(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월26일
(11) 등록번호 10-1588768
(24) 등록일자 2016년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/08 (2006.01) *B01J 20/02* (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01) *C01B 31/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0145823
(22) 출원일자 2014년10월27일
심사청구일자 2014년10월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP09500572 A*
JP2013161835 A*
KR1020130021735 A*
KR1020130122332 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
현대자동차 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아자동차 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
배신태
경기도 화성시 향남읍 행정중앙1로 39,406동 602호 (향남시범넓은들마을에일린의뜰아파트)
이슬이
인천광역시 계양구 계산시장길 7-12, A동 402호 (계산동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

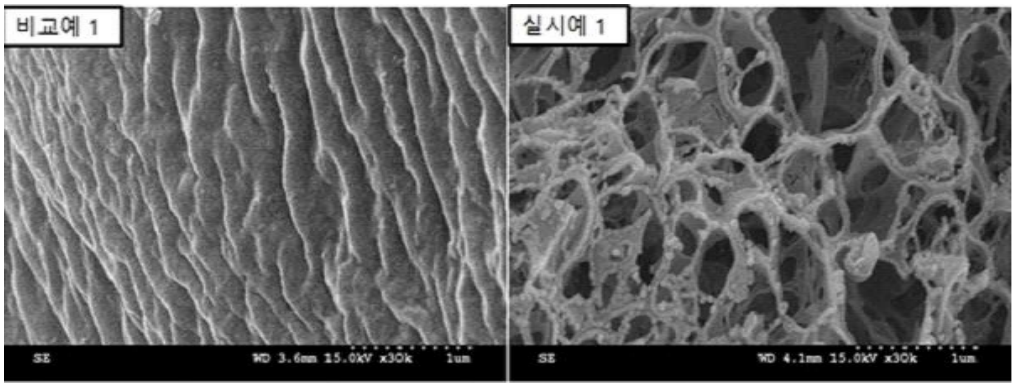
전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **활성탄소 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 직경이 0.5 ㎚ 내지 0.8 ㎚인 미세 기공을 전체 기공의 70 부피% 내지 90 부피%로 포함하고, 표면에 질소계 작용기가 도입된 활성탄소에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 포함한 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을 질소 기체 존재 하에 800 ℃ 내지 1000 ℃의 온도로 열처리하는 단계;를 포함하는 활성탄소의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

허영정

충청북도 단양군 단양읍 상진18길 5, 가동 202호 (서주빌라)

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 315-1, 503동 2103호 (역삼동, 개나리SK뷰)

명 세 서

청구범위

청구항 1

직경이 0.5 ㎚ 내지 0.8 ㎚인 미세 기공을 전체 기공의 70 부피% 내지 90 부피%로 포함하고, 표면에 질소계 작용기가 도입되며,

상기 질소계 작용기는 1이상의 아미노기가 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 1이상의 아미노기가 치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기; 및 1이상의 아미노기가 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 질소계 작용기에 포함된 질소의 함량은 활성탄소 중량을 기준으로 3 중량% 내지 10 중량%인, 활성탄소.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전체 기공의 부피가 2.000 ㎤/g 내지 2.500 ㎤/g인, 활성탄소.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 활성탄소의 직경이 0.01 ㎛ 내지 0.9 ㎛인, 활성탄소.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 직경이 0.01 ㎛ 내지 0.9 ㎛인 활성탄소는 직경이 0.1 ㎛ 내지 0.5 ㎛인 활성탄소를 70 개수% 내지 90 개수%로 포함하는, 활성탄소.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 활성탄소의 비표면적이 3,000 m^2/g 내지 4,000 m^2/g인, 활성탄소.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 활성탄소의 이산화탄소 평균 흡착량이 20 ㎎/g 내지 300 ㎎/g인, 활성탄소.

청구항 7

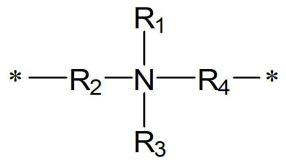
삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 질소계 작용기는 하기 화학식1의 작용기, 에테르 작용기 및 싸이오에테르 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 매개로 상기 활성탄소 표면에 도입되는, 활성탄소:

[화학식1]



상기 화학식1에서, R_1 및 R_3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이며, R_2 및 R_4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접 결합 또는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이다.

