

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2025-0068525
(43) 공개일자 2025년05월16일

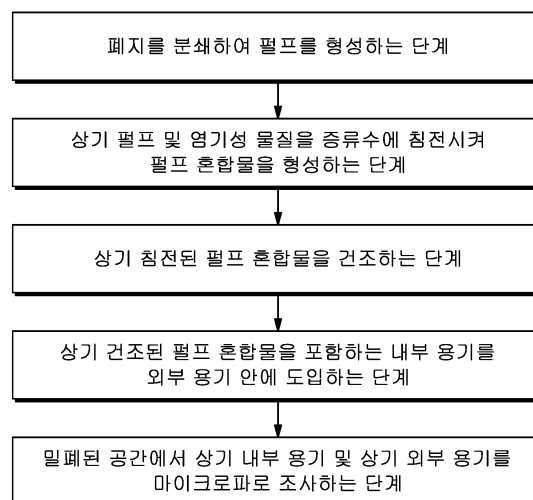
(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/05 (2017.01) B01J 19/12 (2006.01)
B01J 20/20 (2018.01) B01J 35/60 (2024.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
B01J 19/126 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0155393
(22) 출원일자 2024년11월05일
심사청구일자 2024년11월05일
(30) 우선권주장
1020230154809 2023년11월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
한양대학교 산학협력단
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)
(72) 발명자
김혜정
서울특별시 동대문구 사가정로 65, 206동 1903호 (전농동, 래미안 크레시티)
손예담
서울특별시 동대문구 안암로 60, 304호 (용두동) (뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종선, 이형석

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법**(57) 요약**

본 발명은, 폐지를 분쇄하여 펄프를 형성하는 단계; 상기 펄프 및 염기성 물질을 증류수에 침전시켜 펄프 혼합물을 형성하는 단계; 상기 침전된 펄프 혼합물을 건조하는 단계; 상기 건조된 펄프 혼합물을 포함하는 내부 용기를 외부 용기 안에 도입하는 단계; 및 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계;를 포함하고, 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기는 각각 독립적으로 상부면 또는 측면의 일부가 개방되고, 상기 내부 용기의 외면 및 상기 외부 용기의 내면 사이의 서로 격리된 부분에 탄소계 물질을 포함하는, 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

B01J 20/20 (2018.01)

B01J 35/60 (2024.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/14 (2013.01)

(72) 발명자

장윤정

서울특별시 강동구 고덕로27길 36, 105동 101호 (암사동, 강동 현대홈타운)

최석우

서울특별시 성동구 마조로12길 12-11, 403호 (마장동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711188392
과제번호	2022M3C1A3081178
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래유망융합기술파이오니어사업
연구과제명	홍분성세포 모사 인체하이브리드용 친환경 에너지소자
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2024.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415187602
과제번호	20223030030090
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	산업기술혁신사업 / 에너지기술개발사업 / 신재생에너지핵심기술사업(RCMS)
연구과제명	직접 암모니아 연료용 고체산화물 연료전지 개발
과제수행기관명	한양대학교 산학협력단
연구기간	2022.04.01 ~ 2025.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711198285
과제번호	00264471
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업 / 신진연구 지원사업 / 신진연구(우수신진연구)
연구과제명	저전위 증착법 기반 원자 단위 제어 Pt-Bi 촉매 전극 개발 및 전기화학적 글리세롤-다이하이드록시아세톤 전환 반응 적용
과제수행기관명	한양대학교 산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2026.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

폐지를 분쇄하여 펄프를 형성하는 단계;
 상기 펄프 및 염기성 물질을 증류수에 침전시켜 펄프 혼합물을 형성하는 단계;
 상기 침전된 펄프 혼합물을 건조하는 단계;
 상기 건조된 펄프 혼합물을 포함하는 내부 용기를 외부 용기 안에 도입하는 단계; 및
 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계;를 포함하고,
 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기는 각각 독립적으로 상부면 또는 측면의 일부가 개방되고,
 상기 내부 용기의 외면 및 상기 외부 용기의 내면 사이의 서로 격리된 부분에 탄소계 물질을 포함하는,
 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 펄프 및 상기 염기성 물질은, 0.5:1 내지 1:10의 중량비로 혼합되는, 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 건조는, 50 내지 120 °C에서 3 내지 9 시간 동안 수행되는, 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 500 내지 1000 W의 전력에서 수행되는, 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 1.5 내지 3.5 GHz의 주파수 범위에서 수행되는, 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 15 내지 45 분 동안 수행되는, 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조되는 폐지 유래 다공성 탄소체.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 비표면적은 150 내지 350 m^2g^{-1} 인, 폐지 유래 다공성 탄소체.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 총 기공 부피는 0.1 내지 0.25 cm^3g^{-1} 인, 폐지 유래 다공성 탄소체.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 폐지 유래 다공성 탄소체에 대하여 탄소 원소의 함유량은 75 내지 90 at%인, 폐지 유래 다공성 탄소체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 폐지를 마이크로파로 조사하여 원스텝 공정으로 탄화 및 활성화함으로써 다공성 탄소체를 제조할 수 있는 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전 세계 인구가 지속적으로 증가하면서, 사무용지, 신문, 판지 등의 다양한 종류의 종이에 대한 수요 및 생산도 함께 증가하였다. 이전의 연구에 따르면, 가정 폐기물 중 약 1/5이 종이로 구성되어 있으며, 가구당 폐지 발생량은 매주 4 kg 이상에 달한다. 이에 따라 종이를 재활용하거나 재사용하는 것이 폐지 발생을 줄이는 가장 실용적인 해결책이지만, 일정 사이클의 재활용 주기를 넘어서면 폐지의 펄프 섬유가 지나치게 짧아져 더 이상의 제지 사용에 적합하지 않게 되는 문제가 발생한다. 그럼에도 불구하고 폐지에는 식물 세포의 유기성분인 리그노셀룰로오스 함량이 높기 때문에 폐지를 셀룰로오스 나노 섬유와 같은 재료로 전환하기 위한 수많은 연구가 수행되고 있다.

[0003] 폐지와 같은 리그노셀룰로오스 전구체로부터 탄소 소재를 합성하는 것은 비용 효율성과 탄소 소재의 넓은 비표면적, 우수한 전기전도성, 물리적 및 화학적 안정성 등으로 인해 상당한 주목을 받고 있다. 이러한 독특한 특성을 통해 에너지 저장 및 환경 개선에 응용하기 위한 폐지 및 바이오매스 유래 탄소 소재의 개발 및 특성화 연구들이 진행되었다.

[0004] 활성탄의 제조는 일반적으로 열분해, 열수탄화 등의 탄화 단계를 거치고, 이후 물리적 또는 화학적 활성화 단계를 거쳐 2 단계의 과정으로 진행된다. 그러나 기존의 탄화 및 활성화 기술은 에너지, 비용 및 시간적 소모가 크고, 온도와 처리시간과 같은 활성화 공정 요건의 세밀한 제어가 필요하다는 한계가 있었다. 따라서, 보다 단순하고 지속 가능한 활성탄 제조방법이 개발될 필요성이 있다.

[0005] 최근 마이크로파 유도 탄화 기술이 다공성 탄소 소재를 생산하는 잠재적 기술로 연구되고 있다. 마이크로파 유도 탄화 기술은 체적 가열을 촉진하여 기존의 탄화 방식에 비해 시간을 단축하고 에너지를 절약할 수 있는 장점이 있기 때문이다. 또한 마이크로파는 활성탄 원료 물질의 내부 입자와 직접 상호작용하기 때문에 열 구배 형성을 방지하여 보다 균일한 탄소물질을 생성할 수 있다. 그러나, 마이크로파 유도 탄화 기술은 폐지, 바이오매스와 같은 전구체의 낮은 마이크로파 흡수로 인한 한계가 있었고, 이에 따라 마이크로파의 흡수를 개선하기 위한 사전 탄화 공정을 추가적으로 수행해야하는 단점이 존재했다. 이러한 사전 탄화 공정은 전체 공정 기간을 연장하고, 상당한 양의 에너지를 소모해야하는 문제가 있었다.

[0006] 따라서, 본 발명자들은 여러 단계의 탄화 및 활성화 단계를 거치지 않고, 원스텝으로 폐지로부터 폐지 유래 다공성 탄소체를 합성하는 방법을 연구하여 본 발명을 완성시켰다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 KR 10-1316565

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 폐지를 마이크로파로 조사함으로써 탄화 및 활성화 단계를 원스텝 공정으로 수행하여 공정 상 경제성 및 효율성을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 폐지를 이용하여 다공성 탄소체를 합성함으로써 폐지를 재활용하고, 친환경적이면서도 우수한 물성을 나타내는 다공성 탄소체를 합성하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은, 폐지를 분쇄하여 펄프를 형성하는 단계; 상기 펄프 및 염기성 물질을 증류수에 침전시켜 펄프 혼합물을 형성하는 단계; 상기 침전된 펄프 혼합물을 건조하는 단계; 상기 건조된 펄프 혼합물을 포함하는 내부 용기를 외부 용기 안에 도입하는 단계; 및 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계;를 포함하고, 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기는 각각 독립적으로 상부면 또는 측면의 일부가 개방되고, 상기 내부 용기의 외면 및 상기 외부 용기의 내면 사이의 서로 격리된 부분에 탄소계 물질을 포함하는, 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법을 개시한다.

[0011] 여기서, 상기 펄프 및 상기 염기성 물질은, 0.5:1 내지 1:10의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0012] 여기서, 상기 건조는, 50 내지 120 ℃에서 3 내지 9 시간 동안 수행될 수 있다.

[0013] 여기서, 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 500 내지 1000 W의 전력에서 수행될 수 있다.

[0014] 여기서, 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 1.5 내지 3.5 GHz의 주파수 범위에서 수행될 수 있다.

[0015] 여기서, 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 15 내지 45 분 동안 수행될 수 있다.

