

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0119331 (43) 공개일자 2014년10월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01D 39/20 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01) B01J 37/34 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)	
(21) 출원번호 10-2013-0034022	(72) 발명자 김영근 서울 강남구 압구정로61길 37, 72동 1109호 (압구정동, 한양아파트)	
(22) 출원일자 2013년03월29일 심사청구일자 2013년03월29일	김수효 서울 서대문구 거북골로 154, 102동 1303호 (북가좌동, 삼호아파트)	
	(74) 대리인 특허법인다나	

전체 청구항 수 : 총 14 항

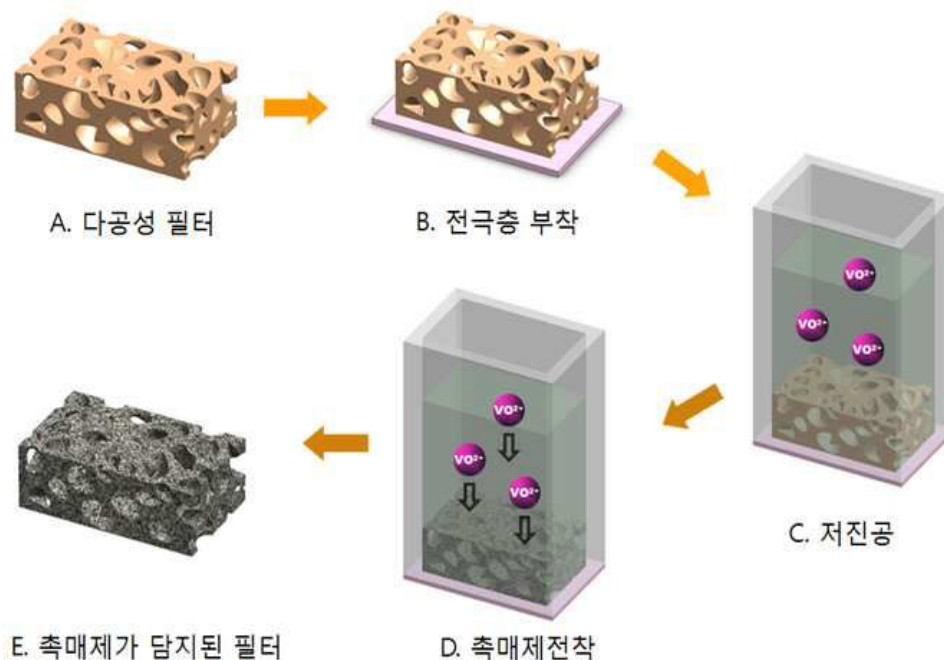
(54) 발명의 명칭 나노촉매 필터 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전극층이 부착된 다공성 필터 내부에 촉매 전구체를 전기도금하여 증착하는 단계를 포함하는 나노촉매 필터의 제조 방법에 관한 것으로,

나노촉매를 다공성 세라믹 필터 내부에 균질하게 담지시킬 수 있고, 또한 소량의 촉매로도 높은 촉매 효율을 획득할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20120005657

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 연구지원부

연구사업명 (이공)중견연구자지원_도약연구

연구과제명 금속 및 산화물 기반 차원융합 나노플랫폼 핵심기술 연구

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 필터 내부에 나노촉매 전구체를 전기도금하여 나노촉매를 형성하는 단계를 포함하는 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

다공성 필터의 재질은 알루미나, 실리카, 물라이트, 제올라이트, 지르코니아, 산화티타늄, 실리콘카바이드 및 코디어라이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

다공성 필터의 형태는 디스크형 또는 허니컴형인 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

나노촉매는 금속 산화물, 전이금속, 귀금속 및 희토류 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 나노촉매 필터.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

나노촉매 전구체는 금속 산화물 전구체, 전이금속 전구체, 귀금속 전구체 및 희토류 금속 전구체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

나노촉매 전구체를 함유하는 전해액으로 채워진 도금조에 다공성 필터를 침지하고, 감압하는 단계; 및 전기도금을 수행하는 단계를 포함하는 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

나노촉매 전구체의 농도는 0.01 내지 30 mole인 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,
전해액의 pH는 1 내지 5인 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,
감압하는 단계는 100 kPa 내지 100 mPa의 압력에서 수행하는 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,
감압하는 단계는 10 분 내지 5 시간 동안 수행하는 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 11

제 6 항에 있어서,
전기도금은 0.1 내지 300 mA/cm²에서 수행하는 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 12

제 6 항에 있어서,
전기도금은 10 분 내지 48 시간 동안 수행하는 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,
전기도금을 수행한 후, 50 내지 1000℃에서 1 내지 24 시간 동안 소성하는 단계를 추가로 포함하는 나노촉매 필터의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항에 따른 나노촉매 필터의 제조 방법에 의해 제조되고,
다공성 필터; 및
상기 다공성 필터 내부에 형성된 나노촉매를 포함하는 나노촉매 필터.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노촉매 필터의 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의해 제조된 나노촉매 필터에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산업구조가 고도화됨에 따라 자동차 엔진, 선박, 화력발전소, 소각로 및 각종 산업체에서 발생하는 고온 배기가

스 배출량이 크게 증가하고 있다. 이들 배기가스에는 인체에 유해한 미세한 먼지 이외에도 질소산화물(NOx), 황산화물(SOx), 휘발성유기화합물(VOC)과 같은 유해가스가 상당량 포함되어 있어서 심각한 환경오염 문제를 유발하고 있다.

