



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0043844
(43) 공개일자 2025년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/00 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)
B01J 35/60 (2024.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/30 (2006.01) C01B 32/306 (2017.01)
C01B 32/318 (2017.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 21/18 (2024.01)

(21) 출원번호 10-2023-0127064

(22) 출원일자 2023년09월22일

심사청구일자 2023년09월22일

(71) 출원인

한국전력공사

전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501-2101

이중훈

인천광역시 연수구 독배로 58 (옥련동, 현대2차아파트) 207동 907호

이슬이

인천광역시 부평구 동수천로 118 (부개동, 부개주공7단지아파트)

(74) 대리인

특허법인아주

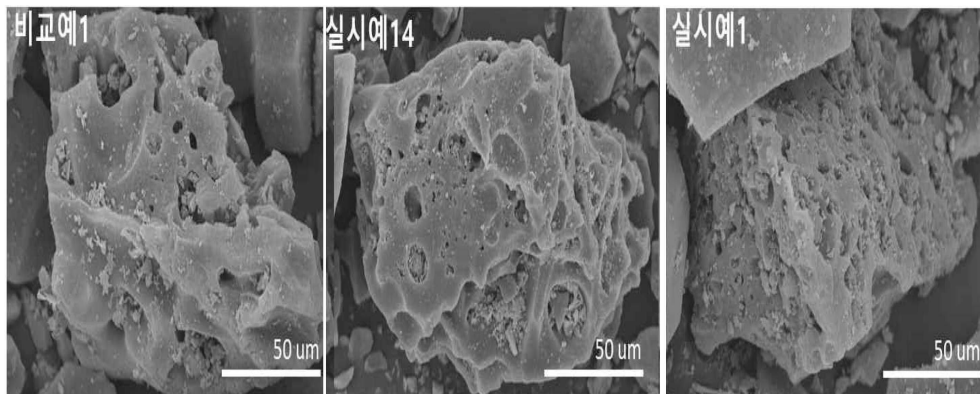
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법 및 이에 의해 제조된 메조기공 탄소분자체

(57) 요약

본 발명은 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법 및 이에 의해 제조된 메조기공 탄소분자체에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법은 이온교환수지를 열처리하여 탄화물을 제조하는 단계; 상기 탄화물 및 활성화제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 활성화하여 활성물을 제조하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/617 (2024.01)

B01J 35/647 (2024.01)

B01J 37/08 (2013.01)

B01J 37/30 (2013.01)

C01B 32/306 (2017.08)

C01B 32/318 (2017.08)

명세서

청구범위

청구항 1

이온교환수지를 열처리하여 탄화물을 제조하는 단계;

상기 탄화물 및 활성화제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물을 활성화하여 활성물을 제조하는 단계;를 포함하는, 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온교환수지는 양이온교환수지, 음이온교환수지, 양쪽성수지, 전자교환수지 및 킬레이트수지 중 하나 이상 포함하는, 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이온교환수지를 불활성 기체 분위기에서 200~1000℃에서 열처리하는 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 활성화제는 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH) 중 하나 이상 포함하는 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 탄화물 및 활성화제를 1:0.01~1:10 중량비로 포함하는 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 혼합물은 용제를 더 포함하는, 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 혼합물을 불활성 분위기에서 600~1000℃에서 활성화하는, 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 활성물을 제조하는 단계 이후, 상기 활성물을 세척 및 건조하는 단계;를 더 포함하는 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 활성물을 40~100℃에서 건조하는, 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항중 어느 한 항에 따른 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법에 의해 제조된 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체.

청구항 11

직경 2~50nm의 메조기공(mesopore)을 포함하는 다공성 매트릭스를 포함하는, 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 탄소분자체는 총 기공부피가 $0.91\text{cm}^3/\text{g}$ 이상이고, 메조기공 부피가 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 이상이고, 그리고 비표면적(BET) $550\text{m}^2/\text{g}$ 이상인, 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 탄소분자체는 총 기공부피에 대한 메조기공 부피가 30% 이상인, 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체.

