



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0072156
(43) 공개일자 2022년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/05 (2017.01)

(52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
C01P 2002/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0159458

(22) 출원일자 2020년11월25일

심사청구일자 2020년11월25일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김승욱

서울특별시 노원구 공릉로46길 32, 104동 905호

김형렬

서울특별시 동작구 상도로 407, 101동 1607호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열, 김태훈

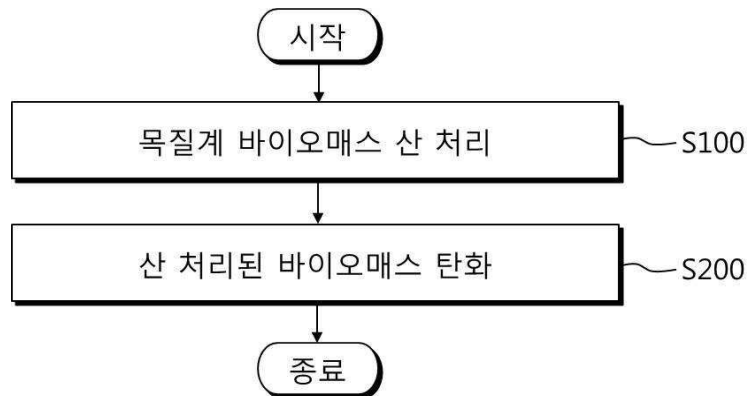
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법, 및 이를 포함하는 분산액

(57) 요약

본 발명은 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법, 및 이를 포함하는 분산액에 관한 것으로, 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법은 목질계 바이오매스를 산 용액을 이용해 산처리하는 단계(S100), 및 산처리된 목질계 바이오매스를 탄화하는 단계(S200)를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이주훈

서울특별시 동대문구 왕산로19길 52, A동 301호

전영상

서울특별시 강남구 봉은사로109길 37, 202호

이수권

서울특별시 중구 퇴계로73길 20, 101동 1201호

박철환

서울특별시 노원구 광운로 20

유하영

서울특별시 동대문구 약령시로 25, 106동 1901호

이자현

서울특별시 서대문구 증가로 150

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711109699

과제번호 2019R1A2C1006793

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 바이오매스 기반의 잉크를 이용한 프린팅 공정 기술로 제작된 차세대 유연성 이차전지

지 제반 기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 고려대학교 산학협력단

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 목질계 바이오매스를 산 용액을 이용해 산처리하는 단계; 및
- (b) 산처리된 상기 목질계 바이오매스를 탄화하는 단계;를 포함하는 바이오차 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 산 용액은,
황산, 질산, 및 염산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 바이오차 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 목질계 바이오매스는, 벗짚인 바이오차 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 목질계 바이오매스와 상기 산 용액은, 1:10 ~ 1:20의 부피비로 반응하는 바이오차 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
상기 산 용액의 농도는, 0.5M ~ 2.0M인 바이오차 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
상기 (a) 단계는,
상기 목질계 바이오매스를 상기 산 용액에 침지하는 단계; 및
항온조에서 반응시키는 단계;를 포함하는 바이오차 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,
상기 반응 단계는, 70℃ ~ 80℃에서 수행되는 바이오차 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 반응 단계는, 3 ~ 5시간 동안 수행되는 바이오차 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 (b) 단계는, 비활성 기체 분위기에서, 600℃ 이상의 온도로 수행되는 바이오차 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 (a) 단계와 상기 (b) 단계 사이에,

상기 목질계 바이오매스에 잔존하는 산 여액을 처리하고, 동결 건조하는 단계;를 더 포함하는 바이오차 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 따라 제조된 바이오차; 및

상기 바이오차가 분산되는 유기 용매;를 포함하는 바이오차 분산액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법, 및 이를 포함하는 분산액에 관한 것으로, 보다 상세하게는 목질계 바이오매스를 이용하여 결정성 및 용매 분산성이 향상된 바이오차를 제조하는 방법, 및 이로부터 제조된 바이오차를 포함하는 분산액에 관한 것이다.

