(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0027557
(43) 공개일자 2023년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/318 (2017.01) *C01B 32/348* (2017.01)
C01B 32/372 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/318 (2017.08)
C01B 32/348 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2021-0109493
(22) 출원일자 2021년08월19일
심사청구일자 2021년08월19일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
권용구
서울특별시 서초구 신반포로33길 15 (잠원동, 동아아파트) 101동 303호
이하영
인천광역시 미추홀구 인하로47번길 27(용현동) 성진고시원 202호
(74) 대리인
이원희

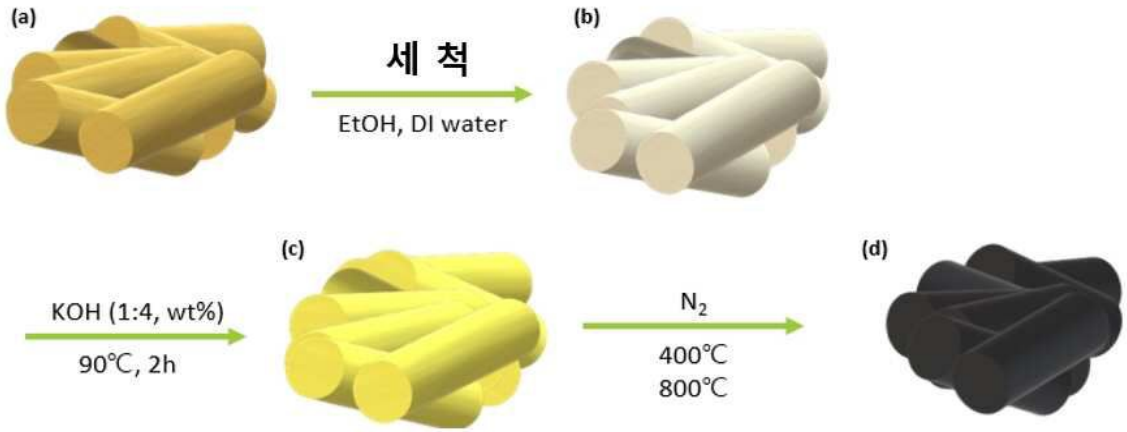
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **담배꽁초를 이용한 활성탄소의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 활성탄소**

(57) 요 약

본 발명의 목적은 담배꽁초를 원료로 하여 활성탄소를 제조하는 방법을 제공하는데 있다. 본 발명의 다른 목적은 이에 의하여 제조되고 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 도핑된 활성탄소를 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 발명은 담배꽁초를 세척하는 단계; 세척된 담배꽁초를 KOH 수용액을 통하여 활성화시키는 단계; 활성화된 담배꽁초를 300 ℃이상에서 1차 열처리하는 단계; 및 700 ℃ 내지 900 ℃에서 2차 열처리하는 단계;를 포함하는 활성탄소의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면 폐기물 또는 환경 오염물 취급을 받는 담배꽁초를 이용하여, 환경 친화적으로 배터리 소재로 사용되는 활성탄소를 제조할 수 있는 장점이 있다. 나아가, 부가적인 공정 없이도 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 도핑된 활성탄소를 제조할 수 있어, 배터리 소재로 사용시 유용한 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 32/372 (2017.08)
Y02W 30/50 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345330518
과제번호	5199990214517
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	4단계 BK21 사업(혁신인재)
연구과제명	미세 플라스틱 전주기 제어 융합 교육연구단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

담배꽁초를 세척하는 단계;

세척된 담배꽁초를 KOH 수용액을 통하여 활성화시키는 단계;

활성화된 담배꽁초를 300 ℃ 이상에서 1차 열처리하는 단계; 및

700 ℃ 내지 900 ℃에서 2차 열처리하는 단계;

를 포함하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 2차 열처리 이후에 분쇄하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 세척하는 단계 이후 및 활성화하는 단계 이후에 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제조방법은 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 도핑 공정을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 세척하는 단계는 에탄올, 증류수 또는 이들 모두를 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 활성화시키는 단계는 세척된 담배꽁초와 KOH 수용액의 질량비가 1 : 2 내지 1 : 6이 되도록 혼합 후 수행되는 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 1차 열처리는 1 내지 3 시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 2차 열처리는 1 내지 3 시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 1차 열처리는 2 내지 3시간 동안 수행되고, 2차 열처리는 1 내지 2 시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 활성탄소의 제조방법.

청구항 10

제1항의 방법으로 제조되고 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 도핑된 활성탄소.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 담배꽁초를 이용한 활성탄소의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 활성탄소에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

[0005] 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목을 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충-방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 에너지 효율을 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구 개발로 진행되고 있다.

[0007] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[0009] 특히 리튬-황(Li-S) 전지는 S-S 결합(Sulfur - Sulfur bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다. 양극 활물질의 주재료인 황은 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다. 또한 리튬-황 전지의 이론 방전용량은 1675mAh/g-sulfur이며, 이론 에너지밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지: 450Wh/kg, Li-FeS 전지: 480Wh/kg, Li-MnO_2 전지: 1,000Wh/kg, Na-S 전지: 800Wh/kg)에 비하여 매우 높기 때문에 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 가장 유망한 전지이다.

[0011] 리튬-황 전지의 방전 반응 중 음극(Anode)에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극(Cathode)에서는 황의 환원 반응이 발생한다. 방전 전의 황은 환형의 S_8 구조를 가지고 있는데, 환원 반응(방전) 시 S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응(충전) 시 S-S 결합이 다시 형성되면서 S의 산화수가 증가하는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지를 저장 및 생성한다. 이런 반응 중 황은 환형의 S_8에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(Lithium polysulfide, Li_2S_x, x = 8, 6, 4, 2)로 변환되게 되며, 결국 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 최종적으로 리튬 설파이드(Lithium sulfide, Li_2S)가 생성되게 된다. 각각의 리튬 폴리설파이드로 환원되는 과정에 의해 리튬-황 전지의 방전 거동은 리튬 이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타내는 것이 특징이다.

[0013] 그러나 이러한 리튬-황 전지의 경우, 황의 낮은 전기 전도도, 충방전시 리튬 폴리설파이드의 용출 및 부피 팽창 문제와 이로 인한 낮은 쿨롱 효율 및 충방전에 따른 급격한 용량 감소 문제를 해결해야 한다.

[0015] 이러한 리튬 황 전지 시스템에서, 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고 리튬과 같은 알칼리 금속을 음극 활물질로 사용하는 경우, 전지에서 충방전시 발생하는 리튬-폴리설파이드가 음극으로 전달되어 리튬-황 전지의 수명을 감소시키고, 다량의 리튬-폴리설파이드로 인하여 반응성이 감소하는 현상이 발생하게 된다.

[0017] 이를 해결하기 위하여, 양극의 전극 기공도를 조절하는 연구가 진행 중이다. 그러나, 전극 기공도 감소에 따른 전극의 초기 반응성 저하 및 과전압 현상이 발생하게 되며, 전극의 낮은 기공도 내 방전 산물인 폴리설파이드 용출로 인한 전해질의 고농도화 및 방전 산물 퇴적에 따른 싸이클 수명 특성 조기 퇴화가 발생하게 된다.

