



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0060829
(43) 공개일자 2020년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
F01N 3/021 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0205 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0145883
(22) 출원일자 2018년11월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
강원대학교산학협력단
강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호
김민준
서울특별시 동작구 사당로17길 52, 1동 206호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

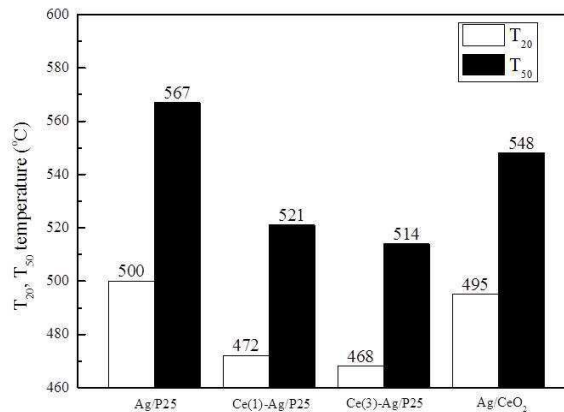
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 세륨 및 은이 담지된 타이타니아 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법

(57) 요약

본 발명은 세륨 및 은이 담지된 타이타니아 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 촉매는 타이타니아에 은을 담지하여 활성 산소 생성능력을 높이고, 활성 산소 전달능력이 좋은 세리아를 은이 담지된 타이타니아에 담지하여 생성된 활성 산소를 탄소 미립자에 효과적으로 전달하여 저온에서 탄소 미립자의 연소 능력이 향상되었다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 23/894 (2013.01)

B01J 37/0207 (2013.01)

F01N 3/021 (2013.01)

(72) 발명자

이대원

강원도 춘천시 행촌로 14, 205동 1003호

이재환

서울특별시 성북구 인촌로12길 58, A동 503호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A5A1009592

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 초저에너지 자동차 초저배출 사업단

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 타이테니아 담체를 소성하는 단계;
- (b) 타이테니아 담체에 은을 담지하는 단계;
- (c) 상기 혼합물을 소성하는 단계;
- (d) 상기 소성된 혼합물에 세륨을 담지하는 단계; 및
- (e) 상기 혼합물을 소성하는 단계;를 포함하는 세륨 및 은이 담지된 타이테니아 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 소성은 300 내지 800℃의 온도하에서 4 내지 8시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 세륨 및 은이 담지된 타이테니아 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 담지 과정은 타이테니아 담체 총 중량에 대하여 은이 1 내지 20중량%로 담지되는 것을 특징으로 하는 세륨 및 은이 담지된 타이테니아 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 소성은 300 내지 800℃의 온도 하에서 4 내지 8시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 세륨 및 은이 담지된 타이테니아 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 소성은 300 내지 800℃의 온도 하에서 4 내지 8시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 세륨 및 은이 담지된 타이테니아 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (e) 단계의 소성은 300 내지 800℃의 온도 하에서 4 내지 8시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 세륨 및 은이 담지된 타이테니아 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 따른 제조방법에 의해 제조된 세륨 및 은이 담지된 타이테니아 촉매.

청구항 8

제1항에 따른 탄소 미립자 연소용 촉매를 탄소 미립자와 연소 반응시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자의 연소 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 은이 담지된 타이타니아에 세륨을 첨가한 복합산화물 촉매의 제조방법 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디젤 및 가솔린 차량으로부터 배출되는 배기가스에는 일산화탄소, 미연 탄화수소, 질소산화물, 탄소 미립자 물질이 포함되어 있으며 배출 농도에 관한 규제가 강화되고 있다. 특히 디젤 차량은 가솔린에 비하여 높은 연비를 가지나 질소산화물, 탄소 미립자 물질의 배출량이 높아 이를 효과적으로 제거할 수 있는 기술, 물질의 개발 필요성이 증대되고 있다.

