

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 2월 7일 (07.02.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/019013 A2

- (51) 국제특허분류:
B01J 23/755 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005904
- (22) 국제출원일: 2012년 7월 25일 (25.07.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0075982 2011년 7월 29일 (29.07.2011) KR
10-2012-0077734 2012년 7월 17일 (17.07.2012) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한국 에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH)** [KR/KR]; 305-343 대전광역시 유성구 장동 71-2, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): **구기영 (KOO, Kee Young)** [KR/KR]; 305-769 대전광역시 유성구 지족동 열매마을 3단지 308동 1902호, Daejeon (KR). **윤왕래 (YOON, Wang Lai)** [KR/KR]; 305-755 대전광역시 유성구 여은동 한빛아파트 108동 404호, Daejeon (KR). **정운호 (JUNG, Un Ho)** [KR/KR]; 305-769 대전광역시 유성구 지족동 열매마을 3단지 308동 1902호, Daejeon (KR). **박상호 (PARK, Sang Ho)** [KR/KR]; 302-243 대전

광역시 서구 관저동 신선마을아파트 210동 603호, Daejeon (KR). **황영재 (HWANG, Young Jae)** [KR/KR]; 302-280 대전광역시 서구 월평동 황실아파트 110동 1101호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 135-080 서울특별시 강남구 역삼동 648-1 BYC 빌딩 5층, Seoul (KR).

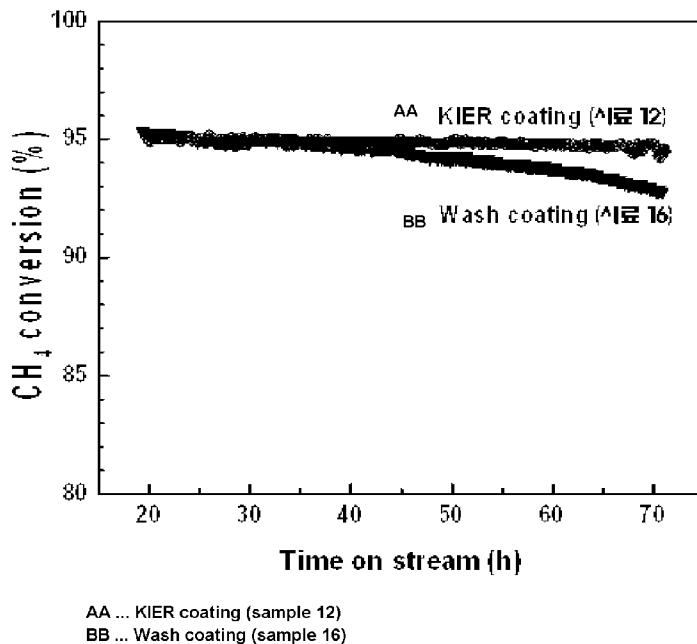
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METAL STRUCTURE CATALYST AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 금속 구조체 촉매 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to: a metal structure catalyst and a preparation method thereof, and more specifically to a method for preparing a metal structure catalyst, which comprises a step of forming metal precipitates on a metal support by contacting the metal support with a mixed solution comprising a precipitator and a precursor of a metal catalyst, and a step of forming metal particles by performing heat-treatment and reduction of the metal precipitates formed on the metal support; and a metal structure catalyst which comprises a metal support, a metal oxide layer formed on the metal support, and metal particles formed on the metal oxide layer, wherein the metal particles are uniform and bondability is improved.

(57) 요약서: 본 발명은 금속 구조체 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 금속 촉매의 전구체 및 침전제를 포함하는 혼합 용액과 금속 지지체를 접촉시켜 금속 지지체 상에 금속 침전물을 형성하는 단계; 및 상기 금속 지지체 상에 형성된 금속 침전물을 열처리 및 환원처리하여 금속 입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 구조체 촉매의 제조방법과, 금속 지지체; 상기 금속 지지체 상에 형성된 금속 산화물 층; 및 상기 금속 산화물 층에 형성된 금속

나노 입자를 포함하되, 상기 금속 나노 입자가 균일하고 결합력이 향상된 금속 구조체 촉매에 관한 것이다.

WO 2013/019013 A2



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 공개:
국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 금속 구조체 촉매 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 금속 구조체 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 기존의 화학공정(수소 제조, 수소화 탈황 등)에는 주로 충전탑 촉매반응기가 사용되고 있다. 통상적으로 고온 반응열이 수반되는 충전탑 반응기는 세라믹(알루미나, 코디어라이트 등) 담지 촉매의 근본적인 단점인 낮은 열 및 물질전달 속도에 의한 촉매 이용효율 저하와 이에 따른 반응기 부피가 커진다는 문제점을 지니고 있다.
- [3] Xu & Froment은 실제로 수증기 개질반응의 경우, 촉매 유효인자가 0.03 정도로서 촉매 기공을 통한 물질전달 저항이 매우 크다고 설명한 바 있다[비특허문헌 1]. 또한, 촉매 충전탑 반응기는 높은 압력 손실과 반응물의 채널링(channeling)에 따른 반응기 성능 저하를 비롯하여 세라믹 촉매의 낮은 열전도도에 의한 초기 시동시간 및 부하 변동에 따른 느린 응답 특성 등의 문제점을 지니고 있다.
- [4] 상기한 기존의 충전탑 촉매 반응기의 압력 손실 문제 해결을 위하여, 채널로 이루어진 구조체를 촉매 지지체로 사용하였다. 개질반응기와 같은 고온 흡열 반응공정의 경우, 열 충격에 약한 세라믹 재질의 구조체보다는 열전달 특성이 우수한 금속 구조체를 촉매 지지체로 적용하였다[특허문헌 1, 2].
- [5] 일반적인 금속 구조체 형태는 셀 밀도가 약 200 ~ 400 cpi이고 채널 길이 대 직경의 비(L/D)가 70 ~ 120 정도의 긴 채널 특성으로 인해 채널 내부 표면에 경계층이 형성되어 열 및 물질 전달이 제한되고 모세관 현상으로 인한 채널 내 촉매 균일 코팅이 어렵다는 단점이 있다.
- [6] 일반적으로 금속구조체의 형태는 금속 모노리스, 매트, 폼, 망을 포괄적으로 포함한다. 금속 재질을 촉매 지지체로 활용하는 경우에는 금속과 세라믹 담체 간의 물리적 결합 및 열팽창 계수 차이로 인해 고온에서 촉매 또는 촉매가 담지된 담체가 구조체로부터 떨어져 나가 촉매의 내구성 및 활성이 저하되는 문제점이 있다.
- [7] 이러한 금속 구조체 표면에 부착된 촉매의 열충격 안정성 확보 및 접착력 향상을 위해 기존의 금속 모노리스 구조체 촉매 관련 선행 기술 개발이 수행되어 왔다.
- [8] 특허문헌 3의 경우, 금속 표면과 촉매 간의 접착력 향상을 위해, 금속 구조체 표면에 금속 부식방지 보호막으로 알루미늄 금속 입자를 1차 코팅한 후, 그 위에 담체 역할을 하는 알루미늄 금속 입자를 다공성 형태로 2차 코팅하였다. 각 층 코팅 후 열처리를 통해 층간의 합금이 형성되어 균열이나 탈착을 방지하게 되고,

고온에서 산화 처리를 하여 금속-금속산화물층이 형성되도록 한다. 마지막 단계로 금속 산화물층에 촉매를 위시 코팅방법으로 부착함으로써 금속 구조체를 포함하는 모노리스형 촉매 모듈을 제조하였다.

