

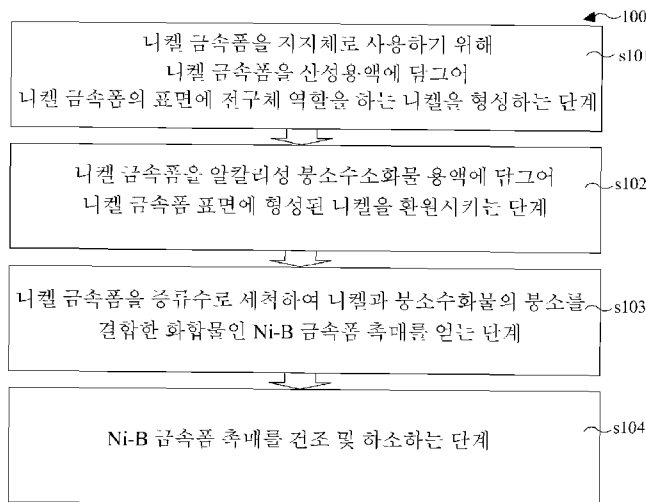


- (51) 국제특허분류:
B01J 23/755 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005267
- (22) 국제출원일: 2012년 7월 3일 (03.07.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0075707 2011년 7월 29일 (29.07.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 휴그린파워(주) (HUGREEN POWER INC.) [KR/KR]; 406-818 인천 연수구 연수동 먼우금로 217 번지 대우 푸르지오 오피스텔 402-504, Incheon (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 강신왕 (KANG, Shin Wang) [KR/KR]; 406-818 인천 연수구 연수동 먼우금로 217 번지 대우 푸르지오 오피스텔 402-504, Incheon (KR). 김태규 (KIM, Tae Gyu) [KR/KR]; 502-778 광주 서구 풍암동 한국 APT 101-803, Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 이준성 (LEE, Joonsung); 135-840 서울 강남구 대치동 894-3 대치빌딩 4 층, 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, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METAL-FOAM CATALYST FOR HYDROGEN GENERATION FROM CHEMICAL HYDRIDE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 및 그 제조방법



S101 ... Step for forming nickel acting as catalyst on surface of nickel metal-foam by immersing nickel metal-foam in acid solution to use same as nickel metal-foam support

S102 ... Step for reducing nickel formed on surface of nickel metal-foam by immersing nickel metal-foam in alkaline boron hydride solution

S103 ... Step for obtaining Ni-B metal-foam catalyst by cleansing nickel metal-foam with distilled water, Ni-B metal-foam catalyst being compound in which nickel and boron from boron hydride are combined

S104 ... Step for dehydrating and calcinating Ni-B metal-foam catalyst

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a metal-foam catalyst for hydrogen generation from chemical hydride, and more specifically, to a metal-foam catalyst for hydrogen generation from chemical hydrides, and to a method for manufacturing same. in which the manufacturing process for a metal-foam catalyst is simplified by using nickel (Ni), a constituent of a nickel metal-foam, as a catalytic precursor without using a separate catalytic precursor, which is a substance used prior to a production of a particular substance. The method according to the present invention comprises the steps of: forming nickel, which acts as a precursor, on the surface of the nickel metal-foam, by immersing the nickel metal-foam in an acid solution to use the nickel metal-foam as a support; reducing the nickel formed on the surface of the nickel metal-foam by immersing the nickel metal-foam in an alkaline boron hydride solution; obtaining a nickel-boron (Ni-B) metal-foam catalyst by cleansing the nickel metal-foam with distilled water, the Ni-B metal-foam catalyst being a compound in which nickel and boron from the boron hydride are combined; and dehydrating and calcinating the Ni-B metal-foam catalyst. Additionally, the present invention is characterized in that the metal-foam having a pore structure formed by one or more of shapes among a plurality of holes, open-faced elliptical shapes, crescent moon shapes, tree branch shapes, dumbbell shapes, cross shapes, and arch shapes, and thus the contact area with the catalyst is wide, and the catalyst is uniformly formed. Furthermore, the metal-foam catalyst is interconnected by

one or more of the shapes as mentioned above. Accordingly, the present invention makes it possible to simplify the manufacturing process by not using a separate catalytic precursor, and to facilitate mass production, thereby lowering the manufacturing unit cost. Additionally, a large-pore structure of the metal-foam support allows the catalyst to be supported uniformly and stably, thus having the advantage of facilitating the movement of reactants to the surface of the catalyst and minimizing the loss of the catalyst during hydrolysis.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 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), 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))

본 발명은 화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 금속폼 촉매를 제조하는데 있어서 특정물질을 만들어내기 이전에 선행하는 물질인 촉매 전구체를 별도로 사용하지 않고 니켈 금속폼의 니켈(Ni) 성분을 촉매 전구체로 사용함으로써, 금속폼 촉매 제조과정을 단순화한 화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 니켈 금속폼을 지지체로 사용하기 위해 니켈 금속폼을 산성 용액에 담가 니켈 금속폼의 표면에 전구체 역할을 하는 니켈을 형성하는 단계, 니켈 금속폼을 알칼리성 붕소수소화물 용액에 담가 니켈 금속폼의 표면에 형성된 니켈을 환원시키는 단계, 니켈 금속폼을 증류수로 세척하여 니켈과 상기 붕소수소화물의 붕소를 결합한 화합물인 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매를 얻는 단계와 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매를 건조 및 하소하는 단계를 포함한다. 또한, 본 발명은 금속폼의 구조가 다수개의 홀들, 개구된 타원 형상, 초승달 형상, 나뭇가지 형상, 아령 형상, 십자형상 또는 아치 형상 중 어느 하나 이상으로 이루어진 세공 구조로 이루어져 촉매와의 접합 면적이 넓고, 촉매가 균일하게 형성되는 것을 특징으로 한다. 나아가, 본 발명은 금속폼 촉매가 위에서 설명한 형상들 중 어느 하나 이상으로 이음 연결되는 것을 특징으로 한다. 따라서 본 발명은 촉매 전구체를 별도로 사용하지 않아 제조 과정이 단순하고 대량 생산이 용이하기 때문에 제조 가격 단가를 낮출 수 있다. 또한, 금속폼 지지체가 넓은 세공구조를 가지기 때문에 촉매를 균일하고 견고하게 담지할 수 있어 반응물이 촉매 표면까지 원활히 이동하고, 가수분해 반응이 진행되는 동안 촉매의 유실이 최소화되는 장점을 가진다.

