



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월26일
(11) 등록번호 10-1730440
(24) 등록일자 2017년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/20 (2017.01)
C01B 3/00 (2006.01) H01M 8/04082 (2016.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3042 (2013.01)
B01J 20/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0024303
(22) 출원일자 2016년02월29일
심사청구일자 2016년02월29일
(56) 선행기술조사문헌
한예지 & 박수진, 한국공업화학회 2015 추계학술
발표대회 초록집, 2P-467*
Xiaohong Shao 외 3인, J. Phys. Chem. B, 2004,
108권, 2970-2978쪽*
JP5934329 B2
KR1020110044367 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 503-2103
한예지
서울특별시 강서구 양천로17길 26-2 (방화동) 밝은빌라 202호
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 박함용

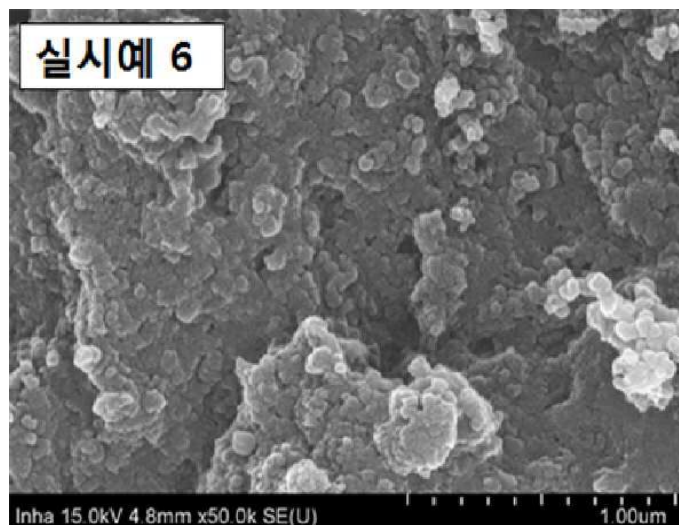
(54) 발명의 명칭 수소저장용 활성 케친블랙 흡착제의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다양한 대체 에너지 소재 분야에서 응용이 가능한 수소저장용 활성 케친 블랙 흡착제의 제조방법과 이를 통한 높은 수소 흡착 능력을 가지는 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제공하기 위한 것으로, a) 케친 블랙을 고온에서 소성시켜 전처리하는 단계; b) 상기 (a)단계에서 전처리된 케친블랙과 KOH로 혼합물을 제조하는 단계; 및 c) 상기 (b)단계에서 제조된 혼합물로 활성 케친블랙을 제조하는 단계;를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 케친블랙에 있는 유기 부산물을 제거 위한 전처리 과정을 진행 하고, KOH로 활성 화함으로써, 기존의 케친블랙 보다 높은 비표면적과 미세기공 부피를 형성하여, 향상된 수소 흡착 효율을 나타내는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/3078 (2013.01)

C01B 3/0021 (2013.01)

H01M 8/04216 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 케천블랙을 100 내지 500 ℃에서 1 내지 5 시간 동안 소성시켜 전처리하는 단계;
- (b) 상기 (a)단계에서 전처리된 케천블랙과 KOH를 1:1 내지 1:8 질량비로 혼합한 혼합물을 제조하는 단계;
- (c) 상기 (b)단계에서 제조된 혼합물을 증류수와 에탄올이 10:1 내지 1:1의 부피비로 혼합된 혼합용액에 넣어 교반하는 단계; 및
- (d) 상기 (c)단계에서 교반된 혼합물을 500 내지 1000 ℃에서 활성화시켜 활성 케천블랙을 제조하는 단계; 를 포함하는 수소 저장용 활성 케천블랙 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (c)단계의 교반은 25 내지 100 ℃에서 6 내지 48 시간 동안 실시되는 것을 특징으로 하는 수소 저장용 활성 케천블랙 흡착제의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항의 제조 방법에 따라 제조된 수소저장용 활성 케천블랙 흡착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소 자동차 및 수소 비행기, 연료 전지 등의 다양한 대체 에너지 소재 분야에서 응용이 가능한 수소 저장용 활성 케천블랙 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 급격한 산업화와 인류의 과다한 화석 연료의 사용으로 환경오염 및 지구 온난화 등의 문제에 직면하였으며, 화석 연료의 고갈에 대처하기 위한 대체 에너지의 개발이 절실하다. 화석 원료 부족과 화석연료로 야기되는 환경문제를 해결하기 위해서 새로운 대체에너지에 대한 관심이 높아졌다. 그 중 수소는 화석연료를 대체할 만한 유망한 에너지로 많은 관심을 받고 있으며, 이는 충분한 양, 재생가능성, 환경에 무해한 연소 생성물과 높은 에너지 효율과 같은 많은 장점을 가지고 있다.

