

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0122896

(43) 공개일자 2023년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01) B01J 23/83 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/0073 (2013.01)

B01D 53/944 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0019705

(22) 출원일자 2022년02월15일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)

윤달영

경기도 성남시 분당구 구미로 50, 210동 502호 (구미동, 무지개마을LG아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

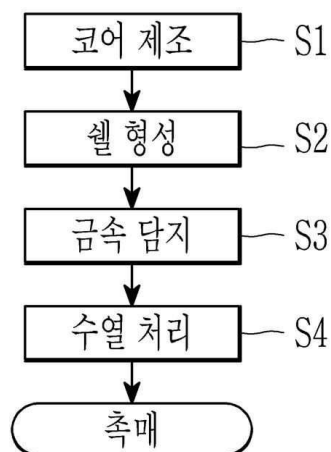
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 이용하는 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 방법

(57) 요약

육면체 형상을 가지는 코발트(Co) 나노입자 코어, 및 상기 코어를 둘러싸는 세균 산화물을 포함하는 셀을 포함하는, 코어-셀 나노입자를 포함하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/75 (2013.01)
B01J 23/83 (2013.01)
B01J 35/008 (2013.01)
B01J 35/0086 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 37/105 (2013.01)
B01D 2255/2065 (2013.01)
B01D 2255/20746 (2013.01)

(72) 발명자

정현욱

서울특별시 서대문구 수색로 100(북가좌동, DMC래미안e편한세상) 303동 702호

박하늬

서울특별시 광진구 아차산로 552, 8동 802호(광장동, 광장극동아파트)

이은준

서울특별시 성북구 고려대로8길 55, 4층 502호 (안암동3가)

우효성

서울특별시 성북구 안암로 47, 상경빌라 406호 (안암동5가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105487
과제번호	2016R1A5A1009592
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2016.06.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

육면체 형상을 가지는 코발트(Co) 나노입자 코어, 및
상기 코어를 둘러싸는 세륨 산화물을 포함하는 셸을 포함하는,
코어-셸 나노입자를 포함하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매.

청구항 2

제1항에서,
상기 코어-셸 나노입자는 코발트(Co)와 세륨(Ce)을 1 : 0 초과 내지 1 : 15.4 미만의 몰 비율로 포함하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매.

청구항 3

제1항에서,
상기 촉매는 상기 코어-셸 나노입자에 담지된 금속을 더 포함하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매.

청구항 4

제1항에서,
상기 금속은 Cu, Fe, Co, Ti, Zn, Mn, Ni, Al, Cr, Fe, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, V, Au, Ag, Re, Zr, Mo, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매.

청구항 5

제1항에서,
상기 촉매는 상기 금속을 상기 촉매 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 4 중량%로 포함하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매.

청구항 6

육면체 형상을 가지는 코발트(Co) 나노입자 코어를 제조하고,
상기 코어를 둘러싸는 세륨 산화물을 포함하는 셸을 형성하여,
코어-셸 나노입자를 제조하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제6항에서,
상기 코어의 제조는 코발트 전구체와, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아, 또는 이들의 혼합물을 용매에 용해시키고, 수열 합성시켜 이루어지는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제7항에서,
상기 수산화나트륨은 상기 코발트 전구체 100 중량부에 대하여 2 중량부 내지 10 중량부로 혼합되는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제7항에서,

상기 수열 합성은 120 ℃ 내지 250 ℃에서 3 시간 내지 8 시간 동안 이루어지는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제6항에서,

상기 셀의 형성은, 상기 코어를 용매에 분산시키고, 상기 분산액에 세럼 전구체와 산화제를 혼합하고, 건조시킨 후, 소성시켜 이루어지는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제10항에서,

상기 용매는 상기 용매 전체 부피에 대하여 물 20 부피% 내지 80 부피% 및 20 부피% 내지 80 부피%의 에탄올을 포함하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제10항에서,

상기 산화제는 우레아, 암모니아, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 디에탄올아민, 트리메틸아민, 헥사메틸렌디아민, 수산화테트라메틸암모늄, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제6항에서,

상기 코어-셀 나노입자에 금속을 담지하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 14

제13항에서,

상기 금속의 담지는,

상기 금속의 전구체를 용매에 용해시키고, 상기 코어-셀 나노입자를 함침시키고, 건조시킨 후, 소성시켜 이루어지는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 15

제6항에서,

상기 촉매를 수열 처리하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 16

제15항에서,

상기 수열 처리는 600 ℃ 내지 900 ℃에서 10 시간 내지 100 시간 동안 이루어지는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 17

제15항에서,

상기 수열 처리는 0 부피% 내지 20 부피%의 물(H_2O) 및 5 부피% 내지 20 부피%의 산소(O_2)를 포함하는 공기 분위기에서 이루어지는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법.

청구항 18

제1항에 따른 촉매의 존재 하에서,
일산화탄소, 탄화수소, 또는 이들의 혼합물을 산소와 반응시켜 산화시키는,
일산화탄소 및 탄화수소의 산화 방법.

