(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0066786
(43) 공개일자 2025년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/00 (2006.01) *C01B 32/19* (2017.01)
C01B 32/194 (2017.01) *C01B 32/198* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 3/0021 (2013.01)
C01B 32/19 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2023-0152733
(22) 출원일자 2023년11월07일
심사청구일자 2023년11월07일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501동 2101호
이슬이
인천광역시 부평구 동수천로 118 (부개동, 부개주공7단지아파트)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

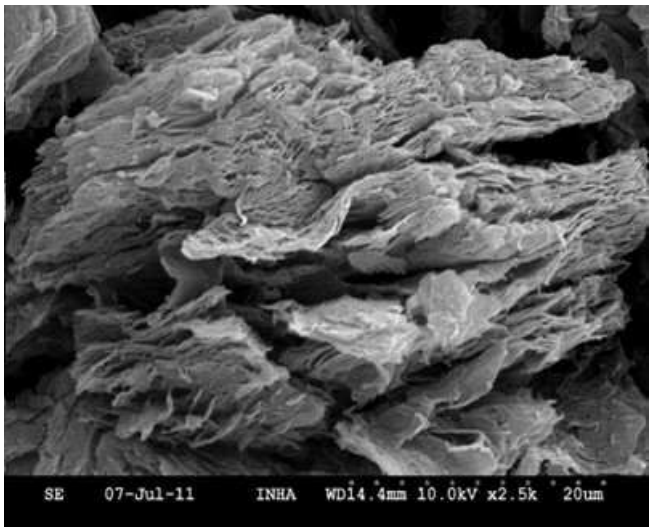
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법 및 이 제조방법으로 제조된 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말**

(57) 요 약

본 발명은 (1) 흑연분말을 세척하는 단계; (2) 상기 세척된 흑연분말을 상온에서 산 용액에 초음파 교반하여 산화박리하고, 세척 및 중화시킨 후 건조하여 그래핀 옥사이드 분말을 제조하는 단계; 및 (3) 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 오존처리 과정을 진행하여 강화된 산화 그래핀 옥사이드 분말을 제조하는 단계; (4) 상기 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드 분말을 활성가스 분위기 하에서 열처리 과정을 진행하여 표면에 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공을 도입하고, 층간 구조를 조절하는 단계;를 포함하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법을 제공하고, 이 제조방법으로 제조된 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 32/194 (2017.08)
C01B 32/198 (2021.01)
C01B 2204/00 (2013.01)
Y02E 60/32 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 흑연분말을 세척하는 단계;

(2) 상기 세척된 흑연분말을 상온에서 산 용액에 초음파 교반하여 산화박리하고, 세척 및 중화시킨 후 건조하여 그래핀 옥사이드 분말을 제조하는 단계; 및

(3) 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 오존처리 과정을 진행하여 강화된 산화 그래핀 옥사이드 분말을 제조하는 단계;

(4) 상기 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드 분말을 활성가스 분위기 하에서 열처리 과정을 진행하여 표면에 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공을 도입하고, 층간 구조를 조절하는 단계;를 포함하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 흑연분말의 전구체는 천연 인상 흑연(Natural Crystalline Graphite), 인조 흑연(Synthetic Graphite), 토상 흑연(Amorphous Graphite), 무연탄(Anthracite Coal), 역청탄(Bituminous Coal), 갈탄(Lignite Coal) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 흑연분말의 세척은 상기 흑연분말을 상온에서 증류수 및 에탄올 용액에 교반하는 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl), 과산화수소(H_2O_2) 및 이들의 혼합용액 중에서 선택되는 1종 이상의 산 용액에서 초음파 교반하는 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (3) 단계에서 오존처리 과정은 상온 하에서 이루어지며, 오존 처리 과정에서 오존의 유입속도는 10 cc/min 내지 150 cc/min인 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (3) 단계에서 오존처리 과정의 처리 시간이 5분 내지 150분인 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 (4) 단계에서 열처리 과정의 처리 온도는 150℃ 내지 500℃ 인 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 (4) 단계에서 열처리 과정의 처리 시간이 10초 내지 700초인 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 (4) 단계에서 열처리 과정에서 투입되는 활성가스는 O_2, CO_2, NH_3, SO_2, SO_3, NO 및 NO_2 에서 선택된 하나 이상 사용하는 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법.

