



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0060052
(43) 공개일자 2017년05월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)
F01N 3/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 37/0238 (2013.01)
B01D 53/945 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7009989
- (22) 출원일자(국제) 2015년09월22일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년04월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/071663
- (87) 국제공개번호 WO 2016/046169
 국제공개일자 2016년03월31일
- (30) 우선권주장
 14 59025 2014년09월24일 프랑스(FR)

- (71) 출원인
 폼미사리아 아 레네르지 아또미끄 에 오 에네르지
 알페르나뎨브스
 프랑스, 파리 75015, 바띠맹 “르 포낭트 디”,
 뤼 레블랑크 25
- (72) 발명자
 도네 세바스티앵
 프랑스 에프-38112 뫼드르 르 코텔
 앙글라드 크리스텔
 프랑스 에프-38220 생-피에르-드-메자주몬테 드
 라 린느
 크레브스 티에리
 프랑스 에프-38400 르 베르수 뤼 폴 고갱 1
- (74) 대리인
 리엔목특허법인

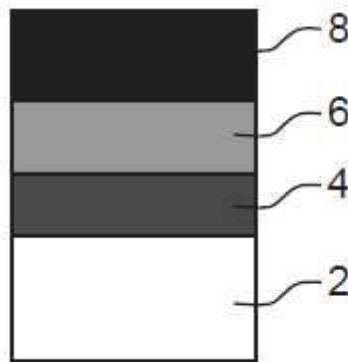
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **에이징에 관하여 개선된 효율성을 갖는 촉매 모듈**

(57) 요약

본 발명은, 고행 지지체(2), 및 상기 고행 지지체를 기재로 취하며 하기 순서로 배열된 적어도 하기 층: CeO₂를 함유하며 화학 기상 증착에 의해 증착된 제1 다공성 층(6); 예를 들어 Pt, Pd, Rh로부터 선택된 적어도 1종의 금속 및 이러한 금속의 적어도 1종의 합금을 함유하는 제1 촉매 층(8)을 포함하는 스택을 포함하는 촉매 모듈에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 23/40 (2013.01)

B01J 23/63 (2013.01)

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 35/04 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

F01N 3/08 (2013.01)

F01N 3/2803 (2013.01)

B01D 2255/1021 (2013.01)

B01D 2255/2065 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- 고품 지지체(2), 및
 - 상기 고품 지지체로부터 시작하여 하기 순서로 배열된 적어도 하기 층:
 - CeO₂를 함유하며 화학 기상 증착에 의해 증착된 제1 다공성 층(6),
 - Pt, Pd, Rh 중의 1종 이상의 금속 및/또는 이러한 금속의 1종 이상의 합금을 함유하며, 화학 기상 증착에 의해 증착된 제1 촉매 층(8)
- 을 포함하는 스택
- 을 포함하는 촉매 모듈.

청구항 2

제1항에 있어서, CeO₂를 함유하는 상기 제1 층이 불연속성이며, 바람직하게는 수 nm 내지 100 nm의 크기를 갖는 섬(island)을 포함하는 것인 촉매 모듈.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 촉매 층 상에 형성된, CeO₂를 함유하는 제2 다공성 층(10)을 포함하는 촉매 모듈.

청구항 4

제3항에 있어서, CeO₂를 함유하는 상기 제2 다공성 층(10) 상에 형성된 제2 촉매 층(12)을 포함하는 촉매 모듈.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고품 지지체(2) 및 CeO₂를 함유하는 상기 제1 다공성 층(6) 사이에, 1종 이상의 금속 산화물을 함유하는, "워시코트(washcoat)"로 불리우는 완충 층(4)을 포함하는 촉매 모듈.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 완충 층이 Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂, BaO₂, 제올라이트, TiO₂ / V₂O₅와 같은 상이한 특성의 1종 이상의 혼합된 산화물을 포함하는 것인 촉매 모듈.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, CeO₂를 함유하는 상기 제1 다공성 층(6)이 완충 층을 형성하는 것인 촉매 모듈.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, CeO₂를 함유하는 상기 제1 다공성 층(6) 및/또는 제2 다공성 층(10)이 주로 CeO₂를 포함하는 것인 촉매 모듈.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, CeO₂를 함유하는 상기 제1 및/또는 제2 다공성 층이 지르코니아

(zirconia)를 또한 포함하는 것인 촉매 모듈.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, CeO₂를 함유하는 상기 제1 및/또는 제2 다공성 층이 산화이트륨 지르코니아(yttriated zirconia)를 또한 포함하는 것인 촉매 모듈.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고형 지지체가 거대다공성 지지체, 예를 들어 폼(foam) 또는 허니콤(honeycomb) 구조이며, 상기 고형 지지체가, 예를 들어 세라믹, 예를 들어 멀라이트 또는 코디에라이트, 또는 금속으로 제조된 것인 촉매 모듈.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 촉매 모듈의 제조 방법으로서, 고형 지지체 상에

