



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. F17C 11/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월06일 10-0679644 2007년01월31일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0124305 2005년12월16일 2005년12월16일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
----------------------------------	---	------------------------

(73) 특허권자 충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자 이영석
대전광역시 서구 가장동 55 나르매아파트 104-1204

박일남
전남 순천시 조례1동 시대아파트 107동 515호

엄영미
전남 순천시 승주읍 평중리 343

조세호
전남 순천시 용당동 현대아파트 101-1303

(74) 대리인 이동희

(56) 선행기술조사문헌
1020020042673
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김동진

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 수소저장능력을 향상시키는 방법 및 그에 따른수소저장매체

(57) 요약

본 발명은 수소저장능력을 향상시키는 방법 및 그에 따른 수소저장매체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 수소저장매체에 불소를 이용한 표면개질 및 금속 도핑을 이용한 표면개질을 통하여 수소저장능력을 향상시키는 방법 및 상기의 방법에 의하여 수소저장능력이 향상된 수소저장매체 관한 것이다. 본 발명에 의할 경우 수소저장매체의 수소저장능력을 대폭 향상시킬 수 있게 된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

밀폐된 반응기 내에 불소를 주입하여 소정의 조건하에서 수소저장매체와 불소를 직접 반응시키는 단계;

수소저장매체에 금속을 도핑 하는 단계;

를 순차적 또는 역순으로 수행함으로써 수소저장매체의 수소저장능력을 향상시키는 방법에 있어서,

상기 수소저장매체와 불소의 반응은 상온, 총 반응압력 1기압의 조건에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 수소저장능력을 향상시키는 방법

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기의 총 반응압력 중에서 불소의 부분압이 0.01 내지 0.5기압인 것을 특징으로 하는 수소저장능력을 향상시키는 방법

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수소저장능력을 향상시키는 방법 및 그에 따른 수소저장매체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 수소저장매체에 불소를 이용한 표면개질 및 금속 도핑을 이용한 표면개질을 통하여 수소저장능력을 향상시키는 방법 및 상기의 방법에 의하여 수소저장능력이 향상된 수소저장매체 관한 것이다.

산업혁명 이후, 화석연료의 사용은 지속적으로 증가하여 왔고, 이로 인한 환경오염, 지구 온난화 등의 문제가 크게 대두되고 있다. 현재에는 화석연료를 대체할 수 있는 에너지원에 관한 연구가 다 방면에서 진행되고 있고, 태양열, 지열, 풍력, 해양에너지 등의 자연에너지와 물을 원료로 하는 수소에너지가 화석연료의 대체 에너지원으로 부각되고 있다. 그 중에서도 수소에너지는 지구상에 풍부하게 존재하는 물을 원료로 하고, 어떤 연소과정에서도 용이하게 원래의 수소로 되돌아가기 때문에 이상적인 청정에너지로 부각되고 있다. 수소는 그 상태로 연소시키면 열에너지로, 내연기관을 이용하면 기계에너지

지로, 또 산소와 반응시켜 전기를 발생하는 연료전지에도 이용할 수 있다. 그러나 수소는 고밀도로 안전하게 저장하기가 어렵기 때문에 에너지원으로서의 수소의 활용은 크게 제한받고 있는 실정이다. 따라서, 에너지원으로 수소를 활용하기 위해서는 수소저장량을 획기적으로 증대시킬수 있는 저장재료 및 저장방법에 관한 연구가 선행되어야 할 것이다.

현재까지 개발된 수소저장 방법으로는 액체수소저장법, 기체수소저장법, 그리고 수소저장합금의 형태로 저장하는 방법이 있다. 기체수소저장법이나 액체수소저장법은 상온에서 폭발 위험성이 있으며 저장비용이 높다는 단점이 있다. 수소저장합금의 형태로 저장하는 방법은 상온에서 20~40 atm 이하의 압력으로 수소를 안전하게 저장할 수 있지만, 무게가 무겁고 가격이 비싸며 수소저장능력에서도 가솔린이나 디젤보다 떨어진다는 문제점이 있다.