[0002]

배경 기술

[0003] 목질계 바이오매스는 2세대 바이오매스로서, 식량자원인 1세대 바이오매스와 달리 윤리 문제를 야기하지 않으며, 사용 후에 버려지는 양이 많기 때문에, 바이오리파이너리에 주로 사용되고 있다. 그러나 바이오리파이너리 후에도 여전히 남아 있는 목질계 바이오매스의 잔해물은 진정한 waste-zero 공정에 있어서 큰 걸림돌이 되고 있다.

[0004] 바이오차는 다양한 바이오매스를 열분해하여 얻을 수 있는 탄소 소재이다. 바이오차는 버려지는 바이오매스 잔해물을 이용해서도 생산할 수 있다. 바이오차는 다공성으로 인해 높은 비표면적을 가진 소재이다. 바이오차는 높은 비표면적으로 인해 반응할 수 있는 면적이 증가하여, 촉매, 토양 개량제, 흡착제 및 다양한 에너지 저장 소재에 활용되고 있다. 일례로, 하기 선행기술문헌의 특허문헌에 바이오차를 활용한 흡착제가 개시되어 있다.

[0005] 탄소 소재, 특히 sp² 혼성화를 가지는 탄소로 구성된 탄소나노튜브, 풀러렌, 그래핀 등이 높은 강도와 뛰어난 전기, 열 전도성을 가지고 있어 첨단 소재로 주목 받고 있다. 이들을 산업적 규모에서 이용하기 위해서는 용매에 분산시키는 기술이 필수적이며 이미 널리 용매에 분산시켜 사용하고 있다.

[0006] 반면, 바이오차는 상기 탄소 소재에 비해 sp² 혼성화가 아닌 sp³ 혼성화를 가지고 있어 낮은 결정성을 나타낸다. 이로 인해 전기, 열 전도성이 낮다. 또한, 분자량이 매우 크고 반데르발스 (van der Waals) 인력으로

인해 용매에 분산시키기가 어려워 산업적 규모에서 이용하는데 한계가 있다.

[0007] 이에 바이오차의 결정성 및 용매에 대한 분산성을 높이기 위한 방안이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-1877929 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면은 목질계 바이오매스에 대한 산 처리를 통해 리그닌 및 헤미셀룰로오스를 제거하여 결정성 셀룰로오스의 함량을 높이고, 후속적으로 탄화 공정을 수행하여 결정성 및 용매에 대한 분산성이 향상된 목질계 바이오매스 기반 바이오차의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 측면은 위의 방법으로 제조된 바이오차를 포함하는 분산액을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법은 (a) 목질계 바이오매스를 산 용액을 이용해 산처리하는 단계; 및 (b) 산처리된 상기 목질계 바이오매스를 탄화하는 단계;를 포함한다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법에 있어서, 상기 산 용액은, 황산, 질산, 및 염산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법에 있어서, 상기 목질계 바이오매스는, 벗짚일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법에 있어서, 상기 목질계 바이오매스와 상기 산 용액은, 1:10 ~ 1:20의 부피비로 반응할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법에 있어서, 상기 산 용액의 농도는, 0.5M ~ 2.0M일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계는, 상기 목질계 바이오매스를 상기 산 용액에 침지하는 단계; 및 항온조에서 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법에 있어서, 상기 반응 단계는, 70℃ ~ 80℃에서 수행될 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법에 있어서, 상기 반응 단계는, 3 ~ 5 시간 동안 수행될 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계는, 비활성 기체 분위기에서, 600℃ 이상의 온도로 수행될 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계와 상기 (b) 단계 사이에, 상기 목질계 바이오매스에 잔존하는 산 여액을 처리하고, 동결 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0023] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 분산액은 상기 제조방법에 의해 제조된 바이오차; 및 상기 바이오차가 분산되는 유기 용매;를 포함한다.

