(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0052245
(43) 공개일자 2013년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C01B 31/02* (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
*B01J 20/02* (2006.01) *B01J 20/20* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0117593
(22) 출원일자 2011년11월11일
심사청구일자 2011년11월11일

(71) 출원인
**인하대학교 산학협력단**
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
**박수진**
대전광역시 유성구 도룡동 로덴하우스 102-301
**맹룡월**
인천광역시 남구 소성로 71, 5호 관 5동 411B (용현동, 인하대학교)
(74) 대리인
**이은철**

전체 청구항 수 : 총 5 항

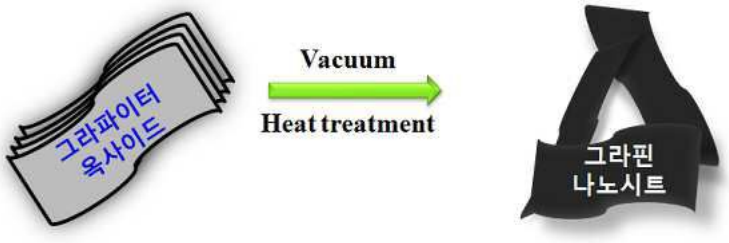
(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 그라파이트 옥사이드를 진공분위기 및 부동한 온도에서 열처리함으로써 열팽창시켜 이산화탄소 흡착에 알맞은 층간구조를 갖는 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 이산화탄소에 대한 선택적 흡착능이 향상된 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트를 얻을 수 있게 함으로써, 그라파이트 옥사이드를 원료로 사용하고 진공 분위기 및 낮은 온도에서 그라파이트 옥사이드를 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하여 이산화탄소 흡착에 알맞은 층간구조를 제공함으로써 이산화탄소의 선택적 흡착 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 다양한 기체의 흡착을 미연에 방지할 수 있다.

*대 표 도* - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(1) 흑연을 황산($H_2SO_4$) 및 과망간산칼륨($KMnO_4$)과 혼합하고, 30 내지 40℃에서 1 내지 3시간 동안 반응시키는 단계;

(2) 상기 (1)단계에 의한 혼합물에 증류수를 첨가하고, 온도를 95 내지 100℃까지 승온시키고 10 내지 20분간 유지하는 단계;

(3) 상기 (2)단계에 의한 혼합액에 증류수를 첨가하는 단계;

(4) 상기 (3)단계에 의한 혼합액에 과산화수소를 첨가하는 단계;

(5) 상기 (4)단계에 의한 혼합액을 5wt%의 염산용액을 사용하여 원심분리방법으로 황산이온 및 염소이온을 제거하고, 아세톤으로 세척한 후, 진공오븐에서 건조시켜 그라파이트 옥사이드(graphite oxide)를 제조하는 단계; 및

(6) 상기 (5)단계에 의해 제조된 그라파이트 옥사이드(graphite oxide)를 진공분위기 및 100 내지 1200℃에서 열처리하는 단계;를 포함하는 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트의 제조방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (6)단계에서 1 내지 60분간 열처리하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트의 제조방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (6)단계에서 열처리시 승온속도는 10 내지 120 ℃/min인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트의 제조 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (6)단계에서 900 내지 1100℃에서 1 내지 10분간 열처리하고, 승온속도는 120℃/min인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트의 제조방법.

### 청구항 5

제1항의 제조방법에 의하여 제조되고 비표면적은 14 내지 2500 m2/g, 이산화탄소 흡착효율은 250 내지 3500 mg/g(25℃, 3MPa)인 것을 특징으로 하는 그라핀 나노시트.

## 명 세 서

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 그라파이트 옥사이드(graphite oxide)를 이용하여 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트(graphene nanosheet)의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 그라파이트 옥사이드를 진공분위기 및 부동한 온도에

서 열처리함으로써 열팽창시켜 이산화탄소 흡착에 알맞은 층간구조를 갖는 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트의 제조방법에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 지구 온난화의 주원인인 배출된 이산화탄소를 회수하기 위한 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있으며, 현재까지 사용되고 있는 포집기술로는 흡수법과 흡착법, 막분리법에 대한 연구가 주를 이루고 있다. 흡수법은 현재 이산화탄소의 포집 및 저장을 위해 가장 많이 사용되는 방법이나 분리 과정에서 많은 양의 에너지가 필요하며, 사용된 아민의 정제 과정이 필수적이기 때문에 그 공정이 매우 복잡해지므로 다른 분리방법에 비하여 설비비, 폐수처리비 및 운영비용이 가장 많이 든다.

[0003] 또한, 막분리법에서 현재 제조되는 분리막은 가격이 매우 높고, 연소가스의 정제를 위한 전처리 장치의 설비비가 매우 높으며, 분리막의 오염에 의한 교체 비용이 매우 크다는 문제점을 갖고 있다.

