



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월04일  
(11) 등록번호 10-1335712  
(24) 등록일자 2013년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 23/745 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)  
B01J 21/18 (2006.01) C01B 3/26 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7013378  
(22) 출원일자(국제) 2011년11월01일  
심사청구일자 2013년05월24일  
(85) 번역문제출일자 2013년05월24일  
(65) 공개번호 10-2013-0077894  
(43) 공개일자 2013년07월09일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/075188  
(87) 국제공개번호 WO 2012/073639  
국제공개일자 2012년06월07일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2010-265334 2010년11월29일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP평성08165101 A

(73) 특허권자  
닛신보 홀딩스 가부시키 가이샤  
일본 도쿄도 주오구 니혼바시 닌교쵸 2쵸메 31번  
11고 (우: 103-8650)  
고쿠리츠다이가쿠호진 군마다이가쿠  
일본 3710044 군마켄 마에바시시 아라마끼마쵸 4  
쵸메 2번지  
(72) 발명자  
오자키 준이치  
일본국 군마켄 키류시 텐진쵸 1쵸메 5번 1고 고쿠  
리츠다이가쿠호진 군마다이가쿠 내  
코바야시 리에코  
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1-2-3  
닛신보 홀딩스 가부시키 가이샤 내  
후지이 치히로  
일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1-2-3  
닛신보 홀딩스 가부시키 가이샤 내  
(74) 대리인  
특허법인아주양현

전체 청구항 수 : 총 6 항

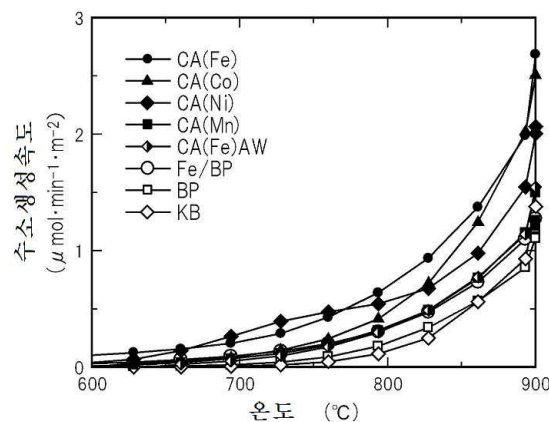
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 수소 생성용 탄소 촉매 및 그 제조방법, 그리고 이것을 이용해서 수소를 생성하는 방법

(57) 요약

우수한 촉매 활성을 지니는 수소 생성용 탄소 촉매 및 그 제조방법, 그리고 이것을 이용해서 수소를 생성하는 방법이 제공된다. 상기 수소 생성용 탄소 촉매는, 유기물과 전이금속을 포함하는 원료의 탄소화에 의해 얻어지는 탄소 촉매이며, 상기 촉매는 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물의 열분해에 의한 수소 생성에 사용된다. 또한, 상기 수소 생성용 탄소 촉매는, 상기 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료에 알칼리토금속을 담지시킴으로써 얻어질 수 있다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

질소 원자를 함유하는 유기물과, 1 내지 20질량%의 철, 코발트, 니켈 또는 망간을 포함하는 원료의 탄소화에 의해 얻어지는, 수소 생성용 탄소 촉매로서,

상기 촉매는 탄화수소화합물 또는 산소-함유 유기 화합물의 열분해에 의한 수소생성에 사용되는 것인 수소생성용 탄소 촉매.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료에 알칼리토금속을 담지시킴으로써 얻어지는 것인 수소 생성용 탄소 촉매.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 소정 중량의 상기 수소 생성용 탄소 촉매를 충전시킨 반응관을 이용한 수소-중수소 교환 반응에 있어서, 수소 유량 10ml/분, 중수소 유량 10ml/분 및 아르곤 유량 30ml/분에서의 수소 가스와 중수소 가스와 아르곤 가스를 포함하는 혼합 가스 중에서 상기 반응관을 10℃/분의 승온 속도로 40℃에서부터 600℃까지 가열했을 때의 상기 수소 가스의 총감소량을 상기 소정 중량으로 나누어서 산출되는 수소 해리 활성이 10mmol/g 이상인 것인 수소 생성용 탄소 촉매.

### 청구항 4

수소생성용 탄소 촉매를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은,

질소 원자를 함유하는 유기물과, 1 내지 20질량%의 철, 코발트, 니켈 또는 망간을 포함하는 원료를 탄소화하는 단계; 및

상기 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료에 알칼리토금속을 담지시키는 단계를 포함하는, 수소생성용 탄소 촉매의 제조방법.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 따른 수소생성용 탄소 촉매를 사용하여 탄화수소화합물 또는 산소-함유 유기 화합물을 열분해시켜서 수소를 생성하는 단계를 포함하는 방법.

### 청구항 6

제3항에 따른 수소생성용 탄소 촉매를 사용하여 탄화수소화합물 또는 산소-함유 유기 화합물을 열분해시켜서 수소를 생성하는 단계를 포함하는 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은, 수소 생성용 탄소 촉매 및 그 제조방법, 그리고 이것을 이용해서 수소를 생성하는 방법에 관한 것으로, 특히, 우수한 촉매 활성을 지니는 수소 생성용 탄소 촉매의 제공에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 수소는, 그 연소에 의해 에너지를 추출할 때 물밖에 배출하지 않기 때문에, 환경부하가 적은 에너지원으로서 주목받아 왔다. 따라서, 최근, 메탄을 원료로서 이용하여 수소를 제조하는 방법이 주목받아 왔다. 메탄은, 화석 연료에 의존하지 않는 차세대 에너지인 바이오매스(biomass) 가스로부터 얻어질 수 있다.

[0003] 메탄의 분해에는 매우 다량의 에너지를 필요로 하므로, 메탄의 열분해 반응에는 니켈이나 철 등의 금속 촉매가 주로 이용된다. 그러나, 금속 촉매를 사용한 메탄의 열분해 반응에 있어서는, 수소의 발생과 함께, 해당 금속

촉매 상에의 탄소의 석출이 일어나고, 그 결과, 해당 금속 촉매의 비활성화(deactivating)를 초래한다.

[0004] 따라서, 종래, 탄소 촉매를 사용해서 수소를 제조하는 것이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1, 특허문헌 2 및 비특허문헌 1). 탄소 촉매는, 그 자체가 탄소 재료이기 때문에, 메탄의 분해로 인한 탄소의 석출이 일어나도 거의 비활성화되지 않는다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) JPH8-165101 A  
(특허문헌 0002) JP 2003-146606 A

### 비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) N. Muradov et al. Catalysis Today, 102-103, (2005), 225-223

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 그러나, 종래의 탄소 촉매의 활성은 충분한 것은 아니었다. 또, 종래의 탄소 촉매의 활성을 안정적으로 유지하는 것은 곤란하였다.

[0008] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 목적은, 우수한 촉매 활성을 지니는 수소 생성용 탄소 촉매 및 그 제조방법, 그리고 이것을 이용해서 수소를 생성하는 방법을 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 유기물과 전이금속을 포함하는 원료의 탄소화에 의해 얻어지는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 수소 생성용 탄소 촉매가 제공되며, 해당 촉매는 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물의 열분해에 의한 수소 생성에 사용된다. 본 발명에 따르면, 우수한 촉매 활성을 지니는 수소 생성용 탄소 촉매를 제공할 수 있다.

