



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0112564  
(43) 공개일자 2012년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 23/42 (2006.01) B01D 53/56 (2006.01)  
F01N 3/035 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7018438  
(22) 출원일자(국제) 2010년12월09일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2012년07월13일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/059760  
(87) 국제공개번호 WO 2011/075399  
국제공개일자 2011년06월23일  
(30) 우선권주장  
12/962,490 2010년12월07일 미국(US)  
61/284,329 2009년12월15일 미국(US)

(71) 출원인  
에스디씨머티리얼스, 인코포레이티드  
미국 아리조나 85281 템피 스위트 #2 에스. 파크  
레인 940  
(72) 발명자  
인 청화  
미국 아리조나 85281 템피 아파트 1007 이. 비스  
타 텔 세로 드라이브 1216  
키 치왕  
미국 아리조나 85254 스코츠데일 이. 미셸 드라이  
브 5101  
비버거 막시밀리안 에이.  
미국 아리조나 85258 스코츠데일 텔 아세로 드라  
이브 7346  
(74) 대리인  
송봉식, 정삼영

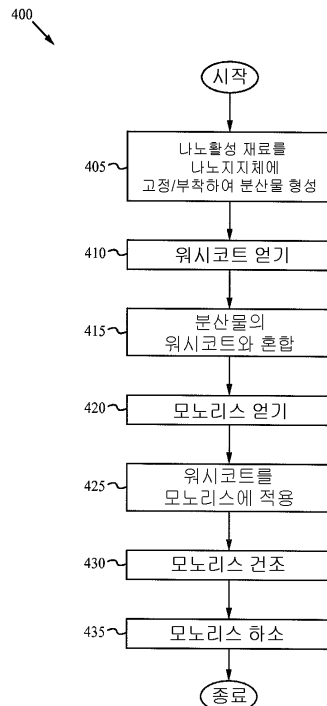
전체 청구항 수 : 총 75 항

(54) 발명의 명칭 자동차용 고급 촉매

(57) 요약

본 발명의 구체예는 고급 촉매에 관련된다. 고급 촉매는 벌집 구조물상에 적어도 하나의 나노입자를 갖는 벌집 구조물을 포함한다. 디젤 엔진에서 사용되는 고급 촉매는 이원 촉매이다. 가스 엔진에서 사용되는 고급 촉매는 삼원 촉매이다. 이원 촉매 및 삼원 촉매 둘 다에서, 적어도 하나의 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함한다. 나노지지체는 전형적으로 알루미늄이다. 이원 촉매에서, 나노활성 재료는 백금이다. 삼원 촉매에서, 나노활성 재료는 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 합금이다. 합금은 백금, 팔라듐, 및 로듐이다.

대표도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

벌집 구조물상에 적어도 하나의 나노입자를 갖는 벌집 구조물을 포함하는 촉매 컨버터.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 컨버터.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 나노활성 재료는 백금인 것을 특징으로 하는 촉매 컨버터.

### 청구항 4

제 2 항에 있어서, 나노활성 재료는 팔라듐인 것을 특징으로 하는 촉매 컨버터.

### 청구항 5

제 2 항에 있어서, 나노활성 재료는 로듐인 것을 특징으로 하는 촉매 컨버터.

### 청구항 6

제 2 항에 있어서, 나노활성 재료는 합금인 것을 특징으로 하는 촉매 컨버터.

### 청구항 7

제 2 항에 있어서, 나노지지체는 알루미나인 것을 특징으로 하는 촉매 컨버터.

### 청구항 8

제 2 항에 있어서, 나노지지체는 부분적으로 환원된 알루미나 표면을 포함하고, 부분적으로 환원된 알루미나 표면은 나노지지체의 표면상에서 나노활성 재료의 이동을 제한하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 촉매 컨버터.

### 청구항 9

- a. 제 1 타입 나노입자,
- b. 제 2 타입 나노입자, 및
- c. 제 3 타입 나노입자

를 포함하는, 촉매 컨버터의 코디에라이트 기판.

### 청구항 10

제 9 항에 있어서, 제 1 타입 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기판.

### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 나노활성 재료는 백금인 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기판.

### 청구항 12

제 10 항에 있어서, 나노지지체는 알루미나인 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기판.

### 청구항 13

제 10 항에 있어서, 나노지지체는 부분적으로 환원된 알루미나 표면을 포함하고, 부분적으로 환원된 알루미나

표면은 나노지지체의 표면상에서 나노활성 재료의 이동을 제한하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기관.

#### 청구항 14

제 9 항에 있어서, 제 2 타입 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기관.

#### 청구항 15

제 14 항에 있어서, 나노활성 재료는 팔라듐인 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기관.

#### 청구항 16

제 14 항에 있어서, 나노지지체는 알루미늄인 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기관.

#### 청구항 17

제 14 항에 있어서, 나노지지체는 부분적으로 환원된 알루미늄 표면 포함하고, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면은 나노지지체의 표면상에서 나노활성 재료의 이동을 제한하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기관.

#### 청구항 18

제 9 항에 있어서, 제 3 타입 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기관.

#### 청구항 19

제 18 항에 있어서, 나노활성 재료는 로듐인 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기관.

#### 청구항 20

제 18 항에 있어서, 나노지지체는 알루미늄인 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기관.

#### 청구항 21

제 18 항에 있어서, 나노지지체는 부분적으로 환원된 알루미늄 표면 포함하고, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면은 나노지지체의 표면상에서 나노활성 재료의 이동을 제한하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 코디에라이트 기관.

#### 청구항 22

a. 적어도 하나의 나노입자를 사용하여 분산물을 조장하는 단계, 및

b. 위시코트를 얻는 단계

를 포함하는 촉매 컨버터를 만드는 방법.

#### 청구항 23

제 22 항에 있어서, 적어도 하나의 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 24

제 23 항에 있어서, 나노활성 재료는 백금인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 25

제 23 항에 있어서, 나노활성 재료는 팔라듐인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 26**

제 23 항에 있어서, 나노활성 재료는 로듐인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 27**

제 23 항에 있어서, 나노활성 재료는 합금인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 28**

제 23 항에 있어서, 나노지지체는 알루미늄인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 29**

제 23 항에 있어서, 나노지지체는 부분적으로 환원된 알루미늄 표면 포함하고, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면은 나노지지체의 표면상에서 나노활성 재료의 이동을 제한하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 30**

제 22 항에 있어서, 조장하는 단계는

- a. 고온 응축 기술로 담체 재료 및 다른 촉매 재료를 혼합하여 적어도 하나의 나노입자를 제조하는 단계, 및
  - b. 액체와 조합하는 단계
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 31**

제 30 항에 있어서, 담체 재료는 알루미늄인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 32**

제 30 항에 있어서, 다른 촉매 재료는 백금, 팔라듐, 및 로듐을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 33**

제 30 항에 있어서, 고온 응축 기술은 플라즈마인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 34**

제 22 항에 있어서, 조장하는 단계는

- a. 고온 응축 기술로 담체 재료 및 제 1 촉매 재료를 혼합하여 제 1 타입 나노입자를 제조하는 단계,
- b. 고온 응축 기술로 담체 재료 및 제 2 촉매 재료를 혼합하여 제 2 타입 나노입자를 제조하는 단계,
- c. 고온 응축 기술로 담체 재료 및 제 3 촉매 재료를 혼합하여 제 3 타입 나노입자를 제조하는 단계,
- d. 제 1 타입 나노입자, 제 2 타입 나노입자, 및 제 3 타입 나노입자를 함께 수집하는 단계, 및
- e. 액체와 조합하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 35**

