



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월07일
(11) 등록번호 10-1683834
(24) 등록일자 2016년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/00 (2006.01) C01G 53/11 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 3/0021 (2013.01)
C01B 3/0063 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0120106
(22) 출원일자 2015년08월26일
심사청구일자 2015년08월26일
(56) 선행기술조사문헌
L. Zubizarreta 외 8인, CARBON 48권(2010),
2722-2733쪽*
KR100878459 B1*
KR1020110057976 A
KR1020120094555 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 2 항

심사관 : 박함용

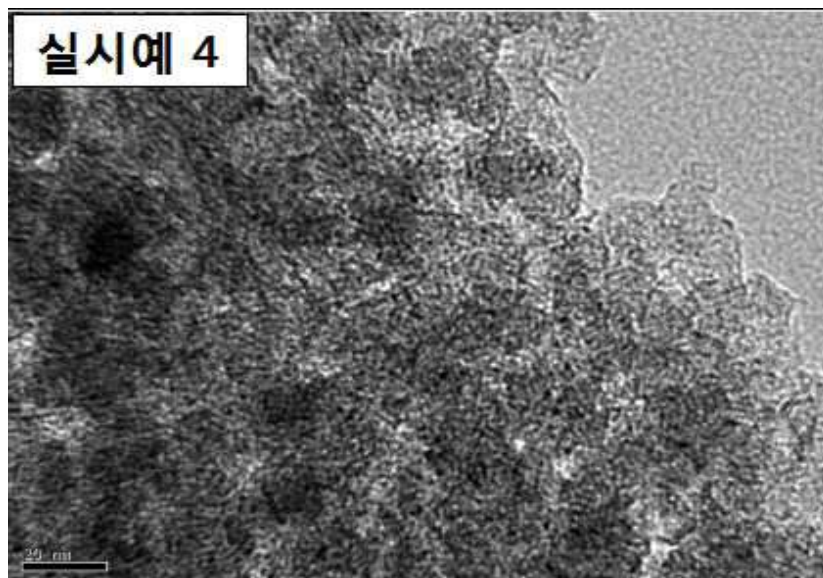
(54) 발명의 명칭 수소저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체 및 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 니켈이 도입된 수소 저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체 및 제조 방법에 관한 것으로서, 기존의 활성 카본 에어로겔보다 수소 흡착량이 향상된 카본 에어로겔 복합체를 제공하기 위해 KOH로 활성화시킨 카본 에어로겔에 니켈 나노입자를 도입시킨 수소 저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체 및 제조 방법을 포함한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



상기와 같은 본 발명에 따르면, KOH를 이용한 카본 에어로겔의 활성화 방법을 통해 비표면적이 넓은 복합체를 제조할 수 있는 효과가 있고, 담지량을 제어하며 니켈 나노입자를 도입함으로써 복합체의 니켈 함량을 쉽고 정밀하게 제어할 수 있는 효과가 있다.

또한 본 발명에 따르면 활성화로 인하여 비표면적이 넓어진 카본 에어로겔에는 높은 비율의 니켈 나노입자를 도입시킬 수 있으며, 도입된 니켈 나노입자가 친수소 흡착점으로 작용함에 따라 상온 고압 조건에서의 수소 저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체를 제조할 수 있어 수소를 대체 에너지로 사용하는 방법적인 측면에서 유용함을 나타내는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

C01G 53/11 (2013.01)

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 레조시놀과 포르말데히드를 1:1 내지 1:30의 질량비로 제조된 카본 에어로겔을 염기성 촉매와 교반한 후 활성화시키는 단계;
- (2) 상기 (1)단계에서 활성화된 카본 에어로겔을 함침 용액에 투입한 후 초음파 분산기로 초음파 처리를 하는 단계;
- (3) 상기 (2)단계에서 초음파 처리된 활성 카본 에어로겔을 황화니켈 6수화물에 담지시키는 단계; 및
- (4) 상기 (3)단계에서 황화니켈 6수화물이 담지된 활성 카본 에어로겔에 포르말데히드를 투입하여 상기 니켈 산화물을 환원시킴으로써 활성 카본 에어로겔에 니켈 나노입자를 도입시키는 단계; 를 포함하는 수소 저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항의 방법에 따라 제조된 수소 저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 수소저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체 및 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 활성화된 카본 에어로겔에 황화니켈 6수화물을 사용하여 니켈 나노입자를 도입함으로써 제조되는 수소 저장량이 향상된 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체 및 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 제한된 에너지 자원과 에너지 소비 증가로 인해 에너지 부족 문제가 대두되고 있다. 따라서, 새로운 대체 에너지를 찾으려는 노력이 필요하다. 그 중 수소는 재생 가능하고 연소 시 환경에 무해한 물을 주로 생성하며, 높은 에너지 효율을 가지는 특성으로 인해 화석 원료를 대체할 수 있는 에너지로 주목받고 있다.
- [0003] 에너지 자원으로 수소를 사용하기 위한 흡착, 금속수소화물, 액화수소, 고압수소 등의 많은 수소 저장 방법들 중에서도 흡착 방법은 가격이 저렴하고 안정성이 높다는 큰 이점을 가지고 있다. 기존의 수소 저장 흡착제로는 탄소 재료와 금속유기구조체(MOF), 제올라이트 등이 주로 사용되어 왔다.
- [0004] 그 중에서도 탄소 재료는 수소 저장에 있어 내구성, 안전성, 낮은 질량 밀도 외에도 접근성이 뛰어나다는 이점을 가지고 있다. 더욱이 카본 에어로겔의 경우 일반적으로는 슈퍼커패시터의 원료로 이용되지만 알맞은 구조적 특성, 조절가능한 질량밀도, 높은 비표면적을 가지고 있으므로 수소 저장 흡착체로도 주목받고 있다. 통상적으로 수소 흡착 능력은 흡착체의 미세기공 크기 및 부피와 비표면적에 따른 변수가 크다. 최근 전이 금속을 함유한 탄소 재료들의 주목할 만한 수소 저장 특성들이 보고되었는데, 이에 따르면 탄소 재료에 담지된 금속 입자들

