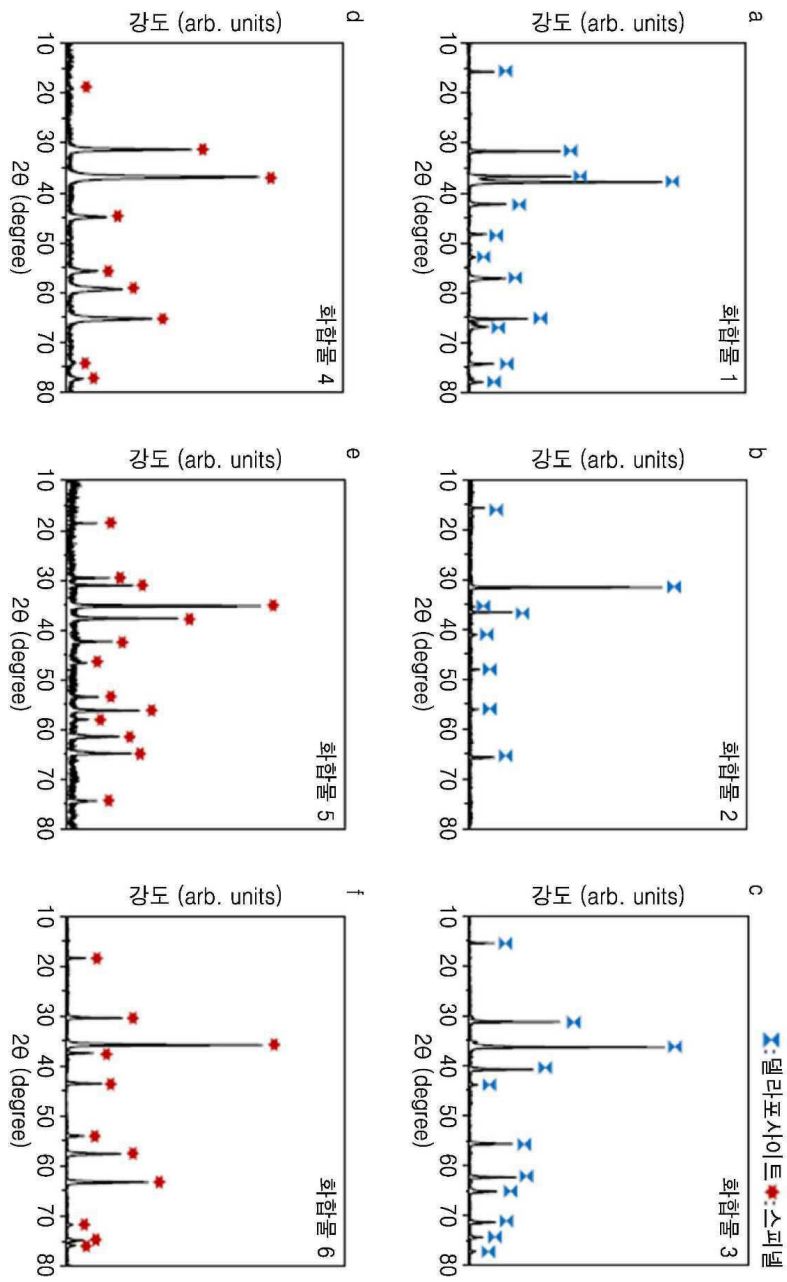
도면6



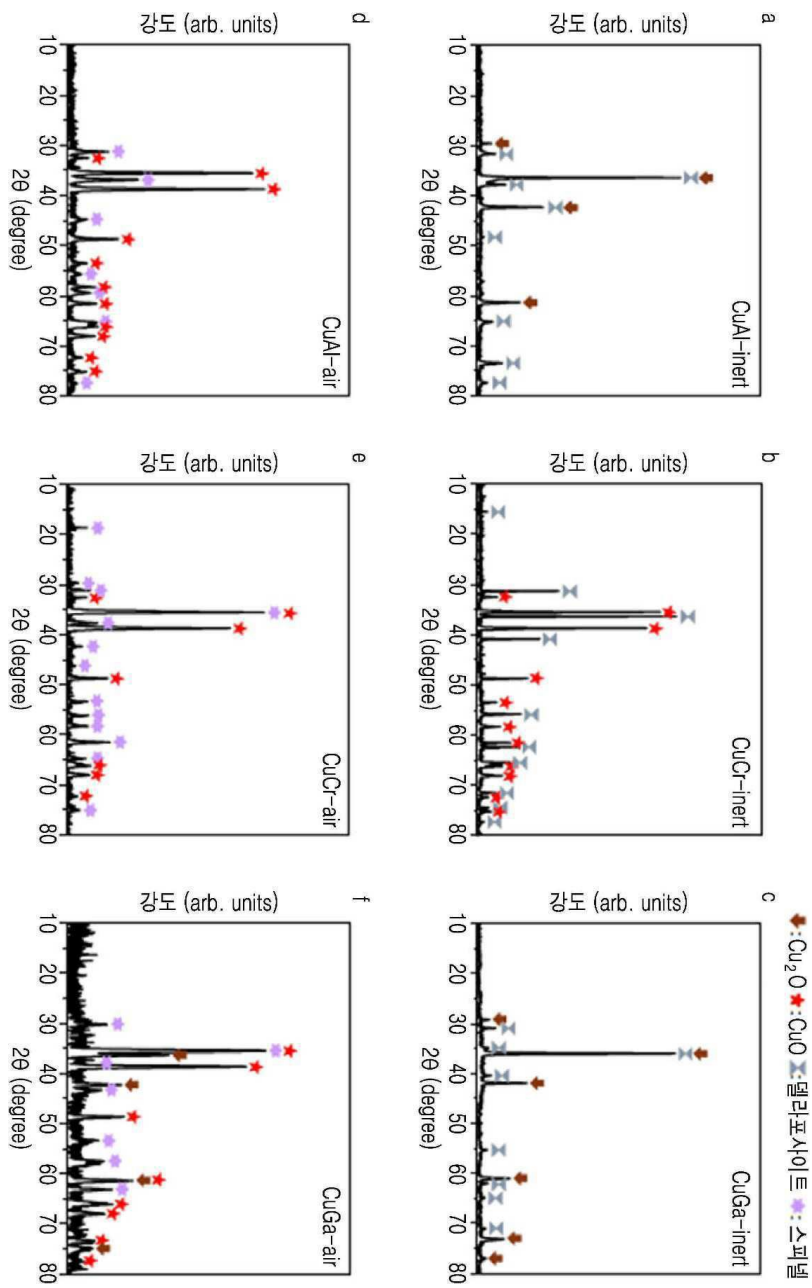
도면7



