(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월01일
(11) 등록번호 10-1803738
(24) 등록일자 2017년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *B01J 23/34* (2006.01)
B01J 23/84 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *C01B 3/06* (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01) *C01G 53/09* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/158 (2017.08)
B01J 23/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0051403
(22) 출원일자 2016년04월27일
심사청구일자 2016년04월27일
(65) 공개번호 10-2016-0127683
(43) 공개일자 2016년11월04일
(30) 우선권주장
1020150058944 2015년04월27일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
US20070172417 A1*
Adv. Mater., 2010, 22, pp. 1269-1272*
Nanoscale, 2012, 4, pp. 5394-5400*
Chemical Engineering Journal, 2014, 237, pp. 95-100*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
명지대학교 산학협력단
경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)
(72) 발명자
김헌
경기도 성남시 분당구 백현로 234 (정자동, 한솔마을한일아파트) 306동 1702호
아무타 치나판
경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2공학관 8846호
(74) 대리인
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 최영희

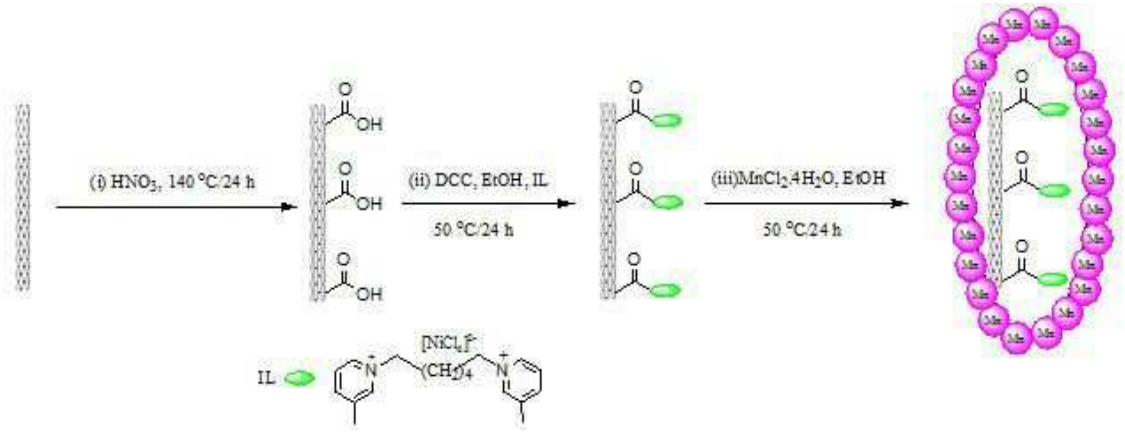
(54) 발명의 명칭 **다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드의 제조방법 및 그에 따라 제조된 수소 생산 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드의 제조방법 및 그에 따라 제조된 수소 생산 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 다중벽 탄소나노튜브에 이온성 액체와 망간 나노입자를 결합시킴으로써 수소 저장물질에 대해 가수분해 성능이 우수한 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드, 다중벽 탄

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드 촉매 및 이를 이용한 수소 생산 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드는 제조방법이 간단하고 저장이 용이하며, 재사용이 가능하고, 정제공정이 빠르게 진행된다. 또한, 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드를 이용한 촉매는 종래의 촉매에 비해 낮은 촉매 농도와 온도에서 빠른 시간 안에 촉매 작용을 수행할 수 있다.

(52) CPC특허분류
B01J 23/84 (2013.01)
B01J 35/026 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
C01B 3/06 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
C01G 45/00 (2013.01)
C01G 53/09 (2013.01)
C01B 2202/06 (2013.01)
C01B 2203/1041 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014R1A2A2A01004352
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구지원사업(핵심)
연구과제명 이산화탄소 동시 포집/전환용 이온성 액체 담지 나노복합체의 개발
기 여 율 1/1
주관기관 명지대학교
연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

수소 생산 촉매로 사용되는 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(MWCNTs/IL/Mn nanohybrid)의 제조방법으로서,

(a) 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)를 산화시키는 단계;

(b) 상기 단계 (a)에서 산화된 다중벽 탄소나노튜브를 이온성 액체(ionic liquid, IL)와 반응시키는 단계; 및

(c) 상기 단계 (b)의 이온성 액체와 반응시킨 산화된 다중벽 탄소나노튜브에 망간(Mn)을 환원하여 분산시키는 단계를 포함하고,

상기 단계 (b)의 이온성 액체는 피리디늄계 이중 양이온성 액체(pyridinium dicationic ionic liquid)인 것을 특징으로 하는, 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(MWCNTs/IL/Mn nanohybrid)의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 단계 (a)는 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 붕산(H_3BO_3), 염산(HCl) 또는 이들의 혼합물을 첨가하여 카르복실산이 결합한 다중벽 탄소나노튜브를 수득하는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 피리디늄계 이중 양이온성 액체는 금속 할라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 금속 할라이드는 테트라클로로니켈(Ⅱ)산염($[NiCl_4]^{2-}$)인 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 단계 (b)는 다이사이클로헥실카르보디이미드(dicyclohexylcarbodiimide, DCC)를 첨가하는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 단계 (c)는 이온성 액체와 망간이 결합하는 것을 특징으로 하는 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드의 제조방법.

청구항 8

청구항 1, 청구항 2, 청구항 4 내지 청구항 7의 방법 중 어느 하나의 방법으로 제조된 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드로 구성되는 수소 생산 촉매.