[0003] 상기 배기가스 중 탄소 미립자 물질은 자동차 엔진 후단에 산화 촉매가 코팅되어 있는 DPF(Diesel Particulate Filter), GPF(Gasoline Particulate Filter)에 축적시킨 후 산소와 함께 고온의 연소를 통해 이산화탄소로 산화 제거한다. 일반적인 탄화수소 화합물에 비하여 탄소 함량이 매우 높은 특성으로 인하여 산화 반응에 필요한 온도가 높으며 이는 일반적인 자동차 운전 조건에서는 불충분하기 때문에 추가적인 연료의 공급이 필요하다. 이로 인한 저연비 문제점이 발생하고 이를 해결하기 위해서는 탄소 물질을 저온에서 산화 제거할 수 있는 고효율 촉매의 개발이 필요하다.

[0004] 탄소 미립자 물질의 연소에 이용되는 대표적인 촉매에는 세리아가 있다. 세리아는 다른 전이금속 산화물에 비하여 높은 산소 저장 함량 (Oxygen Storage Capacity) 및 산화 환원 특성을 가지고 있어 탄화 수소 및 탄소 미립자의 산화 제거에 높은 활성을 보인다. 또한 연소 반응에 사용되는 활성 산소 (active oxygen)의 생성 능력을 높이기 위하여 은을 담지한 은/세리아 촉매의 경우 공기 조건에서 탄소 미립자의 연소 반응에 고효성을 보이는 대표적인 촉매로 최근 보고되고 있다.

[0005] 그러나 세리아 이외의 담체 (실리카, 타이타니아 등)에 은을 담지하여 탄소 미립자의 연소 반응에 적용한 바는 거의 없으며 따라서 은/세리아 대비 더 높은 저온 연소 활성을 보이는 은을 포함하는 촉매의 개발 가능성이 남아 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 기존의 탄소 미립자 물질을 연소하는 촉매 중 가장 고효성을 보이는 촉매로 알려진 은/세리아 촉매 대비 더 높은 활성을 보이는 촉매 개발을 위한 것으로, 본 발명에서는 은을 타이타니아에 담지하여 활성산소 발생 능력을 향상시키고, 이 물질에 세륨을 첨가하여 산소 전달 능력을 향상시킨 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0008] (a) 타이타니아 담체를 소성하는 단계;

[0009] (b) 타이타니아 담체에 은을 담지하는 단계;

[0010] (c) 상기 혼합물을 소성하는 단계;

[0011] (d) 상기 소성된 혼합물에 세륨을 담지하는 단계; 및

[0012] (e) 상기 혼합물을 소성하는 단계를 포함하는 세륨 및 은이 담지된 타이타니아 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 (a) 단계에서 타이타니아 담체의 소성은 300 내지 800℃의 온도 하에서 4내지 8시간 동안 수행될 수 있다.

[0014] 본 발명에 따르면, 상기 (b) 단계에서 타이타니아 담체 총 중량에 대하여 은이 1 내지 20 중량%로 담지될 수 있다.

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 (c) 단계에서 소성은 300 내지 800℃의 온도 하에서 4내지 8시간 동안 수행될 수 있다.