제 34 항에 있어서, 담체 재료는 알루미늄인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 36**

제 34 항에 있어서, 제 1 촉매 재료는 백금인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 37**

제 34 항에 있어서, 제 2 촉매 재료는 팔라듐인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 38

제 34 항에 있어서, 제 3 촉매 재료는 로듐인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 39

제 34 항에 있어서, 고온 응축 기술은 플라즈마인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 40

제 22 항에 있어서,

- a. 분산물을 위시코트와 혼합하는 단계,
- b. 혼합물을 모노리스에 적용하는 단계,
- c. 모노리스를 건조하는 단계, 및
- d. 모노리스를 하소하는 단계

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 41

제 22 항에 있어서,

- a. 위시코트를 모노리스에 적용하는 단계,
- b. 모노리스를 건조하는 단계,
- c. 모노리스를 하소하는 단계,
- d. 분산물을 모노리스에 투여하는 단계,
- e. 모노리스를 건조하는 단계, 및
- f. 모노리스를 하소하는 단계

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 42

- a. 다른 타입의 나노입자들을 사용함으로써 분산물을 조장하는 단계,
- b. 위시코트를 얻는 단계,
- c. 분산물을 위시코트와 혼합하는 단계,
- d. 혼합물을 모노리스에 적용하는 단계,
- e. 모노리스를 건조하는 단계, 및
- f. 모노리스를 하소하는 단계

를 포함하는 삼원 촉매 컨버터를 만드는 방법.

#### 청구항 43

제 42 항에 있어서, 조장하는 단계는 고온 응축 기술을 사용하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 44

제 42 항에 있어서, 고온 응축 기술은 플라즈마인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 45

제 42 항에 있어서, 다른 타입의 나노입자들 각각은 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 46

제 45 항에 있어서, 나노활성 재료는 백금인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 47

제 45 항에 있어서, 나노활성 재료는 팔라듐인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 48

제 45 항에 있어서, 나노활성 재료는 로듐인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 49

제 45 항에 있어서, 나노활성 재료는 합금인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 50

제 45 항에 있어서, 나노지지체는 알루미늄인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 51

제 45 항에 있어서, 나노지지체는 부분적으로 환원된 알루미늄 표면을 포함하고, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면은 나노지지체의 표면상에서 나노활성 재료의 이동을 제한하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 52

- a. 다른 타입의 나노입자들을 사용하여 분산물을 조장하는 단계,
- b. 위시코트를 얻는 단계,
- c. 위시코트를 모노리스에 적용하는 단계,
- d. 모노리스를 건조하는 단계,
- e. 모노리스를 하소하는 단계,
- f. 분산물을 모노리스에 투여하는 단계,
- g. 모노리스를 건조하는 단계, 및
- h. 모노리스를 하소하는 단계

를 포함하는 삼원 촉매 컨버터를 만드는 방법.

#### 청구항 53

제 52 항에 있어서, 조장하는 단계는 고온 응축 기술을 사용하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 54

제 53 항에 있어서, 고온 응축 기술은 플라즈마인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 55

제 52 항에 있어서, 다른 타입의 나노입자들 각각은 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 56

제 55 항에 있어서, 나노활성 재료는 백금인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 57

제 54 항에 있어서, 나노활성 재료는 팔라듐인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 58

제 55 항에 있어서, 나노활성 재료는 로듐인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 59

제 55 항에 있어서, 나노활성 재료는 합금인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 60

제 55 항에 있어서, 나노지지체는 알루미늄인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 61

제 55 항에 있어서, 나노지지체는 부분적으로 환원된 알루미늄 표면 포함하고, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면은 나노지지체의 표면상에서 나노활성 재료의 이동을 제한하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 62

- a. 같은 타입의 나노입자를 사용함으로써 분산물을 조장하는 단계,
- b. 위시코트를 얻는 단계,
- c. 분산물을 위시코트와 혼합하는 단계,
- d. 혼합물을 모노리스에 적용하는 단계,
- e. 모노리스를 건조하는 단계, 및
- f. 모노리스를 하소하는 단계

를 포함하는 이원 촉매 컨버터를 만드는 방법.

#### 청구항 63

제 62 항에 있어서, 조장하는 단계는 고온 응축 기술을 사용하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 64

제 63 항에 있어서, 고온 응축 기술은 플라즈마인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 65

제 62 항에 있어서, 같은 타입의 나노입자 각각은 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 66

제 65 항에 있어서, 나노활성 재료는 백금인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 67

제 65 항에 있어서, 나노지지체는 알루미늄인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 68

제 65 항에 있어서, 나노지지체는 부분적으로 환원된 알루미늄 표면 포함하고, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면은 나노지지체의 표면상에서 나노활성 재료의 이동을 제한하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 69

- a. 같은 타입의 나노입자를 사용하여 분산물을 조장하는 단계,
  - b. 워시코트를 얻는 단계,
  - c. 워시코트를 모노리스에 적용하는 단계,
  - d. 모노리스를 건조하는 단계,
  - e. 모노리스를 하소하는 단계,
  - f. 분산물을 모노리스에 투여하는 단계,
  - g. 모노리스를 건조하는 단계, 및
  - h. 모노리스를 하소하는 단계
- 를 포함하는 이원 촉매 컨버터를 만드는 방법.

#### 청구항 70

제 69 항에 있어서, 조장하는 단계는 고온 응축 기술을 사용하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 71

제 70 항에 있어서, 고온 응축 기술은 플라즈마인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 72

제 69 항에 있어서, 같은 타입의 나노입자 각각은 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 73

제 72 항에 있어서, 나노활성 재료는 백금인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 74

제 71 항에 있어서, 나노지지체는 알루미늄인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 75

제 72 항에 있어서, 나노지지체는 부분적으로 환원된 알루미늄 표면 포함하고, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면은 나노지지체의 표면상에서 나노활성 재료의 이동을 제한하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2009년 12월 15일에 제출된 미국 가 특허출원 제61/284,329호, 발명의 명칭 "MATERIALS PROCESSING"의 우선권을 주장하며, 이것은 그 전체가 참고자료로 본원에 포함된다.

#### 배경 기술

[0003] 자동차의 촉매 컨버터는 예를 들어, 자동차 배기가스에서 3개의 해로운 화합물을 덜 해로운 화합물로 전환하는 촉매를 사용한다. 3개의 해로운 화합물은 미연 가솔린 형태의 탄화수소, 가솔린의 연소에 의해 형성된 일산화탄소, 및 엔진에서의 열이 산소와 조합하도록 공기 중의 질소를 강제할 때에 조장된 산화질소를 포함한다. 촉매 컨버터에 사용되는 2개의 주된 구조로 벌집 및 세라믹 비드가 있다. 오늘날 대부분의 자동차는 벌집 구조물을 사용한다. 벌집 구조물은 배기가스 파이프 전에 있는 소음기-유사 패키지에 보관된다. 촉매는 일산화탄소를 이산화탄소로, 탄화수소를 이산화탄소로, 그리고 물 및 산화질소를 다시 질소 및 산소로 전환하는 것을 돕는다.