[0010] 또, 상기 수소 생성용 탄소 촉매는, 상기 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료에 알칼리토금속을 담지시킴으로써 얻어질 수도 있다. 또한, 상기 수소 생성용 탄소 촉매는, 소정 중량의 상기 수소 생성용 탄소 촉매를 충전한 반응관을 이용한 수소-중수소 교환 반응에 있어서, 수소 가스와 중수소 가스와 아르곤 가스를 포함하는 혼합 가스 중에서(수소 유량 10ml/분, 중수소 유량 10ml/분 및 아르곤 유량 30ml/분에서) 상기 반응관을 10℃/분의 승온 속도로 40℃에서부터 600℃까지 가열했을 때의 상기 수소 가스의 총감소량을 상기 소정 중량으로 나누어서 산출되는 수소 해리 활성이 10mmol/g 이상일 수 있다.

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 수소 생성용 촉매의 제조방법이 제공되며, 해당 방법은 유기물과 전이금속을 포함하는 원료를 탄소화하는 단계; 및 상기 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료에 알칼리토금속을 담지시키는 단계를 포함한다. 본 발명에 따르면, 우수한 촉매 활성을 지니는 수소 생성용 탄소 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 방법이 제공되며, 해당 방법은 상기 수소 생성용 탄소 촉매 중 어느 하나를 사용하여 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물을 열분해시켜 수소를 생성하는 단계를 포함한다. 본 발명에 따르면, 우수한 촉매 활성을 지니는 수소 생성용 탄소 촉매를 이용해서 효율적으로 수소를 생성하는 방법을 제공할 수 있다.

### 발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 우수한 촉매 활성을 지니는 수소 생성용 탄소 촉매 및 그 제조방법, 그리고 이것을 이용해서 수소를 생성하는 방법을 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서 탄소 촉매의 수소 생성 속도의 평가 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서 탄소 촉매의 수소 생성량 및 촉매 활성 저하율의 평가 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서 탄소 촉매의 수소 해리 활성의 평가 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 4는 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서 탄소 촉매의 수소 생성 속도의 평가 결과의 다른 예를 나타낸 설명도;
- 도 5는 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서 탄소 촉매의 수소 생성 속도를 알칼리토금속의 담지 전 후에 비교한 결과의 일례를 나타낸 설명도.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하에, 본 발명의 일 실시형태에 대해서 설명한다. 또, 본 발명은 본 실시형태에 나타난 예로 한정되지 않는다.
- [0016] 본 실시형태에 따른 수소 생성용 탄소 촉매(이하, "본 발명의 촉매"라 칭함)는, 유기물과 전이금속을 포함하는 원료의 탄소화에 의해 얻어지는 탄소 촉매이며, 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물의 열분해에 의한 수소 생성에 사용되는 탄소 촉매이다.
- [0017] 본 촉매의 원료에 사용되는 유기물은, 해당 유기물이 탄소화될 수 있는 것인 한 특별히 한정되지 않고, 임의의 1종 이상의 유기물을 사용할 수 있다. 유기물로서는, 예를 들어, 질소 원자를 포함하는 유기물을 바람직하게 사용할 수 있다. 질소 함유 유기물로서는, 예를 들어, 질소 원자를 함유하는 유기 화합물을 사용할 수 있다. 질소를 함유하는 유기 화합물은, 그 분자 내에 질소 원자를 포함하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 고분자량의 유기 화합물(예를 들어, 열경화성 수지나 열가소성 수지 등의 수지) 및 저분자량의 유기 화합물 중 한쪽 또는 양쪽을 사용할 수 있다. 또한, 바이오매스를 사용할 수도 있다.
- [0018] 유기 화합물로서는, 예를 들어, 금속에 배위 가능한 리간드를 바람직하게 사용할 수 있다. 즉, 이 경우, 그 분자 내에 1개 또는 복수개의 배위원자를 포함하는 유기 화합물을 사용한다. 보다 구체적으로, 예를 들어, 배위 원자로서, 그 분자 내에 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 함유하는 유기 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 예를 들어, 배위기로써, 그 분자 내에 아미노기, 포스포노기, 카복실기 및 티올기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 유기 화합물을 사용할 수도 있다. 유기물은, 예를 들어, 본 발명의 촉매의 활성을 향상시키는 성분으로서, 붕소 원자, 인 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수도 있다.
- [0019] 유기물로서는, 구체적으로, 예를 들어, 페놀 수지, 폴리푸르푸릴 알코올, 퓨란, 퓨란 수지, 페놀 포름알데하이드 수지, 멜라민, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 킬레이트 수지, 폴리아마이드-이미드 수지, 피롤, 폴리피롤, 폴리비닐피롤, 3-메틸폴리피롤, 아크릴로나이트릴, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리아크릴로나이트릴-폴리메타크릴산 공중합체, 폴리염화비닐리덴, 티오펜, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 비닐피리딘, 폴리비닐피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피페라진, 피란, 몰폴린, 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 퀴놀살린, 아닐린, 폴리아닐린, 숙신산 다이하이드라이드, 아디프산 다이하이드라이드, 폴리설폰, 폴리아미노비스말레이미드, 폴리이미드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐뷰티랄, 벤조이미다졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리아마이드, 폴리에스터, 폴리락트산, 폴리에터, 폴리에터에터케톤, 셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 리그닌, 키틴, 키토산, 피치, 갈탄, 실크, 울, 폴리아미노산, 핵산, DNA, RNA, 하이드라진, 하이드라자이드, 요소, 살렌, 폴리카바졸, 폴리비스말레이미드, 트리아진, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 에스터, 폴리메타크릴산 에스터, 폴리메타크릴산, 폴리우레탄, 폴리아마이드아민 및 폴리카보다이이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0020] 전이금속으로서, 본 발명의 촉매의 활성을 저해하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 전이금속(주기율표의 3족 내지 12족) 중 임의의 1종 이상을 사용할 수 있고, 주기율표의 3족 내지 12족의 제4주기에 속하는 전이금속을 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0021] 구체적으로, 예를 들어, 다른 금속으로서, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오브(Nb), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 란타노이드 계열의 원소(세륨(Ce) 등) 및 악티노이드로 계열의 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0022] 전이금속은, 해당 전이금속의 단체 또는 해당 금속의 화합물로서 사용할 수 있다. 금속화합물로서는, 예를 들어, 금속염, 금속산화물, 금속수산화물, 금속질화물, 금속황화물, 금속탄화물 또는 금속착체를 사용할 수 있다. 이들 중, 금속염, 금속산화물, 금속황화물, 금속착체가 바람직하게 사용된다. 또, 상기 유기 화합물로서 리간드를 사용할 경우에는, 원료 중에 있어서 금속착체가 형성되는 일이 있음에 유의할 필요가 있다.
- [0023] 원료의 양에 대한 전이금속의 함계량은, 본 발명의 촉매가 소망의 특성을 구비하는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 그 양은 0.1 내지 50질량%, 0.5 내지 30질량% 또는 1 내지 20질량%일 수 있다.
- [0024] 원료는, 또한 다른 성분을 함유할 수 있다. 즉, 원료는, 예를 들어, 탄소 재료를 포함할 수도 있다. 탄소 재료로서는, 특별히 한정되지 않고, 임의의 1종 이상을 사용할 수 있다. 즉, 탄소 재료로서는, 예를 들어, 그 자체에 촉매 활성을 지니지 않는 탄소 재료를 사용할 수 있다.
- [0025] 구체적으로는, 예를 들어, 카본 블랙, 카본 나노튜브, 카본 나노혼(nanohorn), 카본 파이버, 카본 피브릴, 흑연 분말, 활성탄, 유리질 카본, 메조포러스 카본, 탄소 섬유, 풀러렌, 양과 형상 탄소, 그라펜, 목탄, 석탄 화(coal char) 및 바이오매스 화(biomass char)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 촉매의 제조에 있어서는, 우선 전술한 유기물과 전이금속을 포함하는 원료를 혼합한다. 원료를 혼합하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 막자사발이나 교반 장치를 사용할 수 있다. 또한, 유기물 및 전이금속을 분말 형태로 혼합하는 분쇄 혼합이나, 용매의 첨가 후 원료를 혼합하는 용매 혼합 등, 1종 이상의 혼합 방법을 사용할 수도 있다.
- [0027] 그리고, 본 발명의 촉매는, 전술한 바와 같이 조제한 원료를 탄소화함으로써 얻어진다. 탄소화에 있어서는, 원료를 가열하고, 해당 원료가 탄소화되는 소정 온도(탄소화 온도)에서 유지한다.
- [0028] 탄소화 온도는, 원료가 탄소화되는 온도이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 탄소화 온도는 300℃ 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소화 온도는, 예를 들어, 300℃ 이상 1500℃ 이하, 바람직하게는 400℃ 이상 1200℃ 이하, 보다 바람직하게는 500℃ 이상 1100℃ 이하일 수 있다.
- [0029] 원료를 탄소화 온도까지 가열할 때의 승온 속도는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 0.5℃/분 이상, 300℃/분 이하일 수 있다. 원료를 탄소화 온도로 유지하는 시간(탄소화 시간)은, 원료를 탄소화할 수 있는 시간이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 5분 이상으로 할 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소화 시간은, 예를 들어, 5분 이상 240분 이하, 바람직하게는 20분 이상 180분 이하일 수 있다. 또한, 탄소화는, 질소 등의 불활성 가스 하(예를 들어, 불활성 가스의 유통 하)에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0030] 이러한 제조방법에 있어서는, 원료의 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료를 어떠한 추가의 처리도 없이 본 발명의 촉매로서 얻는 것으로 해도 된다. 또한, 본 발명의 촉매는, 탄소화 재료를 분쇄해서 얻어진 미립자 형태의 탄소 촉매인 것으로 해도 된다. 탄소화 재료를 분쇄하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 볼 밀(ball mill)이나 비즈(beads) 밀 등의 분쇄 장치를 사용할 수 있다. 분쇄 후의 탄소화 재료의 평균 입자직경은, 예를 들어, 150 $\mu$ m 이하, 바람직하게는 100 $\mu$ m 이하일 수 있다.
- [0031] 또, 본 발명의 촉매는, 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료에 알칼리토금속을 담지시킴으로써 얻어진 탄소 촉매인 것으로 해도 된다. 즉, 본 발명의 촉매는, 유기물과 전이금속을 포함하는 원료를 탄소화하고, 해당 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료에 알칼리토금속을 담지시킴으로써 제조된다.
- [0032] 이 경우, 본 발명의 촉매는, 탄소화 후에 담지된 알칼리토금속을 포함한다. 이 알칼리토금속은, 주로 본 발명의 촉매의 표면에 담지된다. 알칼리토금속을 담지시킬 경우, 해당 알칼리토금속을 담지시키지 않을 경우에 비해서, 본 발명의 촉매의 활성을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 단, 본 발명의 발명자들이 예의 검토를 거듭한 결과, 후술하는 실시예에 나타난 바와 같은 탄소 촉매의 수소 해리 활성에 착안해서, 알칼리토금속을 담지시킴으로써 촉매 활성이 향상되는 것을 독자적으로 찾아낸 것이다.
- [0033] 탄소화 재료에 알칼리토금속을 담지시키는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 분말 형태의 탄소화 재료와 분말 형태의 알칼리토금속을 혼합함으로써, 해당 알칼리토금속을 담지시킨 해당 탄소화 재료로 이루어진 본 발명의 촉매를 얻을 수 있다. 이 혼합에는, 예를 들어, 막자사발이나 교반 장치를 사용할 수 있다. 또한, 예