[0025] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0026] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면, 온화한 조건에서 산업적 규모의 생산을 가능하게 하는 간단한 방법을 통해 결정성 및 용매에 대한 분산성이 향상된 바이오차를 생산할 수 있다.

[0029] 이를 통해 산업적으로 사용하기 용이한 바이오차가 균일하게 분산된 분산액을 제조할 수 있고, 태양전지, 연료 전지, 전자소자, 센서, 배터리, 슈퍼커패시터 등을 구성하는 전극 재료 제작에 폭넓게 이용 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1 내지 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법의 순서도이다.

도 3은 비교예 및 실시예에 따른 벗짚 바이오매스의 건조중량비를 나타낸 사진이다.

도 4는 비교예 및 실시예에 따라 제조된 벗짚 바이오차의 주사전자현미경 사진이다.

도 5는 실시예의 질산 용액 농도에 따른 벗짚 바이오매스의 셀룰로오스 함량을 나타내는 그래프이다.

도 6은 실시예의 질산 처리 시간에 따른 벗짚 바이오매스의 셀룰로오스 함량을 나타내는 그래프이다.

도 7은 실시예의 질산 처리 온도에 따른 벗짚 바이오매스의 셀룰로오스 함량을 나타내는 그래프이다.

도 8은 비교예 및 실시예에 따라 제조된 벗짚 바이오차의 푸리에 변환 적외선 분광기 (FT-IR) 결과 그래프이다.

도 9는 비교예 및 실시예에 따라 제조된 벗짚 바이오차의 X선 회절 분석기 (XRD) 결과 그래프이다.

도 10은 비교예 및 실시예에 따라 제조된 벗짚 바이오차의 라만 분광기 결과 그래프이다.

도 11는 비교예 및 실시예에 따라 제조된 벗짚 바이오차를 아이소프로필 알코올에 분산시킨 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 본 명세서에서 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 또한, "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 상기 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다. 이하, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지 기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하기로 한다.

[0035] 도 1 내지 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법의 순서도이다.

[0036] 도 1 내지 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법은 목질계 바이오매스를 산 용액을 이용해 산처리하는 단계(S100), 및 산처리된 목질계 바이오매스를 탄화하는 단계(S200)를 포함한다.

[0038] 본 발명은 목질계 바이오매스를 이용하여 결정성 및 용매 분산성이 향상된 바이오차를 제조하는 방법, 및 이에

의해 제조된 바이오차 함유 분산액에 관한 것이다.

