(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 6 월 28 일 (28.06.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/117444 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 37/10 (2006.01) *B01J 23/10* (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *F01N 3/08* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/013399

(22) 국제출원일: 2017 년 11 월 23 일 (23.11.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0175641 2016 년 12 월 21 일 (21.12.2016) KR

(71) 출원인: **한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). **고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)** [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: **이현주 (LEE, Hyunjoo)**; 34141 대전시 유성구 대학로 291 생명화학공학과 4107호, Daejeon (KR). **이관영 (LEE, Kwan Young)**; 04389 서울시 용산구 한강대로 26, 101-1807, Seoul (KR). **정호진 (JEONG, Hojin)**; 34141 대전시 유성구 대학로 291 생명화학공학과 4107호, Daejeon (KR). **배준민 (BAE, Junmin)**; 34141 대전시 유성구 대학로 291 생명화학공학과 4107호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 공간 (GHONG-GAN INTERNATIONAL PATENT LAW FIRM)**; 06224 서울시 강남구 논현로 412(역삼동, 평화빌딩) 402호, Seoul (KR).

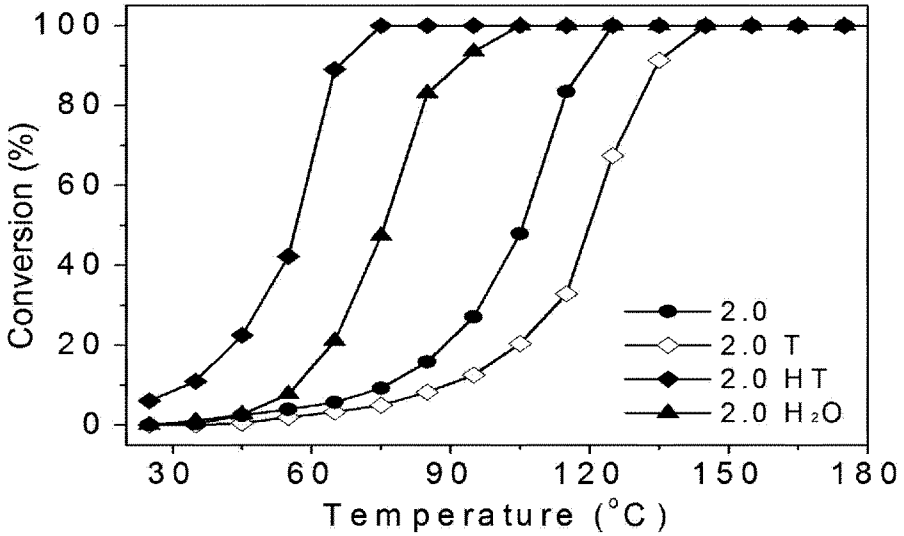
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) **Title:** CATALYST FOR OXIDIZING CARBON MONOXIDE AND PREPARING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 일산화탄소 산화용 촉매 및 이의 제조 방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a carbon monoxide oxidizing catalyst having an improved catalytic activity, an exhaust gas purification apparatus including the carbon monoxide oxidizing catalyst, and a method for preparing the carbon monoxide oxidizing catalyst.

(57) **요약서:** 본 발명은 촉매 활성이 향상된 일산화탄소 산화용 촉매, 상기 일산화탄소 산화용 촉매를 포함하는 배기가스 정화 장치, 및 상기 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

WO 2018/117444 A1

명세서

발명의 명칭: 일산화탄소 산화용 촉매 및 이의 제조 방법

기술분야

[1] 본 발명은 촉매 활성이 향상된 일산화탄소 산화용 촉매, 상기 일산화탄소 산화용 촉매를 포함하는 배기가스 정화 장치, 및 상기 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 산화물들 상에 지지된 백금 (Pt), 로듐 (Rh), 및 팔라듐 (Pd)과 같은 귀금속 나노입자들 (NPs)은 자동차의 3-방향-촉매 디바이스들의 전형적인 구성 성분들이다. 상기 디바이스들에서 희귀하고 값비싼 금속들이 사용되기 때문에, 높은 촉매 활성을 유지시키는 한편 금속들의 함량을 감소시키기 위한 많은 시도들이 있었다. 귀금속 나노입자들의 입자 크기를 감소시킴으로써, 이들의 촉매 활성들이 향상될 수 있고, 귀금속 함량은 감소될 수 있으며, 이는 높은 비용 효율로 귀결된다. 그러나 작은 금속 나노입자들은 촉매 반응 동안 굵어지는 경향이 있는데, 이는 이들의 높은 표면 에너지 때문이다. 특히, 자동차 배기가스 정화장치에서 사용되는 촉매들은 고온 다습한 가혹한 환경에 처하기 쉬우며, 이러한 환경에서 촉매활성물질의 소결 등에 의하여 표면적이 감소하고 활성점이 소실된다.

[3] 상기 문제점을 해소하기 위하여, 많은 연구진들이 지지된 금속 촉매들의 안정성을 향상시키기 위한 결과들을 보고했다. X. Yang 등은 큐브-형태의 산화세륨 (CeO_2) 상의 백금 (Pt) 나노입자들의 재분산 효과들이 산화 조건 및 환원 조건의 교차적 분위기에 의해 지지됨을 보고하였다. T. Wu 등은 실제 자동차 배기 환경에서의 산화세륨 (CeO_2)-기반의 지지된 백금 (Pt)의 재분산이 백금 (Pt) 및 산화세륨 (CeO_2) 사이의 강한 금속 지지 상호작용 때문임을 보여주었다. J. Lupescu 등은 팔라듐 (Pd) 모델 촉매들의 재분산에 대한 에이징 환경의 효과를 조사하였다. B. Goldsmith 등은 NO_x 및 CO 등의 독성 가스들의 환원 동안 CO 및 NO에 의해 유도되는 3-방향-촉매들 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 및 백금 (Pt)의 분해 및 재분산에 대해 보고하였다.

[4] 최근, 귀금속 나노입자들에 대한 지지 물질로서의 산화세륨 (CeO_2)이 큰 관심을 끌고 있는데, 이는 강한 금속-지지 상호작용이(Strong Metal-Support Interaction) 상기 금속 및 산화세륨 (CeO_2) 모두에 대해 상승적 산화환원 사이클을 유도하고, 이러한 특성으로 인해 폭넓은 응용 분야들에서 촉매로서의 성능을 나타내기 때문이다.

[5] 또한, 산화세륨 (CeO_2)은 Ce^{4+}/Ce^{3+}의 사이클에 의해 높은 산소 저장 용량 (OSC) 및 산화환원 물성을 보유하며, 산화세륨 (CeO_2) 내에서 격자 산소의 이동은 비교적 손쉽게 이루어지므로, CO 산화에 대한 높은 활성을 나타낸다. 다수의

연구진들은 CeO_2 지지된 Pd를 이용한 저온 CO 산화에 최근 관심을 보이고 있다. 그러나 Pd/CeO_2 촉매는 실제 자동차 배기 정제 시스템 환경인 고온, 다습한 환경에 의해 쉽게 불활성화 되고 있다.

[6] 또한 촉매에 의한 CO산화반응 과정에서 촉매독으로 여겨지는 카보네이트가 촉매의 표면에 용이하게 형성된다. 따라서 촉매 활성 및 내성을 향상시키기 위해서는 표면 카보네이트 종을 제거하는 것이 매우 중요하다. 이와 관련하여, B. Schumacher 등은 Au/TiO_2의 불활성화가 상기 촉매의 표면 상의 카보네이트 종의 축적 및 증착 때문에 야기되는 것이며 Au 입자들의 소결 때문이 아님을 보고하였다. T. Ntho 등은 티타니아 (titania) 나노튜브 지지된 금 (Au) 상의 중탄산염 (bicarbonate)의 형성이 촉매 불활성화를 유도하는 경쟁적 반응임을 FT-IR 분석을 이용하여 나타내었다.

[7] 그러나 효율적인 CO 산화를 수행하기 위해서는 카보네이트 제거를 위한 연구가 필수적임에도 불구하고, 이처럼 중요한 주제를 조사하기 위한 연구들은 지금까지 충분히 수행되지 않았으며, CO 산화반응 동안 형성되는 카보네이트 종의 문제점은 여전히 해결되고 있지 않다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 촉매 활성이 향상된 일산화탄소 산화용 촉매, 상기 일산화탄소 산화용 촉매를 포함하는 배기가스 정화 장치, 및 상기 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[9] 그러나 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[10] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 지지체; 및 상기 지지체 상에 지지된 촉매활성금속 를 포함하는 일산화탄소 산화용 촉매로서, 상기 일산화탄소 산화용 촉매는 수열처리(hydrothermal treatment)된 것인, 일산화탄소 산화용 촉매를 제공한다.

[11] 또한, 본 발명은 상기 일산화탄소 산화용 촉매를 포함하며, 자동차 내연기관 엔진 후단에 위치되는, 자동차 배기가스 정화 장치를 제공한다.

[12] 또한 본 발명은 희토류 금속산화물, 티타니아 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 나노입자를 포함하는 지지체를 형성하는 단계; 상기 지지체 상에 촉매활성금속 나노입자를 포함하는 촉매제를 형성하여 일산화탄소 산화용 촉매를 형성하는 단계; 및 상기 일산화탄소 산화용 촉매를 수열처리 하는 단계를 포함하는, 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[13] 본 발명은 산화물 지지체에 금속 나노입자가 담지된 형태의 산화반응용 촉매에

대한 것으로, 안정성이 높은 촉매를 제공하며, 또한 상기 촉매 안정성을 높이기 위한 방법을 제시한다. 본 발명에 따라 제조된 촉매는 실제 자동차 배기 환경인 고온 다습한 환경에서도 산화반응 활성을 오랫동안 유지될 수 있으므로 효과적인 자동차 배기가스 정화용 촉매에 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[14] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 TEM 이미지 및 EDS 이미지를 나타낸 것이고, 도 2는 본 실시예에 따른 Pd/CeO_2의 Pd 3d XPS 스펙트럼들을 나타낸 것이다.

[15] 도 3은 본 실시예에 따른 Pd/CeO_2의 XRD 측정결과를 나타낸 것이다.

[16] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 Pd의 함량을 달리하면서 제조된 Pd/CeO_2 촉매들의 CO 산화 반응 결과이다.

[17] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 2wt% Pd/CeO_2의 후처리 종류 및 반응물에 물이 포함된 경우의 CO 산화 활성을 비교한 것이다.

[18] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 2wt% Pd/CeO_2의 반응물의 공간속도 및 산소의 분압에 따른 CO 산화 활성을 비교한 것이다.

[19] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 2wt% Pd/CeO_2의 CO 산화반응의 in-situ DRIFT 결과이다.

[20] 도 8은 제조된 2wt% Pd/CeO_2의 CO 산화 반응에서 반응 원료 중에 물의 함량 변화에 따른 CO 산화 실험 결과이다.

[21] 도 9 (a)는 수열처리 시간을 변화한 경우의 CO 산화 실험 결과이고, (b) 상기 CO 산화 실험을 반복한 경우의 결과이다.

[22] 도 10은 Pd 재분산 및 표면 수산기가 CO 산화에 미치는 영향을 살피기 위한 CO 산화 반응 실험 결과이다.

[23] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 $H_2{}^{18}O$로 (a)는 수열처리한 2wt% Pd/CeO_2 촉매에 대한 TPD 실험을 한 결과이며, (b)는 $H_2{}^{18}O$로 수열 처리 한 2wt% Pd/CeO_2 50 mg의 촉매의 CO 산화반응에 대한 TPRS 결과이다.

[24] 도 12은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매로서 수열처리 조건을 변화하면서 제조된 촉매의 CO산화 반응 결과이다.

[25] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매에 대한 카보네이트 종 형성 및 표면 수산기 확인을 위한 in-situ DRIFT 분석이다.

[26] 도 14는 금속이 담지되지 않은 세리아에 대한 카보네이트 종 형성 및 표면 수산기 확인을 위한 in-situ DRIFT 분석이다.

[27] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 CO_2 온도 프로그램 탈착(TPD) 분석 결과이다.

[28] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 SO_2 피독에 의한 영향을 살피기 위한 in-situ DRIFT 결과이다.

[29] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 세리아 지지체 및 2wt% Pd/CeO_2 촉매에

대한 표면 탄산염의 부재 및 존재에서의 O_2-TPD 결과이다.

[30] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄산염을 촉매상에 의도적으로 형성시킨 후의 CO TPD 결과이다.

[31] 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 수열처리된 샘플 및 단순 열처리된 샘플에 대한 in-situ DRIFT 스펙트럼 결과이다.

[32] 도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 장기안정성 테스트를 2wt% Pd/CeO_2를 사용하여 150℃에서 CO를 장기간 산화시킴으로써 시험한 결과이다.

[33] 도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 온도 변동에 대한 내구성 시험 결과이다.

[34] 도 22는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매들 및 PdO와 Pd호일에 대한 K edge XANES(X-ray absorption near-edge structure) 데이터이다.

[35] 도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 Pd K edge EXAFS 데이터이다.

[36] 도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매를 사용하여 CO와 C_3H_6를 동시에 반응기에 넣고 실험한 결과이다.

[37] 도 25는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매계에서 활성금속을 변화시키면서 제조한 촉매의 CO 산화반응결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

[38] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[39] 이하 본 발명에서 사용되는 기술용어 및 과학용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

[40] 본 발명 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[41] 본 발명 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[42] 본 발명의 명세서에서 H_2O의 공기나 반응원료 중의 함량을 표기할 때 사용된 %는 vol%를 의미한다. 또한 기체의 혼합가스 표기시의 % 역시 vol%를 의미한다.

[43] 본 발명의 명세서 전체에서 특별히 언급하지 않는 한 수열처리 조건은 750℃에서 25 시간 동안 10 % H_2O를 포함한 공기의 흐름 하에서 수행된 것이며,

단순 열처리는 750℃에서 25 시간 동안 건조공기에서 실시한 것을 의미한다. 또한 촉매의 상태 표현에서 '제조된 상태(As made)'란 상기 수열처리 혹은 단순 열처리를 실시하지 않은 촉매 상태를 의미한다.

[44] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[45] 본 발명의 제 1 측면은 지지체; 및 상기 지지체에 담지된 촉매활성금속 나노입자;를 포함하는 일산화탄소 산화용 촉매로서, 상기 일산화탄소 산화용 촉매는 수열처리 (hydrothermal treatment)된 것을 특징으로 한다.

[46] 상기 지지체를 이루는 금속산화물은 촉매활성금속과 강한 상호작용을 가지는 것 중에서 선택하여야 한다. 상기 지지체로 사용되는 금속산화물로 바람직하게는 희토류 금속산화물, 티타늄 산화물 중 선택된 어느 하나 이상의 산화물이며, 더욱 바람직하게는 세륨산화물 및/또는 티타늄 산화물일 수 있으며, 가장 바람직하게는 세륨산화물일 수 있다.

[47] 상기 촉매활성금속은 상기 지지체와 강한 결합을 결성하면서 일산화탄소 산화반응에 활성을 가지는 금속이며, 바람직하게는 Pd, Pt, Rh, Ru 중 어느 하나 이상이며, 더욱 바람직하게는 Pd 이다.

[48] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 일산화탄소 산화용 촉매는 이산화세륨(CeO_2)에 Pd 나노 금속이 지지된 Pd/CeO_2 촉매가 포함된 것일 수 있다.

[49] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 일산화탄소 촉매에 포함된 촉매활성금속의 함량은 0.2wt% 내지 약 5.0wt% 일 수 있다.

[50] 예를 들어, 상기 촉매활성금속은 지지체 상에 약 0.2 wt% 내지 약 0.5 wt%, 약 0.2 wt% 내지 약 1.0 wt%, 약 0.2 wt% 내지 2.0 wt%, 약 0.2 wt% 내지 약 3.0 wt%, 약 0.2 wt% 내지 5.0 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 1.0 wt%, 약 0.5 wt% 내지 2.0 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 3.0 wt%, 약 0.5 wt% 내지 5.0 wt%, 약 1.5 wt% 내지 2.5 wt%, 약 1.0 중량 % 내지 2.5wt%, 약 1.5 wt% 내지 3.0 wt%, 약 1.0 wt% 내지 2.0 wt%, 약 1.0 wt% 내지 약 3.0 wt%, 약 1.0 wt% 내지 5.0 wt%, 약 2.0 wt% 내지 약 3.0 wt%, 약 2.0 wt% 내지 5.0 wt%, 또는 약 3.0 wt% 내지 5.0 wt%로 포함될 수 있다.

[51] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 수열처리는 습윤 환경에서의 가열을 통해 수행되는 에이징을 지칭하는 것으로서, 습도를 제거한 환경에서의 가열을 통해 수행되는 단순 열처리와는 구별된다. 예를 들어, 상기 수열처리는 300~850℃ 의 온도 및 3~15 %의 H_2O를 함유하는 공기 중에서 1~50시간 동안 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 수열처리는 약 750℃의 온도 및 약 10 % H_2O를 함유하는 공기 중에서 25시간 동안 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으며, 이는 실제의 자동차 배기 환경과 유사한 조건일 수 있다.

[52] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 수열처리는 상기 촉매활성금속 나노입자의 재분산 (redispersion) 현상을 유발하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매활성금속 나노입자의 재분산은 상기 수열처리가 상기 희토류 금속 산화물 나노입자 및 상기 촉매활성금속 나노입자 사이의 금속 지지 상호작용을 한층 더 강화시키기 때문에 발생되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매활성금속 나노입자의 재분산은 상기 일산화탄소 산화용 촉매의 활성 향상에 기여할 수 있다. 예를 들어, 상기 수열처리에 의하여 유발되는 상기 촉매활성금속 나노입자의 재분산 현상은, 금속성 촉매활성금속 나노입자의 비율이 감소되면서 이온성 촉매활성금속 나노입자의 비율이 증가되고, 이에 따라 상기 금속성 촉매활성금속 나노입자의 클러스터가 상기 이온성 촉매활성금속 나노입자에 재분산되는 것을 의미하는 것일 수 있다.

[53] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 수열처리는 상기 일산화탄소 산화용 촉매를 이용한 일산화탄소 산화 과정에서 카보네이트 종의 형성을 억제하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 카보네이트 종은 독성 성분으로서, 상기 수열처리에 의해 상기 카보네이트 종의 형성이 억제됨에 따라 상기 일산화탄소 산화용 촉매의 활성이 향상되는 결과가 야기될 수 있다. 예를 들어, 상기 카보네이트 종은 일산화탄소 산화 동안 촉매의 표면 상에 용이하게 형성되는 독성 물질로서, 일산화탄소 산화 활성을 감소시키는 결과를 초래하는 물질이므로, 상기 카보네이트 종의 형성 억제 또는 제거는 상기 일산화탄소 산화 촉매의 활성 및 내성을 증가시키는데 기여할 수 있다.

[54] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 수열처리는 상기 일산화탄소 산화용 촉매의 촉매 활성을 향상시키는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 수열처리에 의하여 촉매 활성이 향상된 본 발명의 제 1 측면에 따른 일산화탄소 산화용 촉매는 자동차 배기가스 정화 장치에서 유용하게 응용될 수 있다.

[55] 본 발명의 제 2 측면은, 본 발명의 제 1 측면의 일산화탄소 산화용 촉매를 포함하며, 자동차 내연기관 엔진 후단에 위치되는 자동차 배기가스 정화 장치를 제공한다.

[56] 상기 자동차 내연기관은 디젤 또는 가솔린 내연기관을 모두 포함하는 것으로 이에 제한되지 않는다.

[57] 본 발명의 제 2 측면에서는 본 발명의 제 1 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본 발명의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본 발명의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[58] 본 발명의 제 3 측면은, 희토류 금속산화물, 티타니아 중에서 선택된 1 종이상을 포함하는 지지체를 형성하는 단계; 상기 지지체 상에 촉매활성금속 나노입자를 포함하는 촉매제를 형성하여 일산화탄소 산화용 촉매를 형성하는 단계; 및 상기 일산화탄소 산화용 촉매를 수열처리 하는 단계를 포함하는 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[59] 본 발명의 제 3 측면에서는 본 발명의 제 1 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본 발명의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본 발명의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[60] 예를 들어, 상기 지지체 나노입자는 산화세륨 (CeO_2) 나노입자를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매활성금속은, Pt, Rh, Pt, Ru 중에서 선택된 1종 이상의 나노입자를 포함하는 것일 수 있다.

[61] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 일산화탄소 산화용 촉매는 상기 지지체로서 산화세륨 (CeO_2)을 포함하고 상기 촉매제로서 팔라듐 (Pd) 나노입자를 포함하는 Pd/CeO_2 촉매를 포함하는 것일 수 있다.

