(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0020274
(43) 공개일자 2024년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01) *C01B 3/04* (2006.01)
C01C 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 21/066 (2013.01)
B01J 23/63 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7043091
(22) 출원일자(국제) 2022년06월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년12월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2022/033088
(87) 국제공개번호 WO 2022/261488
국제공개일자 2022년12월15일
(30) 우선권주장
63/209,530 2021년06월11일 미국(US)
63/257,904 2021년10월20일 미국(US)

(71) 출원인
아모지 인크.
미국 뉴욕 (우편번호 11205) 브루클린 모리스 애버뉴 19
(72) 발명자
셸루드코 보리스
미국 11205 뉴욕 브루클린 모리스 애버뉴 19
최 종원
미국 11205 뉴욕 브루클린 모리스 애버뉴 19
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김지우, 조윤성

전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 **암모니아의 가공처리를 위한 시스템 및 방법**

(57) 요 약

본 개시내용은 암모니아 분해를 위한 촉매의 제작 방법을 제공한다. 방법은, (a) 촉매 지지체를 하나 이상의 물리적 또는 화학적 공정에 적용하여 촉매 지지체의 하나 이상의 세공, 모폴로지, 및/또는 표면 화학 또는 특성을 최적화하는 단계; (b) 복합 지지체 재료를 촉매 지지체 상에 침착시키는 단계이며, 여기서 복합 지지체 재료는 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성을 포함하는 것인 단계; 및 (c) 하나 이상의 활성 금속을 복합 지지체 재료 및 촉매 지지체 중 적어도 하나 상에 침착시키는 단계이며, 여기서 하나 이상의 활성 금속은, 복합 지지체 재료 및/또는 촉매 지지체 재료의 모폴로지에 부합하도록 구성된 하나 이상의 나노입자를 포함하고, 이로써 암모니아 가공처리를 위해 나노입자 상의 하나 이상의 활성 부위를 최적화하는 것인 단계를 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도20



(52) CPC특허분류
B01J 23/83 (2013.01)
C01B 3/047 (2013.01)
C01C 1/0411 (2013.01)
C01B 2203/066 (2013.01)
C01B 2203/1029 (2013.01)
C01B 2203/1047 (2013.01)
C01B 2203/1058 (2013.01)
C01B 2203/1064 (2013.01)
C01B 2203/1094 (2013.01)
(72) 발명자
조 영숙
미국 11205 뉴욕 브루클린 모리스 애버뉴 19
김 현호
미국 11205 뉴욕 브루클린 모리스 애버뉴 19
차 준영
미국 11205 뉴욕 브루클린 모리스 애버뉴 19

명 세 서

청구범위

청구항 1

지르코늄 및 산소 (Zr_aO_b)를 포함하는 지지체;

지지체에 인접하여 배치된 층; 및

층에 인접하여 배치된 하나 이상의 활성 금속 입자

를 포함하며, 여기서 'a' 및 'b'는 0 초과의 수이고, 층은 세륨 (Ce) 및 산소 (O)로 도핑된 Zr_cO_d를 포함하며, 여기서 'c' 및 'd'는 0 초과의 수이고;

여기서 층 내의 Ce 대 Zr의 몰비는 약 1:5 내지 약 1:25의 범위인,

암모니아를 분해하도록 구성된 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 'a'가 1이고, 'b'가 2인 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 층이 CeO_2를 포함하는 것인 촉매.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 'c'가 1이고, 'd'가 2인 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 층 내의 세륨이 하나 이상의 활성 금속 입자의 D-밴드 중심을 상향 이동시키도록 구성된 것인 촉매.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 층 내의 세륨이 층 상의 하나 이상의 활성 금속 입자의 금속-지지체 상호작용을 증가시키도록 구성된 것인 촉매.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 층 내의 세륨이 암모니아 분해 반응 동안 금속-질소 결합 에너지 및/또는 질소 탈착의 활성화 에너지를 감소시키도록 구성된 것인 촉매.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 층 내의 세륨이 암모니아 크래킹 반응 동안 금속-질소 항-결합 분자 오비탈에서 전자 점유를 증가시키도록 구성된 것인 촉매.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, Ce 대 Zr의 몰비가 약 1:5 내지 약 1:15의 범위인 촉매.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 층이 $(Zr:Ce)O_2$의 무정형 구조, 단사정 구조, 또는 정방정 네트워크 구조를 포함하는 것인 촉매.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 층이 Ce^{3+} 이온 및 Ce^{4+} 이온을 포함하고, 임의로 여기서 Ce^{3+} 이온 대 Ce^{4+} 이온의 비율은 약 0.3:1 내지 약 0.9:1의 범위인 촉매.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 세륨을 포함하는 층을 포함하지 않는 도핑되지 않은 촉매의 상응하는 X선 분말 회절 (XRD) 스펙트럼과 비교하여 더 낮은 회절 각도를 나타내는 XRD 스펙트럼을 나타내고, 임의로 약 10 mol% 내지 약 15 mol%의 Ce를 포함하는 촉매.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 약 0.1 밀리몰 (mmol)/그램 (g) 내지 약 10 mmol/g 범위의 산소 공핍을 유도하도록 구성된 촉매.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 약 10 마이크로몰 (μmol)/그램 (g) 내지 약 1000 μmol/g 범위의 산 부위의 밀도를 생성하도록 구성된 촉매.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 지지체가, 지지체의 염기도를 변형시키도록 및/또는 촉매의 전자 밀도를 증가시키도록 구성된 하나 이상의 촉진제를 포함하는 것인 촉매.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 촉진제가 알칼리 금속 및 알칼리 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함하는 것인 촉매.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 활성 금속 입자가 Ru, Ni, Rh, Ir, Co, Fe, Pt, Cr, Mo, Pd, 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 것인 촉매.

청구항 18

(a) (i) Ce_xO_y 또는 그의 전구체(들) 및 (ii) Zr_sO_t 또는 그의 전구체(들)를 사용하여, 세륨 (Ce), 지르코늄 (Zr), 및 산소 (O)를 포함하는 지지체를 생성하는 단계이며, 여기서 'x', 'y', 's', 및 't'는 0 초과의 수인 단계;

(b) 지지체에 인접하여 하나 이상의 활성 금속의 전구체를 침착시켜 촉매를 생성하는 단계이며, 여기서 촉매는 암모니아를 분해하도록 구성된 것인 단계

를 포함하는, 촉매 생성 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, (b) 지지체를 목표 온도까지 가열하는 것을 추가로 포함하며, 여기서 (b)가 목표 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 'x'가 1이고, 'y'가 2인 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 's'가 1이고, 't'가 2인 방법.

청구항 22

제18항에 있어서, Zr_sO_t를 Ce_xO_y의 전구체로 도핑하여 세륨 (Ce), 지르코늄 (Zr), 및 산소 (O)를 포함하는 지지체를 생성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 23

제18항에 있어서, Ce_xO_y의 전구체 및 Zr_sO_t의 전구체를 반응시켜 세륨 (Ce), 지르코늄 (Zr), 및 산소 (O)를 포함하는 지지체를 생성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 24

제19항에 있어서, 목표 온도가 약 700℃ 내지 약 1000℃의 범위인 방법.

청구항 25

제18항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 활성 금속의 전구체가 Ru 전구체, Ni 전구체, Rh 전구체, Ir 전구체, Co 전구체, Fe 전구체, Pt 전구체, Cr 전구체, Mo 전구체, Pd 전구체, 또는 Cu 전구체를 포함하는 것인 방법.

청구항 26

제18항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 지지체가, 지지체의 염기도를 변형시키도록 구성된 하나 이상의 촉진제를 포함하는 것인 방법.

청구항 27

제18항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 촉진제가 알칼리 금속 및 알칼리 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 28

제18항에 있어서, (a)가 (iii) 촉진제 또는 촉진제 전구체를 사용하여 지지체 중의 촉진제 및 Ce의 목표 몰비를 생성하는 것을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 촉진제 전구체가 K 전구체, 알칼리 금속 전구체, 또는 알칼리 희토류 금속 전구체를 포함하는 것인 방법.

청구항 30

제28항에 있어서,

지지체를 진공에서 또는 불활성 환경에서 건조시키는 단계;

지지체를 제1 목표 온도까지 가열하는 단계이며, 여기서 (b)가 제1 목표 온도에서 수행되는 것인 단계; 및

지지체 상의 촉진제 전구체, Ce_xO_y, Zr_sO_t, 및 그의 혼합 산화물을 제1 목표 온도와 상이한 제2 목표 온도에서 수소 하에 환원시키는 단계

를 추가로 포함하는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 제1 목표 온도가 약 700℃ 내지 약 1000℃의 범위인 방법.

청구항 32

제30항에 있어서, 제2 목표 온도가 약 250℃ 내지 약 450℃의 범위인 방법.

청구항 33

제28항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 K 촉진제를 포함하고 불활성 기체 하에 가열에 의해 가공처리되는 경우, 촉매의 하나 이상의 XRD 피크가, 제1항의 촉매의 하나 이상의 상응하는 XRD 피크와 비교하여 더 낮은 회절 각도를 포함하는 것인 방법.

청구항 34

제18항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, (b) 이후에 하나 이상의 촉진제 전구체를 사용하여 지지체 중의 촉진제 및 Ce의 목표 몰비를 생성하는 것을 추가로 포함하며, 여기서 촉진제는 목표 온도에서 수소 하에 환원되는 것인 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 하나 이상의 촉진제 전구체가 K 전구체, 알칼리 금속 전구체, 및/또는 알칼리 희토류 금속 전구체를 포함하는 것인 방법.

청구항 36

제34항에 있어서, 목표 온도가 약 250℃ 내지 약 450℃의 범위인 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

배 경 기 술

[0001] **상호 참조**

[0002] 본 출원은 2021년 10월 20일에 출원된 미국 가출원 번호 63/257,904 및 2021년 6월 11일에 출원된 미국 가출원 번호 63/209,530의 이익을 주장하며, 이들 각각은 모든 목적상 그 전체가 본원에 참조로 포함된다.

[0003] **배경**

[0004] 연료 공급원을 사용하여 다양한 시스템이 작동될 수 있다. 연료 공급원은 연료의 단위 질량당 저장되는 또는 추출가능한 에너지의 양에 상응하는 비에너지(specific energy)를 가질 수 있다. 연료 공급원은 이러한 시스템이 에너지를 생성하고/하거나 전력을 전달 (예를 들어, 이동 또는 운송 목적상)할 수 있도록 다양한 시스템에 제공될 수 있다.

발명의 내용

[0005] **요약**

[0006] 수소는 다양한 시스템에 대한 전력공급을 위한 청정 에너지 공급원으로서 활용될 수 있다. 수소는 킬로그램당 약 45 메가줄 (MJ/kg) (열)의 비에너지를 갖는 디젤, 휘발유, 또는 제트 연료와 같은 다른 유형의 연료, 또는 약 0.95 MJ/kg (전기)의 비에너지를 갖는 리튬-이온 배터리에 비해 뚜렷한 이점을 제공할 수 있다. 대조적으로, 수소는 140 MJ/kg (열) 초과의 비에너지를 갖는다. 이와 같이, 1 kg의 수소는 약 3 kg의 휘발유 또는 등유와 동일한 양의 에너지를 제공할 수 있다. 따라서, 연료 공급원으로서의 수소는 다른 전통적인 연료 공급원과 유사한 양의 에너지를 제공하기 위해 필요한 연료의 양 (질량 기준)을 감소시키도록 도울 수 있다. 또한, 연료 공급원으로서 (예를 들어, 연소 반응물로서) 수소를 사용하는 시스템은 일반적으로 물과 같은 양성 또는 무독성 부산물을 생성하면서 최소의 또는 거의 0의 이산화탄소 또는 아산화질소 배출과 같은 유해 배출을 생성하고, 이로써 수소를 연료 공급원으로서 사용하는 다양한 시스템 (예를 들어, 운송 모드)의 환경적 영향을 감소시킨다.

[0007] (예를 들어, 암모니아 분해 공정 또는 반응을 통해) 암모니아로부터 수소를 추출하기 위해 사용되는 종래의 촉매에 대한 다양한 제한이 본원에서 인식된다. 암모니아 분해는 또한 암모니아 크래킹, 암모니아 개질, 또는 암모니아 해리로서 언급될 수 있다. 암모니아 분해는 고도로 구조-의존적 반응일 수 있으며, 종래의 촉매 제작

방법 사용시 암모니아 분자를 분해하는 데 사용되는 활성 금속 나노입자의 모폴로지 및/또는 물리적 또는 화학적 특성을 제어하는 능력이 제한될 수 있다. 이와 같이, 활성 금속 나노입자의 최적 사용은 어렵고, 종래의 촉매는 종종 최적보다 더 높은 활성 금속 나노입자 함량을 포함한다. 또한, 나노입자는 고도로 분산되지 않을 수 있고, 이는 촉매의 효율을 감소시킬 수 있다. 종래의 촉매는 또한 낮은 열 전달률을 나타낼 수 있고, 이는 흡열 암모니아 분해 반응에 바람직하지 않다. 종래의 촉매는 또한 고온에서, 산업용 등급 암모니아 중의 불순물의 존재 하에, 또는 기계적 섭동 하에 안정성이 부족할 수 있으며, 가혹한 반응 조건을 견디거나 암모니아를 최적으로 크래킹하는 데 필요한 물리적 및 화학적 특성을 유지하지 못할 수 있다. 일부 종래의 촉매는 비드, 압출물 또는 펠릿형 촉매 지지체를 포함할 수 있지만, 촉매 재료가 이들 형태 인자로 압축되는 경우, 펠릿의 내부 재료가 완전히 활용되지 않을 수 있고, 이는 낭비적이고 비효율적일 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 활성 금속 나노입자 지지체의 모폴로지는 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 크기, 형상, 종횡비, 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 세공 크기 분포, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조에 상응할 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 활성 금속 나노입자의 물리적 또는 화학적 특성은 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 크기, 크기 분포, 종횡비, 패싯 분포, 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함할 수 있다.

[0008] 본 개시내용은 적어도 종래의 촉매에 대한 상기 언급된 단점을 해결하기 위한 시스템 및 방법을 제공한다. 본 개시내용의 일부 실시양태는 최적화된 촉매 재료, 이러한 최적화된 촉매 재료를 제작하기 위한 관련 시스템 및 방법, 및 이러한 최적화된 촉매 재료를 사용하는 방법에 관한 것이다. 최적화된 촉매 재료는 암모니아 분해를 용이하게 하는 데 사용되는 활성 금속 나노입자에 대한 최적 모폴로지 및/또는 물리적 또는 화학적 특성을 나타낼 수 있다. 물리적 또는 화학적 특성은 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 표면 화학 또는 특성을 포함할 수 있다. 최적화된 촉매 재료는 또한 활성 금속 나노입자의 최적 수준의 분산을 나타낼 수 있다. 최적화된 촉매 재료는 가혹한 반응 조건 하에 유리한 물리적 및 화학적 특성을 더욱 유지할 수 있으며, 높은 열 안정성 및 최적 열 전달률을 나타내어 효율적인 흡열 암모니아 분해 반응을 가능하게 할 수 있다.

[0009] 본 개시내용은 추가로, 최적화된 재료 조성물, 활성 금속 나노입자 모폴로지, 표면 화학 또는 특성, 및/또는 지지체-금속 상호작용을 포함하는 촉매 제작 방법을 제공한다. 본원에 개시된 제작 방법은 높은 열 안정성 및 최적화된 열 전달 특징을 갖는 촉매 재료를 생성하도록 구현될 수 있다. 본 개시내용의 방법을 사용하여 생성된 촉매 재료는, 종래의 촉매와 비교하여 보다 긴 지속기간 동안 보다 낮은 반응 온도에서 효율적으로 암모니아를 분해하는 데 사용될 수 있고, 보다 저농도의 활성 금속 (예를 들어, 보다 낮은 루테늄 함량)을 사용하면서 암모니아의 단위 중량 또는 부피당 보다 많은 양의 수소를 추출할 수 있다.

[0010] 본 개시내용은 추가로, 암모니아의 가공처리를 위한 하나 이상의 촉매를 제공한다. 하나 이상의 촉매는, 예를 들어, 최적화된 세공 구조 및 활성 금속 나노입자 모폴로지 및/또는 표면 화학 또는 특성을 포함할 수 있다. 본 개시내용의 촉매 재료는 높은 열 안정성 및 최적화된 열 전달 특징을 가질 수 있다. 촉매 재료는 보다 낮은 반응 온도에서 효율적으로 암모니아를 분해하는 데 사용될 수 있고, 보다 저농도의 활성 금속을 사용하면서 암모니아의 단위 중량 또는 부피당 보다 많은 양의 수소를 추출할 수 있다. 일부 경우에, 동일한 양의 촉매 재료 사용에 대하여, 보다 많은 수소가 생성될 수 있다. 일부 경우에, 보다 낮은 반응 온도에서 수소가 생성될 수 있다.

[0011] 하나의 측면에서, 본 개시내용은, (a) 촉매 지지체를 제공하는 단계; (b) 촉매 지지체를 열적, 화학적, 물리적, 또는 전기화학적으로 가공처리하여 촉매 지지체의 세공 특징을 변경하는 단계; (c) 복합 지지체 재료를 촉매 지지체 상에 침착시키는 단계이며, 여기서 복합 지지체 재료는 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성을 포함하는 것인 단계; 및 (d) 하나 이상의 활성 금속을 복합 지지체 재료 및 촉매 지지체 중 적어도 하나 상에 침착시키는 단계이며, 여기서 하나 이상의 활성 금속은, 열적 또는 화학적 처리에 적용시, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하도록 구성된 하나 이상의 나노입자를 포함하고, 이로써 암모니아 가공처리 또는 분해를 위해 나노입자 상의 하나 이상의 활성 부위를 최적화하는 것인 단계를 포함하는, 암모니아 가공처리 또는 분해를 위한 촉매의 제작 방법을 제공한다.

[0012] 일부 실시양태에서, 모폴로지는 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 세공 크기 분포, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함한다. 일부 실시양태에서, 표면 화학 또는 특성은 원소 조성, 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 표면 히드록실 기 밀도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매 지지체의 열적, 화학적, 물리적, 또는 전기화학적 가공처리는 촉매 지지체를 하나 이상의 열적, 화학적, 물리적, 또는 전기화학적 공정 또는 처리에 적용하여 촉매 지지체의 하나 이상의 세공 또는 표면 화학 또는 특성을 최적화하는 것을 포함한다. 일부

실시양태에서, 하나 이상의 세공의 최적화는 (i) 하나 이상의 세공의 크기 변형, (ii) 촉매 지지체의 세공 부피 변형, (iii) 세공 크기 분포 변형 또는 (iv) 촉매 지지체의 세공 밀도 변형을 포함한다.

[0013] 일부 실시양태에서, 표면 화학 또는 특성의 최적화는 (i) 아레니우스 산도 또는 염기도, (ii) 루이스 산도 또는 염기도, (iii) 표면 히드록실 기 밀도, 또는 (iv) 표면 친수성 또는 소수성의 변형을 포함한다.

[0014] 일부 실시양태에서, 복합 지지체 재료는 물리적 기상 증착 또는 화학적 기상 증착을 사용하여 침착된다. 일부 실시양태에서, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성은 촉매 지지체의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속은 물리적 기상 증착 또는 화학적 기상 증착을 사용하여 침착된다. 일부 실시양태에서, 방법은 하나 이상의 활성 금속을 열적으로 또는 화학적으로 활성화시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속의 열적, 물리적, 화학적, 또는 전기화학적 활성화는 활성 금속의 하나 이상의 나노입자의 성장을 유도한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 나노입자는, 열적으로, 물리적으로, 전기화학적으로, 또는 화학적으로 활성화시, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하면서 성장하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 방법은 촉매를 하나 이상의 촉진제와 조합하여 촉매의 모폴로지, 활성 부위, 전자 밀도, 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 또는 전자 상태를 변형시키거나 최적화하는 것을 추가로 포함할 수 있다.

[0015] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 촉진제는 나트륨 (Na), 칼륨 (K), 루비듐 (Rb), 세슘 (Cs), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 스트론튬 (Sr), 또는 바륨 (Ba)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속은 루테늄 (Ru), 니켈 (Ni), 로듐 (Rh), 이리듐 (Ir), 코발트 (Co), 몰리브데넘 (Mo), 철 (Fe), 백금 (Pt), 크로뮴 (Cr), 팔라듐 (Pd), 또는 구리 (Cu)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매 지지체는 산화알루미늄 (Al_2O_3), 산화마그네슘 (MgO), 이산화세륨 (CeO_2), 이산화규소 (SiO_2), 산화이트륨 (Y_2O_3), 산화지르코늄 (ZrO_2), 하나 이상의 제올라이트, 이산화티타늄 (TiO_2), 산화란타넘 (La_2O_3), 산화크로뮴 (Cr_2O_3), 또는 산화칼슘 (CaO)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 복합 지지체 재료는 탄소계 재료, 붕소계 재료, 또는 금속 산화물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 탄소계 재료는 흑연, 활성탄 (AC), 하나 이상의 탄소 나노튜브 (CNT), 하나 이상의 탄소 나노섬유 (CNF), 그래핀 산화물 (GO), 하나 이상의 탄소 나노리본, 또는 환원 그래핀 산화물 (rGO)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 붕소계 재료는 육방정계 질화붕소 (hBN), 질화붕소 나노튜브 (BNNT), 또는 질화붕소 나노시트 (BNNS)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 금속 산화물은 산화알루미늄 (Al_2O_3), 이산화티타늄 (TiO_2), 산화마그네슘 (MgO), 산화란타넘 (La_2O_3), 이산화세륨 (CeO_2), 산화이트륨 (Y_2O_3), 하나 이상의 CeO_2 나노튜브, 나노로드 또는 나노큐브, 메조다공성 실리카, 이산화지르코늄 (ZrO_2), 산화크로뮴 (Cr_2O_3), 또는 산화칼슘 (CaO)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 복합 지지체 재료는 이트리아-안정화된 지르코니아 (YSZ), 하이드로탈사이트 (Mg_2Al-LDO), 금속 유기 프레임워크 (MOF) (예를 들어, MIL-101), 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크 (ZIF), 알칼리 아미드 ($NaNH_2$, $Ca(NH_2)_2$, $Mg(NH_2)_2$), 무기 전자화물 (예를 들어, C12A7:e-), 할로이사이트 나노튜브 (HNT), ABO_3 페로브스카이트, AB_2O_4 스피넬, 메조다공성 실리케이트 (예를 들어, MCM-41), 또는 임의의 이들의 조합을 포함한다.

[0016] 일부 실시양태에서, 방법은 촉매 지지체 재료의 표면을 열적으로, 물리적으로, 화학적으로 또는 전기화학적으로 처리하여 촉매 지지체 재료의 세공 구조 또는 표면 화학 또는 특성을 최적화하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 암모니아 분자는 하나 이상의 암모니아 분자의 분해를 위해 활성 금속 상의 하나 이상의 활성 부위에 결합 또는 부착하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 부위의 위치, 배향, 및/또는 밀도는 적어도 부분적으로 모폴로지 및/또는 표면 화학 또는 특성에 기초하여 결정된다. 일부 실시양태에서, 촉매 지지체는 비드, 펠릿, 분말, 박막, 모놀리스(monolith), 폼, 반응기 벽, 가열 부재, 하나 이상의 와이어, 메쉬, 또는 다공성 고체 재료 형태 인자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 세공 특징은 세공 구조, 세공 크기, 세공 크기 분포, 세공 형상, 세공 부피, 또는 세공 밀도를 포함한다. 일부 실시양태에서, 방법은 촉매 지지체의 세공 밀도를 변경하는 것을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 방법은 촉매 지지체의 세공 밀도를 증가시키는 것을 포함할 수 있다.

[0017] 또 다른 측면에서, 본 개시내용은, 촉매 지지체의 열적, 물리적, 화학적, 또는 전기화학적 가공처리에 의해 생성된 하나 이상의 변형된 세공 특징을 포함하는 촉매 지지체; 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성을 포함하는, 촉매 지지체 상에 제공된 복합 지지체 재료; 및 열적으로, 물리적으로, 화학적으로 또는 전기화학적으로 활성화시, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하도록 구성된 하나 이상의 나노입자를 포함

하는, 복합 지지체 재료 및 촉매 지지체 중 적어도 하나 상에 제공되거나 그에 매립된 하나 이상의 활성 금속을 포함하고, 이로써 암모니아 가공처리 또는 분해를 위해 나노입자 상의 하나 이상의 활성 부위를 최적화하는, 암모리아 가공처리를 위한 촉매를 제공한다.

[0018] 일부 실시양태에서, 모폴로지는 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 세공 크기 분포, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함한다. 일부 실시양태에서, 표면 화학 또는 특성은 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 표면 히드록실 기 밀도, 친수성 또는 소수성을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매 지지체는 하나 이상의 물리적 또는 화학적 공정을 사용하여 최적화가능한 하나 이상의 특성 또는 특징을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 특성 또는 특징은 촉매 지지체의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성을 포함한다. 일부 실시양태에서, 모폴로지는 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 세공 크기 분포, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함한다. 일부 실시양태에서, 표면 화학 또는 특성은 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 표면 히드록실 기 밀도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함한다. 일부 실시양태에서, 복합 지지체 재료는 물리적 기상 증착 또는 화학적 기상 증착을 사용하여 침착된다. 일부 실시양태에서, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성은 촉매 지지체의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속은 물리적 기상 증착 또는 화학적 기상 증착을 사용하여 침착된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속은, 열적으로 또는 화학적으로 활성화시, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속은, 열적으로, 물리적으로, 화학적으로, 또는 전기화학적으로 활성화시, 성장하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 나노입자는, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하면서 성장하도록 구성된다.

[0019] 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 촉진제와 조합된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 촉진제는 Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, 또는 Ba를 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속은 Ru, Ni, Rh, Ir, Co, Mo, Fe, Pt, Cr, Pd, 또는 Cu를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매 지지체는 Al_2O_3, MgO, CeO_2, SiO_2, Y_2O_3, 하나 이상의 제올라이트, TiO_2, 또는 ZrO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 복합 지지체는 탄소계 재료, 붕소계 재료, 또는 규소계 재료, 또는 금속 산화물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 탄소계 재료는 흑연, 활성탄 (AC), 하나 이상의 탄소 나노튜브 (CNT), 하나 이상의 탄소 나노섬유 (CNF), 그래핀 산화물 (GO), 하나 이상의 탄소 나노리본, 또는 환원 그래핀 산화물 (rGO)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 붕소계 재료는 육방정계 질화붕소 (hBN), 질화붕소 나노튜브 (BNNT), 또는 질화붕소 나노시트 (BNNS)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 규소계 재료는 탄화규소 (SiC), 질화규소 (SiN), 또는 이산화규소 (SiO_2)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 금속 산화물은 TiO_2, MgO, La_2CO_3, CeO_2, Y_2O_3, 하나 이상의 CeO_2 나노튜브, 나노로드, 또는 나노큐브, 메조다공성 실리카, ZrO_2, 산화크로뮴 (Cr_2O_3), 또는 산화칼슘 (CaO)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 지지체는 YSZ, 하이드로탈사이트 (Mg_2Al-LDO), MOF (MIL-101, ZIFs), 알칼리 아미드 ($NaNH_2$, $Ca(NH_2)_2$, $Mg(NH_2)_2$), $MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, 무기 전자화물 (C12A7:e-), 할로이사이트 나노튜브 (HNT), ABO_3 페로브스카이트, AB_2O_4 스피넬, MCM-41, 또는 임의의 이들의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성은 촉매 지지체 재료의 표면을 열적으로, 물리적으로, 화학적으로, 또는 전기화학적으로 처리함으로써 생성되거나 최적화된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속 나노입자는, 하나 이상의 암모니아 분자의 분해를 위해 하나 이상의 암모니아 분자가 부착 또는 결합하도록 구성된 하나 이상의 활성 부위를 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 부위의 위치, 배향, 또는 밀도는 적어도 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 기초하여 결정된다. 일부 실시양태에서, 촉매 지지체는 비드, 펠릿, 분말, 박막, 모놀리스, 폼, 반응기 벽, 가열 부재, 와이어, 메쉬, 또는 다공성 고체 재료 형태 인자를 포함한다.

[0020] 또 다른 측면에서, 본 개시내용은, 암모니아 가공처리를 위한 하나 이상의 최적화된 촉매를 생성하기 위해 하나 이상의 촉매 지지체를 가공처리하도록 구성된, 하나 이상의 가열 유닛을 포함하는 회전가능 반응 챔버; 및 (i) 나노입자 성장을 위한 플랫폼을 제공하는 하나 이상의 기능성 재료를 포함하는 제1 전구체 재료, (ii) 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 포함하는 제2 전구체 재료, 및 (iii) 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 촉진시키기 위한 제3 전구체 재료를 포함하는 복수의 전구체 재료를 제공하도록 구성된, 회전가능 반응 챔버와 유체 소통되는 하나 이상의 전구체 저장 챔버를 포함하는, 암모니아 가공처리를 위한 촉매의 제작을 위한 시스템을 제공한다.

[0021] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 가열 유닛은 하나 이상의 촉매 지지체의 하나 이상의 특징 또는 특성을 최적화하기 위해 하나 이상의 촉매 지지체를 가열하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 특징 또는 특성은 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 특징 또는 특성은 세공 크기, 세공 밀도, 또는 세공 부피를 포함한다. 일부 실시양태에서, 모폴로지는 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함한다. 일부 실시양태에서, 표면 화학 또는 특성은 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 표면 히드록실 기 밀도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함한다.

[0022] 일부 실시양태에서, 회전가능 반응 챔버는 하나 이상의 촉매 지지체의 표면 상에 제1 전구체 재료의 층을 침착시키기 위해 제1 전구체 재료를 수용하기 위한 하나 이상의 유입구를 포함한다. 일부 실시양태에서, 제1 전구체 재료의 층은 물리적 기상 증착 또는 화학적 기상 증착을 사용하여 침착된다. 일부 실시양태에서, 제1 전구체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성은 하나 이상의 촉매 지지체의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합한다. 일부 실시양태에서, 모폴로지는 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 세공 크기 분포, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함한다. 일부 실시양태에서, 표면 화학 또는 특성은 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 표면 히드록실 기 밀도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함한다.

[0023] 일부 실시양태에서, 제1 전구체 재료의 층은 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 성장시키기 위한 플랫폼을 제공한다. 일부 실시양태에서, 회전가능 반응 챔버는, (i) 하나 이상의 촉매 지지체의 표면 및 (ii) 제1 전구체 재료의 층 중 적어도 하나 상에 제2 전구체 재료의 층을 침착시키기 위해 제2 전구체 재료를 수용하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 제2 전구체 재료의 하나 이상의 활성 금속 나노입자는 제1 전구체 재료의 층 상에서 성장하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속 나노입자는, 열적으로 또는 화학적으로 활성화시, 제1 전구체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 따라 성장하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 제2 전구체 재료의 층은 물리적 기상 증착, 화학적 기상 증착, 진공 기상 증착, 습식 함침, 또는 초기 습식 함침을 사용하여 침착된다. 일부 실시양태에서, 모폴로지는 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 세공 크기 분포, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함한다. 일부 실시양태에서, 표면 화학 또는 특성은 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 표면 히드록실 기 밀도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함한다.

[0024] 일부 실시양태에서, 회전가능 반응 챔버는 제1 전구체 재료의 층, 제2 전구체 재료의 층의 도핑을 위해, 또는 제2 전구체 재료의 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 촉진을 위해 제3 전구체 재료를 수용하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 도핑은 제1 전구체 재료의 층 내의 또는 제2 전구체 재료의 층 내의 하나 이상의 도판트의 함침을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉진은 모폴로지 변형, 활성 부위 변형, 전자 밀도 변형, 아레니우스 산도 또는 염기도 변형, 루이스 산도 또는 염기도 변형, 또는 전자 상태 변형을 위한 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 포함하는 층 내의 하나 이상의 촉진제의 함침을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 촉진제는 Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, 또는 Ba를 포함한다.

[0025] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 가열 유닛은 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 열적으로, 물리적으로, 화학적으로 또는 전기화학적으로 활성화시켜 나노입자의 하나 이상의 특성 또는 특징 변화 및 성장을 용이하게 하기 위해 (i) 제1 전구체 재료의 층 및 (ii) 제2 전구체 재료의 층을 포함하는 촉매 지지체를 가열하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 회전가능 반응 챔버는 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 열적 또는 화학적 활성화를 위한 환원 환경을 제공하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 환원 환경은 수소 또는 암모니아 기체 또는 하나 이상의 영족 기체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속 나노입자는 Ru, Ni, Rh, Ir, Co, Mo, Fe, Pt, Cr, Pd, 또는 Cu를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매 지지체는 Al_2O_3, MgO, CeO_2, SiO_2, Y_2O_3, AC, CNT, CNF, GO, rGO, hBN, BNNT, BNNS, SiC, SiN, $MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, 하나 이상의 제올라이트, TiO_2, 또는 ZrO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 기능성 재료는 탄소계 재료, 붕소계 재료, 또는 금속 산화물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 탄소계 재료는 흑연, 활성탄 (AC), 하나 이상의 탄소 나노튜브 (CNT), 하나 이상의 탄소 나노섬유 (CNF), 그래핀 산화물 (GO), 하나 이상의 탄소 나노리본, 또는 환원 그래핀 산화물 (rGO)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 규소계 재료는 탄화규소 (SiC), 질화규소 (SiN), 또는 이산화규소 (SiO_2)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 붕소계 재료는 육방정계 질화붕소 (hBN), 질화붕소 나노튜브 (BNNT), 또는 질화붕소 나노시트 (BNNS)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 금속 산화물은 TiO_2, MgO, La_2O_3, CeO_2, Y_2O_3,

하나 이상의 CeO_2 나노튜브, 나노로드 또는 나노큐브, 메조다공성 실리카, ZrO_2, 산화크로뮴 (Cr_2O_3), 또는 산화칼슘 (CaO)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 지지체는 YSZ, 하이드로탈사이트 (Mg_2Al-LDO), MOF (MIL-101, ZIFs), 알칼리 아미드 (예를 들어, $NaNH_2$, $Ca(NH_2)_2$, $Mg(NH_2)_2$), $MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, 무기 전자화물 (C12A7:e-), 할로이사이트 나노튜브 (HNT), ABO_3 페로브스카이트, AB_2O_4 스피넬, MCM-41, 또는 임의의 이들의 조합을 포함한다.

[0026] 일부 실시양태에서, 회전가능 반응 챔버는 반응성 기체, 수소 기체, 또는 하나 이상의 영족 기체를 포함하는 하나 이상의 기체 공급원과 유체 소통된다. 일부 실시양태에서, 반응성 기체는 촉매 지지체의 하나 이상의 세공을 화학적으로 변형시키거나 최적화하기 위해 사용가능하다. 일부 실시양태에서, 수소 기체 및 하나 이상의 영족 기체는 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 열적, 물리적, 화학적 또는 전기화학적 활성화 동안 환원 환경을 제공하기 위해 사용가능하다.

[0027] 일부 실시양태에서, 시스템은 회전가능 반응 챔버 안팎으로의 유체 또는 재료의 유동을 제어하기 위한 하나 이상의 질량 유동 제어기를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 시스템은 회전가능 반응 챔버 내에 진공 환경을 제공하도록 회전가능 반응 챔버에 유체 연결된 진공 펌프를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 시스템은 복수의 전구체 재료를 가열 또는 예열하기 위한 추가의 가열 유닛을 추가로 포함할 수 있다.

[0028] 본 개시내용의 또 다른 측면은, 하나 이상의 컴퓨터 프로세서에 의해 실행시, 본원에서 상기 또는 다른 부분의 임의의 방법을 구현하는 기계 실행가능 코드를 포함하는 비-일시적 컴퓨터 판독가능 매체를 제공한다.

[0029] 본 개시내용의 또 다른 측면은 하나 이상의 컴퓨터 프로세서 및 그에 커플링된 컴퓨터 메모리를 포함하는 시스템을 제공한다. 컴퓨터 메모리는, 하나 이상의 컴퓨터 프로세서에 의해 실행시, 본원에서 상기 또는 다른 부분의 임의의 방법을 구현하는 기계 실행가능 코드를 포함한다.

[0030] 본 개시내용의 추가의 측면은 지르코늄 및 산소 (Zr_aO_b)를 포함하는 지지체, 지지체에 인접하여 배치된 층, 및 층에 인접하여 배치된 하나 이상의 활성 금속 입자를 포함하는 촉매를 제공한다. 일부 실시양태에서, 'a' 및 'b'는 0 초과의 수이다. 일부 실시양태에서, 층은 세륨 (Ce) 및 산소 (O)로 도핑된 Zr_cO_d를 포함하며, 여기서 'c' 및 'd'는 0 초과의 수이다. 일부 실시양태에서, 층 내의 Ce 대 Zr의 몰비는 약 1:5 내지 약 1:25의 범위이고, 촉매는 암모니아를 분해하도록 구성된다. 일부 경우에, 'a'는 1이고, 'b'는 2이다. 일부 실시양태에서, 층은 CeO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 'c'는 1이고, 'd'는 2이다. 일부 실시양태에서, 층 내의 세륨은 하나 이상의 활성 금속 입자의 D-밴드 중심을 상향이동시키도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 층 내의 세륨은 층 상의 하나 이상의 활성 금속 입자의 금속-지지체 상호작용을 증가시키도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 층 내의 세륨은 층 상의 하나 이상의 활성 금속 입자의 $3P_{3/2}$ 오비탈에서 전자의 결합 에너지를 감소시키도록 구성된다. 일부 실시양태에서, (Ce_xO_y)의 포함은 금속-지지체 상호작용을 증가시킬 수 있다. 일부 실시양태에서, 층 내의 세륨은 암모니아 분해 반응 동안 금속-질소 결합 에너지를 감소시키도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 층 내의 세륨은 암모니아 크래킹 반응 동안 금속-질소 항-결합 분자 오비탈에서 전자 점유를 증가시키도록 구성된다. 일부 실시양태에서, Ce 대 Zr의 몰비는 약 1:8 내지 약 1:12의 범위이다.

[0031] 일부 실시양태에서, 지지체는 산화알루미늄, 산화규소, 또는 탄소를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 산화알루미늄은 Al_2O_3을 포함하거나, 또는 산화규소는 SiO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 층은 $(Zr:Ce)O_2$의 무정형 구조, 단사정 구조, 또는 정방정 네트워크 구조를 포함한다. 일부 실시양태에서, 지지체는 무정형, 단사정, 또는 정방정 상을 갖는 ZrO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 층은 세리아를 포함하는 복수의 나노입자를 포함한다. 일부 실시양태에서, 세리아는 CeO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 층은 Ce^{3+} 이온 및 Ce^{4+} 이온을 포함하며, 임의로 여기서 Ce^{3+} 이온 대 Ce^{4+} 이온의 비율은 약 0.3:1 내지 약 0.9:1의 범위이다. 일부 실시양태에서, Ce^{3+} 이온 대 Ce^{4+} 이온의 비율은 약 0.7:1 내지 약 0.8:1의 범위이다. 일부 실시양태에서, 촉매는 세륨을 포함하는 층을 포함하지 않는 도핑되지 않은 촉매의 상응하는 X선 분말 회절 (XRD) 스펙트럼과 비교하여 더 낮은 회절 각도를 나타내는 XRD 스펙트럼을 나타내며, 임의로 여기서 촉매는 약 10 mol% 내지 약 15 mol%의 Ce를 포함한다. 일부 실시양태에서, 적어도 약 20 mol%의 Ce를 포함하는 촉매는 XRD에 의해 결정시 세리아 피크를 나타낸다.

[0032] 일부 실시양태에서, 촉매는 약 0.1 밀리몰 (mmol)/그램 (g) 내지 약 10 mmol/g 범위의 산소 공핍을 유도하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 산소 공핍 농도는 약 2 mmol/g 내지 약 6 mmol/g이다. 일부 실시양태에서, 촉매는 약 10 마이크로몰 (μmol)/그램 (g) 내지 약 1000 μmol/g 범위의 산 부위의 밀도를 생성하도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 산 부위 농도는 약 50 μmol/ g 내지 약 300 μmol/g이다.

[0033] 일부 실시양태에서, 지지체는 지지체의 염기도를 변형시키도록 구성된 하나 이상의 촉진제를 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 촉진제는 알칼리 금속 및 알칼리 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속 입자는 $3p_{3/2}$ 오비탈의 전자에 대해 460eV 내지 465eV의 결합 에너지를 갖는 Ru, Ni $2p_{½}$ 오비탈의 전자에 대해 870eV 내지 880eV의 결합 에너지를 갖는 Ni, Rh $3d_{3/2}$ 오비탈의 전자에 대해 305eV 내지 315eV의 결합 에너지를 갖는 Rh, Ir $4f_{7/2}$ 오비탈의 전자에 대해 Ir 55eV 내지 65eV의 결합 에너지를 갖는 Ir, Co $2p_{½}$ 오비탈의 전자에 대해 790eV 내지 805eV의 결합 에너지를 갖는 Co, $Fe2p_{½}$ 오비탈의 전자에 대해 720eV 내지 735eV의 결합 에너지를 갖는 Fe, Pt $4f_{7/2}$ 오비탈의 전자에 대해 67eV 내지 75eV의 결합 에너지를 갖는 Pt, Cr $2p_{½}$ 오비탈의 전자에 대해 585eV 내지 595eV의 결합 에너지를 갖는 Cr, Mo $3d_{3/2}$ 오비탈의 전자에 대해 230eV 내지 240eV의 결합 에너지를 갖는 Mo, Pd $3d_{3/2}$ 오비탈의 전자에 대해 335eV 내지 345eV의 결합 에너지를 갖는 Pd, 또는 Cu $2p_{½}$ 오비탈의 전자에 대해 950eV 내지 965 eV의 결합 에너지를 갖는 Cu를 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속 입자는 Ru, Ni, Rh, Ir, Co, Fe, Pt, Cr, Mo, Pd, 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함한다.

[0034] 일부 실시양태에서, 층은 세리아를 포함하는 하나 이상의 나노입자 또는 나노로드를 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 나노입자 또는 나노로드는 지지체에 인접하에 부착된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 나노입자 또는 나노로드는 KOH 및 $Ce(NO_3)_3$의 공동-함침에 의해 형성된다. 일부 실시양태에서, 적어도 90 wt%의 촉매는 적어도 하나의 치수를 따라 1 밀리미터 (mm) 초과이다.

[0035] 본 개시내용은 또한, (a) (i) Ce_xO_y 또는 그의 전구체(들) 및 (ii) Zr_sO_t 또는 그의 전구체(들)를 사용하여, 세륨 (Ce), 지르코늄 (Zr), 및 산소 (O)를 포함하는 지지체를 생성하는 단계이며, 여기서 'x', 'y', 's', 및 't'는 0 초과의 수인 단계; (b) 지지체에 인접하여 하나 이상의 활성 금속의 전구체를 침착시켜 촉매를 생성하는 단계이며, 여기서 촉매는 암모니아를 분해하도록 구성된 것인 단계를 포함하는, 촉매 생성 방법을 제공한다. 일부 실시양태에서, 방법은 (b) 지지체를 목표 온도까지 가열하는 단계를 추가로 포함하며, 여기서 (b)는 목표 온도에서 수행된다. 일부 실시양태에서, 'x'는 1이고, 'y'는 2이다. 일부 실시양태에서, Ce_xO_y는 CeO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 's'는 1이고, 't'는 2이다. 일부 실시양태에서, Zr_sO_t는 ZrO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, (a)는 세륨 (Ce), 지르코늄 (Zr), 및 산소 (O)를 포함하는 산화물로 수행된다. 일부 실시양태에서, (a)는 CeO_2 및 ZrO_2를 포함하는 산화물로 수행된다. 일부 실시양태에서, 가열은 불활성 기체의 존재 하에 수행된다. 일부 실시양태에서, 방법은 Zr_sO_t를 Ce_xO_y의 전구체로 도핑하여 세륨 (Ce), 지르코늄 (Zr), 및 산소 (O)를 포함하는 지지체체를 생성하는 것을 포함한다. 일부 실시양태에서, 방법은 Ce_xO_y의 전구체 및 Zr_sO_t의 전구체를 반응시켜 세륨 (Ce), 지르코늄 (Zr), 및 산소 (O)를 포함하는 지지체를 생성할 수 있다.

[0036] 일부 실시양태에서, Ce_xO_y의 전구체(들)는 $Ce(NO_3)_3$, 질산세륨 육수화물, 질산세륨 x-수화물, 염화세륨, 산화세륨, 산화세륨 나노섬유, 플루오린화세륨, 염화세륨, 염화세륨 칠수화물, 염화세륨 수화물, 아세트산세륨 수화물, 황산세륨, 질산세륨 수화물, 질산세륨 육수화물, 브로민화세륨, 질산암모늄세륨, 세륨 아세틸아세토네이트 수화물, 아이오딘화세륨, 수산화세륨, 황산암모늄세륨 이수화물, 황산세륨 사수화물, 탄산세륨 수화물, 또는 황산세륨 수화물을 포함한다. 일부 실시양태에서, Zr_sO_t의 전구체(들)는 지르코늄 n-부톡시드, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 지르코늄 프로폭시드, 지르코늄 옥시클로라이드, 수산화지르코늄, 산화지르코늄, 산화지르코늄 나노섬유, 지르코늄 에톡시드, 아세트산지르코늄, 수산화지르코늄, 지르코늄 트리플루오로아세틸아세토네이트, 수소화지르코늄, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 염화지르코늄, 황산지르코늄 수화물, 지르코늄 부톡시드, 지르코늄 카르복시에틸 아크릴레이트, 지르코늄 옥시니트레이트 수화물, 지르코늄 프로폭시드, 또는 지르코늄 플루오라이드를 포함한다.

[0037] 일부 실시양태에서, 목표 온도는 약 600℃ 내지 약 1200℃의 범위이다. 일부 실시양태에서, 목표 온도는 약 700℃ 내지 약 1000℃의 범위이다. 일부 실시양태에서, 목표 온도는 적어도 약 700℃, 적어도 약 800℃, 또는

적어도 약 900℃이다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 활성 금속의 전구체는 Ru 전구체, Ni 전구체, Rh 전구체, Ir 전구체, Co 전구체, Fe 전구체, Pt 전구체, Cr 전구체, Mo 전구체, Pd 전구체, 또는 Cu 전구체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 지지체는 지지체의 염기도를 변형시키도록 구성된 하나 이상의 촉진제를 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 촉진제는 알칼리 금속 및 알칼리 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함한다. 일부 실시양태에서, (a)는 하나 이상의 촉진제 또는 도판트 전구체의 침착 전에 진공에서 지지체를 건조시키는 것을 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 지지체의 건조는 진공 오븐의 사용을 포함한다. 일부 실시양태에서, Ru 전구체는 아이오딘화루테늄, 루테늄 아세틸아세토네이트, 염화루테늄 수화물, 산화루테늄 수화물, 염화루테늄, 비스(시클로펜타디에닐)루테늄, 루테늄 니트로실 니트레이트, 아이오딘화루테늄 수화물, 트리루테늄 도데카카르보닐, 또는 임의의 이들의 조합을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 약 0.2 wt% 내지 약 20 wt%의 루테늄을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 약 0.5 wt% 내지 약 5 wt%의 루테늄을 포함한다.