를 들어, 함침담지법, 이온 교환(ion exchange) 담지법, 졸겔법 또는 공침법을 이용해서, 탄소화 재료에 알칼리토금속을 담지시킴으로써 본 발명의 촉매를 얻을 수 있다.

[0034] 알칼리토금속은, 특별히 한정되지 않고, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있고, 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 바륨(Ba)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0035] 본 발명의 촉매에 담지되는 알칼리토금속의 양은, 본 발명의 촉매의 활성을 향상시키는 범위이면 특별히 한정되지 않는다. 즉, 본 발명의 촉매에 포함되는 알칼리토금속의 양은, 예를 들어, 해당 알칼리토금속을 담지하는 탄소화 재료에 대해서 0.1 내지 50중량%(탄소화 재료 100중량부에 대해서 알칼리토금속 0.1 내지 50중량부), 바람직하게는 0.5 내지 30중량%, 더 바람직하게는 1 내지 20중량%일 수 있다.

[0036] 또, 본 발명의 촉매는, 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료에, 추가의 처리를 실시해서 얻어지는 탄소 촉매인 것으로 해도 된다. 즉, 본 발명의 촉매는, 예를 들어, 탄소화 재료에 금속 제거 처리를 실시해서 얻어진 탄소 촉매인 것으로 해도 된다. 또한, 이 경우, 본 발명의 촉매는, 예를 들어, 금속 제거 처리가 실시된 탄소화 재료에 알칼리토금속을 담지시켜 얻어진 탄소 촉매인 것으로 해도 된다. 탄소화 재료에 금속 제거 처리를 실시할 경우, 해당 탄소화 재료로부터 전이금속을 제거하여, 그 탄소구조의 활성점을 노출시킬 수 있다.

[0037] 금속 제거 처리는, 탄소화 재료 중의 전이금속을 제거하는 처리이다. 금속 제거 처리는, 탄소화 재료 중의 전이금속을 제거하고, 또는 해당 전이금속의 양을 저감할 수 있는 처리이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 산에 의한 세정 처리나 전해 처리를 실시할 수 있다.

[0038] 산에 의한 세정 처리에 사용하는 산은, 금속 제거 처리의 효과를 얻을 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 임의의 1종 이상을 사용할 수 있다. 즉, 예를 들어, 염산(예를 들어, 농염산), 질산(예를 들어, 농질산) 및 황산(예를 들어, 농황산)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 2종 이상의 산을 사용할 경우에는, 예를 들어, 농염산과 농질산을 소정의 체적비로 혼합해서 조제된 혼합산(예를 들어, 왕수)이나, 농질산과 농황산을 소정의 체적비로 혼합해서 조제된 혼합산을 사용할 수 있다. 산에 의한 세정 처리 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 산을 함유하는 용액 중에 탄소화 재료를 침지시켜 유지하는 방법을 사용할 수 있다.

