(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0032676
(43) 공개일자 2022년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/324 (2017.01) *C01B 32/348* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/324 (2017.08)
C01B 3/0021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0114295
(22) 출원일자 2020년09월08일
심사청구일자 2020년09월08일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1, 501-2101 (역삼동, 개나리SK뷰)
박지혜
경기도 안산시 단원구 신각길 44 휴먼빌 2차 206동 701호
(74) 대리인
이은철, 이수찬

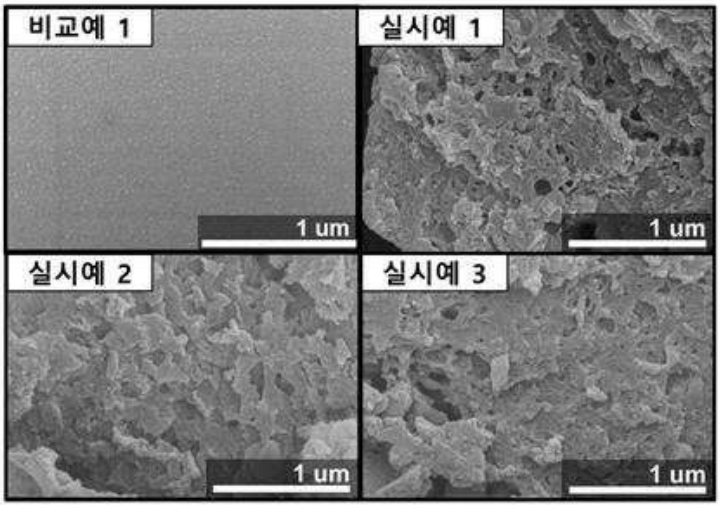
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **커피찌꺼기 기반의 수소저장용 활성탄소 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 수소저장용 활성탄소 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 알칼리계 금속 수산화물을 이용한 화학적 활성화를 통해 미세기공이 발현된 고비표면적의 수소저장용 활성탄소를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 탄소 전구체로서 커피찌꺼기를 사용하여 질소분위기 하에서 열처리하는 탄화과정을 거친 후, 수산화칼륨 (KOH)과 같은 알칼리금속 수산화물을 이용한 화학적 활성화를 통해 종래 활성탄소보다 수소저장능력이 크게 향상된 활성탄소 제조법을 제시함으로써, 수소자동차 및 연료전지와 같은 다양한 분야에서 수소저장재료로 유용하게 활용될 수 있는 커피찌꺼기 기반의 수소저장용 활성탄소 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 32/348 (2017.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

1) 커피찌꺼기를 건조하여 수분을 제거하는 단계;

2) 전구체로서 커피찌꺼기를 열처리하여 탄화시키는 탄화단계;

3) 탄화된 탄소원료를 디스크밀을 사용하여 분쇄하여 입자크기를 균일화하는 단계;

4) 상기 3)단계에서 분쇄된 탄소원료와 KOH 및 NaOH를 포함하는 군으로부터 선택된 어느 1종의 알칼리금속 수산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

