



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0106463
(43) 공개일자 2013년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) *C01B 3/00* (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)

(21) 출원번호 10-2012-0027819

(22) 출원일자 2012년03월19일

심사청구일자 2012년03월19일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박수진

대전광역시 유성구 도룡동 로텐하우스 102-301

이슬이

인천광역시 계양구 계산1동 958-29 행복아파트 A-402

(74) 대리인

이은철

전체 청구항 수 : 총 12 항

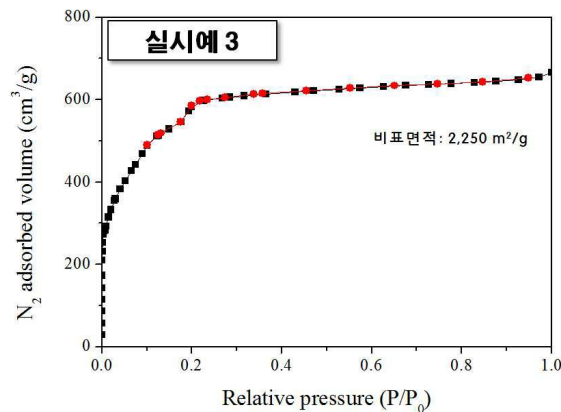
(54) 발명의 명칭 금속이 담지된 그래핀 옥사이드와 금속-유기구조체의 복합화로 제조된 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법

(57) 요약

본 발명은 흑연 분말을 이용하여 제조된 그래핀 옥사이드에 전이금속을 도입한 금속/그래핀 옥사이드 복합체의 제조방법과, 상기 금속/그래핀 옥사이드 복합체와 다공성 금속-유기 구조체의 복합화를 통해 구성된 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 수소저장능이 대폭 향상된 탄소나노복합체를 제조하는 것이 가능하며, 본 발명에 따라 제조된 탄소나노복합체는 고결정성, 고비표면적, 및 다중계면에서 발현되는 독특한 표면특성으로 인해 수소저장 뿐만 아니라, 고도정수처리용 나노필터매체, 대기정화용 웹층, 에너지 저장용 전극담체, 및 각종 촉매의 담체 및 지지체 등 여러 분야에서 유용하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10037238
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	극세공 구조체의 수소분자 고차배열 기술
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2010.06.01 ~ 2020.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 흑연을 이용하여 개선된 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계;
- (2) 상기 제조된 그래핀 옥사이드에 화학적 환원법을 통해 금속미립자의 크기 및 담지량이 제어된 금속미립자를 도입하여 금속/그래핀 옥사이드 복합체를 제조하는 단계;
- (3) 상기 제조된 금속/그래핀 옥사이드 복합체와 다공성 금속-유리 구조체의 전구체 용액을 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계; 및
- (4) 상기 제조된 혼합액을 *in-situ* 수열반응(hydrothermal reaction)을 통해 새로운 구조의 탄소나노복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기에 더하여,