[62] 예를 들어, 상기 촉매활성금속은 지지체 상에 약 0.2 wt% 내지 약 5.0 wt%로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 Pd/CeO_2 촉매는 지지체 상에 약 0.2 wt% 내지 약 0.5 wt%, 약 0.2 wt% 내지 약 1.0 wt%, 약 0.2 wt% 내지 2.0 wt%, 약 0.2 wt% 내지 약 3.0 wt%, 약 0.2 wt% 내지 5.0 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 1.0 wt%, 약 0.5 wt% 내지 2.0 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 3.0 wt%, 약 0.5 wt% 내지 5.0 wt%, 약 1.5 wt% 내지 2.5 wt%, 약 1.0 중량 % 내지 2.5wt%, 약 1.5 wt% 내지 3.0 wt%, 약 1.0 wt% 내지 2.0 wt%, 약 1.0 wt% 내지 약 3.0 wt%, 약 1.0 wt% 내지 5.0 wt%, 약 2.0 wt% 내지 약 3.0 wt%, 약 2.0 wt% 내지 5.0 wt%, 또는 약 3.0 wt% 내지 5.0 wt%로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 Pd/CeO_2 촉매가 약 2.0 wt%인 경우 상기 수열처리에 의한 상기 일산화탄소 산화용 촉매의 활성 향상 효과가 극대화되는 것일 수 있다.

[63] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이나. 이들 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[64] **제조예**

[65] (1) Pd/CeO_2 촉매 제조

[66] 지지체로 사용하는 CeO_2는 다음과 같은 간단한 침전 방법에 의해 제조되었다. $Ce(NO_3)_36H_2O$ (칸토 케미컬) 1000 mg이 원형-바닥 플라스크에서 23 mL의 증류수에 용해되었다(0.1 M). 이후, 암모니아수 (덕산)가 지속적인 교반 (500 rpm) 하에서 용액의 pH가 8.5에 도달할 때까지 드롭 방식으로 첨가되었으며, 세륨 수산화물이 형성되었다. 500 rpm으로 1 시간 동안 교반한 후, 수득된 옅은 황색의 슬러리를 걸러내고, 증류수로 수 차례 세정하여 음이온 불순물들을 제거하였다. 수득된 침전물은 컨벡션 오븐에서 353 K에서 12 시간 동안 건조되었으며, 수득된 고형체는 세라믹 모르타르에서 분쇄되어 미세 파우더가 수득되었다. 이후, 수득된 파우더는 공기 분위기에서 5 K/분의 속도로 773 K 승온한 뒤 상기 온도에서 5 시간 동안 소성되었다.

[67] CeO_2에 지지된 Pd 촉매는 전형적인 퇴적-침전 방법에 의해 제조되었다. CeO_2 파우더의 적절량이 20 mL 바이알에서 격렬하게 교반 (900 rpm)되어 증류수 내에

분산되었다. H_2PdCl_4 용액을 제조하기 위하여, 2:1 몰비의 HCl (삼전) 및 $PdCl_2$ (99%, 시그마-알드리치)가 탈이온수에서 혼합되었고 균질한 용액이 형성될 때까지 초음파 처리 되었다. 또한, 530 mg의 Na_2CO_3 (99.5%, 시그마-알드리치)의 용액이 증류수 (10 mL)와 혼합되어 제조되었다. 이후, H_2PdCl_4의 적절량 및 Na_2CO_3 수용액이 드롭 방식으로 CeO_2 용액에 교반 (900 rpm) 하에서 도입되어, 최종 용액의 pH가 약 9가 되도록 하였다. 2 시간 동안의 지속적인 교반 및 잇따른 2 시간 동안의 에이징 처리 후, 상기 용액은 걸러지고 탈이온수로 수차례 세정되었으며, 이후 80℃에서 5 시간 동안 건조되었고, 이후에는 어떠한 열처리도 없었다. 상기 전체 방법을 통해, 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%, 4wt% 및 5wt%의 Pd/CeO_2 촉매들이 합성되었다.

[68] (2) 다른 활성금속/지지체 촉매 제조

[69] 지지체로서 TiO_2(anatase, 99.7%, Sigma-Aldrich), Zr_2O_3(≤100%, Sigma-Aldrich), MgO(≤100%, Sigma-Aldrich), Al_2O_3(γ-phase, 99.97%, Sigma-Aldrich)를 사용하고, 촉매활성금속으로서 Pd, Rh, Pt, Ru, Ir, Au, Cu, Co, Ni를 사용한 촉매를 위 Pd/CeO_2 촉매의 제조방법에서 지지체와 금속의 종류를 달리하면서 유사한 방법으로 제조하였다.

[70] 각 금속의 전구체는 $RhCl_3 \cdot xH_2O$(99.98%,Sigma-Aldrich),$RuCl_3$(≤ 100%, Sigma-Aldrich), $IrCl_3 \cdot xH_2O$(≤ 100%, Sigma-Aldrich), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$(≥99.999%,Sigma-Aldrich), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$(98%,Sigma-Aldrich) 및 $NiCl_2$ (98%,Sigma-Aldrich)를 사용하였다.

[71] **실험예**

[72] 제조된 촉매는 수증기를 함유한 고온의 공기하에서 소정의 시간동안 수열처리되었다. 상기 촉매는 U-형 쿼츠 셀에 주입되었으며, 시린지 펌프를 이용하여 증류수가 도입되었다.

[73] CO 산화를 위한 촉매 반응 테스트는 대기압에서 U-형 쿼츠 글라스 고정-베드 반응기에서 수행되었다. 총 50 mg의 상기 촉매가 상기 반응기 내부에 충진되었다. 상기 반응기 내부의 물을 제거하기 위하여, 상기 반응기는 100℃에서 1 시간 동안 100 mL/분의 He 가스로 퍼지되었으며, 상기 반응기는 He 플로우 하에서 실온으로 냉각되었다. 상기 주입 가스에 유속 1 mL/분의 CO, 유속 1 mL/분의 O_2, 및 유속 98 mL/분의 He이 도입되었다. 상기 반응기는 5℃/분의 램핑 (ramping) 속도로 목표 반응 온도까지 가열되었으며 18 분 동안 온도를 유지하여 반응 온도가 안정화되도록 하였다. 반응 온도의 단계 폭 (step size)은 10℃ 내지 25℃이다. 생성물 가스들은 카복센 1000 컬럼 (carboxen 1000 column; 75035, SUPELCO, 15 ft x 1/8 in x 2.1 mm) 및 열전도 검출기 (thermal conductivity detector; TCD)가 장착된 온-라인 가스 크로마토그라피 (GC, 영린 GC 6500 시스템)를 이용하여 측정되었다.

[74] **분석방법**

[75] in-situ 확산 반사율 푸리에 변환 적외선 분광법 (DRIFT; diffuse reflectance

Fourier-transform infrared spectroscopy) 측정들은 Nicolet iS-50 (Thermo Scientific)을 이용하여 수행되었다. 13 mg의 촉매가 86 mg의 KBr과 혼합되었고 분쇄되었다. 상기 혼합된 파우더는 샘플 컵으로 주입되었으며 DRIFT 셀에 장착되었다. 상기 셀은 KBr 윈도우로 커버되었다. 상기 셀은 실온에서 20 분 동안 98 sccm의 Ar 가스로 퍼지되었다. 상기 DRIFT 셀에서 물을 제거하기 위하여, 상기 셀은 추가적으로 100℃에서 1 시간 동안 Ar 가스로 퍼지되었으며, 상기 셀은 Ar 플로우 하에서 실온으로 냉각되었다. 상기 DRIFT 셀은 85℃로 20 분 동안 가열되었고, 상기 온도가 85℃에서 유지되었는데, 이는 상기 온도에서 제조된 Pd/CeO_2 및 수열처리된 Pd/CeO_2 사이의 활성 차이가 최대이기 때문이다. 이후, 2%의 CO 가스가 85℃에서 10 분 동안 충진되었다. DRIFT 스펙트럼들은 진공 하에서 수집되었다. 또한, 2%의 O_2 가스가 85℃에서 10 분 동안 충진되었고, DRIFT 스펙트럼들은 동시 수집되었다. 최종적으로, 추가적인 스펙트럼들이 진공 하에서 수집되었다.

[76] 투과전자현미경 (TEM) 이미지들은 300 kV에서 작동되는 Tecnai TF30 ST 장치 상에서 기록되었다. 고해상도 투과전자현미경 (HR-TEM) 이미지들은 TF30 ST (Tecnai)를 이용하여 300 kV의 가속 전압 하에 수득되었다. 상기 에너지-분산 X-선 분광법 (EDS) 맵핑 데이터 및 고각고리암시야 주사투과전자현미경 (high angle annular dark field-scanning TEM; HAADF-STEM) 이미지들은 티타늄 큐브된 G2 60-300 (FEI)를 이용하여 300 kV의 가속 전압 하에 수득되었다. 유도 결합형 플라즈마 원자 발광 분광 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; ICP-AES) 분석들은 OPTIMA 7300 DV 기구 상에서 수행되어 Pd/CeO_2 촉매들 내의 Pd 함량을 확인시켜 주었다.

[77] 상기 촉매들의 결정 구조는 X-선 회절 (XRD) 패턴들 (Rigaku, Cu Kα 방사)을 통해 관찰되었다. Pd의 금속 상태는 X-선 광전자 분광법 (XPS, K-Alpha, Thermo VG Scientific)에 의해 조사되었다. 결합 에너지들은 284.8 eV에서의 유리한 C 1s 신호의 최대 강도를 레퍼런스로서 이용하여 계산되었다. Pd K 엣지의 X-선 흡수 분광법 (XAS)은 포항 가속기 연구소 (PLS)의 10C 와이드 XAFS 빔라인을 이용하여 수행되었다. Pd K 엣지 스펙트럼들은 PIPS (passivated implanted planar silicon) 검출기 (캔버라)를 이용하여 형광 모드에서 수득되었다. 또한, 레퍼런스 Pd 포일도 각 샘플들의 검정을 위하여 동시에 측정되었다. XAS 데이터는 ATHENA 및 ARTEMIS 소프트웨어 프로그램들로 가공 및 피팅되었다. 배위수는 상기 레퍼런스 Pd 포일을 피팅함으로써 수득된 S_0^2 값을 고정함으로써 얻어졌다. 데바이 월러 인자 (Debye-Waller factor; σ^2)는 개별적 포인트들의 수가 제한되었을 때 일부 경우들에서 합리적인 값으로 고정되었다.

[78] O_2-승온 탈착법 (TPD; temperature programmed desorption) 및 CO_2-TPD는 열전도 검출기 및 질량 분광기가 장착된 BELCAT-B (BEL, 일본) 상에서 수행되었다. O_2-TPD를 위하여, 각 촉매가 약 50 mg 로딩되었고 100℃ (5℃/분)에서 1 시간 동안 50 sccm의 He 플로우 하에서 전처리 되었으며, 이후 실온으로 냉각되었다.

촉매의 표면 상에 카보네이트 종을 형성하기 위하여 He가스로 10 %로 희석된 CO 가스(10%의 CO/He)가 85℃ (10℃/분)에서 20 분 동안 도입되었다. 이후, He가스로 3.5%로 희석된 O_2 가스(3.5%의 O_2/He)가 도입되었고 10℃/분의 램핑 속도에서 300℃로 1 시간 동안 가열되었으며, 이후 실온으로 냉각되었다. 상기 3.5%의 O_2/He 가스는 실온에서 2 시간 동안 지속적으로 도입되었다. 물리적으로 흡착된 O_2를 He 플로우로 30 분 동안 퍼지한 후, 온도가 He 플로우 하에서 10℃/분의 속도로 800℃까지 승온되었다. 상기 촉매 표면상의 카보네이트 종을 조사하기 위하여, CO_2-TPD가 수행되었다. 각 촉매가 약 50 mg 로딩되었고 100℃ (5℃/분)에서 1 시간 동안 50 sccm의 He 플로우 하에서 전처리 되었으며, 이후 실온으로 냉각되었다. CO 산화 조건들과 유사한 조건을 조성하기 위하여 CO 및 O_2 가스가 실온에 20 분 동안 도입되었다. 물리적으로 흡착된 가스 분자들을 He 플로우로 60 분 동안 퍼지한 후, 온도가 He 플로우 하에서 10℃/분의 속도로 600℃까지 승온되었다. CeO_2에 지지된 Pd의 크기 (d_{Pd})는 Takeguchi 등에 의해 개발된 수정된 펄스 CO 기술에 의해 확인되었다. 상기 방법은 카보네이트 종으로서 CeO_2 상에 CO가 흡착되어 유발되는 Pd 분산의 과대평가를 방지하기 위해 CO_2의 예비-주입을 이용하였다. 먼저, 약 50 mg의 2 wt%의 Pd/CeO_2 촉매가 3.5% O_2/He 가스 내에서 300℃ (10℃/분)에서 10 분 동안 가열되었고 이어서 50℃로 냉각되었으며 여기에서 상기 샘플은 He 가스로 5 분 동안 퍼지되었다. 다음으로, 200℃까지 10℃/분의 온도 램프 동안 상기 샘플이 Ar에 5%로 희석된 H_2 (5% H_2/Ar) 스트림에서 가열되었다. 50℃로 냉각된 후, 상기 샘플은 하기 연속되는 단계들에서 가스들의 플로우들에 노출되었다: (i) He (5 분); (ii) 3.5% O_2/He (5 분); (iii) CO_2 (10 분); (iv) He (20 분); (v) 5% H_2/Ar (5 분). 최종적으로, 상기 샘플 상의 CO 흡착이 포화될 때까지 CO가 He 스트림에서 매 1 분마다 펄스되었다.

[79]

[80] CeO_2에 지지된 Pd 촉매들에 대한 HAADF-STEM 및 EDS 이미지를 도 1a 내지 도 1d에 나타내었다. 이때의 수열처리는 750℃에서 25 시간 동안 건조 공기 또는 10 % H_2O를 포함한 공기의 흐름 하에서 수행되었다.

[81] 도 1의 (a)는 수열처리전 상태의 Pd/CeO_2의 TEM 이미지이고, (b)는 수분을 함유하지 않은 건조 공기로 처리된 2wt% Pd/CeO_2의 TEM 이미지이며, (c)는 수분을 함유한 공기로 수열처리한 후의 2wt% Pd/CeO_2의 TEM 이미지이고, (d)는 2wt% Pd/CeO_2를 수열처리한 경우의 HADDF 및 EDS 이미지 사진이다. 상기 도1의 (a) 및 (b)에서 동그라미들은 Pd 입자들을 표시한 것이다.

[82] CeO_2의 대략적인 평균 크기는 약 15 nm 내지 약 30 nm의 구형이었으며, 도1의 (b)에서 수분 없이 건조공기로 열처리한 경우에는 Pd 입자가 커진 것이 확인된다. 750℃에서 수열처리된 2wt% Pd/CeO_2 의 도1 (c)에서는 Pd 입자가 잘 구분되지 않으나, (d)의 EDS 맵핑 이미지에서 볼 수 있듯이 Pd가 CeO_2 표면에 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다.

[83] 또한 TEM 이미지에서 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 촉매들의 형태 및 크기는 건조 열처리 또는 수열처리 후 크게 손상되지 않았는데, 이는 상기 촉매들 처리 조건들에서 상당한 내성이 있다는 것을 의미한다.

[84] 전형적으로, 수열처리는 소결에 의해 촉매들의 입자 크기를 증가시킬 수 있으며, 그 결과 표면적이 감소될 수 있다. 상기 현상을 확인하기 위하여, 750℃에서 25 시간 동안 건조공기에서 단순 열처리(thermally treated) 하거나, 750℃에서 25 시간 동안 10% H_2O를 포함한 공기 흐름 하에서 수열처리(hydrothermally treated)한 Pd/CeO_2의 분석결과를 표 1에 나타내었다. As made는 수열처리 혹은 열처리를 하지 않은 제조된 상태 그대로를 의미한다.

[85] [표1]

Catalyst	$S_{BET}(m^2/g)$	D_{Pd} (%)[a]	$d_{Pd}(nm)$[b]	$Pd^0/(Pd^0+Pd^{2+})$[c]	$T_{100}(℃)$[d]
Ceria	58.7	-	-	-	270
Thermally-treated	4.6	-	-	-	300
Hydrothermally-treated	4.9	-	-	-	290
As-made 2 wt% Pd/CeO_2	57.4	59.1	1.5	0.40	125
Thermally-treated 2 wt% Pd/CeO_2	38.5	36.7	2.4	0.22	145
Hydrothermally-treated 2 wt% Pd/CeO_2	39.9	97.8	0.9	0.14	75

[86] a Pd dispersion was measured by pulsed CO chemisorption.

[87] b Pd size was estimated from the Pd dispersion.

[88] c Estimated from Pd 3d XPS spectra.

[89] d Temperature at which CO conversion reached 100%.

[90]

[91] CeO_2의 표면적은 열처리 혹은 수열처리에 의해서 표면적이 매우 크게 감소하였다. 반면, Pd가 도입되었을 때의 촉매 표면적은 감소하기는 하나 Pd가 없는 경우에 비하여 그 줄어드는 정도가 크지 않았다. 이는, Pd 및 CeO_2 사이의 강한 금속-지지 상호작용이 소결 불활성화 방지를 유도할 수 있음을 의미한다. 따라서 가혹한 수열처리 동안 Pd/CeO_2 촉매가 견딜 수 있으며, 이후 실제 자동차 촉매로서 적합하게 채택될 수 있다.

[92] T_{100}은 Pd이 담지 되지 않는 경우에는 열처리든 수열처리든 모두 처리 후에 증가하였으나, Pd가 담지된 2wt% Pd/CeO_2 에서는 수열처리에서는 그 값이 매우 낮아진다.

[93] 또한, 전자적 물성의 변화도 흥미롭다. 단순 열처리나 수열처리 후, 금속성 Pd(Pd^0)의 비율이 감소되었으며, 특히 수열처리후 그 비율이 더 크게 줄었다. 이는, 금속성 Pd 클러스터가 이온성 Pd^{2+}로 전환되어 재분산될 가능성이 있음을

의미한다 (표 1, 및 도 2 (a) 내지 (f)참조).

[94] 도 2는 본 실시예에 따른 Pd/CeO_2의 Pd 3d XPS 스펙트럼들을 나타낸 것으로서, (a)는 제조된 상태의 2wt% Pd/CeO_2, (b)는 단순 열처리된 2wt% Pd/CeO_2, (c)는 수열처리된 2wt% Pd/CeO_2, (d)는 제조된 상태의 0.1wt%의 Pd/CeO_2, (e)는 단순 열처리된 0.1wt% Pd/CeO_2, (f)는 수열처리된 0.1wt% Pd/CeO_2의 Pd 3d XPS 스펙트럼이다. (Pd^0:341.5eV($3d_{3/2}$)/336eV($3d_{5/2}$),Pd^{2+}:342eV($3d_{3/2}$)/337.5eV($3d_{5/2}$))

[95] 도 3은 본 실시예에 따른 Pd/CeO_2의 XRD 측정결과를 나타낸 것이다. 도에서 2.0, 0.1은 Pd/CeO_2에서 Pd의 함량을 나타내며, T는 단순열처리만 한 것을, HT는 수열처리를 한 것을 의미한다. 상기 XRD 데이터에 의하면 제조된 상태에서의 2 wt% Pd/CeO_2에는 PdO 피크가 나타나나, 수열처리에 의하여 PdO 피크가 사라진 것을 알 수 있으며 이로부터도 수열처리 후 Pd가 재분산된 것을 알 수 있다.

[96] 또한 촉매활성금속의 크기에 따른 수열처리의 효과를 알아보기 위하여 제조된 2wt% Pd/CeO_2를 표 2에 기재된 온도별로 어닐링하여 Pd 입자 크기를 달리한 샘플을 제조하고, 이들 샘플들을 이용하여 수열처리 한 뒤 그 효과를 관찰하였다. Pd의 크기는 CO 흡착 실험 결과로부터 구하였으며, 어닐링은 He 가스 분위기하에서 2시간동안 각 온도별로 처리하였다. 표에서 HT는 수열처리의 실시를 의미한다.

[97] [표2]

Annealing T (℃)	상온	200	500	550	600	650	700	800
Initial Pd dispersion (%)	59.3	55.5	38.7	30.7	23.4	15.6	10.5	5.0
Initial Pd size (nm)	1.5	1.6	2.3	2.9	3.8	5.7	8.5	17.8
After HT Pd dispersion (%)	97.9	98.7	98.3	74.2	37.1	19.4	11.6	4.9
After HT Pd size (nm)	0.9	0.9	0.9	1.2	2.4	4.6	7.7	18.3

[98] 표 2의 결과로부터 Pd 나노입자의 크기가 1.5 ~ 2.3nm인 경우는 거의 100%에 근접하게 재분산이 이루어짐을 알 수 있다. 반면에 Pd 입자의 크기가 증가할수록 분산율이 낮게 나타난다.