청구항 9

수소 저장물질을 청구항 8의 촉매로 가수분해하는 단계를 포함하는 수소 생산 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 수소 저장물질은 붕소 화합물인 것을 특징으로 하는 수소 생산 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 붕소 화합물은 수소화붕소나트륨($NaBH_4$), 수소화붕소리튬($LiBH_4$), 암모니아-보레인(NH_3BH_3) 및 암모니아-트리보레인($H_3NB_3H_7$)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 수소 생산 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드의 제조방법 및 그에 따라 제조된 수소 생산 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 다중벽 탄소나노튜브에 이온성 액체와 망간 나노입자를 결합시킴으로써 수소 저장물질에 대해 가수분해 성능이 우수한 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드, 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드 촉매 및 이를 이용한 수소 생산 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전세계적으로 에너지와 석유의 가격이 치솟아 오르고 있고, 무분별한 화석 연료 소비에 따른 기후 변화로 인해 대체 에너지 개발에 대한 수요가 높아지고 있다. 특히 수소는 재활용이 가능하고 에너지 효율적이며 깨끗한 에너지 캐리어(carrier)이기 때문에, 지속 가능한 미래 에너지 자원이라는 측면에서 관심을 불러 일으키고 있다. 이에 과학자들은 효율이 증가하고 비-오염성 부산물을 생성하는 수소 생산 방법을 개발해오고 있다.

[0003] 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)는 에너지 저장물질, 태양전지 및 전기화학적 윈도우(electrochemical windows)와 같은 고성능 장치에 대해 바람직한 화합물이며, 특히 탄소나노튜브 기반 나노물질은 대규모로 적용이 가능하다고 알려져 있다(L. Hu, D.S. Hecht, G. Gruner *et al., Chem. Rev.* 110:5790-5844, 2010). 그러나, 탄소나노튜브는 소수성을 띄고 있기 때문에 대부분의 용매에서 용해도가 매우 떨어지며, 촉매 보조제로서의 효율이 제한되어 있다. 이를 극복하기 위해, 공유 변이(covalent modification)(Z. Wang, Q. Zhang, D. Kuehner, X. Xu, A. Ivaskab, L. Niu *et al., Carbon.* 46:1687-1692, 2008), 비-공유 변이(non-covalent modification)(Z.M. Wang, Q.C. Liu, H. Zhu, H.F. Liu, Y.M. Chen, M.S. Yang *et al., Carbon* 45:285-92, 2007), 층간 증착법(layer-by layer deposition)(M.A. Correa-Duarte, N. Sobal, L.M. Liz-Marzan, M. Giersig *et al., Adv. Mater.* 16:2179-84, 2004) 및 열 증착법(thermal deposition)(B. Xue, P. Chen, Q. Hong, J.Y. Lin, K.L. Tan *et al., J. Mater. Chem.* 11:2378-81, 2001) 과 같은 다양한 방법들이 보고되어 왔으나, 대부분의 방법들은 탄소나노튜브 표면에 균일한 크기의 금속 나노입자를 적층(loading)하거나, 활성이 낮은 고분자와 물리적으로 혼합하는데 어려움이 있다.

[0004] 한편, 이온성 액체(ionic liquids)는 낮은 휘발성, 우수한 열 안정성 및 다양한 구조로 변환이 가능한 특성으로 인해 친환경 반응 물질(green reaction media)로 알려져 있다. 아울러, 신규한 다기능성 이온성 액체를 합성 및 적용하는 방법은 화학적/바이오매스 전환, 바이오에너지 생산 및 수소 생산에 대한 효율적인 공정을 개발함에 있어서 긍정적인 역할을 할 수 있다(D. Fang, J.M. Yang, C.J. Ni *et al., Heteroatom Chem.* 22:5-10, 2011).

[0005] 최근, 탄소나노튜브 물질과 결합한 이온성 액체가 에너지 관련 작업에 대해 가장 유력한 물질로서 관심을 끌고 있다. 더불어 에너지 저장 및 전환이 가능한 나노 사이즈 물질로서 저렴하고, 자연상태에서 풍부하게 존재하며 친환경적인 망간(Mn), 니켈(Ni) 및 코발트(Co)와 같은 금속을 촉매로 적용하는 방법에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0006] 하지만, 아직까지 다중벽의 탄소나노튜브, 이온성 액체 및 금속을 결합하여 수소 생산에 적용한 연구에 대해서는 알려진 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 종래의 촉매에 비해 효율적으로 수소를 생산하기 위해, 다중벽 탄소나노튜브에 피리디늄계 이중 양이온성 액체와 망간 나노입자를 결합한 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드를 제조하는 방법 및 이를 이용하여 수소를 생산하는 촉매를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)를 산화시키는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 산화된 다중벽 탄소나노튜브를 이온성 액체(ionic liquid, IL)와 반응시키는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)의 이온성 액체와 반응시킨 산화된 다중벽 탄소나노튜브에 망간(Mn)을 환원하여 분산시키는 단계를 포함하는 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(MWCNTs/IL/Mn nanohybrid)의 제조방법을 제공한다.

[0009] 상기 단계 (a)는 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 붕산(H_3BO_3), 염산(HCl) 또는 이들의 혼합물을 첨가하여 카르복실산이 결합한 다중벽 탄소나노튜브를 수득할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0010] 상기 단계 (b)의 이온성 액체는 피리디늄계 이중 양이온성 액체(pyridinium dicationic ionic liquid)이고, 바람직하게는 금속 할라이드를 포함하며, 더욱 바람직하게는 테트라클로로니켈()산염($[NiCl_4]^{2-}$)을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 단계 (b)는 다이사이클로헥실카르보디이미드(dicyclohexylcarbodiimide, DCC)를 첨가할 수 있다.

[0012] 상기 단계 (c)는 이온성 액체와 망간이 결합하는 것이 바람직하다.

[0013] 본 발명은 또한, 상기 방법 중 어느 하나의 방법으로 제조된 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드 촉매를 제공한다.

[0014] 본 발명은 또한, 수소 저장물질을 상기 촉매로 가수분해하는 단계를 포함하는 수소 생산 방법을 제공한다.