- a) 화학 기상 증착에 의해 형성된, CeO₂를 함유하는 제1 다공성 층을 형성하는 단계,
- b) 화학 기상 증착에 의해 형성된 제1 촉매 층을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 단계 a) 및/또는 b)가 MOCVD에 의해 수행되는 것인 제조 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 단계 a) 이전에 1종 이상의 금속 산화물을 함유하는 완충 층이, 예를 들어 액상 함침에 의해 형성되는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, CeO₂를 함유하는 제2 층이 상기 제1 촉매 층 상에 형성되는 단계 c)를 포함하는 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 제2 촉매 층이 CeO₂를 함유하는 상기 제2 층 상에 형성되는 단계 d)를 포함하는 제조 방법.

청구항 17

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 이후에 세리아 및 귀금속 사이의 강한 결합의 발생을 보조하는 열 처리 단계를 포함하는 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에이징에 관하여 개선된 효율성을 갖는 촉매 모듈에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차 산업에서, 금속 촉매, 예를 들어 로듐은 질소 산화물 NO_x의 환원에 사용되며, 백금 및 팔라듐은 CO 및 탄화수소의 산화에 사용된다. 이러한 촉매는, 예를 들어 허니콤(honeycomb)으로 이루어진 구조 상에 증착되며, 이는 후속으로 배기 라인에 설치된다.

[0003] 예를 들어 세라믹으로 제조된 상기 구조는 통상적으로 "워시코트(washcoat)"로 불리우는 완충 층으로 피복되어 증가된 비표면적을 제공하며, 이는 후속으로 귀금속 물질, 예컨대 Pt, Pd 및 Rh로 피복된다.

[0004] 촉매 모듈은 배기 라인에 위치되고, 매우 높은 온도, 예를 들어 600°C 초과 온도에 가해지며, 이러한 높은 온도는 촉매의 활성 표면적을 감소시키는 경향이 있고, 이들의 성능은 저하된다. 높은 온도는 소결에 의해 워시코트 및 촉매 상의 분산을 감소시키는 경향이 있다. 촉매 입자의 크기에서의 증가는 문헌 [D. Dou, O.H. Bailey, SAE Technical Papers Series No. 982594 (1998)]에 기재된 바와 같은 응집 현상으로 인해 관찰된다.

[0005] 또한, 촉매 모듈은 귀금속을 사용하므로, 이들은 고가이다. 예를 들어, 귀금속은 함침에 의해 워시코트와 동시에 증착되며, 또한 귀금속의 양은 크다.

발명의 내용

[0006] 결과적으로, 본 발명의 하나의 목적은 기존의 모듈보다 에이징 동안 더 양호한 효율성을 갖는 고성능 촉매 모듈을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은, 그의 제조에 사용되는 귀금속의 양은 선행기술에 따른 모듈보다 더 낮지만, 효율성은 유사한 모듈을 제공하는 것이다.

[0008] 상기 언급된 목적은 지지체, 세리아를 함유하는 적어도 1개의 층 (상기 층은 화학 기상 증착 (CVD)에 의해 증착됨), 및 촉매를 형성하는 귀금속 또는 귀금속들의 적어도 1개의 층 (상기 촉매 층은 CVD에 의해 증착됨)을 포함하는 촉매 모듈을 사용하여 달성된다.

[0009] 본 발명자들은, 세리아를 함유하는 상기 층을 CVD에 의해 증착하고, 상기 촉매 층을 CVD에 의해 증착함으로써 세리아 및 귀금속 입자 사이에 강한 결합이 발생하였으며, 이는 높은 온도에서의 응집을 감소시키는 효과를 가졌고, 이러한 응집의 감소 시, 상기 촉매 층의 반응 면적은 높게 유지되고, 상기 모듈의 효율성은 심지어 에이징 후에도 양호하게 유지됨을 발견하였다.

[0010] 상기 모듈의 효율성은, 새로운 모듈 및 에이징된 모듈 둘 모두에 대해 처리하고자 하는 오염물질 (예를 들어, CO)의 절반이 사라진 모듈의 온도를 측정함으로써 결정된다.

[0011] 본 발명에 따른 모듈의 온도는 선행기술에 따른 모듈에서의 온도와 유사하지만, 이의 제조 동안 실질적으로 보다 낮은 양의 귀금속을 사용한다. 이는, CVD에 의해 또한 형성된 귀금속 또는 귀금속들의 층에 대한 지지체로서, 세리아를 함유하는 CVD에 의해 형성된 층을 사용함으로써 가능하게 된다.