명세서

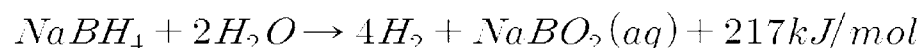
발명의 명칭: 화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 특정물질을 만들어내기 이전에 선행하는 물질인 촉매 전구체를 별도로 사용하지 않고 니켈 금속폼의 니켈(Ni) 성분을 촉매 전구체로 사용함으로써, 금속폼 촉매의 제조과정을 단순화한 화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 휴대용 기기의 동력원인 고분자 전해질 연료전지(PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, Proton Exchange Membrane Fuel Cell)가 기존의 2차 전지 대체 가능성이 가장 큰 물질로 주목받고 있다. 고분자 전해질 연료전지는 다른 연료전지에 비해 출력 특성이 좋고 작동 온도가 낮으며 빠른 시동 및 응답 특성이 있다.
- [3] 일반적으로 연료전지 동력원의 구성요소는 연료 공급 장치, 연료 전지 스택 및 전자 제어장치의 3가지로 이루어져 있는데 휴대용 연료전지 동력원의 개발에 있어 가장 주요한 걸림돌은 연료전지의 연료인 수소를 안전하게 저장하고 취급하는 방법에 있다.
- [4] 수소를 저장하는 방법으로는 고압 수소 저장 방법, 액화 수소 저장 방법, 금속 수소화물 및 연료 개질 방법이 있지만 이러한 방법들은 저장 밀도, 안정성, 재충전의 문제로 인해 휴대용 연료전지에 적용하기 어렵다.
- [5] 기존의 수소 저장 방법의 대안 방안으로 알칼리 붕소수소화물을 가수분해하여 수소를 발생시키는 방법이 있다.
- [6] 화학식 1



- [7] 화학식 1은 알칼리 붕소수소화물의 한 종류인 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)을 가수분해한 식이다. 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)은 타 물질에 비해 상대적으로 높은 수소 함량을 가지는 안정한 물질이며, 불연성의 알칼리 용액으로 친환경적이고 재생 가능한 연료이므로 이 방식을 통해 생성된 수소는 순도가 높고 반응 제어가 용이하다. 그러나 수소화붕소나트륨($NaBH_4$) 수용액은 촉매가 없는 상태에서 스스로 가수분해되는 것을 억제하기 위해 강알칼리성(pH 13 이상) 용액으로 제조되기 때문에 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)은 촉매 반응을 통해서만 수소를 발생시킬 수 있다. 수소화붕소나트륨($NaBH_4$) 수용액에서 수소를 발생시키려 할 경우에는, 백금(Pt)이나 루테튬(Ru)과 같은 귀금속 촉매를 주로 사용한다. 그러나 귀금속 촉매는 경제성이 떨어지므로 귀금속 촉매를 대체하기

위해 코발트(Co)나 니켈(Ni)과 같은 분말형태의 촉매를 사용하지만, 분말형태의 촉매를 연속 반응 시스템에 적용할 경우 촉매가 유실되거나 촉매의 점성이 커서 스스로 뭉쳐버리는 문제점이 발생한다.

- [8] 이를 보완하기 위해 무전해 도금법, 화학적 환원법 등을 사용하여 금속폼과 같은 구조물에 촉매를 코팅하는 방식을 사용하지만, 제조과정이 복잡해짐에 따라 대량생산에 부적합하거나 공정 단가가 상승하는 문제가 있다.
- [9] 한국등록특허 제10-0785043호는 ‘알칼리 붕소수소화물 용액을 이용한 수소 방출 반응용 코발트-붕소 촉매/담지체 및 그 제조방법’에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 코발트(Co)와 붕소(B)가 결합한 산화물 또는 코발트(Co)와 붕소(B)가 결합한 화합물(Co와 B가 결합한 산화물을 제외한다) 중 어느 하나 또는 둘인 코발트-붕소 촉매가 담지체 내에 담지된 것을 특징으로 하는 알칼리 붕소수소화물 용액을 이용한 수소 방출 반응용 코발트-붕소 촉매/담지체에 관한 기술이다. 이와 같은 일반적인 촉매 제조방법은 전구체를 이용하여 담지체 내에 코발트 용액을 담지시키고, 환원제로 알칼리 붕소용액을 이용하여 코발트 용액의 코발트 이온을 환원하여, 상기 담지체에 담지된 코발트와 붕소가 결합한 산화물 또는 코발트와 붕소가 결합한 화합물 중 어느 하나 또는 둘인 코발트-붕소(Co-B) 촉매를 얻는 단계 및 상기 담지체에 담지된 코발트-붕소(Co-B) 촉매를 건조 및 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알칼리 붕소수소화물 용액을 이용한 수소 방출 반응용 Co-B 촉매/담지체의 제조 방법이다.
- [10] 위와 같이 일반적인 촉매/ 담지체 제조는 염화코발트(CoCl_2)수용액과 같은 전구체 수용액을 추가로 제조해야하고 전구체 수용액은 그 농도에 따라 코발트-붕소 촉매의 수소 발생량이 달라진다.
- [11] 한국공개특허 제2011-0004172호는 ‘금속산화물 안정화제를 포함한 다공성 지르코니아 담체에 담지된 니켈 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 에탄올의 자열개질반응에 의한 수소 제조방법’에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 에탄올 자열개질반응(Autothermal Reforming)에 의한 수소제조에 사용되며, 계면활성제를 주형으로 한다. 지르코늄 전구체 1 몰에 대하여 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 스칸듐(Sc) 및 란타늄(La)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상 금속의 금속산화물 전구체가 0.01 내지 0.5 몰의 범위를 갖도록 첨가된다. 또한, 졸-겔법에 의해 수화 및 축합한 후 수열중합법에 의해 제조되어 0.1nm에서 500nm 범위의 기공크기를 갖는 금속산화물 안정화 다공성 지르코니아 담체 100중량부에 대해 1 내지 50중량부 범위의 니켈이 담지된 것을 특징으로 하는 ‘금속산화물 안정화제를 포함한 다공성 지르코니아 담체에 담지된 니켈촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 에탄올의 자열개질반응에 의한 수소 제조방법’에 관한 것이다.
- [12] 니켈 촉매를 제조하기 위해서는 필수적으로 전구체가 필요하므로 금속산화물 전구체를 분산하는 과정, 전구체 혼합용액 제조과정, 전구체를 균일하게 배열 및

