



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년01월04일  
 (11) 등록번호 10-1218353  
 (24) 등록일자 2012년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 CO1B 31/02 (2006.01) CO1B 3/00 (2006.01)  
 B01J 20/20 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0082424  
 (22) 출원일자 2011년08월18일  
 심사청구일자 2011년08월18일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 논문:C A R B O N 4 8 ( 2 0 1 0 ) 5 0 9 7 5 1 9

(73) 특허권자  
 한국기초과학지원연구원  
 대전광역시 유성구 과학로 169-148 (어은동)  
 (72) 발명자  
 김병훈  
 인천광역시 남구 학익동 719 동아풍림아파트  
 103-401  
 김정민  
 충청남도 계룡시 장안로 75, 우림아파트 111동  
 1204호 (금암동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 이동희

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 임도경

(54) 발명의 명칭 **적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법 및 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체**

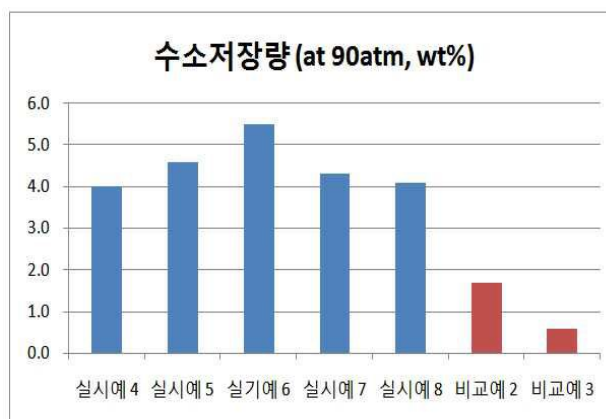
**(57) 요약**

적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법 및 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체가 개시된다.

본 발명에 의하여 제조되는 수소저장매체는 적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 환원시킨 적층구조의 그래핀으로서, 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁으며, 상기 환원된 적층구조의 그래핀에는 공동(pore)이 형성되어 있다.

본 발명에 의한 경우 간단한 공정에 의하여 제조가 가능하면서도, 수소저장능력이 우수한 수소저장매체를 얻을 수 있게 된다.

**대표도** - 도4



(72) 발명자

**홍원기**

대전광역시 서구 계룡로416번길 13, 스카이빌A동  
203호 (갈마동)

**이상문**

대전광역시 중구 계룡로 852, 5동 1507호 (오류동,  
삼성아파트)

**김해진**

대전광역시 유성구 어은로 57, 130동 1001호 (어은  
동, 한빛아파트)

**한영규**

대전광역시 유성구 어은로 57, 121동 203호 (어은  
동, 한빛아파트)

**허윤석**

대전광역시 서구 배재로 108 (도마동)

**장성진**

대전광역시 유성구 어은로 57, 136동 404호 (어은  
동, 한빛아파트)

**유한영**

대전광역시 유성구 배울2로 61, 1006동 201호 (관  
평동)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 그래핀 산화물로부터 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능을 제거함으로써 적층구조의 그래핀 산화물을 적층구조의 그래핀으로 환원시킴과 동시에 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격을 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁게 형성시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 열처리는 50 내지 250℃의 온도범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 열처리는 0.5 내지 5시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 6 내지 7Å인 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법.

**청구항 5**

(1) 적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 그래핀 산화물로부터 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능을 제거함으로써 적층구조의 그래핀 산화물을 적층구조의 그래핀으로 환원시킴과 동시에 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격을 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁게 형성시키는 제1단계;

(2) 상기 제1단계의 과정을 거쳐 형성된 상기 환원된 적층구조의 그래핀에 열처리를 하여 상기 제1단계의 과정에서 제거되지 않은 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능을 추가적으로 제거함과 동시에 상기 환원된 적층구조의 그래핀에 공동(pore)을 형성시키는 제2단계;를 포함하여 이루어지는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 제1단계에서 이루어지는 열처리는 100 내지 250℃의 온도범위에서, 0.5 내지 5시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

상기 제2단계에서 이루어지는 열처리는 250 내지 750℃의 온도범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서,

상기 제2단계에서 이루어지는 열처리는 0.5 내지 5시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법.

