



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103249482 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201180057398. 7

(22) 申请日 2011. 11. 01

(30) 优先权数据

2010-265334 2010. 11. 29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/075188 2011. 11. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/073639 JA 2012. 06. 07

(73) 专利权人 国立大学法人群马大学

地址 日本群马县

专利权人 日清纺控股株式会社

(72) 发明人 尾崎纯一 小林里江子 藤井千弘

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

B01J 23/745 (2006. 01)

B01J 21/18 (2006. 01)

B01J 23/34 (2006. 01)

B01J 23/75 (2006. 01)

B01J 23/755 (2006. 01)

C01B 3/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5650132 A, 1997. 07. 22, 权利要求 1.

CN 101346302 A, 2009. 01. 14, 说明书摘要.

JP 特开 2010-184906 A, 2010. 08. 26, 说明书摘要.

审查员 时彦卫

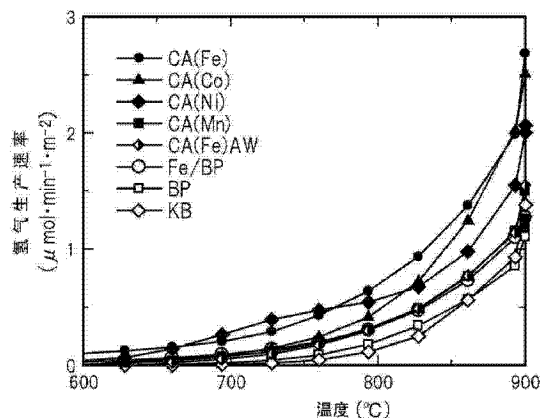
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

用于氢气生产的碳催化剂、制备催化剂的方法、和采用催化剂生产氢气的方法

(57) 摘要

本发明提供一种具有高催化活性的用于氢气生产的碳催化剂、制备所述催化剂的方法、和采用该催化剂生产氢气的方法。本发明用于氢气生产的碳催化剂是通过碳化包含有机物质和过渡金属的原料而获得的碳催化剂,该催化剂用于通过热分解烃化合物和/或含氧有机化合物而进行的氢气生产。此外,用于氢气生产的碳催化剂可以通过将碱土金属负载于通过所述碳化而制成的碳化材料上而获得。



1. 用于氢气生产的碳催化剂,其通过碳化包含含氮原子的有机物质和 1-20 质量 % 的铁、钴、镍或锰的原料而获得,所述催化剂用于通过热分解烃化合物和 / 或含氧有机化合物而进行的氢气生产。

2. 权利要求 1 的用于氢气生产的碳催化剂,其中用于氢气生产的碳催化剂通过将碱土金属负载于通过所述碳化而制成的碳化材料上而获得。

3. 权利要求 1 或 2 的用于氢气生产的碳催化剂,其中所述用于氢气生产的碳催化剂具有 10mmol/g 或更高的氢气解离活性,所述氢气解离活性通过在氢-氩交换反应中使用填充有预定重量的用于氢气生产的碳催化剂的反应管按照以下方式计算得到:将当将反应管在包含氢气、氩气和氙气的混合气体中以 10℃ /min 的升温速率从 40℃ 加热至 600℃ 时氢气的总减少量除以所述预定重量,其中在所述混合气体中氢气流速为 10mL/min,氩气流速为 10mL/min,且氙气流速为 30mL/min。

4. 制备用于氢气生产的碳催化剂的方法,该方法包括:

碳化包含含氮原子的有机物质和 1-20 质量 % 的铁、钴、镍或锰的原料;和
将碱土金属负载于通过所述碳化而制成的碳化材料上。

5. 方法,采用权利要求 1 至 3 中任一项的用于氢气生产的碳催化剂热分解烃化合物和 / 或含氧有机化合物而生产氢气。

用于氢气生产的碳催化剂、制备催化剂的方法、和采用催化剂生产氢气的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于氢气生产的碳催化剂、其制备方法、和采用该催化剂生产氢气的方法,更具体而言,涉及提供具有极好催化活性的用于氢气生产的碳催化剂。

背景技术

[0002] 氢气作为具有低环境载荷的能源,由于当通过其燃烧而获得能量时仅仅排出水,因而引起了人们的关注。因此,最近几年中,采用甲烷作为原料而生产氢气的方法引起了人们的关注。可由作为不受矿物燃料制约的下一代能源的生物质燃气(biomass gas)来获得甲烷。

[0003] 甲烷分解需要极大量的能量,因此金属催化剂(如镍或铁)主要用于甲烷的热分解反应。然而,在采用所述金属催化剂而进行的甲烷的热分解反应中,随着氢气的生产碳会沉积在该金属催化剂上,导致金属催化剂的失活。

[0004] 因此,至今,已经提出采用碳催化剂来生产氢气(例如,专利文献1、专利文献2、和非专利文献1)。碳催化剂自身是碳材料,因此即使当因甲烷分解而发生碳沉积时碳催化剂也几乎不会失活。

[0005] 引证目录

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:JP8-165101A

[0008] 专利文献2:JP2003-146606A

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:N.Muradov et al.Catalysis Today,102-103,(2005),225-223

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 然而,传统碳催化剂具有的活性不足。另外,传统碳催化剂的活性难以稳定地保持。

[0013] 鉴于上述问题,完成了本发明,因此本发明的目的是提供一种具有极好催化活性的用于氢气生产的碳催化剂、其制备方法、和采用该催化剂生产氢气的方法。

[0014] 解决技术问题的技术方案

[0015] 为了解决上述问题,根据本发明一示范性实施方案,提供一种用于氢气生产的碳催化剂,其可通过碳化包含有机物质和过渡金属的原料来获得,所述催化剂可用于通过热分解烃化合物和/或含氧有机化合物而进行的氢气生产。根据本发明,提供一种具有极好催化活性的用于氢气生产的碳催化剂。

[0016] 另外,用于氢气生产的碳催化剂可通过将碱土金属负载于通过所述碳化而制成的碳化材料上而获得。另外,用于氢气生产的碳催化剂可以具有10mmol/g或更高的氢气解离

