(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2011 년 3 월 3 일 (03.03.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/025110 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 3/00 (2006.01) *C01B 31/04* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2010/001601

(22) 국제출원일: 2010 년 3 월 15 일 (15.03.2010)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2009-0081160 2009 년 8 월 31 일 (31.08.2009) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **인하대학교 산학협력단 (INHA-INDUSTRY PARTNERSHIP INSTITUTE)** [KR/KR]; 인천 남구 용현동 253, 402-751 Incheon (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **박수진 (PARK, Soo Jin)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 103-403, 305-340 Daejeon (KR). **김병주 (KIM, Byung Joo)** [KR/KR]; 대전광역시 중구 사정동 우남스타원 아파트 103 동 1002 호, 301-759 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **한라특허법인 (HALLA PATENT & LAW FIRM)**; 서울특별시 강남구 역삼동 826-14 KTB 네트워크빌딩 14 층, 135-769 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

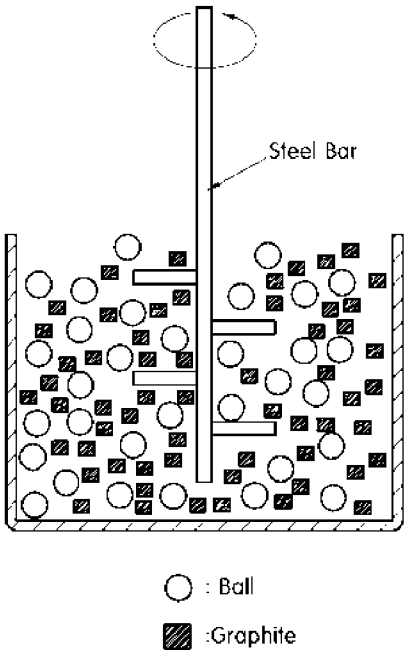
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: FABRICATION METHOD OF HYDROGEN STORAGE MATERIAL WHICH CONTAINS GRAPHITE POWDER AND FABRICATED HYDROGEN STORAGE MATERIAL THEREOF

(54) **발명의 명칭** : 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조방법 및 이에 의해 제조된 수소 저장용 소재

[Fig. 2]



(57) **Abstract**: The present invention relates to a fabrication method for a hydrogen storage material which contains graphite powder and the hydrogen storage material fabricated by the method, and more specifically, to a method for fabricating a hydrogen storage material which contains graphite powder for improving hydrogen storage ability by mechanically grinding graphite through a ball milling process, and to the hydrogen storage material which includes graphite powder having improved hydrogen storage ability fabricated according to the method. Thus, the invention remarkably improves the hydrogen storage ability of hydrogen storage media.

(57) **요약서**: 본 발명은 흑연 분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조 방법과 그 방법으로 제조한 수소 저장 소재에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 흑연을 볼 밀링으로 기계적 분쇄하여 수소저장능을 향상시킨 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재를 제조하는 방법 및 상기의 방법에 의하여 제조되어 수소저장능이 향상된 흑연분말을 포함한 수소저장 소재에 관한 것이다. 본 발명에 의할 경우 수소저장매체의 수소저장능력을 대폭 향상시킬 수 있게 된다.

WO 2011/025110 A1

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조방법 및 이에 의해 제조된 수소 저장용 소재

기술분야

[0001] 본 발명은 기계적 가공을 이용한 수소 저장 물질의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는 흑연을 가공하여 수소저장능을 증대시킨 수소 저장용 소재의 제조방법과 제조된 수소 저장용 소재에 관한 것이다.

