



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0111290
(43) 공개일자 2015년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/63 (2006.01) B01J 31/12 (2006.01)
B01J 31/32 (2006.01) H01M 8/06 (2015.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/63 (2013.01)
B01J 31/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0037380
(22) 출원일자 2015년03월18일
심사청구일자 2015년03월18일
(30) 우선권주장
1020140034625 2014년03월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9, 308동
903호 (구영1차 우미린)
김준영
울산광역시 동구 봉수로 450, 115동 1302호 (서부
동, 성원상떼빌아파트)
(74) 대리인
전용준

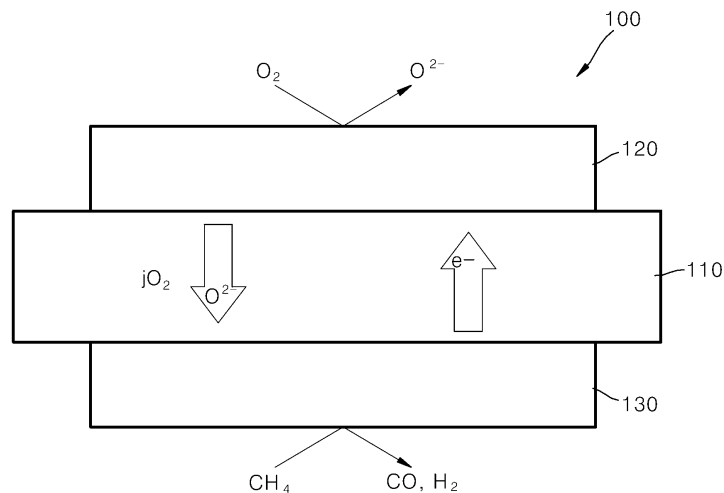
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 부분 산화제, 그 제조 방법 및 이를 포함하는 수소 발생장치

(57) 요약

본 발명은, 강한 상 안정성과 빠른 산소 환원 속도를 가지는 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 부분 산화제를 제공한다. 본 발명의 일실시예에 따른 부분 산화제는 화학식 $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 31/32 (2013.01)

H01M 8/065 (2013.01)

B01J 2523/25 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711006261

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원

연구과제명 수소 및 탄화수소용 고성능/고신뢰 고체산화물연료전지의 나노 세라믹 연료극 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

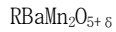
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는, 부분 산화제.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은, 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는, 부분 산화제.

청구항 3

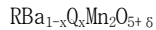
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 부분 산화제.

청구항 4

하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 부분 산화제.

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 2에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 부분 산화제.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 2에서, 상기 Q는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 부분 산화제.

청구항 7

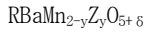
청구항 4에 있어서,

상기 화학식 2에서, 상기 x는 0 초과 0.5 이하의 범위를 가지는, 부분 산화제.

청구항 8

하기의 화학식 3의 화합물을 포함하는, 부분 산화제.

<화학식 3>



상기 화학식 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전위금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 화학식 3에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 부분 산화제.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 화학식 3에서, 상기 Z는 코발트(Co)를 포함하는, 부분 산화제.

청구항 11

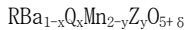
청구항 8에 있어서,

상기 화학식 3에서, 상기 y는 0 초과 1 미만의 범위를 가지는, 부분 산화제.

청구항 12

하기의 화학식 4의 화합물을 포함하는, 부분 산화제.

<화학식 4>



상기 화학식 4에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전위금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 화학식 4에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 Q는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 x는 0 초과 0.5 이하의 범위를 가지고,

상기 Z는 코발트(Co)를 포함하고, 상기 y는 0 초과 1 미만의 범위를 가지는, 부분 산화제.

청구항 14

하기의 화학식 5의 화합물을 포함하는, 부분 산화제:

<화학식 5>



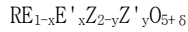
상기 화학식 5에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합

물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 15

하기의 화학식 6의 화합물을 포함하는, 부분 산화제:

<화학식 6>



상기 화학식 6에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 상기 E'는 서로 다른 물질로서 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z 및 상기 Z'는 서로 다른 물질로서 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 16

금속 산화물 전구체들을 용매에 용해하여 전구체 용액을 얻는 단계;

상기 전구체 용액에서 용매를 증발시켜 고형물을 얻는 단계;

상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 얻는 단계; 및

상기 소성물을 연마하는 단계;를 포함하고,

상기 금속 산화물 전구체들은 아래 화학식 7의 화합물을 생성할 수 있는 화학양론적 비율의 Pr, Ba, 및 Mn 화합물들의 혼합물인 부분 산화제의 제조 방법:

<화학식 7>



상기 화학식 7에서, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 7의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 17

분리막층;

상기 분리막층의 일측에 위치하고, 공기와 접촉하여 상기 산소 이온을 발생하는 공기 접촉층; 및

상기 공기 접촉층에 반대되는 상기 분리막층의 타측에 위치하고, 연료와 접촉하여 수소를 발생하는 연료 접촉층;

을 포함하고,

상기 분리막층, 상기 공기 접촉층 및 상기 연료 접촉층 중 적어도 하나는 청구항 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항의 부분 산화제를 포함하는, 수소 발생장치.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 공기 접촉층은 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 및 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 중 적어도 어느 하나를 포함하는, 수소 발생장치.

청구항 19

청구항 17에 있어서,

상기 연료 접촉층은 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 을 포함하는, 수소 발생장치.

청구항 20

청구항 17에 있어서,

상기 분리막층은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 을 포함하는, 수소 발생장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 부분 산화제에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 부분 산화제, 그 제조 방법 및 이를 포함하는 수소 발생장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화는 대상체가 산소와 결합하여 산화물을 형성하는 화학적 변형을 지칭하며, 대상체 및 그 결과물에 따라 연소 또는 부식 등의 용어로서 지칭되기도 한다. 산소가 충분히 제공되는 환경에서는 대상체는 완전 산화될 수 있으나, 산소가 제한적으로 제공되는 환경에서는 대상체는 부분 산화될 수 있다. 구체적으로, 대상체와 산화제의 혼합 비율이 화학량론 비의 경우에는 산화가 충분하고도 급속하게 진행될 수 있고, 이에 따라 산화에 따른 발열 양, 산화 속도, 화염 온도 등도 최대가 될 수 있으며, 이러한 상태를 완전 산화 또는 완전 연소로 지칭할 수 있다. 반면, 화학량론 비에 비하여 산소의 양이 부족하거나 또는 과잉인 경우 이루어지는 산화 또는 연소를 부분 산화 또는 부분 연소로 지칭할 수 있다. 이러한 완전 산화와 부분 산화에서, 생성되는 생성물이 서로 상이할 수 있다. 예를 들어, 탄화수소가 완전 산화되면 이산화탄소와 물이 생성되는 반면, 부분 산화되는 경우에는 일산화탄소와 수소 가스 및 탄소 성분의 그을음이 생성될 수 있다.

