



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0028706
(43) 공개일자 2018년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F17C 11/00 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
F17C 11/005 (2013.01)
C01B 32/178 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2016-0116354
(22) 출원일자 2016년09월09일
심사청구일자 2016년09월09일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 307, 203동 604호 (역삼동, 역삼아이파크아파트)
한예지
서울특별시 강서구 양천로17길 26-2 밝은빌라 202호
(74) 대리인
이은철, 이수찬

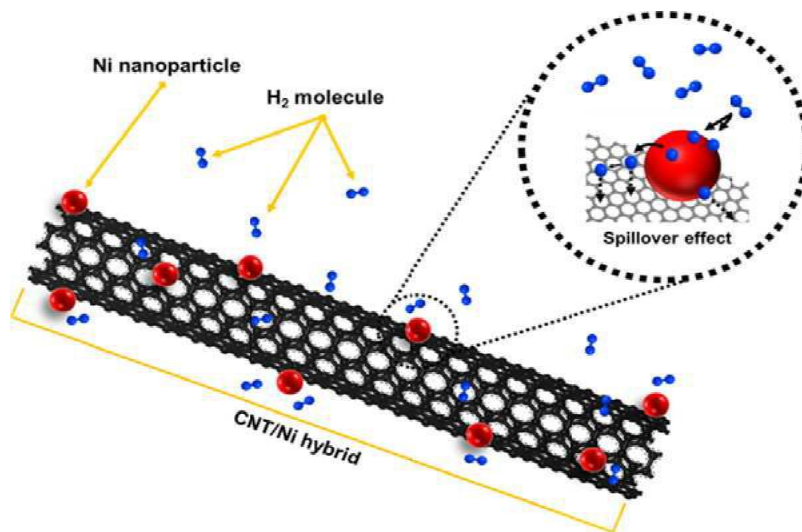
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 수소저장용 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수소저장용 다중벽 탄소나노튜브/ 니켈 복합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기존 다중벽 탄소나노튜브보다 수소 저장량이 향상 된 수소흡착제를 제조하는 기술에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 53/00 (2013.01)

C01B 2202/06 (2013.01)

C01B 2202/10 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

F17C 2221/012 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10050953

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술혁신사업

연구과제명 수소저장용량 9.0wt.% 이상의 금속/탄소 복합소재 및 5.5 wt.% 이상을 갖는 수소저장 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)동성진흥

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 탄소나노튜브를 산처리 하는 단계;
 - (2) 니켈을 탄소나노튜브에 담지시키는 단계; 및
 - (3) 니켈이 담지 된 탄소나노튜브를 열처리하여 환원시키는 단계
- 를 포함하는 니켈 입자가 담지 된 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계(1)의 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 수소 저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계(1)은 황산: 질산을 1:1 내지 1:5의 부피비로 혼합하여 처리하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계(2)의 니켈은 탄소나노튜브 중량 대비 2 내지 20 중량% 담지시키는 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계(2) 수행 후 초음파 분산시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 초음파 분산은 30분 내지 3시간동안 수행하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계(3)은 니켈이 담지 된 탄소나노튜브를 1 내지 5시간 동안 환원시키는 것을 특징으로 하는 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체의 제조방법

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조 된 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소저장용 다중벽 탄소나노튜브/ 니켈 복합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기존 다중벽 탄소 나노튜브보다 수소 저장량이 향상 된 수소흡착제를 제조하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 환경문제의 대두에 따른 친환경에너지에 대한 관심 증가에 따라 수소를 이용하려는 시도가 지속적으로 이루어지고 있다. 수소는 친환경적이며 무한하다는 장점을 가져 유망한 대체에너지로 많은 관심을 받고 있다. 수소를 사용하기 위해서는 저장물질이 필요함에 따라 이를 실현시키기 위한 방법으로는 금속수소화물, 압축수소, 액화수소 그리고 흡착이 있다. 현재로서는 수소기체를 700 bar이상의 고압에서 저장하는 압축수소법이 주로 사용되고 있으나, 안정성 문제로 상용화되지 못하고 있다. 이를 대체하는 방법으로 흡착을 주로 사용하고 있는데 다른 방법과 비교해서 상대적으로 높은 안정성을 가지기 때문이다. 그러나, 흡착의 경우 낮은 수소저장량을 갖는 단점을 가져 이를 개선, 보완하려는 노력이 지속적으로 이루어지고 있다. 흡착제로 주로 사용되는 물질로 제올라이트, 금속유기구조체 (Metal organic frameworks, MOFs) 그리고 탄소재료를 주로 사용하고 있으며 그 중에서도 탄소재료는 높은 열화학적 안정성과, 가역성, 그리고 낮은 가격이라는 장점을 가지고 있어 이를 이용한 연구가 활발히 진행 중이다.

