



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0062761
(43) 공개일자 2009년06월17일

(51) Int. Cl.

B01J 23/06 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01) *C01G 55/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0130195

(22) 출원일자 2007년12월13일

심사청구일자 2007년12월13일

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울 서초구 양재동 231

서강대학교산학협력단

서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교

(72) 발명자

남우현

서울 관악구 봉천동 1634-12 101

허남희

서울 서초구 반포동 한신아파트 23-304

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백남훈, 이학수, 김영우

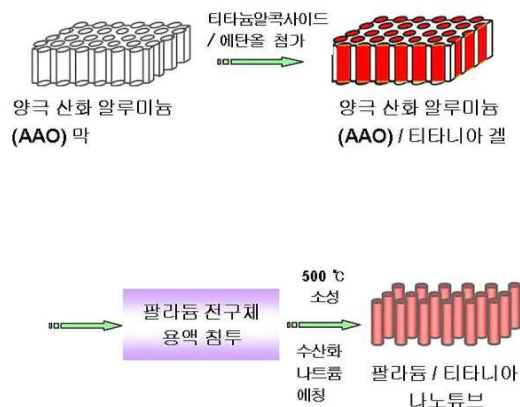
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 티타니아-팔라듐 복합체와 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 티타니아-팔라듐 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 원통형의 티타니아(TiO_2) 내벽에 팔라듐(Pd) 입자가 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 티타니아-팔라듐 복합체와, 졸-겔 반응 및 열처리로 다공성 지지체-티타니아 복합체를 형성한 후, 상기 복합체에 팔라듐 전구체 용액을 코팅 및 열처리하여 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체를 형성하는 단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 티타니아-팔라듐 복합체의 제조방법에 관한 것이다. 이러한 티타니아-팔라듐 복합체는 희귀원소인 팔라듐 입자가 종래보다 적게 함유되었음에도 불구하고, 촉매활성이 우수하여 배기 가스 정화용 촉매로 적합한 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

고민정

경기 고양시 일산동구 장항2동 호수마을 309동
1503호

이백경

부산 부산진구 가야2동 192-7번지 7통3반

이종인

서울 서초구 서초2동 우성5차아파트 501동 2112호

특허청구의 범위

청구항 1

원통형의 티타니아(TiO_2) 내벽에, 팔라듐(Pd) 입자가 코팅되어 이루어진 것을 특징으로 하는 티타니아-팔라듐 복합체.

청구항 2

청구항 1 항에 있어서, 상기 팔라듐(Pd) 입자는 입경이 1 ~ 50 nm 범위인 것을 특징으로 하는 티타니아-팔라듐 복합체.

청구항 3

청구항 1 또는 2 항에 있어서, 상기 티타니아-팔라듐 복합체가 촉매성분으로 포함된 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매 장치.

청구항 4

원통형의 다공성 지지체에 티타늄 알콕사이드($\text{Ti}(\text{OR})_4$) 100 중량부에 대하여 무기산 0.1 ~ 10 중량부를 졸-겔 반응하여 형성된 티타늄 전구체 혼합물을 코팅하고, 아르곤 기체 분위기, 및 400 ~ 900 °C 온도 조건에서 열처리하여 다공성 지지체-티타니아 복합체를 형성하는 1 단계 및

상기 형성된 다공성 지지체-티타니아 복합체 100 중량부에, 팔라듐 전구체 0.1 ~ 30 중량부 및 0.1 ~ 10 중량부가 함유된 팔라듐 전구체 용액을 코팅하고, 10 ~ 30 부피% 수소 기체와 70 ~ 90 부피% 아르곤 기체 분위기, 400 ~ 900 °C 온도 조건에서 열처리하여 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체를 형성하는 2 단계

를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체의 제조방법.

청구항 5

청구항 4 항에 있어서, 상기 알칼리 금속의 수산화물은 LiOH, NaOH, 및 KOH 중에서 선택된 단일 화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

청구항 4 항에 있어서, 상기 원통형의 다공성 지지체는 양극 산화 알루미늄(AAO), 코디어라이트 세라믹 담체, 제올라이트 및 CNT 중에서 선택된 어느 하나의 다공성 지지체인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

청구항 4 항에 있어서, 상기 티타늄 알콕사이드는 탄소수 1 ~ 6 범위의 알콕사이드기를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

청구항 4 항에 있어서, 상기 무기산은 염산, 황산, 및 질산 중에서 선택된 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

청구항 4 항에 있어서, 상기 팔라듐 전구체는 팔라듐 금속의 염화물, 산화물, 및 아세테이트 중에서 선택된 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

청구항 4 항에 있어서, 상기 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체 100 중량부에 알칼리 금속의 수산화물 3 ~ 10 중량부를 사용하여 다공성 지지체를 제거하는 티타니아-팔라듐 복합체를 제조하는 3 단계가 추가로 포함되어 이루어진 것을 특징으로 하는 티타니아-팔라듐 복합체의 제조방법.