[0039] 또, 본 발명의 촉매가 금속 제거 처리를 거쳐서 얻어질 경우, 본 발명의 촉매는, 실질적으로 전이금속을 함유하지 않을 수 있거나, 잔존 전이금속을 함유할 수도 있다. 본 발명의 촉매에 잔존하는 전이금속은 원소분석 등의 방법에 의해 확인할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명의 촉매는, 원료의 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료에 질소 원자 또는 붕소 원자를 도핑시킴으로써 얻어진 탄소 촉매인 것으로 해도 된다. 이 경우, 본 발명의 촉매의 제조에 있어서는, 임의의 공정에서 탄소화 재료에 질소 원자 또는 붕소 원자를 도핑할 수 있다. 질소 원자 또는 붕소 원자를 도입하는 방법으로서, 예를 들어, 암묵시태이션 법(ammoxidation method)이나 CVD법 등의 기상 도핑법, 액상 도핑법 또는 기상-액상 도핑법을 사용할 수 있다. 구체적으로, 예를 들어, 암모니아, 멜라민 혹은 아세트나이트릴 등의 질소원, 또는 붕산 혹은 수소화붕소나트륨 등의 붕소원을 탄소화 재료와 혼합하고, 얻어진 혼합물을 불활성 가스(예컨대, 질소, 아르곤 또는 헬륨 등)의 분위기 하에 550℃ 이상 1200℃ 이하의 온도에서, 5분 이상 180분 이하의 시간 동안 유지함으로써, 해당 탄소화 재료의 표면에 질소 원자를 도입할 수 있다.

[0041] 또, 본 발명의 촉매는, 원료의 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료에, 이산화탄소 활성화, 인산 활성화, 알칼리 활성화, 수소 활성화, 암모니아 활성화, 산화 질소에 의한 활성화 혹은 전해 활성화 등의 활성화 처리 및/또는 질산산화, 혼산 산화(mixed acid oxidation) 혹은 과산화수소산화 등의 액상 산화를 실시함으로써 얻어진 탄소 촉매인 것으로 해도 된다.

[0042] 본 발명의 촉매의 질소흡착 BET법에 의해 구한 비표면적은, 예를 들어, 10m<sup>2</sup>/g 이상으로 할 수 있고, 바람직하게는 100m<sup>2</sup>/g 이상으로 할 수 있다. 보다 구체적으로는, 본 발명의 촉매의 비표면적은, 예를 들어, 200m<sup>2</sup>/g 이상 3000m<sup>2</sup>/g 이하로 할 수 있고, 바람직하게는 300m<sup>2</sup>/g 이상 3000m<sup>2</sup>/g 이하로 할 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명의 촉매는, 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물의 열분해에 의한 수소 생성에 사용된다. 즉, 본 발명의 촉매는, 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물을 열분해해서 수소를 생성하는 반응을 촉매 하는 활성을 지닌다.

[0044] 이 촉매 활성과 관련하여, 본 발명의 촉매는, 소정의 수소 해리 활성을 지닌다. 즉, 본 발명의 촉매는, 예를

들어, 소정 중량(예를 들어, 20mg)의 본 발명의 촉매를 충전시킨 반응관을 이용한 수소-중수소 교환 반응에 있어서, 수소 가스와 중수소 가스와 아르곤 가스와의 혼합 가스(수소 유량=10ml/분, 중수소 유량=10ml/분, 아르곤 유량=30ml/분) 하에, 해당 반응관을 10℃/분의 승온 속도에서 40℃에서부터 600℃까지 가열했을 때의 해당 수소 가스의 총감소량을 해당 소정 중량으로 나누어서 산출되는 수소 해리 활성이 10mmol/g 이상인 것으로 해도 된다.

[0045] 또, 본 실시형태에 따른 방법(이하, 「본 발명의 방법」이라 칭함)은, 본 발명의 촉매를 사용하여 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물을 열분해시킴으로써 수소를 생성하는 방법이다.

[0046] 탄화수소 화합물 및 산소-함유 유기 화합물은, 해당 화합물이 열분해되어 수소를 생성하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 즉, 탄화수소 화합물로서는, 예를 들어, 지방족 탄화수소, 지환식 탄화수소 및 방향족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0047] 지방족 탄화수소로서는, 예를 들어, 탄소수가 1 내지 20인 것을 바람직하게 사용할 수 있고, 탄소수가 1 내지 12인 것을 특히 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로필렌 및 부탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 지환식 탄화수소로서는, 예를 들어, 탄소수가 3 내지 12인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로, 예를 들어, 사이클로프로판, 사이클로부탄, 사이클로펜탄 및 사이클로헥산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 방향족 탄화수소로서는, 예를 들어, 탄소수가 5 내지 16인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸 벤젠 및 테트라린으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0048] 산소-함유 유기 화합물로서는, 예를 들어, 알코올류, 에터류, 에스터류 및 케톤류로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 알코올류로서는, 예를 들어, 탄소수가 1 내지 12인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 에터류로서는, 예를 들어, 탄소수가 2 내지 12인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 다이메틸에터, 에틸메틸에터, 다이에틸에터, 옥사사이클로펜탄 및 크라운 에터로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 에스터류로서는, 예를 들어, 탄소수가 2 내지 12인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 포름산 메틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 프로피온산 메틸, 부티르산 메틸, 부티르산 에틸, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 부틸, 메타크릴산 메틸 및 메타크릴산 부틸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 케톤류로서는, 예를 들어, 탄소수가 3 내지 6인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 프로판논, 펜타논, 부타논 및 사이클로헥사논으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0049] 본 발명의 방법에 있어서는, 본 발명의 촉매의 존재 하에 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물을 열분해시켜서 수소를 생성한다. 즉, 본 방법에 있어서는, 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물과 본 발명의 촉매를 가열 하에 접촉시킨다. 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물로서는, 기체 또는 액체 상태의 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물이 바람직하게 이용될 수 있고, 기체 상태의 탄소수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물이 특히 바람직하게 이용될 수 있다.

[0050] 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물과 다른 성분을 포함하는 혼합물을 본 발명의 촉매와 접촉시키는 것으로 해도 된다. 즉, 기체 상태의 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물을 사용할 경우, 예를 들어, 해당 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물과, 아르곤, 질소 또는 헬륨 등의 불활성 가스를 포함하는 혼합 가스를 본 발명의 촉매와 접촉시키는 것으로 해도 된다. 또한, 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물을 포함하는 바이오매스 가스와 본 발명의 촉매를 접촉시키는 것으로 해도 된다. 바이오매스 가스는, 예를 들어, 수분 또는 이산화탄소 등의 다른 성분을 포함하고 있어도 된다. 또한, 합성수지(폴리에틸렌, 폴리스타이렌, 폴리에스터, 열경화성 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 베이클라이트 수지(Bakelite resin), 폴리카보네이트 등), 또는 석유, 등유, 중질유 등의 유기물을 열분해시킴으로써 얻어지는 유기 열분해 가스와 본 발명의 촉매를 접촉시키는 것으로 해도 된다.

[0051] 본 발명의 촉매와 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물을 접촉시키는 온도는, 해당 탄화수소 화합물 및/또는 산소-함유 유기 화합물이 열분해되어 수소가 생성되는 범위이면 특별히 한정되지 않고, 그 온도는, 예를 들어, 300℃ 이상, 바람직하게는 500℃ 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 온도는, 예를 들어, 300 내지 1100℃, 바람직하게는 500 내지 1000℃, 더 바람직하게는 600 내지 1000℃일 수 있다.

[0052] 이하에, 본 실시형태에 따른 구체적인 실시예에 대해서 설명한다.