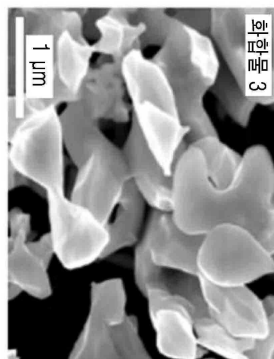
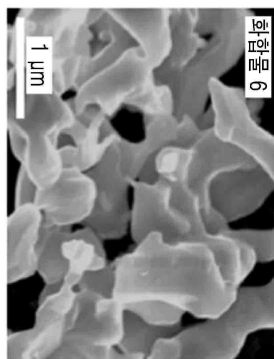
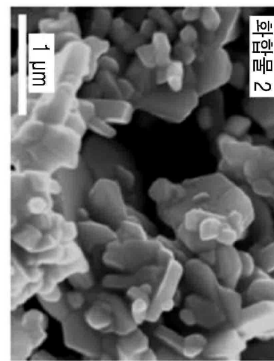
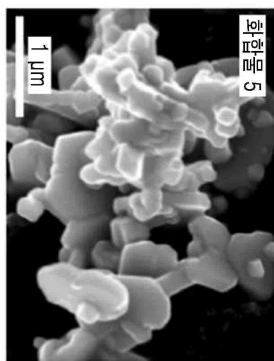
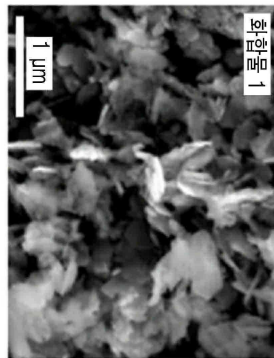