상기와 같은 문제점으로 인해 탄소재료를 이용한 수소저장 방법이 시도되기 시작하였다. 탄소재료는 단일의 원소로 구성되어 있음에도 불구하고, 결합의 형태가 다양하며, 화학적 안정성, 우수한 전기 및 열전도성, 고강도, 고탄성율, 생체친화성 등의 특성을 가진 우수한 재료이다. 또한 탄소재료는 경량이며 자원량이 풍부하다는 장점도 지니고 있다. 탄소재료 중에서도 탄소나노튜브(Carbon Nanotube; CNT)는 우수한 기계적 특성, 전기적 선택성, 뛰어난 전계방출 특성, 고효율의 수소저장매체로서의 특성을 지니는 것으로 알려지고 있다. 탄소나노튜브의 합성방법으로는 전기방전법, 열분해법, 레이저 증착법, 플라즈마 화학 기상 증착법, 열화학기상증착법, 전기분해방법, Flame 합성방법 등이 있다. 현재의 탄소나노튜브에 관한 연구는 합성방법과 소재로서의 응용에 관한 부분에 집중되고 있다. 탄소나노튜브가 우수한 수소저장매체로서의 특성을 지니고 있는으나, 현재의 수준으로는 미흡한 실정이며, 탄소나노튜브를 수소저장매체로 활용하기 위해서는 현재 알려진 것보다 향상된 수소저장능력이 필수적으로 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 수소저장매체에 불소를 이용한 표면개질 및 금속 도핑을 이용한 표면개질을 통하여 수소저장능력을 향상시킬 수 있게 됨을 목적으로 한다.

발명의 구성

상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 밀폐된 반응기 내에 불소를 주입하여 소정의 조건하에서 수소저장매체와 불소를 직접 반응시키는 단계; 수소저장매체에 금속을 도핑 하는 단계를 순차적 또는 역순으로 수행함으로써 수소저장능력을 향상시키는 방법을 제공한다.

상기의 수소저장매체와 불소의 반응은 상온, 총 반응압력 1기압의 조건에서 수행될 수 있으며, 상기 총 반응압력 중에서 불소의 부분압이 0.01 내지 0.5기압인 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 상기의 금속은 니켈(Ni), 칼륨(K), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 코발트(Co), 아연(Zn), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo) 중의 하나 또는 이들로부터 선택되는 둘 이상의 성분임을 특징으로 한다.

본 발명에 있어서, 상기의 수소저장매체는 탄소재료인 것을 특징으로 하며, 보다 바람직하게는 탄소나노튜브, 활성탄, 활성탄소섬유, 피치계 나노섬유, 흑연 중의 어느 하나이다.

또한 본 발명은 상기의 방법에 의하여 수소저장능력이 향상된 수소저장매체를 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.

우선 본 발명에서의 수소저장매체는 탄소재료를 이용한다. 보다 구체적으로는 탄소나노튜브, 활성탄, 활성탄소섬유, 피치(pitch)계 나노섬유, 흑연 등이 이용된다.

본 발명은 수소저장매체에 소정의 조건하에서 불소(Fluorine)를 이용하여 표면개질을 하는 단계를 거친다. 불소는 반응성이 강하며, 전기음성도(electronegativity)가 4.0으로 모든 원소 중에서 가장 크다는 특성을 지니고 있다. 탄소재료의 표면 특성은 bulk 특성과 같은 구성 원소 간에 작용되는 모든 요소뿐만 아니라 추가로 free surface라는 독특한 환경에서 나타나는 상호작용의 종합적인 결과에 의해 결정된다. 따라서 이러한 상호 작용력이 발현되도록 하는 기능성들을 표면에 도입함으로써 소재의 표면특성을 조절할 수 있다.

