(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0032877
(43) 공개일자 2019년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/66 (2006.01) *B01D 53/00* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 23/10* (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/66 (2013.01)
B01D 53/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0121264
(22) 출원일자 2017년09월20일
심사청구일자 2017년09월20일

(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 8 항

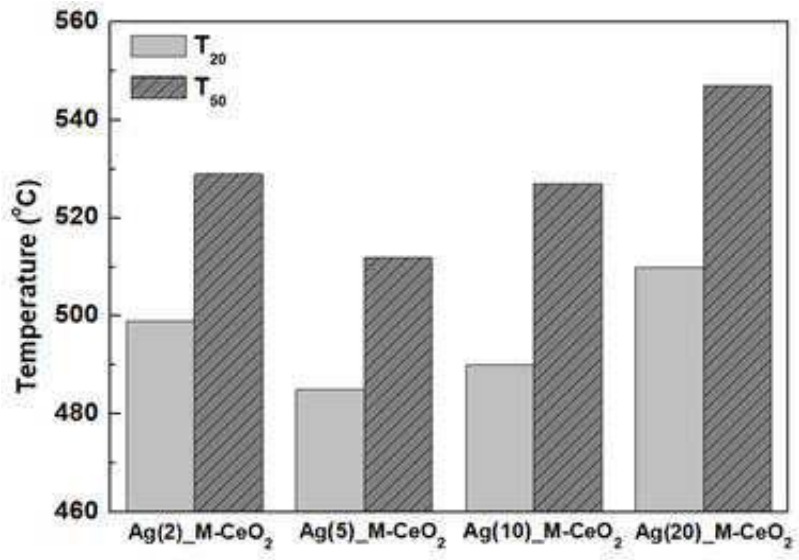
(54) 발명의 명칭 **대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 담지체에 은을 담지한 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법**

(57) 요 약

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

본 발명에 따른 촉매는 200 ㎚ 이상의 다수의 대형 기공을 가지고 있어 반응물인 탄소 미립자와의 접촉 면적이 넓고, 은이 담지되어 촉매의 산화 반응 활성이 향상되었는바, 탄소 미립자와의 연소 반응시 연소 온도를 낮추고, 격자 산소 생성 능력을 향상시켜 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
B01D 53/94 (2013.01)
B01J 23/10 (2013.01)
B01J 23/50 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
F01N 3/2006 (2013.01)
(72) 발명자
이성호
서울특별시 강서구 양천로14길 61, 201동 1303호

이재환
서울특별시 성북구 인촌로12길 58, A동 503호

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

명 세 서

청구범위

청구항 1

200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 담지체; 및

상기 세륨 산화물 담지체 상에 담지된 은(Ag);를 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 은(Ag)은 상기 세륨 산화물 담지체의 세륨 원자 질량 대비 2 내지 20 중량%로 담지되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매.

청구항 3

(a) 200 nm 이상의 직경을 가진 PMMA 고분자 입자를 준비하는 단계;

(b) 에틸렌 글리콜과 메탄올의 혼합 용액에 세륨 전구체 및 은 전구체를 첨가 및 교반하여 용해시키는 단계;

(c) 상기 세륨 전구체 및 은 전구체가 용해된 혼합 용액에 상기 PMMA 고분자 입자를 침전시키는 단계; 및

(d) 상기 PMMA 고분자 입자가 침전된 혼합 용액을 소성시켜, 상기 PMMA 고분자 입자를 제거하는 단계;를 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 은 전구체는 상기 세륨 전구체 중량 대비 2 내지 20 중량%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 (d) 단계의 소성은 400 내지 700 ℃에서 2 내지 10시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

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 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 은 전구체는 실버 클로라이드(AgCl), 실버 브로마이드(AgBr), 실버 이오다이드(AgI), 실버 아세테이트(Ag(OAc)), 실버 설페이트(Ag_2SO_4), 실버 나이트레이트($AgNO_3$) 및 실버 카보네이트(Ag_2CO_3)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법.

