



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0030436
(43) 공개일자 2024년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/75 (2006.01) B01J 35/00 (2024.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C01B 3/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/75 (2013.01)
B01J 35/00 (2024.01)

(21) 출원번호 10-2022-0109471

(22) 출원일자 2022년08월30일

심사청구일자 2022년08월30일

(71) 출원인

하이젠파워 주식회사

대구광역시 달성군 현풍읍 테크노중앙대로 333,
303-B호(산학협력관)

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)

(72) 발명자

박재형

대구광역시 중구 재마루길 77 남산롯데캐슬센트럴
자이 105동 2205호

차수현

대구광역시 달서구 월성로 132 e편한세상월배 10
3동 903호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인지원

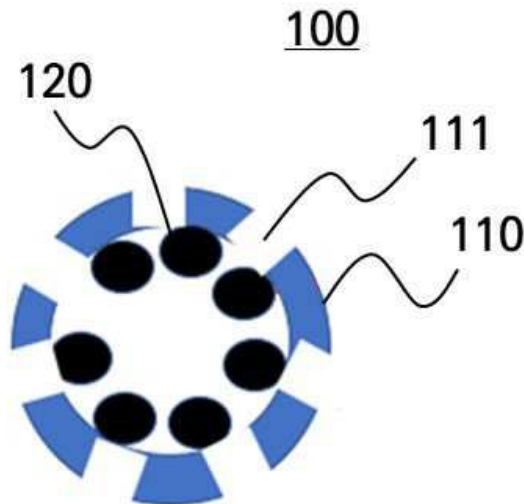
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **멤브레인 필터를 적용한 코발트를 기반으로 하는 수소 발생 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 수소 발생 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 코발트가 흡착된 멤브레인 필터를 파우치 형태로 구현함으로써, 코발트의 사용량을 저감시키면서 수소발생율이 향상된 수소발생 촉매를 제공하기 위한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/02 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C01B 3/02 (2013.01)

(72) 발명자

이재경

대구광역시 수성구 천을로 49 제림은탑아파트 10
2동 1009호

손형주

대구광역시 동구 반야월북로 123 각산태영데시앙
107동 1306호

유준상

대구광역시 달성군 유가읍 테크노중앙대로 326-55,
205호

김해성

대구광역시 달성군 현풍읍 테크노북로4길 27, 302
동 607호(대구테크노폴리스엘에이치천년나무3단지)

권오성

대구광역시 북구 침산로21길 36, 103동 501호(침산
동, 침산쌍용아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425166761
과제번호	S3265148
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	지역주력산업육성
연구과제명	경량 소재를 활용한 무게·부피 절감형 1kW PEMFC Stack 고도화
기 여 율	1/1
과제수행기관명	하이젠파워 주식회사
연구기간	2022.04.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

멤브레인 필터;
상기 필터의 일면의 표면 상에 흡착된 코발트 입자를 포함하는,
수소발생 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 멤브레인 필터는 유리섬유 필터 또는 나일론 필터인 것인,
수소발생 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 수소발생 촉매는 파우치 형태인 것인,
수소발생 촉매.

청구항 4

코발트 용액을 제조하는 단계;
멤브레인 필터 상에서 상기 코발트 용액을 진공 여과하는 단계;
상기 멤브레인 필터를 건조시키는 단계를 포함하는,
수소발생 촉매의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 코발트 용액은 수용액 100 중량부 대비 코발트 분말 0.3 내지 0.5 중량부로 혼합된 것인,
수소발생 촉매의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 멤브레인 필터는 유리섬유 필터 또는 나일론 필터인 것인,
수소발생 촉매의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 건조된 멤브레인 필터를 파우치 형태로 제조하는 단계를 더 포함하는,

수소발생 촉매의 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 수소 발생 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 코발트가 흡착된 멤브레인 필터를 파우치 형태로 구현한 수소발생 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 에너지 요구가 증가되면서 고효율, 저비용 및 친환경적인 대체 에너지 전환 및 저장 시스템에 대한 연구가 활발하다. 특별히, 물의 산소 및 수소로의 전환은 핵심적인 에너지 전환 기술에 해당되며, 화학연료 형태 재생 자원 저장의 일환이 된다.

