



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0085775
(43) 공개일자 2009년08월10일

(51) Int. Cl.

D01F 9/12 (2006.01) *D01F 1/10* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0011591

(22) 출원일자 2008년02월05일

심사청구일자 2008년02월05일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 공동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

이영석

대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포 아파트
503동 1101호

임지선

대전광역시 대덕구 중리동 243-49번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이동희

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유 및 그 제조방법

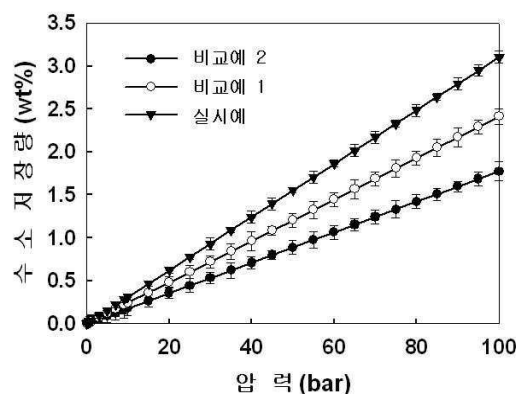
(57) 요약

본 발명은 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법은 (1) 폴리머 전구체, 바나듐옥사이드 및 용매를 혼합하는 단계; (2) 상기 '단계 (1)'의 혼합물을 전기방사하여 바나듐옥사이드를 함유하는 나노섬유를 제조하는 단계; (3) 상기 '단계 (2)'에서 제조된 바나듐옥사이드를 함유하는 전기방사 나노섬유의 안정화를 위하여 산화시키는 단계; (4) 상기 '단계 (3)'의 과정을 통하여 안정화된 바나듐옥사이드를 함유하는 전기방사 나노섬유에 열처리를 하여, 전기방사 나노섬유를 탄화시킴과 동시에, 바나듐옥사이드가 열분해되면서 발생하는 옥사이드라디칼이 탄소와 결합하여 일산화탄소 및 이산화탄소로 제거되면서 미세구조의 기공을 형성시키는 단계; (5) 상기 '단계 (4)'의 과정을 통하여 미세구조의 기공이 형성된 바나듐 촉매를 함유하는 탄소나노섬유에 수산화칼륨 용액을 가하여 활성화시키는 단계 및; (6) 상기 '단계 (5)'의 과정을 통하여 활성화된 바나듐 촉매를 함유하는 탄소나노섬유를 불소 처리하는 단계를 포함한다.

본 발명에 의한 경우, 바나듐 촉매가 탄소나노섬유의 내·외부에 고루 존재하면서 미세구조의 기공과 연결되어 있게 됨과 더불어 부여된 불소 관능기의 작용에 의하여, 즉 전기음성도의 차이가 큰 바나듐과 불소의 촉매 역할로 인하여 탄소나노섬유의 수소저장능력이 획기적으로 증대될 수 있다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

박수진

대전시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 103-403

이정민

대전광역시 유성구 장대동 신성 월드컵아파트 106
동 501호

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 폴리머 전구체, 바나듐옥사이드 및 용매를 혼합하는 단계;
- (2) 상기 '단계 (1)'의 혼합물을 전기방사하여 바나듐옥사이드를 함유하는 나노섬유를 제조하는 단계;
- (3) 상기 '단계 (2)'에서 제조된 바나듐옥사이드를 함유하는 전기방사 나노섬유의 안정화를 위하여 산화시키는 단계;
- (4) 상기 '단계 (3)'의 과정을 통하여 안정화된 바나듐옥사이드를 함유하는 전기방사 나노섬유에 열처리를 하여, 전기방사 나노섬유를 탄화시킴과 동시에, 바나듐옥사이드가 열분해되면서 발생하는 옥사이드라디칼이 탄소와 결합하여 일산화탄소 및 이산화탄소로 제거되면서 미세구조의 기공을 형성시키는 단계;
- (5) 상기 '단계 (4)'의 과정을 통하여 미세구조의 기공이 형성된 바나듐 촉매를 함유하는 탄소나노섬유에 수산화칼륨 용액을 가하여 활성화시키는 단계 및;
- (6) 상기 '단계 (5)'의 과정을 통하여 활성화 된 바나듐 촉매를 함유하는 탄소나노섬유를 불소 처리하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 '단계 (1)'의 폴리머 전구체와 바나듐옥사이드의 혼합 비율은 99 내지 20 : 1 내지 80 wt%인 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 '단계 (1)'의 폴리머 전구체와 바나듐옥사이드의 혼합 비율은 90 내지 70 : 10 내지 30 wt%인 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 '단계 (1)'의 상기 폴리머 전구체는 석유계 펄치, 석탄계 펄치, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴니트릴, 메조페이스 펄치, 푸르프릴 알콜, 페놀, 셀룰로오스, 수크로오스 및 폴리비닐 클로라이드로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 '단계 (3)'의 산화시키는 단계는 1 내지 5 °C/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 200 내지 300°C의 온도범위에서 5 내지 10 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 '단계 (4)'의 열처리 단계는 바나듐옥사이드의 녹는점인 690°C 이상의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 '단계 (4)'의 열처리 단계는 5 내지 10 °C/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 800 내지 1,200°C의 온도 범위에서 0.5 내지 5 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장 매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 '단계 (5)'의 활성화시키는 단계에서 상기 수산화칼륨 용액의 농도는 2 내지 10 M인 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 수산화칼륨 용액의 농도는 6 내지 8 M인 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 '단계 (6)'의 불소 처리하는 단계는 불소와 비활성 가스의 혼합가스를 사용하여 이루어지며,

