(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0116688
(43) 공개일자 2018년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/10 (2017.01) *C01B 3/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
C01B 3/0021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0049321
(22) 출원일자 2017년04월17일
심사청구일자 2017년04월17일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
주식회사 동성진흥
서울특별시 영등포구 국제금융로6길 33, 1318호 (여의도동, 맨하탄빌딩)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 307, 203동 604호 (역삼동, 역삼아이파크아파트)
한예지
서울특별시 강서구 양천로17길 26-2 밝은빌라 202호
공영학
경기도 고양시 일산동구 위시티4로 80, 104동 1702호 (식사동, 위시티일산자이1단지아파트)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 5 항

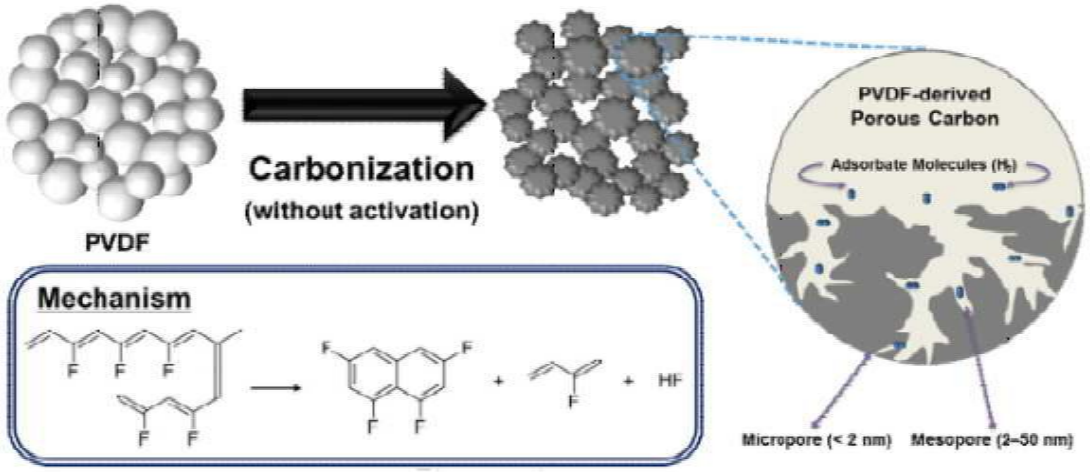
(54) 발명의 명칭 **고분자를 이용한 다공성 탄소재료의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 고분자를 이용한 다공성 탄소재료의 제조방법에 관한 것으로서, 고분자를 이용하여 탄화과정에서 조건별로 다공성 탄소체를 제조함으로써 높은 수소 저장량을 가지는 흡착제를 제공하는 방법을 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명은 고분자인 폴리바이닐이딘 플루오라이드를 탄화시키는 과정에서 조건별로 나타나는 기공특성이 수소저장량에 미치는 영향을 관찰함으로써 이를 통해 수소저장에 가장 적합한 조건을 알 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 3/0084 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415148939
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 수소저장용량 9.0wt.%이상의 금속/탄소복합소재 및 5.5wt.%이상을 갖는 수소저장 시스템 개발
기 여 율 1/1
주관기관 (주)동성진흥
연구기간 2016.09.01 ~ 2017.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

고분자 재료를 활성화단계 없이 탄화하여 다공성 탄소재료를 제조하는 방법에 있어서,

1) 상기 탄화과정에서 제 1 온도로 제 1시간동안 안정화를 진행하는 단계;

2) 상기 탄화과정에서 일정한 승온속도로 온도를 높이는 단계;

3) 상기 탄화과정에서 제 2 온도로 제 2시간동안 열처리하는 단계를 포함하는 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제 1온도는 200 내지 400 ℃의 범위로 이루어지고, 제 1시간은 1 내지 3시간인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 제 2 온도는 500 내지 900 ℃의 범위로 이루어지고, 제 2시간은 0.5 내지 2시간인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 승온속도는 2 내지 5 ℃/min인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소재료의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 고분자 재료는 폴리(바이닐이딘 플루오라이드) (poly(vinylidene fluoride);PVDF)인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소재료의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고분자를 이용한 다공성 탄소재료의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고분자를 이용하여 탄화과정에서 조건별로 다공성 탄소체를 제조함으로써 높은 수소 저장량을 가지는 흡착제를 제공하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 수소는 고갈 염려가 없는 물을 원료로 한다는 점과, 연소시 공해 물질이 생성되지 않는다는 점, 높은 에너지 효율을 갖는다는 점에서 화석 연료를 대체하기 위한 물질로 주목 받고 있다. 수소를 에너지로 사용하기 위해 많은 저장법에 관한 연구들이 진행되었고 금속수소화물, 액화수소, 고압수소, 흡착 등의 저장법들이 존재한다. 이 중, 흡착은 산업적으로 우수한 접근성과 저렴한 가격이 이점이다. 수소 흡착용으로 제올라이트, 금속유기골격체, 탄소소재 등이 연구 및 사용되었고 그 중 탄소소재를 이용한 연구가 활발히 진행중이다. 보통 수소흡착은 소재의 비표면적 및 미세기공 특성에 크게 의존하는데 이를 증가시키기 위해 물리적/화학적 활성화 방법이 주로