[0004] 수소 발생용 촉매에 의하여 수소를 공급하는 방법은 수소 발생용 촉매와 물, 산 용액, NaOH, KOH 등의 알칼리수 혹은 암모니아수 등을 반응시켜 수소를 발생시킨다. 이때 수소 발생용 촉매는 백금, 알루미늄, 마그네슘, 코발트, 니켈 혹은 이들의 합금화된 촉매 또는 NaBH₄ 등을 활용하고 있다.

[0005] 코발트(Co)는 상대적으로 저렴한 가격에도 불구하고 효율이 낮아 이를 해결하기 위하여 Co-P 등의 합금 형태로 사용한다. 이 경우 기존의 루테튬(Ru) 촉매와 유사한 효율을 보이나 현재 상용화되어 사용되지 못하고 있다. 합금의 과정 없이 분말형태의 코발트를 촉매로 사용한다면 상용화가 매우 쉬울 것으로 생각되나 이 경우 몇 가지 문제점이 발생한다. 우선 담지 방법의 문제가 있으며 수소 발생시 거품이 발생하여 용기 내부로부터 가스관을 따라 수용액이 넘치는 현상이 발생한다. 또한, 효율이 떨어지는 문제가 발생한다.

선행기술문헌**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1733492호

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명의 목적은 코발트의 사용량을 저감시키면서 수소발생율이 향상된 수소발생 촉매를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생 촉매는 멤브레인 필터; 상기 필터의 일면의 표면 상에 흡착된 코발트 입자를 포함한다.

[0011] 상기 멤브레인 필터는 유리섬유 필터 또는 나일론 필터일 수 있다.

[0012] 상기 수소발생 촉매는 파우치 형태일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생 촉매의 제조방법은 코발트 용액을 제조하는 단계; 멤브레인 필터 상에서 상기 코발트 용액을 진공 여과하는 단계; 상기 멤브레인 필터를 건조시키는 단계를 포함한다.

[0015] 상기 코발트 용액은 수용액 100 중량부 대비 코발트 분말 0.3 내지 0.5 중량부로 혼합된 것일 수 있다.

[0016] 상기 멤브레인 필터는 유리섬유 필터 또는 나일론 필터일 수 있다.

[0017] 상기 제조방법은 상기 건조된 멤브레인 필터를 파우치 형태로 제조하는 단계를 더 포함한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 수소발생 촉매는 멤브레인 필터 상에 코발트 입자가 균일하게 흡착되어 분포됨으로써, 수용액 등과의 반응 면적을 높일 수 있으며, 이로 인하여 적응량의 촉매로 수소발생량을 증가시킬 수 있는 효과가 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 수소발생 촉매는 파우치 형태를 가지는 것으로서, 수소발생 모듈 등에 투입이 용이하며, 촉매량을 용이하게 조절할 수 있어 촉매의 사용량을 저감시킬 수 있는 효과가 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 수소발생 촉매는 멤브레인 필터의 공극을 통하여 수용액이 유입되고, 수용액이 공극을 통하여 순차적으로 유입되어 코발트 입자와 반응함에 따라 선형적인 반응을 유도할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생 촉매의 모식도를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생 촉매의 제조방법 순서도를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생 촉매의 이미지를 도시한 것이다.

도 4 내지 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생 촉매의 수소발생율을 도시한 것이다.

도 8은 대조군으로서 Ru-Co-C 촉매의 수소발생율을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생 촉매는 멤브레인 필터; 상기 필터의 일면의 표면 상에 흡착된 코발트 입자를 포함한다.