청구항 11

청구항 4 항 또는 10 항에 있어서, 상기 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체는 티타니아 층의 두께가 5 ~ 50 nm 범위이고, 팔라듐 입자는 입경이 1 ~ 50 nm 범위인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 희귀원소인 팔라듐 입자가 종래보다 적게 함유되었음에도 불구하고, 원통형의 티타니아(TiO_2) 내벽에 팔라듐(Pd) 입자가 코팅되어 있어서 활성 표면적을 증가시킴으로써, 촉매활성이 우수하여 배기 가스 정화용 촉매로 적합한 티타니아-팔라듐 복합체와 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 오늘날 탈질(De-NO_x) 촉매라 함은 질소산화물을 선택적으로 환원시켜 제거할 목적으로 사용되는 촉매를 뜻한다. 지금까지 알려진 질소산화물(NO_x) 제거용 촉매를 공지하고 있는 선행기술에서는 백금(Pt), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd) 등의 활성금속을 알루미늄과 같은 담체에 담지시킨 삼원촉매를 사용하였다(미국특허 제2,975,025호(1961)). 그러나, 희귀금속의 사용으로 경제성이 결여되고 과량의 산소를 함유한 배기가스 정화에효능이 저하되는 단점이 있었다.
- <3> 한편, 배기가스 중 질소산화물을 선택적으로 환원시키기 위하여 암모니아를 환원제로 공급하는 정화방법도 공지되어 실용화되어 있으나(미국특허 제5,024,981호(1991)), 과잉의 암모니아 사용으로 운전비가 과다하고, 누출시 또다른 대기오염을 유발시킬 뿐만 아니라, 배기가스 중 황화물이 혼재할 경우, 황산염이 생성되어 장치 부식을 일으키는 문제점이 있었다. 따라서, 암모니아 대신 석유화학 부산물들, 예컨대 액화프로판가스(LPG)나 액화천연가스(LNG)와 같은 값싸고 공해문제가 덜 생기는 환원제 사용이 요망되고 있다.
- <4> 현재 개발되고 있는 탈질 촉매로는 제올라이트에 전이금속을 담지시킨 유형들이 돋보이고 있다. 대표적으로 Cu^{2+} 를 ZSM-5Rp 제올라이트에 이온교환시켜 제조한 Cu/ZSM-5 촉매는 탄화수소를 이용한 선택적으로 환원촉매 중에서 가장 유망시 되고 있다[Iwamoto M., Mizuno N., Yahiro, H., Sekiyu Gakkaishi, 1991, 34, 375]. 그러나, 이 구리촉매는 수분과 과잉 산소분위기하에서 활성이 저하되고, 고온 내열성이 약한 문제가 있어 이에 대한 개선이 요구되어 실용화가 되지 못하고 있다[Armor J.N., Appl. Catal. B., 1994, 4, N18].
- <5> 따라서, 배기 가스 정화용 촉매를 제작하는데 현재 가장 많이 사용되는 방식은 팔라듐, 백금, 로듐과 같은 촉매 활성을 갖는 성분을 포함하는 전구체 용액을 알루미늄과 같은 고체 산화물과 섞어서 슬러리로 만든 후에 하니컴 구조를 갖는 코디에라이트 세라믹 담지체에 위시 코팅하고 건조 및 고온 열처리함으로써 제조되는 것이다. 이러한 슬러리 방식은 모든 재료를 하나의 슬러리로 만들어서 담지체 표면에 부착하기 때문에 공정이 간단하다는 장점이 있다. 하지만 슬러리 방식은 귀금속 촉매가 알루미늄 내부에 묻혀 있는 것이 많아 촉매 반응을 일으킬 수 있는 활성표면적(active surfaces)이 적은 단점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <6> 본 발명은 티타니아-팔라듐 복합체의 활성표면적(active surfaces)을 증가시킨 배기 가스 정화용 촉매를 제공하는데 그 목적이 있다.
- <7> 또한, 본 발명은 희귀금속인 팔라듐의 소량 사용으로 경제성을 크게 개선시키는데 목적이 있다.

과제 해결수단

- <8> 본 발명은 원통형의 티타니아(TiO_2) 내벽에 팔라듐(Pd) 입자가 코팅되어 이루어진 것을 특징으로 하는 티타니아-팔라듐 복합체를 제공함으로써 상기한 문제점을 해결한다. 또한, 본 발명은 상기 원통형의 다공성 지지체에 티타늄 알콕사이드(Ti(OR)_4) 100 중량부에 대하여 무기산 0.1 ~ 10 중량부를 졸-겔 반응하여 형성된 티타늄

전구체 혼합물을 코팅하고, 아르곤 기체 분위기, 및 400 ~ 900 °C 온도 조건에서 열처리하여 다공성 지지체-티타니아 복합체를 형성하는 1 단계 및 상기 형성된 다공성 지지체-티타니아 복합체 100 중량부에, 팔라듐 전구체 0.1 ~ 30 중량부 및 무기산 0.1 ~ 10 중량부가 함유된 팔라듐 전구체 용액을 코팅하고, 10 ~ 30 부피% 수소 기체와 70 ~ 90 부피% 아르곤 기체 분위기, 및 400 ~ 900 °C 온도 조건에서 열처리하여 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체를 형성하는 2 단계를 포함하여 이루어진 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체의 제조방법을 제공함으로써 상기한 문제점을 해결한다.

