



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0117341
(43) 공개일자 2015년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/20 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
C01B 31/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0042429
(22) 출원일자 2014년04월09일
심사청구일자 2014년04월09일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼2동 716-1 개나리SK뷰아파트 503동 2103호
최용기
인천 서구 가석로 136-5, 5동 101호 (가좌동, 신일빌라)
이슬이
인천 계양구 계산시장길 7-12, A-402 (계산동, 행복아파트)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

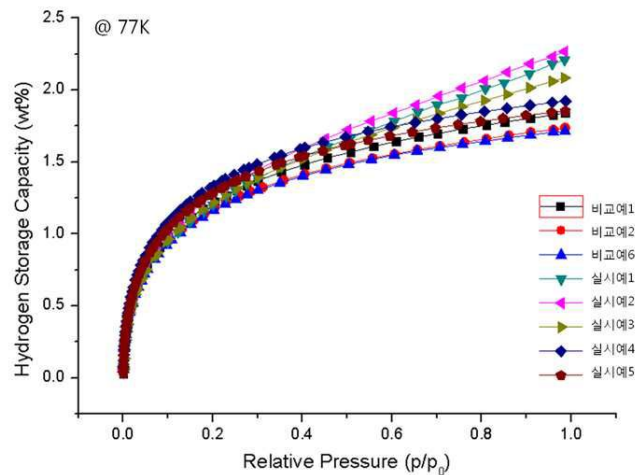
(54) 발명의 명칭 수소저장용 활성탄소섬유

(57) 요약

본 발명은 수소저장용 활성탄소섬유에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산소 및 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유 혼합물을 함유하는 수소 흡착능이 향상된 활성탄소섬유에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 오존처리를 통해 산소 관능기를 도입한 활성탄소섬유와 요소 수용액으로 표면처리하여 질소 관능기를 도입한 활성탄소섬유를 혼합함으로써, 종래 표면처리된 활성탄소섬유에 비하여 수소 흡착능력이 향상되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345086095

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국표준과학연구원

연구사업명 신기술융합형 성장동력사업

연구과제명 탄소재료를 이용한 고효율액체수소저장기술 및 고신뢰성 평가기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2013.07.01 ~ 2014.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

오존처리하여 산소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유;와 요소 수용액에 침지시켜 교반한 후 질소 분위기 하에서 열처리하여 질소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유;가 혼합된 수소저장용 활성탄소섬유.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 오존처리는 오존량을 0.1 내지 10 g/h, 오존농도를 10.0 내지 25.0 g/m³으로 고정하여 기상 오존처리 방법을 이용한 것을 특징으로 하는 수소저장용 활성탄소섬유.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 요소 수용액은 농도가 0.1 내지 10 M인 것을 특징으로 하는 수소저장용 활성탄소섬유.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 열처리는 200 내지 600 ℃에서 실시되는 것을 특징으로 하는 수소저장용 활성탄소섬유.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 산소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유와 질소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유는 1 : 3 내지 3 : 1의 중량 비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수소저장용 활성탄소섬유.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 수소저장용 활성탄소섬유에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산소 및 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유 혼합물을 함유하는 수소 흡착능이 향상된 활성탄소섬유에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근 수소는 고갈 염려가 없는 물을 원료로 한다는 점, 연소 시 공해물질을 생성하지 않는다는 점, 높은 에너지 효율을 갖는다는 점에서 화석 연료를 대체하기 위한 물질로 주목 받고 있다. 수소를 에너지로 사용하기 위해 저장법에 관한 많은 연구가 진행되었고 그 예로 금속수소화물, 액화수소, 고압수소, 흡착 등의 저장법이 존재한다.

[0003]

흡착은 산업적으로 좋은 접근성과 저렴한 가격이 이점이다. 수소 흡착용으로 다양한 소재들이 연구되었는데 제올라이트, 탄소나노튜브, 활성탄소섬유 등의 소재가 사용되었고 이 소재들을 이용하여 표면처리를 통한 수소 흡

작 능력 향상 연구가 진행되었다. 관련 선행기술로는 한국 공개특허 10-2006-0084238(수소저장능력을 향상시키는 방법 및 그에 따른 수소저장매체), 한국 등록특허 10-1082590(수소저장용 탄소나노튜브의 제조방법) 등이 있다. 활성탄소섬유는 탄소 소재 중에서도 상대적으로 높은 비표면적과 높은 분율의 미세기공 부피를 가지고 있어 수소 흡착에 이점을 갖고 있다. 보통 수소 흡착 능력은 소재의 비표면적과 미세기공 부피에 크게 의존하는데, 대부분의 표면처리 기술은 소재의 비표면적, 미세기공 부피의 감소를 가져와 수소 흡착에 유용하지 않다는 결과들이 보고되고 있다. 따라서, 표면처리를 통하여 수소 흡착량을 증가시키기 위해서는 수소가 갖는 특성을 고려하여야 한다.

