

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0007879

(43) 공개일자 2024년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/10 (2006.01) B01D 53/00 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01)

B01J 23/50 (2006.01) B01J 35/60 (2024.01)

B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01) F01N 3/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/10 (2013.01)

B01D 53/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0086787

(22) 출원일자 2023년07월04일

심사청구일자 2023년07월04일

(30) 우선권주장

1020220083865 2022년07월07일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호

이재환

서울특별시 성북구 고려대로8길 27, A동 503호

이은준

서울특별시 성북구 안암로9가길 51, 203호

(74) 대리인

정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 12 항

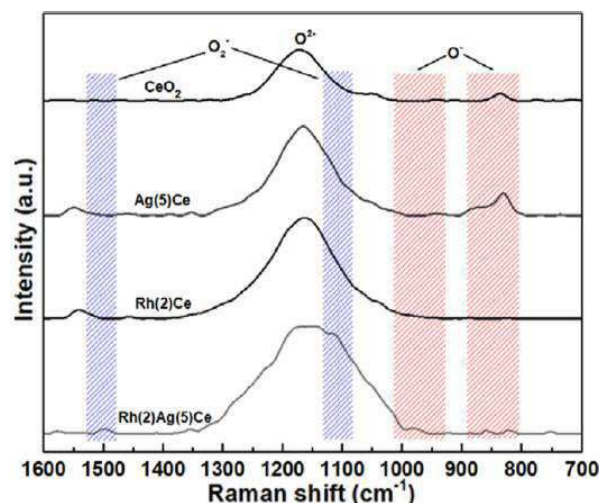
(54) 발명의 명칭 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 로듐 및 은을 담지한 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법

(57) 요약

본 발명은 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 로듐 및 은을 담지한 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 촉매는 200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 가지고 있어 반응물인 탄소 미립자와의 효율적으로 접촉하고, 은(Ag) 및 로듐(Rh)이 담지되어 촉매의 산화 반응 활성이 향상되고, 탄소 미립자와의 연소 반응 시 연소 온도를 낮추고, 격자 산소 생성 능력을 향상시킴으로써 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/94 (2013.01)
B01J 23/464 (2013.01)
B01J 23/50 (2013.01)
B01J 35/64 (2024.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/02 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
F01N 3/2006 (2013.01)
B01D 2255/2065 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711163099
과제번호	2016R1A5A1009592
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 지지체;

상기 세륨 산화물 지지체에 담지되는 은(Ag); 및

상기 세륨 산화물 지지체에 상기 은과 혼재되어 담지되는 로듐(Rh);을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기공은 250 nm 내지 450 nm인 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 로듐과 상기 은은 1:1.5 내지 1:3의 중량비로 담지되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 로듐은 1 내지 3 중량%의 함량으로 담지되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 은은 3 내지 7 중량%의 함량으로 담지되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매.

청구항 6

(a) 에틸렌 글리콜과 메탄올의 혼합 용액에 세륨 전구체를 첨가 및 교반하여 용해시키는 단계;

(b) 상기 세륨 전구체가 용해된 혼합 용액에 200 nm 이상의 직경을 갖는 PMMA 고분자 입자를 침전시키는 단계; 및

(c) 상기 PMMA 고분자 입자가 침전된 혼합 용액을 소성시켜, 상기 PMMA 고분자 입자를 제거하여 200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 지지체를 제조하는 단계;

(d) 상기 세륨 산화물 지지체에 은 전구체 용액을 담지 후 소성시키는 단계; 및

(e) 상기 소성된 세륨 산화물 지지체에 로듐 전구체 용액을 담지 후 소성시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 탄소 미립자 연소용 촉매는 로듐과 은이 1:1.5 내지 1:3의 중량비로 담지된 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 탄소 미립자 연소용 촉매는 로듐이 1 내지 3 중량%의 함량으로 담지된 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연

