

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2018-0050185 (43) 공개일자 2018년05월14일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 4/92</i> (2006.01) <i>B01J 35/00</i> (2006.01) <i>B01J 37/00</i> (2006.01) <i>H01M 8/0606</i> (2016.01) <i>H01M 8/1018</i> (2016.01) (52) CPC특허분류 <i>H01M 4/925</i> (2013.01) <i>B01J 35/008</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-0158091 (22) 출원일자 2016년11월25일 심사청구일자 2016년11월25일 (30) 우선권주장 1020160147039 2016년11월04일 대한민국(KR)		(71) 출원인 이화여자대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교) (72) 발명자 김동하 서울특별시 마포구 서강로9길 45, 101동 703호 (창전동, 태영아파트) 윤창원 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동) 샤마 싱 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교) (74) 대리인 특허법인엠에이피에스

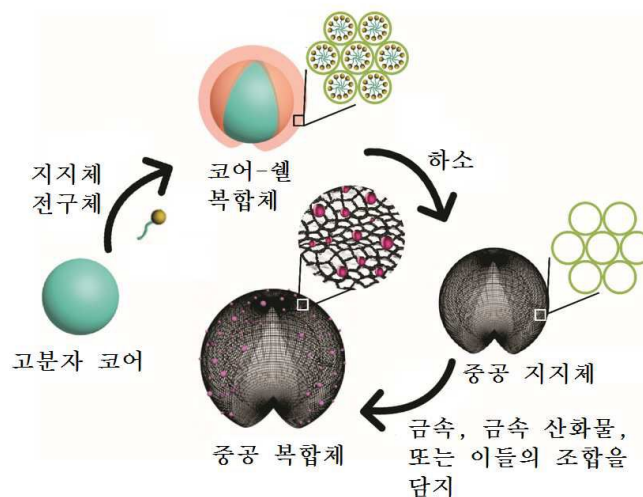
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **중공 복합체, 이를 포함하는 암모니아로부터 수소 제조용 촉매, 및 상기 촉매를 포함하는 연료 전지**

(57) 요약

중공 복합체, 상기 중공 복합체의 제조 방법, 상기 중공 복합체를 포함하는 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매, 및 상기 촉매를 포함하는 연료 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

B01J 37/0018 (2013.01)

H01M 8/0606 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/50 (2013.01)

Y02E 60/521 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711037656

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(도전)(융합)

연구과제명 플라즈모닉 결합효과 극대화 발현 하이브리드 나노구조체 도출에 의한 광전환 효율 향상 연구

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

지지체, 및 상기 지지체에 담지된 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 셸(shell)을 포함하는, 중공 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 지지체는 메조 동공 알루미늄, 메조 동공 실리케이트, 메조 동공 알루미늄실리케이트, SiO_2 , Si, ZrO_2 , MgO, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것인, 중공 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 중공 복합체의 중공은 매크로 동공을 포함하고 상기 지지체는 메조 동공을 포함하여 계층형 동공 구조를 갖는 것인, 중공 복합체.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 매크로 동공의 크기는 200 nm 내지 1 μm 이고, 상기 메조 동공의 크기는 1 nm 내지 200 nm인, 중공 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 금속, 상기 금속 산화물, 또는 이들의 조합은 8 족 전이금속 원소, 10 족 전이금속 원소, 13 족 금속 원소, 란타넘족 원소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속 원소를 포함하는 것인, 중공 복합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 셸은 Ru, Ir, Ce, Al, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 또는 상기 금속의 산화물, 또는 상기 금속과 상기 금속 산화물의 조합을 포함하는 것인, 중공 복합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 중공 복합체를 포함하는, 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매.

청구항 8

제 7 항에 따른 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매를 포함하는, 연료 전지.

청구항 9

지지체의 전구체 용액을 이용하여 고분자 코어 입자를 코팅하여 코어-셸 복합체를 형성하고,

상기 코어-셸 복합체를 하소시켜 상기 고분자 코어 입자를 제거하고 지지체를 포함하는 셸을 포함하는 중공 지지체를 수득하고, 및

상기 중공 지지체에 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 담지시켜 중공 복합체를 수득하는 것

을 포함하는, 중공 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 지지체는 메조 동공 알루미늄, 메조 동공 실리케이트, 메조 동공 알루미늄실리케이트, SiO_2 , Si, ZrO_2 , MgO , 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것인, 중공 복합체의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 중공 복합체의 중공은 매크로 동공을 포함하고 상기 지지체는 메조 동공을 포함하여 계층형 동공 구조를 갖는 것인, 중공 복합체의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 매크로 동공의 크기는 200 nm 내지 1 μm 이고, 상기 메조 동공의 크기는 1 nm 내지 200 nm인, 중공 복합체의 제조 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 금속, 상기 금속 산화물, 또는 이들의 조합은 8 족 전이금속 원소, 10 족 전이금속 원소, 13 족 금속 원소, 란타늄족 원소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속 원소를 포함하는 것인, 중공 복합체의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 금속, 상기 금속 산화물, 또는 이들의 조합은 Ru, Ir, Ce, Al, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 또는 상기 금속의 산화물, 또는 상기 금속과 상기 금속 산화물의 조합을 포함하는 것인, 중

공 복합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 중공 복합체, 상기 중공 복합체의 제조 방법, 상기 중공 복합체를 포함하는 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매, 및 상기 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매를 포함하는 연료 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 17세기 이래로 수소는 높은 화학 에너지 밀도 및 연소 반응의 생성물로서 유익함 때문에 연구의 흥미있는 주제가 되어왔다. 무공해 연료인 수소 연료는 Haber 암모니아 공정, 메탄올 제조, 액체-추진제 로켓, 용접, 금속 광석의 환원, 및 연료 전지에서 광범위하게 사용되었다. 자연적으로 풍부한 수소는 물, 탄화수소, 및 유기 물질에 포함되어 있다. 핵심적 과제는 상기 휘발성 기체의 추출 및 저장이다. 대개, CH_4 는 분해 시 위험한 CO_x 를 제조하는 목적으로 사용된다. 따라서, 상기 분야는 CO_x 배제 공정을 위해 노력하고 있다. 반세기 이상, 암모니아 분해는 NH_3 합성을 위한 화학 공정으로서 연구되어 왔다. NH_3 분해가 연료 전지에서 CO_x 배제 수소의 잠재적 루트를 제공하는 수소 발생에 채용된 것은 5 년이 채 되지 않았다. 암모니아 분해를 위해, 대개 Ru, Ce, Al, Ni, 및 Fe로 알려진 8족 기반 촉매들이 개발되었다. 상기 촉매들 중에 Ru 기반 촉매는 다른 촉매들에 비해 현저한 활성을 나타내어 왔다.

[0003] 나노미터 내지 마이크로미터 범위의 메조동공 지지체(supports)는 넓은 표면적, 연결된 기공 네트워크, 및 유연성 때문에 큰 흥미를 불러일으켜 왔다. 상기 이유 때문에, 메조동공 지지체는 염료 흡착, 이미징, 약물 전달, 및 촉매를 포함하는 분야의 호스트(host)로서 적용되어 왔다. 촉매적 적용을 위해, 상기 지지체는 극한 고온을 견뎌야만 한다. 이것은 상기 메조동공 구조에 대해 촉매를 소결시키며; 상기 이유로 상기 촉매를 비활성화시킨다. 열적으로 안정한 지지체 상에 촉매의 높은 분산은 코크(coke) 형성을 감소시킬 수 있음이 보고되었다. 따라서, 실제로 저렴하고 안정한 촉매 지지체에 대한 필요성이 크다. 지구상에 풍부한 원소들은 저렴하다. 지각(earth's crust)의 90% 이상이 실리카 미네랄을 포함하고 있다. 이는 산소에 이어 두 번째로 풍부한 물질을 만든다. 그 외에도, 실리카는 현저히 우수한 열충격 저항(thermal shock resistance), 0에 가까운 열팽창(thermal expansion), 및 1,414°C의 고온을 견디는 특성들을 포함하여, 열처리 시에 원소들로 분해하기 매우 힘든 화합물이다. 따라서, 상기 실리카는 900°C 내로 한정된 작동 온도로서, 열처리 기반 암모니아 분해 촉매 공정에서 매우 탁월한 후보자이다. 촉매적 적용을 위한 메조동공 실리카의 수 많은 보고가 있다. 그러나, 계면 활성제 보조 조립체(surfactant assistant assembly)로부터 제조된 정렬된 구조, 넓은 표면적, 좁은 기공-크기 분포를 갖는 메조동공 물질 및 상기 메조동공 구조체 제조는 촉매 구조체의 장시간 높은 지속가능성을 나타내어 왔다. 연구 결과에 따라, 상기 루테튬 및 실리카를 포함하는 구조체는 본 분야에서 가장 뛰어난 것으로 보인다. 비록, 연구자들이 암모니아 분해에서 상기 루테튬-실리카 조성을 널리 채용하지 않았으나, 과일롯 연구 동안 상기 조성은 상기 조성의 상세한 논문을 위한 수 많은 기회들을 또한 제공하여 왔다. 암모니아 분해에 있어서, 가장 중요한 문헌은 T.V. Choudhary 등의 2001년도 Ru@SiO_2 를 포함하는 첫 번째 논문이다. 상기 논문에서, 연구자들은 Ru/ SiO_2 기반 촉매가 다른 Ir 및 Ni 기반 촉매보다 뛰어난 성능을 가지고 NH_3 에서 H_2 로의 우수한 전환을 제공할 수 있으나, 650°C의 온도 상승 이상에서 우수한 전환을 달성할 수 있음을 입증하였다. 게다가, 상기 논문에서, 상기 촉매는 가혹한 연료 전지 환경에서 장시간 성능으로 알려진 임의의 안정성 연구가 검토되지 않았다. 그 후 2008년에 Hongchao Liu 등은 Ru/ SiO_2 촉매 및 γ - Mo_2N 촉매 어레이의 높은 처리량 실험(high throughput experiment)을 흥미있게 비교하였으나 연구자들은 γ - Mo_2N 촉매가 단지 80% 전환율을 나타낼 수 있었기 때문에 Ru/ SiO_2 촉매를 개발할 수 없었다. 그 후 2010년 및 2011년에 L. Yao 등은 암모니아 분해를 위해 RuO_2 코어(core) 및 SiO_2 셸(shell)을 연구하였다. 그들의 마이크로캡슐형(microcapsualr-like) 반응기 구조는 다공성 SiO_2 에 대해 우수한 통찰력을 제공하였으나, 상기 구조는 RuO_2 촉매의 표면적 감소의 문제와 직면하였고 더 이상의 진행은 촉매의 비활성화로 이어질 수 있었다. 게다가, 그들은 상기 구조의 안정성을 입증할 수 없었다. 가장 최근인 2014년 이후에, D. Varisli 등은 루테튬이 혼입된 SiO_2 타입 나노복합체 촉매를 분석하였는데, 상기 구조체는 더욱 작아졌으며 86%의 매우 낮은 전환 효율을 가진 SiO_2 구조 상에 잘 분산된 Ru 나노입자들을 포함하였다. 이는 SiO_2 프레임 내에 캡슐화된 Ru 나노입자 촉매 표면의 이용불가능

(unavailability) 때문이었다. 본 발명자들은 NH_3 와 상호작용하는 루테튬 나노입자의 더 넓은 범위를 가진 다공성 구조를 목표로 하였다. 본원에서, 본 발명자들은 암모니아 분해를 통하여 수소를 발생시키기 위한 루테튬 옥사이드 나노 입자가 담지된 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)-지원 메조다공 SiO_2 중공(hollow) 셸의 합성을 처음으로 보고한다.