청구항 8

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

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[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] 이처럼, 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(Disel 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. 또한, 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 전환되고, 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 세륨 산화물 촉매를 이용하여 탄소 입자상 물질을 연소시키는 방법이 보고된바 있다(M. Machida et al., Chemistry of materials 20 (2008) 4489-4494). 이러한 세륨 산화물 촉매는 높은 산화·환원 특성을 가지며 Ce^{3+}와 Ce^{4+}로 전자가 상태가 변하면서 격자 산소를 형성한다. 또한, 생성된 격자 산소는 촉매 표면을 통해 이동하여 탄소 입자 표면에서 반응하며 탄소 입자는 산화되어 이산화탄소로 전환되게 된다.

[0006] 그러나 종래 보고된 세륨 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 문제가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명에서는 대형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 촉매에 은을 담지시킴으로써 연소 온도를 낮추고, 격자 산소 생성 능력을 향상시켜 효과적으로 탄소 미립자 물질을 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] 200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 담지체; 및 상기 세륨 산화물 담지체 상에 담지된 은(Ag);를 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매를 제공한다.

[0010] 본 발명에 따르면, 상기 은(Ag)은 상기 세륨 산화물 담지체의 세륨 원자 질량 대비 2 내지 20 중량%로 담지될 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명은 (a) 200 nm 이상의 직경을 가진 PMMA 고분자 입자를 준비하는 단계; (b) 에틸렌 글리콜과 메탄올의 혼합 용액에 세륨 전구체 및 은 전구체를 첨가 및 교반하여 용해시키는 단계; (c) 상기 세륨 전구체 및 은 전구체가 용해된 혼합 용액에 상기 PMMA 고분자 입자를 침전시키는 단계; 및 (d) 상기 PMMA 고분자 입자가 침전된 혼합 용액을 소성시켜, 상기 PMMA 고분자 입자를 제거하는 단계;를 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명에 따르면, 상기 은 전구체는 상기 세륨 전구체 중량 대비 2 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다.

[0013] 본 발명에 따르면, 상기 (d) 단계의 소성은 400 내지 700 ℃에서 2 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.

[0014] 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)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.

[0015] 본 발명에 따르면, 상기 은 전구체는 실버 클로라이드(AgCl), 실버 브로마이드(AgBr), 실버 이오다이드(AgI), 실버 아세테이트(Ag(OAc)), 실버 설페이트(Ag_2SO_4), 실버 나이트레이트($AgNO_3$) 및 실버 카보네이트(Ag_2CO_3)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 탄소 미립자 연소용 촉매를 탄소 미립자와 연소 반응시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자의 연소 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 촉매는 200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 가지고 있어 반응물인 탄소 미립자와의 접촉 면적이 넓고, 은이 담지되어 촉매의 산화 반응 활성이 향상되었는바, 탄소 미립자와의 연소 반응시 연소 온도를 낮추고, 격자 산소 생성 능력을 향상시켜 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 (a), (b)는 본 발명의 대형 기공 세륨 산화물 담지체 제조에 사용된 PMMA 고분자의 저배율(a) 및 고배율(b) SEM 이미지이고, (c), (d)는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 대형 기공 세륨 산화물 담지체(M-CeO_2)의 저배율(a) 및 고배율(b) SEM 이미지이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 대형 기공 세륨 산화물 담지체(M-CeO_2)와, 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 중형 기공 세륨 산화물 담지체(m-CeO_2)를 탄소 미립자 모델 물질인 Printex-U와 각각 다른 방식(loose contact, tight contact)으로 혼합한 후 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 비교예 2 내지 4 (Pt(2)_M-CeO_2, Rh(2)_M-CeO_2, Pd(2)_M-CeO_2)및 실시예 2(Ag(2)_M-CeO_2)에 따라 제조된 촉매를 탄소 미립자 모델 물질인 Printex-U와 혼합한 후 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-4(Ag(2)_M-CeO_2, Ag(5)_M-CeO_2, Ag(10)_M-CeO_2, Ag(20)_M-CeO_2)에 따라 제조된 촉매를 탄소 미립자 모델 물질인 Printex-U와 혼합한 후 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명은 탄소 미립자 연소용 촉매에 관한 것으로서, 본 발명에서는 종래 중형 기공 구조를 가진 세륨 산화물 촉매가 50 nm 이상의 크기를 갖는 입자가 다량으로 존재하는 탄소 미립자 물질과의 접촉이 원활하지 않아 연소 효율이 만족스럽지 못하다는 문제점을 해결하기 위하여, 200 nm 이상의 대형 기공 구조를 가지도록 설계하여 촉매와 반응물의 계면 접촉을 향상시킴과 동시에, 담지체 내에 은(Ag)을 담지함으로써 산화 반응에 대한 촉매의 활성을 향상시켜 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있는 탄소 미립자 연소용 촉매를 제공하고자 한다.

