(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0167939
(43) 공개일자 2023년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/656 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/6562 (2013.01)
B01D 53/8675 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0068215
(22) 출원일자 2022년06월03일
심사청구일자 2022년06월03일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
최준환
경상남도 창원시 성산구 원이대로863번길 7
김기영
경상남도 창원시 성산구 대정로 131
정호진
경상남도 창원시 성산구 용지로 110
(74) 대리인
이인행

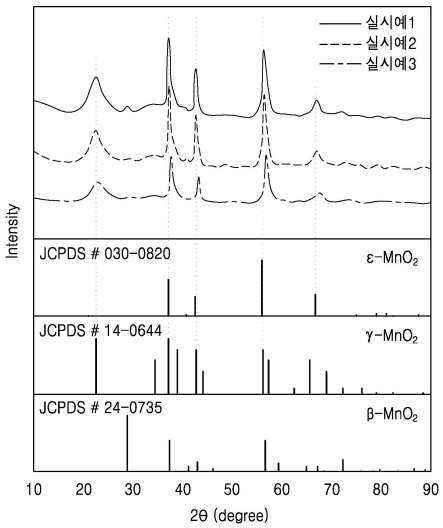
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **오존 분해 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 오존(O_3)을 제거하기 위한 오존 분해 촉매 모듈로서, 망간 산화물(MnO_2) 분말인 지지체; 및 상기 지지체 표면의 적어도 일부 영역에 의해 지지되는 활성물질;을 포함하고, 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말은 감마상(γ phase) 또는 입실론상(ε phase)을 가지며, 상기 활성물질은 Pd를 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)
B01J 35/04 (2013.01)
B01J 35/1014 (2013.01)
B01J 35/1019 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/0027 (2013.01)
B01J 37/0215 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159982
과제번호	PNK8110
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국재료연구원
연구사업명	한국재료연구원연구운영비지원
연구과제명	(방역소재) 저온 촉매 응용 유해활성종 제거 소재 개발(4/5)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

망간 산화물(MnO_2) 분말인 지지체; 및

상기 지지체 표면의 적어도 일부 영역에 의해 지지되는 활성물질;을 포함하고,

상기 망간 산화물(MnO_2) 분말은 감마상(γ phase) 또는 입실론상(ε phase)을 가지며,

상기 활성물질은 Pd를 포함하는,

오존 분해 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 망간 산화물(MnO_2) 분말의 평균 결정립 크기는 1nm 내지 15nm인,

오존 분해 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 활성물질은 Pt를 더 포함하는,

오존 분해 촉매.

청구항 4

다공성 세라믹 담체; 및

상기 다공성 세라믹 담체의 적어도 일부에 코팅된 촉매층을 포함하며,

상기 촉매층은 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 오존 분해 촉매인,

오존 분해 촉매 모듈.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 다공성 세라믹 담체는 허니컴(honeycomb) 형태의 코디어라이트(cordierite) 구조체를 포함하는,

오존 분해 촉매 모듈.

청구항 6

망간 산화물(MnO_2) 분말과 Pd를 포함하는 활성용액을 증류수에 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 혼합용액을 건조시켜 Pd가 망간 산화물(MnO_2) 분말 지지체에 의해 지지되는 Pd/MnO_2 촉매 분말을 제조하는 단계; 및

건조된 상기 Pd/MnO_2 촉매 분말을 400℃ 내지 600℃의 온도에서 열처리하는 단계;를 포함하고,

상기 망간 산화물(MnO_2) 분말은 감마상(γ phase) 또는 입실론상(ε phase)을 갖는,

오존 분해 촉매의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 활성용액은 Pt를 더 포함하는,

오존 분해 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 6 항 및 제 7 항 중 어느 하나의 방법으로 제조된 오존 분해 촉매를 이용하여 슬러리를 제조하는 단계;

상기 슬러리를 세라믹 담체 표면의 적어도 일부에 코팅하는 단계; 및

상기 슬러리가 코팅된 세라믹 담체를 열처리하는 단계;를 포함하는,

오존 분해 촉매 모듈의 제조방법.

