



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월12일

(11) 등록번호 10-1968508

(24) 등록일자 2019년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 21/06 (2006.01) B01D 35/10 (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01) C09C 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7010601

(22) 출원일자(국제) 2012년09월19일

심사청구일자 2017년07월11일

(85) 번역문제출일자 2014년04월21일

(65) 공개번호 10-2014-0078692

(43) 공개일자 2014년06월25일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/054958

(87) 국제공개번호 WO 2013/042048

국제공개일자 2013년03월28일

(30) 우선권주장

2011/06802 2011년09월19일 남아프리카(ZA)

(56) 선행기술조사문현

"Green synthesis of a self-assembled rutile mesocrystalline photocatalyst", D. Zhang et.al., Cryst. Eng. Comm., 12(6), pp.1759-1763. 2010

(73) 특허권자

유니버시티 오브 더 비트바테르스란트, 요한네스버그

남아프리카 2050 요한네스버그 1 잔 스마츠 애비뉴

(72) 발명자

바렛, 딘, 하워드

남아프리카공화국, 1739 크루거스도름, 누드휴웰, 17 마투르스버그 스트리트

프렌클린, 폴, 존

남아프리카공화국, 1559 스프링스, 셀렉션 파크 10 질후레이 로드

(74) 대리인

윤동열

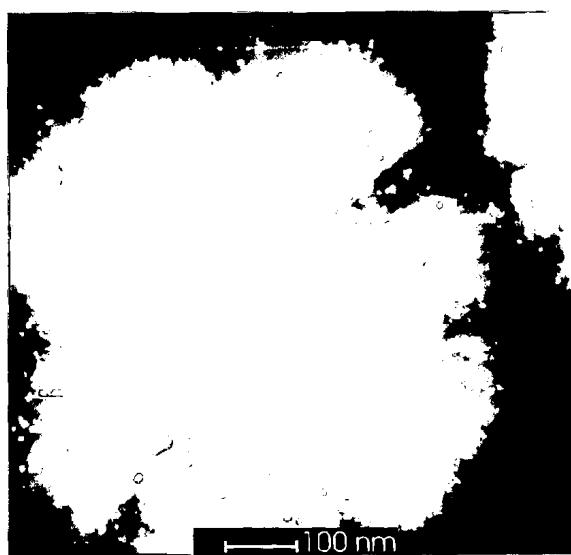
전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 임희진

(54) 발명의 명칭 열격으로 안정한 나노-촉매

(57) 요약

본 발명은 티타늄 디옥사이드 촉매 입자에 관한 것으로서, 상기 촉매 입자는 나노로드(들)의 자유단 또는 그 근처에 증착되는 금속 나노입자(들)를 갖는 루타일 나노로드(들)를 포함하며, 550 °C 이상의 온도에 노출된 후 반응을 촉매하는 데 적합한 촉매 입자에 관한 것이다. 본 발명은 또한 촉매 반응에서 촉매 입자의 용도 및 촉매 반응의 방법을 제공하며, 상기 촉매 입자는 550 °C 이상의 온도에 노출된 후 반응을 촉매하는 데 적합하다.

대 표 도 - 도19

명세서

청구범위

청구항 1

550 °C 이상의 온도에 노출 후 촉매 반응(들)에서 촉매 작용을 하는 데 사용하기 위한 티타늄 디옥사이드 촉매 입자로서, 상기 입자는 중심부로부터 방사상으로 확장하는 루타일 나노로드(들)를 포함하고, 상기 나노로드(들) 각각은 인접한 나노로드(들)로부터 이격된 자유단을 가지며, 상기 입자는 상기 나노로드(들)의 자유단(들)에 증착된 금속 나노입자(들)를 포함하고, 상기 금속 나노입자(들)는 금, 니켈, 구리, 철, 백금, 팔라듐, 루테늄, 로듐 및/또는 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며, 상기 입자는 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $125 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는, 촉매 입자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 입자는 $75 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $115 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 입자는 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자(들)는 금, 백금 및/또는 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속 나노입자(들)는 금 나노입자(들)인 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자(들)는 상기 입자의 중량 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%의 담지량으로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속 나노입자(들)는 상기 입자의 중량 기준으로 0.5 중량% 내지 5 중량%의 담지량으로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 금속 나노입자(들)는 상기 입자의 중량 기준으로 1 중량%의 담지량으로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 촉매 반응은 CO의 산화, 탄화수소의 산화, NO_x의 환원, 수성 가스 전화 반응 (water-gas-shift reaction), H₂ 및 O₂로부터 H₂O₂ 생성, 수소 기체 (steam)로부터 CO의 제거, 알켄의 에폭시화, 염화수소의 산화분해, 및/또는 CH₄의 산화를 포함하는 일련의 반응(들)로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 촉매 반응은 CO의 산화인 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 입자는 구형의 민들레 모양 배열을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 나노로드(들)는 동일한 길이인 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 나노로드(들)는 순수 류타일 상으로 구성된 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 입자는 적어도 24 시간 동안 550 °C 내지 800 °C에서 가열된 후, 비가열 촉매 입자의 CO 산화 전환율에 비해, 50 °C에서 50% 이상의 CO 산화 전환율을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 입자는 적어도 120 시간 동안 550 °C에서 가열된 후, 비가열 촉매 입자의 CO 산화 전환율에 비해, 50 °C에서 65% 이상의 CO 산화 전환율을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 입자는 200 시간 동안 800 °C로 가열된 후, 비가열 촉매 입자의 CO 산화 전환율에 비해, 50 °C에서 75%의 CO 산화 전환율을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매 입자.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 촉매 입자(들)를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 입자(들)는 담지체에 고정된 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 입자(들)는 용액 내 또는 혼탁액 내에 있는 것을 특징으로 하는 촉매 조성물.

청구항 20

반응물(들)을 티타늄 디옥사이드 촉매 입자, 또는 복수의 티타늄 디옥사이드 촉매 입자들을 포함하는 촉매 조성물에 노출시키는 단계를 포함하는 촉매 입자를 촉매 반응(들)에 사용하는 방법으로서,

상기 촉매 입자는 사전에 550 °C 이상의 온도에 노출되며, 여기서 상기 촉매 입자는 중심부로부터 방사상으로 확장하는 루타일 나노로드(들)를 포함하고, 상기 나노로드(들) 각각은 인접한 나노로드(들)로부터 이격된 자유 단을 가지며, 상기 촉매 입자는 상기 나노로드(들)의 자유단(들)에 증착된 금속 나노입자(들)를 포함하고, 상기 금속 나노입자(들)는 금 및 금-백금 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며, 여기서 상기 촉매 입자는 50 m^2/g 내지 125 m^2/g 의 BET 표면적을 갖는 것을 특징으로 하는, 촉매 입자를 촉매 반응(들)에 사용하는 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 고온에 장시간 동안 노출된 후 넓은 온도 범위에 걸쳐 다양한 화학 반응을 위해 촉매 활성을 갖는 금 속 나노입자가 담지된 티타늄 디옥사이드 루타일 나노 담지체 구조체 (titania dioxide rutile nano support structure)를 포함하는 촉매 입자에 관한 것이다. 특히, 배타적인 것은 아니지만, 본 발명은 중심부로부터 방사상으로 (radially) 확장하는 티타늄 디옥사이드 루타일 나노로드들 (nanoroads)의 담지체 구조체를 포함하는 촉매 입자에 관한 것으로, 상기 나노로드는 금 (Au) 나노입자가 담지되며, 상기 촉매는 550 °C를 초과한 온도에서 장시간 동안 노출된 후 상온 이하부터 고온까지 촉매 활성을 갖는다.

배경 기술

[0002]

담지된 금 (Au) 나노촉매는, CO와 탄화수소의 산화, NO_x 의 환원, 수성 가스 전화 반응 (water-gas-shift reaction), H_2 및 O_2 로부터 H_2O_2 생성, 수소 기체 (steam)로부터 CO의 제거 및 산화를 비롯하여 선택적인 에폭시화를 포함하는 다수의 중요 산업적 반응들에서 매우 높은 활성을 가진다고 알려져 있다. 나노골드 (nanogold) 촉매의 더 알려진 용도는 프로필렌의 프로필렌 산화물로의 산화, 수소 연료 전지의 수명 연장뿐 아니라 오염 방지를 포함한다. CO 산화에서 금 기반 촉매의 현저한 성능은 알켄의 에폭시화, 염화수소의 산화분해, 및 CH_4 의 산화와 같은 다른 산화 반응에서 과학자들이 이러한 촉매들을 시험하도록 자극하였다. 이를 언급한 반응의 대다수는 현재 백금족 금속 (the platinum group metals, PGM's)에 속하는 금속들에 의해 촉매된다.

[0003]

하루타 등 (Haruta et al., M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S Iijima, *J. Catal.*, 115, (1989), 301) 은 담지된 나노골드가 -70 °C 만큼 낮은 온도에서 일산화탄소 (carbon monoxide)의 산화를 촉매할 수 있다고 보고하였다. 따라서, 금 (Au) 촉매는 자가촉매 (autocatalysts)와 같이 현재 PGM's를 사용하여 촉매되는 다른 반응을 촉매할 가능성이 있다.

[0004]

나노골드 촉매는 현재의 PGM 기반 촉매보다 훨씬 더 낮은 온도에서도 배기 가스 흐름을 촉매할 수 있다. CO 산화 반응을 고려할 때, 금 (Au) 촉매에 대한 CO 산화 속도는 유사하게 제조된 백금 촉매에 대한 것보다 10배 이

상 더 크다. 즉, 금 (Au) 기반 자가촉매는 현재 PGM 기반 촉매가 겪는 더 높은 라이트 오프 (light off) 온도를 피해, 매우 낮은 온도부터 배기 가스 방출을 촉매할 수 있다. CO 산화에 대한 금 (Au) 촉매의 이러한 매우 높은 활성은 촉매 작용 커뮤니티에서 큰 관심을 받아온 주제였다.

[0005] 저온 활성의 또 다른 특징은 가스 마스크 및 공기 세정 (scrubber)용 CO 필터에 금 (Au) 촉매를 사용하는 것이다. 이 응용에서 촉매는 시간이 지나도 활성을 잃지 않고 저온에서 고효율로 작용할 수 있어야 한다.

[0006] 이러한 활성은 담지된 금 (Au) 나노입자에 고유한 것이지만, 담지된 금 (Au) 나노입자의 크기가 8 nm보다 작은 경우에만 발생하며, 최적의 활성은 약 5 nm 또는 그 이하에서 얻어진다.

[0007] 또한, 촉매의 활성 및 선택성은 금 (Au)을 고정하는 데 사용되는 담지체뿐만 아니라 금 (Au) 입자 크기에 의존한다. 그러나, 자가촉매를 비롯한 전술한 산업 공정에 담지된 금 (Au) 나노촉매를 직접 응용하는 것은, 극한 반응 조건 하에서, 또한 장기간에 걸쳐 표준 조건 하에서 소결에 대한 금 (Au) 나노촉매의 불안정성에 의해 방해 받아 왔다.

[0008] 따라서, 어느 분위기 하의 고온 처리에서도 특별히 영향받지 않아 매우 안정한 담지된 금 (Au) 나노촉매는, 전술한 반응들의 대부분이 상대적으로 높은 온도에서 진행되므로 산업적 응용에 매우 바람직하다. 또한, 자가촉매 응용의 경우, 촉매 활성이 저온에서 유지되어, 현재의 백금 (Pt) 기반 촉매가 그들의 라이트 오프 온도에 도달하기 전에, 엔진이 차가울 때 생성되는 오염 물질을 방지하는 것 또한 필요하다. 또한, 필터 마스크의 경우 촉매는 오랜 보존 기간 후 - 종종 비이상적인 조건에서도 활성을 유지할 필요가 있다.

[0009] 상기 문헌은 고온, 즉 450 °C 이상의 온도에서 응용이 의도된 현재의 담지된 금 (Au) 기반 촉매가 단지 짧은 시간 동안 하소된 다음, 촉매 활성을 시험한다고 기재하고 있다. 또한, 대다수 촉매들이 금 (Au)을 보조 성분으로 하고, PGM이 주성분인 2성분 또는 3성분 금속 촉매이다.

[0010] 금 (Au) 촉매의 활성을 제어하는 데, 명백히 다르지만, 두 가지 중요한 요소가 제안되었다; 첫째는 금 (Au) 입자 크기이고, 둘째는 담지 효과이다.

[0011] 활성과 금 (Au) 입자 크기의 상관관계는 환원성 금속 산화물에 담지된 금 (Au) 나노입자에 대해 명확히 입증되었는데, 저온 CO 산화에서 담지된 금 (Au) 촉매의 높은 촉매 활성이 작은 금 (Au) 결정의 존재로 인정될 수 있고, 그것은 담지체에 의해 안정화되며 담지체와의 강한 상호 작용은 금 (Au) 활성 촉진에 유리한 전기적 환경 형성을 돋는다는 것이 일반적으로 받아들여지고 있다.

[0012] 또한, 담지체 계면 (interface)이 촉매 반응에서 중요한 역할을 한다는 것도 드러났다. 고온 응용에서 금 나노입자를 시험하고 안정화시키기 위해, TiO₂, Al₂O₃, CeO₂, ZnO, SiO₂, ZrO₂, Co₃O₄ 및 이들의 조합을 포함하는 다양한 담지체가, CO 산화 촉매 작용에 대한 금 (Au)의 시험에 사용되었다. 이들 모두에서 아나타아제 상 (anatase phase)의 TiO₂는 가장 활성을 갖는 것 중 하나임이 밝혀졌고, CO 산화에 대해 금 (Au)과 함께 높은 활성을 갖는 것이 알려져 수 년 동안 광범위하게 사용되었다. 타이타니아 (titania)가 담지체들 군에서 활성이 있는 담지체로 알려진 것은, 쉽게 환원될 수 있고 담지체와 금 (Au) 사이의 산소 이동을 촉진시킬 수 있기 때문이다. 이것은 TiO₂ 담지체와 강한 결합을 형성하기 위한 금 (Au) 나노입자의 중착에 대한 등전점 (isoelectric point) 효과에 의해 더욱 향상된다.

[0013] 다양한 반응에 가능한 담지체를 고려할 때 아나타아제는 TiO₂의 상으로 오랫동안 선호되어 왔는데, 루타일의 평균 표면적이 7.2 m²/g인 것에 비해 큰 표면적을 지녔기 때문이다. 그러나, 아나타아제와 P25 모두 아나타아제가 열역학적으로 선호되는 루타일 상으로 전환되는 한계 요인을 지녔으며, 이것은 촉매 활성의 큰 손실을 초래한다. 이러한 전환은 온도에 의해 발생하며, 담지체 상의 금 (Au)의 존재에 영향을 받는다.

[0014] 예컨대 자동차 촉매 (automotive catalysts)와 같이 고온 응용 분야에서 금 (Au) 나노입자를 안정화시키는 시도에 있어서 상당한 수의 연구가 수행되었다.

[0015] 멜로르 등 (Mellor et. al., Mellor J.R, Palazov A.N, Grigorova B.S, Greyling J.F, Reddy K, Letsoalo M.P, Marsh J.H, (2002) Catal. Today 72:145)에 따르면 지르코니아계 세리아, 지르코니아 및 타이타니아의 혼합물에 담지된 코발트 산화물 입자 상의 금 (Au)을 포함하는 촉매가 500 °C에서 157 시간 동안 남아 있을 수 있었다. 그러나, 활성 및 담지체 표면적에서 큰 손실이 보고되었다.

