(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0041731
(43) 공개일자 2024년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 3/02 (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)
C01G 3/00 (2006.01) *C22B 15/00* (2006.01)
C22B 5/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 3/02 (2013.01)
B01J 23/00 (2020.05)
(21) 출원번호 10-2022-0121150
(22) 출원일자 2022년09월23일
심사청구일자 2022년09월23일

(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

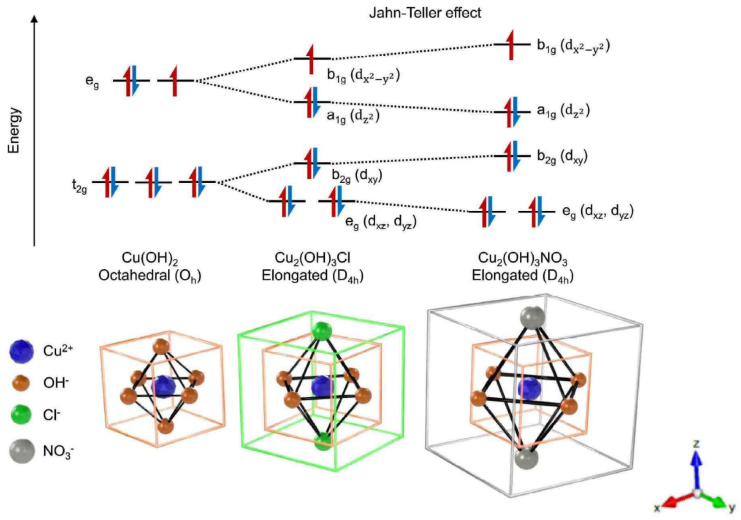
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **히드록시 염, 히드록시 이중 염 및 혼합 금속 산화물**

(57) 요 약

히드록시 염은 금속 양이온, 금속 양이온에 결합된 적어도 하나의 히드록사이드 이온 및 금속 양이온에 결합되고, 히드록사이드 이온의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 적어도 하나의 음이온을 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 3/006 (2013.01)
C22B 15/0052 (2013.01)
C22B 5/02 (2013.01)
(72) 발명자
장원식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김지훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711158169
과제번호 2022R1C1C1003654
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 다성분 금속산화물 나노 및 마이크론 구조체의 용액 기반 성분 미세조절 합성법 개발 및 응용 연구
기 여 율 1/6
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179267
과제번호 20015619
부처명 기획재정부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 제조분야온실가스미세먼지동시저감기술개발
연구과제명 제조분야 다종 가스상 유해물질 동시저감 촉매 개발
기 여 율 1/6
과제수행기관명 한국생산기술연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711167274
과제번호 2021R1A2C2006713
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 단일반응기 기반 액상유기수소운반체(LOHC)의 수소화/탈수소화 양방향 촉매공정 기술개발
기 여 율 1/6
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179914
과제번호 20010853
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명 천연가스로부터 고결정성전도성 흑연구조를 갖는 탄소소재 개발
기 여 율 1/6
과제수행기관명 (주)제이오
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711158021
과제번호 2020R1A5A1019631

부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 미세플라스틱 대응 화공/바이오 융합 공정 연구센터
기 여 율 1/6
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179829
과제번호 20012971
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명 합성가스로부터 고순도 선형알파올레핀 생산 기술개발
기 여 율 1/6
과제수행기관명 한소 주식회사(Hanso Inc)
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 양이온;

상기 금속 양이온에 결합된 적어도 하나의 히드록사이드 이온; 및

상기 금속 양이온에 결합되고, 상기 히드록사이드 이온의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 적어도 하나의 음이온을 포함한, 히드록시 염.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음이온은 Cl^-, ClO_4^-, CO_3^{2-}, NO_3^- 또는 SO_4^{2-}인, 히드록시 염.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음이온은 상기 금속 양이온에 배위 결합으로 결합된, 히드록시 염.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 히드록시 염은 8면체 구조를 갖는, 히드록시 염.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 히드록사이드 이온의 개수는 4개 또는 5개이고,

상기 음이온의 개수는 1개 또는 2개인, 히드록시 염.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 음이온은 임의의 상기 히드록사이드 이온의 위치로 정의되는 평면에 비포함된, 히드록시 염.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 양이온의 산화수는 +2 또는 +3인, 히드록시 이중 염.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 양이온은 Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}, Bi^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} 또는 Yb^{3+}인, 히드록시 염.

청구항 9

제1금속 양이온 및 상기 제1금속 양이온에 결합된 적어도 하나의 제1히드록사이드 이온을 포함하는 제1히드록시

염; 및

제2금속 양이온, 상기 제2금속 양이온에 결합된 적어도 하나의 제2히드록사이드 이온 및 상기 제2금속 양이온에 결합되고, 상기 제2히드록사이드 이온의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 적어도 하나의 제2음이온을 포함하는 제2히드록시 염;

을 포함한, 히드록시 이중 염.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제2금속 양이온의 이온 반지름은 상기 제1금속 양이온의 이온 반지름보다 큰, 히드록시 이중 염.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 제1금속 양이온의 이온 반지름은 55pm 내지 97pm인, 히드록시 이중 염.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 제2금속 양이온의 이온 반지름은 131pm 이하인, 히드록시 이중 염.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 제1금속 양이온은 Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+} 또는 In^{3+}이고,

상기 제2금속 양이온은 Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}, Bi^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} 또는 Yb^{3+}인, 히드록시 이중 염.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 제1금속 양이온과 상기 제2금속 양이온의 몰 비율은 3:1 내지 10:1인, 히드록시 이중 염.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 제2음이온은 Cl^-, ClO_4^-, CO_3^{2-}, NO_3^- 또는 SO_4^{2-}인, 히드록시 이중 염.

청구항 16

제9항에 있어서,

상기 히드록시 이중 염은 상기 제1히드록시 염 및 상기 제2히드록시 염을 포함한 제1히드록사이드 층을 포함한, 히드록시 이중 염.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제1히드록사이드 층과 이격된 제2히드록사이드 층을 더 포함한, 히드록시 이중 염.

청구항 18

제17항에 있어서,

각각의 상기 제1히드록사이드 층 및 상기 제2히드록사이드 층은 전기적으로 중성인, 히드록시 이중 염.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 히드록시 이중 염은,

상기 제1히드록사이드 층과 상기 제2히드록사이드 층 사이에 음이온층을 비포함한, 히드록시 이중 염.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 제1히드록사이드 층과 상기 제2히드록사이드 층 사이에 수소 결합을 갖는, 히드록시 이중 염.

청구항 21

제9항에 있어서,

제3금속 양이온, 상기 제3금속 양이온에 결합된 적어도 하나의 제3히드록사이드 이온 및 상기 제3금속 양이온에 결합되고, 상기 제3히드록사이드 이온의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 적어도 하나의 제3음이온을 포함하는 제3히드록시 염을 더 포함한, 히드록시 이중 염.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 제2금속 양이온과 상기 제3금속 양이온은 서로 상이한, 히드록시 이중 염.

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 제2금속 양이온과 상기 제3금속 양이온의 몰 비율은 1:1.5 내지 1.5:1인, 히드록시 이중 염.

청구항 24

제9항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 히드록시 이중 염을 가열하여 제조된 혼합 금속 산화물.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 혼합 금속 산화물은 CO 산화용 촉매인, 혼합 금속 산화물.

청구항 26

제9항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 히드록시 이중 염을 환원하여 제조된 합금.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 히드록시 염, 히드록시 이중 염 및 혼합 금속 산화물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속 산화물은 일산화탄소의 산화, 질소산화물의 저감 및 유기 오염 물질의 분해 등 다양한 분야에 효과적인 촉매로 사용되어 왔다. 바람직한 물리화학적 특성을 갖기 위해, 다양한 금속 양이온들을 함유하는 혼합 금속 산화물이 요구되고 있다.

[0003] 층상 이중-수산화물(layered double hydroxide; LDH)이 혼합 금속 수산화물의 전구체로 사용되어 왔다. 층상 이중-수산화물은 상대적으로 큰 이온 반지름을 갖는 금속 양이온을 포함할 수 없는 단점이 있었다. 따라서, 다양

한 금속 양이온을 포함할 수 있는 혼합 금속 수산화물의 전구체가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상대적으로 큰 이온 반지름을 갖는 금속 양이온을 포함할 수 있는 히드록시 염, 다양한 금속 양이온을 포함하는 히드록시 이중 염 및 상기 히드록시 이중 염을 이용하여 제조된 혼합 금속 수산화물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 측면에 따르면, 금속 양이온, 상기 금속 양이온에 결합된 적어도 하나의 히드록사이드 이온, 및 상기 금속 양이온에 결합되고, 상기 히드록사이드 이온의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 적어도 하나의 음이온을 포함한, 히드록시 염이 제공될 수 있다.

[0006] 일 구현예에 따르면, 상기 음이온은 Cl^-, ClO_4^-, CO_3^{2-}, NO_3^- 또는 SO_4^{2-} 일 수 있다.

[0007] 일 구현예에 따르면, 상기 음이온은 상기 금속 양이온에 배위 결합으로 결합될 수 있다.

[0008] 일 구현예에 따르면, 상기 히드록시 염은 8면체 구조를 가질 수 있다.

[0009] 일 구현예에 따르면, 상기 히드록사이드 이온의 개수는 4개 또는 5개이고, 상기 음이온의 개수는 1개 또는 2개일 수 있다.

[0010] 일 구현예에 따르면, 상기 음이온은 임의의 상기 히드록사이드 이온의 위치로 정의되는 평면에 비포함될 수 있다.

[0011] 일 구현예에 따르면, 상기 금속 양이온의 산화수는 +2 또는 +3일 수 있다.

[0012] 일 구현예에 따르면, 상기 금속 양이온은 Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}, Bi^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} 또는 Yb^{3+}일 수 있다.

[0013] 다른 측면에 따르면, 제1금속 양이온 및 상기 제1금속 양이온에 결합된 적어도 하나의 제1히드록사이드 이온을 포함하는 제1히드록시 염; 및 제2금속 양이온, 상기 제2금속 양이온에 결합된 적어도 하나의 제2히드록사이드 이온 및 상기 제2금속 양이온에 결합되고, 상기 제2히드록사이드 이온의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 적어도 하나의 제2음이온을 포함하는 제2히드록시 염;을 포함한, 히드록시 이중 염이 제공될 수 있다.

[0014] 일 구현예에 따르면, 상기 제2금속 양이온의 이온 반지름은 상기 제1금속 양이온의 이온 반지름보다 클 수 있다.

[0015] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속 양이온의 이온 반지름은 대략 55pm 내지 대략 97pm일 수 있다.

[0016] 일 구현예에 따르면, 상기 제2금속 양이온의 이온 반지름은 대략 131pm 이하일 수 있다.

[0017] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속 양이온은 Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+} 또는 In^{3+}이고, 상기 제2금속 양이온은 Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}, Bi^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} 또는 Yb^{3+}일 수 있다.

[0018] 일 구현예에 따르면, 상기 제1금속 양이온과 상기 제2금속 양이온의 몰 비율은 대략 3:1 내지 대략 10:1일 수 있다.

[0019] 일 구현예에 따르면, 상기 제2음이온은 Cl^-, ClO_4^-, CO_3^{2-}, NO_3^- 또는 SO_4^{2-}일 수 있다.

[0020] 일 구현예에 따르면, 상기 히드록시 이중 염은 상기 제1히드록시 염 및 상기 제2히드록시 염을 포함한 제1히드록사이드 층을 포함할 수 있다.

[0021] 일 구현예에 따르면, 상기 히드록시 이중 염은 상기 제1히드록사이드 층과 이격된 제2히드록사이드 층을 더 포함할 수 있다.

[0022] 일 구현예에 따르면, 각각의 상기 제1히드록사이드 층 및 상기 제2히드록사이드 층은 전기적으로 중성일 수 있다.

[0023] 일 구현예에 따르면, 상기 히드록시 이중 염은, 상기 제1히드록사이드 층과 상기 제2히드록사이드 층 사이에 음이온층을 비포함할 수 있다.

[0024] 일 구현예에 따르면, 상기 제1히드록사이드 층과 상기 제2히드록사이드 층 사이에 수소 결합을 가질 수 있다.

[0025] 일 구현예에 따르면, 제3금속 양이온, 상기 제3금속 양이온에 결합된 적어도 하나의 제3히드록사이드 이온 및 상기 제3금속 양이온에 결합되고, 상기 제3히드록사이드 이온의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 적어도 하나의 제3음이온을 포함하는 제3히드록시 염을 더 포함할 수 있다.

[0026] 일 구현예에 따르면, 상기 제2금속 양이온과 상기 제3금속 양이온은 서로 상이할 수 있다.

[0027] 일 구현예에 따르면, 상기 제2금속 양이온과 상기 제3금속 양이온의 몰 비율은 대략 1:1.5 내지 대략 1.5:1 일 수 있다.

[0028] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 일 구현예에 따른 히드록시 이중 염을 가열하여 제조된 혼합 금속 산화물이 제공될 수 있다.

[0029] 일 구현예에 따르면, 상기 혼합 금속 산화물은 CO 산화용 촉매일 수 있다.

[0030] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 일 구현예에 따른 히드록시 이중 염을 환원하여 제조된 합금이 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0031] 다양한 금속 양이온을 상대적으로 균일하게 포함한 혼합 금속 수산화물을 제공하여, 다양한 분야에서 물리 화학적 성질이 상이한 물질을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 구리 양이온을 포함한 다양한 히드록시 염을 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 히드록시 염을 나타내는 도면이다.

도 3은 도 2의 히드록시 염을 다양한 방법으로 조사한 결과를 나타내는 도면이다.

도 4는 도 3d의 일부를 확대한 도면이다.

도 5는 도 2의 히드록시 염을 TEM으로 조사한 결과를 나타내는 도면이다.

도 6은 도 2의 다층 구조를 갖는 히드록시 염을 박리하여 얻은 단층 구조를 갖는 히드록시 염을 나타내는 도면이다.

도 7은 도 2의 히드록시 염과 본 발명의 다른 구현예에 따른 히드록시 염을 다양한 방법으로 조사한 결과를 나타내는 도면이다.

도 8은 도 7의 다양한 히드록시 염 각각에 대한 SEM 사진이다.

도 9는 히드록시 염의 8면체를 구성하는 음이온의 종류에 따라 8면체에 포함될 수 있는 금속 양이온의 종류를 나타내는 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 구현예에 따른 히드록시 이중 염의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

도 11은 도 10의 다양한 히드록시 이중 염들의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 12는 도 10의 다양한 히드록시 이중 염들 각각의 SEM 사진이다.