[0015] 상기 수소 저장물질은 붕소 화합물이고, 바람직하게는 수소화붕소나트륨($NaBH_4$), 수소화붕소리튬($LiBH_4$), 암모니아-보레인(NH_3BH_3) 및 암모니아-트리보레인($H_3NB_3H_7$)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드는 제조방법이 간단하고 저장이 용이하며, 재사용이 가능하고, 정제공정이 빠르게 진행된다. 또한, 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드를 이용한 촉매는 종래의 촉매에 비해 낮은 촉매 농도와 온도에서 빠른 시간 안에 촉매 작용을 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 화학적으로 변환된 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드의 합성을 도식화한 이미지이다.

도 2는 다중벽 탄소나노튜브-COOH(a), 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체(b) 및 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(c) 및 이온성 액체(d)의 푸리에 변환 적외분광 분석(FTIR) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체(a), 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노하이브리드(b)의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지; 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체(c,d), 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(e,f)의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지; 및 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체 및 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(h)의 에너지 분산 X선 분석(EDX) 이미지이다.

도 4는 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체(a) 및 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(b)의 X선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 다중벽 탄소나노튜브-COOH(a), 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(b) 및 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체(c)의 열 중량 분석(TGA) 곡선(heating rate, 20 ℃/min; air flow, 20 mL/min)이다.

도 6은 30.0 ± 0.1 ℃에서 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체 및 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(10 mg)에 의해 촉매화된 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)의 가수분해에 대한 수소 발생(mL) 대 시간(min)을 나타낸 그래프이다.

도 7은 각기 다른 온도(30, 35, 40, 45 및 50 ℃)에서 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(10 mg)에 의해 촉매화된 $NaBH_4$(50 mL, 158.72 mM)의 가수분해에 대한 수소의 부피(mL) 대 시간(min)을 나타낸 그래프(a) 및 $NaBH_4$의 가수분해를 촉매시킨 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드에 대한 아레니우스 도표(Arrhenius plot)(b)이다.

도 8은 30.0 ± 0.1 ℃에서 $NaBH_4$의 가수분해를 촉매시킨 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(10 mg)의 총 턴오버 횟수(TTO) 대 시간 그래프(a); 30.0 ± 0.1 ℃에서 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(10 mg)에 의해 촉매화된 $NaBH_4$(50 mL, 158.72 mM)의 가수분해에 대한 수소의 부피(mL) 대 연속적인 촉매 횟수를 나타낸 그래프(b); 및 재사용된 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드의 SEM 및 TEM 이미지(c,d,e)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명에서는 효율적으로 수소를 생산하기 위해, 다중벽 탄소나노튜브에 피리디늄계 이중 양이온성 액체와 망간 나노입자를 결합하여 제조한 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드를 촉매로 이용하여 $NaBH_4$를 가수분해한 결과, 종래의 촉매에 비해 낮은 농도와 온도에서 빠른 시간 내에 수소를 생산하는 것을 확인하였다.

[0019] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)를 산화시키는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 산화된 다중벽 탄소나노튜브를 이온성 액체(ionic liquid, IL)와 반응시키는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)의 이온성 액체와 반응시킨 산화된 다중벽 탄소나노튜브에 망간(Mn)을 환원하여 분산시키는 단계를 포함하는 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(MWCNTs/IL/Mn nanohybrid)의 제조방법에 관한 것이다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 단계 (a)의 다중벽 탄소나노튜브를 산화시키기 위해 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 황산(H_2SO_4), 붕산(H_3BO_3), 염산(HCl) 또는 이들의 혼합물을 첨가할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0021] 본 발명에 있어서, 상기 단계 (b)의 이온성 액체는 피리디늄계 이중 양이온성 액체(pyridinium dicationic ionic liquid)이며, 바람직하게는 금속 할라이드를 포함하고, 더욱 바람직하게는 금속 할라이드로 테트라클로로니켈(Ⅱ)산염($[NiCl_4]^{2-}$)을 포함할 수 있다. 또한, 상기 이온성 액체는 촉매뿐만 아니라 용매로도 사용이 가능하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 단계 (b)는 다이사이클로헥실카르보디이미드(dicyclohexylcarbodiimide, DCC)를 첨가하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 본 발명에서, DCC는 분자량이 206.33인 물질로 알코올에 잘 녹으며 결합시약의 일종으로 펩티드 합성에 사용된다. 본 발명에서는 카르복실화된 다중벽 탄소나노튜브와 피리디늄계 이중 양이온성 액체의 아미드 결합 형성에 관여한다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 단계 (c)는 이온성 액체와 망간이 결합하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] 본 발명은 다른 관점에서, 상기 방법 중 어느 하나의 방법으로 제조된 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드 촉매에 관한 것이다.

[0026] 본 발명은 또 다른 관점에서, 수소 저장물질을 상기 촉매로 가수분해하는 단계를 포함하는 수소 생산 방법에 관한 것이다.

[0027] 본 발명에 있어서, 상기 수소 저장물질은 붕소 화합물이며, 바람직하게는 수소화붕소나트륨($NaBH_4$), 수소화붕소리튬($LiBH_4$), 암모니아-보레인(NH_3BH_3) 및 암모니아-트리보레인($H_3NB_3H_7$)으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0028] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0029] 재료의 준비

[0030] 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs), 염화망간($MnCl_2.4H_2O$), 다이사이클로헥실카르보디이미드(dicyclohexylcarbodiimide, DCC) 및 에탄올은 시그마 알드리치(Sigma Aldrich) 또는 SHOWA로부터 제공받은 것을 사용하였다. 1,1'-헥세인-1,6-다이일비스 (3-메틸피리디늄) 테트라클로로니켈레이트(II) $[C_6(mpy)_2][NiCl_4]^{2-}$ 이온성 액체는 공지된 방법으로 합성하였다(A. Chinnappan, H. Kim, C. Baskar, I.T. Hwang *et al., Int. J. Hydrogen Energy* 37:1020-10248, 2012).