[0002]

배경기술

[0003] 최근 산업이 고도화됨에 따라 화석연료의 사용량이 현저하게 증가하게 되어 지구 온난화 등의 문제가 크게 대두되고 있다. 이에 따라 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 친환경적 에너지원의 개발이 절실히 요구되고 있다. 부각되고 있는 대체에너지원 중의 하나가 수소에너지이다. 현재까지 개발된 수소저장 방법으로는 저온 액체수소저장, 고압 기체수소저장, 수소저장합금, 및 흡착을 이용한 방법 등이다. 이중 저온 액체수소저장은 에너지 밀도는 고압 기체수소저장에 비해 4-5배 높은 에너지 밀도를 나타내지만 수소 kg당 액화에 약 10-14kWh의 전력이 소비되므로 에너지 소비량이 매우 크고, 증발에 의한 수소의 손실량이 매우 크다는 단점이 있다. 또한, 수소저장합금의 경우 상온에서 20-40atm이하의 압력으로 수소를 안전하게 저장할 수 있지만, 무게가 무겁고 가격이 비싸며 수소저장능력에서도 가솔린이나 디젤보다 떨어지고, 가역적 수소저장에 어려움이 있다. 고압 기체수소저장의 경우 700기압 이상의 고압으로 저장해야 경제성을 확보할 수 있기 때문에 고압에 견딜 수 있는 용기의 사용이 필수적이며 수소의 누출(leak)로 인한 폭발 위험이 상시 존재하므로 안전성에 문제가 있다. 따라서, 흡착법을 이용하여 상온 및 상대적 저압 (100기압)에서 수소를 저장할 기술의 필요성이 부각되었다.

[0004] 다공성 탄소재료는 그 구조 안에 미세기공을 다수 포함하고 있어 비표면적이 매우 넓어서 종래부터 다양한 가스의 흡착재로서 활용되어 왔다. 특히 탄소재료는 기공구조의 제어가 가능하여 가스의 입자경에 따른 기공구조의 설계를 통한 성능개선에 용이하다. 또한, 표면에 최외곽 수소를 다수 가지고 있어, 각종 표면처리를 통해 다양한 관능기의 부여가 가능하며, 이를 통해 극성가스에 대해서 선택적인 흡착능의 부여도 가능하다.

[0005] 탄소를 이용한 수소저장은 고압수소 및 액화수소저장에 비해서 안전할 뿐만 아니라 가격적으로도 저렴하며, 무엇보다 반응이 가역적이어서 반영구적으로 사용할 수 있다는 장점을 가진다.

[0006] 하지만, 순수한 탄소재료 자체로는 수소분자와의 친화력이 부족할 뿐만 아니라 수소분자에 대한 탄소재료의 낮은 흡착에너지로 상온에서 수소저장은 기대에

크게 못 미치는 현실이다.

[0007] 흑연은 수평방향의 층상구조를 가진 탄소재료로 각 층간이 물리적 결합으로 이루어져 있어 일정한 힘이 가해질 경우 층간 구조의 변형, 즉 벌어짐, 박리 등이 발생할 수 있다. 이러한 성질을 이용하여 적절한 처리기법을 이용할 경우 원하는 기공 및 구조의 설계가 가능하다.

[0008]

발명의 요약

기술적 과제

[0009] 본 발명자들은 이러한 문제를 해결하기 위해 예의 노력한 결과, 천연흑연을 일정한 조건에서 볼 밀링(ball milling) 방법으로 분쇄하면 새로운 기공의 생성 및 수소흡착점의 노출 등이 발생하게 되어 흑연의 수소저장능을 큰 폭으로 상승시킬 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 볼 밀링 방법으로 기계적 분쇄한 흑연 분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은 볼 밀링 방법으로 기계적 분쇄한 흑연 분말을 함유하는 수소 저장용 소재를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 목적 및 장점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구의 범위 및 도면에 의해 더욱 명확하게 된다.

[0013]

과제 해결 수단

[0014] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 밀폐된 반응용기에 흑연과 볼을 투입하고 볼 밀링시켜 분쇄하는 단계; 및 분쇄되어 얻어지는 흑연 분말을 회수하는 단계를 포함하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 밀폐된 반응 용기에 흑연을 볼 밀링 방법으로 기계적 분쇄하는 단계; 및 분쇄되어 얻어지는 흑연 분말을 회수하는 단계를 포함하여 제조되는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재를 제공한다.

