(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0139034
(43) 공개일자 2012년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/04 (2006.01) *C01B 3/00* (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0058556
(22) 출원일자 2011년06월16일
심사청구일자 2011년06월16일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
경기도 용인시 수지구 고기로 3, 원천푸르지오아파트 102동 702호 (동천동)
이슬이
인천광역시 계양구 계산시장길 7-12, A동 402호 (계산동, 행복아파트)
(74) 대리인
이은철

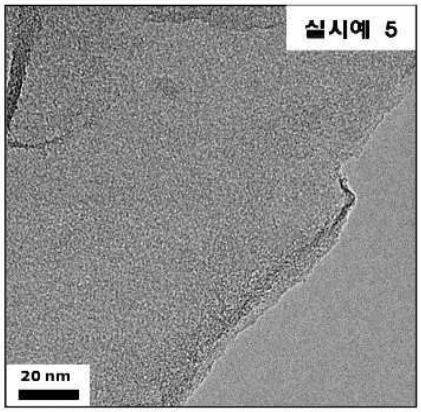
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **그래핀 옥사이드의 층간 제어방법 및 이에 의해 처리된 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체**

(57) 요 약

본 발명은 그래핀 옥사이드의 층간 제어방법 및 이에 의해 처리된 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 흑연분말을 이용하여 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하고, 제조된 그래핀 옥사이드에 이산화탄소를 상온에서 중고압으로 주입함으로써 그래핀 옥사이드의 층간을 조절하는 방법 및 이에 의해 처리된 수소저장량이 향상된 그래핀 옥사이드 복합체에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10037238
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	차세대 에너지 화학소재의 분자배열/미세구조 제어기술(극세공 구조체의 수소분자 고차배열 기술)
주관기관	인하대학교산학협력단
연구기간	2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

(1) 흑연분말을 이용하여 화학적 박리법으로 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계;

(2) 상기 제조된 그래핀 옥사이드에 이산화탄소 가스를 상온에서 중고압으로 주입하여 그래핀 옥사이드의 층간을 조절하는 단계;를 포함하는 그래핀 옥사이드의 층간 조절방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 흑연분말을 이용하여 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하는 과정은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4) 및 염산(HCl) 중에서 선택되는 1이상의 산 용액과 과망간산칼륨 수용액($KMnO_4$?nH_2O), 싸이오황산칼륨수용액($K_2S_2O_8$?nH_2O), 및 하이포염소산 나트륨 수용액(NaClO (aq)) 중에서 선택되는 1이상의 산화제 용액의 혼합용액에 12 내지 24 시간 기계적 교반을 통해 반응시키는 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드의 층간 조절방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계는 스테인레스 챔버에 그래핀 옥사이드를 넣은 후, 200℃에서 챔버 내 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하로 될 때까지 6 내지 24시간 동안 탈기시킨 후, 상온으로 식히는 전처리 과정을 진행하는 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드의 층간 조절방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 이산화탄소 가스는 상온에서 1 내지 100bar의 범위로 주입하고, 주입속도는 2 내지 10cc/min인 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드의 층간 조절방법.

청구항 5

제 1항의 방법으로 층간 조절된 그래핀 옥사이드를 이용한 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체는 100 내지 500 ㎡/g의 비표면적을 가지며, 0.5 내지 2.5 ㎤/g의 전체 기공 부피를 갖는 것이 특징으로 하는 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체는 0.5 내지 5.0 wt.%의 수소저장 값을 가지는 것을 특징으로 하는 수

소저장용 그래핀 옥사이드 복합체.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 그래핀 옥사이드의 층간 제어방법 및 이에 의해 처리된 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 흑연분말을 이용하여 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하고, 제조된 그래핀 옥사이드에 이산화탄소를 상온에서 중고압으로 주입함으로써 그래핀 옥사이드의 층간을 조절하는 방법 및 이에 의해 처리된 수소저장량이 향상된 그래핀 옥사이드 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소는 물 또는 유기물질을 원료로 하여 제조할 수 있으며, 사용 후에 다시 물로 재순환되어 자원의 고갈 우려가 없으며, 연소 시 극소량의 NOx를 제외하고는 공해물질이 거의 생성되지 않기에 환경오염에 대한 우려도 거의 없는 장점을 가지고 있기 때문에 이를 활용한 수소에너지는 미래의 청정에너지원 중 대체에너지 활용도가 가장 높은 에너지원으로 주목받고 있다.