- (5) 상기 제조된 복합체의 기공을 활성화시켜 최종적으로 수소분자에 새로운 흡착점을 제공하는 새로운 구조의 탄소나노복합체를 제조하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계는, 흑연을 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl) 및 이들의 혼합산 중에서 선택되는 산 용액과 과망간산칼륨 수용액($KMnO_4 \cdot nH_2O$), 싸이오황산칼륨수용액($K_2S_2O_8 \cdot nH_2O$), 및 하이포염소산 나트륨 수용액($NaClO(aq)$) 및 이들의 혼합 산화제의 혼합용액에서 12 내지 24시간 동안 기계적으로 교반을 통해 달성되는 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 제조된 그래핀 옥사이드는 과산화수소를 이용하여 추가적으로 산화시킨 후, 염산으로 세척하고 다시 증류수로 중성이 될 때까지 세척하여 원심분리기를 이용하여 분리한 다음, 120℃ 이상에서 6 내지 24시간 동안 건조시키는 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 상기 제조된 그래핀 옥사이드의 표면에 도입되는 금속은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re Os, Ir, Pt, Au, 및 Y에서 선택되는 1종의 단일금속 또는 2종 이상의 복합금속인 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 상기 제조된 그래핀 옥사이드의 표면에 도입되는 금속의 양은 그래핀 옥사이드에 대해 0.01 내지 50 wt.%인 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 상기 금속/그래핀 옥사이드 복합체의 고분산성을 위해, 그래핀 옥사이드를 증류수에 분산시켜 그래핀 옥사이드를 콜로이드 용액으로 제조한 후, 울트라 초음파 처리를 30분 내지 24시간 가해주는 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 (3) 단계에서 상기 금속-유기 구조체의 전구체 용액의 제조를 위해, 사용되는 금속 이온은 Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Zr, Hf, V, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Sb, Bi, Zn, Ag, Pt, Pd, Ni, 및 Cd에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 (3) 단계에서 금속/그래핀 옥사이드 복합체와 금속-유기 구조체는 1 : 10 내지 100 : 1의 중량비의 범위로 혼합하는 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 (4) 단계에서 수열반응(hydrothermal reaction)은 오토클로브 내에서 을 1 내지 5℃/분의 승온 속도로 80 내지 300℃ 온도 범위에서 24 내지 48시간 동안 유지하여 열처리하는 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 (5) 단계는, 상기 탄소나노복합체를 멤브레인 필터를 이용하여 여과한 후, 증류수로 세척하여 기공에 잔존하는 불순물이나 미합성 물질을 제거하고, 무수 클로로포름, 에탄올, 또는 아세톤에서 선택되는 휘발성 용매에 담가두어 복합체의 기공을 활성화시켜 건조한 다음 진공오븐을 이용하여 100 내지 150℃에서 24 내지 72시간 건조시키는 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 제조방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 고효율 수소저장용 탄소나노복합체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전기 · 전자소자, 반도체, 태양전지, 연료전지, 각종 멤브레인 등에 사용될 수 있는 그래핀 구조의 탄소재료와 금속-유기 구조체와의 복합화에 의해 제조된 복합체에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 흑연 분말을 이용하여 제조된 그래핀 옥사이드에 전이금속을 도입한 금속/그래핀 옥사이드 복합체의 제조방법과, 상기 금속/그래핀 옥사이드 복합체와 다공성 금속-유기 구조체의 복합화를 통해 구성된 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 높은 비표면적과 분자크기 또는 나노크기의 세공을 갖고 있어 다양한 기체의 저장 및 흡착제, 가스센서, 멤브레인, 및 촉매 담체 등에 사용될 수 있는 유무기 하리브리드 금속-유기 구조체들에 대한 관심이 급격히 증가하고 있다.

[0003] 이러한 유무기 하리브리드 금속-유기 구조체는 다양한 중심금속이온이 유기 리간드와 결합하여 형성되며, 그 출발 물질 및 합성 조건에 따라 내부의 기공 직경이 임의적 제어가 가능하고, 이로 인한 비표면적이 6,000 m²/g

이상 가능하다고 보고되었다(O. M. Yaghi *et al.*, Science, 329, 424-428, 2010)

[0004] 그러나, 금속-유기물의 안정한 구조로 인해 그 자체로는 상온에서 매우 낮은 수소저장 효율을 보임에 따라 금속-유기 구조체 자체로는 수소저장물질로서의 활용이 어려울뿐더러, 탄소나 금속 등과 복합체를 구성함으로써 수소흡착능을 증대시키는 방법에 대한 연구가 일부 진행 중에 있다.

[0005] 한편, 상온에서 탄소재료를 수소저장에 이용하는 연구들은 국내특허공개 제10-2004-0090377호 등을 비롯하여 이미 많이 보고되었다. 특히, 탄소나노튜브, 활성탄, 활성탄소나노섬유, 미세기공 또는 메조기공 주형탄소, 카본블랙, 그래핀 및 그래핀 옥사이드 등을 이용한 수소저장 연구들이 다수이며, 수소저장량의 향상을 위해 비표면적 증가를 위한 탄소재료의 재활성화, 수소분자친화도의 증가를 위한 표면처리 및 전이금속 도입방법 등, 다양한 수소저장물질의 개선 및 제조방법들이 보고되고 있다.

