



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0023314
(43) 공개일자 2020년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 3/00 (2006.01) C01B 32/198 (2017.01) (52) CPC특허분류 C01B 3/0021 (2013.01) C01B 32/198 (2017.08) (21) 출원번호 10-2019-7038944 (22) 출원일자(국제) 2018년05월18일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2018년12월31일 (86) 국제출원번호 PCT/CA2018/050592 (87) 국제공개번호 WO 2018/218339 국제공개일자 2018년12월06일 (30) 우선권주장 62/513,242 2017년05월31일 미국(US)	(71) 출원인 하이드로젠 인 모션 인코포레이티드 (에이치투엠) 캐나다, 브리티시 컬럼비아 브이6에이 0에이5, 밴 쿠버, #312-55 코도바 스트리트 이스트 (72) 발명자 페이 페이 캐나다, 브리티시 컬럼비아 브이3티 5엘8, 서레이, #305-13364 102 애비뉴 위트워 마이클 브라이언 캐나다, 브리티시 컬럼비아 브이3알 0더블유2, 서 레이, #304-9650 148 스트리트 (뒷면에 계속) (74) 대리인 강명구
--	---

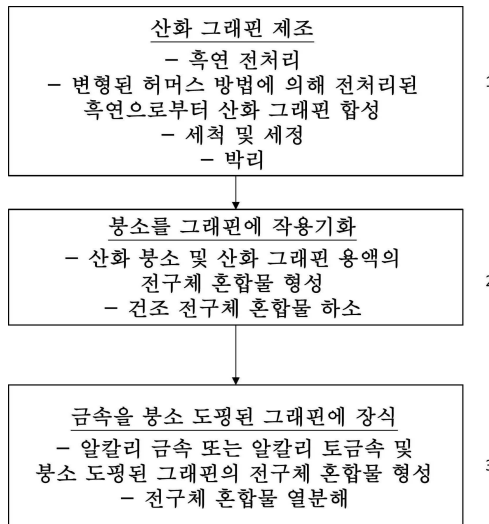
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 수소 저장 제품 및 이의 제조 방법

(57) 요약

수소 저장 제품은 붕소 화학종으로 작용기화되고 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 장식된 하나 이상의 환원된-산화 그래핀 층을 포함한다. 구조물의 각 층은 붕소 원자에 결합된 산소 원자를 포함하는 붕소-산소 작용기를 추가로 포함한다. 수소 저장 제품은 수소 분자의 물리흡착에 적합한 조성물을 갖고, 낮은 압력 및 주위 온도의 작동 조건 하에 수소를 가역적으로 저장하도록 작동한다.

대표도



(72) 발명자

토카레브 안드레이

캐나다, 브리티시 컬럼비아 브이3티 1제트2, 서레이, #204-13325 105 애비뉴

쿠레시 사히다

캐나다, 브리티시 컬럼비아 브이7씨 5에이8, 리치몬드, #41-6100 티파니 블러바드

케앙 에릭

캐나다, 브리티시 컬럼비아 브이4엘 1피5, 델타, 1469 그로브 플레이스

캐논 마크

캐나다, 브리티시 컬럼비아 브이6에이 0에이5, 밴쿠버, #312-55 코도바 스트리트 이스트

판 그레이스

캐나다, 브리티시 컬럼비아 브이6에이 0에이5, 밴쿠버, #312-55 코도바 스트리트 이스트

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 수소 저장 제품:

붕소 화학종으로 작용기화되고 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 장식된 환원된 산화 그래핀을 포함하는 단일층 또는 다중층 구조물, 여기서 구조물의 각 층은 붕소 원자에 결합된 산소 원자의 붕소-산소 작용기를 추가로 포함함.

청구항 2

제1항에 있어서, 구조물의 각 층은 붕소 원자로 작용기화된 탄소 원자의 육방 격자를 포함하는 수소 저장 제품.

청구항 3

제2항에 있어서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 붕소 원자에 인접한, 또는 육방 격자의 중공에 인접한, 또는 탄소-붕소 결합에 인접한, 또는 붕소-산소 작용기에 인접한 결합 위치에 위치하는 수소 저장 제품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 수소 저장 제품.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 구조물은 수소 분자가 구조물의 흡착 부위를 통과하고 접근하기에 충분히 큰 기공을 갖는 결합을 포함하는 수소 저장 제품.

청구항 6

제5항에 있어서, 기공은 5 nm 내지 20 nm의 평균 직경을 갖는 수소 저장 물질.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 구조물은 한 개 내지 열 개의 층을 포함하는 수소 저장 물질.

청구항 8

제7항에 있어서, 층간 거리는 0.33 nm 내지 1.0 nm인 수소 저장 물질.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 1 at. % 내지 10 at%의 붕소 원자 농도를 포함하는 수소 저장 물질.

청구항 10

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 1 at. % 내지 15 at%의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 원자 농도를 포함하는 수소 저장 물질.

청구항 11

제3항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 1 at. % 내지 10 at%의 산소 원자 농도를 포함하는 수소 저장 물질.

청구항 12

다음 단계를 포함하는 수소 저장 물질 제조 방법:

- (a) 산화 그래핀 전구체를 제조하는 단계;
- (b) 붕소를 산화 그래핀 전구체에 작용기화하여 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀을 생성하는 단계; 및
- (c) 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀에 장식하여 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속-장식된 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀 구조물을 생성하는 단계.

청구항 13

제12항에 있어서, 그래핀 전구체를 제조하는 단계는 다음 단계를 포함하는 방법:

흑연을 오산화 인, 과황산칼륨 및 황산으로 전처리하여 전처리된 흑연 생성물을 생성하는 단계;

전처리된 흑연 생성물을 황산, 인산 및 과망간산칼륨의 혼합물에 교반하며 용해시키고 가열하여 산화 그래핀 생성물을 생성하는 단계;

산화 그래핀 생성물을 물 및 과산화수소와 혼합하는 단계; 및

산화 그래핀 생성물을 세척하고 박리시키는 단계.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 붕소를 산화 그래핀 전구체에 작용기화하는 단계는 다음 단계를 포함하는 방법:

산화 붕소, 붕산 또는 메타붕산 및 산화 그래핀 용액의 건조 전구체 혼합물을 형성하는 단계; 및

건조 전구체 혼합물을 하소하는 단계.

청구항 15

제14항에 있어서, 하소는 600 내지 1300 °C의 온도에서 적어도 0.5hr 동안 수행되는 방법.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀에 장식하는 단계는 다음 단계를 포함하는 방법:

알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀의 건조 전구체 혼합물을 형성하는 단계; 및

건조 전구체 혼합물의 열분해를 수행하는 단계.