[0003] 이러한 수소에너지가 미래의 에너지원으로 실용화되기 위해서는 수소의 제조, 저장, 응용의 3단계로 분류되는 기술의 성장이 필요하며, 현재 수소제조기술은 어느 정도 목표치를 달성하였으나 수소저장기술은 아직 미국 에너지성(US DOE)에서 제시한 목표량을 달성하지 못하고 있는 실정이다. 2009년 US DOE에서는 차량용 수소저장량에 대한 기술적 목표를 대대적으로 수정하였는데, 수소저장기술에 대한 목표값은 5.5wt.%(상온, 100bar)이다. 특히, 휘발유나 경유 등을 쓰는 각종 차량이 수소에너지 차량으로 전환되려면 많은 양의 수소를 안전하고 편리하게 저장하여 차에 탑재해야 하므로 3단계의 기술 중에서 수소저장기술이 절대적으로 핵심이라고 할 수 있다.

[0004] 현재까지 개발된 수소저장 방법으로는 수소저장합금, 액체수소저장법 및 기체수소저장법이 있으며, 수소저장매체의 종류로는 다공성 탄소물질인 활성탄과 활성탄소 섬유 및 최근에 수소저장매체로 큰 관심을 끄는 탄소나노튜브 및 그라파이트 나노섬유, 그래핀 및 그래핀 옥사이드, 다공성 금속-유기 구조체(metal-organic frameworks, NOFs), 금속수소화물(metal hydrides), 금속착수소화물(complex chemical hydrates) 등이 있다.

[0005] 지금까지 개발된 수소 저장방법 중 가장 효율적으로 여겨지는 것은 수소저장합금이다. 그러나, 수소저장합금은 상온에서 20~40atm이하의 압력으로 수소를 안전하게 저장할 수 있지만, 무게가 무겁고 가격이 비싸며 수소저장능력에서도 가솔린이나 디젤보다 떨어진다는 문제점이 있다. 또한, 기체수소저장법이나 액체수소저장법은 수소저장량이 적고 상온에서 폭발 위험성이 있다.

[0006] 상기와 같은 문제점으로 인해 탄소재료를 이용한 수소저장 방법이 연구되기 시작하였다. 탄소재료는 단일의 원소로 구성되어 있음에도 불구하고 결합과 형태의 다양성이 존재하며, 화학적 안정성, 전기 및 열전도성, 고강도, 고탄성율, 생체 친화성 등의 여러 특성을 가지며, 동시에 경량이며, 자원량이 풍부하기 때문에 수소저장 매체로서 적합하다.

[0007] 또한, 최근에는 자연에 풍부하게 존재하는 물질로서 각 층이 약한 반데르발스(van der Waals)힘으로 결합되어 있는 층상구조의 흑연이 고효율 수소저장매체로서 연구되기 시작하였다. 층상 구조를 특징으로 하는 흑연은 다양한 원자, 분자 및 이온이 층간에 삽입될 수 있어 층상화합물을 쉽게 생성할 수 있으며, 층상화합물의 빠른 열처리는 향상된 층상구조, 분산성 및 반응 비표면적을 가지게 되는 특성이 있다. 또한, 그래핀의 전구체로서 각광받고 있는 그래핀 옥사이드는 산화처리 조건 및 층간 삽입물의 종류에 따라 흑연의 층간구조를 조절할 수 있어 고용량의 수소를 저장할 수 있는 매체로서 상당히 기대된다.

[0008] 따라서, 이에 본 발명자들은 혁신적 고용량 수소저장재료를 개발하기 위해 예의 노력한 결과 종래의 상용화된 흑연분말을 이용하여 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하고, 제조된 그래핀 옥사이드에 이산화탄소를 상온에서 중고압으로 주입함으로써 그래핀 옥사이드의 층간을 조절하고, 이에 의해 제조된 그래핀 옥사이드 복합체의 수소저장 능력이 월등히 향상된 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 흑연분말을 이용하여 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하고, 제조된 그래핀 옥

사이드에 이산화탄소 가스를 상온에서 중고압으로 주입함으로써 그래핀 옥사이드의 층간 간격을 조절하는 방법을 제공한다.