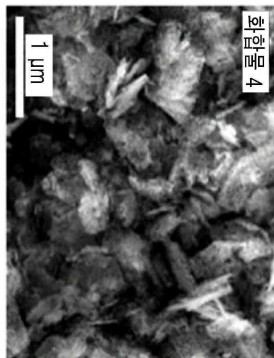
도면8



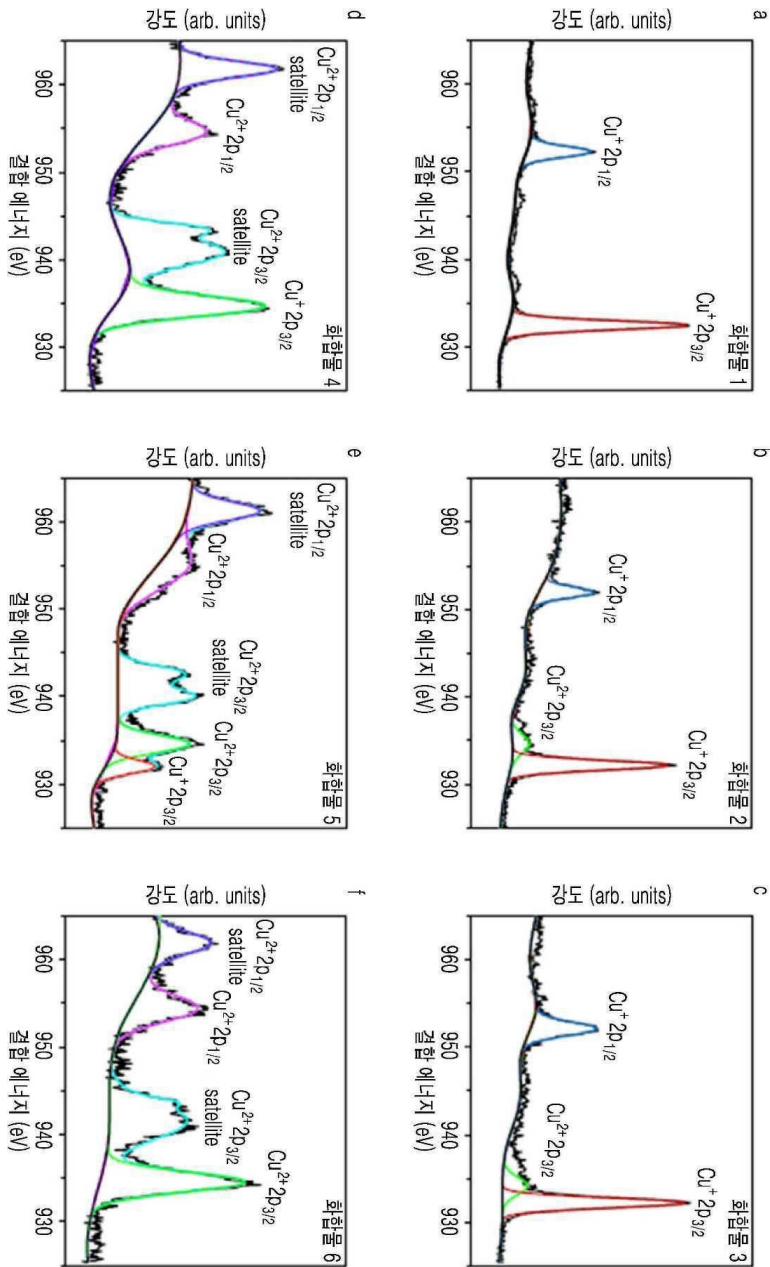
도면9