도 13은 다양한 구현예들에 따른 히드록시 이중 염을 HAADF-STEM 및 EDS로 조사한 결과를 나타내는 도면이다.

도 14는 본 발명의 일 구현예에 따른 Cu_3Co_1-NO_3-HDS 및 기존의 함침법으로 제조한 0.33Co/Cu-NO_3-HS 각각을 EDS로 조사한 결과를 나타내는 도면이다.

도 15는 본 발명의 일 구현예에 따른 히드록시 이중 염을 조사한 결과를 나타내는 도면이다.

도 16은 CuO 및 15개의 혼합 금속 산화물 각각의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

도 17은 CuO 및 15개의 혼합 금속 산화물 각각의 SEM 사진을 나타내는 도면이다.

도 18a 내지 18f는 CuO 및 15개의 혼합 금속 산화물 각각의 CO 산화 능력을 나타내는 도면들이다.

도 19는 Cu_3Y_1 MMO 및 Cu_3Bi_1 MMO 각각의 XPS를 나타내는 도면이다.

도 20은 용액 기반 합성 및 고체 기반 합성 각각에 의해 제조된 CuO, Cu_3Y_1, 및 Cu_3Bi_1 각각의 온도에 따른 CO 전환율을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환이 가해질 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.

[0034] 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.

[0035] 또한, 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다.

[0036] 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.

[0037] 히드록시 염(hydroxy salts; HS)은 8면체 구조를 가질 수 있다. 상기 히드록시 염은 금속 양이온 및 음이온을 포함할 수 있다. 8면체의 중심에 배치될 수 있는 금속 양이온의 종류는 폴링의 법칙에 의해 예측될 수 있다. 폴링의 법칙에 의하면, 8면체의 중심에 배치된 금속 양이온의 이온 반지름은 8면체의 꼭지점에 배치된 음이온의 이온 반지름의 약 0.414배 보다 클 수 있다. 금속 양이온의 이온 반지름이 음이온의 이온 반지름의 약 0.732배 보다 큰 경우, 히드록시 염은 8면체 구조가 아닌 입방체 구조를 가질 수 있다. 따라서, 8면체 구조를 갖는 히드록시 염에 포함된 금속 양이온의 이온 반지름은 음이온의 이온 반지름의 약 0.414배 내지 약 0.732배 일 수 있다.

[0038] 히드록사이드 이온(OH^-)의 이온 반지름은 약 133pm이다. 따라서, 안정적인 8면체를 형성하기 위하여, 금속 양이온의 이온 반지름은 약 55pm 내지 약 97pm 일 수 있다.

[0039] 도 1은 구리 양이온을 포함한 다양한 히드록시 염을 나타내는 도면이다.

[0040] 도 1을 참조하면, 2가 구리 양이온(Cu^{2+})은 강한 Jahn-Teller 효과를 받음으로써, Cu^{2+}의 d 오비탈 에너지 준위는 z 방향을 따라 분할될 수 있다. 따라서, OH^-의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 음이온은 z 방향을 따라 Cu^{2+}와 배위 결합을 형성할 수 있다. 즉, 구리-함유 히드록시 염은 OH^-의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 음이온(X^- 또는 X^{2-})을 포함하여 $Cu(OH)_4X_2$ 또는 $Cu(OH)_5X_1$으로 표시될 수 있다. 구리-함유 히드록시 염은 OH^-의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 음이온을 포함하기 때문에, 구리-함유 히드록시 염의 8면체 구조의 크기는 증가할 수 있다. 따라서, 2가 구리 양이온(Cu^{2+})의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 금속 양

이온이 크기가 증가된 8면체 구조의 중심에 배치될 수 있다.

[0041] 구체적으로, OH^-는 x 방향 및 y 방향으로 정의되는 평면에 포함될 수 있고, OH^-의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 음이온은 상기 평면에 비포함될 수 있다. 예를 들면, OH^-의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 음이온은 임의의 3개의 OH^-의 위치로 정의되는 평면에 비포함될 수 있다.

[0042] OH^-의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 제1음이온의 예로써, Cl^-, ClO_4^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-} 등을 들 수 있다.

[0043] Cu^{2+}의 이온 반지름보다 큰 이온 반지름을 갖는 제1금속 양이온의 예로써, Y^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}, Bi^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+} 등을 들 수 있다.

[0044] 히드록시 염은 1가 및/또는 4가 금속 양이온을 비포함할 수 있다.

[0045] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 히드록시 염을 나타내는 도면이다. 예를 들면, 도 2는 $Cu_2(OH)_3NO_3$(이하, Cu-NO_3-HS)를 나타내는 도면이다.

[0046] 도 2를 참조하면, Cu-NO_3-HS은 Cu^{2+}, OH^- 및 NO_3^-를 포함한다. Cu^{2+}는 8면체의 중심에 배치되고, 8면체의 꼭지점에 OH^-가 배치되고, z 방향을 따라 OH^-의 절반이 NO_3^-로 치환되어 있다. 각각의 8면체 단위는 가장자리를 공유하여 연결됨으로써 층을 형성할 수 있다. Cu-NO_3-HS는 서로 이격된 제1히드록사이드 층 및 제2히드록사이드 층을 포함할 수 있다. 상기 제1히드록사이드 층은 상기 제2히드록사이드 층과 이격될 수 있다. 각각의 제1히드록사이드 층 및 제2히드록사이드 층은 수소 결합을 통해 연결될 수 있다. 제1히드록사이드 층 및 제2히드록사이드 층 각각은 전기적으로 중성일 수 있다. Cu-NO_3-HS은 제1히드록사이드 층과 제2히드록사이드 층 사이에 음이온층을 비포함할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 히드록시 염은 층상 이중-수산화물(LDH)과 구별될 수 있다.

[0047] 도 3은 도 2의 히드록시 염을 다양한 방법으로 조사한 결과를 나타내는 도면이다.

[0048] 예를 들면, 도 3a는 Cu-NO_3-HS의 XRD(X-ray diffraction) 패턴이고, 도 3b는 Cu-NO_3-HS의 FT-IR(Fourier transform infrared) 스펙트럼이고, 도 3c는 Cu-NO_3-HS의 라만 스펙트럼이고, 도 3d는 Cu-NO_3-HS의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 패턴이고, 도 3e는 Cu-NO_3-HS의 SEM(scanning electron microscopy) 사진이고, 도 3f는 Cu-NO_3-HS의 AFM(atomic force microscopy) 사진이다.

[0049] 도 3a를 참조하면, Cu-NO_3-HS는 XRD로 검출할 수 있는 불순물을 비포함한 고결정성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0050] 도 3b를 참조하면, OH 스트레칭은 $3548cm^{-1}$ 및 $3421cm^{-1}$에서 2개의 강한 피크들로 확인될 수 있다. 각 피크들의 너비는 수소 결합의 정도에 대응된다. 예를 들면, $3548cm^{-1}$에서 상대적으로 좁은 피크는 수소 결합을 형성하지 않은 OH^-에 대응되고, $3421cm^{-1}$에서 상대적으로 넓은 피크는 수소 결합을 형성한 OH^-에 대응된다.

[0051] 도 3b 및 3c를 참조하면, NO_3 스트레칭은 도 3b의 $1423cm^{-1}$, $1359cm^{-1}$ 및 $1049cm^{-1}$과 도 3c의 $1469cm^{-1}$ 및 $1045cm^{-1}$에서 강한 피크들로 확인될 수 있다. 도 3b 및 도 3c에서 대략 $1400cm^{-1}$ 근처의 피크들로 확인되는 강한 비대칭 2자리 NO_3 스트레칭은 OH와 수소 결합을 형성한 것을 나타낸다. 도 3b 및 3c에서 대략 $1040cm^{-1}$ 근처의 피크들로 확인되는 1자리 NO_3 스트레칭은 Cu^{2+}가 OH^- 및 NO_3^- 모두와 배위 결합을 형성한 것을 나타낸다. 도 3b의 $877cm^{-1}$에서 피크는 O-H 벤딩에 대응되고, $781cm^{-1}$에서 피크는 Cu-OH 벤딩에 대응된다. 도 3c의 $485cm^{-1}$에서 피크는 $Cu(OH)_3$ 스트레칭 내에서 OH 변형에 대응되고, $342cm^{-1}$에서 피크는 Cu-O-NO_2 스트레칭 내에서 OH 변형에 대응된다.

[0052] 도 3d를 참조하면, 복수의 피크들은 Cu, N 및 O의 존재를 나타낸다. Cu의 $2p_{3/2}$ 및 $2p_{1/2}$ 피크들 각각의 위치

(935.3eV 및 955.1eV) 및 942.7eV와 962.6eV 주변의 강한 피크들은 Cu-NO_3-HS의 구리 양이온의 산화수가 2가 임을 나타낸다. 407.1eV에서 N 1s 피크 및 532.7eV에서 O 1s 피크는 NO_3^-의 결합 에너지를 나타낸다. 531.5eV 및 529.6eV에서 O 1s 피크들 각각은 Cu-OH 및 Cu-O 각각의 결합 에너지를 나타낸다.

[0053] 도 4는 도 3d의 일부를 확대한 도면이다.

[0054] 도 4를 참조하면, Cu $2p_{3/2}$ 영역에서의 Cu-NO_3-HS의 결합 에너지 값(935.3eV)은 $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$의 결합 에너지(935.51eV)와 $Cu(OH)_2$의 결합 에너지(934.67eV) 사이에 위치한다. 이는, Cu^{2+}는 OH^- 및 NO_3^- 모두와 결합함을 나타낸다.

[0055] 도 5는 도 2의 히드록시 염을 TEM으로 조사한 결과를 나타내는 도면이다.

[0056] 예를 들면, 도 5a는 도 2의 히드록시 염을 일반적인 TEM(transmission electron microscopy)으로 조사한 결과이고, 도 5b는 도 2의 히드록시 염을 HAADF-STEM(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) 및 EDS(energy-dispersive X-ray spectroscopy)로 조사한 결과이다.

[0057] 도 3e 및 도 5a를 참조하면, Cu-NO_3-HS는 얇은 시트와 같은 형태를 가짐을 알 수 있다. 도 5b를 참조하면, Cu-NO_3-HS의 Cu, N 및 O는 얇은 시트 전체에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

[0058] 도 6은 도 2의 다층 구조를 갖는 히드록시 염을 박리하여 얻은 단층 구조를 갖는 히드록시 염을 나타내는 도면이다.

[0059] 도 2의 다층 구조를 갖는 히드록시 염(Cu-NO_3-HS)을 탈이온수에 분산시키고 교반하였다. 용액을 원심분리하여 Cu-NO_3-HS을 포함한 상층액을 얻었다. 상기 상층액의 Cu-NO_3-HS을 박리하여 단층 구조를 갖는 Cu-NO_3-HS을 얻었다.

[0060] 도 6을 참조하면, 단층 구조를 갖는 Cu-NO_3-HS는 Tyndall 효과를 가진다. 다시 말하면, Tyndall 효과를 갖는 Cu-NO_3-HS는 단층 구조를 갖는 것을 나타낸다. 도 3a의 d(002) 간격에 기반하여, 단층 구조를 갖는 Cu-NO_3-HS의 두께는 약 0.7 nm 이하일 수 있다.

[0061] 도 3f의 AFM 사진은 1nm 미만의 두께를 갖는 초박형 2차원 형태를 나타낸다. 도 3f를 참조하면, Cu-NO_3-HS가 단층 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는, 도 2의 히드록시 염은 수소 결합으로 결합되는 제1히드록사이드 층 및 제2히드록사이드 층을 포함하므로, 탈이온수에서 층상 이중-수산화물(LDH) 보다 더 쉽게 박리될 수 있다.

[0062] 층상 이중-수산화물(LDH)은 전기적으로 양성을 띠는 복수의 층들과 상기 복수의 층들 사이에 배치된 음이온층을 포함하므로, 상기 복수의층들 각각과 상기 음이온층은 전기적으로 상호작용할 수 있다. 따라서, 층상 이중-수산화물(LDH)은 히드록시 염보다 박리되기 어렵다.

[0063] 도 7은 도 2의 히드록시 염(Cu-NO_3-HS)과 본 발명의 다른 구현예에 따른 히드록시 염을 다양한 방법으로 조사한 결과를 나타내는 도면이다.

[0064] 예를 들면, 도 7a 및 7b 각각은 $Cu_2(OH)_3(OH)$(이하, Cu-OH-HS), $Cu_2(OH)_3ClO_4$(이하, Cu-ClO_4-HS), $Cu_2(OH)_2CO_3$(이하, Cu-CO_3-HS), $Cu_2(OH)_2SO_4$(이하, Cu-SO_4-HS), $Cu_2(OH)_3Cl$(이하, Cu-Cl-HS) 및 $Cu_2(OH)_3NO_3$(이하, Cu-NO_3-HS) 각각의 XRD 패턴 및 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.

[0065] 도 7a를 참조하면, Cu-OH-HS, Cu-ClO_4-HS, Cu-CO_3-HS, Cu-SO_4-HS, Cu-Cl-HS 및 Cu-NO_3-HS 각각이 고결정성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0066] 도 7b를 참조하면, Cu-OH-HS, Cu-ClO_4-HS, Cu-CO_3-HS, Cu-SO_4-HS, Cu-Cl-HS, 및 Cu-NO_3-HS 각각이 포함하는 음이온의 종류에 따라 추가적인 피크를 갖지만, 공통 및/또는 유사한 OH 스트레칭을 가지는 것을 알 수 있다.

[0067] 도 8은 도 7의 다양한 히드록시 염 각각에 대한 SEM 사진이다.

[0068] 도 8을 참조하면, Cu-OH-HS, Cu-ClO_4-HS, Cu-CO_3-HS, Cu-SO_4-HS, Cu-Cl-HS 및 Cu-NO_3-HS는 얇은 시트(나노 시트

또는 나노 구조)와 같은 형태를 가짐을 알 수 있다.

[0069] 한편, CO_3^{2-}의 이온 반지름은 약 178pm이고, ClO_4^-의 이온 반지름은 약 240pm이고, Cl^-의 이온 반지름은 약 171pm이고, NO_3^-의 이온 반지름은 약 179pm이며, SO_4^{2-}의 이온 반지름은 약 258pm이다.

[0070] 전술한대로, 8면체 구조를 갖는 히드록시 염에 포함된 금속 양이온의 이온 반지름은 음이온의 이온 반지름의 약 0.414배 내지 약 0.732배 일 수 있다.

