



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월03일
(11) 등록번호 10-1101186
(24) 등록일자 2011년12월26일

(51) Int. Cl.

B01J 31/16 (2006.01) *C01B 3/16* (2006.01)

H01M 8/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0072197

(22) 출원일자 2010년07월27일

심사청구일자 2010년07월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR100477943 B1

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

강상욱

경기도 용인시 수지구 상현동 심곡마을 현대프리미오@ 101-1706

남석우

서울특별시 동대문구 회기동 65 신현대아파트 6-1506

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

송경근, 박보경

전체 청구항 수 : 총 7 항

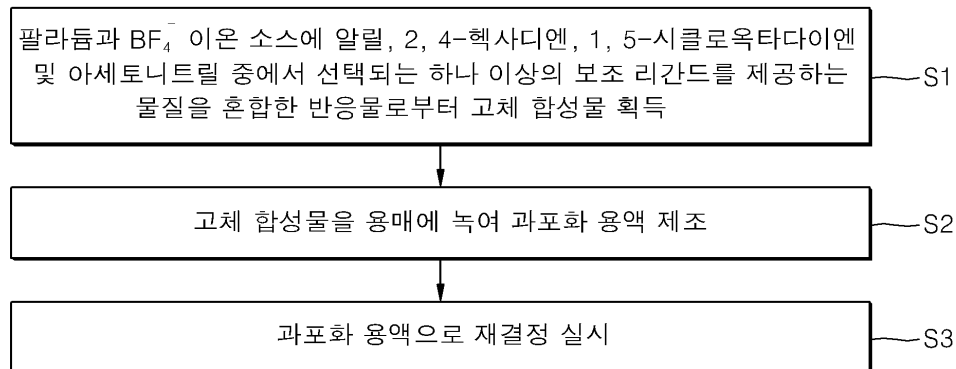
심사관 : 김지우

(54) 금속 수소화물의 탈수소화 촉매 및 이를 이용하여 수소를 생산하는 방법

(57) 요약

금속 수소화물의 탈수소화 촉매 및 이를 이용하여 수소를 생산하는 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 탈수소화 촉매는 중심 금속 팔라듐(II), 상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온(counter anion) 및 상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드(ancillary ligand)를 포함한다. 상기 카운터 음이온은 BF_4^- , SbF_6^- 및 PF_6^- 중에서 선택되는 하나 이상이다. 이러한 탈수소화 촉매를 이용하면 수소 저장체인 금속 수소화물로부터 적어도 1.5 당량 이상의 수소를 상온과 같은 저온에서 예컨대 60초 내의 단시간에 고효율로 발생시킬 수 있으며, 재생성도 우수하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김성관

충청남도 연기군 조치원읍 고려대학교세종캠퍼스
과학기술대학 9-317호

김태진

서울특별시 영등포구 당산동4가 한강아파트 102동
502호

김태영

경상북도 경산시 사동 창신백조2차아파트 102동21
0호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20090083181/2009K001456

부처명 한국과학재단/한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 중견연구자지원_도약연구/21C뉴프론티어연구개발사업

연구과제명 고효율 수소저장소재 개발/암모니아 보란 용액 고농도화 연구

기여율

주관기관 고려대학교산학협력단/한국과학기술연구원

연구기간 2009년06월01일~2010년05월31일/2009년05월01일~2010년03월31 일

특허청구의 범위

청구항 1

금속 수소화물의 탈수소화 촉매로서

중심 금속 팔라듐(II);

상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온(counter anion); 및

상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드(ancillary ligand)를 포함하고, 상기 카운터 음이온은 BF_4^- , SbF_6^- 및 PF_6^- 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 탈수소화 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 보조 리간드는 알릴(allyl), 2, 4-헥사디엔(2,4-hexadiene), 1,5-시클로옥타다이엔(1,5-cyclooctadiene) 및 아세토니트릴(acetonitrile) 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 탈수소화 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 수소화물은 NaBH_4 , LiBH_4 , NaAlH_4 및 LiAlH_4 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탈수소화 촉매.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 의한 탈수소화 촉매를 탈수소화 반응의 촉매로 이용하여 수소를 생산하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 금속 수소화물 용액에 상기 탈수소화 촉매를 주입하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 수소를 생산하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속 수소화물 용액은 NaBH_4 , LiBH_4 , NaAlH_4 및 LiAlH_4 중 어느 하나인 금속 수소화물에 탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매 중 어느 하나를 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수소를 생산하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 탈수소화 촉매는 니트로 메탄(MeNO_2) 용매에 녹여 상기 금속 수소화물 용액에 적가하는 것을 특징으로 하는 수소를 생산하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 수소 저장체(hydrogen storage material)로 사용되는 금속 수소화물(metal hydride)의 탈수소화 촉매 및 이를 이용하여 수소를 생산하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 NaBH_4 , LiBH_4 , NaAlH_4 및 LiAlH_4 의 탈수소화 촉매 및 이를 이용하여 수소를 생산하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 화석 에너지의 고갈 및 환경 오염 문제로 인하여 신재생 대체 에너지에 대한 요구가 커지고 있으며, 그러한 대

체 에너지의 하나로써 수소가 특히 주목 받고 있다. 연료전지와 수소연소장치는 수소를 반응 가스로 사용하는 수소 이용 장치로서, 이들 수소 이용 장치를 예컨대 자동차나 각종 전자 제품 등에 응용하기 위하여 수소의 안정적이고 지속적인 공급 내지 저장 기술이 필요하다.

[0003] 수소 이용 장치에 수소를 공급하는 첫 번째 방법은 별도로 설치된 수소 공급소로부터 수소가 필요할 때마다 수소를 공급하는 방식을 이용하는 것이다. 이러한 방식에서는 수소 저장을 위하여 압축 수소나 액화 수소를 사용할 수 있다. 수소 이용 장치에 수소를 공급하는 두 번째 방법은 수소를 저장하고 발생시키는 물질, 즉 수소 저장체를 수소 이용 장치에 탑재한 후 해당 물질의 반응을 통하여 수소를 발생시키고 이를 수소 이용 장치에 공급하는 것이다. 이 방식에는 예컨대, 금속 수소화물 이용 방법, 흡착, 탈착/탄소(adsorbents/carbon) 이용 방법, 화학적 방법(chemical hydrogen storage) 등이 제안되고 있다.

