



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0103761
(43) 공개일자 2016년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/02 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/02 (2013.01)
B01D 53/62 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0026539
(22) 출원일자 2015년02월25일
심사청구일자 2015년02월25일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 개나리SK뷰아파트 503동 2103호
신기주
인천광역시 남동구 경인로644번길 56, 502호
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 그래파이트 옥사이드를 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법

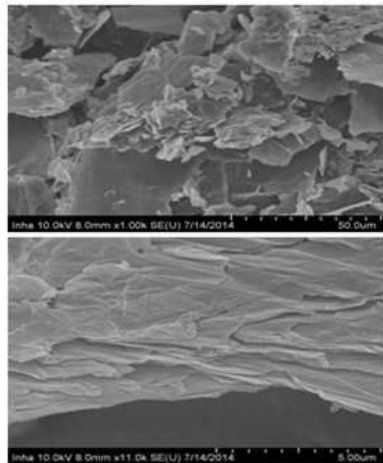
(57) 요약

본 발명은 그래파이트 옥사이드 표면을 산처리하여 불순물을 제거하고 산성관능기를 도입한 뒤 이산화탄소와 친화성이 높은 작용기인 아민관능기를 함침시킴으로써, 그래파이트 옥사이드를 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공한다.

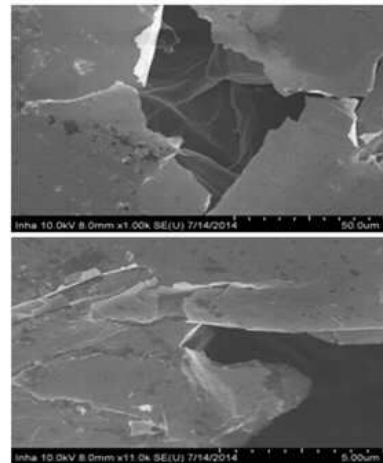
상기와 같은 본 발명에 따르면, 그래파이트 옥사이드에 가한 산처리가 표면을 개질하여 산성관능기를 증가시킴에 따라 아민관능기와 결합력을 향상시켜 함침을 용이하게 함으로써, 함침된 아민관능기가 이산화탄소와의 결합력을 강화시킴에 따라 그래파이트 옥사이드를 이용하여 이산화탄소의 흡착량이 증가한 흡착제를 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1

실시예 1



비교예 1



(52) CPC특허분류

B01D 2239/0464 (2013.01)

B01D 2239/10 (2013.01)

B01D 2253/102 (2013.01)

B01D 2253/25 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415138101

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 탄소밸리구축

연구과제명 석유잔사물을 활용한 탄소섬유 및 자동차부품 응용기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 지에스칼텍스(주)