청구항 9

삭제

청구항 10

탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 포함한 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 반응 혼합물을 질소 기체 존재 하에 800 ℃ 내지 1000 ℃의 온도로 열처리하는 단계;를 포함하고,

상기 탄소 전구체 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물의 중량비가 1:2 내지 1:10이며,

상기 탄소 전구체는 왕겨, 코코넛피, 귤피, 오렌지피, 커피찌꺼기 및 대나무줄기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 활성탄소의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물의 중량비가 1:1.5 내지 1:5인, 활성탄소의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 탄소 전구체 및 알카리염의 중량비가 1:1.5 내지 1:2.5인, 활성탄소의 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 포함한 반응 혼합물을 형성하는 단계는,

상온에서 상압으로 진행되는, 활성탄소의 제조 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 알카리염은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼슘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 활성탄소의 제조 방법.

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 포함한 반응 혼합물을 형성하는 단계 이전에,

상기 탄소 전구체를 분쇄하는 단계;를 더 포함하는, 활성탄소의 제조 방법.

청구항 18

제10항에 있어서,

상기 반응 혼합물을 질소 기체 존재 하에 800℃ 내지 1000℃의 온도로 열처리하는 단계는,

30분 내지 100분간 진행되는, 활성탄소의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 활성탄소 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 입자크기가 균일하며 미세기공을 다량 함유하여 높은 비표면적을 갖고, 이산화탄소 흡착량이 증대된 활성탄소, 그리고 저가의 원료를 이용하여 미세기공의 크기 균일도 및 이산화탄소의 선택적 흡착력이 향상된 활성탄소를 간단한 공정을 통해 높은 수득율로 제조할 수 있는 활성탄소의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 화석연료 고갈 및 온실기체 배출 등의 문제로 인해 친환경차에 대한 관심이 급증하면서 전기차에 대한 연구가 활발해지고 있다. 특히, 전기차는 냉난방시, 내연기관차량과는 달리 난방을 위한 폐열원(엔진냉각수) 및 냉방을 위한 냉매 압축을 위한 엔진의 폐동력이 없어 PTC히터(positivetemperature coefficient heater) 및 냉매 압축 동력이 별도로 필요하게 되어, 추가 전력을 소모함에 따라 주행거리가 30% 내지 50%나 단축되게 된다.

[0003] 이에 따라, 주행거리 단축을 막기 위해 냉난방된 차량 내부 공기를 최대한 보존하기 위하여 외부 공기 도입을 차단하는 방안이 제안되었으나, 이 경우 탑승자가 배출하는 이산화탄소에 의해 차량 내부의 이산화탄소 농도가 높아지게 되어 주행시 안전 문제가 심각해지는 한계가 있었다.

[0004] 이를 해결하기 위해, 차량 내부의 이산화탄소양을 제어하고자 이산화탄소를 흡착할 수 있는 활성탄소를 개발하려는 시도가 이루어지고 있다. 활성탄소는 강력한 흡착성을 가지도록 제조한 탄소로서, 넓은 비표면적을 통해 강력한 흡착능을 가질 수 있다.

[0005] 그러나, 공기 내에서 이산화탄소만을 선택적으로 흡착하는 데에는 어려움이 있었고, 활성탄소내 기공크기의 분

포가 지나치게 넓어 흡착성능이 일관되지 않는 한계가 있었다.

[0006] 이에, 균일한 미세기공을 다량으로 포함하면서 이산화탄소를 선택적으로 흡착할 수 있고, 입자의 크기가 균일한 활성탄소의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

(특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2005-0028624호(2005.03.23공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 입자크기가 균일하며 미세기공을 다량 함유하여 높은 비표면적을 갖고, 이산화탄소 흡착량이 증대된 활성탄소를 제공하기 위한 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은 저가의 원료를 이용하여 미세기공의 크기 균일도 및 이산화탄소의 선택적 흡착력이 향상된 활성탄소를 간단한 공정을 통해 높은 수득율로 제조할 수 있는 활성탄소의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 명세서에서는, 직경이 0.5 ㎚ 내지 0.8 ㎚인 미세 기공을 전체 기공의 70 부피% 내지 90 부피%로 포함하고, 표면에 질소계 작용기가 도입된 활성탄소가 제공된다.

[0010] 본 명세서에서는 또한, 탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 포함한 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을 질소 기체 존재 하에 800 ℃ 내지 1000 ℃의 온도로 열처리하는 단계;를 포함하는 활성탄소의 제조 방법이 제공된다.