[0004] 촉매 컨버터에서 사용되는 촉매를 제조하는 다양한 방법이 본 분야에 존재한다. 도 1a는 촉매를 제조하는 제 1



종래 방법을 도시한다. 제 1 방법은 1회-침지 공정으로서 알려져 있다. 단계 105에서, 마이크로크기 백금(Pt) 이온을 마이크로크기 알루미나( $Al_2O_3$ ) 이온에 함침시켜, 마이크로입자를 가져온다. 마이크로입자는 알루미나 이온 상에 백금 원자를 갖는다. 단계 110에서, 워시코트(wash coat)는 소형 알루미나 및 소형 실리카( $SiO_2$ ), 알루미나를 위한 일정량의 안정제, 및 일정량의 촉진제를 포함하는 마이크로크기 산화물을 사용하여 만들어진다. 단계 115에서, 마이크로입자를 워시코트와 함께 혼합한다. 단계 120에서, 원통형-모양 세라믹 모노리스(monolith)를 얻는다. 모노리스의 단면은 평방 인치 당 300-600개의 채널을 함유한다. 채널은 모노리스의 앞에서 뒤로 이어지는 선형 정사각 채널이다. 단계 125에서, 모노리스를 워시코트로 코팅한다. 이것은 워시코트에 모노리스를 침지함으로써 달성될 수 있다. 이런 이유로, 모노리스의 채널을 한 층의 워시코트로 코팅한다. 단계 130에서, 모노리스를 건조시킨다. 워시코트의 층은 불규칙한 표면을 갖고, 이것은 평평한 표면보다 훨씬 더 큰 표면적을 갖는다. 게다가, 건조한 워시코트는 다공성 구조이다. 불규칙한 표면 및 다공성 구조는, 약  $100-250 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 높은 표면적을 제공하고, 따라서 마이크로입자가 결합할 더 많은 자리를 제공하기 때문에 바람직하다. 모노리스가 건조됨에 따라, 마이크로입자는 모노리스의 표면 및 기공에 정착한다. 단계 135에서, 모노리스를 하소시킨다. 하소는 산화물 대 산화물의 커플링에 의해 워시코트의 성분을 모노리스에 결합시킨다. 촉매가 형성된다. 도 1b는 백금 원자(155)를 갖는 워시코트(150)로 코팅된 모노리스(140) 채널의 현미경 도면(145)을 예시한다.

[0005] 도 2a는 촉매를 제조하는 제 2 종래 방법을 도시한다. 제 2 방법은 2회-침지 공정으로서 알려져 있다. 단계 205에서, 워시코트를, 소형 알루미나 및 소형 실리카, 알루미나를 위한 일정량의 안정제, 및 일정량의 촉진제를 포함하는 마이크로크기 산화물을 사용하여 만든다. 단계 210에서, 원통형-모양 세라믹 모노리스를 얻는다. 단계 215에서, 모노리스를 침지를 통해서와 같이 워시코트로 코팅한다. 이런 이유로, 채널도 워시코트 층으로 코팅한다. 전형적으로, 워시코트 층은 평평한 표면보다 훨씬 더 많은 표면적을 갖는 불규칙한 표면을 갖는다. 도 2b는 워시코트의 층(255)으로 코팅된 모노리스 채널(245)의 현미경 도면(250)을 도시한다. 도 2a로 돌아가서, 단계 220에서, 모노리스를 건조시킨다. 건조된 워시코트는 다공성 구조이다. 단계 225에서, 모노리스를 하소시킨다. 하소는 산화물 대 산화물의 커플링에 의해 워시코트의 성분을 모노리스에 결합한다. 그 다음 마이크로크기 알루미나 산화물은 종래 기술을 사용하여 마이크로크기 백금 이온 및 다른 촉진제로 함침시킨다. 구체적으로, 단계 230에서, 백금을 질화하여 염( $PtNO_3$ )을 형성시킨다.  $PtNO_3$ 를 물과 같은 용매에 용해하여, 분산물을 조장한다. 단계 235에서, 모노리스를 용액에 침지시킨다. 단계 240에서, 모노리스를 건조시킨다. 단계 245에서, 모노리스를 하소시킨다. 촉매가 형성된다. 도 2c는 백금 원자(260)를 갖는 워시코트 층(255')으로 코팅된 모노리스(245') 채널의 다른 현미경 도면(250')을 도시한다.

[0006] 도 3a는 하소 후 워시코트 층 표면의 현미경 도면(305)을 도시한다. 백금 원자(310)를 알루미나의 산소 원자에 부착시킨다. 배기가스가 촉매 컨버터를 통해 흐를 때, 백금 원자(310)는 해로운 화합물을 덜 해로운 화합물로 전환함으로써 해로운 화합물을 감소시키는데 도움을 준다. 그러나, 촉매 컨버터에서 사용되는 촉매를 제조하는 이들 다양한 방법은 수많은 단점을 겪는다. 예를 들어, 백금 원자(310)는 알루미나에서 이것들이 결합된 산소 원자에 고정되지 않고, 도 3b-3c에 도시한 바와 같이 다른 이용 가능한 산소 원자 주위로 이동할 수 있다. 백금 원자(310)가 이동하기 때문에, 백금 원자(310)는 도 3d에 나타난 바와 같이 다른 백금 원자와 합쳐지기 시작하여 더 활동적으로 유리한 상태인 더 큰 입자(315)를 가져온다. 백금 입자가 더 커져서, 백금 원자의 표면적이 감소되었기 때문에, 그것은 촉매에 해롭게 작용한다고 이해된다. 열화된 촉매의 전환 시험에서와 같은 고온 용도에서, 백금 원자의 이동은 확대된다. 게다가, 백금 가격이 극도로 비싸기 때문에, 백금의 과도한 사용을 원하지 않는다.

[0007] 본 발명은 적어도 종래 기술에서의 이들 제한점을 해결한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 한 양태에서, 촉매 컨버터는 벌집 구조물상에 적어도 하나의 나노입자를 갖는 벌집 구조물을 포함한다. 일부 구체예에서, 적어도 하나의 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함한다. 나노활성 재료는 전형적으로 나노지지체상에 있다. 나노활성 재료는 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 합금이다. 합금은 백금, 팔라듐, 및 로듐이다. 나노지지체는 알루미나이다. 다른 구체예에서, 나노지지체는, 나노지지체 표면상에 나노활성 재료의 이동을 제한하는 부분적으로 환원된 알루미나 표면을 포함한다.