상기 불소와 비활성 가스의 혼합비율은 5 내지 95 : 95 내지 5 vol%인 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 불소와 비활성 가스의 혼합비율은 10 내지 20 : 90 내지 80 vol%인 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 불소와 비활성 가스의 혼합가스의 압력은 0.1 내지 5 기압인 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 불소와 비활성 가스의 혼합가스의 압력은 0.5 내지 2 기압인 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 비활성 가스는 질소, 아르곤 또는 헬륨인 것을 특징으로 하는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항의 어느 한 항에 의한 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법에 의하여 제조된 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전기방사를 통하여 바나듐옥사이드를 함유하는 나노섬유를 형성하고, 여기에 열처리를 하여 옥사이드를 제거함과 동시에 미세구조의 기공을 형성시키고, 최종적으로 불소 처리를 하여 수소저장능력이 향상된 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 최근 국제원유 가격이 급등하면서 대체에너지원의 유망한 분야로 수소에너지에 대한 관심이 집중되고 있다. 특히 에너지원의 대부분을 해외에 의존하는 우리나라의 경우 대체에너지 개발이 국가의 사활을 좌우하는 명제로 부상하고 있다.
- <3> 수소에너지는 물을 이용하여 생성되는 무공해 청정에너지이며, 석유 등 화석연료의 대체에너지이고, 무한자원인 물을 이용하는 에너지로 에너지 문제해결의 유력한 대안 중에 하나이다. 또한 단위에너지 제품기준으로 석탄의 이산화탄소 배출량을 100으로 할 때 석유와 천연가스는 각각 80 및 60의 이산화탄소를 배출하는 반면, 수소는 이산화탄소를 전혀 배출하지 않아 친환경적인 에너지 자원이며, 사용 후에 다시 물로 재순환되어 자원 고갈의 우려가 없다. 수소에너지의 활용범위로는 일반 연료, 수소자동차, 수소비행기, 연료전지 등 현재의 에너지시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용가능하다.
- <4> 그러나 수소를 에너지로서 상용화하기 위해서는 고효율의 수소저장매체를 필요로 한다. 현재까지 수소를 저장하는 방법으로는 액화수소 저장방법, 고압수소 저장방법 및 고체재료를 이용한 수소저장 방법이 알려져 있다. 액화수소 저장방법은 저장용기를 수소의 액화점 이하 온도로 유지하기 위하여 많은 비용이 들어가는 단점이 있고, 고압수소 저장방법은 고압에 견딜 수 있는 가벼운 수소저장 용기의 개발과 안정성에 문제가 있다.
- <5> 따라서 고체재료, 특히 합금 및 탄소재료를 이용한 수소저장 방법이 많이 연구되었으나, 상업화를 위한 수소저장용량에는 미치지 못하고 있는 실정이다. 그 해결책으로 최근에는 합금과 탄소재료의 장점을 모두 갖는 금속/탄소 복합체에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 수소저장매체로서 금속/탄소 복합체를 제조하는 대다수의 경우 크게 두 가지의 단점을 가지고 있다. 즉, 도핑 및 합침 등의 방법에 의해 금속촉매를 이용한 경우 탄소재료의 외부에만 금속촉매가 존재하여 탄소내부의 기공에서는 금속촉매에 의한 수소저장 효율의 향상을 기대할 수 없고, 금속촉매와 탄소 전구체를 혼합하여 복합체를 제조한 경우에는 탄소재료 내의 금속촉매가 기공과 연결되어 있기가 힘들기 때문에 탄소재료 내부의 기공구조에 의한 수소저장용량을 높이는 촉매로서의 역할을 하기 힘들어 금속촉매에 의한 수소저장 효율의 증가가 낮아질 수밖에 없었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <6> 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 전기방사를 통하여 바나듐옥사이드를 함유하는 나노섬유를 형성하고, 여기에 열처리를 하여 옥사이드를 제거함과 동시에 미세구조의 기공을 형성시키고, 최종적으로 불소 처리를 함으로써, 바나듐 촉매가 탄소나노섬유의 내·외부에 고루 존재하면서 미세구조의 기공과 연결되어 있게 됨과 더불어 부여된 불소 관능기에 의해 수소저장능력이 획기적으로 증대될 수 있는 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것에 그 목적이 있다.

과제 해결수단

- <7> 본 발명은 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유 및 그 제조방법을 제공하는데, 본 발명에 따른 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법은,
- <8> (1) 폴리머 전구체, 바나듐옥사이드 및 용매를 혼합하는 단계;
- <9> (2) 상기 '단계 (1)'의 혼합물을 전기방사하여 바나듐옥사이드를 함유하는 나노섬유를 제조하는 단계;
- <10> (3) 상기 '단계 (2)'에서 제조된 바나듐옥사이드를 함유하는 전기방사 나노섬유의 안정화를 위하여 산화시키는 단계;