[0021] 이를 위해, 본 발명은 200 nm 이상의 다수의 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 담지체; 및 상기 세륨 산화물 담지체 상에 담지된 은(Ag);를 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매를 제공한다.

[0022] 이때, 상기 세륨 산화물 담지체의 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 350 nm일 수 있다.

[0023] 또한, 상기 은(Ag)은 상기 세륨 산화물 담지체에 담지됨으로써 산화 반응에 대한 촉매의 활성을 향상을 통해 세륨 산화물 촉매의 격자 산소 생성 능력을 향상시키는 역할을 수행하며, 상기 세륨 산화물 담지체의 세륨 원자 질량 대비 2 내지 20 중량%로 담지되는 것이 바람직하다.

[0024] 또한, 본 발명은 (a) 200 nm 이상의 직경을 가진 PMMA 고분자 입자를 준비하는 단계; (b) 에틸렌 글리콜과 메탄올의 혼합 용액에 세륨 전구체 및 은 전구체를 첨가 및 교반하여 용해시키는 단계; (c) 상기 세륨 전구체 및 은 전구체가 용해된 혼합 용액에 상기 PMMA 고분자 입자를 침전시키는 단계; 및 (d) 상기 PMMA 고분자 입자가 침전된 혼합 용액을 소성시켜, 상기 PMMA 고분자 입자를 제거하는 단계;를 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0025] 이때, 상기 (b) 단계에서 상기 은 전구체는 상기 세륨 전구체 중량 대비 2 내지 20 중량%로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0026] 또한, 상기 (d) 단계의 소성은 400 내지 700 ℃에서 2 내지 10시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0027] 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.

[0028] 또한, 상기 은 전구체는 실버 클로라이드(AgCl), 실버 브로마이드(AgBr), 실버 이오다이드(AgI), 실버 아세테이트(Ag(OAc)), 실버 설페이트(Ag_2SO_4), 실버 나이트레이트($AgNO_3$) 및 실버 카보네이트(Ag_2CO_3)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 탄소 미립자 연소용 촉매를 탄소 미립자와 연소 반응시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자의 연소 방법을 제공한다.

[0031] 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 통상

의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0033] **실시예 1. 대형 기공 구조를 갖는 CeO_2 촉매 제조 (M-CeO_2)**

[0034] 대형 기공 구조를 갖는 CeO_2 담지체를 제조하기 위해, 먼저 PMMA 고분자 입자를 합성하였다. 이를 위해 증류수 560 ml에 메틸 메타아크릴에이트 (methyl methacrylate, MMA, Sigma Aldrich) 240 ml와 포타슘 퍼설페이트 (potassium persulfate, Sigma Aldrich) 1.62 g을 혼합하고, 아르곤 가스 분위기에서 70℃에서 2시간동안 교반한 후, 15000 rpm에서 20분간 원심분리하여 약 350 nm의 크기를 갖는 PMMA (poly methyl methacrylate) 입자를 분리하였다. 분리된 PMMA 입자는 60℃에서 12시간 동안 건조 후 보관하였다.

