



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0095978
(43) 공개일자 2025년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/83 (2006.01) *B01J 23/60* (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) *B01J 23/80* (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/83 (2013.01)
B01J 23/60 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0186732

(22) 출원일자 2023년12월20일

심사청구일자 2023년12월20일

(71) 출원인

서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
기초과학연구원
대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)

(72) 발명자

현택환
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
이찬우
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교
이병훈
서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교

(74) 대리인

강문호

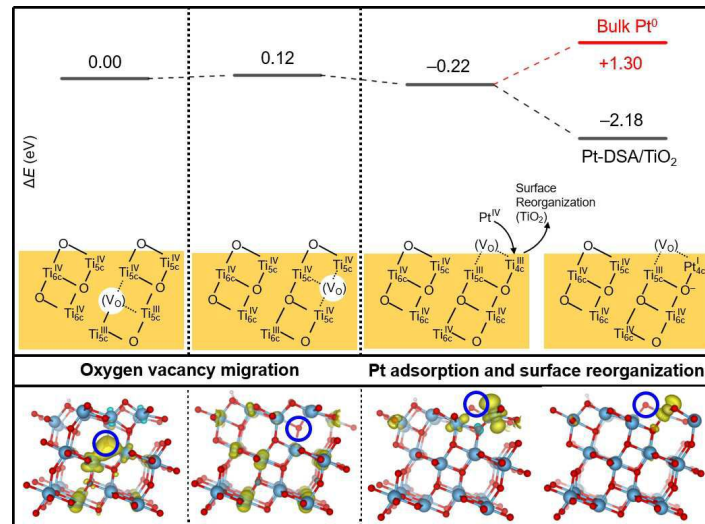
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 원자 분산 촉매 및 그 형성 방법

(57) 요약

원자 분산 촉매 및 그 형성 방법이 제공된다. 상기 원자 분산 촉매는, 금속 산화물 지지체 및 상기 금속 산화물 지지체에 분산된 금속 원자를 포함한다. 상기 원자 분산 촉매의 형성 방법은, 금속 산화물 분산액 및 금속 전구체 용액을 형성하는 단계, 상기 금속 산화물 분산액에 광을 조사하는 단계, 및 상기 광이 조사된 금속 산화물 분산액에 상기 금속 전구체 용액을 첨가하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/63 (2013.01)

B01J 23/80 (2013.01)

B01J 37/345 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711171007
과제번호	IBS-R006-D1-2022-A00
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	기초과학연구원
연구사업명	기초과학연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명	나노입자의 합성과 의료, 에너지 분야 응용
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 산화물 지지체; 및

상기 금속 산화물 지지체에 분산된 금속 원자를 포함하는 원자 분산 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 지지체는 TiO_2 , ZnO , 및 CeO_2 중에서 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속 원자는 Pt, Ir, 및 Cu 중에서 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속 원자는 상기 금속 산화물 지지체 표면에 분산된 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 원자 분산 촉매는,

금속 산화물 분산액 및 금속 전구체 용액을 형성하고, 상기 금속 산화물 분산액에 광을 조사하고, 상기 광이 조사된 금속 산화물 분산액에 상기 금속 전구체 용액을 첨가하는 것에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매.

청구항 6

제 5 항에서,

상기 광은 UV-Vis 광을 포함하는 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 광 조사에 의해 상기 금속 산화물 표면에 산소 결함이 형성되는 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 광 조사에 의해 상기 금속 산화물 내부의 산소 결함이 표면으로 이동하는 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매.

청구항 9

금속 산화물 분산액 및 금속 전구체 용액을 형성하는 단계;

상기 금속 산화물 분산액에 광을 조사하는 단계; 및

상기 광이 조사된 금속 산화물 분산액에 상기 금속 전구체 용액을 첨가하는 단계를 포함하는 원자 분산 촉매의 형성 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 금속 산화물 분산액은 금속 산화물을 유기 수용액에 넣은 후 초음파 처리하여 형성되고,

상기 금속 산화물은 TiO_2 , ZnO , 및 CeO_2 중에서 적어도 하나를 포함하며,

상기 유기 수용액은 메탄올 수용액 또는 에탄올 수용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매의 형성 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체를 물로 희석하여 형성되고,

상기 금속 전구체는 H_2PtCl_6 , H_2IrCl_6 , 및 CuCl_2 중에서 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매의 형성 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 광은 UV-Vis 광을 포함하는 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매의 형성 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 광을 조사하는 것에 의해 상기 금속 산화물 표면에 산소 결함이 형성되는 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매의 형성 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 광을 조사하는 것에 의해 상기 금속 산화물 내부의 산소 결함이 표면으로 이동하는 것을 특징으로 하는 원자 분산 촉매의 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 원자 분산 촉매 및 그 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속이 원자 상태로 지지체 상에 부착되어있는 촉매는 원자 사용 효율을 증가시킬 수 있어 많이 연구되고 있다. 그러나, 종래 알려진 합성 방법의 경우, 특정 금속 원자와 지지체 종류에만 적용될 수 있는 경우가 대부분이고 합성 과정에서 높은 열에너지를 필요로 하는 경우가 많다. 또, 금속 원자와 지지체 사이의 상호작용이 단순하고 물리적 흡착으로 끝나는 경우가 많아 촉매 성능이 높지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 우수한 성능을 갖는 원자 분산 촉매를 제공한다.

[0004] 본 발명은 상기 원자 분산 촉매의 형성 방법을 제공한다.

[0005] 본 발명의 다른 목적들은 다음의 상세한 설명과 첨부한 도면으로부터 명확해 질 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 실시예들에 따른 원자 분산 촉매는, 금속 산화물 지지체 및 상기 금속 산화물 지지체에 분산된 금속 원자를 포함한다.

[0008] 본 발명의 실시예들에 따른 원자 분산 촉매의 형성 방법은, 금속 산화물 분산액 및 금속 전구체 용액을 형성하는 단계, 상기 금속 산화물 분산액에 광을 조사하는 단계, 및 상기 광이 조사된 금속 산화물 분산액에 상기 금속 전구체 용액을 첨가하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 실시예들에 따른 원자 분산 촉매는 우수한 성능을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 원자 분산 촉매의 금속 원자는 금속 산화물 지지체 위에 균일하게 분포할 수 있어 금속 원자의 사용 효율이 높아 촉매 활성이 높다. 또, 상기 금속 원자는 상기 금속 산화물 지지체와 강하고 특정한 화학적 상호작용을 가지고 부착되고, 전자를 많이 갖고 있는 상태이기 때문에 환원 반응(예를 들어, 수소 발생 반응)에서 우수한 촉매 성능을 가질 수 있다. 또, 상기 원자 분산 촉매는 높은 열에너지 없이 간단한 공정으로 용이하게 형성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 TiO_2 에 대한 광 조사 시 산소 결함의 이동으로 인한 표면 Ti^{3+} 의 생성 및 Pt 담지 과정의 밀도 함수 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

도 2는 TiO_2 에 원자 상태로 담지된 Pt의 안정한 구조에 관한 밀도 함수 시뮬레이션 결과를 나타낸다.

도 3은 TiO_2 에서 광화학적으로 생성된 결함에 대한 Pt 담지를 조사하기 위한 EPR 스펙트럼을 나타낸다.

도 4는 광조사된 TiO_2 의 공기 재생 과정을 조사하기 위한 EPR 스펙트럼을 나타낸다.

도 5는 Pt-DSA/ TiO_2 , Pt-NP/ TiO_2 , PtO_2 및 Pt 포일의 EXAFS 스펙트럼을 나타낸다.

도 6은 Pt-DSA/ TiO_2 의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.

도 7은 Pt-DSA/ TiO_2 의 XANES 스펙트럼을 나타낸다.

도 8은 ZnO에서 광화학적으로 생성된 결함에 대한 Pt 담지를 조사하기 위한 EPR 스펙트럼을 나타낸다.

도 9는 CeO_2 에서 광화학적으로 생성된 결함에 대한 Pt 담지를 조사하기 위한 EPR 스펙트럼을 나타낸다.

도 10은 서로 다른 양의 Pt 로딩에서 Pt-DSA/ TiO_2 광촉매의 수소 발생 반응 활성을 나타낸다.