[0071] 즉, 히드록시 염이 CO_3^{2-}을 포함하는 경우, 히드록시 염은 Cu^{2+} 대신 약 73.7pm 내지 약 130.3pm의 이온 반지름을 갖는 금속 양이온을 포함할 수 있다. 히드록시 염이 ClO_4^-을 포함하는 경우, 히드록시 염은 Cu^{2+} 대신 약 99.3pm 내지 약 175.7pm의 이온 반지름을 갖는 금속 양이온을 포함할 수 있다. 히드록시 염이 Cl^-을 포함하는 경우, 히드록시 염은 Cu^{2+} 대신 약 70.8pm 내지 약 125.2pm의 이온 반지름을 갖는 금속 양이온을 포함할 수 있다. 히드록시 염이 NO_3^-을 포함하는 경우, 히드록시 염은 Cu^{2+} 대신 약 74.1pm 내지 약 131.1pm의 이온 반지름을 갖는 금속 양이온을 포함할 수 있다. 히드록시 염이 SO_4^{2-}을 포함하는 경우, 히드록시 염은 Cu^{2+} 대신 약 106.8pm 내지 약 188.9pm의 이온 반지름을 갖는 금속 양이온을 포함할 수 있다.

[0072] 도 9는 히드록시 염의 8면체를 구성하는 음이온의 종류에 따라 8면체에 포함될 수 있는 금속 양이온의 종류를 나타내는 도면이다.

[0073] 도 9를 참조하면, 폴링의 법칙에 따르면, 8면체의 꼭지점에 배치된 모든 음이온이 OH^-인 경우, 8면체의 중심에 배치될 수 있는 금속 양이온의 이온 반지름은 약 55pm 내지 약 97pm 일 수 있다. 폴링의 법칙에 따르면, 8면체의 꼭지점에 배치된 모든 OH-가 NO_3^-로 대체되는 경우, 8면체의 중심에 배치될 수 있는 금속 양이온의 이온 반지름은 약 74pm 내지 약 131pm로 증가할 수 있다. 따라서, 히드록시 염의 금속 양이온은 대부분의 전이 금속, 희토류 금속 및 전이후 금속일 수 있다.

[0074] 예를 들어, 금속 양이온은 Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}, Bi^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} 또는 Yb^{3+}일 수 있다. 즉, Cu^{2+}는 다른 25종의 금속 양이온으로 대체될 수 있다. 다양한 금속 양이온을 포함하는 히드록시 염은 합성예 1 중 질산 구리를 다른 금속을 포함한 질산으로 변경한 것을 제외하고는 동일한 조건 하에서 제조할 수 있다.

[0075] 도 10은 본 발명의 일 구현예에 따른 히드록시 이중 염(hydroxy double salts; HDS)의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다. 도 11은 도 10의 다양한 히드록시 이중 염들의 FT-IR 스펙트럼이다. 도 12는 도 10의 다양한 히드록시 이중 염들 각각의 SEM 사진이다.

[0076] 예를 들면, Cu-NO_3-HS에서 Cu^{2+}의 일정 양이 다른 금속 양이온으로 대체된 히드록시 이중 염의 XRD 패턴을 나타낸다. 일 예를 들면, Cu_7Al_1-NO_3-HDS는 Cu-NO_3-HS에서 Cu^{2+} 몰수의 약 1/8이 Al^{3+}로 대체된 히드록시 이중 염을 의미한다. 다른 예를 들면, Cu_3Bi_1-NO_3-HDS는 Cu-NO_3-HS에서 Cu^{2+} 몰수의 약 1/4이 Bi^{3+}로 대체된 히드록시 이중 염을 의미한다.

[0077] 도 3a 및 도 10을 참조하면, Cu^{2+}의 일정 양이 다른 금속 양이온으로 대체된 히드록시 이중 염은 Cu-NO_3-HS와 동일 또는 유사한 결정 구조를 가짐을 알 수 있다. 다른 금속 양이온이 존재하더라도, 기저면에 대한 XRD 피크가 이동하지 않았다. 따라서, 층간 공간에서의 다른 금속 양이온의 삽입 가능성이 배제됨을 알 수 있다.

[0078] 도 3b 및 도 11을 참조하면, Cu^{2+}의 일정 양이 다른 금속 양이온으로 대체된 히드록시 이중 염은 Cu-NO_3-HS와 동일 또는 유사한 FT-IR 피크를 가짐을 알 수 있다.

[0079] 도 3e 및 도 12를 참조하면, Cu^{2+}의 일정 양이 다른 금속 양이온으로 대체된 히드록시 이중 염은 Cu-NO_3-HS와 동

일 또는 유사한 얇은 시트와 같은 형태를 가짐을 알 수 있다.

[0080] 도 10의 다양한 구현예들에 따른 히드록시 이중 염의 금속 양이온 함량을 유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy; ICP-OES)을 사용하여 측정하였고, 표 1에 나타내었다. 이는, 히드록시 이중 염을 구성하는 금속 양이온들의 비율을 조절할 수 있음을 나타낸다. 예를 들면, 구리 양이온과 구리가 아닌 금속 양이온의 몰 비율은 대략 3:1 내지 대략 10:1일 수 있다.

표 1

[0081]

	Cu [wt%]	Cu의 상대 표준 편차 [%]	M [wt%]	M의 상대 표준 편차 [%]	Cu/M [at%/at%]
Cu-NO_3-HS	57.23	0.4	-	-	-
Cu_7Al_1-NO_3-HDS	48.74	1.8	3.03	2.2	6.83
Cu_3Bi_1-NO_3-HDS	31.42	1.7	32.80	2.1	3.15
Cu_3Co_1-NO_3-HDS	43.26	1.6	11.81	2.5	3.40
Cu_7Cr_1-NO_3-HDS	47.09	2.3	5.05	2.0	7.63
Cu_3Dy_1-NO_3-HDS	35.06	0.4	21.29	0.8	4.21
Cu_3Er_1-NO_3-HDS	34.05	0.7	22.32	1.3	4.02
Cu_3Eu_1-NO_3-HDS	31.71	0.3	22.58	3.2	3.36
Cu_3Fe_1-NO_3-HDS	45.10	1.8	12.79	2.0	3.09
Cu_7Ga_1-NO_3-HDS	40.89	1.6	4.73	2.3	9.48
Cu_3Gd_1-NO_3-HDS	28.69	0.6	22.62	0.4	3.13
Cu_3Ho_1-NO_3-HDS	27.81	0.2	21.76	0.5	3.33
Cu_3In_1-NO_3-HDS	39.68	1.8	17.74	2.1	4.04
Cu_3La_1-NO_3-HDS	34.56	0.1	17.39	1.6	4.34
Cu_3Lu_1-NO_3-HDS	32.61	0.9	18.22	0.8	4.93
Cu_3Mn_1-NO_3-HDS	43.82	3.0	11.81	2.2	3.21
Cu_3Nd_1-NO_3-HDS	30.45	0.3	21.62	2.2	3.20
Cu_3Ni_1-NO_3-HDS	38.15	2.3	11.25	2.0	3.14
Cu_3Pr_1-NO_3-HDS	32.83	0.6	17.85	2.4	4.08
Cu_3Sc_1-NO_3-HDS	35.14	1.3	6.20	2.1	4.01
Cu_3Sm_1-NO_3-HDS	31.95	1.1	20.14	1.1	3.75
Cu_3Tb_1-NO_3-HDS	26.11	0.5	18.93	5.0	3.45
Cu_3Tm_1-NO_3-HDS	33.64	0.6	22.40	0.4	3.99
Cu_3Y_1-NO_3-HDS	31.79	0.8	14.73	0.6	3.02
Cu_3Yb_1-NO_3-HDS	32.27	0.5	24.45	1.7	3.59
Cu_3Zn_1-NO_3-HDS	42.88	2.2	13.71	2.1	3.22

[0082] 도 13은 다양한 구현예들에 따른 히드록시 이중 염을 HAADF-STEM 및 EDS로 조사한 결과를 나타내는 도면이다. 예를 들면, 도 13a는 Cu_3Co_1-NO_3-HDS, 도 13b는 Cu_3Ni_1-NO_3-HDS, 도 13c는 Cu_3Sc_1-NO_3-HDS, 도 13d는 Cu_3La_1-NO_3-HDS, 도 13e는 Cu_3Eu_1-NO_3-HDS, 도 13f는 Cu_3Lu_1-NO_3-HDS을 나타낸다.

[0083] 도 13을 참조하면, 히드록시 이중 염을 구성하는 금속 양이온들 각각이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

[0084] 도 14는 본 발명의 일 구현예에 따른 Cu_3Co_1-NO_3-HDS 및 기존의 함침법으로 제조한 0.33Co/Cu-NO_3-HS 각각을 EDS로 조사한 결과를 나타내는 도면이다.

[0085] 도 14를 참조하면, Cu_3Co_1-NO_3-HDS의 Cu 및 Co는 히드록시 이중 염의 시트 내에서 균일하게 분포된 것을 확인할 수 있다. 다만, 0.33Co/Cu-NO_3-HS의 Cu 및 Co는 시트 내에서 불균일하게 분포된 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따른 히드록시 이중 염은 다양한 금속 양이온을 균일하게 포함할 수 있다.

[0086] 도 15는 본 발명의 일 구현예에 따른 히드록시 이중 염을 조사한 결과를 나타내는 도면이다. 예를 들면, 도 15a는 26개의 금속 양이온을 포함하는 히드록시 이중 염을 HAADF-STEM으로 조사한 결과이고, 도 15b는 26개의 금속 양이온을 포함하는 히드록시 이중 염의 금속 양이온 함량을 유도 결합 플라즈마 광 방출 분광법(ICP-OES)을 사용하여 측정한 결과이다.

[0087] 도 15a를 참조하면, 산소 및 26개의 금속 양이온들이 균일하게 분포된 것을 확인할 수 있다. 도 15b를 참조하면, 26개의 금속 양이온들을 포함하는 히드록시 이중 염은 Cu만을 함유한 히드록시 염 중 대략 1/4의 Cu^{2+}가 25개의 금속 양이온들로 대체하여 포함할 수 있다. 26개의 금속 양이온들을 포함하는 히드록시 이중 염은 25개의 금속 양이온들 각각을 대략 동일한 몰수로 포함할 수 있다. 예를 들면, 25개의 금속 양이온들 중 하나의 금속 양이온과 금속 양이온들 중 다른 금속 양이온의 몰비는 대략 1:1.5 내지 대략 1.5:1 일 수 있다.

[0088] 일 구현예에 따르면, 히드록시 이중 염에 포함된 금속 양이온 종류의 개수는 1개 내지 30개 일 수 있다. 일 예를 들면, 필요에 따라 히드록시 이중 염은 2개, 3개, 4개, 5개, 6개, 7개, 8개, 9개, 10개, 11개, 12개, 13개, 14개, 15개, 16개, 17개, 18개, 19개, 20개, 21개, 22개, 23개, 24개, 25개 또는 26개의 금속 양이온 종류를 포함할 수 있다.

[0089] 예를 들면, "히드록시 이중 염이 제1금속 양이온 및 제1히드록사이드 이온을 포함하는 제1히드록시 염 및 제2금속 양이온, 제2히드록사이드 이온 및 제2음이온을 포함하는 제2히드록시 염을 포함"한다는 것은 상기 히드록시 이중 염이 서로 다른 2개의 금속 양이온의 종류를 포함하는 경우만으로 한정되지 아니하고, 상기 히드록시 이중 염이 26개의 Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}, Bi^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} 및 Yb^{3+} 모두를 포함하는 경우로 해석될 수 있다.

[0090] 혼합 금속 산화물(mixed metal oxide; MMO)은 히드록시 이중 염을 전구체로 사용하여 제조될 수 있다. 혼합 금속 산화물은 촉매로 이용될 수 있다. 예를 들면, 혼합 금속 산화물은 CO 산화용 촉매일 수 있다.

[0091] 일 구현예에 따르면, 혼합 금속 산화물은 Cu^{2+}, Y^{3+}, Lu^{3+}, Bi^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} 또는 Yb^{3+}를 포함할 수 있다.

[0092] CuO 및 15개의 혼합 금속 산화물(Cu_3Bi_1 MMO, Cu_3Dy_1 MMO, Cu_3Er_1 MMO, Cu_3Eu_1 MMO, Cu_3Gd_1 MMO, Cu_3Ho_1 MMO, Cu_3La_1 MMO, Cu_3Lu_1 MMO, Cu_3Nd_1 MMO, Cu_3Pr_1 MMO, Cu_3Sm_1 MMO, Cu_3Tb_1 MMO, Cu_3Tm_1 MMO, Cu_3Y_1 MMO 및 Cu_3Yb_1 MMO) 각각은 400℃에서 4시간 동안 Cu-HS 및 Cu-NO_3-HS를 하소하여 제조되었다.

[0093] 도 16은 CuO 및 15개의 혼합 금속 산화물 각각의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다. 도 17은 CuO 및 15개의 혼합 금속 산화물 각각의 SEM 사진을 나타내는 도면이다.

[0094] 도 16 및 도 17을 참조하면, CuO 및 15개의 혼합 금속 산화물 각각은 열분해에 의해 시트형 형태에서 미립자 형태로 변형되었다.

[0095] 도 18a 내지 18f는 CuO 및 15개의 혼합 금속 산화물 각각의 CO 산화 능력을 나타내는 도면들이다.

[0096] 도 18a를 참조하면, CO 산화에서 CuO 촉매는 약 160℃ 이하에서 비활성 상태이었다. 반면에, 15개의 혼합 금속 산화물 각각의 반응 시작 온도는 160℃ 보다 낮았다. CuO 촉매의 CO 전환율은 약 160℃ 내지 약 190℃에서 약 20% 미만인 반면에, 15개의 혼합 금속 산화물 촉매 각각의 CO 전환율은 약 160℃ 내지 약 190℃에서 약 20% 내지 약 100%이었다.

[0097] 도 18b를 참조하면, CO 전환율 90%를 달성하기 위한 반응 온도(T_{90})는 CuO 보다 15개의 혼합 금속 산화물에서 낮은 것을 알 수 있다.

[0098] 따라서, 15개의 혼합 금속 산화물 촉매는 CuO 보다 CO 산화 능력이 크다는 것을 알 수 있다. 구체적으로, Cu_3Y_1 MMO 촉매는 상대적으로 높은 CO 전화율과 상대적으로 낮은 T_{90} 값을 가짐을 알 수 있다.