청구항 10

제 1 항의 제조방법에 따라 제조된 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 층간 구조의 평균 층간 간격이 0.5 내지 1.2 nm인 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 수소 저장 값이 298K, 100 기압 하에서 0.1g 당 1.0 내지 12.0 wt.%인 것을 특징으로 하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말 제조방법 및 이 제조방법으로 제조된 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 그래핀 옥사이드 분말을 활성가스 분위기 하에서 짧은 시간동안 고온에 노출시키는 빠른 열처리(heat shock) 과정을 통해 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공을 그래핀 옥사이드 표면에 도입할 뿐만 아니라 상기 빠른 열처리(heat shock) 과정을 통해 새로운 층상 구조를 가지는 수소저장능력을 가지는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말 제조방법 및 이 제조방법으로 제조된 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말에 관한 것에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 수소는 연료전지나 연소과정에서 온실가스의 배출이나 유해한 오염물질을 발생시키지 않는 청정연료로 대기오염을 줄이고 기후변화를 완화하는게 큰 기여를 하는 것이 특징이다. 수소는 발전, 운송, 산업 공정 및 다양한 화학 물질의 생산을 위한 공급 원료로써 광범위한 응용 분야에 사용될 수 있어, 궁극적인 미래의 대체에너지원 또는 에너지 매체(Energy Carrier)로써 광범위한 응용 분야에서의 에너지 운반체로의 활용이 기대된다. 더불어, 수소는 에너지대 중량 비율이 높기 때문에 차량에 연료를 공급하거나 원격 위치에 전원을 공급하는 것과 같이

에너지 밀도와 휴대성이 중요한 분야에 적합한 에너지원이 될 수 있다. 또한, 수소 연료전지는 자동차에 장거리 기능을 제공하여 트럭, 버스, 기차와 같은 무거운 용도의 장거리 운송에 적합한 장점을 가지고 있다.

[0004] 이러한 장점에도 불구하고 미래의 에너지원으로 실용화되기 위해서 수소 에너지는인프라 개발, 에너지 효율 개선 및 비용 절감의 문제를 해결해야 한다. 특히, 에너지 효율 개선을 위해서는 수소 에너지 저장 및 활용이 중요한데, 이를 위해서는 많은 양의 수소를 획기적으로 저장하고 안전하게 유용할 수 있는 수소저장기술이 절대적으로 필요하다.

[0005] 수소 흡착 물질은 수소 저장 및 다양한 산업 분야에서 중요한 역할이 기대되는데, 이러한 물질을 수소 기체를 효율적으로 흡착하거나 포획할 수 있도록 설계되어야 한다. 특히, 저장 속도론은 수소 흡착 물질의 실용적인 사용에 중요한 역할을 한다. 빠른 흡착 및 탈착 속도가 실용적인 응용에 필수적이기 때문이다. 즉, 수소의 가역적인 흡착 및 탈착은 수소 저장 물질의 효율적인 순환을 위해 매우 중요하며, 수소가 필요에 따라 방출될 수 있도록 보장되어야 한다.

[0006] 이러한 수소흡착 물질로는 높은 비율의 미세기공 구조 및 높은 비표면적을 가지는 활성섬유 및 활성탄을 포함하는 재료들이 주로 사용되어 왔다. 더불어, 백금, 팔라듐 및 희토류 금속과 같은 특정 금속 및 합금은 수소 기체에 대한 강한 친화력을 보여 상당한 양의 수소 가스를 흡착할 수 있는 것으로 보고되고 있다.

[0007] 또한, 수소를 저장하는 대표적인 메커니즘인 물리 흡착은 약한 반데르발스 힘을 필요로 하며, 탄소 나노튜브 및 그래핀과 같은 나노구조 물질은 표면 대 부피 비율이 크기 때문에 고용량 수소 흡착에 대한 가능성을 보인다.

[0008] 수소저장용 그래핀 옥사이드는 높은 비표면적 뿐 만 아니라, 비질서 2차원 구조로부터 나타나는 미세 나노기공이 다량 존재함에 따라 수소 분자가 그래핀의 표면에 수소기체가 다량 유도되는 것(모세관 현상)을 특징으로 한다.