청구항 19

제18항에서,
상기 탄화수소는 프로펜, 톨루엔, 에탄, 에텐, 프로판, 벤젠, 자일렌, 에틸렌, 2-메틸부탄, 포름알데히드, 스틸렌, 아세트알데히드 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 반응에 사용되는 촉매, 이의 제조 방법, 및 이를 이용하는 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 가솔린 차량의 배기 가스는 삼원 촉매에 의해 정화되며, 촉매의 온도가 400 ℃ 이상인 경우 거의 100 %에 가까운 정화 성능을 가진다. 그러나, 엔진 시동 직후의 냉시동 구간(Cold-Start)에서는 삼원 촉매가 정상 작동되지 못해 배기 가스가 정화되지 못하고 대기 중으로 배출 된다. 특히, 탄화수소(hydrocarbon, HC)는 약 70 %가 냉시동 구간에서 배출되는 것으로 알려져 있다.

[0003] 또한, 차량 주행 시 고온의 배기가스 노출에 의하여 촉매의 비활성화가 완연하게 발생하기 때문에, 촉매의 내열성 개선이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 일 측면은 내구성이 개선되며, 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 성능도 우수한 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매를 제공하고자 한다.

[0005] 다른 측면은 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0006] 또 다른 측면은 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매를 이용한 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따르면, 육면체 형상을 가지는 코발트(Co) 나노입자 코어, 및 코어를 둘러싸는 세륨 산화물을 포함하는 셸을 포함하는, 코어-셸 나노입자를 포함하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매를 제공한다.

[0008] 코어-셸 나노입자는 코발트(Co)와 세륨(Ce)을 1 : 0 초과 내지 1 : 15.4 미만의 몰 비율로 포함할 수 있다.

[0009] 촉매는 코어-셸 나노입자에 담지된 금속을 더 포함할 수 있다.

[0010] 금속은 Cu, Fe, Co, Ti, Zn, Mn, Ni, Al, Cr, Fe, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, V, Au, Ag, Re, Zr, Mo, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0011] 촉매는 금속을 촉매 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 4 중량%로 포함할 수 있다.

[0012] 다른 측면에 따르면, 육면체 형상을 가지는 코발트(Co) 나노입자 코어를 제조하고, 코어를 둘러싸는 세륨 산화물을 포함하는 셸을 형성하여, 코어-셸 나노입자를 제조하는, 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0013] 코어의 제조는 코발트 전구체와 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아, 또는 이들의 혼합물을 용매에

용해시키고, 수열 합성시켜 이루어질 수 있다.

[0014] 수산화나트륨은 코발트 전구체 100 중량부에 대하여 2 중량부 내지 10 중량부로 혼합될 수 있다.

[0015] 수열 합성은 120 ℃ 내지 250 ℃에서 3 시간 내지 8 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0016] 셀의 형성은, 코어를 용매에 분산시키고, 분산액에 세균 전구체와 산화제를 혼합하고, 건조시킨 후, 소성시켜 이루어질 수 있다.

[0017] 용매는 용매 전체 부피에 대하여 물 20 부피% 내지 80 부피% 및 20 부피% 내지 80 부피%의 에탄올을 포함할 수 있다.

[0018] 산화제는 우레아, 암모니아, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 디에탄올아민, 트리메틸아민, 헥사메틸렌디아민, 수산화테트라메틸암모늄, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0019] 코어-셀 나노입자에 금속을 담지할 수 있다.

[0020] 금속의 담지는, 금속의 전구체를 용매에 용해시키고, 코어-셀 나노입자를 함침시키고, 건조시킨 후, 소성시켜 이루어질 수 있다.

[0021] 촉매를 수열 처리할 수 있다.

[0022] 수열 처리는 600 ℃ 내지 900 ℃에서 10 시간 내지 100 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0023] 수열 처리는 0 부피% 내지 20 부피%의 물(H₂O) 및 5 내지 20 부피%의 산소(O₂)를 포함하는 공기 분위기에서 이루어질 수 있다.

[0024] 또 다른 측면에 따르면, 촉매의 존재 하에서, 일산화탄소, 탄화수소, 또는 이들의 혼합물을 산소와 반응시켜 산화시키는, 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 방법을 제공한다.

[0025] 탄화수소는 프로펜, 톨루엔, 에탄, 에텐, 프로판, 벤젠, 자일렌, 에틸렌, 2-메틸부탄, 포름알데히드, 스티렌, 아세트알데히드 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 일 측면에 따른 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매는 내구성이 개선되며, 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 성능도 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 일 측면에 따른 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법을 나타내는 공정 순서도이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 육면체 형상을 가지는 코발트 나노입자의 투과 전자 현미경(TEM) 사진이다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 촉매의 원소 맵핑 이미지(element mapping image)이다.