[0038] 일부 실시양태에서, (a)는 (iii) 지지체 중의 촉진제 및 Ce의 목표 몰비를 생성하기 위한 촉진제 또는 촉진제 전구체의 사용을 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉진제 전구체는 K 전구체, 알칼리 금속 전구체, 또는 알칼리 희토류 금속 전구체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 알칼리 금속 전구체의 알칼리 금속은 Li, Na, K, Rb, Cs, 또는 Fr을 포함한다. 일부 실시양태에서, 알칼리 희토류 금속의 알칼리 희토류 금속은 Mg, Ca, Sr, Ba, 또는 Ra를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉진제 전구체는 칼륨 메실레이트, 칼륨 테트라플루오로보레이트, 플루오린화수소칼륨, 칼륨 티오시아네이트, 아황산칼륨, 중황산칼륨, 황화칼륨, 칼륨 메톡시드, 칼륨 트리플루오로아세테이트, 이산화칼륨, 과황산칼륨, 포름산칼륨, 중탄산칼륨, 소르빈산칼륨, 수산화칼륨, 수소화붕소칼륨, 칼륨 디클로로아세테이트, 아이오딘화칼륨, 염소산칼륨, 플루오린화칼륨, 염화칼륨, 질산칼륨, 과염소산칼륨, 시안산칼륨, 또는 칼륨 헥사클로로이리데이트를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉진제 전구체는 수용액 중에서 가공처리된다. 일부 실시양태에서, 촉진제 전구체는 유기 용액 중에서 가공처리된다. 일부 실시양태에서, 촉진제 및 Ce의 목표 몰비는 약 0.1:1 내지 약 3:1의 범위이다. 일부 실시양태에서, 촉진제 및 Ce의 목표 몰비는 약 1:1이다.

[0039] 일부 실시양태에서, 방법은, 지지체를 진공에서 또는 불활성 환경에서 건조시키고, 지지체를 제1 목표 온도까지 가열하고, 제2 목표 온도에서 수소 하에 지지체 상에서 촉진제 전구체, Ce_xO_y, Zr_sO_t, 및 이들의 혼합 산화물을 환원시키는 것을 추가로 포함한다. 일부 경우에, 제2 목표 온도는 제1 목표 온도와 상이하다. 일부 실시양태에서, 지지체의 건조는 진공 오븐의 사용을 포함한다. 일부 실시양태에서, 가열은 불활성 기체 하에 열 처리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 가열은 공기 하에 열 처리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 제1 목표 온도는 약 600℃ 내지 약 1200℃의 범위이다. 일부 실시양태에서, 제1 목표 온도는 약 700℃ 내지 약 1000℃의 범위이다. 일부 실시양태에서, 제1 목표 온도는 적어도 약 700℃, 적어도 약 800℃, 또는 적어도 약 900℃이다. 일부 실시양태에서, 제2 목표 온도는 약 250℃ 내지 약 600℃의 범위이다. 일부 실시양태에서, 제2 목표 온도는 약 250℃ 내지 약 450℃의 범위이다. 일부 실시양태에서, 제2 목표 온도는 적어도 약 200℃, 적어도 약 300℃, 또는 적어도 약 400℃이다. 일부 실시양태에서, 촉매의 하나 이상의 XRD 피크는, 촉매가 K 촉진제를 포함하고 불활성 기체 하에 가열에 의해 가공처리되는 경우, 촉진제가 없는 촉매의 하나 이상의 상응하는 XRD 피크와 비교하여 더 낮은 회절 각도를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매의 하나 이상의 XRD 피크는, 촉매가 K 촉진제를 포함하고 공기 하에 가열에 의해 가공처리되는 경우, 촉진제가 없는 촉매의 상응하는 XRD 피크와 비교하여 더 높은 회절 각도 및 세리아의 도핑이 없는 지르코니아의 상응하는 XRD 피크와 비교하여 더 낮은 회절 각도를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 CeO_2의 XRD 피크를 생성하도록 구성되며, 여기서 촉진제는 K이다.

[0040] 일부 실시양태에서, 방법은, (b) 이후에 하나 이상의 촉진제 전구체를 사용하여 지지체 중의 촉진제 및 Ce의 목표 몰비를 생성하는 것을 추가로 포함하며, 여기서 촉진제는 목표 온도에서 수소 하에 환원된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 촉진제 전구체는 K 전구체, 알칼리 금속 전구체, 및/또는 알칼리 희토류 금속 전구체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 알칼리 금속 전구체의 알칼리 금속은 Li, Na, K, Rb, Cs, 또는 Fr을 포함한다. 일부 실시양태에서, 알칼리 희토류 금속의 알칼리 희토류 금속은 Mg, Ca, Sr, Ba, 또는 Ra를 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 촉진제 전구체는 칼륨 메실레이트, 칼륨 테트라플루오로보레이트, 플루오린화수소칼륨, 칼륨 티오시아네이트, 아황산칼륨, 중황산칼륨, 황화칼륨, 칼륨 메톡시드, 칼륨 트리플루오로아세테이트, 이산화칼륨, 과황산칼륨, 포름산칼륨, 중탄산칼륨, 소르빈산칼륨, 수산화칼륨, 수소화붕소칼륨, 칼륨 디클로로아세테이트, 아이오딘화칼륨, 염소산칼륨, 플루오린화칼륨, 염화칼륨, 질산칼륨, 과염소산칼륨, 시안산칼륨, 또는 칼륨 헥사클로로이리데이트를 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 촉진제 전구체는 수용액 중에서 가공처리된다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 촉진제 전구체는 유기 용액 중에서 가공처리된다. 일부 실시

양태에서, 촉진제 및 Ce의 목표 몰비는 약 0.1:1 내지 약 3:1의 범위이다. 일부 실시양태에서, 촉진제 및 Ce의 목표 몰비는 약 1:1이다. 일부 실시양태에서, 목표 온도는 약 250℃ 내지 약 600℃의 범위이다. 일부 실시양태에서, 목표 온도는 약 250℃ 내지 약 450℃의 범위이다. 일부 실시양태에서, 목표 온도는 적어도 약 200℃, 적어도 약 300℃, 또는 적어도 약 400℃이다. 일부 실시양태에서, 촉진제는 복합 산화물 지지체의 염기도를 변형시키도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 촉진제는 재조합 질소 탈착 및/또는 N-H 결합 절단을 용이하게 하기 위해 활성 금속의 전자 밀도를 증가시키도록 구성된다. 일부 실시양태에서, 지지체는 세리아를 포함하는 하나 이상의 나노로드를 포함한다. 일부 실시양태에서, 세리아는 CeO_2이다. 일부 실시양태에서, 촉매는 분말이 없다.

[0041] 또 다른 측면에서, 본 개시내용은, 본원에 개시된 촉매를 사용하여 암모니아를 분해하여 적어도 수소를 발생시키는 것을 포함하는 암모니아 분해 방법을 제공한다. 일부 측면에서, 본 개시내용은, 본원에 개시된 방법에 따라 생성된 촉매를 사용하여 암모니아를 분해하여 적어도 수소를 발생시키는 것을 포함하는 암모니아 분해 방법을 제공한다. 일부 실시양태에서, 활성 금속은 Ru이고, 촉진제는 K이고, Ru 대 K의 몰비는 1:1이고, 암모니아의 분해는 약 500℃의 온도에서 약 98%의 암모니아를 전환시킨다.

[0042] 본 개시내용의 추가의 측면 및 이점은, 본 개시내용의 단지 예시적 실시양태를 나타내고 기재하는 하기 상세한 설명으로부터 관련 기술의 통상의 기술자에게 용이하게 명백해질 것이다. 이해되는 바와 같이, 본 개시내용은 다른 및 상이한 실시양태가 가능하며, 그의 여러 세부사항은, 모두 개시내용에서 벗어나지 않으면서, 다양하고 명백한 측면에서 변형이 가능하다. 따라서, 도면 및 설명은, 제한적인 것이 아닌, 성질상 예시적인 것으로 간주되어야 한다.

[0043] **참조로의 포함**

[0044] 본 명세서에 언급된 모든 간행물, 특허, 및 특허 출원은, 각각의 개별 간행물, 특허, 또는 특허 출원이 참조로 포함된다고 구체적이고 개별적으로 표시된 것과 동일한 정도로, 본원에 참조로 포함된다. 참조로 포함된 간행물 및 특허 또는 특허 출원이 명세서에 함유된 개시내용과 모순되는 경우, 명세서는 임의의 이러한 모순적 자료를 대체하고/거나 그에 우선하도록 의도된다.

도면의 간단한 설명

[0045] 본 발명의 신규한 특징은 첨부된 청구범위에 구체적으로 기재된다. 본 발명의 특징 및 이점에 대한 보다 나은 이해는, 본 발명의 원리가 활용되는 예시적인 실시양태를 기재하는 하기 상세한 설명, 및 첨부 도면 (또한 본원에서 "도")의 참조에 의해 얻어질 것이며, 도면에서:

도 1은, 일부 실시양태에 따른, 암모니아를 가공처리하여 수소 연료를 생성하기 위한 예시적 시스템을 개략적으로 예시한다.

도 2는, 일부 실시양태에 따른, 액체 화학물질을 사용한 예시적 수소 저장 방법을 개략적으로 예시한다.

도 3은, 일부 실시양태에 따른, 불균질 촉매를 포함하는 예시적인 수소 추출 반응기를 개략적으로 예시한다.

도 4는, 일부 실시양태에 따른, 촉매 재료의 최적화를 위한 다양한 유형의 향상 및 처리를 개략적으로 예시한다.

도 5 및 도 6은, 일부 실시양태에 따른, 촉매 지지체의 변형 및 향상을 위한 예시적 공정을 개략적으로 예시한다.

도 7은, 일부 실시양태에 따른, 전구체 재료의 가공처리를 위한 예시적 공정을 개략적으로 예시한다.

도 8a는, 일부 실시양태에 따른, 암모니아 전환 효율에 대한 촉매 환원의 효과를 개략적으로 예시한다.

도 8b는, 일부 실시양태에 따른, 수소 발생 또는 생성 속도에 대한 촉매의 열 처리의 효과를 개략적으로 예시한다.

도 8c는, 일부 실시양태에 따른, 암모니아 전환 효율에 대한 촉매의 활성 금속 촉진의 효과를 개략적으로 예시한다.

도 8d는, 일부 실시양태에 따른, 암모니아 전환 효율에 대한 도핑 촉매의 효과를 개략적으로 예시한다.

도 8e는, 일부 실시양태에 따른, 암모니아 전환 효율에 대한 도핑 촉매의 효과를 개략적으로 예시한다.

도 9는, 일부 실시양태에 따른, 다양한 촉매 재료의 제작을 위한 예시적 시스템을 개략적으로 예시한다.

도 10은, 본원에 제공된 방법을 구현하도록 프로그래밍되거나 달리 구성된 컴퓨터 시스템을 개략적으로 예시한다.

도 11은, 일부 실시양태에 따른, 상이한 루테늄 전구체를 사용하여 합성된 다양한 촉매에 대한 암모니아 전환 효율의 비교를 예시한다.

도 12는, 일부 실시양태에 따른, 상이한 크기의 알루미나 담체를 사용하여 합성된 다양한 촉매를 사용한 암모니아 전환 효율의 비교를 예시한다.

도 13은, 일부 실시양태에 따른, 상이한 온도에서의 환원을 통해 합성된 다양한 촉매에 대한 암모니아 전환 효율의 비교를 예시한다.

도 14는, 일부 실시양태에 따른, 상이한 감마- 및 세타-알루미나 지지체를 사용하여 합성된 다양한 촉매에 대한 암모니아 전환 효율의 비교를 예시한다.

도 15는, 일부 실시양태에 따른, 상이한 La 및 Ce 비율로 합성된 다양한 촉매에 대한 암모니아 전환 효율의 비교를 예시한다.

도 16은, 일부 실시양태에 따른, 재료 및 생성 방법의 상이한 조합을 사용하여 제작된 다양한 예시적 촉매에 대한 암모니아 전환 효율의 비교를 예시한다.

도 17a는, 일부 실시양태에 따른, 상이한 La:Ce 몰비 및 Ce 함량 변화에 기초한 암모니아 전환 효율의 변동을 갖는 다양한 촉매에 대한 암모니아 전환 효율의 비교를 예시한다.

도 17b는, 일부 실시양태에 따른, 상이한 La:Ce 몰비 및 상이한 작업 온도에 기초한 암모니아 전환 효율의 변동을 갖는 다양한 촉매에 대한 암모니아 전환 효율의 비교를 예시한다.

도 18은, 일부 실시양태에 따른, 희토류 금속으로 도핑된 다양한 촉매에 대한 암모니아 전환 효율의 비교를 예시한다.

도 19는, 일부 실시양태에 따른, 희토류 금속으로 도핑된 다양한 촉매의 원소 조성의 표를 나타낸다.

도 20은, 일부 실시양태에 따른, Ru의 암모니아 전환 효율을 개선하기 위한 본원에서 고려되는 일부 전략의 예를 제공한다.

도 21a는, 일부 실시양태에 따른, 본 개시내용의 촉매 대 본 개시내용의 종래의 촉매 대 종래의 촉매의 수소 생성 속도의 비교를 나타낸다.

도 21b는, 일부 실시양태에 따른, 도 21a에 나타낸 촉매가 시험된 조건을 설명하는 표를 나타낸다.

도 22는, 일부 실시양태에 따른, 온도의 함수로서의 다양한 촉매의 암모니아 전환 효율을 나타낸다.

도 23a는, 일부 실시양태에 따른, 지르코니아와 다양한 양의 세리아를 포함하는 지지체의 분말 X선 회절 (pXRD) 스펙트럼을 나타낸다.

도 23b는, 일부 실시양태에 따른, 온도의 함수로서의 다양한 촉매의 암모니아 전환 효율을 나타낸다.

도 24a-24b는, 일부 실시양태에 따른, 상이한 촉매의 pXRD 스펙트럼을 나타낸다.

도 24c는, 일부 실시양태에 따른, 촉매의 암모니아 전환 효율을 나타낸다.

도 25a는, 일부 실시양태에 따른, 지르코니아와 다양한 양의 세리아를 포함하는 지지체의 pXRD 스펙트럼을 나타낸다.

도 25b는, 일부 실시양태에 따른, X선 광전자 분광법 (XPS)을 사용하여 측정된 지지체 상에 제공된 루테늄의 $3P_{3/2}$ 오비탈의 전자에 대한 전자 결합 에너지를 나타낸다.

도 25c는, 일부 실시양태에 따른, XPS를 사용하여 결정된 Ce^{3+}/Ce^{4+} 비율을 나타낸다.

도 26a-26b는, 일부 실시양태에 따른, 각각, 다양한 온도 하에 어닐링된 지지체 및 촉매의 pXRD 스펙트럼을 나타낸다.

도 26c는, 일부 실시양태에 따른, 촉매의 암모니아 전환 효율을 나타낸다.

도 27a는, 일부 실시양태에 따른, 각각의 촉매 사이에서 순서대로 변하는 칼륨 함침 단계를 갖는 다양한 촉매의 암모니아 전환 효율을 나타낸다.

도 27b는, 일부 실시양태에 따른, X선 광전자 분광법 (XPS)을 사용하여 측정된 지지체 상에 제공된 루테늄의 $3P_{3/2}$ 오비탈의 전자에 대한 전자 결합 에너지를 나타낸다.

도 28a-28b는, 일부 실시양태에 따른, 각각, 루테늄 및 세륨의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.

도 29a-29b는, 일부 실시양태에 따른, 각각, 어닐링된 또는 환원된 다양한 RuP 촉매의 암모니아 전환 효율을 나타낸다.

도 30은, 일부 실시양태에 따른, 순수(neat) 메조다공성 실리카 펠릿 (좌측), 1050℃에서 산화된 메조다공성 실리카 펠릿 (중앙), 및 1200℃에서 산화된 메조다공성 실리카 펠릿 (우측) 사이의 비교를 나타낸다.

도 31은, 일부 실시양태에 따른, 세륨으로 도핑된 산화된 메조다공성 실리카 상에 지지된 Ru의 암모니아 전환 효율을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] **상세한 설명**

[0047] 본 발명의 다양한 실시양태를 본원에 나타내고 설명하였으나, 이러한 실시양태는 단지 예로서 제공됨이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 본 발명으로부터 벗어나지 않으면서 다양한 변동, 변화, 및 대체가 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 나타날 수 있다. 본원에 기재된 본 발명의 실시양태에 대한 다양한 대안이 사용될 수 있음이 이해되어야 한다.

[0048] 용어 "적어도", "초과", 또는 "이상"이 일련의 2개 이상의 수치 중 첫 번째 수치 앞 (뒤)에 올 때마다, 용어 "적어도", "초과", 또는 "이상"은 그 시리즈의 수치에서 각 수치에 적용된다. 예를 들어, 1, 2 또는 3 이상은 1 이상, 2 이상, 또는 3 이상과 동등하다.

[0049] 용어 "최대", "미만", 또는 "이하"가 일련의 2개 이상의 수치 중 첫 번째 수치 앞 (뒤)에 올 때마다, 용어 "최대", "미만", 또는 "이하"는 그 시리즈의 수치에서 각 수치에 적용된다. 예를 들어, 3, 2 또는 1 이하는 3 이하, 2 이하, 또는 1 이하와 동등하다.

[0050] 본원에서 상호교환가능하게 사용되는 바와 같이, 용어 "실시간" 또는 "실-시간"은, 일반적으로 최근에 얻어진 (예를 들어, 수집된 또는 수신된) 데이터를 사용하여 수행되는 이벤트 (예를 들어, 작업, 공정, 방법, 기술, 산출, 계산, 분석, 가시화, 최적화 등)를 지칭한다. 일부 경우에, 실시간 이벤트는 거의 즉시 또는 충분히 짧은 시간 범위 내에, 예컨대 적어도 0.0001 밀리초 (ms), 0.0005 ms, 0.001 ms, 0.005 ms, 0.01 ms, 0.05 ms, 0.1 ms, 0.5 ms, 1 ms, 5 ms, 0.01초, 0.05초, 0.1초, 0.5초, 1초, 또는 그 초과 내에 수행될 수 있다. 일부 경우에, 실시간 이벤트는 거의 즉시 또는 충분히 짧은 시간 범위 내에, 예컨대 최대 1초, 0.5초, 0.1초, 0.05초, 0.01초, 5 ms, 1 ms, 0.5 ms, 0.1 ms, 0.05 ms, 0.01 ms, 0.005 ms, 0.001 ms, 0.0005 ms, 0.0001 ms, 또는 그 미만 내에 수행될 수 있다.

[0051] 용어 "A 및 B 중 적어도 하나" 및 "A 또는 B 중 적어도 하나"는 단지 A, 단지 B, 또는 A 및 B 둘 다를 의미하는 것으로 이해될 수 있다. 용어 "A 및/또는 B"는 단지 A, 단지 B, 또는 A 및 B 둘 다를 의미하는 것으로 이해될 수 있다.

[0052] 용어 "분해", "해리", "개질", "크래킹", 및 "분열", 및 이들의 문법적 변형은 상호교환가능하게 해석될 수 있다. 예를 들어, "암모니아의 분해"라는 표현은 "암모니아의 해리", "암모니아의 개질", "암모니아의 크래킹", "암모니아의 전환" 등과 상호교환가능할 수 있다.

[0053] 용어 "암모니아 전환" 및 "암모니아 전환 효율", 및 이들의 문법적 변형은 수소 및 질소로 전환되는 암모니아의 분율로서 해석될 수 있고, 상호교환가능하게 해석될 수 있다. 예를 들어, 90%의 "암모니아 전환" 또는 "암모니아 전환 효율"은 90%의 암모니아가 수소 및 질소로 전환됨을 나타낼 수 있다.

[0054] 용어 "턴오버 빈도"는 단위 시간당 단위 촉매당 정규화된 암모니아 소비 또는 수소 생성 ($양_{암모니아\ 또는\ 수소}\ 양_{cat}^{-1}$

시간$^{-1}$)으로서 측정된, 암모니아 분해의 정방향 반응 속도로서 해석될 수 있다. 양$_{암모니아\ 또는\ 수소}$는 mmol$_{암모니아\ 또는\ 수소}$, mol$_{암모니아\ 또는\ 수소}$, g$_{암모니아\ 또는\ 수소}$, 또는 mL$_{암모니아\ 또는\ 수소}$로서 측정될 수 있다. 양$_{cat}$은 g$_{cat}$, g$_{활성\ 금속}$, g$_{표면\ 활성\ 금속}$, g$_{활성\ 부위}$, mol$_{cat}$, mol$_{활성\ 금속}$, mol$_{표면\ 활성\ 금속}$, 또는 mol$_{활성\ 부위}$로서 측정될 수 있다. 시간은 초, 분, 시간 또는 일로서 측정될 수 있다.

[0055] 일부 경우에, 용어 "턴오버 빈도"는, 단위 시간당 단위 촉매당 정규화된 암모니아 소비 또는 수소 생성 (양$_{암모니아\ 또는\ 수소}$ 양$_{cat}^{-1}$ 시간$^{-1}$)으로서 측정된, 암모니아 분해의 순(net) 반응 속도 (즉, 정방향 반응 마이너스 역방향 반응)로서 해석될 수 있다. 양$_{암모니아\ 또는\ 수소}$는 mmol$_{암모니아\ 또는\ 수소}$, mol$_{암모니아\ 또는\ 수소}$, g$_{암모니아\ 또는\ 수소}$, 또는 mL$_{암모니아\ 또는\ 수소}$로서 측정될 수 있다. 양$_{cat}$은 g$_{cat}$, g$_{활성\ 금속}$, g$_{표면\ 활성\ 금속}$, g$_{활성\ 부위}$, mol$_{cat}$, mol$_{활성\ 금속}$, mol$_{표면\ 활성\ 금속}$, 또는 mol$_{활성\ 부위}$로서 측정될 수 있다. 시간은 초, 분, 시간 또는 일로서 측정될 수 있다.

[0056] 용어 "생성 속도" 및 "소비 속도"는, 순 속도 = 정방향 반응 - 역방향 반응으로서 측정되는, 반응에 관여하는 화합물의 생성 또는 소비로서 해석될 수 있다. "생성 속도" 및 "소비 속도"에 대한 단위는 양$_{암모니아\ 또는\ 수소}$ 양$_{cat}^{-1}$ 시간$^{-1}$일 수 있다. 양$_{암모니아\ 또는\ 수소}$는 mmol$_{암모니아\ 또는\ 수소}$, mol$_{암모니아\ 또는\ 수소}$, g$_{암모니아\ 또는\ 수소}$, 또는 mL$_{암모니아\ 또는\ 수소}$로서 측정될 수 있다. 양$_{cat}$은 g$_{cat}$, g$_{활성\ 금속}$, g$_{표면\ 활성\ 금속}$, g$_{활성\ 부위}$, mol$_{cat}$, mol$_{활성\ 금속}$, mol$_{표면\ 활성\ 금속}$, 또는 mol$_{활성\ 부위}$로서 측정될 수 있다. 시간은 초, 분, 시간 또는 일로서 측정될 수 있다.

[0057] **반응기**

[0058] 하나의 측면에서, 본 개시내용은 공급원 재료의 가공처리를 위한 시스템을 제공한다. 시스템은 반응기 또는 개질기를 포함할 수 있다. 반응기 또는 개질기는 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있다. 하나 이상의 촉매는 공급원 재료의 가공처리에 사용될 수 있다. 하나 이상의 촉매는 공급원 재료의 가공처리를 향상시키도록 최적화될 수 있다. 공급원 재료는, 예를 들어, 암모니아 (NH_3)를 포함할 수 있다. 공급원 재료는 연료 공급원의 생성을 위해 가공처리될 수 있다. 연료 공급원은, 예를 들어, 수소 및/또는 질소를 포함할 수 있다. 연료 공급원은, 전기 에너지 생성을 위해 연료 공급원을 사용하도록 구성될 수 있는 하나 이상의 수소 연료 전지에 제공될 수 있다. 이러한 전기 에너지는 다양한 시스템, 차량, 및/또는 장치에 대한 전력공급에 사용될 수 있다.

[0059] 도 1은 전기 에너지 생성을 위한 공급원 재료의 가공처리를 위한 예시적 방법의 블록 다이어그램을 개략적으로 예시한다. 공급원 재료(110)가 반응기(120)에 제공될 수 있다. 공급원 재료(110)는 하나 이상의 수소 분자를 포함하는 화합물을 포함할 수 있다. 화합물은, 예를 들어, 암모니아 또는 NH_3일 수 있다. 일부 경우에, 화합물은 탄화수소 C_xH_y를 포함할 수 있다. 공급원 재료(110)는 반응기(120)에 제공될 수 있다. 공급원 재료(110)는 기체상 상태 및/또는 액체 상태에 있을 수 있다. 반응기(120)는 공급원 재료(110)로부터 연료 공급원(130)을 추출하거나, 생성하거나, 방출하기 위해 하나 이상의 촉매(121)를 사용하여 공급원 재료(110)를 가공처리하도록 디자인되거나 구성될 수 있다. 일부 경우에, 공급원 재료(110)의 가공처리는 공급원 재료(110)로부터 연료 공급원(130)을 추출하거나, 생성하거나, 방출하기 위해 하나 이상의 촉매(121)를 가열하는 것을 포함할 수 있다. 연료 공급원(130)은 수소 및/또는 질소를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 연료 공급원(130)은 전기 에너지 또는 기계적 일의 생성을 위해 하나 이상의 연료 전지 또는 하나 이상의 연소 엔진에 제공될 수 있다. 이러한 전기 에너지는, 예를 들어, 지상, 공중, 또는 수상 차량을 포함한, 다양한 시스템, 차량, 및/또는 장치에 대한 전력공급에 사용될 수 있다.

[0060] 상기에 기재된 바와 같이, 하나 이상의 연료 전지는, 수소 및/또는 질소를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있는 연료 공급원(130)으로부터 전기 에너지를 생성하는 데 사용될 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 연료 전지는 연료 간의 전기화학 반응을 통해 전기를 생성할 수 있다. 연료는 연료 공급원(130) 내의 수소 및/또는 질소를 포함할 수 있다. 연료 전지에 의해 생성된 전기는 하나 이상의 시스템, 차량, 또는 장치에 대한 전력공급에 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 연료 전지에 의해 생성된 과량의 전기는 추후 사용을 위해 하나 이상의 에너지 저장 유닛 (예를 들어, 배터리)에 저장될 수 있다. 일부 임의적 실시양태에서, 연료 전지는 보다 큰 연료 전지 시스템의 부분으로서 제공될 수 있다. 연료 전지 시스템은 전기분해 모듈을 포함할 수 있다. 하나 이상의 연료 전지의 부산물 (예를 들어, 물)의 전기분해는 부산물의 하나 이상의 구성성분 요소 (예를 들어, 산소 및/또는 수소)로의 분해를 통해 부산물이 제거될 수 있게 할 수 있다. 부산물의 전기분해는

연료 전지를 위한 추가의 연료 (예를 들어, 수소)를 생성할 수도 있다.

[0061] 상기에 기재된 바와 같이, 하나 이상의 연소 엔진은, 수소 및/또는 질소를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있는 연료 공급원(130)으로부터 전기 에너지 또는 기계적 일을 생성하는 데 사용될 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 연소 엔진은 하나 이상의 연료의 연소를 통해 기계적 일을 생성할 수 있다. 기계적 일은 하나 이상의 발전기에 의해 전기 에너지로 전환될 수 있다. 연료는 연료 공급원(130) 내의 수소 및/또는 질소를 포함할 수 있다. 연소 엔진에 의해 생성된 전기 또는 기계적 일은 하나 이상의 시스템, 차량, 또는 장치에 대한 전력공급에 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 연소 엔진에 의해 생성된 과량의 전기 또는 기계적 일은 추후 사용을 위해 하나 이상의 에너지 저장 유닛 (예를 들어, 배터리)에 저장될 수 있다. 일부 임의적 실시양태에서, 연소 엔진은 보다 큰 엔진 또는 발전 시스템의 부분으로서 제공될 수 있다. 연소 엔진 시스템은 연소 챔버를 포함할 수 있다. 하나 이상의 연소 엔진의 부산물 (예를 들어, 물)의 전기분해는, 예를 들어, 부산물의 하나 이상의 구성성분 요소 (예를 들어, 산소 및/또는 수소)로의 분해를 통해, 부산물이 제거될 수 있게 할 수 있다. 부산물의 전기분해는 연소 엔진을 위한 추가의 연료 (예를 들어, 수소)를 생성할 수도 있다.

[0062] 도 2는, 일부 실시양태에 따른, 액체 화학물질을 사용한 예시적 수소 저장 방법을 개략적으로 예시한다. 수소는, 재생에너지의 전기분해에 의해 생성되든 탄화수소 개질을 통해 생성되든, 하나 이상의 액체 화학물질을 사용하여 저장될 수 있다. 일부 비-제한적 실시양태에서, 하나 이상의 액체 화학물질은, 예를 들어, 암모니아, 액체 유기 수소 담체 (LOHC), 포름산 (HCOOH), 또는 메탄올 (CH_3OH)을 포함할 수 있다. 수소는 수소-풍부 형태 또는 수소-희박 형태로 저장될 수 있다. 수소를 포함하는 하나 이상의 액체 화학물질은 액체 화학물질 중에 저장된 수소를 방출하도록 본원 다른 부분에 기재된 바와 같이 가공처리될 수 있다. 수소는, 일단 방출되면, 발전 (예를 들어, 고정식 또는 이동식 발전)에 사용될 수 있거나, 수소 연료충전소 또는 수소 연료충전 장소에 제공될 수 있다.

[0063] 일부 경우에, 암모니아가 수소 담체로서 사용될 수 있다. 수소 담체는 수소를 저장하기 위해 사용될 수 있는 유체 또는 액체 화학물질을 포함할 수 있다. 에너지 담체로서의 암모니아의 사용은, 암모니아가 수소로 분열되면, 수소 연료의 이익 (예를 들어, 환경적으로 안전함, 또한 높은 중량측정 에너지 밀도)을 제공하면서, (a) 기체상 및 액체 수소 둘 다와 비교하여 더 큰 암모니아의 부피 밀도 및 (b) 전형적으로 수소 저장 및 운송에 사용되는 것들과 같은 복잡하고 고도로 가압된 저장 용기 없이 표준 온도 및 압력에서 암모니아를 운송할 수 있는 능력을 활용한다.

[0064] 일부 경우에, 수소화는 하나 이상의 유체 또는 액체 화학물질 (예를 들어, 암모니아) 중에 수소를 저장하는 데 사용될 수 있다. 수소화는, 재료 또는 물질을 구성하는 다양한 구성성분 화합물 (예를 들어, 하나 이상의 불포화 화합물)에 하나 이상의 수소 원자 쌍을 첨가하기 위한 분자 수소 (H_2)로의 재료 또는 물질의 처리를 지칭할 수 있다. 수소화는 정상 온도 및/또는 압력 조건 하에 반응이 일어날 수 있게 할 수 있는 촉매를 사용하여 수행될 수 있다. 일부 경우에는, 하버-보슈(Haber-Bosch) 공정 (인공 질소 고착 공정)을 사용하여 암모니아를 생성할 수 있다. 공정은 다양한 반응 온도 및 압력 하에 금속 촉매를 사용하여 수소 (예를 들어, 전기분해에 의해 생성된 또는 얻어진 H_2)와의 반응에 의해 대기 질소 (N_2)를 암모니아 (NH_3)로 전환하는 데 사용될 수 있다:

[0065] $2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3H_2$

[0066] 상기에 기재된 바와 같이, 하버-보슈 공정은 수소 담체로서 사용될 수 있는 암모니아를 생성하는 데 사용될 수 있다. 수소 담체로서의 암모니아의 사용은, 비교적 표준적인 조건 (액체 형태의 경우 0.8 MPa, 20℃)에서의 용이한 저장, 및 편리한 운송을 포함한 여러 이점을 제공할 수 있다. 암모니아는 또한 비교적 높은 수소 함량 (17.7 wt%, 액체 암모니아 리터당 H_2 120 그램)을 갖는다. 또한, 하버-보슈 공정을 사용한 암모니아의 생성은 재생가능 에너지 공급원 (예를 들어, 태양광 발전 또는 태양열)에 의해 전력공급될 수 있으며, 이는 N_2가 유일한 부산물이고 CO_2의 추가 방출이 없기 때문에 생성 공정을 환경적으로 안전하고 친화적으로 만든다. 암모니아가 생성되면, 이는 탈수소화 공정을 통해 수소를 방출하도록 가공처리 (예를 들어, 촉매를 사용하여 분해)될 수 있다. 이어서, 방출된 수소가 하나 이상의 연료 전지, 예컨대 양성자-전도성 중합체 전해질 막을 갖는 양성자-교환 막 연료 전지 (PEMFC), 중합체 전해질 막 (PEM) 연료 전지, 고체-산화물 연료 전지 (SOFC), 또는 하나 이상의 연소 챔버를 갖는 하나 이상의 연소 엔진에 제공될 수 있다. PEMFC는 비교적 낮은 작업 온도 및/또는 압력 범위 (예를 들어, 약 50 내지 100℃)를 가질 수 있다. 양성자 교환 막 연료 전지는, 열 에너지를 생성하는 수소 및 산소 기체의 직접 연소와 달리, 수소 및 산소의 전기화학 반응 동안 유리되는 화학 에너지를 전기 에너지

로 변환하는 데 사용될 수 있다. PEMFC는 전기를 생성하고 전기를 소비하는 PEM 전기분해와 반대 원리로 작동할 수 있다. 연소 엔진은 (i) 수소 및 산소 기체 또는 (ii) 수소, 암모니아, 및 산소 기체의 연소를 통해 기계적 일 또는 전기를 생성할 수 있다. 본원에 개시된 방법 및 시스템은 열적으로 효율적인 수소 생성을 달성하도록 구현될 수 있고, 고에너지 밀도 전력 시스템에 대한 적용을 위해 스케일링될 수 있다.

[0067] 도 3은 암모니아로부터의 수소의 추출을 위한 수소 추출 반응기(300)를 개략적으로 예시한다. 암모니아로부터 수소의 추출은 하나 이상의 촉매(340)를 사용하여 달성될 수 있다. 하나 이상의 촉매(340)는 불균질 촉매를 포함할 수 있다. 불균질 촉매는 반응물(310) (예를 들어, NH_3) 또는 생성물(320 및/또는 330) (N_2 및/또는 H_2)의 것과 상이한 상을 갖는 촉매를 포함할 수 있다. 하나 이상의 촉매(340)는 지지체 재료(360) (예를 들어, 본원 다른 부분에 기재된 바와 같은 복합 지지체 및/또는 촉매 지지체) 내의, 상의, 또는 그 안에 매립된 복수의 금속 나노입자(350)를 포함할 수 있다. 지지체 재료(360) 내로의, 상으로의, 또는 그 안의 금속 나노입자(350)의 함침은 암모니아 분해 반응의 활성화 에너지 장벽을 낮추고, 이로써 하나 이상의 촉매(340)가 보다 낮은 반응 온도에서 암모니아를 효율적으로 크래킹하거나 분해하는 것을 가능하게 할 수 있다.

[0068] 도 4는 암모니아의 크래킹에 사용될 수 있는 촉매 재료의 최적화를 위한 다양한 유형의 향상 및/또는 처리를 개략적으로 예시한다. 촉매는, 예를 들어, 니켈, 크로뮴, 철, 및/또는 알루미늄을 포함하는 임의의 금속 합금, 즉, Ni/Cr-X, Ni/Cr-X/Al-Y, 및/또는 Ni/Fe-X/Cr-Y/Al-Z를 포함할 수 있으며, 여기서 X, Y, 및/또는 Z는 0 내지 100의 범위이다. 촉매 재료의 표면적 및 표면 특징을 향상시키기 위해 촉매의 표면이 가공처리 (예를 들어, 에칭, 합금화, 침출, 및/또는 하나 이상의 산성 처리 사용에 의해)될 수 있다. 촉매는 또한 촉매 코팅 작업 (예를 들어, 함침, 물리적 기상 증착 (PVD), 또는 화학적 기상 증착 (CVD)에 의해) 및/또는 하나 이상의 열 처리 작업을 거칠 수 있다. 일부 경우에, 가공처리된 촉매 재료는 하나 이상의 전기 저항성 촉매를 포함하는 촉매 코팅된 재료를 포함할 수 있다.

[0069] 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 금속 폼 촉매를 포함할 수 있다. 하나 이상의 촉매는, 예를 들어, 변형된 금속 폼 촉매를 포함할 수 있다. 촉매 재료는 본원 다른 부분에 나타내고 기재된 바와 같은 하나 이상의 향상 및/또는 처리에 적용되거나 이를 거칠 수 있다. 일부 경우에, 촉매는 니켈 크로뮴 알루미늄 (NiCrAl) 폼을 포함할 수 있다.

[0070] 일부 경우에, 제1 촉매 및 제2 촉매 중 적어도 하나는 금속 폼 촉매를 포함할 수 있다. 금속 폼 촉매는 니켈, 철, 크로뮴, 및/또는 알루미늄을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 금속 폼 촉매는 니켈, 철, 크로뮴, 및/또는 알루미늄을 포함하는 하나 이상의 합금을 포함할 수 있다.

[0071] 일부 실시양태에서, 금속 폼 촉매는 하나 이상의 분말 또는 펠릿 촉매의 촉매 코팅을 포함할 수 있다. 촉매 코팅은 금속 재료, 촉진제 재료, 및/또는 지지체 재료를 포함할 수 있다. 금속 재료는, 예를 들어, 루테늄, 니켈, 로듐, 이리듐, 코발트, 몰리브데넘, 철, 백금, 크로뮴, 팔라듐, 및/또는 구리를 포함할 수 있다. 촉진제 재료는, 예를 들어, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 및/또는 세슘을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체 재료는, 예를 들어, Al_2O_3, MgO, CeO_2, SiO_2, TiO_2, Y_2O_3, ZrO_2, SiC, 질화규소 (SiN), $MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, 육방정계 질화붕소, 하나 이상의 질화붕소 나노튜브, 및/또는 하나 이상의 탄소 나노튜브 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체 재료는 Al_xO_y, Mg_xO_y, Ce_xO_y, Si_xO_y, Ti_xO_y, Y_xO_y, Zr_xO_y, B_xN_y, Si_xC_y, Si_xN_y, 및/또는 C 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 코팅은 하나 이상의 루테늄계 전구체를 포함할 수 있다. 하나 이상의 루테늄계 전구체는, 예를 들어, $RuCl_3$, $Ru(NO)(NO_3)_3$, 또는 $Ru_3(CO)_{12}$를 포함할 수 있다. 본원에 기재된 임의의 실시양태에서, 금속 폼 촉매는 적어도 약 8 마이크로옴-미터 ($\mu\Omega m$)의 겉보기 전기 저항률을 가질 수 있다.

[0072] 일부 경우에, 금속 폼 촉매는 금속 폼 촉매의 표면적 향상을 위해 하나 이상의 에칭, 합금화, 침출, 또는 산성 처리를 사용하여 가공처리될 수 있다. 일부 경우에, 금속 폼 촉매는 열 처리될 수 있다. 일부 경우에, 금속 폼 촉매는 물리적 기상 증착 (PVD) 처리 및/또는 화학적 기상 증착 (CVD) 처리를 사용하여 코팅될 수 있다.

[0073] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 암모니아 분해 촉매는 금속 재료, 촉진제 재료, 및/또는 지지체 재료를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 금속 재료는, 예를 들어, 루테늄, 니켈, 로듐, 이리듐, 코발트, 몰리브데넘, 철, 백금, 크로뮴, 팔라듐, 및/또는 구리 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 촉진제 재료는, 예를 들어, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 및/또는 바륨 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체 재료는 Al_xO_y, Mg_xO_y, Ce_xO_y, Si_xO_y, Ti_xO_y, Y_xO_y, Zr_xO_y, B_xN_y, Si_xC_y, Si_xN_y, 및/또는 C 중 적어도

하나를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체 재료는, 예를 들어, Al_2O_3, MgO, CeO_2, SiO_2, SiC, TiO_2, Y_2O_3, ZrO_2, SiN, $MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, 육방정계 질화붕소, 하나 이상의 질화붕소 나노튜브, 및/또는 하나 이상의 탄소 나노튜브 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0074] **활성 금속 나노입자**

[0075] 하나 이상의 나노입자가 암모니아 분해에 사용될 수 있다. 하나 이상의 나노입자는 암모니아를 분해하거나 분해를 용이하게 하도록 구성된 활성 금속을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 활성 금속 나노입자는, 예를 들어, 루테늄 (Ru)을 포함할 수 있다. 나노입자는 암모니아가 부착할 하나 이상의 결합 부위 (또한 본원에서 활성 부위로서 언급됨)를 포함할 수 있다. 결합 부위는 활성 금속 나노입자의 형상, 모폴로지, 및/또는 표면 화학 또는 특성에 기초하여 결정될 수 있다. 본원 다른 부분에 기재된 바와 같이, 활성 금속 나노입자의 모폴로지는 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 크기, 형상, 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 세공 크기 분포, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조에 상응할 수 있다. 본원 다른 부분에 기재된 바와 같이, 활성 금속 나노입자의 물리적 또는 화학적 특성은 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 전자 밀도, 전자 상태, 또는 친수성 또는 소수성을 포함할 수 있다. 하나 이상의 암모니아 입자는 활성 금속 나노입자의 결합 부위에 부착할 수 있다. 활성 금속 나노입자는 암모니아의 질소-수소 (N-H) 결합을 파괴하도록 구성될 수 있다. 활성 금속 나노입자의 모폴로지 및/또는 표면 화학 또는 특성은 암모니아 흡착, N-H 결합의 분열 (또는 절단), 및 수소 및/또는 질소 탈착을 향상시킬 수 있다.

[0076] **모폴로지**

[0077] 나노입자의 모폴로지가 최적화될 수 있다. 모폴로지는 나노입자의 구조, 크기, 종횡비, 패싯 분포, 및/또는 형상을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 모폴로지는 알갱이 구조, 알갱이 크기, 및/또는 알갱이 경계를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 모폴로지는 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 크기, 형상, 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 세공 크기 분포, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조에 상응할 수 있다. 나노입자의 모폴로지는 분자 수준에서 활성 부위의 위치 및/또는 이용가능성을 최적화하기 위해 맞춤화되거나 변화될 수 있다. 나노입자의 결합 부위 또는 활성 부위는 부분적으로 나노입자의 모폴로지에 기초하여 정의되거나 결정될 수 있다.

[0078] **표면 화학**

[0079] 나노입자의 화학적 및/또는 물리적 특성이 최적화될 수 있다. 화학적 및/또는 물리적 특성은, 예를 들어, 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 표면 화학 또는 특성을 포함할 수 있다. 활성 금속 나노입자의 물리적 및/또는 화학적 특성은, 예를 들어, 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 전자 밀도, 전자 상태, 또는 친수성 또는 소수성을 포함할 수 있다. 나노입자의 표면 화학 또는 특성은 분자 수준에서 활성 부위의 위치 및/또는 이용가능성을 최적화하기 위해 맞춤화되거나 변화될 수 있다. 나노입자의 결합 부위 또는 활성 부위는 부분적으로 나노입자의 표면 화학 또는 특성에 기초하여 정의되거나 결정될 수 있다.

[0080] **형태 인자**

[0081] 일부 실시양태에서, 촉매 지지체 재료는 다공성 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 지지체 재료는 2-차원 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매는 비드 또는 펠릿 상의 코팅으로서 제공될 수 있다. 이는 분말화된 촉매를 비드 또는 펠릿 형태로 압축하지만 비드 또는 펠릿 본체에서 모든 촉매 재료를 사용할 수 없는 문제를 해결할 수 있다. 일부 일시양태에서, 촉매는 코팅 또는 분말로서 제공될 수 있다. 일부 경우에, 촉매는 다공성 모놀리스 또는 고체 폼 재료 상의 코팅으로서 제공될 수 있다. 코팅은 적어도 임계량의 촉매 재료가 사용되도록 보장하기 위해 미리 정해진 양의 촉매 재료로 최적화될 수 있다. 임계량은, 예를 들어, 적어도 약 90 중량% 또는 부피%일 수 있다. 촉매 재료 코팅을 포함하는 복수의 비드 또는 펠릿이 암모니아를 분해 또는 크래킹하여 수소를 발생시키도록 반응기 또는 개질기와 조합되어 사용될 수 있다.

[0082] 도 5 및 도 6은 촉매 지지체의 변형 및 향상을 위한 예시적 공정을 개략적으로 예시한다. 촉매 지지체가 제공될 수 있다. 촉매 지지체는 임의의 하나 이상의 금속 (예를 들어, 알루미늄), 비-금속, 및/또는 준금속을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 촉매 지지체 재료의 세공이 최적화될 수 있다. 세공의 최적화는, 예를 들어, 촉매 지지체 재료의 세공 크기, 세공 밀도, 세공 부피, 또는 면적 또는 부피를 통한 세공의 위치 또는 분포의 최적화

를 포함할 수 있다. 세공은 화학적으로 (예를 들어, 세공을 선택적으로 에칭하기 위해 부식성 기체 또는 액체 화학물질을 사용하여) 또는 물리적으로 (예를 들어, 다양한 기체 하에 하나 이상의 열 처리를 사용하여) 변형될 수 있다. 일부 경우에, 열 처리는 촉매 지지체 재료의 상 또는 상태를 변화시킬 수 있고, 이는 또한 촉매 지지체 재료의 세공 크기를 변화시킬 수 있다. 일부 경우에, 세공 크기는 상이한 유형의 반응에 대해 또는 상이한 유형의 성능 특징에 대해 상이하게 최적화될 수 있다. 일부 경우에, 열 처리는 하나 이상의 반응성 기체에 대한 촉매 지지체 재료의 노출을 동반할 수 있다. 일부 경우에, 반응성 기체는 질소 (예를 들어 NO, NO_2, NH_3, HCN), 황 (H_2S, SO_2), 염소 (Cl_2, HCl), 탄소 (CO, CO_2), 플루오린, 또는 오존 등의 플라즈마로부터 생성된 기체 중 하나 이상을 함유하는 기체를 포함할 수 있다.

[0083] 일부 실시양태에서, 촉매 지지체의 표면이 변형되거나 코팅될 수 있다. 일부 경우에, 최적화된 세공 특징을 포함하는 촉매 지지체 재료는 하나 이상의 활성 금속 또는 활성 금속 입자를 성장시키기 위한 플랫폼으로서 작용할 수 있는 중간 층으로 코팅될 수 있다. 중간 층은, 활성 금속 나노입자가 중간 층 상에 제공되면, 활성 금속 나노입자의 모폴로지를 변화시키거나 그에 영향을 주기 위해 사용될 수 있다. 일부 경우에, 중간 층은 복합 지지체 재료를 포함할 수 있다. 복합 지지체 재료는 기상 증착 (예를 들어, 화학적 기상 증착 또는 물리적 기상 증착)을 사용하여 촉매 지지체 재료 상에 침착될 수 있다. 일부 경우에, 복합 지지체 재료는 스퍼터링에 의해 촉매 지지체 재료 상에 침착될 수 있다.

[0084] 복합 지지체 재료는 모폴로지 및 물리적 또는 화학적 특성 (예를 들어, 표면 화학)을 포함할 수 있다. 복합 지지체 재료 층의 모폴로지 및/또는 물리적 또는 화학적 특성은 복합 지지체 재료의 상단에 침착된 활성 금속 나노입자의 모폴로지 및 물리적 또는 화학적 특성을 변화시키거나 그에 영향을 주기 위해 사용될 수 있다. 일부 경우에, 활성 금속 나노입자는 복합 지지체 재료 층의 모폴로지 및 물리적 또는 화학적 특성에 부합하면서 성장할 수 있다.