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 탄소소재를 산성용액에 투입하여 산처리하는 단계;
- (2) 아민 함유 전구체를 유기 용매와 혼합하여 교반하는 단계; 및
- (3) 상기 (1)단계에서 산처리된 탄소소재를 (2)단계의 혼합 용액에 투입하는 단계;를 포함하는 그래파이트 옥사이드를 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탄소소재는 그래파이트 옥사이드인 것을 특징으로 하는 그래파이트 옥사이드를 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (1)단계의 산성용액은 H_2SO_4 와 HNO_3 를 3:1 비율로 배합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 그래파이트 옥사이드를 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (1)단계의 산처리는 12 내지 24시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 그래파이트 옥사이드를 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (2)단계의 아민 함유 전구체는 폴리에틸렌이민인 것을 특징으로 하는 그래파이트 옥사이드를 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴리에틸렌이민 함침에 의한 그래파이트 옥사이드를 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산처리만으로 그래파이트 옥사이드 표면의 불순물을 제거하고 산성작용기를 도입한 후, 이로 인해 그래파이트 옥사이드 표면과 폴리에틸렌이민이 포함하는 아민관능기의 결합력을 증가시킴으로써 효과적으로 도입함에 따라 기존의 그래파이트 옥사이드에 비하여 뛰어난 이산화탄소 흡착능을 가지는 흡착제를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 화석연료 사용의 지속적인 증가로 인하여 이산화탄소 배출량이 꾸준히 증가하면서 오늘날 이산화탄소 흡착제에 대한 관심과 필요성이 크게 대두되고 있다. 이산화탄소의 흡착 방법은 크게 습식흡착공정과 건식흡착공정으로 나누어진다. 습식흡착공정은 염기성 액체 형태의 아민관능기를 사용하며, 저온에서 아민관능기와 이산화탄소간의 흡착이 일어나도록 하는 공정이다. 건식흡착공정에서는 제올라이트, 알칼리 금속계, 탄소재료 등을 활용한 이산화탄소 흡착법이 존재한다.
- [0003] 이 중 이산화탄소 흡착제로써 탄소소재 재료는 상온에서 안정적이며, 자원량이 풍부하다는 장점이 있다. 기존의 탄소소재를 활용한 흡착제는 활성탄과 같은 비표면적이 큰 탄소소재를 활용하여 기공에 이산화탄소를 흡착하는 물리적 흡착방식이 많았으나, 탄소소재의 활용에 있어서는 이산화탄소와 친화성이 높은 작용기를 표면에 함침시켜 이산화탄소 흡착에 활용할 수도 있다. 보통 탄소소재에 함침시키는 작용기로는 아민관능기가 많이 사용되는데, 이는 염기성 성질을 나타내므로 산성가스인 이산화탄소를 용이하게 흡착할 수 있다.
- [0004] 따라서 본 발명에서는 그래파이트 옥사이드 표면에 아민관능기를 도입하여 이산화탄소와 아민관능기의 화학 반응을 통한 화학적 흡착방식을 고안하였으며, 탄소소재 중 하나인 그래파이트 옥사이드는 구조가 정확하게 규정되지 않았으나 독특한 화학적 성질로 인하여 많은 분야에서 활용가능성이 대두되고 있는 탄소소재이다.
- [0005] 이러한 이유로 본 발명에서는 표면에 아민관능기를 도입한 그래파이트 옥사이드로 이산화탄소 흡착제를 제조하고 아민관능기를 도입하지 않은 그래파이트 옥사이드와의 이산화탄소 흡착능을 비교하여 그 성능을 증명했다. 아민관능기는 폴리에틸렌이민을 그래파이트 옥사이드 표면에 함침시키는 방법으로 도입되었다.
- [0006] 관련 종래기술로는 한국등록특허 제10-1191270호(2012.10.09) 등이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은, 그래파이트 옥사이드 표면을 산처리하여 불순물을 제거하고 산성관능기를 도입한 뒤 이산화탄소와 친화성이 높은 작용기인 아민관능기를 함침시킴으로써, 그래파이트 옥사이드를 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 탄소소재를 산성용액에 투입하여 산처리하는 단계; (2) 아민 함유 전구체를 유기 용매와 혼합하여 교반하는 단계; 및 (3) 상기 (1)단계에서 산처리된 탄소소재를 (2)단계의 혼합용액에 투입하는 단계;를 포함하는 그래파이트 옥사이드를 이용한 이산화탄소 흡착제의 제조방법을 제공한다.
