



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0042946
(43) 공개일자 2019년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/10 (2006.01) B01D 53/00 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 35/06 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) F01N 3/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/10 (2013.01)
B01D 53/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0134632

(22) 출원일자 2017년10월17일

심사청구일자 2017년10월17일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

전남대학교산학협력단

광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호

조성준

광주광역시 북구 설죽로 595, 101동 1702호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열

전체 청구항 수 : 총 11 항

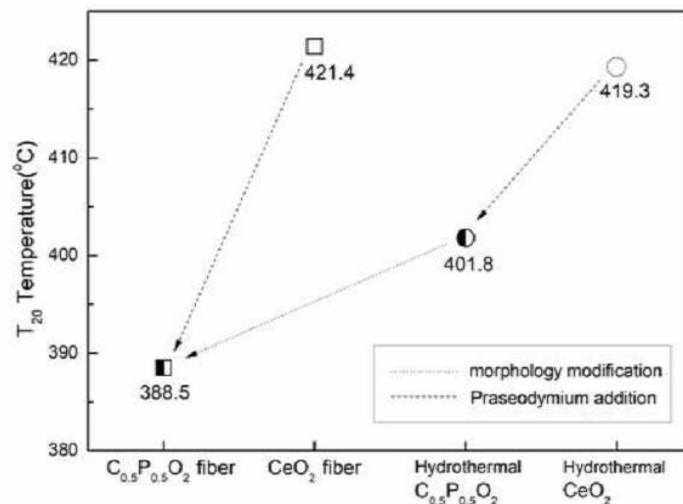
(54) 발명의 명칭 섬유 형태의 세륨 및 프라세오디뮴 복합산화물을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법

(57) 요약

본 발명은 섬유 형태로 형상 제어된 세륨 및 프라세오디뮴 복합산화물을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 촉매는 세륨 및 프라세오디뮴 복합산화물을 사용함으로써 산소 저장 능력이 우수하고, 섬유 형태로 형상제어 되어 접촉 면적이 늘어나 저온에서도 산화력이 향상되었는바, 저온에서도 탄소 미립자를 효과적으로 연소시킬 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B01J 35/0006 (2013.01)

B01J 35/06 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

F01N 3/2006 (2013.01)

(72) 발명자

이성호

서울특별시 강서구 양천로14길 61, 201동 1303호

정은진

서울특별시 광진구 아차산로44길 43, 502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A5A1009592

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 초저에너지 자동차 초저배출 사업단

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2022.12.31

드레이트(cerium(III) sulfate hydrate) 및 세륨(IV)설페이트(cerium(IV) sulfate) 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 프라세오디뮴 전구체는 프라세오디뮴(III)아세테이트하이드레이트(praseodymium(III) acetate hydrate), 프라세오디뮴(III)아세틸아세토네이트하이드레이트(praseodymium(III) acetylacetonate hydrate), 프라세오디뮴(III)브로마이드(praseodymium(III) bromide), 프라세오디뮴(III)카보네이트하이드레이트(praseodymium(III) carbonate hydrate), 프라세오디뮴(III)클로라이드(praseodymium(III) chloride), 프라세오디뮴(III)클로라이드헵타하이드레이트(praseodymium(III) chloride heptahydrate), 프라세오디뮴(III)2-에틸헥사노에이트(praseodymium(III) 2-ethylhexanoate), 프라세오디뮴(III)플로라이드(praseodymium(III) fluoride), 프라세오디뮴(IV)플로라이드(praseodymium(IV) fluoride), 프라세오디뮴(IV)하이드록사이드(praseodymium(IV) hydroxide), 프라세오디뮴(III)아이오다이드(praseodymium(III) iodide), 프라세오디뮴(III)나이트레이트헥사하이드레이트(praseodymium(III) nitrate hexahydrate), 프라세오디뮴(III)옥살레이트하이드레이트(praseodymium(III) oxalate hydrate), 프라세오디뮴(III)설페이트(praseodymium(III) sulfate), 프라세오디뮴(III)설페이트하이드레이트(praseodymium(III) sulfate hydrate) 및 프라세오디뮴(IV)설페이트(praseodymium(IV) sulfate)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 (c) 단계의 리프닝은 80 내지 95 °C에서 7 내지 24시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 (d) 단계의 소성은 300 내지 1200 °C에서 2 내지 10시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 11

