



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년01월06일

(11) 등록번호 10-2347681

(24) 등록일자 2022년01월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/00 (2006.01) *B01J 23/745* (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *H01M 8/0637* (2016.01)
H01M 8/124 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 23/002 (2013.01)
B01J 23/745 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0066596
- (22) 출원일자 2021년05월25일
 심사청구일자 2021년05월25일
- (30) 우선권주장
 1020200094908 2020년07월30일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR101744159 B1
 J. PHYS. ENERGY 2 (2020) 032001*
 SUSTAINABLE ENERGY FUELS. 2019. 3. 2347*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
 김건태
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 오진경
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 주상욱
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (74) 대리인
 전용준

전체 청구항 수 : 총 21 항

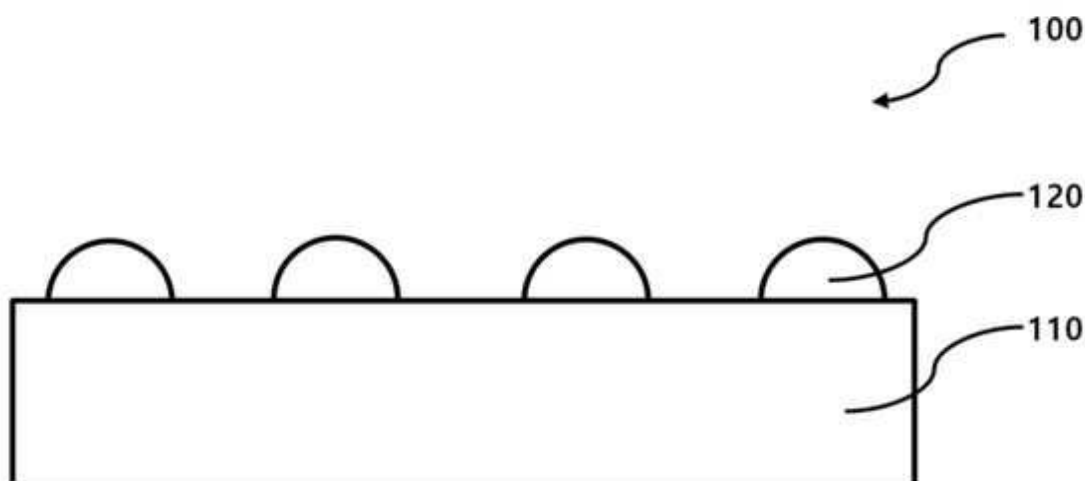
심사관 : 신주철

(54) 발명의 명칭 용출된 전이 원소를 가지는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 건식 개질 촉매체, 그 제조 방법, 이를 포함하는 건식 개질 촉매 시스템, 및 이를 포함하는 고체 산화물 연료전지

(57) 요약

본 발명은, 촉매 안정성이 우수한 용출된 전이 원소를 가지는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 건식 개질 촉매체를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체는, 제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/755 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

H01M 8/0637 (2013.01)

H01M 2008/1293 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167672
과제번호	20173010032120
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(R&D)
연구과제명	다중 탄화수소 연료 기반 금속지지체형 SOFC에 대한 원천기술 및 상용화 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

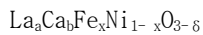
과제고유번호	1711111121
과제번호	2018R1A2A1A05077532
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	친환경 에너지 변환을 위한 프로톤 전도성 고체산화물 전기화학적 에너지 저장 및 변환 장치용 촉매 소재의 개발 및 공정
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28
공지예외적용	: 있음

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및
상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함하고,
상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식의 화합물을 포함하는, 건식 개질 촉매체:
<화학식>



상기 화학식에서, 상기 0는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 Ni는 상기 제1 전이 원소이고, 상기 x는 상기 Ni가 상기 페로브스카이트 결정구조물질의 페로브스카이트 구조체 내부로 삽입되는 양을 증가시키기 위하여 0.3 초과이고, 건식 개질 대상 가스의 전환율을 증가시키기 위하여 0.7 미만인 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제2 전이 원소는 상기 제1 전이 원소의 용출을 억제하여, 상기 용출물의 크기를 감소시키는, 건식 개질 촉매체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 용출물은 5 nm 내지 10 nm 범위의 크기를 가지는, 건식 개질 촉매체.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 화학식의 화합물에서 상기 x는 0.5인, 건식 개질 촉매체.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정구조물질은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.35}\text{Ni}_{0.65}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 건식 개질 촉매체.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정구조물질은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 이고,

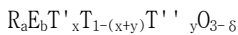
상기 철은 상기 니켈의 용출을 억제하여, 상기 용출물의 크기를 감소시켜, 상기 니켈을 포함하는 용출물은 5 nm 내지 10 nm 범위의 크기를 가지는, 건식 개질 촉매체.

청구항 14

제1 전이 원소, 제2 전이 원소, 및 제3 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및
상기 제1 전이 원소, 상기 제3 전이 원소 또는 이들 모두가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함하는, 건식 개질 촉매체로서,

상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 7의 화합물을 포함하는, 건식 개질 촉매체:

<화학식 7>



상기 화학식 7에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T, T', 및 T''는 전이 원소에서 선택된 서로 다른 원소들로서, 각각 상기 제1 전이 원소, 상기 제2 전이 원소, 및 상기 제3 전이 원소이고, 상기 0는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 x 및 상기 y는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $x+y=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 7의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

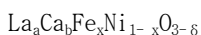
청구항 15

제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체를 형성하는 단계; 및
상기 모체를 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 열처리를 수행하는 온도 범위에 의하여 상기 용출물의 크기가 제어되고,

상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식의 화합물을 포함하는, 건식 개질 촉매체의 제조 방법:

<화학식>



상기 화학식에서, 상기 0는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 Ni는 상기 제1 전이 원소이고, 상기 x는 상기 Ni가 상기 페로

브스카이트 결정구조물질의 페로브스카이트 구조체 내부로 삽입되는 양을 증가시키기 위하여 0.3 초과이고, 건식 개질 대상 가스의 전환율을 증가시키기 위하여 0.7 미만인 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 16

삭제

청구항 17

청구항 15에 있어서,

상기 용출물을 형성하는 단계는, 700℃ 내지 750℃ 범위의 온도에서 수행되는, 건식 개질 촉매체의 제조 방법.

청구항 18

청구항 15에 있어서,

상기 환원 가스는 수소 가스, 암모니아 가스, 일산화탄소 가스, 메탄 가스, 및 프로판 가스 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 건식 개질 촉매체의 제조 방법.

청구항 19

청구항 15에 있어서,

상기 모체를 형성하는 단계는,

상기 페로브스카이트 결정구조물질의 조성에 맞도록 계량된 금속 전구체들을 용매와 혼합하는 단계;

상기 혼합물로부터 자발 연소 과정에 의해 고형물을 형성하는 단계;

상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 형성하는 단계;

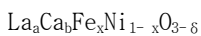
상기 소성물을 분쇄하여 상기 모체를 형성하는 단계;를 포함하는, 건식 개질 촉매체의 제조 방법.

청구항 20

제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함하고, 개질 대상 가스를 개질하는, 건식 개질 촉매체;를 포함하여 구성되고,

상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식의 화합물을 포함하는, 건식 개질 촉매 시스템.

<화학식>



상기 화학식에서, 상기 0는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 Ni은 상기 제1 전이 원소이고, 상기 x는 상기 Ni가 상기 페로브스카이트 결정구조물질의 페로브스카이트 구조체 내부로 삽입되는 양을 증가시키기 위하여 0.3 초과이고, 건식 개질 대상 가스의 전환율을 증가시키기 위하여 0.7 미만인 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 21

개질 대상 가스를 공급하는 가스 공급부; 및

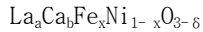
상기 가스 공급부로부터 공급받은 상기 개질 대상 가스를 개질하는 가스 개질 반응부;를 포함하고,

상기 가스 개질 반응부는,

제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함하고, 상기 개질 대상 가스를 개질하는, 건식 개질 촉매체;를 포함하여 구성되고,

상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식의 화합물을 포함하는, 건식 개질 촉매 시스템.

<화학식>



상기 화학식에서, 상기 0는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 Ni은 상기 제1 전이 원소이고, 상기 x는 상기 Ni가 상기 페로브스카이트 결정구조물질의 페로브스카이트 구조체 내부로 삽입되는 양을 증가시키기 위하여 0.3 초과이고, 상기 개질 대상 가스의 전환율을 증가시키기 위하여 0.7 미만인 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 가스 공급부는,

상기 개질 대상 가스를 수용하는 가스 수용부; 및

상기 개질 대상 가스의 질량 유동을 제어하는 가스 질량 유동 제어부;를 포함하는, 건식 개질 촉매 시스템.

청구항 23

청구항 22에 있어서,

상기 가스 수용부는 캐리어 가스, 환원 가스, 또는 이들 모두를 각각 수용하고,

상기 가스 질량 유동 제어부는 상기 캐리어 가스, 상기 환원 가스, 또는 이들 모두의 질량 유동을 각각 제어하는, 건식 개질 촉매 시스템.

청구항 24

청구항 21에 있어서,

상기 가스 공급부와 상기 가스 개질 반응부 사이에 배치된 버블러; 및 상기 버블러로의 가스 유동을 제어하도록 입력 3-웨이 밸브와 출력 3-웨이 밸브;를 더 포함하는, 건식 개질 촉매 시스템.

청구항 25

청구항 21에 있어서,

상기 가스 공급부와 상기 가스 개질 반응부 사이에 배치되고, 상기 가스 개질 반응부에 제공되는 가스 압력을 측정하는 압력 측정부를 더 포함하는, 건식 개질 촉매 시스템.

청구항 26

청구항 21에 있어서,

상기 가스 개질 반응부의 출력부에 배치되고, 상기 개질된 개질 대상 가스로부터 형성된 수증기를 응축하여 제거하는 수증기 응축부;를 더 포함하는, 건식 개질 촉매 시스템.

청구항 27

청구항 21에 있어서,

상기 가스 개질 반응부는 복수로 구성되고,

상기 가스 개질 반응부 각각에 상기 개질 대상 가스의 가스 유동 경로를 개장하거나 차단하는 하나 또는 그 이상의 밸브를 포함하는, 건식 개질 촉매 시스템.

청구항 28

청구항 27에 있어서,

상기 가스 개질 반응부는 제1 내지 제 3 가스 개질 반응부를 포함하고,

상기 제1 가스 개질 반응부를 향하는 가스 경로에 배치되고, 상기 제1 가스 개질 반응부로의 가스 유동 경로를 개방하거나 또는 차단하는 제1 밸브;

상기 제1 가스 개질 반응부와 상기 제2 가스 개질 반응부 사이에 배치되고, 상기 제2 가스 개질 반응부로의 가스 유동 경로를 개방하거나 또는 차단하는 제2 내지 제4 밸브;

상기 제2 가스 개질 반응부와 상기 제3 가스 개질 반응부 사이에 배치되고, 상기 제3 가스 개질 반응부로의 가스 유동 경로를 개방하거나 또는 차단하는 제5 내지 제7 밸브; 및

상기 제3 가스 개질 반응부에서 배출되는 가스 유동 경로에 배치된 제 8 밸브를 포함하는, 건식 개질 촉매 시스템.

청구항 29

청구항 28에 있어서,

상기 제1 밸브는 3-웨이 밸브이고, 상기 제2 밸브는 4-웨이 밸브이고, 상기 제3 밸브는 2-웨이 밸브이고, 상기 제4 밸브는 4-웨이 밸브이고, 상기 제5 밸브는 4-웨이 밸브이고, 상기 제6 밸브는 2-웨이 밸브이고, 상기 제7 밸브는 3-웨이 밸브이고, 상기 제8 밸브는 3-웨이 밸브인, 건식 개질 촉매 시스템.

청구항 30

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 탄소 개질에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 용출된 전이 원소를 가지는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 건식 개질 촉매체, 그 제조 방법, 이를 포함하는 건식 개질 촉매 시스템, 및 이를 포함하는 고체 산화물 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 온난화의 주 원인인 이산화탄소 가스 발생을 감소시키는 기술에 대한 관심이 증가되고 있다. 이산화탄소 가스 발생을 저감하는 방법으로서 물리적 또는 화학적 방법 등이 있는데, 이중 대표적인 화학적 방법이 이산화탄소(CO_2) 가스와 메탄(CH_4) 가스를 반응시켜 에너지원으로 사용할 수 있는 CO와 H_2 와 같은 합성가스(syngas)를 발생시키는 건식 개질(dry reforming)이다. 이러한 건식 개질은, 매립지 가스 등의 바이오 가스에 포함된 이산화탄소 가스와 메탄 가스와 같은 많은 양의 온실가스를 고려할 때, 혼합가스 처리기술로서 매우 의미가 있으며, 동시에 이산화탄소 가스를 에너지원으로 유용한 상태로 변환할 수 있다는 점에서 에너지 저장으로도 의미가 있다. 예를 들어, 건식 개질에 의하여 형성한 합성 가스는 고체 산화물 연료전지(SOFC)와 같은 고온 연료전지의 연료로서 유용할 수 있다. 이미 상용화된 습식 개질 방식과는 다르게, 건식 개질은 물을 요구하지 않고, 형성된 합성가스에 서의 H_2/CO 의 비율이 1에 근접하므로, 상기 합성 가스의 생산에 유리하며, 온실가스의 주요 성분인 이산화탄소 가스와 메탄 가스까지도 제거할 수 있어 더 큰 잠재력을 지니고 있다.

[0003] 그러나, 상기 건식 개질에 사용되는 니켈과 같은 금속 촉매가 모체로부터 빠져나와 뭉치는 금속 뭉침(metal agglomeration) 현상 또는 소결(sintering)현상과 탄소가 침적되는 탄소 침적(carbon coking) 현상이 발생하여, 사용에 따라 촉매 활성도가 저하되어 상업화에 한계가 있다. 특히 탄소 침적에 의하여 저온에서의 적용이 어렵다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국특허등록번호 제10-1744159호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 촉매 안정성이 우수한 용출된 전이 원소를 가지는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 건식 개질 촉매체 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 건식 개질 촉매체를 포함하는 건식 개질 촉매 시스템을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 건식 개질 촉매체를 포함하는 고체 산화물 연료전지를 제공하는 것이다.

[0008] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 건식 개질 촉매체는, 제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제2 전이 원소는 상기 제1 전이 원소의 용출을 억제하여, 상기 용출물의 크기를 감소시킬 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 용출물은 5 nm 내지 10 nm 범위의 크기를 가질 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 전이 원소 및 상기 제2 전이 원소는, 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[0014] <화학식 1>

[0015] $R_aE_bT'_xT_{1-x}O_{3-\delta}$

[0016] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T 및 T'는 전이 원소에서 선택된 서로 다른 원소들로서, 각각 상기 제1 전이 원소 및 상기 제2 전이 원소이고, 상기 O는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 x는 0 초과 내지 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.

[0018] <화학식 2>

[0019] $R_aE_bFe_xT_{1-x}O_{3-\delta}$

[0020] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T는 철(Fe)을 제외하고 전이 원소에서 선택된 원소로서 상기 제1 전이 원소이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 O는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 x는 0 초과 내지 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

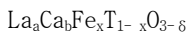
[0021] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.

다.

[0022]

<화학식 3>

[0023]



[0024]

상기 화학식 3에서, 상기 T는 철(Fe)을 제외하고 전이 원소에서 선택된 원소로서 상기 제1 전이 원소이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 O는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 x는 0 초과 내지 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 T은 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 망간(Mn), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0025]

본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.

