(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0124548
(43) 공개일자 2024년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/19 (2017.01) *C01B 3/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/19 (2017.08)
C01B 3/0021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0017187
(22) 출원일자 2023년02월09일
심사청구일자 2023년02월09일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501-2101
김종우
충청북도 충주시 국원초1길 48 (안림동) 엘리시아APT 102동 106호
이슬이
인천광역시 부평구 동수천로 118 (부개동, 부개주공7단지아파트)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

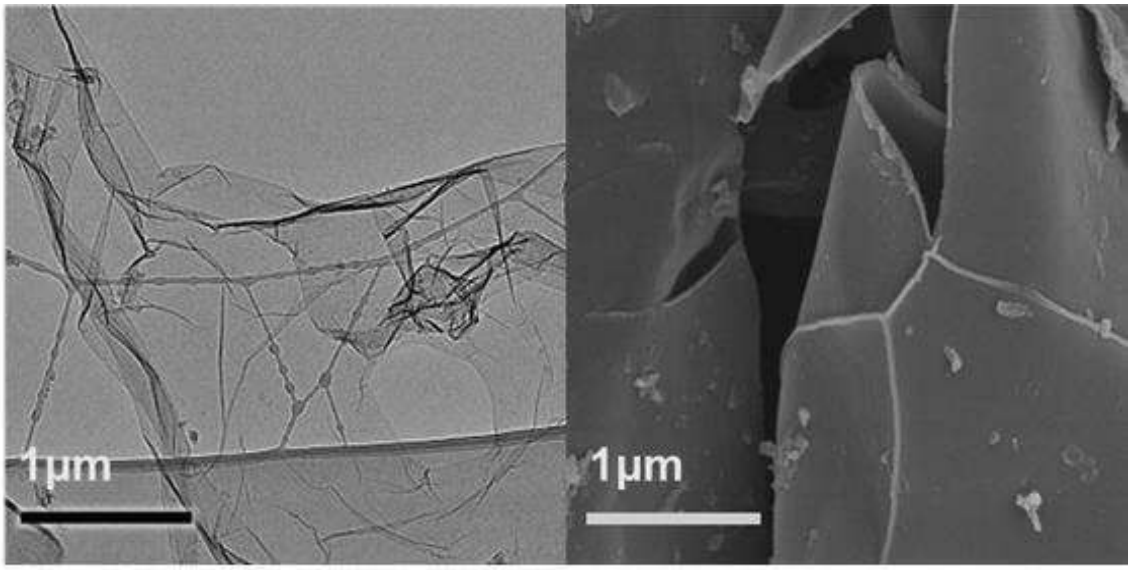
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **볼밀링을 통한 수소저장용 고다공성 그래핀 나노시트의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 카본블랙 기반 고성능 수소저장용 다공성 그래핀 나노시트 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기계적 처리방법인 볼밀링과 화학적 활성화를 통해 수소저장능력이 극대화된 고다공성 그래핀 나노시트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 강한 산화제를 첨가하지 않으며, 기계적 처리방법과 알칼리금속 수산화물을 이용한 화학적 활성화반응의 최적화를 통해 종래 카본블랙에 비하여 우수한 수소저장 특성을 나타내는 다공성 그래핀 나노시트 소재를 제공함에 따라 다양한 분야에서 화석연료를 대체할 수소저장매체로 이용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 카본블랙을 극성용매와 혼합하는 단계;

(2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 혼합물을 활성화제와 혼합하는 단계;

(3) 상기 (2) 단계에서 얻어진 혼합물을 건조하는 단계;

(4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 혼합물을 볼밀링하는 단계;