[0004] 이와 관련하여, 일본 공개특허 제 1995-299358 호는 일산화탄소 및 수소의 혼합물에서 탄화수소를 합성하는데 유용한 촉매 또는 촉매 전구 물질의 제조 방법에 대하여 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은, 중공 복합체, 상기 중공 복합체의 제조 방법, 상기 중공 복합체를 포함하는 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매, 및 상기 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매를 포함하는 연료 전지를 제공한다.

[0006] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 지지체, 및 상기 지지체에 담지된 금속 및/또는 금속 산화물을 포함하는 셸(shell)을 포함하는, 중공 복합체를 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 중공 복합체를 포함하는, 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매를 제공한다.

[0009] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매를 포함하는 연료 전지를 제공한다.

[0010] 본원의 제 4 측면은, 지지체의 전구체 용액을 이용하여 고분자 코어 입자를 코팅하여 코어-셸 복합체를 형성하고, 상기 코어-셸 복합체를 하소시켜 상기 고분자 코어 입자를 제거하고 지지체를 포함하는 셸을 포함하는 중공 지지체를 수득하고, 및 상기 중공 지지체에 금속 및/또는 금속 산화물을 담지시켜 중공 복합체를 수득하는 것을 포함하는, 중공 복합체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본원의 구현예들에 의하여, 중공 복합체는 금속 및/또는 금속 산화물을 포함하여 연료 전지 적용에서 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 반응에서 고 전환율 및 장기간 안정성을 가질 수 있다. 또한, 상기 중공 복합체의 셸은 메조다공성 구조를 포함하여 상기 중공 복합체는 계층형 동공 구조를 가짐으로써 고온에서 안정성이 증가하여 고온에서의 암모니아 분해 반응을 견딜 수 있으며 상기 반응 후에도 그 형태를 유지할 수 있다.

[0012] 본원의 일 구현예에 의하여, 상기 중공 복합체는 암모니아로부터 수소 생성뿐만 아니라 산소 환원, 산소 생성, 연료 산화 등의 다양한 변환 반응의 촉매로서 활용될 수 있고, 상기 촉매는 수소 연료 전지와 같은 연료 전지에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1a는, 본원의 일 구현예에 있어서, 중공 복합체의 제조 과정을 나타낸 개략도이다.

도 1b는, 본원의 일 구현예에 있어서, 중공 복합체의 제조 과정을 나타낸 순서도이다.

도 2a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 중공 복합체의 XRD 패턴이다.

도 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 중공 복합체의 TGA 그래프이다.

도 3a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 중공 복합체의 Si 2p XPS 코어 레벨 스펙트럼이다.

도 3b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 중공 복합체의 Ru Cls, 3d XPS 코어 레벨 스펙트럼이다.

도 3c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 중공 복합체의 O1s XPS 코어 레벨 스펙트럼이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 중공 복합체의 BET 측정결과를 나타내고, 압도는 포어 직경 및 포어 부피를 나타낸다.

도 5의 (a)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 중공 복합체의 SEM 이미지이다.

도 5의 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, RuO₂ 나노 입자가 담지된 SiO₂의 단일 셀 TEM 이미지이다.

도 5의 (c) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 중공 복합체의 Si, Ru, 및 O 종의 존재를 확인하기 위한 에너지 분산 분광법의 결과를 나타낸다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 중공 복합체의 TPR 프로파일을 나타낸다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 GHSV에서 암모니아 분해를 위한 중공 복합체 촉매의 촉매적 활성 측정 결과를 나타낸다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 공간 속도에서 암모니아 분해를 위한 중공 복합체의 반응 속도(r) 및 온도(Arrhenius) 사이의 관계를 나타낸다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 중공 복합체의 반응 시간 대 전환율의 관계를 나타낸다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 400 시간 후의 중공 복합체의 자세한 구조적 상태를 제공하는 중공 복합체의 SEM 및 TEM 이미지이다.

도 11은, 본원의 일 실시예 및 비교예에 있어서, 메조 동공을 포함하지 않는 중공 복합체의 전환율(비교예, 도 11a) 및 메조 동공을 포함하는 중공 복합체의 전환율(실시예, 도 11b) 을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0020] 본원의 제 1 측면은, 지지체, 및 상기 지지체에 담지된 금속 및/또는 금속 산화물을 포함하는 셀(shell)을 포함하는, 중공 복합체를 제공한다.
- [0021] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지지체는 메조 동공 알루미늄, 메조 동공 실리케이트, 메조 동공 알루미늄실리케이트, SiO₂, Si, ZrO₂, MgO, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 메조 동공 실리케이트 및 상기 메조 동공 알루미늄실리케이트로서 본 기술 분야에 공지된 것들의 특별히 제한없이 사용될 수 있으며, 구체적으로, MCM-41, MCM 48, 또는 SBA-15 등이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0022] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중공 복합체의 중공은 매크로 동공을 포함하고 상기 지지체는 메조 동공을 포함하여 계층형 동공 구조를 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 복합체에 포함된 기 지지체로서 MCM-41, MCM 48, 또는 SBA-15 등을 사용하는 경우, 상기 지지체는 메조 동공으로서 기둥형 동공이 육각형(hexagonal)로 정렬된 것일 수 있으며, 상기 중공 복합체 중심의 매크로 동공과 함께 계층형 동공 구조를 형성한다.
- [0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지지체는 그에 포함된 상기 메조 동공들이 서로 연결되어 있는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 매크로 동공의 크기는 약 200 nm 내지 약 1 μm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 매크로 동공의 크기는 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 210 nm 내지 약 500 nm, 약 220 nm 내지 약 500 nm, 약 230 nm 내지 약 500 nm, 약 240 nm 내지 약 500 nm, 약 250 nm 내지 약 500 nm, 약 260 nm 내지 약 500 nm, 약 270 nm 내지 약 500 nm, 약 280 nm 내지 약 500 nm, 약 290 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 약 320 nm 내지 약 500 nm, 약 340 nm 내지 약 500 nm, 약 360 nm 내지 약 500 nm, 약 380 nm 내지 약 500 nm, 약 400 nm 내지 약 500 nm, 약 450 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 450 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 380 nm, 약 200 nm 내지 약 360 nm, 약 200 nm 내지 약 340 nm, 약 200 nm 내지 약 320 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 290 nm, 약 200 nm 내지 약 280 nm, 약 200 nm 내지 약 270 nm, 약 200 nm 내지 약 260 nm, 약 200 nm 내지 약 250 nm, 약 200 nm 내지 약 240 nm, 약 200 nm 내지 약 230 nm, 약 200 nm 내지 약 220 nm, 또는 약 200 nm 내지 약 210 nm일 수 있다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조 동공의 크기는 약 1 nm 내지 약 200 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 메조 동공의 크기는 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 30 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 70 nm 내지 약 200 nm, 약 90 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 120 nm 내지 약 200 nm, 약 140 nm 내지 약 200 nm, 약 160 nm 내지 약 200 nm, 약 180 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 180 nm, 약 1 nm 내지 약 160 nm, 약 1 nm 내지 약 140 nm, 약 1 nm 내지 약 120 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 90 nm, 약 1 nm 내지 약 70 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm일 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 쉘의 두께는 약 10 nm 내지 약 300 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 쉘의 두께는 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 40 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 60 nm 내지 약 300 nm, 약 80 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 130 nm 내지 약 300 nm, 약 170 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 230 nm 내지 약 300 nm, 약 270 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 270 nm, 약 10 nm 내지 약 230 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 170 nm, 약 10 nm 내지 약 130 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 80 nm, 약 10 nm 내지 약 60 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 20 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 쉘의 두께가 너무 두꺼우면 NH_3 가 상기 중공 복합체 내부로의 침투가 용이하지 않을 수 있으므로, 100 nm 이하의 범위가 적절할 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 쉘은 금속 및/또는 금속 산화물 즉, 상기 쉘은 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 8 족 전이금속 원소, 10 족 전이금속 원소, 13 족 금속 원소, 란타넘족 금속 원소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 그의 산화물 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 및/또는 금속 산화물은 Ru, Ir, Ce, Al, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 상기 금속의 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로, 상기 쉘은 암모니아로부터 수소를 제조하기 위한 촉매로서 Ru, Ir, Ce, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, RuO_2 , IrO_2 , Ce_2O_3 , Al_2O_3 , NiO, 또는 Fe_2O_3 등의 금속 산화물 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 예를 들어, 암모니아로부터 수소를 제조하기 위한 촉매 활성점은 주로 Ru, Ir, Fe, Ni 등일 수 있으며, 알루미늄 나(Al_2O_3)는 지지체로서 사용될 수 있으며, 세리아 ($\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$)의 경우 지지체 및/또는 활성점 역할을 수행할 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중공 복합체 100 중량부에 대하여 상기 금속 및/또는 금속 산화물의 함량은 약 0.01 중량부 내지 약 5 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 및/또는 금속 산화물의

함량이 0.01 중량부보다 낮은 경우, 원하는 수소 생산의 활성 저하가 발생할 수 있으며, 상기 금속 및/또는 금속 산화물의 함량이 5 중량부일 보다 큰 경우, 촉매의 가격이 증가하여 경제성이 낮아질 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 복합체 100 중량부에 대하여 상기 금속 및/또는 금속 산화물의 함량은 약 0.01 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.9 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.8 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.7 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.6 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.5 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.4 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.3 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.2 중량부, 또는 약 0.01 중량부 내지 약 0.1 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중공 복합체의 형태는 구형 또는 타원형일 수 있으며 타원형일 경우 짧은 축 대 긴 축의 비율은 약 1: 1.1 내지 5일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 중공 복합체의 형태가 타원형일 경우 짧은 축 대 긴 축의 비율은 약 1: 1.1 내지 5, 약 1: 1.3 내지 5, 약 1: 1.5 내지 5, 약 1: 1.7 내지 5, 약 1: 1.9 내지 5, 약 1: 2 내지 5, 약 1: 2.5 내지 5, 약 1: 3 내지 5, 약 1: 3.5 내지 5, 약 1: 4 내지 5, 약 1: 4.5 내지 5, 약 1: 1.1 내지 4.5, 약 1: 1.1 내지 4, 약 1: 1.1 내지 3.5, 약 1: 1.1 내지 3, 약 1: 1.1 내지 2.5, 약 1: 1.1 내지 2, 약 1: 1.1 내지 1.9, 약 1: 1.1 내지 1.7, 약 1: 1.1 내지 1.5, 또는 약 1: 1.1 내지 1.3일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 중공 복합체를 포함하는, 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매를 제공한다. 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 암모니아로부터 수소로의 전환율은 약 80% 내지 약 99.99%일 수 있다. 상기 전환율은 반응 시간, 공간 속도, 및/또는 반응 온도에 따라 상이할 수 있으며, 예를 들어 상기 전환율은 약 80% 내지 약 99.99%, 약 85% 내지 약 99.99%, 약 90% 내지 약 99.99%, 약 92% 내지 약 99.99%, 약 94% 내지 약 99.99%, 약 96% 내지 약 99.99%, 약 98% 내지 약 99.99%, 약 99% 내지 약 99.99%, 약 99.1% 내지 약 99.99%, 약 99.3% 내지 약 99.99%, 약 99.5% 내지 약 99.99%, 약 99.7% 내지 약 99.99%, 약 80% 내지 약 99.7%, 약 80% 내지 약 99.5%, 약 80% 내지 약 99.3%, 약 80% 내지 약 99.1%, 약 80% 내지 약 99%, 약 80% 내지 약 98%, 약 80% 내지 약 96%, 약 80% 내지 약 94%, 약 80% 내지 약 92%, 약 80% 내지 약 90%, 또는 약 80% 내지 약 85%일 수 있다. 전환율이 80% 이하의 경우, 연료전지에 전원공급을 위한 충분한 수소량을 공급하기 어려울 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 약 400℃ 내지 약 900℃의 범위에서 암모니아로부터 수소를 생성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 촉매는 약 400℃ 내지 약 900℃, 약 400℃ 내지 약 800℃, 약 400℃ 내지 약 700℃, 약 400℃ 내지 약 600℃, 약 450℃ 내지 약 900℃, 약 500℃ 내지 약 900℃, 약 550℃ 내지 약 900℃, 약 600℃ 내지 약 900℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 약 550℃ 내지 약 700℃, 약 600℃ 내지 약 700℃, 또는 약 650℃ 내지 약 700℃의 범위에서 암모니아로부터 수소를 생성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 온도가 400℃ 이하의 경우 수소발생속도가 느려 성능 저하를 가져올 수 있으며, 온도가 900℃ 이상에서 작동하는 경우, 활성점의 소결에 의한 촉매의 비활성을 유발할 수 있

다.

- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중공 복합체는 지지체 및 상기 지지체에 담지된 금속, 금속 산화물 또는 이들의 조합을 포함하는 셸(shell)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지지체는 메조 동공 알루미늄, 메조 동공 실리케이트, 메조 동공 알루미늄실리케이트, SiO_2 , Si, ZrO_2 , MgO, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 메조 동공 실리케이트 및 상기 메조 동공 알루미늄실리케이트로서 본 기술 분야에 공지된 것들의 특별히 제한없이 사용될 수 있으며, 구체적으로, MCM-41, MCM 48, 또는 SBA-15 등이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중공 복합체의 중공은 매크로 동공을 포함하고 상기 지지체는 메조 동공을 포함하여 계층형 동공 구조를 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 복합체에 포함된 기 지지체로서 MCM-41, MCM 48, 또는 SBA-15 등을 사용하는 경우, 상기 지지체는 메조 동공으로서 기동형 동공이 육사고нал(hexagonal)로 정렬된 것일 수 있으며, 상기 중공 복합체 중심의 매크로 동공과 함께 계층형 동공 구조를 형성한다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지지체는 그에 포함된 상기 메조 동공들이 서로 연결되어 있는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 매크로 동공의 크기는 약 200 nm 내지 약 1 μm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 매크로 동공의 크기는 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 210 nm 내지 약 500 nm, 약 220 nm 내지 약 500 nm, 약 230 nm 내지 약 500 nm, 약 240 nm 내지 약 500 nm, 약 250 nm 내지 약 500 nm, 약 260 nm 내지 약 500 nm, 약 270 nm 내지 약 500 nm, 약 280 nm 내지 약 500 nm, 약 290 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 약 320 nm 내지 약 500 nm, 약 340 nm 내지 약 500 nm, 약 360 nm 내지 약 500 nm, 약 380 nm 내지 약 500 nm, 약 400 nm 내지 약 500 nm, 약 450 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 450 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 380 nm, 약 200 nm 내지 약 360 nm, 약 200 nm 내지 약 340 nm, 약 200 nm 내지 약 320 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 290 nm, 약 200 nm 내지 약 280 nm, 약 200 nm 내지 약 270 nm, 약 200 nm 내지 약 260 nm, 약 200 nm 내지 약 250 nm, 약 200 nm 내지 약 240 nm, 약 200 nm 내지 약 230 nm, 약 200 nm 내지 약 220 nm, 또는 약 200 nm 내지 약 210 nm일 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조 동공의 크기는 약 1 nm 내지 약 200 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 메조 동공의 크기는 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 30 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 70 nm 내지 약 200 nm, 약 90 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 120 nm 내지 약 200 nm, 약 140 nm 내지 약 200 nm, 약 160 nm 내지 약 200 nm, 약 180 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 180 nm, 약 1 nm 내지 약 160 nm, 약 1 nm 내지 약 140 nm, 약 1 nm 내지 약 120 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 90 nm, 약 1 nm 내지 약 70 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm일 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 셸의 두께는 약 10 nm 내지 약 300 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 셸의 두께는 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 40 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 60 nm 내지 약 300 nm, 약 80 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 130 nm 내지 약 300 nm, 약 170 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 230 nm 내지 약 300 nm, 약 270 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 270 nm, 약 10 nm 내지 약 230 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 170 nm, 약 10 nm 내지 약 130 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 80 nm, 약 10 nm 내지 약 60 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 20 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 셸은 8 족 전이금속 원소, 10 족 전이금속 원소, 13 족 금속 원소, 란타넘족 금속 원소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 상기 금속의 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 셸은 Ru, Ir, Ce, Al, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 상기 금속의 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로, 상기 셸은 암모니아로부터 수소를 제조하기 위한 촉매로서 Ru, Ir, Ce, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, RuO_2 , IrO_2 , Ce_2O_3 , Al_2O_3 , NiO, Fe_2O_3 등의 금속 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0043] 예를 들어, 암모니아로부터 수소를 제조하기 위한 촉매 활성점은 주로 Ru, Ir, Fe, Ni 등일 수 있으며, 알루미늄 나(Al_2O_3)는 지지체로서 사용될 수 있으며, 세리아 (CeO_2/CeO_2O_3)의 경우 지지체 및/또는 활성점 역할을 수행할 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중공 복합체 100 중량부에 대하여 상기 금속 및/또는 상기 금속 산화물의 함량은 약 0.01 중량부 내지 약 5 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 및/또는 금속 산화물의 함량이 0.01 중량부보다 낮은 경우, 원하는 수소 생산의 활성 저하가 발생할 수 있으며, 상기 금속 및/또는 금속 산화물의 함량이 5 중량부일 보다 큰 경우, 촉매의 가격이 증가하여 경제성이 낮아질 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 복합체 100 중량부에 대하여 상기 금속 및/또는 금속 산화물의 함량은 약 0.01 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.9 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.8 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.7 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.6 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.5 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.4 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.3 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.2 중량부, 또는 약 0.01 중량부 내지 약 0.1 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중공 복합체의 형태는 구형 또는 타원형일 수 있으며 타원형일 경우 짧은 축 대 긴 축의 비율은 약 1: 1.1 내지 5일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 중공 복합체의 형태가 타원형일 경우 짧은 축 대 긴 축의 비율은 약 1: 1.1 내지 5, 약 1: 1.3 내지 5, 약 1: 1.5 내지 5, 약 1: 1.7 내지 5, 약 1: 1.9 내지 5, 약 1: 2 내지 5, 약 1: 2.5 내지 5, 약 1: 3 내지 5, 약 1: 3.5 내지 5, 약 1: 4 내지 5, 약 1: 4.5 내지 5, 약 1: 1.1 내지 4.5, 약 1: 1.1 내지 4, 약 1: 1.1 내지 3.5, 약 1: 1.1 내지 3, 약 1: 1.1 내지 2.5, 약 1: 1.1 내지 2, 약 1: 1.1 내지 1.9, 약 1: 1.1 내지 1.7, 약 1: 1.1 내지 1.5, 또는 약 1: 1.1 내지 1.3일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매를 포함하는 연료 전지를 제공한다. 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었다라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매는 지지체 및 상기 지지체에 담지된 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 셸(shell)을 포함하는 중공 복합체를 포함하는 것이다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 연료 전지는 연료의 화학 에너지를 직접적으로 전기에너지로 변환하는 전기화학적 장치이고, 전기에너지, 잠재적으로 전기적 차량 동력의 깨끗하고 매우 효율적인 원천을 제공한다. 배터리와 같이, 연료 전지는 얇은 고분자 막, 플라스틱 막 등과 같은 다양한 멤브레인으로 만들어진 전해질에 의해 분리된 2 개 전극으로 구성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 연료 전지는 지지체 및 상기 지지체에 담지된 금속 산화물을 포함하는 셸(shell)을 포함하는 중공 복합체를 포함하는 본원의 제 2 측면에 따른 상기 암모니아로부터 수소를 생성하기 위한 촉매를 포함함으로써, 상기 연료 전지에 수소를 용이하게 안정적으로 공급할 수 있다.

- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 암모니아로부터 수소로의 전환율은 약 80% 내지 약 99.99%일 수 있다. 상기 전환율은 반응 시간, 공간 속도, 및/또는 반응 온도에 따라 상이할 수 있으며, 예를 들어 상기 전환율은 약 80% 내지 약 99.99%, 약 85% 내지 약 99.99%, 약 90% 내지 약 99.99%, 약 92% 내지 약 99.99%, 약 94% 내지 약 99.99%, 약 96% 내지 약 99.99%, 약 98% 내지 약 99.99%, 약 99% 내지 약 99.99%, 약 99.1% 내지 약 99.99%, 약 99.3% 내지 약 99.99%, 약 99.5% 내지 약 99.99%, 약 99.7% 내지 약 99.99%, 약 80% 내지 약 99.7%, 약 80% 내지 약 99.5%, 약 80% 내지 약 99.3%, 약 80% 내지 약 99.1%, 약 80% 내지 약 99%, 약 80% 내지 약 98%, 약 80% 내지 약 96%, 약 80% 내지 약 94%, 약 80% 내지 약 92%, 약 80% 내지 약 90%, 또는 약 80% 내지 약 85%일 수 있다. 전환율이 80% 이하의 경우, 연료전지에 전원공급을 위한 충분한 수소량을 공급하기 어려울 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 약 400℃ 내지 약 900℃의 범위에서 암모니아로부터 수소를 생성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 촉매는 약 400℃ 내지 약 900℃, 약 400℃ 내지 약 800℃, 약 400℃ 내지 약 700℃, 약 400℃ 내지 약 600℃, 약 450℃ 내지 약 900℃, 약 500℃ 내지 약 900℃, 약 550℃ 내지 약 900℃, 약 600℃ 내지 약 900℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 약 550℃ 내지 약 700℃, 약 600℃ 내지 약 700℃, 또는 약 650℃ 내지 약 700℃의 범위에서 암모니아로부터 수소를 생성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 온도가 400℃ 이하의 경우 수소발생속도가 느려 성능 저하를 가져올 수 있으며, 온도가 900℃ 이상에서 작동하는 경우, 활성점의 소결에 의한 촉매의 비활성을 유발할 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중공 복합체의 중공은 매크로 동공을 포함하고 상기 지지체는 메조 동공을 포함하여 계층형 동공 구조를 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 복합체에 포함된 기 지지체로서 MCM-41, MCM 48, 또는 SBA-15 등을 사용하는 경우, 상기 지지체는 메조 동공으로서 기둥형 동공이 육각형(hexagonal)로 정렬된 것일 수 있으며, 상기 중공 복합체 중심의 매크로 동공과 함께 계층형 동공 구조를 형성한다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속, 상기 금속 산화물, 또는 이들의 조합은 8 족 전이금속 원소, 10 족 전이금속 원소, 13 족 금속 원소, 란타넘족 금속 원소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 상기 금속의 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 산화물, 또는 이들의 조합은 Ru, Ir, Ce, Al, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 상기 금속의 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로, 상기 금속 산화물, 또는 이들의 조합은 암모니아로부터 수소를 제조하기 위한 촉매로서 Ru, Ir, Ce, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, RuO₂, IrO₂, Ce₂O₃, Al₂O₃, NiO, Fe₂O₃ 등의 금속 산화물 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 예를 들어, 암모니아로부터 수소를 제조하기 위한 촉매 활성점은 주로 Ru, Ir, Fe, Ni 등일 수 있으며, 알루미늄나(Al₂O₃)는 지지체로서 사용될 수 있으며, 세리아(CeO₂/CeO₂O₃)의 경우 지지체 및/또는 활성점 역할을 수행할 수 있다.
- [0056] 본원의 제 4 측면은, 지지체의 전구체 용액을 이용하여 고분자 코어 입자를 코팅하여 코어-셸 복합체를 형성하고, 상기 코어-셸 복합체를 하소시켜 상기 고분자 코어 입자를 제거하고 지지체를 포함하는 셸을 포함하는 중공 지지체를 수득하고, 및 상기 중공 지지체에 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 담지시켜 중공 복합체를 수득하는 것을 포함하는, 중공 복합체의 제조 방법을 제공한다. 본원의 제 1 측면, 제 2 측면, 및 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면, 제 2 측면, 및 제 3 측면에 대해 설명한 내용은 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 도 1a 및 도 1b는 상기 중공 복합체의 제조 과정을 나타낸 개략도 및 순서도로서, 도 1a 및 도 1b를 참조하여 상기 중공 복합체의 제조 과정을 설명하면, 우선 단계(S100)에서, 지지체의 전구체 용액을 이용하여 고분자 코어 입자를 코팅하여 코어-셸 복합체를 형성한다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지지체는 메조 동공 알루미늄나, 메조 동공 실리케이트, 메조 동공 알루미늄실리케이트, SiO₂, Si, ZrO₂, MgO, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 메조 동공 실리케이트 및 상기 메조 동공 알루미늄실리케이트로서 본 기술 분야에 공지된 것들의 특별히 제한없이 사용될 수 있으며, 구체적으로, MCM-41, MCM 48,