5) 상기 4)단계에서 제조된 혼합물을 활성화하여 활성탄소를 제조하는 단계; 및

6) 상기 5)단계에서 제조된 활성탄소를 세척 및 건조하는 단계; 를 포함하는 수소저장용 커피찌꺼기 기반의 활성탄소 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 1)단계에서 커피찌꺼기의 건조조건은 12시간 내지 48시간 동안 50℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되는 수소저장용 커피찌꺼기 기반의 활성탄소 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 2)단계에서 커피찌꺼기의 탄화조건은 질소분위기 하에서 1시간 내지 6시간 동안 500℃ 내지 900℃의 온도에서 수행되는 수소저장용 커피찌꺼기 기반의 활성탄소 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 3)단계의 탄화된 탄소원료의 분쇄과정은 디스크밀을 이용하여 1분 내지 30분 동안 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 수소저장용 커피찌꺼기 기반의 활성탄소 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 4)단계에서 탄소원료에 대한 알칼리금속 수산화물의 비율은 0.5 내지 20의 중량비인 것을 특징으로 하는 수소저장용 커피찌꺼기 기반의 활성탄소 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 5)단계의 활성탄소의 제조는 600℃ 내지 1000℃에서 활성화 과정을 수행하는 것을 특징으로 하는 수소저장용 커피찌꺼기 기반의 활성탄소 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 5)단계에서 활성화 시간은 7시간 이내인 것을 특징으로 하는 수소저장용 커피찌꺼기 기반의 활성탄소 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 6)단계는 5)단계에서 제조된 활성탄소를 5시간 내지 48시간 동안의 세척과정과 12시간 내지 48시간 동안의 건조를 수행하는 것인 수소저장용 커피찌꺼기 기반의 활성탄소 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다양한 대체에너지 소재분야에 활용될 수 있는 수소저장용 활성탄소 제조법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 탄소 전구체로서 커피찌꺼기를 사용하여 질소분위기 하에서 열처리하는 탄화과정을 거친 후, 수산화칼륨 (KOH)과 같은 알칼리금속 수산화물을 이용한 화학적 활성화를 통해 종래 활성탄소보다 수소저장능력이 크게 향상된 활성탄소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 지구상 인류가 당면한 문제는 크게 에너지 자원의 고갈 및 화석연료에 의한 환경오염이 있다. 이러한 이유로 고갈되고 있는 에너지 자원을 대체할 수 있는 새로운 신재생에너지 기술개발이 활발하게 이루어지고 있다. 특히, 수소에너지는 지구상 풍부하게 존재하는 물로부터 얻을 수 있어 고갈의 염려가 없으며, 오염물질을 배출하지 않는 청정연료라는 장점을 가지고 있어 이상적인 대체에너지로서 각광받아오고 있다. 하지만, 수소의 실용화를 위해서는 수소의 저장과 같은 활용기술에 대한 연구가 아주 중요하게 여겨지고 있다.

[0003] 현재 잘 알려진 수소저장방법으로는 크게 액화수소저장법, 기체수소저장방법, 물리적 흡착법 등 여러가지가 있다. 그 중 흡착법은 다른 방법에 비해 안전하게 저장할 수 있으며, 수소를 고효율로 저장할 수 있어 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 대표적인 흡착제인 활성탄소는 다른 흡착제와 비교하여 높은 비표면적 및 기공성을 나타내기 때문에 기체분자에 대한 흡착용량이 크며, 경제성과 더불어 우수한 화학적 안정성으로 인해 수소저장을 위한 흡착제로서 많은 주목을 받아오고 있다.

[0004] 활성탄소의 전구체로서 다양한 바이오매스 물질이 사용되고 있다. 그 중 커피는 원액으로 추출되는 양이 원두 고형분의 아주 극소량에 불과하며, 그에 따라 발생하는 커피찌꺼기는 연간 약 27만 톤으로 상당히 많은 양이 폐기물로 버려지고 있다. 이렇게 버려지는 커피찌꺼기 내 카페인은 토양을 오염시킬 수 있으며, 지구온난화를 일으킬 수 있는 메탄가스와 이산화탄소가 배출된다. 따라서, 심각한 환경문제를 일으키는 커피찌꺼기를 활용하는 방안이 필요한 실정이다.

[0005] 이에 본 발명자는 커피찌꺼기를 전구체로 사용하여 알칼리계 금속수산화물을 이용한 화학적 활성화를 통해 미세기공이 발현된 고비표면적 수소저장용 활성탄소를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 수산화칼륨(KOH)을 이용한 화학적 활성화를 통해 고비표면적 및 미세기공이 발현된 커피찌꺼기 기반의 활성탄소를 제조하여, 기존의 활성탄소보다 높은 수소흡착능력을 나타내는 수소저장용 활성탄소 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학적 활성화를 이용한 높은 수소 흡착 능력을 보여주는 커피찌꺼기 기반의 수소저장용 활성탄소의 제조방법으로 1) 커피찌꺼기를 건조하여 수분을 제거하는 단계; 2) 전구체로서 커피찌꺼기를 열처리하여 탄화하는 탄화단계; 3) 탄화된 탄소원료를 디스크밀을 사용하여 분쇄하여 입자크기를 균일화하는 단계; 4) 상기 3)단계에서 분쇄된 탄소원료와 KOH 및 NaOH를 포함하는 군으로부터 선택된 어느 1종의 알칼리금속 수산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 5) 상기 4)단계에서 제조된 혼합물을 활성화하여 활성탄소를 제조하는 단계; 6) 상기 5)단계에서 제조된 활성탄소를 세척 및 건조하는 단계; 를 포함한다.

[0008] 상기 1)단계에서, 커피찌꺼기의 건조는 12시간 내지 48시간 동안 50℃ 내지 200℃의 온도에서 수행하는 것일 수

있다.

