(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0068697
(43) 공개일자 2022년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/0073 (2013.01)
B01D 53/945 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0155740
(22) 출원일자 2020년11월19일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호(상도동, 힐스테이트 상도 프레스티지)
윤달영
경기도 성남시 분당구 구미로 50, 210동 502호 (구미동, 무지개마을LG아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

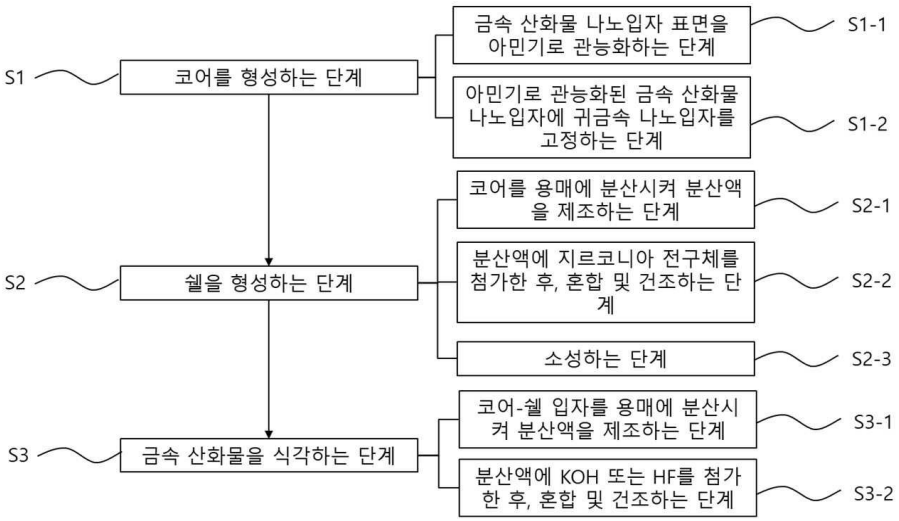
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **CO 및 HC 저감 촉매 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 코어(core) 및 상기 코어를 둘러싸는 쉘(shell)을 포함하는 코어-쉘 입자로서, 상기 코어는 금속 산화물 나노입자, 및 상기 금속 산화물 나노입자에 고정된 귀금속 나노입자를 포함하고, 상기 쉘은 지르코니아(ZrO_2)를 포함하며, 상기 코어와 상기 쉘 사이에 상기 금속 산화물이 제거된 층을 포함하는, CO 및 HC 저감 촉매를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 21/02 (2013.01)
B01J 21/06 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
B01J 23/38 (2013.01)
B01J 37/0215 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)

(72) 발명자
정진우
경기도 수원시 장안구 장안로 232, 111동 703호 (정자동, 동신1차아파트)
최정규
서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교 화공생명공학과
이은준
서울특별시 성북구 고려대로8길 55, 4층 502호 (안암동3가)
서야은
서울특별시 성북구 안암로 69-1, 604호 (안암동5가)
박하늬
서울특별시 광진구 아차산로 552, 8동 802호(광장동, 광장극동아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711039400
과제번호	2016R1A5A1009592
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2016.06.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

귀금속 나노입자를 금속 산화물 나노입자에 고정하여 코어를 형성하는 단계;

상기 코어를 지르코니아(ZrO_2)로 코팅하여 쉘을 형성하는 단계; 그리고

제조된 코어-쉘 입자의 상기 금속 산화물을 식각하는 단계;

를 포함하는, CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 코어를 형성하는 단계는,

상기 금속 산화물 나노입자 표면을 아민기로 관능화하는 단계, 및

상기 아민기로 관능화된 금속 산화물 나노입자에 상기 귀금속 나노입자를 고정하는 단계를 포함하는, CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제1항에서,

상기 쉘을 형성하는 단계는,

상기 코어를 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계,

상기 분산액에 지르코니아 전구체를 첨가한 후, 혼합 및 건조하는 단계, 및

300 ℃ 내지 800 ℃에서 1 시간 내지 24 시간 동안 소성시키는 단계를 포함하는, CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법.

청구항 4

제1항에서,

상기 금속 산화물을 식각하는 단계는,

상기 코어-쉘 입자를 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계, 및

상기 분산액에 KOH 또는 HF를 첨가하는 단계를 포함하는, CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제4항에서

상기 KOH 또는 HF의 농도는 0.1 M 내지 10.0 M인, CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제1항에서,

상기 금속 산화물을 식각하는 단계는,

상기 금속 산화물 나노입자의 표면으로부터 일정 깊이까지 제거하여,

상기 코어와 상기 쉘 사이에 상기 금속 산화물이 제거된 층을 형성하는 것인, CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법.

청구항 7

코어(core) 및 상기 코어를 둘러싸는 쉘(shell)을 포함하는 코어-쉘 입자로서,

상기 코어는 금속 산화물 나노입자, 및 상기 금속 산화물 나노입자에 고정된 귀금속 나노입자를 포함하고,

상기 쉘은 지르코니아(ZrO_2)를 포함하며,

상기 코어와 상기 쉘 사이에 상기 금속 산화물이 제거된 층을 포함하는, CO 및 HC 저감 촉매.

