(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0027927
(43) 공개일자 2024년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/348 (2017.01) *C01B 3/00* (2006.01)
C01B 32/318 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/348 (2017.08)
C01B 3/0021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0105597
(22) 출원일자 2022년08월23일
심사청구일자 2022년08월23일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501-2101
김종우
인천광역시 미추홀구 한나루로477번길 36, 101호 (용현동)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 6 항

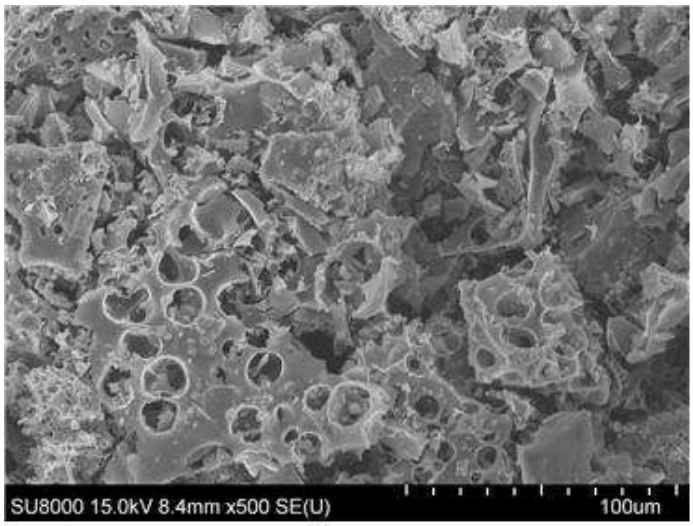
(54) 발명의 명칭 **화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반 수소저장용 활성탄소의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반 수소저장용 활성탄소 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전구체로서 휴믹산을 사용하여 불활성기체 분위기에서 활성화제를 이용한 화학적 활성을 통해 제어된 기공분포를 가지는 수소저장량이 극대화된 활성탄소를 제조하는 과정을 포함한다.

본 발명에 따르면, 활성화시약 및 탄소전구체 혼합물을 제조하여 불활성기체 분위기에서 열처리하는 탄화과정을 진행한 후, 알칼리금속 수산화물을 이용한 화학적 활성화반응의 최적화를 통해 종래 활성탄소에 비하여 우수한 흡착특성을 나타내는 수소저장용 활성탄소소재를 제공함에 따라, 비행기, 자동차 및 선박과 같은 다양한 분야에서 화석연료를 대체할 수소저장매체로 이용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 32/318 (2017.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 전구체로서 휴믹산을 사용하여 불활성기체 분위기에서 열처리하는 탄화단계;

(2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 탄화물을 활성화시약과 혼합하는 단계;

(3) 상기 (2) 단계에서 얻어진 혼합물을 화학적 활성화하는 단계; 및

(4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 물질을 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반 수소저장용 활성탄소의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계의 불활성기체는 질소, 헬륨, 아르곤 중 어느 하나이고, 상기 열처리는 100 내지 900 ℃에서 30분 내지 6시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반 수소저장용 활성탄소의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (2) 단계의 활성화시약은 수산화나트륨 및 수산화칼륨 중 어느 하나이고, 상기 혼합은 탄화물과 활성화시약을 1:0.01 내지 1:10 무게비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반 수소저장용 활성탄소의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (3) 단계의 화학적 활성화는 불활성기체 분위기에서 500 내지 1000 ℃의 온도 범위로 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반 수소저장용 활성탄소의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (4) 단계의 세척은 1 내지 48시간으로 수행하고, 건조는 60 내지 100 ℃ 온도에서 6 내지 48시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반 수소저장용 활성탄소의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 불활성기체는 질소, 헬륨, 아르곤 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반 수소저장용 활성탄소의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다양한 대체에너지 소재분야에서 응용할 수 있는 수소저장용 활성탄소 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 전구체로서 휴믹산을 사용하여 불활성기체 분위기에서 열처리하는 탄화과정을 거친 후, 알칼리계 활성화제를 이용한 화학적 활성화를 통해 제어된 기공분포를 가지는 수소저장량이 극대화된 활성탄소를 제조하는 과정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지구온난화의 주원인인 화석연료의 사용을 억제하기 위한 청정에너지의 사용과 화석연료의 고갈문제가 대두됨에 따라 수소에너지에 대한 관심이 급증하고 있다. 수소에너지는 지구상 존재하는 풍부한 자원으로서, 오염물질을 배출하지 않을 뿐만 아니라, 단위무게당 높은 에너지용량을 나타내는 등 많은 장점을 가지고 있어 이상적인 대체에너지로서 각광받아오고 있다. 하지만, 단위부피당 매우 낮은 밀도를 가지고 있어 이를 에너지원으로 효율적으로 활용하기 위해서는 적절한 저장방법의 모색이 필수적이다.