活性,所述氢气解离活性通过在氢-氙交换反应中使用填充有预定重量的用于氢气生产的碳催化剂的反应管以以下方式计算得到:将当将反应管在包含氢气、氙气和氙气的混合气体中以 10°C/min 的升温速率从 40°C 加热至 600°C 时氢气的总减少量除以所述预定重量,其中在所述混合气体中氢气流速为 10mL/min,氙气流速为 10mL/min,且氙气流速为 30mL/min。

[0017] 为了解决上述问题,根据本发明一示范性方案,提供一种制备用于氢气生产的碳催化剂的方法,该方法包括:碳化包含有机物质和过渡金属的原料;和将碱土金属负载于通过所述碳化而制成的碳化材料上。根据本发明,提供一种制备具有极好催化活性的用于氢气生产的碳催化剂的方法。

[0018] 为了解决上述问题,提供一种根据本发明一示范性方案的方法,该方法包括通过采用上述用于氢气生产的碳催化剂之中的任何一种热分解烃化合物和/或含氧有机化合物而生产氢气。根据本发明,提供一种采用具有极好催化活性的用于氢气生产的碳催化剂而有效生产氢气的方法。

[0019] 发明的有益效果

[0020] 根据本发明,提供一种具有极好催化活性的用于氢气生产的碳催化剂、其制备方法、和一种采用该催化剂而生产氢气的方法。

附图说明

[0021] [图 1] 是显示在根据本发明一个实施方案的实施例中碳催化剂的氢气生产速率的评估结果的实例的说明图。

[0022] [图 2] 是显示在根据本发明一个实施方案的实施例中氢气生产量和碳催化剂的催化活性降低率的评估结果的实例的说明图表。

[0023] [图 3] 是显示在根据本发明一个实施方案的实施例中碳催化剂的氢气解离活性的评估结果的实例的说明图表。

[0024] [图 4] 是显示在根据本发明一个实施方案的实施例中碳催化剂的氢气生产速率的评估结果的其它实例的说明图。

[0025] [图 5] 是显示在根据本发明一个实施方案的实施例中对碳催化剂在负载碱土金属前后氢气生产速率的比较结果的实例的说明图表。

具体实施方式

[0026] 在下文将说明本发明的一个实施方案。应该注意,本发明不局限于在这个实施方案中所示的实例。

[0027] 根据这个实施方案的用于氢气生产的碳催化剂(以下称为“本发明的催化剂”)是通过碳化包含有机物质和过渡金属的原料而获得的碳催化剂,且其可用于通过热分解烃化合物和/或含氧有机化合物而进行的氢气生产。

[0028] 对用于本发明催化剂原料的有机物质没有特别地限制,只要该有机物质能被碳化,可以使用任何一种或多种有机物质。例如,含有氮原子的有机物质可以用作所述有机物质。例如,含有氮原子的有机化合物可以用作所述含氮原子的有机物质。对含有氮原子的有机化合物没有特别的限制,只要该化合物在其分子中含有氮原子。例如,可以使用含有氮

原子的高分子量有机化合物（例如，树脂，如热固性树脂或热塑性树脂）和低分子量有机化合物中的一种或两种。另外，也可以使用生物质(biomass)。

[0029] 例如，可以优选使用能够与金属配位的配体作为所述有机化合物。亦即，在这种情况下，可以使用在其分子中含有一种或多种配位原子的有机化合物。更特别地，例如，可以使用含有一种或多种选自以下原子作为配位原子的有机化合物：氮原子、磷原子、氧原子、和硫原子。另外，例如，可以使用在其分子中含有一种或多种选自以下基团作为配位基团的有机化合物：氨基、膦基、羧基、和硫醇基。例如，所述有机物质可以包含一种或多种选自硼原子、磷原子、氧原子、和硫原子的原子作为改善本发明催化剂活性的组分。

[0030] 作为该有机物质，特别地，例如，可以使用一种或多种选自以下的物质：酚树脂、聚糠醇、呋喃、呋喃树脂、酚醛树脂、三聚氰胺、三聚氰胺树脂、环氧树脂、螯合树脂、聚酰胺-酰亚胺树脂、吡咯、聚吡咯、聚乙烯吡咯、3-甲基聚吡咯、丙烯腈、聚丙烯腈、聚丙烯腈-聚甲基丙烯酸共聚物、聚偏氯乙烯、噻吩、噁唑、噻唑、吡唑、乙烯吡啶、聚乙烯吡啶、哒嗪、嘧啶、哌嗪、吡喃、吗啉、咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、喹啉、苯胺、聚苯胺、琥珀酸二酞肼、己二酸二酞肼、聚砒、聚氨基双马来酰亚胺、聚酰亚胺、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、苯并咪唑、聚苯并咪唑、聚酰胺、聚酯、聚乳酸、聚醚、聚醚醚酮、纤维素、羧甲基纤维素、木质素、甲壳质、壳聚糖、沥青、褐煤、丝绸、羊毛、聚氨基酸、核酸、DNA、RNA、肼、酞肼、脲、席夫碱(salen)、聚吡唑、聚双马来酰亚胺、三嗪、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸、聚氨酯、聚酰胺胺、和聚碳化二亚胺。

[0031] 对过渡金属没有特别地限制，只要该过渡金属不会抑制本发明催化剂的活性。可以使用任意一种或多种过渡金属（周期表的3族至12族），且可优选使用属于周期表3族至12族的第4周期的过渡金属。

[0032] 特别地，作为其它金属，例如，优选使用一种或多种选自下列的金属：钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、钇(Y)、锆(Zr)、铌(Nb)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、镧系元素（如铈(Ce)）、和铪系元素。

[0033] 可以以过渡金属的元素物质或该金属的化合物的形式使用该金属。作为该金属化合物，例如，可以使用金属盐、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属硫化物、金属碳化物、或金属络合物。在那些之中，优选使用金属盐、金属氧化物、金属硫化物、或金属络合物。应该注意，当使用配体作为该有机化合物时，在原料中形成金属络合物。

[0034] 对相对于原料量的过渡金属总量没有特别地限制，只要能够获得具有期望特性的本发明的碳催化剂。例如，所述总量可以是0.1至50质量%、0.5至30质量%、或1至20质量%。

[0035] 该原料可以另外包含另一组分。亦即，该原料可以例如包含碳材料。对该碳材料没有特别地限制，可以使用任何一种或多种材料。亦即，例如，可以使用本身不具有催化活性的碳材料作为该碳材料。