[99] 하기 표 3에 수열처리 후 Pd 함량에 의한 Pd 입자의 분산도 및 크기 변화를 타내었다.

[100] [표3]

Pd loading (wt%)	As-made Pd dispersion (%)[a]	As-made Pd size (nm)[b]	After HT Pd dispersion (%)[a]	After HT Pd size (nm)[b]
0.1	≥ 100%	≤ 0.9	≥ 100%	≤ 0.9
0.2	99.3	0.9	≥ 100%	≤ 0.9
0.5	74.5	1.2	≥ 100%	≤ 0.9
2.0	59.1	1.5	97.8	0.9
4.0	29.3	3.0	36.7	2.4
5.0	23.0	3.8	23.8	3.7

[101] [a] Pd 분산은 펄스 CO 화학흡착(pulsed CO chemisorption)에 의해 측정됨.

[102] '≥ 100%'는 측정된 분산이 100%를 초과한다는 것으로, 상기 화학흡착에 의해 측정되는 입자의 한계 크기가 0.9nm이므로 Pd 입자크기가 그 이하임을 의미함.

[103] [b] Pd 입자크기는 Pd 분산(Pd dispersion)을 이용하여 계산됨

[104]

[105] Pd 함량이 증가될수록 Pd 나노 입자의 크기는 증가하였으며, 수열처리에 의한 Pd 나노 입자는 재 분산 효과는 Pd 함량 2wt%(Pd 입자크기 1.5nm)까지 관찰되었고 Pd 함량이 4wt% 이상의 경우(Pd 입자크기 3.0nm)에는 그리 크게 나타나지 않았다. 재 분산된 Pd의 CO 산화에 대한 활성은 Pd 함량이 2wt%까지는 증가하는 반면, Pd 함량이 이보다 더 높아지는 경우에는 더 증가하지 않았다.

[106] 또한 상기 다양한 wt%의 Pd/CeO_2 촉매들의 수열처리 효과가 도 4 및 표 4에 나타낸 바와 같이 조사되었다.

[107] [표4]

구분	Pd/CeO_2 에서의 Pd 함량 (wt%)						
	0	0.1	0.2	0.5	2.0	4.0	5.0
(A)수열처리 전 촉매의 T_{100}(℃)	275	155	155	145	125	85	75
(B)수열처리 후 촉매의 T_{100}(℃)	295	155	135	105	75	75	75
(A)-(B)	-20	0	20	40	50	10	0

[108] 도 4 에 보이듯이 활성금속이 없는 지지체만으로는 산화반응에 대한 활성은 높지 않았으며, 단지 0.1wt%의 Pd이 담지되어도 그 산화활성은 크게 증가하였다. 또한 CO 산화반응에 대한 활성은 수열처리를 하지 않은 경우 5wt%까지 Pd 함량이 증가함에 따라 같이 증가하였다. 수열처리에 의한 CO 산화반응에 대한 활성 증가 효과는 Pd 함량이 2wt%까지는 증가하였으나, Pd 함량이 4wt%, 5wt%로 더 증가될 경우 수열처리에 의한 CO 산화반응에 대한 활성은 큰 차이를 보이지 않았다.

[109] 도 5는 단순 열처리, 혹은 수열처리에 의한 2wt% Pd/CeO_2의 CO 산화 활성을 비교한 것으로, CO 산화 반응은 120,000 ml/hr·g_{cat}에서 50mg의 촉매와 100 sccm의

총공급 흐름 (1% CO 및 1% O_2와 잔여 He)을 사용하였으며, '2.0 H_2O'는 반응 원료 가스에 CO 및 O_2 외에 3.2 % H_2O를 추가한 경우를 의미한다.

[110] 도 5에 도시된 바와 같이 T_{100}은 제조된 상태의 2wt% Pd/CeO_2와 이를 단순 열처리 또는 수열처리한 2wt% Pd/CeO_2의 경우, 각각 125℃, 145℃, 그리고 75℃로 나타난다. 수열처리된 촉매는 표면적의 감소에도 불구하고 향상된 활성을 보였는데, 이는 Pd 금속의 재분산에 기인한 것으로 여겨진다. 반면에 단순 열처리된 샘플의 CO 산화 활성은 Pd 소결로 인해 더 낮았다. 즉, 수열처리의 촉진 효과는 습기를 배제한 단순 열처리 후의 촉매 활성 결과들과 비교하였을 때 우세하였다. 따라서 Pd 등 활성금속의 재분산을 위한 처리는 촉매들에 습기가 도입되었을 때 촉진 효과가 발생되는 것으로 볼 수 있다.

[111] 도 6에서 볼 수 있듯이 수열처리된 2wt% Pd/CeO_2의 경우, 반응원료가스의 공간 속도가 낮고 산소 함량이 높게 되면 40℃ 정도의 낮은 온도에서도 CO 산화 전환율이 100 %에 도달할 수 있다.

[112] 저온에서 CO 산화의 실제 활성 사이트를 밝히기 위한 in situ DRIFT 분석결과를 도 7에 나타내었다. 도 7은 Pd^{2+} 사이트가 저온에서 CO 산화를 일으키는 것을 분명히 보여 주었다. 2074 및 2106 cm^{-1}의 피크는 Pd^0 사이트에 선형 흡착된 CO의 피크이고, 2152cm^{-1}에서의 피크는 Pd^{2+} 위치에 선형 흡착된 CO이다. CO-Pd^{2+} 피크는 25℃에서 75℃로 승온되면서 사라졌고, CO-Pd^0 피크는 65℃에서 125℃로 승온되면서 서서히 줄어들었다. 이는 저온에서의 일산화탄소 산화 활성이 Pd^{2+} 사이트에서 주로 발생함을 나타낸다.

[113] 도 8은 수열처리를 하지 않은 2wt% Pd/CeO_2의 CO 산화 반응에서 반응 원료 중에 물의 함량 변화에 따른 CO 산화활성 변화를 보여준다. 반응물 중의 물 함량은 0~10%(부피%)로 변화시키면서 실험하였고, CO 산화 반응은 120,000 ml/hr·g_{cat}에서 50 mg의 촉매와 100 sccm의 총공급 흐름 (1% CO 및 1% O_2와 잔여 He)로 실시하였다. 실험된 모든 경우에서 물의 첨가는 CO 산화활성의 증가를 가져왔다. H_2O 함량이 3.2% 일 때가 가장 높은 활성을 보였으며, 이후로는 수분의 양이 증가될수록 CO 산화율은 감소하였다. 그러나 가장 높은 활성을 보이는 경우에도 미리 수열처리된 촉매에 비하여는 낮은 활성을 보였다(도 5 참조).

[114] 도 9 (a)는 수열처리 시간을 변화시킨 경우의 CO 산화활성을 보여준다. 12 시간, 25 시간, 50 시간을 시험했을 때 25 시간이 가장 좋은 활동을 보였다. 수열처리 후의 BET 표면적은 각각 47.2, 39.9, 13.3 m^2/g이었다. 12 시간은 Pd 재 분산이 충분하지 않을 수 있으며 50 시간의 수열처리로는 표면적 감소가 너무 크게 나타난다. CO 산화 반응은 도 9 (b)에 나타낸 것처럼 수열처리 된 촉매에 대해 일정시간 동안 온도를 승온하면서 CO산화반응을 하고, 이 촉매를 이용하여 다시 앞선 CO 산화반응과 동일한 CO 산화반응을 실시하는 과정을 5회 반복하였다. 반복에 따라 활성 변화는 관찰되지 않았다.

[115] Pd 재분산 및 표면 수산기가 CO 산화에 미치는 영향을 살피기 위하여 Pd 입자

크기가 동일하지만 제조된 샘플보다 더 많은 표면 수산기를 갖는 2wt% Pd/CeO_2 촉매를 다음과 같이 제조하여 실험하였다. 제조된 2wt% Pd/CeO_2 촉매를 570℃에서 He 흐름으로 2 시간 동안 어닐링 한 다음, 750℃에서 25 시간 동안 수열처리 하여 촉매를 제조하고 이를 570-HT 로 표시한다. 상기 570-HT 2wt% Pd/CeO_2 촉매의 Pd 분산도는 58.9%(Pd 입자 크기는 1.5 nm)로서, 제조된 상태의 2wt% Pd/CeO_2 촉매의 Pd 분산도 59.3%와 유사하나, 더 많은 표면 수산기를 함유하게 된다. 도 10은 이 촉매에 대한 CO 산화 결과를 도시한다. 이렇게 제조된 570-HT 촉매는 상기 처리 전의 2wt% Pd/CeO_2 촉매 보다는 CO산화 활성이 좋았지만, 570℃ 어닐링 없이 수열처리 된 촉매보다는 나빴다. 이는 Pd 재분산과 표면 수산기 모두가 CO 산화 활성을 향상시키는 역할을 한다는 것을 의미한다. 활성화 에너지를 측정하여 보면 제조된 상태의 촉매, 570-HT 처리된 촉매 및 수열처리된 촉매에 대해 각각 57.0, 53.8, 53.5 kJ/mol이었다. 이 결과로 보아 표면 수산기는 활성화 에너지를 감소시키는데 더 중요한 역할을 하는 것으로 보인다.

[116] 표면 수산기가 CO 산화반응에 미치는 영향을 측정하기 위하여 $H_2{}^{18}O$로 수열처리한 2wt% Pd/CeO_2 촉매에 대한 TPD 실험을 한 결과 -^{18}OH 수산기의 형성이 확인되었다(도 11(a)). 또한 $H_2{}^{18}O$로 열수 처리 한 2wt% Pd/CeO_2 50 mg의 촉매를 사용하여 1% CO 및 1% O_2 와 잔량 He으로 구성된 반응가스를 100sccm의 유량으로 120,000 ml/hr·g_{cat}에서 1 ℃/분의 상승 속도로 승온하면서 온도프로그램 반응분광법(TPRS)을 수행하였다. 이 때 CO 흐름은 0.5 분마다 on-off를 반복하였다. 상기 질량 분광법에 의한 결과에서 $C^{16}O_2$ 만이 검출되었으며, $C^{16}O^{18}O$ 이나 및 $C^{18}O_2$ 는 검출되지 않았는데(도 11(b)), 이는 표면 수산기상의 산소는 CO 산화에 관여하지 않음을 나타낸다.

[117] 상기 수열처리의 재현성 확인을 위하여 2wt% Pd/CeO_2를 수열처리 한 뒤 다시 불활성가스 분위기 하에서 소결하여 입자 사이즈를 증대시킨 뒤 재 수열처리를 실시하였다, 이러한 과정을 반복하였고, 그 결과를 표 5에 나타내었다. Pd의 크기는 CO 흡착 실험 결과로부터 구하였다.

[118] 표에서 R은 750℃ (10℃/분)에서 25 시간 동안 10% H_2O를 포함한 공기 흐름 하에서 수열처리된 것을 의미하며, S는 He 분위기 하에서 500℃, 2시간동안 열처리를 실시한 것을 의미한다.

[119] [표5]

Cycle	수열 처리전	$1^{st}R$	$1^{st}S$	$2^{nd}R$	$2^{nd}S$	$3^{rd}R$	$3^{rd}S$	$4^{th}R$	$4^{th}S$
Pd size (nm)	1.5	0.9	2.1	1.0	2.1	0.9	2.2	0.9	2.2
Cycle	$5^{th}R$	$5^{th}S$	$6^{th}R$	$6^{th}S$	$7^{th}R$	$7^{th}S$	$8^{th}R$	$8^{th}S$	$9^{th}R$
Pd size (nm)	1.0	2.2	0.9	2.3	0.9	2.3	0.9	2.3	1.0
Cycle	$9^{th}S$	$10^{th}R$	$10^{th}S$	$11^{th}R$	$11^{th}S$	$12^{th}R$	$12^{th}S$	$13^{th}R$	
Pd size (nm)	2.3	0.9	2.2	1.0	2.3	0.9	2.3	0.9	

[120] 표의 결과로부터 수열처리에 의한 Pd 금속의 재분산 효과는 13사이클 동안 안정적으로 반복 재현됨을 보여주며, 이로부터 Pd 금속이 소실되지 않는 한 계속적으로 재현될 수 있음을 예견할 수 있다.

[121] 다음으로 수열처리 조건의 변화에 따른 영향을 확인하기 위하여 수열처리에서의 수분함유량, 처리 온도, 처리 시간 등을 변화시키면서 Pd 입자의 크기 변화를 측정하여 표 6에 나타내었고, 이들 촉매를 사용한 CO 산화반응 결과는 도 12에 나타내었다.

[122] [표6]

H_2O content(%)[a]	As-made	3	5	10	15	20	30
After HT Pd size (nm)	1.5	1.9	1.3	0.9	1.0	0.9	1.0
HT temperature(℃)[b]	As-Made	300	450	600	750	850	950
After HT Pd size(nm)	1.5	1.7	2.1	0.9	0.9	3.6	7.4
HT time(hr)[c]	As-made	12	25	50	-	-	-
After HT Pd size(nm)	1.5	1.2	0.9	3.4	-	-	-

[123] a: 750℃, 25hr 동안 수열처리 처리

[124] b: H2O content 10%, 25hr 동안 수열처리 처리

[125] c: 750℃,H2O content 10% 하에서 수열처리 처리

[126]

[127] 수분 함유량이 5%부터는 수열처리에 의한 Pd 입자의 재분산 효과가 나타나며, 수분함유량이 10% 이상에서는 수분이 증가되어도 재분산효과가 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다. 수열처리 온도 및 시간과 관련하여서는 Pd의 재분산과 관련하여 최적점이 존재하며, 이를 초과한 온도 또는 수열처리 시간에서는 오히려 Pd의 입자의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다.

[128] 도 12(a)에서보면 수분 함유량과 관련하여서는 CO 산화반응에 대한 활성은

10% > 5% > 3% ≒ 15% > 0 % > 20% > 30%의 순으로 나타난다. 이는 표 6에서의 수분함유량에 따른 Pd 입자 크기의 결과와는 약간 다른 결과이다. 따라서 촉매의 수열처리에 의한 CO 산화 반응 효율의 향상은 단순히 Pd 재분산에 의한 효과만이 아님을 알 수 있다. 이는 도 12 (b)와 (c)의 경우에서도 표 6의 Pd 입자크기와 CO산화반응의 효율이 완전히 일치하지 않는 것으로 보아서도 예상할 수 있다.

[129] 활성 부위들 및 카보네이트 종의 형성을 확인하기 위하여 도 13과 도14의 in-situ DRIFT 분석을 실시하였다. 도 13에서 (a), (b)는 각각 제조된 상태 및 수열처리된 2wt% Pd/CeO_2 의 카보네이트에 대한 것이며, (c), (d)는 각각 제조된 상태 및 수열처리된 2wt% Pd/CeO_2 촉매에서 표면 수산기의 존재에 대한 것이다. DRIFT분석시 Ar과 2% CO를 10분 동안 흐르게 한 후, 10분 동안 진공 하에서 IR 스펙트럼을 얻었고, IR 스펙트럼을 얻는 동안 Ar과 함께 2% O_2를 10분 동안 흐르게하고, IR 스펙트럼을 진공하에 10분 동안 추가로 얻었다.

[130] 후 처리 되지 않은 제조된 상태의 Pd/CeO_2의 in-situ DRIFT 스펙트럼들을 연속적으로 측정한 결과, CeO_2 상의 카보네이트 종의 형성은 상당히 강한 피크 강도로 검출되었으며[2자리 (bidendate) 카보네이트 종; 1585 cm^{-1} 및 1299 cm^{-1}, 1자리 (monodendate) 카보네이트 종; 1482 cm^{-1} 및 1416 cm^{-1}], Pd 상의 CO 흡착 전에 CeO_2 상에 표면 카보네이트 종이 형성되었다. 그러나 25 시간 동안 수열처리된 촉매들은 제조된 샘플들에 비해 상대적으로 훨씬 약한 카보네이트 피크들을 나타내었다. 카보네이트 종 피크들 중 1985와 1299의 피크가 상당히 감소되었으며, 이는 CeO_2의 표면 구조가 수열처리 동안 변화되었음을 의미한다. 즉, 수열처리 후 생성된 표면 수산기는 표면 탄산염의 형성을 방해 할 수 있다. 수열처리는 Pd/CeO_2 촉매 위에 더 많은 표면 수산기를 생성시켰고 수산기는 표면 탄산염을 형성하지 못하게 한다. 보다 구체적으로, 수산기 및 표면 탄산염이 CeO_2 표면에 형성되었다.

[131] 도 14는 Pd가 담지되지 않은 CeO_2에 대한 in-situ DRIFT 분석결과로서 (a),(b)는 각각 제조된 상태 및 수열처리된 CeO_2 의 카보네이트에 대한 것이며, (c), (d)는 각각 제조된 상태 및 수열처리된 CeO_2 촉매에서 표면 수산기의 존재에 대한 것이다. 상기 분석에서도 Pd/CeO_2와 동일한 경향이 관찰되었다.

[132] CO 산화 동안 촉매 상에 형성된 표면 탄산염은 도 15에서 보여진 것처럼 CO_2 온도 프로그램 탈착(TPD) 분석을 사용하여 더 조사되었다. CO와 O_2의 반응 가스를 CO 산화와 동일한 조건에서 함께 도입하고, He로 퍼지하여 물리 흡착된 가스를 제거한 다음 질량 분광법으로 탈착된 CO_2를 검출하면서 온도를 증가시켰다. 후처리 되지 않은 제조된 상태의 Pd/CeO_2 촉매는 수열처리된 시료에서 관찰되지 않은 250℃, 410℃, 550℃에서 탈착 피크를 나타냈다. 이로서 수열처리는 표면 탄산염의 형성을 확실하게 억제함을 확인하였다.

[133] 유황은 표면에 황산염을 형성시킴으로써 Pd 촉매를 심각하게 비활성화 시킬 수 있다. Pd/CeO_2 촉매들을 의도적으로 100ppm SO_2로 피독시킨 다음, 형성된

표면 황산염을 DRIFT를 사용하여 관찰 하였다(도 16). 황산염 IR 피크의 강도는 수열처리 후에 확실하게 감소한다. 금속이 담지되지 않은 세리아 지지체의 수열처리 전 및 수열처리 후에 100ppm SO_2를 흘려주었을 때, 수열처리 후에 황산염 IR 피크의 강도가 상당히 감소했다. 2wt% Pd/Al_2O_3를 사용하여 동일하게 이산화황으로 피독 시킨 경우에는, 황산염 피크는 관찰되지 않았다. 이 결과는 황산염이 주로 CeO_2 표면에 형성되었고, CeO_2 표면의 황산염 형성은 수열처리 후에 수산기에 의해 상당히 억제되었음을 보여준다.

[134] 표면 수산기 및 표면 탄산염은 산소 이동에 영향을 줄 수 있다. 도 17은 세리아 지지체 및 2wt% Pd/CeO_2 촉매에 대한 표면 탄산염의 부재 및 존재에서의 O_2-TPD 결과를 도시한다. 모든 시료는 300℃에서 1 시간 동안 O_2 흐름 하에서 전처리 되었다. 세리아 지지체 자체와 비교하여, Pd의 첨가는 산소 전달을 촉진시킨다. Pd/CeO_2 촉매의 경우, 촉매 표면에 표면 수산기를 생성하는 수열처리로 인해 표면 격자산소 또는 벌크 격자산소의 탈착이 낮은 온도에서 일어난다. 수열처리를 하지 않은 샘플은 300℃에서 표면 격자 산소의 탈착 피크와 550℃에서 벌크 격자 산소를 보였으나, 수열처리된 샘플은 각각 260℃와 530℃에서 피크를 보였다. 표면 탄산염은 실온에서 CO와 O_2를 흘려주면서 형성되었으며, 이후 O_2-TPD가 수행되었다. 수열처리 되지 않은 촉매 샘플은 산소 탈착 피크를 나타내지 않았지만, 수열처리 된 샘플은 270℃에서 표면 격자 산소 및 520 ℃에서 벌크 격자 산소에 대해 여전히 큰 산소 피크를 나타냈다. 수열처리되지 않은 샘플에서는 산소 전달이 표면 탄산염에 의해 방해 받았지만 수열처리 된 샘플은 거의 영향을 받지 않았다.