- [0003] 배연탈질기술은 30여 년 전부터 세계적으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 중 선택적 촉매환원법(SCR, selective catalytic reduction)이 가장 유효한 기술로써 실용화되고 있으며, 운전비용 및 공간 절약을 위해 집진용 세라믹 필터에 유해가스 제거 성능을 부여하여 먼지와 유해가스를 동시에 처리하려는 방법이 사용되고 있다.
- [0004] NOx 제거용 촉매로는 바나듐 산화물(vanadium oxide), 제올라이트(zeolite), 철 산화물(iron oxide), 활성 탄소(activated carbon), 백금(platinum), 팔라듐(palladium) 등 다양한 촉매가 사용되고 있다. 세라믹 필터에 촉매를 코팅하는 방법으로는 일반적으로 딥 코팅(dip coating)이나 워시 코팅(wash coating)이 사용되고 있다.
- [0005] 구체적으로, 대한민국 공개특허 제10-2009-0065568호에서는 디스크형 세라믹 필터에 촉매를 딥 코팅하는 방법으로 환원촉매를 제조하고 있으며, 대한민국 공개특허 제10-2007-0075044호에서는 촉매를 코디어라이트 허니컴 필터에 분사하는 방식인 워시 코팅 방법을 이용하여 환원촉매를 제조하고 있다.
- [0006] 상기 딥 코팅이나 워시 코팅은 먼지 및 유해가스 동시 처리용으로 연구되고 있는 필터, 예를 들어 디스크(disc)형의 필터에 적용할 때 필터 내부에 촉매를 균일하게 담지하기 어려운 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 공개특허 제10-2009-0065568호
(특허문헌 0002) 2. 대한민국 공개특허 제10-2007-0075044호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 다공성 필터 내부에 나노촉매를 균일하게 담지시키기 위해, 전기도금법을 이용하여 간단하고 효율적으로 나노촉매를 필터 내부에 담지하는 것을 목표로 한다. 또한, 나노구조의 특성인 넓은 비표면적을 이용하여 가스 접촉 면적을 극대화하여 촉매 특성을 향상시키는 것을 목표로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명에서는 다공성 필터 내부에 나노촉매 전구체를 전기도금하여 나노촉매를 형성하는 단계를 포함하는 나노촉매 필터의 제조 방법을 제공한다.
- [0010] 또한, 본 발명에서는 전술한 나노촉매 필터의 제조 방법에 의해 제조되고, 다공성 필터; 및
- [0011] 상기 다공성 필터 내부에 형성된 나노촉매를 포함하는 나노촉매 필터를 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따른 나노촉매 필터는 전기도금을 통해 제조하므로, 나노촉매를 다공성 필터 내부에 균일하게 담지할 수 있으며, 소량의 촉매로도 높은 촉매 효율을 획득할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 일례에 따른 필터를 제조하는 방법을 나타내는 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에서 사용한 디스크형 코디어라이트 필터의 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노촉매 필터의 X-선 회절패턴 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노촉매 필터의 주사현미경 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 전기도금 후 제조된 나노촉매 필터의 주사현미경 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1에서 전기도금을 수행하고, 소성(열처리)한 후 제조된 나노촉매 필터의 주사현미경 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노촉매 필터의 NO_x 제거 효율을 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 2에서 사용한 허니컴형 세라믹 필터의 사진이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 나노촉매 필터의 사진이다.
- 도 10은 실시예 2에서 제조된 나노촉매 필터의 주사현미경 사진이다.
- 도 11는 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 나노촉매 필터의 NO_x 제거 효율을 나타내는 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 나노촉매 필터의 투과전자현미경(TEM; Transmission Electron Microscope)사진이다.
- 도 13은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 나노촉매 필터의 CeO₂ X-선 회절패턴 그래프이다.
- 도 14는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 나노촉매 필터의 NO_x 제거 효율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명은 다공성 필터 내부에 나노촉매 전구체를 전기도금하여 나노촉매를 형성하는 단계를 포함하는 나노촉매 필터의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0015] 이하, 본 발명에 따른 나노촉매 필터의 제조 방법을 보다 상세하게 설명한다.
- [0016] 본 발명에서 나노촉매 필터는 다공성 필터의 내부 기공에 나노촉매가 형성되어 있는 필터를 의미한다.
- [0017] 본 발명에서 다공성 필터는 필터의 내부가 다공성의 구조를 가진다. 이러한 다공성 필터는 기공율이 40% 이하, 구체적으로 30% 이하일 수 있고, 강도는 10 MPa 이상, 구체적으로 20 MPa 이하일 수 있으며, 압력 손실 값은 면 속도 5 cm/sec에서 3000 Pa 이하, 구체적으로 2000 Pa 이하 일 수 있다. 이때, 기공율은 Archimedes method로 실험하였고, 강도는 인장강도장비 UTM(Universal Testing Machine)측정하였으며, 압력손실 값은 마노메타를 이용하여 측정하였다.
- [0018] 상기 다공성 필터는 담체의 역할을 수행하며, 전기도금에 의해 상기 필터 내부에 나노촉매가 형성되어 우수한 유해가스 처리 효과, 구체적으로 질산 산화물 제거 효과를 가지게 된다.
- [0019] 이러한 다공성 필터의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 알루미나(Alumina, Al₂O₃), 실리카(Silica), 몰라이트(Mulite, 3Al₂O₃ · SiO₂), 제올라이트(Zeolite), 지르코니아(zirconia, ZrO₂), 산화티타늄(Titanium dioxide, TiO₂), 실리콘카바이드(Silicon carbide, SiC) 및 코디어라이트(Cordierite, 2MgO · Al₂O₃ · SiO₂)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 코디어라이트를 사용할 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 다공성 필터의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 디스크형 또는 허니컴형일 수 있다.
- [0021] 본 발명에서 나노촉매는 나노촉매 전구체에서 시작되어 전기도금에 의해 나노촉매로 다공성 필터 내부에 형성된다. 이러한 나노촉매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 금속 산화물, 전이금속, 귀금속 또는 희토류 금속일 수 있다. 구체적으로, 금속 산화물은 산화티탄(TiO₂), 산화세륨(CeO₂), 산화지르코늄(ZrO₂), 산화마그네슘(MgO), 산화구리(CuO), 산화텅스텐(WO₃), 산화니켈(NiO_x), 산화코발트(CoO_x), 산화망간(MnO_x), 산화바나듐(VO_x), 산화철(FeO_x), 산화갈륨(GaO_x), 산화세슘(SeO_x), 또는 산화몰리브덴(MoO_x)일 수 있고, 전이금속은 스칸듐(Sc), 티탄