- [0009] 상기 탄소소재는 그래파이트 옥사이드인 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 (1)단계의 산성용액은 H_2SO_4 와 HNO_3 를 3:1 비율로 배합하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 (1)단계의 산처리는 12 내지 24시간 동안 진행되는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 (2)단계의 아민 함유 전구체는 폴리에틸렌이민인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 그래파이트 옥사이드에 가한 산처리가 표면을 개질하여 산성관능기를 증가시킴에 따라 아민관능기와의 계면결합력을 향상시켜 함침을 용이하게 함으로써, 함침된 아민관능기가 이산화탄소와의 결합력을 강화시킴에 따라 그래파이트 옥사이드를 이용하여 이산화탄소의 흡착량이 증가한 흡착제를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명에서 제조한 폴리에틸렌이민이 함침된 그래파이트 옥사이드 흡착제와 제조 공정을 거치지 않은 그래파이트 옥사이드의 SEM 사진이다.
- 도 2는 본 발명에서 제조한 폴리에틸렌이민이 함침된 그래파이트 옥사이드 흡착제의 XPS 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에서 제조한 폴리에틸렌이민이 함침된 그래파이트 옥사이드 흡착제의 TGA 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0016] 구체적으로, 본 발명은 산처리를 통하여 그래파이트 옥사이드(graphite oxide) 표면의 불순물을 제거하고 산성 관능기를 도입한 후, 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine)을 함침(impregnation)시켜 아민관능기가 함침된 이산화탄소(CO₂) 흡착제를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, (1) 산성용액을 이용하여 그래파이트 옥사이드 표면에 산성관능기를 도입하는 단계; (2) 상기 산처리된 그래파이트 옥사이드를 에탄올로 중화하는 단계; (3) 상기 중화된 그래파이트 옥사이드에 폴리에틸렌이민을 함침시키는 단계; (4) 원심분리기를 이용하여 상기 혼합물로부터 아민관능기가 함침된 그래파이트 옥사이드 분말을 분리하는 단계; (5) 상기 분리한 분말을 건조시키는 단계;를 포함한다. 상기 제조방법에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 상기 (1) 단계에 산성용액을 이용하여 그래파이트 옥사이드 표면에 산성관능기를 도입하는 과정은 15 내지 50 wt%의 H₂SO₄와 HNO₃를 3:1 비율로 배합한 산성용액을 사용하여 12 내지 24시간 동안 함침시키는 것이 바람직하다. 농도가 15 wt% 미만인 경우는 산성용액의 농도가 너무 낮아서 그래파이트 옥사이드 표면의 불순물 제거와 산성작용기 도입에 효과적이지 못하고, 50 wt%를 초과하면 그래파이트 옥사이드 표면에 지나친 손상이 발생하고 중화시키기도 어려워 아민관능기가 충분히 함침되지 않을 수 있다. 또한 충분한 시간 동안 산성용액에 함침하여 표면처리를 진행해야 그래파이트 옥사이드 표면에 산성작용기가 충분히 자리잡을 수 있으나, 24시간이 넘어가게 되면 그래파이트 옥사이드 표면이 지나치게 손상되어 적절하지 않다.
- [0018] 상기 (2) 단계 과정은 pH가 5 내지 8이 될 때까지 에탄올 용액을 통하여 수 차례 중화한다. 중화 과정은 분말 형태로 존재하는 그래파이트 옥사이드의 손실을 방지하기 위하여 원심분리기를 사용하여 수행한다.
- [0019] 상기 (3) 단계에서 폴리에틸렌이민은 미리 에탄올에 용해시켜서 1 내지 3시간 동안 교반시킨 뒤 산처리된 그래파이트 옥사이드에 함침시킨다. 지속시간은 12 내지 24시간으로 하는 것이 바람직하다. 또한 아민관능기의 함침량이 과도하게 많으면 서로 엉기면서 그래파이트 옥사이드의 표면에 이산화탄소가 접촉하는 것을 방해하기 때문에 결과적으로 흡착량이 감소하므로, 폴리에틸렌이민의 함침량은 60 wt%가 바람직하다.
- [0020] 폴리에틸렌이민은 2차 아민만을 포함하는 선형 폴리에틸렌이민과 1차, 2차, 3차 아민을 포함하는 분지형 폴리에틸렌이민이 존재하며, 본 발명에서는 분지형 폴리에틸렌이민을 사용하였다.
- [0021] 상기 (4) 단계에서는 제조된 폴리에틸렌이민이 함침된 그래파이트 옥사이드를 혼합물로부터 분리하기 위하여 원심분리기를 사용하는데, 이때에도 pH가 5 내지 8이 될 때까지 에탄올 용액으로 수 차례 세척한다.
- [0022] 상기 (5) 단계에서는 분리해낸 폴리에틸렌이민이 함침된 그래파이트 옥사이드 분말을 건조시킨다. 이 때, 함침된 아민관능기가 고온의 조건에 의해 파괴되지 않도록 80 ℃에서 12 내지 24시간 동안 건조시키는 것이 바람직하다.
- [0023] 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.
- [0024] 실시예 1.
- [0025] 그래파이트 옥사이드를 H₂SO₄와 HNO₃를 2:1 비율로 혼합한 산성용액에 투입하여 표면에 산성관능기를 도입한 후 에탄올로 세척하여 중화시키고, 폴리에틸렌이민을 30 wt% 함침시킨 뒤 원심분리기를 이용하여 그래파이트 옥사이드 분말을 분리하고 에탄올로 세척하여 pH를 5 내지 8로 조절한 후 80 ℃ 오븐에서 12 내지 24시간 동안 건조하였다.
- [0026] 실시예 2.