[0031] **실시예 1: MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 합성**

[0032] 본 발명의 다중벽 탄소나노튜브/이온성 액체/망간 나노 하이브리드(MWCNTs/IL/Mn nanohybrid)를 합성하기 위해, 공지된 방법(Z. Wang, Q. Zhang, D. Kuehner, X. Xu, A. Ivaskab, L. Niu *et al., Carbon* 46:1687-1692, 2008)을 적용하여 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)를 준비하였다. 화학적 산화과정을 통해 카르복실산이 결합한 MWCNTs를 수득하기 위해, 140 ℃에서 24시간동안 질산(HNO_3) 150 mL(61%)를 이용하여 MWCNTs를 환류하였다. 화학적 산화과정을 거친 후, 정제된 MWCNTs-COOH 0.2 g과 이온성 액체인 $[C_6(mpy)_2][NiCl_4]^{2-}$ 0.6 g 및 DCC(99%) 0.6 g을 15 mL의 에탄올에서 15분동안 초음파처리하고 50 ℃에서 24시간동안 자석젓개로 교반하였다. 이어서, 3 g의 $MnCl_2.4H_2O$을 포함하는 10 mL의 에탄올을 준비된 MWCNTs/IL 15 mL에 1 g 추가하였다. 그 후, 혼합물을 50 ℃에서 24시간동안 교반하였다. 마지막으로 회전 증발기를 이용하여 용매를 증발시킨 후 60 ℃에서 하룻밤동안 건조시켰다.

[0033] 1-1: 카르복실화된 MWCNTs 확인

[0034] MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 합성 과정에서 MWCNTs의 카르복실화가 진행됐는지 확인하기 위해, MWCNTs-COOH(a), MWCNTs/IL(b), MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드(c) 및 IL(d)의 FTIR 스펙트럼을 확인하였다(도 2).

[0035] 그 결과, (a)에서 COOH의 C=O 스트레칭(stretching)에 해당하는 1739 cm^{-1}에서 강력한 흡수대(absorption band)와 그래핀 시트(graphene sheet)의 비대칭 C=C 신축 진동(stretching vibration)으로 간주되는 1571 cm^{-1}에서 피크를 확인하였다. 이는 MWCNTs에 카르복실화가 진행된 것을 의미하며, 도 1의 (i) 단계에 해당한다. 또한, (b), (c)의 MWCNTs/IL 및 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드 스펙트럼에서는 카르보닐기의 C=O 밴드의 스트레칭 진동수(stretching frequency)에 해당하는 1739 cm^{-1} 피크가 1628 cm^{-1}로 이동하였는데, 이는 아미드(amide) 결합의 형성과 MWCNT와 IL의 결합이 진행된 것을 의미하며, 도 1의 (ii) 및 (iii) 단계에 해당한다.

[0036] 1-2: MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 형태 및 차원 확인

[0037] 합성한 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 형태 및 차원(dimensions)을 확인하기 위해, MWCNTs/IL와 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 SEM, TEM 이미지를 비교하였다.

[0038] 그 결과, MWCNTs/IL 및 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드 모두 MWCNTs의 코어-쉘(core-shell) 구조 및 튜브 형태

를 보이는 것을 확인하였다(도 3의 a ~ f). 특히, 도 3의 e 및 f를 통해 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 직경이 MWCNTs/IL보다 더 넓은 것을 확인하였다.

[0039] 1-3: MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 Mn 확인

[0040] MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 Mn을 확인하기 위해, MWCNTs/IL와 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 EDX 스펙트럼을 비교하였다.

[0041] 그 결과, MWCNTs/IL에서는 C, Ni 및 Cl이 감지된 반면(도 3의 g), MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드에서는 C, Ni, Cl와 함께 Mn이 감지된 것을 확인하였다(도 3의 h). 이를 통해, Mn 나노입자는 MWCNTs 표면의 안쪽 또는 바깥쪽에 존재하는 것을 알 수 있다.

[0042] 1-4: 이온성 액체의 결합 확인

[0043] MWCNTs와 피리디늄계 이중 양이온성 액체인 $[C_6(mpy)_2][NiCl_4]^{2-}$의 결합을 확인하기 위해, MWCNTs/IL와 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 XPS 스펙트럼을 비교하였다.

[0044] 그 결과, 도 4의 a에서 C, N, O, Ni 및 Cl 원자의 XPS 스펙트럼을 확인하였으며, 이는 MWCNTs와 이온성 액체의 결합이 진행된 것을 의미한다. 또한 도 4의 b에서는 Mn과 함께 C, N, O, Ni 및 Cl의 XPS 스펙트럼을 확인하였고, 이는 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드 내에 Mn 나노입자가 존재하는 것을 의미한다.

[0045] 1-5: 분해속도 확인

[0046] MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 분해속도를 확인하기 위해, TGA를 이용하여 MWCNTs-COOH, MWCNTs/IL 및 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 분해속도를 비교하였다.

[0047] 그 결과, MWCNTs-COOH는 600 ℃ 이하에서 분해가 시작되는 것으로 나타났다(도 5의 a). 반면, MWCNTs/IL은 약 200 ℃ 부근에서 분해가 시작되는 것으로 나타났고(도 5의 c), MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드는 100 ℃ 이하에서 분해가 시작되는 것으로 나타났다(도 5의 b). 이를 통해, MWCNTs의 분해속도는 이온성 액체의 농도에 영향을 받는 것을 알 수 있다.