효 과

- <9> 본 발명에 따른 티타니아-팔라듐 복합체는 희귀원소인 팔라듐 입자가 종래보다 적게 함유되었음에도 불구하고, 촉매활성이 우수한 효과가 있다.
- <10> 또한, 본 발명에 따른 티타니아-팔라듐 복합체는 희귀원소인 팔라듐 입자가 종래보다 적게 함유되어 경제적인 효과가 있다.
- <11> 또한, 본 발명에 따른 티타니아-팔라듐 복합체가 포함된 촉매 장치는 NO_x성분을 N₂로 환원시키는 De-NO_x 특성을 보유하고 오염 가스의 정화 성능이 개선되어 배기 가스 정화용 촉매로 적합한 효과가 있다. 따라서, 경제적이고 효율적으로 대기오염을 방지할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <12> 본 발명은 원통형의 티타니아(TiO₂) 내벽에 팔라듐(Pd) 입자가 코팅되어 이루어진 것을 특징으로 하는 티타니아-팔라듐 복합체에 관한 것이다. 또한 본 발명은 기존의 자동차 촉매로 사용되는 코디에라이트 내부에 상기 티타니아-팔라듐 복합체를 코팅하여 제조된 배기가스용 촉매장치에 관한 것이다. 이 때 팔라듐(Pd) 입자는 입경이 1 ~ 50 nm 범위인 경우, 보다 경제적이고, 효율적으로 사용될 수 있다.
- <13> 이와 같은 티타니아-팔라듐 복합체는 다음의 제조방법을 통하여 제조될 수 있다.
- <14> 첫번째 단계로서, 티타늄 알콕사이드 100 중량부에 무기산 0.1 ~ 10 중량부를 졸-겔 반응하여 형성된 티타늄 전구체 혼합물을 원통형의 다공성 지지체에 코팅하고, 아르곤 기체 분위기 및 400 ~ 900 °C 온도 조건에서 열처리하여 다공성 지지체-티타니아 복합체를 형성시킨다. 상기 무기산이 티타늄 알콕사이드에 대하여 0.1 중량부 미만 이거나 10 중량부를 초과하는 경우에 티타니아가 원통모양을 형성하지 못하여 지지체로서의 역할이 불가능하고, 팔라듐과의 복합체를 형성할 수 없는 문제점이 발생할 수 있으므로, 상기한 함량 범위의 무기산을 사용할 수 있다. 이 때, 무기산은 당분야에서 통상적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 염산, 황산, 및 질산 중에서 선택된 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 상기 티타늄 알콕사이드는 당분야에서 일반적으로 사용하는 것으로 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어 탄소수 1 ~ 6 범위의 알콕사이드기를 갖는 것을 사용할 수 있다. 이 때, 탄소수가 6을 초과하는 경우에는 티타니아가 원통모양을 형성하지 못하여 지지체로서의 역할이 불가능한 문제점이 발생할 수 있으므로 상기 범위의 탄소수를 포함하는 전구체를 사용하도록 한다.
- <15> 티타니아를 원통형의 다공성 지지체 내벽에 코팅하기 위하여 상기한 티타늄 전구체 혼합물은 다공성 지지체 내부에 채워 넣는 바, 이 때, 원통형의 다공성 지지체는 균일한 크기의 기공 어레이를 갖는 양극 산화 알루미늄(AAO), 코디에라이트 세라믹 담체, 제올라이트 및 CNT 중에서 선택된 어느 하나의 다공성 지지체인 것을 사용할 수 있다. 특히, 다공성 지지체로서 양극 산화 알루미늄(AAO)을 사용하는 경우에는 기공의 내경을 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어 100 ~ 200 nm인 티타니아-팔라듐 복합체가 보다 바람직하게 형성될 수 있고, 코디에라이트 세라믹 담체를 사용하는 배기가스 정화용 촉매장치의 경우에는 담체 기공의 내경에 따라 티타니아-팔라듐 복합체의 내경이 결정될 수 있다. 즉, 본 발명은 용도에 따른 입경의 조절이 자유로운 티타니아-팔라듐 복합체를 제공할 수 있는 장점이 있는 것이다. 본 발명에 의해서 제작될 수 있는 상기 나노 크기의 팔라듐이 코팅된 티타니아 나노 튜브 복합체와 실제 촉매 장치에 부착된 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체에 대한 도식적 그림은 도 2에 나타내었다.
- <16> 상기 티타늄 전구체 혼합물을 채운 원통형의 다공성 지지체는 아르곤 기체 분위기 및 400 ~ 900 °C 온도 조건에서 열처리함으로써 다공성 지지체-티타니아 복합체를 형성시킨다. 이 때, 상기 열처리 400 °C 미만인 경우에는 졸-겔 반응에 참여한 유기물질이 충분히 제거되지 않고, 900 °C를 초과하는 경우에는 지지체-티타니아 복합체가 화학적으로 안정적인 결합을 형성하여 이후 지지체를 제거하는 데에 어려움이 발생할 수 있으므로, 상기

범위의 온도에서 열처리를 수행하는 것이 좋다.