- [0039] 종래 바이오차는 sp3 혼성화를 가지고 있어 결정성이 낮아서 전기 전도성, 열 전도성이 높지 않으며, 분자량이 매우 크고 반데르발스 (Van der Waals) 인력으로 인해 용매에 분산시키기가 어려워 산업적 규모에서 이용하는 데 한계가 있는바, 이에 대한 해결방안으로서 본 발명이 안출되었다.
- [0040] 구체적으로 본 발명의 실시예에 따른 목질계 바이오매스 기반 바이오차 제조방법은, 산 처리 단계(S100), 및 탄화 단계(S200)를 포함한다.
- [0042] 산 처리 단계(S100)는 산 용액을 이용해 목질계 바이오매스를 산 처리하는 공정이다. 목질계 바이오매스는 셀룰로오스가 포함된 나무, 초본식물을 의미하며 이들에서 파생된 제품이나 그것의 폐기물 즉 목재, 폐목재, 종이 등을 포함한다. 일례로, 목질계 바이오매스는 벗길 수 있지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 목질계 바이오매스는 주로 셀룰로오스 (Cellulose), 헤미셀룰로오스 (Hemicellulose)를 포함하는 탄수화물과 리그닌 (Lignin)으로 구성된다.
- [0043] 목질계 바이오매스에 대한 산 처리를 통해 리그닌 및 헤미셀룰로오스를 제거하여 결정성 셀룰로오스의 함량을 높일 수 있다. 여기서, 산 처리는 산 용액을 이용하는데, 산 용액은 황산, 질산, 및 염산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 다만, 산의 종류가 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 목질계 바이오매스와 산 용액을 반응시킬 때에, 목질계 바이오매스와 산 용액을 1:10 ~ 1:20의 부피비로 반응시킬 수 있다. 한편, 산 용액의 농도는 0.5M ~ 2.0M일 수 있다. 저농도의 산 용액에서는 리그닌 및 헤미셀룰로오스가 충분히 분해되지 못하고, 고농도의 산 용액에서는 셀룰로오스가 과분해되어 셀룰로오스의 함량이 낮아질 수 있기 때문이다. 다만, 상기 부피비 및 산 용액의 농도가 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 목질계 바이오매스와 산 용액을 반응시키는 일례로, 목질계 바이오매스를 산 용액에 침지시키고, 항온조에서 반응 공정을 수행할 수 있다. 여기서, 목질계 바이오매스와 산 용액을 고액비 (예를 들어, 상기 부피비)로 하여 충분히 목질계 바이오매스를 산 용액에 침지시킬 수 있다. 또한, 항온조에서의 반응 공정은 70℃ ~ 80℃에서 수행될 수 있다. 온도가 너무 낮으면 반응이 빨리 일어나지 않고, 온도가 너무 높으면 셀룰로오스의 과분해가 일어나므로, 상기 온도 범위가 적절하지만 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 반응 시간이 너무 짧은 경우에는 리그닌 및 헤미셀룰로오스의 분해가 제대로 이루어지지 않을 수 있고, 반응 시간이 지나치게 길면 셀룰로오스의 과분해가 일어나므로, 반응 공정은 3 ~ 5시간 동안 수행되는 것이 적절하다. 다만, 반응 시간이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 탄화 단계(S200)에서는 산 처리된 목질계 바이오매스에 열을 가해 탄화시킨다. 질소, 아르곤 등을 포함하는 비활성 기체 분위기를 조성하고, 600℃ 이상의 온도에서 탄화 공정을 수행할 수 있다. 이때, 서서히 온도를 상승시키면서 900℃에서 충분히 열분해가 진행되도록 할 수 있다. 탄화 공정은 1 ~ 3 시간 동안 진행될 수 있지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 일례로, 비활성 기체 분위기의 전기로에서, 분당 10℃씩 온도를 상승시키면서 600℃ 이상의 온도에서 1 ~ 3 시간 진행하여 목질계 바이오매스를 탄화시킬 수 있다. 이러한 탄화 공정을 통해, 잔여 헤미셀룰로오스, 리그닌이 충분히 열분해되어 고순도의 바이오차를 얻을 수 있다.
- [0049] 한편, 산 처리 단계(S100)와 탄화 단계(S200) 사이에, 산 처리된 목질계 바이오매스에 잔존하는 산 여액을 처리하고, 목질계 바이오매스를 동결 건조할 수 있다(S150). 산 여액을 증류수 등의 세척액으로 충분히 씻은 후, 동결 건조함으로써, 목질계 바이오매스의 수분을 제거할 수 있다.
- [0051] 이렇게 제조되어, 결정성 및 용매 분산성이 향상된 바이오차는 분산액으로 제조되어, 다양한 산업 분야에 활용될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 실시예에 따른 분산액은, 전술한 방법으로 제조된 바이오차, 및 그 바이오차가 분산되는 유기 용매를 포함한다.