[0016] Seker 및 Gulari의 밝혀낸 연구에서, Au-Al₂O₃ 촉매는 공기 중 600 °C에서 24 시간 동안 전처리를 거쳐 150 °C

내지 500 °C의 여러 사이클에서 존속할 수 있었다. 이후 촉매는 500 °C에서 12 시간 동안 유지되었으며, NO 전환에 대한 높은 활성을 보였다. 그러나, NO 전환은 CO 산화 반응에 비해 금 (Au) 입자 크기 변화에 덜 민감하였는데, 이는 NO 전환의 경우 촉매의 활성이 그대로 유지되는 반면 CO 산화 반응에서는 촉매의 비활성화를 겪을 수 있음을 암시한다. 상기 촉매의 CO 산화 능력에 대해서는 어떠한 정보도 제공되어 있지 않다. 전술한 Mellor 촉매와 매우 유사하게, 상기 촉매의 노출 온도는 노출 기간을 고려할 때 현저히 높지 않았다.

[0017] EP 1 043 059 (Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha)에는 $Au_2Sr_5O_8$ 형태의 금 산화물의 촉매 (complex)을 포함하는 촉매가 기재되어 있다. 이 촉매에서 금 (Au)은 완전히 이온성이고 산화물 격자 (lattice)에 갇혀 있다. Toyota 촉매는 800 °C에서 5 시간 동안 시험되었는데, 일반적인 배기 가스 흐름에서 발견되는 C_3H_6 전환 능력이 약간 감소되었을 뿐이었다. CO 산화 효율에 대한 데이터는 제시되어 있지 않다.

[0018] 나노골드 촉매를 개발하는 가장 중요한 이유 중 하나는, 금 (Au) 입자가 충분히 작게 유지된다면, 상온에서의 반응을 촉진시킬 수 있기 때문이다. Toyota 특허는 신선한 촉매 (fresh catalyst)에 대하여 345 °C에서 T_{50} 전환을 청구하고 있다. 이 상대적으로 높은 T_{50} 값은 나노골드의 사용을 다소 무용하게 할 수 있는데, 표준 PGM 기반 자가촉매 역시 이 온도에서 활성을 나타내기 때문이다. 따라서, 이 촉매는 저온에서 라이트 오프 단계를 처리하지 않는다.

[0019] 자가촉매는 일반적으로 PGM 혼합물을 사용하여 제조된다. 따라서, 예를 들어, 표준 유형의 자가촉매는 CeO_2 와 함께 코디어라이트 (corderite)에 담지된 Pt-Pd의 혼합물이 될 것이다. 이 유형의 촉매는 매우 효과적으로 작용하는 것으로 드러났으나, 저온에서 라이트 오프 문제를 수반한다.

[0020] US 7,709,407에는 팔라듐-금 (palladium-gold) 금속 입자를 포함하는 담지된 촉매의 제조 방법이 기재되어 있다. 금 (Au)을 첨가하는 것이 라이트 오프 온도를 감소시키기 위해 청구되었으며, 따라서 이 촉매는 매우 낮은 온도에서부터 반응을 촉매할 수 있다. 그러나, 촉매가 현저히 높은 온도에 도달하면, 제올라이트 (zeolites)에 담지된 금 (Au)이 고온에서 불안정한 화합물 (combination)인 것으로 밝혀짐에 따라 금 (Au) 나노입자의 안정성에 필연적으로 의문을 불러일으킨다. 고온에서 노출된 후 이 촉매의 내구성에 대한 정보는 제공되지 않았다. 그러나, 이 촉매는 가솔린 엔진에 비해 배기 가스 온도가 비교적 낮은 디젤 내부 연소 엔진을 위하여 고안되었다.

[0021] 자가촉매에서와 같이, 금 (Au) 촉매가 400 °C 이상의 온도에 적용되어 사용될 경우, 금 (Au) 나노입자의 열적 안정성뿐만 아니라 담지체의 안정성도 장기간의 활성에 매우 중요하다. 유럽 주행 사이클 (European driving cycle)에서는 평균 온도가 80 내지 450 °C이나, 도시 외곽 지역 (extra urban part)에서는 200 내지 450 °C의 평균 온도가 예측될 수 있다고 보고되었다. 일부 금 (Au) 촉매는 이러한 온도에 대처할 수 있으나, 특정 시간에 사이클 온도 중 500 °C 이상의 온도에 쉽게 도달하여 현재의 금 (Au) 기반 촉매가 작동할 수 없는 온도 영역에 진입할 수 있다. 또한, 이러한 온도에 장기간에 걸쳐 반복적으로 노출되는 것은 금 (Au)을 필연적으로 비활성화 시킬 것이다.

[0022] 따라서, 열적 안정성 및 내구성 모두를 만족시킬 수 있는 촉매에 대한 필요성이 있고, 이는 상온 이하부터 550 °C 이상의 온도에서 장시간 동안 수행되는 반응의 유력한 촉매로 간주된다.

[0023] 더욱이, 열적 안정성 및 내구성 모두를 만족시킬 수 있는 금 (Au) 촉매에 대한 필요성이 더 있고, 이는 상온 이하부터 550 °C 이상의 온도에서 장시간 동안 수행되는 반응의 유력한 촉매로 간주된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0024] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 중심부로부터 방사상으로 (radially) 확장하는 루타일 나노로드(들) (nanorods)를 포함하는 티타늄 디옥사이드 입자가 제공되며, 각 나노로드는 인접한 나노로드들로부터 이격된 (spaced) 자유단 (free end)을 가지고, 상기 입자는 상기 나노로드(들)의 자유단 또는 그 근처에 증착된 금속 나노입자들을 포함하며, 상기 입자는 550 °C 이상의 온도에 노출된 후 반응을 촉매하는 데 적합하다.

- [0025] 일 구체예에 있어서, 상기 촉매 입자는 약 50 m^2/g 내지 약 125 m^2/g 의 BET 표면적을 갖는다.
- [0026] 바람직하게는, 상기 촉매 입자는 약 75 m^2/g 내지 약 115 m^2/g 의 BET 표면적을 갖는다.
- [0027] 가장 바람직하게는, 상기 촉매 입자는 약 100 m^2/g 의 BET 표면적을 갖는다.
- [0028] 상기 촉매 반응은 CO의 산화, 탄화수소의 산화, NO_x 의 환원, 수성 가스 전화 반응 (water-gas-shift reaction), H_2 및 O_2 로부터 H_2O_2 생성, 수소 기체로부터 CO의 제거, 알켄의 에폭시화 (epoxidation), 염화수소의 산화분해 (oxidative destruction), 및/또는 CH_4 의 산화를 포함하는 목록으로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [0029] 바람직한 구체예에 있어서, 상기 촉매 반응은 CO의 산화이다.
- [0030] 상기 촉매 입자는 실질적으로 구형의 민들레 모양 배열 (spherical dandelion shaped configuration)을 지니는 것일 수 있다.
- [0031] 바람직하게는, 상기 나노로드(들)은 실질적으로 동일한 길이이다.
- [0032] 상기 나노로드(들)는 실질적으로 순수 루타일 상 (phase pure rutile)으로 구성될 수 있다.
- [0033] 상기 금속 나노입자(들)는 금, 코발트, 니켈, 구리, 철, 아연, 은, 백금, 팔라듐 (palladium), 루테늄 (ruthenium), 로듐 (rhodium), 오스뮴 (osmium), 이리듐 (iridium), 몰리브데넘 (molybdenum) 및/또는 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속(들)의 금속 나노입자(들)일 수 있다.
- [0034] 바람직하게는, 상기 금속 나노입자(들)은 금, 백금, 팔라듐, 루테늄, 로듐, 오스뮴, 이리듐 및/또는 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속(들)의 금속 나노입자(들)이다.
- [0035] 가장 바람직하게는, 상기 금속 나노입자(들)는 금 나노입자(들)이다.
- [0036] 상기 금속 나노입자(들)는 상기 입자의 중량 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 담지량으로 존재할 수 있다.
- [0037] 바람직하게는, 상기 금속 나노입자(들)는 상기 입자의 중량 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%의 담지량으로 존재한다.
- [0038] 가장 바람직하게는, 상기 금속 나노입자(들)는 상기 입자의 중량 기준으로 약 1 중량%의 담지량으로 존재한다.
- [0039] 상기 촉매 입자는 바람직하게는 약 450 °C 내지 약 800 °C의 온도에서 적어도 24 시간 동안 가열 후, 비가열 촉매 입자의 CO 산화 전환율에 비해 약 50 °C에서 50% 이상의 CO 산화 전환율을 갖는다.
- [0040] 더 바람직하게는, 상기 촉매 입자는 약 550 °C에서 적어도 120 시간 동안 가열 후, 비가열 촉매 입자의 CO 산화 전환율에 비해 약 50 °C에서 약 65% 이상의 CO 산화 전환율을 갖는다.
- [0041] 가장 바람직하게는, 상기 촉매 입자는 약 800 °C에서 적어도 200 시간 동안 가열 후, 비가열 촉매 입자의 CO 산화 전환율에 비해 약 50 °C에서 약 75%의 CO 산화 전환율을 갖는다.
- [0042] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 본 발명의 제1 측면에 따른 복수의 촉매 입자들을 포함하는 촉매 조성물이 제공된다.
- [0043] 상기 조성물에 있어서 상기 촉매 입자(들)는 담지체 (support)에 고정될 수 있다.
- [0044] 일 구체예에 있어서, 상기 조성물의 상기 촉매 입자(들)는 용액 내 또는 혼탁액 내에 있을 수 있다.
- [0045] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 본 발명의 제1 측면에 따른 촉매 입자 또는 본 발명의 제2 측면에 따른 촉매 조성물의 반응을 촉매시키기 위한 용도가 제공되며, 상기 촉매 입자는 사전에 550 °C 이상의 온도에 노출된 것이다.
- [0046] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 본 발명의 제1 측면에 따른 촉매 입자 또는 본 발명의 제2 측면에 따른 촉매 조성물에 반응물 또는 반응물들을 노출시키는 단계를 포함하고, 상기 촉매 입자는 사전에 550 °C 이상의 온도에 노출된 것인 촉매 반응 방법이 제공된다.
- [0047] 본 발명은 하기의 도면 및 실시예와 함께 보다 상세하게 기술될 것이며, 본 발명의 범위는 이에 한정되지 않는

다.

도면의 간단한 설명

[0048]

도 1은 TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자에 담지된 Aurolite 촉매 및 금 (Au)의 인시츄 (in-situ) PXRD (powder X-ray diffraction) 수집 데이터의 시간-온도 프로필 (profile)을 Aurolite 촉매 및 TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자에 담지된 금 (Au)의 인시츄 (in-situ) PXRD (powder X-ray diffraction) 수집 데이터의 시간-온도 프로필 (profile)을 나타낸 것이다.

도 2 및 3은 순수 TiO_2 루타일 나노로드 담지체의 인시츄 PXRD 수집 데이터를 나타낸 것이다.

도 4는 온도에 대한 (011) 및 (110) 배향의 순수 TiO_2 루타일 나노로드 담지체 결정 (crystallite) 크기의 리트벨트 구조검증법 (Rietveld refinement)에 따른 결과 그래프를 나타낸 것이다.

도 5 및 6은 TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자 상의 5% 금 (Au)에 대한 인시츄 PXRD 데이터를 나타낸 것이다.

도 7은 TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자 상의 5% 금 (Au)에 대한 리트벨트 구조검증법에 따른 결과 그래프를 나타낸 것이다.

도 8은 TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자 상의 8% 금 (Au)에 대한 인시츄 PXRD 데이터를 나타낸 것이다.

도 9는 인시츄 수집 데이터로부터 얻은 540 °C에서 수집된 회절 패턴의 리트벨트 구조검증법에 따른 예시를 나타낸 것이다.

도 10은 200 시간 이상 동안 450 °C를 초과하는 온도에 노출시킨 후에 촉매 입자의 인시츄 수집 데이터로부터 540 °C에서 수집된 회절 패턴의 리트벨트 구조검증법에 따른 예시를 나타낸 것이다.

도 11은 TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자 상의 8% 금 (Au)에 대한 인시츄 PXRD 데이터를 나타낸 것으로, 금 (Au) 회절 피크 (peak)들의 세기 증가를 보여준다.

도 12는 TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자 상의 8% 금 (Au)에 대한 (110) 및 (011) 방향에서의 결정 (crystallite) 크기를 나타낸 것이다.

도 13은 TiO_2 루타일 나노로드의 (011) 방향에서 TiO_2 순수 루타일 나노로드 담지체, TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자의 5% 금 (Au) 및 8% 금 (Au)의 비교를 나타낸 것이다.

도 14는 TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자 상의 8% 금 (Au)에 대한 38.2° 및 44.4° 2θ 에서의 금 (Au) 피크들의 확대도를 나타낸 것이다.

도 15는 온도에 대한 금 (Au) TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자 크기의 리트벨트 구조검증법에 따른 결과를 나타낸 것이다.

도 16은 금 (Au) TiO_2 루타일 나노로드 촉매와 상업적으로 이용가능한 Aurolite 촉매를 비교한 리트벨트 구조검증법에 따른 결과를 나타낸 것이다.

도 17은 TiO_2 루타일 나노로드의 이방성 (anisotropic) 성장을 보여주는 전자 회절 이미지 (electron diffraction images)를 나타낸 것이다.

도 18은 5% 금 (Au) TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자의 TEM (transmission electron microscope) 이미지를 나타낸 것이다.

도 19는 550 °C에서 24 시간 동안 노출된 후의 TiO_2 루타일 나노로드 촉매의 STEM (scanning transmission electron microscopy) 이미지를 나타낸 것이다.

도 20은 450 °C에서 24 시간 동안 가열한 후의 촉매 상의 금 (Au) 나노입자들의 HR-TEM (high resolution transmission electron microscopy) 이미지를 나타낸 것이다.

도 21은 450 °C에서 24 시간 동안 가열한 후의 촉매 상의 금 (Au) 나노입자 1개의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 22는 5% 금 (Au) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 상에서 금 (Au) 나노입자들의 HR-TEM 이미지를 나타내며, 450 °C에서 24 시간 동안 가열한 후, 다수의 금 (Au) 나노입자들이 나노로드들의 말단 상에 고립되었음을 (isolated) 보여준다.

도 23은 인시츄 PXRD 시험 수집 데이터에서 810 °C에서 가열된 8% 금 (Au) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자들을 나타낸 것이다.

도 24는 금 (Au) 및 백금 (Pt) 나노입자들이 모두 존재하는 것을 보여주는 1% Au-0.2% Pt TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자들의 EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)를 나타낸 것이다.

도 25는 다양한 촉매들의 CO 산화 시험에 대한 실험 데이터 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049]

본 발명은 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체 및 상기 담지체 상에 증착된 금속 나노입자를 포함하는 촉매 입자를 제공한다.

[0050]

나노로드(들) 각각은 인접한 나노로드로부터 이격된 하나의 자유단 (free end)을 가지며, 상기 금속 나노입자(들)는 TiO₂ 루타일 나노로드들의 자유단(들) 또는 그 근처에 분포된다.

[0051]

TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체는 실질적으로 구형의 민들레 모양 배열 (spherical dandelion shaped configuration)을 갖는다.

[0052]

본 명세서 내에 사용되는 용어 "촉매하다(catalyse)"는 반응 속도를 증가시키는 촉매의 사용을 의미한다.

[0053]

본 명세서 내에 사용되는 용어 "루타일 (rutile)"은 티타늄 디옥사이드의 다형체 (polymorph)를 의미하고, 용어 "순수 루타일 상 (phase pure rutile)"은 오직 루타일 다형체만 존재하고 다른 티나니아 (titania) 다형체는 존재하지 않는 것을 의미한다.