[0003] 수소저장방법은 크게 액화수소저장법, 압축기체 저장법, 저장소재로서 흡착제를 이용한 흡착법 등이 있다. 그 중 흡착법은 높은 저장량, 빠른 저장이 가능하고, 가역적인 특징을 보여주며 많은 연구가 진행되고 있다. 흡착제로는 제올라이트, 다공성 실리카, 금속유기구조체 그리고 활성탄소가 많이 사용된다. 그 중 활성탄소는 다른 흡착제와 비교하여 높은 비표면적 및 기공성을 나타내고, 저렴한 가격과 뛰어난 안정성으로 수소저장을 위한 흡착제로서 많은 주목을 받아오고 있다.

[0004] 이에 본 발명에서는 자연에 풍부한 휴믹산을 활용하여 불활성기체 분위기에서 진행되는 화학적 활성화 반응의 최적화를 통해 종래 활성탄소에 비하여 우수한 흡착특성을 나타내는 수소저장용 활성탄소 소재를 제공함에 따라, 화석연료를 대체할 수 있는 수소저장매체를 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 자연에 풍부한 휴믹산을 활용하여 불활성기체 분위기에서 진행되는 화학적 활성화반응의 최적화를 통해 종래 활성탄소에 비하여 우수한 흡착특성을 나타내는 수소저장용 활성탄소소재를 제공함에 따라, 다양한 분야에서 화석연료를 대체할 수소저장소재의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학적 활성화법을 이용하여 우수한 수소저장용량을 나타내는 휴믹산 기반 수소저장용 활성탄소를 제조하는 방법으로, (1) 전구체로서 휴믹산을 사용하여 불활성기체 분위기에서 열처리하는 탄화단계; (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 탄화물을 활성화시약과 혼합하는 단계; (3) 상기 2) 단계에서 얻어진 혼합물을 화학적 활성화하는 단계; 및 (4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 물질을 세척 및 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0007] 상기 (1) 단계의 불활성기체는 질소, 헬륨, 아르곤 중 어느 하나이고, 상기 열처리는 100 내지 900 ℃에서 30분 내지 6시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0008] 상기 (2) 단계의 활성화시약은 수산화나트륨 및 수산화칼륨 중 어느 하나이고, 상기 혼합은 탄화물과 활성화시약을 1:0.01 내지 1:10 무게비로 혼합하는 것일 수 있다.

[0009] 상기 (3) 단계의 화학적 활성화는 불활성기체 분위기에서 500 내지 1000 ℃의 온도 범위로 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 (4) 단계의 세척은 1 내지 48시간으로 수행하고, 건조는 60 내지 100 ℃ 온도에서 6 내지 48시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 불활성기체는 질소, 헬륨, 아르곤 중 어느 하나인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 화학적 활성화반응의 최적화를 통해 종래 활성탄소에 비하여 우수한 흡착특성을 나타내는 수소저장용 활성탄소소재를 제공함에 따라, 환경문제 해결을 위한 화석연료의 대체에너지인 수소에너지의 흡착저장소재로의 응용 및 관련 분야로서의 다양한 활용이 가능하여 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에서 얻어진 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반 수소저장용 활성탄소의 주사전자현미경

(scanning electron microscope, SEM) 사진이다.

도 2는 본 발명에서 얻어진 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반 활성탄소의 수소저장용량 평가를 위한 수소흡착 등온그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 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.