[0027] 상기 멤브레인 필터는 유리섬유 멤브레인, 나일론 멤브레인, PTFE(polytetrafluoroethylene) 멤브레인 또는 PVDF(Polyvinylidene fluoride) 멤브레인일 수 있다. 상기 멤브레인 필터는 상기 코발트 입자가 균일하게 퍼지도록 함으로써, 물(WATER)과 같은 수용액과의 반응면적을 높일 수 있다. 또한, 상기 멤브레인 필터는 공극을 통하여 수용액이 통과함으로써 코발트와의 접촉을 순차적으로 발생하도록 하여, 상대적으로 선형적인 수소발생 반응을 유도할 수 있다.

[0028] 상기 코발트 입자는 상기 멤브레인 필터의 일 표면에 흡착되며, 상기 멤브레인 필터 일 표면에 균일하게 분포하는 것일 수 있다.

[0029] 상기 코발트 입자크기는 상기 멤브레인 필터의 공극의 크기에 따라 결정되는 것일 수 있다. 보다 상세하게는, 상기 코발트 입자크기는 상기 멤브레인 공극의 크기와 유사한 것일 수 있다.

- [0031] 상기 수소발생 촉매는 파우치(pouch) 형태일 수 있다. 상기 파우치 형태는 상기 멤브레인 필터가 상기 코발트 입자가 흡착된 일 표면을 내측으로 하며, 상기 코발트 입자가 흡착되지 않은 다른 표면을 외측으로 향하도록 제작한 것이다.
- [0032] 상기 수소발생 촉매를 파우치 형태로 구현함으로써, 촉매자체의 크기를 감소시킬 수 있으며, 연료전지에 공급하는 수소발생 모듈에 투입하는 것을 용이하게 할 수 있다. 또한, 상기 수소발생 촉매를 파우치 형태로 구현함으로써 촉매 양을 용이하게 조절할 수 있다.
- [0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생 촉매의 구현예를 도시한 것으로서, 도 1을 참조하면, 본 발명의 수소발생 촉매가 파우치 형태로 구현됨에 따라서, 수소발생 촉매(100)는 멤브레인 필터(110)의 일 표면에 흡착되는 코발트 입자(120)를 포함할 수 있다.
- [0035] 멤브레인 필터(110)는 공극(111)을 포함하며, 공극(111)은 물(WATER)이 통과하는 통로로 역할을 하는 것이며, 물은 공극(111)을 통하여 멤브레인 필터(110) 내부로 유입되고, 코발트 입자(120)와 반응하는 것일 수 있다.
- [0036] 코발트 입자(120)는 멤브레인 필터(110)의 일 표면에 흡착되는 것이며, 파우치 형태의 멤브레인 필터(110)의 내측 면에 흡착되는 것일 수 있다. 코발트 입자(120)는 멤브레인 필터(110)의 내측 면에 흡착되어 균일하게 분포하는 것일 수 있다.
- [0038] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생 촉매의 제조방법 순서도를 도시한 것이다.
- [0039] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생 촉매의 제조방법은 코발트 용액을 제조하는 단계(S100); 멤브레인 필터 상에서 상기 코발트 용액을 진공 여과하는 단계(S200); 및 상기 멤브레인 필터를 건조시키는 단계(S300)를 포함한다.
- [0040] S100에서 상기 코발트 용액은 수용액에 코발트 분말을 혼합하여 제조하는 것일 수 있으며, 상기 코발트 용액은 상기 수용액 100 중량부 대비 상기 코발트 분말 0.3 내지 0.5 중량부로 혼합된 것일 수 있으며, 상기 수용액은 증류수일 수 있다.
- [0041] S200은 진공 여과를 통하여 수행하는 것일 수 있으며, 상기 멤브레인 필터는 유리섬유 필터 또는 나일론 필터일 수 있다.
- [0042] S300은 진공 여과 이후, 상기 멤브레인 필터 상에 잔류하는 수분을 모두 제거할 때까지 건조를 수행하는 것일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소발생 촉매의 제조방법은 상기 건조된 멤브레인 필터를 파우치 형태로 제조하는 단계(S400)를 더 포함한다.
- [0044] S400은 S300에서 건조된 상기 멤브레인 필터에 대하여 코발트 입자가 흡착된 일 표면을 내측으로 향하도록 하여, 상기 멤브레인 필터가 파우치 형태로 가지도록 하는 것이며, 상기 멤브레인 필터가 파우치 형태로 구현됨에 따라 상기 멤브레인 필터 일단을 밀봉하는 것일 수 있다. 상기 멤브레인 필터의 밀봉은 접착제, 테이프 또는 스트랩 등을 이용하여 밀봉하는 것일 수 있으며, 밀봉을 하기 위한 수단은 특별히 제한되지 않는다.
- [0046] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0048] **실시예 1. 수소발생 촉매의 제조**
- [0049] 코발트 분말(powder)(직경(입자크기): 2 μm) 0.5g을 증류수 100 g과 혼합한 후 2 내지 5 분 동안 교반하여 코발트 용액을 제조한다. 유리섬유 멤브레인 필터(공극크기 1.2 μm , 직경 47 mm)를 진공 여과기(ex: 보틀탑 필터)에 위치시킨다.
- [0051] 제조된 코발트 용액을 진공 여과기의 유리섬유 필터 상에 투입하고, 10분 동안 10 torr에서 여과시키며, 여과한

