



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2010년12월03일  
 (11) 등록번호 10-0998325  
 (24) 등록일자 2010년11월29일

(51) Int. Cl.  
*B01J 37/16* (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)  
*B01J 23/42* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2008-0096844  
 (22) 출원일자 2008년10월01일  
 심사청구일자 2008년10월01일  
 (65) 공개번호 10-2010-0037499  
 (43) 공개일자 2010년04월09일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP09239271 A  
 JP2006187677 A  
 KR1020070086458 A  
 KR1020070118650 A

(73) 특허권자  
 서필원  
 서울 마포구 창전동 393-4, 102호  
 (72) 발명자  
 홍성창  
 서울특별시 강남구 일원동 690-2 현대사원아파트  
 11동 503호  
 서필원  
 서울특별시 마포구 창전동 393-4 102호  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 이숙열

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 변종진

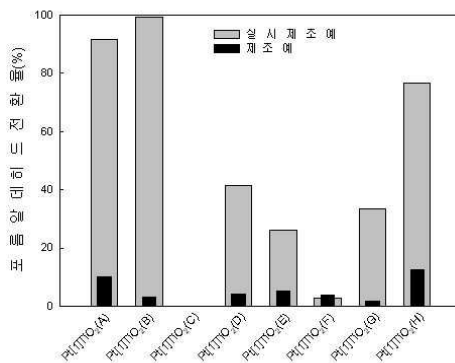
**(54) 백금/티타니아 촉매 제조방법 및 그 촉매와 그 촉매를 이용하여 포름알데히드를 제거하는 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 백금/티타니아 촉매 제조방법 및 그 촉매와 그 촉매를 이용하여 포름알데히드를 제거하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 티타니아에 염화백금을 담지하고 건조시킨 후 염소를 배제하기 위하여 환원하고 소성을 거쳐 산화물 형태로 제조한 다음, 백금의 산화가를 조절하기 위하여 고온에서 재환원하여 백금/티타니아 촉매를 제조하는 방법, 상온에서 포름알데히드 제거 특성을 가지는 백금/티타니아 촉매, 및 이러한 백금/티타니아 촉매를 이용하여 포름알데히드를 제거하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 별도의 에너지원 없이 상온에서 포름알데히드를 완전히 분해할 수 있는 촉매가 제공되어, 환기시설, 정화시설, 실내공간 등에 다양하게 적용될 수 있다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**최상현**

경기도 수원시 권선구 권선동 1010-1

**김성수**

경기도 수원시 장안구 율전동 화남아파트 101동  
207호

**박광희**

경기도 군포시 산본동 금강아파트 905동 1903호

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

백금 전구체와 티타니아 담체를 이용하여 순차적으로 담지, 건조, 환원, 및 소성 공정을 거쳐 백금/티타니아 촉매를 제조하는 방법에 있어서,

상기 소성 공정 후에 백금의 산화가를 +2가 또는 +0가로 조절하기 위한 재환원 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 백금/티타니아 촉매 제조방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 티타니아 담체는 3000~5000(원자수/cm<sup>3</sup>)의 격자산소를 가지고, 산소와 티타늄의 몰비가 1.7~1.95인 것을 특징으로 하는 백금/티타니아 촉매 제조방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 백금 전구체는 염화백금(PtCl<sub>4</sub>) 또는 테트라-아민 백금 나이트레이트(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)인 것을 특징으로 하는 백금/티타니아 촉매 제조방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 재환원 공정은 소성된 시료를 환원 분위기의 로내에서 500~800℃의 온도로 0.5~5 시간 동안 유지하는 것을 특징으로 하는 백금/티타니아 촉매 제조방법.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 로는 튜브(tube)형 로, 컨벡션(convection)형 로, 또는 화격자형 로 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 백금/티타니아 촉매 제조방법.

### 청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 환원 분위기는 수소, 암모니아, 메탄을 포함하는 가스에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 백금/티타니아 촉매 제조방법.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 가스는 조성이 1~50%인 것을 특징으로 하는 백금/티타니아 촉매 제조방법.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 백금/티타니아 촉매에 포름알데히드가 포함된 공기를 통과시켜 포름알데히드를 제거하는 방법.

### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 백금/티타니아 촉매는 입자형 또는 단일체(monolith)로 압출 가공된 것을 특징으로 하는 포름알데히드를 제거하는 방법.

**청구항 10**

제 8 항에 있어서,

상기 백금/티타니아 촉매는 금속판, 금속 섬유, 세라믹 필터, 또는 허니컴 중에서 선택되는 어느 하나의 구조물에 코팅된 것을 특징으로 하는 포름알데히드를 제거하는 방법.

**청구항 11**

제 8 항에 있어서,

20~100℃의 온도와 1,000~200,000hr<sup>-1</sup>의 공간속도(GHSV)로 유지되는 반응기 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 포름알데히드를 제거하는 방법.

**청구항 12**

제 9 항에 있어서,

백금/티타니아 촉매의 입자는 1~10 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 포름알데히드를 제거하는 방법.

**청구항 13**

제 11 항에 있어서,

반응기 내의 상대습도는 0~95%인 것을 특징으로 하는 포름알데히드를 제거하는 방법.

**청구항 14**

3000~5000 원자수/cm<sup>2</sup>의 격자산소를 가지며 O/Ti의 몰비가 1.7~1.95인 티타니아 담체에 백금 전구체를 담지하여 제조되는 백금/티타니아 촉매.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서,

상기 백금 전구체는 티타니아 중량 기준으로 0.05~1 중량%의 백금 산화물인 것을 특징으로 하는 백금/티타니아 촉매.

**청구항 16**

제 14 항에 있어서,

상기 티타니아 담체는 0:100~100:0의 아나타제와 루타일 비율, 10~350 m<sup>2</sup>/g의 비표면적, 및 1.0~2.0 $\mu$ m의 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 백금/티타니아 촉매.

**청구항 17**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 백금/티타니아 촉매.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

본 발명은 백금/티타니아 촉매에 관한 것으로, 특히, 상온에서 포름알데히드를 이산화탄소로 완전히 산화할 수 있는 백금/티타니아 촉매 제조방법 및 그 촉매와 그 촉매를 이용하여 포름알데히드를 제거하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

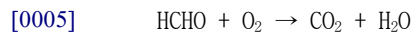
[0001]

[0002] 최근, 실내 공기 오염의 원인물질로서 포름알데히드에 대한 논의가 활발히 이루어지고 있다. 포름알데히드는 상온에서 자극적인 냄새가 강한 기체로서 상업적으로는 수용액상 40% 전후 농도의 포르말린으로 판매되고 있으며, 주로 우레아-포름알데히드, 페놀-알데히드 레진, 멜라닌 등으로 사용된다. 또한, 포름알데히드는 에틸렌 글리콜 생산에 첨가되기도 하고 헥사메틸렌 테트라민, 비료, 염료, 살균제, 삼푸, 컨디셔너, 수성 페인트, 경화제, 부식 방지제, MDF, 합판, 파티클 보드 등의 목질 제품 접착제로 사용되고 있어 우리의 실생활 공간에 직간접적으로 영향을 주고 있는 실정이다.

