



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0120246
(43) 공개일자 2022년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/30 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/12 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01) H01M 8/0637 (2016.01)
H01M 8/124 (2016.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/30 (2013.01)
B01J 23/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0024090

(22) 출원일자 2021년02월23일

심사청구일자 2021년02월23일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

김건태

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

성아람

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

주상욱

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

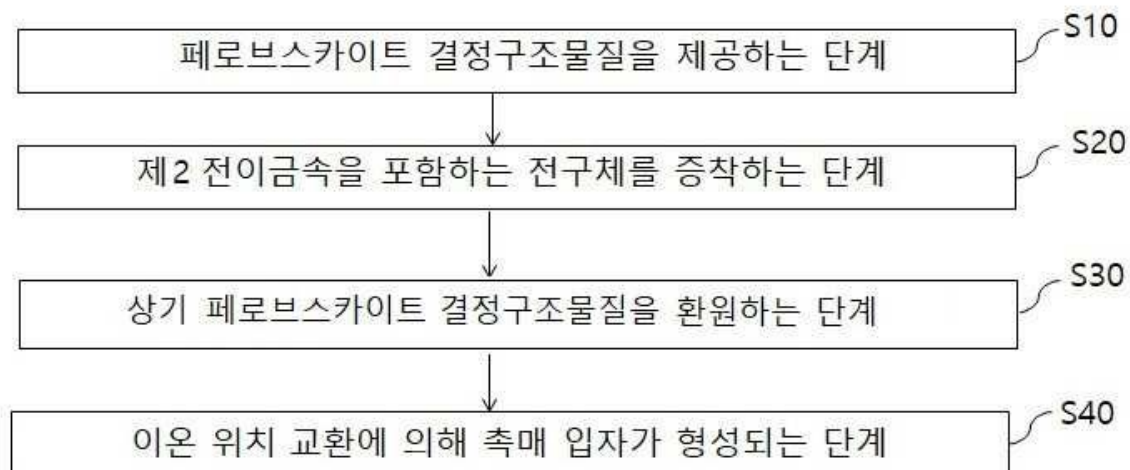
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 귀금속과 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 및 이온 위치 교환을 이용하는 촉매의 제조 방법, 이에 의해 제조된 촉매, 및 고체 산화물 연료 전지

(57) 요약

본 발명은 (a) 귀금속 및 귀금속이 아닌 제1 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질을 제공하는 단계; (b) 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 제2 전이금속을 포함하는 전구체를 증착하는 단계; 및 (c) 상기 제2 전이금속의 적어도 일부가 상기 귀금속 및 제1 전이금속과의 이온 위치 교환(topotactic ion exchange)에 의해 상기 페로브스카이트 결정 구조 중으로 들어가고 상기 귀금속과 제1 전이금속의 적어도 일부가 용출되어, 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 상기 제2 전이금속과의 2원 및/또는 3원 합금 입자를 형성하는 단계를 포함하는, 건식 개질용 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 촉매는 촉매 활성화와 촉매 안정성이 높고, 건식 개질 공정에서 신가스(syn gas)를 생산하는 촉매로 사용되거나, 고체 산화물 연료 전지에서 연료극의 재료로 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/89 (2013.01)
B01J 37/02 (2013.01)
B01J 37/12 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
B01J 37/348 (2013.01)
H01M 8/0637 (2013.01)
H01M 2008/1293 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711111121
과제번호	2018R1A2A1A05077532
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	친환경 에너지 변환을 위한 프로톤 전도성 고체산화물 전기화학적 에너지 저장 및
변환 장치용 촉매 소재의 개발 및 공정	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 귀금속 및 귀금속이 아닌 제1 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질을 제공하는 단계;
- (b) 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 제2 전이금속을 포함하는 전구체를 증착하는 단계; 및
- (c) 상기 제2 전이금속의 적어도 일부가 상기 귀금속 및 제1 전이금속과의 이온 위치 교환(topotactic ion exchange)에 의해 상기 페로브스카이트 결정 구조 중으로 들어가고 상기 귀금속과 제1 전이금속의 적어도 일부가 용출되어, 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 상기 제2 전이금속과의 2원 및/또는 3원 합금 입자를 형성하는 단계를 포함하는, 건식 개질용 촉매의 제조 방법.

청구항 2

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

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 (b) 단계의 원자층 증착이 2회 이상 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, (b) 단계에서 상기 전구체는 제2 전이금속을 포함하는 유기 전구체이고, 상기 (b) 단계는 상기 전구체의 증착 후 상기 증착된 전구체를 산화시키는 단계를 추가로 포함하는 제조 방법.

청구항 5

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

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제2 전이금속은 상기 귀금속과 제1 전이금속에 비해 공동분리 에너지(co-segregation energy)의 절대값이 더 낮은 것을 특징으로 하는 제조 방법.