[0026]

<화학식 4>

[0027]



[0028]

상기 화학식 4에서, 상기 O는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 Ni은 상기 제1 전이 원소이고, 상기 x는 0 초과 내지 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0029]

본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 5의 화합물을 포함할 수 있다.

[0030]

<화학식 5>

[0031]



[0032]

상기 화학식 5에서, 상기 T는 철(Fe)을 제외하고 전이 원소에서 선택된 원소로서 상기 제1 전이 원소이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 O는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 T은 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 망간(Mn), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0033]

본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전식 개질 촉매체를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Au}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

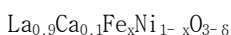
[0034]

본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 6의 화합물을 포함할 수 있다.

[0035]

<화학식 6>

[0036]



[0037]

상기 화학식 6에서, 상기 O는 산소이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 Ni은 상기 제1 전이 원소이고, 상기 x는 0.3 초과 내지 0.7 이하의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0038]

본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전식 개질 촉매체를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.35}\text{Ni}_{0.65}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0039]

본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 일 수 있고, 상기 제1 전이 원소는 니켈(Ni)이고, 상기 제2 전이 원소는 철(Fe)이고, 상기 용출물은 니켈을 포함할 수 있고, 상기

철은 상기 니켈의 용출을 억제하여, 상기 용출물의 크기를 감소시켜, 상기 니켈을 포함하는 용출물은 5 nm 내지 10 nm 범위의 크기를 가질 수 있다.

[0040] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 건식 개질 촉매체는, 제1 전이 원소, 제2 전이 원소, 및 제3 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소, 상기 제3 전이 원소 또는 이들 모두가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함하는, 건식 개질 촉매체로서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 7의 화합물을 포함한다.

[0041] <화학식 7>

[0042] $R_aE_bT'_xT_{1-(x+y)}T''_yO_{3-\delta}$

[0043] 상기 화학식 7에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T, T', 및 T''는 전이 원소에서 선택된 서로 다른 원소들로서, 각각 상기 제1 전이 원소, 상기 제2 전이 원소, 및 상기 제3 전이 원소이고, 상기 0는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 x 및 상기 y는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $x+y=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 7의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0044] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 건식 개질 촉매체의 제조 방법은, 제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체를 형성하는 단계; 및 상기 모체를 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 열처리를 수행하는 온도 범위에 의하여 상기 용출물의 크기가 제어될 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 6의 화합물을 포함할 수 있다.

[0046] <화학식 6>

[0047] $La_{0.9}Ca_{0.1}Fe_xNi_{1-x}O_{3-\delta}$

[0048] 상기 화학식 6에서, 상기 0는 산소이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 Ni는 상기 제1 전이 원소이고, 상기 x는 0.3 초과 내지 0.7 이하의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 용출물을 형성하는 단계는, 700℃ 내지 750℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 환원 가스는 수소 가스, 암모니아 가스, 일산화탄소 가스, 메탄 가스, 및 프로판 가스 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 모체를 형성하는 단계는, 상기 페로브스카이트 결정구조물질의 조성에 맞도록 계량된 금속 전구체들을 용매와 혼합하는 단계; 상기 혼합물로부터 자발 연소 과정에 의해 고형물을 형성하는 단계; 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 형성하는 단계; 및 상기 소성물을 분쇄하여 상기 모체를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0052] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 건식 개질 촉매 시스템은, 제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함하고, 개질 대상 가스를 개질하는, 건식 개질 촉매체;를 포함하여 구성되고, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 상기 화학식 1의 화합물을 포함한다.

[0053] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 건식 개질 촉매 시스템은, 개질 대상 가스를 공급하는 가스 공급부; 및 상기 가스 공급부로부터 공급받은 상기 개질 대상 가스를 개질하는 가스 개질 반응부;를 포함하고, 상기 가스 개질 반응부는, 제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함하고, 상기 개질 대상 가스를 개질하는, 건식 개질 촉매체;를 포함하여 구성될 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가스 공급부는, 개질 대상 가스를 수용하는 가스 수용부; 및 상기 개질 대상 가스의 질량 유동을 제어하는 가스 질량 유동 제어부;를 포함할 수 있다.

- [0055] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가스 수용부는 캐리어 가스, 환원 가스, 또는 이들 모두를 각각 수용하고, 상기 가스 질량 유동 제어부는 상기 캐리어 가스, 상기 환원 가스, 또는 이들 모두의 질량 유동을 각각 제어할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가스 공급부와 상기 가스 개질 반응부 사이에 배치된 버블러; 및 상기 버블러로의 가스 유동을 제어하도록 입력 3-웨이 밸브와 출력 3-웨이 밸브;를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가스 공급부와 상기 가스 개질 반응부 사이에 배치되고, 상기 가스 개질 반응부에 제공되는 가스 압력을 측정하는 압력 측정부를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가스 개질 반응부의 출력부에 배치되고, 상기 개질된 개질 대상 가스로부터 형성된 수증기를 응축하여 제거하는 수증기 응축부;를 더 포함할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가스 개질 반응부는 복수로 구성되고, 상기 가스 개질 반응부 각각에 상기 개질 대상 가스의 가스 유동 경로를 개장하거나 차단하는 하나 또는 그 이상의 밸브를 포함할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 가스 개질 반응부는 제1 내지 제 3 가스 개질 반응부를 포함하고, 상기 제 1 가스 개질 반응부를 향하는 가스 경로에 배치되고, 상기 제1 가스 개질 반응부로의 가스 유동 경로를 개방하거나 또는 차단하는 제1 밸브; 상기 제1 가스 개질 반응부와 상기 제2 가스 개질 반응부 사이에 배치되고, 상기 제2 가스 개질 반응부로의 가스 유동 경로를 개방하거나 또는 차단하는 제2 내지 제4 밸브; 상기 제2 가스 개질 반응부와 상기 제3 가스 개질 반응부 사이에 배치되고, 상기 제3 가스 개질 반응부로의 가스 유동 경로를 개방하거나 또는 차단하는 제5 내지 제7 밸브; 및 상기 제3 가스 개질 반응부에서 배출되는 가스 유동 경로에 배치된 제 8 밸브를 포함할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 밸브는 3-웨이 밸브이고, 상기 제2 밸브는 4-웨이 밸브이고, 상기 제3 밸브는 2-웨이 밸브이고, 상기 제4 밸브는 4-웨이 밸브이고, 상기 제5 밸브는 4-웨이 밸브이고, 상기 제6 밸브는 2-웨이 밸브이고, 상기 제7 밸브는 3-웨이 밸브이고, 상기 제8 밸브는 3-웨이 밸브일 수 있다.
- [0062] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 고체 산화물 연료전지는, 애노드; 상기 애노드를 마주보고 배치되는 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 전해질을 포함하고, 상기 애노드는, 제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함하는, 건식 개질 촉매체를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0063] 본 발명의 기술적 사상에 따른 건식 개질 촉매체는, 전이 원소가 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체로부터 용출된 5 nm 내지 10 nm 범위의 크기를 가지는 용출물을 형성함으로써, 촉매 활성을 가지는 용출물, 예를 들어 니켈 금속이 더 오랫동안 상기 모체에 부착될 수 있으므로, 촉매의 지속성을 증가시킬 수 있다.
- [0064] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0065] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 도시하는 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 건식 개질 촉매체에서, 전이 원소의 용출을 설명하기 위한 페로브스카이트 결정구조물질의 구조를 나타내는 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 구성하는 페로브스카이트 결정구조물질로서 이중층 페로브스카이트 결정구조물질을 도시하는 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 건식 개질 촉매체의 제조 방법을 개략적으로 도시하는 흐름도이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 도 4의 건식 개질 촉매체의 제조 방법에서, 상기 모체를 형성하는 단계를 개략적으로 도시하는 흐름도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 건식 개질 촉매체의 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 건식 개질 촉매체의 주사전자현미경 사진들이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 이용한 이산화탄소 가스와 메탄 가스의 시간에 따른 개질 결과를 나타내는 그래프들이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 이용한 이산화탄소 가스와 메탄 가스의 시간에 따른 개질 결과에 의한 TGA 및 DSC 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 이용하여 850℃에서 1000 시간 동안 개질한 후의 투과 전자현미경 사진이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 구성하는 페로브스카이트 결정구조물질의 주사전자현미경 및 투과전자현미경 사진들이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 이용한 온도에 따른 이산화탄소 가스의 개질 결과를 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 이용한 온도에 따른 메탄 가스의 개질 결과를 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체에서, LCFN37의 경우에 대한 결과를 나타낸다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매 시스템을 도시하는 개략도이다.

도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매 시스템을 도시하는 개략도이다.

도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매 시스템에서의 복수의 가스 개질 반응부에서의 개질 대상 가스의 유동을 설명하는 도면이다.

도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 포함하는 고체산화물 연료전지를 설명하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0066] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0067] 본 발명의 기술적 사상은, 용출된 전이 원소를 가지는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 건식 개질 촉매체 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다. 여기에서, 용출(exsolution)은 촉매체의 구조를 구성하는 물질이 내부로부터 표면으로 이동하는 현상을 의미한다. 구체적으로, 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. 상기 전이 원소의 용출 현상은 코발트-철(Co-Fe)나 코발트-니켈(Co-Ni)과 같은 2원 합금에서 보고된 바 있다.

[0068] 건식 개질 반응의 일례로서, 이산화탄소 가스와 메탄 가스의 건식 개질 반응은 하기의 반응식과 같이 수행된다.

[0069] <반응식>

[0070] $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$, $\Delta H_{298}^0 = 247 \text{ kJ/mol}$

[0071] 이러한 건식 개질 반응은 열역학적으로 온도가 더 높을수록 전환율이 더 높게 되고 수소나 일산화탄소 수율이 커지지만, 종래의 예컨대 니켈계 음극은 응집(aggregation)으로 인한 비활성화와 고온에서의 탄소 침적의 우려가 있다.

[0072] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체(100)를 도시하는 개략도이다.

[0073] 도 1을 참조하면, 건식 개질 촉매체(100)는, 제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체(110); 및 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물(120);을 포함

할 수 있다.

- [0074] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체(100)에서, 전이 원소의 용출을 설명하기 위한 페로브스카이트 결정구조물질의 구조를 나타내는 모식도이다.
- [0075] 도 2를 참조하면, 상기 페로브스카이트 결정구조물질에서, "Vo"는 산소 결함(Oxygen vacancy)을 나타내고, "T"는 용출되는 상기 용출물을 형성하는 전이 원소를 나타낸다. 단층 페로브스카이트 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{-Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 를 공기 분위기에서 소결한 이후 수소 분위기에서 환원 열처리하면 나노 사이즈의 니켈(Ni) 입자가 산소 결함(oxygen vacancy)과 함께 동시에 표면으로 용출된다. 열처리에 의하여, 상기 산소 결함과 상기 전이 원소는 공동 분리되어 표면으로 이동하게 된다. 이러한 이동에 필요한 에너지를 공동 분리 에너지라고 지칭하며, 상기 공동 분리 에너지가 높을수록 공동 분리가 어렵게 된다. 예를 들어, 공동 분리 에너지는, 니켈(Ni), 코발트(Co), 및 망간(Mn)의 공동 분리 에너지의 절대값이 철(Fe)의 공동 분리 에너지의 절대값에 비하여 크다. 따라서, 철(Fe)은 공동 분리(즉, 용출)가 상대적으로 어려우며, 니켈(Ni), 코발트(Co), 및 망간(Mn)의 공동 분리는 용이하다. 상기 전이 원소는 전이 금속을 포함할 수 있다.
- [0076] 이하에서는, 상기 페로브스카이트 결정구조물질에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0077] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체(100)를 구성하는 페로브스카이트 결정구조물질로서 이중층 페로브스카이트 결정구조물질을 도시하는 개략도이다.
- [0078] 도 3을 참조하면, 이중층 페로브스카이트 결정구조물질이 도시되어 있다. 페로브스카이트 결정구조물질은 크게 단일 페로브스카이트 결정구조물질과 이중층 페로브스카이트 결정구조물질로 구분될 수 있다.
- [0079] 단일 페로브스카이트(single perovskite) 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 전이 원소가 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.
- [0080] 도 3에 도시된, 이중층 페로브스카이트(double perovskite) 결정구조물질은, A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조를 가지며, 예를 들어 $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 이중층 페로브스카이트 결정 구조를 가지는 란탄족 화합물은 기본적으로 $[\text{BO}_2]\text{-}[\text{AO}]\text{-}[\text{BO}_2]\text{-}[\text{A}'\text{O}]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복될 수 있다. 예를 들어, 상기 B는 철(Fe) 또는 니켈(Ni)일 수 있고, 상기 A는 란탄(La) 등을 포함하는 란탄족일 수 있고, 상기 A'는 칼슘(Ca)일 수 있다.
- [0081] 수소 분위기에서 환원을 시키면 단일 페로브스카이트 결정구조물질에서 이중층 페로브스카이트 결정구조물질로 변하게 된다. 이러한 이중층 페로브스카이트 결정 구조가 되면 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다.
- [0082] 도 1을 다시 참조하면, 건식 개질 촉매체(100)은 모체(110)와 용출물(120)을 포함한다.
- [0083] 모체(110)는 서로 다른 제1 전이 원소와 제2 전이 원소를 포함할 수 있다. 모체(110)는 다양한 형상을 가질 수 있다.
- [0084] 용출물(120)은 5 nm 내지 10 nm 범위의 크기를 가질 수 있다. 용출물(120)은 예를 들어 반원구형 형상 등과 같은 다양한 형상을 가질 수 있다.
- [0085] 모체(110)에 포함된 상기 제2 전이 원소는 상기 제1 전이 원소의 모체(110)로부터의 용출을 억제하여, 용출물(120)의 크기를 감소시킬 수 있다.
- [0086] 상기 제1 전이 원소 및 상기 제2 전이 원소는, 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 망간(Mn), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

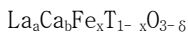
- [0087] 예를 들어, 건식 개질 촉매체(100)에서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 이고, 상기 제1 전이 원소는 니켈(Ni)이고, 상기 제2 전이 원소는 철(Fe)이고, 용출물(120)은 니켈을 포함하고, 상기 철은 상기 니켈의 용출을 억제하여, 용출물(120)의 크기를 감소시켜, 상기 니켈을 포함하는 용출물은 5 nm 내지 10 nm 범위의 크기를 가질 수 있다.
- [0088] 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 단일 페로브스카이트 결정구조물질을 포함하거나 또는 이중층 페로브스카이트 결정구조물질을 포함할 수 있다.
- [0089] 본 발명의 일 구현예에 따른 건식 개질 촉매체(100)를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0090] <화학식 1>
- [0091] $\text{R}_a\text{E}_b\text{T}'_x\text{T}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$
- [0092] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T 및 T'는 전이 원소에서 선택된 서로 다른 원소들로서, 각각 상기 제1 전이 원소 및 상기 제2 전이 원소이고, 상기 O는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 x는 0 초과 내지 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0093] 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 란타(La), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0094] 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0095] 상기 T 및 T'는 전이 원소에서 선택된 서로 다른 원소들로서, 상기 T 및 T' 각각은 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0096] 상기 O는 산소이다. 상기 δ 는 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.
- [0097] 본 발명의 일 구현예에 따른 건식 개질 촉매체(100)를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0098] <화학식 2>
- [0099] $\text{R}_a\text{E}_b\text{Fe}_x\text{T}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$
- [0100] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T는 철(Fe)을 제외하고 전이 원소에서 선택된 원소로서 상기 제1 전이 원소이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 O는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 x는 0 초과 내지 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0101] 상기 R은 란타늄에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 란타(La), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0102] 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0103] 상기 T는 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 일 구현예에 따른 건식 개질 촉매체(100)를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화

학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.