청구항 9

망간 산화물(MnO_2) 분말을 증류수에 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

상기 슬러리를 세라믹 담체 표면의 적어도 일부에 코팅하는 단계;

상기 슬러리가 코팅된 세라믹 담체를 건조하여 상기 세라믹 담체의 적어도 어느 일부에 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말이 코팅되는 단계;

상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체를 제 1 열처리하는 단계;

열처리된 상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체를 Pd를 함유하는 활성용액에 담지시켜 상기 Pd를 함유하는 활성용액이 상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체 내로 흡수되도록 하는 단계; 및

상기 Pd를 함유하는 활성용액이 흡수된 상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체를 건조시킨 후 제 2 열처리하는 단계;를 포함하고,

상기 망간 산화물(MnO_2) 분말은 감마상(γ phase) 또는 입실론상(ε phase)을 갖는,

오존 분해 촉매의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 슬러리를 제조하는 단계에서, 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말을 증류수에 혼합한 이후에 바인더를 더 첨가하는 단계를 포함하는,

오존 분해 촉매의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 열처리는 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행되는,

오존 분해 촉매의 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 제 2 열처리는 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행되는,

오존 분해 촉매의 제조방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 활성용액은 Pt를 더 포함하는,

오존 분해 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 오존(O_3) 분해 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 산화물 지지체 및 이에 담지된 금속 활성물질로 이루어진 오존 분해 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 오존은 강한 산화능을 가지며, 분해하면 무해한 산소가 되기 때문에 탈취, 살균, 표백이나 배수 중의 COD 감소 등의 목적으로 다양한 분야에서 폭넓게 이용되고 있다. 그렇지만 상기 용도로 이용된 오존은 일부가 미반응되어 그대로 대기중에 방출되어 2차 공해를 발생시킬 우려가 있다. 항공기가 성층권을 비행할 때, 오존을 포함한 공기가 기내에 도입되어 탑승자에게 악영향을 미칠 수 있다. 또, 각종 고전압 발생 장치 등에서 발생하는 오존은 비록 미량일지라도 실내가 오염되고 환경위생상 무시할 수 없는 상황에 있다.

[0003] 오존은 그 냄새가 불쾌감을 가져올 뿐 아니라, 인체에 대한 독성도 강해 일정 수준의 농도를 넘어서게 되면 호흡기를 침범하기 때문에 장기간 흡입시 매우 유해하다. 그러므로, 이러한 오존을 완전히 분해 제거하는 기술의 확립이 요구되고 있다.

[0004] 오존을 분해하기 위한 촉매에 대한 기술개발은 계속 진행중이며, 최근에 개발되는 촉매는 저온 활성을 향상시켜 상온에서도 사용이 가능한 오존 분해 촉매가 실용화되고 있다. 그러나, 이 경우도 오존을 완전히 분해하기에는 완벽하지 않으며, 오존 분해 반응속도가 느리고 유지비용도 높다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 오존 분해 반응속도가 빠르며 분해성능이 우수한 오존 분해 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 오존 분해 촉매를 제공한다. 상기 오존 분해 촉매는 망간 산화물(MnO_2) 분말인 지지체; 및 상기 지지체 표면의 적어도 일부 영역에 의해 지지되는 활성물질;을 포함하고, 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말은 감마상(γ phase) 또는 입실론상(ε phase)을 가지며, 상기 활성물질은 Pd를 포함할 수 있다.

[0007] 상기 오존 분해 촉매에 있어서, 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말의 평균 결정립 크기는 1nm 내지 15nm일 수 있다.

[0008] 상기 오존 분해 촉매에 있어서, 상기 활성물질은 Pt를 더 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 오존 분해 촉매 모듈을 제공한다. 상기 오존 분해 촉매 모듈은 다공성 세라믹 담체; 및 상기 다공성 세라믹 담체의 적어도 일부에 코팅된 촉매층을 포함하며, 상기 촉매층은 상술한 오존 분해 촉매일 수 있다.