[0009] 또한 그래핀 옥사이드의 층상 구조는 다양한 원자, 분자 및 이온이 층간에 삽입될 수 있어 층상화합물을 쉽게 생성할 수 있다.

[0010] 그러나, 높은 비표면적에도 불구하고 금속-유기 프레임워크(Metal-organic frameworks) 또는 특정 금속 수소화물과 같은 물질에 비해 상대적으로 낮은 수소저장량을 보이고 있으며, 이러한 낮은 수소저장량은 고밀도 수소저장 시스템의 적용을 제한한다. 또한, 고품질 다공성 그래핀의 생산은 비용이 많이 들 수 있으며, 아직 상용화된 기술이 없는 것이 단점이다.

[0011] 상기와 같은 문제점으로 인해 본 발명자들은 수소 기반 기술에 광범위하게 사용할 수 있도록 보다 실용적이고 비용 효율적으로 만들기 위해 수소 흡착 물질의 제조방법 개선 뿐 만 아니라, 흡착 용량, 동역학 및 안정성을 개선하는 데 연구 초점을 맞추어, 기존의 그래핀 옥사이드 분말을 기반으로 하는 혁신적 수소저장재료를 개발하기 위해 종래 방식보다 비교적 간단하게 그래핀 옥사이드의 표면에 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공을 도입함으로써 그래핀 옥사이드의 표면 및 내부에 새로운 층간 구조를 발현 및 기능화 시킴으로써 수소저장량이 향상 된것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 그래핀 옥사이드 분말을 짧은 시간에 가열로에 노출시켜 공기 중의 산소와의 반응을 통해 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공을 그래핀옥사이드 표면에 도입하는 것을 목적이 있다.

[0014] 그리고 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말을 포함하는 전기화학소자의 전극 재료용 활물질을 제공함에도 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1측면은 (1) 흑연분말을 세척하는 단계; (2) 상기 세척된 흑연분말을 상온에서 산 용액에 초음파 교반하여 산화박리하고, 세척 및 중화시킨 후 건조하여 그래핀 옥사이드 분말을

제조하는 단계; 및 (3) 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 오존처리 과정을 진행하여 강화된 산화 그래핀 옥사이드 분말을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드 분말을 활성가스 분위기 하에서 열처리 과정을 진행하여 표면에 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공을 도입하고, 층간 구조를 조절하는 단계;를 포함하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법을 제공한다.

[0018] 바람직하게는, 상기 (1) 단계에서 흑연분말의 전구체는 천연 인상 흑연(Natural Crystalline Graphite), 인조 흑연(Synthetic Graphite), 토상 흑연(Amorphous Graphite), 무연탄(Anthracite Coal), 역청탄(Bituminous Coal), 갈탄(Lignite Coal) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0019] 바람직하게는, 상기 (1) 단계에서 흑연분말의 세척은 상기 흑연분말을 상온에서 증류수 및 에탄올 용액에 교반하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 상기 (2) 단계에서 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl), 과산화수소(H_2O_2) 및 이들의 혼합용액 중에서 선택되는 1종 이상의 산 용액에서 초음파 교반하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 상기 (3) 단계에서 오존처리 과정은 상온 하에서 이루어지며, 오존 처리시 오존의 유입속도는 10 cc/min 내지 150 cc/min인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0022] 바람직하게는, 상기 (3) 단계에서 오존처리 과정의 처리 시간이 5분 내지 150분인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0023] 바람직하게는, 상기 (4) 단계에서 열처리 과정의 처리 온도는 150℃ 내지 500℃ 인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0024] 바람직하게는, 상기 (4) 단계에서 열처리 과정의 처리 시간이 10초 내지 700초인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0025] 바람직하게는, 상기 (4) 단계에서 열처리 과정에서 투입되는 활성가스는 O_2, CO_2, NH_3, SO_2, SO_3, NO 및 NO_2 에서 선택된 하나 이상 사용하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0027] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제2측면은 상기 본 발명의 제1측면에 따른 제조방법에 따라 제조된 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말을 제공한다.

[0028] 바람직하게는, 상기 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 층간 구조의 평균 층간 간격이 0.5 내지 1.2 nm인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0029] 바람직하게는, 상기 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 수소 저장 값이 298K, 100 기압 하에서 0.1g 당 1.0 내지 12.0 wt.%인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0031] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 종래 상용화된 그래핀 옥사이드에 비해 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공이 그래핀옥사이드 표면에 도입되고, 새로운 층간 구조를 가짐으로써, 수소저장능력이 향상된 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말을 제공하는 효과가 있다.