[0011] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 활성탄소 및 그 제조방법에 대해 설명하기로 한다.

[0012] 발명의 일 구현예에 따르면, 직경이 0.5 ㎚ 내지 0.8 ㎚인 미세 기공을 전체 기공의 70 부피% 내지 90 부피%로 포함하고, 표면에 질소계 작용기가 도입된 활성탄소가 제공될 수 있다.

[0013] 본 발명자들은 상술한 특정의 활성탄소를 이용하면, 미세기공을 다량으로 함유하여 높은 비표면적을 가짐에 따라 흡착량이 증대될 수 있으며, 질소계 작용기를 도입하여 전자주개·받개 반응(산·염기 반응)을 통해 이산화탄소에 대한 선택적 흡착력이 향상될 수 있고, 입자크기가 균일하여 가공에 유리하다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

[0014] 상기 활성탄소에 포함된 기공의 구체적인 형태 및 직경의 예는 크게 한정되지 않으며, 직경에 따라 미세기공, 중형기공, 거대기공 등으로 분류될 수 있다. 구체적으로, 상기 활성탄소는 직경이 0.5 ㎚ 내지 0.8 ㎚인 미세기공을 전체 기공의 70 부피% 내지 90 부피%, 또는 74 부피% 내지 80 부피%로 포함할 수 있다. 즉, 상기 활성탄소에 분포한 모든 기공 가운데, 직경이 0.5 ㎚ 내지 0.8 ㎚인 미세 기공이 70 부피% 내지 90 부피%, 또는 74 부피% 내지 80 부피%로 포함될 수 있다. 상기 미세기공이 전체 기공의 70 부피% 미만이면, 상기 활성탄소에 형성된 기공 크기가 일정치 못하고, 중형기공이 다량 존재하는 등 기공 크기 분포가 넓어짐에 따라, 흡착 성능이 일관되지 않을 수 있다.

[0015] 상기 전체 기공의 부피는 2.000 ㎤/g 내지 2.500 ㎤/g, 또는 2.050 ㎤/g 내지 2.400 ㎤/g, 또는 2.100 ㎤/g 내지 2.200 ㎤/g일 수 있다. 상기 전체 기공의 부피는 단위질량의 활성탄소 내에 포함된 모든 기공의 부피의 총합을 의미한다. 예를 들어, 상기 기공은 미세기공, 중형기공, 거대기공을 모두 포함할 수 있다. 상기 전체 기공의 부피가 2.000 ㎤/g 미만이면, 상기 활성탄소가 충분한 표면적을 가질 수 없고, 흡착성능이 감소할 수 있다.

[0016] 상기 활성탄소의 직경은 0.01 ㎛ 내지 0.9 ㎛, 또는 0.05 ㎛ 내지 0.8 ㎛일 수 있다. 또한, 상기 직경이 0.01 ㎛ 내지 0.9 ㎛인 활성탄소는 직경이 0.1 ㎛ 내지 0.5 ㎛인 탄소를 70 개수% 내지 90 개수%, 또는 75 개수% 내지 88 개수%로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 활성탄소의 직경 분포는 하기 도 2에 기재된 바와 같이, 0.01

㎛ 내지 0.9 ㎛의 범위 내에서 정규분포를 이루고 있다. 이와 같이, 상기 활성탄소의 직경이 좁은 범위내에서 균일하게 나타남에 따라, 상기 활성탄소의 제품 적용시 성형가공성이 향상될 수 있고, 우수한 성능을 구현할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 활성탄소 표면에 질소계 작용기가 도입될 수 있다. 상기 활성탄소 표면에 질소계 작용기가 도입됨에 따라, 상기 질소계 작용기가 친이산화탄소 활성점으로 작용하여, 이산화탄소를 선택적으로 기공 내로 유도함으로서 흡착을 빠르게 유도할 수 있다. 상기 활성탄소 표면이란, 상기 활성탄소가 외부 공기와 만나는 모든 면을 포함하며, 상기 활성탄소에 포함된 기공과 만나는 면을 포함할 수 있다. 상기 질소계 작용기는 적어도 하나 이상의 질소 원자를 포함하고 있는 모든 작용기를 의미한다.