청구항 17

제16항에 있어서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 칼륨이고, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀의 건조 전구체 혼합물을 형성하는 단계는 교반 및 분쇄에 의해 수산화 칼륨을 붕소-도핑된 그래핀과 혼합하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 열분해는 700 내지 900 °C의 온도에서 수행되는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 수소 저장 제품 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소는 전통적인 화석 연료와 비교하여 더욱 환경 친화적인 방식으로 생산, 저장 및 소비될 수 있는 상대적으로 청정하고 효율적인 에너지 운반체이다. 그러나, 저장 및 운송 응용분야에서 수소의 광범위한 채택에 대한 과제를 제시하는 기술적 장애물이 존재한다. 예를 들어, 자동차 연료 전지 응용분야에서, 차량 크기 및 중량 제약은

수소 저장에 대한 과제를 제시한다. 전형적인 자동차는 400 km를 여행하기 위해 약 4 kg의 수소를 소모할 것이다. 그러나 4 kg의 수소는 주위 온도 및 압력 하에서 약 45 m³의 부피를 차지할 것이다. 저장 부피를 감소시키기 위해 다양한 수소 저장 기술이 개발되었다. 공지된 저장 방법은 기체 압축 및 극저온 액화를 포함한다. 그러나, 이 두 가지 방법은 모두 상당한 단점을 갖는다. 압축된 수소 기체 저장 탱크는 전형적으로 대략 700 bar의 고압을 견디도록 설계되며, 그러한 탱크는 제조 비용이 많이 들고 비교적 부피가 큰 경향이 있으며; 또한, 고압 탱크 손상, 예를 들어 충돌 시 치명적인 결과를 초래할 수 있다. 극저온 액화에 의해 수소를 저장하는 액체 수소 저장 탱크에서, 수소는 -252℃까지 냉각되어야 하고, 이 공정 동안 소비된 에너지는 수소에 의해 저장된 에너지의 1/3과 동일할 수 있다. 또한, 액체 수소 저장 탱크는 전형적으로 시스템에서 과도한 압력을 피하기 위해 개방형 시스템 설계를 갖지만, 그러한 설계는 하루에 0.6 - 3% 양의 증발 손실을 유발할 수 있다.

[0003] 실온 및 적당한 압력 (예를 들어 50 bar 미만) 하의 고체 상태 수소 저장이 전통적인 수소 저장 방법에 의해 발생하는 문제에 대한 유망한 해결책으로서 제안되어왔다. 고체 상태 수소 저장 물질에 저장된 수소 분자는 물리 흡착 또는 화학적 결합에 의해 유인되고, 이는 액체 상태를 넘어서도 매우 조밀한 패키징을 가능하게 한다.

[0004] 탄소 나노물질은 높은 비표면적, 경량 및 유연성으로 인해 잠재적인 수소 저장 매체로서 제안되어 왔다. 탄소 물질에 의해 흡착된 수소는 흡착제의 비표면적에 비례하며, 일반적으로 더 큰 표면적은 더 큰 수소 저장 용량을 의미한다. 그래핀 및 환원된 산화 그래핀과 같은 유사 물질은 탄소 나노물질의 한 유형이며 2600 m²/g의 이론적인 비표면적을 가지므로, 수소 저장 응용분야에 유망하다. 다른 탄소 나노물질과 비교하여, 그래핀은 대부분의 원자를 표면 원자로서 가지며, 이는 그래핀을 우수한 흡착제 후보로 만든다. 또한, 그래핀의 원자 구조는 견고하고, 집중적인 기계적 왜곡 및 화학적 변형을 견딜 수 있다. 이의 sp² C-C 결합은 또한 그래핀 구조물로 헤테로원자의 도핑 및 장식(decoration)을 가능하게 한다. 그래핀이 수소 저장 응용분야에 대한 가능성을 보여 주기는 하지만, 순수한 그래핀은 대략 77K (-196 °C)의 극저온에서만 높은 수소 저장 용량을 제공할 수 있다. 그러한 저온 유지는 상당한 에너지 소모를 필요로 하고 따라서 에너지 효율을 감소시킨다.

[0005] 주위 온도 및 적당한 압력에서 수소를 저장하기 위해, 그래핀과 수소 사이의 친화력이 향상될 필요가 있다. 금속 촉매로 그래핀을 장식하는 것을 포함하여 수소에 대한 그래핀의 높은 친화성을 달성하는 방법이 제안되었다. 일반적으로 사용되는 금속 촉매는 Pd, Pt 및 Ru와 같은 전이 금속을 포함한다. 그러나, 이들 금속 촉매는 비용이 많이 들며, 수소 저장 물질에 대해 미국 에너지부(U.S. Department of Energy, DOE)에서 규정한 용량 목표를 달성할 수 없다.

[0006] 그러므로 종래 기술의 단점의 적어도 일부에 대한 해결책을 제공하는 수소 저장 물질 및 이를 제조하는 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0007] **요약**

[0008] 본 발명의 한 양태에 따르면, 붕소 화학종으로 작용기화되고 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 장식된 환원된 산화 그래핀을 포함하는 단일층 또는 다중층 구조물을 포함하는 수소 저장 제품이 제공된다. 구조물의 각 층은 붕소 원자에 결합된 산소 원자를 포함하는 붕소-산소 작용기를 추가로 포함한다. 구조물의 각 층은 붕소 원자로 작용기화된 탄소 원자의 육방 격자를 포함할 수 있다. 산소, 붕소, 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 조합의 첨가는 명목상으로 불활성인 환원된 산화 그래핀이 수소를 저장할 수 있게 한다. 구조물은 수소 분자가 구조물의 흡착 부위를 통과하고 접근하기에 충분히 큰 기공을 갖는 결합을 포함할 수 있다. 기공은 5 nm 내지 20 nm의 평균 직경을 가질 수 있다. 구조물은 하나 내지 열 개의 층을 포함할 수 있다. 층 사이의 거리는 0.33 nm 내지 1.0 nm일 수 있다.

[0009] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 붕소 원자에 인접한, 또는 육방 격자의 중공에 인접한, 또는 탄소-붕소 결합에 인접한, 또는 붕소-산소 작용기에 인접한 결합 위치에 위치할 수 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0010] 수소 저장 물질은 1 at. % 내지 10 at%의 붕소 원자 농도, 1 at. % 내지 15 at%의 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 원자 농도 및 1 at. % 내지 10 at%의 산소 원자 농도를 가질 수 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 산화 그래핀 전구체를 제조하는 단계; 붕소를 산화 그래핀 전구체에 작용기화하여 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀을 생성하는 단계; 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀에 장식하여 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속-장식된 붕소-작용기화된 환원된 산화

그래핀 구조물을 생성하는 단계를 포함하는 수소 저장 물질 제조 방법이 제공된다. 수소 저장 제품의 한 가지 제조 방법은 산화 그래핀을 산화 붕소의 화학종과 조합하고 하소하여 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀을 형성한 다음 열분해를 통해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로써 장식하는 것을 포함한다.

