



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0011964
(43) 공개일자 2019년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/16 (2006.01) B01J 19/08 (2015.01)
B01J 21/06 (2006.01) B01J 23/40 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/16 (2013.01)
B01J 19/088 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0094732

(22) 출원일자 2017년07월26일

심사청구일자 2017년07월26일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박동화

서울특별시 서초구 명달로1길 51 (방배동, 방배어울림) 102동 201호

란보디

인천광역시 남구 인하로 100 (용현동, 인하대학교)

이병진

경기도 수원시 영통구 매봉로 20 (매탄동, 매탄e-편한세상) 102동 1203호

(74) 대리인

이원희

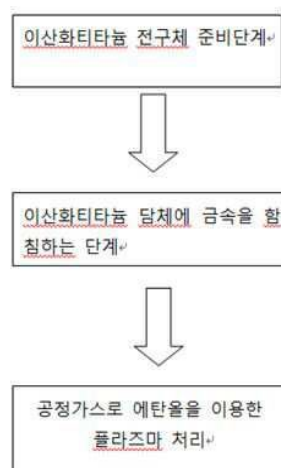
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 상압 저온 플라즈마 환원법을 이용한 귀금속이 담지 된 이산화티타늄 촉매의 제조 방법 및 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치

(57) 요약

본 발명은 상압 저온 플라즈마 환원법을 이용한 귀금속이 담지 된 이산화티타늄 촉매의 제조 방법 및 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치에 관한 것으로, 본 발명의 실시 예를 따르는 이산화티타늄 촉매의 제조 방법은, 산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 준비하는 단계(단계1); 산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 플라즈마 처리하여 환원된 금속이 담지된 이산화티타늄을 제조하는 단계(단계2)를 포함하고, 상기 단계2에서 플라즈마 처리 시 사용되는 공정가스는 에탄올을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/063 (2013.01)

B01J 23/40 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/347 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 55286-1

부처명 인하대학교

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원(KIAT)

연구사업명 지역혁신센터(열플라즈마_교비적립금)

연구과제명 2017년도 열플라즈마환경기술연구센터 성과활용과제(센터 적립금)

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 준비하는 단계(단계1);

산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 플라즈마 처리하여 환원된 금속이 담지된 이산화티타늄을 제조하는 단계(단계2)를 포함하고,

상기 단계2에서 플라즈마 처리 시 사용되는 공정가스는 에탄올을 포함하는 이산화티타늄 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속은 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 금(Au), 이리듐(Ir)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 이산화티타늄 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계2에서,

비활성 가스를 상기 에탄올의 운송가스로 사용하는 이산화티타늄 촉매의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계2에서 상기 플라즈마 처리는,

상기 산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 플라즈마 장치의 전극 사이에 배치하고, 상기 전극 사이에 플라즈마 형성함으로써 수행하는 비활성 가스를 상기 에탄올의 운송가스로 사용하는 이산화티타늄 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계1은,

이산화티타늄 담체에 산화된 금속을 함침하는 단계를 포함하는 이산화티타늄 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 이산화티타늄 담체에 산화된 금속을 함침하는 단계 이전에, 질산팔라듐 용액을 준비하는 단계를 더 포함하는 이산화티타늄 촉매의 제조 방법.

청구항 7

반응기;

상기 반응기 내에 배치되어 플라즈마를 형성하는 제1 전극 및 제2 전극;

상기 반응기 내로 공급되는 에탄올을 저장하는 에탄올 저장기; 및

상기 에탄올 저장기에 저장된 에탄올을 상기 반응기 내로 이송하기 위한 불활성 기체를 저장하는 불활성 기체 저장기;를 포함하는 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치된 석영부를 더 포함하는 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 상압 저온 플라즈마 환원법을 이용한 귀금속이 담지 된 이산화티타늄 촉매의 제조 방법 및 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 백금족 담지 촉매는 일산화탄소(CO) 산화, 개미산 탈수소반응, 유기물 합성 및 개질반응 등에서 크게 적용되고 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 백금담지 촉매의 촉매활성도는 활성 백금화합물의 크기 및 분포와 밀접한 관련이 있다. 백금족 담지 촉매의 성능을 높이기 위해서 화학적 환원방법, 증착(deposition) 방법, 광환원 방법 등을 포함하여 다양한 방법들이 개발되고 있지만, 이 방법들은 많은 양의 유독 화합물을 사용하기 때문에 친환경적이지 않다고 평가할 수 있다. 또한 촉매의 재생가능성(repeatability)을 맞추기 위한 공정변수를 정확히 조절하기 어렵다는 단점이 있다.