도 4는 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매의 셀의 함량에 따른 일산화탄소 및 탄화수소 산화 성능 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매의 금속 담지 함량에 따른 일산화탄소 및 탄화수소 산화 성능 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이후 설명하는 기술의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 구현되는 형태는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 할 수 있다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로, 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0029] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른

구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0030] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0031] 일 측면에 따른 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매(이하, "촉매"라 한다)는 코어(core) 및 코어를 둘러싸는 셸(shell)을 포함하는 코어-셸 나노입자를 포함한다.
- [0032] 코어는 코발트 나노입자를 포함한다.
- [0033] 코발트 나노입자는 형상이 제어될 수 있으며, 예를 들어 대체적으로 육면체 형상을 가질 수 있다. 일 예로, 대체적으로 육면체 형상을 가지는 코발트 나노입자는 표면에 6 개의 주된 면들을 가지고 있을 수 있고, 이때 6 개의 주된 면들이 차지하는 면적은 코발트 나노입자의 전체 표면의 50 면적% 이상, 60 면적% 이상, 70 면적% 이상, 80 면적% 이상, 또는 90 면적% 이상일 수 있다. 또한, 코발트 나노입자는 6 개의 주된 면들 사이에 추가적인 작은 면들을 더 포함할 수도 있다.
- [0034] 코발트 나노입자가 육면체 형상을 가지는 경우 높은 안정성을 나타내고, (001) 면을 다량 노출시킴으로써 활성 증진을 도모할 수 있다.
- [0035] 코발트 나노입자 코어는 촉매 전체 중량에 대하여 4 중량% 내지 100 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 4 중량% 내지 100 중량%로 포함될 수 있다. 코발트 나노입자 코어의 함량이 4 중량% 미만인 경우 세륨 산화물이 별도의 덩어리로 형성되어, 수열 처리 후 소결 현상으로 인해 촉매 활성이 감소할 수 있고, 100 중량%를 초과하는 경우 셸이 형성되지 않을 수 있다.
- [0036] 코어를 둘러싸는 셸은 세륨 산화물을 포함한다.
- [0037] 일 예로, 세륨 산화물을 포함하는 셸은 연속적이고 치밀한 구조를 가지는 막 형상을 가질 수 있다. 셸의 두께는 5 nm 내지 50 nm일 수 있다. 셸의 두께가 5 nm 미만인 경우 내열성에 취약할 수 있고, 50 nm를 초과하는 경우 가스 확산이 어려울 수 있다.
- [0038] 코어-셸 나노입자는 코발트(Co)와 세륨(Ce)을 1 : 0 초과 내지 1 : 15.4 미만의 몰 비율로 포함할 수 있고, 예를 들어 1 : 0 내지 1 : 30의 몰 비율로 포함할 수 있다. 세륨의 몰 비율이 15.4 이상인 경우 세륨 산화물이 별도의 덩어리로 형성되어, 수열 처리 후 소결 현상으로 인해 촉매 활성이 감소할 수 있다.
- [0039] 코어-셸 나노입자는 50 nm 내지 400 nm의 평균 크기를 가질 수 있다. 코어-셸 나노입자의 크기가 50 nm 미만인 경우 코어-셸 나노입자가 고르게 분산되지 못할 수 있고, 400 nm를 초과하는 경우 촉매 활성점이 감소하여 활성이 감소할 수 있다.
- [0040] 촉매는 코어-셸 나노입자에 담지된 금속을 더 포함할 수 있다.
- [0041] 예를 들어, 금속은 Cu, Fe, Co, Ti, Zn, Mn, Ni, Al, Cr, Fe, W, Si, Ir, Pt, Rd, Pd, Ru, Th, V, Au, Ag, Re, Zr, Mo, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0042] 금속의 평균 크기는 1 nm 내지 30 nm일 수 있다. 금속의 평균 크기가 1 nm 미만인 경우 촉매의 활성이 감소할 수 있고, 30 nm를 초과하는 경우 소결 현상으로 인하여 촉매의 활성이 감소할 수 있다.
- [0043] 금속은 촉매 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 4 중량%로 포함될 수 있다. 금속의 함량이 1 중량% 미만인 경우 촉매 활성점이 감소하여 촉매의 활성이 감소할 수 있고, 4 중량%를 초과하는 경우 소결 현상으로 인하여 촉매의 활성이 감소할 수 있다.
- [0044] 다른 일 측면에 따른 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법은 육면체 형상을 가지는 코발트(Co) 나노입자 코어를 제조하고, 코어를 둘러싸는 세륨 산화물을 포함하는 셸을 형성하여, 코어-셸 나노입자를 제조하여 이루어질 수 있다.
- [0045] 도 1은 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법을 나타내는 공정 순서도이다. 이하, 도 1을 참조하여 일산화탄소 및 탄화수소 산화 촉매의 제조 방법을 상세하게 설명한다.
- [0046] 코어의 제조(S1)는, 코발트 전구체와 수산화나트륨(NaOH)을 용매에 용해시키고, 수열 합성시켜 이루어질 수 있다.
- [0047] 코발트 전구체는 코발트의 질산염, 염산염, 초산염, 황산염, 수산화물, 이들의 수화물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 예를 들어 코발트(II)(Co(NO₃)₂), 또는 이의 수산화물일 수 있다.

