



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0109017
(43) 공개일자 2022년08월04일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 37/30</i> (2006.01) <i>B01J 23/00</i> (2006.01)
 <i>B01J 37/02</i> (2006.01) <i>B01J 37/12</i> (2006.01)
 <i>B01J 37/16</i> (2006.01) <i>H01M 8/0637</i> (2016.01)
 <i>H01M 8/124</i> (2016.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01J 37/30</i> (2013.01)
 <i>B01J 23/002</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0012198
 (22) 출원일자 2021년01월28일
 심사청구일자 2021년01월28일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 김건태
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 성아람
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 주상욱
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 특허법인(유한)아이시스</p> |
|--|--|

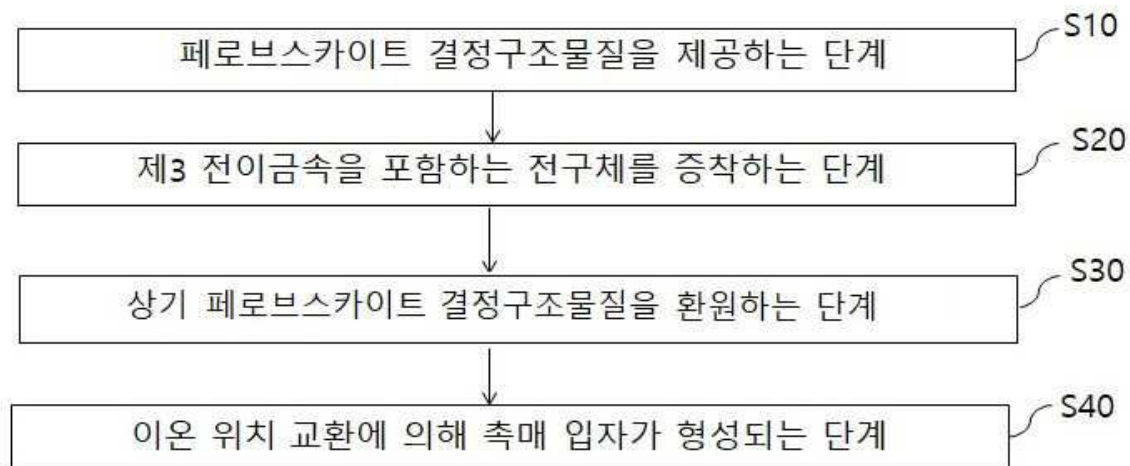
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **이온 위치 교환을 이용한 건식 개질 촉매의 제조 방법, 이에 의해 제조된 촉매, 및 고체 산화물 연료 전지**

(57) 요약

본 발명은 (a) 제1 전이금속 및 제2 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질을 제공하는 단계; 및 (b) 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 제3 전이금속을 포함하는 전구체를 증착하는 단계를 포함하고, 여기서, 상기 제3 전이금속의 적어도 일부가 상기 제2 전이금속과의 이온 위치 교환(topotactic ion exchange)에 의해 상 (뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



기 페로브스카이트 결정 구조 중으로 들어가고 상기 제2 전이금속의 적어도 일부가 용출되어 상기 페로브스카이트 결정구조물질의 표면 상에 상기 제3 전이금속과 상기 제2 전이금속의 2원 합금 입자를 형성하는 것인, 메탄의 건식 개질용 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조 방법에 따르면 건식 개질용 촉매가 용이하게, 더 높은 개체 밀도로 많이 제조될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 촉매는 촉매 활성과 촉매 안정성이 높고, 메탄과 이산화탄소를 이용하는 건식 개질 공정에서 신가스(syn gas)를 생산하는데 촉매로 사용되거나, 고체 산화물 연료 전지에서 연료극의 재료로 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 37/02 (2013.01)

B01J 37/12 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

H01M 8/0637 (2013.01)

H01M 2008/1293 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 제1 전이금속 및 제2 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질을 제공하는 단계; 및
(b) 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 제3 전이금속을 포함하는 전구체를 증착하는 단계를 포함하고,
여기서, 상기 제3 전이금속의 적어도 일부가 상기 제2 전이금속과의 이온 위치 교환(topotactic ion exchange)에 의해 상기 페로브스카이트 결정 구조 중으로 들어가고 상기 제2 전이금속의 적어도 일부가 용출되어, 상기 페로브스카이트 결정구조물질의 표면 상에 상기 제3 전이금속과 상기 제2 전이금속의 2원 합금 입자를 형성하는 것인, 메탄의 건식 개질용 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, (b) 단계에서 상기 전구체는 제3 전이금속을 포함하는 유기 전구체이고, (c) 상기 증착된 유기 전구체를 산화시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, (d) 상기 전구체가 증착된 페로브스카이트 결정구조물질을 환원시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, (b) 단계에서 상기 증착은 원자층 증착(ALD)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 원자층 증착(ALD)은 2회 이상 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제3 전이금속은 상기 페로브스카이트 결정구조물질 1 mol에 대해 0.015 mol 이하의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제3 전이금속은 상기 제2 전이금속에 비해 공동분리 에너지(co-segregation energy)의 절대값이 더 낮은 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제3 전이금속은 철(Fe)이고, 상기 제2 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 또는 망간(Mn)인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

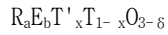
청구항 9

제1항에 있어서, (a) 단계의 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 ABO_3 구조를 갖는 것으로서, 여기서 A 자리가 결핍되어 $A/B < 1$ 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, (a) 단계의 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 R은 란탄 족에서 선택되는 원소이고, 상기 E는 알칼리 토금속 족에서 선택되는 원소이고,

상기 T 및 T'는 전이원소에서 선택되는 서로 다른 원소들로서 각각 제1 전이금속 및 제2 전이금속을 나타내고, 상기 0는 산소이고,

상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 1 미만의 수로서 $0 < a+b < 1$ 및 $a > b$ 을 만족하는 수이고,

상기 x는 0 초과 1 미만의 수이고,

상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 T 및 T'는 각각 독립적으로 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 및 은(Ag)에서 선택되고, 상기 제3 전이금속은 공동분리 에너지의 절대값이 T(제1 전이금속)에 비해 더 높고, 상기 T'(제2 전이금속)에 비해 더 낮은 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 T (제1 전이금속)은 티타늄(Ti) 또는 크롬(Cr)이고, 상기 T' (제2 전이금속)은 니켈(Ni), 코발트(Co), 또는 망간(Mn)인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

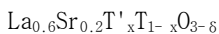
청구항 13

제10항에 있어서, 상기 R은 La 이고, 상기 E는 Sr 이고, $a + b = 0.8$ 이고 $a > b$ 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, 상기 T, T', x, 및 δ 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 제3 전이금속은 철(Fe)이고, 상기 화학식 2에서 상기 T (제1 전이금속)은 티타늄(Ti)이고, 상기 T' (제2 전이금속)은 니켈(Ni) 또는 코발트(Co)인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 $La_{0.6}Sr_{0.2}Ti_{0.85}Ni_{0.15}O_{3-\delta}$ 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 2원 합금 입자는 20 내지 50 nm 의 크기인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 메탄의 건식 개질용 촉매.