[0048] **실시예 2: MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드를 이용한 수소 생산량 측정**

[0049] 수소 생산량을 측정하기 위해, 항온 수조가 설치된 유리 반응기에서 공지된 방법으로 물 치환 실험을 수행하였다(A. Chinnappan, A.H. Jadhav, J.M.C. Puguan, R. Appiah-Ntiamoah, H. Kim *et al.*, *Energy* 79:482-488, 2012). 수소 기체의 부피를 측정하기 위해 물이 채워진 플라스크를 반응실에 연결하였다. MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드는 실시예 1의 MWCNTs의 화학적 산화반응 후 IL과 반응시키기 전에 산화된 MWCNTs를 여과하고 pH 7에 이를때까지 증류수로 세척한 후 60 ℃에서 하룻밤동안 건조시킨 과정을 추가하여 수득하였다. 반응기 내에서 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드 10 mg을 158.72 mM의 $NaBH_4$ 수용액 50 mL와 혼합하였다. 반응기를 닫고 반응을 시작한 후, 반응기에서 발생한 수소 기체의 부피는 치환되는 물 레벨(level)을 기록하면서 측정하였다. 축적된 수소의 양은 Balance Talk 시스템으로 기록하였다. Balance는 'Balance Talk' 소프트웨어가 설치된 컴퓨터와 연결되었고, 자동으로 balance 무게(weight)를 읽을 수 있다.

[0050] 2-1: MWCNTs/IL와 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 수소 생산량 확인

[0051] 30.0 ± 0.1 ℃에서 실시예 2의 실험을 수행한 후 수소 생산량을 확인하였다.

[0052] 그 결과, MWCNTs/IL에 비해 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드를 이용하여 생산되는 수소의 양이 월등히 많은 것을 확인할 수 있었다(도 6, 표 1). 아울러, 초기 1-1.5분동안 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 수소 생산 속도는 700-933 mL H_2/min인 것으로 나타났다. 이를 통해, 나노 사이즈의 Mn 입자 및 Mn 입자와 나노 하이브리드 결합을 하는 Ni을 함유한 이온성 액체가 반응 속도를 증가시키는 것을 알 수 있다.

표 1

[0053] MWCNTs/IL와 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 수소 생산량

Catalyst	Catalyst amount (mg)	Time (min)	Hydrogen generation rate ($mL\ min^{-1}\ g^{-1}$)
MWCNTs/IL/Mn nanohybrids	10	60	350

MWCNTs/IL	10	60	216.6

[0054] 2-2: 온도에 따른 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 수소 생산량 및 활성화 에너지 확인

[0055] 온도에 따른 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 수소 생산량을 확인하기 위해, 30, 35, 40, 45 및 50 ℃에서 실시예 2의 실험을 수행하였다.

[0056] 그 결과, 반응 온도가 증가함에 따라 수소 생산량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다(도 7의 a).

[0057] 아울러, 도 7의 a를 이용하여 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 활성화 에너지를 측정하였다.

[0058] 그 결과, MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 활성화 에너지는 40.8 kJ/mol로 나타났다(도 7의 b). 또한, 촉매에 따른 활성화 에너지를 비교해본 결과, 종래의 촉매가 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드에 비해 상대적으로 많은 양이 사용된 것을 알 수 있다(표 2).

표 2

[0059] 촉매에 따른 활성화 에너지

S. No	Catalyst	Catalyst amount	Activation Energy	Reference
1	Pd-Ni-B	0.2 g	31.1	W. Liu, H. Cai, P. Lu, Q. Xu, Y. Zhongfu, J. Dong *et al., Int. J. Hydrogen Energy*, 38: 9206-9216, 2013
2	Ruthenium(0) Nanoclusters	0.316 g	34.9	M. Zahmakiran, S. O zkar *et al., Langmuir* 25:2667-2678, 2009
3	p(AAm)-Co	0.1 g	39.7	F. Seven, N. Sahiner *et al., J. Power Sources* 272:128-136, 2014
4	Co-αAl_2O_3-Cu	5wt%	52	R. Chamoun, U.B. Demirci, Y. Zaatar, A. Khoury, P. Miele *et al., Int. J. Hydrogen Energy* 35:6583-6591, 2010
5	Co-Mn-B composites	-	55	M. Mitov, R. Rashkov, N. Atanassov, A. Zielonka *et al., J. Mater. Sci.* 42:3367-3372, 2007
6	carbon black supported Co-B	0.125 g	56.7	F. Baydaroglu, E. O zdemir, A. Hasimoglu *et al., Int. J. Hydrogen Energy* 39:1516-1522, 2014
7	Ni-Fe-B	0.1g	57	M. Nie, Y.C. Zou, Y.M. Huang, J.Q. Wang *et al., Int. J. Hydrogen Energy* 37:1568-1576, 2012
8	Ru/Graphite	0.3 g	61	Y. Liang, H.B. Dai, L.P. Ma, P. Wang, H.M. Cheng *et al., Int. J. Hydrogen Energy* 35:3023-3028, 2010
9	Nickel Powder	0.5 g	62.7	B.H. Liu, Z.P. Li, S. Suda *et al., J Alloys Compd.* 415:288-293, 2006
10	$LiCoO_2$/Pt	0.02 g	70.4	Z. Liu, B. Guo, S.H. Chan, E.H. Tang, L. Hong *et al., J. Power Sources* 176:306-11, 2008
11	MWCNTs/IL/Mn nanohybrids	0.01 g	40.8	본 발명

[0060] 2-3: MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 촉매적 수명 확인

[0061] 수소 생산에 대한 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 총 턴오버 횟수(TTO) 및 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 촉

매적 수명을 확인하기 위해, 실시예 2와 동일한 조건으로 수소 생산 실험을 진행하면서, 수소 전환이 발생하면 용액에 기질을 첨가하여 촉매 활성을 일정하게 유지시켰다. 반응은 수소 기체의 발생이 완전히 멈출 때까지 수행하였다.