[0004] 금속 수소화물은 고체 상태로 온도 상승에 따라 수소를 방출하는 탈수소화 과정을 거치고, 분해된 생성물들은 다시 고압 수소 분위기에서 재수소화(rehydrogenation)하여 원상태로 재생이 가능한 수소 저장체이다. 고체 상태의 수소 저장체는 기체나 액체상 저장 기술에 비해 훨씬 안전한 저장법일 뿐 아니라 부피 및 무게 수소저장밀도가 크다는 장점을 갖는다.

[0005] 금속 수소화물 중 LiBH_4 는 무게저장밀도(18.4wt%) 및 부피저장밀도(102g/L)가 커서 기대가 되는 수소 저장체 중의 하나이다. 그렇지만 대부분의 금속 수소화물과 마찬가지로 고온에서 수소가 방출되고 반응속도가 느리다는 단점이 있다. NaAlH_4 의 경우에 Ti-화합물을 탈수소화 촉매로 사용하여 분해 온도가 급격히 줄어든다는 것이 알려진 이후로 많은 연구가 진행되어 오고 있다. NaBH_4 의 경우에는 탈수소화 촉매로 Pt, Ru이 사용되고 있으나, 제조 공정이 복잡하고 대량생산이 어렵기 때문에, 실제 응용적 관점에서 볼 때 시간적, 경제적으로 한계를 지니고 있다. 귀금속 촉매 외에 Co, Ni 등이 제안되었으나 이들 촉매는 제한적인 표면적이 촉매 자체의 활성도를 낮추는 문제점을 지니고 있다.

[0006] 최근의 연구는 기존의 기초적 성질이 잘 알려진 금속 수소화물을 어떻게 수정하여 더 나은 가역적 수소 저장체를 개발하는가에 있다. 수소 저장체 개발을 위해 촉매제 선택 이외에도 화학적 볼밀(ball milling)법, 복합체 제조, 나노세라믹 입자충전 등의 방법이 이용되고 있다. 그러나 응용성, 상업성 등을 동시에 만족시키는 획기적인 기술이 개발되어 있지는 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하려는 과제는 금속 수소화물의 탈수소화 반응을 활성화시켜 저온에서도 수소를 생산할 수 있도록 하는 탈수소화 촉매를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하려는 다른 과제는 금속 수소화물로부터 수소를 고효율로 생산하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 탈수소화 촉매는 금속 수소화물의 탈수소화 촉매로서 중심 금속 팔라듐(II), 상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온(counter anion) 및 상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드(ancillary ligand)를 포함한다. 상기 카운터 음이온은 BF_4^- , SbF_6^- 및 PF_6^- 중에서 선택되는 하나 이상이다.

[0010] 상기 탈수소화 촉매는 알릴(allyl), 2, 4-헥사디엔(2,4-hexadiene), 1,5-시클로옥타다이엔(1,5-cyclooctadiene) 및 아세토니트릴(acetonitrile) 중에서 선택되는 하나 이상의 보조 리간드를 포함하며, 특히 상기 보조 리간드는 아세토니트릴인 것이 바람직하다.

[0011] 상기 탈수소화 촉매는 금속 수소화물의 탈수소화 반응을 활성화시킨다. 상기 금속 수소화물은 NaBH_4 , LiBH_4 , NaAlH_4 및 LiAlH_4 중 어느 하나이다.

[0012] 상기 탈수소화 촉매는 상기 금속 수소화물로부터 수소 1.5 당량 이상을 용액조건 낮은 온도에서 1분 내에 방출시킬 수 있다.

[0013] 본 발명에 따른 탈수소화 촉매는 다음과 같은 방법에 따라 제조될 수 있다. 먼저, 팔라듐과 BF_4^- 이온 소스에 알

릴, 2, 4-헥사디엔, 1,5-시클로옥타다이엔 및 아세토니트릴 중에서 선택되는 하나 이상의 보조 리간드를 제공하는 물질을 혼합한 반응물로부터 고체 합성물을 얻는다. 다음, 상기 고체 합성물을 용매에 녹여 과포화 용액을 만든다. 이어서, 상기 과포화 용액으로 재결정을 실시한다.

[0014] 적어도 상기 고체 합성물을 얻는 단계는 질소 분위기 또는 진공 분위기에서 수행하도록 한다. 상기 반응물로부터 고체 합성물을 얻는 단계는 상기 반응물을 다이에틸에스터에 적가하는 것일 수 있다. 상기 고체 합성물을 녹이는 상기 용매는 아세토니트릴일 수 있다.

[0015] 본 발명에 따르면, NaBH_4 , LiBH_4 , NaAlH_4 및 LiAlH_4 중 어느 하나인 금속 수소화물에 탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매 중 어느 하나를 첨가하여 제조한 금속 수소화물 용액에 상기 탈수소화 촉매를 주입하여 반응 시킴으로써 수소를 고효율로 생산할 수 있다. 이 때, 상기 탈수소화 촉매는 니트로 메탄(MeNO_2) 용매에 녹여 상기 금속 수소화물 용액에 적가하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 탈수소화 촉매는 NaBH_4 , LiBH_4 , NaAlH_4 및 LiAlH_4 와 같은 금속 수소화물 수소 저장체로부터 수소 1.5 당량 이상을 용액상 조건에서 예컨대 상온의 낮은 온도에서 1분 이하의 단시간에 가용하도록 할 수 있다.

[0017] 이러한 탈수소화 촉매는 간단한 제조 공정을 통해 제조할 수 있기 때문에 대량생산에 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 탈수소화 촉매 제조 방법의 순서도이다.

도 2는 본 발명에 따른 실험예 1에서 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 촉매에 의한 리튬보로하이드라이드(LiBH_4)의 수소 발생 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 실험예 1에서 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 촉매를 사용한 경우의 LiBH_4 탈수소화의 휘발 성분(volatile compounds)의 상온에서 기록된 사극 질량 스펙트럼(quadupole mass spectrum)이다.

도 4는 실험예 1에서의 사용된 연료 분석 결과를 나타내는 것으로서, 도 4a는 FT-IR 스펙트럼, 도 4b는 XRD 패턴 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 실험예 2에서 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 촉매에 의한 소듐보로하이드라이드(NaBH_4)의 수소 발생 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 실험예 2에서 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 촉매를 사용한 경우의 NaBH_4 탈수소화의 휘발 성분의 상온에서 기록된 사극 질량 스펙트럼이다.