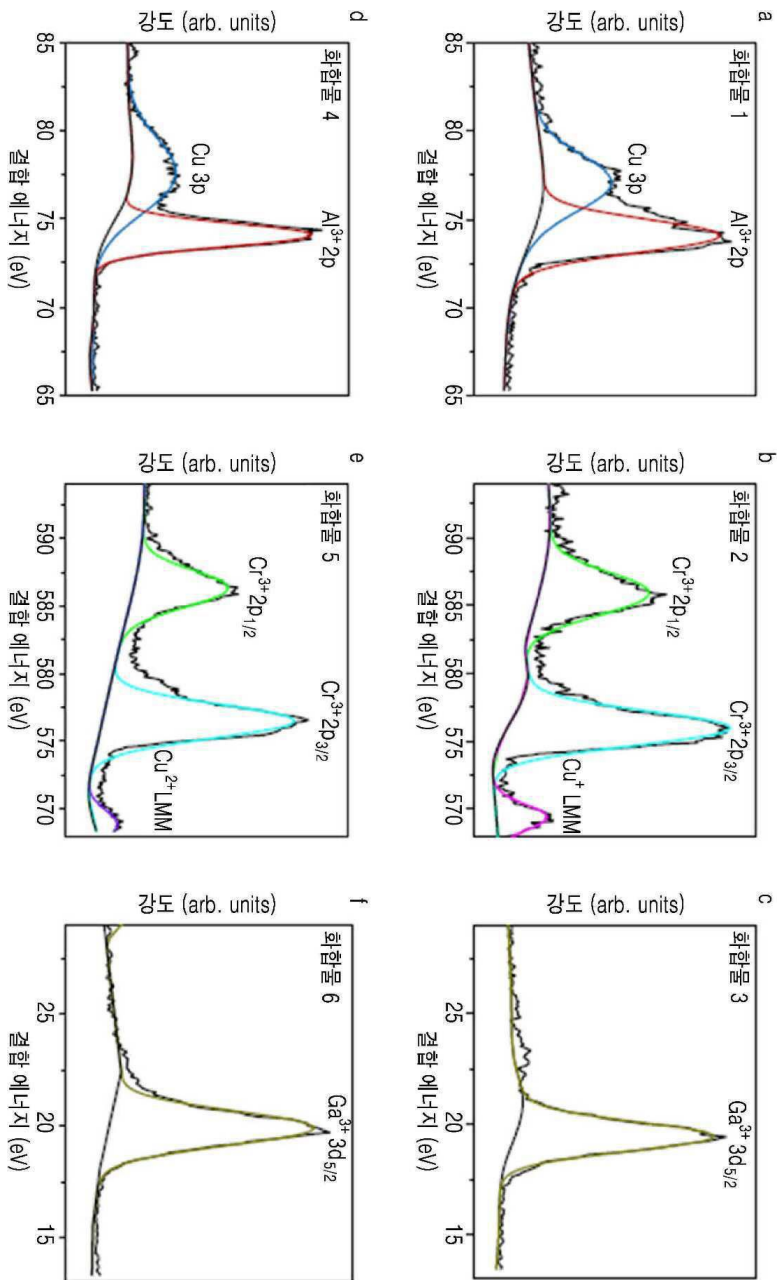
도면10



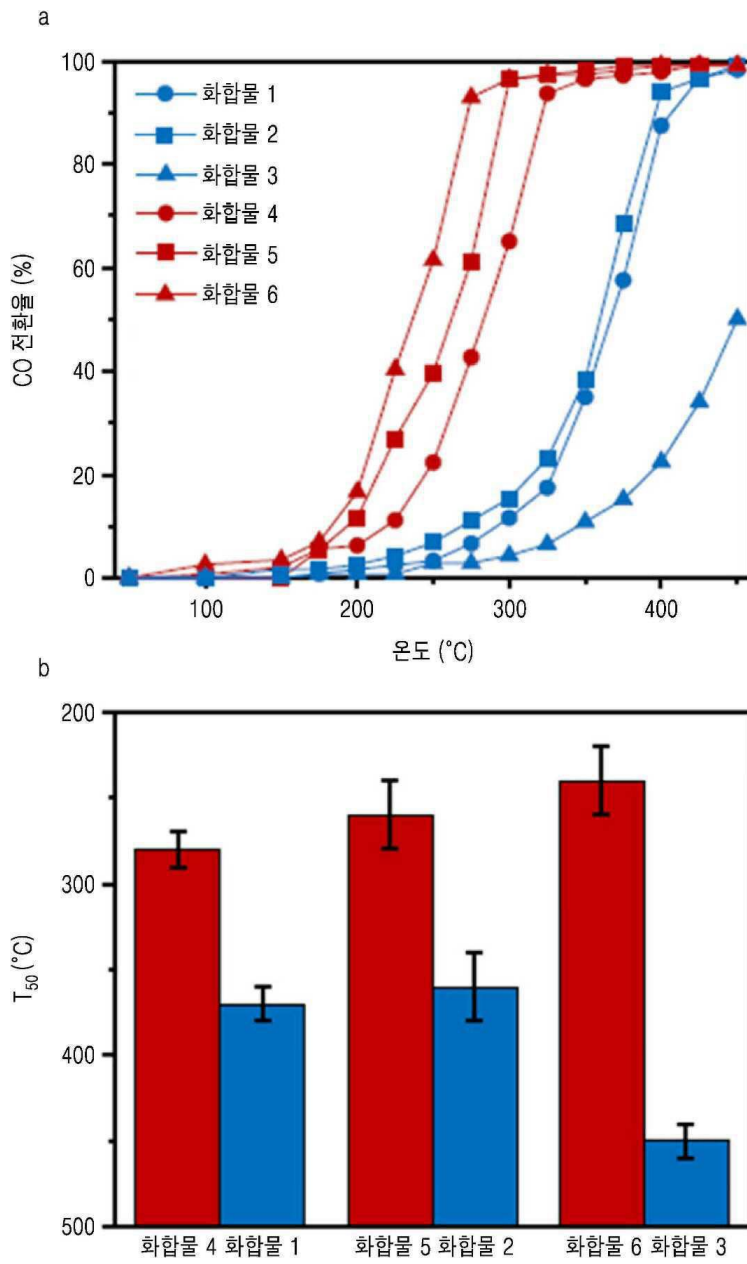
도면11



