



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0090256
(43) 공개일자 2019년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 3/0078 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0008913

(22) 출원일자 2018년01월24일

심사청구일자 2018년01월24일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

주식회사 동성진흥

서울특별시 영등포구 국제금융로6길 33, 1318호 (여의도동, 맨하탄빌딩)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 307, 203동 604호(역삼동, 역삼 I'PARK)

허영정

충청북도 단양군 단양읍 상진18길 5, 가동 202호 (서주단양빌라)

공영학

경기도 고양시 일산동구 위시티4로 80, 104동 1702호(식사동, 위시티일산자이1단지아파트)

(74) 대리인

이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 7 항

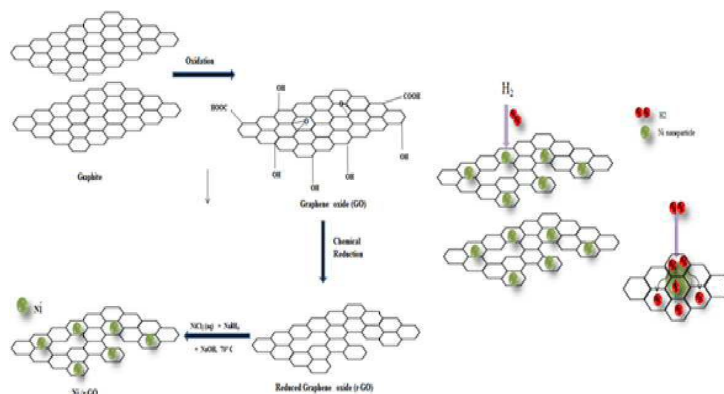
(54) 발명의 명칭 니켈을 담지 한 수소 저장용 전극 재료 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전이 금속이 담지 된 수소 저장용 전극 소재에 관한 것으로서, 상기 전이 금속은 니켈이고, 상기 수소 저장용 전극 소재는 환원된 그래핀 옥사이드일 수 있으며, 상기 환원된 그래핀 옥사이드에 담지 된 니켈 입자 수 중에 40 내지 70 % 가 직경 50 내지 70 nm인 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극소재 및 제조방법을 제공한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 전이금속인 니켈을 이용하여 조건별로 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극재료를 제조함으로써 높은 수소 저장량을 가지는 흡착제를 제공할 수 있다. 그리고 전기금속인 니켈을 탄소재료에 담지 하는 과정에서 조건별로 나타나는 니켈 함유량이 수소저장량에 미치는 영향을 관찰함으로써 이를 통해 수소저장에 가장 적합한 조건을 알 수 있는 효과가 있다.

대표도



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

명세서

청구범위

청구항 1

전이 금속이 담지 된 수소 저장용 전극 소재에 있어서,
상기 전이 금속은 니켈이고,
상기 수소 저장용 전극 소재는 환원된 그래핀 옥사이드(r-GO)이며,
상기 r-GO에 담지 된 전체 니켈 입자 수 중에 40 내지 70 % 가 직경 50 내지 70 nm인 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극소재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 수소 저장용 전극 소재의 비표면적이 $6.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $8.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극소재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 수소 저장용 전극 소재의 전체 기공의 부피가 $0.024 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.044 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극소재.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 수소 저장용 전극 소재의 미세 기공 부피가 $0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 내지 $0.0026 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극소재.

청구항 5

- 1) 탄소재료, NaBH_4 (수소화붕소나트륨) 및 염화니켈을 준비하는 단계;
- 2) 탄소재료, NaBH_4 (수소화붕소나트륨) 및 염화니켈을 교반하여 니켈을 탄소재료에 담지 하는 단계; 및
- 3) 니켈이 담지 된 탄소재료를 진공 건조하는 단계를 포함하는 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극소재 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 2)단계에서 사용된 탄소재료와 염화니켈의 중량부는 1 : 0.15 내지 1 : 0.2 인 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극소재 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 탄소재료는 환원된 그래핀 옥사이드(r-GO)인 것을 특징으로 하는 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극소재 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 니켈을 담지 수소 저장용 전극 재료에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 염화니켈을 환원된 그래핀 옥사이드와 혼합하여 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극재료를 제조함으로써 높은 수소 저장량을 가지는 흡착제를 제공하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 수소에너지는 중량당 에너지 밀도가 높으면서 연소에 의한 열에너지, 내연기관을 이용한 기계에너지, 연료 전지 분야 등에서 높은 효율성을 가진다. 또한 자원의 무한성, 연소 시 환경오염 물질이 생성되지 않는다는 점에서 화석 연료를 대체하기 위한 대체에너지로 주목 받고 있다.

