(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0066322
(43) 공개일자 2025년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/03 (2006.01) *B01J 23/00* (2006.01)
B01J 23/18 (2006.01) *B01J 35/00* (2024.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C01B 3/04* (2006.01)
H01M 8/0606 (2016.01) *H01M 8/22* (2016.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/031 (2013.01)
B01J 23/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0152188
(22) 출원일자 2023년11월06일
심사청구일자 2023년11월06일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
황해진
서울특별시 강남구 역삼로 309 래미안퀜타빌 103동 601호
이슬람타키울
인천광역시 미추홀구 인하로105번길 45, 하늘창 102
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이익배

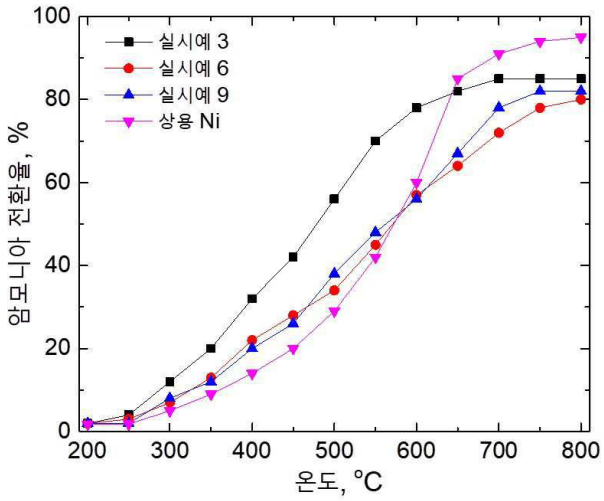
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **연료전지용 암모니아 분해 촉매 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 암모니아 분해 촉매로 이용될 수 있는 세라믹 나노 입자로서 비스무스(Bi), 나트륨(Na), 타이타늄(Ti)으로 구성된 페롭스카이트 구조를 갖는 복합 산화물을 제안하며, 티타늄페록소화합물을 원료로 사용하는 새로운 합성 공정을 통해 기존의 니켈 촉매나 귀금속 촉매의 단점을 해소한다. 티타늄페록소화합물을 사용하여 입자 사이즈가 작은 페롭스카이트형 산화물 분말을 제조하는 한편, 분말 합성 과정에서 침전물 생성 방법을 변화시켜 페롭스카이트 결정구조를 갖는 산화물 입자의 형상을 제어함으로써 저온에서 암모니아 전환율을 높일 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
B01J 23/18 (2013.01)
B01J 35/40 (2024.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C01B 3/047 (2013.01)
H01M 8/0606 (2013.01)
H01M 8/222 (2013.01)
C01B 2203/0277 (2013.01)
(72) 발명자
이상화
경상북도 포항시 남구 송림로89번길 8

김주언
인천광역시 미추홀구 용정공원로83번길 49, 607호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711192788
과제번호 2020M3D1A2102918
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 X9R 초과 MLCC용 나노입자 기반 공정기술 개발
기 여 율 0.5/1
과제수행기관명 창원대학교
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 701611
과제번호 2022M3H4A1A04085322
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노 및 소재 기술개발사업
연구과제명 암모니아 연료사용 고체산화물연료전지 열화메커니즘 규명 및 열화 억제기술 개발
기 여 율 0.5/1
과제수행기관명 인하대학교 산학협력단
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

출발원료로서 비스무스질산염, 나트륨질산염, 티타늄이소프로폭사이드를 하기 화학식 1에 따라 화학양론적 양으로 준비하고,

[화학식1] $Bi_{1-x}NaxTiO_3$, 여기서 x는 0<x<1

티타늄이소프로폭사이드를 이소프로판올에 균질하게 용해시킨 후 티타늄이소프로폭사이드 용액에 물을 첨가하여 수산화티타늄 분말을 제조하는 단계.

상기 수산화티타늄 분말을 질산수용액에 용해시켜 질산티타늄용액을 제조하고, 이 질산티타늄용액에 과산화수소수용액을 첨가하여 티타늄페록소화합물 용액을 제조하는 단계;

상기 티타늄페록소화합물 용액에 비스부스질산염용액과 나트륨질산염 용액을 혼합하여 비스무스, 나트륨, 티타늄 금속화합물 용액을 제조하는 단계;

상기 비스무스, 나트륨, 티타늄 금속화합물 용액에 침전제를 첨가하여 비스부스, 나트륨, 티타늄 금속 수산화물 침전물을 제조하는 단계; 및

상기 비스무스, 나트륨, 티타늄 금속 수산화물 침전물을 100℃에서 건조한 뒤 열처리하는 단계;를 포함하며,

상기 비스무스, 나트륨, 티타늄 수산화물 침전물을 제조하는 단계에서 용액의 온도는 30℃ 이상 80℃ 이하이고 침전물을 제조하는 반응시간은 시간 이상인 것을 특징으로 하는

연료전지용 암모니아 분해 촉매 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비스무스, 나트륨, 티타늄 수산화물 침전물 제조 단계에서 용액의 pH는 9 이상 11 이하이고, 상기 열처리 단계는 500 ~ 800℃ 온도에서 2시간 ~ 8시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 암모니아 분해 촉매 제조방법.

청구항 3

제1항의 방법을 통해 얻어지며 200 ~ 500㎚의 범위의 입자 사이즈를 갖는 페롭스카이트형 분말을 포함하는

연료전지용 암모니아 분해 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 연료전지용 암모니아 분해 촉매에 관한 것으로, 입자 형상을 제어하여 암모니아 분해 시 질화 안정성 및 고온 안정성이 뛰어난 새로운 세라믹 나노입자와 그 제조방법을 제안한다.

배 경 기 술

[0003] 화석 연료의 고갈과 환경 문제로 인해 새로운 대체 에너지 기술이 요구되고 있으며, 자동차용 연료, 발전 설비, 기타 소비자용 전기제품의 동력원으로 사용될 수 있는 에너지로서 연료전지가 주목 받고 있다. 연료전지는 수소와 산소를 전기 화학적으로 반응시킴으로써 화학 에너지를 전기에너지로 변환시키는 것으로서, 에너지 이용 효율이 높고 배열 등을 회수하여 열병합 발전 등이 가능하여 다양한 분야에서 실용화를 위한 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 연료전지의 수소 공급원으로는 천연 가스를 주성분으로 하는 도시 가스, 천연 가스를 원료로 하는 합성 액체 연료, 및 나프타 또는 등유 등의 석유계 탄화수소 등이 사용되고 있으며, 최근에 와서는 수소 제조 과정에서 이산화탄소를 발생하지 않으면서 고밀도로 수소를 저장할 수 있는 암모니아가 화석연료를 기반으로 하는 수소 공급원을 대체하고 있는 상황이다. 암모니아는 천연가스와는 달리 탈황 및 흡수 공정, 수성가스 전이 공정, 가스 제거 공정이 필요 없기 때문에 연료전지 시스템을 단순화할 수 있다는 장점이 있다.