[0005] 저온 플라즈마는 비평형플라즈마로써 가스온도가 낮게 유지되면서 전자온도가 수천 K이상에 도달할 수 있는 상태이다. 이러한 저온 플라즈마를 금속담지 촉매합성으로의 적용은 효과적인 방법으로 알려져 있다. 공정압력에 따라 저온 플라즈마는 두 종류로 구분된다. 하나는 저압 저온 플라즈마 공정이고 다른 하나는 상압 저온 플라즈마 공정이다. 저압 저온 플라즈마는 공정가스로 비활성가스를 사용하여 일반적으로 직류 글로우 방전 혹은 RF 글로우 방전에 의해 작동된다. 에너지가 높은 전자들이 환원제로 작용한다고 생각되기 때문에 공정가스로 수소 가스를 첨가할 필요가 없다. 이러한 이유 때문에 금속 이온들은 심지어 공정가스로 산소를 사용하는 경우에도 환원될 수 있다고 알려져 있다. 그러나 저압 저온 플라즈마 공정은 오직 양수의 표준전극전위(positive standard electrode potential)를 가지는 금속 이온들만 환원시킬 수 있다.

[0007] 상압 저온 플라즈마에서는 전자들과 상대적으로 이온 등의 무거운 입자들과의 빈번한 충돌 때문에 전자온도가 충분히 높지 않아 금속 이온들을 직접 환원시키기가 어렵다. 그러므로 수소가스(혹은 메탄 등 수소를 함유한 다른 가스)가 일반적으로 공정가스에 첨가되어 H, H*, H₂* 등의 활성 수소종을 생성시키어 금속 이온들을 환원시키고 있다. 저압 저온 플라즈마에서 환원에 사용되는 에너지가 높은 전자들에 비해 상압 저온 플라즈마에 존재하는 활성 수소종이 환원에 보다 더 효율적이다. 이러한 활성 수소종은 양수의 표준전극전위(positive standard electrode potential)를 가지는 금속 이온들을 환원시킬 수 있을 뿐만 아니라 음수의 표준전극전위(negative

standard electrode potential)를 가지는 일부 금속 이온(예: Ni^{2+} , Co^{2+})도 환원시킬 수 있다. 또한 상압 저온 플라즈마 공정은 복잡한 진공시스템을 사용하지 않기 때문에 공정이 단순하다. 그러나 일반적으로 폭발성이 있는 수소가스가 금속 이온들을 환원시키고자 필요한 활성 수소종들의 생성을 위해 사용된다는 것이 단점으로 지적될 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제 10-0711509 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 상압 유전체 저온 플라즈마 방전 방법을 사용하여 이산화티타늄 촉매 제조 방법 및 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치를 제공하는 데에 있다.

[0012] 또한, 에탄올을 폭발성이 있는 수소가스 혹은 다른 화학물질 대체하여 활성 수소종 생성전구체로 적용하는 상압 저온 플라즈마 환원법을 이용한 이산화티타늄 촉매의 제조 방법 및 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 실시 예를 따르는 상압 저온 플라즈마 환원법을 이용한 귀금속이 담지된 이산화티타늄 촉매의 제조 방법은, 산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 준비하는 단계(단계1); 산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 플라즈마 처리하여 환원된 금속이 담지된 이산화티타늄을 제조하는 단계(단계2)를 포함하고, 상기 단계2에서 플라즈마 처리 시 사용되는 공정가스는 에탄올을 포함한다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시 예를 따르는 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치는, 반응기; 상기 반응기 내에 배치되어 플라즈마를 형성하는 제1 전극 및 제2 전극; 상기 반응기 내로 공급되는 에탄올을 저장하는 에탄올 저장기; 및 상기 에탄올 저장기에 저장된 에탄올을 상기 반응기 내로 이송하기 위한 불활성 기체를 저장하는 불활성 기체 저장기;를 포함한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 실시 예를 따르는 이산화티타늄 촉매의 제조 방법 및 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치는 촉매 활성이 우수한 촉매를 제공할 수 있다. 또한, 우수한 공정 안정성을 확보할 수 있으며, 다양한 촉매합성 분야에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 이산화티타늄 촉매의 제조 방법의 순서도를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 실시 예를 따르는 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치를 도시한 것이다.