[0019] 또한, 이와 같은 리튬-황 전지의 양극을 사용되는 소재를 제조하기 위한 공정 비용이 높은 문제점이 있다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2021-0026322호는 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬-황 전지를 개시하고 있으며 구체적으로는 다공성 공유결합 유기골격 구조체(COF)를 용매 상에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 핵이 생성된 황 입자를 상기 분산액에 첨가하여 반응시키는 단계;를 포함하고, 상기 반응 단계에서 상기 황 입자가 상기 다공성 COF 에 의해 캡슐화되는 것인, 리튬-황 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기의 방법에서는 출발물질로 다공성인 공유결합 유기골격 구조체를 사용하고 있어, 공정 비용이 증가하는 문제점이 있다.

[0021] 이에 본 발명의 발명자들은 폐기물로 처리되는 물질을 출발물질로 하여 활성탄소를 제조함으로써, 환경친화적일 뿐만 아니라, 활성탄소를 제조하는 공정비용을 절감하기 위한 연구를 수행하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 본 발명의 목적은 담배꽁초를 원료로 하여 활성탄소를 제조하는 방법을 제공하는데 있다. 본 발명의 다른 목적은 이에 의하여 제조되고 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 도핑된 활성탄소를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0025] 이를 위하여 본 발명은

[0026] 담배꽁초를 세척하는 단계;

[0027] 세척된 담배꽁초를 KOH 수용액을 통하여 활성화시키는 단계;

[0028] 활성화된 담배꽁초를 300 ℃ 이상에서 1차 열처리하는 단계; 및

[0029] 700 ℃ 내지 900 ℃에서 2차 열처리하는 단계;

[0030] 를 포함하는 활성탄소의 제조방법을 제공한다.

[0032] 또한 본 발명은

[0033] 상기의 방법으로 제조되고 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 도핑된 활성탄소를 제공한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따르면 폐기물 또는 환경 오염물 취급을 받는 담배꽁초를 이용하여, 환경 친화적으로 배터리 소재로 사용되는 활성탄소를 제조할 수 있는 장점이 있다. 나아가, 부가적인 공정 없이도 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 도핑된 활성탄소를 제조할 수 있어, 배터리 소재로 사용시 유용한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 제조방법 중 일 예를 도식화한 그림이고,

도 2는 본 발명의 제조방법 중 각 단계에서 처리 대상의 외형을 보여주고 있는 사진이고,

도 3은 본 발명의 실시예들에 의하여 제조된 활성탄소의 기공 특성을 보여주고 있는 그래프이고,

도 4는 본 발명의 방법으로 처리 전 원료물질과 처리 후, 활성탄소의 SEM 사진이고,

도 5는 본 발명의 실시예들에 의하여 제조된 활성탄소의 TEM 사진이고,

도 6은 본 발명의 실시예들에 의하여 제조된 활성탄소에 대한 EDS 맵핑 사진이고, 및

도 7은 본 발명의 실시예들에 의하여 제조된 활성탄소에 대한 XPS 분석 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명은 활성탄소, 특히 배터리의 소재로 사용될 수 있는 활성탄소의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로는 본 발명은

[0039] 담배꽁초를 세척하는 단계;

[0040] 세척된 담배꽁초를 KOH 수용액을 통하여 활성화시키는 단계;

[0041] 활성화된 담배꽁초를 300 ℃ 이상에서 1차 열처리하는 단계; 및

[0042] 700 ℃ 내지 900 ℃에서 2차 열처리하는 단계;

[0043] 를 포함하는 활성탄소의 제조방법을 제공한다.

[0045] 이하 본 발명의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0047] 본 발명의 활성탄소의 제조방법은 담배꽁초를 세척하는 단계를 포함한다. 담배꽁초는 폐기물이자, 환경을 오염시키는 물질로, 본 발명의 활성탄소의 제조방법은 이와 같은 폐기물인 담배꽁초를 원료로 하여 고부가가치의 활성탄소를 제조함으로써, 환경오염을 개선하는 효과가 있을 뿐만 아니라, 활성탄소의 제조를 위한 공정 비용을 현저하게 낮추는 효과가 있다. 또한, 이하에서 보다 구체적으로 설명될 것인 바와 같이, 담배꽁초를 원료로 하여 활성탄소를 제조하는 경우, 별도의 도핑 공정 없이도, 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 도핑되어 있는 활성탄소를 제조할 수 있어, 이를 예를 들어 배터리의 소재로 사용하는 경우 매우 우수한 특성을 보여줄 수 있는 장점이 있다. 본 발명의 활성탄소의 제조방법은 상기한 바와 같이, 원료로 담배꽁초를 사용하되, 이를 세척하는 단계를 포함한다. 담배꽁초를 세척하는 단계를 수행하지 않는 경우, 원료물질 내에 불순물이 지나치게 많이 존재하게 되고, 이에 따라 반응성이 저하되어, 결과적으로 제조되는 활성탄소의 비표면적과 공극 부피가 현저히 떨어지는 문제가 발생하게 된다.

[0049] 다음으로, 본 발명의 활성탄소의 제조방법은 상기 단계를 통하여 세척된 담배꽁초를 KOH 수용액을 통하여 활성화시키는 단계를 포함한다. 본 단계에서는 예를 들어, 세척된 담배꽁초를 KOH 수용액에 침지하는 방법으로 담

배꽁초의 표면 및 내부를 KOH로 활성화시킨다. 이하에서 보다 구체적으로 설명될 것이나, KOH는 이후의 열처리 과정에서, 최종적으로 생성되는 활성탄소의 비표면적을 증가시키고, 기공의 총 부피를 증가시키는 기능을 수행하게 된다. 본 단계는 세척된 담배꽁초의 표면 및 내부 모두를 균일하게 KOH로 활성화시킬 수 있다는 그 방법이 특별히 한정되는 것은 아니나, 상기한 바와 같이, KOH 수용액에 세척된 담배꽁초를 침지하는 방법으로 예시적으로 수행될 수 있다.

[0051] 본 발명의 활성탄소의 제조방법은 상기의 단계를 통하여 KOH로 활성화된 담배꽁초를 300 ℃ 이상에서 1차 열처리 하는 단계를 포함한다. 본 발명의 1차 열처리에서는 다음의 반응식 1을 통하여, 활성화된 담배꽁초의 KOH가 최종적으로는 K_2CO_3로 전환될 수 있으나, 반응이 반드시 이에 한정되거나, 이에 따라야 하는 것은 아니다.

[0052] <반응식 1>

[0053] $2KOH \rightarrow K_2O + H_2O$

[0054] $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

[0055] $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

[0056] $CO_2 + K_2O \rightarrow K_2CO_3$

[0058] 상기 반응식 1을 설명하면, 활성화된 담배꽁초에 있는 KOH는 300 ℃ 이상의 온도범위에서 열처리하는 과정에서, K_2O로 디하이드레이션(dehydration)되고, 탄소 골격(C)은 발생한 수분(H_2O)와 반응하여 일산화탄소 기체(CO)와 수소 기체(H_2)를 생성한다. 생성된 일산화탄소 기체(CO)는 다시 수분(H_2O)과 반응하여 이산화탄소 기체(CO_2)와 수소 기체(H_2)를 생성한다. 마지막으로, 생성된 이산화탄소 기체(CO_2)는 KOH가 디하이드레이션된 상태인 K_2O와 반응하여 K_2CO_3를 생성하게 된다.

