(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0111744
(43) 공개일자 2024년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/30 (2024.01) *B01J 21/04* (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01) *B01J 23/89* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
C01B 3/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/393 (2024.01)
B01J 23/8898 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7013162
(22) 출원일자(국제) 2022년09월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년04월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/044541
(87) 국제공개번호 WO 2023/049350
국제공개일자 2023년03월30일
(30) 우선권주장
63/261,557 2021년09월23일 미국(US)

(71) 출원인
유니버시티 오브 매릴랜드, 칼리지 파크
미국, 매릴랜드 20742, 칼리지 파크, 리전츠 드라이브 7809, 리 빌딩 0134, 유엠 벤처스
하이티-테크, 인코퍼레이티드.
미국, 메릴랜드 20742 칼리지 파크, 테크놀로지 드라이브 스위트 3104, 4467
더 존스 홉킨스 유니버시티
미국 메릴랜드주 21218 볼티모어 노쓰 찰스 스트리트 3400
(72) 발명자
후, 량빙
미국 매릴랜드 20854 10407 디마크러시 레인 록빌
리, 탕위안
미국 매릴랜드 20740 칼리지 파크 9205 세인트 앤드루즈 플레이스
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이희숙, 김석만

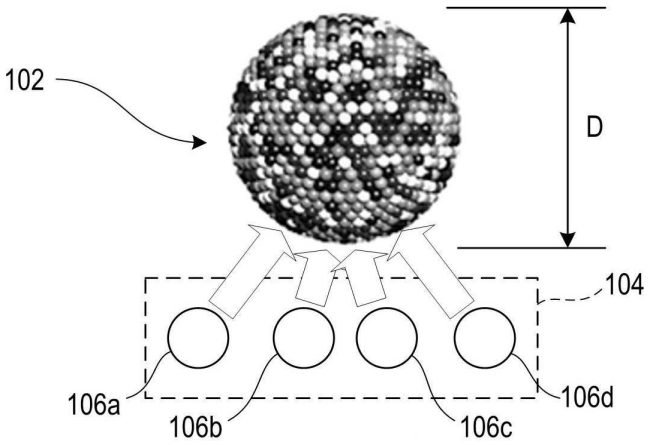
전체 청구항 수 : 총 56 항

(54) 발명의 명칭 **금속 산화물 기판을 갖는 촉매 구조 및 이의 제조 및 사용 방법**

(57) 요 약

촉매 구조는 기판과 복수의 고엔트로피 합금(HEA) 나노 입자를 가진다. 기판의 적어도 표면층은 금속 산화물로 형성된다. HEA 나노 입자는 표면층에 형성될 수 있다. 각 HEA 나노 입자는 단상 고체 용액 합금을 형성하는 적어도 네 가지 원소의 균질 혼합물로 구성될 수 있다. 촉매 구조는 암모니아 산화 반응, 암모니아 합성 반응 또는 암모니아 분해 반응과 같은 화학 반응을 촉매하는 데 사용할 수 있다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
B01J 23/8913 (2013.01)
B01J 23/894 (2013.01)
B01J 35/30 (2024.01)
B01J 37/0205 (2013.01)
B01J 37/0207 (2013.01)
B01J 37/0238 (2013.01)
B01J 37/0242 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/088 (2013.01)
(72) 발명자
가테, 로버트
미국 매릴랜드 20742 칼리지 파크, 테크놀러지 드라이브 스위트 3104 4467
왕, 차오
미국 매릴랜드 21042 브리스톨 채널 엘리코트 시티 10260
제커-프리먼, 노아
미국 매릴랜드 21218 볼티모어 노스 찰스 스트리트 3400

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 산화물로 형성된 기판의 적어도 표면층인 기판; 및

상기 기판의 상기 표면층 상에 형성된 복수의 고엔트로피 합금(HEA) 나노입자를 포함하고, 상기 각각의 HEA 나노입자는 1 μm 이하의 최대 단면 치수를 가지며, 상기 각각의 HEA 나노입자는 단일상 고용체 (solid-solution) 합금을 형성하는 적어도 4종의 서로 다른 원소들의 균질 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 기판의 전체가 상기 금속 산화물로 형성되는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 기판은 상기 금속 산화물과 다른 물질로 형성된 기저층을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 기저층은 탄소로 형성되는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 각각의 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 25 nm 이하인 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 각각의 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 1-20 nm 범위 (양 끝단 포함)인 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 금속 산화물은 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화세륨, 산화실리콘, 제올라이트, 스피넬, 페로브스카이트 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 촉매 구조의 귀금속 함량은 30 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 촉매 구조의 귀금속 함량은 2-10 wt% 범위 (양 끝단 포함)인 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 각각의 HEA 나노입자의 균질 혼합물은 전이금속, 란타노이드, 악티노이드 및 후-전이금속로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 4종의 원소인 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 단일상 고용체는 면심입방구조상을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 12

청구항 1에 있어서, 상기 각각의 HEA 나노입자는 적어도 5종의 서로 다른 원소를 가지는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 복수의 HEA 나노입자는 암모니아 산화를 위한 촉매로서 효과적이고,

상기 각각의 HEA 나노입자의 균질 혼합물은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 코발트(Co) 및 프로모터의 조합이며,

상기 프로모터는 희토류 원소인 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 14

청구항 1에 있어서, 상기 복수의 HEA 나노입자는 암모니아 분해를 위한 촉매로서 효과적이고, 상기 각각의 HEA 나노입자의 균질 혼합물은 (i) 코발트(Co), (ii) 몰리브덴(Mo) 및 (iii) 적어도 2종의 전이금속의 조합인 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 각각의 HEA 나노입자의 균질 혼합물은 $Co_xMo_yFe_aNi_bCu_c$이고;

$x + y = 100 - (a + b + c)$이며;

$10 \leq a \leq 20$이고;

$10 \leq b \leq 20$이며;

$10 \leq c \leq 20$를 만족하는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 16

청구항 1에 있어서, 상기 기판은 압출 금속 산화물 펠릿을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 17

청구항 16에 있어서, 상기 압출 금속 산화물 펠릿은 20 ㎜ 이하의 최대 단면 치수를 가지는 다중-로브 원통형 펠릿인 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 18

청구항 1에 있어서, 상기 기판은 1 ㎜ 이하의 최대 단면 치수를 가지는 분말 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 19

청구항 1에 있어서, 상기 기판은 복수의 기공을 가지며 0.6 mL/g 내지 0.8 mL/g 범위 (양 끝단 포함)의 기공 부피를 가지는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 20

청구항 1에 있어서, 상기 각각의 HEA 나노입자는 절두 구형 형상을 가지는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 21

청구항 1에 있어서, 상기 HEA 나노입자들 사이의 기판의 표면층 상에 형성된 복수의 비-HEA 나노입자를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 22

청구항 21에 있어서, 상기 기판 상의 HEA 나노입자의 수는 상기 기판 상의 비-HEA 나노입자의 수보다 적은 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 23

청구항 1에 있어서, 상기 복수의 HEA 나노입자는 상기 기판의 단면에 걸쳐 구배를 가지고 분산되는 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 24

청구항 23에 있어서, 상기 구배는 상기 기판의 외부 부분에서의 HEA 나노입자의 입자 밀도가 상기 기판의 내부 부분에서의 입자 밀도보다 더 큰 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 25

청구항 24에 있어서, 상기 기판의 내부 부분에서의 입자 밀도는 상기 기판의 외부 부분에서의 입자 밀도의 0-80% 범위 (양 끝단 포함)인 것을 특징으로 하는 촉매 구조.

청구항 26

방법에 있어서,

하나 이상의 촉매 구조를 제공하는 단계로서, 각 촉매 구조는 기판 및 복수의 고엔트로피 합금(HEA) 나노입자를 포함하며, 상기 기판의 적어도 표면층은 금속 산화물로 형성되고, 상기 복수의 HEA 나노입자는 상기 기판의 표면층 상에 형성되며, 각 HEA 나노입자는 1 μm 이하의 최대 단면 치수를 가지고, 각 HEA 나노입자는 단일상 고용체 합금을 형성하는 적어도 4종의 원소의 균질 혼합물을 포함하는, 상기 촉매 구조 제공 단계; 및

하나 이상의 반응물을 상기 하나 이상의 촉매 기판과 접촉시켜 흐르게 하여, 화학 반응이 제1 온도에서 상기 하나 이상의 반응물을 하나 이상의 생성물로 전환시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 27

청구항 26의 방법에 있어서, 상기 화학 반응은 산화 반응, 합성 반응 또는 분해 반응을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

청구항 26의 방법에 있어서,

상기 하나 이상의 반응물은 암모니아, 산소 및 질소를 포함하고;

상기 화학 반응은 암모니아 산화를 포함하며;

상기 하나 이상의 생성물은 NO_x 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

청구항 28의 방법에 있어서, 각 HEA 나노입자의 균질 혼합물은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 코발트(Co) 및 프로모터의 조합이고, 상기 프로모터는 희토류 원소인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

청구항 28의 방법에 있어서,

상기 하나 이상의 생성물 중 적어도 90%는 NO_x 생성물이고;

상기 암모니아의 적어도 95%가 상기 하나 이상의 생성물로 전환되며;

상기 하나 이상의 생성물 중 1% 이하는 N_2O이고;

상기 제1 온도는 800 ℃ 이하이거나; 또는

상기 중 임의의 조합인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

청구항 28의 방법에 있어서, 상기 암모니아 산화 반응은 N_2O를 제거하기 위한 촉매 없이 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

청구항 26의 방법에 있어서,

상기 하나 이상의 반응물은 수소 및 질소를 포함하고;

상기 화학 반응은 암모니아 합성을 포함하며;

상기 하나 이상의 생성물은 암모니아를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33

청구항 32의 방법에 있어서, 각 HEA의 균질 혼합물은 (i) 코발트(Co), (ii) 몰리브덴(Mo) 및 (iii) 적어도 2종의 전이금속의 조합인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 34

청구항 32의 방법에 있어서, 상기 제1 온도는 300 ℃ 내지 600 ℃ 범위 (양 끝단 포함)이고, 상기 화학 반응의 질량 비례 반응 속도는 적어도 0.7 $g_{암모니아}g_{금속}^{-1}h^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 35

청구항 32의 방법에 있어서, 상기 제1 온도는 약 450 ℃이고, 상기 화학 반응의 질량 비례 반응 속도는 1.52 $g_{암모니아}g_{금속}^{-1}h^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 36

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 기판 전체는 상기 금속 산화물로 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 37

청구항 26의 방법에 있어서, 상기 각 촉매 구조의 기판은 상기 금속 산화물과 다른 물질로 형성된 기저층을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 38

청구항 37의 방법에 있어서, 상기 기저층은 탄소로 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 39

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 각 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 25 nm 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 40

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 각 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 1-20 nm 범위 (양 끝단 포

함)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 41

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 금속 산화물은 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화세륨, 산화실리콘, 제올라이트, 스피넬, 페로브스카이트 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 42

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 귀금속 함량은 30 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 43

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 귀금속 함량은 2-10 wt% 범위 내인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 44

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 각 HEA 나노입자의 균질 혼합물은 전이금속, 란타노이드, 악티노이드 및 후-전이금속로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 4종의 원소인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 45

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 각 HEA 나노입자의 단일상 고용체는 면심입방 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 46

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 각 HEA 나노입자는 적어도 5종의 서로 다른 원소를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 47

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 기판은 압출 금속 산화물 펠릿을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 48

청구항 47의 방법에 있어서, 각 압출 금속 산화물 펠릿은 20 ㎜ 이하의 최대 단면 치수를 갖는 다중 로브 원통형 펠릿인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 49

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 기판은 1 ㎜ 이하의 최대 단면 치수를 갖는 분말 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 50

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 기판은 복수의 기공을 가지며 0.6 mL/g 내지 0.8 mL/g 범위 (양 끝단 포함)의 기공 부피를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 51

청구항 26의 방법에 있어서, 각 HEA 나노입자는 절단된 구형 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 52

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조는 추가로 HEA 나노입자 사이의 기판의 표면층 상에 형성된 복수의 비-HEA 나노입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 53

청구항 52의 방법에 있어서, 각 촉매 구조에 대해, 기판 상의 HEA 나노입자의 수는 기판 상의 비-HEA 나노입자의 수보다 적은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 54

청구항 26의 방법에 있어서, 각 촉매 구조에 대해, 상기 복수의 HEA 나노입자는 기판의 단면에 걸쳐 구배를 이루며 분산되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 55

청구항 54의 방법에 있어서, 각 촉매 구조에 대해, 상기 구배는 상기 기판의 외부 부분에서의 HEA 나노입자의 입자 밀도가 상기 기판의 내부 부분에서보다 더 큰 것인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 56

청구항 55의 방법에 있어서, 각 촉매 구조에 대해, 상기 기판의 내부 부분에서의 입자 밀도는 상기 기판의 외부 부분에서의 입자 밀도의 0-80% 범위 (양 끝단 포함)인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 촉매에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 금속 산화물 기판 상에 및/또는 내에 형성된 고엔트로피 합금(HEA) 나노입자를 포함하는 촉매 구조에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0003] 본 출원은 "지지된 다중원소 나노입자 촉매 및 이의 제조 및 사용 방법"이라는 명칭으로 2021년 9월 23일에 출원된 미국 가출원 번호 63/261,557의 이익을 주장하며, 이 출원은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0004] 연방 정부가 후원하는 연구에 관한 선언

[0005] 본 발명은 에너지부(DOE), 에너지 첨단 연구 프로젝트 기관 - 에너지 (ARPA-E)가 수여한 DEAR0001239에 따라 정

부 지원을 받아 완성되었다. 정부는 이 발명에 대한 특정 권리를 가진다.

배 경 기 술

[0006] 전통적으로 지지된 촉매에서 금속 촉매는 다공성 고체 기판 위에 분산되어 있다. 지지된 촉매의 합성은 일반적으로 함침, 건조, 소성을 포함한다. 전통적으로 지지된 촉매는 주로 금속 전구체를 분해하기 위한 가열(예: 약 500-600 ℃의 온도에서 수 시간 동안의 연속 가열) 때문에 단일, 이중 또는 삼중 성분으로 제한되어 왔다. 그러나 이러한 가열 기술은 고엔트로피 합금(HEA) 나노입자를 생산하기 어렵게 만든다. 특히 전통적인 가열로에서의 높은 온도와 긴 시간 때문에 금속이 기판과 반응하여 불순물 또는 2차상을 형성하여 나노 수준에서의 우수한 금속 형성과 분산에 영향을 미칠 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 개시된 본 발명의 실시예는 이러한 문제와 단점 중 하나 이상을 해결할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 개시된 본 발명의 시스템의 실시예는 기판 위에 형성되고 지지되는 다수의 고엔트로피 합금(HEA) 나노입자로 구성된 촉매 구조와, 이의 제조 및 사용 방법을 제공한다. 일부 실시예에서 기판의 적어도 일부는 알루미늄 산화물, 티타늄 산화물, 세륨 산화물, 실리콘 산화물, 제올라이트, 스피넬 또는 페로브스카이트와 같은 금속 산화물로 형성된다. 일부 실시예에서 각 HEA 나노입자는 암모니아 산화 반응, 암모니아 합성 반응 또는 암모니아 분해 반응을 촉매할 수 있는 적어도 5가지 원소로 형성될 수 있다. 예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐, 코발트 및 희토류 원소로 구성된 HEA 나노입자로 이루어진 촉매 구조는 암모니아 산화 반응에 사용될 수 있고/있거나, 코발트, 몰리브덴, 철, 니켈 및 구리 또는 망간으로 구성된 HEA 나노입자로 이루어진 촉매 구조는 암모니아 합성 반응에 사용될 수 있다.

[0009] 하나 또는 그 이상의 실시예에서, 촉매 구조는 기판과 다수의 고엔트로피 합금(HEA) 나노 입자로 구성된다. 적어도 기판의 표면층은 금속 산화물로 형성될 수 있다. 다수의 HEA 나노 입자는 기판의 표면층에 형성될 수 있다. 각 HEA 나노 입자는 1 μm 이하의 최대 단면 치수를 가질 수 있다. 각 HEA 나노 입자는 단일상 고용체 합금을 형성하는 4가지 이상의 서로 다른 원소의 균일한 혼합물로 구성될 수 있다.

[0010] 한 가지 이상의 실시예에서, 방법은 하나 이상의 촉매 구조물을 제공할 수 있다. 각 촉매 구조물은 기판과 다수의 HEA 나노 입자를 포함할 수 있다. 기판의 적어도 표면층은 금속 산화물로 형성될 수 있다. 다수의 HEA 나노 입자는 기판의 표면층에 형성될 수 있다. 각 HEA 나노 입자는 1 μm 이하의 최대 단면 치수를 가질 수 있다. 각 HEA 나노 입자는 단일상 고용체 합금을 형성하는 최소 4개의 요소의 균질 혼합물을 포함할 수 있다. 이 방법은 또한 하나 이상의 반응물을 하나 이상의 촉매 기판과 접촉시켜 화학 반응에 의해 제1 온도에서 하나 이상의 생성물로 변환시킬 수 있다.

[0011] 한 가지 이상의 실시예에서, 촉매 구조를 제작하는 방법에는 기판을 여러 가지 금속 염 전구체를 포함하는 용액으로 코팅하는 것을 포함한다. 이 여러 가지 금속 염 전구체는 최소 4 가지 다른 원소를 포함한다. 기판의 표면층은 금속 산화물로 형성될 수 있다. 상기 방법은 기판과 금속 염 전구체를 건조시키는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 방법은 건조된 기판을 열충격에 노출시켜 촉매 구조를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 열충격은 최소 1500 K의 최대 온도에 1초 이하 동안 노출시키는 것을 포함할 수 있다. 열충격 후, 촉매 구조는 기판 표면층에 형성된 다수의 HEA 나노입자를 포함한다. 각 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 1 μm 이하이며, 최소 4 가지 다른 원소가 균일하게 혼합된 단일상 고용체(solid-solution) 합금으로 구성된다.

[0012] 한 가지 이상의 실시예에서, 방법은 질산 생산 반응기에서 Pt 기반 촉매와 N_2O 제거 촉매를 제거하는 것을 포함할 수 있다. 이 질산 생산 반응기는 (i) 암모니아, 산소, 질소를 위한 하나 이상의 입구와 (ii) NOx 제품을 위한 하나 이상의 출구를 가지고 있다. Pt 기반 촉매는 제거 전 하나 이상의 입구와 하나 이상의 출구 사이의 첫 번째 위치에 있을 수 있다. N_2O 제거 촉매는 제거 전 첫 번째 위치의 하류에 있는 두 번째 위치에 있을 수 있다. 상기 방법은 또한 질산 생산 반응기에 하나 이상의 촉매 구조를 설치하는 것을 추가로 포함한다. 각 촉매 구조는 기판과 다수의 HEA 나노입자를 포함한다. 기판의 적어도 표면층은 비전도성 금속 산화물로 형성될 수 있다. 다수의 HEA 나노입자는 기판의 표면층에 형성될 수 있다. 각 HEA 나노입자의 최대 단면 크기는 1 μm 이하

일 수 있다. 각 HEA 나노입자는 단일상 고용체 합금을 형성하는 최소 4 가지 이상의 원소의 균질 혼합물로 구성된다.

[0013] 본 개시의 다양한 혁신 중 임의의 것은 조합하여 또는 별도로 사용될 수 있다. 이 요약은 상세한 설명에서 아래에 추가로 설명되는 단순화된 형태로 개념 선택을 소개하기 위해 제공된다. 이 요약은 청구된 주제의 주요 특징이나 필수적인 특징을 식별하려는 의도가 없으며 청구된 주제의 범위를 제한하는 데 사용하려는 의도도 없다. 개시된 기술의 상기 및 기타 목적, 특징 및 이점은 첨부 도면을 참조하여 진행되는 다음의 상세한 설명으로부터 더욱 명백해질 것이다.

발명의 효과

[0014] 촉매 구조는 암모니아 산화 반응, 암모니아 합성 반응 또는 암모니아 분해 반응과 같은 화학 반응을 촉매하는 데 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 실시예를 설명할 것인데, 도면은 반드시 일정한 비율로 그려지지는 않았다. 해당되는 경우 기본 기능의 예시 및 설명을 돕기 위해 일부 요소는 단순화되거나 예시되지 않을 수 있다. 도면 전체에 걸쳐 동일한 참조번호는 동일한 요소를 나타낸다.

도 1A는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 고엔트로피 합금(HEA) 나노 입자의 측면을 도시하는 간략화된 개략도이다.

도 1B는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 금속 산화물 기판 상에 형성된 HEA 나노 입자를 포함하는 촉매 구조의 간략한 개략도이다.

도 1C-1D는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 압출된 알루미늄 산화물 기판을 사용하여 제작된 촉매 구조의 거시적 및 현미경적 이미지이다.

도 1E는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 금속 산화물로 코팅된 기판 위에 형성된 HEA 나노 입자를 포함하는 촉매 구조의 단순화된 개략도이다.

도 1F는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 알루미늄 산화물로 코팅된 탄소 나노섬유 기판을 사용하는 제조된 촉매 구조의 현미경 이미지이다.

도 2A는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 기판의 금속 산화물 표면에 형성된 HEA 나노 입자의 간단한 개략도이다.

도 2B는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따라 제작된 HEA 나노 입자(PtPdRhCoCe)와 알루미늄 산화물 기판 사이의 계면에 대한 투과 전자 현미경(TEM) 원소 매핑을 보여준다.

도 2C는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 기판의 금속 산화물 상에 형성된 HEA 및 기타 나노 입자의 단순화된 개략도이다.

도 2D는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 알루미늄 산화물 기판에 형성된 HEA(PtPdRhCoCe) 및 기타 나노 입자의 TEM 원소 매핑을 보여준다.