[0018] 구체적으로, 상기 질소계 작용기는 1이상의 아미노기가 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 1이상의 아미노기가 치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기; 및 1이상의 아미노기가 치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 1이상의 아미노기가 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 사용할 수 있다.

[0019] 상기 알킬기는 1 내지 20개, 또는 1 내지 10개, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형 포화 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 상기 알킬기는 비치환된 것뿐 아니라 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 상기 알킬기의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 2-프로필, n-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 도데실, 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 클로로메틸, 디클로로메틸, 트리클로로메틸, 요오도메틸, 브로모메틸 등을 들 수 있다.

[0020] 상기 시클로알킬기는 3 내지 20개, 또는 3 내지 12개의 고리 탄소의 포화된 또는 불포화된 비방향족 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 탄화수소 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예컨대, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로펜테닐, 시클로헥실, 시클로헥세닐, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 데카하이드로나프탈레닐, 아다만틸, 노르보닐 (즉, 바이시클로 [2,2,1] 헵트-5-에닐) 등을 들 수 있다.

[0021] 상기 아릴기는 6 내지 20개, 또는 6 내지 12개의 고리 원자를 가지는 1가 모노시클릭, 바이시클릭 또는 트리시클릭 방향족 탄화수소 부위를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 아릴기의 예로서 페닐, 나프탈레닐, 플루오레닐 등을 들 수 있다.

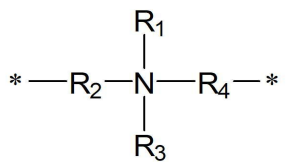
[0022] 이상에서 설명한 치환기가 '치환 또는 비치환'되었다 함은 이들 각 치환기 자체뿐 아니라, 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄됨을 의미한다. 본 명세서에서, 특별히 다른 정의가 없는 한, 각 치환기에 더욱 치환될 수 있는 치환기의 예로는, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 아릴, 할로아릴, 아르알킬, 할로아르알킬, 알콕시, 할로알콕시, 카보닐옥시, 할로카보닐옥시, 아릴옥시, 할로아릴옥시, 실릴, 실록시 또는 산소, 질소, 황, 실리콘 또는 보론을 포함하는 극성 작용기 등을 들 수 있다.

[0023] 상기 아미노기는 상술한 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기에 1이상, 또는 1 내지 5개가 치환될 수 있다. 상기 아미노기는 질소원자 1개 및 수소원자 3개를 포함한 암모니아에서 수소원자가 한 개 떨어져 나간 형태의 작용기를 의미한다. 상기 아미노기가 치환되는 위치의 예는 크게 한정되지 않으며, 상기 알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴기에 포함된 모든 탄소원자에 대해 제한없이 치환 가능하다.

[0024] 상기 1이상의 아미노기가 치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 1개의 아미노기가 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 들 수 있고, 바람직하게는 1개의 아미노기가 말단에 치환된 에틸기를 사용할 수 있다.

[0025] 상기 질소계 작용기는 하기 화학식1의 작용기, 에테르 작용기 및 싸이오에테르 작용기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 매개로 상기 활성탄소 표면에 도입될 수 있다.

[0026] [화학식1]

[0027] 

[0028] 상기 화학식1에서, R_1 및 R_3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 직쇄

또는 분지쇄의 알킬기이며, 바람직하게는 각각 수소일수 있고, R_2 및 R_4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접 결합 또는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이며, 바람직하게는 각각 직접 결합할 수 있다.

[0029] 상기 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 메틸렌기 또는 에틸렌기를 사용할 수 있다.

[0030] 상기 에테르 작용기는 하기 화학식2의 작용기를 포함할 수 있다.

[0031] [화학식2]

[0032] $$*—R_5—O—R_6—*$$

[0033] 상기 화학식2에서, R_5 및 R_6은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접 결합 또는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이다. 상기 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 메틸렌기 또는 에틸렌기를 사용할 수 있다.

[0034] 또한, 상기 싸이오 에테르 작용기는 하기 화학식3의 작용기를 포함할 수 있다.

[0035] [화학식3]

[0036] $$*—R_7—S—R_8—*$$

[0037] 상기 화학식3에서, R_7 및 R_8은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접 결합 또는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이다. 상기 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 메틸렌기 또는 에틸렌기를 사용할 수 있다.