사용되고 있다. 그러나 물리적/화학적 활성화방법은 에너지 소비를 필요로 할 뿐만 아니라 불규칙한 기공 구조, 폐수 처리와 같은 환경문제 등 여러 단점을 가지고 있어 최근 고분자를 전구체로 한 탄소재료 제조연구가 진행되고 있다. 이와 같이 고분자를 전구체로 이용할 경우 제조시 활성화 단계 없이 열처리만이 실시되어 다른 제조방법에 비해 간단하다는 장점을 가지고 있다.

[0003] 또한 탄소재료를 이용할 경우 기존의 수소저장방법에 이용하는 타 방법에 비해 안전하고 가벼울 뿐만 아니라 저장비용이 낮은 장점이 있으며, 반응이 가역적이어서 반영구적으로 사용할 수 있다. 이러한 탄소재료를 가공하여 다공성 탄소체로 제조할 경우 높은 비표면적으로 인해 수소뿐만 아니라 다양한 기체의 흡착에 사용될 수 있다.

[0004] 따라서, 이에 본 발명자는 다공성 탄소재료 전구체로 폴리바이닐이덴 플루오라이드를 사용하여 조건별로 열처리를 진행함으로써 가장 최적화된 기공 특성을 갖는 탄소재료 제조를 통해 향상된 수소저장량을 갖는 고분자기반 다공성 탄소재료의 제조방법을 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 고분자를 이용한 다공성 탄소재료의 제조방법을 제공함과 더불어, 다공성 탄소재료 제조방법에서 여러 조건에서의 탄화과정을 통해 가장 적합한 수소저장용 흡착제의 조건을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고분자 재료를 활성화단계 없이 탄화하여 다공성 탄소재료를 제조하는 방법에 있어서, 1) 상기 탄화과정에서 제 1 온도로 제 1시간동안 안정화를 진행하는 단계; 2) 상기 탄화과정에서 일정한 승온속도로 온도를 높이는 단계; 3) 상기 탄화과정에서 제 2 온도로 제 2시간동안 열처리하는 단계를 포함한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 제 1온도는 200 내지 400 °C의 범위로 이루어지고, 제 1시간은 1 내지 3시간이고, 상기 제 2 온도는 500 내지 900 °C의 범위로 이루어지고, 제 2시간은 0.5 내지 2시간인 것이 특징이다.

[0009] 또한 상기 승온속도는 2 내지 5 °C/min이고, 상기 고분자 재료는 폴리(바이닐이딘 플루오라이드)(poly(vinylidene fluoride);PVDF)일 수 있다.

발명의 효과

[0010] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명은 고분자인 폴리바이닐이딘 플루오라이드를 탄화시키는 과정에서 조건별로 나타나는 기공특성이 수소저장량에 미치는 영향을 관찰함으로써 이를 통해 수소저장에 가장 적합한 조건을 알 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 PPC 합성을 위한 탄화 메커니즘을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 PPC의 XRD 패턴을 보여준다.

도 3은 PPC-500, PPC-800 및 PPC-900 샘플의 SEM 이미지를 보여준다.

도 4의 N 흡착 - 탈착 등온선을 보여준다.

도 5는 PPC 샘플의 중간기공 및 미세기공 크기 분포를 보여준다.

도 6은 N하에서 77K에서의 수소 저장 용량을 보여준다.

도 7은 액체 아르곤과 87K에서의 수소 저장 용량을 보여준다.