- [0053] 유기 용매는 dispersive parameter (δ_D ; 15 MPa^{1/2} to 21 MPa^{1/2}), polar parameter (δ_P ; 3 MPa^{1/2} to 17 MPa^{1/2}), hydrogen bonding parameter (δ_H ; 2 MPa^{1/2} to 18 MPa^{1/2}) 범위 내에 속하는 유기 용매가 적합하다. 일례로, 아이소프로필 알코올을 사용할 수 있다.
- [0055] 이하에서는 구체적인 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0057] 실시예 1: 산 처리된 벚짚 바이오차 제조
- [0058] 벚짚을 준비하고, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0M 질산 용액에 각각 침지시킨 후, 항온조에서 25℃와 75℃ 온도로, 1 ~ 5 시간 동안 산 처리하였다. 다음에, 질산 용액에서 벚짚을 꺼내 증류수로 남아있는 산 여액을 씻기고, 동결 건조하였다. 비활성 기체를 이용해 전기로 내부를 비활성 기체 분위기로 조성하고, 분당 10℃씩 온도를 상승시켜 900℃에서 산 처리된 벚짚을 탄화시켜 바이오차를 제조하였다.
- [0060] 실시예 2: 산 처리된 벚짚 바이오차 함유 분산액 제조
- [0061] 실시예 1에서 제조된 벚짚 바이오차를 아이소프로필 알코올에 분산시켜 분산액을 제조하고, 3일 동안 보관하였다.
- [0063] 비교예 1: 산 전처리하지 않은 벚짚 바이오차 제조
- [0064] 실시예 1에서 산 처리를 수행하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로, 벚짚을 이용해 바이오차를 제조하였다.
- [0066] 비교예 2: 산 처리되지 않은 벚짚 바이오차 함유 분산액 제조
- [0067] 비교예 1에서 제조된 벚짚 바이오차를 실시예 2와 동일하게 아이소프로필 알코올에 분산시켜 분산액을 제조하고, 3일 동안 보관하였다.
- [0069] 평가예 1: 건조 중량 평가
- [0070] 비교예 1의 탄화되기 전 벚짚과 실시예 1의 산 처리된 후 탄화되기 전 벚짚의 건조 중량을 측정하고, 그 결과로도 3에 나타났다. 도 3은 비교예 및 실시예에 따른 벚짚 바이오매스의 건조중량비를 나타낸 사진이다.
- [0071] 도 3을 참고로, 실시예 1의 벚짚의 건조 중량이 비교예 1의 벚짚에 비해 감소하였다. 이는 실시예 1의 질산 처리를 통해 리그닌과 헤미셀룰로오스가 제거되어 중량비가 감소한 결과이다.
- [0073] 평가예 2: 바이오차의 표면 분석
- [0074] 비교예 1에 따라 제조된 벚짚 바이오차와 실시예 1에 따라 제조된 벚짚 바이오차의 표면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 도 4는 비교예 및 실시예에 따라 제조된 벚짚 바이오차의 주사전자현미경 사진이다.
- [0075] 도 4를 참고로, 실시예 1의 질산 처리를 통해 리그닌이 제거됨에 따라 거친 주름의 표면 형태가 관찰되었고, 이로써 표면적이 증가하였음을 알 수 있다.
- [0077] 평가예 3: 질산 용액 농도에 따른 셀룰로오스 함량 분석
- [0078] 실시예 1에서, 질산 용액의 농도별로 셀룰로오스 함량을 측정하였다. 이때, 벚짚을 75℃에서 4시간 동안 질산 용액과 반응시켰다. 도 5는 실시예의 질산 용액 농도에 따른 벚짚 바이오매스의 셀룰로오스 함량을 나타내는 그

래프이다.