- [0016] 본 발명에 따르면, 상기 (d) 단계에서 타이타니아 담체 총 중량에 대하여 세륨이 1 내지 10 중량%로 담지될 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 상기 (e) 단계에서 소성은 300 내지 800℃의 온도 하에서 4내지 8시간 동안 수행될 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 세륨 및 은이 담지된 타이타니아 촉매를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 탄소 미립자 산화 제거용 촉매를 이용하여 탄소 미립자를 연소 반응시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따르면, 세륨과 은이 담지된 타이타니아 촉매는 타이타니아에 담지된 은이 향상된 활성 산소 생성능력을 가지며 생성한 활성산소를 은 주위에 담지된 세리아를 통해 탄소 미립자에 전달할 수 있어 탄소 미립자 저온 연소를 효과적으로 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 탄소 미립자 저온 연소를 위한 촉매의 투과 전자현미경(TEM)사진이다.
- 도 2는 실시예 1, 비교예 1, 2, 3에 따라 제조된 탄소 미립자 연소용 촉매의 Printex-U 연소 활성을 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 탄소 미립자 연소용 촉매의 Printex-U 연소 실험의 재사용 활성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0023] 본 발명은 세륨 및 은을 담지한 타이타니아 촉매의 제조방법 및 상기 제조된 촉매를 이용하여 탄소 미립자를 연소시키는 방법에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명에 따라 제조된 세리아-은이 담지된 타이타니아 복합 산화물 촉매를 탄소 미립자의 연소에 적용할 경우 기존의 은이 담지된 세리아 촉매에 비하여 저온에서 탄소 미립자를 산화 제거할 수 있으며 이는 타이타니아에 담지된 은이 세리아에 담지된 은보다 높은 활성산소 발생 능력을 가지기 때문이다. 또한 세리아-은이 담지된 타이타니아 촉매는 생성한 활성 산소를 산소 전달 능력이 있는 세리아를 통해 탄소 미립자에 효과적으로 전달 가능한 구조로 이루어져 실제 자동차 내에 DPF에서 축적된 탄소 미립자를 연소하는 조건과 거의 유사한 느슨한 접촉(loose contact) 조건에서 높은 활성을 보일 수 있다.
- [0026] 구체적으로, 본 발명은 (a) 타이타니아 담체를 소성하는 단계; (b) 타이타니아 담체에 은을 담지하는 단계; (c) 상기 혼합물을 소성하는 단계; (d) 상기 소성된 혼합물에 세륨을 담지하는 단계; (e) 상기 혼합물을 소성하는 단계;를 포함하는 세륨 및 은이 담지된 타이타니아 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 상기 (a) 단계는 타이타니아 담체를 소성하는 단계로 300 내지 800℃의 온도에서 4내지 8시간 동안 수행될 수 있다. 사용되는 타이타니아 담체는 아나타이즈(Anatase), 루타일(Rutile), Degussa P 25일 수 있으며, 바람직하게는 P 25일 수 있다.
- [0028] 상기 (b) 단계는 타이타니아에 은을 담지하는 단계로 은 전구체를 초기 젖음 담지법(incipient wetness method)을 통하여 타이타니아에 담지한다. 은의 중량은 타이타니아 담체 총 중량에 대하여 1내지 20 중량%로 담지되는 것이 바람직하다. 사용되는 은 전구체는 은을 제공할 수 있는 전구체라면 특별히 한정되지 않고 모두 사용할 수 있으며, 바람직하게는 질산은(Silver nitrate)일 수 있다. 담지 후 혼합물은 100℃의 온도로 12 내지 24시간 동안 건조시킨다.
- [0029] 다음으로, 상기 (c) 단계에서는 상기 은 전구체가 담지된 타이타니아 혼합물을 소성하는 단계이다. 소성온도는 300 내지 800℃의 온도로 4 내지 8시간 동안 수행한다.
- [0030] 다음으로, 상기 (d) 단계에서는 상기 은이 담지된 타이타니아 촉매에 세륨을 담지하는 단계이다. 세륨은 초기

젖음 담지법을 통하여 담지한다. 세륨의 중량은 타이타니아 담체의 총 중량에 대하여 1내지 10 중량%로 담지한다. 담지 후 건조 단계를 거치며 건조 온도는 100℃의 온도로 12 내지 24시간 동안 건조시킨다. 세륨 전구체는 세륨을 제공할 수 있는 전구체라면 특별히 한정되지 않고 모두 사용할 수 있으며, 바람직하게는 세륨나이트레이트 헥사하이드레이트 (Cerium nitrate hexahydrate)일 수 있다.

[0031] 다음으로, 상기 (e) 단계에서는 상기 세륨이 담지된 혼합물을 소성하는 단계이다. 소성온도는 300 내지 800℃의 온도 하에서 4내지 8시간 동안 수행될 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 세륨 및 은이 담지된 타이타니아 촉매를 제공한다.

[0033] 또한, 본 발명은 상기 탄소 미립자 산화 제거용 촉매를 이용하여 탄소 미립자를 연소 반응시키는 방법을 제공한다.