[0105]

<화학식 3>

[0106]



[0107]

상기 화학식 3에서, 상기 T는 철(Fe)을 제외하고 전이 원소에서 선택된 원소로서 상기 제1 전이 원소이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 O는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 x는 0 초과 내지 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0108]

상기 T는 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 망간(Mn), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

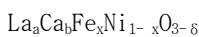
[0109]

본 발명의 일 구현예에 따른 건식 개질 촉매체(100)를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.

[0110]

<화학식 4>

[0111]



[0112]

상기 화학식 4에서, 상기 O는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 Ni는 상기 제1 전이 원소이고, 상기 x는 0 초과 내지 1 미만의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0113]

본 발명의 일 구현예에 따른 건식 개질 촉매체(100)를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 5의 화합물을 포함할 수 있다.

[0114]

<화학식 5>

[0115]



[0116]

상기 화학식 5에서, 상기 T는 철(Fe)을 제외하고 전이 원소에서 선택된 원소로서 상기 제1 전이 원소이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 O는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0117]

상기 T는 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 망간(Mn), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0118]

본 발명의 일 구현예에 따른 상기 건식 개질 촉매체를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Au}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

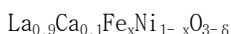
[0119]

본 발명의 일 구현예에 따른 건식 개질 촉매체(100)를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 6의 화합물을 포함할 수 있다.

[0120]

<화학식 6>

[0121]



[0122]

상기 화학식 6에서, 상기 O는 산소이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 Ni는 상기 제1 전이 원소이고, 상기 x는 0.3 초과 내지 0.7 이하의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 또한, 바람직하게는 상기 x는 0.4 이상 내지 0.7 이하의 수일 수 있고, 또한, 바람직하게는 상기 x는 0.4 이상 내지 0.7 미만의 수일 수 있다.

[0123]

본 발명의 일 구현예에 따른 상기 건식 개질 촉매체를 구성하는 상기 페로브스카이트 결정구조물질은, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.35}\text{Ni}_{0.65}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, 또는 이들의 혼합

물을 포함할 수 있다.

- [0124] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 건식 개질 촉매체에서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 이고, 상기 제1 전이 원소는 니켈(Ni)이고, 상기 제2 전이 원소는 철(Fe)이고, 상기 용출물은 니켈을 포함하고, 상기 철은 상기 니켈의 용출을 억제하여, 상기 용출물의 크기를 감소시켜, 상기 니켈을 포함하는 용출물은 5 nm 내지 10 nm 범위의 크기를 가질 수 있다.
- [0125] 또한, 상기 건식 개질 촉매체에서, 상기 제1 전이 원소는 둘 이상의 전이 원소를 포함하여 구성될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 전이 원소가 차지하는 위치에 상기 제1 전이 원소와 상기 제1 전이 원소와는 다른 하나 이상의 전이 원소가 위치할 수 있다.
- [0126] 따라서, 상기 본 발명의 기술적 사상에 따른 건식 개질 촉매체는, 제1 전이 원소, 제2 전이 원소, 및 제3 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소, 상기 제3 전이 원소 또는 이들 모두가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함하는, 건식 개질 촉매체로서, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 7의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0127] <화학식 7>
- [0128] $\text{R}_a\text{E}_b\text{T}'_x\text{T}_{1-(x+y)}\text{T}''_y\text{O}_{3-\delta}$
- [0129] 상기 화학식 7에서, 상기 R은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 상기 T, T', 및 T''는 전이 원소에서 선택된 서로 다른 원소들로서, 각각 상기 제1 전이 원소, 상기 제2 전이 원소, 및 상기 제3 전이 원소이고, 상기 0는 산소이고, 상기 a 및 상기 b는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $a+b=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 x 및 상기 y는 각각 0 초과 내지 1 미만의 수로서 $x+y=1$ 을 만족하는 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 7의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0130] 상기 R은 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 란탄(La), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0131] 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0132] 상기 T, T', 및 T''는 전이 원소에서 선택된 서로 다른 원소들로서, 상기 T, T', 및 T'' 각각은 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 망간(Mn), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0133] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체의 제조 방법(S100)을 개략적으로 도시하는 흐름도이다.
- [0134] 도 4를 참조하면, 건식 개질 촉매체의 제조 방법(S100)은, 제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체를 형성하는 단계(S110); 및 상기 모체를 환원 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물을 형성하는 단계(S120);를 포함한다.
- [0135] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 도 4의 건식 개질 촉매체의 제조 방법(S100)에서, 상기 모체를 형성하는 단계(S110)를 개략적으로 도시하는 흐름도이다.
- [0136] 도 5를 참조하면, 상기 모체를 형성하는 단계(S110)는, 상기 페로브스카이트 결정구조물질의 조성에 맞도록 계량된 금속 전구체들을 용매와 혼합하는 단계(S111); 상기 혼합물로부터 자발 연소 과정에 의해 고형물을 형성하는 단계(S112); 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 형성하는 단계(S113); 및 상기 소성물을 분쇄하여 상기 모체를 형성하는 단계(S114);를 포함한다.
- [0137] 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 상기 화학식 1 내지 화학식 7의 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Au}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0138] 또한, 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 하기의 화학식 6의 화합물을 포함할 수 있다.

- [0139] <화학식 6>
- [0140] $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$
- [0141] 상기 화학식 6에서, 상기 0는 산소이고, 상기 Fe는 상기 제2 전이 원소이고, 상기 Ni은 상기 제1 전이 원소이고, 상기 x는 0.3 초과 내지 0.7 이하의 수이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 또한, 바람직하게는 상기 x는 0.4 이상 내지 0.7 이하의 수일 수 있고, 또한, 바람직하게는 상기 x는 0.4 이상 내지 0.7 미만의 수일 수 있다.
- [0142] 상기 용출물을 형성하는 단계(S120)에서, 상기 열처리를 수행하는 온도 범위에 의하여 상기 용출물의 크기가 제어될 수 있다.
- [0143] 상기 환원 가스 분위기는 상기 페로브스카이트 결정구조물질을 환원시킬 수 있는 환원 가스를 포함하여 구성될 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.
- [0144] 상기 열처리는, 예를 들어 약 700℃ 내지 약 750℃ 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. 또한, 상기 환원 가스 분위기는 97%의 수소 gas와 3%의 수증기(H_2O)로 구성될 수 있다.
- [0145] 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 이고, 상기 제1 전이 원소는 니켈(Ni)이고, 상기 제2 전이 원소는 철(Fe)이고, 상기 용출물은 니켈을 포함할 수 있다. 상기 철은 상기 니켈의 용출을 억제하여, 상기 용출물의 크기를 감소시켜, 상기 니켈을 포함하는 용출물은 5 nm 내지 10 nm 범위의 크기를 가질 수 있다.
- [0146] 상기 열처리를 수행하는 온도 범위에 의하여 상기 La_2O_3 의 형성이 방지될 수 있다.
- [0147] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 건식 개질 촉매체의 제조 방법을 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0148] 상기 건식 개질 촉매체의 제조 방법은, 상기 페로브스카이트 결정구조물질의 조성, 즉 상기 화학식 1 내지 상기 화학식 7 중 어느 하나의 화합물의 조성에 맞도록 계량된 금속 전구체들을 (예를 들어 용매를 이용하여 습식) 혼합하는 단계, 상기 혼합물로부터 고형물을 형성하는 단계, 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 형성하는 단계 및 상기 소성물을 연마하는 단계를 포함한다.
- [0149] 상기 금속 전구체는 상기 화학식의 화합물을 얻을 수 있는 화학양론적 비율로 혼합한다. 금속 전구체의 예는 상기 화학식의 각 성분의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 건식 개질 촉매체를 형성하는 화합물이 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 인 금속 전구체는 La, Ca, Fe, Ni 등의 적어도 하나를 포함하는 질화물, 산화물, 할로겐화물 등일 수 있다.
- [0150] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계에서는, 물을 용매로서 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등의 총 탄소수가 5 이하의 저급 알코올; 질산, 염산, 황산, 구연산 등의 산성 용액; 물; 톨루엔, 벤젠, 아세톤, 디에틸에테르, 에틸렌 글리콜 등의 유기용매; 등을 단독으로 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0151] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계는, 약 100℃ 내지 약 200℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 각 성분이 충분히 혼합될 수 있도록 교반하에 소정 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 혼합 과정과 용매 제거 및 이를 위하여 필요한 첨가제 부가는 예를 들어 페치니법(pechini method) 등으로 잘 알려져 있으니 여기서는 상술하지 않는다.
- [0152] 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정에 의해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 이어서, 약 400℃ 내지 약 950℃의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 600℃에서 약 4시간 동안 상기 초미세 고형물을 열 처리(하소, 소결)할 수 있다.
- [0153] 필요한 경우 상기 소성 후 제 2의 열 처리(하소, 소결)를 할 수도 있다. 이 제 2 열처리 공정은 공기 중에서 소성하는 공정으로서 약 950℃ 내지 약 1500℃ 범위의 온도에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500℃ 범위의 온도에서 약 12 시간 동안 수행하여 분말상의 결과물을 얻게 된다.
- [0154] 이어서, 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다. 예를 들어, 약

24 시간 동안 아세톤 내에서 볼 밀링 하여 분쇄 및 혼합한다. 다음으로, 혼합된 분말을 금속 몰드에 넣고 프레스 한 후, 가압된 펠렛(Pellet)을 대기 중에서 소결하여 건식 개질 촉매체용 물질을 제조할 수 있다. 소결은 약 950℃ 내지 약 1500℃ 범위의 온도로 약 12 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500℃ 범위의 온도에서 약 24 시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상의 건식 개질 촉매체용 물질을 얻을 수 있다. 이에 따라, 제1 전이 원소와 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질을 형성할 수 있다.

[0155] 이어서 상기 페로브스카이트 결정구조물질을 환원 분위기에서 열처리하여 상기 제1 전이 원소가 표면으로 용출시킨다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 700℃ 내지 약 750℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리는, 예를 들어 약 3 atm 의 수소 압력 하에서 수행될 수 있다.

[0156] 실험예

[0157] 이하, 실험예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하나, 이는 본 발명의 바람직한 실시예일뿐 본 발명의 범위가 이러한 실험예의 기재범위에 의하여 제한되는 것은 아니다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0158] 상술한 방법에 의하여 페로브스카이트 결정구조물질인 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 로 구성된 모체를 형성하였다. 이어서, 상기 모체로부터 니켈(Ni)을 용출시키기 위하여, 환원 분위기에서 675℃ 내지 약 850℃의 범위에서 열처리하였다. 이에 따라 상기 모체와 용출물을 포함하는 건식 개질 촉매체를 형성하였다.

[0159] 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체의 X-선 회절패턴을 나타내는 그래프이다.

[0160] 도 6을 참조하면, 환원 분위기 하에서의 열처리 온도가 낮으면 금속, 예를 들어 니켈의 용출이 발생하지 않는다. 675℃에서는 니켈에 해당되는 피크가 Rp상(La_2NiO_4)에 해당되는 피크와 중첩되어, 용출 여부가 불분명하다. 그러나, 700℃ 이상에서는 용출에 의한 니켈 피크가 명확하게 나타난다. 따라서, 상기 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 의 경우에는, 상기 열처리의 하한 수치를 700℃로 설정할 수 있다.

[0161] 반면, 높은 온도에서는 La_2O_3 가 형성되는데, 건식 개질을 위하여는 상기 La_2O_3 가 억제될 필요가 있다. 750℃ 이하에서는 상기 La_2O_3 에 해당되는 피크가 발견되지 않는다. 따라서, 상기 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 의 경우에는, 상기 열처리의 상한 수치를 750℃로 설정할 수 있다.

[0162] 또한, 열처리 온도가 증가될수록 탄소 침적이 감소되지만, 내수 문제가 발생할 수 있으므로, 적절한 온도 범위를 설정할 필요가 있다. 상기 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 의 경우에는, 상술한 700℃ 내지 750℃ 범위가 적절한 온도 범위일 수 있다.

[0163] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체의 주사전자현미경 사진들이다.

[0164] 도 7을 참조하면, (a)는 비교예인 $\text{LCN}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{3-\delta})$ 의 환원 열처리 전의 사진이고, (b)는 비교예인 $\text{LCN}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{3-\delta})$ 의 환원 열처리 후의 사진이고, (c)는 실시예인 $\text{LCFN55}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta})$ 의 환원 열처리 전의 사진이고, (d)는 실시예인 $\text{LCFN55}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta})$ 의 환원 열처리 후의 사진이다. 비교예는 철(Fe)을 포함하지 않음에 유의한다.

[0165] 환원 열처리 전에는 비교예와 실시예 모두 매끄러운 표면을 가지고 있다. X-선 회절 분석에 의하면, 둘 다 페로브스카이트 상을 가짐을 확인할 수 있다.

[0166] 환원 열처리 후에는, 비교예의 경우에는, 분해가 완전히 이루어져서 니켈이 모체인 $(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{O}_3$ 또는 La_2O_3 로부터 용출되어 거친 표면을 가지게 되면, 상기 모체의 표면에 전체적으로 니켈이 돌출되어 노출된다.

[0167] 반면, 실시예의 경우에는, 니켈의 용출이 발생하여 모체로부터 빠져나와 용출물을 형성한다. 일반적인 용출과 비교하면, 상기 용출물은 상대적으로 균일한 크기로 균일하게 분포되어 있다. 상기 용출물은 별개의 덩어리라기 보다는 상기 모체의 표면에 오돌도돌한 형태로서 존재한다. 상기 용출물의 크기가 작을수록 상기 모체에 더 강하게 부착되어 있을 수 있다. 즉, 이에 따라 촉매 활성을 가지는 용출물, 예를 들어 니켈 금속이 더 오랫동안 상기 모체에 부착될 수 있으므로, 촉매의 지속성을 증가시킬 수 있다. 상기 용출물이 작을수록 촉매 금속이 상기 모체로부터 빠져나와 서로 뭉치는 응집 현상을 억제할 수 있고, 따라서 촉매활성을 더 잘 유지할 수 있다.