[0032] 또한, 본 발명을 통해 제공되는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말은 높은 비표면적 및 다공성 구조로 인해 놀라운 흡착 특성을 지니므로, 수소저장매체로서 유용하게 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 유기 화학물질, 염소, 휘발성 유기화합물(VOCs), 미각 및 악취 화합물과 같은 오염물질을 제거하기 위한 수처리 공정에 사용 될 수 있으며, 지하수 및 토양 개선과 같은 환경 오염 물질의 정황에 사용 될 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명을 통해 제공되는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말은 산업 현장 및 비상 상황에서 발생하는 유해 가스 및 증기를 제거하는 다양한 방독면, 호흡기 및 개인 보호 장비에 사용 가능하며, 리튬이온 배터리, 슈퍼커패시터, 태양전지 등의 에너지 저장용 전극 담체 등 여러 분야에 응용이 가능한 고 부가가치가 창출될 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명에서 제조한 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 구현예들에 대하여 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 구현예들은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[0038] 본 발명의 제1측면은 (1) 흑연분말을 세척하는 단계; (2) 상기 세척된 흑연분말을 상온에서 산 용액에 초음파 교반하여 산화박리하고, 세척 및 중화시킨 후 건조하여 그래핀 옥사이드 분말을 제조하는 단계; 및 (3) 상기 제조된 그래핀 옥사이드를 오존처리 과정을 진행하여 강화된 산화 그래핀 옥사이드 분말을 제조하는 단계; 및 (4) 상기 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드 분말을 활성가스 분위기 하에서 열처리 과정을 진행하여 표면에 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공을 도입하고, 층간 구조를 조절하는 단계;를 포함하는 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조방법을 제공한다.

[0039] 상기 (1) 단계를 통해 흑연분말에 존재할 수 있는 불순물을 제거할 수 있다. 바람직하게는, 상기 (1) 단계에서 흑연분말의 세척은 상기 흑연분말을 상온에서 증류수 및 에탄올 용액에 교반하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 (1) 단계에서 흑연분말의 전구체는 천연 인상 흑연(Natural Crystalline Graphite), 인조 흑연(Synthetic Graphite), 토상 흑연(Amorphous Graphite), 무연탄(Anthracite Coal), 역청탄(Bituminous Coal), 갈탄(Lignite Coal) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0041] 상기 (2) 단계를 통해 상기 세척된 흑연분말을 상온에서 산 용액에 초음파 교반하여 산화박리되는 바, 상기 산화박리를 통해 흑연분말에 존재하는 판상의 그래핀 층을 하나 내지 수개의 층으로 분리할 수 있다. 바람직하게는, 상기 (2) 단계에서 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl), 과산화수소(H_2O_2) 및 이들의 혼합용액 중에서 선택되는 1종 이상의 산 용액에서 초음파 교반하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0043] 또한 상기 (2) 단계의 산화박리하고, 세척 및 중화를 통해 이 후의 단계에서 산 성분으로 인한 부반응을 방지할 수 있다. 바람직하게는, 상기 세척은 증류수에 의해 세척될 수 있다.

[0044] 상기 (3) 단계를 통해 상기 (2) 단계에서 제조된 그래핀 옥사이드 분말을 더 산화시킨 강화된 산화 그래핀 옥사이드 분말을 제조할 수 있다. 구체적으로 상기 (2) 단계를 통해 제조된 그래핀 옥사이드 분말에 산소관능기가 도입될 수 있다. 상기 강화된 산화 그래핀 옥사이드 분말에 산소관능기가 도입됨으로써 수소의 흡착 능력을 강화시킬 수 있다.

[0045] 바람직하게는, 상기 (3) 단계에서 오존처리 과정은 상온 하에서 이루어지며, 오존 처리시 오존의 유입속도는 10 cc/min 내지 150 cc/min인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 오존의 유입속도가 10 cc/min보다 작은 경우는 그래핀 옥사이드 분말의 산화가 충분히 이루어지지 않을 수 있으며, 150 cc/min보다 큰 경우는 그래핀 옥사이드의 층간 구조를 붕괴시킬 수 있다.

