



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0072541
(43) 공개일자 2018년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

(52) CPC특허분류

B01J 37/10 (2013.01)
B01D 53/94 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0161788

(22) 출원일자 2017년11월29일

심사청구일자 2017년11월29일

(30) 우선권주장

1020160175641 2016년12월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이현주

대전광역시 유성구 대학로 291, 응용공학동 생명화학공학과(W1-3) 4107호

정호진

대전광역시 유성구 대학로 291, 응용공학동 생명화학공학과(W1-3) 4109호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김순용

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 금속 산화물 지지체 및 상기 지지체에 고정된 귀금속 나노입자를 포함하는 수열 처리된 일산화탄소 산화용 촉매, 그 제조 방법 및 이를 포함하는 배기가스 정화 장치

(57) 요약

본 발명은 금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체와 지지체에 담지된 귀금속 나노입자를 포함하는 촉매를 포함하는 수열 처리된 일산화탄소 산화용 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명에 다른 촉매는 실제 자동차 배기 환경과 상당히 유사한 수열 처리 조건을 적용하여 촉매 불활성 문제를 해결하여, 촉매 활성이 향상되면서도 안정한 자동차 촉매를 설계하는데 기여할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/10 (2013.01)

B01J 23/38 (2013.01)

B01J 23/44 (2013.01)

F01N 3/0857 (2013.01)

(72) 발명자

배준민

대전광역시 유성구 대학로 291, 응용공학동 생명
화학공학과(W1-3) 4109호

이관영

서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호(한
강로3가, 한강대우트럼프월드3차)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711048286

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 집단연구지원

연구과제명 초저에너지 자동차 초저배출 사업단

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711052119

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

연구과제명 담지 촉매의 활성상 표면 구조 제어를 통한 반응성 및 선택성 향상

기 여 율 1/2

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2017.05.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체; 및
상기 지지체에 고정된 귀금속 나노입자;를 포함하고,
상기 귀금속 나노입자는 직경이 0.3 내지 1.6 nm인, 일산화탄소 산화용 촉매.

청구항 2

제 1항에 있어서,
금속 산화물은 산화세륨 또는 산화티타늄인 일산화탄소 산화용 촉매.

청구항 3

제 1항에 있어서,
귀금속은 팔라듐, 로듐, 백금 및 루테튬으로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것인, 일산화탄소 산화용 촉매.

청구항 4

제 1항에 있어서,
귀금속을 0.1 내지 5.0 중량%로 포함하는 것인, 일산화탄소 산화용 촉매.

청구항 5

제 1항에 있어서,
촉매의 비표면적은 30 내지 60 m²/g인, 일산화탄소 산화용 촉매.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 일산화탄소 산화용 촉매를 포함하는 자동차 배기가스 정화 장치.

청구항 7

금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체를 형성하는 단계;
상기 지지체 상에 귀금속 나노입자를 고정하여 일산화탄소 산화용 촉매를 형성하는 단계; 및
상기 일산화탄소 산화용 촉매를 수열 처리하는 단계를 포함하는,
일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,
금속 산화물은 산화세륨 또는 산화티타늄인, 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,
귀금속은 팔라듐, 로듐, 백금 및 루테튬으로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것인, 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 수열 처리는 600 내지 750℃의 온도에서 수행되는 것인, 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 수열 처리는 5 내지 10%의 H₂O를 함유하는 공기 중에서 수행되는 것인, 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제 10항 또는 제 11항에 있어서,

상기 수열 처리는 19 내지 30시간 수행되는 것인, 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체 및 상기 지지체에 고정된 귀금속 나노입자를 포함하는 일산화탄소 산화용 촉매, 그 제조 방법 및 이를 포함하는 배기가스 정화 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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 활성이 향상될 수 있고, 귀금속 함량은 감소될 수 있으며, 이는 높은 비용 효율로 귀결된다. 그러나, 더 작은 금속 나노입자들은 촉매 반응 동안 굵어지는 경향이 있는데, 금속 나노입자들이 소결되는 현상에 따른 것이다. 이는 금속 나노입자들의 높은 표면 에너지 때문이다, 이러한 열역학적 불안정성은 금속 나노입자의 크기가 감소함에 따라 기하 급수적으로 증가하게 된다. 더 작은 나노입자는 더 쉽게 소결되는 경향을 나타내므로, 높은 촉매 활성을 확보하기 위해서는 나노입자 크기는 작게 하면서도 소결되지 않도록 하여야 한다. 또한, 실제 자동차의 배기 환경은 매우 가혹하기 때문에 현대의 자동차 촉매는 고온 (약 750℃) 및 공기 (약 10% H₂O의 습도 함유) 조건에서 활성을 유지하여야만 한다. 그러나 종래의 촉매들은 상기와 같은 실제 배기 환경에서 그 표면적이 감소되고, 촉매 활성 자리가 손실되는 문제점이 있었다.

[0003] 종래에는 이러한 비활성화를 방지하기 위해 전처리, 후처리 또는 새로운 촉매 구조 제작과 같은 다양한 연구가 수행되었다. 이 중에서도 특정 처리를 한 뒤에 금속 나노입자의 크기가 오히려 감소하는 재분산 현상은 소결된 금속 나노 촉매를 재생시키기 위한 유망한 전략으로 주목받고 있다. 재분산을 유도하기 위한 처리에는 반복적인 산화-환원, 옥시-염소화 또는 염소화, 요오드화 메탄 처리와 같은 방법이 연구되었다.

[0004] 반복적인 산화-환원 처리 방법 중 Nagai. Y. et. al.에 따르면, 산화세륨에 담지된 백금 나노입자는 산화성 분위기 하에서 재분산되었다. Tanabe. T. et. al.에서는 산화마그네슘에 지지된 백금 나노입자가 1073K 조건에서 공기 중에서 열처리 하고, 10% 수소 분위기에서 환원되는 경우 나노입자가 재분산되는 것을 확인하였다. Wu. T. et. al.에서는 큐빅 산화세륨에 담지된 백금 나노입자가 반복적인 산화-환원을 통해 재분산되는 것을 확인하였다. Lira. E. et. al.에서는 γ -Al₂O₃에 담지된 백금 나노입자가 NO에 의해 산화되어 재분산되는 현상을 보고하였다. Jones. J. et. al.에서는 백금이 원자 트래핑(atom trapping)에 의해 산화세륨에 재분산되는 현상을 보고하였다. 반복적인 산화-환원 처리 방법은 복잡한 과정을 빠르게 반복 처리해야하기 때문에 산업적으로 적용하기에는 어려움이 있다.

[0005] 옥시-염소화 또는 염소화 후처리 방법 중 Lenormand. F. et. al.에서는 소결된 Pt/Al₂O₃가 773K 조건에서 HCl/H₂O/O₂/N₂ 플로우 하에서 재분산된 것을 확인하였다. Galisteo. F. C. et. al.에서는 소결된 Pt/Al₂O₃를 옥시-염소화 처리하여 재활성화하였고, 이를 통해 디젤 산화 촉매 성능이 회복되는 것을 확인하였다. Lambrou. P.

S. et. al.에 따르면 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 담지된 팔라듐 나노입자가 옥시-염소화에 의해 재분산되었다. 다만, 이러한 옥시-염소화 또는 염소화 후처리 방법은 그 절차가 복잡하고, 후처리에 따라 발생하는 할로젠 가스의 독성으로 인해 그 취급과 처리에 어려움이 있었다.

[0006] 요오드화 메탄 처리 방법에서는 Goguet. A. et. al. 및 Duan. X. P. et. al.에 따르면 요오드화 메탄 처리가 금 입자의 분산도를 증가시켜 촉매 활성이 유지되었고, Sa. J. et. al.에 서는 요오드화 메탄 처리 후 생기는 Au-I 상호 작용에 의해 금 입자의 분산도가 증가하는 것을 확인하였다. 요오드화 메탄 처리의 경우 금속 중 금에 한정되어 있는데, 금은 열적 안정성이 매우 낮기 때문에 실제 자동차 촉매로써 사용은 어려운 문제가 있다.

[0007] 상기와 같은 종래 기술들의 문제점을 해결하기 위하여, 많은 연구진들이 지지된 금속 촉매의 안정성을 향상시키기 위한 방법을 연구해왔고, 최근에는 귀금속 나노입자들에 대한 지지 물질로서 산화세륨(CeO_2)이 큰 관심을 끌고 있다. 이는 강한 금속-지지 상호작용이 상기 금속 및 산화세륨 모두에 대해 상승적 산화환원 사이클을 유도하기 때문이며, 이는 폭넓은 응용 분야들에서 선호되는 촉매 성능이기 때문이다. 또한, 산화세륨은 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 의 사이클에 의해 높은 산소 저장 용량(OSC) 및 산화환원 물성을 보유하여, CO 산화에 대한 높은 활성에 기여하게 된다. 다양한 귀금속들 중에서, 팔라듐(Pd)은 산화세륨과의 강한 상호작용으로 인하여 산화세륨 상에 고르게 분산될 수 있고, 그 결과 촉매 활성이 향상될 수 있다. 따라서, 최근 다수의 연구진들은 산화세륨에 지지된 팔라듐을 이용한 저온 CO 산화에 관심을 보이고 있다. X. Yang. et. al.에서는 큐브-형태의 산화세륨 상의 백금(Pt) 나노입자들의 재분산 효과들이 산화 조건 및 환원 조건의 교차적 분위기에 의해 지지됨을 보고하였다. T. Wu. et. al.에서는 실제 자동차 배기 환경에서의 산화세륨-기반의 지지된 백금의 재분산이 백금 및 산화세륨 사이의 강한 금속 지지 상호작용에 의한 것임을 보고하였다. J. Lupescu. et. al.은 팔라듐 모델 촉매들의 재분산에 대한 처리 환경의 효과를 조사하였다. B. Goldsmith. et. al.은 NOx 및 CO 등의 독성 가스들의 산화 동안 CO 및 NO에 의해 유도되는 3-방향-촉매들 로듐, 팔라듐 및 백금의 분해 및 재분산에 대해 보고하였다. 그러나, 여전히 다수의 Pd/ CeO_2 촉매들은, 실제 자동차 배기 정제 시스템 환경인 고온 및 습윤 공기 처리 동안 심한 불활성화 과정을 겪게 된다.

[0008] 또한, 촉매를 이용하여 CO를 산화시키는 경우 촉매 표면에 카보네이트 층이 형성된다. 일반적으로, 표면에 층을 형성하는 각종 카보네이트는 독성 물질로서 여겨지며, CO 산화 활성을 감소시키는 결과를 초래한다. 따라서, 촉매 활성 및 내구성을 향상시키기 위해서는 표면에 형성되는 카보네이트를 제거하는 것이 매우 중요하다. 이와 관련하여, B. Schumacher. et. al.에서는 Au/ TiO_2 의 불활성화가 상기 촉매의 표면 상에 카보네이트 층의 축적 및 증착 때문에 야기되는 것이며, Au 입자들의 소결 때문이 아님을 보고하였다. T. Ntho. et. al.에서는 티타니아(titania) 나노튜브에 지지된 금(Au) 상의 중탄산염(bicarbonate)의 형성이 촉매 불활성화를 유도하는 경쟁적 반응임을 FT-IR 분석을 이용하여 나타내었다. 효율적인 CO 산화를 수행하기 위해서는 카보네이트 제거를 위한 연구가 필수적임에도 불구하고, 이처럼 중요한 주제를 조사하기 위한 연구들은 지금까지 충분히 수행되지 않았으며, CO 산화 동안 형성되는 카보네이트의 문제점은 여전히 지속되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0206487호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체 및 귀금속 나노입자를 포함하고, 촉매 활성 및 내구성이 향상된 일산화탄소 산화용 촉매, 이를 포함하는 자동차 배기가스 정화장치 및 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 지지체에 고정된 금속 나노입자를 포함하는 촉매를 수열 처리하는 경우, 금속 나노입자를 재분산

시킬 수 있다는 점에 착안하여, 금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체 및 귀금속 나노입자를 포함하는 수열 처리된 일산화탄소 산화용 촉매를 제안하였다.

[0012] 따라서, 본 발명은 금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체 및 귀금속 나노입자를 포함하고, 상기 귀금속 나노입자는 직경이 0.3 내지 1.6 nm인, 일산화탄소 산화용 촉매에 관한 것이다.

[0013] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 일산화탄소 산화용 촉매를 포함하는 자동차 배기가스 정화 장치에 관한 것이다.

[0014] 또한, 본 발명은 금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체를 형성하는 것, 상기 지지체 상에 귀금속 나노입자를 고정하여 일산화탄소 산화용 촉매를 형성하는 것, 및 상기 일산화탄소 산화용 촉매를 수열 처리하는 것을 포함하는 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따라 금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체 및 귀금속 나노입자를 포함하는 촉매를 포함하는 수열 처리된 일산화탄소 산화용 촉매가 제공되며, 수열 처리 (750℃, 공기 중의 10% H₂O, 25시간) 동안 금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체에 지지된 귀금속 나노입자들이 재분산 되고, 촉매 활성이 향상되는 효과가 있다.

[0016] 본 발명에 따라 금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체 및 귀금속 나노입자를 포함하는 촉매를 포함하는 수열 처리된 일산화탄소 산화용 촉매는 실제 자동차 배기 환경과 상당히 유사한 수열 처리 조건을 적용하여 촉매 불활성 문제를 해결하고, 촉매 활성이 한층 더 향상시키는 효과를 달성하는바, 본 발명은 활성화되고 안정한 신규 자동차 촉매를 설계하는데 기여할 수 있다.

[0017] 본 발명에 따라 제공되는 일산화탄소 산화용 촉매는 수열 처리된 후 팔라듐의 재분산 현상이 발생하고 촉매 표면에 카보네이트 종의 형성이 감소된다. 그 결과 저온 일산화탄소 산화에 대한 촉매 활성 및 내구성이 크게 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 촉매를 수열 처리함에 따라 Pd 나노입자가 산화세륨 지지체 상에서 재분산되고 수산기에 의해 피독물질 형성이 감소하여, 높은 CO 산화 활성 및 내구성을 나타내는 것에 관한 개념도이다.

도 2는 실시예 1에 따라 제조한 (a) 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매, (b) 열처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매, (c) 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 HAADF-STEM 이미지이다. 흰색 원은 산화세륨 표면의 팔라듐을 표시한 것이다. (d)는 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 EDS 맵핑 이미지이다. 빨간색은 팔라듐, 녹색은 세륨을 나타낸다.

도 3 (a)는 산화세륨의 HAADF-STEM 이미지이고, (b)는 산화세륨, (c)는 열처리하지 않은 Pd 0.1 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매, (d)는 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 TEM 이미지이다.

도 4 (a)는 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매, (b) 열처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 HAADF-STEM 및 EDS 맵핑 이미지이다. 빨간색은 팔라듐, 녹색은 세륨을 나타낸다.

도 5 (a) 내지 (e)는 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 HR-TEM 이미지이다. 빨간 원은 팔라듐을 표시한 것이다. (f)는 HR-TEM 이미지로부터 얻은 팔라듐 직경 분포도이다.

도 6 (a) 내지 (e)는 열처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 HR-TEM 이미지이다. 빨간 원은 팔라듐을 표시한 것이다. (f)는 HR-TEM 이미지로부터 얻은 팔라듐 직경 분포도이다.

도 7 (a) 내지 (e)는 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 HR-TEM 이미지이다. 빨간 원은 팔라듐을 표시한 것이다. (f)는 HR-TEM 이미지로부터 얻은 팔라듐 직경 분포도이다.

도 8 (a) 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매, (b) 열처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매 (T), (c) 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매 (HT), (d) 열처리하지 않은 Pd 0.1 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매, (e) 열처리된 Pd 0.1 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매 (T), (f) 수열 처리된 Pd 0.1 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매 (HT)의 Pd 3d XPS 스펙트럼이다.