- <11> (4) 상기 '단계 (3)'의 과정을 통하여 안정화된 바나듐옥사이드를 함유하는 전기방사 나노섬유에 열처리를 하여, 전기방사 나노섬유를 탄화시킴과 동시에, 바나듐옥사이드가 열분해되면서 발생하는 옥사이드라디칼이 탄소와 결합하여 일산화탄소 및 이산화탄소로 제거되면서 미세구조의 기공을 형성시키는 단계;
- <12> (5) 상기 '단계 (4)'의 과정을 통하여 미세구조의 기공이 형성된 바나듐 촉매를 함유하는 탄소나노섬유에 수산화칼륨 용액을 가하여 활성화시키는 단계 및;
- <13> (6) 상기 '단계 (5)'의 과정을 통하여 활성화 된 바나듐 촉매를 함유하는 탄소나노섬유를 불소 처리하는 단계를 포함하여 이루어진다.
- <14> 상기 '단계 (1)'의 폴리머 전구체와 바나듐옥사이드의 혼합 비율은 99 내지 20 : 1 내지 80 wt%인 것이 바람직하며 90 내지 70 : 10 내지 30 wt%인 것인 것이 보다 바람직하다.
- <15> 상기 '단계 (1)'의 폴리머 전구체는 석유계 피치, 석탄계 피치, 폴리에미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴리트릴, 메조페이스 피치, 푸르프릴 알콜, 페놀, 셀룰로오스, 수크로오스 및 폴리비닐 클로라이드로 구성되는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- <16> 상기 '단계 (3)'의 산화시키는 단계는 1 내지 5 °C/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 200 내지 300°C의 온도범위에서 5 내지 10 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- <17> 상기 '단계 (4)'의 열처리 단계는 바나듐옥사이드의 녹는점인 690°C 이상의 온도에서 이루어진다.
- <18> 특히 상기 '단계 (4)'의 열처리 단계는 5 내지 10 °C/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 800 내지 1,200°C의 온도범위에서 0.5 내지 5 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- <19> 상기 '단계 (5)'의 활성화시키는 단계는 수산화칼륨 용액을 사용하여 이루어진다.
- <20> 상기 수산화칼륨 용액의 농도는 2 내지 10 M인 것이 바람직하며, 6 내지 8 M인 것이 보다 바람직하다.
- <21> 상기 '단계 (6)'의 불소 처리하는 단계는 불소와 비활성 가스의 혼합가스를 사용하여 이루어진다.
- <22> 상기 불소와 비활성 가스의 혼합비율은 5 내지 95 : 5 내지 5 vol%인 것이 바람직하며, 10 내지 20 : 90 내지 80 vol%인 것이 보다 바람직하다.
- <23> 상기 불소와 비활성 가스의 혼합가스의 압력은 0.1 내지 5 기압인 것이 바람직하며, 0.5 내지 2 기압인 것이 보다 바람직하다.
- <24> 상기 비활성 가스는 질소, 아르곤 또는 헬륨인 것이 바람직하다.
- <25> 또한 본 발명은 상술한 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법에 의하여 제조된 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유를 제공한다.

효 과

- <26> 본 발명에 의한 경우, 바나듐 촉매가 탄소나노섬유의 내·외부에 고루 존재하면서 미세구조의 기공과 연결되어 있게 됨과 더불어 부여된 불소 관능기의 작용에 의하여, 즉 전기음성도의 차이가 큰 바나듐과 불소의 촉매 역할로 인하여 탄소나노섬유의 수소저장능력이 획기적으로 증대될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <27> 본 발명은 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법을 제공하는데, 본 발명에 따른 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법은,
- <28> (1) 폴리머 전구체, 바나듐옥사이드 및 용매를 혼합하는 단계;
- <29> (2) 상기 '단계 (1)'의 혼합물을 전기방사하여 바나듐옥사이드를 함유하는 나노섬유를 제조하는 단계;
- <30> (3) 상기 '단계 (2)'에서 제조된 바나듐옥사이드를 함유하는 전기방사 나노섬유의 안정화를 위하여 산화시키는 단계;
- <31> (4) 상기 '단계 (3)'의 과정을 통하여 안정화된 바나듐옥사이드를 함유하는 전기방사 나노섬유에 열처리를 하여, 전기방사 나노섬유를 탄화시킴과 동시에, 바나듐옥사이드가 열분해되면서 발생하는 옥사이드라디칼이 탄소

소와 결합하여 일산화탄소 및 이산화탄소로 제거되면서 미세구조의 기공을 형성시키는 단계;