- [0009] 다른 양태에서, 촉매 컨버터에서의 코디어라이트(cordierite) 기판은 제 1 타입 나노입자, 제 2 타입 나노입자, 및 제 3 타입 나노입자를 포함한다. 일부 구체예에서, 제 1 타입 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함한다. 나노활성 재료는 백금이고 나노지지체는 알루미늄이다. 나노지지체는, 나노지지체 표면상에 나노활성 재료의 이동을 제한하는, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면면을 포함한다. 다른 구체예에서, 제 2 타입 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함한다. 나노활성 재료는 팔라듐이고 나노지지체는 알루미늄이다. 나노지지체는, 나노지지체 표면상에 나노활성 재료의 이동을 제한하는, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면면을 포함한다. 다른 구체예에서, 제 3 타입 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함한다. 나노활성 재료는 로듐이고 나노지지체는 알루미늄이다. 나노지지체는 나노지지체 표면상에 나노활성 재료의 이동을 제한하는, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면면을 포함한다.
- [0010] 다른 양태에서, 촉매 컨버터를 만드는 방법은 적어도 하나의 나노입자를 사용하여 위시코트를 얻는 분산물을 조장하는 단계를 포함한다. 일부 구체예에서, 적어도 하나의 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함한다. 나노활성 재료는 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 합금이다. 나노지지체는 알루미늄이다. 나노지지체는, 나노지지체 표면상에 나노활성 재료의 이동을 제한하는, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면면을 포함한다. 다른 구체예에서, 조장하는 단계는 고온 응축 기술로 담체 재료 및 다른 촉매 재료를 혼합하는 단계를 포함하여, 적어도 하나의 나노입자를 제조하고, 그것을 액체와 조합한다. 담체 재료는 알루미늄이다. 다른 촉매 재료는 백금, 팔라듐, 및 로듐을 포함한다. 전형적으로, 고온 응축 기술은 플라즈마이다. 선택적으로, 조장하는 단계는 고온 응축 기술로 담체 재료 및 제 1 촉매 재료를 혼합하는 단계를 포함하여, 제 1 타입 나노입자를 제조하고, 고온 응축 기술로 담체 재료 및 제 2 촉매 재료를 혼합하고, 따라서 제 2 타입 나노입자를 제조하고, 고온 응축 기술로 담체 재료 및 제 3 촉매 재료를 혼합하여, 제 3 타입 나노입자를 제조하고, 제 1 타입 나노입자, 제 2 타입 나노입자, 및 제 3 타입 나노입자를 함께 수집하고, 그리고 액체와 조합한다. 담체 재료는 알루미늄이다. 제 1 촉매 재료는 백금이다. 제 2 촉매 재료는 팔라듐이다. 제 3 촉매 재료는 로듐이다.
- [0011] 다른 구체예에서, 촉매 컨버터를 만드는 방법은 분산물을 위시코트와 혼합하는 단계, 혼합물을 모노리스에 적용하는 단계, 모노리스를 건조하는 단계, 및 모노리스를 하소하는 단계를 더 포함한다. 선택적으로, 촉매 컨버터를 만드는 방법은 위시코트를 모노리스에 적용하는 단계, 모노리스를 건조하는 단계, 모노리스를 하소하는 단계, 분산물을 모노리스에 투여하는 단계, 모노리스를 건조하는 단계, 및 모노리스를 하소하는 단계를 더 포함한다.
- [0012] 다른 양태에서, 삼원 촉매 컨버터를 만드는 방법은, 다른 타입의 나노입자를 사용하고, 위시코트를 얻고, 분산물을 위시코트와 혼합하고, 혼합물을 모노리스에 적용하고, 모노리스를 건조하고, 그리고 모노리스를 하소함으로써, 분산물을 조장하는 단계를 포함한다. 조장하는 단계는 고온 응축 기술을 사용하는 단계를 포함한다. 일부 구체예에서, 고온 응축 기술은 플라즈마이다. 각각 다른 타입의 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함한다. 나노활성 재료는 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 합금이다. 나노지지체는 알루미늄이다. 나노지지체는, 나노지지체 표면상에 나노활성 재료의 이동을 제한하는, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면면을 포함한다.
- [0013] 다른 양태에서, 삼원 촉매 컨버터를 만드는 방법은 분산물을 조장하는 단계, 다른 타입의 나노입자를 사용하는 단계, 위시코트를 얻는 단계, 위시코트를 모노리스에 적용하는 단계, 모노리스를 건조하는 단계, 모노리스를 하소하는 단계, 분산물을 모노리스에 투여하는 단계, 모노리스를 건조하는 단계, 및 모노리스를 하소하는 단계를 포함한다. 조장하는 단계는 고온 응축 기술을 사용하는 단계를 포함한다. 일부 구체예에서, 고온 응축 기술은 플라즈마이다. 각각 다른 타입의 나노입자는 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함한다. 나노활성 재료는 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 합금이다. 나노지지체는 알루미늄이다. 나노지지체는, 나노지지체 표면상에 나노활성 재료의 이동을 제한하는, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면면을 포함한다.
- [0014] 다른 양태에서, 이원 촉매 컨버터를 만드는 방법은 같은 타입의 나노입자를 사용하고, 위시코트를 얻고, 분산물을 위시코트와 혼합하고, 혼합물을 모노리스에 적용하고, 모노리스를 건조하고, 그리고 모노리스를 하소함으로써 분산물을 조장하는 단계를 포함한다. 조장하는 단계는 고온 응축 기술을 사용하는 단계를 포함한다. 일부 구체예에서, 고온 응축 기술은 플라즈마이다. 같은 타입의 나노입자 각각은 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함한다. 나노활성 재료는 백금이다. 나노지지체는 알루미늄이다. 나노지지체는, 나노지지체 표면상에 나노활성 재료의 이동을 제한하는, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면면을 포함한다.
- [0015] 다른 양태에서, 이원 촉매 컨버터를 만드는 방법은 분산물을 조장하는 단계, 같은 타입의 나노입자를 사용하는 단계, 위시코트를 얻는 단계, 위시코트를 모노리스에 적용하는 단계, 모노리스를 건조하는 단계, 모노리스를 하소하는 단계, 분산물을 모노리스에 투여하는 단계, 모노리스를 건조하는 단계, 및 모노리스를 하소하는 단계를

포함한다. 조장하는 단계는 고온 응축 기술을 사용하는 단계를 포함한다. 일부 구체예에서, 고온 응축 기술은 플라즈마이다. 같은 타입의 나노입자 각각은 나노활성 재료 및 나노지지체를 포함한다. 나노활성 재료는 백금이다. 나노지지체는 알루미늄이다. 나노지지체는, 나노지지체 표면상에 나노활성 재료의 이동을 제한하는, 부분적으로 환원된 알루미늄 표면을 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

[0016]

도 1a-1b는 촉매를 제조하는 제 1 종래 방법을 도시한다.

도 2a-2c는 촉매를 제조하는 제 2 종래 방법을 도시한다.

도 3a-3c는 제 1 종래 방법 및 제 2 종래 방법을 사용하여 모노리스상에 위시코트 층 표면상의 활성을 도시한다.

도 4는 본 발명에 따른 고급 촉매를 조장하는 제 1 본 발명 공정을 도시한다.

도 5는 본 발명에 따른 고급 촉매를 조장하는 제 2 본 발명 공정을 도시한다.

도 6a는 본 발명에 따른 분산물을 조장하는 단계의 제 1 방법을 도시한다.

도 6b는 본 발명에 따른 나노입자를 도시한다.

도 7a는 본 발명에 따른 분산물을 조장하는 단계의 제 2 방법을 도시한다.