[0012] 하나의 유리한 예에서, "워시코트"로 또한 불리우는 원층 층이 상기 지지체 및 수지를 함유하는 층 사이에 형성되며, 이러한 워시코트는 촉매 층의 반응 표면적을 증가시키는 효과를 갖는다.

[0013] 하나의 특히 유리한 구현예에서, 세리아를 함유하는 층은 워시코트를 형성하며, 이는 따라서 화학 기상 증착에 의해 증착되고, 액상 함침에 의해 증착되지 않는다. 이에 따라, 층의 수가 감소된다. 또한, 상기 모든 층은 CVD에 의해 제조되며, 이는 모듈의 제조 복잡성을 감소시킨다.

[0014] 세리아를 함유하는 상기 층은 워시코트에 대한 열 차폐를 형성하는 이점을 갖는 지르코니아(zirconia) 또는 산화이트륨 지르코니아(yttriated zirconia)를 또한 포함할 수 있다.

[0015] 유리하게는, 세리아를 함유하는 추가의 층이 촉매 층 상에 형성되어, 촉매를 캡슐화할 수 있다.

[0016] 매우 유리하게는, 상기 구조는 화학 기상 증착에 의해 적어도 부분적으로 제조되며, 이는 사용되는 원료의 양 및 특히 귀금속의 양을 감소시키는 것을 가능하게 한다. 이에 따라, 제조 비용은 감소되며, 상응할 만한 효율을 제공한다.

[0017] 본 발명의 대상은 또한, 고품 지지체, 및 상기 고품 지지체로부터 시작하는 순서로 배열된 적어도 하기 층: 화학 기상 증착에 의해 증착된 CeO₂를 함유하는 제1 다공성 층; Pt, Pd, Rh 중의 1종 이상의 금속 및/또는 이러한 금속의 1종 이상의 합금을 함유하는 제1 촉매 층을 포함하는 스택을 포함하는 촉매 모듈이다.

[0018] CeO₂를 함유하는 상기 제1 층은 불연속성이며, 바람직하게는 수 nm 내지 100 nm의 크기를 갖는 섬(island)을 포함한다.

[0019] 상기 촉매 모듈은 상기 제1 촉매 층 상에 형성된, CeO₂를 함유하는 제2 다공성 층을 포함할 수 있다. 이러한 촉매 모듈은 유리하게는, CeO₂를 함유하는 상기 제2 다공성 층 상에 형성된 제2 촉매 층을 포함할 수 있다.

[0020] 또 다른 특성에 따르면, 상기 촉매 모듈은 상기 고품 지지체 및 CeO₂를 함유하는 상기 제1 다공성 층 사이에 "

워시코트"로 불리우는, 1종 이상의 금속 산화물을 함유하는 완충 층을 포함할 수 있다.