[0054]

본 명세서 내에 사용되는 용어 "민들레 모양 (dandelion shaped)" 또는 "민들레 구조 (dandelion structure)"는 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체의 중심부로부터 방사상으로 (radially) 확장되어 실질적으로 유사한 길이의 나노로드들을 갖는 나노로드 배열 구조 (configuration)를 의미한다. 이 배열 구조에서, 상기 담지체 구조체의 나노로드들 각각은 촉매 입자의 중심부에 또는 이를 향하여 구조체의 인접한 나노로드들과 떨어져 간격이 있는 나머지 말단을 가지며, 이를 하나의 말단 및 자유단이라고 일컫는다.

[0055]

용어 "나노로드 (nanorod)"는 길고 (elongate), 단면이 원통형 (cylindrical), 직사각형 (rectangular), 또는 사각형 (square)의 형태를 갖는 구조 (morphology)를 지칭한다. 용어 "나노와이어 (nanowire)"는 단지 나노로드보다 길이가 길 뿐이며, 나노로드의 구조와 실질적으로 유사한 구조를 나타내는 것으로 사용된다. 본 명세서에 있어서, 용어 "나노로드"는 용어 "나노와이어"를 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[0056]

TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체 및 촉매 입자의 합성

[0057]

TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체를 열수 반응 (hydrothermal reaction)을 통하여 합성하였다. 0 °C에서 동근 바닥 플라스크에 담긴 160 mL의 탈이온수 (deionized water)에 TiCl₄ 12.0 mL를 천천히 첨가하였다. 상기 용액을 환류 (reflux) 하에서 빠르게 교반시키면서 180 °C에서 24 시간 동안 가열하였다.

[0058]

이 반응으로 흰색 침전물 형태의 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체를 얻었다. 상기 흰색 침전물을 원심 분리하고, 탈이온수로 세척하여 과량의 염소 이온을 모두 제거하였다. TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체를 포함하는 용액을 용액의 pH가 7에 도달할 때까지 반복하여 세척하였다.

[0059]

이후, 세척된 흰색 침전물을 가열 오븐에 넣고 110 °C에서 밤새 건조시켜, 건조된 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체를 얻었다.

[0060]

금속 나노입자를 담지체 구조체 안에 담지시키기 위하여 250 mL 삼각 플라스크 (conical flask)를 온도 조절 가

열 교반기 (temperature controlled heater stirrer)에 놓고 100 mL의 탈이온수를 삼각 플라스크에 첨가하였다. 전술한 건조 단계로부터 생성된 1.0 g의 생성물을 탈이온수에 첨가하였다. 금속 나노입자의 공급원으로, HAuCl₄·3H₂O와 0.85 M의 요소 (urea)를 용액에 첨가하였다. 금 (Au)의 이론상 담지량은 제조된 촉매 시료에 따라 1% 내지 8%로 계산되었다.

[0061] 또 다른 구체예에서, Au-Pt 금속 나노입자가 담지된 촉매 입자들을 제조할 때에는, H₂PtCl₆·xH₂O의 양을 다양하게 변화시켜 용액에 첨가하였다.

[0062] 스터리 바(stirrer bar)를 삼각 플라스크에 넣은 다음 플라스크를 밀봉하고 암실 흡후드 (dark fumehood) 내에서 반응을 진행시켜 합성되는 동안 빛이 전혀 들어갈 수 없게 하였다. 상기 용액을 75 °C 내지 80 °C로 가열하여, 요소가 완전히 가수분해되도록 하였다. 반응은 24 시간 이상 동안 진행되었다. 반응이 완결된 다음, 촉매 입자들을 포함한 용액을 뜨거운 탈이온수로 세척하고, 원심분리하였다. 이 공정을 pH가 중성에 도달될 때까지 반복하였다. 마지막으로, 촉매 입자들을 110 °C에서 건조 오븐에 밤새 두어, 잔류하는 물 (residual water)을 제거하였다.

[0063] 환원 반응은 촉매 시험 장치 (catalytic testing unit)에서 CO 산화 반응을 위해, 또는 특성 분석을 위해 오직 촉매를 사용하기 전에만 수행하였다. 금 (Au)이 5% 및 8%로 담지된 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체를 TEM (transmission electron microscope) 연구뿐만 아니라 인시추 (in-situ) PXRD (powder X-ray diffraction) 특성 분석을 위하여 제조하였다.

[0064] 촉매 연구를 위하여, 금 (Au)이 1%로 담지된 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체 및 금 (Au) 1%-백금 (Pt) x%로 담지된 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체를 세 벌 제조하였으며, 여기서 x는 0.1 또는 0.2이다.

TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체 및 촉매 입자의 특성 분석

[0066] BET (Brunauer-Emmett-Teller) 기술을 사용하여, 제조된 담지체 구조체 및 촉매 입자의 표면적을 연구하였다. 사용된 방법은 ASTM (American Society for Testing and Materials) D3663-78: 촉매 표면적용 표준 시험법, 및 ASTM D3908-5080: 담지된 백금 및 알루미나 (Alumina) 촉매의 수소 화학흡착 (Chemisorption)용 표준 시험법에 근거한다.

[0067] 자료 수집을 위한 BET 설정은 하기와 같다: N₂ 흡착-탈착 시험을 Micrometrics TriStar 표면적 및 기공을 분석기를 사용하여 -193 °C에서 수행하였다. 상기 시험에 앞서, 200 °C에서 6 시간 동안 시료의 가스를 방출시켰다. BET 표면적은 상대 압력이 0.05 내지 0.30인 범위에서 얻어졌다. 총 기공 부피는 0.99의 상대 압력에서 흡착된 N₂ 중기의 양으로부터 계산하였다.

[0068] 리트벨트 구조검증법 (Rietveld refinement)은 "The Rietveld Method by R.A. Young" (Oxford Press, 1969.)에 기술되어 있다.

[0069] 전자 회절, TEM 및 TEM 단층 X선 촬영 (tomography)을 사용하여, 전술한 합성법이 민들레 모양의 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체를 생성함을 확인하였으며, 각 나노로드는 실질적으로 유사한 길이이고 루타일 나노로드 담지체 구조체의 중심부로부터 방사상으로 확장된다.

[0070] 생성된 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 시료로부터 표면적 자료를 수집하였다. BET 결과는 배치 (batch)들 간에 일관성이 있고, 생성된 담지체의 다섯 배치들 간에 표준 편차는 15% 이하였다. 전술한 합성법은 평균적으로 하기의 특성들을 갖는 담지체를 생성하였다.

[0071] 표면적: P/P₀ = 0.09854에서의 일점 표면적 (Single point surface area): 95.35 m²/g ± 11.05 m²/g.

[0072] BET 표면적: 101.90 m²/g ± 13.15 m²/g.

[0073] 표면적 측정에서 시료 내의 표준 편차는 평균 표면적에 대해 모든 시료에 걸쳐 나타난 변량 (variation)을 포함한다. 이것은 시료의 변량이 통계적으로 유의미하지 않으며 수용 가능하다는 것을 의미한다.

[0074] 기공 부피: P/P₀ = 0.98641에서의 직경이 144.4069 nm 이하인 기공들의 일점 흡착 총 기공 부피 (Single point

adsorption total pore volume): 0.08658 m³/g.

[0075] 기공 크기: 흡착 평균 기공 너비 (Adsorption average pore width, BET에 의한 4V/A): 3.398 nm.

[0076] BJH 흡착 평균 직경 (Adsorption average pore diameter, 4V/A): 4.127 nm.

[0077] BJH 탈착 평균 직경 (Desorption average pore diameter, 4V/A): 4.184 nm.

[0078] 인시츄 회절 (In-situ diffraction) 연구는 담지되지 않은 루타일 나노로드 담지체 구조체뿐만 아니라 다양한 금 (Au) 금속 나노입자가 담지된 담지체 구조체에서도 수행되었다.

[0079] 가열로 (furnace)에서 여러 온도에서 가열된 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체에 대한 PXRD 특성 분석에 따른 초기 시험은 루타일 나노로드 담지체가 매우 안정된 구조임을 보여주었다. 담지체 및 담지체를 사용해 제조한 촉매 입자를 완전히 시험하기 위해, 데이터 수집을 매우 오랫동안 해야 했다. 이것은 고온에서 촉매 입자에 완전히 변형 (stress)을 가하는 데 필요했다.

[0080] 인시츄 (in-situ) PXRD (powder X-ray diffraction) 수집 데이터의 시간-온도 프로필 (profile)은 도 1에 나타내었다. 도 1은 또한 상업적으로 이용가능한 Aurolite 촉매와 금 (Au)을 담지한 각 TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자의 시간 수집 데이터를 비교한다. 금 (Au)을 담지한 TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자의 데이터 수집은 상당히 긴 시간 동안 수행되었다. 시간-온도 프로필은 데이터 수집의 90% 이상이 450 °C 이상의 온도에서 이루어지도록 선택되었다. 금 (Au)이 담지된 루타일 나노로드 촉매 입자 시료로부터 수집된 이러한 프로필은 촉매가 거의 200 시간 동안 450 °C를 초과하는 온도에 노출되었음을 의미한다. 450 °C 이상의 온도에서 루타일 나노로드 담지체 구조체를 사용하여 제조된 촉매 입자의 데이터 수집은 Aurolite 촉매의 데이터 수집 시간에 비해 5배 더 길었다. 순수 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 구조체 자체뿐만 아니라 모든 TiO₂ 루타일 나노로드 촉매들에 대하여도 동일한 데이터 수집 시간이 사용되었다.

[0081] 순수 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체의 인시츄 PXRD는 고온에서 구조체가 완전히 안정한 상 (phase)임을 보여주었고, 도 2 및 3에 보여지는 바와 같이, 합성된 생성물의 100%가 열역학적으로 안정한 나노 루타일이었다. 그러나, 고온에서 구조체의 성장 면에서, 로드 구조체의 길이 증가 및 결정 크기의 일반적 증가가 주목되었다.

[0082] 단지 작은 비율의 금 (Au) 나노입자가 루타일 나노로드 담지체에 첨가되었을 때, 온도의 관점에서 담지체 입자 크기의 성장 감소는 극적이었다.

[0083] X-선 회절을 사용하여, 합성된 생성물이 담지체의 나노 특성 관점에서 필요한 담지체를 제조하는지 조사할 때 2 가지 결정인자가 있었다.

[0084] (110) 및 (011) 회절 피크들의 조사는 루타일 나노로드 담지체의 이방성 (anisotropic)을 보여줌으로써, 담지체의 구조(morphology)에 대한 정보를 제공하였다. 이것은 도 4에 보여지듯이 나노로드 유형 구조체를 가리킨다.

[0085] 또한, 회절 피크의 넓고 다소 낮은 세기는 이방성 나노로드들이 바람직한 나노스케일 범위에 있음을 나타내며, 이것은 높은 표면적을 갖는 나노 담지체 구조체의 BET 및 TEM의 결과로 확인되었다. 이 두 가지 특징 모두 정량적으로 도 4와 도 3에 나와 있다.

[0086] 도 4에 보여지는 바와 같이, 인시츄 (in-situ) PXRD 데이터에 적용된 리트벨트 (Rietveld) 분석법으로부터의 2 개의 *hk*₁ 값들의 크기 차이는 (110) 방향을 따라 이방성 성장을 함을 보여주었다. 초기에 루타일 나노로드 담지체 결정 크기는 상대적으로 작았다; 그러나, 온도가 상승함에 따라 나노 구조체의 성장을 관찰할 수 있었다. 가장 급격한 성장은 500 °C 이상에서 나타났다.

[0087] TEM 및 인시츄 PXRD를 사용하여 보여지는 바와 같이, 인시츄 PXRD에서 관찰된 성장은 주로 나노로드의 성장 (propagation)과 분출 (extrusion) 때문이었다. 따라서, 온도가 상승함에 따라, 나노로드는 외부로 분출하였다.

[0088] 5% 금 (Au)이 담지된 TiO₂ 루타일 나노로드 구조체의 인시츄 PXRD 연구에서, 순수 TiO₂ 루타일 나노로드 구조체와 비교할 때 가장 직접적인 결과는 루타일 나노로드 담지체로부터 유래하는 회절 피크의 세기가 고온에서 감소하는 것이었다 (도 5 및 6). 도 7에서 볼 수 있듯이, 리트벨트 구조검증법 (Rietveld refinement)은 5% 금 (Au)이 루타일 나노로드 담지체의 나노 입자 형태로 존재할 때, 인시츄 데이터 수집 후 순수 담지체에 비해, 나노로드의 크기가 크게 감소하는 것을 정량적으로 확인했다.