[0062] 그 결과, 2.3시간만에 처음으로 수소 전환이 일어난 것을 확인하였고, 32시간동안 총 18496 TTO를 보였다(도 8의 a).

[0063] 2-4: MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 재사용능 확인

[0064] MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 재사용이 가능한지 확인하기 위해, 실시예 2와 동일한 조건에서 총 네 번의 실험을 반복하였다. 반응이 끝난 후에 사용한 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드는 여과과정을 통해 분리하였다. 그 후 증류수로 세척하고 60 ℃의 진공 오븐에서 건조시킨 후, 다음 반응에 재사용하였다.

[0065] 그 결과, MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 촉매 활성이 네 번의 실험동안 거의 감소하지 않은 것을 확인하였다(도 8의 b). 그러나 두 번째 실험에서 촉매 활성이 약간 감소하였는데, 이는 여과과정에서 촉매의 양이 감소하기 때문인 것으로 보여진다. 이를 확인하기 위해, MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드를 재사용한 후 무게를 측정하였다. 그 결과, 약 1-2 mg의 감소가 있는 것을 확인하였다.

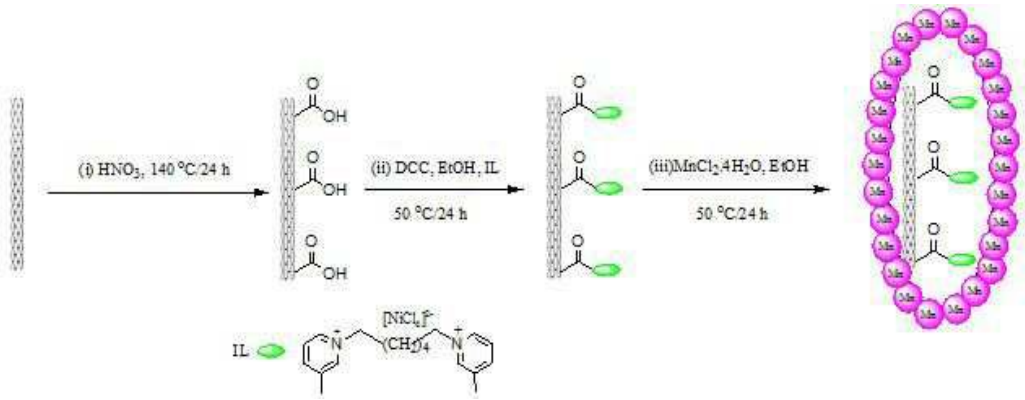
[0066] 아울러, 여러 번의 재사용 후 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 구조 변화가 일어나는지 확인하기 위해, SEM(도 8의 c, d) 및 EDX 이미지(도 8의 e)를 확인하였다.

[0067] 그 결과, MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드의 구조 변화가 일어나지 않은 것을 확인하였다. 이를 통해, 재사용된 MWCNTs/IL/Mn 나노 하이브리드에서 주요 요소 및 금속 원자가 여전히 존재하고 있음을 알 수 있다.

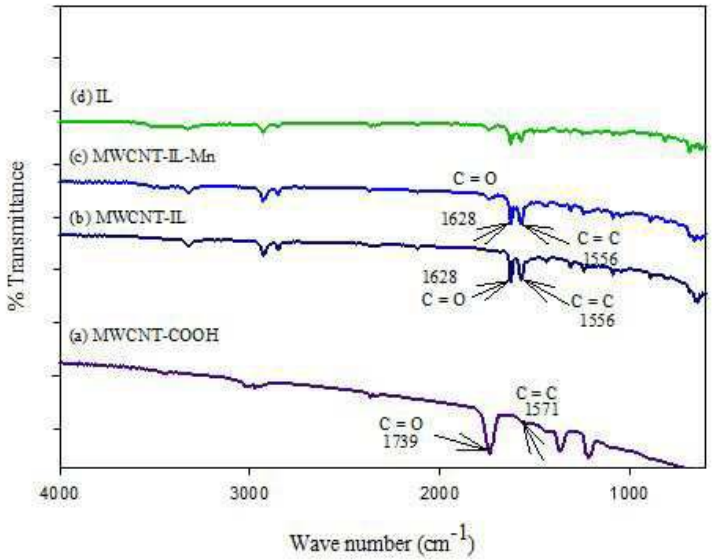
[0068] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