[0003] 이처럼 다양한 용도로 사용되는 포름알데히드는, 특히 새집 증후군 등 실내공기의 질에 영향을 미치는 매우 유해한 인자로 부각되고 있다. 포름알데히드가 인체에 미치는 영향으로는 상기도, 눈 등의 점막과 피부에 자극을 일으키고, 장기간 노출될 경우 알러지성 접촉성 피부염, 습진 및 기침, 가래, 천식, 만성 기관지염 등의 폐쇄성 폐증상을 일으키며, 생식기계에도 영향을 미쳐 자연유산과 저체중아 출산, 임신 중독증 등을 유발하게 된다.

[0004] 일반적으로 공기 중의 포름알데히드는 하기 반응식 1에 의해 무해한 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 산화되는데, 최근에는 상술한 바와 같은 포름알데히드의 유해성을 인지하여 다양한 포름알데히드 제거기술이 개발되었다.

**반응식 1**



[0006] 예컨대, 대한민국 특허출원 제2006-0022977호에는 포름알데히드를 효율적으로 흡수할 수 있는 석고보드가 개시되어 있고, 대한민국 특허출원 제2000-0012783호에는 활성백토, 석분, 활성탄, 및 아세틸아세톤 수용액을 이용하여 포름알데히드를 흡착할 수 있는 흡착제가 개시되어 있으며, 대한민국 특허출원 제2006-0068917호에서는 가시광 감응 광촉매를 이용하여 포름알데히드 및 휘발성 유기화합물(VOCs)을 제거하는 기술이 개시되어 있다.

[0007] 그러나 종래의 포름알데히드 제거기술은 원인물질에 대한 근본적인 해결보다는 단순히 흡착이나 흡수 방식을 이용하여 포름알데히드를 제거하는 방식으로, 포화시 지속적인 사용이 어렵고 포름알데히드 제거 효율이 떨어질 뿐 아니라, 광촉매의 경우에는 별도의 광원이 필요하고 긴 체류시간이 요구되는 문제가 있었다.

[0008] 또한, 포름알데히드 제거기술의 대부분은 연속흐름의 반응기에서의 시험이 아닌 회분식 반응 시험으로 제거효율을 나타내고 있는데, 이에 의한 실험에서는 포름알데히드의 제거에 있어 CO<sub>2</sub>로의 산화반응과 흡착반응이 공존하여 엄밀한 의미에서의 산화반응 효율을 언급하기 어렵다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0009] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 제안된 것으로, 백금/티타니아 촉매 제조방법 및 그 촉매와 그 촉매를 이용하여 포름알데히드를 제거하는 방법을 제공하는 데 목적이 있다.

**과제 해결수단**

[0010] 본 발명에 따른 백금/티타니아 촉매 제조방법 및 그 촉매와 그 촉매를 이용하여 포름알데히드를 제거하는 방법의 요지는 다음과 같다.

[0011] (1) 백금 전구체와 티타니아 담체를 이용하여 순차적으로 담지, 건조, 환원, 및 소성 공정을 거쳐 백금/티타니아 촉매를 제조하는 방법에 있어서,

[0012] 상기 소성 공정 후에 백금의 산화가를 +2가 또는 +0가로 조절하기 위한 재환원 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 백금/티타니아 촉매 제조방법.

[0013] (2) 상기 티타니아 담체는 3000~5000(원자수/cm<sup>3</sup>)의 격자산소를 가지고, 산소와 티타늄의 몰비가 1.7~1.95인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 기재의 백금/티타니아 촉매 제조방법.

[0014] (3) 상기 백금 전구체는 염화백금(PtCl<sub>4</sub>) 또는 테트라-아민 백금 나이트레이트(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 기재의 백금/티타니아 촉매 제조방법.

[0015] (4) 상기 재환원 공정은 소성된 시료를 환원 분위기의 로내에서 500~800℃의 온도로 0.5~5 시간 동안 유지하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 기재의 백금/티타니아 촉매 제조방법.

- [0016] (5) 상기 로는 튜브(tube)형 로, 컨벡션(convection)형 로, 또는 화격자형 로 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상기 (4) 기재의 백금/티타니아 촉매 제조방법.
- [0017] (6) 상기 환원 분위기는 수소, 암모니아, 메탄을 포함하는 가스에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 상기 (4) 기재의 백금/티타니아 촉매 제조방법.
- [0018] (7) 상기 가스는 조성이 1~50%인 것을 특징으로 하는 상기 (6) 기재의 백금/티타니아 촉매 제조방법.
- [0019] (8) 상기 (1) 내지 (7) 기재 중 어느 하나에 따라 제조된 백금/티타니아 촉매에 포름알데히드가 포함된 공기를 통과시켜 포름알데히드를 제거하는 방법.
- [0020] (9) 상기 백금/티타니아 촉매는 입자형 또는 단일체(monolith)로 압출 가공된 것을 특징으로 하는 상기 (8) 기재의 포름알데히드를 제거하는 방법.
- [0021] (10) 상기 백금/티타니아 촉매는 금속관, 금속 섬유, 세라믹 필터, 또는 허니컴 중에서 선택되는 어느 하나의 구조물에 코팅된 것을 특징으로 하는 상기 (8) 기재의 포름알데히드를 제거하는 방법.
- [0022] (11) 20~100℃의 온도와 1,000~200,000hr<sup>-1</sup>의 공간속도(GHSV)로 유지되는 반응기 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 상기 (8) 기재의 포름알데히드를 제거하는 방법.
- [0023] (12) 백금/티타니아 촉매의 입자는 1~10 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 상기 (9) 기재의 포름알데히드를 제거하는 방법.
- [0024] (13) 반응기 내의 상대습도는 0~95%인 것을 특징으로 하는 상기 (11) 기재의 포름알데히드를 제거하는 방법.
- [0025] (14) 3000~5000 원자수/cm<sup>2</sup>의 격자산소를 가지며 O/Ti의 몰비가 1.7~1.95인 티타니아 담체에 백금 전구체를 담지하여 제조되는 백금/티타니아 촉매.
- [0026] (15) 상기 백금 전구체는 티타니아 중량 기준으로 0.05~1 중량%의 백금 산화물인 것을 특징으로 하는 상기 (14) 기재의 백금/티타니아 촉매.
- [0027] (16) 상기 티타니아 담체는 0:100~100:0의 아나타제와 루타일 비율, 10~350 m<sup>2</sup>/g의 비표면적, 및 1.0~2.0 $\mu$ m의 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 상기 (14) 기재의 백금/티타니아 촉매.
- [0028] (17) 상기 (1) 내지 (7) 기재 중 어느 하나에 따른 방법으로 제조된 백금/티타니아 촉매.