도 8은 PPC 시료의 H 저장 용량에 대한 비표면적, 미세 공극 부피, 전체 공극 부피를 도시하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0013] 본 발명의 다공성 탄소재료는 다양한 탄화온도에서 열처리에 의해 폴리(비닐 리덴 플루오라이드)(poly(vinylidene fluoride);PVDF)로부터 유도되었다. 탄소 전구체로 사용할 수 있는 고분자 중 PVDF 유래의 다공성 탄소(PPC)가 미세 다공성 물질이기 때문에 수소 저장 매체로 적합하다. 탄화과정에서의 온도는 수소(H) 저장을 위한 다공성의 발달에 중요한 요인 중 하나이다. 다른 요인들에는 비표면적, 기공 크기 및 기공 부피와 같은 PPC 샘플의 조직 특성들이 있다. 일 실시예로 PVDF로 만들어진 다공성 탄소 (PPC) 물질은 미세 기공범위에서 더 높은 비표면적 (1110 m^2 / g)과 기공 크기 범위 (0.58-0.68 nm)를 가진다.

[0014] 기존의 실험인 PVDF의 열 중량 분석은 462° C에서 날카로운 피크와 함께 400-600° C의 온도 범위에서 급격한 질량 손실을 보였다. 따라서, 본 실험에서 PVDF는 질량 손실을 막기 위해 200° C 내지 400℃하에서 1시간 내지 3시간동안 안정화를 시키고 이어서 N_2하에서 열분해시 기공이 가장 잘 발달하는 승온속도인 2° C/min로 온도를 500-900° C까지 증가시킨 후 1시간 동안 유지했다. 안정화시 200° C이하의 온도는 반응이 일어나지 않으며, 내지 400℃이상의 온도에서는 고분자의 분해가 일어나기 때문이다. 본 명세서에서는 열처리 온도(℃)에 따라 PVDF 유래의 다공성 탄소(PPC)를 분류했다. (PPC-500, PPC-600, PPC-700, PPC-800, PPC-900).

[0015] 도 1은 PPC 합성을 위한 탄화 메커니즘을 개략적으로 나타낸 것인데, PPC는 PVDF 유래의 다공성 탄소를 의미한다. 먼저, 탄화과정에서 PVDF로부터 불소가 방출되므로 PPCs는 지방족 및 불소 - 방향족 구조를 갖는다. 또한, 600℃까지의 온도에서 PVDF 분해에 의해 가교, 분지 및 폴리엔이 형성되어 열분해 생성물의 폴리 방향족화를 초래한다. 고온에서 (600℃이상) 가교 결합 및 폴리엔 형성에 의해 단량체로부터 제 1불소 원자가 제거되고, 이어서 추가가교 및 고리화를 통해 제 2불소가 제거되는 분해 과정이 발생했다.

[0016] 도 2는 PPC의 XRD 패턴을 보여준다. 모든 PPC 샘플은 흑연의 (002) 및 (101) 반사와 밀접하게 일치하는 2Θ (theta)= 24.5° 및 43.5° 에서 두 개의 넓은 피크를 나타냈다. 두 피크는 탄화 온도가 증가함에 따라 날카로워지는데, 이는 PVDF가 도 1에 도시된 메카니즘에 따라 고온에서 탄화 과정을 거쳐 다공성 탄소재료가 되는 것을 암시한다.

[0017] 도 3은 PPC-500, PPC-800 및 PPC-900 샘플의 SEM 이미지를 보여준다.((a, d) : PPC-500, (b, e) : PPC-800, (c, f) : PPC-900) 각각의 구조적 차이는 기공형성의 원인인 탄화온도의 차이에 의해 발생한다. PPC-500은 PPC-800, PPC-900 샘플보다 기공이 크고, PPC-800은 작은 기공이 많은 반면 PPC-900은 불규칙한 작은 입자가 겹친 것을 볼 수 있다. (도 3a , 3d).

[0018] 도 4의 N 흡착 - 탈착 등온선으로부터 얻어진 PPC 샘플의 조직 특성을 표 1에 나타내었다. S은 비표면적을, V은 기공부피를 의미한다. PPC를 제조할 때 탄화과정 중에 기공이 형성되는데, 이 때 PVDF에서 불소 및 불화수소가 분해되면서 다공성도 함께 증가한다. 표 1에서 보다시피, 탄화 온도가 800℃까지 증가함에 따라 비표면적과 기공 부피가 함께 지속적으로 증가했고, PPC-800에서 가장 높은 비표면적 (1110m^2 / g)과 기공 부피 (0.528 cm^3/g)가 나타났다. 반면 900℃에서는 시료의 비표면적과 기공부피가 다시 감소하여 탄소 구조가 고온에서 붕괴되었음을 알 수 있다. 따라서 탄화온도는 800℃에서 가장 높은 수소저장량을 가질 수 있다.