- [9] 또한, 특허문헌 4에서는 기질과 촉매와의 접착력 증대를 위해 기질 표면에 원자기상증착법(ALD) 또는 화학기상증착법(CVD)을 이용하여 기질-촉매 간의 계면에 촉매와 동일한 물질 또는 촉매와 동일한 표면특성을 지닌 물질을 접착층으로 코팅하여 촉매-기질 간의 접착력을 증대시켰다. 이 기술은 기질의 종류와 모양에 제약 없이 원하는 두께만큼 균일 코팅이 가능하다는 장점을 지니고 있다. 하지만, 상기 기술은 금속 표면의 하이드록시기와 금속 전구체가 반응하여 $M-OH$ (M: metal) 결합을 반복적으로 형성함으로써 금속산화물을 형성한다. 하이드록시기와 반응하여 $M-O-M$ 결합 형성이 가능한 특정 금속 전구체에 제한된다는 점과 고가의 반응 장비의 사용 및 진공 하에서 수행되어야 하는 점을 감안하면 기술 활용의 용이성 및 상용성에 제약이 있다. 참고로 이 경우 촉매는 알루미늄과 졸과 혼합하여 위시 코팅하였다.
- [10] 특허문헌 5 및 특허문헌 6은 다공성 촉매 지지체(기포 금속, 기포 세라믹, 금속 펠트, 금속 스크린)에 촉매를 담지하였다. 금속 표면과 촉매 사이의 부착력 향상을 위해 금속 유기화학 증착법(MOCVD)를 이용하여 산화된 FeCr 합금 펠트 상에 계면층(알루미나, 알루미나+실리카, 티타니아)를 피복하였다. 그 후에 분말 촉매 슬러리를 제조하여 위시 코팅으로 담지하거나, 활성 금속의 전구체 용액에 직접 침지하는 방법으로 촉매 코팅을 수행하였다. 이러한 중간층은 담체층과 유사한 성분으로 실제로 촉매의 담체로 적용되기도 하며 촉매 코팅을 위해 일반적으로 딥 코팅(dip coating) 또는 위시 코팅(wash-coating), 화학적 기상 증착법(chemical vapor deposition), 물리적 기상 증착법(physical vapor deposition) 등을 이용하였다.
- [11] 특허문헌 7은 미세 유로로 이루어진 마이크로 개질 반응기 제조에 관한 연구로서, 기존 코팅 기술들은 선택적으로 원하는 부분까지의 균일 코팅이 어려움을 지적하였으며, 마이크로 채널 내벽에만 촉매를 코팅하기 위해 흐름코팅법(flow coating method)을 적용하였다. 분말 촉매의 슬러리 코팅액을 마이크로 터널로 흘려보내고 공기를 주입하는 방식으로 코팅액의 점도와 주입되는 공기의 속도에 따라 코팅층의 두께를 조절할 수 있는 특징을 지닌다. 하지만, 상기 특허 역시 기존의 위시 코팅 기법에서 크게 벗어나지 않은 코팅방법으로 마이크로 채널 내부의 코너에 균일 코팅이 어려운 문제가 있다. 또한, 촉매층의 두께에 따른 코팅 양의 제한과 촉매 활성 영향에 있어 적은 양의 촉매 코팅으로 인해 얇은 촉매 층이 코팅된 경우, 촉매 성능이 낮은 반면 많은 양의 촉매를 코팅할 경우 두꺼운 촉매층의 탈리로 촉매 성능이 비활성화될 수 있다.
- [12] 앞서 언급한 바와 같이, 기존 기술들은 금속 구조체 촉매 개발을 위해 금속 표면과 세라믹 촉매 간의 열팽창 계수 차이로 인한 탈리 현상 해결을 위해 금속

표면과 담체층 간의 결합력 향상을 위한 중간 결합층 형성에 관한 연구가 주를 이루어 왔다.

- [13] 그러나, 또 다른 해결 과제로서 실제 스팀이 존재하는 고온 개질 반응의 경우나 반응 시동-정지과정에서의 열충격으로 인해 촉매입자의 소결에 의한 활성 표면적이 감소하여 구조체 촉매의 비활성화가 야기될 수 있다. 뿐만 아니라, 다량의 반응물이 공급되는 높은 공간속도(GHSV, gas hourly space velocity)에서는 표면에 노출되어있는 촉매 활성 사이트만이 반응에 참여하므로 고활성의 금속 구조체 촉매 개발을 위해서는 금속 지지체 표면에 촉매의 고분산 담지가 반드시 필요하다. 따라서, 고활성, 고내구성의 금속 구조체 촉매 개발에 있어, 금속 지지체 표면과 담체 간의 결합력 향상을 통한 고내구성 확보 못지않게 촉매의 활성을 향상시키기 위해서는 담체 표면에서 촉매의 고분산 담지가 요구된다.
- [14] 기존에는 금속 구조체 촉매 제조에 있어 촉매의 전구체 용액에 함침하여 촉매를 담지하는 함침법[비특허문헌 2]과 담체에 촉매를 미리 담지한 분말 촉매를 알루미나 졸과 혼합한 슬러리 용액으로 금속 표면에 촉매를 코팅하는 위상 코팅 방법[비특허문헌 3]이 대표적인 촉매 코팅 방법으로 적용되어 왔다.
- [15] 함침법은 낮은 촉매 담지량으로 인해 일정량의 촉매 담지를 위해서는 담지 횟수의 증가와 활성 금속 입자의 분산도 제어가 어려운 문제점이 있다.
- [16] 또한, 위상 코팅은 코팅층 두께 제어 및 균일 코팅이 어려워 코팅층과 금속 구조체 간의 결합력이 약한 문제점이 있으며 코팅 용액의 손실이 많아 많은 양의 촉매가 필요하다.
- [17] [선행기술문헌]
- [18] [특허문헌]
- [19] (특허문헌 1) 국내 특허 출원 제1993-0701567호
- [20] (특허문헌 2) 국내 특허 출원 제2003-0067042호
- [21] (특허문헌 3) 국내 특허 출원 제2002-0068210호
- [22] (특허문헌 4) 국내 특허 출원 제2005-0075362호
- [23] (특허문헌 5) 국내 특허 등록 제835046호
- [24] (특허문헌 6) 국내 특허 등록 제670954호
- [25] (특허문헌 7) 국내 특허 등록 제696622호
- [26] [비특허문헌]
- [27] (비특허문헌 1) AICHE J, Jianguo Xu and Gilbert F. Froment, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, 35, 1989, 97
- [28] (비특허문헌 2) L. Villegas, F. Masset, N. Guilhaume, 'Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on Ni distribution and on autothermal reforming activity', Applied Catalysis A: General, 320 (2007) 43-55
- [29] (비특허문헌 3) J.H. Ryu, K.-Y. Lee, H. La, H.-J. Kim, J.-I. Yang, H. Jung, 'Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for

steam reforming', Journal of Power Sources, 171 (2007) 499-505

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [30] 이에, 본 발명자들은 상기와 같은 기존 담지법의 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과, 금속 촉매의 전구체 및 침전제를 포함하는 혼합 용액과 금속 지지체를 접촉시켜 금속 지지체 상에 금속 침전물을 형성하고, 열처리하여 금속나노입자가 균일하게 고분산 담지되고 촉매 담체층과 금속 지지체 표면간의 결합력을 향상시킨 금속 구조체 촉매를 제조하는 방법을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- [31] 따라서, 본 발명은
- [32] 금속 촉매의 전구체 및 침전제를 포함하는 혼합 용액과 금속 지지체를 접촉시켜 금속 지지체 상에 금속 침전물을 형성하는 단계; 및
- [33] 상기 금속 지지체 상에 형성된 금속 침전물을 열처리 및 환원처리하여 금속 입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 구조체 촉매의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [34] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되며, 하기 일반식 1을 만족하는 금속 구조체 촉매를 제공하는데 다른 목적이 있다:
- [35] [일반식 1]
- [36] $X \geq 0.0004$
- [37] 상기 X는 금속 전구체 용액 150 mM에서 단위면적당 금속 담지량(g/cm²)을 나타낸다.
- [38] 또한, 본 발명은
- [39] 금속 지지체;
- [40] 상기 금속 지지체 상에 형성된 금속 산화물 층; 및
- [41] 상기 금속 산화물 층에 형성된 금속 나노 입자를 포함하되,
- [42] 하기 일반식 1을 만족하는 금속 구조체 촉매를 제공하는데 다른 목적이 있다:
- [43] [일반식 1]
- [44] $X \geq 0.0004$
- [45] 상기 X는 금속 전구체 용액 150 mM에서 단위면적당 금속 담지량(g/cm²)을 나타낸다.
- [46] 또한, 본 발명은 상기 금속 구조체 촉매를 이용하여 수소를 생산하는 단계를 포함하는 수소 생산방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

[47]

과제 해결 수단

- [48] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서,
- [49] 금속 촉매의 전구체 및 침전제를 포함하는 혼합 용액과 금속 지지체를 접촉시켜 금속 지지체 상에 금속 침전물을 형성하는 단계; 및

[50] 상기 금속 지지체 상에 형성된 금속 침전물을 열처리 및 환원처리하여 금속 입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 구조체 촉매의 제조방법을 제공한다.