또는 SBA-15 등이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지지체의 전구체 용액은 본 기술 분야에 공지된 상기 메조 동공 알루미늄, 메조 동공 알루미늄노실리케이트, SiO_2 , Si, ZrO_2 , MgO, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀 각각에 대하여 공지된 적절한 전구체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 MCM-41, MCM 48, 또는 SBA-15 등을 지지체를 형성하기 위하여 적절한 Si 전구체, Al 전구체, 계면 활성제 등을 사용하여 본 기술 분야에 공지된 방법에 의하여 상기 MCM-41, MCM 48, 또는 SBA-15 등 형성할 수 있다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 코어 입자는 폴리스티렌(PS), 폴리프로필렌(PP), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 폴리에틸렌(PE), 폴리아크릴레이트(PA), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 고분자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 이어서, 단계(S200)에서, 상기 코어-셸 복합체를 하소시켜 상기 고분자 코어 입자를 제거하고 지지체를 포함하는 셸을 형성함으로써 중공 지지체를 획득할 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하소는 약 300°C 내지 약 700°C 에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 하소는 약 300°C 내지 약 700°C , 약 350°C 내지 약 700°C , 약 400°C 내지 약 700°C , 약 450°C 내지 약 700°C , 약 500°C 내지 약 700°C , 약 550°C 내지 약 700°C , 약 600°C 내지 약 700°C , 약 650°C 내지 약 700°C , 약 300°C 내지 약 650°C , 약 300°C 내지 약 600°C , 약 300°C 내지 약 550°C , 약 300°C 내지 약 500°C , 약 300°C 내지 약 450°C , 약 300°C 내지 약 400°C , 또는 약 300°C 내지 약 350°C 에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 이어서, 단계(S300)에서, 상기 지지체를 포함하는 셸을 포함하는 중공 지지체에 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 제조하기 위한 전구체를 포함하는 용액을 담지시켜 중공 복합체를 획득할 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합은 8 족 전이금속 원소, 10 족 전이금속 원소, 13 족 금속 원소, 란타늄족 금속 원소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 상기 금속의 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합은 Ru, Ir, Ce, Al, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, 상기 금속의 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로, 상기 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합은 암모니아로부터 수소를 제조하기 위한 촉매로서 Ru, Ir, Ce, Ni, Fe, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 금속, RuO_2 , IrO_2 , Ce_2O_3 , Al_2O_3 , NiO, Fe_2O_3 등의 금속 산화물, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 예를 들어, 암모니아로부터 수소를 제조하기 위한 촉매 활성점은 주로 Ru, Ir, Fe, Ni 등일 수 있으며, 알루미늄(Al_2O_3)는 지지체로서 사용될 수 있으며, 세리아($\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$)의 경우 지지체 및/또는 활성점 역할을 수행할 수 있다.
- [0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합 제조용 전구체는 상기 예시된 금속을 포함하는 적절한 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 예시된 금속의 할라이드염, 질산염, 황산염, 탄산염, 인산염, 또는 착화합물 등 그 외 공지된 적절한 화합물을 사용할 수 있다.
- [0067] 상기 지지체를 포함하는 셸을 포함하는 중공 지지체에 상기 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합 제조용 전구체를 포함하는 용액을 담지할 때 사용되는 금속의 종류에 따라 상기 용액의 pH를 산성, 중성, 약염기 또는 염기 범위에서 적절히 조절할 수 있다.
- [0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지지체를 포함하는 셸을 포함하는 중공 지지체에 상기 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합 제조용 전구체를 포함하는 용액을 담지시킨 후 필요한 경우 상기 전구체를 분해하여 금속 및/또는 금속 산화물을 형성하기 위하여 금속 및/또는 금속 산화물의 종류에 따라 산화 또는 환원 분위기, 또는 비활성 분위기 하에서 하소를 수행할 수 있다. 상기 하소 온도는 목표로 하는 상기 금속 및/또는 금속 산화물의 종류에 따라 적절히 조절할 수 있으며, 약 300°C 내지 약 700°C 에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 추가 하소는 약 300°C 내지 약 700°C , 약 350°C 내지 약 700°C , 약 400°C 내지 약 700°C , 약 450°C 내지 약 700°C , 약 500°C 내지 약 700°C , 약 550°C 내지 약 700°C , 약 600°C 내지 약 700°C , 약 650°C 내지 약 700°C , 약 300°C 내지 약 650°C , 약 300°C 내지 약 600°C , 약 300°C 내지 약 550°C , 약 300°C 내지 약 500°C , 약 300°C 내지 약 450°C , 약 300°C 내지 약 400°C , 또는 약 300°C 내지 약 350°C 에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단계(S100 내지 S300)에 의하여 수득된 상기 중공 복합체는 지지체 및 상기 지지체에 담지된 금속, 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 셸(shell)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중공 복합체의 중공은 매크로 동공을 포함하고 상기 지지체는 메조 동공을 포함하여 계층형 동공 구조를 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 복합체에 포함된 기 지지체로서 MCM-41, MCM 48, 또는 SBA-15 등을 사용하는 경우, 상기 지지체는 메조 동공으로서 기동형 동공이 육사고нал(hexagonal)로 정렬된 것일 수 있으며, 상기 중공 복합체 중심의 매크로 동공과 함께 계층형 동공 구조를 형성한다.
- [0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지지체는 상기 메조 동공들이 서로 연결되어 있는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 매크로 동공의 크기는 약 200 nm 내지 약 1 μm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 매크로 동공의 크기는 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 210 nm 내지 약 500 nm, 약 220 nm 내지 약 500 nm, 약 230 nm 내지 약 500 nm, 약 240 nm 내지 약 500 nm, 약 250 nm 내지 약 500 nm, 약 260 nm 내지 약 500 nm, 약 270 nm 내지 약 500 nm, 약 280 nm 내지 약 500 nm, 약 290 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 약 320 nm 내지 약 500 nm, 약 340 nm 내지 약 500 nm, 약 360 nm 내지 약 500 nm, 약 380 nm 내지 약 500 nm, 약 400 nm 내지 약 500 nm, 약 450 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 450 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 380 nm, 약 200 nm 내지 약 360 nm, 약 200 nm 내지 약 340 nm, 약 200 nm 내지 약 320 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 290 nm, 약 200 nm 내지 약 280 nm, 약 200 nm 내지 약 270 nm, 약 200 nm 내지 약 260 nm, 약 200 nm 내지 약 250 nm, 약 200 nm 내지 약 240 nm, 약 200 nm 내지 약 230 nm, 약 200 nm 내지 약 220 nm, 또는 약 200 nm 내지 약 210 nm일 수 있다.
- [0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메조 동공의 크기는 약 1 nm 내지 약 200 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 메조 동공의 크기는 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 30 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 70 nm 내지 약 200 nm, 약 90 nm 내지 약 200 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 120 nm 내지 약 200 nm, 약 140 nm 내지 약 200 nm, 약 160 nm 내지 약 200 nm, 약 180 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 180 nm, 약 1 nm 내지 약 160 nm, 약 1 nm 내지 약 140 nm, 약 1 nm 내지 약 120 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 90 nm, 약 1 nm 내지 약 70 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 10 nm일 수 있다.
- [0074] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 셸의 두께는 약 10 nm 내지 약 300 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 셸의 두께는 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 40 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 60 nm 내지 약 300 nm, 약 80 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 130 nm 내지 약 300 nm, 약 170 nm 내지 약 300 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 230 nm 내지 약 300 nm, 약 270 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 270 nm, 약 10 nm 내지 약 230 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 170 nm, 약 10 nm 내지 약 130 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 80 nm, 약 10 nm 내지 약 60 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 20 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중공 복합체 100 중량부에 대하여 상기 금속 및/또는 금속 산화물의 함량은 약 0.01 중량부 내지 약 5 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 및/또는 금속 산화물의 함량이 0.01 중량부보다 낮은 경우, 원하는 수소 생산의 활성 저하가 발생할 수 있으며, 상기 금속 및/또는 금속 산화물의 함량이 5 중량부일 보다 큰 경우, 촉매의 가격이 증가하여 경제성이 낮아질 수 있다. 예를 들어, 상기 중공 복합체 100 중량부에 대하여 상기 금속 및/또는 금속 산화물의 함량은 약 0.01 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 5 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 3 중량부,

약 0.01 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.2 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.4 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.6 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.8 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.9 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.9 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.8 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.7 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.6 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.5 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.4 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.3 중량부, 약 0.01 중량부 내지 약 0.2 중량부, 또는 약 0.01 중량부 내지 약 0.1 중량부일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중공 복합체의 형태는 구형 또는 타원형일 수 있으며 타원형일 경우 짧은 축 대 긴 축의 비율은 약 1: 1.1 내지 5일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 중공 복합체의 형태가 타원형일 경우 짧은 축 대 긴 축의 비율은 약 1: 1.1 내지 5, 약 1: 1.3 내지 5, 약 1: 1.5 내지 5, 약 1: 1.7 내지 5, 약 1: 1.9 내지 5, 약 1: 2 내지 5, 약 1: 2.5 내지 5, 약 1: 3 내지 5, 약 1: 3.5 내지 5, 약 1: 4 내지 5, 약 1: 4.5 내지 5, 약 1: 1.1 내지 4.5, 약 1: 1.1 내지 4, 약 1: 1.1 내지 3.5, 약 1: 1.1 내지 3, 약 1: 1.1 내지 2.5, 약 1: 1.1 내지 2, 약 1: 1.1 내지 1.9, 약 1: 1.1 내지 1.7, 약 1: 1.1 내지 1.5, 또는 약 1: 1.1 내지 1.3일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0078] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0080] [실시예]

[0081] 1. 실험 부분

[0082] 화합물

[0083] 에탄올, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(cetyl trimethylammonium bromide, CTAB), 테트라에틸 오르쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS), 스티렌(Al_2O_3 에 의해 정제된 스티렌), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오아미니딘)(2,2'-azobis(2-methylpropioaminidine), AIBA), $RuCl_3$, 수소, 및 수소화물(hydride)은 Sigma Alrich에서 구입하였다. 모든 화합물들은 추가 정제 없이 사용되었다.

