



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0060828
(43) 공개일자 2020년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/50 (2006.01) B01J 23/83 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01) F01N 3/021 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/50 (2013.01)

B01J 23/83 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0145882

(22) 출원일자 2018년11월23일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

강원대학교산학협력단

강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호

이대원

강원도 춘천시 행촌로 14, 205동 1003호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열

전체 청구항 수 : 총 1 항

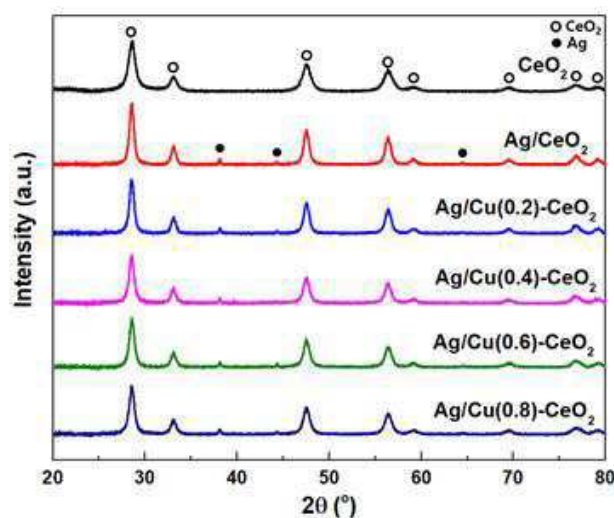
(54) 발명의 명칭 구리-세륨 복합 산화물 지지체에 은을 담지한 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법

(57) 요약

본 발명은 구리-세륨 복합 산화물 지지체에 은을 담지한 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하여 제조된 Ag/CuO(x)-CeO₂ 촉매는 Printex U를 효율적으로 연소시켜 제거할 수 있다. 구리가 담지된 Ag/CuO(x)-CeO₂ 촉매의 경우, Ag/CeO₂ 촉매에 비해 Ce³⁺/Ce⁴⁺의 비율이 높았으며, 구리 담지량에 따라 다른 비율의 Ce³⁺/Ce⁴⁺을 나타내었다. 또한, 제조한 촉매를 이용한 Printex U 연소 실험 결과, 구리가 담지된 촉매가 더 높은 활성을 보였다. 특히, 0.2 중량% 구리가 담지된 Ag/CuO(0.2)-CeO₂ 촉매가 가장 우수한 성능을 보였으며, 최적의 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 및 높은 활성 산소 생성 능력으로 인해 더 큰 비표면적과 기공부피를 갖는 촉매들에 비해 더 향상된 성능을 보였다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)

F01N 3/021 (2013.01)

(72) 발명자

이재환

서울특별시 성북구 인촌로12길 58, A동 503호

김민준

서울특별시 동작구 사당로17길 52, 1동 206호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A5A1009592

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 초저에너지 자동차 초저배출 사업단

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

구리 산화물-세륨 산화물 복합 산화물 지지체; 및 상기 세륨 산화물 지지체 상에 담지된 은(Ag);을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리-세륨 복합 산화물 지지체에 은을 담지한 탄소 미립자 연소용 촉매 및 이를 이용하여 탄소 미립자를 연소하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 차량에서 배출되는 일산화탄소, 질소산화물, 탄화수소, 입자상 물질 (particulate matter, PM) 등의 다양한 오염물질에 대한 규제를 지속적으로 강화되고 있다. 특히, 배기가스에 포함된 PM은 탄소 입자에 다른 오염물질들이 결합한 형태이며, 입자상 물질은 인체 및 환경에 매우 심각한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[0003] 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 축적되는 문제가 있다. 또한, 축적된 PM을 제거하기 위해서는, 연료를 이용하여 배기가스의 온도를 상승시키거나, 또는 전기적으로 가열함으로써 촉매의 온도를 600 ℃ 이상으로 할 필요가 있고, 그 결과, PM의 제거는 가능하더라도 온도를 높이기 위해 추가적인 연료가 사용되므로 자동차의 연비가 감소할 수 있다는 문제가 있다.

[0004] 따라서, 고가의 귀금속을 사용하지 않고 탄소 미립자 물질의 연소 온도를 낮추기 위한 촉매 연구가 지속적으로 연구되고 있으며, 세륨 산화물 촉매를 이용하여 탄소 입자상 물질을 연소시키는 방법이 보고된바 있다. 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.