[0010] 상기 오존 분해 촉매 모듈에 있어서, 상기 다공성 세라믹 담체는 허니컴(honeycomb) 형태의 코디어라이트(cordierite) 구조체를 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 오존 분해 촉매의 제조방법을 제공한다. 상기 오존 분해 촉매의 제조방법은 망간 산화물(MnO_2) 분말과 Pd를 포함하는 활성용액을 증류수에 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 혼

합용액을 건조시켜 Pd가 망간 산화물(MnO_2) 분말 지지체에 의해 지지되는 Pd/MnO_2 촉매 분말을 제조하는 단계; 및 건조된 상기 Pd/MnO_2 촉매 분말을 400℃ 내지 600℃의 온도에서 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말은 감마상(γ phase) 또는 입실론상(ε phase)을 가질 수 있다.

[0012] 상기 오존 분해 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 활성용액은 Pt를 더 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 오존 분해 촉매 모듈의 제조방법을 제공한다. 상기 오존 분해 촉매 모듈의 제조방법은 상술한 방법으로 제조된 오존 분해 촉매를 이용하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 세라믹 담체 표면의 적어도 일부에 코팅하는 단계; 및 상기 슬러리가 코팅된 세라믹 담체를 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 오존 분해 촉매의 제조방법은 망간 산화물(MnO_2) 분말을 증류수에 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 세라믹 담체 표면의 적어도 일부에 코팅하는 단계; 상기 슬러리가 코팅된 세라믹 담체를 건조하여 상기 세라믹 담체의 적어도 어느 일부에 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말이 코팅되는 단계; 상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체를 제 1 열처리하는 단계; 열처리된 상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체를 Pd를 함유하는 활성용액에 담지시켜 상기 Pd를 함유하는 활성용액이 상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체 내로 흡수되도록 하는 단계; 및 상기 Pd를 함유하는 활성용액이 흡수된 상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체를 건조시킨 후 제 2 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말은 감마상(γ phase) 또는 입실론상(ε phase)을 가질 수 있다.

[0015] 상기 오존 분해 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 슬러리를 제조하는 단계에서, 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말을 증류수에 혼합한 이후에 바인더를 더 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 오존 분해 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 제 1 열처리는 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행되고, 상기 제 2 열처리는 400℃ 내지 600℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0017] 상기 오존 분해 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 활성용액은 Pt를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 오존 제거 성능이 우수한 오존 분해 촉매 및 이의 제조방법을 제시할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 오존 분해 촉매에 사용되는 망간 산화물(MnO_2) 분말의 성분을 X선회절분석기(XRD)를 이용하여 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 여러 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.

[0021] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려 이들 실시예들은 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 또한, 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이다.

[0022] 이하, 본 발명의 실시예들은 본 발명의 이상적인 실시예들을 개략적으로 도시하는 도면들을 참조하여 설명한다. 도면들에 있어서, 예를 들면, 제조 기술 및/또는 공차(tolerance)에 따라, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명 사상의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 되며, 예를 들면 제조상 초래되는 형상의 변화를 포함하여야 한다.

[0023] 오존을 분해시키기 위한 오존 분해 촉매로서, 촉매는 지지체와 활성물질을 포함한다. 일반적으로 동일한 활성물질(Pd)을 사용하더라도 산화물 지지체의 조성 및 결정구조(相, phase)에 따라 촉매 성능의 차이가 크게 날 수 있다. 즉 촉매 반응에 있어서 활성 촉매물질과 산화물 지지체의 상호작용이 매우 중요하다. 그러나, 산화물 지

지체의 종류가 매우 많기 때문에 활성 촉매물질과 지지체의 상호작용이 우수한 촉매를 찾는 것은 쉽지 않다.