[0085] 분석 방법

[0086] 도 1은 RuO_2 나노 입자가 담지된 메조기공 중공 SiO_2 쉼의 합성 방법을 나타낸다. 본원에서, 비-귀금속 $RuO_2@m-SiO_2$ 샘플을 위해, X-선 회절(X-ray diffraction, XRD), 브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller, BET), 열중량 측정 분석(thermogravimetric analysis, TGA), 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM), 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM), 승온 환원(temperature programmed reduction, TPR), 및 X-선 광전자 분광분석기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)가 상기 촉매적 사이클 동안 상기 촉매의 화학적 및 조직적 특성 내의 더 나은 통찰을 이해하기 위해 수행되었다.

[0088] PS 나노 비드의 제조

[0089] 500 nm 범위의 폴리스티렌 비드(bead)를 제조하기 위해, 45 mL 에탄올이 사용되었다. 그러나, 400 nm 범위의 폴리스티렌 비드를 제조하기 위해, 50 mL의 에탄올이 사용되었다. 필요한 양의 에탄올이 100 mg PVP에 첨가되었고, 70°C의 온도로 세팅된 오일 배스 하에서 3 구 둥근 바닥 플라스크(tri-necked round bottom flask)에서 1 시간 동안 교반되었다. 상기 실험은 질소 기체 내에서 수행되었다. 5.5 mL의 스티렌이 스티렌 활성화를 위

해 Al_2O_3 를 통해 여과되었다. AIBA 및 물의 용액이 5 mL 물에 25.6 mg AIBA를 첨가함으로써 제조되었다.

[0090] 상기 AIBA 용액 및 스티렌이 상기 반응 플라스크에 주입되었다. 상기 용액은 24 시간의 지속적인 교반을 유지하였다. 그 후에, 상기 용액은 원심분리에 의해 에탄올로 세척되었다.

[0092] SiO_2 메조기공 셸의 제조

[0093] 0.1 wt.% 즉, 300 μL PS 비드가 35 mL의 물 및 14 mL의 에탄올 용액에 분산되었다. 상기 용액에, 2 mL의 암모니아 용액 및 ~10 mg의 CTAB가 첨가되었고, 그 후에 30 분간 교반되었다. 추가로, 1.6 mL의 TEOS가 상기 용액에 적가(dropwise) 방식으로 첨가되었고 상온에서 48 시간동안 교반되었다. 상기 수득된 용액이 에탄올로 3차례 세척되었고 500°C에서 하소되었다.

[0094]

[0095] SiO_2 메조기공 셸에 RuO_2 나노입자의 담지

[0096] 0.1 M RuCl_3 , 즉, 100 μL RuCl_3 이 100 mL의 물에서 2 mL의 SiO_2 셸에 첨가되었다. 상기 용액은 1 시간 또는 2 시간 동안 교반 또는 초음파처리 되었다. 추가로, 상기 용액의 pH는 수소 수소화물의 첨가에 의해 7 또는 8로 세팅되었다. 수소 수소화물 히드라진(hydrazine)의 사용은 RuCl_3 를 RuO_x 로 직접 전환시켰다. 상기 반응은 24 시간 동안 교반에 의해 유지되었다. 그 후에, 상기 용액은 원심분리에 의해 에탄올로 세척되었다. 상기 수득된 샘플은 상기 용매를 증발시키기 위해 3 시간 정도 열기 오븐에서 건조되었다. 추가로, 상기 샘플은 2 시간 동안 질소 분위기에서 500°C로 하소되었다.

[0098] 2. 결과 및 분석

[0099] $\text{RuO}_2@m\text{-SiO}_2$ 의 특성 분석

[0100] $\text{RuO}_2@m\text{-SiO}_2$ 의 XRD 패턴을 도 2a에 나타내었다. 상기 15° 내지 30°로부터 시작되는 넓은 확산된 피크는 무정형 SiO_2 에서 기인되었다. 38.4, 42.2, 44.0, 69.1, 및 78.4의 2θ 값에서 넓은 피크는 루테튬의 존재 때문이었다(PDF 06-0663). 상기 회절 피크는 각각 Ru 나노입자의 Miller 지수인 (100), (002), (100), (110), 및 (103)에 해당하였다. 상기 나노 범위의 Ru 입자의 존재를 상징하는 넓은 피크는 TEM 이미지에서 추가로 확인되었다. 상기 이미지는 무정형 SiO_2 셸에 RuO_2 의 분산을 나타내었다. 다음으로, 상기 TGA는 상승된 온도에서 상기 샘플의 열적 안정성을 결정하기 위해 수행되었다. 도 2b는 상기 샘플의 TGA 그래프를 나타낸다. 100°C 근처에서 첫 번째 무게 손실은 상기 샘플에 혼입된 물의 손실 때문이었다. 상기 샘플은 600°C로의 온도 상승 후에 91%의 중량 유지를 나타내었다. 심지어 900°C 초과 온도에서 0.5%의 최소 중량 손실을 나타내었다. 이는 상기 메조기공 나노-셸이 분해에 대해 안정하고, 다중 NH_3 열적 분해 사이클에서 안정성을 나타낼 수 있음을 나타내는 것이었다.

[0101] 상기 합성된 SiO_2 나노 셸의 XPS 특성은 루테튬, 실리콘, 산소, 및 탄소와 관련된 디컨볼루션(deconvolution) 피크에 기초하였다. $\text{RuO}_2@m\text{-SiO}_2$ 의 제안된 도식에 의하면 상기 원소들은 연료 전지 환경에서 결합 공정(루테튬 옥사이드/실리카) 및 예상된 촉매적 성능의 존재에 대하여 필수적인 정보를 제공하였다. 메조기공-나노 실리카 셸과 RuO_2 의 융합된 복합체의 XPS 특성은 각각 281.4 eV, 285.3 eV, 533.5 eV, 및 104.5 eV 근처에 위치된 루테튬 $\text{Ru}3d$, 탄소 $\text{C}1s$, 산소 $\text{O}1s$, 및 실리콘 $\text{Si}2p$ 에 관련된 피크의 연구에 의존하였다. 도 3a는 디컨볼루션된 $\text{C}1s\text{-Ru}3d$ 코어 레벨 스펙트럼을 나타내고, 상기 첫 번째 피크 'A'는 탄소 기여(carbon contribution, $\text{C}1s$) 및 $\text{Ru}3d_{3/2}$ 광전자와 관련된 오버랩된 성분들을 포함하였다. 상기 피크 'B' 및 'C'는 분명하게 탄소 $\text{C}1s$ 피크 특성에서 기인되었다. 상기 도 3a에서 두 번째 피크의 디컨볼루션은 각각 281.507 eV 및 280.55 eV를 가지는 'D' 및 'E' 두 개의 피크를 포함하였다. 하소 공정 동안 Ru는 281.507 eV에서 'D' 피크에 의해 RuO_2 에 해당하는 Ru(II) 으로 환원 되었다. 이것은 상기 샘플에서 RuO_2 중의 성공적인 형성을 확인하는 것이었고, 추가로 촉매적 공정을 위한 중요한 Ru 복합체 이었다. 'D' 옆의 더 높은 강도 피크인 'E'는 Ru 복합체로부터 $\text{Ru}3d_{5/2}$ 광전자의

결합 에너지의 특징적 피크였다. 도 3b는 533.75 eV의 메인 피크를 갖는 디컨볼루션된 O1s 데이터를 나타낸다. 상기 Ru3d/C1s의 피팅은 루테튬 결합을 함유하는 산소의 존재를 나타내었고, O1s 에너지를 RuO₂ 종을 위한 533.3 eV로 배정하였다. 루테튬 옥사이드 종의 직접적 환원은 RuO₂에서 Ru(IV) 산화 상태 존재로부터 발생하였다. 최근 Garcia 등은, 탄소 지지체 상의 루테튬 분해의 X-선 흡수 근접-엣지 구조(X-ray absorption near-edge structure) 연구를 수행하였고, 분해 루트에서 산소 기능성에 대한 중대성을 입증하였다. 그들은 두 개의 환원 경로를 도출하였다: 촉매 제조에서 발생하는 (IV) 산화 상태를 이용하여, 첫째, 단계적 환원 경로 Ru(IV)>Ru(III)>Ru(I), 및 둘째, 직접 환원 Ru(IV)>Ru(0). 따라서, 가속화된 우수한 촉매적 성능을 위해, RuO₂ 존재를 갖는 본원 샘플에서 매우 명확하게 존재하는 Ru (IV) 산화 상태를 가지는 것을 발견하였다. 234 eV 및 234.7 eV에서의 계속되는 두 개의 피크 'B' 및 'C'는 순수한 SiO₂에서 기인되었다. 도 3c는 104.25 eV의 'A' 및 104.8 eV의 'B'로 명명된 두 개의 피크를 갖는 디컨볼루션된 Si2p 코어 레벨 스펙트럼이다. 'A' 피크 위치는 SiO_x에서 기인되었고, 상기 피크 'B'는 SiO₂ 특성 피크로 잘 알려져 있다. 추가 정보에서 전체 XPS 스캔은 100 eV 내지 108 eV의 영역에서 외부 부위(moieties)의 혼입이 없음을 나타낸다. 본원에서 실리카의 성공적인 형성을 확인하였고, 무정형 실리카 피크를 상징하는 XRD 데이터의 일치를 확인하였다.

[0102] 촉매의 표면적을 분석하기 위해, RuO₂@m-SiO₂ 메조다공성 나노-셸의 BET 측정이 수행되었다. 도 4는 표면적 499.3428 m²/g, 포어 부피 1.25 cm³/g, 및 포어 직경 20 nm 내지 60 nm를 나타낸다.

[0103] 상기 RuO₂@m-SiO₂의 구조는 SEM 및 TEM에 의해 추가로 조사되었다. 상기 도 5의 (a)의 SEM 이미지는 상기 RuO₂@m-SiO₂ 입자가 구형임을 나타낸다. 상기 깨진 입자는 상기 구형이 평균 직경 300 nm 및 평균 두께 30 nm를 가진 동공임을 명확히 나타낸다. 도 5의 (b)는 RuO₂ 나노 입자가 담지된 SiO₂의 단일 셸 TEM 이미지를 나타낸다. Si, Ru, 및 O 종의 존재를 확인하기 위해, 에너지 분산 분광법(energy dispersive spectroscopy, EDS)이 수행되었다. 상기 결과들을 도 5의 (c), (d), 및 (e)에 나타내었고, 적색, 녹색, 및 백색 영역은 각각 Si, Ru, 및 O의 원소를 나타낸다. 결과들은 상기 셸이 고르게 분산된 Si 및 O 종을 포함함을 나타내고 SiO₂ 셸의 형성을 확인하였다. 상기 TEM 이미지는 작은 크기의 RuO₂ 입자가 결정상이고 SiO₂ 셸에 무작위로 분산되어 있음을 나타내었다. RuO₂@m-SiO₂ 물질의 정밀한 Ru 함량은 유도 결합 플라즈마 발광 분석기(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES)를 사용함에 의해 0.27 wt%로 결정되었다.