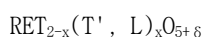
청구항 7

제1항에 있어서, 상기 귀금속은 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물이고, 상기 제1 전이금속은 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 망간(Mn), 또는 이들의 혼합물이고, 상기 제2 전이금속은 철(Fe)인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, (a) 단계의 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

[화학식 1]



화학식 1에서,

상기 R은 란타늄 족에서 선택되는 원소이고, 상기 E는 알칼리 토금속 족에서 선택되는 원소이고,

상기 T 및 T'는 귀금속이 아닌 전이원소에서 선택되는 서로 다른 원소들이고, 여기서 T'가 제1 전이금속이고,

상기 L은 귀금속에서 선택되는 원소이고,

상기 O는 산소이고,

상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고,

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

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 T'는 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 또는 이들의 혼합물에서 선택되고, 상기 L은 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물에서 선택되고, 상기 제2 전이금속은 공동분리 에너지의 절대값이 상기 L (귀금속)과 T'(제1 전이 금속)에 비해 더 낮은 것을 특징으로 하는 제조 방법.

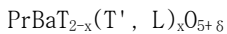
청구항 10

제9항에 있어서, 상기 T는 망간(Mn)이고, 상기 T'는 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

[화학식 2]

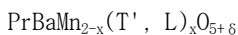


화학식 2에서, 상기 T, T', L, O, x, 및 δ 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

[화학식 3]

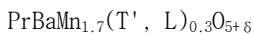


화학식 3에서, 상기 T', L, O, x, 및 δ 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 제조 방법:

[화학식 4]



화학식 4에서, 상기 T', L, O, 및 δ 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 T'는 코발트(Co), 니켈(Ni), 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 15

귀금속 및 귀금속이 아닌 제1 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질에서 상기 귀금속과 제1 전이금속의 적어도 일부를 제2 전이금속이 치환하여 제2 전이금속을 포함하도록 형성된 페로브스카이트 결정구조물질의 소재; 및

상기 제2 전이금속의 치환에 의해 용출된 상기 귀금속 및/또는 제1 전이금속이 페로브스카이트 결정구조물질 상에서 상기 제2 전이금속과 함께 형성한 2원 및/또는 3원 합금 입자를 포함하는, 건식 개질용 촉매.

청구항 16

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 건식 개질용 촉매.

청구항 17

연료극; 상기 연료극에 대향하여 배치되는 공기극; 및 상기 연료극과 공기극 사이의 전해질을 포함하고, 상기 연료극은 제15항 또는 제16항에 기재된 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 귀금속과 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 및 이온 위치 교환(topotactic ion exchange)을 이용한 촉매의 제조 방법, 이에 의해 제조된 촉매, 및 상기 촉매를 사용하는 고체 산화물 연료 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전 세계적으로 온실가스 배출과 지구온난화 문제가 주된 관심사가 되면서, 이산화탄소의 발생을 저감하고 처리하는 방법에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이산화탄소의 저감을 위한 대표적인 화학적 방법이 이산화탄소(CO₂)와 메탄(CH₄)을 반응시켜 CO와 H₂등의 합성가스(syngas)를 발생시키는 메탄의 개질 반응이다.

[0003] 메탄의 개질 반응으로서 건식 개질 반응(dry reforming of methane)은 습식 개질 반응(Steam Reforming Methane)(천연가스와 물의 반응)과 달리, H₂/CO 비가 1에 가까워서 산업적 가치가 큰 합성 가스를 생산한다는 장점이 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. 또한, 건식 개질 방법은 통상적으로 750℃ 내지 900℃에서 구동하며, 이러한 높은 구동 온도로 인해 시간에 따라 촉매의 성능 및 안정성이 저하되는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 촉매 안정성과 활성이 높고 낮은 구동 온도에서도 작동하는 건식 개질용 촉매를 빠르고 용이하게 제조할 수 있는 제조 방법 및 이에 의해 제조된 건식 개질용 촉매를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 또다른 목적은 연료극(anode)이 상기 건식 개질용 촉매를 포함하는 고체 산화물 연료 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 양태에 따르면, (a) 제1 전이금속 및 제2 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질을 제공하는 단계; (b) 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 제2 전이금속을 포함하는 전구체를 증착하는 단계; 및 (c) 상기 제2 전이금속의 적어도 일부가 상기 귀금속 및 제1 전이금속과의 이온 위치 교환(topotactic ion exchange)에 의해 상기 페로브스카이트 결정 구조 중으로 들어가고 상기 귀금속과 제1 전이금속의 적어도 일부가 용출되어, 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 상기 제2 전이금속과의 2원 및/또는 3원 합금 입자를 형성하는 단계를 포함하는, 건식 개질용 촉매의 제조 방법이 제공된다.