[0035] 이하, 본 발명의 이해를 위하여 구체적인 실시예를 통하여 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기의 실시예에 의해서 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0037] 실시예

[0038] 실시예 1: Ce(3)-Ag/P25촉매 제조

[0039] 타이타니아 담체인 P25을 500℃에서 4시간 동안 소성을 한다. 소성한 P25를 담지 전 100℃에서 24시간 건조한다. 건조된 P25에 질산은 (Silver nitrate, Sigma-Aldrich) 전구체 수용액을 초기 젖음 담지법 (incipient wetness)로 담지한다. 담지 중량은 타이타니아 중량 대비 은의 중량이 5중량%가 되도록 한다. 상기 혼합물을 100℃에서 12시간 건조한다. 상기 혼합물을 2℃/min으로 승온하여, 500℃에서 4시간 동안 소성한다. 상기 은/타이타니아 촉매에 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트 (Cerium nitrate hexahydrate, Sigma-Aldrich) 전구체 수용액을 초기 젖음 담지법으로 담지한다. 담지 중량은 은/타이타니아 중량 대비 세륨의 중량이 3 중량%가 되도록 한다. 상기 혼합물을 100℃에서 12시간 건조한다. 상기 혼합물을 2℃/min으로 승온하여, 500℃에서 4시간 동안 소성한다.

[0041] 비교예 1: Ag/P25

[0042] 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트를 담지하는 과정을 제외하고 실시예 1과 동일한 제법으로 합성하였다.

[0044] 비교예 2:Ce(1)-Ag/P25

[0045] 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트를 담지하는 과정에서 세륨의 중량%를 1 중량%로 조절하는 것을 제외하여 실시예 1과 동일한 제법으로 합성하였다.

[0047] 비교예 3. Ag/CeO₂

[0048] 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트 (Cerium nitrate hexahydrate, Sigam-Aldrich)를 1℃/min으로 승온하여, 550℃에서 4시간 동안 소성하여 세리아를 수득한다. 소성한 세리아 담체는 담지 전 100℃에서 24시간 건조한다. 건조된 세리아에 질산 은 (Silver nitrate, Sigma-Aldrich) 전구체 수용액을 초기 젖음 담지법 (incipient wetness method)로 담지한다. 담지 중량은 타이타니아 중량 대비 은의 중량이 5중량%가 되도록 한다. 상기 혼합물을 100℃에서 12시간 건조한다. 상기 혼합물을 2℃/min으로 승온하여, 500℃에서 4시간 동안 소성한다.

[0050] 실험예 1: 투과 전자현미경 관찰(Transmission Electron Microscope)

[0051] 실시예 1의 촉매를 투과 전자현미경(TEM)으로 관찰하여 도 1에 나타내었다. 투과 전자현미경으로 관찰된 사진에 선 타이타니아 담체에 은과 세리아가 담지된 모습을 확인하였다.

[0053] **실험예 2: 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP-OES)를 이용한 세륨, 은 함량측정**

[0054] ICP-OES분석을 통하여 실시예 1 촉매의 세륨, 은 함량을 측정하였고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	촉매	은 (wt. %)	세륨 (wt. %)
실시예 1	Ce(3)-Ag/P25	4.5	2.8

[0057] 상기 표 1을 살펴보면, 실시예 1의 촉매가 목적하였던 은과 세륨의 함량으로 거의 동일하게 담지된 것을 확인할 수 있다.

[0059] **실험예 3: 촉매 활성 측정을 위한 Printex-U 연소 실험**

[0060] 상기 실시예 1 및 비교예 1내지 3에 따른 촉매를 수트의 모델 물질인 에보닉사의 Printex-U를 사용하여 연소 실험을 수행하였다. 구체적으로, 스패츨라 (spatula)를 사용하여 상기 촉매와 Printex-U를 질량비 10:1로 균일하게 5분간 혼합하고, 이 혼합물 60 mg을 열중량 분석기(TGA)에 넣고 질소분위기 하 150℃에서 30분간 전처리 후 공기 60 ml/min 분위기에서 100℃부터 800℃까지 5℃/min으로 승온하여 온도에 따른 질량 변화를 분석하였다. 이때, 질량 기준 Printex-U가 20% 연소되는 온도를 T_{20} 으로, 50% 연소되는 온도를 T_{50} 으로 설정하였으며, Printex-U의 연소율은 하기 식 1을 통해 도출하였다.