(Pd⁰ : 341.5 eV (3d_{3/2})/336 eV (3d_{5/2}), Pd²⁺ : 342 eV (3d_{3/2})/337.5 eV (3d_{5/2}))

도 9는 열처리 또는 수열 처리 전후의 Pd 0.1 중량% 및 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 XRD 결과이다. PdO 피크는 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매를 수열 처리한 뒤 사라졌다.

도 10은 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매 (as-made) 및 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매 (HT) 각 50 mg으로 (a) 다른 수분 함량, (b) 다른 수열 처리 온도, (c) 다른 수열 처리 시간 조건 및 120,000 ml/hr_{cat}에서 100 sccm의 흐름속도 (He 하에서 1 % CO 및 1% O₂) 하에서 CO 산화시킨 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 열처리하지 않은 (as-made), 열처리된 (T), 수열 처리된 (HT) Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매, PdO 및 Pd 호일의 XANES (X-ray absorption near-edge structure) 데이터이다.

도 12 (a)는 열처리하지 않은 (as-made), 열처리된 (T), 수열 처리된 (HT) Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매, PdO 및 Pd 호일의 Pd K 엣지 k³ 가중 푸리에 변환 EXAFS 스펙트럼이고, 실선은 실험 데이터를, 점선은 피팅한 결과이다. PdO 및 Pd 호일의 스펙트럼은 각각 1/3배 및 1/4배 곱하여 비교하기 쉽게 나타낸 것이다. (b)는 열처리하지 않은 (as-made), 열처리된 (T), 수열 처리된 (HT) Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 FT-EXAFS 스펙트럼을 겹쳐서 나타낸 것이다.

도 13은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매를 열처리 또는 수열 처리된 후의 CO 흡착 유형 변화를 in-situ DRIFT 측정으로 확인한 도이다.

도 14는 실시예 1 및 비교예 9에 따라 제조한 촉매로 CO를 산화시킨 결과를 나타낸 그래프이다.

도 15는 열처리하지 않은, 수열 처리된 (HT) M = Pd, Pt, Rh, Ru 2 중량%의 M/CeO₂ 촉매로 120,000 ml/hr_{cat}에서 100 sccm의 흐름속도 (He 하에서 1 % CO 및 1% O₂) 하에서 CO 산화시킨 결과를 나타낸 그래프이다.

도 16은 열처리하지 않은 (as-made), 수열 처리된 (HT) Pd/CeO₂ 촉매에서 Pd 중량비를 조절하면서 120,000 ml/hr_{cat}에서 100 sccm의 흐름속도 (He 하에서 1 % CO 및 1% O₂) 하에서 CO를 산화시킨 결과를 나타낸 그래프이다.

도 17은 열처리하지 않은, 열처리된 (T), 수열 처리된 (HT) Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매로 120,000 ml/hr_{cat}에서 100 sccm의 흐름속도 (He 하에서 1 % CO 및 1% O₂) 하에서 CO를 산화시킨 결과를 나타낸 도이다. '2.0 H₂O'는 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매를 3.2 % H₂O를 포함하는 CO 및 O₂ 흐름에 접촉시켜 CO를 산화시킨 결과를 나타낸다.

도 18은 느린 공간 속도 24,000 ml/hr_{cat} 및 10 %로 높은 O₂함량을 가지는 조건에서 CO 산화 결과를 나타낸 그래프이다. 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매를 1 % CO 흐름에 사용하였다.

도 19는 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 in-situ DRIFT 결과를 나타낸 도이다. 2 % CO와 Ar을 25 °C에서 20분간 흐르게 하고, 잔류 CO 가스를 진공 하에서 퍼지시킨 후 25 내지 125 °C에서 IR 스펙트럼을 얻는 동안 Ar을 포함한 2 % O₂를 10분간 흐르게한 것이다.

도 20은 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매를 사용하여 CO 흐름에 포함된 물의 함량에 따른 CO 산화에 대한 촉매 활성 변화를 나타낸 그래프이다.

도 21 (a)는 다양한 수열 처리 시간, (b)는 25시간 동안 수열 처리된 촉매로 반복 반응시킨 CO 산화 결과를 나타낸 그래프이다.

도 22 (a)는 열처리하지 않은 (as-made), 수열 처리된 (HT), 570 °C에서 열처리 후 수열 처리된 (570-HT) Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매를 이용하는 경우의 CO 산화 반응 속도를 나타낸 그래프이다. (b)는 반응 속도로부터 ln r과 1/T의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 23 (a)는 $H_2^{18}O$ 로 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 승온 탈착법 (TPD) 결과를 나타낸 도이다. $H_2^{16}O$ ($m/z=18$) 및 $H_2^{18}O$ ($m/z=20$)을 질량 분석으로 모니터링한 것이다. (b)는 $H_2^{18}O$ 로 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 TPRS (Temperature-programmed reaction spectroscopy) 결과를 나타낸 도이다. CO 흐름을 0.5 분마다 켜다 켜다를 반복하였다. $C^{16}O_2$ ($m/z=44$), $C^{16}O^{18}O$ ($m/z=46$), 및 $C^{18}O_2$ ($m/z=48$)을 질량 분석으로 모니터링한 것이다.

도 24 (a)는 열처리하지 않은, 수열 처리된 (HT) Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매를 이용하여 CO와 C₃H₆ 동시 산화를 진행한 결과이다. (b)는 열처리하지 않은, 열처리된 (T), 수열 처리된 (HT) Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매를 황 (S)으로 오염시킨 후의 CO 산화 결과이다.

도 25 (a)는 열처리하지 않은, 열처리된 (T), 수열 처리된 (HT) Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매로 CO 산화에 대한 장기 내구성 시험한 결과이다. (b)는 100 ppm의 SO₂ 흐름 존재 하에서 CO 산화 결과를 나타낸 그래프이다.

도 26은 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매를 이용하여 다양한 온도에서 연속적으로 CO 산화를 수행한 결과를 나타낸 그래프이다. 각 CO 산화 사이클이 종료되면, 샘플을 실온으로 식히고, 다음 온도에서 진행한 것이다.

도 27 (a) 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매, (b) 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 카보네이트 형성을 in-situ DRIFT로 분석한 결과이고, (c) 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매, (d) 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 표면 수산기 존재 여부를 in-situ DRIFT로 분석한 결과이다.

도 28 (a) 열처리하지 않은 산화세륨, (b) 수열 처리된 산화세륨의 카보네이트 형성을 in-situ DRIFT로 분석한 결과이고, (c) 열처리하지 않은 산화세륨, (d) 수열 처리된 산화세륨의 표면 수산기 존재 여부를 in-situ DRIFT로 분석한 결과이다.

도 29은 열처리하지 않은 산화세륨과 수열 처리된 (HT) 산화세륨, 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매 및 수열 처리된 (HT) Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매 표면에 카보네이트를 형성시킨 후 질량 분석을 통해 CO₂ ($m/z=44$)의 TPD를 측정한 것이다.

도 30은 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매 및 수열 처리된 (HT) Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 황산염 형성에 대한 DRIFT 데이터이다. 비교를 위해 열처리하지 않은 산화세륨, 수열 처리된 산화세륨 및 Pd 2 중량%의 Pd/Al₂O₃ 촉매의 DRIFT 데이터를 표시하였다.

도 31 (a)는 표면 카보네이트 형성 전, (b)는 형성 후의 산화세륨 및 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매의 질량 분석으로 관찰된 산소 ($m/z=32$)의 TPD를 나타낸 그래프이다.

도 32는 카보네이트 형성 (C) 전후의 열처리하지 않은 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매 및 수열 처리된 (HT) Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매에 CO/He를 흘리는 경우의 TPD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명은 금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체 및 상기 지지체에 고정된 귀금속 나노입자를 포함하고, 귀금속 나노입자의 직경이 0.3 내지 1.6 nm인, 일산화탄소 산화용 촉매에 관한 것이다. 본 발명의 촉매를 수열 처리함에 따라, 귀금속 나노입자의 직경이 상기 범위와 같이 나타날 수 있고, 이러한 경우 일산화탄소 산화에 필요한 촉매 활성을 나타낼 수 있는 촉매의 비표면적을 갖게 된다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 금속 산화물은 산화세륨 또는 산화티타늄일 수 있다. 산화세륨 및 산화티타늄은 귀금속에 대해 강한 금속-지지 상호작용을 나타내어 귀금속 나노입자를 포함하는 촉매를 고정하는 지지체로 사용하기에 적합하다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 귀금속은 팔라듐, 로듐, 백금 및 루테튬으로 이루어진 군에서 1종 이상 선택될 수 있다. 여기서 상기 귀금속은 본 발명의 일산화탄소 산화용 촉매에 대해 0.1 내지 5.0 중량%로 포함될 수 있다. 바람직하

게는, 2.0 중량%로 포함될 수 있다. 귀금속의 함량이 0.1 중량%보다 낮은 경우에는 일산화탄소 산화 효율이 현저히 낮아지고, 5.0 중량%보다 높은 경우에는 경제적 효율이 낮아지며, 귀금속 함량 대비 산화 효율이 낮아지게 된다.

[0022] 본 발명에 있어서, 촉매의 비표면적은 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다. 바람직하게는, 촉매 비표면적이 30 내지 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 촉매의 비표면적이 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 낮은 경우 일산화탄소 산화 효율이 현저히 낮아지는 문제점이 있다.

[0023] 본 발명에 있어서, 수열 처리는 습윤 환경에서의 가열을 통해 수행되는 처리를 통칭하는 것으로, 습기가 제거된 환경에서 가열을 통해 수행되는 열처리와 구별되는 것이다. 본 발명에 따라 수열 처리된 일산화탄소 산화용 촉매는 촉매 지지체 상의 귀금속 나노입자가 재분산된 것일 수 있다. 여기서, 수열 처리에 따른 귀금속 나노입자의 재분산 현상은, 금속성 귀금속 나노입자의 비율이 감소되면서 이온성 귀금속 나노입자의 비율이 증가되고, 이에 따라 상기 금속성 귀금속 나노입자의 클러스터가 상기 이온성 귀금속 나노입자에 의해 재분산되는 것을 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 이러한 귀금속 나노입자의 재분산은 본 발명에 따른 일산화탄소 산화용 촉매의 촉매 활성을 향상시키는 것일 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 수열 처리된 일산화탄소 산화용 촉매는 일산화탄소 산화 과정에서 카보네이트 종의 형성이 억제될 수 있다. 여기서, 상기 카보네이트 종은 일산화탄소 산화 활성을 감소시키는 결과를 초래하는 독성 성분으로서, 상기 수열 처리에 의해 상기 카보네이트 종의 형성이 억제됨에 따라 상기 일산화탄소 산화용 촉매의 활성이 향상되는 결과가 야기될 수 있다. 본 발명에 따른 일산화탄소 산화용 촉매는 600 내지 750°C 의 온도 및 5 내지 10%의 H_2O 를 함유하는 공기 중에서 수열 처리된 것일 수 있다. 600°C 미만의 온도 또는 5% 미만의 H_2O 를 함유하는 공기 중에서 수열 처리하는 경우에는 귀금속 나노입자가 금속 산화물 지지체에 잘 재분산되지 않는 문제가 발생하며, 이는 곧 일산화탄소 산화 효율 급감으로 이어지게 된다. 수열 처리 온도가 750°C 를 초과하면 귀금속 나노입자가 소결되는 문제점이 발생하고, 10% 이상의 H_2O 를 함유하는 공기 중에서 수열 처리하는 경우 물이 촉매 표면에 너무 많이 붙게 되어 촉매의 반응성이 저하되는 문제가 발생한다. 또한, 본 발명에 있어서 수열 처리는 상기와 같은 온도 및 습도 조건에서 19 내지 30시간동안 수행되는 것일 수 있다. 19시간보다 짧게 처리하는 경우 금속 나노입자의 재분산이 덜 일어나게 되며, 30시간을 초과하는 경우 금속 나노입자가 소결되는 문제점이 발생한다.

[0024] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 일산화탄소 산화용 촉매를 포함하고, 자동차 내연기관 후단에 위치되는, 자동차 배기가스 정화 장치에 관한 것이다. 여기서, 자동차 내연기관은 디젤 또는 가솔린 내연기관을 모두 포함하는 것이나, 이에 제한되지는 않는다.

[0025] 또한, 본 발명은 금속 산화물 나노입자를 포함하는 지지체를 형성하는 것, 상기 지지체 상에 귀금속 나노입자를 포함하는 촉매를 고정하여 일산화탄소 산화용 촉매를 형성하는 것 및 상기 일산화탄소 산화용 촉매를 수열 처리하는 것을 포함하는, 일산화탄소 산화용 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

[0027] 실시예 및 실험예

[0028] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0030] 실시예 1-1. Pd/CeO₂ 촉매 합성

[0031] 산화세륨 지지체는 침전 방법으로 제조하였다. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (칸토 케미컬) 1000 mg을 원형-바닥 플라스크에서 23 mL의 증류수에 용해하여 0.1 M 수용액을 제조하였다. 이후, 상기 수용액을 지속적으로 교반 (500 rpm) 하면서 용액의 pH가 8.5에 도달할 때까지 암모니아수 (덕산)를 드롭 방식으로 첨가하여 세륨 산화물을 형성하였다. 500 rpm으로 1시간 동안 교반한 후, 옅은 황색의 슬러리를 수득하여 걸러내고, 2회 증류된 물로 수차례 세척하여 음이온 불순물을 제거하였다. 수득된 침전물들을 컨벡션 오븐에서 80°C 에서 12시간 동안 건조시켰고, 수득된 고형체는 세라믹 모르타르에서 미세 파우더 형태로 분쇄하였다. 이후, 수득된 파우더를 공기 분위기에서 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 램핑 (ramping) 속도를 가지고 500°C 에서 5시간 동안 소성시켰다.

[0032] 퇴적-침전 방법으로 산화세륨에 지지된 팔라듐 촉매를 제조하였다. 20 mL 바이알에 산화세륨 파우더 196 mg 및

증류수 5 mL를 첨가하고 격렬하게 교반 (900 rpm)하여 산화세륨 파우더를 증류수에 분산시켰다. H_2PdCl_4 용액을 제조하기 위하여, 2:1 몰비의 HCl (삼전) 및 $PdCl_2$ (99%, 시그마-알드리치)를 탈이온수에서 혼합시키고, 균질한 용액이 형성될 때까지 초음파 처리하였다. 별도로, 530mg의 Na_2CO_3 (99.5%, 시그마-알드리치)를 증류수 10 mL에 혼합하여 Na_2CO_3 수용액을 제조하였다. 이후, H_2PdCl_4 (Pd 4mg) 및 Na_2CO_3 수용액을 드롭 방식으로 상기 산화세륨 분산액에 교반 (900 rpm) 하면서 도입하여, 최종 용액의 pH가 9가 되도록 조절하였다. 2시간 동안 지속적으로 교반하고, 이어서 2 시간 동안 상온에서 방치한 후, 상기 용액을 걸러내고 탈이온수로 수차례 세척하고, 이후 80℃에서 5 시간 동안 건조시켰다.

[0033] 상기와 같은 방법을 통해, Pd 0.1 중량%, 0.2 중량%, 0.5 중량%, 1 중량%, 2 중량%, 4중량% 및 5중량%인 Pd/CeO₂ 촉매를 합성하였다.

[0034] 추가적으로, 제조한 Pd/CeO₂ 촉매에 144.5 sccm의 건조 공기를 750 ℃에서 25시간 동안 접촉시켜 열처리된 Pd/CeO₂ 촉매를 준비하였다.

[0035] 또한, 제조한 Pd/CeO₂ 촉매에 10% H₂O를 포함하는 144.5 sccm의 공기를 750 ℃에서 25시간 동안 접촉시켜 수열 처리된 Pd/CeO₂ 촉매를 준비하였다.