**청구항 9**

제5항에 있어서,

상기 제2단계를 통하여 공동이 형성된 적층구조의 환원된 그래핀은, 상기 제1단계의 과정을 거쳐 형성된 환원된 적층구조의 그래핀 중량의 70 내지 95%의 중량을 갖는 것을 특징으로 하는 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항의 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체.

**청구항 11**

적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 환원시킨 적층구조의 그래핀으로서, 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁은 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 6 내지 7Å인 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

상기 환원된 적층구조의 그래핀에는 공동(pore)이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체.

**청구항 14**

적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 환원시킨 적층구조의 그래핀으로서, 환원된 적층구조의 그래핀에는

공동(pore)이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체.

**청구항 15**

제14항에 있어서,

상기 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 열처리 이전의 상기 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁은 것을 특징으로 하는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법 및 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 그래핀 산화물로부터 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능기를 제거함으로써 그래핀 산화물을 그래핀으로 환원시킴과 동시에 환원된 그래핀 층간의 간격을 열처리 이전의 그래핀 산화물 층간의 간격보다 좁게 형성시키고, 또한 그래핀 산화물층에 공동(pore)을 형성함으로써 수소저장능력을 향상시킬 수 있는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법 및 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 산업혁명 이후, 화석연료의 사용은 지속적으로 증가하여 왔고, 이로 인한 환경오염, 지구 온난화 등의 문제가 크게 대두 되고 있다. 현재에는 화석연료를 대체할 수 있는 에너지원에 관한 연구가 다 방면에서 진행되고 있고, 태양열, 지열, 풍력, 해양에너지 등의 자연에너지와 물을 원료로 하는 수소에너지가 화석연료의 대체 에너지원으로 부각되고 있다. 그 중에서도 수소에너지는 지구상에 풍부하게 존재하는 물을 원료로 하고, 어떤 연소 과정에서도 용이하게 원래의 수소로 되돌아가기 때문에 이상적인 청정에너지로 부각되고 있다. 수소는 그 상태로 연소시키면 열에너지로, 내연기관을 이용하면 기계에너지로, 또 산소와 반응시켜 전기를 발생하는 연료전지에도 이용할 수 있다.

[0003] 그러나 수소는 고밀도로 안전하게 저장하기가 어렵기 때문에 에너지원으로서의 수소의 활용은 크게 제한받고 있는 실정이다. 따라서, 에너지원으로 수소를 활용하기 위해서는 수소저장량을 획기적으로 증대시킬 수 있는 저장재료 및 저장방법에 관한 연구가 선행되어야 한다.

[0004] 현재까지 개발된 수소저장 방법으로는 액체수소저장법, 기체수소저장법, 그리고 수소저장합금의 형태로 저장하는 방법이 있다. 기체수소저장법이나 액체수소저장법은 상온에서 폭발 위험성이 있으며 저장비용이 높다는 단점이 있다. 수소저장합금의 형태로 저장하는 방법은 상온에서 20~40 atm 이하의 압력으로 수소를 안전하게 저장할 수 있지만, 무게가 무겁고 가격이 비싸며 수소저장능력에서도 가솔린이나 디젤보다 떨어진다는 문제점이 있다.