- [0089] 따라서, 초기 결론은 금 (Au) 금속 나노입자가 일종의 캡핑제 (capping agent)로 작용하고 루타일 나노로드의 성장을 저해한다는 것이었다. 이 효과는 비상온 (non-ambient temperature)에서 담지체의 안정도를 증가시켰다. 또한, 이 효과는 TiO_2 루타일 나노로드 구조체가 높은 표면적을 유지할 수 있게 한다.
- [0090] 회절 결과는 처음으로 구조체가 민들레 모양임을 나타냈는데, 전자 현미경 연구가 이후 단계에서만 수행되었기 때문이다. 이것은 특정 면을 따라 우선적인 성장을 나타내는 피크들의 이방성으로부터 추론되었다. 순수 TiO_2 루타일 나노로드 담지체와 비교하여, 1% 금 (Au)으로 담지된 구조체의 결정 크기는 순수 담지체의 절반 이하였다. 단지 3.91% 금 (Au) (리트벨트 분석법에서의 실제 담지량 값)의 첨가는 루타일 나노로드 구조체의 성장을 훨씬 더 저해하는 것으로 나타났다.
- [0091] 본 발명자들의 이러한 발견은 금 (Au) 금속 나노입자가 TiO_2 루타일 나노로드 담지체를 안정화시키는 역할을 하기 때문에 매우 중요하였다. 이것은 P25, 상업적 아나타아제 및 나노 아나타아제와 같은 다른 담지체들과 완전히 반대되는 효과였다. 이 담지체들은 금 (Au) 또는 백금 (Pt)의 존재에 의해 상 전환율이 증가한다는 점에서 금 (Au) 또는 백금 (Pt)의 첨가에 의해 불리한 영향을 받았다.
- [0092] 5% 금 (Au)이 담지되도록 제조된 촉매 입자의 결과에 따라, TiO_2 루타일 나노로드 담지체 구조체에 8% 금 (Au)이 함께 담지된 촉매 입자가 제조되었다. 증가된 금 (Au) 담지량은 저온 내지 중온의 온도에서 리트벨트 구조검증법으로부터 보다 정확한 결정 크기를 판별할 수 있게 하였다. 인시츄 회절 연구가 5% 금 (Au) 루타일 나노로드 촉매 입자 시료에 대해 수행되었을 때, 초고온에서도 금 (Au) 금속 나노입자의 현저한 안정성으로 인해 금 (Au)의 회절 피크는 상대적으로 작았으며, 회절 패턴의 바탕 (background)에서는 거의 소실되었다. 이것은 낮은 금 (Au) 담지량 (3.91%)과 비교적 작은 결정 크기 때문이었다. 금 (Au) 나노입자의 결정 크기를 정량적으로 판별할 필요성은 매우 중요하게 여겨졌으며, 이 정보를 얻는 최선의 방법은 금 (Au)의 담지 비율을 증가시키는 것 이었다.
- [0093] 금 (Au) 금속 나노입자의 담지량이 클수록, 도 8 및 11에서 볼 수 있듯이 여분의 금 (Au) 나노입자가 구조체의 성장 메커니즘에 미치는 영향이 드러났다.
- [0094] 리트벨트 구조검증법은 도 8 내지 10에서와 같이, 6.45%의 금 (Au) 담지량을 제공하였다. 7% 이하의 금 (Au) 담지량에서는 합성 중 표면에 모든 금 (Au)이 증착되는 것이 아님이 예측되었다.
- [0095] 또한, X선 회절은 결정체인 금 (Au)만을 검출한다. 그러나, 이 값은 금 (Au)을 증착하는 데 이용할 수 있는 다른 모든 방법들에 비해 높았다. 금속 담지량이 높으면 금속 비용이 높아지므로 활성 촉매에 있어서 바람직하지 않다. 또한, 종래 촉매들의 경우, 표면의 과다한 담지는 나노입자의 소결 효과를 증진시킨다. 리트벨트 구조검증법은 작은 금 (Au) 결정 크기를 보여주었으므로, 과다 담지의 영향은 TiO_2 루타일 나노로드 담지체 구조체에서는 관찰되지 않았다. BET 표면적 연구는 인시츄 데이터 수집 후에 $77.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 나타내었다.
- [0096] 고온에서 장시간 노출된 후에 이 표면적은 시험된 다른 모든 상업적 담지체보다 훨씬 더 컸다. 비교해 보면, 상업적으로 이용가능한 Aurolite 촉매의 표면적은 인시츄 데이터 수집 후 단지 $7.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0097] 인시츄 회절 연구 후, 상대적으로 짧은 시간 동안, 시험된 모든 상업적 티타니아 (titania) 담지체 및 촉매는 평균적으로 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 가졌다. TEM 연구는 고온에서 노출된 후의 TiO_2 루타일 나노로드 담지체 구조체의 안정성을 더욱 입증하였으며, 인시츄 데이터와 잘 대응되었다.
- [0098] 금 (Au) 금속 나노입자의 첨가는 고온에서 구조체 성장에 직접적인 효과를 나타냈다. TiO_2 루타일 나노로드 담지체 구조체가 이미 가장 안정한 타이타니아 다형체 (polymorph)에 고정되었기 때문에, 이러한 성장은 P25, 상업적인 아나타아제 및 나노 아나타아제의 경우와 같이 열역학적으로 상이 구동되지 않았다. 따라서, 성장 과정이 느려지거나 심지어 멈추는 것을 막을 수 있었고, 구조체를 제자리에 고정시킬 수 있었다.
- [0099] 가열 사이클 전파 후에 TiO_2 루타일 나노로드를 관찰한 결과 금속 나노입자가 로드의 말단 위에 증착되었음이 나타났다. 이것은 나노로드가 작은 직경 (통상적으로 약 5 내지 8 nm)을 가져서 로드의 말단이 높은 변형 (strain)을 받은 결과였다. 따라서, 변형된 환경이 금속 원자의 존재에 의해 보호된다면, 나노로드는 보다 안정해질 것이다.

- [0100] 또한, TiO_2 루타일 결정의 성장 방향이 로드의 축을 따르고 있으므로, 로드의 말단에 대한 접근 방지는 어떤 성장도 효과적으로 방지할 것이다. 450 °C를 초과하는 온도에 200 시간 동안 노출된 후에, TiO_2 루타일 나노로드 담지체는 담지된 금속 나노 입자가 표면에 안정하게 유지되기 위한 높은 표면적 ($77.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적)을 제공하기에 충분하도록 여전히 작은 상태를 유지했다.
- [0101] 더 높은 금 (Au) 담지량을 사용하여, 낮은 온도에서 금 (Au) 구조체를 관측했다. 도 14는 금 (Au)(I 또는 II)에서 금 (Au) (0)로의 금 (Au) 피크의 감소를 나타낸다. 또한, 금 (Au) 피크의 세기는 상온으로부터 810 °C로 온도가 상승함에 따라 경미하게 증가했다.
- [0102] 피크 모양 프로필은 또한 상기 온도 범위 전반에 걸쳐 일관되었다. 이것은 고온에서도 소결에 대한 금속 나노입자의 저항성뿐만 아니라 TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자 표면에서 금 (Au) 금속 나노입자의 안정성을 보여주었다.
- [0103] 도 15 및 16에서 나타낸 리트벨트 구조검증법 결과는 금 (Au) TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자가, 현저하게 긴 지속시간 동안 더 높은 온도에 노출된 후에도, 상업적으로 이용가능한 Aurolite 촉매에 비해 더 안정적이고 소결에 대한 내성이 있음을 보여준다. 입자의 열역학적 안정성 및 높은 표면적과 함께 구조 (morphology)는 고온에서도 열적으로 안정한 금 (Au) 나노입자에 기여하는 구조체를 만들었다.
- [0104] 도 17에서와 같이 나노로드의 배열 및 배향을 판별하고 인시츄 PXRD 결과를 확인하기 위해 전자 회절을 수행하였다.
- [0105] 인시츄 PXRD 결과는 나노로드 구조체의 이방성 성장에 관한 약간의 정보를 제공하였다. 나노로드의 배향은, 촉매 반응이 진행될 때 나노 구조체로 하여금 가스가 쉽게 통과하도록 하기 위한 바람직한 구조 (morphology)뿐만 아니라, 높은 표면적을 유지하기 위하여 중요하였다. 마지막으로, 본 구체예에 있어서, 나노로드의 민들레 모양 배향은 각 나노로드의 자유 말단이 인접한 나노로드들로부터 고립되어 구조체를 통과하는 금 (Au)의 전달을 완전히 억제함으로써, 금속 나노입자들을 다른 금속 나노입자로부터 고립시킨다.
- [0106] 도 18 내지 20을 참조하면, TEM 분석은 나노로드들이 나노로드 당 단지 몇 개의 금 (Au) 나노입자만을 갖는다는 것을 보여준다. 실제로, 도 21 및 22에 나타난 바와 같이, 어떤 나노로드들은 오직 하나의 금 (Au) 금속 나노입자만 담지되어 있다. 이것은 구조 (morphology)의 효과이며, 높은 표면적을 야기한다. 따라서, 이러한 경우 금 (Au) 금속 나노입자가 서로 완전히 고립되어 소결이 일어날 수 없었다.
- [0107] 도 19는 전자 회절 연구에서 판별된 바와 같이, 민들레 모양의 구조체에서 중심부로부터 확장하는 나노로드를 갖는 금 (Au) TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자의 구조 (morphology)를 보여준다.
- [0108] 5% 금 (Au) TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자를 5 개월 동안 숙성시켜 오랜 시간이 촉매의 금 (Au) 입자 크기에 부정적인 영향을 주는지를 판별하였다. 도 19 및 20에서 나타난 바와 같이, 촉매 입자는 암 (dark) 상태에 두고 대기 (atmospheric) 조건 하에서 5 개월 동안 보관하였으며, 550 °C에서 24 시간 동안 노출한 다음 TEM 분석을 실시하였다. 상기 도면들부터, 금 (Au) 나노입자의 크기가 여전히 상대적으로 작아 촉매의 안정성을 나타내므로, 전술한 숙성 공정은 촉매에 아무런 영향을 미치지 않음을 확인하였다.
- [0109] TEM 이미지들로부터, 금 (Au) 나노입자는 나노로드의 말단 상에, 또는 나노로드내부에 위치할 수 있는 것으로 나타났다. STEM (Scanning transmission electron microscopy) 및 3D 단층 X선 촬영 (tomography)을 사용하여 실제로 나노로드의 말단 상에 금 (Au) 나노입자가 있음을 확인하였다.
- [0110] 인시츄 PXRD 데이터로부터 밝혀진 바와 같이, 나노로드 구조체는 나노로드가 민들레 모양 구조체의 중심부로부터 외부로 분출되어, 온도가 상승함에 따라 성장하였다. 이러한 효과는 금 (Au)이 나노로드의 표면에 위치할 때에는 억제되었으나, 인시츄 PXRD 데이터에 관한 리트벨트 구조검증법에 따라 정량적으로 밝혀진 것처럼 여전히 작은 정도로 발생하였다. 그러나, 이러한 나노로드의 분출은 금 (Au) 나노입자가 나노로드에 의하여 더 외부로, 그리고 인접한 나노로드들로부터 더 멀리 이동되어 인접한 나노로드에 위치한 금 (Au) 나노입자로부터 더 멀어지게 하여, 촉매에 부정적인 효과를 주지 않았다.
- [0111] 이러한 나노로드에 의한 금 (Au) 나노입자의 상대적인 고립은 금 (Au) 나노입자 및 촉매 입자 전체의 안정성을 향상시켰다.
- [0112] TEM 이미지로부터 얻은 금 (Au) 나노입자 크기는 비교 가능한 온도까지 노출된 후의 인시츄 PXRD 결과와 일치하

였다. 도 23에 나타난 인시츄 회절 수집 데이터로부터의 촉매 입자와 같은 열 노출 후에, 금 (Au) 나노입자는 여전히 상대적으로 작았으며, 다수가 4 내지 5 nm의 크기 범위 내였다. 그러나, 정량적인 리트벨트 구조검증법에 의해 나타난 바와 같이, 도 23에서 볼 수 있듯이, 5 내지 9 nm의 범위 내에 다수의 더 큰 금 (Au) 나노입자가 있었다.

[0113] 둘 또는 그 이상의 금 (Au) 나노입자가 하나의 나노로드에 접촉될 확률은 금속 나노입자의 담지량이 증가할수록 커지므로, 큰 금속 나노입자들의 대부분은 높은 금 (Au) 담지량 (이 경우 8% 금 (Au))에 기인할 수 있다.

[0114] CO 산화 결과를 고려할 때, TEM 결과는 신선한 (fresh) 비가열 촉매 입자와 가열 처리된 촉매 입자의 촉매 활성 차이 간에 관찰된 것을 설명하였다. 신선한 촉매는 크기가 5 nm 이하인 금속 나노입자로만 구성되었다. 따라서, 신선한 촉매 입자의 활성은 모든 금 (Au) 금속 나노입자가 CO 전환에 관여하기 때문에 매우 높았다.

[0115] 이론의 범위에 얹매어 기대하지 않고, 810 °C만큼 높은 온도에서 촉매 입자를 열처리하면, 입자들 서로간 (하나 이상의 금속 나노입자가 하나의 나노로드에 증착된 곳)의 근접성으로 인해 비교적 적은 수의 금 (Au) 금속 나노입자가 소결되는 것으로 생각되었다. 또한, 이 소결은 인시츄 PXRD에서 볼 수 있듯이 나노로드의 크기가 표면적의 작은 손실에 상응하는 작은 양으로 성장함에 따라 담지체 구조체에서 일어나는 작은 변화 때문에 발생할 수 있다.

[0116] 다른 이유는 촉매 입자의 합성 동안 TiO₂ 루타일 나노로드 담지체 상에 금 (Au) 나노입자의 무작위 배치 때문일 수 있다. 금 (Au) 나노입자의 대부분이 담지체 구조체의 나노로드 말단에 증착된다는 것이 3D 단층 X선 촬영 (tomography)에 의해 드러났다. 따라서, 특히 금 (Au) 나노입자의 담지량이 높을 때 금 (Au) 나노입자 일부가 다른 입자와 매우 근접하여, 둘 또는 그 이상의 금 (Au) 나노입자들 간의 접촉 확률이 높아질 가능성이 있다. 그러나, 일단 이 초기 나노입자 재배치가 일어나면, 담지된 금속 나노입자뿐만 아니라 나노로드 담지체가 매우 안정하게 유지되고, 촉매 입자는 더이상의 불활성화 없이도 장시간 동안 상대적으로 고온에서 유지될 수 있었다.

[0117] 금 (Au) 금속 나노입자와 관련하여 백금 (Pt) 금속 나노입자의 위치를 판별하기 위하여, 전술한 방법에 따라 제조된 1% 금 (Au)-0.2% 백금 (Pt) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자 시료에서 EDS를 수행하였다. 그 결과는 결정적이지는 않았지만, 백금 (Pt) 나노입자가 나노로드 상에 있음을 보여주었다. 도 24로부터 금 (Au)과 백금 (Pt) 모두 존재함을 알 수 있었으나, 금 (Au)과 백금 (Pt)의 분자량이 매우 근접하기 때문에 금속 나노입자가 서로에 대해 어디에 위치하는지 명확히 말할 수 없었다.

촉매 반응 시험 및 촉매 반응 데이터

[0119] 다수의 촉매가 시험되었고, 시료들간 일관성을 시험하기 위하여 모든 시험은 세벌씩 (triplicate) 제조된 촉매 입자를 사용하여 3회 반복 (triplicate)하여 수행하였다.

[0120] 상기 시험은 특정 경우에 촉매 입자의 특성에 대해 더 많은 것을 밝혀주는 데이터를 생성하였다. 어떤 경우에 촉매 입자의 시험은 CO 전환이 금 (Au) 나노입자 입자 크기와 직접적으로 연관될 수 있기 때문에, 일종의 특성 분석 기술 역할을 하였다. 따라서, 전환에서의 변화는 비상온 (non-ambient) 조건에 노출되어 시료에 발생한 변화와 관련될 수 있다.

[0121] 모든 촉매 반응은 3회씩 수행하였으며, 그 결과를 평균하여 도 25를 얻었다.

[0122] 150 mg의 촉매가 각 경우마다 24000 ml.h⁻¹.g⁻¹의 기체공간속도 (gas hourly space velocity)로 사용되었다. 상기 기체는 He 내의 5% CO 및 He 내의 10% O₂의 조합이었다. 모든 데이터 수집에 앞서, 촉매는 충분히 환원되었다. 온도가 더 감소하면 열제어 오차가 증가하므로 50 °C의 최소 온도에서 분석을 수행하였다. 상업적으로 이용 가능한 Aurolite 촉매를 비교의 기준으로 사용하였다.

[0123] TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자의 촉매 반응 시험에 사용된 가스 조성물은 상업적으로 사용된 가스 조성물에 비해 CO 및 O₂에서 현저히 높았다. 1% CO - 2% O₂ 조성물이 업계에서 통상적으로 사용되지만, 5% CO - 10% O₂ 혼합물을 사용하였다. 이 조성물은 실험에 사용된 검출기 (detector)가 이들 조성물에서 더 정확한 결과를 제공하였으므로 선택되었다. 또한, 더 높은 CO 및 O₂ 농도는 촉매로 하여금 높은 유속과 높은 CO 농도 모두를 전환하기 위해 가능한 더 많은 활성 자리의 사용을 요구하기 때문에, 촉매는 더 변형될 (stress) 수 있다.

[0124] 3벌 세트의 Aurolite 촉매 반응은 촉매 시험 자체에서 겪은 것 이외의 고온에 노출되지 않은 상태로 처음 시험

되었다. 이 실험은 사용된 유속 및 반응 온도에 대해 매우 높은 활성을 나타냈다. 신선한 비가열 촉매는 다른 세트의 신선한 비가열 촉매들과 잘 비교되었으며, 신선한 비가열 촉매의 전환율은 모두 유사하였다. 그러나, 일단 3별의 Aurolite 촉매 세트를 550 °C에서 12 시간 동안 가열하면, CO 전환율이 현저하게 감소하였다. Aurolite 촉매가 완전히 비활성화되어 CO 전환율이 5% 이하였다. 전환율은 거의 완전히 금 (Au)과 독립적이었고, 주로 티타니아 담지체 때문이었다. Aurolite 촉매 세트의 이 현저한 비활성화는, 상대적으로 높은 온도에 적당히 노출된 후 장기간 동안 활성이 유지될 수 없으므로, 그 유형의 촉매가 자가촉매 (auto-catalysts)에 적용될 수 없는 이유를 입증하였다. 다른 별도의 시험에서, Aurolite 촉매를 450 °C에서 24 시간 동안 가열하고 시험하였다. 다시 촉매는 완전히 비활성화되어 금 (Au)의 활성 자리로부터 발생하는 CO 산화를 나타내지 않았다.