[0008] 본 발명의 일 구현예에 따르면, (b) 단계에서 상기 증착은 원자층 증착(atomic layer deposition)에 의해 수행될 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계의 원자층 증착은 2회 이상 수행될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 구현예에 따르면, (b) 단계에서 상기 전구체는 제2 전이금속을 포함하는 유기 전구체이고, 상기

(b) 단계는 상기 전구체의 증착 후 상기 증착된 전구체를 산화시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

- [0011] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제2 전이금속은 (d) 상기 전구체가 증착된 페로브스카이트 결정구조물질을 환원시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제2 전이금속은 상기 귀금속과 제1 전이 금속에 비해 공동분리 에너지(co-segregation energy)의 절대값이 더 낮은 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 귀금속은 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물이고, 상기 제1 전이금속은 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 망간(Mn), 또는 이들의 혼합물이고, 상기 제2 전이금속은 철(Fe)일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계의 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다:
- [0015] [화학식 1]
- [0016] $RE_{2-x}(T', L)_xO_{5+\delta}$
- [0017] 화학식 1에서, 상기 R은 란타늄 족에서 선택되는 원소이고, 상기 E는 알칼리 토금속 족에서 선택되는 원소이고, 상기 T 및 T'는 귀금속이 아닌 전이원소에서 선택되는 서로 다른 원소들이고, 여기서 T'가 제1 전이금속이고, 상기 L은 귀금속에서 선택되는 원소이고, 상기 O는 산소이고, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0018] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서 상기 T'는 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 또는 이들의 혼합물에서 선택되고, 상기 L은 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물에서 선택되고, 상기 제2 전이금속은 공동분리 에너지의 절대값이 상기 L (귀금속)과 T'(제1 전이 금속)에 비해 더 낮은 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서 상기 T는 망간(Mn)이고, 상기 T'는 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다:
- [0021] [화학식 2]
- [0022] $PrBaT_{2-x}(T', L)_xO_{5+\delta}$
- [0023] 화학식 2에서, 상기 T, T', L, O, x, 및 δ 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.
- [0024] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다:
- [0025] [화학식 3]
- [0026] $PrBaMn_{2-x}(T', L)_xO_{5+\delta}$
- [0027] 화학식 3에서, 상기 T', L, O, x, 및 δ 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.
- [0028] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 4로 표시되는 것일 수 있다:
- [0029] [화학식 4]
- [0030] $PrBaMn_{1.7}(T', L)_{0.3}O_{5+\delta}$
- [0031] 화학식 4에서, 상기 T', L, O, 및 δ 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.
- [0032] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 T'는 코발트(Co), 니켈(Ni), 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 귀금속 및 귀금속이 아닌 제1 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질에서 상기 귀금속과 제1 전이금속의 적어도 일부를 제2 전이금속이 치환하여 제2 전이금속을 포함하도록 형성된 페로브스카이트 결정구조물질의 소재; 및 상기 제2 전이금속의 치환에 의해 용출된 상기 귀금속 및/또는

제1 전이금속이 페로브스카이트 결정구조물질 상에서 상기 제2 전이금속과 함께 형성한 2원 및/또는 3원 합금 입자를 포함하는, 건식 개질용 촉매가 제공된다.

[0034] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 전술한 건식 개질용 촉매의 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 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 본 발명에 따른 건식 개질용 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 나노 촉매가 손쉽게 제조될 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명에 의하면 용출 현상에 의해 페로브스카이트 결정 구조 내의 촉매 성분이 표면으로 새롭게 올라와서 촉매 입자를 형성하기 때문에 촉매 입자들끼리 서로 뭉치는 소결 현상이나 탄소가 쌓이는 코킹 현상이 억제될 수 있고, 이에 따라 촉매의 안정성이 높아진다.

[0038] 본 발명에 따르면 페로브스카이트 내의 촉매 성분에 비해 공동분리 에너지의 절대값이 더 낮은 촉매 성분을 페로브스카이트 상에 얇게 증착하므로 결정 구조 내의 성분과 결정 구조 밖의 성분이 서로 자리를 바꾸는 이온 위치 교환 반응이 일어난다. 본 발명의 제조 방법은 이러한 이온 위치 교환을 이용함에 따라 촉매 입자의 형성이 빠르고 원활하게 이루어질 수 있게 된다.

[0039] 또한, 본 발명의 제조 방법에 따르면 귀금속과 귀금속 이외의 전이금속의 합금을 포함하는 2원 또는 3원 합금 나노 촉매가 형성되므로 촉매의 활성이 우수하다. 더욱이, 본 발명에 따른 촉매는 종래의 건식 개질 촉매의 구동 온도에 비해 낮은 750℃ 또는 그 이하의 온도, 예를 들어 700℃에서도 우수한 촉매 활성으로 구동될 수 있고, 이에 따라 높은 구동 온도로 인해 시간에 따라 촉매 활성 및 안정성이 저하되는 문제가 해소될 수 있다.