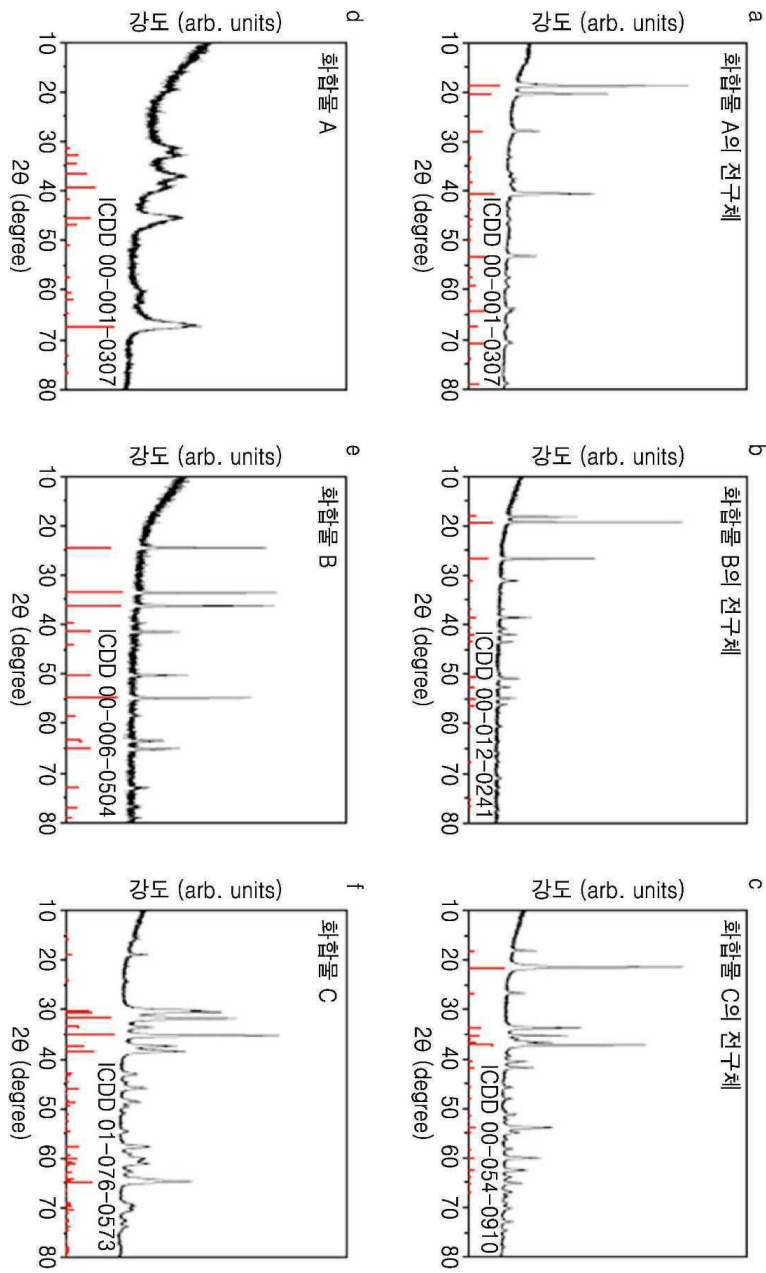
도면12



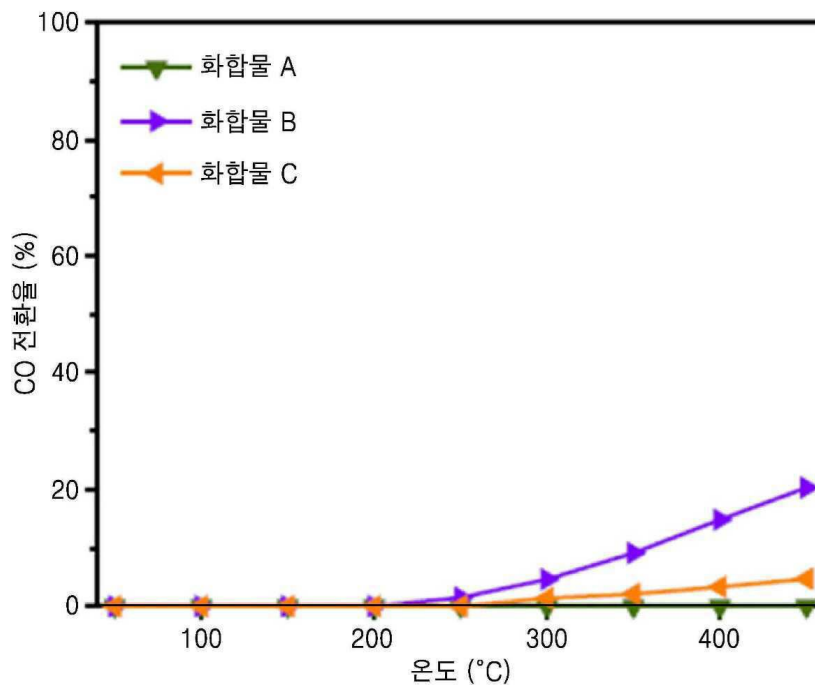
도면13