청구항 19

연료극; 상기 연료극에 대향하여 배치되는 공기극; 및 상기 연료극과 공기극 사이의 전해질을 포함하고, 상기 연료극은 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온 위치 교환을 이용한 건식 개질 촉매의 제조 방법, 이에 의해 제조된 건식 개질 촉매, 및 상기 촉매를 사용하는 고체 산화물 연료 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 온난화를 일으키는 주된 원인인 이산화탄소 발생을 저감하고 처리하는 방법이 전 세계적으로 주된 관심사가 되고 있다. 이산화탄소 발생을 저감하는 방법으로서 대표적인 화학적 방법이 이산화탄소(CO₂)와 메탄(CH₄)을 반응시켜 CO와 H₂등의 합성가스(syngas)를 발생시키는 메탄의 개질 반응이다.

[0003] 상기 메탄 개질 반응 중에서 건식 개질 반응(dry reforming of methane)은 습식 개질 반응(Steam Reforming Methane)과 달리, H₂/CO 비가 1에 가까워서 산업적 가치가 큰 합성 가스를 생산한다는 장점이 있어서 촉매 분야를 중심으로 다수의 연구가 수행되고 있다.

[0004] 그러나, 건식 개질 반응에 사용되는 촉매는, 반응이 진행될수록 촉매의 표면에 탄소가 쌓여 반응성을 낮추는 코킹(coking) 현상과 나노입자가 서로 뭉치게 되는 소결(sintering) 현상 때문에 실제 산업에서 적용에 큰 어려움이 있다.

[0005] 이 문제를 해결하기 위해 용출(exsolution) 현상을 이용하여 촉매 물질 속의 전이금속이 표면으로 올라오게 만드는 방안이 제안되었다. 표면으로 올라온 나노입자들은 촉매 역할을 하면서 탄소가 쌓이는 것도 막아주어서 촉매의 성능과 안정성이 높아진다. 그러나, 일반적인 용출 현상은 대부분의 나노 촉매 입자들이 느린 양이온 확산속도로 인해 표면 아래에 머물러 있는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 촉매 안정성과 활성이 높은 건식 개질용 촉매를 빠르고 용이하게 제조할 수 있는 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 일 목적은 건식 개질 반응에서 주요 문제인 탄소 코킹 현상을 해결할 수 있고 촉매 활성과 안정성이 높은 건식 개질용 촉매를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또다른 일 목적은 연료극(anode)이 상기 건식 개질용 촉매를 포함하는 고체 산화물 연료 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 양태에 따르면, (a) 제1 전이금속 및 제2 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질을 제공하는 단계; 및

[0010] (b) 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 제3 전이금속을 포함하는 전구체를 증착하는 단계를 포함하고,

[0011] 여기서, 상기 제3 전이금속의 적어도 일부가 상기 제2 전이금속과의 이온 위치 교환(topotactic ion exchange)에 의해 상기 페로브스카이트 결정 구조 중으로 들어가고 상기 제2 전이금속의 적어도 일부가 용출되어, 상기 페로브스카이트 결정구조물질의 표면 상에 상기 제3 전이금속과 상기 제2 전이금속의 2원 합금 입자를 형성하는 것인, 메탄의 건식 개질용 촉매의 제조 방법이 제공된다.

[0012] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계에서 상기 전구체는 제3 전이금속을 포함하는 유기 전구체이고, (c) 상기 증착된 유기 전구체를 산화시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제조 방법은, (d) 상기 전구체가 증착된 페로브스카이트 결정구조물

질을 환원시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

- [0014] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계에서 상기 증착은 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD)에 의해 수행될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 원자층 증착(ALD)은 2회 이상 수행될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제3 전이금속은 상기 페로브스카이트 결정구조물질 1 mol 에 대해 0.015 mol 이하의 양으로 사용될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제3 전이금속은 상기 제2 전이 금속에 비해 공동분리 에너지(co-segregation energy)의 절대값이 더 낮은 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제3 전이금속은 철(Fe)이고, 상기 제2 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 또는 망간(Mn)일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계의 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 ABO_3 구조를 갖는 것으로서, 여기서 A 자리가 결핍되어 $A/B < 1$ 인 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, (a) 단계의 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0021] [화학식 1]
- [0022] $R_aE_bT'_xT_{1-x}O_{3-\delta}$
- [0023] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 란탄 족에서 선택되는 원소이고, 상기 E는 알칼리 토금속 족에서 선택되는 원소이고, 상기 T 및 T'는 전이원소에서 선택되는 서로 다른 원소들로서 각각 제1 전이금속 및 제2 전이금속을 나타내고, 상기 O는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 1 미만의 수로서 $0 < a+b < 1$ 및 $a > b$ 를 만족하는 수이고, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0024] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서 상기 T 및 T'는 각각 독립적으로 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 및 은(Ag)에서 선택되고, 상기 제3 전이금속은 공동분리 에너지의 절대값이 T(제1 전이금속)에 비해 더 높고, 상기 T'(제2 전이금속)에 비해 더 낮은 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서 상기 T (제1 전이금속)은 티타늄(Ti) 또는 크롬(Cr)이고, 상기 T' (제2 전이금속)은 니켈(Ni), 코발트(Co), 또는 망간(Mn)일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서 상기 R은 La 이고, 상기 E 는 Sr 이고, $a + b = 0.8$ 이고 $a > b$ 일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다:
- [0028] [화학식 2]
- [0029] $La_{0.6}Sr_{0.2}T'_xT_{1-x}O_{3-\delta}$
- [0030] 상기 화학식 2에서, 상기 T, T', x, 및 δ 는 상기 화학식 1 에서 정의한 바와 같다.
- [0031] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제3 전이금속은 철(Fe)이고, 상기 화학식 2에서 상기 T (제1 전이금속)은 티타늄(Ti)이고, 상기 T' (제2 전이금속)은 니켈(Ni) 또는 코발트(Co)일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 $La_{0.6}Sr_{0.2}Ti_{0.85}Ni_{0.15}O_{3-\delta}$ 일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 2원 합금 입자는 20 내지 50 nm 의 크기일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 전술한 제조 방법에 의해 제조된 메탄의 건식 개질용 촉매가 제공된다.
- [0035] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 연료극; 상기 연료극에 대향하여 배치되는 공기극; 및 상기 연료극과 공기극

사이의 전해질을 포함하고, 상기 연료극은 전술한 제조 방법에 의해 제조된 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지가 제공된다.

발명의 효과

[0036] 본 발명의 제조 방법에 따르면 건식 개질에 사용할 수 있는 페로브스카이트 기반의 금속 촉매가 용이하게, 더 높은 촉매 나노입자 개체수 및 밀도로 더 짧은 시간 내에 제조될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 촉매는 이중 금속의 합금 촉매로서, 건식 개질 방식에서 중요한 탄소 코킹 문제를 피할 수 있어서 촉매 안정성 측면에서 유리하며, 촉매 활성도도 높다. 본 발명에 따른 촉매는 메탄과 이산화탄소를 이용하는 건식 개질 공정에서 신가스(syn gas)를 생산하는데 유용하게 사용될 수 있으며, 또한, 이산화탄소 직접 내부 개질(CO₂ direct internal reforming)을 수행하는 연료 전지, 특히 고체 산화물 연료 전지에서 연료극의 재료로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 건식 개질 촉매의 제조 방법을 개략적으로 도시하는 흐름도이다.