청구항 8

제7항에서,

상기 귀금속 나노입자는 Pd, Pt, Ru, Au, 또는 이들의 합금을 포함하는, CO 및 HC 저감 촉매.

청구항 9

제7항에서,

상기 귀금속 나노입자는 상기 촉매 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 3 중량%로 포함되는, CO 및 HC 저감 촉매.

청구항 10

제7항에서,

상기 귀금속 나노입자의 크기는 1 nm 내지 30 nm인, CO 및 HC 저감 촉매.

청구항 11

제7항에서,

상기 금속 산화물 나노입자는 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, CO 및 HC 저감 촉매.

청구항 12

제7항에서,

상기 쉘의 두께는 5 nm 내지 50 nm인, CO 및 HC 저감 촉매.

청구항 13

제7항에서,

상기 금속 산화물이 제거된 층의 두께는 10 nm 내지 70 nm인, CO 및 HC 저감 촉매.

청구항 14

제7항에서,

상기 HC는 CH_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, CO 및 HC 저감 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 CO 및 HC의 저온 산화 성능 및 내열성이 개선된 CO 및 HC 저감 촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 가솔린 차량의 배기 가스는 삼원 촉매에 의해 정화되며, 촉매의 온도가 400 ℃ 이상인 경우 거의 100 %에 가까운 정화 성능을 가진다. 그러나, 엔진 시동 직후의 냉시동 구간(Cold-Start)에서는 삼원 촉매가 정상 작동되지 못해 배기 가스가 정화되지 못하고 대기 중으로 배출 된다. 특히, 탄화수소(hydrocarbon, HC)는 약 70 %가 냉시동 구간에서 배출되는 것으로 알려져 있다.

[0003] 또한, 차량 주행 시 고온의 배기가스 노출에 의하여 촉매의 비활성화가 완연하게 발생하기 때문에, 촉매의 내열성 개선이 요구된다.

[0004] 한편, 코어-쉘 구조의 촉매의 경우, 고온 노출 시 코어를 구성하는 금속의 소결이 쉘을 통하여 억제될 수 있지만, 반응 물질의 확산을 막아 성능을 저하시킨다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 CO 및 HC의 저온 산화 성능 및 내열성이 개선되고, 수열 처리 이후에도 귀금속 소결이 억제되고, CO 및 HC의 확산을 용이하게 하여 촉매 성능이 개선된 CO 및 HC 저감 촉매를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 귀금속 나노입자를 금속 산화물 나노입자에 고정하여 코어를 형성하는 단계; 상기 코어를 지르코니아(ZrO_2)로 코팅하여 쉘을 형성하는 단계; 그리고 제조된 코어-쉘 입자의 상기 금속 산화물을 식각하는 단계;를 포함하는, CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 상기 코어를 형성하는 단계는, 상기 금속 산화물 나노입자 표면을 아민기로 관능화하는 단계, 및 상기 아민기로 관능화된 금속 산화물 나노입자에 상기 귀금속 나노입자를 고정하는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] 상기 쉘을 형성하는 단계는, 상기 코어를 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계, 상기 분산액에 지르코니아 전구체를 첨가한 후, 혼합 및 건조하는 단계, 및 300 ℃ 내지 800 ℃에서 1 시간 내지 24 시간 동안 소성시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 금속 산화물을 식각하는 단계는, 상기 코어-쉘 입자를 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계, 및 상기 분산액에 KOH 또는 HF를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 KOH 또는 HF의 농도는 0.1 M 내지 10.0 M일 수 있다.

[0012] 상기 금속 산화물을 식각하는 단계는, 상기 금속 산화물 나노입자의 표면으로부터 일정 깊이까지 제거하여, 상기 코어와 상기 쉘 사이에 상기 금속 산화물이 제거된 층을 형성하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 코어(core) 및 상기 코어를 둘러싸는 쉘(shell)을 포함하는 코어-쉘 입자로서, 상기 코어는 금속 산화물 나노입자, 및 상기 금속 산화물 나노입자에 고정된 귀금속 나노입자를 포함하고, 상기 쉘은 지르코니아(ZrO_2)를 포함하며, 상기 코어와 상기 쉘 사이에 상기 금속 산화물이 제거된 층을 포함하는, CO 및 HC 저감 촉매를 제공한다.

[0014] 상기 귀금속 나노입자는 Pd, Pt, Ru, Au, 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 귀금속 나노입자는 상기 촉매 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[0016] 상기 귀금속 나노입자의 크기는 1 nm 내지 30 nm일 수 있다.

[0017] 상기 금속 산화물 나노입자는 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 쉘의 두께는 5 nm 내지 50 nm일 수 있다.

[0019] 상기 금속 산화물이 제거된 층의 두께는 10 nm 내지 70 nm일 수 있다.