[0004]

한편, 수소는 두 개의 수소 원자가 결합하여 생긴 분자로서, 두 수소 원자 핵의 스핀 상태에 따라 두 가지 상태로 나뉜다. 두 핵의 스핀이 서로 평행한 경우 오쏘 수소(ortho-H₂)와 서로 반 평행한 경우 파라 수소(para-H₂)로 구분되며 두 수소의 존재 비율은 온도에 의해서 결정된다. 따라서, 본 발명에서는 활성탄소섬유의 수소 흡착 능력을 향상시키기 위하여 수소가 갖는 두 가지 상태 모두 흡착에 유리한 조건을 갖도록 산소 관능기, 질소 관능기로 각각 표면처리한 활성탄소섬유를 혼합하여 수소 저장능이 우수한 활성탄소섬유를 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

본 발명의 목적은 표면처리된 활성탄소섬유가 표면처리에 따른 비표면적과 미세기공 부피 감소로 인하여 수소 흡착 능력이 감소되었던 문제를 해결하고 수소 흡착능이 향상된 활성탄소섬유를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 오존처리하여 산소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유;와 요소 수용액에 침지시켜 교반한 후 질소 분위기 하에서 열처리하여 질소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유;가 혼합된 수소저장용 활성탄소섬유를 제공한다.

[0007]

상기 오존처리는 오존량을 0.1 내지 10 g/h, 오존농도를 10.0 내지 25.0 g/m³으로 고정하여 기상 오존처리 방법을 이용한 것을 특징으로 한다.

[0008]

상기 요소 수용액은 농도가 0.1 내지 10 M인 것을 특징으로 한다.

[0009]

상기 열처리는 200 내지 600 ℃에서 실시되는 것을 특징으로 한다.

[0010]

상기 산소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유와 질소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유는 1 : 3 내지 3 : 1의 중량 비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0011]

상기와 같은 본 발명에 따르면, 오존처리를 통해 산소 관능기를 도입한 활성탄소섬유와 요소 수용액으로 표면처리하여 질소 관능기를 도입한 활성탄소섬유를 혼합함으로써, 종래 표면처리된 활성탄소섬유에 비하여 수소 흡착 능력이 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012]

도 1은 활성탄소섬유의 수소 흡착 등온선 비교 그래프를 나타냄.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013]

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0014]

본 발명은 오존처리하여 산소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유;와 요소 수용액에 침지시켜 교반한 후 질소 분위기 하에서 열처리하여 질소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유;가 혼합된 수소저장용 활성탄소섬유를 제공한다.

[0015]

활성탄소섬유로는 그 원료에 따라 셀룰로오스계 활성탄소섬유, 아크로니트릴계 활성탄소섬유, 페놀계 활성탄소섬유, 피치계 활성탄소섬유 및 폴리비닐알코올계 활성탄소섬유 등이 있다.

[0016]

상기 오존처리는 오존량을 0.1 내지 10 g/h, 오존농도를 10.0 내지 25.0 g/m³으로 고정하여 기상 오존처리 방법

을 이용한 것이 바람직하며, 오존량을 1 내지 8 g/h, 오존농도를 10 내지 15 g/m³으로 고정하여 5 내지 60 분간 기상 오존처리하는 것이 최적의 효과를 나타낸다. 또한, 상기 오존량, 오존농도 및 오존처리시간을 벗어날 경우 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유의 비표면적을 감소시켜 수소 흡착 능력이 떨어지므로 비표면적을 크게 감소시키지 않는 상기 범위 내에서 오존처리하는 것이 중요하다.

[0017] 상기 요소 수용액은 농도가 0.1 내지 10 M인 것이 바람직하며, 1 내지 3 M의 요소 수용액으로 표면처리한 다음 200 내지 600 °C에서 1 내지 4 시간 동안 열처리하는 것이 최적의 효과를 나타낸다. 또한, 상기 요소 수용액 농도, 열처리 온도와 시간을 벗어날 경우 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유의 비표면적을 감소시켜 수소 흡착 능력이 떨어지므로 비표면적을 크게 감소시키지 않는 상기 범위 내에서 오존처리하는 것이 중요하다.

[0018] 상기 산소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유와 질소 관능기를 도입시킨 활성탄소섬유는 1 : 3 내지 3 : 1의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0019] 한 가지로 표면처리된 활성탄소섬유의 경우 비표면적과 미세기공 부피 감소로 인하여 수소 흡착 능력이 감소되는 것과 달리, 본 발명에 따른 활성탄소섬유는 산소 관능기, 질소 관능기를 각각 변량도입하여 표면처리된 활성탄소섬유를 혼합함으로써 증가된 수소 흡착 능력을 갖는 효과가 있다. 본 발명에 따른 활성탄소섬유는 미처리된 활성탄소섬유, 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유, 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유에 비하여 높은 수소 흡착능을 갖는다.