- <17> 이 때, 코팅된 티타니아 층의 두께는 5 ~ 50 nm 범위이고, 팔라듐 입자는 입경이 1 ~ 50 nm 범위가 되도록 조절하는 것이 좋다. 상기 티타니아 층의 두께가 5 nm 미만인 경우에는 물리적 충격에 약해 촉매로 사용시 귀금속이 유실될 수 있는 문제점이 발생할 수 있고, 50 nm를 초과하는 경우에는 담체의 표면적이 감소하여 촉매활성 감소하는 문제점이 발생할 수 있다. 또한 팔라듐 입자의 입경이 1 nm 미만인 경우에는 팔라듐 입자간 클러스터를 형성하기 쉬운 문제점이 발생할 수 있고, 50 nm를 초과하는 경우에는 귀금속 양 대비 표면적 감소로 촉매 활성이 떨어지는 문제점이 발생할 수 있으므로 상기한 두께로 티타니아를 코팅하는 것이 좋다.
- <18> 티타니아-팔라듐 복합체 형성을 위한 두번째 단계로서, 상기 첫번째 단계 형성된 다공성 지지체-티타니아 복합체 100 중량부에 팔라듐 전구체 0.1 ~ 30 중량부 및 무기산 0.1 ~ 10 중량부가 함유된 팔라듐 전구체 용액을 코팅하고, 10 ~ 30 부피% 수소 기체와 70 ~ 90 부피% 아르곤 기체 및 400 ~ 900 °C 온도 조건에서 열처리하여 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체를 형성할 수 있다. 상기 팔라듐 전구체는 당분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 팔라듐 금속의 염화물, 산화물 및 아세테이트 중에서 선택된 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 이러한 팔라듐 전구체가 다공성 지지체-티타니아 복합체에 대하여 0.1 중량부 미만인 경우에는 가시적인 촉매 활성을 나타내지 않는 문제점이 발생하고, 30 중량부를 초과하는 경우에는 팔라듐 금속 입자가 커져 귀금속 양 대비 촉매 활성이 감소하는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 상기 무기산이 다공성 지지체-티타니아 복합체에 대하여 0.1 중량부 미만인 경우에는 팔라듐 전구체가 균일한 용액을 형성할 수 없는 문제점이 발생할 수 있고, 10 중량부를 초과하는 경우에는 팔라듐 전구체 용액이 다공성 지지체를 부식시키는 문제점이 발생할 수 있다. 따라서 상기 범위의 팔라듐 전구체 용액을 사용하여 티타니아를 코팅된 원통형의 다공성 지지체 내벽에 채운 후, 코팅하는 것이 좋다.
- <19> 이 후, 10 ~ 30 부피% 수소 기체와 70 ~ 90 부피% 아르곤 기체 분위기 및 400 ~ 900 °C 온도 조건에서 열처리하여 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체를 형성하는 바, 10 ~ 30 부피% 수소 기체와 70 ~ 90 부피% 아르곤 기체 분위기를 형성해야 하는 이유는 산소에 노출된 팔라듐은 산화물을 쉽게 형성하여 촉매 활성이 감소하기 때문이다. 이 때, 상기 열처리 온도가 400 °C 미만인 경우에는 팔라듐 전구체에 포함된 유기물질이 남게 되는 문제점이 발생하고, 900 °C의 온도를 초과하는 경우에는 지지체-티타니아 복합체가 화학적 결합을 형성하여 이후 지지체 제거에 문제점이 발생할 수 있으므로, 상기 범위의 온도에서 열처리를 수행하는 것이 좋다.
- <20> 본 발명에 따른 티타니아-팔라듐 복합체의 제조방법은 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체 100 중량부에 알칼리 금속의 수산화물 3 ~ 10 중량부를 사용하여 다공성 지지체를 제거하는 티타니아-팔라듐 복합체를 제조하는 3 단계가 추가로 포함되어 이루어질 수 있다. 이 때 알칼리 금속의 수산화물은 당분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, LiOH, NaOH, 및 KOH 중에서 선택된 단일 화합물 또는 2 종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 이러한 알칼리 금속의 수산화물은 다공성 지지체를 용해시키고 티타니아-팔라듐 복합체만을 제조시키기 위하여 도입되는 것으로, 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체 100 중량부에 대하여 3 중량부 미만으로 사용된 경우에는 지지체가 충분히 제거되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 10 중량부를 초과하는 경우에는 팔라듐 입자가 높은 pH 때문에 쉽게 탈착되는 문제점이 발생할 수 있으므로 상기한 범위의 알칼리 금속의 수산화물을 사용하는 것이 좋다.
- <21> 본 발명은 상기한 제조방법을 포함하여 이루어진 티타니아-팔라듐 복합체와 이를 포함하는 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체를 모두 제공하는 것이다. 본 발명에 따른 티타니아-팔라듐 복합체는 희귀원소인 팔라듐 입자가 종래보다 적게 함유되었음에도 불구하고, 촉매활성이 우수한 효과가 있어 배기 가스 정화용 촉매 장치에 유용하게 적용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 티타니아-팔라듐 복합체를 포함하는 촉매 장치는 NO_x성분을 N₂로 환원시키는 De-NO_x 특성을 보유하여 배기 가스 정화용 촉매로 적합한 효과가 있다. 따라서, 경제적이고 효율적으로 대기오염을 방지할 수 있는 효과가 있다.
- <22> 이와 같은 본 발명을 실시예에 의거하여 보다 구체적으로 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- <23> **실시예 1**
- <24> 본 발명에 따른 티타니아-팔라듐 복합체 합성에 대한 도식적 그림을 나타낸 도 1의 방법에 따라서 다음의 실험을 수행하였다.
- <25> 다공성 지지체로 양극산화 알루미늄 옥사이드(AAO)를 주형으로 하여 타이타니아 나노튜브를 제작하였다. 이 제작 과정은 아르곤 기체 하에서 진행되었다. 타이타늄 에톡사이드 1.1 g(100 중량부)을 에탄올 10 mL로 묽