[0040] 또한, 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

[0041] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 건식 개질 촉매의 제조 방법을 개략적으로 도시하는 흐름도이다.

도 2에 페로브스카이트 결정구조물질 (PBMNiRu)(도 2에서 A), ALD 증착을 수행하지 않고 PBMNiRu를 곧바로 850℃에서 4시간 동안 환원시켜서 제조한 R-PBMNiRu (도 2에서 B), 및 실시예 1에 따라 PBMNiRu를 20사이클 ALD 증착한 후 850℃에서 4시간 동안 환원시켜 제조한 PBMNiRu-20-Fe (도 2에서 C)를 나타내었다.

도 3는 본 발명의 제조한 촉매와 비교용 촉매를 사용하여 건식 개질 반응을 수행하여 측정한 각 촉매의 활성을 CH₄ 전환율(%) (도 3에서 A) 및 CO₂ 전환율(%) (도 3에서 B)로 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 제1, 제2 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 전술한 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0046] 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.

- [0047] 용어 "용출(exsolution)"은 촉매의 구조를 구성하는 물질이 내부로부터 표면으로 이동하는 현상을 의미한다. 예를 들어, 상기 용출은 페로브스카이트 (ABO_3)에서 B 위치의 전이 양이온(transition cation)이 음극 분위기에서 페로브스카이트 표면 위에 금속 나노 입자(metal nanoparticle)로 환원되는 현상이다.
- [0048] 용어 "귀금속(noble metal)"은 산화되기 어렵고 화학변화도 잘 받지 않는 금속으로서, 구체적으로, 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 및 은(Ag)이 포함된다.
- [0050] 이하에서는 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 건식 개질용 촉매의 제조 방법에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0051] 도 1을 참조하면, 먼저, 본 발명의 제조 방법은 페로브스카이트 결정구조물질을 제공하는 단계 (S10)를 포함한다.
- [0052] 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 귀금속 및 귀금속이 아닌 제1 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질이다.
- [0053] 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 단일 페로브스카이트 결정구조물질 또는 이중층 페로브스카이트 결정구조물질일 수 있고, 구체적으로는 이중층 페로브스카이트 결정구조물질일 수 있다.
- [0054] 단일 페로브스카이트 결정구조물질은 결정구조물질은 ABO_3 의 화학식을 가질 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.
- [0055] 이중층 페로브스카이트 결정구조물질은 A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조를 가지며, 예를 들어 $AA'B_2O_{5+6}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 란탄족 화합물은 기본적으로 $[BO_2]-[AO]-[BO_2]-[A'O]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복될 수 있다. 예를 들어, 상기 B는 망간(Mn)이고, 상기 A는 이트륨(Y) 또는 프라세오디뮴(Pr) 등을 포함하는 란탄족일 수 있고, 상기 A'는 바륨(Ba)일 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0057] [화학식 1]
- [0058] $RET_{2-x}(T', L)_xO_{5+6}$
- [0059] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 란탄 족에서 선택되는 원소이고, 구체적으로는, 예를 들어 란탄(La), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 더 구체적으로는 프라세오디뮴(Pr)일 수 있다.
- [0060] 상기 화학식 1에서, 상기 E는 알칼리 토금속족에서 선택되는 원소이고, 구체적으로는, 예를 들어 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 더 구체적으로는 바륨(Ba)일 수 있다.
- [0061] 상기 화학식 1에서, 상기 T 및 T'는 귀금속이 아닌 전이금속에서 선택되는 서로 다른 원소들이고, 여기서 T'가 본 명세서에서 제1 전이금속으로 칭해지는 것이다. 구체적으로, 상기 T 및 T'는 각각 독립적으로, 예를 들어 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 더 구체적으로는, 상기 T는 망간(Mn)일 수 있고, 상기 T'는 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 또는 이들의 혼합물을 포함

할 수 있다.