[0125] 1% 금 (Au) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매의 3별 세트는 신선한 비가열 Aurolite 촉매와 비교했을 때, 유사한 CO 전환 활성을 보여주었다. 이어서, TiO₂ 루타일 나노로드 촉매를 550 °C에서 120 시간 동안 가열하였다 (Aurolite 촉매에 적용된 가열 사이클보다 96 시간이 더 길었다). 이 가열 사이클 이후, CO 전환율은 50 °C에서 전환율에 있어서 비가열 촉매에 비해 평균적으로 약 25% 감소를 보였다. 150 °C에서 전환율 차이는 20% 이하였으나, 250 °C에서의 전환율 차이는 5% 이하였다. Aurolite 촉매의 완전한 비활성화와 비교할 때, CO 산화의 감소는 TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자의 경우 현저히 낮았다. 250 °C에서 가열된 Aurolite 촉매는 12%의 CO 전환율을 가졌다.

[0126] 금 (Au) / 금-백금 (Au-Pt) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매의 CO 전환율의 감소는 TEM 및 인시츄 회절 결과로부터 가장 잘 설명된다. TEM 이미지는 적은 수의 금 (Au) 나노입자가 촉매 입자가 노출된 온도와 노출 기간에 의존하는 크기 범위 내에서 나노입자를 형성하도록 소결하는 것을 보여주었다. 예를 들면, 810 °C에 노출된 금 (Au) TiO₂ 루타일 나노로드는 리트벨트 구조검증법으로부터 보여지는 것처럼 9 nm의 금 (Au) 입자 크기에 도달하였다. 이러한 큰 나노입자들이 많이 존재하는 반면, 상대적으로 작은 상태로 유지되고 CO 전환을 담당하는 금 (Au) 나노입자가 많이 있었다. 550 °C에서 120 시간 동안 가열된 시료에서, 50 °C에서 CO 전환율의 25% 손실은 소량의 금 (Au) 금속 나노입자의 소결 및 더 큰 나노입자의 형성에 의한 특정 활성 자리의 소실 때문이라고 할 수 있다.

[0127] 이러한 활성 자리의 소실은 매우 빠르게 일어난다. 1% 금 (Au) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자의 배치 (batch)로부터 하나의 시료를 550 °C에서 24 시간 동안 가열하고, 또 다른 시료는 120 시간 동안 가열했다. 50 °C에서 CO 산화를 시험했을 때, 이 시료들 사이의 유의한 활성 변화는 관찰되지 않았다. 두 경우 모두, 하나의 시료가 다른 시료보다 550 °C에서 96 시간 동안 더 오래 노출되었음에도 불구하고, 촉매는 신선한 비가열 TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자 시료에 비해 25%의 활성 손실을 보였다. 이 결과는 초기 활성 손실 효과가 일단 발생하면 금 (Au) 및 금-백금 (Au-Pt) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자가 무한히 안정될 수 있다는 것을 보여준다.

[0128] 1% 금 (Au)-0.1% 백금 (Pt) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 세트를 550 °C에서 120 시간 동안 가열하였다. 가열 사이클 후, 1% 금 (Au)-0.1% 백금 (Pt) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자는 1% 금 (Au) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매와 비교할 때 더 낮은 활성을 나타냈다. 담지된 백금 (Pt) 촉매의 경우, CO 전환은 150 °C를 초과하거나 더 높은 온도에서만 일어난다. 따라서, 초기 CO 전환 데이터가 수집되었던 낮은 온도에서 백금은 CO 전환에 가장 확실히 아무런 영향도 미치지 않을 것이다. 150 °C 이후, 전환은 175 °C에서 약간 증가하는 동향을 보였다.

[0129] 8% 금 (Au) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 (XRK 챔버로 수집된 인시츄 PXRD 수집 데이터에서)의 촉매 활성을 시험하였다. 일단 인시츄 회절 데이터 수집이 완료되면 시료 챔버가 회절장치 (diffractometer)로부터 제거되었다. 이전의 인시츄 수집 데이터에서의 시료는, 촉매 원자가 800 °C 이상의 온도를 견뎌낼 수 없을 거라고 부정확하게 추정되었기 때문에, CO 산화를 분석하지 못했다. 그러나, 최종 XRK 시료를 시험하기로 결정하였으며, 그 결과는 도 25에 나타내었다.

[0130] 550 °C에서 120 시간동안 노출된 다른 금 (Au) 및 금-백금 (Au-Pt) TiO₂ 루타일 나노로드 촉매 입자와 초기 활성 손실이 유사함에도 불구하고, 시험 결과는 촉매 입자가 여전히 활성이 있음을 보여주었다. 촉매 입자의 활성은 수많은 다른 형태의 나노입자를 관찰한 TEM 이미지에서 볼 수 있듯이 금 (Au) 나노입자의 재배치로부터 활성의 초기 손실이 빠르게 발생함을 보여주었다. 이러한 활성의 손실이 일단 발생하면, 촉매 입자는 장시간 동안 극한의 온도에 노출된 후에도 안정된 상태를 유지할 수 있었다. 촉매는 550 °C에서 120 시간 동안 노출된 1% 금

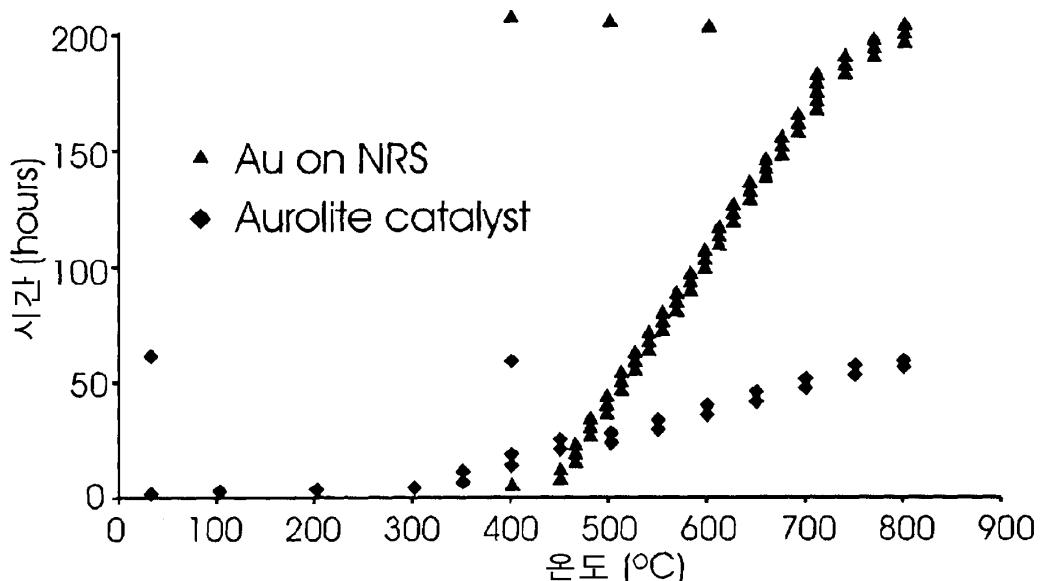
(Au) TiO_2 루타일 나노로드 촉매 입자에 의해 달성된 CO 전환을 실험 오차 내에서 반복할 수 있었다. CO 산화 결과는 인시추 회절의 결과, TEM 결과 및 리트벨트 구조 검증법에 의한 결과에 의해 강화된다.

[0131] CO 산화 반응은 본 발명에 따른 촉매 입자의 성능을 상업적으로 이용가능한 특정 촉매의 성능과 비교하기 위하여 본 발명자들에 의해 선택되었다. CO 산화 반응은 극도로 민감하다고 알려져 있으므로, 여러 측면에 있어서 촉매 성능의 좋은 지표가 된다.

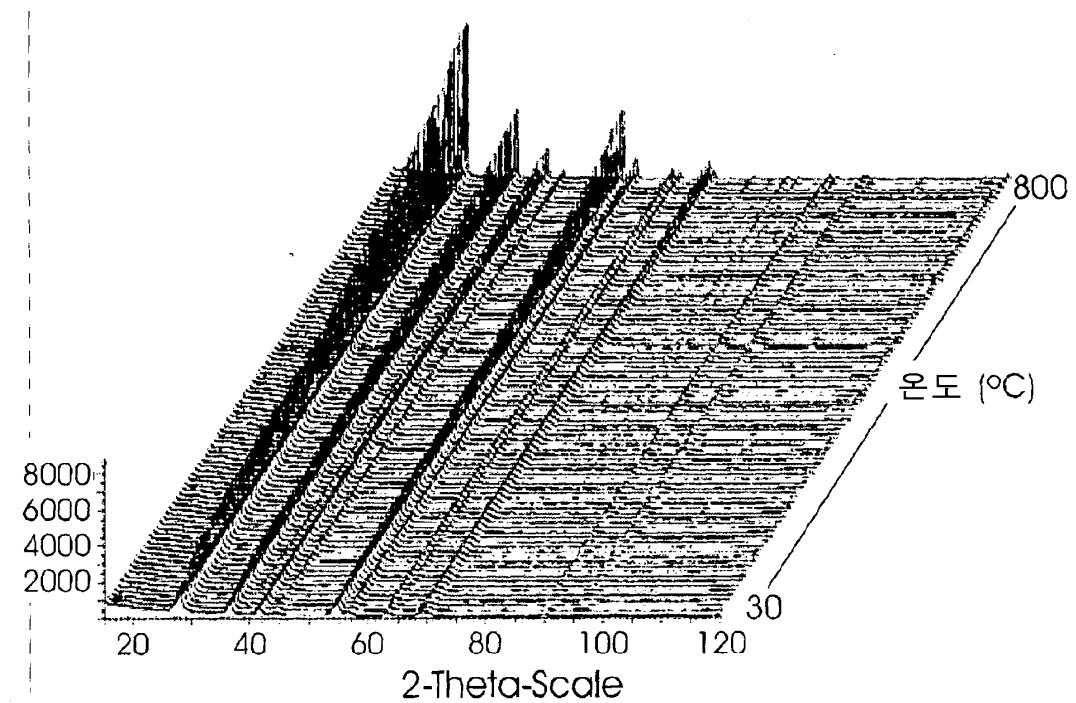
[0132] 그러나, 금 (Au) 나노촉매가 많은 다른 중요한 산업적 반응들에서 매우 높은 활성을 가진다고 알려져 있고, 이 반응들에 본 발명의 촉매가 또한 응용될 것이라는 것은 해당 분야의 숙련된 기술자에 의해 이해될 수 있다. 이러한 반응들과 용도의 일부는 탄화수소의 산화, NO_x 의 환원, 수성 가스 전화 반응, H_2 및 O_2 로부터 H_2O_2 생성, 수소 기체로부터 CO의 제거, 알켄의 에폭시화, 염화수소의 산화분해, CH_4 의 산화, 물의 광촉매 분해, 피셔 트롭슈 (Fischer Tropsch) 합성, 연료 전지의 반응, 제어된 카본 나노튜브의 합성, 및 염료 감응형 태양 전지를 위한 용도를 포함한다.

