



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0114967
(43) 공개일자 2024년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/205 (2017.01)

(52) CPC특허분류
C01B 32/205 (2021.01)
Y02W 30/50 (2020.08)

(21) 출원번호 10-2023-0007309

(22) 출원일자 2023년01월18일

심사청구일자 2023년01월18일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

한국남동발전 주식회사

경상남도 진주시 사들로123번길 32 (충무공동)

(72) 발명자

서동철

경상남도 진주시 진주대로542번길 19-11(가좌동)

이수립

경상남도 진주시 하대로 113-3(하대동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인명

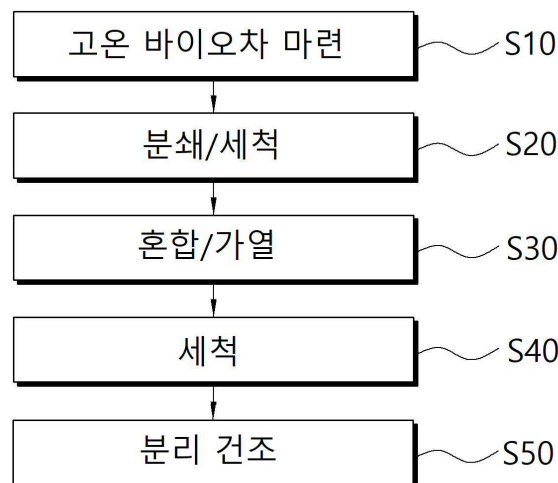
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 바이오차를 활용한 흑연 및 그 제조방법

(57) 요약

바이오매스 전소발전소에서 열 분해되어 배출된 고온의 바이오차를 활용하여 인조 흑연을 경제적으로 제조할 수 있는 바이오차를 활용한 흑연 및 그 제조방법에 관한 것으로, (a) 상기 고온 바이오차를 마련하는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 마련된 바이오차를 분쇄하여 세척하는 단계, (c) 상기 단계 (b)에서 세척된 바이오차와 수산화칼륨(KOH)을 혼합하여 가열하는 단계, (d) 상기 단계 (c)에서 가열된 바이오차를 세척하는 단계, (e) 상기 단계 (d)에서 세척된 바이오차를 분리 건조하는 단계를 포함하는 구성을 마련하여, 환경 친화적으로 흑연을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이재훈

경상남도 진주시 가호로 26, 210동 401호

노준석

경상남도 진주시 진주역로73번길 33, 102동 2903호

고성곤

경상남도 진주시 소호로19번길 11, 101동 1101호(충무공동, 진주혁신도시 중흥에스-클래스 더프라임)

김수민

경상남도 진주시 사들로 61, 107동 302호(충무공동, 진주혁신도시 대방노블랜드 더 캐슬 아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

바이오매스 전소발전소로부터 배출된 고온 바이오차를 활용하여 흑연을 제조하는 방법으로서,

- (a) 상기 고온 바이오차를 마련하는 단계,
- (b) 상기 단계 (a)에서 마련된 바이오차를 분쇄하여 세척하는 단계,
- (c) 상기 단계 (b)에서 세척된 바이오차와 수산화칼륨(KOH)을 혼합하여 가열하는 단계,
- (d) 상기 단계 (c)에서 가열된 바이오차를 세척하는 단계,
- (e) 상기 단계 (d)에서 세척된 바이오차를 분리 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 단계 (a)에서 마련된 고온 바이오차는 바이오매스 전소발전소에서 목재 펠릿을 연소한 후 폐기물로 취급되어 배출되는 저회(bottom ash)인 것을 특징으로 하는 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법.

청구항 3

제1항에서,

상기 단계 (a)에서 마련된 고온 바이오차는 105℃에서 대략 24시간 동안 건조되어 사용되는 것을 특징으로 하는 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법.

청구항 4

제1항에서,

상기 단계 (b)에서의 분쇄는 볼밀에 의해 정밀 분쇄되고, 불순물을 제거하기 위해 50 μ m 크기로 체 거름 하며, 세척은 불필요한 유기물 등을 제거하기 이소프로판올(isopropanol)로 실행되는 것을 특징으로 하는 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법.

청구항 5

제4항에서,

상기 단계 (b)에서의 세척은 filterpaper로 여과를 하면서 3회 반복 실행되고, 105℃에서 24시간 동안 건조되는 것을 특징으로 하는 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법.

청구항 6

제1항에서,

상기 단계 (c)에서는 KOH를 바이오차와 1:4 중량 비율로 혼합하여 900℃에서 Ar 조건하에서, 4시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법.