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 섬유 형태로 형상 제어된 세륨 및 프라세오디뮴 복합산화물을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차 대수의 급격한 증가로 내연기관으로부터 배출되는 배기가스의 양이 급격히 증가하고 있는데, 구체적으로 디젤 차량의 경우 높은 연비를 목표로 하는 엔진 연소로 인해 가솔린 차량에 비해 수트(soot) 발생량이 높으며, 가솔린 차량에서도 가솔린 직분사 기술이 보급되어 연료와 공기의 혼합이 균일하지 않아 수트 발생량이 크게 증가한 것으로 알려져 있다.

[0003] 이차림, 배기가스의 배출량이 증가함에 따라 상기 배기가스에 포함된 탄소 미립자 물질(particulate matter, PM)의 처리 문제가 대두되고 있는데, 상기 탄소 미립자 물질은 인체 및 환경에 매우 심각한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[0004] 이러한, 탄소 미립자 물질의 처리를 위해 PM 등의 탄소계 물질의 연소를 촉진시키는 촉매를 담지시킨 DPF(Diesel

Particulate Filter)가 이용되고 있으며, 이러한 탄소계 물질 연소 촉매로서는, 예를 들면 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속 또는 그의 산화물이 일반적으로 이용되고 있다. 그러나 고가의 귀금속을 이용한 촉매는 비용이 높아짐과 동시에 자원 고갈이라는 문제에 대한 우려가 있으며, 또한, PM의 연소 활성이 불충분하여 통상의 가동 조건에서는 서서히 미처리된 PM이 축적되어 버린다는 문제가 있다. 따라서, 축적된 PM을 제거하기 위해서는, 연료를 이용하여 배기 가스의 온도를 상승시키거나, 또는 전기적으로 가열함으로써 촉매의 온도를 600 ℃ 이상으로 할 필요가 있고, 그 결과, 배기 가스 중에 포함되는 이산화황이 삼산화황이나 황산 미스트로 전환시키고, PM의 제거는 가능하더라도 배기 가스의 정화가 불완전해질 수 있다는 문제가 있다.

[0005] 따라서, 고가의 귀금속을 사용하지 않고 탄소 미립자 물질의 연소 온도를 낮추기 위한 촉매 연구가 지속적으로 연구되고 있으며, 최근에는 세리아 촉매를 이용하여 탄소 입자상 물질을 연소시키는 방법이 보고된바 있다(M. Machida et al., Chemistry of materials 20 (2008) 4489-4494, S. Bensaid et al., Catal. Today vol. 216, 2013, p. 57-63). 이러한 세리아 촉매는 높은 산화환원 특성을 가지며 Ce^{3+} 와 Ce^{4+} 로 전자가 상태로 변화면서 격자 산소를 형성한다. 또한, 생성된 격자 산소는 촉매 표면을 통해 이동하여 탄소 입자 표면에서 반응하며 이 활성 산소로 인해 탄소 입자는 산화되어 이산화탄소로 전환되게 된다.