도 2E는 탄소 나노섬유 기판 상에 형성된 HEA(PtPdCoNiFe) 나노입자의 TEM 원소 매핑을 보여준다.

도 2F는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따라 형성된 HEA 나노 입자의 점진적인 분포를 보여주는 금속 산화물 기판의 단면도의 간략화된 개략도이다.

도 2G는 HEA 나노입자의 구배 분포를 갖는 산화알루미늄 기판의 표면 및 단면 부분의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 보여준다.

도 3A는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 촉매 구조를 제조하는 다양한 단계를 보여주는 단순화된 다이어그램이다.

도 3B는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 촉매 구조를 제조하기 위한 밀폐된 열 충격 설정의 단순화된 개략도이다.

도 3C는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 촉매 구조를 제조하기 위한 개방형 열 충격 장치계

(setup)의 단순화된 개략도이다.

도 3D-3E는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 촉매 구조를 제조하기 위한 열 충격 장치계의 대체 가열기 구성을 도시한 것이다.

도 3F는 개시된 기술이 구현될 수 있는 컴퓨팅 환경의 일반화된 예를 묘사한다.

도 4A는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 촉매 구조를 제조하는 방법의 공정 흐름도이다.

도 4B는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 기판 상에 HEA 나노입자를 형성하기 위한 열 충격의 예시적인 온도 프로파일의 그래프이다.

도 5는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 화학 반응에서 촉매 구조의 사용을 위한 일반화된 방법의 공정 흐름도이다.

도 6A는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 암모니아 산화 반응의 예시를 나타낸다.

도 6B는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 기존 질산 생산 반응기에 HEA 나노 입자가 포함된 촉매 구조를 포함하도록 개조하는 것을 나타낸다.

도 6C는 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 기존 질산 생산 반응기의 개조 방법에 대한 공정 흐름도이다.

도 7은 개시된 발명의 한 가지 이상의 실시예에 따른 암모니아 합성 반응의 예시를 보여준다.

도 8A는 촉매 구조를 사용하는 암모니아 산화 반응으로부터 얻은 반응 온도 대 생성물 선택성의 그래프이다.

도 8B는 촉매 구조를 사용하는 암모니아 산화 반응에 대한 생성물 선택성 및 암모니아 전환 대 스트림 시간의 그래프이다.

도 8C는 분말 및 벌크 형태의 촉매 구조의 질량 의존적 촉매 성능의 그래프이다.

도 9A는 10 bar 및 50 sccm(분당 표준 입방 센티미터) 반응 기체 흐름에서 작동되는 암모니아 합성 반응에서 산화알루미늄 코팅된 카본 페이퍼 상의 $Co_{25}Mo_{45}$-HEA 나노입자의 온도 의존적 촉매 활성의 그래프이다.

도 9B는 10 bar 및 50 sccm 반응 가스 흐름에서 작동되는 암모니아 합성 반응에서 압출된 산화알루미늄 기판 상의 $Co_{25}Mo_{45}$-HEA 나노입자의 온도 의존적 촉매 활성의 그래프이다.

도 9C는 10bar 및 50sccm 반응 가스 흐름에서 작동되는 암모니아 합성 반응에서 산화알루미늄 기판 상의 분말 형태의 $Co_{25}Mo_{45}$-HEA 나노입자의 온도 의존적 촉매 활성의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 일반적인 고려 사항

[0017] 본 발명의 설명의 목적을 위해, 본 개시의 실시예의 특정 측면, 장점 및 새로운 특징이 본 명세서에 설명되어 있다. 개시된 방법 및 시스템은 어떠한 방식으로든 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 대신, 본 개시는 단독으로 또는 서로 다양한 조합 및 하위 조합으로 개시된 다양한 실시예의 모든 신규하고 명백하지 않은 특징 및 측면에 관한 것이다. 방법 및 시스템은 특정 측면이나 특징 또는 이들의 조합으로 제한되지 않으며, 개시된 실시예는 하나 이상의 특정 이점이 존재하거나 문제가 해결될 것을 요구하지도 않는다. 임의의 실시예 또는 실시예의 기술은 하나 이상의 다른 실시예 또는 실시예에 설명된 기술과 결합될 수 있다. 개시된 기술의 원리가 적용될 수 있는 많은 가능한 실시예를 고려할 때, 예시된 실시예는 예시적인 것일 뿐이며 개시된 기술의 범위를 제한하는 것으로 받아들여져서는 안 된다는 점을 인식해야 한다.

[0018] 개시된 방법 중 일부의 연산은 편리한 표현을 위해 특정한 순차적 순서로 설명되었지만, 아래에 명시된 특정 언어에서 특정 순서가 요구되지 않는 한, 이러한 설명 방식은 재배열을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 순차적으로 설명된 작업은 경우에 따라 재배열되거나 동시에 수행될 수 있다. 또한, 단순화를 위해 첨부된 도면에는 개시된 방법이 다른 방법과 함께 사용될 수 있는 다양한 방법이 표시되지 않을 수 있다. 또한, 본 명세서에서는 공개 방법을 설명하기 위해 "제공" 또는 "달성"과 같은 용어를 사용하는 경우가 있다. 이러한 용어는 실제 수행되는 작업을 높은 수준으로 추상화한 것이다. 이러한 용어에 해당하는 실제 작업은 특정 구현에

따라 달라질 수 있으며 당업자가 쉽게 식별할 수 있다.

[0019] 수치 범위의 공개는 달리 명시되지 않는 한, 종점을 포함하여 범위 내의 각 개별 지점을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 달리 명시되지 않는 한, 명세서 또는 청구항에 사용된 성분, 분자량, 백분율, 온도, 시간 등의 수량을 나타내는 모든 숫자는 "약"이라는 용어에 의해 수정된 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 달리 묵시적 또는 명시적으로 표시되지 않는 한, 또는 당업자가 문맥을 적절히 이해하여 보다 명확한 구성을 갖지 않는 한, 명시된 수치 파라미터는 당업자에게 알려진 대로 표준 테스트 조건/방법 하에서 원하는 특성 및/또는 검출 한계에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 실시예를 논의된 선행 기술로부터 직접적이고 명시적으로 구별할 때, "약"이라는 단어가 인용되지 않는 한, 실시예 수치는 근사치가 아니다. "실질적으로", "대략", "약" 또는 이와 유사한 언어가 특정 값과 함께 명시적으로 사용될 때마다, 달리 명시적으로 언급되지 않는 한 해당 값의 최대 10%까지를 포함하는 변형을 의도한 것으로 간주한다.

[0020] 도면 및 원리에 대한 논의를 촉진하기 위해 방향 및 기타 상대적 참조가 사용될 수 있지만, 제한하려는 의도는 아니다. 예를 들어, "내부", "외부", "상부", "하부", "상단", "하단", "내부", "외부", "왼쪽", "오른쪽", "전면", "후면", "후면" 등과 같은 특정 용어가 사용될 수 있다. 이러한 용어는 (해당되는 경우) 특히 제시된 실시예와 관련하여 상대적 관계에 대한 설명의 명확성을 제공하기 위해 사용된다. 그러나 이러한 용어는 절대적인 관계, 위치 및/또는 방향을 암시하려는 것은 아니다. 예를 들어, 물체와 관련하여 "상부" 부분은 물체를 뒤집기만 하면 "하부" 부분이 될 수 있다. 그럼에도 불구하고 이것은 여전히 동일한 부분이며, 물체는 동일하게 남아 있다.

[0021] 본 명세서에 사용된 바와 같이, "포함하는 (comprising)"은 "포함하는 (including)"을 의미하고, 단수형 "a" 또는 "an" 또는 "the"는 문맥에서 달리 명백히 나타내지 않는 한 복수의 참조를 포함한다. "또는"이라는 용어는 문맥상 명백하게 달리 나타내지 않는 한, 명시된 대체 구성요소 중 단일 구성요소 또는 2개 이상의 구성요소의 조합을 의미한다.

[0022] 본 명세서에 설명된 다양한 구성요소, 매개변수, 작동 조건 등에 대한 대안이 있지만, 이는 그러한 대안이 반드시 동일하거나 동등하게 잘 수행된다는 것을 의미하지는 않는다. 달리 명시하지 않는 한 대안이 선호하는 순서로 나열된다는 의미도 아니다. 다르게 명시되지 않는 한, 아래 정의된 그룹 중 임의의 그룹은 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0023] 달리 설명하지 않는 한, 본 명세서에 사용된 모든 기술 및 과학 용어는 본 개시 내용이 속하는 기술 분야의 숙련자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 기술된 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 개시내용의 실시 또는 테스트에 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 아래에 기술되어 있다. 재료, 방법 및 실시예는 예시일 뿐이며 제한하려는 의도는 없다. 현재 개시된 주제의 특징은 다음의 상세한 설명 및 첨부된 청구범위로부터 명백해질 것이다.

[0024] 용어 개요

[0025] 개시된 발명의 다양한 측면의 설명을 용이하게 하고 개시된 발명의 실시에서 당업자를 안내하기 위해 다음 사항이 제공된다.

[0026] 열충격: 약 1초 이하의 지속 시간 동안 열충격 온도를 가하는 것. 일부 실시예에서, 열 충격 온도 적용 기간은 500밀리초 미만, 예를 들어 100밀리초 이하이다. 예를 들어, 일부 실시예에서 열 충격의 지속 시간은 약 1마이크로초 내지 약 100밀리초(양 끝단 포함, 예를 들어 약 55밀리초) 범위일 수 있다. 일부 실시예에서, 열 충격은 가열 시간 기간 전에 적어도 10^3 K/s(예를 들어, 약 10^5 K/s)의 램프 속도로 열 충격 온도까지 가열 및/또는 적어도 10^3 K/s(예를 들어, 약 10^5 K/s)의 램프 속도로 열 충격 온도에서 냉각하는 것을 포함할 수 있다.

[0027] 열충격 온도: 전원이 공급될 때(예: 전류 펄스 적용에 의해) 하나 이상의 가열 요소 표면 및/또는 가열되는 재료 표면의 최고 또는 최대 온도. 일부 실시예에서, 열 충격 온도는 적어도 약 1500K, 예를 들어 약 1500K 내지 약 2500K(양 끝단 포함, 예를 들어, 1700-2300K (양 끝단 포함)) 범위이다. 일부 실시예에서, 퍼니스 내에서 가열되는 재료(예를 들어, 기판 상의 전구체)의 온도는 가열 요소의 온도와 일치하거나 실질적으로 일치(예를 들어, 10% 이내)할 수 있다.

[0028] 입자 크기: 하나 이상의 입자의 최대 단면 치수(예: 직경). 일부 실시예에서, 식별된 입자 크기는 모든 입자에 대한 평균 입자 크기(예: 최대 단면 치수의 평균)를 나타낸다. 일부 실시예에서, 입자 크기는 ASTM B214-16 "금속 분말의 체 분석을 위한 표준 시험 방법", ASTM B330-20 "공기 투과성을 이용한 금속 분말 및 관련 화합물의

평균 입자 크기 추정을 위한 표준 시험 방법", ASTM B822-20 "광산란에 의한 금속 분말 및 관련 화합물의 입자 크기 분포 표준 시험 방법", ASTM B922-20 "물리적 흡착에 의한 금속 분말 비표면적 표준 시험 방법" 등의 하나 이상의 공지된 표준에 따라 측정될 수 있으며, 이들 모두는 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0029] 나노 입자: 복수의 요소(예를 들어, 적어도 4개 요소, 적어도 5개 요소, 또는 적어도 8개 요소)로 형성되고 최대 단면 치수(예를 들어, 입자가 구형인 경우의 직경, 예를 들어 도 1A의 D가 약 1㎛ 이하, 예를 들어 약 100nm 이하)를 갖는 엔지니어링된 입자. 일부 실시예에서, 각 나노 입자는 최대 단면 치수가 약 25nm 이하, 예를 들어 1-20nm 범위 (양 끝단 포함)이다.

[0030] 고엔트로피 합금(HEA) 나노 입자: 단상 고용체를 형성하는 최소 4 가지 원소의 균질한 혼합물을 포함하는 나노 입자.

[0031] 비-HEA 입자: 3개 이하의 원소, 예를 들어 단일 원소 입자(예: 원자) 또는 이진 원소 입자로 구성된 입자(예: 나노 입자 또는 더 작은 입자). 일부 실시예에서, HEA 나노입자와 공통 기판 상에 동시에 형성되는 비-HEA 입자는 HEA 나노입자보다 입자 크기가 작을 수 있다(예를 들어, HEA 나노입자 직경의 ≤ 25%).

[0032] 귀금속: 금(Au), 백금(Pt), 그리고 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 루테늄(Ru)을 포함하는 기타 백금족 금속.

[0033] 희토류 원소: 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb), 루테튬(Lu) 중에서 선택된 임의의 원소.

[0034] 전이금속: 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브데넘(Mo), 테크네튬(Tc), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 란타넘(La), 하프늄(Hf), 탄탈럼(Ta), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 수은(Hg), 악티늄(Ac), 러더포듐(Rf), 두브늄(Db), 시보귬(Sg), 보륨(Bh), 하슘(Hs), 마이트너륨(Mt), 다름슈타튬(Ds), 뢴트게늄(Rg), 코페르니슘(Cn) 중에서 선택된 임의의 원소.

[0035] 개요

[0036] 고엔트로피 합금(HEA) 나노 입자는 다공성 기판 위에 형성되어 촉매 구조를 형성할 수 있다. HEA 나노 입자는 단일 고용체 상에서 최소 4개 원소(예: 5개 이상)의 균질한 혼합물로 형성될 수 있다. HEA 나노 입자에 포함될 수 있는 많은 수의 원소(예를 들어, 20개의 가능한 전이 및/또는 주요 그룹 금속)는 예를 들어 촉매 활성, 내구성 또는 다른 바람직한 특성을 최대화하거나 적어도 개선하기 위해 재료 조성 및/또는 표면 특성을 조정 및/또는 최적화할 수 있다. 일부 실시예에서, HEA 나노 입자는 또한 탈합금을 위한 화학적 잠재력을 낮추는 큰 혼합 엔트로피를 갖는다($\Delta G_{혼합}=\Delta H_{혼합}-T*\Delta S_{혼합}$). 대안적으로 또는 추가로, HEA 나노 입자는 원자 확산을 줄이거나 억제할 수 있는 매우 왜곡된 격자를 나타낼 수 있으며, 이는 순수 금속 또는 단순 합금에 비해 향상된 열역학적 안정성 및 동역학적 안정성을 제공할 수 있다.

[0037] 이러한 특징은 높은 촉매 활성 및 내구성을 가능하게 할 수 있으며, 이는 암모니아 반응 및/또는 배기 전환과 같은 가혹한 반응 조건에서의 촉매 응용에 특히 유리할 수 있다. 예를 들어, 개시된 주제의 실시예에 따른 촉매 구조는 열화학 또는 열촉매 반응, 예를 들어 암모니아(NH_3) 합성, 암모니아 산화, 암모니아 분해 및/또는 NO_x환원(예를 들어, de-NO_x)에 사용될 수 있다.

[0038] 일부 실시예에서, 기판은 비전도성 고체 금속 산화물이거나 HEA 나노입자가 형성되는 최외곽 비전도성 금속 산화물 층을 가진다. 예를 들어, 금속 산화물은 알루미늄 산화물, 티타늄 산화물, 세륨 산화물, 실리콘 산화물, 제올라이트, 스피넬 및/또는 페로브스카이트일 수 있다. 일부 실시예에서, 기판 상에 복수의 HEA 나노입자를 포함하는 촉매 구조는 낮은 귀금속 함량, 예를 들어 촉매 구조의 30 wt% 이하(예: 2-10 wt% 범위)를 가질 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물 기판(예: 알루미나 압출물) 상에 담지된 HEA 촉매는 5 wt% 미만의 귀금속을 가질 수 있으며, 이는 암모니아 산화에 사용되는 기존의 백금-로듐 거즈 촉매와 비교하여 귀금속 함량이 20배 이상 감소한 것이다.

[0039] 촉매 구조

[0040] 도 1A를 참조하면, HEA 나노 입자(102)의 단순화된 그림이 도시되어 있다. 나노 입자(102)는 최대 단면 치수(D)가 1 μm 이하인 단일 입자, 예를 들어, 1-20 nm의 범위에서, 복수의 원소(104), 예를 들어, 4개 이상의 상

이한 원소 원자(106a-106d)로 형성될 수 있다. 나노 입자의 원자는 단상 고용체로서 균질한 혼합물을 형성할 수 있다(예: 면 중심 입방체(FCC) 상을 갖는 것). 일부 실시예에서, 원자(106a-106d)는 전이 금속, 란타노이드, 액티노이드 및 전이 후 금속 중에서 선택된다.

[0041] 일부 실시예에서, HEA 나노 입자는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 코발트(Co) 및 프로모터(예: 세륨과 같은 희토류 원소)로 형성될 수 있다. 예를 들어, 암모니아 산화 촉매로 사용하기 위한 HEA 나노 입자는 높은 선택성, 높은 전환율 및 우수한 안정성을 나타내는 $Pt_{63}Pd_{15}Rh_4Co_{15}Ce_3$의 화학 조성을 가질 수 있다. 또는, 일부 실시예에서, Pt, Pd, Rh, Co 및 프로모터로 형성된 HEA 나노입자는 Pt 함량이 감소되고(예를 들어, 50-60 원자% 범위 내로) 비귀금속(예를 들어, Co 및/또는 프로모터)의 함량이 증가될 수 있다(예를 들어, ≥ 20 원자%).

[0042] 대안적으로, 일부 실시예에서, HEA 나노 입자는 코발트(Co), 몰리브덴(Mo) 및 전이 금속 원소 그룹(예를 들어, 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu) 및 망간(Mn)과 같은 3D 전이 금속)의 적어도 2개 원소로 형성될 수 있다. 일부 실시예에서, 원자 원소(106a-106d)는 HEA를 형성하거나 형성하는 경향이 있는 원자 크기 차이(δ) 및/또는 혼합 엔탈피 ($\Delta H_{혼합}$)를 제공하도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 원자 ≥원소는 δ ≤ 6.6% 및/또는 $-11.6 < \Delta H_{믹스} < 3.2$ kJ/mol이 되도록 선택할 수 있다. 예를 들어, 암모니아 분해 촉매로 사용하기 위한 HEA 나노 입자는 $Co_xMo_yFe_aNi_bM'_c$의 화학 조성을 가질 수 있으며, 여기서 x + y = 100 - (a + b + c), 10 ≤ a, b, c ≤ 20, M'은 Cu 또는 Mn이다. 일부 실시예에서, a, b 및 c는 서로 동일하거나(예: a = b = c = 10) 서로 다를 수 있다.

[0043] 일부 실시예에서, 복수의 HEA 나노입자(102)는 촉매 구조를 형성하기 위해 기판 상에 일체적으로 형성되고 기판에 의해 지지된다. 예를 들어, 도 1B는 고체 기판(112) 및 복수의 HEA 나노입자(102)를 포함하는 촉매 구조(110)를 예시한다. 고체 기판(112)은 알루미늄 산화물, 티타늄 산화물, 세륨 산화물, 실리콘 산화물, 제올라이트, 스피넬 및/또는 페로브스카이트와 같은 금속 산화물로 구성될 수 있다(예컨대, 본질적으로 이루어질 수 있다). 복수의 HEA 나노입자(102)는 기판(112) 상에 및/또는 기판 내에 무작위로 배열될 수 있으며, 예를 들어 인접한 나노입자(102) 사이의 최소 간격(S)은 약 10-100nm의 범위에서 임의로 배치될 수 있다. 일부 실시예에서, 기판(112)은 다공성일 수 있으며(예를 들어, 브루나우어-에멧-텔러(BET) 측정에 의해 결정되는 예를 들어 0.6-0.8 mL/g 범위의 기공 부피를 갖는), 따라서 반응물(114)이 촉매 구조(110)를 통해 유동하여 적절한 반응 조건(예를 들어, 반응 온도) 하에서 생성물(126) (및/또는 운반 가스 및/또는 잠재적으로 미반응 반응물)의 흐름을 발생시킬 수 있다.

[0044] 도 1B에서, 기판(112)은 설명의 편의를 위해 직사각형 프리즘으로 도시되어 있다. 그러나, 실제 구현에서, 기판은 도 1B에 도시된 것과 다른 형상을 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 기판은 불규칙한 과립, 구, 중공 링, 큐브, 직사각형 프리즘, 실린더, 2엽, 3엽 또는 4엽과 같은 임의의 형상을 갖는 압출 금속 산화물 지지체일 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다. 예를 들어, 일부 실시예에서, 기판은 1994년 8월 10일 발행되고 "알루미나 기반 압출물의 제조 공정"이라는 제목의 유럽 특허 제0 455 307 B1호 또는 2003년 12월 2일 발행되고 "알루미나 압출물, 촉매 지지체로서 제조 및 사용 방법"이라는 제목의 미국 특허 제 6,656,875 B1호에 개시된 것과 같은 알루미늄 기반 압출물 펠릿일 수 있으며, 위 두 문서는 여기에 참조로 통합되어 있다. 예를 들어, 일부 실시예에서, 기판은 1977년 6월 7일에 발행되고 "작은 직경의 기공을 갖는 형상 촉매 입자를 이용한 석유 잔류물의 수소 처리"라는 제목의 미국 특허 제4,028,227A호에 개시된 것과 같은 다중 로브 원통형 펠릿일 수 있으며, 이는 참조로 여기에 통합되어 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 일부 실시예에서, 나노 입자가 포함된 기판은 예를 들어 입자 크기가 1mm 이하인 분말로 분쇄될 수 있다.