[0004] 수소에너지는 오염물질이 거의 없으며, 가스나 액체화 하여 수송이 가능하고, 재순환도 가능하다. 또한, 산업기초 소재로부터 거의 모든 분야에 적용이 가능하고, 단위 무게 당 매우 높은 열량을 제공한다. 그러나 수소를 상업적으로 이용하기 위해서는 액체 및 고체화 방법을 고려해야하며, 극저온으로 저장되거나 고압으로 압축되어야 한다.

[0005] 수소 저장방법에는 대표적으로 액화수소저장방식, 기체 압축저장방식, 수소화물형태의 저장방식, 화합물을 이용

한 저장방식 그리고 흡착 식 저장방식이 있다. 그 중 흡착은 다른 방법과 비교하여 보통 가역적이므로 수소의 빠른 저장과 이용이 가능하며, 상대적으로 높은 안정성을 가진다.

[0006] 흡착제로는 제올라이트, 금속유기구조체(Metal organic frameworks, MOFs) 그리고 탄소재료가 많이 이용되는데 탄소재료는 다른 두 개의 흡착제보다 상대적으로 가격이 저렴하고 열·화학적으로 안정하며, 응용법에 따라 구조적 특성을 바꿀 수 있는 가능성을 가지고 있어 수소저장용 흡착제로 주목받고 있다.

[0007] 그 중, 케천블랙은 카본 블랙 종류의 하나로 소수성이 뛰어나며 높은 비표면적과 다양한 크기의 기공이 존재하여 수소 저장 흡착제로 사용 될 수 있다.

[0008] 수소흡착능력은 대개 흡착 소재의 비표면적과 미세기공 부피에 의존하는데, 흡착 소재의 비표면적과 미세기공 부피를 높이기 위한 방법으로 KOH를 이용한 활성화가 있다. KOH를 이용한 활성화 방법은 약품을 원료와 섞어 열을 가함으로 하여 넓은 비표면적과 다양한 크기의 기공을 형성하는 화학적 활성화 방법 중에서도 많이 쓰이는 방법이며, 탄소재료의 비표면적을 크게 만들며 미세기공과 작은 중기공 크기의 기공을 많이 발생시키는 방법으로 알려져 있다. 그러나 탄소 소재 중에서도 다양한 크기의 기공이 존재하는 케천블랙에 대한 연구는 많이 보고되어 있지 않아, 케천블랙을 KOH로 활성화함에 따른 기공구조의 변화와 수소흡착량을 살펴 볼 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은, 유기부산물을 제거하기 위한 전처리 단계와 KOH 활성화를 통해 비표면적과 미세기공 부피를 증가 시킨 활성 케천블랙을 제조하여, 기존의 케천블랙 보다 높은 수소 흡착능력을 가진 수소저장용 활성 케천블랙 흡착제의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 형태에 따른 수소저장용 활성케천블랙 흡착제를 제조하는 방법은 a) 케천 블랙을 고온에서 소성시켜 전처리하는 단계; b) 상기 (a)단계에서 전처리된 케천블랙과 KOH로 혼합물을 제조하는 단계; 및 c) 상기 (b)단계에서 제조된 혼합물로 활성 케천블랙을 제조하는 단계;를 포함한다.

[0013] 상기 (a)단계에서의 전처리는 1 내지 5시간 동안 100내지 500℃의 온도 일 수 있다.

[0014] 상기 (b)단계에서의 전처리 된 케천블랙과 KOH는 1:1 내지 1:8 질량비 일 수 있다.

[0015] 상기 (c)단계에서의 활성 케천블랙 제조는 500 내지 1000℃에서 활성화 하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0017] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 기존의 케천블랙 보다 높은 비표면적과 미세기공 부피를 갖는 효과가 있으며, 향상된 수소 흡착 효율로 수소 저장 분야에 이점을 제공하여 수소를 대체 에너지로 사용하는 여러 분야에 응용이 가능하고 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 은 본 발명의 일 형태에 따른 활성 케천블랙의 SEM 사진이다.