[135] 도 18은 CO TPD 분석 결과이다. 도 18에서 HT는 수열처리를 나타내고, C 는 탄산염이 촉매상에 의도적으로 형성되었음을 나타낸다. TPD 실험은 2wt% Pd/CeO_2 촉매 50mg을 50sccm의 He하에 100℃에서 1 시간 동안 전처리한 다음 10%의 CO가 혼합된 CO/He 혼합가스를 50sccm의 유속으로 촉매에 도입하여 실시하였다. TCD 피크는 탈착된 CO_2 (m/z = 44)에 기인한 것임이 질량 분광법에 의해 확인되었다. 수열처리된 Pd/CeO_2는 탄산염 형성과 무관하게 83℃에서 큰 피크를 보였다. 그러나 수열처리 전의 샘플은 탄산염이 형성되지 않은 촉매에 대해서만 129℃에서 CO_2 피크를 보였으며 탄산염이 형성된 촉매 샘플은 CO_2 피크가 거의 없었다. 탈착된 CO_2의 양은 표 7과 같이 추정되었다. 수열처리 된 촉매는 다량의 이산화탄소를 생성하였으나, 이산화탄소의 양은 수열처리 전 샘플에서는 탄산염 형성 후에 현저하게 감소하였다. 수열처리는 격자 산소 이동을 촉진시키고 탄산염 형성을 금지하여 CO 산화에 대한 높은 활성 및 내구성을 가져왔다.

[136] [표7]

Catalyst[b]	Main CO_2 peak temperature (℃)	Amount of desorbed CO_2(mmol/g_{cat})[c]
2.0 HT	83	0.183
2.0 HT C	83	0.164
2.0	129	0.157
2.0 C	-	0.028

[137] 추가적으로 재분산 현상을 검증하기 위하여, 도 19에 나타낸 바와 같이, 제조된 샘플들, 수열처리된 샘플들 (HT), 및 습기 없이 단순 열처리된 샘플들 (T)을 이용하여, 2wt%의 Pd/CeO_2의 in-situ DRIFT 스펙트럼들을 확인하였다. 그 결과 수열처리 후, Pd의 재분산에 의해 브릿지형 흡착 CO 및 할로우형 흡착 CO가 줄어들고, 선형 흡착 CO가 증가하는 현상을 확인하였다.

[138] 열적 안정성 및 장기 안정성은 자동차 촉매에서 중요한 요인이다. 촉매의 장기안정성 테스트를 2wt% Pd/CeO_2를 사용하여 150℃에서 CO를 장기간 산화시킴으로써 시험되었으며 반응 결과는 도 20 (a)에 나타내었다. 촉매 제조후 후처리(수열처리 또는 단순열처리 등)를 하지 않은 제조된 상태의 촉매 샘플 및 단순 열처리 된 샘플의 활성은 각각 27 시간 및 8 시간의 반응 후부터 저하되기 시작한 반면, 수열처리 된 샘플은 34 시간 동안 100 % CO 전환을 유지하였다. 단순 열처리 된 샘플의 활성은 시간에 따라 현저히 감소하였고 후처리 없는 제조된 상태의 촉매 샘플과 수열처리 된 샘플은 60 시간까지는 비슷한 경향을 보였으며, 이후 수열처리 된 샘플의 활성이 급격히 감소하였는데, 표면 수산기는 이 단계에서 대부분 제거되었을 것으로 판단된다. 그러나 3.2 % 물의 존재 하에서 CO 산화 반응을 실시할 경우 수열처리 된 샘플의 내구성은 급격한 활동 저하 없이 향상되었다. 그림 20 (b)와 같이 SO_2 100 ppm을 CO와 O_2와 함께 흘려주면 수열처리 된 촉매에서는 100% CO 전환이 14 시간까지 유지되며, 이후 비록 약간의 변동은 있으나 80% 이상의 전환이 60 시간까지 유지되었다. 반면에 제조된 상태의 촉매는 SO_2의 존재 하에서 CO 산화에 대해 시험 하였을 때, 활성은 초기 단계에서 현저하게 떨어지고, CO 전환은 35 시간 후에는 0%가 되었다. 이러한 결과로부터 수열처리는 유황이 존재하더라도 높은 활성을 유지하는 데 도움이 됨을 알 수 있다.

[139] 또한 수열처리 된 2wt% Pd/CeO_2에서 온도 변동에 대한 내구성을 시험하였다. 도 21에서 75 ~ 850℃의 다양한 목표 온도까지 CO 산화가 반복되었다. CO 산화는 하나의 목표 온도까지 수행된 다음, 반응기는 실온으로 냉각되고, 다시 CO 산화가 다음 목표 온도까지 다시 시작되었다. 온도는 5℃/분의 상승 속도로 증가했다(반응 조건 : 50 mg의 촉매, 120,000 ml/hr·g_{cat}, 1% CO 및 1%O_2와 잔여물로 He를 가지는 혼합가스 100 sccm). 수열처리 된 샘플은 상기 변동 시험동안 높은 내구성을 나타내었고 CO 산화의 활성 변화는 거의 없었다.

[140] 수열처리 후 향상된 금속-지지 상호 작용은 XANES 및 EXAFS에 의해 확인되었다. 후처리 후 Pd 산화상태의 변화는 도 22에서와 같이 XANES를 사용하여 평가되었다. XANES 데이터는 수열처리된 Pd/CeO_2(2.0 HT)의 피크가 후처리 없는 제조된 상태의 촉매샘플(as-made) 및 단순 열처리된 샘플(2.0 T)보다 높은 에너지로 이동함을 보여주며, 수열처리된 샘플에서 Pd종의 고도로 산화된 특징은 Pd^{2+}-OH 종에 기인하는 것으로 보인다. 또한, Pd K edge EXAFS 데이터는 도 23에서와 같이 후처리 없는 제조된 상태의 2wt% Pd/CeO_2, 단순 열처리된 Pd/CeO_2, 수열처리된 Pd/CeO_2, PdO 및 Pd foil에 대해 비교되었으며, 그 피팅 결과는 표 8에 나타내었다.

[141] [표8]

Sample	Path	Coordination number (R)	Interatomic distance (Å)	Debye-Waller factor (σ^2/Å^2)	R-factor (%)
As-made	Pd-O	2.236	1.979	0.001	0.015
	Pd-Pd	0.113	2.681	0.003*	
	Pd-Cl	1.872	2.290	0.006	
	Pd-O-Ce	0.321	3.214	0.003*	
	Pd-O-Pd	3.491	3.354	0.015	
2.0 T	Pd-O	4.571	2.003	0.003	0.018
	Pd-Pd	0.453	2.739	0.003*	
	Pd-O-Ce	0.429	3.400	0.001	
	Pd-O-Pd	5.236	3.360	0.001	
2.0 HT	Pd-O	4.575	1.998	0.003	0.026
	Pd-Pd	0.122	2.705	0.003*	
	Pd-O-Ce	1.678	3.215	0.004	
	Pd-O-Pd	0.585	3.407	0.003*	
PdO	Pd-O	4.0	2.024	0.004	0.005
	Pd-O-Pd	4.0	3.060	0.007	
	Pd-O-Pd	8.0	3.443	0.005	
Pd foil	Pd-Pd	12.0	2.742	0.006	0.003

[142] Pd-O-Pd의 배위수는 단순 열처리후 3.5에서부터 5.2로 증가했다. 그러나 Pd-O-Pd의 배위수는 수열처리 후 3.5에서 0.6으로 감소하였고, Pd-O-Ce의 배위수는 0.3에서 1.7로 증가하였다. 즉 이로부터 수열처리는 Pd 도메인 크기를 감소시키면서 Pd-O-Ce의 상호 작용을 강화시킨다.

[143] 수열처리 된 시료의 디젤 산화 촉매로의 가능성을 평가하기 위해 CO와 C_3H_6를 동시에 반응기에 넣고 반응한 결과를 도 24 (a)에 나타내었다. CO의 100% 산화 온도 T_{100}은 C_3H_6이 존재할 때 75℃에서 145℃로 증가하였다. 그럼에도 불구하고, CO와 C_3H_6는 모두 155℃에서 완전히 산화되는 것으로 나타난다.

[144] 유황 종은 촉매 표면을 오염시켜 활성을 저하시킬 수 있기 때문에 황 피독에

대한 내성은 디젤 산화 촉매에 매우 중요한 요인이다. 특히 CeO_2는 황에 대한 내성이 약한 것으로 알려져 있다. 이에 대하여 실험하기 위해 CO 산화반응 전 2wt% Pd/CeO_2 촉매에 의도적으로 100 ppm의 이산화황을 주입하고, 이 피독된 촉매의 CO 산화반응에 대한 활성을 도 24 (b)에 나타내었다. 제조된 상태의 촉매 T_{100}은 125℃에서 235℃로 증가하였고, 단순 열처리 된 촉매의 경우는 145℃에서 285℃로, 수열처리 된 촉매의 경우는 75℃에서 145℃로 증가하였다. 수열처리 된 촉매의 온도 증가가 가장 작았으며 황이 존재할지라도 CO는 150℃ 이하의 온도에서 완전히 산화되었다. 이와 같이 수열처리는 Pd/CeO_2 촉매의 황 저항성을 상당히 증가시켰다.

[145] 상기 촉매계에서 지지체의 종류에 따른 효과를 실험하기 위하여 지지체의 종류를 TiO_2, ZrO_2, MgO, Al_2O_3로 변경하면서 제조한 촉매의 분석결과를 표 9에 나타내었다. 표에서 촉매활성금속의 담지량은 2wt%로 고정하였으며, 수열처리는 750℃에서 25 시간 동안 10% H_2O의 포함한 공기 흐름 하에서 실시하였다.

[146] [표9]

Catalyst	As-made dispersion (%)	As-made size (nm)	HT dispersion (%)	HT size (nm)
Pd/CeO_2	59.1	1.5	97.8	0.9
Pd/TiO_2	30.6	2.9	74.4	1.2
Pd/ZrO_2	31.7	2.8	6.8	13.1
Pd/MgO	19.7	4.5	6.0	14.7
Pd/Al_2O_3	26.1	3.4	1.6	55.5

[147] 지지체를 CeO_2로 한 경우가 수열처리 후 Pd 금속 재분산 효과가 가장 크게 나타났으며, TiO_2를 지지체로 한 경우 역시 수열처리 후 Pd 금속이 재분산된 것으로 나타난다. 그러나 ZrO_2, MgO, Al_2O_3를 지지체로 사용한 경우에는 오히려 수열처리 후 Pd 금속 입자 크기가 증가한 것으로 나타나 수열처리가 악영향을 보였다.

[148] CeO_2와 TiO_2는 Pd과 매우 강한 interaction을 가지는 것으로 알려져 있는 것이므로 수열처리에 의한 활성금속의 재분산에는 강한 금속-지지체간 상호작용(Strong Metal-Support Interaction)이 필요한 것으로 보인다.

[149] 촉매활성금속의 종류에 따른 효과를 실험하기 위하여 지지체로 CeO_2를 사용하고 촉매활성금속의 종류를 Pd외에 Rh, Pt, Ru, Ir, Au, Cu, Co, Ni 등으로 대체하여 제조한 촉매의 분석결과를 표 10에 나타내었다. 표에서 촉매활성금속의 담지량은 2wt%로 고정하였다.

[150] [표10]

Catalyst	As-made dispersion (%)	As-made size (nm)	HT dispersion (%)	HT size (nm)
Pd/CeO_2	59.1	1.5	97.8	0.9
Rh/CeO_2	38.7	2.3	89.7	1.0
Pt/CeO_2	35.5	2.5	73.3	1.2
Ru/CeO_2	42.2	2.1	56.4	1.6
Ir/CeO_2	32.9	2.7	5.5	15.9
Au/CeO_2	≥ 100	≤ 0.9	3.7	23.6
Cu/CeO_2	21.1	4.2	2.7	32.0
Co/CeO_2	17.4	5.1	2.0	43.5
Ni/CeO_2	26.9	3.3	1.7	52.7

[151] 표에서 확인되듯이 촉매활성금속이 Pd, Rh, Pt, Ru인 경우에는 수열처리에 의한 재분산 효과를 확인할 수 있었으나, Ir, Au, Cu, Co, Ni의 경우에는 수열처리후 오히려 금속입자의 크기가 증가한 것으로 나타난다.

[152] 수열처리 동안에 금속종들은 금속산화물 혹은 금속수산화물로 전환되며, 또한 다량의 수산기가 CeO_2의 표면에 생성된다. 상기 수열처리 동안 금속이 재분산되려면, 금속수산화물(M-OH)의 이동도(mobility)가 금속자체 혹은 금속산화물 보다 커야 하며, 수산기가 형성된 CeO_2와의 상호작용이 표면이 깨끗한 CeO_2과의 상호작용보다 커야하는 것으로 예상된다. 이러한 가정이 상기 Pd, Rh, Pt, Ru 의 경우에 잘 부합되며, 이로 인해 수열처리 후 금속이 재분산된 것으로 여겨진다.

[153] 도 25에는 표 10에서와 같이 제조된 Pd, Rh, Pt, Ru 금속을 CeO_2에 담지하여 제조한 촉매의 수열처리 전과 후의 CO 산화반응 결과이다. 상기 Pd, Rh, Pt, Ru 는 모두 수열처리 후 CO 산화반응에 대한 활성이 증가되었으며 산화활성은 Pd > Pt > Rh > Ru 의 순으로 나타났다.

[154] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[155] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로

해석되어야 한다.

산업상 이용가능성

[156] 본 발명은 산화물 지지체에 금속 나노입자가 담지된 형태의 산화반응용 촉매에 대한 것으로, 안정성이 높은 촉매를 제공하며, 또한 상기 촉매 안정성을 높이기 위한 방법을 제시한다. 본 발명에 따라 제조된 촉매는 실제 자동차 배기 환경인 고온 다습한 환경에서도 산화반응 활성을 오랫동안 유지될 수 있으므로 효과적인 자동차 배기가스 정화용 촉매에 사용될 수 있기 때문에 산업상 이용가능성이 있다.

청구범위

[청구항 1] 지지체; 및 상기 지지체에 지지된 촉매활성금속을 포함하는 일산화탄소 산화용 촉매로서,
상기 일산화탄소 산화용 촉매는 수열처리 (hydrothermal treatment)된 것인, 일산화탄소 산화용 촉매.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 지지체는 희토류 금속산화물, 티타니아 중에서 선택된 1 종이상을 포함하는 것인 일산화탄소 산화용 촉매

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 촉매활성금속은 Pt, Rh, Pt, Ru 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 일산화탄소 산화용 촉매

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 촉매활성금속의 함량은 0.2 wt% 내지 5.0 wt% 인 것인 일산화탄소 산화용 촉매.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 수열처리는 300~850℃ 의 온도 및 3~15%의 H_2O를 함유하는 공기 중에서 수행되는 단계를 포함하는 것인, 일산화탄소 산화용 촉매.

[청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 수열처리는 1 ~ 50 시간 동안 수행되는 것인, 일산화탄소 산화용 촉매.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 지지체는 CeO_2 포함하고, 촉매활성금속은 Pd을 포함하는 것인 일산화탄소 산화용 촉매.

[청구항 8] 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 일산화탄소 산화용 촉매를 포함하며, 자동차 내연기관 엔진 후단에 위치되는, 자동차 배기가스 정화 장치.

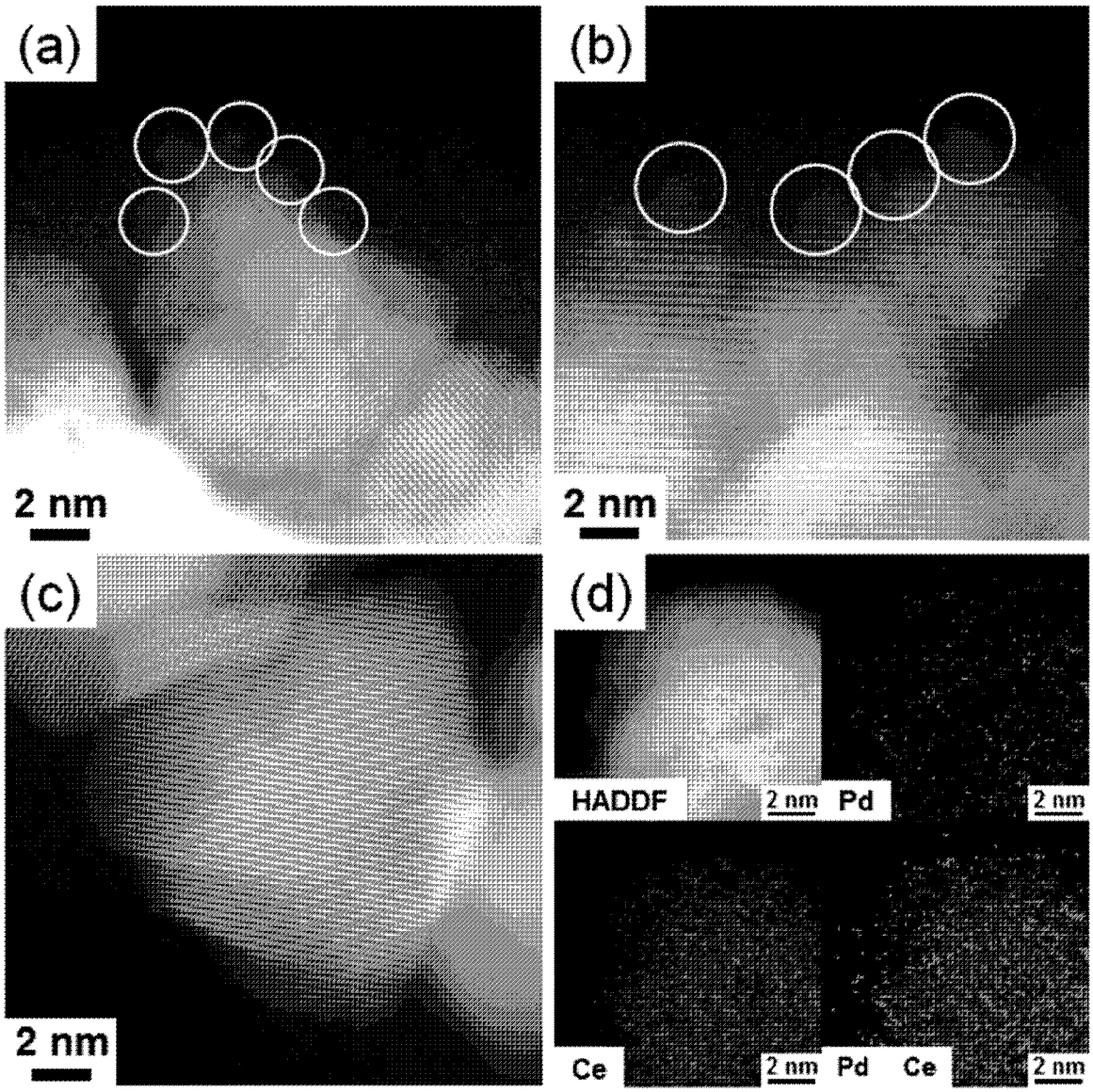
[청구항 9] 희토류 금속산화물, 티타니아 중에서 선택된 1 종이상을 포함하는 지지체를 형성하는 단계;
상기 지지체 상에 촉매활성금속 나노입자가 담지된 일산화탄소 산화용 촉매를 형성하는 단계; 및
상기 일산화탄소 산화용 촉매를 수열처리 하는 단계를 포함하는, 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법.

[청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 지지체는 CeO_2를 포함하고, 촉매활성금속은 Pd을 포함하는 것인 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법.