청구항 7

제1항에서,

상기 단계 (d)에서 세척은 HCl로 실행되고, 증류수로 중성 pH가 될 때까지 반복되는 것을 특징으로 하는 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법.

청구항 8

제1항에서,

상기 단계 (e)에서는 원심 분리 후 105℃에서 24시간 동안 실행되는 것을 특징으로 하는 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법.

청구항 9

청구항 제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항의 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 흑연.

발명의 설명**기술 분야**

- [0001] 본 발명은 바이오매스 전소발전소에서 배출된 식물 바이오매스 기반 바이오차를 활용한 흑연(Graphite) 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 바이오매스 전소발전소에서 열 분해되어 배출된 고온의 바이오차를 활용하여 인조 흑연을 경제적으로 제조할 수 있는 바이오차를 활용한 흑연 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 최근, 리튬 이차전지는 친환경 그린 카에 대한 관심과 수요가 높아지고 있는 가운데 전기 모터로 구동되는 전기 자동차의 전원으로 각광받고 있다. 뿐만 아니라, 소형 전자기기분야에서도 스마트폰, 태블릿 PC 및 울트라 북 등의 전자기기의 기술 발전에 힘입어 그 활용도가 점점 넓어지고 있다. 리튬 이차전지의 사용 분야가 점점 넓어지고 소비자의 요구도 다양해짐에 따라 기존의 리튬 이차전지에 비해 더 높은 성능이 요구되고 있다.
- [0004] 현재 리튬 이차전지용 음극 활물질의 대부분은 흑연계 활물질로 이루어져 있으며, 전지의 사이즈가 대형화되는 추세에 따라 전지의 가격 경쟁력이 상업적으로 중요한 요소가 되면서 전지용 소재도 가격 경쟁력이 중요하게 되었다. 따라서, 음극 활물질은 흑연계 중에서도 가격 경쟁력이 있는 탄소계 활물질의 점유율이 점점 높아지고 있는 추세이다. 즉, 흑연은 비표면적이 아주 크고 전기전도성이 있다는 특징으로 인하여 에너지 환경분야에서 광범위하게 응용되고 있다.
- [0005] 그러나 천연 흑연은 인조 흑연에 비해 층간 거리 및 비표면적이 넓고, 결정 구조의 결함 및 인편상의 입자 형태 등의 요인으로 인하여, 전지용 활물질로 사용되었을 때 전해액과의 부반응이 심해지거나, 전극에서 흑연 결정 배향성이 높아져 출력 성능이 현저히 저하된다.
- [0006] 인조 흑연은 2차원 평면 결정구조인 그래핀이 적층되어 있는 탄소소재로 높은 열전도도 및 전기전도도를 가지고 있으며, 기계적 물성이 뛰어나다. 또한, 인조 흑연은 열 안정성 및 화학적 안정성이 뛰어나 전기소자, 배터리, 연료전지, 내화성 재료 등의 다양한 용도로 사용되고 있다. 인조 흑연의 전기전도도 및 열전도도를 향상시키기 위해서는 인조 흑연의 결정성이 높아야 하며, 결함이 없는 구조를 가지고 있어야 한다.
- [0007] 이러한 인조 흑연은 석유 또는 석탄계 피치로부터 코크스를 제조하고 이를 탄화 및 흑연화하는 방법에 의해 제조되고 있다. 인조 흑연 제조 공정에서 결정성을 향상시키고, 결함을 줄이기 위해서는 원료 물질인 피치의 제조 단계에서부터 이방성 결정을 형성하는 것이 필요하다. 보다 상세하게는 피치 제조 과정에서 배향성을 부여하여 이흑연화 탄소인 이방성 피치를 제조하여야 하며, 이로부터 이방성 코크스를 제조하여야 한다. 제조된 이방성 코크스를 2700℃ 이상의 온도에서 흑연화하여 고결정 인조 흑연을 제조할 수 있다. 특히 고결정성 인조 흑연을 제조하기 위하여 $AlCl_3$, BF_3 등의 촉매를 필수적으로 사용하여야 한다. $AlCl_3$ 의 경우 인조 흑연 제조 과정에서 Al이 불순물로 남아 있어 이를 제거하기 위한 산처리 공정 및 고순화 공정을 필요로 한다. 또한, 할로젠 원소가 방출되어 실험장비를 부식시키는 위험이 있다.
- [0008] 이와 같은 흑연을 제조하는 과정은 복잡한 과정과 많은 양의 화학약품이 사용되어 경제 및 환경적인 부분에서 문제가 되고 있다.
- [0009] 한편, 바이오매스(Bio)와 차콜(Charcoal(숯))의 합성어로 바이오매스를 활용하여 반탄화 과정을 거쳐 만들어진 숯을 의미하는 바이오차(biochar)는 산소가 거의 없는 상태의 400~1,000℃에서 열분해를 통해 형성된다. 이러한

바이오차는 토양을 중화시키고 산소 없이 열 분해해 토양에 탄소를 저장시켜 이산화탄소 배출을 방지한다.