[0004] 위와 같은 흡수법 및 막 분리법의 문제를 해결하기 위해 흡착법을 이용한 이산화탄소의 저장 및 분리에 대한 연구가 진행 중이며, 흡착법은 이산화탄소 흡착제로서 제올라이트를 사용하는 압력변동 흡착방법(pressure swing adsorption, PSA)이 주를 이루고 있다. 따라서 PSA 공정에 활용되는 이산화탄소 흡착제의 선택도 및 흡착능을 향상시키기 위한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. Na-X 및 Y형 제올라이트, 실리카-아민결합 흡착제, MCM-41-고분자결합 흡착제, MOF, 탄소소재 흡착제 등 이산화탄소 흡착능이 우수한 흡착제 개발을 위해 많은 연구들이 진행되고 있으나, 이러한 흡착제들이 만약 펠릿형으로 활용된다면 반응 탑에서 큰 압력손실이 따르기 때문에 이산화탄소 회수에 소비되는 에너지를 줄이는 데는 한계가 있다. 따라서 이산화탄소 회수에너지를 줄이기 위해서는 흡착능이 높고, 압력손실이 적은 새로운 형태의 흡착제가 필요하다.

[0005] 종래 대한민국 공개 특허 제2008-0103670호는 $Al_2O_3$와 $SiO_2$ 사면체로 된 삼차원 입체구조로 미세기공과 채널을 구비하고, 구형의 시료 크기가 직경이 2㎜내지 5㎜의 알갱이 형태의 제올라이트 또는 상기 제올라이트에 수산화리듐 또는 소다석회를 첨착시켜 이산화탄소 흡착제를 제조하였다. 하지만 이렇게 제조된 흡착제는 저온저압에서 사용 할 수 있는 물리흡착제로서 보다 높은 고온고압에서 사용하기엔 한계가 있다. 현재 이산화탄소 흡착용 소재로서 여러 재료가 개발되고 있지만, 현재 기술로는 산업상 방출되는 이산화탄소를 충분히 제거하기에 부족한 실정이다.

[0006] 최근 산화흑연으로부터 한층 또는 수층의 그라핀 나노시트를 벗겨 내어, 상기 시트의 특성을 조사한 결과 기존의 물질과 다른 매우 유용한 특성이 발견되었다. 이는 탄소나노튜브보다 훨씬 안정된 소재로서, 투명전극, 정전기 방지제 전도성 재료뿐 아니라 실리콘 반도체보다 저장용량이 매우 큰 컴퓨터 칩, 초고속 트랜지스터 , 가스흡착제등에 활용할 수 있을 것으로 기대하고 있다.

[0007] 그러나 이와 같이 그라핀 시트는 매우 유용한 성질을 가지고 있음에도 불구하고, 경제적이고 재현성 있는 대면적 그라핀 시트의 제조방법은 개발되지 않았다. 그라핀 소재를 합성하는 방법으로는 기계적 박리(mechanical exfoliation, 일명 스카치 테잎법), SiC 기판에서의 에피택셜 성장(epitaxial growth), 화학기상증착법 (CVD) 및 화학적 합성법 등이 개발되었다. 이 중 산업적으로 활용 가능한 고품질의 그라핀을 제조하는 방법으로는 대량 생산이 용이한 화학적 방법이 가장 유망한 것으로 판단된다. 그러나 이렇게 제조한 산화흑연은 층간간격이 좁고 층간분리에 일정한 한계가 있을 뿐만 아니라 기존에 사용하고 있는 흑연 전처리방법은 친환경적이지 못하다는 단점이 있다.

[0008] 따라서 친환경적이고 경제적이면서 대량 생산할 수 있는 방법에 대한 수요는 필연적이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은, 상기의 문제점을 해결하고 상기의 필요성에 의하여 안출된 것으로서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이산화탄소의 흡착 효율을 향상시킬 수 있는 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트의 제조방법을 제공하는데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 흑연을 황산($H_2SO_4$) 및 과망간산칼륨($KMnO_4$)과 혼합하고, 30 내지 40℃에서 1 내지 3시간 동안 반응시키는 단계;와 (2) 상기 (1)단계에 의한 혼합물에 증류수를 첨가하고, 온도를 95 내지 100℃까지 승온시키고 10 내지 20분간 유지하는 단계;와 (3) 상기 (2)단계에 의한 혼합액에 증류수를 첨가하는 단계;와 (4) 상기 (3)단계에 의한 혼합액에 과산화수소를 첨가하는 단계;와 (5) 상기 (4)단계에 의한 혼합액을 5wt%의 염산용액을 사용하여 원심분리방법으로 황산이온 및 염소이온을 제거하고, 아세톤으로 세척한 후, 진공오븐에서 건조시켜 그라파이트 옥사이드(graphite oxide)를 제조하는 단계; 및 (6) 상기 (5)단계에 의해 제조된 그라파이트 옥사이드(graphite oxide)를 진공분위기 및 100 내지 1200℃에서 열처리하는 단계;를 포함하는 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트의 제조방법을 제공한다.