[0099] 도 18c는 Cu_3Y_1 MMO 및 Cu_3Bi_1 MMO 각각의 HAADF-STEM 사진 및 EDS로 조사한 결과를 나타내는 도면이다. 도 18d는 CuO, Cu_3Y_1 MMO 및 Cu_3Bi_1 MMO 각각의 H_2-TPR(H_2-temperature programmed reduction) 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0100] 도 18c를 참조하면, Cu와 Y는 잘 혼합되었고, Cu와 Bi는 잘 혼합되었음을 알 수 있다.

[0101] 도 18d를 참조하면, CuO 촉매에서 약 340℃의 피크(이하, α 피크) 및 약 450℃의 피크(이하, β 피크)는 고도로 분산된 CuO 및 상대적으로 큰 CuO 입자의 환원에 기인할 수 있다.

[0102] 반면에, Cu_3Y_1 MMO 및 Cu_3Bi_1 MMO에서 α 피크 및 β 피크가 낮은 온도로 이동하였고, γ 피크도 관찰되었다. 이는 미세하게 분산된 CuO 상의 빠른 환원 및 제2금속 양이온(Y^{3+} 또는 Bi^{3+})의 활성 전하 이동에 기인하여 Cu_3Y_1 MMO 및 Cu_3Bi_1 MMO 각각의 환원 능력이 개선됨을 시사한다.

[0103] 도 18e는 CuO, Cu_3Y_1 MMO 및 Cu_3Bi_1 MMO 각각의 O 1s XPS를 나타내는 도면이다. 도 18e의 O_α 및 O_β를 표 2에 나타내었다. 531.5eV의 결합 에너지에서 O 1s는 산소 종 O_α에 대응되고, 529.5eV의 결합 에너지에서 O 1s는 산소 종 O_β에 대응된다. O_α는 O_β 보다 CO와 반응하기 쉽다. O_α의 이동성은 O_β의 이동성 보다 크다.

표 2

[0104]

	O 1s	
	O_α [%]	O_β [%]
CuO	37.6	62.4
Cu_3Y_1 MMO	73.5	26.5
Cu_3Bi_1 MMO	52.5	47.5

[0105] 도 18e 및 표 2를 참조하면, O_α는 CuO 보다 Cu_3Y_1과 Cu_3Bi_1에서 더 높은 것을 알 수 있다. 따라서, 낮은 초기 온도에서, Cu_3Y_1 MMO의 산화 능력 및 Cu_3Bi_1 MMO의 산화 능력은 CuO의 산화 능력 보다 클 수 있다.

[0106] 도 18f는 CuO, Cu_3Y_1 MMO 및 Cu_3Bi_1 MMO 각각의 BET(brunauer-Emmett-Teller) 표면적을 나타내는 도면이다.

[0107] 도 18f를 참조하면, Cu_3Y_1 MMO 및 Cu_3Bi_1 MMO 각각의 BET 표면적은 CuO의 BET 표면적 보다 큰 것을 알 수 있다. CuO는 고온에서 과도하게 응집될 수 있다. 다만, Cu_3Y_1 MMO의 Y_2O_3 및 Cu_3Bi_1 MMO의 Bi_2O_3 각각은 하소 중에 CuO의 응집을 방해하여 BET 표면적이 증가할 수 있다.

[0108] 도 19는 Cu_3Y_1 MMO 및 Cu_3Bi_1 MMO 각각의 XPS를 나타내는 도면이다.

[0109] 도 19를 참조하면, Cu_3Y_1 MMO 및 Cu_3Bi_1 MMO에서, Cu 2p, Y 3d 및 Bi 4f 스펙트럼을 통하여, Cu의 산화수는 +2이고, Y의 산화수는 +3이며, Bi의 산화수는 +3임을 알 수 있다.

[0110] 도 20은 용액 기반 합성 및 고체 기반 합성 각각에 의해 제조된 CuO, Cu_3Y_1, 및 Cu_3Bi_1 각각의 온도에 따른 CO 전환율을 나타내는 도면이다. 용액 기반 합성에 의해 제조된 CuO, Cu_3Y_1, 및 Cu_3Bi_1 각각은 CuO-HS, Cu_3Y_1-HDS, 및 Cu_3Bi_1-HDS로 표시하였고, 고체 기반 합성에 의해 제조된 CuO, Cu_3Y_1, 및 Cu_3Bi_1 각각은 CuO-SS, Cu_3Y_1-SS, 및 Cu_3Bi_1-SS로 표시하였다.

[0111] 도 20을 참조하면, CuO-HS는 CuO-SS 보다 큰 CO 전환율을 가짐을 알 수 있다. Cu_3Y_1-HDS는 Cu_3Y_1-SS 보다 큰 CO 전환율을 가짐을 알 수 있다. Cu_3Bi_1-HDS는 Cu_3Bi_1-SS 보다 큰 CO 전환율을 가짐을 알 수 있다. 고체 기반 합성에 의해 제조되는 경우, 용액 기반 합성에 의해 제조되는 경우에 비하여 큰 상 분리가 발생됨으로써, 상대적으로 낮은 CO 전환율을 가질 수 있다. 상 분리된 Y_2O_3 및 Bi_2O_3 각각은 CuO의 응집을 상대적으로 적게 방해함으로써, Cu_3Y_1-SS 및 Cu_3Bi_1-SS 각각은 상대적으로 작은 BET 면적을 가질 수 있다. 따라서, 균일하게 혼합되어 제조된 Cu-함유 히드록시 이중 염을 이용하여 용액 기반 합성에 의해 제조된 MMO 촉매는 개선된 CO 산화 능력을 가짐을 알 수 있다.

[0113] 합성예 1($Cu-NO_3$-HS의 합성)

[0114] Cu-NO_3-HS는 공침법(co-precipitation)을 사용하여 제조되었다. 구체적으로, 95mL의 탈이온수와 5mL의 질산을 혼합한 산성 용액에 5.79g 및 24mmol $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 및 1.27g 및 12mmol의 Na_2CO_3를 용해하였다. 이 후, pH가 약 8.5 내지 약 9.5로 일정하게 유지될 때까지 NaOH를 추가하고, 30℃에서 24시간 동안 오븐에 두었다. 5000rpm에서 3분 동안 원심분리 후, 탈이온수와 에탄올로 3번 세척하였다. 분리된 용액을 60℃에서 12시간 동안 건조시킴으로써, Cu-NO_3-HS를 제조하였다.

[0116] 합성예 2(Cu-OH-HS의 합성)

[0117] pH가 13으로 일정하게 유지되도록 한 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 Cu-OH-HS를 제조하였다.

[0119] 합성예 3(Cu-CO_3-HS의 합성)

[0120] 질산을 사용하지 않고, 2.54g 및 24mmol의 Na_2CO_3를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 Cu-CO_3-HS를 제조하였다.

[0122] 합성예 4(Cu-Cl-HS의 합성)

[0123] $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 대신 $CuCl_2$를 사용하고, 질산 대신 염산을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 Cu-Cl-HS를 제조하였다.

[0125] 합성예 5(Cu-SO_4-HS의 합성)

[0126] $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 대신 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$를 사용하고, 질산 대신 황산을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법을 사용하여 Cu-SO_4-HS를 제조하였다.

[0128] 합성예 6(Cu-ClO_4-HS의 합성)

[0129] Cu-ClO_4-HS은 음이온 교환법을 이용하여 제조되었다. 구체적으로, 200mg의 Cu-NO_3-HS를 1M 및 50mL의 $NaClO_4 \cdot H_2O$ 수용액에 현탁시켰다. 이 용액을 상온에서 24시간동안 500rpm으로 교반하여 NO_3를 ClO_4로 치환함으로써, Cu-ClO_4-HS를 제조하였다.

[0131] 합성예 7(Cu-함유 HDS의 합성)

[0132] Cu-함유 HDS는 상기 합성예 1의 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$의 일부를 다른 금속을 포함하는 질산염으로 치환하여 제조하였다. 치환된 $Cu(NO_3)_2.3H_2O$의 양을 조절하여 원하는 복수의 금속 양이온들의 몰비가 되도록 제조하였다.

[0133] 예를 들어, 5.79g 및 24mmol $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 대신 4.34g 및 18mmol $Cu(NO_3)_2.3H_2O$와 1.74g 및 6mmol의 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 합성에 1과 동일한 방법을 사용하여 Cu_3Ni_1-NO_3-HDS를 제조하였다.

[0135] 합성예 8(0.33Co/Cu-NO_3-HS의 합성)

[0136] 0.33Co/Cu-HS는 기존의 초기 습도 함침법(wetness impregnation)을 이용하여 제조하였다. 구체적으로, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 탈이온수에 용해하고, Cu 양이온과 Co 양이온의 몰비가 3:1이 되도록 Cu-NO_3-HS과 혼합한 후, 60℃에

서 24시간 동안 건조함으로써, 0.33Co/Cu-NO_3-HS를 제조하였다.

[0138] 합성예 9(혼합 금속 산화물의 합성)

[0139] 1g의 Cu-함유 HS 및 1g의 Cu-함유 HDS 각각은 머플로(muffle furnace)(SH scientific사 SH-FU-22MH 제품)를 사용하여 2.5℃·min^{-1}의 가열 속도로 4시간 동안 공기 중에서 하소함으로써, MMO 촉매를 제조하였다.

[0141] 합성예 10(합금의 합성)

[0142] 1g의 Cu-함유 HDS는 500℃의 튜브 로(tube furnace)(SH scientific사 SH-FU-50TH 제품)에서 100mL·min^{-1}의 10% H_2/Ar 흐름 하에서 4시간 동안 환원됨으로써 제조되었다. 구체적으로, 온도를 2.5℃·min^{-1}의 속도로 증가시켰고, 흐름 속도를 질량 흐름 제어기 ICDS FM-30VP를 사용하여 제어하였다.

[0144] 측정 방법

[0145] XRD는 Bruker AXS D8 Advance X선 diffractometer(Cu Kα 방사선, λ = 1.5406 Å, 2Θ = 10° ~ 60°)로 측정하였다.

[0146] FT-IR 스펙트럼은 mercury-cadmium-telluride(MCT) 검출기가 장착된 Varian 670 분광계(분해능 4cm^{-1}, 파장 400cm^{-1} 내지 650cm^{-1})를 사용하여 얻었다.

[0147] 라만 스펙트럼은 532nm 레이저가 장착된 alpha300OR(WITec) (분해능 4cm^{-1}, 파장 1500cm^{-1} 내지 0cm^{-1})을 사용하여 얻었다.

[0148] XPS 프로파일은 ThermoFisher K-알파 분광계(단색 Al Kα, λ = 8.339 Å)로 측정하였다.

[0149] SEM 이미지는 Hitachi S-4800으로 촬영하였다.

[0150] HT-TEM 이미지와 EDS 데이터는 가속 전압을 200Kv로 설정한 상태에서 JEM-2100F (JEOL) 기기를 사용하여 얻었다.

[0151] AFM은 Multimode 8 기기를 사용하여 tapping mode로 측정하였다.

[0152] ICP-OES는 Varian 700-ES를 이용하여 측정하였다.

[0153] H_2-TPR은 BELCAT II 촉매 분석기를 사용하여 측정하였다. H_2 소비량은 열전도율 검출기(thermal conductivity detector; TCD)를 사용하여 측정하였다.

[0154] BET 표면적은 BELSORP-max 시스템을 이용하여 -196℃에서 N_2 흡착을 측정함으로써 얻었다. 샘플을 분석하기 전에 100℃에서 12시간 동안 진공 분위기에서 전처리하였다.

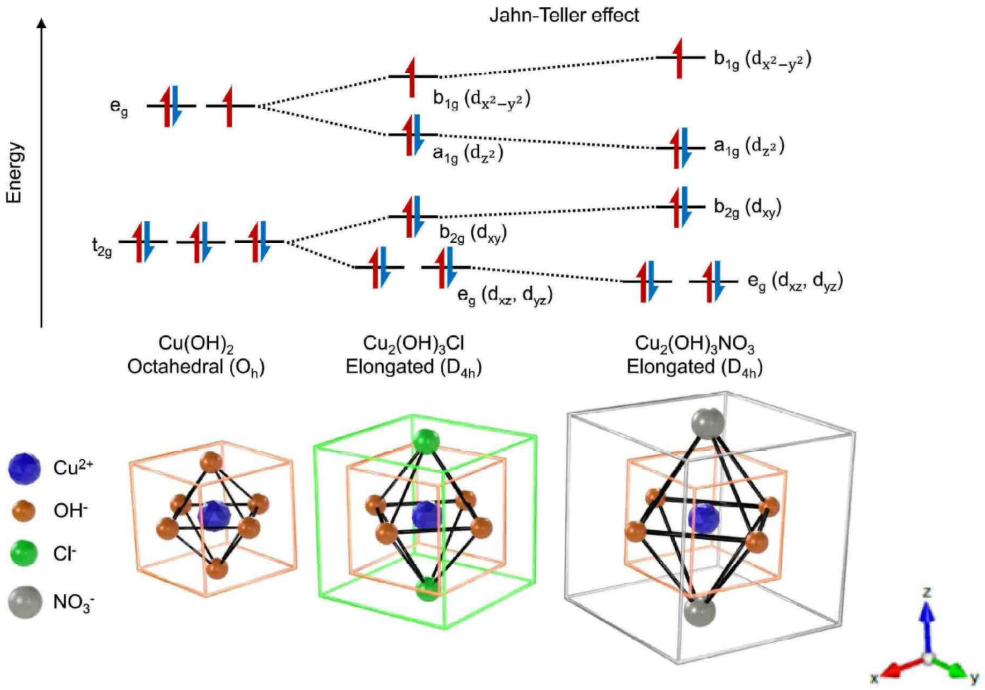
[0155] 촉매 전화율 측정:

[0156] CO 산화는 석영 고정층 반응기(fixed-bed reactor)에서 수행되었다. 50mg의 촉매는 500mg의 석영 모래와 혼합하여 사용하였다. 촉매는 100℃에서 Ar 흐름(50mL·min^{-1}) 하에서 1시간 동안 전처리 되었다. CO 산화는 Ar과 함께 2%의 CO 및 10%의 O_2를 공급하여 시작되었다. 총 유량은 100mL·min^{-1}이고, 가열 속도는 5℃·min^{-1}이었다. 정상 상태에 도달하도록, 목표 온도에서 10분동안 유지하였다. 목표 온도 별로 3회 측정하였다. 생성 흐름은 Carboxen 1000 column (Supelco) 및 열전도율 검출기가 장착된 가스 크로마토그래피 (YL-6500)을 이용하여 분석하였다.