도 7b는 본 발명에 따른 다른 나노입자의 수집을 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017]

여기서 참고자료는 첨부 도면에 도시된 바와 같이 본 발명의 실행을 상세히 만들어줄 것이다. 도면은 크기를 조절하지 않을 수 있다. 동일한 참고 장치는 도면 및 상세한 기술을 통해 사용되어 동일한 또는 비슷한 원소를 의미할 것이다. 명료성의 관점에서, 본원에 기재된 실행의 모든 일반적인 특징이 나타내거나 기재되지 않았다. 물론, 그것은 어떤 이러한 실제 실행의 개발에서도 평가될 것이고, 많은 실행-특정 결정은 적용의 준수, 안전 규정 및 제약 관련 사업과 같은 본 발명자의 특정 목표를 달성하기 위해 만들어져야 하며, 이들 특정 목표는 하나의 실행에서 다른 실행으로 및 한 발명자에서 다른 발명자로 다양할 것이다. 게다가, 이러한 개발 노력이 본 개시의 이익을 갖는 당업자를 위한 공학기술의 일반적인 동의로 평가될 것이다.

[0018]

본 발명의 하기 기술은 현재 가장 잘 알려진 구체예를 포함하는 활성화 교육으로서 제공된다. 화학, 물리 및 재료 과학을 포함하나 제한되지 않는 당업자는, 본 발명의 이로온 결과를 얻는 동안, 많은 변화가 기재된 구체예에서 만들어질 수 있다고 인정할 것이다. 또한, 본 발명의 바람직한 이익의 일부는 다른 특징을 이용하지 않고도 본 발명의 특징의 일부를 선택함으로써 얻을 수 있다는 것은 명백할 것이다. 따라서, 당업자는, 본 발명에 많은 변형 및 각색이 가능하고, 어떤 환경에서는 심지어 바람직하다는 것이 본 발명의 일부라고 인정할 것이다. 따라서, 하기 기술은, 본 발명의 범위가 청구범위에 의해 제한되기 때문에, 그것의 제한이 아닌, 본 발명 원리의 설명으로서 제공된다.

[0019]

내연기관으로부터의 해로운 화합물은 일산화탄소(CO), 탄화수소( $H_2C_b$ ), 및 질소산화물( $NO_x$ )을 포함한다. 내연기관의 두 가지 형태는 디젤 엔진 및 가스 엔진이다. 촉매 컨버터는 해로운 화합물을 덜 해로운 화합물로 전환함으로써 해로운 화합물을 감소시키기 위해 디자인된다. 상기 논의된 바와 같이, 촉매 컨버터에 사용되는 종래 촉매는 마이크로크기 산화물 및 마이크로크기 촉매 재료(예를 들어 백금)와 같은 마이크로입자를 사용한다. 본 발명의 구체예는, 디젤 엔진 및 가스 엔진의 촉매 컨버터에서 사용가능한 고급 촉매를 조장하기 위해 나노크기 산화물 및 나노크기 촉매 재료를 사용한다.

[0020]

용어 "나노입자"는 본원에 기재된 바와 같이 나노미터로 직경을 갖는 입자를 망라하도록 당업자에 의해 일반적으로 이해된다.

[0021]

디젤 엔진

[0022]

디젤 엔진은 디젤 산화 촉매(DOC), 별도의  $NO_x$  환원 기술, 및 디젤 미립자 필터(DPF)를 포함한다. DOC는 (1) CO 및  $O_2$ 를  $CO_2$ 로, 및 (2)  $H_2C_b$  및  $O_2$ 를  $CO_2$  및  $H_2O$ 로 전환하는 이원 촉매 컨버터이다. DOC는 산화제로서 백금을 사용한다. DOC를 조장하는 종래 방법은 마이크로크기 백금 이온을 사용한다. 본 발명의 구체예는 나노크기 백금

입자를 대신에 사용한다. 도 4-5는 본 발명에 따른 고급 DOC 촉매를 조장하는 2개의 본 발명 공정을 도시한다. 별도의 NOx 환원 기술은 환원제로서 요소(urea)를 사용함으로써 NOx 배출을 감소한다. DPF는 디젤 엔진의 배기 가스로부터 서브입자(예를 들어 비가스 탄화수소)를 잡아낸다.

[0023] 도 4는 본 발명에 따른 고급 DOC 촉매를 조장하는 제 1 본 발명 공정(400)을 도시한다. 단계 405에서, 나노활성 재료를 나노지지체에 고정 또는 부착하여, 플라즈마 건과 같은 고온 응축 기술을 사용함으로써 나노입자를 형성한다. 일부 구체예에서, 나노활성 재료는 가스 백금 원자이고, 나노지지체는 알루미늄 플러스 산소와 같은 알루미늄이나 일부 형태이다. 간결함을 위해서, 백금이 본원에 논의되지만, 그것은 다른 백금족 금속이 그것들의 다른 성질을 이용하기 위해 사용될 수 있다고 당업자에게 명백할 것이다. 나노활성 재료가 나노지지체에 강하게 부착되기 때문에, 나노활성 재료의 이동 또는 합체/복합체는 제한되거나 방지되거나 또는 둘 다 된다. 그 다음 나노입자는 액체와 조합되어 분산물을 형성한다. 나노입자 및 분산물은 2007년 12월 11일에 제출된 미국 특허출원 제12/001,643호에 상세하게 기재된 방법을 사용하여 조장되고, 이것은 본원에 참고자료로 포함된다. 단계 410에서, 위시코트를 얻는다. 위시코트를 상업적으로 구입하거나 또는 만든다. 전형적으로, 위시코트는 슬러리이다. 위시코트는 알루미늄 및 실리카를 포함하는 마이크로크기 산화물을 사용하여 만든다. 일부 구체예에서, 알루미늄을 위한 일정량의 안정제 및 일정량의 촉진제도 위시코트에 첨가한다. 전형적으로, 상업적으로 구입된 위시코트 및 조장된 위시코트 사이에는 차이가 없다. 단계 415에서, 분산물을 위시코트와 혼합한다. 단계 420에서, 원통형-모양 세라믹 모노리스를 얻는다. 코디에라이트가 열충격에 높은 저항성을 갖기 때문에, 모노리스는 큰 부분의 코디에라이트를 함유한다. 일부 구체예에서, 모노리스는 벌집 구조물이다. 단면의 모노리스는 평방인치 당 300-600개의 채널을 바람직하게 함유한다. 채널은 모노리스의 앞에서 뒤로 이어지는 바람직하게 선형 정사각 채널이다. 단계 425에서, 모노리스를 위시코트로 코팅한다. 이것은 위시코트에 모노리스를 침지함으로써 달성될 수 있다. 모노리스의 채널을 위시코트로 코팅한다. 나노백금 입자는, 위시코트가 나노입자를 함유하기 때문에, 모노리스의 표면상에 있다. 단계 430에서, 모노리스를 건조시킨다. 단계 435에서, 모노리스를 하소시킨다. 하소는 산화물 대 산화물의 커플링에 의해 위시코트의 성분을 모노리스에 결합한다. 게다가, 하소는, 나노지지체가 부분적으로 환원된 알루미늄 표면상을 갖기 때문에, 나노활성 재료가 나노지지체로 강하게 부착하도록 허용한다. 이런 이유로, 고급 DOC 촉매가 형성된다.