**효과**

[0029] 본 발명에 따르면 별도의 광원이나 에너지를 사용하지 않고 공기중의 포름알데히드를 제거할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 포름알데히드의 제거 특성을 장시간 지속적으로 유지할 수 있다. 아울러, 본 발명에 따르면 활성 물질로 작용하는 백금의 함량이 매우 적은 경우에도 상온에서 우수한 포름알데히드 제거 효과를 얻을 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0030] 본 발명에 따른 백금/티타니아 촉매는 백금 전구체와 티타니아 담체를 이용하여 담지, 건조, 환원, 및 소성 공정을 거친 후 활성 금속인 백금의 산화가를 환원시킴으로써 제조된다.
- [0031] 즉, 본 발명은 백금/티타니아 촉매의 물성을 인위적으로 변화시켜 상온에서의 포름알데히드 제거 활성을 향상시킨 것에 특징이 있다.
- [0032] 이 경우, 재환원 처리된 백금의 상태 변화나 촉매의 특성을 분석, 결정하기 위한 수단으로는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용한다. XPS 분석은 광전자를 측정하여 에너지 준위를 결정함으로써 촉매의 화학결합 상태를 분석하는 방법이다.
- [0033] 상술한 내용을 기초로 이하에서는 본 발명에 따른 백금/티타니아 촉매의 제조방법을 설명한다.
- [0034] 먼저, 티타니아 전구체(메타티탄산)에 활성금속인 백금을 담지하기 위하여 백금 전구체를 수용액 상에 티타니아 무게비로 0.1~10 중량% 용해시킨다. 이 경우, 백금 전구체로는 특별히 제한되는 것은 아니지만 염화백금(PtCl<sub>4</sub>) 또는 테트라-아민 백금 나이트레이트(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0035] 다음으로, 상기와 같이 백금 전구체가 용해된 수용액에 정량된 티타니아를 투입한 후 충분히 혼합하여 슬러리

(Slurry)를 제조한다.

- [0036] 계속하여, 소정의 공정을 통하여 상기 슬러리의 수분을 제거함으로써 백금 전구체를 티타니아에 담지한다. 이 경우, 미세기공에 포함된 수분을 완전히 제거하기 위하여 건조설비에서 하루 이상 충분히 건조시키는 것이 바람직하다.
- [0037] 건조공정이 끝나면 시료를 소성시킨다. 이 경우, 사용된 백금 전구체의 종류에 따라 제조 공정이 다소 상이한데, 구체적으로, 염화백금을 사용한 경우에는 비활성 요소인 염소를 배제하기 위하여 소성 전에 환원 공정이 추가되고, 염소가 함유되지 않은 백금을 사용한 경우에는 환원 공정이 불필요하다.
- [0038] 이상의 공정은 종래 일반적인 촉매의 제조방법으로서 본 발명은 상기 소성공정 후 백금의 산화가를 +2가 또는 +0가로 조절하기 위한 재환원 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0039] 상기 재환원 공정은 환원 분위기의 로내에서 500~800℃의 온도로 0.5~5 시간 동안 이루어진다. 이 경우, 상기 환원 분위기는 수소, 암모니아, 메탄을 포함하는 1~50% 조성의 가스에 의해 형성될 수 있고, 재환원 공정이 이루어지는 로는 튜브(tube)형 로, 컨벡션(convection)형 로, 또는 화격자형 로를 사용할 수 있다.
- [0040] 상기와 같은 재환원 공정을 포함하는 본 발명에 따라 제조된 백금/티타니아 촉매의 산화 성능은 소정의 조건에서 평가될 수 있다. 구체적으로, 공급된 포름알데히드의 농도는 10~500ppm, 산소 농도는 0.5~21 부피%, 수분은 상대습도 기준으로 0~95%, 공간속도는 5,000~200,000hr<sup>-1</sup>의 범위에서 가능하다.
- [0041] 여기서, 공간속도는 촉매가 처리할 수 있는 오염 가스의 양을 나타내는 지표로서, 전체가스 유량(부피)에 대한 촉매량(부피)의 비율로 나타낸다. 예컨대, 공간속도가 크면 촉매의 단위 부피당 처리 가스량이 많음을 의미한다.
- [0042] 본 발명에 따라 제조된 촉매 및 담체의 특성을 분석, 결정하기 위한 수단으로는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용한다.
- [0043] XPS 분석에 의하면, 촉매 표면에 존재하는 각 원소의 특성 피크(peak)를 그 원소가 포함된 산화물의 고유 결합 에너지(binding energy)를 기준으로 분리하여 촉매 표면에 존재하는 산화물의 종류 및 분포 비율을 분석할 수 있는데, 각 피크는 Gaussian-Lorentzian법에 의해 분리할 수 있다.
- [0044] 일반적으로 TiO<sub>2</sub>는 담체 자체만으로는 Ti<sup>4+</sup>의 형태로 나타나며, 이때 결합에너지가 Ti 2p<sub>3/2</sub> 피크에서 458.8eV로 나타난다.
- [0045] 또한, 0 1s 피크에서 나타나는 산소는 표면에 존재하는 산소 화합물, 즉, TiO<sub>x</sub>, OH, CO 결합 중 산소의 함으로 표현되며, Ti와 결합하여 나타나는 격자산소인 Ti-O는 O<sup>2-</sup> 형태이고, 531eV에서의 피크는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>나 OH<sup>-</sup> 등의 표면 흡착산소로 구분된다. 여기서, 격자산소는 촉매의 단위 부피당 존재하는 산소의 수를 의미한다.
- [0046] 상기와 같은 방법에 의해 얻어진 Ti-O 및 TiO<sub>2</sub>의 Ti<sup>4+</sup> 원자수는, XPS 분석으로부터 얻어진 넓이(단위 시간당 얻어지는 특성 광전자의 개수)를 원자 감도 상수(atomic sensitivity factor)를 고려하여 계산함으로써 시료의 단위 부피(cm<sup>3</sup>)당 해당 원소의 원자수를 구할 수 있다. 이와 같이 계산된 Ti-O 원자수 및 Ti-O 원자수와 TiO<sub>2</sub>(Ti<sup>4+</sup>) 원자수의 비를 포름알데히드 제거 활성과 비교하였을 때 매우 유관함을 알 수 있었다.
- [0047] 또한, 본 발명에 따라 제조되는 촉매는 재환원 공정에 의해 백금의 산화 상태가 변화하는데, 이와 같은 백금의 산화가가 포름알데히드 제거 활성에 미치는 영향은 촉매의 결정상 분석을 통하여 간접적으로 확인할 수 있다.
- [0048] 상술한 바와 같은 분석을 기초로 본 발명에서는 특정의 티타니아를 담체로서 이용한다. 구체적으로, 본 발명은 3000~5000(원자수/cm<sup>3</sup>)의 격자산소를 가지고, 산소와 티타늄의 몰비가 1.7~1.95인 티타니아 담체를 이용하여 백금의 산화가를 조절함으로써 상온에서 우수한 산화력을 나타내는 촉매를 제조할 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따라 제조된 촉매는 아래와 같은 작용에 의해 상온에서 우수한 산화력을 나타낸다.
- [0050] 먼저, 환원된 백금은 포름알데히드를 포르메이트 종으로 변화시키는데, 이러한 포르메이트 종은 수소 원자 하나를 잃으면서 일산화탄소로 변화되고, 일산화탄소는 기상의 산소 및 촉매의 산소에 의해 이산화탄소로 산화되는 것이다.