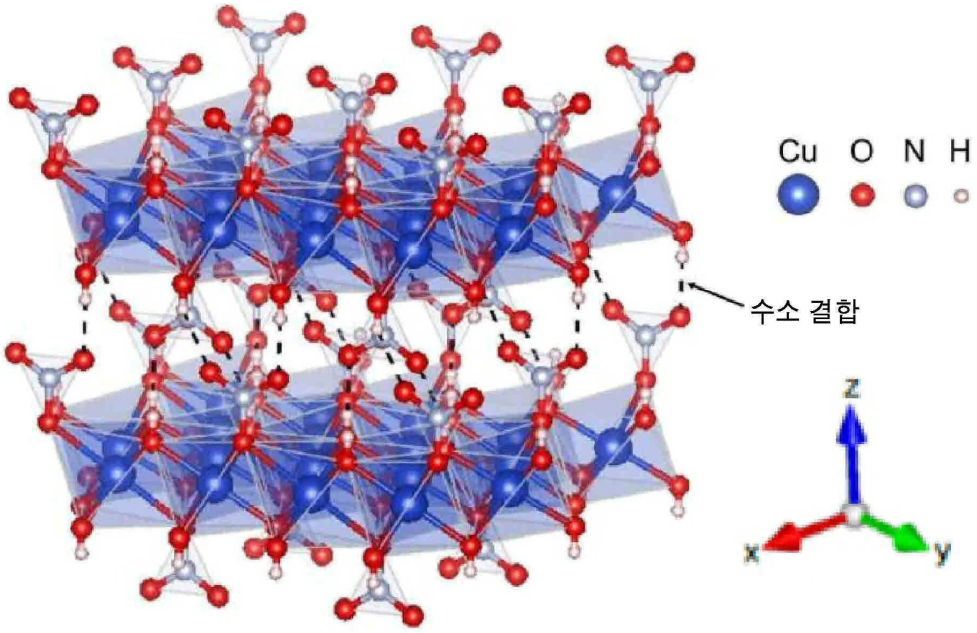
[0157] CO 전환율(%)은 [(공급흐름에서 CO - 생성흐름에서 CO) / 공급흐름에서 CO] ×100% 를 이용하여 계산되었다.

도면

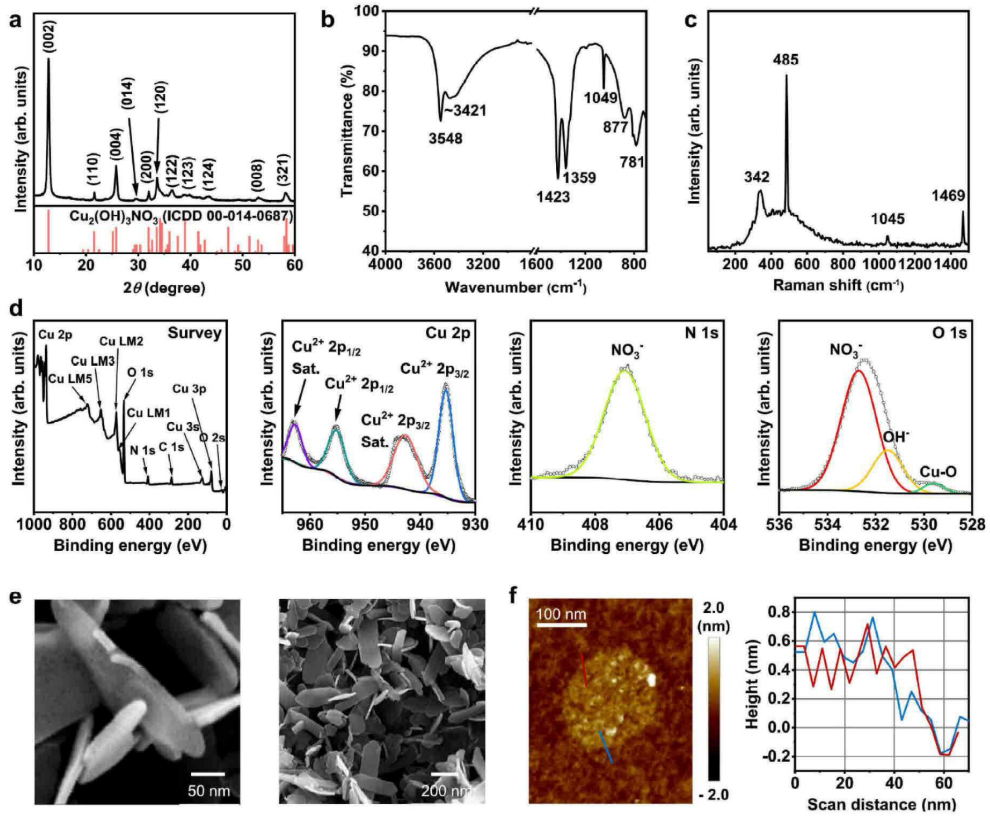
도면1


Jahn-Teller effect
Energy
e_g
b_{1g} ($d_{x^2-y^2}$)
a_{1g} (d_{z^2})
t_{2g}
b_{2g} (d_{xy})
e_g (d_{xz}, d_{yz})
$Cu(OH)_2$
Octahedral (O_h)
$Cu_2(OH)_3Cl$
Elongated (D_{4h})
$Cu_2(OH)_3NO_3$
Elongated (D_{4h})
Cu^{2+}
OH^-
Cl^-
NO_3^-
z
x
y

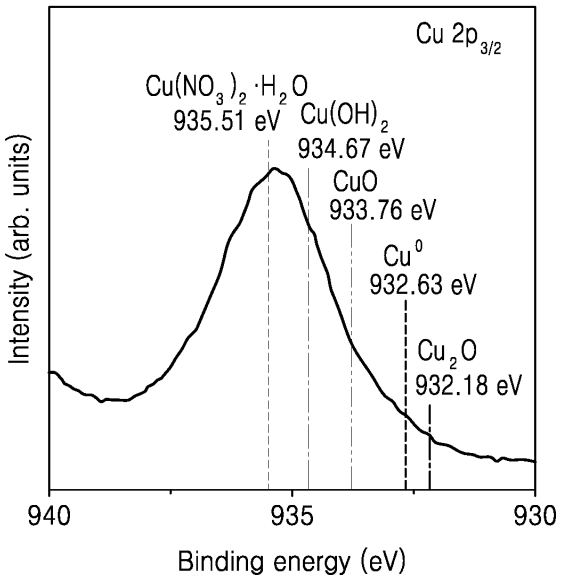
도면2


Cu
O
N
H
수소 결합
z
x
y

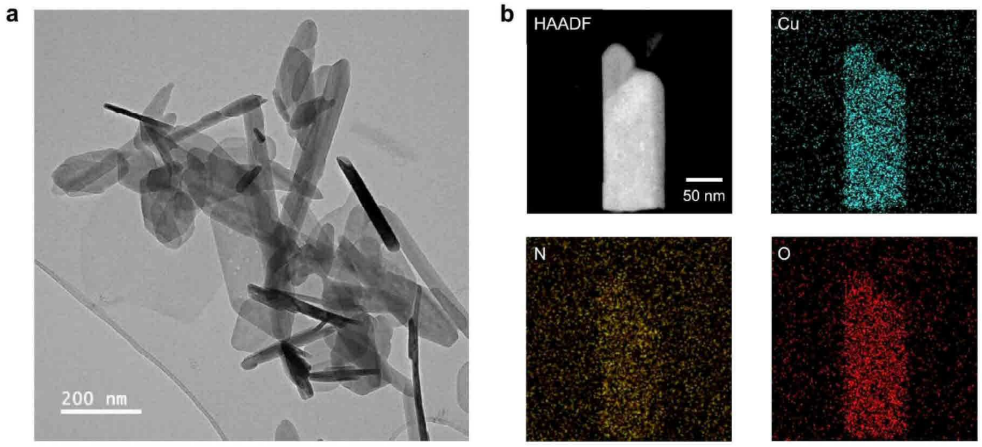
도면3


a
Intensity (arb. units)
(002)
(110)
(004)
(014)
(200)
(120)
(122)
(123)
(124)
(008)
(321)
Cu2(OH)3NO3 (ICDD 00-014-0687)
2θ (degree)
b
Transmittance (%)
~3421
3548
1359
1423
1049
877
781
Wavenumber (cm-1)
c
Intensity (arb. units)
485
342
1045
1469
Raman shift (cm-1)
d
Survey
Cu 2p
Cu LM2
Cu LM3
Cu LM5
O 1s
Cu 3p
Cu LM1
Cu 3s
O 2s
N 1s
C 1s
Binding energy (eV)
Cu 2p
Cu2+ 2p1/2
Sat.
Cu2+ 2p1/2
Cu2+ 2p3/2
Cu2+ 2p3/2
Sat.
Binding energy (eV)
N 1s
NO3-
Binding energy (eV)
O 1s
NO3-
OH-
Cu-O
Binding energy (eV)
e
50 nm
200 nm
f
100 nm
2.0
(nm)
- 2.0
Height (nm)
Scan distance (nm)

도면4


Cu 2p3/2
Cu(NO3)2·H2O
935.51 eV
Cu(OH)2
934.67 eV
CuO
933.76 eV
Cu0
932.63 eV
Cu2O
932.18 eV
Intensity (arb. units)
940
935
930
Binding energy (eV)