[0012] 그래핀 전구체 제조 단계는 흑연을 오산화 인, 과황산칼륨 및 황산으로 전처리하여 전처리된 흑연 생성물을 생성하는 단계; 전처리된 흑연 생성물을 황산, 인산 및 과망간산칼륨의 혼합물에 교반하며 용해시키고 가열하여 산화 그래핀 생성물을 생성하는 단계; 산화 그래핀 생성물을 물 및 과산화수소와 혼합하는 단계; 및 산화 그래핀 생성물을 세척하고 박리시키는 단계를 포함할 수 있다. 붕소를 산화 그래핀 전구체에 작용기화하는 단계는 산화 붕소, 붕산 또는 메타붕산 및 산화 그래핀 용액의 건조 전구체 혼합물을 형성하는 단계; 및 건조 전구체 혼합물을 하소하는 단계를 포함할 수 있다. 하소는 600 내지 1300 °C의 온도에서 적어도 0.5hr 동안 수행될 수 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀에 장식하는 단계는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀의 건조 전구체 혼합물을 형성하는 단계 및 건조 전구체 혼합물의 열분해를 수행하는 단계를 포함할 수 있다. 열분해는 700 내지 900 °C의 온도에서 수행될 수 있다.

[0013] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속은 칼륨일 수 있으며, 이 경우에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀의 건조 전구체 혼합물을 형성하는 단계는 교반 및 분쇄에 의해 수산화 칼륨을 붕소-도핑된 그래핀과 혼합하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 한 구체예에 따른 수소 저장 물질 제조 방법의 흐름도이다.

도 2(a)는 도 1에 나타난 방법에 따라 제조된 수소 저장 물질의 단일층 부분의 개략적 구조물의 측면 사시도이다. 도 2(b)는 도 1에 나타난 방법에 따라 제조된 수소 저장 물질의 이중층 부분의 사시도이다.

도 3은 하기 파라미터에 따라 제조된 수소 저장 물질의 샘플의 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM) 이미지이다: B2O3:GO=1:2, 1200 °C 및 4 시간의 하소, KOH:BC=1:2, 750 °C 및 2 시간의 열분해. 원형 부분은 물질의 기공을 나타낸다.

도 4는 도 2에 나타난 수소 저장 물질의 샘플의 X-선 회절 (XRD) 스펙트럼이다.

도 5(a) 내지 (d)는 도 2에 나타난 수소 저장 물질의 샘플에 대한 C 1s, O 1s, K 2s, 및 B 1s의 각각의 XPS 미세 스캔이다.

도 6(a)는 하기 파라미터에 의해 합성된 수소 저장 물질에 대한 수소 흡착 PCI 곡선을 나타내는 그래프이다: B2O3:GO=1:2, 1200 °C 및 4 시간의 하소, KOH:BC=1:2, 750 °C 및 2 시간의 열분해.

도 6(b)는 하기 파라미터에 의해 합성된 수소 저장 물질에 대한 수소 탈착 PCI 곡선을 나타내는 그래프이다: B2O3:GO=1:2, 1200 °C 및 4 시간의 하소, KOH:BC=1:2, 750 °C 및 2 시간의 열분해.

도 6(c)는 하기 파라미터에 의해 합성된 수소 저장 물질에 대한 사이클링 수에 따른 용량 변화를 나타내는 그래프이다: B2O3:GO=1:2, 1200 °C 및 4 시간의 하소, KOH:BC=1:2, 750 °C 및 2 시간의 열분해.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 개관

[0016] 본 발명의 구체예는 붕소 화학종으로 작용기화되고 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 촉매로 장식된 하나 이상의 환원된-산화 그래핀 층을 포함하는 수소 저장 물질에 관한 것이다. 적합한 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 예는 Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr 및 Ba를 포함한다. 수소 저장 물질은 산화 그래핀 환원에 의해 생성된 하나 또는 여러 층의 환원된 산화 그래핀을 포함하는 구조물을 갖고, 여기서 각각의 층은 붕소 원자로 작용기화된 탄소 원자의 육방 격자를 포함한다. 일부 구체예에서, 산화 그래핀 내의 산소 분자의 전부가 아닌 일부가 산화 그래핀 환원 공정에 의해 제거되고, 그 결과, 수소 저장 물질은 붕소와 결합하여 붕소-산소 작용기를 형성하는 산소 원자를 추가로 포함하는 구조물을 가질 수 있다.

[0017] 산화 그래핀 환원 공정은 수소 저장 물질의 구조물의 표면에 결합을 도입하고 이는 구조물이 주름지고 찌그러지게 하여 구조물에 기공을 생성한다. 수소 저장 물질의 구조물 내의 점 결합 또는 탄소 결손은 탄소 땀글링 본드(dangling bond)를 통해 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 끌어당기고 결합시킬 것으로 예상된다. 알칼리 금속

또는 알칼리 토금속 원자는 붕소 원자에 인접한 결합 위치, 또는 육각 탄소 고리의 중공에 인접한 위치, 또는 탄소-붕소 결합에 인접한 위치, 또는 붕소-산소 작용기에 인접한 위치에 있을 수 있다. 양자 화학 계산은 붕소 및 산소 작용기의 존재가 기저 물질에 대한 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 결합 에너지를 원소의 응집 에너지 이상으로 증가시켜, 금속을 균일하게 분포시키고 금속이 나노입자로 클러스터링하는 것을 방지하는 것을 도울 수 있음을 시사한다.

[0018] 수소 저장 물질 구조물의 기공은 수소 분자가 물질의 흡착 부위에 접근할 수 있게 한다. 수소 분자는 분산 상호작용 (반 데르 발스), 또는 쿠바스 힘(Kubas force), 또는 화학흡착에 의해 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에 유인/결합된다. 수소는 탄소 구조, 결합 구조, 작용기화된 붕소 화학종, 및 장식된 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 화학종의 기능을 통해 저장될 수 있다.

[0019] 정의

[0020] 명세서에서 사용된 특정 용어는 다음 의미를 갖는다:

[0021] 산화 그래핀: 산소 작용기를 갖는 탄소 원자의 육방 격자의 하나 이상의 층을 포함하는 구조물, 층들은 분산 또는 반 데르 발스 상호작용을 통해 결합되지 않는다.

[0022] 환원된 산화 그래핀: 산화 그래핀 환원에 의해 제조되며 탄소 원자의 육방 격자의 하나 이상의 층을 포함하고 구조물의 일부에서 격자를 파괴하는 결합 및 기공을 갖는 구조물. 환원된 산화 그래핀은 미량의 산소를 포함할 수 있고 하나 내지 열 개의 층을 갖는 박편으로서 구현될 수 있다.

[0023] 작용기화된, 작용기화: 격자의 기존 구조에 원자 또는 원자단 추가. 층상 물질과 관련하여, 이는 평면내 및 평면외 원자를 포함한다. 작용기는 작용기화의 산물이다.

[0024] 장식된, 장식: 작용기, 도핑된 원자, 또는 격자에 결합하는 평면외 원자 또는 원자단 추가.