[0037] 실시예 1-2. Rh/CeO₂ 촉매 합성

[0038] H_2RhCl_5 용액을 제조하여 귀금속으로 로듐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Rh 2 중량%인 Rh/CeO₂ 촉매를 합성하였다.

[0040] 실시예 1-3. Pt/CeO₂ 촉매 합성

[0041] $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 용액을 제조하여 귀금속으로 백금을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Pt 2 중량%인 Pt/CeO₂ 촉매를 합성하였다.

[0043] 실시예 1-4. Ru/CeO₂ 촉매 합성

[0044] H_2RuCl_5 용액을 제조하여 귀금속으로 루테튬을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Ru 2 중량%인 Ru/CeO₂ 촉매를 합성하였다.

[0046] 비교예 1. Ir/CeO₂ 촉매 합성

[0047] H_2IrCl_5 용액을 제조하여 이리듐을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Ir 2 중량%인 Ir/CeO₂ 촉매를 합성하였다.

[0049] 비교예 2. Au/CeO₂ 촉매 합성

[0050] $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 용액을 제조하여 금을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Au 2 중량%인 Au/CeO₂ 촉매를 합성하였다.

[0052] 비교예 3. Cu/CeO₂ 촉매 합성

- [0053] H_2CuCl_4 용액을 제조하여 구리를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Cu 2 중량%인 Cu/CeO₂ 촉매를 합성하였다.
- [0055] **비교예 4. Co/CeO₂ 촉매 합성**
- [0056] H_2CoCl_4 용액을 제조하여 코발트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Co 2 중량%인 Co/CeO₂ 촉매를 합성하였다.
- [0058] **비교예 5. Ni/CeO₂ 촉매 합성**
- [0059] H_2NiCl_4 용액을 제조하여 코발트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Ni 2 중량%인 Ni/CeO₂ 촉매를 합성하였다.
- [0061] **실시예 2. Pd/TiO₂ 촉매 합성**
- [0062] 지지체로 산화티타늄을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Pd/TiO₂ 촉매를 합성하였다.
- [0064] **비교예 6. Pd/ZrO₂ 촉매 합성**
- [0065] 지지체로 산화지르코늄을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Pd/ZrO₂ 촉매를 합성하였다.
- [0067] **비교예 7. Pd/MgO 촉매 합성**
- [0068] 지지체로 산화마그네슘을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Pd/MgO 촉매를 합성하였다.
- [0070] **비교예 8. Pd/Al₂O₃ 촉매 합성**
- [0071] 지지체로 산화알루미늄을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 방법으로 Pd/Al₂O₃ 촉매를 합성하였다.
- [0073] **비교예 9. Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 촉매 합성**
- [0074] Jason A. L. et. al. (Appl. Cat. B. Env., 2016, 185, pp 189-202)에 기재된 방법대로 지지체로 산화세륨-지르코니아, 금속 촉매로 팔라듐을 사용하여 Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 촉매를 합성하였다.
- [0076] **실험예**
- [0077] **촉매를 이용한 CO 산화 반응 방법**
- [0078] 실시예 및 비교예에 따라 제조한 촉매 각 50 mg을 U-형 퀴즈 셀에 주입하였다. 이때 열처리 하지 않고 단순 제조한 촉매, 열처리된 촉매 및 수열 처리된 촉매를 비교 실험하였다. 반응기를 100 sccm의 He 가스로 100 °C에서 1시간 동안 퍼지시키고, He 가스 흐름 하에서 실온으로 냉각시켰다. He 가스 흐름 하에서 CO 산화를 위해 1 % CO 및 1 % O₂를 포함하는 공급 가스 총 100 sccm를 도입하였다. 반응기를 5 °C/min의 상승 속도로 25 °C부터 10 °C 간격으로 CO 전환율 100%에 도달할 때까지 승온시키고, 각 온도에 도달하면 평형 상태를 이루기 위해 18분 동안 유지시켰다.
- [0079] 이하에서 프로필렌 존재에 따른 효과를 확인하는 경우에는 He 가스 흐름 하 1 % CO, 0.2 % C₃H₆ 및 10 % O₂로 이

루어진 공급 가스 100 sccm을 사용한 것을 제외하고는 상기와 같은 방법으로 수행하였다. 또한, 이하에서 황 오염의 영향은 촉매 상에서 300 °C에서 2시간 동안 100 ppm의 SO₂/He 흐름을 100 sccm씩 흘려준 것을 제외하고는 상기와 같은 방법으로 수행하여 확인하였다. 어떤 경우에는 CO와 O₂와 함께 물을 흘려주었고, 수분의 함량은 다양한 온도에서 수조의 유입구 흐름을 버블링시켜 조절하였다.

[0080] 생성된 가스를 카복센 1000 칼럼 (75035, SUPELCO, 15 ft × 1/8 in × 2.1 mm), 열전도 검출기 (TCD)가 장착된 온-라인 가스 크로마토그래피 (GC, Younglin GC 6500 시스템), 모세관 칼럼 (GS-GASPRO, Agilent Technologies, 30m × 0.32mm) 및 화염 이온화 검출기 (FID)를 이용하여 확인하였다.

[0081] Nicolet iS-50 (Thermo Scientific)을 이용하여 in-situ 확산 반사율 푸리에 변환 적외선 분광 (DRIFT; diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy) 측정하였다. 이를 위해 13 mg의 촉매를 86 mg의 KBr와 혼합하여 분쇄하고, 분쇄된 파우더를 샘플 컵으로 주입하여 DRIFT 셀에 장착시켰다. 셀은 KBr 윈도우로 커버시키고, 실온에서 20 분 동안 98 sccm의 Ar 가스로 퍼지시켰다. 셀을 100 °C에서 1 시간 Ar 흐름으로 퍼지하여 물을 제거하고 실온으로 냉각시켰다. 이후, DRIFT 셀은 85°C로 20분 동안 가열시키고 온도를 85°C에서 유지시켰는데, 이는 상기 온도에서 열처리되지 않은 제조된 촉매, 열처리, 및 수열 처리된 촉매 사이의 활성 차이가 최대로 나타나기 때문이다. 이후, 2%의 CO 가스를 85°C에서 10분 동안 충전시켰다. 진공에서 DRIFT 스펙트럼을 얻었고, 2%의 O₂ 가스를 85°C에서 10분 동안 충전시킨 뒤 DRIFT 스펙트럼을 동시에 얻었다. 최종적으로, 진공에서 추가적인 스펙트럼을 얻었다.

[0083] 촉매의 특성 확인 방법

[0084] Tecnai TF30 ST 장치 (300 kV)를 이용하여 투과전자현미경 (TEM) 이미지를 얻었다. 또한, TF30 ST (Tecnai, 300 kV 가속 전압)를 이용하여 고해상도 투과전자현미경 (HR-TEM) 이미지를 얻었다. 티타늄 큐브된 G2 60-300 (FEI, 300kV 가속 전압)를 이용하여 에너지-분산 X-선 분광법 (EDS) 맵핑 데이터 및 고각고리암시야 주사투과전자현미경 (high angle annular dark field-scanning TEM; HAADF-STEM) 이미지를 얻었다. OPTIMA 7300 DV 기구 상에서 유도 결합형 플라즈마 원자 발광 분광 (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; ICP-AES) 분석을 수행하여 촉매 내의 금속 함량을 확인하였다.

[0085] 촉매들의 결정 구조는 X-선 회절 (XRD) 패턴 (Rigaku, Cu K α 방사)을 통해 관찰하였다. 금속의 상태는 X-선 광전자 분광법 (XPS, K-Alpha, Thermo VG Scientific)을 이용하여 확인하였다. 결합 에너지들은 284.8 eV에서 유리한 C 1s 신호의 최대 강도를 레퍼런스로 이용하여 계산하였다.

[0086] 지지체에 지지된 귀금속 나노입자의 직경 (d_s)은 Takeguchi 등에 의해 개발된 수정된 펄스 CO 흡착 기술로 확인하였다. 상기 방법은 카보네이트 종으로서 지지체상에 CO가 흡착되어 유발되는 귀금속 나노입자 분산의 과대평가를 방지하기 위해 CO₂의 예비-주입을 이용한 것이다. 먼저, 약 50 mg의 2 중량%의 촉매를 3.5% O₂/He 가스 내에서 300°C (10°C/분)에서 10 분 동안 가열시켰고, 이어서 50°C로 냉각시켰으며, 샘플을 4.9 % H₂/Ar 흐름에서 200 °C로 가열시키고, 50 °C로 냉각시켰다. 이후 샘플을 다음 순서로 가스 흐름에 노출시켰다 : (i) He (5분); (ii) 3.5 % O₂/He (5분); (iii) CO₂ (10분); (iv) He (20 분); (v) 5 % H₂/Ar (5분). 마지막으로, CO는 샘플에 CO의 흡착이 포화될 때까지 He 스트림에서 1 분마다 펄스시켰다.

[0087] 상기 촉매에서 형성된 표면 탄산염은 질량 분광기 (MS)가 장착된 BELCAT-B (BEL, 일본)에서 승온 탈착법 (TPD)에 의해 측정하였다. 각 촉매 50mg을 U-형 퀴츠 셀에 넣고 100 sccm의 He 흐름하에 100 °C에서 1시간 동안 전처리하고, 실온으로 냉각시켰다. He 가스 흐름하에 1 % CO 및 1 % O₂를 실온에서 20분 동안 셀에 도입하였다. 이후 1시간 동안 100 sccm의 He 흐름으로 물리적으로 흡착된 가스 분자를 퍼지시킨 후, 촉매를 즉시 TPD-퀴츠 셀에 충전시켰다. TPD-퀴츠 셀은 He 흐름이 50 sccm일 때 10 °C/min의 상승 속도로 600 °C까지 가열시켰다. 배출된 가스에서 m/z = 44인 이산화탄소를 MS 검출기로 분석하였다. 격자 산소의 이용 가능성은 산소를 모니터링함으로써 TPD-MS에 의해 측정하였다. 샘플을 50 sccm의 3.5 % O₂/He로 300 °C에서 1시간 동안 전처리하고 50 sccm의 He 흐름 하에서 실온으로 냉각시켰다. He 흐름 하에서 10 °C/min의 상승 속도로 800 °C까지 온도를 상승시켰다. 배출된 가스에서 m/z = 32인 산소를 MS 검출기로 분석하였다.

[0089] 수열처리에 따른 금속의 직경 변화 확인

[0090] 실시예 1에 따라 제작된 열처리되지 않은 Pd/CeO₂ 촉매, 열처리된 Pd/CeO₂ 촉매 및 수열 처리된 Pd/CeO₂ 촉매 샘플에 대한 전자 현미경 사진을 도 2에 나타내었다. 산화세륨의 대략적인 직경은 도 3에 나타난 것과 같이 약 15-30 nm이었다. 2 중량%의 Pd가 산화세륨 표면에 침착되었을 때, 매우 작은 Pd 나노 입자가 도 2 (a)의 흰 동그라미에 의해 표시된 것처럼 관찰되었다. 제조된 촉매를 건조 공기 중에서 750 °C에서 25 시간 동안 열처리하면, Pd 도메인이 현저하게 커지는 것으로 확인되었다. 그러나, 제조된 촉매를 750 °C에서 25시간 동안 10% H₂O의 습윤 공기에서 열처리하였을 때에는 Pd 도메인이 거의 관찰되지 않았다. 도 2 (d)에서 수열 처리된 샘플의 EDS 맵핑 이미지는 Pd가 산화세륨 상에 균일하게 분포되어 있음을 명확하게 나타내지만, Pd 나노 입자는 HAADF-STEM에 의해 구별되지 않았다. 제조된 Pd/CeO₂ 촉매와 열처리된 Pd/CeO₂ 촉매 샘플의 EDS 맵핑 이미지는 Pd가 도 4에서 보여지는 것과 같이 별개의 도메인을 형성하는 것을 보여주었다. 도 5 내지 7의 고해상도 TEM 이미지는 2 중량 %의 Pd/CeO₂ 촉매의 경우 Pd 도메인의 평균 직경이 1.5 nm, 열처리된 샘플의 경우 2.2 nm, 수열 처리된 샘플의 경우 0.9 nm임을 보여주었다. 이러한 결과는 열처리 후에 Pd 도메인이 커지고, 수열 처리 후에는 Pd 도메인이 작아지는 것을 입증하는 것이다.

[0091] 재분산 현상이라고도 불리는 수열 처리 후의 Pd 도메인 직경의 감소 현상은 CO의 화학적 흡착에 의해서도 확인될 수 있었다. 촉매 샘플의 BET 표면적, Pd 분산 및 추정되는 직경, Pd의 산화 상태 및 T₁₀₀의 변화를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0092]

촉매	S _{BET} (m ² /g)	D _{pd} (%) ^a	d _{pd} (nm) ^b	Pd ⁰ / (Pd ⁰ +Pd ²⁺) ^c	T ₁₀₀ (°C) ^d
산화세륨	58.7	-	-	-	270
열처리된 산화세륨	4.6	-	-	-	300
수열 처리된 산화세륨	4.9	-	-	-	290
제조된 2 중량%의 Pd/CeO ₂	57.4	59.1	1.5	0.40	125
열처리된 2 중량%의 Pd/CeO ₂	38.5	36.7	2.4	0.22	145
수열 처리된 2 중량%의 Pd/CeO ₂	39.9	97.8	0.9	0.14	75

[0093] a : Pd 분산은 펄스된 CO 화학적 흡착에 의해 측정되었다.

[0094] b : Pd 입자의 직경은 Pd 분산으로부터 추정하였다.

[0095] c : Pd 3d XPS 스펙트럼으로부터 추정하였다.

[0096] d : CO 전환율이 100%에 도달한 온도를 나타낸다.

[0098] 표 1에 나타난 바와 같이 BET 표면적 및 Pd 산화 상태의 변화를 측정하여 Pd/CeO₂ 촉매를 수열 처리함에 따른 물리화학적 성질을 확인하였다. 산화세륨의 표면적은 수열 처리 후에 58.7m²/g에서 4.9m²/g으로 감소하면서 응집 성향을 나타냈고, 2 중량% Pd/CeO₂ 촉매를 수열 처리한 경우에는 57.4m²/g에서 39.9m²/g으로 감소하여, Pd의 첨가에 따라 산화세륨 응집이 억제되는 것을 확인하였다. 수열 처리 후 Pd 분산은 97.8%까지 증가하였고, Pd 나노 입자의 직경은 0.9 nm로 감소하여 Pd 나노입자의 재분산 현상이 일어난 것을 확인하였다. 수열 처리 후 Pd 산화 상태의 변화는 XPS를 사용하여 도 8과 같이 추정하였다. Pd는 수열 처리 후에 더욱 산화된 것이 확인되었다. XPS 데이터로부터 추정된 Pd⁰ 대 Pd⁰⁺+Pd²⁺의 비율은 수열 처리 후에 상당히 감소하였다. 결정 구조의 변화는 도 9와 같이 XRD에서도 관찰되었다. Pd 2 중량%인 Pd/CeO₂ 촉매에서 PdO에 대한 XRD 피크가 관찰되었으나 수열 처

리 후 PdO 피크는 사라졌으며 Pd 도메인의 재분산도 확인되었다.

[0100] 수열 처리 조건이 촉매에 미치는 영향 확인

[0101] Pd 2 중량%인 Pd/CeO₂ 촉매에 대한 수열 처리 조건의 영향을 확인하였다. 수분 함량, 온도, 처리 시간을 다양하게 하여 Pd 도메인의 크기를 표 2와 같이 추정하였다. 수분 함량이 10%까지 증가함에 따라 평균 Pd 직경이 감소했다. 또한, 750 °C의 온도 및 25 시간 동안의 수열 처리는 산화세륨에 담지된 Pd 재분산을 위한 최적의 처리 조건이었다. 이렇게 다양한 조건에서 수열 처리된 Pd/CeO₂의 CO 산화 반응 활성을 도 10에 나타내었다. 물 함량 실험에서 촉매 활성은 10 %까지는 증가하지만, 이후 수분함량이 증가함에 따라 과량의 물이 활성 자리를 막음으로써 촉매 활성이 크게 감소하였다. 온도와 시간을 다르게 한 실험에서도, 더 재분산된 촉매의 활성이 더 우수했으며, 이는 Pd 재분산 전략이 CO 산화 반응 활성을 향상시키는 데 효과적이라는 것을 의미한다.

