

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0044367 (43) 공개일자 2011년04월29일
(51) Int. Cl. <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>C01B 31/02</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0100994 (22) 출원일자 2009년10월23일 심사청구일자 2009년10월23일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교 (72) 발명자 박수진 대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 103-403 이슬이 인천광역시 계양구 계산1동 958-29 행복아파트 A-402 (74) 대리인 유완식, 이은철	

전체 청구항 수 : 총 9 항

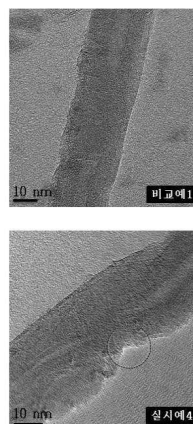
(54) 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이산화탄소 기체를 이용한 기상 활성화를 통해 탄소나노튜브 표면에 나노 미세 기공을 형성하여 비표면적을 증가시킨 수소저장용 탄소나노튜브를 제조하는 방법 및 상기 방법에 따라 제조된 수소저장용 탄소나노튜브에 관한 것이다.

본 발명은 종래 상용화된 탄소나노튜브와 비교해 높은 비표면적, 전체 기공 부피, 및 미세 기공 부피를 가지는 고기능성 수소저장용 탄소나노튜브를 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 탄소나노튜브를 머플 퍼니스에 넣고 공기 분위기 하에서 열처리하고;
- (2) 상기 열처리된 탄소나노튜브를 상온에서 산 용액에 침착하여 산처리 하고; 및
- (3) 산처리된 탄소나노튜브를 튜브형 퍼니스에서 질소(N_2) 분위기 하에서 이산화탄소(CO_2) 기체를 유입하여 기상 활성화 하는; 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 기체를 이용한 기상활성화를 통해 탄소나노튜브 표면에 나노 미세 기공을 형성하여 비표면적을 증가시킨 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 활성탄, 활성탄소섬유, 피치(pitch)계 나노섬유, 흑연, 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소나노튜브(multiple-walled carbon nanotube)에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 열처리는 승온 속도 $5^{\circ}C/분$ 으로 350 내지 $400^{\circ}C$ 에 도달한 후 10 내지 60분간 열처리하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 산처리는 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl), 과산화수소(H_2O_2) 및 이들의 혼합용액 중에서 선택되는 산 용액에서 12 내지 24시간 침착하여 산 처리하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 기상활성화 온도는 $2^{\circ}C/분$ 의 승온 속도로 500 내지 $1,100^{\circ}C$ 까지 승온시키는 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 기상활성화 시간은 5분 내지 2시간인 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 기상활성화는 10 내지 100 cc/분의 유량 속도로 이산화탄소(CO₂) 기체를 유입하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제7항 중에서 선택되는 어느 하나의 제조방법으로 제조되고, 200 내지 500 m²/g의 비표면적을 가지며, 0.5 내지 1.5 cm³/g의 전체 기공 부피 및 0.1 내지 0.5 cm³/g의 미세 기공 부피를 갖는 것이 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 20 내지 100 cm³/g의 수소저장량을 갖는 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이산화탄소 기체를 이용한 기상활성화를 통해 탄소나노튜브 표면에 나노 미세 기공을 형성하여 비표면적을 증가시킨 수소저장용 탄소나노튜브를 제조하는 방법 및 상기 방법에 따라 제조된 수소저장용 탄소나노튜브에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 선진국의 고도의 경제활동에 따라 화석연료의 사용량이 현저하게 증가하고, 이산화탄소가스의 배출로 인한 오존층파괴, 지구온난화, 산성비 등의 지구환경문제가 대두되면서 청정의 재생에너지원 개발이 시급한 실정이다.

[0003] 이러한 문제에 대처할 수 있는 에너지로는 태양, 지열, 풍력, 해양에너지 등의 자연에너지와 물을 원료로 하는 수소에너지가 있다. 그 중에서도 궁극의 에너지원으로 불리는 수소는 무한히 존재하는 풍부한 물이 원료이고, 이를 전기분해 시켜 많은 양의 수소를 제조할 수 있다.

[0004] 수소의 장점은 연소 시 극소량의 질소산화물만을 발생할 뿐 다른 공해물질이 생기지 않는 청정에너지라는데 있다. 수소를 직접 연소시켜 에너지를 얻을 수도 있고, 연료전지 등의 연료로서도 사용이 간편하다. 수소는 산업용의 기초 소재로부터 일반 연료, 수소자동차, 수소비행기, 연료전지 등 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에서 이용될 수 있는 가능성을 지니고 있다고 해도 과언이 아니다.