[0061] [식 1]

$$X_{soot} = [1 - \frac{w(mix) - w(mix)_{final}}{w(mix)_{initial} - w(mix)_{final}}] \times 100$$

[0062]

[0063] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 연소 효과를 나타내는 열중량 분석기(TGA) 측정 결과이다. T_{20} 과 T_{50} 이 낮은 촉매는 타 촉매에 비하여 더 저온에서 탄소 미립자 물질을 태울 수 있는 것을 의미하므로 실시예 1에 해당하는 Ce(3)-Ag/P25의 활성이 가장 좋은 것을 확인할 수 있다. Ag/P25와 세륨을 첨가한 촉매들을 비교하면 Ag가 생성한 활성산소가 산소 전달 능력이 좋은 세리아를 통해 탄소 물질에 전달되어 연소 활성이 증대된 것을 확인할 수 있다. 또한, 기존의 고효율 촉매로 알려진 Ag/CeO₂에 비하여 Ce(3)-Ag/P25의 활성이 좋은 것은 타이타니아에 담지된 Ag의 활성 산소 생성 능력이 CeO₂에 담지된 Ag의 활성 산소 생성 능력보다 좋은 것으로 추정할 수 있다. 상기 결과들을 통하여 타이타니아에 은을 담지한 후 최적량의 세륨 첨가를 통해 기존 탄소 미립자 물질 연소 촉매보다 고효율의 촉매를 개발한 것을 확인하였다.

[0065] **실험예 4: 촉매 내구성 측정을 위한 Printex-U 연소 실험**

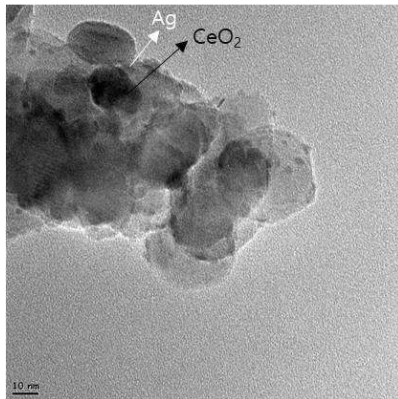
[0066] 탄소 미립자 물질 촉매는 실제 자동차 촉매 층에서 높은 열을 받기 때문에 촉매 활성 감소 현상이 일어날 수 있다. 따라서 촉매의 반응 조건하 열적 내구성을 확인하여야 하는데 이를 위하여 실시예 1 촉매를 100℃부터 800℃까지의 연소 실험 후에 회수하여 실험예 3과 동일한 질량비 조건, 동일한 혼합 방식, 동일한 연소 조건을 통해 Printex-U 연소 실험을 진행하였다. 도 3은 총 4번의 재사용 실험에서 측정된 활성 그래프이다. 도 3에서 확인할 수 있듯이 T_{20} 은 fresh 촉매의 활성 468℃에서 4번째 실험의 T_{20} 인 463℃로 거의 변화가 없으며 T_{50} 은 514℃에서 498℃로 활성이 소폭 증가되었음을 확인하였다. 따라서 본 발명에서 개발한 촉매가 기존 촉매 대비 고효율을 보이며 열적 내구성까지 확보한 물질임을 확인할 수 있다.

[0068] 앞에서 설명된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는

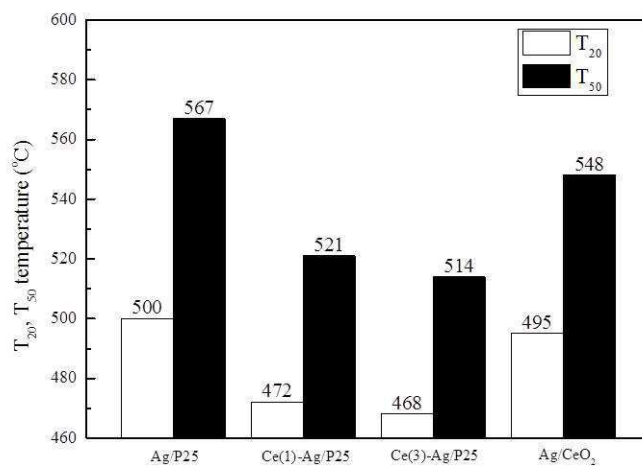
본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