도 3은 실시 예1의 Pd3d의 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시 예2의 Pd3d의 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 5는 비교 예1의 Pd3d의 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시 예2의 TEM 사진이다.

도 7은 비교 예1의 TEM 사진이다.

도 8은 실시 예2의 Pd 나노입자들의 평균입경 및 입도분포를 나타낸 그래프이다.

도 9는 비교 예1의 Pd 나노입자들의 평균입경 및 입도분포를 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시 예 1의 일산화탄소(CO) 산화반응 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 11은 실시 예1 및 비교 예1의 일산화탄소(CO) 산화반응 전환율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면 상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0023] 본 발명은 이산화티타늄 촉매를 제조함에 있어서, 상압 저온 플라즈마 공정에서 금속담지 촉매 합성시 폭발성이 있는 수소가스 및 유독 환원제 대신 에탄올 및 아르곤가스를 사용하여 활성 수소종을 생성시키는 특징을 갖는다.

[0025] 이산화티타늄 촉매의 제조 방법

[0026] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 이산화티타늄 촉매의 제조 방법의 순서도를 도시한 것이다.

[0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 상압 저온 플라즈마 환원법을 이용한 귀금속이 담지된 이산화티타늄 촉매의 제조 방법은, 산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 준비하는 단계(단계1); 산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 플라즈마 처리하여 환원된 금속이 담지된 이산화티타늄을 제조하는 단계(단계2)를 포함하고, 상기 단계2에서 플라즈마 처리 시 사용되는 공정가스는 에탄올을 포함한다.

[0030] 상기 산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 준비하는 단계(단계1); 에서, 상기 단계1은 이산화티타늄 담체에 산화된 금속을 함침하는 단계를 포함할 수 있다.

[0032] 또한, 상기 이산화티타늄 담체에 산화된 금속을 함침하는 단계 이전에, 질산팔라듐 용액을 준비하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0034] 상기 금속은 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 금(Au), 이리듐(Ir) 등 여타 귀금속뿐만 아니라, 구리(Cu)와 같은 일반 금속일 수 있으며, 본 발명은 이를 특별히 한정하지 않는다.

[0036] 산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 플라즈마 처리하여 환원된 금속이 담지된 이산화티타늄을 제조하

는 단계(단계2)에서, 상기 플라즈마 처리는 상압 저온 플라즈마 처리 일 수 있다.

[0037]

[0038] 금속담지 촉매를 제조하는데 있어서 수소가스를 사용하는 상압 저온 플라즈마 공정은 수소가스에서 생성되는 활성 수소종을 사용하기 때문에 공정이 단순하고 고효율이다. 본 발명에서는 금속 담지 촉매를 폭발성이 있는 수소가스 및 유독 환원제 대신에 아르곤가스 및 에탄올을 사용하여 제조하여 보다 더 안전하며, 이를 통해 제조된 촉매는 수소가스를 사용하여 제조된 촉매보다 촉매활성도가 더 우수할 수 있다.

[0040] 상기 상압 저온 플라즈마 처리는 교류를 사용하며 전압의 범위를 8 내지 12 kV 일 수 있고, 주파수의 범위는 10 내지 20 kHz일 수 있다. 또한 방전 펄스 on time은 1 내지 4 μ s 일 수 있다. 이때, 사용전력의 범위는 10 내지 20 W 일 수 있다.

[0042] 상기 단계2에서, 비활성 가스를 상기 에탄올의 운송가스로 사용할 수 있다. 상기 비활성 가스는 아르곤(Ar), 네온(Ne), 헬륨(He) 일 수 있으며, 본 발명은 이를 특별히 한정하지 않는다.

[0044] 상기 단계2에서 상기 플라즈마 처리는, 상기 산화된 금속이 담지된 이산화티타늄 전구체를 플라즈마 장치의 전극 사이에 배치하고, 상기 전극 사이에 플라즈마 형성함으로써 수행하는 비활성 가스를 상기 에탄올의 운송가스로 사용할 수 있다.