젤화시키는 단계, 전구체를 용해한 용액을 니켈에 담지하는 단계가 요구된다. 또한, 전구체는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 스칸듐(Sc) 및 란타넘(La)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상 금속의 금속산화물 전구체가 일정 범위와 중량비를 갖도록 첨가 및 제조되므로 이에 따른 번거로움의 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 고가의 귀금속 촉매 및 점성이 커서 스스로 뭉쳐버리는 분말 형태의 촉매를 대체하기 위해 비귀금속 촉매로 니켈-붕소(Ni-B)를 사용하고 촉매의 지지체로 니켈(Ni) 금속폼을 사용한다. 또한, 촉매인 니켈-붕소(Ni-B)를 지지체에 코팅하는 공정을 단순화하고, 전구체를 따로 사용하지 않기 위해, 니켈(Ni) 금속폼을 산화시켜 얻은 니켈성분을 촉매의 전구체로 사용하여 금속폼 촉매 제조과정을 단순화한 화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [14] 목적을 효과적으로 달성하기 위하여, 본 발명에 의한 화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 제조방법은, 니켈(Ni) 금속폼 표면에 니켈전구체를 형성하는 단계, 알칼리 붕소수소화물 용액을 사용하여 니켈(Ni) 금속폼 표면에 형성된 니켈(Ni)을 환원시키는 단계, 지지체인 니켈(Ni) 금속폼에 담지된 니켈(Ni)과 붕소(B)를 결합한 화합물인 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매를 얻는 단계와 지지체인 니켈(Ni) 금속폼에 담지된 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매를 건조 및 하소하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 의하면 니켈 금속폼의 표면에 전구체 역할을 하는 니켈을 형성함으로써 촉매 전구체를 별도로 사용하지 않아 전구체를 추가로 제조할 필요 없이 촉매가 제조되므로 과정이 단순하다. 또한, 니켈 금속폼을 알칼리성 붕소수소화물 용액에 담가 니켈 금속폼 표면에 니켈을 환원시키고 증류수로 세척하여 니켈-붕소 금속폼 촉매를 얻으므로 단순한 제조 과정에 따른 금속폼 촉매의 효율적인 대량 생산이 가능하고 제조 단가를 낮출 수 있다. 또한, 금속폼 촉매의 지지체는 넓은 세공구조를 가지기 때문에 촉매를 균일하고 견고하게 담지할 수 있어 반응물이 촉매 표면까지 원활히 이동하고, 가수분해 반응이 진행되는 동안 촉매의 유실이 최소화되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 본 발명에 따른 화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 제조방법을 설명하는 순서도이다.
- [17] 도 2는 본 발명에 따른 (a) 니켈 금속폼과 (b) 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매의 사진이다.

- [18] 도 3은 본 발명에 따른 금속폼 촉매의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 나타낸 것이다.
- [19] 도 4는 본 발명에 따른 금속폼 촉매의 수소 발생 정도를 측정하기 위한 실험 장치의 구성도이다.
- [20] 도 5는 본 발명에 따른 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매와 니켈-붕소(Ni-B) 분말 촉매의 수소발생량을 누적하여 비교한 그래프이다.
- [21] 도 6은 본 발명에 따른 금속폼의 표면에 형성된 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 원소분석 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [22] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 기술되는 바람직한 실시 예를 통하여 본 발명을 당업자가 용이하게 재현할 수 있도록 상세히 기술하기로 한다.
- [23] 도 1은 본 발명에 따른 화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 제조방법을 설명하는 순서도이다.
- [24] 도시된 바와 같이 화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 제조방법은 다음과 같은, 니켈 금속폼을 지지체로 사용하기 위해 니켈 금속폼을 산성 용액에 담가 니켈 금속폼의 표면에 전구체 역할을 하는 니켈을 형성하는 단계(s101), 니켈 금속폼을 알칼리성 붕소수소화물 용액에 담가 니켈 금속폼의 표면에 형성된 니켈을 환원시키는 단계(s102), 니켈 금속폼을 증류수로 세척하여 니켈과 붕소수소화물의 붕소를 결합한 화합물인 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매를 얻는 단계(s103)와 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매를 건조 및 하소하는 단계(s104)로 이루어진다.
- [25] 이때, 니켈 금속폼을 지지체로 사용하기 위해 니켈 금속폼을 산성 용액에 담가 니켈 금속폼의 표면에 전구체 역할을 하는 니켈을 형성하는 단계(s101)에서 산성용액은 질산(HNO_3), 염산(HCl), 황산(H_2SO_4), 또는 산성용액의 혼합용액을 사용하고 바람직하게는 30wt%의 염산과 70wt%의 질산이 1:1 질량비로 혼합된 산성용액을 사용한다. 또한, 산성용액 20ml에 니켈 금속폼 2g을 6~8분 동안 담가 지지체인 니켈 금속폼의 표면에 전구체인 니켈을 형성하는 것이 바람직하고 산성용액은 pH가 0.1~4인 것을 사용하며 pH가 1~2인 것이 바람직하다. 산성용액의 pH가 2 초과, 4 미만일 경우, 니켈 금속폼 표면에 충분한 전구체가 형성되지 않으며, 산성용액의 pH가 0.1 초과, 1 미만일 경우, 니켈 금속폼이 손상될 수 있기 때문이다. 이 과정을 통해 니켈 금속폼의 표면 거칠기를 증가시켜, 촉매가 지지체인 니켈 금속폼에 접합 되는 면적을 증가시켜 촉매가 니켈 금속폼에 접합 될 확률을 증가시킨다.
- [26] 본 발명의 니켈 금속폼을 알칼리성 붕소수소화물 용액에 담가 니켈 금속폼의 표면에 형성된 니켈을 환원시키는 단계(s102)는 환원과정에서 차아인산나트륨(NaH_2PO_2) 용액을 사용할 때 니켈 금속폼 표면에 니켈-인(Ni-P)이 형성되고, 수산화붕소나트륨(NaBH_4) 용액을 사용할 때 니켈