[0024] 본 발명에서는 다양한 종류의 지지체를 사용하여 촉매를 제조하였고, 그 중 오존 분해 효율이 가장 높은 촉매를 제조할 수 있었다. 이하에서, 본 발명의 실시예에 따른 오존 분해 촉매에 대해 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명은 오존(O_3)을 제거하는 촉매로서, 상기 촉매는 산화물 지지체 및 상기 산화물 지지체의 적어도 어느 일부에 담지된 활성물질을 포함한다. 예를 들어, 상기 지지체는 망간 산화물(Mn oxide)을 포함할 수 있으며, 상기 망간 산화물은 MnO_2를 포함할 수 있다. 상기 활성물질은 Pd를 포함할 수 있으며, 상기 촉매는 상기 활성물질 이외에 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 Pt를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 지지체를 구성하는 망간 산화물(MnO_2) 분말의 평균 결정립 크기는 1nm 내지 15nm일 수 있다. 촉매 성능의 향상을 위해서, 상기 분말의 평균 결정립 크기는 15nm 보다 작을수록 더 유리하다. 따라서, 상기 분말의 평균 결정립 크기는 바람직하게 1nm 내지 11nm일 수 있으며, 더 바람직하게는, 3nm 내지 11nm일 수 있으며, 더 바람직하게는 6nm 내지 11nm일 수 있다.

[0027] 상기 오존 분해 촉매는 하기에 나열된 제조방법을 통해 형성된다. 산화물 지지체 분말 및 활성물질 용액을 소정의 조성비로 제어하여 제 1 혼합물을 형성할 수 있다. 여기서, 상기 활성물질 용액은 $Pd(NO_3)_2$를 포함할 수 있다.

[0028] 이후에, 상기 산화물 지지체 분말과 활성 촉매(Pd) 물질의 총 무게 대비 활성물질이 0.1 wt% 내지 1 wt%가 되도록, 상기 제 1 혼합물에 증류수를 혼합하여 제 2 혼합물을 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 상기 제 2 혼합물을 진공증발기(evaporator)를 사용하여 오존 분해 촉매 분말을 형성할 수 있다. 여기서, 각 단계에 따라 건조 및 열처리를 반복적으로 수행하여야 하며, 이에 대한 구체적인 설명은 하기 실험예를 통해 후술한다.

[0029] 한편, 본 발명에 따른 오존 분해 촉매는 분말 형태를 비롯하여 소량의 바인더와 함께 입자형이나 단일체(monolith) 형태로 압출 가공하거나 슬레이트, 플레이트, 펠렛 등의 다양한 형태로 제조하여 사용될 수 있다. 또, 본 발명에 따른 오존 분해 촉매를 실제로 적용할 경우에는 허니컴, 금속판, 금속 섬유, 세라믹 필터, 메탈폼 등의 구조체나 공기 정화기, 실내 장식물, 내외장재 또는 벽지에 코팅하여 사용될 수 있다.

[0030] 일 예로서, 오존 분해 촉매 모듈은 다공성 세라믹 담체 및 상기 다공성 세라믹 담체 내에 코팅된 촉매를 포함한다. 상기 다공성 세라믹 담체는 허니컴(honeycomb) 형태의 코디어라이트(cordierite) 구조체를 포함할 수 있다. 상기 코디어라이트 구조체는 Al_2O_3, SiO_2 및 MgO을 포함하는 구조체이다. 상기 허니컴 형태는 사각형, 원형 또는 육각형의 형상으로 형성된 것을 특징으로 한다.

[0031] 상기 촉매는 산화물 지지체 및 상기 산화물 지지체의 적어도 어느 일부에 담지된 활성물질을 포함한다.