표 2

[0102]

H ₂ O 함량(%)	열처리 하지 않 은 촉매	3	5	10	15	20	30
수열 처리 후 Pd 직경 (nm)	1.5	1.9	1.3	0.9	1.0	0.9	1.0
수열 처리 온도 (°C)	열처리 하지 않 은 촉매	300	450	600	750	850	950
수열 처리 후 Pd 직경 (nm)	1.5	1.7	2.1	0.9	0.9	3.6	7.4
수열 처리 시간 (h)	열처리 하지 않 은 촉매	12	25	50	-	-	-
수열 처리 후 Pd 직경 (nm)	1.5	1.2	0.9	3.4	-	-	-

[0104] Pd 재분산 현상을 보다 심도 있게 확인하기 위해, 수열 처리 시간에 대한 Pd 도메인의 크기 변화를 표 3에 나타내었다. 그 결과, Pd 도메인은 4시간까지 1.5 nm에서 2 nm로 커지고 그 다음 점차 작아지는 것이 확인되었다. 수열 처리는 표면 -OH기를 제공하여 Pd²⁺-OH를 형성 할 수 있다. 표면 -OH기의 양은 4시간까지 불충분하지만, 4 시간보다 긴 수열 처리는 충분한 양의 -OH기를 제공하여 Pd 재분산을 촉진시킨다. 즉, 형성된 Pd²⁺-OH종은 높은 이동성을 가지며 이동하게 되고, 이 때 Pd²⁺-OH와 산화세륨 사이의 강한 상호 작용으로 인해 산화세륨에 담지된 Pd가 재분산된다.

표 3

[0105]

수열 처리 시간 (h)	0	0.5	1	2	3	4	5	6	7
Pd 직경 (nm)	1.5	1.5	1.6	1.8	1.9	2.0	2.0	2.0	1.9
수열 처리 시간 (h)	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Pd 직경 (nm)	1.7	1.6	1.4	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1
수열 처리 시간 (h)	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Pd 직경 (nm)	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9

[0107] 수열 처리 후 향상된 금속-지지체 상호 작용은 XANES 및 EXAFS를 통해 확인하였다. 수열 처리 후 Pd 산화 상태의 변화는 도 11과 같이 XANES를 사용하여 평가하였다. XANES 데이터는 수열 처리된 Pd/CeO₂의 화이트 라인 피크가 열처리되지 않은 촉매 샘플 및 열처리된 샘플보다 높은 에너지로 이동하는 것을 나타내었다. 수열 처리된 시료에서 Pd가 고도로 산화된 것은 Pd²⁺-OH가 생성되었기 때문으로 보인다. 또한, Pd K edge EXAFS 데이터는 도 12에서와 같이 Pd 2 중량%의 열처리되지 않은 Pd/CeO₂ 촉매 샘플, 열처리된 Pd/CeO₂ 촉매 샘플, 수열 처리된 Pd/CeO₂ 촉매 샘플, PdO 및 Pd 호일 샘플에 대해 비교되었으며, 그 피팅 결과는 표 4에 나타내었다. 그 결과,

Pd-O-Pd의 배위수는 3.5에서 열처리 후 5.2로 증가했다. 그러나, Pd-O-Pd의 배위수는 수열 처리 후 3.5에서 0.6으로 감소하였고, Pd-O-Ce의 배위 수는 0.3에서 1.7로 증가 하였다. 따라서, 수열 처리는 Pd 도메인 크기를 감소시키면서 Pd-O-Ce의 상호 작용을 강화시킨다고 볼 수 있다.

표 4

[0108]

샘플	패스	배위수 (R)	원자간 거리 (Å)	디바이-윌러 팩터 ($\sigma^2/\text{Å}^2$)	R-팩터 (%)
열처리되지 않은 샘플	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	
열처리된 Pd 2.0 중량%의 Pd/CeO ₂	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	
수열 처리된 Pd 2.0 중량%의 Pd/CeO ₂	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 호일	Pd-Pd	12.0	2.742	0.006	0.003

금속 반응 자리에 CO를 흡착시킨 뒤 in-situ IR 분석을 하여 금속 구조에 대한 중요한 정보를 얻을 수 있었다. 단일 Pd 자리에 선형으로 흡착된 CO 분자는 2000 내지 2200 cm⁻¹에서 피크를 나타내지만, 브릿지 모드 또는 3-폴드 할로우 모드를 갖는 Pd 집합 (ensemble) 사이트에 흡착된 CO는 1900 내지 2000 cm⁻¹ 또는 1800 내지 1900 cm⁻¹에 피크가 나타났다. 도 13은 열처리되지 않은 촉매, 열처리된 촉매 및 수열 처리된 Pd/CeO₂ 샘플에 흡착된 CO의 IR 피크를 보여준다. 열처리된 샘플은 Pd 응집으로 인해 큰 할로우 CO 피크를 나타냈다. 그러나, 수열 처리된 샘플에서는 브릿지 또는 할로우 CO 피크는 거의 사라졌으며, 선형 CO 피크가 현저히 증가하여 Pd 재분산 현상을 뒷받침하였다. XANES 데이터, EXAFS 데이터, in-situ IR 데이터는 모두 산화 된 Pd²⁺-OH가 형성되고, 금속-지지체 상호 작용이 강화되었기 때문에 Pd/CeO₂ 촉매상의 Pd 도메인이 수열 처리시 재분산 되었음을 나타낸다.

Pd 재분산 현상을 심도 있게 탐구하기 위해, 제조된 Pd/CeO₂를 He 흐름하에서 열처리하여 초기 Pd 직경을 1.5 내지 17.8 nm로 제어한 다음, 다양한 직경의 Pd 2 중량% Pd/CeO₂ 촉매를 표 5에 나타낸 것처럼 수열 처리하여 초기 Pd 도메인 크기에 대한 재분산 현상을 관찰하였다. 1.5, 1.6, 2.3 nm의 직경을 갖는 Pd 나노 입자는 거의 100 % 분산도를 나타내며 완전히 재분산되었지만, 더 큰 직경의 Pd 나노 입자는 Pd 도메인 크기가 현저하게 감소되었으나, 완전히 재분산되지는 않았다. 재분산은 표 6에 나타낸 바와 같이 반복적으로 일어날 수 있다. 재분산된 Pd 샘플은 열처리를 통해 소결되고, 다시 수열 처리하여 재분산 되었다. 재분산은 최대 13회까지 가역적으로 일어났으며, 수열 처리 후 모든 Pd는 완전히 재분산되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 실제 산업적 응용에서 소결된 Pd 금속 촉매의 재분산을 통한 재생 공정에 수열 처리 방법을 반복적으로 적용할 수 있다.

표 5

[0112]

열처리 온도 (°C)	실온	200	500	550	600	650	700	800
초기 Pd 분산 (%)	59.3	55.5	38.7	30.7	23.4	15.6	10.5	5.0
초기 Pd 직경 (nm)	1.5	1.6	2.3	2.9	3.8	5.7	8.5	17.8
열처리 후 Pd 분산 (%)	97.9	98.7	98.3	74.2	37.1	19.4	11.6	4.9
열처리 후 Pd 직경 (nm)	0.9	0.9	0.9	1.2	2.4	4.6	7.7	18.3

[0114] Pd 나노 입자의 초기 직경은 수열 처리 전 다양한 온도에서 He의 100 sccm 하에서 2 시간 동안 어닐링함으로써 제어되었다.

표 6

사이클	열처리 전	1회차 R	1회차 S	2회차 R	2회차 S	3회차 R	3회차 S	4회차 R	4회차 S
Pd 직경 (nm)	1.5	0.9	2.1	1.0	2.1	0.9	2.2	0.9	2.2
사이클	5회차 R	5회차 S	6회차 R	6회차 S	7회차 R	7회차 S	8회차 R	8회차 S	9회차 R
Pd 직경 (nm)	1.0	2.2	0.9	2.3	0.9	2.3	0.9	2.3	1.0
사이클	9회차 S	10회차 R	10회차 S	11회차 R	11회차 S	12회차 R	12회차 S	13회차 R	
Pd 직경 (nm)	2.3	0.9	2.2	1.0	2.3	0.9	2.3	0.9	

[0116] 'R'은 10 % H₂O 흐름을 사용하여 750 °C에서 25시간 동안 수열 처리함으로써 재 분산시킨 것을 의미하며, 'S'는 He 흐름을 사용하여 500 °C에서 2시간 동안 열 어닐링함으로써 소결시킨 것을 의미한다.

[0118] 촉매 지지체 종류에 따른 금속 재분산 현상 확인

[0119] 수열처리를 통한 산화세륨에 지지된 Pd 재분산은 다양한 실험을 통해 확인되었고, 표 7에 주어진 바와 같이 다른 금속 산화물 지지체에서도 Pd 재분산이 일어나는지 확인하였다. 결과적으로 TiO₂ 지지체에서도 Pd가 수열 처리 후에 재분산되었다. 반면에, ZrO₂, MgO, Al₂O₃ 지지체에서는 Pd 나노 입자가 현저히 소결되었다. CeO₂ 와 TiO₂ 지지체는 Pd와 강하게 상호 작용하는 것으로 알려져있다. 따라서 수열 처리를 통한 Pd 재분산을 일으키기 위해서는 강한 금속-지지체 상호 작용이 필수적이라고 할 수 있다.

표 7

촉매 (Pd 2 중량%)	열처리되지 않은 촉매의 분산 (%)	열처리되지 않은 촉매의 Pd 직경 (nm)	수열 처리된 촉매의 분산 (%)	수열 처리된 촉매의 Pd 직경(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 ₂ O ₃	26.1	3.4	1.6	55.5

[0122] 추가적으로, 실시예 1 및 비교예 9의 촉매를 이용하여 CO 산화 활성을 확인하였다. Pd는 2 중량%로 포함된 촉매를 이용하였다. 도 14에서 “Ref lean” 은 비교예 9의 촉매를 700°C, N₂ 조건에서 0.1% O₂, 10% H₂O를 흘려준 것을 의미한다. 반응 조건은 He 흐름 하에서 각 촉매 50 mg을 1% CO and 1% O₂, SV=120,000 ml/g_{cat} · h에 접촉시킨 것이다.

[0123] 자동차 배기가스 정화 촉매의 경우, 150°C 이하에서 CO를 모두 제거하는 것이 매우 중요하다. 그러나, 비교예 9의 촉매를 이용하는 경우 150°C를 초과하여야만 CO가 모두 제거되는 것을 알 수 있다. Jason. A. L. et. al.에서는 비교예 9의 촉매를 이용하여 Rich 처리 후에 dry lean 처리를 하여도 Pd가 재분산되는 것을 확인하였다. 비교예 9의 촉매를 이용하는 경우 PdO가 Pd 재분산에 중요하게 작용한 것이다. 이에 비해, 실시예 1의 촉매의 경우 수열 처리된 경우에만 Pd 재분산이 일어났다. 이는, Pd²⁺-OH가 재분산에 중요한 역할을 하였다는 것을 의미

한다. 본 발명의 경우 수열 처리에 따른 촉매 활성 효과는 Pd 재분산 뿐 아니라 표면 수산기 형성도 크게 기여하는 것이다.

[0125] **금속 종류에 따른 재분산 현상 확인**

[0126] 다양한 전이 금속을 산화세륨 지지체에 담지시킨 후 합성한 M/CeO₂ 촉매를 수열처리하여 표 8에 정리하였다. 다양한 전이 금속 중에서 수열 처리 후 Pd, Rh, Pt, Ru이 재분산되었다. 그러나, Ir, Au, Cu, Co, Ni 금속은 수열 처리 후 상당히 소결되었다. 수열 처리 과정에서 금속 종은 M²⁺-OH형태로 바뀌게 된다. 또한, 많은 OH기가 산화세륨 표면에 형성 된다. 금속 재분산을 위해, 금속 또는 금속 산화물보다 M²⁺-OH종의 이동성이 좋아야 하며, 금속과 지지체의 상호작용이 표면에 OH가 형성 된 산화세륨이 깨끗한 표면의 산화세륨보다 강해야 한다. 즉, Pd, Rh, Pt, Ru은 이 이론에 해당하며 수열 처리 후 금속 재분산을 일으킨다.

표 8

[0127]

촉매 (금속 2 중량%)	열처리되지 않은 촉매의 분산 (%)	열처리되지 않은 촉매의 금속 직경 (nm)	수열 처리된 촉매 의 분산 (%)	수열 처리된 촉매 의 금속 직경(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

[0129] 모든 금속 (Pd, Pt, Rh, Ru)은 금속 재분산으로 인해 수열 처리 후에 더 높은 CO 산화 반응 활성을 보였다. 금속 재분산은 초기 샘플보다 더 많은 촉매 반응 자리를 제공하여 CO 산화 반응 활성이 더 향상된다. CO 산화 반응에 대한 촉매 활성은 Pd > Pt > Rh > Ru 순으로 나타났다 (도 15).

[0131] **CO 산화에 대한 촉매 활성 및 내구성**

[0132] 다양한 Pd 함량을 갖는 Pd/CeO₂ 촉매의 CO 산화에 대한 촉매 활성은 도 16과 같이 나타났다. 산화세륨은 200 ℃ 까지 거의 활성을 보이지 않았지만, 0.1 중량%의 Pd 첨가만으로도 활성이 향상되었다. 촉매 샘플의 Pd 함량이 5 중량%까지 증가함에 따라 촉매 활성이 증가하였다. 수열 처리된 촉매 샘플의 경우, 활성은 2 중량 %까지 증가하였고, Pd 함량의 추가 증가는 활성에 큰 차이를 나타내지 않았다. 더 큰 직경 (4.0 중량% 내지 5.0 중량%)의 Pd 나노 입자는 재분산이 거의 일어나지 않았다. 전체 재분산은 2 중량%인 경우까지만 관찰되었다. CO 산화에 대한 촉매 활성은 Pd 함량 2 중량%까지 증가하였다. 이하 Pd 함량이 2 중량%인 촉매를 이용하여 활성 및 내구성을 추가 검토하였다.

[0133] CO 전환율이 100 %에 도달하는 온도 (이하, T₁₀₀이라 한다)는 실시예 1에 따라 제조한 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매가 125 ℃, 열처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매가 145 ℃, 수열 처리된 Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매가 75 ℃로 나타났다(도 17). 수열 처리된 샘플은 Pd 재분산으로 인해 표면적이 감소되었음에도 불구하고 향상된 촉매 활성을 보였다. 열처리된 샘플의 촉매 활성은 Pd 소결 현상으로 인해 더 낮게 나타났고, 수열 처리 후에는 Pd 나노입자가 재분산됨에 따라 반응성이 향상되는 것을 확인하였다. 도 18에서 나타난 것과 같이, 공간 속도가 느

리거나, 산소의 조성이 증가하는 경우에, 수열 처리된 샘플은 경우 굉장히 낮은 온도에 해당하는 40 °C에서도 CO 전환율이 100 %에 도달하였다.

[0134] 저온에서 CO 산화를 위한 실제 활성 사이트를 밝히기 위해 in situ DRIFT 분석을 수행하였다. 도 19는 Pd²⁺ 사이트가 저온에서 CO 산화를 일으키는 것을 나타낸다. 2074 및 2106 cm⁻¹의 피크는 Pd⁰ 사이트에 선형 흡착된 CO를 나타내는 것이고, 2152 cm⁻¹에서의 피크는 Pd²⁺ 위치에 선형 흡착된 CO를 나타내는 것이다. CO-Pd²⁺ 피크는 25 °C 부터 75 °C 사이에서 사라졌고, CO-Pd⁰ 피크는 65 °C 부터 125 °C 사이에서 사라졌다. 이는 저온에서의 CO 산화 활성이 재분산된 Pd²⁺ 사이트에서 주로 발생하는 것을 의미한다.