힌 다음 2.0 M 염산 0.2 g(2 중량부)을 가하여 잘 섞어주었다. 이 용액을 산화알루미늄 막 위로 감압여과를 하면서 용액을 떨어뜨려 막의 세공 내벽에 용액이 잘 입혀지도록 하였다. 앞면과 동일하게 뒷면도 반복하였다. 이렇게 티타늄 전구체 혼합물로 채워진 막들은 500 °C 공기 중에서 2 시간 열처리를 한 후, 6 시간 동안 상온에서 식힘으로써 다공성 지지체-티타니아 복합체를 제조하였다.

<26> 팔라듐 용액은 다음과 같이 제조하였다. 상기와 같이 제조된 다공성 지지체-티타니아 복합체 100 중량부에 대하여 염화팔라듐 0.5 g(0.5 중량부)을 이차 증류수 10 mL와 2.0 M 염산 0.3 g(0.3 중량부)을 가하여 열을 가하며 충분히 교반하면서 완전히 녹였다. 이 용액은 한 번 여과시킴으로써, 녹지 않은 염화 팔라듐을 완전하게 제거하였다. 열처리를 한 티타니아가 입혀진 막 위로 감압여과를 하면서 팔라듐 용액을 떨어뜨려 막의 세공 내벽으로 용액이 잘 입혀지도록 하였다. 앞면과 동일하게 뒷면도 반복하였다. 팔라듐을 처리한 막을 10 부피% 수소/90 부피% 아르곤 기체 하에서 500 °C에서 2 시간 동안 열처리를 하고, 6 시간 동안 상온에서 식힘으로써 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체를 제조하였다.

<27> 상기 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체 100 중량부에 2 M 수산화나트륨 수용액 50 g(3 중량부)을 처리해준 후 증류수로 원심분리하고 80 °C에서 건조시킴으로써 티타니아-팔라듐 복합체를 제조하였다.

<28> 실시예 1에 따른 티타니아-팔라듐 복합체에 대한 전자현미경 사진 및 X-선 분말 회절무늬는 각각 도 4 및 5에 나타내었다.

<29> 실시예 2

<30> 다공성 지지체로 코디어라이트를 주형으로 하여 타이타니아 나노튜브를 제작하였다. 이 제작 과정은 아르곤 기체 하에서 진행되었다. 타이타늄 에톡사이드 1.1 g(100 중량부)을 에탄올 10 mL로 묽힌 다음 2.0 M 염산 0.2 g(2 중량부)을 가하여 잘 섞어주었다. 이 용액을 상기 코디어라이트 담체 내부로 감압여과를 하면서 용액을 떨어뜨려 막의 세공 내벽에 용액이 잘 입혀지도록 하였다. 앞면과 동일하게 뒷면도 반복하였다. 이렇게 티타늄 전구체 혼합물로 채워진 코디어라이트 담체는 500 °C 공기 중에서 2 시간 열처리를 한 후, 6 시간 동안 상온에서 식힘으로써 다공성 지지체-티타니아 복합체를 제조하였다.

<31> 팔라듐 용액은 다음과 같이 제조하였다. 상기와 같이 제조된 다공성 지지체-티타니아 복합체 100 중량부에 대하여 염화팔라듐 0.5 g(0.5 중량부)을 이차 증류수 10 mL와 2.0 M 염산 0.3 g(0.3 중량부)을 가하여 열을 가하며 충분히 교반하면서 완전히 녹였다. 이 용액은 한 번 여과시킴으로써, 녹지 않은 염화 팔라듐을 완전하게 제거하였다. 열처리를 한 티타니아가 입혀진 막 위로 감압여과를 하면서 팔라듐 용액을 떨어뜨려 막의 세공 내벽으로 용액이 잘 입혀지도록 하였다. 앞면과 동일하게 뒷면도 반복하였다. 팔라듐을 처리한 막을 10 부피% 수소/90 부피% 아르곤 기체 하에서 500 °C에서 2 시간 동안 열처리를 하고, 6 시간 동안 상온에서 식힘으로써 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체를 제조하였다. 이 때, 팔라듐 금속의 함량은 전체 촉매 중량에 대하여 0.28 중량%였다.

<32> 이상의 방법으로 제조된 실시예 2에 따른 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체에 대한 X-선 분말 회절무늬는 도 6에 나타내었다.