[0006] 대부분의 탄소재료에는 그 자체에 수소분자를 해리시켜 흡착 초기반응을 유발하는 능력이 부족하기 때문에, 전이금속 등의 촉매 작용에 의한 스페일오버(spill-over) 극대화를 유발하는 방향으로 진행되고 있으며, 고 비표면적을 가지는 탄소재료의 합성 및 비표면적의 증대를 위한 탄소재료의 재활성화 연구의 경우에는 최고 비표면적이 2,000 내지 3,500 m²/g 정도를 나타낸다(S.-J. Park *et al.*, Nanotechnology, 17, 4395-4398, 2006; M. Jaroniec *et al.*, Appl. Surf. Sci., 256, 5187-5190, 2010; J. Romanos *et al.*, Nanotechnology, 23, 015401-015408, 2012; A. B. Fuertes *et al.*, J. Colloid Interface Sci., 366, 147-154, 2012).

[0007]

[0008] 이에 본 발명자들은, 탄소재료를 기반으로 하는 혁신적 수소저장재료를 개발하기 위해 예의 노력한 결과, 그래핀 옥사이드를 제조하고, 금속담지를 통한 표면기능화, 나아가 금속이 담지된 그래핀 옥사이드와 금속-유기 구조체의 복합화를 통해 새롭게 발현되는 계면에서의 수소분자 친화점의 증대 및 고결정성, 고비표면적을 가지는 새로운 구조의 탄소나노복합체를 제조함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 결국, 본 발명의 주된 목적은 금속이 담지된 그래핀 옥사이드와 금속-유기 구조체의 복합화를 통해 수소저장량이 대폭 향상된 새로운 구조의 탄소나노복합체 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 개선된 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하는 방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기와 같이 제조된 그래핀 옥사이드에 전이금속 미립자의 도입 크기 및 담지량을 제어할 수 있게 하여 고분산율을 특징으로 하는 금속/그래핀 옥사이드의 복합체 및 그 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 금속/그래핀 옥사이드와 다공성 금속-유리 구조체의 최적의 조합을 통해 고효율 수소저장용 탄소나노복합체 및 그 제조방법을 제공한다.

[0013] 본 발명에 따른 상기 탄소나노복합체는 고결정성, 고비표면적, 고금속분산율, 및 종래 그래핀 옥사이드와 금속-유기 구조체와 비교하여 대폭 향상된 수소저장능을 가지는 것이 특징이다.

발명의 효과

[0014] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명은 개선된 화학적 박리법으로 제조된 그래핀 옥사이드의 표면에 화학적 환원법을 통해 금속미립자의 크기 및 담지량이 제어된 금속미립자를 도입하여, 금속/그래핀 옥사이드 복합체의 금속미립자의 함량과 분산율을 정밀하게 제어할 수 있으며, 제조된 고 금속분산율의 금속/그래핀 옥사이드 복합체와 다공성 금속-유기 구조체와의 최적의 복합화를 통해 새로운 구조의 탄소나노복합체를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0015] 또한, 본 발명에 따라 제조된 탄소나노복합체에서 발현된 다중계면에서의 수소분자 계면인력이 증대되고 우수한