[0136] CO 및 O₂와 함께 물을 도입하는 경우, 제조된 Pd 2 중량%인 Pd/CeO₂ 촉매의 활성은 수열 처리된 촉매 샘플만큼은 아니지만 향상되었다. 종래 공급 가스 흐름에 수분을 첨가하면 금속 촉매의 활성이 유의적으로 향상될 수 있다고 보고되어왔다. 공급 흐름 내의 물 함량은 도 20에 나타난 것과 같이 10 %까지 다양하게 조절하여 확인하였다. 수분 함량이 3.2 %일 때 촉매 활성이 가장 높았으며 수분 함량이 증가할수록 활성은 감소하였다. 물의 첨가는 촉매 표면에 수산기의 양을 증가시켜 CO 산화를 촉진시키는 효과가 있다. 수열 처리된 촉매는 Pd 재분산 효과와 촉매 표면의 수산기 형성으로 인한 CO 산화 효과가 복합적으로 영향을 미쳐 최상의 활성을 보이게 된다.

[0137] 수열 처리 시간을 도 21 (a)와 같이 다양하게 조절하여 확인하였다. 실시예 1에 따른 촉매 샘플을 각각 12내지 50시간 동안 수열 처리하였다. 25시간 수열 처리한 경우 가장 좋은 활성을 보였다. 수열 처리 후의 BET 표면적은 12시간, 25시간, 50시간 후에 각각 47.2, 39.9, 13.3 m²/g이었다. 12 시간은 Pd 재분산에 충분하지 않을 수 있으며, 50 시간 처리 후에는 표면적이 너무 많이 감소하였다. CO 산화는 도 21 (b)에 나타난 것처럼 25시간 수열 처리된 촉매에 대해 5번 반복하였지만 활성 변화는 관찰되지 않았다.

[0138] Pd 도메인 크기는 열처리 하지 않은 Pd/CeO₂와 동일하면서, 더 많은 표면의 수산기를 갖는 Pd/CeO₂ 촉매를 제조하여 Pd 재분산 및 표면의 수산기가 CO 산화에 미치는 영향을 독립적으로 관찰하였다. 실시예 1에 따라 제작된 촉매 샘플을 570 °C에서 He 흐름으로 2시간 동안 열처리된 다음 750 °C에서 25 시간 동안 수열 처리 (570-HT로 표시)하면, Pd 도메인 크기는 1.5 nm이면서 더 많은 표면 수산기를 함유하게 된다. 도 22는 이 촉매에 대한 CO 산화 결과를 나타낸 것이다. 이 촉매의 활성은 열처리 하지 않은 샘플보다는 높게 나타났으나, 수열 처리된 샘플보다는 낮게 나타났다. 이는 Pd 재분산과 표면 수산기 모두가 CO 산화 활성을 향상시키는 역할을 한다는 것을 의미한다. 열처리 하지 않은 촉매, 570-HT 및 수열 처리 된 샘플의 활성화 에너지는 각각 57.0, 53.8, 53.5 kJ/mol이었다. 이처럼 표면 수산기는 활성화 에너지를 감소시키는 데에 중요한 역할을 한다. 도 23은 동위 원소 실험에 의해 표면 수산기가 일산화탄소 산화에 직접 관여 하는지 여부를 관찰한 것이다. 수열 처리는 H₂¹⁸O로 수행하였다. 도 23 (a)에 나타난 TPD에 의해 표면에 ¹⁸OH가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 그 후, 도 23 (b)에 나타난 것과 같이 촉매 상에서 CO 산화를 수행시켰다. 오직 C¹⁶O₂만이 C¹⁶O¹⁸O 또는 C¹⁸O₂없이 관찰되었는데, 이것은 표면 수산기에 포함된 산소가 CO 산화에 직접 관여하지 않았음을 나타내는 결과이다.

[0139] 수열 처리된 샘플의 디젤 산화 촉매로의 잠재력을 평가하기 위해 CO와 C₃H₆를 동시에 반응기에 넣고 반응 결과물 도 24 (a)에 나타내었다. C₃H₆이 존재하는 경우, T₁₀₀은 75 °C에서 145 °C로 증가하였다. 그럼에도 불구하고, CO와 C₃H₆는 각각 145, 155 °C에서 완전히 산화되어 저-배출 자동차 프로그램인 LEV III에 관한 DOE 목표를 거의 충족시키는 것을 확인하였다.

[0140] 자동차 배기 가스에 포함된 황은 촉매 표면을 오염시켜 촉매 활성을 저하시킬 수 있기 때문에 황 오염에 대한 내성은 디젤 산화 촉매에 있어 매우 중요한 문제이다. 특히, 산화세륨은 황에 잘 오염되는 것으로 알려져 있다. Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매로 CO 산화 반응을 수행하기 전에, 미리 의도적으로 2시간 동안 100 ppm의 SO₂를 오염원으로 흘려주었다. 이 때 CO 전환율 도 24 (b)에 나타내었다. T₁₀₀은 열처리하지 않은 샘플에서 125 °C에서 235 °C로, 열처리된 샘플의 경우 145 °C에서 285 °C로, 수열 처리된 샘플의 경우 75 °C에서 145 °C로 증가하였다. 수열 처리된 샘플의 경우 T₁₀₀ 증가가 가장 작았으며, 황이 존재하는 경우에도 모든 CO가 150 °C 이하에서

완전히 산화되었다. 이처럼, 수열 처리가 Pd/CeO₂ 촉매의 황 저항성을 상당히 증가시키는 것을 확인하였다.

[0141] Pd 2 중량%의 Pd/CeO₂ 촉매를 이용하여 150 °C에서 CO를 장기간 동안 산화시킴으로써 촉매의 장기 안정성을 시험하였다. 그 결과는 도 25 (a)에 나타내었다. 열처리하지 않은 촉매 샘플은 27시간, 열처리된 촉매 샘플은 8시간 이후부터 촉매 활성이 저하되기 시작한 반면, 수열 처리된 촉매 샘플은 34시간 동안 100 % CO 전환율을 유지하였다. 열처리된 샘플의 활성은 현저하게 감소하였고, 수열 처리된 샘플은 60시간까지는 비슷한 경향을 보이다가 활성이 떨어졌다. CO를 장기간 동안 산화시키는 경우 촉매 표면의 수산기는 대부분 제거되어 버리는데, 그럼에도 불구하고 3.2 % 물 존재 하에서 CO 산화시 수열 처리된 샘플의 내구성이 향상되는 것으로 나타났다. 도 25 (b)에 나타난 것과 같이, SO₂ 100 ppm을 CO 및 O₂와 동시에 함께 흘려줄 때 수열 처리된 샘플의 100 % CO 전환이 14시간까지 유지되고, 전환율이 변동되는 경우에도 80%보다 높은 CO 전환율을 60시간까지 유지하는 것을 확인하였다. 열처리하지 않은 촉매 샘플을 SO₂의 존재 하에서 CO 산화 반응시켰을 때, 촉매 활성은 초기 단계에서부터 현저하게 떨어지고, 전환율은 35시간 후에 0 %가 되었다. 이처럼 수열 처리는 황이 존재하는 경우에도 높은 촉매 활성을 유지하는데 도움이 되는 것을 확인하였다.

[0142] 또한, 수열 처리된 Pd 2 중량% Pd/CeO₂ 촉매를 이용하여 온도 변화에 따른 내구성을 시험하였다. 도 26에 나타난 것과 같이, 75 내지 850 °C의 다양한 온도에서 CO 산화를 반복 수행하였다. 하나의 목표 온도까지 CO 산화를 수행하고, 반응기를 실온으로 냉각시킨 후, 다음 목표 온도에서 다시 수행하였다. 수열 처리된 샘플은 급격한 온도 변화에도 불구하고 높은 내구성을 나타내며 CO 산화의 활성 변화는 거의 없었다.

[0144] 표면 카보네이트와 격자 산소

[0145] CO 산화 중에 촉매 표면에 카보네이트가 형성되는데, 이러한 카보네이트는 촉매 활성을 저하시키는 오염원으로 잘 알려져있다. 카보네이트 형성의 정도는 in-situ DRIFT를 사용하여 확인하였다(도 27 (a) 및 (b)). 카보네이트는 바이덴테이트 카보네이트 (1585 및 1299 cm⁻¹) 또는 모노덴테이트 카보네이트 (1482 및 1416 cm⁻¹)의 형태로 형성되는 것을 확인하였다. 카보네이트의 적외선 피크 강도는 수열 처리 후에 극적으로 감소하는 것으로 나타났다. 도 27 (c) 및 (d)는 수열 처리된 샘플이 열처리되지 않은 샘플에 비해 훨씬 많은 수산기를 함유하고 있음을 나타낸다. 촉매 표면의 수산기는 표면의 카보네이트 형성을 방해할 수 있다. 도 28에 나타난 바와 같이 산화세륨에 대해 in-situ DRIFT 분석한 경우에도, Pd/CeO₂ 촉매와 같은 경향이 관찰되었다.

[0146] CO₂ 승온 탈착법 (TPD)을 이용하여 CO 산화 동안 촉매 표면에 형성된 카보네이트를 분석하였다(도 29). CO 및 O₂를 포함하는 반응 가스를 실험에 1의 CO 산화와 동일한 조건에서 함께 도입하고, He로 퍼지하여 촉매에 물리적으로 흡착된 가스를 제거한 다음 질량 분광법으로 탈착된 CO₂를 검출하면서 온도를 증가시켰다. 열처리하지 않은 촉매는 표면에 카보네이트가 다량 생성되어 250, 410, 550 °C에서 CO₂ 탈착 피크가 보이나, 수열 처리된 촉매는 카보네이트 생성이 억제되어 CO₂ 피크가 거의 검출되지 않았다. 따라서, 수열 처리가 표면의 카보네이트 형성을 억제하는 것을 확실하게 확인하였다.

[0147] 황은 촉매 표면에 황산염을 형성시켜 지지체에 지지된 금속 촉매를 비활성화시킬 수있다. 열처리하지 않은 또는 수열 처리된 Pd/CeO₂ 촉매를 의도적으로 100 ppm SO₂로 오염시킨 다음, 형성된 표면 황산염을 DRIFT를 사용하여 관찰하였다 (도 30). 황산염 IR 피크의 강도는 수열 처리 후에 감소하는 것으로 나타났다. 금속을 지지하지 않은 산화세륨 또는 수열 처리한 산화세륨 또한 100ppm SO₂로 오염시키고, IR 피크를 확인한 결과, 황산염 피크의 강도가 수열 처리 후 상당히 감소하는 것을 확인하였다. 수열 처리된 Pd 2 중량% Pd/Al₂O₃를 황으로 오염시켰을 때, 황산염 피크는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 황산염이 주로 산화세륨 표면에 형성되는 것이고, 산화세륨 표면의 황산염 형성은 수열 처리하면 상당히 억제되는 것을 보여주는 것이다.

[0148] 표면의 수산기 및 카보네이트는 산소의 이동에 영향을 줄 수 있다. 도 31은 산화세륨 및 Pd 2 중량%인 Pd/CeO₂ 촉매에서 표면에 카보네이트가 존재 또는 부존재하는 경우의 O₂-TPD 결과를 도시한 것이다. 모든 샘플을 300 °C에서 1시간 동안 O₂ 흐름 하에서 전처리시켰다. 산화세륨과 비교하여, Pd를 첨가하는 경우 더 큰 O₂ 피크를 나타내었다. Pd/CeO₂ 촉매의 경우 촉매 표면에 수산기를 생성하는 수열 처리에 따라 비교적 저온인 260 °C에서 표면

격자 산소 피크가, 530 °C에서 벌크 격자 산소 탈착 피크가 관찰 되었다. 반면에 열처리하지 않은 촉매 샘플은 300 °C에서 표면 격자 산소의 탈착 피크와 550 °C에서 벌크 격자 산소를 나타내었다. 표면 카보네이트는 실온에서 CO 및 O₂를 흘려주면서 형성시켰으며, O₂-TPD를 수행하였다. 열처리하지 않은 촉매 샘플은 O₂ 탈착 피크를 나타내지 않았지만, 수열 처리된 촉매 샘플은 여전히 270 °C에서 표면 격자 산소 및 520 °C에서 벌크 격자 산소에 대해 큰 O₂ 피크를 나타내었다. 이처럼 산소의 전달은 열처리하지 않은 촉매 샘플에서 표면의 카보네이트에 의해 방해 받았지만, 수열 처리된 촉매 샘플은 카보네이트 형성이 억제되어 거의 영향을 받지 않았다.

[0149] CO/He 흐름에 대해 TPD 분석을 수행하여 도 32에 나타내었다. 수열 처리된 Pd/CeO₂는 카보네이트 형성과 무관하게 83 °C에서 큰 피크를 보였다. 그러나 열처리하지 않은 촉매 샘플은 오염되지 않은 상태에서 129 °C에서 CO₂ 피크를 보였으며 카보네이트가 형성된 샘플은 CO₂ 피크가 거의 나타나지 않았다. 탈착된 CO₂의 양은 표 9와 같이 추정되었다. 수열 처리된 촉매는 다량의 이산화탄소를 생성하였으나, 열처리되지 않은 촉매 샘플에서는 카보네이트 형성 이후에 이산화탄소 양이 현저하게 감소하였다. 이처럼, 수열 처리는 격자 산소의 이동을 촉진시키고 카보네이트 형성을 방해하여 CO 산화에 대한 높은 활성 및 내구성을 나타내게 함을 확인하였다.

표 9

[0150]

촉매 (Pd 2 중량%) ^b	메인 CO ₂ 피크 온도 (°C)	흡착된 CO ₂ 의 양 (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

[0151] 표 9 확인 조건 : 촉매 : 50mg, 전처리 : 100 °C에서 1시간 동안 100sccm의 He, TPD 분석 : 50sccm의 10 % CO 및 He와 균형, 10 °C/분의 상승 속도.

[0152] b : 'HT'는 수열 처리를 나타내고 'C'는 표면에 카보네이트가 형성되었음을 나타낸다.

[0153] c : 탈착된 CO₂의 양은 CO₂ 보정 데이터와 TCD 신호 영역을 사용하여 추정되었다.