(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 납(Pb), 비스무트(Bi), 게르마늄(Ge) 또는 아연(Zn)일 수 있으며, 귀금속은 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os) 또는 이리듐(Ir)일 수 있고, 희토류 금속은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀름(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 루테튬(Lu), 스칸듐(Sc) 또는 이트륨(Y)일 수 있다.

- [0022] 본 발명에서 나노촉매 전구체는 전기도금에 의해 나노촉매의 형태로 세라믹 필터 내부에 형성되는 화합물이다.
- [0023] 이러한 나노촉매 전구체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 금속 산화물 전구체, 전이금속 전구체, 귀금속 전구체 및 희토류 금속 전구체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0024] 상기, 금속 산화물 전구체, 전이금속 전구체, 귀금속 전구체 및 희토류 금속 전구체의 종류는 전술한 금속 산화물, 전이금속, 귀금속 및 희토류 금속이 전해액에서 이온 상태로 존재할 수 있다면 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에서는 구체적으로 촉매 전구체로 NH_4VO_3 또는 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용할 수 있다.
- [0025] 본 발명에서 다공성 필터 내부에 나노촉매의 형성은 전기도금을 이용하여 수행할 수 있다.
- [0026] 예를 들어, 전기도금을 이용한 나노촉매 필터의 제조는 도 1에 나타난 방법을 이용하여 수행할 수 있다. 상기 도 1에 따른 나노촉매 필터의 제조는 먼저, 다공성 필터에 전극층을 부착시키고, 상기 전극층이 부착된 다공성 필터를 촉매 전구체를 함유하는 전해액으로 채워진 도금조에 침지한 후, 전기도금하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0027] 구체적으로, 나노촉매 필터는 나노촉매 전구체를 함유하는 전해액으로 채워진 도금조에 다공성 필터(전극층이 부착된 다공성 필터)를 침지하고, 감압하는 단계; 및
- [0028] 전기도금을 수행하는 단계에 의해 제조될 수 있다. 상기 방법에 의해 다공성 필터 내부에 나노촉매를 증착시킬 수 있다.
- [0029] 이 때, 전해액 중 나노촉매 전구체의 농도는 특별히 제한되지 않으며, 0.01 내지 30 mole, 구체적으로 0.03 내지 10 mole, 보다 구체적으로 0.05 내지 5 mole일 수 있다. 상기 범위에서 다공성 필터로의 나노촉매의 균일한 증착이 용이하다.
- [0030] 상기 전해액은 나노촉매 전구체를 이온, 구체적으로 양이온으로 존재하도록 하기 위해 pH를 1 내지 5로 유지할 수 있다. 상기 전해액의 pH를 유지하기 위해 전해액은 산 용액을 포함할 수 있으며, 이 때, 산 용액으로는 질산, 황산, 염산, 붕산, 옥살산, 아세트산, 인산 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0031] 본 발명에서 감압하는 단계는 다공성 필터 내부의 공기를 제거하여 나노촉매의 형성을 용이하게 하기 위해 수행할 수 있다.
- [0032] 상기 감압은 저진공 또는 진공 상태에서 수행할 수 있으며, 압력 범위는 100 kPa 내지 100 mPa, 구체적으로 500 kPa 내지 50 mPa일 수 있다. 또한, 감압은 10 분 내지 5 시간, 구체적으로 30 분 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0033] 본 발명에서 전기도금은 0.1 내지 300 mA/cm^2 , 구체적으로 1 내지 40 mA/cm^2 의 전류 범위에서 수행할 수 있다. 상기 전류 범위에서 나노촉매 전구체의 균일한 증착이 용이하다. 또한, 전기도금은 10 분 내지 48 시간, 구체적으로 3 시간 내지 24 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 시간은 다공성 필터의 크기 또는 높이에 따라 차이가 있으며, 전술한 시간 범위에서 나노촉매 전구체의 균일한 증착이 용이하다.
- [0034] 본 발명에서는 전기도금을 수행한 후에 소성(열처리)하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 소성에 의해 촉매의 효율을 더욱 극대화 할 수 있다.
- [0035] 이 때, 소성은 나노촉매 전구체의 종류에 따라 상이하나, 일반적으로 100 내지 1000℃에서 수행할 수 있다. 또한, 소성 온도는 특별히 제한되지 않으며, 1 내지 24 시간, 구체적으로 3 내지 20 시간일 수 있다. 상기 범위에서 촉매 활성이 우수한 필터를 용이하게 제조할 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명은 전술한 나노촉매 필터의 제조 방법에 의해 제조되는 나노촉매 필터에 관한 것이다.
- [0037] 본 발명에 따른 나노촉매 필터는 다공성 필터; 및