[0005] 암모니아 분해반응을 위한 촉매 소재로는 루테늄, 백금, 로듐, 팔라듐 등의 귀금속을 활성 성분으로 하고 이를 세라믹 담체에 담지하여 사용하며, 최근에는 저가의 니켈을 이용한 촉매도 개발되고 있다. 암모니아 분해 촉매의 활성 성분으로서 니켈을 사용하는 경우 니켈의 우수한 촉매 활성과 함께 루테늄, 백금, 로듐, 팔라듐 등의 귀금속에 비하여 가격이 저렴하여 제조 비용 측면에서 유리하다는 장점이 있다.

[0006] 연료전지 시스템 중 암모니아를 분해해서 수소를 생성하는 연료처리장치인 암모니아 분해 장치는 600℃ 내외의 고온과 대기압 이상의 조건에서 작동하기 때문에 암모니아 분해 촉매는 고온 및 고압 등의 열악한 조건에 노출될 수 있다. 물리적 측면에서는 고온에서 촉매가 소결되면서 활성 면적이 감소되거나 압력에 의해 기계적 강도가 저하되는 문제가 있다. 또한, 화학적 측면에서는 암모니아 분해 장치 내부에서 암모니아가 분해 되는 과정에서 발생하는 질소가 촉매와 반응하여 촉매 활성이 급격하게 감소하는 현상(질화)으로 촉매의 화학적 열화가 발생된다.

[0007] 기존의 귀금속계 촉매는 높은 촉매 활성을 보이고 질화에 대한 저항성이 크기 때문에 내구성이 우수한 반면, 고가의 제조 비용으로 인하여 연료전지 시스템의 가격이 상승하는 문제점이 있다. 한편, 니켈을 촉매로 사용하는 경우 제조 비용이 저렴하고 우수한 활성에도 불구하고 니켈의 질화로 인한 내구성 문제가 한계로 지적되고 있다.

[0008] 세계적으로 연료전지용 암모니아 분해장치에 사용되는 촉매 시장은 영국, 일본 등 일부 대기업이 독점하고 있는 상태이며, 촉매 국산화를 위해 촉매 원천기술 및 기업의 공정기술 인프라와의 연계를 통한 상용화 기술의 개발이 필요하다. 국내 암모니아 분해 관련 기술들을 보면, 암모니아 분해 반응용 촉매로서 여전히 귀금속인 루테늄을 사용하고 있고(한국공개특허 10-2023-0071360호), 암모니아 분해에 촉매 담지체로 세륨을 사용하거나 촉매 증진제로 세슘을 함유시키고 있어 (한국공개특허 10-2022-0034652호) 연료전지 시스템의 가격 경쟁력을 저하시키고 있다.

[0009] 특히 저온 연료전지 및 암모니아 분해 장치용 고성능 촉매 제조기술은 연료전지 및 암모니아 분해 장치의 제조 비용 중 30 내지 40%의 비중을 차지하고 있으며, 전세계 연료전지 시장 규모가 가파르게 상승하고 있는 것을 고려할 때 고부가가치 연료전지 촉매 및 제조기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 전술한 기술적 배경하에서 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 암모니아 분해 반응에 대한 높은 촉매 활성, 질화 저항성 및 고온에서의 열화 안정성을 가진 페롭스카이트 결정구조의 산화물계 암모니아 분해 촉매를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 세라믹 나노입자의 형상을 제어할 수 있는 새로운 습식합성법을 제안함으로써 저가의 원료를 사용하면서도 암모니아 분해반응성이 우수하고 질화반응을 원천적으로 차단할 수 있는 산화물 기반 암모니아 분해 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 기타, 본 발명의 또 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 상세한 설명에서 보다 구체적으로 제시될 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 출발원료로서 비스무스질산염, 나트륨질산염, 티타늄이소프로폭사이드를 하기식에 따라 화학양론적 양으로 준비하고,

[0016] [화학식1] $Bi_{1-x}NaxTiO_3$, 여기서 x는 0<x<1

[0017] 티타늄이소프로폭사이드를 이소프로판올에 균질하게 용해시킨 후 티타늄이소프로폭사이드 용액에 물을 첨가하여 수산화티타늄 분말을 제조하는 단계; 상기 수산화티타늄 분말을 질산수용액에 용해시켜 질산티타늄용액을 제조하고, 이 질산티타늄용액에 과산화수소수용액을 첨가하여 티타늄페록소화합물 용액을 제조하는 단계; 상기 티타늄페록소화합물 용액에 비스부스질산염용액과 나트륨질산염 용액을 혼합하여 비스무스, 나트륨, 티타늄 금속화합물 용액을 제조하는 단계; 상기 비스무스, 나트륨, 티타늄 금속화합물 용액에 침전제를 첨가하여 비스부스, 나트륨, 티타늄 금속 수산화물 침전물을 제조하는 단계; 및 상기 비스무스, 나트륨, 티타늄 금속 수산화물 침전물을 100℃에서 건조한 뒤 열처리하는 단계;를 포함하며, 상기 비스무스, 나트륨, 티타늄 수산화물 침전물을 제조하는 단계에서 용액의 온도는 30℃ 이상 80℃ 이하이고 침전물을 제조하는 반응시간은 시간 이상인 것을 특징으로 하는 연료전지용 암모니아 분해 촉매 제조방법을 제공한다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 비스무스, 나트륨, 티타늄 수산화물 침전물 제조 단계에서 용액의 pH는 9 이상 11 이하이고, 상기 열처리 단계는 500 ~ 800℃ 온도에서 2시간 ~ 8시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명은 또한, 상기 제조방법을 통해 얻어지며 200 ~ 500nm의 범위의 입자 사이즈를 갖는 페롭스카이트형 분말을 포함하는 연료전지용 암모니아 분해 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 연료전지용 암모니아 분해촉매는 활성촉매로서 페롭스카이트 산화물 촉매를 사용함으로써 암모니아 분해반응 시 촉매 활성이 우수하고, 귀금속 또는 니켈과 같은 금속 촉매를 사용하지 않기 때문에 암모니아 분해반응 시 질소와 금속 촉매의 반응의 부산물인 질화니켈의 생성을 원천적으로 차단하여 촉매 활성의 열화를 최소화할 수 있다.