[0005] 수소에너지는 수소의 제조, 저장, 이용으로 나누어지는데, 현재까지 수소의 제조와 이용은 어느 정도 기술이 개발되어 안정화 단계에 접어들고 있지만, 수소 저장에 관해서는 아직까지도 뚜렷한 후보 기술의 선정이 어려운 상태이다.

[0006] 수소 저장 매체의 종류에는 다공성 탄소물질인 활성탄과 활성탄소 섬유 및 최근 큰 관심을 끄는 탄소나노튜브 및 그래파이트 나노 섬유, 다공성 금속-유기 구조체, 금속수소화물, 금속착수소화물 등이 있다. 특히, 나노탄소 튜브는 고강도, 고탄성율, 화학적 안정성 및 결합과 형태에 따른 다양성을 지니며, 수소저장매체로서의 나노튜브는 수소 분자를 저장할 수 있는 긴 나노 채널과 높은 비표면적으로 인해 좋은 수소 저장체로 기대되고 있다. 이런 성질을 이용하여 적절한 처리기법을 이용할 경우 높은 용량의 수소저장 기술에 접근할 수 있다.

[0007] 탄소나노튜브는 완벽한 물성과 구조를 갖고 있기 때문에 전자정보통신, 환경, 에너지 및 의학 분야에서 응용이 기대되는 소재로서, 수소저장매체로서 나노튜브는 고압수소 및 액화수소저장에 비해서 안정할뿐더러 반응이 가역적이기 때문에 반영구적으로 사용할 수 있다는 장점을 가진다. 하지만, 기존의 상용화된 탄소나노튜브는 그 자체로는 수소 분자와의 친화력이 부족하고, 수소 분자에 대한 탄소의 낮은 흡착 에너지로, 상온에서 수소저장이 어렵다는 견해가 강하며, 수소저장에 최적인 구조 개발이나 불순물을 포함한 상태에서의 수소저장 가능성을

찾는 움직임이 있다.

[0008] 이에 본 발명자들은 종래 방식보다 비교적 간단하게 탄소나노튜브에 표면 관능기를 도입하거나 비표면적을 증가시키고자 예의 노력한 결과, 이산화탄소 기체를 이용한 기상활성화를 실시하여 탄소나노튜브 표면에 수 내지 수십 nm 크기의 미세 기공을 형성시킴으로써 수소저장능력이 향상된 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0009] 결국, 본 발명의 주된 목적은 이산화탄소 기체를 이용한 기상활성화를 통해 수소저장용 탄소나노튜브를 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조된 탄소나노튜브를 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 이산화탄소 기체를 이용한 기상활성화를 통해 탄소나노튜브 표면에 나노 미세 기공을 형성하여 비표면적을 증가시킨 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 제조되고, 탄소나노튜브 표면에 나노 미세 기공을 포함하여 수소저장능력이 향상된 수소저장용 탄소나노튜브를 제공한다.

효 과

[0012] 본 발명은 종래 상용화된 탄소나노튜브와 비교해 높은 비표면적, 전체 기공 부피, 및 미세 기공 부피를 가지는 고기능성 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 탄소나노튜브를 제공하는 효과가 있다.

[0013] 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브는 고용량의 수소저장이 가능하므로 수소저장매체로서 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명은 이산화탄소 기체를 이용한 기상활성화를 통해 탄소나노튜브 표면에 나노 미세 기공을 형성하여 비표면적을 증가시킨 수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다.

[0016] 구체적으로, 본 발명은 (1) 탄소나노튜브를 머플 퍼니스에 넣고 공기 분위기 하에서 열처리하고; (2) 상기 열처리된 탄소나노튜브를 상온에서 산 용액에 침착하여 산처리 하고; 및 (3) 산처리된 탄소나노튜브를 튜브형 퍼니스에서 질소(N_2) 분위기 하에서 이산화탄소(CO_2) 기체를 유입하여 기상활성화 하는; 과정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 탄소나노튜브는 활성탄, 활성탄소섬유, 피치(pitch)계 나노섬유, 흑연, 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소나노튜브(multiple-walled carbon nanotube)에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하며, 기상활성화 과정 전 열처리 및 산처리 등의 정제과정을 거치는 것이 좋다. 또한, 상기 열처리는 승온 속도 $5^{\circ}C$ /분으로 350 내지 $400^{\circ}C$ 에 도달한 후 10 내지 60분간 열처리하는 것이 바람직하고, 상기 산처리는 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl), 과산화수소(H_2O_2) 및 이들의 혼합용액 중에서 선택되는 산 용액에서 12 내지 24시간 침착하는 것이 바람직하고, 산 처리된 탄소나노튜브는 증류수로 수차례 중성이 될 때까지 세척하여 $120^{\circ}C$ 이상에서 6 내지 24시간, 바람직하게는 12시간 동안 완전히 건조시키는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 열처리는 탄소나노튜브에 존재하는 유기회발성 물질 및 비정질 탄소 등을 완전히 제거하기 위한 것이며, 상기 산처리는 탄소나노튜브의 초기 합성시 사용된 금속 촉매들을 제거하는데 유용하다. 그러나, 오랜 시간의 열처리와 과다한 산처리는 탄소나노튜브의 구조를 붕괴시키므로 바람직하지 않다.