[0051] 본 발명에 따라 제조된 촉매를 실제로 적용할 경우에는, 금속판, 금속 섬유(fiber), 세라믹 필터, 또는 허니컴과 같은 구조물에 코팅하여 사용하거나, 공기 정화기, 실내 장식물, 내외장재, 및 벽지 상에 코팅하여 사용할 수 있다.

[0052] 또한, 촉매에 소량의 바인더를 첨가한 후 입자형 또는 모노리스(monolith)형으로 압출 가공하여 사용하는 것도 가능하다. 이 경우, 촉매는 약 1~10 $\mu$ m의 입자크기로 균일하게 분쇄하여 코팅 또는 압출하는 것이 바람직하다. 왜냐하면 입자의 크기가 1 $\mu$ m 미만인 경우에는 미분쇄 단계로 인하여 경제성 면에서 바람직하지 않고, 10 $\mu$ m을 초과하는 경우에는 코팅물 또는 압출물의 균일성 및 접착력이 저하되는 문제가 있기 때문이다. 여기서 코팅 또는 압출 과정은 널리 알려진 것으로 여기서는 설명을 생략하기로 한다.

[0053] 본 발명에서 촉매의 형태는 제한되지 않으며, 분말 형태를 비롯하여 허니컴(honeycomb), 슬레이트, 플레이트, 펠렛 등의 다양한 형태가 가능하다.

[0054] 이하에서는 본 발명의 제조에 및 실시예에 대하여 설명한다.

[0055] 본 발명은 아래의 제조에 및 실시예에 의하여 보다 명확하게 이해될 수 있으나, 아래의 제조에 및 실시예는 본 발명의 예시를 위한 것에 불과하고 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0056] 제조예

[0057] 염화백금(PtCl<sub>4</sub> : Aldrich Chemical Co.의 상품명) 또는 테트라-아민 백금 나이트레이트(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : Aldrich Chemical Co.의 상품명)를 담체의 무게를 기준으로 0.1~5%가 되도록 정량한 후 60 $^{\circ}$ C 이상의 가열된 증류수에 용해시켰다. 계속하여, 상기 수용액에 티타니아(TiO<sub>2</sub>)를 투입하여 슬러리 형태로 제조한 후, 상기 슬러리를 진공 증발기를 사용하여 70 $^{\circ}$ C 및 교반조건 하에서 가열하였으며, 80~120 $^{\circ}$ C의 온도에서 5~30시간 동안 건조시켜 미세기공에 포함된 수분을 완전히 제거하였다.

[0058] 이 경우, 백금의 전구체로서 염화백금을 사용하였다면 300 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 30% 수소/공기 가스를 이용하여 촉매의 염소를 배제시키고, 400 $^{\circ}$ C에서 4시간 동안 공기 분위기 하에서 소성하여 제조한다. 반면, 백금의 전구체로서 염소가 함유되지 않은 테트라-아민 백금 나이트레이트를 사용하였을 경우에는 400 $^{\circ}$ C에서 4시간 동안 공기 분위기 하에서 소성 공정만 적용하여 제조한다.

[0059] 아래의 표 1에 본 발명에 사용된 티타니아 담체의 물리적 특성을 나타내었다.

[0060] [표 1]

티타니아	아나타제:루타일(%:%)	비표면적(m <sup>2</sup> /g)	평균 입자 크기( $\mu$ m)
TiO <sub>2</sub> (A)	100 : 0	85.84	1.255
TiO <sub>2</sub> (B)	100 : 0	344.72	1.365
TiO <sub>2</sub> (C)	100 : 0	76.65	1.195
TiO <sub>2</sub> (D)	100 : 0	84.31	1.180
TiO <sub>2</sub> (E)	100 : 0	96.05	1.42
TiO <sub>2</sub> (F)	100 : 0	249.26	1.285
TiO <sub>2</sub> (G)	100 : 0	258.88	1.195
TiO <sub>2</sub> (H)	100 : 0	11.02	1.76

[0062] 실시제조예

[0063] 본 발명에서는 상온에서 고효율인 포름알데히드 제거용 촉매를 제조하기 위하여 환원가스 존재하에서 촉매의 열처리 과정을 추가로 적용하였으며, 이에 대한 상세한 내용은 다음과 같다.

[0064] 상기 제조예에 의해 소성된 시료를 30% 수소/공기 가스를 이용하여 600 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 환원하였다. 이 경우, 환원가스가 촉매에 충분히 접촉되도록 튜브형 소성기를 사용한다. 이러한 방법으로 얻어진 시료를 40~50 mesh로 체 거름하여 사용하였다.

[0065] 이상과 같은 제조에 및 실시제조예를 간단하게 요약하여 아래의 표 2에 나타내었다.



[0066] [표 2]

구 분	제 조 방 법
제조예	습식 증발 건조법 (염화 백금 1중량% 담지 → 건조 → 환원 → 소성)
실시제조예	염화백금 1중량% 담지 → 건조 → 환원 → 소성 → 재환원

[0068] 비교제조예 1

[0069] 상온에서 고효성의 포름알데히드 제거용 촉매의 제조에 재환원 공정을 적용할 경우 재환원 공정 변수들의 영향을 분석하고자, 상기 실시제조예의 방법에서 재환원 온도를 400~700℃ 범위로 하여 촉매를 제조하였다.

[0070] 비교제조예 2

[0071] 상온에서 고효성의 포름알데히드 제거용 촉매의 제조에 재환원 공정을 적용할 경우 재환원 공정 변수들의 영향을 분석하고자, 상기 실시제조예의 방법에서 재환원 시간을 0.5~4 시간으로 변화시켜 촉매를 제조하였다.

[0072] 비교제조예 3

[0073] 상온에서 고효성의 포름알데히드 제거용 촉매의 제조시 상기 실시제조예의 환원, 소성, 재환원 공정을 단축시켜 염화백금을 담지한 후 건조 및 환원 과정만 거쳐 촉매를 제조하였다.