[0006] 그러나 종래 보고된 세리아 촉매의 경우 좁은 접촉 면적으로 인하여 수트와의 접촉 면적이 넓지 않고, 따라서 탄소 미립자 물질과의 접촉이 원활하지 않아 연소 반응 온도가 높게 형성되고, 결과적으로 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 없다는 문제가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명에서는 세륨 및 프라세오디뮴 복합산화물을 사용함으로써 산소 저장 능력을 향상시키고, 상기 복합산화물의 형태를 섬유 형태로 조절하여 접촉 면적 향상을 통해 저온에서의 산화력을 향상시킴으로써 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있는 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0009] 섬유 형태로 형상제어된 세륨과 프라세오디뮴 복합산화물을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매를 제공한다.
- [0010] 본 발명에 따르면, 상기 세륨과 상기 프라세오디뮴은 4:1 내지 1:4의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0011] 또한, 본 발명은 (a) 세륨 전구체와 프라세오디뮴 전구체의 혼합 용액에 유기산 용액을 혼합하는 단계; (b) 상기 유기산 용액이 첨가된 혼합 용액에 염기성 용액을 첨가 및 교반하는 단계; (c) 상기 염기성 용액이 첨가 및 교반된 혼합 용액을 소정의 온도에서 리프닝(ripening)하는 단계; 및 (d) 상기 리프닝 후 상기 염기성 용액이 첨가 및 교반된 혼합 용액을 여과한 후 소성하는 단계;를 포함하는 섬유 형태로 형상제어된 세륨과 프라세오디뮴 복합산화물을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명에 따르면, 상기 세륨 전구체와 상기 프라세오디뮴 전구체는 4:1 내지 1:4의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따르면, 상기 유기산은 시트르산(citric acid), 타르타르산(tartaric acid), 푸마르산(fumaric acid), 말산(malic acid), 아세트산(acetic acid), 뷰티르산(butyric acid), 팔미트산(palmitic acid) 및 옥살산(oxalic acid)으로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.
- [0014] 본 발명에 따르면, 상기 염기성 용액은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼슘, 수산화바륨, 탄산칼륨 및 탄산나트륨으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따르면, 상기 세륨 전구체는 세륨(III)아세테이트하이드레이트(cerium(III) acetate hydrate), 세륨(III)아세틸아세토네이트하이드레이트(cerium(III) acetylacetonate hydrate), 세륨(III)브로마이드(cerium(III) bromide), 세륨(III)카보네이트하이드레이트(cerium(III) carbonate hydrate), 세륨(III)클로라이드(cerium(III) chloride), 세륨(III)클로라이드헵타하이드레이트(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)아이오다

이드(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.

[0016] 본 발명에 따르면, 상기 프라세오디뮴 전구체는 프라세오디뮴(III)아세테이트하이드레이트(praseodymium(III) acetate hydrate), 프라세오디뮴(III)아세틸아세토네이트하이드레이트(praseodymium(III) acetylacetonate hydrate), 프라세오디뮴(III)브로마이드(praseodymium(III) bromide), 프라세오디뮴(III)카보네이트하이드레이트(praseodymium(III) carbonate hydrate), 프라세오디뮴(III)클로라이드(praseodymium(III) chloride), 프라세오디뮴(III)클로라이드헵타하이드레이트(praseodymium(III) chloride heptahydrate), 프라세오디뮴(III)2-에틸헥사노에이트(praseodymium(III) 2-ethylhexanoate), 프라세오디뮴(III)플로라이드(praseodymium(III) fluoride), 프라세오디뮴(IV)플로라이드(praseodymium(IV) fluoride), 프라세오디뮴(IV)하이드록사이드(praseodymium(IV) hydroxide), 프라세오디뮴(III)아이오다이드(praseodymium(III) iodide), 프라세오디뮴(III)나이트레이트헥사하이드레이트(praseodymium(III) nitrate hexahydrate), 프라세오디뮴(III)옥살레이트하이드레이트(praseodymium(III) oxalate hydrate), 프라세오디뮴(III)설페이트(praseodymium(III) sulfate), 프라세오디뮴(III)설페이트하이드레이트(praseodymium(III) sulfate hydrate) 및 프라세오디뮴(IV)설페이트(praseodymium(IV) sulfate)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0017] 본 발명에 따르면, 상기 (c) 단계의 리프닝은 80 내지 95 °C에서 7 내지 24시간 동안 수행될 수 있다.

[0018] 본 발명에 따르면, 상기 (d) 단계의 소성은 300 내지 1200 °C에서 2 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 탄소 미립자 연소용 촉매를 탄소 미립자와 연소 반응시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자의 연소 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 촉매는 세륨 및 프라세오디뮴 복합산화물을 사용함으로써 산소 저장 능력이 우수하고, 섬유 형태로 형상제어 되어 접촉 면적이 늘어나 저온에서도 산화력이 향상되었으나, 저온에서도 탄소 미립자를 효과적으로 연소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 섬유형태로 형상 제어된 세륨 및 프라세오디뮴 복합산화물 촉매의 SEM 이미지이다.