[0016] 한편, 상술한 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 상기의 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법에 따라 제조되는 폐지 유래 다공성 탄소체를 추가로 개시한다.

[0017] 여기서, 상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 비표면적은 150 내지 350 m² g⁻¹일 수 있다.

[0018] 여기서, 상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 총 기공 부피는 0.1 내지 0.25 cm³ g⁻¹일 수 있다.

[0019] 여기서, 상기 폐지 유래 다공성 탄소체에 대하여 탄소 원소의 함유량은 75 내지 90 at%일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 개시된 기술은 다음의 효과를 가질 수 있다. 다만, 특정 실시예가 다음의 효과를 전부 포함하여야 한다거나 다음의 효과만을 포함하여야 한다는 의미는 아니므로, 개시된 기술의 권리범위는 이에 의하여 제한되는 것으로 이해되어서는 아니 될 것이다.

[0021] 본 발명에 의하면, 폐지를 마이크로파로 조사함으로써 탄화 및 활성화 단계를 원스텝 공정으로 수행하여 공정 상 경제성 및 효율성을 향상시킬 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 의하면, 폐지를 이용하여 다공성 탄소체를 합성함으로써 폐지를 재활용하고, 친환경적이면서도 우수한 물성을 나타내는 다공성 탄소체를 합성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법을 도시한 순서도이다.

- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법을 도시한 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 형태를 도시한 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 N_2 흡착-탈착 등온선이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 XRD 패턴을 도시한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 라만 스펙트럼 분석 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 C1s 고해상도 스펙트럼 분석 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 마이크로와 조사 시간에 따른 전기화학적 성능 평가 결과이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 다양한 스캔속도(5 내지 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)에서의 CV 곡선이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 다양한 전류 밀도(0.5 내지 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)에서의 GCD 곡선이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 폐지 종류별 전기화학적 성능 비교 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 폐지 종류별 및 탄화 방법별 전기화학적 성능 비교 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 초기 투입량에 따른 염료 흡착 전후의 메틸렌 블루(MB) 용액을 촬영한 광학 이미지이다.
- 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 초기 투입량별 및 메틸렌블루(MB) 농도별 염료 제거 및 흡착 성능 평가 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 1차 반응속도모델(pseudo-first-order kinetic model) 및 2차 반응속도모델(pseudo-second-order kinetic model)에 의한 염료 흡착 동역학 분석 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 랭뮤어(Langmuir) 모델 및 프룬들리히(Freundlich) 모델로 분석한 염료 흡착 등온선이다.
- 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 염료 흡착 성능 평가에 사용된 염료들의 화학 구조를 도시한 모식도이다.
- 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 다양한 염료에 대한 염료 제거 및 흡착 성능 평가 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용한다. 제 1, 제 2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는 데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0026] 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제 1 구성요소는 제 2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제 2 구성요소도 제 1 구성요소로 명명될 수 있다. "및/또는"이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.

- [0027] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미가 있다.
- [0028] 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미가 있는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 한다.
- [0029] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0030] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0031] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0033] <폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법>
- [0034] 본 명세서에서, 폐지를 분쇄하여 펄프를 형성하는 단계; 상기 펄프 및 염기성 물질을 증류수에 침전시켜 펄프 혼합물을 형성하는 단계; 상기 침전된 펄프 혼합물을 건조하는 단계; 상기 건조된 펄프 혼합물을 포함하는 내부 용기를 외부 용기 안에 도입하는 단계; 및 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계;를 포함하고, 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기는 각각 독립적으로 상부면 또는 측면의 일부가 개방되고, 상기 내부 용기의 외면 및 상기 외부 용기의 내면 사이의 서로 격리된 부분에 탄소계 물질을 포함하는, 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법을 개시한다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법을 도시한 순서도이다.
- [0036] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법은, 폐지를 분쇄하여 펄프를 형성하는 단계; 상기 펄프 및 염기성 물질을 증류수에 침전시켜 펄프 혼합물을 형성하는 단계; 상기 침전된 펄프 혼합물을 건조하는 단계; 상기 건조된 펄프 혼합물을 포함하는 내부 용기를 외부 용기 안에 도입하는 단계; 및 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계;를 포함하고, 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기는 각각 독립적으로 상부면 또는 측면의 일부가 개방되고, 상기 내부 용기의 외면 및 상기 외부 용기의 내면 사이의 서로 격리된 부분에 탄소계 물질을 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [0037] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법을 도시한 개략도이다.
- [0038] 구체적으로, 도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 합성 과정을 도시한 개략도이고, 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 합성 용기들의 배치 구조를 도시한 단면도이다.
- [0039] 도 2a를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체는, 탄화 및 활성화 공정을 각각 구별하여 수행하지 않고, 단시간의 마이크로파 조사에 의해 원스텝으로 수행되는 것을 확인할 수 있다.
- [0040] 또한, 도 2b를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체는, 상기 건조된 펄프 혼합물을 포함하는 내부 용기를 외부 용기 안에 도입하고, 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하여 탄화 및 활성화시키는 것을 확인할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 다공성 탄소체의 제조방법은 다양한 바이오매스 중 가정 및 기업에서 다량 발생하는 폐지를 원료로 이용함에 따라 폐지로 인한 환경오염을 해결하고, 폐지의 활용가능성을 높일 수 있으며, 나아가 폐지를 흡착 소재 및 에너지 저장 장치의 전극 소재로써 활용할 수 있다.
- [0042] 상기 폐지는, 골판지고지(old corrugated cardboard; OCC), 백상지 고지 (white ledger; WL), 잡지고지(old magazine; OMG) 및 신문고지(old newspaper; ONP)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 폐지를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0043] 상기 폐지는 종류에 따라 가공, 화학 물질 처리 등에 따른 셀룰로오스 섬유유 구성 및 특징의 차이로 인해 상기 다공성 탄소체로 합성하였을 때 물성 및 전기적 성능의 차이가 발생할 수 있다.
- [0044] 상기 폐지는 신문지일 수 있다. 상기 폐지는 신문지일 때 합성되는 다공성 탄소체의 물성 및 전기적 성능이 보다 향상될 수 있다.
- [0045] 상기 펄프 및 염기성 물질을 증류수에 침전시켜 펄프 혼합물을 형성하는 단계는, 상기 펄프를 염기 처리하여 리그닌이 제거되는 탈리그닌화가 일어나도록 처리하는 단계일 수 있다. 폐지와 같은 셀룰로오스계 바이오매스에는 리그닌, 헤미 셀룰로오스 및 셀룰로오스가 포함되어 있고, 상기 염기 처리를 통해 폐지 펄프에서 리그닌과 헤미 셀룰로오스를 제거하고, 폐지 펄프를 연질화하는 것일 수 있다.
- [0046] 상기 염기성 물질은, 알칼리금속의 수산화물 및 알칼리토금속의 수산화물 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 염기성 물질을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 펄프 및 상기 염기성 물질은, 0.5:1 내지 1:10의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하고, 상기 펄프 및 상기 염기성 물질은, 0.5 내지 1:5의 중량부로 혼합되는 것이 더욱 바람직하고, 상기 펄프 및 상기 염기성 물질은, 1:1의 중량부로 혼합되는 것이 가장 바람직하다. 가령, 상기 펄프 및 상기 염기성 물질이 0.5:1 미만의 중량부로 혼합되는 경우, 상기 염기성 물질이 처리되는 양에 비해 상기 펄프의 양이 합성되는 다공성 탄소체의 양이 적어져 공정 상 효율이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다. 반대로, 상기 펄프 및 상기 염기성 물질이 1:10를 초과하는 중량비로 혼합되는 경우, 상기 염기성 물질이 처리되는 양이 많아져 공정 상 효율이 떨어지고 상기 펄프의 물성이 목적하는 바와 다르게 변성하는 문제가 발생할 수 있다. 상기 0.5 내지 1:5의 중량부, 나아가 1:1의 중량부로 혼합되었을 때, 적거나 과도한 물질 사용 및 염기 처리로 인한 기간적, 경제적 비용 손실 없이 효율적으로 상기 펄프를 연질화할 수 있다.
- [0048] 상기 펄프 및 상기 염기성 물질은 상기 펄프가 흡수할 수 있는 염기성 용액의 양에 한계가 있기 때문에 상기 펄프 및 상기 염기성 물질이 1:1의 중량부로 혼합되었을 때 가장 탄화 합성이 잘 이루어지면서도 공정상 효율이 극대화되는 효과를 나타낼 수 있다. 상기 펄프 및 상기 염기성 물질이 1:1 내지 1:5의 중량부로 혼합되었을 때에는 1:1의 중량부의 혼합비율에서의 탄화 합성 수율과 그 이상의 혼합비율에서의 탄화 합성 수율이 유의미한 차이가 없을 수 있다.
- [0049] 상기 건조는, 50 내지 120 ℃에서 3 내지 9 시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 상기 건조는 70 내지 100 ℃에서 3 내지 9 시간 동안 수행되는 것이 더욱 바람직하고, 상기 건조는 70 내지 100 ℃에서 5 내지 7 시간 동안 수행되는 것이 가장 바람직하다. 가령, 상기 건조가 50 ℃ 및 3 시간 미만의 조건으로 수행되는 경우, 상기 침전된 펄프 혼합물이 완전히 건조되지 않아 이후 마이크로파 조사 단계에서 충분히 탄화 및 활성화되지 않는 문제가 발생할 수 있다. 반대로 상기 건조가 120 ℃ 및 9 시간을 초과하는 조건에서 수행되는 경우, 공정 시간이 길어지고, 상기 마이크로파 조사 전 과도한 열처리로 에너지 소모가 증가하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0050] 상기 건조된 펄프 혼합물을 포함하는 내부 용기를 외부 용기 안에 도입하는 단계는, 상기 건조된 펄프 혼합물을 마이크로파로 조사하였을 때, 상기 내부 용기의 외면 및 상기 외부 용기의 내면 사이의 서로 격리된 부분에 존재하는 상기 탄소계 물질의 마이크로파 흡수, 열 전환 및 열 전달 능력을 통해 상기 건조된 펄프 혼합물의 열 흡수율을 보다 향상시키면서도, 내부 용기를 통해 상기 건조된 펄프 혼합물 및 상기 탄소계 물질을 분리함으로써 합성되는 다공성 탄소체의 순도를 향상시키는 것일 수 있다.
- [0051] 상기 탄소계 물질은, 인조 흑연, 천연 흑연 및 하드 카본으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 탄소계 물질은, 탄화 전 마이크로파 흡수율이 낮은 폐지 등의 바이오매스와 달리 마이크로파를 빠르게 흡수하고 열로 전환하여, 폐지 등의 바이오매스에 전환된 열을 전달하는 역할을 수행할 수 있다. 이를 통해 상기 탄소계 물질은 상기 건조된 펄프 혼합물에 전환된 열을 전달하여 상기 폐지의 탄화 및 활성화가 이루어지도록 할 수 있다.
- [0053] 상기 탄소계 물질은, 상기 내부 용기에 의해 상기 건조된 펄프 혼합물과 분리됨으로써, 상기 건조된 펄프 혼합물과 혼합되지 않은 상태로 열을 전달함으로써 합성 이후 다공성 탄소체 내 상기 탄소계 물질이 불순물로 존재하지 않고, 이에 따라 상기 다공성 탄소체의 순도가 향상되어 물성 및 전기적 특성이 향상될 수 있다.
- [0054] 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 상기 펄프 혼합물을 탄화 및 활성화시키는 단계로, 본 발명의 마이크로파 유도 탄화 공정은 탄화 및 활성화를 단계를 나누어 수행하