- [0168] 종래의 LaNiO 물질은 촉매활성이 뛰어나지만 안정성이 저하되지만, 본 발명의 경우에는 철을 더 포함시켜, 촉매 활성과 안정성을 향상시킬 수 있다. 이는 철이 니켈과의 인력을 발생시킴으로써, 상기 니켈이 모체로부터 완전히 분리되어 서로 응집하는 응집 현상을 방지할 수 있고, 용출되는 니켈의 크기를 감소시키고 상기 모체의 표면에 균일하게 분포시킬 수 있다.
- [0169] 이하에서는, 상술한 건식 개질 촉매체를 이용한 이산화탄소 gas와 메탄 gas의 개질 결과를 설명하기로 한다. 이러한 개질을 위하여 도 14에 도시된 건식 개질 촉매 시스템을 예시적으로 이용할 수 있다.
- [0170] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 이용한 이산화탄소 gas와 메탄 gas의 시간에 따른 개질 결과를 나타내는 그래프들이다.
- [0171] 도 8에서, (a)는 개질 온도가 750℃인 경우이고, (b)는 개질 온도가 850℃인 경우이다. 건식 개질 촉매체로서 실시예는 LCFN55(La_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.5}Ni_{0.5}O_{3-δ})으로 구성되고, 비교예는 LCN(La_{0.9}Ca_{0.1}NiO_{3-δ})로 구성되었다. 비교예는 철(Fe)을 포함하지 않음에 유의한다. 측정 조건은 CH₄ : CO₂ 비율이 50 cc/min : 50 cc/min 이었고, 기체공간속도(GHSV)는 30,000 hr⁻¹ 이었다.
- [0172] 도 8의 (a)을 참조하면, 개질 온도가 750℃에서 비교예(LCN)의 경우에는 이산화탄소 gas와 메탄 gas의 개질 성능이 약 100 시간이 지난 후에는 감소되었다. 반면, 실시예(LCFN55)의 경우에는, 이산화탄소 gas와 메탄 gas의 개질 성능이 약 500 시간 동안 유지되었다. 실시예의 750℃에서의 이산화탄소 gas의 개질 성능은 전체 시간에 걸쳐서 약 70% 내지 약 80% 범위이었고, 메탄 gas의 개질 성능은 전체 시간에 걸쳐서 약 60% 내지 약 70% 범위이었다.
- [0173] 도 8의 (b)을 참조하면, 개질 온도가 850℃에서 실시예(LCFN55)의 경우에는, 이산화탄소 gas와 메탄 gas의 개질 성능이 약 1000 시간 동안 유지되었다. 실시예의 850℃에서의 이산화탄소 gas의 개질 성능은 전체 시간에 걸쳐서 약 95% 내지 약 99% 범위이었고, 메탄 gas의 개질 성능은 전체 시간에 걸쳐서 약 90% 내지 약 95% 범위이었다. 따라서, 실시예는 상대적으로 높은 온도인 850℃에서도 이산화탄소 gas와 메탄 gas의 개질에 대하여 우수한 고온 안정성을 제공할 수 있다.
- [0174] 도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 이용한 이산화탄소 gas와 메탄 gas의 시간에 따른 개질 결과에 의한 TGA 및 DSC 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0175] 도 9를 참조하면, 비교예는 LCN(La_{0.9}Ca_{0.1}NiO_{3-δ})로 구성되고, 130 시간 동안 실시하였고, 실시예는 LCFN55(La_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.5}Ni_{0.5}O_{3-δ})으로 구성되고, 500 시간 동안 실시한 결과이다.
- [0176] TGA(thermogravimetric analysis) 및 DSC(differential scanning calorimetry) 결과에서, 비교예의 경우에는, 450℃ 내지 600℃ 범위의 온도에서 질량 감소가 나타났고, 이와 더불어 DSC 피크가 나타났다. 반면, 실시예의 경우에는 이러한 질량 감소 및 DSC 피크가 나타나지 않았다. 비교예의 질량 감소는 탄소 침적(carbon coking) 현상 및 금속 뭉침(metal agglomeration) 현상에 기인한 것으로 분석되고, 이에 따라 도 8의 개질 성능의 저하가 발생한 것으로 분석된다. 반면, 실시예는 질량 감소가 발생하지 않음에 따라 상기 탄소 침적 및 금속 뭉침이 발생하지 않는 것으로 분석되고, 따라서 개질 성능이 유지될 수 있다.
- [0177] 도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 이용하여 850℃에서 1000 시간 동안 개질한 후의 투과 전자현미경 사진이다.
- [0178] 도 10을 참조하면, LCFN55(La_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.5}Ni_{0.5}O_{3-δ})로 구성된 실시예에서, 화살표로 표시된 용출물이 850℃에서 1000 시간 동안 개질한 후에도 모체의 표면에서 안정적으로 고정되어 존재함을 알 수 있다. 따라서, 실시예의 경우에는 850℃ 수준의 고온에서도 탄소 침적 및 금속 뭉침이 거의 발생하지 않는 고온 안정성을 제공하는 것으로 분석된다.
- [0179] 이하에서는, 건식 개질 촉매체를 구성하는 페로브스카이트 결정구조물질에서의 철과 니켈의 함량 비율에 대하여 설명하기로 한다.
- [0180] 도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 구성하는 페로브스카이트 결정구조물질의 주사전자현미경 및 투과전자현미경 사진들이다.
- [0181] 도 11에서, (a), (b), (c), 및 (d)는 주사전자현미경 사진들이고, (e), (f), (g), 및 (h)는 투과전자현미경

사진들이다. LCFN73은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, LCFN64는 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, LCFN55는 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, 및 LCFN46은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ 이다,

- [0182] 도 11을 참조하면, 돌출된 형상을 나타내는 용출물은 모든 경우에서 형성되었으며, 상기 LCFN55의 경우에 상기 용출물의 갯수가 가장 크게 나타났다. 개별 용출물의 크기는 상기 LCFN73에서 상기 LCFN46의 방향으로 증가되었으며, 이는 니켈에 대한 철의 비율이 작아짐에 따라 커짐을 알 수 있다. 이는 철에 의한 니켈의 용출 억제와 관련된다. 이와 같이, 용출물의 갯수와 크기를 고려하면, 상기 LCFN55의 경우가 최적화된 철과 니켈의 분율로 분석된다.
- [0183] 도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 이용한 온도에 따른 이산화탄소 가스의 개질 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0184] 도 12에서, 비교예는 $\text{LCN}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{3-\delta})$ 로 구성되고, 실시예는 $\text{LCFN55}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta})$ 및 $\text{LCFN73}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta})$ 으로 구성되었다.
- [0185] 도 12를 참조하면, 상기 LCFN55는, 비교예와 비교하면, 모든 온도에서 이산화탄소 가스의 개질 성능이 높게 나타났다. 반면, 상기 LCFN73는, 비교예와 비교하면, 650℃ 이하의 온도에서는 이산화탄소 가스의 개질 성능이 저하되었으나, 700℃ 이상에서는 다소 저하되거나 거의 동등한 수준으로 나타났다.
- [0186] 도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 이용한 온도에 따른 메탄 가스의 개질 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0187] 도 13에서, 비교예는 $\text{LCN}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{3-\delta})$ 로 구성되고, 실시예는 $\text{LCFN55}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta})$ 및 $\text{LCFN73}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta})$ 으로 구성되었다.
- [0188] 도 13을 참조하면, 상기 LCFN55는, 비교예와 비교하면, 모든 온도에서 메탄 가스의 개질 성능이 높게 나타났다. 반면, 상기 LCFN73는, 비교예와 비교하면, 모든 온도에서 메탄 가스의 개질 성능이 매우 낮게 나타났다.
- [0189] 도 12 및 도 13의 결과에 따라, 이산화탄소 가스의 개질과 메탄 가스의 개질에 대한 최적 물질은 상기 LCFN55으로 분석된다.
- [0190] 도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체에서, LCFN37의 경우에 대한 결과를 나타낸다.
- [0191] 도 14의 (a)를 참조하면, 건식 개질 촉매체가 $\text{LCFN37}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_{3-\delta})$ 인 경우에 대한 X-선 회절 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 LCFN37는 950℃에서 4 시간 동안 소결하였다. LCFN55의 도 6의 결과와는 달리, 상기 LCFN37에서는 니켈 산화물(NiO)의 피크가 나타나므로, 니켈이 페로브스카이트 구조체 내부로 전부 삽입되지 못함을 알 수 있다.
- [0192] 도 14의 (b)를 참조하면, 건식 개질 촉매체가 $\text{LCFN37}(\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_{3-\delta})$ 인 경우에 대한 주사전자현미경 관찰결과를 나타낸 그래프이다. 상기 LCFN37는 750℃에서 4 시간 동안 환원처리하였고, 스케일 바의 크기는 500 nm이다. 환원 처리를 한 후에, 상기 LCFN37는 용출로는 설명하기 어려운 표면 형상을 나타내었다. 따라서, 상기 LCFN37는 니켈로 주로 구성된 용출물의 크기 및 갯수의 제어가 어려운 것으로 분석된다.
- [0194] 응용예 : 건식 개질 촉매 시스템
- [0195] 이하에서는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체가 적용되는 응용예로서 건식 개질 촉매 시스템을 설명하기로 한다. 하기의 건식 개질 촉매 시스템은 예시적인 응용예이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 건식 개질 촉매체는 다양한 형태의 건식 개질 촉매 시스템으로 응용될 수 있다.
- [0196] 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매 시스템은, 제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함하고, 개질 대상 가스를 개질하는, 건식 개질 촉매체;를 포함하여 구성된다. 상기 페로브스카이트 결정구조물질은 상기 화학식 1 내지 화학식 7 중의 어느 하나의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 개질 대상 가스는, 메탄 가스 등과 같은 탄화 수소 가스, 이산화탄소 가스, 또는 이들 모두를 포함할 수 있다. 상기 개질에 의하여, 탄화 수소 가스, 이산화탄소 가스, 또는 이들 모두는, 예를 들어 수소 및 일산화탄소로 변화될 수 있다.
- [0197] 도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매 시스템(200)을 도시하는 개략도이다.

- [0198] 도 15를 참조하면, 건식 개질 촉매 시스템(200)은 하나의 가스 개질 반응부(220)를 포함하는 경우가 도시되어 있다.
- [0199] 건식 개질 촉매 시스템(200)은, 개질 대상 가스를 공급하는 가스 공급부(210) 및 가스 공급부(210)로부터 공급 받은 상기 개질 대상 가스를 개질하는 반응을 수행하는 가스 개질 반응부(220)를 포함한다. 또한, 건식 개질 촉매 시스템(200)은 수증기 응축부(230), 버블러(240)(bubbler) 및 압력 측정부(250) 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0200] 가스 공급부(210)는 가스 수용부(260) 및 가스 질량 유동 제어부(270)를 포함할 수 있다.
- [0201] 가스 수용부(260)는 개질 대상 가스, 캐리어 가스, 및 환원 가스를 수용할 수 있다. 상기 개질 대상 가스는 이산화탄소 가스, 탄화 수소 가스, 또는 이들 모두를 포함할 수 있다. 상기 캐리어 가스는 헬륨 가스, 아르곤 가스, 질소 가스 또는 이들 모두를 포함할 수 있다. 상기 환원 가스는 수소 가스, 암모니아 가스, 또는 이들 모두를 포함할 수 있다. 가스 수용부(260)는, 예를 들어 제1 내지 제4 가스 수용부(261, 262, 263, 264)를 포함하여 구성될 수 있다. 제1 가스 수용부(261)는 상기 개질 대상 가스로서 이산화탄소 가스를 포함할 수 있다. 제2 가스 수용부(262)는 상기 개질 대상 가스로서 탄화 수소 가스, 예를 들어 메탄 가스를 포함할 수 있다. 제3 가스 수용부(261)는 상기 캐리어 가스로서 헬륨 가스를 포함할 수 있다. 제4 가스 수용부(261)는 상기 환원 가스로서 수소 가스를 포함할 수 있다. 상기 캐리어 가스는 상기 개질 대상 가스의 공급을 용이하게 하는 기능을 수행할 수 있다. 상기 환원 가스는 환원 공정이 필요한 경우에 요구될 수 있고, 환원 공정이 필요하지 않는 경우에는 공급되지 않을 수 있다.
- [0202] 가스 질량 유동 제어부(270)(gas mass flow controller)는 가스 수용부(260)에 포함된 가스의 질량 유동을 제어할 수 있다. 가스 질량 유동 제어부(270)(gas mass flow controller)는 제1 내지 제4 가스 수용부(261, 262, 263, 264)에 개별적으로 각각 연결된 제1 내지 제4 가스 질량 유동 제어부(271, 272, 273, 274)를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0203] 가스 개질 반응부(220)는 이산화탄소 가스 또는 메탄 가스와 같은 상기 개질 대상 가스를 개질하여 수소 가스 및 일산화탄소 가스로 변환시킬 수 있다. 가스 개질 반응부(220)는 상술한 상기 개질 대상 가스를 개질하는 건식 개질 촉매체(100)를 포함하여 구성될 수 있다. 건식 개질 촉매체(100)는 제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함할 수 있다. 건식 개질 촉매체(100)의 형상, 갯수, 배치 등은 다양한 방법으로 이루어질 수 있다.
- [0204] 가스 개질 반응부(220)는 다양한 치수를 가질 수 있고, 예를 들어 0.01 m 내지 0.5 m의 내부 직경, 예를 들어 0.1 m의 내부 직경과, 1 m 내지 15 m의 길이, 예를 들어 10 m의 길이를 가질 수 있다. 가스 개질 반응부(220)는, 예를 들어 700℃ 내지 900℃의 온도로 유지될 수 있고, 예를 들어 850℃의 온도로 유지될 수 있다.
- [0205] 수증기 응축부(230)는 가스 개질 반응부(220)의 출력부에 배치되고, 상기 개질 대상 가스가 개질된 후의 결과물에 포함된 수증기를 응축하여 액상으로 형성시켜 제거할 수 있다. 이에 따라, 건조된 합성 가스(예를 들어, 수소 가스 및 일산화탄소 가스)가 형성될 수 있다.
- [0206] 버블러(240)는 가스 공급부(210)와 가스 개질 반응부(220) 사이에 배치될 수 있다. 버블러(240)는 수소 가스와 같은 환원 가스를 이용하여 환원 반응을 수행하는 경우에 사용될 수 있다. 버블러(240)는 선택적이며 생략될 수 있다. 버블러(240)로의 가스 유동을 제어하기 위하여, 입력측에 입력 3-웨이 밸브(241)와 출력측에 출력 3-웨이 밸브(242)가 배치될 수 있다.
- [0207] 압력 측정부(250)는 가스 공급부(210)와 가스 개질 반응부(220) 사이에 배치될 수 있다. 압력 측정부(250)는 가스 개질 반응부(220)에 제공되는 압력을 측정하는 가스 압력을 측정할 수 있고, 예를 들어 상기 개질 대상 가스, 상기 캐리어 가스, 및 상기 환원 가스 등을 포함하는 전체 가스의 압력을 측정할 수 있다. 목표 압력 범위는 0.5 MPa 내지 1 MPa일 수 있다. 압력 측정부(250)에서, 전체 가스의 압력이 상기 목표 압력 범위를 벗어나는 경우에는 가스 공급부(210)를 제어하여 상기 목표 압력 범위 내로 제어할 수 있다.
- [0208] 이하에서는, 건식 개질 촉매 시스템(200)에서의 가스 유동에 대하여 설명하기로 한다.
- [0209] 먼저, 가스 공급부(210)에서 개질 대상 가스 등을 공급한다. 구체적으로, 이산화탄소 가스를 제1 가스 수용부(261) 및 제1 가스 질량 유동 제어부(271)를 통하여 공급한다. 탄화 수소 가스, 예를 들어 메탄 가스를 제2 가스 수용부(262) 및 제2 가스 질량 유동 제어부(272)를 통하여 공급한다. 필요한 경우, 캐리어 가스, 예를 들어

헬륨 가스를 제3 가스 수용부(263) 및 제3 가스 질량 유동 제어부(273)를 통하여 공급한다. 환원 반응을 수행하는 경우에는, 환원 가스, 예를 들어 수소 가스를 제4 가스 수용부(264) 및 제4 가스 질량 유동 제어부(274)를 통하여 공급한다. 가스 공급부(210)에서 공급되는 상기 가스들은 혼합되어 혼합 가스를 형성할 수 있다.

[0210] 환원 반응을 수행하지 않는 경우에는, 상기 혼합 가스가 실선으로 표시된 경로 A를 따라 유동한다. 이 경우에는, 입력 3-웨이 밸브(241)와 출력 3-웨이 밸브(242)가 버블러(240)로의 상기 혼합 가스의 유동을 차단하도록 경로를 형성한다. 반면, 환원 반응을 수행하는 경우에는 상기 혼합 가스가 점선으로 표시된 경로 B를 따라 버블러(240)를 경유하여 유동한다. 입력 3-웨이 밸브(241)와 출력 3-웨이 밸브(242)가 버블러(240)로의 상기 혼합 가스의 유동이 가능하도록 경로를 형성하고, 상기 경로 A로의 상기 혼합 가스의 유동을 차단한다.