[0004] 수소를 에너지원으로 활용하기 위한 핵심은 수소저장법이며 압축수소저장법, 액체수소저장법, 금속수소화물, 수소의 물리적 흡착 등이 있다. 흡착은 산업의 접근성 및 경제적인 면에서 장점을 지니고 있다. 흡착재료로서 제올라이트, 금속유기골격체, 탄소소재 등이 있으며 많은 연구 활동이 진행 중이다. 이 중 탄소소재는 안전성, 경제성, 산업의 접근성, 가역반응성 등의 장점을 지니고 있다. 이러한 탄소재료에 전이금속을 담지 함으로써 스펴 오버효과가 발생하여 수소저장량을 증가 시킬 수 있다.

[0005] 따라서 이에 본 발명자는 탄소재료인 환원된 그래핀 옥사이드를 기반으로 니켈을 조건별로 담지 하여 가장 최적화된 니켈 함유량을 통해 향상된 수소저장량을 갖는 제조방법을 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2006-0108170호 (2006.10.17.)

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1358883호 (2014.01.28)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 니켈을 담지 한 수소 저장용 전극재료의 제조방법을 제공함과 더불어, 니켈을 담지 한 수소 저장용 전극재료 제조방법의 여러 조건 하에서 니켈을 담지 함으로써, 가장 적합한 수소저장용 흡착제의 조건을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 전이 금속이 담지 된 수소 저장용 전극 소재를 제공하고, 이에 있어서, 상기 전이 금속은 니켈이고, 상기 수소 저장용 전극 소재는 환원된 그래핀 옥사이드이며, 상기 환원된 그래핀 옥사이드에 담지 된 니켈 입자 수 중에 40 내지 70 % 가 직경 50 내지 70 nm인 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극소재 및 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면 니켈을 탄소재료인 환원된 그래핀 옥사이드에 담지 시키며, 이때 니켈의 양이 15 내지 20 % 인 것이 특징이다.

발명의 효과

[0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 니켈을 탄소재료에 조건별로 담지 하여 나타나는 니켈의 담지 량이 수소저장량에 미치는 영향을 관찰함으로써, 이를 통해 수소저장에 가장 적합한 조건을 알 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1 은 니켈과 환원된 그래핀 옥사이드 (Ni/r-GO) 합성을 위한 합성 메커니즘을 개략적으로 나타낸 것이다.
 도 2 는 환원된 그래핀 옥사이드(r-GO) 및 니켈과 환원된 그래핀 옥사이드 (Ni/r-GO)의 XRD 패턴을 도시한다.
 도 3 은 r-GO 및 Ni/r-GO 샘플의 SEM 이미지를 도시한다.
 도 4 는 r-GO 및 Ni/r-GO 샘플의 TEM 이미지와 Ni/r-GO의 EDS Data 를 도시한다.
 도 5 는 Ni/r-GO 샘플의 입자 크기 분포를 보여준다.
 도 6 은 N₂ 흡착-탈착 등온선을 도시한다.
 도 7 은 H₂ 흡착-탈착 등온선을 도시한다.
 도 8 은 r-GO 및 Ni/r-GO 샘플의 S_{BET}(비표면적), V_{total}(전체기공부피), V_{micro}(미세기공부피), V_{meso}(중세기공부피)의 값을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명의 일 형태에 따른 전이 금속이 담지 된 수소 저장용 전극 소재에 있어서, 상기 전이 금속은 니켈이고, 상기 수소 저장용 전극 소재는 환원된 그래핀 옥사이드이며, 상기 환원된 그래핀 옥사이드에 담지 된 니켈 입자 수 중에 40 내지 70 % 가 직경 50 내지 70 nm인 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극소재 및 제조방법을 제공한다.

[0018] 상기 니켈 입자 수는 환원된 그래핀 옥사이드에 담지 된 니켈 입자 하나를 입자 한 개로 보았으며, 이렇게 담지 된 니켈 입자 개수 전체 대비 40 % 내지 70 %는 니켈입자의 직경이 50nm 내지 70nm 임을 특징으로 한다.