료 후 1 시간(hr) 동안 건조시킨다.

[0053] 이후, 유리섬유 여과지를 건조기에서 40 °C, 1 시간(hr) 동안 건조하여 수분을 완전히 제거한다.

[0054] 최종적으로 코발트 분말이 유리섬유 필터의 일면 흡착된 것을 확인한 후, 코발트 분말이 내측으로 향하도록 유리섬유 필터를 파우치 형태를 형성하여 파우치 형태 유리섬유 필터 끝단을 스트랩(strap)으로 밀봉하여 수소발생 촉매를 제조하였다. 코발트 분말이 흡착된 유리섬유 여과지를 도 3의 (a)에 도시하였으며, 이를 파우치 형태로 밀봉한 수소발생 촉매를 도 3의 (b)에 도시하였다.

[0056] 실시예 2. 수소발생 촉매의 제조

[0057] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 코발트 분말을 0.4g 이용하였다.

[0059] 실시예 3. 수소발생 촉매의 제조

[0060] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 코발트 분말을 0.3g 이용하였다.

[0062] 실시예 4. 수소발생 촉매의 제조

[0063] 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 나일론 멤브레인 필터(공극크기 0.2 μm , 직경 47 mm)를 이용하였다.

[0065] 실험예. 수소발생량 측정

[0066] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 수소발생 촉매와 대조군으로서 Ru-Co-C 촉매를 이용하여 수소발생율을 측정하였다.

[0067] 수소발생율을 측정하기 위하여, 600 ml의 스테인레스 용기에 NaBH₄ 10g, 물(DI water) 35 cc 및 촉매를 주입하여 수소를 발생시키며, 발생된 수소를 1차 여과장치로서 얼음통에 위치하는 500 ml의 가스 세척병을 이용하고, 2차 여과장치로서 필터가 부착된 500 ml의 가스 세척병을 이용하여 1차 여과 및 2차 여과를 수행한 후, MFM(Mass Flow Meter)(Kofloc EX-700)를 이용하여 수소발생율을 측정하였다.

[0068] 상기 수소발생율을 측정함에 있어서, 촉매로서, 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 수소발생 촉매와 대조군으로서의 Ru-Co-C 촉매 1.5 g을 이용하여 각각 수소발생율을 측정하였다.

[0069] 측정된 수소발생율을 도 4 내지 도 8에 도시하였으며, 도 4는 상기 실시예 1에서 제조된 수소발생 촉매에 대한 수소발생율(도 4의 (a)) 및 누적 수소발생량(도 4의 (b)) 측정결과이며, 도 5는 상기 실시예 2에서 제조된 수소발생 촉매에 대한 수소발생율(도 5의 (a)) 및 누적 수소발생량(도 5의 (b)) 측정결과이며, 도 6은 상기 실시예 3에서 제조된 수소발생 촉매에 대한 수소발생율(도 6의 (a)) 및 누적 수소발생량(도 6의 (b)) 측정결과이며, 도 7는 상기 실시예 4에서 제조된 수소발생 촉매에 대한 수소발생율(도 7의 (a)) 및 누적 수소발생량(도 7의 (b)) 측정결과이다.