[0016] **실시예 1.**

[0017] 휴믹산 기반 활성탄소 전구체 2 g을 튜브형 퍼니스에 넣고 질소 (N_2) 분위기에서 500 ℃까지 승온속도 3 ℃/min로 승온시켜 60분 동안 유지하여 탄화한 후, 실온까지 냉각시켰다. 탄화된 휴믹산 2 g과, 활성화제로서 수산화칼륨 6 g을 혼합하고, 혼합된 활성화전구체를 튜브형 퍼니스에 위치시켜 질소 분위기에서 700 ℃까지 승온시킨 후 60분 동안 유지하여 활성화시켰다. 이후, 활성화된 활성탄소를 증류수를 사용하여 8시간 동안 세척하고, 80 ℃에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0019] **실시예 2.**

[0020] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 단계에서 탄화온도를 100 ℃로 하여 탄화시켰다.

[0022] **실시예 3.**

[0023] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 단계에서 탄화온도를 900 ℃로 하여 탄화시켰다.

[0025] **실시예 4.**

[0026] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 단계에서 탄화시간을 30분으로 하여 탄화시켰다.

[0028] **실시예 5.**

[0029] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 단계에서 탄화시간을 6시간으로 하여 탄화시켰다.

[0031] **실시예 6.**

[0032] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화시약의 혼합 단계에서 수산화칼륨의 양을 0.02 g으로 하여 혼합시켰다.

[0034] **실시예 7.**

[0035] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화시약의 혼합 단계에서 수산화칼륨의 양을 20 g으로 하여 혼합시켰다.

[0037] **실시예 8.**

[0038] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 온도를 500 ℃로 하여 활성화시켰다.

[0040] **실시예 9.**

[0041] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 온도를 1000 ℃로 하여 활성화시켰다.

[0043] **실시예 10.**

[0044] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 시간을 10분으로 하여 활성화시켰다.

[0046] **실시예 11.**

[0047] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 시간을 5시간으로 하여 활성화시켰다.

[0049] **실시예 12.**

[0050] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척 단계에서 세척 시간을 1시간으로 하여 세척시켰다.

[0052] **실시예 13.**

[0053] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척 단계에서 세척 시간을 48시간으로 하여 세척시켰다.

[0055] **실시예 14.**

[0056] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조 단계에서 건조 시간을 6시간으로 하여 건조시켰다.

[0058] **실시예 15.**

[0059] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조 단계에서 건조 시간을 48시간으로 하여 건조시켰다.

[0061] **비교예 1.**

[0062] 휴믹산 기반 활성탄소 전구체 2 g을 튜브형 퍼니스에 넣고 질소 (N_2) 분위기에서 500 ℃까지 승온속도 3 ℃/min로 승온시켜 60분 동안 유지하여 탄화한 후, 실온까지 냉각시켰다. 이후, 활성화된 활성탄소를 증류수를 사용하여 8시간 동안 세척하고, 80 ℃에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0064] **측정예 1. 본 발명에서 제조한 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반의 수소저장용 활성탄소의 형태 및 구조 관찰**

[0065] X-ray diffraction (XRD, Bruker D2 PHASER)와 Scanning Electron Microscopy (SEM, SU8010, Hitach Co., Ltd.)를 통해 본 발명에서 제조한 활성탄소의 형태, 표면구조 및 내부 형상을 관찰하였다.

[0067] **측정예 2. 본 발명에서 제조한 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반의 수소저장용 활성탄소의 기공성 분석**

[0068] 본 발명에 따른 활성탄소의 기공구조 특성을 77 K 액체질소 분위기에서 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하여 관찰하였다. 질소등온흡착실험 후에는 P/P_0 (P: 부분압력 ; P_0: 포화증기압)이 0.05에서 0.25 사이의 값에 대해서 BET 식을 이용하여 BET 비표면적을 구하였다. 또한 전체 기공부피는 P/P_0가 0.99일 때 흡착된 양을 기초로 하여 구하였다.

[0070] **측정예 3. 본 발명에서 제조한 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반의 수소저장용 활성탄소의 수소흡착거동 관찰**

[0071] 본 발명에 따른 활성탄소의 수소저장용량을 측정하기 위하여, 각 활성탄소 샘플을 온도 200 ℃에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 12 시간 동안 탈기시켰다. 그 다음 BEL-HP 기기(BEL Japan)를 이용하여 온도 77 K 및 1 bar의 조건 하에서 수소저장용량을 측정하였다. 1회 평균 시료량은 0.5 g으로 정하여 실시하였다.

[0073] 하기 표 1은 본 발명에 따른 화학적 활성화를 이용한 휴믹산 기반 수소저장용 활성탄소의 제조조건을 나타낸 것이다.