지 않고 밀폐된 공간 내에서 마이크로파를 조사하여 탄화 및 활성화를 함께 진행시켜 에너지 소모를 절감하고, 공정을 단순화할 수 있다.

[0055] 본 발명의 마이크로파 유도 탄화 공정은 밀폐된 공간 내에서 상기 건조된 펄프 혼합물 및 열 전환 및 열 전달 물질인 흑연을 함께 마이크로파로 조사하기 때문에, 마이크로파 조사를 통해 상기 건조된 펄프 혼합물 및 상기 흑연에서 발생하는 이산화탄소가 밀폐된 공간 내부를 채우고, 이를 통해 밀폐된 공간 내부가 불활성 기체 상태로 조성되어 탄화 및 활성화가 원스텝 공정으로 수행될 수 있다.

[0056] 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 500 내지 1000 W의 전력에서 수행되는 것이 바람직하고, 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 600 내지 900 W의 전력에서 수행되는 것이 더욱 바람직하고, 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 700 내지 800 W의 전력에서 수행되는 것이 가장 바람직하다.

[0057] 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 1.5 내지 3.5 GHz의 주파수 범위에서 수행되는 것이 바람직하고, 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 2 내지 3 GHz의 주파수 범위에서 수행되는 것이 더욱 바람직하다.

[0058] 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 15 내지 45 분 동안 수행되는 것이 바람직하고, 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 20 내지 40 분 동안 수행되는 것이 더욱 바람직하고, 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계는, 25 내지 35 분 동안 수행되는 것이 가장 바람직하다.

[0059] 가령, 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계가 500 W의 전력, 1.5 GHz의 주파수 및 15 분의 시간 미만의 조건으로 수행되는 경우, 상기 건조된 펄프 혼합물의 탄화 및 활성화가 충분히 일어나지 않아 상기 다공성 탄소체의 함성율이 떨어지고, 상기 다공성 탄소체의 물성 및 전기화학적 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 반대로, 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계가 1000 W의 전력, 3.5 GHz의 주파수 및 45 분의 시간을 초과하는 조건으로 수행되는 경우, 지나친 마이크로파 조사로 인해 상기 다공성 탄소체의 물성이 변화하거나, 공정 상 에너지 소모 및 비용이 증가하여 효율이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0060] 상술한 마이크로파 조사의 전력 및 주파수 조건은 가정용 전자레인지의 일반적인 출력 조건으로, 본 발명의 폐지 유래 다공성 탄소체는 가정용 전자레인지를 이용하여 짧은 시간으로 제조 가능하다.

[0061] 상기 밀폐된 공간에서 상기 내부 용기 및 상기 외부 용기를 마이크로파로 조사하는 단계 이후에 상기 마이크로파로 조사된 펄프 혼합물을 산성 용액 및 증류수로 중성이 될 때까지 세척하는 단계; 및 상기 불순물이 제거된 펄프 혼합물을 90 내지 120 °C에서 4 내지 8 시간 동안 열처리하여 건조하는 단계:를 더 포함할 수 있다.

[0063] <폐지 유래 다공성 탄소체>

[0064] 한편, 본 명세서는, 상술한 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조방법에 따라 제조되는 폐지 유래 다공성 탄소체를 추가로 개시한다.

[0065] 상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 비표면적은 150 내지 350 m^2g^{-1} 인 것이 바람직하고, 상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 비표면적은 200 내지 350 m^2g^{-1} 인 것이 더욱 바람직하고, 상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 비표면적은 250 내지 350 m^2g^{-1} 인 것이 가장 바람직하다. 가령, 상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 비표면적이 150 m^2g^{-1} 미만일 경우, 낮은 비표면적으로 인해 상기 다공성 탄소체의 물성, 흡착 성능 및 전기화학적 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 상기 폐지 유래 다공성 탄소체는 150 내지 350 m^2g^{-1} 범위의 비표면적을 나타내고, 상기 범위 안에서 비표면적이 증가할수록 상기 다공성 탄소체의 물성, 흡착 성능 및 전기화학적 성능이 향상될 수 있다.

[0066] 상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 총 기공 부피는 0.1 내지 0.25 cm^3g^{-1} 인 것이 바람직하고, 상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 총 기공 부피는 0.15 내지 0.25 cm^3g^{-1} 인 것이 바람직하다. 가령, 상기 폐지 유래 다공성 탄소체의

총 기공 부피가 $0.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 미만일 경우, 낮은 총 기공 부피로 인해 상기 다공성 탄소체의 물성, 흡착 성능 및 전기화학적 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 상기 폐지 유래 다공성 탄소체는 0.1 내지 $0.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 범위의 총 기공 부피를 나타내고, 상기 범위 안에서 총 기공 부피가 증가할수록 상기 다공성 탄소체의 물성, 흡착 성능 및 전기화학적 성능이 향상될 수 있다.

[0067] 상기 폐지 유래 다공성 탄소체는 마이크로 기공 및 메조 기공을 모두 포함할 수 있다. 상기 폐지 유래 다공성 탄소체는 마이크로 크기 및 메조 크기로 형성되는 기공을 다양하게 포함함으로써 다양한 크기의 물질을 흡착할 수 있고, 이에 따라 흡착 성능 및 오염물질 정화 성능이 향상될 수 있다.

[0068] 상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 마이크로 기공 부피는 0.05 내지 $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0069] 상기 폐지 유래 다공성 탄소체의 메조 기공 부피는 0.05 내지 $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 상기 폐지 유래 다공성 탄소체에 대하여 탄소 원소의 함유량은 75 내지 $90 \text{ at}\%$ 인 것이 바람직하고, 상기 폐지 유래 다공성 탄소체에 대하여 탄소 원소의 함유량은 80 내지 $90 \text{ at}\%$ 인 것이 더욱 바람직하다. 가령, 상기 폐지 유래 다공성 탄소체에 대하여 탄소 원소의 함유량이 $75 \text{ at}\%$ 미만일 경우, 탄화가 목적하는 만큼 충분히 진행되지 않은 상태일 수 있고, 상기 다공성 탄소체의 물성, 흡착 성능 및 전기화학적 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 반대로, 상기 폐지 유래 다공성 탄소체에 대하여 탄소 원소의 함유량이 $90 \text{ at}\%$ 이상일 경우, 지나친 탄화가 수행된 상태일 수 있고, 이에 따라 상기 다공성 탄소체의 물성, 흡착 성능 및 전기화학적 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0071] 상기 다공성 탄소체는 본 발명의 마이크로와 유도 탄화 공정에 의해 합성됨으로써 우수한 물성, 흡착 성능 및 전기화학적 성능을 나타낼 수 있다.

[0072] 상기 다공성 탄소체의 전하 전달 저항은 50 내지 $65 \text{ }\Omega$ 일 수 있다. 상기 다공성 탄소체는 상술한 범위 낮은 전하 전달 저항을 나타냄으로써 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다.

[0073] 상기 다공성 탄소체는 본 발명의 마이크로와 유도 탄화 공정에 의해 높은 흑연화도(그래피티도)를 나타냄으로써 전기 전도도가 향상되고 전기저항이 감소하여 효율적인 전하 전달 및 전기화학적 성능 향상을 촉진할 수 있다.

[0074] 본 발명의 다공성 탄소체는 EDLC 특성을 나타내는 우수한 슈퍼커패시터 전극 소재로, 슈퍼커패시터의 전극에 적용 가능하고, 그 외 다양한 에너지 저장 분야에 활용될 수 있다.

[0075] 또한, 본 발명은 다양한 오염물질에 대한 우수한 제거 및 흡착 성능을 나타내므로, 다양한 오염 정화 기술에 적용될 수 있다.