[0005] 또한, 세륨 산화물 지지체에 비해서, 희토류 금속(rare-earth metals)이나 전이 금속(transition metals)의 산화물과 함께 이루어진 복합 산화물 (mixed-oxide materials) 지지체가 향상된 산화·환원 특성을 갖는 것으로 보고된 바 있다. 특히, 촉매 표면에서 산소 분자는 Ce^{3+} 에 의해 단계적으로 환원이 되며 $O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow O^- \rightarrow O^{2-}$ 로 전환되는데, 적당한 비율의 Ce^{3+} 을 갖는 세륨 산화물 지지체를 사용할 경우 활성이 높은 O_2^- 산소종의 생성을 촉진할 수 있어 연소 효율을 향상시킬 수 있다.

[0006] 세륨 산화물 지지체에 구리 금속(Cu)를 담지한 구리-세륨 복합 산화물 촉매를 산화 반응에 이용한 사례가 있으나, 이는 대부분 일산화탄소, 메탄 등의 산화 반응이며 구리-세륨 복합 산화물 촉매를 이용한 수트 산화 반응 연구는 부족한 상황이다. 특히, 은 금속(Ag)이 담지된 구리-세륨 복합 산화물 촉매는 수트 산화 반응에 적용된 사례가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명에서는 구리 산화물-세륨 산화물로 이루어

진 복합 산화물 지지체에 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] 구리 산화물-세륨 산화물 복합 산화물 지지체; 및 상기 세륨 산화물 지지체 상에 담지된 은(Ag);을 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매를 제공한다.
- [0010] 본 발명에 따르면, 상기 구리(Cu)는 상기 세륨 산화물 지지체의 세륨 원자 질량 대비 0.2 내지 1 중량%로 담지될 수 있다.
- [0011] 또한, 은(Ag)은 상기 구리 산화물-세륨 산화물 복합 산화물 지지체의 질량 대비 5 중량%로 담지될 수 있다.
- [0012] 또한, 본 발명은 (a) 구리 산화물-세륨 산화물 복합 산화물 지지체를 준비하는 단계; (b) 상기 복합 산화물 지지체에 은 전구체를 담지하는 단계; 및 (c) 은을 담지 후 소성시켜, 지지체와 금속을 안정화시키는 단계;를 포함하는 탄소 미립자 연소용 촉매의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에 따른 촉매는 산소 저장 능력이 우수하며 지지체의 산화·환원 능력이 높고, 은이 담지되어 촉매의 활성 산소종 생성 능력이 향상되었는바, 탄소 미립자와의 연소 반응시 연소 온도를 낮추고, 격자 산소 생성 능력을 향상시켜 탄소 미립자 물질을 효과적으로 연소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 중형기공 구조를 갖는 CeO_2 촉매와 은이 담지된 Ag/CeO_2 촉매, 그리고 구리 함량이 다른 $CuO(x)-CeO_2$ 산화물에 은이 담지된 $Ag/CuO(x)-CeO_2$ 촉매의 XRD (X-ray diffraction) 분석 결과이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 구리 산화물-세륨 산화물 지지체에 은을 담지한 촉매 ($Ag/CuO(x)-CeO_2$) 중에서 가장 많은 양의 구리가 담지된 $Ag/CuO(0.8)-CeO_2$ 촉매의 TEM (transmission electron microscopy) 장비를 이용한 EDS (element dispersive spectrometer) 분석 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 중형기공 구조 CeO_2 촉매와 은이 담지된 Ag/CeO_2 촉매, 그리고 $Ag/CuO(x)-CeO_2$ 촉매의 표면 Ce 전자가 상태를 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석한 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 중형기공 구조 CeO_2 촉매와 은이 담지된 Ag/CeO_2 촉매를 탄소 미립자 모델 물질인 Printex U와 혼합한 후 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 구리 산화물-세륨 산화물 지지체에 은을 담지한 촉매($Ag/CuO(x)-CeO_2$)를 Printex U와 혼합한 후 연소 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0016] **제조예 1. 중형 기공 구조를 갖는 CeO_2 촉매 제조 (CeO_2)**
- [0017] 중형 기공 구조를 갖는 CeO_2 지지체를 제조하기 위해, 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트(Cerium(III) nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich)를 $1^\circ C/min$ 으로 승온하며 $550^\circ C$ 에서 4시간 동안 소성시켜 중형 기공 구조를 갖는 세륨 산화물 촉매를 제조하였다.

[0019] **제조예 2. 중형 기공 구조를 갖는 CeO₂ 지지체에 구리를 담지한 복합 산화물 촉매의 제조**

[0020] 구리 전구체(Copper(II) nitrate trihydrate, Sigma Aldrich)를 수용액으로 제조하여 사용하였다. 제조한 세륨 산화물 지지체 중량 대비 각각 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 중량%를 초기젖음법(Incipient wetness method)으로 첨가하고 110℃에서 12시간 건조하였다. 건조한 촉매는 5℃/min으로 승온하며 550℃에서 소성하여 가루형태의 구리 산화물-세륨 산화물로 이루어진 CuO(x)-CeO₂ 촉매를 제조하였다.