[0074] 이하에서는 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명한다.

[0075] 실시예 1

[0076] 본 발명에 따른 촉매의 제조에 있어, 최종 공정인 재환원 공정은 포름알데히드 제거 활성에 큰 영향을 미친다. 이에 상온에서의 산화반응 능력을 평가하기 위하여 다양한 티타니아 담체를 사용하여 상기 제조예 및 실시제조예에 따라 촉매를 제조하여 포름알데히드 제거 실험을 수행하였으며, 상온에서의 포름알데히드 전환율을 비교한 결과를 도 1에 나타내었다. 이 경우, 반응기의 온도는 이중자켓을 이용하여 25℃로 유지하였으며, 공급된 포름알데히드의 농도는 20ppm/공기, 상대습도는 0%, 공간속도는 60,000hr<sup>-1</sup>으로 유지하였다.

[0077] 포름알데히드의 상온 산화반응 특성 실험은 고정층 반응기를 사용하였으며, 실험에 사용한 포름알데히드는 파라포름알데히드((CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>: Aldrich Chemical Co.의 상품명)를 22℃로 유지되는 이중자켓 안에 넣고 증기화되는 포름알데히드를 캐리어(carrier) 가스를 이용하여 반응장치에 투입하였다. 포름알데히드가 산화되면 반응식 1에 의해 CO<sub>2</sub>가 생성되며, 생성되는 CO<sub>2</sub>의 양을 측정하기 위하여 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)를 이용하였다.

[0078] 도 1을 참조하면, 제조예에 따른 촉매는 백금 촉매의 기본 제법에 의해 제조된 촉매로서, 담체마다 약간의 차이는 있지만 약 15% 이상의 포름알데히드 제거율은 기대할 수 없다. 반면, 본 발명인 실시제조예에 따라 제조된 촉매에서의 상온 포름알데히드 제거 특성은 대부분의 촉매에서 증진됨을 알 수 있다. 특히, A, B, H 티타니아 담체에 의해 제조된 촉매는 전환율이 75% 이상이며, 촉매 제조공정 중 재환원 공정에 의해 상온에서의 포름알데히드 제거 활성이 크게 증진되었다.

[0079] 계속하여, 상기 표 1에 따른 TiO<sub>2</sub>(A) 내지 TiO<sub>2</sub>(H) 담체들에 대하여 제조예 및 실시제조예에 의해 제조된 촉매를 촉매량 및 상대습도 농도에 따라 실험을 수행하였다. 공간속도는 60,000hr<sup>-1</sup>, 120,000hr<sup>-1</sup>, 및 180,000hr<sup>-1</sup>로 하고, 상대습도는 0%와 50% 조건에서 상기와 동일한 조건으로 실험을 실시하여 상온에서의 포름알데히드 전환율을 비교하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0080] 결과에서처럼 제조예에 따라 제조한 촉매에서는 실생활에서의 상대 습도가 30~60%인 점을 감안하여 상대습도가 50%인 조건에서 포름알데히드 제거 특성이 촉매마다 차이는 있지만 활성이 약간씩 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만 실시제조예에 따라 제조한 촉매에서는 수분 존재시 포름알데히드 제거 특성이 크게 증진됨을 알 수 있다.

[0081] 또한, 공간속도를 변화시키며 실험을 실시한 결과, 실시제조예에 따라 제조한 촉매는 매우 적은 양의 촉매만으로도 우수한 포름알데히드 제거 특성을 보였다.

[0082] 구체적으로, 표 1의 담체들에 대하여 실시제조예에서 염화백금의 중량을 0.5% 농도로 조절하여 촉매를 제조한

후 촉매량 및 상대습도 농도에 따라 실험을 수행하고 이에 대한 결과를 표 4에 나타냈다. 결과에서 알 수 있듯이, 염화백금의 함량이 0.5%일 경우 공간속도 60,000hr<sup>-1</sup>에서도 실시제조예에 의해 제조된 촉매들은 포름알데히드의 제거 활성의 감소가 극히 적었으며, 공간속도 180,000hr<sup>-1</sup>에서 역시 우수한 포름알데히드 제거 특성을 나타냈다.

[0083] 본 발명에 의해 제조된 촉매는 염화백금의 중량이 0.1% 농도에서도 상온에서의 우수한 포름알데히드 제거 특성을 보인다. 도 2에 공간속도 60,000hr<sup>-1</sup>에서 상대습도 0%일 때와 50%일 때의 포름알데히드 제거 특성을 제조예와 실시제조예에 따른 촉매에 대하여 비교하였다. 결과에서처럼, 실시제조예에 따라 제조한 촉매는 상대습도가 50%일 때 포름알데히드를 완전히 제거함을 알 수 있다.

[0084] 계속하여, 표 5에는 염화백금을 1~0.05%까지 중량별로 담지하여 실시제조예의 방법으로 촉매를 제조한 후 상온에서 포름알데히드 제거 성능을 평가하여 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 본 발명에 따르면 0.05%의 매우 적은 양의 백금으로도 50% 이상의 포름알데히드를 제거 할 수 있음을 알 수 있다.

[0085] 따라서 본 발명에 의해 제조된 촉매는 매우 적은 양으로도 상온에서 우수한 포름알데히드 제거 특성을 나타낸다고 할 수 있으며, 특히, 활성금속으로 사용되는 고가의 백금이 매우 적은 경우에도 활성이 좋아 대량생산이 가능하다.

[0086] 아울러, 본 발명에 의해 제조된 촉매는 티타니아 상의 조성과 무관하게 상온에서 우수한 포름알데히드 제거 특성을 나타낸다. 표 6에서는 공간속도 60,000hr<sup>-1</sup>, 상대습도 50%인 조건에서 아나타제와 루타일의 비가 다른 티타니아 담체를 이용하여 상온에서의 포름알데히드 제거 특성을 평가하여 나타냈다.