[0003] 최근에는, 부분 산화를 이용하는 연구가 다양한 분야에서 이루어지고 있다. 예를 들어 탄화수소를 부분 산화하여 수소를 얻는 기술에 대한 연구가 있다. 천연가스는 화석연료 중 석유에 버금갈 만큼 풍부한 매장량을 가지고 있으며 세계적 에너지원의 약 22%를 차지하고 있다. 천연가스는 대부분이 탄화수소 중 하나인 메탄으로 이루어져 있고, 천연가스는 다양한 분야에서 이용되고 있으며, 최근에는 수소생산을 통하여 전기를 생산하기 위한 에너지 운반체로의 활용에 많은 연구가 진행되고 있다. 탄화수소로부터 수소를 얻는 반응은 크게 수증기 개질 법과 부분 산화법 등이 있다. 이러한 반응 중에서 복잡한 에너지 다소비형 공정인 수증기 개질을 거치지 않고 직접 산화시켜 수소를 얻을 수 있는 것이 경제성과 공정 운영상 유리할 수 있다. 또한, 메탄의 부분 산화는 수증기 개질법과는 달리 발열반응으로써 에너지 비용을 절감할 수 있다.

[0004] 부분 산화는 촉매 모노리스(catalytic monolith)를 이용하는 방법과 촉매 멤브레인 반응기(catalytic membrane reactor)를 이용하는 방법 등이 있다. 촉매 모노리스를 이용하는 방법은 일정한 화학양론적 비율로 메탄과 산소 기체를 모노리스에 흘려줌으로써 합성된 가스를 얻어내는 방법이다. 촉매 멤브레인 반응기를 이용하는 방법은 전기화학적 반응을 통하여 메탄을 부분 산화하는 방법이다.

[0005] 이러한 부분 산화에는 촉매가 사용되며, 상기 촉매로는 코발트 또는 니켈 등과 같은 전이금속에서 귀금속까지 다양한 물질이 사용될 수 있다. 그러나, 부분 산화에 사용되는 촉매는 상안정성이 낮아, 고온에서의 소결, 금속성분의 증발, 탄소 침적(carbon coking), 황의 피독(sulfur poisoning)이 발생하여 촉매활성을 쉽게 잃는다는 단점이 있고, 경제성을 위해서는 부분 산화 촉매의 산소 환원 속도를 증가시켜 수소변환 효율성을 증대시켜야 한다는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 1. 미국공개특허번호 US 2006/0183942 (출원일 2006년2월9일)
(특허문헌 0002) 2. 일본공개특허번호 특개2011-194340 (출원일 2010년3월19일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 강한 상 안정성과 빠른 산소 환원 속도를 가지는 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 부분 산화제를 제공하는 것이다.

- [0008] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 부분 산화제를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 부분 산화제를 포함하는 수소 발생장치를 제공하는 것이다.
- [0010] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.
- 과제의 해결 수단**
- [0011] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제는, 하기의 화학식 1의 화합물을 포함한다.
- [0012] <화학식 1>
- [0013] $\text{RBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$
- [0014] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0015] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은, 이중층 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제는, 하기의 화학식 2의 화합물을 포함한다.
- [0018] <화학식 2>
- [0019] $\text{RBa}_{1-x}\text{Q}_x\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$
- [0020] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0021] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 2에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 2에서, 상기 Q는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 2에서, 상기 x는 0 초과 0.5 이하의 범위를 가질 수 있다.
- [0024] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제는, 하기의 화학식 3의 화합물을 포함한다.
- [0025] <화학식 3>
- [0026] $\text{RBaMn}_{2-y}\text{Z}_y\text{O}_{5+\delta}$
- [0027] 상기 화학식 3에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전위금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0028] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 3에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 3에서, 상기 Z는 코발트(Co)를 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 3에서, 상기 y는 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있다.
- [0031] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제는, 하기의 화학식 4의 화합물을 포함한다.

- [0032] <화학식 4>
- [0033] $\text{RBa}_{1-x}\text{Q}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Z}_y\text{O}_{5+\delta}$
- [0034] 상기 화학식 4에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0035] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 화학식 4에서, 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 Q는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 x는 0 초과 0.5 이하의 범위를 가질 수 있다. 상기 Z는 코발트(Co)를 포함할 수 있다. 상기 y는 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있다.
- [0036] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제는, 하기의 화학식 5의 화합물을 포함한다.
- [0037] <화학식 5>
- [0038] $\text{REZ}_2\text{O}_{5+\delta}$
- [0039] 상기 화학식 5에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0040] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제는, 하기의 화학식 6의 화합물을 포함한다.
- [0041] <화학식 6>
- [0042] $\text{RE}_{1-x}\text{E}'_x\text{Z}_{2-y}\text{Z}'_y\text{O}_{5+\delta}$
- [0043] 상기 화학식 6에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 상기 E'는 서로 다른 물질로서 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z 및 상기 Z'는 서로 다른 물질로서 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0044] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제의 제조 방법은, 금속 산화물 전구체들을 용매에 용해하여 전구체 용액을 얻는 단계; 상기 전구체 용액에서 용매를 증발시켜 고형물을 얻는 단계; 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 얻는 단계; 및 상기 소성물을 연마하는 단계;를 포함한다. 상기 금속 산화물 전구체들은 아래 화학식 7의 화합물을 생성할 수 있는 화학양론적 비율의 Pr, Ba, 및 Mn 화합물들의 혼합물이다.
- [0045] <화학식 7>
- [0046] $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$
- [0047] 상기 화학식 7에서, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0048] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 수소 발생장치는, 분리막층; 상기 분리막층의 일측에 위치하고, 공기와 접촉하여 상기 산소 이온을 발생하는 공기 접촉층; 및 상기 공기 접촉층에 반대되는 상기 분리막층의 타측에 위치하고, 연료와 접촉하여 수소를 발생하는 연료 접촉층;을 포함하고, 상기 분리막층, 상기 공기 접촉층 및 상기 연료 접촉층 중 적어도 하나는 상술한 부분 산화제를 포함할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 공기 접촉층은 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 및 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 연료 접촉층은 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 을 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일부 실시예에 있어서, 상기 분리막층은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0052] 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제는, 이중층 페로브스카이트 구조를 가질 수 있다. 상기 부분 산화제는 산화-환원 분위기에 따라 산소가 결정 구조 내로 흡입되고, 이에 따라 결정 구조가 변화될 수 있다. 상기 부분 산화제는 효과적으로 산소를 저장하거나 배출할 수 있다. 상기 부분 산화제는 강한 상 안정성을 포함할 수 있고, 빠른 환원 속도를 가지므로, 부분 산화를 효과적으로 신속하게 수행할 수 있다.

[0053] 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 부분 산화제를 포함하는 수소 발생장치를 도시하는 개략도이다.

도 2 및 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 부분 산화제를 구성하는 이중층 페로브스카이트 구조를 도시하는 개략도이다.

도 4는, 본 발명의 일실시예에 따른, 부분 산화제로서 형성된 PBM 및 PBSCF의 x-선 회절 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 5 내지 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른, 부분 산화제를 포함하는 수소 발생장치를 나타내는 주사전자현미경 사진들이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른, 부분 산화제를 포함하는 수소 발생장치의 산소유속을 비교예와 비교하여 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다. 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0056] 본 발명의 기술적 사상은 이중층 페로브스카이트(double perovskite) 구조를 가지는 부분 산화제를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 기술적 사상은 상기 부분 산화제를 포함하는 수소 발생장치를 포함하는 것이다.

[0057] 또한, 본 명세서에 기재된 수소 발생장치는 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니며, 내부에서 산소 이온을 이동시키는 장치 및 연료 등을 산화시키는 장치를 포함하는 것으로 이해하여야 한다.