[0019] 예를 들어 담지 된 니켈 입자의 수가 100개라고 가정 할 때, 전체 100개의 입자 수 대비 40 내지 70 개의 니켈 입자 직경이 50 내지 70nm의 크기를 가진다.

[0020] 본 발명의 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극소재는 다양한 전이금속 중에 하나인 니켈의 도입량에 의해 유도되었다. 전이금속 중 니켈은 경제적인 점, 그리고 특성이 중요한 요인 중에 하나가 담지과정에서 수소(H₂) 저장을 위한 스펀지효과를 가지는 것이다. 다른 요인들에는 비표면적, 기공 크기 및 기공 부피와 같은 전이금속이 담지 된 탄소재료 샘플의 조직 특성들이 있다.

[0021] 본 발명에서는 니켈함유량에 따라 니켈이 담지 된 환원된 그래핀 옥사이드(r-GO)를 분류했다. (r-GO, 15wt% NiCl₂/r-GO, 20wt%NiCl₂/r-GO).

[0022] 도 1은 니켈이 담지 된 r-GO를 위한 합성메커니즘을 개략적으로 나타낸 것이다. 먼저, Hummers(허머스) 방법으로 GO를 합성한 후 r-GO를 합성 하였다. 여기서 r-GO는 환원된 그래핀 옥사이드로 화학적인 방법으로 환원하였다. 이를 탄소재료 기반으로 사용하였으며, r-GO는 여러 층을 가지고 작용기가 최소화됨으로써 니켈의 담지를 쉽게 할 수 있다. 염화니켈 수용액을 강한 환원제인 NaBH₄를 사용하여 r-GO에 환원시켜 전이금속이 담지 된 탄소재료를 합성하였다. 탄소재료에 담지 된 전이금속으로 인해 수소분자가 원자로 해리되면서 r-GO의 층으로 삽입 되면서 수소저장량을 증가 시킬 것으로 예상된다.

[0023] 도 2는 r-GO와 Ni/r-GO 샘플들의 XRD 패턴을 보여준다. 모든 샘플은 탄소재료인 r-GO를 기반으로 흑연의 (002)

면(XRD Miller index)에서 반사와 거의 일치하는 $2(\text{Theta}) = 23.87^\circ$ 부근에서 피크가 나타났다. Ni peak는 (111) 면(XRD Miller index)에서 $2\theta = 44.49^\circ$ (200) 면(XRD Miller index)에서 51.8° 나타나야 하지만 탄소재료에 비해 소량 첨가되어 나타나지 않았다고 판단된다.