[0010] 또한, 최근에는 바이오매스 전소 발전소에서 배출되는 저회(bottom ash)를 바이오차로 활용하여 비료로 사용되고 있다.

[0012] 이러한 기술의 일 예가 하기 특허 문헌 1 내지 3 등에 개시되어 있다.

[0013] 예를 들어, 하기 특허문헌 1에는 난흑연화 탄소 및 실리콘 전구체의 혼합물로부터 이루어진 고결정성 인조흑연으로서, 상기 난흑연화 탄소는 카본블랙, 활성탄, 등방성 탄소섬유 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 실리콘 전구체는 실리콘, 실리콘 오일, 실리카 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 1200℃ 내지 2100℃의 온도에서 30분 내지 180분 동안 불활성 가스 분위기에서 열처리하는 고결정성 인조 흑연에 대해 개시되어 있다.

[0014] 또 하기 특허문헌 2에는 대나무인 바이오매스에 탄소화 공정을 수행하여 활성탄을 제조하는 단계 및 상기 활성탄에 촉매를 첨가하여 저온 흑연화 공정을 수행하여 리튬 이온 전지 음극용 탄소질 재료를 제조하는 단계를 포함하고, 상기 촉매는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 또는 이들의 혼합물인 바이오매스를 이용한 리튬 이온 전지 음극용 탄소질 재료의 제조방법에 대해 개시되어 있다.

[0015] 한편, 하기 특허문헌 3에는 차르(char), 타르(tar) 및 바이오매스 중 적어도 하나를 촉매의 존재하에서 흑연을 제조하기에 충분한 온도로 가열하는 단계를 포함하되, 상기 촉매는 차르, 타르 및 바이오매스 중 적어도 하나의 흑연으로의 전환을 촉진시키기 위해 함침되고, 상기 촉매는 열수 탄화 이전에 또는 동안 상기 바이오매스 및 수용액으로 도입되며, 상기 바이오매스 및 수용액은 전자기 방사선에 의해 가열되는 흑연의 제조 방법에 대해 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2022-0117649호(2022.08.24 공개)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제2021-0060754호(2021.05.27 공개)

(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제2017-0117454호(2017.10.23 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 상술한 바와 같은 특허문헌에 개시된 기술에서는 인조 흑연을 합성하는 다양한 방법이 제시되고 있지만, 반응조건이 까다로우며, 설비 비용이 비싸고 생산율이 낮다는 단점이 있었다.

[0019] 또한, 상술한 바와 같은 종래의 인조 흑연 제조 과정은 복잡한 과정과 많은 양의 화학약품이 사용되어 경제 및 환경적인 부분에서 문제가 되고 있었다.