[0036] 特别地，可以使用，例如，一种或多种选自以下的材料：炭黑、碳纳米管、碳纳米角(nanohorn)、碳纤维、碳纤丝(fibril)、石墨粉、活性碳、玻璃碳、中孔碳、碳纤维、富勒烯、洋葱状碳、石墨烯、木炭、煤焦、和生物质焦。

[0037] 在本发明催化剂的制备过程中，首先，将上述包含有机物质和过渡金属的原料混合。对原料的混合方法没有特别地限制，例如，可以使用研钵或搅拌装置。另外，可以使用

一种或多种混合方法,如用于混合粉状有机物质和过渡金属的粉末混合法,以及用于在添加溶剂后混合原料的溶剂混合法。

[0038] 然后,通过碳化如上所述制备的原料而获得本发明的催化剂。在碳化过程中,将该原料加热并保持在碳化该原料的预定温度(碳化温度)。

[0039] 对该碳化温度没有特别地限制,只要可碳化该原料。例如,该碳化温度可以是 300℃ 以上。更特别地说,该碳化温度可以是,例如,300℃ 以上且 1,500℃ 以下、优选 400℃ 以上且 1,200℃ 以下、更优选 500℃ 以上且 1,100℃ 以下。

[0040] 对将原料加热至碳化温度的升温速率没有特别地限制。例如,升温速率可以是 0.5℃ /min 以上且 300℃ /min 以下。对将原料维持在碳化温度下的时间(碳化时间)没有特别地限制,只要将该原料碳化;所述时间可以是,例如,5 分钟以上。更特别地说,该碳化时间可以是,例如,5 分钟以上且 240 分钟以下、优选 20 分钟以上且 180 分钟以下。另外,碳化优选在惰性气体如氮气(例如,在惰性气体流中)中进行。

[0041] 在这种制备方法中,可以以无任何进一步处理的本发明催化剂的形式获得通过碳化所述原料而制成的碳化材料。另外,本发明的催化剂可以是细颗粒态的碳催化剂,其是通过粉碎所述碳化材料而获得的。对该碳化材料的粉碎方法没有特别地限制,例如,可以使用粉碎设备,如球磨机或玻璃研磨机。经粉碎的碳化材料的平均粒度可以是,例如,150 微米以下、优选 100 微米以下。

[0042] 另外,本发明的催化剂可以是通过将碱土金属负载于通过所述碳化而制成的碳化材料上而获得的碳催化剂。亦即,本发明的催化剂是通过碳化含有有机物质和过渡金属的原料并将碱土金属负载于通过所述碳化而制成的碳化材料上而制备的。

[0043] 在这种情况下,本发明的催化剂包含在碳化后负载的碱土金属。将该碱土金属主要负载在本发明催化剂的表面上。当负载碱土金属时,与没有负载碱土金属的情况相比,有效改善了本发明催化剂的活性。应该注意,本发明的发明人进行了深入细致的研究,结果注意到如以下实施例中所示的碳催化剂的氢气解离活性,且极难得地发现通过负载碱土金属能够改善催化活性。

[0044] 对将碱土金属负载在碳化材料上的方法没有特别地限制,由负载有碱土金属的碳化材料形成的本发明的催化剂可例如通过将粉状碳化材料和粉状碱土金属混合而获得。在混合过程中,可以使用研钵或搅拌装置。另外,可以通过使用例如浸渍负载法、离子交换负载法、溶胶-凝胶法、共沉积法将该碱土金属负载在碳化材料上,由此获得本发明的催化剂。

[0045] 对该碱土金属没有特别地限制。可以使用一种或多种选自铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、和钡(Ba)的碱土金属,且优选使用一种或多种选自镁(Mg)、钙(Ca)、和钡(Ba)的碱土金属。

[0046] 对该碱土金属在本发明催化剂中的负载量没有特别地限制,只要该碱土金属改善本发明催化剂的活性。亦即,该碱土金属在本发明催化剂中的负载量可以是,例如,0.1 至 50wt%(相对于 100 重量份数的碳化材料,0.1 至 50 重量份的碱土金属)、优选 0.5 至 30wt%、更优选 1 至 20wt%,相对于负载有该碱土金属的碳化材料。

[0047] 另外,本发明的催化剂可以是使通过所述碳化而制成的碳化材料经受附加处理而获得的碳催化剂。亦即,本发明的催化剂可以是,例如,使该碳化材料经受金属去除处

理而获得的碳催化剂。另外,在这种情况下,本发明的催化剂可以是,例如,通过将该碱土金属负载在经受金属去除处理的碳化材料上而获得的碳催化剂。当将该碳化材料经受金属去除处理时,从该碳化材料中去除过渡金属以暴露碳结构的活性部位。

[0048] 该金属去除处理是在该碳化材料中去除过渡金属的处理。对金属去除处理没有特别地限制,只要在该碳化材料中去除过渡金属或减少该过渡金属的量。例如,可以进行酸洗涤处理或电解处理。

[0049] 对用于酸洗涤处理的酸没有特别地限制,只要能够获得去除金属处理的效果;可以使用任何一种或多种酸。亦即,例如,可以使用一种或多种选自盐酸(例如,浓盐酸)、硝酸(例如,浓硝酸)、和硫酸(例如,浓硫酸)的酸。在使用两种或多种酸的情况下,可以使用通过以预定体积比混合浓盐酸和浓硝酸而制备的混合酸(例如,王水)或通过以预定体积比混合浓硝酸和浓硫酸而制备的混合酸。对酸洗涤处理方法没有特别地限制,例如,可以使用包括将碳化材料浸入含有酸的溶液并保持该方法的方法。

[0050] 应该注意,在通过金属去除处理获得本发明催化剂的情况下,本发明的催化剂可以基本上不含有过渡金属或可以包含残留的过渡金属。在本发明催化剂中残留的过渡金属可由诸如元素分析等方法来确定。