[0009] 상기 2)단계에서, 커피찌꺼기의 탄화는 질소분위기 하에서 1시간 내지 6시간 동안 500℃ 내지 900℃의 온도에서 수행하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 3)단계에서, 탄소원료의 분쇄과정에 있어 디스크밀을 사용하여 1분 내지 30분 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 4)단계에서 탄소원료에 대한 알칼리금속 수산화물의 비율은 0.5 내지 20의 중량비인 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 5) 단계에서, 활성탄소의 제조는 600℃ 내지 1000℃에서 1시간 내지 7시간 동안 행해질 수 있다.

[0013] 상기 6) 단계에서, 5시간 내지 48시간 동안의 세척과정과 12시간 내지 48시간까지의 건조하는 단계를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 화학적 활성화를 이용하여 비표면적 및 기공부피가 큰 활성탄소를 제조할 수 있으며, 우수한 수소흡착효율을 통해 수소저장과 관련한 여러 분야에 응용이 가능하며 고부가 가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 따른 수소저장용 커피찌꺼기 기반의 활성탄소의 SEM 사진이다.

도 2는 본 발명에 따른 수소저장용 커피찌꺼기 기반의 활성탄소의 질소 흡착 등온선이다.

도 3는 본 발명에 따른 수소저장용 커피찌꺼기 기반의 활성탄소의 수소 흡착 등온선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 화학적활성화를 이용한 커피찌꺼기 기반의 수소저장용 활성탄소를 제조하는 방법에 있어서, 보다 상세하게는, 1) 커피찌꺼기를 건조하여 수분을 제거하는 단계; 2) 전구체로서 커피찌꺼기를 열처리하여 탄화하는 탄화단계; 3) 탄화된 탄소원료를 디스크밀을 사용하여 분쇄하여 입자크기를 균일화하는 단계; 4) 상기 3)단계에서 분쇄된 탄소원료와 KOH 및 NaOH를 포함하는 군으로부터 선택된 어느 1종의 알칼리금속 수산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 5) 상기 4)단계에서 제조된 혼합물을 활성화하여 활성탄소를 제조하는 단계; 6) 상기 5)단계에서 제조된 활성탄소를 세척 및 건조하는 단계를 포함한다.

[0017] 상기 1)단계에서, 커피찌꺼기의 건조는 12시간 내지 48시간 동안 50℃ 내지 200℃의 온도에서 수행하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 2)단계에서, 커피찌꺼기의 탄화는 질소분위기 하에서 1시간 내지 6시간 동안 500℃ 내지 900℃의 온도에서 수행하는 것일 수 있다.

[0019] 상기 3)단계에서, 탄소원료의 분쇄과정에 있어 디스크밀을 사용하여 1분 내지 30분 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0020] 상기 4)단계에서 탄소원료에 대한 알칼리금속 수산화물의 비율은 0.5 내지 20의 중량비인 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 5) 단계에서, 활성탄소의 제조는 600℃ 내지 1000℃에서 1시간 내지 7시간 동안 행해질 수 있다.

[0022] 상기 6) 단계에서, 5시간 내지 48시간 동안의 세척과정과 12시간 내지 48시간까지의 건조하는 단계를 제공한다.

[0023] 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.

[0025] **측정예 1. 본 발명에서 제조한 화학적 활성화에 의한 커피찌꺼기 기반의 수소저장용 활성탄소 표면의 구조와 형태 관찰**

[0026] Scanning Electron Microscopy (SU8010, Hitach Co., LTD)을 통해 본 발명에서 제조한 활성탄소 표면의 구조와 형태를 관찰하였다.

[0028] **측정예 2. 본 발명에서 제조한 화학적 활성화에 의한 커피찌꺼기 기반의 수소저장용 활성탄소의 기공구조 특성**

[0029] 본 발명에 따른 활성탄소의 기공구조 특성을 77 K 액체질소 분위기 하에서 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하여 관찰하였다. 질소등온흡착실험 후에는 P/P_0(P: 부분압력 ; P_0: 포화증기압)이 약 0.05에서 0.25 사이의 흡착량에 대해서 BET 식을 이용하여 BET 비표면적을 구하였다. 또한 전체 기공부피는 P/P_0가 0.99인 점에서 흡착된 양을 기초로 하여 구하였다.

[0031] **측정예 3. 본 발명에서 제조한 화학적 활성화에 의한 커피찌꺼기 기반의 수소저장용 활성탄소의 수소 흡착 능력 관찰**

[0032] 본 발명에 따른 활성탄소의 수소저장용량을 측정하기 위하여, 각 활성탄소 샘플을 온도 200 ℃에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 12 시간 동안 탈기시켰다. 그 다음 BEL-HP 기기(BEL Japan)를 이용하여 온도 77 K 및 1 bar의 조건 하에서 수소저장용량을 측정하였다. 1회 평균 시료량은 0.5 g으로 정하여 실시하였다.