[0058] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 부분 산화제를 포함하는 수소 발생장치(100)를 도시하는 개략도이다.

[0059] 도 1을 참조하면, 수소 발생장치(100)는 분리막층(110), 공기 접촉층(120), 및 연료 접촉층(130)을 포함한다.

[0060] 수소 발생장치(100)는 촉매 모노리스(catalytic monolith)를 이용하여 구성될 수 있다. 이러한 촉매 모노리스를 이용하는 방법은, 예를 들어 일정한 화학양론적 비율로 메테인 가스와 산소 가스를 상기 촉매 모노리스에 흘려줌으로써 형성된 가스, 예를 들어 수소 등을 얻어내는 방법을 지칭한다.

[0061] 분리막층(110)은 산소 이온(O^{2-})과 전자(e^-)가 이동하는 층으로서, 공기 접촉층(120)과 연료 접촉층(130) 사이에 개재되어 위치할 수 있다. 분리막층(110)을 통하여 공기 접촉층(120)에서 형성된 산소 이온이 연료 접촉층(130)을 향하여 이동할 수 있고, 연료 접촉층(130)에서 형성된 전자가 공기 접촉층(120)을 향하여 이동할 수 있다. 분리막층(110)은 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제를 포함할 수 있다. 상기 부분 산화제는 분리

막층(110)의 촉매로서 구성될 수 있다. 상기 부분 산화제는 예를 들어 페로브스카이트 구조를 가지는 물질을 포함할 수 있다. 분리막층(110)은, 예를 들어 $REZ_2O_{5+\delta}$ 을(상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함함) 포함할 수 있고, 예를 들어 $La_{0.9}Ca_{0.1}FeO_{3-\delta}$ 을 포함할 수 있다.

[0062]

공기 접촉층(120)은 공기 또는 산소와 접촉하는 층으로서, 분리막층(110)의 일측에 위치할 수 있다. 공기 접촉층(120)에서는 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)이 이루어질 수 있고, 이에 따라 산소 가스가 산소 이온으로 분리될 수 있다. 공기 접촉층(120)은 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제를 포함할 수 있다. 상기 부분 산화제는 공기 접촉층(120)의 촉매로서 구성될 수 있다. 상기 부분 산화제는 예를 들어 페로브스카이트 구조를 가지는 물질을 포함할 수 있다. 공기 접촉층(120)은, 예를 들어 $RBaMn_2O_{5+\delta}$ 을(상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함함) 포함할 수 있고, 예를 들어 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 을 포함할 수 있다. 또한, 공기 접촉층(120)은, 예를 들어 $RE_{1-x}E'_xZ_{2-y}Z'_yO_{5+\delta}$ 을(상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 상기 E'는 서로 다른 물질로서 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z 및 상기 Z'는 서로 다른 물질로서 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함함), 예를 들어 $PrBa_{1-x}Sr_xCo_{2-y}Fe_yO_{5+\delta}$ 을 포함할 수 있고, 예를 들어 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ 을 포함할 수 있다.

[0063]

연료 접촉층(130)은 예를 들어 메테인(CH_4)과 같은 연료와 접촉하는 층으로서, 공기 접촉층(120)에 반대되는 분리막층(110)의 타측에 위치할 수 있다. 연료 접촉층(130)은 상기 연료의 산화 반응이 이루어질 수 있고, 예를 들어 상기 연료가 산화되어 일산화탄소와 수소 가스를 형성할 수 있다. 연료 접촉층(130)은 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제를 포함할 수 있다. 상기 부분 산화제는 연료 접촉층(130)의 촉매로서 구성될 수 있다. 상기 부분 산화제는 예를 들어 페로브스카이트 구조를 가지는 물질을 포함할 수 있다. 연료 접촉층(130)은, 예를 들어 $RBaMn_2O_{5+\delta}$ 을(상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함함) 포함할 수 있고, 예를 들어 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 을 포함할 수 있다.

[0064]

$PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 는 공기 분위기 및 연료 분위기 모두에서 상이 안정되므로, 공기 접촉층(120) 및 연료 접촉층(130)에 모두 적용될 수 있다. 반면, $PrBa_{1-x}Sr_xCo_{2-y}Fe_yO_{5+\delta}$ 는 공기 분위기에서 상이 안정되므로, 공기 접촉층(120)에 적용될 수 있다.

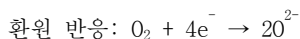
[0065]

수소 발생장치(100)의 전기화학적 반응은 하기 반응식1에 나타난 바와 같다.

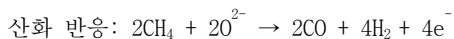
[0066]

<반응식 1>

[0067]



[0068]



[0069]

공기 접촉층(120)에서는 산소 가스(O_2)가 촉매 표면에 흡착되고, 해리 및 표면 확산으로 거쳐서, 산소 이온(O^{2-})으로 변하는 환원 반응이 발생하고, 연료 접촉층(130)에서는 연료(예를 들어 메테인)와 상기 산소 이온이 반응하는 산화 반응이 발생하여, 합성 가스를 생성하며, 예를 들어 일산화탄소와 수소 가스를 생성한다. 연료 접촉층(130)에서는 상기 합성 가스의 생성 중에 전자가 또한 발생한다. 이때에, 분리막층(110)을 통하여 상기 산소 이온과 상기 전자가 이동한다. 상기 산소 이온과 상기 전자의 이동 방향은 서로 반대이며, 상기 산소 이온은 공기 접촉층(120)으로부터 연료 접촉층(130)으로 이동하고, 상기 전자는 연료 접촉층(130)으로부터 공기 접촉층(120)으로 이동한다. 상기 전자는 공기 접촉층(120)에서 산소 가스를 환원시킨다.

[0070]

이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른, 부분 산화제에 대하여 상세하게 설명하기로 한다. 상기 부분 산화제는 분리막층(110), 공기 접촉층(120), 및 연료 접촉층(130)의 적어도 하나를 구성하는 소재이거나 또는 촉매일 수 있다.

[0071]

단일 페로브스카이트(simple perovskite)구조는 ABO_3 의 화학식을 가질 수 있다. 상기 단일 페로브스카이트 구

조는, 큐빅 격자(cubic lattice)의 코너 위치인 A-자리(A-site)에는 이온반경이 상대적으로 큰 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 12 배위수(CN, Coordination number)를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 A-자리에는 희토류 원소, 알칼라인 희토류 원소, 알칼라인 원소들이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 체심(body center) 위치인 B-자리(B-site)에는 이온반경이 상대적으로 작은 원소들이 위치할 수 있고, 산소 이온에 의해 6 배위수를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 B-자리에는 코발트(Co), 철(Fe) 등과 전이금속이 위치할 수 있다. 상기 큐빅 격자의 각 면심(face center)에는 산소이온이 위치할 수 있다. 이러한 단일 페로브스카이트 구조는 일반적으로 A-자리(site)에 다른 물질이 치환될 경우 구조적인 변위가 발생할 수 있고, 주로 B-자리(site)에 위치한 원소를 중심으로 이의 최인접 산소이온(6개)으로 이루어지는 BO_6 의 8면체에서 구조적인 변이가 발생할 수 있다.