[0051] 另外,本发明的催化剂可以是通过将氮原子或硼原子掺杂到通过碳化该原料而制成的碳化材料中而获得的碳催化剂。在这种情况下,在制备本发明催化剂的过程中,可以在任何步骤将氮原子或硼原子掺杂到该碳化材料中。作为掺杂氮原子或硼原子的方法,例如,可以使用气相掺杂方法如氨解氧化方法或 CVD 方法,液相掺杂方法、或气相-液相掺杂方法。特别地,例如,可以将诸如氨水、三聚氰胺、或乙腈等氮源、或者诸如硼酸或硼氢化钠等硼源与该碳化材料混合,并可以将所得的混合物在惰性气体(如氮气、氩气、或氦气)气氛下于 550℃ 以上且 1,200℃ 以下的温度下保持 5 分钟以上且 180 分钟以下的时间,由此将氮原子掺杂到该碳化材料的表面中。

[0052] 另外,本发明的催化剂可以是使通过碳化所述原料而制成的碳化材料经受活化处理(如二氧化碳活化、磷酸活化、碱活化、氢活化、氨水活化、氧化氮活化、或电活化)和/或液相氧化(如硝酸氧化、混合酸氧化、或过氧化氢氧化)而获得的碳催化剂。

[0053] 本发明的催化剂具有例如 10m²/g 以上、优选 100m²/g 以上的比表面积,其是通过氮吸附 BET 法测定的。更特别地说,本发明的催化剂具有,例如 200m²/g 以上且 3,000m²/g 以下、优选 300m²/g 以上且 3,000m²/g 以下的比表面积。

[0054] 另外,本发明的催化剂用于通过热分解烃化合物和/或含氧有机化合物而进行的氢气生产。亦即,本发明的催化剂具有一定的活性以致于能够催化通过热分解烃化合物和/或含氧有机化合物而生产氢气的反应。

[0055] 与催化活性相关,本发明的催化剂具有预定的氢气解离活性。亦即,本发明的催化剂可以具有 10mmol/g 或更高的氢气解离活性,所述氢气解离活性通过在氢-氘交换反应中使用填充有预定重量(例如 20mg)的本发明碳催化剂的反应管以以下方式计算得到:将反应管在包含氢气、氘气和氙气的混合气体中以 10℃/min 的升温速率从 40℃ 加热至 600℃ 时氢气的总减少量除以所述预定重量,其中在所述混合气体中氢气流速为 10mL/min,氘气流速为 10mL/min,且氙气流速为 30mL/min。

[0056] 另外,根据这个实施方案的方法(以下称为“本发明的方法”)是通过采用本发明

的催化剂热分解烃化合物和 / 或含氧有机化合物而生产氢气的方法。

[0057] 对该烃化合物和含氧有机化合物没有特别的限制,只要该化合物能够被热分解以生产氢气。亦即,作为烃化合物,可以使用一种或多种选自脂肪族烃、脂环烃和芳烃的烃化合物。

[0058] 作为脂肪族烃,例如,可以优选使用具有 1 至 20 个碳原子的脂肪族烃,尤其优选使用具有 1 至 12 个碳原子的脂肪族烃。特别地,可以使用一种或多种选自甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、和丁烷的脂肪族烃。作为脂环烃,例如,可以优选使用具有 3 至 12 个碳原子的脂环烃。特别地,例如,可以使用一种或多种选自环丙烷、环丁烷、环戊烷、和环己烷的脂环烃。作为芳烃,例如,可以优选使用具有 5 至 16 个碳原子的芳烃。特别地,例如,可以使用一种或多种选自苯、甲苯、二甲苯、乙苯、和四氢化萘的芳烃。

[0059] 作为含氧有机化合物,例如,可以使用一种或多种选自醇、醚、酯、和酮的化合物。作为醇,例如,可优选使用具有 1 至 12 个碳原子的醇。特别地,例如,可使用一种或多种选自甲醇、乙醇、丙醇、和丁醇的醇。作为醚,例如,可优选使用具有 2 至 12 个碳原子的醚。特别地,例如,可使用一种或多种选自二甲醚、甲基乙基醚、二乙醚、四氢呋喃、和冠醚的醚。作为酯,例如,可优选使用具有 2 至 12 个碳原子的酯。特别地,例如,可使用一种或多种选自甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、和甲基丙烯酸丁酯的酯。作为酮,例如,可优选使用具有 3 至 6 个碳原子的酮。特别地,例如,可使用一种或多种选自丙酮、戊酮、丁酮、和环己酮的酮。

[0060] 在本发明方法中,在本发明催化剂的存在下热分解该烃化合物和 / 或含氧有机化合物而生产氢气。亦即,在本发明的方法中,使该烃化合物和 / 或含氧有机化合物在加热下与本发明的催化剂接触。作为该烃化合物和 / 或含氧有机化合物,可优选使用气态或液态烃化合物和 / 或含氧有机化合物,且可尤其优选使用气态烃化合物和 / 或含氧有机化合物。

[0061] 可将包含该烃化合物和 / 或含氧有机化合物的混合物及其它组分与本发明的催化剂接触。亦即,在使用气态烃化合物和 / 或含氧有机化合物的情况下,例如,可将包含该烃化合物和 / 或含氧有机化合物的混合气体和诸如氩气、氮气、或氢气等的惰性气体与本发明的催化剂接触。另外,可将包含该烃化合物和 / 或含氧有机化合物的生物质燃气与本发明的催化剂接触。该生物质燃气可以包含,例如,诸如水或二氧化碳等其它组分。另外,可将通过热分解合成树脂(聚乙烯、聚苯乙烯、聚酯、热固性树脂、酚树脂、环氧树脂、酚醛塑料树脂(bakelite resin)、或聚碳酸酯)或有机物质(如石油、煤油、或重油)而获得的热分解有机气体与本发明的催化剂接触。

[0062] 对本发明催化剂与该烃化合物和 / 或含氧有机化合物的接触温度没有特别地限制,只要该烃化合物和 / 或含氧有机化合物能够被热分解以生产氢气;该温度可以是,例如,300℃以上、优选 500℃以上。更特别地,该温度可以是,例如 300 至 1,100℃、优选 500 至 1,000℃、更优选 600 至 1,000℃。

[0063] 在下文,将描述根据这个实施方案的特定实施例。

[0064] 实施例

[0065] 实施例 1

[0066] (碳催化剂 CA(Fe))

[0067] 将 0.4g 的聚乙烯基吡啶、0.45g 氯化铁 (III) 六水合物、和 0.5g 的 ketjen 黑 (ECP600JD, 由 Lion 公司制造) 置于研钵内并均匀混合以制备原料。将所得的原料放入水平影像加热炉 (image furnace) 中, 在氮气氛围中以 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热, 并在 900°C 的碳化温度下保持 1 小时以碳化该原料。所获得的通过碳化而制成的碳化材料即为碳催化剂 CA(Fe)。该碳催化剂 CA(Fe) 具有 $630\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。