- <32> (5) 상기 '단계 (4)'의 과정을 통하여 미세구조의 기공이 형성된 바나듐 촉매를 함유하는 탄소나노섬유에 수산화칼륨 용액을 가하여 활성화시키는 단계 및;
- <33> (6) 상기 '단계 (5)'의 과정을 통하여 활성화 된 바나듐 촉매를 함유하는 탄소나노섬유를 불소 처리하는 단계를 포함하여 이루어진다.
- <34> 상기 '단계 (1)'의 폴리머 전구체와 바나듐옥사이드의 혼합 비율은 99 내지 20 : 1 내지 80 wt%인 것이 바람직하며 90 내지 70 : 10 내지 30 wt%인 것인 것이 보다 바람직하다.
- <35> 상기 폴리머 전구체와 바나듐옥사이드의 혼합 비율이 99 내지 20 : 1 내지 80 wt%의 범위를 벗어나게 되면 탄소나노섬유의 형성이 불량해지는 문제점이 있다.
- <36> 상기 '단계 (1)'의 폴리머 전구체는 석유계 피치, 석탄계 피치, 폴리아미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴니트릴, 메조페이스 피치, 푸르프릴 알콜, 페놀, 셀룰로오스, 수크로오스 및 폴리비닐 클로라이드로 구성되는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- <37> 상기 '단계 (1)'에서 사용되는 용매는 폴리머 전구체를 용해시키는 용매라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하며, 예를 들면, 디메틸포름알데하이드, N-메틸피롤리돈테트라하이드로퓨란, 클로로포름 등의 유기용매 또는 물을 사용할 수 있다.
- <38> 상기 '단계 (3)'의 산화시키는 단계는 1 내지 5 °C/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 200 내지 300°C의 온도범위에서 5 내지 10 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- <39> 상기 산화시키는 단계에서 승온속도를 1 °C/min 보다 느리게 하는 경우에는 느린 반응속도로 인하여 산화과정에서 폴리머 전구체에 포함되어 있는 질소 등이 제거되며 산소와 탄소가 반응하여 일어나는 고리화반응이 원활하게 이루어지지 않게 되고, 또한 섬유 수율을 떨어뜨리게 된다.
- <40> 승온속도를 5 °C/min 보다 빠르게 하는 경우에는 빠른 반응속도로 인하여 섬유의 안정화가 불안정하게 이루어져, 다음 단계의 열처리시(탄화시) 전기방사 나노섬유가 녹거나 유리전이 되어 섬유형태를 유지할 수 없게 된다.
- <41> 최종적으로 산화시키는 온도가 200°C 보다 낮을 경우에는 산화반응이 불완전하게 이루어져 다음 단계의 열처리시(탄화시) 전기방사 나노섬유가 녹거나 유리전이 되어 섬유형태를 유지할 수 없고, 탄소원자간의 축합반응 또한 원활하게 이루어지지 않게 된다.
- <42> 산화시키는 온도가 300°C 보다 높을 경우에는 높은 산화 온도로 인하여 빠른 속도의 반응이 유발되고, 이에 따라 과산화 상태의 탄소-산소 결합반응으로 인하여 고리화반응이 원활하게 이루어지지 않는다.
- <43> 산화시키는 시간이 5시간 보다 짧을 경우에는 상기 최종적으로 산화시키는 온도가 200°C 보다 낮은 경우와 동일한 현상이 발생하고, 산화시키는 시간이 10시간 보다 길 경우에는 산화시키는 시간이 10시간인 경우와 다른 점이 없으며, 불필요한 반응이 일어나게 된다.
- <44> 상기 '단계 (4)'의 열처리 단계는 바나듐옥사이드의 녹는점인 690°C 이상의 온도에서 이루어진다.
- <45> 특히 상기 '단계 (4)'의 열처리 단계는 5 내지 10 °C/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 800 내지 1,200°C의 온도범위에서 0.5 내지 5 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- <46> 상기 열처리 단계에서 승온속도를 5 °C/min 보다 느리게 하는 경우와 최종적인 열처리를 1,200°C 보다 높은 온도에서 진행하는 경우에는 반응시간이 길어짐과 더불어 에너지 소모가 많아지는 단점이 있다. 승온속도를 10 °C/min 보다 빠르게 하는 경우에는 휘발이 많이 일어나는 문제점이 있어 탄소나노섬유의 수율이 낮아지게 된다. 또한 최종적인 열처리를 800°C 보다 낮은 온도에서 진행하는 경우에는 바나듐옥사이드의 열분해가 완전하게 이루어지지 않은 가능성이 있다.
- <47> 열처리 시간이 0.5 시간 보다 짧을 경우에는 바나듐옥사이드의 열분해가 충분히 이루어지지 않게 되고, 열처리 시간이 5 시간 보다 길 경우에는 열처리 시간이 5 시간인 경우와 다른 점이 없고, 불필요한 반응이 발생하게 된다.
- <48> 상기 '단계 (5)'의 활성화시키는 단계는 수산화칼륨 용액을 사용하여 이루어진다.

- <49> 상기 수산화칼륨 용액의 농도는 2 내지 10 M인 것이 바람직하며, 6 내지 8 M인 것이 보다 바람직하다.
- <50> 수산화칼륨 용액의 농도가 2 M 보다 낮은 경우에는 활성화가 충분히 이루어지지 않고, 10 M 보다 높은 10 M인 경우와 큰 차이가 없기 때문이다.
- <51> 상기 '단계 (6)'의 불소 처리하는 단계는 불소와 비활성 가스의 혼합가스를 사용하여 이루어진다.
- <52> 상기 불소와 비활성 가스의 혼합비율은 5 내지 95 : 95 내지 5 vol%인 것이 바람직하며, 10 내지 20 : 90 내지 80 vol%인 것이 보다 바람직하다.
- <53> 상기 불소와 비활성 가스의 혼합가스의 압력은 0.1 내지 5 기압인 것이 바람직하며, 0.5 내지 2 기압인 것이 보다 바람직하다.
- <54> 상기 불소의 혼합비율이 5 vol% 보다 낮거나 불소와 비활성 가스의 혼합가스의 압력이 0.1 기압보다 낮은 경우에는 바나듐 촉매 대비 불소의 양이 너무 적어 불소처리의 효과, 즉 바나듐촉매-탄소나노섬유-불소에 의한 수소 저장능력의 향상을 크게 기대하기 힘들고, 불소의 혼합비율이 95 vol% 보다 높거나 불소와 비활성 가스의 혼합가스의 압력이 5 기압보다 높은 경우에는 과불소화로 인하여 전기음성도 차이의 원리로 인한 수소저장능력의 향상을 크게 기대하기 힘들다.
- <55> 상기 비활성 가스는 질소, 아르곤 또는 헬륨인 것이 바람직하다.
- <56> 또한 본 발명은 상술한 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조방법에 의하여 제조된 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유를 제공한다.
- <57> 본 발명에 의하여 제조된 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유는 바나듐 촉매가 탄소나노섬유의 내·외부에 고루 존재하면서 미세구조의 기공과 연결되어 있게 됨과 더불어 부여된 불소 관능기의 작용에 의하여 수소저장능력이 획기적으로 증대될 수 있게 된다.
- <58> 즉, 불소와 바나듐 촉매의 전기음성도(불소 : 4.0, 바나듐 : 1.6) 차이에 의해 불소가 상대적으로 음성을 띄고 바나듐 촉매가 양성을 띄에 따라 이 영역에서 수소분자의 전자가 어느 한쪽으로 쏠리는 현상이 일어나게 된다. 이러한 현상에 의해서 수소분자에 전자가 많이 쏠린 부분이 음성을 띄면서 상대적으로 양성을 띄는 바나듐 촉매에 의한 영향을 받아 탄소재료의 기공 속으로, 수소분자의 전자가 덜 쏠린 부분이 양성을 띄면서 상대적으로 음성을 띄는 불소의 촉매 영향을 받아 탄소나노섬유의 기공 속으로 수소분자가 저장되게 된다.
- <59> 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <60> 실 시 예
- <61> 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조
- <62> 폴리아크릴로니트릴을 디메틸포름알데히드에 용해하여 폴리아크릴로니트릴 용액을 제조하였다. 이 용액에 수소 저장능력 향상을 위한 촉매 물질로 바나듐옥사이드 첨가시켰다. 각 성분의 조성비는 하기의 표와 같다.