[0077] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0079] {실시예 및 평가}

[0080] <실시예>

[0081] 실시예 1

[0082] 1. 폐지 유래 다공성 탄소체의 제조

[0083] 신문지(Newspaper, NP)를 작은 조각으로 자른 다음 분쇄기를 이용하여 미세한 극세사 섬유로 분쇄하였다. 이렇게 얻은 종이 섬유를 수산화칼륨(KOH, 95 %, 삼전순약) 용액에 담갔다. 이후 증류수에 종이 섬유 및 수산화칼륨

을 1:1 중량비로 혼합하여 12 시간 동안 침지시켰다가 종이 섬유를 수거하여 80 °C에서 6 시간 동안 오븐에서 완전히 건조하였다. 그 후 건조된 2.0 g의 종이 섬유는 비커에 옮기고, 비커는 흑연(삼전순약)으로 채워진 알루미늄 도가니에 담아서 마이크로파 오븐(삼성, 700 W, 2.45 GHz)을 이용하여 30 분 동안 마이크로파로 조사하였다. 마이크로파 조사를 통해 합성된 폐지 유래 다공성 탄소체(이하, “다공성 탄소체” 라고 함)는 염산(HCL, 대정화금) 및 증류수로 중성이 될 때까지 세척하여 불순물을 제거하였다. 불순물이 제거된 다공성 탄소체는 오븐에 105 °C에서 6 시간 동안 건조하고 곱게 분쇄하여 신문지 유래 다공성 탄소체(NPC)를 제조하였다.

2. 폐지 유래 다공성 탄소체를 포함하는 슈퍼커패시터 전극 제작

본 발명의 다공성 탄소체의 전기화학적 성능 평가를 위하여, 본 발명의 폐지 유래 다공성 탄소체 잉크를 사용하여 드롭캐스팅으로 슈퍼커패시터 전극을 제조하였다. 5 mg의 폐지 유래 다공성 탄소체를 1:9의 부피 비율로 혼합된 나피온 117 용액 및 이소프로필 알코올 1000 μ L 혼합용액에 현탁하여 잉크를 준비하고, 이를 수조 초음파 기에서 30 분 동안 처리하였다. 분산된 잉크 60 μ L를 카본 페이퍼(1cm^2)에 떨어뜨린 후 실온에서 건조시켜 슈퍼커패시터 전극을 제조하였다. (이하, 신문지 유래 다공성 탄소체(NPC) 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터 전극을 “실시예 1” 이라고 함).

실시예 2

신문지 대신 박스지(Box paper, BP)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 박스지 유래 다공성 탄소체(BPC) 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터 전극을 제조하였다(이하, “실시예 2” 라고 함).

비교예 1

마이크로파 유도 탄화 공정을 거치지 않은 신문지(Newspaper, NP)이다(이하, “비교예 1” 이라고 함).

비교예 2

마이크로파 유도 탄화 공정을 거치지 않은 박스지(Box paper, BP)이다(이하, “비교예 2” 라고 함).

비교예 3

신문지(Newspaper, NP)를 수산화칼륨(KOH, 95 %, 삼진케미칼)에 담궜다가 건조시키고, 이후 수평유동로(horizontal flow furnace, 파이로텍)에서 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{분}^{-1}$ 의 온도 상승 속도로 순수 N_2 기체($50\text{ mL}\cdot\text{분}^{-1}$)의 흐름 하에 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분 동안 탄화시켜 열분해 탄화 공정 기반 신문지 유래 다공성 탄소체(PNP) 및 이를 포함하는 슈퍼커패시터 전극을 제조하였다(이하, “비교예 3” 이라고 함).

<평가>

1. 다공성 탄소체의 합성 평가

도 3은 본 발명의 일 실시예에 다른 폐지 유래 다공성 탄소체의 형태를 도시한 이미지이다.

구체적으로, 도 3은 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 사진 이미지, 광학 이미지 및 SEM 이미지를 각각 도시한 것으로, 도 3a 내지 도 3c는 비교예 1의 이미지이고, 도 3d 내지 도 3f는 실시예 1의 이미지이고, 도 3g 내지 도 3i는 비교예 2의 이미지이고, 도 3j 내지 도 3l은 실시예 2의 이미지이다.

도 3을 참조하면, 폐지의 종류별 탄화 전후의 형태학적 구조를 확인할 수 있다. 마이크로파 유도 탄화 공정을 거치기 전 비교예 1 및 비교예 2는 대략 $5\text{ }\mu\text{m}$ 의 섬유질 구조를 나타냈으며, 기공은 관찰되지 않았다. 탄화를 거친 실시예 1 및 실시예 2는 색이 검게 변하고 질감이 가루처럼 변하였으며, 열분해를 거친 비교예 3에서 확인된 상호 연결된 다공성 구조가 실시예 1 및 실시예 2의 표면에서 동일하게 관찰되었다. 이러한 흑색 분말과 상호 연결된 다공성 구조의 형태는 본 발명의 마이크로파 유도 탄화 공정을 통해 탄화 및 활성화가 모두 성공적으로

수행되었음을 나타낸다.

[0104] 또한, 신문지를 원료로 하여 본 발명의 마이크로파 유도 탄화 공정 중 마이크로파 조사 시간을 10 분, 20 분, 30 분 및 30 분을 초과하는 시간으로 조건을 달리하여 합성하였을 때, 10 분 이하에서는 육안으로 확인할 수 있을 정도로 탄화 합성이 이루어지지 않을 것을 확인하였고, 20 분 내지 30 분의 시간 범위에서는 조사 시간이 증가할수록 탄화 정도가 증가하였으며, 30 분을 초과하는 시간 동안 마이크로파를 조사했을 때에는 탄화 수율이 저하되는 것을 확인하였다. 이에 따라, 본 발명의 마이크로파 유도 탄화 공정은, 700 내지 800 W의 전력 및 2 내지 3 GHz의 주파수 범위에서 25 내지 35 분 동안 마이크로파를 조사하였을 때 다공성 탄소체의 물성 및 전기 화학적 성능이 최적화되는 것을 확인하였다.

[0105] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 N₂ 흡착-탈착 등온선이다.

[0106] 표 1은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 3의 표면 특성 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0107] 도 4를 참조하면, N₂ 흡착-탈착 측정 결과에 따라 실시예 1 및 실시예 2의 표면 특성 및 기공 특성을 확인할 수 있다. N₂ 흡착-탈착 측정 결과, 실시예 1 및 실시예 2의 비표면적은 각각 281 m²·g⁻¹ 및 193 m²·g⁻¹인 것을 확인할 수 있다. 도 4에 의하면, 실시예 1 및 실시예 2 기공 중 미세 기공이 더 많은 유형이며, 풍부한 미세 기공과 메조 기공이 있음을 알 수 있다. 특히 실시예 1은 실시예 2보다 비표면적, 총 기공 부피, 마이크로 기공 부피 및 메조 기공 부피가 모두 큰 것으로 나타났다. 비표면적 및 기공 부피의 상세한 수치는 하기 표 1을 통해 확인할 수 있다.

표 1

[0108]

구분	비표면적 (m ² ·g ⁻¹)	총 기공부피 (cm ³ ·g ⁻¹)	마이크로 기공 부피 (cm ³ ·g ⁻¹)	메조 기공 부피 (cm ³ ·g ⁻¹)	마이크로 기공률 (%)
NPC	281	0.197	0.100	0.097	50.8
BPC	193	0.140	0.0735	0.0665	52.5
PNP	725	0.431	0.239	0.192	55.5

[0109] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 XRD 패턴을 도시한 그래프이다.

[0110] 구체적으로, 도 5a는 실시예 1 및 비교예 1의 XRD 패턴이고, 도 5b는 실시예 2 및 비교예 2의 XRD 패턴이다.

[0111] 도 5를 참조하면, 실시예 1, 비교예 1 및 실시예 2, 비교예 2의 XRD 패턴을 확인할 수 있다. 마이크로파 유도 탄화 공정을 거치기 전 비교예 1 및 비교예 2는 각각 셀룰로오스 구조의 (002) 및 (110) 평면에 해당하는 22.5° 및 16.4°의 2θ에서 회절 피크를 나타냈다. 실시예 1 및 실시예 2의 경우, 마이크로파 유도 탄화 공정 후 (110) 회절 피크가 사라지고 (002) 피크가 약해지고 넓어졌으며, 이는 원료인 비교예 1 및 비교예 2가 셀룰로오스 구조에서 탄소질 구조로 변경되었음을 의미한다. 또한 2θ = 42.0° 부근에서 피크가 나타났는데, 이는 흑연 (100) 평면에 해당하고, 29.5°, 36.0°, 39.5°, 43.3°, 47.7°, 48.6° 및 57.6°에서 관찰된 회절 피크는, 종이 제조 시 밝기, 부드러움 및 불투명도를 높이기 위해 사용되는 방해석(JCPDS 5-0586호)에 속하는 것으로 확인되었다.

[0112] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 라만 스펙트럼 분석 결과를 도시한 그래프이다.

[0113] 도 6을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2의 추가 구조적 특성화를 위해 수행한 라만 스펙트럼 분석 결과를 확인할 수 있다. 라만 스펙트럼은 고유한 탄소 물질의 두 가지 특징적인 피크, 즉, 무질서한 구조를 나타내는 D 밴드(~1340 cm⁻¹)와 주로 sp² 결합에 의해 지배되는 그래파이트 구조를 나타내는 G 밴드(~1600 cm⁻¹)를 나타냈다. 넓은 D 밴드의 존재를 통해 결합이 있는 실시예 1 및 실시예 2의 무질서한 구조 특성을 확인하였다. 라만 분광법에서 D 밴드와 G 밴드 사이의 강도 비율(I_D/I_G)은 탄소 재료의 흑연화 정도를 측정하며, 강도 비율이 높을수록 무질서한 구조를 나타내며, 강도 비율이 낮을수록 흑연화 정도가 높음을 나타낸다. 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 3의 강도 비율은 각각 0.86, 0.99 및 0.96로, 세 가지 다공성 탄소체의 강도 비율을 비교하면, 실시예 1이 다른 두 가지보다 흑연 구조가 더 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0114] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 C1s 고해상도 스펙트럼 분석 결과를 도시한 그

래프이다.

[0115] 구체적으로, 도 7a는 실시예 1의 C1s 고해상도 스펙트럼 분석 결과이고, 도 7b는 실시예 2의 C1s 고해상도 스펙트럼 분석 결과이다.