[0068] (碳催化剂 CA(Fe)AW)

[0069] 通过酸洗涤使碳催化剂 CA(Fe) 经受金属去除处理。亦即, 将 100mL 的浓盐酸添加到 1g 碳催化剂 CA(Fe) 中, 并将该混合物搅拌 1 小时。沉淀该碳催化剂, 并去除溶液。然后, 添加通过以 1:1 (以体积计) 混合浓盐酸和蒸馏水获得的 100mL 溶液, 并将该混合物搅拌 1 小时。沉淀该碳催化剂, 并去除溶液。然后, 添加 100mL 蒸馏水, 并将该混合物搅拌 1 小时。利用滤膜 (孔径: $1.0\mu\text{m}$, 由 Millipore 公司制造) 过滤含有碳催化剂的溶液, 且用蒸馏水洗涤残余物直到滤液变成中性。将收集的碳催化剂在真空下于 60°C 干燥 12 小时。由此获得经受金属去除处理的催化剂 CA(Fe)AW。该碳催化剂 CA(Fe)AW 具有 $690\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。

[0070] (碳催化剂 CA(Co))

[0071] 以与上述碳催化剂 CA(Fe) 情况相同的方法获得碳催化剂 CA(Co), 除了使用氯化钴六水合物代替氯化铁 (III) 六水合物。该碳催化剂 CA(Co) 具有 $670\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。

[0072] (碳催化剂 CA(Ni))

[0073] 以与上述碳催化剂 CA(Fe) 情况相同的方法获得碳催化剂 CA(Ni), 除了使用氯化镍六水合物代替氯化铁 (III) 六水合物。该碳催化剂 CA(Ni) 具有 $650\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。

[0074] (碳催化剂 CA(Mn))

[0075] 将 1.5g 的聚丙烯腈-聚甲基丙烯酸共聚物溶于 30g 二甲基甲酰胺中。然后, 向其中添加 1.25g 的氯化锰四水合物和 1.5g 的 2-甲基咪唑并将该混合物搅拌 2 小时以获得溶液。向所得溶液中添加 ketjen 黑 (ECP600JD, 由 Lion 公司制造) 以使 ketjen 黑在如下所述的母体组合物中的含量为 67wt%, 并利用研钵混合所得的混合物。另外, 将该混合物在减压、 60°C 且 $6.4 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 下干燥 12 小时以去除二甲基甲酰胺。由此, 获得母体组合物。

[0076] 接着, 使该母体组合物经受不熔化 (infusibilizing) 处理。亦即, 将该母体组合物装入强制性循环干燥机内。随后, 将干燥机的温度于空气中于 30 分钟内从室温升高至 150°C , 随后在 2 小时内从 150°C 升高到 220°C 。然后, 将该母体组合物在 220°C 下保持 3 小时。因此, 该母体组合物是不熔化的, 由此获得用于碳化的原料。

[0077] 随后, 将该原料碳化。亦即, 将如上所述获得的原料放入石英管内, 并在椭圆面反射型红外金像炉 (ellipsoidal reflection type infrared gold image furnace) 内进行石英管内氮气吹洗 20 分钟。随后, 开始加热, 并将该金像炉内的温度以 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升高到 900°C 。然后, 将该石英管在 900°C 下保持 1 小时。由此, 获得通过碳化所述原料而制成的碳化材料。

[0078] 另外, 使该碳化材料经受粉碎处理。亦即, 将直径为 10mm 的四氮化三硅磨球装入行星式球磨机 (P-7, 由 Fritsch Japan Co., Ltd. 制造), 并以 650rpm 的转速将该碳化材料

粉碎 50 分钟。取出该粉碎的碳化材料并用 106 μm 目的筛子筛分。所获得的通过该筛的碳化材料作为碳催化剂 CA (Mn)。该碳催化剂 CA (Mn) 具有 900 m^2/g 的 BET 比表面积。

[0079] (比较样品 KB)

[0080] 同样使用用作碳催化剂原料的市场上可买到的 ketjen 黑 (ECP600JD, 由 Lion 公司制造) 作为比较样品 KB。比较样品 KB 具有 1,200 m^2/g 的 BET 比表面积。

[0081] (比较样品 BP)

[0082] 使用市场上可买到的炭黑 (Black Pearls2000, 由 CABOT 公司制造) 用作比较样品 BP。该比较样品 BP 具有 1,500 m^2/g 的 BET 比表面积。

[0083] (比较样品 Fe/BP)

[0084] 通过将铁负载在比较样品 BP 上来制备比较样品 Fe/BP。亦即, 首先, 将约 0.1g 的硝酸铁九水合物放入茄型烧瓶并溶解于 100mL 的蒸馏水中。随后, 将比较样品 BP 添加到硝酸铁的水溶液内。另外, 向其添加约 5mL 的甲醇, 并用超声波搅拌该混合物 10 分钟。在搅拌之后, 将该茄型烧瓶连接至蒸发器上, 在减压下旋转蒸发 20 分钟, 并将其浸入 60 $^{\circ}\text{C}$ 的热水浴中以在减压下干燥该混合物。

[0085] 由此, 获得负载 10wt% 铁 (相对于比较样品 BP) 的比较样品 Fe/BP。比较样品 Fe/BP 具有 1,365 m^2/g 的 BET 比表面积。

[0086] (通过热分解甲烷而生产氢气)

[0087] 在上述碳催化剂和比较样品之中的任何一个的存在下使用甲烷作为烃化合物来通过热分解甲烷而生产氢气。亦即, 在内径为 1cm 的由石英制造的反应管中装入 30mg 的碳催化剂或比较样品。随后, 将该反应管置于垂直影像加热炉内, 并通过将该反应管在氩气氛下以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热并将该反应管在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 1 小时而进行预处理。应该注意, 在使用比较样品 Fe/BP 的情况下, 进行下述预处理 (还原处理) 来代替上述预处理: 通过将该反应管在氢气气氛下以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热并将该反应管在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 1 小时。