[0072] 이중층 페로브스카이트 구조는, 상기 A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조를 가질 수 있다. 상기 이중층 페로브스카이트 구조는 $AA'B_2O_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 화합물은 기본적으로 $[BO_2]_2-[AO]_2-[BO_2]_2-[A'O]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 부분 산화제는 상술한 단일 페로브스카이트형 결정 구조 또는 이중층 페로브스카이트형 결정 구조를 가질 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 구현예에 따른 부분 산화제는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[0074] <화학식 1>

[0075] $RBaMn_2O_{5+\delta}$

[0076] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 예를 들어 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0077] 상기 화학식 1의 화합물은, $YBaMn_2O_{5+\delta}$, $NdBaMn_2O_{5+\delta}$, $PrBaMn_2O_{5+\delta}$, $SmBaMn_2O_{5+\delta}$, $GdBaMn_2O_{5+\delta}$, $EuBaMn_2O_{5+\delta}$, 또는 $TbBaMn_2O_{5+\delta}$, 등의 화합물들 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0078] 상기 화학식 1의 화합물은, 예를 들어 $LnBaMn_2O_{5+\delta}$ 의 경우에 $BaO/MnO_2/LnO_{\delta}/MnO_2$ 의 적층 순열이 반복되는 이상적 결정으로서, 정렬 이중 페로브스카이트 구조로 지칭되기도 한다. 본 발명의 작동 원리에 관하여 어떠한 특정 이론에 얽매고자 하는 의도는 아니지만, 이해를 돕기 위하여 설명하자면 상기 정렬 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 란타넘 산화물 내의 정돈된 공극(ordered vacancy)으로 인하여, 촉매를 형성하였을 때 촉매 벌크 속의 산소 이온의 확산률이 상당히 향상되며, 분자 산소의 산소 이온으로의 환원 및 산화 반응성이 향상되는 표면 결합 부위를 공급할 수 있다.

[0079] 상기 화학식 1의 화합물은 침입형 산소(interstitial oxygen)를 포함함으로써 산소 이온의 전도성이 향상된다. 상기 산화물에서 δ 가 침입형 산소를 나타내는 값에 해당하며, 예를 들어, 한 구체적인 경우에는 $0 < \delta \leq 0.5$ 일 수 있다. 상기 δ 의 값은 상기 Ln의 구체적인 원소 종류에 따라 달라지게 되고, 구체적인 결정 구조에 따라 정해질 수 있다.

[0080] 본 발명에 따른 $RBaMn_2O_{5+\delta}$ 화학식의 페로브스카이트 구조의 부분 산화제는 본 소재의 높은 산소 환원 및 연료의 산화 반응으로 인하여 분리막의 우수한 산소 전달 속도를 갖는 이점이 있다. 또한 기존의 금속 촉매들과 달리 산화 환원 환경에서 안정성이 뛰어나 더 높은 신뢰성을 얻을 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 구현예에 따른 부분 산화제는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.

[0082] <화학식 2>

[0083] $RBa_{1-x}Q_xMn_2O_{5+\delta}$

[0084] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타넘족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 Q는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 Q는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 0

는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 화학식 2에서, 상기 x 는, 예를 들어 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있고, 예를 들어 0 초과 0.5 이하의 범위를 가질 수 있다.

[0085] 상기 화학식 2에서, 상기 Q 는 바륨의 일부를 치환하여 위치할 수 있다.

[0086] 상기 화학식 2의 화합물은, $YBa_{1-x}Ca_xMn_2O_{5+\delta}$, $NdBa_{1-x}Ca_xMn_2O_{5+\delta}$, $PrBa_{1-x}Ca_xMn_2O_{5+\delta}$, $SmBa_{1-x}Ca_xMn_2O_{5+\delta}$, $GdBa_{1-x}Ca_xMn_2O_{5+\delta}$, $EuBa_{1-x}Ca_xMn_2O_{5+\delta}$, $TbBa_{1-x}Ca_xMn_2O_{5+\delta}$, $YBa_{1-x}Sr_xMn_2O_{5+\delta}$, $NdBa_{1-x}Sr_xMn_2O_{5+\delta}$, $PrBa_{1-x}Sr_xMn_2O_{5+\delta}$, $SmBa_{1-x}Sr_xMn_2O_{5+\delta}$, $GdBa_{1-x}Sr_xMn_2O_{5+\delta}$, $EuBa_{1-x}Sr_xMn_2O_{5+\delta}$, 또는 $TbBa_{1-x}Sr_xMn_2O_{5+\delta}$, 등의 화합물들 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0087] 본 발명의 일 구현예에 따른 부분 산화제는 하기의 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.

[0088] <화학식 3>

[0089] $RBaMn_{2-y}Z_yO_{5+\delta}$

[0090] 상기 화학식 3에서, 상기 R 은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 R 은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 Z 은 전위금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 Z 는 코발트(Co)를 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 3의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 화학식 3에서, 상기 y 는, 예를 들어 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있다.

[0091] 상기 화학식 3에서, 상기 Z 는 망간의 일부를 치환하여 위치할 수 있다.

[0092] 상기 화학식 3의 화합물은, $YBaMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $NdBaMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $PrBaMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $SmBaMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $GdBaMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $EuBaMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, 또는 $TbBaMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, 등의 화합물들 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0093] 본 발명의 일 구현예에 따른 부분 산화제는 하기의 화학식 4의 화합물을 포함할 수 있다.

[0094] <화학식 4>

[0095] $RBa_{1-x}Q_xMn_{2-y}Z_yO_{5+\delta}$

[0096] 상기 화학식 4에서, 상기 R 은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 R 은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 이터븀(Yb), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 Q 는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 Q 는 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 Z 은 전위금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 Z 는 코발트(Co)를 포함할 수 있고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 4의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 화학식 4에서, 상기 x 는, 예를 들어 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있고, 예를 들어 0 초과 0.5 이하의 범위를 가질 수 있고, 상기 y 는, 예를 들어 0 초과 1 미만의 범위를 가질 수 있다.

[0097] 상기 화학식 4에서, 상기 Q 는 바륨의 일부를 치환하여 위치할 수 있고, 상기 Z 는 망간의 일부를 치환하여 위치할 수 있다.

[0098] 상기 화학식 4의 화합물은, $YBa_{1-x}Ca_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $NdBa_{1-x}Ca_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $PrBa_{1-x}Ca_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $SmBa_{1-x}Ca_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $GdBa_{1-x}Ca_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $EuBa_{1-x}Ca_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $TbBa_{1-x}Ca_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $YBa_{1-x}Sr_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $NdBa_{1-x}Sr_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $PrBa_{1-x}Sr_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $SmBa_{1-x}Sr_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $GdBa_{1-x}Sr_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, $EuBa_{1-x}Sr_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, 또는 $TbBa_{1-x}Sr_xMn_{2-y}Co_yO_{5+\delta}$, 등의 화합물들 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0099] 본 발명의 일 구현예에 따른 부분 산화제는 하기의 화학식 5의 화합물을 포함할 수 있다.