[0020] 상기 HC는 CH_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 CO 및 HC 저감 촉매는 CO 및 HC의 저온 산화 성능 및 내열성이 개선되고, 수열 처리 이후에도 귀금속 소결이 억제되고, CO 및 HC의 확산을 용이하게 하여 촉매 성능이 개선된다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 일 구현예에 따른 CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법을 나타내는 공정 순서도이다.

도 2는 실험예 1에서 촉매를 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 결과를 나타내는 사진이다.

도 3은 실험예 2에서 촉매를 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰한 결과를 나타내는 사진이다.

도 4는 실험예 3에서 촉매의 CO 및 HC 산화 성능을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이후 설명하는 기술의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 구현되는 형태는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 할 수 있다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로, 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0024] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0025] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0026] 본 발명의 일 구현예에 따른 CO 및 HC 저감 촉매는 코어(core) 및 상기 코어를 둘러싸는 쉘(shell)을 포함하는 코어-쉘 입자로서, 상기 코어와 상기 쉘 사이에 상기 금속 산화물이 제거된 층을 포함한다.

[0027] 상기 코어는 금속 산화물 나노입자, 및 상기 금속 산화물 나노입자에 고정된 귀금속 나노입자를 포함한다.

[0028] 상기 금속 산화물 나노입자는 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0029] 상기 금속 산화물 나노입자의 크기는 100 nm 내지 1000 nm일 수 있다. 상기 금속 산화물 나노입자의 크기가 100 nm 미만인 경우 귀금속 나노입자가 고르게 분산되지 못할 수 있고, 1000 nm를 초과하는 경우 촉매 활성점이 감소하여 활성이 감소할 수 있다.

[0030] 상기 귀금속 나노입자는 Pd, Pt, Ru, Au, 또는 이들의 합금일 수 있다.

[0031] 상기 귀금속 나노입자의 크기는 1 nm 내지 30 nm일 수 있다. 상기 귀금속 나노입자의 크기가 1 nm 미만인 경우 활성이 감소할 수 있고, 30 nm를 초과하는 경우 소결 현상으로 인하여 활성이 감소할 수 있다.

[0032] 상기 귀금속 나노입자는 상기 촉매 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 귀금속 나노입자의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우 촉매 활성점이 감소하여 활성이 감소할 수 있고, 3 중량%를 초과하는 경우 소결 현상으로 인하여 활성이 감소할 수 있다.

[0033] 상기 촉매는 상기 코어와 상기 쉘 사이에 상기 금속 산화물이 제거된 층을 포함한다. 상기 금속 산화물이 제거된 층은 후술하는 상기 촉매의 제조 방법에서 상기 금속 산화물 나노입자를 표면으로부터 일정 깊이까지 식각함으로써 형성될 수 있다.

[0034] 상기 금속 산화물이 제거된 층은 빈 공간일 수 있다. 다만, 상기 금속 산화물이 완전하게 제거되지 않은 경우 일부 금속 산화물을 포함하거나, 상기 귀금속 나노입자를 포함할 수 있고, 상기 금속 산화물이 식각됨에 따라 소결된 귀금속 나노입자를 포함할 수도 있다. 이때, 상기 제거되지 않은 금속 산화물은 상기 금속 산화물이 제거된 층 전체 부피에 대하여 10 부피% 이하일 수 있다.

[0035] 상기 금속 산화물이 제거된 층의 두께는 10 nm 내지 70 nm일 수 있다. 상기 금속 산화물이 제거된 층의 두께가 10 nm 미만인 경우 촉매 활성점으로의 가스가 확산하는데 한계가 있을 수 있고, 70 nm를 초과하는 경우 귀금속 나노입자의 소결이 발생할 수 있다. 여기서, 상기 금속 산화물이 제거된 층의 두께는 상기 쉘의 내부 표면으로부터 상기 금속 산화물 나노입자의 표면까지의 평균거리일 수 있고, 상기 평균거리는 상기 촉매의 투과 전자 현

미경(TEM)에서 측정할 수 있다.

[0036] 상기 쉘은 상기 쉘은 지르코니아(ZrO_2)를 포함한다.

[0037] 상기 쉘의 두께는 5 nm 내지 50 nm일 수 있다. 상기 쉘의 두께가 5 nm 미만인 경우 내열성에 취약할 수 있고, 50 nm를 초과하는 경우 가스가 확산하는데 한계가 있을 수 있다.

[0038] 종래의 코어-쉘 구조의 촉매는, 고온 노출 시 코어를 구성하는 귀금속의 소결이 쉘을 통하여 억제될 수 있지만, 상기 쉘에 의해 반응 물질의 확산을 막아 성능을 저하된다는 문제가 있다. 반면, 일 구현예에 따른 촉매는 상기 금속 산화물이 제거된 층을 통한 반응 물질의 확산이 용이함에 따라 성능이 저하되는 것이 억제되며, CO 및 HC의 접근성이 용이하기 때문에 종래의 촉매에 비하여 우수한 저온 산화 성능을 보인다.