[0087] [표 3]

[0088]

촉매명	포름알데히드 전환율(%)							
	제조예		실시제조예					
	공간속도		공간속도		공간속도		공간속도	
	60,000hr <sup>-1</sup>		60,000hr <sup>-1</sup>		120,000hr <sup>-1</sup>		180,000hr <sup>-1</sup>	
상대습도 0%	상대습도 50%	상대습도 0%	상대습도 50%	상대습도 0%	상대습도 50%	상대습도 0%	상대습도 50%	
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (A)	10.13	35.17	91.6	100	75	100	20	100
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (B)	3.35	5.49	99.09	100	86.96	98.69	47.29	96.55
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (C)	0	13.36	0	99.49	0	79.59	0	18.42
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (D)	4.39	8.21	41.41	100	11.16	77.21	0	41.58
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (E)	5.29	11.34	25.99	96.4	5.65	63.48	0	45.91
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (F)	3.74	21.96	2.94	100	0	100	0	100
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (G)	1.91	9.09	33.5	100	10.6	100	4.55	100
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (H)	12.5	31.02	76.47	100	34.97	90.48	0	100

[0089] [표 4]

[0090]

촉매명	포름알데히드 전환율(%)			
	실시제조예			
	공간속도 60,000hr <sup>-1</sup>		공간속도 180,000hr <sup>-1</sup>	
	상대습도 0%	상대습도 50%	상대습도 0%	상대습도 50%
Pt[0.5]/TiO <sub>2</sub> (A)	10.83	100	4.93	39.01
Pt[0.5]/TiO <sub>2</sub> (B)	60.10	100	28.19	95.59
Pt[0.5]/TiO <sub>2</sub> (C)	0	100	0	100
Pt[0.5]/TiO <sub>2</sub> (D)	0	54.11	0	13
Pt[0.5]/TiO <sub>2</sub> (E)	0	100	0	39.02
Pt[0.5]/TiO <sub>2</sub> (F)	9.90	100	0	100

Pt[0.5]/TiO <sub>2</sub> (G)	0	79.79	0	7.41
Pt[0.5]/TiO <sub>2</sub> (H)	98.64	100	21.39	60.46

[0091] [표 5]

촉매명	실시제조예의 포름알데히드 전환율(%) (공간속도 60,000hr <sup>-1</sup> , 상대습도 50%)
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (G)	100
Pt[0.5]/TiO <sub>2</sub> (G)	100
Pt[0.1]/TiO <sub>2</sub> (G)	100
Pt[0.05]/TiO <sub>2</sub> (G)	54.11

[0093] [표 6]

촉매명	실시제조예의 포름알데히드 전환율(%) (공간속도 60,000hr <sup>-1</sup> , 상대습도 50%)
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (anatase 100)	100
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (rutile 100)	100
Pt[1]/TiO <sub>2</sub> (anatase 75: rutile 25)	100

[0095] 실시예 2

[0096] 상기의 비교제조예 2에 의해 제조된 환원 촉매를 대상으로 상온에서의 포름알데히드 제거 특성 실험을 수행하였다. 실험은 최종 과정에서의 재환원 시간을 달리하여 제조되어진 Pt/TiO<sub>2</sub>(B) 촉매를 이용하였으며, 공급된 포름알데히드의 농도는 20ppm/공기, 수분은 공급하지 않았고, 공간속도는 60,000hr<sup>-1</sup>으로 유지하였다.

[0097] 포름알데히드 제거 성능 평가 결과는 도 3에 나타내었다. 도 3에 도시된 바와 같이, 재환원 시간이 1시간 까지 포름알데히드 제거율이 증가하다가 환원시간을 길게 할수록 효율이 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보인다. 따라서 본 발명에 따른 경우 1시간의 재환원 과정으로 최적의 촉매를 제조할 수 있다.

[0098] 실시예 3

[0099] 상기의 비교제조예 1에 의해 제조된 환원 촉매를 대상으로 상온에서의 포름알데히드 제거 특성 실험을 수행하였다. 실험은 최종 과정에서의 재환원 온도를 달리하여 제조되어진 Pt/TiO<sub>2</sub>(B) 촉매를 이용하였으며, 공급된 포름알데히드의 농도는 20ppm/공기, 수분은 공급하지 않았고, 공간속도는 60,000hr<sup>-1</sup>으로 유지하였다.

[0100] 포름알데히드 제거 성능 평가 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 도시된 바와 같이, 환원 온도가 600℃일 경우 최대 포름알데히드 제거 특성을 보이며, 따라서 본 발명에 따른 경우 재환원 온도는 600℃가 적당하다.

[0101] 실시예 4

[0102] 촉매의 표면에 형성된 산소 화합물 및 티타늄 산화물의 종류 및 분포를 측정하기 위하여 XPS(VG Scientific Co. 상품명 ESCALAB 201)를 사용하였다.

[0103] 대표적으로, TiO<sub>2</sub>(B) 담체의 O 1s의 XPS 분석결과를 도 5a에, Ti 2p의 XPS 분석결과를 도 5b에 각각 나타내었다. 도 5a를 참고하면, 담체의 표면에 존재하는 산소는 격자산소인 Ti-O 결합과 표면흡착산소인 O-H 결합 및 C-O 결합이 나타난다. 또한, 도 5b를 참고하면 티타니아 담체만의 Ti 피크는 Ti<sup>4+</sup>만이 존재하는 것으로 나타난다.

[0104] XPS 분석 결과를 이용하여 담체마다 격자산소의 단위 부피당 원자수(atoms/cm<sup>3</sup>)를 계산하여 포름알데히드 전환율과의 관계를 도 6a에 나타내었다. 이를 참조하면, 담체의 종류에 따라 격자산소의 양에 차이가 있으며, 격자산소의 양과 공간속도 60,000hr<sup>-1</sup> 및 120,000hr<sup>-1</sup>에서 포름알데히드 제거 활성과 선형적인 관계가 있음을 확인하

였다. 즉, 포름알데히드의 제거 능력이 우수한 촉매의 담체는 담체 내의 격자산소 또한 많이 존재함을 알 수 있다.

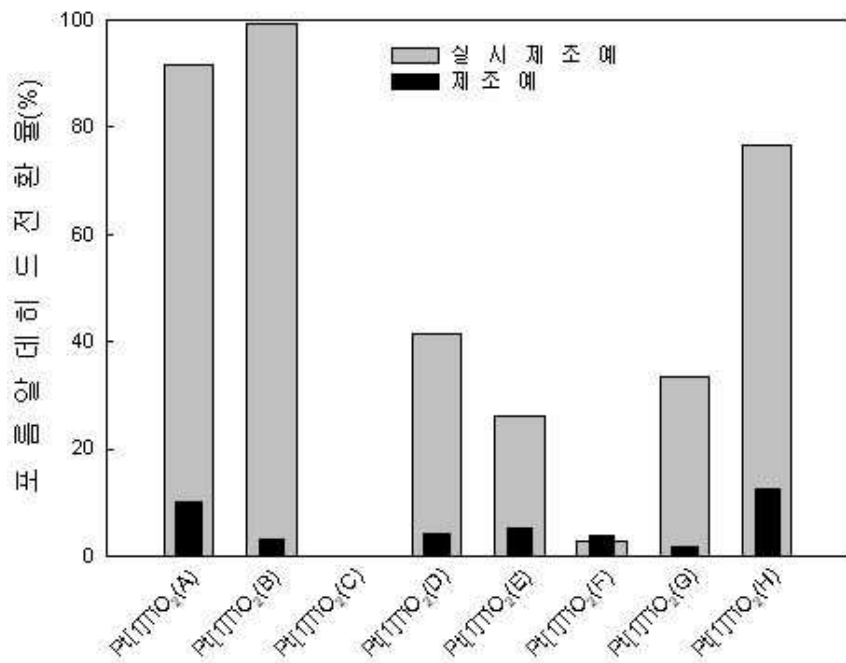
[0105] 또한, 도 6a에서 구한 산소의 원자수로부터 담체의  $Ti^{4+} 2p_{3/2}$ 의 원자수와 비교하여 O/Ti의 원자 몰비를 구하였다. 이들과 포름알데히드 반응 활성과의 관계를 도 6b에 나타내었다. 공간속도  $60,000hr^{-1}$  및  $120,000hr^{-1}$ 에서의 포름알데히드 전환율과 담체의 O/Ti 몰비 관계에서 그 비가 서로 다르게 나타나며 일정 수준이 유지되어야 활성이 높음을 알 수 있다. 즉, 상온에서의 포름알데히드의 제거 능력을 갖기 위해서는 담체의 O/Ti 몰비가 약 1.8 이상에 존재하여야 한다.