- [0062] 상기 화학식 1에서, 상기 L은 귀금속에서 선택되는 원소이고, 구체적으로는, 예를 들어 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0063] 상기 L (귀금속)과 T'(제1 전이 금속)은 페로브스카이트 결정구조물질 상에 증착되는 제2 전이 금속과 이온 위치 교환을 일으켜서 페로브스카이트 결정구조물질의 표면으로 용출하고, 제2 전이금속과 합금을 형성하여, 2원 또는 3원 합금 촉매 입자가 되는 것이다. 본 명세서에서, 상기 2원 합금 촉매 입자는 귀금속과 제2 전이금속의 2원 합금 촉매 입자(예를 들어, Ru-Fe 합금 입자), 제1 전이금속과 제2 전이금속의 2원 합금 촉매 입자(예를 들어, Ni-Fe 합금 입자 또는 Co-Fe 합금 입자), 또는 이들 둘 모두일 수 있다. 본 명세서에서, 상기 3원 합금 촉매 입자는 귀금속, 제1 전이금속, 및 제2 전이금속의 3원 합금 촉매 입자(예를 들어, Ni-Ru-Fe 합금 입자 또는 Co-Ru-Fe 합금 입자)이다.
- [0064] 전술한 바와 같이 귀금속과 제1 전이금속이 제2 전이금속과 이온 위치 교환을 용이하게 하기 위해서는, 상기 제2 전이금속은 공동분리 에너지의 절대값이 상기 L (귀금속)과 T'(제1 전이 금속)에 비해 더 낮은 것이 바람직하다.
- [0065] 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.
- [0066] 한편, Ru, Pt와 같은 귀금속류의 경우, 페로브스카이트 결정구조물질의 내부로부터 용출되려는 에너지, 즉, 공동분리 에너지가 Ni, Co와 같은 다른 전이금속에 비해 크다. 따라서, 이러한 공동분리 에너지가 다른 귀금속과 전이금속을 동시에 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질에서는 귀금속의 확산 속도가 느려서 귀금속과 전이금속이 서로 따로 용출되어 서로 합금을 형성하지 않을 수 있거나, 합금을 형성하더라도 그 양이 적을 수 있다. 그러나, 본 발명에 따라 귀금속에 비해 공동분리 에너지가 큰 (즉, 공동분리 에너지의 절대값이 낮은) 제2의 전이금속을 페로브스카이트 결정구조물질 상에 증착하면, 제2 전이금속은 페로브스카이트 결정구조 안으로 들어가려는 성질이 강하고, 페로브스카이트 결정 구조 내의 귀금속은 밖으로 나가려는 성질이 상대적으로 강하게 된다. 이에 따라 두 성분 사이의 이온 위치 교환 반응이 일어난다. 이러한 이온 위치 교환 반응을 이용함으로써 촉매 입자의 형성이 빠르고 원활하게 이루어질 수 있게 되고, 귀금속을 포함하는 2원 및/또는 3원 합금 촉매 입자를 얻을 수 있게 된다.
- [0067] 이에 따라, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 T'(제1 전이 금속)는 코발트(Co), 니켈(Ni), 또는 이들의 혼합물에서 선택되고, 상기 제2 전이금속은 철(Fe)일 수 있다.
- [0068] 상기 화학식 1에서, 상기 O는 산소이다.
- [0069] 상기 화학식 1에서, 상기 x는 0 초과 2 미만의 수, 예를 들어 0.3 일 수 있다.
- [0070] 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.
- [0072] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다:
- [0073] [화학식 2]
- [0074] $PrBaT_{2-x}(T', L)_xO_{5+\delta}$
- [0075] 화학식 2에서, 상기 T, T', L, O, x, 및 δ 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.
- [0076] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수

있다:

[화학식 3]

$\text{PrBaMn}_{2-x}(\text{T}', \text{L})_x\text{O}_{5+\delta}$

화학식 3에서, 상기 T' , L , 0 , x , 및 δ 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기 화학식 4로 표시되는 것일 수 있다:

[화학식 4]

$\text{PrBaMn}_{1.7}(\text{T}', \text{L})_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$

화학식 4에서, 상기 T' , L , 0 , 및 δ 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

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.

본 발명의 제조 방법은 페로브스카이트 결정구조물질을 제공하는 단계 (S10) 이후에, 제2 전이금속을 포함하는 전구체를 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 증착하는 단계 (S20)을 포함한다.

상기 제2 전이금속을 포함하는 전구체에 있어서, 상기 제2 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 및 망간(Mn)에서 선택될 수 있다. 다만, 상기 제2 전이금속은 앞서 설명한 바와 같이, 공동분리 에너지의 절대값이 상기 귀금속과 제1 전이금속에 비해 더 낮은 것이 바람직하다. 상기 제2 전이금속은 예를 들어, 철(Fe)일 수 있다.

상기 제2 전이금속을 포함하는 전구체는 유기 전구체일 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 전이금속이 철(Fe)인 경우, 상기 전구체는 페로센(Ferrocene, $\text{Fe}(\text{Cp})_2$)일 수 있다.

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.

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 제2 전이금속을 포함하는 전구체는 원자층 증착에 의해 증착될 수 있고, 여기서 상기 원자층 증착은 2회 이상 수행될 수 있다. 원자층 증착 횟수가 2회 이상이고 그 횟수가 증가할수록 이온 위치 교환에 의해 페로브스카이트 결정구조물질 상에 형성된 합금 입자 촉매의 개체수나 개체 밀도가 증가하는 경향이 있지만, 원자층 증착 횟수가 30회를 넘어가면 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.