도 7은 실험예 2에서의 사용된 연료 분석 결과를 나타내는 것으로서, 도 7a는 FT-IR 스펙트럼, 도 7b는 XRD 패턴 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 실험예 3에서 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 촉매에 의한 리튬알루미늄하이드라이드(LiAlH_4)의 수소 발생 결과를 나타내는 그래프이다.

도 9는 실험예 3에서 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 촉매를 사용한 경우의 LiAlH_4 탈수소화의 휘발 성분의 상온에서 기록된 사극 질량 스펙트럼이다.

도 10은 실험예 3에서의 사용된 연료 분석 결과를 나타내는 것으로서, 도 10a는 FT-IR 스펙트럼, 도 10b는 XRD 패턴 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 실험예 4에서 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 촉매에 의한 소듐알루미늄하이드라이드(NaAlH_4)의 수소 발생 결과를 나타내는 그래프이다.

도 12는 실험예 4에서의 사용된 연료 분석 결과를 나타내는 것으로서, 도 12a는 FT-IR 스펙트럼, 도 12b는 XRD 패턴 그래프이다.

도 13은 금속 수소화물의 탈수소화 반응으로 수소를 생산하는 수소 발생 장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0020] 본 발명에 따른 탈수소화 촉매는 금속 수소화물의 탈수소화 촉매로서 중심 금속 팔라듐(II), 상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온 및 상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드를 포함한다. 상기 카운터 음이온은 BF_4^- , SbF_6^- 및 PF_6^- 중에서 선택되는 하나 이상이다.
- [0021] 상기 탈수소화 촉매는 알릴, 2, 4-헥사디엔, 1,5-시클로옥타다이엔 및 아세토니트릴 중에서 선택되는 하나 이상의 보조 리간드를 포함하며, 특히 상기 보조 리간드는 아세토니트릴인 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명에 따른 탈수소화 촉매는 도 1에 도시한 순서도를 참고하여 다음과 같은 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0023] 먼저, 도 1의 단계 s1에 따라, 팔라듐과 BF_4^- 이온 소스에 알릴, 2, 4-헥사디엔, 1,5-시클로옥타다이엔 및 아세토니트릴 중에서 선택되는 하나 이상의 보조 리간드를 제공하는 물질을 혼합한 반응물로부터 고체 합성물을 얻는다. 적어도 이 단계 s1은 질소 분위기 또는 진공 분위기에서 수행하도록 한다.
- [0024] 여기서, 팔라듐 소스는 상업적으로 입수할 수 있는 팔라듐 스폰지(palladium sponge)일 수 있고, BF_4^- 이온 소스는 나이트로소늄 테트라플로로보레이트(nitrosonium tetrafluoroborate)일 수 있다.
- [0025] 상기 반응물로부터 고체 합성물을 얻는 단계는 상기 반응물을 다이에틸에스테르에 적가하는 것일 수 있다.
- [0026] 다음, 상기 고체 합성물을 용매에 녹여 과포화 용액을 만든다(단계 s2). 상기 고체 합성물을 녹이는 용매로는 아세토니트릴을 사용할 수 있다.
- [0027] 이어서, 상기 과포화 용액으로 재결정을 실시한다(단계 s3). 이렇게 하여 중심 금속 팔라듐(II), 상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온 BF_4^- 및 상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드를 포함하는 고체 상태의 탈수소화 촉매를 얻을 수 있다.
- [0028] 본 실시예에서는 카운터 음이온이 BF_4^- 인 경우를 예로 들어 설명하고 있으나, 카운터 음이온이 SbF_6^- 또는 PF_6^- 인 경우 적절한 이온 소스를 선택하여 사용하면 되며, 두 종류 이상의 카운터 음이온을 이용하는 경우에는 이온 소스를 혼합하여 사용하면 된다.
- [0029] 상기 탈수소화 촉매는 금속 수소화물의 탈수소화 반응을 활성화시킨다. 상기 금속 수소화물은 NaBH_4 , LiBH_4 , NaAlH_4 및 LiAlH_4 중 어느 하나이다.
- [0030] 상기 탈수소화 촉매는 상기 금속 수소화물로부터 수소 1.5 당량 이상을 용액조건 낮은 온도에서 1분 내에 방출시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 탈수소화 촉매는 LiBH_4 수소 저장체로부터 상온에서 5분 내에 1.5 당량의 수소를 방출시킬 수 있다. 상기 탈수소화 촉매는 NaBH_4 수소 저장체로부터 상온에서 40분 내에 1.5 당량의 수소를 방출시킬 수 있다. 상기 탈수소화 촉매는 LiAlH_4 수소 저장체로부터 상온에서 10초 내에 2 당량의 수소를 방출시킬 수 있다. 상기 탈수소화 촉매는 NaAlH_4 수소 저장체로부터 상온에서 10초 내에 2 당량의 수소를 방출시킬 수 있다.
- [0031] 상기 금속 수소화물, 예컨대 NaBH_4 , LiBH_4 , NaAlH_4 또는 LiAlH_4 는 탈수소화 반응을 위한 용매와 함께 제공될 수 있다. 이러한 용매로서는 특별히 한정되지 않지만, 그 비제한적인 예시로서, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 시클로옥탄, 스티렌, 디시클로펜탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 듀렌, 인덴, 테트라히드로나프탈렌, 데카히드로나프탈렌, 스쿠와란 등의 탄화수소계 용매; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, p-디옥산, 테트라히드로푸란, 테트라글림(tetraglyme) 등의 에테르계 용매;

및 프로필렌카르보네이트, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 디메틸술폰, 염화메틸렌, 클로로포름 등의 극성 용매를 들 수 있다.

[0032] 이들 중 상기 용액의 안정성의 점에서 에테르계 용매가 바람직하며, 특히 테트라글림이 바람직하다. 본 발명에 따른 탈수소화 촉매는 니트로 메탄(MeNO_2) 용매에 녹인 후 상기 금속 수소화물이 녹아있는 테트라글림과 같은 용매에 적가하는 것이 바람직하다.

[0033] 즉, NaBH_4 , LiBH_4 , NaAlH_4 및 LiAlH_4 중 어느 하나인 금속 수소화물에 탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매 중 어느 하나를 첨가하여 제조한 금속 수소화물 용액에 본 발명에 따른 탈수소화 촉매를 주입하여 반응시킴으로써 수소를 생산할 수 있다. 이 때, 상기 탈수소화 촉매는 니트로 메탄 용매에 녹여 상기 금속 수소화물 용액에 적가하는 것이 바람직하다.