[0019] 도 5는 BJH 방정식과 HK 방정식을 각각 사용하여 얻어진 PPC 샘플의 중간기공 및 미세기공 크기 분포를 보여준다. 도 5(a)에서, 탄화 온도가 증가함에 따라 피크 (2 내지 4nm 범위)도 증가하였으나 PPC-900은 예외적으로 구조적 붕괴로 인해 더 낮은 피크를 보였다.

[0020] 도 5 (b)는 수소 저장을 위한 최적 기공 크기 범위 (0.6-0.7 nm)를 포함하여 미세 기공 크기가 0.6 내지 0.8 nm 범위에 있음을 보여준다. PPC-500에서 상대적으로 큰 기공크기(0.68nm)는 낮은 탄화온도 때문이다. PPC-600, PPC-700 및 PPC-800은 비슷한 크기(0.61nm)를 갖지만 PPC-900는 상기한 바와 같이 구조적 붕괴로 인해 크기가 작다(0.58nm). 이 결과는 중간기공 및 미세기공 크기 분포가 열처리 동안 탄화 온도에 의존함을 입증한다.

[0021] 본 발명의 목적인 수소저장용량과 관련하여, H 저장 용량은 다공성 탄소의 조직 특성과 밀접하게 관련되어 있는 바 기공에 수소가 저장되기 때문이다. 도 6에 도시 된 바와 같이, PPC 샘플은 77 K 및 1 bar에서 1.65-2.02 중량%의 H 저장 용량을 갖는다. 수소 저장용량은 열처리가 진행되고 탄화 온도가 800℃까지 증가할수록 함께 향상되었다. 가장 높은 수소 저장용량(2.02중량%)은 탄화온도가 800℃일 때 나타났고 상기한 바와 같이 고온에서는 구조적 붕괴로 인한 다공성의 감소로 인해 용량이 감소했다. 조직특성 중, 비표면적 및 미세기공 부피 또한 용량을 증가시키는 데 중요한 요소들이다.

[0022] 도 7은 액체 아르곤과 87K에서의 수소 저장 용량을 보여준다. 이 결과는 도 6에 도시된 것과 유사하지만 동일한 압력에서 수소저장용량은 아르곤일 때 더 낮음을 알 수 있다. 이와 더불어, 77K에서와 87K에서의 수소 저장 용량도 비교하기 위해 PPC 시료의 수소 저장 용량에 대한 비표면적, 미세 공극 부피, 전체 공극 부피를 도 8 (a), 8 (b) 및 8 (c)에 각각 도시하였다. 이를 통해 77K, N_2 하에서 가장 최적화된 수소 저장 용량을 가지는 것을 알 수 있다.

[0023] 또한 본 발명에서는 고분자로서 PVDF를 이용함으로써 기존 다공성 탄소재료를 제조하기 위해 사용되는 활성화단계 없이 열처리만을 통해 제조되므로 더욱 간단하게 수소저장흡착제를 만드는 데 기여할 수 있다.

[0026] 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.

[0027] **실시예 1.**

[0028] 다공성 탄소재료 제조를 위해 탄화과정에서 안정화를 진행하였다. 탄화과정에서 안정화온도를 200°C로 하여 1 h 동안 진행하였다. 이 후 열처리 최고온도를 500°C, 승온속도를 2°C/min, 열처리 시간을 0.5 h로 하여 제조하였다.

[0029] **실시예 2.**

[0030] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정에서 안정화 온도를 300°C로 하여 진행하였다.

[0031] **실시예 3.**

[0032] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정에서 안정화 온도를 400°C로 하여 진행하였다.

[0033] **실시예 4.**

[0034] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정에서 안정화 시간을 3h으로 하여 진행하였다.

[0035] **실시예 5.**

[0036] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정에서 열처리온도를 600°C로 하여 진행하였다.

[0037] **실시예 6.**

[0038] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정에서 열처리온도를 700°C로 하여 진행하였다.

[0039] **실시예 7.**

[0040] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정에서 열처리온도를 800°C로 하여 진행하였다.

[0041] **실시예 8.**

[0042] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정에서 열처리온도를 900°C로 하여 진행하였다.