- [0048] 용매는 증류수, 탈이온수, 에탄올, 메탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 아이소프로필알코올, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0049] 수산화나트륨은 pH를 조절하여 코발트 나노입자를 육면체 모양으로 목표한 크기로 합성하는 역할을 할 수 있다. 수산화나트륨 이외에 수산화칼륨, 암모니아 또는 이들의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0050] 수산화나트륨은 코발트 전구체 100 중량부에 대하여 2 중량부 내지 10 중량부로 혼합될 수 있다. 수산화나트륨의 함량이 2 중량부 미만인 경우 육면체 모양의 코발트 나노입자가 충분히 형성되지 않을 수 있고, 10 중량부를 초과하는 경우 강염기에 의해 구조가 무너질 수 있다.
- [0051] 수열 합성은 120 ℃ 내지 250 ℃에서 3 시간 내지 8 시간 동안 이루어질 수 있다. 수열 합성 온도가 120 ℃ 미만인 경우 육면체 모양의 코발트 나노입자가 충분히 형성되지 않을 수 있고, 250 ℃를 초과하는 경우 나노입자가 소결될 수 있다. 수열 합성 시간이 3 시간 미만인 경우 육면체 모양으로 합성되지 않을 수 있고, 8 시간을 초과하는 경우 나노입자가 소결될 수 있다.
- [0052] 이후, 선택적으로 제조된 코발트 나노입자를 포함하는 반응 용액과 증류수를 혼합하여 원심분리하여 제조된 코발트 나노입자를 회수하고, 증류수로 충분히 세척(washing)을 진행할 수 있다.
- [0053] 또한, 선택적으로, 세척된 코발트 나노입자는 건조될 수 있다.
- [0054] 일 예로, 건조는 40 ℃ 내지 120 ℃에서 12 시간 내지 72 시간 동안 이루어질 수 있다. 건조 온도가 40 ℃ 미만인 경우 나노입자 기공에 포함된 수분이 충분히 건조되지 않을 수 있고, 80 ℃를 초과하는 경우 나노입자 구조가 붕괴될 수 있다. 건조 시간이 12 시간 미만인 경우 기공의 수분이 충분히 건조되지 않을 수 있고, 72 시간을 초과하는 경우 나노입자 구조가 붕괴될 수 있다.
- [0055] 셸의 형성(S2)은, 제조된 코어를 용매에 분산시키고, 분산액에 세륨 전구체와 산화제를 혼합하고, 건조시킨 후, 소성시켜 이루어질 수 있다.
- [0056] 세륨 전구체는 코발트의 질산염, 염산염, 초산염, 황산염, 수산화물, 이들의 수화물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 예를 들어 질산세륨(III)(Ce(NO₃)₃), 또는 이의 수산화물일 수 있다.
- [0057] 용매는 증류수, 탈이온수, 에탄올, 메탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 아이소프로필알코올, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 일 예로, 용매는 전체 부피에 대하여 20 부피% 내지 80 부피%의 물 및 20 부피% 내지 80 부피%의 에탄올의 혼합물을 포함할 수 있다. 용매가 물 및 에탄올의 혼합물을 포함하는 경우 전구체를 완전히 분산시키기에 용이하다.
- [0058] 산화제는 물에 희석되어 수산화 이온(OH⁻)을 형성하고, 수산화 이온은 세륨 전구체와 반응하여 세륨 수산화물을 형성하여 최종적으로 세륨 산화물 셸을 형성할 수 있게 한다.
- [0059] 산화제는 우레아, 암모니아, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 디에탄올아민, 트리메틸아민, 헥사메틸렌디아민, 수산화테트라메틸암모늄, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0060] 산화제는 용매에 용해되어 용액의 형태로 첨가될 수 있으며, 이때 산화제를 포함하는 용액의 농도는 0.018 M 내지 0.15 M일 수 있다. 산화제를 포함하는 용액의 농도가 0.018 M 미만이면 세륨 수산화물이 코어-셸 구조로 형성되지 않을 수 있고, 0.15 M를 초과하면 용액의 pH가 변화하여 나노입자 구조가 붕괴될 수 있다.
- [0061] 산화제는 세륨 전구체 100 중량부에 대하여 0.2 중량부 내지 0.5 중량부로 혼합될 수 있고, 예를 들어 0.2 중량부 내지 0.5 중량부로 혼합될 수 있다. 산화제의 함량이 0.2 중량부 미만인 경우 세륨 산화물이 코어-셸 구조로 형성되지 않을 수 있고, 0.5 중량부를 초과하는 경우 용액의 pH가 변화하여 나노입자 구조가 붕괴될 수 있다.
- [0062] 일 예로, 혼합은 50 ℃ 내지 90 ℃에서 1 시간 내지 5 시간 동안 300 rpm 내지 1000 rpm으로 이루어질 수 있다. 선택적으로, 세륨 전구체로 처리된 코발트 나노입자를 원심분리하여 회수하고, 증류수와 에탄올로 충분히 세척(washing)을 진행할 수 있다.
- [0063] 또한, 선택적으로, 세륨 전구체로 처리된 코발트 나노입자는 건조될 수 있다.
- [0064] 일 예로, 건조는 40 ℃ 내지 120 ℃에서 12 시간 내지 72 시간 동안 이루어질 수 있다. 건조 온도가 40 ℃ 미만인 경우 인 문제가 있을 수 있고, 120 ℃를 초과하는 경우 인 문제가 있을 수 있다. 건조 시간이 12 시간 미만

인 경우 인 문제가 있을 수 있고, 72 시간을 초과하는 경우 인 문제가 있을 수 있다.