도 2는 평가에 1에서 수소 환원을 30분 실시한 후의 LSTN-20C-Fe (도 2의 A)와 LSTN (pristine) (도 2의 B)에 대해 촬영한 SEM 이미지 (스케일 바는 500 nm)이다.

도 3은 ALD 횟수를 달리하여 제조한 촉매 각각의 SEM 이미지로서, 도 3의 A 는 ALD 20회를 수행한 LSTN-20C-Fe 의 SEM 이미지이고, B 는 ImageJ 소프트웨어에 의해 추출한 용출 나노입자를 표시하는 이미지이고, C 내지 F는 각각 LSTN-5C-Fe, LSTN-10C-Fe, LSTN-15C-Fe, LSTN-30C-Fe의 SEM 이미지이다.

도 4에서 (a)는 ALD 횟수에 따른 촉매 나노입자의 개체수를 그래프로 나타낸 것이고, (b) 는 촉매 나노입자의 평균 크기를 ALD 횟수에 따라 표시한 것이다.

도 5는 ALD 횟수에 따른 LSTN 상에 증착된 전구체의 양을 나타내는 그래프이다.

도 6은 LSTN-20C-Fe 에 대해 촬영한, 투과 전자 현미경 (TEM) 사진 및 에너지 분산형 X선 분광법(energy-dispersive spectroscopy, EDS)에 의한 원소 맵이다.

도 7은 건식 개질 반응 동안의 촉매 활성을 평가하기 위한 것으로서, LSTN, LSTN-10C-Fe, 및 LSTN-20C-Fe 을 사용했을 때의 반응한 메탄량을 기준으로 비교한 그래프이다.

도 8은 건식 개질 반응 동안의 촉매 안정성을 평가하기 위한 것으로서, 건식 개질 반응 시간에 따른 CH₄ 반응량 및 H₂/CO 비를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0039] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.

[0040] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다, "함유"한다, "가지다"라고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0041] 제1, 제2 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 전술한 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0042] 층, 막 등의 어떤 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 또는 "바로 상에" 있어서 어떤 부분과 다른 부분이 서로 접해 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 또는 "바로 상에" 있다고 할 때는 중간에 다른 부분이 없는 것을 의미한다.

[0043] 용어 "용출(exsolution)"은 촉매의 구조를 구성하는 물질이 내부로부터 표면으로 이동하는 현상을 의미한다. 구체적으로, 상기 용출은 페로브스카이트 (ABO₃)에서 B 위치의 전이 양이온(transition cation)이 음극 분위기에

서 페로브스카이트 표면 위에 금속 나노 입자(metal nanoparticle)로 환원되는 현상이다.

- [0045] 이하에서는 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 메탄의 건식 개질용 촉매의 제조 방법에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0046] 도 1을 참조하면, 먼저, 본 발명의 제조 방법은 페로브스카이트 결정구조물질을 제공하는 단계 (S10)를 포함한다.
- [0047] 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 제1 전이금속 및 제2 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질이다.
- [0048] 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 단일 페로브스카이트 결정구조물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정구조물질일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 ABO_3 의 화학식을 갖는 단일 페로브스카이트 결정구조물질일 수 있다. 상기 단일 페로브스카이트 결정 구조는, 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에 이온반경이 상대적으로 큰 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 A-자리에는 희토류 원소, 알칼라인 희토류 원소, 알칼라인 원소들이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 체심(body center) 위치인 B-자리(B-site)에는 이온반경이 상대적으로 작은 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 6 배위수를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 B-자리에는 코발트(Co), 철(Fe), 니켈(Ni) 등과 전이금속이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 각 면심(face center)에는 산소이온이 위치할 수 있다. 이러한 단일 페로브스카이트 구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생할 수 있고, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6 의 8면체에서 구조적인 변이가 발생할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 페로브스카이트 결정구조물질은 ABO_3 구조를 갖는 것으로서, 여기서 A 자리가 결핍되어 $A/B < 1$ 인 것일 수 있다. ABO_3 의 화학식을 갖는 페로브스카이트 결정구조물질에서 A 자리가 결핍됨으로써 B 자리의 양이온이 더 용이하게 용출될 수 있어서 용출 속도가 높아질 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0051] [화학식 1]
- [0052] $R_aE_bT'_xT_{1-x}O_{3-\delta}$
- [0053] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 란탄 족에서 선택되는 원소이고, 구체적으로 예를 들어 란탄(La), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 및 에르븀(Er)에서 선택되는 원소일 수 있고, 더 구체적으로는 란탄(La)일 수 있다.
- [0054] 상기 화학식 1에서, 상기 E는 알칼리 토금속 족에서 선택되는 원소이고, 구체적으로 예를 들어 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 및 바륨(Ba)에서 선택되는 원소일 수 있고, 더 구체적으로는 스트론튬(Sr)일 수 있다.
- [0055] 상기 화학식 1에서, 상기 T 및 T'는 전이원소에서 선택되는 서로 다른 원소들로서 각각 제1 전이금속 및 제2 전이금속을 나타낸다. 구체적으로는, 상기 T 및 T'는 각각 독립적으로 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 및 은(Ag)에서 선택될 수 있다.
- [0056] 상기 T' (즉, 제2 전이금속)은 후술하는 바와 같이 제3 전이금속과 이온 위치 교환을 일으켜서 페로브스카이트 결정구조물질의 표면으로 용출하고, 제3 전이금속과 합금을 형성하여 촉매 입자가 되는 것이다. 이러한 이온 위치 교환이 용이하게 일어나기 위해 상기 제2 전이금속은 상기 제3 전이금속에 비해 공동분리 에너지(co-segregation energy)의 절대값이 더 높은 것, 바꾸어 말하자면, 상기 제3 전이금속이 상기 제2 전이금속에 비해 공동분리 에너지의 절대값이 더 낮은 것이 바람직하다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제3 전이금속은 공동분리 에너지의 절대값이 T (제1 전이금속)에 비해 더 높고, T' (제2 전이금속)에 비해 더 낮은 것일 수 있다.
- [0057] 여기서 공동분리 에너지는 페로브스카이트 결정구조 내의 산소 결함(oxygen vacancy)과 전이금속이 공동 분리되어 표면으로 이동할 때 필요한 에너지를 의미하며, 상기 공동분리 에너지가 높을수록 (즉, 공동분리 에너지의

절대값이 작을수록) 공동 분리가 어렵게 된다. 대표적인 전이금속의 공동분리 에너지는 $Ti > Cr > Fe > Mn > Co > Ni > Cu$ 의 순서로 높다. 예를 들어, 공동 분리 에너지는, 니켈(Ni), 코발트(Co), 및 망간(Mn)의 공동 분리 에너지의 절대값이 철(Fe)에 비하여 크다. 따라서, 철(Fe)은 공동 분리(즉, 용출)가 상대적으로 어려우며, 니켈(Ni), 코발트(Co), 및 망간(Mn)의 공동 분리는 용이하고, 이에, 상대적 기준에서, 철(Fe)은 페로브스카이트 결정구조물질의 내부로 들어가려는 성질이 강하고 니켈(Ni), 코발트(Co), 및 망간(Mn)은 페로브스카이트 결정구조물질의 표면으로 용출되려는 성질이 강하게 된다.