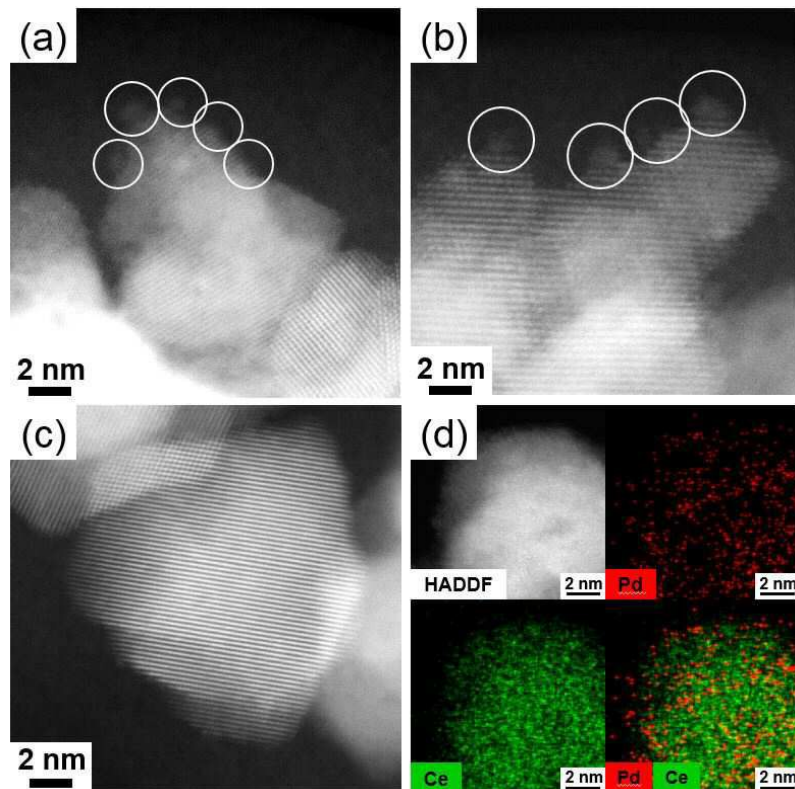
[0156] 이상과 같이 실시예를 통하여 본 발명을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 상술한 실시예들은 모든 면에 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 한다. 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