[0085] 일부 경우에, 촉매 지지체 재료는 모폴로지 및 물리적 또는 화학적 특성 (예를 들어, 표면 화학)을 포함할 수 있다. 촉매 지지체 재료 층의 모폴로지 및/또는 물리적 또는 화학적 특성은 촉매 지지체 재료 또는 복합 지지체 재료의 상단에 침착된 활성 금속 나노입자의 모폴로지 및 물리적 또는 화학적 특성을 변화시키거나 그에 영향을 주기 위해 사용될 수 있다. 일부 경우에, 활성 금속 나노입자는 촉매 지지체 재료 및/또는 복합 지지체 재료 층의 모폴로지 및 물리적 또는 화학적 특성에 부합하면서 성장할 수 있다.

[0086] 일부 경우에, 촉매 지지체는 하나 이상의 물리적 또는 화학적 공정을 사용하여 최적화가능한 하나 이상의 특성 또는 특징을 포함할 수 있다. 하나 이상의 특성 또는 특징은, 예를 들어, 촉매 지지체의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성을 포함할 수 있다. 모폴로지는 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 세공 크기 분포, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함할 수 있다. 표면 화학 또는 특성은 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 표면 히드록실 기 밀도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성은 촉매 지지체의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합할 수 있다. 일부 경우에, 활성 금속 나노입자의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성은 촉매 지지체 재료 및/또는 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합할 수 있다. 일부 경우에, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성은 촉매 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합할 수 있다.

[0087] 일부 경우에, 촉매 지지체 상에 질화붕소를 포함하는 복합 지지체 재료를 침착시키기 위해 CVD가 사용될 수 있다. 복합 지지체 재료의 박층이 촉매 지지체의 표면 층 상에 침착될 수 있다. 기존의 촉매 지지체 상에 및/또는 촉매 지지체 재료의 하나 이상의 세공 내에 복합 지지체 재료의 네트워크를 생성하기 위해 CVD가 사용될 수 있다. 일부 경우에, 복합 지지체 재료는 다양한 금속 산화물 (예를 들어, 산화티타늄 또는 하나 이상의 다른 2-차원 (2D) 또는 3-차원 (3D) 재료)을 포함할 수 있다.

[0088] 촉매 지지체의 상단의 추가 층으로서의 복합 지지체 재료의 침착은, 분말 형태가 결과적인 압력 강하로 인해 반응기에서 사용하기가 어려울 수 있기 때문에, 복합 지지체 재료의 분말 형태의 사용에 비해 유리할 수 있다. 펠릿 형태로의 분말의 압축은 압력 강하 문제를 해결할 수 있지만, 펠릿의 본체 내의 복합 지지체 재료가 완전히 활용되지 않을 수 있고, 이는 낭비적이고 비효율적이다. 일부 경우에, 분말은 치수가 1 ㎜ 미만인 크기를 포함하는 입자의 상당 부분을 포함하는 과립형 물질을 지칭할 수 있다. 일부 경우에, 상당 부분은 적어도 약 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 99 wt%, vol%, 또는 개수%일 수 있다.

[0089] 복합 지지체 재료가 촉매 지지체 재료 상에 침착된 후, 하나 이상의 활성 금속이 촉매 지지체 재료 및/또는 복

합 지지체 재료 상에 침착될 수 있다. 활성 금속은 CVD를 사용하여 침착될 수 있다. 활성 금속은 복합 지지체의 상단에, 또한 촉매 지지체 재료의 하나 이상의 변형된 세공 내에 활성 금속 나노입자로서 침착될 수 있다. 이는 촉매 지지체의 세공을 통해 침투하는 임의의 암모니아 분자의 분해를 용이하게 할 수 있다. 복합 지지체 상의 활성 금속 나노입자의 침착은 또한 본원에서 하나 이상의 활성 금속 나노입자로의 복합 지지체의 함침으로서 언급될 수 있다.

[0090] 활성 금속 나노입자는, 촉매 지지체 재료 및/또는 복합 지지체 재료 상에 또는 그 안에 침착되면, 복합 지지체 재료의 모폴로지 및/또는 물리적 또는 화학적 특성에 따라 성장할 수 있다. 일부 경우에, 복합 지지체 재료는 육각형 형상의 알갱이를 포함할 수 있다. 활성 금속 나노입자는 복합 지지체 재료의 알갱이 형상에 상응하는 알갱이 형상을 유지하면서 성장할 수 있다. 일부 경우에, 활성 금속 나노입자는 육각형 알갱이 형상을 유지하면서 성장할 수 있다. 복합 지지체 재료는 루테늄 성장을 위한 2D 구조 또는 플랫폼을 제공할 수 있다. 루테늄은 복합 지지체 재료의 구조에 부합하면서 성장할 수 있다. 일부 경우에, 복합 지지체 재료는 질화붕소를 포함할 수 있다. 루테늄은 복합 지지체 재료의 육각형 모폴로지를 유지하면서 성장할 수 있다. 일부 경우에, 촉매는 진공 상태에서 및/또는 다양한 기체, 예컨대 수소 기체 또는 주변 공기의 존재 하에 하나 이상의 열 처리를 거칠 수 있다. 이러한 열 처리는 복합 지지체를 구성하는 재료 또는 입자 (예를 들어, 원자 또는 분자)의 모폴로지 및/또는 물리적 또는 화학적 특성에 부합하도록 활성 금속 나노입자의 모폴로지 및/또는 물리적 또는 화학적 특성 변화를 용이하게 하기 위해 복합 지지체 구조 내에 매립된 활성 금속 나노입자를 열적으로 활성화시키기 위해 사용될 수 있다.

[0091] 일부 경우에, 복합 재료 및/또는 복합 재료 내에 매립된 하나 이상의 활성 금속 나노입자는 활성 금속 나노입자의 전자 상태 또는 전자 밀도를 변화시키기 위해 (예를 들어, 세슘으로) 촉진될 수 있다. 상기에 기재된 바와 같이, 활성 금속 나노입자는, 예를 들어, 루테늄을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 변형된 전자 상태 또는 전자 밀도는 암모니아 분해 반응 동안 재조합 질소 탈착 및/또는 N-H 결합 절단을 용이하게 할 수 있다.

[0092] 복합 촉매의 제작을 위한 본원에 개시된 방법 및 공정은 하나 이상의 바람직한 특성 또는 성능 특징 (예를 들어, 효율적인 수소 생성)을 갖는 촉매를 생성하도록 구현될 수 있다. 촉매는 암모니아 분해 반응에 대한 활성화 에너지 장벽을 낮출 수 있고, 처리량을 증가시키고 귀금속의 효율적인 활용을 향상시키면서 보다 저온에서 반응을 용이하게 할 수 있다. 본원에 개시된 방법 및 공정은 고성능, 고효율 촉매의 경제적인 대량 제작을 위해 적합화되고 스케일링될 수 있다.

[0093] 도 7은 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 합성을 위한 예시적 방법을 나타낸다. 일부 경우에, 활성 금속 나노입자는 전구체 재료 (예를 들어, 루테늄을 포함하는 전구체 재료)로부터 제작될 수 있다. 활성 금속 나노입자는 하나 이상의 알칼리 금속으로 촉진될 수 있다. 촉진제는 암모니아 전환 효율 또는 선택성을 증가시키기 위해 첨가될 수 있는 하나 이상의 물질 (예를 들어, 조촉매)을 포함할 수 있다. 하나 이상의 활성 금속 나노입자는, 활성 금속 나노입자가 안에 또는 위에 침착되는 복합 지지체 재료의 모폴로지 및/또는 물리적 또는 화학적 특성을 반영하기 위해 활성 금속 나노입자가 모폴로지 또는 물리적/화학적 특성의 변화 및 성장을 겪도록, 활성 금속 나노입자를 열적으로 활성화시키는 하나 이상의 열 처리를 거칠 수 있다. 본원에 기재된 방법은, 활성 금속 나노입자의 모폴로지, 표면 화학, 및/또는 분산을 제어하고, 활성 금속 나노입자와 복합 지지체 또는 촉매 지지체 사이의 상호작용을 제어하기 위해 사용될 수 있다. 본 개시내용의 방법은 또한, 하나 이상의 암모니아 분자의 분열 및 분해 또는 크래킹을 위해 활성 금속 나노입자 상의 하나 이상의 활성 부위를 최적화하기 위해 사용될 수 있다.

[0094] 본원에 기재된 최적화된 촉매는 향상된 암모니아 분해 성능 및 증가된 암모니아 암모니아 전환 효율을 나타낼 수 있다. 최적화된 촉매에 대한 암모니아 전환 효율은 반응 온도의 함수일 수 있다. 일부 경우에, 암모니아 전환 효율은 섭씨 약 500도의 반응 온도에서 적어도 약 90%에 도달할 수 있다. 일부 경우에, 암모니아 전환 효율은 섭씨 약 300도 내지 섭씨 약 600도 또는 그 초과 범위의 반응 온도에서 약 70% 내지 약 99%의 범위일 수 있다.

[0095] 일부 실시양태에서, 촉매 제작 방법은 반응성 기체 하에 열 처리를 포함할 수 있다. 이러한 열 처리는 최적화된 물질 전달을 위해 지지체의 다공성을 변형시키기 위해 사용될 수 있다. 이러한 열 처리는 또한, 보다 우수한 표면 변형 결과를 위해 지지체의 하나 이상의 특성 (예를 들어, 지지체의 염기도 또는 산도)을 변형시키기 위해 사용될 수 있다.

[0096] 일부 실시양태에서, 촉매 제작 방법은 표면 변형 및 코팅 단계를 포함할 수 있다. 표면 변형 및 코팅 단계는 PVD 또는 CVD에 의한 중간 층 침착을 포함할 수 있다. PVD 또는 CVD는 기능성 재료의 얇은 균일한 층으로 지지

체 기하구조를 코팅하기 위해 사용될 수 있다. 코팅 층은 약 적어도 약 1 나노미터 내지 약 20 나노미터 또는 그 초과 범위인 두께를 가질 수 있다. 기능성 재료는 나노입자 성장을 위한 플랫폼 역할을 할 수 있다. 일부 경우에, 기능성 재료의 모폴로지 및/또는 물리적 또는 화학적 특성은 나노입자의 성장 및/또는 모폴로지 또는 표면 화학에 영향을 미칠 수 있다.

[0097] 일부 실시양태에서, 촉매 제작 방법은 활성 금속 나노입자의 함침을 포함할 수 있다. 함침은 진공 기상 증착 또는 초기 습식 함침으로의 전구체 함침을 포함할 수 있다. 이는 기능성 재료 상에 고정되는 전구체의 제어를 가능하게 할 수 있다.

[0098] 일부 실시양태에서, 촉매 제작 방법은 촉진 및 열적, 물리적, 화학적 또는 전기화학적 활성화를 포함할 수 있다. 촉진은 촉매의 전자 밀도 변형 및 모폴로지 또는 활성 부위의 변형 또는 최적화를 용이하게 하기 위한 활성 금속 및/또는 복합 지지체 재료 중으로의 촉진제 재료 (예를 들어, 알칼리 금속 및 또는 알칼리-토금속)의 함침을 포함할 수 있다. 환원 환경 (예를 들어, 수소 기체를 포함하는 환경) 하에 또는 하나 이상의 영족 기체의 존재 하에 활성 금속 나노입자의 모폴로지를 변형시키기 위해 열적 및/또는 화학적 활성화가 사용될 수도 있다.

[0099] 도 8a는, 본 개시내용의 일부 실시양태에 따른, 암모니아 전환 효율에 대한 촉매 환원의 효과를 개략적으로 예시한다. 본 개시내용의 촉매는 촉매 성능 및 암모니아 전환 효율의 최적화를 위해 적절한 방식으로 도핑되고/거나, 촉진되고/거나, 열 처리될 수 있다. 미처리(bare) 샘플 촉매 (즉, 도핑, 촉진 및/또는 열 처리를 거치지 않은 촉매)와 비교하여, 도핑, 촉진 및 열 처리된 촉매는 보다 높은 암모니아 전환 효율을 나타낼 수 있다. 보다 높은 온도 또는 처리 시간은 보다 우수한 촉매 성능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 미처리 샘플 촉매는 약 500℃의 온도에서 최대 약 30% 암모니아 전환 효율을 나타낼 수 있는 반면, 도핑, 촉진 및 700℃에서 열 처리된 촉매는 약 500℃의 온도에서 적어도 약 60% 암모니아 전환 효율 또는 그 초과를 나타낼 수 있다. 또한, 도핑, 촉진 및 900℃에서 열 처리된 촉매는 약 500℃의 온도에서 적어도 약 80% 암모니아 전환 효율 또는 그 초과를 나타낼 수 있다.

[0100] 도 8b는, 일부 실시양태에 따른, 일부 실시양태에 따른, 수소 발생 또는 생성 속도에 대한 촉매의 열 처리의 효과를 개략적으로 예시한다. 일부 경우에, 촉매에 대한 수소 발생 속도는 적절한 열 처리로 적어도 약 2배 또는 그 초과만큼 증가할 수 있다. 예를 들어, 처리되지 않은 미처리 촉매는 시간당 촉매 재료 그램당 약 125 mmol 미만의 수소인 수소 발생 속도를 가질 수 있다. 도핑된 촉매는 시간당 촉매 재료 그램당 약 150 mmol의 수소인 수소 발생 속도를 가질 수 있다. 암모니아 하에 열 처리를 거친 촉매는 시간당 촉매 재료 그램당 약 150 mmol 초과의 수소인 수소 발생 속도를 가질 수 있다. 약 700℃에서 약 20시간 동안 수소 하에 열 처리를 거친 촉매는 시간당 촉매 재료 그램당 적어도 약 175 mmol의 수소인 수소 발생 속도를 가질 수 있다. 약 700℃에서 약 40시간 동안 수소 하에 열 처리를 거친 촉매는 시간당 촉매 재료 그램당 적어도 약 200 mmol의 수소인 수소 발생 속도를 가질 수 있다. 약 900℃에서 약 9시간 동안 수소 하에 열 처리를 거친 촉매는 시간당 촉매 재료 그램당 적어도 약 250 mmol의 수소인 수소 발생 속도를 가질 수 있다.

[0101] 도 8c는, 본 개시내용의 일부 실시양태에 따른, 암모니아 전환 효율에 대한 촉매의 활성 금속 촉진의 효과를 개략적으로 예시한다. 본 개시내용의 촉매는 하나 이상의 알칼리 금속으로 촉진될 수 있다. 일부 경우에, 세슘은 X-Al_2O_3 촉매에 대한 가장 효과적인 촉진제 중 하나일 수 있다. 그러나, 일부 경우에, 과량의 촉진제 혼입은 촉매 성능 및 수소 발생 또는 생성 속도를 열화시킬 수 있다. 이와 같이, 촉매 재료에 대한 최적의 촉진제 양이 존재한다. 본 개시내용의 촉매는 촉매 성능 및 수소 발생 또는 생성 속도를 최적화하기 위해 적절한 방식으로 도핑, 촉진 및/또는 열 처리될 수 있다.

[0102] 일부 경우에, 미처리 샘플 촉매는 약 500℃의 온도에서 최대 약 20%의 암모니아 전환 효율을 나타낼 수 있다. 칼륨으로 촉진된 촉매는 약 500℃의 온도에서 적어도 약 60% 또는 그 초과인 암모니아 전환 효율을 나타낼 수 있다. 세슘으로 촉진된 촉매는 약 500℃의 온도에서 적어도 약 85% 또는 그 초과인 암모니아 전환 효율을 나타낼 수 있다.

[0103] 도 8d 및 도 8e는, 일부 실시양태에 따른, 각각, 암모니아 전환 효율 및 수소 발생 또는 생성 속도에 대한 도핑 촉매의 효과를 개략적으로 예시한다. 일부 경우에, 최적 수준의 촉진제를 갖는 촉매는 약 500℃의 온도에서 적어도 약 85% 또는 그 초과인 암모니아 전환 효율을 나타낼 수 있다. 반면에, 최적 미만의 촉진제 수준 또는 과량의 촉진제 수준을 갖는 촉매는 보다 낮은 암모니아 전환 효율 (예를 들어, 약 20% 내지 약 60% 또는 그 미만)을 가질 수 있다.

[0104] 도 8e에 나타낸 바와 같이, 촉진제 양은 또한 수소 발생 또는 생성 속도에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 촉진제가 없는 촉매는 시간당 촉매 재료 그램당 최대 약 175 mmol의 수소인 수소 발생 속도를 가질 수 있다. 활성 금속 대 촉진제 재료의 몰비가 약 1:1 (예를 들어, 루테늄 대 세슘에 대해 1:1)인 경우, 수소 발생 속도는 시간당 촉매 재료 그램당 적어도 약 300 mmol까지의 수소일 수 있다. 활성 금속 대 촉진제 재료의 몰비가 약 1:3 (예를 들어, 루테늄 대 세슘에 대해 1:3)인 경우, 수소 발생 속도는 시간당 촉매 재료 그램당 적어도 약 450 mmol까지의 수소일 수 있다. 약 1:3 (예를 들어, 루테늄 대 세슘에 대해 1:3)의 활성 금속 대 촉진제 재료의 몰비를 갖는 촉매는, 본원 다른 부분에서 논의된 바와 같이 하나 이상의 열 처리에 적용되는 경우, 훨씬 더 높은 수소 발생 또는 생성 속도 (예를 들어, 시간당 촉매 재료 그램당 적어도 약 500 mmol의 수소)를 나타낼 수 있다. 그러나, 활성 금속 대 촉진제 재료의 몰비가 약 1:6 (예를 들어, 루테늄 대 세슘에 대해 1:6)으로 과도하게 증가되는 경우, 수소 발생 속도는 시간당 촉매 재료 그램당 약 100 mmol 미만의 수소까지 떨어질 수 있다.

[0105] **재료**

[0106] 본원에 기재된 임의의 실시양태에서, 촉매 지지체 재료는, 예를 들어, 하나 이상의 미세세공 또는 메조세공을 갖는 금속 산화물 기재의 지지체를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체 재료는, 예를 들어, 산화알루미늄 (Al_2O_3) 또는 니켈 (Ni) 기재의 금속 폼을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 지지체 재료는 산화알루미늄 (Al_2O_3), 산화마그네슘 (MgO), 이산화세륨 (CeO_2), 이산화규소 (SiO_2), 탄화규소 (SiC), 산화이트륨 (Y_2O_3), 하나 이상의 제올라이트 (예를 들어, MFI 제올라이트, MCM-41 제올라이트, Y형 제올라이트, X형 제올라이트), 이산화티타늄 (TiO_2), 이산화지르코늄 (ZrO_2), 산화란타넘 (La_2O_3), 또는 산화크로뮴 (Cr_2O_3) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 지지체 재료는 Al_xO_y, Mg_xO_y, Ce_xO_y, Si_xO_y, Y_xO_y, Ti_xO_y, Zr_xO_y, La_xO_y, 또는 Cr_xO_y 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0107] 본원에 기재된 임의의 실시양태에서, 복합 코팅 재료는 탄소계 재료, 붕소계 재료, 또는 금속 산화물을 포함할 수 있다. 탄소계 재료는, 예를 들어, 활성탄 (AC), 하나 이상의 탄소 나노튜브 (CNT), 탄소 나노섬유 (CNF), 그래핀 산화물 (GO), 흑연, 하나 이상의 탄소 나노리본, 또는 환원 그래핀 산화물 (rGO)을 포함할 수 있다. 붕소계 재료는, 예를 들어, 육방정계 질화붕소 (hBN), 질화붕소 나노튜브 (BNNT), 또는 질화붕소 나노시트 (BNNS)를 포함할 수 있다. 금속 산화물은, 예를 들어, TiO_2, MgO, La_2O_3, CeO_2, Y_2O_3, 하나 이상의 CeO_2 나노튜브, 나노로드 또는 나노큐브, 메조다공성 실리카 (예를 들어, KIT-6), 또는 ZrO_2를 포함할 수 있다.

[0108] 본원에 기재된 임의의 실시양태에서, 활성 금속 또는 활성 금속 나노입자는, 예를 들어, 루테늄 (Ru), 니켈 (Ni), 코발트 (Co), 철 (Fe), 구리 (Cu), 몰리브데넘 (Mo), 이리듐 (Ir), 레늄 (Re), 백금 (Pt), 또는 팔라듐 (Pd)을 포함할 수 있다. 하나 이상의 활성 금속은 하나 이상의 전구체 재료로부터 제작될 수 있다. 전구체 재료는, 예를 들어, 염화루테늄 ($RuCl_3$), 루테늄 니트로실니트레이트 ($Ru(NO)(NO_3)_3$), 트리루테늄 도데카카르보닐 ($Ru_3(CO)_{12}$), 루테늄 아세틸아세토네이트 ($Ru(acac)_3$), 루테늄 니트레이트 ($Ru(NO_3)_3$), 루테늄 헥사아민 클로라이드 ($Ru(NH_3)_6Cl_3$), 시클로헥사디엔 루테늄 트리카르보닐 ($(CHD)Ru(CO)_3$), 부타디엔 루테늄 트리카르보닐 ($(BD)Ru(CO)_3$), 또는 디메틸 부타디엔 루테늄 트리카르보닐 ($(DMBD)RU(CO)_3$)을 포함할 수 있다.

[0109] 상기에 기재된 바와 같이, 일부 경우에 하나 이상의 촉진제(들) 또는 촉진 재료는 활성 금속 나노입자 및/또는 복합 지지체 재료의 전자 밀도를 변형 또는 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 본원에 기재된 임의의 실시양태에서, 하나 이상의 촉진제 또는 촉진 재료는, 예를 들어, 세슘 (Cs), 루비듐 (Rb), 칼륨 (K), 나트륨 (Na), 바륨 (Ba), 스트론튬 (Sr), 칼슘 (Ca), 또는 마그네슘 (Mg)을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 과도한 농도의 촉진제 재료는 촉매 성능 및 암모니아 전환 효율을 열화시킬 수 있다 (즉, 최적 양의 도핑 재료가 존재함). 상기에서 논의된 바와 같이, 본 개시내용의 촉매는 촉매 성능 및 암모니아 전환 효율을 최적화하기 위해 적절한 양 또는 상대적 농도로 그에 첨가된 하나 이상의 촉진제를 가질 수 있다.

[0110] 일부 실시양태에서, 복합 재료의 하나 이상의 층은 촉매 지지체 재료 상에 코팅될 수 있다. 복합 재료는 질화붕소의 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 하나 이상의 층은 최대 약 10 나노미터의 두께를 가질 수 있다.

[0111] 일부 실시양태에서, 촉매 지지체 상에 침착된 복합 재료의 층을 갖는 촉매 지지체는 하나 이상의 활성 금속 나노입자로 함침될 수 있다. 일부 경우에는, 활성 금속 나노입자가 복합 층 상에 침착될 수 있고, 나노입자를 하나 이상의 열 처리 방법에 적용함으로써 활성 금속 나노입자의 모폴로지가 변형될 수 있다. 일부 경우에, 나노입자는 약 1 나노미터 내지 약 50 나노미터 범위의 크기를 가질 수 있다. 일부 경우에, 나노입자의 분산은 약

10% 내지 약 60%의 범위일 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 분산은 촉매 또는 촉매의 표면적 또는 부피를 구성하는 원자의 총 수에 대한 활성 금속 나노입자의 표면 상에 노출된 활성 금속 원자의 수를 지칭할 수 있다. 촉매의 표면 상에 노출된 활성 금속 원자는 활성 금속 나노입자의 하나 이상의 활성 부위 (또한 본원에서 결합 부위로서 언급됨)를 사용하여 하나 이상의 암모니아 분자와 결합할 수 있다. 본원 다른 부분에 기재된 바와 같이, 활성 금속 나노입자의 활성 부위 또는 결합 부위는, 활성 금속 나노입자가 복합 재료 층을 구성하는 입자의 모폴로지를 채택할 수 있게 하는 하나 이상의 열 처리에 활성 금속 나노입자를 적용함으로써 최적화될 수 있다.

[0112] 일부 실시양태에서, 본원에 개시된 최적화된 촉매는 종래의 루테늄 촉매의 것보다 더 큰 수소 생성 속도를 가질 수 있다. 최적화된 촉매의 활성 금속 함량에 기초한 수소 생성 속도는 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10배, 또는 그 초과만큼 종래의 촉매의 것보다 더 클 수 있다. 일부 경우에, 최적화된 촉매는 450℃에서 적어도 약 90%의 암모니아에서 수소로의 전환 효율, 및 촉매 그램당 시간당 10 리터 미만의 기체 시간당 공간 속도 (GHSV)를 나타낼 수 있다. 일부 경우에, 최적화된 촉매는 종래의 루테늄 촉매의 것보다 더 낮은 질소 탈착 활성화 에너지를 나타낼 수 있다.

[0113] 도 9는 최적화된 촉매의 대량 제작을 위한 시스템을 개략적으로 예시한다. 시스템은 가열된 퍼니스 및 하나 이상의 촉매 지지체를 수용하기 위한 회전가능 챔버를 포함하는 반응 챔버를 포함할 수 있다. 회전가능 챔버는 CVD (예를 들어, 촉매 지지체 상의 복합 재료의 CVD 및/또는 복합 재료 층 및/또는 촉매 지지체 상의 하나 이상의 활성 금속의 CVD)를 위해 구성될 수 있다. 하나 이상의 촉매 지지체는 본원 다른 부분에 기재된 최적화된 또는 변형된 촉매를 생성하기 위해 반응 챔버에서 가공처리될 수 있다. CVD는 회전가능 챔버가 회전함에 따라 일어날 수 있으며, 이는 촉매 지지체의 상이한 측면, 부분, 또는 표면 영역 상의 복합 재료 또는 활성 금속의 침착을 가능하게 한다. 가열된 퍼니스는 하나 이상의 촉매 지지체의 하나 이상의 세공 특징, 모폴로지, 및/또는 하나 이상의 물리적 또는 화학적 특성을 최적화하기 위해 하나 이상의 촉매 지지체를 가열하도록 구성된 하나 이상의 가열 유닛을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 물리적 또는 화학적 특성은 하나 이상의 촉매 지지체의 표면 화학 또는 특성을 포함할 수 있다. 모폴로지는, 예를 들어, 세공 구조, 세공 형상, 세공 크기 분포, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함할 수 있다. 표면 화학 또는 특성은, 예를 들어, 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 표면 히드록실 기 밀도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 가열 유닛은 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 열적으로, 물리적으로, 전기화학적으로 및/또는 화학적으로 활성화시켜 나노입자의 모폴로지 및/또는 표면 화학 또는 특성 변화 및 성장을 용이하게 하기 위해 (i) 제1 전구체 재료의 층 및 (ii) 제2 전구체 재료의 층을 포함하는 촉매 지지체를 가열하도록 구성될 수 있다.

[0114] 반응 챔버는 진공 펌프와 유체 소통될 수 있다. 진공 펌프는 반응 챔버에서 진공 환경을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 본 개시내용의 촉매는 진공 펌프를 사용하여 생성된 진공 환경에서 제작될 수 있다.

[0115] 일부 경우에, 반응 챔버는 반응성 기체 공급원과 유체 소통될 수 있다. 반응성 기체는 촉매의 하나 이상의 열 처리 동안 반응 챔버에 제공될 수 있다. 일부 경우에, 반응 챔버는 수소 기체의 공급원과 유체 소통될 수 있다. 수소 기체는 촉매의 하나 이상의 열 처리 동안 반응 챔버에 제공될 수 있다. 일부 경우에, 반응 챔버는 영족 기체의 공급원과 유체 소통될 수 있다. 영족 기체는 촉매의 하나 이상의 열 처리 동안 반응 챔버에 제공될 수 있다. 반응성 기체, 수소 기체, 및/또는 영족 기체는 동시에, 또는 별개의 기간 또는 시간 윈도우에 반응 챔버에 제공될 수 있다. 일부 경우에, 반응성 기체는 제1 시점에 제공될 수 있고, 수소 기체는 제2 시점에 제공될 수 있고, 영족 기체는 제3 시점에 제공될 수 있다. 제1, 제2, 및 제3 시점은 촉매 생성 또는 제작의 상이한 스테이지 또는 상에 상응할 수 있다. 일부 경우에, 제1, 제2, 및 제3 시점은 촉매에 대한 하나 이상의 열 처리의 상이한 스테이지 또는 상에 상응할 수 있다. 반응 챔버로의 반응성 기체, 수소 기체, 및/또는 영족 기체의 유동은 하나 이상의 질량 유동 제어기 (MFC)를 사용하여 제어될 수 있다. 일부 경우에, 반응성 기체는 제1 질량 유량으로 반응 챔버에 제공될 수 있고, 수소 기체는 제2 질량 유량으로 반응 챔버에 제공될 수 있고, 영족 기체는 제3 질량 유량으로 반응 챔버에 제공될 수 있다. 제1, 제2, 및 제3 질량 유량은 동일할 수 있다. 대안적으로, 제1, 제2, 및 제3 질량 유량은 상이할 수 있다.

[0116] 일부 실시양태에서, 반응 챔버는 전구체 재료의 하나 이상의 공급원과 유체 소통될 수 있다. 전구체 재료의 하나 이상의 공급원은 전구체 재료의 제1 공급원, 전구체 재료의 제2 공급원, 및 전구체 재료의 제3 공급원을 포함할 수 있다. 전구체 재료의 제1 공급원은 촉매 지지체의 표면 변형을 위한 하나 이상의 재료를 포함할 수 있다. 전구체 재료의 제1 공급원은, 예를 들어, 본원 다른 부분에 기재된 바와 같은 하나 이상의 복합 지지체 재료를 포함할 수 있다. 전구체 재료의 제2 공급원은 촉매 지지체 상의 금속 침착을 위한 하나 이상의 재료를 포

함할 수 있다. 전구체 재료의 제2 공급원은, 예를 들어, 본원 다른 부분에 기재된 바와 같은 하나 이상의 활성 금속 또는 활성 금속 나노입자를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 활성 금속 나노입자는, 열적으로 및/또는 화학적으로 활성화시, 제1 전구체 재료의 모폴로지 및/또는 표면 화학 또는 특성에 따라 성장하도록 구성될 수 있다. 전구체 재료의 제3 공급원은 도핑 또는 촉진을 위한 하나 이상의 재료를 포함할 수 있다. 전구체 재료의 제3 공급원은, 본원 다른 부분에 기재된 바와 같이, 전자 밀도 변형을 용이하게 하기 위해, 예를 들어, 하나 이상의 도판트 또는 촉진제 재료 (예를 들어, 알칼리 금속)를 포함할 수 있다. 도핑 또는 촉진은, 모폴로지 변형, 활성 부위 변형, 전자 밀도 변형, 및/또는 전자 상태 변형을 위한, 각각, 제1 전구체 재료의 층, 제2 전구체 재료의 층, 또는 하나 이상의 활성 금속 나노입자에서의 하나 이상의 도판트 또는 촉진제의 함침을 포함할 수 있다.

[0117] 일부 경우에, 제1 전구체 재료의 모폴로지 및/또는 표면 화학 또는 특성은 하나 이상의 촉매 지지체의 모폴로지 및/또는 표면 화학 또는 특성에 부합할 수 있다. 일부 경우에, 제2 전구체 재료의 모폴로지 및/또는 표면 화학 또는 특성은 하나 이상의 촉매 지지체 및/또는 제1 전구체 재료의 모폴로지 및/또는 표면 화학 또는 특성에 부합할 수 있다.

[0118] 일부 실시양태에서, 시스템은 전구체 재료의 하나 이상의 공급원을 가열하기 위한 히터를 포함할 수 있다. 히터는 반응 챔버와 열적으로 소통될 수 있거나 그렇지 않을 수 있다. 히터는 반응 챔버의 가열된 퍼니스와 열적으로 소통될 수 있거나 그렇지 않을 수 있다. 일부 실시양태에서, 히터 및/또는 가열된 퍼니스는, 예를 들어, 전기 히터 및/또는 연소 히터를 포함할 수 있다.

[0119] 일부 경우에, 시스템은 암모니아의 효율적인 분해 또는 크래킹을 수행하기 위해 사용가능한 다양한 최적화된 또는 변형된 촉매 재료의 대량 생성을 위해 구성될 수 있다. 시스템은 모든 공정 (예를 들어, 세공 변형을 위한 촉매 지지체의 열적 또는 화학적 처리, 촉매 지지체 상의 복합 지지체 재료의 하나 이상의 층의 침착, 활성 금속 나노입자 함침, 활성 금속 나노입자의 모폴로지를 최적화하기 위한 촉매의 열 처리, 전자 밀도를 최적화하기 위한 촉매의 도핑 등)이 동시에 또는 거의 동시에 일어나는 것을 가능하게 할 수 있다. 일부 실시양태에서, 시스템은 촉매 또는 전구체 재료의 계내 열 처리를 위해 구성될 수 있다.

[0120] 일부 경우에, 회전가능 반응 챔버는 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 열적 및/또는 화학적 활성화를 위한 환원 환경을 제공하도록 구성될 수 있다. 환원 환경은, 예를 들어, 수소 또는 암모니아 기체 또는 하나 이상의 영족 기체를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 수소 기체 및 하나 이상의 영족 기체는 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 열적 및/또는 화학적 활성화 동안 환원 환경을 제공할 수 있다.

[0121] **최적화된 촉매를 갖는 반응기 또는 개질기**

[0122] 본 개시내용의 촉매는 암모니아를 분해 또는 크래킹하여 수소를 발생시키기 위한 다양한 전력 시스템 (예를 들어, 반응기 또는 개질기)과 상용적으로 사용될 수 있다. 전력 시스템은, 예를 들어, 수소를 추출 및/또는 생성하기 위해 암모니아의 촉매 분해 또는 크래킹을 수행할 수 있는 반응기 또는 개질기를 포함할 수 있다. 이러한 반응기 또는 개질기는 열 에너지를 사용하여 작동될 수 있다. 일부 경우에, 전력 시스템은 반응기 또는 개질기의 작동을 구동하기 위한 열 에너지를 발생시키는 연소기를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 열 에너지는 화학적 화합물 (예를 들어, 수소 또는 탄화수소)의 연소로부터 발생될 수 있다.

[0123] 일부 경우에, 반응기 또는 개질기는 하나 이상의 유체 (예를 들어, 암모니아, 질소, 및/또는 수소)를 또 다른 시스템 또는 서브시스템으로 지향시키도록 구성된 유출구를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 유출구는 반응기 또는 개질기에 의해 생성된 수소 기체를 하나 이상의 연료 전지로 및/또는 하나 이상의 연소 엔진으로 지향시키도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, 유출구는 반응기 또는 개질기에 의해 생성된 수소 기체를 하나 이상의 연소기로 지향시켜 반응기 또는 개질기에 전력공급하거나 이를 가열하기 위해 (예를 들어, 자가열 가열 또는 자체-가열을 위해) 사용될 수 있는 열 에너지를 발생시키도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, 유출구는 수소, 질소, 및/또는 암모니아를 적어도 하나의 다른 반응기 또는 개질기로 지향시키도록 (예를 들어, 적어도 하나의 다른 반응기 또는 개질기를 가열하기 위한 수소의 연소를 위해) 구성될 수 있다.

[0124] 본 개시내용의 최적화된 촉매를 사용하여 발생된 수소는 전기 에너지를 발생시키기 위해 하나 이상의 연료 전지 또는 양성자-교환 막 연료 전지 (PEMFC)에 제공될 수 있다. 본 개시내용의 최적화된 촉매를 사용하여 발생된 수소는 또한 기계적 일 또는 기계 에너지를 발생시키기 위해 하나 이상의 연소 엔진에 제공될 수 있다. 반응기 또는 개질기를 사용하여 발생된 및/또는 추출된 수소는 하나 이상의 연료 전지에 또는 하나 이상의 연소 엔진에 제공될 수 있으며, 이는 작동을 위해 전기 또는 기계 에너지를 필요로 하는 하나 이상의 시스템, 서브-시스템,

또는 장치에 대한 전력공급을 위한 전기 에너지 또는 기계적 일을 생성할 수 있다. 일부 경우에, 반응기 또는 개질기로부터 부분적으로 발생 및/또는 추출된 수소 및 질소 및 나머지 암모니아 혼합물의 적어도 일부는 연속 개질 공정을 가능하게 하기 위해 하나 이상의 다른 반응기 또는 개질기에 제공될 수 있다. 부분적으로 발생 및/또는 추출된 수소 및 질소 및 나머지 암모니아는 부분적으로 크래킹된 암모니아의 스트림의 부분일 수 있다. 부분적으로 크래킹된 암모니아의 스트림은 100% 미만의 암모니아 전환 효율을 갖는 반응기 또는 개질기를 사용하여 발생될 수 있다. 부분적으로 크래킹된 스트림은 재료 낭비를 최소화하고 분해 또는 크래킹될 수 있는 암모니아의 양을 최대화하기 위해 하나 이상의 하류 반응기 또는 개질기로 통과될 수 있다. 일부 경우에, 반응기 또는 개질기를 사용하여 발생 및/또는 추출된 수소는 하나 이상의 다른 반응기 또는 개질기에 제공될 수 있다. 이러한 경우, 하나 이상의 다른 반응기 또는 개질기는 추가의 열 에너지를 발생시키기 위해 수소를 연소시키도록 구성될 수 있다. 이러한 추가의 열 에너지는 추가의 수소를 추출 및/또는 생성하기 위해 암모니아의 추가의 촉매 분해 또는 크래킹을 용이하게 하기 위해 하나 이상의 다른 반응기 또는 개질기를 가열하는 데 사용될 수 있다.

[0125] 일부 경우에, 반응기 또는 개질기는 저항 가열을 사용하여 (예를 들어, 촉매 자체를 통해 또는 촉매 지지체를 통해 전류를 통과시킴으로써) 직접적으로 최적화된 촉매를 가열하도록 구성될 수 있다. 이러한 경우, 반응기 또는 개질기는 촉매를 가열하기 위해 (예를 들어, 저항 가열 또는 줄 가열에 의해) 촉매를 통해 전류를 통과시키기 위한 하나 이상의 전극을 포함할 수 있다. 하나 이상의 전극은, 예를 들어, 하나 이상의 구리 전극을 포함할 수 있다. 다른 경우에, 반응기 또는 개질기는 수소를 연소시킴으로써 최적화된 촉매를 가열하도록 구성될 수 있다. 최적화된 촉매는, 연소 또는 저항 가열에 의해 가열시, 암모니아를 수소 및/또는 질소로 분해하도록 구성될 수 있다.

[0126] 일부 경우에, 반응기 또는 개질기는 하나 이상의 전기 전도성 스프링을 포함할 수 있다. 하나 이상의 전기 전도성 스프링은 본원에 개시된 최적화된 촉매에 인접하여 제공될 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 전기 전도성 스프링은 촉매의 반대쪽 단부에 제공될 수 있다. 하나 이상의 전기 전도성 스프링은 촉매, 촉매 층, 및/또는 촉매의 직접적 저항 가열을 수행하기 위해 사용되는 하나 이상의 전극과 물리적으로, 전기적으로, 및/또는 열적으로 소통될 수 있다. 하나 이상의 전기 전도성 스프링은, 촉매가 열 사이클링에 적용될 때, 촉매에 대한 열 응력을 감소시키도록 구성될 수 있다. 하나 이상의 전기 전도성 스프링은 촉매의 가열 동안 열 팽창 및 촉매의 냉각 동안 열 수축을 수용하도록 구성될 수 있다. 하나 이상의 전기 전도성 스프링은 촉매 층이 파괴 또는 파열 없이 다중 열 사이클을 견딜 수 있도록 촉매 층에 대한 기계적 부하를 완화 및/또는 재분배할 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 스프링은 하나 이상의 열 사이클링 절차 동안 촉매의 열 팽창 또는 열 수축으로 인한 촉매에 대한 열 응력을 경감시키도록 구성될 수 있다. 하나 이상의 스프링은, 예를 들어, 구리 스프링을 포함할 수 있다. 하나 이상의 전기 전도성 스프링의 사용은 반응기 또는 개질기가 급속한 온도 변화 동안 촉매 층에 대한 감소된 또는 최소 열 응력으로 빠른 시동 능력을 제공하는 것을 가능하게 할 수 있다.

[0127] **하이브리드 가열**

[0128] 일부 경우에, 최적화된 촉매는 반응기 또는 개질기 내에서 하이브리드 가열을 거칠 수 있다. 이러한 하이브리드 가열은 반응기 열 손실을 최소화하고 시동 시간을 증가시키면서 열 전달을 개선할 수 있다. 하이브리드 가열 디자인은 또한, 암모니아 전환에 대한 최적화된 열원을 제공한면서 반응기 또는 개질기의 중량 및 부피를 감소시키고 시스템의 열 관리 특징을 개선할 수 있다.

[0129] 일부 경우에, 최적화된 촉매는 하나 이상의 열원을 사용하여 가열될 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 열원은 2개 이상의 열원 또는 가열 유닛을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 2개 이상의 열원은 동일하거나 유사할 수 있다. 다른 경우에, 2개 이상의 열원은 상이할 수 있다. 예를 들어, 제1 열원은 줄 가열을 위해 구성될 수 있고, 제2 열원은 연소를 위해 구성될 수 있다.

[0130] 일부 실시양태에서, 최적화된 촉매는 복수의 가열 유닛을 사용하여 가열될 수 있다. 복수의 가열 유닛은 수소를 연소시킴으로써 촉매의 적어도 제1 부분을 가열하도록 구성된 제1 가열 유닛 및 전기 가열을 사용하여 촉매의 적어도 제2 부분을 가열하도록 구성된 제2 가열 유닛을 포함할 수 있다. 용어 "전기 가열"은, 본원에서 사용되는 바와 같이, 일반적으로 적어도 부분적으로 재료 (예를 들어, 전기 도관)를 통해 전자를 유동시킴으로써 수행되는 가열을 지칭한다. 전기 도관은 저항성 부하일 수 있다. 일부 예에서, 전기 가열은 줄 가열 (즉, 옴의 법칙을 따르는 가열)을 포함할 수 있다. 또한 저항성, 저항, 또는 옴 가열로서 공지된 줄 가열은, 열 또는 열 에너지를 생성하기 위해 재료 (예를 들어, 전기 저항기, 촉매, 촉매 재료 또는 촉매 층)를 통해 전류를 통과시키는 것을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 촉매가 복수의 가열 유닛을 사용하여 가열될 때, 암모니아를 포함

하는 공급원 재료로부터 수소를 발생시키기 위해 촉매가 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 제1 부분 및 제2 부분은 촉매의 동일한 부분일 수 있다. 다른 실시양태에서, 제1 부분 및 제2 부분은 촉매의 상이한 부분일 수 있다. 일부 경우에, 제1 부분 및 제2 부분은 중첩 또는 부분적으로 중첩될 수 있다.

[0131] 일부 경우에, 반응기 또는 개질기의 제1 가열 유닛은 2차 반응기 또는 개질기를 사용하여 발생된 수소 기체의 연소에 기초하여 촉매의 제1 부분을 가열하도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, 제1 가열 유닛은 (i) 반응기와 유체 소통되는 하나 이상의 연료 전지 또는 (ii) 2차 반응기로부터의 잔여 수소 기체의 연소에 기초하여 촉매의 제1 부분을 가열하도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, 제2 가열 유닛은 촉매의 제2 부분을 통해 전류를 통과시킴으로써 촉매의 제2 부분을 가열하도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, 촉매의 제1 부분 및 촉매의 제2 부분은 연속적일 (즉, 물리적으로 연결될) 수 있다. 다른 경우에, 촉매의 제1 부분 및 촉매의 제2 부분은 촉매의 제3 부분에 의해 분리될 수 있다. 촉매의 제3 부분은 촉매의 제1 부분과 제2 부분 사이에 배치될 수 있다. 일부 경우에, 촉매의 제1 및 제2 부분은 서로 열적으로 소통될 수 있다 (예를 들어, 직접적으로 또는 촉매의 제3 부분을 통해 간접적으로). 다른 경우에, 촉매의 제1 및 제2 부분은 서로 열적으로 소통되지 않을 수 있거나 그러할 필요가 없다.

[0132] 일부 실시양태에서, 제1 가열 유닛과 제2 가열 유닛 사이의 열 부하 분포는 암모니아 전환 효율을 증가시키고/거나 반응기 또는 개질기의 열 효율을 향상시키기 위해 조정가능할 수 있다. 열 부하 분포는 제1 가열 유닛의 화력과 제2 가열 유닛의 화력 사이의 비율에 상응하는 화력비를 포함할 수 있다. 제1 가열 유닛 및 제2 가열 유닛의 화력은 요망되는 암모니아 전환 효율 및 열 효율을 달성하기 위해 조정될 수 있다. 일부 경우에, 시스템은 반응기 모듈 내의 열 부하 분포를 조정하기 위해 제1 가열 유닛 및 제2 가열 유닛의 작동을 제어하도록 구성된 제어기 또는 프로세서를 추가로 포함할 수 있다. 일부 경우에, 열 부하 분포의 이러한 조정은 하나 이상의 센서 측정 (예를 들어, 온도 측정)에 기초하여 또는 반응기 또는 개질기의 성능 (예를 들어, 반응기 또는 개질기의 암모니아 전환 효율 및/또는 열 효율)에 기초하여 실시간으로 구현될 수 있다. 일부 경우에는, 2개 이상의 가열 대역을 갖는 히터를 사용하여 히터 내의 전력 및 열 분포를 제어할 수 있다. 일부 경우에, 시스템은 복수의 가열 유닛을 포함할 수 있다. 복수의 가열 유닛은 적어도 2개 이상의 가열 유닛을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 적어도 2개 이상의 가열 유닛 사이의 열 부하 분포는 암모니아 전환 효율을 증가시키기 위해, 또한 반응기 또는 개질기의 열 개질 효율을 향상시키기 위해 조정가능할 수 있다. 일부 경우에, 적어도 2개 이상의 가열 유닛 각각은 반응기 모듈에서 하나 이상의 영역 내의 연속적 열 분포를 가능하게 하기 위해 반응기 또는 개질기 내에 하나 이상의 가열 대역을 가질 수 있다. 일부 경우에, 적어도 2개 이상의 가열 유닛은 반응기 또는 개질기 내의 상이한 대역을 가열하도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, 적어도 2개 이상의 가열 유닛은 반응기 또는 개질기 내의 하나 이상의 동일한 대역을 가열하도록 구성될 수 있다.

[0133] **방법**

[0134] 또 다른 측면에서, 본 개시내용은, 암모니아를 가공처리하여 수소를 발생시키기 위한 하나 이상의 촉매의 제작 방법을 제공한다. 방법은 촉매 지지체를 하나 이상의 물리적 또는 화학적 공정에 적용하여 촉매 지지체의 하나 이상의 세공을 최적화하는 것을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 촉매 지지체의 하나 이상의 세공을 최적화하기 위한 하나 이상의 물리적 또는 화학적 공정은 촉매 지지체의 열 처리 (즉, 제어된 가열)를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 세공의 최적화는 촉매 지지체의 하나 이상의 세공의 크기, 세공 밀도, 및/또는 세공 부피를 조정하는 것을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 방법은 촉매 지지체 재료의 표면을 열적으로 또는 화학적으로 처리하여 하나 이상의 세공 및/또는 하나 이상의 표면 모폴로지를 최적화하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 일부 경우에, 촉매 지지체는 비드, 펠릿, 분말, 박막, 모놀리스, 폼, 반응기 벽, 가열 부재, 와이어, 메쉬, 또는 다공성 고체 재료 형태 인자를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 분말이 없고, 예를 들어, 대부분의 촉매는 치수가 1 ㎜ 초과일 수 있다.