[0070] 도 8는 대조군으로서의 Ru-Co-C 촉매에 대한 수소발생율의 측정결과이다.

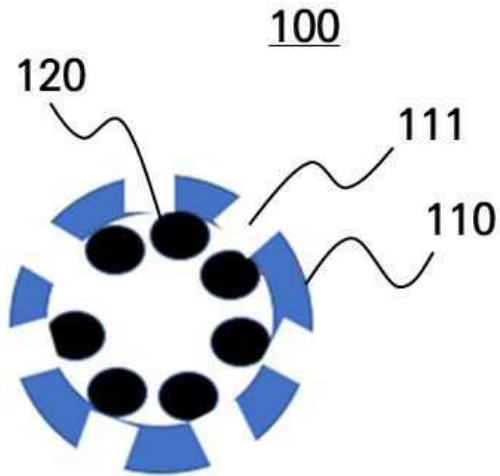
[0072] 도 4 내지 도 8을 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 수소 촉매(도 4 내지 도 7)는 대조군(도 8) 대비 적은 양의 촉매(0.3 내지 0.5 g)에도 대조군(1.6 g) 반응 초기에 빠르게 수소를 발생시키는 것을 확인할 수 있으며(도 4 내지 7의 (a) 참조), 최종적으로 발생하는 수소의 누적생산량을 선형적으로 증가하는 것을 확인(도 4 내지 7의 (b) 참조)할 수 있다.

[0074] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태

또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

도면1

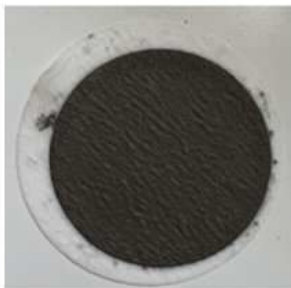


도면2



도면3

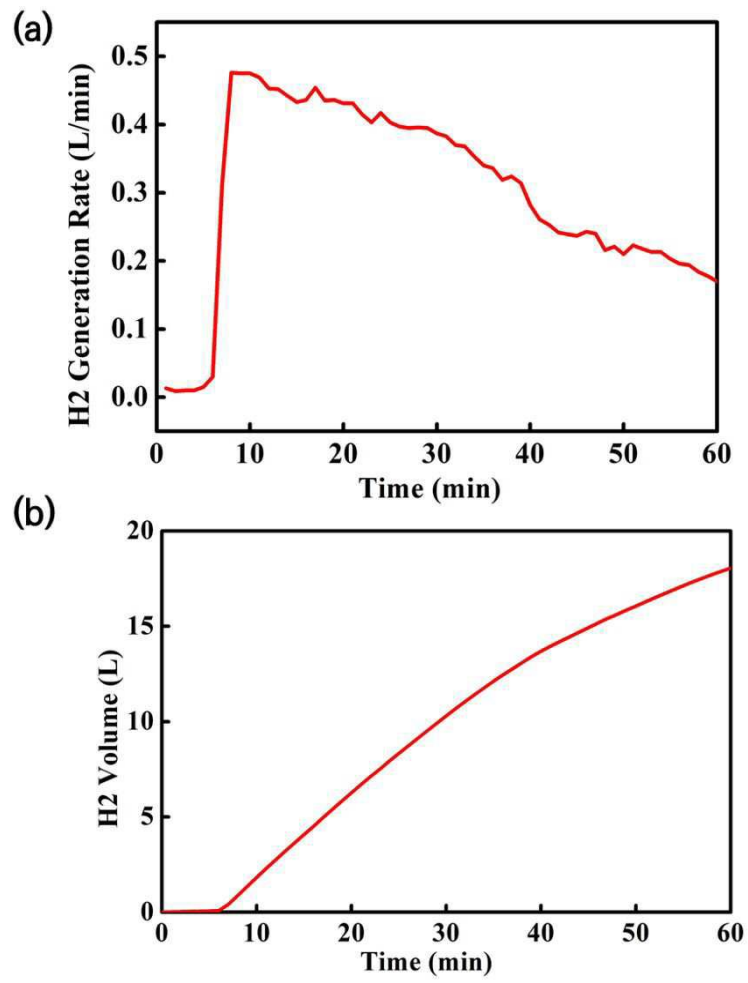
(a)