도면

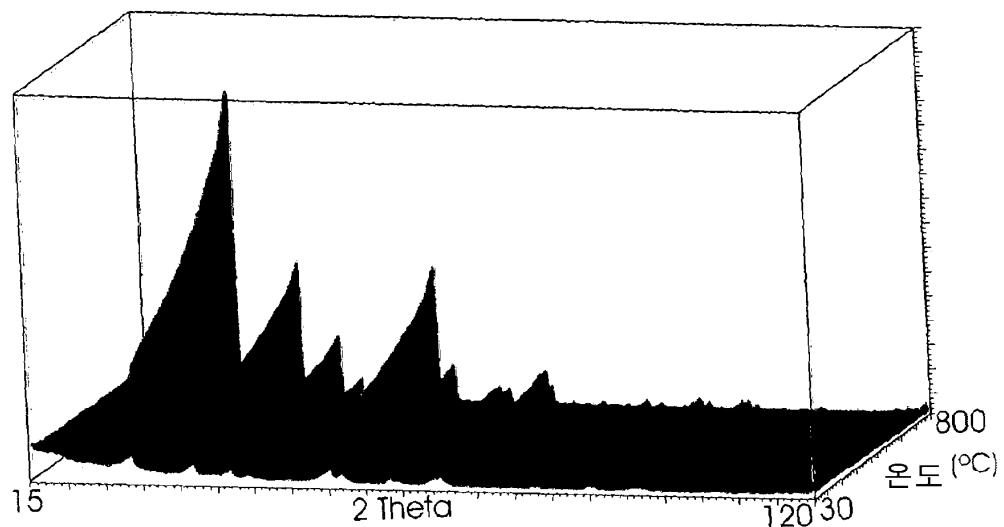
도면1



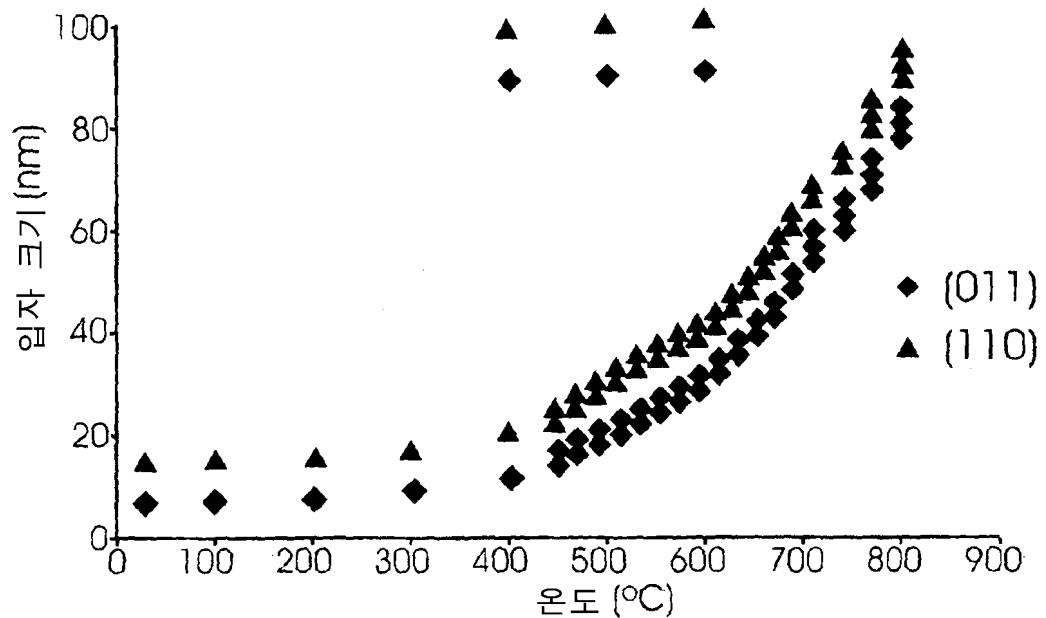
도면2



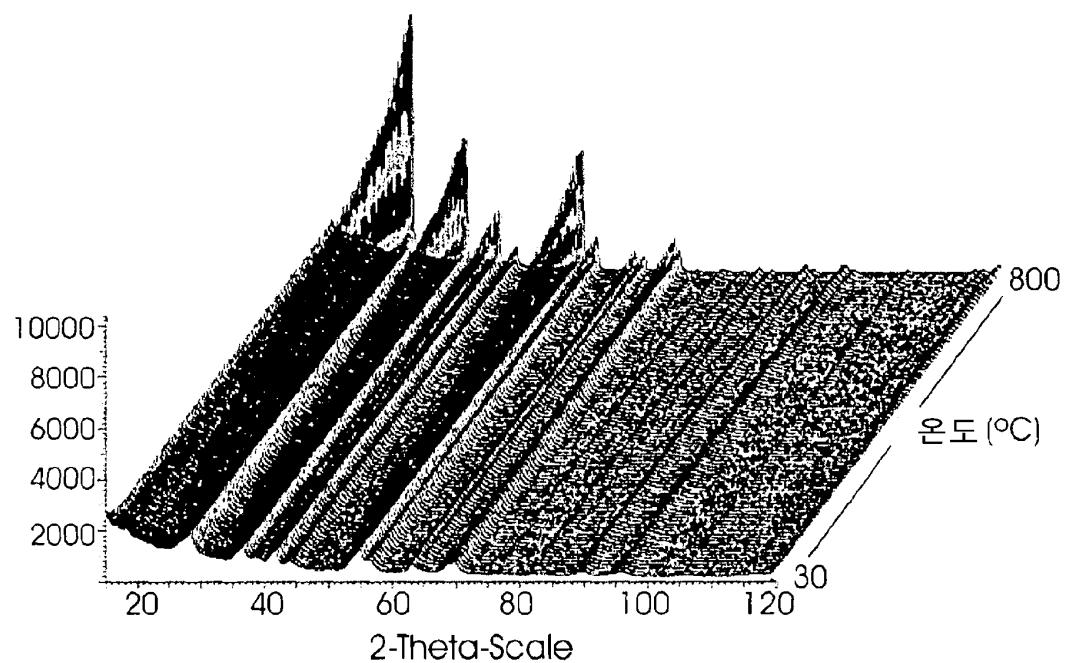
도면3



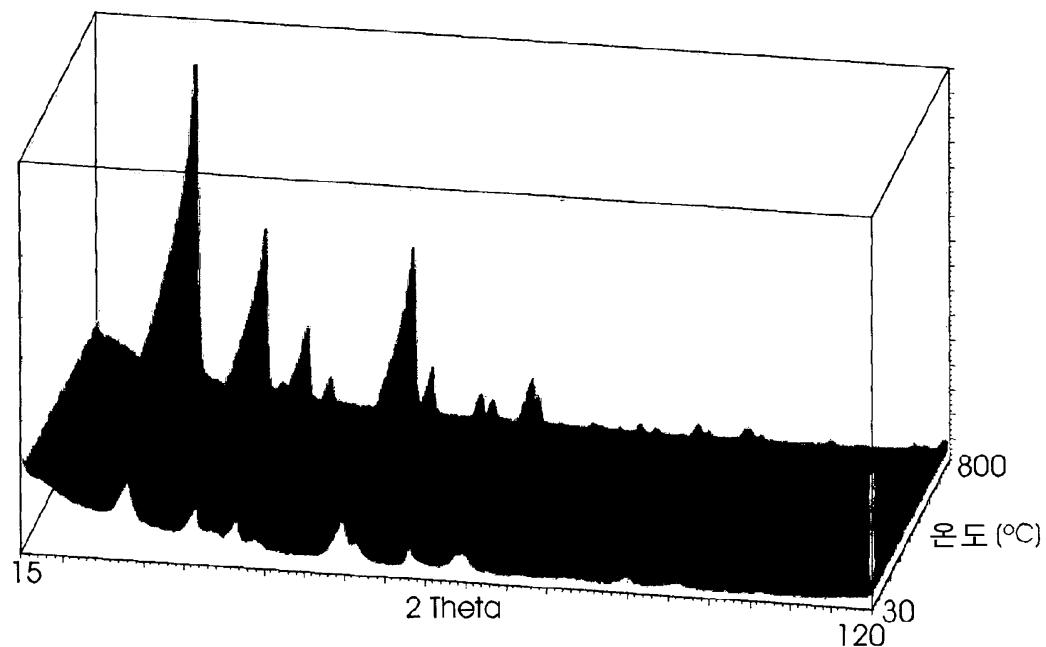
도면4



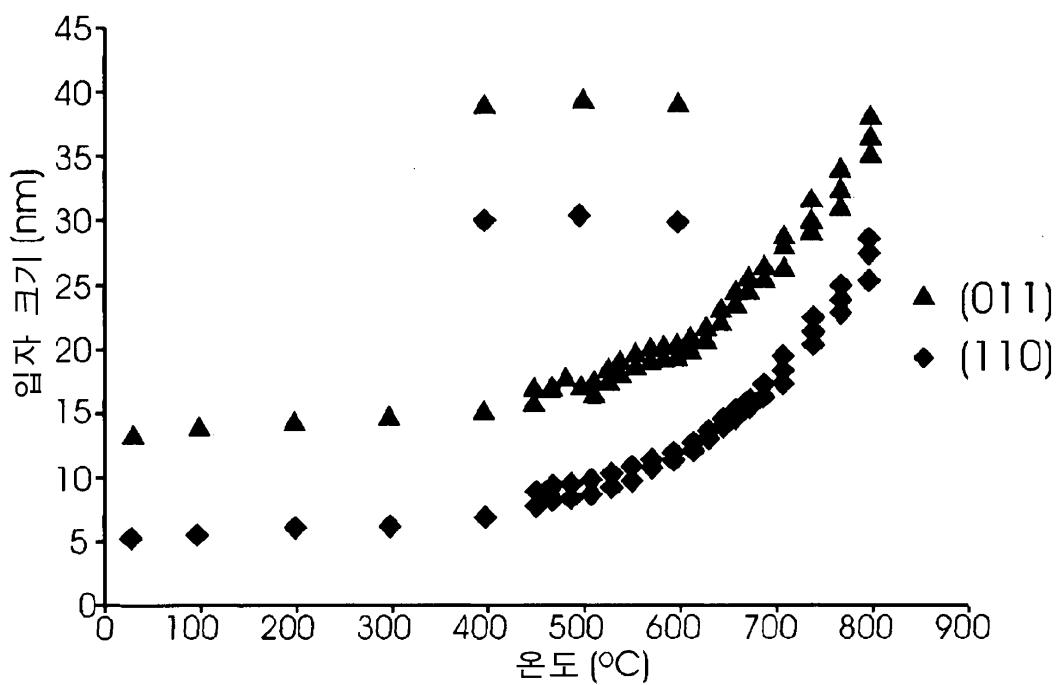
도면5



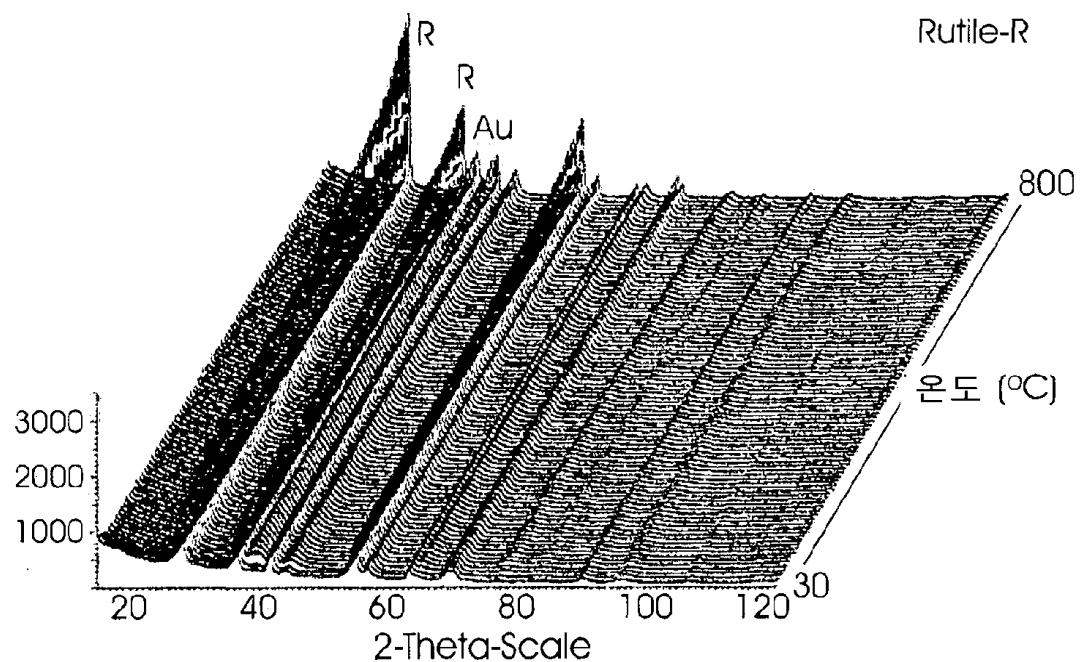
도면6



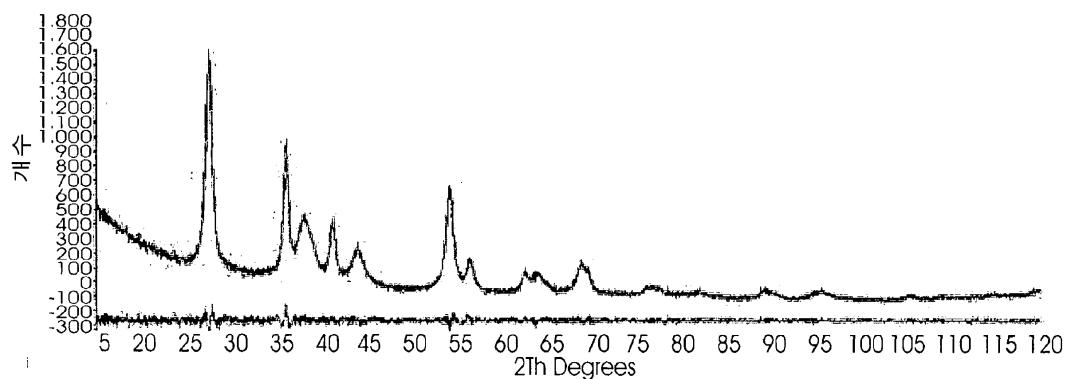
도면7