[0065] 이후, 세륨 전구체로 처리된 코발트 나노입자를 소성시켜 코어-셸 나노입자를 제조한다.

[0066] 소성은 300 °C 내지 900 °C에서 2 시간 내지 12 시간 동안 이루어질 수 있다. 소성 온도가 300 °C 미만인 경우 전구체에 포함된 질산염이 온전히 제거되지 않을 수 있고, 900 °C를 초과하는 경우 촉매의 소결이 일어날 수 있다. 소성 시간이 2 시간 미만인 경우 전구체에 포함된 질산염이 온전히 제거되지 않을 수 있고, 12 시간을 초과하는 경우 촉매의 소결이 일어날 수 있다.

[0067] 선택적으로, 코어-셸 나노입자에 금속을 담지시킬 수 있다(S3).

[0068] 일 예로, 금속의 담지(S3)는, 금속의 전구체를 용매에 용해시키고, 코어-셸 나노입자를 함침시키고, 건조시킨 후, 소성시켜 이루어질 수 있다.

[0069] 금속의 전구체는 금속의 질산염, 염산염, 초산염, 황산염, 수산화물, 이들의 수화물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 예를 들어, 금속이 구리(Cu)인 경우, 금속의 전구체는 질산구리(II)($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 초산구리(Cu acetate), 또는 이들의 수산화물일 수 있다.

[0070] 용매는 증류수, 탈이온수, 에탄올, 메탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 아이소프로필알코올, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0071] 건조는 60 °C 내지 150 °C에서 12 시간 내지 72 시간 동안 이루어질 수 있다. 건조 온도가 60 °C 미만인 경우 나노입자 기공에 포함된 수분이 충분히 건조되지 않을 수 있고, 150 °C를 초과하는 경우 활성점이 소결되고, 담지한 금속 전구체가 용해될 수 있다. 건조 시간이 12 시간 미만인 경우 나노입자 기공에 포함된 수분이 충분히 건조되지 않을 수 있고, 72 시간을 초과하는 경우 활성점이 소결될 수 있다.

[0072] 소성은 300 °C 내지 900 °C에서 2 시간 내지 24 시간 동안 이루어질 수 있다. 소성 온도가 300 °C 미만인 경우 전구체에 포함된 질산염이 온전히 제거되지 않을 수 있고, 900 °C를 초과하는 경우 촉매의 소결이 일어날 수 있다. 소성 시간이 2 시간 미만인 경우 전구체에 포함된 질산염이 온전히 제거되지 않을 수 있고, 24 시간을 초과하는 경우 담지한 금속 전구체가 용해될 수 있다.

[0073] 선택적으로, 코어-셸 나노입자를 수열 처리할 수 있다(S4).

[0074] 수열 처리는 600 °C 내지 900 °C에서 10 시간 내지 100 시간 동안 이루어질 수 있다. 수열 처리의 온도가 600 °C 미만인 경우 차량 주행 시 고온의 내열성 평가 조건에 부합하지 않을 수 있고, 900 °C를 초과하는 경우 촉매의 소결이 일어날 수 있고, 10 시간 미만인 경우 차량 주행시 내열성 평가에 조건에 부합하지 않을 수 있고, 100 시간을 초과하는 경우 촉매의 소결이 일어날 수 있다.

[0075] 또한, 수열 처리는 0 부피% 내지 20 부피%의 물(H_2O) 및 5 부피% 내지 20 부피%의 산소(O_2)를 포함하는 공기 분위기에서 이루어질 수 있다. 수열 처리시 20 부피%를 초과하는 경우 촉매가 피독될 수 있으며, 산소의 함량이 5 부피% 미만인 경우 산화반응이 일어나지 않아 촉매 연소를 통한 활성 평가를 진행하기 어려울 수 있고, 20 부피%를 초과하는 경우 촉매의 활성점이 소결될 수 있다.

[0076] 다른 측면에 따르면, 상술한 촉매의 존재 하에서, 일산화탄소, 탄화수소, 또는 이들의 혼합물을 산소와 반응시켜 산화시키는, 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 방법을 제공한다.

[0077] 일 예로, 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 방법은 촉매를 포함하는 반응기에 일산화탄소, 탄화수소, 또는 이들의 혼합물과 산소를 공급하여 반응시켜 이루어질 수 있다.

[0078] 반응기는 기재 위에 코팅된 촉매층을 포함할 수 있다. 기재는 자동차 배기 가스 정화용 촉매 물건에 사용되는 것이면 제한 없이 사용 가능하고, 일 예로 금속 또는 세라믹 허니콤 구조체일 수 있고, 기재의 유입구에서 배출구 측으로 다수의 미세하고 평행한 가스 유동 통로가 이어져, 통로가 유체 흐름에 개방되어 있는 모노리스형 관통 기재일 수 있다.