소용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 탄소 미립자 연소용 촉매는 은이 3 내지 7 중량%의 함량으로 담지된 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 (d) 및 (e) 단계의 담지는 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)으로 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 (c) 내지 (e) 단계의 소성은 400 내지 700℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 12

제1항에 따른 탄소 미립자 연소용 촉매를 탄소 미립자와 연소 반응시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자의 연소 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대형 기공 구조를 갖는 세립 산화물 지지체에 로듐 및 은을 담지한 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구온난화가 가속화됨에 따라 CO₂ 규제와 더불어 자동차 배기가스에 대한 규제는 지속적으로 강화되고 있다. 강화된 배기가스 규제를 만족시키기 위해서는 차량의 연비는 향상되고 수트(soot), 질소산화물(NO_x), 탄화수소(HC) 등 배기 오염 물질은 감소하여야 한다. 이 중 soot은 다른 오염물질과 결합하여 탄소 고체 입자상 물질(particulate matter, PM)로 존재하며 대기 중에 존재하는 경우 인체에 심각한 영향을 주는 유해물질로 알려져 있다.

[0003] 탄소 미립자 물질의 처리를 위해 PM 등의 탄소계 물질의 연소를 촉진시키는 촉매를 담지시킨 GPF 혹은 DPF가 이용되고 있으며, 차량의 연비 향상을 위해 저온에서도 높은 산화 성능을 보이는 촉매에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

[0004] PM을 제거하는 대표적인 촉매인 세립 산화물 기반의 촉매는 산소를 효율적으로 공급할 수 있어 여러 산화 반응에서 지지체로 사용되고 있다. PM 제거 반응에서 세립 산화물 촉매는 촉매 표면에 활성 산소를 공급하여 PM 물질 표면에서 반응하고 탄소 입자는 이산화탄소로 전환되어 제거된다.