[0022] 또한 세륨과 같은 보조촉매를 사용하지 않음으로써, 기존의 고가 귀금속 재질의 상용 촉매를 대체하여 연료처리장치의 암모니아 분해 성능 향상 및 경쟁력 확보에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1a 내지 1c는 실시예 1에서 9에 따라 제조된 페롭스카이트 분말의 XRD 패턴.

도 2a 내지 2c는 실시예 1에서 9에 따라 제조된 페롭스카이트 분말의 입도분포.

도 3a 내지 3c는 실시예 3, 6, 9에 따라 제조된 페롭스카이트 분말의 SEM

도 4는 실시예 3, 6, 9에 따라 제조된 페롭스카이트 분말 및 상용 Ni 촉매 분말의 온도에 따른 암모니아 전환율 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 암모니아 분해 또는 천연가스 개질반응 시 촉매로 이용될 수 있는 세라믹 나노 입자로서 비스무스(Bi), 나트륨(Na), 타이타늄(Ti)으로 구성된 페롭스카이트 구조를 갖는 복합 산화물을 제안하며, 티타늄페록소화합물을 원료로 사용하는 새로운 합성 공정을 통해 기존의 니켈 촉매나 귀금속 촉매의 단점을 해소한다.

[0026] 페롭스카이트 결정구조의 산화물은 노트북, 휴대폰, TV 등과 같은 전자기기에서 전자회로가 안정적으로 작동할 수 있도록 전류 흐름을 조절하거나 부품 간 전자파 간섭을 막아주는 부품 중의 하나인 다층세라믹캐퍼시터(MLCC)용 핵심소재이다. 최근에 와서 상기 페롭스카이트 소재는 MLCC, 액츄에이터, 트랜스듀서 등과 같은 전통적인 용도 이외에 강유전메모리(FeRAM), 에너지하베스팅(energy harvesting), 고감도 화학센서용 소재, 고체산화물연료전지용 산소이온전도체, 고활성 촉매소재 등 다양한 분야에서 활용이 시도되고 있다.

[0027] 본 발명은 티타늄페록소화합물을 사용하여 입자사이즈가 작은 페롭스카이트형 산화물 분말을 제조하는 한편, 분말 합성 과정에서 침전물 생성 방법을 변화시켜 페롭스카이트 결정구조를 갖는 산화물 입자의 형상을 제어하였다.

[0028] 구체적으로 본 발명의 페롭스카이트형 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 세라믹 물질이며, 이 페롭스카이트형 분말은 200 ~ 500㎚의 범위로 미세한 사이즈의 입자로 구성된다.

[0029] [화학식1] $Bi_{1-x}Na_xTiO_3$, 여기서 x는 0<x<1

[0030] 본 발명에 있어서, 페롭스카이트형 분말 제조를 위한 출발원료로는 티타늄이소프로폭사이드, 질산비스무스, 질산나트륨을 사용할 수 있다.

[0031] 먼저, 티타늄이소프로폭사이드를 이소프로판올에 균질하게 용해시킨 후, 티타늄이소프로폭사이드 용액에 물을 첨가하여 수산화티타늄 침전을 제조한다. 이때 티타늄이소프로폭사이드를 용해하기 위한 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로파놀, 노말프로파놀, 부탄올 등을 사용할 수 있다. 수산화티나튬 침전을 얻기 위해서는 상기 티타늄이소프로폭사이드 용액에 물을 첨가하게 되는데, 이때 용액의 pH는 7에서 11의 범위인 것이 바람직하다.

[0032] 다음으로, 상기 수산화티타늄 분말을 질산수용액에 용해시켜 질산티타늄 용액을 제조하며, 이 질산티타늄 용액에 과산화수소수 용액을 첨가하여 티타늄페록소화합물 용액을 제조한다. 이후 상기 티타늄페록소화합물 용액에 비스부스질산염 용액과 나트륨질산염 용액을 혼합하여 비스무스, 나트륨, 티타늄 금속화합물 용액을 제조한다.

[0033] 제조된 비스무스, 나트륨, 티타늄 금속화합물 용액에 침전제를 첨가하여 수산화 비스무스, 수산화 나트륨, 수산화 티타늄 혼합 수산화 금속 침전물을 제조한다. 혼합 수산화 금속 침전물을 얻기 위해서는 비스무스, 나트륨, 티타늄 혼합 금속 용액의 pH는 7에서 11의 범위인 것이 바람직하다. 침전제로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아, 우레아 등을 사용할 수 있다.

[0034] 본 발명에서 상기 비스무스, 나트륨, 티타늄 수산화물 침전물을 제조하는 단계에서 용액의 온도는 30℃이상 80℃이하인 것이 바람직하다. 이 온도 범위에서 침전물을 형성하여 입자 형상을 제어한 결과 후술하는 바와 같이 상용 니켈 촉매 대비 저온에서 암모니아 전환율이 우수한 것을 확인하였다.

[0035] 침전물을 제조하는 단계에서 용액의 온도는 침전물의 형상에 매우 중요한 영향을 미치는데, 온도가 낮을 경우 침전 반응의 속도가 상대적으로 느리게 진행되어 침전물 간의 응집이 발생하게 되며 응집된 입자는 침전 반응 시간이 증가함에 따라서 비교적 큰 이차입자를 형성하게 되며 최종적으로는 입자의 형상을 결정한다. 또한, 침전 반응의 온도가 높아지면, 침전 반응의 속도가 상대적으로 빠르고, 균일하게 진행되기 때문에 침전물 간의 응집이 최소화된다.

[0036] 본 발명의 실시예에서 30℃에서 침전 반응을 진행한 경우 세라믹입자는 큐브(정사각형)의 형상을 갖게 되었으며, 상대적으로 침전 용액의 온도를 높인 결과 침전물의 형상은 큐브에서 구형으로 변하는 것을 확인하였다. 침전반응의 온도에 따라서 수산화금속 산화물 침전의 형상이 변화하게 되며 이로 인하여 암모니아 분해 촉매 활성을 제어할 수 있다. 촉매활성은 결정면이 중요한데 구형보다 큐빅이 우수한 결정면이 나와서 활성이 좋은것으로 판단된다.