[0020] 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 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0021] **실시예 1.**

[0022] 기상 오존처리 장치(LAB-II, World Enersys)에 연결된 반응기에 활성탄소섬유를 넣고 발생되는 오존량을 1 내지 3 g/h, 오존농도를 10 내지 15 g/m³으로 고정하여 5 내지 10 분간 오존처리하여 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유를 제조하였다. 또한, 1 내지 1.5 M의 요소 수용액에 활성탄소섬유를 담지한 후 상온에서 1 시간 동안 200 rpm의 속도로 교반시킨 다음, 혼합물을 여과하여 가열로에 넣고 질소 분위기 하에서 분당 2 °C의 승온속도로 400 내지 500 °C까지 가열하여 그 온도에서 1 내지 2 시간 동안 유지시켜 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유를 제조하였다. 최종적으로, 상기 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유와 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유를 1 : 1의 중량비로 혼합하여 수소저장용 활성탄소섬유를 제조하였다.

[0023] **실시예 2.**

[0024] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유와 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유의 중량비를 2 : 1로 하여 수소저장용 활성탄소섬유를 제조하였다.

[0025] **실시예 3.**

[0026] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유와 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유의 중량비를 3 : 1로 하여 수소저장용 활성탄소섬유를 제조하였다.

[0027] **실시예 4.**

[0028] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유와 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유의 중량비를 1 : 2로 하여 수소저장용 활성탄소섬유를 제조하였다.

[0029] **실시예 5.**

[0030] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유와 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유의 중량비를 1 : 3로 하여 수소저장용 활성탄소섬유를 제조하였다.

[0031] **비교예 1.**

[0032] 활성탄소섬유에 어떠한 관능기도 도입하지 않고 그대로 측정하였다.

[0033] **비교예 2.**

[0034] 기상 오존처리 장치(LAB-II, World Enersys)에 연결된 반응기에 활성탄소섬유를 넣고 발생되는 오존량을 1 g/h,

오존농도를 10 내지 15 g/m³으로 고정하여 5 분간 오존처리하여 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유를 제조하였다.

비교예 3.

상기 비교예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 오존량을 3 g/h로 하여 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유를 제조하였다.

비교예 4.

상기 비교예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 오존량을 5 g/h로 하여 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유를 제조하였다.

비교예 5.

상기 비교예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 오존량을 7 g/h로 하여 산소 관능기가 도입된 활성탄소섬유를 제조하였다.

비교예 6.

1 M의 요소 수용액에 활성탄소섬유를 담지한 후 상온에서 1 시간 동안 200 rpm의 속도로 교반시킨 다음, 혼합물을 여과하여 가열로에 넣고 질소 분위기 하에서 분당 2 °C의 승온속도로 450 °C까지 가열하여 그 온도에서 1 내지 2 시간 동안 유지시켜 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유를 제조하였다.

비교예 7.

상기 비교예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 요소 수용액 농도를 2 M로 하여 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유를 제조하였다.

비교예 8.

상기 비교예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 요소 수용액 농도를 3 M로 하여 질소 관능기가 도입된 활성탄소섬유를 제조하였다.

측정예 1. 질소 흡착 등온선을 이용한 표면 특성 관찰

BEL-SORP Analyzer(BEL Co., Ltd, Japan)를 통하여 -196 °C, 1 bar에서 질소 흡착 등온선을 측정하여 활성탄소섬유의 비표면적을 관찰하였다.

측정예 2. 수소 흡착 등온선을 이용한 표면 특성 관찰

BEL-SORP Analyzer(BEL Co., Ltd, Japan)를 통하여 -196 °C, 1 bar에서 활성탄소섬유의 수소 흡착 능력을 관찰하였다.

표 1. 활성탄소섬유의 제조 조건에 따른 수소 흡착량

샘플명	종류	오존량 (g/h)	요소농도 (M)	혼합비율	수소흡착량 (wt%)
실시예 1	혼합물	1.2	1.2	1:1	2.2
실시예 2				2:1	2.3
실시예 3				3:1	2.0
실시예 4				1:2	1.9
실시예 5				1:3	1.8
비교예 1	미처리	-	-	-	1.8
비교예 2	산소관능기	1.0	-	-	1.7
비교예 3		3.0	-	-	1.5
비교예 4		5.0	-	-	1.4
비교예 5		7.0	-	-	1.2
비교예 6	질소관능기	-	1	-	1.7
비교예 7		-	2	-	1.6
비교예 8		-	3	-	1.4

표 2. 활성탄소섬유의 제조 조건에 따른 비표면적 비교

	비표면적(m^2/g)
실시예 1	1157
실시예 2	1141
실시예 3	1141
실시예 4	1149
실시예 5	1150
비교예 1	1204
비교예 2	1030
비교예 3	1005
비교예 4	994
비교예 5	970
비교예 6	1180
비교예 7	1169
비교예 8	1144

이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 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