[0060] 이때, 열처리의 온도가 300 ℃ 미만인 경우에는 KOH가 충분히 K_2CO_3로 변환되지 않아, 이후의 단계를 통해서도 제조된 활성탄소의 비표면적이 충분히 넓게 되지 못하는 문제점이 있다.

[0062] 본 발명의 활성탄소의 제조방법은 상기의 방법으로 1차 열처리를 수행한 후, 700 ℃ 내지 900 ℃에서 2차 열처리하는 단계를 포함한다. 2차 열처리에서는 다음의 반응식 2에 의하여 앞 단계에서 생성된 K_2CO_3가 최종적으로 칼륨 금속으로 전환되는 것으로 이해되나, 반응이 반드시 이하의 반응식 2에 한정되는 것도 아니고, 반드시 반응식 2에 따라야 하는 것도 아니다.

[0063] <반응식 2>

[0064] $K_2CO_3 \rightarrow CO_2 + K_2O$

[0065] $CO_2 + C \rightarrow 2CO$

[0066] $K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO$

[0067] $C + K_2O \rightarrow 2K + CO$

[0069] 상기 반응식 2를 설명하면, 열처리 온도가 700 ℃ 내지 900 ℃에 도달하면, K_2CO_3는 다시 CO_2와 K_2O로 완전히 분해되고, 이때 생성된 CO_2는 탄소골격(C)과 반응하여 일산화탄소 기체(CO)를 생성하게 된다. 또한, K_2CO_3는 탄소골격(C)과도 반응하여 칼륨 금속(K)과 일산화탄소 기체(CO)를 생성하게 되고, K_2CO_3의 분해에 의하여 생성된

K_2O도 또한 탄소 골격(C)과 반응하여 칼륨 금속(K)과 일산화탄소 기체(CO)를 생성하게 된다. 상기 2차 열처리 과정을 통하여 생성된 칼륨 금속(K)은 탄소골격(C)으로 배출되면서, 제조되는 활성탄소에 다공성을 형성하고, 이에 따라 활성탄소의 비표면적을 증가시키게 된다.

[0071] 이상과 같이, 본 발명의 활성탄소 제조방법은 활성화된 담배꽁초에 존재하는 KOH가 최종적으로 칼륨 금속(K)으로 전환되고, 해당 칼륨 금속(K)이 배출됨에 의하여 활성탄소의 비표면적을 증가시키게 되는데, 이를 위하여, 우선 KOH가 충분히 K_2CO_3로 전환되어야 하고, 다음으로는 전환된 K_2CO_3가 충분히 칼륨 금속(K)으로 전환되어야 한다. 따라서, KOH가 충분히 K_2CO_3로 전환되는 1차 열처리 단계 조건과, K_2CO_3가 충분히 칼륨 금속(K)으로 전환되는 2차 열처리 단계 조건이 반드시 필요한 것이고, 만약 1차 열처리 단계 조건이 충족되지 못하는 경우, KOH가 충분히 K_2CO_3로 전환되지 못하여 이후의 2차 열처리 단계에서도 칼륨 금속(K)이 충분히 형성되지 못하는 문제가 있고, 1차 열처리 단계의 조건이 충족되어 충분한 K_2CO_3가 형성된다고 하여도, 2차 열처리 단계의 조건이 충족되지 못하는 경우에는 여전히 충분한 칼륨 금속(K)이 형성되지 못하는 문제점이 있다.

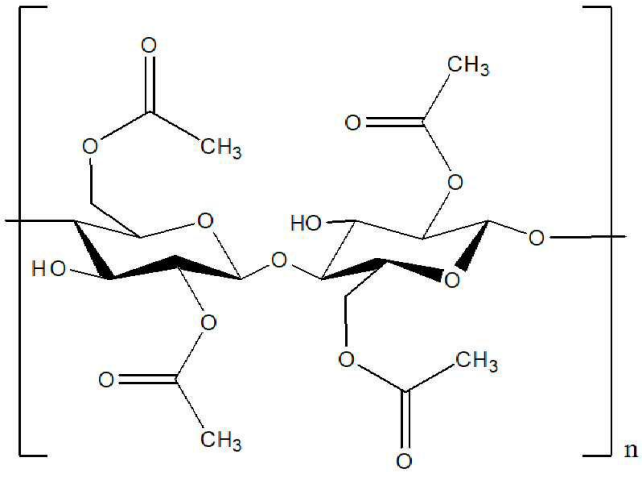
[0073] 단, 상기한 바와 같이, 상기 반응식 1 및 반응식 2는 본 발명의 제조방법에 따라 활성탄소가 제조되는 과정을 예시적으로 설명하고자 하는 것일 뿐, 본 발명의 제조방법에 따른 활성탄소의 제조 과정이 반드시 상기 반응식 1 및 반응식 2를 따라야만 하는 것도 아니고, 제조과정에서의 반응이 상기 반응식 1 및 반응식 2에만 한정되는 것도 아니다.

[0075] 한편, 본 발명의 활성탄소의 제조방법은 상기 2차 열처리를 수행한 이후에, 결과물을 세척하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이를 통하여 2차 열처리 과정에서 형성된 칼륨 금속을 탄소 골격으로부터 제거하여 비표면적이 넓은 활성탄소를 제조할 수 있게 된다. 세척하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어, pH를 조절하기 위하여 산 용액(예를 들어, HCl 수용액)과 증류수를 통하여 세척을 수행할 수 있다.

[0077] 또한, 본 발명의 활성탄소의 제조방법은 2차 열처리 이후에 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 제조방법으로 2차 열처리가 완료된 결과물은 담배꽁초를 열처리한 것이기 때문에, 부피가 벌키(bulky)할 수 있다. 따라서, 목적하는 바에 적용하기 위한 분말을 제조하기 위하여 2차 열처리 이후에 결과물을 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 해당 단계는 예를 들어, 막자사발 등을 이용하여 수행할 수 있다.

[0079] 또한, 본 발명의 활성탄소의 제조방법은 상기 담배꽁초를 세척하는 단계와 세척된 담배꽁초를 KOH 수용액을 통하여 활성화시키는 단계 이후에 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 활성탄소를 제조하는 방법은 열처리를 통하여 활성탄소를 제조하는 방법이고, 따라서, 열처리 대상물의 수분함량이 중요하다. 만약 열처리 대상물의 수분 함량이 지나치게 높으면 활성탄소의 탄소 골격이 산화되기 때문에 부식이 발생할 수 있는 문제점이 있다. 특히, 원료인 담배꽁초는 이하의 화학식 1과 같은 셀룰로오스 아세테이트로 이루어진 구조로, 이미 구조에 탄소와 산소의 단일결합 및 이중결합이 많이 있기 때문에, 최종적으로 활성탄소가 제조되었을 때에, 사전에 수분을 충분히 제거하지 않는 경우, 활성탄소의 산소 함량이 지나치게 많아지고, 산소의 함량이 지나치게 많은 활성탄소를 배터리 소재로 사용하는 경우, 높은 전류밀도에서 배터리의 사이클 안정성이 저하되는 문제점이 있다. 상기한 바와 같이, 담배꽁초를 세척하는 단계와 세척된 담배꽁초를 KOH 수용액을 통하여 활성화시키는 단계 이후에 건조하는 단계를 포함하여, 이와 같은 문제가 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0081] [화학식 1]