[0116] 표 2는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 내지 3의 XPS 분석 결과이다.

[0117] 도 7 및 표 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 및 비교예들의 XPS 분석을 통한 원소 함량 측정 결과와 실시예 1 및 실시예 2의 C1s 고해상도 스펙트럼 분석 결과를 확인할 수 있다. 표 2에 기재되어 있듯이 다공성 탄소체들 모두 탄화 및 활성화 후 C의 상대적 함량은 증가한 반면, O와 N 함량은 감소했다. 실시예 1 및 실시예 2의 C1s 스펙트럼은 각각 C-C(284.6 eV), C-O(285.6 eV), C=O(286.6 eV) 및 O-C-O(288.6 eV)로 인한 4 개의 피크로 분해되었다. 합성 공정 이후, 상대적인 C-O, C=O, O-C-O와 같은 산소기의 비율은 현저히 감소한 반면 흑연 구조의 C-C 결합의 비율은 증가하였고, 이러한 결과는 흑연 구조의 존재를 보여주는 도 6의 라만 스펙트럼 분석 결과와 일치하여 본 발명의 폐지 유래 다공성 탄소체의 탄화가 성공적으로 이루어진 것을 확인하였다.

표 2

구분	C (%)	O (%)	N (%)
NP	67.5	32.1	0.3
NPC	84.4	15.6	<0.1
BP	71.7	26.7	1.6
BPC	77.4	22.2	0.4
PNP	71.5	26.3	2.2

[0120] 2. 다공성 탄소체의 전기화학적 성능 평가

[0121] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 마이크로파 조사 시간에 따른 전기화학적 성능 평가 결과이다.

[0122] 구체적으로, 도 8a는 마이크로파 조사 시간에 따른 신문지 유래 다공성 탄소체의 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 전류밀도에서의 GCD 곡선이고, 도 8b는 마이크로파 조사 시간에 따른 신문지 유래 다공성 탄소체의 다양한 전류 밀도(0.5 내지 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)에서의 비용량 측정 결과이다.

[0123] 도 8a를 참조하면, 마이크로파 조사 시간을 10 분, 20 분, 30 분으로 달리하였을 때, 30 분을 처리한 신문지 유래 다공성 탄소체가 가장 성공적으로 탄화 합성되어 10 분 및 20 분을 처리했을 때에 비해 GCD 곡선이 큰 영역을 가지는 명확한 삼각형의 형태를 나타냄으로써 가장 우수한 전기화학적 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 전류밀도에서 방전 시간이 가장 길게 나타나며 높은 에너지 저장 능력을 보였다. 또한, 도 8b를 참조하면, 도 8a로부터 비용량을 계산하였을 때, 30 분을 처리한 신문지 유래 다공성 탄소체의 비용량이 가장 높게 나타나고, 도 8a와 마찬가지로 30 분 처리 시간에서 다공성 탄소체의 전기화학적 성능이 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0124] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 다양한 스캔속도(5 내지 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)에서의 CV 곡선이다.

[0125] 구체적으로, 도 9a는 실시예 1의 CV 곡선이고, 도 9b는 실시예 2의 CV 곡선이다.

[0126] 도 9을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2의 다양한 스캔속도(5 내지 $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)에서 측정한 CV 곡선이 모두 직사각형 모양을 나타내어 전기 이중층 커패시터(EDLC) 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 높은 산소 작용기 함량으로 인해 슈도커패시턴스(pseudocapacitance)의 영향을 받는 EDLC 특성을 나타낸다. 이러한 결과는 본 발명의 폐지 유래 다공성 탄소체가 슈퍼커패시터의 전극재로써 활용 가능성을 나타냄을 의미한다.

[0127] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 다양한 전류 밀도(0.5 내지 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)에서의 GCD 곡선이다.

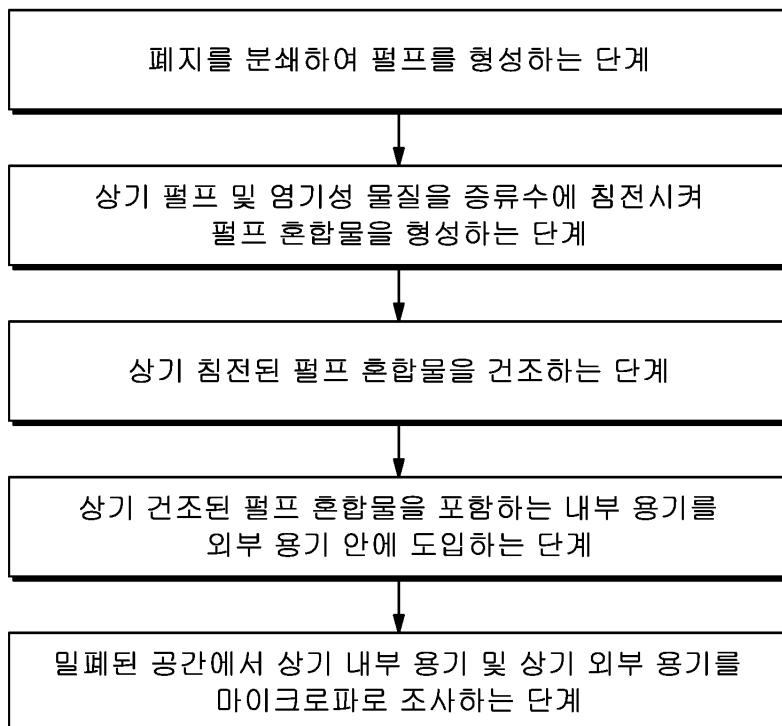
- [0128] 구체적으로, 도 10a는 실시예 1의 GCD 곡선이고, 도 10b는 실시예 2의 GCD 곡선이다.
- [0129] 도 10을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2의 다양한 전류 밀도(0.5 내지 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)에서 측정된 GCD 곡선이 모두 삼각형 모양을 나타내어 전기 이중층 커패시터(EDLC) 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 도 9의 CV 곡선의 결과와 일치한다.
- [0130] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 폐지 종류별 전기화학적 성능 비교 결과를 도시한 그래프이다.
- [0131] 구체적으로, 도 11a는 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 의 스캔속도에서의 CV 곡선이고, 도 11b는 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서의 GCD 곡선이다.
- [0132] 도 11을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2의 전기화학적 특성 비교 결과를 확인할 수 있다. 실시예 1 및 실시예 2의 CV 곡선 및 GCD 곡선을 비교하면, 실시예 1이 더 큰 CV 곡선 및 더 긴 방전시간의 GCD 곡선을 나타내는 것을 확인할 수 있다. CV 곡선의 직사각형이 형성하는 더 큰 영역은 더 높은 정전용량을 의미하고, 이는 GCD 곡선의 더 긴 방전시간과 일치한다.
- [0133] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 폐지 종류별 및 탄화 방법별 전기화학적 성능 비교 결과를 도시한 그래프이다.
- [0134] 구체적으로, 도 12a는 다양한 전류 밀도(0.5 내지 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)에서의 EIS 분석 결과이고, 도 12b는 다양한 전류 밀도(0.5 내지 $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)에서의 비용량 측정 결과이다.
- [0135] 도 12를 참조하면, 비교예 3과 비교하여 실시예 1의 우수한 전기화학적 성능을 확인할 수 있다.
- [0136] 도 12a를 참조하면, 비교예 3의 나이퀴스트 선도는 실시예 1 및 실시예 2에 비해 훨씬 더 큰 반원을 나타내며 보다 높은 등가 직렬 저항(전하 전달 저항, ESR)을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 본 발명의 폐지 유래 다공성 탄소체의 나이퀴스트 선도는 반원 및 45° 경사선을 나타냈다. 등가 직렬 저항의 측면에서, 실시예 1 및 실시예 2는 각각 $60 \text{ } \Omega$ 및 $54 \text{ } \Omega$ 의 값을 기록하였고, 비교예 3은 $306 \text{ } \Omega$ 정도의 값을 기록하였다.
- [0137] 도 12b를 참조하면, $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서의 GCD 방전 곡선에서 계산된 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 3의 비용량을 확인할 수 있다. 실시예 1 및 실시예 2는 각각 $237.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 및 $133.0 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 비용량 값을 나타냈다. 실시예 1은 다양한 전류 밀도에서 더 높은 비용량을 나타내고, 높은 전류 밀도($10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)의 조건에서도 $128.9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 비용량을 나타내며 실시예 2에 비해 더 우수한 속도 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 실시예 1은 실시예 2보다 등가 직렬 저항 값이 더 높지만, 전기화학적 성능을 더 우수하다. 이러한 결과는 전체 표면적에서 빠른 이온 수송 및 확산을 촉진하는 높은 이온 수송 능력과 확장된 이온 접근 가능 표면적, 증가된 기공 부피에 기인한다. 또한, 라만 스펙트럼에서 관찰된 바와 같이 실시예 1의 흑연화도가 높기 때문에 전기 전도도가 향상되고 전기저항이 감소하여 효율적인 전하 전달 및 전기화학적 성능 향상을 촉진한다. 이러한 특성은 실시예 2의 전반적인 전기화학적 성능을 향상시키는 데 기여한다.
- [0138] 비교예 3의 비용량은 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서 $38.9 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 로 실시예 1의 비용량인 $177.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 보다 낮은 것을 확인할 수 있다. 비교예 3은 실시예 1 및 2에 비해 비표면적이 더 높지만 비용량은 실시예 1보다 낮았다. 이는 비교예 3에 산소 함유 작용기가 과도하게 포함되어 있어 기공 구조를 방해하고, 이온 투과에 대한 저항을 증가시켜 결과적으로 성능 저하를 유도하기 때문이다. 또한, 라만 스펙트럼에서 분석된 바와 같이 실시예 1에 비해 비교예 3의 흑연화 정도가 낮고, 흑연화 정도가 감소할수록 이온 저항이 증가하고 전기 전도도가 감소하여 전기화학적 성능이 저하되는 것으로 나타났다. 이에 따라, 본 발명의 마이크로파 유도 탄화 공정으로 제조된 폐지 유래 다공성 탄소체는 공정이 단순하여 경제적이면서도 전기화학 커패시터 응용 분야에서 유망한 소재로 활용될 수 있는 우수한 소재임을 확인하였다.
- [0140] **3. 다공성 탄소체의 염료 흡착 성능 평가**
- [0141] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 초기 투입량에 따른 염료 흡착 전후의 메틸렌 블루(MB) 용액을 촬영한 광학 이미지이다.