[0024] 도 5는 본 발명에 따른 고급 DOC 촉매를 조장하는 제 2 본 발명 공정(500)을 도시한다. 단계 505에서, 나노활성 재료를 나노지지체에 고정 또는 부착하여, 플라즈마 건과 같은 고온 응축 기술을 사용함으로써 나노재료를 형성한다. 일부 구체예에서, 나노활성 재료는 가스 백금 원자이고, 나노지지체는 알루미늄 플러스 산소와 같은 알루미늄이나 일부 형태이다. 나노활성 재료가 나노지지체에 강하게 부착되기 때문에, 나노활성 재료의 이동 또는 합체/복합체는 제한되거나 방지되거나 또는 둘 다 된다. 그 다음 나노입자는 액체와 조합되어 분산물을 형성한다. 단계 510에서, 위시코트를 얻는다. 위시코트를 상업적으로 구입하거나 또는 만든다. 위시코트는 알루미늄 및 실리카를 포함하는 마이크로크기 산화물을 사용하여 만든다. 일부 구체예에서, 알루미늄을 위한 일정량의 안정제 및 일정량의 촉진제도 위시코트에 첨가한다. 전형적으로, 상업적으로 구입된 위시코트 및 조장된 위시코트 사이에는 차이가 없다. 단계 515에서, 원통형-모양 세라믹 모노리스를 얻는다. 단계 520에서, 모노리스를 침지와 같은 위시코트로 코팅한다. 이런 이유로, 모노리스의 채널도 위시코트 층으로 코팅한다. 단계 525에서, 모노리스를 건조시킨다. 단계 530에서, 모노리스를 하소시킨다. 단계 535에서, 분산물은 침지를 통해 모노리스에 적용된다. 단계 540에서, 모노리스를 건조시킨다. 단계 545에서, 모노리스를 하소시킨다. 하소는 산화물 대 산화물의 커플링에 의해 위시코트의 성분을 모노리스에 결합한다. 이런 이유로, 고급 DOC 촉매가 형성된다.

[0025] 위시코트가 모노리스에 양호한 결합을 얻기 위해서, 위시코트의 pH 수준 및 점도는 둘 다 어떤 범위 안에 있어야 한다. 전형적으로, pH 수준은 4 내지 5 사이이에 있어야지만, 산화물-산화물 커플링을 달성한다. pH 수준이 너무 낮으면, 점도는 너무 높아서; 이런 이유로, 위시코트는 슬러리 대신 페이스트가 된다. pH 수준이 너무 높으면, 점도는 너무 낮아서; 이런 이유로, 하소 후에서 조차, 위시코트는 모노리스에 결합하지 않는다.

[0026] 고급 DOC 촉매에 적용할 나노재료의 사용이 기재되지만, 나노재료의 사용은 디젤 엔진에 사용되는 DPF 및 NOx 환원 기술에 적용할 수 있다. 자동차 공간에서의 다른 촉매도 생각된다.

[0027] 가스 엔진

[0028] 가스 엔진은 산소가 풍부한 곳에서 산소가 부족한 곳으로(예를 들어, 산화 상태를 환원 상태로) 순환한다. 이런 이유로, 가스 엔진을 위한 종래 촉매 컨버터는 산화 촉매 및 환원 촉매를 포함한다. 환원 촉매는 종래 촉매 컨버터에서의 제 1 단계이다. 환원 촉매는 백금 및 로듐을 사용하여 NOx 배출을 감소시키는데 도움을 준다. 예를 들어, 로듐은 CO 및 NO<sub>2</sub>를 N<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>로 촉매 작용한다. 산화 촉매는 종래 촉매 컨버터에서의 제 2 단계이다. 그



것은 미연 탄화수소 및 일산화탄소를 백금 및 팔라듐을 사용하여 산화함으로써 감소시킨다. 예를 들어, 백금은 CO 및 O<sub>2</sub>를 CO<sub>2</sub>로 촉매 작용하고, H<sub>2</sub>C<sub>6</sub> 및 O<sub>2</sub>를 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 촉매 작용한다. 팔라듐은 H<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub>를 C<sub>2</sub>O로 촉매 작용한다. 산화 촉매는 일산화탄소 및 탄화수소를 배기가스 파이프에 남은 산소와 반응하는데 보조한다. 따라서, 가스 엔진은 삼원 촉매 컨버터를 사용하여 3개의 해로운 화합물을 감소시킨다.

[0029] 삼원 촉매 컨버터를 조장하는 종래 방법은, 상기 논의된 바와 같이, 마이크로크기 촉매 재료 및 지지체를 사용한다. 게다가, 종래 방법은 복수의 침지를 사용하여, 모노리스상에 팔라듐 이온, 로듐 이온, 및 백금 이온을 얻는데, 예를 들어, 팔라듐 이온 및 로듐 이온을 포함하는 침지는 어떤 조건 및/또는 적용에서 이롭지 않은 팔라듐-로듐 합금을 제조하기 때문이다. 본 발명의 구체예는 나노크기 촉매 재료 및 지지체를 대신에 사용한다. 게다가, 본 발명의 구체예는 침지를 허용하여, 팔라듐-로듐 합금을 조장하지 않는 팔라듐 이온, 로듐 이온, 및 백금 이온을 포함하는데, 다른 이온은 다른 고체상을 조장하기 때문이다.

[0030] 가스 엔진을 위한 고급 삼원 촉매를 조장하는 방법은, 상기 논의된 바와 같이, DOC를 조장하는 방법과 유사하다. 차이는 각각 도 4-5의 초기 단계 405 및 505에 있다. 구체적으로, 분산물에서 가스 백금 원자만을 사용하는 대신에, 가스 팔라듐 원자 및 가스 로듐 원자도 사용한다.

[0031] 도 6a는 본 발명에 따른 분산물을 조장하는 제 1 방법을 도시한다. 촉매 재료는 백금(615), 팔라듐(620), 및 로듐(625)을 포함한다. 다른 촉매 재료도 생각된다. 담체 재료는 알루미늄(630)을 포함한다. 촉매 재료(615, 620, 625) 및 담체 재료(630)를 플라즈마 건에서 혼합한다. 증기 구름을 형성하도록 촉매 재료 및 담체 재료를 증발하고, 증기 구름을 쿨링한 후, 증기 구름은 나노입자를 침전시킨다. 도 6b는 본 발명에 따른 나노입자(600)를 도시한다. 나노입자(600)는 나노활성 재료(610) 및 나노지지체(605)를 포함한다. 플라즈마 건은 극도로 무질서하기 때문에, 촉매 재료를 합금에 형성한다. 이런 이유로, 나노활성 재료(610)는 합금이다. 백금, 팔라듐, 및 로듐으로 구성되는 나노활성 재료(610)의 비율이 사용되는 촉매 재료 각각의 초기 비율에 의존하기 때문에, 합금의 다른 형태는 나노지지체(605)상에 형성된다. 나노입자(600)는 액체와 조합하여 분산물을 형성한다.