[0034] 이하, 비제한적이고 예시적인 실험예를 통하여 본 발명의 예시적인 구현예들을 더욱 상세히 설명한다.

[0035] [실험 조건 일반]

[0036] 실험은 슈렌크(Schlenk) 테크닉을 사용하여 질소 분위기 하에서 수행하거나 진공 분위기의 HE-493 드라이박스에서 수행할 수 있다. 용매로서 반복 건조한 테트라글림, 니트로 메탄은 질소 하에서 증류되었고, 사용 전 탈산소화되었다.

[0037] 팔라듐 스폰지, 나이트로소늄 테트라플로루오로보레이트는 구입하여 사용하였다. NaBH_4 , LiBH_4 , NaAlH_4 , LiAlH_4 는 구입한 후 재결정을 통하여 정제한 후 사용하였다.

[0038] 본 발명에 따른 방법으로 발생시킨 수소의 순도를 확인하고자, 추가적인 검사를 하였다. 먼저 탈수소화 휘발 성분을 검사하였다. 사용된 연료는 테트라글림 용액으로부터 침전되었으며 대부분의 유기 용매에 불용성이었다. FT-IR 및 XRD 패턴 분석도 하였다.

[0039] <실시에 촉매 1 : $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 제조>

[0040] 팔라듐 스폰지(1 g, 9.4 mmol)와 나이트로소늄 테트라플로루오로보레이트(2.2 g, 18.8 mmol)을 100 mL 슈렌크 플라스크에 넣고 아세토니트릴(30 mL)을 상온에서 적가하였다. 곧 가스가 발생하는 것을 확인할 수 있고 용액은 무색에서 노란색으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 상온으로 온도를 유지하면서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 용액을 다이에틸에스터(40 mL)에 적가하면 노란색 고체가 합성되었다. 용매를 필터한 후 합성된 팔라듐 촉매를 다시 아세토니트릴 용매(5 mL)에 녹여 용매를 건조하여 과포화 상태로 만든 후 -10°C 에서 재결정을 실시하여 노란색 고체 4.1 g 을 합성하였다. (수율 98 %) $^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{NO}_2, 25^\circ\text{C})$: δ 2.65 (s).

[0041] [탈수소화 실험]

[0042] <실험예 1: 리튬보로하이드라이드(도면에서 LBH로 표기)의 수소 발생>

[0043] 질소 조건 하에서 리튬보로하이드라이드(LiBH_4)(0.031 g, 1.46 mmol)을 테트라글림(2 mL)에 녹이고 교반하였다. 본 발명에 따른 탈수소화 촉매 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 3 mol% (0.019 g, 0.044 mmol)을 니트로 메탄(0.5 mL)에 녹여 주사기를 이용해 적가해 주었다. 촉매 주입과 동시에 수소가 발생하며 55 mL의 수소가 발생하는 것을 확인하였다. 이러한 반응을 통해 도 2에 도시된 바와 같은 수소 발생 결과를 얻을 수 있었다.

[0044] 도 2는 본 발명에 따른 실험예 1에서 수소 발생 결과를 나타내는 그래프이다. 도 2에서 X축은 시간(초: seconds)이고, Y 축은 수소발생당량수($n(\text{H}_2)/n(\text{AB})$), 즉 equiv. of H_2 를 나타낸다. 도 2에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 탈수소화 촉매는 LiBH_4 수소 저장체로부터 상온에서 5분 내에 1.5 당량의 수소를 방출시킬 수 있다.

[0045] 도 3은 실험예 1에서 LiBH_4 탈수소화의 휘발 성분(volatile compounds)의 상온에서 기록된 사극 질량 스펙트럼(quadrupole mass spectrum)이다. 가장 강한 질량 수(mass number)는 $m/z=2$ (수소)이었고, 다른 휘발성분은 검출되지 않았다.

[0046] 도 4a는 실험예 1에서의 사용된 연료 분석 결과 중 FT-IR 스펙트럼이다. 도 4a를 보면, 본 실험예 1에서 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 촉매를 사용한 경우에 LiBH_4 탈수소화의 수소발생생성물에 B-H 피크(peak)가 존재하지 않음을

볼 수 있다. 도 4b는 실험에 1에서의 사용된 연료 분석 결과 중 XRD 패턴 그래프이다. 도 4b를 보면, Pd(0)와 Li의 존재를 확인할 수 있다.

[0047] <실험에 2: 소듐보로하이드라이드(도면에서 SBH로 표기)의 수소 발생>

[0048] 질소 조건 하에서 소듐보로하이드라이드(NaBH_4)(0.055 g, 1.46 mmol)을 테트라글림(2 mL)에 녹이고 교반하였다. 본 발명에 따른 탈수소화 촉매 3 mol%(0.019 g, 0.044 mmol)을 니트로 메탄(0.5 mL)에 녹여 주사기를 이용해 적가해주었다. 촉매 주입과 동시에 수소가 발생하며 50 mL의 수소가 발생하는 것을 확인하였다. 도 5에 도시된 바와 같은 수소 발생 결과를 얻을 수 있었다.

[0049] 도 5는 본 발명에 따른 실험에 2에서 수소 발생 결과를 나타내는 그래프이다. 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 탈수소화 촉매는 NaBH_4 수소 저장체로부터 상온에서 40분 내에 1.5 당량의 수소를 방출시킬 수 있다.

[0050] 도 6은 실험에 2에서 NaBH_4 탈수소화의 휘발 성분의 상온에서 기록된 사극 질량 스펙트럼이다. 가장 강한 질량 수는 $m/z=2$ (수소)이었고, 다른 휘발성분은 검출되지 않았다.

[0051] 도 7은 실험에 2에서의 사용된 연료 분석 결과를 나타내는 것으로서, 도 7a는 FT-IR 스펙트럼, 도 7b는 XRD 패턴 그래프이다. 도 7a를 보면, 본 실험에 2에서 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 촉매를 사용한 경우에 NaBH_4 탈수소화의 수소 발생생성물에 B-H 피크가 존재하지 않음을 볼 수 있다. 도 7b를 보면, Pd(0)와 Na의 존재를 확인할 수 있다.