[0010] 또한, 상기 층간 간격이 조절된 그래핀 옥사이드를 이용하여 이에 의해 무게가 매우 가볍고 수소분자에 적합한 기공경이 다량 발현된 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 흑연분말을 이용하여 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하고, 제조된 그래핀 옥사이드에 이산화탄소 가스를 상온에서 중고압으로 주입함으로써 그래핀 옥사이드의 층간을 조절하는 방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한 상기 층간 간격이 조절된 그래핀 옥사이드를 이용하여 무게가 가볍고 수소분자에 적합한 가공경이 다량 발현된 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 종래 개발된 그래핀 옥사이드에 비해 그래핀 옥사이드의 층간을 조절하는 방법을 제공함으로써, 무게가 매우 가볍고 수소분자에 적합한 기공경이 다량 발현하여 수소저장량이 대폭 향상된 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체를 제공하는 효과가 있다.

[0014] 또한, 상기 제조방법으로 제조된 층간 간격이 조절된 그래핀 옥사이드는 수소저장매체 뿐만 아니라, 리튬이차전지나 커패시터의 전기화학소자의 전극재료용 활물질 및 반도체 등에도 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에서 제조한 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체의 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명은 흑연분말을 이용하여 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하고, 제조된 그래핀 옥사이드에 이산화탄소 가스를 상온에서 중고압으로 주입함으로써 그래핀 옥사이드의 층간을 조절하는 방법을 제공한다.

[0018] 구체적으로, 본 발명은 (1) 흑연분말을 이용하여 화학적 박리법으로 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 그래핀 옥사이드에 이산화탄소 가스를 상온에서 중고압으로 주입하여 그래핀 옥사이드의 층간을 조절하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 (1) 단계에서 흑연분말을 이용하여 화학적 박리법을 통해 그래핀 옥사이드를 제조하는 과정은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4) 및 염산(HCl) 중에서 선택되는 1이상의 산 용액과 과망간산칼륨 수용액($KMnO_4?nH_2O$), 싸이오황산칼륨수용액($K_2S_2O_8?nH_2O$), 및 하이포염소산 나트륨 수용액(NaClO (aq)) 중에서 선택되는 1이상의 산화제 용액의 혼합용액에 12 내지 24 시간 기계적 교반을 통해 반응시키는 것이 바람직하다.

[0020] 상기 (1) 단계에서 제조된 그래핀 옥사이드는 과산화수소를 통해 추가적으로 산화시킨 후, 염산으로 수 차례 세척하는 것이 바람직하다. 상기 세척과정은 그래핀 옥사이드에 존재하는 그래핀 옥사이드의 산화과정에서 사용된 과량의 금속염을 제거하기 위한 것이며, 이는 다시 증류수로 수 차례 중성이 될 때까지 세척하여 원심분리기를 이용하여 분리해낸 후, 120℃ 이상에서 6 내지 24시간, 바람직하게는 12시간 동안 완전히 건조시키는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 상기 (2) 단계에서 제조된 그래핀 옥사이드에 이산화탄소 가스를 상온에서 중고압으로 주입하여 그래핀 옥사이드의 층간을 조절하는 단계는 스테인레스 챔버에 그래핀 옥사이드를 넣은 후, 200℃에서 챔버 내 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하로 될 때까지 6 내지 24시간 동안 탈기시킨 후, 상온으로 식히는 전처리 과정을 진행하는 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 상기 (2) 단계에서 상온에서 이산화탄소 가스는 1 내지 100 bar 범위에서 주입되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5 내지 50 bar인 것이 바람직하다. 이산화탄소 가스의 주입속도는 0.1 내지 100 cc/min인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 2 내지 10 cc/min 인 것이 바람직하다. 너무 작은 압력에서의 이산화탄소 가스

주입은 이산화탄소 가스가 그래핀 옥사이드의 층간 간격으로 주입되기가 어렵고, 너무 큰 압력에서의 이산화탄소 가스 주입은 그래핀 옥사이드의 구조 자체에 변형을 유도함에 따라 수소분자에 적합한 기공경의 발현을 저해하므로 바람직하지 않다.