도 11은 서로 다른 양의 Pt 로딩에서 Pt-DSA/ TiO_2 광촉매와 Pt-NP/ TiO_2 광촉매의 수소 발생 반응 활성을 나타낸다.

도 12는 도 11의 촉매의 수소 발생 반응의 전환 빈도를 나타낸다.

도 13은 Pt-DSA/ TiO_2 광촉매와 Pt-SA/hydrogenated TiO_2 광촉매를 사용하여 1시간 간격으로 4회 연속 수소 발생 반응을 측정한 결과를 나타낸다.

도 14는 Pt-DSA/ TiO_2 , Pt-SA/hydrogenated TiO_2 및 Pt-NP/ TiO_2 를 사용한 PET 광개질을 통한 수소 발생의 초기 수율을 나타낸다.

도 15는 Pt-DSA/TiO₂의 스케일업 및 장기 순환 PET 광개질 측정 결과를 나타낸다.

도 16은 도 14의 Pt-DSA/TiO₂의 광개질에서 PET에서 수소로의 전환을 나타낸다.

도 17은 Pt-DSA/TiO₂를 사용한 PET 광개질을 개략적으로 나타낸다.

도 18은 Pt-DSA/TiO₂를 사용한 PET 광개질 반응 40시간 전후의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 실시예들을 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예들을 통해 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 실시예들에 의하여 본 발명이 제한되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들에서, 금속 산화물 지지체로 TiO₂, ZnO, CeO₂, 금속 원자로 Pt, Ir, Cu를 예로 들어 설명하고 있으나 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되지 않으며 다른 금속 산화물과 금속 원자로 확대하여 적용될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 실시예들에 따른 원자 분산 촉매는, 금속 산화물 지지체 및 상기 금속 산화물 지지체에 분산된 금속 원자를 포함한다.
- [0014] 상기 금속 산화물 지지체는 TiO₂, ZnO, 및 CeO₂ 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 금속 원자는 Pt, Ir, 및 Cu 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 금속 원자는 상기 금속 산화물 지지체 표면에 분산될 수 있다.
- [0016] 상기 원자 분산 촉매는, 금속 산화물 분산액 및 금속 전구체 용액을 형성하고, 상기 금속 산화물 분산액에 광을 조사하고, 상기 광이 조사된 금속 산화물 분산액에 상기 금속 전구체 용액을 첨가하는 것에 의해 형성될 수 있다. 상기 광은 자외선-가시광선(UV-Vis) 광을 포함할 수 있다. 상기 광 조사에 의해 상기 금속 산화물 표면에 산소 결함이 형성될 수 있다. 상기 광 조사에 의해 상기 금속 산화물 내부의 산소 결함이 표면으로 이동할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 실시예들에 따른 원자 분산 촉매의 형성 방법은, 금속 산화물 분산액 및 금속 전구체 용액을 형성하는 단계, 상기 금속 산화물 분산액에 광을 조사하는 단계, 및 상기 광이 조사된 금속 산화물 분산액에 상기 금속 전구체 용액을 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0019] 상기 금속 산화물 분산액은 금속 산화물을 유기 수용액에 넣은 후 초음파 처리하여 형성될 수 있다. 상기 금속 산화물은 TiO₂, ZnO, 및 CeO₂ 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있고, 상기 유기 수용액은 메탄올 수용액 또는 에탄올 수용액을 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체를 물로 희석하여 형성될 수 있다. 상기 금속 전구체는 H₂PtCl₆, H₂IrCl₆, 및 CuCl₂ 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 광은 자외선-가시광선(UV-Vis) 광을 포함할 수 있다. 상기 광을 조사하는 것에 의해 상기 금속 산화물 표면에 산소 결함이 형성될 수 있다. 상기 광을 조사하는 것에 의해 상기 금속 산화물 내부의 산소 결함이 표면으로 이동할 수 있다.

[실시예 및 비교예]

Pt-DSA/TiO₂의 형성에

[0026] 아나타제 TiO_2 50mg을 20ml 기밀 바이알(gas-tight vial)에 담긴 20% 메탄올 수용액 10ml에 넣고 초음파 처리하여 10분 동안 분산시켜 TiO_2 분산액을 만든다. H_2PtCl_6 (Pt-DSA 0.7, 0.6, 0.5 및 0.25wt%/TiO₂에 대해 각각 50, 37.5, 25 및 12.5 μl)을 H_2O 로 희석하여 1ml의 Pt 전구체 용액을 만든다. TiO_2 분산액과 Pt 전구체 용액을 Ar 가스로 10분 동안 퍼지한다. TiO_2 분산액을 격렬하게 교반하면서 제논 램프 광원(Xenon lamp light source)을 사용하여 100mW/cm² 강도의 UV-Vis 광을 20분 동안 조사한다. TiO_2 분산액이 파란색으로 변한 후 격렬하게 교반하면서 Pt 전구체 용액 0.5ml를 TiO_2 분산액에 주입한다. 10분 동안 교반한 후 반응액을 원심분리하고 물과 에탄올로 세척한다. 생성물을 50℃의 전기 오븐에서 밤새 건조시킨다. 이에 의해, Pt-DSA(dynamically stabilized atomic)/TiO₂가 형성된다.

[0028] Ir-DSA/TiO₂의 형성에

[0029] H_2IrCl_6 2.2mg을 H_2O 에 첨가하여 1ml의 Ir 전구체 용액을 만든다. Ir-DSA/TiO₂는 Ir 전구체 용액을 사용하는 것을 제외하고 Pt-DSA/TiO₂를 형성하는 방법과 같은 방법으로 형성될 수 있다.

[0031] Cu-DSA/TiO₂의 형성에

[0032] CuCl_2 5.4mg을 H_2O 에 첨가하여 1ml의 Cu 전구체 용액을 만든다. Cu-DSA/TiO₂는 Cu 전구체 용액을 사용하는 것을 제외하고 Pt-DSA/TiO₂를 형성하는 방법과 같은 방법으로 형성될 수 있다.

[0034] Pt-DSA/ZnO의 형성에

[0035] Pt-DSA/ZnO는 ZnO 분산액을 사용하는 것을 제외하고 Pt-DSA/TiO₂를 형성하는 방법과 같은 방법으로 형성될 수 있다. ZnO 분산액은 UV-Vis 광으로 30분 동안 조사된다.

[0037] Ir-DSA/ZnO의 형성에

[0038] Ir-DSA/ZnO는 ZnO 분산액을 사용하는 것을 제외하고 Ir-DSA/TiO₂를 형성하는 방법과 같은 방법으로 형성될 수 있다. ZnO 분산액은 UV-Vis 광으로 30분 동안 조사된다.

[0040] Cu-DSA/ZnO의 형성에

[0041] Cu-DSA/ZnO는 ZnO 분산액을 사용하는 것을 제외하고 Cu-DSA/TiO₂를 형성하는 방법과 같은 방법으로 형성될 수 있다. ZnO 분산액은 UV-Vis 광으로 30분 동안 조사된다.

[0043] Pt-DSA/CeO₂의 형성에

[0044] Pt-DSA/CeO₂는 CeO₂ 분산액을 사용하는 것을 제외하고 Pt-DSA/TiO₂를 형성하는 방법과 같은 방법으로 형성될 수 있다. CeO₂ 분산액은 UV-Vis 광으로 30분 동안 조사된다.

[0046] Ir-DSA/CeO₂의 형성에

[0047] Ir-DSA/CeO₂는 CeO₂ 분산액을 사용하는 것을 제외하고 Ir-DSA/TiO₂를 형성하는 방법과 같은 방법으로 형성될 수

있다. CeO_2 분산액은 UV-Vis 광으로 30분 동안 조사된다.

[0049] Cu-DSA/ CeO_2 의 형성에

[0050] Cu-DSA/ CeO_2 는 CeO_2 분산액을 사용하는 것을 제외하고 Cu-DSA/ TiO_2 를 형성하는 방법과 같은 방법으로 형성될 수 있다. CeO_2 분산액은 UV-Vis 광으로 30분 동안 조사된다.