- [0142] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 초기 투입량별 및 메틸렌블루(MB) 농도별 염료 제거 및 흡착 성능 평가 결과를 도시한 그래프이다.
- [0143] 구체적으로, 도 14a는 실시예 1의 초기 투입량별 염료 제거 및 흡착 성능 평가 결과이고, 도 14b는 실시예 2의 메틸렌블루(MB) 농도별 염료 제거 및 흡착 성능 평가 결과이다.
- [0144] 도 13 및 도 14a를 참조하면, 메틸렌블루의 농도를 65 mg/L^{-1} 로 하였을 때, 실시예 1의 초기 투입량에 따른 염료 제거 효율 및 흡착 용량을 확인할 수 있다. 본 발명의 다공성 탄소체의 수질 정화 능력을 확인하기 위해 염료 흡착 성능 평가를 수행하였으며, 탄소 소재의 염료 흡착 능력을 향상시키는 주요 요인 중 하나는 표면적, 특히 다공성 구조의 가용성이므로, 실시예 2에 비해 표면적과 기공 부피가 우수한 실시예 1을 흡착제로 선택하여 평가를 진행하였다. 메틸렌블루의 농도를 65 mg/L^{-1} 로 고정하였을 때, 실시예 1의 용량이 증가함에 따라 염료 제거 효율은 그에 상응하는 증가 추세를 보여 0.15 g 용량의 경우 1 시간 후 염료 제거 효율이 $88.2 \pm 2 \%$ 에 도달하는 것으로 나타났다. 반대로 실시예 1의 양이 증가함에 따라 흡착 용량은 감소했는데, 이는 존재하는 메틸렌블루의 초기 양이 제한되어 있기 때문이다. 0.15 g 의 비교예 3을 사용하여 메틸렌블루 흡착 성능을 측정하고, 실시예 1과 비교하였을 때, 1 시간 후 비교예 3은 $88.9 \pm 1 \%$ 의 메틸렌블루 제거 효율과 $17.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 흡착 용량을 달성하여 실시예 1($88.2 \pm 2\%$ 및 $20.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)과 비슷한 수치를 나타냈다. 이에 따라, 열분해에 비해 에너지 소모가 적고 공정이 단순한 본 발명의 마이크로와 유도 탄화 공정에 의해 폐지 유래 다공성 탄소체를 제조하여도 열분해에 의한 폐지 유래 다공성 탄소체와 준하는 정도의 우수한 수질 정화 능력을 나타낼 수 있음을 확인하였다.
- [0145] 도 14b를 참조하면, 다양한 초기 메틸렌블루(MB)의 농도(15 내지 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)에 따른 실시예 1의 염료 제거 및 흡착 성능 평가 결과를 확인할 수 있다. 초기 메틸렌블루의 농도가 증가함에 따라 실시예 1의 흡착 용량은 증가하였다. 이는 염료 농도가 높을수록 염료 분자의 흡착에 대한 저항이 감소하기 때문일 수 있다. 결과적으로 흡착된 염료 분자의 양이 증가하였고, 실시예 1은 다양한 메틸렌블루의 농도에서 90% 이상의 염료 제거 효율을 보였으며 최대 $95.0 \pm 1 \%$ 의 염료 제거 효율을 보여 우수한 염료 제거 효율을 나타냈다.
- [0146] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 1차 반응속도모델(pseudo-first-order kinetic model) 및 2차 반응속도모델(pseudo-second-order kinetic model)에 의한 염료 흡착 동역학 분석 결과를 도시한 그래프이다.
- [0147] 구체적으로, 도 15a는 실시예 1의 1차 반응속도모델로 분석한 염료 흡착 동역학 분석 결과이고, 도 15b는 실시예 1의 2차 반응속도모델로 분석한 염료 흡착 동역학 분석 결과이다.
- [0148] 도 15를 참조하면, 실시예 1에 대한 메틸렌블루의 흡착은 1차 반응속도모델($R^2=0.9987$)이 2차 반응속도모델($R^2=0.9173$)보다 선형 상관관계가 더 우수하여 명백히 2차 반응속도모델을 따르는 것을 확인할 수 있다.
- [0149] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 랭뮤어(Langmuir) 모델 및 프룬들리히(Freundlich) 모델로 분석한 염료 흡착 등온선이다.
- [0150] 구체적으로, 도 16a는 실시예 1의 랭뮤어 모델로 분석한 염료 흡착 등온선이고, 도 16b는 실시예 1의 프룬들리히 모델로 분석한 염료 흡착 등온선이다.
- [0151] 도 16를 참조하면, 실시예 1의 경우, 랭뮤어 모델($R^2=0.9705$)이 프룬들리히 모델($R^2=0.8326$)보다 실시예 1의 결과 데이터에 더 잘 부합하였으며, 이는 실시예 1이 단층 흡착 특성을 나타냈다는 것을 확인할 수 있다.
- [0152] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 염료 흡착 성능 평가에 사용된 염료들의 화학 구조를 도시한 모식도이다.
- [0153] 도 17을 참조하면, 본 발명의 다공성 탄소체의 수질 오염 물질 제거 능력을 입증하기 위해 메틸렌블루(MB), 로다민6G(R6G) 및 메틸오렌지(MO)와 같은 다양한 염료 용액을 사용하여 포괄적인 흡착 실험을 수행한 것을 확인할 수 있다. 여기서, 메틸렌블루 및 로다민6G는 양이온 특성을 보이는 반면, 메틸오렌지는 음이온 특성을 보인다.
- [0154] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐지 유래 다공성 탄소체의 다양한 염료에 대한 염료 제거 및 흡착 성능 평가 결과를 도시한 그래프이다.

- [0155] 구체적으로, 도 18a는 실시예 1의 다양한 염료에 대한 시간의존적 염료 제거 효율을 도시한 그래프이고, 도 18b는 실시예 1의 초기 투입량을 0.15g으로 고정하였을 때 다양한 염료에 대한 염료 제거 효율 및 흡착 용량을 도시한 그래프이다.
- [0156] 도 18을 참조하면, 염료 흡착 60 분 후, 양이온성 염료인 메틸렌블루의 염료 제거 효율($88.2 \pm 2 \%$) 및 R6G($58.9 \pm 4 \%$)의 염료 제거 효율이 음이온성 염료인 메틸오렌지의 염료 제거 효율($42.0 \pm 4 \%$)보다 뚜렷하게 높은 것을 확인할 수 있다. 이러한 차이는 산소 함유 작용기로 인해 발생하는 실시예 1의 고유한 전기 음성도 때문일 수 있다. 이러한 산소 작용기는 반데르발스 힘과 정전기적 상호작용, 특히 양이온 염료와의 정전기적 상호작용에 유리하다. 메틸렌블루는 2.29 nm^2 의 분자 크기를 갖는 R6G에 비해 상대적으로 작은 분자 크기인 0.95 nm^2 를 나타내기 때문에, 메틸렌블루가 실시예 1의 구조를 통해 더 쉽게 확산되어 결합 부위에서 더 큰 흡착 능력을 유도할 수 있었다.
- [0158] 본 발명에 의하면, 폐지를 마이크로파로 조사함으로써 탄화 및 활성화 단계를 원스텝 공정으로 수행하여 공정상 경제성 및 효율성을 향상시킬 수 있다.
- [0159] 또한, 본 발명에 의하면, 폐지를 이용하여 다공성 탄소체를 합성함으로써 폐지를 재활용하고, 친환경적이면서도 우수한 물성을 나타내는 다공성 탄소체를 합성할 수 있다.
- [0160] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0161] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