도 2는 본 발명의 비교예 2에 따라 제조된 촉매의 SEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 촉매를 각각 탄소 미립자 모델 물질인 Printex-U와 혼합 후 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4의 (a), (b)는 실시예 1(a) 및 비교예 1(a)에 따라 제조된 촉매를 첫 번째 연소에 이용한 후에 관찰한 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0023] 본 발명은 탄소 미립자 연소용 촉매에 관한 것으로서, 본 발명에서는 종래 널리 사용되어온 세리아 촉매가 좁은 접촉 면적으로 인해 탄소 미립자 물질과의 접촉이 원활하지 않아 연소 효율이 만족스럽지 못하다는 문제점을 해결하기 위하여, 세륨과 프라세오디뮴의 복합산화물을 사용함으로써 산소 저장 능력을 향상시킴과 동시에 복합산화물의 형태를 섬유 형태로 형상제어하여 접촉 면적 향상을 통해 저온에서의 산화력을 향상시킴으로써 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있는 탄소 미립자 연소용 촉매를 제공하고자 한다.

[0024] 이를 위해, 본 발명은 섬유 형태로 형상제어된 세륨과 프라세오디뮴 복합산화물을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매를 제공한다.

[0025] 이때, 상기 세륨에 프라세오디뮴이 첨가됨으로써 산소 저장 능력이 향상되며, 상기 복합산화물에 포함된 상기 세륨과 상기 프라세오디뮴은 4:1 내지 1:4의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다.