본 발명에서의 불소를 이용한 표면개질은 Direct Fluorination법에 의한다. Direct Fluorination법은 불소가스에 의해 표면을 개질하는 화학적 처리방법으로, 개질하고자하는 매체에 불소가스를 직접적으로 접촉시키는 방법이다. Direct

Fluorination법은 표면개질을 위한 장치가 간단하고, 상온, 저진공 하에서 장치를 운전하므로 경제적이며, 표면개질 반응의 개시를 위한 개시제나 촉매 또는 에너지가 필요 없고, 처리조건에 따라 친수·발수성, 접착성, WBL(weak boundary layer)의 제거 및 기능성기의 도입 등과 같은 다양한 기능성을 소재의 표면에 부여할 수 있다.

본 발명은 수소저장매체에 금속을 도핑하는 단계를 거친다. 본 발명에서 수소저장매체에 도핑되는 금속은 니켈(Ni), 칼륨(K), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 코발트(Co), 아연(Zn), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo) 중의 하나 또는 이들로부터 선택되는 둘 이상의 성분이다. 수소저장매체에 금속을 도핑하는 방법은 다양하다. 본 발명의 실시예에서는 금속의 도핑 방법으로 합침법을 이용하였다. 즉, 각 금속의 특성에 적합한 유기용매에 금속을 용융시킨 용액에 수소저장매체를 일정 시간 담지시킨 후, 환원시키는 방법에 의하였다.

이하에서 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 구체적으로 설명한다.

실시예 1

다중벽 탄소나노튜브(Multiwalled Carbon Nanotube; MWCNT)에 불소를 이용한 표면개질 및 니켈(Ni) 도핑을 통한 표면개질을 하고 수소저장량을 측정하였다. 본 실시예에 사용된 다중벽 탄소나노튜브는 NanoKarbon社로부터 입수하였다.

먼저 밀폐된 반응기에 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 넣고 상온, 총 반응압력 1기압, 불소 대 질소비를 0.2 : 0.8로 하여 10분간 표면개질을 하였다.

다음으로 아세톤에 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 10mM이 될 때까지 넣어 용융시키고, 상기의 용액에 불소처리 과정을 거친 다중벽 탄소나노튜브를 넣어 도핑을 시킨 후, 60℃의 오븐에서 4시간을 건조하였다. 다음으로 도핑된 니켈 이온의 환원을 위하여 100℃, 수소분위기에서 1시간 처리하였다.

수소저장매체의 기공구조(비표면적, 미세공부피, 세공부피, 세공지름)는 Micromeritics社의 장치(ASAP 2010)를 이용하여 -196℃에서의 상대압력(P/P_0)에 따른 질소기체의 흡착량을 측정하고, BET(Brunauer-Emmett-Tellertlr) 흡착등온선, T-Plot, H-K(Horvath-Dawazoe) 모델을 이용하여 결정하였다.

수소저장량은 PCT(Pressure-Concentration-Temperature)장치를 이용하여 30℃에서 0~100기압에 걸쳐 측정하고, Readlch-Kwang식을 이용하여 계산하였다.

하기의 표는 상기와 같은 처리 및 측정과정을 거친 다중벽 탄소나노튜브의 결과치이다.

[표 1] 다중벽 탄소나노튜브에서의 결과치(불소처리 → 금속도핑)

구 분	비표면적 (m^2/g)	미세공부피 (cm^3/g)	세공부피 (cm^3/g)	세공지름 (Å)	수소저장량 (at 100atm, wt%)
처리 전	108	0.24	0.3	102	1.18
불소처리 후	124	0.09	0.3	103	1.61
니켈도핑 후	179	0.21	0.5	101	2.16

탄소재료에서의 수소저장능력은 물리흡착으로 간주되므로, 비표면적(specific surface area)이 크고, 미세공부피(micropore volume)가 크면 수소저장능력이 우수하다고 알려져 있다.

본 실시예에서 처리 전과 불소처리 후의 비표면적과 미세공부피를 살펴보면, 비표면적은 증가하였고, 미세공부피는 감소하였다. 따라서 비표면적과 미세공부피의 변화만으로는 수소저장량의 변화를 예측하기가 쉽지 않다. 그러나 측정된 수소저장량은 약 36%(1.18 → 1.61)가 증가하였다. 상기의 결과로부터 불소 처리가 수소저장능력을 향상시킨다는 것을 알 수 있다.