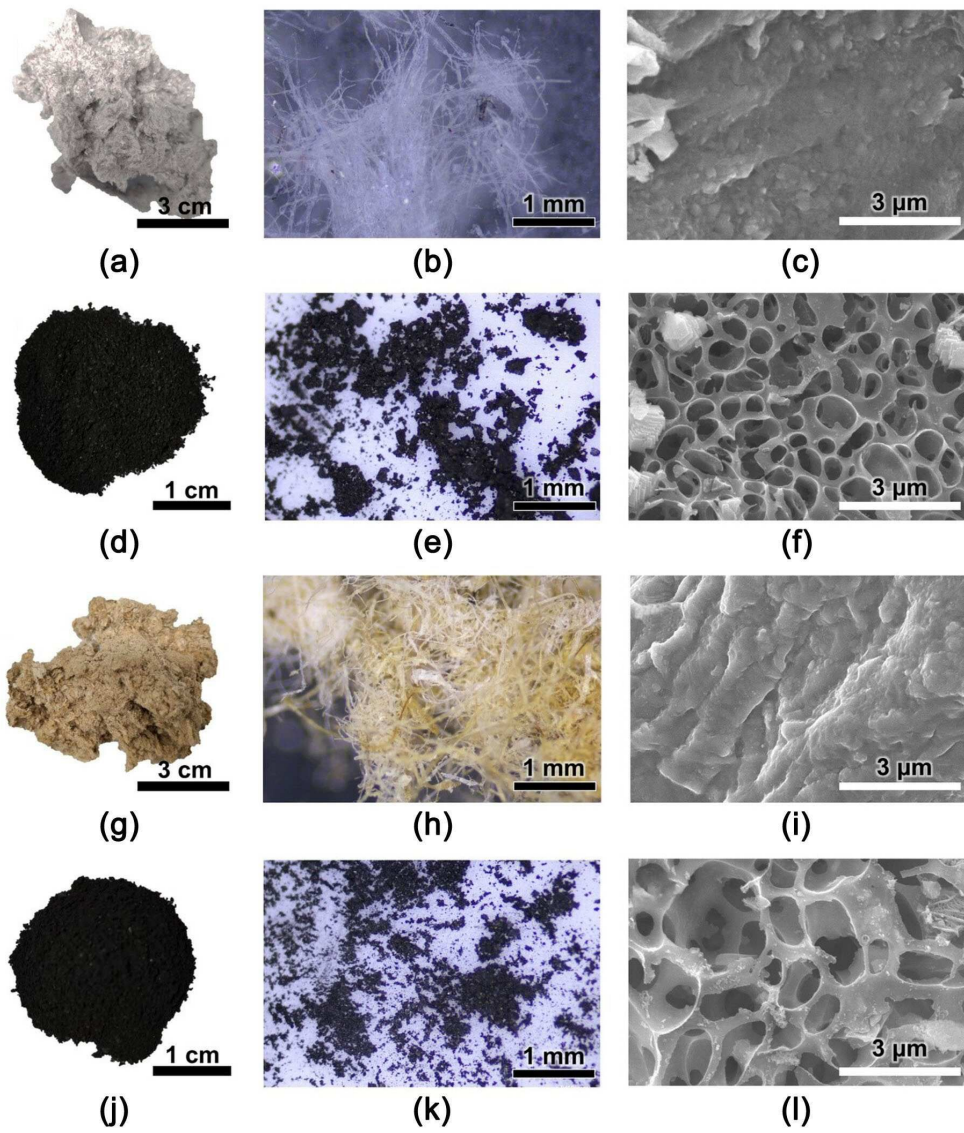
도면1



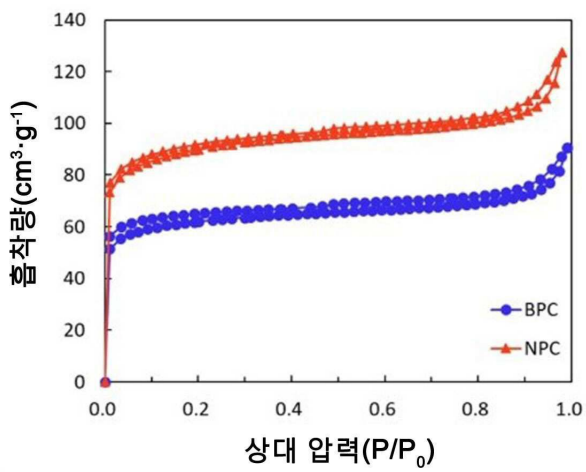
도면2



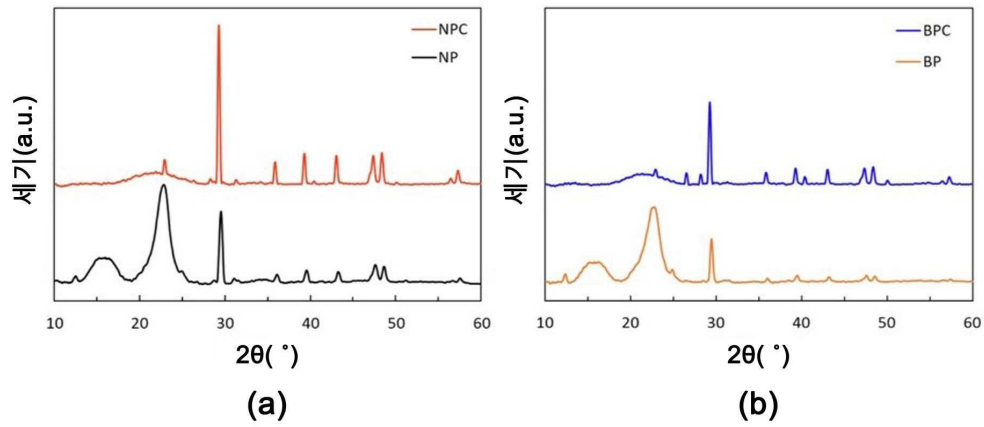
도면3



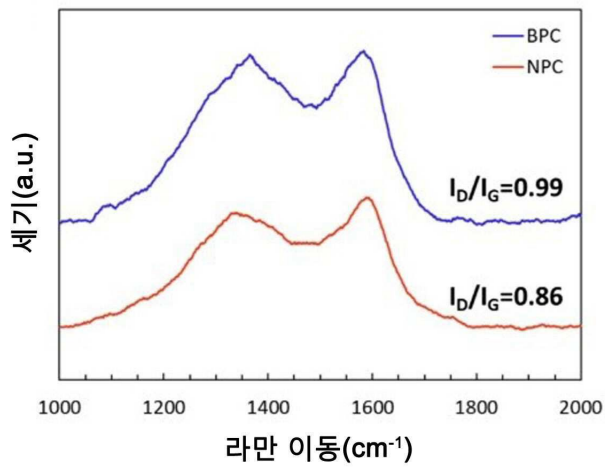
도면4



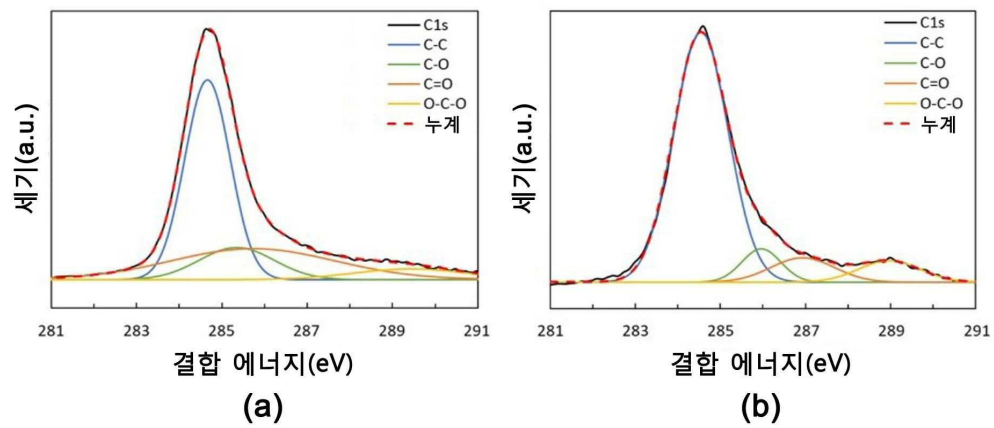
도면5



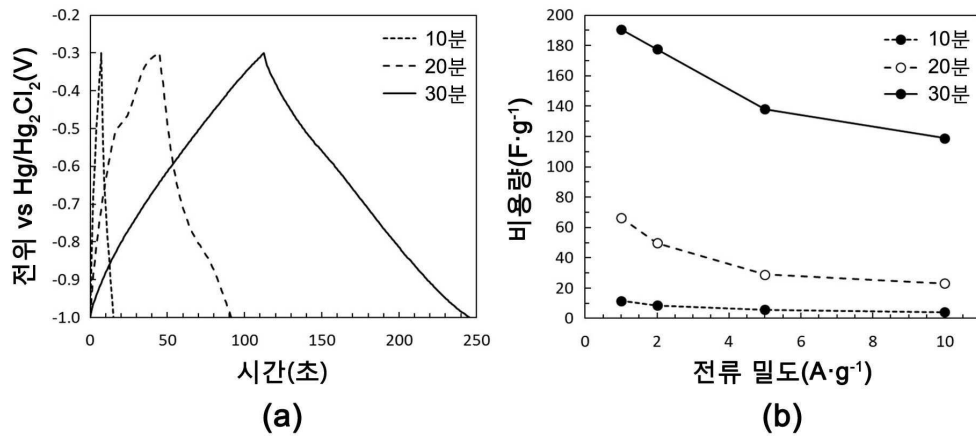
도면6



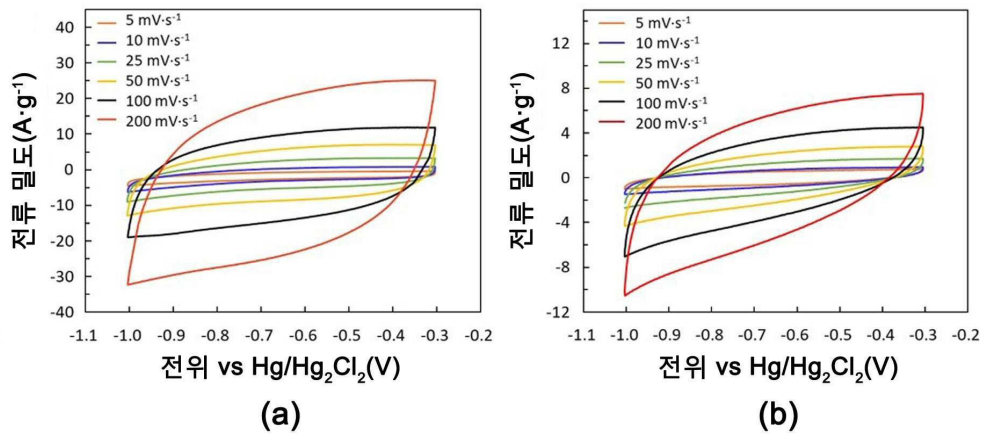
도면7



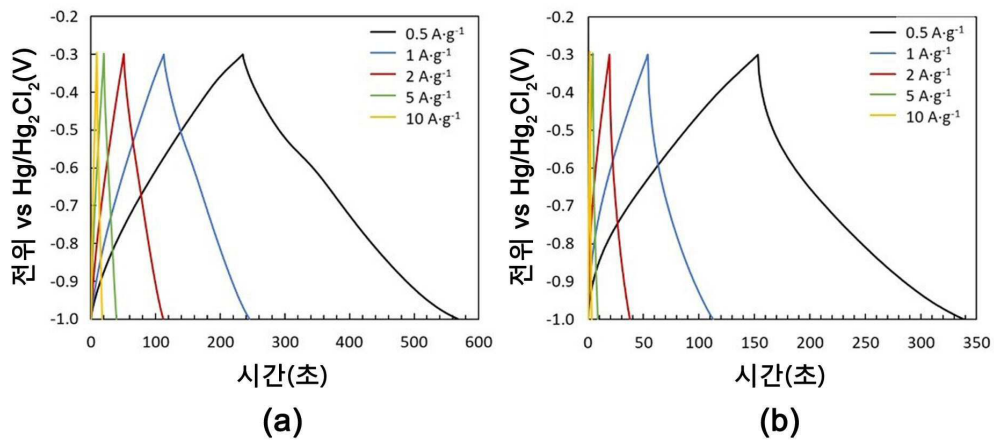
