



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0152446
(43) 공개일자 2022년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/32 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
B01J 20/20 (2018.01) B01J 20/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3236 (2013.01)
B01D 53/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0058939
(22) 출원일자 2021년05월07일
심사청구일자 2021년05월07일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501-2101
이종훈
인천광역시 연수구 독배로 58, 207동 907호 (옥련동, 현대2차아파트)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 9 항

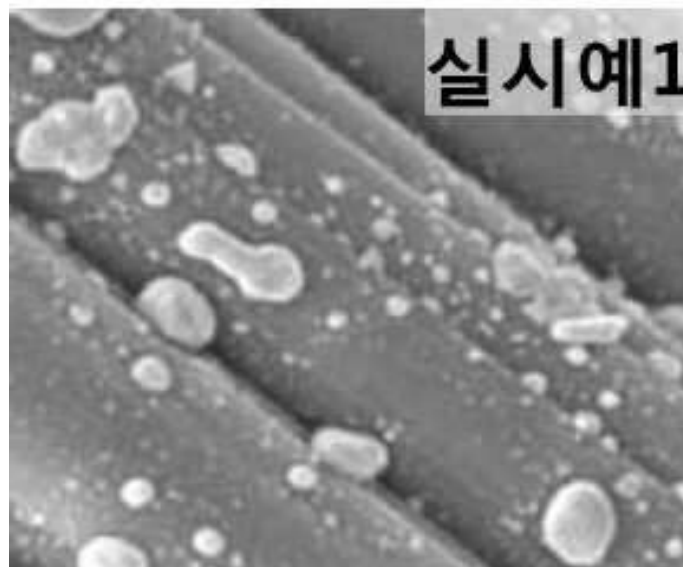
(54) 발명의 명칭 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이종원소 도입을 통해 표면선택성이 향상된 활성탄소를 이용하여 나노금속입자의 고분산화 및 라돈흡착 저감능력이 극대화된 활성탄소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 이종원소 도입을 통한 표면선택성 향상을 통해 종래 나노금속담지 활성탄소에 비해 우수한 금속입자 분산성 및 라돈흡착저감 특성을 나타내는 활성탄소소재를 제공함에 따라, 실내유해인자인 라돈저감을 위한 소재로 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/20 (2018.01)

B01J 20/3021 (2013.01)

B01J 20/3071 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

B01J 20/3204 (2013.01)

B01D 2253/102 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 활성탄 전구체입자를 분쇄과정을 통해 균질화하는 단계;
- 2) 상기 1)단계에서 얻어진 활성탄 분말을 이중원소 용액과 혼합 및 건조하는 단계;
- 3) 상기 2)단계에서 얻어진 혼합물을 열처리하는 단계;
- 4) 상기 3)단계에서 얻어진 분말을 금속 전구체와 혼합 및 건조하는 단계;
- 5) 상기 4)단계에서 얻어진 금속복합체를 열처리 및 열환원하는 단계;
- 6) 상기 5)단계에서 얻어진 시료를 세척 및 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 1)단계의 균질화과정은 디스크밀(disc mill) 혹은 볼밀(ball mill) 법을 사용하며, 1초 내지 300초동안 수행하는 것을 특징으로 하는 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 2)단계에서 활성탄소와 이중원소 전구체를 1:0.1 내지 1:10 중량비로 사용하여 혼합한 뒤 건조를 수행하는 것을 특징으로 하는 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 2)단계에서 상기 이중원소 용액은 아세톤을 용매로 하여 상기 이중원소와 혼합된 것이며,