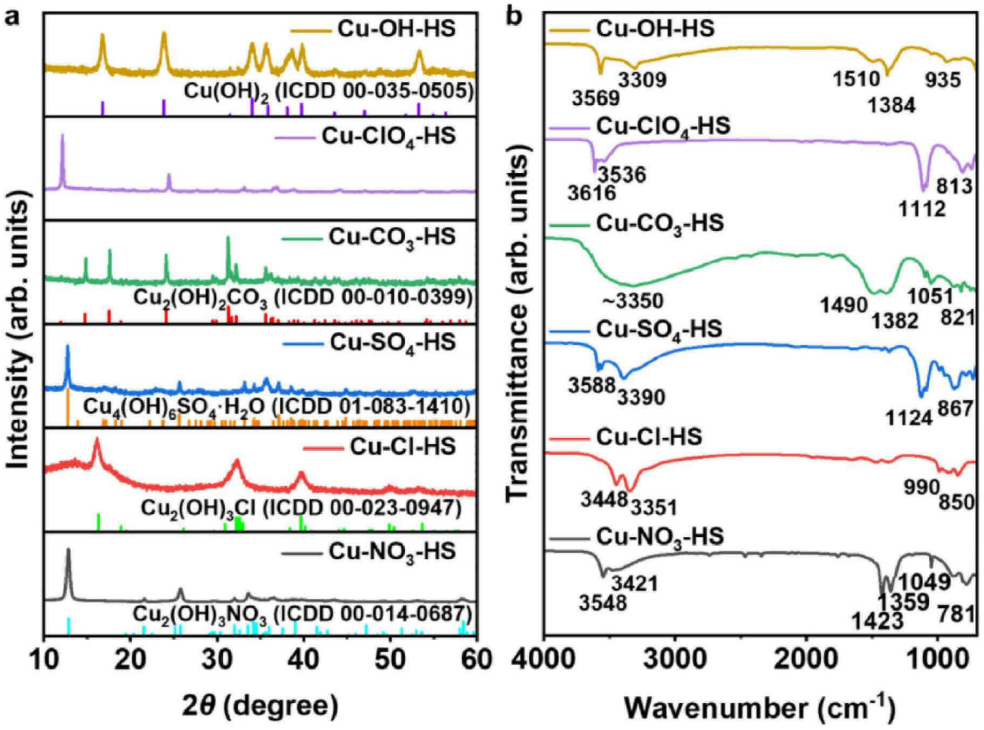
도면5



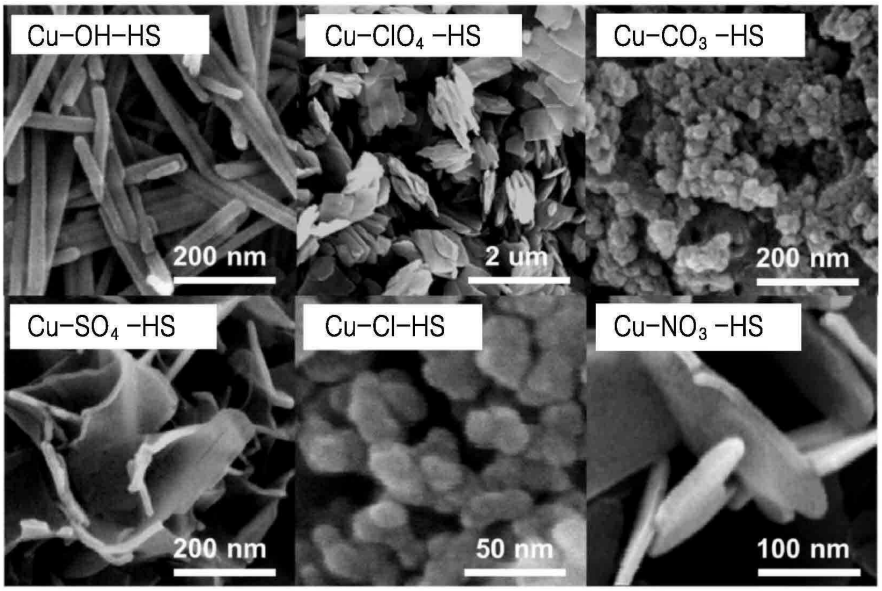
도면6



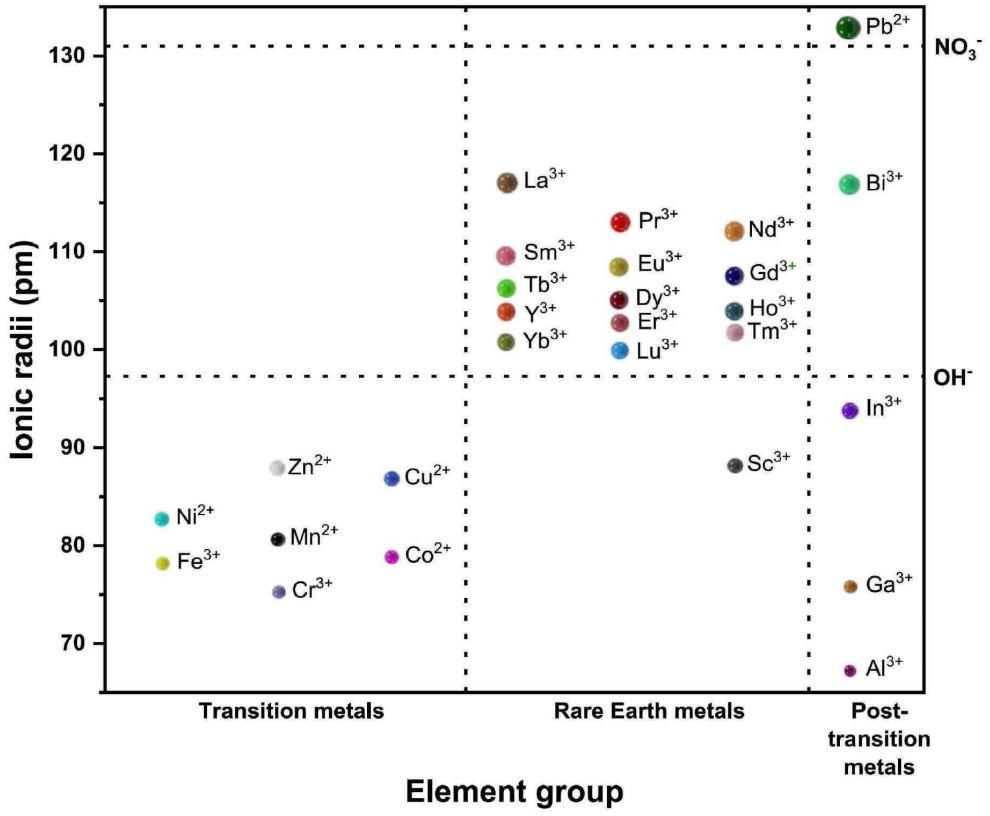
도면7


a
Cu-OH-HS
Cu(OH)2 (ICDD 00-035-0505)
Cu-ClO4-HS
Cu-CO3-HS
Cu2(OH)2CO3 (ICDD 00-010-0399)
Cu-SO4-HS
Cu4(OH)6SO4·H2O (ICDD 01-083-1410)
Cu-Cl-HS
Cu2(OH)3Cl (ICDD 00-023-0947)
Cu-NO3-HS
Cu2(OH)3NO3 (ICDD 00-014-0687)
Intensity (arb. units)
10 20 30 40 50 60
2θ (degree)
b
Cu-OH-HS
3569 3309 1510 1384 935
Cu-ClO4-HS
3616 3536 1112 813
Cu-CO3-HS
~3350 1490 1382 1051 821
Cu-SO4-HS
3588 3390 1124 867
Cu-Cl-HS
3448 3351 990 850
Cu-NO3-HS
3548 3421 1423 1359 1049 781
Transmittance (arb. units)
4000 3000 2000 1000
Wavenumber (cm-1)

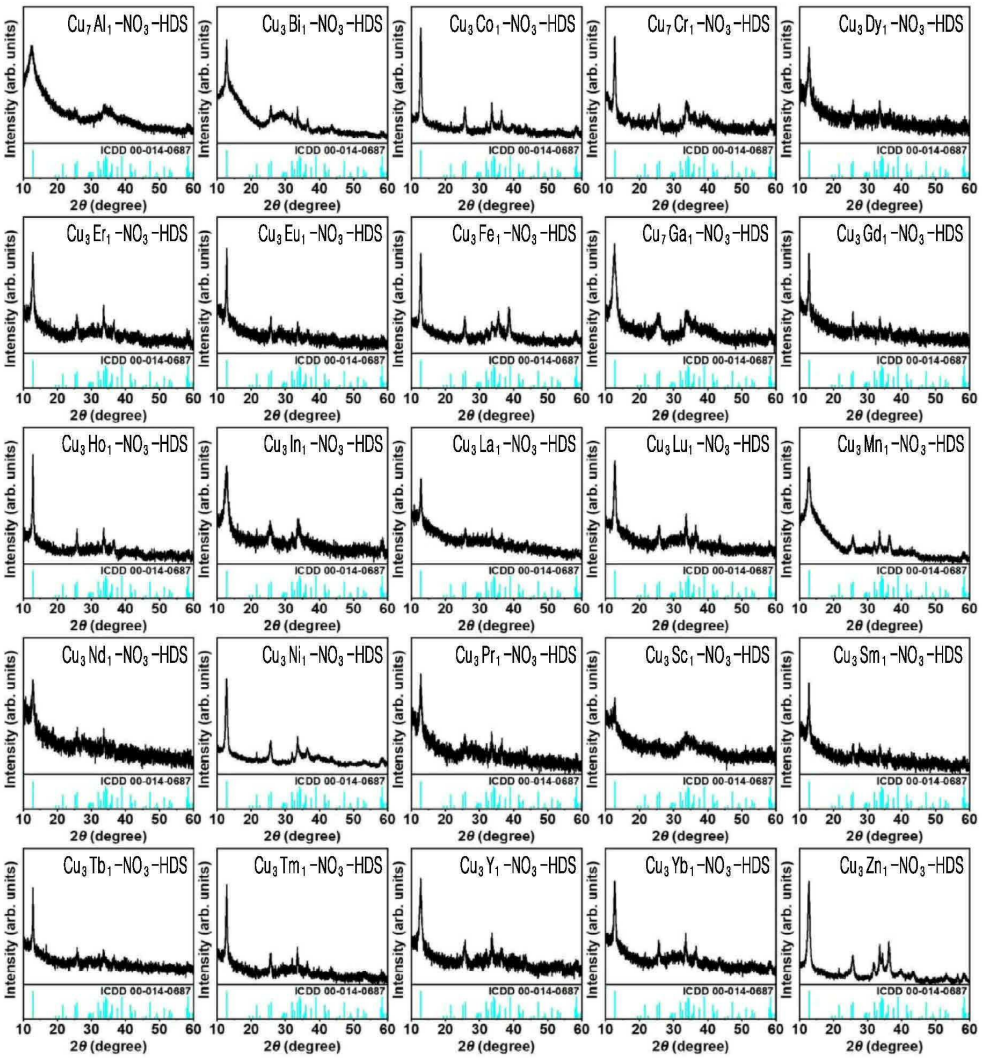
도면8


Cu-OH-HS
200 nm
Cu-ClO4 -HS
2 um
Cu-CO3 -HS
200 nm
Cu-SO4 -HS
200 nm
Cu-Cl-HS
50 nm
Cu-NO3 -HS
100 nm

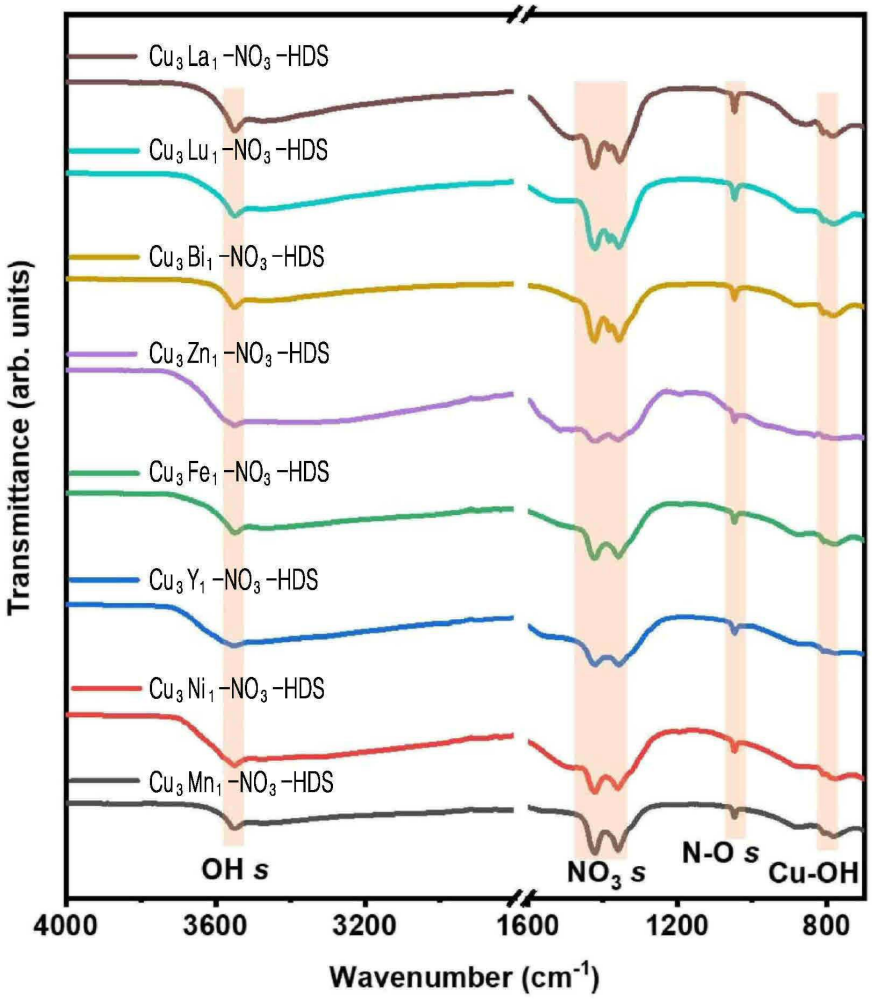
도면9


Ionic radii (pm)
130
120
110
100
90
80
70
NO_3^-
OH^-
Pb^{2+}
Bi^{3+}
La^{3+}
Pr^{3+}
Nd^{3+}
Sm^{3+}
Eu^{3+}
Gd^{3+}
Tb^{3+}
Dy^{3+}
Ho^{3+}
Y^{3+}
Er^{3+}
Tm^{3+}
Yb^{3+}
Lu^{3+}
In^{3+}
Zn^{2+}
Sc^{3+}
Cu^{2+}
Ni^{2+}
Mn^{2+}
Co^{2+}
Fe^{3+}
Ga^{3+}
Cr^{3+}
Al^{3+}
Transition metals
Rare Earth metals
Post-transition metals
Element group

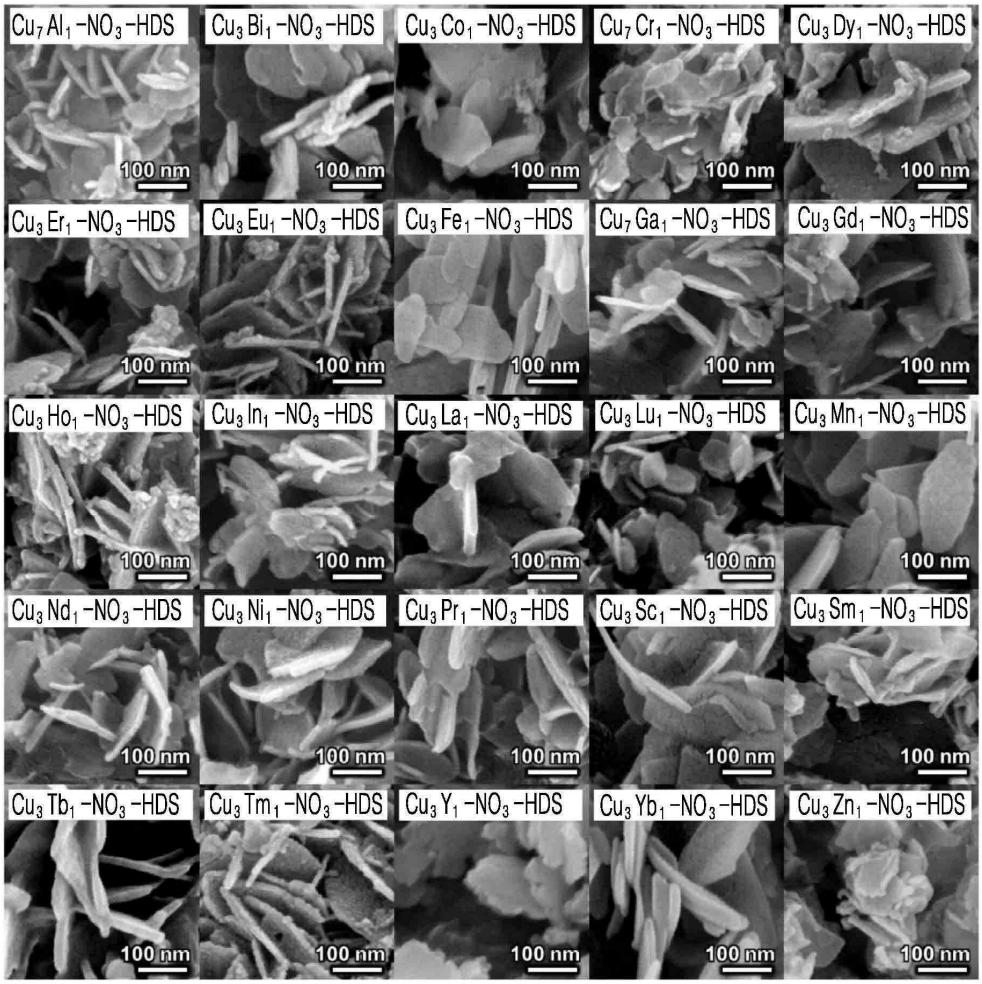
도면10


Cu7Al1-NO3-HDS
Cu3Bi1-NO3-HDS
Cu3Co1-NO3-HDS
Cu7Cr1-NO3-HDS
Cu3Dy1-NO3-HDS
Cu3Er1-NO3-HDS
Cu3Eu1-NO3-HDS
Cu3Fe1-NO3-HDS
Cu7Ga1-NO3-HDS
Cu3Gd1-NO3-HDS
Cu3Ho1-NO3-HDS
Cu3In1-NO3-HDS
Cu3La1-NO3-HDS
Cu3Lu1-NO3-HDS
Cu3Mn1-NO3-HDS
Cu3Nd1-NO3-HDS
Cu3Ni1-NO3-HDS
Cu3Pr1-NO3-HDS
Cu3Sc1-NO3-HDS
Cu3Sm1-NO3-HDS
Cu3Tb1-NO3-HDS
Cu3Tm1-NO3-HDS
Cu3Y1-NO3-HDS
Cu3Yb1-NO3-HDS
Cu3Zn1-NO3-HDS
Intensity (arb. units)
2θ (degree)
ICDD 00-014-0687