금속품 표면에 니켈-붕소(Ni-B)가 형성되며, 차아인산나트륨(NaH_2PO_2)과 수산화붕소나트륨(NaBH_4)의 혼합 용액을 사용할 때 니켈 금속품 표면에 니켈-인-붕소(Ni-P-B)가 형성된다. 환원제로는 수산화붕소나트륨(NaBH_4) 3~25wt%, 수산화나트륨(NaOH) 1~5wt%를 물과 혼합하여 제조하고, 더욱 바람직하게는 수산화붕소나트륨(NaBH_4)을 5~20wt%의 농도로 20ml 사용한다. 환원제의 농도가 5wt%미만인 경우, 환원반응속도가 낮아져 제조시간이 길어지고, 환원제의 농도가 20wt%이상인 경우, 환원반응이 진행되면서 생성되는 부산물로 촉매의 표면이 도포 될 수 있기 때문이다. 또한, 환원용액은 니켈 금속품과 10~30°C의 온도로 제어가능한 용기 내에서 환원반응을 한다. 바람직하게는 20~25°C로 제어할 수 있는 용기 내에서 환원반응하는 것이 좋고 환원반응이 완전히 종결되어 니켈 금속품 표면에서 거품이 발생하지 않을 때까지 실시한다.

- [27] 니켈 금속품을 증류수로 세척하여 니켈과 붕소수소화물의 붕소를 결합한 화합물인 니켈-붕소(Ni-B) 금속품 촉매를 얻는 단계(s103)는 증류수로 니켈 금속품 표면의 화학반응으로 생성된 거품을 세척하고 니켈 금속품의 니켈과 붕소수소화물의 붕소를 결합한 니켈-붕소(Ni-B) 금속품 촉매를 얻는다.
- [28] 니켈-붕소(Ni-B) 금속품 촉매를 건조 및 하소하는 단계(s104)는 니켈-붕소(Ni-B) 촉매를 질소(N), 아르곤(Ar), 헬륨(He) 또는 수소(H) 중 어느 하나 이상의 기체 내에서 건조 및 하소하고, 니켈-붕소(Ni-B) 촉매를 60~130°C에서 건조하며 바람직하게는 70~120°C에서 10 시간 동안 건조한다. 건조 온도가 70°C 미만일 경우, 충분한 건조가 이루어지지 않고, 120°C를 초과할 경우, 촉매 내 수분이 급격히 증발되면서 지지체에 형성된 촉매가 손실될 수 있기 때문이다. 니켈-붕소(Ni-B) 촉매의 하소는 200~300°C에서 2시간 동안 실시하는 것이 바람직하며 이는 하소 온도가 200°C 미만일 경우 하소가 충분히 이루어지지 않으며, 300°C를 초과할 경우, 지지체에 담지된 촉매가 손상될 수 있기 때문이다.
- [29] 또한, 전체 촉매 중량 대비 니켈(Ni) 촉매의 중량은 1~3wt%로 하는 것이 바람직하다. 니켈(Ni) 촉매의 무게 비율이 1wt% 미만일 경우, 촉매 발현 효과가 충분하지 못하며, 3wt% 초과일 경우, 촉매와 니켈 금속품 표면의 결합력이 떨어져 촉매의 내구성이 저하되기 때문이다.
- [30] 본 발명에 따른 금속품 촉매는 다수개의 홀들, 개구된 타원 형상, 초승달 형상, 나뭇가지 형상, 아령 형상, 십자 형상 또는 아치 형상 중 어느 하나 이상으로 이루어진 세공 구조인 것을 특징으로 한다. 나아가, 본 발명에 따른 금속품 촉매는 위에서 설명한 형상들 중 어느 하나 이상으로 이루어져 이음 연결되는 것을 특징으로 한다. 또한, 금속품 촉매는 금속품의 표면에 니켈, 붕소 또는 니켈-붕소 중 어느 하나가 결합되어 금속품 촉매가 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [31] 도 2는 본 발명에 따른 (a) 니켈 금속품과 (b) 니켈-붕소(Ni-B) 금속품 촉매의

사진이다. 도 2에 도시된 바와 같이, (a) 니켈 금속폼은 촉매가 형성되기 전의 모습으로 가로 2cm, 세로 2cm 사이즈이며, 니켈 금속폼의 크기나 모양은 실험자 또는 실험상황에 따라 용이하게 달라질 수 있다. 니켈 금속폼은 다수개의 홀들, 개구된 타원 형상, 초승달 형상, 나뭇가지 형상, 아령 형상, 십자형상 또는 아치 형상 중 어느 하나 이상으로 이루어진 세공 구조로 이루어져 있어 촉매를 균일하고 견고하게 담지할 수 있다. (b) 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매는 (a) 니켈 금속폼을 산성용액에 담가 니켈 금속폼의 표면에 전구체 역할을 하는 니켈을 형성하고 다시 니켈 금속폼을 알칼리성 붕소수화물 용액에 담가 니켈 금속폼 표면에 형성된 니켈을 환원시킨 후 니켈 금속폼에 담지된 니켈과 붕소수화물의 붕소를 결합한 화합물인 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매를 형성한 모습의 사진이다. 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼의 표면에 고르게 촉매가 형성된 것을 통해, 니켈 금속폼의 넓은 세공구조로 인해 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼에 촉매가 균일하고 견고하게 담지되었음을 알 수 있다.