(5) 상기 (4) 단계에서 얻어진 혼합물을 불활성 기체 분위기에서 열처리하는 단계; 및

(6) 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소저장을 위한 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 사용되는 극성용매는 물, 에탄올, 메탄올 및 아세톤 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소저장을 위한 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 활성화제는 알칼리계 활성화시약으로서, 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH) 중 어느 하나이고, 카본블랙과 활성화제의 무게비는 1:0.01 내지 1:10인 것을 특징으로 하는 수소저장을 위한 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (3) 단계에서 혼합물을 1 내지 48시간 동안 건조하는 것을 특징으로 하는 수소저장을 위한 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (4) 단계에서 혼합물을 10 내지 500rpm에서 10 내지 300분 동안 볼밀링하는 것을 특징으로 하는 수소저장을 위한 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (5) 단계에서 불활성 기체는 질소, 헬륨 및 아르곤 중 어느 하나이고, 열처리는 100 내지 1000℃ 온도에서 10 내지 300분 동안 수행하여 활성화하는 것을 특징으로 하는 수소저장을 위한 그래핀 나노시트의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 (6)단계에서 1 내지 48시간 동안 세척 및 건조를 수행하는 것을 특징으로 하는 수소저장을 위한 그래핀 나노시트의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다양한 대체에너지 소재분야에서 응용할 수 있는 다공성 그래핀 나노시트 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전구체로서 카본블랙을 사용하여, 기계적 처리방법인 볼밀링을 거친 후, 열처리를 통한 화학적 활성화를 통해 효율적인 카본블랙의 박리를 통해 수소저장량이 극대화된 그래핀 나노시트를 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 가능하며, 가역적인 특징을 보여줘 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 최근, 계층적 기공구조를 가진 다공성 2차원 탄소소재는 다른 흡착제와 비교하여 뛰어난 기계적 및 화학적 안정성과 높은 비표면적으로 에너지 저장을 위한 흡착제로서 주목을 받고 있다.

[0004] 이에 본 발명자는 저렴한 카본블랙을 활용하여 볼밀링 및 질소분위기 하에서 진행되는 화학적 활성화반응의 최적화를 통해 종래 카본블랙에 비하여 우수한 흡착특성을 나타내고, 화석연료를 대체할 수소저장매체로 이용될 수 있는 수소저장용 다공성 그래핀 나노시트를 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 볼밀링 및 화학적 활성화를 통한 카본블랙의 박리를 통해 종래 카본블랙 대비 우수한 수소저장 특성을 나타내는 다공성 그래핀 나노시트 소재를 제공함에 따라, 물리흡착 수소저장을 위한 소재 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 수소저장을 위한 그래핀 나노시트의 제조방법으로, (1) 카본블랙을 극성용매와 혼합하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 혼합물을 활성화제와 혼합하는 단계; (3) 상기 (2) 단계에서 얻어진 혼합물을 건조하는 단계; (4) 상기 (3) 단계에서 얻어진 혼합물을 볼밀링하는 단계; (5) 상기 (4) 단계에서 얻어진 혼합물을 불활성 기체 분위기에서 열처리하는 단계; 및 (6) 세척 및 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0007] 상기 (1) 단계에서 사용되는 극성용매는 물, 에탄올, 메탄올 및 아세톤 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0008] 상기 (2) 단계에서 활성화제는 알칼리계 활성화시약으로서, 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH) 중 어느 하나이고, 카본블랙과 활성화제의 무게비는 1:0.01 내지 1:10일 수 있다.

[0009] 상기 (3) 단계에서 혼합물을 1 내지 48시간 동안 건조를 수행할 수 있다.

[0010] 상기 (4) 단계에서 혼합물을 10 내지 500rpm에서 10 내지 300분 동안 볼밀링을 수행할 수 있다.

[0011] 상기 (5) 단계에서 불활성 기체는 질소, 헬륨 및 아르곤 중 어느 하나이고, 열처리는 100 내지 1000℃ 온도에서 10 내지 300분 동안 수행하여 활성화할 수 있다.

[0012] 상기 (6)단계에서 1 내지 48시간 동안 세척 및 건조를 수행할 수 있다.