도면8



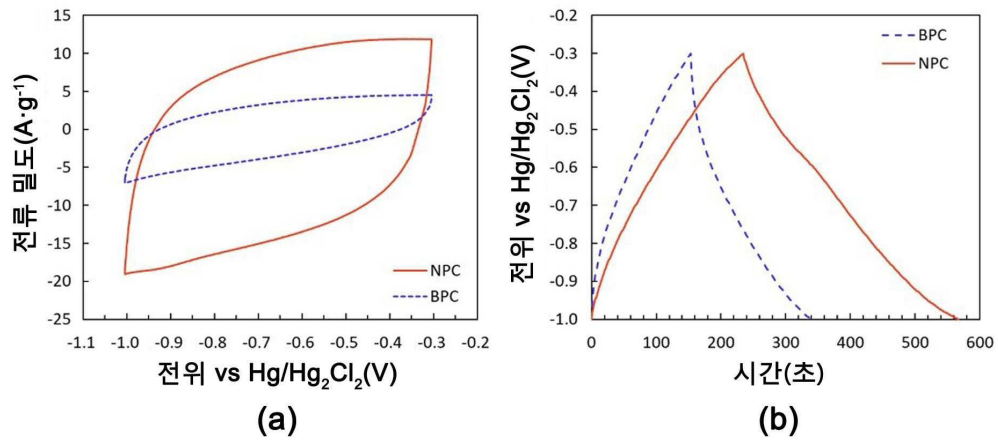
도면9



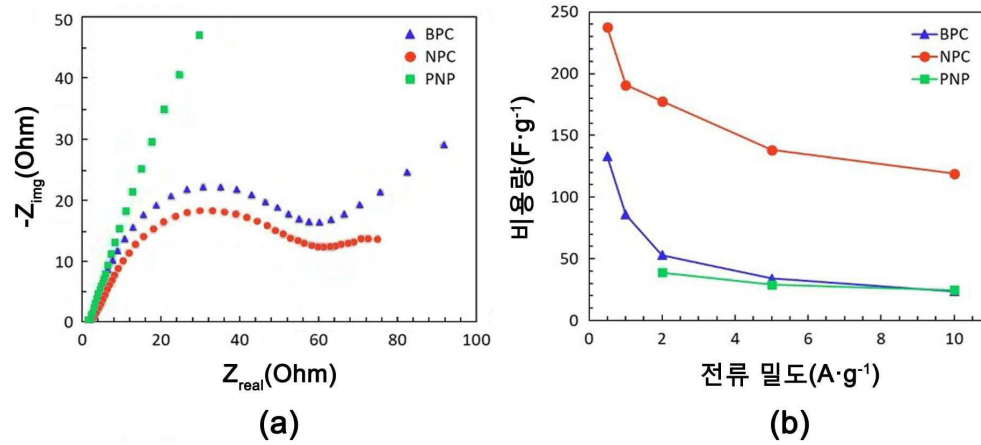
도면10



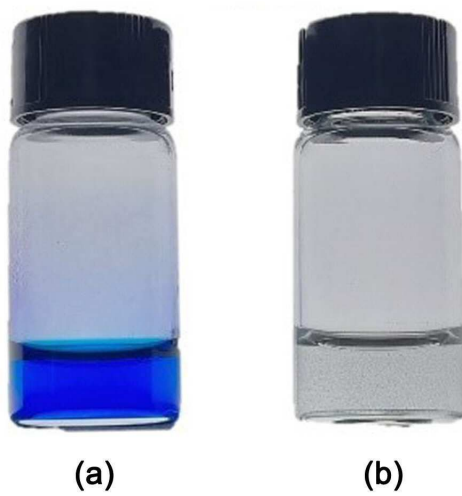
도면11



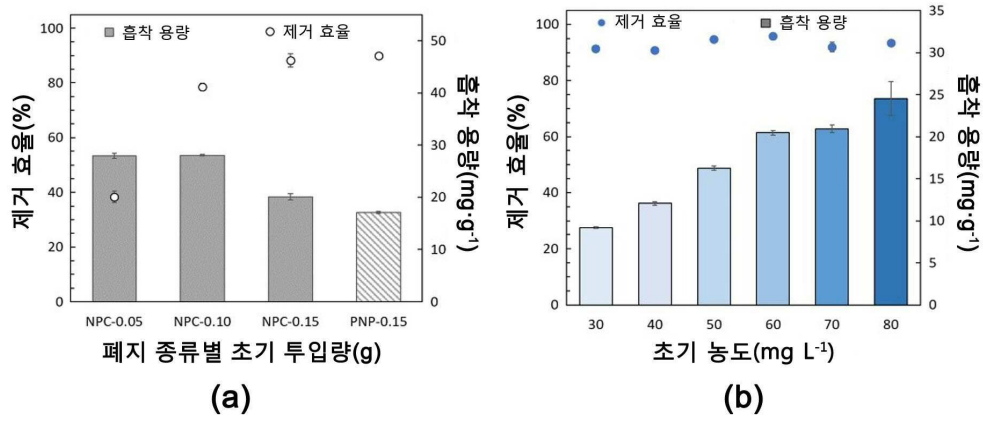
도면12



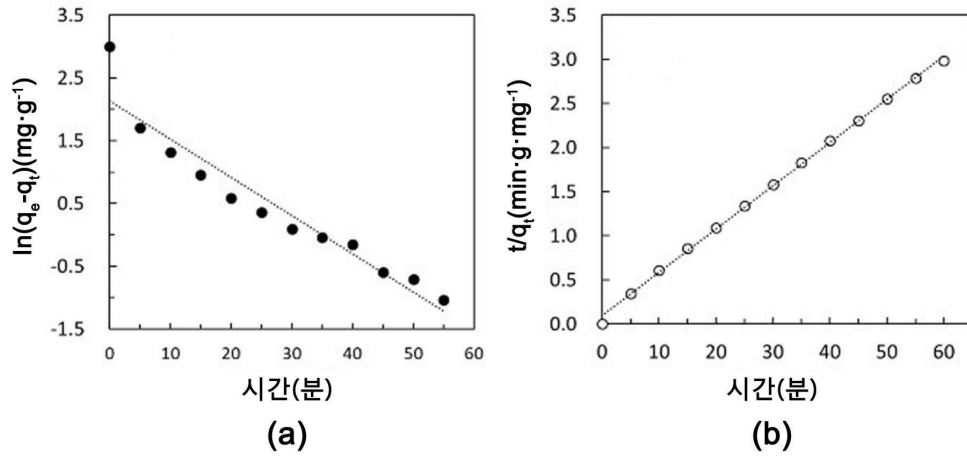
도면13



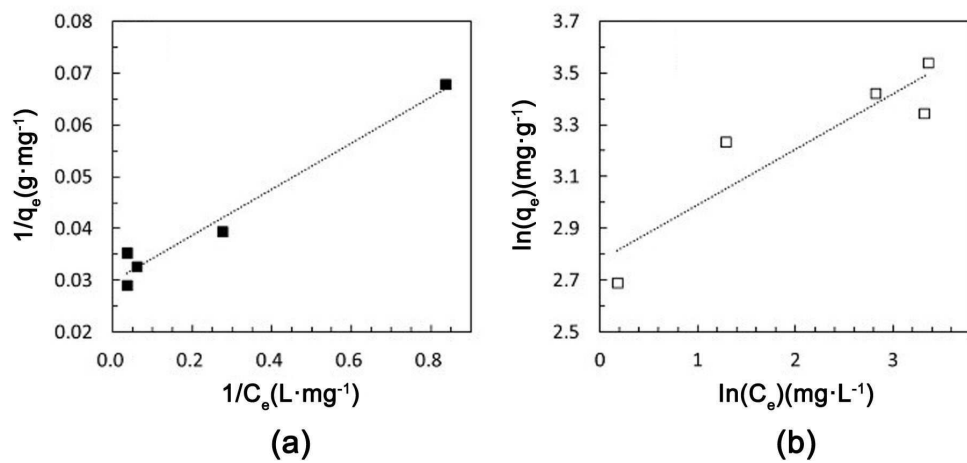
도면14



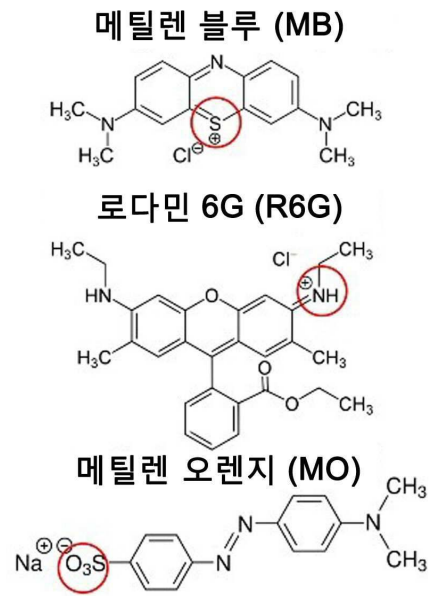
도면15



도면16



도면17



도면18