[0058] 이에 따라, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제3 전이금속은 철(Fe)이고, 상기 제2 전이금속 (T')은 니켈(Ni), 코발트(Co), 또는 망간(Mn)일 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제3 전이금속은 철(Fe)이고, 상기 제1 전이금속 (T)은 티타늄(Ti) 또는 크롬(Cr)이고, 상기 제2 전이금속(T')은 니켈(Ni), 코발트(Co), 또는 망간(Mn)일 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 제3 전이금속은 철(Fe)이고, 상기 제1 전이금속 (T)은 티타늄(Ti)이고, 상기 제2 전이금속(T')은 니켈(Ni) 또는 코발트(Co) 일 수 있다.

[0059] 상기 화학식 1에서, 상기 0는 산소이다.

[0060] 상기 화학식 1에서, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 1 미만의 수로서 $0 < a+b < 1$ 및 $a > b$ 을 만족하는 수이다. 구체적으로, $0.8 \leq a+b < 1$ 일 수 있으며, 더 구체적으로 $a+b = 0.8$ 일 수 있다. 상기 a와 b는 각각, 예를 들어 $a = 0.6$ 및 $b = 0.2$ 이거나, $a = 0.7$ 및 $b = 0.2$ 일 수 있다.

[0061] 상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 1 미만의 수이다. 구체적으로, 상기 x는 0.5 초과, 예를 들어 0.85 일 수 있다.

[0062] 상기 화학식 1에서, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 δ 는 페로브스카이트 구조에서의 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내고 구체적인 결정 구조에 따라 상기 δ 의 값이 정해질 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다:

[0065] [화학식 2]

[0066] $La_{0.6}Sr_{0.2}T'_xT_{1-x}O_{3-\delta}$

[0067] 상기 화학식 2에서, 상기 T, T', x, 및 δ 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0068] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다:

[0069] [화학식 3]

[0070] $R_aE_bTi_x(Ni, Co)_{1-x}O_{3-\delta}$

[0071] 상기 화학식 3에서, 상기 R, E, 0, a, b, x, 및 δ 는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0072] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 4로 표시되는 것일 수 있다.

[0073] [화학식 4]

[0074] $La_aSr_bTi_x(Ni, Co)_{1-x}O_{3-\delta}$

[0075] 상기 화학식 4에서, 상기 0, a, b, x, 및 δ 는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0076] 상기 페로브스카이트 결정구조물질의 예로는 $La_{0.6}Sr_{0.2}Ti_{0.85}Ni_{0.15}O_{3-\delta}$ 을 들 수 있다.

[0078] 상기 페로브스카이트 결정구조물질의 제조 방법은 특별히 제한되지 않으며 본 기술분야에 알려진 통상의 방법, 예를 들어 적어도 3성분 이상의 다성분계 페로브스카이트 결정구조물질을 제조하는 대표적 방법인 졸-겔(sol-gel) 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 금속 전구체들을 준비하는 단계; 상기 금속 전구체를 용매와 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 연소하는 단계; 및 필요한 경우 소성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 여기서 상기 금속 전구체는 목적하는 페로브스카이트의 각 금속의

조성에 맞도록 화학양론적 비율로 혼합되며, 각 금속의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등의 형태를 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속 전구체를 용매와 혼합하는 과정과 용매 제거하는 과정 등은 예를 들어 페치니법(pechini method) 등으로 잘 공지되어 있다.

- [0080] 본 발명의 제조 방법은 페로브스카이트 결정구조물질을 제공하는 단계 (S10) 이후에, 제3 전이금속을 포함하는 전구체를 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 증착하는 단계 (S20)을 포함한다.
- [0081] 상기 제3 전이금속을 포함하는 전구체에 있어서, 상기 제3 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 및 은(Ag)에서 선택될 수 있다. 다만, 상기 제3 전이금속은 앞서 제1, 제2 전이금속과 관련하여 설명한 바와 같이, 공동분리 에너지의 절대값이 상기 제2 전이금속에 비해 더 낮은 것이 바람직하다. 상기 제3 전이금속은 예를 들어, 철(Fe)일 수 있다.
- [0082] 상기 제3 전이금속을 포함하는 전구체는 유기 전구체일 수 있다. 예를 들어, 상기 제3 전이금속이 철(Fe)인 경우, 상기 전구체는 페로센(Ferrocene, $\text{Fe}(\text{Cp})_2$)일 수 있다.
- [0083] 상기 증착은 상기 전구체를 페로브스카이트 결정구조물질 상에 얇은 박막의 형태로 형성시킬 수 있는 임의의 방법, 구체적으로, 화학적 기상 증착 (예를 들어, 저밀도 플라즈마 증착, 고밀도 플라즈마 증착), 물리적 기상 증착 (예를 들어, 열 증착, 전자빔 증착, 스퍼터링 증착), 또는 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD)에 의해 수행될 수 있다.
- [0084] 상기 원자층 증착 (ALD)은 원자 단위 정도의 두께의 박막층을 한층 형성하는 표면처리 공법으로서, 1회에 1개층만 형성되므로 증착 횟수를 여러 번 반복하여 층의 두께를 관리 및 조절할 수 있는 공법이다. 이에, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제3 전이금속을 포함하는 전구체는 원자층 증착에 의해 증착될 수 있고, 여기서 상기 원자층 증착은 2회 이상 수행될 수 있다. 후술하는 실시예에서 알 수 있듯이, 원자층 증착 횟수가 2회 이상이고 그 횟수가 증가할수록 이온 위치 교환에 의해 페로브스카이트 결정구조물질의 표면 상에 형성된 합금 입자 촉매의 개체수나 개체 밀도가 증가하는 경향이 있지만, 원자층 증착 횟수가 30회를 넘어서면 더 이상 그러한 효과가 나타나지 않으므로 공정 효율 측면에서 바람직하지 않을 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 원자층 증착 횟수는 1회 이상 30회 이하일 수 있다.
- [0085] 상기 원자층 증착은 적은 양의 원료를 사용해도 좋다는 이점도 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제3 전이금속은 상기 페로브스카이트 결정구조물질 1 mol 에 대해 0.015 mol 이하의 양으로, 더 구체적으로는 0.010 mol 이하의 양으로 사용될 수 있다.
- [0086] 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 유기 전구체를 증착 (S20)한 후, 남아 있는 유기물은 공기를 공급하여 산화 과정을 통해 제거할 수 있다. 이에, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제3 전이금속을 포함하는 전구체는 유기 전구체이고, 본 발명의 제조 방법은 상기 증착된 유기 전구체를 산화시키는 단계를 추가로 더 포함할 수 있다.
- [0088] 이어서, 상기 제3 전이금속을 포함하는 전구체가 증착된 페로브스카이트 결정구조물질을 환원하는 단계(S30)가 수행될 수 있다. 상기 환원은 환원 가스 분위기에서 열처리에 의해 수행될 수 있다. 상기 환원 가스는 예를 들어 수소 가스, 암모니아 가스, 일산화탄소 가스, 메탄 가스, 및 프로판 가스 중 적어도 어느 하나를 포함하여 구성될 수 있다. 예를 들어, 상기 환원 가스 분위기는 수증기(H_2O)를 포함하는 수소 가스, 구체적으로, 97%의 수소 가스와 3%의 수증기(H_2O)로 구성될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 700℃ 내지 약 900℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 0.1 atm 내지 약 10 atm의 수소 압력 하에서, 예를 들어 1 시간 내지 20 시간 범위 동안 수행될 수 있다.
- [0090] 상기 S20 단계와 S30 단계에 의해, 제1 전이금속과 제2 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질 상에 제3 전이금속을 포함하는 전구체가 증착되고 환원되면, 이온 위치 교환에 의해 촉매 입자가 형성된다 (S40). 구체적으로, 표면 상에 증착된 상기 제3 전이금속의 적어도 일부가 상기 제2 전이금속과의 이온 위치 교환에 의해 상기 페로브스카이트 결정 구조 중으로 들어가고 상기 제2 전이금속의 적어도 일부가 용출되어 상기 페로브