**도면의 간단한 설명**

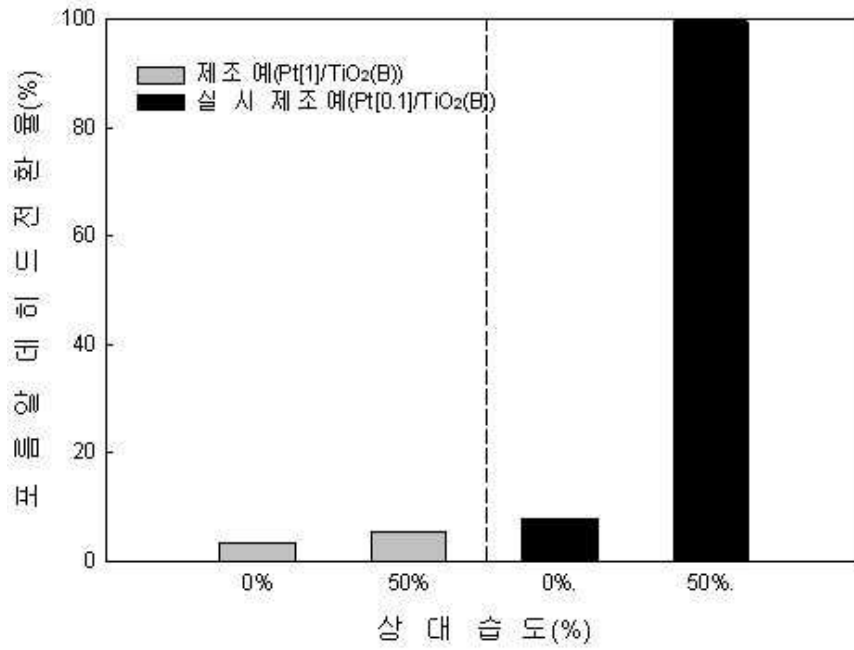
- [0106] 도 1은 제조에 및 실시제조예의 방법으로 제조된 촉매의 상온에서의 포름알데히드의 전환율을 도시한 도면,
- [0107] 도 2는 제조에 및 실시제조예의 방법으로 제조된 촉매의 상대습도에 따른 포름알데히드의 전환율을 도시한 도면,
- [0108] 도 3은 비교제조예 2의 방법으로 제조된 촉매의 환원시간에 따른 포름알데히드의 전환율을 도시한 도면,
- [0109] 도 4는 비교제조예 1의 방법으로 제조된 촉매의 환원온도에 따른 포름알데히드의 전환율을 도시한 도면,
- [0110] 도 5a 및 도 5b는  $TiO_2(B)$  담체의 XPS 분석 결과를 각각 도시한 도면,
- [0111] 도 6a 및 도 6b는  $TiO_2$  담체 A-H의 XPS 분석 결과를 이용하여 격자산소 및 O/Ti의 몰비에 대한 포름알데히드 전환율을 각각 도시한 도면.