[0052] <실험에 3: 리튬알루미늄하이드라이드(도면에서 LAH로 표기)의 수소 발생>

[0053] 질소 조건 하에서 리튬알루미늄하이드라이드(LiAlH_4)(0.055 g, 1.46 mmol)을 테트라글림(2 mL)에 녹이고 교반하였다. 본 발명에 따른 탈수소화 촉매 3 mol%(0.019 g, 0.044 mmol)을 니트로 메탄(0.5 mL)에 녹여 주사기를 이용해 적가해주었다. 촉매 주입과 동시에 수소가 발생하며 69 mL의 수소가 발생하는 것을 확인하였다.

[0054] 도 8은 본 발명에 따른 실험에 3에서 수소 발생 결과를 나타내는 그래프이다. 도 8에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 탈수소화 촉매는 LiAlH_4 수소 저장체로부터 상온에서 10초 내에 2 당량의 수소를 방출시킬 수 있다.

[0055] 도 9는 실험에 3에서 LiAlH_4 탈수소화의 휘발 성분의 상온에서 기록된 사극 질량 스펙트럼이다. 가장 강한 질량 수는 $m/z=2$ (수소)이었고, 다른 휘발성분은 검출되지 않았다.

[0056] 도 10은 실험에 3에서의 사용된 연료 분석 결과를 나타내는 것으로서, 도 10a는 FT-IR 스펙트럼, 도 10b는 XRD 패턴 그래프이다. 도 10a를 보면, 본 실험에 3에서 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 촉매를 사용한 경우에 LiAlH_4 탈수소화의 수소발생생성물에 Al-H 피크가 존재하지 않음을 볼 수 있다. 도 10b를 보면, Pd(0)와 Li의 존재를 확인할 수 있다.

[0057] <실험에 4: 소듐알루미늄하이드라이드(도면에서 SAH로 표기)의 수소 발생>

[0058] 질소 조건 하에서 소듐알루미늄하이드라이드(NaAlH_4)(0.079 g, 1.46 mmol)을 테트라글림(2 mL)에 녹이고 교반하였다. 본 발명에 따른 탈수소화 촉매 3 mol%(0.019 g, 0.044 mmol)을 니트로 메탄(0.5 mL)에 녹여 주사기를 이용해 적가해 주었다. 촉매 주입과 동시에 수소가 발생하며 71 mL의 수소가 발생하는 것을 확인하였다.

[0059] 도 11은 본 발명에 따른 실험에 4에서 수소 발생 결과를 나타내는 그래프이다. 도 11을 참조하면, 본 발명에 따른 탈수소화 촉매는 NaAlH_4 수소 저장체로부터 상온에서 10초 내에 2 당량의 수소를 방출시킬 수 있다.

[0060] 도 12는 실험에 4에서의 사용된 연료 분석 결과를 나타내는 것으로서, 도 12a는 FT-IR 스펙트럼, 도 12b는 XRD 패턴 그래프이다. 도 12a를 보면, 본 실험에 4에서 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 촉매를 사용한 경우에 NaAlH_4 탈수소화의 수소발생생성물에 Al-H 피크가 존재하지 않음을 볼 수 있다. 도 12b를 보면, Pd(0)와 Na의 존재를 확인할 수 있다.

[0061] 도 13은 금속 수소화물의 탈수소화 반응으로 수소를 생산하는 수소 발생 장치의 모식도이다. 본 발명에 따라 수소를 생산하는 방법은 이러한 장치 구성에 의해 실현될 수도 있다. 도 13을 참조하면, $-20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 의 온도를 유지할 수 있도록 칠러(10)가 연결된 더블 자켓 플라스크(20)에 금속 수소화물 용액(30)을 넣어 마그네틱 스테러(40)로 교반한다. 탈수소화 촉매는 주사기(50)를 이용해 금속 수소화물 용액(30)에 적가한다. 온도를 측정할 수 있도록 써모커플(60)도 구비된다. 더블 자켓 플라스크(20)에서 발생된 수소는 저온 트랩(70)에 포집되며, 컴퓨

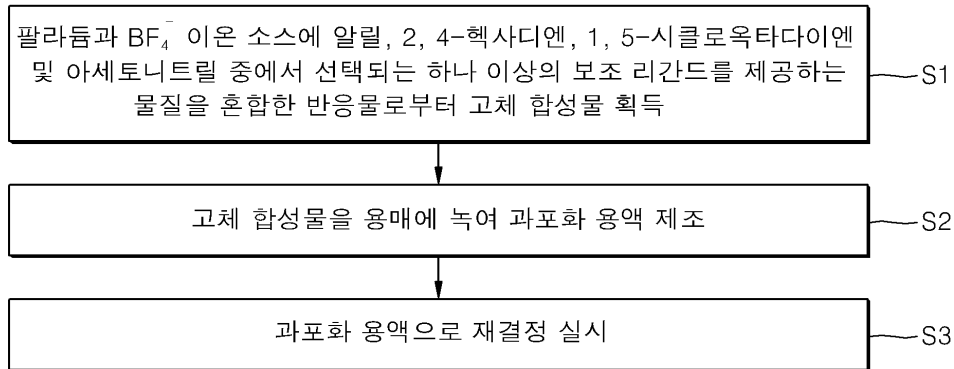
터 시스템(80)으로 제어되는 MFM(mass flow meter)와 같은 분석기(90)로 분석할 수 있다.

[0062]

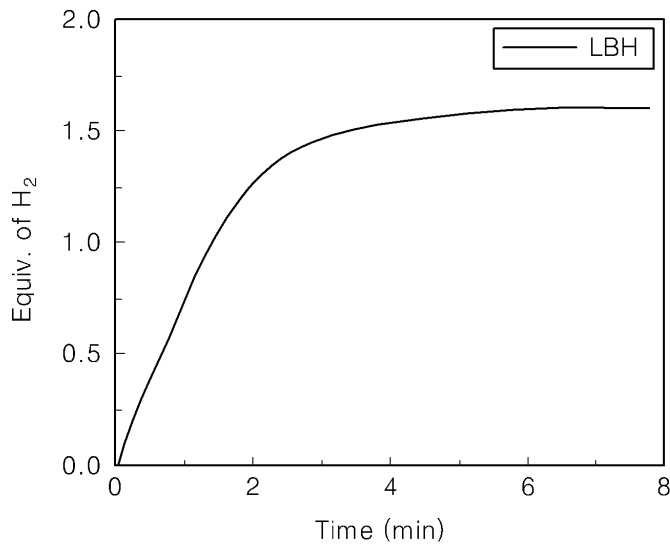
이상, 본 발명을 바람직한 실시예 및 실험예들을 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