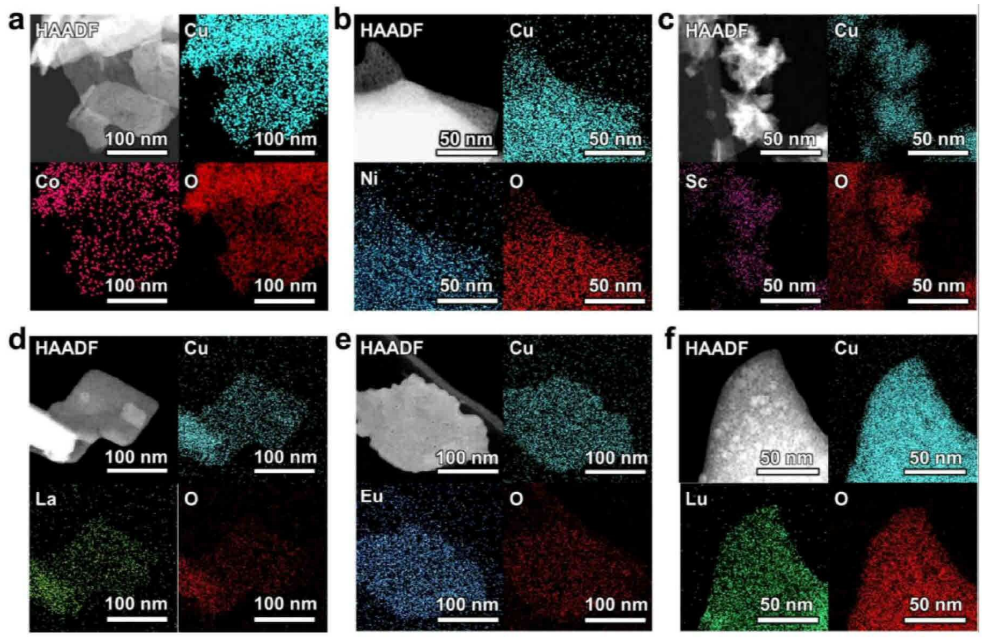
도면11


Cu3La1-NO3-HDS
Cu3Lu1-NO3-HDS
Cu3Bi1-NO3-HDS
Cu3Zn1-NO3-HDS
Cu3Fe1-NO3-HDS
Cu3Y1-NO3-HDS
Cu3Ni1-NO3-HDS
Cu3Mn1-NO3-HDS
Transmittance (arb. units)
OH s
NO3 s
N-O s
Cu-OH
4000
3600
3200
1600
1200
800
Wavenumber (cm-1)

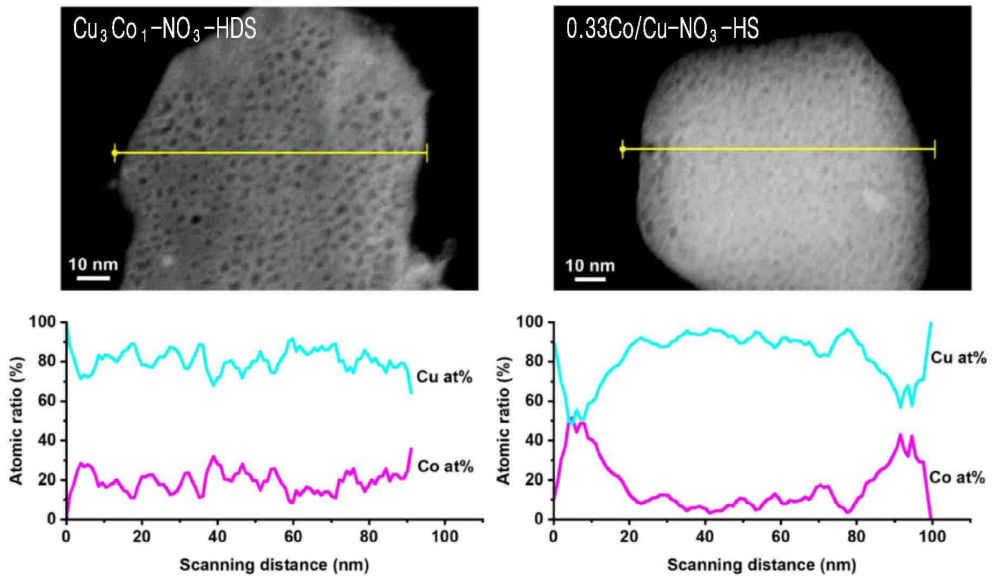
도면12


Cu7Al1-NO3-HDS
Cu3Bi1-NO3-HDS
Cu3Co1-NO3-HDS
Cu7Cr1-NO3-HDS
Cu3Dy1-NO3-HDS
Cu3Er1-NO3-HDS
Cu3Eu1-NO3-HDS
Cu3Fe1-NO3-HDS
Cu7Ga1-NO3-HDS
Cu3Gd1-NO3-HDS
Cu3Ho1-NO3-HDS
Cu3In1-NO3-HDS
Cu3La1-NO3-HDS
Cu3Lu1-NO3-HDS
Cu3Mn1-NO3-HDS
Cu3Nd1-NO3-HDS
Cu3Ni1-NO3-HDS
Cu3Pr1-NO3-HDS
Cu3Sc1-NO3-HDS
Cu3Sm1-NO3-HDS
Cu3Tb1-NO3-HDS
Cu3Tm1-NO3-HDS
Cu3Y1-NO3-HDS
Cu3Yb1-NO3-HDS
Cu3Zn1-NO3-HDS
100 nm

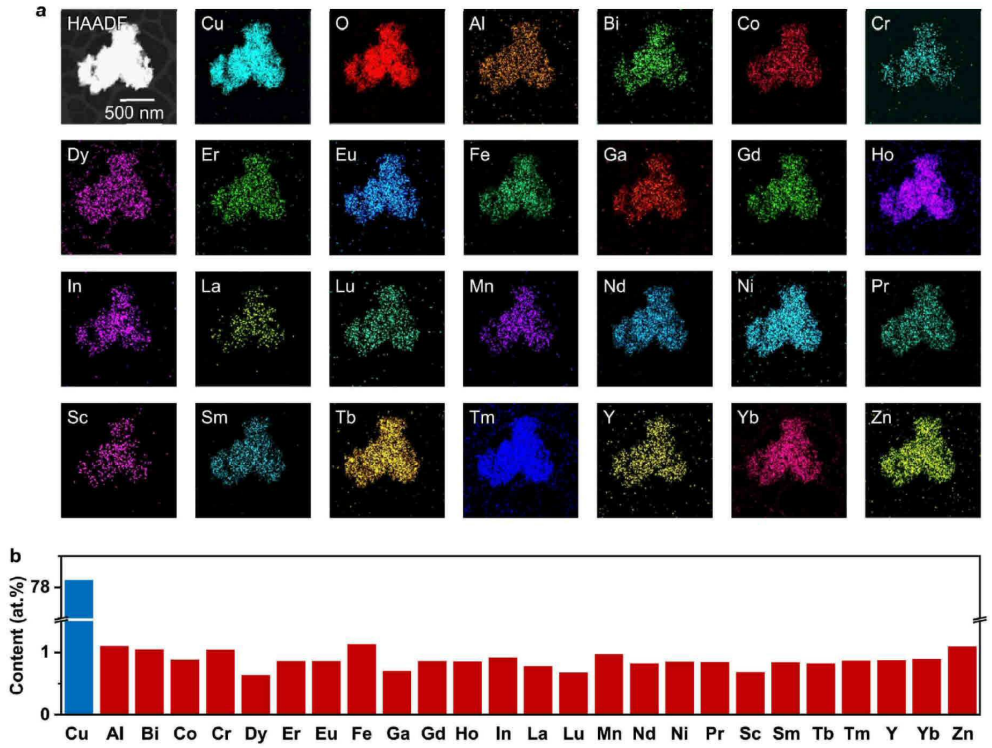
도면13


a
HAADF
Cu
Co
O
b
HAADF
Cu
Ni
O
c
HAADF
Cu
Sc
O
d
HAADF
Cu
La
O
e
HAADF
Cu
Eu
O
f
HAADF
Cu
Lu
O
100 nm
50 nm

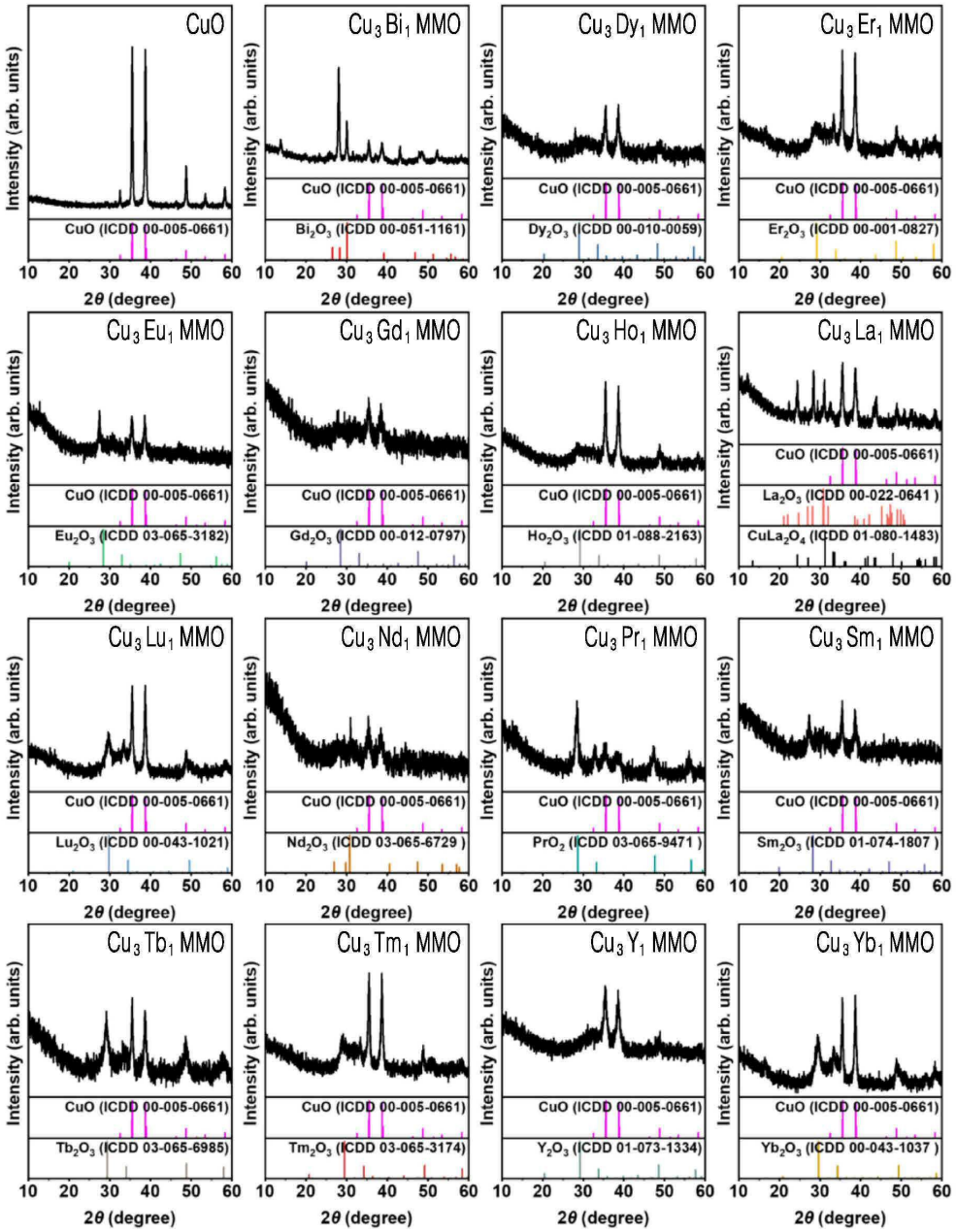
도면14


Cu3Co1-NO3-HDS
10 nm
0.33Co/Cu-NO3-HS
10 nm
Atomic ratio (%)
Cu at%
Co at%
Scanning distance (nm)
Atomic ratio (%)
Cu at%
Co at%
Scanning distance (nm)

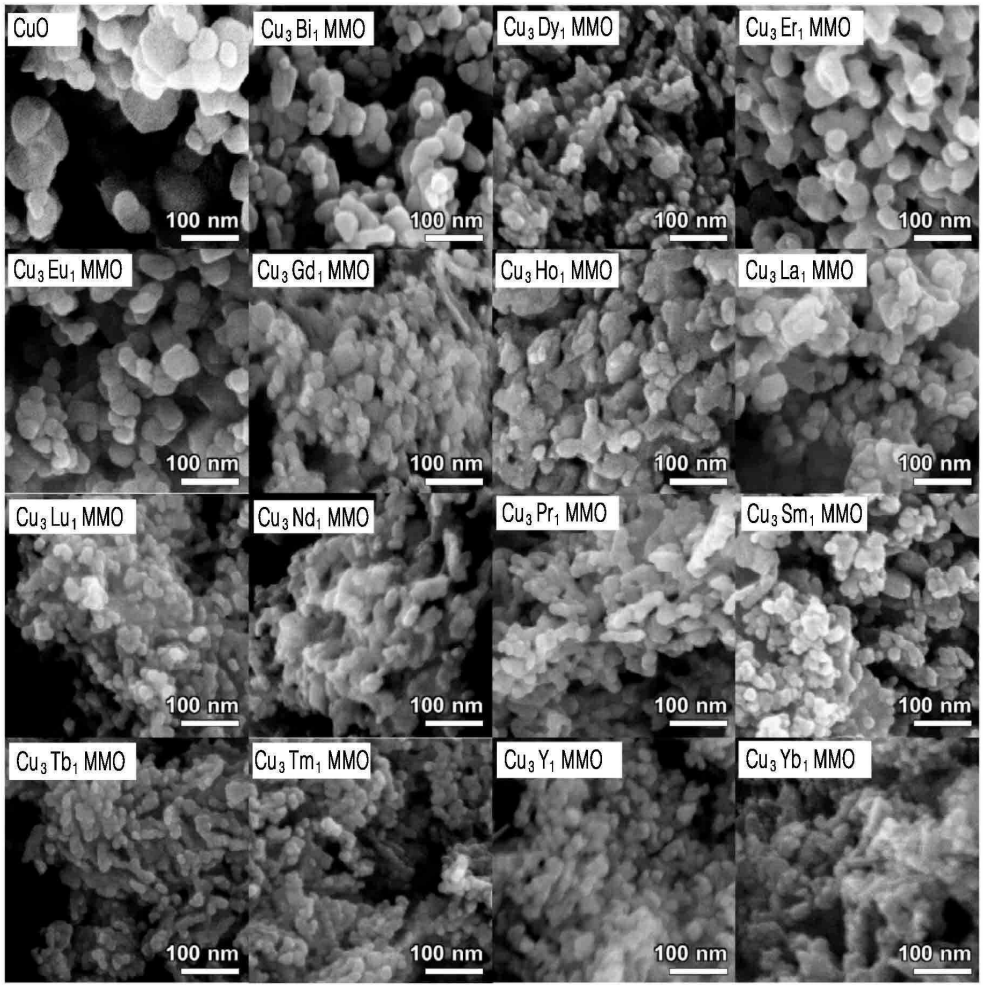
도면15


a
HAADF
500 nm
Cu
O
Al
Bi
Co
Cr
Dy
Er
Eu
Fe
Ga
Gd
Ho
In
La
Lu
Mn
Nd
Ni
Pr
Sc
Sm
Tb
Tm
Y
Yb
Zn
b
Content (at.%)
Cu Al Bi Co Cr Dy Er Eu Fe Ga Gd Ho In La Lu Mn Nd Ni Pr Sc Sm Tb Tm Y Yb Zn