[0039] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법은, 귀금속 나노입자를 금속 산화물 나노입자에 고정하여 코어를 형성하는 단계; 상기 코어를 지르코니아(ZrO_2)로 코팅하여 쉘을 형성하는 단계; 그리고 제조된 코어-쉘 입자의 상기 금속 산화물을 식각하는 단계;를 포함한다.

[0040] 도 1은 일 구현예에 따른 CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법을 나타내는 공정 순서도이다. 이하, 도 1을 참조하여 CO 및 HC 저감 촉매의 제조 방법을 상세하게 설명한다.

[0041] 우선, 귀금속 나노입자를 금속 산화물 나노입자에 고정하여 코어를 형성한다(S1).

[0042] 상기 귀금속 나노입자 및 금속 산화물 나노입자에 대한 설명은 상기한 바와 동일하므로 반복적인 설명은 생략한다.

[0043] 일 예로, 상기 코어를 형성하는 단계(S1)는, 상기 금속 산화물 나노입자 표면을 아민기로 관능화하는 단계(S1-1), 및 상기 아민기로 관능화된 금속 산화물 나노입자에 상기 귀금속 나노입자를 고정하는 단계(S1-2)를 포함할 수 있다.

[0044] 예를 들면, 상기 금속 산화물 나노입자 표면을 아민기로 관능화하는 단계(S1-1)는 금속 산화물 나노입자가 분산된 분산액에 아미노 실란계 화합물을 첨가하여 이루어질 수 있다.

[0045] 상기 아미노 실란계 화합물은 아미노프로필트리메톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란, 아미노프로필메틸디메톡시실란, 아미노프로필디메틸메톡시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, N,N-디메틸아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, N-메틸아미노프로필트리에톡시실란, N,N-디메틸프로필트리에톡시실란, 피페리디노프로필트리메톡시실란, 이미다졸리노프로필트리메톡시실란, 아미노에틸아미노프로필트리메톡시실란, 피롤리디노프로필트리메톡시실란, 피페라지노프로필트리메톡시실란, 모르폴리노프로필트리메톡시실란, 피라졸리노프로필트리메톡시실란, 트리자올리노프로필트리메톡시실란 또는 벤질리덴 프로필아미노트리메톡시실란 등을 예로 들 수 있다.

[0046] 상기 아민기로 관능화된 금속 산화물 나노입자에 상기 귀금속 나노입자를 고정하는 단계(S1-2)는 상기 금속 산화물 나노입자가 분산된 분산액에 상기 귀금속 나노입자를 첨가한 후, 혼합 및 건조하는 단계, 및 소성시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 금속 산화물 나노입자를 분산시키는 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 물, 부탄올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0048] 상기 건조는 20 ℃ 내지 80 ℃에서 24 시간 내지 60 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0049] 상기 소성은 300 ℃ 내지 800 ℃에서 1 시간 내지 24 시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 소성 온도가 300 ℃ 미만이거나 소성 시간이 1 시간 미만인 경우 상기 귀금속 나노입자 제조시 사용된 폴리비닐피롤리돈과 같은 고분자가 충분히 제거되지 않을 수 있고, 상기 소성 온도가 800 ℃를 초과하거나 소성 시간이 24 시간을 초과하는 경우 형성된 귀금속 나노입자가 소결될 수 있다.

[0050] 상기 쉘을 형성하는 단계(S2)는, 상기 코어를 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계(S2-1), 상기 분산액에 지르코니아 전구체를 첨가한 후, 혼합 및 건조하는 단계(S2-2), 및 소성하는 단계(S2-3)를 포함할 수 있다.

[0051] 상기 코어를 분산시키는 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 증류수, 루텐솔, 에탄올 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 코어가 분산된 분산액에는 루텐솔, 증류수, 또는 에탄올과 증류수를 추가로 첨가할 수 있다.

[0052] 상기 지르코니아 전구체는 지르코늄 부톡사이드, 지르코늄 에톡사이드, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 건조는 20 ℃ 내지 80 ℃에서 24 시간 내지 60 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0054] 상기 소성은 300 ℃ 내지 800 ℃에서 1 시간 내지 24 시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 소성 온도가 300 ℃ 미만이거나 소성 시간이 1 시간 미만인 경우 지르코니아 쉘 구조가 충분히 형성되지 않을 수 있고, 상기 소성 온도가 800 ℃를 초과하거나 소성 시간이 24 시간을 초과하는 경우 형성된 쉘 구조가 무너질 수 있다.

[0055] 상기 코어-쉘 입자의 상기 금속 산화물을 식각하는 단계(S3)는, 상기 코어-쉘 입자를 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계(S3-1), 및 상기 분산액에 KOH 또는 HF를 첨가한 후, 혼합 및 건조하는 단계를 포함할 수 있다(S3-2).