이 친수소 흡착점으로 작용하여 수소 흡착 능력이 증가했다. 금속 중에서도 니켈은 다른 금속에 비해 얻기 쉽고 가격이 저렴하다는 장점을 가지고 있으며, 이와 관련한 종래기술로는 국내공개특허 제10-0745567호 (2007.07.27.)가 있다.

[0005] 이에 새로운 수소 저장 흡착제를 개발하기 위해서 KOH를 통한 활성화로 카본 에어로겔의 비표면적과 미세기공이 증가된 활성 카본 에어로겔을 제조한 후, 니켈 금속 입자를 도입하여 기존 활성 카본 에어로겔보다 높은 수소 흡착 능력을 나타내는 수소저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체 및 제조방법을 제공함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 기존의 활성 카본 에어로겔보다 수소 흡착량이 향상된 복합체를 제공하기 위한 것으로서, KOH로 활성화시킨 카본 에어로겔에 니켈 나노입자를 도입시킴으로써 수소 저장능이 뛰어난 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체 및 제조 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 카본 에어로겔을 염기성 촉매와 교반한 후 활성화시키는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 활성화된 카본 에어로겔을 함침 용액에 투입한 후 니켈 산화물을 담지시키는 단계; 및 (3) 상기 (2)단계에서 니켈 산화물이 담지된 활성 카본 에어로겔에 환원성 유기용매를 투입하여 상기 니켈 산화물을 환원시킴으로써 활성 카본 에어로겔에 니켈 나노입자를 도입시키는 단계를 포함하는 수소 저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 상기 (1)단계의 카본 에어로겔은 탄소전구체와 포름알데히드를 교반하여 에어로겔을 제조한 후 상기 에어로겔을 소성하여 제조될 수 있다.

[0009] 상기 (2)단계의 니켈 산화물은 황화니켈 6수화물일 수 있다.

[0010] 상기 (3)단계의 환원성 유기용매는 포름알데히드일 수 있다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 수소 저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 상기와 같은 본 발명에 따르면, KOH를 이용한 카본 에어로겔의 활성화 방법을 통해 비표면적이 넓은 탄소나노복합체를 제조할 수 있는 효과가 있고, 담지량을 제어하며 니켈 나노입자를 도입함으로써 탄소나노복합체의 니켈 함량을 쉽고 정밀하게 제어할 수 있는 효과가 있다.

[0013] 또한 본 발명에 따르면 활성화로 인하여 비표면적이 넓어진 카본 에어로겔에는 높은 비율의 니켈 나노입자를 도입시킬 수 있으며, 도입된 니켈 나노입자가 친수소 흡착점으로 작용함에 따라 상온 고압 조건에서의 수소 저장 능력이 향상된 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체를 제조할 수 있어 수소를 대체 에너지로 사용하는 방법적인 측면에서 유용함을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 복합체의 TEM 사진.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 복합체의 수소 흡착 등온선.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0016] 본 발명은 (1) 카본 에어로겔을 염기성 촉매와 교반한 후 활성화시키는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 활성화된 카본 에어로겔을 함침 용액에 투입한 후 니켈 산화물을 담지시키는 단계; 및 (3) 상기 (2)단계에서 니켈 산화물이 담지된 활성 카본 에어로겔에 환원성 유기용매를 투입하여 상기 니켈 산화물을 환원시킴으로써 활성 카본 에어로겔에 니켈 나노입자를 도입시키는 단계를 포함하는 수소 저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체의 제조 방

법을 제공한다.