표 1

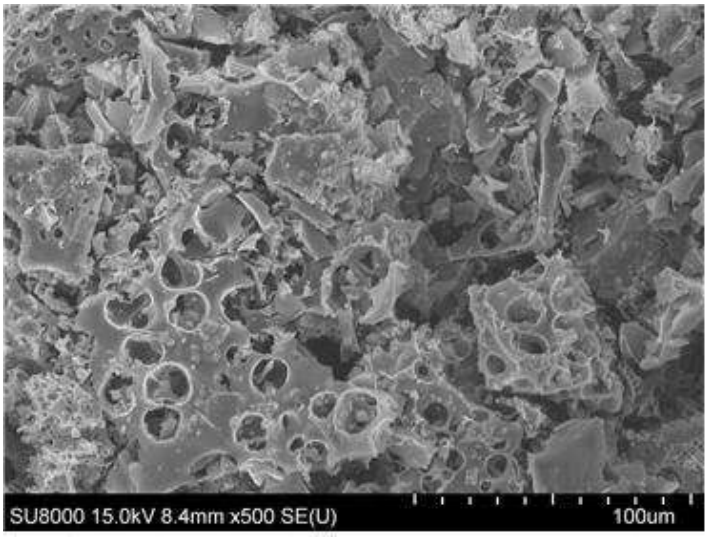
[0074]

샘플명	전구체 무게 (g)	탄화 온도 (℃)	승온 속도 (℃/min)	탄화 시간 (min)	활성화 시약 양 (g)	활성화 온도 (℃)	활성화 시간 (min)	세척 시간 (h)	건조 온도 (℃)	건조시간 (시간)
실시예 1	2	500	3	60	6	700	60	8	80	24
실시예 2	2	100	3	60	6	700	60	8	80	24
실시예 3	2	900	3	60	6	700	60	8	80	24
실시예 4	2	500	3	30	6	700	60	8	80	24
실시예 5	2	500	3	360	6	700	60	8	80	24
실시예 6	2	500	3	60	0.02	700	60	8	80	24
실시예 7	2	500	3	60	20	700	60	8	80	24
실시예 8	2	500	3	60	6	500	60	8	80	24
실시예 9	2	500	3	60	6	1000	60	8	80	24
실시예 10	2	500	3	60	6	700	10	8	80	24
실시예 11	2	500	3	60	6	700	300	8	80	24
실시예 12	2	500	3	60	6	700	60	1	80	24
실시예 13	2	500	3	60	6	700	60	48	80	24
실시예 14	2	500	3	60	6	700	60	8	80	6
실시예 15	2	500	3	60	6	700	60	8	80	48
비교예 1	2	500	3	60	-	-	-	8	80	24

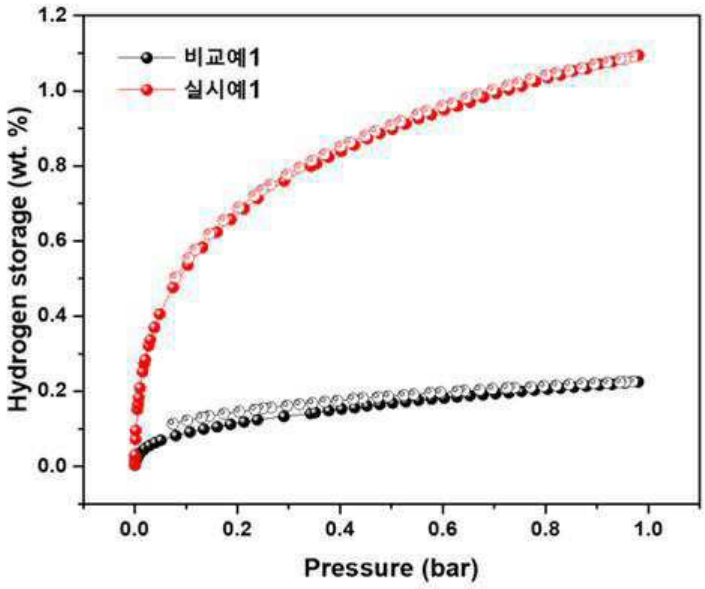
[0076] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1


SU8000 15.0kV 8.4mm x500 SE(U)
100um

도면2


비교예1
실시예1
Hydrogen storage (wt. %)
Pressure (bar)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2