[0135] 일부 실시양태에서, 방법은 촉매 지지체 상에 복합 지지체 재료를 침착시키고, (c) 복합 지지체 재료 및 촉매 지지체 중 적어도 하나 상에 하나 이상의 활성 금속을 침착시키는 것을 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 복합 지지체 재료는 모폴로지를 포함하고, 여기서 하나 이상의 활성 금속은 복합 지지체 재료의 모폴로지에 부합하도록 구성된 하나 이상의 나노입자를 포함하고, 이로써 암모니아 가공처리를 위해 나노입자 상의 하나 이상의 활성 부위를 최적화한다. 일부 경우에, 복합 지지체 재료는 화학적 기상 증착을 사용하여 침착될 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 활성 금속은 화학적 기상 증착을 사용하여 침착될 수 있다. 활성 금속은 하나 이상의 암모니아 분자가 부착가능한 하나 이상의 활성 부위를 갖는 하나 이상의 나노입자를 포함할 수 있다. 하나 이상의 암모니아 분자는 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 하나 이상의 활성 부위에 결합 또는 부착하도록 구성될 수 있다. 하나 이상의 활성 부위의 위치, 배향, 및/또는 밀도는 적어도 부분적으로 복합 지지체 재료의 모폴로

지 및/또는 표면 화학 또는 특성에 기초하여 결정될 수 있다. 일부 실시양태에서, 모폴로지는 알갱이 구조, 알갱이 크기, 또는 알갱이 형상을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 촉매 지지체는, 예를 들어, Al_2O_3, MgO, CeO_2, SiO_2, SiC, Y_2O_3, TiO_2, 또는 ZrO_2 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 촉매 지지체는, 예를 들어, Al_xO_y, Mg_xO_y, Ce_xO_y, Si_xO_y, Y_xO_y, Ti_xO_y, 또는 Zr_xO_y 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 활성 금속은, 예를 들어, 루테늄 (Ru), 니켈 (Ni), 로듐 (Rh), 이리듐 (Ir), 코발트 (Co), 몰리브데넘 (Mo), 철 (Fe), 백금 (Pt), 크로뮴 (Cr), 팔라듐 (Pd), 또는 구리 (Cu) 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 경우에, 복합 지지체는 탄소계 재료, 붕소계 재료, 또는 금속 산화물을 포함할 수 있다. 탄소계 재료는, 예를 들어, 활성탄 (AC), 하나 이상의 탄소 나노튜브 (CNT), 하나 이상의 탄소 나노섬유 (CNF), 그래핀 산화물 (GO), 흑연, 또는 환원 그래핀 산화물 (rGO)을 포함할 수 있다. 붕소계 재료는, 예를 들어, 육방정계 질화붕소 (hBN), 질화붕소 나노튜브 (BNNT), 또는 질화붕소 나노시트 (BNNS)를 포함할 수 있다. 금속 산화물은, 예를 들어, TiO_2, MgO, La_2O_3, CeO_2, Y_2O_3, 하나 이상의 CeO_2 나노튜브, 나노로드 또는 나노큐브, 메조다공성 실리카 (예를 들어, KIT-6), ZrO_2, 산화크로뮴 (Cr_2O_3), 또는 산화칼슘 (CaO)을 포함할 수 있다. 금속 산화물은, 예를 들어, Ti_xO_y, Mg_xO_y, La_xO_y, Ce_xO_y, Y_xO_y, Ce_xO_y, Zr_xO_y, Cr_xO_y, 또는 Ca_xO_y를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 복합 지지체는 YSZ, 하이드로탈사이트 (Mg_2Al-LDO), MOF (MIL-101, ZIFs), 알칼리 아미드 ($NaNH_2$, $Ca(NH_2)_2$, $Mg(NH_2)_2$, 무기 전자화물 (C12A7:e-), 할로이사이트 나노튜브 (HNT), ABO_3 페로브스카이트, AB_2O_4 스피넬, MCM-41을 포함할 수 있다.

[0136] 일부 실시양태에서, 방법은 하나 이상의 활성 금속을 열적으로 활성화시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 하나 이상의 활성 금속을 열적으로 활성화시키는 것은 활성 금속의 하나 이상의 나노입자의 성장을 유도할 수 있다. 일부 경우에, 하나 이상의 나노입자는 복합 지지체 재료의 모폴로지에 부합하면서 성장하도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, 방법은 하나 이상의 촉진제로 촉매, 활성 금속 나노입자, 및/또는 촉매의 복합 지지체 재료를 촉진시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 하나 이상의 촉진제는, 예를 들어, 나트륨 (Na), 칼륨 (K), 루비듐 (Rb), 세슘 (Cs), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 스트론튬 (Sr), 또는 바륨 (Ba)을 포함할 수 있다.

[0137] **컴퓨터 시스템**

[0138] 하나의 측면에서, 본 개시내용은 개시내용의 방법을 구현하도록 프로그래밍되거나 달리 구성된 컴퓨터 시스템을 제공한다. 도 10은 하나 이상의 촉매의 제작 방법을 구현하도록 프로그래밍되거나 달리 구성된 컴퓨터 시스템(1001)을 나타낸다. 컴퓨터 시스템(1001)은, 예를 들어, 하기의 것들을 제어하고/거나 모니터링하도록 구성될 수 있다: 하나 이상의 최적화된 촉매의 제작을 위한 반응 챔버로의 하나 이상의 전구체 재료의 유동, 반응 챔버로의 하나 이상의 추가의 유체의 유동 (여기서 하나 이상의 추가의 유체는 반응성 기체, 수소, 또는 영족 기체를 포함함), 반응 챔버의 회전가능 챔버의 회전, 회전가능 챔버 내에 제공된 하나 이상의 촉매 지지체 상으로의 다양한 재료의 침착 (여기서 다양한 재료는 본원 다른 부분에 기재된 바와 같은 복합 지지체 재료 및/또는 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 포함함), 활성 금속 나노입자의 성장 및/또는 활성 금속 나노입자의 모폴로지 변화를 용이하게 하기 위한 반응 챔버 또는 하나 이상의 촉매 지지체의 가열, 암모니아의 수소로의 분해를 용이하게 하기 위한 하나 이상의 최적화된 촉매의 가열, 및/또는 전기를 발생시키기 위한 반응기 또는 개질기로부터 하나 이상의 연료 전지로의 수소의 유동. 컴퓨터 시스템(1001)은, 예를 들어, 사용자의 전자 장치 또는 전자 장치에 대해 원격지에 위치한 컴퓨터 시스템일 수 있다. 전자 장치는 모바일 전자 장치일 수 있다.

[0139] 컴퓨터 시스템(1001)은, 단일 코어 또는 멀티 코어 프로세서, 또는 병렬 처리를 위한 복수의 프로세서일 수 있는 중앙 처리 유닛 (CPU, 또한 본원에서 "프로세서" 및 "컴퓨터 프로세서")(1005)을 포함할 수 있다. 컴퓨터 시스템(1001)은 또한 메모리 또는 메모리 위치(1010) (예를 들어, 랜덤-액세스 메모리, 읽기 전용 메모리, 플래시 메모리), 전자 저장 유닛(1015) (예를 들어, 하드 디스크), 하나 이상의 다른 시스템과의 통신을 위한 통신 인터페이스(1020) (예를 들어, 네트워크 어댑터), 및 주변 장치(1025), 예컨대 캐시, 기타 메모리, 데이터 저장 및/또는 전자 디스플레이 어댑터를 포함한다. 메모리(1010), 저장 유닛(1015), 인터페이스(1020) 및 주변 장치(1025)는 마더보드와 같은 통신 버스 (실선)를 통해 CPU(1005)와 통신한다. 저장 유닛(1015)은 데이터를 저장하기 위한 데이터 저장 유닛 (또는 데이터 저장소)일 수 있다. 컴퓨터 시스템(1001)은 통신 인터페이스(1020)의 도움으로 컴퓨터 네트워크 ("네트워크")(1030)에 작동가능하게 커플링될 수 있다. 네트워크(1030)는 Internet, 인터넷 및/또는 엑스트라넷, 또는 Internet과 통신되는 인트라넷 및/또는 엑스트라넷일 수 있다. 일부 경우에 네트워크(1030)는 텔레커뮤니케이션 및/또는 데이터 네트워크이다. 네트워크(1030)는 클라우드 컴퓨팅과 같은 분산 컴퓨팅을 가능하게 할 수 있는 하나 이상의 컴퓨터 서버를 포함할 수 있다. 네트워크(1030)는,

일부 경우에, 컴퓨터 시스템(1001)의 도움으로, 피어-투-피어(peer-to-peer) 네트워크를 구현할 수 있으며, 이는 컴퓨터 시스템(1001)에 커플링된 장치가 클라이언트 또는 서버로서 거동하는 것을 가능하게 할 수 있다.

[0140] CPU(1005)는 프로그램 또는 소프트웨어로 구현될 수 있는 일련의 기계-판독 가능 지시를 실행할 수 있다. 지시는 메모리(1010)와 같은 메모리 위치에 저장될 수 있다. 지시는 CPU(1005)로 지향될 수 있으며, 이는 이후에 본 개시내용의 방법을 구현하기 위해 CPU(1005)를 프로그래밍하거나 달리 구성할 수 있다. CPU(1005)에 의해 수행되는 작업의 예는 페치, 디코드, 실행, 및 라이트백을 포함할 수 있다.

[0141] CPU(1005)는 집적 회로와 같은 회로의 부분일 수 있다. 시스템(1001)의 하나 이상의 다른 구성요소가 회로에 포함될 수 있다. 일부 경우에는, 회로가 주문형 집적 회로 (ASIC)이다.

[0142] 저장 유닛(1015)은 드라이버, 라이브러리 및 저장된 프로그램과 같은 파일을 저장할 수 있다. 저장 유닛(1015)은 사용자 데이터, 예를 들어 사용자 선호도 및 사용자 프로그램을 저장할 수 있다. 일부 경우에 컴퓨터 시스템(1001)은 컴퓨터 시스템(1001) 외부에 (예를 들어, 인트라넷 또는 Internet을 통해 컴퓨터 시스템(1001)과 통신하는 원격 서버 상에) 위치하는 하나 이상의 추가의 데이터 저장 유닛을 포함할 수 있다.

[0143] 컴퓨터 시스템(1001)은 네트워크(1030)를 통해 하나 이상의 원격 컴퓨터 시스템과 통신할 수 있다. 예를 들어, 컴퓨터 시스템(1001)은 사용자의 원격 컴퓨터 시스템 (예를 들어, 하나 이상의 최적화된 촉매를 제작하기 위해 반응 챔버를 작동하는 개인, 하나 이상의 최적화된 촉매를 포함하는 반응기 또는 개질기의 작업을 모니터링하는 엔티티, 또는 반응기를 사용하여 발생된 수소로부터 유래된 또는 생성된 전기 에너지를 사용하여 전력공급될 수 있는 장치 또는 차량을 작동하는 최종 사용자)과 통신할 수 있다. 원격 컴퓨터 시스템의 예는, 개인용 컴퓨터 (예를 들어, 휴대용 PC), 슬레이트 또는 태블릿 PC (예를 들어, Apple® iPad, Samsung® Galaxy Tab), 전화기, 스마트폰 (예를 들어, Apple® iPhone, Android-지원 장치, Blackberry®), 또는 개인 디지털 보조장치를 포함한다. 사용자는 네트워크(1030)를 통해 컴퓨터 시스템(1001)에 접속할 수 있다.

[0144] 본원에 기재된 바와 같은 방법은, 예를 들어, 메모리(1010) 또는 전자 저장 유닛(1015)과 같은 컴퓨터 시스템(1001)의 전자 저장 위치 상에 저장된 기계 (예를 들어, 컴퓨터 프로세서) 실행가능 코드에 의해 구현될 수 있다. 기계 실행가능 또는 기계 판독가능 코드는 소프트웨어의 형태로 제공될 수 있다. 사용 동안, 코드는 프로세서(1005)에 의해 실행될 수 있다. 일부 경우에, 코드는 저장 유닛(1015)으로부터 검색되고 프로세서(1005)에 의한 즉시 액세스를 위해 메모리(1010) 상에 저장될 수 있다. 일부 상황에서, 전자 저장 유닛(1015)은 배제될 수 있으며, 기계-실행가능 지시는 메모리(1010) 상에 저장된다.

[0145] 코드는 코드를 실행하도록 적합화된 프로세서를 갖는 기계와 함께 사용하기 위해 사전-컴파일되고 구성될 수 있거나, 런타임 동안 컴파일될 수 있다. 코드는 코드가 사전-컴파일된 또는 컴파일된 방식으로 실행되는 것이 가능하도록 선택될 수 있는 프로그래밍 언어로 공급될 수 있다.

[0146] 컴퓨터 시스템(1001)과 같은 본원에 기재된 시스템 및 방법의 측면은 프로그래밍으로 구현될 수 있다. 기술의 다양한 측면은 전형적으로 기계 (또는 프로세서) 실행가능 코드 및/또는 기계 판독가능 매체의 유형으로 전달되거나 구현되는 관련 데이터 형태의 "생성물" 또는 "제조품"으로 생각될 수 있다. 기계-실행가능 코드는 메모리 (예를 들어, 읽기 전용 메모리, 랜덤-액세스 메모리, 플래시 메모리) 또는 하드 디스크와 같은 전자 저장 유닛 상에 저장될 수 있다. "저장"형 매체는 컴퓨터, 프로세서 등의 유형적(tangible) 메모리, 또는 다양한 반도체 메모리, 테이프 드라이브, 디스크 드라이브 등과 같은 그의 관련 모듈 중 임의의 것 또는 모두를 포함할 수 있으며, 이는 소프트웨어 프로그래밍을 위해 언제든지 비-일시적 저장을 제공할 수 있다. 소프트웨어의 전부 또는 일부는 때때로 인터넷 또는 기타 다양한 텔레커뮤니케이션 네트워크를 통해 통신될 수 있다. 예를 들어, 이러한 통신은, 하나의 컴퓨터 또는 프로세서로부터 또 다른 것으로, 예를 들어 관리 서버 또는 호스트 컴퓨터로부터 애플리케이션 서버의 컴퓨터 플랫폼으로 소프트웨어의 로딩을 가능하게 할 수 있다. 따라서, 소프트웨어 요소를 포함할 수 있는 또 다른 유형의 매체는, 로컬 장치 간의 물리적 인터페이스에 걸쳐, 유선 및 광학 지상 통신선 네트워크를 통해, 또한 다양한 에어-링크 상으로 사용되는 것과 같은 광학, 전기 및 전자기파를 포함한다. 유선 또는 무선 링크, 광학 링크 등과 같은 이러한 파를 전달하는 물리적 요소 또한 소프트웨어를 갖고 있는 매체로서 간주될 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 비-일시적인 유형적 "저장" 매체로 제한되지 않는 한, 컴퓨터 또는 기계 "판독가능 매체"와 같은 용어는 실행을 위해 프로세서에 지시를 제공하는 데 참여하는 임의의 매체를 지칭한다.

[0147] 따라서, 기계 판독가능 매체, 예컨대 컴퓨터-실행가능 코드는, 유형적 저장 매체, 반송파 매체 또는 물리적 전송 매체를 포함하나 이에 제한되지는 않는 다양한 형태를 취할 수 있다. 예를 들어, 광학 또는 자기 디스크, 또

는 임의의 컴퓨터(들)의 임의의 저장 장치 등을 포함한 비-휘발성 저장 매체가, 도면에 나타낸 데이터베이스 등을 구현하는 데 사용될 수 있다. 휘발성 저장 매체는 이러한 컴퓨터 플랫폼의 메인 메모리와 같은 동적 메모리를 포함한다. 유형적 전송 매체는 동축 케이블; 컴퓨터 시스템 내의 버스를 포함하는 전선을 포함한 구리선 및 광섬유를 포함한다. 반송파 전송 매체는 전기 또는 전자기 신호, 또는 무선 주파수 (RF) 및 적외선 (IR) 데이터 통신 동안 발생되는 것들과 같은 음향 또는 광파의 형태를 취할 수 있다. 따라서, 컴퓨터-판독가능 매체의 통상적 형태는 예를 들어 하기의 것들을 포함한다: 플로피 디스크, 플렉서블 디스크, 하드 디스크, 자기 테이프, 임의의 기타 자기 매체, CD-ROM, DVD 또는 DVD-ROM, 임의의 기타 광학 매체, 펀치 카드 페이퍼 테이프, 구멍 패턴을 갖는 임의의 기타 물리적 저장 매체, RAM, ROM, PROM 및 EPROM, FLASH-EPROM, 임의의 기타 메모리 칩 또는 카트리지, 데이터 또는 지시를 전송하는 반송파, 이러한 반송파를 수송하는 케이블 또는 링크, 또는 컴퓨터가 프로그래밍 코드 및/또는 데이터를 읽을 수 있는 임의의 기타 매체. 이들 형태의 컴퓨터 판독가능 매체 중 다수는 실행을 위해 하나 이상의 지시의 하나 이상의 시퀀스를 프로세서에 전달하는 것에 관여할 수 있다.

[0148] 컴퓨터 시스템(1001)은, 예를 들어, 사용자가 다양한 최적화된 촉매를 제작하는 데 사용되는 하나 이상의 반응 챔버의 작업 또는 성능을 모니터링하거나 추적하기 위한 포털을 제공하기 위한 사용자 인터페이스 (UI)(1040)를 포함하는 전자 디스플레이(1035)를 포함하거나 그와 통신할 수 있다. 포털은 응용 프로그래밍 인터페이스 (API)를 통해 제공될 수 있다. 사용자 또는 엔티티는 또한 UI를 통해 포털의 다양한 요소와 상호작용할 수 있다. UI의 예는, 제한되지 않으며, 그래픽 사용자 인터페이스 (GUI) 및 웹 기반 사용자 인터페이스를 포함한다.

[0149] 본 개시내용의 방법 및 시스템은 하나 이상의 알고리즘에 의해 구현될 수 있다. 알고리즘은 중앙 처리 장치(1005)에 의해 실행시 소프트웨어에 의해 구현될 수 있다. 예를 들어, 알고리즘은, 하나 이상의 센서 판독값(예를 들어, 온도 측정, 유량 등)에 기초하여, 최적화된 촉매의 제작을 위해 사용가능한 하나 이상의 반응 챔버의 작업을 제어하도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, 알고리즘은 하기의 것들을 제어하도록 구성될 수 있다: 하나 이상의 최적화된 촉매의 제작을 위한 반응 챔버로의 하나 이상의 전구체 재료의 유동, 반응 챔버로의 하나 이상의 추가의 유체의 유동 (여기서 하나 이상의 추가의 유체는 반응성 기체, 수소, 또는 영족 기체를 포함함), 반응 챔버의 회전가능 챔버의 회전, 회전가능 챔버 내에 제공된 하나 이상의 촉매 지지체 상으로의 다양한 재료의 침착 (여기서 다양한 재료는 본원 다른 부분에 기재된 바와 같은 복합 지지체 재료 및/또는 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 포함함), 활성 금속 나노입자의 성장 및/또는 활성 금속 나노입자의 모폴로지 변화를 용이하게 하기 위한 반응 챔버 또는 하나 이상의 촉매 지지체의 가열, 암모니아의 수소로의 분해를 용이하게 하기 위한 하나 이상의 최적화된 촉매의 가열, 및/또는 전기를 발생시키기 위한 반응기 또는 개질기로부터 하나 이상의 연료 전지로의 수소의 유동.

[0150] **촉매 전구체의 선택**

[0151] 일부 경우에, 암모니아 분해 반응은 촉매를 사용하여 구동될 수 있다. 촉매는, 예를 들어, 루테늄 나노입자 촉매를 포함할 수 있다. 루테늄 나노입자 촉매는 하나 이상의 루테늄 나노입자를 포함할 수 있다. 루테늄 나노입자 촉매는 본원 다른 부분에 기재된 바와 같은 암모니아 분해 반응을 용이하게 하기 위해 활용될 수 있고, 주어진 전구체를 알루미나 담체, 또는 변형된 알루미나 담체 상으로 로딩하고, 고온에서 환원을 수행함으로써 제작될 수 있다.

[0152] 일부 실시양태에서, 금속 염 또는 금속 염 수화물, 예컨대 MNO_3은, 초기에 알루미나 담체의 표면 상에 침착된 후, 고온 소성되어 M-Al 산화물 지지체를 생성할 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, M은 임의의 유형의 금속을 지칭할 수 있다. 일부 경우에, M-Al 산화물은 알루미나 지지된 페로브스카이트 상, $MAlO_3/Al_2O_3$을 형성할 수 있다. 일부 경우에는, 2개 이상의 유형의 금속 염 또는 금속 염 수화물이 첨가되어 혼합 M_1-M_2-Al 산화물 지지체를 생성할 수 있다. 이 지지체 상에, 루테늄 전구체가 침착될 수 있고, 지지체 및/또는 루테늄 전구체가 승온 (예를 들어, 약 500℃ 내지 약 1200℃ 범위의 승온)에서 환원되어 최적화된 나노입자 촉매를 생성할 수 있다. 일부 경우에는, 암모니아 전환 효율을 추가로 개선할 수 있는 촉진제, 예를 들어, Cs 또는 K가 전자 공여체의 형태로 촉매에 첨가될 수 있다.

[0153] 일부 경우에, 본 개시내용의 루테늄 나노입자 촉매는, 예를 들어, $Ru(NO)(NO_3)_3$, $RuCl_3$ 및 $Ru_3(CO)_{12}$를 포함하는 다양한 루테늄 전구체를 사용하여 합성될 수 있다. 도 11은 $Ru(NO)(NO_3)_3$, $RuCl_3$ 또는 $Ru_3(CO)_{12}$를 포함하는 상이한 전구체를 사용하여 합성된 다양한 촉매에서 암모니아 전환 효율에 대한 루테늄 전구체의 효과를 나타낸다. 일부 경우에, 루테늄 니트로실 니트레이트 전구체를 사용하여 제작된 촉매에서 증가된 암모니아 전환 효율에 의해 입증되는 바와 같이, 루테늄 니트로실 니트레이트 전구체는 보다 활성인 촉매를 제공할 수 있다.

[0154] **촉매 지지체 크기**

[0155] 일부 경우에, 본 개시내용의 촉매는 다양한 알루미나 담체를 사용하여 합성될 수 있다. 알루미나 담체는 비드 또는 원통형 펠릿 또는 이들 둘 다의 조합 형태일 수 있다. 일부 경우에, 알루미나 담체는 임의의 유형의 다공성 고체 재료를 포함할 수 있다. 다른 경우에, 알루미나 담체는 비드, 펠릿, 분말, 모놀리스, 폼, 또는 임의의 이들의 조합을 포함할 수 있다. 도 12는 상이한 비드 또는 펠릿 크기를 갖는 알루미나 담체 또는 지지체를 사용하여 합성된 다양한 촉매에서 암모니아 전환 효율에 대한 알루미나 담체 또는 지지체의 물리적 특성 및 재료 조성의 효과를 나타낸다. 도 12에서, 범례는 담체 또는 지지체가 비드 또는 펠릿 (예를 들어, 원통형 펠릿)의 형태인지, 뿐만 아니라 비드의 직경 (mm) (또는 원통형 펠릿의 경우 높이 및 직경)을 나타낸다. 예를 들어, 1.0 비드는 직경이 1.0 mm인 비드로 구성된 지지체를 나타낸다. 이 데이터 세트에서는, $RuCl_3$은 모든 경우에 전구체로서 사용되었고, 전구체는 약 500℃에서 환원되었다. 일부 경우에, 보다 작은 입자 크기는 보다 활성인 촉매를 제공할 수 있다. 일부 비-제한적 실시양태에서, 비드 또는 펠릿은 약 0.1 밀리미터 (mm) 내지 약 10 mm 범위의 직경을 가질 수 있다. 일부 비-제한적 실시양태에서, 비드 또는 펠릿은 약 50 m^2/g 내지 약 500 m^2/g 범위의 단위 질량당 표면적을 가질 수 있다.

[0156] **환원 온도**

[0157] 상기에서 논의된 바와 같이, 루테늄 전구체는 알루미나 담체 또는 지지체 상에 침착되고, 전구체의 환원은 암모니아 분해를 용이하게 하는 데 사용될 수 있는 최적화된 루테늄 나노입자 촉매를 제공할 수 있다. 이러한 환원의 조건은 지지체의 표면 상의 루테늄의 물리적 또는 화학적 특성 또는 특징, 및 그에 따라 촉매의 활성 및/또는 암모니아 전환 효율에 크게 영향을 미칠 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 환원의 조건은, 예를 들어, 크기, 분산 및 지배적인 결정 패싯을 포함한 표면 상의 루테늄 나노입자의 특성에 크게 영향을 미칠 수 있다. 도 13은, 상이한 온도, 예를 들어, 약 500℃ 내지 약 900℃ 범위의 환원 온도에서의 환원을 통해 합성된 Ru/La-감마-Al_2O_3 촉매에서 암모니아 전환 효율에 대한 환원 온도의 효과를 나타낸다. 일부 경우에, 도 13에 예시된 바와 같이, 보다 높은 환원 온도는 현저히 더 활성인 촉매를 제공할 수 있다.

[0158] **알루미나 지지체 상**

[0159] 감마-알루미나가 촉매 지지체로서 통상적으로 사용되는 알루미나 상이지만, 알파, 세타, 델타 및 에타를 포함한 알루미나의 다른 상도 존재한다. 알파 알루미나 (α-Al_2O_3)는 매우 낮은 표면적을 갖는 지지체의 고도로 소결된 형태로 제공될 수 있으며, 이는 불량한 촉매 분산을 초래할 수 있다. 대조적으로, 세타 알루미나 (Θ-Al_2O_3)는 매우 고온에서 감마로부터 알파로의 전이 사이에서 발생되는 상일 수 있고, 비교적 높은 표면적을 보유할 수 있으며, 이는 세타 알루미나를 최적의 지지체 재료의 일례로 만들 수 있다. 도 14는 세타-알루미나 또는 감마-알루미나 (γ-Al_2O_3)를 포함하는 다양한 촉매 지지체를 사용하여 합성된 Ru/La-Al_2O_3 촉매에 대한 암모니아 전환 효율의 비교를 나타낸다. 일부 경우에, 1.6 mm 세타-알루미나 비드 상의 루테늄의 암모니아 전환 효율은 1.6 mm 감마-알루미나 비드 상에서 합성된 촉매의 것보다 더 높을 수 있다. 일부 경우에, 1.6 mm 세타-알루미나 비드는 1.0 mm 감마-알루미나 비드의 것과 유사한 또는 그보다 더 높은 암모니아 전환 효율을 제공할 수 있다. 일부 경우에, 실물 크기 반응기에서, 압력 강하가 현저할 수 있으며 이는 사용된 지지체 크기의 함수일 수 있고, 입자가 작아질수록 압력 강하가 증가할 수 있다. 일부 경우에, 지지체의 상을 감마-알루미나로부터 세타-알루미나로 전환하면 촉매가 보다 작은 촉매와 유사하게 기능할 수 있게 하면서 여전히 보다 큰 촉매 크기로 압력 강하를 최소화할 수 있게 된다.

[0160] **혼합 La-Ce-Al 산화물 지지체**

[0161] 일부 경우에, 알루미나 지지체는 최적화된 촉매 지지체의 역할을 할 수 있는 La-Al 산화물 지지체를 생성하기 위해 고온 소성을 통해 란타넘을 혼입함으로써 초기에 변형될 수 있다. 일부 경우에, La-Al 산화물 지지체는 알루미나 지지된 페로브스카이트 구조를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 란타넘의 혼입은 적어도 약 5 mol% 란타넘, 약 6 mol% 란타넘, 약 7 mol% 란타넘, 약 8 mol% 란타넘, 약 9 mol% 란타넘, 약 10 mol% 란타넘, 약 11 mol% 란타넘, 약 12 mol% 란타넘, 약 13 mol% 란타넘, 약 14 mol% 란타넘, 약 15 mol% 란타넘, 약 16 mol% 란타넘, 약 17 mol% 란타넘, 약 18 mol% 란타넘, 약 19 mol% 란타넘, 약 20 mol% 란타넘, 약 21 mol% 란타넘, 약 22 mol% 란타넘, 약 23 mol% 란타넘, 약 24 mol% 란타넘, 또는 약 25 mol% 란타넘을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 란타넘의 혼입은 최대 약 25 mol% 란타넘, 최대 약 24 mol% 란타넘, 최대 약 23 mol% 란타넘, 최대 약 22 mol% 란타넘, 최대 약 21 mol% 란타넘, 최대 약 20 mol% 란타넘, 최대 약 19 mol% 란타넘, 최

대 약 18 mol% 란타넘, 최대 약 17 mol% 란타넘, 최대 약 16 mol% 란타넘, 최대 약 15 mol% 란타넘, 최대 약 14 mol% 란타넘, 최대 약 13 mol% 란타넘, 최대 약 12 mol% 란타넘, 최대 약 11 mol% 란타넘, 최대 약 10 mol% 란타넘, 최대 약 9 mol% 란타넘, 최대 약 8 mol% 란타넘, 최대 약 7 mol% 란타넘, 최대 약 6 mol% 란타넘, 최대 약 5 mol% 란타넘, 또는 그 미만을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 란타넘의 혼입은 약 5 mol% 내지 약 25 mol%, 약 6 mol% 내지 약 24 mol%, 약 7 mol% 내지 약 23 mol%, 약 8 mol% 내지 약 22 mol%, 약 9 mol% 내지 약 21 mol%, 약 10 mol% 내지 약 20 mol%, 약 11 mol% 내지 약 19 mol%, 약 12 mol% 내지 약 18 mol%, 약 13 mol% 내지 약 17 mol%, 또는 약 14 mol% 내지 약 16 mol%의 범위인 mol% 란타넘을 포함할 수 있다.

[0162] 일부 경우에, 세륨과 같은 전자-공여 금속으로의 La-Al 산화물 지지체의 도핑을 활용하여 일반식 $La_{1-x}Ce_xAlO_3/Al_2O_3$의 La-Ce-Al 산화물 지지체를 생성할 수 있으며, 이는 보다 활성인 촉매를 제공할 수 있다. 이 $La_{1-x}Ce_xAlO_3/Al_2O_3$ 조성물은, 예를 들어, 혼합 La-Ce 산화물 구조를 포함할 수 있다. 도 15는 La-Al 산화물 지지체, Ce-Al 산화물 지지체 및 혼합 La-Ce-Al 산화물 지지체의 암모니아 전환 효율을 비교한 것이다. 일부 경우에, 도 15에 나타낸 바와 같이, 혼합 La-Ce-Al 산화물 지지체 상에서 합성된 촉매는 La-Al 산화물 또는 Ce-Al 산화물 지지체 상의 샘플과 비교하여 우수한 암모니아 전환 효율을 나타낼 수 있다. 일부 경우에, 촉매 또는 그의 부분은 혼합 산화물 구조를 포함할 수 있다. 혼합 산화물 구조는, 예를 들어, La, Ce, 및/또는 산소를 포함할 수 있다.

[0163] 도 16은 이전 도 (도 11-도 14)에 제시된 최적화된 파라미터의 다양한 조합을 사용하여 제조된 촉매의 비교를 제공한다. 최적화된 파라미터의 이러한 조합을 사용하여 제조된 촉매는, 화학적으로 또는 물리적으로 처리되지 않은 "최적화되지 않은" 촉매 및 이전에 보고된 다양한 다른 고성능 촉매 둘 다보다 더 우수한 성능 특징 (예를 들어, 암모니아 전환 또는 암모니아 전환 효율)을 나타낼 수 있다. 일부 경우에, 암모니아 전환 효율에 대한 추가의 개선은 (i) 섭씨 약 700도 내지 섭씨 약 1200도 범위의 온도에서 약 2 hr로부터 약 12 hr까지의 환원 시간 증가, 및/또는 (ii) 루테늄과 촉진제 (예를 들어, Cs)의 첨가에 의해 실현될 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉진제 Cs 대 루테늄의 몰비는 적어도 약 10 대 1, 약 9 대 1, 약 8 대 1, 약 7 대 1, 약 6 대 1, 약 5 대 1, 약 4 대 1, 약 3 대 1, 약 2 대 1, 또는 약 1 대 1일 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉진제 Cs 대 루테늄의 몰비는 약 1 대 1 이하, 약 2 대 1 이하, 약 3 대 1 이하, 약 4 대 1 이하, 약 5 대 1 이하, 약 6 대 1 이하, 약 7 대 1 이하, 약 8 대 1 이하, 약 9 대 1 이하, 또는 10 대 1 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉진제 Cs 대 루테늄의 몰비는 약 1 대 1 내지 약 10 대 1, 약 2 대 1 내지 약 9 대 1, 약 3 대 1 내지 약 8 대 1, 약 4 대 1 내지 약 7 대 1, 또는 약 5 대 1 내지 약 6 대 1의 범위일 수 있다.

[0164] **혼합 La-Ce-Al 산화물 지지체 및 세타 알루미나에 대한 Cs 촉진**

[0165] 도 17을 참조하면, 일부 경우에, 본 개시내용의 촉매는 La:Ce 비율을 조정함으로써 추가로 최적화될 수 있다. 이러한 추가의 최적화는 다양한 베이스라인 조건을 사용하여 제작된 다른 촉매와 비교하여 향상된 성능 특징을 나타내는 촉매를 제공할 수 있다. 일부 비-제한적 예에서, 베이스라인 조건은 Ru의 혼입 양, Cs 촉진제 대 Ru의 몰비, Ru 전구체의 유형, 촉매 환원 온도, 촉매 환원 기간 및 알루미나 지지체 상에 상응할 수 있다. 일부 실시양태에서, Ru의 혼입 양은 적어도 약 0.5 wt%, 약 1.0 wt%, 약 1.5 wt%, 약 2.0 wt%, 약 2.5 wt%, 약 3.0 wt%, 약 3.5 wt%, 약 4.0 wt%, 약 4.5 wt%, 약 5.0 wt%, 약 5.5 wt%, 약 6.0 wt%, 약 6.5 wt%, 약 7.0 wt%, 약 7.5 wt%, 약 8.0 wt%, 약 8.5 wt%, 약 9.0 wt%, 약 9.5 wt%, 약 10.0 wt%, 약 10.5 wt%, 약 11.0 wt%, 약 11.5 wt%, 약 12 wt%, 약 12.5 wt%, 약 13 wt%, 약 13.5 wt%, 약 14 wt%, 약 14.5 wt%, 또는 약 15.0 wt%를 포함한다. 일부 실시양태에서, Ru의 혼입 양은 약 15.0 wt%, 약 14.5 wt%, 약 14.0 wt% 이하, 약 13.5 wt% 이하, 약 13.0 wt% 이하, 약 12.5 wt% 이하, 약 12.0 wt% 이하, 약 11.5 wt% 이하, 약 11.0 wt% 이하, 약 10.5 wt% 이하, 약 10.0 wt% 이하, 약 9.5 wt% 이하, 약 9.0 wt% 이하, 약 8.5 wt% 이하, 약 8.0 wt% 이하, 약 7.5 wt% 이하, 약 7.0 wt% 이하, 약 6.5 wt% 이하, 약 6.0 wt% 이하, 약 5.5 wt% 이하, 약 5.0 wt% 이하, 약 4.5 wt% 이하, 약 4.0 wt% 이하, 약 3.5 wt% 이하, 약 3.0 wt% 이하, 약 2.5 wt% 이하, 약 2.0 wt% 이하, 약 1.5 wt% 이하, 약 1.0 wt% 이하, 또는 약 0.5 wt% 이하를 포함한다. 일부 실시양태에서, Ru의 혼입 양은 약 0.5 wt% 내지 약 15.0 wt%, 약 1.0 wt% 내지 약 14.5 wt%, 약 1.5 wt% 내지 약 14.0 wt%, 약 2.0 wt% 내지 약 13.5 wt%, 약 2.5 wt% 내지 약 13.0 wt%, 약 3.0 wt% 내지 약 12.5 wt%, 약 3.5 wt% 내지 약 12.0 wt%, 약 4.0 wt% 내지 약 11.5 wt%, 약 4.5 wt% 내지 약 11.0 wt%, 약 5.0 wt% 내지 약 10.5 wt%, 약 5.5 wt% 내지 약 10.0 wt%, 약 6.0 wt% 내지 약 9.5 wt%, 약 6.5 wt% 내지 약 9.0 wt%, 약 7.0 wt% 내지 약 8.5 wt%, 또는 약 7.5 wt% 내지 약 8.0 wt%의 wt% Ru를 포함한다.

[0166] 일부 실시양태에서, 촉진제 (예를 들어, Cs) 대 활성 금속 (예를 들어, Ru)의 몰비는 적어도 약 10 대 1, 약 9

대 1, 약 8 대 1, 약 7 대 1, 약 6 대 1, 약 5 대 1, 약 4 대 1, 약 3 대 1, 약 2 대 1, 또는 약 1 대 1을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉진제 (예를 들어, Cs) 대 활성 금속 (예를 들어, Ru)의 몰비는 약 1 대 1 이하, 약 2 대 1 이하, 약 3 대 1 이하, 약 4 대 1 이하, 약 5 대 1 이하, 약 6 대 1 이하, 약 7 대 1 이하, 약 8 대 1 이하, 약 9 대 1 이하, 또는 10 대 1 이하를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉진제 (예를 들어, Cs) 대 활성 금속 (예를 들어, Ru)의 몰비는 약 1 대 1 내지 약 10 대 1, 약 2 대 1 내지 약 9 대 1, 약 3 대 1 내지 약 8 대 1, 약 4 대 1 내지 약 7 대 1, 또는 약 5 대 1 내지 약 6 대 1의 범위이다.

[0167] 일부 실시양태에서, Ru 전구체는 $Ru(NO)(NO_3)_3$, $RuCl_3$ 및/또는 $Ru_3(CO)_{12}$를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 환원 온도는 적어도 약 500℃, 약 550℃, 약 600℃, 약 650℃, 적어도 약 700℃, 약 750℃, 약 800℃, 약 850℃, 약 900℃, 약 950℃, 약 1000℃, 약 1050℃, 약 1100℃, 또는 그 초과일 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 환원 온도는 약 1100℃ 이하, 약 1050℃ 이하, 약 1000℃ 이하, 약 950℃ 이하, 약 900℃ 이하, 약 850℃ 이하, 약 800℃ 이하, 약 750℃ 이하, 약 700℃ 이하, 약 650℃ 이하, 약 600℃ 이하, 약 550℃ 이하, 약 500℃ 이하, 또는 그 미만을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매 환원 온도는 약 500℃ 내지 약 1100℃, 약 550℃ 내지 약 1050℃, 약 600℃ 내지 약 1000℃, 약 650℃ 내지 약 950℃, 약 700℃ 내지 약 900℃, 약 750℃ 내지 약 850℃, 약 800℃ 내지 약 850℃의 범위일 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 환원 기간은 적어도 약 0.5 hr, 약 1 hr, 약 5 hr, 약 10 hr, 약 15 hr, 약 20 hr, 약 25 hr, 약 30 hr, 약 35 hr, 약 40 hr, 약 45 hr, 약 50 hr, 약 55 hr, 약 60 hr, 약 65 hr, 약 70 hr, 약 75 hr, 약 80 hr, 85 hr, 약 90 hr, 약 95 hr, 약 100 hr, 약 110 hr, 약 120 hr, 약 130 hr, 약 140 hr, 약 150 hr, 약 160 hr, 약 170 hr, 약 180 hr, 약 190 hr, 또는 약 200 hr일 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 환원 기간은 약 200 hr 이하, 약 190 hr 이하, 약 180 hr 이하, 약 170 hr 이하, 약 160 hr 이하, 약 150 hr 이하, 약 140 hr 이하, 약 130 hr 이하, 약 120 hr 이하, 약 110 hr 이하, 약 100 hr 이하, 약 95 hr 이하, 약 90 hr 이하, 약 85 hr 이하, 약 80 hr 이하, 약 75 hr 이하, 약 70 hr 이하, 약 65 hr 이하, 약 60 hr 이하, 약 55 hr 이하, 약 50 hr 이하, 약 45 hr 이하, 약 40 hr 이하, 약 35 hr 이하, 약 30 hr 이하, 약 25 hr 이하, 약 20 hr 이하, 약 15 hr 이하, 약 10 hr 이하, 약 5 hr 이하, 약 1 hr 이하, 또는 약 0.5 hr 이하일 수 있다. 일부 실시양태에서, 촉매 환원 기간은 약 0.5 hr 내지 약 200 hr, 약 1 hr 내지 약 190 hr, 약 5 hr 내지 약 180 hr, 또는 약 10 hr 내지 약 170 hr, 약 15 hr 내지 약 160 hr, 약 20 hr 내지 약 150 hr, 약 25 hr 내지 약 140 hr, 또는 약 30 hr 내지 약 130 hr, 약 35 hr 내지 약 120 hr, 약 40 hr 내지 약 110 hr, 약 45 hr 내지 약 100 hr, 또는 약 50 hr 내지 약 95 hr, 약 55 hr 내지 약 90 hr, 약 60 hr 내지 약 85 hr, 약 65 hr 내지 약 80 hr, 또는 약 70 hr 내지 약 75 hr의 범위일 수 있다.

[0168] 본원에 기재된 임의의 실시양태에서, 알루미나 지지체 상은 세타-알루미나, 감마-알루미나, 또는 둘 다의 조합일 수 있다. 일부 실시양태에서, 혼합 La-Ce-Al 산화물 구조는, 도 17에 나타낸 바와 같이, La 대 Ce의 몰비를 변화시킴으로써 세타 알루미나를 포함하는 지지체 상에 또는 지지체에 도입될 수 있다. 일부 실시양태에서, La 대 Ce의 몰비는 적어도 약 100 대 0, 약 90 대 10, 약 80 대 20, 약 70 대 30, 약 60 대 40, 약 50 대 50, 약 40 대 60, 약 30 대 70, 약 20 대 80, 약 10 대 90, 또는 약 0 대 100일 수 있다. 일부 경우에, 지지체 중의 세륨 함량의 함수로서 활성 또는 암모니아 전환 효율의 상향 경향이 있을 수 있다.

[0169] **혼합 ZrO_2-CeO_2 지지체**

[0170] 일부 측면에서, 본 개시내용은 암모니아의 크래킹을 위한 촉매를 제공한다. 일부 경우에, 암모니아 분해 동안 전환 효율은 촉매화 금속 (예를 들어, 루테늄)과 질소 사이의 결합 에너지 (즉, M-N 결합 에너지)와 상관될 수 있다. 특정 이론에 얽매이지 않고, 암모니아의 분해를 위한 촉매의 암모니아 전환 효율은 (i) 금속으로의 질소의 결합에 대한 에너지론/속도론 및 (ii) 금속으로부터의 질소의 방출에 대한 에너지론/속도론의 균형에 따라 달라질 수 있다. 일부 측정 조건의 세트 하에, 루테늄 (Ru)은 주기율표로부터 선택된 일부 다른 단일금속 촉매와 비교하여 암모니아 분해에 대한 높은 턴오버 빈도 (TOF)를 제공할 수 있는 금속 촉매의 예이다. 문헌 [Nature Chemistry, 2.6 (2010), pp. 484-489]에 예시된 바와 같이, TOF 대 질소 결합 에너지의 플롯은 "화산" 형상의 곡선을 나타낼 수 있으며, 여기서 Ru는 단일금속 촉매 중 화산의 피크와 일치하지는 않지만 가장 가깝게 놓여 있다. 측정 조건의 다른 세트 하에, 다른 결합 에너지/속도 파라미터 (예를 들어, 암모니아 크래킹에 관여되는 다른 기본 반응 단계와 관련된 것들)가 암모니아 분해를 위한 촉매의 암모니아 전환 효율과 보다 강하게 관련될 수 있다. 일부 측면에서, Ru 포함 촉매의 암모니아 전환 효율을 개선하기 위한 Ru를 포함하는 촉매의 제조 전략이 본원에서 고려된다.

[0171] 도 20은, 일부 실시양태에 따른, Ru의 암모니아 전환 효율을 개선하기 위한 본원에서 고려되는 일부 전략의 예

를 제공한다. 일부 경우에, 촉매는 지지체를 포함할 수 있다 (예를 들어, 루테늄이 지지체 상에 제공될 수 있음). 본원에서 사용되는 바와 같이, 백슬래시 ("/")는 백슬래시 앞의 물질이 백슬래시 뒤의 물질에 의해 지지됨을 나타낼 수 있다. 예를 들어, Ru/CeO_2-ZrO_2는 CeO_2-ZrO_2 지지체에 의해 지지된 루테늄을 포함하는 촉매를 나타낼 수 있다. 일부 경우에, 'x' 및 'y', 'a' 및 'b', 또는 임의의 다른 알파벳 또는 기호를 사용하여 물질에서의 화학량론적 계수를 나타낼 수 있다. 예를 들어, Ce_xO_y는 Ce 원자 및 O 원자를 'x' 대 'y'의 비율로 포함하는 재료를 지칭할 수 있다. 하나의 물질의 화학량론적 계수를 나타내기 위해 알파벳 또는 기호가 사용되는 경우, 알파벳 또는 기호가 반드시 또 다른 물질에서 동일한 화학량론적 계수를 의미하는 것은 아닐 수 있다. 예를 들어, Ru/Zr_xO_y 및 $Ru/Zr_xO_y-Ce_aO_b$가 동일한 문장 또는 동일한 단락에서 언급되는 경우, 반드시 Ru/Zr_xO_y와 $Ru/Zr_xO_y-Ce_aO_b$ 사이에서 화학량론적 계수 'x' 및 'y'가 동일함을 의미하는 것은 아니다. 그러나, 알파벳 또는 기호가 하나의 재료에서 여러 경우에 화학량론적 계수를 나타내기 위해 사용되는 경우, 알파벳 또는 기호는 하나의 재료에서 동일한 화학량론적 계수를 의미할 수 있다. 예를 들어, $Ru/Zr_xO_y-Ce_xO_y$가 언급되는 경우, 'x'의 두 경우가 동일한 값을 공유하고, 'y'의 두 경우가 동일한 값을 공유함을 의미할 수 있다.

[0172] 일부 경우에, 지지체는 강한 금속-지지체 상호작용을 제공하도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, 강한 금속-지지체 상호작용은, 금속이 지지체 상에 제공되는 경우, 금속의 암모니아 전환 효율을 변경하거나 증가시킬 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 지지체 상의 금속의 전자 구조를 변화시키도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, 금속의 전자 구조 변화는 암모니아 전환 효율을 증가시킬 수 있다. 일부 경우에, 금속이 지지체 상에 제공되는 경우, 지지체가 금속의 D-밴드 중심을 이동시킬 수 있다. 일부 경우에, 암모니아 크래킹 반응 동안, 질소 원자는 촉매의 금속과 결합할 수 있다.

[0173] 일부 경우에, 금속이 지지체 상에 제공되는 경우, 지지체는 금속-질소 항-결합 오비탈의 전자 점유를 증가시킬 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 암모니아 전환 반응 동안 금속-질소 항-결합 오비탈의 증가된 전자 점유를 제공하도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, 이 증가된 M-N 항-결합 오비탈 점유는 질소 재조합 및 탈착을 용이하게 할 수 있다.