[0025] 결합: 누락 원자, 제자리 밖의 원자, 선형 전위, 및 평면 전위를 포함하여 층에서 구부러진 결정 격자의 규칙적인 순서의 붕괴.

[0026] 기공: 층상 구조물에서 찢어짐, 균열, 구멍 또는 구부러짐에 의해 생성된 재료 내의 공극. 전형적으로, 기공은 결합보다 크다.

[0027] 열분해(Pyrolysis), 열분해하다(Pyrolyze), 하소(Calcination, Calinating); 열분해 및 화학 반응이 일어나도록 고온으로 가열.

[0028] 제조

[0029] 이제 도 1을 참조하면, 수소 저장 물질의 구체에는 다음 공정에 따라 제조된다: (a) 산화 그래핀 제조 (단계 1), (b) 붕소를 환원된 산화 그래핀에 작용기화 (단계 2), 및 (c) 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀에 장식 (단계 3). 상기 공정은 붕소 및 촉매-함유 산화 그래핀 전구체의 하소, 열분해 또는 수열 반응에 의해 수행될 수 있다.

[0030] 1. 산화 그래핀 제조 단계

[0031] 산화 그래핀의 제조는 변형된 허머스(Hummers) 방법에 기초하여 수행된다. 일부 구체예에서, 산화 그래핀의 제조는 오산화 인, 과황산칼륨 및 진한 황산에 의한 천연 흑연의 전처리를 포함한다. 이들 반응물의 혼합물은 선택된 온도에서 선택된 기간 동안, 예를 들어, 60-90°C에서 4.5 시간 동안 교반된다.

[0032] 전처리된 흑연은 산화 그래핀 합성을 위해 세척 및 건조된다. 산화 그래핀의 합성은 변형된 허머스 방법을 따른다. 일부 구체예에서, 전처리된 흑연은 교반되며 진한 황산 및 인산의 혼합물에 용해되고, 과망간산칼륨이 첨가된다. 이 혼합물은 선택된 온도에서 선택된 기간 동안 교반되고; 예를 들어, 선택된 온도는 40 °C 내지 55 °C일 수 있고, 선택된 교반 기간은 12 시간 내지 16 시간일 수 있다. 이후 생성된 산화 그래핀 생성물은 빙수 및 과산화수소의 혼합물에 부여진다. 이후 산화 그래핀 생성물은 염산의 도움으로 세척되어 생성물이 세정된다. 그 후, 후처리 단계가 사용되어 산화 그래핀 생성물이 추가로 박리된다. 후처리 단계의 한 구체예는 이소프로판올(IPA)에서 1 시간 동안 산화 그래핀 생성물을 초음파처리하는 것을 포함한다.

[0033] 2. 붕소를 환원된 산화 그래핀에 기능화하는 단계;

[0034] 그래핀으로의 붕소의 도핑은 붕소-함유 산화 그래핀 전구체의 제조로 시작된다. 전구체 제조 단계의 일부 구체예에서, 산화 붕소는 소정의 비율로 제조된 산화 그래핀 용액에 첨가되고, 혼합물은 20°C 내지 95°C 범위의 고

온, 예를 들어 65 °C에서 교반되어, 건조 전구체가 형성된다. 일부 구체예에서, 산화 붕소와 산화 그래핀 간의 질량비는 0.25 내지 1에서 변한다. 건조 전구체는 알루미늄아 보트에 충전된 다음, 하소를 위해 관형로에 로딩된다. 관형로는 아르곤 기체로 펌핑 및 퍼징된 다음, 선택된 하소 온도까지 선택된 기간 동안 가열된다. 일부 구체예에서, 하소 온도는 600 °C 내지 1,300 °C이고, 선택된 기간은 최소 0.5 시간, 바람직하게는 2 시간 내지 4 시간이고, 가열 속도는 약 5°C/분이다. 수득된 생성물은 회색 분말 형태이고, 이는 이후 탈이온수로 세척되고, 20°C 내지 120°C 범위의 온도, 예를 들어 65 °C에서 건조된다.

[0035] 3. 금속을 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀에 장식하는 단계.

[0036] 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀에 장식하는 것은 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀과 함께 금속 화합물의 열분해에 의해 달성된다. 일부 구체예에서, 금속은 칼륨이고, 장식 공정은 칼륨 공급원으로서 수산화 칼륨을 이용하는 것을 포함한다. 수산화 칼륨은 분말 형태이고 선택된 비율로 건조 형태로 교반 및 분쇄함으로써 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀과 혼합되어 전구체 혼합물이 형성된다. 일부 구체예에서, 수산화 칼륨과 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀 간의 선택된 비율은 0.25 내지 1.25이다.

[0037] 전구체 혼합물은 니켈 보트에 충전되고, 열분해를 위해 관형로에 로딩된다. 관형로는 질소 기체로 펌핑 및 퍼징된 다음, 불활성 기체의 보호하에 선택된 고온까지 선택된 가열 속도로 가열된다. 일부 구체예에서, 전구체의 열분해를 위해 선택된 온도는 700 °C 내지 900 °C이고 선택된 가열 속도는 5°C/분이다. 적합한 불활성 기체의 한 예는 질소이다. 생성된 회색을 띠는 분말은 PH 값이 7 내지 9일 수 있는 지정된 수준에 근접할 때까지 탈이온수로 세척된다. 이후 세척된 생성물은 예를 들어 진공 건조에 의해 건조된다. 대안으로, 세척된 생성물은 동결 건조를 포함하는 건조 공정에 의해 건조될 수 있다.

[0038] 구조물

[0039] 이제 도 2 내지 5를 참조하면, 상기 공정에 의해 제조된 수소 저장 물질(10)의 구체예는 일반적으로 2차원 층상 구조물을 가지며, 여기서 각각의 층은 붕소 원자(14)에 의해 작용기화되고, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 원자(16)에 의해 장식된 산화 그래핀을 환원시킴으로써 생성된 그래핀 평면(12)을 포함한다. 일부 구체예에서, 그리고 도 2(a) 및 (b)에 나타나는 바와 같이, 수소 저장 물질의 구조물은 붕소 원자(14)에 결합되어 붕소-산소 작용기를 형성하는 산소 원자(18)를 포함하고 원자(16)는 칼륨 원자이다. 칼륨 원자(16)는 붕소 원자(14) 위, 또는 환원된 산화 그래핀 평면(12)의 6-원 탄소 고리의 중공 위, 또는 탄소-붕소 결합 위, 또는 붕소 작용기 14-18 위의 결합 위치에 위치할 수 있다.

[0040] 층간 거리는 0.33 nm 내지 1.0 nm에서 가변적일 수 있고, 수소 저장 물질(10)의 단일 박편의 층 수는 한 층 내지 열 층에서 가변적일 수 있다.