- [0026] 또한, 상기 섬유 형태로 형상 제어된 복합산화물의 두께는 수십 나노 미터에서 수백 나노미터일 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은 본 발명은 (a) 세륨 전구체와 프라세오디뮴 전구체의 혼합 용액에 유기산 용액을 혼합하는 단계; (b) 상기 유기산 용액이 첨가된 혼합 용액에 염기성 용액을 첨가 및 교반하는 단계; (c) 상기 염기성 용액이 첨가 및 교반된 혼합 용액을 소정의 온도에서 리프닝(ripening)하는 단계; 및 (d) 상기 리프닝 후 상기 염기성 용액이 첨가 및 교반된 혼합 용액을 여과한 후 소성하는 단계;를 포함하는 섬유 형태로 형상제어된 세륨과 프라세오디뮴 복합산화물을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 이때, 상기 세륨 전구체와 상기 프라세오디뮴 전구체는 4:1 내지 1:4의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 유기산 용액은 상기 (b) 단계의 염기성 용액의 첨가로 인한 입자의 구조가 형성되기 전에 pH를 낮추어주는 역할을 수행하며, 예를 들어 시트르산(citric acid), 타르타르산(tartaric acid), 푸마르산(fumaric acid), 말산(malic acid), 아세트산(acetic acid), 부티르산(butyric acid), 팔미트산(palmitic acid) 및 옥살산(oxalic acid)으로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 염기성 용액은 상기 유기산 용액이 첨가된 세륨 전구체와 프라세오디뮴 전구체의 혼합 용액에 혼합되어 pH를 상승시키면서 입자의 구조를 형성하고 상기 (c) 단계의 리프닝 과정에서 섬유 모양의 구조가 형성되도록 하는 역할을 하며, 예를 들어 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화칼슘, 수산화바륨, 탄산칼륨 및 탄산나트륨으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0031] 이때, 상기 염기성 용액은 상기 유기산 용액 1몰 대비 0.1 내지 0.3 몰의 함량으로 첨가되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 염기성 용액에 존재하는 하이드록시기(-OH 기)가 유기산 용액에 존재하는 카복실기(-COOH) 대비 0.1 내지 0.3의 비율로 첨가될 수 있다. 상기 염기성 용액의 첨가량이 상기 하한치 미만일 경우 섬유 형태가 아닌 가닥이 뭉친 형태로 합성되어 막대 모양이 형성되기 때문에 반응 참여 촉매 표면이 적어서 촉매의 효율이 떨어진다는 문제가 있고, 상기 염기성 용액의 첨가량이 상기 상한치를 초과할 경우 섬유 형태가 아닌 부서진 조각 모양의 구조가 형성되는 문제가 있다.
- [0032] 상기 세륨 전구체는 세륨(III)아세테이트하이드레이트(cerium(III) acetate hydrate), 세륨(III)아세틸아세토네이트하이드레이트(cerium(III) acetylacetonate hydrate), 세륨(III)브로마이드(cerium(III) bromide), 세륨(III)카보네이트하이드레이트(cerium(III) carbonate hydrate), 세륨(III)클로라이드(cerium(III) chloride), 세륨(III)클로라이드헵타하이드레이트(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.
- [0033] 상기 프라세오디뮴 전구체는 프라세오디뮴(III)아세테이트하이드레이트(praseodymium(III) acetate hydrate), 프라세오디뮴(III)아세틸아세토네이트하이드레이트(praseodymium(III) acetylacetonate hydrate), 프라세오디뮴(III)브로마이드(praseodymium(III) bromide), 프라세오디뮴(III)카보네이트하이드레이트(praseodymium(III) carbonate hydrate), 프라세오디뮴(III)클로라이드(praseodymium(III) chloride), 프라세오디뮴(III)클로라이드헵타하이드레이트(praseodymium(III) chloride heptahydrate), 프라세오디뮴(III)2-에틸헥사노에이트(praseodymium(III) 2-ethylhexanoate), 프라세오디뮴(III)플로라이드(praseodymium(III) fluoride), 프라세오디뮴(IV)플로라이드(praseodymium(IV) fluoride), 프라세오디뮴(IV)하이드록사이드(praseodymium(IV) hydroxide), 프라세오디뮴(III)아이오다이드(praseodymium(III) iodide), 프라세오디뮴(III)나이트레이트헥사하이드레이트(praseodymium(III) nitrate hexahydrate), 프라세오디뮴(III)옥살레이트하이드레이트(praseodymium(III) oxalate hydrate), 프라세오디뮴(III)설페이트(praseodymium(III) sulfate), 프라세오디뮴(III)설페이트하이드레이트(praseodymium(III) sulfate hydrate) 및 프라세오디뮴(IV)설페이트(praseodymium(IV) sulfate)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0034] 또한, 상기 (c) 단계의 리프닝은 80 내지 95 ℃에서 7 내지 24시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 구체적으로 상기 리프닝 과정이 7 시간 이상 진행되면 침전물이 반응기의 바닥에 가라앉으면서 다공성 전구체 상태에서 느슨하게 뭉쳐진 형태로 변화하며 상층액과 분리되는 현상을 보인다. 이후 리프닝 과정이 계속적으로 진행되면서 상기 첨가된 유기산과 염기성 용액으로 인해 조절된 pH 환경에서 구조가 성장하여 섬유형상을 이루게 된다. 이

때, 전술한 바와 같이 리프닝 온도는 80 내지 95 °C인 것이 바람직하다. 상기 리프닝 온도가 상기 하한치 미만이면 전구체의 뭉침 현상에 방해될 수 있고, 상기 상한치를 초과하면 용액이 끓어 압력이 높아지는 문제가 될 수 있다.

[0035] 또한, 상기 (d) 단계의 소성은 400 내지 700 °C에서 2 내지 10시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 탄소 미립자 연소용 촉매를 탄소 미립자와 연소 반응시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자의 연소 방법을 제공한다.

[0038] 이하에서는 바람직한 실시예 등을 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0040] **실시예 1. 섬유 형태로 형상 제어된 세륨과 프라세오디뮴 복합산화물 촉매의 제조(Ce_{0.5}Pr_{0.5}O₂)**