청구항 14

제10항의 메조기공 탄소분자체; 및

상기 탄소분자체에 분산되어 담지되는 활성물질;을 포함하는 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법 및 이에 의해 제조된 메조기공 탄소분자체에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 촉매지지체는 촉매 활성물을 담지할 수 있는 구조와 넓은 비표면적을 제공하는 고체물질을 말한다. 촉매는 반응이 일어나는 데 필요한 활성화 에너지를 낮춰 화학반응을 촉진하는 물질로 안정성, 반응성, 분리 용이성을 높이기 위해 고체 지지체에 고정하거나 분산시켜야 하는 나노입자 또는 활성종의 형태인 경우가 많다.

[0004] 촉매지지체는 촉매입자를 위한 안정적인 구조를 제공하여 반응 중에 입자가 응집되거나 손실되는 것을 방지하며, 기계적강도가 우수하고 고온 및 부식성 환경에 대한 저항성이 요구된다. 또한, 지지체는 촉매입자를 증착할 수 있는 넓은 표면적을 제공하여 반응물에 대한 활성자리의 가용성을 높인다. 촉매 지지체의 종류는 촉매활성, 선택성 및 수명에 영향을 미치며, 반응물 흡착특성을 변화시키며, 추가 활성자리를 제공하거나 특정 반응경로를 촉진하여 반응자체에 참여할 수도 있으므로 적합한 지지체의 선별이 중요하다. 일반적인 촉매지지체 소재로 금속산화물(예: 알루미늄, 실리카 및 티타니아), 탄소기반소재, 제올라이트 및 다공성 폴리머 등이 있다.

- [0005] 탄소분자체(Carbon Molecular Sieve, CMS)는 독특한 분자체 특성을 가진 탄소기반재료로, 분자 크기와 모양에 따라 선택적으로 분리할 수 있는 기공 구조가 특징이다. CMS 재료는 일반적으로 탄소 함량이 높은 비정질탄소로 구성되며 상호 연결된 기공 네트워크를 나타낸다. 탄소분자체의 기공크기 분포는 분리 특성을 결정하는 데 중요하며, 일반적으로 0.3~2 nm 범위로 분자의 크기와 모양에 따라 기공에 접근하고 통과하는 능력이 결정된다. 탄소분자체의 전구체로 폴리머 또는 석탄이나 석유 코크스와 같은 탄소가 풍부한 물질의 사용되며, 화학적 또는 물리적처리와 같은 후속 활성화단계를 통해 탄소 재료의 기공 구조와 표면적을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0006] 촉매지지체 내의 금속분산은 촉매의 지지체 역할을 하는 고체물질 표면에 금속나노입자가 분포되어 있는 것을 말하며, 촉매시스템에서 금속입자는 반응 분자의 흡착과 변환을 위한 활성 자리를 제공하여 원하는 화학반응을 촉진하는 데 중요한 역할을 한다. 촉매지지체는 금속종을 고정하고 안정화시키는 기질 역할을 하며, 금속의 분산도는 금속이 지지물질의 표면에 얼마나 잘 퍼지거나 분포되어 있는지를 나타낸다. 분산도가 높으면 금속입자가 지지체 위에 균일하게 분포되어 있고 잘 분리되어 있음을 나타내며, 분산도가 낮으면 금속입자가 뭉치거나 응집되어 있음을 나타낸다.
- [0007] 본 발명과 관련한 배경기술은 대한민국 공개특허공보 제2006-0083083호(2006.07.20. 공개, 발명의 명칭: 희박 질소산화물 제거용 메조포러스 분자체 담지 백금계촉매의 제조방법)에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 하나의 목적은 중형(메조)기공이 균일하게 발달하여 촉매 제조시 활성 성분의 분산성이 우수하고, 촉매 비표면적과 안정성 향상 효과가 우수한 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 촉매 활성, 선택성 및 촉매 시스템 효율 향상 효과가 우수한 메조기공 탄소분자체 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 메조기공 탄소분자체 제조방법에 의해 제조된 메조기공 탄소분자체를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 메조기공 탄소분자체를 포함하는 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 하나의 관점은 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법은 이온교환수지를 열처리하여 탄화물을 제조하는 단계; 상기 탄화물 및 활성화제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 활성화하여 활성물을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0015] 한 구체예에서 상기 이온교환수지는 양이온교환수지, 음이온교환수지, 양쪽성수지, 전자교환수지 및 킬레이트수지 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0016] 한 구체예에서 상기 이온교환수지를 불활성 기체 분위기에서 200~1000℃에서 열처리할 수 있다.
- [0017] 한 구체예에서 상기 활성화제는 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH) 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0018] 한 구체예에서 상기 혼합물은 탄화물 및 활성화제를 1:0.01~1:10 중량비로 포함할 수 있다.
- [0019] 한 구체예에서 상기 혼합물은 용제를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 한 구체예에서 상기 혼합물을 불활성 분위기에서 600~1000℃에서 활성화할 수 있다.
- [0021] 한 구체예에서 상기 활성물을 제조하는 단계 이후, 상기 활성물을 세척 및 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 한 구체예에서 상기 활성물을 40~100℃에서 건조할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 관점은 상기 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법에 의해 제조된 촉매 담지용 메조기공