[0023] 또한, 상기 (2) 단계에서 상온에서 이산화탄소 가스를 중고압으로 주입하여 그래핀 옥사이드의 층간 조절이 이루어지는 과정은 이산화탄소 가스 외에도 N_2, He, Ar 등의 비활성가스부터 NH_3, O_2, SOx, NOx 등의 활성가스 등 모두 사용이 가능하다.

[0024] 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 층간 간격이 조절된 그래핀 옥사이드를 이용하여 제조된 무게가 가볍고 수소분자에 적합한 가공경이 다량 발현된 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체를 제공한다.

[0025] 상기 수소저장량이 대폭 향상된 수소저장용 그래핀 옥사이드 복합체는 처리조건에 따라, 100 내지 500 ㎡/g의 비표면적을 가지며, 0.5 내지 2.5 ㎤/g의 전체 기공 부피를 갖는 것이 특징이다.

[0026] 또한, 본 발명에 따라 제조된 수소저장량이 대폭 향상된 그래핀 옥사이드 복합체는 0.5 내지 5.0 wt.%의 수소저장 값을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0027] 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.

[0028] **측정예 1. 그래핀 옥사이드 복합체의 표면 관찰**

[0029] 투과전자현미경(JEM2100F, JEOL, Japan)을 통해 그래핀 옥사이드의 이산화탄소 가스를 이용한 층간 제어 후의 그래핀 옥사이드 복합체의 표면을 관찰하였다.

[0030] **측정예 2. 그래핀 옥사이드 복합체의 기공 구조 특성**

[0031] 상온에서 이산화탄소소 가스를 중고압으로 주입하여 그래핀 옥사이드의 층간을 조절하여 제조된 그래핀 옥사이드 복합체의 기공구조는 77K 액체 질소 분위기 하에서 시료 약 0.1 g을 채취하여 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하였다. 시료의 전처리는 200℃에서 시료 내 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하로 될 때까지 약 12시간 동안 탈기시키고, 질소 등온흡착시험 후에는 P/P_0(P: 부분압력; P_0: 포화 증기압)이 약 0.1에서 0.3 까지의 범위의 흡착량에 대해서 BET 파라미터 변환 후, 직선의 기울기를 이용하여, BET 비표면적을 구하였다. 또한 전체 기공 부피는 P/P_0 가 0.99 인 점에서 흡착된 양을 기초로 하여 구하였다.

[0032] **측정예 3. 그래핀 옥사이드 복합체의 수소저장량 측정**

[0033] 제조된 그래핀 옥사이드 복합체의 수소저장량 측정을 위해, 각 시료를 200℃에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지하면서 6 시간 동안 탈기시킨 후, BEL-HP(BEL Japan)을 이용하여 25℃, 100 기압 조건에서 수소저장량을 측정하였다. 수소저장측정방식은 step-by-step 방식을 사용하였으며, 1 회 평균 시료량은 0.1 g 으로 하였다.

[0034] **실시예 1.**

[0035] 흑연분말 1 g을 50℃에서 황산과 인산의 혼합용액에 첨착 한 후, 과망간산칼륨을 다량 첨가하여 12 시간 이상 기계적으로 교반하였다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드는 상온으로 냉각 후, 추가로 과산화수소를 첨가하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산용액을 이용하여 수차례 세척하였다. 상기 세척된 그래핀 옥사이드는 증류수에서 1~2회 세척한 후, 원심분리기를 통해 그래핀 옥사이드를 분리하여 120℃에서 12 시간 이상 완전 건조하여 제조하였다. 제조된 그래핀 옥사이드는 상온에서 이산화탄소 가스를 3 cc/min 의 주입속도로 주입하였으며, 최종적으로 5 bar까지 주입시킨 후,

탈기시켰다.