[0100] <화학식 5>

- [0101] $REZ_2O_{5+\delta}$
- [0102] 상기 화학식 5에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 5의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0103] 본 발명의 일 구현예에 따른 부분 산화제는 하기의 화학식 6의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0104] <화학식 6>
- [0105] $RE_{1-x}E'_xZ_{2-y}Z'_yO_{5+\delta}$
- [0106] 상기 화학식 6에서, 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E 및 상기 E'는 서로 다른 물질로서 알칼리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 Z 및 상기 Z'는 서로 다른 물질로서 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 6의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.
- [0107] 상기 화학식 1 내지 화학식 4의 화합물은 소결 후에는 단일 페로브스카이트 구조로 존재할 수 있고, 수소 분위기에서 환원하면 단일 페로브스카이트 구조에서 이중층 페로브스카이트 구조로 변화될 수 있다. 상기 화학식 5의 화합물은 수소 분위기에서 환원을 수행하지 않아도, 소결 후에 이중층 페로브스카이트 구조로 변화될 수 있다.
- [0108] 도 2 및 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 부분 산화제를 구성하는 이중층 페로브스카이트 구조를 도시하는 개략도이다.
- [0109] 도 2 및 도 3에서는, 상기 화학식 1의 화합물 중에 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 화합물을 예시하여 설명하기로 한다. 도 2는 상기 δ 가 0인 경우이고, 도 3은 상기 δ 가 1인 경우의 구조이다.
- [0110] 도 2 및 도 3을 참조하면, 상기 화합물은 A-자리(site)에 두 원소 이상이 규칙적으로 배열된 결정 격자 구조를 가지며, $AA'B_2O_{5+\delta}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 화합물은 기본적으로 $[BO_2]-[AO]-[BO_2]-[A'O]$ 의 적층 순열이 c축을 따라 반복될 수 있다. 상기 화합물은 페로브스카이트 구조의 A-자리에 상대적으로 큰 크기의 바륨(Ba) 이온이 위치할 수 있고, 상대적으로 작은 크기의 R 이온이 A'-자리에 위치할 수 있다. 상기 R은 희토류족 또는 란타늄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함할 수 있고, 예를 들어 프라세오디뮴일 수 있다. 상기 바륨 이온을 포함하는 층과 상기 R 이온을 포함하는 층이 층상으로 적층된다. 상기 페로브스카이트 구조의 B-자리에는 망간(Mn) 이온이 위치할 수 있다.
- [0111] 산소 이온은, 상기 바륨 이온을 포함하는 층 및 상기 망간 이온을 포함하는 층에 배치될 수 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 δ 값이 0인 경우에는, 산소의 배위수가 5이며, 상기 R 이온을 포함하는 층의 산소가 제거될 수 있다. 반면, 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 δ 값이 1인 경우에는, 산소의 배위수가 6이며, 상기 R 이온을 포함하는 층에 산소가 개재될 수 있다. 이에 따라, 산소에 대한 망간의 밸런스 비율은 약 2.5 내지 약 3.5의 범위를 가질 수 있다. 상기 이중층 페로브스카이트 구조를 포함하는 부분 산화제는 산소 비화학평형(oxygen non-stoichiometry)을 나타낸다.
- [0112] 상기 부분 산화제가 산소가 적은 환원 분위기에 있는 경우에는, 도 2와 같이 망간을 포함하는 층의 산소가 배출될 수 있다. 이러한 산소 배출에 의하여 대상체는 산화될 수 있다. 그러나, 상기 부분 산화제에 의하여 배출되는 산소는 상기 대상체를 완전히 산화시킬 수 있는 양으로 제공되지 않고, 이에 따라 대상체는 부분 산화될 수 있다.
- [0113] 반면, 상기 부분 산화제가 산소가 많은 산화 분위기에 있는 경우에는, 도 3과 같이, 망간을 포함하는 층에 산소를 저장할 수 있다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제는 산화-환원 분위기에 따라 산소가 결정 구조 내로 흡입되고, 이에 따라 결정 구조가 변화될 수 있다. 상기 부분 산화제는 효과적으로 산소를 저장하거나 배출할 수 있다.
- [0114] 이중층 페로브스카이트 구조는 이러한 산소 저장 능력을 나타낼 수 있고, 특히 본 발명자들은 상기 화학식 1의 이중층 페로브스카이트 구조가 산소 함량의 변화를 가장 크게 나타내는 것을 발견하였다. 그러므로, 상기 화학식 1의 화합물은 효과적인 부분 산화제로 기능할 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물은 강한 상 안정성을 포함할

수 있고, 빠른 환원 속도를 가지므로, 부분 산화를 효과적으로 신속하게 수행할 수 있다.

[0115] 또한, 상기 화합물을 수소 분위기에서 환원을 시키면 단일 페로브스카이트(simple perovskite)구조에서 이중층 페로브스카이트 구조(double perovskite)로 변화게 된다. 이러한 이중층 페로브스카이트 구조가 되면 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 또한 종래의 촉매 소재에 비하여 낮은 산소 분압 분위기에서의 열적 화학적 안정성을 가지고 우수한 성능을 나타내는 촉매를 구현할 수 있다.

[0116] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제의 제조 방법을 설명하기로 한다.

[0117] 상기 촉매 소재의 제조 방법은, 화학식 7의 조성에 맞도록 계량된 각 금속 전구체를 (예를 들어 용매를 이용하여 습식) 혼합하는 단계, 상기 (습식) 혼합물로부터 고형물을 얻는 단계, 상기 고형물을 공기 중에서 소성하여 소성물을 얻는 단계 및 상기 소성물을 연마하는 단계를 포함한다.

[0118] <화학식 7>

[0119] $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$

[0120] 상기 화학식 7에서, 0는 산소이고, 상기 δ 는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 7의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

[0121] 상기 화학식 7의 물질은 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제조 방법은 화학식 1 내지 6의 물질을 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 제조 방법을 이용하여 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 화합물을 형성할 수 있다.

[0122] 상기 금속 전구체는 상기 화학식의 화합물을 얻을 수 있는 화학양론적 비율로 혼합한다. 금속 전구체의 예는 상기 화학식의 상기 촉매 소재를 구성하는 각 성분인 Pr, Ba, Mn, 등의 질화물, 산화물, 할로겐화물 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0123] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계에서는, 물을 용매로서 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올 등의 총 탄소수가 5 이하의 저급 알코올; 질산, 염산, 황산, 구연산 등의 산성 용액; 물; 톨루엔, 벤젠, 아세톤, 디에틸에테르, 에틸렌 글리콜 등의 유기용매; 등을 단독으로 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.

[0124] 상기 금속 전구체를 상기 용매와 혼합하는 단계는, 약 100 °C 내지 약 200°C 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 각 성분이 충분히 혼합될 수 있도록 교반하에 소정 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 혼합 과정과 용매 제거 및 이를 위하여 필요한 첨가제 부가는 예를 들어 페치니법(pechini method) 등으로 잘 알려져 있으니 여기서는 생략하지 않는다.

[0125] 상기 혼합 과정을 거친 후, 자발 연소 과정(self-combustion)에 의해 초미세 고형물을 얻을 수 있다. 이어서, 약 400°C 내지 약 950°C의 온도 범위로 약 1 시간 내지 약 5 시간 범위 동안, 예를 들어 약 600°C에서 약 4시간 동안 상기 초미세 고형물을 열 처리(하소, 소결)할 수 있다.