[0005] 상기와 같은 문제점으로 인해 탄소재료를 이용한 수소저장 방법이 시도되기 시작하였다. 탄소재료는 단일의 원소로 구성되어 있음에도 불구하고, 결합의 형태가 다양하며, 화학적 안정성, 우수한 전기 및 열전도성, 고강도, 고탄성율, 생체친화성 등의 특성을 가진 우수한 재료이다. 또한 탄소재료는 경량이며 자원량이 풍부하다는 장점도 지니고 있다. 탄소재료 중에서도 탄소나노튜브를 수소저장매체로 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 탄소나노튜브를 수소저장매체로 활용하기 위하여 현재까지 알려진 기술은 수소저장능력이 기대치보다 미흡하고, 수소 저장율의 편차가 심하며, 재현성 있는 저장율을 확보하기가 어렵다는 문제가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 수소저장능력이 우수하면서도 간단한 공정에 의하여 구현할 수 있는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법 및 적층구조의 그래핀 산

화물로부터 제조되는 수소저장매체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0007] 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법 및 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체를 제공하는데, 본 발명의 일례에 의한 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법은,
- [0008] 적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 그래핀 산화물로부터 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능기를 제거함으로써 적층구조의 그래핀 산화물을 적층구조의 그래핀으로 환원시킴과 동시에 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격을 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁게 형성시키는 단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0009] 상기 열처리는 50 내지 250℃의 온도범위에서 0.5 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 6 내지 7Å인 것이 바람직하다.
- [0010] 본 발명의 다른 예에 의한 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법은,
- [0011] (1) 적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 그래핀 산화물로부터 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능기를 제거함으로써 적층구조의 그래핀 산화물을 적층구조의 그래핀으로 환원시킴과 동시에 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격을 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁게 형성시키는 제1단계; 및
- [0012] (2) 상기 제1단계의 과정을 거쳐 형성된 상기 환원된 적층구조의 그래핀에 열처리를 하여 상기 제1단계의 과정에서 제거되지 않은 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능기를 추가적으로 제거함과 동시에 상기 환원된 적층구조의 그래핀에 공동(pore)을 형성시키는 제2단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0013] 상기 제1단계에서 이루어지는 열처리는 50 내지 250℃의 온도범위에서, 0.5 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 제2단계에서 이루어지는 열처리는 250 내지 750℃의 온도범위에서 0.5 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 제2단계를 통하여 공동이 형성된 적층구조의 환원된 그래핀은, 상기 제1단계의 과정을 거쳐 형성된 환원된 적층구조의 그래핀 중량의 70 내지 95%의 중량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0015] 또한 본 발명은 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체를 제공하는데, 본 발명의 일례에 의한 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체는,
- [0016] 적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 환원시킨 적층구조의 그래핀으로서, 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁은 것을 특징으로 하며, 상기 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 6 내지 7Å인 것이 바람직하다.
- [0017] 또한 환원된 적층구조의 그래핀에는 공동(pore)이 형성되어 있는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