[0019] 또한, 기상활성화 온도는 500 내지 $1,100^{\circ}C$ 가 바람직한데, 이는 온도가 $500^{\circ}C$ 보다 낮을 경우 탄소나노튜브 표면에 나노 기공이 형성되지 않거나 그 수가 적고, $1,100^{\circ}C$ 보다 높을 경우에는 나노 기공의 붕괴가 나타나면서 기공의 크기가 거대화되기 때문이다.

[0020] 또한, 기상활성화 시간은 5분 내지 2시간인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 내지 60분인 것이 좋으며,

이산화탄소 기체의 유입량 속도는 10 내지 100 cc/분이 바람직하다. 과도한 처리 시간과 기체 유입량은 탄소나노튜브의 구조를 붕괴시키므로 바람직하지 않으며, 기상활성화가 이루어지는 튜브 퍼니스 반응기 안의 분위기는 N_2 , He, Ar 등의 비활성가스부터 O_2 , CO_x , SO_x , NO_x 등의 활성가스 등 모두 사용이 가능하다.

[0021] 본 발명은 또한 상기 방법에 따라 제조되고, 탄소나노튜브 표면에 나노 미세 기공을 형성하여 수소저장능력이 향상된 수소저장용 탄소나노튜브를 제공한다.

[0022] 본 발명에 있어서, 수소저장능력이 향상된 수소저장용 탄소나노튜브는 200 내지 500 m^2/g 의 비표면적을 가지며, 0.5 내지 1.5 cm^3/g 의 전체 기공 부피 및 0.1 내지 0.5 cm^3/g 의 미세 기공 부피를 갖는 것이 특징이다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 수소저장능력이 향상된 수소저장용 탄소나노튜브는 20 내지 100 cm^3/g 의 수소저장량을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0023] 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.

[0024] 측정예 1. 탄소나노튜브의 기공 구조 변화

[0025] 표면개질된 탄소나노튜브의 기공 구조는 77K 액체 질소 분위기 하에서 시료 약 0.2g을 채취하여 질소 기체를 흡착제로 하여 흡착량을 측정하였다. 시료의 전처리는 573K에서 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 0.3까지의 범위의 흡착량에 대해서 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 파라미터 변환 후, 직선의 기울기를 이용하여 BET 비표면적을 구하였다.

[0026] 또한 전체 기공부피는 P/P_0 가 0.98인 점에서 흡착된 양을 기초로 하여 구하였으며, 미세 기공부피는 Dubinin-Radushkevitch 식을 이용하여 구하였다.

[0027] 측정예 2. 탄소나노튜브의 표면 관찰

[0028] 투과전자현미경(JEM2100F, JEOL, Japan)을 통해 표면개질 전, 후의 탄소나노튜브의 표면을 관찰하였다.

[0029] 측정예 3. 탄소나노튜브의 수소저장량 측정

[0030] 표면개질된 탄소나노튜브의 수소저장량 측정을 위해, 각 시료를 573K에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지하면서 6시간 동안 탈기시킨 후, BEL-HP(BEL Japan)을 이용하여 298K, 100 기압 조건에서 수소저장량을 측정하였다. 수소저장측정방식은 step-by-step 방식을 사용하였으며, 1회 평균 시료량은 0.5 g 으로 하였다.

[0031] 실시예 1.

[0032] 탄소나노튜브 1g을 상온에서 5 M 질산(HNO_3) 용액에 12시간 산처리 한 후, 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 충분히 세척하고, 120℃ 이상에서 12시간 완전 건조하였다. 전처리된 탄소나노튜브를 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2) 분위기 하에서 2℃/분의 승온 속도로 500℃까지 승온시킨 다음, 500℃에서 이산화탄소(CO_2) 기체를 50 cc/분의 유량 속도로 유입해 30분간 기상활성화 시키고, 실온까지 냉각하였다.

[0033] 상기와 같이 표면이 개질된 탄소나노튜브는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시켰다.

[0034] 실시예 2.