발명의 효과

[0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 볼밀링 및 화학적 활성화를 통한 카본블랙의 박리를 통해 종래 카본블랙 대비

우수한 수소저장 특성을 나타내는 다공성 그래핀 나노시트 소재를 제공함에 따라, 물리흡착 수소저장을 위한 소재로의 응용 및 관련 분야로서의 다양한 활용이 가능하여 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에서 얻어진 볼밀링 및 화학적 활성화를 통한 고성능 수소저장용 다공성 그래핀 나노시트의 투과전자현미경 (transmission electron microscope, TEM) 및 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM) 사진이다.

도 2는 본 발명에서 얻어진 볼밀링 및 화학적 활성화를 통한 고성능 수소저장용 다공성 그래핀 나노시트의 수소흡착등온선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 실시 예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시 예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시 예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0017] **실시예 1.**

[0018] 카본블랙 전구체 1g을 물과 에탄올 부피비 1:1 용매에 혼합하고 활성화제로서, 수산화칼륨 6g을 혼합하였다. 상기 혼합물을 24시간 건조한 후, 건조된 시료를 100rpm에서 60분 동안 볼밀링을 진행하였다. 이후 상기 시료를 튜브형 퍼니스에 위치시키고, 질소분위기 하에서 900℃까지 승온시킨 뒤 60분간 유지하며 활성화시켰다. 이후 활성화된 시료를 증류수를 이용하여 8시간 동안 세척하고 80℃에서 24시간 동안 건조하였다.

[0020] **실시예 2.**

[0021] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화제를 0.01g을 사용하여 진행하였다.

[0023] **실시예 3.**

[0024] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화제를 10g을 사용하여 진행하였다.

[0026] **실시예 4.**

[0027] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조를 1시간 동안 진행하였다.

[0029] **실시예 5.**

[0030] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조를 48시간 동안 진행하였다.

[0032] **실시예 6.**

[0033] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 볼밀링 회전속도를 10rpm에서 진행하였다.

[0035] **실시예 7.**

[0036] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 볼밀링 회전속도를 500rpm에서 진행하였다.

[0038] **실시예 8.**

[0039] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 볼밀링을 10분 동안 진행하였다.

[0041] **실시예 9.**

[0042] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 볼밀링을 300분 동안 진행하였다.

[0044] **실시예 10.**

[0045] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화온도를 100℃에서 진행하였다.

[0047] **실시예 11.**

[0048] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화온도를 1000℃에서 진행하였다.

[0050] **실시예 12.**

[0051] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화를 10분 동안 진행하였다.

[0053] **실시예 13.**

[0054] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화를 300분 동안 진행하였다.

[0056] **실시예 14.**

[0057] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척 및 건조를 1시간 동안 진행하였다.

[0059] **실시예 15.**

[0060] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척 및 건조를 48시간 동안 진행하였다.

[0062] **비교예 1.**

[0063] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 볼밀링 및 활성화과정을 시행하지 않았다.

[0065] **측정예 1. 본 발명에서 제조한 볼밀링 및 화학적 활성화를 이용한 수소저장용 다공성 그래핀 나노시트의 형태 관찰**

[0066] Field-Emission Transmission Electron Microscopy (FE-TEM, JEM-2100F, JEOL Ltd.)와 Scanning Electron Microscopy (SEM, SU8010, Hitach Co., Ltd.)를 통해 본 발명에서 제조한 그래핀 나노시트의 형태 및 표면구조를 관찰하였다.

[0068] **측정예 2. 본 발명에서 제조한 볼밀링 및 화학적 활성화를 이용한 수소저장용 다공성 그래핀 나노시트의 수소흡착거동 관찰**

[0069] 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.

[0071] 하기 표 1은 본 발명에 따른 볼밀링 및 화학적 활성화를 통한 그래핀 나노시트의 제조조건을 나타낸 것이다.