[0005] 그러나 종래 보고된 세립 산화물 촉매의 경우 소형 기공 구조(micropore) 또는 중형 기공 구조(mesopore)를 갖고 있기 때문에 50 nm 이상의 크기를 갖는 입자가 다수 존재하고 있는 탄소 미립자 물질과의 접촉이 원활하지 않아 연소 반응 온도가 높게 형성되고, 따라서 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 없다는 문제점이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명에서는 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 은(Ag) 및 로듐(Rh)을 담지시킴으로써 촉매와 PM 물질의 접촉 효율을 증진시키며, 격자 산소 생성 능력을 향상시켜 효과적으로 탄소 미립자 물질을 연소시키고 연소 온도를 낮출 수 있는 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0008] 200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 지지체; 상기 세륨 산화물 지지체에 담지되는 은(Ag); 및 상기 세륨 산화물 지지체에 상기 은과 혼재되어 담지되는 로듐(Rh);을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매를 제공한다.
- [0009] 본 발명에 따르면, 상기 기공은 250 nm 내지 450 nm일 수 있다.
- [0010] 본 발명에 따르면, 상기 로듐과 상기 은은 1:1.5 내지 1:3의 중량비로 담지될 수 있다.
- [0011] 본 발명에 따르면, 상기 로듐은 1 내지 3 중량%의 함량으로 담지될 수 있다.
- [0012] 본 발명에 따르면, 상기 은은 3 내지 7 중량%의 함량으로 담지될 수 있다.
- [0014] 본 발명은 또한, (a) 에틸렌 글리콜과 메탄올의 혼합 용액에 세륨 전구체를 첨가 및 교반하여 용해시키는 단계; (b) 상기 세륨 전구체가 용해된 혼합 용액에 200 nm 이상의 직경을 갖는 PMMA 고분자 입자를 침전시키는 단계; 및 (c) 상기 PMMA 고분자 입자가 침전된 혼합 용액을 소성시켜, 상기 PMMA 고분자 입자를 제거하여 200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 지지체를 제조하는 단계; (d) 상기 세륨 산화물 지지체에 은 전구체 용액을 담지 후 소성시키는 단계; 및 (e) 상기 소성된 세륨 산화물 지지체에 로듐 전구체 용액을 담지 후 소성시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명에 따르면, 상기 탄소 미립자 연소용 촉매는 로듐과 은이 1:1.5 내지 1:3의 중량비로 담지될 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따르면, 상기 탄소 미립자 연소용 촉매는 로듐이 1 내지 3 중량%의 함량으로 담지될 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 상기 탄소 미립자 연소용 촉매는 은이 3 내지 7 중량%의 함량으로 담지될 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따르면, 상기 (d) 및 (e) 단계의 담지는 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation)으로 수행될 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따르면, 상기 (c) 내지 (e) 단계의 소성은 400 내지 700℃에서 수행될 수 있다.
- [0021] 본 발명은 또한, 상기 탄소 미립자 연소용 촉매를 탄소 미립자와 연소 반응시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자의 연소 방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0024] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 촉매는 200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 가지고 있어 반응물인 탄소 미립자와의 효율적으로 접촉하고, 은(Ag) 및 로듐(Rh)이 담지되어 촉매의 산화 반응 활성이 향상되고, 탄소 미립자와의 연소 반응 시 연소 온도를 낮추고, 격자 산소 생성 능력을 향상시킴으로써 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 Rh(2)Ag(5)Ce, PMMA, M-Rh(2)Ag(5)Ce 촉매의 SEM 이미지이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 CeO_2 , $\text{Rh}(2)\text{Ce}$, $\text{Rh}(2)\text{Ag}(5)\text{Ce}$, $\text{M-Rh}(2)\text{Ag}(5)\text{Ce}$ 촉매를 이용하여 탄소 미립자 모델 물질(Printex U) 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0029] 본 발명은 탄소 미립자 연소용 촉매에 관한 것으로서, 본 발명에서는 세륨 산화물 지지체가 200 nm 이상의 대형 기공 구조를 가지도록 설계하여 촉매와 반응물의 계면 접촉을 향상시킴과 동시에, 지지체 상에 은(Ag)과 로듐(Rh)을 소정의 비율로 담지함으로써 산화 반응에 대한 촉매의 활성을 향상시켜 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있는 탄소 미립자 연소용 촉매를 제공하고자 한다.
- [0031] 이를 위해, 본 발명은 200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 지지체; 상기 세륨 산화물 지지체에 담지되는 은(Ag); 및 상기 세륨 산화물 지지체에 상기 은과 혼재되어 담지되는 로듐(Rh);을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매를 제공한다.
- [0032] 이때, 상기 세륨 산화물 지지체의 기공은 50 nm 이상의 크기를 갖는 입자가 다량 존재하는 탄소 미립자 물질과 효율적인 접촉 공간을 제공할 수 있는 크기라면 반드시 이에 제한되는 것은 아니지만, 상기 기공의 크기는 바람직하게는 200 nm 이상일 수 있고, 더욱 바람직하게는 250 내지 450 nm일 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 은과 로듐은 상기 세륨 산화물 지지체 상에 혼재되어 담지됨으로써 산화 반응에 대한 촉매의 활성 향상을 통해 세륨 산화물 촉매의 격자 산소 생성 능력을 향상시키고, 결과적으로 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있다. 이때, 상기 로듐과 상기 은은 1:1.5 내지 1:3의 중량비로 담지되는 것이 바람직하고다.
- [0034] 또한, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 로듐은 상기 세륨 산화물 지지체를 전체 중량을 기준으로 1 내지 3 중량%의 함량으로 담지되는 것이 바람직하며, 2 중량%의 함량으로 담지되는 것이 가장 바람직하다. 상기 함량 범위로 로듐이 담지될 경우 산화 반응에 대한 촉매의 활성 향상을 통해 세륨 산화물 촉매의 격자 산소 생성 능력을 향상시키고, 결과적으로 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있다.
- [0035] 또한, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 은은 상기 세륨 산화물 지지체를 전체 중량을 기준으로 3 내지 7 중량%의 함량으로 담지되는 것이 바람직하며, 5 중량%의 함량으로 담지되는 것이 가장 바람직하다. 상기 함량 범위로 은이 담지될 경우 산화 반응에 대한 촉매의 활성 향상을 통해 세륨 산화물 촉매의 격자 산소 생성 능력을 향상시키고, 결과적으로 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있다.
- [0037] 본 발명은 또한, (a) 에틸렌 글리콜과 메탄올의 혼합 용액에 세륨 전구체를 첨가 및 교반하여 용해시키는 단계; (b) 상기 세륨 전구체가 용해된 혼합 용액에 200 nm 이상의 직경을 갖는 PMMA 고분자 입자를 침전시키는 단계; 및 (c) 상기 PMMA 고분자 입자가 침전된 혼합 용액을 소성시켜, 상기 PMMA 고분자 입자를 제거하여 200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 지지체를 제조하는 단계; (d) 상기 세륨 산화물 지지체에 은 전구체 용액을 담지 후 소성시키는 단계; 및 (e) 상기 소성된 세륨 산화물 지지체에 로듐 전구체 용액을 담지 후 소성시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0038] 이때, 전술한 바와 같이, 상기 탄소 미립자 연소용 촉매는 로듐과 은이 1:1.5 내지 1:3의 중량비로 담지되는 것이 바람직하다.
- [0039] 또한, 전술한 바와 같이, 상기 탄소 미립자 연소용 촉매는 로듐이 1 내지 3 중량%의 함량으로 담지되는 것이 바람직하고, 은이 3 내지 7 중량%의 함량으로 담지되는 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 상기 세륨 전구체는 세습을 제공할 수 있는 염이라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 세륨(III)아세트하이드레이트(ceium(III) acetate hydrate), 세륨(III)아세틸아세토네이트하이드레이트(ceium(III) acetylacetonate hydrate), 세륨(III)브로마이드(ceium(III) bromide), 세륨(III)카보네이트하이드레이트(ceium(III) carbonate hydrate), 세륨(III)클로라이드(ceium(III) chloride), 세륨(III)클로라이드헥사하이드