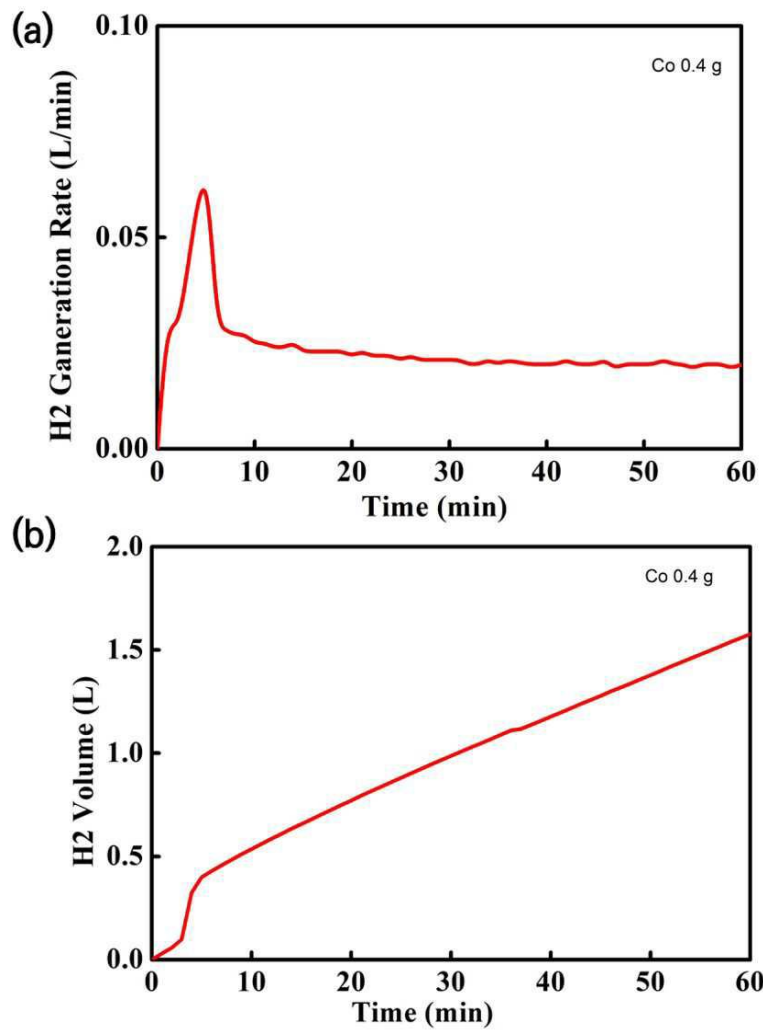
(b)