[0174] 일부 경우에, 지지체는 산소 공핍을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 지지체 표면 상의 산소 공핍을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 표면 산소 공핍의 증가된 밀도는, 예를 들어, 지지체를 사용한 촉매의 합성 동안 및/또는 촉매가 사용 중일 때, 활성 부위의 손실을 감소시킬 수 있다. 일부 경우에, 표면 산소 공핍의 증가된 밀도는 금속과 지지체 사이의 상호작용을 증가시킬 수 있고, 이는 암모니아 분해 효율을 증가시킬 수 있다. 일부 경우에, 산소 공핍은 지지체의 표면 상에 제공된 금속과 상호작용할 수 있다. 일부 경우에, 산소 공핍은 전자가 금속-질소 항-결합 오비탈을 점유하도록 기여할 수 있다. 일부 경우에, 산소 공핍은 지지체에서의 전기양성 공핍을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 전기양성 공핍은 금속-질소 항-결합 오비탈에서 전자 점유에 기여할 수 있다. 일부 경우에, 전기양성 공핍은, 질소 원자가 금속에 결합될 때 금속-질소 항-결합 오비탈의 전자 점유를 증가시킬 수 있다. 일부 경우에, 금속-질소 항-결합 오비탈의 증가된 전자 점유는 금속과 질소 원자 사이의 해리 에너지를 감소시킬 수 있다. 일부 경우에, 금속과 질소 원자 사이의 감소된 해리 에너지는 금속으로부터의 질소 해리 속도를 증가시킨다. 일부 경우에, 금속과 질소 원자 사이의 감소된 해리 에너지는 촉매의 턴오버 빈도를 증가시킨다. 일부 경우에, 금속과 질소 원자 사이의 감소된 해리 에너지는 촉매의 암모니아 전환 효율을 증가시킨다. 일부 경우에, 산소 공핍은 질소 탈착의 활성화 에너지를 감소시킬 수 있다. 일부 경우에, 질소 탈착의 감소된 활성화 에너지는 암모니아 분해 반응의 속도를 증가시킬 수 있다. 일부 경우에, 질소 탈착의 감소된 활성화 에너지는 촉매의 턴오버 빈도를 증가시킨다. 일부 경우에, 질소 탈착의 감소된 활성화 에너지는 암모니아 전환 효율을 증가시킨다. 일부 경우에, 촉매는 약 0.1 mmol/g 내지 약 10 mmol/g의 농도로 산소 공핍을 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 약 2 mmol/g 내지 약 6 mmol/g의 농도로 산소 공핍을 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 적어도 약 0.01, 0.1, 1, 10, 또는 100 mmol/g의 농도로 산소 공핍을 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 최대 약 0.01, 0.1, 1, 10, 또는 100 mmol/g의 농도로 산소 공핍을 포함한다.

[0175] 일부 경우에, 지지체는 지지체의 표면 상에 환원가능 상을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 지지체의 표면 상에 환원된 상을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 환원가능 상은 금속 산화물 (예를 들어, 환원가능 산화물)을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 환원가능 상은 세리아, 산화철, 산화티타늄, 산화사마륨, 산화몰리브데넘, 바나디아, 크로미아, 또는 임의의 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 환원된 상은 부분적으로 세륨, 철, 바나듐, 크로뮴, 또는 임의의 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본원에서는 환원된 상이 부분적으로 환원될 수 있음 (예를 들어, $y < 2$인 화학량론 미만의 Ce_xO_y 상으로)에 유의한다.

[0176] 지지체 제조를 위해 다양한 가공처리 조건이 사용될 수 있다 (예를 들어, 다양한 온도, 다양한 소성 조건, 다양한 어닐링 조건, 및 다양한 로딩). 일부 경우에는, 무산소 분위기 하에 열 처리 (예를 들어, 불활성 기체, 예컨대 N_2 또는 영족 기체 하에 어닐링)를 사용하여 환원가능 상을 환원시킬 수 있다. 일부 경우에는, 수소 기체를 사용하여 환원가능 상을 환원시킬 수 있다.

[0177] 일부 경우에, 환원가능 상의 환원은 정방정 ZrO_2 상의 형성을 통해 지지체의 표면 상에 강산 부위의 환원을 제공할 수 있다. 일부 경우에, 지지체의 표면 상의 강산 부위의 환원은 암모니아 전환 효율을 증가시킬 수 있다. 도 21a는, 일부 실시양태에 따른, 촉매의 수소 생성 속도의 비교를 나타낸다. 예를 들어, 일부 측정 조건하에, 본원에 개시된 촉매 실시양태 중 하나 (Ru/K-10Ce-ZrO_2 A900)는 본원에 개시된 일부 다른 촉매의 수소 생성 속도를 초과한다. 도 21b는, 일부 실시양태에 따른, 도 21a에 나타낸 촉매가 시험된 조건을 설명하는 표를 나타낸다. 도 22는, 일부 실시양태에 따른, 온도의 함수로서의 다양한 촉매의 암모니아 전환 효율을 나타낸다. 도 21a-21b에 나타낸 촉매 중, Ru/K-10Ce-ZrO_2 A900 촉매는, Ru/K-10Ce-ZrO_2 A900 촉매가 본 실험에서 1-3 mm 압출물을 포함하였음에도 불구하고, 최고 수소 생성 속도 (mol_{H2} mol_{Ru}^{-1} hr^{-1})를 나타내었다. 한편, 다른 촉매 중 일부는 분말이었다. 일부 경우에, 폼, 비드, 및/또는 펠릿 형태 인자를 포함하는 구조화된 촉매는, 예를 들어, 큰 형태 인자가 물질 전달 제한 및/또는 제작 공정에서의 세공 네트워크 변화를 초래할 수 있는 경우, 분말 형태의 촉매보다 더 낮은 활성 또는 암모니아 전환 효율과 관련될 수 있다. 일부 경우에, 세공 네트워크 변화는 비드 및/또는 펠릿 내부에 루테늄 나노입자를 "가두는" 세공 붕괴를 수반할 수 있으며, 이는 (활성 금속 표면적을 감소시킴으로써) 암모니아 전환에 이용가능한 활성 금속이 보다 적어지게 할 수 있고, 침착된 루테늄 금속 질량당 (침착된 루테늄 금속 몰수당) 보다 낮은 암모니아 전환 효율을 초래할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 더 큰 형태 인자 (예를 들어, 비드, 펠릿 등)를 포함하는 본 개시내용의 촉매 일부는 분말 형태의 일부 촉매와 유사한 또는 그를 능가할 수 있는 높은 암모니아 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[0178] 일부 경우에, 지지체는 Al, Si, Zr, Ce, C, 또는 O를 포함한다. 일부 경우에, 지지체는 Al_xO_y, Si_xO_y, Zr_xO_y 등의 산화물 및 Ce_xO_y, V_xO_y, 또는 Cr_xO_y 등의 환원가능 산화물 (예를 들어, 어닐링 또는 환원 열 처리 하에 산소 공핍을 형성하는 환원가능 산화물)을 포함할 수 있으며, 여기서 x 및 y는 0 초과의 수이다. 일부 경우에, 지지체는 Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, CeO_2, V_2O_5, TiO_2, Sm_2O_3, MoO_3, 또는 CrO_3 또는 탄소 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 Ti_xO_y, Sm_xO_y, 또는 Mo_xO_y 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 무정형, 단사정, 및/또는 정방정 상을 갖는 Zr_xO_y를 포함한다. 일부 경우에, 지지체는 지르코니아 (ZrO_2)를 포함한다. 일부 경우에, Zr_xO_y는 Ce 또는 Ce_xO_y와의 높은 용해도를 포함할 수 있다. 일부 경우에, Zr_xO_y 및 Ce_xO_y는, 혼합시, 통합된 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 일부 경우에, Zr_xO_y 및 Ce_xO_y는, 혼합시, 고용체를 형성할 수 있다. 일부 경우에, 고용체는 세륨 도판트의 균일한 분포를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 세륨 도판트는 고도로 분산될 수 있다. 일부 경우에, 세륨 도판트는 작은 나노입자를 형성할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는, Ce_xO_y로 도핑시, 지르코니아 상과 비교하여 표면 산소 공핍의 증가된 밀도를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 고용체는 높은 수의 산소 공핍을 포함할 수 있다.

[0179] 도 25a는, 일부 실시양태에 따른, 다양한 양의 Ce_xO_y와 Zr_xO_y를 포함하는 지지체의 분말 XRD (pXRD) 스펙트럼을 나타낸다. 상이한 양의 Ce_xO_y를 포함하는 일련의 지지체를 합성하였고, pXRD를 수행하여 지지체를 특징화하였다. pXRD 스펙트럼은 Ce_xO_y의 많은 존재를 나타내는 눈에 띄는 피크를 나타내지 않았다. pXRD 스펙트럼은 세륨이 지지체에 실질적으로 균일하게 분포되어 있음을 나타낼 수 있다. 대안적으로, pXRD 스펙트럼은, 임의의 Ce_xO_y 상이 존재하는 경우, 이들이 pXRD 기기의 검출가능 한계 미만인 치수 (예를 들어, 2 nm 미만의 치수)를 포함하거나 또는 2 nm 초과의 입자의 밀도가 낮을 수 있음을 나타낼 수 있다. 이에 비해, 일부 다른 지지체 재료 (예를 들어, CeO_2-Al_2O_3)는 Ce_xO_y 상을 나타내는 pXRD 신호를 나타낼 수 있다. CeO_2-Al_2O_3의 예에서, CeO_2 피크는, 지지체가 저온 (예를 들어, 600℃ 미만)에서 소성되는 경우에도 관찰이 가능할 수 있다. 도 25a에 나타낸 결과는, Ce_xO_y 및 Zr_xO_y가 고용체 (즉, Zr_xO_y 내에 혼입된 세륨; $(Zr_x:Ce_y)O_z$로 나타냄)를 형성할 수 있음을 나타내며, 이는 보다 강한 금속-지지체 상호작용 (예를 들어, 산소 공핍을 통해)을 가능하게 할 수 있다.

[0180] 일부 경우에, 지르코니아 또는 Zr_xO_y는 높은 열 안정성을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 열 안정성은 촉매에 안

정성 특성을 부여할 수 있다. 일부 경우에, 열 안정성은 촉매에서 기계적 결함이 형성되거나 발생하는 속도를 감소시킬 수 있다. 일부 경우에, 열 안정성은 촉매에서의 기계적 결함 전파 (예를 들어, 크랙 전파) 속도를 감소시킬 수 있다. 일부 경우에, 열 안정성은 촉매에서의 바람직하지 않은 상 변환 또는 다른 열적으로 유도된 구조적 변화 (예를 들어, 촉매의 암모니아 전환 효율에 영향을 미칠 수 있는 촉매의 표면 구조의 재구성 및/또는 확산) 속도를 감소시킬 수 있다. 일부 경우에, 지르코니아 또는 Zr_xO_y는 낮은 열 팽창 계수를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지르코니아 또는 Zr_xO_y는 최대 약 1 e^{-6}, 2 e^{-6}, 3 e^{-6}, 4 e^{-6}, 5 e^{-6}, 6 e^{-6}, 7 e^{-6}, 8 e^{-6}, 9 e^{-6}, 10 e^{-6}, 11 e^{-6}, 12 e^{-6}, 13 e^{-6}, 14 e^{-6}, 또는 15 e^{-6} /K의 열 팽창 계수를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 최대 약 1 e^{-6}, 2 e^{-6}, 3 e^{-6}, 4 e^{-6}, 5 e^{-6}, 6 e^{-6}, 7 e^{-6}, 8 e^{-6}, 9 e^{-6}, 10 e^{-6}, 11 e^{-6}, 12 e^{-6}, 13 e^{-6}, 14 e^{-6}, 또는 15 e^{-6} /K의 열 팽창 계수를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지르코니아 또는 Zr_xO_y는 높은 융점을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 적어도 약 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 또는 3300℃의 융점을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 최대 약 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 또는 3300℃의 융점을 포함할 수 있다.

[0181] 일부 경우에, 지르코니아 또는 Zr_xO_y는 약 5.68 g/cm^3의 밀도를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지르코니아 또는 Zr_xO_y는 일부 다른 지지체보다 1.5 내지 약 3배 더 높은 밀도를 포함한다 (예를 들어, Al_2O_3은 약 3.95 g/cm^3의 밀도를 가질 수 있고, SiO_2는 약 2.65 g/cm^3의 밀도를 가질 수 있고, 활성탄은 약 2 g/cm^3의 밀도를 가질 수 있음). 일부 경우에, 촉매에 대한 고밀도는 소형 반응기 디자인, 및 증가된 암모니아 전환 효율을 가능하게 할 수 있다. 반응기와 같은 고정된 부피에서, 보다 치밀한 촉매는 증가된 표면적 및/또는 증가된 촉매 중량을 가질 수 있으며, 이는 암모니아 전환을 위해 이용가능한 촉매의 양을 증가시킬 수 있다. 일부 경우에, 반응기는 약 0.7 g / mL 내지 약 1.4 g / mL의 밀도로 촉매를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 반응기는 반응기 내부의 패킹 부피에 대하여 약 0.85 g / mL 내지 약 1.25 g / mL의 밀도로 촉매를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 반응기는 반응기 내부의 패킹 부피에 대하여 약 0.5 g / mL 내지 약 1.5 g / mL의 밀도로 촉매를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 반응기는 반응기 내부의 패킹 부피에 대하여 약 0.7 g / mL 미만의 밀도로 촉매를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 반응기는 적어도 약 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 또는 1.5 g / mL의 밀도로 촉매를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 반응기는 최대 약 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 또는 1.5 g / mL의 밀도로 촉매를 포함할 수 있다.

[0182] 일부 경우에, 지르코니아 또는 Zr_xO_y는 내화학성을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 내화학성은 부식방지 특성일 수 있다. 일부 경우에, 내화학성은 산 (예를 들어, 강산: 질산, 염산, 또는 황산)에 대한 것일 수 있다. 일부 경우에, 내화학성은 유기 용매에 대한 것일 수 있다. 일부 경우에, 내화학성은 알칼리 환경에 대한 것일 수 있다. 일부 경우에, 내화학성은 촉매에 안정성 특성을 부여할 수 있다. 일부 경우에, 내화학성은, 촉매가 암모니아 크래킹에 사용될 때, 촉매의 오염 속도를 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 촉매에 제공된 암모니아는 미량의 오염물질을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 촉매의 내화학성은 오염물질에 의한 오염을 늦추거나 방지할 수 있다. 일부 경우에, 내화학성은, 촉매가 오염성 오염물질에 노출될 때, 촉매의 오염 속도를 감소시킬 수 있다. 일부 경우에, 내화학성은 반응 동안 촉매의 부식을 감소시킬 수 있다.

[0183] 일부 경우에, 지지체는 Ce_xO_y를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 CeO_2를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 Ce_xO_y로 도핑될 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 Zr_xO_y 및 Ce_xO_y의 고용체를 포함한다. 일부 경우에, Zr_xO_y 및 Ce_xO_y는 실질적으로 혼합될 수 있다. 일부 경우에, Zr_xO_y 및 Ce_xO_y는 Zr_xO_y 및 Ce_xO_y가 연속 상을 형성하는 정도로 실질적으로 혼합될 수 있다. 일부 경우에, 연속 상은 안에 하나 이상의 알갱이 경계를 포함하지 않는다. 일부 경우에, 지지체는 산화물 네트워크 내에 지르코늄 및 세륨을 포함하는 균질 상을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 산화물 네트워크는 정방정 결정 구조를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 Zr_xO_y를 포함하는 영역 및 Ce_xO_y를 포함하는 영역을 포함하는 불균질 상을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 불균질 상은 Zr_xO_y 매트릭스 및 그 안에 매립된 Ce_xO_y 상을 포함할 수 있다. 일부 경우에, Ce_xO_y 상은 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 100, 1000, 또는 10000 nm의 치수를 포함할 수 있다. 일부 경우에, Ce_xO_y 상은 최대 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 100, 1000, 또는 10000 nm의 치수를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 불균질 상은 Ce_xO_y 매

트릭스 및 그 안에 매립된 Zr_xO_y 상을 포함할 수 있다. 일부 경우에, Zr_xO_y 상은 적어도 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 100, 1000, 또는 10000 nm의 치수를 포함할 수 있다. 일부 경우에, Zr_xO_y 상은 최대 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 100, 1000, 또는 10000 nm의 치수를 포함할 수 있다. 일부 경우에, Zr_xO_y 매트릭스는 침투 네트워크를 포함할 수 있다. 일부 경우에, Ce_xO_y 상은 비-침투 네트워크를 포함할 수 있다.

[0184] 일부 경우에, 세리아 (Ce_xO_y)를 포함하는 지지체는 하나 이상의 활성 금속 입자의 $3P_{3/2}$ 오비탈의 전자의 결합 에너지를 감소시킬 수 있다. 일부 경우에, (Ce_xO_y)의 포함은 금속-지지체 상호작용을 증가시킬 수 있다. 일부 경우에, Ce_xO_y는 암모니아 크래킹 반응 동안 금속-질소 결합 에너지를 감소시키도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, Ce_xO_y는 암모니아 크래킹 반응 동안 금속-질소 항-결합 분자 오비탈에서 전자 점유를 증가시키도록 구성될 수 있다. 일부 경우에, Ce_xO_y-도핑된 Zr_xO_y (또는 지르코니아) 지지체의 Ce_xO_y는 부분적으로 환원될 수 있다. 예를 들어, Ce(IV)가 산소의 동시 손실과 함께 Ce(III)으로 전환되어 $CeO_{(2-x)}$를 발생시킬 수 있다. $(Zr:Ce)O_2$ 도핑된 상의 경우, 세륨 양이온이 산소 손실과 함께 환원되어 산소 공핍을 발생시킬 수 있다. 산소의 환원 및 손실에 의해 Ce 금속이 생성되지 않을 수도 있음에 유의한다.

[0185] 일부 경우에, Ce_xO_y로 도핑된 촉매의 하나 이상의 XRD 피크는 도핑되지 않은 촉매의 하나 이상의 상응하는 XRD 피크와 비교하여 더 낮은 회절 각도를 포함할 수 있다. 일부 경우에, Ru/Ce 도핑된 지르코니아 촉매 중의 지르코니아의 하나 이상의 XRD 피크는 도핑되지 않은 촉매의 하나 이상의 상응하는 XRD 피크와 비교하여 더 낮은 회절 각도를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 약 20:80의 Ce 대 ZrO_2의 몰비를 포함하는 촉매는 Ce_xO_y의 검출가능 XRD 피크를 생성하도록 구성된다. 일부 경우에, 촉매는 ZrO_2 100 mol당 적어도 약 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 mol의 Ce의 양으로 Ce를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 Ce 및 ZrO_2 100 mol당 적어도 약 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 또는 90 mol의 Ce의 양으로 Ce를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 Ce 및 ZrO_2 100 mol당 최대 약 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 또는 90 mol의 Ce의 양으로 Ce를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 Ce mol ZrO_2 100 부당 적어도 약 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 mol의 ZrO_2의 양으로 ZrO_2를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 Ce mol ZrO_2 100 부당 적어도 약 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 또는 90 mol의 ZrO_2의 양으로 ZrO_2를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 Ce mol ZrO_2 100 부당 최대 약 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 또는 90 mol의 ZrO_2의 양으로 ZrO_2를 포함한다.

[0186] 일부 경우에, 지지체는 지지체 상에 제공된 층을 포함한다. 일부 경우에, 층은 Zr_xO_y를 포함한다. 일부 경우에, 층은 지르코니아를 포함한다. 일부 경우에, 층은 Ce_xO_y를 포함한다. 일부 경우에, 층은 세리아를 포함한다. 일부 경우에, 층은 세륨 (Ce) 및 산소 (O)로 도핑된 Zr_xO_y를 포함한다. 일부 경우에, 층은 Zr_xO_y 및 Ce_xO_y의 고용체를 포함한다. 일부 경우에, Zr_xO_y는 Ce_xO_y로 도핑될 수 있다. 일부 경우에, Zr_xO_y 및 Ce_xO_y는 부분적으로 혼합될 수 있다. 일부 경우에, 층은 Zr_xO_y의 영역 및 Ce_xO_y의 영역을 포함하는 불균질 상을 포함한다. 일부 경우에, 층은 적어도 약 1, 10, 100, 1000, 10000 nm의 두께를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 층은 최대 약 1, 10, 100, 1000, 10000 nm의 두께를 포함할 수 있다.

[0187] 일부 경우에, 층 내의 Ce 대 Zr의 몰비는 약 1:5 내지 약 1:25의 범위이다. 일부 경우에, Ce 대 Zr의 몰비는 약 1:8 내지 약 1:12의 범위이다. 일부 경우에, 층 내의 Ce 대 Zr의 몰비는 적어도 약 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10, 1:15, 1:20, 1:25, 1:30, 1:35, 1:40, 1:45, 1:50, 1:60, 1:70, 1:80, 1:90, 또는 1:100이다. 일부 경우에, 층 내의 Ce 대 Zr의 몰비는 최대 약 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10, 1:15, 1:20, 1:25, 1:30, 1:35, 1:40, 1:45, 1:50, 1:60, 1:70, 1:80, 1:90, 또는 1:100이다.

[0188] 일부 경우에, 층은 $(Zr_x:Ce_y)O_z$의 무정형 구조, 단사정 구조, 및/또는 정방정 네트워크 구조를 포함한다. 일부 경우에, 층은 CeO_2를 포함하는 복수의 나노입자를 포함한다. 일부 경우에, 층은 Ce^{3+} 이온 및 Ce^{4+} 이온을 포함하며, 여기서 Ce^{3+} 이온 대 Ce^{4+} 이온의 비율은 약 0.3 내지 약 0.9의 범위이다. 일부 경우에, 비율은 약 0.7 내지 약 0.8의 범위이다. 일부 경우에, Ce^{3+} 이온 대 Ce^{4+} 이온의 비율은 적어도 약 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6,

0.7, 0.8, 0.9, 또는 1이다. 일부 경우에, Ce^{3+} 이온 대 Ce^{4+} 이온의 비율은 최대 약 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 또는 1이다.

[0189] 도 23은, 일부 실시양태에 따른, 다양한 촉매에 대한 암모니아 전환 백분율 대 온도를 나타낸다. Ru/ZrO_2 (즉, 지르코니아 상에 지지된 Ru)를 포함하는 대조군 촉매를 포함한, Ce_xO_y-도핑된 Zr_xO_y 지지체를 포함하는 다양한 촉매를 비교하기 위해 실험을 수행하였다. P_{NH3} = 1 atm 및 공간 속도 = 10000 mL_{NH3} mL_{cat}^{-1} hr^{-1}로 촉매에 암모니아를 적용함으로써 암모니아 전환 효율을 시험하였다. 조사된 온도의 범위 (400℃ 내지 550℃)에서, Ce_xO_y-도핑된 Zr_xO_y 지지체를 포함하는 촉매는 대조군 촉매 (예를 들어, $2Ru/ZrCO_2$)와 비교하여 증가된 암모니아 전환 효율을 제공하였다. 일부 경우에, 촉매에 로딩된 Ru의 양 증가는 암모니아 전환 효율을 증가시킬 수 있다. 일부 경우에, 칼륨으로의 촉매 로딩 (예를 들어, 지지체 합성 동안 KOH와의 $Ce(NO_3)_3$의 공침전을 통해)은 암모니아 전환 효율 개선을 제공할 수 있다. 예를 들어, 2Ru-K/10Ce-ZrO_2-A900 (1:1의 Ru 대 K 비율) 및 2Ru/K-A900-10Ce-ZrO_2-A900 (1:1의 Ru 대 K 비율)은, 유사한 암모니아 전환 효율을 유지하면서 약 6 wt%의 Ru를 대체하는, 8R/10Ce-ZrO_2-A900과 유사한 암모니아 전환 효율을 제공한다. 일부 경우에, 칼륨을 포함하는 지지체는 암모니아 전환 효율을 증가시킨다. 표 1은 본원에 개시된 촉매의 일부를 합성하기 위한 프로토콜을 나타낸다.

[0190] **표 1.** 촉매 합성 프로토콜

촉매	합성 프로토콜
8Ru/10Ce-ZrO_2-A900	**(1)** $Ce(NO_3)_3$을 수용액 중에서 침착시켜 10 mol% Ce의 최종 공칭 로딩을 달성함, **(2)** 샘플을 진공에서 건조시킴, **(3)** 샘플을 질소 하에 900℃에서 어닐링함, **(4)** $Ru(NO)(NO_3)_3$을 침착시켜 8 wt%의 최종 공칭 Ru 로딩을 달성함.
2Ru/K-10Ce-ZrO_2-C900	**(1)** $Ce(NO_3)_3$을 수용액 중에서 침착시켜 10 mol% Ce의 최종 공칭 로딩을 달성함, **(2)** 샘플을 진공에서 건조시킴, **(3)** KOH를 수용액 중에서 침착시켜 K:Ce = 1:1의 최종 몰비를 달성함, **(4)** 샘플을 진공에서 건조시킴, **(5)** 샘플을 주변 공기 하에 900℃에서 소성시킴, **(6)** $Ru(NO)(NO_3)_3$을 침착시켜 2 wt%의 최종 공칭 Ru 로딩을 달성함, **(7)** 샘플을 300℃에서 수소 하에 환원시킴.
2Ru/K-10Ce-ZrO_2-A900	**(1)** $Ce(NO_3)_3$을 수용액 중에서 침착시켜 10 mol% Ce의 최종 공칭 로딩을 달성함, **(2)** 샘플을 진공에서 건조시킴,**(3)** KOH를 수용액 중에서 침착시켜 K:Ce = 1:1의 최종 몰비를 달성함, **(4)** 샘플을 진공에서 건조시킴, **(5)** 샘플을 질소 하에 900℃에서 어닐링함, **(6)** $Ru(NO)(NO_3)_3$을 침착시켜 2 wt%의 최종 공칭 Ru 로딩을 달성함, **(7)** 샘플을 300℃에서 수소 하에 환원시킴.
2Ru+K/10Ce-ZrO_2-A900	**(1)** $Ce(NO_3)_3$을 수용액 중에서 침착시켜 10 mol% Ce의 최종 공칭 로딩을 달성함, **(2)** 샘플을 진공에서 건조시킴, **(3)** 샘플을 질소 하에 900℃에서 어닐링함, **(4)** $Ru(NO)(NO_3)_3$을 침착시켜 2 wt%의 최종 공칭 Ru 로딩을 달성함, **(5)** 샘플을 진공에서 건조시킴, **(6)** KOH를 수용액 중에서 침착시켜 K:Ce = 1:1의 최종 몰비를 달성함, **(7)** 샘플을 300℃에서 수소 하에 환원시킴.
2Ru/10Ce-ZrO_2-A900	**(1)** $Ce(NO_3)_3$을 수용액 중에서 침착시켜 10 mol% Ce의 최종 공칭 로딩을 달성함, **(2)** 샘플을 진공에서 건조시킴, **(3)** 샘플을 질소 하에 900℃에서 어닐링함, **(4)** $Ru(NO)(NO_3)_3$을 침착시켜 2 wt%의 최종 공칭 Ru 로딩을 달성함, **(5)** 샘플을 진공에서 건조시킴, **(6)** 샘플을 300℃에서 수소 하에 환원시킴.
2Ru/ZrO_2	**(1)** $Ru(NO)(NO_3)_3$을 침착시켜 2 wt%의 최종 공칭 Ru 로딩을 달성함, **(2)** 샘플을 진공에서 건조시킴, **(3)** 샘플을 300℃에서 수소 하에 환원시킴.

[0191]

[0192] 일부 경우에, 암모니아 전환 효율 또는 턴오버 빈도는 미리 정해진 조건의 세트 상에서 측정될 수 있다. 일부 경우에, 미리 정해진 조건의 세트는 온도, 암모니아 압력, 암모니아 유량, 하나 이상의 불활성 기체의 수준, 또는 임의의 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0193] 일부 경우에, 지지체는 금속 산화물 상을 포함할 수 있다. 도 23a는, 일부 실시양태에 따른, 다양한 양의 Ce_xO_y

와 Zr_xO_y를 포함하는 지지체의 pXRD 스펙트럼을 나타낸다. 세륨으로의 Zr_xO_y의 도핑은 세륨을 Zr_xO_y의 격자 내로 혼입할 수 있고 격자 프레임워크의 pXRD 피크가 더 낮은 회절 각도를 향해 이동할 수 있다. 10 mol% Ce로의 ZrO_2 지지체 도핑 (그에 따라 지지체는 10 % mol의 Ce 원자 및 90 % mol의 ZrO_2 화합물을 포함할 수 있음)에 따라, 보다 낮은 회절 각도를 향한 피크 이동이 관찰되었고, 이는 세륨 원자의 Zr_xO_y 격자로의 도핑과 일치한다. 15-20 mol% Ce로의 도핑의 추가 증가는 피크를 우측으로 이동시켰고, 이는 대조군 (도핑되지 않은 Zr_xO_y)의 결과에 보다 가깝고, 20 mol% Ce에서는, Ce_xO_y에 대한 새로운 피크가 관찰되었다. 20 mol% Ce에서의 결과는 격자로부터의 세륨의 용출/응집이 지지체 상에 별개의 Ce_xO_y 나노입자를 생성함을 나타낼 수 있다. Ce_xO_y 세리아 나노입자는 15 mol% Ce 재료의 표면 상에서 생성되지만, 나노입자가 분말-XRD 기기의 검출 크기 한계 (대략 2 nm)보다 작은 것도 가능할 수 있다. Ce의 양이 20 wt%로부터 10 wt%로 감소하면, Zr_xO_y의 정방정 상과 관련된 XRD 신호 (별)의 강도가 증가하였음이 관찰되었다. Ce의 부재 하에, Zr_xO_y의 정방정 상을 나타내는 XRD 신호가 눈에 띄지 않거나 부재할 수 있음이 관찰되었다. 특정 이론에 얽매이지 않고, Zr_xO_y의 정방정 상은 정방정 네트워크 구조를 포함하는 $(Zr_x:Ce_y)O_z$ (즉, Zr_xO_y 및 Ce_xO_y의 고용체)에 의해 야기될 수 있다. 정방정 상은, Zr_xO_y 표면 상의 세리아의 강한 그래프팅이 있음을 나타낼 수 있다. 최고 세리아 로딩, 20 wt%에서는, 과량의 Ce_xO_y를 나타내는 XRD 신호가 검출되었다 (화살표).

[0194] 도 23b에 나타낸 바와 같은, 촉매의 암모니아 전환 효율은, 하기 순서로 증가하였다: Ru/ZrO_2, $Ru/20Ce-ZrO_2$, $Ru/15Ce-ZrO_2$, 이어서 $Ru/10Ce-ZrO_2$. 일부 경우에, 이러한 경향은, pXRD를 사용하여 결정될 수 있는, 고용체를 생성하기 위한 Zr_xO_y 프레임워크 내로의 세륨의 혼입과 상관될 수 있다. 일부 경우에, 암모니아 전환 효율은 지지체 중의 정방정 $(Zr_x:Ce_y)O_z$ 네트워크를 나타내는 pXRD 신호의 총 강도와 상관될 수 있다.

[0195] 도 24a-24b는, 일부 실시양태에 따른, 분말 X선 회절 (XRD) 스펙트럼을 나타낸다. 일부 경우에, $Ce(NO_3)_3$과의 KOH의 공침착 후 소성 (예를 들어, 공기 중)은 중간 피크를 좌측으로 이동시키고, 이는 지르코니아 매트릭스 내로의 Ce의 혼입을 나타낸다. 일부 경우에, $Ce(NO_3)_3$과의 KOH의 공침착 후 어닐링 (N_2)은 피크를 훨씬 더 좌측으로 이동시키고, 이는 지르코니아 매트릭스 내로의 Ce의 보다 효율적인 혼입을 나타낸다. 일부 경우에, 두 K-도핑된 샘플 모두에서 Ce_xO_y에 상응하는 새로운 피크가 관찰된다. 일부 경우에, 새로운 피크는 격자로부터 세륨이 용출 및/또는 응집되어 지지체 상에 별개의 세리아 나노입자를 생성하는 것에 기인할 수 있다.

[0196] 도 24c는, 일부 실시양태에 따른, 촉매의 암모니아 전환 효율을 나타낸다. 샘플의 암모니아 전환 효율은 하기 순서로 증가하였다: Ru/ZrO_2, $Ru/10Ce-ZrO_2-C900$, $Ru/K-10Ce-ZrO_2-C900$, 이어서 $Ru/K-10Ce-ZrO_2-A900$. 일부 경우에, 암모니아 전환 효율은, pXRD를 사용하여 나타낸 바와 같이, 고용체를 생성하는 지르코니아 프레임워크 내로의 세륨의 혼입과 상관될 수 있다.

[0197] 도 25a는, 일부 실시양태에 따른, 지지체의 분말 X선 회절 (XRD) 스펙트럼을 나타낸다. 일부 경우에, Zr_xO_y의 정방정 상은 Ce 함량이 감소할 때 증가한다. 특정 이론에 얽매이지 않고, $(Zr_x:Ce_y)O_z$의 정방정 네트워크는 지지체 중의 산소 공핍의 농도 및/또는 표면 산소 공핍의 고밀도를 유도할 수 있다. 일부 경우에, 산소의 농도 및/또는 표면 산소 공핍의 고밀도는 금속-지지체 상호작용의 강도를 증가시킬 수 있다. 도 25b는, 일부 실시양태에 따른, X선 광전자 분광법 (XPS)을 사용하여 측정된 지지체 상에 제공된 루테늄의 $3P_{3/2}$ 오비탈의 전자에 대한 전자 결합 에너지를 나타낸다. 일부 경우에, 정방정 $(Zr_x:Ce_y)O_z$ 네트워크는 강한 금속-지지체 상호작용을 제공할 수 있다. 도 25b에 나타낸 촉매 중 정방정 $(Zr_x:Ce_y)O_z$ 네트워크의 최고 함량을 갖는 것으로 측정된 $Ru/10Ce-ZrO_2$는 최고 결합 에너지를 가졌고, 이는 Ru가 $10Ce-ZrO_2$ 지지체와 강하게 상호작용함을 나타낼 수 있다. 특정 이론에 얽매이지 않고, 정방정 상의 $(Zr_x:Ce_y)O_z$를 포함하는 고용체는 지지체의 표면 상에 전자 부족 환경을 제공하여, Ru가 지지체와 강하게 상호작용하는 것을 가능하게 할 수 있다 (예를 들어, Ce의 10 mol% 로딩에서). 일부 경우에, Zr_xO_y의 정방정 상은 Zr_xO_y의 단사정 상보다 더 낮은 히드록실 기 표면 밀도를 가질 수 있다. 일부 경우에, 히드록실 기는 브뢴스테드 산 부위일 수 있다. 일부 경우에, 강산 부위의 고밀도는 촉매의 암모니아 전환 효율을 감소시킬 수 있다 (예를 들어, 또한 암모니아 분해 반응의 속도를 감소시킬 수 있음). 일부 경우에, 단사정 Zr_xO_y로부터 정방정 Zr_xO_y로의 변환은 히드록실기 표면 밀도를 감소시킴으로써 암모니아 전

환 효율을 촉진할 수 있다.

[0198] 일부 경우에, 표면 상에 CeO_2의 나노입자를 생성하도록 $(Zr_x:Ce_y)O_z$의 합성이 수행될 수 있다. 일부 경우에, 나노입자는 일부 기기 (예를 들어, 일부 pXRD 기계)의 공간 분해능 미만인 크기를 가질 수 있다. 일부 경우에, 세륨 함량의 감소는 Ce^{3+}/Ce^{4+} 비율을 증가시킨다. 도 25c는, 일부 실시양태에 따른, XPS를 사용하여 결정된 Ce^{3+}/Ce^{4+} 비율을 나타낸다. 일부 경우에, 높은 Ce^{3+}/Ce^{4+} 비율은 작은 입자 크기를 나타낼 수 있다. 일부 경우에, 세륨의 작은 나노입자는 높은 Ce^{3+}/Ce^{4+} 비율을 야기할 수 있다. 일부 경우에, 높은 Ce^{3+}/Ce^{4+} 비율은 작은 나노입자를 갖는 세륨의 높은 분산과 관련될 수 있다. 일부 경우에, Ce^{3+}/Ce^{4+} 비율 및/또는 세륨의 높은 분산은, 루테늄 결합 에너지 (예를 들어, XPS로 측정됨)로부터 유래된 바와 같은, 암모니아 전환 효율 및 금속-지지체 상호작용의 강도와 상관될 수 있다. 일부 경우에, Ce^{3+}/Ce^{4+} 비율, 금속-지지체 상호작용의 강도, 및 암모니아 전환 효율은 하기를 포함하는 순서로 증가할 수 있다: $Ru/Ce20-ZrO_2$, $Ru/Ce15-ZrO_2$, 이어서 $Ru/Ce10-ZrO_2$. 일부 경우에, Ce_xO_y의 작은 나노입자에 의해 야기된 Ce의 높은 분산 및/또는 높은 Ce^{3+}/Ce^{4+} 비율은 다수의 표면 산소 공핍을 나타낼 수 있다. 일부 경우에, Ce의 분산은 지지체/벌키화에 의한 루테늄의 습윤을 통한 활성 부위의 손실을 감소시키고 강한 금속 지지체 상호작용을 유도할 수 있다.

[0199] 도 26a-26b는, 일부 실시양태에 따른, 각각, 다양한 온도 하에 어닐링된 지지체 및 촉매의 분말 X선 회절 (pXRD) 스펙트럼을 나타낸다. 지지체 또는 촉매 구조에 대한 어닐링 온도의 효과를 조사하기 위해 실험을 수행하였다. 일부 경우에, 어닐링 온도의 증가는 Zr_xO_y의 정방정 상에 대한 XRD 신호 (별표)를 증가시킨다. 일부 경우에, 어닐링 온도의 증가는 도 26c에 나타낸 바와 같이 촉매의 암모니아 전환 효율을 증가시켰다. 일부 경우에, 상이한 실험 결과에서의 정방정 $(Zr_x:Ce_y)O_z$ 상과 암모니아 전환 효율 사이의 상관 관계는, $(Zr_x:Ce_y)O_z$ 혼합물 산화물의 높은 정방정 네트워크가 강산 부위의 감소를 초래하고 암모니아 분해 반응의 동역학을 용이하게 함을 나타내었다. 일부 경우에, 샘플의 암모니아 전환 효율은 하기 순서로 증가하였다: $Ru/10Ce-ZrO_2$ A600C, $Ru/10Ce-ZrO_2$ A700C, $Ru/10Ce-ZrO_2$ A800C, 이어서 $Ru/10Ce-ZrO_2$ A900C. 일부 경우에, 촉매 성능은 지지체의 정방정 $(Zr_x:Ce_y)O_z$ 네트워크 XRD 신호의 총 강도와 상관되었다. 특정 이론에 얽매이지 않고, 상이한 실험 결과에서의 정방정 $(Zr_x:Ce_y)O_z$ 상과 촉매 성능 사이의 상관 관계는 강한 금속-지지체 상호작용을 유도하는 $(Zr_x:Ce_y)O_z$ 혼합물 산화물의 정방정 네트워크에 기인할 수 있으며, 이로써 암모니아 분해 반응의 동역학을 용이하게 한다.

[0200] 도 27a는, 일부 실시양태에 따른, 다양한 촉매의 암모니아 전환 효율을 나타낸다. 도 27b는, 일부 실시양태에 따른, XPS를 사용하여 측정된 지지체 상에 제공된 루테늄의 $3P_{3/2}$ 오비탈의 전자에 대한 전자 결합 에너지를 나타낸다. 일부 경우에, 알칼리 촉진제 (예를 들어, 칼륨)의 포함은 지지체의 염기도를 증가시킬 수 있다. 일부 경우에, 지지체의 증가된 염기도는 염기성 부위를 둘러싼 Ru 부위의 증가된 전자 밀도와 상관될 수 있다 (XPS를 통해 측정된, 보다 낮은 Ru 결합 에너지로부터 결정됨). 일부 경우에, Ru의 증가된 전자 밀도는 Ru-N의 항-결합 오비탈로의 전자의 역공여에 의해 재조합 질소 탈착 단계의 효율을 개선할 수 있다. 일부 경우에, Ru의 증가된 전자 밀도는 N-H 결합을 약화시킬 수 있고, 이는 N-H 결합 절단을 촉진할 수 있다. 일부 경우에, 촉매는 하나 이상의 촉진제를 포함한다.

[0201] 일부 경우에, 촉매는 약 10 mol/g 내지 약 1000 mol/g 범위의 산 부위의 밀도를 포함한다. 일부 경우에, 산 부위의 밀도는 약 50 mol/g 내지 약 300 mol/g이다. 일부 경우에, 산 부위의 밀도는 적어도 약 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 또는 1000 mol/g이다. 일부 경우에, 산 부위의 밀도는 최대 약 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 또는 1000 mol/g이다. 일부 경우에, 하나 이상의 촉진제는 지지체의 염기도를 변형시킨다. 일부 경우에, 하나 이상의 촉진제는 알칼리 금속 및/또는 알칼리 희토류 금속을 포함한다.

[0202] 일부 경우에, 하나 이상의 활성 금속은 3P3/2 오비탈의 전자에 대해 460eV 내지 465eV의 결합 에너지를 갖는 Ru, Ni $2P_{½}$ 오비탈의 전자에 대해 870eV 내지 880eV의 결합 에너지를 갖는 Ni, Rh 3d3/2 오비탈의 전자에 대해 305eV 내지 315eV의 결합 에너지를 갖는 Rh, Ir 4f 7/2 오비탈의 전자에 대해 Ir 55eV 내지 65eV의 결합 에너지를 갖는 Ir, Co $2P_{½}$ 오비탈의 전자에 대해 790eV 내지 805eV의 결합 에너지를 갖는 Co, Fe$2P_{½}$ 오비탈의 전자에 대해 720eV 내지 735eV의 결합 에너지를 갖는 Fe, Pt 4f7/2 오비탈의 전자에 대해 67eV 내지 75eV의 결합

에너지를 갖는 Pt, Cr 2P½ 오비탈의 전자에 대해 585eV 내지 595eV의 결합 에너지를 갖는 Cr, Mo 3d 3/2 오비탈의 전자에 대해 230eV 내지 240eV의 결합 에너지를 갖는 Mo, Pd 3d3/2 오비탈의 전자에 대해 335eV 내지 345eV의 결합 에너지를 갖는 Pd, 또는 Cu 2p½ 오비탈의 전자에 대해 950eV 내지 965 eV의 결합 에너지를 갖는 Cu를 포함한다.

[0203] 일부 측면에서, 본 개시내용은 촉매 생성 방법을 제공한다. 일부 경우에, 방법은, (i) Ce_xO_y 또는 그의 전구체(들) 및 (ii) Zr_sO_t 또는 그의 전구체(들)를 사용하여, 세륨 (Ce), 지르코늄 (Zr), 및 산소 (O)를 포함하는 지지체를 생성하는 것을 포함하며, 여기서 'x', 'y', 's', 및 't'는 0 초과의 수이다. 일부 경우에, 방법은 지지체를 목표 온도까지 가열하는 것을 포함한다. 일부 경우에, 방법은 하나 이상의 촉진제 전구체를 지지체 상에 침착시켜 촉매를 생성하는 것을 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 암모니아를 분해하여 수소를 발생시키도록 구성된다. 일부 경우에, 촉매는 암모니아를 분해하여 수소 및 질소를 발생시키도록 구성된다.

[0204] 일부 경우에, 가공처리는 Ce_xO_y 및 Zr_sO_t를 포함하는 산화물로 수행된다. 일부 경우에, 가열은 불활성 기체 상의 존재 하에 수행된다. 일부 경우에, 가공처리는 Zr_sO_t를 Ce_xO_y 전구체로 도핑하여 Ce_xO_y 및 Zr_sO_t를 포함하는 지지체를 생성하는 것을 포함한다. 일부 경우에, 가공처리는 Ce_xO_y 전구체 및 Zr_sO_t 전구체를 반응시켜 Ce_xO_y 및 Zr_sO_t를 포함하는 지지체를 생성하는 것을 포함한다.

[0205] 일부 경우에, Ce_xO_y 전구체는 $Ce(NO_3)_3$, 질산세륨 육수화물, 질산세륨 x-수화물, 염화세륨, 세륨 산화물, 세륨 산화물 나노섬유, 플루오린화세륨, 염화세륨, 염화세륨 칠수화물, 염화세륨 수화물, 아세트산세륨 수화물, 황산세륨, 질산세륨 수화물, 질산세륨 육수화물, 브로민화세륨, 질산암모늄세륨, 세륨 아세틸아세토네이트 수화물, 아이오딘화세륨, 수산화세륨, 황산암모늄세륨 이수화물, 황산세륨 사수화물, 탄산세륨 수화물, 또는 황산세륨 수화물을 포함한다.

[0206] 일부 경우에, Zr_sO_t 전구체는 지르코늄 n-부톡시드, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 지르코늄 프로폭시드, 지르코늄 옥시클로라이드, 수산화지르코늄, 산화지르코늄, 산화지르코늄 나노섬유, 지르코늄 에톡시드, 아세트산지르코늄, 수산화지르코늄, 지르코늄 트리플루오로아세틸아세토네이트, 수소화지르코늄, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 염화지르코늄, 황산지르코늄 수화물, 지르코늄 부톡시드, 지르코늄 카르복시에틸 아크릴레이트, 지르코늄 옥시니트레이트 수화물, 지르코늄 프로폭시드, 또는 지르코늄 플루오라이드를 포함한다.

[0207] 일부 경우에, 목표 온도는 약 600℃ 내지 약 1200℃의 범위이다. 일부 경우에, 목표 온도는 약 700℃ 내지 약 1000℃의 범위이다. 일부 경우에, 목표 온도는 약 900℃이다. 일부 경우에, 목표 온도는 적어도 약 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 또는 1200℃이다. 일부 경우에, 목표 온도는 최대 약 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 또는 1200℃이다.

[0208] 일부 경우에, 하나 이상의 활성 금속 전구체는 Ru 전구체, Ni 전구체, Rh 전구체, Ir 전구체, Co 전구체, Fe 전구체, Pt 전구체, Cr 전구체, Mo 전구체, Pd 전구체, 또는 Cu 전구체를 포함한다. 일부 경우에, 루테늄 전구체는 아이오딘화루테늄, 루테늄 아세틸아세토네이트, 루테늄 클로라이드 수화물, 루테늄 산화물 수화물, 루테늄 클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)루테늄, 루테늄 니트로실 니트레이트, 아이오딘화루테늄 수화물, 트리루테늄 도데카카르보닐, 또는 임의의 이들의 조합을 포함한다.

[0209] 일부 경우에, 촉매는 약 0.2 wt% 내지 약 20 wt%의 루테늄을 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 약 0.5 wt% 내지 약 5 wt%의 루테늄을 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 적어도 약 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 또는 20 wt%의 루테늄을 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 최대 약 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 또는 20 wt%의 루테늄을 포함한다.

[0210] 일부 경우에, 가공처리는 (iii) 촉진제 또는 촉진제 전구체를 가공처리하여 지지체 중의 도판트 및 Ce의 목표 몰비를 생성하거나 얻는 것을 추가로 포함한다. 일부 경우에, 촉진제 전구체는 알칼리 금속 전구체, 및/또는 알칼리 희토류 금속 전구체를 포함한다. 일부 경우에, 알칼리 금속 전구체의 알칼리 금속은 Li, Na, K, Rb, Cs, 또는 Fr을 포함한다. 일부 경우에, 알칼리 희토류 금속의 알칼리 희토류 금속은 Mg, Ca, Sr, Ba, 또는 Ra를 포함한다.

[0211] 일부 경우에, 촉진제 전구체는 칼륨 메실레이트, 칼륨 테트라플루오로보레이트, 플루오린화수소칼륨, 칼륨 티오시아네이트, 아황산칼륨, 중황산칼륨, 황화칼륨, 칼륨 메톡시드, 칼륨 트리플루오로아세테이트, 이산화칼륨, 과

황산칼륨, 포름산칼륨, 중탄산칼륨, 소르빈산칼륨, 수산화칼륨, 수소화붕소칼륨, 칼륨 디클로로아세테이트, 아이오딘화칼륨, 염소산칼륨, 플루오린화칼륨, 염화칼륨, 질산칼륨, 과염소산칼륨, 시안산칼륨, 또는 칼륨 헥사클로로이리데이트를 포함한다.