[0126] 필요한 경우 상기 소성 후 제 2의 열 처리(하소, 소결)를 할 수도 있다. 이 제 2 열처리 공정은 공기 중에서 소성하는 공정으로서 약 950°C 내지 약 1500°C 범위의 온도에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500°C 범위 의 온도에서 약 12 시간 동안 수행하여 분말상의 결과물을 얻게 된다.

[0127] 이어서, 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다. 예를 들어, 약 24 시간 동안 아세톤 내에서 볼 밀링 하여 분쇄 및 혼합한다. 다음으로, 혼합된 분말과 기공 형성제를 금속몰드에 넣고 프레스 한 후, 가압된 펠렛(Pellet)을 공기 중에서 소결하여 다공성의 촉매 소재를 제조할 수 있다. 또 다른 실시예로 미세 분말형태의 결과물을 슬러리 형태로 제조할 수 있다. 소결은 약 950°C 내지 약 1500°C 범위의 온도로 약 12 시간 내지 약 24 시간 범위 동안, 예를 들어 약 950 내지 약 1500°C 범위의 온도에서 약 24 시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소성된 결과물은 연마하거나 분쇄하여 일정 크기의 미세 분말상을 얻을 수 있다.

[0128] 이하에서는, 본 발명의 기술적 사상에 따른 도 1의 수소발생장치(100)의 제조 방법을 설명하기로 한다.

[0129] 공기 접촉층(120)에 적용되는 촉매 소재로서 부분 산화제인 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 를 선택하였고, 연료 접촉층

(130)에 적용되는 촉매 소재로서 부분 산화제인 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 를 선택하였다. 이하에서는 상기 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 를 "PBM"로, 상기 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 를 "PBSCF"로 지칭하기로 한다.

[0130] 상기 PBM 및 PBSCF를 각각 형성하기 위하여 상술한 부분 산화제의 제조 방법을 이용하였다. 구체적으로, 상기 PBM 및 PBSCF에 각각 해당되는 금속 전구체들을 에틸렌글리콜, 시트르산, 및 증류수가 혼합된 용매에 용해하였다. 용해 후에는 자발 연소 과정을 통해 초미세 고형물을 얻었다. 상기 초미세 고형물을 600℃에서 4시간 동안 열처리 한 후, 아세톤 내에서 24시간 동안 볼밀(ball mill) 하여 분쇄 및 혼합한 다음, 건조 하고, 이어서 유기 바인더(Heraeus V006)과 함께 혼합하여 PBM 슬러리 및 PBSCF 슬러리를 각각 형성하였다.

[0131] 분리막층(110)으로서, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 분말을 테이프 캐스팅(tape-casting)법을 이용하여 막 형태로 제작하였다.

[0132] 구체적으로, 하소 전 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 분말을 유기 용액, 분산제, 가소제(plasticizer) 및 바인더와 함께 혼합하여 테이프 캐스팅용 슬러리를 제조하였다. 상기 유기 용액, 분산제, 및 바인더로서는 상기 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 분말을 분산 및 슬러리의 고분자화 시킬 수 있는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 유기 용액으로써 에탄올, 자일린 등을 사용할 수 있다. 상기 분산제는, 예를 들어 물고기 기름 등을 포함할 수 있다. 상기 가소제는, 예를 들어 폴리알킬렌 글라이콜, 부틸-벤질 프탈레이트 등을 포함할 수 있다. 상기 바인더는, 예를 들어 폴리비닐 부티렌 등을 포함할 수 있다. 상기 슬러리를 테이프 캐스팅하고, 타공법을 이용하여 일정 크기로 가공하였다. 이어서, 공기중에서 약 1400℃에서 5 시간 동안 소결하여 약 90 μm 정도의 두께를 가진 치밀한 분리막층(110)을 얻었다.

[0133] 분리막층(110)의 일면에 상기 PBM 슬러리를 스크린 인쇄하고, 분리막층(110)의 타면에 상기 PBSCF 슬러리를 스크린 인쇄하고, 공기 중에서 약 4 시간 동안 약 950℃로 소결하여 공기 접촉층(120) 및 연료 접촉층(130)을 형성하여, 수소 발생장치를 제조하였다. 분리막층(110)의 두께는 약 90 μm 이었고, 공기 접촉층(120) 및 연료 접촉층(130)은 각각 약 10 μm 내지 20 μm 이었다. 공기 접촉층(120) 및 연료 접촉층(130)의 두께는 예시적이며, 예를 들어 약 1 μm 내지 약 100 μm 의 범위일 수 있고, 예를 들어, 약 5 μm 내지 약 50 μm 의 범위일 수 있다.

[0134] 상술한 수소 발생장치(100)는 분리막층(110)의 양측에 PBSCF로 구성된 공기 접촉층(120)과 PBM으로 구성된 연료 접촉층(130)이 접촉하는 경우에 대하여 설명하고 있으나, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 분리막층(110) 양측에 담체(catalyst carrier)가 위치하고, 상기 담체에 각각 PBM 및 PBSCF가 분산되어 배치되어 형성된 수소 발생장치도 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.

[0135] 도 4는, 본 발명의 일실시예에 따른, 부분 산화제로서 형성된 PBM 및 PBSCF의 x-선 회절 패턴을 나타낸 그래프이다.

[0136] 도 4를 참조하면, "Sintered PBM"으로 표시된 소결 후의 PBM은 단일 페로브스카이트 구조를 가지는 것을 나타낸다. "Reduced PBM"으로 표시된 환원 후의 PBM은 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는 것을 나타낸다. 즉, 상기 PBM은 소결 직후에는 단일 페로브스카이트 구조를 가지지만, 수소 분위기에 환원된 후에는, 상기 PBM은 단일 페로브스카이트 구조에서 이중층 페로브스카이트 구조로 변화하게 된다. 반면, "Sintered PBSCF"로 표시된 소결 후의 PBSCF는 이중층 페로브스카이트를 가지는 것을 나타낸다.

[0137] 이중층 페로브스카이트 구조가 되면, 산소 이온의 움직임이 빨라지고 열적 및 화학적 안정성이 향상될 수 있다. 또한 종래의 금속 혹은 세라믹 촉매에 비하여 낮은 산소분압 분위기에서의 열적 화학적 안정성을 가지고 우수한 성능을 나타내는 세라믹 촉매를 구현할 수 있다.

[0138] 도 5 내지 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른, 부분 산화제를 포함하는 수소 발생장치를 나타내는 주사전자현미경 사진들이다. 도 5 내지 도 7은 Nova SEM사의 전계 방출형 주사 전자현미경(FESEM)을 이용하였다.

[0139] 도 5는 상기 수소 발생장치의 단면을 나타내고, 도 6은 상기 수소 발생장치의 PBM층의 표면을 나타내고, 도 7은 상기 수소 발생장치의 PBSCF층의 표면을 나타낸다.

[0140] 도 5 내지 도 7을 참조하면, 분리막층(110)은 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 으로 구성되고, 두께가 약 88.54 μm 를 나타내었다. 공기 접촉층(120)은 PBSCF($\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$)으로 구성되고, 두께가 약 11.88 μm 를 나타내었다. 연료 접촉층(130)은 PBM($\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$)으로 구성되고, 두께가 약 19.50 μm 를 나타내었다. (확인바랍니다.) 또한, 상기 PBM과 상기 PBSCF의 미세구조의 차이가 두드러지지 않았으며, 분리막층(110)에 원하지 않는 수준의 공극이나 균열 등이 발견되지 않음에 따라, 성공적으로 수소 발생장치가 형성됨을 확인할 수 있다.