[0104] 도 6은 RuO₂@m-SiO₂ 샘플의 TPR 프로파일을 나타낸다. TPR은 가장 효율적인 환원 상태를 확인하기 위한 불균일 계(heterogeneous) 촉매의 특성 분석 기술이다. 본 발명자들은 도 6에서, 93℃에서 낮은 강도의 첫 번째 피크는 더 적은 표면 루테튬 옥사이드 종의 루테튬으로의 환원에 기인될 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나, 221℃에서 높은 강도의 피크는 메조기공 SiO₂ 셸의 상부 및 하부의 큰 크기를 가진 루테튬 옥사이드 종의 존재에서 기인될 수 있었고, 더 큰 RuO₂ 입자가 암모니아 분자의 질소 및 수소로의 분해를 위한 상기 반응을 진행하는 것을 허용하는 동안 환원을 위해 더 높은 온도를 필요로 한다고 추정된다.

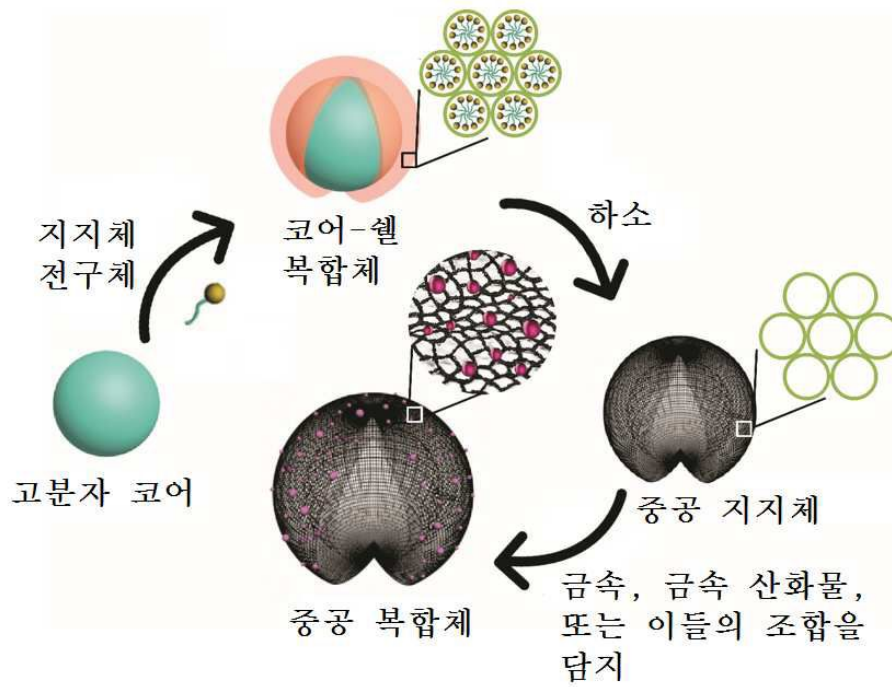
[0106] 촉매적 활성

[0107] 암모니아 분해 실험의 촉매적 테스트가 연속-흐름 고정층 마이크로 반응기(continuous-flow fixed-bed microreactor)에서 수행되었다. 그리고 상기 반응기 튜브는 6 mm의 내경(inner diameter)를 가진 퀴츠 튜브이었고, 두 개의 퀴츠 스푼 플러그(quartz wool plug) 사이에 놓여진 약 0.1 g의 파우더 촉매가 로딩되었다. 측정 전에, 상기 제조된 촉매 샘플은 H₂ 플로우에서 2 시간동안 in situ 환원되었고, 순수한 Ar 플로우에서 퍼지되었다. 상기 순수한 NH₃는 대기압에서 50 mL/min 유속에서 반응물로서 사용되었다. 상기 전환은 15 분 후에 정상 상태에서 측정되었다. 도 7은 상이한 GHSV에서 암모니아 분해를 위한 RuO₂@m-SiO₂ 촉매의 촉매적 활성 측정의 결과를 나타낸다. 상기 RuO₂@m-SiO₂ 촉매는 600℃에서 10,000 mL/gh의 GHSV에서 > 99.7%의 전환을 나타내는 것이 분명하였다. 5,000 mL/gh, 10,000 mL/gh, 및 20,000 mL/gh의 GHSV에서 상기 변이는 600℃의 온도에서 여전히 달성될 수 있는 완전한 전환에 영향을 주지 않았다; 그러나, 400℃ 내지 550℃의 더 낮은 온도에서, 5,000 mL/gh의 상기 전환은 10,000 mL/gh, 20,000 mL/gh에서 보다 더 높았다.

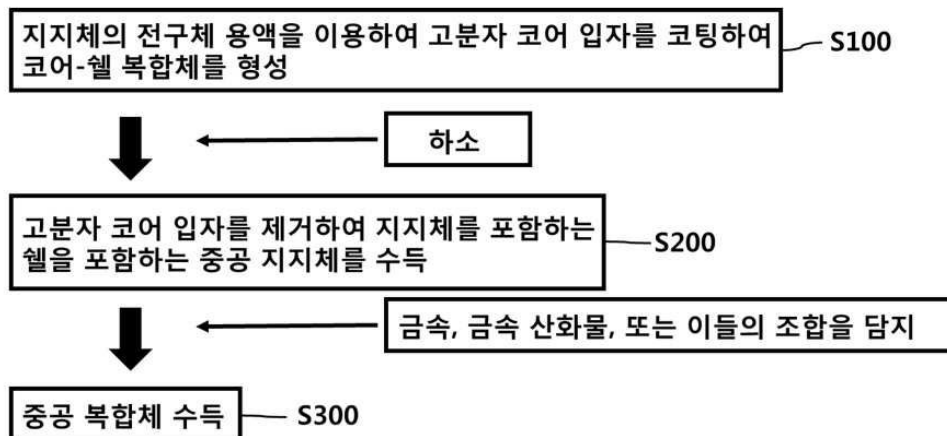
- [0108] 상이한 공간 속도(space velocity)에서 암모니아 분해를 위한 $\text{RuO}_2@m\text{-SiO}_2$ 의 반응 속도(r) 및 온도(Arrhenius 플롯) 사이의 관계가 도 8에 비교되었고, GHSV에 해당하는 계산된 분명한 활성화 에너지가 또한 나타나 있다. 5,000 mL/gh, 10,000 mL/gh, 및 20,000 mL/gh는 각각 약 23 kJ/mol, 47 kJ/mol, 및 67 kJ/mol의 활성화 에너지를 가졌다. GHSV가 증가함에 따라, 활성화 에너지 또한 증가하는 것이 분명하였다. 공간 속도 증가에 따라, 시간 당 촉매 표면이 더욱 많은 NH_3 를 수용해야만 하였고, 따라서 질소 및 수소로 암모니아를 분해하기 위해 더욱 큰 에너지를 필요로 함이 사실인 것을 증명하였다.
- [0109] 도 9는 $\text{RuO}_2@m\text{-SiO}_2$ 의 성능이 300 시간을 넘어서도 공간 속도 약 20,000 mL/gh에서 거의 일정한 전환율을 나타내며 현저한 안정성을 유지하고 있음을 나타낸다. 도 10의 (a)의 SEM 및 도 10의 (b) 내지 (e)의 TEM 데이터는 400 시간 후의 상기 샘플의 자세한 구조적 상태를 제공하였다. 상기 명확한 이미지는 $\text{RuO}_2@m\text{-SiO}_2$ 의 구조가 시간이 흐름에 따라 파괴되지 않았음을 나타내었다. SiO_2 셸보다 상기 셸에 루테튬이 담지되어 있는 형태가 더 우수하였다. 그러나, 다중 암모니아 분해 사이클은 루테튬 옥사이드 입자를 분해하였고, 이것의 크기를 더욱 작게 하였다.
- [0110] 상기 중공 복합체에서 메조 동공의 효과를 확인하기 위하여, 상기 메조 동공 여부의 차이를 비교한 실험 결과를 도 11에 나타내었다. 온도 상승 및 하강에 대한 암모니아의 수소로의 전환 반응의 두 번의 연이은 사이클이 비-메조 동공 샘플(비교예 도 11a) 및 메조 동공 샘플(실시예 도 11b)에서 각각 수행되었다. 도 11에서 검정선은 온도 상승 사이클이고, 빨간선은 온도 하강 사이클을 나타낸다. 상기 비교예에서 비-메조 동공 샘플은 자연적 온도 하강에서 상기 반응의 전환율이 현저히 감소된 것으로 보아, 현저한 이력 현상(hysteresis) 손실을 견디는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 고체 SiO_2 셸이 충분한 표면적, 즉 두 번째 사이클 동안 NH_3 분자에서 활성화 부위를 제공할 수 없었기 때문이었다. 반면, 본원 실시예에 따른 메조 동공 SiO_2 는 온도 상승 및 하강 사이클 모두에서 상기 암모니아로부터 수소로의 반응에서 높은 전환을 나타내었다.
- [0112] 진술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0113] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