- [0018] 상술한 본 발명에 의한 경우, 간단한 공정에 의하여 제조가 가능하면서도, 수소저장능력이 우수한 수소저장매체를 얻을 수 있게 된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0019] 도 1은 본 발명의 일례에 의하여 제조되는 적층구조의 그래핀의 구조를 설명하기 위한 도면이다.  
 도 2는 그래핀 산화물의 전자현미경 사진이다.  
 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 적층구조의 그래핀 및 비교예에 따른 적층구조의 그래핀 산화물의 수소저장량 측정결과를 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 적층구조의 그래핀의 수소저장량 측정결과를 도시한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0021] 그래핀(graphene)은 탄소 원자가 육각형으로 결합해 벌집 형태를 이루는 구조를 가지고 있으며, 그래핀을 이루는 탄소 원자 하나하나는 이웃한 탄소와 전자 한 쌍 반을 공유하며 결합하고 있다.
- [0022] 그래핀은 충격에 강하며, 강도 및 신축성이 좋고, 전자 이동속도가 빠르며, 전기 전도도 또한 우수하다. 이외에도 그래핀은 많은 장점을 가지고 있으며, 따라서 이의 응용에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다.
- [0023] 현재까지 알려진 그래핀의 제조방법은 4가지로 요약할 수 있는데, 일명 셀로판테이프법, 금속 표면에 메탄과 수소를 흘려서 그래핀을 제조하는 화학증착법, 실리콘 카바이드를 한층 한층 쌓아올려 만드는 에피택셜(Epitaxial)법, 산화-환원 반응을 이용한 화학적 방법이 그것이다. 이 중에서 흑연의 화학반응을 이용한 화학적 방법이 주로 이용되고 있다.
- [0024] 화학적으로 그래핀을 생산하기 위해서는 우선 흑연을 강산 처리하여 산화시킨다. 탄소와 산이 반응하면 하이드록시기, 에폭사이드기, 카르복실기, 락톤기 등 탄소에 산소 기능기가 함유된 그래핀 산화물(graphene oxide)이 생성된다. 그래핀 산화물은 산소 기능기 때문에 수용액에 분산이 잘 되는데, 이를 원하는 곳에 붙이거나 원하는 패턴으로 변형시킨 후에 환원제를 이용하여 산소를 떼어내면 그래핀을 제조할 수 있다. 화학적 방법은 적용이 간편하고, 대량생산에 유리하지만 환원제를 처리하는 과정에서 완전한 환원이 이루어지지 않을 수도 있으며, 이를 해결하기 위하여 황화수소, 하이드라진, 하이드로퀴논, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 알루미늄 분말 등 다양한 환원제를 사용한 연구가 진행중이다.
- [0025] 본 발명은 상기 화학적 방법에서 제조되는 그래핀 산화물을 다층 구조로 적층시키고, 여기에 열처리를 하여 환원된 적층구조의 그래핀을 수소저장매체로 이용한다.
- [0026] 즉, 본 발명의 일례에 따른 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법은, 적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 그래핀 산화물로부터 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능기를 제거함으로써 적층구조의 그래핀 산화물을 적층구조의 그래핀으로 환원시킴과 동시에 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격을 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁게 형성시키는 단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0027] 그래핀 산화물의 제조는 전술한 화학적 방법에 의하여 이루어지며, 그래핀 산화물을 적층시키는 과정은 그래핀 산화물을 수용액에 분산시킨 상태에서 이루어진다. 상기 그래핀 산화물의 제조 및 그래핀 산화물을 적층시키는 과정 자체는 공지 기술이므로 이의 상세한 설명은 생략한다.
- [0028] 상기 방법에 의하여 제조된 적층구조의 그래핀은 수소저장매체로 이용된다. 따라서 상기 적층구조의 그래핀 산화물은 최소 2층의 그래핀 산화물이 적층된 구조이며, 목적하는 바에 따라 2층을 초과하는 다층의 그래핀 산화물이 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0029] 환원되지 않은 적층된 그래핀 산화물은 약 8 내지 12Å의 층간 간격을 가진다. 또한 환원되지 않은 적층된 그래핀 산화물의 표면 및 그래핀 산화물층과 그래핀 산화물층 사이에는 산소 및 하이드록시기, 에폭사이드기, 카르복실기, 락톤기 등의 산소를 포함하고 있는 기능기가 붙어있게 된다. 본 발명은 그래핀 산화물의 환원을 열처리에 의하여 달성한다. 즉 적층구조의 그래핀 산화물을 50 내지 250℃의 온도범위에서 0.5 내지 5시간 동안 열처리를 하여, 그래핀 산화물로부터 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능기를 제거함으로써 적층구조의 그래핀 산화물을 적층구조의 그래핀으로 환원시키게 된다. 이러한 과정을 통하여 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁아지게 된다.
- [0030] 상기 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 6 내지 7Å 범위에 있게끔 조절되는 것이 바람직하다. 탄소재료에 수소가 저장되는 과정은 물리적 흡착으로 간주되는데, 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격이 상기 하한치 미만일 경우에는 수소의 출입과 이동이 제한을 받을 우려가 있으며, 그래핀의 층간 간격이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 수소의 저장효율이 떨어질 우려가 있게 된다.
- [0031] 상기 열처리 온도 및 열처리 시간이 하한치 미만일 경우에는 적층구조의 그래핀 산화물로부터 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능기의 제거가 미흡하여 남아있는 산소 및 산소를 포함하는 기능기 및 넓은 층간 간격으로 인하여 수소저장 효율이 저하될 우려가 있으며, 열처리 온도 및 열처리 시간이 상한치를 초과하는 경우에는 층간 간격이 좁아져 수소의 출입 및 이동이 용이하지 않을 우려가 있어 바람직하지 않다.