- [0079] 도 5를 참고로, 질산 용액이 농도가 벗짚의 전체 함량 중 셀룰로오스의 함량에 영향을 미쳤다. 이는 질산 처리로 인해 리그닌과 헤미셀룰로오스가 제거되었기 때문으로 분석된다. 여기서, 1M 질산 용액에서 리그닌과 헤미셀룰로오스 제거 효과가 가장 우수했고, 셀룰로오스의 과분해도 일어나지 않았다.
- [0081] 평가예 4: 질산 처리 시간에 따른 셀룰로오스 함량 분석
- [0082] 실시예 1에서, 질산 처리 시간별 셀룰로오스 함량을 측정하였다. 이때, 질산 용액의 농도는 1M이고, 반응 온도는 75℃였다. 도 6은 실시예의 질산 처리 시간에 따른 벗짚 바이오매스의 셀룰로오스 함량을 나타내는 그래프이다.
- [0083] 도 6은 반응 시간과 셀룰로오스 함량 사이에 상관관계가 있음을 나타낸다. 반응 시간이 길어질수록 리그닌과 헤미셀룰로오스가 제거됨에 따라 벗짚의 전체 함량 중 셀룰로오스의 함량이 계속 증가하다가 감소하는 추세를 보였다. 4시간 반응하였을 때, 리그닌과 헤미셀룰로오스 제거가 가장 탁월하고, 셀룰로오스의 과분해도 일어나지 않은 것으로 분석되었다.
- [0085] 평가예 5: 질산 처리 온도에 따른 셀룰로오스 함량 분석
- [0086] 실시예 1에서, 25℃와 75℃ 각각의 질산 처리 온도별 셀룰로오스 함량을 측정하였다. 이때, 질산 용액의 농도는 1M이고, 반응 시간은 4시간이었다. 도 7은 실시예의 질산 처리 온도에 따른 벗짚 바이오매스의 셀룰로오스 함량을 나타내는 그래프이다.
- [0087] 도 7은 질산 처리 온도와, 리그닌 및 헤미셀룰로오스 제거 사이의 상관관계를 나타낸다. 상온보다 75℃에서 반응하였을 때, 리그닌 및 헤미셀룰로오스 제거 효과가 높고, 이로 인해 높은 셀룰로오스의 함량이 증가함을 알 수 있다.
- [0089] 평가예 6: 바이오차의 용매에 대한 분산성 평가
- [0090] 비교예 1에 따라 질산 전처리를 수행하지 않고 제조된 바이오차와 실시예 1에 따라 질산 전처리를 수행한 후 제조된 바이오차를 푸리에 변환 적외선 분광기 (FT-IR)를 이용해 분석하였다. 도 8은 비교예 및 실시예에 따라 제조된 벗짚 바이오차의 푸리에 변환 적외선 분광기 (FT-IR) 결과 그래프이다.
- [0091] 도 8을 참고로, 질산 전처리 후 카보닐기의 형성이 줄어들고, 탄소 이중결합이 증가한 것을 확인하였다. 증가된 하이드록실기는 용매 분산에 유리하게 작용하므로, 바이오차 분산액의 제조에 있어 용매의 분산을 증가시킬 것으로 예측된다.
- [0093] 평가예 7: 바이오차의 결정성 평가
- [0094] 비교예 1에 따라 질산 전처리를 수행하지 않고 제조된 바이오차와 실시예 1에 따라 질산 전처리를 수행한 후 제조된 바이오차를 X선 회절 분석기 (XRD)를 이용해 분석하였다. 도 9는 비교예 및 실시예에 따라 제조된 벗짚 바이오차의 X선 회절 분석기 (XRD) 결과 그래프이다.
- [0095] 도 9는 질산 전처리를 통해 비정질의 헤미셀룰로오스와 리그닌이 제거됨에 따라 잔여 결정성 셀룰로오스로 인해 탄화공정 후에 바이오차의 결정성(육각 탄소 구조, 탄소 적층 구조)이 증가된 것을 보여준다.
- [0097] 또한, 비교예 1에 따라 질산 전처리를 수행하지 않고 제조된 바이오차와 실시예 1에 따라 질산 전처리를 수행한 후 제조된 바이오차를 라만 분광기를 이용해 분석하였다. 도 10은 비교예 및 실시예에 따라 제조된 벗짚 바이오차의 라만 분광기 결과 그래프이다.
- [0098] 도 9와 마찬가지로, 도 10에서도 질산 전처리에 의해 비정질의 헤미셀룰로오스와 리그닌이 제거됨에 따라 잔여 결정성 셀룰로오스로 인해 탄화 공정 후 바이오차의 결정성(sp² 도메인의 증가, sp³ 도메인의 감소)이 증가된

것을 보여준다.