스카이트 결정구조물질의 표면 상에 상기 제3 전이금속과 상기 제2 전이금속의 2원 합금 입자를 형성한다. 즉, 상대적으로 페로브스카이트 결정구조물질의 내부로 들어가려는 에너지를 가진 제3 전이금속 일부와 페로브스카이트 결정구조물질 표면으로 올라오려는 에너지를 가진 제2 전이금속 일부가 서로 자리를 바꾸고, 이에 따라 표면에 올라온 제2 전이금속이 제3 전이금속과 만나서 2원 합금 촉매 입자를 형성하게 되는 것이다. 상기 2원 합금 촉매 입자는 그 크기가 20 내지 50 nm 의 크기일 수 있다. 본 발명에 따르면 ALD와 같이 제3 전이금속을 균일하게 얇은 박막층으로 페로브스카이트 표면에 외부 증착하는 기술로 인하여 제3 전이금속이 페로브스카이트 결정 내부의 제2 전이금속이 이온 위치 교환 현상과 함께 표면으로 이온 확산되는 속도가 더욱 가속화될 수 있고 더 많은 제2 전이금속 입자가 용출될 수 있게 된다.

[0092] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 제조 방법에 의해 제조된 메탄의 건식 개질용 촉매가 제조된다. 상기 건식 개질용 촉매는 제1 전이원소 및 제2 전이원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 모체로부터 페로브스카이트 결정구조물질의 표면으로 용출된 제2 전이금속과 상기 표면 상에 증착된 제3 전이금속으로 이루어진 2원 합금 입자를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 모체의 페로브스카이트 결정구조물질은 그의 표면 상에 증착된 제3 전이금속의 일부가 제2 전이금속과의 이온 위치 교환에 의해 결정구조 중으로 들어가 있는 것일 수 있다. 상기 2원 합금 촉매 입자는 예를 들어, 니켈(Ni)-철(Fe) 입자, 코발트(Co)-철(Fe) 입자일 수 있다. 상기 2원 합금 촉매 입자는 그 크기가 20 내지 50 nm 의 크기일 수 있다.

[0094] 본 발명의 일 양태에 따르면 연료극(anode); 상기 연료극에 대향하여 배치되는 공기극(cathode); 및 상기 연료극과 공기극 사이의 전해질을 포함하고, 상기 연료극은 전술한 제조 방법에 의해 제조된 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지가 제공된다.

[0095] 상기 고체 산화물 연료 전지는 연료극과 공기극에 각각 연료 및 공기가 공급되면, 공기극에서는 산소의 환원 반응이 일어나 산소이온이 생성되며 전해질을 통해 연료극으로 이동한 산소 이온은 다시 연료극에 공급된 수소와 반응하여 물을 생성하게 된다. 이때 연료극에서는 전자가 생성되고 공기극에서는 전자가 소모되므로 두 전극을 서로 연결하면 전기가 흐르게 된다.

[0096] 상기 연료극으로 본 발명의 건식 개질 촉매를 사용할 수 있다. 필요한 경우, 공지의 연료극 재료, 예를 들어 니켈 산화물과 지르코니아를 혼합한 통상의 재료와 함께 사용하여도 된다.

[0097] 상기 공기극은 특별히 제한되지 않으며, 공지의 것, 예를 들어 LaSrFe-YSZ 또는 NBSCF-40GDC ($\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$)를 사용할 수 있다.

[0098] 상기 전해질로는 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 전해질은, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ) 등의 안정화 지르코니아계; 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC) 등과 같은 희토류 원소가 첨가된 세리아계; 기타 LSGM ((La, Sr)(Ga, Mg)O₃)계; 등을 포함할 수 있다. 또한, 전해질(22)은, 스트론튬 또는 마그네슘이 도핑된 란타넘 갈레이트(lanthanum gallate) 등을 포함할 수 있다.

[0099] 또한, 상기 연료 전지는 필요에 따라 버퍼층과 같은 다른 층을 더 포함할 수도 있다. 상기 버퍼층은 연료극과 전해질 사이에 위치하여 원활한 접촉을 제공하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층은, 예를 들어 연료극과 전해질 사이의 결정 격자 뒤틀림을 완화하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층은, 예를 들어 LDC($\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$)를 포함할 수 있다.

[0100] 고체 산화물 연료 전지는 원통형(tubular) 스택, 평관형(flat tubular) 스택, 평판형(planar type) 스택 등 다양한 구조로 적용될 수 있다. 또한, 고체산화물 연료전지는 단위 전지의 스택(stack) 형태일 수 있다. 예를 들어, 연료극, 전해질, 및 공기극으로 구성되는 단위 전지(MEA, Membrane and Electrode Assembly)가 적렬로 적층되고 상기 단위 전지들 사이에 이들을 전기적으로 연결하는 분리판(separator)가 개재되어 단위 전지의 스택(stack)이 얻어질 수 있다.

[0102] 이하에서는 본 발명의 실시예를 참조하여 발명을 더욱 구체적으로 설명하겠다. 실시예는 발명의 설명을 위해 제시되는 것이므로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0104] [실시예] 전식 개질 촉매의 제조

[0105] (1) 페로브스카이트 결정구조물질의 제조

[0106] 페로브스카이트 구조물 재료는 Pechini sol-gel method 에 따라 합성하였다. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 및 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 화학정량적 양으로 증류수에 용해시켰다. 별도로, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 를 에탄올에 용해시킨 후, 착화제로서 에틸렌 글리콜/시트르산을 첨가하였다. 위의 모든 용액들을 함께 혼합하고 하룻밤 동안 교반하였다. 가열 플레이트 상에서 300°C 이상에서 연소하여 분말을 얻었다. 상기 분말을 4 시간 동안 600°C 에서 소성하여 잔류 유기물은 제거하였다. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{2.95}$ (약칭하여 LSTN)이 제조되었다.

[0108] (2) 원자층 증착 및 촉매의 제조

[0109] 상기 제조된 LSTN 을 원자층 증착(ALD) 챔버에 넣고 진공 분위기를 만들었다. 전구체 페로센 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 챔버를 기화될 수 있는 온도인 160°C 까지 가열하여 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 의 증기압이 생성되게 하였다.

[0110] 상기 ALD 챔버의 LSTN 은 350°C 로 가열되었으며, 상기 ALD 챔버와 진공관과 연결된 통로를 닫고, 전구체 페로센 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 챔버 내의 상기 가열 기화된 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 를 상기 ALD 챔버로 공급하여 LSTN과 반응시켰다. 그 후, ALD 챔버에서 과량의 전구체는 비워져 제거하고 기판은 300초 동안 공기 중에 노출하여 산화시켰다.