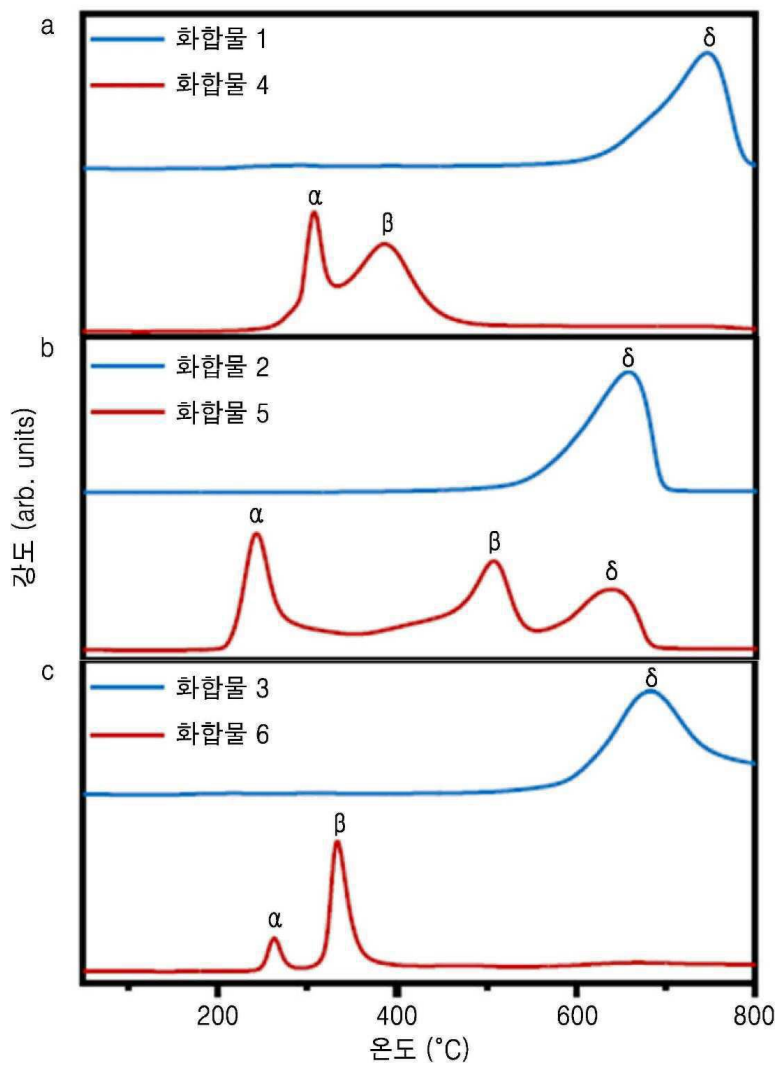
도면14



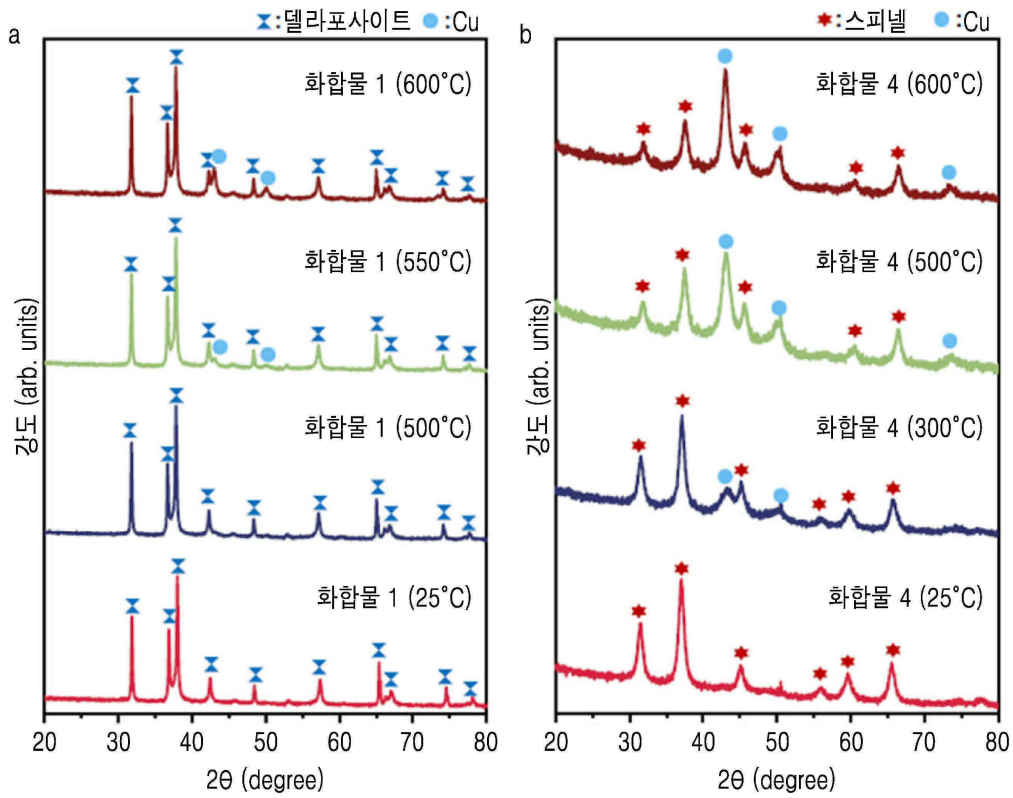
도면15