상기 원자층 증착은 적은 양의 원료를 사용해도 좋다는 이점도 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제2 전이금속은 상기 페로브스카이트 결정구조물질 1 mol에 대해 0.015 mol 이하의 양으로, 더 구체적으로는 0.010 mol 이하의 양으로 사용될 수 있다.

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 제2 전이금속을 포함하는 전구

체는 유기 전구체이고, 본 발명의 제조 방법은 상기 증착된 유기 전구체를 산화시키는 단계를 추가로 더 포함할 수 있다.

[0094] 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(H₂O)를 포함하는 수소 가스, 구체적으로, 97%의 수소 가스와 3%의 수증기(H₂O)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.

[0096] 상기 S20 단계와 S30 단계에 의해, 페로브스카이트 결정구조물질 상에 제2 전이금속을 포함하는 전구체가 증착되고 환원되면, 이온 위치 교환에 의해 촉매 입자가 형성된다(S40). 그러나, 상기 S40 단계는 반드시 환원 단계 이후에만 일어나는 것으로 제한될 필요는 없다. 상기 S40 단계는 S20 단계에서 증착 또는 증착과 산화 과정을 수행하는 동안에, S20 단계를 수행한 후에, 또는 S30 단계의 환원 과정을 수행하는 동안에 일어날 수도 있다.

[0097] 상기 S40 단계에 대해 더 구체적으로 설명하면, 페로브스카이트 결정구조물질의 표면 상에 증착된 상기 제2 전이금속의 적어도 일부가 상기 귀금속 및 제1 전이금속과의 이온 위치 교환에 의해 상기 페로브스카이트 결정 구조 층으로 들어가고 상기 귀금속과 제1 전이금속의 적어도 일부가 용출되어 상기 페로브스카이트 결정구조물질 상에 상기 2원 및/또는 3원 합금 입자를 형성한다. 즉, 상대적으로 페로브스카이트 결정구조물질의 내부로 들어가려는 에너지를 더 크게 가진 제2 전이금속 일부와 페로브스카이트 결정구조물질 표면으로 올라오려는 에너지를 더 크게 가진 귀금속 및 제1 전이금속 일부가 서로 자리를 바꾸고, 이에 따라 표면에 올라온 귀금속과 제1 전이금속이 제2 전이금속과 만나서 2원 합금 촉매 입자 및/또는 3원 합금 촉매 입자를 형성하게 되는 것이다. 본 발명에 따르면 ALD와 같이 제2 전이금속을 균일하게 얇은 박막층으로 페로브스카이트 표면에 외부 증착하는 기술로 인하여 제2 전이금속이 페로브스카이트 결정 내부의 귀금속 및 제1 전이금속이 이온 위치 교환 현상과 함께 표면으로 이온 확산되는 속도가 더욱 가속화될 수 있고 더 많은 귀금속 입자가 용출될 수 있게 된다.

[0099] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 제조 방법에 의해 제조된 건식 개질용 촉매가 제조된다. 상기 건식 개질용 촉매는 귀금속 및 귀금속이 아닌 제1 전이금속을 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질에서 상기 귀금속과 제1 전이금속의 적어도 일부를 제2 전이금속이 치환하여 제2 전이금속을 포함하도록 형성된 페로브스카이트 결정구조물질의 모재; 및 상기 제2 전이금속의 치환에 의해 용출된 상기 귀금속 및/또는 제1 전이금속이 페로브스카이트 결정구조물질 상에서 상기 제2 전이금속과 함께 형성한 2원 및/또는 3원 합금 입자를 포함하는, 건식 개질용 촉매일 수 있다. 상기 2원 합금 촉매 입자는 예를 들어, 니켈(Ni)-철(Fe) 입자, 코발트(Co)-철(Fe) 입자일 수 있고 3원 합금 입자는 예를 들어, 예를 들어, 니켈(Ni)-루테튬(Ru)-철(Fe) 합금 입자 또는 코발트(Co)-루테튬(Ru)-철(Fe) 합금 입자일 수 있다. 또한, 상기 건식 개질용 촉매는 앞서 설명한 바와 같은 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 제조된 것일 수 있다.

[0101] 본 발명의 일 양태에 따르면 연료극(anode); 상기 연료극에 대하여 배치되는 공기극(cathode); 및 상기 연료극과 공기극 사이의 전해질을 포함하고, 상기 연료극은 본 발명에 따른 건식 개질용 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 산화물 연료 전지가 제공된다.

[0102] 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.

[0103] 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.

[0104] 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.