[0046] 바람직하게는, 상기 (3) 단계에서 오존처리 과정의 처리 시간이 5분 내지 150분인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 오존처리의 처리 시간이 5분보다 작은 경우는 그래핀 옥사이드 분말의 산화가 충분히 이루어지지 않을 수 있으며, 150분보다 큰 경우는 그래핀 옥사이드의 층간 구조를 붕괴시킬 수 있다.

[0048] 상기 (4) 단계를 통해 상기 (3) 단계에서 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드 분말을 활성가스 분위기 하에서 짧은 시간동안 고온에 노출시키는 빠른 열처리(heat shock) 과정을 통해 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공을 그래핀옥사이드 표면에 도입하고, 또한 상기 빠른 열처리(heat shock) 과정을 통해 그래핀 옥사이드의 새로운 층간 구조를 발현하고, 기능화 시킨 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 제조할 수 있다.

[0049] 구체적으로 상기 빠른 열처리(heat shock) 과정을 통해 강화된 산화 그래핀 옥사이드 표면의 산소관능기의 이탈을 유도하여 표면을 에칭시킴으로써 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공을 발현시키는 동시에 상기 강화된 산화 그래핀 옥사이드의 층간 거리를 조절할 수 있다.

[0050] 또한 상기 강화된 산화 그래핀 옥사이드에 대한 빠른 열처리 과정은 향상된 층상구조, 분산성 및 반응 비표면적을 향상시킬 수 있고, 이는 그래핀 옥사이드 표면에 흡착된 수소가 그래핀 옥사이드 표면에서 빠른 이동 및 확산할 수 있도록 하여, 수소의 그래핀 옥사이드 표면과 빠른 흡착 및 탈착을 가능하게 할 수 있다.

[0051] 바람직하게는, 상기 (4) 단계에서 열처리 과정의 처리 온도는 150℃ 내지 500℃ 인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 열처리 과정의 처리 온도가 150℃보다 작은 경우는 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공을 그래핀 옥사이드 표면에 도입되지 않을 수 있고, 500℃보다 큰 경우는 강화된 산화 그래핀 옥사이드의 구조 붕괴 뿐만 아니라 탄화과정이 일어날 수 있다.

[0052] 바람직하게는, 상기 (4) 단계에서 열처리 과정의 처리 시간이 10초 내지 700초인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 열처리 과정의 처리 시간이 10초 보다 작은 경우는 다량의 수소친화점 및 새로운 나노기공을 그래핀 옥사이드 표면에 도입되지 않을 수 있고, 700초 보다 큰 경우는 강화된 산화 그래핀 옥사이드의 구조 붕괴 뿐만 아니라 탄화과정이 일어날 수 있다.

[0054] 바람직하게는, 상기 (4) 단계에서 열처리에서 투입되는 활성가스는 O_2, CO_2, NH_3, SO_2, SO_3, NO 및 NO_2 에서 선택된 하나 이상 사용하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 상기 활성가스의 종류에 따라 다양한 크기 및 모양의 기공을 만들어질 수 있다.

[0056] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제2측면은 상기 본 발명의 제1측면에 따른 제조방법에 따라 제조된 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말을 제공한다. 상기 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말은 높은 수소 저장 값을 가질 수 있다.

[0057] 바람직하게는, 상기 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 층간 구조의 평균 층간 간격이 0.5 내지 1.2 nm인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0058] 바람직하게는, 상기 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 수소 저장 값이 298K, 100 기압 하에서 0.1g 당 1.0 내지 12.0 wt.%인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0060] 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.

[0062] **측정예 1. 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 층간 구조 변화**

[0063] 제조된 다공성 그래핀 옥사이드 분말은 층간구조 변화를 관찰하기 위해 wide-angle X-선 회절분석을 하였으며, source로 CuKα를 장착한 Rigaku Model D/Max-III B 분석장비를 이용하여 스캔범위 5 내지 80° 및 스캔속도 4°/min로 측정하였다. 또한, 획득한 X-선 회절분석을 통해 새롭게 발현된 층간구조의 층간 간격은 Bragg's equation을 이용하여 계산하였다.