드레이트(cerium(III) chloride heptahydrate), 세륨(III)2-에틸헥사노에이트(cerium(III) 2-ethylhexanoate), 세륨(III)플로라이드(cerium(III) fluoride), 세륨(IV)플로라이드(cerium(IV) fluoride), 세륨(IV)하이드록사이드(cerium(IV) hydroxide), 세륨(III)아이오다이드(cerium(III) iodide), 세륨(III)나이트레이트헥사하이드레이트(cerium(III) nitrate hexahydrate), 세륨(III)옥살레이트하이드레이트(cerium(III) oxalate hydrate), 세륨(III)설페이트(cerium(III) sulfate), 세륨(III)설페이트하이드레이트(cerium(III) sulfate hydrate) 및 세륨(IV)설페이트(cerium(IV) sulfate) 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0041] 또한, 상기 은 전구체는 은을 제공할 수 있는 염이라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 실버 클로라이드(AgCl), 실버 브로마이드(AgBr), 실버 이오다이드(AgI), 실버 아세테이트($\text{Ag}(\text{OAc})$), 실버 설페이트(Ag_2SO_4), 실버 나이트레이트(AgNO_3) 및 실버 카보네이트(Ag_2CO_3)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0042] 또한, 상기 로듐 전구체는 로듐을 제공할 수 있는 염이라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 로듐(III)나이트레이트하이드레이트(rhodium(III) nitrate hydrate) 또는 로듐(III)클로라이드하이드레이트(Rhodium(III) chloride hydrate)일 수 있다.

[0043] 또한, 상기 (d) 및 (e) 단계의 담지는 초기 젖음 담지법(incipient wetness impregnation method)으로 수행될 수 있다. 초기 젖음 담지법에 따른 담지의 경우, 은 전구체 용액과 로듐 전구체 용액이 충분히 담지되도록 수차례 담지 공정을 반복하고, 담지마다 건조 과정을 거칠 수 있다.