[0052] Pt-SA/hydrogenated TiO_2 의 형성에

[0053] 아나타제 TiO_2 를 10% H_2/Ar 분위기에서 500°C 에서 1시간 동안 환원시킨다. 수소처리된 TiO_2 50mg을 20ml 바이알에 담긴 H_2O 10ml에 10분 동안 초음파 처리하여 분산시켜 TiO_2 분산액을 만든다. H_2PtCl_6 50 μl 를 H_2O 로 희석하여 Pt 전구체 수용액 1ml를 만든다. TiO_2 분산액을 격렬하게 교반하면서 Pt 전구체 용액 0.5ml를 TiO_2 분산액에 주입한다. 10분 동안 교반한 후 반응액을 원심분리하고 물과 에탄올로 세척한다. 생성물을 50°C 의 전기 오븐에서 밤새 건조시킨다. 이에 의해, Pt-SA/hydrogenated TiO_2 가 형성된다.

[0055] Pt-SA/ TiO_2 의 형성에

[0056] 아나타제 TiO_2 50mg을 20ml 기밀 바이알에 담긴 H_2O 10ml에 넣고 초음파 처리하여 10분 동안 분산시켜 TiO_2 분산액을 만든다. Pt-DSA/ TiO_2 의 형성과 같은 방법으로 Pt 전구체 용액을 만든다. Pt 전구체 용액을 Ar 가스로 10분 동안 퍼지한다. TiO_2 분산액을 격렬하게 교반하면서 Pt 전구체 용액 0.5ml를 TiO_2 분산액에 주입한다. 20분 동안 교반한 후 반응액을 원심분리하고 물과 에탄올로 세척한다. 생성물을 50°C 의 전기 오븐에서 밤새 건조시킨다. 이에 의해, Pt-SA/ TiO_2 가 형성된다.

[0058] Pt-NP/ TiO_2 의 형성에

[0059] H_2PtCl_6 (Pt-NP 0.7, 0.6, 0.5 및 0.25wt%/TiO₂에 대해 각각 17.5, 15, 12.5 및 6.25 μl)을 사용하여 Pt 전구체 용액을 만든다. 0.5ml의 Pt 전구체 용액을 20ml 기밀 바이알 내 10ml의 20% 메탄올 수용액에 첨가한다. 이 용액을 Ar 가스로 10분 동안 퍼지하고 격렬하게 교반하면서 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 강도의 UV-Vis 광을 1시간 동안 조사한다. 반응액을 원심분리하고 침전물을 H_2O 2ml에 용해한다. Pt-NP(나노입자) 용액을 50mg의 TiO_2 를 함유하는 8ml의 수성 TiO_2 분산액과 혼합한다. 20분 동안 교반한 후 반응액을 원심분리하고 물과 에탄올로 세척한다. 생성물을 전기 오븐에서 50°C 에서 밤새 건조시킨다.

[0061] 도 1은 TiO_2 에 대한 광 조사 시 산소 결함의 이동으로 인한 표면 Ti^{3+} 의 생성 및 Pt 담지 과정의 밀도 함수 시뮬레이션 결과를 나타내고, 도 2는 TiO_2 에 원자 상태로 담지된 Pt의 안정한 구조에 관한 밀도 함수 시뮬레이션 결과를 나타낸다. 도 1은 TiO_2 내 벌크 산소 결함(V_O)이 표면으로 이동하는 열역학 및 표면 Ti 이온의 재구성에 의한 Pt 흡착을 보여주고, 도 2는 다양한 위치에서 Pt-DSA의 형성에너지($E^f(\text{Pt-DSA}/\text{TiO}_2)$)를 전구체 Pt^{4+} 이온으로부터의 벌크 Pt^0 응집과 비교하여 보여준다.

[0062] 도 1 및 도 2를 참조하면, 컴퓨터 계산 결과는 광(빛) 조사 후에 벌크 산소 결함의 표면으로의 이동이 근처 Ti의 산화 수 변화와 함께 발생할 수 있고, 이때 이 결함이 열역학적, 동역학적으로 선호될 수 있음을 보여준다. 스핀 밀도 계산에 따르면, 높은 밀도의 자기 모멘트($0.71\mu_\text{B}$)를 갖는 표면으로 이동된 산소 결함 옆에 4 배워된

Ti^{3+} ($4cTi$)가 생성된다. 이 유도된 $4cTi$ 자리는 Pt^{4+} 의 결합의 활성 자리로서 역할 할 수 있고 결합 이후 표면 재구축이 발생한다. 이 $4cTi$ 자리로의 Pt 결합은 에너지적으로 매우 선호될 수 있고($-1.96eV$), 같은 표면 산소 결합을 갖는 다른 자리들과의 결합보다 강한 열역학적 선호도를 보여준다. Pt^{4+} 로부터 벌크의 Pt^0 로 뭉치는 경우($+1.52eV$)의 에너지를 고려하면, $4cTi$ 자리로의 Pt -DSA 형성은 Pt 원자가 뭉치는 경우보다 선호된다고 할 수 있다. 이러한 이론적 계산 결과 기반하여, 본 발명은 TiO_2 지지체를 이용한 광-유도(photo-induced) 원자 분산 촉매의 합성에 관한 메커니즘을 제공한다. 광 조사 후, 광촉매적 수소 발생 반응 조건 하에서 표면에 과도한 광-여기(photo-excited)된 전자들이 집약될 수 있고, 이는 벌크 산소 결합이 이동하여 표면 $Ti^{3+}-V_O$ 쌍을 형성하도록 유도한다. 이러한 $Ti^{3+}-V_O$ 쌍은 특정한 금속 원자-지지체 상호작용을 통하여 금속 원자들이 선택적으로 결합할 수 있도록 반응성이 매우 높고, 국소화된 전자들(localized electrons)이 표면 재구축을 유도하며 이로 인해 안정한 원자 분산 촉매가 형성된다.

[0064] 도 3은 TiO_2 에서 광화학적으로 생성된 결합에 대한 Pt 담지를 조사하기 위한 EPR 스펙트럼을 나타내고, 도 4는 광조사된 TiO_2 의 공기 재생 과정을 조사하기 위한 EPR 스펙트럼을 나타낸다.

[0065] 도 3 및 도 4를 참조하면, 불활성 기체 환경 하에서, 아나타제 TiO_2 는 벌크 산소 결합들로부터 나타나는 전자-트랩된 O^- 화학종과 연관된 Ti^{3+} 에 해당하는 하나의 전자 상자성 공명(electron paramagnetic resonance, EPR) 신호를 $g = 2.00$ 에서 나타낸다. 자외선-가시광선 광의 조사는 $g = 1.97$ 에서 새로운 EPR 신호를 발생시키는데, 이는 다른 종의 산소 결합과 결부된 Ti^{3+} 의 형성으로 인한 것으로 판단된다. 중요한 점은 이 새로운 신호가 기존 신호의 감소와 함께 발생한다는 것이고, 이는 본 발명에서 제시한 산소 결합의 광-유도 이동과 부합한다. 물-메탄올 용액에 분산시킨 TiO_2 의 색상이 광 조사 시 하얀색에서 파란색으로 변하는데, 이는 전하가 응집된 트랩 상태(trap states)를 나타낸다. 광-활성화된(photo-activated) TiO_2 에 Pt 전구체를 넣어주면, 이 파란색이 곧바로 사라지고 광-유도된 EPR 신호가 완전히 사라지며 이와 동시에 감소된 세기를 갖는 기존의 신호가 복구된다. 광-활성화된 TiO_2 용액에 금속 전구체를 넣어주지 않고 대신 산소를 가해주었을 경우 동일하게 광-유도된 EPR 신호가 사라지는 것을 확인할 수 있으나 이 경우 기존 신호가 빛을 비추기 전과 동일한 상태의 세기만큼 복구된다. 이러한 결과들은 광-유도된 전자들에 의해 벌크 산소 결합이 표면으로 이동한다는 이론적 예측과 잘 부합하며, 이 광-유도된 산소결합들은 가해준 금속 원자들이 원자 분산될 수 있는 활성 경계면 자리(reactive interfacial sites)로서 역할 할 수 있다. 도면에 도시되지 않았지만, Cs-STEM 이미지와 EDS 원소 매핑은 Pt 집합체나 나노입자 형성 없이 균일한 Pt 원자가 TiO_2 표면에 분산된다는 것을 보여준다. 동일한 조건의 광을 Pt 전구체와 TiO_2 의 혼합물에 비취 주면 심각한 Pt 뭉침이 발생함을 확인할 수 있는데, 이는 TiO_2 에 Pt 가 안정한 원자 상태로 결합하기 위해서는 사전에 유도된 표면 산소 결합과 TiO_2 로의 전자 전하 축적이 중요하다는 것을 나타낸다.