- [0021] 예를 들어, 상기 완충 층은 Al_2O_3 , CeO_2-ZrO_2 , BaO_2 , 제올라이트, TiO_2 / V_2O_5 와 같은 상이한 특성의 1종 이상의 혼합된 산화물을 포함한다.
- [0022] 예시적인 일 구현예에서, CeO_2 를 함유하는 상기 제1 다공성 층은 워시코트를 형성할 수 있다.
- [0023] 예시적인 일 구현예에서, CeO_2 를 함유하는 상기 제1 및/또는 제2 다공성 층은 주로 CeO_2 를 포함한다.
- [0024] 또 다른 예시적인 구현예에서, CeO_2 를 함유하는 상기 제1 및/또는 제2 다공성 층은 지르코니아를 또한 포함한다.
- [0025] 또 다른 예시적인 구현예에서, CeO_2 를 함유하는 상기 제1 및/또는 제2 다공성 층은 이트리아화 지르코니아를 또한 포함한다.
- [0026] 상기 고행 지지체는 거대다공성 지지체, 예를 들어 폼(foam) 또는 허니콤 구조일 수 있으며, 상기 고행 지지체는, 예를 들어 세라믹, 예를 들어 멀라이트 또는 코디에라이트로 제조되거나 또는 이는 금속일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 대상은 본 발명에 따른 촉매 모듈을 제조하는 방법이며, 상기 방법은 상기 고행 지지체 상에
- [0028] a) 화학 기상 증착에 의해 형성된, CeO_2 를 함유하는 제1 다공성 층을 형성하는 단계,
- [0029] b) 화학 기상 증착에 의해 형성된 제1 촉매 층을 형성하는 단계
- [0030] 를 포함한다.
- [0031] 단계 a) 및/또는 b)는 바람직하게는 MOCVD에 의해 수행된다.
- [0032] 상기 방법은 단계 a) 이전에 1종 이상의 금속 산화물을 함유하는 완충 층이, 예를 들어 액상 함침에 의해 형성되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0033] 또 다른 특성에 따르면, 상기 방법은 CeO_2 를 함유하는 제2 층이 상기 제1 촉매 층 상에 형성되는 단계 c)를 포함할 수 있다.
- [0034] 또 다른 특성에 따르면, 상기 방법은 제2 촉매 층이 CeO_2 를 함유하는 상기 제2 층 상에 형성되는 단계 d)를 포함할 수 있다.
- [0035] 또 다른 특성에 따르면, 상기 방법은 단계 b) 이후에 CeO_2 및 귀금속 사이의 강한 결합의 발생을 보조하는 열처리 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 본 발명은 하기 설명 및 첨부된 도면을 읽은 후에 보다 잘 이해될 것이다:
 - 도 1은 촉매 모듈의 제1 구현예의 도식적 단면도를 나타내고;
 - 도 2는 촉매 모듈의 제2 구현예의 제1 예의 도식적 단면도를 나타내고;
 - 도 3은 촉매 모듈의 제2 구현예의 제2 예의 도식적 단면도를 나타내고;
 - 도 4는 촉매 모듈의 제2 구현예의 제3 예의 도식적 단면도를 나타내고;
 - 도 5는, 도 2에 도시된 새로운 및 에이징된 촉매 모듈, 및 선행기술에 따른 새로운 및 에이징된 촉매 모듈에 대한 온도의 함수로서의, 처리하고자 하는 기체 혼합물 중 CO 함량 (ppm)에서의 변화를 도시하는 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 도 1은 본 발명에 따른 촉매 모듈의 제1 구현예의 일 구역의 도식적 단면도를 나타낸다.
- [0038] 상기 모듈은 고행 지지체 구조(2)를 포함한다.