[0212] 일부 경우에, 촉진제 전구체는 수용액 중에서 가공처리된다. 일부 경우에, 촉진제 전구체는 유기 용액 중에서 가공처리된다. 일부 경우에, 촉진제 및 Ce의 목표 몰비는 약 0.1:1 내지 약 3:1의 범위이다. 일부 경우에, 촉진제 및 Ce의 목표 몰비는 약 1:1이다.

[0213] 일부 경우에, 방법은 지지체를 진공에서 건조시키는 것을 포함한다. 일부 경우에, 방법은 지지체를 제1 목표 온도까지 가열하는 것을 포함한다. 일부 경우에, 방법은 지지체 상의 하나 이상의 촉진제 전구체, Ce_xO_y, Zr_sO_t, 및/또는 혼합 산화물을 수소 하에 제2 목표 온도에서 환원시키는 것을 포함한다. 일부 경우에, 방법은 함침된 지지체를 진공에서 건조시킨 후 하나 이상의 촉진제 또는 도판트 전구체를 침착시키는 것을 포함한다. 일부 경우에, 함침된 지지체의 건조는 진공 건조를 포함한다. 일부 경우에, 진공은 1 bar 미만인 압력을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 진공은 약 1, 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001, 또는 0.00001 bar 미만인 압력을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 가열은 불활성 기체의 사용을 포함한다. 일부 경우에, 가열은 공기의 사용을 포함한다. 일부 경우에, 불활성 기체는 He, Ne, Ar, Kr, Xe, 또는 N_2를 포함할 수 있다.

[0214] 일부 경우에, 제1 목표 온도는 약 600℃ 내지 약 1200℃의 범위이다. 일부 경우에, 제1 목표 온도는 약 700℃ 내지 약 1000℃의 범위이다. 일부 경우에, 제1 목표 온도는 약 900℃이다. 일부 경우에, 제1 목표 온도는 적어도 약 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 또는 1200℃이다. 일부 경우에, 제1 목표 온도는 최대 약 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 또는 1200℃이다. 일부 경우에, 제2 목표 온도는 약 250℃ 내지 약 600℃의 범위이다. 일부 경우에, 제2 목표 온도는 약 250℃ 내지 약 450℃의 범위이다. 일부 경우에, 제2 목표 온도는 약 300℃이다. 일부 경우에, 제2 목표 온도는 적어도 약 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 또는 1200℃이다. 일부 경우에, 제2 목표 온도는 최대 약 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 또는 1200℃이다.

[0215] 일부 경우에, 촉매의 하나 이상의 XRD 피크는, 촉매가 K 촉진제를 포함하고 불활성 기체 하에 가열에 의해 가공처리되는 경우, K 촉진제를 포함하지 않고/거나 불활성 기체 하에 가열에 의해 가공처리되지 않은 촉매의 하나 이상의 상응하는 XRD 피크와 비교하여 더 낮은 회절 각도를 포함한다. 일부 경우에, 촉매의 하나 이상의 XRD 피크는, 촉매가 K 촉진제를 포함하고 공기 하에 가열에 의해 가공처리되는 경우, K 촉진제를 포함하지 않고/거나 불활성 기체 하에 가열에 의해 가공처리되지 않은 촉매의 상응하는 XRD 피크와 비교하여 더 높은 회절 각도를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 세리아의 도핑이 없는 지르코니아 또는 Zr_xO_y의 상응하는 XRD 피크와 비교하여 더 낮은 회절 각도를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 세리아의 XRD 피크를 생성하도록 구성되며, 여기서 촉진제는 K이다. 일부 경우에, 가공처리는 하나 이상의 촉진제 전구체를 가공처리하여 지지체 중의 촉진제 및 Ce의 목표 몰비를 생성/수득하는 것을 포함한다. 일부 경우에, 촉진제는 목표 온도에서 수소 하에 환원된다.

[0216] 일부 경우에, 촉진제는 복합 산화물 지지체의 염기도를 변형시키도록 구성된다. 일부 경우에, 촉진제는 암모니아 분해 반응 동안 재조합 질소 탈착 및/또는 N-H 결합 절단을 용이하게 하기 위해 활성 금속의 전자 밀도를 증가시키도록 구성된다.

[0217] 일부 경우에, 촉매는 나노로드 지지체를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 Ce_xO_y를 포함하는 하나 이상의 나노로드를 포함한다. 일부 경우에, 나노로드 지지체는 다른 형태 인자와 비교하여 유리하게 암모니아 전환 효율을 개선할 수 있다. 일부 경우에, Zr_sO_t 상의 CeO_2 나노로드의 부동화 또는 성장은 최종 촉매의 효율을 더욱 증가시킬 수 있다. 일부 경우에, 나노로드 지지체는 열수 합성을 사용하여 생성될 수 있다. 일부 경우에, 열수 합성의 가공처리 조건은 지지체의 모폴로지를 제어하도록 조율될 수 있다. 예를 들어, 지지체의 모폴로지는 나노로드 직경, 나노로드 길이, 다분산도, 응집, 또는 임의의 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 열수 합성을 사용하여 촉진제와 산화물을 공침전시켜 생성될 수 있다. 일부 경우에는, $Ce(NO_3)_3$ 및 KOH가 공침전될 수 있다. 도 27a에 나타낸 바와 같이, 세륨 산화물 전구체 및 촉진제 전구체의 공침전은 유리하게 높은 암모니아 전환 효율 (예를 들어, 약 450℃에서 90% 암모니아 전환 효율)을 부여할 수 있다. 일부 경우에, 촉진제 및 산화물 (예를 들어, KOH 및 $Ce(NO_3)_3$)의 공동-함침이 높은 pH 반응 조건에서 수행될 수 있다.

[0218] 일부 경우에, Ce_xO_y 나노로드 상에 지지된 Ru는 유리하게 높은 암모니아 전환 효율을 부여할 수 있다. 일부 경우에, 지르코니아 또는 Zr_xO_y 상의 세리아 또는 Ce_xO_y 나노로드의 부동화 또는 성장은 최종 촉매의 효율을 더욱

증가시킬 수 있다.

[0219] 도 28a-28b는, 일부 실시양태에 따른, 각각, 루테늄 및 세륨의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 일부 경우에, X선 광전자 분광법 (XPS)은 전자 상태의 전자 결합 에너지를 측정함으로써 전자 밀도를 결정하는 데 사용될 수 있다. 일부 경우에, XPS는 표면 영역 내의 전자 결합 에너지를 측정함으로써 전자 상태를 분석하는 데 사용될 수 있다. 보다 높은 결합 에너지는 전자 제거에 있어 증가된 어려움을 나타낼 수 있음을 유의한다. 일부 경우에, 보다 높은 결합 에너지는 보다 전기양성인 환경을 나타낼 수 있다. 일부 경우에, XPS 스펙트럼에서 세륨 특징의 디컨볼루션은 Ce^{3+} 및 Ce^{4+}의 상대적 풍부도를 나타낼 수 있다. 일부 경우에는, Ce의 XPS 특징이 복잡하기 때문에 XPS 스펙트럼에서 복수의 피크가 고려될 수 있다. 일부 경우에, 촉매는 세리아를 포함하는 하나 이상의 나노입자 또는 나노로드를 포함한다. 일부 경우에, 하나 이상의 나노입자 또는 나노로드는 Zr_sO_t 상에 부동화된다. 일부 경우에, 하나 이상의 나노입자 또는 나노로드는 KOH 및 $Ce(NO_3)_3$의 공동-함침에 의해 형성된다.

[0220] 일부 측면에서, 본 개시내용은 촉매 생성 방법을 제공한다. 일부 경우에, 방법은 알루미나를 포함하는 지지체의 제공을 포함한다. 일부 경우에, 방법은 지지체 상의 루테늄을 포함하는 전구체 및 인을 포함하는 전구체의 침착을 포함한다. 일부 경우에, 방법은 N_2 하에 제1 목표 온도에서의 지지체의 어닐링에 의한 지지체의 가공처리를 포함한다. 일부 경우에, 방법은 H_2 하에 제2 목표 온도에서의 지지체의 환원에 의한 지지체의 가공처리로 촉매를 수득하는 것을 포함한다.

[0221] 일부 경우에, 촉매는 약 0.5 내지 약 8 중량%의 Ru를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 적어도 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10 wt% Ru를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 최대 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10 wt% Ru를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 약 0.3 내지 약 2.5의 Ru 대 P의 몰비를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 적어도 약 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 또는 2.5의 Ru 대 P의 몰비를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 최대 약 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 또는 2.5의 Ru 대 P의 몰비를 포함한다.

[0222] 일부 경우에, 방법은 진공에서의 지지체의 건조 후 Ru 전구체의 침착을 포함한다. 일부 경우에는, 지지체를 진공에서 건조시킨 후 NaH_2PO_2를 포함하는 층을 침착시킨다. 일부 경우에, 목표 온도는 약 500℃ 내지 약 1200℃의 범위이다. 일부 경우에, 목표 온도는 약 700℃ 내지 약 1000℃의 범위이다. 일부 경우에, 목표 범위는 적어도 약 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 또는 1200℃이다. 일부 경우에, 목표 범위는 최대 약 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 또는 1200℃이다.

[0223] 일부 경우에, 루테늄을 함유하는 전구체는 $Ru(NO)(NO_3)_3$을 포함한다. 일부 경우에, 인을 함유하는 전구체는 NaH_2PO_2를 포함한다. 일부 경우에, 지지체는 세타-Al_xO_y를 포함한다. 일부 경우에, 지지체는 세타-Al_2O_3을 포함한다.

[0224] 일부 측면에서, 본 개시내용은 촉매를 제공한다. 일부 경우에, 촉매는 Al_xO_y를 포함하는 지지체를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 Al_2O_3을 포함하는 지지체를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 지지체 상에 제공된 도판트를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 지지체 상에 침착된 하나 이상의 활성 금속 입자를 포함한다. 일부 경우에, 지지체, 도판트, 및 하나 이상의 활성 금속 입자는 암모니아를 분해하여 적어도 수소를 발생시키도록 구성된다. 일부 경우에, Al_xO_y는 Θ-Al_xO_y를 포함한다. 일부 경우에, Al_2O_3은 Θ-Al_2O_3을 포함한다.

[0225] 일부 경우에, 도판트는 하나 이상의 희토류 금속을 포함한다. 일부 경우에, 하나 이상의 희토류 금속은 초기 f-블록 금속을 포함한다. 일부 경우에, 초기 f-블록 금속은 La, Ce, Pr, Nd, 및 Pm을 포함한다. 일부 경우에, 하나 이상의 활성 금속은 Ru, Ni, Rh, Ir, Co, Fe, Pt, Cr, Pd, Mo, 또는 Cu를 포함한다. 일부 경우에, 도판트 중의 하나 이상의 희토류 금속 대 지지체 중의 Al의 몰비는 약 1:5 내지 약 1:25의 범위이다. 일부 경우에, 도판트 중의 하나 이상의 희토류 금속 대 지지체 중의 Al의 몰비는 약 1:15이다. 일부 경우에, 몰비는 적어도 약 1:25, 1:20, 1:15, 1:10, 또는 1:5이다. 일부 경우에, 몰비는 최대 약 1:25, 1:20, 1:15, 1:10, 또는 1:5이다.

[0226] 일부 경우에, 금속 인화물 촉매가 암모니아 분해를 위해 사용될 수 있다. 일부 경우에, 금속 인화물은 전기촉매 물 분해 (예를 들어 Ni_xP_y) 및 열촉매 알칸 탈수소화 (예를 들어 Ir_xP_y) 등의 다른 반응에서 사용될 수 있다.

[0227] 도 29a-29b는, 일부 실시양태에 따른, 각각, 어닐링된 또는 환원된 다양한 RuP 촉매의 암모니아 전환 효율을 나

타낸다. 세타-산화알루미늄 지지체 중의 $Ru(NO)(NO_3)_3$의 침착으로 촉매 중의 1-, 3- 또는 5-wt% Ru의 공칭 로딩을 달성함으로써 샘플을 제조하였다. 샘플을 진공에서 건조시키고, 이어서 NaH_2PO_2를 수용액 중에서 침착시켜 약 0.5, 1, 또는 2의 최종 Ru:P 몰비를 달성하여, 공칭 Ru_2P, RuP 및 RuP_2 상을 수득하였다. 샘플을 약 900℃에서 어닐링하거나 (질소 하에) 환원시켰다 (수소 하에).

[0228] 도 29a에 나타낸 바와 같이, 시험된 촉매 중, $(3Ru+0.5P)/\Theta-Al_2O_3$ (이는 Ru_2P 상을 함유할 수 있음)이 400℃ 내지 550℃에서 최고 NH_3 전환 효율을 가졌다. 어닐링된 샘플 사이에서, 공칭 RuP 및 Ru_2P 상은 공칭 RuP_2 상보다 더 높은 암모니아 전환 효율을 나타내었다. 도 29b에 나타낸 바와 같이, 환원된 샘플 사이에서, Ru_2P 상이 다른 상보다 더 높은 암모니아 전환 효율을 나타내었다.

[0229] 일부 측면에서, 본 개시내용은 촉매를 제공한다. 일부 경우에, 촉매는 SiC를 포함하는 지지체를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 지지체 상에 제공된 층을 포함하며, 여기서 층은 Si_xO_y를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 지지체 상에 제공된 층을 포함하며, 여기서 층은 SiO_2를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 층 상에 침착된 하나 이상의 활성 금속 입자를 포함한다. 일부 경우에, 지지체, 층, 및 하나 이상의 활성 금속 입자는 암모니아를 분해하여 적어도 수소를 발생시키도록 구성된다.

[0230] 일부 경우에, 부분적으로 산화된 SiC 지지체는 높은 열 전도도를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 부분적으로 산화된 SiC 지지체는 높은 내구성을 포함할 수 있다. 일부 경우에, 부분적으로 산화된 SiC 지지체는 비-산화된 SiC 지지체보다 더 높은 금속 로딩 용량을 포함할 수 있다.

[0231] 일부 경우에, SiC는 높은 열 전도도, 안정성, 및/또는 내화학성을 포함할 수 있다. 일부 경우에, SiC는 비교적 낮은 수의 금속 고정 부위를 포함할 수 있다. 일부 경우에, SiC의 표면의 부분적 산화는 금속 (예를 들어, Ru)의 고정 부위를 증가시킨다. 일부 경우에, SiC는 촉매의 암모니아 전환 효율을 증가시키기 위해 Ce로 도핑될 수 있다.

[0232] 일부 경우에, 하나 이상의 활성 금속은 Ru, Ni, Rh, Ir, Co, Fe, Pt, Cr, Pd, Mo, 또는 Cu를 포함한다. 일부 경우에, 촉매는 하나 이상의 도판트를 추가로 포함한다. 일부 경우에, 하나 이상의 도판트는 Ce, La, Sm, Pr, Y, Al, Si, Ti, Zr, Ba, Sr, Mg, 또는 Ca를 포함한다. 일부 경우에, 적어도 90 wt%의 촉매는 적어도 하나의 치수에서 1 mm 초과이다.

[0233] 일부 경우에, 지지체는 Si_xO_y 및/또는 Si_xC_y를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 지지체는 다공성 및/또는 비-다공성 Si_xO_y 및/또는 Si_xC_y를 포함할 수 있다. 도 30은, 일부 실시양태에 따른, 순수 메조다공성 실리카 펠릿 (좌측), 1050℃에서 산화된 메조다공성 실리카 펠릿 (중앙), 및 1200℃에서 산화된 메조다공성 실리카 펠릿 (우측) 사이의 비교를 나타낸다. 일부 경우에는, 메조다공성 SiC 펠릿을 다양한 온도에서 머플 퍼니스에서 산화시켜 펠릿의 표면 상의 SiO_2 상을 수득할 수 있다. 일부 경우에, 지지체의 열적 산화는 백색 착색을 야기할 수 있다. 일부 경우에, 백색 착색은 지지체의 표면 상의 SiO_2의 형성을 나타낼 수 있다.

[0234] 도 31은, 일부 실시양태에 따른, 세륨으로 도핑된 산화된 탄화규소 상에 지지된 Ru의 암모니아 전환 효율을 나타낸다. 암모니아를 P_{NH3} = 1 atm 및 공간 속도 = 10000 $mL_{NH3}\ g_{cat}^{-1}\ hr^{-1}$로 촉매에 적용함으로써 촉매화하였다.

[0235] 일부 경우에, 촉매의 열 분해는 핫스팟의 형성, 촉매의 응집, 및 불균일한 암모니아 전환에 의해 야기될 수 있다. 일부 경우에, 촉매의 낮은 열 전도도는 열분해를 야기할 수 있고, 이는 핫스팟의 형성, 촉매의 응집, 및/또는 불균일한 암모니아 분해 반응을 야기할 수 있다. 일부 경우에, 촉매의 높은 열 전도도는 하나 이상의 열 분해 메커니즘의 크기 또는 위험을 감소시킬 수 있다. 일부 경우에, 높은 열 전도도 촉매는 구조화된 촉매 및/또는 미처리 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 구조화된 촉매는 박막, 모놀리스, 폼, 반응기 벽, 가열 부재, 하나 이상의 와이어, 메쉬, 또는 다공성 고체 재료 형태 인자를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 높은 열 전도도 촉매는 높은 열 전도도 지지체를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 촉매 디자인의 다른 과제는 촉매의 낮은 암모니아 전환 효율, 내구성, 및 로딩 용량의 극복을 포함할 수 있다.

[0236] 일부 측면에서, 본 개시내용은 적어도 수소를 발생시키기 위한 본원에 개시된 임의의 상기 언급된 촉매를 사용하는 암모니아 분해 방법을 제공한다. 예를 들어, 활성 금속으로서의 Ru 및 촉진제로서의 K를 포함하는 촉매 (예를 들어, Ru 대 K의 몰비는 1:1임)를 사용한 암모니아의 분해는 약 500℃의 온도에서 98%의 암모니아를 전환

시킬 수 있다 (예를 들어, 도 23 참조).

[0237] **실시양태의 목록**

[0238] 본 발명의 실시양태의 하기 목록은 본 발명의 다양한 특징을 개시하는 것으로 간주되어야 하며, 이들 특징은 논의되는 특정 실시양태에 특정한 것으로 간주될 수 있거나, 또는 이들은 다른 실시양태에 나열된 바와 같은 다양한 다른 특징과 조합가능하다. 따라서, 단순히 특징이 하나의 특정 실시양태 하에 논의된다고 해서 반드시 그 특징의 사용이 그 실시양태로 제한되는 것은 아니다.

[0239] 실시양태 1. (a) 촉매 지지체를 제공하는 단계; (b) 촉매 지지체를 열적으로 또는 화학적으로 가공처리하여 촉매 지지체의 세공 특징을 변경하는 단계; (c) 복합 지지체 재료를 촉매 지지체 상에 침착시키는 단계이며, 여기서 복합 지지체 재료는 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성을 포함하는 것인 단계; 및 (d) 하나 이상의 활성 금속을 복합 지지체 재료 및 촉매 지지체 중 적어도 하나 상에 침착시키는 단계이며, 여기서 하나 이상의 활성 금속은, 열적 또는 화학적 처리에 적용시, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하도록 구성된 하나 이상의 나노입자를 포함하고, 이로써 암모니아 가공처리 또는 분해를 위해 나노입자 상의 하나 이상의 활성 부위를 최적화하는 것인 단계를 포함하는, 암모니아 가공처리 또는 분해를 위한 촉매의 제작 방법.

[0240] 실시양태 2. 모폴로지가 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함하는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0241] 실시양태 3. 표면 화학 또는 특성이 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함하는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0242] 실시양태 4. 촉매 지지체의 열적 또는 화학적 가공처리가, 촉매 지지체를 하나 이상의 물리적 또는 화학적 공정 또는 처리에 적용하여 촉매 지지체의 하나 이상의 세공 또는 표면 화학 또는 특성을 최적화하는 것을 포함하는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0243] 실시양태 5. 하나 이상의 세공의 최적화가, (i) 하나 이상의 세공의 크기 변형, (ii) 촉매 지지체의 세공 부피 변형, 또는 (iii) 촉매 지지체의 세공 밀도 변형을 포함하는 것인, 실시양태 4의 방법.

[0244] 실시양태 6. 표면 화학 또는 특성의 최적화가, (i) 아레니우스 산도 또는 염기도, (ii) 루이스 산도 또는 염기도, 또는 (iii) 표면 친수성 또는 소수성의 변형을 포함하는 것인, 실시양태 4의 방법.

[0245] 실시양태 7. (c)에서 복합 지지체 재료를 물리적 기상 증착 또는 화학적 기상 증착을 사용하여 침착시키는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0246] 실시양태 8. (c)에서 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성이 촉매 지지체의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0247] 실시양태 9. (d)에서 하나 이상의 활성 금속을 물리적 기상 증착 또는 화학적 기상 증착을 사용하여 침착시키는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0248] 실시양태 10. (d)가 하나 이상의 활성 금속을 열적으로 또는 화학적으로 활성화시키는 것을 추가로 포함하는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0249] 실시양태 11. 하나 이상의 활성 금속의 열적 또는 화학적 활성화가 활성 금속의 하나 이상의 나노입자의 성장을 유도하는 것인, 실시양태 10의 방법.

[0250] 실시양태 12. 하나 이상의 나노입자가, 열적으로 또는 화학적으로 활성화시, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하면서 성장하도록 구성되는 것인, 실시양태 11의 방법.

[0251] 실시양태 13. 촉매를 하나 이상의 촉진제로 촉진시켜 촉매의 모폴로지, 활성 부위, 전자 밀도, 또는 전자 상태를 변형시키거나 최적화하는 것을 추가로 포함하는, 실시양태 1의 방법.

[0252] 실시양태 14. 하나 이상의 촉진제가 나트륨 (Na), 칼륨 (K), 루비듐 (Rb), 세슘 (Cs), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 스트론튬 (Sr), 또는 바륨 (Ba)을 포함하는 것인, 실시양태 10의 방법.

[0253] 실시양태 15. 하나 이상의 활성 금속이 루테늄 (Ru), 니켈 (Ni), 로듐 (Rh), 이리듐 (Ir), 코발트 (Co), 철 (Fe), 백금 (Pt), 크로뮴 (Cr), 팔라듐 (Pd), 또는 구리 (Cu)를 포함하는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0254] 실시양태 16. 촉매 지지체가 산화알루미늄 (Al_2O_3), 산화마그네슘 (MgO), 이산화세륨 (CeO_2), 이산화규소

(SiO_2), 산화이트륨 (Y_2O_3), 하나 이상의 제올라이트, 또는 이산화티타늄 (TiO_2)을 포함하는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0255] 실시양태 17. 복합 지지체 재료가 탄소계 재료, 붕소계 재료, 또는 금속 산화물을 포함하는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0256] 실시양태 18. 탄소계 재료가 흑연, 활성탄 (AC), 하나 이상의 탄소 나노튜브 (CNT), 하나 이상의 탄소 나노섬유 (CNF), 그래핀 산화물 (GO), 하나 이상의 탄소 나노리본, 또는 환원 그래핀 산화물 (rGO)을 포함하는 것인, 실시양태 17의 방법.

[0257] 실시양태 19. 붕소계 재료가 육방정계 질화붕소 (hBN), 질화붕소 나노튜브 (BNNT), 또는 질화붕소 나노시트 (BNNS)를 포함하는 것인, 실시양태 17의 방법.

[0258] 실시양태 20. 금속 산화물이 이산화티타늄 (TiO_2), 산화마그네슘 (MgO), 산화란타넘 (La_2O_3), 이산화세륨 (CeO_2), 산화이트륨 (Y_2O_3), 하나 이상의 CeO_2 나노튜브, 메조다공성 실리카, 또는 이산화지르코늄 (ZrO_2)을 포함하는 것인, 실시양태 17의 방법.

[0259] 실시양태 21. 촉매 지지체 재료의 표면을 열적으로 또는 화학적으로 처리하여 촉매 지지체 재료의 세공 구조 또는 표면 화학 또는 특성을 최적화하는 것을 추가로 포함하는, 실시양태 1의 방법.

[0260] 실시양태 22. 하나 이상의 암모니아 분자가 하나 이상의 암모니아 분자의 분해를 위해 활성 금속 상의 하나 이상의 활성 부위에 결합 또는 부착하도록 구성되는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0261] 실시양태 23. 하나 이상의 활성 부위의 위치, 배향, 및/또는 밀도가 적어도 부분적으로 모폴로지 및/또는 표면 화학 또는 특성에 기초하여 결정되는 것인, 실시양태 22의 방법.

[0262] 실시양태 24. 촉매 지지체가 비드, 펠릿, 분말, 박막, 모놀리스, 폼, 또는 다공성 고체 재료 형태 인자를 포함하는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0263] 실시양태 25. 세공 특징이 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 또는 세공 밀도를 포함하는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0264] 실시양태 26. (b)가 촉매 지지체의 세공 밀도를 변경하는 것을 포함하는 것인, 실시양태 1의 방법.

[0265] 실시양태 27. (b)가 촉매 지지체의 세공 밀도를 증가시키는 것을 포함하는 것인, 실시양태 26의 방법.

[0266] 실시양태 28. 촉매 지지체의 열적 또는 화학적 가공처리에 의해 생성된 하나 이상의 변형된 세공 특징을 포함하는 촉매 지지체; 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성을 포함하는, 촉매 지지체 상에 제공된 복합 지지체 재료; 및 열적으로 또는 화학적으로 활성화시, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하도록 구성된 하나 이상의 나노입자를 포함하는, 복합 지지체 재료 및 촉매 지지체 중 적어도 하나 상에 제공된 또는 그에 매립된 하나 이상의 활성 금속을 포함하고, 이로써 암모니아 가공처리 또는 분해를 위해 나노입자 상의 하나 이상의 활성 부위를 최적화하는, 암모니아 가공처리를 위한 촉매.

[0267] 실시양태 29. 모폴로지가 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함하는 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0268] 실시양태 30. 표면 화학 또는 특성이 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함하는 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0269] 실시양태 31. 촉매 지지체가 하나 이상의 물리적 또는 화학적 공정을 사용하여 최적화가능한 하나 이상의 특성 또는 특징을 포함하는 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0270] 실시양태 32. 하나 이상의 특성 또는 특징이 촉매 지지체의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성을 포함하는 것인, 실시양태 31의 촉매.

[0271] 실시양태 33. 모폴로지가 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함하는 것인, 실시양태 32의 촉매.

[0272] 실시양태 34. 표면 화학 또는 특성이 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함하는 것인, 실시양태 32의 촉매.

[0273] 실시양태 35. 복합 지지체 재료가 물리적 기상 증착 또는 화학적 기상 증착을 사용하여 침착된 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0274] 실시양태 36. 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성이 촉매 지지체의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하는 것인, 실시양태 28의 방법.

[0275] 실시양태 37. 하나 이상의 활성 금속이 물리적 기상 증착 또는 화학적 기상 증착을 사용하여 침착된 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0276] 실시양태 38. 하나 이상의 활성 금속이, 열적으로 또는 화학적으로 활성화시, 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하도록 구성된 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0277] 실시양태 39. 하나 이상의 활성 금속이, 열적으로 또는 화학적으로 활성화시, 성장하도록 구성된 것인, 실시양태 38의 촉매.

[0278] 실시양태 40. 하나 이상의 나노입자가 복합 지지체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하면서 성장하도록 구성된 것인, 실시양태 39의 촉매.

[0279] 실시양태 41. 하나 이상의 촉진제로 촉진된, 실시양태 28의 촉매.

[0280] 실시양태 42. 하나 이상의 촉진제가 Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, 또는 Ba를 포함하는 것인, 실시양태 41의 촉매.

[0281] 실시양태 43. 하나 이상의 활성 금속이 Ru, Ni, Rh, Ir, Co, Fe, Pt, Cr, Pd, 또는 Cu를 포함하는 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0282] 실시양태 44. 촉매 지지체가 Al_2O_3, MgO, CeO_2, SiO_2, Y_2O_3, 하나 이상의 제올라이트, 또는 TiO_2를 포함하는 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0283] 실시양태 45. 복합 지지체가 탄소계 재료, 붕소계 재료, 또는 금속 산화물을 포함하는 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0284] 실시양태 46. 탄소계 재료가 흑연, 활성탄 (AC), 하나 이상의 탄소 나노튜브 (CNT), 하나 이상의 탄소 나노섬유 (CNF), 그래핀 산화물 (GO), 하나 이상의 탄소 나노리본, 또는 환원 그래핀 산화물 (rGO)을 포함하는 것인, 실시양태 45의 촉매.

[0285] 실시양태 47. 붕소계 재료가 육방정계 질화붕소 (hBN), 질화붕소 나노튜브 (BNNT), 또는 질화붕소 나노시트 (BNNS)를 포함하는 것인, 실시양태 45의 촉매.

[0286] 실시양태 48. 금속 산화물이 TiO_2, MgO, La_2O_3, CeO_2, Y_2O_3, 하나 이상의 CeO_2 나노튜브, 메조다공성 실리카, 또는 ZrO_2를 포함하는 것인, 실시양태 45의 촉매.

[0287] 실시양태 49. 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성이 촉매 지지체 재료의 표면을 열적으로 또는 화학적으로 처리함으로써 생성되거나 최적화된 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0288] 실시양태 50. 하나 이상의 나노입자가, 하나 이상의 암모니아 분자의 분해를 위해 하나 이상의 암모니아 분자가 부착하거나 결합하도록 구성된 하나 이상의 활성 부위를 포함하는 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0289] 실시양태 51. 하나 이상의 활성 부위의 위치, 배향, 또는 밀도가 적어도 부분적으로 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 기초하여 결정된 것인, 실시양태 50의 촉매.

[0290] 실시양태 52. 촉매 지지체가 비드, 펠릿, 분말, 박막, 모놀리스, 폼, 또는 다공성 고체 재료 형태 인자를 포함하는 것인, 실시양태 28의 촉매.

[0291] 실시양태 53. 암모니아 가공처리를 위한 하나 이상의 최적화된 촉매를 생성하기 위해 하나 이상의 촉매 지지체를 가공처리하도록 구성된, 하나 이상의 가열 유닛을 포함하는 회전가능 반응 챔버; 및 (i) 나노입자 성장을 위한 플랫폼을 제공하는 하나 이상의 기능성 재료를 포함하는 제1 전구체 재료, (ii) 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 포함하는 제2 전구체 재료, 및 (iii) 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 촉진시키기 위한 제3 전구체 재료를 포함하는 복수의 전구체 재료를 제공하도록 구성된, 회전가능 반응 챔버와 유체 소통되는 하나 이상의 전구체 저장 챔버를 포함하는, 암모니아 가공처리를 위한 촉매의 제작을 위한 시스템.

[0292] 실시양태 54. 하나 이상의 가열 유닛이, 하나 이상의 촉매 지지체의 하나 이상의 특징 또는 특성을 최적화하기 위해 하나 이상의 촉매 지지체를 가열하도록 구성된 것인, 실시양태 53의 시스템.

[0293] 실시양태 55. 하나 이상의 특징 또는 특성이 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성을 포함하는 것인, 실시양태 54의 시스템.

[0294] 실시양태 56. 하나 이상의 특징 또는 특성이 세공 크기, 세공 밀도, 또는 세공 부피를 포함하는 것인, 실시양태 54의 시스템.

[0295] 실시양태 57. 모폴로지가 세공 구조, 세공 형상, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함하는 것인, 실시양태 55의 시스템.

[0296] 실시양태 58. 표면 화학 또는 특성이 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함하는 것인, 실시양태 55의 시스템.

[0297] 실시양태 59. 회전가능 반응 챔버가 하나 이상의 촉매 지지체의 표면 상에 제1 전구체 재료의 층을 침착시키기 위해 제1 전구체 재료를 수용하기 위한 하나 이상의 유입구를 포함하는 것인, 실시양태 53의 시스템.

[0298] 실시양태 60. 제1 전구체 재료의 층이 물리적 기상 증착 또는 화학적 기상 증착을 사용하여 침착된 것인, 실시양태 59의 시스템.

[0299] 실시양태 61. 제1 전구체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성이 하나 이상의 촉매 지지체의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 부합하는 것인, 실시양태 59의 시스템.

[0300] 실시양태 62. 모폴로지가 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함하는 것인, 실시양태 61의 시스템.

[0301] 실시양태 63. 표면 화학 또는 특성이 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함하는 것인, 실시양태 61의 시스템.

[0302] 실시양태 64. 제1 전구체 재료의 층이 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 성장시키기 위한 플랫폼을 제공하는 것인, 실시양태 59의 시스템.

[0303] 실시양태 65. 회전가능 반응 챔버가, (i) 하나 이상의 촉매 지지체의 표면 및 (ii) 제1 전구체 재료의 층 중 적어도 하나 상에 제2 전구체 재료의 층을 침착시키기 위해 제2 전구체 재료를 수용하도록 구성된 것인, 실시양태 59의 시스템.

[0304] 실시양태 66. 제2 전구체 재료의 하나 이상의 활성 금속 나노입자가 제1 전구체 재료의 층 상에서 성장하도록 구성된 것인, 실시양태 65의 시스템.

[0305] 실시양태 67. 하나 이상의 활성 금속 나노입자가, 열적으로 또는 화학적으로 활성화시, 제1 전구체 재료의 모폴로지 또는 표면 화학 또는 특성에 따라 성장하도록 구성된 것인, 실시양태 66의 시스템.

[0306] 실시양태 68. 제2 전구체 재료의 층이 물리적 기상 증착, 화학적 기상 증착, 진공 기상 증착, 또는 초기 습식 함침을 사용하여 침착된 것인, 실시양태 65의 시스템.

[0307] 실시양태 69. 모폴로지가 세공 구조, 세공 크기, 세공 형상, 세공 부피, 세공 밀도, 알갱이 구조, 알갱이 크기, 알갱이 형상, 결정 구조, 플레이크 크기, 또는 층상 구조를 포함하는 것인, 실시양태 67의 시스템.

[0308] 실시양태 70. 표면 화학 또는 특성이 아레니우스 산도 또는 염기도, 루이스 산도 또는 염기도, 또는 친수성 또는 소수성을 포함하는 것인, 실시양태 67의 시스템.

[0309] 실시양태 71. 회전가능 반응 챔버가, 제1 전구체 재료의 층, 제2 전구체 재료의 층, 또는 제2 전구체 재료의 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 도핑 또는 촉진을 위해 제3 전구체 재료를 수용하도록 구성된 것인, 실시양태 65의 시스템.

[0310] 실시양태 72. 도핑이, 모폴로지 변형, 활성 부위 변형, 전자 밀도 변형, 또는 전자 상태 변형을 위한 제1 전구체 재료의 층, 제2 전구체 재료의 층, 또는 하나 이상의 활성 금속 나노입자 중의 하나 이상의 도판트의 함침을 포함하는 것인, 실시양태 71의 시스템.

[0311] 실시양태 73. 하나 이상의 촉진제가 Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, 또는 Ba를 포함하는 것인, 실시양태 72의 시

스템.

[0312] 실시양태 74. 하나 이상의 가열 유닛이, 하나 이상의 활성 금속 나노입자를 열적으로 또는 화학적으로 활성화시켜 나노입자의 하나 이상의 특성 또는 특징 변화 및 성장을 용이하게 하기 위해 (i) 제1 전구체 재료의 층 및 (ii) 제2 전구체 재료의 층을 포함하는 촉매 지지체를 가열하도록 구성된 것인, 실시양태 65의 시스템.

[0313] 실시양태 75. 회전가능 반응 챔버가 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 열적 또는 화학적 활성화를 위한 환원 환경을 제공하도록 구성된 것인, 실시양태 74의 시스템.

[0314] 실시양태 76. 환원 환경이 수소 또는 암모니아 기체 또는 하나 이상의 영족 기체를 포함하는 것인, 실시양태 75의 시스템.

[0315] 실시양태 77. 하나 이상의 활성 금속 나노입자가 Ru, Ni, Rh, Ir, Co, Fe, Pt, Cr, Pd, 또는 Cu를 포함하는 것인, 실시양태 53의 시스템.

[0316] 실시양태 78. 촉매 지지체가 Al_2O_3, MgO, CeO_2, SiO_2, Y_2O_3, 하나 이상의 제올라이트, 또는 TiO_2를 포함하는 것인, 실시양태 53의 시스템.

[0317] 실시양태 79. 하나 이상의 기능성 재료가 탄소계 재료, 붕소계 재료, 또는 금속 산화물을 포함하는 것인, 실시양태 53의 시스템.

[0318] 실시양태 80. 탄소계 재료가 흑연, 활성탄 (AC), 하나 이상의 탄소 나노튜브 (CNT), 하나 이상의 탄소 나노섬유 (CNF), 그래핀 산화물 (GO), 하나 이상의 탄소 나노리본, 또는 환원 그래핀 산화물 (rGO)을 포함하는 것인, 실시양태 79의 촉매.

[0319] 실시양태 81. 붕소계 재료가 육방정계 질화붕소 (hBN), 질화붕소 나노튜브 (BNNT), 또는 질화붕소 나노시트 (BNNS)를 포함하는 것인, 실시양태 79의 촉매.

[0320] 실시양태 82. 금속 산화물이 TiO_2, MgO, La_2O_3, CeO_2, Y_2O_3, 하나 이상의 CeO_2 나노튜브, 메조다공성 실리카, 또는 ZrO_2를 포함하는 것인, 실시양태 79의 촉매.

[0321] 실시양태 83. 회전가능 반응 챔버가 반응성 기체, 수소 기체, 또는 하나 이상의 영족 기체를 포함하는 하나 이상의 기체 공급원과 유체 소통되는 것인, 실시양태 53의 시스템.

[0322] 실시양태 84. 반응성 기체가 촉매 지지체의 하나 이상의 세공을 화학적으로 변형시키거나 최적화하기 위해 사용가능한 것인, 실시양태 83의 시스템.

[0323] 실시양태 85. 수소 기체 및 하나 이상의 영족 기체가 하나 이상의 활성 금속 나노입자의 열적 또는 화학적 활성화 동안 환원 환경을 제공하기 위해 사용가능한 것인, 실시양태 83의 시스템.

[0324] 실시양태 86. 회전가능 반응 챔버 안팎으로의 유체 또는 재료의 유동을 제어하기 위한 하나 이상의 질량 유동 제어기를 추가로 포함하는, 실시양태 53의 시스템.

[0325] 실시양태 87. 회전가능 반응 챔버 내에 진공 환경을 제공하도록 회전가능 반응 챔버에 유체 연결된 진공 펌프를 추가로 포함하는, 실시양태 53의 시스템.

[0326] 실시양태 88. 복수의 전구체 재료를 가열 또는 예열하기 위한 추가의 가열 유닛을 추가로 포함하는, 실시양태 53의 시스템.

[0327] 실시양태 89. (a) 알루미나 담체를 제공하는 단계; (b) 알루미나 담체의 표면 상에 하나 이상의 금속 염 또는 금속 염 수화물을 침착시키는 단계; (c) 알루미나 담체 및/또는 그 위에 침착된 하나 이상의 금속 염 또는 금속 염 수화물을 소성시켜 알루미나-지지된 혼합 산화물 구조를 포함하는 촉매 지지체를 생성하는 단계; (d) 루테늄 전구체를 촉매 지지체 상에 침착시키는 단계; 및 (e) 루테늄 전구체를 환원시켜 암모니아 분해를 용이하게 하도록 구성된 하나 이상의 루테늄 나노입자를 포함하는 최적화된 촉매를 생성하는 단계를 포함하는, 암모니아 가공처리를 위한 촉매의 제작 방법.

[0328] 실시양태 90. (e) 이후 또는 이전에, 하나 이상의 촉진제를 첨가하여 촉매 활성을 추가로 향상시키는 것을 추가로 포함하는, 실시양태 89의 방법.

[0329] 실시양태 91. 하나 이상의 촉진제가 Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, 또는 Ba를 포함하는 것인, 실시양태 90의 방

법.

[0330] 실시양태 92. 하나 이상의 촉진제 대 루테늄의 몰비가 약 1:1 내지 약 10:1이고, 여기서 루테늄은 (e)에서 루테늄 전구체의 환원으로부터 유래된 것인, 실시양태 90의 방법.

[0331] 실시양태 93. 루테늄 전구체가 $Ru(NO)(NO_3)_3$, $RuCl_3$, $Ru_3(CO)_{12}$, 또는 임의의 이들의 조합을 포함하는 것인, 실시양태 89의 방법.

[0332] 실시양태 94. 알루미나 담체가 다공성 고체 재료를 포함하는 것인, 실시양태 89의 방법.

[0333] 실시양태 95. 알루미나 담체가 비드, 펠릿, 분말, 모놀리스, 폼, 또는 임의의 이들의 조합을 포함하는 것인, 실시양태 89의 방법.

[0334] 실시양태 96. 비드 또는 펠릿이 (i) 약 0.1 밀리미터 (mm) 내지 약 10 mm 범위의 직경 및/또는 (ii) 약 50 m^2/g 내지 약 500 m^2/g 범위의 단위 질량당 표면적을 갖는 것인, 실시양태 95의 방법.

[0335] 실시양태 97. (e)에서, 루테늄 전구체를 섭씨 약 500도 내지 섭씨 약 1200도 범위의 온도에서 환원시키는 것인, 실시양태 89의 방법.

[0336] 실시양태 98. 알루미나 지지체가 감마-알루미나 상 또는 알파-알루미나 상 또는 세타-알루미나 상 또는 델타-알루미나 상 또는 에타-알루미나 상 또는 임의의 이들의 조합을 포함하는 것인, 실시양태 89의 방법.

[0337] 실시양태 99. 하나 이상의 금속 염 또는 금속 염 수화물이 란타넘을 포함하는 것인, 실시양태 89의 방법.

[0338] 실시양태 100. (c)에서, 소성된 알루미나 지지체가 약 5 mol%의 란타넘 내지 약 25 mol%의 란타넘 범위인 농도로 란타넘을 포함하는 것인, 실시양태 89의 방법.

[0339] 실시양태 101. 알루미나 지지체를 하나 이상의 도판트로 도핑하여 향상된 촉매 활성을 갖는 보다 활성인 촉매를 수득하는 것을 추가로 포함하는, 실시양태 89의 방법.

[0340] 실시양태 102. 하나 이상의 도판트가 세륨을 포함하는 것인, 실시양태 101의 방법.

[0341] 실시양태 103. 촉매 또는 그의 부분이 혼합 산화물 구조를 포함하는 것인, 실시양태 89의 방법.

[0342] 실시양태 104. 혼합 산화물 구조가 La, Ce, 및 산소의 혼합물을 포함하는 것인, 실시양태 103의 방법.

[0343] 실시양태 105. La 및 Ce의 혼합물이 약 90:10 내지 약 50:50 범위인 La 대 Ce의 몰비를 포함하는 것인, 실시양태 104의 방법.

[0344] 실시양태 106. (e)에서, 환원을 약 2시간 내지 약 168시간 범위의 기간 동안 수행하는 것인, 실시양태 89의 방법.

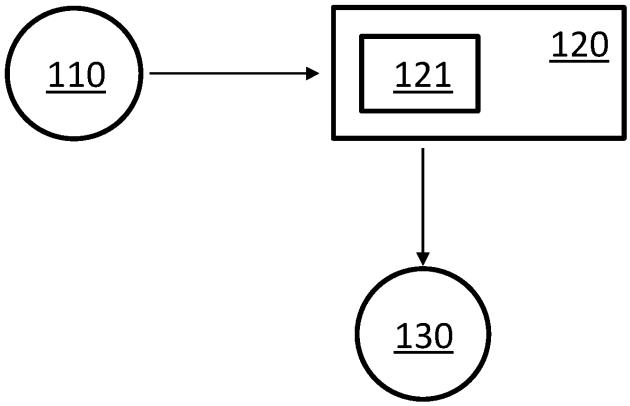
[0345] 실시양태 107. (e)에서, 환원을 섭씨 약 500도 내지 섭씨 약 1200도 범위의 온도에서 수행하는 것인, 실시양태 89의 방법.

[0346] 실시양태 108. 촉매 중의 Ru의 혼입 양이 약 0.5 wt% 내지 약 10 wt%의 범위인, 실시양태 89의 방법.

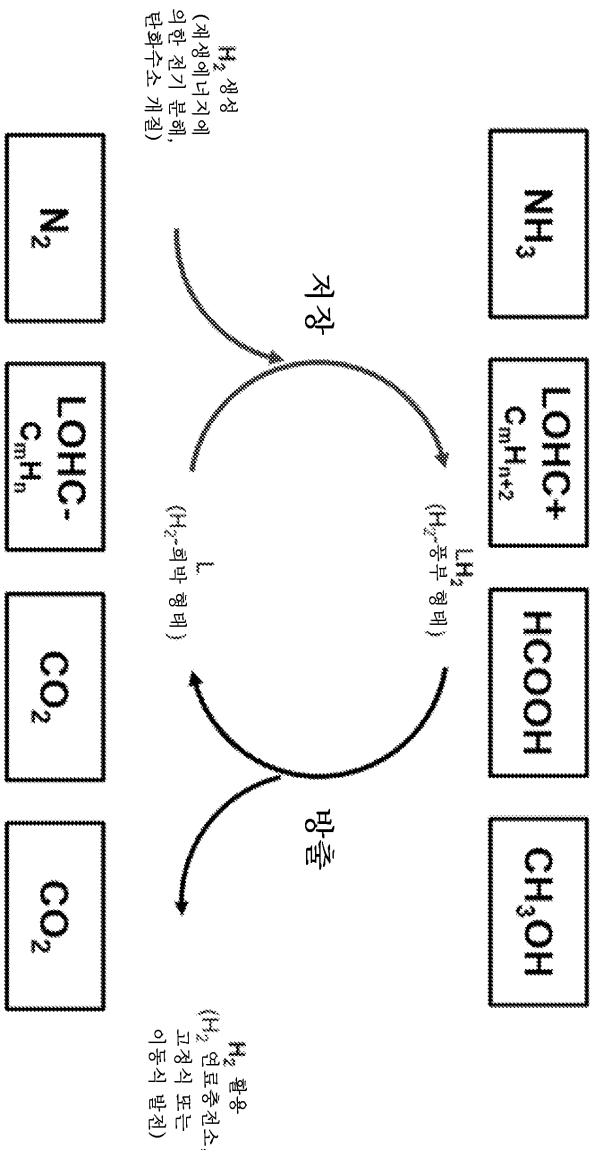
[0347] 본 발명의 바람직한 실시양태를 본원에 나타내고 설명하였으나, 이러한 실시양태는 단지 예로서 제공됨이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 본 발명은 명세서 내에 제공된 구체적 예에 의해 제한되도록 의도되지 않는다. 본 발명은 상기 언급된 명세서를 참조로 하여 기재되었지만, 본원의 실시양태의 설명 및 예시는 제한적인 의미로 해석되도록 의도되지 않는다. 본 발명으로부터 벗어나지 않으면서 수많은 변동, 변화, 및 대체가 이제 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 나타날 것이다. 또한, 본 발명의 모든 측면은 다양한 조건 및 변수에 따라 달라지는 본원에 기재된 구체적 묘사, 구성 또는 상대적 비율로 제한되지 않음이 이해되어야 한다. 본원에 기재된 본 발명의 실시양태에 대한 다양한 대안이 본 발명을 실시하는 데 사용될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 본 발명은 임의의 이러한 대안, 변형, 변동 또는 등가물 또한 포함해야 함이 고려된다. 하기 청구범위가 본 발명의 범위를 정의하며, 이들 청구범위 및 그의 등가물의 범위 내의 방법 및 구조가 그에 의해 포괄되도록 의도된다.