[0211] 상기 혼합 가스의 전체 압력은 압력 측정부(250)에서 측정되며, 가스 공급부(210)와 연동하여 제어될 수 있다.

[0212] 상기 혼합 가스는 가스 개질 반응부(220)에 공급되어, 건식 개질 촉매체(100)에 의하여 개질되고, 이에 따라 수소 가스 및 일산화탄소 가스의 합성 가스를 형성한다.

[0213] 가스 개질 반응부(220)에 의하여 형성된 상기 합성 가스는 수증기 응축부(230)를 통과하면서, 수증기가 응축되어 액상으로 변화하여 제거될 수 있고, 이에 따라 건조된 상기 합성 가스를 형성할 수 있다.

[0214] 도 16은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매 시스템(200a)을 도시하는 개략도이다.

[0215] 도 16을 참조하면, 건식 개질 촉매 시스템(200)은 복수의 가스 개질 반응부(220)를 포함하는 경우로서, 세 개의 가스 개질 반응부(220)를 포함하는 경우가 도시되어 있다. 구체적으로, 가스 개질 반응부(220)은 복수로 구성되고, 가스 개질 반응부(220) 각각에 상기 개질 대상 가스가 통과되거나 차단되는 경로를 형성하는 하나 또는 그 이상의 밸브(281-288)를 포함할 수 있다.

[0216] 건식 개질 촉매 시스템(200a)은, 개질 대상 가스를 공급하는 가스 공급부(210) 및 가스 공급부(210)로부터 공급받은 상기 개질 대상 가스를 개질하는 반응을 수행하는 복수의 가스 개질 반응부(220)를 포함한다. 또한, 건식 개질 촉매 시스템(200)은 복수의 가스 개질 반응부(220)로의 가스 유동 경로를 개방하거나 또는 차단하는 밸브(281-288)를 더 포함할 수 있다. 또한, 건식 개질 촉매 시스템(200)은 수증기 응축부(230), 버블러(240) 및 압력 측정부(250) 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다.

[0217] 상술한 도 15의 실시예인 건식 개질 촉매 시스템(200)과 비교하면, 건식 개질 촉매 시스템(200a)은 가스 개질 반응부(220)가 복수로 구성되고, 밸브(281-288)를 더 포함하는 기술적 특징을 가진다. 따라서, 상술한 실시예와 중복되는 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0218] 가스 개질 반응부(220)는 복수로 구성되고, 예를 들어 제1 가스 개질 반응부(220_1), 제2 가스 개질 반응부(220_2), 제3 가스 개질 반응부(220_3)으로 구성될 수 있다. 그러나, 이는 예시적이며, 가스 개질 반응부(220)가 다른 갯수로 구성되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0219] 제1 가스 개질 반응부(220_1), 제2 가스 개질 반응부(220_2), 제3 가스 개질 반응부(220_3)는 각각 이산화탄소 가스 또는 메탄 가스와 같은 상기 개질 대상 가스를 개질하여 수소 가스 및 일산화탄소 가스로 변환시킬 수 있다. 제1 가스 개질 반응부(220_1), 제2 가스 개질 반응부(220_2), 제3 가스 개질 반응부(220_3)는 각각 상술한 상기 개질 대상 가스를 개질하는 건식 개질 촉매체(100)를 포함하여 구성될 수 있다.

[0220] 제1 가스 개질 반응부(220_1), 제2 가스 개질 반응부(220_2), 제3 가스 개질 반응부(220_3) 각각은 다양한 치수를 가질 수 있고, 예를 들어 0.01 m 내지 0.5 m의 내부 직경, 예를 들어 0.1 m의 내부 직경과, 1 m 내지 10 m의 길이, 예를 들어 5 m의 길이를 가질 수 있다. 제1 가스 개질 반응부(220_1), 제2 가스 개질 반응부(220_2), 제3 가스 개질 반응부(220_3) 각각은 예를 들어 700℃ 내지 900℃의 온도로 유지될 수 있고, 예를 들어 850℃의 온도로 유지될 수 있다.

[0221] 밸브(281-288)는 제1 가스 개질 반응부(220_1), 제2 가스 개질 반응부(220_2), 제3 가스 개질 반응부(220_3)로의 가스 유동 경로를 개방하거나 또는 차단할 수 있다.

[0222] 제1 밸브(281)는 제1 가스 개질 반응부(220_1)를 향하는 가스 경로에 배치될 수 있고, 제1 가스 개질 반응부(220_1)로의 가스 유동 경로를 개방하거나 또는 차단할 수 있다. 제1 밸브(281)는 3-웨이 밸브로 구성될 수 있다.

[0223] 제2 밸브(282), 제3 밸브(283), 및 제4 밸브(284)는 제1 가스 개질 반응부(220_1)와 제2 가스 개질 반응부(220_2) 사이의 가스 경로에 배치될 수 있고, 제2 가스 개질 반응부(220_2)로의 가스 유동 경로를 개방하거나

또는 차단할 수 있다. 제2 밸브(282)는 4-웨이 밸브로 구성될 수 있고, 제3 밸브(283)는 2-웨이 밸브로 구성될 수 있고, 제4 밸브(284)는 4-웨이 밸브로 구성될 수 있다.

[0224] 제5 밸브(285), 제6 밸브(286), 및 제7 밸브(287)는 제2 가스 개질 반응부(220_2)와 제3 가스 개질 반응부(220_3) 사이의 가스 경로에 배치될 수 있고, 제3 가스 개질 반응부(220_3)로의 가스 유동 경로를 개방하거나 또는 차단할 수 있다. 제5 밸브(285)는 4-웨이 밸브로 구성될 수 있고, 제6 밸브(286)는 2-웨이 밸브로 구성될 수 있고, 제7 밸브(287)는 3-웨이 밸브로 구성될 수 있다.

[0225] 제8 밸브(288)는 제3 가스 개질 반응부(220_3)에서 배출되는 가스 유동 경로에 배치될 수 있고, 제2 가스 개질 반응부(220_2) 또는 제3 가스 개질 반응부(220_3)로부터 배출된 가스를 수증기 응축부(230) 또는 외부로 유동하는 경로를 제공할 수 있다. 제8 밸브(288)는 3-웨이 밸브로 구성될 수 있다.

[0226] 건식 개질 촉매 시스템(200a)에서의 가스 유동은 상술한 건식 개질 촉매 시스템(200)의 가스 유동과 전반적으로 동일할 수 있고, 다만, 복수의 가스 개질 반응부(220)에서의 개질 대상 가스의 유동이 상이하다. 따라서, 이하에서는, 복수의 가스 개질 반응부(220)에서의 개질 대상 가스의 유동에 대하여 설명하기로 한다.

[0227] 도 17은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매 시스템(200a)에서의 복수의 가스 개질 반응부에서의 개질 대상 가스의 유동을 설명하는 도면이다.

[0228] 도 16 및 도 17을 참조하면, 복수의 가스 개질 반응부에서의 개질 대상 가스의 유동은 예시적으로 제1 내지 제4 모드로 구현될 수 있다. 각각의 모드에서, 상기 개질 대상 가스의 유동 경로는 황색으로 표시되어 있다.

[0229] 상기 제1 모드에서는, 개질 대상 가스는 제1 가스 개질 반응부(220_1), 제2 가스 개질 반응부(220_2), 및 제3 가스 개질 반응부(220_3)를 통과하는 경로로 유동할 수 있다. 이를 위하여, 상기 개질 대상 가스는 제1 밸브(281), 제2 밸브(282), 제3 밸브(283), 제5 밸브(285), 제6 밸브(286), 및 제8 밸브(288)를 순차적으로 통과하여 유동할 수 있다. 제1 밸브(281)는 3-웨이 밸브로서, 상기 개질 대상 가스가 제1 가스 개질 반응부(220_1)를 통과하도록 가스 유동 경로를 형성할 수 있다.

[0230] 상기 제2 모드에서는, 개질 대상 가스는 제1 가스 개질 반응부(220_1)를 통과하지 않고, 제2 가스 개질 반응부(220_2) 및 제3 가스 개질 반응부(220_3)를 통과하는 경로로 유동할 수 있다. 이를 위하여, 상기 개질 대상 가스는 제1 밸브(281), 제2 밸브(282), 제4 밸브(284), 제3 밸브(283), 제5 밸브(285), 제6 밸브(286), 및 제8 밸브(288)를 순차적으로 통과하여 유동할 수 있다. 제1 밸브(281)는 3-웨이 밸브로서, 상기 개질 대상 가스가 제1 가스 개질 반응부(220_1)를 통과하지 않도록 가스 유동 경로를 형성할 수 있다.

[0231] 상기 제3 모드에서는, 개질 대상 가스는 제2 가스 개질 반응부(220_2)를 통과하지 않고, 제1 가스 개질 반응부(220_1) 및 제3 가스 개질 반응부(220_3)를 통과하는 경로로 유동할 수 있다. 이를 위하여, 상기 개질 대상 가스는 제1 밸브(281), 제2 밸브(282), 제4 밸브(284), 제5 밸브(285), 제7 밸브(287), 제6 밸브(286), 및 제8 밸브(288)를 통과하여 순차적으로 유동할 수 있다. 제1 밸브(281)는 3-웨이 밸브로서, 상기 개질 대상 가스가 제1 가스 개질 반응부(220_1)를 통과하도록 가스 유동 경로를 형성할 수 있다. 제3 밸브(283)는 2-웨이 밸브로서, 상기 개질 대상 가스가 제2 가스 개질 반응부(220_2)를 통과하지 않도록 가스 유동 경로를 차단할 수 있다. 제7 밸브(287)는 3-웨이 밸브로서, 상기 개질 대상 가스가 제3 가스 개질 반응부(220_3)를 통과하도록 가스 유동 경로를 형성할 수 있다.

[0232] 상기 제4 모드에서는, 개질 대상 가스는 제3 가스 개질 반응부(220_3)를 통과하지 않고, 제1 가스 개질 반응부(220_1) 및 제2 가스 개질 반응부(220_2)를 통과하는 경로로 유동할 수 있다. 이를 위하여, 상기 개질 대상 가스는 제1 밸브(281), 제2 밸브(282), 제3 밸브(283), 제5 밸브(285), 제7 밸브(287), 및 제8 밸브(288)를 순차적으로 통과하여 유동할 수 있다. 제1 밸브(281)는 3-웨이 밸브로서, 상기 개질 대상 가스가 제1 가스 개질 반응부(220_1)를 통과하도록 경로를 형성할 수 있다. 제6 밸브(286)는 2-웨이 밸브로서, 상기 개질 대상 가스가 제3 가스 개질 반응부(220_3)를 통과하지 않도록 가스 유동 경로를 차단할 수 있다. 제7 밸브(287)는 3-웨이 밸브로서, 상기 개질 대상 가스가 제3 가스 개질 반응부(220_3)를 통과하도록 가스 유동 경로를 형성할 수 있다.

[0234] 응용예 : 고체산화물 연료전지

[0235] 이하에서는 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체가 적용되는 응용예로서 고체산화물 연료전지를 설명하기로 한다. 하기의 고체산화물 연료전지는 예시적인 응용예이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0236] 도 18은 본 발명의 일실시예에 따른 건식 개질 촉매체를 포함하는 고체산화물 연료전지(400)를 설명하는 개략도

이다.

- [0237] 도 18을 참조하면, 고체산화물 연료전지(400)는 애노드(410), 애노드(410)를 마주보고 배치되는 캐소드(420), 및 애노드(410)와 캐소드(420) 사이에 배치되는 산소 이온 전도성 고체 산화물인 전해질(electrolyte)(430)을 포함한다. 선택적으로(optionally), 애노드(410)와 전해질(430) 사이에 배치되는 버퍼층(440)을 더 포함할 수 있다.
- [0238] 고체산화물 연료전지(400)의 전기화학반응은 하기 반응식에 나타난 바와 같이, 캐소드(420)의 산소가스 O_2 가 산소이온 O^{2-} 으로 변하는 양극반응과 애노드(410)의 연료(H_2 또는 탄화수소)와 전해질을 통해 이동해 온 산소이온이 반응하는 음극반응으로 이루어진다.
- [0239] <반응식>
- [0240] 양극반응: $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
- [0241] 음극반응: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
- [0242] 고체산화물 연료전지(400)의 캐소드(420)에서는 전극표면에 흡착된 산소가 해리 및 표면 확산을 거쳐 전해질(430), 캐소드(420), 기공(미도시)이 만나는 삼상계면(triple phase boundary)으로 이동하여 전자를 얻어 산소이온으로 되고 생성된 산소이온은 전해질(430)을 통해 연료극인 애노드(410)로 이동하게 된다.
- [0243] 고체산화물 연료전지(400)의 애노드(410)에서는 이동한 산소이온이 연료 내에 포함된 수소와 결합하여 물을 생성한다. 이때 수소는 전자를 배출하여 수소 이온(H^+)으로 변화하여 상기 산소이온과 결합한다. 배출된 전자는 배선(미도시)를 통하여 캐소드(420)로 이동하여 산소를 산소 이온으로 변화시킨다. 이러한 전자 이동을 통하여, 고체산화물 연료전지(400)는 전지 기능을 수행할 수 있다.
- [0244] 고체산화물 연료전지(400)는 해당 기술 분야에서 각종 문헌에 공지되어 있는 통상적인 방법을 이용하여 제조할 수 있으므로, 여기서는 그에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다. 또한, 고체산화물 연료전지(400)는 원통형(tubular) 스택, 평판형(flat tubular) 스택, 평판형(planar type) 스택 등 다양한 구조에 적용될 수 있다.
- [0245] 고체산화물 연료전지(400)는 단위 전지의 스택(stack) 형태일 수 있다. 예를 들어, 애노드(410), 캐소드(420), 및 전해질(430)로 구성되는 단위 전지(MEA, Membrane and Electrode Assembly)가 직렬로 적층되고 상기 단위 전지들 사이에 이들을 전기적으로 연결하는 분리판(separator)가 개재되어 단위 전지의 스택(stack)이 얻어질 수 있다.
- [0246] 애노드(410)는 본 발명의 기술적 사상에 따른 건식 개질 촉매체를 포함할 수 있다. 상기 건식 개질 촉매체는, 제1 전이 원소 및 제2 전이 원소를 포함하는 페로브스카이트 결정구조물질로 구성된 모체; 및 상기 제1 전이 원소가 상기 모체로부터 표면으로 용출된 용출물;을 포함할 수 있다. 이에 따라, 연료극인 애노드(410)는 상기 건식 개질 촉매체에 의하여 이산화탄소를 개질하여 원하는 수소 함유 원료를 형성할 수 있다.
- [0247] 캐소드(420)는 특별히 제한되지 않으며 공지의 캐소드를 사용할 수 있다. 캐소드(420)는, 예를 들어 LaSrFe-YSZ를 포함할 수 있고, 예를 들어 $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe-YSZ$ 를 포함할 수 있다. 캐소드(420)는, 예를 들어 NBSCF-40GDC($NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$)를 포함할 수 있다. 또한, 캐소드(420)가 본 발명의 기술적 사상에 따른 전극 소재를 이용하여 형성되는 경우도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.
- [0248] 전해질(430)은 본 기술 분야에서 일반적으로 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 전해질(430)은, 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(430)은, 스트론튬 또는 마그네슘이 도핑된 란타넘 갈레이트(lanthanum gallate) 등을 포함할 수 있다.
- [0249] 버퍼층(440)은 애노드(410)와 전해질(430) 사이에 위치하여 원활한 접촉을 제공하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층(440)은, 예를 들어 애노드(410)와 전해질(430) 사이의 결정 격자 뒤틀림을 완화하는 기능을 수행할 수 있다. 버퍼층(440)은, 예를 들어 LDC($La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-\delta}$)를 포함할 수 있다. 버퍼층(440)은 선택적인 구성요소로서 생

략될 수 있다.