[0044] 또한, 상기 (c) 내지 (e) 단계의 소성은 400 내지 700℃에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0046] 또한, 본 발명은 상기 탄소 미립자 연소용 촉매를 탄소 미립자와 연소 반응시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자의 연소 방법을 제공한다.

[0048] [실시예]

[0049] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0051] **실시예. 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 은과 로듐이 담지된 촉매(M-Rh(2)Ag(5)Ce)의 제조**

[0052] (1) 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체(M-CeO₂)의 제조

[0053] 대형 기공 구조를 갖는 CeO₂ 지지체를 제조하기 위하여, 먼저 PMMA 고분자 입자를 합성하였다. 이를 위해 증류수 560 ml에 메틸 메타아크릴레이트(methyl methacrylate, MMA, Sigma Aldrich) 240 ml와 포타슘 퍼설페이트(potassium persulfate, Sigma Aldrich) 1.62 g을 혼합하고, 아르코 가스 분위기에서 70℃에서 2 시간 교반한 후, 15000 rpm에서 20 분간 원심분리하여 약 350 nm의 크기를 갖는 PMMA (poly methyl methacrylate) 입자를 분리하였다. 분리된 PMMA 입자는 60℃에서 12 시간 동안 건조 후 보관하였다.

[0054] 다음으로, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol, Sigma Aldrich) 15ml와 메탄올(methanol, Sigma Aldrich) 10 ml 혼합 용액에 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트(Cerium (Cerium(III) nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich) 21.7 g을 교반하여 용해시키고, 상기 합성한 PMMA 10 g을 4 시간 동안 침전시키고, 진공 연결된 깔때기를 이용하여 용액을 여과시켜 상기 혼합 용액을 PMMA 입자에 침투시켰다. 다음으로, 상기 혼합 용액이 침투된 PMMA 입자를 공기 200 ml/min 분위기에서 1℃/min으로 승온하며 550℃에서 5 시간 동안 소성시켜 PMMA 고분자를 연소 및 제거함으로써 250 nm 이상의 대형 기공을 가지는 가루형태의 세륨 산화물 지지체(M-CeO₂)를 제조하였다.

[0056] (2) 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 은(Ag)을 담지한 촉매(M-Ag(5)Ce)의 제조

[0057] 상기 세륨 산화물 지지체(M-CeO₂)의 중량 대비 5 중량%의 은이 담지되도록 은 전구체(silver nitrate, Sigma

Aldrich) 용액을 초기젖음법(Incipient wetness method)으로 첨가하고 110℃에서 12시간 건조하였다. 이후, 5℃/min으로 승온하며 550℃에서 소성하여 가루형태의 은 담지 세륨 산화물 촉매 M-Ag(5)Ce를 제조하였다.

[0059] (3) 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 은과 로듐이 담지된 촉매(M-Rh(2)Ag(5)Ce)의 제조

[0060] 2 중량%의 로듐이 상기 은이 담지된 CeO₂ 촉매(M-Ag(5)Ce)에 담지되도록 로듐 전구체(rhodium nitrate hydrate, Sigma Aldrich) 용액을 초기젖음법(Incipient wetness method)으로 첨가하고 110℃에서 12시간 건조하였다. 이후, 5℃/min으로 승온하며 550℃에서 소성하여 가루형태의 로듐, 은 담지 세륨 산화물 촉매 M-Rh(2)Ag(5)Ce를 제조하였다.

[0062] **비교예 1. 중형 기공 구조를 갖는 CeO₂ 지지체에 로듐(Rh)을 담지한 촉매 제조**

[0063] 먼저, 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트(Cerium(III) nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich)를 5℃/min으로 승온하며 550℃에서 4시간 동안 소성시켜 중형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체를 제조하였다.