- [0038] 상기 다공성 필터 내부에 형성된 나노촉매를 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 나노촉매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 금속 산화물, 전이금속, 귀금속 또는 희토류 금속일 수 있다. 구체적으로, 금속 산화물은 산화티탄(TiO_2), 산화세륨(CeO_2), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화마그네슘(MgO), 산화구리(CuO), 산화텅스텐(WO_3), 산화니켈(NiO_x), 산화코발트(CoO_x), 산화망간(MnO_x), 산화바나듐(VO_x), 산화철(FeO_x), 산화갈륨(GaO_x), 산화세슘(SeO_x), 또는 산화몰리브덴(MoO_x)일 수 있고, 전이금속은 스칸듐(Sc), 티탄(Ti), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 테크네튬(Tc), 납(Pb), 비스무트(Bi), 게르마늄(Ge) 또는 아연(Zn)일 수 있으며, 귀금속은 은(Ag), 금(Au), 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os) 또는 이리듐(Ir)일 수 있고, 희토류 금속은 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀름(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 루테튬(Lu), 스칸듐(Sc) 또는 이트륨(Y)일 수 있다.
- [0040] 본 발명에서 다공성 필터 내부에 형성된 나노촉매의 구조는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 나노선 또는 파티클의 구조를 가질 수 있다. 이 때, 파티클 구조를 지닐 경우 그 평균입경은 1000 nm 이하, 구체적으로 500 nm 이하, 100 nm 이하, 5 nm 이하일 수 있고, 그 하한은 1nm 이상일 수 있다.
- [0041] 본 발명은 이들의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법을 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명의 청구항의 범위에 의해 정의될 뿐이다.
- [0042] 실시예 1: 디스크(Disk)형 필터에 VO_x 함성
- [0043] 다공성 필터로 코디어라이트($2\text{MgO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)를 사용하였다. 상기 세라믹 필터를 백금(Pt) 전극판에 부착한 뒤, 도금조에 침지하였다. 이때, 도금조에는 0.05 mole 농도의 암모늄 바나데이트(ammonium vanadate(NH_4VO_3 116.99 g/mol))를 함유하는 전해액으로 채워져 있으며, 상기 전해액에 질산(HNO_3)을 첨가하여 pH를 1.2 내지 2.5로 맞추었다.
- [0044] 다공성 필터 내부의 공기를 제거하기 위하여 저진공 펌프를 이용하여 20 분 동안 도금조 내부의 압력을 86 kPa로 낮춘 후, 전기도금하였다.
- [0045] 전기도금 시, 20 mA/cm^2 의 전류를 가했으며, VO_x 나노촉매가 담지된 코디어라이트 필터가 제조되었다.
- [0046] 상기 제조된 필터를 600°C에서 1 시간 동안 소성하였다.
- [0047] 본 발명에서 도 2는 상기 실시예 1에서 사용한 코디어라이트 필터의 이미지이다. 2(a)는 필터의 외부 사진으로, 본 발명의 실시예 1에서는 상기 2(a)에 나타나듯이, 직경이 25 mm이고, 높이가 10 mm 인 코디어라이트 필터를 사용하였다. 또한, 2(b)는 필터 내부의 주사현미경(SEM; Scanning Electron Microscope) 사진으로, 상기 도 2(b)에 나타나듯이, 코디어라이트 필터의 내부는 수 μm 이상의 기공이 비교적 균일하게 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0048] 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노촉매 필터의 X-선 회절패턴 그래프로, 구체적으로 3(a)는 전기도금 후 제조된 필터의 X-선 회절패턴 그래프이며, 3(b)는 전기도금 후 600°C에서 소성(열처리)한 후의 X-선 회절패턴 그래프이다. 상기 도 3에 나타나듯이, (a) 전기도금 후 산화바나듐(VO_x) 결정이 형성되었음을 확인할 수 있고, (b) 소성 후, 오산화바나듐(V_2O_5) 결정이 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0049] 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 나노촉매 미세구조의 주사현미경 사진이다. 도 4에 나타나듯이, 비표면적이 넓은 나노 섬유(nano fiber) 구조로 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0050] 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 전기도금 후 제조된 나노촉매 필터의 주사현미경 사진이다. 구체적으로, 5(a)는 필터 표면의 주사현미경 사진이고, 5(b)는 필터 내부의 주사현미경 사진으로, 도 5를 통해 필터 표면과 내부까지 VO_x가 잘 생성된 것을 확인 할 수 있다.