도 2는 본 발명의 가장 높은 수소 흡착 효율을 보이는 일 형태에 따른 활성 케천블랙의 수소 흡착등온선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0021] 본 발명의 일 형태에 따른 활성 케천블랙을 제조하는 방법은 a) 케천 블랙을 고온에서 소성시켜 전처리하는 단계; b) 상기 (a)단계에서 전처리된 케천블랙과 KOH로 혼합물을 제조하는 단계; 및 c) 상기 (b)단계에서 제조된 혼합물로 활성 케천블랙을 제조하는 단계;를 포함한다.

[0022] 이들 각 단계에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

[0023] 상기 (a) 단계는 케천블랙에 있는 유기 부산물을 제거하기 위한 전처리 단계로, 케천블랙을 1 내지 5시간 동안 100 내지 500℃에서 소성시킨다. 바람직하게는 3 내지 5시간 동안 200 내지 300℃에서 소성 시킬 수 있다.(표1

참조)

- [0024] 상기 (b) 단계는 상기 전처리된 케천블랙과 KOH를 교반하여 혼합물을 제조하는 단계로, 전처리된 케천블랙과 KOH의 질량비 (전처리된 케천블랙 : KOH, g:g)를 1:1 내지 1:8로 하며, 바람직하게는 1:4 내지 1:6 으로 할 수 있다. 질량비의 증강에 따라 비표면적도 증가하는 경향을 나타내나, 질량비의 증강이 과할 경우에는 약품의 과도한 침식 작용으로 세공의 붕괴를 가져와 비표면적이 감소하는 경향을 나타낼 수 있다. 전처리된 케천블랙과 KOH를 증류수와 에탄올의 부피비(증류수 : 에탄올, v:v)가 10:1 내지 1:1인 혼합용액에 넣어 25 내지 100℃에서 6 내지 48시간 동안 교반한다. 바람직하게 증류수와 에탄올의 부피비는 2:1 내지 1:1 일수 있으며, 50 내지 80℃에서 24 내지 48 시간 동안 교반 할 수 있다.
- [0025] 상기 (c) 단계는 활성화된 케천블랙을 제조하는 단계로, 상기 (b)단계에서 증류수와 에탄올의 혼합용액에 전처리된 케천블랙과 KOH를 첨가하여 교반한 혼합물을 500 내지 1000℃의 N₂ 분위기에서 1시간 동안 활성화 시킨다. 바람직하게 800 내지 900℃의 N₂ 분위기에서 1시간 동안 활성화 시킬 수 있다. (표1 참조)
- [0026] 화학적 활성화 시, 탄소질 원료를 기준으로, 침적시킨 약품의 질량비는 비표면적과 세공 크기 분포를 결정짓는 중요한 요소이며, 활성화 온도와 시간도 세공 구의 형성 및 흡착 성능에 영향을 미칠 수 있다.
- [0027] 활성화 된 케천블랙을 pH가 중성이 되도록 증류수로 세척한 후, 감압 필터로 회수하여 25 내지 80℃에서 6 내지 48시간 동안 건조 시킨다. 바람직하게 50내지 80℃에서 24 내지 48시간 동안 건조 시킬 수 있다. (표1 참조)
- [0028] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 수소저장용 활성 케천블랙 흡착제를 제공한다.
- [0030] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0032] 하기 실시예는 수소흡착량 1.02 wt%의 효율을 갖는 케천블랙으로 실험을 실시한다.
- [0033] **실시예 1.**
- [0034] 케천블랙에 존재하는 유기 부산물을 제거하기 위해 전처리를 머플퍼니스에서 1시간 동안 100℃에서 소성하여 실시한다.
- [0035] 케천블랙과 KOH의 질량비를 1:1로 하여, 증류수와 에탄올의 부피비 10:1인 혼합용액에 첨가하고 6시간 동안 25℃에서 교반한다. 500℃의 N₂ 분위기에서 1 시간동안 소성하여 활성화 시킨 후, 활성화된 케천블랙을 pH가 중성이 되도록 증류수로 세척하여 감압필터로 회수하고 25℃에서 6시간 동안 건조하여 수소 저장용 활성 케천블랙 흡착제를 제조한다.
- [0036] **실시예 2.**
- [0037] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 케천블랙과 KOH의 질량비를 1:2로 하며, 교반 시간을 12시간으로 실시한다. 또한, 활성화 온도는 600℃로 하며, 세척 후, 건조 시간은 12시간으로 하여 수소 저장용 활성 케천블랙 흡착제를 제조한다.
- [0038] **실시예 3.**
- [0039] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 전처리를 2시간 동안 200℃에서 실시하며, 증류수와 에탄올의 부피비는 5:1로 하고, 50℃에서 교반하여 수소 저장용 활성 케천블랙 흡착제를 제조한다.
- [0040] **실시예 4.**
- [0041] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 케천블랙과 KOH의 질량비를 1:4로 하며, 교반 시간을 24시간으로 실시한다. 또한, 활성화 온도는 700℃로 하며, 세척 후, 50℃에서 18시간 동안 건조하여 수소 저장용 활성 케천블랙 흡착제를 제조한다.
- [0042] **실시예 5.**
- [0043] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 전처리를 3시간으로 실시하며, 증류수와 에탄올의 부피비는 2:1로 하고, 활성화 온도는 800℃로 하며, 24시간 동안 건조하여 수소 저장용 활성 케천블랙 흡착제를 제조한다.
- [0044] **실시예 6.**