[0016]

발명의 효과

[0017] 본 발명은 미래의 에너지원으로 각광받고 있는 수소 에너지의 실질적인 사용을 가능하게 하는 기술로써 수소 저장에 필요한 에너지 절감 및 안정성 확보가 가능하다는 장점을 지니고 있다.

[0018]

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 볼 밀(Ball mill)의 개념도이다.

[0020] 도 2는 볼 밀(Ball mill) 반응 용기 안의 세부 모습이다.

[0021]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[0022] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명은 밀폐된 반응용기에 흑연과 볼을 투입하고 볼 밀링시켜 분쇄하는 단계; 및 분쇄되어 얻어지는 흑연 분말을 회수하는 단계를 포함하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조 방법을 제공한다.

[0024] 본 발명의 반응용기 내부의 환경은 비활성가스 또는 활성 가스를 투입하여 유지하며, 비활성가스로는 질소, 헬륨 또는 아르곤 등을 투입하는 것이 바람직하고, 활성 가스로는 산소 또는 암모니아 등을 투입하는 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다.

[0025] 본 발명의 "흑연"이란 볼 밀링에 사용될 수 있는 모든 종류의 흑연을 포함하는 의미로서 사용된다. 그러므로 상기 흑연은 인조 흑연이든 천연 흑연이든, 천연 흑연이라면 토상 흑연이든 인상 흑연이든 그것이 볼 밀링에 사용될 수 있는 한 그러한 모든 종류의 흑연을 포함하는 의미로서 이해돼야 한다.

[0026] 또한, 상기 흑연은 볼 밀링되어진 흑연 분말을 포함한다.

[0027] 그러므로 본 발명의 흑연 분말은 이미 볼 밀링되어진 흑연 분말을 다시 볼 밀링시켜 얻어지는 흑연 분말도 포함하는 의미로서 이해되어 진다.

[0028] 본 발명의 흑연의 상은 분말(powders), 박편(flakes) 또는 판상(plates) 형태인 것이 바람직하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0029] 본 발명의 볼은 1 내지 20 mm 의 직경, 바람직하게는 1 내지 10mm 의 직경을 사용하고, 알루미나(alumina), 철(steel), 카올린(kaolin), 지르코늄(zirconium) 또는 규산염(silicate)이 소재인 것을 사용하나 반응시에 파손이 일어나지 않는 재질이면 상기의 소재에 제한되지 않는다.

[0030] 본 발명의 용기에 투입되는 볼/흑연의 부피비(v/v)는 0.5 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2로 한다.

[0031] 한편, 본 발명의 흑연 분말의 제조에는 볼 밀링 방법(Ball Milling Process)을 사용하였는데, 여기서 볼 밀링 방법이란 금속이나 세라믹 등의 분말 입자를 다수의 볼(ball)과 함께 용기 내에 장입시켜 분말 입자를 혼합함과 동시에 볼들의 접촉 또는 볼들과 용기 사이의 접촉에 의해 상기 분말 입자들을 서로 압착하면서 그 압착된 것들을 다시 분쇄하는 과정을 반복함으로써 높은 기계적 에너지를 가하는 공정을 말한다. 이러한 볼 밀링 방법은 미세 분말을 얻기 위한 기계적 분쇄화(Mechanical Grinding)나 기계적 합금화(Mechanical Alloying)에 사용되어 왔다.

[0032] 이러한 볼 밀링에 의하여 가해지는 기계적 에너지는 볼 밀링 속도(장비의 운전 속도로서 볼 밀링이 이루어지는 용기의 공전 속도를 의미한다). 볼 밀링 시간, 볼과 원료의 부피비, 및/또는 볼 크기 등의 변수에 따라서 달라질 수 있는데, 본 발명의 실시예에서는 용기 상태가 질소, 산소 또는 암모니아 가스를 투입한 상태이고 상온(room temperature)인 25℃ 상태에서 자체 제작한 볼 밀(Ball Mill)

장치를 사용하여 흑연을 다음과 같은 조건으로 볼 밀링시켰다.