[0022] **제조예 3. 구리 산화물-세륨 산화물 지지체에 은을 담지한 촉매의 제조**

[0023] 은 전구체(Silver nitrate, Sigma Aldrich)를 수용액으로 제조하여 사용하였다. 제조예 2에서 제조한 구리 함유량이 다른 CuO(x)-CeO₂ 지지체들에 각각 중량 대비 5 중량%의 은을 초기젖음법으로 첨가하고 110℃에서 12시간 건조하였다. 건조한 촉매는 5℃/min으로 승온하며 550℃에서 소성하여 가루형태의 Ag/CuO(x)-CeO₂ 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매의 구리 담지량, 비표면적 및 기공 부피는 표 1에 나타내었다.

표 1

[0024]

촉매명	Cu 농도 (Cu의 중량%)	비표면적 (m ² /g)	기공 부피 (m ³ /g)	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺
CeO ₂	-	79.2	0.235	0.27
Ag/CeO ₂	-	36.5	0.148	0.19
Ag/CuO(0.2)-CeO ₂	0.19	44.8	0.158	0.24
Ag/CuO(0.4)-CeO ₂	0.41	51.4	0.183	0.27
Ag/CuO(0.6)-CeO ₂	0.58	55.8	0.194	0.31
Ag/CuO(0.8)-CeO ₂	0.76	57.7	0.192	0.32

[0025] - 상기 표에서 Cu 농도는 ICP-AES 분석으로 측정되었다.

[0026] - 상기 표에서 비표면적과 기공 부피는 BET 방법으로 측정되었다.

[0027] - 상기 표에서 Ce³⁺/Ce⁴⁺는 XPS 분석으로 측정되었다.

[0029] **실시예 1.**

[0030] 제조한 촉매에 대한 질소 흡탈착(N₂ adsorption-desorption) 실험과 BET 분석을 통하여 촉매의 비표면적과 기공 부피를 표1과 같이 나타내었다. 표 1을 참조하면 알 수 있듯이, 세륨 산화물 지지체에 은을 담지한 경우 비표면적과 기공 부피가 감소함을 확인하였다. 또한, 은이 담지된 세륨 산화물 촉매에 비해 Ag/CuO-CeO₂ 촉매의 비표면적과 기공 부피가 증가하였고 구리의 양이 늘어나면서 더 증가하는 경향을 보였다.

[0032] **실시예 2.**

[0033] 제조한 촉매에 대한 XRD 분석을 통하여 지지체와 은의 결정성에 대한 분석을 수행하였으며 CeO₂로 인한 cerianite 피크를 확인할 수 있다. 또한, 담지한 구리가 CeO₂ 지지체에 잘 분산되어 있어서 구리로 인한 피크는 나타나지 않음을 확인할 수 있다.

[0035] **실시예 3.**

[0036] 제조한 촉매에 대한 TEM (transmission electron microscopy) 분석을 통하여 촉매의 구조 및 은, 구리, 세륨의

분포를 확인하였으며 그에 따른 결과는 도 2에 나타내었다. 도 2(a)에서 CeO_2 의 격자구조를 확인할 수 있으며 도 2(b)와 도 2(c)에서 Ag, Ce, Cu 원자의 분포를 확인할 수 있다. 은은 촉매 전체에 잘 분산되어 있으며, Ce와 Cu은 균일하게 혼합되어 복합산화물을 형성한 것을 확인할 수 있다.

[0038] 실시예 4.

[0039] 제조한 촉매에 대한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통하여 촉매의 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 비율을 확인하였으며 그 결과를 도 4와 표1에 나타내었다. CeO_2 지지체에 은이 담지된 Ag/CeO_2 는 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 비율이 감소하였고 구리와 세륨 복합산화물에 은이 담지된 $\text{Ag}/\text{CuO}(\text{x})-\text{CeO}_2$ 촉매는 구리 담지량이 증가할수록 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 비율이 증가하였다.

[0041] 실시예 5.

[0042] 상기 제조예 1, 2, 3에 따라 제조된 촉매들에 대하여 자동차 배기가스에 포함된 탄소 미립자 모델 물질로 Printex U(Degussa)를 사용하여 연소 실험을 수행하였다.

[0043] 구체적으로, 상기 촉매 40 mg을 각각 4 mg의 Printex U와 혼합한 후 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)에 넣고, 150°C 에서 30분간 동안 전처리한 후 공기 100 ml/min 분위기에서 100°C 부터 800°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하여 온도에 따른 탄소 입자상 물질의 연소율을 확인하였다.