[0043] **실시예 9.**

[0044] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정에서 승온속도를 3 °C/min로 하여 진행하였다.

[0045] **실시예 10.**

[0046] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정에서 승온속도를 5 °C/min로 하여 진행하였다.

[0047] **실시예 11.**

[0048] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정에서 열처리시간을 1 h으로 하여 진행하였다.

[0049] **실시예 12.**

[0050] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정에서 열처리시간을 2 h으로 하여 진행하였다.

[0051] **비교예 1.**

[0052] 상기 실시예 1에서 열처리하지 않고 안정화 과정만을 동일하게 실시하여 제조하였다.

[0053] **비교예 2.**

[0054] 상기 실시예 7에서 안정화 과정을 포함하지 않는 탄화 과정만을 동일하게 실시하여 제조하였다.

표 1

[0056]

Sample	[a] S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	[b] Vtotal ($cm^3 g^{-1}$)	[c] V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	[d] V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)
PPC-500	934	0.433	0.386	0.047
PPC-600	990	0.462	0.409	0.053
PPC-700	1035	0.491	0.421	0.070
PPC-800	1110	0.528	0.444	0.084
PPC-900	1071	0.506	0.436	0.070

표 2

[0057] 본 발명에 따른 다공성 탄소재료의 제조조건

샘플명	안정화온도 (°C)	안정화시간 (h)	열처리온도 (°C)	승온속도 (°C/min)	열처리시간 (h)
실시예 1	200	1	500	2	0.5
실시예 2	300	1	500	2	0.5
실시예 3	400	1	500	2	0.5
실시예 4	200	3	500	2	0.5
실시예 5	200	1	600	2	0.5
실시예 6	200	1	700	2	0.5
실시예 7	200	1	800	2	0.5
실시예 8	200	1	900	2	0.5
실시예 9	200	1	800	3	0.5
실시예 10	200	1	800	5	0.5
실시예 11	200	1	800	2	1
실시예 12	200	1	800	2	2
비교예 1	200	1	-	-	-
비교예 2	-	-	800	2	1

표 3

[0059] 본 발명에 따른 다공성 탄소재료의 수소저장량

	수소저장량(wt.%)
실시예 1	1.4
실시예 2	1.42
실시예 3	1.42
실시예 4	1.41
실시예 5	1.65
실시예 6	1.76
실시예 7	1.96
실시예 8	1.79
실시예 9	1.90
실시예 10	1.87
실시예 11	2.02
실시예 12	2.02
비교예 1	0.05
비교예 2	1.98

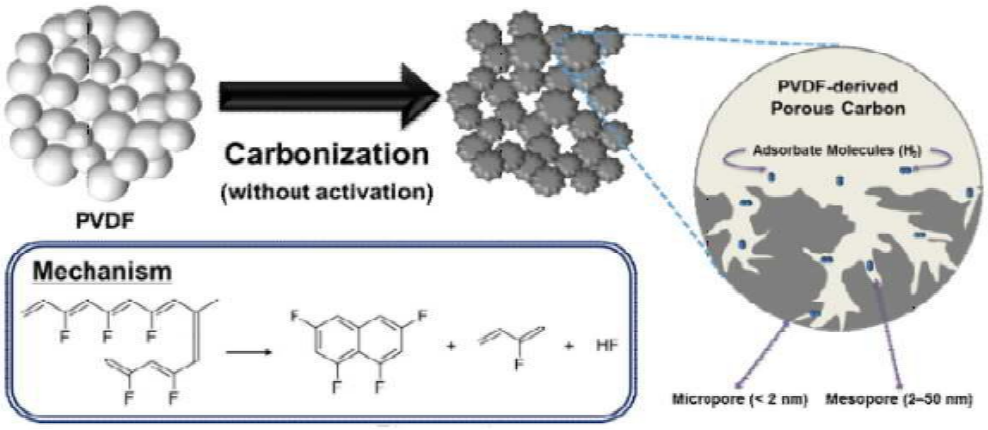
[0061] 수소 저장 용량은 BELSORP 장치 (모델 BELSORP-max, BEL Co., Ltd.)를 사용하여 77 K 및 1 bar에서 측정 하였다.

[0062] 이 결과 실시예 11과 12가 가장 최적화된 조건으로서, 바람직하게는 탄화과정에서 안정화온도를 200°C로 하여 1 h동안 진행한 후 열처리 최고온도를 800°C, 승온속도를 2°C/min, 열처리 시간은 1 내지 2h이다.