- [0024] 도 3은 r-GO 및 Ni/r-GO 샘플들의 SEM 이미지를 보여준다. ((a, b) : r-GO와 (c, d) : Ni/r-GO) 각각의 구조적 차이는 니켈의 포함에 따라 달라진다. 상기 탄소재료의 기반인 r-GO는 층이 있음을 알 수 있고, r-GO 윗면에 니켈입자로 보이는 다른 물질이 도입됨을 볼 수 있다.
- [0025] 도 4는 r-GO 및 Ni/r-GO 샘플들의 TEM 이미지와 Ni/r-GO의 EDS 데이터를 보여준다. ((a) : r-GO의 TEM 이미지, (b) : r-GO의 EDS 데이터, (c) : Ni/r-GO의 TEM 이미지, (d) Ni/r-GO의 EDS 데이터)) 도 4의 (c)에서 니켈입자가 보이며, 도 4의 (d)에 EDS data를 통해 니켈입자 인 것을 확인 할 수 있다.
- [0026] 도 5는 Ni/r-GO 샘플들의 니켈입자 크기 분포를 보여준다. 총 42개의 니켈입자의 분포를 나타낸 것이며, 60nm의 니켈입자에 다수 분포하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0027] 도 6은 N_2 흡착-탈착 등온선이다. 이를 통해 얻어진 r-GO 및 Ni/r-GO 샘플들의 조직 특성을 도 8에 나타내었다. S_{BET} 은 비표면적, V_{total} 은 전체기공부피, V_{micro} 는 2nm 이하 크기의 미세기공부피, V_{meso} 는 2nm 내지 50nm 이하의 중형기공부피를 의미한다. 도 8에서 보듯이 니켈 함량이 증가 할수록 오히려 비표면적과 기공부피가 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 니켈입자가 커서 스필오버효과가 나타나지 않고 r-GO의 부분을 덮어 비표면적 및 기공부피가 감소 한 것으로 판단된다.
- [0028] 도 7은 H_2 흡착-탈착 등온선이다. 이를 통해 얻어진 r-GO 및 Ni/r-GO 샘플들의 H_2 흡착된 부피를 알 수 있다. 도 6과 마찬가지로 니켈 함량이 증가 할수록 현저하게 수소 저장량이 증가함을 알 수 있으며, 이는 표면 전이금속에 의한 인력 향상이 수소저장량향상에 영향을 미쳤음을 알 수 있다.
- [0029] 본 발명의 목적인 수소저장용량과 관련하여, H_2 저장 용량은 니켈이 담지 된 r-GO의 니켈함량과 밀접하게 관련되어 있는바 니켈로 인한 스필오버효과 때문이다. 도 7에 도시 된 바와 같이, r-GO 및 Ni/r-GO 샘플들은 H_2 저장 용량은 니켈이 함량이 증가 할수록 감소하였고, 이는 담지 된 니켈 입자가 크기 때문에 이러한 결과가 나타났다고 판단된다. r-GO 및 Ni/r-GO 샘플들의 H_2 저장 용량은 77K 및 1bar에서 측정하였으며 도 8에 정리하여 도시하였다.
- [0030] 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.
- [0032] **실시예 1.**
- [0033] 니켈이 담지 된 수소 저장용 전극재료를 제조하기 위해 5 % NaBH_4 를 전체 20 ml당 1 ml의 양으로 사용하여 니켈을 r-GO에 담지 하였다. 염화니켈의 양을 탄소재료 대비 15%로 하였다. 탄소재료와 염화니켈 및 NaBH_4 를 교반하며 담지 하였다. 담지과정에서 온도를 70°C 로 하여 3 시간 동안 반응을 진행하였다. 이후 원심 분리기로 필터한 후 60°C 에서 6 시간 진공 건조 하였다.
- [0035] **실시예 2.**
- [0036] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 염화니켈의 양을 r-GO 대비 20 %로 하였다.
- [0038] **비교예 1.**
- [0039] 상기 실시예 1에서 니켈을 담지하지 않고 r-GO만으로 데이터를 측정하였다.
- [0041] 실시예 1과 2 및 비교예 1에 따른 r-GO의 제조조건을 표 1에 도시하였다.

표 1

샘플명	반응온도 (°C)	반응시간 (h)	염화니켈의 양 (wt%)	진공건조시간 (h)
실시예 1	70	3	15	6
실시예 2	70	3	20	6
비교예 1	70	3	0	6

측정예 1.

실시예 1과 2 및 비교예 1에 따라 제조된 수소 저장용 전극재료의 수소 저장 용량을 BELSORP 장치 (모델 BELSORP-max, BEL Co., Ltd.)를 사용하여 77 K 및 1 bar에서 측정하였으며, 측정값은 표 2에 도시하였다.

표 2

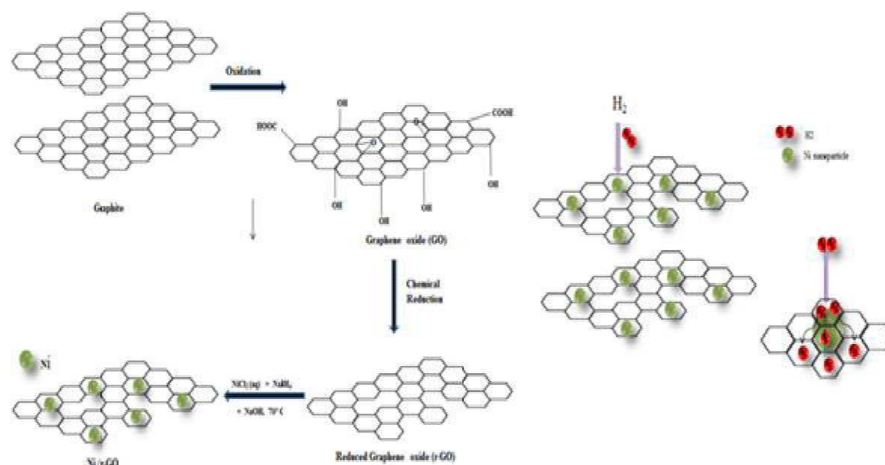
	수소저장량 (cm ³ /g)
실시예 1	24.3
실시예 2	17.6
비교예 1	10.2

이 결과 실시예 1이 가장 최적화된 조건으로서, 바람직하게는 니켈 담지에서 니켈입자의 크기 및 니켈 함량이 높으면 오히려 수소저장에 저해 된다는 점을 짐작 할 수 있다.