[0033] 본 발명의 볼 밀링은 100 내지 2000 rpm의 속도, 바람직하게는 100 내지 1500rpm 의 속도로 반응시킨다. 반응조 안의 스틸 바의 회전속도가 너무 낮은 rpm에서는 반응시간이 너무 오래 걸리며, 너무 높은 rpm 에서는 볼이 손상되어 최종 흑연 분말 내의 이물질의 함유량이 증가하기 때문이다.

[0034] 본 발명의 볼 밀링은 1분 내지 120분의 시간 동안 반응시킨다. 1분 미만에서는 볼과 흑연의 접촉시간이 짧아 반응이 거의 일어나지 않으며, 120분이 넘어가면 볼밀링에 의하여 과도한 열적, 기계적 에너지가 공급되어 완전히 미분말화되므로 수소 저장에는 적합하지 않다.

[0035] 본 발명의 볼 밀링은 상온 내지 100℃의 온도에서 반응시킨다. 본 발명의 "상온"이란 물질의 상태가 일정하게 유지되는 상태의 온도를 의미하며, 일반적으로 15 내지 25℃를 말하나, 물질의 상태가 유지된다면 상기 온도에 한정하지 않는다.

[0036] 또한, 본 발명은 밀폐된 반응 용기에 흑연을 볼 밀링 방법으로 기계적 분쇄하는 단계; 및 분쇄되어 얻어지는 흑연 분말을 회수하는 단계를 포함하여 제조되는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재를 제공한다.

[0037] 본 발명의 "흑연분말"은 흑연 층간격이 제어되어 수소 저장값이 흑연분말 총 중량에 대하여 0.01 내지 10중량%, 바람직하게는 0.2 내지 5중량 %이다.

[0038] 본 발명의 반응 용기 내부의 분위기, 흑연의 상, 볼의 직경과 재질, 볼 밀링 속도, 볼 밀링 시간, 볼 밀링 온도는 제조방법에서 상술한 바와 같다.

[0039]

[0040] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0041] 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.

[0042] 본 발명에 있어서 각각의 특성 값들은 다음 방법에 의하여 측정하였다.

[0043]

[0044] **측정예 1. 반응 전후의 흑연 분말 부피의 측정방법.**

[0045] 제조된 기능성 흑연의 물성으로서, 흑연분말의 부피증대율은 원재료인 천연흑연 1g의 부피와 볼 밀 처리된 뒤의 부피를 메스실린더를 사용하여 비교 측정하여 단위 무게당 부피의 비를 통해 측정하였다.

[0046]

[0047] **측정예 2. 반응 전후의 흑연 분말 부피의 수소 저장량(중량 %) 측정방법.**

[0048] 기능성 흑연의 수소저장양 측정을 위해 각 샘플은 573K에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 6 h 동안 탈기시킨 후, BEL-HP (BEL Japan)을 이용하여 298K, 100기압의 조건에서 수소저장량을 측정하였다. 수소저장측정방식은 step-by-step 방식을 사용하였으며, 1회 평균 시료량은 0.5g으로 하였다.

[0049]

[0050] **실시예 1.**

[0051] 천연흑연 10g을 500ml 부피의 볼 밀 반응용기에 넣고 직경 10mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 N_2로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 100 rpm으로 고정하여 약 1분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0052] 본 실시예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 5%였고, 수소저장량이 50%(0.2 wt%→0.3 wt%)가 증가하였다(표 1, 표 2).

[0053]

[0054] **실시예 2.**

[0055] 천연흑연 10 g을 500 ml 부피의 볼 밀 반응용기에 넣고 직경 10 mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 N_2로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 200 rpm으로 고정하여 약 10분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0056] 본 실시예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 50%였고, 수소저장량이 400%(0.2 wt%→1.0 wt%)가 증가하였다(표 1, 표 2).

[0057]

[0058] **실시예 3.**

[0059] 천연흑연 10 g을 500 ml 부피의 볼 밀 반응용기에 넣고 직경 10 mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 N_2로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 400 rpm으로 고정하여 약 30분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0060] 본 실시예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 140%였고, 수소저장량이 750%(0.2 wt%→1.7 wt%)가 증가하였다(표 1, 표 2).