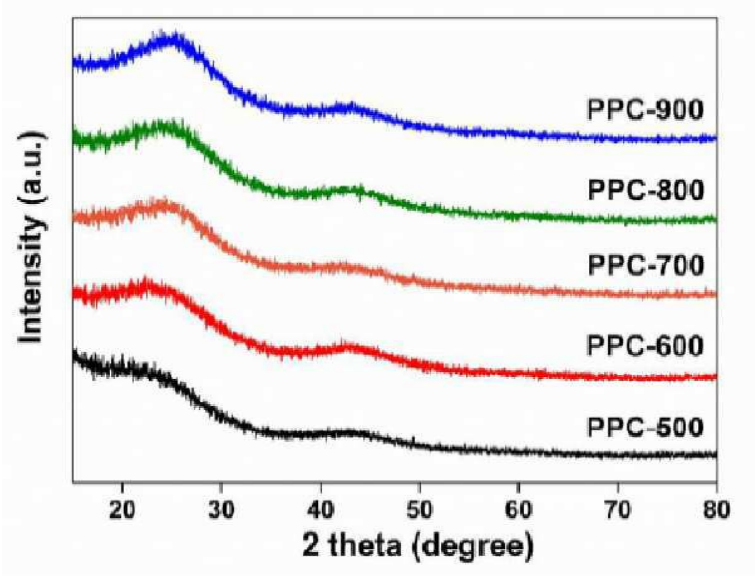
[0064] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