[0032] 상기 오존 분해 촉매 모듈의 제조방법은 상술한 오존 분해 촉매를 다공성 세라믹 담체에 코팅하여 제조할 수 있다. 구체적으로, 오존 분해 촉매를 분말 형태로 제조한 이후에 증류수를 혼합하여 슬러리를 형성할 수 있다. 상기 슬러리에 바인더를 첨가하여 다공성 세라믹 담체에 촉매 물질을 코팅할 수 있다. 여기서, 상기 촉매 물질은 상기 다공성 세라믹 담체 내에 구비된 채널(channel)에 코팅될 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 오존 분해 촉매는 다음의 제조방법으로도 제조가 가능하다. 먼저, 망간 산화물(MnO_2) 분말을 증류수에 혼합하여 슬러리를 제조할 수 있다. 여기서, 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말은 감마상(γ phase) 또는 입실론상(ε phase)을 가질 수 있으며, 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말과 증류수를 서로 혼합한 이후에 바인더를 추가로 더 첨가하여 혼합할 수 있다. 혼합된 슬러리를 세라믹 담체 표면의 적어도 일부에 코팅하고, 상기 슬러리가 코팅된 세라믹 담체를 건조하여 상기 세라믹 담체의 적어도 어느 일부에 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말이 코팅시킬 수 있다. 이후에 상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체를 400℃ 내지 600℃의 온도에서 제 1 열처리를 수행한 후, 상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체를 Pd를 함유하는 활성용액에 담지시켜 상기 Pd를 함유하는 활성용액이 상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체 내로 흡수되도록 할 수 있다. 상기 활성용액은 Pt를 더 포함할 수 있다. 마지막으로, 상기 Pd를 함유하는 활성용액이 흡수된 상기 망간 산화물(MnO_2)이 코팅된 세라믹 담체를 건조시킨 후 400℃ 내지 600℃의 온도에서 제 2 열처리를 수행할 수 있다.

[0034] 이하에서는, 본 발명의 이해를 돕기 위한 실시예들을 설명한다. 다만, 하기의 실험예들은 본 발명의 이해를 돕

기 위한 것일 뿐, 본 발명이 아래의 실시예들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0035] 본 발명의 실험예에 사용되는 오존 분해 촉매는 활성물질인 Pd가 지지체인 망간 산화물(MnO_2) 분말에 의해 지지된다. 이는 망간 산화물(MnO_2) 분말 표면의 적어도 일부 영역에 Pd가 부착되어 지지되고 있는 구조를 의미한다. 이렇게 망간 산화물(MnO_2) 지지체에 Pd가 지지되는 촉매를 Pd/MnO_2 로 표현한다.

[0036] 우선, 지지체인 망간 산화물(MnO_2) 분말은 통상적으로 사용되는 상용 망간 산화물(MnO_2) 분말을 준비하였다. 상기 망간 산화물(MnO_2) 분말은 전기로에서 승온속도 2℃/min로 100℃에서 1시간 동안 건조한 후 500℃의 온도에서 4시간동안 각각 소성하여 분말 샘플을 준비하였다. 여기서, 상기 소성(firing)은 열처리를 의미한다. 이를 각각 실시예 1, 2, 3으로 정의한다. 상기 실시예 1 내지 실시예 3 샘플에 대한 성분은 X선회절분석기(XRD)를 이용하여 분석하였다. 상기 분석 결과는 도 1에 도시하였고, 이에 대한 결정립 크기 값(D)을 표 1에 정리하였다.

표 1

[0037]

피크 포지션 (2 theta)	반가폭 (FWHM)	결정립 크기 (D(nm))
22.5 (γ , gamma)	4.10349	1.97
37.4 (γ + ε)	1.12864	7.43
42.7 (γ + ε)	0.81846	10.42
56.5 (ε + γ)	1.16208	7.76
67.4 (ε + γ)	1.4384	6.64

[0038] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 오존 분해 촉매에 사용되는 망간 산화물(MnO_2) 분말을 X선회절분석기(XRD)를 이용하여 분석한 그래프이다.