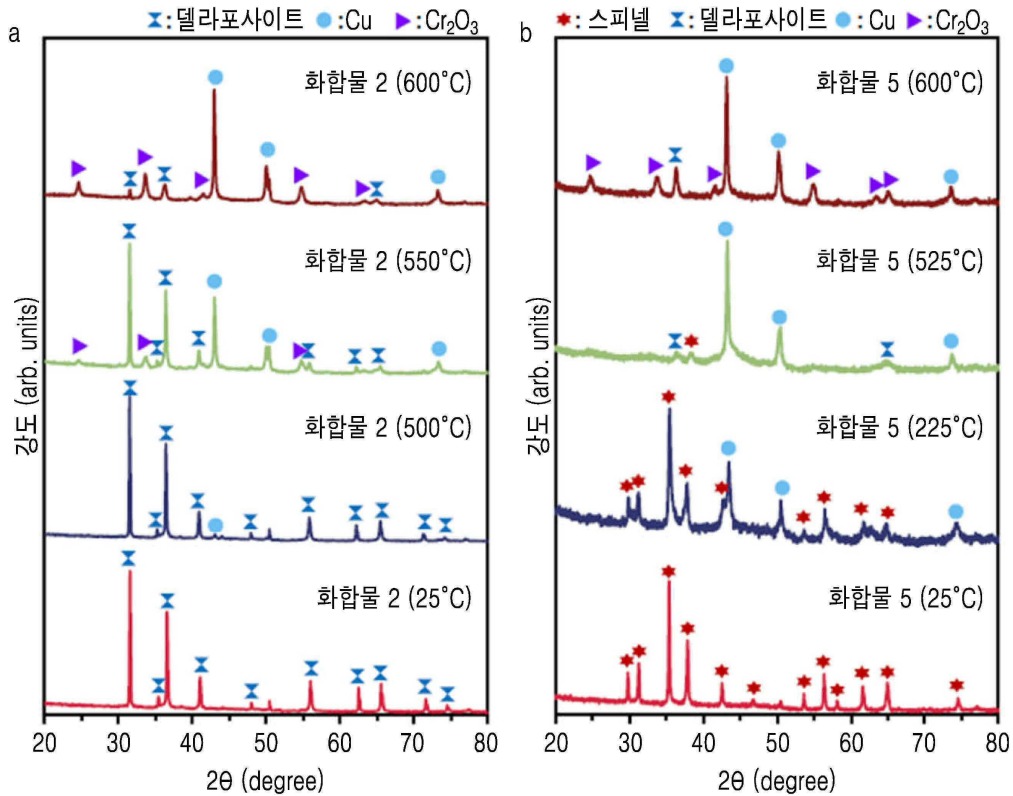
도면16



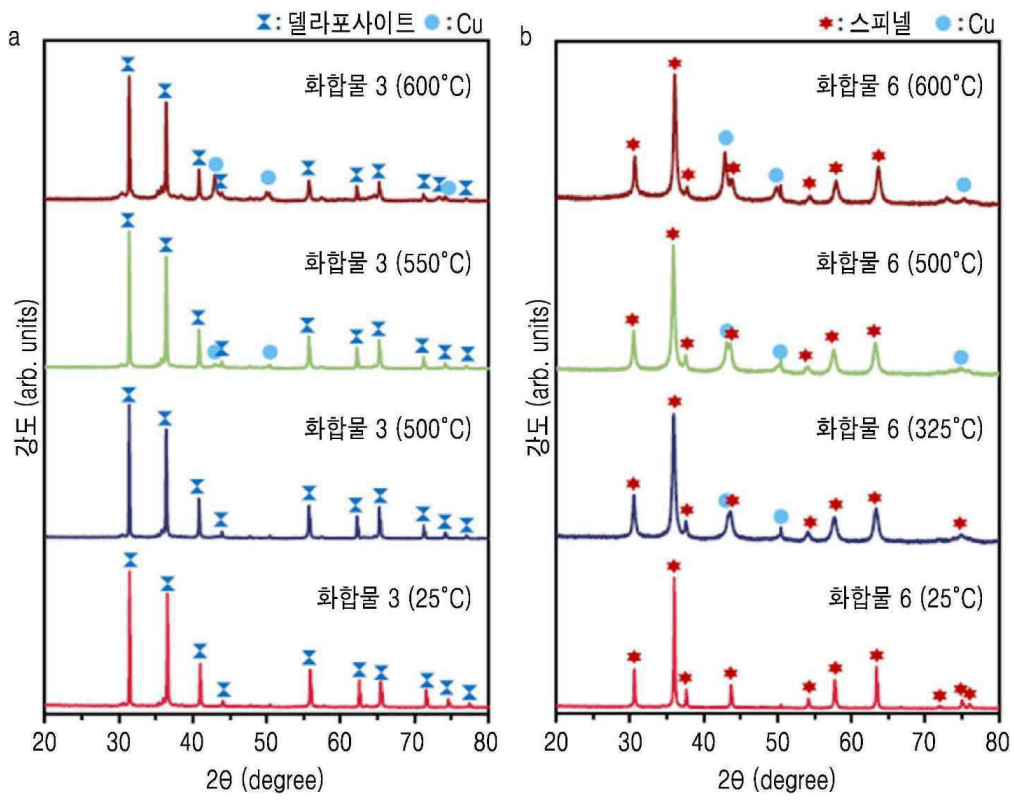
도면17



도면18



도면19



도면20