[0067] 도 5는 Pt -DSA/ TiO_2 , Pt -NP/ TiO_2 , PtO_2 및 Pt 포일의 EXAFS 스펙트럼을 나타내고, 도 6은 Pt -DSA/ TiO_2 의 XPS 스펙트럼을 나타내며, 도 7은 Pt -DSA/ TiO_2 의 XANES 스펙트럼을 나타낸다. Pt 로딩량은 모든 샘플에서 0.7wt%이다. X선 흡수 광역 미세구조(Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 분석, X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석, X선 흡수 끝 부근 구조(X-ray absorption near-edge structure, XANES) 분석을 통하여 Pt -DSA/ TiO_2 의 Pt 의 원자가 상태를 파악할 수 있다.

[0068] 도 5 내지 도 7을 참조하면, Pt -DSA/ TiO_2 의 EXAFS 스펙트럼은 Pt 포일이나 TiO_2 에 나노입자를 올린 Pt -NP/ TiO_2 와 확실히 구별되고 Pt 와 O 사이의 국소 배위와 연관된 뚜렷한 피크를 $1.67\text{\AA}$ 에서 나타낸다. Pt -DSA/ TiO_2 의 XPS 스펙트럼은 Pt 가 2가 상태로 존재함을 보여주고, 이는 XANES 스펙트럼의 결과와 일치한다. XANES의 표준화된 흡수(normalized absorption)의 백색광 세기(white light intensity)의 최고점이 약 $11,568eV$ 에서 나타나고 이때의 세기는 Pt 포일과 PtO_2 의 사이 값을 갖는다.

- [0070] 도면에 도시되지 않았지만, 본 발명의 광화학적 표면 결합 조절 방법을 이용하여 형성된 Pt-DSA/TiO₂와 종래의 습식 함침(wet-impregnation) 방법을 이용하여 금속 원자를 수소 처리한 지지체에 담지시켜 형성된 Pt-SA/hydrogenated TiO₂를 비교하였다. 고온에서의 수소 처리는 표면 디스오더(disorder)나 결합을 유도한다고 알려져 있다. 10% H₂/Ar 환경에서 상용 TiO₂를 500℃에서 환원시키면, 벌크 산소 결합에 관련된 EPR 신호($g = 2.00$)만이 관찰되고 표면 산소 결합은 생성되지 않는다. Pt-DSA 0.7 wt%/TiO₂ 합성에 사용된 것과 동일한 농도의 전구체 농도와 안정화 시간을 이용하여 Pt를 TiO₂에 담지시키면, Pt^{δ+}(Pt⁺ 또는 Pt³⁺)에 연관된 뚜렷한 EPR 신호가 나타난다. 이 EPR 신호들은 Pt-DSA/TiO₂의 EPR 데이터에서는 나타나지 않는데, 이는 광화학적 결합 조절 방법이 EPR에서 측정되지 않는 Pt²⁺의 형성만을 유도하기 때문이다. 또, Pt-SA/hydrogenated TiO₂의 STEM 이미지, EDS 원소 매핑, XPS 데이터는 Pt 원자의 일정 부분이 쉽게 뭉칠 수 있다는 것을 보여준다. 즉, Pt-DSA/TiO₂ 합성에서의 Pt 담지는 가해지는 Pt 원자와 가역 가능한(reversible) 표면 산소 결합 사이의 특정한 상호작용을 수반하며, 이는 동적 표면 재구축을 통한 특정한 Pt²⁺가 형성될 수 있도록 한다. 반면에, 수소 처리한 TiO₂로의 Pt 담지는 가역 불가능한(irreversible) 표면 디스오더와 특정하지 않은 상호작용을 수반하며, 이는 섞인 Pt 상태와 뭉침으로 이어진다.
- [0072] 도 8은 ZnO에서 광화학적으로 생성된 결합에 대한 Pt 담지를 조사하기 위한 EPR 스펙트럼을 나타내고, 도 9는 CeO₂에서 광화학적으로 생성된 결합에 대한 Pt 담지를 조사하기 위한 EPR 스펙트럼을 나타낸다.
- [0073] 도 8을 참조하면, ZnO는 ZnO 내부의 단일 이온화된(singly ionized) 벌크 산소 결합에 관련된 $g = 1.956$ 에서의 EPR 신호만을 나타낸다. 이 벌크 산소 결합들은 빛을 조사해주면 감소하게 되는데 이는 이들이 표면으로 이동하기 때문이고, 이 표면 산소 결합들은 조금 더 높은 g 값인 1.96에서 EPR 신호를 나타낸다. 표면 산소 결합들은 Pt 담지 시 빠르게 사라지며 이와 함께 벌크 산소 결합의 일부가 복원된다. 광이 조사된 ZnO로의 공기 노출 실험은 ZnO로의 Pt의 원자 분산 담지가 광 조사로 형성된 표면 V_O에 의해 일어날 수 있음을 보여주고, 이는 Pt가 TiO₂ 표면에 담지되는 경우와 유사하다(Pt-DSA/TiO₂).
- [0074] 도 9를 참조하면, CeO₂의 경우 다양한 EPR 신호들이 관측된다. 이 신호들은 각각 Ce³⁺($g = 1.87, 1.92, 2.09, 2.15$), Ce³⁺-O⁻-Ce⁴⁺ 표면 결합($g = 1.96$), O²⁻($g = 2.03$)의 존재를 의미한다. 광 조사 후에는, Ce³⁺-O⁻-Ce⁴⁺ 표면 결합이 Ce³⁺ 신호의 증가와 함께 사라지는데, 이는 CeO₂ 표면에 산소 결합이 생성됨을 의미한다. 광을 조사한 CeO₂에 Pt 전구체를 넣어주게 되면 Pt 원자의 담지와 함께 Ce³⁺ 신호가 곧바로 사라진다. 공기 노출을 통한 표면 산소 결합의 복구는 형성된 결합이 Pt 원자가 표면에 담지되는 과정에 사용된다는 것을 확인해준다.
- [0076] 도면에 도시되지 않았지만, Pt-DSA/ZnO와 Pt-DSA/CeO₂에서 Pt의 원자 분산 상태와 균일한 분포는 Cs-STEM과 EDS 매핑, XPS와 XRD 분석을 통해 확인할 수 있고, 이는 본 발명의 광화학적(광-유도) 표면 결합 조절 방법이 다양한 지지체를 통한 원자 분산 촉매 합성에 적용될 수 있음을 보여준다. 또, 본 발명의 광화학적 표면 결합 조절 방법이 Ir과 Cu의 원자 분산 담지에도 동일하게 적용될 수 있음을 확인하였다.
- [0078] 도 10은 서로 다른 양의 Pt 로딩에서 Pt-DSA/TiO₂ 광촉매의 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER) 활성을 나타내고, 도 11은 서로 다른 양의 Pt 로딩에서 Pt-DSA/TiO₂ 광촉매와 Pt-NP/TiO₂ 광촉매의 수소 발생 반응 활성을 나타내고, 도 12는 도 11의 촉매의 수소 발생 반응의 전환 빈도(turnover frequency, TOF)를 나타내며, 도 13은 Pt-DSA/TiO₂ 광촉매와 Pt-SA/hydrogenated TiO₂ 광촉매를 사용하여 1시간 간격으로 4회 연속 수소 발생 반응을 측정한 결과를 나타낸다.
- [0079] 도 10 내지 도 13을 참조하면, 홀 스캐빈저(hole scavenger)로 메탄올을 사용하여 광촉매적 수소 발생 반응에

적용한 결과, Pt-DSA/TiO₂의 수소 발생 성능은 Pt의 담지량(0.25 - 0.7 wt%)과 1:1 상관관계를 가지는 것으로 나타났다. 측정된 성능은 일정한 전환 빈도를 나타낸다. 이 전환 빈도 값은 조촉매 담지량이 0.1 wt%을 넘는 종래의 그 어떤 촉매들보다 높다. 가장 좋은 활성을 나타내는 Pt-DSA(0.7 wt%)/TiO₂ 촉매의 수소 생성 속도는 164 mmol · g⁻¹ · h⁻¹이고, 이는 습식 함침법으로 TiO₂를 이용하여 합성한 Pt 원자 분산 촉매(Pt-SA/TiO₂), 수소 처리한 TiO₂에 습식 함침법으로 Pt를 담지시킨 촉매(Pt-SA/hydrogenated TiO₂), 물리적으로 Pt 나노입자를 TiO₂에 부착시킨 촉매(Pt-NP/TiO₂)를 포함한 종래 알려진 다른 어떤 촉매들보다 높은 수치이다.