[0051] 도 6은 본 발명의 실시예 1에서 전기도금을 수행하고, 소성(열처리)한 후 제조된 나노촉매 필터의 주사현미경 사진이다. 구체적으로, 6(a)는 필터 표면 주사현미경 사진이고, 6(b)는 필터 내부의 주사현미경 사진으로, 도 6을 통해 필터의 기공 내부에 V₂O₅가 나노선 구조로 생성된 것을 확인할 수 있다.

[0052] 하기 표 1은 실시예 1에서 제조된 나노촉매 필터의 X-선 형광분석기(XRF; X-ray Fluorescence) 분석 데이터로 VO_x 나노촉매가 10 wt% 이상 담지 되었음을 확인 할 수 있다.

표 1

Material	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	VO _x	Etc.
As-deposition	8.05	29.8	48.6	10.5	3.05
Annealed 600 °C	7.91	29.2	47.5	12.3	3.09

[0054] 또한, 도 7은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 나노촉매 필터의 NO_x 제거 효율을 나타내는 그래프로, 구체적으로, 7(a)는 전기도금을 수행한 후 및 7(b)는 전기도금을 수행하고, 소성(열처리)한 후의 질소산화물(NO_x) 제거 효율을 나타내는 그래프이다. 상기 도 7에 나타나듯이, NO_x 제거 효율이 소성 전 최대 53%, 소성 후 최대 76%으로, 소성 후의 질소산화물 제거 효율이 우수함을 확인할 수 있다.

[0055] 실시예 2: 허니컴(honeycomb)형 필터에 VO_x 합성

[0056] 다공성 필터로 허니컴형 세라믹 필터를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 필터를 제조하였다.

[0057] 본 발명에서 도 8은 본 발명의 실시예 2에서 사용한 허니컴형 다공성 필터 사진이다.

[0058] 도 9는 본 발명의 실시예 2의 방법으로 전기도금을 수행한 후의 나노촉매 필터의 사진으로, 구체적으로, 9(a)는 제조된 필터의 외부 사진이고, 9(b)는 내부 사진이다.

[0059] 도 10은 실시예 2에서 제조된 나노촉매 필터의 주사현미경 사진으로, 구체적으로, 10(a)는 전기도금을 수행한 후의 허니컴형 세라믹 필터의 주사현미경 사진이고, 10(b)는 전기도금을 수행하고, 소성(열처리)한 후의 허니컴형 세라믹 필터의 주사현미경 사진이다. 상기 도 10(b)에 나타나듯이 소성 후 필터의 기공 내부에 V₂O₅가 나노선 구조로 생성된 것을 확인할 수 있다.

[0060] 하기 표 2는 발명의 실시예 2에서 제조된 나노촉매 필터의 X-선 형광분석기(XRF; X-ray Fluorescence) 분석 데이터로 VO_x 나노촉매가 14 wt% 이상 담지 되었음을 확인 할 수 있다.

표 2

Material	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	VO _x	Etc.
As-deposition	7.71	27.3	46.0	14.0	4.99
Annealed 600 °C	7.26	26.1	43.0	18.3	5.34

[0062] 또한, 도 11는 본 발명의 실시예 2에 의해 제조된 나노촉매 필터의 NO_x 제거 효율을 나타내는 그래프로, 구체적으로, 11(a)는 전기도금을 수행한 후 및 11(b)는 전기도금을 수행하고, 소성(열처리)한 후의 질소산화물(NO_x)

제거 효율을 나타내는 그래프이다. 상기 도 11에 나타나듯이, NO_x 제거 효율이 최대 소성 전 97%, 소성 후 99 %으로 측정 되었다.

[0063] 실시예 3: 디스크(Disk)형 필터에 CeO₂ 합성

[0064] 다공성 필터로 디스크형 필터를 사용하였다. 상기 필터를 전극판에 부착한 뒤, 도금조에 침지시켰다. 이때, 도금조는 1 mole 농도의 Cerium(III) nitrate, 6-hydrate (Ce(NO₃)₃ · H₂O g/mol) 전해액이 채워져 있으며, 질산(HNO₃)을 첨가하여 pH가 1.2 내지 3.5로 맞추었다.