[0034] **실시예 1.**

[0035] 커피찌꺼기를 50℃에서 24시간 동안 건조한 뒤, 활성탄소 전구체로 하여 튜브형 퍼니스에 넣고 질소분위기 하에서 900℃ 까지 승온시켜 60분간 유지하여 탄화한 후, 실온까지 냉각시켰다. 이후, 상기 탄화된 탄소원료를 디스크밀을 이용하여 1분 동안 분쇄한 뒤, 증류수로 세척하고, 진공오븐에 건조한 다음, 탄소원료와 KOH를 1 : 3 중량비로 혼합하여, 튜브형 퍼니스에 위치시키고, 질소분위기 하에서 600℃에서 1시간 동안 활성화 과정을 진행하였다. 이후 제조된 활성탄소를 증류수를 이용하여 pH가 7에 도달할 때까지 5시간 동안 세척하고 12시간 동안 완전 건조하였다.

[0037] **실시예 2.**

[0038] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 전 커피찌꺼기의 건조는 100℃의 온도에서 12시간 동안 진행되었으며, 활성화 과정은 700℃의 온도에서 1시간 동안 진행되었다.

[0040] **실시예 3.**

[0041] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 전 커피찌꺼기의 건조는 200℃의 온도에서 36시간 동안 진행되었으며, 활성화 과정은 800℃의 온도에서 1시간 동안 진행되었다.

[0043] **실시예 4.**

[0044] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 전 커피찌꺼기의 건조는 100℃의 온도에서 48시간 동안 진행되었으며, 활성화 과정은 900℃의 온도에서 1시간 동안 진행되었다.

[0046] **실시예 5.**

[0047] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 과정은 3시간 동안 500℃의 온도에서 진행되었다.

[0049] **실시예 6.**

[0050] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 과정은 6시간 동안 진행되었으며, 디스크밀을 이용하여 15분 동안 분쇄과정이 이루어졌다. 이후, 활성화 과정에서 탄소시료와 KOH를 1 : 0.5 중량비로 혼합하여 수소저장용 활성탄소를 제조하였다.

[0052] **실시예 7.**

[0053] 상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 과정은 700℃의 온도에서 3시간 동안 진행되었다.

[0055] **실시예 8.**

[0056] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 과정에서 탄소시료와 KOH를 1 : 10 중량비로 혼합하여 수소저장용 활성탄소를 제조하였다.

[0058] **실시예 9.**

[0059] 상기 실시예 8과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 과정은 1000℃의 온도에서 1시간 동안 진행되었다. 이후, 제조된 활성탄소를 증류수를 이용하여 36시간 동안 세척하였으며, 48시간 동안 완전 건조하였다.

[0061] **실시예 10.**

[0062] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화 후 디스크밀을 이용하여 30분 동안 분쇄과정을 진행하였다. 이후, 활성화 과정에서 탄소시료와 KOH를 1 : 20 중량비로 혼합하여 수소저장용 활성탄소를 제조하였으며, 활성화 과정은 700℃의 온도에서 7시간 동안 진행되었다.

[0064] **실시예 11.**

[0065] 상기 실시예 10과 동일하게 과정을 실시하되, 탄화과정은 600℃의 온도에서 진행되었으며, 활성화는 2시간동안 진행되었다. 이렇게 제조된 활성탄소를 증류수를 이용하여 48시간 동안 세척하였다.

[0067] **비교예 1.**

[0068] 커피찌꺼기를 50℃에서 24시간 동안 건조한 뒤, 활성탄소 전구체로 하여 튜브형 퍼니스에 넣고 질소분위기 하에서 900℃까지 승온시켜 60분간 유지하여 탄화한 후, 실온까지 냉각시켰다. 이후, 상기 탄화된 탄소원료를 디스크밀을 이용하여 1분 동안 분쇄한 뒤, 증류수로 세척하고, 진공오븐에 건조하였다.

[0070] 아래 표 1에서, 본 발명에 따른 화학적 활성화에 의한 커피찌꺼기 기반의 수소저장용 활성탄소의 제조 조건을 나타낸다.