탄소분자체에 관한 것이다.

- [0024] 한 구체예에서 상기 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체는 직경 2~50nm의 메조기공(mesopore)을 포함하는 다공성 매트릭스를 포함한다.
- [0025] 한 구체예에서 상기 탄소분자체는 총 기공부피가 $0.91\text{cm}^3/\text{g}$ 이상이고, 메조기공 부피가 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 이상이고, 그리고 비표면적(BET) $550\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [0026] 한 구체예에서 상기 탄소분자체는 총 기공부피에 대한 메조기공 부피가 30% 이상일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체를 포함하는 촉매에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 촉매는 상기 메조기공 탄소분자체; 및 상기 탄소분자체에 분산되어 담지되는 활성물질;을 포함한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 및 이에 의해 제조된 메조기공 탄소분자체는 중형(메조)기공이 균일하게 발달하여 촉매 제조시 활성 성분의 분산성이 우수하고, 촉매 비표면적과 안정성 향상 효과가 우수하고, 촉매 활성, 선택성 및 촉매 시스템 효율 향상 효과가 우수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 실시예 1, 14 및 비교예 1의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다.
- 도 2(a)는 실시예 1, 14, 15 및 비교예 1의 질소흡탈착 그래프이고, 도 2(b)는 실시예 1, 14, 15 및 비교예 1의 기공분포도 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1, 14 및 비교예 1을 이용하여 제조된 촉매의 활성물질의 분산성을 비교한 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0033] 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 발명을 설명하는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0035] 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법

- [0036] 본 발명의 하나의 관점은 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법은 (S10) 탄화물 제조단계; (S20) 혼합물 제조단계; 및 (S30) 활성물 제조단계;를 포함한다. 보다 구체적으로 상기 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법은 (S10) 이온교환수지를 열처리하여 탄화물을 제조하는 단계; (S20) 상기 탄화물 및 활성화제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및 (S30) 상기 혼합물을 활성화하여 활성물을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0037] 금속종의 고분산은 촉매설계에서 중요하며, 분산도가 높을수록 반응물 분자가 금속과 흡착하고 상호작용할 수 있는 활성자리가 더 많아진다. 이는 더 많은 반응물 분자가 효율적으로 전환될 수 있으므로 더 높은 촉매활성으로 이어진다. 또한, 분산도가 높으면 금속부위에 대한 반응 물질의 접근성이 향상되어 반응속도가 향상되며, 잘 분산된 금속은 금속응집으로 인한 원치 않는 부반응이나 촉매비활성화의 형성을 최소화한다. 따라서, 분산도를 극대화 할 수 있는 촉매담지체를 통해 촉매 활성이 향상되고 반응물 접근성이 개선되며 촉매 비활성화가 최소화되므로 촉매설계 및 최적화에 필수적인 요소이다.
- [0038] 이에 본 발명자들은 메조기공(중형기공)이 균일하게 발달한 탄소분자체의 제조방법을 제공함에 따라, 촉매 입자의 금속분산성, 촉매 비표면적 및 안정성을 향상시키며 촉매활성, 선택성 및 촉매시스템의 효율을 극대화 할 수

있는 촉매지지체(탄소분자체)와 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0039] 이하, 상기 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법을 단계별로 상세히 설명하도록 한다.