[0045] 일부 실시예에서, 기판(110)은 예를 들어, 도 1C-1D에 도시된 바와 같이, 압출된 금속 산화물 지지체이다. 압출된 금속 산화물 지지체는 최대 단면 치수가 20 mm 이하일 수 있으며, 예를 들어, 4-6.5mm 범위의 길이 및 2.1-3.2mm 범위의 직경을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 기판(110)은 175-225 m^2/g 범위 (양 끝단 포함)의 표면적을 나타내는 다공성 구조일 수 있다.

[0046] 도 1B-1D의 예들에서, 기판(110)은 전적으로 금속 산화물로 형성된다. 또는, 일부 실시예들에서, 기판의 일부만이 금속 산화물로 형성될 수 있으며, 예를 들어, HEA 나노 입자가 형성되는 가장 바깥쪽 층이 형성될 수 있다. 예를 들어, 도 1E는 복합 기판 상에 형성된 복수의 나노 입자(102)를 갖는, 특히 베이스 층(124)과 금속 산화물 코팅(122)을 갖는 촉매 구조(120)를 예시한다. 일부 실시예에서, 금속 산화물 코팅(122)은 알루미늄 산화물, 티타늄 산화물, 세륨 산화물, 실리콘 산화물, 제올라이트, 스피넬 및/또는 페로브스카이트로 형성될 수 있고, 베이스 층(124)은 탄소 기반 물질(예를 들어, 탄소 나노 섬유)과 같은 상이한 물질로 형성될 수 있다. 예를 들어, 도 1F는 알루미나 코팅된 탄소 나노섬유 상에 형성된 HEA 나노입자를 갖는 제조된 촉매 구조의 이미지이다. 일

부 실시예에서, 금속-산화물 코팅(122)은 예를 들어, 원자층 증착을 통해 컨포멀 코팅으로서 베이스 층(124)의 모든 내부 및/또는 외부 표면 위에 형성될 수 있다. 예를 들어, 금속-산화물 코팅(122)은 약 100nm 이하의 두께를 가질 수 있다.

[0047] 도 1A의 예시적인 예에서, HEA 나노입자(102)는 실질적으로 구형인 것으로 도시되어 있다. 그러나, 일부 실시예에서, HEA 나노입자의 원소와 기판의 금속 산화물 사이의 상호작용(예를 들어, HEA 나노입자의 금속과 기판의 산소 사이)으로 인해 HEA 나노입자가 비구형을 채택할 수 있다. 예를 들어, 도 2A는 기판의 금속 산화물 기판(204) 상에 형성된 HEA 나노입자(202)가 잘린 구형을 채택하는 촉매 구조(200)를 도시한 것이다. 도 2B는 절단된 구형을 갖는 HEA 나노 입자, 특히 알루미늄 산화물 기판 상에 형성된 Pt, Pd, Rh, Co 및 Ce로 구성된 HEA 나노 입자의 제조 예를 나타낸다. 일부 실시예에서, HEA 나노 입자와 금속 산화물 사이의 비구형 형상 및/또는 상호 작용은 예를 들어 탄소 기판 상에 형성된 구형 형상의 나노 입자에 비해 향상된 접착력, 신뢰성 및/또는 내구성을 줄 수 있다.

[0048] 일부 실시예에서, 기판 표면에 금속 산화물을 사용하면, 전구체 출발 물질의 원소 중 적어도 일부가 기판 표면에 비-HEA 입자를 형성하도록, 예를 들어, 복수의 형성된 HEA 나노 입자 사이에 삽입되도록, HEA 나노 입자의 완전한 형성을 억제할 수 있다. 예를 들어, 도 2C는 인접한 HEA 나노입자(202) 사이의 간극 영역(212) 내의 금속 산화물 표면(204)에 복수의 비-HEA 입자(214)가 형성된 촉매 구조(210)를 예시한다. 비-HEA 입자(214)는 예를 들어, 열 충격 공정 동안 원소들의 이동성을 억제하는 원소들과 기판의 금속 산화물 사이의 상호작용으로 인해, HEA 나노 입자(202)와 동일한 시간 및/또는 동일한 공정에 의해 형성될 수 있다. 일부 실시예들에서, 기판 상/내에 형성된 비-HEA 입자의 수는 기판 상/내에 형성된 HEA 나노입자의 수보다 클 수 있고, 및/또는 비-HEA 입자의 크기(예컨대, 도 2C의 D_2)는 HEA 나노입자의 크기보다 작을 수 있다. 일부 실시예들에서, 비-HEA 입자의 일부 또는 전부는 단일 원소 입자(예컨대, 원자)일 수 있다. 도 2는 알루미늄 산화물 기판 상에 Pt, Pd, Rh, Co 및 Ce로 구성된 HEA 나노 입자와 비-HEA 입자(점으로 표시)가 함께 형성된 촉매 구조의 제조된 예를 나타낸다. 이와 대조적으로, 그림 2E는 탄소 기반 기판 위에 Pt, Pd, Co, Ni 및 Fe로 구성된 HEA 나노 입자가 형성된 촉매 구조의 제작 예를 보여준다. 탄소 기반 기판은 HEA 나노 입자 형성을 억제하지 않기 때문에 그림 2E에는 비 HEA 입자 형성의 증거(예: HEA 나노 입자 외부에 점이 없음)가 나타나지 않는다.

[0049] 일부 실시예에서, 복수의 HEA 나노입자는 다공성, 고체 기판 상에 및 기판 내에 형성되어 나노입자의 분포가 기판의 단면을 통해 변화할 수 있으며, 예를 들어, HEA 나노입자의 입자 밀도가 기판의 외부 표면에 더 가깝고 기판의 외부 표면으로부터 더 먼 영역(예를 들어, 중심에 더 가까운)에서 더 작아지도록 할 수 있다. 예를 들어, 도 2F는 금속 산화물 기판(204) 상에 및 그 내에 형성된 복수의 HEA 나노입자(202)를 갖는 촉매 구조(230)를 예시한다. HEA 나노입자(202)의 분포는 구배(236)를 따를 수 있으며, 나노입자(202)의 밀도 및/또는 수는 중심(234)에 근접한 중심 영역에 비해 외부 표면(232)에서 더 클 수 있다. 일부 실시예에서, 구배(236)는 실질적으로 선형 또는 비선형일 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 일부 실시예에서, 중심 내부 영역(예: 중심(234) 근처)은 기판(204)의 외부 표면(232)에서의 HEA 나노입자(202)의 질량 부하의 0-80%(예: ≤ 50%)인 HEA 나노입자(202)의 질량 부하를 가질 수 있다. 도 2G는 HEA 나노 입자가 알루미늄 산화물 기판의 단면을 가로질러 구배로 분포된 촉매 구조의 제조된 예를 나타낸다. 일부 실시예에서, HEA 나노 입자의 불균일 분포는 예를 들어, 반응물이 나노 입자와 상호 작용할 가능성이 더 높은 기판 표면에 더 가까운 HEA 나노 입자의 밀도를 제공함으로써 일부 반응에 유리할 수 있다.

[0050] 일부 실시예에서, HEA 나노 입자 구배는 다공성 고체 기판 상 및 기판 내로 전구체 로딩의 함수일 수 있다. 예를 들어, 일부 실시예에서, 전구체는 건식 함침 방법을 사용하여 로드될 수 있으며, 여기서 전구체 용액(예: 유기 용매 또는 물 속의 금속염)의 부피는 기판의 기공 부피보다 작거나 같을 수 있다. 모세관 작용은 전구체 용액이 완전히 흡수될 때까지 기판의 기공으로 끌어당길 수 있다. 전구체로 로드된 샘플의 농도 프로파일은 함침 중 기공 내의 질량 전달 조건에 따라 달라질 수 있으며, 전구체는 기판의 중앙 내부 영역이 아닌 표면 영역으로 제한되거나 국한될 수 있다. 열 충격 가열에 노출되면 전구체는 예를 들어, 주로 표면 근위 영역에서 HEA 나노입자로 전환될 수 있으며, 내부 영역에는 HEA 나노 입자가 거의 없다. 또는, 일부 실시예에서, 전구체는 습식 함침 방법을 사용하여 로드될 수 있으며, 여기서 전구체 용액의 부피는 기판의 기공 부피보다 더 크다. 예를 들어, 금속 산화물 기판은 전구체 용액에 침지되어(예를 들어, 24시간과 같이 여러 시간 동안) 전구체가 기판으로 흡수되도록 할 수 있다. 전구체 로딩은 실질적으로 균일할 수 있다. 그러나 열충격 가열에 노출되면, 예를 들어 입자 밀도가 기판 표면에서 내부로 갈수록 점차 감소하는 등 HEA 나노 입자가 비균일 분포로 형성될 수 있다.

[0051] 촉매 구조 제작 시스템

[0052] 도 3A를 참조하면, 촉매 구조를 형성하기 위한 일반화된 설정(301)은 기판 제조 및 준비 단계(303), 전구체 로딩 또는 함침 단계(307), 건조 단계(311) 및 열 충격 가열 단계(315)를 포함할 수 있다. 기판 제조 및/또는 준비 단계(303)에서, 금속 산화물로 부분적으로 또는 전체적으로 형성된 기판이 제공될 수 있다. 일부 실시예에서, 단계(303)는 예를 들어, 금속 산화물의 압출 및/또는 소성, 탄소 베이스 층의 형성 및/또는 금속 산화물의 코팅을 통해 기판의 제조를 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 일부 실시예에서, 단계(303)는 예를 들어 수분로 제거, 결정성 및/또는 다공성 변경 및/또는 표면 습윤성을 개선함으로써 후속 전구체 로딩을 위한 기판의 준비를 포함할 수 있다.

[0053] 기판은 전구체 로딩/함침 단계(307)에 제공될 수 있으며, 여기서 기판은 하나 이상의 전구체(예를 들어, 유기 용매 또는 물 내의 염화물, 질산염 및/또는 알콕사이드와 같은 금속 염)를 포함하는 용액(305)과 결합, 코팅 및/또는 혼합될 수 있다. 일부 실시예에서, 전구체 로딩/함침 단계(307)는 건식 함침, 습식 함침, 또는 둘 다를 사용할 수 있다. 일부 실시예에서, 기판과 전구체 용액의 혼합은 회전 드럼 믹서를 사용하여 수행될 수 있다. 하나 이상의 고려된 실시예에 따라 결합, 코팅 및/또는 혼합을 위한 다른 방법도 가능하다. 일부 실시예에서, 전구체-로드된 기판(309)은 예를 들어, 용매(예를 들어, 유기 용매 또는 물)를 제거하기 위해 건조 단계(311)에 제공될 수 있다. 일부 실시예에서, 건조 단계(311)는 동결 건조 또는 임계점 건조를 이용할 수 있으며, 이는 전구체의 손실 및/또는 전구체의 분포의 중단을 피하거나 적어도 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 동결 건조 또는 임계점 건조는 고체 상태에서 전구체 염의 실질적으로 균일한 분포를 보존할 수 있으며, 이는 후속 HEA 입자 크기 및/또는 분포에 영향을 미칠 수 있다. 하나 이상의 고려된 실시예에 따라 다른 건조 방법도 가능하다.

[0054] 건조된, 전구체-로드된 기판(313)은 예를 들어, 전구체를 HEA 나노 입자로 변환하여 후속 사용을 위한 촉매 구조물(317)을 제공하기 위해 열 충격 가열 단계(315)에 제공될 수 있다. 일부 실시예에서, 열 충격 가열 단계(315)는 전구체-로드된 기판을 고온(예를 들어, 적어도 1200 K의 열 충격 온도)의 짧은 시간 펄스(예를 들어, 1초 미만)에 노출시켜 전구체들이 기판 상 및 기판 내에 복수의 분리된 HEA 나노입자로 자가 조립되도록 한다. 일부 실시예에서, 고온의 짧은 시간 펄스는 공간적으로 제한된 가열 구역을 통해 기판을 이동시킴으로써(예를 들어, 가열 지속 시간은 가열 구역의 크기 및 가열 구역을 통과하는 기판의 속도에 의해 결정되는 경우) 달성될 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 일부 실시예에서, 고온의 짧은 시간적 펄스는 가열 요소의 펄스 작동을 통해 달성될 수 있다.

[0055] 일부 실시예에서, 열 충격 가열 단계는 줄 가열 요소를 사용할 수 있는데, 예를 들어 "열 충격을 통한 나노입자 합성을 위한 나노입자 및 시스템 및 방법"이라는 제목의 미국 공개 특허 제2018/0369771호, "다원소 나노입자의 열 충격 합성"이라는 제목의 미국 공개 특허 제2019/0161840호, "고온 소결 시스템 및 방법"이라는 제목의 국제 공개 특허 제WO2020/236767호, 또는 "단일 원자 분산 및 다중 원자 분산의 고온 합성을 위한 시스템 및 방법"이라는 제목의 국제 공개 특허 제WO2020/252435호에 공개된 것과 유사한 가열 요소를 사용할 수 있으며, 이러한 공개된 가열 요소들은 본 명세서에 참조로 포함된다. 대안적으로 또는 추가적으로, 일부 실시예에서, 열 충격 가열 단계는 마이크로파 가열, 레이저 가열, 전자빔 가열, 스파크 방전 가열, 또는 적어도 10^3 K/s의 가열 속도, 적어도 1200 K의 최고 온도, 및/또는 적어도 10^3 K/s의 냉각 속도를 제공할 수 있는 다른 모든 가열 메커니즘을 사용할 수 있다.

[0056] 일부 실시예에서, 도 3A의 설정(301)에 따라 촉매 구조를 형성하기 위한 시스템이 제공될 수 있다. 일부 실시예에서, 시스템은 상이한 스테이지(303, 307, 311 및 315)에 대응하는 하나 이상의 공정 스테이션 또는 시스템을 포함할 수 있다. 예를 들어, 시스템은 금속-산화물 기판을 압출하는 기판 제조 스테이션, 기판에 전구체를 로딩하는 함침 스테이션, 기판으로부터 용매를 제거하는 건조 스테이션 및 열 충격을 수행하기 위한 가열 스테이션(예를 들어, 도 3B의 퍼니스 시스템(300) 또는 도 3C의 퍼니스 시스템(330))을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 시스템은 촉매 구조 제조를 수행하기 위해 시스템의 다양한 구성요소를 제어하도록 구성된 컨트롤러 또는 제어 모듈을 포함할 수 있다.

[0057] 도 3B는 밀폐형 또는 캡슐화된 장치계를 사용하는 열 충격 가열을 위한 퍼니스(300)를 도시한다. 예시된 실시예에서, 입력 대기열 또는 호퍼(306), 롤러(312)(예컨대, 구동 롤러 및/또는 수동 지지 롤러), 한 쌍의 컨베이어 조립체 (310), 한 쌍의 가열 요소(316a, 316b) 및 출력 수집 빈(320)을 포함하는 퍼니스(300)의 다양한 구성 요소는 밀봉된(예컨대, 기밀) 엔클로저(302)의 내부 부피(304) 내에 배치될 수 있다. 일부 실시예에서, 인클로저(302)의 내부 체적(304)은 정적 또는 유동하는 불활성 가스(예를 들어, 아르곤, 질소, 또는 이들의 조합)로 채워질 수 있다. 한 쌍의 가열 요소(316a, 316b)는 이송 조립체(310)의 반대편에 배치될 수 있으며, 함께 길이(L, 예컨대, 1-2인치)의 가열 영역(314)을 정의할 수 있다. 일부 실시예에서, 운반 조립체(310)는 상당한 열화 없이

고온(예컨대, >1200° C)에 노출될 수 있는 유연한 재료, 예를 들어 탄소 천으로 형성될 수 있다.

[0058] 작동 시, 전구체가 적재된 건조된 기판(308)은 입력 호퍼(306)로부터 이송 조립체(310)로 증착되고, 이 조립체는 기판(308)을 가열 요소(316a, 316b) 사이 및 가열 구역(314)을 통해 이송하여 기판(308)을 열 충격에 노출시켜 전구체를 HEA 나노 입자로 변환시킨다. 생성된 촉매 구조물(318)(금속 산화물 표면에 형성된 HEA 나노 입자 포함)은 어셈블리(310)를 이송하여 가열 구역(314)에서 출력 수집 빈(320)으로 더 이송된다. 일부 실시예에서, 퍼니스(300)의 작동은 예를 들어, 기판(308)의 분배, 운반 조립체(310)에 의한 이송, 가열 요소(316a, 316b)에 의한 가열 및 촉매 구조물(318)의 수집이 입력 호퍼(306) 내의 기판(308)의 공급이 소진될 때까지 계속되는 반연속적인 것일 수 있다. 대안적으로, 일부 실시예에서, 퍼니스(300)의 작동은 예를 들어, 기판(308)의 공급이 연속적으로 또는 주기적으로 보충됨으로써(예를 들어, 에어 록 또는 다른 메커니즘을 통해 입력 호퍼(306)에 새로운 기판을 도입함으로써) 연속적으로 이루어질 수 있다.

[0059] 일부 실시예에서, 열 충격의 지속 시간은 가열 영역(314)의 길이(L)와 이송 어셈블리(310)의 속도(v)의 곱일 수 있다(예컨대, $t_1 = L/v$). 이송 조립체(310)의 속도(예를 들어, 60인치/분)는 열 충격의 원하는 시간 지속(예를 들어, ≤ 1초, 예를 들어 ≤ 500밀리초 또는 ≤ 100밀리초) 및/또는 원하는 가열 램프 속도 또는 냉각 램프 속도(예를 들어, ≥ 10^3K/s)를 달성하도록 선택될 수 있다. 이러한 구성에서, 가열 요소들(316a, 316b)은 예를 들어, 가열 영역(314) 내에서 일정하거나 실질적으로 일정한 온도(예를 들어, ≥ 1200 K)를 제공하기 위해 연속적으로 통전될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 일부 실시예에서, 가열 요소들(316a, 316b)은 예를 들어, 가열 영역(314) 내에서 시간 가변 온도 프로파일을 제공하기 위해 펄스 모드에서 작동될 수 있다.

[0060] 일부 실시예에서, 가열 요소(316a, 316b)는 줄(Joule) 가열 요소일 수 있으며, 예를 들어 탄소 기반 재료(예: 카본 펠트)로 형성될 수 있다. 예를 들어, 줄 가열 요소는 "열 충격을 통한 나노입자 합성을 위한 나노입자 및 시스템 및 방법"이라는 제목의 미국 공개 특허 제2018/0369771호, "다원소 나노입자의 열 충격 합성"이라는 제목의 미국 공개 특허 제2019/0161840호, "고온 소결 시스템 및 방법"이라는 제목의 국제 공개 특허 제WO 2020/236767호, 그리고 "단일 원자 분산 및 다중 원자 분산의 고온 합성을 위한 시스템 및 방법"이라는 제목의 국제 공개 특허 제WO 2020/252435호에 개시된 가열 요소와 유사할 수 있으며, 이러한 개시된 가열 요소들은 본 명세서에 참조로 포함된다. 줄 가열 대신에, 또는 이에 더하여, 일부 실시예에서, 가열 요소는 열 충격 프로파일을 생성할 수 있는 다른 모든 가열원, 예를 들어 마이크로파 가열원, 레이저, 전자빔 장치, 스파크 방전 장치 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0061] 일부 실시예에서는, 예를 들어, 재료 로딩 및/또는 언로딩을 단순화하고 시스템 제작 및/또는 운영 비용을 절감하기 위해 퍼니스의 일부만 불활성 환경에 둘러싸일 수 있다. 예를 들어, 도 3C는 개방형 설정을 사용하는 열 충격 가열을 위한 퍼니스(330)를 예시한다. 예시된 실시예에서, 가열 요소(316a, 316b)는 보호 인클로저(332)의 내부 체적(334) 내에 배치되고, 입력 호퍼(336), 롤러(312)를 갖는 이송 조립체(310) 및 출력 수집 빈(346)을 포함하는 퍼니스(330)의 나머지 구성 요소들은 인클로저(332) 외부(예를 들어 공기 같은 주변 환경 내)에 배치된다. 예시된 실시예에서, 보호 인클로저(332)는 이송 조립체(310)가 통과할 수 있도록 개방될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 일부 실시예에서, 차폐 가스(예컨대, 아르곤, 질소 또는 둘 다와 같은 불활성 가스)의 흐름이 예를 들어, 가열 요소(316a, 316b)를 보호하기 위해 유입 스트림(338)을 통해 보호 인클로저(332)로 도입될 수 있다. 가열 구역을 통과한 후, 차폐 가스는 예를 들어 출구 스트림(340)으로서 보호 인클로저(332)를 빠져나갈 수 있다.

[0062] 도 3B-3C의 예시적인 예들에서, 가열은 이송 조립체(310)의 반대측(예컨대, 상단 및 하단)에 있는 한 쌍의 가열 요소(316A, 316B)에 의해 제공된다. 그러나, 일부 실시예들에서는, 다른 수의 가열 요소가 사용될 수 있다. 일부 실시예들에서, 예를 들어, 도 3의 설정(350)에 도시된 바와 같이, 단일 가열 요소(316)가 이송 조립체(310) 상에 배치될 수 있다. 대안적으로, 일부 실시예들에서, 두 쌍의 가열 요소들은, 예를 들어, 도 3E에 도시된 바와 같이, 운반 조립체(310)의 상부 및 하부에 제1 쌍의 가열 요소(316a, 316b) 및 운반 조립체(310)의 좌 및 우에 제2 쌍의 가열 요소(316c, 316d)를 갖는 배치에서 운반 조립체(310)를 둘러싼 배열로 배치될 수 있다. 일부 실시예들에서, 가열 요소들 중 하나, 일부 또는 전부는 예를 들어, 높고 균일한 온도 프로파일을 달성하기 위해 기판(308) 및/또는 이송 조립체(310)에 근접하게(예를 들어, ≤ 5 ㎜) 배치될 수 있다.