[0082] 

[0084] 본 발명의 활성탄소의 제조방법은 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 도핑 공정을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 일반적으로 배터리의 소재로 사용되는 활성탄소의 경우, 전해질에 용해되어 배터리의 효능을 저하시키는 리튬폴리설파이드로 의한 셔틀 이펙트(shuttle effect)를 막기 위한 화학적 흡착을 목적으로, 별도의 공정을 통하여 질소, 티타니아, 또는 이들 모두를 도핑하여 사용하게 된다. 그러나, 본 발명의 제조방법의 경우 원료물질로 담배꽁초를 사용하고 있으며, 이에 따라 별도의 추가적인 공정 없이도, 최종 제조된 활성탄소에 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 도핑되어 있고, 따라서, 본 발명의 활성탄소의 제조방법은 별도로 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 도핑 공정을 포함하지 않는 것이 바람직하고, 이를 포함하지 않음에도, 최종 제조되는 활성탄소를 배터리의 소재로 사용하는 경우 배터리의 성능을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0086] 한편, 본 발명의 상기 담배꽁초를 세척하는 단계는 원료물질인 담배꽁초에 포함되어 있는 불순물을 제거하기 위한 단계로, 예를 들어, 에탄올, 증류수 또는 이들 모두를 이용하여 수행될 수 있으며, 이를 통하여 담배꽁초에 포함되어 있는 니코틴, 중금속, 폴리사이클릭 아로마틱 하이드로카본(PAHs(polycyclic aromatic hydrocatbon)) 등의 물질을 더욱 빠르게 제거할 수 있다.

[0088] 본 발명의 활성탄소의 제조방법에서 세척된 담배꽁초를 KOH 수용액을 통하여 활성화시키는 단계는 세척된 담배꽁초와 KOH 수용액의 질량비가 1:2 내지 1:6이 되도록 혼합 후 수행될 수 있다. 만약 KOH 수용액의 양이 상기 범위 미만으로 포함되는 경우에는 담배꽁초가 충분히 활성화되지 못하여, 이후의 열처리를 수행한 이후에도 제조되는 활성탄소의 비표면적이 충분히 넓어지지 못하는 문제점이 있고, KOH 수용액의 양이 상기 범위를 초과하는 경우에는 과도하게 활성화가 일어나, 최종 활성탄소에 마이크로 공극보다, 메조 또는 메크로 공극이 증가하게 되고, 결과적으로 활성탄소의 비표면적과 공극 부피가 작아지는 문제점이 있다.

[0090] 한편, 활성화된 담배꽁초를 300 ℃이상에서 1차 열처리를 수행함에 있어서, 그 열처리 시간은 1 내지 3 시간인 것이 바람직하다. 만약 열처리 시간이 1시간 미만인 경우에는 KOH가 충분히 K_2CO_3로 전환되지 못하여 결과적으로 제조되는 활성탄소의 비표면적이 충분히 넓어지지 못하는 문제점이 있고, 열처리 시간이 3 시간을 초과하는 경우에는 불필요하게 반응시간이 지연되는 문제점이 있다.

[0092] 또한, 1차 열처리를 수행한 이후 700 ℃ 내지 900 ℃에서 수행되는 2차 열처리는 1 내지 3 시간동안 수행되는 것이 바람직하다. 만약 열처리 시간이 1 시간 미만인 경우에는 K_2CO_3가 충분히 칼륨 금속으로 전환되지 못하여 결과적으로 활성탄소의 비표면적이 넓어지지 못하는 문제점이 있고, 열처리 시간이 3 시간을 초과하는 경우에는 탄소 골격에 대한 흑연화 정도가 증가하여 비정질의 골격이 결정화됨에 의하여 마이크로 기공이 사라지고, 결과

적으로 활성탄소의 비표면적이 감소하게 되는 문제점이 있다.

[0094] 더욱 바람직하게는 상기 1차 열처리는 2 내지 3 시간동안 수행되고, 2차 열처리는 1 내지 2 시간동안 수행되고, 가장 바람직하게는 1차 열처리는 2시간, 2차 열처리는 1 시간동안 수행된다.

[0096] 나아가, 본 발명은 상기의 방법으로 제조되고 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 도핑된 활성탄소를 제공한다. 본 발명의 활성탄소는 상기한 바와 같이 담배꽁초를 원료로 하여 제조되므로, 환경 친화적이고, 또한 별도의 도핑 공정 없이도, 질소 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 도핑되어 있어, 이를 배터리의 소재로 사용하는 경우, 배터리의 성능을 크게 개선할 수 있는 효과가 있다.

[0098] 또한, 본 발명의 활성탄소는 비표면적이 1,000 m^2/g 이상인 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 활성탄소는 비표면적이 1,000 m^2/g 이상임으로써, 리튬-황 배터리 소재로 사용되었을 때, 황을 더 많이 로딩할 수 있게 되고, 결과적으로 배터리의 용량을 크게 증가시킬 수 있는 장점이 있다.

[0100] 한편, 도 1은 본 발명의 활성탄소의 제조방법 중 일 예를 도식화하여 보여주고 있다. 도 1에 따르면, 원료인 담배꽁초를 세척한 후, 이를 승온된 온도에서 KOH에 의하여 활성화하고, 이를 서로 다른 온도의 2회의 열처리를 통하여 탄화시켜 활성탄소를 제조하고 있다.

[0102] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명하고자 하는 것일 뿐, 이하의 설명에 의하여 본 발명이 청구하는 권리범위가 한정되어 해석되는 것을 의도하는 것은 아니다.

[0104] <실시예 1>

[0105] 활성탄소의 제조 1

[0106] 폐기되는 담배꽁초 1g을 회수하여, 노란색에서 옅은 노란색이나 흰색을 띨 때까지, 에탄올과 증류수를 이용하여 반복 세척하였다. 세척된 담배꽁초 샘플을 100 ℃의 오븐에서 15 시간동안 건조하였다. 건조된 담배꽁초 샘플을 20 ml의 KOH 수용액에 침지하여 90 ℃에서 2 시간동안 교반하였다. 이때 건조된 담배꽁초 샘플과 KOH 수용액의 질량비는 1:4로 하였다. 교반이 완료된 후, 활성화된 담배꽁초 샘플을 100 ℃에서 18 시간동안 건조하였다. 건조된 샘플을 퍼니스에 넣고, 질소 분위기에서, 5 ℃/min의 승온속도로 400 ℃까지 승온한 후, 1시간동안 1차 열처리를 수행하였다. 1차 열처리가 끝난 후, 다시 5 ℃/min의 승온속도로 온도를 800 ℃까지 승온한 후, 1시간동안 2차 열처리를 수행하였다. 2차 열처리가 끝난 후, pH가 7이 될 때까지 0.1 M의 HCl 용액과 증류수로 세척한 후, 100 ℃에서 12 시간동안 건조하였다. 건조된 활성탄소를 막자사발을 이용하여 분쇄하여 최종 분말상의 활성탄소를 제조하였다.