- [0032] 또한 본 발명의 다른 예에 의한 적층구조의 그래핀 산화물로부터 수소저장매체를 제조하는 방법은,
- [0033] (1) 적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 그래핀 산화물로부터 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능기를 제거함으로써 적층구조의 그래핀 산화물을 적층구조의 그래핀으로 환원시킴과 동시에 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격을 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁게 형성시키는 제1단계;
- [0034] (2) 상기 제1단계의 과정을 거쳐 형성된 상기 환원된 적층구조의 그래핀에 열처리를 하여 상기 제1단계의 과정에서 제거되지 않은 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능기를 추가적으로 제거함과 동시에 상기 환원된 적층구조의 그래핀에 공동(pore)을 형성시키는 제2단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0035] 즉, 본 예에 의한 제조방법은 2단계의 열처리를 수행하게 된다. 상기 제1단계는 전술한 본 발명의 일례에서 설명한 것과 동일하므로 여기서는 설명을 생략한다.
- [0036] 상기 제2단계에서는 상기 제1단계를 통하여 환원된 적층구조의 그래핀을 열처리하여 환원된 적층구조의 그래핀에 남아 있는 산소 및 산소를 포함하는 기능기를 추가적으로 제거함과 동시에 공동(pore)을 형성시키게 된다. 도 1에 상기 제2단계에 의한 열처리를 통하여 공동이 형성되는 것을 설명하기 위한 3층으로 적층된 그래핀의 구조를 도시하였다. 상기 도 1에서 (a)는 제2단계에 의한 열처리 이전의 3층으로 적층된 그래핀 구조이며, (b)는 제2단계에 의한 열처리 이후의 3층으로 적층된 그래핀 구조를 나타낸다. 즉, 도 1에 도시된 것과 같이 상기 제2단계에서는 환원된 적층구조의 그래핀에 인위적인 손상을 줌으로써 탄소결합을 끊어 공동을 형성하게 된다. 생성된 공동은 수소의 이동 통로로 활용된다. 즉, 수소저장 과정에서 환원된 적층구조의 그래핀층과 그래핀층 사이로 수소가 출입함과 동시에 생성된 공동을 통하여도 수소의 출입이 이루어지게 된다.
- [0037] 상기 제2단계에서 이루어지는 열처리는 250 내지 750℃의 온도범위에서 0.5 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 열처리 온도 및 시간이 상기 하한치 미만일 경우에는 환원된 적층구조의 그래핀에 공동이 형성되지 않을 우려와 더불어 공동이 형성되더라도 크기가 작아 형성된 공동을 통한 수소의 출입 및 이동이 원활하지 않을 우려가 있고, 열처리 온도 및 시간이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 과도한 공동의 형성으로 인하여 그래핀의 구조가 무너질 우려와 더불어 수소가 흡착될 탄소원자의 과도한 감소로 인하여 수소저장 효율이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0038] 즉, 상기 제2단계를 통하여 공동이 형성된 적층구조의 환원된 그래핀은, 상기 제1단계의 과정을 거쳐 형성된 환원된 적층구조의 그래핀 중량의 70 내지 95%의 중량을 갖는 것이 바람직하다. 즉, 제1단계의 열처리를 하여 환원된 적층구조의 그래핀 중량의 5 내지 30%를 손상시켜 공동을 형성하는 것이 바람직하다. 상기 제2단계를 통하여 공동이 형성된 적층구조의 환원된 그래핀이 상기 제1단계의 과정을 거쳐 형성된 환원된 적층구조의 그래핀 중량의 70% 미만의 중량을 가질 경우에는 과도한 공동의 형성으로 인하여 그래핀의 구조가 무너질 우려와 더불어 수소가 흡착될 탄소원자의 과도한 감소 및 형성된 공동의 크기가 과도하여 수소저장 효율이 저하될 우려가 있으며, 95%를 초과하는 중량을 가질 경우에는 형성되는 공동이 부족하여 공동을 통한 수소의 출입 효과가 미흡할 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0039] 또한 본 발명은 상술한 제조방법에 의한 적층구조의 그래핀 산화물로부터 제조되는 수소저장매체를 제공한다.
- [0040] 즉, 본 발명의 일례에 따른 수소저장매체는, 적층구조의 그래핀 산화물에 열처리를 하여 환원시킨 적층구조의 그래핀으로서, 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물의 층간 간격보다 좁은 것을 특징으로 하며, 상기 환원된 적층구조의 그래핀의 층간 간격은 6 내지 7Å인 것이 바람직하다.
- [0041] 또한 환원된 적층구조의 그래핀에는 공동(pore)이 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0042] 이하 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0043] 적층구조의 그래핀 산화물의 제조
- [0044] 그래핀 산화물은 450 나노미터 크기의 흑연을 사용하여 Hummers가 제안한 방법을 변형하여 제조하였다. 즉, 과황산칼륨(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 10g) 및 오산화인(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10g)을 황산 100ml 용해시킨 후, 여기에 흑연(12g)을 1 시간 동안 담지시킨 후, 이를 증류수로 세척하여 상온에서 건조시켰다. 다음으로 상기 흑연을 과망간산칼륨(KMnO<sub>4</sub>, 60g)