[0041] (S10) 탄화물 제조단계

[0042] 상기 단계는 이온교환수지를 열처리하여 탄화물을 제조하는 단계이다.

[0043] 한 구체예에서 상기 이온교환수지는 양이온교환수지, 음이온교환수지, 양쪽성수지, 전자교환수지 및 킬레이트수지 중 하나 이상 포함할 수 있다.

[0044] 상기 이온교환수지는 통상적인 것을 사용할 수 있다. 예를 들면 상기 이온교환수지는 불용성의 이온 교환능을 가지는 다공성 유기 중합체를 포함할 수 있다. 다른 예를 들면 상기 이온교환수지는 스티렌(styrene) 및 아크릴산(acrylic acid) 등의 비닐기 함유 단량체(monomer)와, 디비닐벤젠(divinyl benzene)을 공중합한 공중합체에 각종 교환기를 도입시킨 것을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 양이온교환수지는 교환기로 카르복시기(COOH) 및 술폰산기(SO₃H) 중 하나 이상 포함할 수 있다.

[0046] 상기 양이온교환수지는 강산성 양이온교환수지 및 약산성 양이온교환수지 중 하나 이상 포함할 수 있다.

[0047] 상기 음이온교환수지는 교환기로 4급 암모늄 및 3급 이하 아민 중 하나 이상 포함할 수 있다.

[0048] 상기 음이온교환수지는 강염기성 양이온교환수지 및 약염기성 양이온교환수지 중 하나 이상 포함할 수 있다.

[0049] 한 구체예에서 상기 이온교환수지를 불활성 기체 분위기에서 200~1000℃에서 열처리할 수 있다. 상기 조건으로 열처리시 탄화가 용이하게 이루어져 메조 기공을 용이하게 형성할 수 있다. 예를 들면 상기 이온교환수지를 200~950℃, 300~950℃, 450~950℃, 600~950℃ 또는 750~950℃에서 열처리할 수 있다.

[0050] 예를 들면 상기 열처리는 상기 이온교환수지를 1~15℃/min의 승온 속도로 200~1000℃까지 승온하여 열처리 할 수 있다. 상기 승온 속도로 열처리시 상기 조건으로 열처리시 탄화가 용이하게 이루어져 메조 기공을 용이하게 확보할 수 있다. 예를 들면 상기 승온속도는 1~10℃/min 또는 1~5℃/min 일 수 있다.

[0051] 상기 불활성 기체는 질소(N₂), 헬륨(He) 및 아르곤(Ar) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 기체를 포함시 탄화가 용이하게 진행될 수 있다.

[0052] 한 구체예에서 상기 열처리는 상기 이온교환수지를 200~1000℃까지 승온 후 30분 내지 6시간 동안 열처리하여 실시할 수 있다. 예를 들면 30분 내지 5시간 또는 1시간 내지 3시간 동안 열처리 할 수 있다.

[0054] (S20) 혼합물 제조단계

[0055] 상기 단계는 상기 탄화물 및 활성화제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계이다.

[0056] 한 구체예에서 상기 활성화제는 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 종류의 활성화제를 포함시 메조기공이 용이하게 형성되고, 활성물질의 분산성이 우수하며, 촉매 활성이 향상될 수 있다.

[0057] 한 구체예에서 상기 혼합물은 탄화물 및 활성화제를 1:0.01~1:10 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비로 포함시 메조기공이 용이하게 형성되고, 활성물질의 분산성이 우수하며, 촉매 활성이 향상될 수 있다. 예를 들면 상기 혼합물은 탄화물 및 활성화제를 1:1~1:10 중량비, 1:2~1:8 중량비 또는 1:2~1:6 중량비로 포함할 수 있다.

[0058] 한 구체예에서 상기 혼합물은 용제를 더 포함할 수 있다. 상기 용제는 유무기계 용제를 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 용제는 물, 에탄올 및 아세톤 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 용제를 포함시 혼합물의 분산성이 용이하여 활성물을 용이하게 제조할 수 있다. 예를 들면 상기 탄화물 및 활성화제의 합과 용제를 1:0.01~1:100 중량비로 포함할 수 있다.