- [32] 도 3은 본 발명에 따른 금속폼 촉매의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 나타낸 것이다. 도 3을 통해 금속폼 촉매의 표면 형상을 보면, 본 발명에 따른 금속폼 촉매의 경우, 지지체인 니켈 금속폼이 다수개의 홀들, 개구된 타원 형상, 초승달 형상, 나뭇가지 형상, 아령 형상, 십자형상 또는 아치 형상 중 어느 하나 이상으로 이루어진 세공 구조를 가지기 때문에 촉매를 균일하고 견고하게 담지할 수 있다. 따라서, 니켈 금속폼 표면에 니켈-붕소(Ni-B) 촉매가 균일하게 형성되고 반응물이 원활하게 촉매 표면까지 이동할 수 있으며 가수분해 반응이 진행되는 동안, 촉매의 유실이 최소화된다.
- [33] 도 4는 본 발명에 따른 금속폼 촉매의 수소 발생 정도를 측정하기 위한 실험 장치의 구성도이다. 본 발명에 따른 금속폼 촉매(402)를 메스실린더(406)의 내부에 넣고 실린지 펌프(Syringe pump)(401) 내부의 수소화붕소나트륨(NaBH_4) 용액을 메스실린더(406)에 공급한다. 메스실린더(406) 내에서 금속폼 촉매(402)와 수소화붕소나트륨(NaBH_4) 용액이 만나 수소를 발생시키고, 발생된 수소는 수소 공급관(403)을 통해 수소 보관부(Separator)(404)에 저장된다. 금속폼 촉매(402)와 수소화붕소나트륨(NaBH_4) 용액이 만나 발생한, 수소의 방출량을 측정하기 위해 수소 보관부(Separator)(404)에 저장된 수소를 유량계(Flow meter)(405)로 보내어 측정한다. 또한, 메스실린더(406) 내부에 열전대(407)를 설치하여 수소발생 반응이 진행되는 동안 메스실린더(406) 내부의 온도를 측정 및 기록하고 메스실린더(406) 외부의 비커에 담긴 용액(408)을 통해 수소화붕소나트륨(NaBH_4) 용액의 온도를 일정하게 유지한다.
- [34] 도 5는 본 발명에 따른 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매와 니켈-붕소(Ni-B) 분말 촉매의 수소발생량을 누적하여 비교한 그래프이다. 도 4에서 보인 실험 장치를 통해 수소 발생량을 비교 실험한 결과, 본 발명에 따른 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매의 수소 발생량(501)은 실험 시작 후, 약 30분 경부터 니켈-붕소(Ni-B) 분말 촉매의 수소 발생량(502)보다 수소 발생량이 많아지기 시작하여 점점 그 차가

커지고 실험 시작 후, 약 60분이 지나자 니켈-붕소(Ni-B) 분말 촉매의 수소 발생량(502)은 누적이 멈추고 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매의 수소 발생량(501)은 실험 시작 후, 약 90분 경까지 지속되어 누적됨을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매의 수소 발생량(501)이 기존의 니켈-붕소(Ni-B) 분말 촉매의 수소 발생량(502)보다 많아 빠른 시간 내에 많은 양의 수소를 발생함을 알 수 있다.