상기 이중원소는 폴리피롤(polypyrrole), 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl-pyrrolidone), 페닐프로판올아민(phneylpropanolamine), 피리딘(pyridine), 피리미딘(pyrimidine), 폴리아크릴로니트릴{poly(acrylonitrile)}, 폴리아닐린(polyaniline), 폴리-4-비닐피리딘(poly-4-vinylpyridine), 페놀 포름알데히드 레진(phenol formaldehyde resin), 폴리아세토니트릴(polyacetonitrile) 및 폴리(아닐린-co-N-프로필벤젠설포닉산-아닐린){poly(aniline-co-N-propylbenzenesulfonic acid-aniline)}으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 3)단계에서 열처리는 20 내지 200℃의 온도범위에서 30분 내지 48시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 4)단계의 혼합은 분말과 금속 전구체를 다공성탄소 중량대비 1:0.01 내지 1:10 중량비로 사용하여 혼합한 뒤 건조를 수행하는 것을 특징으로 하는 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 4)단계에서 상기 금속 전구체는 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 질산은(AgNO_3), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 탄산니켈(NiCO_3), 탄산구리(CuCO_3), 탄산은(Ag_2CO_3), 탄산아연(ZnCO_3), 염화니켈(NiCl_2), 염화구리(CuCl_2), 염화은(AgCl) 및 염화아연(ZnCl_2)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 5)단계에서 열환원은, 수소, 아르곤을 포함하는 혼합 환원기체 분위기에서 100 내지 1000℃의 온도범위에서 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 6)단계에서 합성된 시료를 1시간 내지 48시간동안의 세척과 6시간 내지 48시간 동안의 건조를 수행하는 것을 특징으로 하는 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 이종원소 도입을 통해 표면선택성이 향상된 활성탄소를 이용하여 나노금속입자의 고분산화 및 라돈흡착 저감성능이 극대화된 활성탄소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 라돈(^{222}Rn , $T_{1/2} = 3.82$ 일)은 우라늄(U, Uranium)의 붕괴과정에서 생성되며 다른 물질과 화학적인 반응을 하지 않는 불활성기체로, 상대적으로 긴 반감기를 가지므로 충분한 시간동안 공기 중에 머물러 있으나, 방사선을 내는 성질로 인해 물리적으로 매우 불안정하다. 특히, 라돈 붕괴산물은 일반적으로 전하를 띄어 대기의 미세분진 입자에 부착되며 호흡을 통해 폐에 흡입되어 폐의 상피세포 축적된다. 이후 축적된 라돈 및 라돈자핵종은 방사능 붕괴하며 6.00 ~ 7.69 MeV의 α 선을 방출하는데 발생한 α 선은 폐세포의 DNA를 파괴하여 폐암을 일으키는 주원인이 된다. 따라서, 세계보건기구 산하 국제암연구센터 (IARC: International Agency of Research on Cancer)에서는 라돈을 1급 발암물질로 규정하고 있다. 라돈은 각국에서 주요 실내공기 오염물질로 관리되고 있으며, 라돈저감을 위해 집진, 흡착 등의 다양한 방법이 제시되었고 현재 가장 높은 가능성을 보이는 흡착법의 연구가 각광받고 있다. 특히, 라돈은 물질표면에 흡착성이 강하므로 다공성 흡착체에 쉽게 흡착되고, 이 특성에 의해 다른 기체(gas)들로부터 쉽게 분리할 수 있으며, 활성탄 등의 고비표면적 기능성 소재를 이용한 흡착제거 기술이 널리 상용화되고 있다. 활성탄소는 미세세공이 발달된 다공성물질로, 활성화과정에서 미세세공이 형성되어 큰 내부비표면적을 가지게 되는 흡착제이며, 표면에 존재하는 탄소 원자의 관능기가 주위의 액체 또는 기체에 인력을 가하여 피흡착질의 분자를 흡착하는 성질이 있다.

[0003] 이에 본 발명자는 이종원소 도입을 통한 표면선택성 향상을 통해 종래 나노금속담지 활성탄소에 비해 우수한 금속입자 분산성 및 라돈흡착저감 특성을 나타내는 활성탄소소재를 제공함에 따라, 실내유해인자인 라돈의 저감을 위한 소재 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은, 이종원소 도입을 통한 표면선택성 향상을 통해 종래 나노금속담지 활성탄소에 비해 우수한 금속입자 분산성 및 라돈흡착저감 특성을 나타내는 활성탄소소재를 제공함에 따라, 실내유해인자인 라돈저감을 위한 소재 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 상기목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 1) 활성탄 전구체입자를 분쇄과정을 통해 균질화하는 단계; 2) 상기 1)단계에서 얻어진 활성탄 분말을 이중원소 용액과 혼합 및 건조하는 단계; 3) 상기 2)단계에서 얻어진 혼합물을 열처리하는 단계; 4) 상기 3)단계에서 얻어진 분말을 금속 전구체와 혼합 및 건조하는 단계; 5) 상기 4)단계에서 얻어진 금속복합체를 열처리 및 열환원하는 단계; 6) 상기 5)단계에서 얻어진 시료를 세척 및 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0006] 바람직하게, 상기 1)단계의 균질화과정은 디스크밀(disc mill) 혹은 볼밀(ball mill) 법을 사용하며, 1초 내지 300초동안 수행할 수 있다.
- [0007] 바람직하게, 상기 2)단계에서 활성탄소와 이중원소 전구체를 1:0.1 내지 1:10 중량비로 사용하여 혼합한 뒤 건조를 수행할 수 있다.
- [0008] 바람직하게, 상기 2)단계에서 상기 이중원소는 이중원소 전구체로 질소를 함유하는 고분자인 폴리피롤(polypyrrole), 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl-pyrrolidone), 페닐프로판올아민(phneylpropanolamine), 피리딘(pyridine), 피리미딘(pyrimidine), 폴리아크릴로니트릴(poly(acrylonitrile)), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리-4-비닐피리딘(poly-4-vinylpyridine), 페놀 포름알데히드 레진(phenol formaldehyde resin), 폴리아세토니트릴(polyacetonitrile) 및 폴리(아닐린-co-N-프로필벤젠설포산-아닐린){poly(aniline-co-N-propylbenzenesulfonic acid-aniline)}으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0009] 바람직하게, 상기 3)단계에서 열처리는 20 내지 200℃의 온도범위에서 30분 내지 48시간 동안 수행할 수 있다.
- [0010] 바람직하게, 상기 4)단계의 혼합은 분말과 금속 전구체를 다공성탄소 중량대비 1:0.01 내지 1:10 중량비로 사용하여 혼합한 뒤 건조를 수행할 수 있다.
- [0011] 바람직하게, 상기 4)단계에서 금속 전구체로써 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 질산은(AgNO_3), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 탄산니켈(NiCO_3), 탄산구리(CuCO_3), 탄산은(Ag_2CO_3), 탄산아연(ZnCO_3), 염화니켈(NiCl_2), 염화구리(CuCl_2), 염화은(AgCl) 및 염화아연(ZnCl_2)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [0012] 바람직하게, 상기 5)단계에서 열환원은, 수소, 아르곤을 포함하는 혼합 환원기체 분위기에서 100 내지 1000℃의 온도범위에서 10분 내지 5시간 동안 수행할 수 있다.
- [0013] 바람직하게, 상기 6)단계에서 합성된 시료를 1시간 내지 48시간동안의 세척과 6시간 내지 48시간 동안의 건조를 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [0014] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 이중원소 도입을 통한 표면선택성 향상을 통해 종래 나노금속담지 활성탄소에 비해 우수한 금속입자 분산성 및 라돈흡착저감 특성을 나타내는 활성탄소소재를 제공함에 따라, 실내유해물질 저감을 위한 라돈흡착저감 소재로의 응용 및 관련 분야에서 다양한 활용이 가능하여 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명에서 얻어진 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다.
- 도 2는 본 발명에서 얻어진 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 라돈저감성능 평가를 위한 라돈농도그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 실시 예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시 예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시 예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