[0036] 상기와 같이 제조된 그래핀 옥사이드 복합체는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시킨 후, 데시케이터에 보관하였다.

[0037] **실시예 2.**

[0038] 흑연분말 1 g을 50℃에서 황산과 인산의 혼합용액에 첨착 한 후, 과망간산칼륨을 다량 첨가하여 12 시간 이상 기계적으로 교반하였다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드는 상온으로 냉각 후, 추가로 과산화수소를 첨가하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산용액을 이용하여 수차례 세척하였다. 상기 세척된 그래핀 옥사이드는 증류수에서 1~2회 세척한 후, 원심분리기를 통해 그래핀 옥사이드를 분리하여 120℃에서 12 시간 이상 완전 건조하여 제조하였다. 제조된 그래핀 옥사이드는 상온에서 이산화탄소 가스를 5 cc/min 의 주입속도로 주입하였으며, 최종적으로 10 bar까지 주입시킨 후, 탈기시켰다.

[0039] 상기와 같이 제조된 그래핀 옥사이드 복합체는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시킨 후, 데시케이터에 보관하였다.

[0040] **실시예 3.**

[0041] 흑연분말 1 g을 50℃에서 황산과 인산의 혼합용액에 첨착 한 후, 과망간산칼륨을 다량 첨가하여 12 시간 이상 기계적으로 교반하였다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드는 상온으로 냉각 후, 추가로 과산화수소를 첨가하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산용액을 이용하여 수차례 세척하였다. 상기 세척된 그래핀 옥사이드는 증류수에서 1~2회 세척한 후, 원심분리기를 통해 그래핀 옥사이드를 분리하여 120℃에서 12 시간 이상 완전 건조하여 제조하였다. 제조된 그래핀 옥사이드는 상온에서 이산화탄소 가스를 10 cc/min 의 주입속도로 주입하였으며, 최종적으로 20 bar까지 주입시킨 후, 탈기시켰다.

[0042] 상기와 같이 제조된 그래핀 옥사이드 복합체는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시킨 후, 데시케이터에 보관하였다.

[0043] **실시예 4.**

[0044] 흑연분말 1 g을 50℃에서 황산과 인산의 혼합용액에 첨착 한 후, 과망간산칼륨을 다량 첨가하여 12 시간 이상 기계적으로 교반하였다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드는 상온으로 냉각 후, 추가로 과산화수소를 첨가하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산용액을 이용하여 수차례 세척하였다. 상기 세척된 그래핀 옥사이드는 증류수에서 1~2회 세척한 후, 원심분리기를 통해 그래핀 옥사이드를 분리하여 120℃에서 12 시간 이상 완전 건조하여 제조하였다. 제조된 그래핀 옥사이드는 상온에서 이산화탄소 가스를 3 cc/min 의 주입속도로 주입하였으며, 최종적으로 30 bar까지 주입시킨 후, 탈기시켰다.

[0045] 상기와 같이 제조된 그래핀 옥사이드 복합체는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시킨 후, 데시케이터에 보관하였다.

[0046] **실시예 5.**

[0047] 흑연분말 1 g을 50℃에서 황산과 인산의 혼합용액에 첨착 한 후, 과망간산칼륨을 다량 첨가하여 12 시간 이상 기계적으로 교반하였다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드는 상온으로 냉각 후, 추가로 과산화수소를 첨가하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산용액을 이용하여 수차례 세척하였다. 상기 세척된 그래핀 옥사이드는 증류수에서 1~2회 세척한 후, 원심분리기를 통해 그래핀 옥사이드를 분리하여 120℃에서 12 시간 이상 완전 건조하여 제조하였다. 제조된 그래핀 옥사이드는 상온에서 이산화탄소 가스를 3 cc/min 의 주입속도로 주입하였으며, 최종적으로 40 bar까지 주입시킨 후, 탈기시켰다.

[0048] 상기와 같이 제조된 그래핀 옥사이드 복합체는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시킨 후, 데시케이터에 보관하였다.