[0046] 금속담지 촉매를 제조하는데 있어서, 종래의 열환원법은 장시간이 소요되고 높은 온도영역에서 처리되는 바 에너지 손실이 큰 반면, 본 발명의 실시 예를 따르는 상기 플라즈마 처리는 단시간 안에 처리 가능하여 에너지 절약이 가능하다.

[0048] 상기 단계2에서 플라즈마 처리 시 사용되는 공정가스는 에탄올을 포함할 수 있다.

[0049]

[0050] 상기 에탄올은 활성 수소종 전구체로써 아르곤가스와 함께 플라즈마 처리 시 사용되는 공정가스일 수 있다. 상기 상압 저온 플라즈마 공정에서 상기 에탄올은 기존의 수소가스 대신에 환원제로 사용될 수 있다.

[0051] 이때, 에탄올과 아르곤가스의 유량은 50 내지 200 sccm 일 수 있다. 폭발성이 큰 수소가스를 에탄올이 대신하므로 이를 통해 보다 안전한 공정을 수행할 수 있다.

[0053] 상기 에탄올과 상기 아르곤가스는 순차적으로 주입할 수 있고, 동시에 주입할 수도 있다.

[0055] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 상기 에탄올과 상기 아르곤가스는 플라즈마 발생 방향과 평행한 방향으로 주입시키는 것이 바람직하다.

[0057] 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치

[0058] 도 2는 본 발명의 실시 예를 따르는 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치의 개략적인 그림이다.

[0060] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시 예를 따르는 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치는, 반응기; 상기 반응기 내에 배치되어 플라즈마를 형성하는 제1 전극 및 제2 전극; 상기 반응기 내로 공급되는 에탄올을 저장하는 에탄올 저장기; 및 상기 에탄올 저장기에 저장된 에탄올을 상기 반응기 내로 이송하기 위한 불활성 기체를 저장

하는 불활성 기체 저장기; 를 포함한다.

- [0062] 상기 반응기는 유리 반응기 또는 금속재질의 반응기일 수 있으며, 본 발명은 이를 특별히 한정하지 않는다. 상기 반응기는 상압 플라즈마 방전영역을 포함할 수 있으며, 플라즈마를 형성하는 상기 제 1전극 및 상기 제 2전극을 포함할 수 있다.
- [0063]
- [0064] 상기 반응기는 알루미늄, 스테인리스, 구리와 같은 금속 물질로 제작될 수 있다. 또는 코팅된 금속 예를 들어, 양극 처리된 알루미늄이나 니켈 도금된 알루미늄으로 제작될 수도 있다. 또는 내화 금속(refractory metal)으로 제작될 수도 있다. 또 다른 대안으로 반응기를 전체적 또는 부분적으로 석영, 세라믹과 같은 전기적 절연 물질로 제작하는 것도 가능하다. 이와 같이 반응기는 의도된 플라즈마 공정이 수행되기에 적합한 어떠한 물질로도 제작될 수 있다.
- [0065]
- [0066] 상기 반응기의 구조는 플라즈마의 균일한 발생을 위하여 적합한 구조 예를 들어, 원형 구조나 사각형 구조 그리고 이외에도 어떠한 형태의 구조를 가질 수 있다.
- [0068] 플라즈마는 양이온(positive ions)과 전자(electrons)를 포함하는 고도로 이온화된 가스이다. 플라즈마 방전은 이온, 자유 라디칼, 원자, 분자를 포함하는 활성 가스를 발생하기 위한 가스 여기에 사용되고 있다. 활성 가스는 다양한 분야에서 널리 사용되고 있으며 집적 회로 장치, 액정 디스플레이, 태양 전지등과 같은 장치를 제조하기 위한 여러 반도체 제조 공정 예들 들어, 식각(etching), 증착(deposition), 세정(cleaning), 에싱(ashing) 등에 다양하게 사용된다.
- [0070] 상기 플라즈마를 발생하기 위한 플라즈마 소스로는 무선 주파수(radio frequency)를 사용한 용량 결합 플라즈마(capacitive coupled plasma)와 유도 결합 플라즈마(inductive coupled plasma)일 수 있다.
- [0072] 상기 제1 전극은 상기 반응기 내부에 배치될 수 있고, 상기 제 2전극은 상기 제 1전극에 대해 평행하게 설치될 수 있고 복수 개의 전원 입력단을 구비할 수 있다.
- [0074] 상기 제1 전극은 상기 반응기 내부로 공정가스를 공급하는 가스 공급부로 접지될 수 있다.
- [0076] 상기 제2 전극은 상기 반응기로 공정가스가 공급될 수 있도록 복수 개의 개구부를 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 반응기는 상기 제1 전극의 하부에 설치될 수 있다. 상기 제 1전극 및 제 2전극은 스테인레스 스틸(Stainless steel)일 수 있다.
- [0080] 상기 에탄올 저장기 및 상기 불활성 기체 저장기는 상호 연결될 수 있으며, 상기 에탄올 저장기는 상기 반응기와 측면으로 연결될 수 있다.
- [0082] 금속담지 촉매를 제조하는데 있어서 수소가스를 사용하는 상압 저온 플라즈마 공정은 수소가스에서 생성되는 활성 수소종을 사용하기 때문에 공정이 단순하고 고효율이다. 본 발명에서는 에탄올 저장기를 포함하고, 이를 반응기 내로 이송하여 플라즈마 처리 시 고정가스로 에탄올을 사용함으로써, 금속 담지 촉매를 폭발성이 있는 수소가스 및 유독 환원제를 사용하는 경우에 비하여 보다 더 안전하다. 또한, 본 발명의 실시 예를 따르는 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치를 통해 제조된 촉매는 수소가스를 사용하여 제조된 촉매보다 촉매활성도가