[0053] 실시예

- [0054] 실시예 1
- [0055] (탄소 촉매 CA(Fe))
- [0056] 0.4g의 폴리비닐피리딘과, 0.45g의 염화철(III) 6수화물과, 0.5g의 케첸 블랙(ketjen black)(ECP600JD, 라이온 주식회사 제품)을 막자사발에 넣고, 균일하게 혼합하여, 원료를 조제하였다. 얻어진 원료를 가로형 이미지로(horizontal image furnace)에 넣고, 질소 가스 분위기 하, 50℃/분의 승온 속도로 가열하고, 탄소화 온도 900℃에서 1시간 유지시켜, 원료를 탄소화시켰다. 그리고, 탄소화에 의해 생성된 탄소화 재료를 탄소 촉매 CA(Fe)로서 얻었다. 이 탄소 촉매 CA(Fe)의 BET 비표면적은 630m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0057] (탄소 촉매 CA(Fe)AW)
- [0058] 탄소 촉매 CA(Fe)에 산 세정에 의한 금속 제거 처리를 실시하였다. 즉, 탄소 촉매 CA(Fe) 1g에 100ml의 농염산을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 1시간 교반하였다. 탄소 촉매를 침전시켜, 용액을 제거하였다. 그 후, 농염산과 증류수를 1:1(체적비)로 혼합한 용액을 100ml 가하고, 얻어진 혼합물을 1시간 교반하였다. 탄소 촉매를 침전시켜, 용액을 제거하였다. 그 후, 증류수 100ml를 가하고, 1시간 교반하였다. 이 탄소 촉매를 함유하는 용액을, 여과막(구멍 직경: 1.0μm, 밀리포어사(Millipore) 제품)을 사용해서 여과하고, 여과액이 중성이 될 때까지 증류수로 세정하였다. 회수된 탄소 촉매를 60℃에서 12시간 동안 진공 하 건조시켰다. 이와 같이 해서, 금속 제거 처리가 실시된 탄소 촉매 CA(Fe)AW를 얻었다. 이 탄소 촉매 CA(Fe)AW의 BET 비표면적은 690m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0059] (탄소 촉매 CA(Co))
- [0060] 염화철(III) 6수화물 대신에, 염화코발트 6수화물을 사용한 것 이외에는, 전술한 탄소 촉매 CA(Fe)의 경우와 마찬가지로 해서, 탄소 촉매 CA(Co)를 얻었다. 이 탄소 촉매 CA(Co)의 BET 비표면적은 670m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0061] (탄소 촉매 CA(Ni))
- [0062] 염화철(III) 6수화물 대신에, 염화니켈 6수화물을 사용한 것 이외에는, 전술한 탄소 촉매 CA(Fe)의 경우와 마찬가지로 해서, 탄소 촉매 CA(Ni)를 얻었다. 이 탄소 촉매 CA(Ni)의 BET 비표면적은 650m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0063] (탄소 촉매 CA(Mn))
- [0064] 1.5g의 폴리아크릴로나이트릴-폴리메타크릴산 공중합체를 30g의 다이메틸포름아마이드에 용해시켰다. 그 후, 1.25g의 염화망간 4수화물과 1.5g의 2-메틸 이미다졸을 가하여, 2시간 교반하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에, 케첸 블랙(EC600JD, 라이온 주식회사 제품)을, 후술하는 전구체 조성물에 있어서의 함유량이 67중량%로 되도록 첨가하여, 막자사발을 이용해서 혼합하였다. 또한, 이 혼합물을, 60℃, 6.4×10<sup>-2</sup>Pa에서 12시간 동안 감압 하에 건조시켜, 다이메틸포름아마이드를 제거하였다. 이와 같이 해서 전구체 조성물을 얻었다.
- [0065] 다음에, 전구체 조성물의 불용화 처리를 행하였다. 즉, 전구체 조성물을 강제 순환식 건조기 내에 세트하였다. 그 후, 대기 중에서, 건조기 내의 온도를, 30분에 걸쳐서 실온에서부터 150℃까지 승온시키고, 계속해서 2시간에 걸쳐서 150℃에서부터 220℃까지 승온시켰다. 그 후, 전구체 조성물을 220℃에서 3시간 유지하였다. 이와 같이 해서 전구체 조성물을 불용화시켜, 탄소화의 원료를 얻었다.
- [0066] 그 후, 원료를 탄소시켰다. 즉, 전술한 바와 같이 해서 얻어진 원료를 석영관에 넣고, 타원면 반사형 적외선 골드 이미지로(ellipsoidal reflection type infrared gold image furnace)에서, 해당 석영관에 20분간 질소 퍼지(purge)하였다. 이어서, 가열을 개시하여, 골드 이미지로의 온도를, 50℃/분의 승온 속도로 실온으로부터 900℃까지 승온시켰다. 그 후, 이 석영관을 900℃에서 1시간 유지하였다. 이와 같이 해서, 원료를 탄소화시킴으로써 생성된 탄소화 재료를 얻었다.
- [0067] 또한, 이 탄소화 재료를 분쇄 처리하였다. 즉, 유성 볼 밀(P-7, 프리츠 재팬 주식회사(Fritsch Japan Co., Ltd.) 제품) 내에 직경이 10mm인 질화규소 볼을 세트하고, 탄소화 재료를 회전속도 650rpm에서 50분간 분쇄하였다. 분쇄한 탄소화 재료를 꺼내고, 106μm 메쉬의 체로 분급하였다. 체를 통과한 탄소화 재료를 탄소 촉매 CA(Mn)로서 얻었다. 이 탄소 촉매 CA(Mn)의 BET 비표면적은 900m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0068] (비교 시료 KB)
- [0069] 탄소 촉매의 원료에도 사용한 시판의 케첸 블랙(ECP600JD, 라이온 주식회사 제품)을 비교 시료 KB로서 사용하였다. 이 비교 시료 KB의 BET 비표면적은 1200m<sup>2</sup>/g이었다.