[0060] (S30) 활성물 제조단계

- [0061] 상기 단계는 상기 혼합물을 활성화하여 활성물을 제조하는 단계이다.
- [0062] 한 구체예에서 상기 혼합물을 불활성 분위기에서 600~1000℃에서 활성화할 수 있다. 상기 조건으로 활성화시 메조기공을 가지며 비표면적 특성이 우수한 탄소분자체가 용이하게 형성될 수 있다. 예를 들면 상기 활성화는 600~1000℃, 650~1000℃, 700~1000℃, 750~1000℃ 또는 800~1000℃에서 실시할 수 있다.
- [0063] 상기 불활성 분위기는 질소(N₂), 헬륨(He) 및 아르곤(Ar) 중 하나 이상의 불활성 기체를 포함하여 형성할 수 있다. 상기 기체를 포함시 메조기공을 갖는 탄소분자체가 용이하게 형성될 수 있다.
- [0064] 한 구체예에서 상기 활성화는 상기 혼합물을 상기 온도 조건에서 10분 내지 5시간 동안 수행할 수 있다. 상기 조건에서 메조기공을 갖는 탄소분자체가 용이하게 형성될 수 있다. 예를 들면 30분 내지 5시간, 1시간 내지 5시간 또는 1시간 내지 3시간 동안 실시할 수 있다.
- [0065] 한 구체예에서 상기 활성화는 상기 혼합물을 전술한 온도까지 승온 후, 10분 내지 5시간 동안 유지하여 수행할 수 있다. 상기 조건에서 메조기공을 갖는 탄소분자체가 용이하게 형성될 수 있다. 예를 들면 30분 내지 5시간, 1시간 내지 5시간 또는 1시간 내지 3시간 동안 유지하여 실시할 수 있다.
- [0067] **(S40) 활성물 세척 및 건조단계**
- [0068] 한 구체예에서 상기 활성물을 제조하는 단계(S30) 이후, 상기 (S40) 활성물을 세척 및 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0069] 한 구체예에서 상기 활성물은 1~48 시간 동안 세척할 수 있다. 상기 조건에서 탄소분자체의 내구성 저하를 방지하고 메조기공 특성과 촉매 제조시 활성물질의 분산성 및 촉매 활성이 우수할 수 있다.
- [0070] 한 구체예에서 상기 활성물을 40~100℃에서 건조할 수 있다. 상기 조건에서 탄소분자체의 내구성 저하를 방지하고 메조기공 특성과 촉매제조시 활성물질의 분산성 및 촉매 활성이 우수할 수 있다.
- [0071] 한 구체예에서 상기 활성물은 상기 건조온도 조건으로 6~48 시간 동안 건조될 수 있다. 상기 조건에서 탄소분자체의 내구성 저하를 방지하고 메조기공 특성과 촉매 제조시 활성물질의 분산성 및 촉매 활성이 우수할 수 있다.
- [0073] **촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법에 의해 제조된 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체**
- [0074] 본 발명의 다른 관점은 상기 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 제조방법에 의해 제조된 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체에 관한 것이다.
- [0075] 한 구체예에서 상기 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체는 직경 2~50nm의 메조기공(mesopore)을 포함하는 다공성 매트릭스를 포함한다. 상기 조건의 메조기공 형성시 내구성과 활성물질의 분산성이 우수하고, 촉매 활성이 우수할 수 있다.
- [0076] 한 구체예에서 상기 탄소분자체는 총 기공부피가 0.91cm³/g 이상이고, 메조기공 부피가 0.3cm³/g 이상이고, 그리고 비표면적(BET) 550m²/g 이상일 수 있다. 상기 조건에서 내구성과 활성물질의 분산성이 우수하고, 촉매 활성이 우수할 수 있다.
- [0077] 예를 들면 상기 탄소분자체는 총 기공부피가 0.91~3.0cm³/g, 1~2.5cm³/g 또는 1~2cm³/g 일 수 있다.
- [0078] 예를 들면 상기 탄소분자체는 메조기공 부피가 0.3~1.5cm³/g, 0.3~0.9cm³/g 또는 0.3~0.8cm³/g 일 수 있다.
- [0079] 예를 들면 상기 탄소분자체는 비표면적(BET)이 550~2500m²/g, 600~2000m²/g, 750~1800m²/g, 800~1500m²/g 일 수 있다.
- [0080] 한 구체예에서 상기 탄소분자체는 총 기공부피에 대한 메조기공 부피가 30% 이상일 수 있다. 상기 조건에서 탄소분자체의 내구성과 활성물질의 분산성이 우수하고, 촉매 활성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 탄소분자체는 총 기공부피에 대한 메조기공 부피가 30~50%, 35~45% 또는 35~40% 일 수 있다.