더 우수할 수 있다.

[0084] 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 이산화티타늄 촉매 제조용 플라즈마 장치는, 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 배치된 석영부를 더 포함할 수 있다.

[0085] 상기 석영부는 2mm 두께의 석영유전체일 수 있다.

[0087] 실시 예

[0088] 다음으로 실시 예를 들어 본 발명을 한층 더 자세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것이 아니다.

[0090] 실시 예1: Pd/P25-EP

[0091] P25 이산화티타늄(P25-TiO₂)을 담체로 사용하였고 질산 팔라듐 디하이드레이트(palladium(II) nitrate dehydrate(Pd(NO₃)₂·2H₂O)) 및 70% 질산이 사용되었다.

[0093] Pd(NO₃)₂ 용액은 일정량의 Pd(NO₃)₂·2H₂O를 10% 질산용액에 가하여 제조하였다. 이 때 완전한 혼합이 이루어질 때까지 교반하였다. 팔라듐(Pd) 함량은 0.8 wt%로 하여, 이 함량을 가지는 팔라듐이 담지된 이산화티타늄 촉매의 제조는 간단한 초기 습식성 포화(incipient-wetness impregnation) 공정과 계속해서 이어지는 상압 저온 플라즈마로 처리하여 제조하였다. 이 제조방법의 개략도는 그림 1에 제시하였다. 상압 저온 플라즈마는 plate to plate 유전체 방전 전극 시스템에서 발생 및 유지되었는데, 전극은 두 개의 스테인리스 스틸 (직경: 60mm)이 사용되었다. 두 개의 전극 사이에는 2 mm 두께의 석영 유전체가 존재한다. 상단 전극과 석영과의 거리는 2 mm로 고정되었다. 활성 수소종 전구체인 에탄올은 버블러(bubbler)에 담겨 얼음물에 위치하였다. 에탄올 증기 및 100 sccm 유량의 아르곤 수송기체 혼합물이 공정가스로 사용되었다. 0.3 g의 팔라듐이 담지된 이산화티타늄 전구체가 매 번 처리되었다. Plate to plate 유전체 방전은 교류 펄스 고전압 파워서플라이를 사용하여 개시 및 유지되었는데, 전압은 9.5 kV이고 주파수는 15 kHz이었다. 방전 펄스의 on time은 2.4 μs이었다. 평균 사용 파워는 14.4 W이었다. 플라즈마 처리는 3번 수행되었는데, 각 수행 시 시간간격은 8분이었다. 각 플라즈마 처리 소요시간은 3분이었다.