[0041] 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트(Cerium nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich) 6.79 g, 프라세오디뮴 나이트레이트 헥사하이드레이트(Praseodymium nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich) 6.80 g를 3차 증류수 50 ml에 녹여 준비하였다. 또한, 사이트릭 에시드(Citric acid, Sigma Aldrich) 48.04 g를 3차 증류수 200 ml에 용해시켰다. 상기 두 용액을 원형 반응기에 넣고 소듐 하이드록사이드(Sodium hydroxide, Sigma Aldrich) 3.0 g을 첨가한 후 천천히 저어주었다. 다음으로, 90 °C 온도에서 24 시간 동안 방치하여 리프닝(ripening)한 후, 2차 증류수로 필터 종이에 통과시켜 여과하였다(여과 속도 12 s/mL, 보류입자경이 2-3 μm에 이르는 필터지 사용). 이후 110 °C 온도에서 3시간 건조 및 550 °C에서 5시간 소성하여 섬유 형태로 형상 제어된 세륨과 프라세오디뮴 복합산화물 촉매 분말을 수득하였다.

[0043] **비교예 1. 섬유 형태로 형상 제어된 세리아 촉매의 제조(CeO₂)**

[0044] 프라세오디뮴 나이트레이트 헥사하이드레이트(Praseodymium nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich)를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통해 섬유 형태로 형상 제어된 세리아 촉매 분말을 수득하였다.

[0046] **비교예 2. 수열 합성을 통한 나노 크기의 막대형 세륨과 프라세오디뮴 복합산화물 촉매 제조(Ce_{0.5}Pr_{0.5}O₂)**

[0047] 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트(Cerium nitrate hexahydrate) 2.17 g, 프라세오디뮴 나이트레이트 헥사하이드레이트(Praseodymium nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich) 2.18 g를 3차 증류수 10 ml에 녹여 준비하였다. 또한, 펠릿 형태의 소듐 하이드록사이드(Sodium hydroxide, Sigma Aldrich) 48.0 g를 3차 증류수 70 ml에 용해시킨 뒤 교반용 막대자석을 이용하여 교반하였다. 교반 중인 상기 용액에 세륨 전구체를 포함한 용액을 드롭 방식으로 떨어뜨린 후 1 시간 더 교반하였다. 상기 용액이 150 ml가 되도록 3차 증류수를 추가하고 200 ml 용량의 수열합성 용기에 넣은 후, 180 °C 온도에서 24 시간 동안 수열 합성하였다. 이후 원심분리기를 이용하여 분리하고 증류수와 에탄올로 충분히 워싱한 후, 60 °C 온도에서 건조 및 550 °C 온도에서 4시간 소성하여 세륨과 프라세오디뮴 복합산화물 촉매 분말을 수득하였다.

[0049] **비교예 3. 수열 합성을 통한 나노 크기의 막대형 세리아 촉매 제조(CeO₂)**

[0050] 프라세오디뮴 나이트레이트 헥사하이드레이트(Praseodymium nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich)를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법을 통해 세리아 촉매 분말을 수득하였다.

[0052] **실험예 1. SEM 이미지 및 비표면적 분석**

[0053] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 촉매의 크기 및 형상 등을 주사 전자현미경(SEM) 이미지를 통

해 관찰하였다. 도 1의 (a)는 본 발명의 실시예 1에 따른 섬유행태로 형상 제어된 세륨 및 프라세오디뮴 복합산화물 촉매의 SEM 이미지이고, 도 1의 (b)는 비교예 1에 따라 섬유행태로 형상 제어된 세리아 촉매의 SEM 이미지이다. 이를 통해 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 복합산화물 촉매는 두께가 수십 나노미터부터 수백 나노미터에 이르는 섬유행상을 가짐을 확인하였다. 도 2는 비교예 2에 따른 복합산화물 촉매의 SEM 이미지이다. 이를 통해 본 발명과 달리 수열 합성을 통해 수득한 복합산화물 촉매는 나노 크기의 육면체와 막대 모양이 섞여 있는 형태임을 확인하였다.

[0054] 다음으로, 주사 전자현미경의 에너지 분산 분광계(EDS)를 통해 입자 표면의 원소 함량을 측정하기 위하여 실시예 1에 따른 복합산화물 촉매의 원소 함량을 관찰하였으며 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 유도결합 플라즈마(ICP)를 통해 입자 전체의 원소 함량을 분석하였다. 측정 결과, 본 발명에 따라 제조된 복합산화물 촉매의 비표면적은 $7.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 나타났으며, 세륨과 프라세오디뮴이 1:1의 비율로 균일하게 혼합되어 있음을 확인하였다.