**도면**

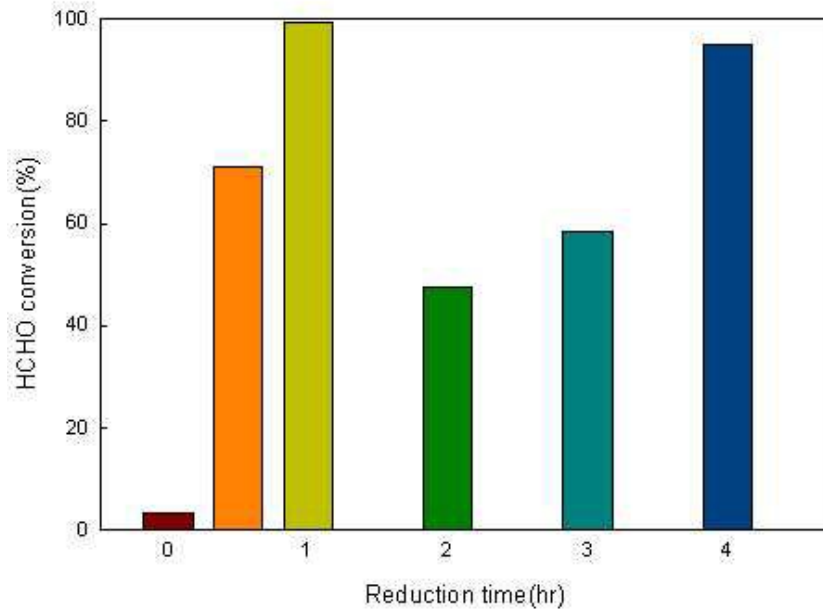
**도면1**



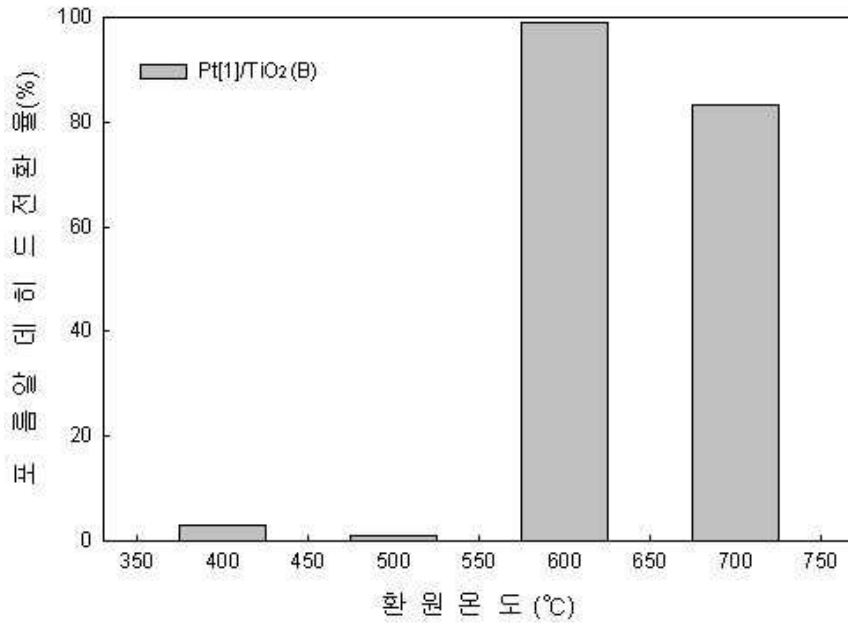
도면2



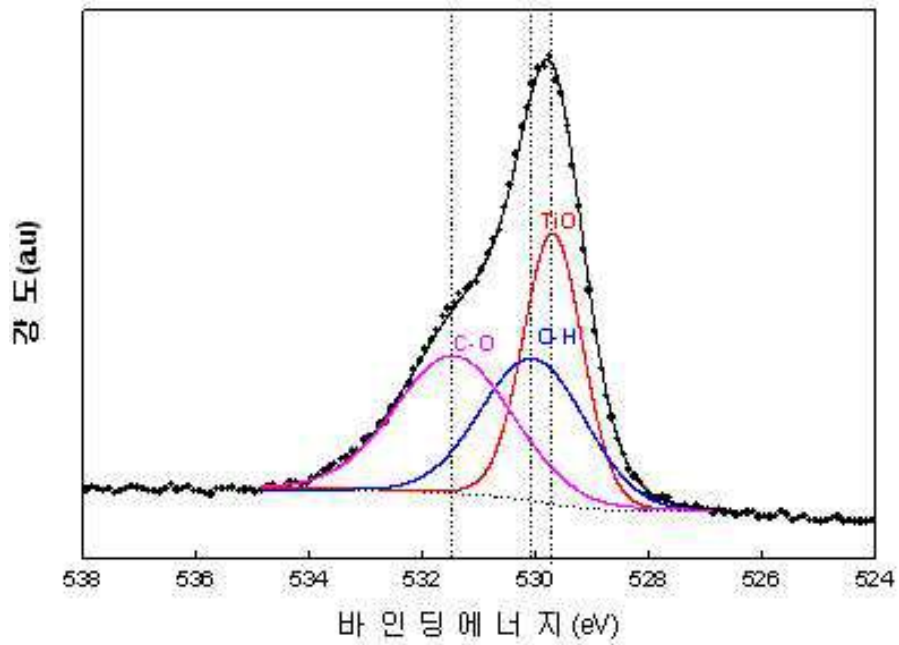
도면3



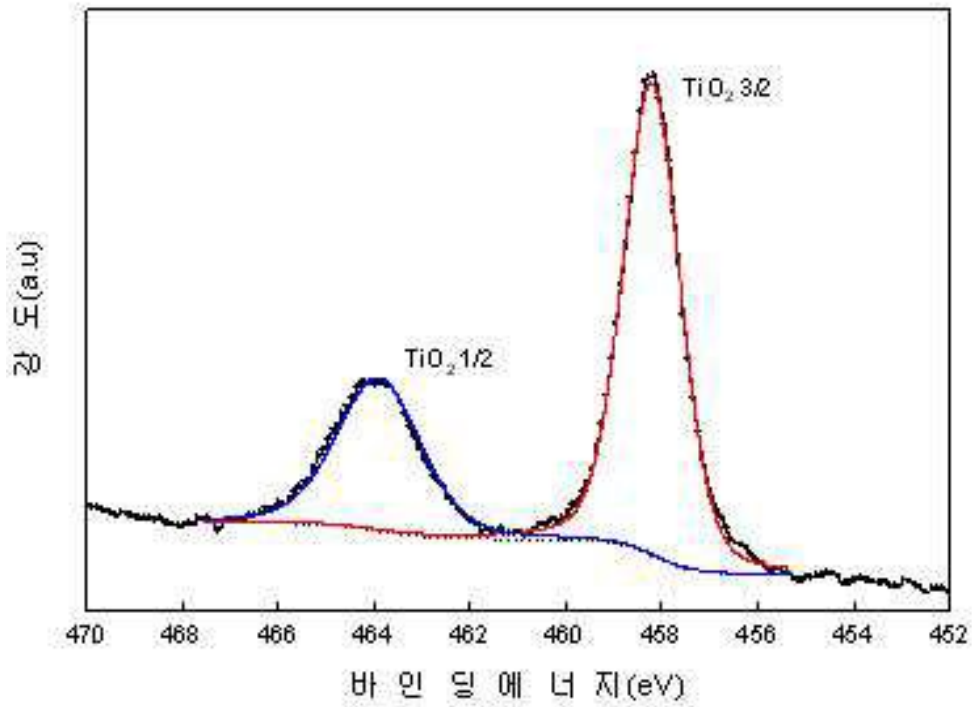
도면4



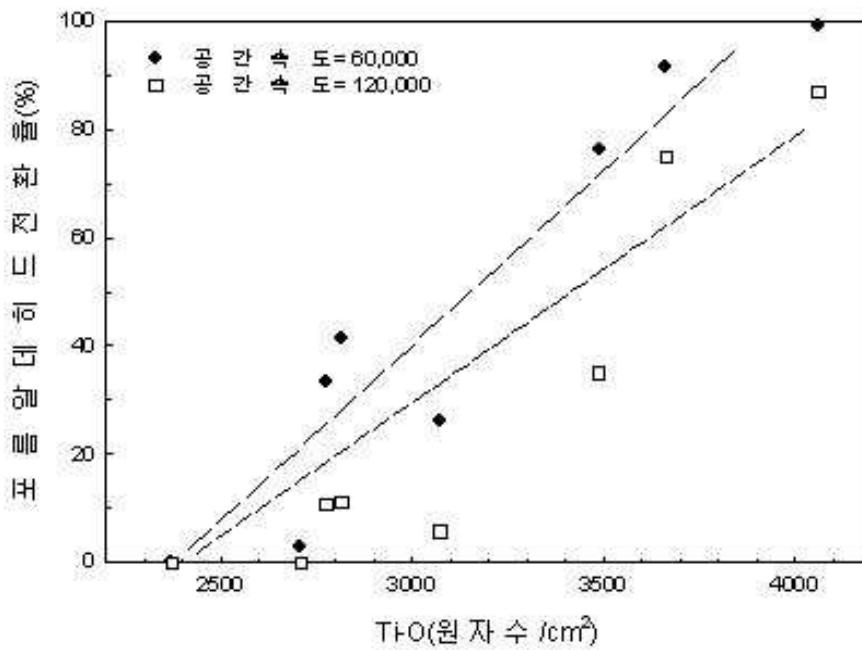
도면5a



도면5b



도면6a





도면6b