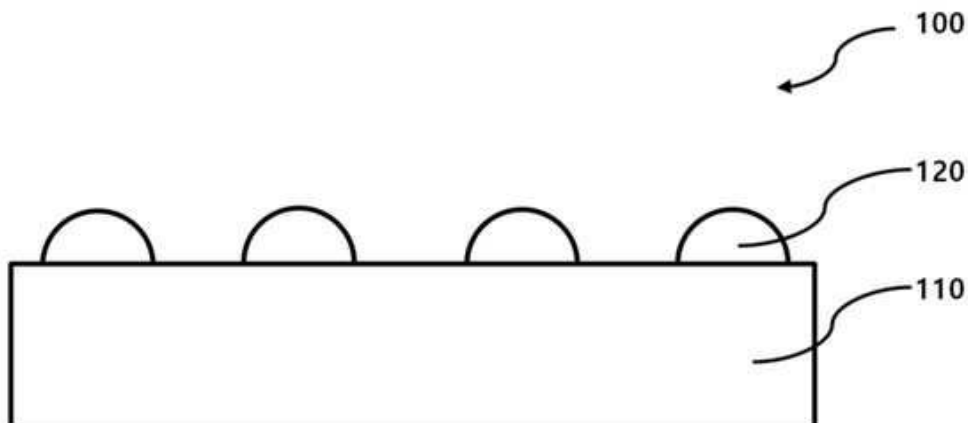
[0251] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

부호의 설명

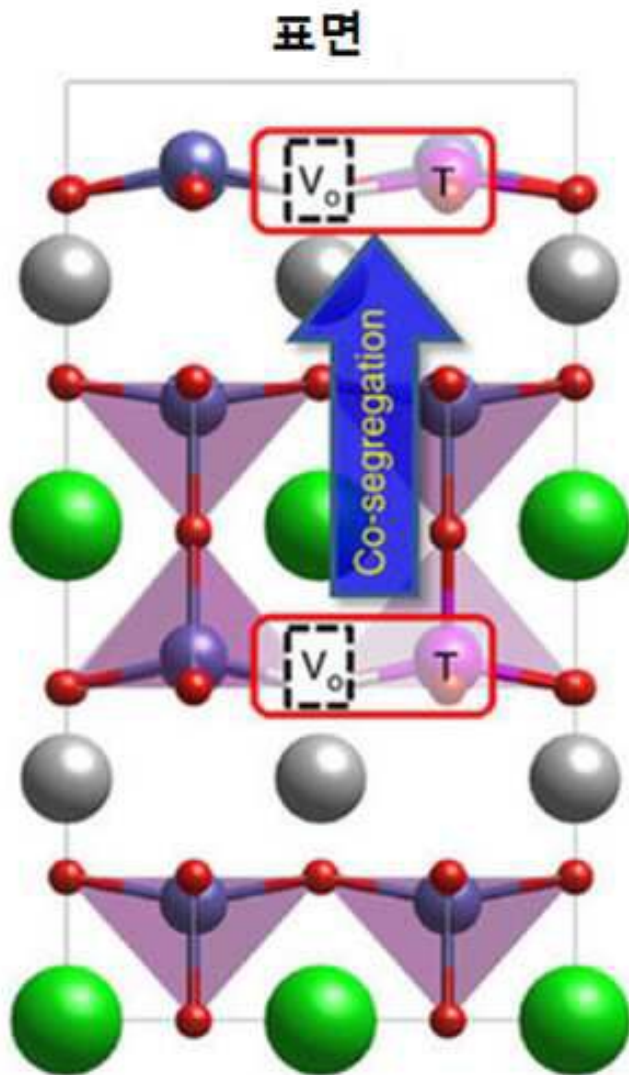
[0252] 100: 건식 개질 촉매체,
110: 모체, 120: 용출물,
200, 200a: 건식 개질 촉매 시스템,
210: 가스 공급부, 220, 220_1, 220_2, 220_3: 가스 개질 반응부,
230: 수증기 응축부, 240: 버블러,
241: 입력 3-웨이 밸브, 242: 출력 3-웨이 밸브,
250: 압력 측정부, 260, 261, 262, 263, 264: 가스 수용부,
270, 271, 272, 273, 274: 가스 질량 유동 제어부,
281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288: 밸브,
400: 고체산화물 연료전지,
410: 애노드, 420: 캐소드,
430: 전해질, 440: 버퍼층,