[0044] 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.

[0045] [식 1]

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

[0048] (1) 세륨 산화물 촉매 및 은이 담지된 세륨 산화물 촉매를 이용한 Printex U 연소 실험 결과

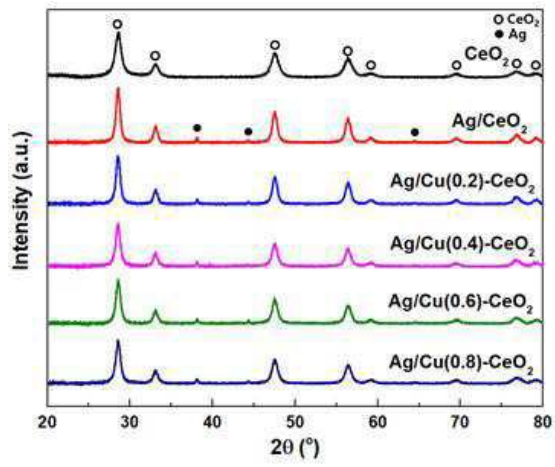
[0049] 제조예 1에서 제조한 촉매들을 이용하여 Printex U 연소 실험을 수행하고 그 결과를 도 4에 나타내었다. CeO_2 촉매와 Ag/CeO_2 촉매를 사용한 경우 활성이 증가하였으며 특히 Ag/CeO_2 촉매는 각각 다른 방식(loose contact, tight contact)으로 혼합한 두 가지 조건에서 CeO_2 촉매에 비해 향상된 활성을 나타내었다.

[0051] (2) 은이 담지된 $\text{Ag}/\text{CuO}(\text{x})-\text{CeO}_2$ 촉매를 이용한 Printex U 연소 실험 결과

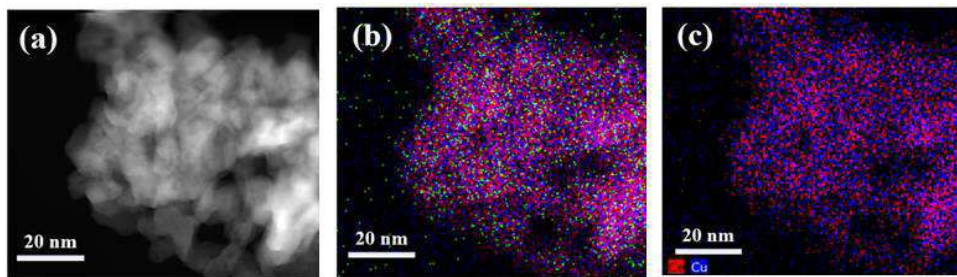
[0052] 제조예 3에서 제조한 촉매들을 이용하여 Printex U 연소 실험을 수행하고 도 5에 도시하였다. 각각의 촉매와 Printex U를 tight contact 방식으로 혼합한 후, 연소 실험을 수행하였다. 구리가 담지된 $\text{Ag}/\text{CuO}(\text{x})-\text{CeO}_2$ 촉매가 Ag/CeO_2 촉매에 비해 높은 활성을 보였으며 특히 0.2 중량%가 담지된 $\text{Ag}/\text{CuO}(0.2)-\text{CeO}_2$ 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었다.

도면

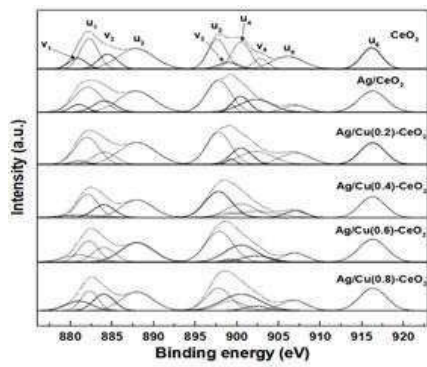
도면1



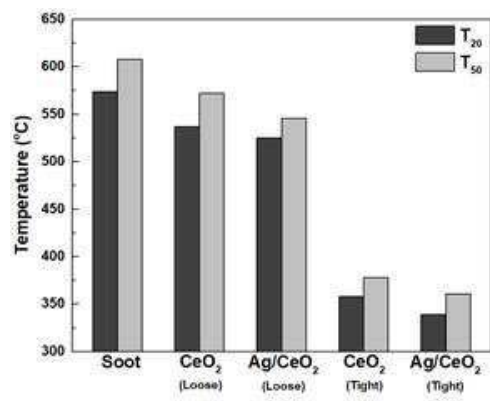
도면2



도면3



도면4



도면5