[0082] **촉매 담지용 메조기공 탄소분자체를 포함하는 촉매**

[0083] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체를 포함하는 촉매에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 촉매는 상기 메조기공 탄소분자체; 및 상기 탄소분자체에 분산되어 담지되는 활성물질;을 포함한다.

[0085] 본 발명에 따른 촉매 담지용 메조기공 탄소분자체 및 이에 의해 제조된 메조기공 탄소분자체는 중형(메조)기공이 균일하게 발달하여 촉매 제조시 활성 성분의 분산성이 우수하고, 촉매 비표면적과 안정성 향상 효과가 우수하고, 촉매 활성, 선택성 및 촉매 시스템 효율 향상 효과가 우수할 수 있다.

[0087] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0089] **실시예 및 비교예**

[0090] **실시예 1**

[0091] 강이온교환수지를 튜브형 퍼니스에 투입하고, 불활성(질소(N_2)) 가스 분위기 하에서 $3^\circ C/min$ 의 승온 속도로 $500^\circ C$ 까지 승온 후, 60분 동안 유지하여 열처리하고, 실온까지 냉각하여 탄화물을 제조하였다.

[0092] 상기 탄화물 2g 및 활성화제(수산화칼륨) 12g을 포함하는 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 튜브형 퍼니스에 위치시키고, 불활성(질소(N_2)) 가스 분위기 하에서 $900^\circ C$ 까지 승온시킨 후, 이를 60분 동안 유지하며 활성화하여 활성물을 제조하였다. 이후 활성화된 활성물을 증류수를 이용하여 8시간 동안 세척하고 $80^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조하여 메조기공 탄소분자체를 제조하였다.

[0094] **실시예 2~17**

[0095] 하기 표 1의 조건을 적용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메조기공 탄소분자체를 제조하였다.

[0097] **비교예 1**

[0098] 하기 표 1과 같이 탄화물을 활성화제를 이용하여 활성화 처리하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메조기공 탄소분자체를 제조하였다.

표 1

구분	탄화물제조			혼합물제조		활성물제조		세척 및 건조		
	열처리 온도 (°C)	승온 속도 (°C/min)	열처리 시간 (분)	탄화물량 (g)	활성화제량 (g)	반응 온도 (°C)	반응 시간 (분)	세척 시간 (시간)	건조 온도 (°C)	건조 시간 (분)
실시예 1	500	3	60	2	12	900	60	8	80	24
실시예 2	200	3	60	2	12	900	60	8	80	24
실시예 3	1000	3	60	2	12	900	60	8	80	24
실시예 4	500	3	30	2	12	900	60	8	80	24
실시예 5	500	3	300	2	12	900	60	8	80	24
실시예 6	500	3	60	2	12	600	60	8	80	24
실시예 7	500	3	60	2	12	1000	60	8	80	24
실시예 8	500	3	60	2	12	900	10	8	80	24
실시예 9	500	3	60	2	12	900	300	8	80	24
실시예 10	500	3	60	2	12	900	60	1	80	24
실시예 11	500	3	60	2	12	900	60	48	80	24
실시예 12	500	3	60	2	12	900	60	8	80	6
실시예 13	500	3	60	2	12	900	60	8	80	48
실시예 14	500	3	60	2	2	900	60	8	80	24
실시예 15	500	3	60	2	4	900	60	8	80	24
실시예 16	500	3	60	2	16	900	60	8	80	24
실시예 17	500	3	60	2	20	900	60	8	80	24
비교예 1	500	1	60	2	-	-	-	8	80	24