- [0039] 상기 지지체 구조는 유리하게는 거대다공성이다.
- [0040] "거대다공성 지지체 구조"는, 예를 들어 수 ppi (인치당 기공) 내지 수십 ppi의 공극율을 갖는 세라믹 폼과 같은 폼 및/또는 수 cpsi (제곱 인치당 채널) 내지 수백 cpsi의 허니콤 구조 지지체를 의미한다. 상기 고품 지지체는 세라믹, 예를 들어 코디에라이트 또는 멀라이트; 금속 및 합금, 예컨대 강철 또는 FeCrAl; 중합체; 제올라이트; 실리콘; 유리; 직물; 및 상기 언급된 여러 재료를 함유하는 복합 재료로부터 선택된 재료로 구성될 수 있다.
- [0041] 나타내어진 구현예에서 그리고 유리하게는, 상기 모듈은 세리아를 함유하는 적어도 1개의 층(6) 및 촉매 층(8)을 또한 포함한다.
- [0042] 상기 층(6)은 세리아, 세리아 및 지르코니아, 세리아 및 이트리아화 지르코니아 (예를 들어, 50/50 또는 50/80의 비)로부터 형성될 수 있다. 상기 층(6)은 다공성이다. 상기 이트리아화 지르코니아는, 예를 들어 5% 내지 30%로 도핑될 수 있다.
- [0043] 세리아를 함유하는 상기 층(6)은 화학 기상 증착에 의해, 바람직하게는 "유기금속 화학 기상 증착" (OMCVD)에 의해 상기 지지체 구조 상에 형성된다. 예를 들어, 상기 세리아 층은 통상의 기술자에게 널리 알려진 기술에 따라 오르토-자일렌 중에 희석된 Ce(AcAc)₂ 전구체를 사용하는 DLI-MOCVD에 의해 얻어진다. 이에 따라 형성된 세리아 층은 연속성 또는 불연속성일 수 있으며, 상기 세리아 층은 얇고 (예를 들어, 이는 50nm 내지 100nm의 두께일 수 있음), 이는 이것이 그 위에 형성된 지지체 층의 표면 조건에 민감하다. 상기 지지체 층이 불균질한 경우, 상기 세리아 층은 불연속성일 수 있다.
- [0044] CVD에 의해 증착된 불연속성인 세리아 층은, 예를 들어 백금, 팔라듐 또는 로듐으로부터의 귀금속(들) 및/또는 이러한 금속의 조합이 그 위에 증착된 분산된 섬을 형성한다. 이러한 세리아 섬의 크기는 유리하게는 수 nm 내지 100 nm이다.
- [0045] CVD 증착은 거대다공성인 지지체 구조의 효율적인 함침을 가능하게 하며, 균질한 두께 및 구조를 갖는 층의 증착을 유발한다.
- [0046] 상기 촉매 층(8)은, 예를 들어 백금, 팔라듐 및 로듐으로부터의 1종 이상의 귀금속 및/또는 이러한 금속의 조합을 포함한다.
- [0047] 상기 촉매 층의 조성은 요구되는 적용에 따라 다르다.
- [0048] 예를 들어, 일산화탄소 CO 및 미연소 탄화수소를 함유하는 디젤 엔진으로부터의 배기 가스의 오염 제거에 대한 적용의 경우, 상기 촉매 층은 PtPdM 유형 (여기서 M은 Sr, Cu, Fe 등으로부터 선택됨)의 것이다.
- [0049] 일산화탄소 CO, 미연소 탄화수소 및 NOx를 함유하는 석유 엔진으로부터의 배기 가스의 산화환원반응에 의한 오염 제거에 대한 적용의 경우, 상기 촉매 층은 PtRhM 유형 (여기서 M은 Sr, Cu, Fe 등으로부터 선택됨)의 것이다.
- [0050] NOx의 환원에 의한 오염 제거에 대한 적용의 경우, 상기 촉매 층은 PtPdRhM 유형 (여기서 M은 Sr, Cu, Fe 등으로부터 선택됨)의 것이다.
- [0051] 상기 촉매 층은 화학 기상 증착에 의해, 유리하게는 유기금속 화학 기상 증착에 의해 형성된다.
- [0052] 가장 빈번하게 사용되는 전구체는 베타-디케톤이다. 따라서, Pt(acac)는 예를 들어 톨루엔 중에 용해되고, Pd(acac)는 예를 들어 톨루엔 중에 용해되고, Rh(acac)는 예를 들어 톨루엔 중에 용해된다.
- [0053] 상기 촉매 층은, 섬 형태이고 큰 반응성 표면적을 갖는 다공성인 불연속성 층을 형성하는 상기 세리아 층(6) 상에 분포된 입자로부터 형성된다.
- [0054] 본 발명자들은, CVD에 의해 증착된 상기 층(6) 및 특히 세리아가 CVD에 의해 증착된 귀금속(들) 입자와 강한 결합을 형성하였음을 관찰하였다. 이러한 강한 결합은 귀금속 입자의 응집을 제한하거나 또는 심지어 방지하며, 이는 촉매 모듈의 효율성에서의 감소를 제한한다. 이러한 결합은 강한 금속 지지체 상호작용(Strong Metal Support Interactions; SMSI)으로서 알려져 있다.
- [0055] 유리하게는, 상기 층(6)은 위시코트를 형성할 수 있으며, 예를 들어 이는 혼합된 산화물 화합물 Ce_xZr_{1-x}O₂, 예를 들어 CeO₂-ZrO₂로 구성될 수 있다.