도면

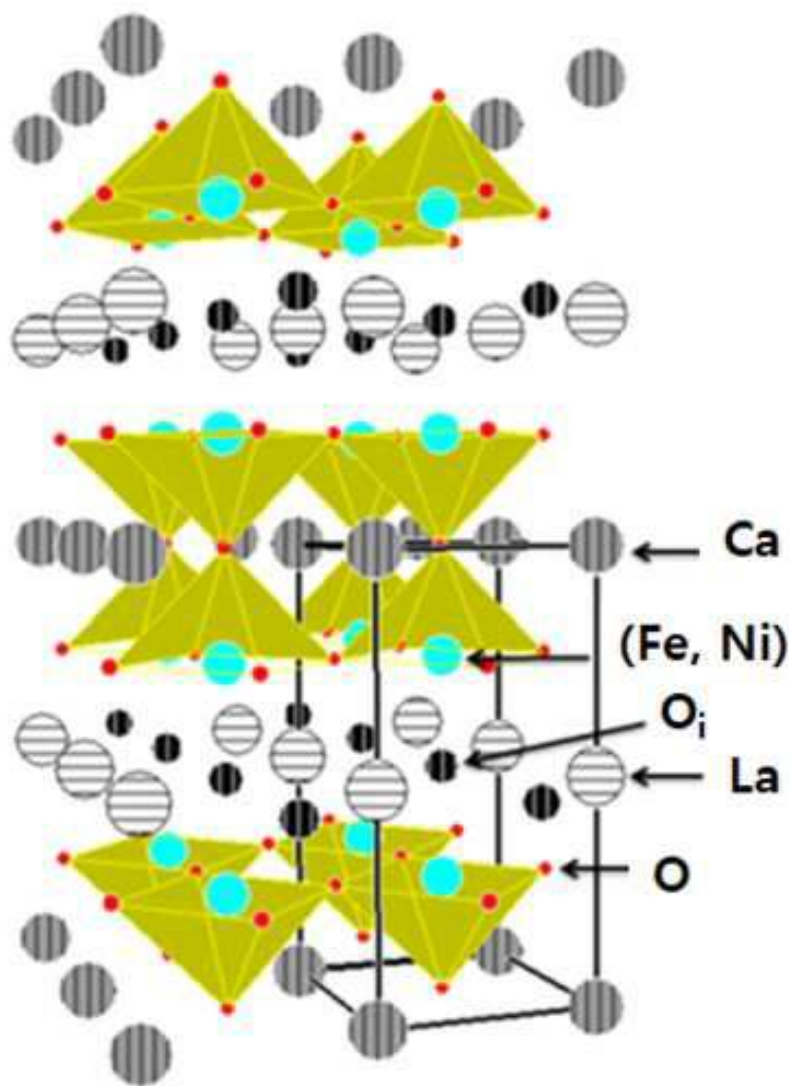
도면1



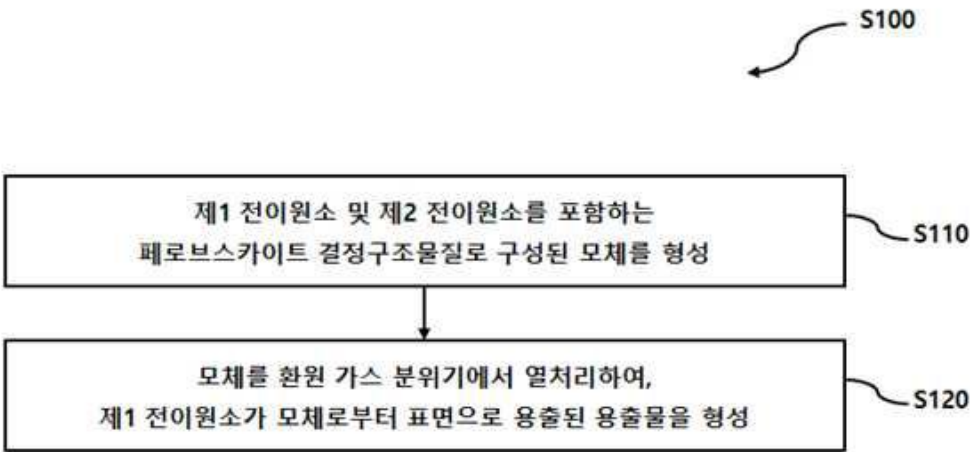
도면2



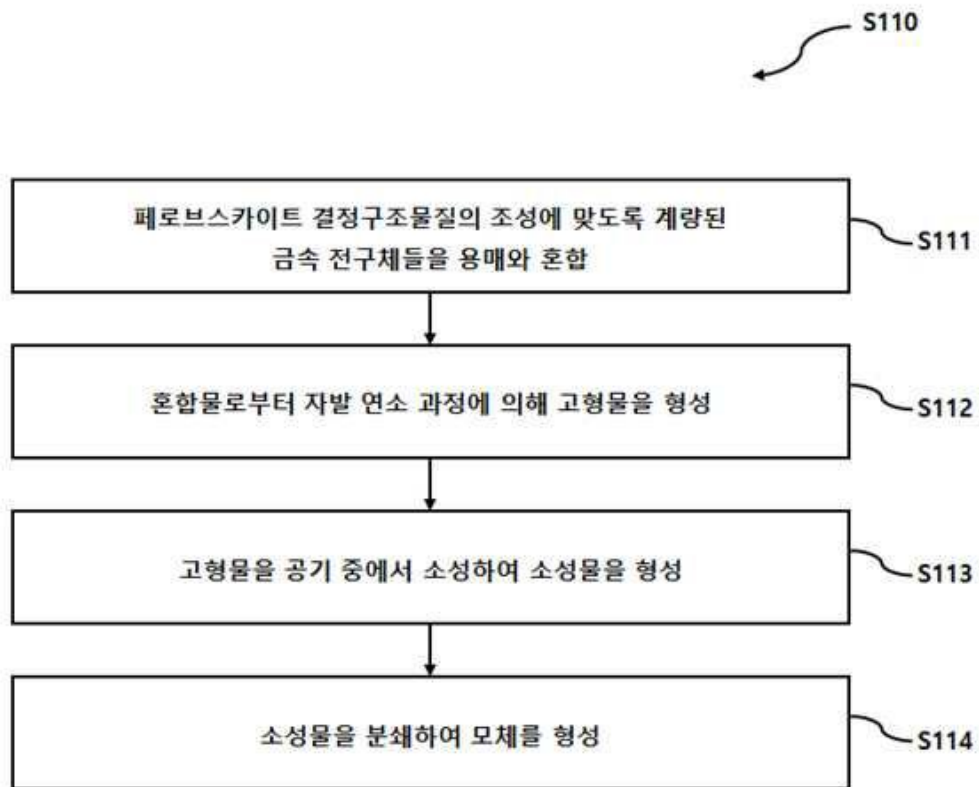
도면3



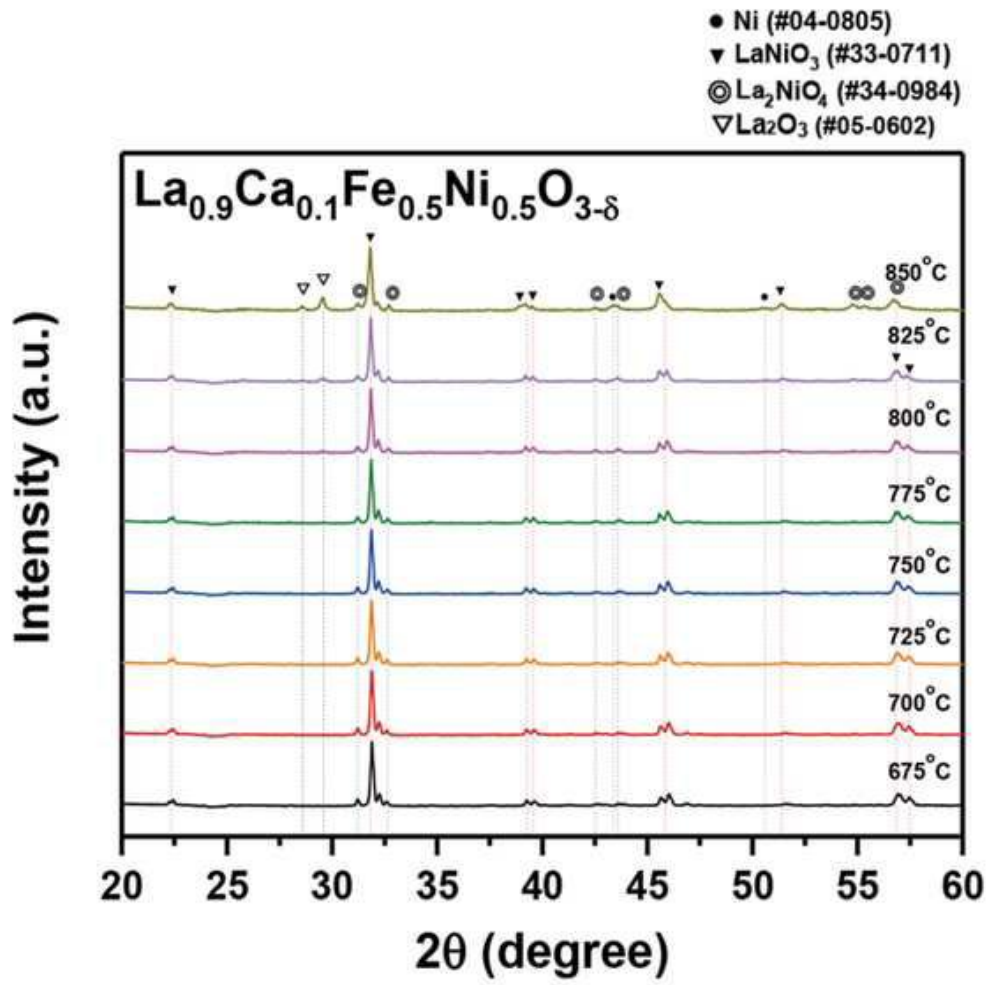
도면4



도면5

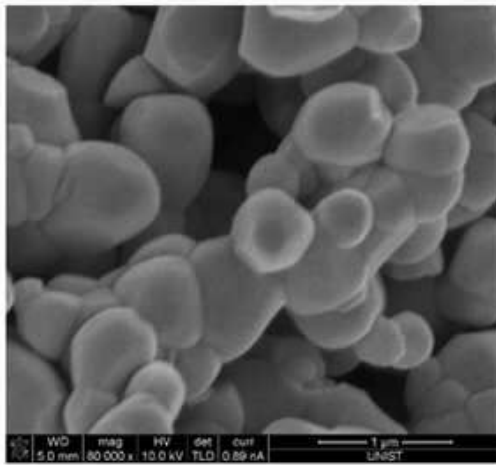


도면6

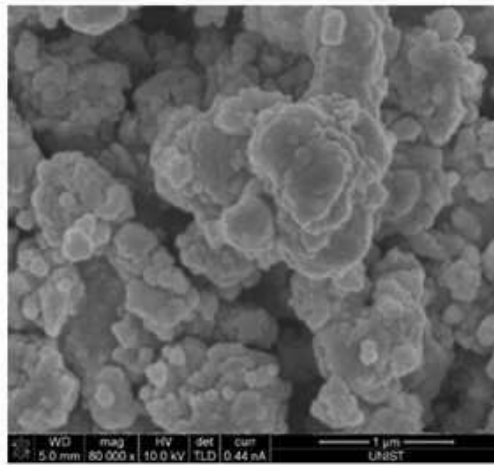


도면7

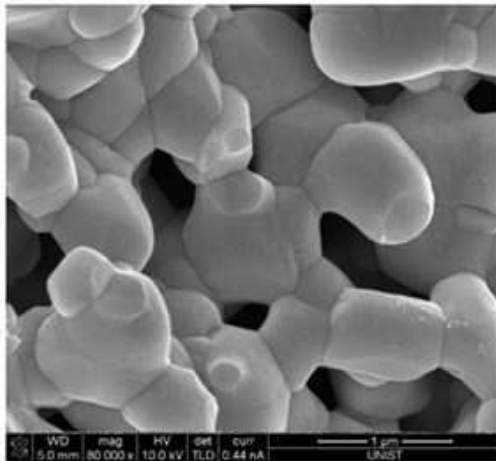
(a) 비교예: 열처리전



(b) 비교예: 열처리후



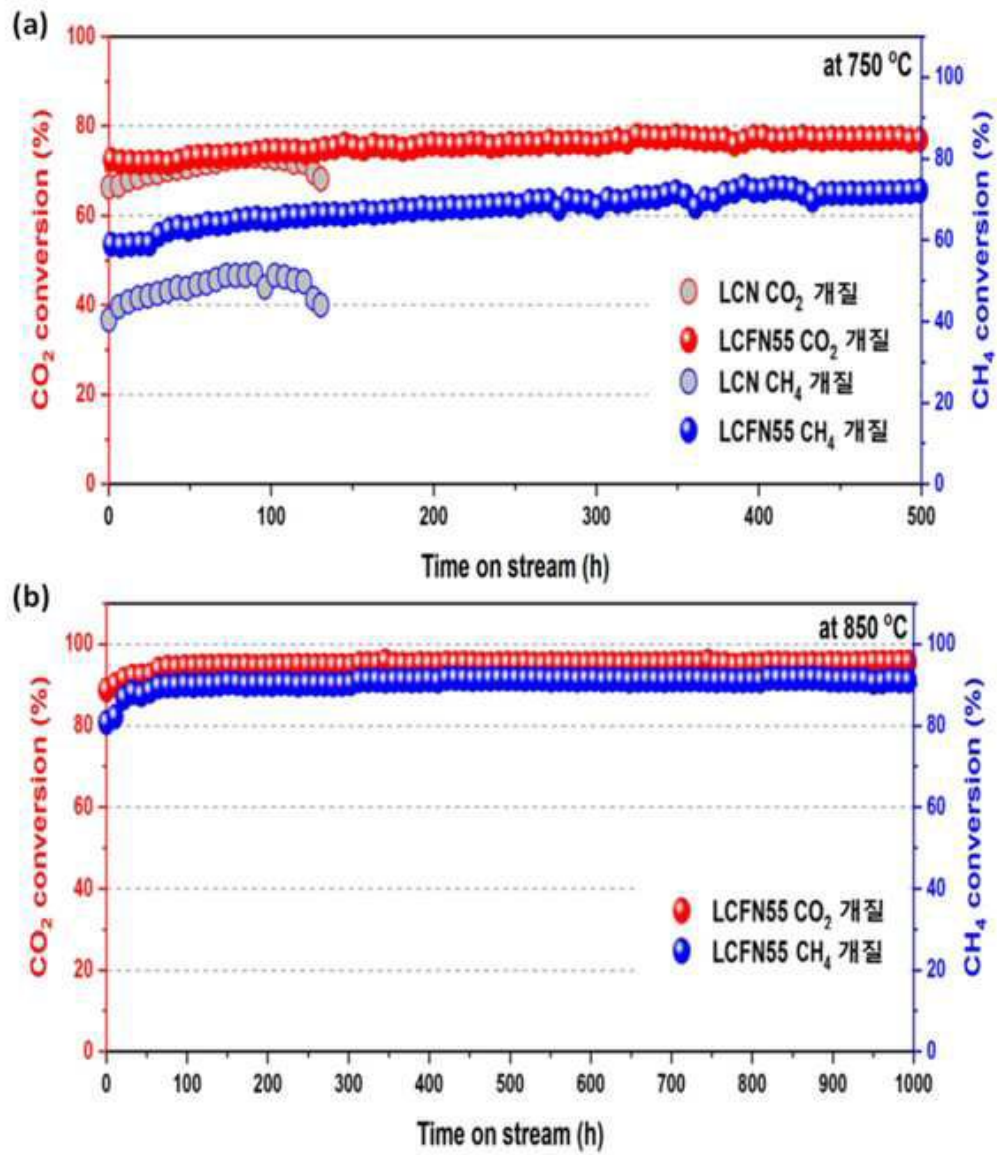
(c) 실시예: 열처리전



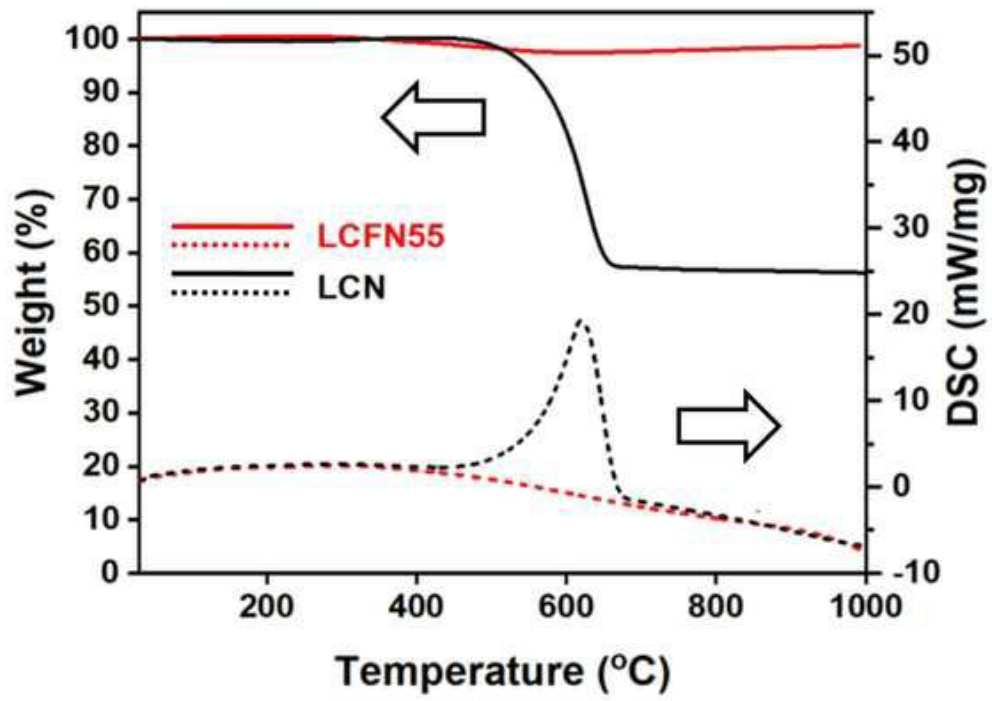