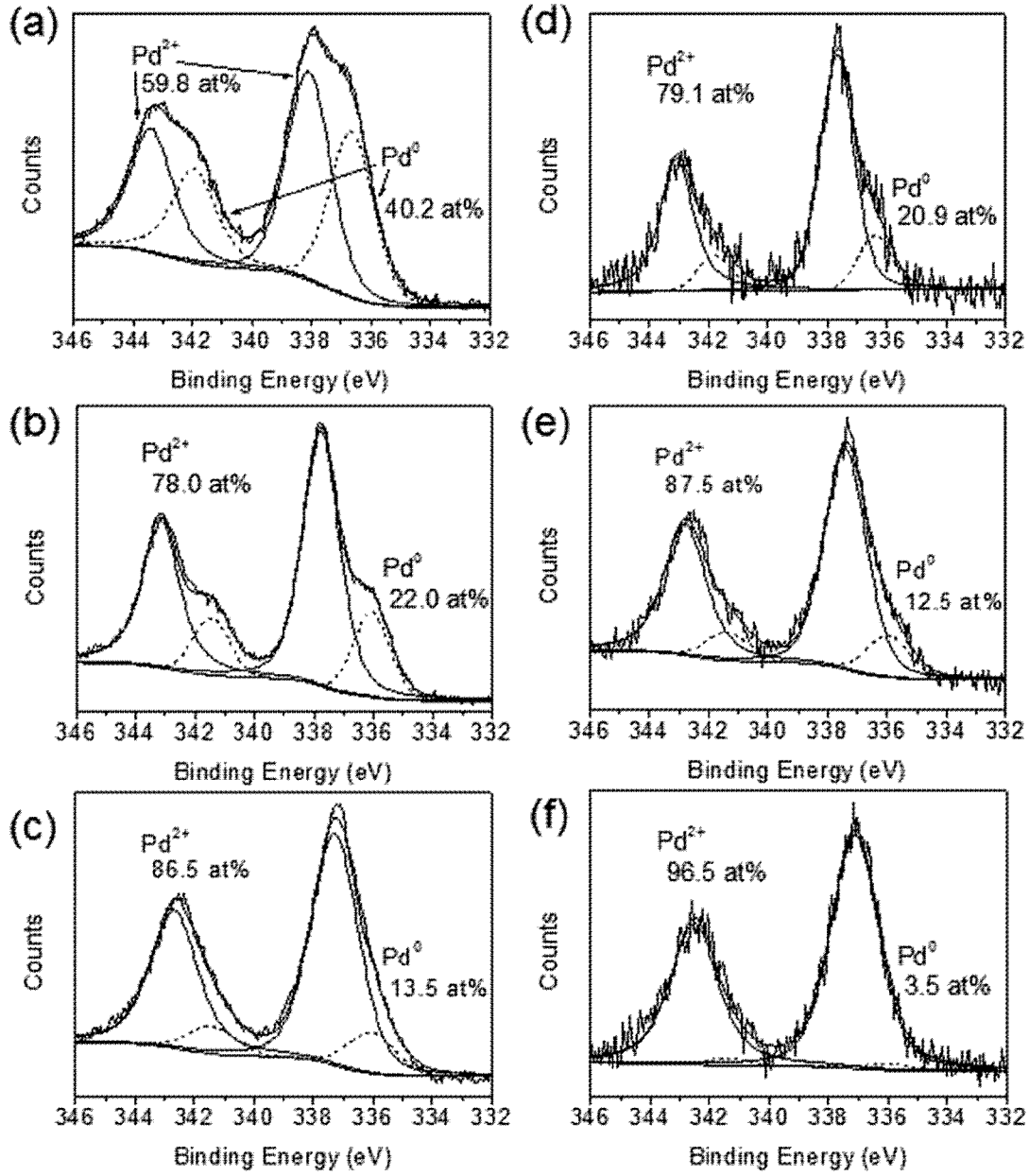
[청구항 11] 제 9 항에 있어서,
상기 수열처리는 300~850℃ 의 온도 및 3~15%의 H_2O를 함유하는 공기 중에서 수행되는 단계를 포함하는 것인 일산화탄소 산화용 촉매의 제조

방법.

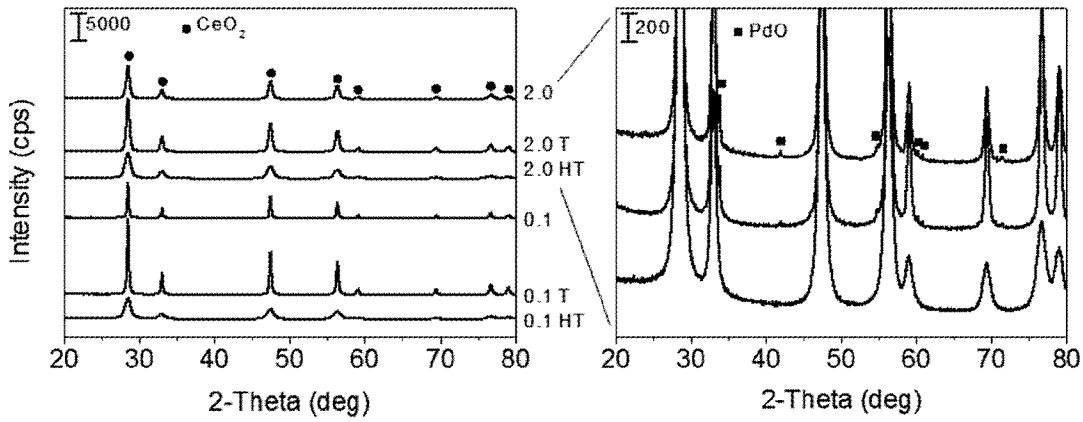
[도1]



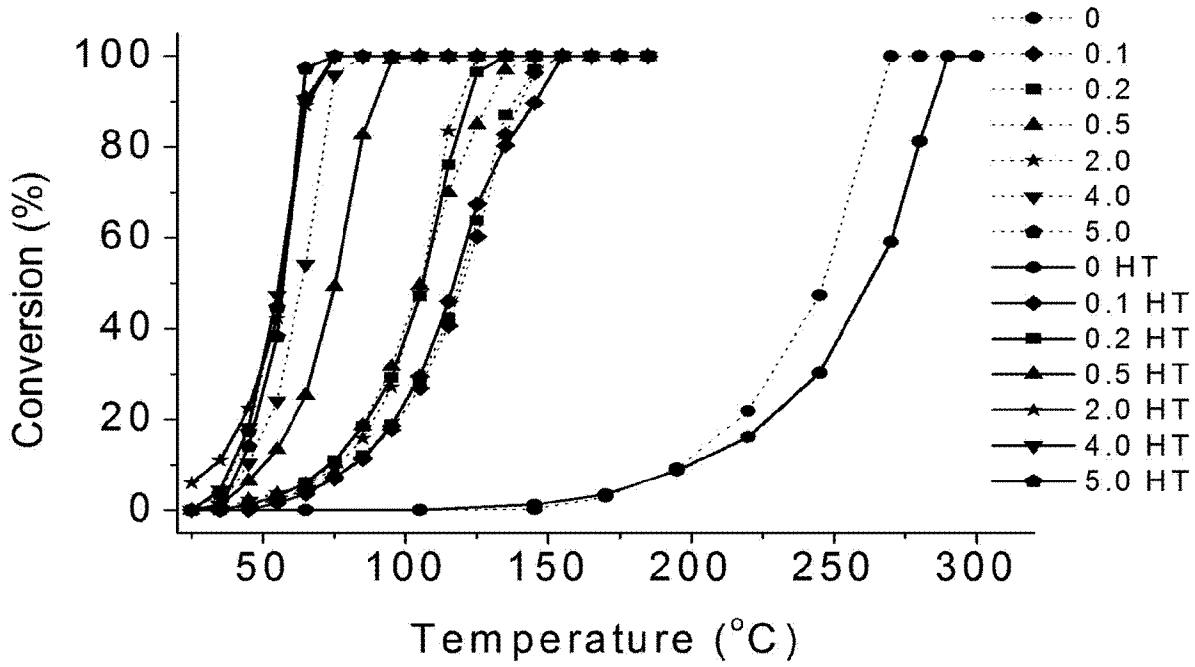
[도2]


(a)
Pd2+
59.8 at%
Pd0
40.2 at%
Counts
346 344 342 340 338 336 334 332
Binding Energy (eV)
(d)
Pd2+
79.1 at%
Pd0
20.9 at%
Counts
346 344 342 340 338 336 334 332
Binding Energy (eV)
(b)
Pd2+
78.0 at%
Pd0
22.0 at%
Counts
346 344 342 340 338 336 334 332
Binding Energy (eV)
(e)
Pd2+
87.5 at%
Pd0
12.5 at%
Counts
346 344 342 340 338 336 334 332
Binding Energy (eV)
(c)
Pd2+
86.5 at%
Pd0
13.5 at%
Counts
346 344 342 340 338 336 334 332
Binding Energy (eV)
(f)
Pd2+
96.5 at%
Pd0
3.5 at%
Counts
346 344 342 340 338 336 334 332
Binding Energy (eV)

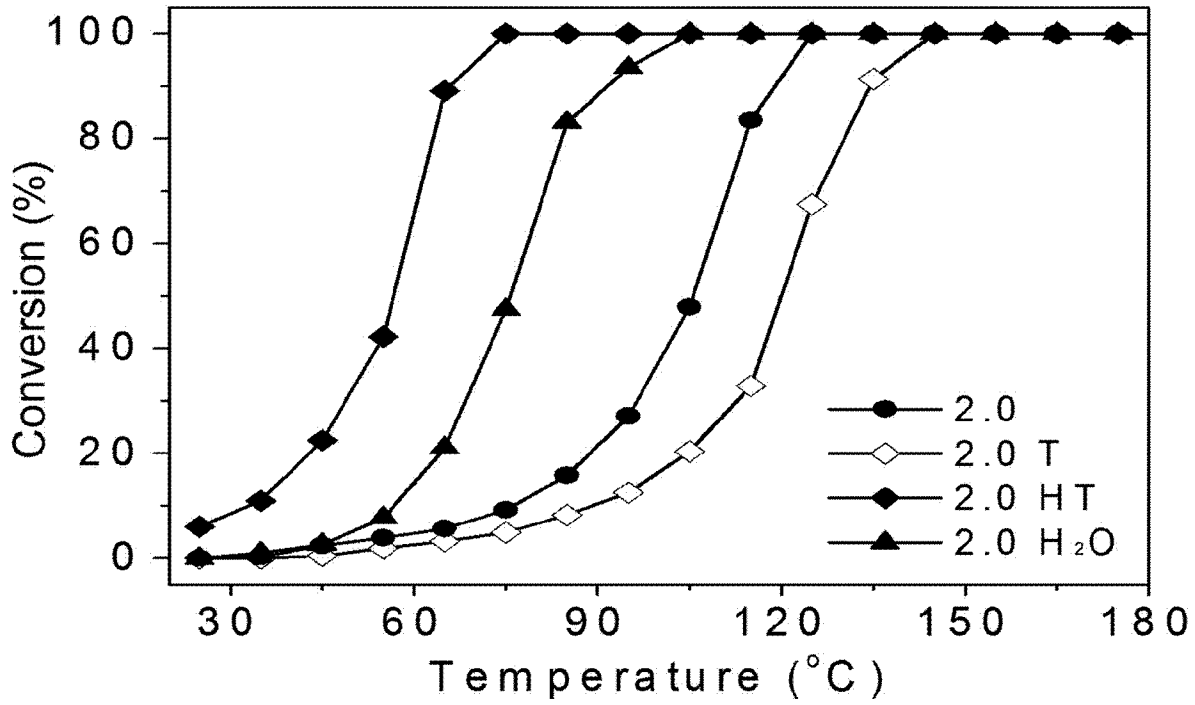
[도3]


I5000
CeO2
2.0
2.0 T
2.0 HT
0.1
0.1 T
0.1 HT
Intensity (cps)
20 30 40 50 60 70 80
2-Theta (deg)
I200
PdO
20 30 40 50 60 70 80
2-Theta (deg)

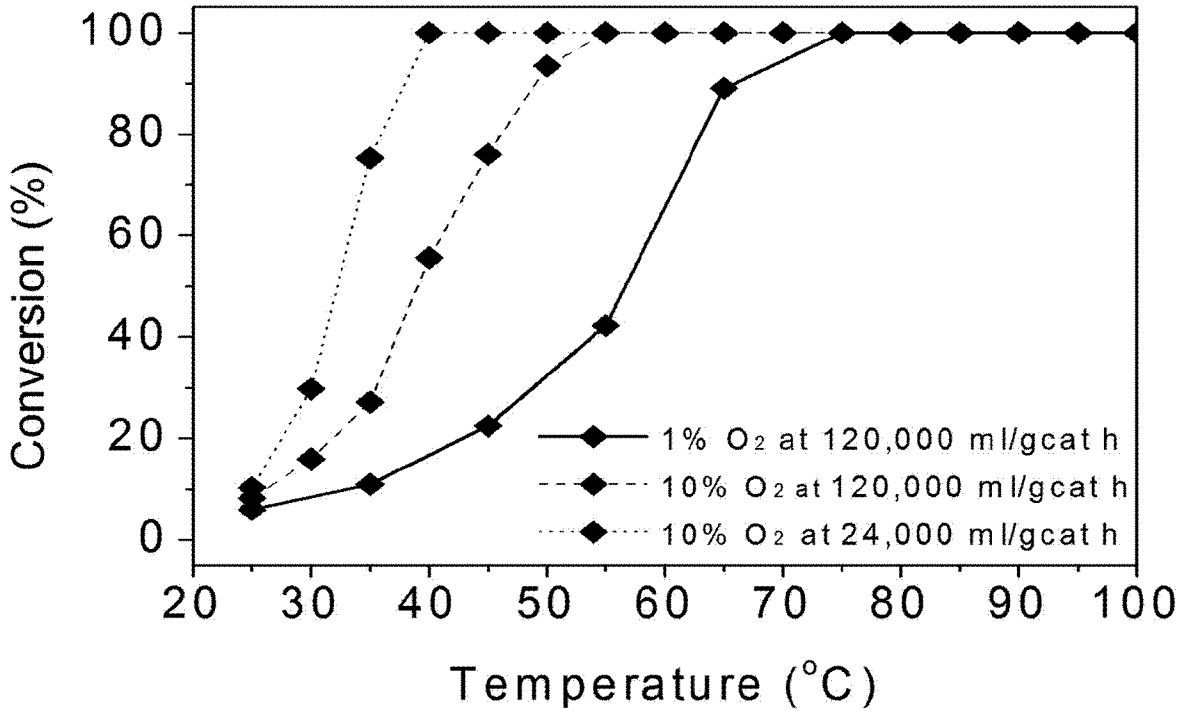
[도4]


Conversion (%)
Temperature (°C)
0
0.1
0.2
0.5
2.0
4.0
5.0
0 HT
0.1 HT
0.2 HT
0.5 HT
2.0 HT
4.0 HT
5.0 HT

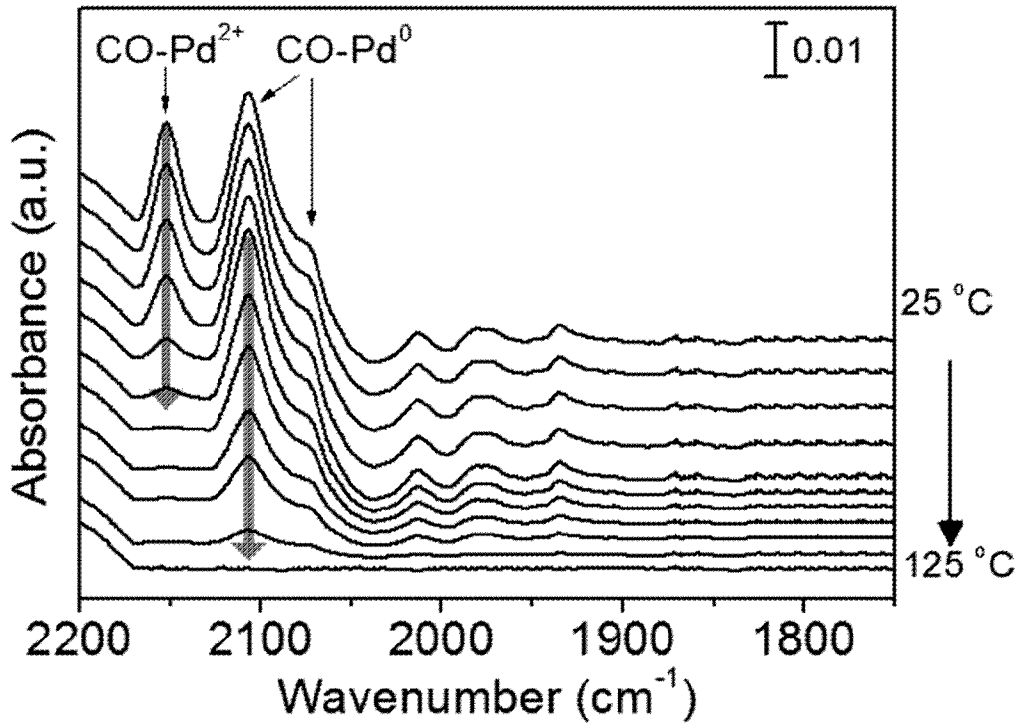
[도5]


Conversion (%)
Temperature (°C)
2.0
2.0 T
2.0 HT
2.0 H2O

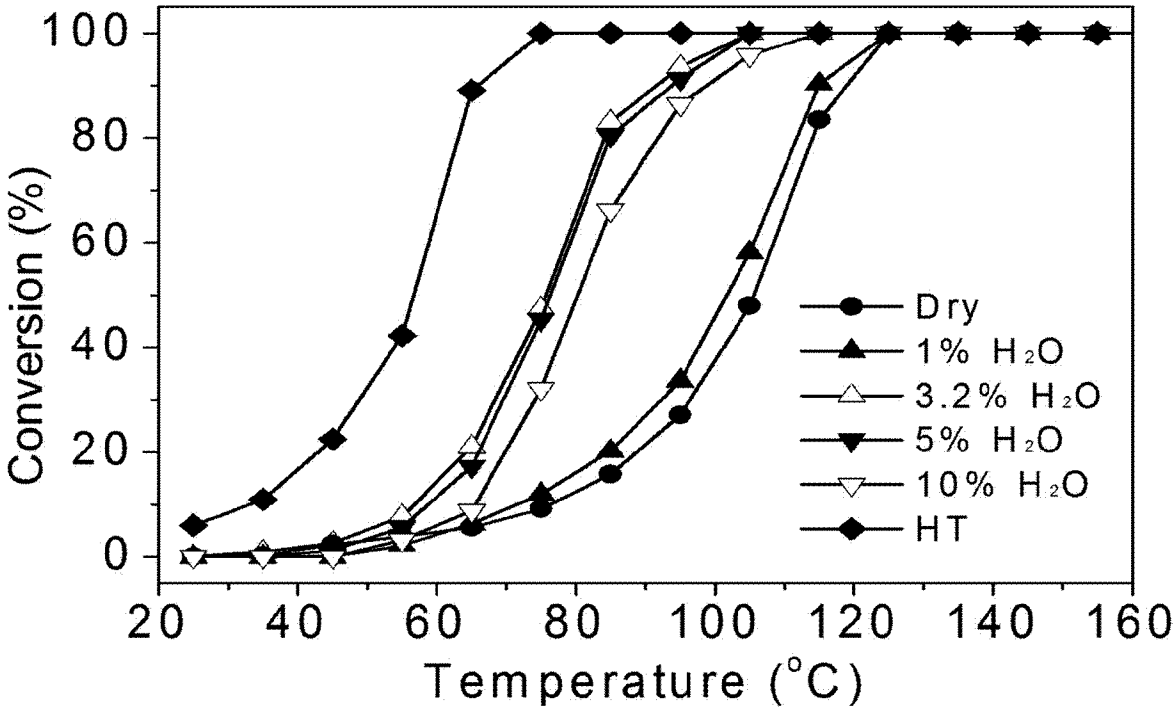
[도6]


Conversion (%)
Temperature (°C)
1% O2 at 120,000 ml/gcat h
10% O2 at 120,000 ml/gcat h
10% O2 at 24,000 ml/gcat h