[51] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명은

[52] 상기 방법으로 제조되며, 하기 일반식 1을 만족하는 금속 구조체 촉매를 제공한다:

[53] [일반식 1]

[54] $X \geq 0.0004$

[55] 상기 X는 금속 전구체 용액 150 mM에서 단위면적당 금속 담지량(g/cm²)을 나타낸다.

[56] 또한, 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명은

[57] 금속 지지체;

[58] 상기 금속 지지체 상에 형성된 금속 산화물 층; 및

[59] 상기 금속 산화물 층에 형성된 금속 나노 입자를 포함하되,

[60] 하기 일반식 1을 만족하는 금속 구조체 촉매를 제공한다:

[61] [일반식 1]

[62] $X \geq 0.0004$

[63] 상기 X는 금속 전구체 용액 150 mM에서 단위면적당 금속 담지량(g/cm²)을 나타낸다.

[64] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서,

[65] 상기 금속 촉매를 이용하여 수소를 생산하는 단계를 포함하는 수소 생산방법을 제공한다.

발명의 효과

[66] 본 발명은 국내 등록 특허 제1019234호의 후속 발명으로, 금속 촉매의 성능 향상을 위한 금속 구조체 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[67] 본 발명은 기존의 촉매 코팅 기술과 달리 반응에 참여하는 촉매의 비표면적을 극대화하기 위해 나노 크기의 입체 구조를 갖는 금속 구조체 촉매 제조 기술로서 금속 지지체의 형상과 크기에 관계없이 담지량 제어가 용이하고 촉매의 고분산 균일 담지가 가능한 이점을 지닌다.

도면의 간단한 설명

[68] 도 1a는 시료 1 ~ 3의 주사전자 현미경(SEM) 사진이다[좌: x70; 중: x20,000 ; 우: x50,000].

[69] 도 1b는 시료 4 ~ 7의 주사전자 현미경(SEM) 사진이다[좌: x70, 중: x5,000우: x20,000].

[70] 도 2는 형상이 메쉬(시료 8), 포일(시료 9) 또는 모노리스(시료 10)인 금속 지지체에 고분산 담지된 니켈 촉매 입자의 SEM 사진이다

[71] 도 3a는 시료 11의 금속 모노리스 촉매 상부와 측면 사진을 나타낸 것이다.

[72] 도 3b는 시료 12의 금속 모노리스 촉매 상부와 측면 사진을 나타낸 것이다.

- [73] 도 3c는 시료 14의 금속 모노리스 촉매 상부와 측면 사진을 나타낸 것이다.
 [74] 도 4는 함침법으로 니켈을 담지한 메쉬의 표면을 분석한 SEM 사진이다
 [75] 도 5a는 Ni/MgAl₂O₄ 촉매를 위시 코팅하여 제조한 시료 16의 사진이다.
 [76] 도 5b는 위시 코팅한 금속 모노리스 촉매(시료 16) 표면의 SEM 사진이다[좌: x200; 우: x10,000].
 [77] 도 6은 담지 영향에 따른 촉매 성능을 비교 평가하기 위해, 실시예 3의 시료 12와 비교예 2의 시료 16을 수증기 개질 반응에 적용한 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [78] 본 발명은
 [79] 금속 촉매의 전구체 및 침전제를 포함하는 혼합 용액과 금속 지지체를 접촉시켜 금속 지지체 상에 금속 침전물을 형성하는 단계; 및
 [80] 상기 금속 지지체 상에 형성된 금속 침전물을 열처리 및 환원처리하여 금속 입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 구조체 촉매의 제조방법에 관한 것이다.
 [81] 본 발명에서, 금속 촉매는 니켈, 루테튬, 백금, 로듐, 세리아 및 지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다.
 [82] 본 발명에서, 금속 촉매의 전구체 용액은 금속 나이트레이트, 금속 할라이드, 금속 아세테이트, 금속 설페이트, 금속 아세토아세테이트, 금속 플루오르아세토아세테이트, 금속 퍼클로로레이트, 금속 설펜메이트, 금속 스티어레이트, 금속 포스페이트, 금속 카보네이트, 금속 옥살레이트 및 금속 착화합물(ex, 금속 EDTA)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다.
 [83] 본 발명에서, 전구체 용액과 침전제 혼합은 전구체 용액에 침전제를 일정한 속도로 공급할 수도 있으며, 전구체 용액과 침전제를 동시에 혼합할 수도 있다. 상기 전구체 용액은 전구체와 물(증류수)을 혼합한 용액이다.
 [84] 본 발명에서, "침전제"라 함은 가용성 이온 물질이 교환하여 불용성의 고체물질(침전물)을 형성시키는 침전 반응에 사용되는 반응물질을 의미하며, 구체적으로 KOH, NaOH, 암모니아, 우레아, Na₂CO₃, K₂CO₃ 등이 있다. 금속 종류에 따라 침전물이 형성되는 pH가 달라질 수 있으며, 특히 pH 8 내지 14로 조절하는 것이 바람직하다.
 [85] 상기 pH 조절을 위하여, 상기 침전제는 상기 금속 전구체 용액 100 부피부에 대하여 100 내지 500 부피부를 사용하는 것이 바람직하며, 300 내지 500 부피부를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 침전제의 농도 또는 사용량에 따라 혼합 용액의 pH를 달리하여 형성되는 촉매 입자의 크기와 형상을 제어할 수 있다.
 [86] 본 발명에서, 금속 지지체는 스테인레스 스틸, FeCr 합금, 알루미늄, 티타늄 중에서 선택된 어느 하나의 금속 또는 둘 이상의 금속합금 재질을 가진 것이

바람직하나, 이에 제한되지 않는다.

- [87] 또한, 상기 금속 지지체는 펠트, 매트, 메쉬, 폼, 포일 또는 모노리스 등의 형상을 포함한다.
- [88] 상기 금속 지지체는 금속지지체 표면을 전해질 내에서 인가전압과 전해질의 농도를 조절하여 금속산화물층을 형성시키는 전기화학적 표면처리 단계: 및 금속지지체에 형성된 무정형의 금속산화물층을 결정화하거나 합금 중 특정 금속성분의 금속산화물층만을 형성하기 위해 산화분위기 하에서 열처리하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 추가적으로 상기 표면처리 전에 금속 지지체 표면을 세척하는 단계를 실시할 수 있다.
- [89] 상기 전기화학적 표면처리 단계는 음극은 구리, 철 또는 백금 코일 중의 하나로, 양극은 금속지지체로, 전해질은 0.5 ~ 3 중량% 불산, 인산, 불화소다, 질산나트륨 중에서 선택된 하나 또는 이들의 조합으로 한 다음, 상온에서 두 전극 사이에 2 ~ 30 V의 전압을 5 내지 60분 인가하는 단계를 의미한다.
- [90] 상기 열처리 단계는 700 내지 1100 °C 산화분위기 하에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [91] 상기 금속 지지체는 상기 열처리 단계 후에 금속 산화물층에 추가적인 담체를 코팅하는 도포 단계를 추가로 거쳐 제조될 수도 있다. 상기 담체는 알루미늄, 보헤마이트, 티타니아, 실리카 또는 세리아-지르코니아 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [92] 본 발명에서 사용된 금속 지지체에 대한 구체적인 사항은 국내 등록 특허 제1019234호에 상세히 기재된 바와 같다.
- [93] 본 발명에서, 침전물은 금속 수산화물 또는 금속 카보네이트일 수 있다.
- [94] 금속 침전물을 형성하는 단계는 숙성(aging) 과정에 있어 숙성 온도와 시간은 침전제의 종류, 전구체 용액의 농도와 양에 따라 다른데, 본 발명에서는 25 내지 100 °C에서 0.5 내지 90시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 60 내지 90°C에서 10 내지 72 시간에서 실시한다. 숙성 온도를 너무 낮은 온도에서 실시한 경우에는 침전제와 금속 전구체 용액의 화학적 반응속도가 느려져 1차(primary) 나노 입자가 잘 생성되지 않는 문제가 있고, 너무 높은 온도에서 실시하는 경우에는 빠른 반응으로 인하여 1차 입자 크기 제어가 어려운 문제가 있다. 또한, 너무 짧은 시간 동안 숙성 과정을 거치면 1차 입자 크기가 작고 결정 성장이 잘 되지 않으며, 너무 오랫동안 숙성하면 입자의 크기가 커지는 문제가 있어 바람직하지 못하다.
- [95] 본 발명에서, 금속 입자는 금속 산화물 나노 입자일 수 있다.
- [96] 또한, 금속 입자를 형성하는 소성 단계는 열처리의 소성 단계와 환원과정을 거치며, 상기 열처리의 소성 단계는 300 내지 900 °C의 온도 범위 및 산화 또는 환원 분위기에서 실시하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 550 내지 800 °C에서 실시한다. 소성이 300 °C 미만일 경우에는 나노 입자의 결정성장이 일어나지 않으며, 900 °C 초과하면 나노 입자의 응집으로 인해 입자 크기가