성 분	조 성
폴리아크릴로니트릴(g)	3
디메틸포름알데히드(g)	27
바나듐옥사이드(g)	3

- <63>
- <64> 상기 혼합물을 전기 방사(Electro spinning) 하여 나노섬유를 제조하였다.
- <65> 전기 방사에 사용된 장치의 모식도를 도 1에 나타내었다.
- <66> 상기 전기 방사의 조건은 전압 15kV, 집속기와 주사기 팁과의 거리(TCD) 15cm, 실린지 펌프 유속 1.0ml/h, 집속기 속도 200rpm이었다.
- <67> 전기방사된 바나듐옥사이드를 함유하는 나노섬유의 안정화를 위하여 3 °C/min의 속도로 승온시켜 최종적으로 250 °C에서 8시간 동안 산화시켰다.

- <68> 상기 산화과정을 거친 전기방사된 바나듐옥사이드를 함유하는 나노섬유를 7 °C/min의 속도로 승온시켜 최종적으로 1,050 °C에서 1시간 동안 열처리하였다. 열처리시 불활성 기체로 질소가스를 20 cc/min의 속도로 주입하였다.
- <69> 상기와 같이 열처리 과정을 거쳐 통하여 미세구조의 기공이 형성된 바나듐 촉매를 함유하는 탄소나노섬유에 8 M의 수산화칼륨 용액을 탄소 1g 당 5ml를 골고루 뿌려주어 활성화 시켰다. 활성화는 750°C에서 3시간 동안 실시되었다.
- <70> 상기와 같은 과정에 의하여 활성화 된 바나듐 촉매를 함유하는 탄소나노섬유에 불소 처리를 하였다. 불소 처리를 위한 장치의 모식도를 도 2에 나타내었다.
- <71> 불소 처리는 불소 가스와 아르곤 가스를 20 : 80 vol%로 혼합한 혼합가스를 이용하여 수행하였다. 상기 혼합가스를 이용하고, 1 기압 및 상온에서 30분간 실시하였다.
- <72> 상기와 같은 과정을 통하여 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유를 얻을 수 있었다.
- <73> 성능시험
- <74> 도 3은 본 실시예에 의한 불소 처리된 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 XPS 분석 결과이다. 상기 결과를 통하여 탄소나노섬유에 바나듐 촉매가 존재하고 있고, 불소 처리로 인하여 탄소나노섬유의 표면이 개질되었음을 확인할 수 있다.
- <75> 본 실시예에 따른 탄소나노섬유의 비표면적 특성을 분석하여 이의 측정결과를 도 4에 나타내었다. 본 실시예에 의한 탄소나노섬유는 2,800 m²/g의 비표면적을 가지고 있으며, 이 중 미세기공(micropore)에 의한 표면적은 전체 비표면적 대비 약 18% 이었다.
- <76> 최종적으로 본 실시예에 의한 탄소나노섬유의 수소저장능력을 평가하였다. 수소저장능력을 평가하기 위한 장치의 모식도를 도 5에 나타내었다. 수소저장능력을 평가하기에 앞서, 150°C에서 1시간 동안 수분을 증발시키기 위한 전처리를 하였다. 수소저장능력은 30°C의 일정한 온도에서 0 내지 100 기압의 범위에서 측정하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 본 실시예의 수소저장능력은 약 3.1 wt%이었다.
- <77> 비교예 1 : 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조 및 성능시험
- <78> 상기 실시예에서 불소 처리 과정을 생략한 방식으로 바나듐 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유를 제조하였다.
- <79> 도 7은 본 비교예 1에 의한 탄소나노섬유의 XPS 분석 결과이다. 상기 결과를 통하여 탄소나노섬유에 바나듐 촉매가 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.
- <80> 본 비교예 1에 따른 탄소나노섬유의 비표면적 특성을 분석하여 이의 측정결과를 도 4에 나타내었다. 본 비교예 1에 의한 탄소나노섬유는 2,900 m²/g의 비표면적을 가지고 있으며, 이 중 미세기공(micropore)에 의한 표면적은 전체 비표면적 대비 약 28% 이었다.
- <81> 다음으로 상기 실시예와 동일한 방법으로 수소저장능력을 평가하여 이를 도 6에 나타내었다. 본 비교예 1에 의한 수소저장능력은 약 2.5 wt%이었다.
- <82> 본 비교예 1의 결과와 상기 실시예의 결과를 비교하여 보면, 불소 처리에 의하여 수소저장능력이 현저히 향상되었음을 알 수 있다.
- <83> 비교예 2 : 수소저장매체용 탄소나노섬유의 제조 및 성능시험
- <84> 상기 실시예에서 바나듐옥사이드의 첨가와 불소 처리 과정을 생략한 방식으로 수소저장매체용 탄소나노섬유를 제조하였다.
- <85> 도 8은 본 비교예 2에 의한 탄소나노섬유의 XPS 분석 결과이다. 본 비교예 2에 의한 탄소나노섬유는 94% 이상이 탄소로 구성되어 있고, 그 외 미량의 질소와 산소로 구성되어 있다.
- <86> 본 비교예 2에 따른 탄소나노섬유의 비표면적 특성을 분석하여 이의 측정결과를 도 4에 나타내었다. 본 비교예 2에 의한 탄소나노섬유는 2,600 m²/g의 비표면적을 가지고 있으며, 이 중 미세기공(micropore)에 의한 표면적은 전체 비표면적 대비 약 21% 이었다.