또한 니켈도핑 전·후의 결과를 살펴보면 비표면적과 미세공부피 모두가 증가하였음을 알 수 있다. 따라서 수소저장량의 증가를 예측할 수 있으며, 이러한 예측과 같이 실제 측정량도 약 34%(1.61 → 2.16)가 증가하였다.

처리 전과 불소 처리 및 니켈 도핑 후의 결과를 살펴보면 수소저장량이 약 83%(1.18 → 2.16)가 증가하였다.

실시예 2

활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber; ACF)에 불소를 이용한 표면개질 및 니켈(Ni) 도핑을 통한 표면개질을 하고 수소저장량을 측정하였다. 본 실시예에 사용된 활성탄소섬유는 (주)오사카가스(상품명 adol 15)로부터 입수하였다. 본 실시예에 있어 처리 및 측정 절차는 상기 실시예 1과 동일하며, 그 결과를 하기의 표에 나타내었다.

[표 2] 활성탄소섬유에서의 결과치(불소처리 → 금속도핑)

구 분	비표면적 (m ² /g)	미세공부피 (cm ³ /g)	세공부피 (cm ³ /g)	세공지름 (Å)	수소저장량 (at 100atm, wt%)
처리 전	1.288	0.47	0.6	19	1.31
불소처리 후	1.523	0.22	0.7	19	1.85
니켈도핑 후	2.247	0.44	1.0	18	2.47

본 실시예에서 처리 전과 불소처리 후의 비표면적과 미세공부피를 살펴보면, 비표면적은 증가하였고, 미세공부피는 감소하였다. 따라서 비표면적과 미세공부피의 변화만으로는 수소저장량의 변화를 예측하기가 쉽지 않다. 그러나 측정된 수소저장량은 약 41%(1.31 → 1.85)가 증가하였다. 상기의 결과로부터 불소 처리가 수소저장능력을 향상시킨다는 것을 알 수 있다.

또한 니켈도핑 전·후의 결과를 살펴보면 비표면적과 미세공부피 모두가 증가하였음을 알 수 있다. 따라서 수소저장량의 증가를 예측할 수 있으며, 이러한 예측과 같이 실제 측정량도 약 36%(1.85 → 2.47)가 증가하였다.

처리 전과 불소 처리 및 니켈 도핑 후의 결과를 살펴보면 수소저장량이 약 89%(1.31 → 2.47)가 증가하였다.

실시예 3

실시예 1과 동일한 조건 및 동일한 방법에 의하되, 니켈(Ni) 도핑을 먼저 하고, 불소를 이용한 처리를 나중에 하여 수소저장량을 측정하였다. 본 실시예의 목적은 처리 순서가 수소저장량에 영향을 주는가를 검증하기 위함이다. 결과를 하기의 표에 나타내었다.

[표 3] 다중벽 탄소나노튜브에서의 결과치(금속도핑 → 불소처리)

구 분	비표면적 (m ² /g)	미세공부피 (cm ³ /g)	세공부피 (cm ³ /g)	세공지름 (Å)	수소저장량 (at 100atm, wt%)
처리 전	108	0.24	0.3	102	1.18
니켈도핑 후	161	0.37	0.5	101	1.68
불소처리 후	178	0.22	0.5	102	2.12

본 실시예에서 처리 전과 니켈도핑 및 불소처리 후의 결과를 살펴보면 수소저장량이 약 80%(1.18 → 2.12)가 증가하였다. 불소처리 후에 니켈도핑을 한 실시예 1의 결과와 비교해보면 약 3%가 떨어지나, 이러한 차이는 전체적인 증가량과 비교해 볼 때 무시할 만한 수준이다.

본 발명은 상기한 바람직한 실시예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지 않는 것으로 해석되어야 한다.

발명의 효과

상기한 바와 같은 본 발명에 의할 경우, 수소저장매체의 수소저장능력을 대폭 향상시킬 수 있게 된다.

향후 에너지원으로서의 수소의 중요도를 감안하여 볼 때, 본 발명은 수소저장매체의 수소저장능력을 향상시키는 기술로서 매우 유용하게 될 것이다.