[0041] 수소 저장 물질(10)은 산화 그래핀 환원에 의해 제조된 각각의 환원된 산화 그래핀 평면(12)으로부터 기인한 왜곡되고 결합이 있는 층상 구조물을 갖는다. 다시 말해서, 수소 저장 물질(12)은 이러한 제조 공정을 특징으로 하는 구조물을 갖는다. 생성된 결합은 수소 저장 물질(10)의 비표면적을 증가시키며 이는 결합 부근에 전위 우물을 형성함으로써 수소 분자(20)에 대한 인력을 증가시킬 것으로 예상된다. 도 3은 상기 공정 및 하기 파라미터에 따라 합성된 샘플 수소 저장 물질의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지를 나타낸다: B203:GO=1:2, 1200 °C 및 4 시간의 하소, KOH:BC=1:2, 750 °C 및 2 시간의 열분해. 이 도면에서 볼 수 있는 바와 같이, 층은 매우 주름지며, 5nm 내지 20 nm의 평균 직경을 갖는 기공(도 3에서 원형 표시됨)을 특징으로 한다.

[0042] 수소 저장 물질(10)의 구조물은 또한 X-선 회절(XRD) 검사에 의해 볼 수 있다. 도 4는 샘플 수소 저장 물질의 XRD 스펙트럼을 나타낸다. 이러한 XRD 스펙트럼은 샘플 수소 저장 물질이 0.34 nm의 층 간격에 상응하는 약 26도의 회절 피크를 가짐을 드러낸다. 붕소 및 칼륨은 각각 환원된 산화 그래핀에 원자적으로 작용기화되고 장식되므로, 수소 저장 물질의 XRD 스펙트럼에서 붕소 화합물 또는 칼륨 화합물에 상응하는 식별 가능한 피크가 없고; 26도에서의 광폭 피크는 샘플 수소 저장 물질의 층상 구조물이 매우 왜곡되고 비정질임을 나타낸다.

[0043] 일부 구체예에서, 수소 저장 물질(10) 중의 붕소 원자의 함량은 1at.% 내지 10at.%에서 가변적일 수 있고, 칼륨 원자의 함량은 1at.% 내지 15at.%에서 가변적일 수 있고, 산소 원자의 함량은 1at.% 내지 10at.%에서 가변적일 수 있다. 탄소 원자는 붕소 원자, 칼륨 원자 또는 산소 원자에 연결될 수 있다. 원자 구조물의 구성은 붕소, 칼륨 및 산소의 함량에 따라 샘플마다 가변적일 수 있다. 도 5(a) 및 (b)를 참조하면, 도 3에 나타나는 샘플 물질의 X-선 광전자 분광법(Ray photoelectron spectroscopy, XPS) 검사는 282.58 eV, 283.51 eV, 284.19 eV, 284.42 eV 및 285.30 eV의 전형적인 C 1s 성분 결합 에너지(도 5(a)) 및 530.27 eV, 532 eV 및 535.66 eV의 O 1s 성분 결합 에너지(도 5(b))로 탄소가 에폭시 및 하이드록실 형태의 산소에 결합함을 드러낸다. 도 4(c) 및

(d)를 참조하면, 샘플 수소 저장 물질 중의 칼륨 원자는 붕소 및 탄소 기관과 상호작용하고, 또한 378.96 eV 및 382.87 eV의 K 2s 성분 결합 에너지(도 5(c)) 및 191.6 eV 및 192.45 eV의 B 1s 성분 결합 에너지(도 5(d))로 산소 화학종에 결합한다.

[0044] 실시예: 수소 저장 물질 제조

[0045] 40 mL 황산 (H₂SO₄)을 비커에 붓고, 4 g 흑연 박편, 2 g 과황산칼륨 (K₂S₂O₈), 및 2 g 오산화 인 (P₂O₅)을 실온에서 자기 교반하며 황산에 첨가했다. 모든 화학물질이 용해되고 혼합물이 형성될 때까지 수 분 동안 교반을 수행했다. 온도가 80°C에서 안정한 오일 배스를 준비했다. 혼합물을 80°C 오일 배스로 옮기고, 4.5 시간 동안 교반했다. 교반이 완료된 후, 혼합물은 실온까지 냉각되었다. 이후 혼합물을 1 L의 탈이온수에 첨가한 다음 열 없이 추가 15 분 동안 교반했다. 용액을 가라앉힌 다음 디캔팅했다. PH 값이 7에 도달할 때까지 생성된 슬러리를 탈이온수로 여과하여 세척했다. 생성된 생성물을 수집하고 60 °C의 온도에서 대류 오븐에서 건조시켜 흑색 분말이 생성되었다. 흑색 분말은 예비산화된 흑연이며 이는 이후 산화 그래핀 합성의 다음 단계에서 사용되었다.

[0046] 산화 그래핀 합성을 위해, 90 ml H₂SO₄ 및 10 mL H₃PO₃를 비커에서 혼합했고, 혼합물을 아이스 배스에서 교반했다. 18 g KMnO₄를 천천히 첨가하고 혼합물을 교반했다. 용액이 녹색으로 변하는 것이 관찰되었다. 4 g 예비산화된 흑연을 혼합물에 천천히 첨가했고, 혼합물을 1 시간 동안 아이스 배스에서 교반했다. 아이스 배스를 50 °C 오일 배스로 교체하고, 혼합물을 추가 15 시간 동안 교반했다. 오일 배스를 제거하고 혼합물이 실온까지 냉각되어 슬러리가 생성되었다. 슬러리를 10% H₂O₂를 함유한 400 ml의 빙수로 옮겼다. 용액을 가라앉힌 다음 디캔팅했다. 진한 염산 (HCl)을 물에 첨가하여 10% HCl 용액을 제조했다. 용액을 15 분 동안 교반했다. 고형분을 용액으로부터 여과하고, PH 값이 7에 가까워질 때까지 원심 분리법을 사용하여 세척했다. 이 시점에서 생성물은 산화 그래핀이었고, 이는 이후 추가의 박리를 겪어 얇은 층상 산화 그래핀이 생성되었다.

[0047] 후처리 단계에서 산화 그래핀을 추가로 박리시키기 위해 IPA 초음파처리를 수행했다. 산화 그래핀과 IPA의 부피 비가 4:5가 될 때까지 일정량의 IPA를 산화 그래핀 용액에 첨가했다. 이후 혼합물을 1 시간 동안 초음파처리했다.

[0048] 붕소를 환원된 산화 그래핀에 작용기화하기 위해, 산화 붕소, 붕산 또는 메타붕산을 합성된 산화 그래핀 용액에 첨가하여 전구체를 제조했다. 산화 붕소와 GO (건조 분말)의 질량비는 0.5였다. 전구체가 건조될 때까지 약 65 °C의 온도에서 혼합물을 교반했다. 건조된 전구체를 알루미늄 보트에 충전했다. 보트를 관형로의 온도 안정 구역에 로딩했다. 관형로는 기계식 펌프로 펌핑되었고, 시스템을 아르곤 기체로 세 번 퍼징했다. 노 온도는 5°C/분의 속도로 1200 °C까지 점진적으로 증가되었고, 온도는 1200°C에서 4 시간 동안 일정하게 유지된 다음, 5°C/분으로 20°C까지 다시 감소되었다. 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀 회색 분말을 수득되었고, 이후 이를 실온에서 1L의 탈이온수로 여과 및 세척했다. 생성물은 60 °C 대류 오븐에서 건조되었다.