스필오버 효과를 나타냄에 따라 수소저장능이 대폭 향상된 탄소나노복합체를 제조하는 것이 가능하며, 제조된 탄소나노복합체는 고결정성, 고비표면적, 및 다중계면에서 발현되는 독특한 표면특성으로 인해 수소저장 뿐만 아니라, 고도정수처리용 나노필터매체, 대기정화용 웹층, 에너지 저장용 전극담체, 및 각종 촉매의 담체 및 지지체 등 여러 분야에서 응용이 가능하여 고부가가치를 창출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 고효율 수소저장용 탄소나노복합체의 SEM 사진이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 고효율 수소저장용 탄소나노복합체의 질소흡착등온선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명은, 금속이 담지된 그래핀 옥사이드와 다공성 금속-유리 구조체의 복합화에 따른 고효율 수소저장용 탄소나노복합체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0019] 구체적으로, 본 발명은 (1) 흑연을 이용하여 개선된 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 그래핀 옥사이드에 화학적 환원법을 통해 금속미립자의 크기 및 담지량이 제어된 금속미립자를 도입하여 금속/그래핀 옥사이드 복합체를 제조하는 단계; (3) 상기 제조된 금속/그래핀 옥사이드 복합체와 다공성 금속-유리 구조체의 전구체 용액을 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 제조된 혼합액을 *in-situ* 수열반응(hydrothermal reaction)을 통해 새로운 구조의 탄소나노복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기에 더하여, (5) 상기 제조된 복합체의 기공을 활성화시켜 최종적으로 수소분자에 새로운 흡착점을 제공하는 새로운 구조의 탄소나노복합체를 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명에 있어서, 상기 (1) 단계에서 흑연을 이용하여 개선된 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하는 과정은, 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl) 및 이들의 혼합산 중에서 선택되는 산 용액과 과망간산칼륨 수용액($KMnO_4 \cdot nH_2O$), 싸이오황산칼륨수용액($K_2S_2O_8 \cdot nH_2O$), 및 하이포염소산 나트륨 수용액($NaClO(aq)$) 및 이들의 혼합 산화제의 혼합용액에서 12 내지 24시간 동안 기계적 교반을 통해 반응시키는 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 상기 (1)단계에서 제조된 그래핀 옥사이드는 과산화수소를 이용하여 추가적으로 산화시킨 후, 염산으로 수차례 세척하는 것이 좋다. 상기 세척과정은 그래핀 옥사이드에 존재하는 그래핀 옥사이드의 산화과정에서 사용된 과량의 금속염을 제거하기 위한 것이며, 이는 다시 증류수로 수차례 중성이 될 때까지 세척하여 원심분리기를 이용하여 분리해낸 후, 120℃ 이상에서 6 내지 24시간, 바람직하게는 12시간 동안 완전히 건조시키는 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 상기 (2) 단계에서 전이금속의 담지체로는 탄소나노튜브, 활성탄, 활성탄소나노섬유, 미세기공 또는 메조기공 주형탄소, 카본블랙, 그래핀 및 그래핀 옥사이드에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 제조된 그래핀 옥사이드의 표면에 도입되는 금속미립자는 주기율표 3 내지 12족의 d-구역 원소들로부터 선택되는 1종의 단일금속 또는 2종 이상의 복합금속이 포함된다.

[0024] 상기 금속의 예로는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re Os, Ir, Pt, Au, Y 등이 있으며, 어떤 것이든 제한되지 않으나 수소저장 향상을 위한 금속으로는 Pt, Ru, Y, Co, V, Fe, Mn 및 Ni가 주로 많이 사용된다. 제조상의 경제성과 수소저장량의 향상을 위해 Ni를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0025] 고분산을 특징으로 하는 금속/그래핀 옥사이드 복합체 제조를 위해서는, 그래핀 옥사이드를 증류수에 분산시켜 그래핀 옥사이드를 콜로이드 용액으로 제조한 후, 분산이 잘 이루어지도록 울트라 초음파 처리를 30분 내지 24시간 가해주는 것이 바람직하다. 그런 다음, 분산된 그래핀 옥사이드 콜로이드 용액에 금속전구체 분말과 포름알데히드($HCHO$)를 투입한 후, 100 내지 150℃로 가열하여 금속전구체를 금속미립자로 환원시킨다. 마지막으로,

금속이 담지된 그래핀 옥사이드가 포함되어 있는 용액을 상온까지 냉각시키고, 증류수를 이용하여 세척, 여과 후 120℃ 이상에서 12시간 이상 건조하면 금속/그래핀 옥사이드 복합체가 제조된다. 또한, 모든 과정은 질소(N₂), 헬륨(He), 아르곤(Ar) 등의 비활성 분위기 하에서 이루어지는 것이 바람직하다.