[0037] 본 발명에 있어서 상기 비스무스, 나트륨, 티나튬 수산화물 침전물을 제조하는 단계에서 반응시간은 5시간 이상인 것이 바람직하다. 반응시간이 짧은 경우 침전 반응이 완료되지 못할 수가 있고, 입자간의 응집이 충분하지 않기 때문에 세라믹입자의 형상을 원하는 대로 제어하기 어렵다. 최소 5시간이상 바람직하게는 15시간 이상의 침전반응을 통해 수산화 금속산화물 침전을 생성하는 것이 유리하다.

[0038] 침전이 완료된 후, 상기 비스무스, 나트륨, 티타늄 혼합 금속 침전물을 100℃에서 건조한 뒤 열처리함으로써 페롭스카이트형 산화물 분말을 얻을 수 있다. 본 발명에서 열처리는 500~800℃ 온도에서 수행할 수 있다. 또한 열처리는 2~8시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0039] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명의 기술적 특징 및 효과에 대해 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0041] 실시예 1

[0042] 상기 화학식 1에서 x=0.5인 경우의 페롭스카이트형 산화물을 제조하였다.

[0043] 우선 0.01몰의 티타늄이소프로폭사이드를 200ml의 이소프로판올에 넣고 마그네틱 스터러를 이용하여 1시간 동안 완전히 용해될 때까지 교반하여 티타늄이소프로폭사이드 용액을 제조하였다. 이어서 침전제로서 pH를 9로 조절한 0.04몰의 증류수를 상기 티타늄이소프로폭사이드 용액에 투입하여 수산화티타늄 침전물을 제조하였다. 수산화티타늄 침전물은 여과지를 이용하여 증류수로 2회 세척함으로써 잔류 이소프로판올을 제거하였다.

[0044] 다음은 상기 수산화티타늄 침전물을 0.02몰의 질산이 포함된 200ml의 질산수용액에 넣고 마그네틱 스터러를 이용하여 완전히 용해될 때까지 교반한 뒤, 0.04몰의 과산화수소수를 투입함으로써 티타튬페록소화합물 용액을 제조하였다.

[0045] 이렇게 제조된 티타늄페록소화합물 용액에 0.005몰의 질산비스무스와 0.005몰의 질산나트륨을 첨가하여 티타늄, 비스무스, 나트륨으로 구성된 복합금속 용액을 제조한 뒤, 수산화나트륨을 침전제로 사용하여 상기 복합금속 용액의 pH를 11로 조절함으로써 티나늄, 비스무스, 나트륨 복합금속 침전물을 합성하였다. 이때 침전반응은 30℃에서 1시간 동안 진행하였다.

[0046] 상기 복합금속 침전물을 여과기를 이용하여 증류수로 2회 세척하고 100℃의 전기오븐에서 2시간 건조한 뒤, 700℃의 전기로에서 3시간 동안 공기 중에서 하소 열처리하여 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 페롭스카이트형 산화물 분말을 제조하였다.

[0047] 도 1a 내지 1c에 나타낸 바와 같이, 하소 열처리한 분말 샘플의 경우, 페롭스카이트 결정상 이외에 $Bi_2Ti_2O_7$ pyrochlore 상이 일부 관찰되었다. 또한, 도 2a 내지 2c 및 도 3a 내지 3c에 나타낸 바와 같이 하소 열처리한 분말 샘플은 300 ~ 500nm 범위에서 균일한 사이즈를 갖는 나노입자가 형성된 것을 확인하였다.

[0049] 실시예 2

[0050] 침전반응 시간이 6시간인 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 페롭스카이트형 산화물 분말을 제조하였다.

[0052] 실시예 3

[0053] 침전반응 시간이 15시간인 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 페롭스카이트형 산화물 분말을 제조하였다.

[0055] 실시예 4

[0056] 침전반응 온도가 50℃인 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 페롭스카이트형 산화물 분말을 제조하였다.

[0058] 실시예 5

[0059] 침전반응 온도가 50℃인 것을 제외하고 실시예 2과 동일한 방법으로 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 페롭스카이트형 산화물 분말을 제조하였다.

[0061] 실시예 6

[0062] 침전반응 온도가 50℃인 것을 제외하고 실시예 3과 동일한 방법으로 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 페롭스카이트형 산화물 분말을 제조하였다.

[0064] 실시예 7

[0065] 침전반응 온도가 80℃인 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 페롭스카이트형 산화물 분말을 제조하였다.

[0067] 실시예 8

[0068] 침전반응 온도가 80℃인 것을 제외하고 실시예 2과 동일한 방법으로 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 페롭스카이트형 산화물 분말을 제조하였다.

[0070] 실시예 9

[0071] 침전반응 온도가 80℃인 것을 제외하고 실시예 3과 동일한 방법으로 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ 페롭스카이트형 산화물 분말을 제조하였다.

[0073] 촉매활성 평가

[0074] 상기 제조된 페롭스카이트 산화물 촉매는 외경 30㎜, 내경 25㎜, 길이 800㎜ 원통형 석영 반응기의 중앙에 장입한 후 전기로에 설치하여 다양한 온도에서 암모니아 분해 특성을 평가하였다. 암모니아 분해반응 평가는 상기 석영 반응기 상부에 아르곤으로 희석한 2% 암모니아 혼합가스를 주입하고, 상기 페롭스카이트 산화물 촉매를 거쳐 암모니아 분해반응이 완료된 출구 가스의 조성을 micro-GC(gas chromatography)를 이용하여 분석함으로써 암모니아로부터 수소의 전환율을 계산하였다.

[0075] 본 발명에 따른 페롭스카이트 산화물 촉매의 촉매활성에 대한 비교를 위해서 상용의 니켈 촉매에 대해서도 동일한 실험을 수행하여 그 결과를 도 4에 표시하였다. 600℃ 이상의 고온에서는 상용의 니켈 촉매의 수소 전환율이 다소 우세하였으나 600℃ 이하의 저온에서는 본 발명의 페롭스카이트 산화물 촉매가 상용의 촉매보다 우수하다는 것을 확인하였다. 또한, 촉매활성에 있어서 입자의 결정면이 중요한데 실시예 6 및 실시예 9 의 입자(구형)보다 실시예 3의 입자(큐빅)가 우수한 결정면을 갖고 있어서 암모니아 전환율이 높은 것으로 판단된다.