[0065] 다공성 필터 내부의 공기를 제거하기 위하여 저진공 펌프를 이용하여 20 분 동안 도금조 내부의 압력을 86 kPa로 낮춘 후, 전기도금하였다.

[0066] 전기도금 시, 10 mA/cm²의 전류를 가했으며, CeO₂ 나노촉매가 담지된 허니컴형 세라믹 필터가 제조되었다.

[0067] 본 발명에서 도 12는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 나노촉매 필터의 투과전자현미경(TEM; Transmission Electron Microscope)사진이다. 상기 도 12에 나타나듯이, 필터 내부에 5 nm 이하의 나노촉매가 파티클(nano particle) 구조로 형성되었음을 확인 할 수 있다.

[0068] 도 13은 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 나노촉매 필터의 CeO₂ X-선 회절패턴 그래프로, 상기 도 13을 통해 필터의 기공 내부에 산화세륨이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0069] 하기 표 3은 발명의 실시예 3에서 제조된 나노촉매 필터의 X-선 형광분석기(XRF; X-ray Fluorescence) 분석 데이터로 CeO₂ 나노촉매가 28 wt% 이상 담지 되었음을 확인 할 수 있다.

표 3

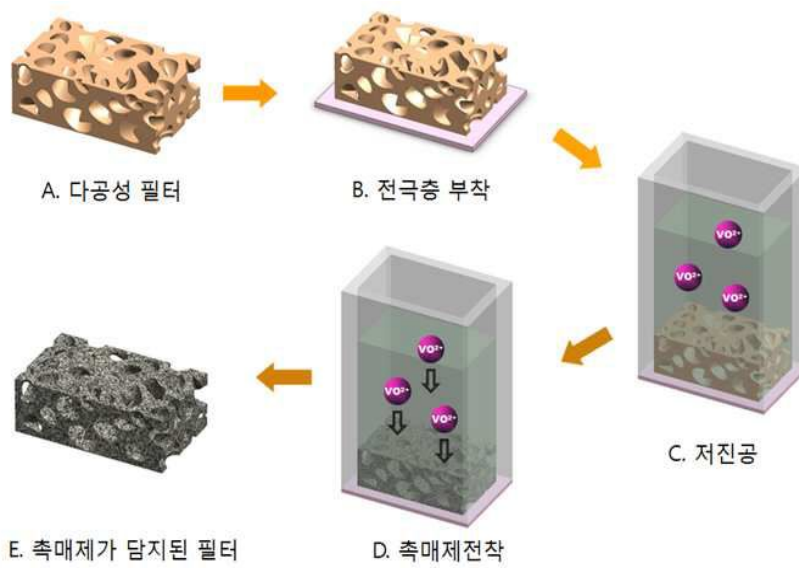
[0070]

Material	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CeO ₂	Etc.
As-deposition	6.85	24.8	36.8	28.8	2.75
Annealed 500 °C	6.57	23.8	35.2	31.4	3.03

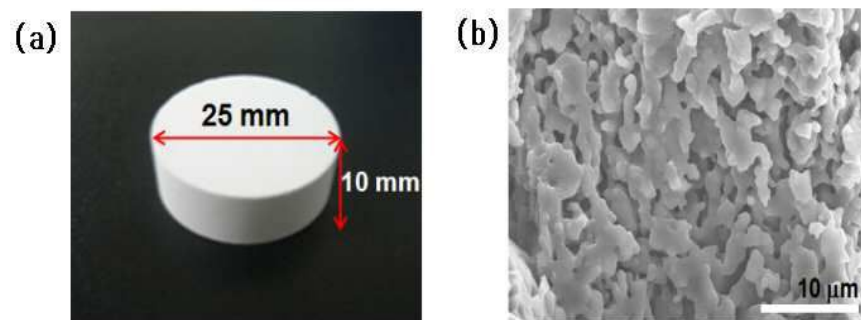
[0071] 또한, 도 14는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 나노촉매 필터의 NO_x 제거 효율을 나타내는 그래프로, 구체적으로, 14(a)는 전기도금을 수행한 후 및 14(b)는 전기도금을 수행하고, 소성(열처리)한 후의 질소산화물(NO_x) 제거 효율을 나타내는 그래프이다. NO_x 제거 효율이 최대 소성 전 93%, 소성 후 95 %으로 측정 되었다.