- [0018] 실시예 1.
- [0019] 활성탄소 전구체를 디스크밀을 이용하여 10초간 분쇄한 뒤, 균질화된 활성탄소 전구체 1g과 이종원소 전구체로 피리미딘(pyrimidine) 1g을 혼합한 뒤 아세톤 용액이 담긴 비커에 넣고 교반하며 80℃의 온도조건에서 24시간 동안 열처리한 이후 건조하였다. 이후 얻어진 시료와 나노금속 전구체로 질산니켈(NiNO_3) 1g을 에탄올 용매를 사용하여 혼합한 뒤 건조하였다. 상기 나노금속입자 탄소복합체를 튜브형 퍼니스(furnace)에 넣고 수소/아르곤(H_2/Ar) 혼합환원기체 분위기 하에서 200℃의 온도까지 승온시켜 120분간 유지하여 열환원 한 후, 실온까지 냉각시켰다. 이후 합성된 나노금속이 담지된 활성탄소를 증류수를 이용하여 8시간 동안 세척하고, 80℃에서 24시간 동안 건조하였다.
- [0021] 실시예 2.
- [0022] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 균질화단계에서 디스크밀 시간을 300초로 하여 균질화하였다.
- [0024] 실시예 3.
- [0025] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 균질화단계에서 디스크밀 시간을 1초로 하여 균질화하였다.
- [0027] 실시예 4.
- [0028] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 혼합단계에서 이종원소 전구체를 10g으로 하여 혼합하였다.
- [0030] 실시예 5.
- [0031] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 혼합단계에서 이종원소 전구체를 0.1g으로 하여 혼합하였다.
- [0033] 실시예 6.
- [0034] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열처리단계에서 온도를 20℃로 하여 열처리시켰다.
- [0036] 실시예 7.
- [0037] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열처리단계에서 온도를 200℃로 하여 열처리시켰다.
- [0039] 실시예 8.
- [0040] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열처리단계에서 열처리시간을 30분으로 하여 열처리시켰다.
- [0042] 실시예 9.
- [0043] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열처리단계에서 열처리시간을 48시간으로 하여 열처리시켰다.
- [0045] 실시예 10.
- [0046] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 혼합단계에서 나노금속 전구체를 0.01g으로 하여 혼합하였다.
- [0048] 실시예 11.

[0049] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 혼합단계에서 나노금속 전구체를 10g으로 하여 혼합하였다.

[0051] 실시예 12.

[0052] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열환원단계에서 온도를 100℃로 하여 열처리시켰다.

[0054] 실시예 13.

[0055] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열환원단계에서 온도를 1000℃로 하여 열처리시켰다.

[0057] 실시예 14.

[0058] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열환원단계에서 시간을 10분으로 하여 열처리시켰다.

[0060] 실시예 15.