[0061]

[0062] **실시예 4.**

[0063] 천연흑연 10 g을 500 ml 부피의 ball mill 반응용기에 넣고 직경 10 mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 N_2로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 800 rpm으로 고정하여 약 60분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0064] 본 실시예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 270%였고, 수소저장량이 1650%(0.2 wt%→3.5 wt%)가 증가하였다(표 1, 표 2).

[0065]

[0066] **실시예 5.**

[0067] 천연흑연 10 g을 500 ml 부피의 ball mill 반응용기에 넣고 직경 10 mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 N_2로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 1500 rpm으로 고정하여 약 120분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0068] 본 실시예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 300%였고, 수소저장량이 1500%(0.2 wt%→3.2 wt%)가 증가하였다(표 1, 표 2).

[0069]

[0070] **실시예 6.**

[0071] 천연흑연 10 g을 500 ml 부피의 ball mill 반응용기에 넣고 직경 10 mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 O_2로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 800 rpm으로 고정하여 약 60분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0072] 본 실시예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 290%였고, 수소저장량이 2150%(0.2 wt%→4.5 wt%)가 증가하였다(표 1, 표 2).

[0073] **실시예 7.**

[0074] 천연흑연 10 g을 500 ml 부피의 ball mill 반응용기에 넣고 직경 10 mm의 알루미나 볼(alumina ball)을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 NH_3로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 800 rpm으로 고정하여 약 60분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0075] 본 실시예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 290%였고, 수소저장량이 1950%(0.2 wt%→4.0 wt%)가 증가하였다(표 1, 표 2).

[0076]

[0077] **실시예 8.**

[0078] 천연흑연 10 g을 500 ml 부피의 볼밀 반응용기에 넣고 직경 10 mm의 철볼(steel ball)을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 N_2로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 800 rpm으로 고정하여 약 60분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0079] 본 실시예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 270%였고, 수소저장량이 1700%(0.2 wt%→3.6 wt%)가 증가하였다(표 1, 표 2).

[0080]

[0081] **실시예 9.**

[0082] 천연흑연 10 g을 500 ml 부피의 볼 밀 반응용기에 넣고 직경 10 mm의 지르코늄 규산염 볼(zirconium silicate ball)을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 N_2로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 800 rpm으로 고정하여 약 60분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0083] 본 실시예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 270%였고, 수소저장량이 1600%(0.2 wt%→3.4 wt%)가 증가하였다(표 1, 표 2).

[0084]

[0085] **실시예 10.**

[0086] 천연흑연 10 g을 500 ml 부피의 볼 밀 반응용기에 넣고 직경 10 mm의 카올린 볼(kaolin ball)을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 N_2로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 800 rpm으로 고정하여 약 60분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0087] 본 실시예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 270%였고, 수소저장량이 1650%(0.2 wt%→3.5 wt%)가 증가하였다(표 1, 표 2).

[0088]

[0089] **비교예 1.**

[0090] 천연흑연 10 g을 500 ml 부피의 볼 밀 반응용기에 넣고 직경 10 mm의 카올린 볼(kaolin ball)을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 N_2로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 800 rpm으로 고정하여 약 600분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0091] 본 비교예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 10%였고, 흑연 sheet의 완전박리로 인해 기공이 형성되지 않아 수소저장량은 증가하지 않았다(표 1, 표 2).

[0092]

[0093] **비교예 2.**

[0094] 천연흑연 10 g을 500 ml 부피의 볼 밀 반응용기에 넣고 직경 10 mm의 kaolin ball을 250 ml 까지 채운 뒤, 용기 안을 N_2로 퍼징하였다. 반응용기의 회전은 10 rpm으로 고정하여 약 600분간 밀링 처리하였으며, 그때 온도는 25℃였다.