- [0070] (비교 시료 BP)
- [0071] 시판의 카본 블랙(Black Pearls 2000, CABOT사 제품)을 비교 시료 BP로서 사용하였다. 이 비교 시료 BP의 BET 비표면적은 1,500m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0072] (비교 시료 Fe/BP)
- [0073] 비교 시료 BP에 철을 담지시킴으로써 비교 시료 Fe/BP를 조제하였다. 즉, 우선, 약 0.1g의 질산철(III) 9수화물을 회수용 플라스크에 넣어서 100mL의 증류수에 용해시켰다. 이어서, 이 질산철 수용액에 비교 시료 BP를 가하였다. 또, 약 5mL의 메탄올을 가하고, 초음파에서 10분간 교반하였다. 교반 후, 회수용 플라스크를 증발기에 부착해서 감압 하에 20분간 회전시키고, 이어서 60℃의 온수욕에 침지시켜 이 혼합물을 감압 건조시켰다.
- [0074] 이와 같이 해서, 비교 시료 BP에 대해서 10중량%의 철을 담지시킨 비교 시료 Fe/BP를 얻었다. 이 비교 시료 Fe/BP의 BET 비표면적은 1,365m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0075] (메탄의 열분해에 의한 수소 생성)
- [0076] 탄화수소 화합물로서 메탄을 사용하고, 전술한 탄소 촉매 및 비교 시료 중 어느 하나의 존재 하에, 메탄의 열분해에 의한 수소의 생성을 실시하였다. 즉, 30mg의 탄소 촉매 또는 비교 시료를 내부직경 1cm의 석영제 반응관에 충전시켰다. 이어서, 이 반응관을 세로형 이미지로에 설치하고, 아르곤 분위기 하에 10℃/분의 승온 속도로 가열하고, 700℃에서 1시간 유지하는 전처리를 행하였다. 한편, 비교 시료 Fe/BP를 사용한 경우에는, 전처리 대신에, 수소분위기 하에 50℃/분의 승온 속도로 가열하고, 350℃에서 1시간 유지하는 전처리(환원 처리)를 행하였다.
- [0077] 그 후, 충분히 반응관이 식은 후, 메탄과 아르곤의 혼합 가스(메탄 유량=23mL/분, 아르곤 유량=27mL/분)를 30분간 유통시켜서 장치 내의 가스 농도를 안정화시켰다. 계속해서, 반응관을 10℃/분의 승온 속도로 실온으로부터 900℃까지 가열하여, 메탄의 열분해 반응을 수행하였다. 온도가 900℃에 도달한 후에는, 계속해서 혼합 가스를 유통시키면서, 반응관을 900℃에서 20분간 유지하였다.
- [0078] 승온 과정에 있어서의 각 온도 및 900℃에 도달한 후의 가스 성분의 분석은, 고속·소형 가스 분석계(마이크로(Micro) GC 490-GC, 바리안(VARIAN)사 제품)에 의해 행하였다. 그 후, 승온 과정에 있어서의 분석 결과에 의거해서, 각 온도에 있어서의, 비표면적당의 수소 생성 속도( $\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ )를 산출하였다.
- [0079] (수소-중수소 교환 반응)
- [0080] 탄소 촉매 및 비교 시료의 특성의 하나로서, 수소분자를 수소 원자로 분해시키는 촉매 활성을, 수소(H<sub>2</sub>)-중수소(D<sub>2</sub>) 교환 반응에 의거해서 평가하였다. 즉, 수소 가스(H<sub>2</sub>) 및 중수소 가스(D<sub>2</sub>)를 포함하는 혼합 가스를 탄소 촉매 또는 비교 시료와 접촉시켰을 경우에 있어서의 분해된 수소 가스의 양을, TPR(Temperature Programmed Reaction)법에 의해 평가하였다.
- [0081] 구체적으로, 우선, 공백 값(blank value)을 측정하였다. 즉, 탄소 촉매 및 비교 시료를 충전시키지 않은 석영 반응관을 촉매 분석 장치(일본 벨 주식회사(BEL Japan, Inc.) 제품)에 설치하고, 아르곤 가스를 50mL/분의 유량으로 30분간 유통시켜서, 계 내의 기상을 아르곤으로 치환하였다. 또한, 아르곤 분위기 하에, 반응관을 50℃/분의 승온 속도로 가열하고, 해당 반응관을 700℃에서 1시간 유지하는 전처리를 행하였다.
- [0082] 이어서, 반응관을 40℃까지 자연 방냉시킨 후, 수소 가스와 중수소 가스와 아르곤 가스를 포함하는 혼합 가스(수소 유량=10mL/분, 중수소 유량=10mL/분, 아르곤 유량=30mL/분)를 10분간 유통시켰다. 그 후, 이 혼합 가스를 유통시키면서, 반응관을 10℃/분의 승온 속도로 900℃까지 가열하였다.
- [0083] 승온 과정에 있어서의 수소 가스 농도를 4중극형 질량분석계(Quadrupole Mass Spectrometer: Q-mass)에 의해 분석하고, 각 온도에서 있어서의 수소 가스의 감소량을 구하였다.
- [0084] 다음에, 탄소 촉매 및 비교 시료를 사용해서 마찬가지로 분석을 행하였다. 즉, 우선, 탄소 촉매 CA(Fe), 탄소 촉매 CA(Fe)AW, 탄소 촉매 CA(Mn) 및 비교 시료 Fe/BP 중 어느 하나의 시료를 20mg 칭량하여, 석영반응관에 충전하였다. 이 과정에서, 석영 울(quartz wool)을 시료의 상하 부분에 채움으로써, 반응 중에 있어서의 해당 시료의 비산을 방지하였다.
- [0085] 그 후, 반응관을 시판의 촉매분석장치(일본 벨 주식회사 제품)에 설치하고, 아르곤 가스를 50mL/분의 유량으로 30분간 유통시켜서, 계 내의 기상을 아르곤으로 치환하였다. 또한, 아르곤 분위기 하에, 반응관을 50℃/분의

승온 속도로 가열하고, 해당 반응관을 700℃에서 1시간 유지하는 전처리를 행하였다.

- [0086] 그리고, 반응관을 40℃까지 자연 방냉시킨 후, 수소 gas와 중수소 gas와 아르곤 gas를 포함하는 혼합 gas (수소 유량=10ml/분, 중수소 유량=10ml/분, 아르곤 유량=30ml/분)를 10분간 유통시켰다. 그 후, 이 혼합 gas를 유통시키면서, 반응관을 10℃/분의 승온 속도로 900℃까지 가열하였다.
- [0087] 승온 과정에 있어서의 수소 gas 농도를 4중극형 질량분석계(Q-mass)에 의해 분석하고, 각 온도에서 있어서의 수소 gas의 감소량을 구하였다. 그리고, 각 온도에 있어서, 시료를 사용해서 얻어진 수소 gas의 감소량으로부터, 공백값 측정으로 얻어진 수소 gas의 감소량을 뺀 값을, 실제로 해당 시료를 사용함으로써 얻어진 수소 gas의 감소량으로서 산출하였다.
- [0088] 또한, 이 산출된 수소 gas 감소량을 온도에 대해서 플롯하고, 수소 gas의 감소량과 온도의 상관 관계를 나타내는 곡선을 작성하였다. 작성된 곡선으로부터, 40℃에서부터 600℃까지에 있어서의 수소 gas의 총감소량을 산출하였다. 그 후, 이와 같이 해서 산출된 수소 gas의 총감소량을, 사용된 탄소 촉매 또는 비교 시료의 중량 (20mg)으로 나눈 값을, 해당 탄소 촉매 또는 비교 시료의 중량당의 수소 해리 활성(mmol/g)으로서 평가하였다.
- [0089] (평가 결과)
- [0090] 도 1에는, 전술한 탄소 촉매 및 비교 시료 중 어느 하나를 사용한 메탄의 열분해에 의한 수소 생성에 있어서, 수소 생성 속도를 평가한 결과를 나타낸다. 도 1에 있어서, 가로축은 메탄의 열분해를 수행한 온도(℃)를 나타내고, 세로축은 각 온도에 있어서의 탄소 촉매 또는 비교 시료의 비표면적당의 수소 생성 속도( $\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ )를 나타낸다.
- [0091] 도 1에 있어서, 검은 색 원은 탄소 촉매 CA(Fe)의 사용 결과를 나타내고, 검은 색 삼각형은 탄소 촉매의 사용 결과를 나타내며, 검은 색 마름모꼴은 탄소 촉매 CA(Ni)의 사용 결과를 나타내고, 검은 색 사각형은 탄소 촉매 CA(Mn)의 사용 결과를 나타내며, 반검은 색 마름모꼴은 탄소 촉매 CA(Fe)AW의 사용 결과를 나타내고, 흰색 원은 비교 시료 Fe/BP의 사용 결과를 나타내며, 흰색 사각형은 비교 시료 BP의 사용 결과를 나타내고, 흰색 마름모꼴은 비교 시료 KB의 사용 결과를 나타낸다.
- [0092] 도 1에 나타난 바와 같이, 탄소 촉매의 존재 하에 있어서의 적어도 600 내지 900℃에서의 수소 생성 속도는, 비교 시료의 존재 하에 있어서의 것과 동등 이상이며, 특히, 탄소 촉매 CA(Fe), 탄소 촉매 CA(Co) 및 탄소 촉매 CA(Ni)를 사용한 경우의 수소 생성 속도는 현저하게 컸다.
- [0093] 도 2에는, 탄소 촉매 CA(Fe) 및 비교 시료 Fe/BP 중 어느 하나를 사용한 경우에 있어서, 반응 온도를 900℃에서 20분간 유지한 경우에 구한, 수소 생성량 ( $\mu\text{mol}$ ), 촉매 활성저하율(%) 및 촉매 활성저하율당의 수소 생성량 ( $\mu\text{mol}/\%$ )을 평가한 결과를 나타낸다.
- [0094] 수소 생성량은, 온도가 900℃에 도달한 시점부터, 온도를 900℃로 유지해서 20분이 경과한 시점까지의 사이에 생성된 수소 gas의 양으로서 산출되었다. 촉매 활성저하율은, 온도가 900℃에 도달한 시점에 있어서의 수소 생성 속도와, 온도를 900℃로 유지해서 20분이 경과한 시점에 있어서의 수소 생성 속도의 차이분을, 전자에 정의된 수소 생성 속도에 의거해서 100%로서 산출하였다.
- [0095] 또, 촉매 활성저하율당의 수소 생성량은, 전술한 바와 같이 산출된 수소 생성량을 촉매 활성저하율로 나눔으로써 산출하였다. 이 촉매 활성저하율당의 수소 생성량은, 촉매 활성이 1% 저하할 때까지 생성된 수소의 양을 의미한다. 따라서, 촉매 활성저하율당의 수소 생성량이 클수록, 탄소 촉매 또는 비교 시료의 촉매 활성이 소정 % 저하할 때까지 생성되는 수소의 양이 많아지게 되고, 즉, 해당 탄소 촉매 또는 비교 시료가 비활성화될 때까지의 수소 생성량이 커지게 된다.
- [0096] 도 2에 나타난 바와 같이, 탄소 촉매 CA(Fe)를 사용한 경우의 수소 생성량은, 비교 시료 Fe/BP를 사용한 경우의 것에 비해서 현저하게 컸다. 한편, 탄소 촉매 CA(Fe)의 촉매 활성저하율은, 비교 시료 Fe/BP의 것에 비해서 작았다. 즉, 탄소 촉매 CA(Fe)의 촉매 활성은, 비교 시료 Fe/BP의 것에 비해서 저하되기 어려웠다. 그리고, 탄소 촉매 CA(Fe)의 촉매 활성저하율당의 수소 생성량은, 비교 시료 Fe/BP의 것에 비해서 현저하게 커졌다.
- [0097] 위에 언급된 바와 같이, 탄소 촉매 CA(Fe)의 촉매 활성은, 비교 시료 Fe/BP의 것에 비해서 높을 뿐만 아니라, 비교적 높은 온도에서의 수소 생성 반응에 있어서도 효과적으로 유지되는 것이 확인되었다.
- [0098] 도 3에는, 탄소 촉매 CA(Fe), 탄소 촉매 CA(Fe)AW, 탄소 촉매 CA(Mn) 및 비교 시료 Fe/BP 중 어느 하나를 사용한 수소-중수소 교환 반응에 있어서의 수소 해리 활성(mmol/g)을 평가한 결과를 나타낸다.