[0099]

[0101] 실험예

[0102] (1) 기공특성 평가(1): 상기 실시예 1~17 및 비교예 1 메조기공 탄소분자체의 총기공부피(cm^3/g), 메조기공부피(cm^3/g) 및 비표면적(BET)(m^2/g)을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0103] 구체적으로, 실시예 및 비교예에 대해 77K 액체질소 분위기 하에서 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하여 관찰하였다. 질소등온흡착 실험 후에는 P/P_0 (P : 부분압력, P_0 : 포화증기압)이 0.05에서 0.25 사이의 값에 대해서 BET 식을 이용하여 BET 비표면적을 구하였다. 총기공부피는 P/P_0 가 0.99일 때 흡착된 양을 기초로 하여 구하였으며, 메조기공부피는 상기 해당 질소등온흡착 실험 결과를 기반으로, NLDFT(non-linear density functional theory, 밀도범함수 이론)를 이용하여 구하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	총기공부피 (cm ³ /g)	메조기공부피 (cm ³ /g)	비표면적 (m ² /g)
실시예 1	1.928	0.817	2123
실시예 2	0.911	0.316	562
실시예 3	1.012	0.360	674
실시예 4	0.917	0.319	569
실시예 5	1.053	0.377	719
실시예 6	0.990	0.350	649
실시예 7	1.111	0.401	783
실시예 8	0.974	0.343	632
실시예 9	0.928	0.324	581
실시예 10	1.327	0.493	1021
실시예 11	1.686	0.645	1416
실시예 12	1.438	0.540	1143
실시예 13	1.590	0.604	1310
실시예 14	1.713	0.621	1153
실시예 15	1.694	0.697	1467
실시예 16	2.010	0.782	1773
실시예 17	1.418	0.531	1121
비교예 1	0.907	0.114	536

[0104]

[0106]

하기 도 1은 실시예 1, 14 및 비교예 1의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다. 상기 도 1 및 표 2의 결과를 참조하면, 상기 실시예 1~17은 비교예 1에 비해 탄소분자체의 총기공부피와 메조기공부피 및 비표면적이 향상되었으며, 이를 통해 촉매 제조시 촉매입자의 금속분산성, 촉매 비표면적 및 안정성을 향상시키며 촉매활성, 선택성 및 촉매시스템의 효율을 극대화할 수 있음을 알 수 있었다.

[0108]

(2) 기공특성(질소 흡탈착 및 기공 분포도) 평가(2): 상기 실시예 및 비교예 중 대표적으로 실시예 1, 14, 15 및 비교예 1에 대하여 탄소분자체의 기공특성을 평가하였다.

[0109]

구체적으로 상기 기공특성은, 실시예 및 비교예에 대해 상기 기공특성 평가(1)와 동일한 방법으로, 77K 액체질소 분위기 하에서 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하여 관찰하였다. 질소등온흡착 실험 후에는 P/P0(P: 부분압력, P0: 포화증기압)이 0.05에서 0.25 사이의 값에 대해서 BET 식을 이용하여 BET 비표면적을 구하였다. 이때 기공분포도는 BEL Master 소프트웨어(Microtrac Bel, BEL Master)를 이용하여 측정하였으며, 상기 기공특성 평가 결과를 하기 도 2에 나타내었다.

[0110]

도 2(a)는 실시예 1, 14, 15 및 비교예 1의 질소흡탈착 그래프이고, 도 2(b)는 실시예 1, 14, 15 및 비교예 1의 기공분포도 그래프이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 실시예 1, 14 및 15는 비교예 1에 비해 직경 2~50nm의 메조기공 특성이 더 발달하여 촉매 제조시 활성물질의 분산성과 촉매활성이 더 우수한 것을 알 수 있었다.