[0026] 또한, 상기 금속의 도입량은 그래핀 옥사이드에 대해 0.01 내지 50 wt.% 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 10 wt.%인 것이 좋다.

[0027] 또한, 상기 (3) 단계에서 금속-유기 구조체의 전구체 용액의 제조를 위해 사용되는 금속 이온들은 원소 주기율표의 1 내지 16족 금속들로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 이온을 포함한다. 상기 금속 원자의 예로는, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Zr, Hf, V, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Fe, Sb, Bi, Zn, Ag, Pt, Pd, Ni, Cd 등이 있으나, 어떤 것이든 제한되지 않는다. 또한 본 발명에서 금속-유기 구조체의 합성을 위해 사용되는 유기 리간드는 4,4-비피리딘(Bipyridins), 벤젠-1,4-디카르복실산염(Benzene-1,4-dicarboxylate) 등을 포함하고 이들 각각을 근간으로 하는 각종 유도체들이 있으나 어떤 것이든 제한되지 않는다.

[0028] 또한, 상기 금속-유기구조체의 합성을 위해 1개 이상의 할로젠화합물(예컨대, 플루린(F₂), 클로린(Cl₂), 브로민(Br₂), 아이오딘(I₂)), 카르복실레이트, 시아노, 이소시아네이트, 이소사이오시아네이트, 나이트릴, 피리딜, 니트로소, 니트로, 포스페이트 및 이들의 조합으로 구성되는 것을 포함하고 있는 유기 리간드를 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에서는 금속-유기 구조체의 합성을 위해 사용되는 용매로는, 증류수(Deionized water), *N,N*-디메틸포름아미드(*N,N*-dimethylformamide; DMF), *N,N*-디에틸포름아미드(*N,N*-diethylformamide; DEF), 디메틸 설펝사이드(dimethyl sulphoxide; DMSO), *N*-메틸피롤리돈(*N*-methylpyrrolidone; NMP) 등이 있으나 어떤 것이든 제한되지 않는다.

[0029] 본 발명의 실시예에서는 크롬나이트레이트노나하이드레이트(Cr(NO₃)₃ · 9H₂O), 테레프탈산(Terephthalic acid; C₈H₆O₄), 증류수를 출발물질로 하였으며, 반응의 촉매역할인 불산(Hydrofluoric acid)을 소량 첨가하여 제조되는 금속-유기 구조체 전구체 용액을 제조하였다. 제조된 금속-유기 구조체의 전구체 용액에 상기 제조된 금속/그래핀 옥사이드 복합체를 0.01 내지 1.0 g 투입하고 초음파 분산을 30분 내지 24시간 가해주는 것이 바람직하다.

[0030] 또한, 상기 (3) 단계에서, 금속/그래핀 옥사이드 복합체와 금속-유기 구조체는 1 : 10 내지 100 : 1의 중량비의 범위로 혼합하는 것이 바람직하다.

[0031] 또한, 상기 (4) 단계에서는, 상기 (3) 단계에서 제조된 금속/그래핀 옥사이드 복합체를 함유한 금속-유기 구조체의 전구체 혼합액은, 오토클레이브 안에 옮긴 후, 1 내지 48시간 정도 수열반응(hydrothermal reaction)을 통해 탄소나노복합체를 제조한다. 이때, 열처리하는 1 내지 5℃/분의 속도로 승온하여 80 내지 300℃ 온도범위에서 24 내지 48시간 동안 유지하는 것이 바람직하다.

[0032] 또한, 상기 (5) 단계에서는, 상기 (4) 단계에서 제조된 탄소나노복합체의 기공을 활성화하기 위해, 상기 탄소나노복합체를 멤브레인 필터를 이용하여 여과한 후, 증류수로 세척하여 기공에 잔존하는 불순물이나 미합성 물질을 제거하고, 무수 클로로포름이나 에탄올, 아세톤과 같은 휘발성 용매에 담가두어 복합체의 기공을 활성화한다. 상기 과정은 3 내지 5회 반복하여 실시하는 것이 바람직하며, 이후 건조시킨 상기 복합체는 진공오븐을 이용하여 100 내지 150℃에서 24 내지 72시간 건조시킴으로써 새로운 구조의 탄소나노복합체를 제조할 수 있다.