- [0056] 따라서, 상기 층(6)은 워시코트로서 작용할 수 있고, 또한 큰 비표면적을 제공하여, 상기 촉매 층의 반응성 표면적을 증가시킬 수 있다.
- [0057] 도 2에 도시된 또 다른 구현예에서, 상기 모듈은, 예를 들어 상이한 특성의 1종 이상의 산화물, 예컨대 Al_2O_3 , 혼합된 산화물 화합물 $Ce_xZr_{1-x}O_2$, 예를 들어 CeO_2-ZrO_2 , BaO_2 , 제올라이트, TiO_2 / V_2O_5 ...를 포함할 수 있는 별개의 워시코트(4)를 포함하여 해당 부분의 비표면적을 증가시킨다. 예를 들어, 상기 워시코트(4)는 액상 함침에 의해 제조될 수 있다.
- [0058] 도 2에서, 세리아를 함유하는 상기 층(6)은 CVD에 의해 상기 워시코트 상에 증착된다.
- [0059] 상기 층(6)은 도 1에 관하여 기재된 바와 동일한 조성을 가질 수 있다. 이러한 구현예에서, 지르코니아 또는 이트리아화 지르코니아를 함유하는 층(6)이 특히 유리한데, 이는 상기 층(6)이 상기 워시코트에 대한 열 차폐를 형성하여 이의 큰 비표면적을 유지하도록 할 수 있기 때문이다. 예를 들어, 각각의 층은 10 nm 내지 100 nm의 두께일 수 있다.
- [0060] 예를 들어, 상기 지지체 구조는 1000 μm 의 두께일 수 있고, 상기 워시코트는 10 μm 의 두께일 수 있고, 상기 층(6)은 50 nm의 두께일 수 있고, 상기 촉매 층은 10 nm의 두께일 수 있다.
- [0061] 상기 촉매 층은 상기 워시코트의 비표면적으로 인해 증가된 큰 반응성 표면을 갖는 불연속성 층을 형성하는 결합 층(6) 상에 분포된 입자로부터 형성된다.
- [0062] 도 3에, 상기 촉매 층(8) 상에 세리아를 함유하는 층(10)을 포함하는 헤테로구조 (이는 도 2에서의 구조가 아님)를 포함하는 촉매 모듈의 또 다른 예시적인 구현예가 존재한다. 이러한 층은 귀금속에 대한 캡슐화 층을 형성한다. 이러한 층(10)은 바람직하게는 CVD에 의해 제조된다.
- [0063] 상기 층(10)의 조성은 상기 층(6)과 동일할 수 있거나 또는 이는 상이한 조성을 가질 수 있다. 상기 층(10)은 처리하고자 하는 기체가 상기 촉매 층에 접근할 수 있도록 다공성이다. 상기 층(10)에서의 지르코니아 또는 이트리아화 지르코니아의 존재는 상기 층(10)이 열 차폐를 형성하는 것을 가능하게 한다. 이에 따라, 촉매는 보다 안정할 것이며, 보다 양호한 내열성을 가질 것이다.
- [0064] 예를 들어, 상기 층(2, 4, 6, 8)의 두께는 도 1의 모듈에서의 층의 두께와 동일하며, 예를 들어 상기 층(10)은 50 nm의 두께일 수 있다.
- [0065] 도 4는 세리아를 함유하는 상기 층(10) 상의 제2 촉매 층(12)을 포함하는 헤테로구조를 포함하는 촉매 모듈의 또 다른 특히 유리한 예시적인 구현예를 나타낸다. 이러한 경우에, 상기 층(10) 및 상기 층(12)은 바람직하게는 둘 모두 CVD에 의해 제조되며, 이에 따라 상기 층(10) 및 층(12) 사이에 강한 결합이 발생한다. 이러한 배열은 주어진 지지체 구조에 대한 귀금속의 밀도를 증가시킬 수 있다. 이러한 예시적인 구현예는 메탄을 제거하기 위한, 천연 가스로 실행되는 엔진의 오염 제거를 위한 적용에서 특히 매우 유리하다.
- [0066] 상기 제2 촉매 층(12)의 조성은 상기 제1 촉매 층(6)의 조성과 동일하거나 또는 상이할 수 있다.
- [0067] 예를 들어, 상기 층(2, 4, 6, 8, 10)의 두께는 도 1에서의 모듈의 층의 두께와 동일하며, 예를 들어 상기 촉매 층(12)은 10 nm의 두께일 수 있다.
- [0068] 주어진 예에서, 2개의 층(6, 10)은 동일한 두께를 갖고, 상기 촉매 층(8, 12)은 동일한 두께를 갖지만, 이는 결코 제한적이지 않다.
- [0069] 세리아를 함유하는 층의 수 및 촉매 층의 수는 2개로 제한되지 않음이 이해될 것이다.
- [0070] YSZ의 층은 자일렌 중 $Zr(acac)$ 과 혼합된 $Y(acac)$ 5 내지 30% (질량)를 함유하는 화학적 용액으로부터 출발하여 MOCVD에 의해 증착될 수 있다.
- [0071] 또한, CVD에 의해 또는 액체 상 함침에 의해 제조된 다공성 구조 및 워시코트 사이의 1개 이상 층을 포함하는 스택은 본 발명의 범주 내에 있다.
- [0072] 이제 도 2에 따른 촉매 모듈을 제조하는 방법을 설명할 것이다.
- [0073] 제1 단계 동안, 세라믹 페이스트의 압출 및 이어서 통상의 기술자에 의해 사용되는 통상의 기술에 따른 형상화에 의해 상기 지지체 구조가 제조된다.
- [0074] 후속 단계에서, 워시코트(4)는, 예를 들어 액체 형태의 전구체를 해당 부분을 통해 유동하도록 강제 처리하는

함침 기술을 사용하여 상기 지지체 구조 상에 형성된다.