표 1

구분		분석 방법	Ce 중량%	Pr 중량%	O 중량%	비표면적 (m^2/g)
실시예 1	섬유행 $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_2$	SEM-EDS	37	37	27	7.7
		ICP-MS	36	37	-	

[0057] 실험예 2. 프라세오디뮴 첨가여부 및 촉매 형태에 따른 Printex-U 연소 실험

[0058] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따른 촉매를 수트의 모델 물질인 에보닉사의 Printex-U를 사용하여 연소 실험을 수행하였다. 구체적으로, 막자사발을 이용하여 상기 각각의 촉매를 Printex-U와 질량비 10:1로 균일하게 혼합하고, 이 혼합물 20 ~30 mg을 열중량 분석기(TGA)에 넣고 질소분위기 하 150°C 에서 30분간 동안 전처리한 후 공기 60 ml/min 분위기에서 100°C 부터 800°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하여 온도에 따른 질량 변화를 분석하였다. 이때, 이때, 질량 기준 Printex-U가 20% 연소되는 온도를 T_{20} 으로, 질량 기준 Printex-U가 50% 연소되는 온도를 T_{50} 으로 설정하였으며, Printex-U의 연소율은 하기 식 1을 통해 도출하였다.

[0059] [식 1]

$$X_{\text{soot}}(\%) = \left[1 - \frac{w(\text{mix}) - w(\text{mix})_{\text{final}}}{w(\text{mix})_{\text{initial}} - w(\text{mix})_{\text{final}}} \right] \times 100$$

[0061] 하기 표 2는 비교예 1 내지 3에 따른 촉매의 연소 효과를 나타내는 열중량 분석기(TGA) 측정결과이다. 이를 통해 세리아 촉매를 섬유행태로 형상 제어할 경우에는 수열 합성을 통해 제조된 비교예 2, 3에 따른 막대형 촉매들과 수트의 연소 활성이 유사한 반면, 본 발명에 따라 세륨과 프라세오디뮴이 섬유행상으로 복합산화물을 형성할 경우 활성이 크게 향상됨을 확인하였다. 이를 통해 섬유행태로 형상이 제어되고, 프라세오디뮴과 세륨이 혼합되어 복합산화물을 형성할 경우, 수트 연소 활성이 크게 향상됨을 확인하였다.

표 2

구분		$T_{20} (^{\circ}\text{C})$
무촉매	프린텍스-유	543.1
실시예 1	섬유행 $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_2$	388.5
비교예 1	섬유행 CeO_2	421.4
비교예 2	수열합성 $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_2$	401.8
비교예 3	수열합성 CeO_2	419.3

[0063] 도 3은 상기 표 2의 결과를 종합한 것으로, 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 촉매를 각각

탄소 미립자 모델 물질인 Printex-U와 혼합 후 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다. 이를 통해 본 발명에 따라 세륨과 프라세오디뮴의 복합산화물을 이용하고, 이를 섬유 형태로 형상 제어할 경우, 연소 활성이 크게 향상됨을 확인하였다.

실험예 3. 세륨과 프라세오디뮴의 혼합 비율에 따른 Printex-U 연소 실험

상기 실시예 1과 동일한 방법에 의하되, 세륨 전구체와 프라세오디뮴 전구체의 혼합비율을 하기 표 3과 같이 달리하여 촉매를 제조하였다. 이때, 두 전구체의 총 몰 수가 3차 증류수에 대해 0.125 M이 되게 하여 합성을 진행하였으며, 합성된 촉매는 열중량 분석기를 이용하여 수트 연소 반응 활성을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

비율 구분		T ₂₀ (°C)
세륨	프라세오디뮴	
10	0	421.4
8	2	397.6
5	5	388.5
2	8	378.8
0	10	410.9

이를 통해 세륨 또는 프라세오디뮴 단독으로만 이루어진 촉매와 달리, 본 발명에 따라 섬유 형태로 형상 제어된 세륨-프라세오디뮴 복합산화물 촉매의 수트 연소 활성이 현저히 높다는 것을 확인하였다.