<33> 비교예 1 및 2

<34> 다공성 지지체로 양극산화 알루미늄 옥사이드(AAO)를 주형으로 하여 타이타니아 나노튜브를 제작하였다. 이 제작 과정은 아르곤 기체 하에서 진행되었다. 타이타늄 에톡사이드 1.1 g(100 중량부)을 에탄올 10 mL로 묽힌 다음 2.0 M 염산 0.2 g(2 중량부)을 가하여 잘 섞어주었다. 이 용액을 산화알루미늄 막 위로 감압여과를 하면서 용액을 떨어뜨려 막의 세공 내벽에 용액이 잘 입혀지도록 하였다. 앞면과 동일하게 뒷면도 반복하였다. 이렇게 티타늄 전구체 혼합물로 채워진 막들은 500 °C(비교예 1) 및 700 °C(비교예 2) 공기 중에서 2 시간 열처리를 한 후, 6 시간 동안 상온에서 식힘으로써 다공성 지지체-티타니아 복합체를 제조하였다.

<35> 상기 다공성 지지체-티타니아 복합체 100 중량부에 2 M 수산화나트륨 수용액 50 g(3 중량부)을 처리해준 후 증류수로 원심분리하고 80 °C에서 건조시킴으로써 티타니아 복합체를 제조하였다.

<36> 이상의 방법으로 제조된 비교예 2에 따른 다공성 지지체-티타니아 복합체에 대한 주사전자현미경(SEM) 및 투과 전자현미경(TEM) 이미지를 도 3에 나타내었다.

<37> 비교예 3

<38> 다공성 지지체로 코디어라이트를 주형으로 하여 타이타니아 나노튜브를 제작하였다. 이 제작 과정은 아르곤

기체 하에서 진행되었다. 타이타늄 에톡사이드 1.1 g(100 중량부)을 에탄올 10 mL로 묽힌 다음 2.0 M 염산 0.2 g(2 중량부)을 가하여 잘 섞어주었다. 이 용액을 상기 코디어라이트 담체 내부로 감압여과를 하면서 용액을 떨어뜨려 막의 세공 내벽에 용액이 잘 입혀지도록 하였다. 앞면과 동일하게 뒷면도 반복하였다. 이렇게 티타늄 전구체 혼합물로 채워진 코디어라이트 담체는 500 °C 공기 중에서 2 시간 열처리를 한 후, 6 시간 동안 상온에서 식힘으로써 다공성 지지체-티타니아 복합체를 제조하였다.

표 1

구분	다공성 지지체		티타늄 전구체 혼합물 (중량부)				팔라듐 전구체 용액 (중량부)			
	종류	기공 크기	타이타늄 에톡사이드	알코올	2 M 염산	열처리 온도 (°C)	팔라듐 전구체	증류수	2 M 염산	열처리 온도 (°C)
실시예 1	AAO	100 nm	100	1000	2	500	0.5	100	0.3	500
실시예 2	코디어 라이트 세라믹 담체	1 mm	100	1000	2	500	0.5	100	0.3	700
비교예 1	AAO	100 nm	100	1000	2	500	-	-	-	-
비교예 2	AAO	100 nm	100	1000	2	700	-	-	-	-
비교예 3	코디어 라이트 세라믹 담체	1 mm	100	1000	0.2	500	-	-	-	-

비교예 4

종래의 아반테 린번(현대자동차)에 장착된 상용 티타니아-팔라듐 촉매로, 팔라듐과 알루미늄을 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 성형하여 제조된 상용 배기가스 정화용 촉매를 도입하여 비교분석하였다. 이 때, 팔라듐 금속의 함량은 전체 촉매 중량에 대하여 0.53 중량%였다.

실험예 1: DeNO_x 촉매 특성 조사

실시예 및 비교예에서 제작한 자동차 정화용 촉매와 아반테에 장착된 상용 촉매의 성능 비교를 De-NO_x특성을 조사하여 비교 분석하였다. 이상의 방법으로 평가한 De-NO_x 데이터는 도면 6에서 나타내었다.

도 7 에서 나타낸 바와 같이, 실시예 2에서 사용한 티타니아-팔라듐 복합체 촉매에서 팔라듐의 함량은 0.28 중량%로, 이는 비교예 4에서 사용한 아반테 정화 촉매에 붙어 있는 팔라듐의 함량인 0.53 중량%에 비해 현격하게 적은 양이지만, 무게당 1 ~ 2.9배의 De-NO_x 효율을 나타내는 결과를 확인할 수 있었다. 따라서, 단위 무게당 촉매의 NO_x 제거율은 본 발명에 따른 티타니아-팔라듐 복합체 촉매가 상용되고 있는 아반테 촉매에 비해서 더 우수하다고 볼 수 있었다. 이러한 상기 발명을 통하여 높은 촉매 변환 효율을 갖는 나노 촉매 장치를 구현할 수 있게 되었다. 특히, 비교예 2와 비교하여, 본 발명에 따른 실시예 2는 본 발명의 청구범위 내에 포함되는 전구체를 사용함으로써, 보다 우수한 NO_x 제거율을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