- [0099] 도 3에 나타낸 바와 같이, 3종류의 탄소 촉매의 수소 해리 활성은 모두 비교 시료에 비해서 높았다. 또한, 결과가 도면에 되어있지 않지만, 탄소 촉매를 사용한 경우에는, 비교 시료를 사용한 경우에 비해서, 보다 낮은 온도에서 수소의 해리가 발생하기 시작하는 것도 확인되었다.
- [0100] 즉, 탄소 촉매는, 비교 시료에 비해서, 수소를 분해시키는 촉매 활성이 높다고 생각되었다. 이 결과에 의거해서, 본 발명의 발명자들은, 후술하는 바와 같이, 수소 저장에 적합한 마그네슘이나 칼슘 등의 알칼리토금속을 탄소 촉매에 담지시킨다고 하는 발상을 얻었다.
- [0101] 실시예 2
- [0102] (탄소 촉매 Mg/CA(Fe))
- [0103] 탄소 촉매 CA(Fe)와 수산화마그네슘을 마노 막자사발에 넣어서 혼합하였다. 이와 같이 해서, 탄소 촉매 CA(Fe)에 대해서 3중량%의 마그네슘(탄소 촉매 CA(Fe) 100중량부에 대해서 3중량부의 마그네슘)을 담지시킨 탄소 촉매 Mg/CA(Fe)를 얻었다.
- [0104] (탄소 촉매 Mg/CA(Fe)AW)
- [0105] 탄소 촉매 CA(Fe) 대신에, 탄소 촉매 CA(Fe)AW를 사용한 것 이외에는, 전술한 탄소 촉매 Mg/CA(Fe)의 경우와 마찬가지로 해서, 탄소 촉매 CA(Fe)AW에 대해서 3중량%의 마그네슘을 담지시킨 탄소 촉매 Mg/CA(Fe)AW를 얻었다.
- [0106] (탄소 촉매 Mg/CA(Mn))
- [0107] 탄소 촉매 CA(Fe) 대신에, 탄소 촉매 CA(Mn)을 사용한 것 이외에는, 전술한 탄소 촉매 Mg/CA(Fe)의 경우와 마찬가지로 해서, 탄소 촉매 CA(Mn)에 대해서 3중량%의 마그네슘을 담지시킨 탄소 촉매 Mg/CA(Mn)을 얻었다.
- [0108] (탄소 촉매 Ca/CA(Mn))
- [0109] 수산화마그네슘 대신에, 수산화칼슘을 사용한 것 이외에는, 전술한 탄소 촉매 Ca/CA(Mn)의 경우와 마찬가지로 해서, 탄소 촉매 CA(Mn)에 대해서 3중량%의 칼슘을 담지시킨 탄소 촉매 Ca/CA(Mn)을 얻었다.
- [0110] (비교 시료 Mg/BP)
- [0111] 탄소 촉매 CA(Fe) 대신에, 비교 시료 BP를 사용한 것 이외에는, 전술한 탄소 촉매 Mg/CA(Fe)의 경우와 마찬가지로 해서, 비교 시료 BP에 대해서 3중량%의 마그네슘을 담지시킨 비교 시료 Mg/BP를 얻었다.
- [0112] (비교 시료 Mg/Fe/BP)
- [0113] 비교 시료 BP 대신에, 비교 시료 Fe/BP를 사용한 것 이외에는, 전술한 비교 시료 Mg/BP의 경우와 마찬가지로 해서, 비교 시료 Fe/BP에 대해서 3중량%의 마그네슘을 담지시킨 비교 시료 Mg/Fe/BP를 얻었다.
- [0114] (메탄의 열분해에 의한 수소 생성)
- [0115] 전술한 실시예 1의 경우와 마찬가지로 해서, 알칼리토금속을 담지시킨 탄소 촉매 및 비교 시료 중 어느 하나의 존재 하에, 메탄의 열분해에 의한 수소 생성을 실시하였다. 단, 전처리로서는, 전술한 실시예 1에 있어서의 전처리 대신에, 탄소 촉매 또는 비교 시료를 수소분위기 하에 50℃/분의 승온 속도에서 가열하고, 650℃에서 1시간 유지하는 전처리(환원 처리)를 행하였다.
- [0116] (평가 결과)
- [0117] 도 4에는, 알칼리토금속을 담지시킨 탄소 촉매 및 비교 시료 중 어느 하나를 사용한 메탄의 열분해에 의한 수소 생성에 있어서, 수소 생성 속도를 평가한 결과를 나타낸다. 도 4에 있어서, 가로축은 메탄의 열분해를 행한 온도(℃)를 나타내고, 세로축은 각 온도에 있어서의 탄소 촉매 또는 비교 시료의 비표면적당의 수소 생성 속도( $\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ )를 나타낸다.
- [0118] 검은 색 삼각형은 탄소 촉매 Mg/CA(Mn)의 사용 결과를 나타내고, 검은 색 사각형은 탄소 촉매 Ca/CA(Mn)의 사용 결과를 나타내며, 검은 색 역삼각형은 탄소 촉매 Mg/CA(Fe)의 사용 결과를 나타내고, 검은 색 마름모꼴은 탄소 촉매 Mg/CA(Fe)AW의 사용 결과를 나타내며, 흰 삼각형은 비교 시료 Mg/Fe/BP의 사용 결과를 나타내고, 흰 사각형은 비교 시료 Mg/BP의 사용 결과를 나타낸다. 단, 참고로서, 도 1에도 나타낸 알칼리토금속을 담지시키지 않은 비교 시료 Fe/BP의 사용 결과를 흰색 원으로 나타낸다.