[0063] 예시된 실시예는 가열 영역의 길이를 연장하는 각 가열 요소를 도시하고 있지만, 개시된 주제의 실시예는 이에 한정되지 않는다. 오히려, 복수의 가열 요소가 가열 영역의 길이를 따라 배치될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 일부 실시예에서, 운반 어셈블리(310)의 일부는, 예를 들어, 운반 어셈블리가 탄소로 형성될 때 가열 영역 내의 운반 어셈블리의 일부에 전기 접촉함으로써, 바닥 가열 요소로서 역할을 하도록 통전될 수 있다. 하

나 이상의 고려된 실시예에 따라 다른 퍼니스 설정 및 가열 구성도 가능하다. 예를 들어, 개시된 주제의 실시예는 2022년 3월 25일 출원되어 본 명세서에 참조로 통합된 "고온 소결로 시스템 및 방법"이라는 제목의 국제 출원번호 PCT/US22/21915에 개시된 퍼니스 설정 또는 가열 구성 중 어느 것을 채택할 수 있다.

[0064] 촉매 구조를 제조하는 방법

[0065] 도 4A는 촉매 구조물을 제조하는 방법(400)을 예시한다. 상기 방법(400)은 단자 블록(402)에서 시작하여 결정 블록(404)으로 진행할 수 있으며, 여기서 고체 기판 또는 코팅된 기판 사이에서 결정이 이루어진다. 고체 기판을 원하는 경우, 상기 방법(400)은 금속 산화물(예를 들어, 하나 이상의 금속 산화물로 필수적으로 이루어지는)로 형성된 다공성 고체 기판이 제공될 수 있는 공정 블록(406)으로 진행할 수 있다. 일부 실시예에서, 고체 기판은 알루미늄 산화물, 티타늄 산화물, 세륨 산화물, 실리콘 산화물, 제올라이트, 스피넬 및/또는 페로브스카이트로 구성될 수 있다. 예를 들어, 고체 기판은 다중 로브 원통형 펠릿과 같은 금속 산화물 압출 펠릿일 수 있다. 일부 실시예에서, 공정 블록(406)의 제공은 예를 들어 압출 및 소성에 의한 고체 기판의 제조를 포함할 수 있다.

[0066] 대안적으로, 코팅된 기판을 대신 원할 경우, 상기 방법(400)은 베이스 층이 제공될 수 있는 공정 블록(408)으로 진행할 수 있다. 일부 실시예에서, 베이스 층은 전도성 탄소(예컨대, 탄소 나노섬유(CNF) 네트워크)와 같은 전도성 물질로 형성될 수 있다. 일부 실시예에서, 공정 블록(408)의 제공은 베이스 층을 제조하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리머 나노섬유 네트워크(예를 들어, 폴리아크릴로니트릴)는 전기 방사에 의해 형성된 다음 탄화(예를 들어, 900℃에서 2시간 동안 가열)되어 베이스 층으로서 후속적으로 사용하기 위한 CNF 네트워크를 생성할 수 있다. 상기 방법(400)은 공정 블록(408)에서 결정 블록(410)으로 진행될 수 있으며, 여기서 베이스 층에 대한 선택적 전처리가 원하는지 여부가 결정된다. 전처리가 원하는 경우, 방법(400)은 공정 블록(412)으로 진행할 수 있으며, 여기서 표면 처리(예컨대, 표면 결함 농도를 증가시키기 위한 열 활성화)가 수행될 수 있다. 일부 실시예에서, 표면 처리는 탄소 베이스 층에 표면 결함을 생성하는 데 효과적일 수 있다(예를 들어, 보다 효과적인 나노 입자 분산을 위해). 예를 들어, CNF 필름을 베이스 층으로 사용하는 경우, 표면 처리는 이산화탄소 분위기에서 적어도 1시간(예: ~2시간) 동안 600℃(예: 600-1000℃, 예: 750℃) 이상의 온도에서 이루어질 수 있다.

[0067] 전처리가 결정 블록 (410)에서 원하지 않는 경우, 또는 프로세스 블록 412의 표면 처리 완료 후, 방법 400은 프로세스 블록 414로 진행할 수 있으며, 여기서 기본층을 하나 이상의 금속 산화물 층으로 코팅할 수 있다. 예를 들어, 코팅은 산화 알루미늄, 산화 티타늄, 산화 세륨, 산화 규소, 제올라이트, 스피넬 및/또는 페로브스카이트로 구성될 수 있다. 일부 실시예에서, 기본층 상의 금속 산화물 코팅은 100nm 이하, 예를 들어 ~ 20nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시예에서, 금속 산화물 코팅은 예를 들어 원자층 증착(ALD)을 통해 기본층의 모든 내부(기공 내) 및 외부 표면 상에 컨포멀 코팅일 수 있다.

[0068] 상기 방법(400)은 공정 블록(414) 또는 공정 블록(406)에서 결정 블록(416)으로 진행할 수 있으며, 여기서 다른 선택적 전처리가 원하는지 여부가 결정된다. 전처리를 원하는 경우, 방법(400)은 공정 블록(418)으로 진행할 수 있으며, 여기서 금속 산화물의 노출된 표면의 습윤성을 향상시키기 위한 처리가 수행된다. 일부 실시예에서, 습윤성을 향상시키기 위한 처리는 예를 들어, "플라즈마 기능화 처리 및 금 나노입자가 반응성 스퍼터링된 TiO_2박막의 표면 화학 및 습윤성에 미치는 영향", Applied Surface Science, 2018년 7월, 458호, 678-85페이지에 개시되어, 본원에 참조로 통합되는 것과 같은 플라즈마 처리 및/또는 산 처리를 포함할 수 있다. 하나 이상의 고려된 실시예에 따라 다른 금속 산화물 표면 처리도 가능하다.

[0069] 결정 블록(416)에서 전처리를 원하지 않는 경우, 또는 공정 블록(418)의 처리가 완료된 후에, 상기 방법(400)은 결정 블록(420)으로 진행할 수 있으며, 여기서 기판의 예열이 원하는지 결정된다. 예열이 바람직한 경우, 방법(400)은 기판이 가열될 수 있는 공정 블록(422)으로 진행할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시예에서, 기판은 100~200℃ 범위의 온도(예를 들어, 105℃에서 4시간 동안)에서 가열되어 기판으로부터 수분을 제거할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 일부 실시예에서, 기판은 결정성을 증가시키기 위해 불활성 가스 대기(예를 들어, 아르곤, 질소 또는 둘 다)에서 800-1500℃ 범위의 온도에서 가열될 수 있다. 예를 들어, 결정도가 증가하면 기판의 표면적이 감소하여 전구체 로딩 용량이 변경(예: 감소)되거나 최종 구조의 촉매 효과가 변경(예: 향상)될 수 있다. 하나 이상의 고려된 실시예에 따라 다른 예열 요법 및 효과도 가능하다.

[0070] 결정 블록(420)에서 예열을 원하지 않는 경우, 또는 공정 블록(422)의 예열이 완료된 후에, 방법(400)은 공정 블록(424)으로 진행할 수 있으며, 여기서 HEA 입자 전구체는 기판 상, 예를 들어 내부 또는 외부 금속 산화물 표면 상에 로딩될 수 있다. 전구체의 로딩은 예를 들어, 원하는 원소의 원자 비율이 달성되도록, HEA 나노 입자

의 결과물의 혼합물에 대해 원하는 구성을 반영할 수 있다. 그러나 열 충격 가열 단계에서 원소의 증발이 발생할 수 있다. 따라서, 일부 실시예에서, 로드된 전구체의 함량을 조정(예를 들어, 증가)하여 원소 손실을 보상하고 목표한 HEA 나노 입자 조성을 달성할 수 있다.

[0071] 일부 실시예에서, 로딩은 예를 들어 습식 함침 기술(예를 들어, 전구체 용액 부피가 기판의 기공 부피보다 큰 경우) 또는 건조 함침 기술(예를 들어, 전구체 용액 부피가 기판의 기공 부피보다 작거나 같은 경우)을 통해 기판 상에 및/또는 기판 내에 전구체를 코팅, 함침 및/또는 침투시키는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 로딩은 예를 들어 회전 드럼 믹서를 사용하여 용액(예: 유기 용매 또는 물)에서 전구체(예: 염화물, 질산염 또는 알콜화물과 같은 금속 염)를 기판과 혼합함으로써 수행될 수 있다. 예를 들어, 전구체는 화학식 MCl_xH_y를 가질 수 있으며, 여기서 M은 금속(예: Pt, Pd, Ni, Fe, Co, Au, Cu, Sn 등), x는 1보다 크고, y는 0보다 크다. 하나 이상의 고려된 실시예에 따라 다른 로딩 방법도 가능하다. 예를 들어, 전구체 로딩은 딥 코팅, 브러싱, 스프레이, 인쇄, 롤링, 초기 습윤 스프레이 함침, 교반 건조 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

[0072] 상기 방법(400)은 공정 블록(426)으로 진행할 수 있으며, 여기서, 예를 들어, 전구체-로드된 기판은 용매를 제거하기 위해 건조될 수 있다. 일부 실시예에서, 건조는 예를 들어 균일한 전구체 분포를 향상시키거나 보장하기 위해 전구체의 응집, 분리 및/또는 침전을 피하도록 제어될 수 있다. 일부 실시예에서, 기판은 동결 건조 또는 임계점 건조를 통해 건조될 수 있다. 또는, 일부 실시예에서, 기판은 예를 들어 20-120℃ 범위의 온도에서 오븐 건조를 받을 수 있다.

[0073] 방법(400)은 공정 블록(428)으로 진행할 수 있으며, 여기서, 로드된 전구체를 갖는 건조된 기판은 열 충격 가열을 받을 수 있다. 열 충격 가열은 (i) 급속 가열 램프, R_H(예: ≥ 10^3K/s, 예를 들어 10^4-10^5K/s 포함), (ii) 최고 온도, T_H(예: 1200-3000 K, 예를 들어 1500-2300 K) 또는 그 부근에서 짧은 체류 시간, t_1(예: 1 μs ~ 10s, 예를 들어 ≤ 500 ms), 및 (iii) 급속 냉각 램프, R_C(예: ≥ 10^3K/s, 예를 들어 10^4-10^6K/s 포함)를 갖는 펄스 가열 프로파일(450)에 의해 달성될 수 있다(예를 들어, 도 4B에 도시된 바와 같음). 대안적으로, 일부 실시예에서, 열 충격 공정 (428)은 한 번 이상 수행될 수 있다(예: 다중 펄스 온도 프로파일에 노출됨으로써). 일부 실시예에서, 최고 온도는 모든 구성 원소를 용융시키고/또는 고온 균일 혼합을 유도하기에 충분할 수 있는 반면, 급속 냉각은 응집, 응집체 형성, 원소 분리 또는 상 분리 없이 액체 원소를 실질적으로 균일하고 균질한 합금 나노입자로 결정화할 수 있게 한다. 따라서, 기판 및 그 위의 HEA 나노입자를 포함하는 촉매 구조는 열 충격 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0074] 일부 실시예에서, 온도 프로파일(450)은 예를 들어, 실온(예를 들어, 20-25 ℃) 또는 상승된 주변 온도(예를 들어, 100-200 ℃)와 같은 저온(예를 들어, 20-25 ℃)으로부터/로부터 피크 온도(T_H)로 및/또는 저온(T_L)으로 빠르게 전이될 수 있다). 일부 실시예에서, 열 충격 공정의 가열은 줄 가열, 마이크로파 가열, 레이저 가열, 전자빔 가열, 스파크 방전 가열 또는 원하는 가열 속도 및 온도를 제공할 수 있는 임의의 다른 가열 메커니즘에 의해 제공될 수 있다. 일부 실시예에서, 열 충격 공정은 기판을 가열 영역 밖으로 이송하거나 가열 요소의 작동을 비활성화, 전원을 차단하거나 다른 방식으로 종료함으로써 종료될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 일부 실시예에서, 냉각은 하나 이상의 수동 냉각 특징(예를 들어, 가열 요소 및/또는 기판에 열적으로 결합된 히트 싱크 등), 하나 이상의 능동 냉각 특징(예를 들어, 기판 및/또는 히터로 향하는 유체 흐름, 기판 또는 이에 열적으로 결합된 히트 싱크 등을 통한 유체 흐름) 또는 이들의 임의 조합을 사용하여 달성될 수 있다.

[0075] 공정 블록(428)의 열 충격 후에, 방법(400)은 공정 블록(430)으로 진행할 수 있으며, 여기서 촉매 구조는 (예를 들어, 도 5와 관련하여 이하에서 설명하는 바와 같이) 사용되거나 후속 사용을 위해 달리 조정될 수 있다. 일부 실시예에서, 촉매 구조는 예를 들어, 촉매 구조를 벌크 물질로부터 분말(예를 들어, 입자 크기가 ≤ 1 ㎜인)로 변형시키기 위해 분쇄 및/또는 분쇄가 될 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 촉매 구조 또는 복수의 촉매 구조는 반응기에 설치하기 위해 적절한 유지 구조(예를 들어, 라쉬그 링의 배열)에 함께 조립될 수 있다. 일부 실시예에서, 촉매 구조는 열화학 또는 열촉매 반응, 예를 들어 암모니아(NH_3) 합성, 암모니아 산화, 암모니아 분해 및/또는 NO_x환원(예를 들어, de-NO_x)에 사용될 수 있지만 이에 국한되지 않는다.

[0076] 개별적으로 설명되어 있지만, 다양한 프로세스 블록이 동시에 또는 반복적으로 발생할 수 있다는 점을 고려해야 한다. 또한, 다른 블록들 이후에 발생하는 것으로 예시된 특정 프로세스 블록들은 실제로 이전에 발생할 수도 있다. 방법(400)의 블록(402-430) 중 일부는 한 번 수행되는 것으로 설명되었지만, 일부 실시예에서는 다음 결정 블록 또는 프로세스 블록으로 진행하기 전에 특정 프로세스 블록의 다중 반복이 사용될 수 있다. 또한, 방법

(400)의 블록(402~430)이 개별적으로 도시되고 설명되었지만, 일부 실시예에서, 프로세스 블록은 결합되어 함께 (동시 또는 순차적으로) 수행될 수 있다. 또한, 도 4A는 블록(402-430)의 특정 순서를 예시하고 있지만, 개시된 주제의 실시예는 이에 한정되지 않는다. 실제로, 특정 실시예들에서, 블록들은 도시된 것과 다른 순서로 또는 다른 블록들과 동시에 발생할 수 있다.

[0077] 컴퓨터 구현

[0078] 도 3F는 설명된 혁신이 구현될 수 있는 적합한 컴퓨팅 환경(331)의 일반화된 예를 나타내며, 이는 방법 (400), 방법 (500), 방법 (650), 퍼니스 시스템 (300)의 제어기, 퍼니스 시스템 (330)의 제어기 및/또는 화학 반응 시스템의 제어기의 양상으로 제한되지 않는다. 컴퓨팅 환경(331)은, 혁신이 다양한 범용 또는 특수 목적 컴퓨팅 시스템에서 구현될 수 있기 때문에, 사용 범위 또는 기능에 대한 어떠한 제한을 제안하기 위한 것이 아니다. 예를 들어, 컴퓨팅 환경(331)은 다양한 컴퓨팅 디바이스(예컨대, 데스크톱 컴퓨터, 랩톱 컴퓨터, 서버 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터 등) 중 임의의 것이 될 수 있다.

[0079] 도 3F를 참조하면, 컴퓨팅 환경(331)은 하나 이상의 처리 유닛(335, 337) 및 메모리(339, 341)를 포함한다. 도 3F에서, 이 기본 구성(351)은 점선 내에 포함된다. 처리 유닛(335, 337)은 컴퓨터 실행 가능한 명령어를 실행한다. 처리 유닛은 중앙 처리 장치(CPU), 특정 용도의 집적 회로(ASIC)의 프로세서, 또는 다른 유형의 프로세서(예: 하드웨어 프로세서, 그래픽 처리 장치(GPU), 가상 프로세서 등)일 수 있다. 다중 처리 시스템에서, 다중 처리 유닛은 처리 능력을 높이기 위해 컴퓨터 실행 가능한 명령어를 실행한다. 예를 들어, 도 3F는 중앙 처리 장치(335)뿐만 아니라 그래픽 처리 장치 또는 협력 처리 장치(337)를 보여준다. 유형 메모리(339, 341)는 휘발성 메모리(예: 레지스터, 캐시, RAM), 비휘발성 메모리(예: ROM, EEPROM, 플래시 메모리 등), 또는 이들의 어떤 조합으로서, 처리 유닛에 의해 액세스 가능하다. 메모리(339, 341)는 처리 유닛에 의해 실행하기에 적합한 컴퓨터 실행 가능한 명령어의 형태로, 본 명세서에 기술된 하나 이상의 혁신을 구현하는 소프트웨어(333)를 저장한다.

[0080] 컴퓨팅 시스템은 추가 기능을 가질 수 있다. 예를 들어, 컴퓨팅 환경(331)은 스토리지(361), 하나 이상의 입력 디바이스(371), 하나 이상의 출력 디바이스(381) 및 하나 이상의 통신 연결(391)을 포함한다. 버스, 컨트롤러 또는 네트워크와 같은 상호 연결 메커니즘(도시되지 않음)은 컴퓨팅 환경(331)의 구성 요소들을 상호 연결한다. 전형적으로, 운영 체제 소프트웨어(도시되지 않음)는 컴퓨팅 환경(331)에서 실행되는 다른 소프트웨어를 위한 운영 환경을 제공하고, 컴퓨팅 환경(331)의 구성 요소들의 활동을 조정한다.

[0081] 유형 저장소(361)는 이동식 또는 비이동식일 수 있으며, 자기 디스크, 자기 테이프 또는 카세트, CD-ROM, DVD 또는 비이동식으로 정보를 저장하는 데 사용될 수 있고 컴퓨팅 환경(331) 내에서 액세스될 수 있는 임의의 다른 매체를 포함할 수 있다. 저장소(361)는 본 명세서에 설명된 하나 이상의 혁신을 구현하는 소프트웨어(333)에 대한 명령어를 저장할 수 있다.

[0082] 입력 장치(들)(371)는 키보드, 마우스, 펜, 또는 트랙볼과 같은 터치 입력 장치, 음성 입력 장치, 스캐닝 장치, 또는 컴퓨팅 환경(331)에 입력을 제공하는 다른 장치일 수 있다. 출력 디바이스(들)(371)는 디스플레이, 프린터, 스피커, CD-라이터, 또는 컴퓨팅 환경(331)으로부터 출력을 제공하는 다른 디바이스일 수 있다.

[0083] 통신 연결(들)(391)은 통신 매체를 통해 다른 컴퓨팅 실체와의 통신을 가능하게 한다. 통신 매체는 변조된 데이터 신호로 컴퓨터 실행 명령, 오디오 또는 비디오 입력 또는 출력 또는 기타 데이터와 같은 정보를 전달한다. 변조된 데이터 신호는 신호의 정보를 인코딩하는 방식으로 하나 이상의 특성이 설정되거나 변경된 신호이다. 예를 들어, 통신 매체는 전기, 광학, 무선 주파수(RF) 또는 다른 캐리어를 사용할 수 있지만 이에 국한되지는 않는다.

[0084] 개시된 방법 중 임의의 방법은 하나 이상의 컴퓨터 판독 가능 저장 매체(예: 하나 이상의 광학 미디어 디스크, 휘발성 메모리 구성 요소(예: DRAM 또는 SRAM) 또는 비휘발성 메모리 구성 요소(예: 플래시 메모리 또는 하드 드라이브))에 저장되고 컴퓨터(예: 컴퓨팅 하드웨어를 포함하는 스마트폰 또는 기타 모바일 장치를 포함한 상용 컴퓨터)에서 실행되는 컴퓨터 실행 명령으로 구현될 수 있다. 컴퓨터에서 읽을 수 있는 저장 매체라는 용어에는 신호 및 전파 등의 통신 연결은 포함되지 않는다. 개시된 기술을 구현하기 위한 컴퓨터 실행 가능한 명령어와 개시된 실시예를 구현하는 동안 생성 및 사용되는 모든 데이터는 하나 이상의 컴퓨터 판독 가능한 저장 매체에 저장될 수 있다. 컴퓨터 실행 가능 명령어는 예를 들어, 전용 소프트웨어 애플리케이션 또는 웹 브라우저 또는 다른 소프트웨어 애플리케이션(예컨대, 원격 컴퓨팅 애플리케이션)을 통해 액세스 또는 다운로드되는 소프트웨어 애플리케이션의 일부일 수 있다. 이러한 소프트웨어는 예를 들어 단일 로컬 컴퓨터(예: 적절한 상용 컴퓨터)

또는 하나 이상의 네트워크 컴퓨터를 사용하는 네트워크 환경(예: 인터넷, 광역 네트워크, 로컬 영역 네트워크, 클라이언트-서버 네트워크(예: 클라우드 컴퓨팅 네트워크) 또는 기타 네트워크)에서 실행될 수 있다.

[0085] 명확성을 위해, 소프트웨어 기반 구현의 특정 선택된 측면만 설명한다. 당업자에게 잘 알려진 다른 세부 사항은 생략된다. 예를 들어, 개시된 기술은 특정 컴퓨터 언어 또는 프로그램에 한정되지 않음을 이해해야 한다. 예를 들어, 개시된 기술의 측면은 C++, Java™, Python® 및/또는 기타 적절한 컴퓨터 언어로 작성된 소프트웨어에 의해 구현될 수 있다. 마찬가지로, 공개 기술은 특정 컴퓨터 또는 하드웨어 유형에 국한되지 않는다. 적합한 컴퓨터 및 하드웨어의 특정 세부 사항은 잘 알려져 있으며 본 공개에서 자세히 설명할 필요는 없다.