[0056] 상기 코어-쉘 입자를 분산시키는 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 증류수, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0057] 상기 KOH 또는 HF의 농도는 0.1 M 이상일 수 있고, 예를 들어 0.2 M 이상, 0.3 M 이상, 또는 0.4 M 이상일 수 있고, 10.0 M 이하일 수 있고, 예를 들어 6.4 M 이하, 3.2 M 이하, 또는 1.6 M 이하일 수 있고, 0.1 M 내지 10.0 M일 수 있고, 예를 들어 0.2 M 내지 6.4 M, 0.3 M 내지 3.2 M, 또는 0.4 M 내지 1.6 M일 수 있다.

[0058] 상기 KOH 또는 HF의 농도가 0.1 M 미만인 경우 충분한 식각이 일어나지 않을 수 있고, 10.0 M을 초과하는 경우 과도한 식각으로 인해 나노입자가 무너질 수 있다.

[0059] 상기 건조는 20 ℃ 내지 80 ℃에서 24 시간 내지 60 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0060] 이하에서는 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 발명의 범위가 제한되어서는 아니된다.

[0061] **[제조예: 코어-쉘 촉매의 제조]**

[0062] **(실시예 1)**

[0063] 1) 귀금속 나노입자를 제조하는 단계(Pt 나노입자의 제조)

[0064] 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP) 0.4268 g을 에틸렌글라이콜(ethylene glycol) 8 mL에 용해한 후, 160 ℃로 예열하면서 교반하였다.

[0065] 그 후, 에틸렌글라이콜(ethylene glycol) 2 ml에 포타슘 테트라클로로플레티네이트(Potassium tetrachloroplatinate, K_2PtCl_4) 0.04255 g을 용해시킨 용액을 상기 혼합물에 첨가하였다.

[0066] 반응 완료 후, 반응 용액과 아세톤을 혼합하여 넣고 원심분리기(10000 rpm, 5 분)를 통해 생성된 나노입자를 회수하였다.

[0067] 2) 귀금속 나노입자를 코어에 고정화하는 단계

[0068] 2-1) 아민기가 처리된 실리카(SiO_2) 제조

[0069] 에탄올 74 ml에 증류수 10 ml 및 암모니아수 3.15 ml를 혼합한 후, 여기에 실리카 전구체(tetraethyl orthosilicate, $Si(OC_2H_5)_4$) 6 ml를 넣은 후, 12 시간 동안 교반하고 원심분리기(10000 rpm, 5 분)를 통해 나노입자를 수집하였다.

[0070] 제조된 실리카를 에탄올 및 프로판올로 세척하였고, 프로판올 320 ml에 분산시켰다.

[0071] 분산된 용액에 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethosilane, ATPS)을 첨가하여 실리카 표면에 아민기를 처리하였다.

[0072] 30 분 후, 80 ℃에서 2 시간 동안 교반하고, 원심분리기(10000 rpm, 5 분)로 회수한 후 에탄올에 분산시켰다.

[0073] 2-2) 실리카(SiO_2)에 고정된 Pt 나노입자(SiO_2@Pt)의 제조

[0074] 상기 제조한 실리카(SiO_2) 분산액 300 ml에 상기 제조한 Pt 나노입자 분산액 20 ml을 혼합한 후, 12 시간 동안 교반하며 혼합하였다.

[0075] 그 후, 원심분리기를 통해 나노입자를 회수하고, 60 ℃에서 건조시킨 후 500 ℃에서 10 시간 소성하여 실리카에

고정된 Pt 나노입자(SiO_2@Pt)를 제조하였다.

[0076] 3) 코어를 지르코니아 쉘로 코팅하는 단계(SiO_2@Pt@ZrO_2)

[0077] 상기 제조한 SiO_2@Pt 0.4 g을 고순도 에탄올 40 mL에 분산시키고 30 ℃로 유지하였다.

[0078] 상기 용액에 루텐솔 210 μL와 증류수 90 μL를 첨가하여 1 시간 동안 교반하며 혼합하였다.

[0079] 상기 혼합물에 지르코늄 부톡사이드 1.1 mL를 첨가하고 12 시간 교반하였다.

[0080] 혼합 용액을 원심분리기로 회수하여 증류수로 4 번 세척하였다.

[0081] 생성된 입자를 증류수 200 mL에 분산시키고 72 시간 유지시킨 후 원심분리기(10000 rpm, 5 분)로 회수하였다.

[0082] 60 ℃에서 건조시키고 500 ℃에서 10 시간 소성 과정을 통해 SiO_2@Pt@ZrO_2을 제조하였다.

[0083] 4) 코어-쉘 촉매를 식각 처리하는 단계

[0084] 상기 제조한 SiO_2@Pt@ZrO_2 0.5 g을 증류수 100 mL에 상온에서 분산시켰다.

[0085] 충분히 분산된 상기 용액에 6.4 M 농도의 KOH를 이용하여 혼합물의 농도가 0.1 M가 되도록 첨가한 뒤 3 시간 동안 교반하였다.

