



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0027986
(43) 공개일자 2024년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/21 (2017.01) C01B 3/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/21 (2021.01)
C01B 3/0021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0105911
(22) 출원일자 2022년08월24일
심사청구일자 2022년08월24일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501동 2101호
김영훈
대구광역시 달서구 조암남로 182(월배아이파크 1차) 109동 1804호
이슬이
인천광역시 부평구 동수천로 118(부개주공 7단지) 708동 904호
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 5 항

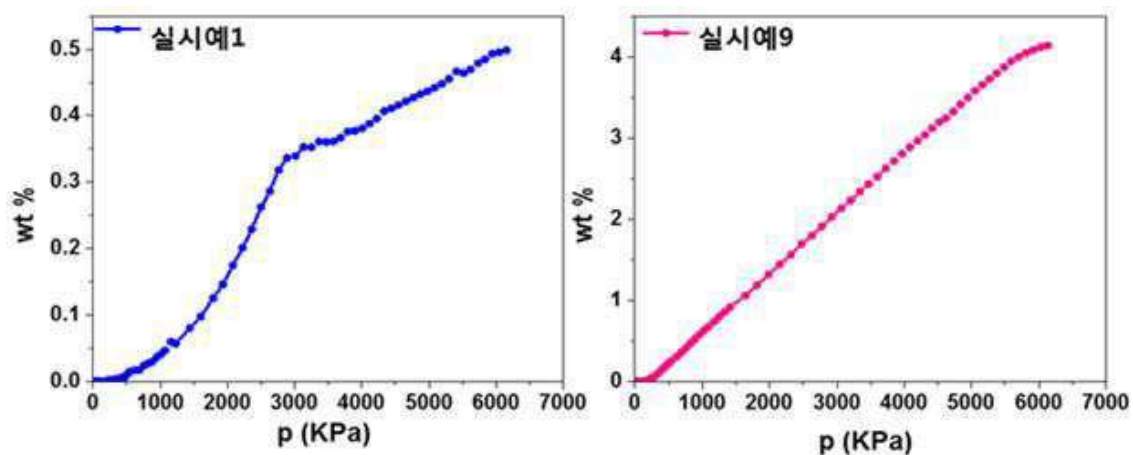
(54) 발명의 명칭 표면처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 과산화물 표면처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 습식 표면처리를 통한 표면특성이 향상된 흡착소재의 수소저장량 향상으로 수소저장능력이 극대화된 다공성 팽창흑연을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 산성 및 염기성 용매와 과산화물 분위기에서 진행되는 팽창흑연의 표면처리 최적화를 통해 중래 흑연대비 우수한 수소저장 특성을 나타내는 다공성 팽창흑연 소재를 제공함에 따라, 물리흡착 수소저장을 위한 소재로 이용될 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155128
과제번호	2021M3H1A1064135
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	혁신성장 선도 고급 연구인재 성장지원(KIURI)사업
연구과제명	수소기반 차세대 기계시스템 키우리(KIURI) 인재양성 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 팽창흑연을 산성 용액 및 염기성 용액 중 어느 하나의 용액과 혼합하는 단계;
 (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 혼합물과 과산화물을 혼합하여 표면처리하는 단계; 및
 (3) 상기 (2) 단계에서 얻어진 시료를 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 산성 용액은 0.1 내지 20 M 농도로, 염산, 황산 및 질산 중 어느 하나이고, 염기성 용액은 0.1 내지 20 M 농도로, 수산화나트륨 및 수산화칼륨 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 표면처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계의 혼합은, 산성 용액 및 염기성 용액 중 어느 하나와 팽창흑연으로서 흑연 전구체를 1:1 내지 1000:1 질량비로 사용하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 표면처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (2) 단계에서 표면처리는, 1 내지 35 wt% 농도의 과산화물로서, 과산화수소(H_2O_2), 과산화벤조일($(C_6H_5CO)_2O_2$) 및 아세틸퍼옥사이드($(CH_3CO)_2O_2$) 중 어느 하나를 선택하여, 상기 혼합물 100 중량부 대비 1 내지 100 부피비로 혼합 후, 1 내지 72시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 표면처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (3) 단계의 세척은 1 내지 48시간 동안 수행하고, 건조는 6 내지 48시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 표면처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 과산화물 표면처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 제조방법에 관한 것으로, 습식 표면처리를 통한 표면특성이 향상된 흡착소재의 수소저장량 향상으로 수소저장능력이 극대화된 다공성 팽창흑연을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

현재 인류는 화석연료 고갈뿐만 아니라 지구 온난화와 심각한 대기오염에 직면하였다. 특히, 최근 들어 환경오염 문제가 부각됨에 따라 지속가능한 대체에너지에 대한 관심이 증가하고 있다. 많은 연구들은 오염물질을 배출하지 않을 뿐만 아니라 단위무게당 높은 에너지 용량을 지니는 수소에너지가 화석연료를 대체할 유망한 대체에

너지로 평가한다.