[0086] 또한, 본 명세서에 설명된 모든 기능은 적어도 부분적으로는 소프트웨어 대신 하나 이상의 하드웨어 로직 구성 요소에 의해 수행될 수 있음을 잘 이해해야 한다. 예를 들어, 사용할 수 있는 하드웨어 논리 구성 요소의 예시적인 유형에는 필드 프로그래머블 게이트 어레이(FPGA), 프로그램별 집적 회로(ASIC), 프로그램별 표준 제품(ASSP), 시스템 온 칩 시스템(SOC), 복합 프로그래머블 논리 장치(CPLD) 등이 포함되지만 이에 국한되지는 않는다.

[0087] 또한, 소프트웨어 기반 실시예들 중 임의의 것(예를 들어, 컴퓨터가 개시된 방법 중 임의의 것을 수행하도록 하기 위한 컴퓨터 실행 가능한 명령어들을 포함하는)은 적절한 통신 수단을 통해 업로드, 다운로드 또는 원격으로 액세스될 수 있다. 이러한 적합한 통신 수단은 예를 들어 인터넷, 월드 와이드 웹, 인트라넷, 소프트웨어 애플리케이션, 케이블(광섬유 케이블 포함), 자기 통신, 전자기 통신(RF, 마이크로파 및 적외선 통신 포함), 전자 통신 또는 기타 그러한 통신 수단을 포함한다. 전술한 예들 및 실시예들 중 어느 하나에서, 시스템, 구성 요소, 장치 등 간의 요청(예를 들어, 데이터 요청), 표시(예를 들어, 데이터 신호), 명령(예를 들어, 제어 신호) 또는 기타 통신의 제공은 유선 또는 무선 연결을 통해 적절한 전기 신호의 생성 및 전송에 의해 이루어질 수 있다.

[0088] 촉매 구조를 활용한 반응

[0089] 도 5는 촉매 구조의 사용을 위한 일반화된 방법(500)을 예시한다. 방법(500)은 촉매 구조가 제공되는 공정 블록(502)을 개시할 수 있다. 촉매 구조는 복수의 HEA 나노 입자를 갖는 기판을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 기판은 전적으로 금속 산화물로 형성되거나 금속 산화물로 형성되고 그 위에 HEA 나노 입자가 형성되는 적어도 가장 바깥쪽 층을 가질 수 있다. 일부 실시예에서, HEA 나노 입자의 조성은 특정 화학 반응에 사용하기 위해 선택될 수 있다. 일부 실시예에서, 공정 블록(502)의 제공은 예를 들어, 도 4A의 방법(400)에 따라 촉매 구조를 제조하는 것을 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 공정 블록(502)의 제공은 화학 반응을 수행하기 위한 적절한 반응기 내에 촉매 구조를 설치하는 것을 포함할 수 있다.

[0090] 방법(500)은 공정 블록(504)으로 진행할 수 있으며, 여기서 촉매 구조는 예를 들어 촉매 구조의 HEA 나노입자와 반응물(예컨대, 가스)을 접촉시킴으로써 화학 반응에 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, 화학 반응은 암모니아 합성, 암모니아 산화, 암모니아 분해 또는 NO_x환원(예를 들어, de-NO_x)이 될 수 있다. 일부 실시예에서, 촉매 구조의 기판은 다공성이고, 접촉은 다공성 기판을 통해 흐르는 반응물을 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 일부 실시예에서, 접촉은 HEA 나노 입자가 형성되는 기판의 표면에 평행하게 흐르는 반응물을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 촉매 구조, 반응물 및/또는 촉매 구조 및 반응물을 포함하는 환경은 예를 들어, 화학 반응을 개시 및/또는 구동하기 위한 에너지를 제공하기 위해 가열될 수 있다. 예를 들어, 가열은 반응물 및/또는 HEA 나노 입자가 300~600℃(예: ~500℃)의 피크 온도에 노출되거나 유지되도록 할 수 있다. 예를 들어, 암모니아 분해와 관련된 열화학 반응의 경우 반응물은 암모니아이고 생성물은 수소와 질소일 수 있으며, 암모니아 합성과 관련된 열화학 반응의 경우 그 반대의 경우도 마찬가지이다.

[0091] 예를 들어, 도 6A는 암모니아 산화 반응을 위한 설정(600)을 예시하는데, 여기서 반응기(602)는 금속 산화물 기판 상에 형성된 HEA 나노 입자를 갖는 촉매 구조(604)를 채용한다. 일부 실시예에서, 촉매 구조(604)의 HEA 나노 입자는 적어도 Pt, Pd 및 Rh, 예를 들어 Pt, Pd, Rh, Co 및 프로모터(예를 들어, 희토류 원소)의 조합을 갖는다. 암모니아(606) 및 산소 및/또는 질소(608)(예컨대, 공기)는 반응기(602)에서 반응물로서 제공될 수 있으며, 이는 온도(예컨대, ≤ 800℃)에서 촉매 구조(604)와 접촉될 때 반응하여 출구(610)에서 생성물 스트림을 형성할 수 있다. 일부 실시예에서, 제품 배출구는 NO_x제품을 포함할 수 있으며, 여기서 x = 1 또는 2이다. 예를 들어, 촉매 반응은 출구(610)에서 생성물의 적어도 90%가 NO_x생성물 및/또는 출구(610)에서 생성물의 1% 이하가 N_2O가 되도록 할 수 있다. 대안적으로, 또는 부가적으로, 촉매 반응은 암모니아(606)의 적어도 95%가 생성물로 전환될 수 있도록 할 수 있다. 일부 실시예에서, 촉매 반응은 반응기(602)가 탈-N_2O 촉매 없이 작동할 수 있도

록 할 수 있다.

[0092] 일부 실시예에서, 반응기(602)는 예를 들어, 기존 질산 플랜트의 구성 내에서 작동 테스트를 위해 슬립-스트림 유닛으로 구성될 수 있다. 일부 실시예에서, 슬립 스트림 유닛은 예를 들어, 반응기가 기존 플랜트로부터 떨어져서 구축되고 기존 플랜트로부터 이송될 수 있도록 하기 위해 스키드 장착될 수 있다. 일부 실시예에서, 슬립 스트림 유닛은 사용 가능한 플랜트 암모니아 및 공기 공급을 활용할 수 있으며, 슬립 스트림 유닛의 배기 NO_x스트림은 질산으로 전환하기 위해 플랜트로 다시 보내질 수 있다. 예를 들어, 슬립 스트림 장치는 기존 플랜트의 암모니아 기화기 압력보다 낮거나 같은 압력에서 작동할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 슬립 스트림 유닛은 암모니아 산화 반응기의 다운스트림 플랜트 압력보다 크거나 동일한 압력에서 작동할 수 있다. 일부 실시예에서, 슬립 스트림 유닛은 암모니아 유입 노즐, 공기 유입 노즐 및 NO_x가스 배출 노즐을 가질 수 있으며, 이들 모두는 플랜트 현장에서 배관을 통해 연결될 수 있다.

[0093] 기존 질산 플랜트에서는 정확한 모니터링을 위해 암모니아를 기화 및 과열하여 모든 암모니아를 증기 상태로 (예: 유량계를 통해) 유지한다. 과열기의 다운스트림에는 유량 제어 밸브와 암모니아 유량계가 이어진다. 일부 실시예에서, 슬립 스트림 유닛의 암모니아 소스는 암모니아 과열기의 다운스트림에 제공될 수 있지만, 암모니아 제어 밸브의 업스트림에 제공될 수 있다. 이 입력 스트림은 잘 절연된 전기 또는 증기 추적 배관을 통해 슬립 스트림 유닛으로 흐를 수 있으므로, 유입 암모니아 온도는 슬립 스트림 유닛 계측을 위해 증기 상태로 유지될 수 있다. 일부 실시예에서, 공기 유입구 공급은 플랜트 공기 압축기로부터 취하거나 슬립 스트림 유닛 전용의 별도의 압축기로부터 공급될 수 있다. 일부 실시예에서, 슬립 스트림 유닛은 반응된 가스 조성을 측정하기 위한 분석기를 가질 수 있다. 반응된 가스는 슬립 스트림 유닛으로부터 암모니아 산화 반응기와 흡수탑 사이의 임의의 위치에서 플랜트로 다시 공급될 수 있다.

[0094] 또는, 일부 실시예에서, 반응기(604)는 기존 질산 플랜트의 암모니아 산화 반응기를 개장(개조)하여 달성할 수 있다. 상업용 질산 플랜트는 암모니아 산화를 위해 Pt-Rh 거즈 촉매에 의존한다. 또한, 예를 들어 오염 배출을 완화하기 위해 원치 않는 부산물인 N_2O를 제거하기 위해 일반적으로 de-N_2O 촉매를 사용한다. 예를 들어, 종래의 질산 플랜트 셋업(620)의 암모니아 산화 반응기(622)(예컨대, 팬케이크 반응기)가 도 6B에 도시되어 있다. 암모니아 산화 반응기(622)는 반응물(예를 들어, 암모니아, 질소 및 산소)을 위한 적어도 하나의 유입구(624), 생성물(예를 들어, 질소 및 물)을 위한 적어도 하나의 배출구(630), 업스트림 촉매(626)(예를 들어, Pt-Rh 거즈) 및 N_2O 제거를 위한 다운스트림 촉매(628)를 구비한다. N_2O 제거 촉매(628)는 일반적으로 라쉬그 링의 배열에 의해 지지되는 원통형 압출물의 형태이다. 일부 실시예에서, 암모니아 산화 반응기(622)는 예를 들어, 기존 촉매(626, 628)를 제거하고 금속 산화물 기판 상에 HEA 나노 입자를 사용하는 촉매 구조(642)로 대체함으로써 개장(632)될 수 있다. NO 및 NO_2에 대한 HEA 촉매의 높은 활성 및 선택성은 N_2O의 생산을 최소화하기 때문에, 개조 생산 설비(640)는 추가적인 탈-N_2O 촉매를 필요로 하지 않고 작동할 수 있다.

[0095] 도 6C를 참조하면, 암모니아 산화 반응기의 개조 작동을 위한 방법(650)이 도시되어 있다. 방법(650)은 프로세스 블록(652)을 개시할 수 있으며, 여기서 기존의 Pt 기반 촉매(예컨대, Pt-Rh 거즈)가 암모니아 산화 반응기로부터 제거된다. 공정 블록(654)에서, 기존의 N_2O 제거 촉매는 또한 암모니아 산화 반응기로부터 제거될 수 있다. 공정 블록(656)에서, 금속 산화물 기판 상에 형성된 HEA 나노 입자를 각각 포함하는 하나 이상의 촉매 구조가 암모니아 산화 반응기에 설치될 수 있다. 공정 블록(65)에서, 암모니아 산화 반응기는 이후 별도의 N_2O 제거 촉매를 필요로 하지 않고 작동할 수 있다.

[0096] 개별적으로 도시되어 있지만, 다양한 공정 블록이 동시에 또는 반복적으로 발생할 수 있는 것으로 생각된다. 예를 들어, 프로세스 블록(652 및 654)의 기존 촉매 제거는 순차적인 프로세스 블록으로 도시되었음에도 불구하고 동시에 발생할 수 있다. 또한, 다른 프로세스 블록 이후에 발생하는 것으로 설명된 특정 프로세스 블록이 실제로는 이전에 발생할 수도 있다. 방법 650의 블록들(652-658) 중 일부는 한 번 수행되는 것으로 설명되었지만, 일부 실시예에서는 다음 결정 블록 또는 프로세스 블록으로 진행하기 전에 특정 프로세스 블록의 여러 반복이 사용될 수 있다. 또한, 방법 650의 블록(652-658)이 개별적으로 도시되고 설명되었지만, 일부 실시예에서, 프로세스 블록은 결합되어 함께(동시 또는 순차적으로) 수행될 수 있다. 또한, 도 6C는 블록(652-658)의 특정 순서를 예시하고 있지만, 개시된 주제의 실시예는 이에 한정되지 않는다. 실제로, 특정 실시예에서, 블록들은 도시된 순서와 다른 순서로 발생하거나 다른 블록들과 동시에 발생할 수 있다.

[0097] 도 7은 암모니아 합성 반응을 위한 설정(700)을 도시하며, 여기서 반응기(702)는 금속 산화물 기판 상에 형성된

HEA 나노 입자를 갖는 촉매 구조(704)를 이용한다. 일부 실시예에서, 촉매 구조(704)의 HEA 나노 입자는 적어도 Co 및 Mo, 예를 들어 Co, Mo 및 적어도 두 개의 전이 금속의 조합을 갖는다. 예를 들어, 각 HEA 나노 입자의 균질 혼합물은 $Co_xMo_yFe_aNi_bM'_c$공식을 만족할 수 있으며, 여기서 x + y = 100 - (a + b + c), 10 ≤ a ≤ 20, 10 ≤ b ≤ 20, 10 ≤ c ≤ 20이고 M′ 은 Cu 또는 Mn이다. 수소(706) 및 질소(708)는 반응기(702) 내에서 반응물로서 제공될 수 있으며, 이는 온도(예를 들어, 300-600 ℃, 예를 들어, ~450 ℃)에서 촉매 구조(704)와 접촉될 때 반응하여 출구(710)에서 생성물 스트림을 형성할 수 있다. 일부 실시예에서, 생성물 배출구는 암모니아를 포함할 수 있다. 예를 들어, 촉매 반응은 화학 반응의 질량-특정 반응 속도가 적어도 0.7 $g_{암모니아}g_{금속}^{-1}h^{-1}$, 예를 들어, ~1.52 $g_{암모니아}g_{금속}^{-1}h^{-1}$이도록 할 수 있다.

[0098] 제작예 및 실험결과

[0099] 알루미나(Al_2O_3) 압출물에 설계된 농도의 금속염 용액을 함침시켰다. 건조 후, 전구체가 적재된 알루미나 기판을 탄소 벨트에 적재하여 줄 히터로 생성된 HTS 구역을 통해 재료를 수동으로 운반했다. 금속염은 복사열 충격에 의해 1초 이내에 HEA 나노 입자로 직접 변환되었다. 압출물의 색은 HTS 처리 후 황갈색(금속염 전구체에서 유래)에서 검은색으로 변했다. 원소 매핑 분석 결과 알루미나 기판 전체에 걸쳐 HEA 원소가 균일하게 분포되어 있어 균일한 합금 촉매가 형성되었음을 알 수 있었다. HEA 나노 입자는 화학 조성이 $Pt_{63}Pd_{15}Rh_4Co_{15}Ce_3$인 5원계 나노 입자로 형성되어 암모니아 산화 촉매로 사용되었다. 그림 8A에서 볼 수 있듯이, 이 촉매 구조는 700°C에서 암모니아의 약 100% 전환과 99% 이상의 NO_x선택성을 달성할 수 있는 반면, 상용 Pt-Rh 거즈 촉매는 비슷한 성능을 달성하기 위해 900°C 이상이 필요하다. 그림 8B에서 볼 수 있듯이, HEA 나노 입자로 구성된 촉매 구조는 장시간 작동에도 안정적인 성능을 보여준다.

[0100] 암모니아 산화 반응을 위한 알루미나 기판에서 $Pt_{63}Pd_{15}Rh_4Co_{15}Ce_3$나노 입자의 성능은 특히 온도, 유속, O_2공급 농도(6000 ppm), 기판 형태(벌크 압출 알루미나 대 분말 압출 알루미나) 및 촉매 로딩을 변화시켜 1000 ppm 암모니아 공급 농도를 기준으로 최적화되었다. 암모니아 산화 반응에서 과량의 촉매는 NO_x생성물의 이차 변형, 즉 NH_3와 반응하여 NO_x를 N_2로 환원하고 NO_x를 N_2 및 O_2로 분해하여 효율을 낮출 수 있다. 촉매 로딩 최적화를 연구하기 위해 분말 형태의 HEA 촉매를 사용했다. 그림 8C에 표시된 바와 같이 촉매 로딩은 약 50mg으로 결정되었다. 기판 형태에 따른 효과를 비교하기 위해 금속 로딩을 일정하게 유지하기 위해 100mg 벌크 형태의 HEA 촉매를 사용했다. 벌크 형태의 HEA 촉매는 향상된 NO_x선택성을 보여주었다. 벌크 형태의 촉매 사용량을 50mg으로 줄이면 NO_x선택성이 더욱 향상되었다. 750 ℃에서 $Pt_{63}Pd_{15}Rh_4Co_{15}Ce_3@Al_2O_3$촉매는 NH_3의 약 100% 전환과 약 93% 이상의 NO_x($NO + NO_2$) 수율을 달성한 반면, N_2O 선택성(원하지 않는)은 약 0.1% 미만이었다. 이 촉매는 상용 Pt-Rh 거즈 촉매에 비해 반응 온도를 약 200℃ 낮추면서도 선택성은 향상되었다.

[0101] 촉매 연구는 암모니아 산화 촉매로 알루미나 기판(금속 함량 5-10 wt%)에 퀴리 $Pt_{63}Pd_{15}Rh_4Co_{15}Ce_3$나노 입자가 있는 관형 반응기를 사용하여 수행되었다. 원소 매핑 분석 결과, HEA는 반응 후에도 균질성을 유지하여 가혹한 반응 조건에서도 뛰어난 안정성을 보여주었다. 이에 비해 상업용 $Pt_{95}Rh_5$거즈는 비슷한 촉매 부하(귀금속 함량 100wt%)로 850℃에서 약 95%의 NO_x수율을 제공했지만 반응성이 눈에 띄게 저하되었다. 이러한 결과는 HEA 촉매가 NH_3산화를 위한 최신 Pt-Rh 거즈에 비해 향상된 활성, 선택성 및 내구성을 가지고 있음을 나타낸다. NH_3를 NO_x로 효율적으로 전환하는 데 필요한 반응 온도를 100~200℃까지 낮추고, 내구성 향상과 높은 촉매 안정성을 입증함으로써 촉매 수명 개선, 귀금속 손실 완화, 촉매 교체를 위한 가동 중단 시간 감소 등 산업 운영에 큰 도움이 될 것으로 기대된다. 이러한 이 점 뿐만 아니라 귀금속 사용량 감소로 인한 직접적인 비용 절감(80% 이상)으로 질산 플랜트의 에너지 효율과 경제성을 개선할 수 있다.

[0102] Al_2O_3코팅 탄소 종이 위에 분산된 CoMo-HEA 나노 입자를 제조하여 암모니아 합성에 사용하였으며, 500℃ 및 10 bar에서 0.40 $g_{NH3}g_{금속}^{-1}h^{-1}$의 촉매 활성을 나타냈다. 비표면적이 큰 기판은 나노 입자 로딩을 향상시킬 수 있다. 일부 실시 예에서, 이산화탄소 활성화를 사용하여 탄소 종이 기판의 비표면적을 증가시켜 Al_2O_3코팅 탄소 종이에 분산된 HEA의 로딩을 향상시킬 수 있다. 활성화 온도가 증가함에 따라 탄소 종이의 섬유 직경이 감소할 수 있으

며, 예를 들어 1000℃에서 3시간 동안 활성화된 탄소 종이의 경우 2㎜ 까지 감소하여 표면적이 크게 향상될 수 있다. 이산화탄소 활성화 유무에 관계없이 탄소 종이를 원자층 증착(ALD)을 사용하여 산화물 층(~20nm)으로 코팅했다. 그 결과 탄소 종이 기판 표면에 균일한 Al_2O_3층을 얻을 수 있었다.

[0103] 금속 전구체 염(CoN_2O_6-$6H_2O$, $MoCl_3$, FeN_3O_9-$9H_2O$, NiN_2O_6-$6H_2O$ 및 CuN_2O_6-$6H_2O$)을 에탄올에 용해하여 0.05 mol L^{-1}의 용액을 형성했다. 조성은 $Co_{25}Mo_{45}Fe_{10}Ni_{10}Cu_{10}$으로 설정되었다. 용액을 설계된 로딩으로 Al_2O_3코팅 카본 페이퍼에 적재한 다음 고온 가열하기 전에 실온에서 건조시켰다. 고온 열충격 합성(~1700 K, ~55 ms)을 수행하여 아르곤 대기에서 필름을 현장에서 가열하여 탄소 종이 기판에 분산된 초미세 HEA 나노 입자를 형성하였다.이산화탄소가 활성화된 Al_2O_3코팅 탄소 종이 위에 CoMo-HEA 나노입자가 균일하고 고밀도로 분산되었으며, 비표면적이 높은 1000℃에서 활성화된 탄소 종이 기판을 사용할 경우 나노입자 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 압출 알루미나(Al_2O_3) 기판 위에 CoMo-HEA 전구체를 균일하게 분산시켰다. 고온 충격 처리 후, 알루미나 기판 위에 CoMo-HEA 나노 입자가 형성되었다. 고해상도 EDX 매핑을 통해 알루미늄 기판의 HEA 나노 입자에서 다섯 가지 원소(Co, Mo, Fe, Ni, Cu)가 모두 존재함을 확인했다.

[0104] 압출된 알루미나 기판에 전구체를 증착하거나 나노 입자를 형성하는 것은 Al_2O_3코팅 탄소 종이와 같은 다른 기판에서와 다를 수 있다. 특히 금속 원소는 압출 알루미나 기판에 용해되기 쉬워 열충격 가열에 의한 후속 나노 입자 형성을 방해할 수 있다. 이를 해결하기 위해 전구체 로딩을 변화시키거나(예: 2.5-10 wt% 범위에서) 기판 처리(예: 고온 어닐링 및/또는 기판 기능화)를 도입하여 HEA 나노 입자 형성을 촉진할 수 있다.

[0105] 촉매는 500 ℃의 표준 반응 조건에서 처음에 현장에서 활성화되었으며, 이러한 조건에서 ~1시간 후에 활성이 초기화된다. 그림 9A에서 볼 수 있듯이, 이 촉매의 최적 온도는 10 bar 및 50 sccm 반응물 가스 흐름에서 약 450 ℃에서 관찰되었으며, 이때 촉매 암모니아 합성 속도는 1.52 $g_{NH3}g_{금속}^{-1}hr^{-1}$이었다. 더 높은 유속과 압력은 촉매 활성을 더욱 향상시킬 수 있다. 이산화탄소 활성화 유무에 관계없이 압출된 Al_2O_3코팅 탄소 종이 기질과 비교하여 압출된 Al_2O_3기질은 열 안정성이 훨씬 우수하고 표면적이 상대적으로 높으며 대규모 합성이 더 쉬웠다.