[0108] <실시예 2>

[0109] 활성탄소의 제조 2

[0110] 폐기되는 담배꽁초 1 g을 회수하여, 노란색에서 옅은 노란색이나 흰색을 띨 때까지, 에탄올과 증류수를 이용하여 반복 세척하였다. 세척된 담배꽁초 샘플을 100 ℃의 오븐에서 15 시간동안 건조하였다. 건조된 담배꽁초 샘플을 20 ml의 KOH 수용액에 침지하여 90 ℃에서 2 시간동안 교반하였다. 이때 건조된 담배꽁초 샘플과 KOH 수용액의 질량비는 1:4로 하였다. 교반이 완료된 후, 활성화된 담배꽁초 샘플을 100 ℃에서 18 시간동안 건조하였다. 건조된 샘플을 퍼니스에 넣고, 질소 분위기에서, 5 ℃/min의 승온속도로 400 ℃까지 승온한 후, 2시간동안 1차 열처리를 수행하였다. 1차 열처리가 끝난 후, 다시 5 ℃/min의 승온속도로 온도를 800 ℃까지 승

온한 후, 1시간동안 2차 열처리를 수행하였다. 2차 열처리가 끝난 후, pH가 7이 될 때까지 0.1 M의 HCl 용액과 증류수로 세척한 후, 100 ℃에서 12 시간동안 건조하였다. 건조된 활성탄소를 막자사발을 이용하여 분쇄하여 최종 분말상의 활성탄소를 제조하였다.

[0112] <실시예 3>

[0113] 활성탄소의 제조 3

[0114] 폐기되는 담배꽁초 1 g을 회수하여, 노란색에서 옅은 노란색이나 흰색을 띌 때까지, 에탄올과 증류수를 이용하여 반복 세척하였다. 세척된 담배꽁초 샘플을 100 ℃의 오븐에서 15 시간동안 건조하였다. 건조된 담배꽁초 샘플을 20 ml의 KOH 수용액에 침지하여 90 ℃에서 2 시간동안 교반하였다. 이때 건조된 담배꽁초 샘플과 KOH 수용액의 질량비는 1:4로 하였다. 교반이 완료된 후, 활성화된 담배꽁초 샘플을 100 ℃에서 18 시간동안 건조하였다. 건조된 샘플을 퍼니스에 넣고, 질소 분위기에서, 5 ℃/min의 승온속도로 400 ℃까지 승온한 후, 2 시간동안 1차 열처리를 수행하였다. 1차 열처리가 끝난 후, 다시 5 ℃/min의 승온속도로 온도를 800 ℃까지 승온한 후, 2 시간동안 2차 열처리를 수행하였다. 2차 열처리가 끝난 후, pH가 7이 될 때까지 0.1 M의 HCl 용액과 증류수로 세척한 후, 100 ℃에서 12 시간동안 건조하였다. 건조된 활성탄소를 막자사발을 이용하여 분쇄하여 최종 분말상의 활성탄소를 제조하였다.

[0116] <비교예 1>

[0117] 폐기되는 담배꽁초 1 g을 회수하여, 노란색에서 옅은 노란색이나 흰색을 띌 때까지, 에탄올과 증류수를 이용하여 반복 세척하였다. 세척된 담배꽁초 샘플을 100 ℃의 오븐에서 15 시간동안 건조하였다. 건조된 담배꽁초 샘플을 20 ml의 KOH 수용액에 침지하여 90 ℃에서 2 시간동안 교반하였다. 이때 건조된 담배꽁초 샘플과 KOH 수용액의 질량비는 1:4로 하였다. 교반이 완료된 후, 활성화된 담배꽁초 샘플을 100 ℃에서 18 시간동안 건조하였다. 건조된 샘플을 퍼니스에 넣고, 질소 분위기에서, 5 ℃/min의 승온속도로 600 ℃까지 승온한 후, 2 시간동안 1차 열처리를 수행하였다. 1차 열처리가 끝난 후, pH가 7이 될 때까지 0.1 M의 HCl 용액과 증류수로 세척한 후, 100 ℃에서 12 시간동안 건조하였다. 건조된 활성탄소를 막자사발을 이용하여 분쇄하여 최종 분말상의 활성탄소를 제조하였다.

[0119] <비교예 2>

[0120] 폐기되는 담배꽁초 1 g을 회수하여, 노란색에서 옅은 노란색이나 흰색을 띌 때까지, 에탄올과 증류수를 이용하여 반복 세척하였다. 세척된 담배꽁초 샘플을 100 ℃의 오븐에서 15 시간동안 건조하였다. 건조된 담배꽁초 샘플을 20 ml의 KOH 수용액에 침지하여 90 ℃에서 2 시간동안 교반하였다. 이때 건조된 담배꽁초 샘플과 KOH 수용액의 질량비는 1:4로 하였다. 교반이 완료된 후, 활성화된 담배꽁초 샘플을 100 ℃에서 18 시간동안 건조하였다. 건조된 샘플을 퍼니스에 넣고, 질소 분위기에서, 5 ℃/min의 승온속도로 400 ℃까지 승온한 후, 2 시간동안 1차 열처리를 수행하였다. 1차 열처리가 끝난 후, 다시 5 ℃/min의 승온속도로 온도를 800 ℃까지 승온한 후, 3 시간동안 2차 열처리를 수행하였다. 2차 열처리가 끝난 후, pH가 7이 될 때까지 0.1 M의 HCl 용액과 증류수로 세척한 후, 100 ℃에서 12 시간동안 건조하였다. 건조된 활성탄소를 막자사발을 이용하여 분쇄하여 최종 분말상의 활성탄소를 제조하였다.

[0122] <실험예 1>

[0123] 각 단계별 원료의 외형 비교

[0124] 본 발명의 활성탄소의 제조방법 과정 중 원료물질의 외형이 변화하는 것을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0125] 실시예 2의 제조 과정 중, 회수된 담배꽁초, 세척된 담배꽁초, KOH로 활성화된 담배꽁초, 및 2차 열처리가 완료된 담배꽁초를 각각 확인하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 따르면, 본 발명의 활성탄소의 제조방법 각 단계별로, 처리에 따라 담배꽁초의 색상이 변하고 있음을 알 수 있고, 또한, 최종 열처리 이후에는 부피

도 크게 감소하는 것을 알 수 있다.

[0127] <실험예 2>

[0128] 활성탄소의 비표면적 및 기공 특성의 분석

[0129] 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 활성탄소의 비표면적과 기공 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0130] 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3, 비교예 1과 비교예 2에 의하여 제조된 활성탄소에 대하여 BET 기기(장비명: 3Flex / 제조사: Micromeritics Instrument Corporation)로 표면적과 공극 부피를 측정하는 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 3과 표 1에 나타내었다.