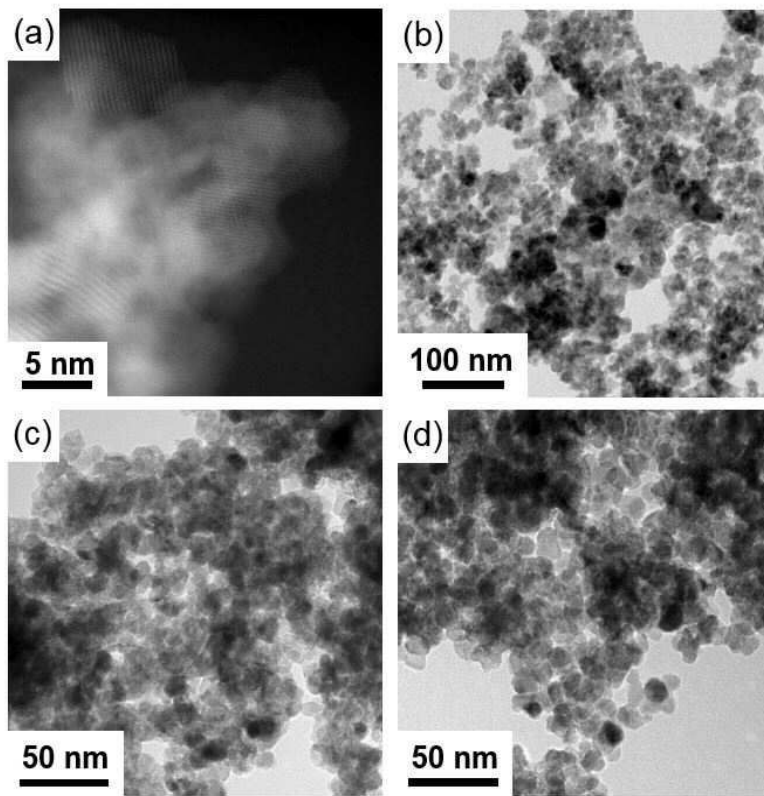
도면1



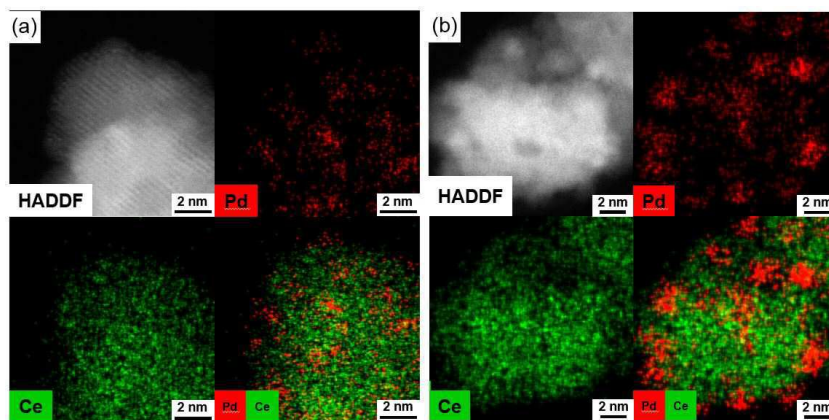
도면2



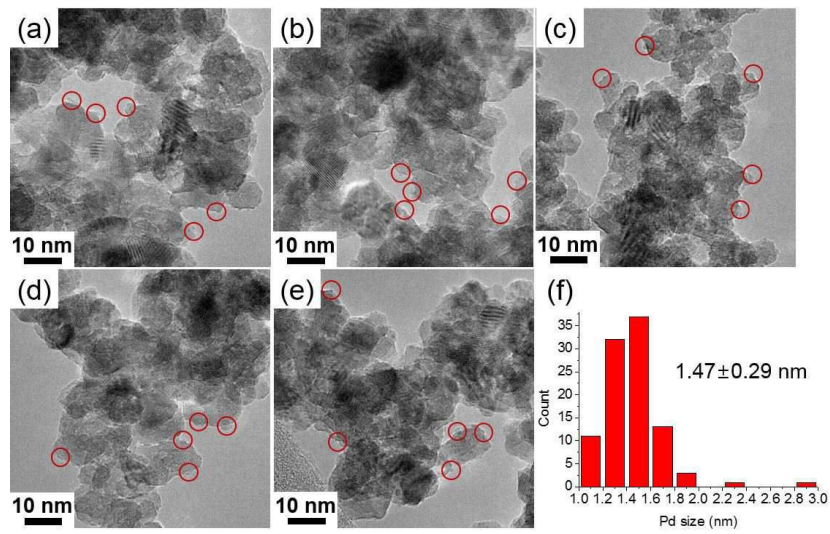
도면3



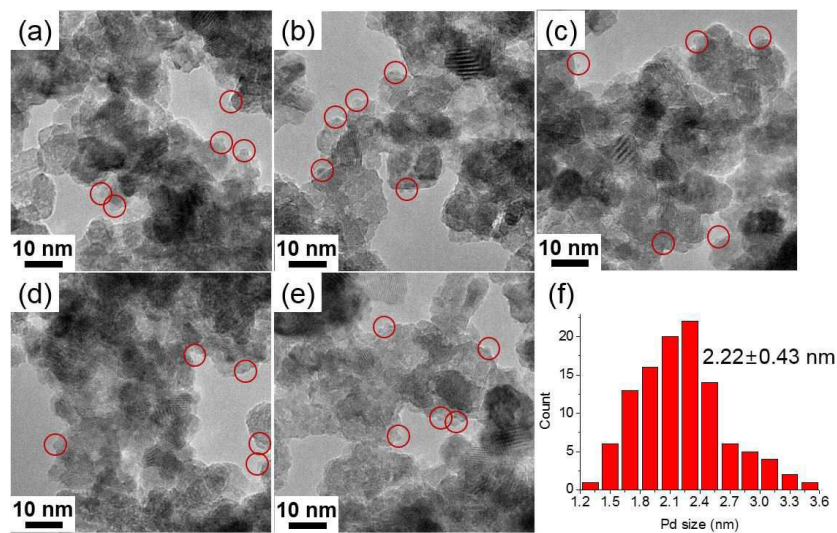
도면4



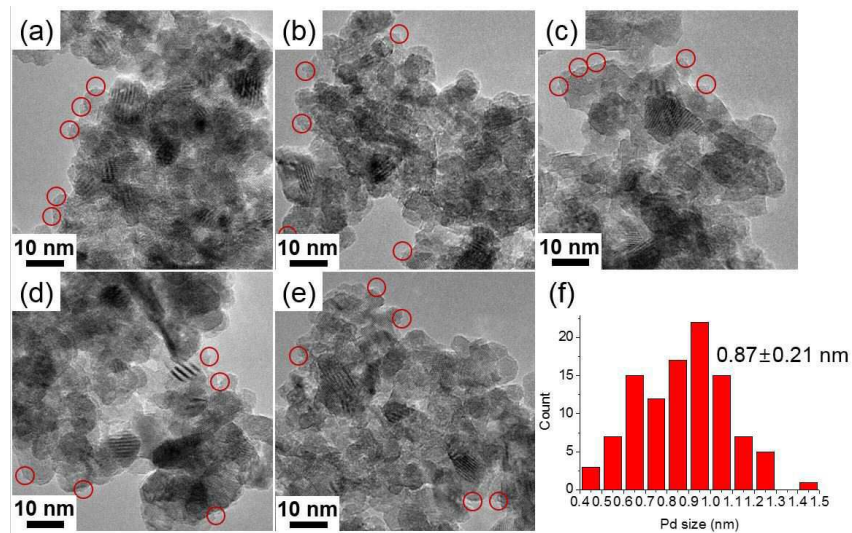
도면5



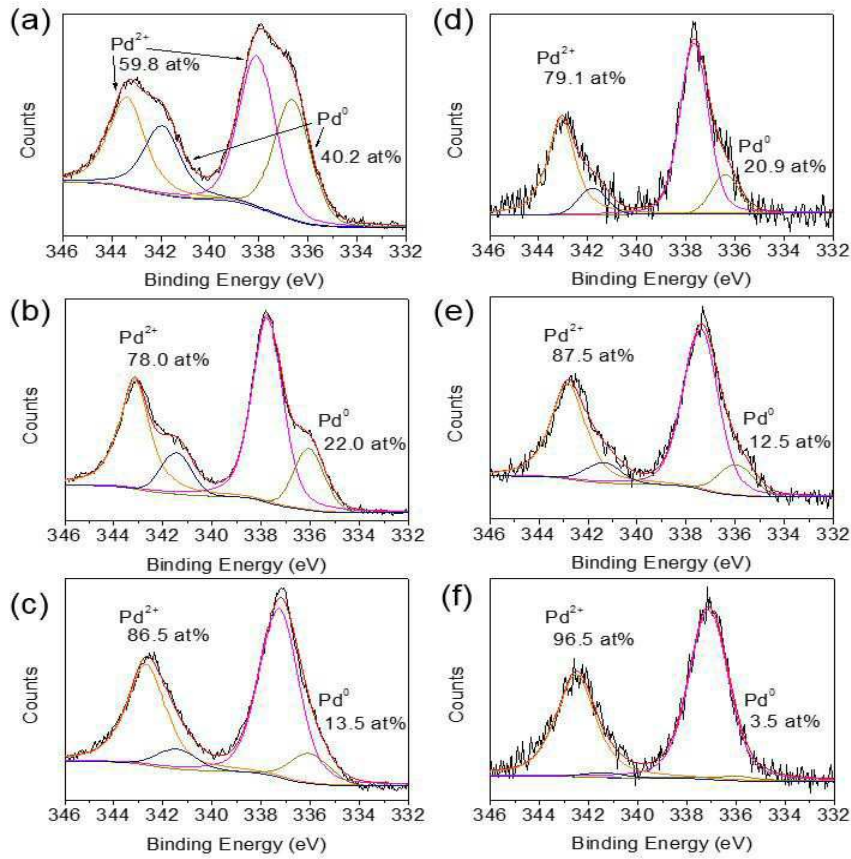
도면6



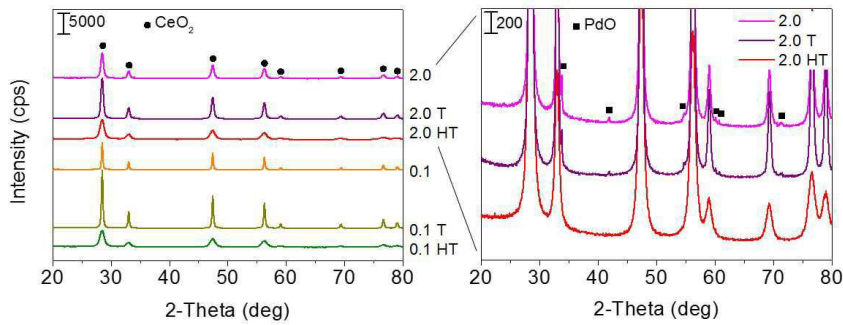
도면7



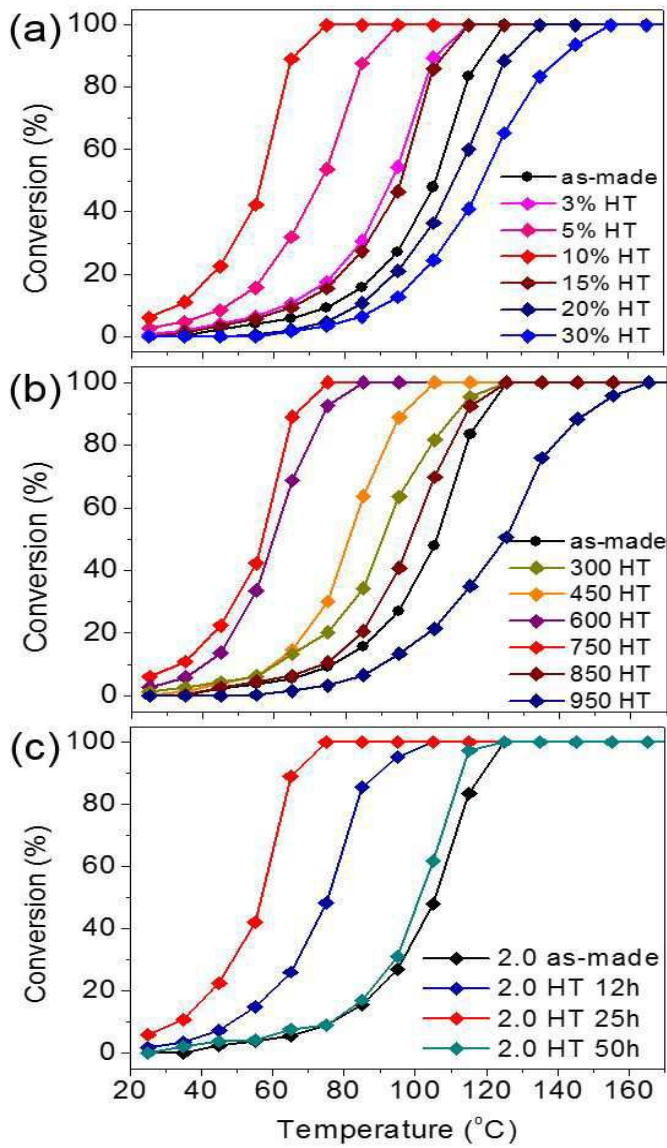
도면8



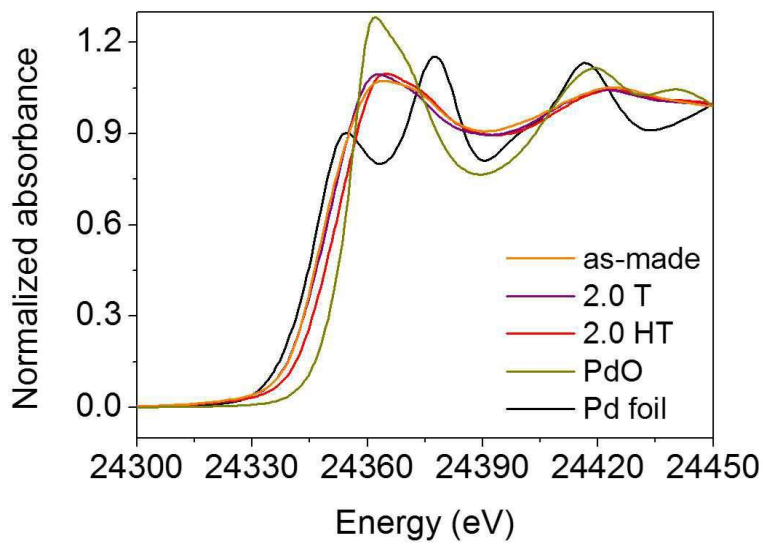
도면9



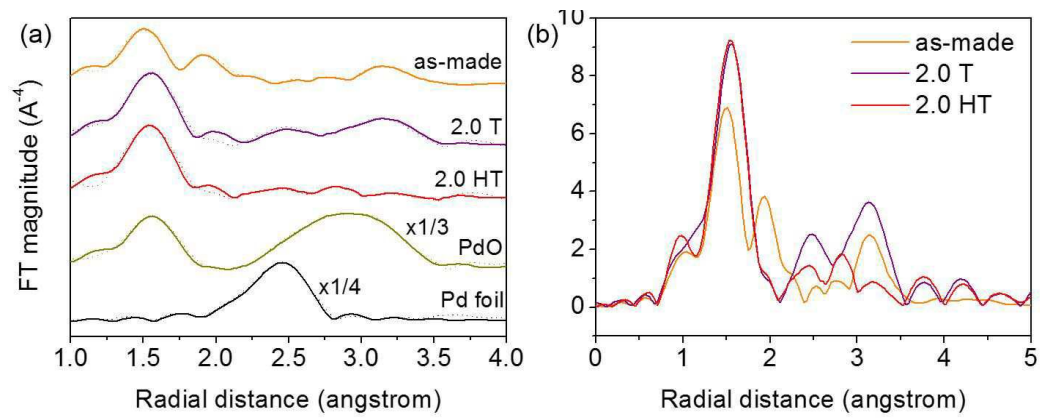
도면10



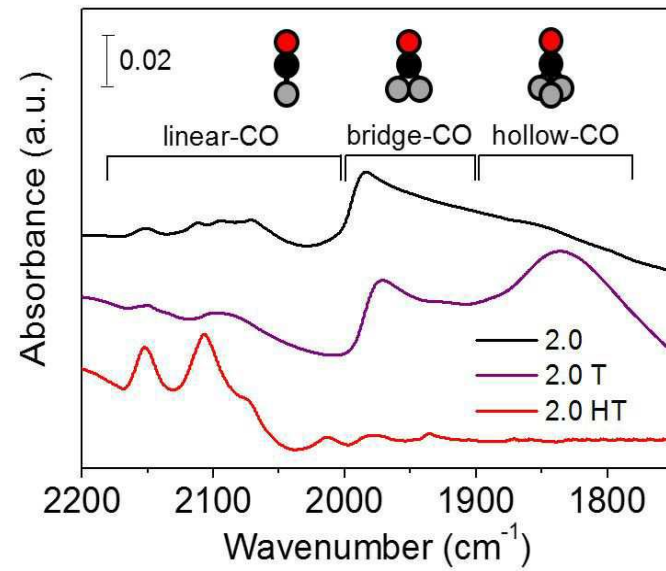
도면11



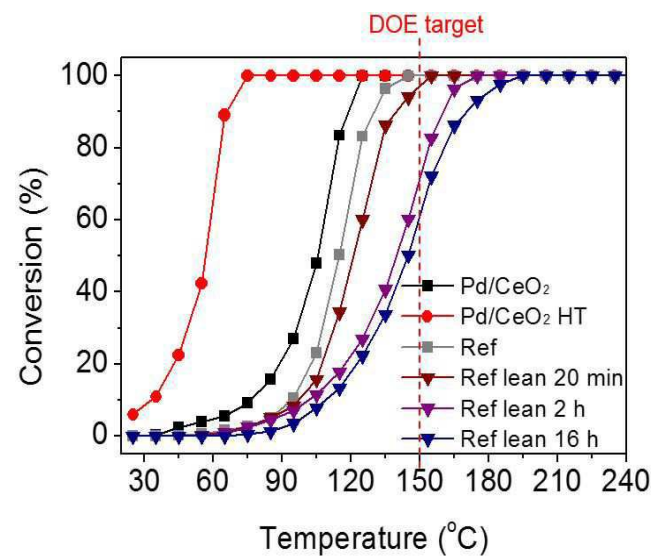
도면12



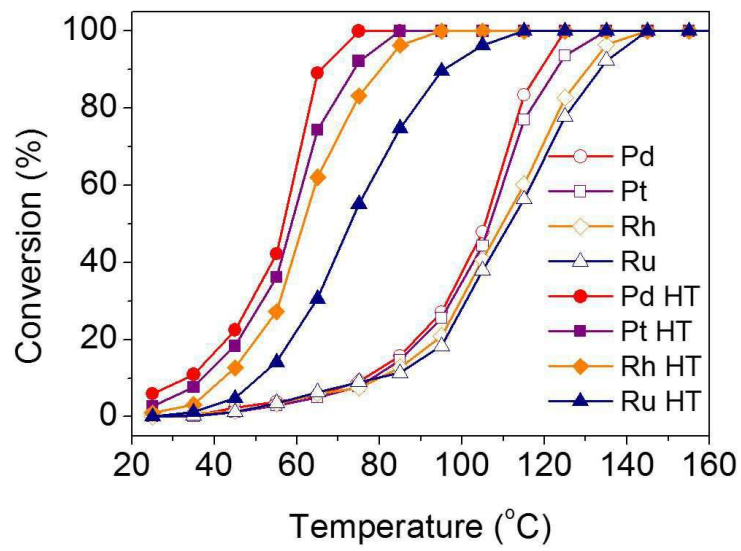
도면13



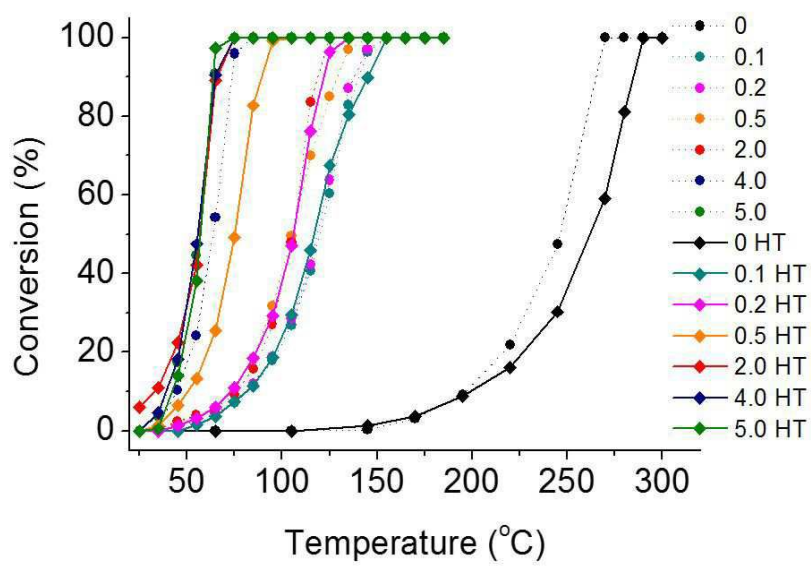
도면14



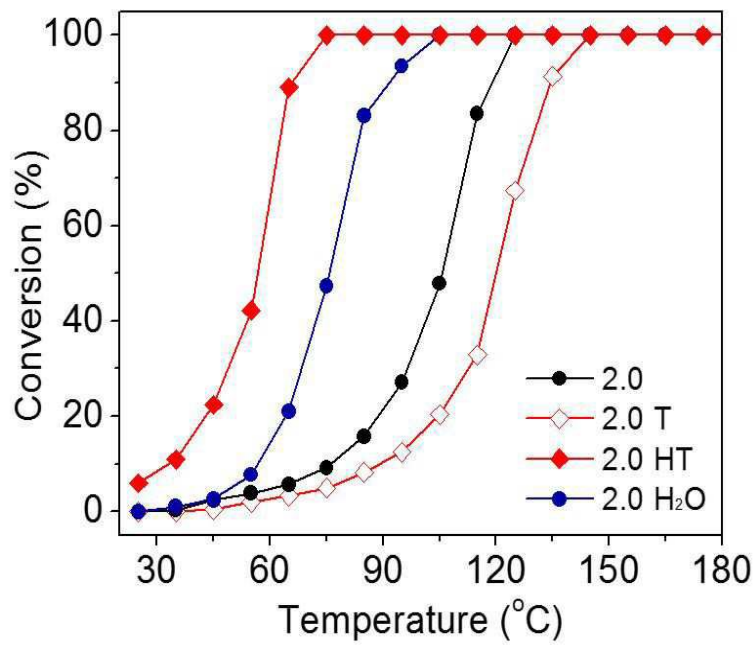