[0003] 수소저장 방법으로는 크게 고압압축 저장법, 액화수소 저장법, 흡착법 등이 있다. 그 중 흡착법은 넓은 비표면적을 가진 다공성 소재를 사용하며 빠른 흡탈착, 높은 가역성을 특징으로 지니며 제올라이트, 금속 유기 구조체(MOFs, metal-organic frameworks), 공유 유기 구조체(COFs, covalent organic frameworks), 다공성 실리카, 활성탄, 탄소나노튜브, 그래핀 유도체 등이 사용된다.

[0004] 이에 본 발명자는 산성 및 염기성 용매와 과산화물 분위기에서 진행되는 팽창흑연의 표면처리 최적화를 통해 종래 흑연대비 우수한 수소저장 특성을 나타내는 다공성 팽창흑연 소재를 제공함에 따라, 물리흡착 수소저장을 위한 소재 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 산성 및 염기성 용매와 과산화물 분위기에서 진행되는 팽창흑연의 표면처리 최적화를 통해 종래 흑연대비 우수한 수소저장 특성을 나타내는 다공성 팽창흑연 소재를 제공함에 따라, 물리흡착 수소저장을 위한 소재 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 산성 및 염기성 용매와 과산화물 분위기에서 진행되는 팽창흑연의 표면처리 최적화를 통해 종래 흑연대비 우수한 수소저장 특성을 나타내는 다공성 팽창흑연 소재를 제조하는 방법으로, (1) 팽창흑연을 산성 용액 및 염기성 용액 중 어느 하나의 용액과 혼합하는 단계; (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 혼합물과 과산화물을 혼합하여 표면처리하는 단계; 및 (3) 상기 (2) 단계에서 얻어진 시료를 세척 및 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0007] 상기 (1) 단계에서 산성 용액은 0.1 내지 20 M 농도로, 염산, 황산 및 질산 중 어느 하나이고, 염기성 용액은 0.1 내지 20 M 농도로, 수산화나트륨 및 수산화칼륨 중 어느 하나인 것일 수 있다.

[0008] 상기 (1) 단계의 혼합은, 산성 용액 및 염기성 용액 중 어느 하나와 팽창흑연으로서 흑연 전구체를 1:1 내지 1000:1 질량비로 사용하여 혼합하는 것일 수 있다.

[0009] 상기 (2) 단계의 표면처리는, 1 내지 35 wt% 농도의 과산화물로서, 과산화수소(H_2O_2), 과산화벤조일($(C_6H_5CO)_2O_2$) 및 아세틸퍼옥사이드($(CH_3CO)_2O_2$) 중 어느 하나를 선택하고, 상기 혼합물 100 중량부 대비 1 내지 100 부피비로 혼합하여 1 내지 72시간 동안 반응시키는 것일 수 있다.

[0010] 상기 (3) 단계의 세척은 1 내지 48시간 동안 수행하고, 건조는 6 내지 48시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0011] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 산성 및 염기성 용매와 과산화물 분위기에서 진행되는 팽창흑연의 표면처리 최적화를 통해 종래 흑연대비 우수한 수소저장 특성을 나타내는 다공성 팽창흑연 소재를 제공함에 따라, 물리흡착 수소저장을 위한 소재로의 응용 및 관련 분야로서의 다양한 활용이 가능하여 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에서 얻어진 과산화물 표면처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD) 그래프이다.

도 2는 본 발명에서 얻어진 과산화물 표면처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 수소흡착등온선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 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.

실시예 1.

(1) 산성 용액과 팽창흑연 전구체를 200:1 중량부로 혼합하기 위해, 20M 농도의 황산용액 200mL에 팽창흑연 전구체 1g을 혼합하였다.

(2) 35wt% 농도의 과산화수소수 용액을 10mL를 첨가하여 혼합물을 20회 저으며 24시간 동안 반응시켰다.

(3) 증류수를 이용하여 1시간 동안 세척하고, 95℃에서 24시간 동안 건조시켰다.

실시예 2.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 과산화수소수 용액의 부피를 20mL로 하여 반응시켰다.

실시예 3.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 산성 용액과 팽창흑연 전구체를 100:1 질량비로 혼합하였다.

실시예 4.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 산성 용액과 팽창흑연 전구체를 100:1 질량비로 혼합하고 과산화수소수 용액의 부피를 20mL로 하여 반응시켰다.

실시예 5.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 산성 용액과 팽창흑연 전구체를 10:1 질량비로 혼합하였다.

실시예 6.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 산성 용액과 팽창흑연 전구체를 1:1 질량비로 혼합하였다.

실시예 7.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척시간을 48시간으로 하였다.

실시예 8.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조시간을 6시간으로 하였다.

실시예 9.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 과산화수소수 용액의 부피를 30mL로 하여 반응시켰다.

실시예 10.

상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 과산화수소수 농도를 1wt%로 하고, 과산화수소수 부피를 50mL로 하여 반응시켰다.