표 1

[0132]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
비표면적(m^2/g)	604.24	1,303.71	1,025.36	13.31	952.30
마이크로 기공면적(m^2/g)	568.85	1,246.69	972.11	6.78	898.82
기공부피(cm^3/g)	0.35	0.71	0.56	0.02	0.55
마이크로 기공부피(cm^3/g)	0.26	0.58	0.43	0.004	0.42

[0133] 도 3과 표 1에 따르면, 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 활성탄소의 경우 마이크로 공극이 우세하게 존재하며, 메조 공극 역시 존재함을 알 수 있고, 또한, 활성탄소의 비표면적이 매우 넓다는 것을 확인할 수 있다. 비교예 1의 경우 2차 열처리가 수행되지 않아, K_2CO_3가 칼륨 금속으로 전환되지 않음으로써 비표면적이 현저히 낮다는 것을 알 수 있고, 비교예 2의 경우, 2차 열처리 시간이 과도하여 흑연화가 과도하게 일어나 비표면적과 공극 부피가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0135] <실험예 2>

[0136] SEM 사진 분석

[0137] 본 발명의 제조방법에 의하여 제조되는 활성탄소의 표면 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0139] 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에서 원료물질로 사용된 담배꽁초와, 각 실시예들을 통하여 제조된 활성탄소의 표면은 SEM(Hitachi사 S-4300) 으로 확인하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0141] 도 4에 따르면, 셀룰로오스 아세테이트로 이루어진 원료물질인 담배꽁초의 탄화 전 모습을 확인할 수 있고, 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3에 의하여 제조된 활성탄소의 SEM 사진에 따르면, 더 이상 셀룰로오스 아세테이트 섬유의 모습을 확인할 수 없고, 열처리 후에는 벌키(bulky)한 형태의 활성탄소가 되었으며, 표면에 많은 양의 마이크로 및 메조 기공이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0143] <실험예 3>

[0144] 열처리 시간과 흑연화 정도의 경향성 확인

[0145] 열처리 시간에 따른 탄소 골격의 흑연화 정도를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0147] 본 발명의 실시에 1, 실시예2 및 실시예 3의 제조방법에 의하여 제조된 활성탄소를 TEM(JEOL사 JEM2100F)으로 확인하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0149] 도 5에 따르면, 특히 실시예 2와 실시예 3의 TEM 사진을 비교하면, 2차 열처리 시간이 길어질수록 흑연화 정도가 증가하고 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0151] <실험예 4>

[0152] 질소, 티타니아의 도핑 여부 확인 1

[0153] 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 활성탄소의 표면에 질소, 티타니아가 도핑되어 있는지를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0155] 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3에 의하여 제조된 활성탄소에 대한 상기 실험예 3의 TEM 이미지에 대하여 EDS 맵핑을 수행하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0157] 도 6에 따르면, 실제로 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3에 의하여 제조된 활성탄소의 표면에 질소와 티타니아가 도핑되어 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0159] <실험예 5>

[0160] 질소, 티타니아의 도핑 여부 확인 2

[0161] 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 활성탄소의 표면에 질소, 티타니아가 도핑되어 있는지를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0163] 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3에 의하여 제조된 활성탄소에 대하여 광전자 분광기(Thermo scientific사 K-Alpha)를 이용하여 XPS 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 7과 표 2에 나타내었다.

표 2

[0165]

Atomic%	C 1s (%)	O 1s (%)	N 1s (%)	Ti 2p (%)
실시예 1	81.24	16.79	1.09	0.88
실시예 2	88.62	10.02	0.87	0.48
실시예 3	87.84	10.91	0.64	0.71

[0166] 도 7 및 표 2에 따르면, 본 발명의 제조방법으로 제조된 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3의 활성탄소에서는 모두 C, N, Ti, O 성분이 검출되었고, 실제로 추가적인 도핑 공정 없이도 본 발명의 활성탄소에는 질소와 티타니아가 도핑되어 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0168] 이론적으로 TiO_2에서 Ti 는 Ti^{4+}로 존재하며 Ti $2p_{3/2}$ = 458.7 eV 부근에서 나타나며 Ti $2p_{1/2}$ 와는 약 6 eV의 차이로 피크가 나타나게 된다. O 1s에서 TiO_2 는 약 530.4 eV 부근에서 나타난다. 도 7의 XPS 분석 결과 Ti와 O

피크 분석 데이터들로 TiO_2와 동일한 피크가 나타나는 것을 통해 TiO_2가 도핑되어 있음을 알 수 있으며 O 1s peak 분리 결과 TiO_2 결합 피크가 나타나는 것을 통해 TiO_2가 도핑되었음을 알 수 있다.

[0170] <실험예 6>

[0171] 원료물질의 세척에 따른 효과 확인

[0172] 원료물질인 담배꽁초를 세척한 후 공정을 수행하는 경우와, 세척을 수행하지 않고 공정을 수행하는 경우의 차이를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0174] 본 발명의 실시예 2에 의하여 제조된 활성탄소와 실시예 2 중 세척단계를 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 제조된 활성탄소의 비표면적과 공극 특성을 확인하기 위하여 BET 기기(Micromeritics Instrument Corporation사 3 Flex)로 표면적과 공극 부피를 측정하는 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 8과, 표 3에 나타내었다.

표 3

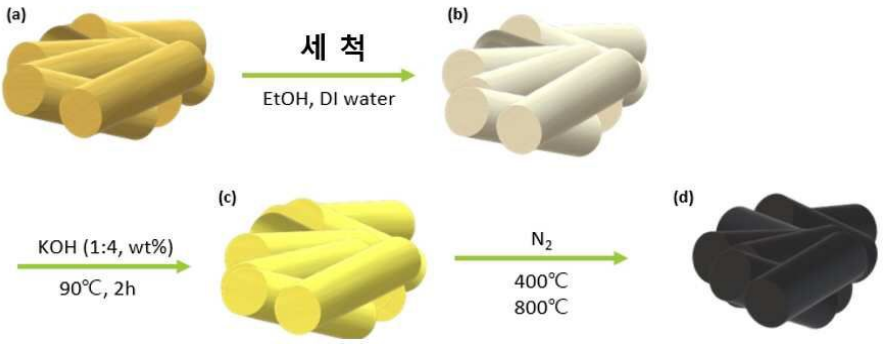
[0176]

	실시예 2	세척단계 제외
비표면적(m^2/g)	1,303.71	593.52
마이크로기공면적 (m^2/g)	1,246.69	556.04
기공부피(cm^3/g)	0.71	0.39
마이크로기공부피 (cm^3/g)	0.58	0.29

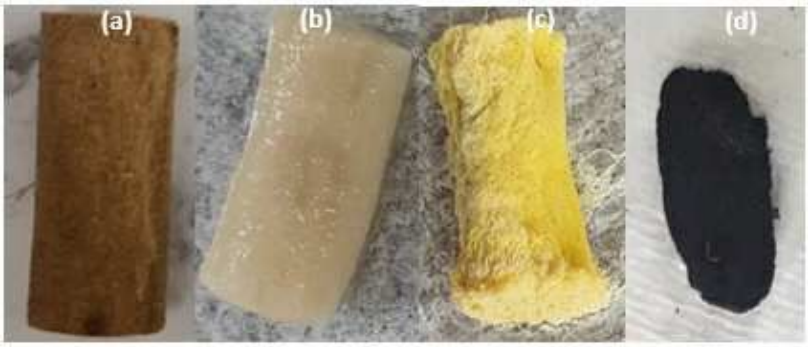
[0177] 도 8과 표 3에 따르면, 실제로 원료물질인 담배꽁초를 세척하지 않은 경우에는, 그 이후의 단계가 모두 동일하여도, 최종 제조되는 활성탄소의 비표면적이 현저히 낮고, 기공의 면적도 현저히 낮다는 것을 확인할 수 있다.