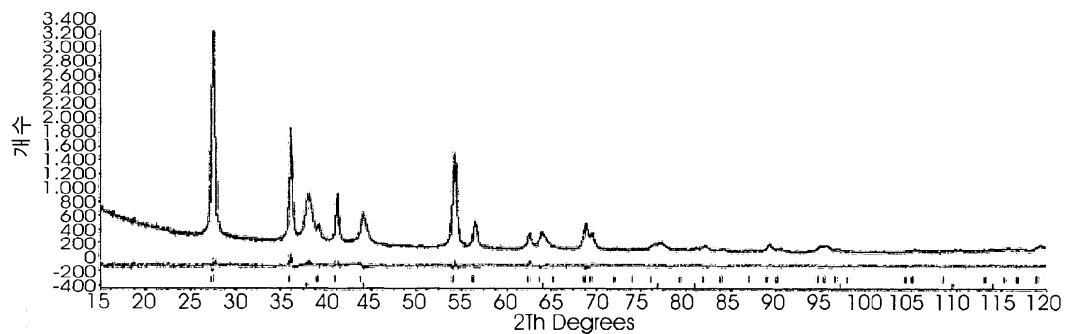
도면8



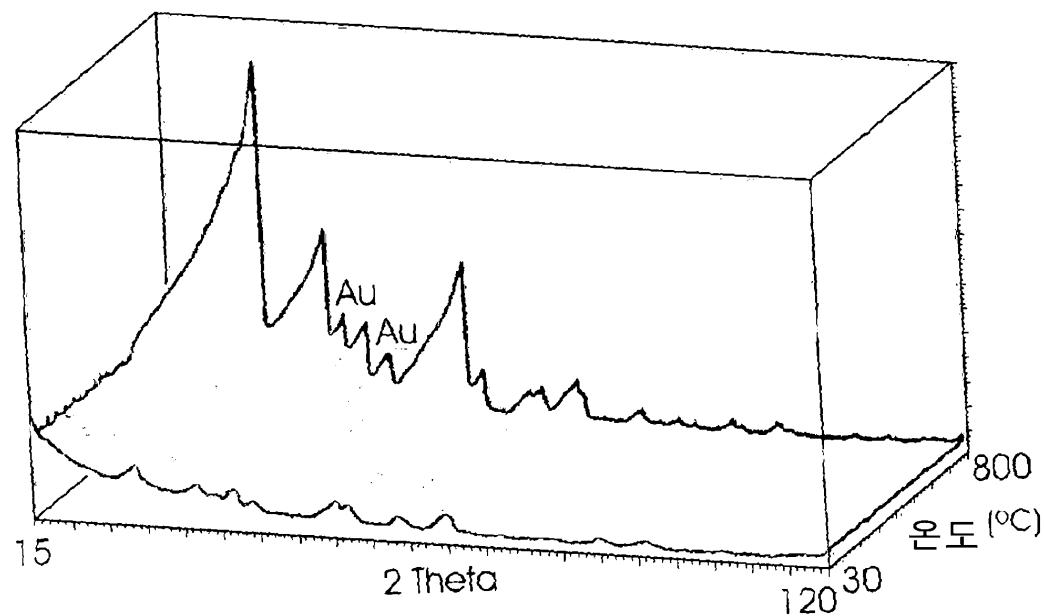
도면9



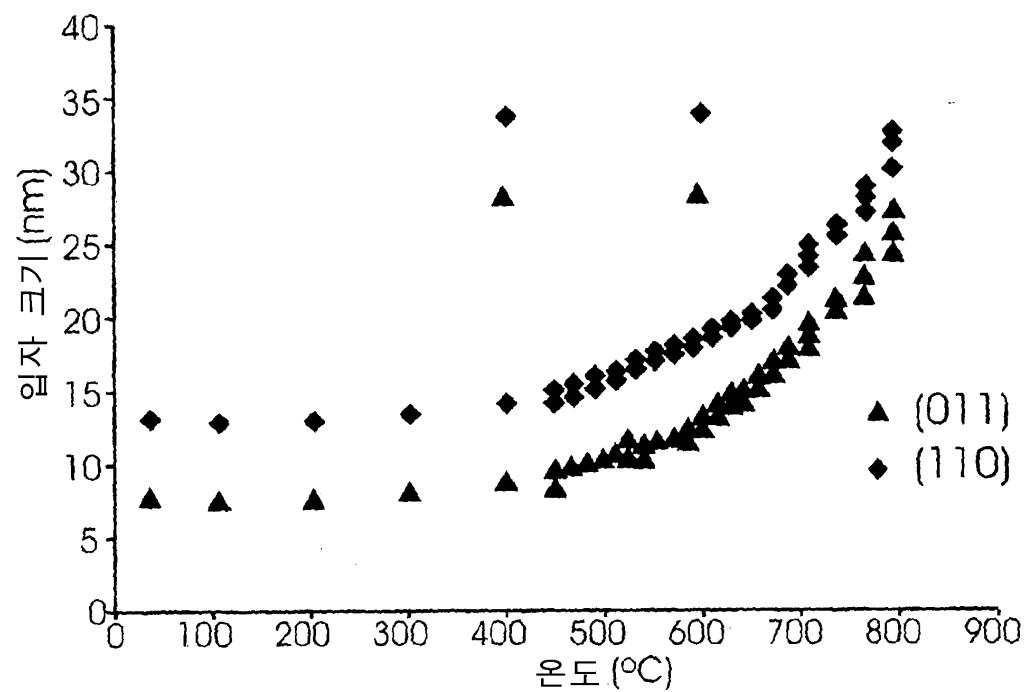
도면10



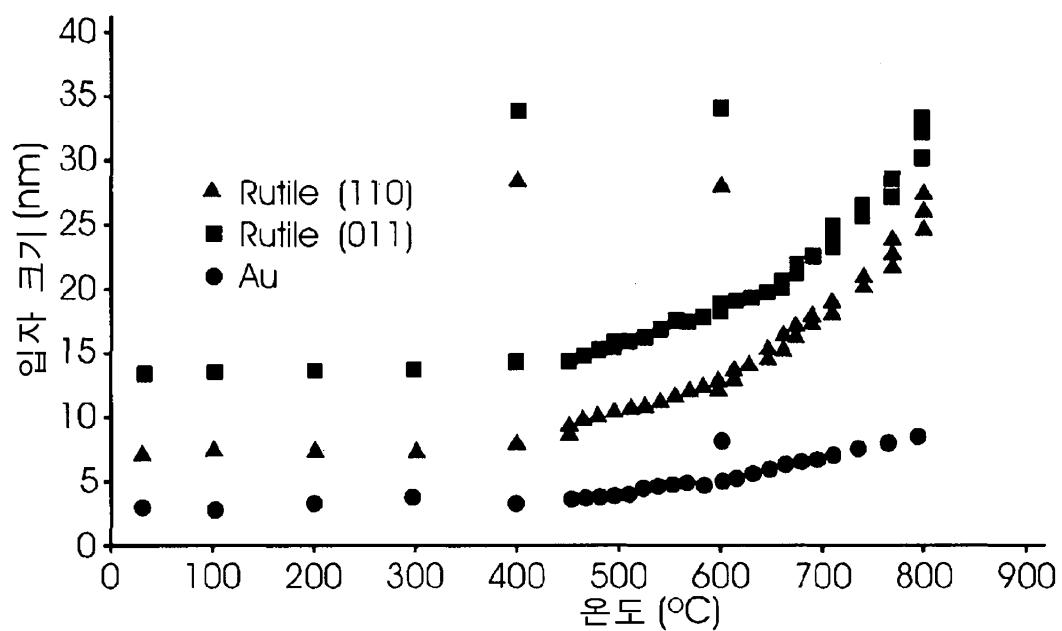
도면11



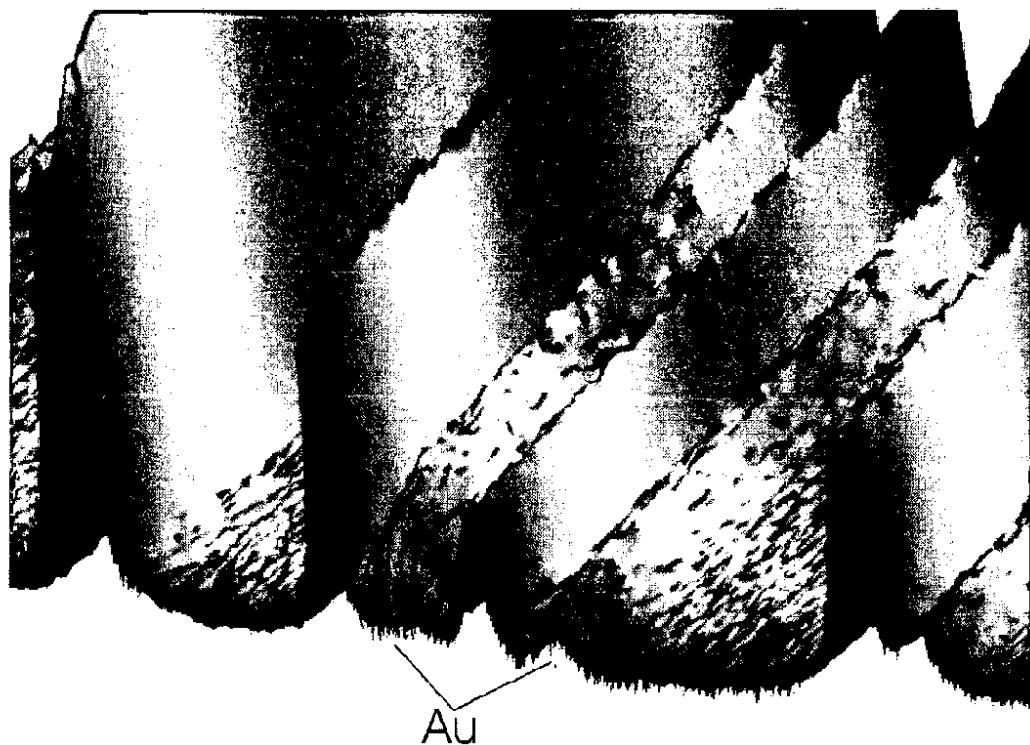
도면12



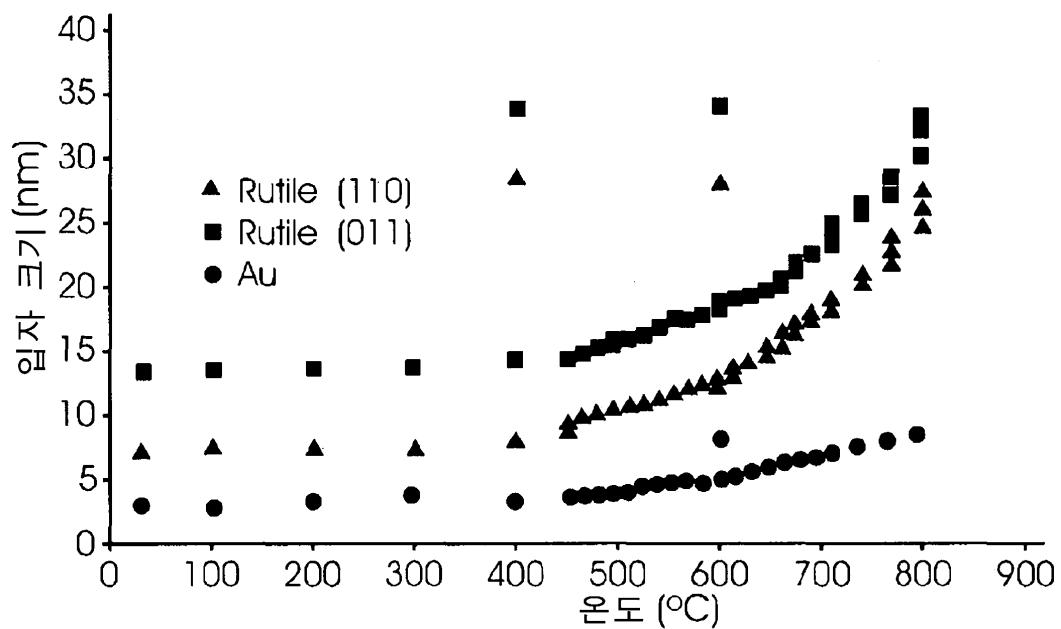
도면13



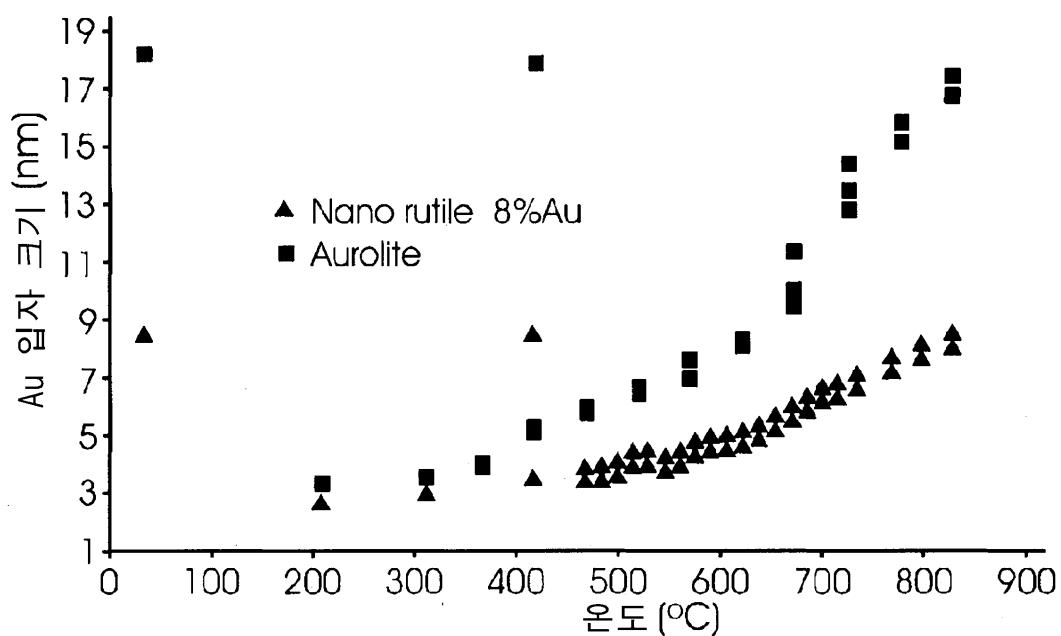
도면14



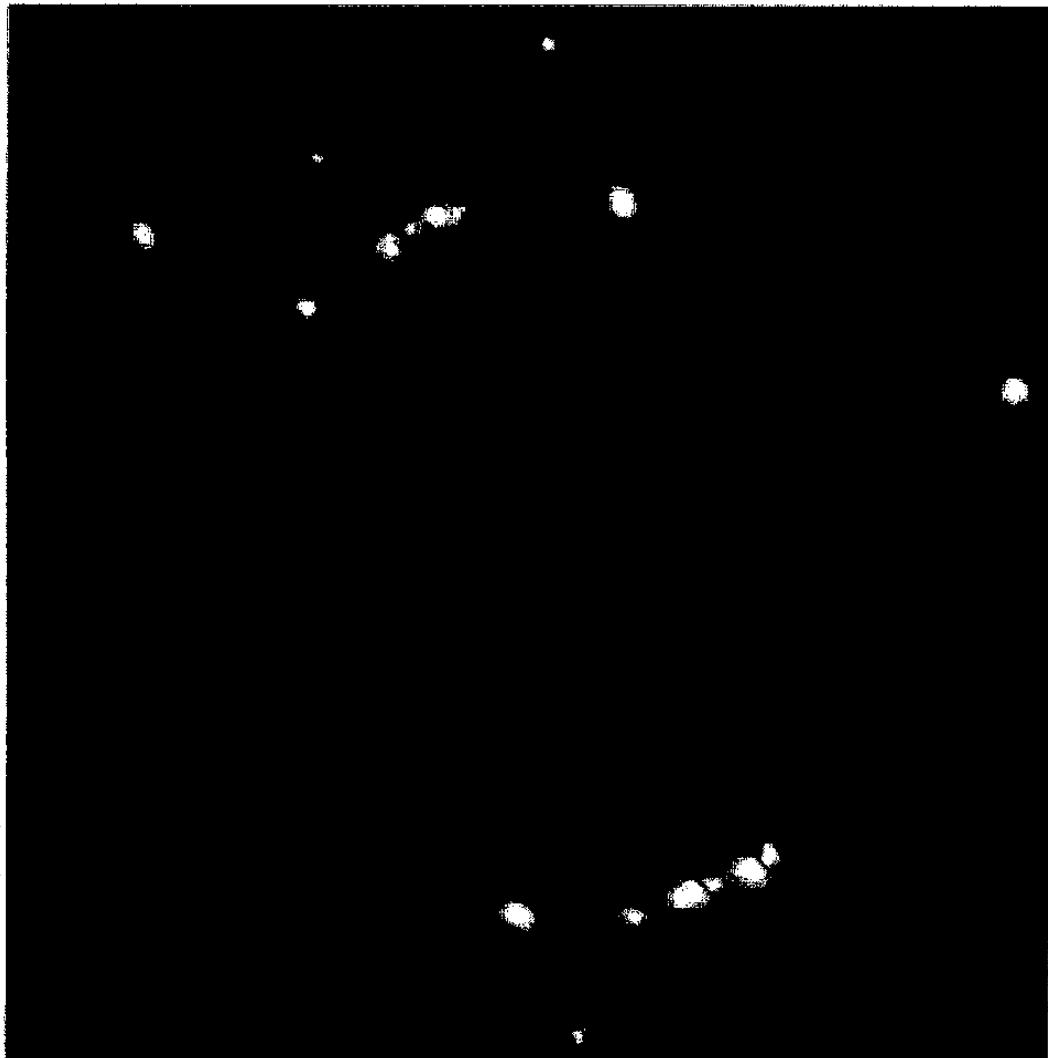