[0095] 본 비교예에서 처리 전과 처리 후를 살펴보면 흑연분말의 부피 증대율은 5% 미만이었고, 수소저장량은 증가하지 않았다(표 1, 표 2).

[0096] [표 1]

[0097]

본 발명에서 제조한 비교예 및 실시예의 부피 증대율	
샘플명	부피 증대율(%)
미처리	0
실시예1	5
실시예2	50
실시예3	140
실시예4	270
실시예5	300
실시예6	290
실시예7	290
실시예8	270
실시예9	270
실시예10	270
비교예1	10
비교예2	5
* 상기의 결과는 10회 이상 측정한 결과를 평균하여 얻었음.	

[0098]

[0099] [표 2]

[0100]

[0101]

본 발명에서 제조한 기능성 흑연의 상온 100 bar 수소저장값	
샘플명	수소저장(wt.%)
미처리	0.2
실시예1	0.3
실시예2	1.0
실시예3	1.7
실시예4	3.5
실시예5	3.2
실시예6	4.5
실시예7	4.0
실시예8	3.6
실시예9	3.4
실시예10	3.5
비교예1	0.2
비교예2	0.2
* 상기의 결과는 10회 이상 측정한 결과를 평균하여 얻었음.	

[0102]

[0103] 이상으로 본 발명 내용의 특정 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 것은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0104]

청구범위

[청구항 1] 하기 단계 (a) 및 (b)를 포함하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조 방법.(a) 밀폐된 반응용기에 흑연과 볼을 투입하고 볼 밀링시켜 분쇄하는 단계; 및 (b) 분쇄되어 얻어지는 흑연 분말을 회수하는 단계.

[청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 반응용기는 내부에 비활성가스 또는 활성 가스를 투입한 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조방법.

[청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 반응 용기는 내부에 질소, 헬륨, 아르곤, 산소 또는 암모니아를 투입한 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조방법.

[청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 흑연은 분말(powders), 박편(flakes) 또는 판상(plates) 형태인 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조 방법.

[청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 볼은 1 내지 20 mm 의 직경인 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조 방법.

[청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 볼은 알루미나(alumina), 철(steel), 카올린(kaolin), 지르코늄(zirconium) 또는 규산염(silicate)이 소재인 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조방법.

[청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 볼/흑연의 부피비(v/v)는 0.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조방법.

[청구항 8] 제 1항에 있어서, 상기 볼 밀링은 100 내지 2000 rpm의 속도로 처리하는 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조방법.

[청구항 9] 제 1항에 있어서, 상기 볼 밀링은 1분 내지 120분의 시간 동안 처리하는 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조방법.

[청구항 10] 제 1항에 있어서, 상기 볼 밀링은 상온 내지 100℃의 온도에서 처리하는 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재의 제조방법.

[청구항 11] 하기 단계 (1) 및 (2)를 포함하여 제조되는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재.(1) 밀폐된 반응 용기에 흑연과 볼을 투입하고 볼 밀링시켜 분쇄하는 단계; 및 (2) 분쇄되어 얻어지는 흑연 분말을 회수하는 단계.

[청구항 12] 제 11항에 있어서, 상기 흑연분말은 흑연 층간격이 제어되어 수소저장값이 흑연분말 총 중량에 대하여 0.01 내지 10 중량%인 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재.

[청구항 13] 제 11항에 있어서, 상기 반응용기는 내부에 비활성가스 또는 활성가스를 투입한 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재.