[0035] 다음으로, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol, Sigma Aldrich) 15 ml과 메탄올(methanol, Sigma Aldrich) 10 ml 혼합 용액에 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트(Cerium (III) nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich) 21.7 g을 교반하며 용해시키고, 상기 합성한 PMMA 10 g을 4시간 동안 침전시키고, 진공 연결된 깔때기를 이용해 용액을 여과시켜 상기 혼합 용액을 PMMA 입자에 침투시켰다. 다음으로, 상기 혼합 용액이 침투된 PMMA 입자를 공기 200ml/min 분위기에서 1℃/min으로 승온하며 550℃에서 5시간 동안 소성시켜 PMMA 고분자를 연소 및 제거함으로써 250 nm 이상의 대형 기공을 가지는 가루형태의 세륨 산화물(M-CeO_2) 촉매를 제조하였다.

[0037] **비교예 1. 중형 기공 구조를 갖는 CeO_2 촉매 제조(m-CeO_2)**

[0038] 세륨 전구체를 용해시킨 에틸렌 글리콜과 메탄올 용액에 PMMA 고분자를 침전시키지 않은 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 중형 기공을 갖는 세륨 산화물(m-CeO_2) 촉매를 제조하였다.

[0040] **실시예 2. 대형 기공 구조를 갖는 CeO_2 담지체에 은이 담지된 촉매의 제조**

[0041] **실시예 2-1**

[0042] 에틸렌 글리콜과 메탄올 혼합 용액에 21.7 g의 세륨 전구체와 0.22 g의 은 전구체 (silver nitrate, Sigma Aldrich)를 함께 용해시킨 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 상기 세륨 산화물 담지체의 세륨 원자 질량 대비 2 중량%의 은이 담지된 촉매(Ag(2)_M-CeO_2)를 제조하였다.

[0043] **실시예 2-2**

[0044] 에틸렌 글리콜과 메탄올 혼합 용액에 21.7 g의 세륨 전구체와 0.551 g의 은 전구체 (silver nitrate, Sigma Aldrich)를 함께 용해시킨 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 상기 세륨 산화물 담지체의 세륨 원자 질량 대비 5 중량%의 은이 담지된 촉매(Ag(5)_M-CeO_2)를 제조하였다.

[0045] **실시예 2-3**

[0046] 에틸렌 글리콜과 메탄올 혼합 용액에 21.7 g의 세륨 전구체와 1.102 g의 은 전구체 (silver nitrate, Sigma Aldrich)를 함께 용해시킨 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 상기 세륨 산화물 담지체의 세륨 원자 질량 대비 10 중량%의 은이 담지된 촉매(Ag(10)_M-CeO_2)를 제조하였다.

[0047] **실시예 2-4**

[0048] 에틸렌 글리콜과 메탄올 혼합 용액에 21.7 g의 세륨 전구체와 2.204 g의 은 전구체 (silver nitrate, Sigma Aldrich)를 함께 용해시킨 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 상기 세륨 산화물 담지체의 세륨 원자 질량 대비 20 중량%의 은이 담지된 촉매(Ag(20)_M-CeO_2)를 제조하였다.

[0050] **비교예 2. 대형 기공 구조를 갖는 CeO_2 담지체에 백금(Pt)이 담지된 촉매의 제조**

[0051] 에틸렌 글리콜과 메탄올 혼합 용액에 21.7 g의 세륨 전구체와 0.278 g의 백금 전구체 (tetraammine-

platinum(II) nitrate, Sigma Aldrich)를 함께 용해시킨 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 상기 세륨 산화물 담지체의 세륨 원자 질량 대비 2 중량%의 백금이 담지된 촉매(Pt(2)_M-CeO_2)를 제조하였다.