[0080] 이렇게 높은 촉매 성능은 본 발명의 광화학적(광-유도) 원자 담지 방법에 의해 형성된 Pt와 TiO₂ 사이의 특정한 상호작용의 이점을 보여준다. Pt-SA/TiO₂와 Pt-SA/hydrogenated TiO₂ 합성에 사용된 습식 함침법의 경우 낮고 일관성 없는 금속 담지량으로 인해 촉매 성능을 높이는 것에 한계가 있다. 또, 습식 함침법으로 만들어진 촉매들은 가역 불가능한 표면 디스오더에 특정하지 않은 상호작용을 가지고 Pt 원자들이 담지되기 때문에 안정성이 좋지 않다. 나노입자 촉매의 경우 담지량이 늘어나면서 나노입자가 서로 뭉치거나 금속과 지지체 사이에서의 국소 배위가 변하기 때문에 TOF가 감소한다. 이러한 나노입자 시스템과는 다르게, 본 발명의 원자 분산 촉매는 최적의 원자 분산 상태의 Pt 배위를 가지며 이는 광-활성화를 통한 강력한 활성 경계면 자리의 형성이 이상적인 원자 담지에 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다.

[0082] 도 14는 Pt-DSA/TiO₂, Pt-SA/hydrogenated TiO₂ 및 Pt-NP/TiO₂를 사용한 PET(poly(ethylene terephthalate)) 광개질을 통한 수소 발생의 초기 수율을 나타내고, 도 15는 Pt-DSA/TiO₂의 스케일업(scale-up) 및 장기 순환(long-term cyclic) PET 광개질 측정 결과를 나타낸다. 도 16은 도 14의 Pt-DSA/TiO₂의 광개질에서 PET에서 수소로의 전환을 나타내고, 도 17은 Pt-DSA/TiO₂를 사용한 PET 광개질을 개략적으로 나타내며, 도 18은 Pt-DSA/TiO₂를 사용한 PET 광개질 반응 40시간 전후의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타낸다. 플라스틱 폐기물을 줄이면서 귀중한 에너지원과 화학물질을 생성할 수 있는 PET(poly(ethylene terephthalate)) 병의 광-개질 반응(photo-reforming reaction)을 통한 수소 생산 반응에 Pt-DSA/TiO₂ 촉매를 적용하였다.

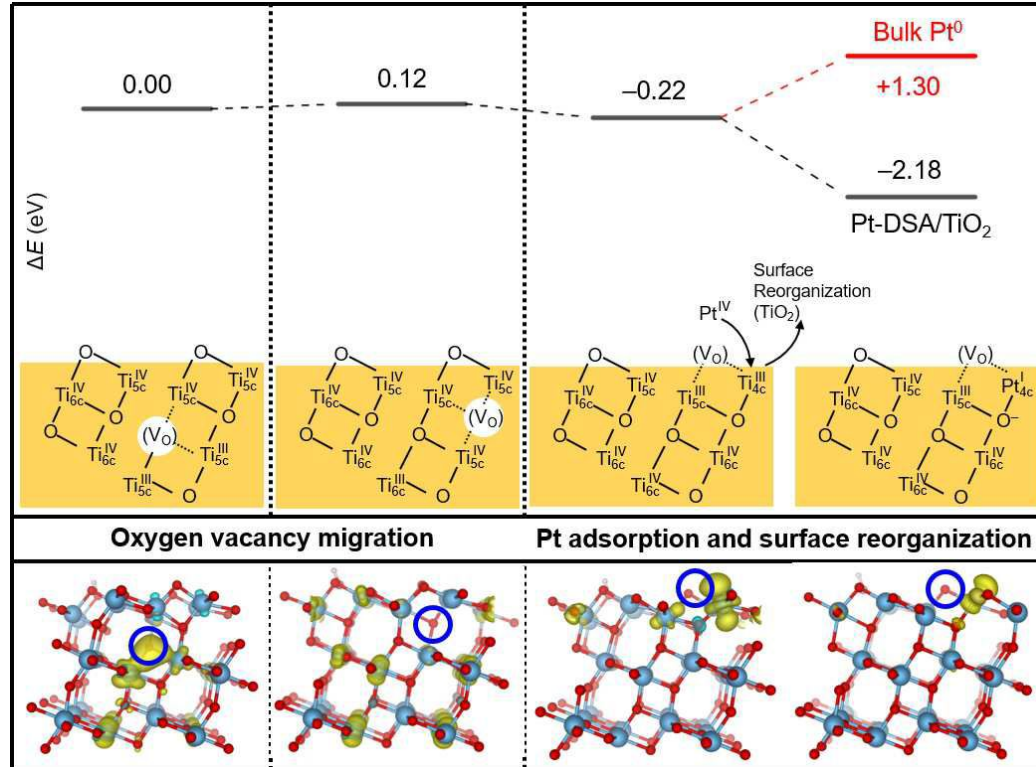
[0083] 도 14 내지 도 18을 참조하면, Pt-DSA/TiO₂, Pt-SA/hydrogenated TiO₂, Pt-NP/TiO₂ 촉매들의 홀 스케빈저로 PET를 사용하여 발생된 초기 수소 발생량을 비교하면, Pt-DSA /TiO₂ 촉매의 수소 발생 성능($2.14 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{sub}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)이 Pt-SA/hydrogenated TiO₂와 Pt-NP/TiO₂ 촉매들의 수소 발생 성능보다 두배 정도 높은 것을 확인할 수 있다. 또, 장시간 광-개질 실험을 진행한 결과, Pt-DSA/TiO₂ 촉매는 40시간의 반응 동안 98%의 반응물 전환율을 보여주었다. 이 전환율은 화학 반응식을 기반으로 계산되었으며, 측정된 수소 발생량은 ¹H NMR 측정을 통하여 계산된 소모된 반응물의 양을 화학 반응식에 대입하여 계산한 수소 발생량과 화학량론적으로 일치한다. 또, NMR 데이터는 Pt-DSA/TiO₂ 촉매가 에틸렌글라이콜(ethylene glycol)과 테레프탈산(terephthalic acid)을 반응물로 사용할 수 있음을 보여준다. PET 병의 개질 반응에서 Pt-DSA/TiO₂ 촉매의 성능($2.14 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{sub}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $42.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{sub}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)이 종래 알려진 촉매들의 성능보다 높고 실용적인 단계에서 광-개질 반응을 통한 수소 발생 반응에 사용되기 위한 필요 성능($4 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{sub}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 50% conversion per day)에 가장 근접하다는 것을 확인할 수 있다. 또, Pt-DSA/TiO₂ 촉매의 실용성과 내구성 확인을 위해 더 큰 스케일에서의 주기 측정(cyclic measurement)을 진행하였는데, 100ml 스케일에서 8시간 동안 광-개질 반응 진행시 22.4ml(1mmol H₂)의 수소를 생성하였고, 3번의 연속적인 반응 주기 동안 80% 이상의 성능을 유지하였다.

[0085] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다.