[0095] 실시 예 1 제조시 고려된 화학반응을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0096]

번호	반응
1	$e^* + Ar \rightarrow e + Ar^*$
2	$e^*(Ar^*) + C_2H_5OH \rightarrow e(Ar) + C_2H_5O_a + H$
3	$e^*(Ar^*) + C_2H_5OH \rightarrow e(Ar) + C_2H_5O_a + He^*(Ar^*) + C_2H_5OH \rightarrow \dots \rightarrow e(Ar) + C_xH_y(C_{deposit}) + \dots$
4	$e^* + H \rightarrow e + H^*$
5	$H + H \rightarrow H_2$
6	$e^* + H_2 \rightarrow e + H_2^*$
7	$2H + Pd^{2+} \rightarrow Pd + 2H^+$
8	$2H^* + Pd^{2+} \rightarrow Pd + 2H^+$
9	$H_2^* + 2e + Pd^{2+} \rightarrow Pd + H_2$

[0097] 실시 예2: Pd/P25-EP-C

[0098] 실시 예 1 촉매 상에 존재하는 탄소 잔재물을 제거하기 위하여 전기로를 이용하여 공기분위기에서 300℃ 에서 2 시간 열처리하여 제조하였다.

[0100] 비교 예1

[0101] 팔라듐이 담지된 이산화티타늄 촉매가 에탄올의 사용 없이 아르곤 및 수소 혼합가스(수소: 50 vol.%)를 공정가스로 하여 제조되었다. 이 경우 공정가스의 총 유량은 100 sccm이었다. 다른 공정조건들은 실시 예 1의 제조 공정조건들과 같았다.

[0103] 실시 예 2 및 비교 예 1의 d 화학종의 입도 (D_{pd}), 100% CO 전환온도 (T_{100}) 및 반응속도 (r)를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

Catalyst	D_{pd} (nm)	T_{100} (°C)	r ($\text{mmol}_{CO} \cdot \text{g}_{Pd}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (120 °C에서 측정)
실시 예 2	1.6 ± 0.5	120	0.372
비교 예 1	2.5 ± 0.9	150	0.078

[0106] 실험 예

[0107] 촉매 특성분석

[0108] 제조한 촉매는 공기분위기에서 열중량분석(TGA)을 상온에서 900℃까지 수행하였으며, XRD로 결정상을 조사하였다. 제조 촉매의 결합상태는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통하여 확인하였다. TEM 분석을 통해 촉매입자들의 모양을 관찰하였고 입자들의 평균 크기를 산출하였다.

[0110] 촉매성능 테스트

[0111] 제조한 촉매들의 성능은 일산화탄소(CO) 산화반응을 통하여 그 성능을 테스트하였다. 일산화탄소(CO) 산화반응은 내경 4 mm인 석영관 내에서 각각의 경우 촉매 50 mg을 사용하여 수행되었다. 사용된 혼합기체는 CO/O₂/N₂이었다. 일산화탄소(CO)는 1 vol.%, O₂는 20 vol.%이었으며 나머지는 질소이었다. 총 유량은 20 sccm이었다. 배출가스는 가스 크로마토그래피로 분석되었다.

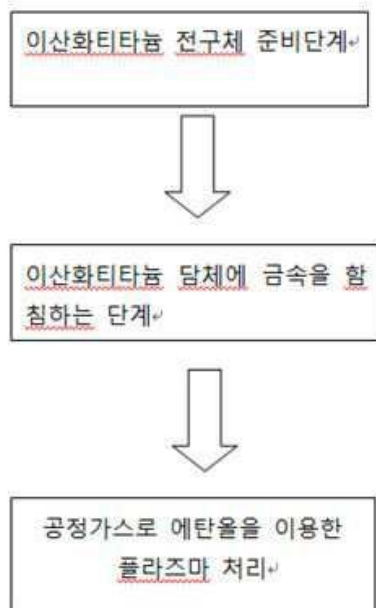
[0113] 도 3은 실시 예1의 Pd3d의 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 도 4는 실시 예2의 Pd3d의 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 도 5는 비교 예1의 Pd3d의 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0115] 도 3 내지 도 5에 따르면 실시 예 1 및 비교 예 1의 경우, Pd3d 피크들이 두 종류의 피크로 구별될 수 있었으며, 이들은 Pd⁰ 및 Pd²⁺로 확인된다. 실시예 1 및 비교예 1에 있는 Pd 화학종들은 주로 금속 Pd의 형태로 존재함을 알 수 있었고, 이는 에탄올이 수소가스를 대체하여 Pd 이온들을 환원시킬 수 있는 활성 수소 화학종들을 생성시킬 수 있다는 것을 의미한다. 에탄올의 분해에서 생성되는 잔류 탄소 화학종들을 제거하기 위하여, 합성된 실시예 1 촉매는 추가적으로 공기분위기에서 소성되었고 이는 실시 예 2로 명명되었는데, 실시예 2의 Pd3d XPS 스펙트럼들에서는 Pd⁰, Pd⁺ 및 Pd²⁺의 3개 피크들이 존재하였다. 이를 통해 Pd⁺에 대응하는 피크들은 잔류 탄소 화학종들과 관련이 있는 것임을 알 수 있다. 소성공정에서 고온의 산소에 의한 산화 때문에 실시예 2 촉매 내에 있는 대부분의 Pd 화학종들은 산화된 상태로 존재한다.