[0033] 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.

[0034] 실시예 1.

- [0035] 1-1. 니켈(Ni)이 담지된 그래핀 옥사이드 복합체 제조
- [0036] 흑연분말 1 g을 50℃에서 황산 360 ml와 인산 40 ml의 혼산용액에 첨착한 후, 과망간산칼륨 18 g을 투입하여 12 시간 이상 기계적으로 교반하였다.
- [0037] 상기 제조된 그래핀 옥사이드는 상온으로 냉각 후, 추가로 과량의 과산화수소를 이용하여 완전히 산화시킨 다음, 산화과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위해 염산용액을 이용하여 수차례 세척하였다.
- [0038] 상기 세척된 그래핀 옥사이드는 증류수에서 1~2회 세척한 후, 원심분리기를 이용하여 그래핀 옥사이드를 분리하였으며, 120℃에서 12시간 이상 완전 건조하였다.
- [0039] 그 다음, 상기 그래핀 옥사이드에 Ni 미립자를 도입하고자, 제조된 그래핀 옥사이드 0.5 g를 그래핀 옥사이드 중량대비 1 wt.%(0.005 g)의 Ni이 용해된 200 ml의 에틸렌글리콜 용액에 넣고 1시간 동안 초음파로 분산하였다. 이후, 5 M NaOH 수용액 50 ml를 투입하여 혼합물의 pH를 12로 조절하여 4시간 교반하고, 포름알데히드 3 ml를 투입하였다.
- [0040] 그 다음, 천천히 승온하여, 120℃에서 2시간 교반시키고 상온까지 냉각한 후, 증류수 및 아세톤으로 충분히 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전히 건조하여 Ni/그래핀 옥사이드를 제조하였다. 이때, 상기 전이금속(Ni)을 도입하는 화학적 환원과정은 질소(N₂) 분위기 하에서 실시하였다.
- [0041] 1-2. 탄소나노복합체 제조
- [0042] 상기에서 제조한 Ni/그래핀 옥사이드 복합체 0.05 g를 증류수 10 ml에 투입하여 울트라 초음파 분산기로 18시간 처리하여 콜로이드 분산을 제조하였다.
- [0043] 한편, 크롬나이트레이트노나하이드레이트(Cr(NO₃)₃ · 9H₂O)와 테레프탈산(C₈H₆O₄)는 1:1 몰비로 하여 불산(HF) 3 ml와 증류수 80 ml에 투입하여 충분히 교반한 후 금속-유기 구조체의 전구체 용액으로서 제조하였다.
- [0044] 상기 Ni/그래핀 옥사이드 콜로이드 분산액과 상기 금속-유기 구조체의 전구체 용액을 혼합하여 24시간 교반한 후, 오토클레이브로 옮겨 1℃/분의 승온 속도로 220℃까지 승온시킨 다음 8시간 수열반응을 실시하였다.
- [0045] 수열반응이 완료되면, 상온까지 식힌 후, 멤브레인 필터를 이용하여 여과하고, 증류수와 에탄올로 3회 이상 세척한 다음 건조하여 얻어진 청록색의 파우더를 무수클로로포름에 24시간 이상 담가두어 제조된 탄소나노복합체의 기공을 활성화하였다. 최종적으로 진공오븐을 이용하여 160℃에서 24시간 이상 완전히 건조시켜 본 발명의 탄소나노복합체를 제조하였다.
- [0046] 실시예 2.
- [0047] 상기 실시예 1-1과 동일한 과정으로 실시하되, Ni의 담지량을 그래핀 옥사이드 중량대비 2 wt.%(0.01 g)로 하여 Ni/그래핀 옥사이드 복합체를 제조한 후, 이를 금속-유기 구조체와 복합화하여 탄소나노복합체를 제조하였다.
- [0048] 실시예 3.
- [0049] 상기 실시예 1-1과 동일한 과정으로 실시하되, Ni의 담지량을 그래핀 옥사이드 중량대비 5 wt.%(0.025 g)로 하여 Ni/그래핀 옥사이드 복합체를 제조한 후, 이를 금속-유기 구조체와 복합화하여 탄소나노복합체를 제조하였다.
- [0050] 실시예 4.
- [0051] 상기 실시예 3과 동일하게 Ni/그래핀 옥사이드 복합체를 제조한 후, Ni/그래핀 옥사이드 복합체 0.5 g를 증류수 10 ml에 투입하여 울트라 초음파 분산기로 20시간 실시하여 콜로이드 분산액을 제조하고, 에탄올로 기공을 활성화하여 탄소나노복합체를 제조하였다.