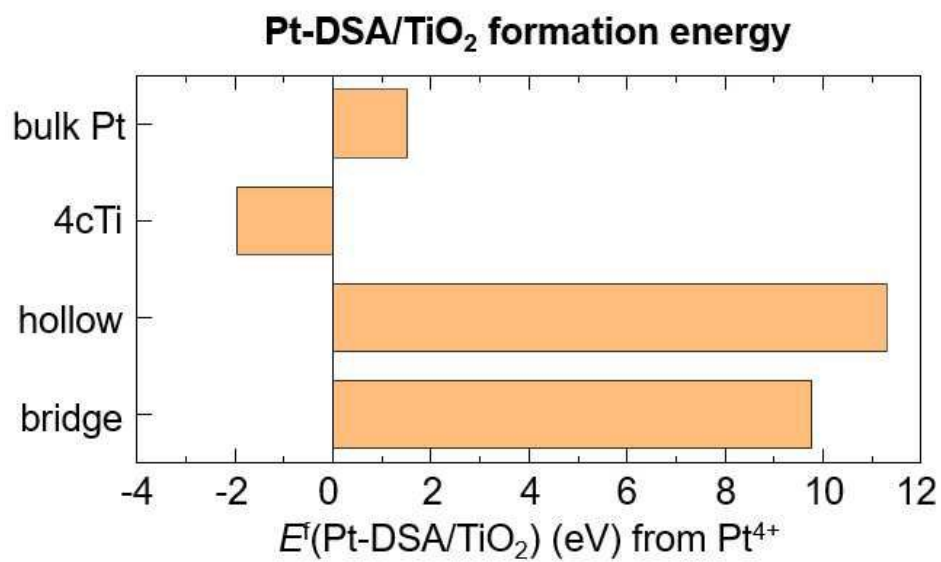
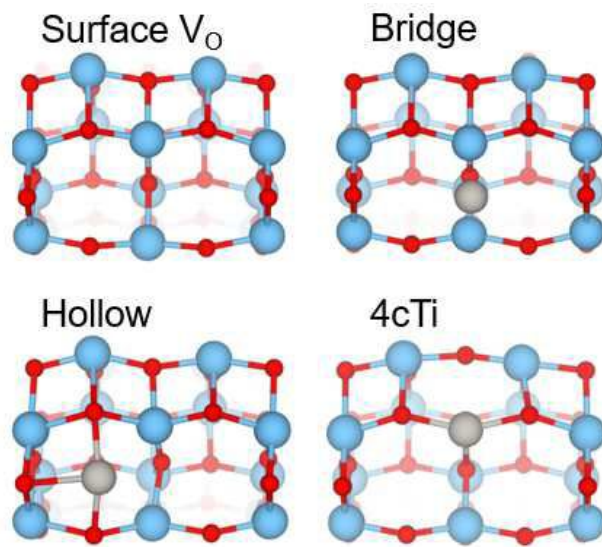
본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