증가하는 문제가 있다. 상기 환원과정은 수소분위기 하에서 실시하며, 금속 구조체 촉매를 제조에 통상적으로 사용되는 환원 처리방법이라면 모두 가능하다.

[97] 본 발명에 따른 금속 촉매의 제조방법은 침전제 종류와 농도, 숙성 시간과 온도, 담지 후 열처리 온도 등에 따라 다양한 크기와 형상을 갖는 금속 촉매 제조가 용이하다.

[98]

[99] 본 발명은, 또한

[100] 상기 방법으로 제조되고, 하기 일반식 1을 만족하는 금속 구조체 촉매:

[101] [일반식 1]

[102] $X \geq 0.0004$

[103] 상기 X는 금속 전구체 용액 150 mM에서 단위면적당 금속 담지량(g/cm²)을 나타낸다.

[104] 또는

[105] 금속 지지체;

[106] 상기 금속 지지체 상에 형성된 금속 산화물 층; 및

[107] 상기 금속 산화물 층에 형성된 금속 나노 입자를 포함하되,

[108] 하기 일반식 1을 만족하는 금속 구조체 촉매에 관한 것이다:

[109] [일반식 1]

[110] $X \geq 0.0004$

[111] 상기 X는 금속 전구체 용액 150 mM에서 단위면적당 금속 담지량(g/cm²)을 나타낸다.

[112] 또한, 상기 금속 구조체 촉매는 하기 일반식 2를 만족하는 것이 바람직하다:

[113] [일반식 2]

[114] $Y \geq 93$

[115] 상기 Y는 700 °C에서 반응물인 수증기와 탄소를 3 : 1로 하여 공간속도 15,000 h⁻¹로 공급한 천연가스 수증기 개질반응에서, 수증기 공급 시간 70시간에서의 메탄 전환율(%)을 나타낸다.

[116] 본 발명에서, 금속 지지체는 스테인레스 스틸, FeCr 합금, 알루미늄, 티타늄 중에서 선택된 어느 하나의 금속 또는 둘 이상의 금속합금 재질을 가진 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다.

[117] 또한, 상기 금속 지지체는 펠트, 매트, 메쉬, 폼, 포일 또는 모노리스 등의 형상을 포함한다.

[118] 상기 금속 지지체는 전기화학적 표면처리 단계: 및 열처리 단계를 거쳐 제조되며, 추가적으로 전기화학적 표면처리와 열처리에 의해 형성된 금속 산화물층에 추가적인 담체를 도포하여 제조될 수도 있다. 상기 담체는 알루미늄, 보헤마이트, 티타니아, 실리카 또는 세리아-지르코니아 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [119] 상기 금속 나노 입자는 앞서 설명하였듯이, 침전제와 금속전구체의 혼합으로 형성된 침전물이 소성 및 환원 후 (표면처리 및 열처리 과정을 거친) 금속 지지체 상에 고분산 담지된다.
- [120] 기존의 금속구조체 촉매 제조방법으로 함침법이 있는데, 이 함침법은 표면에 금속산화물(ex, Al_2O_3) 담체층이 코팅된 금속 구조체를 금속 전구체(ex, nickel nitrate) 용액에 담구어 금속(ex, Ni)을 담지하는 방식으로, 이 경우에는 담체 표면에 코팅된 금속 함량은 담체층의 비표면적과 금속 전구체 용액의 농도, 담지 횟수에 영향을 받는다. 일반적으로 1회 코팅 시 담지되는 금속량이 적어 원하는 코팅량을 얻기 위해서는 반복적인 코팅과정과 시간이 많이 걸리는 문제점이 있다.
- [121] 또한, 기존의 또 다른 금속구조체 촉매 제조방법으로 워시 코팅법이 있으며, 이는 금속이 이미 담지된 금속/금속산화물 담체(ex, Ni/ Al_2O_3) 파우더 촉매를 슬러리화 한 코팅 용액에 금속 지지체를 담구거나 스프레이하여 부착하는 방법으로, 코팅 전에 담체 파우더에 금속 전구체 용액을 담지한 후, 소성과정을 거쳐 금속/금속산화물 담체 파우더 촉매를 만들게 된다. 일반적으로 슬러리 코팅 용액의 점도가 촉매 코팅층 두께에 큰 영향을 미치며 두께 제어가 용이하지 않아 두껍게 코팅이 되는 문제점이 있으며 원하는 양만큼 촉매 코팅을 위해 코팅 횟수를 반복하는 과정에서 코팅층이 두껍고 코팅층 간의 물리적인 결합으로 열이나 기계적인 충격으로 인해 코팅층이 쉽게 떨어지는 문제점이 있다.
- [122] 본 발명에 따른 금속구조체 촉매 제조방법은 상기에 기재된 기존 방법의 문제점을 보완한 것으로 1회 코팅량이 적고 코팅되는 금속의 양이나 분산도가 담체의 비표면적에 영향을 받아 제어가 어려운 함침법과는 달리, 금속 전구체 용액에 침전제를 첨가함으로써 침전물의 입자 크기 및 분사도 제어가 용이하다. 또한, 용액의 농도 제어를 통해 코팅되는 금속(Ni) 양을 일정하게 제어할 수 있으며 워시 코팅법에 비해 코팅층의 두께 제어가 용이하다. 특히, 원하는 양만큼 촉매를 코팅하기 위해 반복적으로 코팅할 경우 금속/금속산화물($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 코팅층 위에 금속/금속산화물($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 코팅층이 덧발려 코팅층의 두께나 표면에 균일하지 않고 코팅층 간의 물리적인 결합만 형성이 되는 워시 코팅법과는 달리, 본 발명의 경우에는 침전제를 첨가한 금속 전구체(ex, Nickel nitrate) 용액에 금속산화물(ex, Al_2O_3) 담체층이 코팅된 금속 지지체를 담그고 숙성과정을 거치면 금속산화물(ex, Al_2O_3) 담체층 표면에 침전물(ex, $\text{Ni}(\text{OH})_2$)이 형성된다. 이때, 금속 전구체(ex, nickel nitrate) 용액의 농도에 따라 금속 표면에 담지되는 침전물(ex, $\text{Ni}(\text{OH})_2$) 양을 조절할 수 있다. 침전물을 소성하면($\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}(\uparrow)$) 반응을 통해 수분은 날아가고 금속산화물(ex, NiO)만 남게 되며, 금속산화물(ex, NiO)로만 이루어진 코팅층이 금속구조체 표면에 형성되게 된다. H_2 분위기 하에서 환원과정을 거쳐야만 금속(ex, Ni)으로 전환하여 활성금속의 역할을 하게 된다.
- [123] 따라서, 본 발명의 금속구조체 촉매의 제조방법으로 제조된 금속구조체 촉매는

기존 합침법과 위시코팅법에 의해 제조된 촉매에 비해 금속 입자가 금속산화물 담체층이 형성된 금속지지체 상에 균일하게 고분산 담지되며, 촉매 담체층과 금속 지지체 표면간의 결합력이 보다 우수함을 단위 면적당 금속 담지량과 천연 수증기 개질반응에서의 메탄 전환율로 확인할 수 있다.