표 1

샘플명	탄화과정 시간 (h)	탄화과정 온도 (℃)	탄소원료 양 (g)	분쇄 시간 (min)	활성화제 양(g)	활성화 온도 (℃)	활성화 시간 (h)
실시예 1	1	900	2	1	6	600	1
실시예 2	1	900	2	1	6	700	1
실시예 3	1	900	2	1	6	800	1
실시예 4	1	900	2	1	6	900	1
실시예 5	3	500	2	1	6	600	1
실시예 6	6	500	2	15	1	600	1
실시예 7	6	500	2	15	1	700	3
실시예 8	6	500	2	15	20	700	3
실시예 9	6	500	2	15	20	1000	1
실시예 10	1	900	2	30	40	700	7
실시예 11	1	600	2	30	40	700	2
비교예 1	1	900	-	1	-	-	-

[0071]

[0072] 아래 표 2에서는 본 발명에 따른 화학적 활성화에 의한 커피찌꺼기 기반의 수소저장용 활성탄소의 비표면적, 미세기공부피 및 수소저장용량을 나타낸다.

표 2

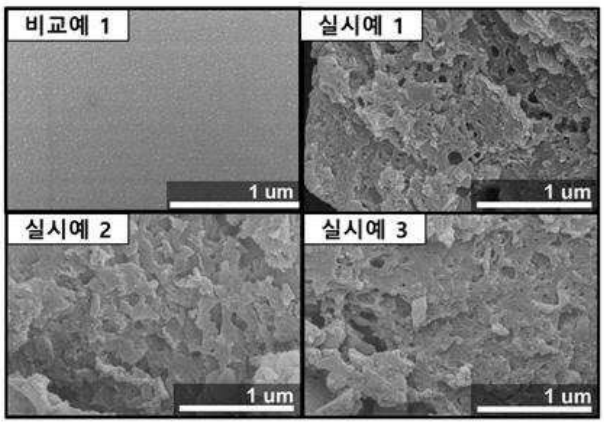
	비표면적 (m^2/g)	미세기공부피 (cm^3/g)	수소저장용량 (wt.%)
실시예 1	732	0.410	1.96
실시예 2	1250	0.788	2.04
실시예 3	2540	1.640	2.70
실시예 4	1010	0.583	1.87
실시예 5	989	0.567	1.80
실시예 6	1123	0.590	1.93
실시예 7	1243	0.812	1.99
실시예 8	2214	1.498	2.64
실시예 9	1640	0.998	2.38
실시예 10	1921	1.003	2.14
실시예 11	1472	0.887	2.06
비교예 1	98	0.065	1.42

[0073]

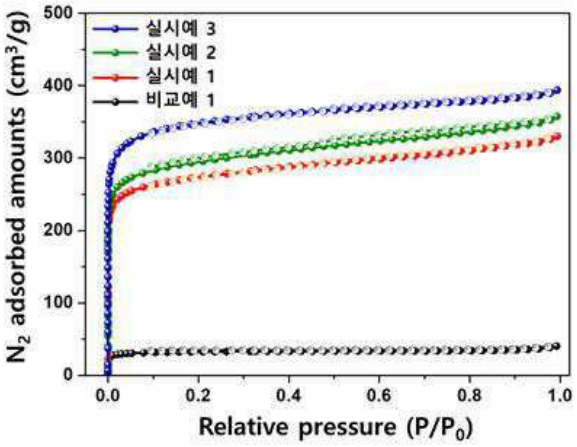
[0074] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

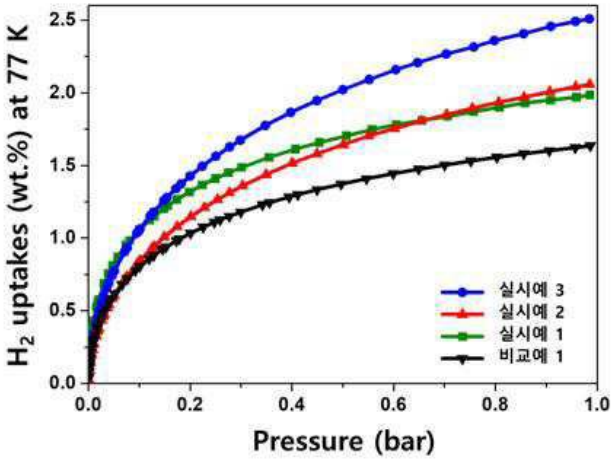
도면1



도면2


실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 1
N2 adsorbed amounts (cm3/g)
Relative pressure (P/P0)
0
100
200
300
400
500
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

도면3


H2 uptakes (wt.%) at 77 K
Pressure (bar)
실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 1
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0