[0100] 평가예 8: 분산액 평가

[0101] 비교예 2와 실시예 2에서 제조된 분산액을 관찰하였다. 도 11는 비교예 및 실시예에 따라 제조된 볏짚 바이오차를 아이소프로필 알코올에 분산시킨 사진이다.

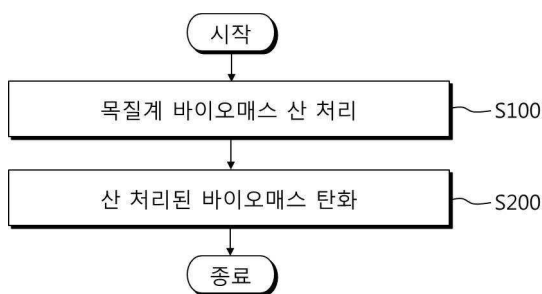
[0102] 도 11을 참고로, 실시예 2의 바이오차의 용매에 대한 분산성이 비교예 2에 비해 향상된 것을 확인할 수 있다. 이는 질산 전처리 후의 볏짚 바이오차에 형성된 하이드록실기로 인해 분산이 향상된 것으로 판단된다.

[0104] 이상 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

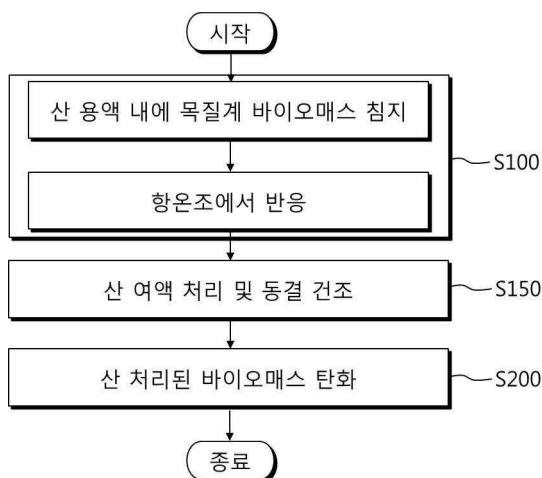
[0105] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속한 것으로 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