및 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50ml)를 가한 황산 200ml에 물 2ℓ를 가한 용액과 2시간 동안 반응시켰다. 상기의 과정을 통하여 제조된 그래핀 산화물은 10% 염산과 증류수를 이용하여 충분히 세척하고 상온에서 5일간 건조시켰다.

[0045] 상기와 같은 과정에 의하여 제조된 그래핀 산화물의 전자현미경 사진을 도 2에 나타내었다.

[0046] 상기의 과정을 통하여 제조된 그래핀 산화물은 다층으로 적층된 구조를 가지며, 그래핀 산화물의 층간 간격은 8 내지 8.5Å 이었고, 평균 층간 간격은 8.2Å 이었다.

[0047] 상기 그래핀의 제조과정에서 원심분리를 통하여 그래핀의 무게별로 분리하였다. 즉, 원재료인 흑연의 크기가 일정하므로 무게별로 분리된 그래핀 산화물은 각 무게별로 유사한 적층구조를 가지게 된다. 이하의 실시예에서는 원심분리를 통하여 무게비가 중간에 위치한 그래핀 산화물 4g을 대상으로 실험을 진행하였다.

[0048] 또한 재현성 있는 결과를 얻기 위하여 상기의 과정을 반복하여 충분한 그래핀 산화물을 확보하여 실험을 진행하였다.

[0049] 환원된 적층구조의 그래핀의 제조

[0050] 상기의 과정을 통하여 제조된 그래핀 산화물에 열처리를 하여 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능이 제거된 적층된 그래핀을 제조하였다. 즉, 본 발명에서는 환원제를 사용하던 기존과 달리 열처리를 통하여 그래핀 산화물을 그래핀으로 환원시켰다. 열처리는 질소가스를 10ml/min의 속도로 공급하면서 이루어졌으며, 구체적인 온도 및 시간 조건을 하기의 표 1에 나타내었다. 또한 제조된 적층구조의 그래핀의 평균 층간 간격을 측정하여 표 1에 함께 나타내었다. 그래핀의 층간 간격은 XRD를 이용하여 d-space를 계산함으로써 측정하였다.