- [0075] 별법으로, 상기 워시코트는 "유기금속 화학 기상 증착"(OMCVD)에 의해 제조될 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, 상기 워시코트는, 예를 들어 상이한 특성의 1종 이상의 혼합된 산화물, 예컨대 Al_2O_3 , CeO_2-ZrO_2 , BaO_2 , 제올라이트, TiO_2 / V_2O_5 를 포함할 수 있다.
- [0076] 후속 단계에서, 예를 들어 CVD에 의해, 매우 유리하게는 직접 액체 주입 금속 유기 화학 기상 증착 (DLI-MOCVD)에 의해 세리아를 함유하는 상기 층이 제조된다.
- [0077] 후속 단계에서, CVD에 의해, 유리하게는 금속 유기 화학 기상 증착에 의해 상기 촉매 층이 형성된다.
- [0078] 그 표면의 부분이 배기 가스의 처리를 위한 1종 이상의 촉매로 피복된 부분을 제조하기 위해 가장 빈번하게 사용되는 전구체는 베타-디케톤이다. 따라서, Pt(acac), Pd(acac) 및 Rh(acac)는, 예를 들어 톨루엔 중에 용해된다.
- [0079] PtPdM 유형의 촉매 층 (여기서 M은 Sr, Cu, Fe...로부터 선택됨)의 경우, Sr, Cu, Fe는, 예를 들어 촉매를 포함하는 용액 중 Sr, Cu 또는 Fe의 베타-디케토네이트와의 공동-용리로 도입된다.
- [0080] 액체 형태의 전구체(들)는 증발되고, MOCVD 챔버 내로 주입되며, 여기서 상기 지지체는 상기 워시코트 및 세리아를 함유하는 상기 층에 의해 피복된다.
- [0081] 이어서, 세리아 및 귀금속 사이의 강한 결합의 발생을 용이하게 하도록 유리하게는 열 처리가 적용된다. 예를 들어, 상기 열 처리는 500°C 내지 800°C에서 1 내지 4시간, 예를 들어 2시간 동안 대기 하에 일어난다.
- [0082] CVD에 의한 상이한 층의 제조는 상기 모듈의 모든 층이 동일한 MOCVD 챔버에서 제조될 수 있다는 이점을 갖는다.
- [0083] 또한, 화학 기상 증착의 사용은, CO의 소멸 곡선(light-off curve)을 나타내는 도 5에서의 곡선, 즉 촉매 모듈의 온도의 함수로서의, 처리하고자 하는 기체 혼합물 중 CO 함량 (ppm)에서의 변화에서 예시된 바와 같이 실제적으로 동일한 효율성을 유지하면서 제조 공정에 사용되는 귀금속의 질량에서의 큰 감소를 유발할 수 있다.
- [0084] 또한, DLI-MOCVD에 의한, 세리아를 함유하는 상기 층의 증착은 고유 응력 및 계면에서의 응력에서의 감소를 유발한다.
- [0085] 따라서, 결정학적으로 배향된 다층의 제조로 인한 메쉬 파라미터 및 팽창 계수의 조정에 의해 헤테로구조 내의 응력이 감소되어, 메쉬 및 열 팽창 파라미터를 매칭함으로써 스택의 보다 양호한 치밀화가 가능하도록 할 수 있다.
- [0086] 증착 공정의 파라미터를 제어하는 것은 입자의 모폴로지, 증착된 재료의 결정학적 구조 및 이의 분산을 조절하는 것을 가능하게 한다.
- [0087] 곡선 I 및 II는 제조 동안 0.92 g/l (26g/ft³)의 귀금속을 사용한 도 2에서의 새로운 및 에이징된 M2 모듈에 적용된다.
- [0088] 곡선 I' 및 II'는 각각 새로운 및 에이징된 상태의, 워시코트 및 귀금속 입자를 포함하는 선행기술에 따른 촉매 모듈 M1에 상응하며, 여기서 이의 제조를 위해 3 g/l (85g/ft³)의 귀금속을 사용하여 상기 귀금속 입자는 침지되며 함침에 의해 증착된다.
- [0089] 새로운 모듈의 경우, 기체 혼합물에 초기에 함유된 CO 함량의 50% 감소는 모듈 M2의 경우 155°C 및 모듈 M1의 경우 158°C의 온도에서 달성되며, 에이징된 모듈의 경우 이러한 감소는 모듈 M2의 경우 171°C 및 모듈 M1의 경우 168°C에서 달성된다. 따라서, 정밀도는 +/- 3°C이기 때문에, 상기 2개의 모듈의 효율성은 매우 유사함을 알 수 있다. 본 발명 및 세리아를 함유하는 층의 사용으로 인하여, 본 방법에 사용되는 귀금속의 양은 매우 유익하게 감소됨에도 불구하고 효율성은 거의 변하지 않은 채로 유지된다. 따라서, 귀금속의 질량은 효율성에 영향을 미치지 않으면서 약 3 인자만큼 감소될 수 있다.
- [0090] 하기 표 1은 새로운 및 에이징된 모듈에 대해 CO의 50%를 제거하는 데 필요한 온도를 나타낸다.