[0049] 칼륨 장식을 수행하기 위해, 합성된 붕소-작용기화된 환원된 산화 그래핀을 BC:KOH=2:1의 비율로 수산화 칼륨과 혼합했다. 혼합물을 교반하고 막자 및 사발로 분쇄했다. 균일하게 혼합된 분말을 니켈 보트에 충전하고, 이를 관형로로 옮겼다. 노는 기계식 펌프로 펌핑되었고, 노는 질소 기체로 세 번 퍼징되었다. 노 온도는 5°C/분의 속도로 750 °C까지 증가되었고, 온도는 750°C에서 2 시간 동안 일정하게 유지된 다음, 5°C/분으로 20°C까지 다시 감소되었다. 수득된 회색을 떠는 붕소-작용기화 칼륨-장식 환원된 산화 그래핀 분말을 이후 PH 값이 8에 도달할 때까지 실온에서 탈이온수로 여과 및 세척한 다음, 60 °C에서 대류 오븐에서 건조시켜, 최종 생성물이 생성되었다.

[0050] 수소 저장 물질에 의한 수소 저장 테스트

[0051] 수소 저장 물질의 수소 저장 특성의 측정을 수행하기 위해 부피 시버트형(Sieverts-like) 수소 측정 장치(100)를 사용했다. 수소 측정 장치(100)는 알려진 부피의 챔버 내의 기체 몰 밀도(즉 #분자/부피)를 지속적으로 모니터링 및 조작하여 수소 저장 물질(10) 안으로 들어가거나 밖으로 나오는 수소를 결정한다.

[0052] 수소 저장 물질(100)의 수소 저장 특성을 특징규명하기 위해 여러 방법이 사용될 수 있다. 한 예는 압력-조성-등온(pressure-composition-isotherm, PCI) 곡선 측정이다. 이러한 PCI 측정에서, 수소 저장 물질(100)의 샘플을 진공으로부터 5 Mpa까지 가압한 다음, 진공에 도달할 때까지 점진적으로 감소되는 압력에 노출시킨다. 용량 및 가역성과 같은 수소 저장 특성을 입증하기 위해 PCI 곡선으로서 압력에 대한 용량의 플로팅이 사용된다. PCI 측정은 특정 시간 동안 반복되어 흡착 및 탈착 사이클의 전체 과정을 보여준다.

[0053] 실시예에서 설명된 방법에 의해 합성된 수소 저장 물질(100)에 대한 수소 저장 성능은 각각 흡착에 대한 도

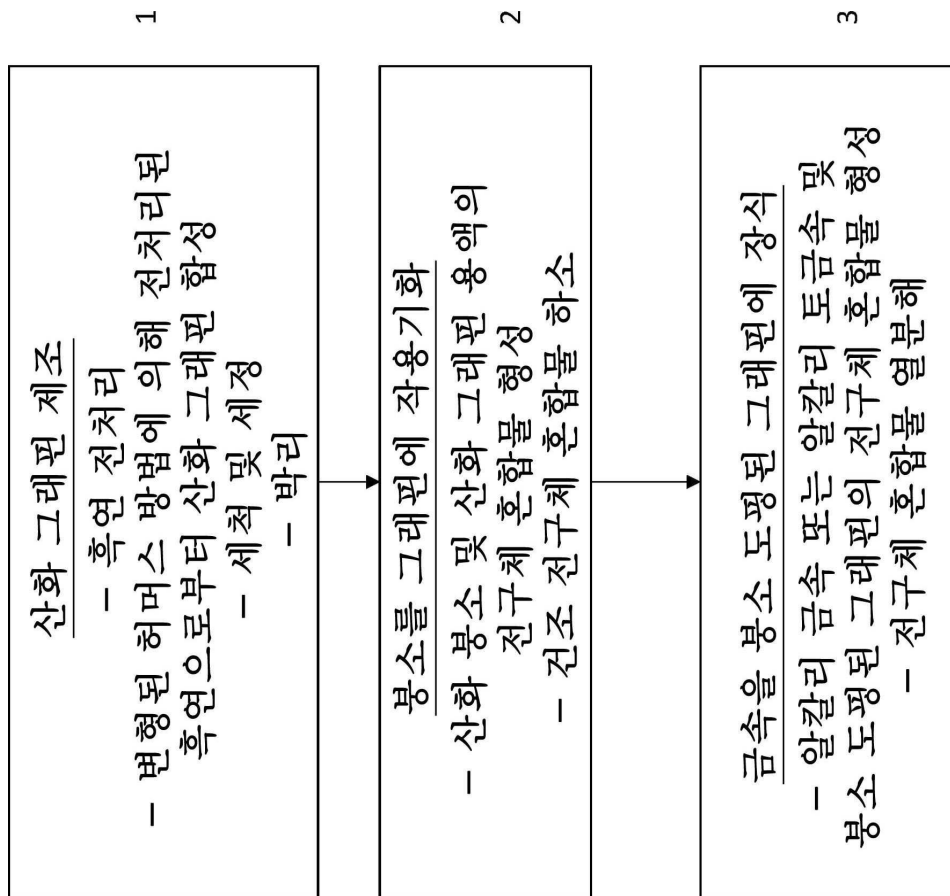
6(a) 및 탈착에 대한 도 6(b)에 나타난다. "지그-재그" 거동이 이들 도면에서 명백하게 나타나며, 이는 가압 및 감압 과정 동안의 용량 증가를 특징으로 한다. 7.5 PCI 사이클 후, 용량은 실온 및 5 MPa에서 4.78wt.%의 최대치에 도달한다. 추가의 샘플 사이클링은 탈착을 야기한다. 수소는 주로 감압 과정 동안 방출되며, 흡착된 수소의 약 70%가 5.5 탈착 사이클 후 방출된다. 전체 탈착 과정 동안, 가열이 적용되지 않는다. 사이클링에 따른 용량 변화는 또한 도 6(c)에 나타난다.

[0054] 본 명세서에서 논의된 임의의 양태 또는 실시예의 임의의 부분은 본 명세서에서 논의된 임의의 다른 양태 또는 구체예의 임의의 부분과 함께 구현되거나 조합될 수 있는 것으로 고려된다.