- [124] 참고로, 금속 촉매 제조에 있어 금속 지지체 표면 처리와 담체 증착은 (1) 금속지지체 세척, (2) 전기화학적 표면처리, (3) 열처리, (4) 담체 코팅 순서로, 본 발명자들에 의해 발명된 국내 등록 특허 제1019234호의 제조방법을 따른다.
- [125] 본 발명은 또한, 상기 금속 구조체 촉매는 수소 생산에 적용 가능하다.
- [126] 상기 수소 생산은 수증기 개질반응, 수성가스 전환 반응(Water-gas Shift, WGS) 또는 선택 산화(preferential oxidation, PROX) 반응을 포함한다.
- [127]

발명의 실시를 위한 형태

- [128] 이하, 본 발명에 따르는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [129] 실시예 1: 전구체 용액 농도별 니켈 촉매 담지
- [130] 하기 표 1의 시료 1 내지 7은 국내 등록 특허 제1019234호와 동일하게 전기화학적 표면처리 과정을 거쳐 금속 지지체 표면에 균일하게 형성된 금속 산화물층을 담체로 사용하였다. 별도의 담체 증착 없이 금속 지지체 표면에 직접 활성 금속인 니켈 촉매를 담지하였다.
- [131] 니켈 촉매의 전구체인 니켈 나이트레이트 용액 10 부피부에 암모니아 용액을 40 부피부를 첨가하여[pH 12~13 조절] FeCr 합금 메쉬를 담그고 90 °C에서 10시간 동안 숙성(aging)을 수행하였다(침전물 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 형성). 숙성 후, 시료를 세척하여 700°C, 산화 분위기에서 소성하였다. 소성 후, H_2 분위기 하에서 환원과정을 거쳐 니켈이 담지된 구조체 촉매를 제조하였다.
- [132] 도 1은 니켈 촉매의 전구체 농도별 제조 샘플의 주사전자 현미경(SEM) 사진으로, 니켈 나이트레이트 농도가 증가함에 따라 플레이트 형상의 니켈 산화물 입자 크기가 증가함을 확인하였다.
- [133] 50 mM까지는 20 nm 이하의 두께를 갖는 얇은 꽃잎 모양의 플레이트 입자들이 불규칙하게 형성된 반면, 100 mM 이상에서는 두께가 더욱 얇아지고 입자들 간격이 좁아지면서 스펀지 형태를 이루었다. 1 M에서는 육각형의 면상 입자가 일정한 방향으로 성장하였다.
- [134] 하기 표 1은 니켈 담지 후 시료의 조성 분석 결과로서, 시료의 조성 분석은 에너지 분산형 X-선 측정기(Energy Dispersive Spectrometry, EDS)를 통해 수행하였다. 니켈 나이트레이트 농도가 증가함에 따라 표면에 담지된 니켈 농도 역시 증가함을 확인하였다.
- [135] 표 1

[Table 1]

시료	Ni 전구체 용액농도 (mM)	Atomic (%)					
		Al	Cr	Fe	Ni	O	Si
1	10	16.6	5.1	13.6	8.7	56.0	-
2	20	14.3	3.4	8.4	12.7	57.6	3.6
3	50	4.3	1.2	3.3	33.1	58.1	-
4	100	1.8	1.5	3.3	39.4	54.0	-
5	150	0	0	2.3	40.9	53.3	3.5
6	300	0.2	0.7	2.5	46.6	50.0	-
7	1000	0	0	1.6	56.3	42.1	-

[136]

[137] 실시예 2: 금속 지지체 형상별 니켈 촉매 담지

[138] 시료 8 내지 10은 다양한 형상의 금속 지지체에 니켈 촉매의 고분산 담지를 수행하였다.

[139] 금속 지지체로는 FeCr 합금 재료의 메쉬, 포일, 모노리스를 선정하였으며, 국내 등록 특허 제1019234호와 동일하게 전기화학적 표면처리와 열처리 후 균일하게 형성된 알루미나 층에 알루미나 담체를 증착하였다.

[140] 활성 금속인 니켈 촉매를 담지하기 위해 300 mM 농도의 니켈 나이트레이트 용액 20 부피부에 암모니아 용액을 80 부피부를 첨가하여[pH 12 ~ 13 조절] 금속 지지체를 담그고 90°C에서 10~40시간 동안 숙성(aging)을 수행하였다(침전물 Ni(OH)₂ 형성). 숙성 후, 시료를 세척하여 700°C, 산화 분위기에서 소성하였다. 소성 후, H₂ 분위기 하에서 환원과정을 거쳐 니켈이 담지된 구조체 촉매를 제조하였다.

[141] 도 2는 표면처리와 열처리 후 균일하게 형성된 알루미나층에 알루미나 담체가 증착된 메쉬(시료 8), 포일(시료 9), 모노리스(시료 10) 금속 지지체에 고분산 담지된 니켈 촉매 입자의 형상을 살펴보기 위한 SEM 사진이다. 모노리스(시료 10) 표면 위에 두께가 50 nm 이하인 꽃잎 모양의 얇은 플레이트 형상의 입자가 빼곡히 형성되었으며, 메쉬(시료 8)와 포일(시료 9)의 경우, 1차 플레이트 입자가 금속 지지체 표면을 빼곡히 메운 후에 얇은 플레이트 입자가 엉킨 실타래 형태로 성장하였음을 확인하였다. 메쉬와 포일 표면 위에 형성된 니켈 촉매 입자가 3차원적인 형태로 성장하고 다량으로 형성된 것은 길면적이 넓은 모노리스에 비해 메쉬와 포일이 코팅 면적이 좁기 때문이다.

[142] 하기 표 2는 금속 지지체 형상별 단위면적당 코팅된 촉매의 양을 나타낸 것으로, 다음 수학식 1에 의해 측정되었다.

[143] [수학식 1]

[144] $\text{담지량}(\text{g}/\text{cm}^2) = (w_1 - w)/A$

[145] 상기 w 는 금속 지지체 무게를 나타내며, w_1 는 코팅된 금속 지지체 무게를, 상기 A 는 코팅된 금속 지지체 면적을 나타낸다.

[146] 표 2

[Table 2]

구분	시료 8 (g/cm^2)	시료 9 (g/cm^2)	시료 10 (g/cm^2)
단위면적당 니켈 담지량 (g/cm^2)	0.0007	0.0009	0.0010

[147]

[148] 실시예 3: 니켈이 담지된 금속 모노리스 촉매

[149] 시료 11 내지 14는 FeCr 합금 재질의 모노리스(금속 지지체)에 농도별로 니켈 촉매를 담지하였다. 국내 등록 특허 제1019234호와 동일하게 전기화학적 표면처리와 열처리 후 균일하게 형성된 알루미나 층에 알루미나 담체를 증착하였다.

[150] 니켈 나이트레이트 용액 농도는 100 내지 1000 mM로 하고 암모니아 용액을 니켈 촉매 전구체 용액 20 부피부에 대하여 80 부피부 첨가하였으며[pH 12~13으로 조절], 90°C에서 40시간 동안 숙성을 수행하였다(침전물 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 형성). 숙성 후, 시료를 세척하여 700°C, 산화 분위기에서 소성하였다. 소성 후, H_2 분위기 하에서 환원과정을 거쳐 니켈이 담지된 구조체 촉매를 제조하였다.

[151] 하기 표 3은 다양한 농도로 니켈을 담지한 금속 모노리스 촉매에서 단위 면적당 니켈 담지량을 나타낸 것이다.