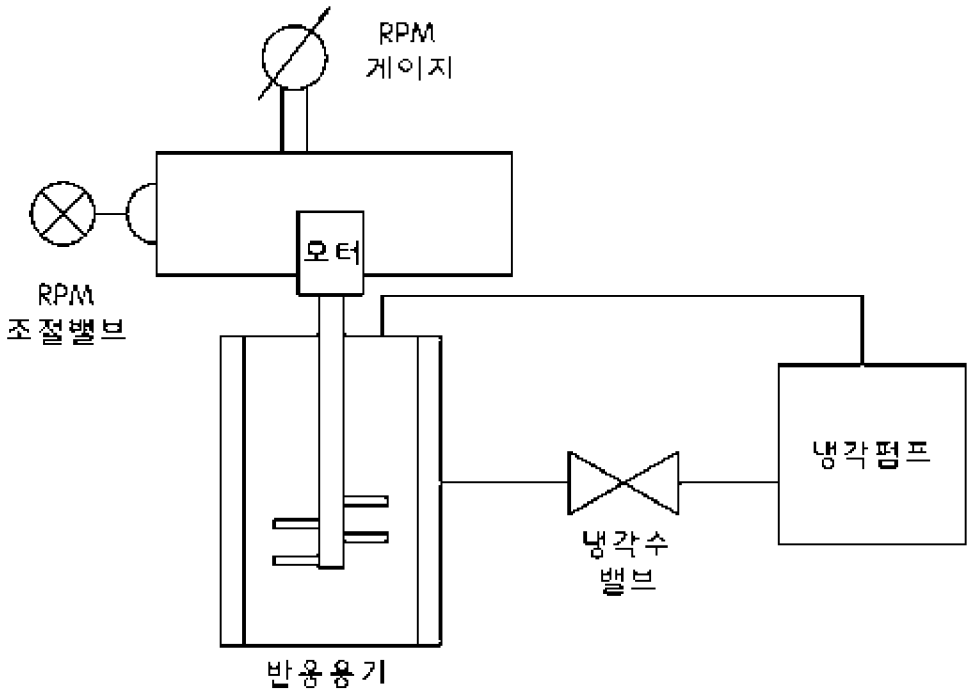
[청구항 14] 제 11항에 있어서, 상기 반응용기는 내부에 질소, 헬륨, 아르곤, 산소 또는 암모니아를 투입한 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재.

[청구항 15] 제 11항에 있어서, 상기 흑연은 분말(powders), 박편(flakes) 또는 판상(plates) 형태인 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재.

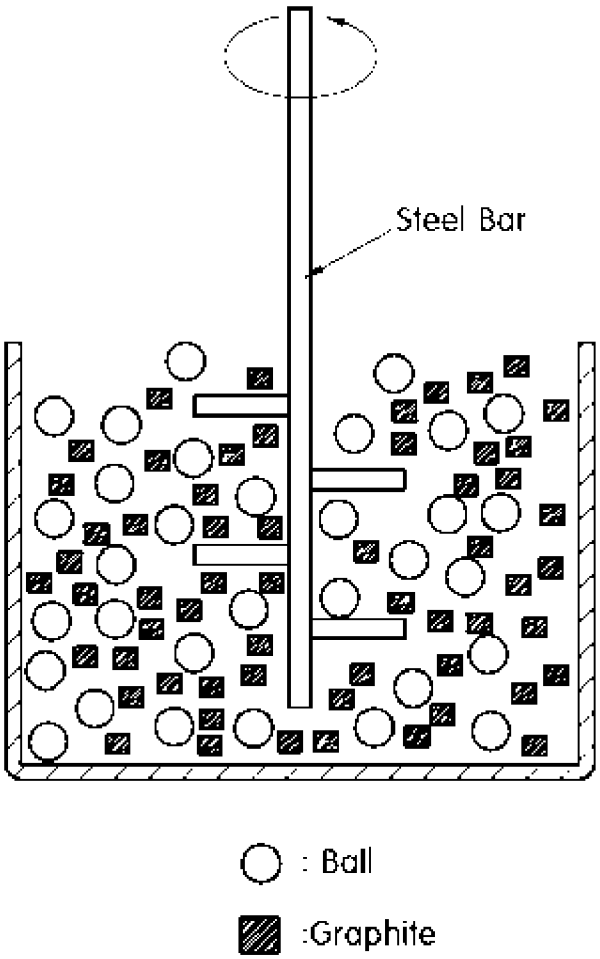
[청구항 16] 제 11항에 있어서, 상기 볼은 1 내지 20 mm 의 직경이고, 알루미나(alumina), 철(steel), 카올린(kaolin), 지르코늄(zirconium) 또는 규산염(silicate) 소재이며, 볼/흑연의 부피비(v/v)는 0.5 내지 5인 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재.