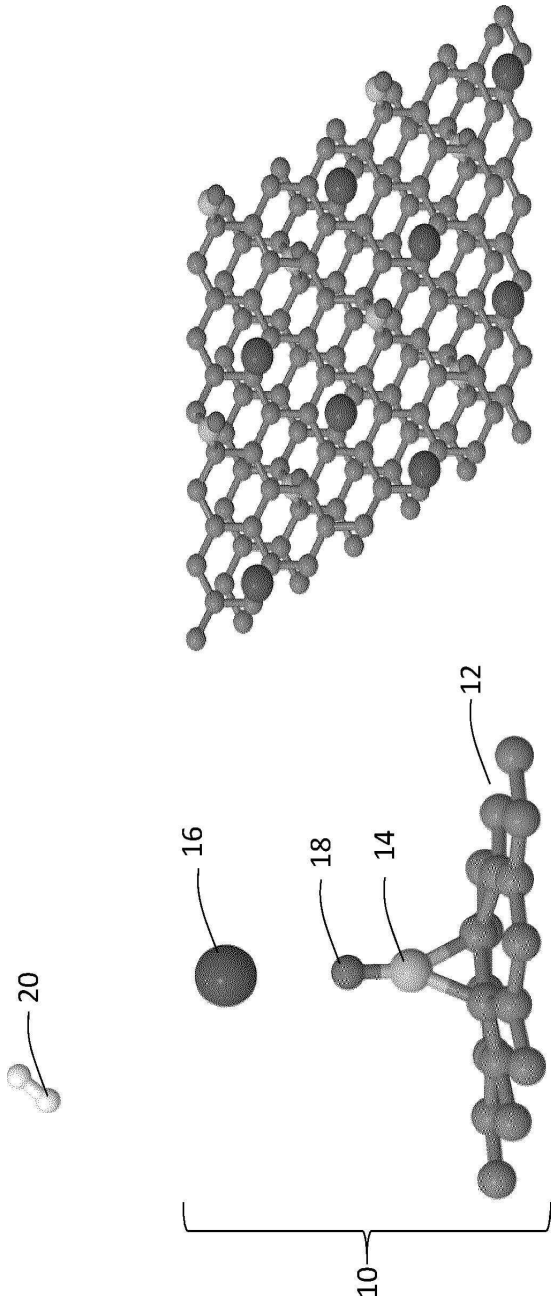
[0055] 전술한 특정 구체예들이 설명되었지만, 다른 구체예도 가능하며 본원에 포함되는 것으로 이해되어야 한다. 전술한 구체예에 대한 나타나지 않은 수정 및 조정이 가능함이 당업자에게 명백할 것이다.

도면

도면1



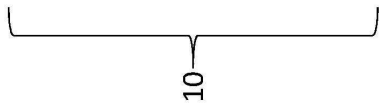
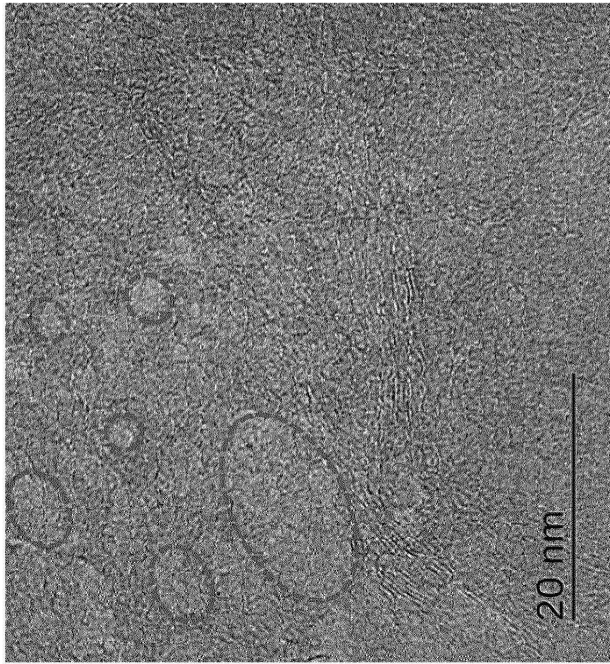
도면2



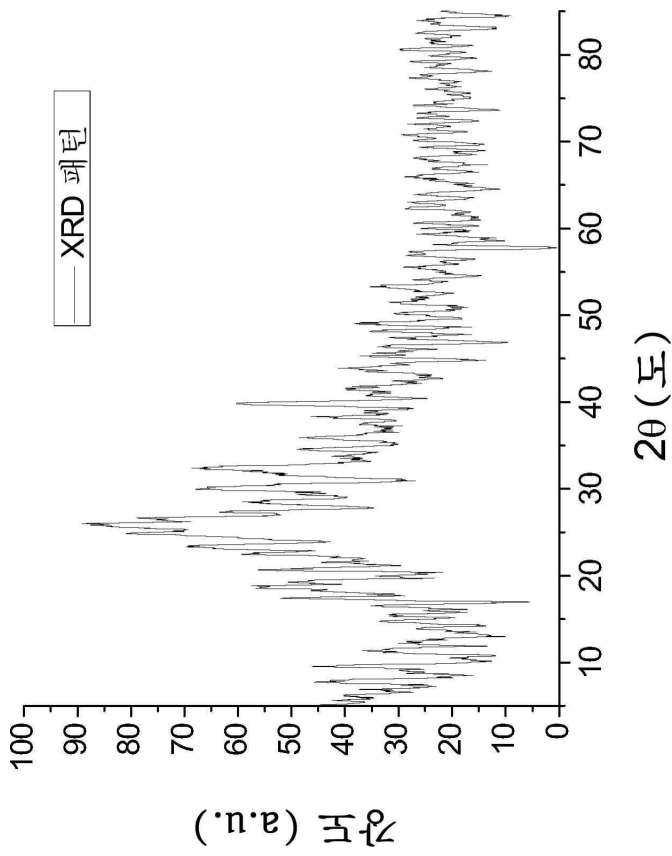
도 2(a)

도 2(b)