- [0045] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 전처리를 300℃에서 실시하며, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:6으로 한다. 또한, 교반 온도를 80℃로 하며, 활성화 온도는 900℃로 실시하고, 80℃에서 건조하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0046] **실시예 7.**
- [0047] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 전처리 시간을 1시간으로 하며, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:1로 하고, 활성화 온도를 500℃로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0048] **실시예 8.**
- [0049] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 온도를 600℃로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0050] **실시예 9.**
- [0051] 상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:2로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0052] **실시예 10.**
- [0053] 상기 실시예 9과 동일하게 과정을 실시하되, 전처리 시간을 2시간으로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0054] **실시예 11.**
- [0055] 상기 실시예 10과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 온도를 700℃로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0056] **실시예 12.**
- [0057] 상기 실시예 11과 동일하게 과정을 실시하되, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:4로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0058] **실시예 13.**
- [0059] 상기 실시예 12와 동일하게 과정을 실시하되, 전처리 시간을 3시간으로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0060] **실시예 14.**
- [0061] 상기 실시예 13과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 온도를 800℃로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0062] **실시예 15.**
- [0063] 상기 실시예 14와 동일하게 과정을 실시하되, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:6로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0064] **실시예 16.**
- [0065] 상기 실시예 15와 동일하게 과정을 실시하되, 전처리 시간을 5시간으로 하고 활성화 온도를 900℃로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0066] **실시예 17.**
- [0067] 상기 실시예 16과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 온도를 1000℃로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0068] **실시예 18.**
- [0069] 상기 실시예 17과 동일하게 과정을 실시하되, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:8로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0070] **실시예 19.**

- [0071] 상기 실시예 18과 동일하게 과정을 실시하되, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:6, 교반 시간은 48 시간으로 실시하고, 활성화 온도를 900℃로 하며, 건조 시간을 48 시간으로 실시하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0072] **실시예 20.**
- [0073] 상기 실시예 19와 동일하게 과정을 실시하되, 전처리를 500℃에서 실시하며, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:8으로 한다. 교반 온도를 100℃로 실시하며, 활성화 온도는 1000℃로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0074] **비교예 1.**
- [0075] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 케친블랙의 활성화를 실시하지 않은 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0076] **비교예 2.**
- [0077] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 전처리를 실시하지 않은 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0078] **비교예 3.**
- [0079] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:1로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0080] **비교예 4.**
- [0081] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:2로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0082] **비교예 5.**
- [0083] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:4로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0084] **비교예 6.**
- [0085] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 케친블랙과 KOH의 질량비를 1:8로 하여 수소 저장용 활성 케친블랙 흡착제를 제조한다.
- [0087] **측정예 1. 활성 케친블랙의 표면구조 관찰**
- [0088] Scannig Electron Microscopy (SU 8010, Hitach Co., Ltd., Japan)을 통해 본 발명에서 제조한 활성 케친블랙의 구조와 형태를 관찰하였다.
- [0089] **측정예 2. 활성 케친블랙의 수소 흡/탈착 실험**
- [0090] BEL-SORP Analyzer (BEL Co., Ltd, Japan)를 통하여 77 K/1 bar에서 본 발명에서 제조한 활성 케친블랙의 수소 흡착 능력을 관찰하였다.