[0112]

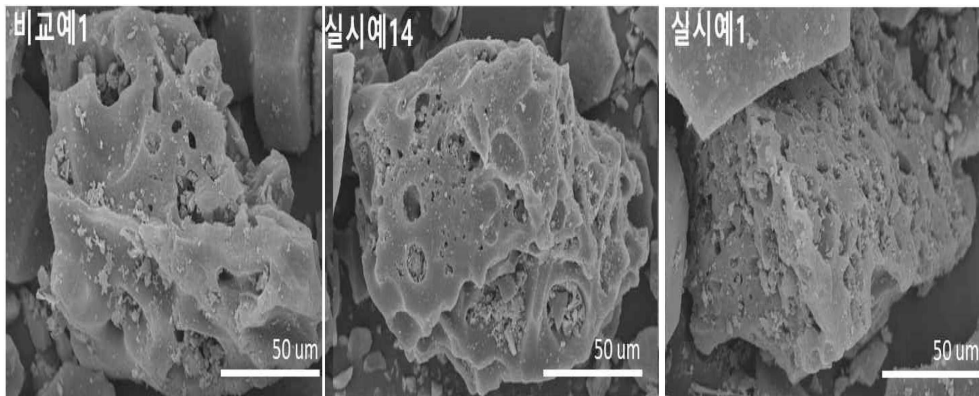
(3) 촉매 제조: 상기 실시예 및 비교예의 메조기공 탄소분자체를 이용하여, 공지된 방법으로 활성물질을 담지하여 촉매를 제조하였다. 상기 실시예 및 비교예 중 대표적으로 실시예 1, 14 및 비교예 1의 탄소분자체에 활성물질(평균입경 6nm인 백금)을 담지하여 촉매를 제조하였으며, 투과전자현미경을 이용하여 상기 촉매의 탄소분자체 중에 활성물질의 분산성을 비교하였다.

[0113] 도 3은 실시예 1, 14 및 비교예 1을 이용하여 제조된 촉매의 활성물질의 분산성을 비교한 투과전자현미경 (transmission electron microscope, TEM) 사진이다. 상기 도 3을 참조하면, 실시예 1 및 14는 비교예 1에 비해 탄소분자체 중에 활성물질의 분산성이 우수한 것을 알 수 있었다.

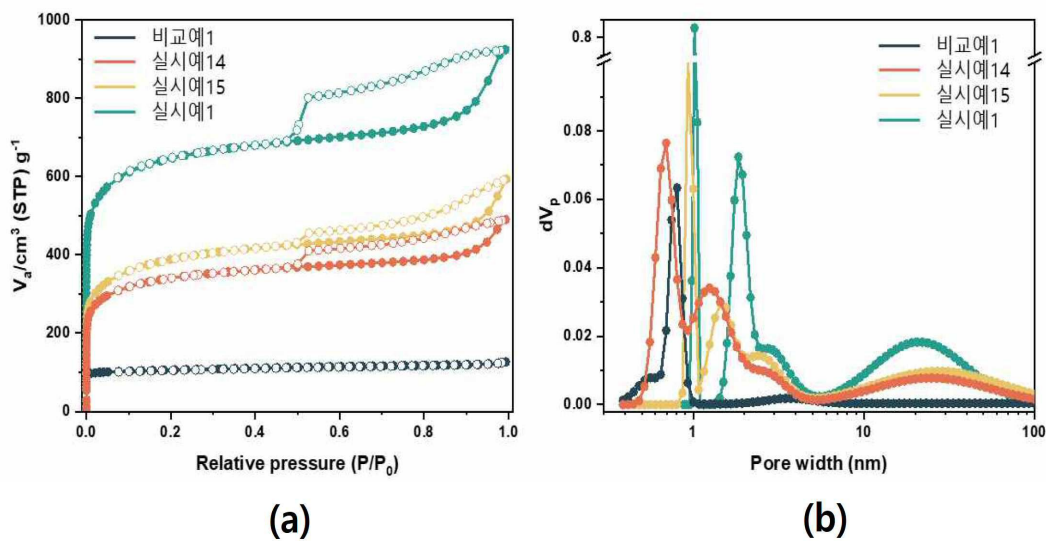
[0115] 이제까지 본 발명에 대하여 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