[0017] 상기 (1)단계에서, 카본 에어로겔은 탄소전구체와 포름알데히드(formaldehyde)를 교반하여 에어로겔을 제조한 후 상기 에어로겔을 소성하여 제조된 것이 바람직하다. 탄소전구체와 포름알데히드는 질량비가 1:1 내지 1:30이 되도록 교반하는 것이 바람직하며, 교반시간은 1 내지 4시간으로 하는 것이 바람직하다. 탄소전구체로는 레조시놀(resocinol)을 이용할 수 있다. 활성화 과정은 질소분위기 하에서 수행될 수 있으며, 300 내지 1000 ℃에서 소성되는 것이 바람직하다. 상기 카본 에어로겔과 염기성 촉매는 1:1 내지 1:8의 질량비로 6 내지 48시간 교반하는 것이 바람직하며, 500 내지 1000 ℃에서 소성하는 것이 바람직하다. 상기 염기성 촉매는 KOH인 것이 바람직하다. 활성화시킨 카본 에어로겔은 증류수로 10 내지 20회 세척하여 pH를 6.5 내지 7.5로 조절하는 것이 바람직하다. 남아있는 염기성 촉매 KOH가 발생시킬 수 있는 부정적인 영향을 최소화할 수 있기 때문이다.

[0018] 상기 (2)단계에서, 상기 함침 용액은 에틸렌글리콜인 것이 바람직하다. 상기 활성화된 카본 에어로겔은 에틸렌글리콜에서 초음파분산기(VCX750, SONICS)를 이용하여 초음파 처리한 후 니켈 산화물을 담지하는 것이 바람직하다. 이는 활성 카본에어로겔이 에틸렌글리콜에 잘 분산되도록 하는 효과가 있다. 초음파 처리는 0.01 내지 1시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 니켈 산화물의 담지량은 0.01 내지 10 wt.%인 것이 바람직하며, 담지 시간은 0.5 내지 8시간인 것이 바람직하다. 니켈 산화물은 황화니켈 6수화물인 것이 바람직하다.

[0019] 상기 (3)단계에서, 환원성 유기용매는 포름알데히드인 것이 바람직하다. 환원 과정은 90 ℃의 아르곤 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하며, 0.5 내지 5시간 동안 환원 과정을 수행하는 것이 바람직하다.

[0020] 또한 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 수소 저장용 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체를 제공한다.

[0021] 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.

[0022] 실시예 1.

[0023] 레조시놀과 포름알데히드의 질량비는 1:30으로 하며, 이 때 포름알데히드와 증류수의 질량비를 1:3으로 하여 레조시놀과 포름알데히드를 증류수에 넣어 70 ℃에서 교반하고 에어로겔을 제조한 후 300 ℃에서 소성하였다. 상기 제조된 에어로겔과 KOH와의 질량비가 1:1이 되도록 하여 6 h 동안 교반한 후, 질소 분위기에서 500 ℃로 소성하여 활성화시켰다. 이후 활성 카본 에어로겔의 pH가 6.5 내지 7.5가 되도록 증류수로 10 내지 20회 세척한 후에 건조시켰다. 건조시킨 활성 카본 에어로겔을 100 ml의 에틸렌글리콜에 투입하여 1 h 동안 초음파 처리하였다. 상기 에틸렌글리콜에 활성 카본 에어로겔의 0.01 wt%에 해당하는 황화니켈 6수화물을 투입하고 0.5 h 동안 교반하여 활성 카본 에어로겔에 니켈 입자를 도입시켰다. 상기 에틸렌글리콜에 5 ml의 포름알데히드를 투입하고 밀폐된 반응기를 이용하여 90 ℃ 아르곤 분위기에서 0.5 h 동안 환원과정을 수행하였다. 이는 니켈 입자가 도입된 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체의 니켈 산화물을 환원시키기 위한 과정이다. 최종적으로 증류수를 이용하여 시료를 감압필터로 여과하고 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체를 제조하였다.

[0024] 실시예 2.

[0025] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 레조시놀:포름알데히드의 질량비를 1:10으로 하여 각각 2.5와 25 g을 투입하고, KOH와의 교반 시간을 12 h로 하며 활성화 온도는 700 ℃, 황화니켈 6수화물의 담지량은 0.1 wt%, 담지 시간은 2 h 으로 하여 제조하였다.

[0026] 실시예 3.

[0027] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 레조시놀:포름알데히드의 질량비를 3:10으로 하여 각각 7.5와 25 g을 투입하고, 건조시간을 3일, 탄화온도를 600 ℃로 하였으며 KOH와의 질량비를 1:2, 황화니켈 6수화물의 담지 시간을 4 h, 환원시간을 2 h로 하여 제조하였다.

[0028] 실시예 4.