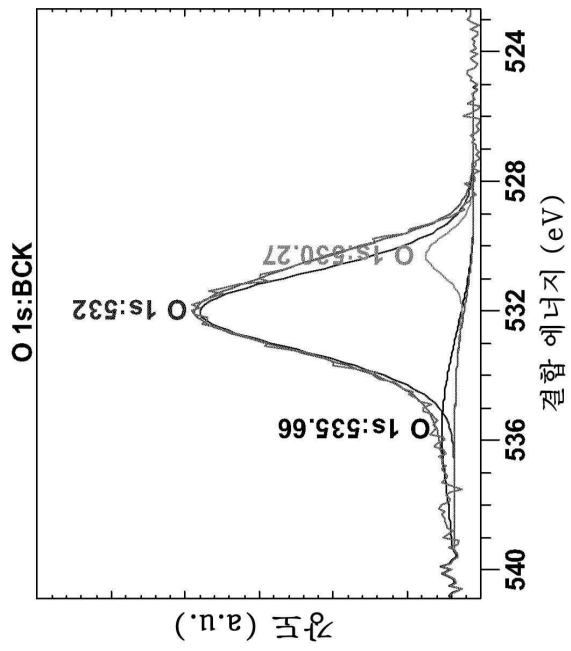
도면3



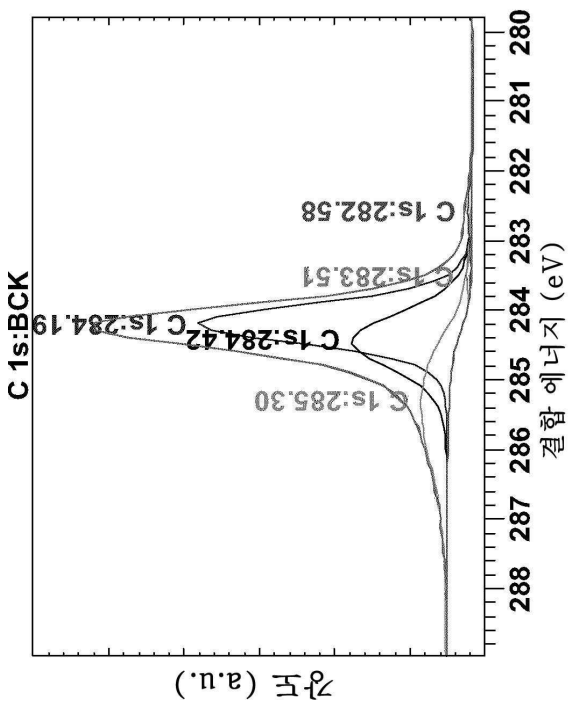
도면4



도면5a

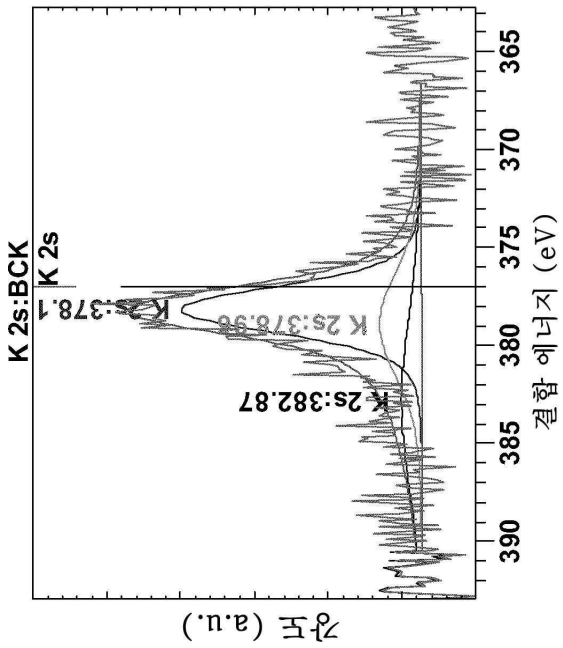
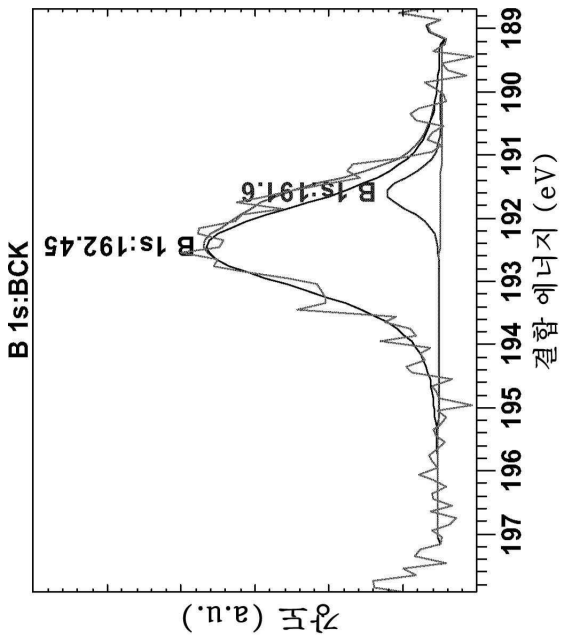


도 5(b)



도 5(a)

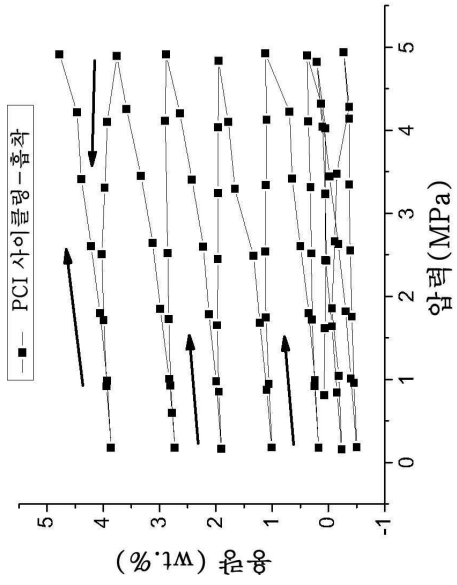
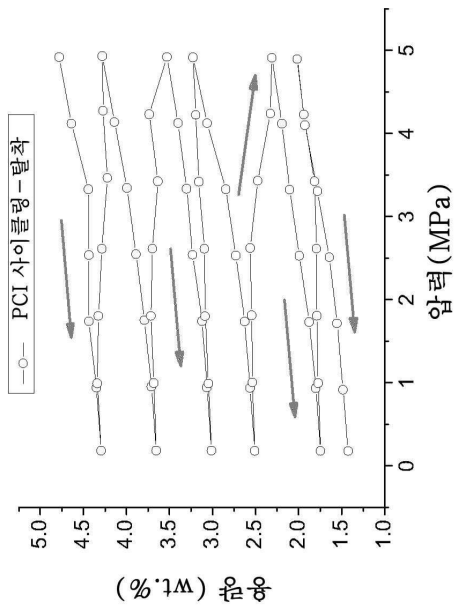
도면5b



도 5(d)

도 5(c)

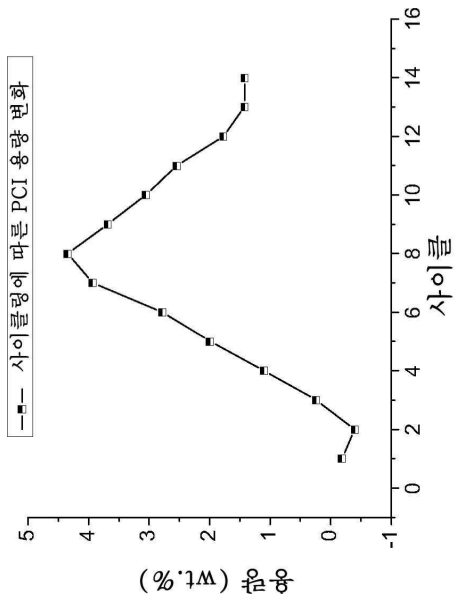
도면6a



도 6(b)

도 6(a)

도면6b



도 6(c)