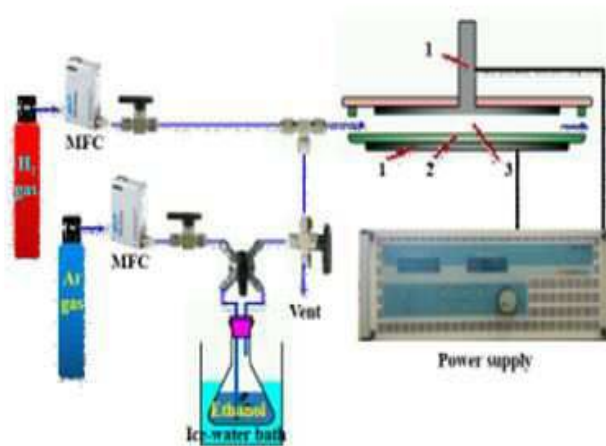
- [0117] 도 6은 실시 예2의 TEM 사진이다. 도 7은 비교 예1의 TEM 사진이다. 도 8은 실시 예2의 Pd 나노입자들의 평균입경 및 입도분포를 나타낸 그래프이다. 도 9는 비교 예1의 Pd 나노입자들의 평균입경 및 입도분포를 나타낸 그래프이다.
- [0119] 도 6 내지 도 9에 따르면, 평균 입경은 150개 이상의 입자들의 분포에서 구하였는데, 실시예 2의 경우 1.6 nm이었고 비교 예 1의 경우 2.5 nm이었다.
- [0121] 환원제로 수소가스 대신에 에탄올을 사용하였을 경우, 생각되는 생성 활성 수소 화학종들을 표 1에 제시하였다. 표 1의 반응들 중 C_2H_5O 를 포함하여 탄소 화학종들은 반응 2를 통하여서도 또한 생성될 수 있다. 이외에도 일산화탄소(CO)는 산소의 주입이 없어도 에탄올 내에 산소가 함유되어 있으므로 생성될 수 있으며, Pd 이온들의 환원에 사용될 수 있다.
- [0123] 도 10은 실시 예 1의 일산화탄소(CO) 산화반응 전환율을 나타낸 그래프이다.
- [0125] 촉매 성능 테스트에서 실시예 1 촉매 내에 존재하는 탄소 화학종들은 도 10에 나타난 것처럼 촉매 활성도를 저감시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 촉매 성능 테스트는 일산화탄소(CO)의 산화반응으로 측정하였는데 실시예 1) 촉매의 경우 3번의 테스트 사이클에서 일산화탄소(CO)의 산화가 크게 증가하였다. 이는 잔류 탄소 화학종들이 앞 선 2번의 테스트 사이클 중 제거되었기 때문이다.
- [0127] 도 11은 실시 예1 및 비교 예1의 일산화탄소(CO) 산화반응 전환율을 나타낸 그래프이다.
- [0129] 도 11에 따르면, 두 촉매 모두 높은 성능을 나타내었으며 100% 일산화탄소(CO) 전환율은 각각 120℃ 및 150℃에서 달성되었다. 120℃에서의 반응속도는 표 2에 제시하였다. 실시예 2 촉매의 경우 더 낮은 온도에서 더 높은 일산화탄소의 산화반응이 수행됨을 확인하였으며 반응속도는 비교 예 1 촉매의 약 4.8배이었다. 이처럼 실시예 2) 촉매의 더 높은 성능은 여러 요인들이 있지만, 그 중 하나는 Pd 나노입자들의 더 작은 입자크기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Pd 나노입자들의 화학적 상태도 일산화탄소(CO) 산화에 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.
- [0131] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