[0049] **실시예 6.**

[0050] 흑연분말 1 g을 50℃에서 황산과 인산의 혼합용액에 첨착 한 후, 과망간산칼륨을 다량 첨가하여 12 시간 이상 기계적으로 교반하였다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드는 상온으로 냉각 후, 추가로 과산화수소를 첨가하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산용액을 이용하여 수차례 세척하였다. 상기 세척된 그래핀 옥사이드는 증류수에서 1~2회 세척한 후, 원심분리기를 통해 그래핀 옥사이드를 분리하여 120℃에서 12 시간 이상 완전 건조하여 제조하였다. 제조된 그래핀 옥사이드는 상온에서 이산화탄소 가스를 3 cc/min 의 주입속도로 주입하였으며, 최종적으로 50 bar까지 주입시킨 후, 탈기시켰다.

[0051] 상기와 같이 제조된 그래핀 옥사이드 복합체는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시킨 후, 데시케이터에 보관하였다.

[0052] **실시예 7.**

[0053] 상기 실시예 5과 동일하게 과정을 실시하되, 암모니아 가스를 주입하여 그래핀 옥사이드 복합체를 제조하였다.

[0054] **실시예 8.**

[0055] 상기 실시예 5과 동일하게 과정을 실시하되, 이산화질소 가스를 주입하여 그래핀 옥사이드 복합체를 제조하였다.

[0056] **비교예 1.**

[0057] 흑연분말 1 g을 50℃에서 황산과 인산의 혼합용액에 첨착 한 후, 과망간산칼륨을 다량 첨가하여 12 시간 이상 기계적으로 교반하였다. 상기 제조된 그래핀 옥사이드는 상온으로 냉각 후, 추가로 과산화수소를 첨가하여 완전히 산화시켰다. 또한, 산화과정에서 사용된 그래핀 옥사이드에 잔류하는 금속염을 완전히 제거하기 위하여 염산용액을 이용하여 수차례 세척하였다. 상기 세척된 그래핀 옥사이드는 증류수에서 1~2회 세척한 후, 원심분리기를 통해 그래핀 옥사이드를 분리하여 120℃에서 12 시간 이상 완전 건조하여 제조하였다.

[0058] 상기와 같이 제조된 그래핀 옥사이드는 데시케이터에 보관하였다.

[0059] 하기의 표1과 표2는 상기와 같이 제조된 층간이 제어된 그래핀 옥사이드 복합체의 기공구조 특성 및 수소흡착량을 나타낸 결과이다.

표 1

본 발명에 따른 그래핀 옥사이드 복합체의 기공구조 특성

샘플명	비표면적 (m2/g)	총 기공부피 (cm3/g)
실시예 1	102	0.52
실시예 2	140	0.60
실시예 3	192	0.93
실시예 4	290	1.42
실시예 5	385	1.78
실시예 6	420	1.92
실시예 7	210	1.12
실시예 8	242	1.25
비교예 1	35	0.09

[0060]

표 2

본 발명에 따른 그래핀 옥사이드 복합체의 수소저장값

	수소 저장 값(wt.%)
실시예 1	0.72
실시예 2	1.25
실시예 3	1.49
실시예 4	2.34
실시예 5	3.28
실시예 6	2.89
실시예 7	1.63
실시예 8	1.97
비교예 1	0.28

[0061]

[0062] 본 발명에서는 제조된 그래핀 옥사이드에 이산화탄소 가스를 상온에서 중고압으로 주입하여 층간이 조절된 그래핀 옥사이드는 비표면적이 35m^2/g(비교예 1)에서 최대 420 m^2/g(실시예 6)까지 증가함을 보였다.

[0063] 또한, 총 기공부피도 0.09cm^3/g(비교예 1)에서 1.92cm^3/g(실시예 6)로 약 21배 증가함을 확인할 수 있다. 그 결과, 그래핀 옥사이드의 층간조절에 따라 발달된 기공특성이 향상됨에 따라 수소저장값이 비교예 1에 비해 최대 11.7배 향상됨 (실시예 5)을 확인할 수 있었다. 더불어, 과도한 압력을 이용한 이산화탄소 주입은 그래핀 옥사이드의 구조 자체의 변형을 유도함에 따라 오히려 수소저장값을 감소하는 결과를 초래하였다(실시예 6).

[0064] 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 의해 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