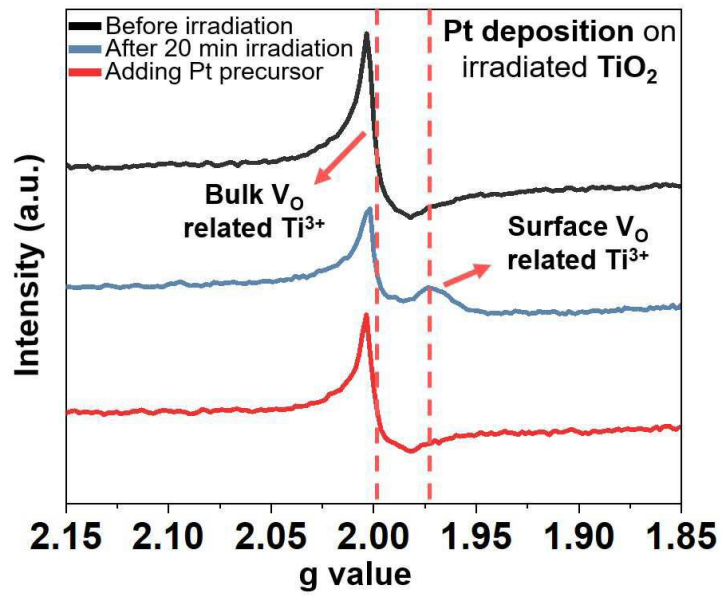
도면1



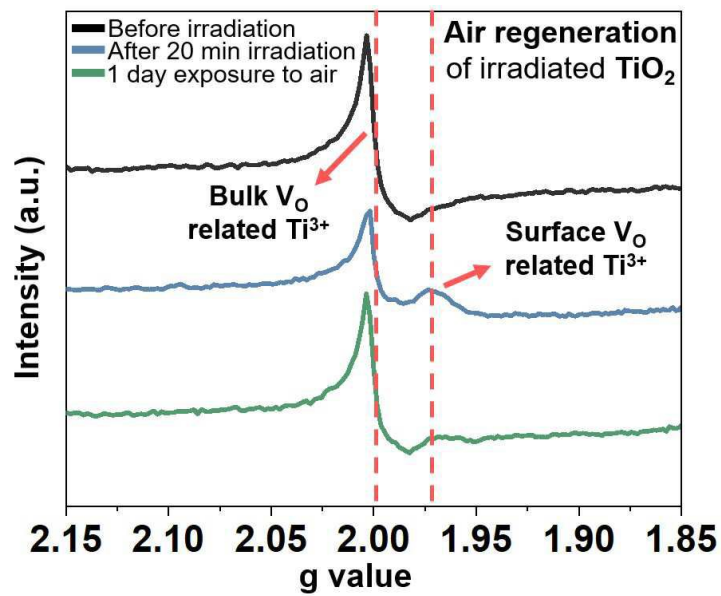
도면2



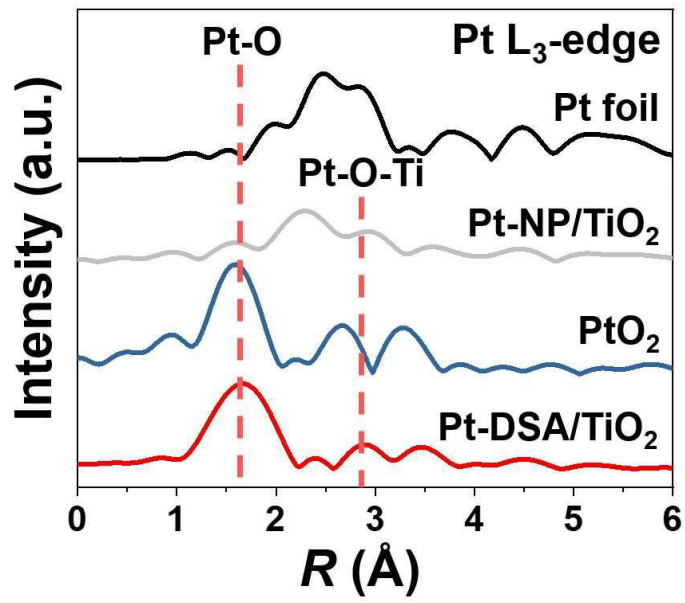
도면3



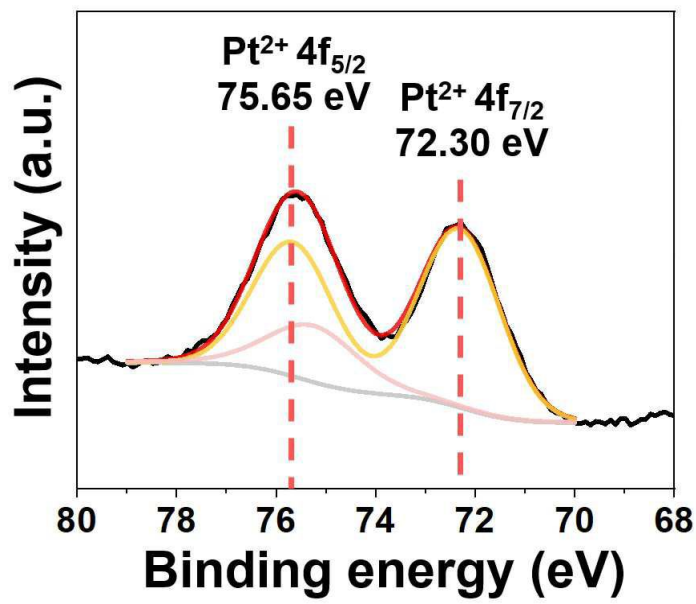
도면4



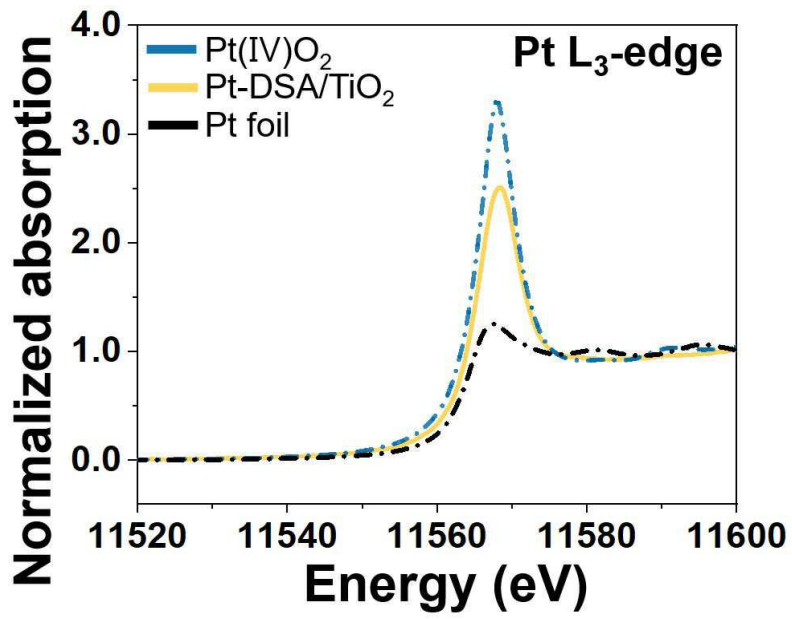
도면5



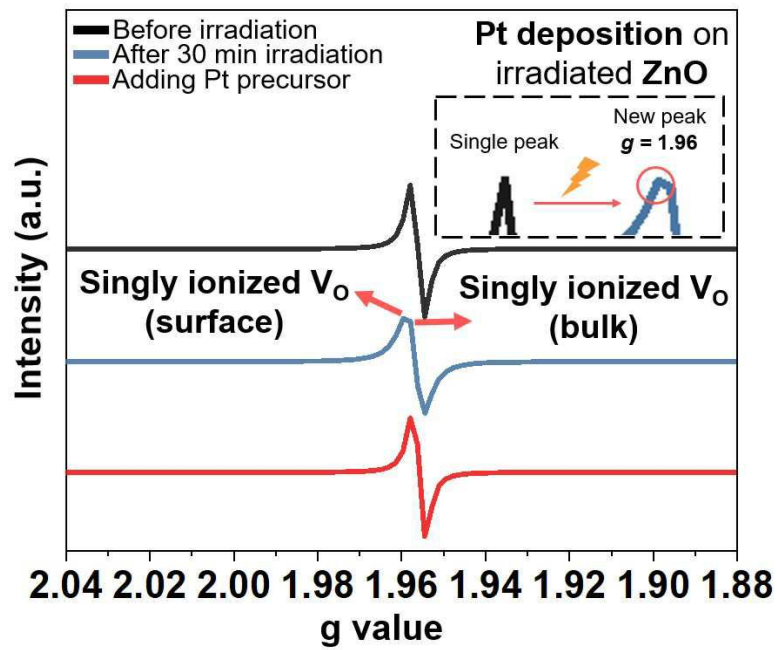
도면6



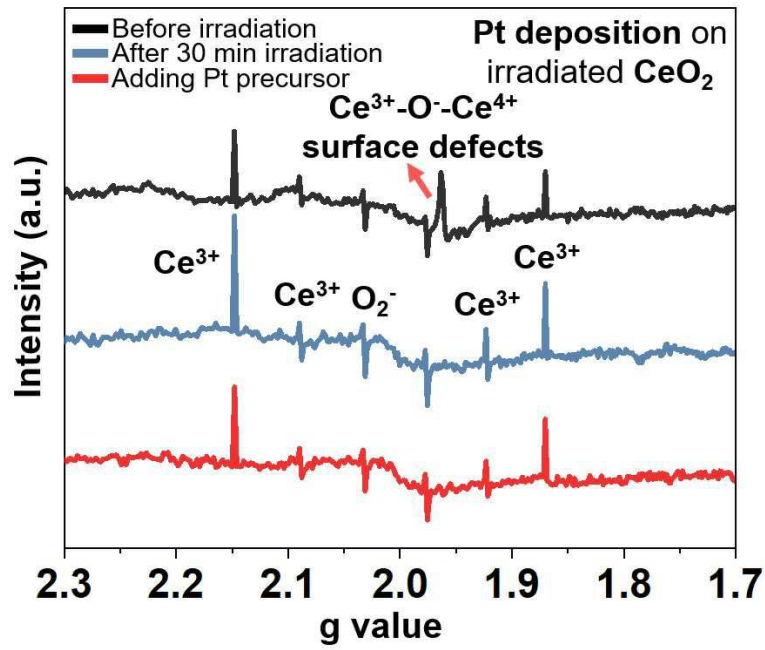
도면7



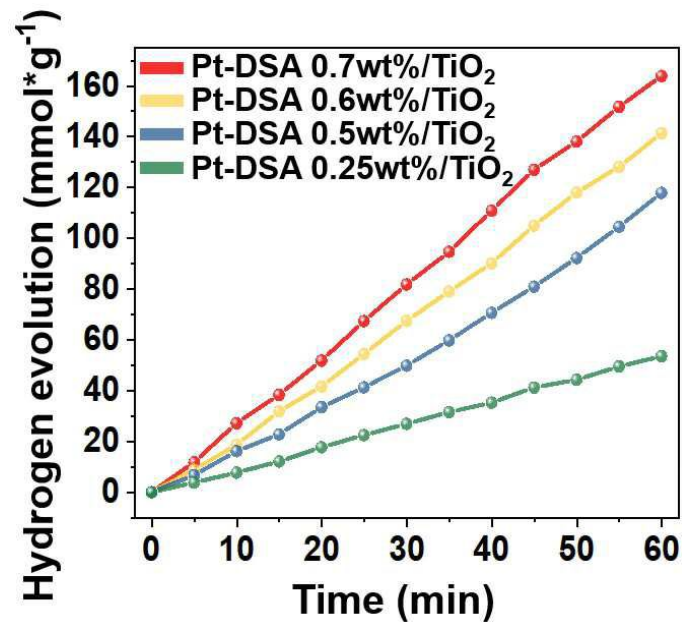