[152] 표 3

[Table 3]

구분	시료 11	시료 12	시료 13	시료 14
니켈 전구체용액 농도 (mM)	100	150	300	1000
니켈 전구체사용량(g)	0.0291	0.0436	0.0872	0.2908
단위면적당 니켈 담지량 (g/cm^2)	0.0003	0.0005	0.0010	0.0030

[153] 도 3은 니켈 전구체 용액 농도별 금속 모노리스 촉매의 상부와 측면의 사진으로서, 모노리스 입구와 측면 모두 니켈 촉매가 막혀있거나 뭉치지 않고 균일하게 코팅되었음을 확인하였다.

[154]

[155] **비교예 1: 함침법 담지 (국내 등록 제1019234호)**

[156] 시료 15는 니켈 촉매의 담지방법의 영향을 살펴보기 위해서 금속지지체(FeCr 합금 재료의 메쉬)에 니켈 촉매를 함침법으로 담지하여 제조하였다.

금속지지체의 전기화학적 표면 처리와 알루미나 담체 증착은 동일하게 수행하였으며, 알루미나 담체가 코팅된 금속 지지체를 니켈 촉매 전구체인 니켈 나이트레이트 용액(150, 300 mM)에 함침법으로 담지(1회 담지되는 양이 적어 원하는 니켈 양을 담지하기 위해서 수회 반복)한 후, 700 °C에서 소성하였다.

소성 후, H₂ 분위기 하에서 환원과정을 거쳐 니켈이 담지된 구조체 촉매를 제조하였다[니켈 전구체 용액 300 mM에서의 니켈 담지량: 0.00054 g/cm²](니켈 전구체 용액 200 mM 이하에서는 니켈 담지량이 너무 적어 측정이 불가하였다).

[157] 또한, 금속 모노리스 형상에 니켈 촉매를 함침법으로 담지한 경우에는 니켈 전구체 용액 300 mM에서의 니켈 담지량은 0.00021 g/cm²였다(니켈 전구체 용액 200 mM 이하에서는 니켈 담지량이 너무 적어 측정이 불가하였다).

[158] 도 4는 함침법으로 니켈을 담지한 메쉬의 표면을 분석한 SEM 사진이다. 메쉬 표면에 니켈이 불균일하게 담지되었으며, 주로 교차 부분에 니켈 입자가 묻쳐있으며, 두꺼운 니켈 촉매층은 탈리가 관찰되었다. 그와 달리, 본 발명에 따른 금속 촉매 제조방법으로 동일한 니켈 전구체 용액 농도 300 mM을 담지한 시료 6은 전체적으로 균일하게 니켈 촉매가 고분산 담지되었음을 확인하였다.

[159]

[160] **비교예 2: 위시 코팅법 담지**

[161] 시료 16은 FeCr 합금 재료의 모노리스에 니켈 촉매 Ni/MgAl₂O₄를 위시 코팅법으로 코팅하였다.

[162] 전기화학적 표면 처리와 알루미나 담체 증착은 동일하게 수행한 후, 분말 촉매와 알루미나를 1:1로 혼합한 슬러리 용액을 위시 코팅 후 700°C에서 소성하였다. 소성 후, H₂ 분위기 하에서 환원과정을 거쳐 니켈이 담지된 구조체 촉매를 제조하였다[니켈 전구체 1.795 g에서의 니켈 담지량: 0.0007 g/cm²].

[163]

[164] **실험예: 금속 촉매 성능 평가**

[165] 담지 방법에 따라 제조된 촉매 성능 평가를 위하여, 수소 생산을 위한 천연가스 수증기 개질반응을 수행하였다.

[166] 반응 조건은 반응 온도 700 °C에서 반응물인 수증기와 탄소 비를 3 : 1로 하여 공간 속도 15,000 h⁻¹로 공급하여 수행하였다.

[167] 도 5a는 Ni/MgAl₂O₄ 촉매를 위시 코팅하여 제조한 시료 16의 사진이다.

[168] Ni 담지량이 유사한 시료 12(150 mM)와 비교하면, 위시 코팅으로 제조한 모노리스 촉매(시료 16)는 입구에 막힘과 표면에 촉매층이 두껍게 코팅되었음을 확인하였다.

[169] 도 5b는 위시 코팅한 금속 모노리스 촉매(시료 16) 표면의 SEM 사진이다.

[170] 실시예 3의 시료 12와 달리 위시 코팅으로 담지한 비교예 2(시료 16)의 경우,

굽은 $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ 촉매 입자가 뭉쳐 있음을 확인하였다.

- [171] 도 6은 담지 영향에 따른 촉매 성능을 비교 평가하기 위해, 시료 12와 시료 16을 수증기 개질 반응에 적용한 결과이다.
- [172] 실시예 3의 시료 12가 기존 워시 코팅 방법의 비교예 2(시료 16)에 비해 니켈 담지량이 적음에도 불구하고 높은 촉매 활성과 장시간 안정한 내구성을 보였다.
- [173] 즉, 시료 12의 경우 70시간에서도 메탄 전환율이 93% 이상을 유지하였다. 이때, 함침법의 경우에는 1회 담지량이 워낙 작아 제조 시간이 많이 소요되어 별도 성능평가를 하지 않았다.

청구범위

- [청구항 1] 금속 촉매의 전구체 및 침전제를 포함하는 혼합 용액과 금속 지지체를 접촉시켜 금속 지지체 상에 금속 침전물을 형성하는 단계; 및
상기 금속 지지체 상에 형성된 금속 침전물을 열처리 및 환원처리하여 금속 입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 구조체 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 금속 촉매는 니켈, 루테튬, 백금, 로듐, 세리아 및 지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 금속 구조체 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 금속 촉매의 전구체 용액은 금속 나이트레이트, 금속 할라이드, 금속 아세테이트, 금속 설페이트, 금속 아세토아세테이트, 금속 플루오르아세토아세테이트, 금속 퍼클로로레이트, 금속 설파메이트, 금속 스티어레이트, 금속 포스페이트, 금속 카보네이트, 금속 옥살레이트 및 금속 착화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 금속 구조체 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 침전제는 KOH, NaOH, 암모니아, 우레아, Na_2CO_3 및 K_2CO_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 금속 구조체 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 침전제는 혼합 용액의 pH를 8 내지 14로 제어하는 금속 구조체 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 침전제는 금속 전구체 용액 100 부피부에 대하여 100 내지 500 부피부인 금속 구조체 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 금속 지지체는 스테인레스 스틸, FeCr 합금, 알루미늄, 티타늄 중에서 선택된 어느 하나의 금속 또는 둘 이상의 금속합금인 금속 구조체 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 금속 지지체는 펠트, 매트, 메쉬, 폼, 포일 또는 모노리스 형상인 금속 구조체 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,

상기 금속 지지체는 전기화학적 표면처리 단계: 및 산화분위기 하에서 열처리하는 단계를 포함하여 제조된 금속 구조체 촉매의 제조방법.

[청구항 10]

제 9 항에 있어서,

상기 금속 지지체는 상기 열처리 단계 후, 담체를 코팅하는 도포 단계를 추가로 포함하는 금속 구조체 촉매의 제조방법.

[청구항 11]

제 10 항에 있어서,

상기 담체는 알루미늄, 보헤마이트, 티타니아, 실리카 또는 세리아-지르코니아 혼합물인 금속 구조체 촉매의 제조방법.

[청구항 12]

제 1 항에 있어서,

상기 침전물은 금속 수산화물 또는 금속 카보네이트인 금속 구조체 촉매의 제조방법.

[청구항 13]

제 1 항에 있어서,

상기 금속 침전물을 형성하는 단계는 25 내지 100 °C에서 0.5 내지 90시간 동안 실시하는 금속 구조체 촉매의 제조방법.

[청구항 14]

제 1 항에 있어서,

상기 금속 입자는 금속 산화물 나노 입자인 금속 구조체 촉매의 제조방법.

[청구항 15]

제 1 항에 있어서,

상기 열처리는 300 내지 900 °C의 온도 범위 및 산화 또는 환원 분위기에서 실시하는 금속 구조체 촉매의 제조방법.

[청구항 16]

제 1 항의 방법으로 제조되며, 하기 일반식 1을 만족하는 금속 구조체 촉매:

[일반식 1]

$$X \geq 0.0004$$

상기 X는 금속 전구체 용액 150 mM에서 단위면적당 금속 담지량(g/cm²)을 나타낸다.