[0086] 원심분리기(2500 rpm, 8 분)로 회수한 뒤 증류수를 이용하여 다섯 회 세척하였다.

[0087] 생성된 나노입자를 60 ℃에서 건조하여 식각 처리한 SiO_2@Pt@ZrO_2을 얻었다. 이때, 제조된 촉매의 Pt 함량을 ICP로 측정한 결과 0.32 중량%이었다.

[0088] **(실시예 2)**

[0089] 상기 실시예 1에서, 6.4 M 농도의 KOH를 이용하여 혼합물의 농도가 0.2 M가 되도록 첨가한 뒤 식각 처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 식각 처리한 SiO_2@Pt@ZrO_2을 얻었다.

[0090] **(실시예 3)**

[0091] 상기 실시예 1에서, 6.4 M 농도의 KOH를 이용하여 혼합물의 농도가 0.4 M가 되도록 첨가한 뒤 식각 처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 식각 처리한 SiO_2@Pt@ZrO_2을 얻었다.

[0092] **(실시예 4)**

[0093] 상기 실시예 1에서, 6.4 M 농도의 KOH를 이용하여 혼합물의 농도가 1.6 M가 되도록 첨가한 뒤 식각 처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 식각 처리한 SiO_2@Pt@ZrO_2을 얻었다.

[0094] **(실시예 5)**

[0095] 상기 실시예 1에서, 6.4 M 농도의 KOH를 이용하여 혼합물의 농도가 3.2 M가 되도록 첨가한 뒤 식각 처리한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 식각 처리한 SiO_2@Pt@ZrO_2을 얻었다.

[0096] **(비교예 1)**

[0097] 상기 실시예 1에서, 상기 코어-쉘 촉매를 식각 처리하는 단계를 실시하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 식각 처리한 SiO_2@Pt@ZrO_2을 얻었다.

[0098] **[실험예 1: 식각 조건에 따른 SiO_2@Pt@ZrO_2 촉매의 TEM 이미지]**

[0099] 상기 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1에서 제조된 SiO_2@Pt@ZrO_2 촉매를 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0100] 도 2에서 (a) SiO_2@Pt@ZrO_2(0 M)는 비교예 1에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, (b) SiO_2@Pt@ZrO_2(0.1 M)는 실시예 1에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, (c) SiO_2@Pt@ZrO_2(0.2 M)는 실시예 2에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, (d) SiO_2@Pt@ZrO_2(0.4 M)는 실시예 3에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, (e) SiO_2@Pt@ZrO_2(1.6

M)는 실시예 4에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, (f) SiO_2@Pt@ZrO_2(3.2 M)는 실시예 5에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타낸다.

[0101] 상기 도 2를 참조하면, KOH의 농도를 높혀 식각 처리할수록 SiO_2에 해당하는 코어 부분이 외부에서 내부 방향으로 식각됨을 알 수 있다. 이를 통하여 반응 가스의 확산을 용이하게 할 수 있다.

[0102] **[실험예 2: 수열 에이징 이후, 식각 조건에 따른 SiO_2@Pt@ZrO_2 촉매의 TEM 이미지]**

[0103] 상기 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1에서 제조된 SiO_2@Pt@ZrO_2 촉매를, 수열 에이징 후, 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0104] 상기 수열 에이징은 10 %의 물을 함유한 공기를 750 ℃로 가열한 촉매층에 100 ml/min으로 흘리면서 25 시간 동안 처리할 수 있다.

[0105] 도 3에서 (a) SiO_2@Pt@ZrO_2(0 M)는 비교예 1에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, (b) SiO_2@Pt@ZrO_2(0.1 M)는 실시예 1에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, (c) SiO_2@Pt@ZrO_2(0.2 M)는 실시예 2에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, (d) SiO_2@Pt@ZrO_2(0.4 M)는 실시예 3에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, (e) SiO_2@Pt@ZrO_2(1.6 M)는 실시예 4에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, (f) SiO_2@Pt@ZrO_2(3.2 M)는 실시예 5에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타낸다.

[0106] 상기 도 3을 참조하면, 0.1 M의 KOH를 이용하여 식각 처리한 경우 약 20 nm의 SiO_2가 식각되었고, 0.2 M의 경우 25 nm, 0.4 M의 경우 35 nm, 1.6 M의 경우 60 nm, 3.2 M의 경우 80 nm가 식각되었음을 확인할 수 있다.

[0107] 즉, 상기 SiO_2를 20 nm 내지 60 nm로 식각 처리 시, 수열 처리를 한 이후에도 귀금속 소결이 억제되고, 코어-쉘 구조가 무너지지 않는 것을 확인할 수 있다. 다만, 80 nm 이상 식각 처리시, 지르코니아 쉘이 무너지고 Pt가 소결(sintering)되는 것을 확인할 수 있다.