실험예 4. 촉매 재반응 시 SEM 이미지 분석 및 Printex-U 연소 실험

상기 실험예 3에 따른 촉매 중 세륨과 프라세오디뮴이 각 8 대 2로 이루어진 촉매를 열중량 분석기를 이용하여 800 °C까지 승온하여 반응시킨 뒤에 상기 실험예 2와 동일한 방법으로 Printex-U를 혼합한 후에 재반응 실험을 진행하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

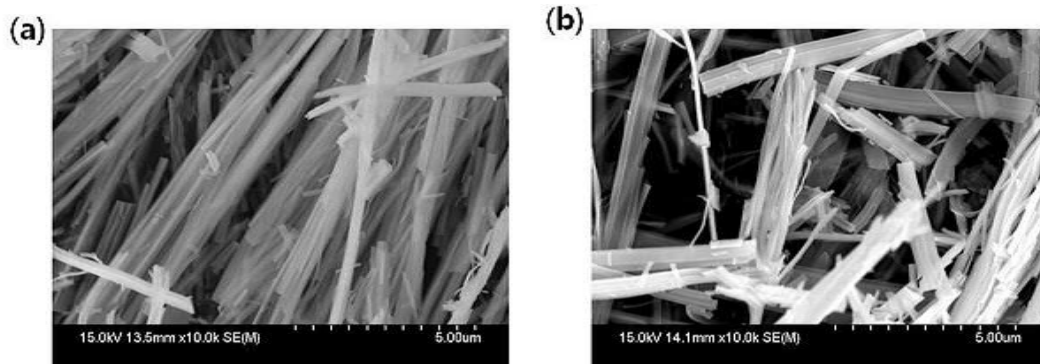
섬유형 Ce _{0.8} Pr _{0.2} O ₂	T ₅₀ (°C)
첫 번째 반응	436.4
두 번째 반응	430.9
세 번째 반응	432.7

이를 통해 본 발명에 따른 섬유 형태로 형상 제어된 세륨-프라세오디뮴 복합 산화물 촉매는 재반응시에도 우수한 촉매 활성을 유지한다는 것을 확인하였다.

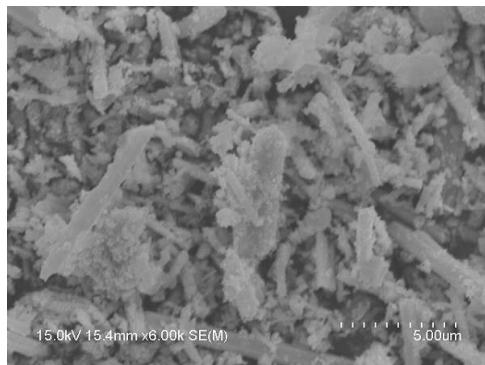
또한, 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 촉매를 열중량 분석기를 이용하여 800 °C까지 승온하여 첫 번째 반응을 수행한 후에 이들의 형상을 SEM 이미지를 통해 도 4 (a), (b)에 나타내었다. 이를 통해 본 발명의 실시예 1에 따른 촉매는 도 4의 (a)와 같이 반응 후에도 그 형상을 그대로 유지하는 반면, 비교예 1에 따른 촉매는 도 4의 (b)와 같이 표면에 구형의 뭉침 현상이 발생한다는 것을 확인하였다.

도면

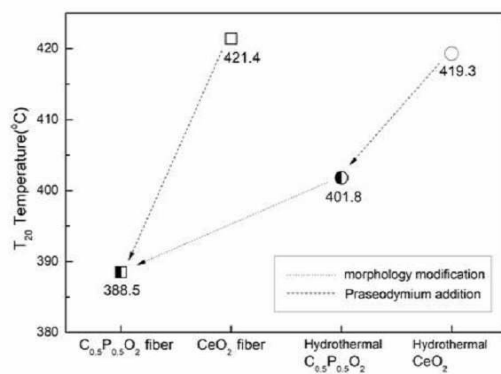
도면1



도면2



도면3



도면4