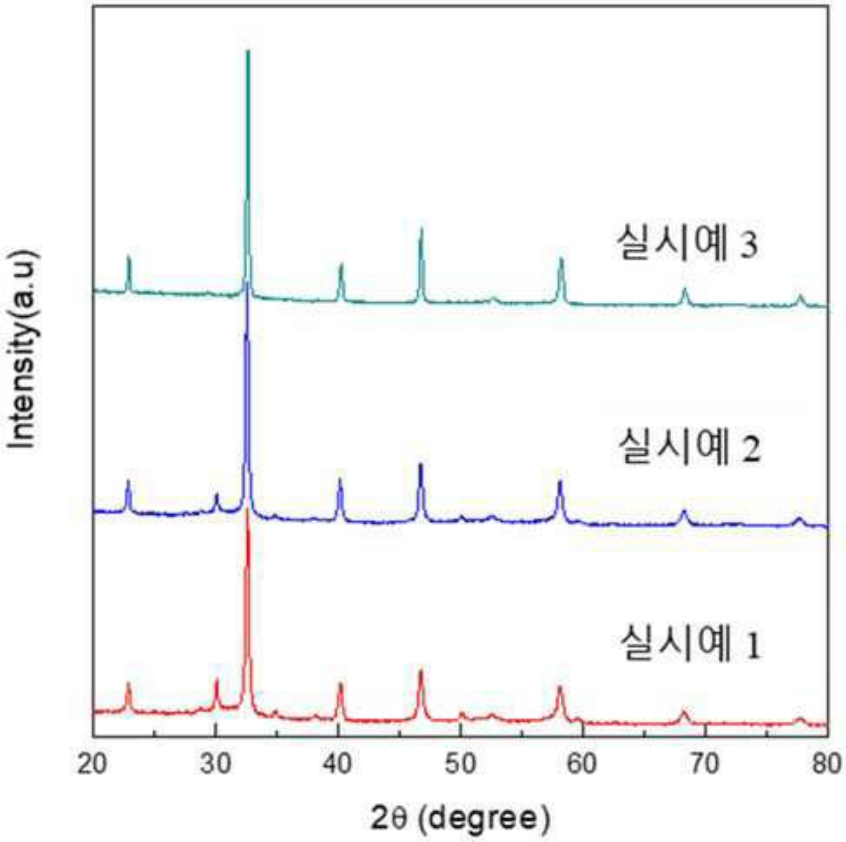
[0076] 암모니아 분해 촉매의 경우 최대한 저온에서 수행하는 것이 시스템의 비용이나 연료전지의 열관리 측면에서 유리하므로 본 발명에 따른 페롭스카이트 산화물 촉매가 연료전지 이외 대규모 수소생산 설비 등 보다 다양한 용도에서 활용이 확대될 수 있을 것으로 기대된다.

[0077] 결국, 본 발명의 페롭스카이트 산화물 촉매는 기존의 귀금속 상용 촉매의 단점인 고가의 제조 비용 문제를 해결하면서도 니켈 촉매에 비해서 저온에서 우수한 암모니아 분해 성능을 발현함으로써 차세대 연료처리장치의 성능 향상에 크게 기여할 수 있을 것이다.

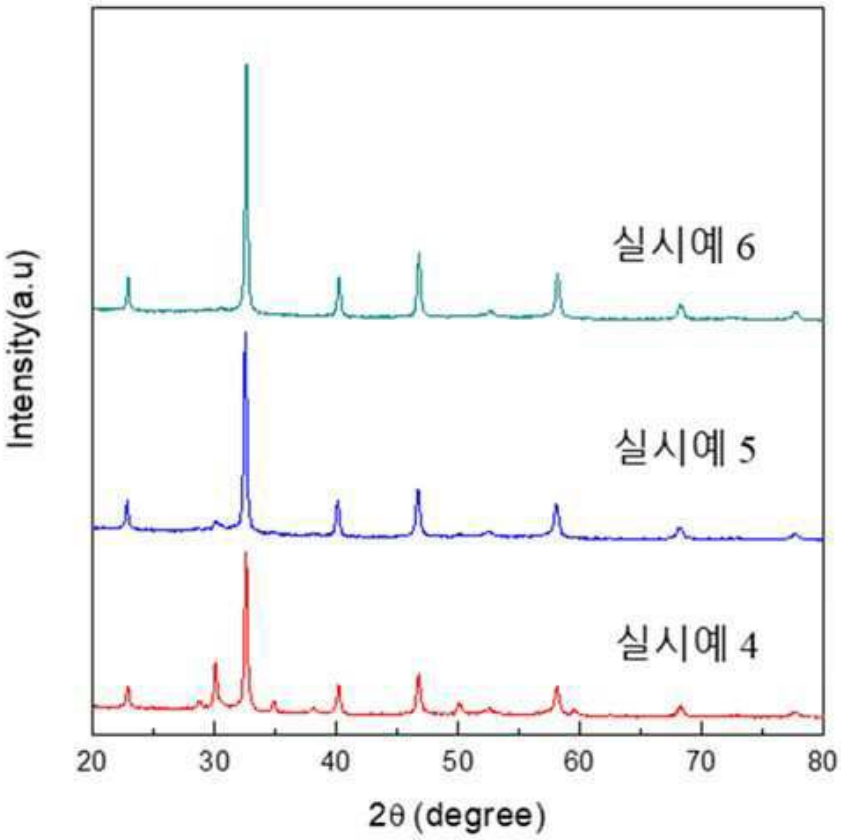
[0078] 이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만 한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