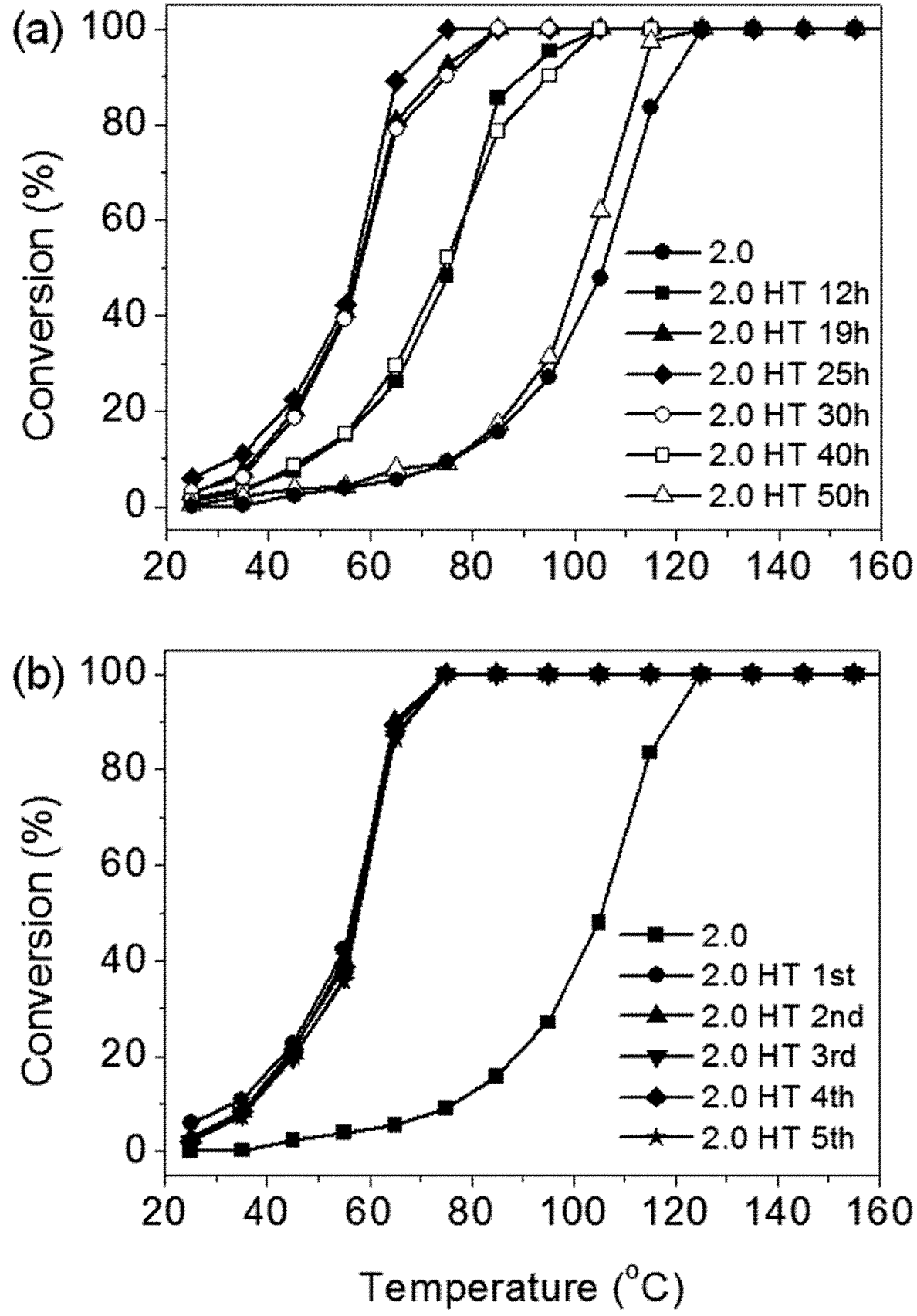
[도7]


CO-Pd2+
CO-Pd0
0.01
Absorbance (a.u.)
25 °C
125 °C
Wavenumber (cm-1)

[도8]

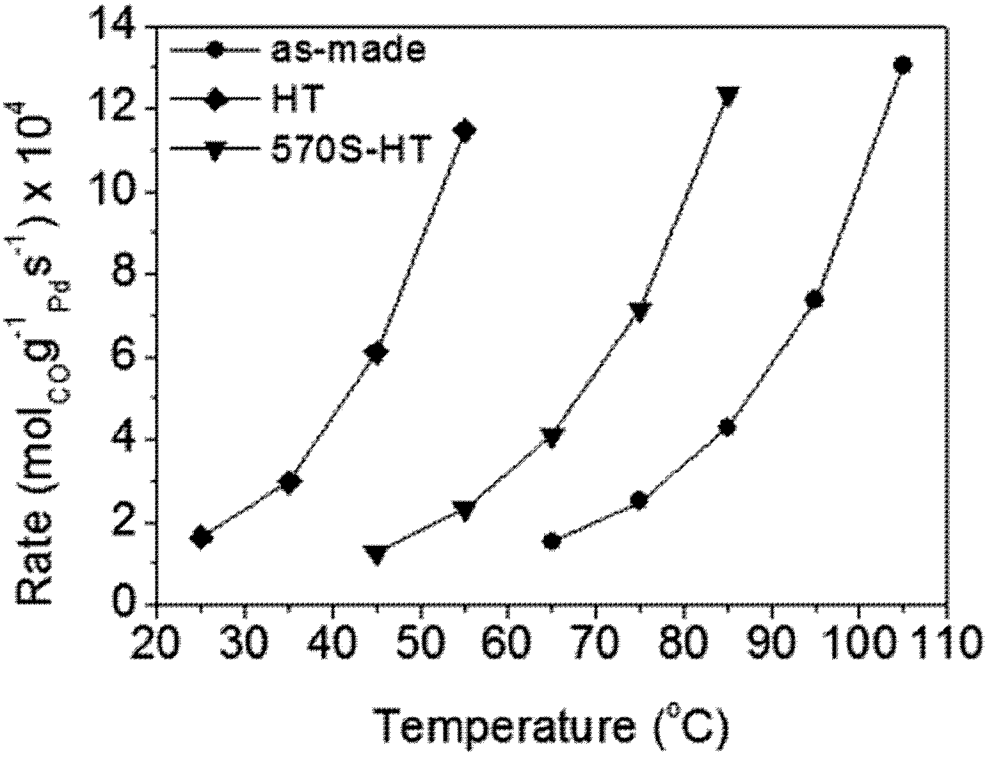


[도9]

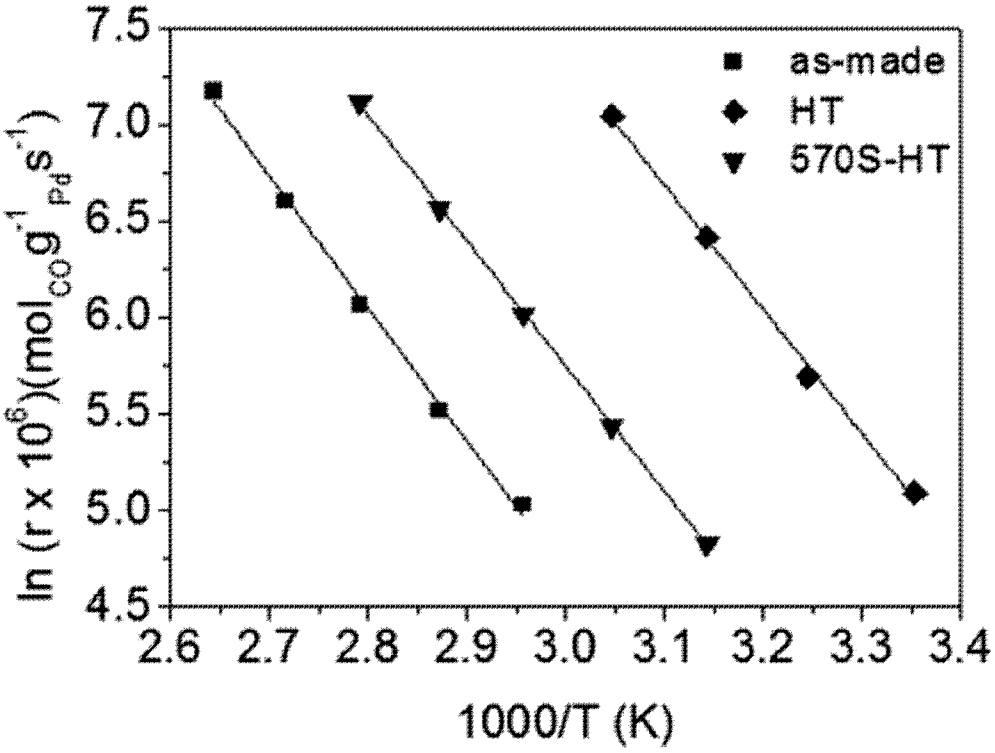

(a)
Conversion (%)
0
20
40
60
80
100
20
40
60
80
100
120
140
160
2.0
2.0 HT 12h
2.0 HT 19h
2.0 HT 25h
2.0 HT 30h
2.0 HT 40h
2.0 HT 50h
(b)
Conversion (%)
0
20
40
60
80
100
20
40
60
80
100
120
140
160
2.0
2.0 HT 1st
2.0 HT 2nd
2.0 HT 3rd
2.0 HT 4th
2.0 HT 5th
Temperature (°C)

[도10]

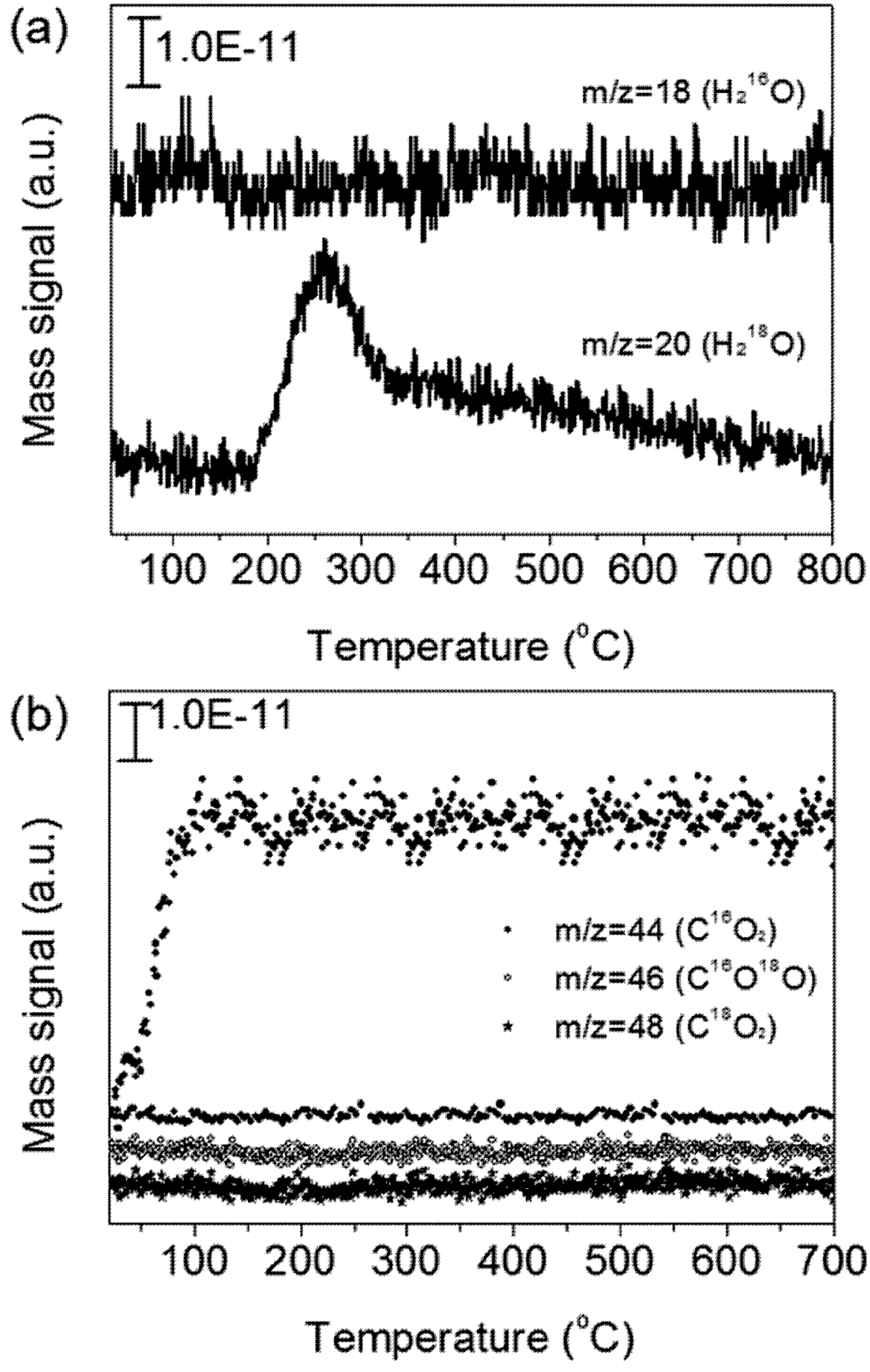
(a)


as-made
HT
570S-HT
Rate (mol$_{CO}$g$^{-1}_{Pd}$s^{-1}) x 10^4
Temperature (°C)
0
2
4
6
8
10
12
14
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110

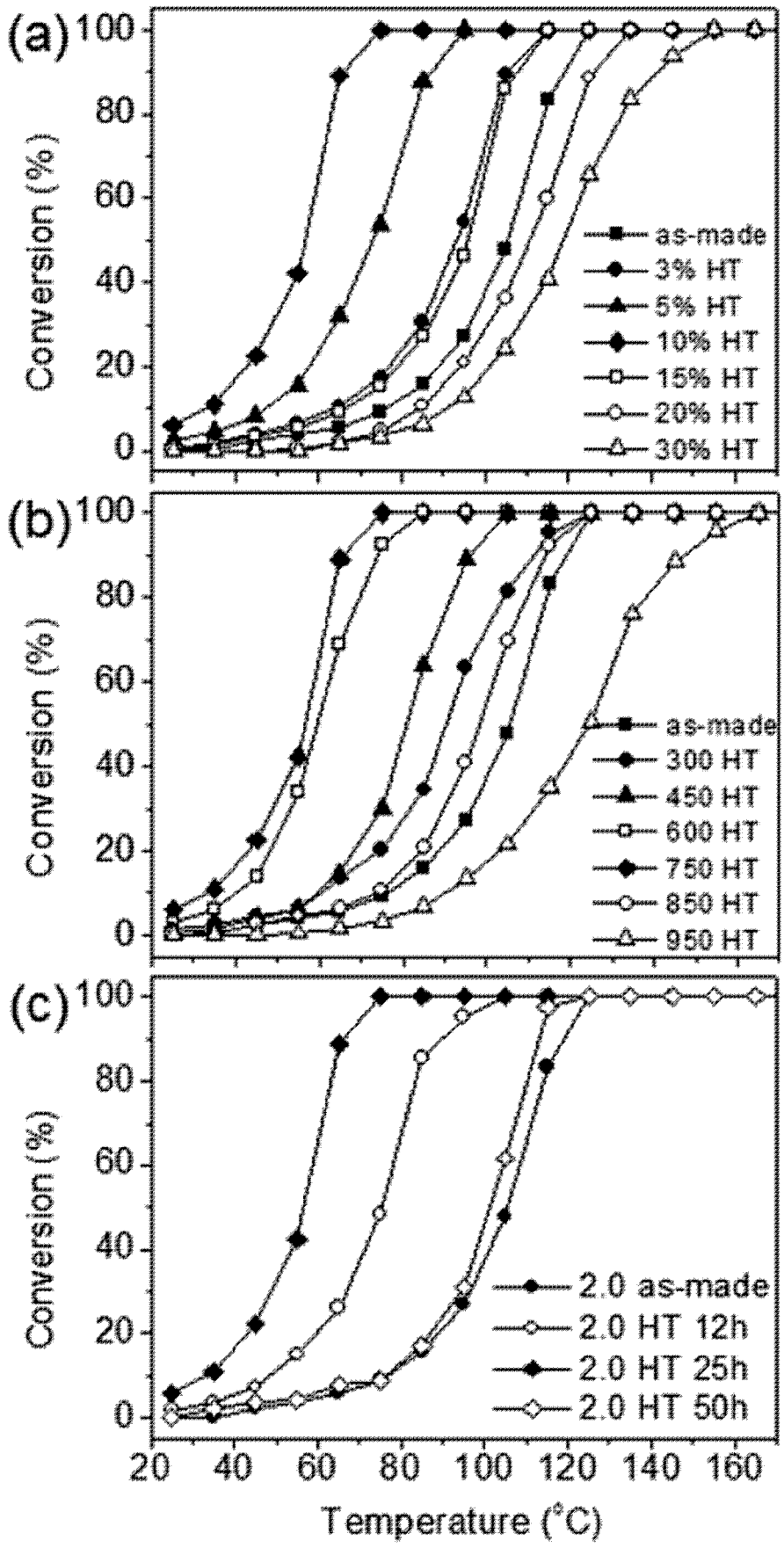
(b)


as-made
HT
570S-HT
ln (r x 10^6)(mol$_{CO}$g$^{-1}_{Pd}$s^{-1})
1000/T (K)
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
2.6
2.7
2.8
2.9
3.0
3.1
3.2
3.3
3.4

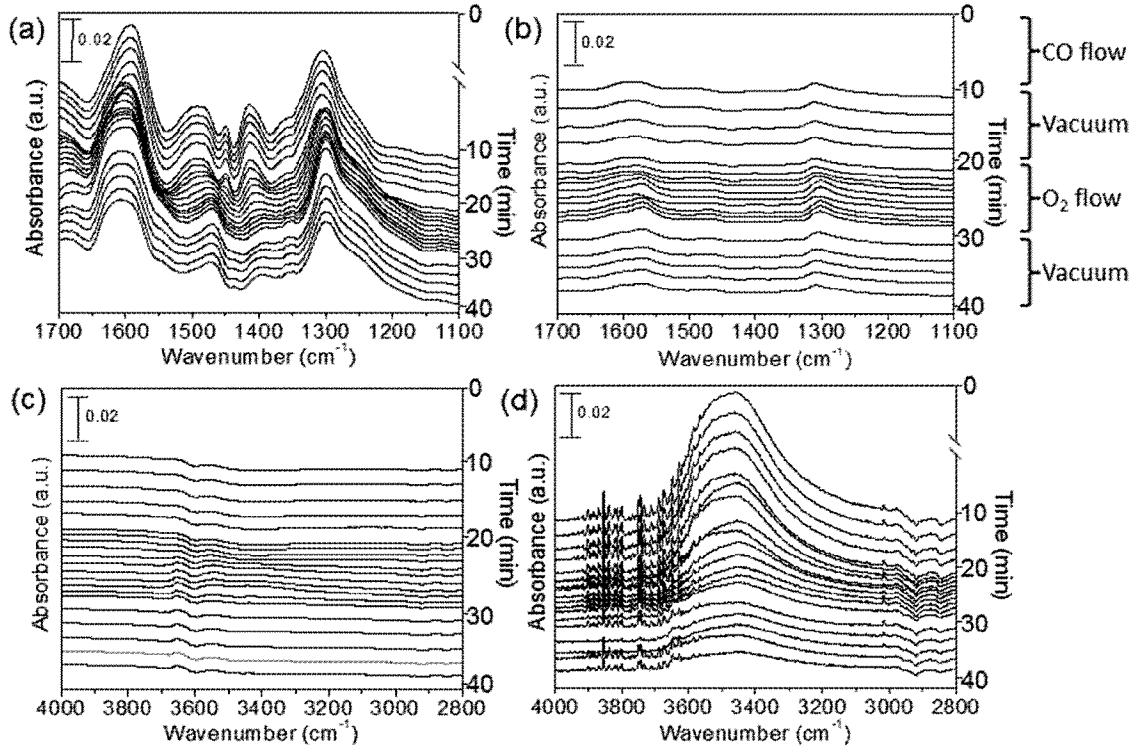
[도11]


(a)
1.0E-11
m/z=18 ($H_2{}^{16}O$)
m/z=20 ($H_2{}^{18}O$)
Mass signal (a.u.)
100 200 300 400 500 600 700 800
Temperature (^{o}C)
(b)
1.0E-11
m/z=44 ($C^{16}O_2$)
m/z=46 ($C^{16}O^{18}O$)
m/z=48 ($C^{18}O_2$)
Mass signal (a.u.)
100 200 300 400 500 600 700
Temperature (^{o}C)

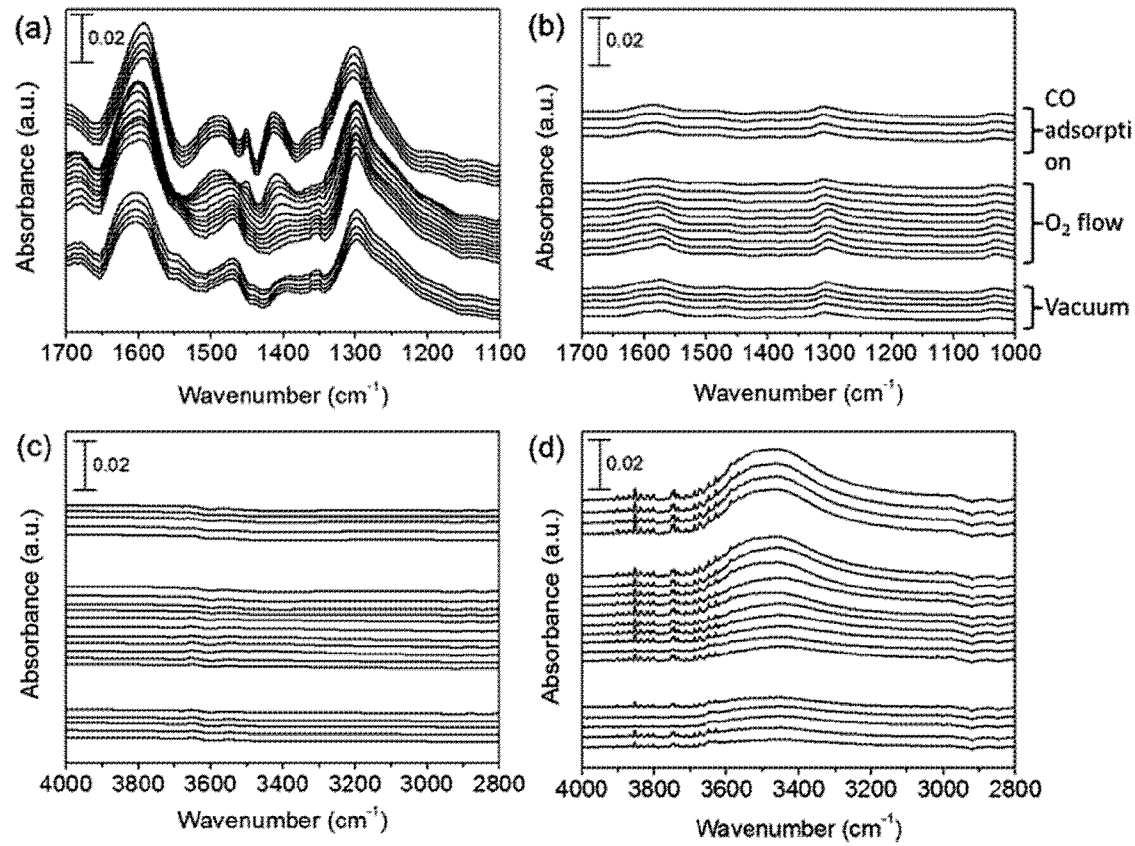
[도12]