[0141] 도 8은 본 발명의 일실시예에 따른, 부분 산화제를 포함하는 수소 발생장치의 산소유속을 비교예와 비교하여 나타내는 그래프이다.

[0142] 도 8에서, "PBM-LCF-PBSCF"는 본 발명의 일실시예에 따라 형성한 수소 발생장치이며, "LCF-LCF-LCF"는 비교예로서, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 분리막 양측에 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 촉매층을 형성한 경우이다. 산소 유속을 측정하기 위하여, 연료가스로서 일산화탄소 가스가 이산화탄소로 산화되는 반응에 대하여 실험하였다. 실험은 600℃ 내지 800℃의 온도 범위에서 수행되었다.

[0143] 투입되는 가스의 산화 반응 및 환원 반응이 합성 가스를 생산하는 반응 속도를 결정하는 속도 결정 반응이 된다. 따라서, 반응을 발생시키기 위하여 나타나는 분리막층에서의 산소 유속값은 본 발명의 성능의 척도가 되는 중요한 요소이다. 따라서 이 산소 유속 값을 비교함으로써 본 발명의 촉매 성능을 확인 할 수 있다.

[0144] 여기에서 산소의 유속값은 CO 가스가 CO_2 로 산화되는 비율을 통해 하기의 수학적 식 1에 대입하여 얻어질 수 있다.

[0145] <수학적 식 1>

$$J_{O_2} = X(\text{CO}) \cdot f_{\text{CO}} \cdot A^{-1} \cdot V_g^{-1} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol CO}}$$

[0146]

[0147] 여기에서, J_{O_2} 는 산소의 유속값이며, $X(\text{CO})$ 는 CO가스가 CO_2 로 전환되는 비율이고, f_{CO} 는 CO가스의 유속이고, A는 반응막의 표면적이고, V_g 는 1 몰(mol)의 가스가 표준상태에서 차지하는 부피이다.

[0148] CO 가스가 CO_2 로 산화되는 비율을 측정하기 위하여 애질런트사(Agilent Technologies)의 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography) 장치를 사용하여 CO의 CO_2 변환율을 정량적으로 측정하였다. 상기 변환율로부터 산소 유속을 산출하여 도 8에 나타내었다.

[0149] 도 8을 참조하면, 본 발명의 실시예인 상기 PBM-LCF-PBSCF는 600℃ 내지 800℃ 범위에서 비교예인 상기 LCF-LCF-LCF에 비하여 높은 산소 유속을 가진다. 구체적으로, 600℃에서 23배의 산소 유속을 가지고, 700℃에서 4배의 산소 유속을 가지고, 800℃에서 1.1 배의 산소 유속을 가진다. 이러한 결과로서, 본 발명의 실시예인 상기 PBM-LCF-PBSCF는 비교예에 비하여 높은 산소 유속을 나타냄에 따라 일산화탄소의 산화 반응을 상당히 촉진시켰으며, 특히 저온에서 그 효과가 두드러짐을 알 수 있다. 이러한 높은 산소 유속에 따라, 본 발명은 다양한 종류의 연료의 산화 반응을 촉진시킬 수 있다.

[0150] 상술한 바와 같은 본 발명의 기술적 사상에 따른 부분 산화제는, 하기에 설명한 바와 같은, 다양한 분야에 응용될 수 있다.

[0151] 상기 부분 산화제는 탄화 수소와 같은 연료 가스를 부분 산화하여 수소 기체를 얻는 분야에 이용될 수 있다. 이러한 부분 산화는 하기와 같은 반응식 2와 같이 수행될 수 있다.

[0152] <반응식 2>

[0153] $\text{C}_n\text{H}_n + n/2 \text{ O}_2 \rightarrow n\text{CO} + n/2 \text{ H}_2$

[0154] 화학식 6의 탄화 수소는, 예를 들어 메탄(CH_4)일 수 있고, 하기와 같은 반응식 3과 같이 수행될 수 있다.

[0155] <반응식 3>

[0156] $\text{CH}_4 + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{ H}_2$, $\Delta H_{298} = -36 \text{ kJ/mol}$

[0157] 또한, 상기 부분 산화제는 석유 화학 공정에서 탄화 수소와 같은 유기 화합물을 불완전하게 산화하여 관능기를 조절 할 수 있고, 이에 따라 다양한 화합물을 제조하는 분야에 응용될 수 있다. 예를 들어, 상기 부분 산화제를 사용하여 에틸렌을 부분 산화하여 에틸렌옥시드를 제조하거나, 메탄을 부분 산화하여 메탄올을 제조할 수 있다. 예를 들어, 반응식 4와 같이, 올레핀을 부분 산화하여 부분 산화 생성물을 형성할 수 있다. 이러한 경우, "M"과 " M^{2+} "은 금속 촉매일 수 있다.

[0158] <반응식 4>

[0159] $M^{2+} + O_2 + \text{올레핀(R)} \rightarrow \text{부분 산화 생성물 (RO)} + M$

[0160] 또한, 상기 부분 산화제는 암모니아를 부분 산화하여 나이트라이트(Nitrite, NO_2^-)를 형성한 후 탈질하여 질소를 제거하는 분야에 응용될 수 있다

[0161] 또한, 상기 부분 산화제는 정유 처리 부산물의 처리 분야에 응용될 수 있고, 고체 산화물 연료 전지 분야에 응용될 수 있다.