표 1

구 분	열처리 온도 (°C)	열처리 시간 (hr)	평균층간 간격 (Å)
실시예 1	50	1	6.70
실시예 2	100	1	6.65
실시예 3	170	1	6.55
실시예 4	190	1	6.50
실시예 5	220	1	6.40

[0051]

[0052] 상기 표 1의 결과에서 확인할 수 있듯이 본 발명의 실시예의 경우, 열처리를 하지 않은 그래핀 산화물(평균 층간 간격 : 8.2Å)에 비하여 층간간격이 좁아짐을 확인할 수 있었고, 열처리 온도가 높아질수록 층간 간격이 더욱 좁아짐을 알 수 있었다. 이는 열처리를 통하여 그래핀 산화물에 결합되어 있던 산소 및 산소를 포함하고 있는 기능이 제거됨에 의한 결과로 해석된다.

[0053] 수소저장능력 측정

[0054] 상기 실시예 1 내지 5에 의하여 제조된 적층구조의 그래핀이 수소저장매체로 유용한지 확인하기 위하여 수소저장량을 측정하여 이를 하기의 표 2 및 도 3에 나타내었으며, 열처리 이전의 적층된 그래핀 산화물을 비교예로 하였다.

[0055] 수소 저장량의 측정은 computer controlled commercial pressure-composition isotherm(PCT)를 이용하여 99.9999% 수소 가스를 사용하여 90 기압까지 부피법으로 측정하였고, PCT 장비는 LaNi<sub>5</sub> 와 activated carbon을 사용하여 상온과 77K 의 온도에서 보정하여 사용하였다.

표 2

구 분	평균 층간 간격 (Å)	수소저장량 (at 90atm, wt%)
실시예 1	6.70	3.7
실시예 2	6.65	3.8
실시예 3	6.55	4.0
실시예 4	6.50	4.2
실시예 5	6.40	3.9
비교예 1	8.20	1.0

[0056]

[0057] 상기 표 2 및 도 3에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 적층구조의 그래핀은 열처리 이전의 적층구조의 그래핀 산화물에 비하여 층간간격이 좁고, 수소저장량이 월등히 향상됨을 확인할 수 있었다.

[0058]

공동(pore)이 형성된 적층구조의 그래핀의 제조

[0059]

상기 실시예 4에 의한 환원된 적층구조의 그래핀에 추가적인 열처리를 하여 공동이 형성된 적층구조의 그래핀을 제조하였다. 열처리 온도 및 시간은 하기의 표3에 나타내었으며, 본 단계의 열처리 이전과 이후의 그래핀의 평균중량을 측정하여 표 3에 함께 나타내었다. 상기 실시예 4의 과정을 통하여 제조된 적층된 그래핀의 평균 중량은 상기 실시예 4를 제조하기 위한 열처리 이전의 그래핀 산화물 중량의 71% 이었으며, 하기의 표에 기재된 평균 중량은 상기 실시예 4에 의한 적층된 그래핀의 중량을 100으로 한 중량비를 나타낸다.

표 3

구 분	열처리 온도 (°C)	열처리 시간 (hr)	평균 중량 (실시예 4 100 기준)
실시예 4	-	-	100
실시예 5	300	2	86
실시예 6	400	2	82
실시예 7	500	2	77
실시예 8	600	2	71
비교예 2	800	2	60
비교예 3	900	2	56

[0060]

[0061]

수소저장능력 측정

[0062]

상기 실시예 5 내지 8에 의하여 제조된 공동이 형성된 적층구조의 그래핀이 수소저장매체로 유용한지 확인하기 위하여 수소저장량을 측정하여 이를 하기의 표 4 및 도 4에 나타내었다. 수소저장량은 상기 실시예 1 내지 3의

경우와 동일한 방식에 의하여 측정하였으며, 또한 상기 비교예 2 및 3에 의하여 제조된 적층구조의 그래핀의 수소저장량을 측정하여 함께 나타내었다.