[0088] 随后, 将该反应管充分冷却, 并使包含甲烷和氩气 (甲烷流速 = 23mL/min, 氩气流速 = 27mL/min) 的混合气体流动 30 分钟以使该气体在装置中的浓度稳定。然后, 将该反应管以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温加热至 900 $^{\circ}\text{C}$ 以进行甲烷的热分解反应。在达到 900 $^{\circ}\text{C}$ 的温度后, 将该反应管在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 20 分钟, 同时使该混合气体继续流动。

[0089] 利用高速小型气体分析器 (high-speed and compact gas analyzer) (Micro GC490-GC, 由 VARIAN 制造) 进行升温过程中各个温度和温度达到 900 $^{\circ}\text{C}$ 之后的气体组分的分析。随后, 基于升温过程中的分析结果, 计算在各个温度下每一比面积的氢气生产速率 ($\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$)。

[0090] (氢-氘交换反应)

[0091] 作为碳催化剂和比较样品的特性之一, 根据氢 (H_2)-氘 (D_2) 交换反应评估氢分子解离成氢原子的催化活性。亦即, 用程序升温反应 (TPR, temperature programmed reaction) 方法评估通过使包含氢气 (H_2) 和氘气 (D_2) 的混合气体接触本发明的碳催化剂或比较样品而解离的氢气的量。

[0092] 具体而言, 首先, 测量空白试验值。亦即, 将不填充碳催化剂和比较样品的石英反应管放入催化剂分析装置 (由 BEL Japan. Inc. 制造) 中, 并使氩气以 50mL/min 的流速流

动 30 分钟以用氩气替换体系中的气相。另外,通过将反应管在氩气氛中以 50℃ /min 的升温速率加热并将该反应管在 700℃ 下保持 1 小时来进行预处理。

[0093] 此后,将该反应管自然冷却至 40℃,然后使包含氢气、氖气、和氩气(氢气流速=10mL/min、氖气流速=10mL/min、氩气流速=30mL/min)的混合气体流动 10 分钟。然后,将该反应管以 10℃ /min 的升温速率加热至 900℃,同时使该混合气体流动。

[0094] 用四极质谱仪(Q-质量)分析升温过程中氢气的浓度以确定在各个温度下氢气的减少量。

[0095] 接着,采用碳催化剂和比较样品以与上述方式相同的方式进行分析。亦即,首先,称重 20mg 的碳催化剂 CA(Fe)、碳催化剂 CA(Fe)AW、碳催化剂 CA(Mn)、和比较样品 Fe/BP 之中的任一个,并在石英反应管内填充所述样品。在这个过程中,将石英棉放入样品的上下部内以防止样品在反应期间的飞散。

[0096] 然后,将该反应管放入市场上可买到的催化剂分析装置(由 BEL Japan, Inc. 制造)内,并使氩气以 50mL/min 的流速流动 30 分钟以使用氩气替换体系中的气相。此外,通过将该反应管在氩气氛内以 50℃ /min 的升温速率加热并将该反应管在 700℃ 下保持 1 小时而进行预处理。

[0097] 此后,将该反应管自然冷却至 40℃,然后使包含氢气、氖气、和氩气(氢气流速=10mL/min、氖气流速=10mL/min、氩气流速=30mL/min)的混合气体流动 10 分钟。然后,将该反应管以 10℃ /min 的升温速率加热至 900℃,同时使该混合气体流动。

[0098] 用四极质谱仪(Q-质量)分析升温过程中氢气的浓度以确定在各个温度下氢气的减少量。随后,在各个温度下,通过从使用所述样品测定的氢气减少量减去由空白试验值测量确定的氢气减少量而计算获得的数值作为使用所述样品实际确定的氢气减少量。

[0099] 另外,将计算的氢气减少量相对于温度进行绘图以制作显示氢气减少量与温度之间关系的曲线。由所制作的曲线,计算在 40℃ 至 600℃ 下的氢气总减少量。此后,将由此计算的氢气总减少量除以所使用的碳催化剂或比较样品的重量(20mg)而获得的数值以每重量碳催化剂或比较样品的氢气解离活性(mmol/g)的形式来评估。

[0100] (评估结果)

[0101] 图 1 显示了在采用碳催化剂和比较样品之中任一个热分解甲烷而生产氢气的过程中氢气生产速率的评估结果。在图 1 中,横轴表示进行甲烷热分解的温度(℃),而纵轴表示在各个温度下碳催化剂或比较样品每一比表面积的氢气生产速率($\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$)。

[0102] 在图 1 中,实心的圆形表示使用碳催化剂 CA(Fe)的结果,实心的三角形表示使用碳催化剂 CA(Co)的结果,实心的菱形表示使用碳催化剂 CA(Ni)的结果,实心的正方形表示使用碳催化剂 CA(Mn)的结果,半实心的菱形表示使用碳催化剂 CA(Fe)AW 的结果,空心的圆形表示使用比较样品 Fe/BP 的结果,空心的正方形表示使用比较样品 BP 的结果,空心的菱形表示使用比较样品 KB 的结果。

[0103] 如图 1 所示,在碳催化剂的存在下至少在 600 至 900℃ 下的氢气生产速率几乎等于或大于在比较样品的存在下的那些速率,且特别是,在使用碳催化剂 CA(Fe)、碳催化剂 CA(Co)、和碳催化剂 CA(Ni)的情况下的氢气生产速率是显著较大的。

[0104] 图 2 显示了氢气生产量(μmol)、催化活性降低率(%),和每一催化活性降低率的氢气生产量($\mu\text{mol}/\%$)的评估结果,其是在使用碳催化剂 CA(Fe)和比较样品 Fe/BP 之中任

何一个的情况下将反应温度在 900℃ 下保持 20 分钟时测量的。

[0105] 以下述方式计算氢气生产量：在温度达到 900℃ 时的时间点与温度保持在 900℃ 之后经过 20 分钟的时间点之间的期间所产生的氢气的量。由在温度达到 900℃ 时的时间点下的氢气生产速率与温度保持在 900℃ 之后经过 20 分钟的时间点下的氢气生产速率之间的差值来计算催化活性降低率，以前者限定的氢气生产速率作为 100% 为基准。