[0003] 또한, 최근 전이 금속 담지를 통해 탄소재료의 수소저장량을 향상시키는 결과가 많이 보고되고 있는데 이는 금속 입자들이 친-수소 흡착점으로 작용하기 때문이다. 금속 중에서도 니켈은 다른 금속에 비해 얻기 쉽고 가격이 저렴한 장점을 가지고 있으며 수소저장에 있어 촉매역할을 한다. 많은 연구들이 다공성 탄소재료에 금속을 담지함에 따라 향상된 수소저장량 결과를 보인다. 그러나 다공성 탄소재료의 경우 금속에 의해 기공성이 저하될 수 있는 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 니켈나노입자를 다중벽 탄소나노튜브에 담지함으로써, 기존 다중벽 탄소나노튜브보다 수소저장량을 향상시키는 것이다.

[0006] 또한, 향상된 수소저장량을 갖는 다중벽 탄소나노튜브/ 니켈 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체 제조방법을 제공한다. 상기 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체 제조방법은 탄소나노튜브를 산처리 하는 단계, 니켈을 탄소나노튜브에 담지시키는 단계 및 니켈이 담지 된 탄소나노튜브를 환원시키는 단계를 포함한다.

[0009] 상기 탄소나노튜브를 산처리 하는 단계에 있어서, 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 것이 바람직하다. 또

한 황산:질산을 1:1 내지 1:5의 부피비로 처리하는 것이 바람직하다.

- [0010] 상기 니켈을 탄소나노튜브에 담지시키는 단계에 있어서, 니켈은 탄소나노튜브 중량 대비 2 내지 20 중량%인 것이 바람직하다. 또한 탄소나노튜브에 니켈을 담지시킨 후 초음파 분산을 30분 내지 3시간동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0011] 상기 니켈이 담지된 탄소나노튜브를 환원시키는 단계는 니켈이 담지된 탄소나노튜브를 1 내지 5시간동안 환원시키는 것이 바람직하다.
- [0012] 또한 본 발명은 상기 탄소나노튜브/니켈 복합체의 제조방법에 따라 제조된 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 니켈을 다중벽 탄소나노튜브에 담지시킴으로써, 종래 다중벽 탄소나노튜브보다 수소 저장량이 향상된 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제공하는 효과가 있다.
- [0015] 또한 본 발명에 따라 제조된 수소저장용 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체는 고용량의 수소저장이 가능하므로 수소저장 매체로서 유용하게 사용될 수 있으며, 수소연료전지 시스템에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 탄소나노튜브/니켈 복합체의 수소저장 메커니즘을 도시한 것이다.
- 도 2는 일 실시예에 따른 탄소나노튜브/니켈 복합체(실시예9) 및 다중벽 탄소나노튜브(비교예1)의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0019] 본 발명의 일 형태에 따른 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체의 제조방법은 (1)탄소나노튜브를 산처리하는 단계; (2)니켈을 탄소나노튜브에 담지시키는 단계; 및 (3)니켈이 담지된 탄소나노튜브를 환원시키는 단계를 포함한다.
- [0020] 다중벽 탄소나노튜브에 니켈을 담지시킴으로써, 니켈이 친-수소 흡착점으로 작용하여 수소저장량을 향상시킨다. 이는 스페일오버 효과(spillover effect)에 의한 것으로, 스페일오버효과에 따른 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체의 수소저장 메커니즘은 도 1에 도시하였다. 도 1과 같이 니켈과 같은 금속 표면에서 활성화된 수소원자가 탄소나노튜브의 표면으로 이동시켜 탄소나노튜브/니켈 복합체의 수소저장량을 향상시킨다.
- [0021] 또한 상기 단계(1)의 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 것이 바람직하다.
- [0022] 또한 상기 단계(1)은 황산(H_2SO_4) : 질산(HNO_3)을 1:1 내지 1:5의 부피비로 혼합하여 처리한다. 질산은 황산보다 강산이며 탄소의 표면을 산성으로 처리하는 효과가 매우 뛰어나지만 황산보다 가격이 높기 때문에 일반적으로 적은 비율로 사용된다. 또한 황산 : 질산의 부피비가 1:1 미만일 경우 산화시키는 강도가 낮아 탄소나노튜브의 표면이 거의 활성화되지 못해 바람직하지 못하다. 또한 황산 : 질산의 부피비가 1:5 초과할 경우 과량의 질산이 탄소나노튜브의 구조를 파괴할 가능성이 있어 바람직하지 못하다.
- [0023] 상기 단계(2)에 있어서, 니켈은 탄소나노튜브 중량 대비 2 내지 20 중량% 담지시킨다. 니켈의 함량이 2wt%미만일 경우 니켈에 의한 수소저장량 향상 정도가 미미하며, 20wt% 초과인 경우 니켈입자의 뭉침현상으로 인해 금속의 촉매현상이 나타나지 않아 바람직하지 못하다.
- [0024] 상기 단계(2) 수행 후 초음파 분산시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 초음파 분산은 30분 내지 3시간동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 초음파 분산 시간이 30분 미만인 경우 분산정도가 낮으며, 3시간 이상인 경우 탄소나노튜브의 구조가 변형될 수 있어 바람직하지 못하다.
- [0025] 상기 단계(3)은 니켈이 담지된 탄소나노튜브를 1 내지 5시간 동안 환원시킨다. 상기 환원시간이 1시간 미만인