[0021] 본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 바이오매스인 우드 펠릿을 사용하여 에너지를 생산하는 바이오매스 전소발전소에서 폐기물로 배출되는 저회(bottom ash)를 바이오차로 활용하여 인조 흑연을 제조할 수 있는 바이오차를 활용한 흑연 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 다른 목적은 바이오매스 전소발전소로부터 생성된 탄소소재인 바이오차를 활용하여 고온 가열 과정을 줄일 수 있어 생산 비용을 절감할 수 있는 바이오차를 활용한 흑연 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명의 또 다른 목적은 효율적인 제조 과정과 화학적 흑연화 시약 및 촉매를 과량 사용하지 않아서 환경 친화적으로 흑연을 제조할 수 있는 바이오차를 활용한 흑연 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0025] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법은 바이오매스 전소발전소로부터 배출된 고온 바이오차를 활용하여 흑연을 제조하는 방법으로서, (a) 상기 고온 바이오차를 마련하는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 마련된 바이오차를 분쇄하여 세척하는 단계, (c) 상기 단계 (b)에서 세척된 바이오차와 수산화칼륨(KOH)을 혼합하여 가열하는 단계, (d) 상기 단계 (c)에서 가열된 바이오차를 세척하는 단계, (e) 상기 단계 (d)에서 세척된 바이오차를 분리 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 또 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법에서, 상기 단계 (a)에서 마련된 고온 바이오차는 바이오매스 전소발전소에서 목재 펠릿을 연소한 후 폐기물로 취급되어 배출되는 저회(bottom ash)인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법에서, 상기 단계 (a)에서 마련된 고온 바이오차는 105℃에서 대략 24시간 동안 건조되어 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 또 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법에서, 상기 단계 (b)에서의 분쇄는 볼밀에 의해 정밀 분쇄되고, 불순물을 제거하기 위해 50 μ m 크기로 체 거름 하며, 세척은 불필요한 유기물 등을 제거하기 이소프로판올(isopropanol)로 실행되는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 또 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법에서, 상기 단계 (b)에서의 세척은 filterpaper로 여과를 하면서 3회 반복 실행되고, 105℃에서 24시간 동안 건조되는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 또 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법에서, 상기 단계 (c)에서는 KOH를 바이오차와 1:4 중량 비율로 혼합하여 900℃에서 Ar 조건하에서, 4시간 동안 가열하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 또 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법에서, 상기 단계 (d)에서 세척은 HCl로 실행되고, 증류수로 중성 pH가 될 때까지 반복되는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법에서, 상기 단계 (e)에서는 원심 분리후 105℃에서 24시간 동안 실행되는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 또한, 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 흑연은 상술한 바이오차를 활용한 흑연의 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0035] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연 및 그 제조방법에 의하면, 바이오매스 전소발전소에서 폐기물로 배출되는 저회(bottom ash)를 바이오차로 활용하고, 흑연화 시약 및 촉매를 과량 사용하지 않아 흑연을 제조하므로, 폐기물을 재활용하며 환경 친화적으로 흑연을 제조할 수 있다는 효과가 얻어진다.
- [0036] 또 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연 및 그 제조방법에 의하면, 바이오매스 전소발전소에서 폐기물로 배출되는 고온의 바이오차를 활용하여 공정을 단순화하므로, 흑연을 제조하기 위한 비용을 절감할 수 있다는 효과도 얻어진다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명에 따라 바이오차를 활용하여 흑연을 제조하는 과정을 설명하기 위한 공정도,
 도 2는 본 발명에 활용되는 전소발전소로부터 배출된 고온 바이오차의 사진,
 도 3은 본 발명에 적용되는 바이오차와 본 발명에 따라 제조된 흑연의 XPS 분석 결과를 나타내는 그래프,
 도 4는 본 발명에 적용되는 바이오차와 본 발명에 따라 제조된 흑연의 FT-IRS 분석 결과를 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