- <87> 다음으로 상기 실시예와 동일한 방법으로 수소저장능력을 평가하여 이를 도 6에 나타내었다. 본 비교예 2에 의한 수소저장능력은 약 1.8 wt%이었다.
- <88> 본 비교예 2의 결과와 상기 실시예 및 비교예 1의 결과를 비교하여 보면, 마나뎀옥사이드의 첨가 및 불소 처리에 의하여 수소저장능력이 현저히 향상되었음을 알 수 있다.
- <89> 본 발명은 상기한 실시 예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시 예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시 예에 의해 한정되지는 않는다.

도면의 간단한 설명

<90> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유를 제조하기 위한 전기방사 장치의 개략도를 나타낸 것이다.

<91> <부호의 설명>

<92> 1...주사기 펌프고전압 발생 장치, 2...펌프고전압 발생 장치

<93> 3...집속기, 4...주사기

<94> 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유를 제조하기 위한 불소 처리 장치의 개략도를 나타낸 것이다.

<95> <부호의 설명>

<96> 1... 불소가스 용기 2... 질소가스 용기

<97> 3... 산소가스 용기 4... 임시저장 용기

<98> 5... 불화나트륨 펠렛 6... 반응기

<99> 7... 압력 게이지 8... 삼산화이알루미늄

<100> 9... 유리 밸브 10... 액화 질소

<101> 11... 진공펌프

<102> 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 불소 처리된 마나뎀 촉매를 함유하는 수소저장매체용 탄소나노섬유의 XPS 데이터를 나타낸 것이다.

<103> 도 4는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2의 비표면적 분석 데이터를 나타낸 것이다.

<104> 도 5는 수소저장능력을 측정하기 위한 장치의 개략도를 나타낸 것이다.

<105> <부호의 설명>

<106> S₁... 임시저장용기 1 S₂... 임시저장용기 2

<107> T₁... 온도계 1 T₂... 온도계 2

<108> T₃... 온도계 3 P₁... 압력계 (10⁻⁴ torr)

<109> P₂... 압력계 (20 psia) P₃... 압력계 (10 atm)

<110> P₄... 압력계 (100 atm) V... 밸브

<111> VP... 진공펌프 EV...배기밸브

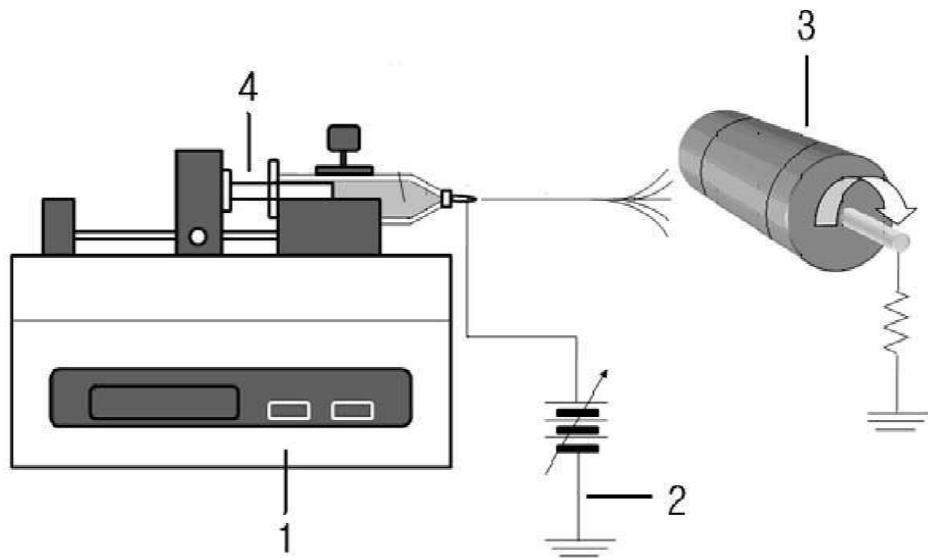
<112> 도 6은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2의 수소저장능력을 측정하여 나타낸 것이다.

<113> 도 7은 비교예 1의 XPS 데이터를 나타낸 것이다.