경우 환원되지 않은 니켈 산화물이 존재할 수 있으며, 5시간 초과인 경우 환원효과가 비슷하여 바람직하지 못하다.

[0026] 또한, 본 발명의 다른 형태에 따른 수소저장용 탄소나노튜브/니켈 복합체는 (1)탄소나노튜브를 산처리하는 단계; (2)니켈을 탄소나노튜브에 담지시키는 단계; 및 (3)니켈이 담지 된 탄소나노튜브를 환원시키는 단계;를 포함하는 방법으로 제조된 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.

[0029] 실시예 1.

[0030] 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체 제조를 위하여 전처리 및 니켈담지 과정을 진행하였다.

[0031] 전처리 과정은 황산:질산 부피비가 1:1인 혼합물에 다중벽 탄소나노튜브를 담지함으로써 불순물 제거 및 표면 활성화를 진행하였다.

[0032] 니켈 담지과정은 전처리 된 다중벽 탄소나노튜브를 아세톤에 담지하였으며, 니켈용액을 상기 다중벽 탄소나노튜브가 담지 된 아세톤에 천천히 떨어뜨린 후 교반하였다. 상시 니켈용액은 니켈 전구체인 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 아세톤을 혼합하여 니켈 함량이 2wt%가 되도록 제조하였다.

[0033] 이 때, 니켈입자의 분산성을 높이기 위하여 30분간 초음파 처리를 진행하였다. 또한 산화된 니켈입자를 환원시키기 위하여 $\text{H}_2/\text{Ar}(10:90)$ 조건에서 1시간동안 열처리하여 환원과정을 진행하여 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.

[0035] 실시예 2.

[0036] 상기 실시예1과 동일하게 과정을 실시하되, 전처리 과정에서의 황산 : 질산의 부피비를 1:3으로 하여 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.

[0038] 실시예 3.

[0039] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 전처리 과정에서의 황산:질산의 부피비를 1:5로 하여 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.

[0041] 실시예 4.

[0042] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시 하되, 니켈을 담지하는 가정에서 니켈 함량을 5wt%로 하여 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.

[0044] 실시예 5.

[0045] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시 하되, 니켈 담지 과정에서 니켈 함량을 10wt%로 하여 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.

[0047] 실시예 6.

[0048] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 니켈 담지 과정에서 니켈 함량을 20wt%로 하여 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.

- [0050] 실시예 7.
- [0051] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 니켈입자를 분산하기 위하여 1시간동안 초음파 처리하여 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.
- [0053] 실시예 8.
- [0054] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 니켈입자를 분산하기 위하여 3시간동안 초음파 처리하여 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.
- [0056] 실시예 9.
- [0057] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 니켈입자를 환원시키기 위하여 3시간동안 열처리하여 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.
- [0059] 실시예 10.
- [0060] 상기 실시예9와 동일하게 과정을 실시하되, 니켈 입자를 환원시키기 위하여 5시간동안 열처리하여 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.
- [0062] 비교예 1.
- [0063] 어떠한 처리도 하지 않은 기존 다중벽 탄소나노튜브이다.
- [0065] 비교예 2.
- [0066] 상기 실시예 9에서 전처리 과정을 진행하지 않고 나머지 과정을 동일하게 실시하여 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.
- [0068] 비교예 3.
- [0069] 상기 실시예 9와 동일하게 진행하되 니켈입자를 분산시키기 위한 초음파처리를 수행하지 않고 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.
- [0071] 비교예 4.
- [0072] 상기 실시예 9와 동일하게 진행하되 니켈입자를 환원시키기 위한 열처리 과정을 수행하지 않고 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체를 제조하였다.