[0011] 상기 (6)단계에서 1 내지 60분간 열처리하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 (6)단계에서 열처리시 승온속도는 10 내지 120 ℃/min인 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 (6)단계에서 900 내지 1100℃에서 1 내지 10분간 열처리하고, 승온속도는 120℃/min인 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조되고 비표면적은 14 내지 2500 m2/g, 이산화탄소 흡착효율은 250 내지 3500 mg/g(25℃, 3MPa)인 것을 특징으로 하는 그라핀 나노시트를 제공한다.

### 발명의 효과

[0015] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 이산화탄소에 대한 선택적 흡착능이 향상된 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트를 얻을 수 있다.

[0016] 그라파이트 옥사이드를 원료로 사용하고 진공 분위기 및 낮은 온도에서 그라파이트 옥사이드를 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하여 이산화탄소 흡착에 알맞은 층간구조를 제공함으로써 이산화탄소의 선택적 흡착 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 다양한 기체의 흡착을 미연에 방지할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 그라핀 나노시트의 제조공정을 나타낸 것.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명은 그라파이트 옥사이드(graphite oxide)를 이용한 고효율 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트(graphene nanosheet)의 제조방법을 제공한다. 보다 상세하게는 그라파이트 옥사이드를 진공분위기 및 부동한 온도에서 열처리함으로서 팽창된 이산화탄소 흡착제용 그라핀 나노시트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0020] 본 발명에서 사용되는 출발물질로서의 그라파이트 옥사이드가 바람직하며, 그라파이트 옥사이드의 넓은 층간구조와 표면의 산소관능기들은 팽창된 그라핀 나노시트의 제조에 효과적이다.

[0021] 또한, 상기 그라파이트 옥사이드의 열처리(열팽창) 과정은 100 내지 1200℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 활성화 온도가 100℃ 미만인 경우에는 그라파이트 옥사이드가 열팽창이 이루어지지 못하고, 1200℃를 초과하는 경우에는 에너지 비용이 증가하는 단점을 갖는다. 이 때 승온속도는 10 내지 120℃/min인 것이 바람직하다. 승온속도가 10℃/min 이하인 경우에는 생산성이 떨어진다.

[0022] 또한, 상기 열처리(열팽창) 단계에서, 활성화 시간은 1분 내지 60분인 것이 바람직하다. 상기 열팽창 온도에 도달한 후 짧은 시간, 즉 10분 동안 활성화시킨 후 냉각을 시키는 경우에도 우수한 비표면적을 갖는 이산화탄소

흡착제용 그라핀 나노시트가 얻어지지만, 60분을 초과하는 경우에는 물성 증진 효과가 없는바 경제성을 고려할 때 바람직하지 못하다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 탄소 수율이 높고, 제조된 그라핀 나노시트의 층간간격이 발달하여 이산화탄소 흡착제로 유용하게 사용될 수 있다.

[0024] 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.

[0025] 본 발명에서는 이산화탄소 흡착제로 그라핀 나노시트를 사용하였으며, 하기 실시예 및 비교예에 설명한 바와 같이 그라파이트 옥사이드를 사용하여 그라핀 나노시트를 제조한 후 이를 이산화탄소 흡착제로 사용하여 이산화탄소의 흡착능을 평가하였다.

[0026] **비교예 1.**

[0027] 흑연(graphite flake, 순도 99.999%) 1 g을 0℃에서 2 ml 98wt% 황산, 3g 과망간산칼륨과 혼합한 후, 35℃에서 2시간 동안 반응시켰다. 증류수 46 ml를 천천히 붓고 온도를 98℃까지 올린 다음 15분 동안 유지한 후, 다시 140ml 증류수를 넣으니 혼합액이 황금색 또는 적갈색을 나타내었다. 나머지 과망간산칼륨과 반응시키기 위해 30wt% 과산화수소 10ml를 넣었다. 상기 방법에 의해 얻은 마지막 혼합액을 5wt% 염산용액을 사용하여 원심분리 방법으로 황산이온과 염소이온이 존재하지 않을 때까지 세척하고, 아세톤으로 한 번 세척한 후 60℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0028] **비교예 2.**

[0029] 상기 비교예 1.에서와 동일한 공정으로 그라파이트 옥사이드를 제조한 후 상온에서 질소분위기하에서 300℃에서 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하였다.

[0030] **비교예 3.**

[0031] 상기 비교예 1에서와 동일한 공정으로 그라파이트 옥사이드를 제조한 후 진공분위기 및 100℃에서 10℃/min씩 60분간 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하였다.