- [0052] 실시예 5.
- [0053] 상기 실시예 3과 동일하게 진행하되, 그래핀 옥사이드에 Ca를 도입하여 Ca/그래핀 옥사이드를 제조한 후, 이를 금속-유기 구조체와 복합화하여 탄소나노복합체를 제조하였다.
- [0054] 비교예 1.
- [0055] 흑연분말 1 g을 50℃에서 황산 360 ml와 인산 40 ml의 혼산용액에 침착한 후, 과망간산칼륨 18 g을 투입하여 12 시간 이상 기계적으로 교반하였다.
- [0056] 상기 제조된 그래핀 옥사이드는 상온으로 냉각 후, 추가로 과량의 과산화수소를 이용하여 완전히 산화시킨 다음, 산화과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위해 염산용액을 이용하여 수차례 세척하였다.
- [0057] 상기 세척된 그래핀 옥사이드는 증류수에서 1~2회 세척한 후, 원심분리기를 이용하여 그래핀 옥사이드를 분리하였으며, 120℃에서 12시간 이상 완전 건조하였다.
- [0058] 비교예 2.
- [0059] 크롬나이트레이트노나하이드레이트($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)와 테레프탈산($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$)는 1:1 몰비로 하여 불산(HF) 3 ml와 증류수 80 ml에 투입하여 충분히 교반한 후 금속-유기 구조체의 전구체 용액을 제조하였다.
- [0060] 그리고, 오토클레이브로 옮겨 1℃/분의 승온 속도로 220℃까지 승온시킨 다음 8시간 수열반응을 실시하였다.
- [0061] 수열반응이 완료되면, 상온까지 식힌 후, 멤브레인 필터를 이용하여 여과하고, 증류수와 에탄올로 3회 이상 세척한 다음 건조하여 얻어진 청록색의 파우더를 무수클로로포름에 24시간 이상 담가두어 제조된 금속-유기 구조체의 기공을 활성화하였다. 최종적으로 진공오븐을 이용하여 160℃에서 24시간 이상 완전히 건조시켜 다공성 금속-유기 구조체를 제조하였다.
- [0062] 비교예 3.
- [0063] 상기 비교예 1에서 제조한 그래핀 옥사이드에 Ni 미립자를 도입하기 위하여, 상기 그래핀 옥사이드 0.5 g를 그래핀 옥사이드 중량대비 20 wt.%(0.1 g)의 Ni이 용해된 200 ml의 에틸렌글리콜 용액에 넣고 1시간 동안 초음파로 분산하였다. 이후, 5 M NaOH 수용액 50 ml를 투입하여 혼합물의 pH를 12로 조절하여 4시간 교반하고, 포름알데히드 3 ml를 투입하였다.
- [0064] 그 다음, 천천히 승온하여, 120℃에서 2시간 교반시키고 상온까지 냉각한 후, 증류수 및 아세톤으로 충분히 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전히 건조하여 Ni/그래핀 옥사이드를 제조하였다. 이때, 상기 전이금속(Ni)을 도입하는 화학적 환원과정은 질소(N_2) 분위기 하에서 실시하였다.
- [0065] 그 다음 단계로, 상기에서 제조한 Ni/그래핀 옥사이드 복합체 1.5 g을 증류수 10 ml에 투입하여 울트라 초음파 분산기로 48시간 처리하여 콜로이드 분산을 제조하였다.
- [0066] 한편, 크롬나이트레이트노나하이드레이트($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)와 테레프탈산($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$)는 1:1 몰비로 하여 불산(HF) 3 ml와 증류수 80 ml에 투입하여 충분히 교반한 후 금속-유기 구조체의 전구체 용액을 제조하였다.
- [0067] 상기 Ni/그래핀 옥사이드 콜로이드 분산액과 상기 금속-유기 구조체의 전구체 용액을 혼합하여 24시간 교반하였으며, 이후 수열반응 및 기공 활성화 과정은 비교예 2와 동일하게 실시하여 탄소나노복합체를 제조하였다.
- [0068] 측정예 1. 탄소나노복합체의 표면 관찰