- [0035] 탄소나노튜브 1g을 상온에서 5 M 질산(HNO_3) 용액에 12시간 산처리 한 후, 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 충분히 세척하고, 120℃ 이상에서 12시간 완전 건조하였다. 전처리된 탄소나노튜브를 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2) 분위기 하에서 2℃/분의 승온 속도로 700℃까지 승온시킨 다음, 700℃에서 이산화탄소(CO_2) 기체를 50 cc/분의 유량 속도로 유입해 30분간 기상활성화 시키고, 실온까지 냉각하였다.
- [0036] 상기와 같이 표면이 개질된 탄소나노튜브는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시켰다.
- [0037] **실시예 3.**
- [0038] 탄소나노튜브 1g을 상온에서 5 M 질산(HNO_3) 용액에 12시간 산처리 한 후, 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 충분히 세척하고, 120℃ 이상에서 12시간 완전 건조하였다. 전처리된 탄소나노튜브를 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2) 분위기 하에서 2℃/분의 승온 속도로 900℃까지 승온시킨 다음, 900℃에서 이산화탄소(CO_2) 기체를 50 cc/분의 유량 속도로 유입해 30분간 기상활성화 시키고, 실온까지 냉각하였다.
- [0039] 상기와 같이 표면이 개질된 탄소나노튜브는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시켰다.
- [0040] **실시예 4.**
- [0041] 탄소나노튜브 1g을 상온에서 5 M 질산(HNO_3) 용액에 12시간 산처리 한 후, 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 충분히 세척하고, 120℃ 이상에서 12시간 완전 건조하였다. 전처리된 탄소나노튜브를 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2) 분위기 하에서 2℃/분의 승온 속도로 1,100℃까지 승온시킨 다음, 1,100℃에서 이산화탄소(CO_2) 기체를 50 cc/분의 유량 속도로 유입해 30분간 기상활성화 시키고, 실온까지 냉각하였다.
- [0042] 상기와 같이 표면이 개질된 탄소나노튜브는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시켰다.
- [0043] **실시예 5.**
- [0044] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 이산화탄소 기체를 50 cc/분의 유량 속도로 유입해 5분간 기상활성화 시켰다.
- [0045] **실시예 6.**
- [0046] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 이산화탄소 기체를 50 cc/분의 유량 속도로 유입해 20분간 기상활성화 시켰다.
- [0047] **실시예 7.**
- [0048] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 이산화탄소 기체를 50 cc/분의 유량 속도로 유입해 60분간 기상활성화 시켰다.
- [0049] **실시예 8.**
- [0050] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 이산화탄소 기체를 50 cc/분의 유량 속도로 유입해 120분간 기상활성화 시켰다.

[0051] **비교예 1.**

[0052] 탄소나노튜브 1g을 상온에서 5 M 질산(HNO₃) 용액에 12시간 산처리 한 후, 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 충분히 세척하고, 120℃ 이상에서 12시간 완전 건조하였다. 전처리된 탄소나노튜브를 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N₂) 분위기 하에서 2℃/분의 승온 속도로 300℃까지 승온시킨 다음, 300℃에서 이산화탄소(CO₂) 기체를 50 cc/분의 유량 속도로 유입해 30분간 기상활성화 시키고, 실온까지 냉각하였다.

[0053] 상기와 같이 표면이 개질된 탄소나노튜브는 증류수에서 1~2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시켰다.

[0054] **비교예 2.**

[0055] 상기 비교예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 전처리된 탄소나노튜브를 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N₂) 분위기 하에서 2℃/분의 승온 속도로 1,400℃까지 승온시킨 다음, 1,400℃에서 이산화탄소(CO₂) 기체를 50 cc/분의 유량 속도로 유입해 30분간 기상활성화 시켰다.

[0056] 하기의 표 1 및 표 2는 상기와 같이 표면 개질된 탄소나노튜브의 기공구조 변화와 수소저장값을 나타낸 결과이다.

표 1

[0057] 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 기공구조 변화

	BET 비표면적(m ² /g)	전체 기공부피(cc/g)	미세 기공부피(cc/g)
실시예 1	250	0.638	0.118
실시예 2	255	0.607	0.126
실시예 3	302	0.798	0.134
실시예 4	299	0.673	0.129
실시예 5	232	0.695	0.122
실시예 6	310	0.801	0.139
실시예 7	342	0.815	0.151
실시예 8	320	0.786	0.116
비교예 1	157	0.487	0.092
비교예 2	100	0.250	0.009

표 2

[0058] 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 수소저장값

	수소저장값(cc/g)
실시예 1	27
실시예 2	38
실시예 3	60
실시예 4	55
실시예 5	30
실시예 6	65
실시예 7	75
실시예 8	62
비교예 1	17
비교예 2	10

[0059] 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.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 수소저장용 탄소나노튜브의 표면을 투과전자현미경으로 관찰한 사진이다.

도면

도면1