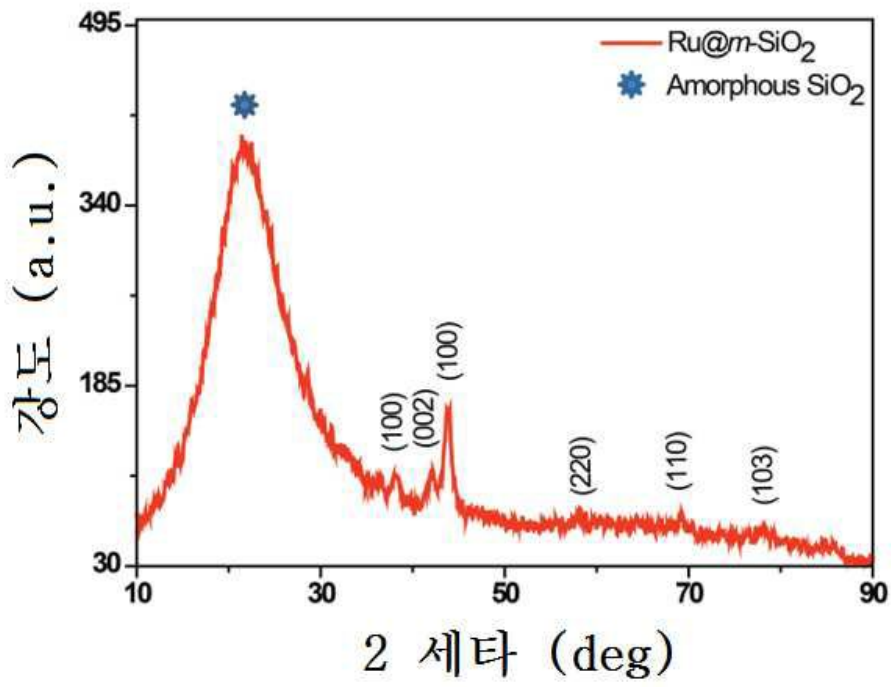
도면1a



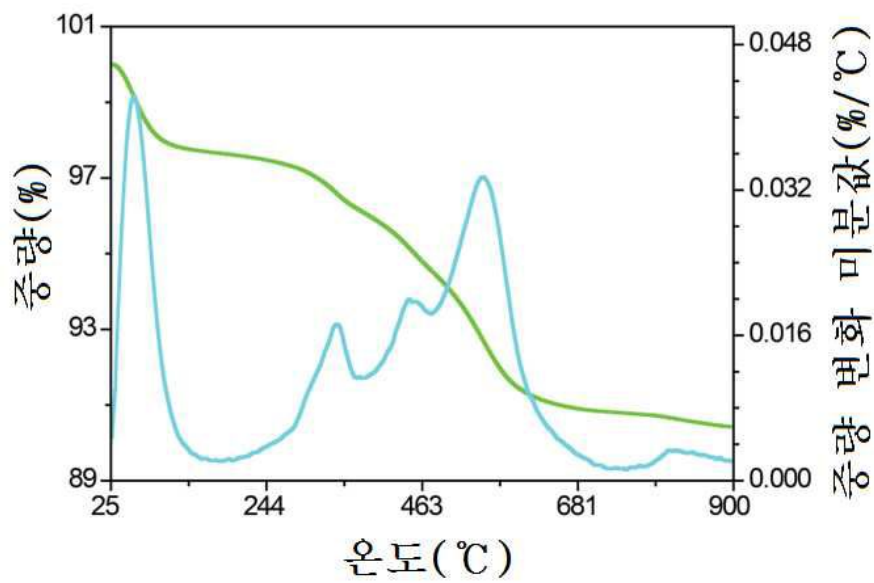
도면1b



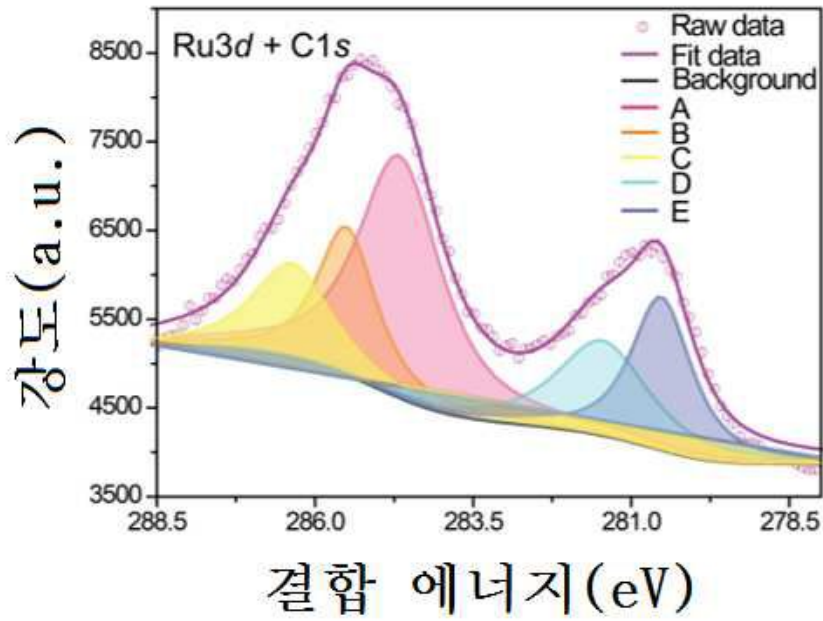
도면2a



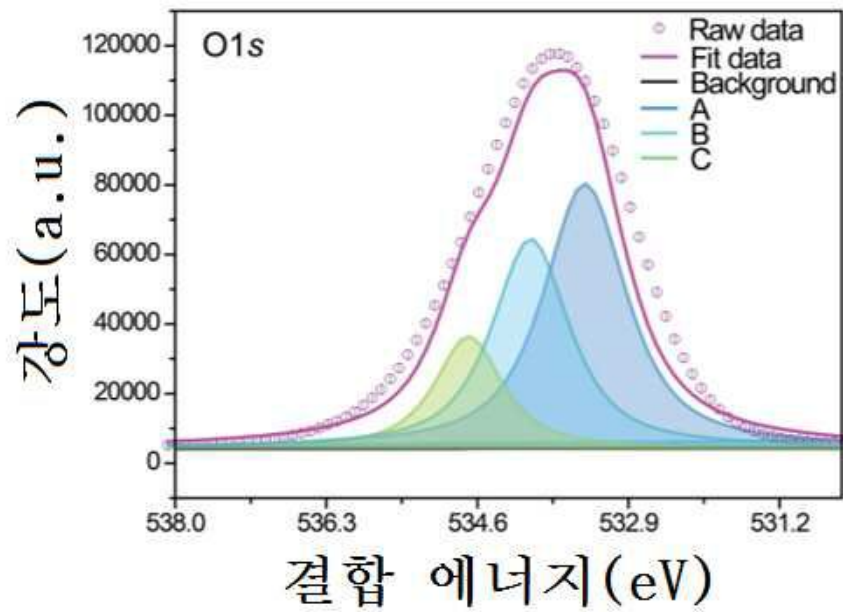
도면2b



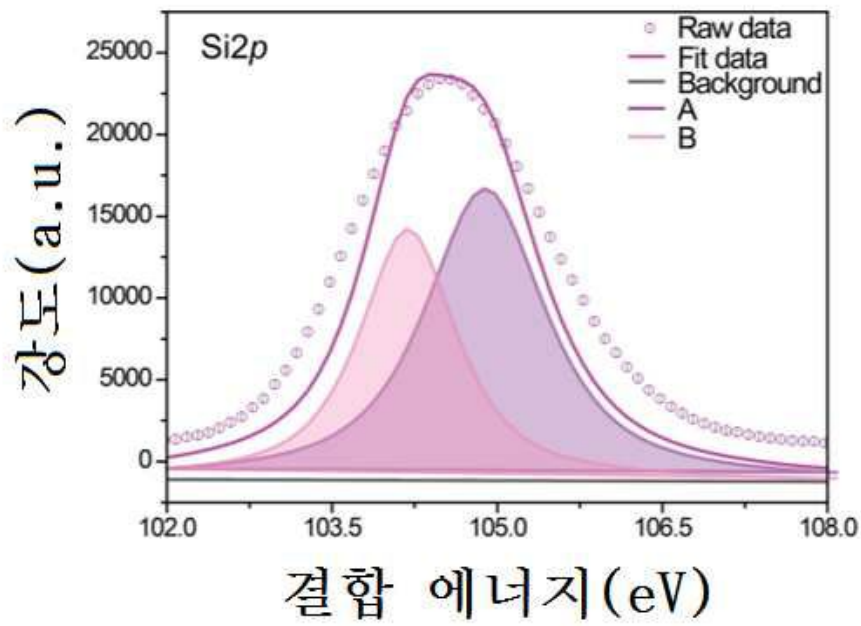
도면3a



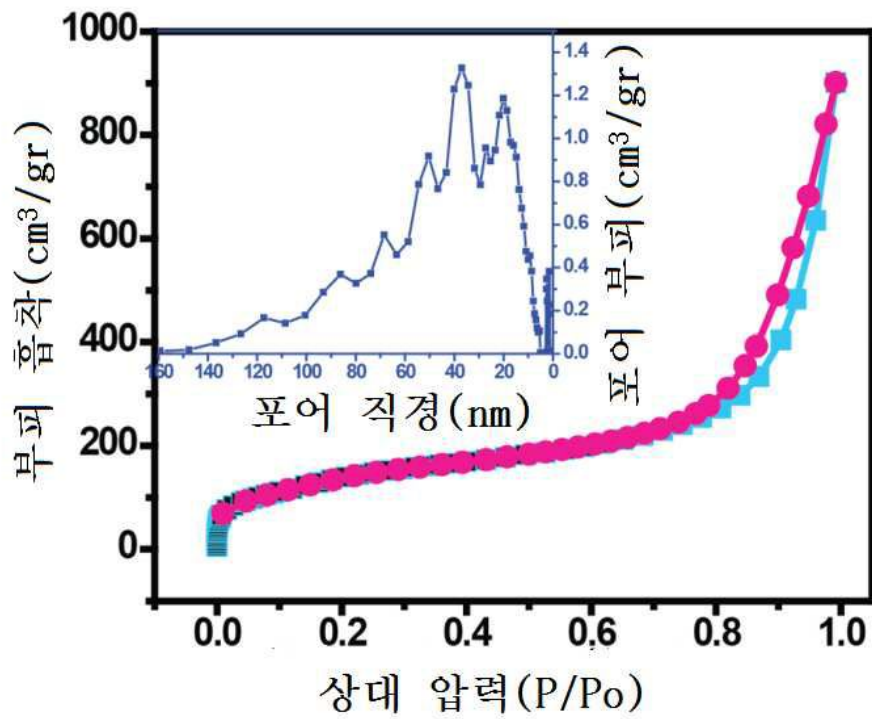
도면3b



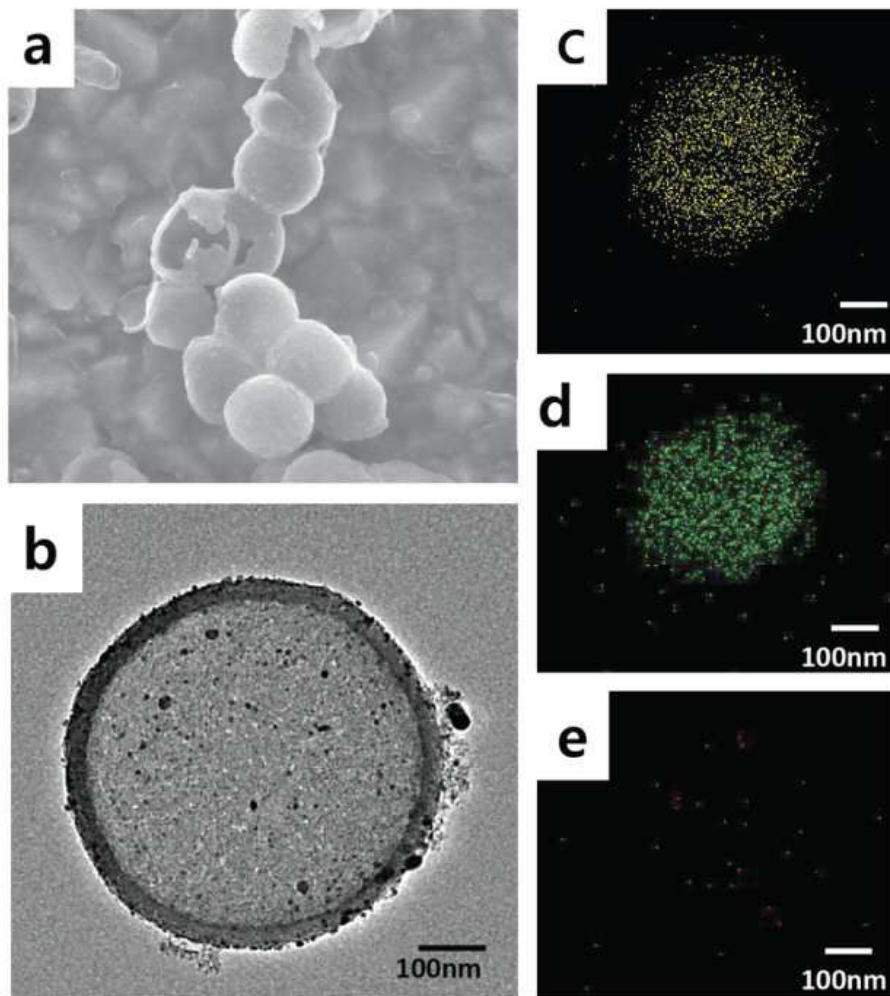