[0106] 此外，通过将如上所述计算的氢气生产量除以催化活性降低率来计算每一催化活性降低率的氢气生产量。每一催化活性降低率的氢气生产量表示直至催化活性降低 1% 的氢气生产量。因此，当每一催化活性降低率的氢气生产量变大，该碳催化剂或比较样品的直至催化活性降低预定百分数的氢气生产量（亦即直至碳催化剂或比较样品失活的氢气生产量）变大。

[0107] 如图 2 所示，在使用碳催化剂 CA(Fe) 的情况下的氢气生产量显著大于使用比较样品 Fe/BP 的情况。另一方面，碳催化剂 CA(Fe) 的催化活性降低率小于比较样品 Fe/BP。亦即，与比较样品 Fe/BP 相比，碳催化剂 CA(Fe) 的催化活性几乎不降低。另外，碳催化剂 CA(Fe) 的每一催化活性降低率的氢气生产量显著大于比较样品 Fe/BP。

[0108] 如上所述，发现碳催化剂 CA(Fe) 的催化活性高于比较样品 Fe/BP，且在比较高的温度下能够有效保持氢气生产反应。

[0109] 图 3 显示了在采用碳催化剂 CA(Fe)、碳催化剂 CA(Fe)AW、碳催化剂 CA(Mn) 和比较样品 Fe/BP 之中任何一个的氢氘交换反应中氢气解离活性 (mmol/g) 的评估结果。

[0110] 如图 3 所示，所有三种碳催化剂的氢气解离活性都高于比较样品的氢气解离活性。另外，还发现与使用比较样品的情况相比，在使用碳催化剂的情况中在较低的温度下氢气就开始解离，尽管在图中没有显示这些结果。

[0111] 亦即，发现与比较样品相比，所述碳催化剂具有高的解离氢气的催化活性。基于这些结果，本发明的发明人设想，如下所述将适于储存氢气的碱土金属（如镁或钙）负载在碳催化剂上。

[0112] 实施例 2

[0113] （碳催化剂 Mg/CA(Fe)）

[0114] 将碳催化剂 CA(Fe) 和氢氧化镁放于玛瑙研钵中并混合。由此，获得相对于碳催化剂 CA(Fe) 负载有 3wt% 镁（相对于 100 重量份的碳催化剂 CA(Fe)，3 重量份的镁）的碳催化剂 Mg/CA(Fe)。

[0115] （碳催化剂 Mg/CA(Fe)AW）

[0116] 以与上述碳催化剂 Mg/CA(Fe) 情况相同的方法获得相对于碳催化剂 CA(Fe)AW 负载有 3wt% 镁的碳催化剂 Mg/CA(Fe)AW，除了使用碳催化剂 CA(Fe)AW 代替碳催化剂 CA(Fe)。

[0117] （碳催化剂 Mg/CA(Mn)）

[0118] 以与上述碳催化剂 Mg/CA(Fe) 情况相同的方法获得相对于碳催化剂 CA(Mn) 负载有 3wt% 镁的碳催化剂 Mg/CA(Mn)，除了使用碳催化剂 CA(Mn) 代替碳催化剂 CA(Fe)。

[0119] （碳催化剂 Ca/CA(Mn)）

[0120] 以与上述碳催化剂 Ca/CA(Mn) 情况相同的方法获得相对于碳催化剂 CA(Mn) 负载有 3wt% 钙的碳催化剂 Ca/CA(Mn)，除了使用氢氧化钙代替氢氧化镁。

[0121] （比较样品 Mg/BP）

[0122] 以与上述碳催化剂 Mg/CA(Fe) 情况相同的方法获得相对于比较样品 BP 负载有 3wt% 镁的比较样品 Mg/BP,除了使用比较样品 BP 代替碳催化剂 CA(Fe)。

[0123] (比较样品 Mg/Fe/BP)

[0124] 以与上述比较样品 Mg/BP 情况相同的方法获得相对于比较样品 Fe/BP 负载有 3wt% 镁的比较样品 Mg/Fe/BP,除了使用比较样品 Fe/BP 代替比较样品 BP。

[0125] (通过热分解甲烷而生产氢气)

[0126] 以与上述实施例 1 相同的方法,在负载有碱土金属的碳催化剂和比较样品之中的任何一个的存在下通过热分解甲烷而生产氢气。应该注意,进行下述预处理(还原处理)来代替上述实施例 1 的预处理:将碳催化剂或比较样品在氢气氛下以 50℃ /min 的升温速率加热并将该催化剂或样品在 650℃ 下保持 1 小时。

[0127] (评估结果)

[0128] 图 4 显示了在使用负载有碱土金属的碳催化剂和比较样品之中任一个通过热分解甲烷而生产氢气的过程中的氢气生产速率的评估结果。在图 4 中,横轴表示甲烷进行热分解的温度(℃),而纵轴表示在各个温度下碳催化剂或比较样品每一比表面积 of 的氢气生产速率($\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$)。

[0129] 实心的正三角形表示使用碳催化剂 Mg/CA(Mn) 的结果,实心的正方形表示使用碳催化剂 Ca/CA(Mn) 的结果,实心的倒三角形表示使用碳催化剂 Mg/CA(Fe) 的结果,实心的菱形表示使用碳催化剂 Mg/CA(Fe)AW 的结果,空心的三角形表示使用比较样品 Mg/Fe/BP 的结果,空心的正方形表示使用比较样品 Mg/BP 的结果。应该注意,作为参比,该空心的圆形表示如图 1 所示使用无负载碱土金属的比较样品 Fe/BP 的结果。

[0130] 图 5 显示碳催化剂 CA(Fe)、碳催化剂 CA(Fe)AW、碳催化剂 CA(Mn)、和比较样品 Fe/BP 在负载镁前后在 900℃ 下的氢气生产速率($\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$) 的比较结果。

[0131] 如图 4 所示,在负载有镁或钙的碳催化剂的存在下的氢气生产速率显著高于在比较样品存在下的速率。另外,由图 5 及对图 4 与图 1 之间的比较可看出,通过在碳催化剂上负载镁显著增加了在使用碳催化剂的情况下的氢气生产速率。关于这点,如图 5 所示,通过负载镁进一步改善了具有如图 3 所示较高氢气解离活性的碳催化剂的催化活性(如在图 5 的“负载 Mg 之后 / 负载 Mg 之前”栏中所示的氢气生产速率的增长率(%))。