도면15



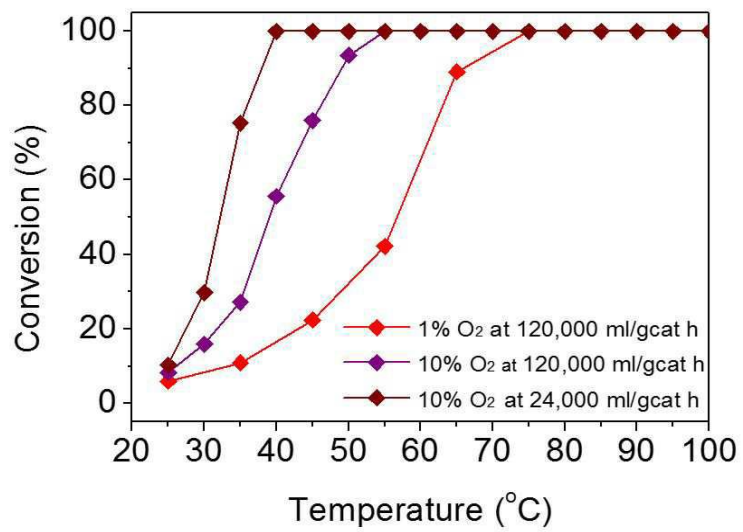
도면16



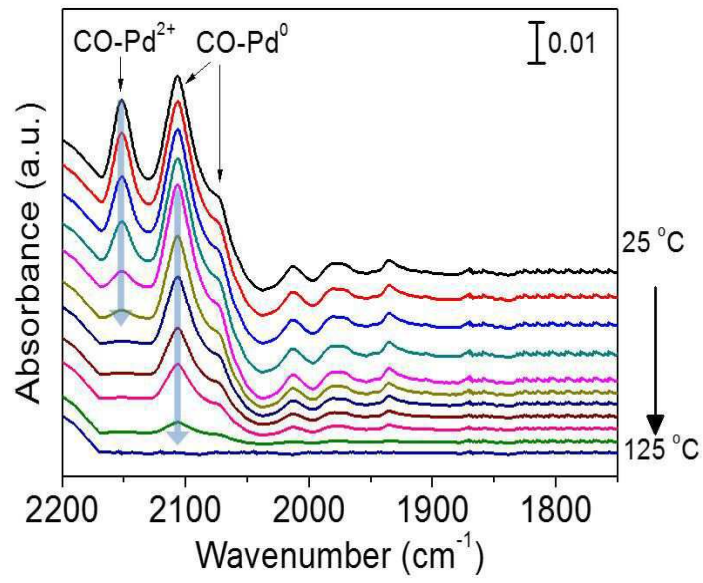
도면17



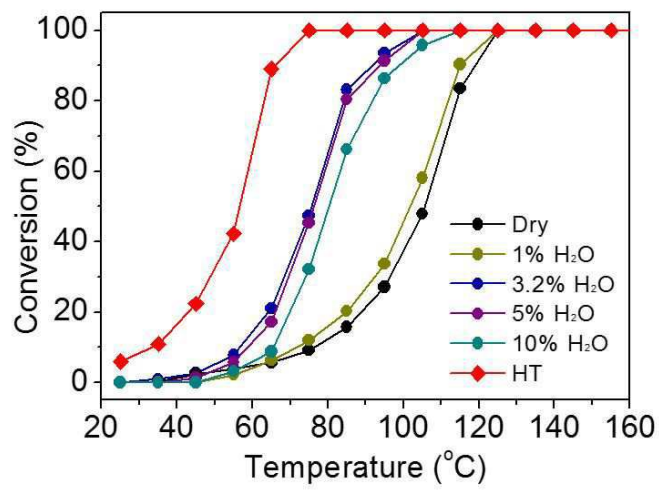
도면18



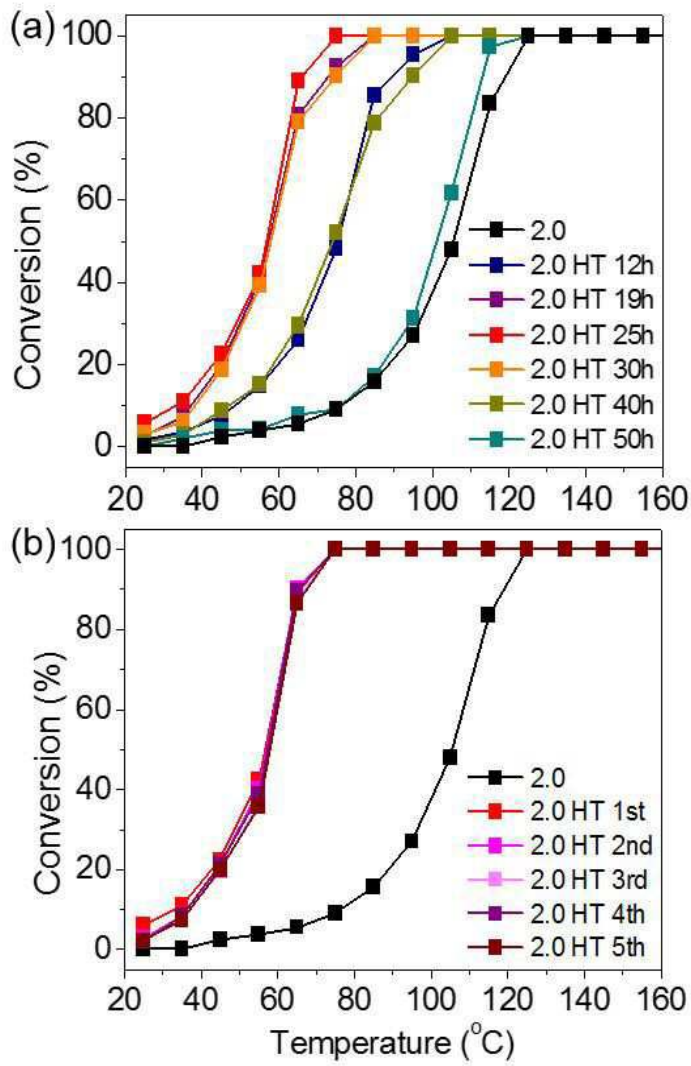
도면19



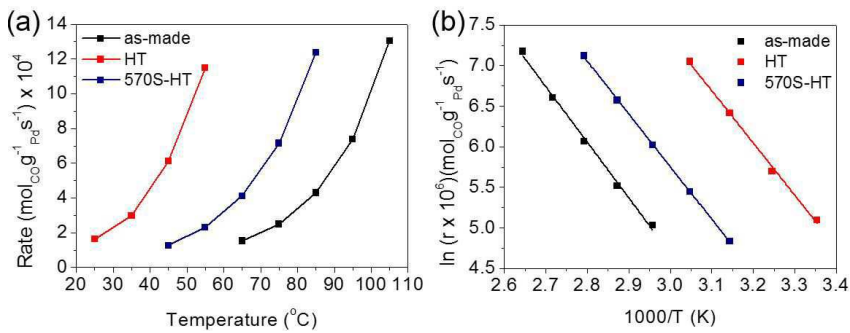
도면20



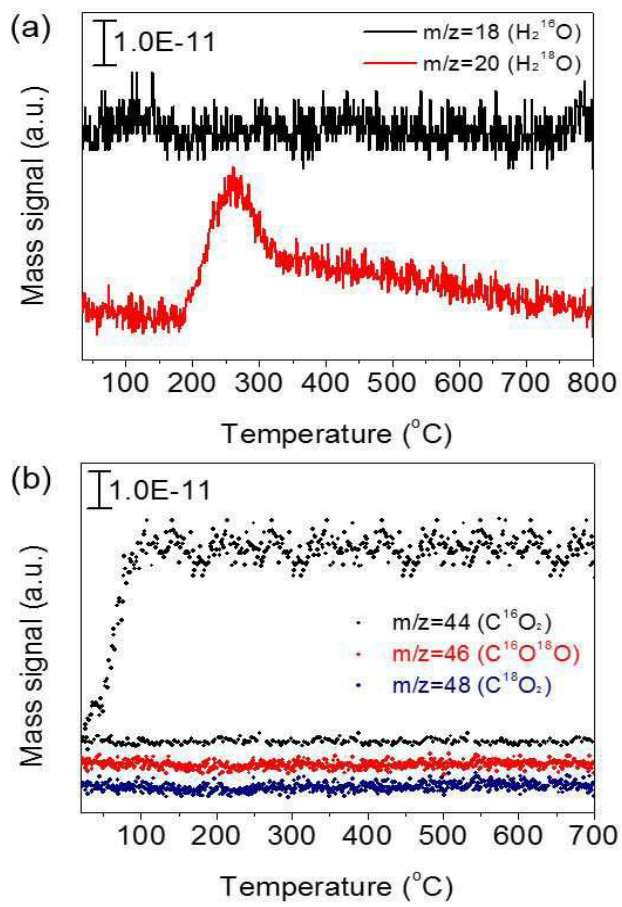
도면21



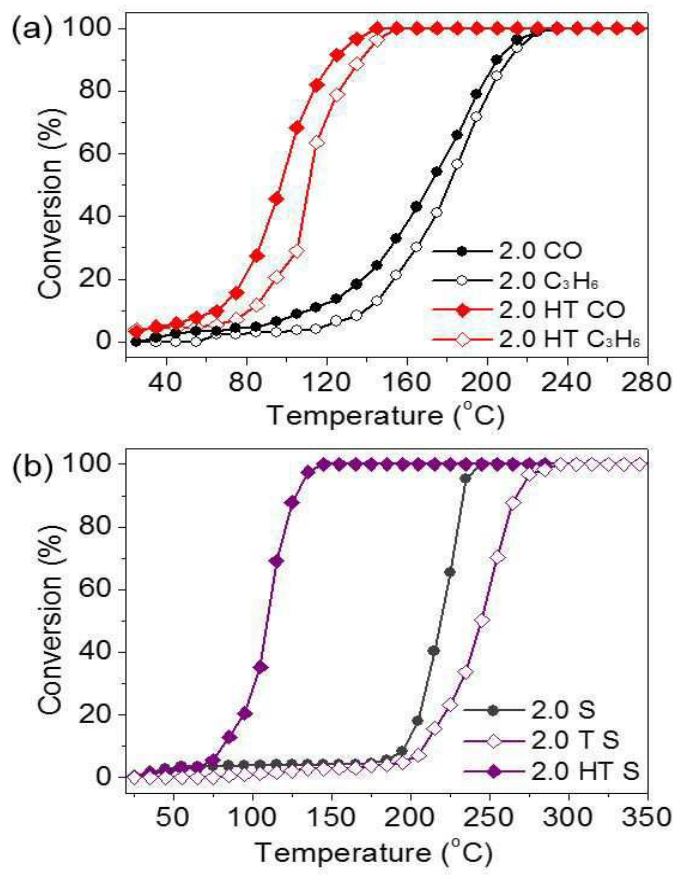
도면22



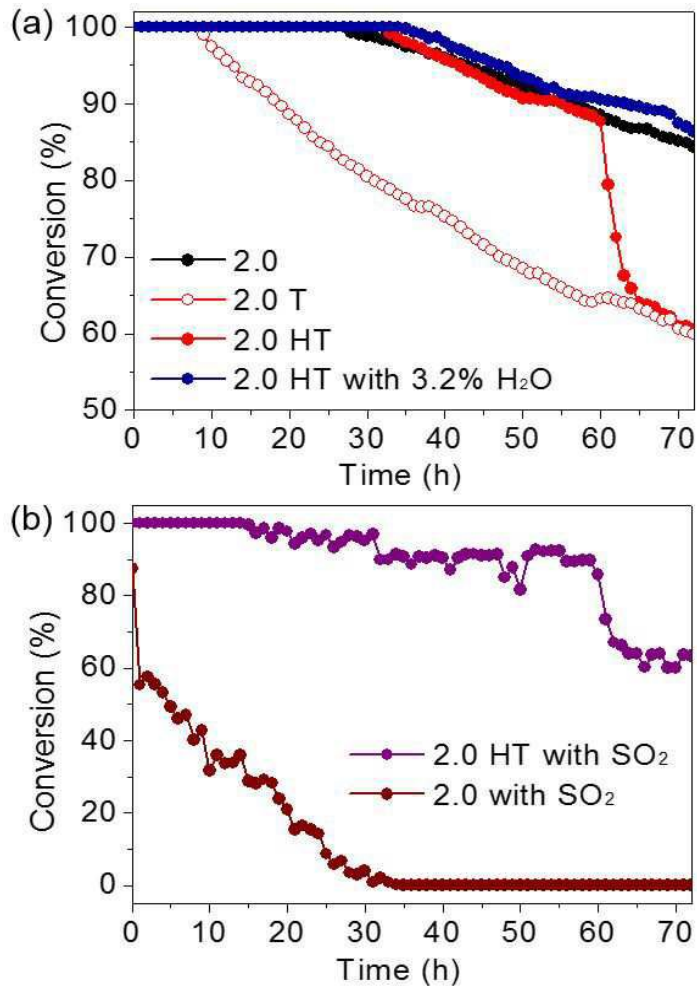
도면23



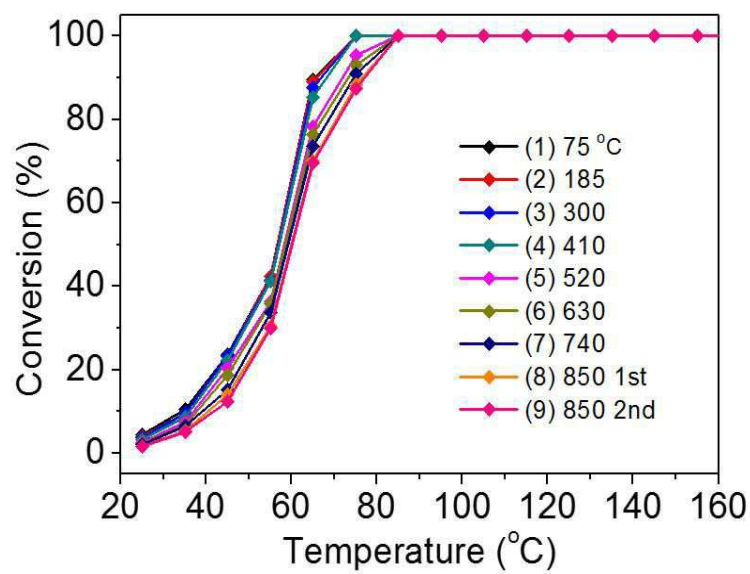
도면24



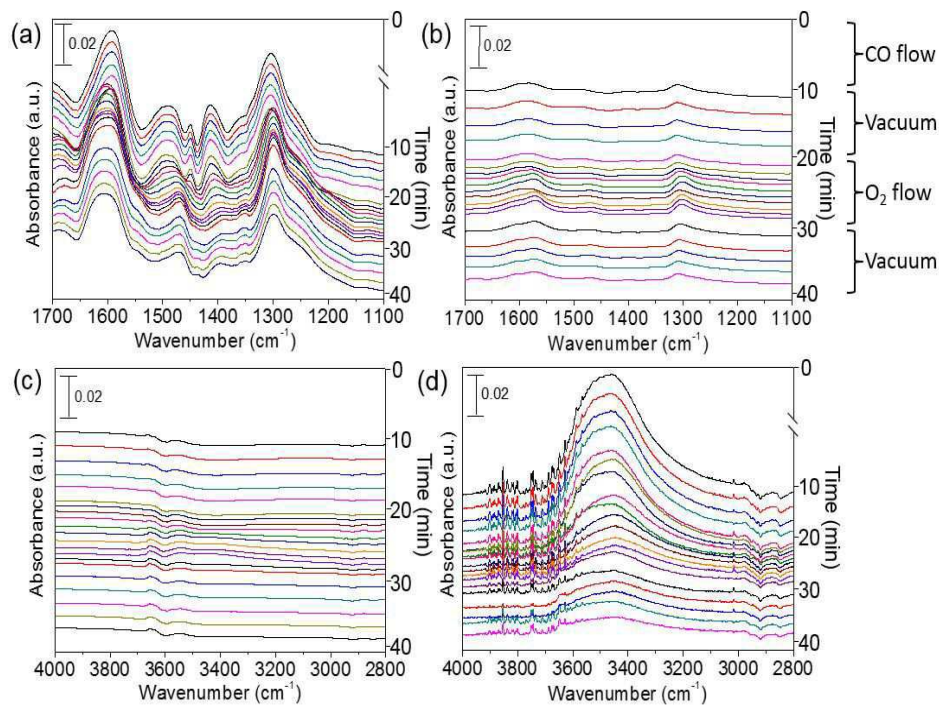
도면25



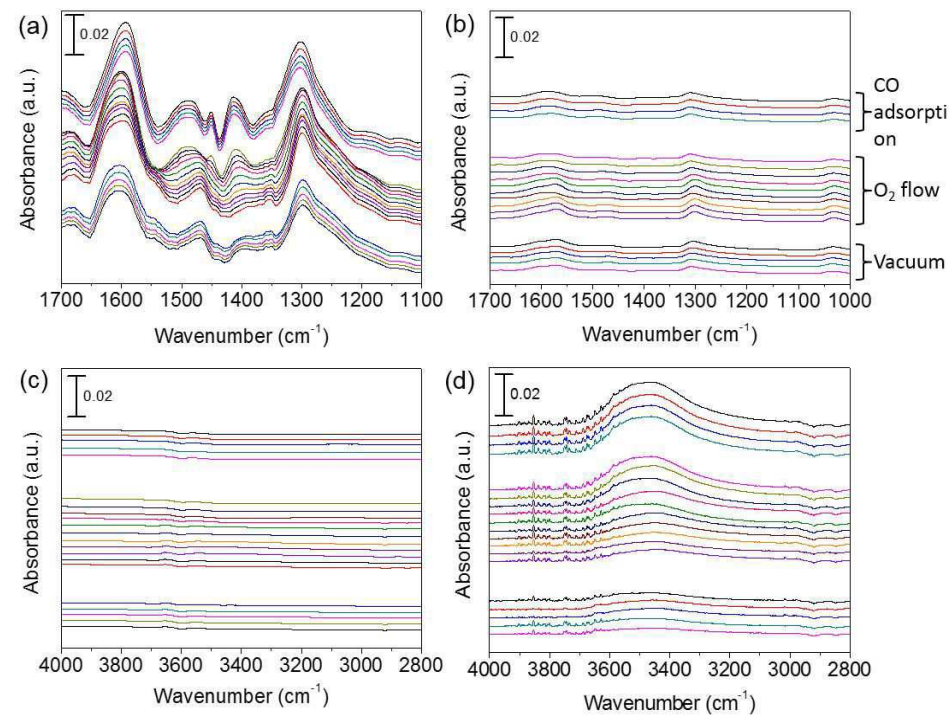
도면26



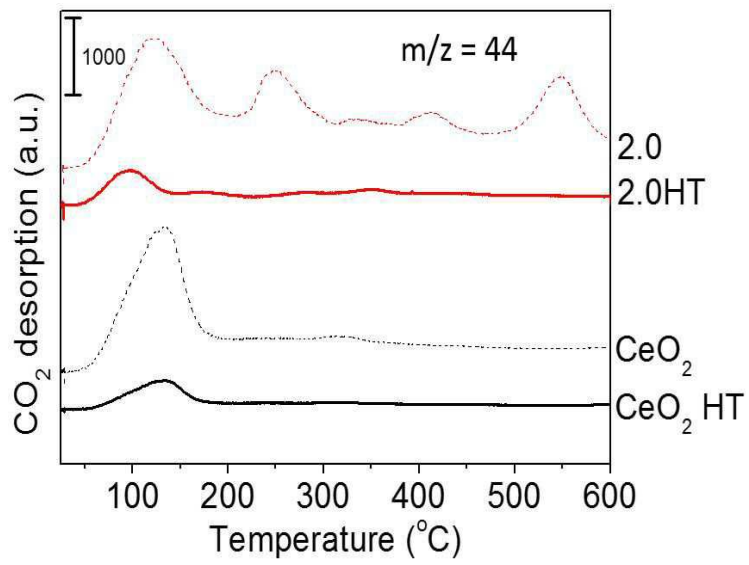
도면27



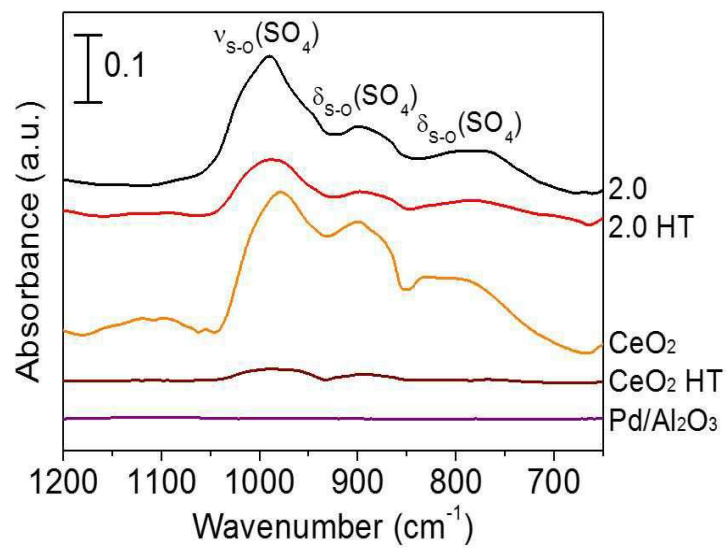
도면28



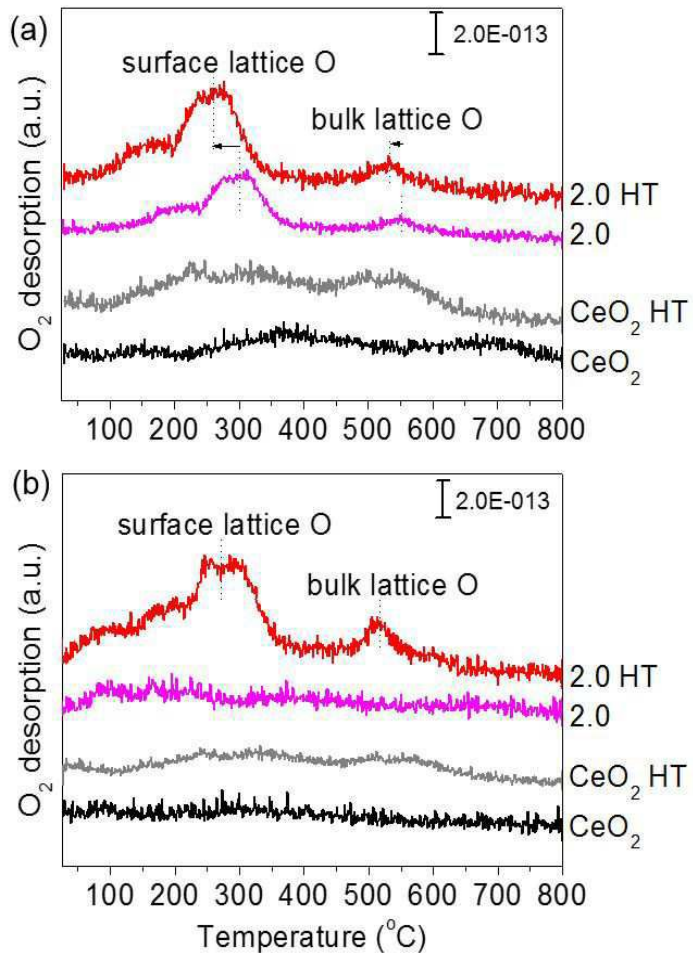
도면29



도면30



도면31



도면32