[0065] **측정예 2. 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 수소저장량 측정**

[0066] 제조된 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 수소저장량 측정을 위해, 각 시료를 373K에서 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 0.1 g 으로 하였다.

[0068] **실시예 1.**

[0069] 흑연분말 1g을 상온에서 증류수 및 에탄올 용액에 12 시간 교반하여 완전히 세척하여 건조한 후, 황산(H_3PO_4)과 질산(HNO_3)의 혼합산에 30분간 초음파 처리하고, 증류수로 세척하여 중화시킨 후 80℃에서 24 시간 완전 건조하여 제조된 그래핀 옥사이드를 오존 처리 챔버에 넣고 유량속도 50 cc/min으로 30분간 처리하였다. 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드를 200℃로 가열된 머플 퍼니스에 넣고 10분간 열처리 한 후, 대기 중으로 제거하여 자연적으로 냉각하였다.

[0070] 상기와 같이 제조된 다공성 그래핀 옥사이드는 상온 데시케이터 안에 보관하였다.

[0073] **실시예 2.**

[0074] 흑연분말 1g을 상온에서 증류수 및 에탄올 용액에 12 시간 교반하여 완전히 세척하여 건조한 후, 황산(H_3PO_4)과 인산(H_3PO_4)의 혼합산에 40분간 초음파 처리하고, 증류수로 세척하여 중화시킨 후 80℃에서 24 시간 완전 건조하여 제조된 그래핀 옥사이드를 오존 처리 챔버에 넣고 유량속도 30 cc/min으로 60분간 처리하였다. 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드를 400℃로 가열된 머플퍼니스에 넣고 30초간 열처리 한 후, 대기 중으로 제거하여 자연적으로 냉각하였다.

[0075] 상기와 같이 제조된 다공성 그래핀 옥사이드는 상온 데시케이터 안에 보관하였다.

[0077] **실시예 3.**

[0078] 흑연분말 1g을 상온에서 증류수 및 에탄올 용액에 12 시간 교반하여 완전히 세척하여 건조한 후, 황산(H_3PO_4)과 과산화수소(H_2O_2)의 혼합산에 60분간 초음파 처리하고, 증류수로 세척하여 중화시킨 후 80℃에서 24 시간 완전 건조하여 제조된 그래핀 옥사이드를 오존 처리 챔버에 넣고 유량속도 100 cc/min으로 60분간 처리하였다. 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드를 300℃로 가열된 머플퍼니스에 넣고 60초간 열처리 한 후, 대기 중으로 제거하여 자연적으로 냉각하였다.

[0079] 상기와 같이 제조된 다공성 그래핀 옥사이드는 상온 데시케이터 안에 보관하였다.

[0080] 상기 실시예 3에 의해 제조된 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말은 도 1에서 확인할 수 있다.

[0083] **실시예 4.**

[0084] 흑연분말 1g을 상온에서 증류수 및 에탄올 용액에 12 시간 교반하여 완전히 세척하여 건조한 후, 질산(HNO_3)과 인산(H_3PO_4)의 혼합산에 60분간 초음파 처리하고, 증류수로 세척하여 중화시킨 후 80℃에서 24 시간 완전 건조하여 제조된 그래핀 옥사이드를 오존 처리 챔버에 넣고 유량속도 50 cc/min으로 120분간 처리하였다. 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드를 300℃로 가열된 머플퍼니스에 넣고 90초간 열처리 한 후, 대기 중으로 제거하여 자연적으로 냉각하였다.

[0085] 상기와 같이 제조된 다공성 그래핀 옥사이드는 상온 데시케이터 안에 보관하였다.

[0087] **실시예 5.**

[0088] 흑연분말 1g을 상온에서 증류수 및 에탄올 용액에 12 시간 교반하여 완전히 세척하여 건조한 후, 황산(H_3PO_4)과 염산(HCl)의 혼합산에 120분간 초음파 처리하고, 증류수로 세척하여 중화시킨 후 80℃에서 24 시간 완전 건조하

여 제조된 그래핀 옥사이드를 오존 처리 챔버에 넣고 유량속도 100 cc/min으로 90분간 처리하였다. 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드를 350℃로 가열된 머플퍼니스에 넣고 180초간 열처리 한 후, 대기 중으로 제거하여 자연적으로 냉각하였다.