도면

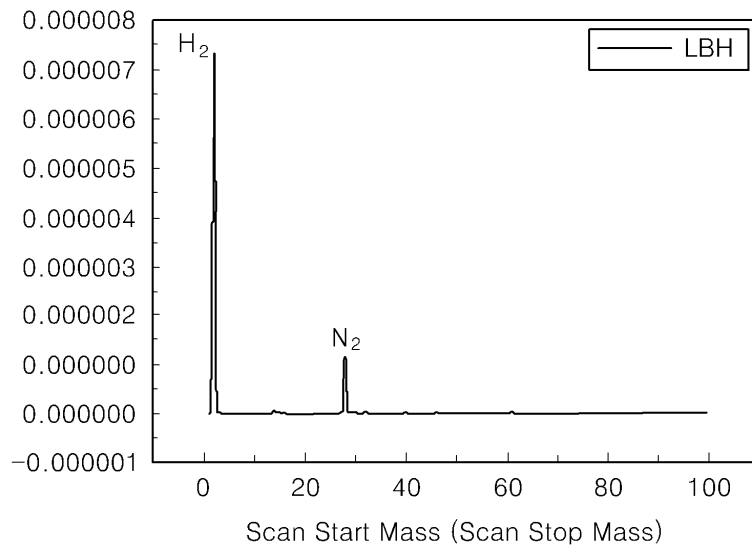
도면1



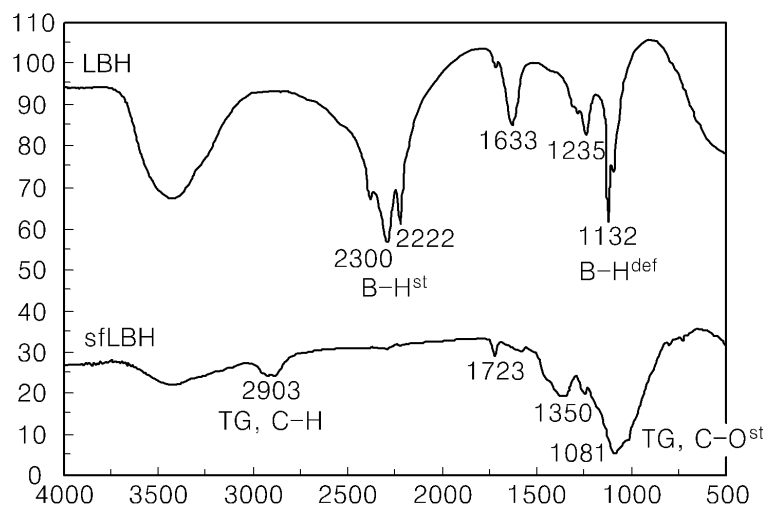
도면2



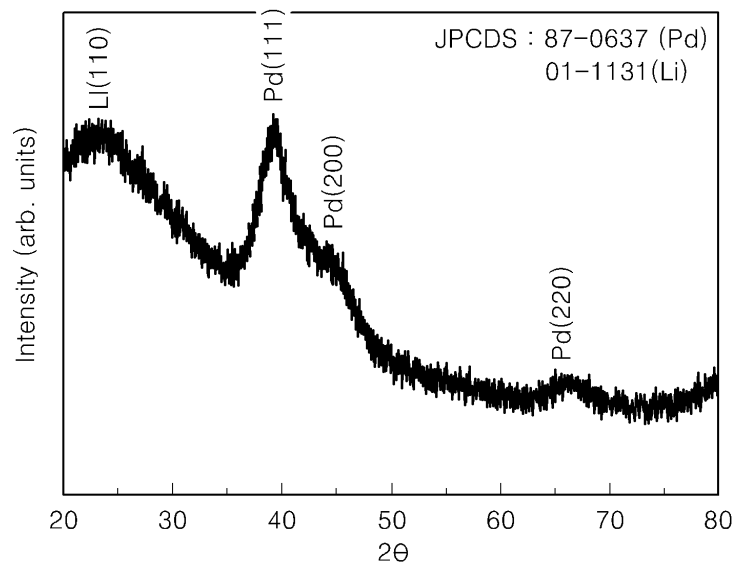
도면3



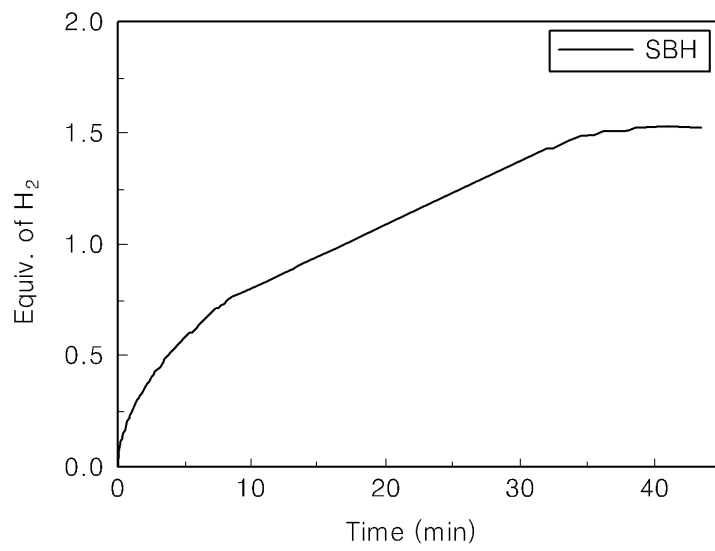
도면4a



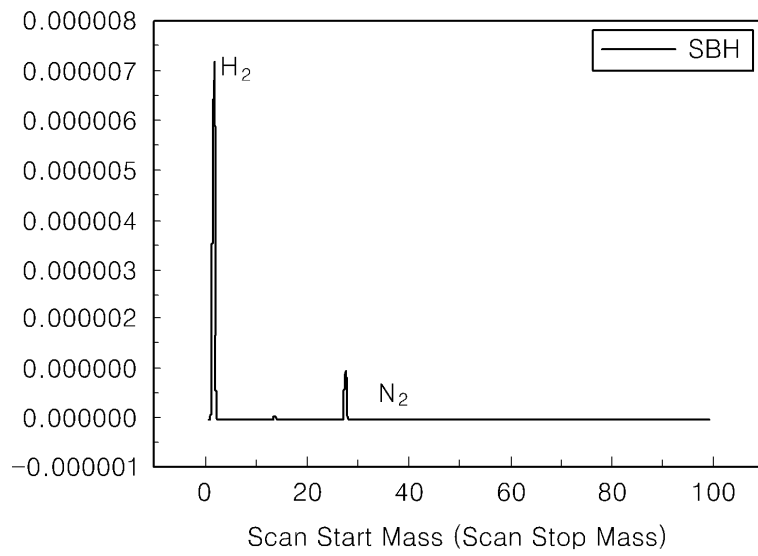