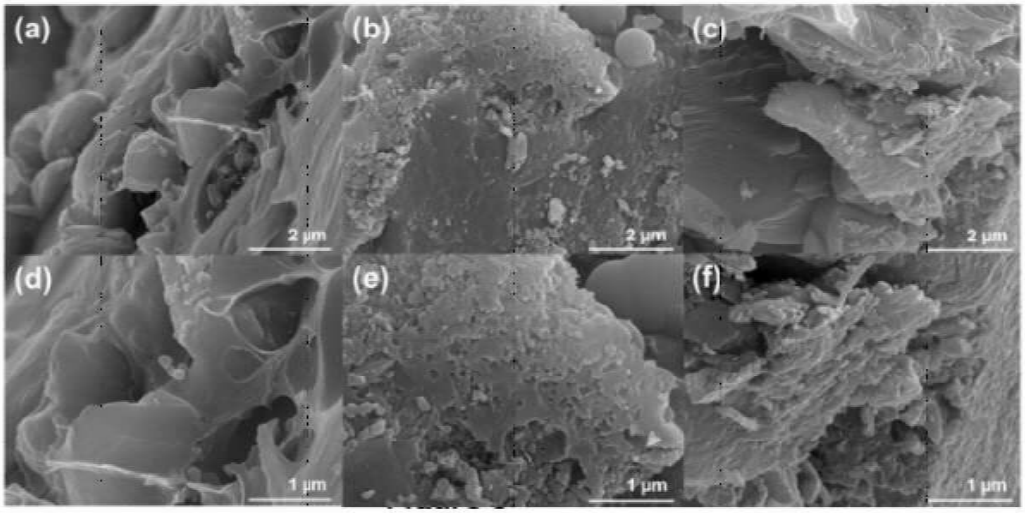
도면1



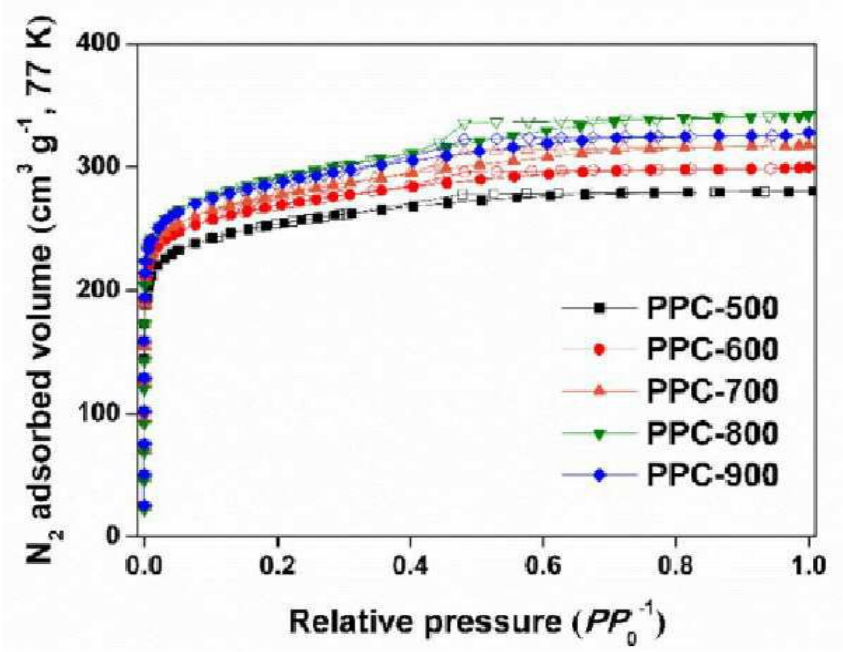
도면2


PPC-900
PPC-800
PPC-700
PPC-600
PPC-500
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2 theta (degree)

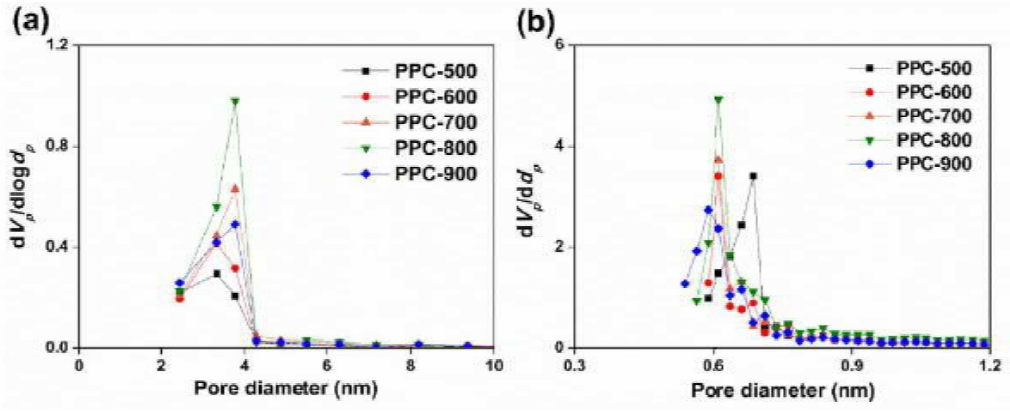
도면3


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
2 μm
2 μm
2 μm
1 μm
1 μm
1 μm

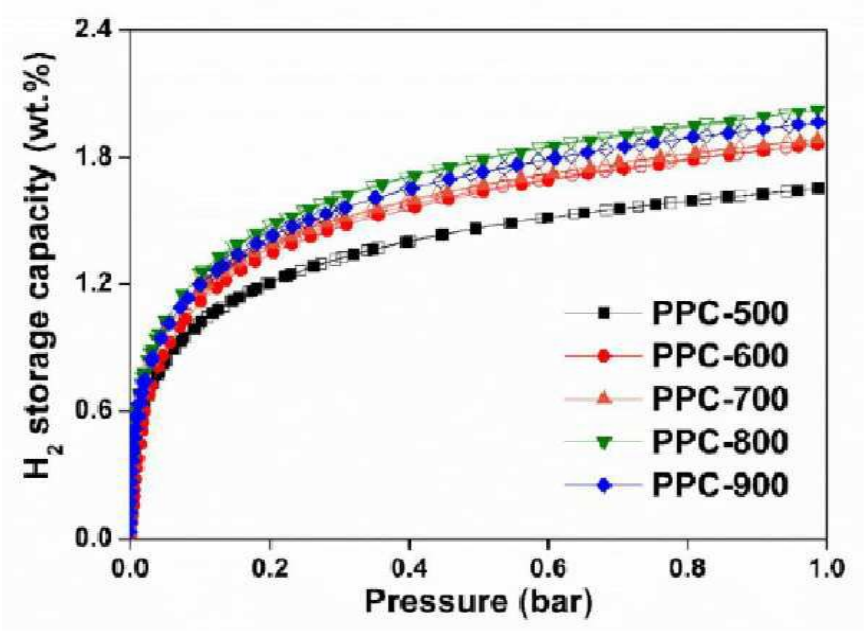
도면4


400
300
200
100
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
N2 adsorbed volume (cm3 g-1, 77 K)
Relative pressure (P/P0-1)
PPC-500
PPC-600
PPC-700
PPC-800
PPC-900