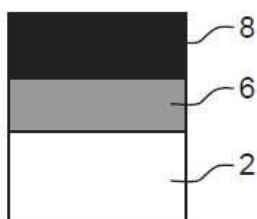
표 1

모델	새로운 모델에 대한 T° (C)	에이징된 모델에 대한 T° (C)
M1	158	169
M2	155	171
M3	160	179
M4	178	188
M5	150-149	183
M6	131-145	182
M7	144	171

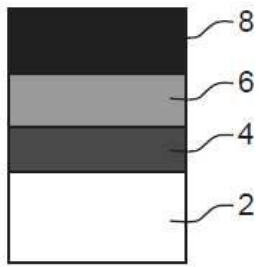
- [0091]
- [0092] M3은, 층(6)이 80%의 세리아 및 20%의 지르코니아를 함유하고, 층(8)이 Pt 및 Pd를 함유하는 도 2에서의 모델에 상응한다.
- [0093] M4는, 층(6)이 50%의 세리아 및 50%의 지르코니아를 함유하고, 층(8)이 Pt 및 Pd를 함유하는 도 2에서의 모델에 상응한다.
- [0094] M5는, 층(6 및 10)이 세리아이고, 층(8)이 Pt 및 Pd를 함유하는 도 3에서의 모델에 상응한다.
- [0095] M7는, 층(6 및 10)이 80%의 세리아 및 20%의 지르코니아를 함유하고, 층(8)이 Pt 및 Pd를 함유하는 도 3에서의 모델에 상응한다.
- [0096] M6은, 층(6 및 10)이 세리아이고, 촉매 층(8 및 12)가 Pt 및 Pd인 도 4에서의 모델에 상응한다.
- [0097] M7은, 1.25 g/l (35g/ft³)의 귀금속을 함유하는, CVD에 의해 제조된 도 2에서의 모델에 상응한다.
- [0098] M1의 온도로부터 10°C 이하의 차이는 허용가능한 것으로 간주된다.
- [0099] 일반적으로, 본 발명에 따른 에이징된 모델에 대해 CO의 50%에서의 온도는 M1의 경우보다 약 10°C 더 높음을 알 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 모델은 0.92 g/l (26 g/ft³)의 귀금속으로 제작되었으며, 선행기술에 따른 모델은 3 g/l (85 g/ft³)의 귀금속으로 제작되었고, 온도는 유사하다. 에이징된 모델은 약 180°C의 온도를 가지며, 이는 허용가능하다. 세리아를 함유하는 코트의 존재는 응집을 감소시키고, 선행기술에서보다 더 낮은 양의 귀금속을 사용하면서 장기간 상기 모듈의 효율성을 유지하는 것을 가능하게 한다.
- [0100] 모듈 M7의 경우 모듈 M2의 경우보다 제조 공정 동안 사용된 보다 높은 양 (0.92 g/l (26g/ft³) 대신에 1.23 g/l (35 g/ft³))의 귀금속 물질은 새로운 모델에 대해 온도를 155°C 대신에 141°C로 감소시키는 것을 가능하게 함을 알 수 있다.
- [0101] 또한, 새로운 모듈 M5, M6 및 M7은 CO의 50%의 제거를 위한, 선행기술에 따른 모듈 M1보다 더 낮은 온도를 가지며, 이는 모듈의 효율성의 유지 및 오염 제거의 빠른 시작에 매우 유리함을 알 수 있다.
- [0102] 본 발명에 따른 모델은, 예를 들어 VOC 및 NOx의 처리를 위한 대기 처리 모듈을 위한 CO, NOx 및 그을음의 제거를 위한 자동차용 오염 제거 모듈의 제조, 개질에 의한 수소 제조를 위한 모듈의 제조 및 수소 저장 모듈의 제조에 특히 매우 적합화된다.

도면

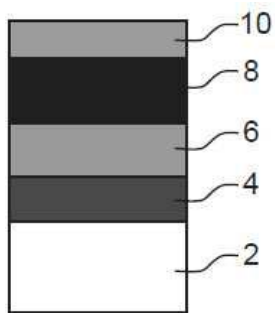
도면1



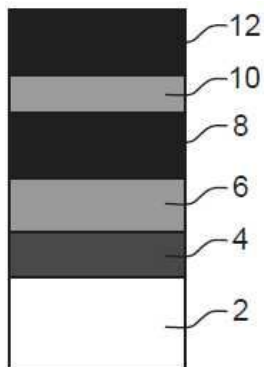
도면2



도면3



도면4



도면5