[0079] 기재의 통로의 벽에는 촉매 물질이 워시코팅(washcoating)으로 코팅되어 통로를 통해 흐르는 가스가 촉매 물질과 접촉하게 된다. 모노리스형 기재의 유동로는 임의의 적당한 단면 형상, 예컨대 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인파형, 육각형, 달걀형, 원형 등으로 될 수 있는 얇은 벽의 채널이다. 그러한 구조체는 단면적 1 제곱인치(cpsi) 당 약 60 내지 약 1200 개 이상의 가스 유입 개구(즉, 셸)를 함유할 수 있다. 대표적인 상업적으로 입수가능한 기재는 Corning 400/6 코디에라이트 물질인데, 이것은 코디에라이트로 구성되고, 셸 밀도가 400

cpsi이고, 벽 두께가 6 mm이다.

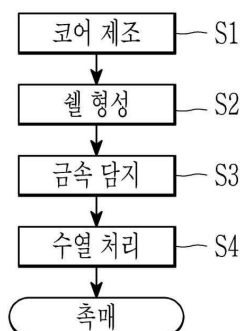
- [0080] 세라믹 기제는 임의의 적당한 내화 물질, 예컨대 코디어라이트, 코디어라이트- α 알루미나, 질화규소, 지르콘멀라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페달라이트, α 알루미나, 알루미노규산염 등으로 제조될 수 있다.
- [0081] 금속 기제는 티타늄 및 스테인레스 스틸과 같은 내열성 금속 및 금속 합금뿐 아니라 철이 실질적이거나 주된 성분인 다른 합금이 포함될 수 있다. 합금은 니켈, 크롬, 및/또는 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수 있으며, 이들 금속의 총량은 합금의 15 중량% 이상을 차지할 수 있다. 일 예로, 10 중량% 내지 25 중량%의 크롬, 3 중량% 내지 8 중량%의 알루미늄 및 최대 20 중량%의 니켈을 포함할 수 있다. 합금은 1 종 이상의 다른 금속, 예를 들어 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등을 소량 또는 미량 함유할 수도 있다. 금속 기제는 골판형 또는 모노리스형 등과 같은 다양한 형상일 수 있다. 대표적인 상업적으로 입수할 수 있는 금속 기제는 에미텍(Emitec)사에서 제조한 것일 수 있다.
- [0082] 일 예로, 탄화수소는 프로펜, 톨루엔, 에탄, 에텐, 프로판, 벤젠, 자일렌, 에틸렌, 2-메틸부탄, 포름알데히드, 스티렌, 아세트알데히드 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0083] 이하에서는 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 발명의 범위가 제한되어서는 아니된다.
- [0084] **[제조예: 코어-셸 촉매의 제조]**
- [0085] **(실시예 1)**
- [0086] 1) 코발트(Co) 큐빅(cubic) 나노입자의 제조
- [0087] 코발트(II) 나이트레이트 헥사하이드레이트(cobalt(II) nitrate hexahydrate) 2.9 g과 수산화나트륨(NaOH) 0.1 g을 증류수 10 mL에 넣고 상온에서 용해한 후 충분히 교반한다.
- [0088] 수열합성기에서 180 °C로 5 시간 동안 수열 합성을 진행한다.
- [0089] 반응 용액과 증류수를 혼합하여 넣고 원심분리기(15000 rpm, 10 분)를 통해 생성된 나노입자를 회수하고, 증류수로 충분히 세척(washing)을 진행한다.
- [0090] 60 °C에서 24 시간 동안 건조(drying) 과정을 통해 코발트 큐빅 나노입자를 제조한다.
- [0091] 2) Co-7.7CeO₂ 코어-셸 나노입자의 제조(Ce/Co 몰 비율=7.7)
- [0092] 제조한 코발트 큐빅 나노입자 0.05 g을 고순도 에탄올 20 mL와 증류수 20 mL를 혼합한 용액에 상온에서 분산시킨다.
- [0093] 충분히 분산된 용액에 1.04 g 내지 4.16 g의 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트(cerium(III) nitrate hexahydrate)와 0.022 M 농도의 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine) 용액을 2.5 mL 첨가하여 질소 분위기 하에서 70 °C에서 2 시간 동안 600 rpm으로 교반을 진행한다.
- [0094] 원심분리기(15000 rpm, 5 분)를 통해 회수한 뒤 증류수와 에탄올을 이용하여 충분히 세척(washing)을 진행한다.
- [0095] 60 °C에서 24 시간 동안 건조(drying)한 후 400 °C에서 3 시간 동안 소성 과정을 통해 Co-7.7CeO₂ 코어-셸 나노입자(Ce/Co 몰 비율=7.7)를 제조한다.
- [0096] **(실시예 2)**
- [0097] 실시예 1에서 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트의 함량을 1.04 g 내지 4.16 g의 내에서 조절하여, Co-3.9CeO₂ 코어-셸 나노입자(Ce/Co 몰 비율=3.9)를 제조한다.
- [0098] **(실시예 3)**
- [0099] 실시예 1에서 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트의 함량을 1.04 g 내지 4.16 g의 내에서 조절하여, Co-15.4CeO₂ 코어-셸 나노입자(Ce/Co 몰 비율=15.4)를 제조한다.
- [0100] **(실시예 4)**