도면8



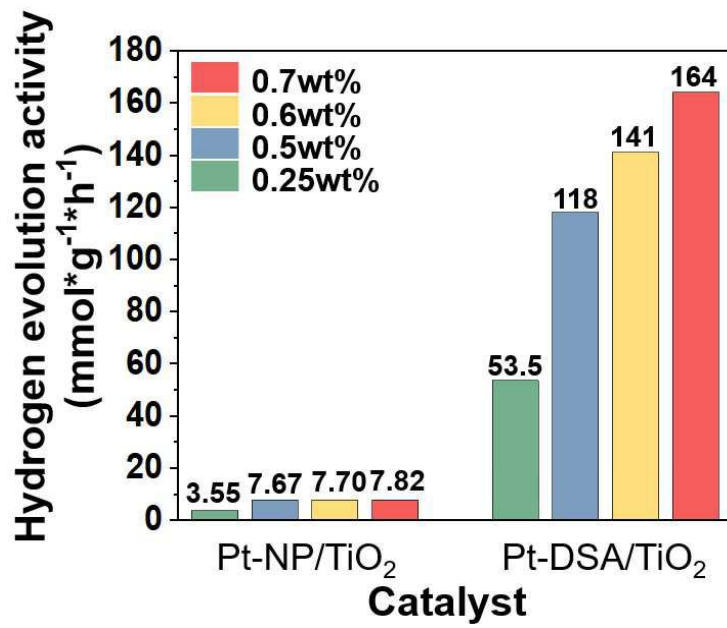
도면9



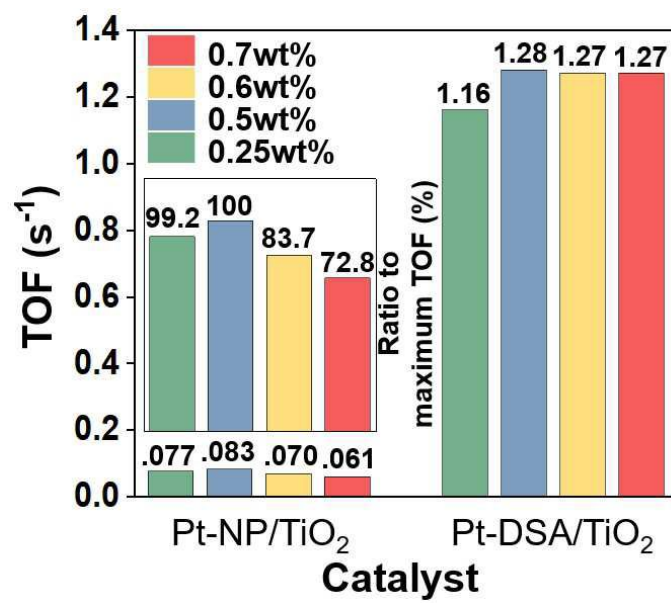
도면10



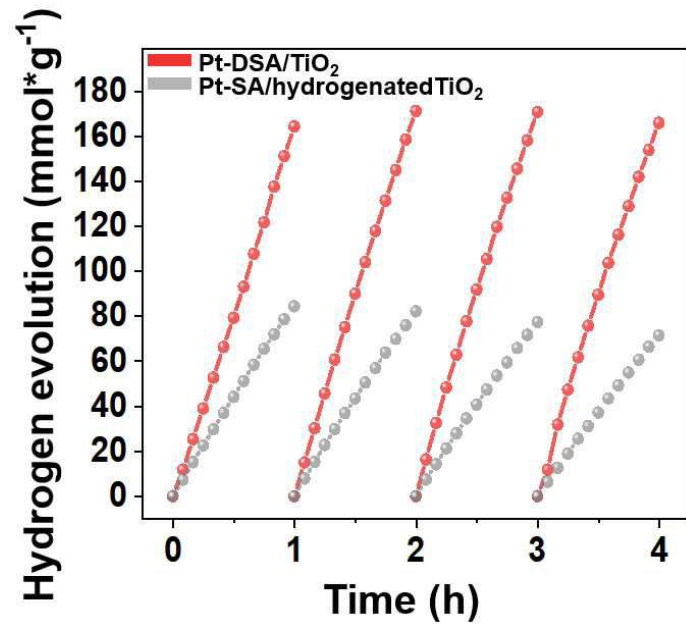
도면11



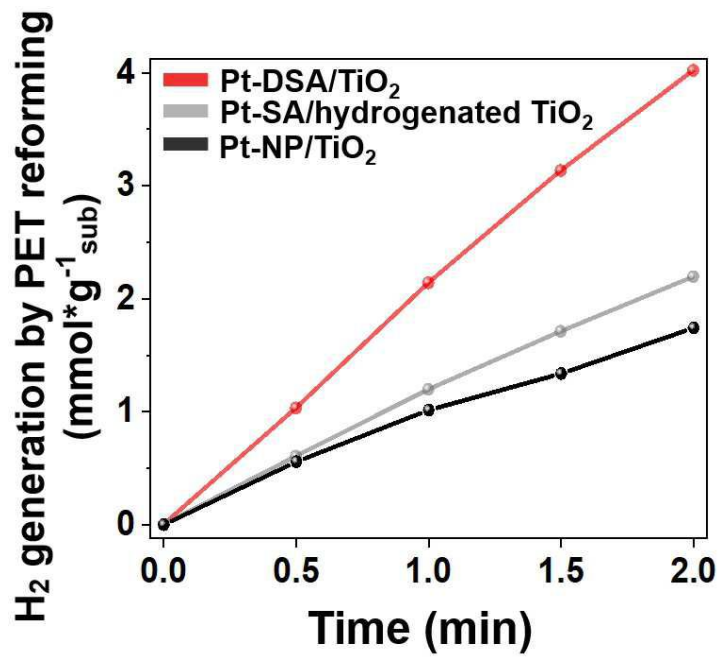
도면12



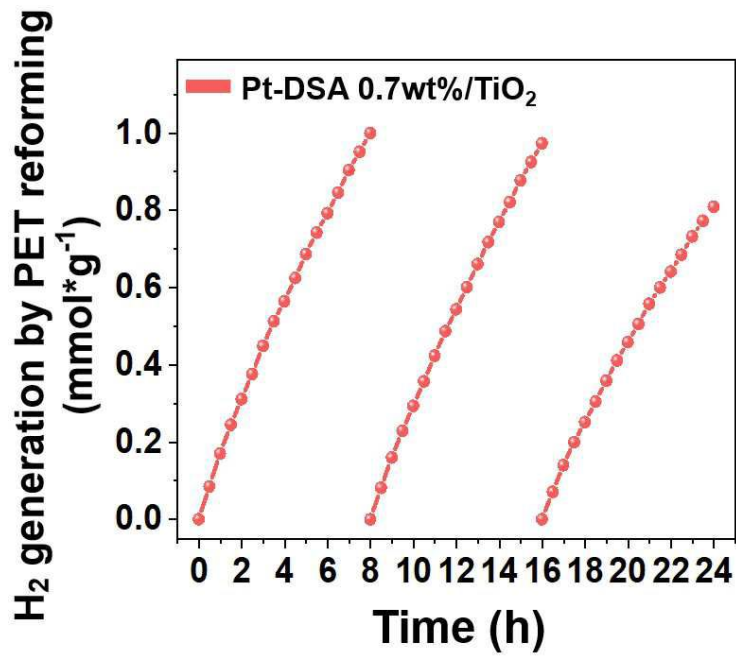
도면13



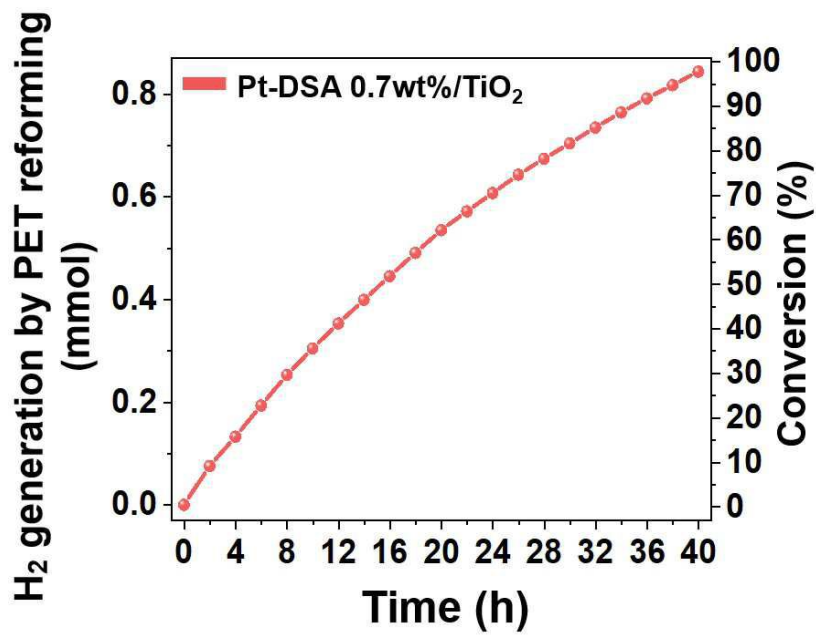
도면14



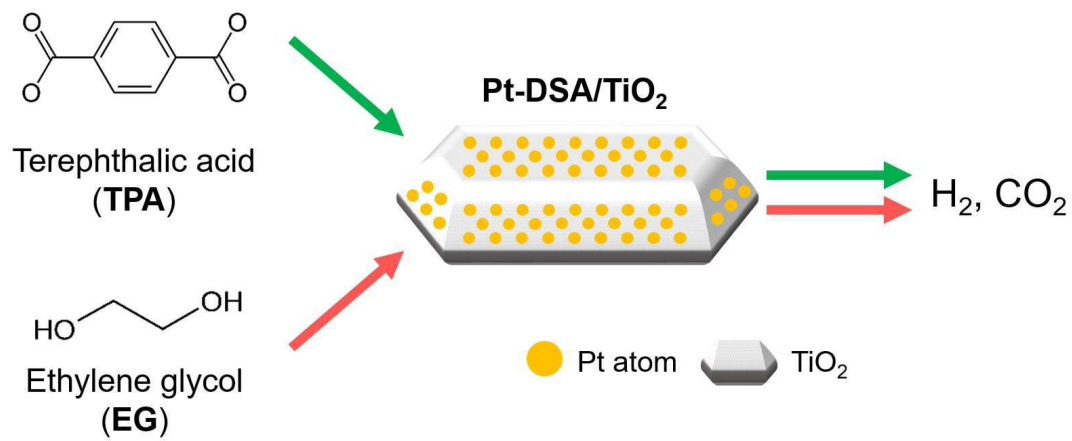
도면15



도면16



도면17



도면18