[0039] 도 1 및 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예 샘플들의 성분 및 결정립의 크기를 측정한 결과로서, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3 샘플은 모두 감마상(γ phase) 또는 입실론상(ε phase)을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 본 발명의 오존 분해 촉매는 감마상과 입실론상 중 적어도 어느 하나의 상을 포함하며, 결정립의 크기가 상대적으로 더 작은 감마상의 분포가 입실론상의 분포보다 많으면 더 좋으나, 입실론상도 적절하게 감마상과 함께 혼재되어 있으면 촉매 성능이 더 향상될 수 있다. 이에 따라, 감마상(γ phase) 또는 입실론상(ε phase)이 포함된 본 발명의 오존 분해 촉매의 결정립의 크기 D는 1.97nm 내지 10.42nm의 크기를 갖는 것을 확인할 수 있었으며, 상기 결정립의 크기 D 값을 만족해야 오존 분해 효과가 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0040] 한편, 베타상(β phase)을 갖는 망간 산화물(MnO_2) 분말은 비교예 1로 정의한다. 이후부터 상기 실험예(실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1)에 해당되는 망간 산화물(MnO_2) 분말들은 모두 동일한 방법으로 촉매로 제조되었다. 이에 대해서 단계별로 기술한다.

[0041] 망간 산화물(MnO_2) 분말과 혼합될 활성물질 용액으로 Pd를 포함하는 활성물질 용액(이를 Pd 용액으로 지칭한다)을 준비하였다. 구체적으로 Pd 용액으로 Pd 농도가 22.63 wt%인 $Pd(NO_3)_2$ 용액을 준비하였다. 준비된 망간 산화물(MnO_2) 분말들과 Pd 용액을 기 설계된 조성비로 맞춘 후 모두 증류수에 투입하여 혼합하였다. 이때, 망간 산화물(MnO_2)와 Pd를 합한 총 무게 대비 Pd의 무게비가 1wt%가 되도록 망간 산화물(MnO_2) 분말, 활성물질 용액 및 증류수를 서로 혼합하였다. 상기 혼합물을 진공 증발기(evaporator)를 사용하여 상온에서 30분간 혼합한 후 90℃의 온도에서 약 2시간 정도 로테이션 시키면서 유지하였다. 이러한 과정을 통해 혼합물 내에 함유된 수분을 증발 및 건조시켜 Pd/MnO_2 분말을 수득하였다.

[0042] 수득된 Pd/MnO_2 분말의 잔여 수분을 제거하기 위해, 오븐(oven)에서 약 100℃의 온도로 1시간동안 건조하였다. 건조 후 300㎛ 시브(sieve)를 이용하여 분말입자의 크기를 조절하였다. 이후 전기로에서 2℃/min의 승온속도로 승온하여 100℃에서 1시간 건조 한 후 다시 승온하여 500℃에서 4시간 소성하여 최종 Pd/MnO_2 촉매 분말을 제조하였다.

[0043] 이렇게 제조된 오존 분해 촉매 샘플은 오존 분해 제거율을 확인하기 위하여 허니컴(honeycomb) 형태의 세라믹 담체에 코팅하였다. 상기 세라믹 담체는 벌집형 코디어라이트(cordierite, $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) 담체를 이

용하였다. 상기 담체는 지름 2.54cm, 높이 2.54cm를 가진 400 cpsi (cells per square inch)의 원통형(cylinder) 형태로 제작하였다.

[0044] 상기 세라믹 담체에 오존 분해 촉매를 코팅하기 위해 합성된 촉매 분말과 증류수를 혼합(고형분이 약 30 내지 35wt%)하여 슬러리로 제조하였다. 제조된 슬러리는 5mm 내지 10mm 크기를 갖는 ZrO_2 재질의 볼을 이용하여 약 12시간동안 볼 밀링(ball milling)을 진행하였다. 이를 통해 슬러리 내 촉매 분말의 평균 입도를 1 내지 5um로 균일하게 할 수 있었다.

[0045] 촉매 부착성을 향상하기 위해서, 볼 밀링된 슬러리에 바인더(고형분 약 3wt%)를 첨가하였다. 여기서, 바인더는 Sasol 회사의 DISPERAL P2 (Boehmite)와 증류수를 혼합(고형분 약 15wt%)하여 쉬어 믹서(Shear mixer)에서 분말이 다 녹을 때까지 약 1 내지 2시간동안 혼합하였다. 이때, 점도를 일정하게 유지하기 위해, 바인더를 24시간 정도 시약장에 보관하였고, 상기 바인더를 담체에 촉매를 코팅할 때 사용하였다.