[0111] 위의 과정이 1 사이클에 해당되며, LSTN에 철 산화물의 원자층 증착을 10회, 즉 10 사이클을 수행한 것을 LSTN-10C-Fe로, 20사이클을 수행한 것을 LSTN-20C-Fe로 나타낸다.

[0112] ALD 를 통한 증착 후, 모든 시료는 H_2 대기 중에서 환원시켰다.

[0114] [평가예 1] 증착과 용출 입자 수의 상관관계

[0115] ALD 횟수에 대한 용출 입자 수를 정량적으로 알기 위하여, LSTN (pristine)과 Fe ALD 공정을 한 시료의 LSTN의 SEM 이미지에서 소정 영역 내의 입자 수를 ImageJ 소프트웨어로 계수하였다.

[0117] 도 2는 수소 환원을 30분 실시한 후의 LSTN-20C-Fe (도 2의 A)와 LSTN (pristine) (도 2의 B)에 대해 촬영한 SEM 이미지 (스케일 바는 500 nm)이다. Fe 전구체로의 ALD 공정을 실시하지 않은 LSTN (pristine)의 SEM 이미지인 도 2의 B 에 비해 LSTN-20C-Fe의 SEM 이미지인 도 2의 A 에서 표면 상에 더 많은 촉매 입자가 용출되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

[0119] 또한, 도 3은 ALD 횟수를 달리하여 제조한 촉매 각각의 SEM 이미지로서, 도 3의 A 는 ALD 20회를 수행한 LSTN-20C-Fe 의 SEM 이미지이고, B 는 ImageJ 소프트웨어에 의해 추출한 용출 나노입자를 표시하는 이미지이고, C 내지 F는 각각 LSTN-5C-Fe, LSTN-10C-Fe, LSTN-15C-Fe, LSTN-30C-Fe의 SEM 이미지이다. 도 3으로부터 단위 면적당 촉매 입자의 개체수는 ALD 횟수가 늘어날 때마다 더 많아진다는 것을 알 수 있다.

[0121] 위의 결과를 알아보기 쉽게 하기 위해, 도 4의 (a)에 ALD 횟수에 따른 촉매 나노입자의 개체수를 그래프로 나타내었다. ALD 20회에서, 입자 개체수는 $403 \text{ 입자 } \mu\text{m}^{-2}$ 였고, 이는 pristine $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{2.95}$ (LSTN)의 대략 6배 더 많은 것이었다. ALD 30 회에서 입자의 수는 증가하지 않는 것으로 보였다. 추가로, 도 4의 (b) 에서 촉매 나노입자의 평균 크기를 ALD 횟수에 따라 표시하였다. 20 내지 50 nm 크기의 용출된 나노입자들이 모든 시료의 표면에 균일하게 분포되어 있었다. ALD 횟수는 용출된 입자의 크기에 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다.

[0123] [평가예 2] 증착에 필요한 전구체의 양

[0124] 본 발명에 따라 증착을 이용하면 매우 소량의 전구체만 사용하여도 용출이 촉진된다는 것을 아래와 같이 확인하였다.

[0125] ALD에 의해 형성된 Fe_2O_3 층의 성장을 ICP-OES (유도 결합 플라즈마 분광 분석법, inductively coupled plasma optical emission spectrometry)로 측정하였고, 그 데이터는 도 5에 나타내었다. 모든 측정은 열 처리하여 수분을 제거한 후에 측정한 것이다. 도 5에서 좌측 축이 LSTN 기판에 증착된 Fe의 중량% (wt%) 였고, 우측 축이 1 mol의 LSTN 에 대한 Fe 몰을 나타낸다. ALD 를 사용하는데 최대 대략 0.011 mol 의 Fe 가 필요했던 반면, 용침법 (infiltration method)를 사용했을 때에는 0.176 mol 의 Fe 가 필요하였다. ALD 를 사용한 토평택틱 용출의 효과는 용침법을 사용했을 때의 효과에 비해 대략 16배 더 컸다.

[0127] [평가예 3] 용출된 2원 촉매 나노입자의 미세 구조 및 조성 확인

[0128] 페로브스카이트 격자와의 계면에서 용출된 입자의 미세구조 및 조성을 확인하기 위하여, LSTN-20C-Fe 에 대해, 투과 전자 현미경 (TEM) 사진 및 에너지 분산형 X선 분광법(energy-dispersive spectroscopy, EDS)에 의한 원소 맵을 얻었고 이를 도 6에 나타내었다.

[0129] 도 6에서 A 는 LSTN-20C-Fe 의 환형 고각도 암시야(high-angle annular dark-field, HAADF) 스캐닝 TEM 이미지 (스케일 바 40 nm)이고, B 는 La, Sr, Ti, Ni, 및 Fe의 EDS 원소 맵이고, C 는 상기 도 6의 A 에서 오렌지색 사각형 구역에 대한 HAADF 스캐닝 TEM 이미지 및 대응하는 패스트 푸리에 변환 패턴 (zone axis = [100]) 이고 (스케일 바 5 nm), D 는 상기 도 6의 A 에서 초록색 사각형 구역을 확대한 HAADF 스캐닝 TEM 이미지이고 (스케일 바 3 nm), E 는 상기 도 6의 D 에서 파란색 사각형의 La, Sr, Ti, Ni, 및 Fe 의 EDS 원소 맵이다 (스케일 바 1 nm).

[0130] 도 6의 A 에서 보듯이, 대략 30 nm 직경의 나노입자가 페로브스카이트 모재의 표면에 용출되어 있었고, 도 6의 B 에서 보듯이 상기 표면 상의 용출 나노입자는 Ni 와 Fe 로 이루어진 것이었다.

[0132] [평가예 4] 촉매 활성 평가

[0133] 건식 개질 반응을 위한 LSTN-xC-Fe의 촉매 활성을 고정층 튜브 반응기의 중간부에 위치한 촉매를 통과한 기체를 검출하여 평가하였다. 구체적인 촉매 활성 평가 방법은 다음과 같다: 촉매 활성은, 내경이 약 10 mm 인 고정층 석영 튜브 반응기에서 평가하였다. 대략 0.2 g의 분말을 반응기 중간부에 넣었다. 건식 개질 시험을 위해, 분말을 1 시간 동안 900℃에서 H_2 대기 (3% H_2O) 중에 환원시켰다. 환원 후, 남은 H_2 가스는 건조 He 로 퍼어지한 후, CO_2 , CH_4 , 및 He 의 가스 혼합물을 10:10:80 ml min⁻¹ 의 비율로 반응기에 각각 도입하였다. 열 전도를 검출기 및 패키징된 칼럼 (Agilent Carboxen 1000)을 구비한 가스 크로마토그래피 (GC) (Agilent 7820A GC instrument)를 사용하여 상기 반응의 유출 가스에 대한 조성 분석을 하였다. 버블 플로우 미터(bubble flow meter)로 보정하고 매스 플로우 컨트롤러(mass flow controller) (Atovac GMC1200)을 사용하여 가스 유량을 측정하였다.