[0105] 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 ($(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_3$)계; 등을 포함할 수 있다. 또한, 전해질(22)은, 스트론튬 또는 마그네슘이 도핑된 란타넘 갈레이트(lanthanum gallate) 등을 포함할 수 있다.

[0106] 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 $\text{LDC}(\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta})$ 를 포함할 수 있다.

[0107] 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 직렬로 적층되고 상기 단위 전지들 사이에 이들을 전기적으로 연결하는 분리판(separator)이 개재되어 단위 전지의 스택(stack)이 얻어질 수 있다.

[0109] 이하에서는 본 발명의 실시예를 참조하여 발명을 더욱 구체적으로 설명하겠다. 실시예는 발명의 설명을 위해 제시되는 것이므로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0111] [실시예 1] 전식 개질 촉매의 제조예 1

[0112] Ru와 Ni 을 포함하는 이중층 페로브스카이트 결정구조물질 ($\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$)을 950°C 에서 4시간 동안 소결(sintering)하였다. 그 후, 상기 페로브스카이트 결정구조물질(이하, PBMNiRu로 칭함) 0.2 g을 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.

[0113] 상기 ALD 챔버의 PBMNiRu 를 350°C 로 가열하였으며, 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 PBMNiRu 과 반응시켰다. 그 후, ALD 챔버에서 과량의 전구체는 비워서 제거하고 기판은 300초 동안 공기 중에 노출하여 산화시켰다.

[0114] 위의 과정이 1 사이클에 해당되며, PBMNiRu 에 철 산화물의 원자층 증착을 10회, 즉 10 사이클을 수행한 것을 PBMNiRu-10Fe로, 20사이클을 수행한 것을 PBMNiRu-20Fe로 나타낸다.

[0115] ALD 를 통한 증착 후, 모든 시료는 H_2 대기 중에서 850°C 에서 4시간 동안 환원시켰다.

[0117] 도 2에 페로브스카이트 결정구조물질 (PBMNiRu)(도 2에서 A), ALD 증착을 수행하지 않고 PBMNiRu를 곧바로 850°C 에서 4시간 동안 환원시켜서 제조한 R-PBMNiRu (도 2에서 B), 및 상기 실시예 1에 따라 PBMNiRu를 20사이클 ALD 증착한 후 850°C 에서 4시간 동안 환원시켜 제조한 PBMNiRu-20-Fe (도 2에서 C)를 나타내었다. 도 2의 A (환원전)와 B (환원후) 를 비교하면, 페로브스카이트의 환원에 의해 Ru 과 Ni가 각각 별개로 용출되어 표면에 따로 올라와 있고 이렇게 용출된 Ru과 Ni 는 입자 크기가 서로 달라서 균일하지 않은 모습이 관찰된다는 것을 알 수 있다. 이에 반해, 도 2의 C 를 살펴보면, 20 사이클의 ALD 증착한 후 환원한 결과, 입자 크기가 균일한 모습을 보이며, 용출된 금속의 개수도 증가하였고 솜털 같은 형태를 보인다는 것을 알 수 있다.

[0119] [실시예 2] 전식 개질 촉매의 제조예 2

[0120] Ru와 Co 을 포함하는 이중층 페로브스카이트 결정구조물질 ($\text{PrBaMn}_{1.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$) (이하, PBMCORu 로 칭함)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 에서와 동일한 방식으로 전식 개질 촉매를 제조하였다.

[0122] [평가예] 촉매 활성 평가

[0123] 실시예 1에서 제조한 PBMMNiRu-20Fe 촉매의 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 쿼츠 튜브 반응기에서 평가하였다. 대략 0.2 g의 촉매 분말을 반응기 중간부에 넣고 유리섬유로 고정하였다. 건식 개질 시험을 위해, 촉매 분말을 1 시간 동안 900℃에서 H₂ 대기 (3% H₂O) 중에 환원시켰다. 환원 후, 남은 H₂ 가스는 건조 He 로 퍼어지하여 제거하였다. 그 후, CO₂, CH₄, 및 He 의 가스 혼합물을 10:10:80 ml min⁻¹ 의 비율로 반응기에 각각 도입하였다. 열 전도를 검출기 및 패킹된 칼럼 (Agilent Carboxen 1000)을 구비한 가스 크로마토그래피 (GC) (Agilent 7820A GC instrument)를 사용하여 상기 반응의 유출 가스에 대한 조성 분석을 하였다.