표 1

[0092] 본 발명에 따른 수소저장용 케친블랙과 활성 케친블랙 흡착제의 제조조건

샘플명	전처리 시간 (h)	전처리 온도 (℃)	케친블랙:KOH (g:g)	증류수:에 탄올 (v:v)	교반 시간 (h)	교반 온도 (℃)	활성화 온도 (℃)	건조 온도 (℃)	건조 시간 (h)
실시예 1	1	100	1:1	10:1	6	25	500	25	6
실시예 2	1	100	1:2	10:1	12	25	600	25	12
실시예 3	2	200	1:2	5:1	12	50	600	25	12
실시예 4	2	200	1:4	5:1	24	50	700	50	18
실시예 5	3	200	1:4	2:1	24	50	800	50	24
실시예 6	3	300	1:6	2:1	24	80	900	80	24
실시예 7	1	300	1:1	2:1	24	80	500	80	24

실시예 8	1	300	1:1	2:1	24	80	600	80	24
실시예 9	1	300	1:2	2:1	24	80	600	80	24
실시예10	2	300	1:2	2:1	24	80	600	80	24
실시예11	2	300	1:2	2:1	24	80	700	80	24
실시예12	2	300	1:4	2:1	24	80	700	80	24
실시예13	3	300	1:4	2:1	24	80	700	80	24
실시예14	3	300	1:4	2:1	24	80	800	80	24
실시예15	3	300	1:6	2:1	24	80	800	80	24
실시예16	5	300	1:6	2:1	24	80	900	80	24
실시예17	5	300	1:6	2:1	24	80	1000	80	24
실시예18	5	300	1:8	2:1	24	80	1000	80	24
실시예19	5	300	1:6	1:1	48	80	900	80	48
실시예20	5	500	1:8	1:1	48	100	1000	80	48
비교예 1	3	300	-	-	-	-	-	-	-
비교예 2	-	-	1:6	2:1	24	80	900	80	24
비교예 3	3	300	1:1	2:1	24	80	900	80	24
비교예 4	3	300	1:2	2:1	24	80	900	80	24
비교예 5	3	300	1:4	2:1	24	80	900	80	24
비교예 6	3	300	1:8	2:1	24	80	900	80	24

표 2

[0094]

본 발명에 따른 수소저장용 케천블랙과 활성 케천블랙 흡착제의 수소 흡착량

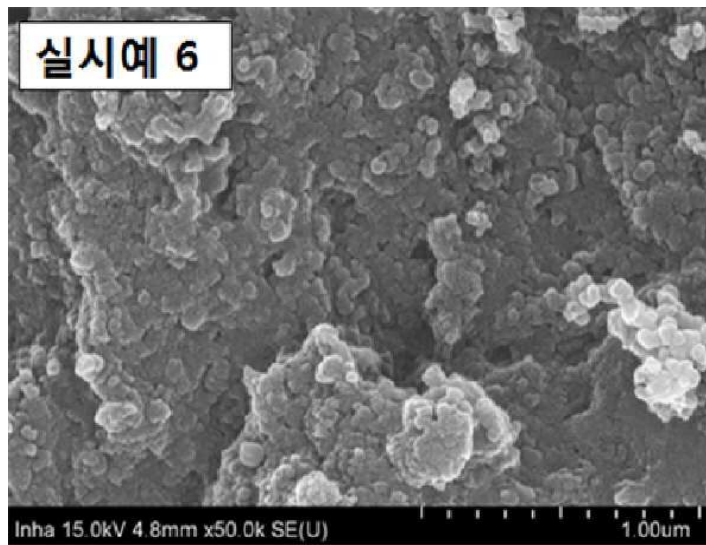
샘플명	77 K/1 bar에서의 수소 흡착량 (wt.%)
실시예 1	1.10
실시예 2	1.24
실시예 3	1.35
실시예 4	1.52
실시예 5	1.83
실시예 6	2.10
실시예 7	1.10
실시예 8	1.13
실시예 9	1.24
실시예 10	1.27
실시예 11	1.36
실시예 12	1.52
실시예 13	1.56
실시예 14	1.83
실시예 15	1.98
실시예 16	1.91
실시예 17	1.88
실시예 18	1.76
실시예 19	1.91
실시예 20	1.76
비교예 1	1.05
비교예 2	1.95
비교예 3	1.29
비교예 4	1.62
비교예 5	2.01
비교예 6	1.97

[0096]

이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