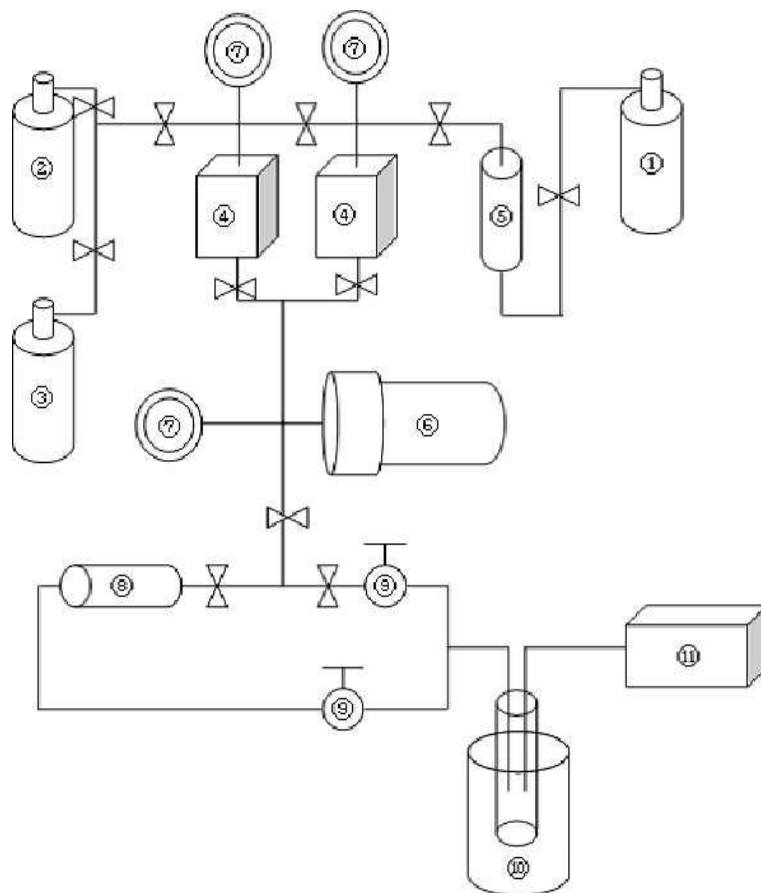
<114> 도 8은 비교예 2의 XPS 데이터를 나타낸 것이다.