[청구항 17] 제 11항에 있어서, 상기 볼 밀링은 100 내지 2000 rpm의 속도, 1분 내지 120분의 시간, 상온 내지 100℃의 온도로 반응시키는 것을 특징으로 하는 흑연분말을 함유하는 수소 저장용 소재.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2010/001601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 3/00(2006.01)i, C01B 31/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 3/00; B01D 53/02; C01B 31/02; B01J 20/00; B01J 20/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hydrogen storage, graphite, ball milling

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002-0096048 A1 (ALAN CHARLES COOPER et al.) 25 July 2002 See paragraphs [0033]-[0062]	1-17
X	US 2005-0032641 A1 (ZIDAN RAGAIY et al.) 10 February 2005 See paragraphs [0028]-[0046]	1-17
X	KR 10-2002-0069328 A (HONG, BYUNG SUN et al.) 30 August 2002 See page 2, lines 30-55	1,11
X	JP 2002-028483 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC) 29 January 2002 See paragraphs [0012]-[0022]	1,11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 OCTOBER 2010 (12.10.2010)	**13 OCTOBER 2010 (13.10.2010)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2010/001601

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2002-0096048 A1	25.07.2002	AT 337266 T	15.09.2006
		CA 2363456 A1	22.05.2002
		CA 2363456 C	31.01.2006
		DE 60122456 D1	05.10.2006
		DE 60122456 T2	14.12.2006
		EP 1209119 A2	29.05.2002
		EP 1209119 A3	14.01.2004
		EP 1209119 B1	23.08.2006
		JP 2002-228097 A	14.08.2002
		KR 10-0444648 B1	21.08.2004
		KR 10-2002-0040606 A	30.05.2002
		MX PA01011908 A	22.07.2002
		US 6596055 B2	22.07.2003
US 2005-0032641 A1	10.02.2005	US 7384574 B2	10.06.2008
KR 10-2002-0069328 A	30.08.2002	NONE	
JP 2002-028483 A	29.01.2002	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2010/001601

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류**(IPC)**)

C01B 3/00(2006.01)i, C01B 31/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C01B 3/00; B01D 53/02; C01B 31/02; B01J 20/00; B01J 20/20

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 수소 저장, 흑연, 볼밀링

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2002-0096048 A1 (ALAN CHARLES COOPER 외 1명) 2002.07.25 문단 [0033]-[0062] 참조	1-17
X	US 2005-0032641 A1 (ZIDAN RAGAIY 외 4명) 2005.02.10 문단 [0028]-[0046] 참조	1-17
X	KR 10-2002-0069328 A (홍병선 외 2명) 2002.08.30 페이지 2, 라인 30-55 참조	1,11
X	JP 2002-028483 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC) 2002.01.29 문단 [0012]-[0022] 참조	1,11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2010년 10월 12일 (12.10.2010)	**2010년 10월 13일 (13.10.2010)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 선사로 139,
정부대전청사
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관
이진홍
전화번호 82-42-481-8649

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2010/001601

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2002-0096048 A1	2002.07.25	AT 337266 T	2006.09.15
		CA 2363456 A1	2002.05.22
		CA 2363456 C	2006.01.31
		DE 60122456 D1	2006.10.05
		DE 60122456 T2	2006.12.14
		EP 1209119 A2	2002.05.29
		EP 1209119 A3	2004.01.14
		EP 1209119 B1	2006.08.23
		JP 2002-228097 A	2002.08.14
		KR 10-0444648 B1	2004.08.21
		KR 10-2002-0040606 A	2002.05.30
		MX PA01011908 A	2002.07.22
		US 6596055 B2	2003.07.22
US 2005-0032641 A1	2005.02.10	US 7384574 B2	2008.06.10
KR 10-2002-0069328 A	2002.08.30	없음	
JP 2002-028483 A	2002.01.29	없음	