[0108] **[실험예 2: CO 및 HC 산화 성능 측정]**

[0109] 상기 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1에서 제조된 SiO_2@Pt@ZrO_2 촉매를, 수열 에이징 전/후, CO 및 HC 산화 성능을 측정하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0110] 상기 촉매의 성능 평가 조건은 다음과 같다.

[0111] - 촉매 사용량: 50 mg

[0112] - 반응 가스: 0.1 % CO, 0.03 % C_3H_6, 10 % O_2, 5 % H_2O, He balance

[0113] - 유량: 100 mL/min

[0114] - 승온 조건: 40 ℃에서 250 ℃ 까지, 5 ℃/min로 승온

[0115] - 분석기: IR

[0116] 도 4에서 신품은 수열 에이징 전 촉매를 나타내고, 에이징품은 수열 에이징 후 촉매를 나타낸다. 또한, 0 M은 비교예 1에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, 0.1 M은 실시예 1에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, 0.2 M은 실시예 2에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, 0.4 M은 실시예 3에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, 1.6 M은 실시예 4에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타내고, 3.2 M은 실시예 5에서 제조된 코어-쉘 촉매를 나타낸다.

[0117] 도 4를 참조하면, 20 nm 내지 60 nm 수준으로 SiO_2를 식각 처리한 SiO_2@Pt@ZrO_2 촉매는 CO 및 HC의 접근성이 용기하기 때문에 식각 처리를 하지 않은 촉매에 비하여 우수한 저온 산화 성능을 보임을 확인할 수 있다.

[0118] 다만, 80 nm 이상으로 과도한 식각 처리를 한 SiO_2@Pt@ZrO_2 촉매의 경우, 코어-쉘 구조가 무너지고 귀금속의 소결에 의해 활성 감소함을 확인할 수 있다.

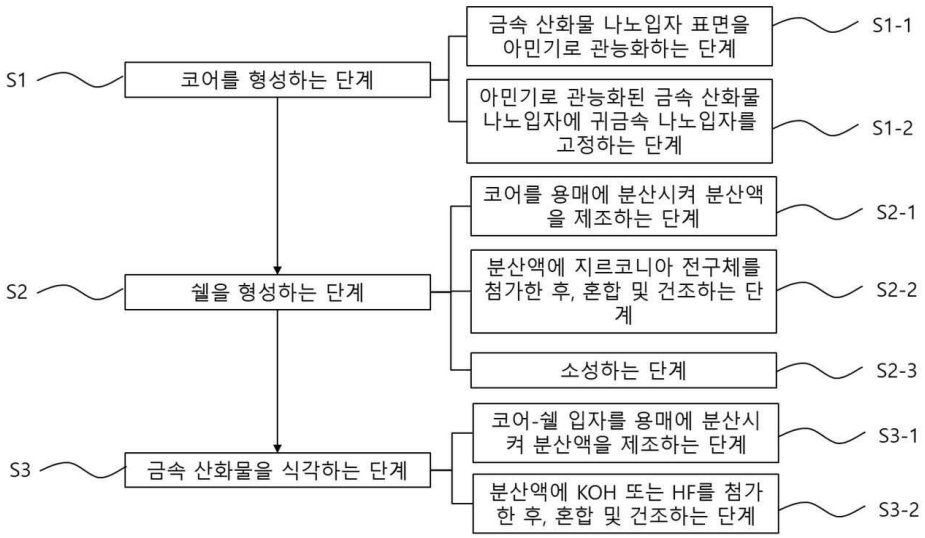
[0119] CO 및 HC 정화 성능은(KOH 농도, T_{50} 기준): 1.6M, 0.4M > 0.1M > 0.2M > 0M > 3.2M인 것으로 확인되었다.

[0120] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는

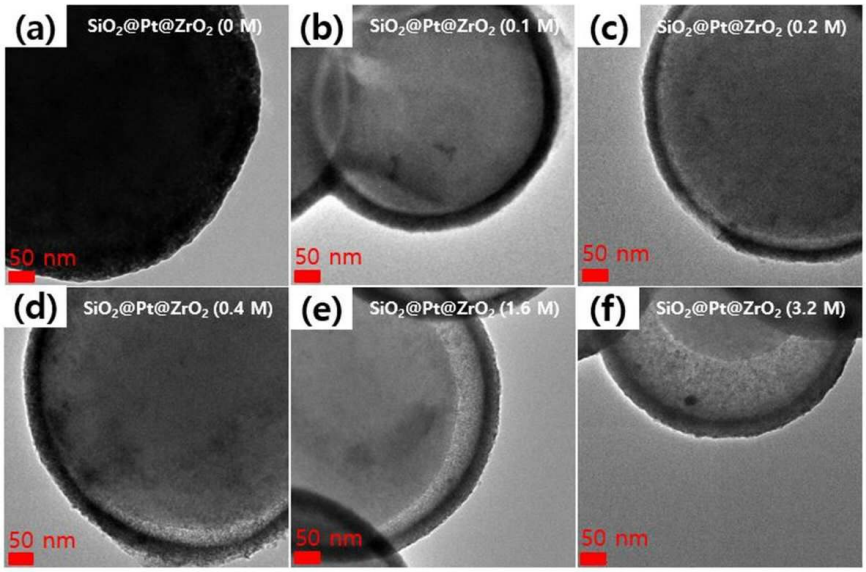
것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