(a)
Conversion (%)
as-made
3% HT
5% HT
10% HT
15% HT
20% HT
30% HT
(b)
Conversion (%)
as-made
300 HT
450 HT
600 HT
750 HT
850 HT
950 HT
(c)
Conversion (%)
2.0 as-made
2.0 HT 12h
2.0 HT 25h
2.0 HT 50h
Temperature (°C)

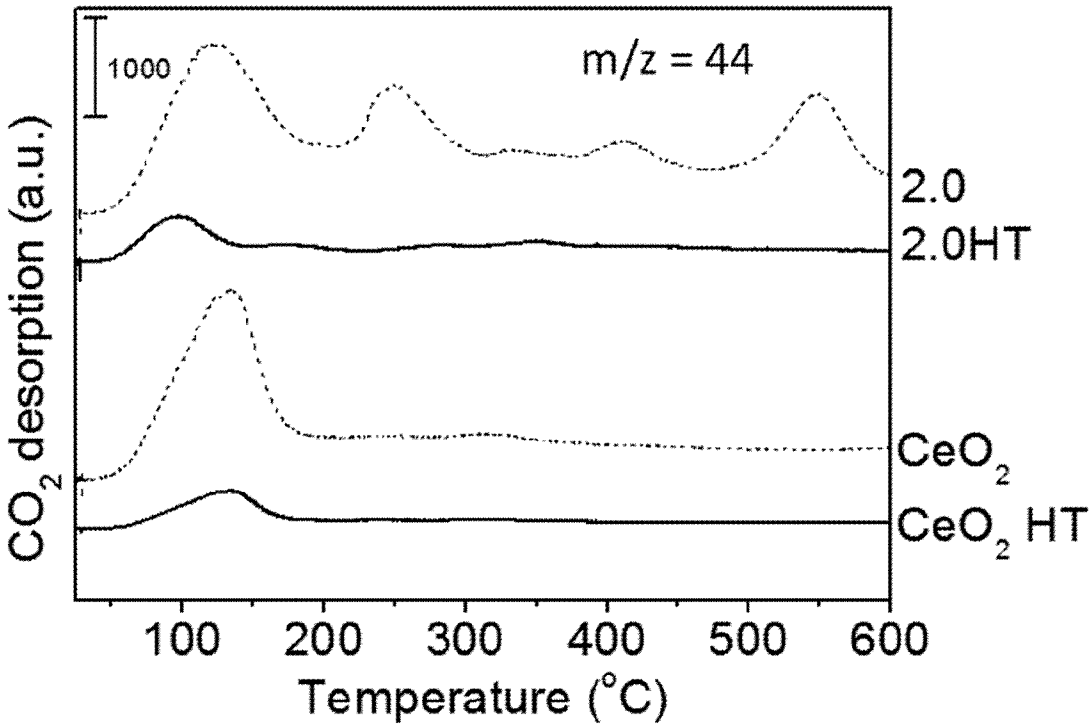
[도13]


(a)
(b)
(c)
(d)
0.02
Absorbance (a.u.)
Time (min)
Wavenumber (cm-1)
CO flow
Vacuum
O2 flow
Vacuum

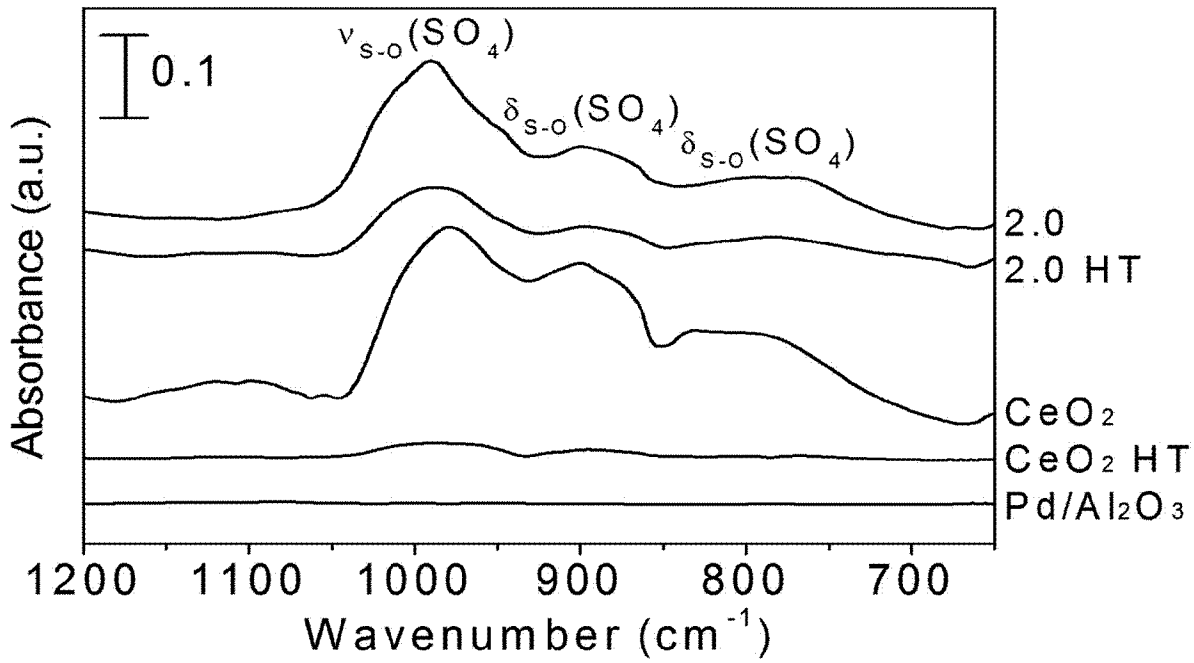
[도14]


(a)
(b)
(c)
(d)
0.02
Absorbance (a.u.)
Wavenumber (cm-1)
CO adsorption
O2 flow
Vacuum

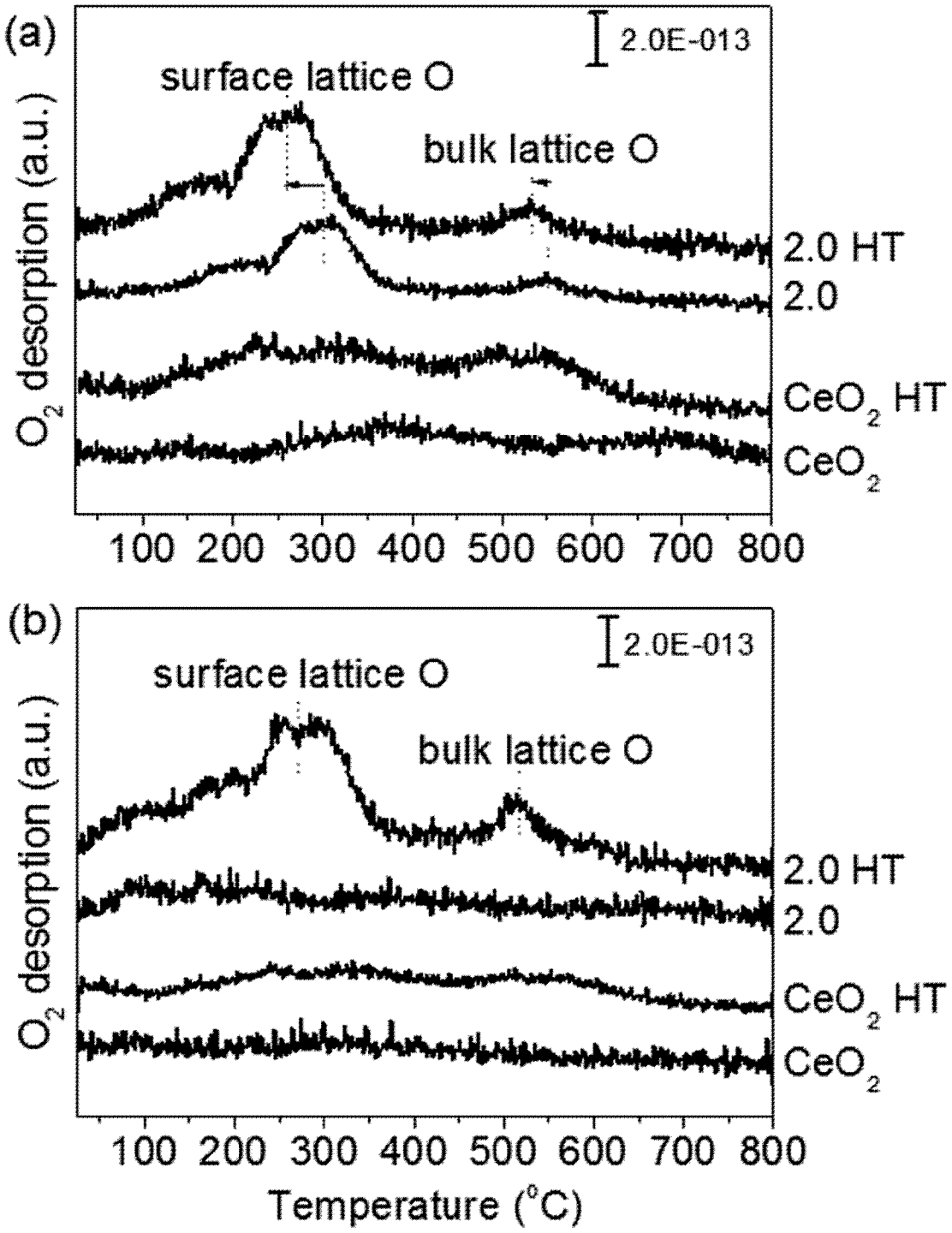
[도15]


1000
m/z = 44
2.0
2.0HT
CeO2
CeO2 HT
CO2 desorption (a.u.)
100
200
300
400
500
600
Temperature (°C)

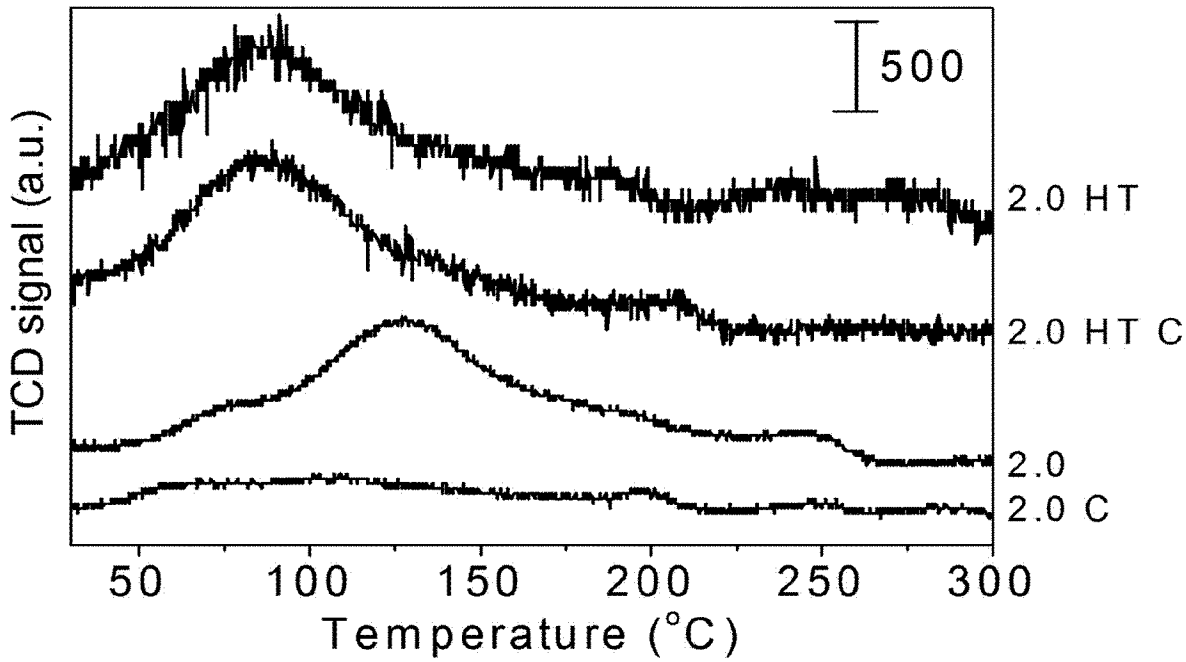
[도16]


0.1
νS-O(SO4)
δS-O(SO4)
δS-O(SO4)
2.0
2.0 HT
CeO2
CeO2 HT
Pd/Al2O3
Absorbance (a.u.)
1200
1100
1000
900
800
700
Wavenumber (cm-1)

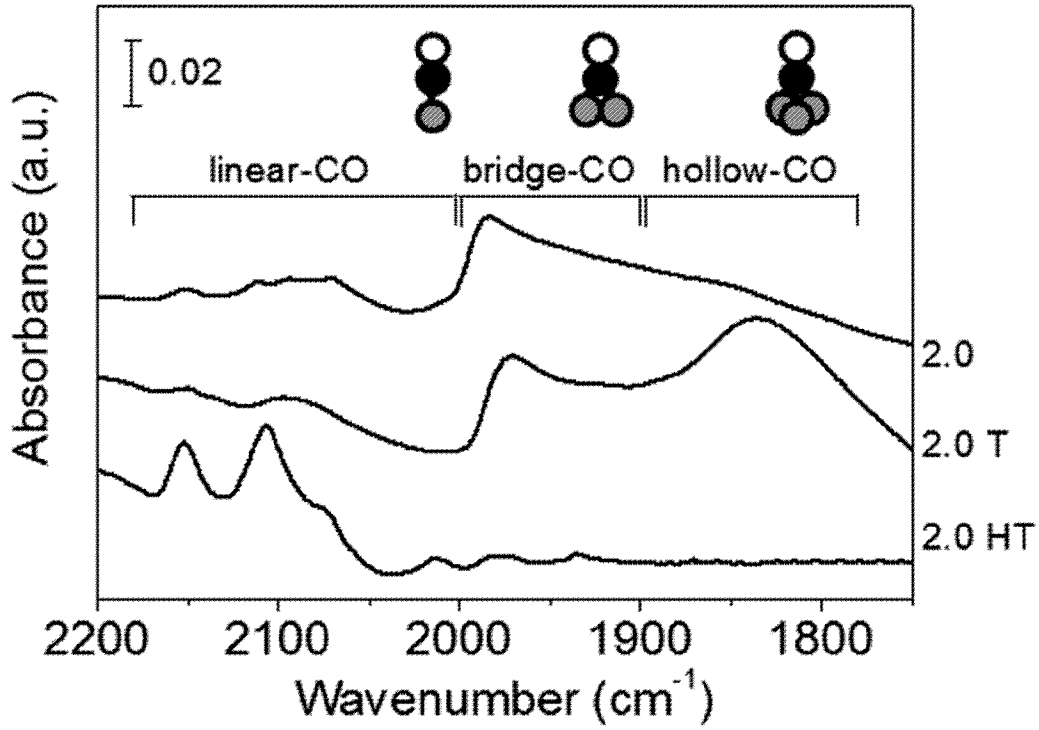
[도17]


(a)
2.0E-013
surface lattice O
bulk lattice O
2.0 HT
2.0
CeO2 HT
CeO2
O2 desorption (a.u.)
100 200 300 400 500 600 700 800
(b)
2.0E-013
surface lattice O
bulk lattice O
2.0 HT
2.0
CeO2 HT
CeO2
O2 desorption (a.u.)
100 200 300 400 500 600 700 800
Temperature (°C)

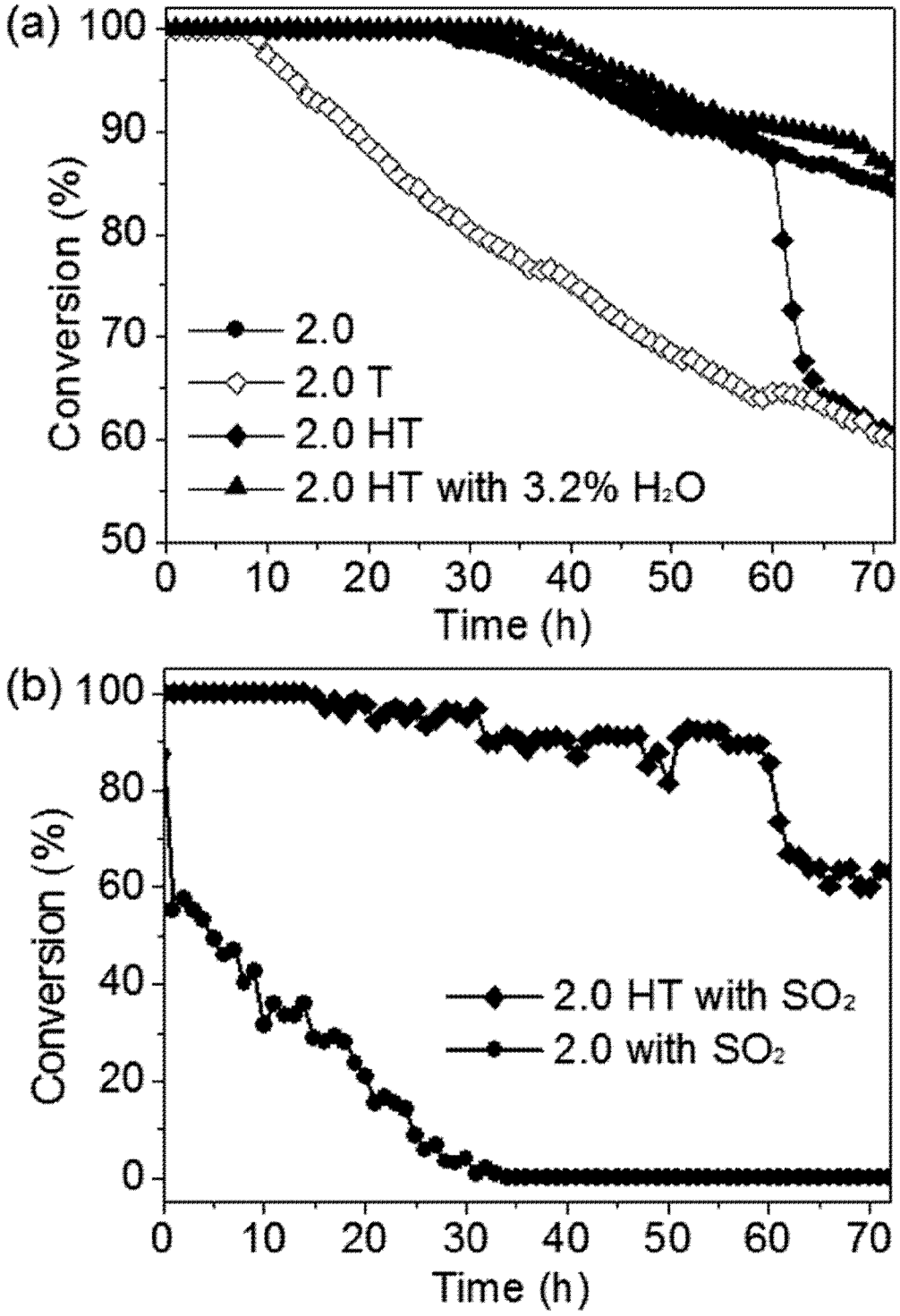
[도18]