[0106] 압출된 Al_2O_3기판의 경우, 촉매 활성에 대해 벌크 형태와 분말 형태(함침 전에 벌크 형태를 분쇄하여 만든)의 두 가지 형태를 평가했다. 두 형태 모두 암모니아 합성에 활성이 있는 것으로 입증되었다. 벌크 형태는 400 ℃, 10 bar, 50 sccm에서 0.99 $g_{NH3}g_{금속}^{-1}h^{-1}$을 달성한 반면(그림 9B 참조), 분말 형태는 동일한 반응 조건에서 0.71 $g_{NH3}g_{금속}^{-1}h^{-1}$을 달성하여 약간 덜 활성화된 것으로 나타났다(그림 9C 참조). 이 촉매들은 또한 촉매 활성 테스트 전에 전처리가 필요하지 않았다. 이 촉매는 Al_2O_3코팅 탄소 종이의 HEA와 동일한 방식으로, 즉 500 ℃ 및 10bar에서 활성화되었다.

[0107] 공개 기술의 추가 예시

[0108] 위에서 설명한 개시된 발명의 구현을 고려하여, 본 출원은 아래에 열거된 항의 추가 실시예를 개시한다. 한 항의 특징을 단독으로, 또는 하나 이상의 특징을 조합하여, 선택적으로 하나 이상의 추가 항의 특징과 조합하여 취하는 것도 본 출원의 개시에 속하는 추가 실시예라는 점에 유의해야 한다.

[0109] 조항 1. 다음을 포함하는 촉매 구조:

[0110] 금속 산화물로 형성된 기판의 적어도 표면층인 기판; 및

[0111] 상기 기판의 상기 표면층 상에 형성된 복수의 고엔트로피 합금(HEA) 나노입자를 포함하고, 상기 각각의 HEA 나노입자는 1 μm 이하의 최대 단면 치수를 가지며, 상기 각각의 HEA 나노입자는 단일상 고용체 (solid-solution) 합금을 형성하는 적어도 4종의 서로 다른 원소들의 균질 혼합물.

[0112] 조항 2. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1의 촉매 구조로서, 상기 기판의 전체가 상기 금속 산화물로 형성된다.

[0113] 조항 3. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1 또는 조항 2 중 어느 한 항의 촉매 구조로서, 상기 기판은 상기 금속 산화물과 다른 물질로 형성된 기저층을 포함한다.

[0114] 조항 4. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 3의 촉매 구조로서, 상기 기저층은 탄소로 형성된다.

[0115] 조항 5. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-4 중 어느 한 항의 촉매 구조로서,상기 각각의 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 25 nm 이하이다.

[0116] 조항 6. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-5 중 어느 한 항의 촉매 구조로서, 상기 각각의 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 1-20 nm 범위 (양 끝단 포함)이다.

[0117] 조항 7. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-6 중 어느 한 항의 촉매 구조로서, 여기서 금속 산화물은 알루미늄 산화물, 티타늄 산화물, 세륨 산화물, 실리콘 산화물, 제올라이트, 스피넬, 페로브스카이트 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함한다.

[0118] 조항 8. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-7 중 어느 한 항의 촉매 구조로서, 상기 촉매 구조의 귀금속 함량이 30 중량% 이하이다.

[0119] 조항 9. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-8 중 어느 한 항의 촉매 구조로서, 상기 촉매 구조의 귀금속 함량이 2-10 중량% 범위 내이다.

[0120] 조항 10. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-9 중 어느 한 항의 촉매 구조로서, 각 HEA 나노입자의 균일 혼합물이 전이금속, 란타노이드, 악티노이드 및 후-전이금속로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 4개의 원소이다.

[0121] 조항 11. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-10 중 어느 한 항의 촉매 구조로서, 상기 단일상 고용체가 면심입방구조를 포함한다.

[0122] 조항 12. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-11 중 어느 한 항의 촉매 구조로서, 각 HEA 나노입자가 적어도 5개의 서로 다른 원소를 갖는다.

[0123] 조항 13. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-12 중 어느 한 항의 촉매 구조로서, 상기 복수의 HEA 나노입자가 암모니아 산화를 위한 촉매로서 효과적이고, 각 HEA 나노입자의 균일 혼합물이 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 코발트(Co) 및 프로모터의 조합이며, 상기 프로모터가 희토류 원소이다.

[0124] 조항 14. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-12 중 어느 한 항의 촉매 구조로서, 상기 복수의 HEA 나노입자가 암모니아 분해를 위한 촉매로서 효과적이고, 각 HEA 나노입자의 균일 혼합물이 (i) 코발트(Co), (ii) 몰리브덴(Mo), 및 (iii) 적어도 두 개의 전이금속의 조합이다.

[0125] 조항 15. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 14의 촉매 구조로서, 각 HEA 나노입자의 균일 혼합물이 $Co_xMo_yFe_aNi_bCu_c$, $x + y = 100 - (a + b + c)$, $10 \leq a \leq 20$, $10 \leq b \leq 20$, 및 $10 \leq c \leq 20$를 만족한다.

[0126] 조항 16. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-2 및 조항 5-15항 중 어느 한 항의 촉매 구조로서, 상기 기재가 압출 금속 산화물 펠릿을 포함한다.

[0127] 조항 17. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 16의 촉매 구조로서, 상기 압출 금속 산화물 펠릿이 최대 단면 치수가 20 mm 이하인 다중-로브 원통형 펠릿이다.

[0128] 조항 18. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-17 중 어느 하나의 촉매 구조로서, 상기 기재는 최대 단면 치수가 1 mm 이하인 분말 입자를 포함한다.

[0129] 조항 19. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1의 촉매 구조로서, 상기 기재는 각각의 기공 직경이 50 nm 이하인 복수의 기공을 가지고, 그리고/또는 상기 기재는 0.6 mL/g 내지 0.8 mL/g 범위 (양 끝단 포함)의 기공 부피를 가진다.

[0130] 조항 20. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-19 중 어느 하나의 촉매 구조로서, 각각의 HEA 나노입자는 절단된 구형 형상을 가진다.

[0131] 조항 21. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-20 중 어느 하나의 촉매 구조로서, HEA 나노입자 사이의 기재의 표면층 상에 형성된 복수의 비-HEA 나노입자를 추가로 포함한다.

[0132] 조항 22. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 21의 촉매 구조로서, 기재 상의 HEA 나노입자의 수는 기재 상의 비-HEA 나노입자의 수보다 적다.

[0133] 조항 23. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 1-22 중 어느 하나의 촉매 구조로서, 상기 복수의 HEA 나노입자는 기재의 단면에 걸쳐 구배로 분산된다.

[0134] 조항 24. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 23의 촉매 구조로서, 상기 구배는 기재의 외부 부분에서의 HEA 나노입자의 입자 밀도가 기재의 내부 부분에서보다 더 크다.

[0135] 조항 25. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 24의 촉매 구조로서, 기재의 내부 부분에서의 입자 밀도는 기재의 외부 부분에서의 입자 밀도의 0-80% 범위 (양 끝단 포함)이다.

[0136] 조항 26. 하기의 방법:

[0137] 기재 및 복수의 고엔트로피 합금(HEA) 나노입자를 각각 포함하는 하나 이상의 촉매 구조를 제공하는 단계로서, 상기 기재의 적어도 표면층은 비전도성 금속 산화물로 형성되고, 상기 복수의 HEA 나노입자는 상기 기재의 표면층 상에 형성되며, 각각의 HEA 나노입자는 1 μm 이하의 최대 단면 치수를 가지고, 각각의 HEA 나노입자는 단일상 고용체 합금을 형성하는 적어도 4종의 원소의 균질 혼합물을 포함하는 단계; 및

[0138] 하나 이상의 반응물을 하나 이상의 촉매 기재와 접촉시켜 흐르게 하여, 화학 반응이 제1 온도에서 상기 하나 이상의 반응물을 하나 이상의 생성물로 전환시키는단계.

[0139] 조항 27. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26의 방법으로서, 상기 화학 반응은 산화 반응, 합성 반응 또는 분해 반응을 포함한다.

[0140] 조항 28. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-27 중 어느 하나의 방법으로서,

[0141] 상기 하나 이상의 반응물은 암모니아, 산소 및 질소를 포함하고;

[0142] 상기 화학 반응은 암모니아 산화를 포함하며;

[0143] 상기 하나 이상의 생성물은 NO_x 생성물을 포함한다.

[0144] 조항 29. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 28의 방법으로서, 각각의 HEA 나노입자에서의 균질 혼합물은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 코발트(Co) 및 프라이머의 조합이고, 상기 프라이머는 희토류 원소이다.

[0145] 조항 30. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 28-29 중 어느 하나의 방법으로서,

[0146] 상기 하나 이상의 생성물의 적어도 90%는 NO_x 생성물이고;

[0147] 상기 암모니아의 적어도 95%는 상기 하나 이상의 생성물로 전환되며;

[0148] 상기 하나 이상의 생성물의 1% 이하는 N_2O이고;

[0149] 상기 제1 온도는 800℃ 이하이거나;

[0150] 상기 중 임의의 조합이다.

[0151] 조항 31. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 28-30 중 어느 하나의 방법으로서, 상기 암모니아 산화 반응은 N_2O를 제거하기 위한 촉매 없이 수행된다.

[0152] 조항 32. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-27 중 어느 하나의 방법으로서,

[0153] 상기 하나 이상의 반응물은 수소 및 질소를 포함하고;

[0154] 상기 화학 반응은 암모니아 합성을 포함하며;

[0155] 상기 하나 이상의 생성물은 암모니아를 포함한다.

[0156] 조항 33. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 32의 방법으로서, 각각의 HEA에서의 균질 혼합물은 (i) 코발트(Co), (ii) 몰리브덴(Mo), 및 (iii) 적어도 2종의 전이금속(예를 들어, 철(Fe), 니켈(Ni), 및 구리(Cu) 또는 망간(Mn))의 조합이다.

[0157] 조항 34. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 32-33 중 어느 하나의 방법으로서, 상기 제1 온도는 300℃ 내지 600℃ 사이이고, 상기 화학 반응의 질량 비례 반응 속도는 적어도 0.7 $g_{암모니아}\ g_{금속}^{-1}\ h^{-1}$이다.

[0158] 조항 35. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 32-34 중 어느 하나의 방법으로서, 상기 제1 온도는 약 450℃이고, 상기 화학 반응의 질량 비례 반응 속도는 1.52 $g_{암모니아}$ $g_{금속}^{-1}$ h^{-1}이다.

[0159] 조항 36. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-35 중 어느 하나의 방법으로서, 각각의 촉매 구조의 기재 전체는 상기 금속 산화물로 형성된다.

[0160] 조항 37. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-35 중 어느 하나의 방법으로서, 각각의 촉매 구조의 기재는 상기 금속 산화물과 다른 재료로 형성된 기저층을 포함한다.

[0161] 조항 38. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 37의 방법으로서, 상기 기저층은 탄소로 형성된다.

[0162] 조항 39. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-38 중 어느 하나의 방법으로서, 각각의 촉매 구조의 각각의 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 25 nm 이하이다.

[0163] 조항 40. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-39 중 어느 하나의 방법으로서, 각각의 촉매 구조의 각각의 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 1-20 nm 범위 (양 끝단 포함)이다.

[0164] 조항 41. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-40 중 어느 하나의 방법으로서, 각각의 촉매 구조의 금속 산화물은 알루미늄 산화물, 티타늄 산화물, 세륨 산화물, 실리콘 산화물, 제올라이트, 스피넬, 페로브스카이트 또는 전술한 것의 임의의 조합을 포함한다.

[0165] 조항 42. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-41 중 어느 하나의 방법으로서, 각각의 촉매 구조의 귀금속 함량은 30 중량% 이하이다.

[0166] 조항 43. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-42 중 어느 하나의 방법으로서, 각각의 촉매 구조의 귀금속 함량은 2-10 중량% 범위이다.

[0167] 조항 44. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-43 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 각 HEA 나노입자의 균질 혼합물은 전이금속, 란타노이드, 악티노이드 및 후-전이금속로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 4개의 원소이다.

[0168] 조항 45. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-44 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 각 HEA 나노입자의 단일상 고용체는 면심입방구조를 포함한다.

[0169] 조항 46. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-45 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 각 HEA 나노입자는 적어도 5개의 서로 다른 원소를 가진다.

[0170] 조항 47. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-36 및 39-46 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 기판은 압출 금속 산화물 펠릿을 포함한다.

[0171] 조항 48. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 47의 방법에 있어서, 각 압출 금속 산화물 펠릿은 최대 단면 치수가 20 mm 이하인 다중 로브 원통형 펠릿이다.

[0172] 조항 49. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-48 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 촉매 구조의 기판은 최대 단면 치수가 1 mm 이하인 분말 입자를 포함한다.

[0173] 조항 50. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-49 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 촉매 구조에 대해, 기판은 복수의 기공을 가지며, 각 기공은 직경이 50 nm 이하이고/또는 기판은 0.6 mL/g 내지 0.8 mL/g의 기공 부피를 가진다.

[0174] 조항 51. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-50 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 HEA 나노입자는 절단된 구형 형상을 가진다.

[0175] 조항 52. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-51 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 촉매 구조는 HEA 나노입자 사이의 기판의 표면층에 형성된 복수의 비HEA 나노입자를 추가로 포함한다.

[0176] 조항 53. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 52의 방법에 있어서, 각 촉매 구조에 대해, 기판 상의 HEA 나노입자의 수는 기판 상의 비HEA 나노입자의 수보다 적다.

[0177] 조항 54. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 26-53 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 촉매 구조에 대해, 복수의 HEA 나노입자는 기판의 단면에 걸쳐 구배로 분산된다.

[0178] 조항 55. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 54의 방법에 있어서, 각 촉매 구조에 대해, 구배는 기판의 외부 부분에서의 HEA 나노입자의 입자 밀도가 기판의 내부 부분에서의 입자 밀도보다 더 크다.

[0179] 조항 56. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 55의 방법에 있어서, 각 촉매 구조에 대해, 기판의 내부 부분에서의 입자 밀도는 기판의 외부 부분에서의 입자 밀도의 0-80% 범위 내에 있다.

[0180] 조항 57. 촉매 구조를 제조하기 위한 방법으로서,

[0181] 복수의 전구체 금속 염을 포함하는 용액으로 기판을 코팅하는 단계로서, 상기 복수의 전구체 금속 염은 적어도 4개의 서로 다른 원소를 포함하고, 상기 기판의 적어도 표면층은 비전도성 금속 산화물로 형성되는, 상기 코팅 단계;

[0182] 상기 복수의 전구체 금속 염으로 상기 기판을 건조시키는 단계; 및

[0183] 상기 건조된 기판을 열충격에 노출시켜 상기 촉매 구조를 형성하는 단계로서, 상기 열충격은 1초 이하의 기간 동안 적어도 1200 K의 피크 온도에 노출시키는 단계

[0184] 를 포함하고,

[0185] 상기 열충격 후에, 상기 촉매 구조는 상기 기판의 표면층에 형성된 복수의 고엔트로피 합금(HEA) 나노입자를 포함하고, 각 HEA 나노입자는 1 μm 이하의 최대 단면 치수를 가지며 단일상 고용체 합금을 형성하는 적어도 4개의 서로 다른 원소의 균질 혼합물을 포함하는, 방법.

[0186] 조항 58. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57의 방법에 있어서, 상기 열충격은 상기 피크 온도까지의 가열 램프를 추가로 포함하고, 상기 가열 램프는 적어도 10^3 K/s이다.

[0187] 조항 59. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-58 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 열충격은 상기 피크 온도로부터의 냉각 램프를 추가로 포함하고, 상기 냉각 램프는 적어도 10^3 K/s이다.

[0188] 조항 60. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-59 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 용액은 유기 용매 또는 물을 포함한다.

[0189] 조항 61. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-60 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 전구체 금속 염은 염화물, 질산염 또는 알콕사이드를 포함한다.

[0190] 조항 62. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-61 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 코팅은 습식 함침 또는 건식 함침을 포함한다.

[0191] 조항 63. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-62 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 코팅은 회전 드럼 믹서를 사용하여 상기 용액과 상기 기판을 결합하는 것을 포함한다.

[0192] 조항 64. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-63 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 건조는 동결 건조 또는 임계점 건조를 포함한다.

[0193] 조항 65. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-64 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 열충격의 기간은 500 ms 미만이다.

[0194] 조항 66. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-65 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 열충격의 기간은 100 ms 미만이다.

[0195] 조항 67. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-66 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 열충격의 피크 온도는 1200-3000 K 범위 (양 끝단 vvh함)이다.

[0196] 조항 68. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-67 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 열충격의 피크 온도는 1500-2300 K 범위 내에 있다.

[0197] 조항 69. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-68 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 코팅 전에, 상기 기판의 표면 습윤성을 개선하기 위한 처리를 수행하는 단계를 추가로 포함한다.

[0198] 조항 70. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 69의 방법에 있어서, 상기 처리는 플라즈마 처리 또는 산 처리를 포함한다.

[0199] 조항 71. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-70 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 코팅 전 또는 상기 코팅 중에, 상기 기판을 가열한다.

[0200] 조항 72. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-71 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 기판의 전체는 상기 금속 산화물로 형성된다.

[0201] 조항 73. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-71 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 기판은 상기 금속 산화물과 다른 재료로 형성된 기저층을 포함하고, 상기 방법은 상기 기저층 상에 상기 금속 산화물 표면층을 형성하는 단계를 추가로 포함한다.

[0202] 조항 74. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 73의 방법에 있어서, 상기 기저층은 탄소로 형성된다.

[0203] 조항 75. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 73-64 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 금속 산화물 표면층을 형성하기 전에, 상기 기저층에 표면 결함을 생성하기 위해, 이산화탄소 대기에서 적어도 1시간 동안 700 ℃ 이상의 온도로 상기 기저층을 유지하는 단계를 추가로 포함한다.

[0204] 조항 76. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 73-75 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 금속 산화물 표면층을 형성하는 것은 원자층 증착을 포함한다.

[0205] 조항 77. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 73-76 중 어느 하나의 방법에 있어서, 상기 금속 산화물 표면층의 두께는 100 nm 이하이다.

[0206] 조항 78. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-77 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 25 nm 이하이다.

[0207] 조항 79. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-78 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 1-20 nm 범위 (양 끝단 포함)이다.

[0208] 조항 80. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-79 중 어느 하나의 방법에 있어서, 금속 산화물은 산화 알루미늄, 산화 티타늄, 산화 세륨, 산화 규소, 제올라이트, 스피넬, 페로브스카이트 또는 전술한 것들의 임의의 조합을 포함한다.

[0209] 조항 81. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-80 중 어느 하나의 방법에 있어서, 촉매 구조의 귀금속 함량은 30 중량% 이하이다.

[0210] 조항 82. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-81 중 어느 하나의 방법에 있어서, 촉매 구조의 귀금속 함량은 2-10 중량% 범위 (양 끝단 포함)이다.

[0211] 조항 83. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-82 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 HEA 나노입자의 균일한 혼합물은 전이금속, 란타노이드, 악티노이드 및 후-전이금속로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 4개의 원소이다.

[0212] 조항 84. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-83 중 어느 하나의 방법에 있어서, 단일상 고용체 합금은 면심입방구조상을 포함한다.

[0213] 조항 85. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-84 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 HEA 나노입자는 적어도 5개의 서로 다른 원소를 포함한다.

[0214] 조항 86. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-72 및 78-85 중 어느 하나의 방법에 있어서, 기재는 압출 금속 산화물 펠릿을 포함한다.

[0215] 조항 87. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 86의 방법에 있어서, 압출 금속 산화물 펠릿은 최대 단면 치수가 20 mm 이하인 다중 로브 원통형 펠릿이다.

[0216] 조항 88. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-87 중 어느 하나의 방법은 추가로 다음을 포함한다:

[0217] (a) 기재를 코팅한 후 열충격 전에, 기재를 분쇄하여 각각 최대 단면 치수가 1 mm 이하인 분말 입자로 만드는 단계;

[0218] (b) 코팅 전에, 기재를 100-200℃ 범위의 온도에서 가열하여 기재로부터 수분을 제거하는 단계;

[0219] (c) 코팅 전에, 기재를 불활성 가스 환경에서 800-1500℃ 범위의 온도로 가열하여 기재의 결정성을 증가시키는 단계;

[0220] (d) 코팅은 제1 금속에 대한 전구체 염 중 적어도 하나의 로딩이 열충격에 의해 형성된 HEA 나노입자 내의 제1 금속의 로딩보다 더 크도록 하는 것으로, 제1 금속의 일부는 열충격 동안 손실되는 것; 또는

[0221] (a)-(d)의 임의의 조합.

[0222] 조항 89. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-88 중 어느 하나의 방법에 있어서, 기재는 직경이 50 nm 이하인 다수의 기공을 가지고/거나 기재는 0.6-0.8 mL/g 범위의 기공 부피를 갖는다.

[0223] 조항 90. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-89 중 어느 하나의 방법에 있어서, 각 HEA 나노입자는 절단된 구형 형상을 갖는다.

[0224] 조항 91. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-90 중 어느 하나의 방법에 있어서, 열충격 후, 촉매 구조는 추가로 HEA 나노입자 사이의 기재의 표면층 상에 형성된 다수의 비-HEA 나노입자를 포함한다.

[0225] 조항 92. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 91의 방법에 있어서, 열충격 후, 기재 상의 HEA 나노입자의 수는 기재 상의 비-HEA 나노입자의 수보다 적다.