표 4

구 분	평균중량 (실시예 4 100 기준)	수소저장량 (at 90atm, wt%)
실시예 4	100	4.2
실시예 5	86	4.6
실시예 6	82	5.5
실시예 7	77	4.4
실시예 8	71	4.3
비교예 2	60	1.7
비교예 3	56	0.6

[0063]

[0064]

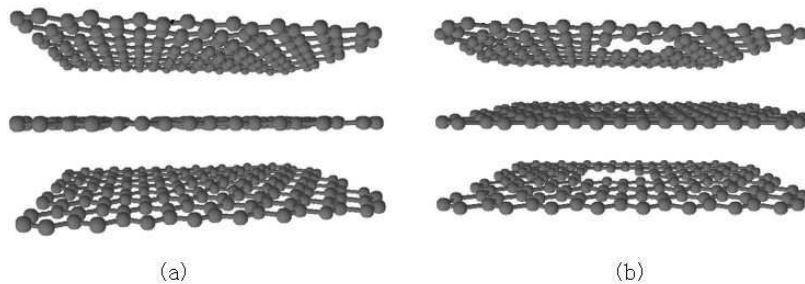
상기 표 4 및 도 4에서 알 수 있듯이 추가적인 열처리에 의하여 공동이 형성된 실시예 5 내지 8에 의한 적층구조의 그래핀은 공동을 형성하기 위한 열처리를 하지 않은 실시예 4에 의한 적층구조의 그래핀에 비하여 모두 수소저장량이 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한 비교예 2 내지 3의 경우 실시예 4 내지 7에 비하여 수소저장량이 현저히 떨어짐을 확인할 수 있었는데, 이는 과도한 열처리로 인하여 수소가 흡착될 탄소가 그래핀 구조에서 과도하게 떨어져 나간 것에 기인하며, 이는 평균중량의 감소로부터도 확인할 수 있었다.

[0065]

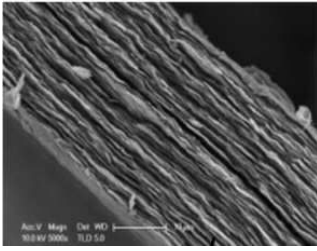
본 발명은 상기한 실시예를 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

도면

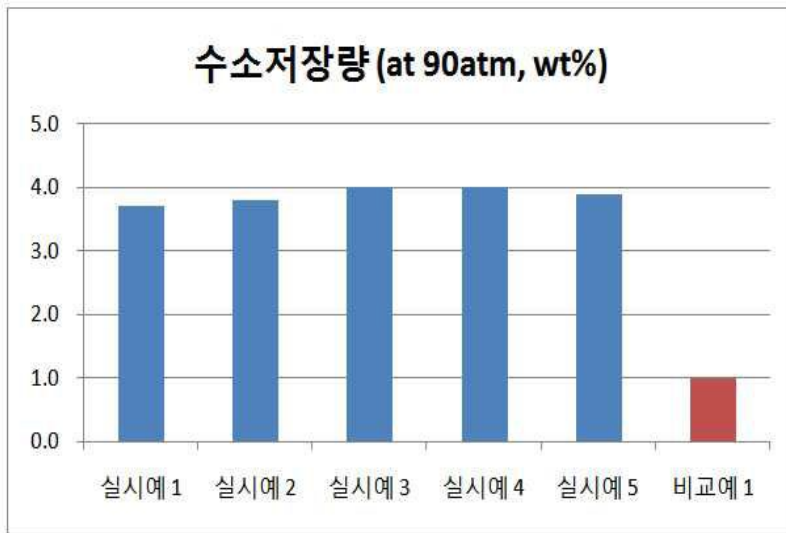
도면1



도면2



도면3



도면4