[0029] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 온도는 900 ℃로 하였으며, KOH와의 교반시간은 24 h, 활성화 온도는 900 ℃, 황화니켈 6수화물의 담지량은 1 wt%로 하여 제조하였다.

[0030] 실시예 5.

- [0031] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 레조시놀:포름알데히드의 질량비를 1:2로 하여 각각 12.5와 25 g을 투입하고, KOH와의 질량비를 1:4로 하였으며 황화니켈 6수화물의 담지시간을 8 h, 환원시간을 5 h로 하여 제조하였다.
- [0032] **실시예 6.**
- [0033] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 건조 시간을 4 h, 탄화 온도를 1000 °C로 하며 KOH와의 교반시간을 48 h, 황화니켈 6수화물의 담지량을 10 wt%로 하여 제조하였다.
- [0034] **실시예 7.**
- [0035] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 레조시놀:포름알데히드의 질량비를 1:1로 하여 각각 25 g을 투입하고, KOH와의 질량비가 1:8, 활성화 온도를 1000 °C로 하여 제조하였다.
- [0036] **비교예 1.**
- [0037] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, KOH를 이용하여 카본 에어로겔을 활성화시키지 않고 황화니켈 6수화물을 담지하지 않은 카본 에어로겔을 제조하였다.
- [0038] **비교예 2.**
- [0039] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, KOH를 이용하여 카본 에어로겔을 활성화시키지 않고 황화니켈 6수화물을 담지한 카본 에어로겔을 제조하였다.
- [0040] **비교예 3.**
- [0041] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, KOH를 이용하여 카본 에어로겔을 활성화시키고 황화니켈 6수화물을 담지하지 않은 카본 에어로겔을 제조하였다.

표 1

샘플명	Resocinol: Formaldehyde (g:g)	건조 시간 (day)	탄화 온도 (°C)	카본 에어로겔: KOH (g:g)	교반 시간 (h)	활성화 온도 (°C)	황화니켈 6수화물 담지량 (wt.%)	담지 시간 (h)	환원 시간 (h)
실시예 1	1:30	1	300	1:1	6	500	0.01	0.5	0.5
실시예 2	1:10	1	300	1:1	12	700	0.1	2	0.5
실시예 3	3:10	3	600	1:2	12	700	0.1	4	2
실시예 4	3:10	3	900	1:2	24	900	1	4	2
실시예 5	1:2	3	900	1:4	24	900	1	8	5
실시예 6	1:2	4	1000	1:4	48	900	10	8	5
실시예 7	1:1	4	1000	1:8	48	1000	10	8	5
비교예 1	3:10	3	900	-	-	-	-	-	-
비교예 2	3:10	3	900	-	-	-	1	4	2
비교예 3	3:10	3	900	1:2	24	900	-	-	-

[0042]

[0043] **측정예 1. 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체의 표면구조 관찰**

[0044] Transmission Electron Microscopy(TEM, JEM-2100F, JEOL Co., USA)을 통해 본 발명에서 제조한 니켈/활성 카

본 에어로겔 복합체의 구조와 형태를 관찰하였다.

[0045] **측정에 2. 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체의 수소 흡/탈착 실험**

[0046] BEL-SORP Analyzer(BEL Co., Ltd, Japan)를 통하여 298 K/100 bar에서 본 발명에서 제조한 니켈/활성 카본 에어로겔 복합체의 수소 흡착 능력을 관찰하였다.

표 2

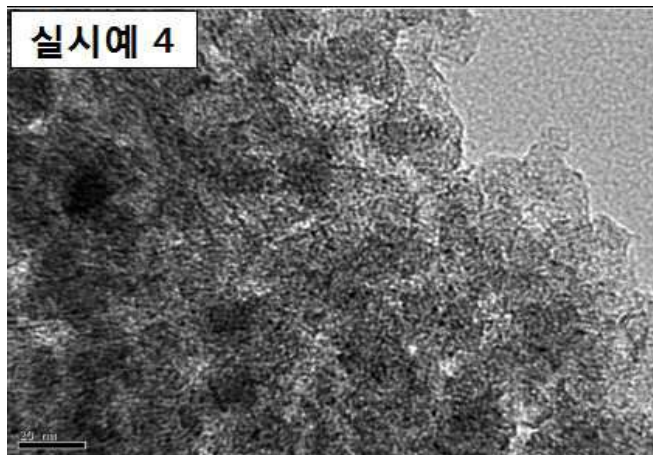
[0047]

	298 K/100 bar에서의 수소 흡착량 (wt.%)
실시예 1	0.1
실시예 2	0.20
실시예 3	0.32
실시예 4	0.6
실시예 5	0.48
실시예 6	0.22
실시예 7	0.19
비교예 1	0.13
비교예 2	0.25
비교예 3	0.3

[0048] 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