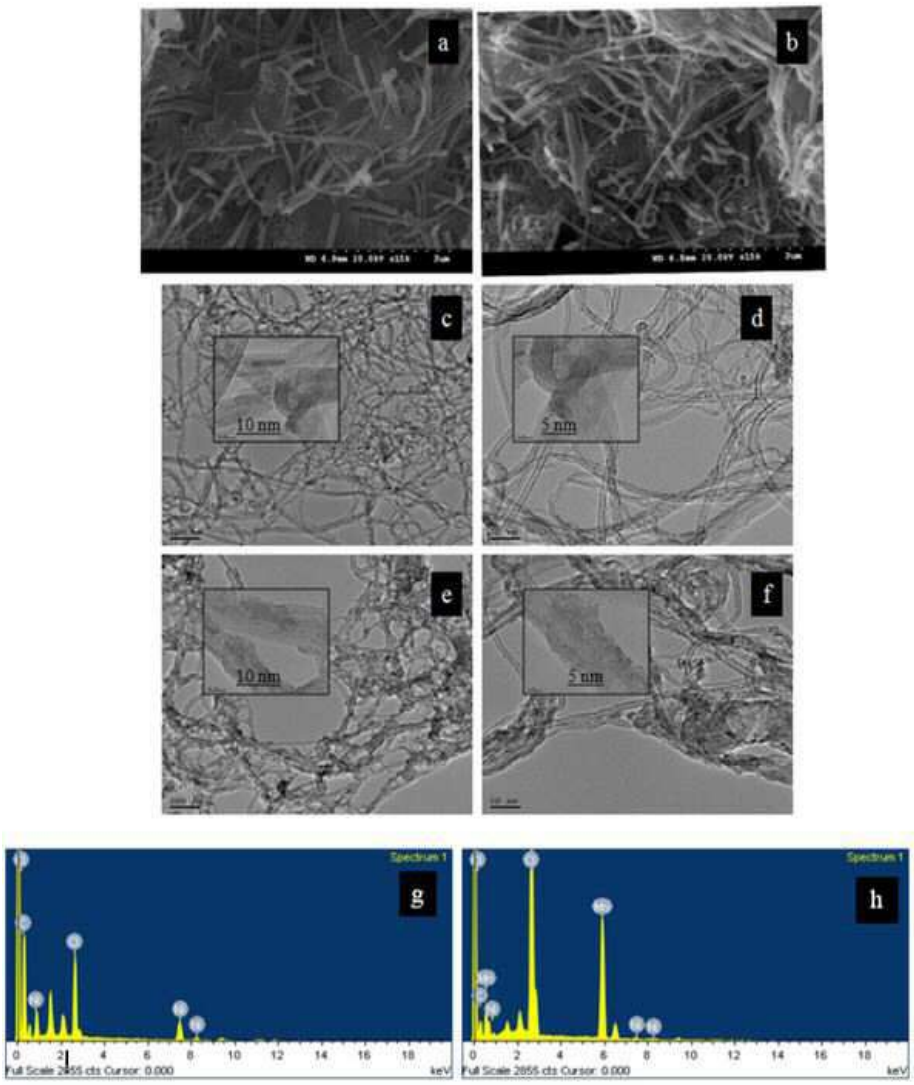
도면1



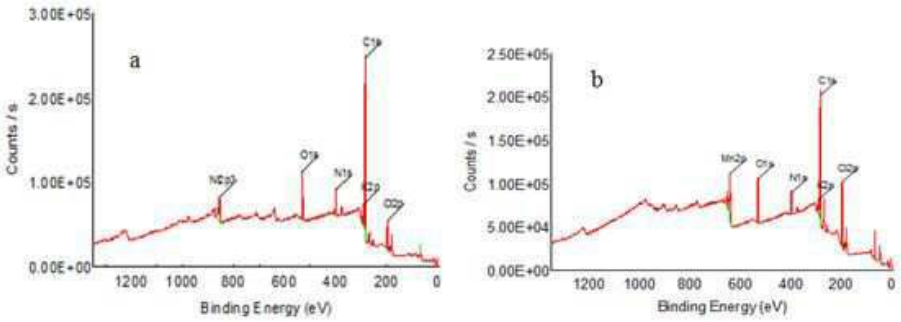
도면2


(d) IL
(c) MWCNT-IL-Mn
C = O
1628
C = C
1556
(b) MWCNT-IL
1628
C = O
C = C
1556
(a) MWCNT-COOH
C = C
1571
C = O
1739
% Transmittance
4000
3000
2000
1000
Wave number (cm-1)

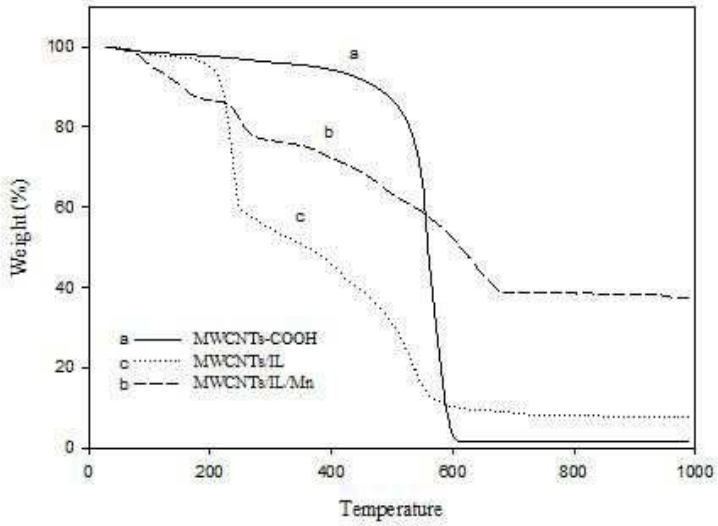
도면3


a
b
c
10 nm
d
5 nm
e
10 nm
f
5 nm
g
h
Spectrum 1

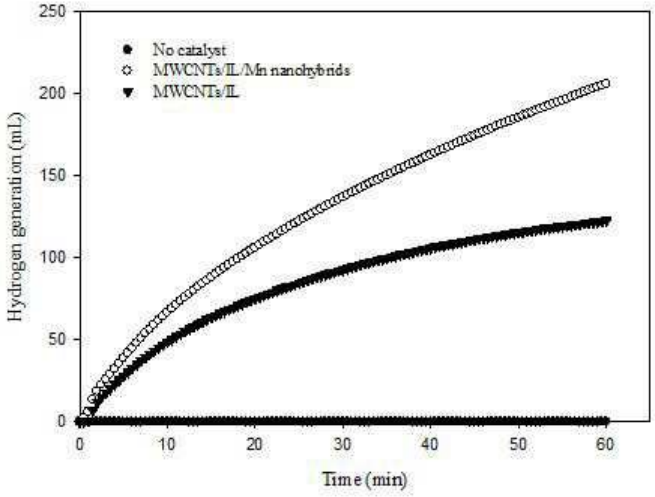
도면4


a
b
Counts / s
Binding Energy (eV)
C1s
O1s
N1s
Cl2p
CO2p
Mn2p3

도면5

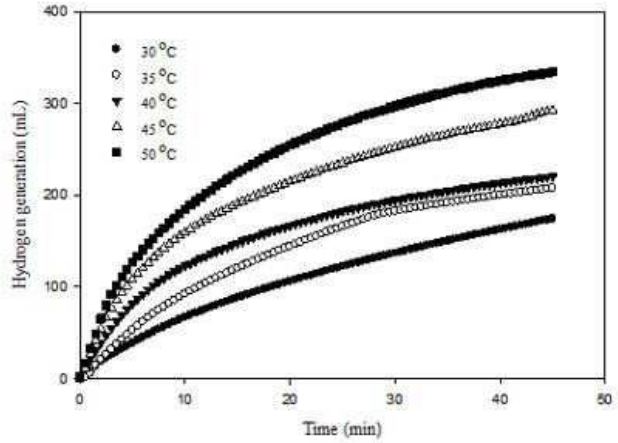

Weight (%)
Temperature
a
b
c
a —— MWCNTs-COOH
c ····· MWCNTs/IL
b – – – MWCNTs/IL/Mn