도면

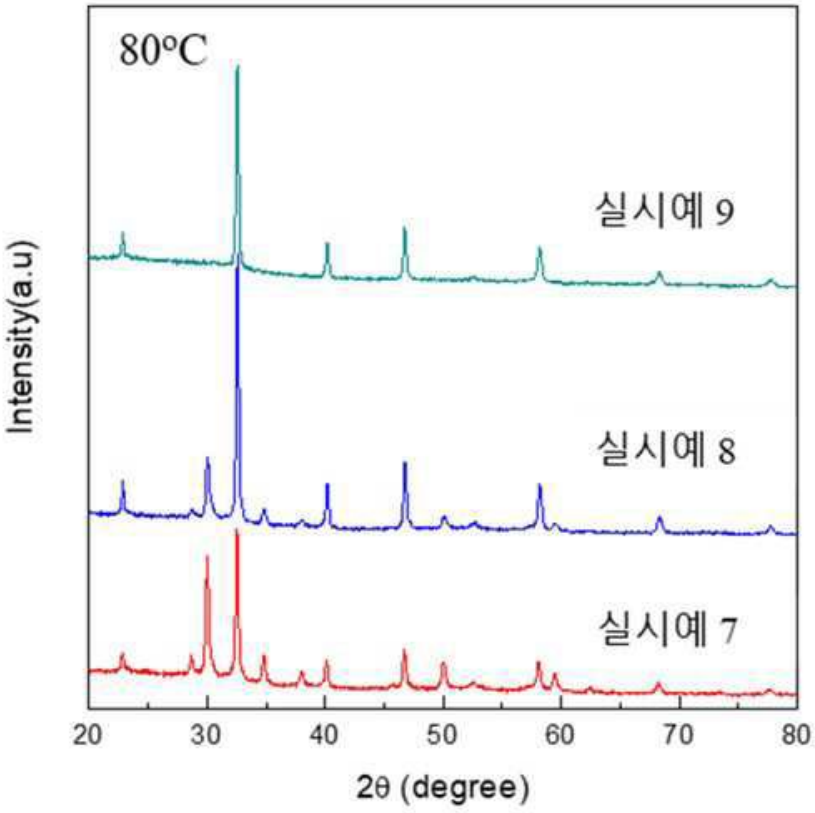
도면1a



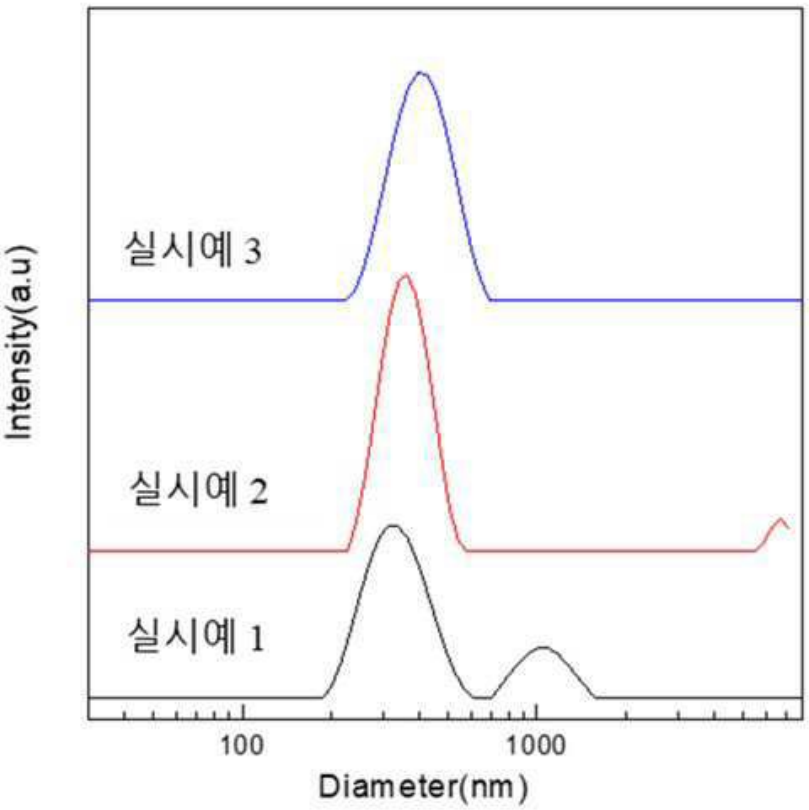
도면1b


Intensity(a.u)
실시예 6
실시예 5
실시예 4
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

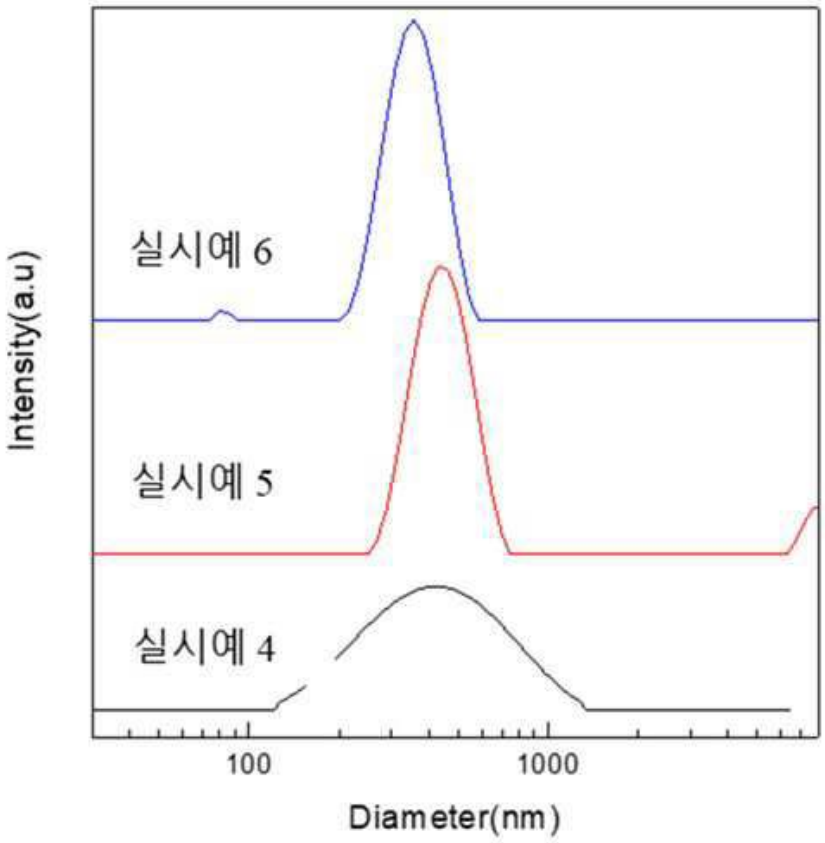
도면1c


80°C
Intensity(a.u)
실시예 9
실시예 8
실시예 7
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