[0226] 조항 93. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 57-92 중 어느 하나의 방법에 있어서, 열충격 후, 다수의 HEA 나노입자는 기재의 단면에 걸쳐 구배를 갖도록 분산된다.

[0227] 조항 94. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 93의 방법에 있어서, 구배는 기재의 외부 부분에서의 HEA 나노입자의 입자 밀도가 기재의 내부 부분에서의 입자 밀도보다 더 크도록 한다.

[0228] 조항 95. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 94의 방법에 있어서, 기재의 내부 부분에서의 입자 밀도는 기재의 외부 부분에서의 입자 밀도의 0-80% 범위 (양 끝단 포함)이다.

[0229] 조항 96. 다음을 포함하는 방법:

[0230] (i) 암모니아, 산소 및 질소용 하나 이상의 유입구, 및 (ii) NO_x 생성물용 하나 이상의 유출구를 갖는 질산 생산 반응기로부터 Pt 기반 촉매 및 N_2O 제거 촉매를 제거하는 단계로서, Pt 기반 촉매는 제거 전에 하나 이상의 유입구와 하나 이상의 유출구 사이의 제1 위치에 있고, N_2O 제거 촉매는 제거 전에 제1 위치의 하류의 제2 위치에 있는 단계; 및

[0231] 질산 생산 반응기 내에 하나 이상의 촉매 구조를 설치하는 단계로서, 각 촉매 구조는 기재 및 다수의 고엔트로피 합금(HEA) 나노입자를 포함하고, 기재의 적어도 표면층은 비전도성 금속 산화물로 형성되며, 다수의 HEA 나노입자는 기재의 표면층 상에 형성되고, 각 HEA 나노입자는 최대 단면 치수가 1 μm 이하이며, 각 HEA 나노입자는 단일상 고용체 합금을 형성하는 적어도 4개의 원소의 균일한 혼합물을 포함하는, 단계.

[0232] 조항 97. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 96의 방법은 추가로 다음을 포함한다:

[0233] 하나 이상의 유입구를 통해 암모니아, 산소 및 질소를 질산 생산 반응기 내의 하나 이상의 촉매 구조와 접촉하도록 흘려 암모니아, 산소 및 질소가 NO_x 생성물로 전환되도록 하는 단계,

[0234] 상기 질산 생산 반응기는 N_2O 제거 촉매 없이 작동한다.

[0235] 조항 98. 본 명세서의 임의의 조항 또는 실시예, 특히 조항 96-97 중 어느 하나의 방법에 있어서, 질산 생산 반응기는 팬케이크 반응기를 포함한다.

[0236] 조항 99. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-98 중 어느 하나에 있어서,

[0237] (a) Pt 기반 촉매는 PtRh 거즈 촉매이고;

[0238] (b) 각 HEA 나노입자의 균질 혼합물은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 코발트(Co) 및 프라이머의 조합이고, 상기 프라이머는 희토류 원소이고; 또는

[0239] (c) (a)와 (b) 모두이다.

[0240] 조항 100. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-99 중 어느 하나에 있어서, 기판의 전체가 금속 산화물로 형성된다.

[0241] 조항 101. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-99 중 어느 하나에 있어서, 기판은 금속 산화물과 다른 물질로 형성된 기저층을 포함한다.

[0242] 조항 102. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 101에 있어서, 기저층은 탄소로 형성된다.

[0243] 조항 103. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-102 중 어느 하나에 있어서, 각 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 25 nm 이하이다.

[0244] 조항 104. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-103 중 어느 하나에 있어서, 각 HEA 나노입자의 최대 단면 치수는 1-20 nm 범위 (양 끝단 포함)이다.

[0245] 조항 105. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-104 중 어느 하나에 있어서, 금속 산화물은 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화세륨, 산화규소, 제올라이트, 스피넬, 페로브스카이트 또는 전술한 것들의 임의의 조합을 포함한다.

[0246] 조항 106. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-105 중 어느 하나에 있어서, 촉매 구조물의 귀금속 함량은 30 wt% 이하이다.

[0247] 조항 107. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-106 중 어느 하나에 있어서, 촉매 구조물의 귀금속 함량은 2-10 wt% 범위 (양 끝단 포함)이다.

[0248] 조항 108. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-107 중 어느 하나에 있어서, 각 HEA 나노입자의 균질 혼합물은 전이금속, 란타노이드, 악티노이드 및 후-전이금속로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 4개의 원소이다.

[0249] 조항 109. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-108 중 어느 하나에 있어서, 단일상 고용체는 면심입방구조를 포함한다.

[0250] 조항 110. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-109 중 어느 하나에 있어서, 각 HEA 나노입자는 적어도 5개의 서로 다른 원소를 포함한다.

[0251] 조항 111. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-99 및 103-110 중 어느 하나에 있어서, 기판은 압출 금속 산화물 펠릿을 포함한다.

[0252] 조항 112. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 111에 있어서, 압출 금속 산화물 펠릿은 최대 단면 치수가 20 mm 이하인 다중 로브 원통형 펠릿이다.

[0253] 조항 113. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-112 중 어느 하나에 있어서, 기판은 최대 단면 치수가 1 mm 이하인 분말 입자를 포함한다.

[0254] 조항 114. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-113 중 어느 하나에 있어서, 하나 이상의 촉매 구조물은 질산 생산 반응기의 제2 위치에 설치된다.

[0255] 조항 115. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-114 중 어느 하나에 있어서, 각 촉매 구조물의 기판은 직경이 50 nm 이하 및/또는 기공 부피가 0.6 mL/g 내지 0.8 mL/g 범위 내인 기공을 갖는다.

[0256] 조항 116. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-115 중 어느 하나에 있어서, 각 촉매 구조물에 대해, 각 HEA 나노입자는 절단된 구형 형상을 갖는다.

[0257] 조항 117. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-116 중 어느 하나에 있어서, 각 촉매 구조물은 HEA 나노입자 사이의 기판의 표면층 상에 형성된 복수의 비HEA 나노입자를 추가로 포함한다.

[0258] 조항 118. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 117에 있어서, 각 촉매 구조물에 대해, 기판 상의 HEA 나노입자의 수는 기판 상의 비HEA 나노입자의 수보다 적다.

[0259] 조항 119. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 96-118 중 어느 하나에 있어서, 각 촉매 구조물에 대해, 복수의 HEA 나노입자는 기판의 단면에 걸쳐 구배로 분산된다.

[0260] 조항 120. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 119에 있어서, 각 촉매 구조물에 대해, 구배

는 기판의 외부 부분에서의 HEA 나노입자의 입자 밀도가 기판의 내부 부분에서의 입자 밀도보다 더 크도록 한다.

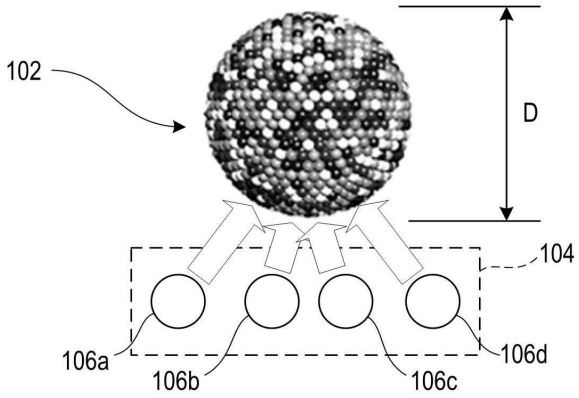
[0261] 조항 121. 여기에 있는 어떤 조항 또는 실시예의 방법, 특히 조항 120에 있어서, 각 촉매 구조물에 대해, 기판의 내부 부분에서의 입자 밀도는 기판의 외부 부분에서의 입자 밀도의 0-80% 범위 내에 있다.

[0262] 결론

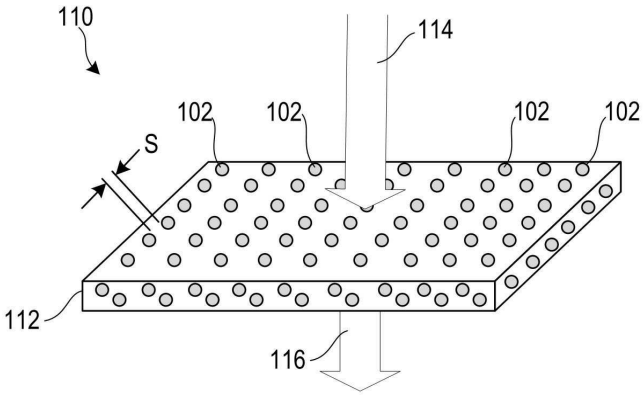
[0263] 예를 들어, 도 1A-9C 및 조항 1-121과 관련하여 본원에 예시되거나 설명된 특징들은, 예를 들어, 도 1A-9C 및 조항 1-121과 관련하여 본원에 예시되거나 설명된 다른 특징들과 결합하여 본원에 달리 예시되거나 구체적으로 설명되지 않은 재료, 시스템, 장치, 구조, 방법 및 실시예를 제공할 수 있다. 본 명세서에 설명된 모든 특징은 서로 독립적이며, 구조적으로 불가능한 경우를 제외하고, 본 명세서에 설명된 다른 특징과 조합하여 사용할 수 있다. 개시된 기술의 원리가 적용될 수 있는 많은 가능한 실시예를 고려할 때, 예시된 실시예는 단지 예시일 뿐이며 개시된 기술의 범위를 제한하는 것으로 받아들여져서는 안 된다는 점을 인식해야 한다. 오히려 그 범위는 다음 청구항에 의해 정의된다. 따라서 우리는 이러한 청구항의 범위와 정신에 포함되는 모든 것을 주장한다.