표 1

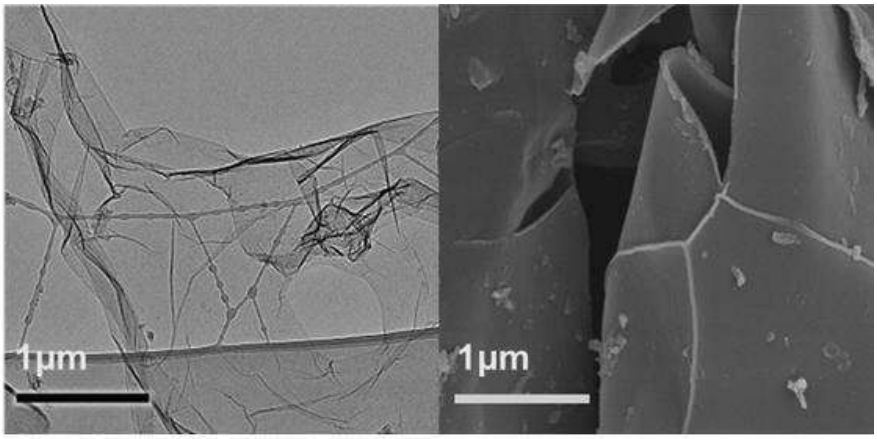
[0072]

샘플명	시료(카본블랙) 양(g)	활성화제 양 (g)	건조시간 (hour)	볼밀 회전속도 (rpm)	볼밀 회전시간 (min)	활성화 온도 (℃)	활성화 시간 (min)	건조온도 (℃)	세척 및 건조시간 (hour)
실시예 1	1	6	24	100	60	900	60	80	24
실시예 2	1	0.01	24	100	60	900	60	80	24
실시예 3	1	10	24	100	60	900	60	80	24
실시예 4	1	6	1	100	60	900	60	80	24
실시예 5	1	6	48	100	60	900	60	80	24
실시예 6	1	6	24	10	60	900	60	80	24
실시예 7	1	6	24	500	60	900	60	80	24
실시예 8	1	6	24	100	10	900	60	80	24
실시예 9	1	6	24	100	300	900	60	80	24
실시예 10	1	6	24	100	60	100	60	80	24
실시예 11	1	6	24	100	60	1000	60	80	24
실시예 12	1	6	24	100	60	900	10	80	24
실시예 13	1	6	24	100	60	900	300	80	24
실시예 14	1	6	24	100	60	900	60	80	1
실시예 15	1	6	24	100	60	900	60	80	48
비교예 1	1	0	24	-	-	-	-	80	24

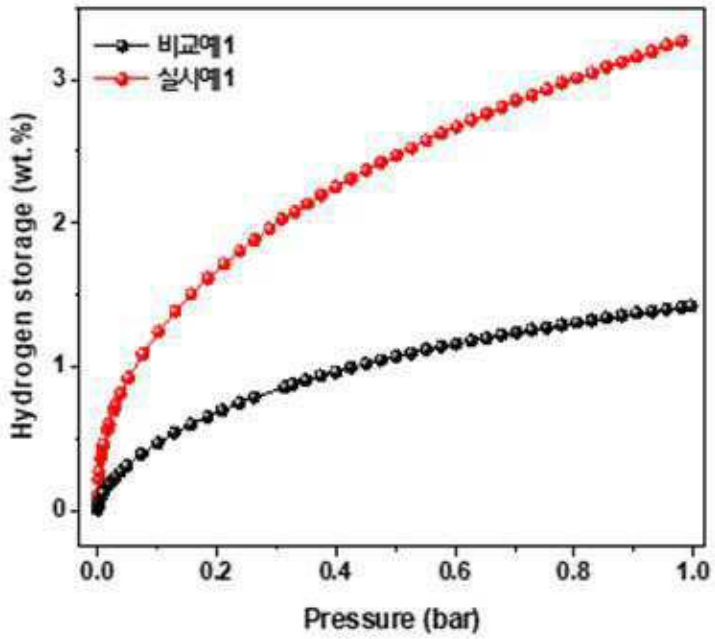
[0073] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2


비교예1
실시예1
Hydrogen storage (wt.%)
Pressure (bar)
0
1
2
3
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0