[0134] 도 7 은 LSTN, LSTN-10C-Fe, 및 LSTN-20C-Fe 의 촉매 거동을 비교한다. 촉매 활성은 기체 공간 속도 (gas hourly space velocity) = 30,000 ml g⁻¹ hour⁻¹ 에서 700℃ 내지 900℃ 의 온도 범위에서 측정하였다. 도 7 에 나타나 있는 바와 같이 LSTN-10C-Fe 의 경우 반응한 메탄량이 LSTN에 비하여 개선되었으며, LSTN-20C-Fe 에서는 LSTN에 비하여 무려 64% 만큼 현저하게 개선되었다.

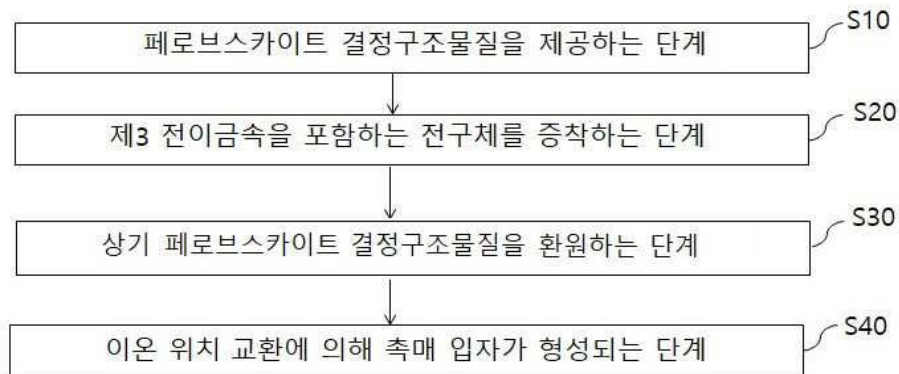
[0136] [평가예 5] 촉매 안정성 평가

[0137] LSTN-20C-Fe 에 대해 토평택틱 용출에 의해 얻은 입자의 안정성을 평가하였다. 앞서 평가예 4에서와 동일한 방식으로 건식 개질 반응을 수행하고 700℃에서 시간에 따른 CH_4 반응도 및 H_2/CO 비를 관찰하였고 그 결과를 도 8 에 나타내었다. 도 8에서 보는 바와 같이 연속적으로 건식 개질 반응을 하였을 때 CH_4 반응성은 400 시간 동안 일정하게 유지되었다. 이는 촉매의 우수한 안정성을 보여준다.

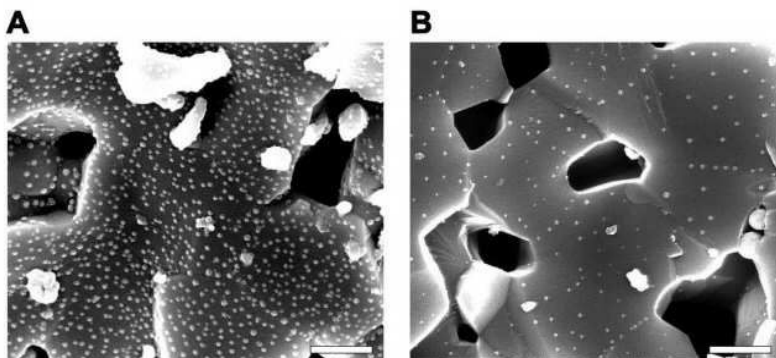
[0139] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