500
TCD signal (a.u.)
2.0 HT
2.0 HT C
2.0
2.0 C
50
100
150
200
250
300
Temperature (°C)

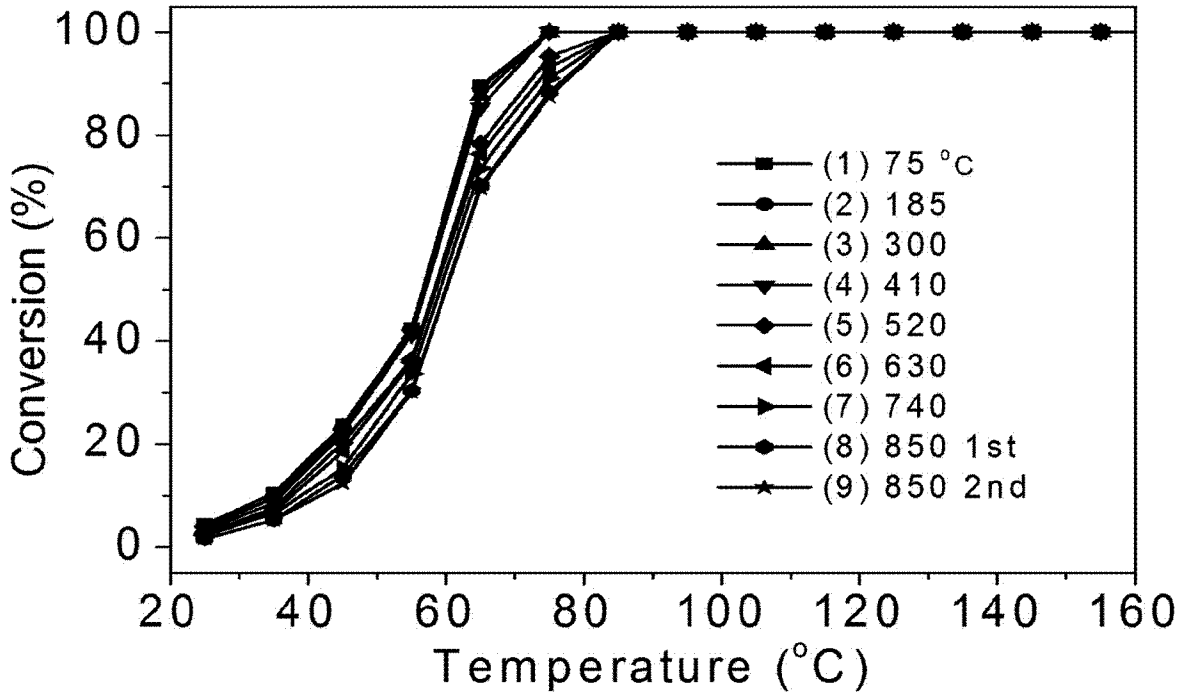
[도19]


0.02
linear-CO
bridge-CO
hollow-CO
Absorbance (a.u.)
2.0
2.0 T
2.0 HT
2200
2100
2000
1900
1800
Wavenumber (cm-1)

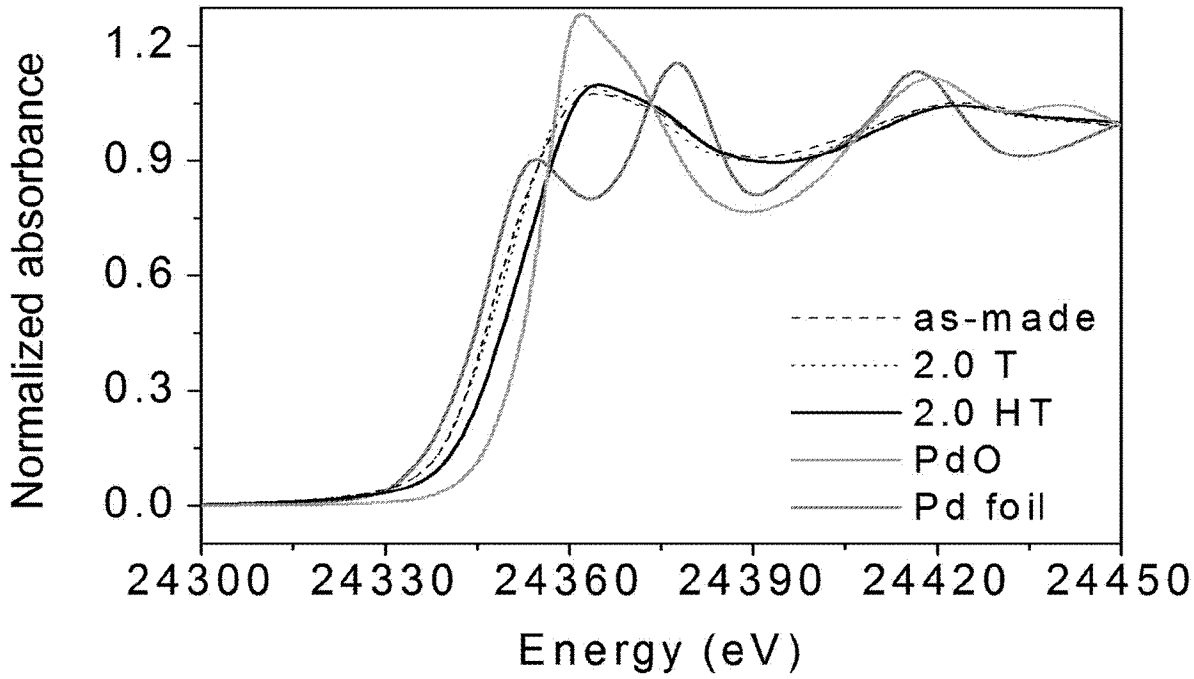
[도20]


(a)
Conversion (%)
Time (h)
2.0
2.0 T
2.0 HT
2.0 HT with 3.2% H₂O
(b)
Conversion (%)
Time (h)
2.0 HT with SO₂
2.0 with SO₂

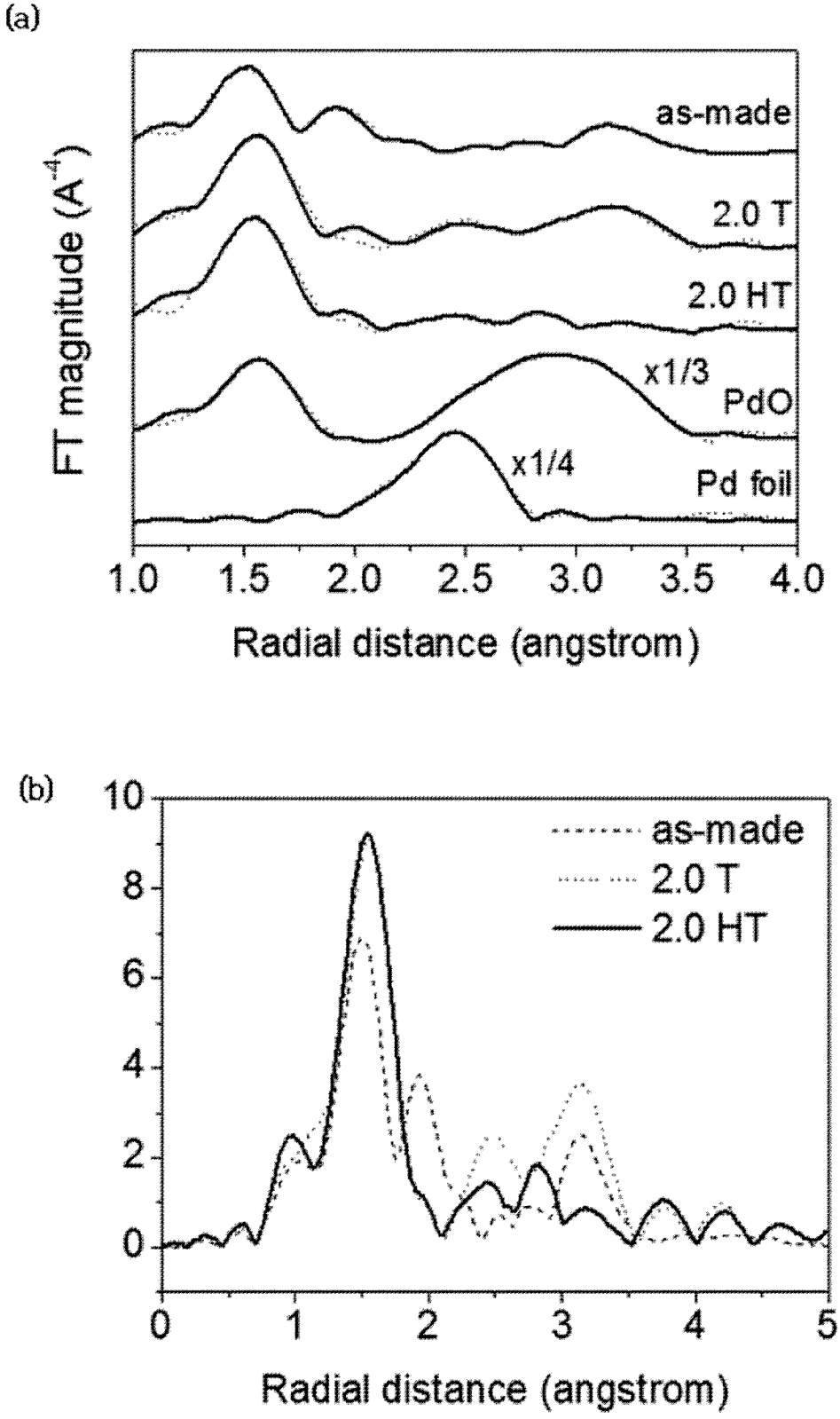
[도21]


Conversion (%)
Temperature (°C)
(1) 75 °C
(2) 185
(3) 300
(4) 410
(5) 520
(6) 630
(7) 740
(8) 850 1st
(9) 850 2nd

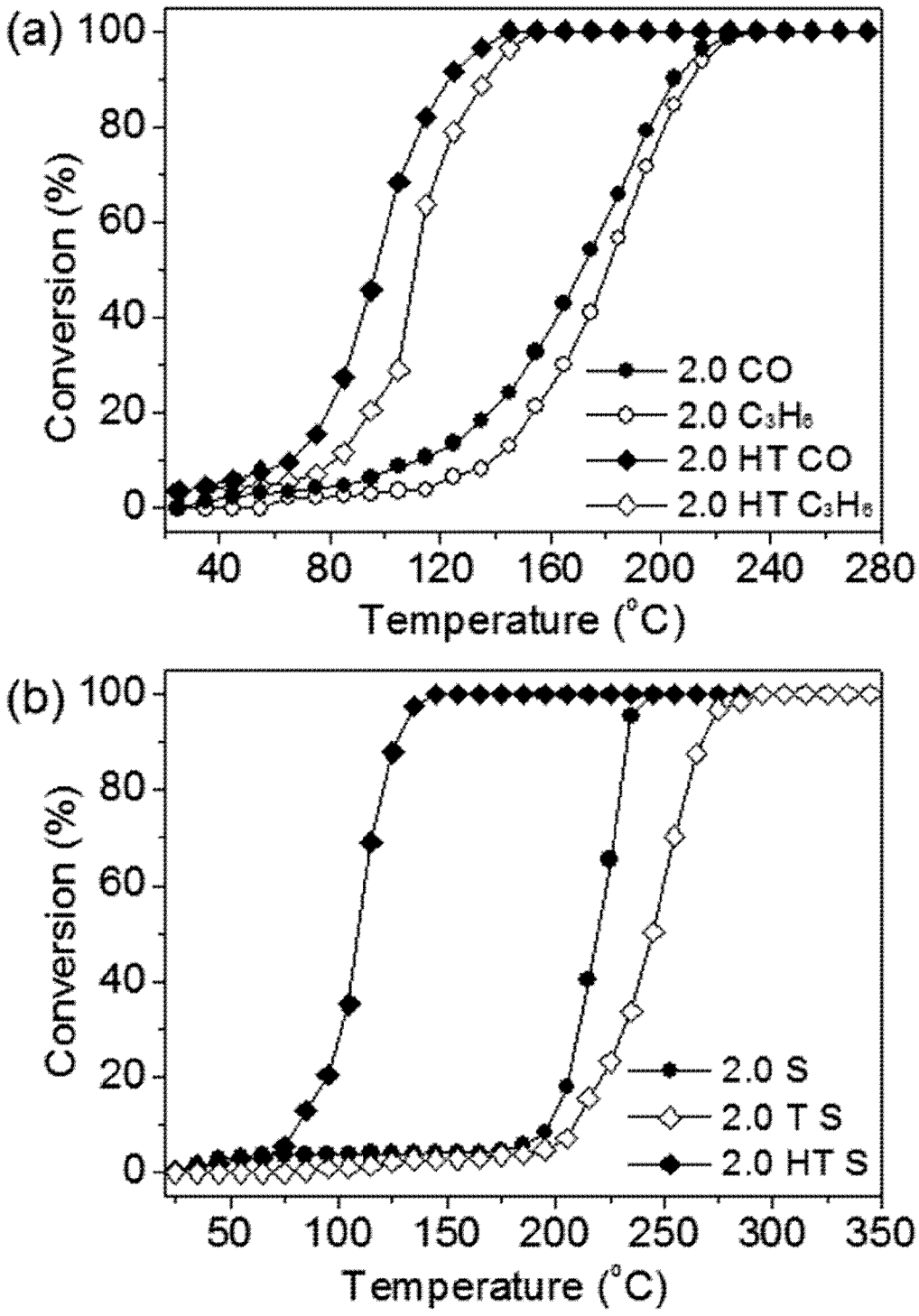
[도22]


Normalized absorbance
Energy (eV)
as-made
2.0 T
2.0 HT
PdO
Pd foil

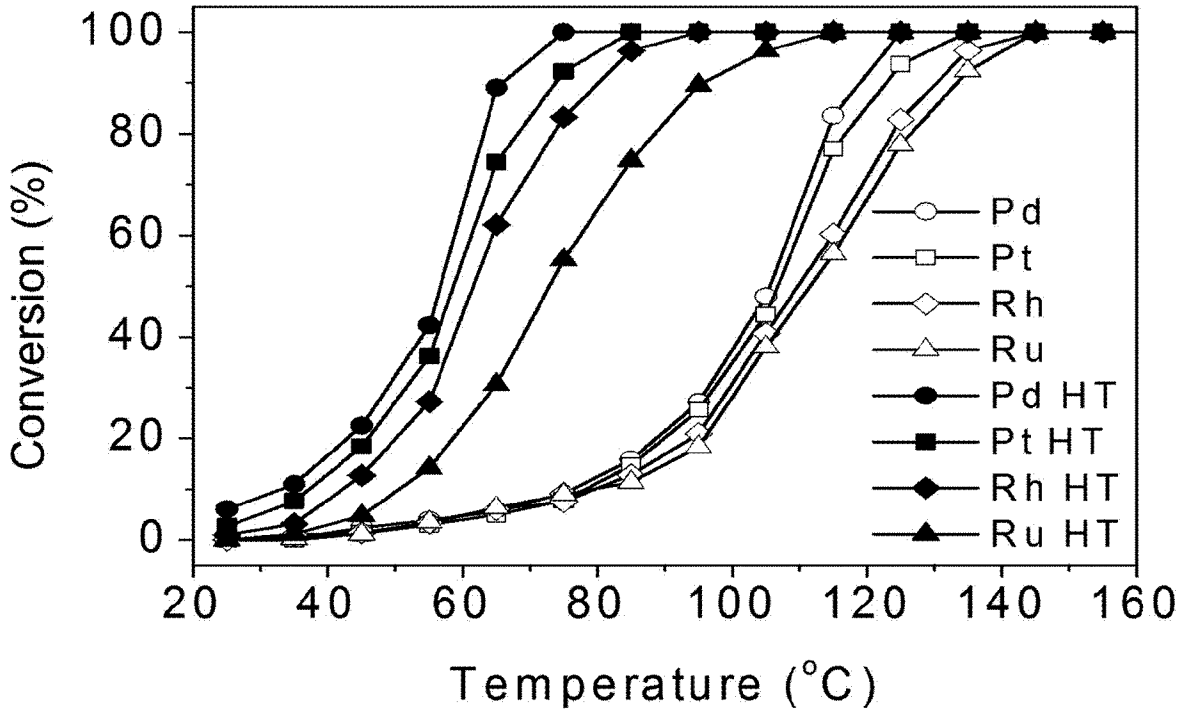
[도23]


(a)
FT magnitude (A^{-4})
as-made
2.0 T
2.0 HT
x1/3
PdO
x1/4
Pd foil
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
Radial distance (angstrom)
(b)
10
8
6
4
2
0
as-made
2.0 T
2.0 HT
0
1
2
3
4
5
Radial distance (angstrom)

[도24]


(a)
Conversion (%)
Temperature (°C)
2.0 CO
2.0 C3H6
2.0 HT CO
2.0 HT C3H6
(b)
Conversion (%)
Temperature (°C)
2.0 S
2.0 T S
2.0 HT S

[도25]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/013399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/10(2006.01)i, B01J 23/38(2006.01)i, B01J 23/44(2006.01)i, B01J 23/10(2006.01)i, B01D 53/94(2006.01)i, F01N 3/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 37/10; B01J 23/63; B01J 23/38; B01J 23/44; B01J 23/10; B01D 53/94; F01N 3/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hydrothermal, aging, ceria, CeO2, palladium, Pd, catalyst, exhaust gas

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LUPESCU, Jason A. et al., "Pd Model Catalysts: Effect of Aging Duration on Lean Redispersion", Applied Catalysis B: Environmental, May 2016 (Publication date 10 December 2015), vol. 185, pages 189-202 See page 189, paragraph [1. Introduction]; and page 190, paragraph [2.1. Preparation of model TWC samples], [2.2. TWC aging procedures].	1-11
A	JEN, H. W. et al., "Characterization of Model Automotive Exhaust Catalysts: Pd on Ceria and Ceria-zirconia Supports", Catalysis Today, 1999, vol. 50, no. 2, pages 309-328 See abstract.	1-11
A	WU, Tianxiao et al., "Investigation of the Redispersion of Pt Nanoparticles on Polyhedral Ceria Nanoparticles", The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, vol. 5, no. 14, pages 2479-2483 See abstract.	1-11
A	WANG, Jianqiang et al., "Steam Effects over Pd/Ce0.67Zr0.33O2 Three-way Catalyst", Journal of Rare Earths, 2011, vol. 29, no. 3, pages 217-224 See abstract.	1-11
A	CN 106076329 A (UNIVERSITY OF JINAN) 09 November 2016 See abstract; and claim 1.	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 MARCH 2018 (05.03.2018)	**06 MARCH 2018 (06.03.2018)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/013399

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 106076329 A	09/11/2016	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/013399

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/10(2006.01)i, B01J 23/38(2006.01)i, B01J 23/44(2006.01)i, B01J 23/10(2006.01)i, B01D 53/94(2006.01)i, F01N 3/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B01J 37/10; B01J 23/63; B01J 23/38; B01J 23/44; B01J 23/10; B01D 53/94; F01N 3/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 수열, 에이징, 세리아, CeO2, 팔라듐, Pd, 촉매, 배기가스

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	LUPESCU, JASON A. 등, "Pd model catalysts: Effect of aging duration on lean redispersion," Applied Catalysis B: Environmental, 2016.05(공개일 2015.12.10), 185권, 페이지 189-202 페이지 189, 단락 1. Introduction; 및 페이지 190, 단락 2.1. Preparation of model TWC samples, 2.2. TWC aging procedures 참조.	1-11
A	JEN, H. W. 등, "Characterization of model automotive exhaust catalysts: Pd on ceria and ceria-zirconia supports," Catalysis Today, 1999, 50권, 2호, 페이지 309-328 요약 참조.	1-11
A	WU, TIANXIAO 등, "Investigation of the Redispersion of Pt Nanoparticles on Polyhedral Ceria Nanoparticles," The Journal of Physical Chemistry Lettters, 2014, 5권, 14호, 페이지 2479-2483 요약 참조.	1-11
A	WANG, JIANQIANG 등, "Steam effects over Pd/Ce0.67Zr0.3302 three-way catalyst," Journal of Rare Earths, 2011, 29권, 3호, 페이지 217-224 요약 참조.	1-11
A	CN 106076329 A (UNIVERSITY OF JINAN) 2016.11.09 요약; 및 청구항 1 참조.	1-11

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2018년 03월 05일 (05.03.2018)	2018년 03월 06일 (06.03.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김연경
전화번호 +82-42-481-3325

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/013399

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 106076329 A	2016/11/09	없음	