[0162] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

부호의 설명

[0163] 100: 수소 발생장치,

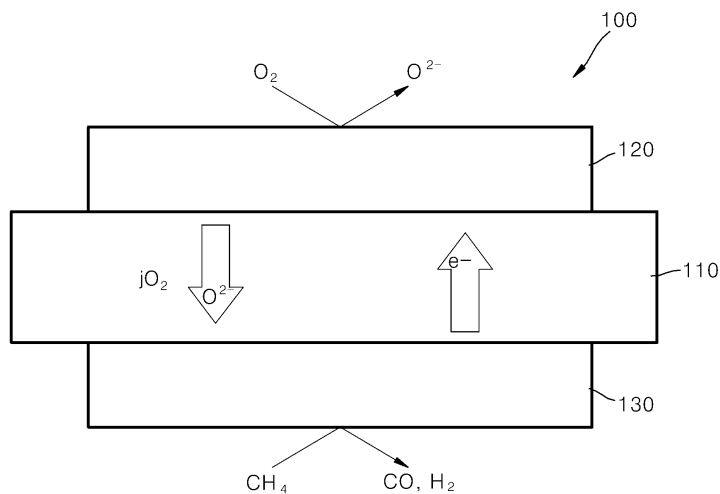
110: 분리막층,

120: 공기 접촉층,

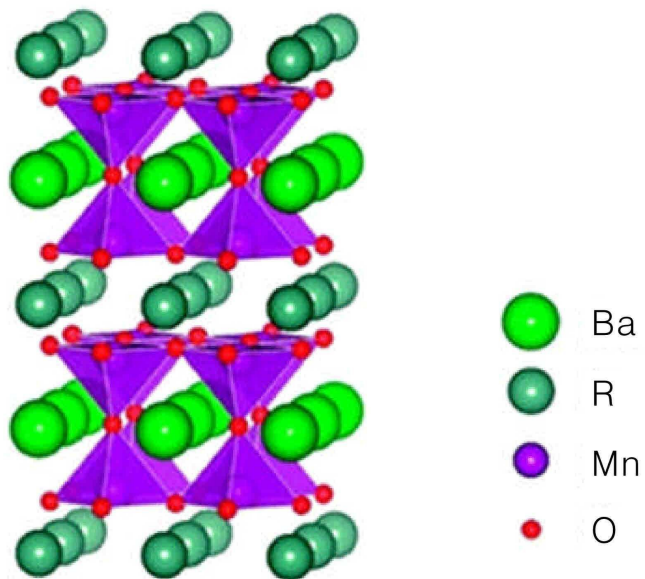
130: 연료 접촉층,

도면

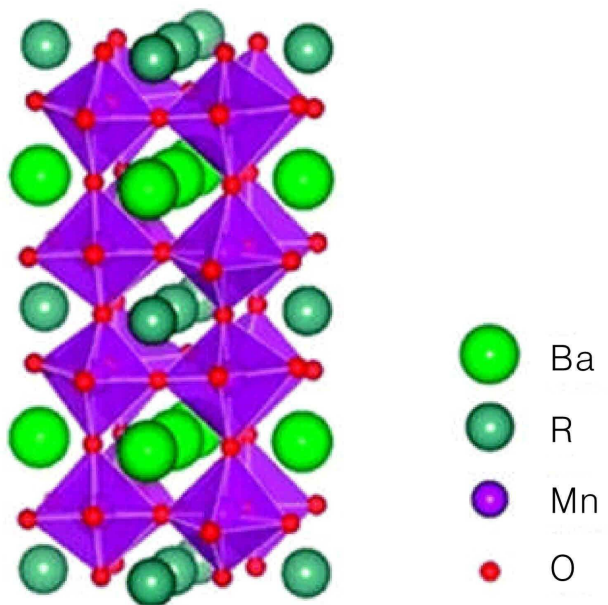
도면1



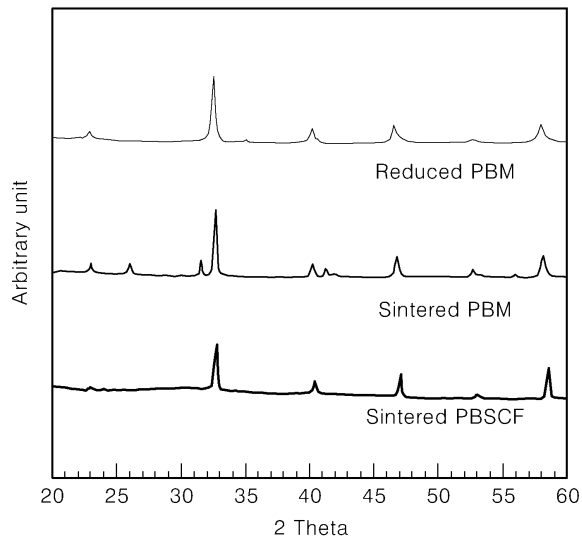
도면2



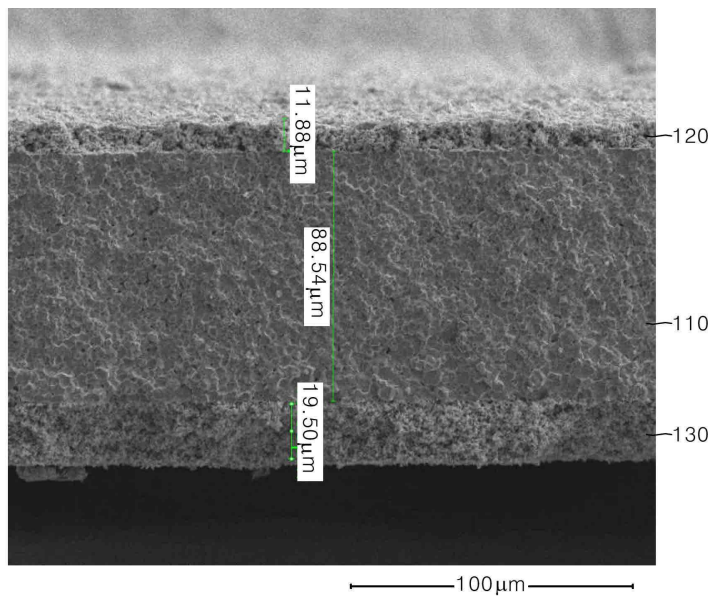
도면3



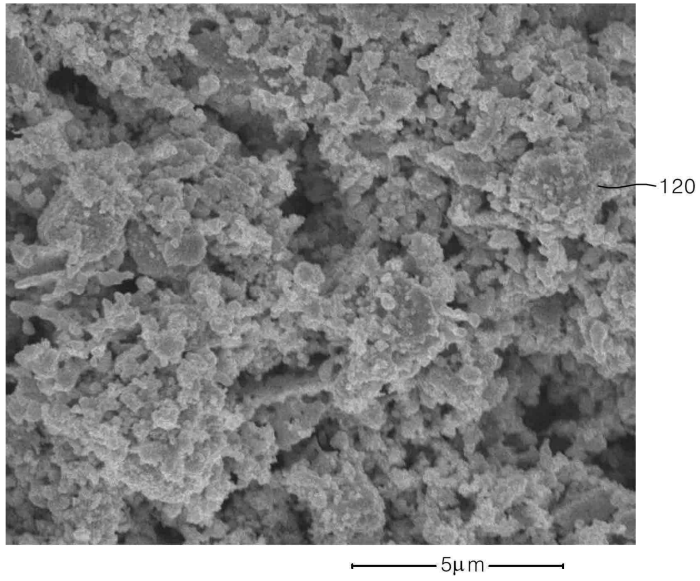
도면4



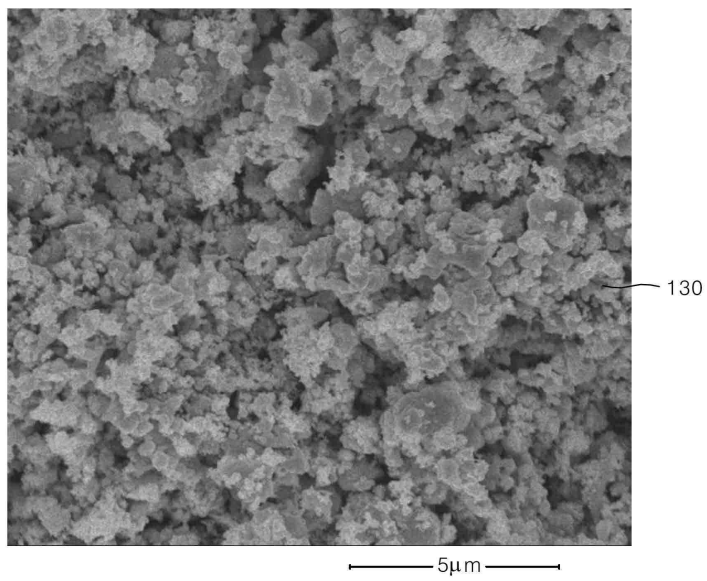
도면5



도면6



도면7



도면8