[0064] 다음으로, 2 중량%의 로듐이 상기 중형 기공 구조를 갖는 CeO₂ 지지체에 담지되도록 로듐 전구체(rhodium nitrate hydrate, Sigma Aldrich) 용액을 초기젖음법(Incipient wetness method)으로 첨가하고 110℃에서 12시간 건조하였다. 이후, 5℃/min으로 승온하며 550℃에서 소성하여 가루형태의 로듐 담지 세륨 산화물 촉매 Rh(2)Ce를 제조하였다.

[0066] **비교예 2. 중형 기공 구조를 갖는 CeO₂ 지지체에 은(Ag)을 담지한 촉매 제조**

[0067] 상기 비교예 1에서 제조한 중형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 5 중량%의 은이 담지되도록 은 전구체(silver nitrate, Sigma Aldrich) 용액을 초기젖음법(Incipient wetness method)으로 첨가하고 110℃에서 12시간 건조하였다. 이후, 5℃/min으로 승온하며 550℃에서 소성하여 가루형태의 은 담지 세륨 산화물 촉매 Ag(5)Ce를 제조하였다.

[0069] **비교예 3. 중형 기공 구조를 갖는 CeO₂ 지지체에 은(Ag), 로듐(Rh)을 담지한 촉매 제조**

[0070] 2 중량%의 로듐이 상기 비교예 2의 은이 담지된 CeO₂ 촉매(Ag(5)Ce)에 담지되도록 로듐 전구체(rhodium nitrate hydrate, Sigma Aldrich) 용액을 초기젖음법(Incipient wetness method)으로 첨가하고 110℃에서 12시간 건조하였다. 이후, 5℃/min으로 승온하며 550℃에서 소성하여 가루형태의 로듐, 은 담지 세륨 산화물 촉매 Rh(2)Ag(5)Ce를 제조하였다.

[0072] **실험예 1. SEM 이미지 분석**

[0073] 도 1의 (a)는 비교예 3에 따른 중형 기공 구조를 갖는 CeO₂ 지지체에 은(Ag), 로듐(Rh)이 담지된 촉매 Rh(2)Ag(5)Ce의 SEM 이미지이고, (b)는 대형 기공을 갖는 CeO₂ 지지체의 제조에 사용된 PMMA 고분자의 SEM 이미지이며, (c), (d)는 본 발명의 실시예에 따른 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 은과 로듐이 담지된 촉매 M-Rh(2)Ag(5)Ce의 저배율(c) 및 고배율(d) SEM 이미지이다.

[0074] 도 1을 통해, 약 10 nm 크기의 중형 기공 구조를 갖는 CeO₂ 지지체를 이용한 비교예 3의 촉매 Rh(2)Ag(5)Ce는 대형 기공 구조가 전혀 관찰되지 않는 반면, 약 350 nm 크기를 갖는 PMMA 입자를 이용하여 제조된 본 발명의 실시예에 따른 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 은과 로듐이 담지된 촉매 M-Rh(2)Ag(5)Ce는 250 내지 450 nm의 대형 기공 구조를 갖는다는 것을 확인하였다.

[0076] **실험예 2. Printex U 연소 실험**

[0077] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 촉매들에 대하여 자동차 배기가스에 포함된 탄소 미립자 모델 물질로 Printex U를 사용하여 연소 실험을 수행하였다.

[0078] 구체적으로, 막대 사발을 이용하여 상기 촉매들 20 mg을 각각 2 mg의 Printex U와 혼합한 후 석영 관에 넣고, 20 ml/min O₂, 80 ml/min He, 5 vol.% 수증기가 포함된 조건에서 700℃까지 5℃/min로 승온하며 온도에 따른 Printex U 연소 반응을 진행하였다. 이때, 승온 반응 중 생성되는 CO₂의 농도가 가장 높은 온도를 T_{max}로 설정하였다.