도면

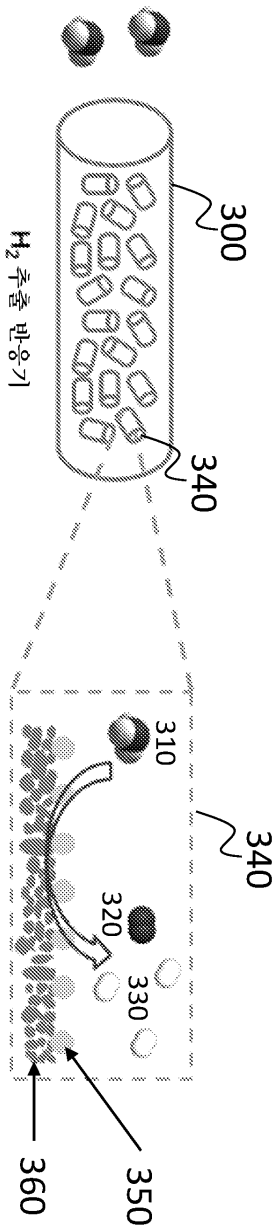
도면1


110
120
121
130

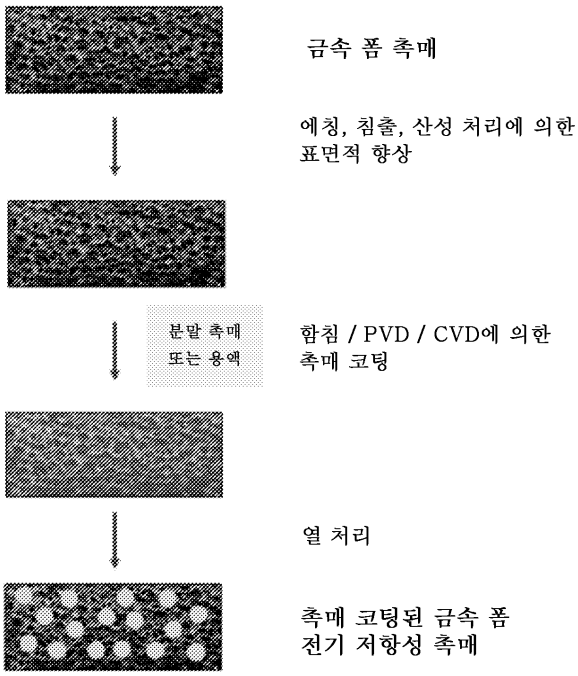
도면2


N_2
$LOHC^-$
C_mH_n
CO_2
CO_2
H_2 생성
(재생에너지에
의한 전기 분해,
탄화수소 개질)
저장
LH_2
(H_2-희박 형태)
LH_2
(H_2-풍부 형태)
방출
H_2 활용
(H_2 연료 충전소,
고정식 또는
이동식 발전)
NH_3
$LOHC^+$
C_mH_{n+2}
HCOOH
CH_3OH

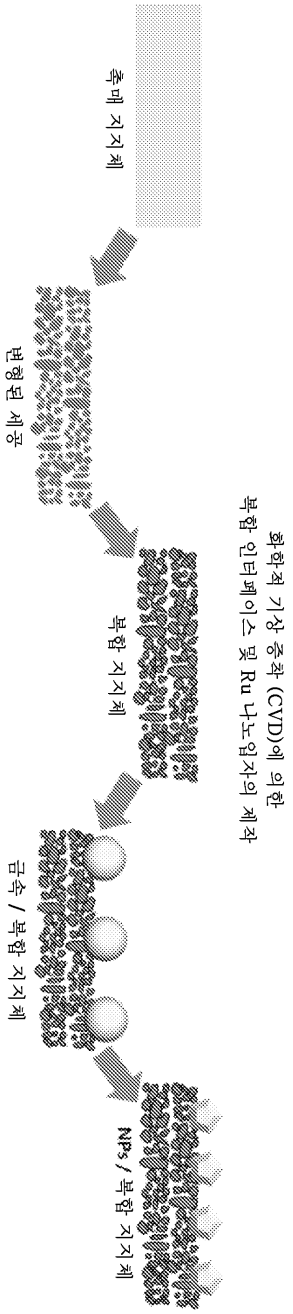
도면3



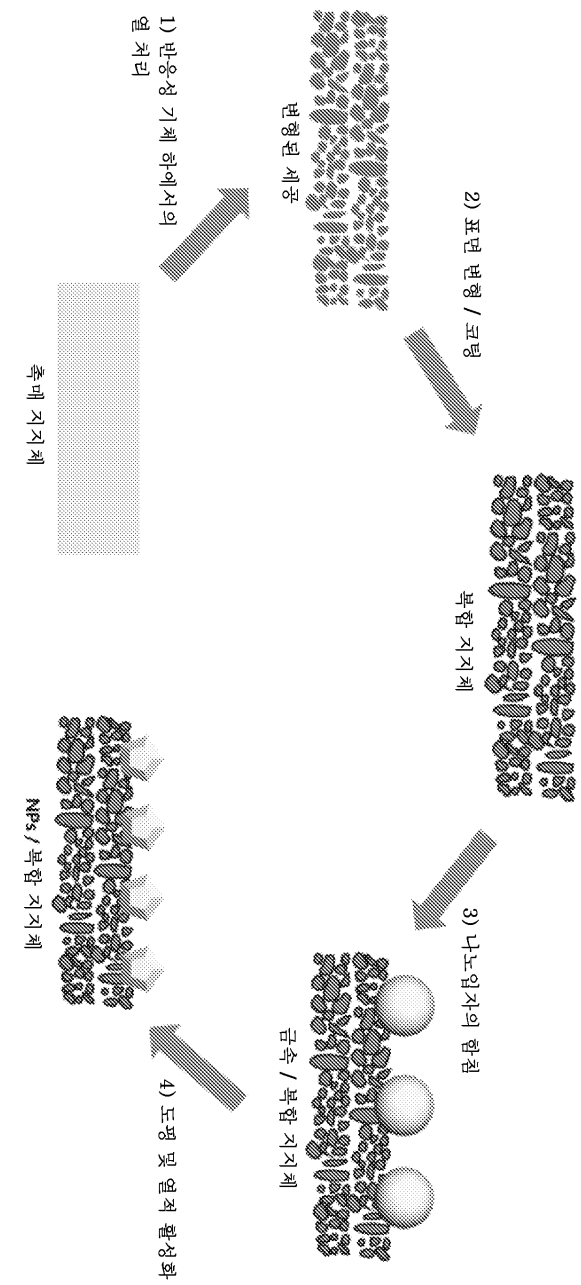
도면4


금속 폼 촉매
에칭, 침출, 산성 처리에 의한
표면적 향상
분말 촉매
또는 용액
함침 / PVD / CVD에 의한
촉매 코팅
열 처리
촉매 코팅된 금속 폼
전기 저항성 촉매

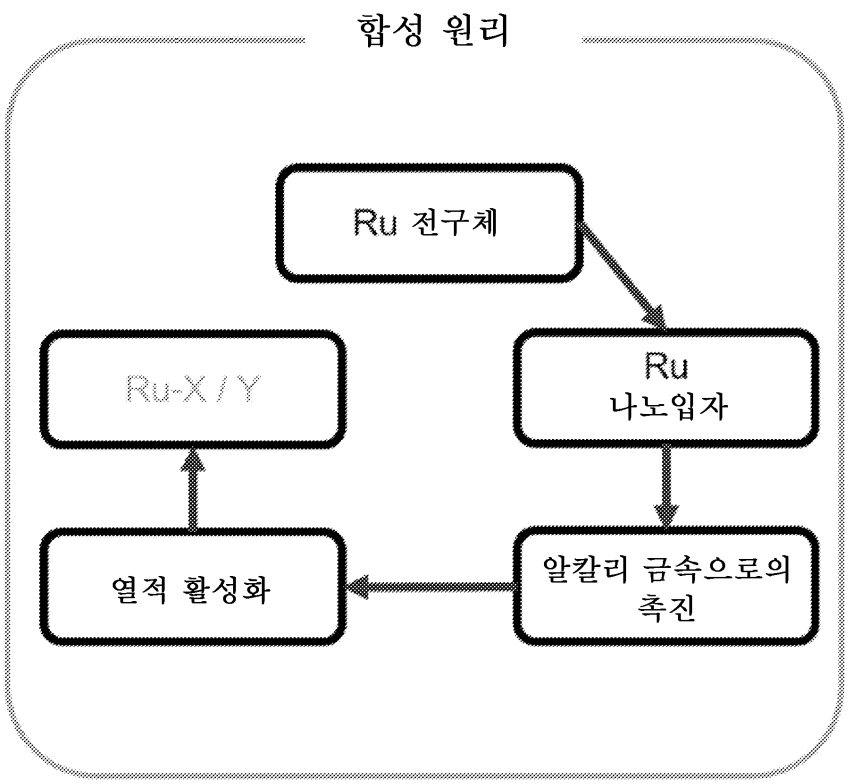
도면5


촉매 지지체
변형된 세공
화학적 기상 증착 (CVD)에 의한
복합 인터페이스 및 Ru 나노입자의 제작
복합 지지체
금속 / 복합 지지체
NPs / 복합 지지체

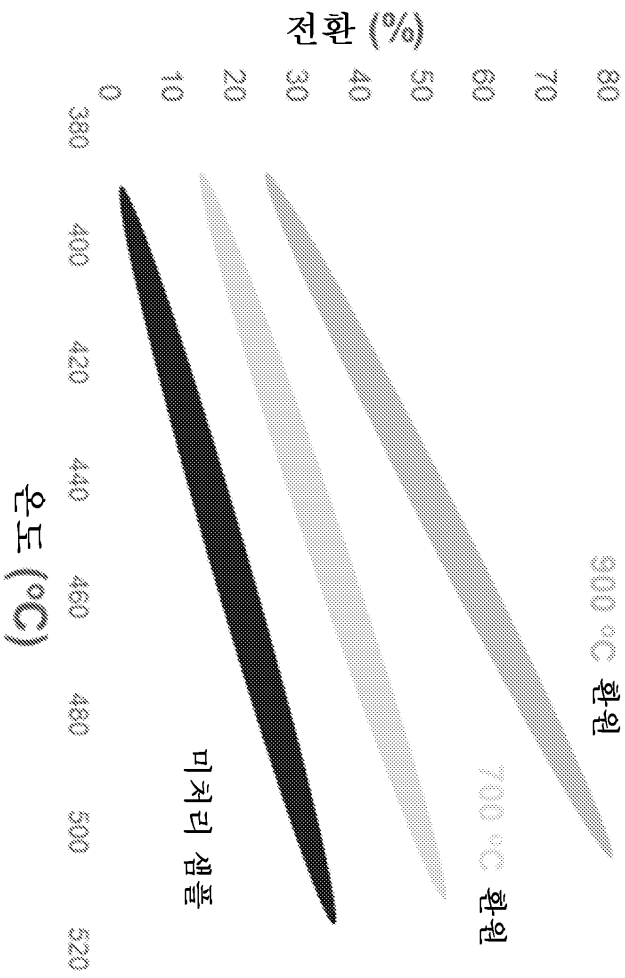
도면6


촉매 지지체
1) 반응성 기체 하에서의 열 처리
변형된 세공
2) 표면 변형 / 코팅
복합 지지체
3) 나노입자의 함침
금속 / 복합 지지체
4) 도핑 및 열적 활성화
NPs / 복합 지지체

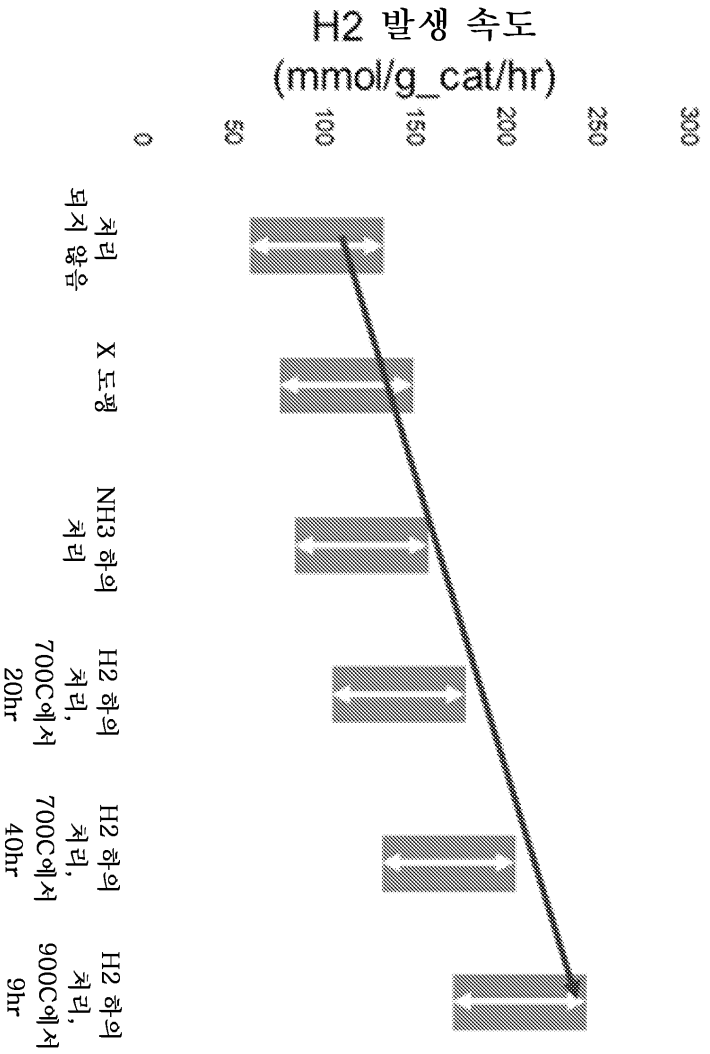
도면7



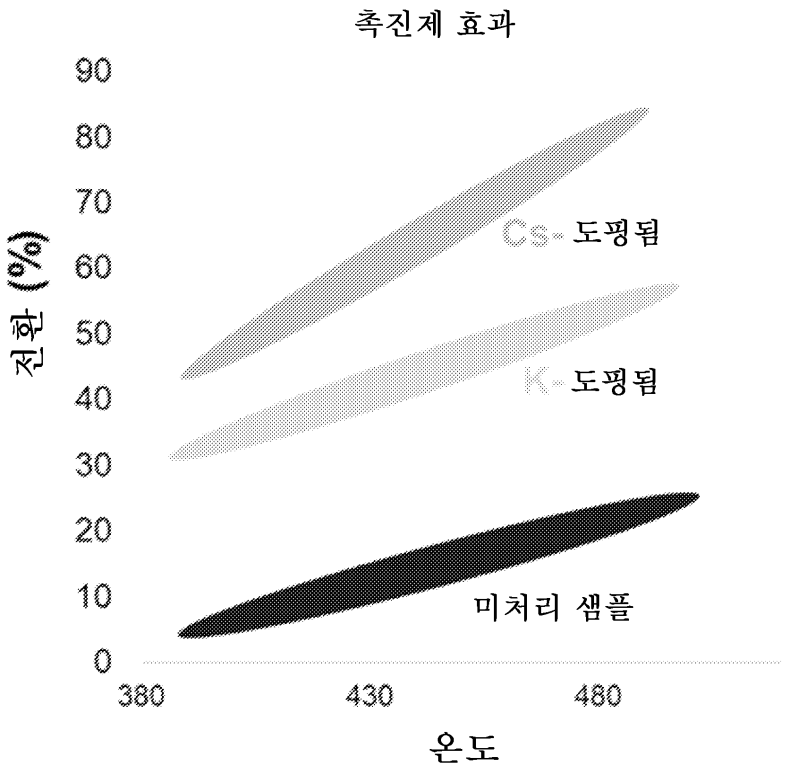
도면8a


전환 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
380
400
420
440
460
480
500
520
온도 (°C)
미처리 샘플
700 °C 환원
900 °C 환원

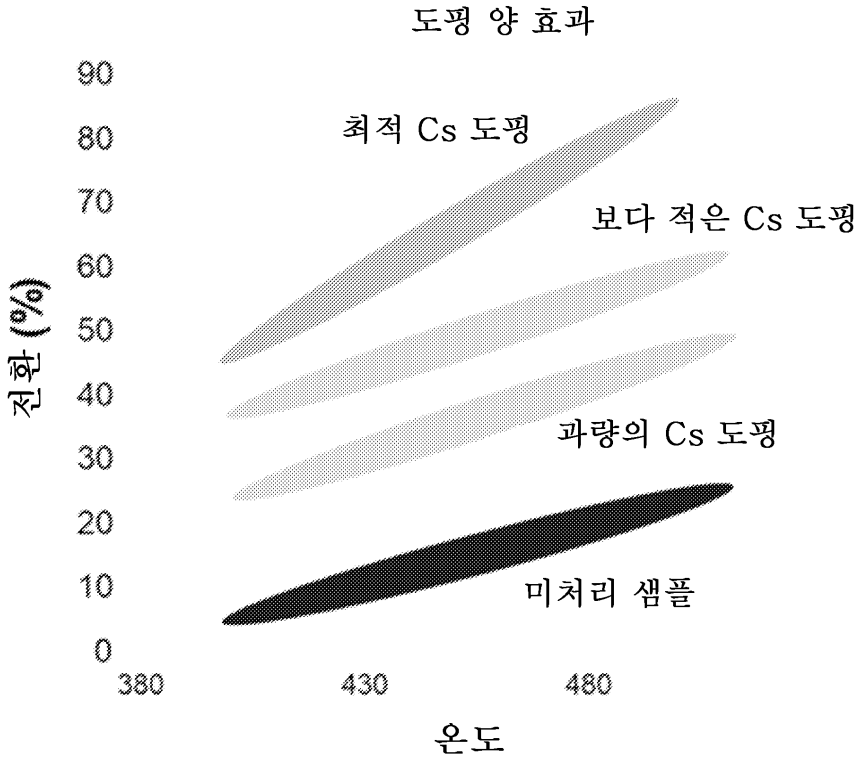
도면8b


H2 발생 속도
(mmol/g_cat/hr)
0
50
100
150
200
250
300
처리 되지 않음
X 도핑
NH3 하의 처리
H2 하의 처리, 700C에서 20hr
H2 하의 처리, 700C에서 40hr
H2 하의 처리, 900C에서 9hr

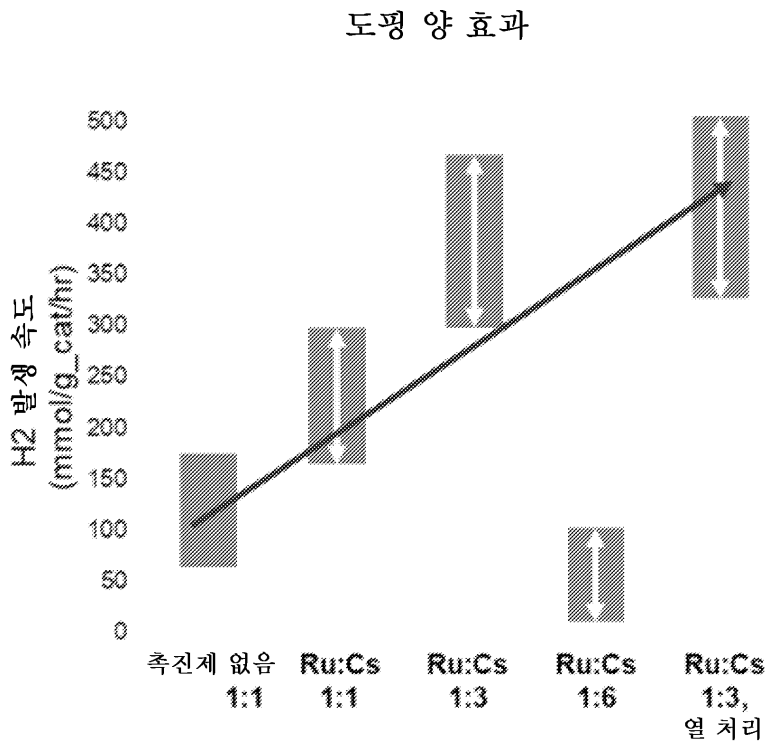
도면8c


촉진제 효과
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
전환 (%)
Cs- 도핑됨
K- 도핑됨
미처리 샘플
380
430
480
온도

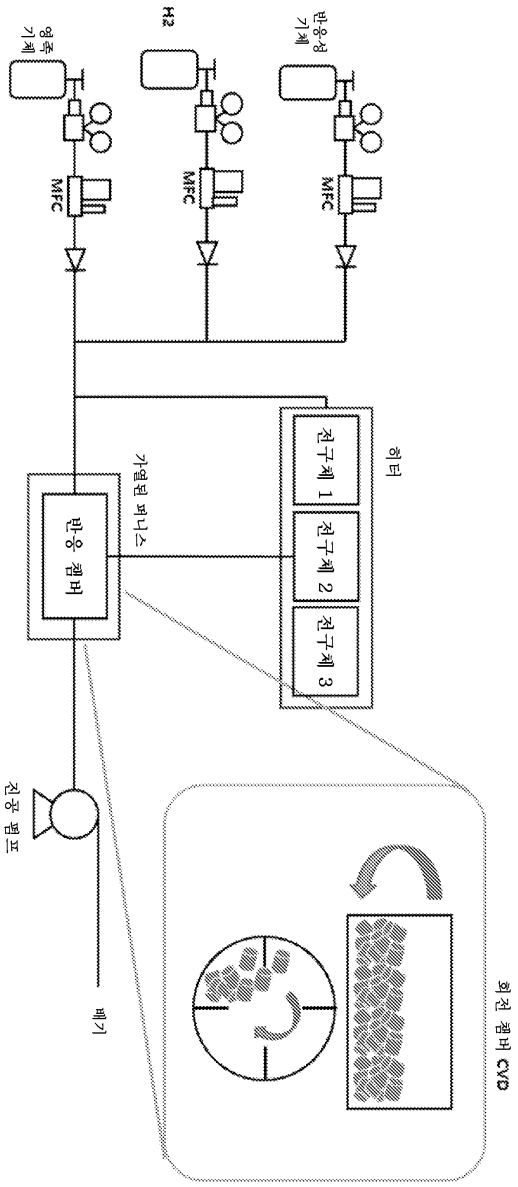
도면8d


도핑 양 효과
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
전환 (%)
최적 Cs 도핑
보다 적은 Cs 도핑
과량의 Cs 도핑
미처리 샘플
380
430
480
온도

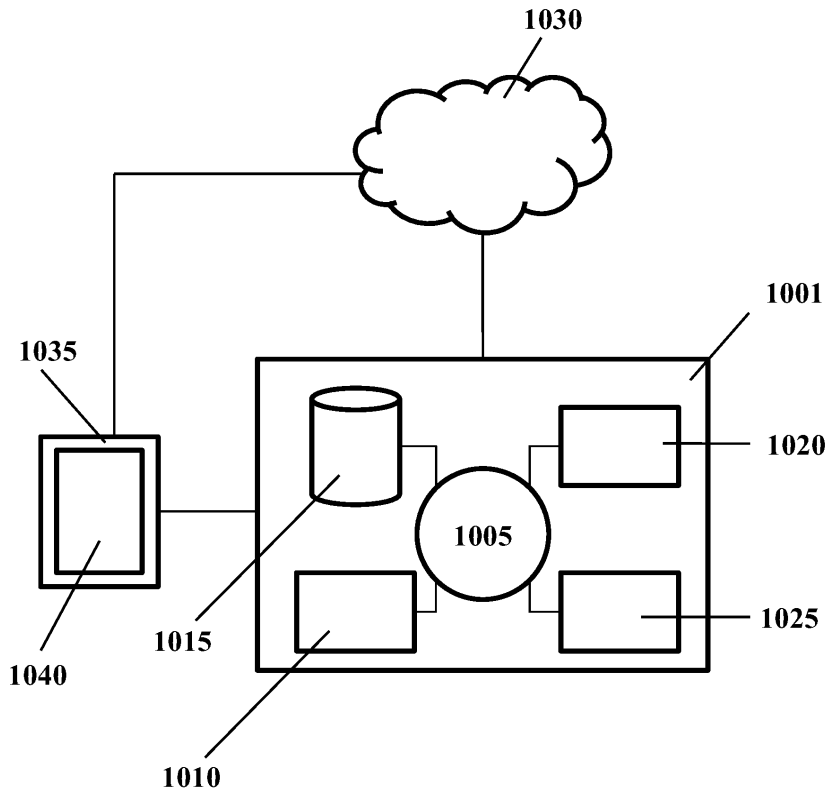
도면8e


도핑 양 효과
H2 발생 속도 (mmol/g_cat/hr)
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
촉진제 없음
Ru:Cs 1:1
Ru:Cs 1:1
Ru:Cs 1:3
Ru:Cs 1:6
Ru:Cs 1:3, 열 처리

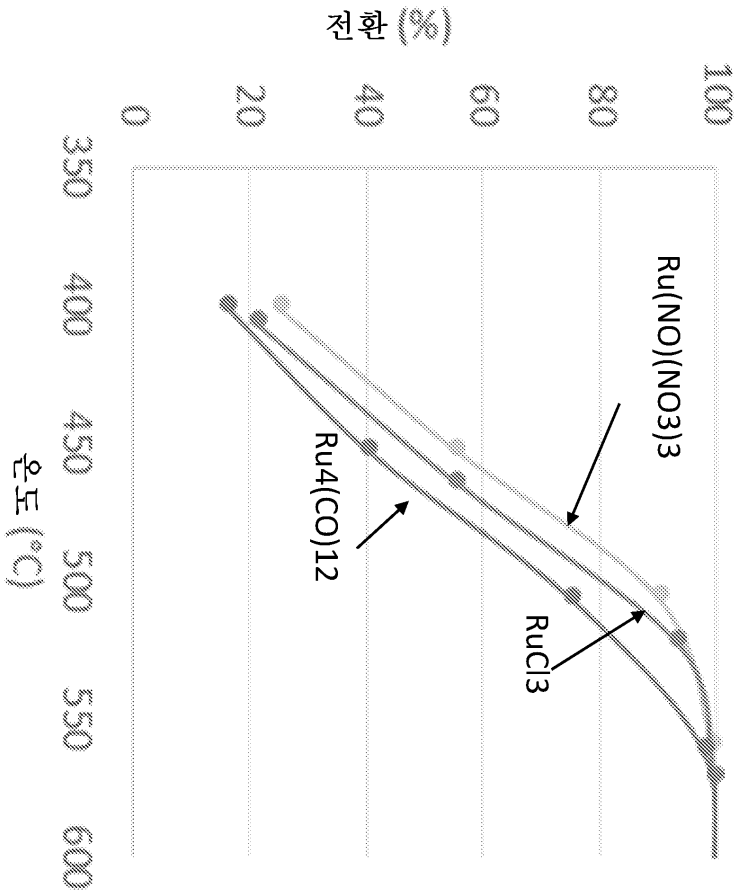
도면9


반응성 기체
H2
에칭 기체
MFC
MFC
MFC
히터
전구체 1
전구체 2
전구체 3
가열된 퍼니스
반응 챔버
진공 펌프
배기
회전 챔버 CVD

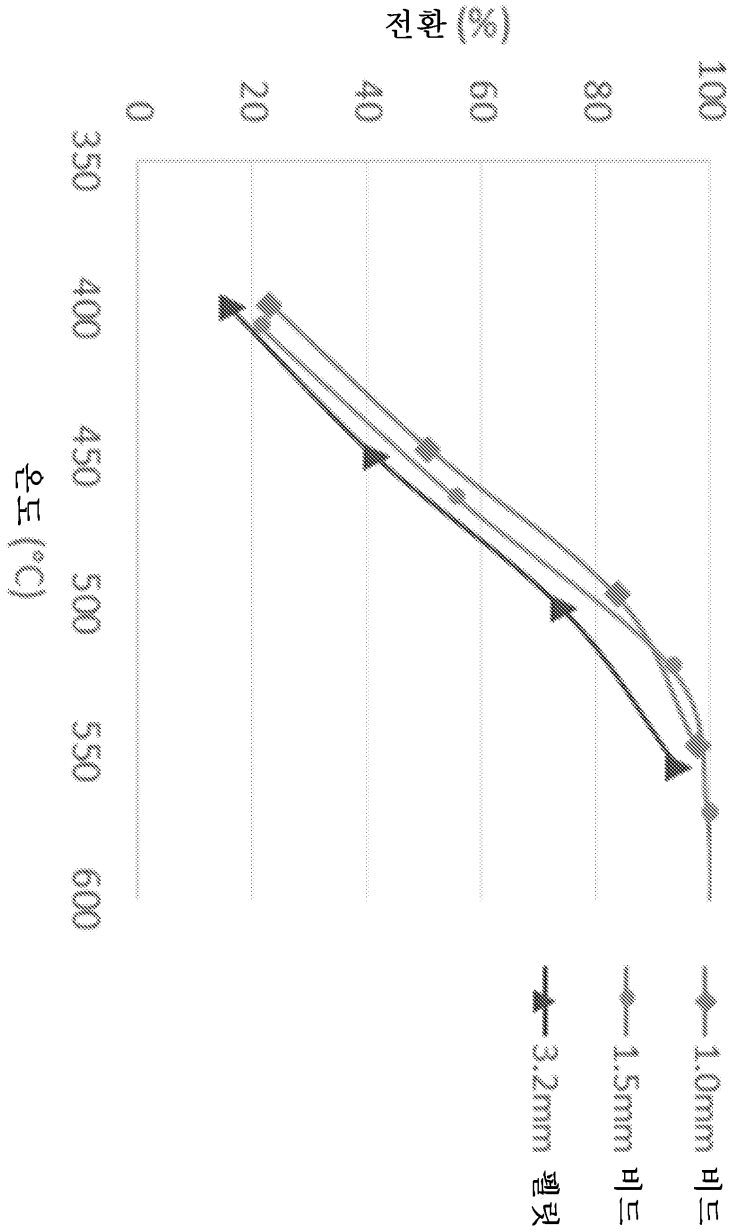
도면10



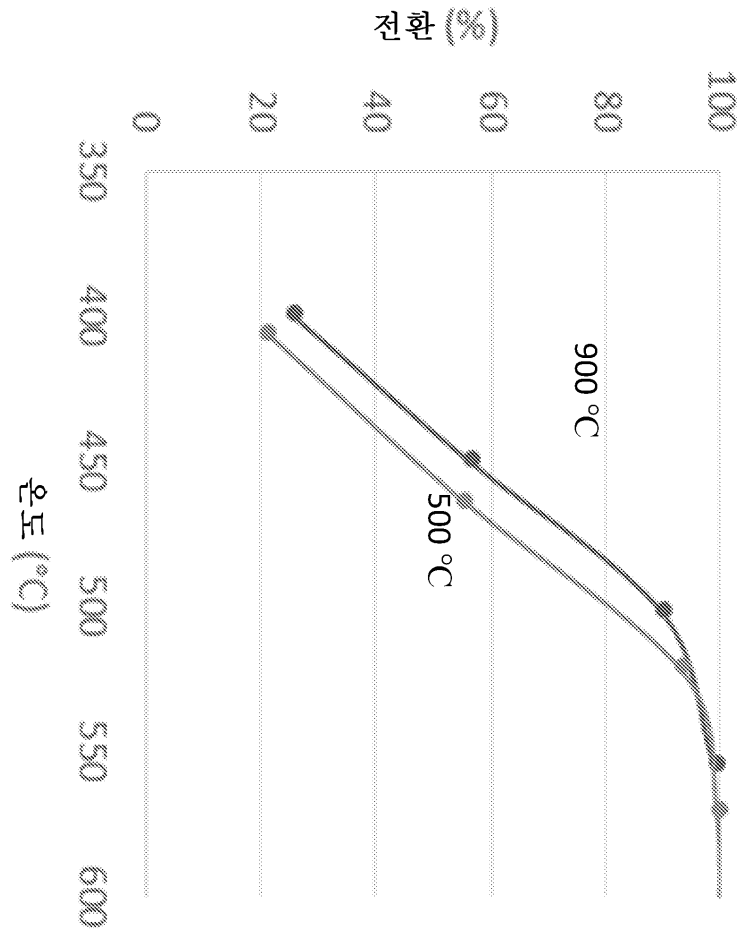
도면11


전환 (%)
0
20
40
60
80
100
온도 (°C)
350
400
450
500
550
600
Ru(NO)(NO3)3
Ru4(CO)12
RuCl3

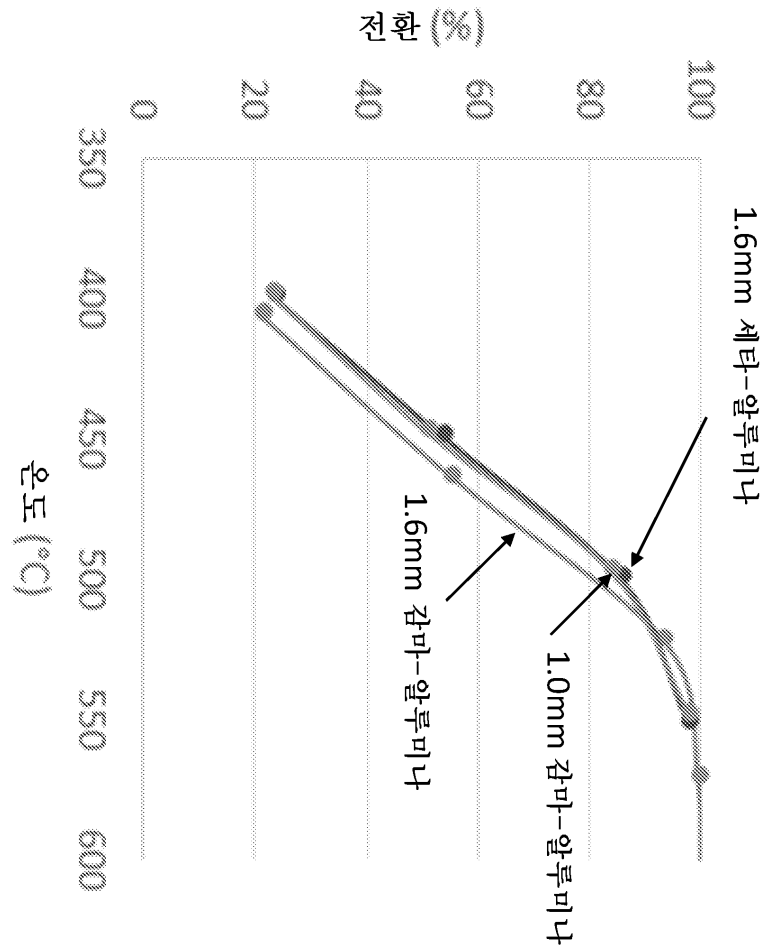
도면12


전환 (%)
0
20
40
60
80
100
온도 (°C)
350
400
450
500
550
600
1.0mm 비드
1.5mm 비드
3.2mm 펠렛

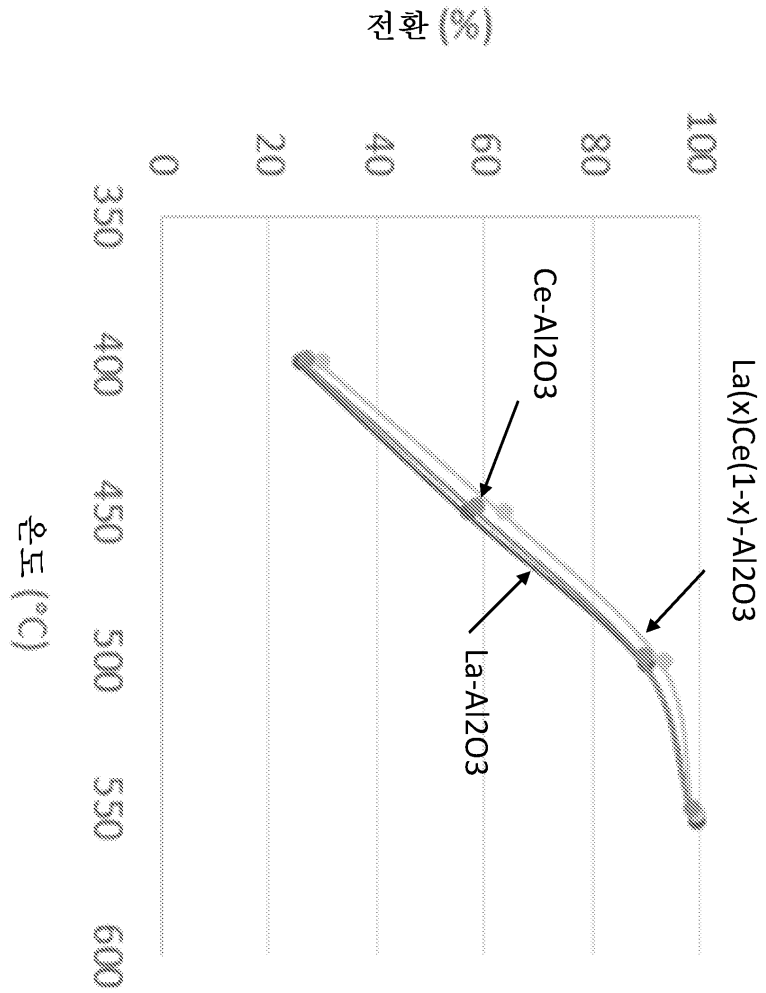
도면13



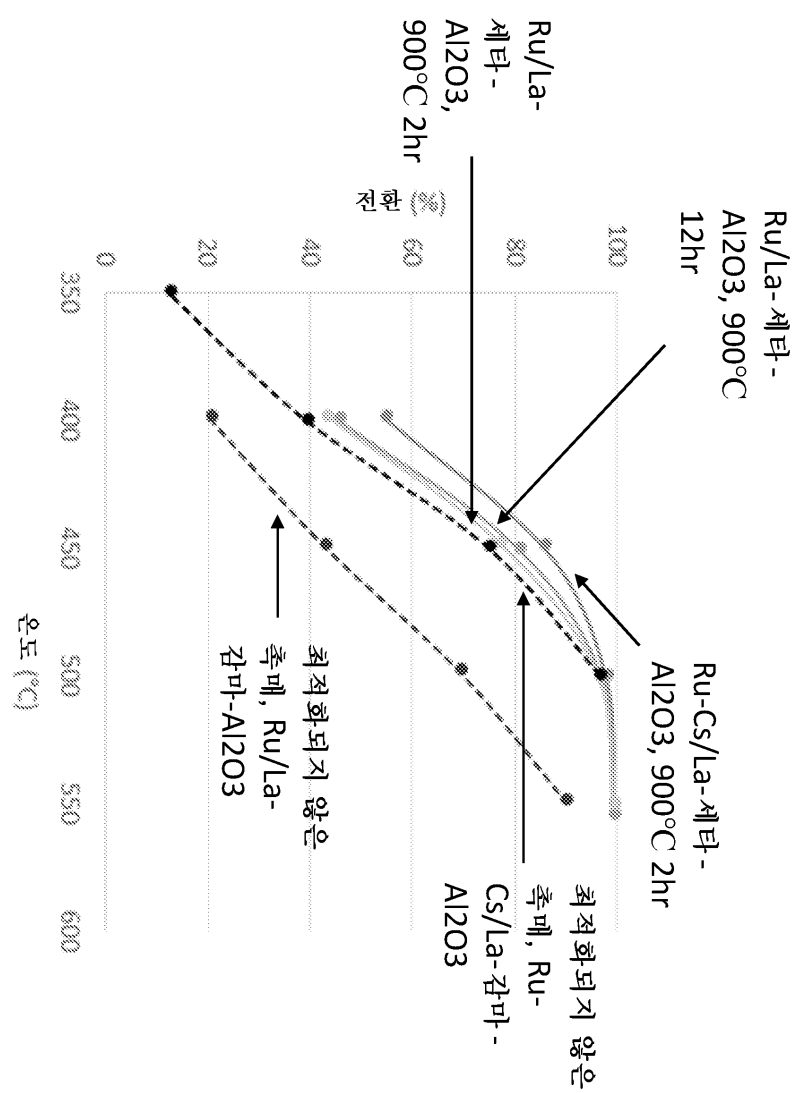
도면14


전환 (%)
0
20
40
60
80
100
온도 (°C)
350
400
450
500
550
600
1.6mm 세타-알루미나
1.6mm 감마-알루미나
1.0mm 감마-알루미나

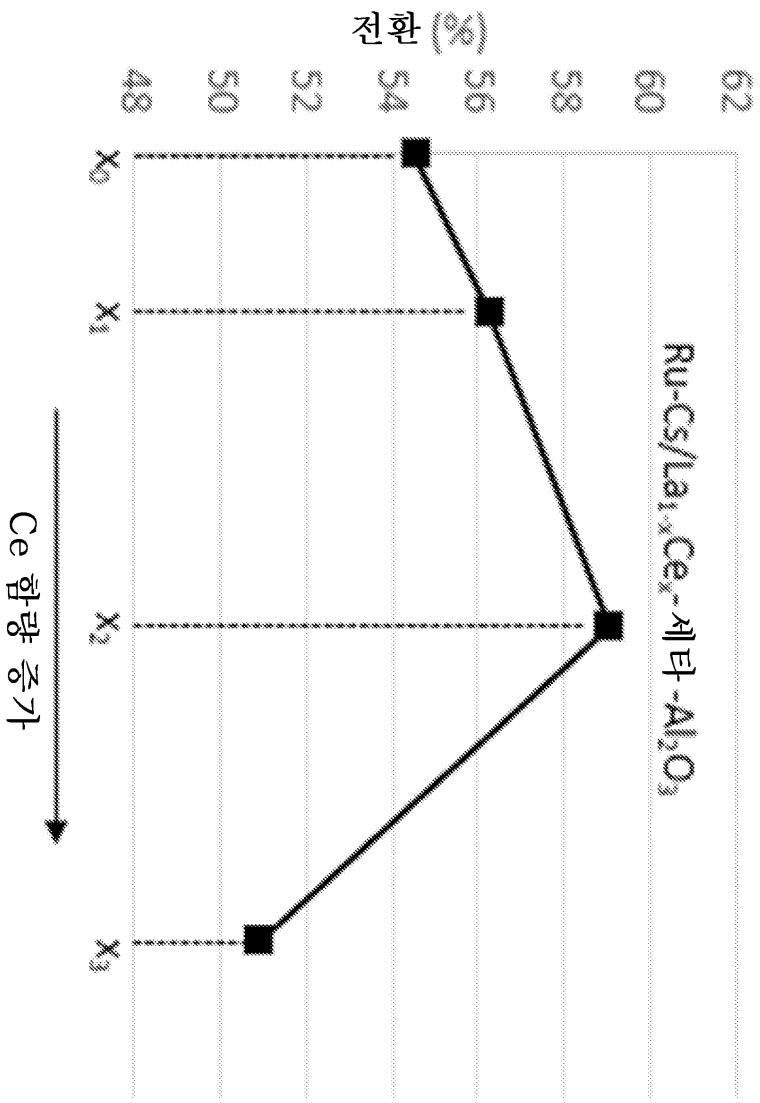
도면15


전환 (%)
0
20
40
60
80
100
온도 (°C)
350
400
450
500
550
600
Ce-Al2O3
La-Al2O3
La(x)Ce(1-x)-Al2O3

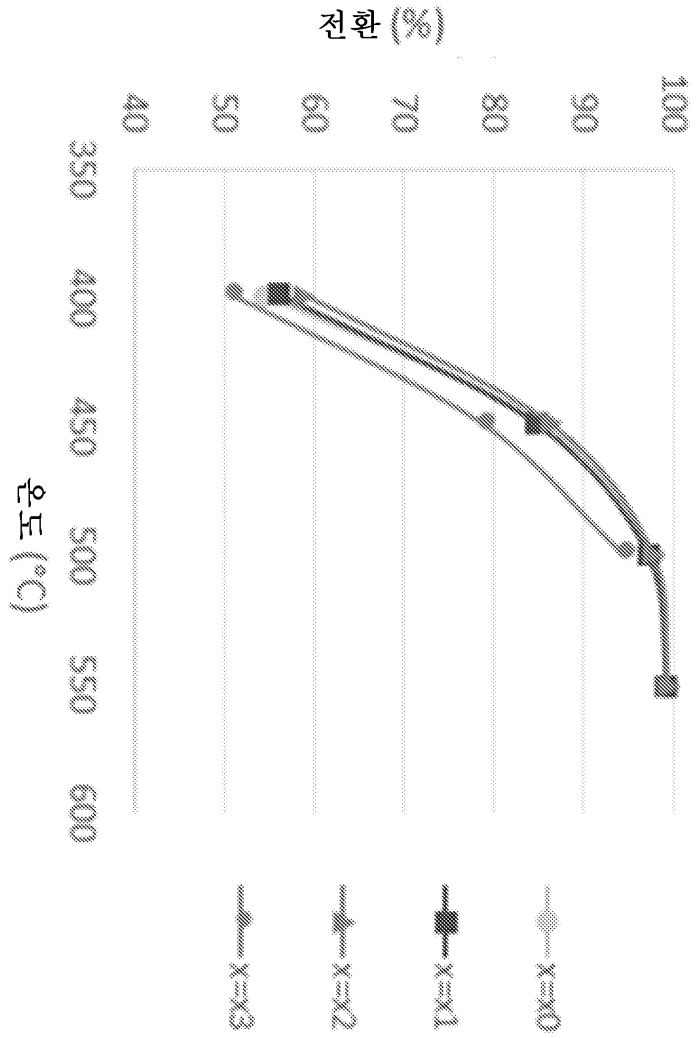
도면16


Ru/La-세타-Al2O3, 900℃ 12hr
Ru-Cs/La-세타-Al2O3, 900℃ 2hr
Ru/La-세타-Al2O3, 900℃ 2hr
최적화되지 않은 촉매, Ru-Cs/La-감마-Al2O3
최적화되지 않은 촉매, Ru/La-감마-Al2O3
전환 (%)
0
20
40
60
80
100
350
400
450
500
550
600
온도 (℃)

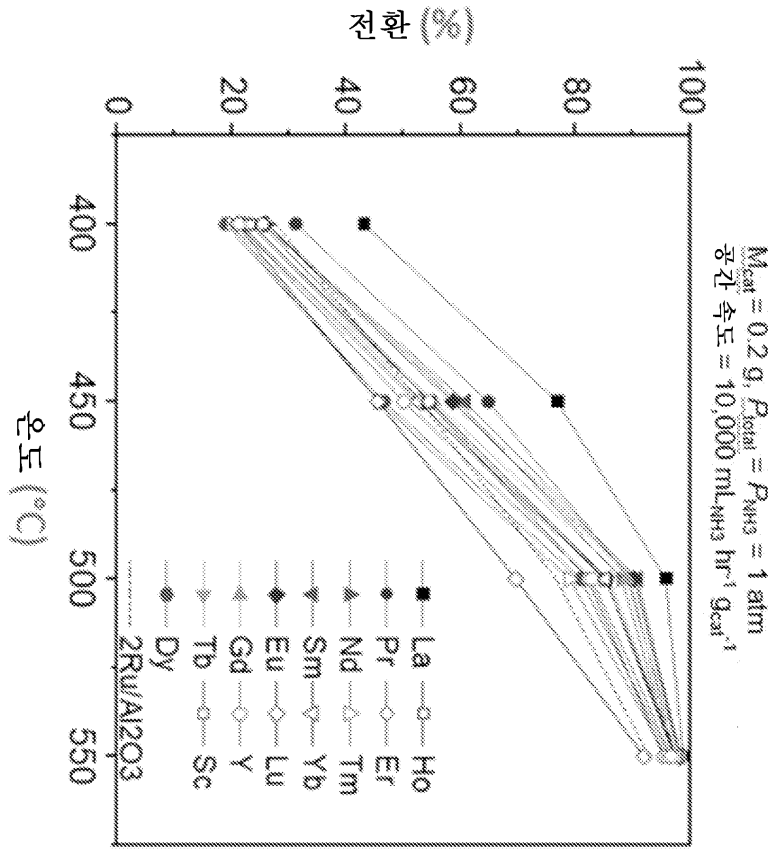
도면17a


전환 (%)
48
50
52
54
56
58
60
62
x_0
x_1
x_2
x_3
Ce 함량 증가
Ru-Cs/$La_{1-x}Ce_x$-제타-Al_2O_3