도면6

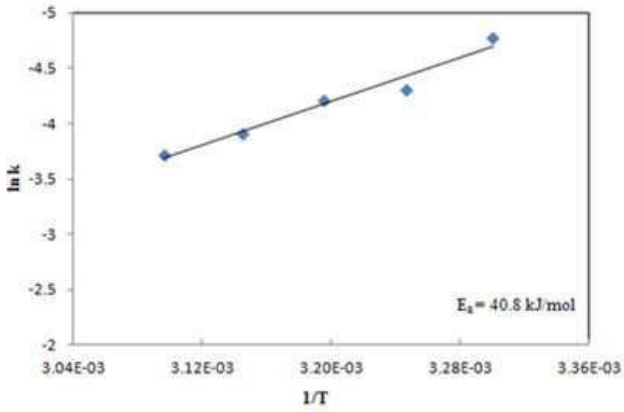

Hydrogen generation (mL)
Time (min)
No catalyst
MWCNTs/IL/Mn nanohybrids
MWCNTs/IL

도면7

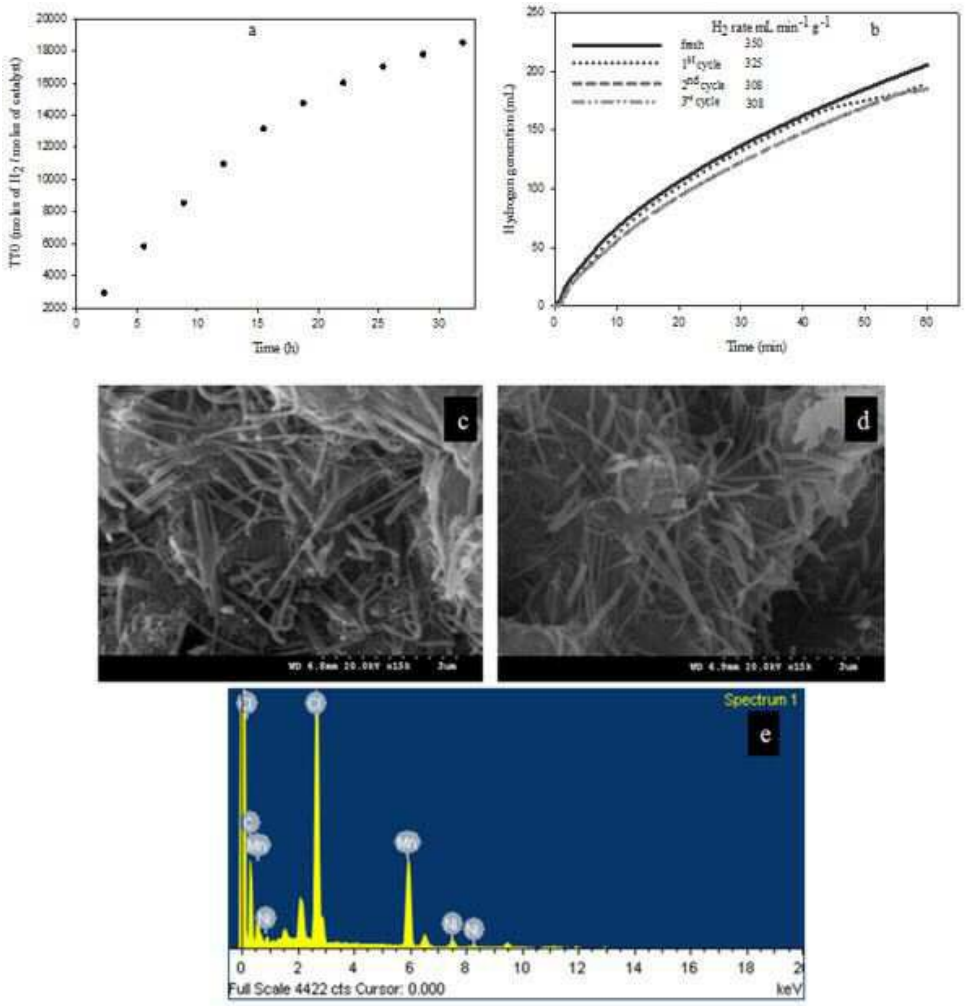
(a)


30 °C
35 °C
40 °C
45 °C
50 °C
Hydrogen generation (mL)
Time (min)
0
100
200
300
400
0
10
20
30
40
50

(b)


ln k
1/T
Ea = 40.8 kJ/mol
-5
-4.5
-4
-3.5
-3
-2.5
-2
3.04E-03
3.12E-03
3.20E-03
3.28E-03
3.36E-03

도면8


a
TTO (moles of H2 /moles of catalyst)
Time (h)
b
H2 rate mL min-1 g-1
fresh 350
1st cycle 325
2nd cycle 308
3rd cycle 301
Hydrogen generation (mL)
Time (min)
c
d
Spectrum 1
e
Full Scale 4422 cts Cursor: 0.000
keV