도면1



도면2



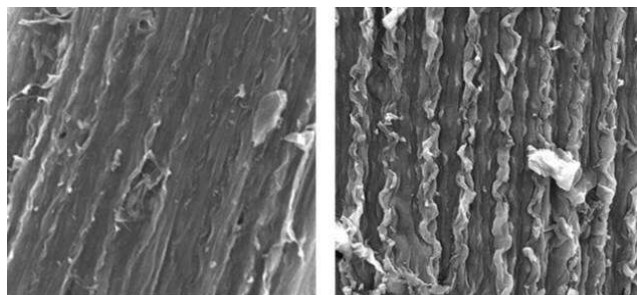
도면3



비교예

실시예

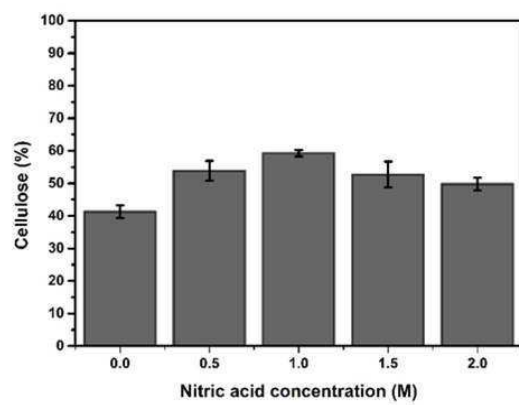
도면4



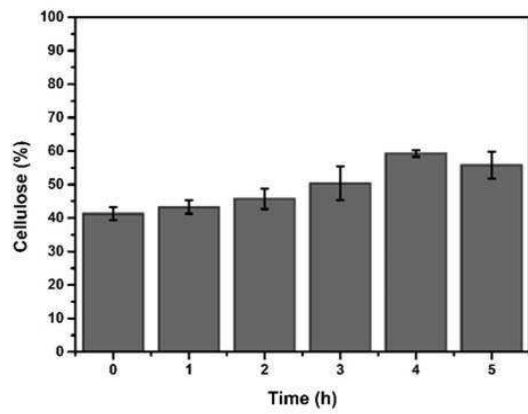
비교예

실시예

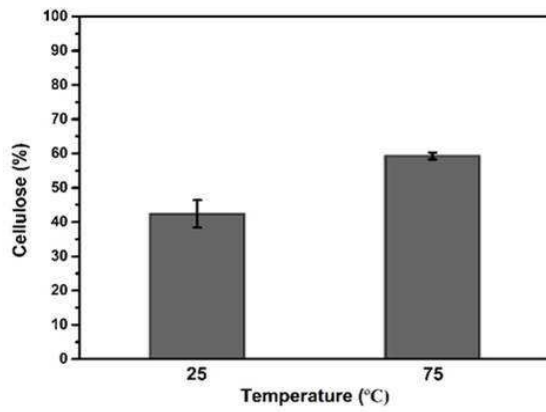
도면5



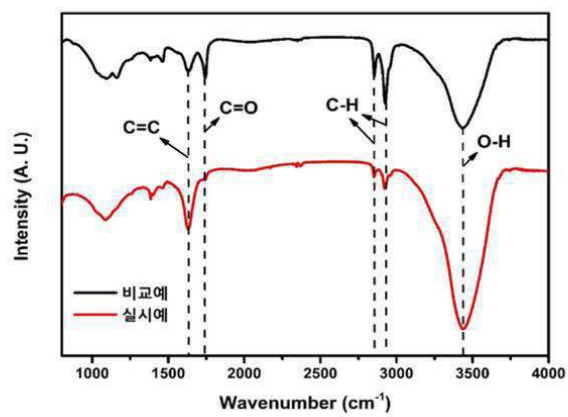
도면6



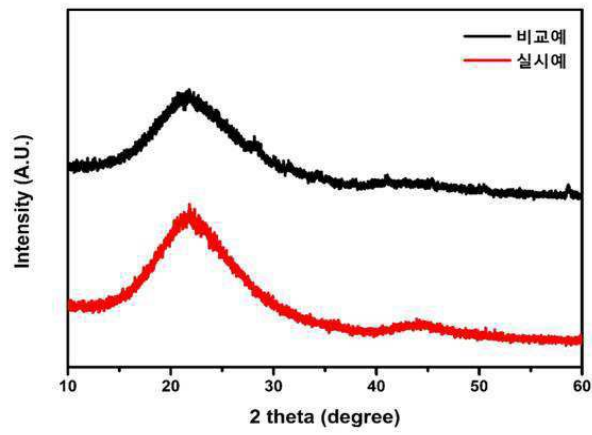
도면7



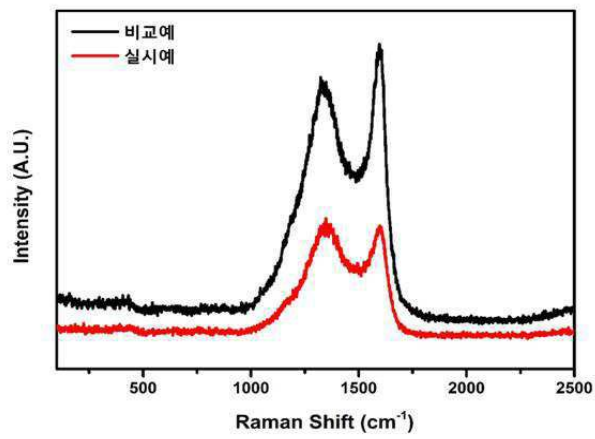
도면8



도면9



도면10



도면11