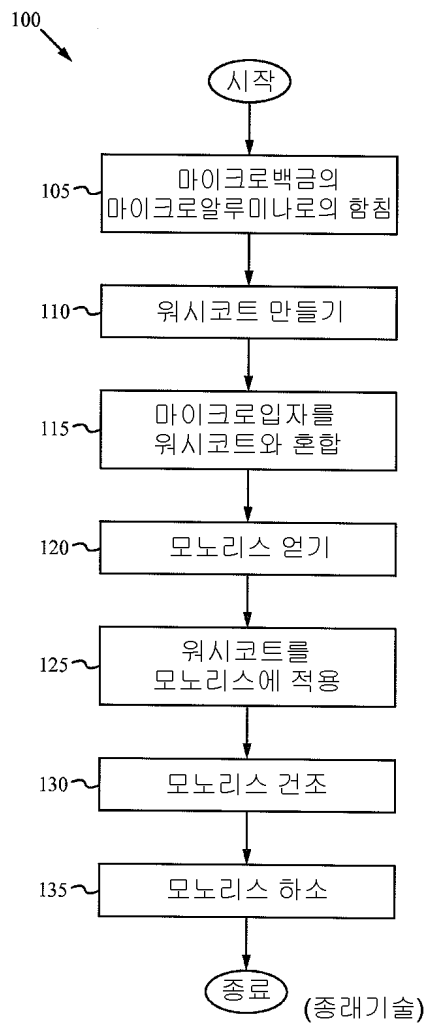
[0032] 도 7a는 본 발명에 따른 분산물을 조장하는 제 2 방법을 도시한다. 플라즈마 건에서 백금(615), 팔라듐(620), 로듐(625), 및 알루미늄(630)을 혼합하는 대신에, 각각의 촉매 재료를 플라즈마 건에서 알루미늄(630)와 별도로 혼합한다. 이런 이유로, 각각의 촉매 재료를 증발 및 쿨링한 후, 3개의 다른 나노입자가 형성된다. 다른 나노입자의 수집은 액체와 조합하여 분산물을 형성한다. 3개의 다른 나노입자가 도 7b에 도시된다. 제 1 나노입자(600')는 알루미늄 나노지지체(605)상의 백금 나노활성 재료(635)이다. 제 2 나노입자(600'')는 알루미늄 나노지지체(605)상의 팔라듐 나노활성 재료(640)이다. 제 3 나노입자(600''')는 알루미늄 나노지지체(605)상의 로듐 나노활성 재료(645)이다. 나노활성 재료의 크기는, 초기에 플라즈마 건에 위치된 나노활성 재료의 양을 기반으로 조절할 수 있다. 각각의 다른 나노입자(600', 600'', 600''')의 농도는 개별적으로 및/또는 일괄적으로 조절할 수 있다.

[0033] 제 1 방법(도 6a에 도시됨) 또는 제 2 방법(도 7a에 도시됨) 중 하나를 사용하여 분산물을 조장한 후, 도 4-5에 각각 도시된 바와 같이, 제 1 본 발명 공정(400)은 단계 410에서 계속되고, 제 2 본 발명 공정(500)은 단계 510에서 계속된다.

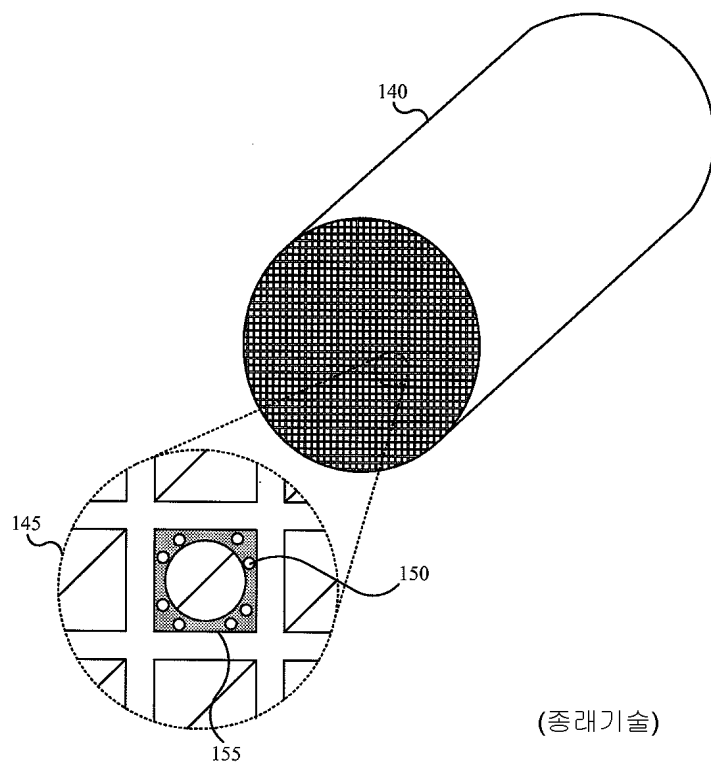
[0034] 본 발명이 많은 특정 세부 사항에 참고자료와 함께 기재된 반면, 당업자는, 본 발명이 본 발명의 정신에서 벗어나지 않는 다른 특정 형태에서 구현될 수 있다는 것을 인정할 것이다. 따라서, 당업자는 본 발명이 앞서 말한 설명의 세부 사항에 의해서는 제한되지 않지만, 오히려 첨부된 청구범위에 의해 제한된다는 것을 이해할 것이다.