[0053] **비교예 3. 대형 기공 구조를 갖는 CeO_2 담지체에 로듐(Rh)이 담지된 촉매의 제조**

[0054] 에틸렌 글리콜과 메탄올 혼합 용액에 21.7 g의 세륨 전구체와 0.397 g의 로듐 전구체 (rhodium(III) nitrate hydrate, Sigma Aldrich)를 함께 용해시킨 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 상기 세륨 산화물 담지체의 세륨 원자 질량 대비 2 중량%의 로듐이 담지된 촉매(Rh(2)_M-CeO_2)를 제조하였다.

[0056] **비교예 4. 대형 기공 구조를 갖는 CeO_2 담지체에 팔라듐(Pd)이 담지된 촉매의 제조**

[0057] 에틸렌 글리콜과 메탄올 혼합 용액에 21.7 g의 세륨 전구체와 0.351 g의 팔라듐 전구체 (palladium(II) nitrate dehydrate, Sigma Aldrich)를 함께 용해시킨 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 상기 세륨 산화물 담지체의 세륨 원자 질량 대비 2 중량%의 팔라듐이 담지된 촉매(Pd(2)_M-CeO_2)를 제조하였다.

[0059] **실험예 1. SEM 이미지 분석**

[0060] 도 1은 (a), (b)는 본 발명의 대형 기공 세륨 산화물 담지체 제조에 사용된 PMMA 고분자의 저배율(a) 및 고배율(b) SEM 이미지이고, (c), (d)는 본 발명에 따라 제조된 대형 기공 세륨 산화물 담지체(M-CeO_2)의 저배율(a) 및 고배율(b) SEM 이미지이다.

[0061] 이를 통해 본 발명에 따른 제조 방법을 이용하여 합성된 PMMA 입자가 약 350 nm 크기를 가지며, 상기 PMMA 입자를 이용하여 제조된 CeO_2 담지체가 약 250 nm 이상의 대형 기공 구조를 갖는다는 것을 확인하였다.

[0063] **실험예 2. Printex-U 연소 실험**

[0064] 상기 실시예 1, 2-1 내지 2-4 및 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 촉매들에 대하여 자동차 배기가스에 포함된 탄소 미립자 모델 물질로 Printex-U(Degussa)를 사용하여 연소 실험을 수행하였다.

[0065] 구체적으로, 상기 촉매들 40 mg을 각각 4 mg의 Printex-U와 혼합한 후 열중량분석기에 넣고, 4 mg의 Printex-U와 상기 촉매들 40 mg을 각각 혼합한 후 열중량분석기에 넣고, 150℃에서 30분간 동안 전처리한 후 공기 60 ml/min 분위기에서 100℃부터 800℃까지 5℃/min로 승온하여 온도에 따른 탄소 입자상 물질의 연소율을 확인하였다.

[0066] 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.

[0067] [식 1]

[0068) $$X_{soot}(\%) = [1 - \frac{w(mix) - w(mix)_{final}}{w(mix)_{initial} - w(mix)_{final}}] \times 100$$

[0070] **(1) 촉매의 기공 크기 및 촉매와 반응물의 혼합 방식에 따른 Printex-U 연소 실험 결과**

[0071] 촉매의 기공 크기 및 촉매와 반응물의 혼합 방식이 연소율에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 상기 실시예 1에 따른 M-CeO_2 촉매 40 mg 또는 상기 비교예 1에 따른 m-CeO_2 촉매 40 mg을 4 mg의 Printex-U와 스파튤라(spatula)를 이용하여 혼합(loose contact)하거나, 상기 실시예 1에 따른 M-CeO_2 촉매 40 mg 또는 상기 비교예 1에 따른 m-CeO_2 촉매 40 mg을 4 mg의 Printex-U와 약사발을 이용하여 혼합(tight contact)한 뒤에 전술한 방법

에 따라 Printex-U 연소 실험을 진행하였다.