[0089] 제조된 다공성 그래핀 옥사이드는 상온 데시케이터 안에 보관하였다.

[0091] **실시예 6.**

[0092] 흑연분말 1g을 상온에서 증류수 및 에탄올 용액에 12 시간 교반하여 완전히 세척하여 건조한 후, 질산(HNO_3)과 염산(HCl)의 혼합산에 90분간 초음파 처리하고, 증류수로 세척하여 중화시킨 후 80℃에서 24 시간 완전 건조하여 제조된 그래핀 옥사이드를 오존 처리 챔버에 넣고 유량속도 100 cc/min으로 60분간 처리하였다. 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드를 400℃로 가열된 머플퍼니스에 넣고 300초간 열처리 한 후, 대기 중으로 제거하여 자연적으로 냉각하였다.

[0093] 제조된 다공성 그래핀 옥사이드는 상온 데시케이터 안에 보관하였다.

[0095] **실시예 7.**

[0096] 흑연분말 1g을 상온에서 증류수 및 에탄올 용액에 12 시간 교반하여 완전히 세척하여 건조한 후, 인산(H_3PO_4)과 염산(HCl)의 혼합산에 120분간 초음파 처리하고, 증류수로 세척하여 중화시킨 후 80℃에서 24 시간 완전 건조하여 제조된 그래핀 옥사이드를 오존 처리 챔버에 넣고 유량속도 100 cc/min으로 60분간 처리하였다. 제조된 강화된 산화 그래핀 옥사이드를 250℃로 가열된 머플퍼니스에 넣고 600초간 열처리 한 후, 대기 중으로 제거하여 자연적으로 냉각하였다.

[0097] 제조된 다공성 그래핀 옥사이드는 상온 데시케이터 안에 보관하였다.

[0099] **비교예 1.**

[0100] 흑연분말 1g을 상온에서 증류수 및 에탄올 용액에 12 시간 교반하여 완전히 세척하여 건조한 후, 황산(H_2SO_4)과 질산(HNO_3)의 혼합산에 60분간 초음파 처리 후, 80℃에서 24 시간 완전 건조하였다.

[0102] **비교예 2.**

[0103] 상기 비교예 1과 동일한 과정으로 실시하되, 세척된 흑연분말을 80℃에서 24 시간 완전 건조하여 제조된 그래핀 옥사이드를 오존 처리 챔버에 넣고 유량속도 100 cc/min으로 60분간 처리하였다.

[0105] 하기의 표 1과 표 2는 상기와 같이 제조된 고효율 수소저장용 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 새롭게 발현된 층상구조의 변화로 인한 평균 층간 간격 및 수소 흡착에 의한 수소 저장 값을 나타낸 결과이다.

[0107] 하기 표 1은 본 발명에 따른 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 층상구조 변화를 나타내는 표이다.

표 1

[0108]

	평균 층간 간격(nm)
실시예 1	0.92
실시예 2	0.88
실시예 3	0.76
실시예 4	0.69
실시예 5	0.62
실시예 6	0.72
실시예 7	1.05

비교예 1	0.49
비교예 2	0.45

[0109] 상기 표 1을 참조하면 본 발명의 (1) 및 (2) 단계만 존재하는 비교예 1과 비교하여 평균 층간 간격이 증가함을 확인할 수 있으며, 본 발명의 (1), (2) 및 (3) 단계만 존재하는 비교예 2와 비교하여도 평균 층간 간격이 증가함을 확인할 수 있다.

[0110] 하기 표 2는 본 발명에 따른 다공성 그래핀 옥사이드 분말의 수소 저장 값을 나타내는 표이다.

표 2

[0111]

	수소 저장 값(wt.%)
실시예 1	4.7
실시예 2	5.9
실시예 3	11.2
실시예 4	8.2
실시예 5	6.2
실시예 6	8.6
실시예 7	6.8
비교예 1	0.39
비교예 2	0.87

[0112] 상기 표 2를 참조하면 본 발명의 (1) 및 (2) 단계만 존재하는 비교예 1과 비교하여 수소 저장 값이 증가함을 확인할 수 있으며, 본 발명의 (1), (2) 및 (3) 단계만 존재하는 비교예 2와 비교하여도 수소 저장 값이 증가함을 확인할 수 있다.

[0115] 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 의해 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