[0069] 상기에서 제조한 탄소나노복합체의 표면은 투과전자현미경(JEM2100F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

[0070] **측정예 2. 탄소나노복합체의 기공구조 특성**

[0071] 상온에서 이산화탄소 가스를 중고압으로 주입하여 그래핀 옥사이드의 층간을 조절하여 제조한 그래핀 옥사이드 복합체의 기공구조는 77K 액체 질소 분위기 하에서 시료 약 0.1 g을 취한 후 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하였다.

[0072] 시료의 전처리는 200℃에서 시료 내 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하로 될 때 까지 약 12시간 동안 탈기시키고, 질소 등온흡착시험 후에는 P/P_0 (P : 부분압력; P_0 : 포화 증기압)이 약 0.05에서 0.25까지의 범위의 흡착량에 대해서 BET 파라미터 변화한 다음, 직선의 기울기를 이용하여 BET 비표면적을 구하였다. 또한, 전체 기공 부피는 P/P_0 가 0.99인 점에서 흡착된 양을 기초로 하여 구하였다.

[0073] **측정예 3. 수소저장량 측정**

[0074] 본 발명에서 제조한 탄소나노복합체의 수소저장량 측정을 위해, 각 시료를 200℃에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지하면서 6시간 동안 탈기시킨 후, BEL-HP(BEL Japan)을 이용하여 25℃, 100기압 조건에서 수소저장량을 측정하였다.

[0075] 수소저장측정방식은 step-by-step 방식을 사용하였으며, 1회 평균 시료량은 0.1 g으로 하였다.

[0076] 하기 표 1에는 본 발명에 따른 탄소나노복합체의 제조조건 및 수소저장값을 정리하여 나타내었다.

표 1

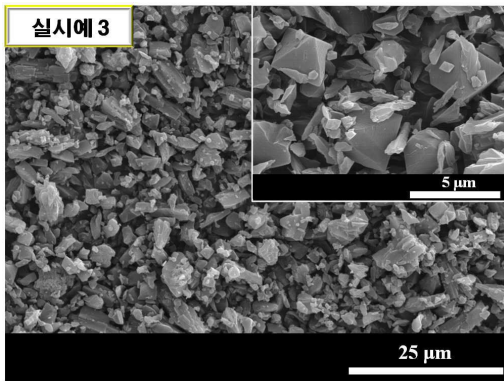
[0077]

	금속 종류	금속양 (wt.%)	금속/그래핀 옥사이드 복합체 투입 량(g)	초음파처리 시간(hr.)	수소저장값(wt.%) (@ 298K/100 bar)
실시예1	Ni	1	0.05	18	3.50
실시예2	Ni	2	0.05	18	4.95
실시예3	Ni	5	0.05	19	4.58
실시예4	Ni	5	0.5	20	2.13
실시예5	Ca	5	0.05	18	1.81
비교예1	-	-	-	-	1.65
비교예2	-	-	-	-	0.13
비교예3	Ni	20	1.5	48	0.89

[0078] 이상, 본 발명의 내용의 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 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