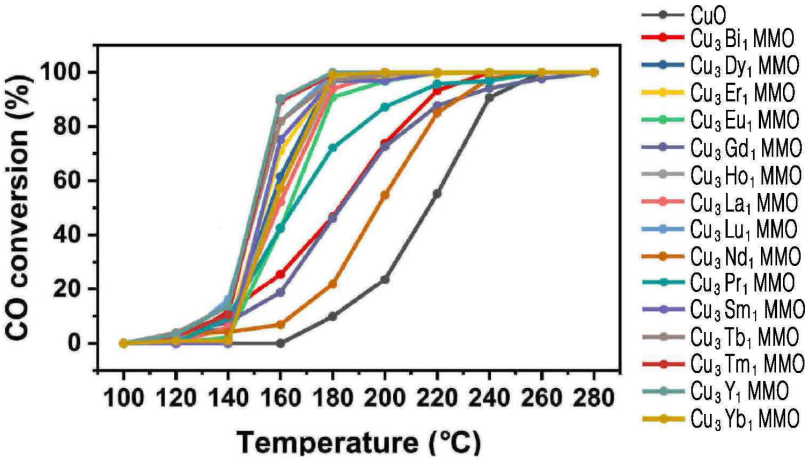
도면16


CuO
CuO (ICDD 00-005-0661)
Cu3Bi1 MMO
Bi2O3 (ICDD 00-051-1161)
Cu3Dy1 MMO
Dy2O3 (ICDD 00-010-0059)
Cu3Er1 MMO
Er2O3 (ICDD 00-001-0827)
Cu3Eu1 MMO
Eu2O3 (ICDD 03-065-3182)
Cu3Gd1 MMO
Gd2O3 (ICDD 00-012-0797)
Cu3Ho1 MMO
Ho2O3 (ICDD 01-088-2163)
Cu3La1 MMO
La2O3 (ICDD 00-022-0641)
CuLa2O4 (ICDD 01-080-1483)
Cu3Lu1 MMO
Lu2O3 (ICDD 00-043-1021)
Cu3Nd1 MMO
Nd2O3 (ICDD 03-065-6729)
Cu3Pr1 MMO
PrO2 (ICDD 03-065-9471)
Cu3Sm1 MMO
Sm2O3 (ICDD 01-074-1807)
Cu3Tb1 MMO
Tb2O3 (ICDD 03-065-6985)
Cu3Tm1 MMO
Tm2O3 (ICDD 03-065-3174)
Cu3Y1 MMO
Y2O3 (ICDD 01-073-1334)
Cu3Yb1 MMO
Yb2O3 (ICDD 00-043-1037)
Intensity (arb. units)
2θ (degree)
10 20 30 40 50 60

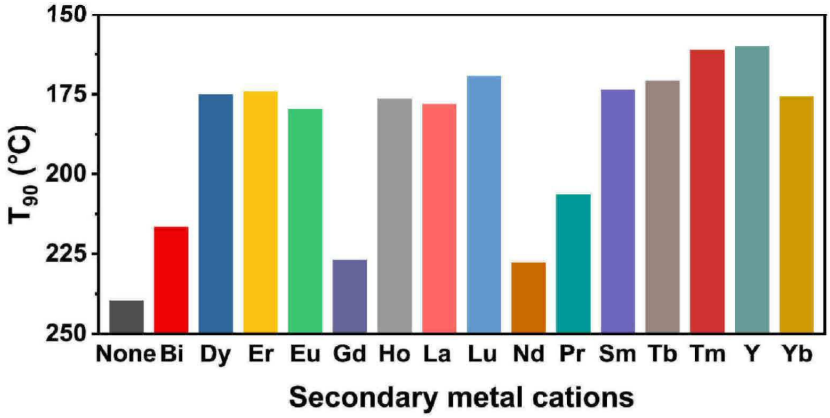
도면17


CuO
Cu3Bi1 MMO
Cu3Dy1 MMO
Cu3Er1 MMO
Cu3Eu1 MMO
Cu3Gd1 MMO
Cu3Ho1 MMO
Cu3La1 MMO
Cu3Lu1 MMO
Cu3Nd1 MMO
Cu3Pr1 MMO
Cu3Sm1 MMO
Cu3Tb1 MMO
Cu3Tm1 MMO
Cu3Y1 MMO
Cu3Yb1 MMO
100 nm

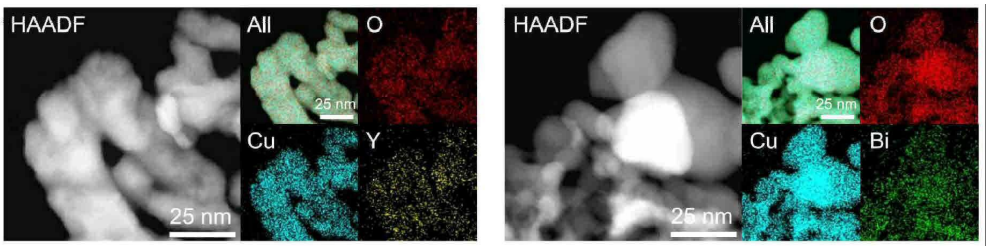
도면18a


CO conversion (%)
0
20
40
60
80
100
100 120 140 160 180 200 220 240 260 280
Temperature (°C)
CuO
Cu3Bi1 MMO
Cu3Dy1 MMO
Cu3Er1 MMO
Cu3Eu1 MMO
Cu3Gd1 MMO
Cu3Ho1 MMO
Cu3La1 MMO
Cu3Lu1 MMO
Cu3Nd1 MMO
Cu3Pr1 MMO
Cu3Sm1 MMO
Cu3Tb1 MMO
Cu3Tm1 MMO
Cu3Y1 MMO
Cu3Yb1 MMO

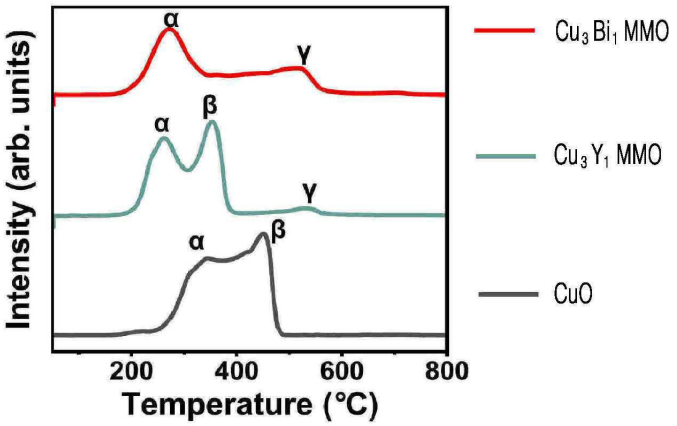
도면18b



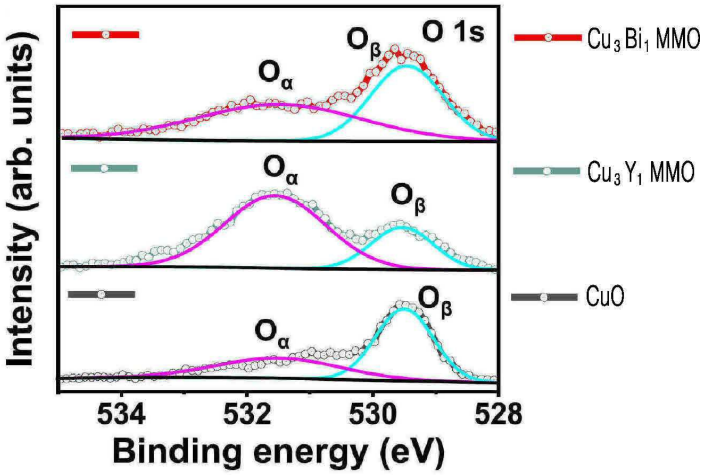
도면18c



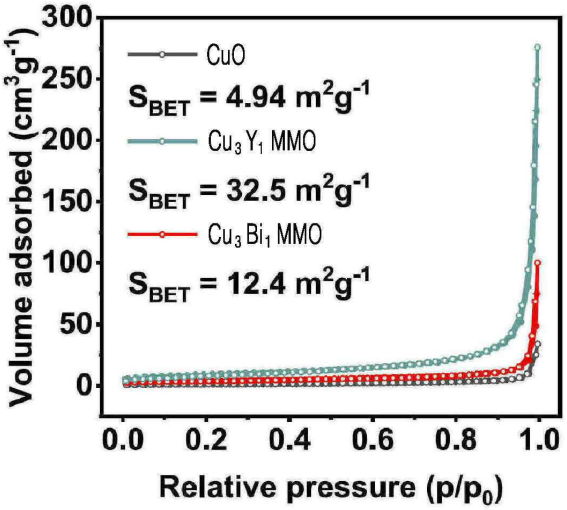
도면18d



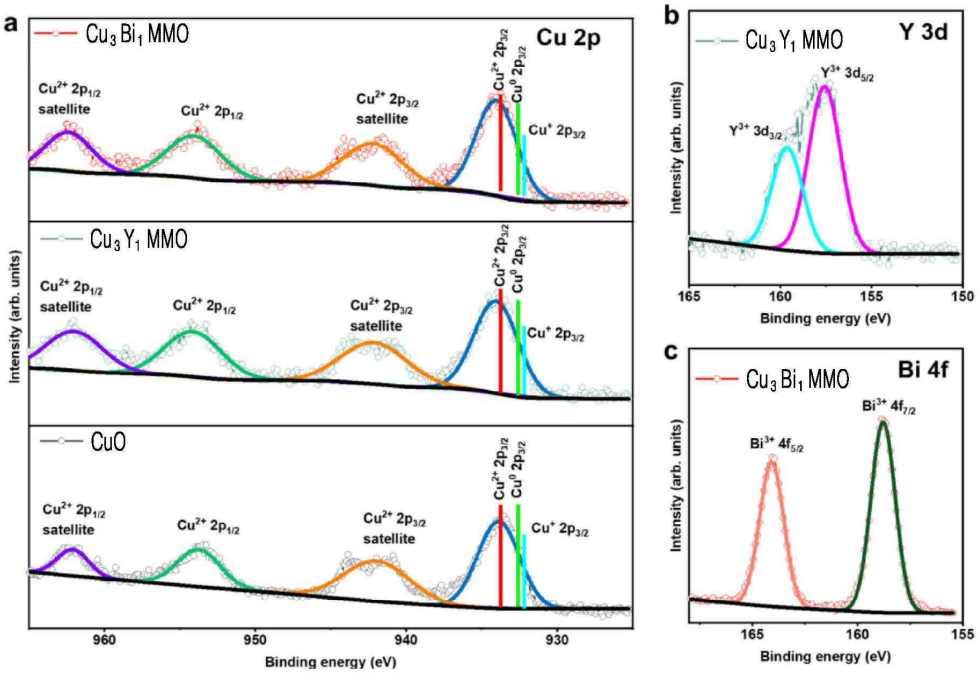
도면18e


O 1s
O_β
O_α
Cu_3Bi_1 MMO
Cu_3Y_1 MMO
CuO
Intensity (arb. units)
534
532
530
528
Binding energy (eV)

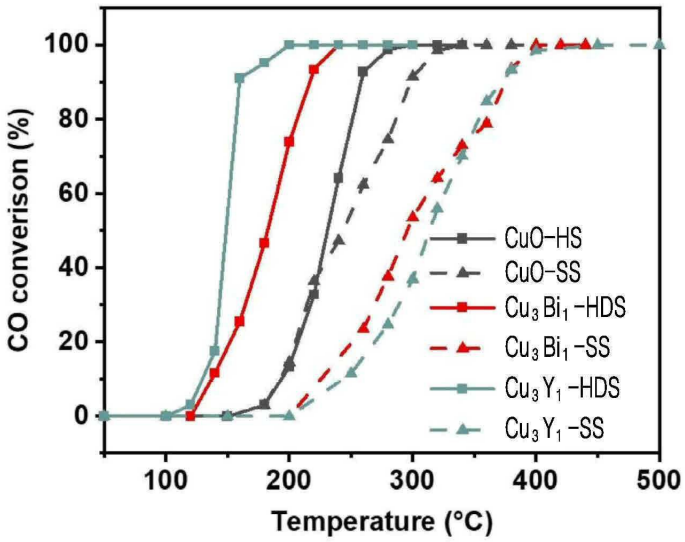
도면18f


CuO
S_{BET} = 4.94 m^2g^{-1}
Cu_3Y_1 MMO
S_{BET} = 32.5 m^2g^{-1}
Cu_3Bi_1 MMO
S_{BET} = 12.4 m^2g^{-1}
Volume adsorbed (cm^3g^{-1})
300
250
200
150
100
50
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure (p/p_0)

도면19


a
Cu3Bi1 MMO
Cu 2p
Cu2+ 2p1/2 satellite
Cu2+ 2p1/2
Cu2+ 2p3/2 satellite
Cu2+ 2p3/2
Cu0 2p3/2
Cu+ 2p3/2
Cu3Y1 MMO
CuO
Intensity (arb. units)
960
950
940
930
Binding energy (eV)
b
Cu3Y1 MMO
Y 3d
Y3+ 3d5/2
Y3+ 3d3/2
Intensity (arb. units)
165
160
155
150
Binding energy (eV)
c
Cu3Bi1 MMO
Bi 4f
Bi3+ 4f7/2
Bi3+ 4f5/2
Intensity (arb. units)
165
160
155
Binding energy (eV)

도면20


CO converison (%)
100
80
60
40
20
0
100
200
300
400
500
Temperature (°C)
CuO-HS
CuO-SS
Cu3Bi1-HDS
Cu3Bi1-SS
Cu3Y1-HDS
Cu3Y1-SS