도면15



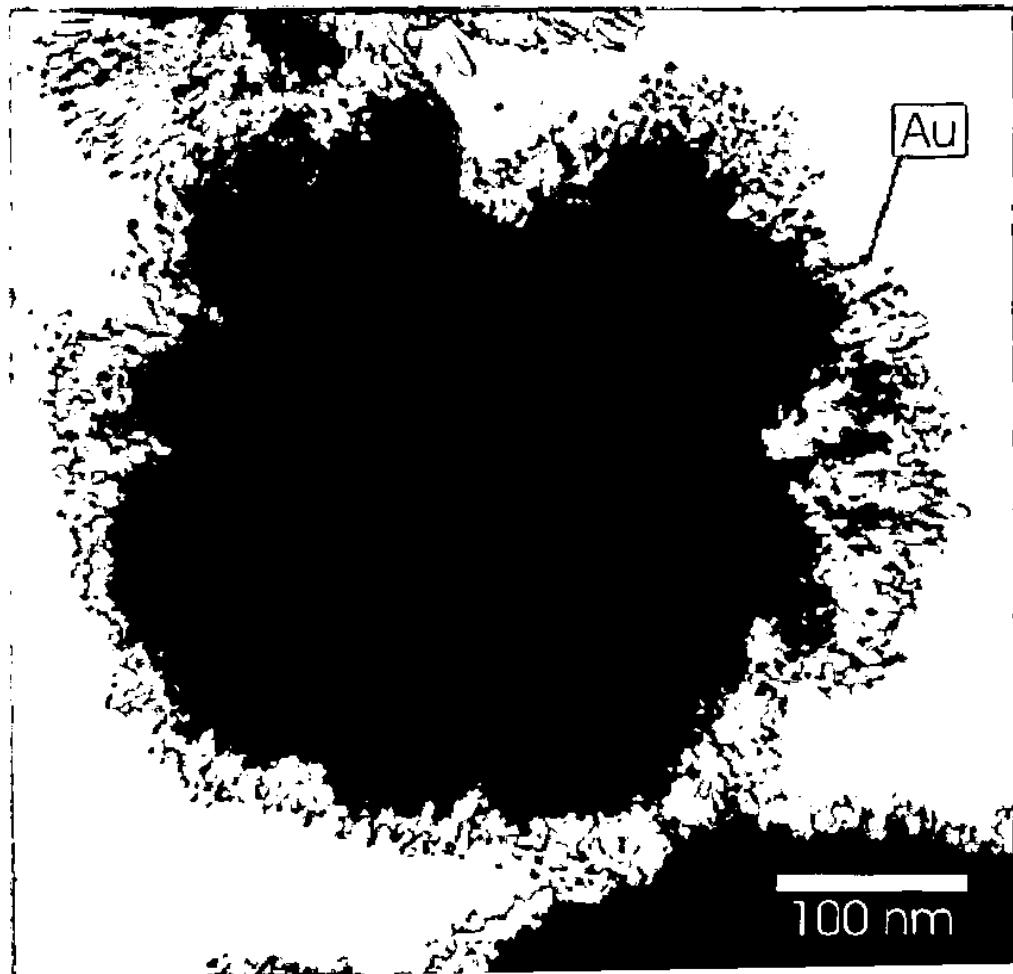
도면16



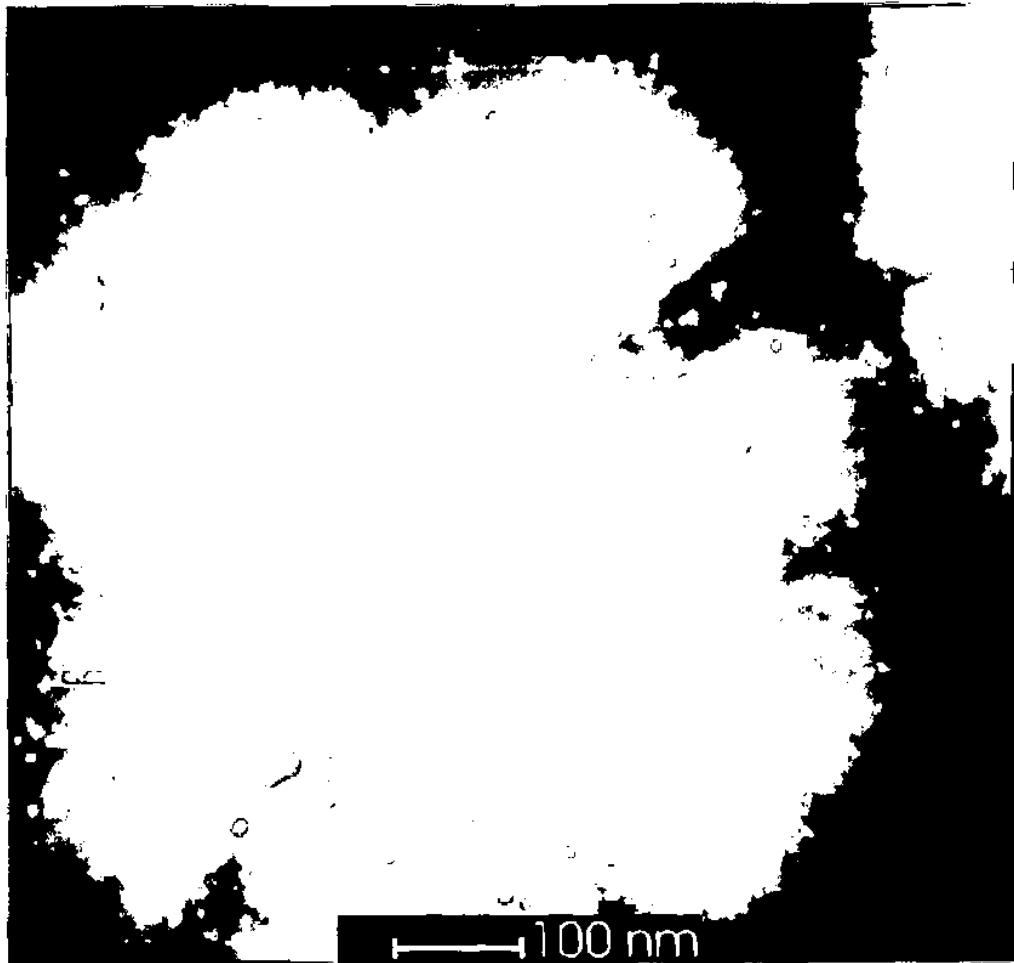
도면17



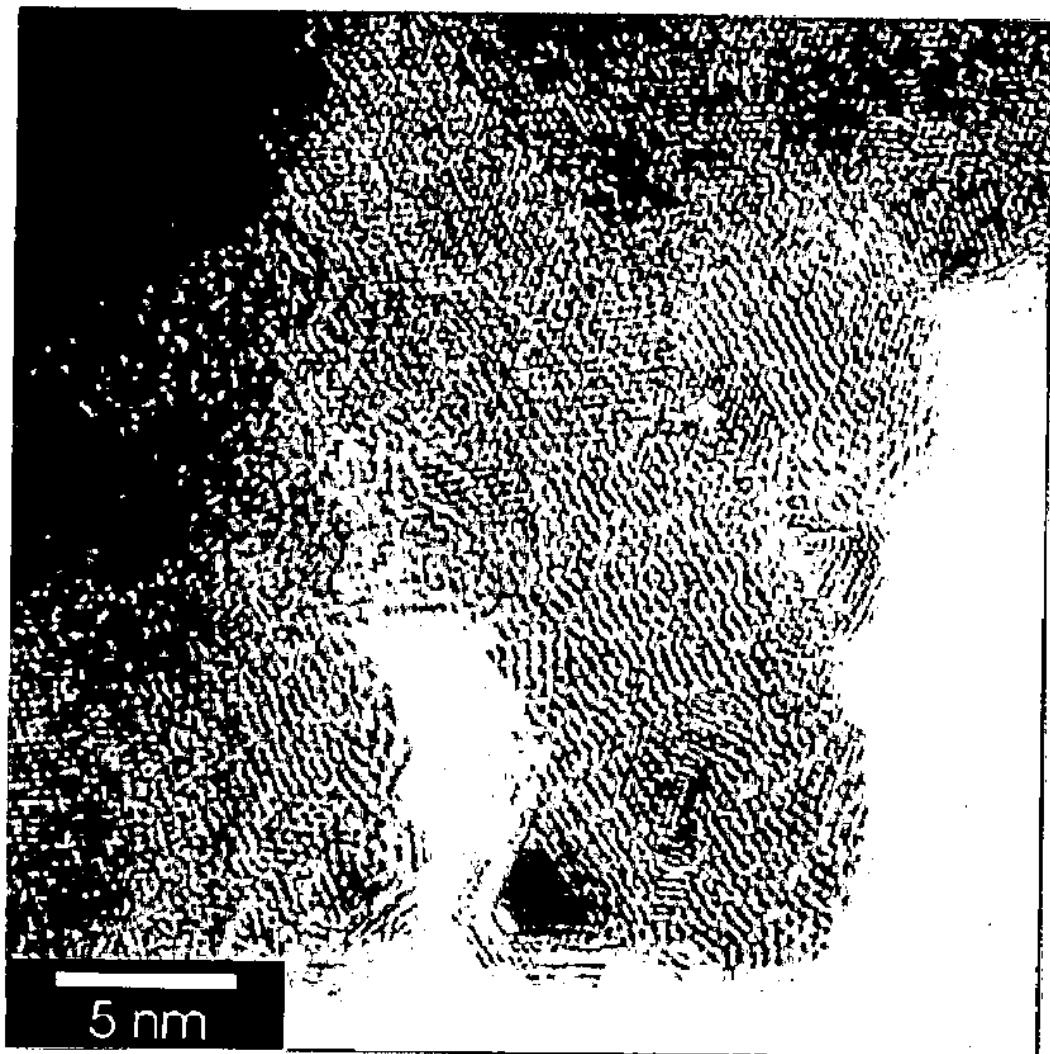
도면18



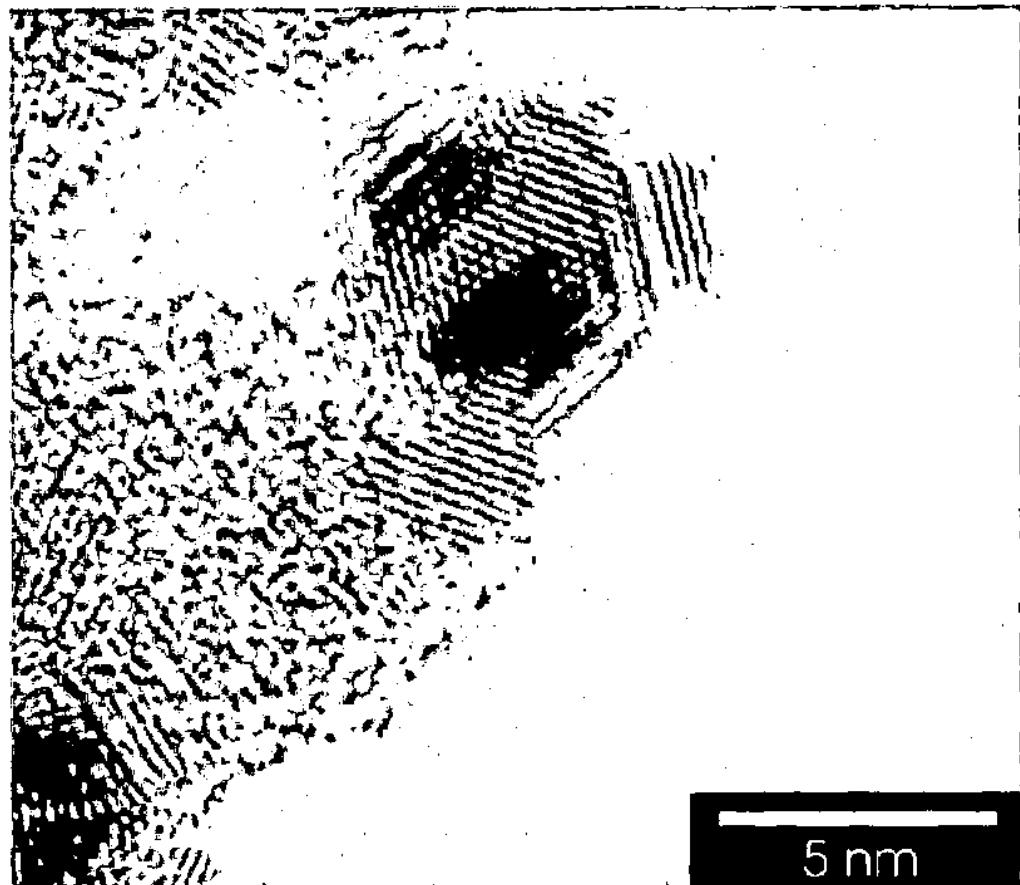
도면19



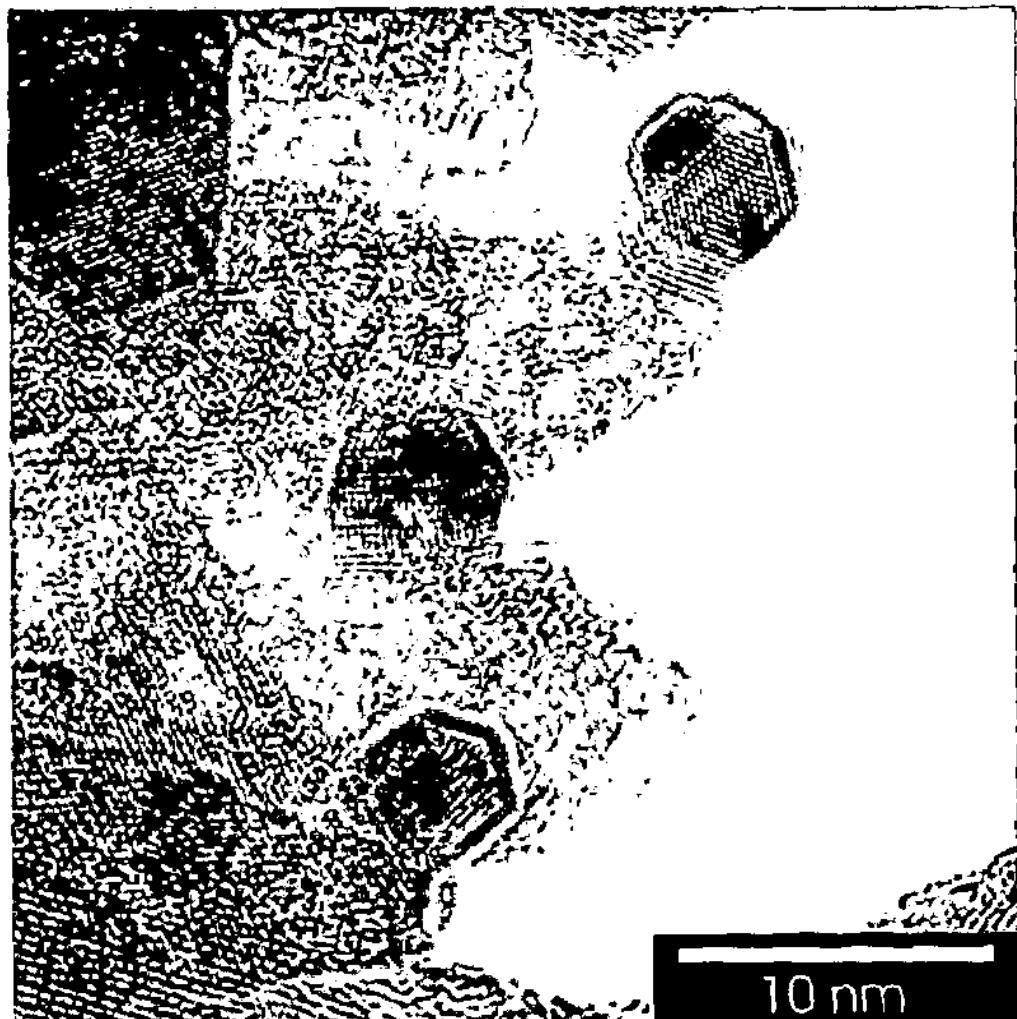
도면20



도면21



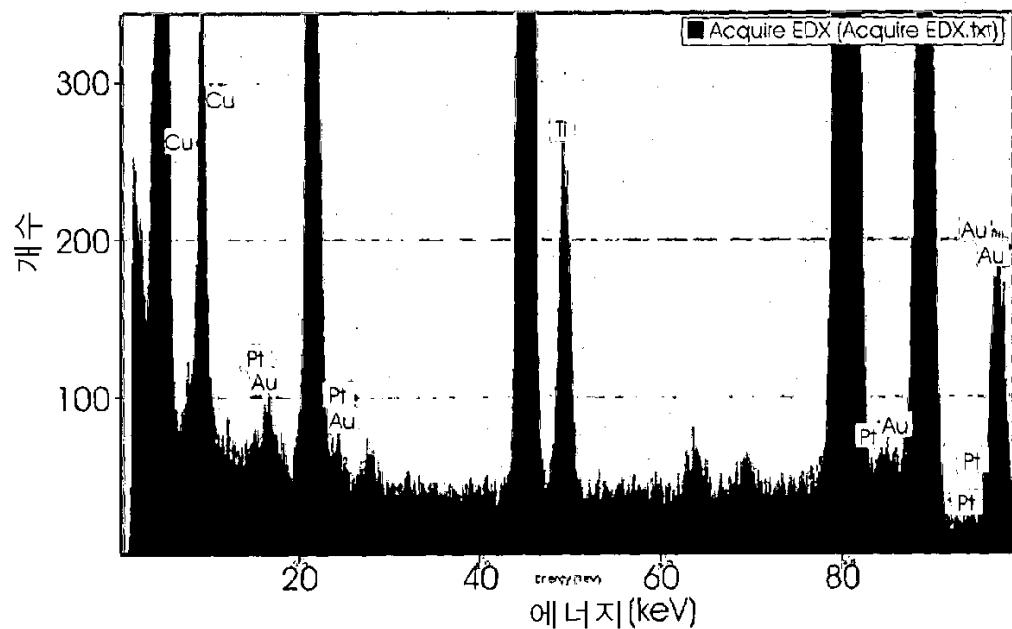
도면22



도면23



도면24



도면25