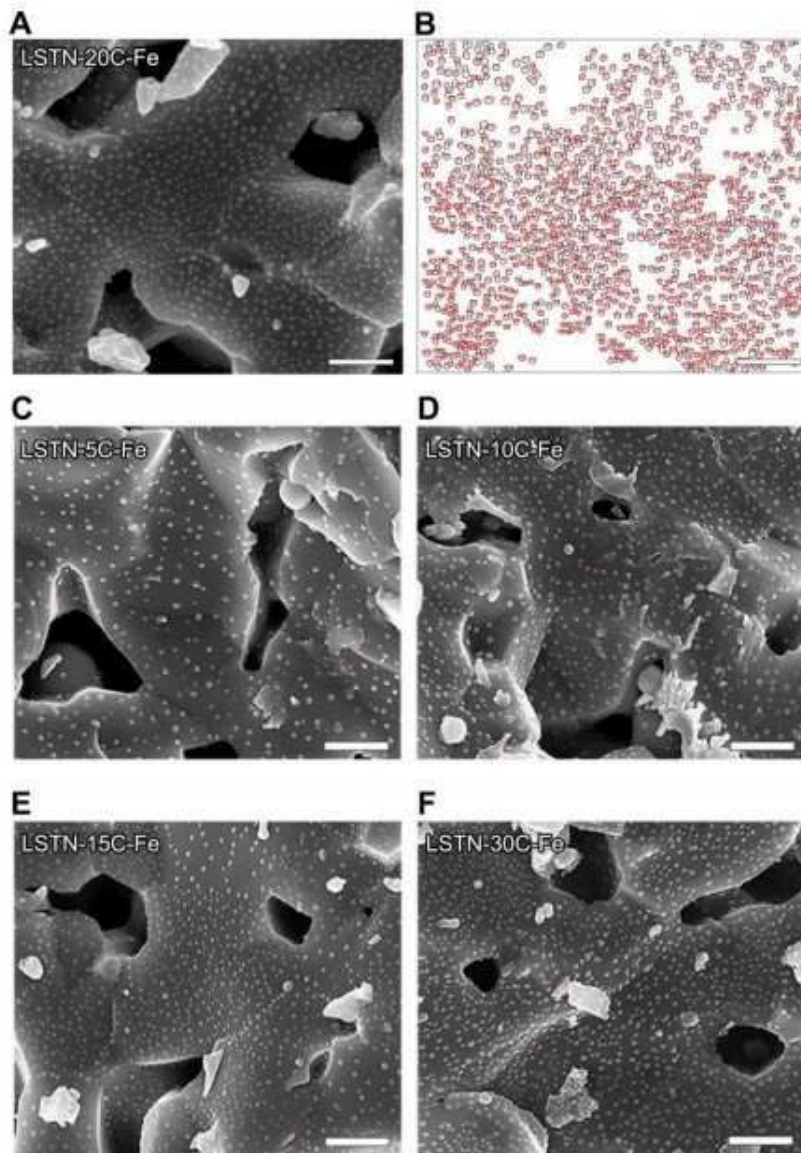
도면1



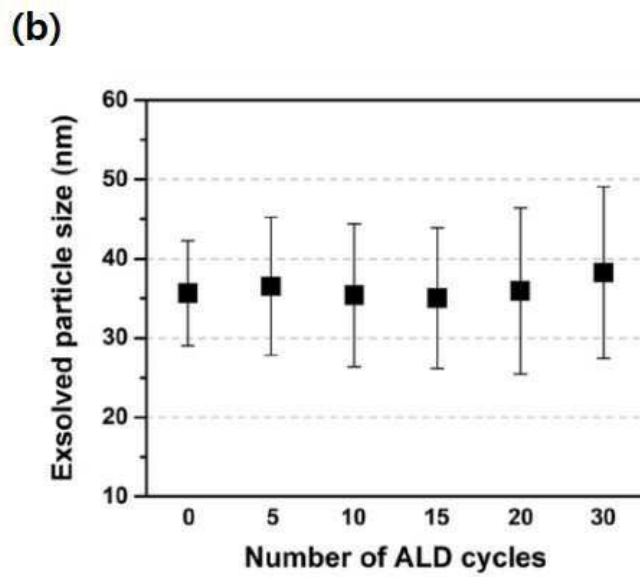
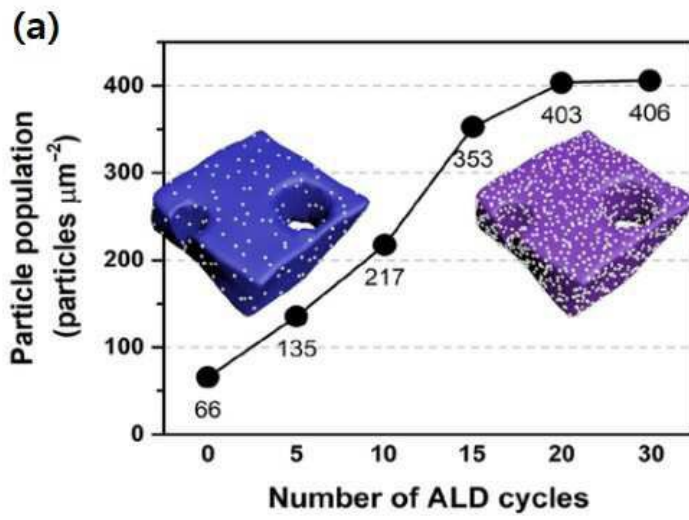
도면2



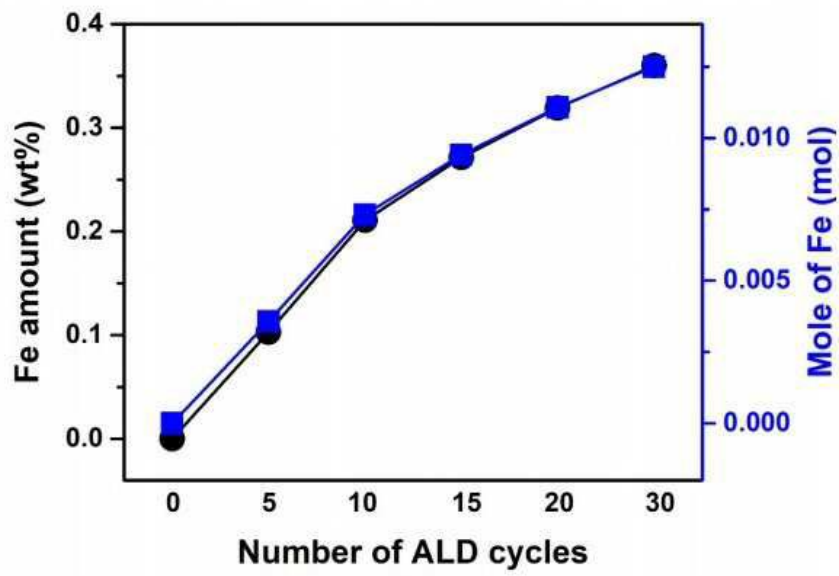
도면3



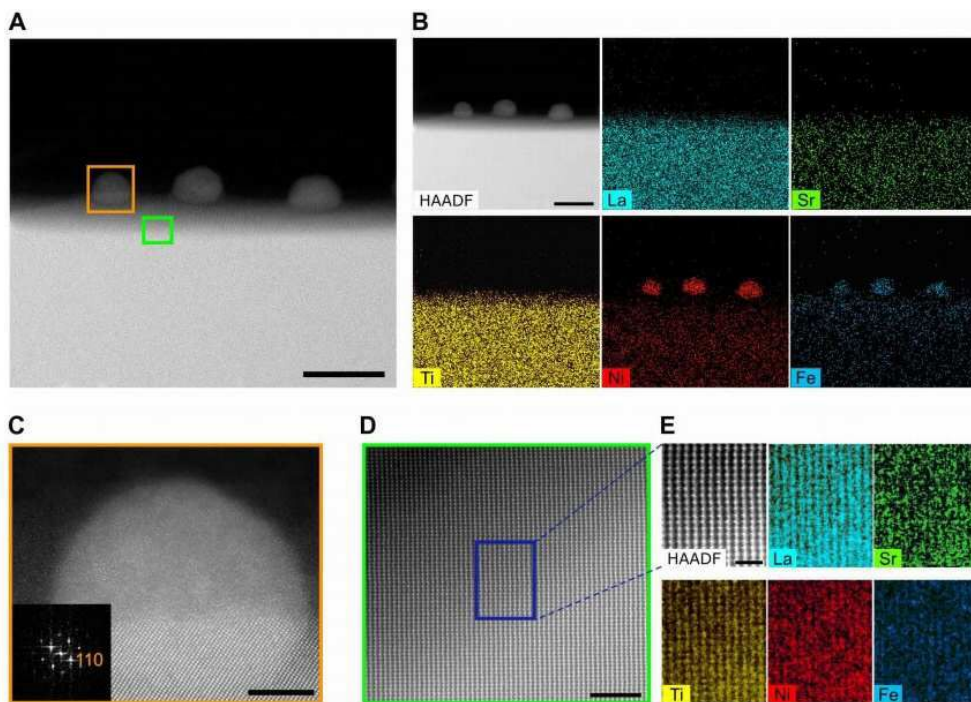
도면4



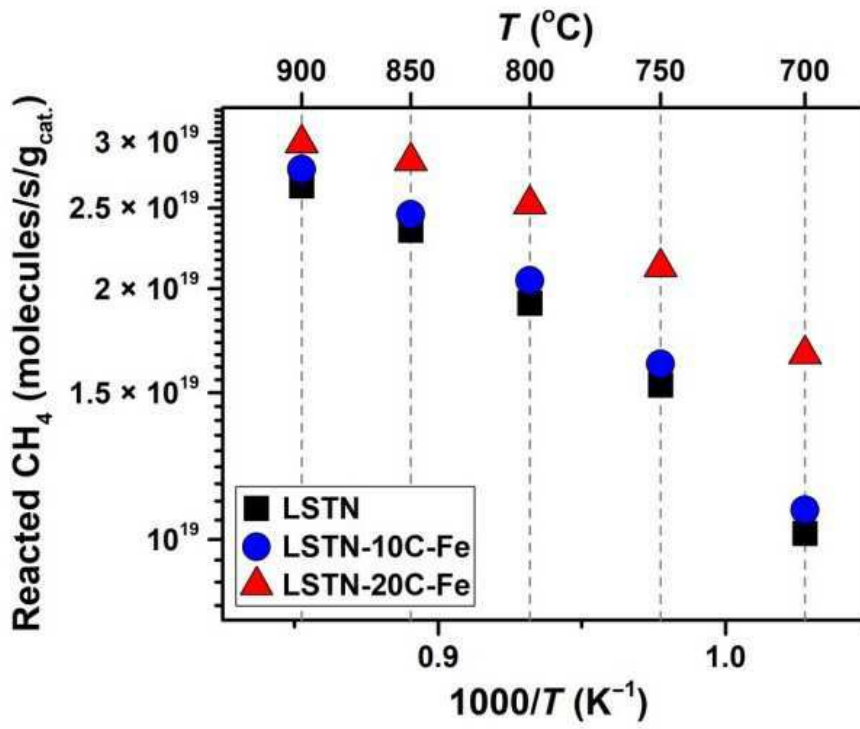
도면5



도면6



도면7



도면8