- [0027] 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 진행하되, H_2SO_4 와 HNO_3 를 3:1 비율로 혼합한 산성용액을 사용하였다.
- [0028] 실시예 3.
- [0029] 상기 실시예 1과 동일한 과정으로 진행하되, H_2SO_4 와 HNO_3 를 4:1 비율로 혼합한 산성용액을 사용하였다.
- [0030] 실시예 4.
- [0031] 상기 실시예 2와 동일한 과정으로 진행하되, 폴리에틸렌이민의 농도를 40 wt%로 하여 아민관능기를 함침시켰다.
- [0032] 실시예 5.
- [0033] 상기 실시예 2와 동일한 과정으로 진행하되, 폴리에틸렌이민의 농도를 50 wt%로 하여 아민관능기를 함침시켰다.
- [0034] 실시예 6.
- [0035] 상기 실시예 2와 동일한 과정으로 진행하되, 폴리에틸렌이민의 농도를 60 wt%로 하여 아민관능기를 함침시켰다.
- [0036] 실시예 7.
- [0037] 상기 실시예 2와 동일한 과정으로 진행하되, 폴리에틸렌이민의 농도를 70 wt%로 하여 아민관능기를 함침시켰다.
- [0038] 비교예 1.
- [0039] 본 발명에 따른 제조과정을 거치지 않은 그래파이트 옥사이드를 준비하였다.
- [0040] 측정예 1.
- [0041] H_2SO_4 와 HNO_3 를 각각 2:1, 3:1 및 4:1의 비율로 혼합한 산성용액을 이용하여 그래파이트 옥사이드에 산성관능기(산소, O)를 도입한 실시예 1 내지 3에 대한 성분비를 X선 광전자 분광기(XPS)로 분석하여 표 1에 나타내었다. 그 결과 3:1의 비율로 혼합한 산성용액으로 산처리된 실시예 2에서 가장 높은 수치의 산성관능기가 확인되었다. 비교예 1은 공정을 거치지 않은 그래파이트 옥사이드 비교예로서 포함되었다.