[0119] 도 5에는, 탄소 촉매 CA(Fe), 탄소 촉매 CA(Fe)AW, 탄소 촉매 CA(Mn) 및 비교 시료 Fe/BP의 각각에 대해서, 900℃에서의 수소 생성 속도( $\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ )를, 마그네슘을 담지시키기 전과 후의 비교 결과를 나타낸다.

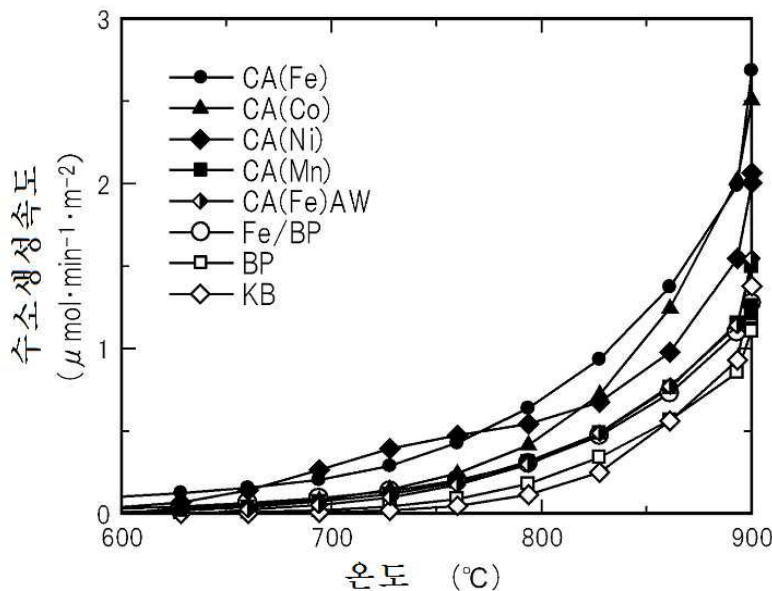
[0120] 도 4에 나타낸 바와 같이, 마그네슘 또는 칼슘을 담지시킨 탄소 촉매의 존재 하에 있어서의 수소 생성 속도는, 비교 시료의 존재 하에 있어서의 것보다 현저하게 높았다. 또한, 도 5, 및 도 4와 도 1의 비교에 의해 명확한 바와 같이, 탄소 촉매를 사용한 경우에 있어서의 수소 생성 속도는, 해당 탄소 촉매에 마그네슘을 담지시킴으로써 현저하게 증가하였다. 이와 관련하여, 도 5에 나타낸 바와 같이, 도 3에 도시된 수소 해리 활성이 높았던 탄소 촉매일수록, 마그네슘을 담지시킴으로써 촉매 활성이 향상되는 정도(도 5의 「Mg담지 후/Mg 담지 전」란에 나타낸 수소 생성 속도의 증가율(%))도 컸다.

[0121] 한편, 비교 시료 Mg/Fe/BP의 존재 하에 있어서의 수소 생성 속도는, 비교 시료 Fe/BP의 존재 하에 있어서의 것보다도 작았다. 즉, 도 5에 나타낸 바와 같이, 비교 시료 Fe/BP를 사용한 경우에 있어서의 수소 생성 속도는, 해당 비교 시료 Fe/BP에 마그네슘을 담지시킴으로써 오히려 감소되었다. 또한, 철을 담지시키지 않은 탄소 촉매 BP에 마그네슘을 담지시켜도, 마그네슘을 담지시키기 전에 비해서, 수소 생성 속도는 실질적으로 변화되지 않았다(도 1 및 도 4 참조).

[0122] 위에서 언급된 바와 같이, 알칼리토금속을 담지시킨 탄소 촉매의 높은 촉매 활성은, 유기물과 전이금속을 포함하는 원료의 탄소화에 의해 얻어지는 탄소 촉매의 특유한 탄소 구조와 해당 알칼리토금속의 특성의 특이적인 상승 효과에 의해 제공되는 것으로 여겨진다.

## 도면

### 도면1



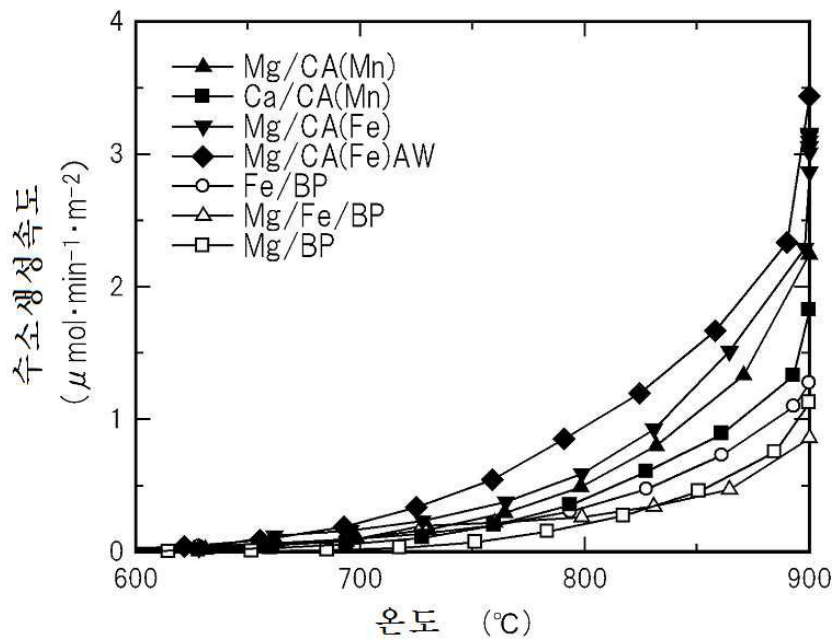
### 도면2

시료	수소생성량 ( $\mu\text{mol}$ )	촉매활성 저하율 (%)	촉매활성 저하율당의 수소생성량 ( $\mu\text{mol}/\%$ )
CA(Fe)	2.40	12.5	0.192
Fe/BP	1.36	15.9	0.086

도면3

시료	수소해리활성 (mmol/g)
CA(Fe)	12.9
CA(Fe)AW	74.2
CA(Mn)	31.7
Fe/BP	5.3

도면4



도면5

시료	수소생성속도 ( $\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ )	Mg 담지후/Mg 담지전 (%)
CA(Fe)	2.69	118
Mg/CA(Fe)	3.17	
CA(Fe)AW	1.54	225
Mg/CA(Fe)AW	3.46	
CA(Mn)	1.49	150
Mg/CA(Mn)	2.24	
Fe/BP	1.28	66
Mg/Fe/BP	0.85	