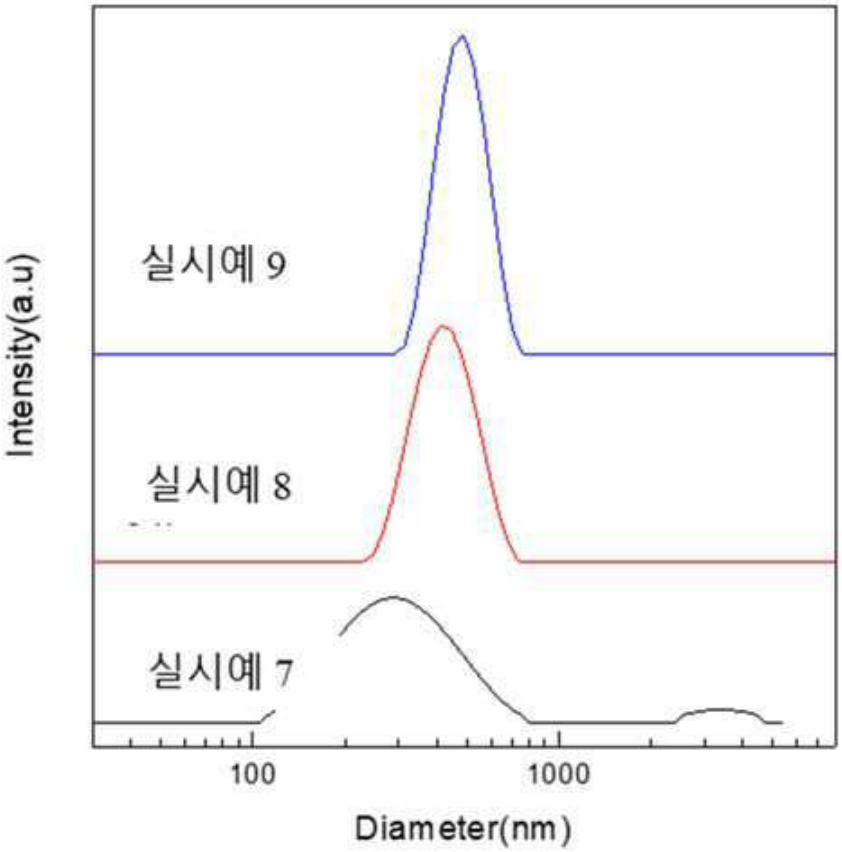
도면2a


Intensity(a.u)
실시예 3
실시예 2
실시예 1
100
1000
Diameter(nm)

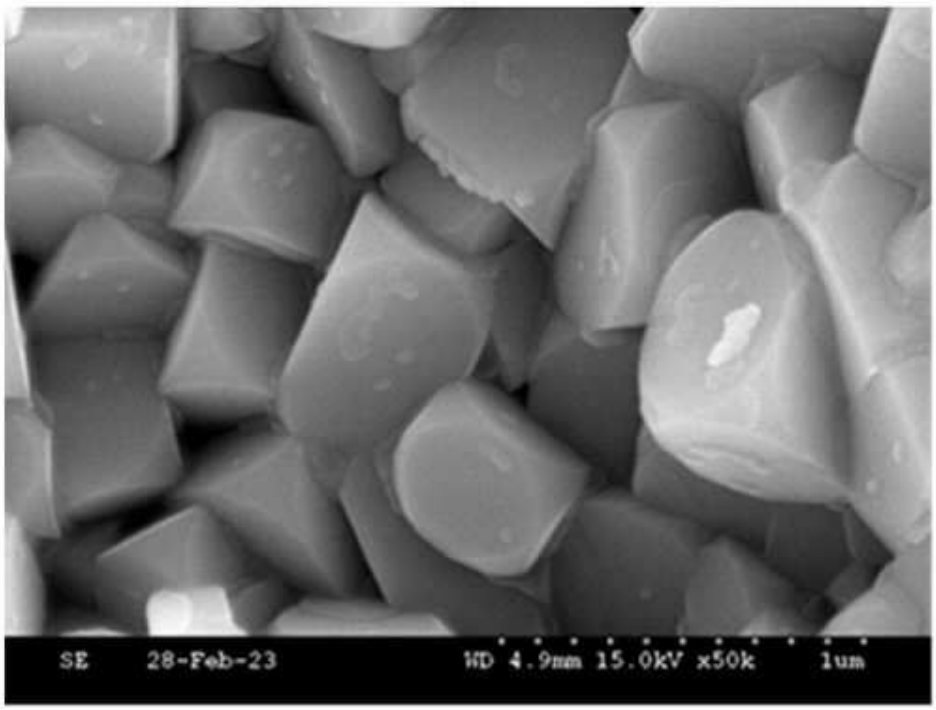
도면2b


Intensity(a.u)
실시예 6
실시예 5
실시예 4
100
1000
Diameter(nm)