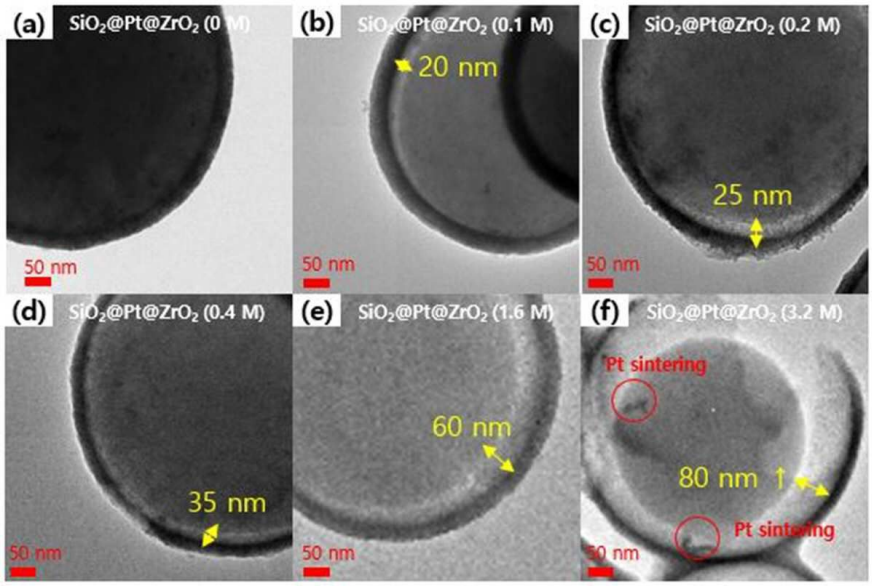
도면1



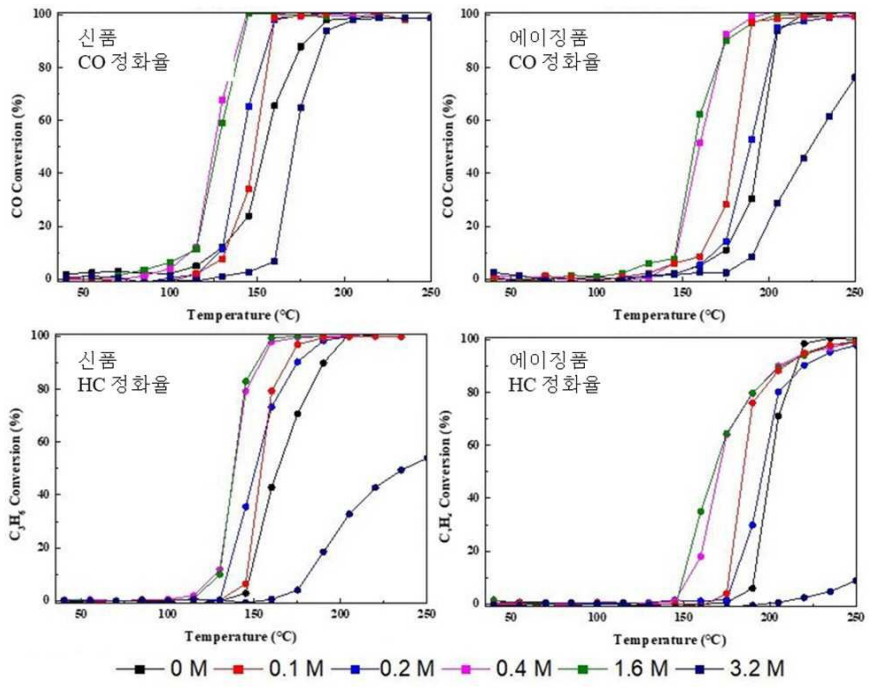
도면2



도면3


(a) SiO2@Pt@ZrO2 (0 M)
50 nm
(b) SiO2@Pt@ZrO2 (0.1 M)
20 nm
50 nm
(c) SiO2@Pt@ZrO2 (0.2 M)
25 nm
50 nm
(d) SiO2@Pt@ZrO2 (0.4 M)
35 nm
50 nm
(e) SiO2@Pt@ZrO2 (1.6 M)
60 nm
50 nm
(f) SiO2@Pt@ZrO2 (3.2 M)
Pt sintering
80 nm
Pt sintering
50 nm

도면4


신품
CO 정화율
에이징품
CO 정화율
신품
HC 정화율
에이징품
HC 정화율
CO Conversion (%)
C3H6 Conversion (%)
Temperature (°C)
0 M
0.1 M
0.2 M
0.4 M
1.6 M
3.2 M