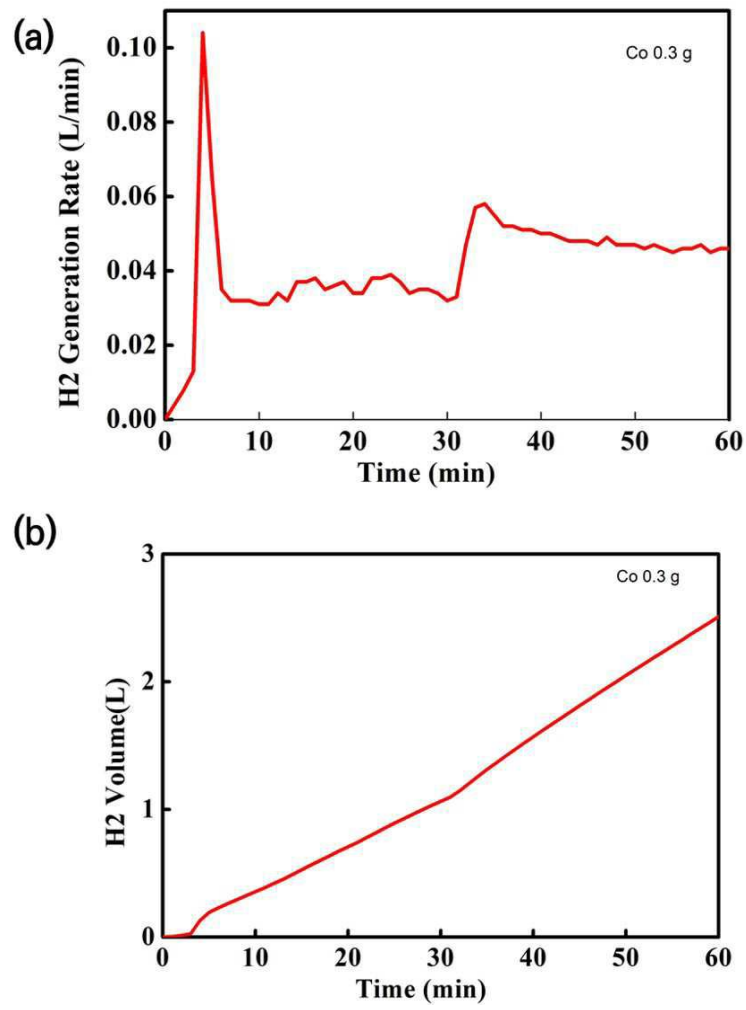
도면4



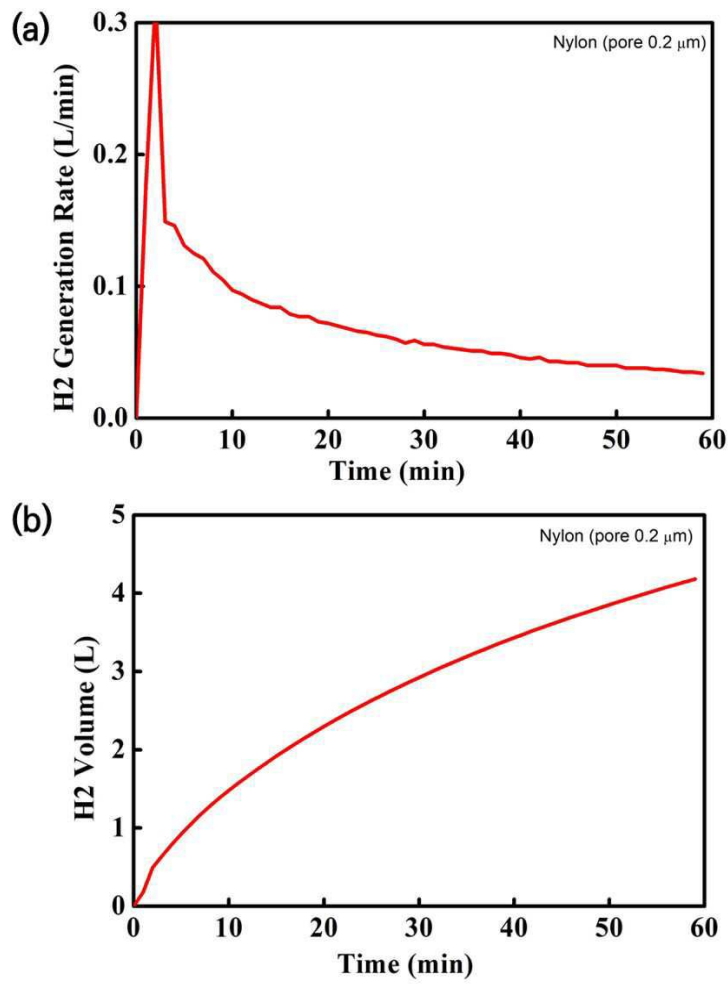
도면5



도면6



도면7



도면8