도면

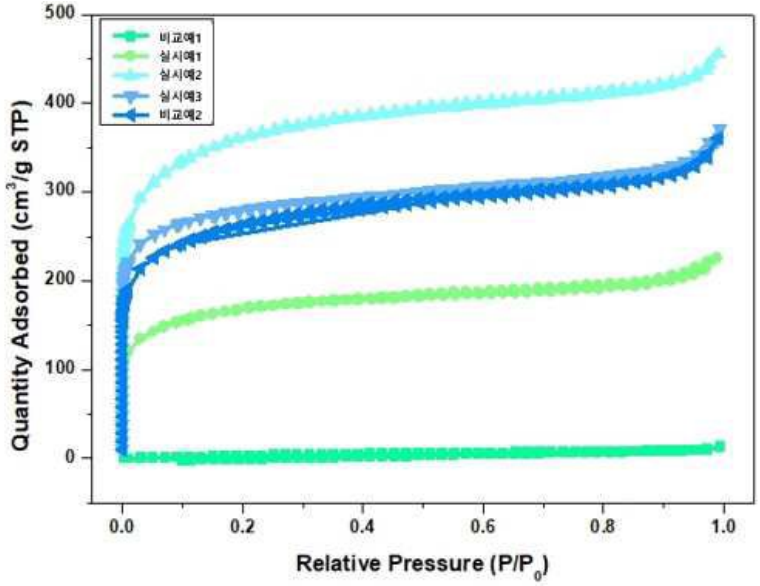
도면1

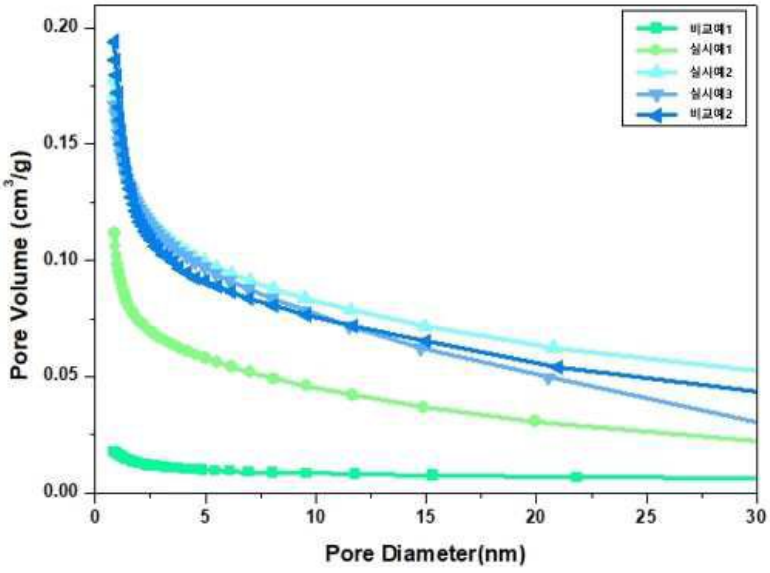


도면2

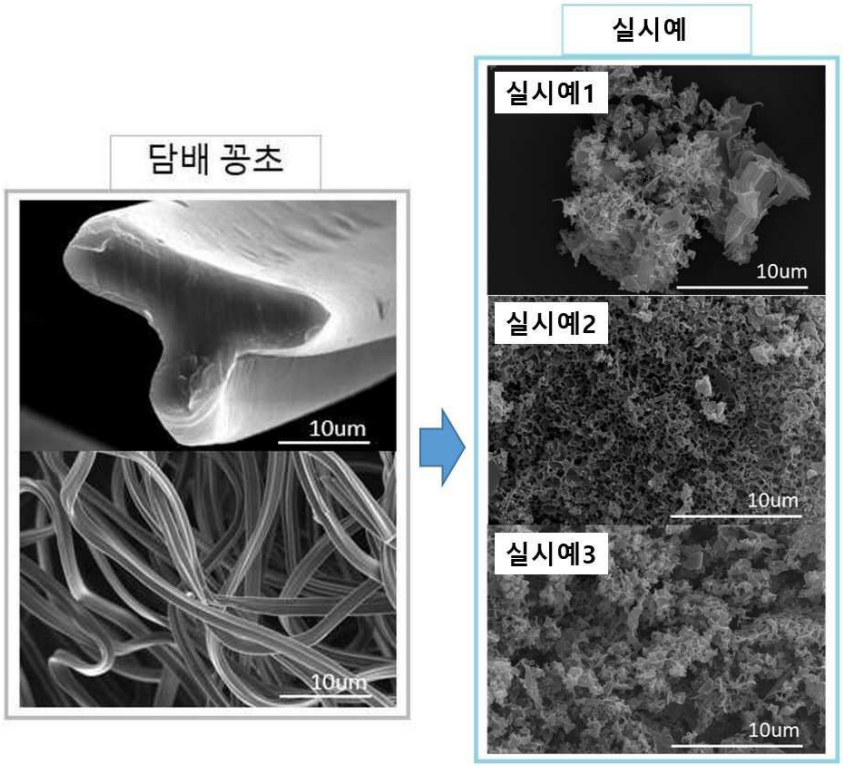

(a)
(b)
(c)
(d)

도면3

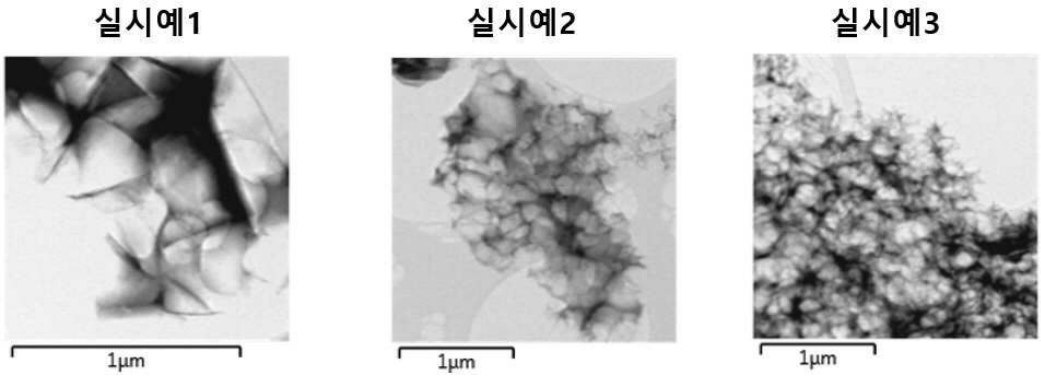

비교예1
실시예1
실시예2
실시예3
비교예2
Quantity Adsorbed (cm3/g STP)
Relative Pressure (P/P0)
0
100
200
300
400
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0


비교예1
실시예1
실시예2
실시예3
비교예2
Pore Volume (cm3/g)
Pore Diameter(nm)
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0
5
10
15
20
25
30