[0072] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 대형 기공 세륨 산화물 담지체(M-CeO_2)와, 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 중형 기공 세륨 산화물 담지체(m-CeO_2)를 각각 다른 방식(loose contact, tight contact)으로 혼합한 후 Printex-U 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0073] 측정 결과, 촉매를 사용하지 않고 Printex-U만 연소 실험한 경우 T_{20}은 576℃, T_{50}은 611℃로 나타났으며, 비교예 1에 따른 중형 기공 세륨 산화물 담지체(m-CeO_2)를 loose contact 방식으로 혼합한 경우 T_{20}은 544℃, T_{50}은 601℃, tight contact 방식으로 혼합한 경우는 T_{20}이 436℃, T_{50}이 465℃로 나타났다.

[0074] 이에 비해 본 발명의 실시예 1에 따른 대형 기공 세륨 산화물 담지체(M-CeO_2)의 경우 loose contact 방식으로 혼합한 경우 T_{20}은 520℃, T_{50}은 582℃, tight contact 방식으로 혼합한 경우는 T_{20}이 419℃, T_{50}이 443℃로 나타났다.

[0075] 이를 통해, 본 발명에 따른 대형 기공 세륨 산화물 담지체를 사용할 경우 중형 기공 세륨 산화물 담지체에 비해 더 낮은 T_{20} 및 T_{50} 온도를 보였는바, 촉매의 활성 및 연소 효율이 현저히 향상되고, 혼합 방식에 상관없이 촉매 활성이 우수하다는 것을 확인하였다.

[0077] **(2) 담지 물질의 종류에 따른 Printex-U 연소 실험 결과**

[0078] 본 발명에 따른 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 담지체에 담지된 물질의 종류에 따른 연소율을 측정하기 위하여, 상기 실시예 1, 실시예 2-1, 비교예 2 내지 4에 따른 촉매 40 mg을 각각 4 mg의 Printex-U와 스파튤라(spatula)를 이용하여 혼합(loose contact)한 뒤에 전술한 방법에 따라 Printex-U 연소 실험을 진행하였다.

[0079] 도 3은 본 발명의 비교예 2 내지 4 (Pt(2)_M-CeO_2, Rh(2)_M-CeO_2, Pd(2)_M-CeO_2)및 실시예 2(Ag(2)_M-CeO_2)에 따라 제조된 촉매를 탄소 미립자 모델 물질인 Printex-U와 혼합한 후 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0080] 측정 결과, 본 발명에 따라 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 담지체에 은, 백금, 로듐, 팔라듐을 담지시 T_{50}이 모두 낮아졌는바 (Pt(2)_M-CeO_2의 T_{50}은 572 ℃, Rh(2)_M-CeO_2의 T_{50}은 561 ℃, Pd(2)_M-CeO_2의 T_{50}은 571 ℃, Ag(2)_M-CeO_2의 T_{50}은 529 ℃), 촉매의 활성이 증가됨을 확인하였다. 그 중에서도, 본 발명에 따라 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 담지체에 은이 담지될 경우 T_{50}이 현저히 낮아져 촉매의 활성 및 연소 효율 가장 우수하다는 것을 확인하였다.

[0082] **(3) 담지된 은의 함량에 따른 Printex-U 연소 실험 결과**

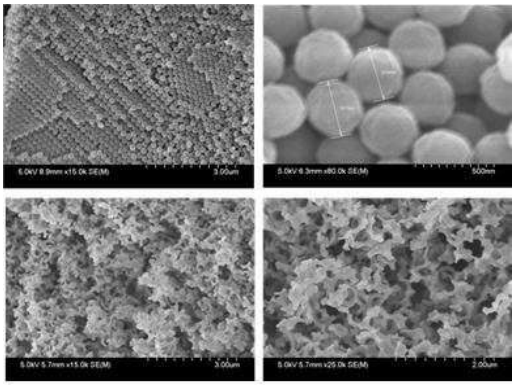
[0083] 본 발명에 따른 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 담지체에 담지된 은의 함량에 따른 연소율을 측정하기 위하여, 상기 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 2 내지 4에 따른 촉매 40 mg을 각각 4 mg의 Printex-U와 스파튤라(spatula)를 이용하여 혼합(loose contact)한 뒤에 전술한 방법에 따라 Printex-U 연소 실험을 진행하였다.