[0061] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열환원단계에서 시간을 5시간으로 하여 열처리시켰다.

[0063] 실시예 16.

[0064] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척단계에서 세척시간을 1시간으로 하여 세척시켰다.

[0066] 실시예 17.

[0067] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척단계에서 세척시간을 48시간으로 하여 세척시켰다.

[0069] 실시예 18.

[0070] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조단계에서 건조시간을 6시간으로 하여 건조시켰다.

[0072] 실시예 19.

[0073] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조단계에서 건조시간을 48시간으로 하여 건조시켰다.

[0075] 비교예 1.

[0076] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 이종원소, 나노금속도입 및 열환원 단계를 시행하지 않았다.

[0078] 측정예 1. 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 형태 및 구조 관찰

[0079] 도 1은 본 발명에서 얻어진 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다. 본 발명에서는 Scanning Electron Microscopy(SEM, SU8010, Hitach Co., Ltd.)를 통해 본 발명에서 제조한 활성탄소의 형태, 표면구조 및 내부 형상을 관찰하였다.

[0081] 측정예 2. 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 라돈농도그래프

[0082] 도 2는 본 발명에서 얻어진 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 라돈저감성능 평가를 위한 라돈농도그래프이다. 1루베 (1m*1m*1m) 챔버내에서 라돈발생물질을 넣고 밀폐한 뒤 활성탄소 시료를 채운 팬을 가동하여 일

정시간 간격으로 농도를 측정하였다.

[0084] 아래 [표 1]은 본 발명에 따른 라돈저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 제조조건을 나타낸 것이다.

표 1

샘플명	활성탄소 전구체(g)	균질화 시간(sec)	이종원소 전구체(g)	열처리 온도 (℃)	열처리 시간(h)	나노금속 전구체(g)	환원 온도 (℃)	환원 시간 (분)	세척 시간 (h)	건조 시간 (h)
실시예1	1	10	1	80	24	1	200	120	8	24
실시예2	1	300	1	80	24	1	200	120	8	24
실시예3	1	1	1	80	24	1	200	120	8	24
실시예4	1	10	10	80	24	1	200	120	8	24
실시예5	1	10	0.1	80	24	1	200	120	8	24
실시예6	1	10	1	20	24	1	200	120	8	24
실시예7	1	10	1	200	24	1	200	120	8	24
실시예8	1	10	1	80	0.5	1	200	120	8	24
실시예9	1	10	1	80	48	1	200	120	8	24
실시예10	1	10	1	80	24	0.01	200	120	8	24
실시예11	1	10	1	80	24	10	200	120	8	24
실시예12	1	10	1	80	24	1	100	120	8	24
실시예13	1	10	1	80	24	1	1000	120	8	24
실시예14	1	10	1	80	24	1	200	10	8	24
실시예15	1	10	1	80	24	1	200	300	8	24
실시예16	1	10	1	80	24	1	200	120	1	24
실시예17	1	10	1	80	24	1	200	120	48	24
실시예18	1	10	1	80	24	1	200	120	8	6
실시예19	1	10	1	80	24	1	200	120	8	48
비교예 1	1	10	-	-	-	-	-	-	8	24

[0085]

[0087] 아래 [표 2]는 본 발명에 따른 라돈 저감용 나노금속이 담지된 활성탄소의 라돈저감율을 나타낸 것이다.

[0088] 라돈저감율은 아래와 같은 공식에 의해 구하였다.

[0089] 라돈저감율(%) = $(C_0 - C_a)/C_0 * 100$

[0090] (C_0 : 초기라돈농도, C_a : 12시간 이후 라돈농도)

표 2

샘플명	라돈저감율 (%)
실시예 1	24.1
실시예 2	22.8
실시예 3	19.5
실시예 4	15.4
실시예 5	9.2
실시예 6	12.2
실시예 7	13.6
실시예 8	14.3
실시예 9	20.3
실시예 10	10
실시예 11	17.9
실시예 12	15.1
실시예 13	20.7
실시예 14	18.2
실시예 15	22.1
실시예 16	23.8
실시예 17	23.4
실시예 18	23.7
실시예 19	22.9
비교예 1	0.2

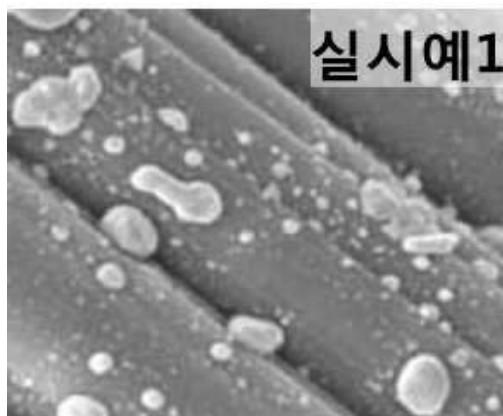
[0091]

[0092]

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