도면

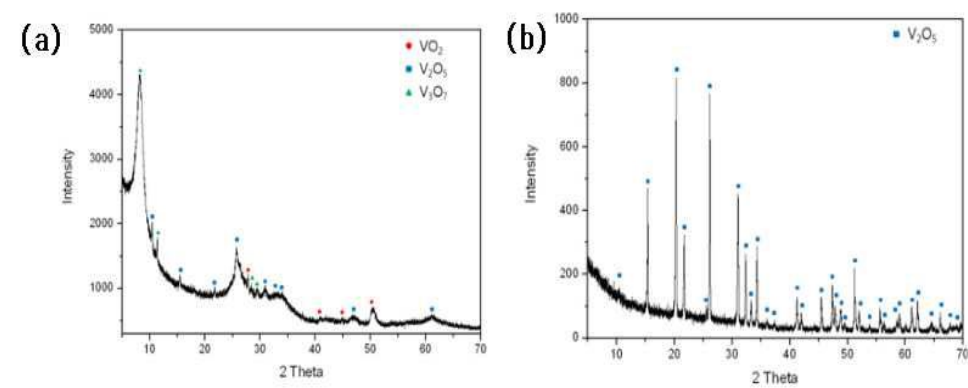
도면1



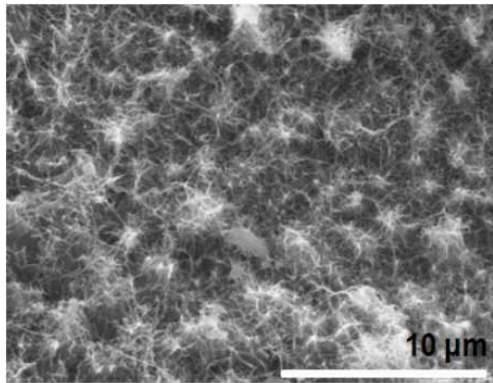
도면2



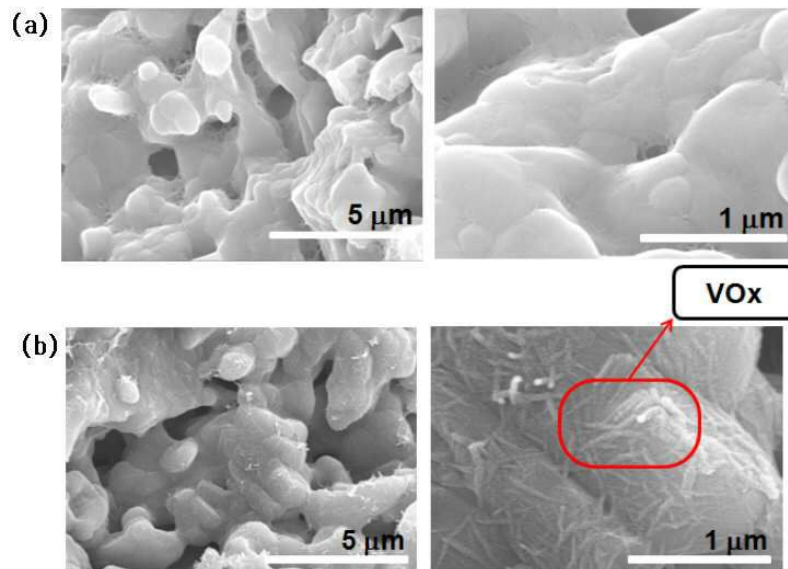
도면3



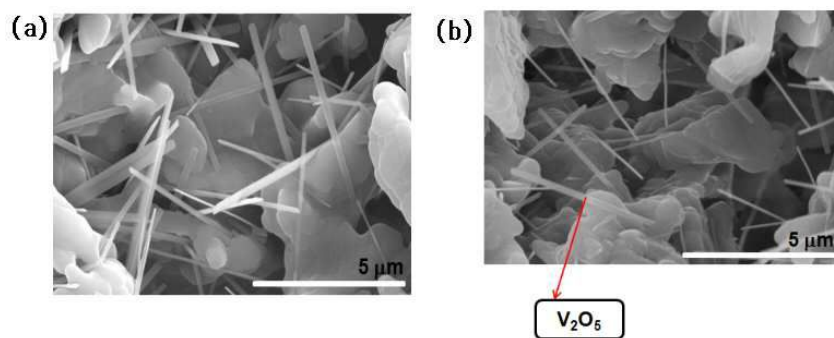
도면4



도면5

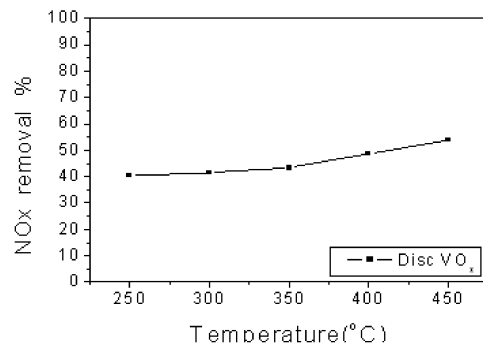


도면6

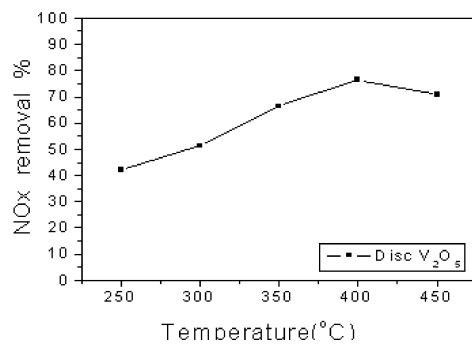


도면7

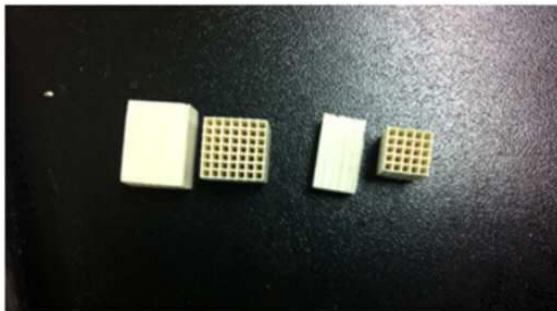
(a)