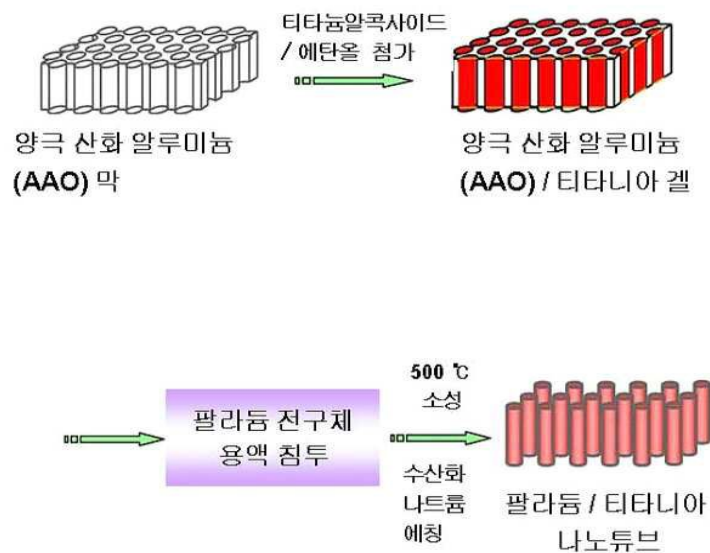
즉, 본 발명의 나노 팔라듐 입자가 티타니아 막 위에 코팅된 배기 가스 정화용 촉매 장치는 팔라듐이 티타니아 표면에 강하게 결합하고 있어 시간에 따른 팔라듐의 유실을 막을 수 있고, 표면에만 팔라듐이 부착되어 있어서 활성화 표면이 증대되어 촉매 변환 효율을 극대화시킬 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

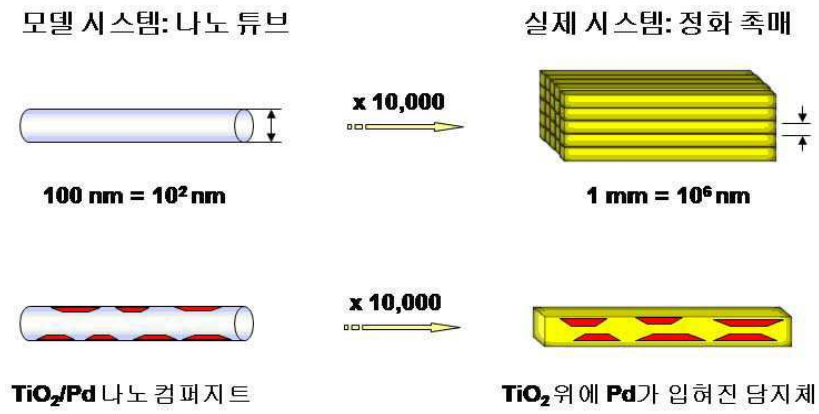
- <46> 도 1은 본 발명에 따른 티타니아-팔라듐 복합체 합성에 대한 도식적 그림을 나타낸 것이다.
- <47> 도 2는 본 발명에서 제작한 나노 크기의 팔라듐이 코팅된 티타니아 나노 튜브 복합체와 실제 촉매 장치에 부착된 다공성 지지체-티타니아-팔라듐 복합체에 대한 도식적 그림을 나타낸 것이다.
- <48> 도 3은 비교예 2에 따른 다공성 지지체-티타니아 복합체에 대한 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타낸 것이다.
- <49> 도 4는 실시예 1에 따른 티타니아-팔라듐 복합체에 대한 전자현미경 사진을 나타낸 것으로 1은 팔라듐 입자를 나타내는 것이고, 2는 티타니아 지지체를 나타내는 것이다.
- <50> 도 5는 실시예 1에 따른 티타니아-팔라듐 복합체에 대한 X-선 분말 회절무늬를 나타낸 것이다.
- <51> 도 6은 실시예 2에 따른 코디어라이트 세라믹-티타니아-팔라듐 복합체에 대한 X-선 분말 회절무늬를 나타낸 것이다.
- <52> 도 7는 실시예 2에 따른 코디어라이트 세라믹-티타니아-팔라듐 복합체, 비교예 3에 따른 코디어라이트 세라믹-티타니아 복합체 및 비교예 4에 따른 아반테에 장착된 상용 촉매에 대한 De-NO_x율을 그래프로 나타낸 것이다.