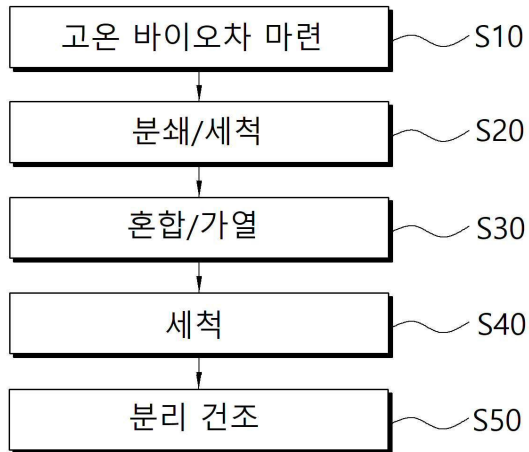
- [0039] 본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.
- [0040] 본 발명에 활용되는 바이오차는 바이오매스 전용 발전소인 바이오매스 전소발전소에서 고온 상태로 배출되는 바이오차를 적용하지만, 이에 한정되는 것은 아니고 혼소 발전에서 배출되는 바이오차를 적용할 수도 있다.
- [0042] 이하, 본 발명에 따른 실시 예를 도면에 따라서 설명한다.
- [0043] 도 1은 본 발명에 따라 바이오차를 활용하여 흑연을 제조하는 과정을 설명하기 위한 공정도이다.
- [0044] 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연은 바이오매스 전소발전소로부터 배출된 고온 바이오차를 활용하여 제조되며, 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 먼저 고온 바이오차를 마련한다(S10). 상기 고온의 바이오차로서는 예를 들어, 발전소에서 목재 펠릿을 연소한 후 폐기물로 취급되어 배출되는 저회(bottom ash)를 사용할 수 있다. 도 2는 본 발명에 활용되는 전소발전소로부터 배출된 고온 바이오차의 사진이다. 이와 같은 고온 바이오차는 예를 들어, 650~800℃로 제조되며, pH 8~10, 유기물 함량 20~30%, 탄화도 70~80%로 준비될 수 있다.
- [0045] 상기 단계 S10에서 마련된 고온의 바이오차는 100~110℃, 바람직하게는 105℃에서 대략 24시간 동안 건조된다.
- [0046] 또 상기 단계 S10에서 건조된 바이오차는 볼밀 등의 수단에 의해 정밀 분쇄되고, 불순물을 제거하기 위해 50μm 크기로 체 거름 하며, 불필요한 유기물 등을 제거하기 이소프로판올(isopropanol)로 세척된다(S20).
- [0047] 상기 단계 S20에서는 세척된 고온 바이오차에 대해 No.6 filterpaper에 여과하여 동일한 세척 과정을 3회 반복하였다. 상술한 세척 과정 이후에 바이오차에 대해 다시 105℃에서 24시간 동안 건조한다.
- [0048] 상기 단계 S20에서 세척 건조된 바이오차는 공극률을 높여주기 위해 수산화칼륨(KOH)과 혼합하여 가열된다(S30). 상기 단계 S30에서는 프로젠인 KOH를 바이오차와 1:4 중량 비율로 혼합하여 900℃에서 Ar 조건 하에서, 4시간 동안 가열한다.
- [0049] 다음에, 상기 단계 S30에서 가열된 바이오차를 세척한다(S40). 상기 단계 S40에서의 세척은 (1+1)HCl로 세척하였으며, 증류수로 중성 pH가 될 때까지 세척하는 과정을 반복한다. 또한, 불필요한 유기물을 제거하기 위해 다시 이소프로판올 및 증류수로 세척한다.
- [0050] 이어서 상기 단계 S40에서 세척된 바이오차를 원심 분리 후 건조(S50)하는 것에 의해 본 발명에 따른 흑연이 마련되었다. 상기 단계 S50에서의 건조는 105℃에서 24시간 동안 실행되었다.
- [0051] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 바이오매스 전소발전소 유래 바이오차 활용 흑연에 대해 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 및 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 분석을 실행하였다.
- [0052] 도 3은 본 발명에 적용되는 바이오차와 본 발명에 따라 제조된 흑연의 XPS 분석 결과를 나타내는 그래프이고, 도 4는 본 발명에 적용되는 바이오차와 본 발명에 따라 제조된 흑연의 FT-IRS 분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0053] 도 3 및 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 흑연은 대부분이 C=C 결합으로 이루어져 있으며, 바이오차와 비교해 본 결과 C=C 결합이 월등히 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한, C-H, C=O, C-O 및 C-N 등의 결합이 대부분 사라진 것을 확인할 수 있었다.
- [0054] 일반적으로 흑연을 제조하기 위해서는 소재를 고온으로 가열하는 과정을 2회 거쳐야 하지만, 본 발명에서 사용한 바이오매스 발전소 유래 바이오차는 이미 고온에서 열분해 되어 나온 소재이므로, 흑연을 제조하기 위해서는 1회의 고온 가열 과정만 거치면 된다. 따라서 흑연을 제조하기 위한 다른 소재보다 더욱 경제적이라는 장점이 있다.
- [0056] 이상 본 발명자에 의해서 이루어진 발명을 상기 실시 예에 따라 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시 예에 한정되는 것은 아니고 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 여러 가지로 변경 가능한 것은 물론이다.

산업상 이용가능성

[0058] 본 발명에 따른 바이오차를 활용한 흑연 및 그 제조방법을 사용하는 것에 의해 바이오매스를 활용하여 흑연을 제조한 후 탄소 소재로써 활용할 수 있다.

도면

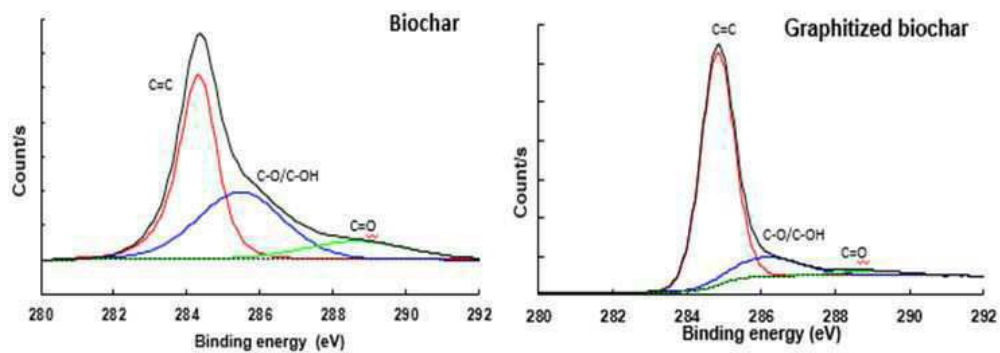
도면1



도면2



도면3



도면4