- [0047] 실시예 11.
- [0048] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 과산화수소수 농도를 1wt%로 하고, 과산화수소수 부피를 100mL로 하여 반응시켰다.
- [0050] 실시예 12.
- [0051] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 염기성 용액인 10M 수산화나트륨을 사용하여 반응시켰다.
- [0053] 실시예 13.
- [0054] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 염기성 용액인 5M 수산화나트륨을 사용하여 반응시켰다.
- [0056] 실시예 14.
- [0057] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 반응 시간을 1시간으로 하고, 건조시간을 48시간으로 하였다.
- [0059] 실시예 15.
- [0060] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 황산용액의 농도를 5M로 반응시켰다.
- [0062] 실시예 16.
- [0063] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 황산용액의 농도를 1M로 하고 반응시간을 72시간으로 하였다.
- [0065] 실시예 17.
- [0066] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 황산용액의 농도를 0.1M로 하고, 산성 용액과 시료의 비를 1000:1로 하여 반응시켰다.
- [0068] 비교예 1.
- [0069] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 혼합단계 및 표면처리단계를 시행하지 않았다.
- [0071] 측정예 1. 과산화물 처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 형태 및 구조 관찰
- [0072] X-선 회절 분석(XRD, Bruker Corporation)를 통해 본 발명에서 제조한 다공성 팽창흑연의 구조변화를 관찰하였다.
- [0074] 측정예 2. 과산화물 처리를 통한 고성능 수소저장용 다공성 팽창흑연의 수소 흡착등온선 측정
- [0075] 본 발명에 따른 다공성 팽창흑연의 수소 흡착등온선을 측정하여 관찰하였다. 스테인리스 스틸 챔버내에서 다공성 팽창흑연을 넣고 밀폐 한 뒤 298K 온도를 유지하며 수소 기체를 최대 6MPa까지 주입하여 압력별 흡착성능을 측정하였다.
- [0077] 아래 표 1은 본 발명에 따른 과산화물 처리에 의한 고성능 수소저장용 팽창흑연의 제조조건을 나타낸 것이고, 표 2는 본 발명에 따른 과산화물 처리에 의한 고성능 수소저장용 팽창흑연의 수소저장량 (298K, 6MPa에서 흡착한 수소의 wt%)을 나타낸 것이다.

표 1

[0079]

샘플명	시료 량(g)	과산화물 용액 농도 (wt%)	과산화물 용액 부피 (mL)	산성 용액 농도(M)	염기성 용액 농도(M)	산성 또는 염기성 용액과 시료 비	반응시간 (시간)	세척시간 (시간)	건조시간 (시간)
실시예 1	1	35	10	20	-	200:1	24	1	24
실시예 2	1	35	20	20	-	200:1	24	1	24
실시예 3	1	35	10	20	-	100:1	24	1	24
실시예 4	1	35	20	20	-	100:1	24	1	24
실시예 5	1	35	10	20	-	10:1	24	1	24
실시예 6	1	35	10	20	-	1:1	24	1	24
실시예 7	1	35	10	20	-	200:1	24	48	24
실시예 8	1	35	10	20	-	200:1	24	1	6
실시예 9	1	35	30	20	-	200:1	24	1	24
실시예 10	1	1	50	20	-	200:1	24	1	24
실시예 11	1	1	100	20	-	200:1	24	1	24
실시예 12	1	35	10	-	10	200:1	24	1	24
실시예 13	1	35	10	-	5	200:1	24	1	24
실시예 14	1	35	10	20	-	200:1	1	1	48
실시예 15	1	35	10	5	-	200:1	24	1	24
실시예 16	1	35	10	1	-	200:1	72	1	24
실시예 17	1	35	10	0.1	-	1000:1	24	1	24
비교예 1	1	35	-	-	-	-	-	1	24

표 2

[0081]

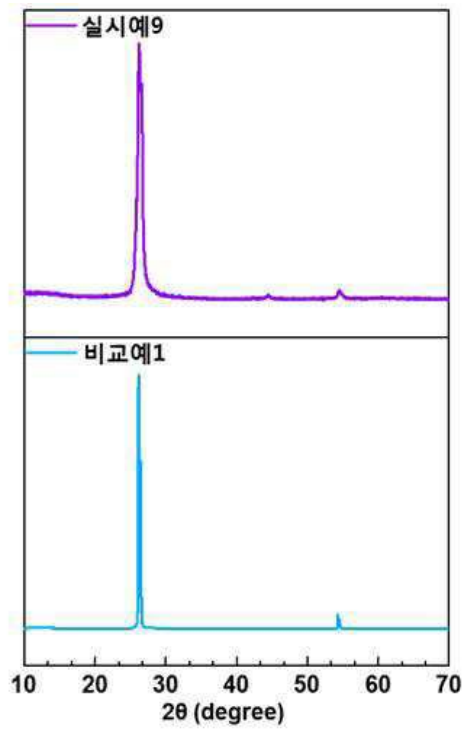
	수소저장량 (wt%)
실시예 1	0.5
실시예 2	3.2
실시예 3	0.1
실시예 4	2.0
실시예 5	<0.1
실시예 6	<0.1
실시예 7	0.4
실시예 8	2.9
실시예 9	4.1
실시예 10	<0.1
실시예 11	0.1
실시예 12	<0.1
실시예 13	<0.1
실시예 14	0.3
실시예 15	0.2
실시예 16	<0.1
실시예 17	<0.1
비교예 1	<0.1

[0083]

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