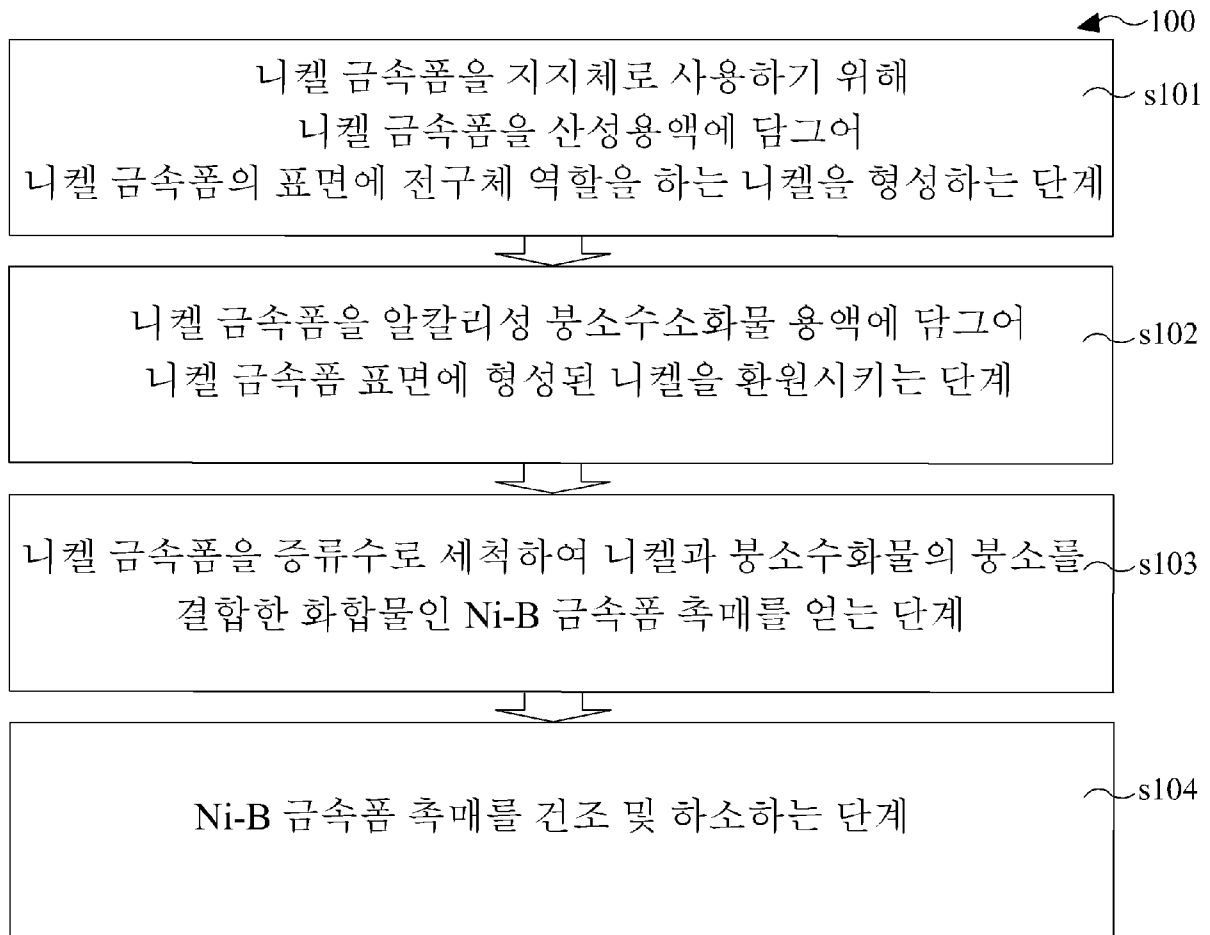
- [35] 도 6은 본 발명에 따른 금속폼의 표면에 형성된 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 원소분석 그래프이다. 그래프를 보면 에너지 레벨에 따른 니켈(Ni)의 양을 확인할 수 있다. 에너지 레벨이 약 1KeV일 때 니켈의 양은 300, 700이고 에너지 레벨이 약 7.5일 때 니켈의 양은 400 정도임을 보인다. 따라서, 본 발명에 따른 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매의 표면에 니켈(Ni) 촉매가 형성되었음을 확인할 수 있다.(붕소(B)는 에너지 레벨이 낮아서 나타나지 않는다.)
- [36] 본 발명 명세서 전반에 걸쳐 사용되는 용어들은 본 발명 실시 예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서, 사용자 또는 운용자의 의도, 관례 등에 따라 충분히 변형될 수 있는 사항이므로, 이 용어들의 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [37] 본 발명은 첨부된 도면에 의해 참조 되는 바람직한 실시 예를 중심으로 기술되었지만, 이러한 기재로부터 후술하는 특허청구범위에 의해 포괄되는 범위 내에서 본 발명의 범주를 벗어남이 없이 다양한 변형이 가능하다는 것은 명백하다.

청구범위

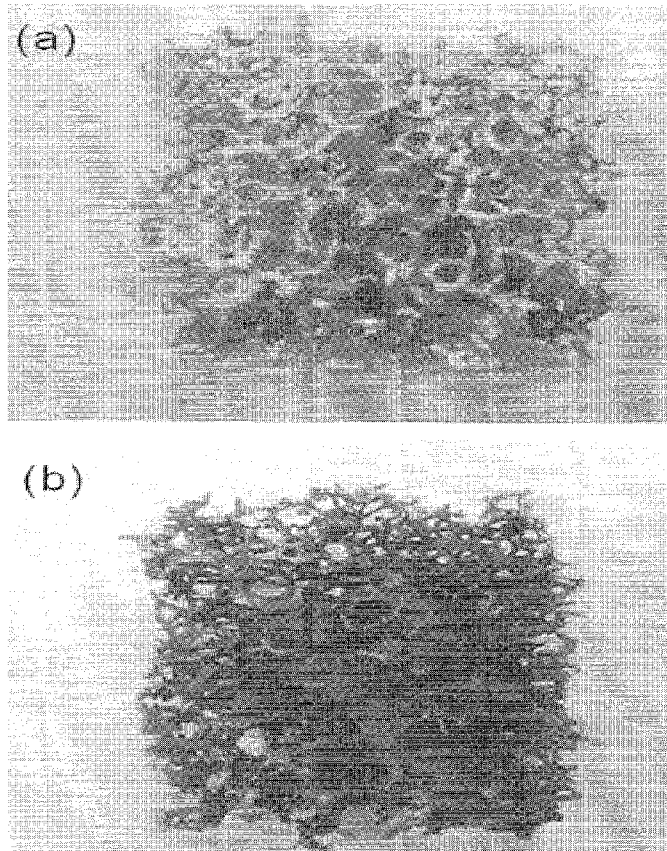
- [청구항 1] 니켈 금속품을 지지체로 사용하기 위해 상기 니켈 금속품을 산성 용액에 담가 상기 니켈 금속품의 표면에 전구체 역할을 하는 니켈을 형성하는 단계;
상기 니켈 금속품을 알칼리성 붕소수소화물 용액에 담가 상기 니켈 금속품의 표면에 형성된 니켈을 환원시키는 단계;
상기 니켈 금속품을 증류수로 세척하여 상기 니켈과 상기 붕소수소화물의 붕소를 결합한 화합물인 니켈-붕소(Ni-B) 금속품 촉매를 얻는 단계 및
상기 니켈-붕소(Ni-B) 금속품 촉매를 건조 및 하소하는 단계를 포함하는 화학수소화물 수소발생용 금속품 촉매 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 니켈 금속품을 지지체로 사용하기 위해 상기 산성 용액에 담가 상기 니켈 금속품의 표면에 전구체 역할을 하는 상기 니켈을 형성하는 단계는,
상기 산성용액으로 pH가 0.1~4인 산성용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 화학수소화물 수소발생용 금속품 촉매 제조방법.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 산성용액은,
질산(HNO_3), 염산(HCl), 황산(H_2SO_4) 또는 상기 산성용액의 혼합용액을 사용하고 이 과정을 통해 상기 니켈 금속품의 표면 거칠기를 증가시켜 상기 촉매가 지지체인 상기 니켈 금속품에 접합 되는 면적을 증가시켜 상기 촉매가 상기 니켈 금속품에 접합 될 확률을 증가시키는 것을 특징으로 하는 화학수소화물 수소발생용 금속품 촉매 제조방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 니켈 금속품을 알칼리 붕소수소화물 용액에 담가 상기 니켈 금속품 표면에 형성된 니켈을 환원시키는 단계는,
상기 니켈을 환원시키는 환원용액으로 차아인산나트륨(NaH_2PO_2) 용액, 수산화붕소나트륨(NaBH_4) 용액, 차아인산나트륨(NaH_2PO_2)과 수산화붕소나트륨(NaBH_4)의 혼합 용액을 포함하는 것을 특징으로 하는 화학수소화물 수소발생용 금속품 촉매 제조방법.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 니켈 금속품은,
상기 환원 용액으로 상기 차아인산나트륨(NaH_2PO_2) 용액을 사용할 때 표면에 니켈-인(Ni-P)이 형성되고;
상기 환원 용액으로 상기 수산화붕소나트륨(NaBH_4) 용액을