[청구항 17]

금속 지지체;

상기 금속 지지체 상에 형성된 금속 산화물 층; 및

상기 금속 산화물 층에 형성된 금속 나노 입자를 포함하되, 하기 일반식 1을 만족하는 금속 구조체 촉매:

[일반식 1]

$$X \geq 0.0004$$

상기 X는 금속 전구체 용액 150 mM에서 단위면적당 금속 담지량(g/cm²)을 나타낸다.

[청구항 18]

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

하기 일반식 2를 만족하는 금속 구조체 촉매;

[일반식 2]

$Y \geq 93$

상기 Y는 700 °C에서 반응물인 수증기와 탄소를 3 : 1로 하여 공간속도 15,000 h⁻¹로 공급한 천연가스 수증기 개질반응에서, 수증기 공급 시간 70시간에서의 메탄 전환율(%)을 나타낸다.

[청구항 19]

제 16 항에 따른 금속 구조체 촉매를 이용하여 수소를 생산하는 단계를 포함하는 수소 생산방법.

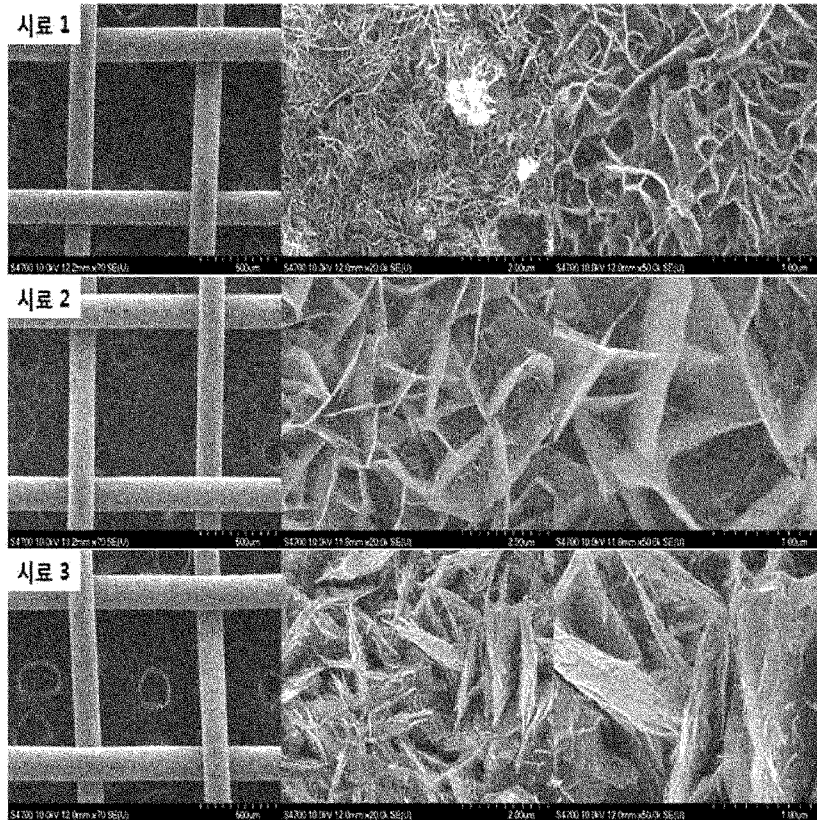
[청구항 20]

제 17 항에 따른 금속 구조체 촉매를 이용하여 수소를 생산하는 단계를 포함하는 수소 생산방법.

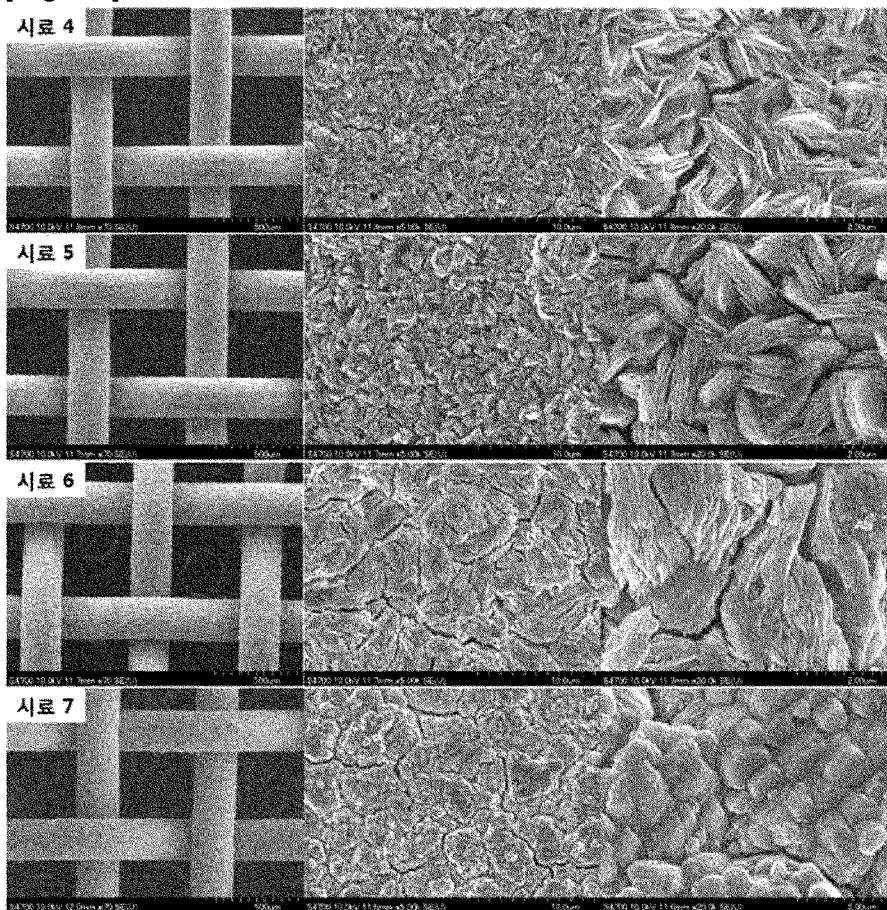
[청구항 21]

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,
상기 수소 생산은 수증기 개질반응, 수성가스 전환 반응(Water-gas Shift, WGS) 또는 선택 산화(preferential oxidation, PROX) 반응인 수소 생산방법.

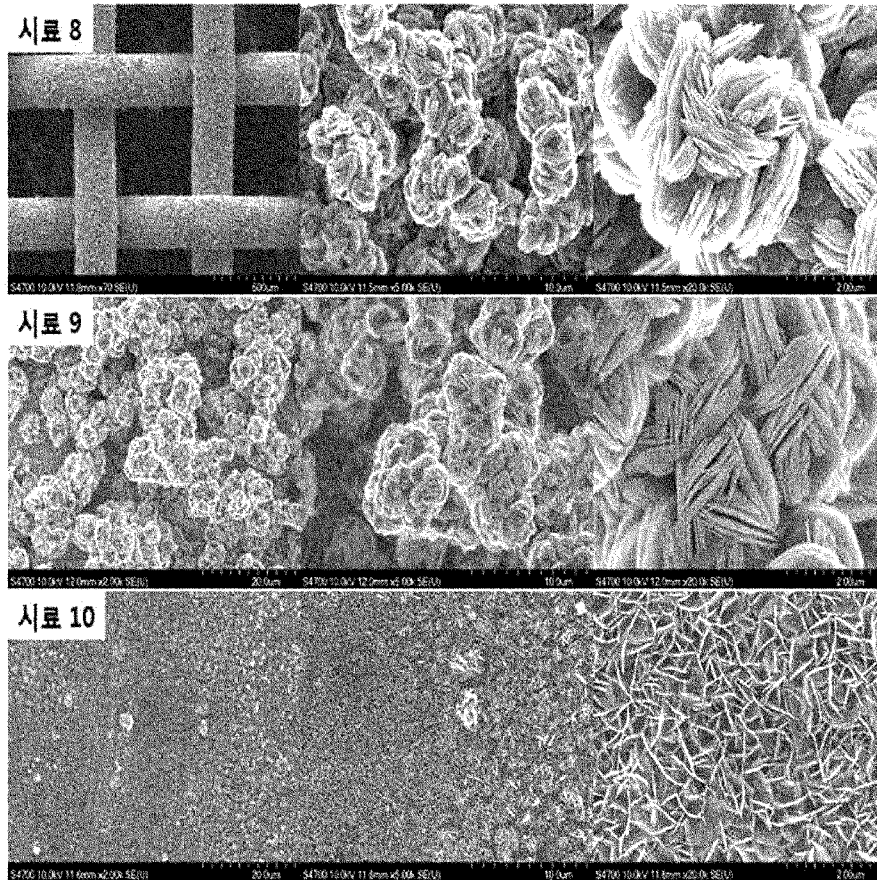
[Fig. 1a]