도면

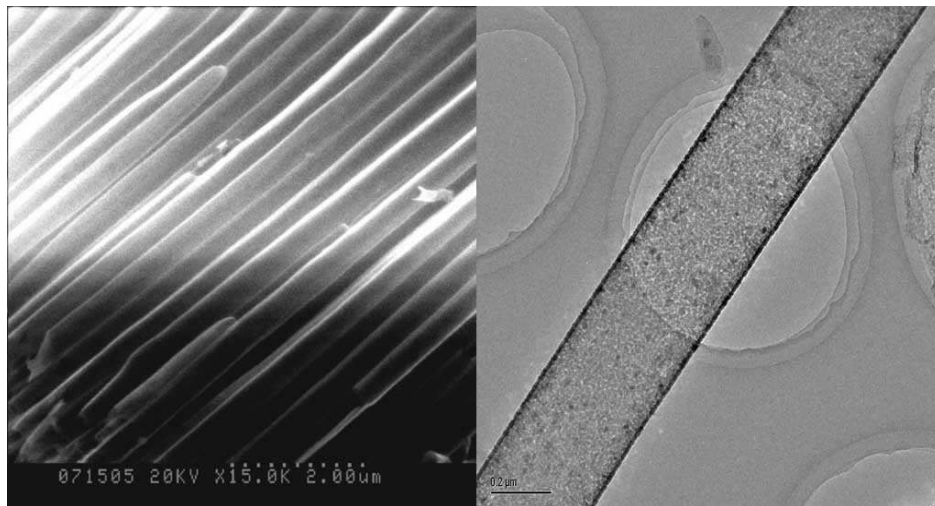
도면1



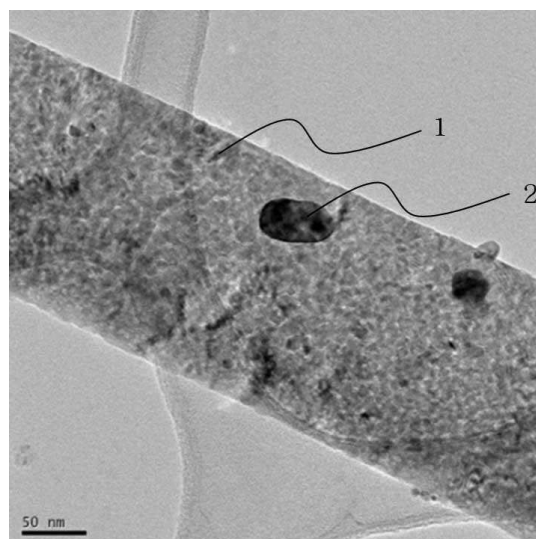
도면2



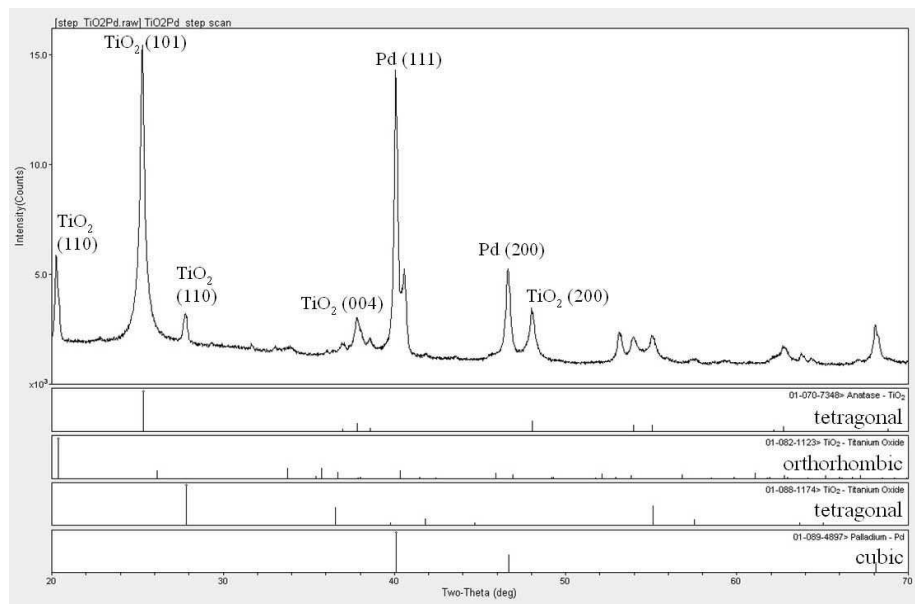
도면3



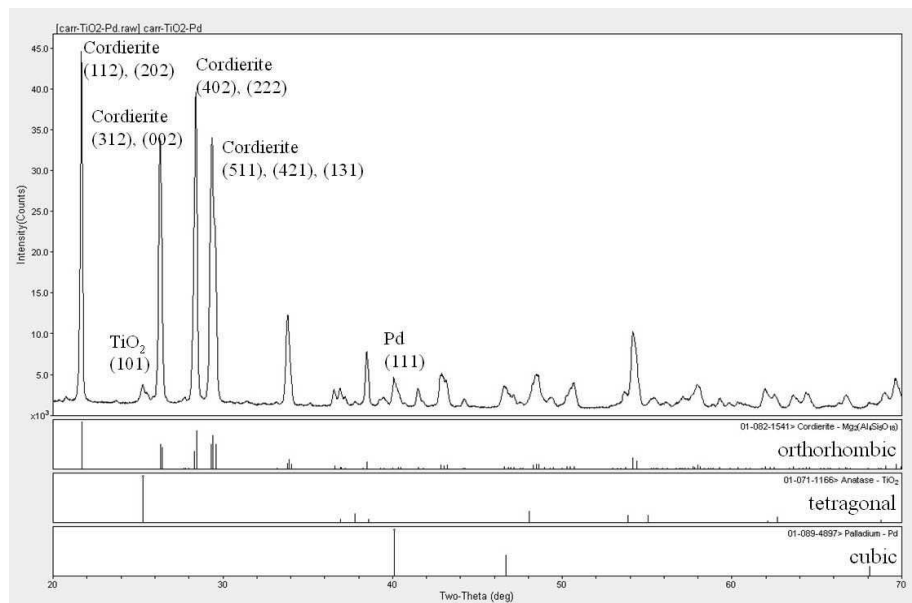
도면4



도면5



도면6



도면7