도면2c

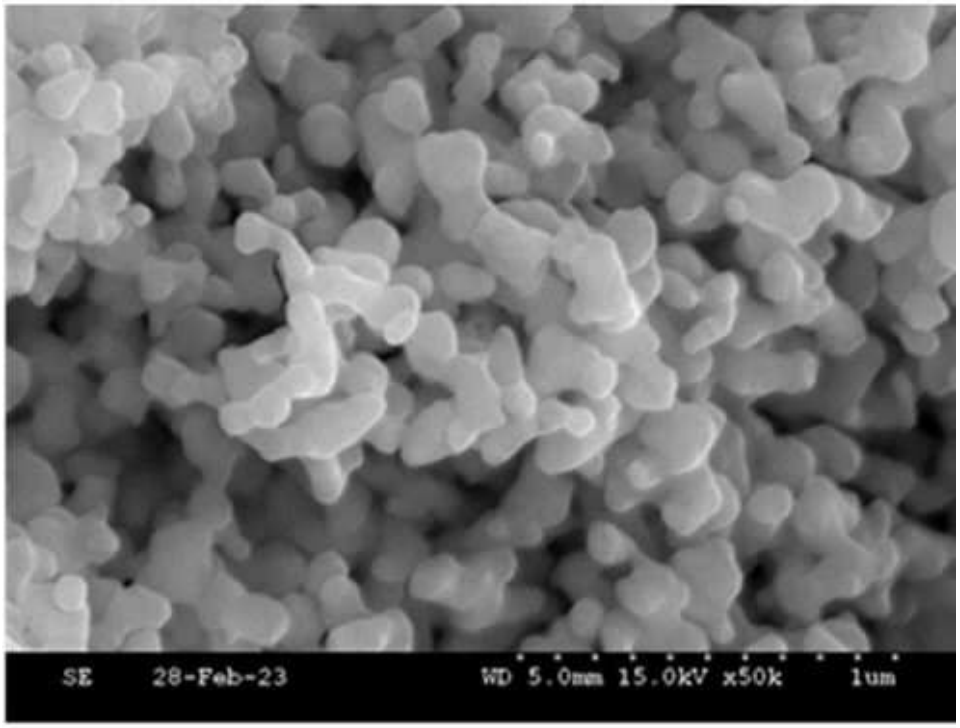


도면3a



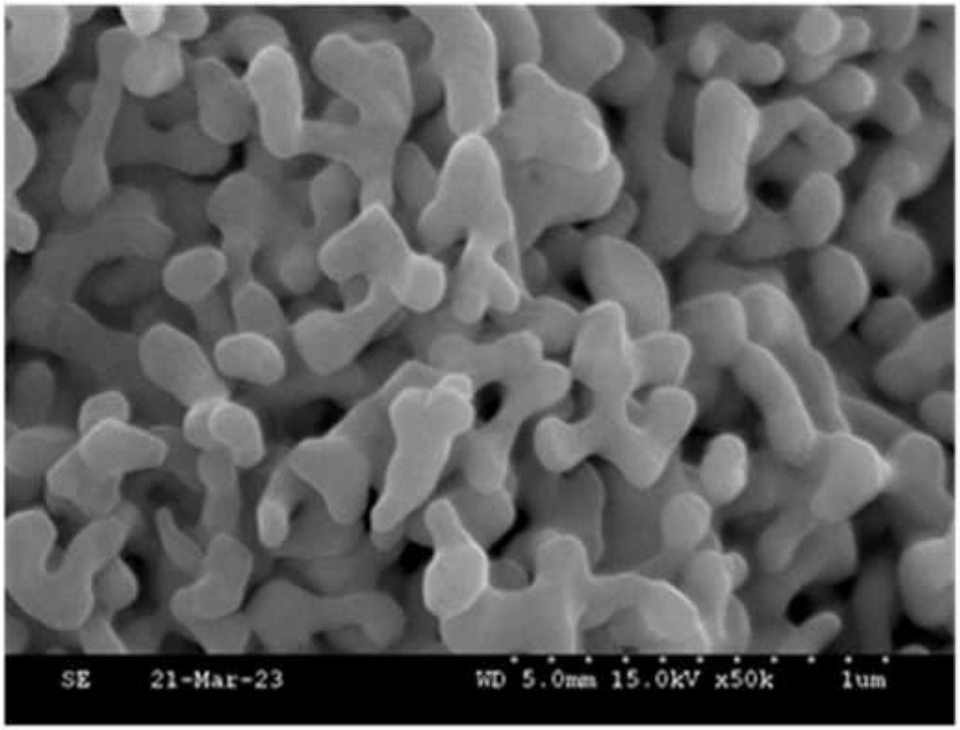
실시예 3

도면3b



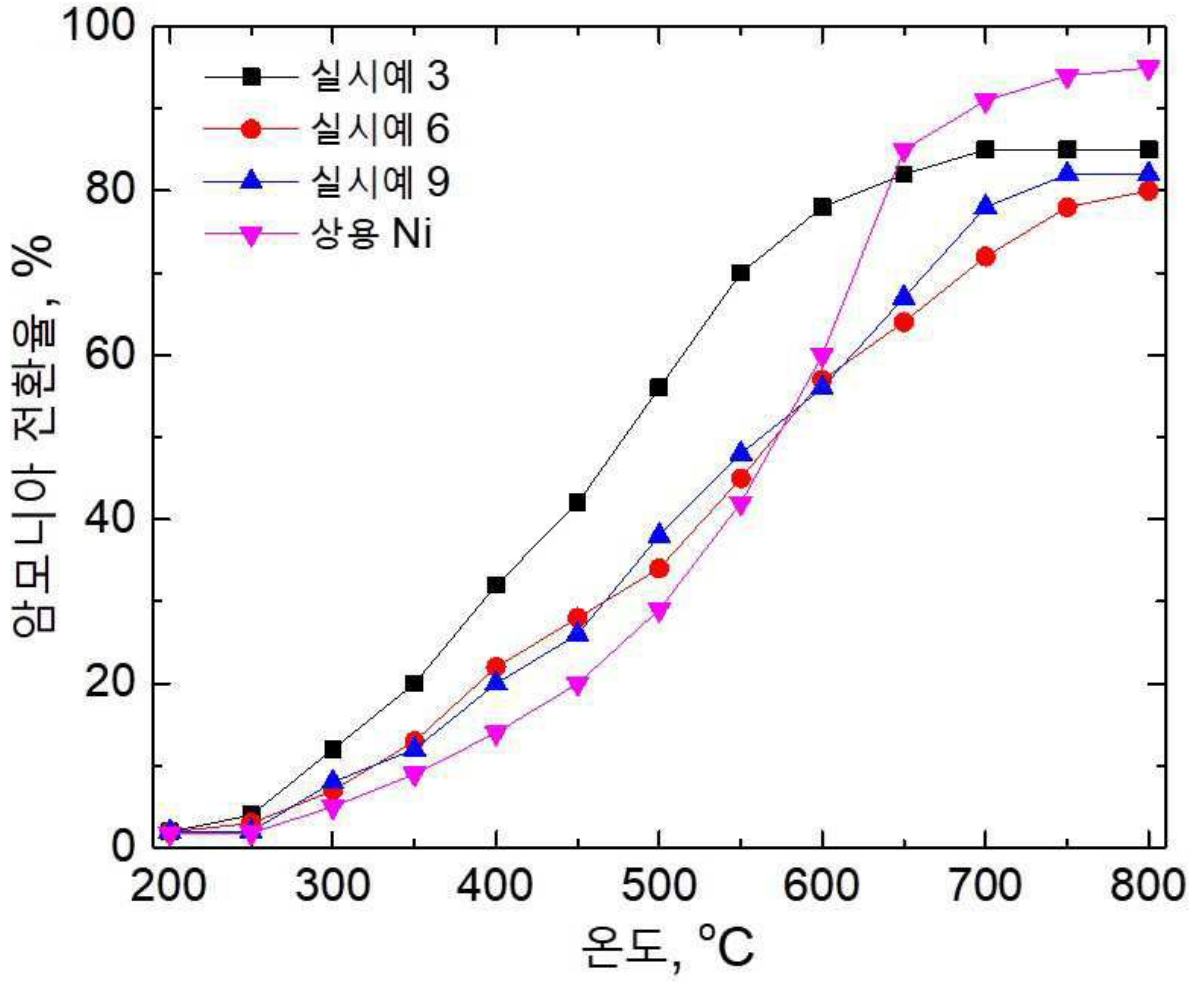
실시예 6

도면3c



실시예 9

도면4


100
80
60
40
20
0
200
300
400
500
600
700
800
암모니아 전환율, %
온도, °C
실시예 3
실시예 6
실시예 9
상용 Ni