도면

도면1a



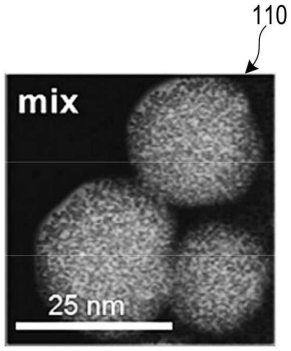
도면1b



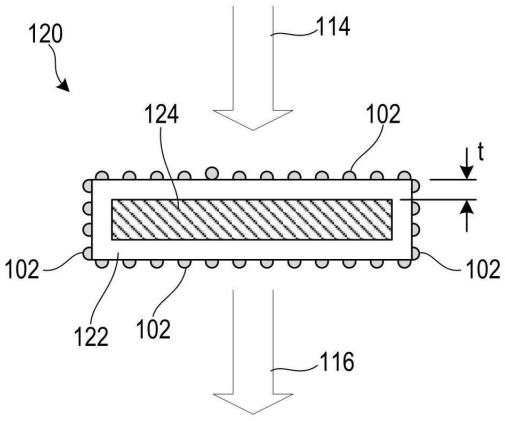
도면1c



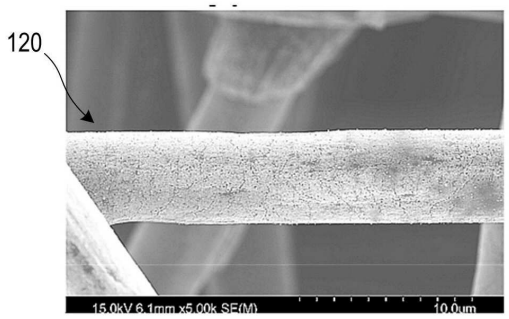
도면1d



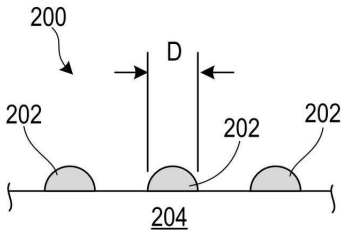
도면1e



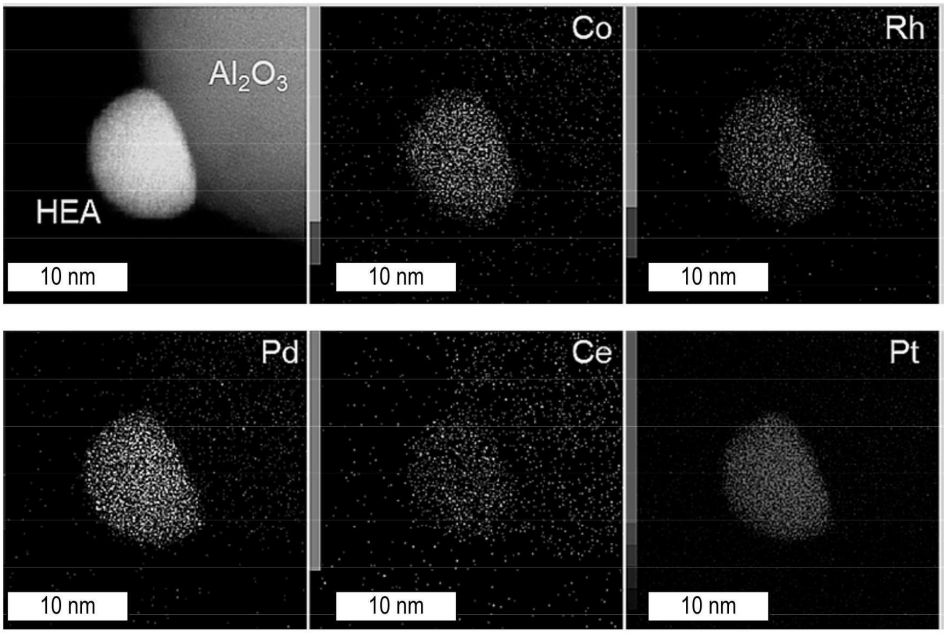
도면1f



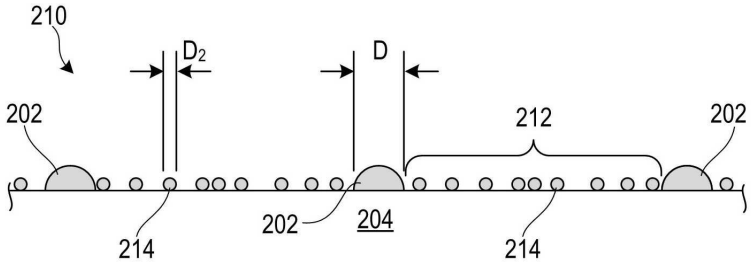
도면2a



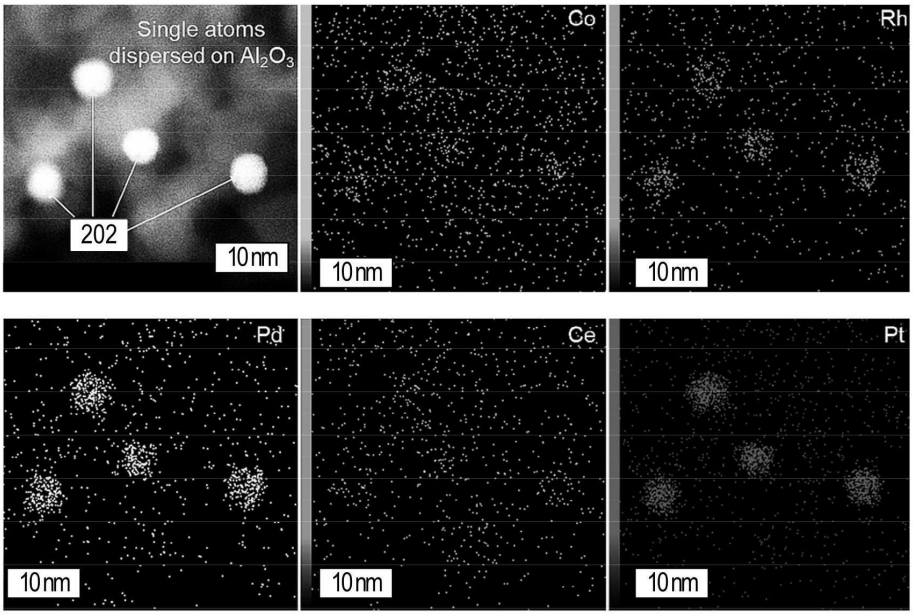
도면2b



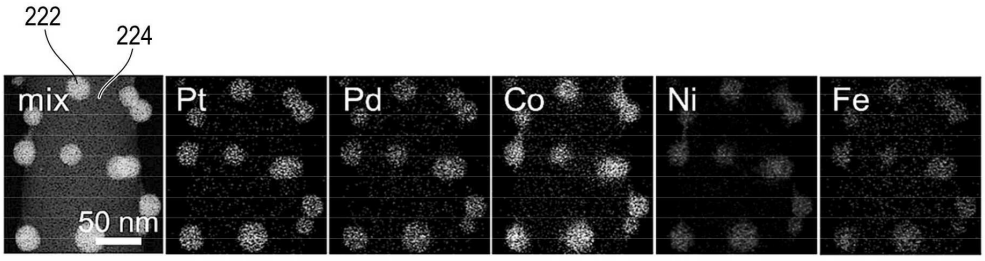
도면2c



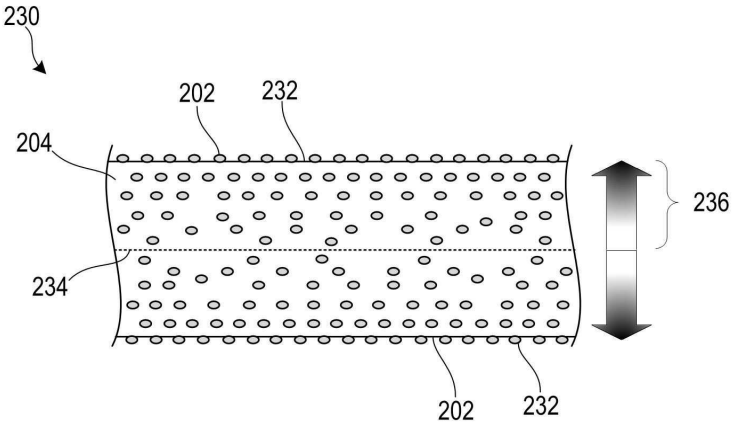
도면2d



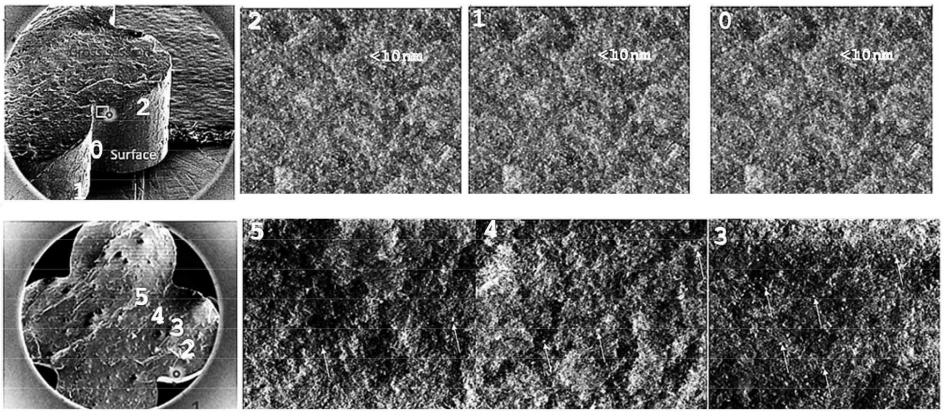
도면2e



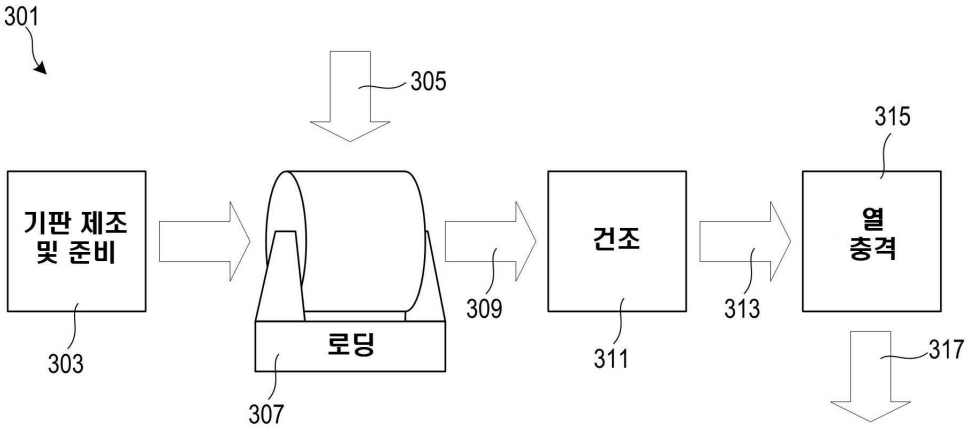
도면2f



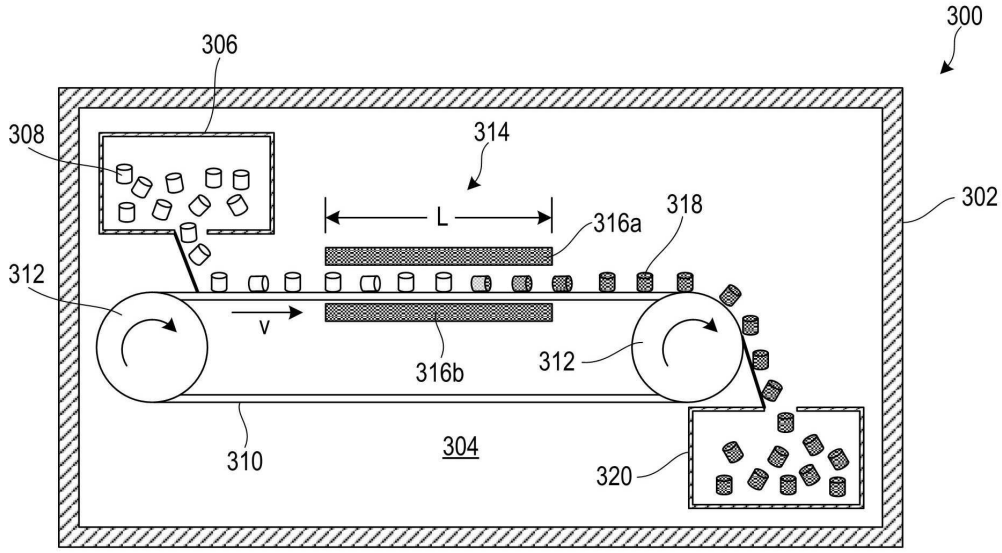
도면2g



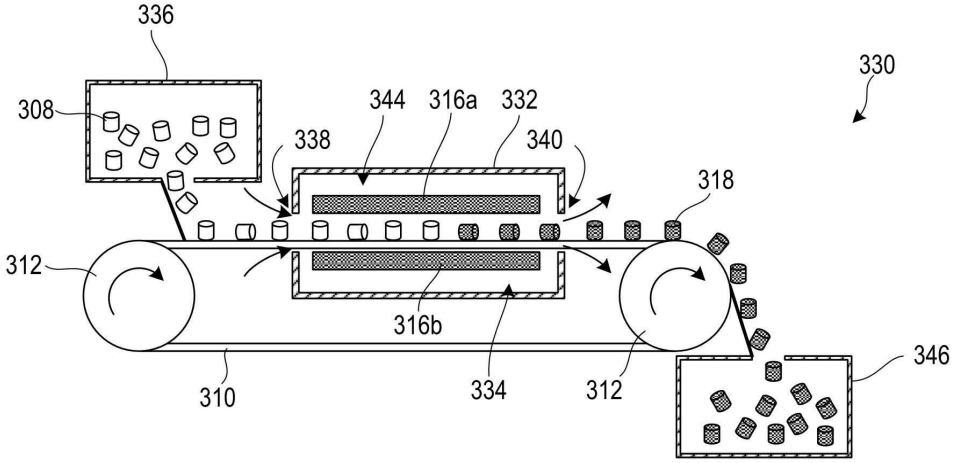
도면3a



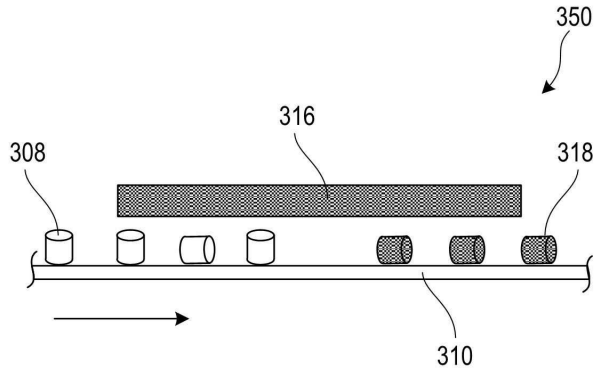
도면3b



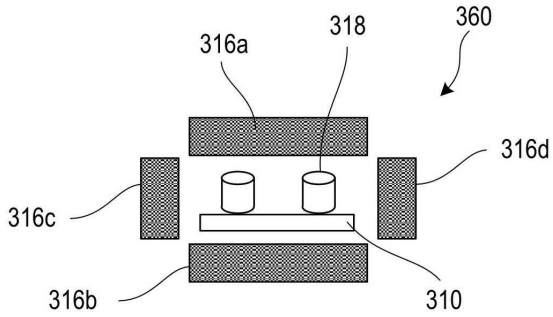
도면3c



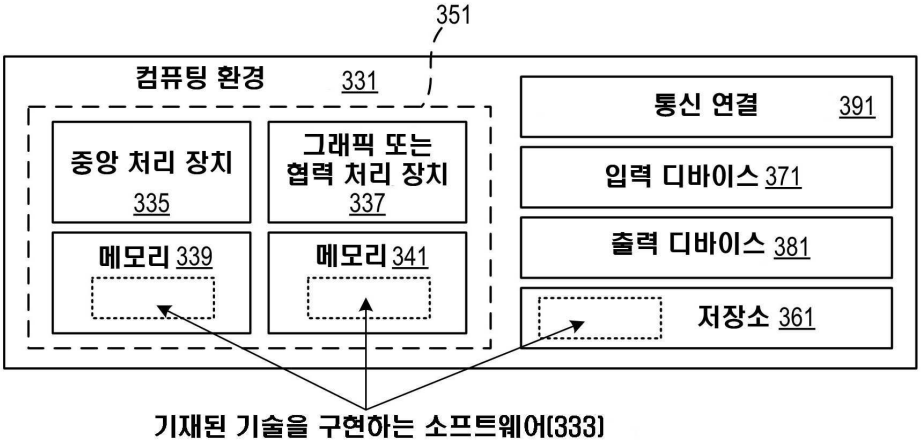
도면3d



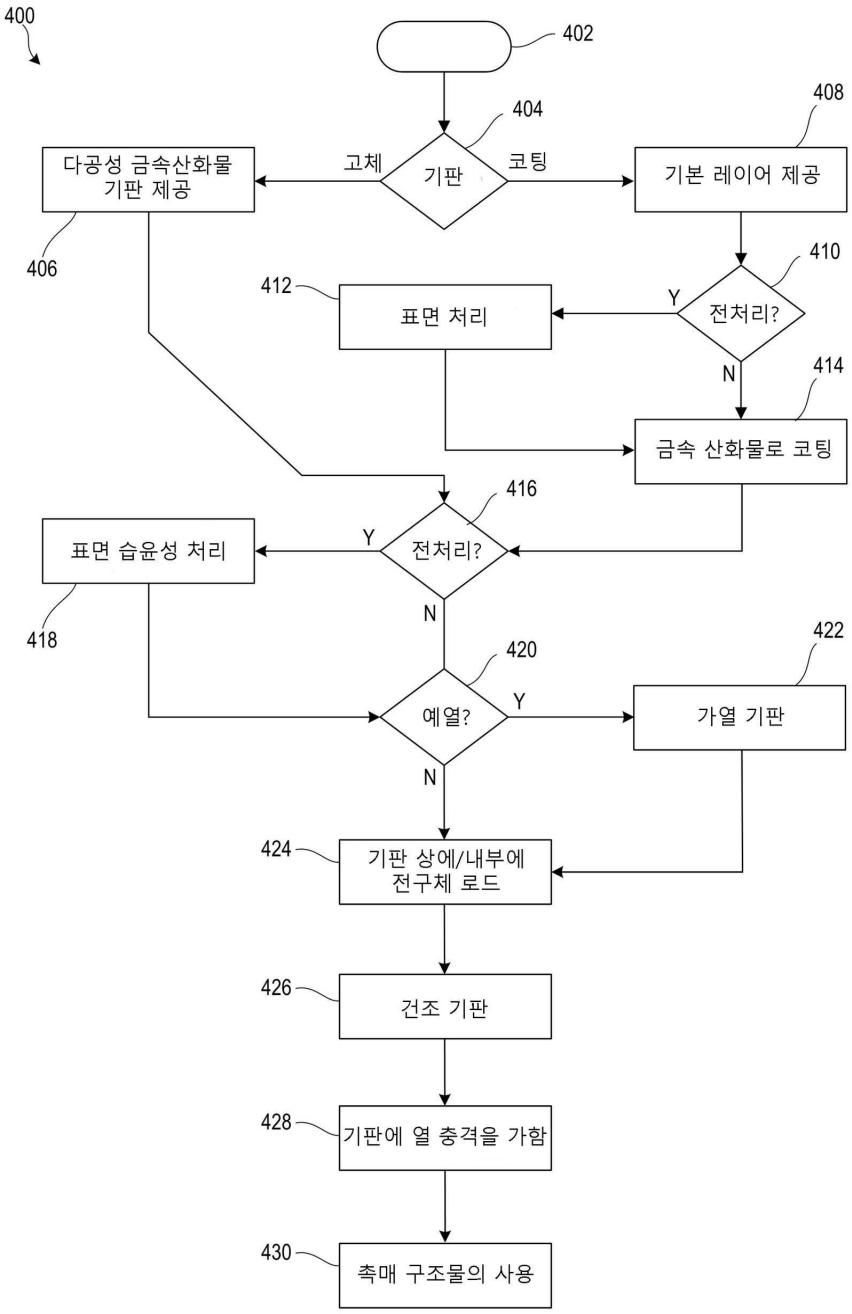
도면3e


316a
318
360
316d
316c
316b
310

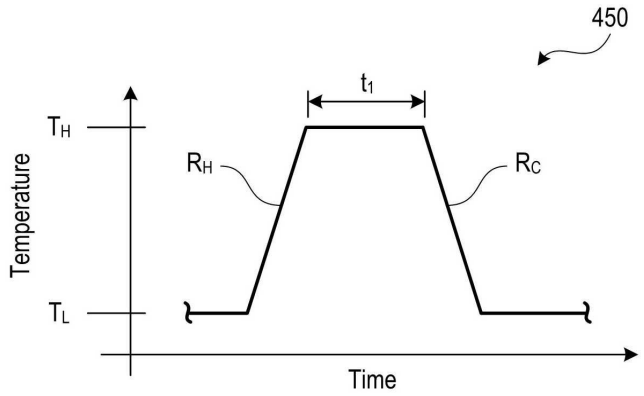
도면3f


351
컴퓨팅 환경 331
중앙 처리 장치 335
그래픽 또는 협력 처리 장치 337
메모리 339
메모리 341
통신 연결 391
입력 디바이스 371
출력 디바이스 381
저장소 361
기재된 기술을 구현하는 소프트웨어(333)

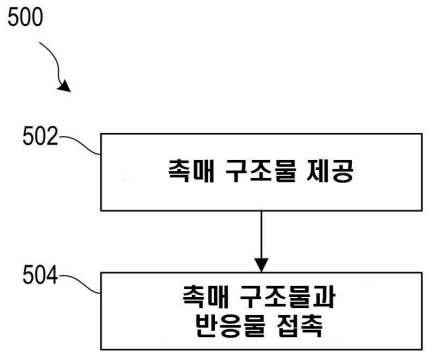
도면4a


400
402
404
기판
고체
코팅
다공성 금속산화물 기판 제공
406
408
기본 레이어 제공
410
전처리?
Y
N
412
표면 처리
414
금속 산화물로 코팅
416
전처리?
Y
N
표면 습윤성 처리
418
420
예열?
Y
N
422
가열 기판
424
기판 상에/내부에 전구체 로드
426
건조 기판
428
기판에 열 충격을 가함
430
촉매 구조물의 사용

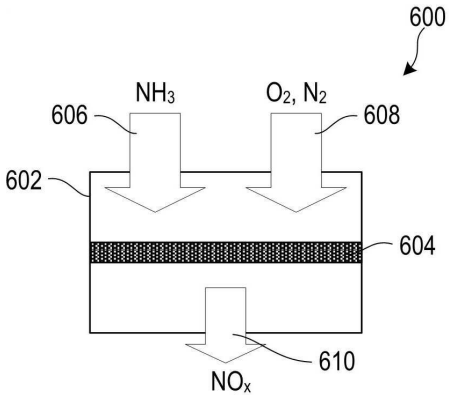
도면4b



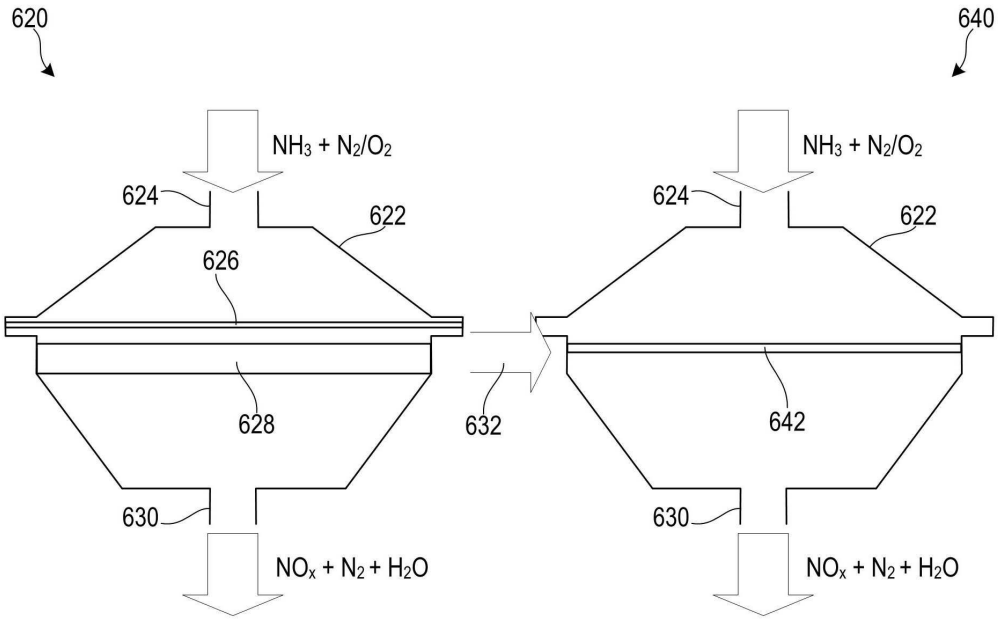
도면5



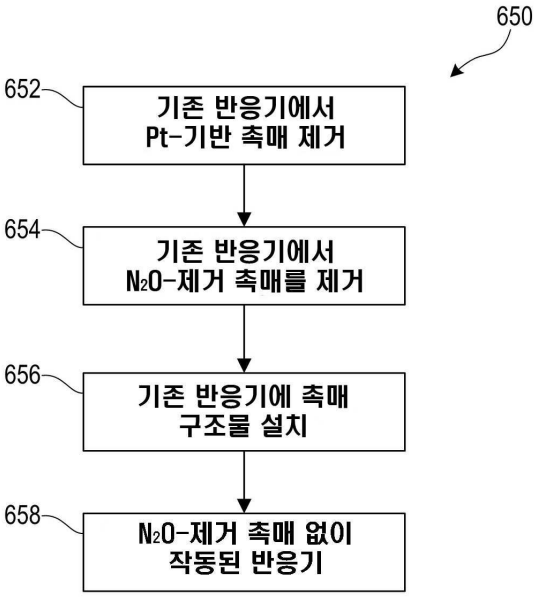
도면6a



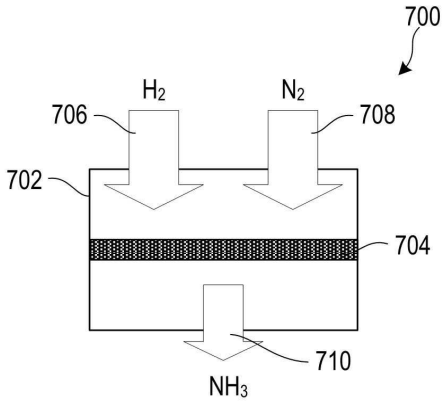
도면6b


620
640
NH3 + N2/O2
624
622
626
628
632
642
630
NOx + N2 + H2O

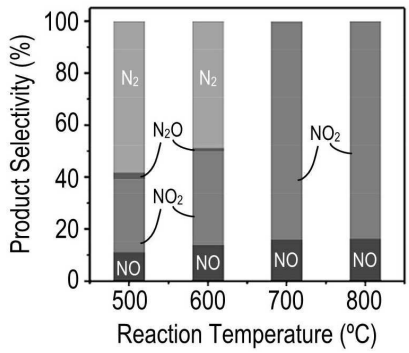
도면6c


650
652
기존 반응기에서 Pt-기반 촉매 제거
654
기존 반응기에서 N2O-제거 촉매를 제거
656
기존 반응기에 촉매 구조물 설치
658
N2O-제거 촉매 없이 작동된 반응기

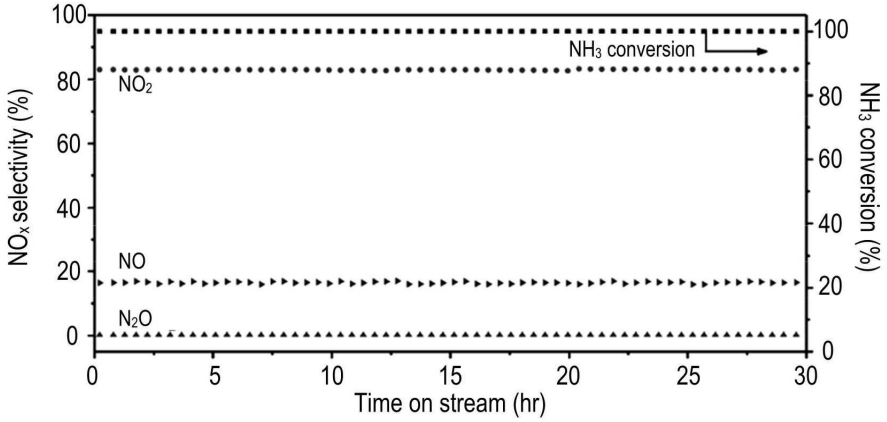
도면7



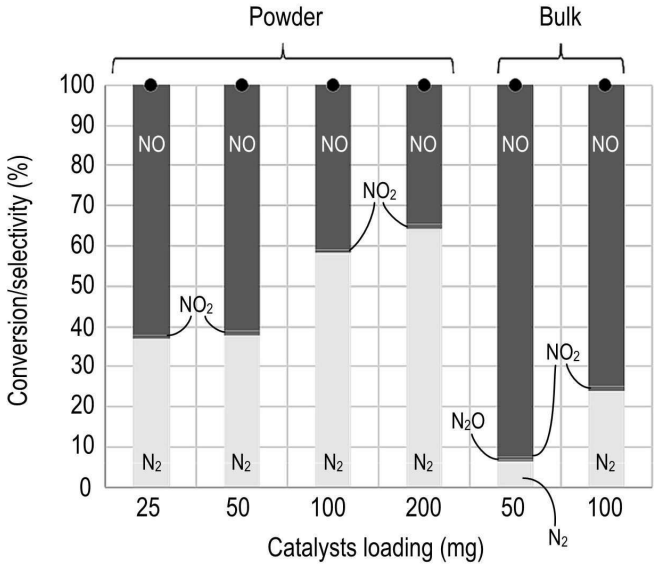
도면8a



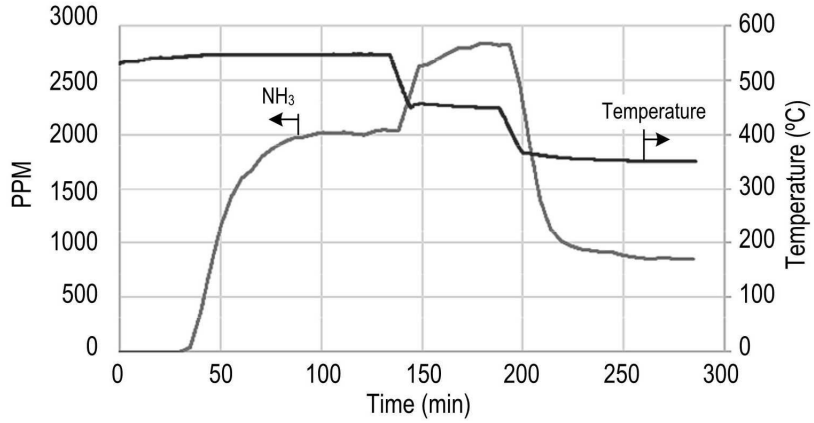
도면8b



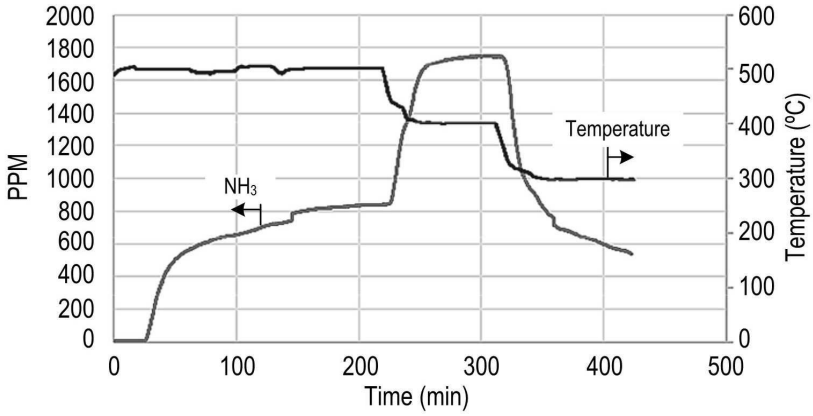
도면8c



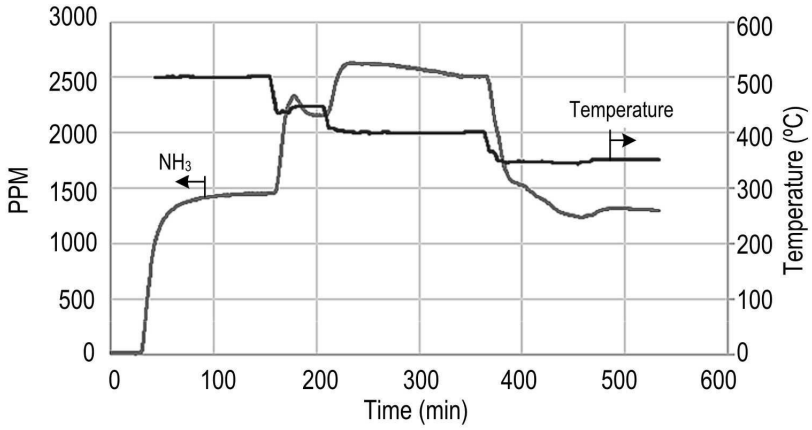
도면9a



도면9b



도면9c


3000
2500
2000
1500
1000
500
0
PPM
600
500
400
300
200
100
0
Temperature (°C)
NH3
Temperature
0
100
200
300
400
500
600
Time (min)