도면4b



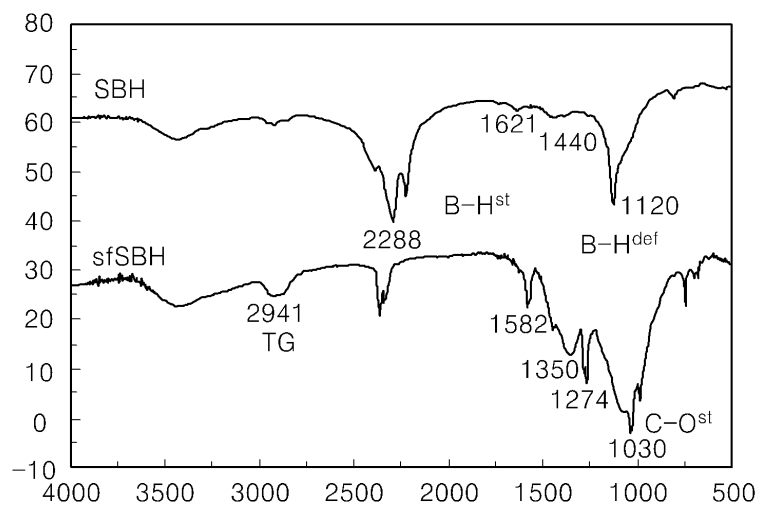
도면5



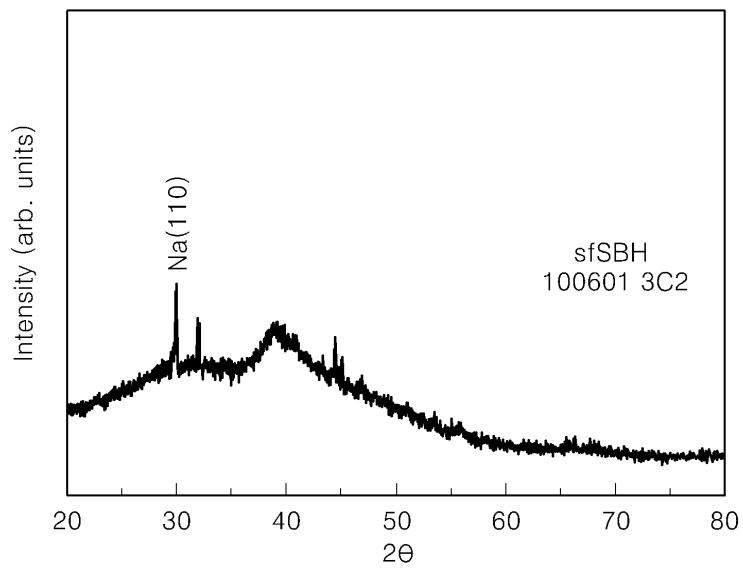
도면6



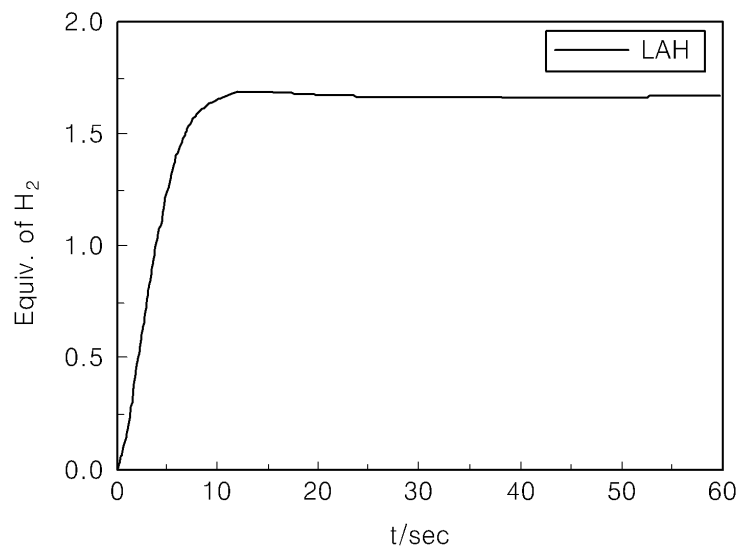
도면7a



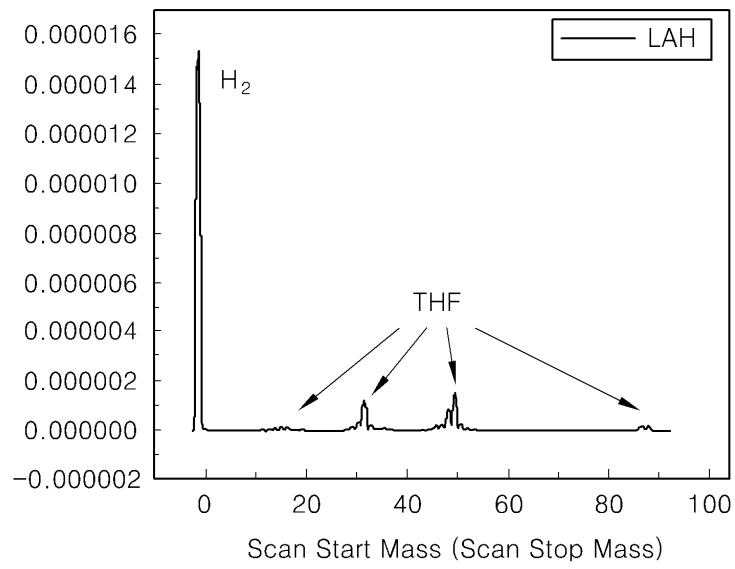
도면7b



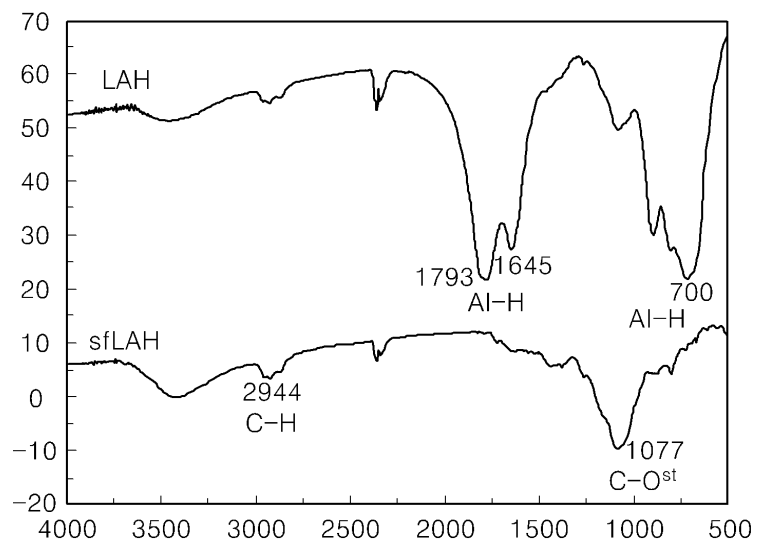