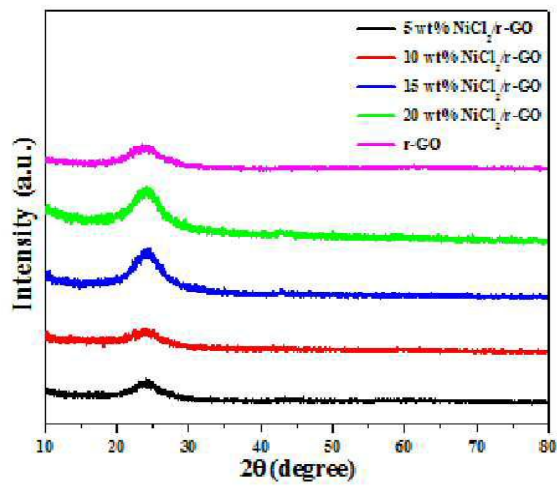
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백 할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

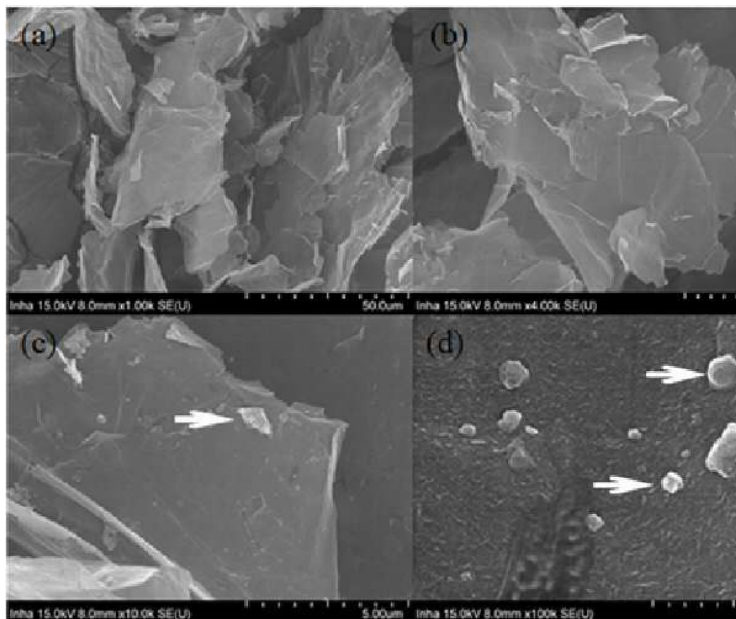
도면1



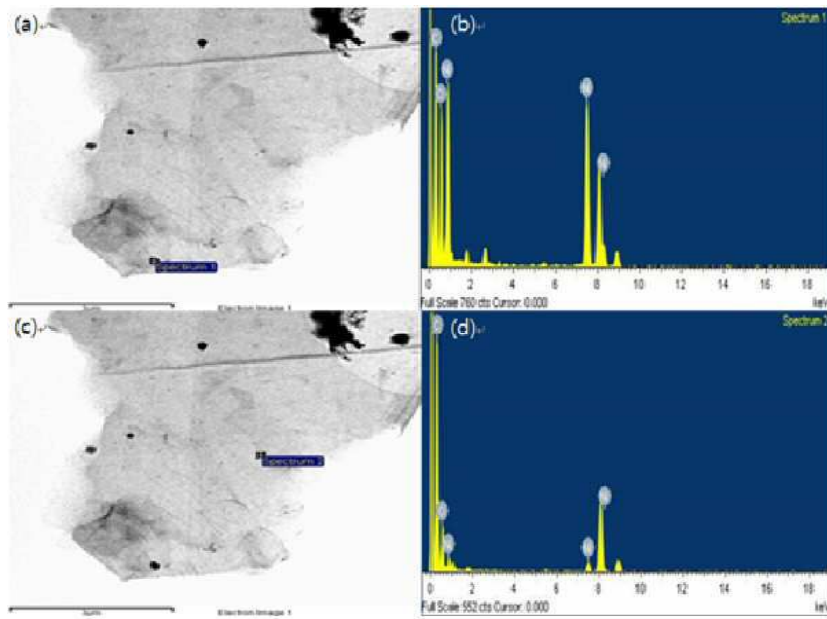
도면2



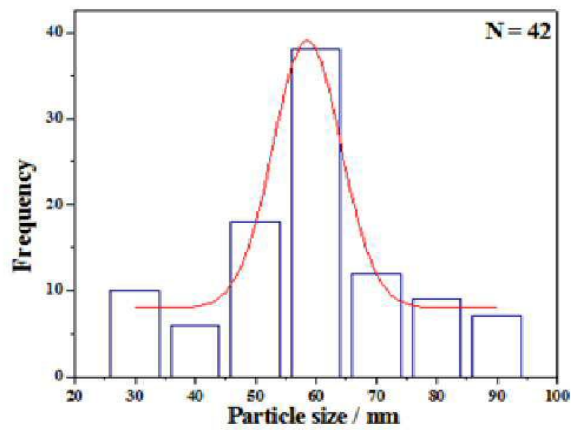
도면3



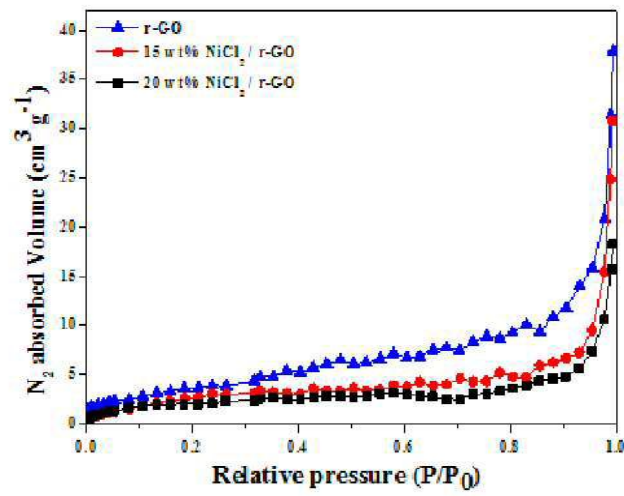