- [0101] 실시예 1에서 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트의 함량을 1.04 g 내지 4.16 g의 내에서 조절하여, Co-5.7CeO₂ 코어-셸 나노입자(Ce/Co 몰 비율=5.7)를 제조한다.
- [0102] **(실시예 5)**
- [0103] 실시예 1에서 제조된 1 g의 Co-7.7CeO₂ 코어-셸 나노입자에 0.038 g 내지 0.152 g의 구리(II) 나이트레이트 트라이하이드레이트(copper(II) nitrate trihydrate)를 초기 습식 함침법(incipient wetness impregnation method)을 통해 담지한다.
- [0104] 담지 후, 90 °C에서 24 시간 동안 건조(drying)시키고, 400 °C에서 5 시간 동안 소성 과정을 통해 Cu/Co-7.7CeO₂(Cu의 함량: 1 중량%)를 제조한다.
- [0105] **(실시예 6)**
- [0106] 실시예 5에서 구리(II) 나이트레이트 트라이하이드레이트의 함량을 0.038 g 내지 0.152 g의 내에서 조절하여, Cu/Co-7.7CeO₂(Cu의 함량: 2 중량%)를 제조한다.
- [0107] **(실시예 7)**
- [0108] 실시예 5에서 구리(II) 나이트레이트 트라이하이드레이트의 함량을 0.038 g 내지 0.152 g의 내에서 조절하여, Cu/Co-7.7CeO₂(Cu의 함량: 4 중량%)를 제조한다.
- [0109] **(비교예 1)**
- [0110] 구리(II) 나이트레이트 트라이하이드레이트(copper(II) nitrate trihydrate), 코발트(II) 클로라이드 헥사하이드레이트(cobalt(II) chloride hexahydrate), 및 세륨(III) 나이트레이트 헥사하이드레이트(cerium(III) nitrate hexahydrate)를 1 : 5 : 5의 몰 비율로 증류수 25 mL에 넣고, 상온에서 용해한 후, 교반한다.
- [0111] 0.375 M 농도의 수산화나트륨(NaOH) 25 mL를 제조된 용액에 한 방울씩(dropwise)로 첨가한 후, 1 시간 동안 교반한다.
- [0112] 반응 완료 후, 원심분리기(6000 rpm, 10 분)를 통해 회수한 뒤, 증류수와 에탄올을 1 : 1 비율로 사용하여 2 회 세척한다.
- [0113] 60 °C에서 건조시켜 Cu-Co-Ce 혼합 산화물(mixed oxide)을 제조한다.
- [0114] **(비교예 2)**
- [0115] 코발트(II) 나이트레이트 헥사하이드레이트(cobalt(II) nitrate hexahydrate) 2.9 g과 수산화나트륨(NaOH) 0.1 g을 증류수 10 mL에 넣고 상온에서 용해한 후 충분히 교반한다.
- [0116] 수열합성기에서 180 °C로 5 시간 동안 수열 합성을 진행한다.
- [0117] 반응 용액과 증류수를 혼합하여 넣고 원심분리기(15000 rpm, 10 분)를 통해 생성된 나노입자를 회수하고, 증류수로 충분히 세척(washing)을 진행한다.
- [0118] 60 °C에서 24 시간 동안 건조(drying) 과정을 통해 코발트 큐빅 나노입자를 제조하고, 이를 촉매로 사용한다.
- [0119] **[실험예 1: 촉매의 형상 측정]**
- [0120] 실시예 1에서 제조된 코발트 나노입자를 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰하고, 그 결과를 도 2에 나타낸다.
- [0121] 또한, 실시예 1에서 제조된 촉매의 원소 맵핑 이미지(element mapping image)를 도 3에 나타낸다.
- [0122] 도 2를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 코발트 나노입자는 육면체 형상을 가지는 것을 확인할 수 있으며, 도 3을 참조하면, 촉매는 육면체 형상을 가지는 코발트 나노입자 코어를 둘러싸는 세륨 산화물을 포함하는 셸을 포함하는, 코어-셸 나노입자 형상을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0123] **[실험예 2: 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC)의 산화 성능 측정]**
- [0124] 실시예 1 내지 실시예 7 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 촉매의 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 성능을 측정하였고, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타낸다.