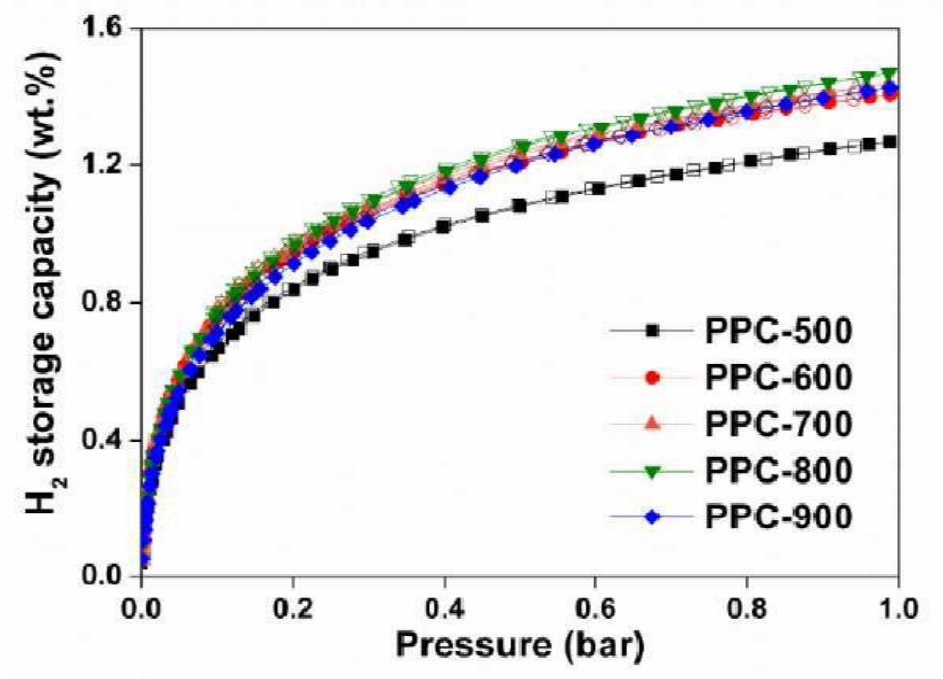
도면5


(a)
1.2
0.8
0.4
0.0
0
2
4
6
8
10
dVp/dlogdp
Pore diameter (nm)
PPC-500
PPC-600
PPC-700
PPC-800
PPC-900
(b)
6
4
2
0
0.3
0.6
0.9
1.2
dVp/ddp
Pore diameter (nm)
PPC-500
PPC-600
PPC-700
PPC-800
PPC-900

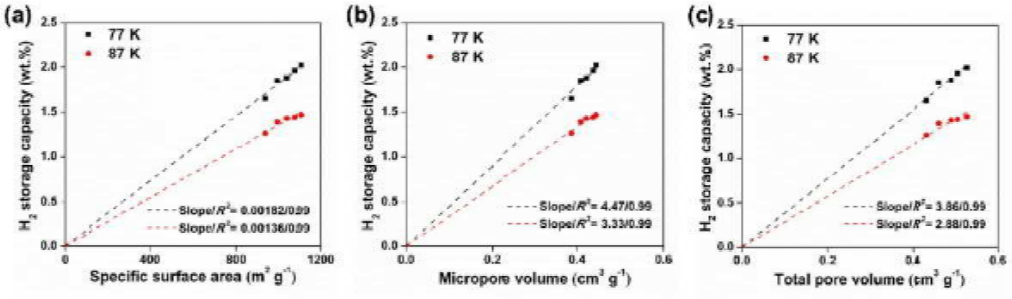
도면6


2.4
1.8
1.2
0.6
0.0
H2 storage capacity (wt.%)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Pressure (bar)
PPC-500
PPC-600
PPC-700
PPC-800
PPC-900

도면7


1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
H2 storage capacity (wt.%)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Pressure (bar)
PPC-500
PPC-600
PPC-700
PPC-800
PPC-900

도면8


(a)
77 K
87 K
H_2 storage capacity (wt.%)
Slope/R^2= 0.00182/0.99
Slope/R^2= 0.00136/0.99
Specific surface area ($m^2 g^{-1}$)
(b)
77 K
87 K
H_2 storage capacity (wt.%)
Slope/R^2= 4.47/0.99
Slope/R^2= 3.33/0.99
Micropore volume ($cm^3 g^{-1}$)
(c)
77 K
87 K
H_2 storage capacity (wt.%)
Slope/R^2= 3.86/0.99
Slope/R^2= 2.88/0.99
Total pore volume ($cm^3 g^{-1}$)