표 1

본 발명에 따른 산성용액 혼합 비율에 따른 성분비				
Composition (%)	Samples (wt%)			
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
C	80.38	77.34	79.27	60.73
O	19.62	23.66	10.73	39.27

[0042]

[0043] 측정예 2.

[0044] 폴리에틸렌이민의 함침량을 달리한 실시예 1, 4 및 5에 따라 제조된 각각의 흡착제의 성분비를 X선 광전자 분광기(XPS)로 분석하여 표 2에 나타내었다. 함침시킨 폴리에틸렌이민의 양이 증가함에 따라 아민관능기(질소, N)의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 비교예 1은 공정을 거치지 않은 그래파이트 옥사이드 비교예로서 포함되

었다.

표 2

본 발명에 따른 폴리에틸렌이민 함침량에 따른 성분비 조사				
Composition (%)	Samples (wt%)			
	실시예 1	실시예 4	실시예 5	비교예 1
C	70.38	73.1	69.51	60.73
N	11.12	11.58	17.17	—
O	18.5	15.32	13.31	39.27

측정예 3. 주사전자현미경 검사

실시예 1의 공정에 따라 표면 개질된 그래파이트 옥사이드를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 결과 도 1과 같이 표면이 산처리에 의해 거칠어지고 폴리에틸렌이민에 의해 코팅되며 응집체가 발생한 것을 확인할 수 있었다.

측정예 4. X선 광전자 분광법 검사

실시예 1 내지 3에 따라 폴리에틸렌이민의 비율을 달리하여 함침시킨 그래파이트 옥사이드의 표면을 X선 광전자 분광기(XPS)를 이용하여 분석하면, 도 2와 같이 아민관능기 함침에 의하여 기존의 그래파이트 옥사이드와 달리 399.33 eV(C-N 결합)피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 폴리에틸렌이민 함침에 의한 결과로, 그래파이트 옥사이드 표면에 NH₂로 표시되는 아민관능기가 도입되었음을 증명한다.

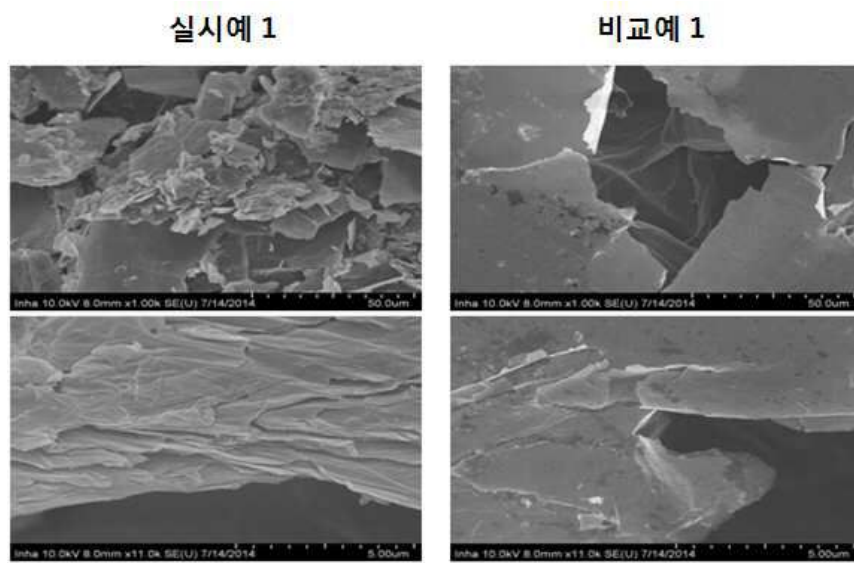
측정예 5. 열 중량 분석기 검사

열중량 분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA)를 이용하여 그래파이트 옥사이드의 폴리에틸렌이민 함침량에 따른 이산화탄소의 흡착 정도를 분석한 결과 도 3에서와 같이 폴리에틸렌이민의 함침량이 60 wt%인 실시예 6에서 33.5 mg/g으로 표시되는 최대값을 나타냈다.

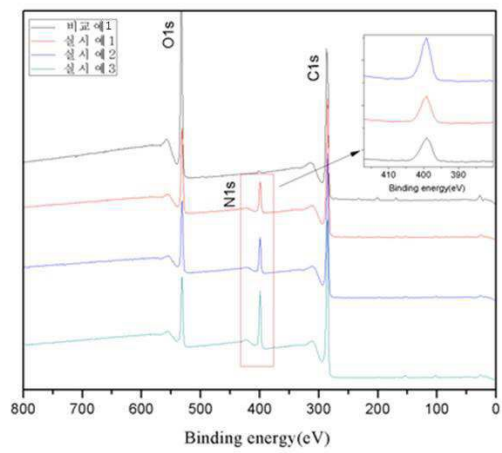
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