도면4



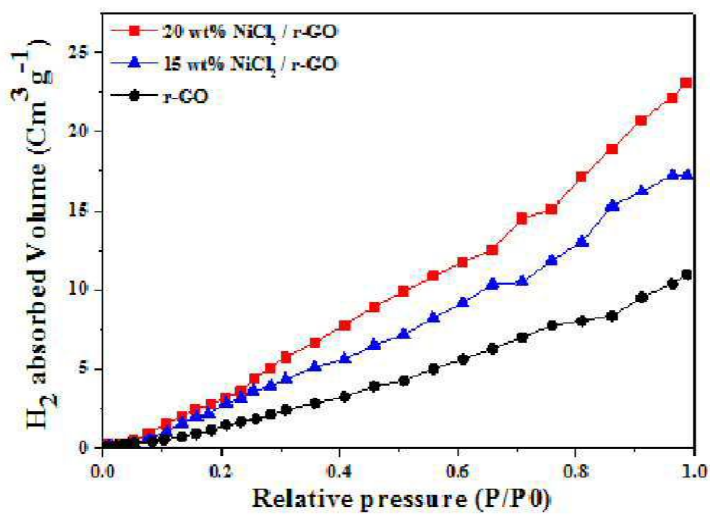
도면5



도면6



도면7



도면8

Specimens	$(1) S_{BET}$	$(2) V_{total}$	$(3) V_{micro}$	$(4) V_{meso}$
	$(m^2 g^{-1})$	$(cm^3 g^{-1})$	$(cm^3 g^{-1})$	$(cm^3 g^{-1})$
r-GO	12.85	0.05	0.0075	0.0293
15wt% NiCl ₂ /r-GO	8.7841	0.044	0.0026	0.0293
20wt% NiCl ₂ /r-GO	6.8957	0.024	0	0.0162