- 사용할 때 표면에 니켈-붕소(Ni-B)가 형성되며;
상기 환원 용액으로 상기 차아인산나트륨(NaH_2PO_2)과
수산화붕소나트륨(NaBH_4)의 혼합 용액을 사용할 때 표면에
니켈-인-붕소(Ni-P-B)가 형성되는 것을 특징으로 하는
화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 제조방법.
- [청구항 6] 제 4항에 있어서,
상기 환원용액은,
수산화붕소나트륨(NaBH_4) 3~25wt%, 수산화나트륨(NaOH)
1~5wt%를 물과 혼합하여 제조하고, 상기 니켈 금속폼과
10~30°C의 온도에서 환원 반응을 일으키는 것을 특징으로 하는
화학수소화물 수소발생용 금속폼 촉매 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매를 건조 및 하소하는 단계는,
상기 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매를 질소(N), 아르곤(Ar),
헬륨(He) 또는 수소(H) 기체 중 어느 하나 이상의 기체 내에서 건조
및 하소하는 것을 특징으로 하는 화학수소화물 수소발생용 금속폼
촉매 제조방법.
- [청구항 8] 제 7항에 있어서,
상기 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매를 건조 및 하소하는 단계는,
상기 니켈-붕소(Ni-B) 금속폼 촉매를 60~130°C에서 건조하고
200~300°C에서 하소하는 것을 특징으로 하는 화학수소화물
수소발생용 금속폼 촉매 제조방법.
- [청구항 9] 금속폼 촉매는 다수개의 홀들, 개구된 타원 형상, 초승달 형상,
나뭇가지 형상, 아령 형상, 십자 형상 또는 아치 형상 중 어느 하나
이상으로 이루어진 세공 구조인 것을 특징으로 하는 화학수소화물
수소 발생용 금속폼 촉매.
- [청구항 10] 금속폼 촉매는 다수개의 홀들, 개구된 타원 형상, 초승달 형상,
나뭇가지 형상, 아령 형상, 십자 형상 또는 아치 형상 중 어느 하나
이상으로 이루어져 이음 연결되는 것을 특징으로 하는
화학수소화물 수소 발생용 금속폼 촉매.
- [청구항 11] 제 9항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 금속폼 촉매는, 금속폼 표면에 니켈, 붕소 또는 니켈-붕소 중
어느 하나가 결합되어 금속폼 촉매가 형성되는 것을 특징으로
하는 화학수소화물 수소 발생용 금속폼 촉매.

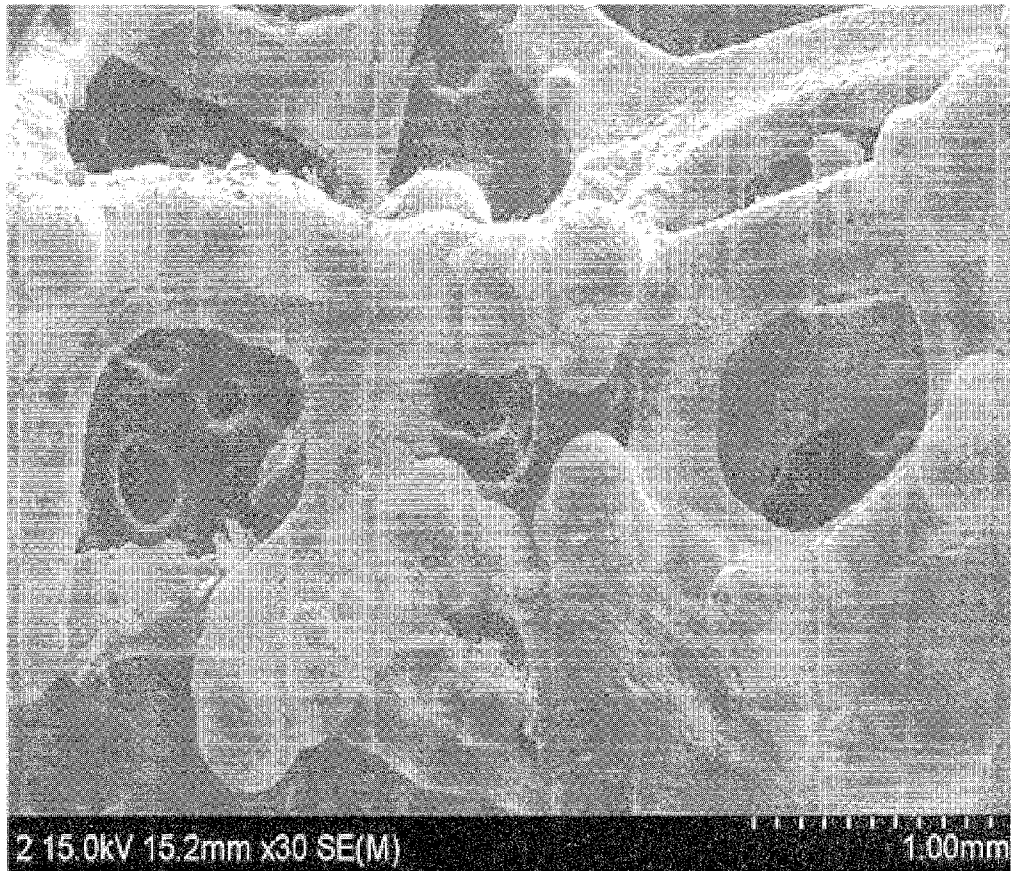
[Fig. 1]