도면3c



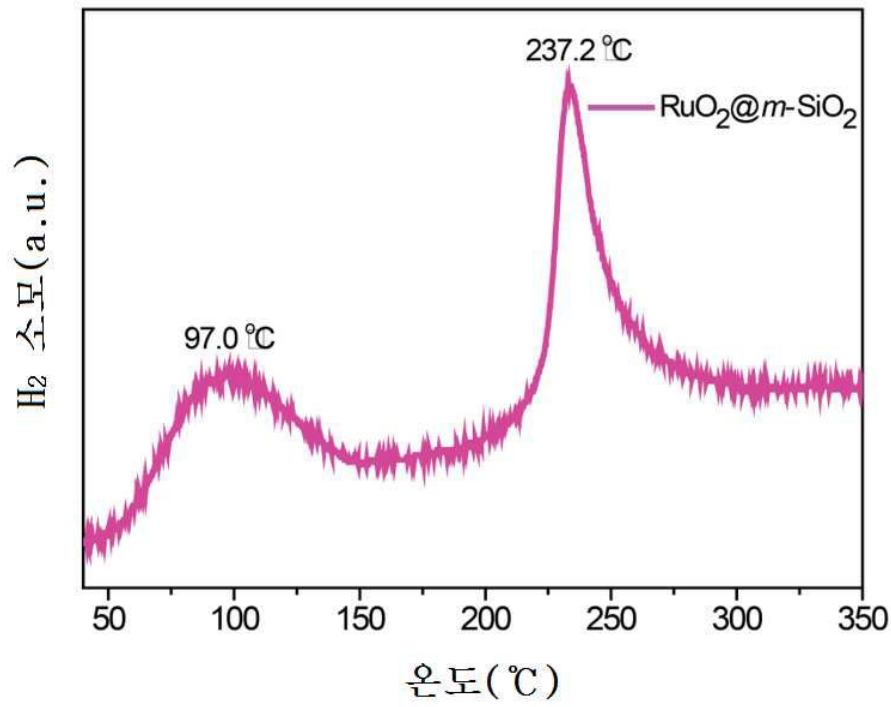
도면4



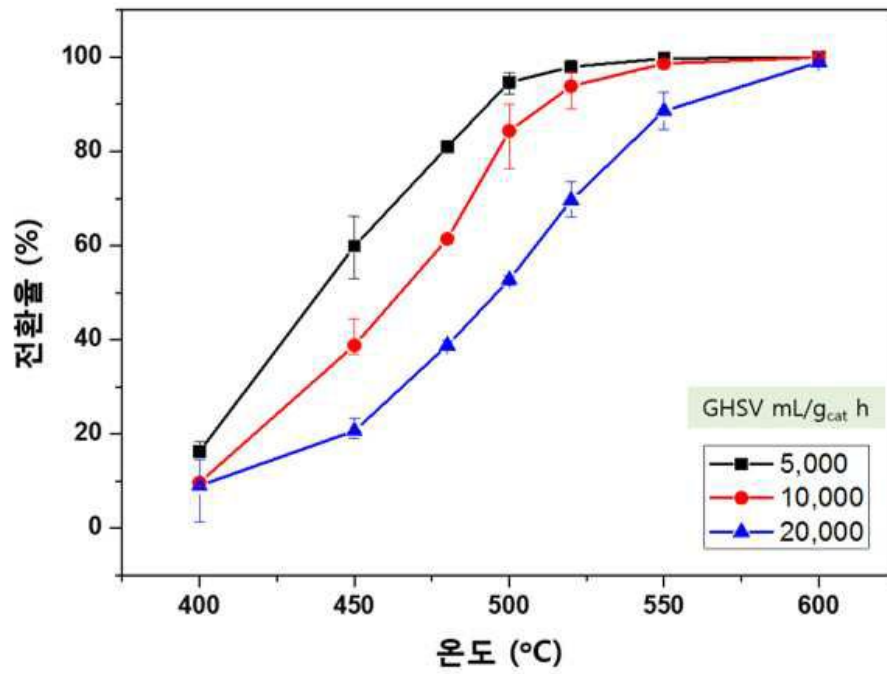
도면5



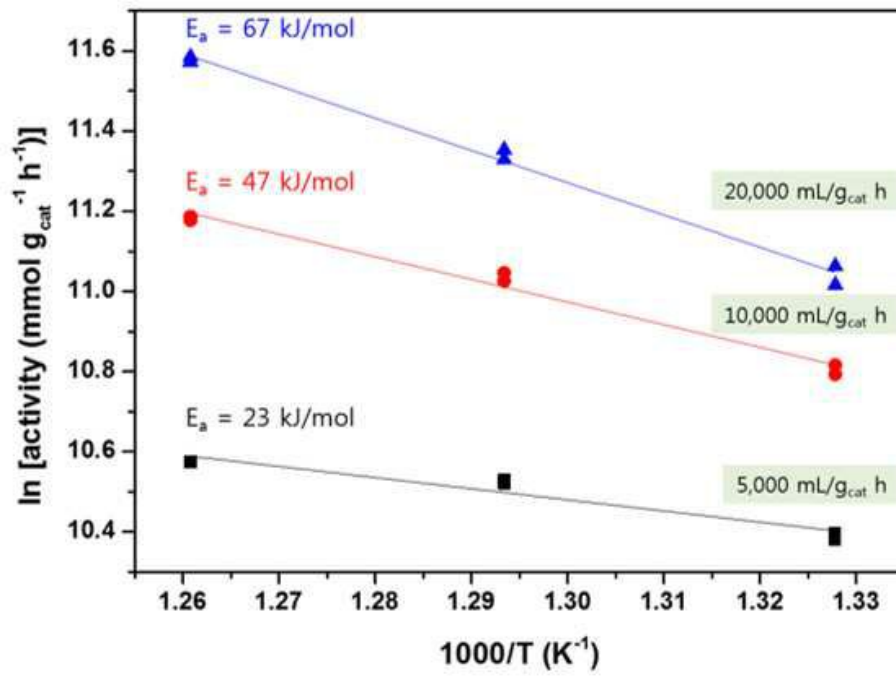
도면6



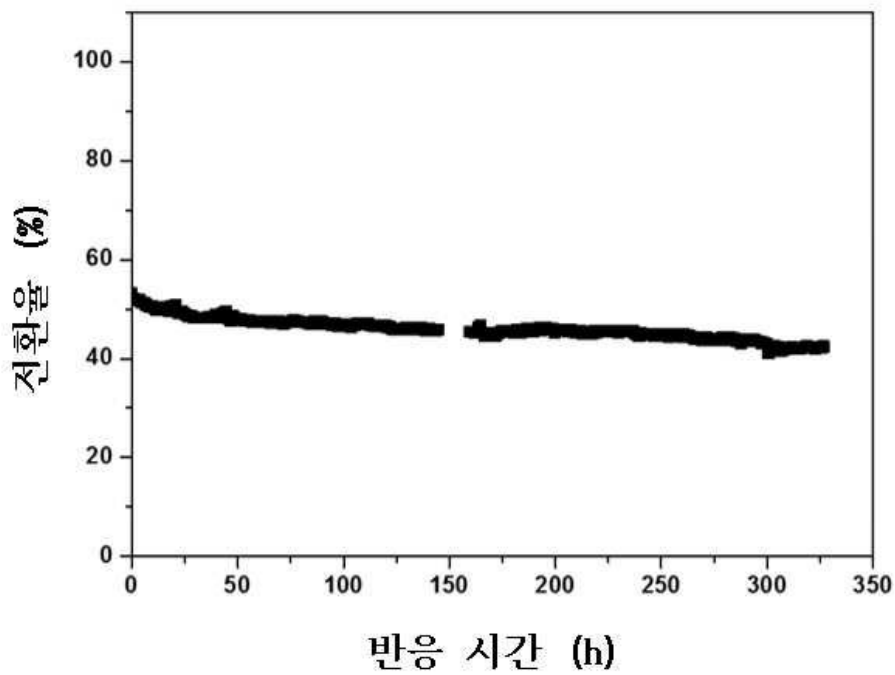
도면7



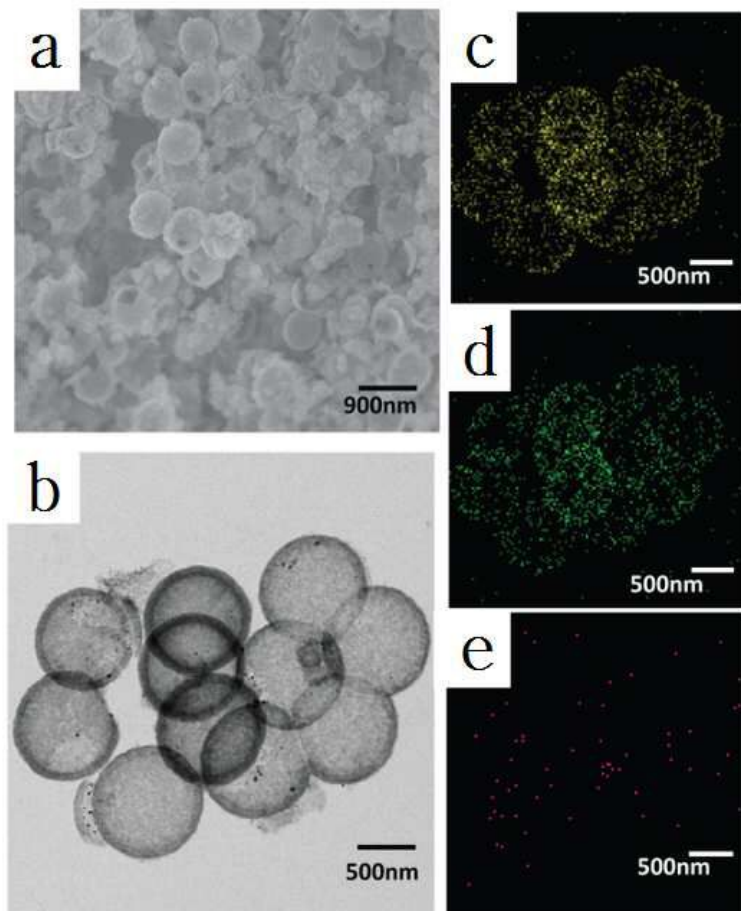
도면8



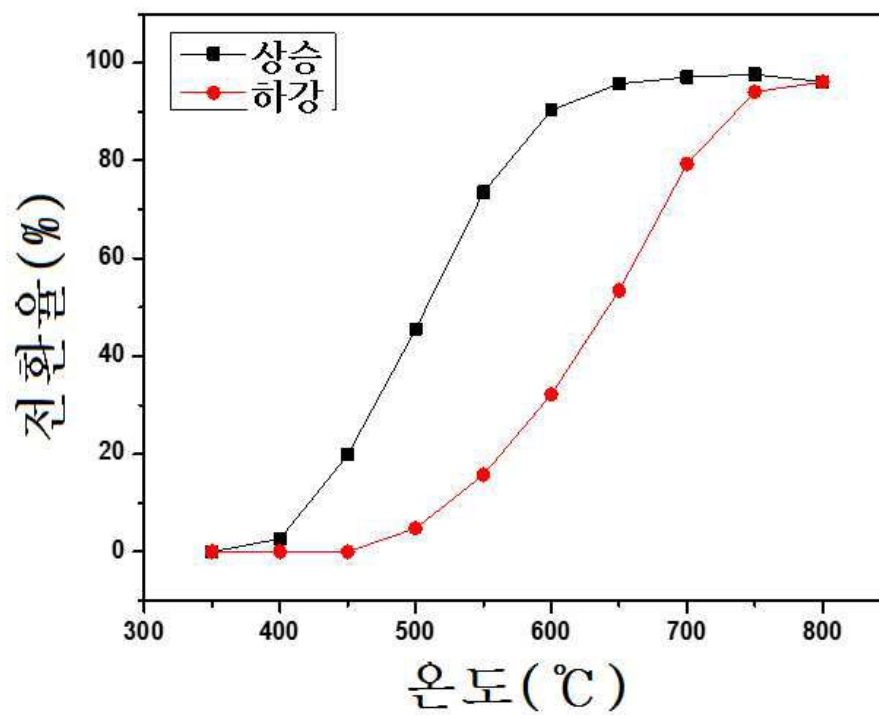
도면9



도면10



도면11a



도면11b