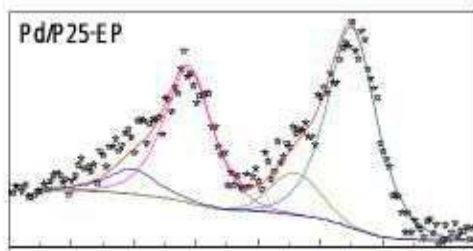
도면1



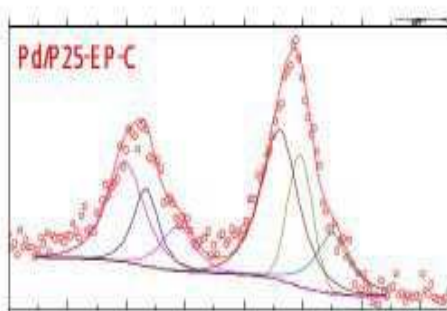
도면2



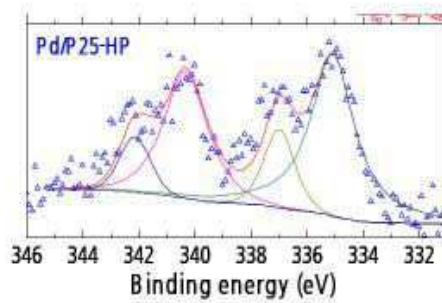
도면3



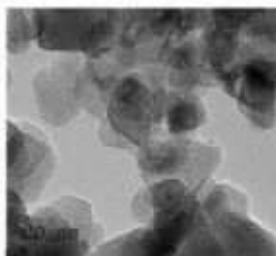
도면4



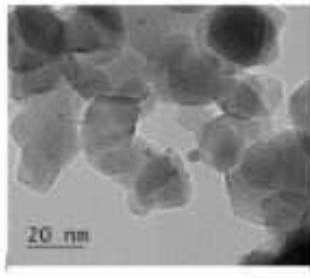
도면5



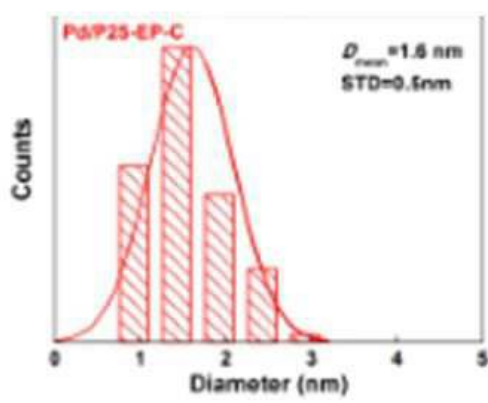
도면6



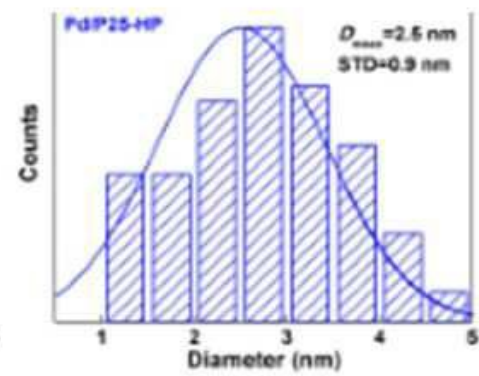
도면7



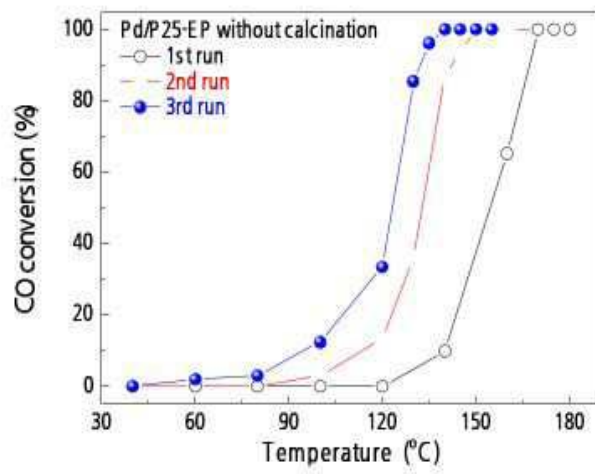
도면8



도면9



도면10



도면11