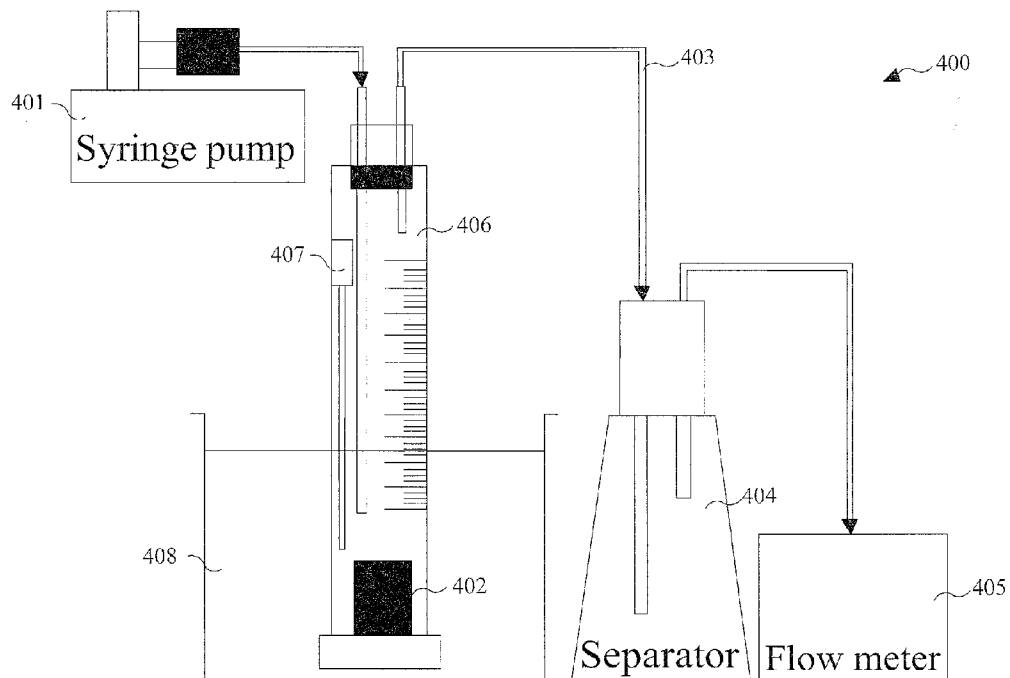
[Fig. 2]



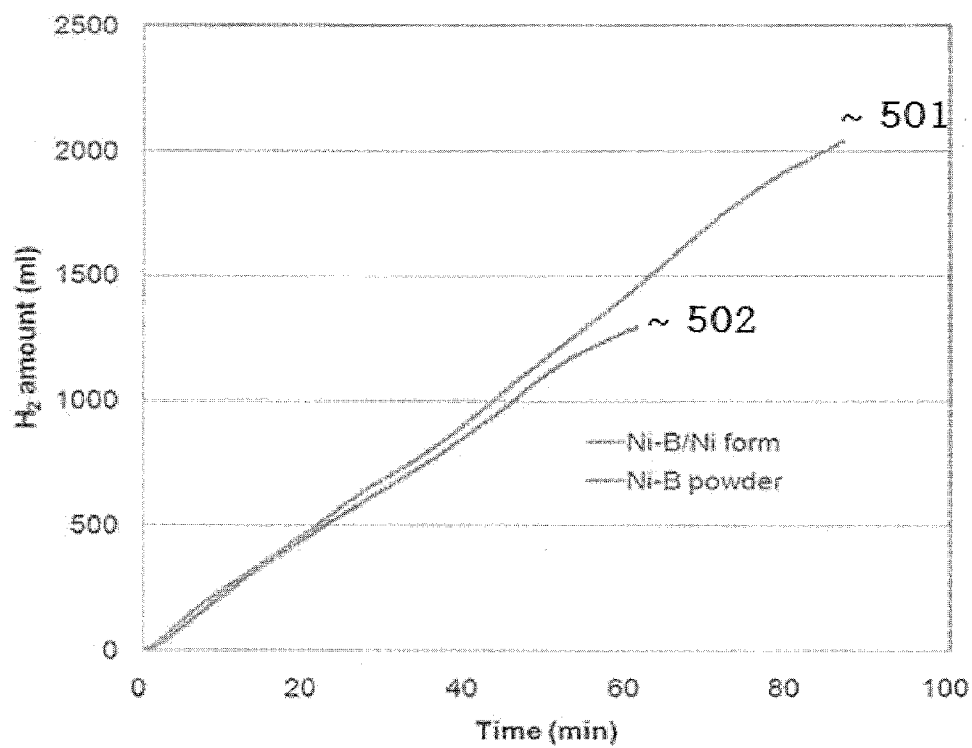
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]