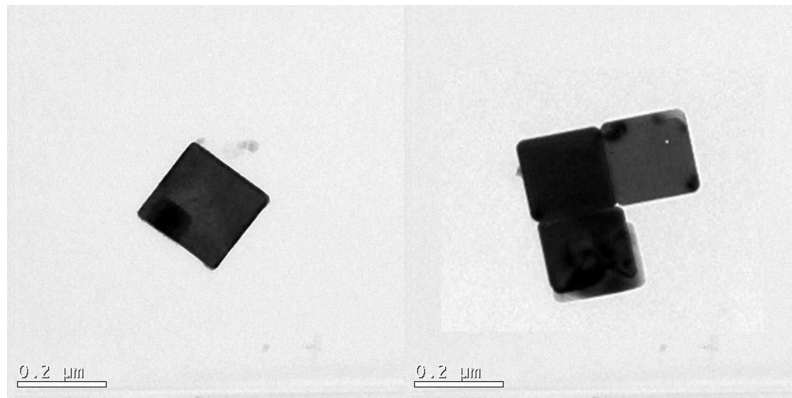
- [0125] 도 4는 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에서 제조된 촉매의 셀의 함량에 따른 일산화탄소 및 탄화수소 산화 성능 측정 결과를 나타내는 그래프이고, 도 5는 실시예 4 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 2에서 제조된 촉매의 금속 담지 함량에 따른 일산화탄소 및 탄화수소 산화 성능 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0126] 이때, 실시예 1 내지 실시예 7에서 제조된 촉매는 수열 처리 후 성능을 측정한다. 촉매의 수열 처리는 10 %의 물을 함유한 공기를 750 °C로 가열한 촉매층에 100 ml/min으로 흘리면서 25 시간 동안 처리할 수 있다.
- [0127] 촉매의 성능 평가 조건은 다음과 같다.
- [0128] - 촉매 사용량: 50 mg
- [0129] - 반응 가스: 1000 ppm CO, 300 ppm C₃H₆, 5 % H₂O, 10 % O₂, balance He
- [0130] - 유량: 100 mL/min
- [0131] - 승온 조건: 40 °C에서 250 °C 까지, 5 °C/min로 승온
- [0132] - 분석기: IR
- [0133] 도 4 및 도 5에서 Co의 T₅₀은 Co의 함량이 50 %로 줄어드는 온도를 나타내고, C₃H₆의 T₅₀은 C₃H₆의 함량이 50 %로 줄어드는 온도를 나타낸다.
- [0134] 도 4를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 코어-셸 나노입자를 포함하는 촉매는 비교예 1에서 제조된 Cu-Co-Ce 혼합 산화물 촉매 및 비교예 2에서 제조된 코발트 나노입자 보다 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 성능이 더 우수함을 알 수 있다.
- [0135] 도 5를 참조하면, 실시예 4 내지 실시예 7에서 제조된 코어-셸 나노입자를 포함하는 촉매는 비교예 1에서 제조된 Cu-Co-Ce 혼합 산화물 촉매 및 비교예 2에서 제조된 코발트 나노입자 보다 일산화탄소 및 탄화수소의 산화 성능이 더 우수함을 알 수 있다. 또한, 실시예 4 내지 실시예 7에서 제조된 코어-셸 나노입자를 포함하는 촉매는 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 코어-셸 나노입자를 포함하는 촉매에 비하여 일산화탄소의 산화 성능이 더 개선됨을 알 수 있다.
- [0136] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

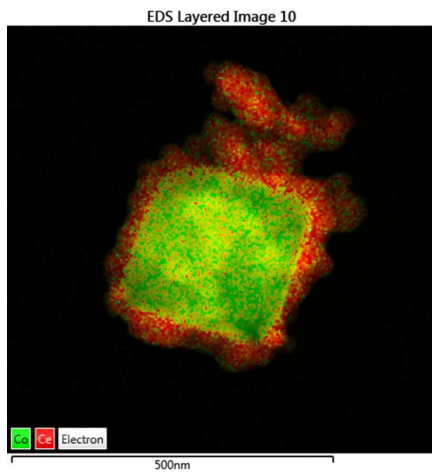
도면1



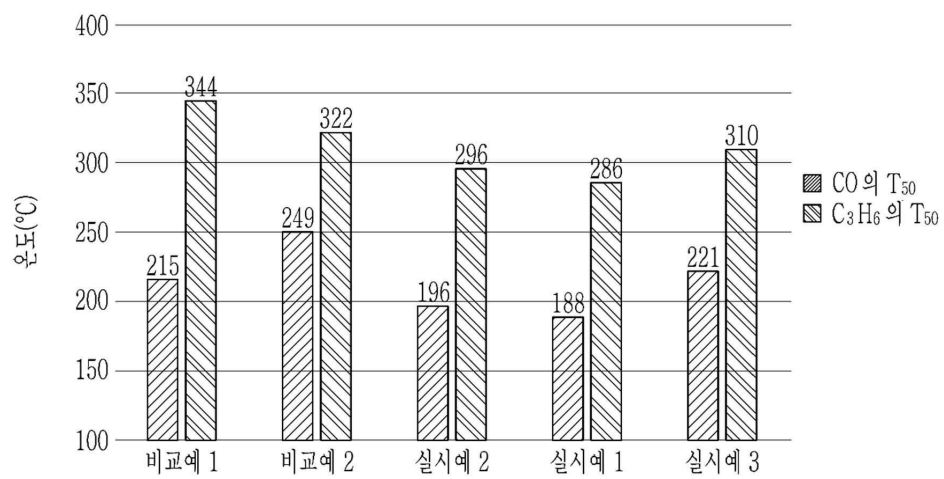
도면2



도면3



도면4



도면5