도면17b



도면18


전환 (%)
0
20
40
60
80
100
온도 (°C)
400
450
500
550
M_{cat} = 0.2 g, P_{total} = P_{NH3} = 1 atm
공간 속도 = 10,000 mL_{NH3} hr^{-1} g_{cat}^{-1}
La
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
Y
Sc
2Ru/Al2O3

도면19

(RE-Al_2O_3 원소 조성

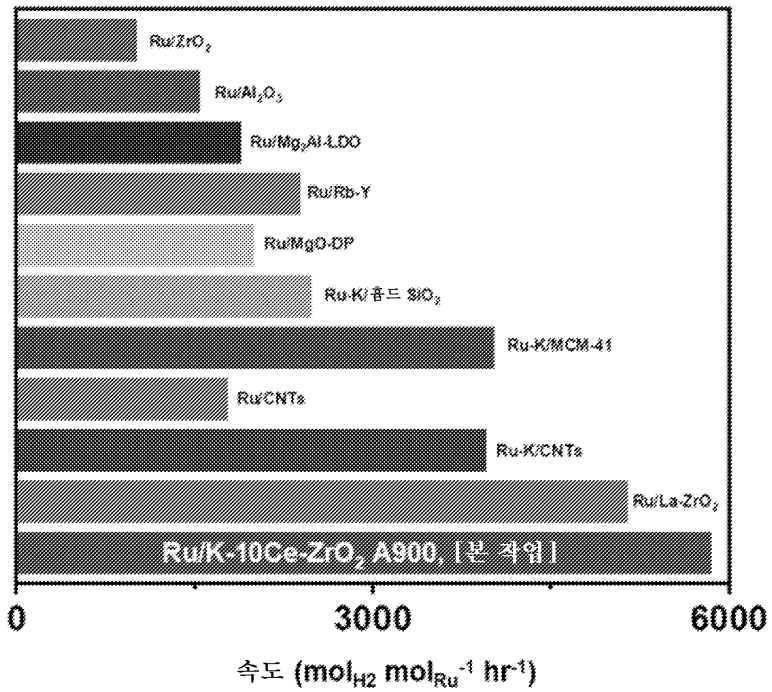
샘플	wt% Ru	wt% RE1
2Ru/15La-θ-Al2O3	0.8	8.8
2Ru/15Pr-θ-Al2O3	1.1	10.4
2Ru/15Nd-θ-Al_2O_3	3.4	21.5
2Ru/15Sm-θ-Al_2O_3	3.0	19.4
2Ru/15Eu-θ-Al_2O_3		
2Ru/15Gd-θ-Al_2O_3	3.3	20.1
2Ru/15Tb-θ-Al_2O_3	2.6	19.7
2Ru/15Dy-θ-Al_2O_3	2.3	16.2
2Ru/15Ho-θ-Al_2O_3	3.1	20.1
2Ru/15Er-θ-Al_2O_3	2.8	21.9
2Ru/15Tm-θ-Al_2O_3	2.5	17.1
2Ru/15Yb-θ-Al_2O_3		
2Ru/15Lu-θ-Al_2O_3	4.0	22.4
2Ru/15Y-θ-Al_2O_3		
2Ru/15Sc-θ-Al_2O_3		

* XRF를 통해 결정된 원소 조성

도면20



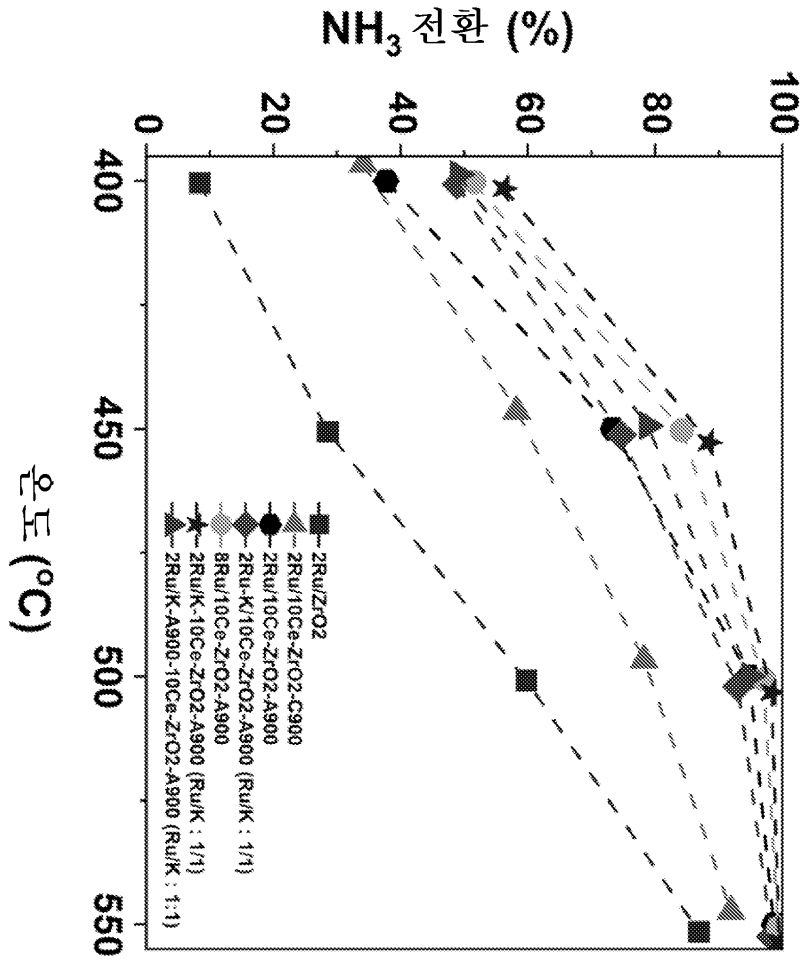
도면21a


Ru/ZrO2
Ru/Al2O3
Ru/Mg3Al-LDO
Ru/Rb-Y
Ru/MgO-DP
Ru-K/폼드 SiO2
Ru-K/MCM-41
Ru/CNTs
Ru-K/CNTs
Ru/La-ZrO2
Ru/K-10Ce-ZrO2 A900, [본 과업]
0
3000
6000
속도 (molH2 molRu-1 hr-1)

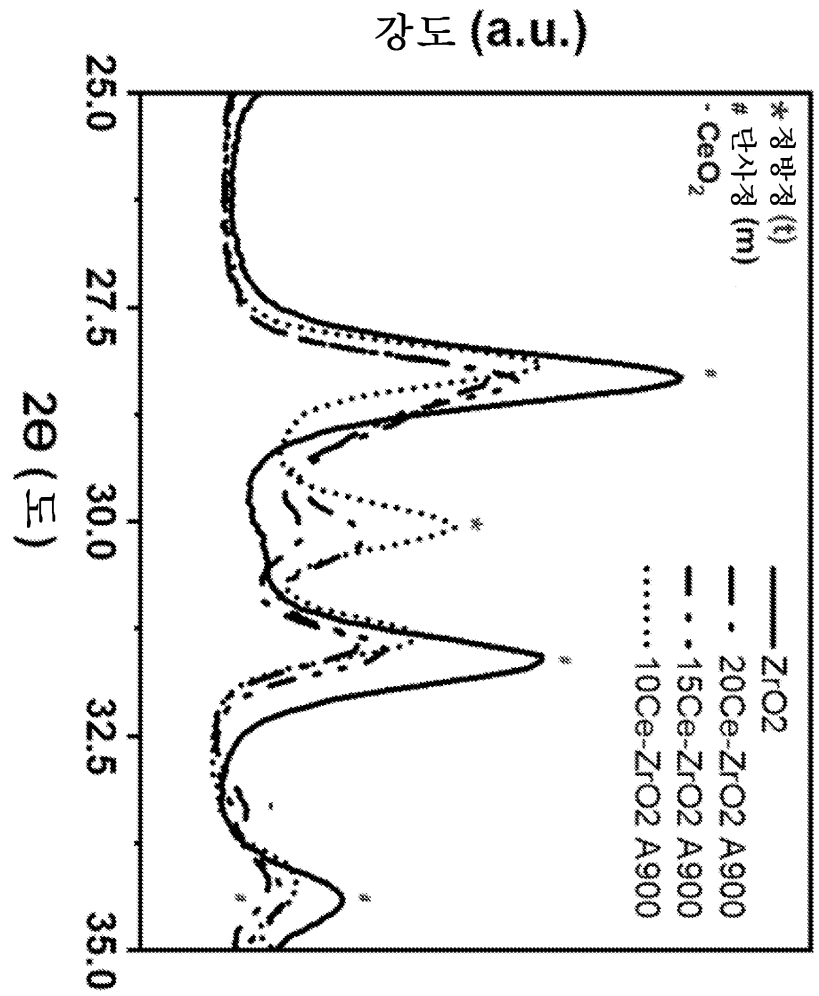
도면21b

촉매	금속 로딩 (%)	GHSV (mL_{NH_3} g_{cat}^{-1} hr^{-1})	온도 (℃)	속도 ($mmol_{NH_3}$ g_{cat}^{-1} min^{-1})	속도 (mol_{NH_3} mol_{Ru}^{-1} hr^{-1})
Ru/K-10Ce-ZrO_2	1.43	21,283	450	13.8	5,842
Ru/La-ZrO_2	3	30,000	450	25.4	5,143
Ru-K/CNTs	5	30,000	450	32.6	3,951
Ru/CNTs	5	30,000	450	14.6	1,775
Ru-K/MCM-41	5	36,000	450	20.4	2,473
Ru-K/폼드 SiO_2	5	36,000	450	16.4	1,990
Ru/MgO-DP	2.1	30,000	450	13.9	4,014
Ru/Rb-Y	1.98	30,000	450	7.7	1,885
Ru/Mg_3Al-LDO	4.6	30,000	450	14.3	1,536
Ru/Al_2O_3	4.6	30,000	450	11.7	2,383
Ru/ZrO_2	5	30,000	450	8.3	1,007

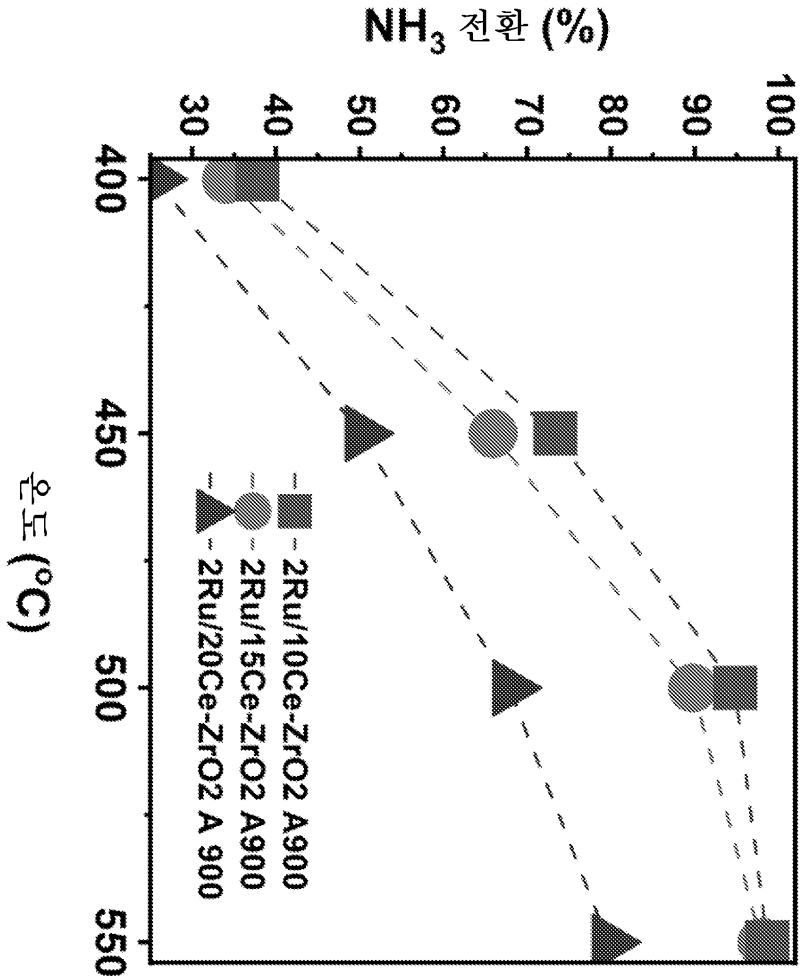
도면22


NH3 전환 (%)
0
20
40
60
80
100
400
450
500
550
온도 (°C)
2Ru/ZrO2
2Ru/10Ce-ZrO2-C900
2Ru/10Ce-ZrO2-A900
2Ru-K/10Ce-ZrO2-A900 (Ru/K : 1/1)
8Ru/10Ce-ZrO2-A900
2Ru/K-10Ce-ZrO2-A900 (Ru/K : 1/1)
2Ru/K-A900-10Ce-ZrO2-A900 (Ru/K : 1:1)

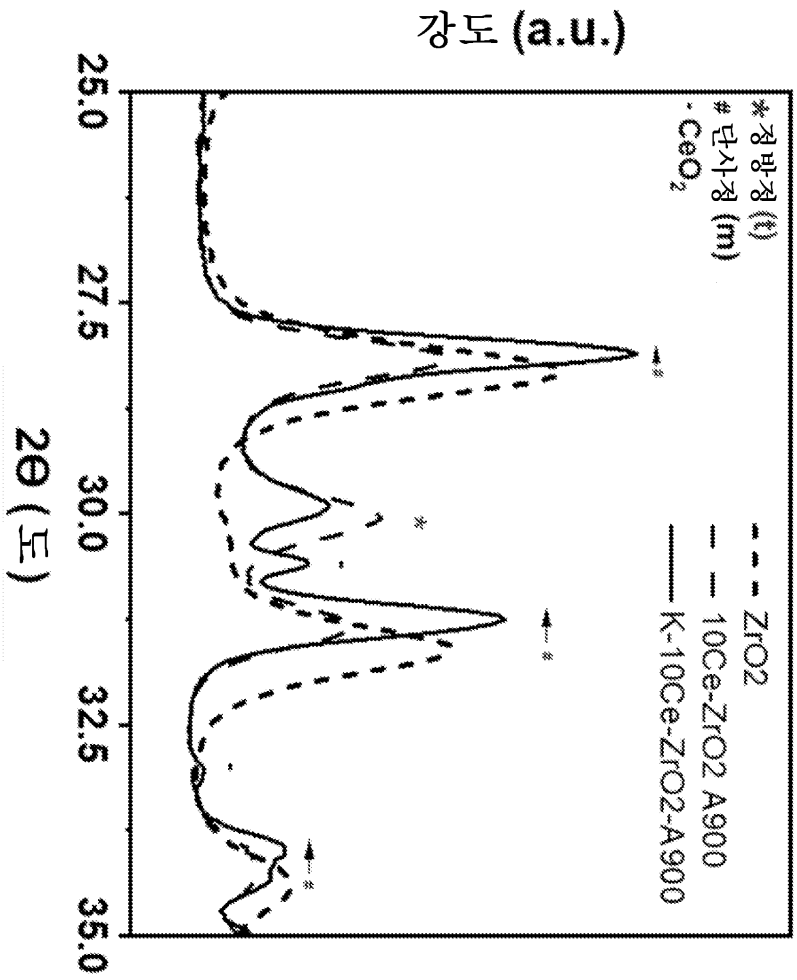
도면23a


강도 (a.u.)
25.0
27.5
30.0
32.5
35.0
2θ (도)
* 정방정 (t)
# 단사정 (m)
- CeO_2
ZrO2
20Ce-ZrO2 A900
15Ce-ZrO2 A900
10Ce-ZrO2 A900

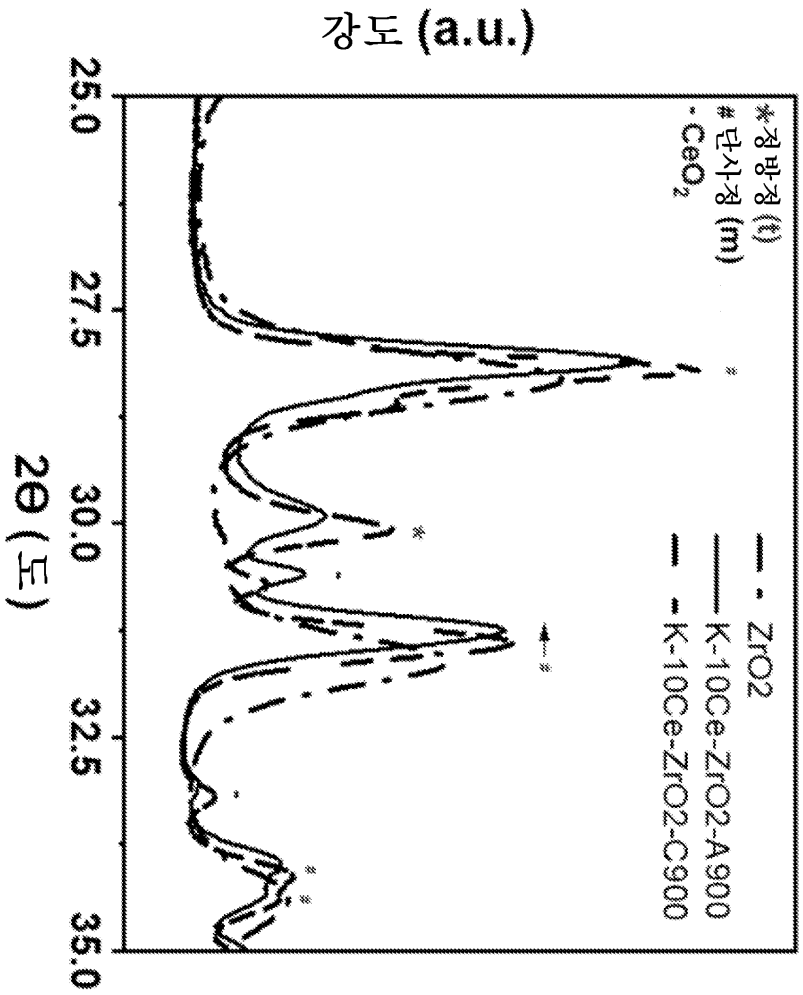
도면23b


NH3 전환 (%)
30
40
50
60
70
80
90
100
400
450
500
550
온도 (°C)
2Ru/10Ce-ZrO2 A900
2Ru/15Ce-ZrO2 A900
2Ru/20Ce-ZrO2 A 900

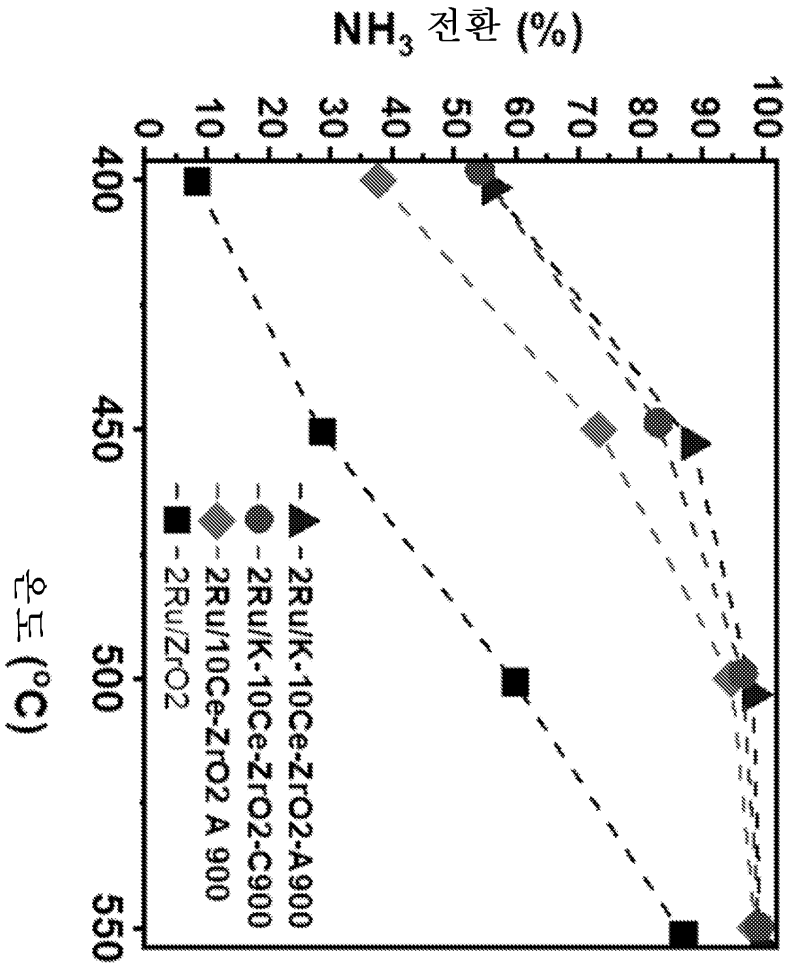
도면24a


강도 (a.u.)
25.0
27.5
30.0
32.5
35.0
2θ (도)
*정방정 (t)
단사정 (m)
· CeO_2
ZrO2
10Ce-ZrO2 A900
K-10Ce-ZrO2-A900

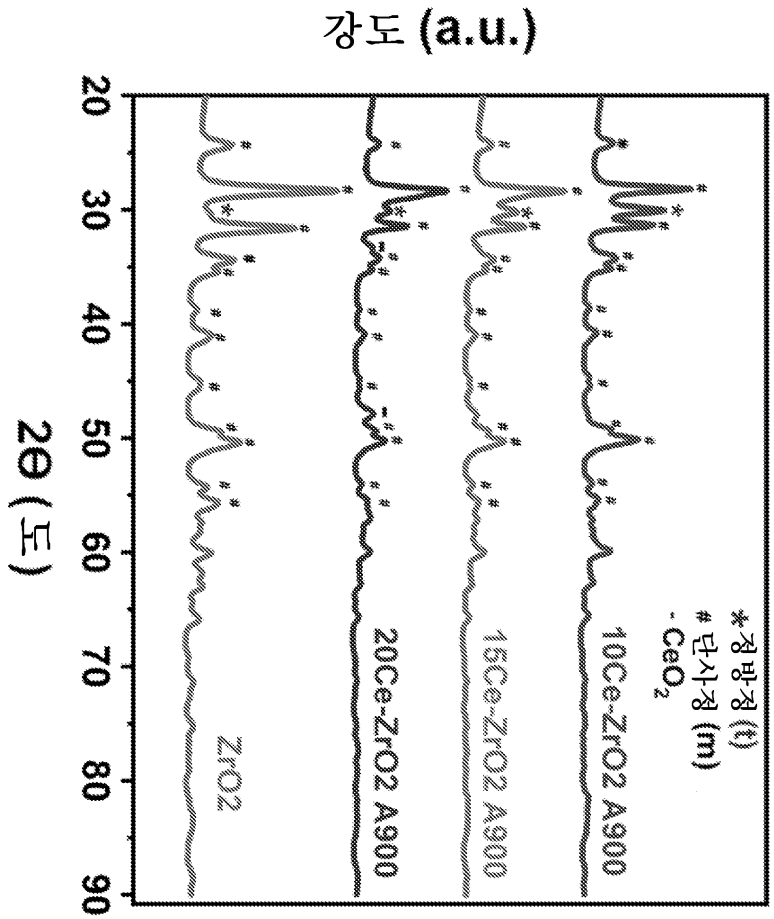
도면24b


강도 (a.u.)
2θ (도)
25.0
27.5
30.0
32.5
35.0
*정방정 (t)
단사정 (m)
· CeO_2
ZrO2
K-10Ce-ZrO2-A900
K-10Ce-ZrO2-C900

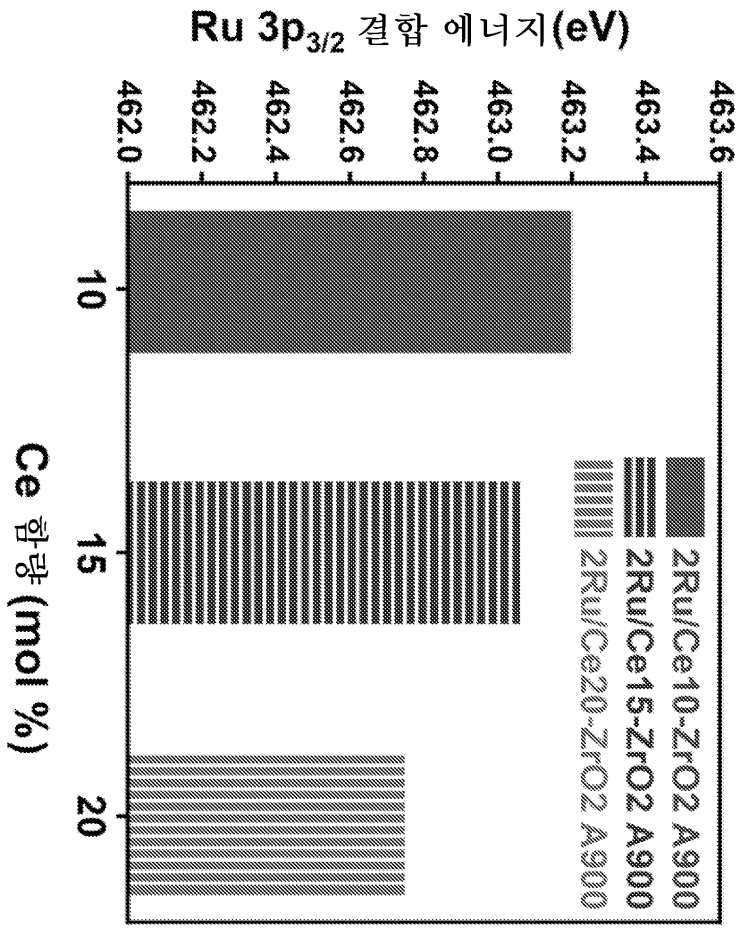
도면24c


NH3 전환 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
400
450
500
550
온도 (°C)
2Ru/ZrO2
2Ru/10Ce-ZrO2 A 900
2Ru/K-10Ce-ZrO2-C900
2Ru/K-10Ce-ZrO2-A900

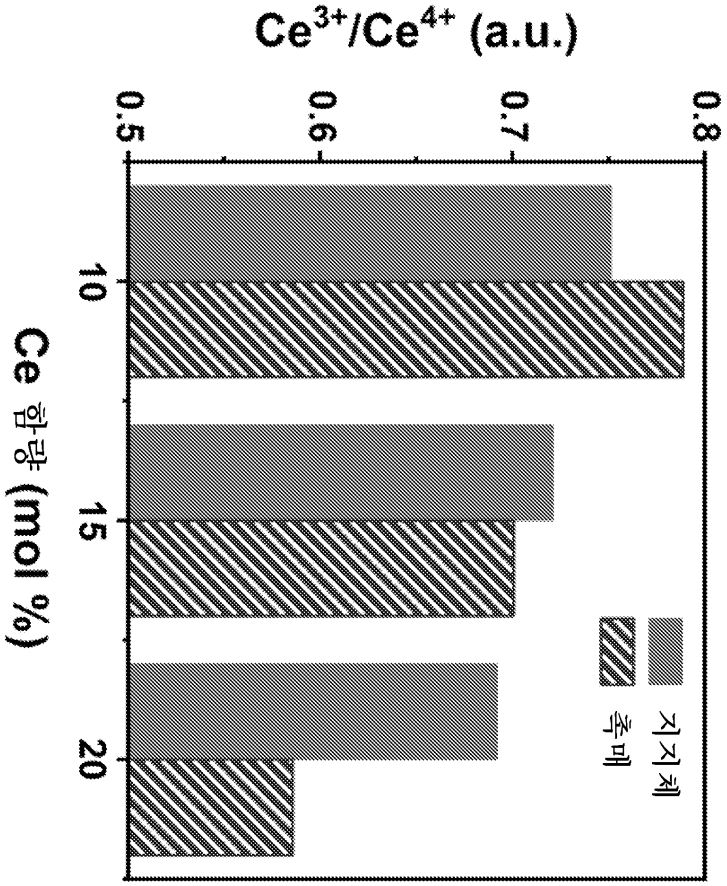
도면25a


강도 (a.u.)
2θ (도)
20
30
40
50
60
70
80
90
*정방정 (t)
단사정 (m)
- CeO_2
10Ce-ZrO2 A900
15Ce-ZrO2 A900
20Ce-ZrO2 A900
ZrO2

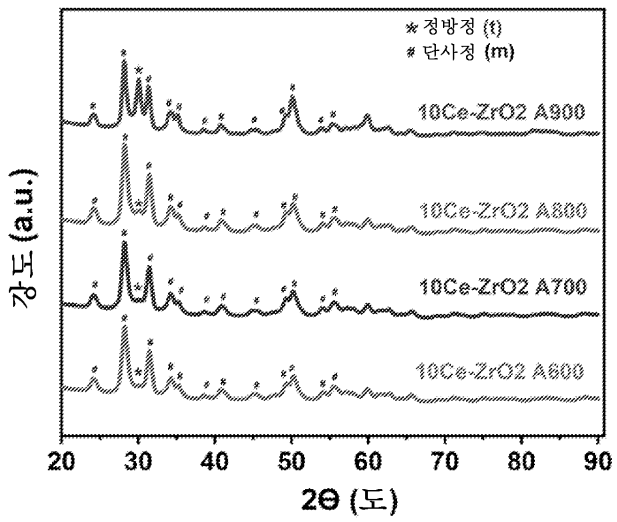
도면25b


Ru 3p3/2 결합 에너지(eV)
462.0
462.2
462.4
462.6
462.8
463.0
463.2
463.4
463.6
Ce 몰함량(mol %)
10
15
20
2Ru/Ce10-ZrO2 A900
2Ru/Ce15-ZrO2 A900
2Ru/Ce20-ZrO2 A900

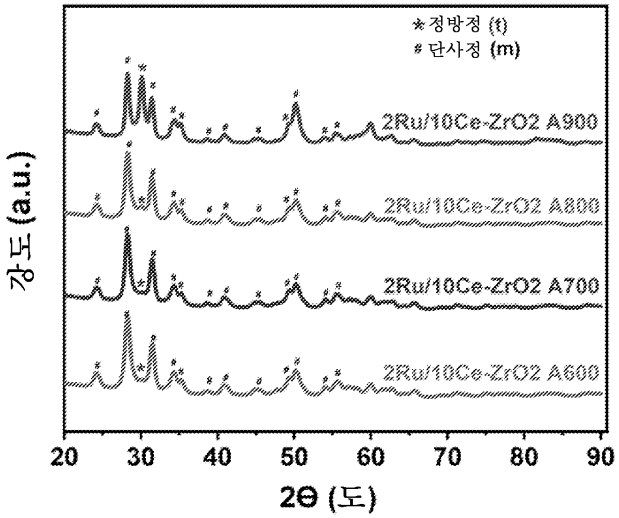
도면25c


Ce3+/Ce4+ (a.u.)
0.5
0.6
0.7
0.8
Ce 함량 (mol %)
10
15
20
촉매
지지체

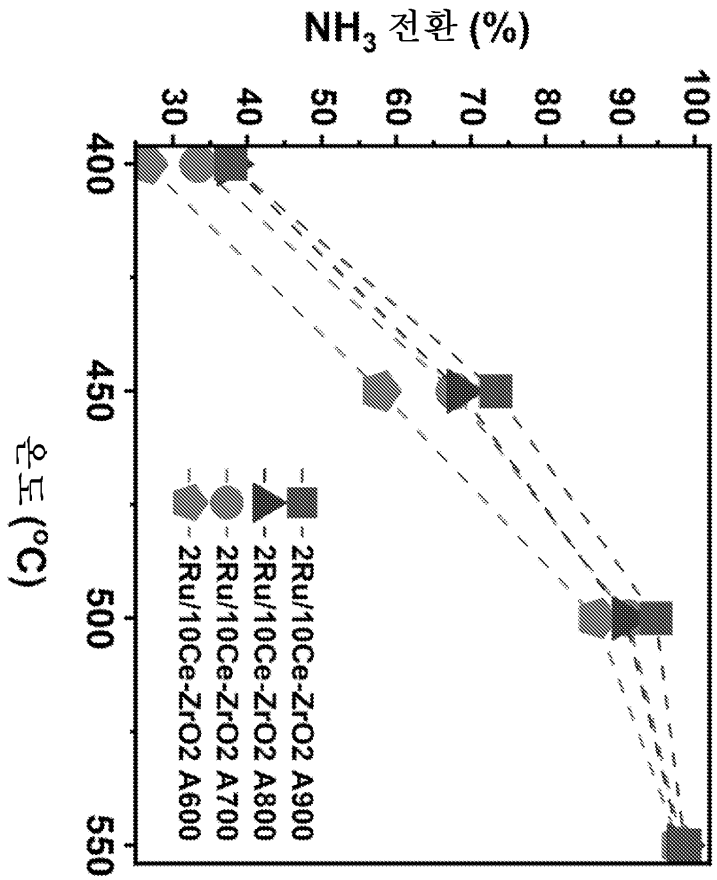
도면26a


* 정방정 (t)
# 단사정 (m)
10Ce-ZrO2 A900
10Ce-ZrO2 A800
10Ce-ZrO2 A700
10Ce-ZrO2 A600
강도 (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
90
2Θ (도)

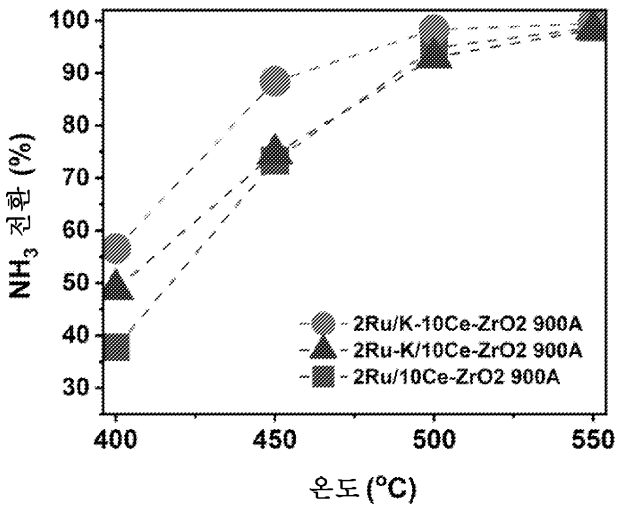
도면26b


*정방정 (t)
단사정 (m)
2Ru/10Ce-ZrO2 A900
2Ru/10Ce-ZrO2 A800
2Ru/10Ce-ZrO2 A700
2Ru/10Ce-ZrO2 A600
강도 (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
90
2Θ (도)

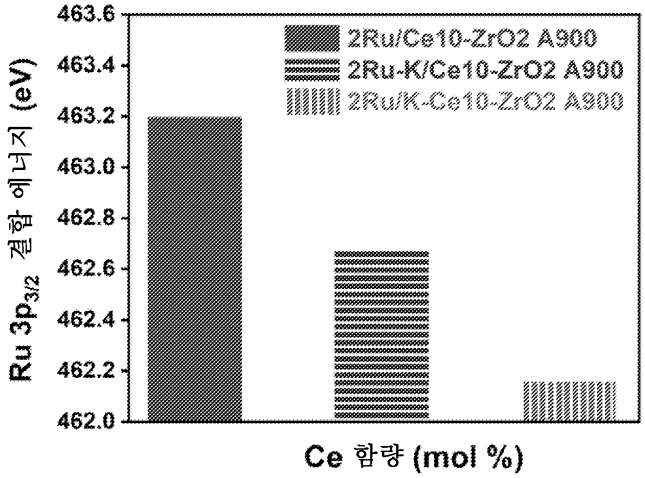
도면26c


NH3 전환 (%)
30
40
50
60
70
80
90
100
400
450
500
550
온도 (°C)
2Ru/10Ce-ZrO2 A600
2Ru/10Ce-ZrO2 A700
2Ru/10Ce-ZrO2 A800
2Ru/10Ce-ZrO2 A900

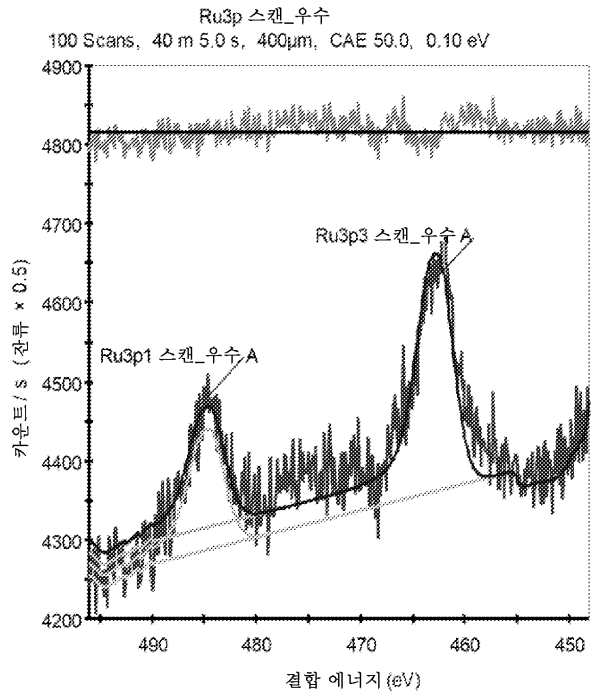
도면27a


100
90
80
70
60
50
40
30
400
450
500
550
NH3 전환 (%)
온도 (°C)
2Ru/K-10Ce-ZrO2 900A
2Ru-K/10Ce-ZrO2 900A
2Ru/10Ce-ZrO2 900A

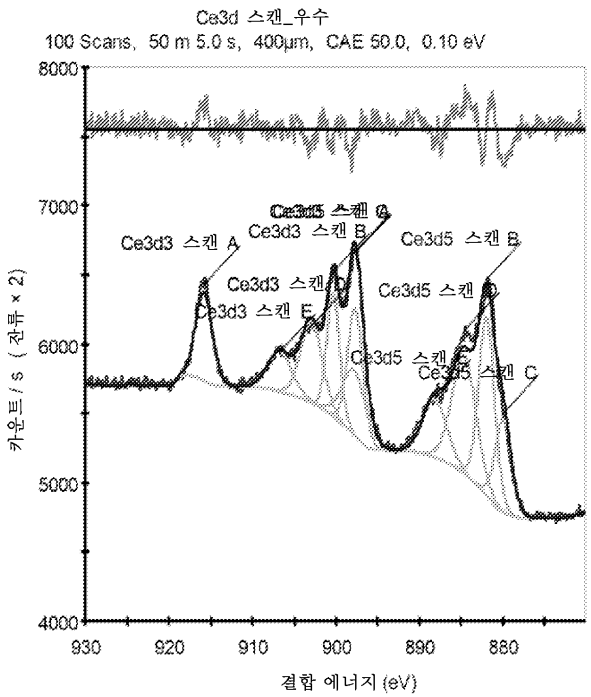
도면27b


463.6
463.4
463.2
463.0
462.8
462.6
462.4
462.2
462.0
Ru 3p3/2 결합 에너지 (eV)
Ce 함량 (mol %)
2Ru/Ce10-ZrO2 A900
2Ru-K/Ce10-ZrO2 A900
2Ru/K-Ce10-ZrO2 A900

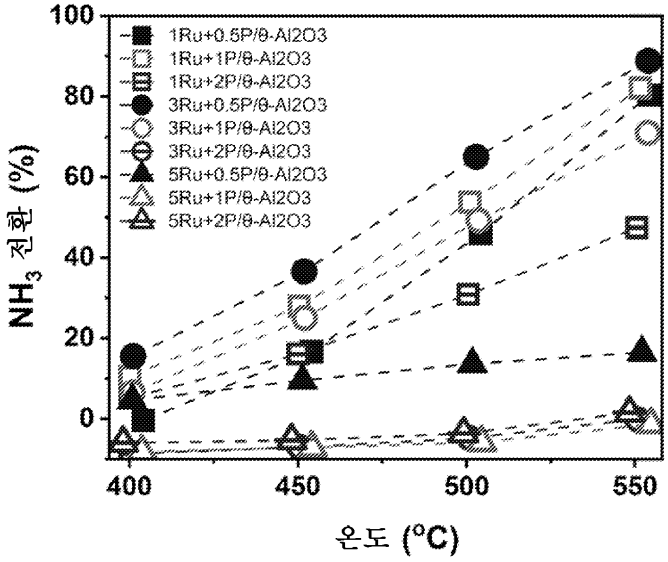
도면28a


Ru3p 스캔_우수
100 Scans, 40 m 5.0 s, 400μm, CAE 50.0, 0.10 eV
Ru3p3 스캔_우수 A
Ru3p1 스캔_우수 A
카운트 / s (잔류 × 0.5)
결합 에너지 (eV)

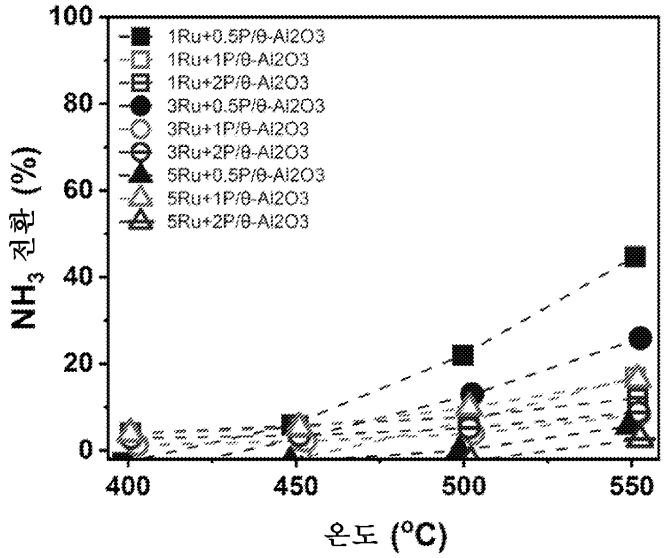
도면28b


Ce3d 스캔_우수
100 Scans, 50 m 5.0 s, 400μm, CAE 50.0, 0.10 eV
Ce3d3 스캔 A
Ce3d3 스캔 B
Ce3d5 스캔 B
Ce3d3 스캔 D
Ce3d5 스캔 D
Ce3d3 스캔 E
Ce3d5 스캔 C
카운트 / s (잔류 × 2)
결합 에너지 (eV)

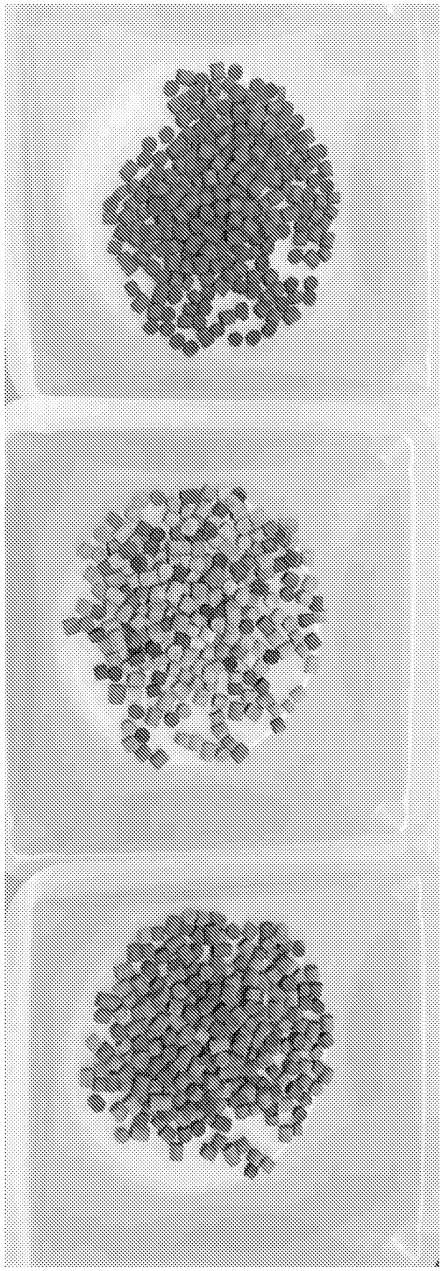
도면29a


1Ru+0.5P/θ-Al2O3
1Ru+1P/θ-Al2O3
1Ru+2P/θ-Al2O3
3Ru+0.5P/θ-Al2O3
3Ru+1P/θ-Al2O3
3Ru+2P/θ-Al2O3
5Ru+0.5P/θ-Al2O3
5Ru+1P/θ-Al2O3
5Ru+2P/θ-Al2O3
NH3 전환 (%)
온도 (°C)
0
20
40
60
80
100
400
450
500
550

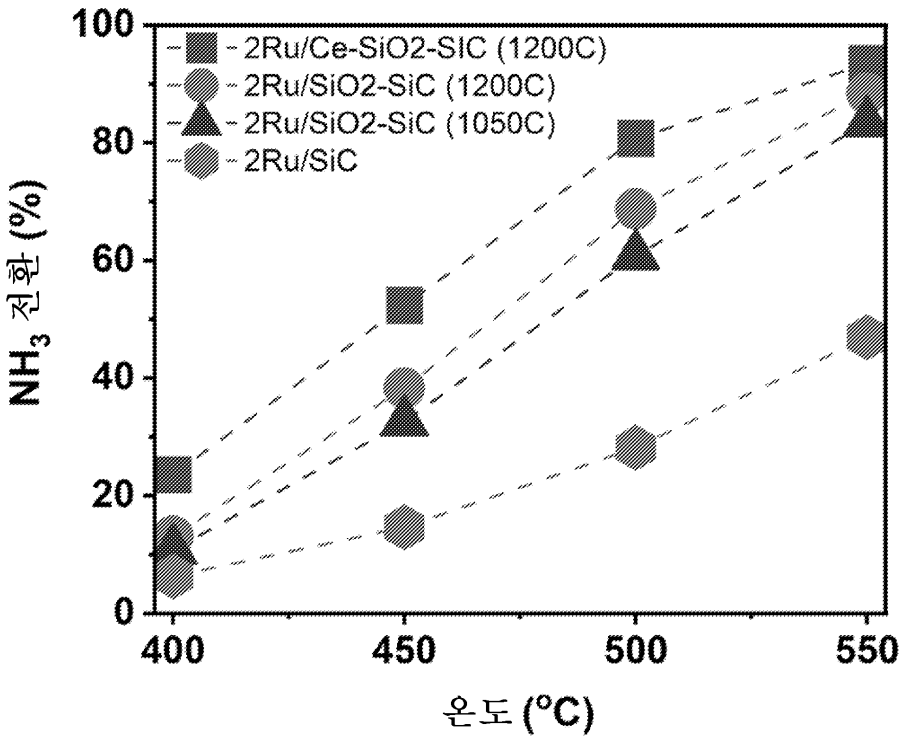
도면29b


1Ru+0.5P/θ-Al2O3
1Ru+1P/θ-Al2O3
1Ru+2P/θ-Al2O3
3Ru+0.5P/θ-Al2O3
3Ru+1P/θ-Al2O3
3Ru+2P/θ-Al2O3
5Ru+0.5P/θ-Al2O3
5Ru+1P/θ-Al2O3
5Ru+2P/θ-Al2O3
NH3 전환 (%)
온도 (°C)
0
20
40
60
80
100
400
450
500
550

도면30



도면31


2Ru/Ce-SiO2-SiC (1200C)
2Ru/SiO2-SiC (1200C)
2Ru/SiO2-SiC (1050C)
2Ru/SiC
NH3 전환 (%)
온도 (°C)
100
80
60
40
20
0
400
450
500
550