도면

도면1a

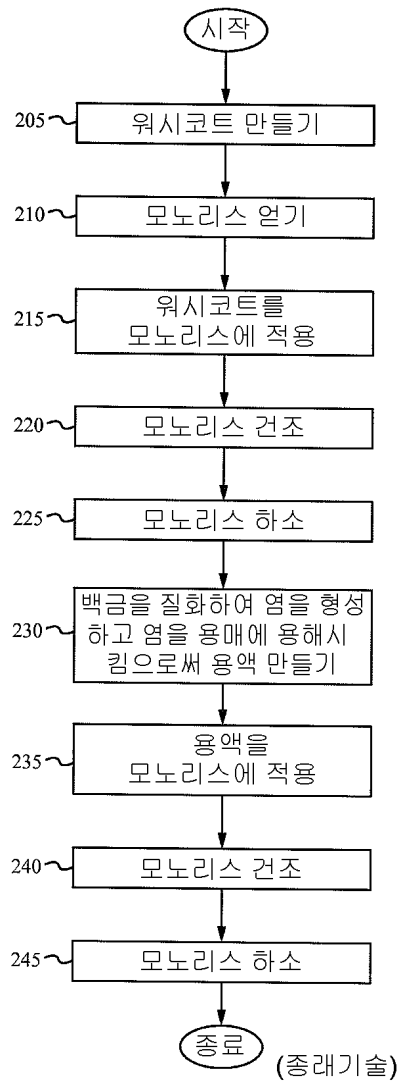


도면1b



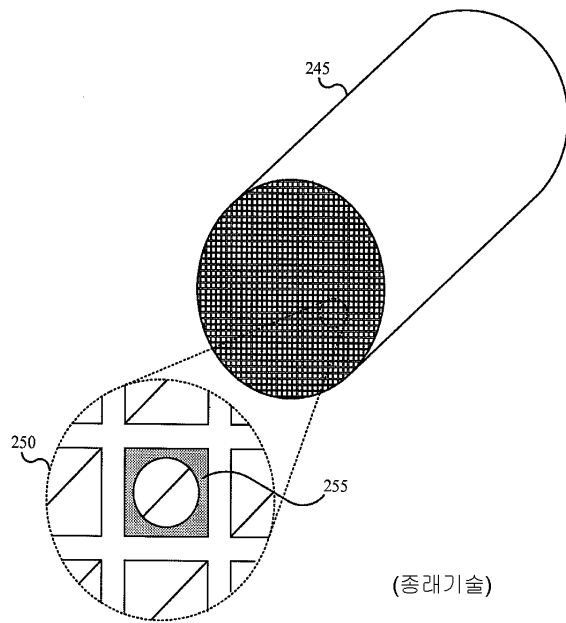
도면2a

200 ↘

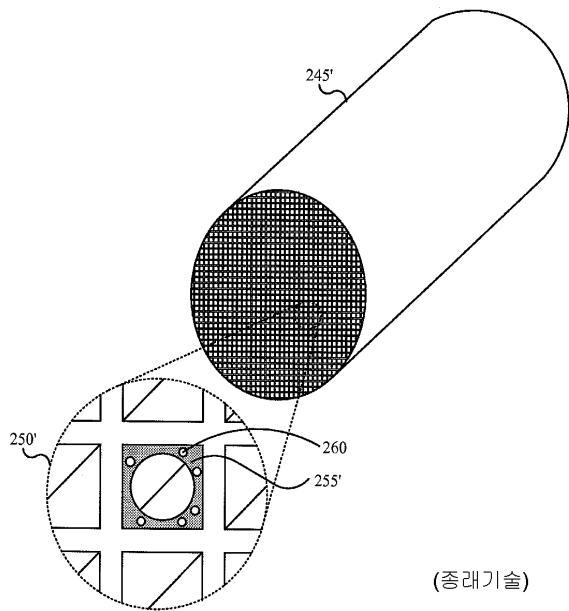




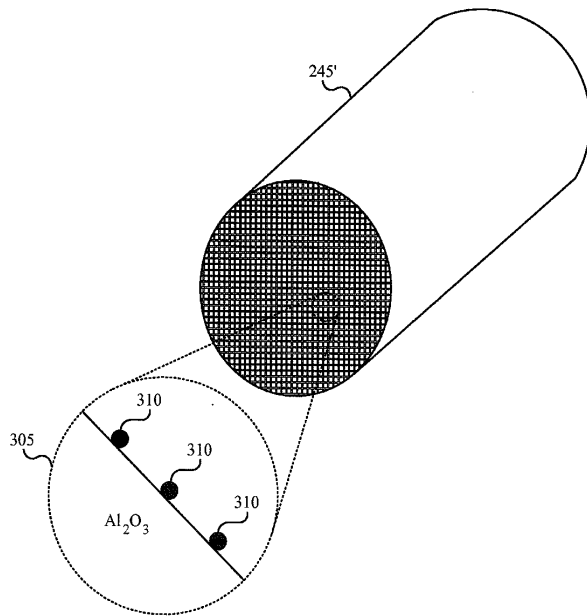
도면2b



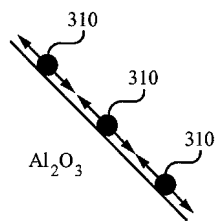
도면2c



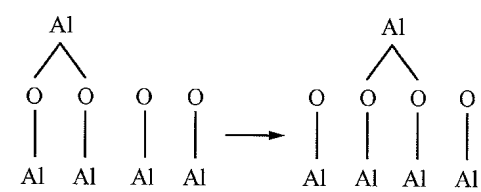
도면3a



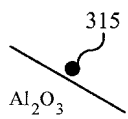
도면3b



도면3c

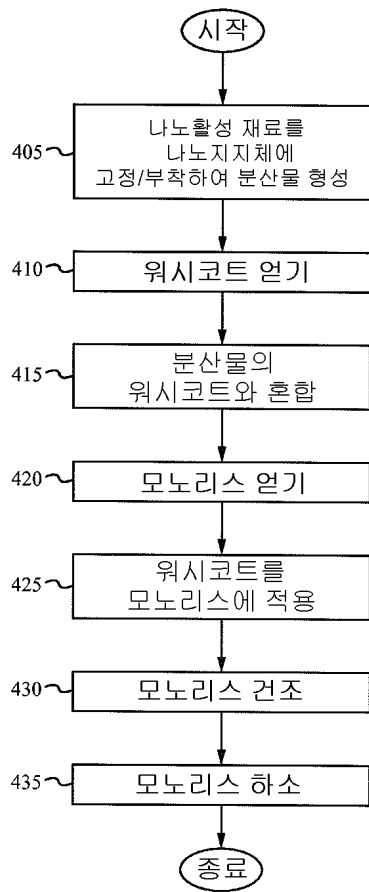


도면3d

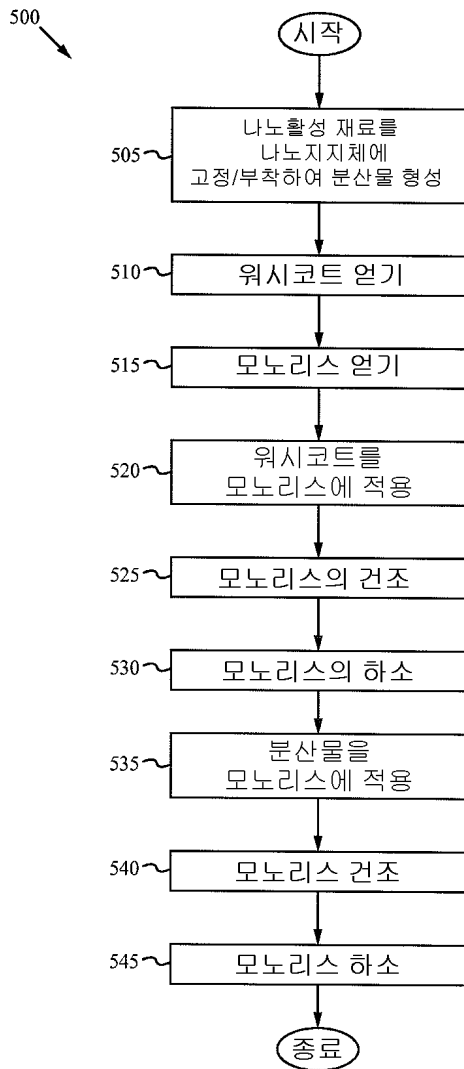


도면4

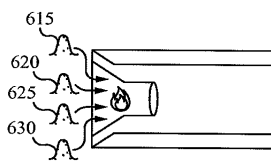
400 ↘



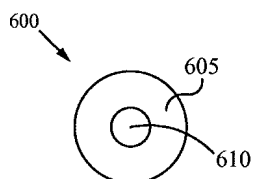
도면5



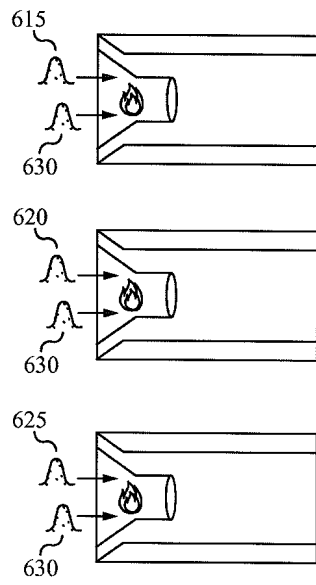
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