[0132] 另一方面,在比较样品 Mg/Fe/BP 存在下的氢气生产速率小于在比较样品 Fe/BP 存在下的氢气生产速率。亦即,如图 5 所示,在比较样品 Fe/BP 上负载镁甚至使在使用比较样品 Fe/BP 的情况中的氢气生产速率减小。另外,即使当镁负载在没有负载铁的碳催化剂 BP 上时,与在负载镁之前相比氢气生产速率基本上没有发生变化(参见图 1 和 4)。

[0133] 如上所述,负载有碱土金属的碳催化剂的高催化活性被认为是由碳催化剂的特定碳结构与碱土金属特性的特定协同效应提供的,所述碳催化剂是通过碳化包含有机物质和过渡金属的原料而得到的。

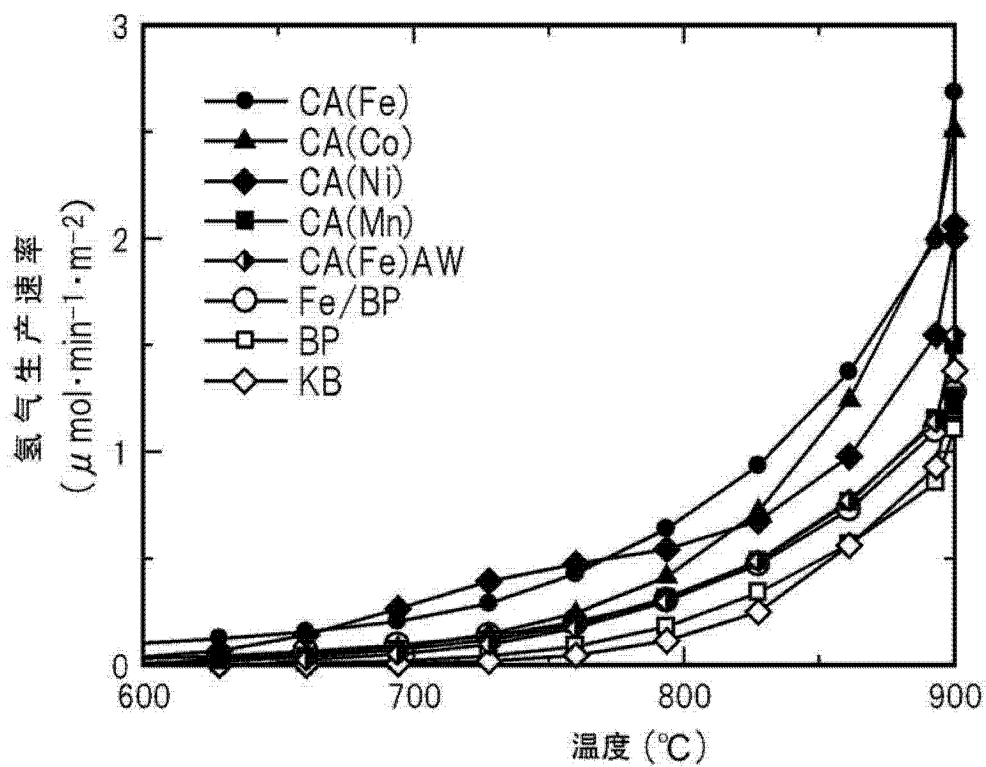


图 1

样品	氢气生产量 (μmol)	催化活性 降低率 (%)	氢气生产量/ 催化活性降低率 ($\mu\text{mol}/\%$)
CA(Fe)	2.40	12.5	0.192
Fe/BP	1.36	15.9	0.086

图 2

样品	氢气解离活性 (mmol/g)
CA(Fe)	12.9
CA(Fe)AW	74.2
CA(Mn)	31.7
Fe/BP	5.3

图 3

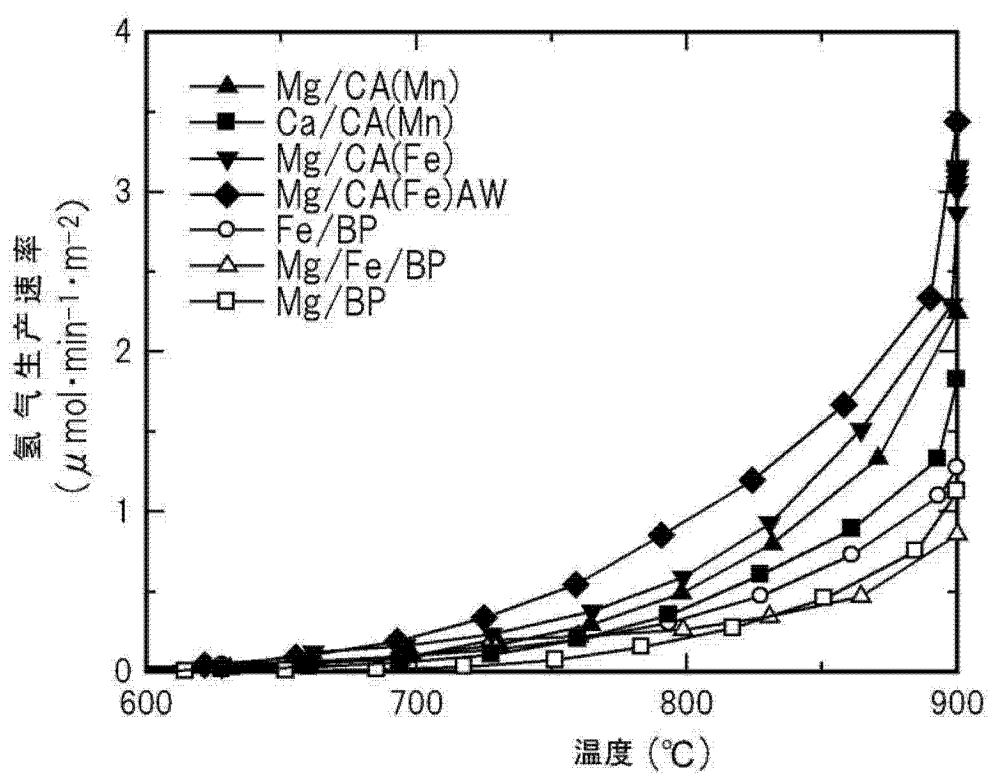


图 4

样品	氢气生产速率 ($\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$)	负载Mg之后/负载Mg之前 (%)
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	

图 5