[0084] 도 4는 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-4(Ag(2)_M-CeO_2, Ag(5)_M-CeO_2, Ag(10)_M-CeO_2, Ag(20)_M-CeO_2)에 따라 제조된 촉매를 탄소 미립자 모델 물질인 Printex-U와 혼합한 후 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

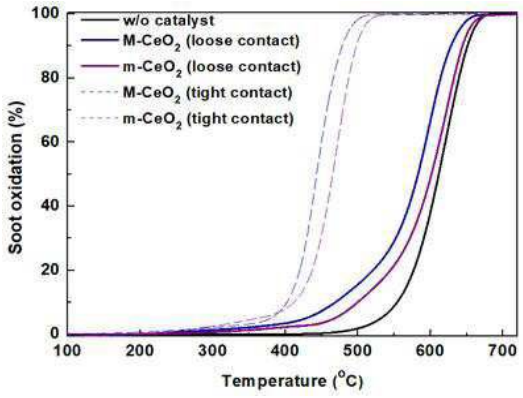
[0085] 측정 결과, 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 담지체에 은이 담지될 경우 모두 T_{20} 및 T_{50}이 낮아졌는바(Ag(2)_M-CeO_2의 T_{20}, T_{50}은 499℃, 529℃, Ag(5)_M-CeO_2의 T_{20}, T_{50}은 485℃, 512℃, Ag(10)_M-CeO_2의 T_{20}, T_{50}은 490℃, 527℃, Ag(20)_M-CeO_2의 T_{20}, T_{50}은 510℃, 547℃), 촉매의 활성이 증가됨을 확인하였다. 그 중에서도, 본 발명에 따라 대형 기공을 갖는 세륨 산화물 담지체에 5 중량%의 은이 담지될 경우 T_{20}, T_{50}이 현저히 낮아져 촉매의 활성 및 연소 효율이 가장 우수하다는 것을 확인하였다.

도면

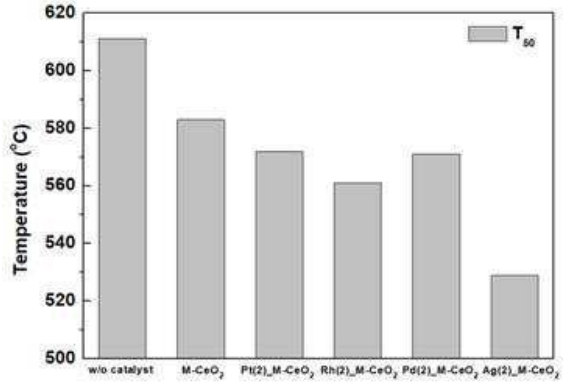
도면1



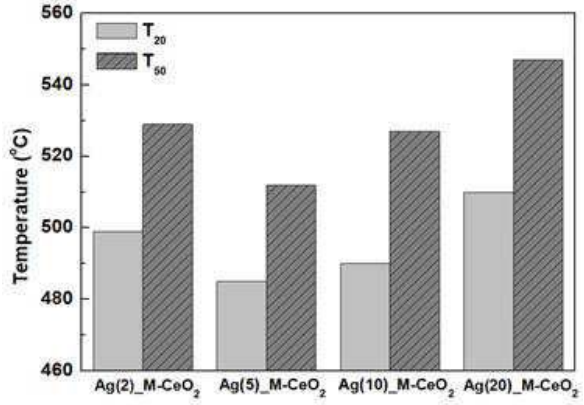
도면2



도면3



도면4


560
540
520
500
480
460
Temperature (°C)
T20
T50
Ag(2)_M-CeO2
Ag(5)_M-CeO2
Ag(10)_M-CeO2
Ag(20)_M-CeO2