(d) 실시예: 열처리후



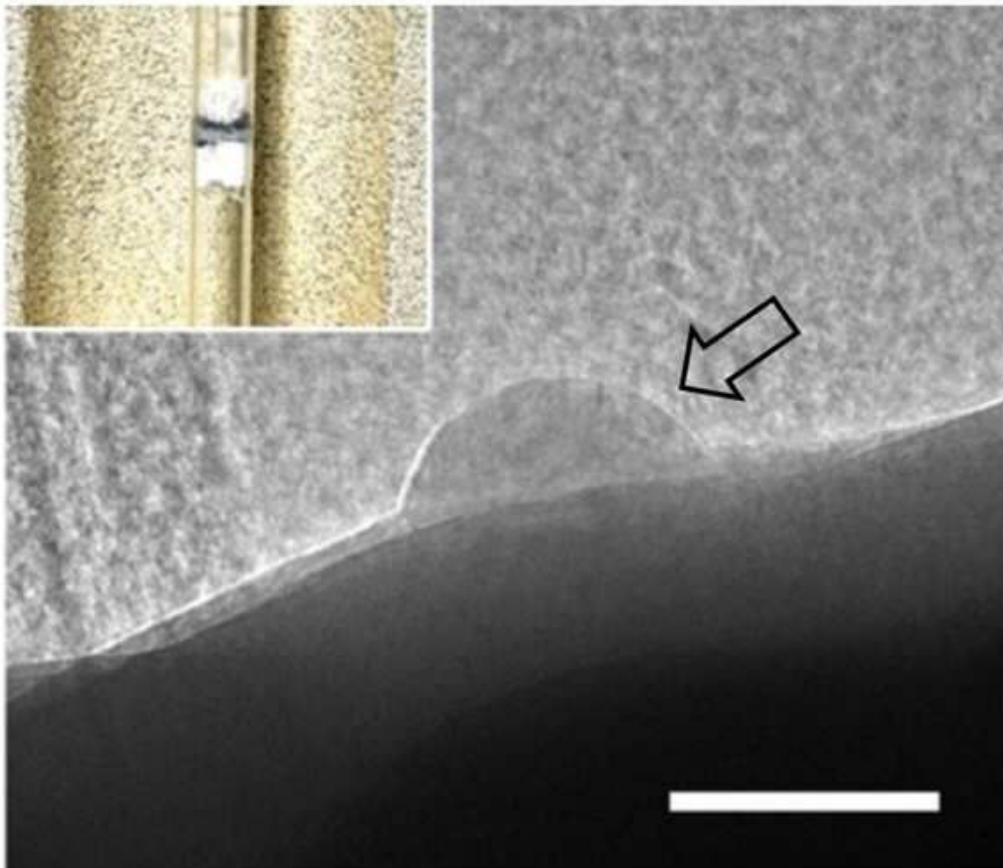
도면8



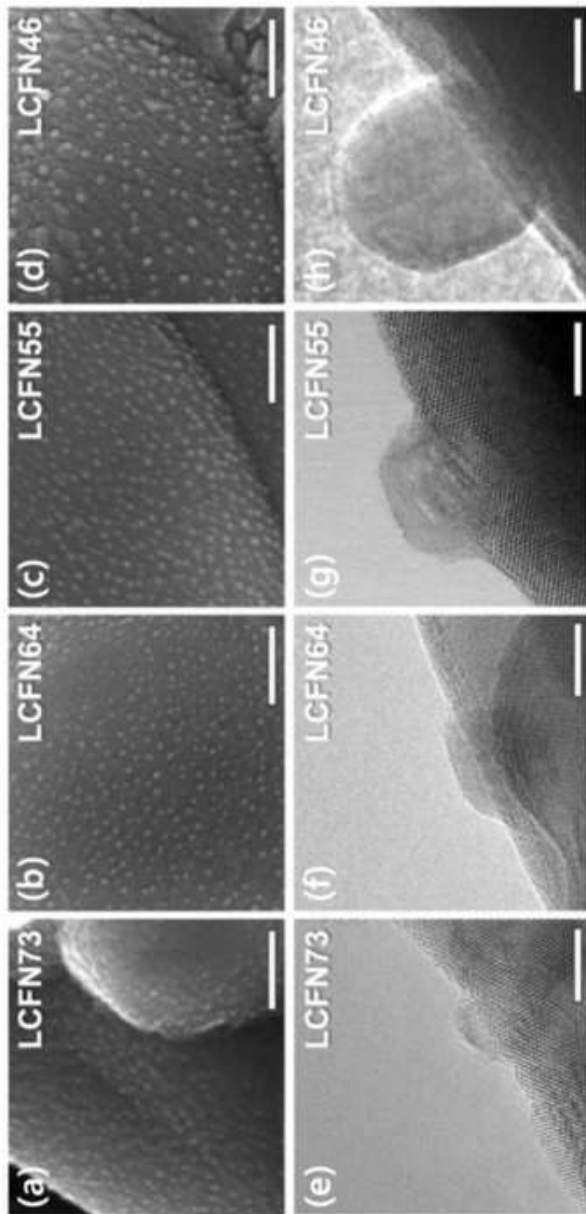
도면9



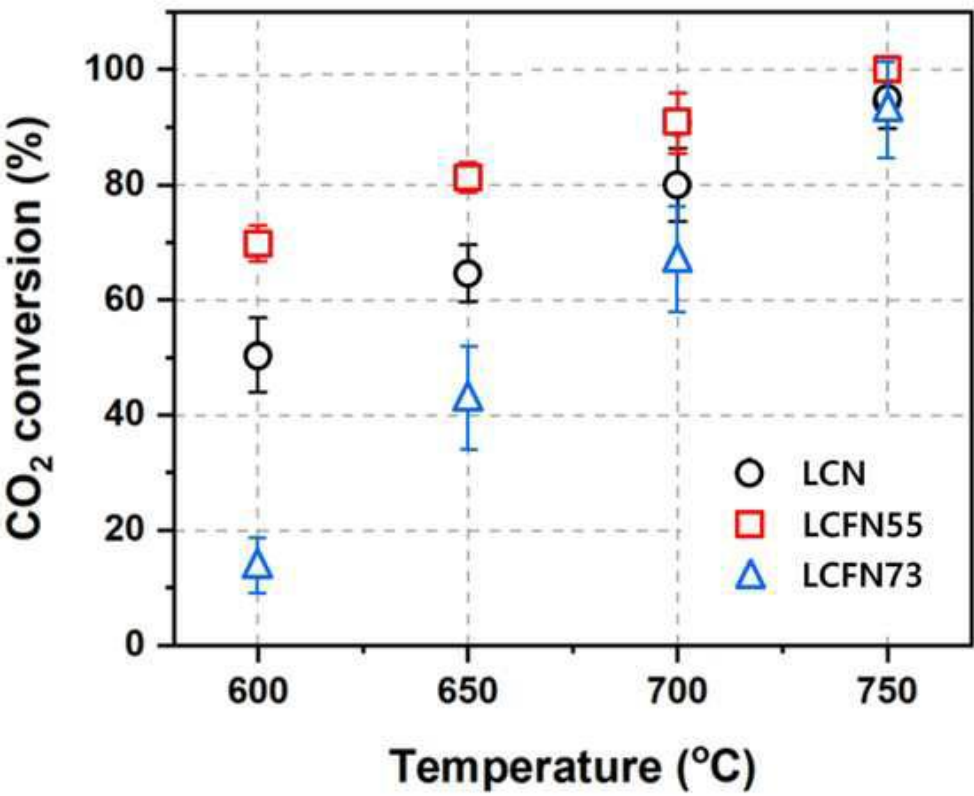
도면10



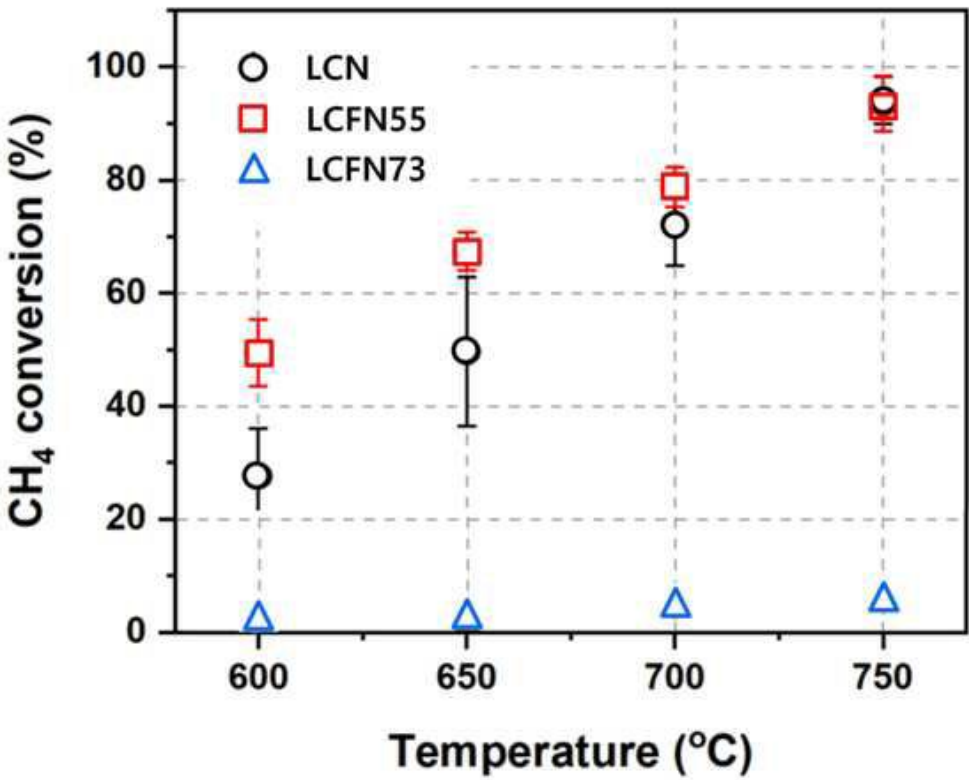
도면11



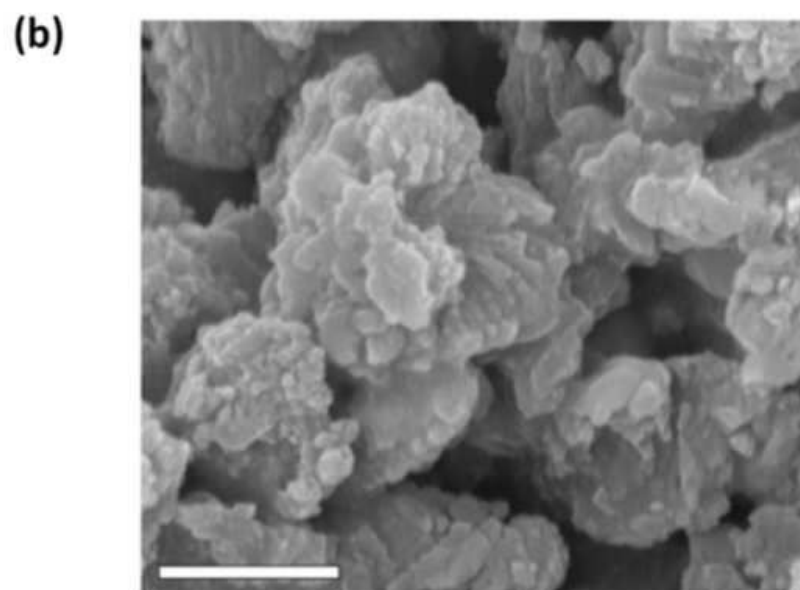
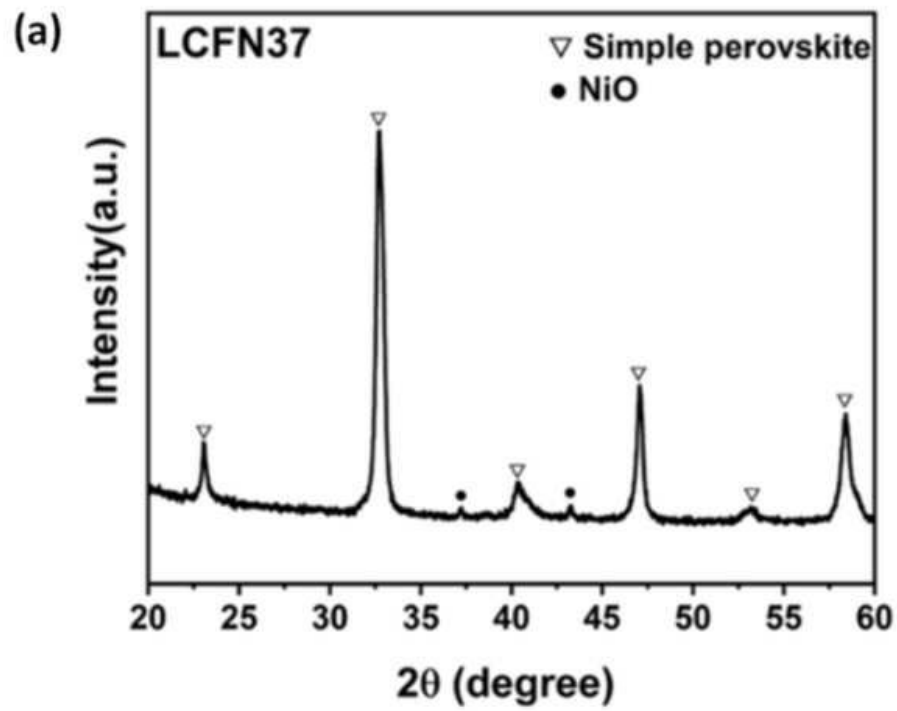
도면12



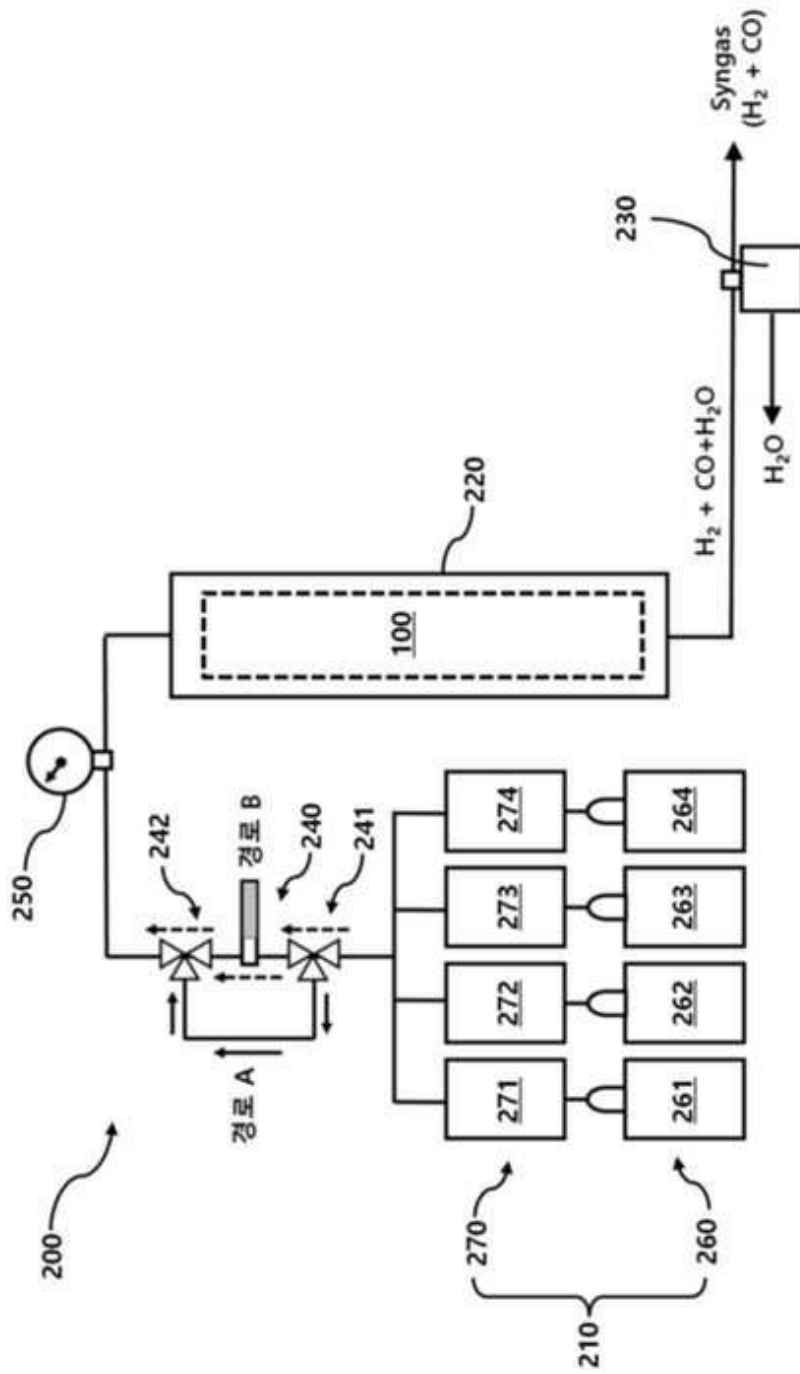
도면13



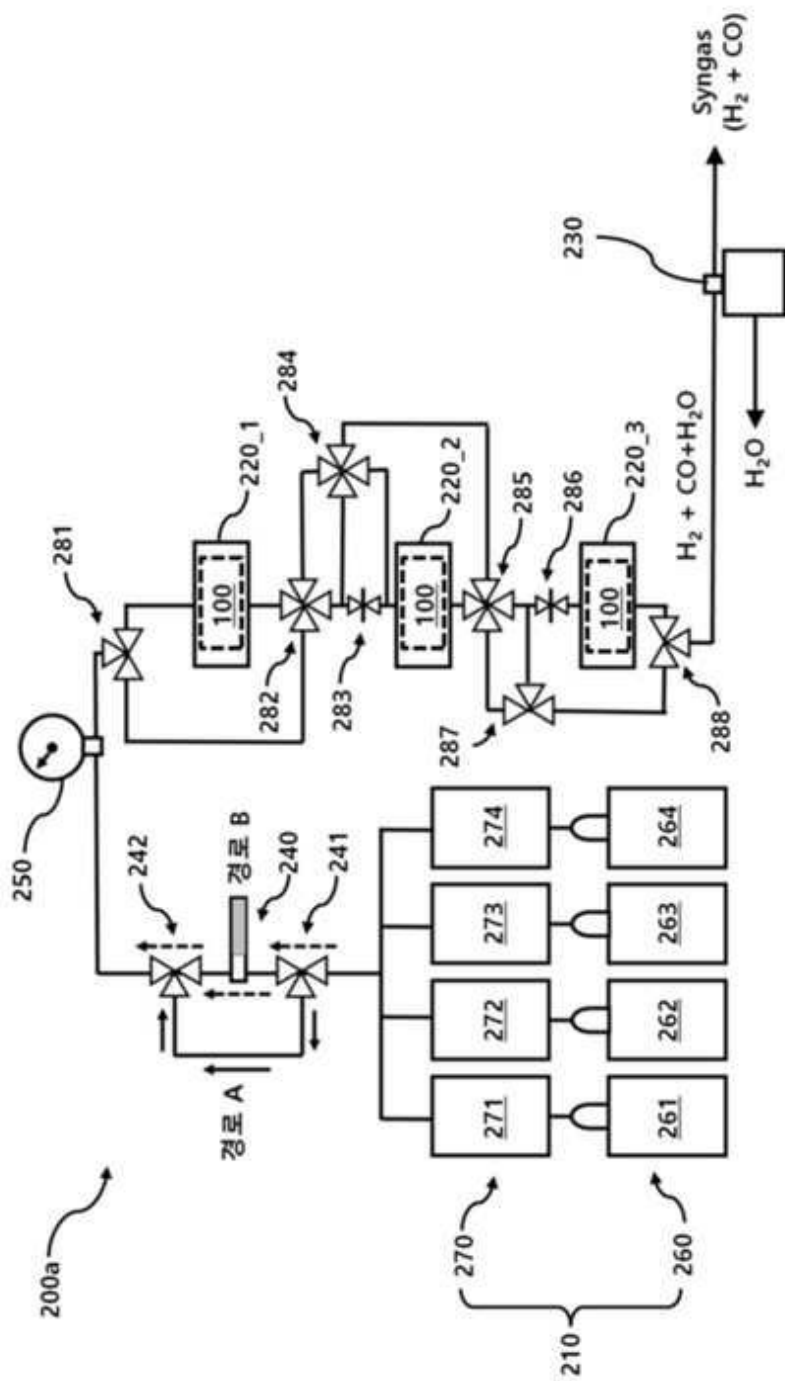
도면14



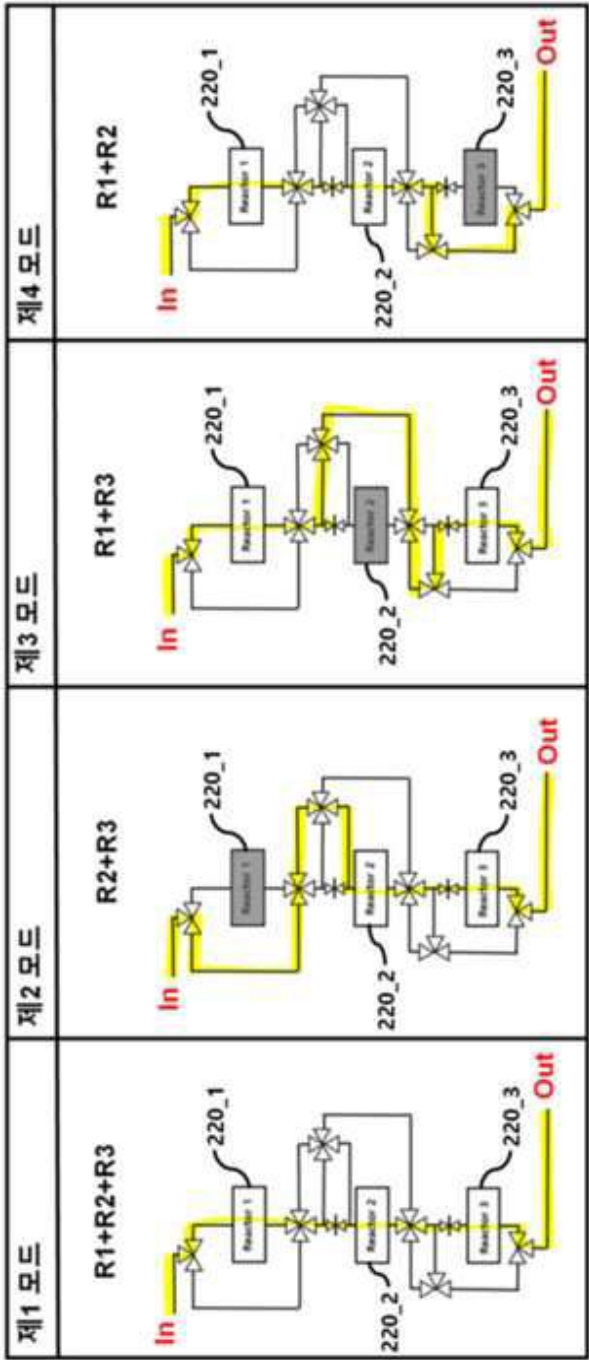
도면15



도면16



도면17



도면18