도면

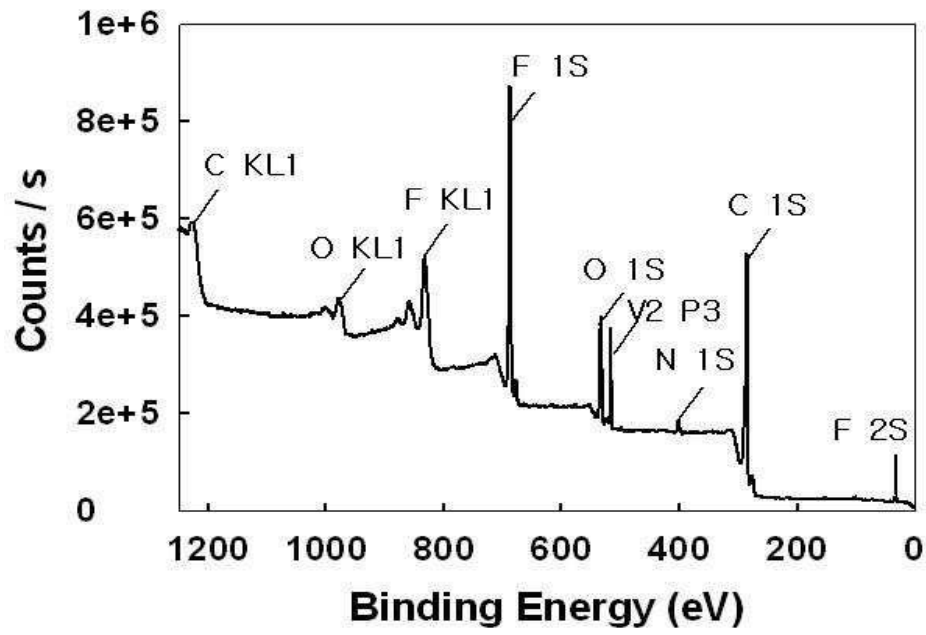
도면1



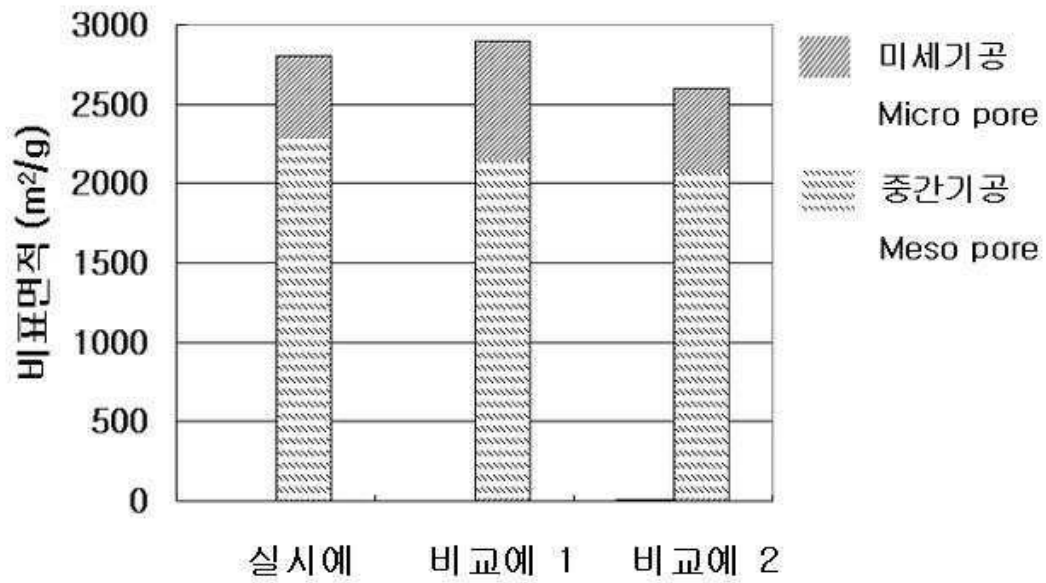
도면2



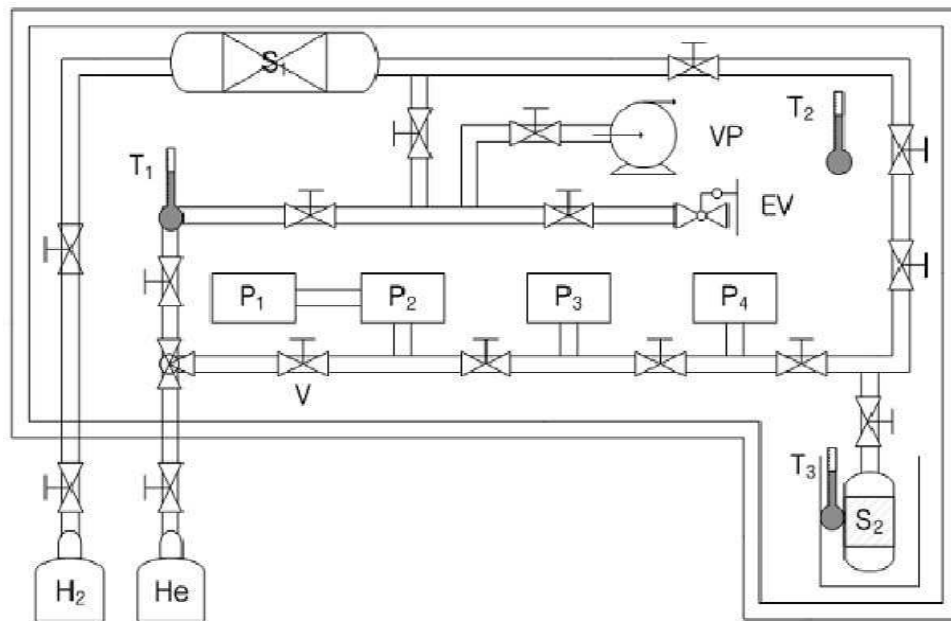
도면3



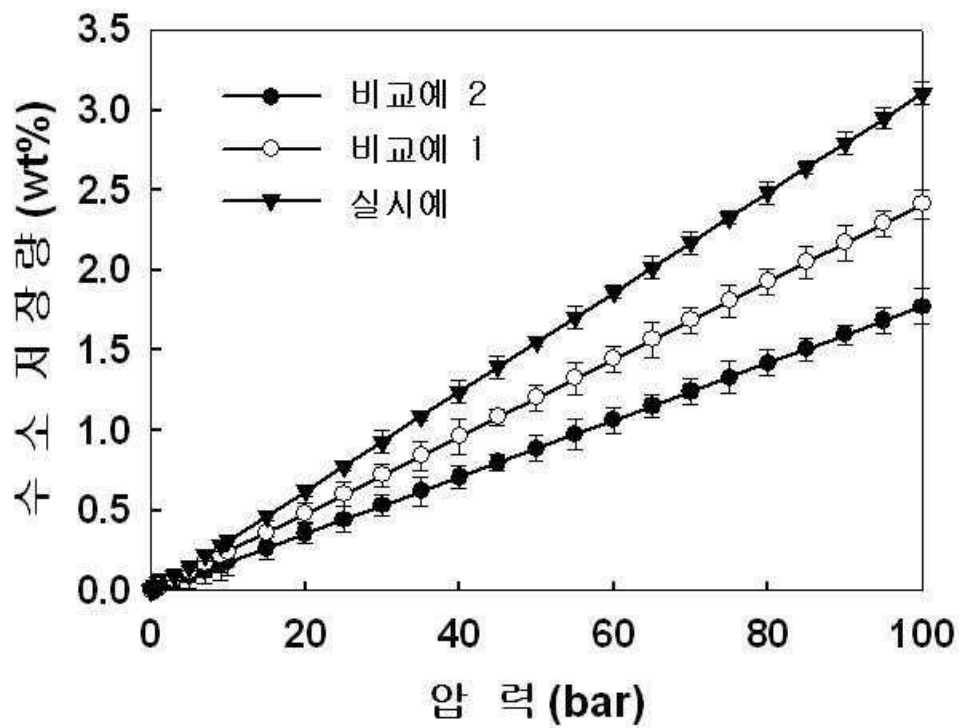
도면4



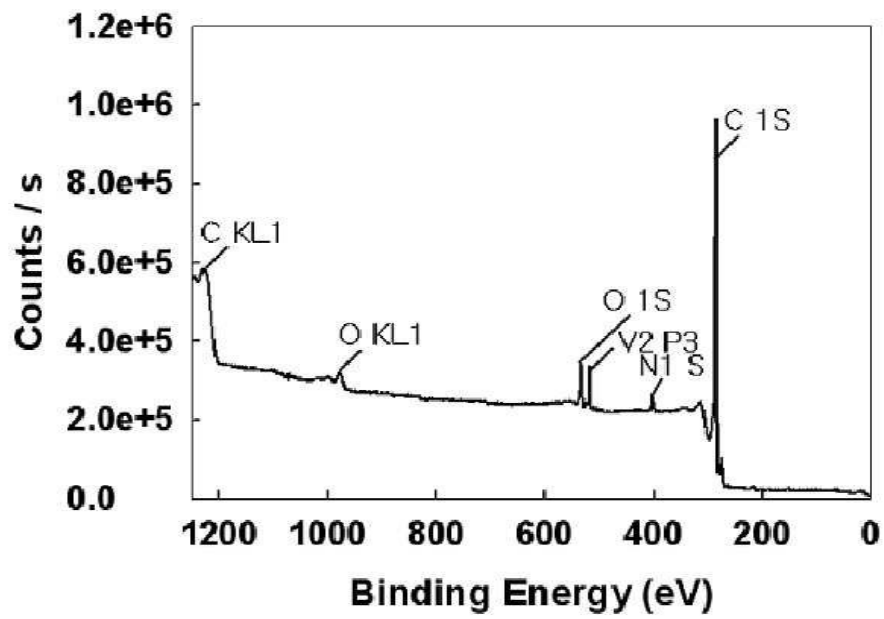
도면5



도면6



도면7



도면8