[0079] 도 2는 본 발명에 따라 제조된 CeO₂, Rh(2)Ce, Rh(2)Ag(5)Ce, M-Rh(2)Ag(5)Ce 촉매를 이용하여 탄소 미립자 모델 물질(Printex U) 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0080] 도 2의 결과를 통해, 세륨 산화물 지지체에 로듐, 또는 로듐과 은이 혼재되어 담지될 경우 높은 환원성 및 저온에서의 활성 산소종 활용에 따른 촉매의 활성 및 연소 효율이 현저하게 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 동일하게 로듐과 은이 담지되더라도, 중형 기공 구조를 갖는 CeO₂ 지지체를 이용한 비교예 3의 촉매 Rh(2)Ag(5)Ce 대비 본 발명에 따른 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 은과 로듐이 담지된 촉매 M-Rh(2)Ag(5)Ce (T₂₀ = 369℃, T₅₀ = 451℃)의 활성이 촉매와 PM의 접촉 효율 증가에 따라 현저하게 향상됨을 확인하였다.

[0082] 실험예 3. H₂-TPR 및 soot-TPR 분석

[0083] 다음으로, H₂-TPR과 soot-TPR 분석을 이용하여 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 촉매들의 contact 효율을 비교하였다.

[0084] 하기 표 1은 중형 기공 구조를 갖는 CeO₂ 지지체를 이용한 비교예 3의 촉매 Rh(2)Ag(5)Ce와 본 발명에 따른 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 은과 로듐이 담지된 촉매 M-Rh(2)Ag(5)Ce의 H₂-TPR, soot-TPR의 산소 소모량 및 이들 비율로 도출한 접촉 효율(contact efficiency)를 나타낸 것이다.

표 1

[0085]

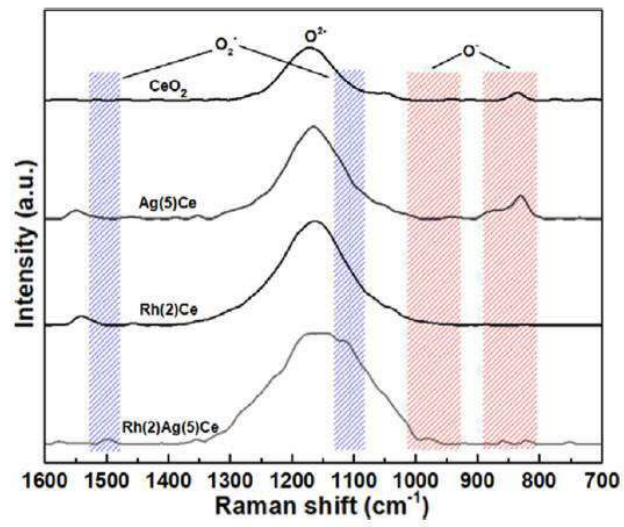
Catalyst	Oxygen consumption in H ₂ -TPR (μmol ₀ /g _{cat.})	Oxygen consumption in tight contact soot-TPR (μmol ₀ /g _{cat.})	Contact efficiency
M-Rh(2)Ag(5)Ce	1420	4315	3.04
Rh(2)Ag(5)Ce	2605	1335	0.51

[0086] 상기 표 1에 나타난 결과를 통해, 중형 기공 구조를 갖는 CeO₂ 지지체를 이용한 비교예 3의 촉매 Rh(2)Ag(5)Ce는 산소 공급 능력은 우수하나, 접촉 효율이 낮아 결과적으로 PM에 산소를 공급하는 능력이 현저하게 낮은 반면, 본 발명에 따른 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 지지체에 은과 로듐이 담지된 촉매 M-Rh(2)Ag(5)Ce는 상대적으로 낮은 산소 공급능력을 나타내지만, PM에서의 기체 접촉량이 크게 증가함에 따라 접촉 효율이 약 7배 이상 증가하여 PM에 산소를 공급하는 능력이 현저하게 향상되어, 결과적으로 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있음을 확인하였다.

[0088] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