[0032] **실시예 1.**

[0033] 상기 비교예 1.에서와 동일한 공정으로 그라파이트 옥사이드를 제조한 후 진공분위기 및 150℃에서 30℃/min 30분간 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하였다.

[0034] **실시예 2.**

[0035] 상기 비교예 1.에서와 동일한 공정으로 그라파이트 옥사이드를 제조한 후 진공분위기 및 200℃에서 60℃/min 30분간 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하였다.

[0036] **실시예 3.**

[0037] 상기 비교예 1.에서와 동일한 공정으로 그라파이트 옥사이드를 제조한 후 진공분위기 및 300℃에서 60℃/min 30분간 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하였다.

[0038] **실시예 4.**

[0039] 상기 비교예 1.에서와 동일한 공정으로 그라파이트 옥사이드를 제조한 후 진공분위기 및 400℃에서 60℃/min 30분간 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하였다.

[0040] **실시예 5.**

[0041] 상기 비교예 1.에서와 동일한 공정으로 그라파이트 옥사이드를 제조한 후 진공분위기 및 500℃에서 120℃/min 30분간 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하였다.

[0042] **실시예 6.**

[0043] 상기 비교예 1.에서와 동일한 공정으로 그라파이트 옥사이드를 제조한 후 진공분위기 및 700℃에서 120℃/min 5분간 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하였다.

[0044] **실시예 7.**

[0045] 상기 비교예 1.에서와 동일한 공정으로 그라파이트 옥사이드를 제조한 후 진공분위기 및 900℃에서 120℃/min 10분간 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하였다.

[0046] **실시예 8.**

[0047] 상기 비교예 1.에서와 동일한 공정으로 그라파이트 옥사이드를 제조한 후 진공분위기 및 1100℃에서 120℃/min 1분간 열팽창시켜 그라핀 나노시트를 제조하였다.

[0048] 본 발명에 있어서 각각의 특성 값들은 다음과 같은 방법에 의하여 측정하였다.

[0049] **실험예 1. 표면 개질된 그라핀 나노시트의 비표면적 측정**

[0050] (1) 합성한 그라핀 나노시트의 기공구조

[0051] 77K의 액체 질소 분위기 하에서 시료 약 0.2g을 채취하여 질소기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하였다. 시료의 전처리는 573K에서 시료 내 잔류 압력이 10 내지 3 torr 이하로 될 때까지 약 12 시간동안 탈기 시켰다. 질소등온흡착시험 후, P/P0 (P는 부분압력, P0는 포화 증기압)가 약 0.1에서 0.3까지는 흡착량에 대해서 직선의 기울기를 나타내며, 이것으로부터 BET 비표면적 및 전체기공 부피, 미세기공 부피 등을 구하였다.

[0052] (2) 그라핀 나노시트의 이산화탄소 흡착효율

[0053] 각 샘플은 373K에서 잔류 압력을 $10^{-3}$ torr 이하로 유지한 상태로 6시간 동안 탈기시킨 후, BEL-HP (BEL Japan)을 이용하여 298K, 30 기압 조건에서 이산화탄소 흡착량을 측정하였다. 1회 평균 시료량은 0.01g으로 하였다.

[0054] 그 결과 하기 표 1.에 나타난 바와 같이, 본 발명의 방법으로 제조한 그라핀 나노시트는 그라파이트 옥사이드에 비해 높은 BET 비표면적, 높은 기공부피, 발달한 기공분표를 나타내고 있을 알 수 있었다. 또한 이러한 기공구조변화에 따른 추세는 이산화탄소 흡착거동에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

[0055] [표 1]

| | BET 비표면적 ($m^2/g$) | 전체기공부피 ($cm^3/g$) | 기공 크기 (nm) | 이산화탄소흡착량 (mg/g) |
|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 193 | 0.067 | 4.22 | 1200 |
| 실시예 2 | 296 | 1.663 | 22.5 | 1400 |
| 실시예 3 | 238 | 1.239 | 20.8 | 2000 |
| 실시예 4 | 351 | 1.213 | 13.8 | 2430 |
| 실시예 5 | 400 | 1.334 | 10.2 | 2600 |
| 실시예 6 | 601 | 1.645 | 9.8 | 2804 |
| 실시예 7 | 1350 | 2.041 | 8.8 | 3040 |
| 실시예 8 | 2500 | 2.451 | 5.7 | 3500 |
| 비교예 1 | 3 | 0.005 | 7.5 | 20 |
| 비교예 2 | 280 | 0.00 | 8.01 | 1450 |
| 비교예 3 | 14 | 0.054 | 15.4 | 250 |

[0056]

[0057] 이상, 본 발명의 내용의 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 의하여 정의된다고 할 것이다.

## 도면

### 도면1