(b)



도면8



도면9

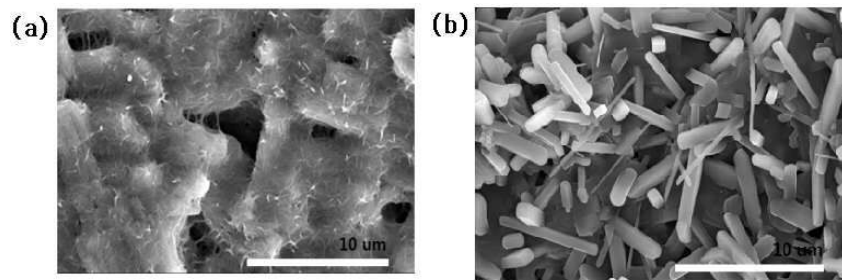
(a)



(b)

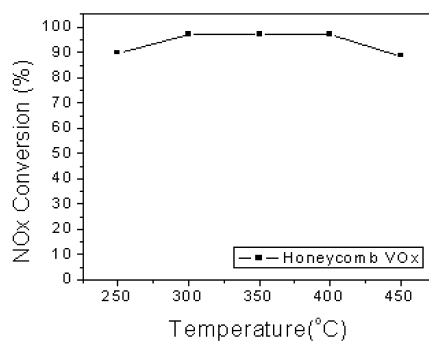


도면10

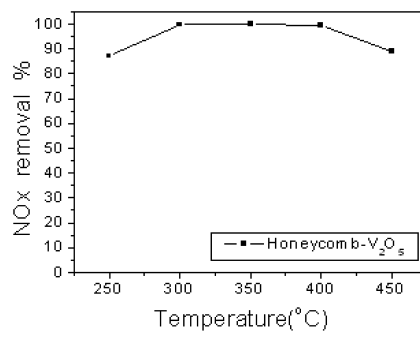


도면11

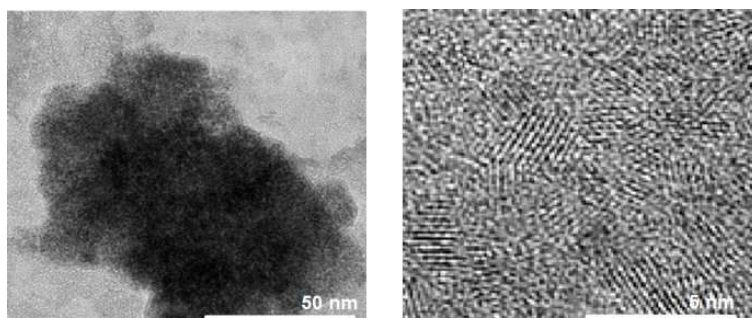
(a)



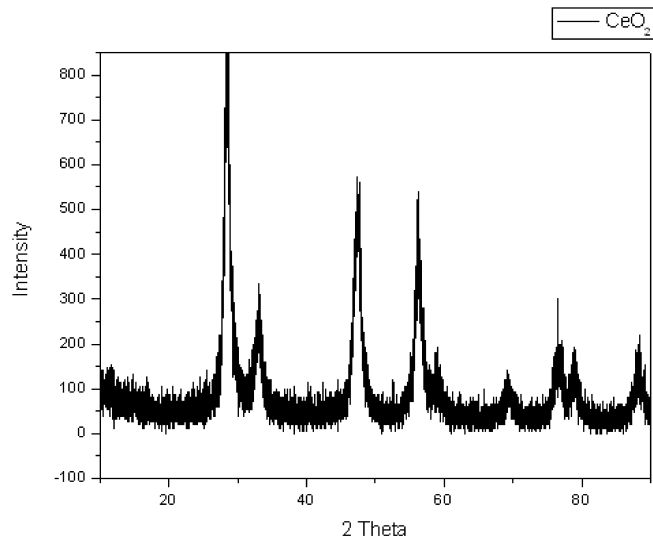
(b)



도면12

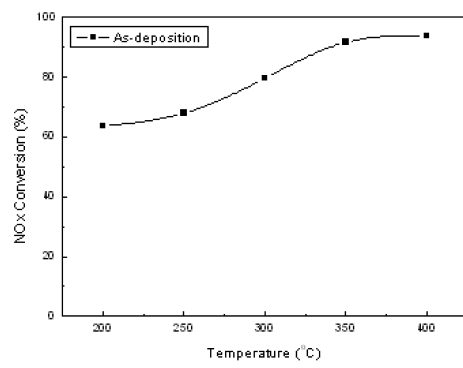


도면13



도면14

(a)



(b)