[0046] 세라믹 담체는 내부에 다수의 채널(channel)이 형성된 다공성이었으며, 담체 내에 형성된 채널 내에 슬러리 코팅(wash-coating)을 실시하였다. 이때, 슬러리 코팅은 촉매의 균일한 코팅량을 얻기 위해서, 본 발명자가 자체 제작한 코팅 장비를 이용하여 진공 탱크에서 발생하는 진공으로 밸브를 열어 순간적으로 공기와 함께 촉매 슬러리를 허니컴 내부의 유로로 흡수하여 유로 내벽에 코팅하는 방식으로 수행되었다. 적정량의 촉매를 담체에 코팅하기 위해서, 1회 내지 3회의 코팅과 건조 과정을 반복하여 다공성 세라믹 담체에 촉매 코팅층을 형성하여 모노리스 촉매(monolith catalyst)를 형성하였다. 이후에, 상기 모노리스 촉매는 전기로에서 2℃/min의 승온속도로 120℃의 온도까지 승온된 후 4시간동안 건조되었다. 이후 다시 500℃의 온도까지 승온된 후 4시간동안 열처리하여 오존 분해 촉매 모듈 샘플을 제조하였다. 상기 오존 분해 촉매 모듈은 허니컴 형태의 세라믹 담체와, 상기 허니컴 구조 내부의 유로 내벽에 코팅된 Pd/MnO_2 촉매층으로 구성되어 있다.

[0047] 이렇게 제조된 오존 분해 촉매 모듈 샘플 중 실험예 1 및 비교예 1을 이용하여 오존 분해 제거율을 측정하여 하기 표에 정리하였다. 또, Pd 없이 망간 산화물(MnO_2)만으로 이루어진 촉매(비교예 2 및 비교예 3)에 대해서도 오존 분해 제거율을 측정하여 하기 표에 정리하였다. 오존 분해 제거 테스트는 반응 가스 내에 물(H_2O)이 존재할 때, 공간속도(GHSV) 24,000/h에서 상대습도 80% 조건과 공간속도(GHSV) 135,000/h에서의 상대습도 55% 조건에서 각각 측정하였다. 상기 공간속도란, STP 조건(0℃, 1기압 조건)에서 1 시간당 가스 총유량을 모노리스 촉매 부피로 나눈 수치를 의미한다. 즉, 반응 가스가 1시간 동안 모노리스 촉매의 부피 대비 몇 배의 유량이 흐르는지에 대한 수치이다.

표 2

[0048]

Pd(1wt) 담지체	전환율(%) With H_2O, 5.0ppm O_3	
	GHSV(/h)	
	24,000	135,000
실시예 1 (Pd/γ, ε-MnO_2)	95.6	79.6
비교예 1(Pd/β-MnO_2)	92.6	55.5
비교예 2(β-MnO_2)	55.0	18.5
비교예 3(γ, ε-MnO_2)	80.9	60.6

[0049] 표 2를 참조하면, 반응 가스 내에 물(H_2O)이 존재할 때 각 샘플별 오존 제거율을 살펴보면, 망간 산화물(MnO_2) 분말이 이루는 상(phase)이 감마상(γ phase) 및 입실론상(ε phase)인 실험예 1 샘플에서, 오존 전환율이 공간속도 135,000/h에서 79.6%까지 높은 것을 확인할 수 있었다. 반면, 베타상(β phase)인 비교예 1 샘플에서, 이보다 더 낮은 수치인 55.5%로 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0050] 또한, 활성물질 Pd없이 망간 산화물(MnO2) 만으로 이루어진 비교예 2 및 비교예 3 샘플들은 동일한 공간속도 조건하에서, 18.5%와 60.6%로 각각 확인되었으며, 망간 산화물(MnO_2)를 이루는 상(phase)의 종류에 따라서도 오존 분해 효과가 상이한 것을 확인할 수 있었다.

[0051] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상

의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

도면1