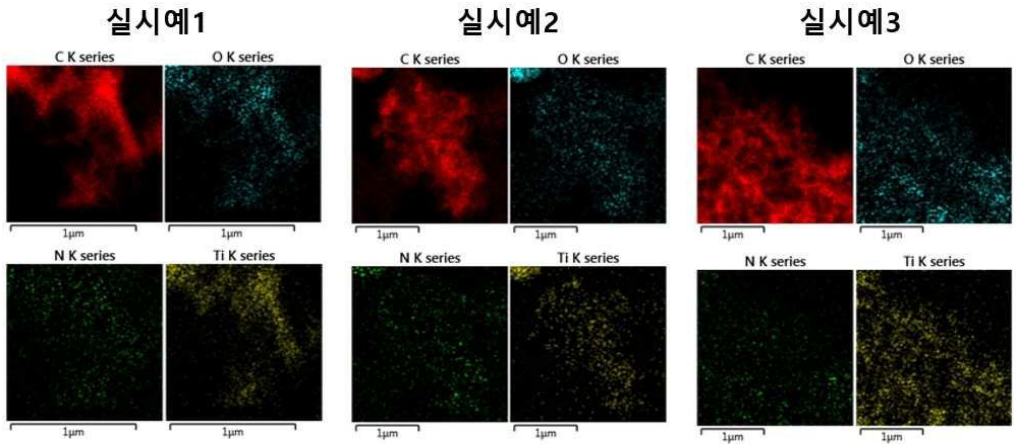
도면4


담배 꽁초
10um
10um
실시예
실시예1
10um
실시예2
10um
실시예3
10um

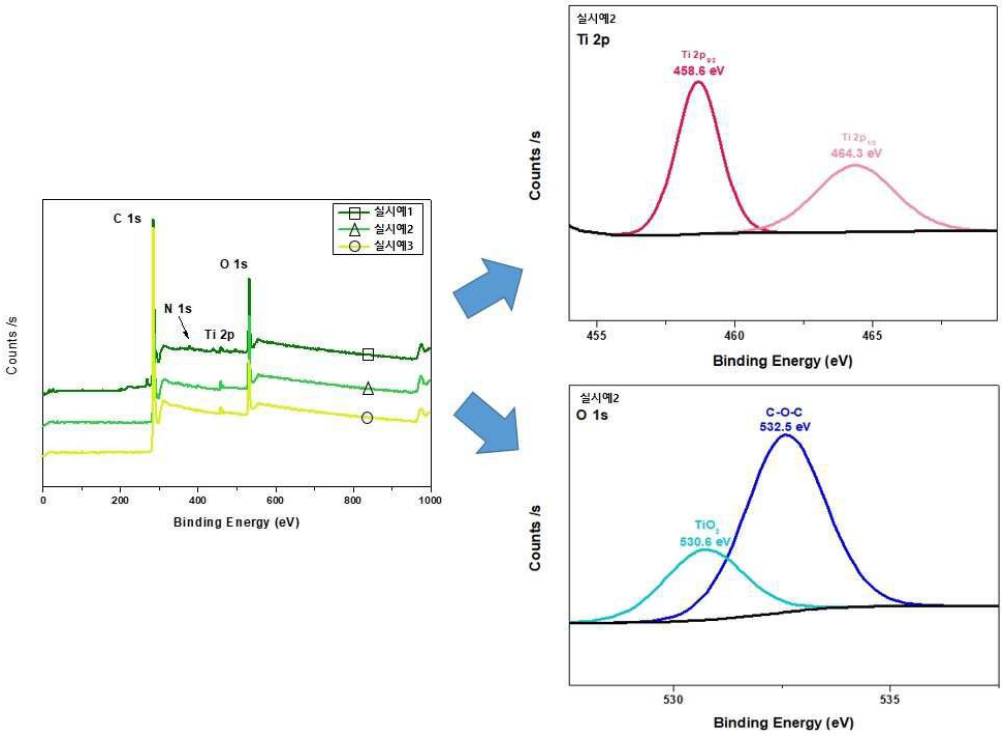
도면5


실시예1
실시예2
실시예3
1μm
1μm
1μm

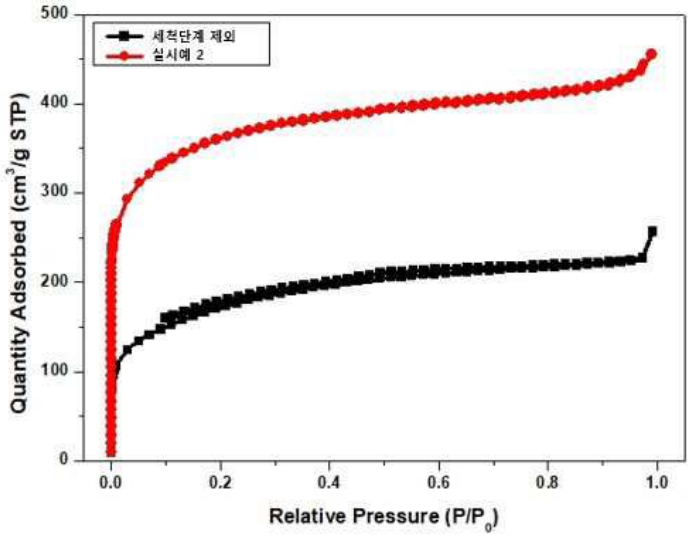
도면6

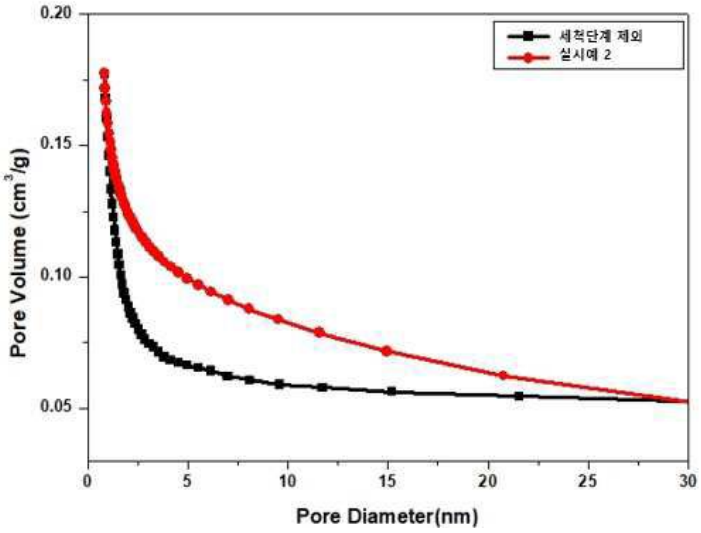

실시예1
실시예2
실시예3
C K series
O K series
N K series
Ti K series
1μm

도면7


C 1s
O 1s
N 1s
Ti 2p
실시예1
실시예2
실시예3
Counts /s
Binding Energy (eV)
0
200
400
600
800
1000
실시예2
Ti 2p
458.6 eV
464.3 eV
455
460
465
실시예2
O 1s
C-O-C
532.6 eV
530.6 eV
530
535

도면8


세척단계 제외
실시예 2
Quantity Adsorbed (cm³/g STP)
Relative Pressure (P/P0)
0
100
200
300
400
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0


세척단계 제외
실시예 2
Pore Volume (cm³/g)
Pore Diameter(nm)
0.05
0.10
0.15
0.20
0
5
10
15
20
25
30