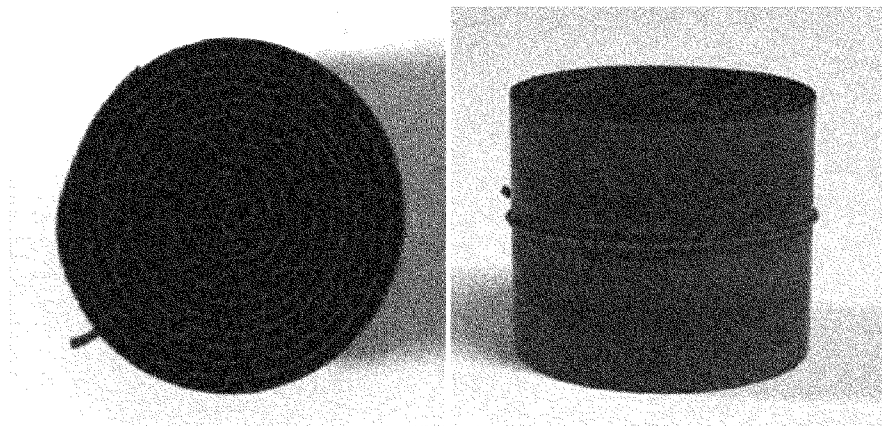
[Fig. 1b]



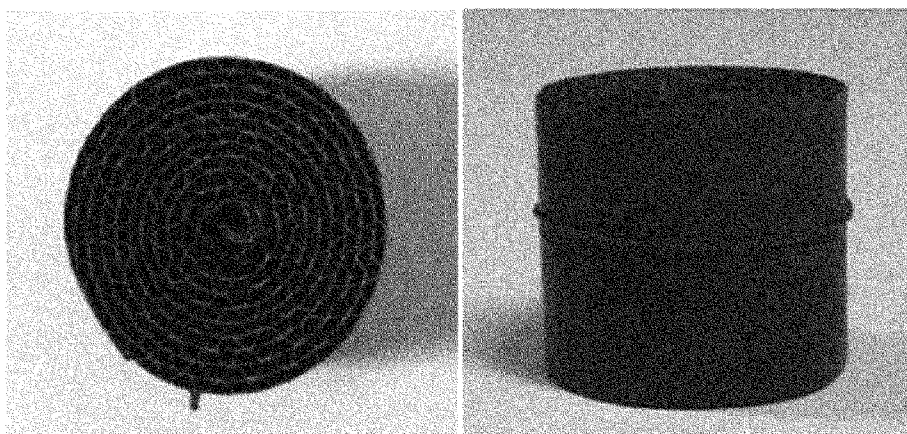
[Fig. 2]



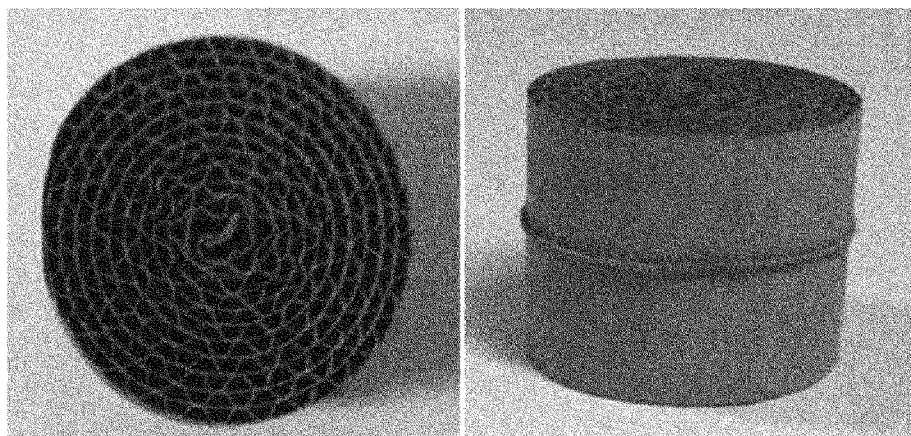
[Fig. 3a]



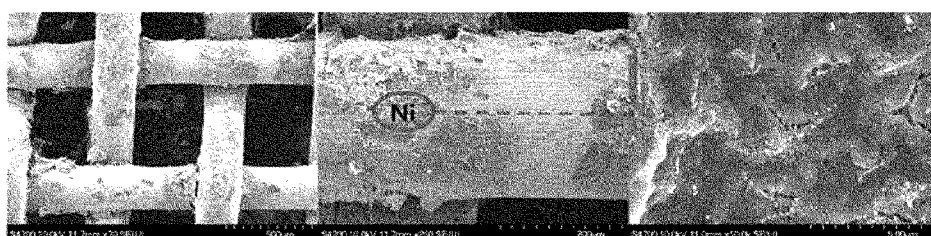
[Fig. 3b]



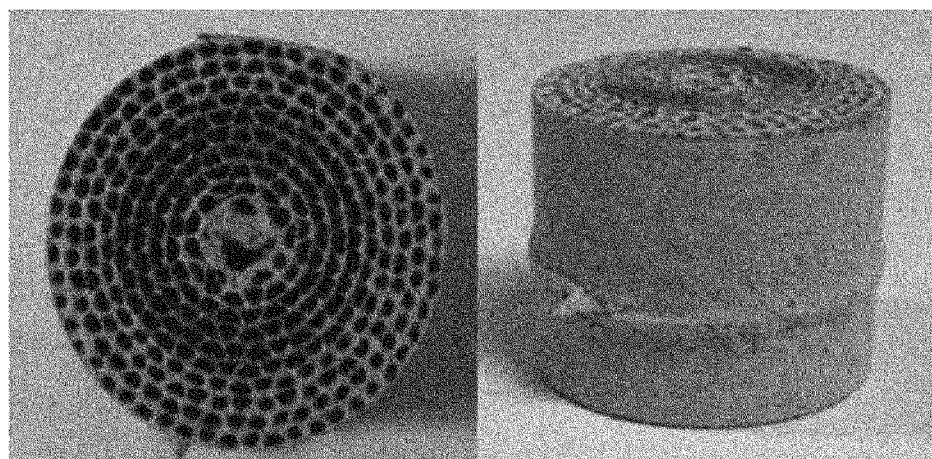
[Fig. 3c]



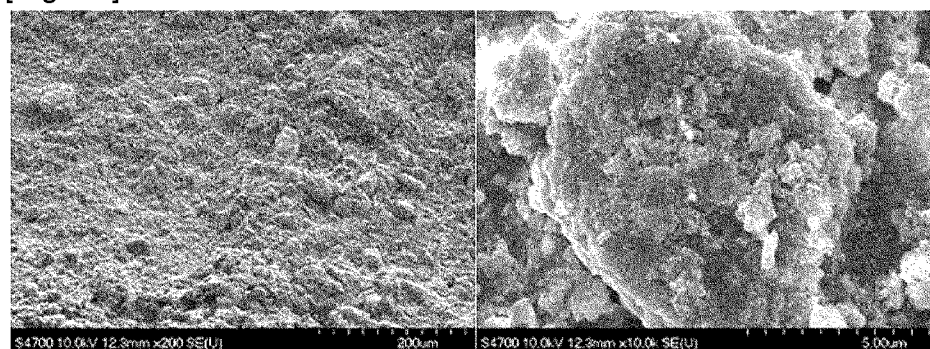
[Fig. 4]



[Fig. 5a]



[Fig. 5b]



[Fig. 6]