도면8



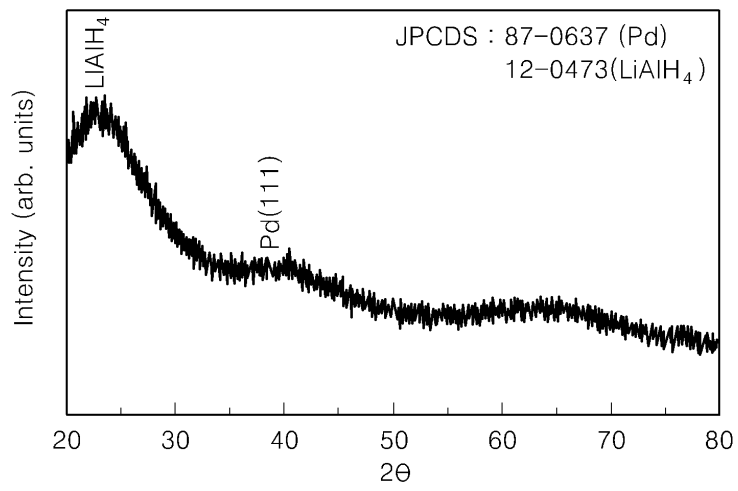
도면9



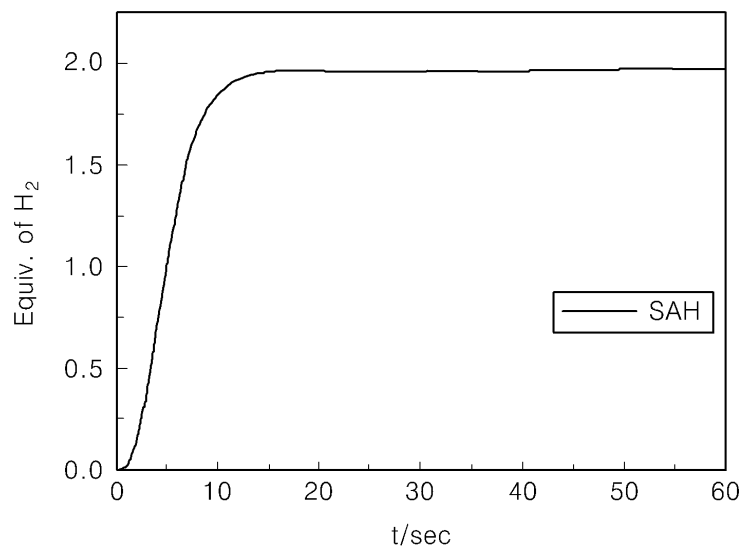
도면10a



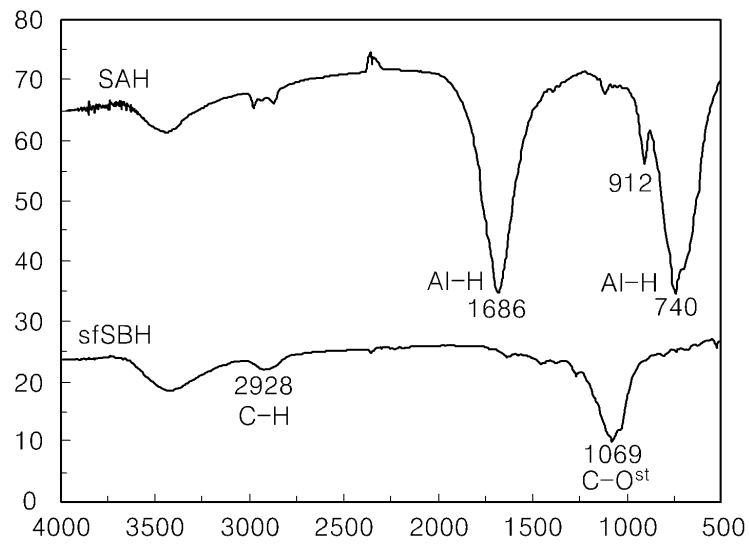
도면10b



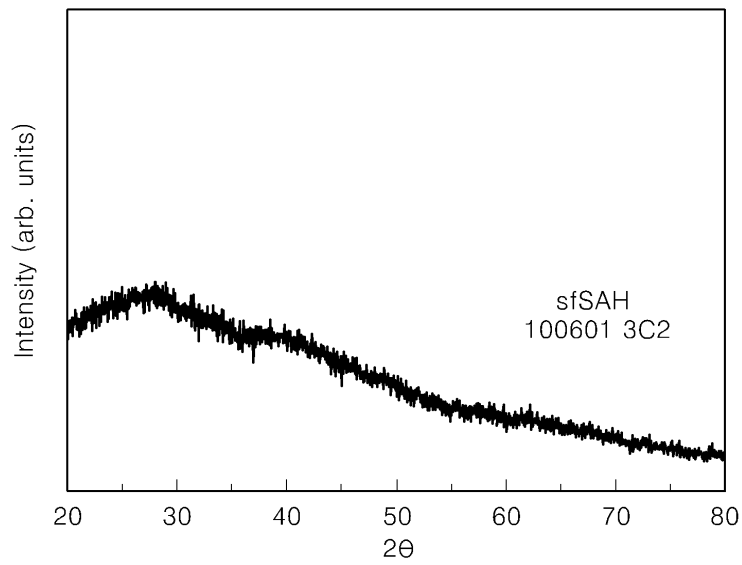
도면11



도면12a



도면12b



도면13