표 1

[0074] 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체의 제조 조건

샘플명	황산:질산 부피비(v:v)	니켈 함량 (wt.%)	초음파시간 (h)	환원시간 (h)
실시예 1	1:1	2	0.5	1
실시예 2	1:3	2	0.5	1
실시예 3	1:5	2	0.5	1
실시예 4	1:3	5	0.5	1
실시예 5	1:3	10	0.5	1

실시예 6	1:3	20	0.5	1
실시예 7	1:3	10	1	1
실시예 8	1:3	10	3	1
실시예 9	1:3	10	1	3
실시예 10	1:3	10	1	5
비교예 1	-	-	-	-
비교예 2	-	10	1	3
비교예 3	1:3	10	-	3
비교예 4	1:3	10	1	-

측정예 2.

제조된 다중벽 탄소나노튜브의 수소저장량을 측정은 BELSORP-Max(BEL Co, Ltd, Japan) 장비를 사용하였다. 상기 수소저장량은 상온(room temperature), 압력 100bar의 조건에서 수행하였다. 또한 수소저장량 측정에 사용된 계산법은 부피계산법을 사용하였다.

다중벽 탄소나노튜브의 수소저장량 측정 결과는 표 2에 도시하였다. 상기 수소저장량 측정 결과에 따르면 제조 조건이 황산:질산 부피비가 1:3, 니켈함량 10wt%, 초음파처리 시간 1시간 및 환원시간은 3 내지 5시간일 경우 수소저장량이 0.87wt%로 가장 향상된 것을 알 수 있다. 또한, 비교예1 및 실시예9의 투과전자현미경 사진(도 2)을 보면, 실시예9에 따른 다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체에 니켈이 담지된 것을 확인할 수 있다.

표 2

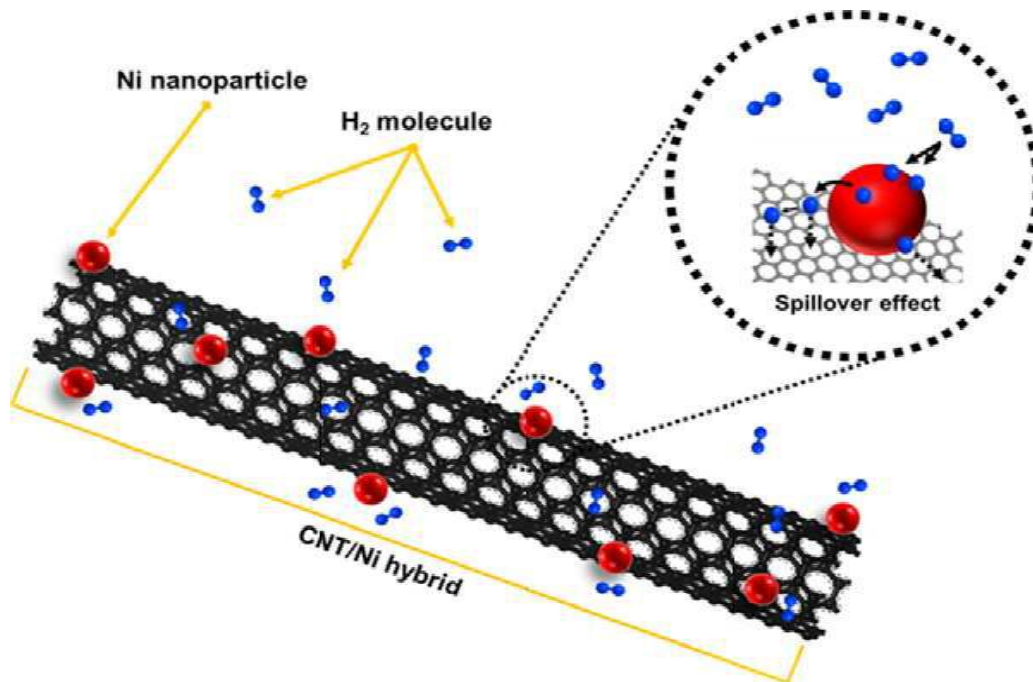
다중벽 탄소나노튜브/니켈 복합체의 수소저장량 측정 결과

	수소저장량 (wt.%)
실시예 1	0.41
실시예 2	0.48
실시예 3	0.43
실시예 4	0.50
실시예 5	0.56
실시예 6	0.52
실시예 7	0.80
실시예 8	0.79
실시예 9	0.87
실시예 10	0.87
비교예 1	0.34
비교예 2	0.75
비교예 3	0.50
비교예 4	0.45

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