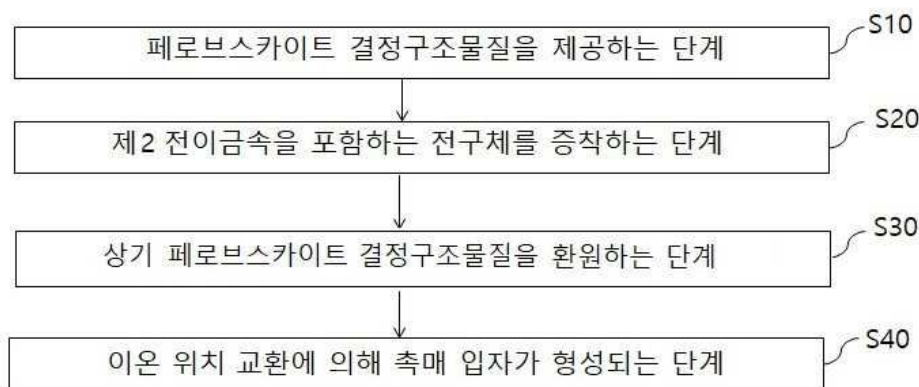
[0124] 도 3은 전술한 바에 따라 측정된 PBMMNiRu-20Fe 의 촉매 활성, 구체적으로 CH₄ 전환율(%) (도 3에서 A) 및 CO₂ 전환율(%) (도 3에서 B)을 나타낸 그래프이다. 비교를 위해 PBMMCo-12-Fe 및 PBMMNi-12-Fe 를 동일한 조건에서 촉매 활성을 측정하여 도 3의 A와 B 에 함께 나타내었다. 여기서 상기 비교용 촉매, PBMMCo-12-Fe 및 PBMMNi-12-Fe 는 각각, [Joo, S. *et al.* Cation-swapped homogeneous nanoparticles in perovskite oxides for high power density. *Nat Commun* **10**, 697 (2019)] 및 [Joo, S. *et al.* Ni-Fe Bimetallic Nanocatalysts Produced by Topotactic Exsolution in Fe deposited PrBaMn_{1.7}Ni_{0.3}O_{5+δ} for Dry Reforming of Methane, *J. Electrochem. Soc.* 167, 064518 (2020)]에 개시되어 있는 바에 따라 제조한 것이다.

[0125] 도 3 으로부터, 본 발명에 따른 촉매는 비교용 촉매에 비해 메탄의 건식 개질 성능이 현저히 더 뛰어나다는 것을 확인할 수 있다. 더욱이 750℃ 이하의 저온에서도 촉매 성능이 우수한 바, 본 발명에 따른 촉매를 사용하면 낮은 구동 온도에서도 건식 개질 반응을 효과적으로 수행할 수 있다.

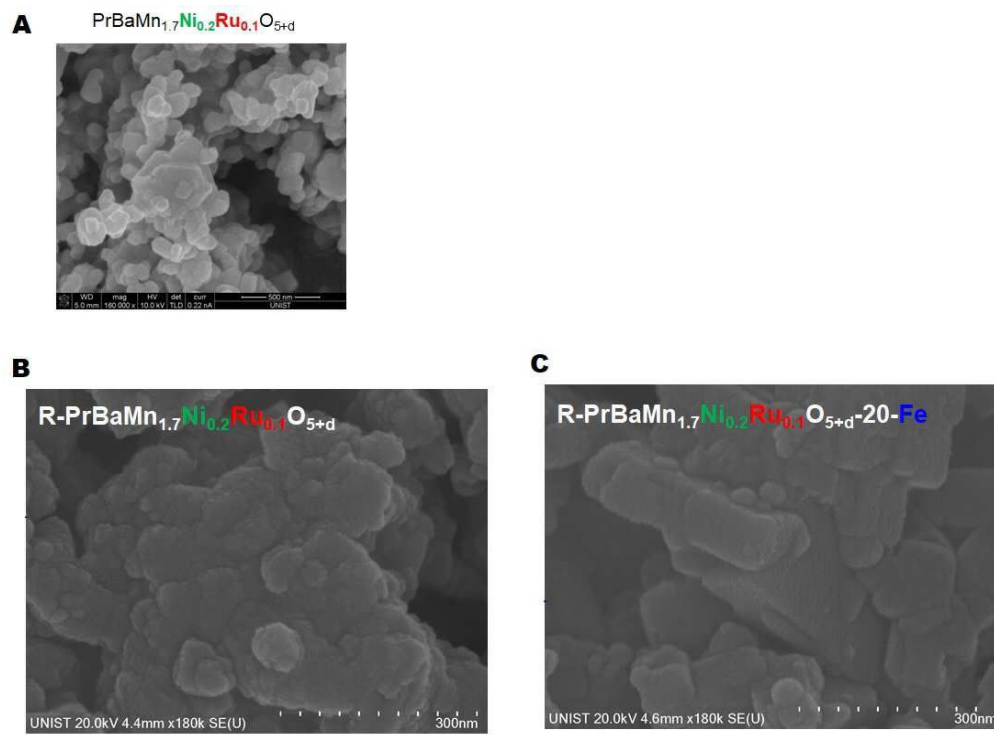
[0127] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