[0038] 상기 질소계 작용기에 포함된 질소의 함량은 활성탄소 중량을 기준으로 3 중량% 내지 10 중량%, 또는 4 중량% 내지 6 중량%, 또는 4.5 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 상기 질소계 작용기에 포함된 질소의 함량이 활성탄소 중량을 기준으로 3 중량% 미만으로 지나치게 감소하게 되면, 상기 활성탄소의 이산화탄소에 대한 선택적 흡착력이 감소할 수 있다. 또한, 상기 질소계 작용기에 포함된 질소의 함량이 활성탄소 중량을 기준으로 10중량% 초과이면, 상기 활성탄소에 포함된 미세기공을 막거나 기공벽이 붕괴되어, 이산화탄소 흡착에 유효한 미세기공이 감소할 수 있다.

[0039] 또한, 상기 활성탄소의 비표면적은 3,000 m^2/g 내지 4,000 m^2/g, 또는 3,200 m^2/g 내지 3,800 m^2/g, 또는 3,400 m^2/g 내지 3,500 m^2/g일 수 있다. 상기 비표면적은 단위질량에 대한 표면적을 의미한다. 상기 활성탄소의 비표면적이 3,000 m^2/g 미만으로 지나치게 감소하면, 상기 활성탄소의 흡착력이 현저히 감소할 수 있다. 구체적으로, 상기 활성탄소의 이산화탄소 평균 흡착량은 20 mg/g 내지 300 mg/g, 또는 23 mg/g 내지 200 mg/g, 또는 24 mg/g 내지 50 mg/g 일 수 있다.

[0040] 상기 활성탄소는 정수기필터, 차량용 에어컨 필터 또는 수퍼커패시터 전극 등으로 사용될 수 있다. 상기 활성탄소 자체를 이용할 수도 있고, 바인더 수지와 배합하여 수지 성형품의 형태로 사용될 수 있다. 수지 성형품의 형태로 사용되는 경우, 펠렛 또는 과립 형태로 사용될 수 있다.

[0041] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 본 발명은, 탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 포함한 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을 질소 기체 존재 하에 800 ℃ 내지 1000 ℃의 온도로 열처리하는 단계;를 포함하는 활성탄소의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0042] 본 발명자들은 상술한 특정 활성탄소의 제조방법을 이용하면, 저가의 탄소 전구체를 사용함에 따라, 제조원가를 절감할 수 있으며, 탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 함께 혼합한 상태로 열처리하는 간단한 공정만으로 미세기공을 다량으로 발현할 수 있고, 이산화탄소의 선택적 흡착력이 향상된 활성탄소를 높은 수득률로 제조할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

[0043] 구체적으로, 상기 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물의 중량비가 1:1.5 내지 1:5, 또는 1:1.8 내지 1:3, 또는 1:2.0 내지 1:2.5일 수 있다. 상기 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 혼합함에

따라, 단일 공정을 통해 활성탄소 표면에 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 결합시킬 수 있다. 상기 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물의 중량비가 1:1.5 미만이면, 상기 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물이 충분히 결합하지 못할 수 있고, 상기 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물의 중량비가 1:5 초과이면, 상기 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물이 지나치게 많이 결합하여, 상기 활성탄소의 비표면적이 감소할 수 있다.

[0044] 상기 탄소 전구체 및 알카리염의 중량비가 1:1.5 내지 1:2.5, 또는 1:1.8 내지 1:2.2, 또는 1:1.9 내지 1:2.1일 수 있다. 상기 탄소 전구체 및 알카리염을 혼합함에 따라, 상기 혼합물이 열처리되면서 상기 탄소 전구체에 포함되어있던 알칼리염이 기화되어 제거되고, 알칼리염이 존재하던 자리는 기공으로 남아 상기 활성탄소 내부에 기공을 형성할 수 있다. 상기 탄소전구체 및 알카리염의 중량비가 1:2.5 초과이면, 상기 알카리염이 지나치게 증가함에 따라, 상기 탄소 전구체 및 알칼리염의 반응에 의해 상기 탄소 전구체의 과도한 붕괴현상이 나타날 수 있고, 이에 따라, 미세기공보다는 중형기공의 발현이 우세해지고, 수득률 저하 및 환경오염의 문제가 발생할 우려가 있다. 또한, 상기 탄소 전구체 및 알카리염의 중량비가 1:1.5 미만이면, 탄소전구체와 반응하는 알칼리염의 양이 지나치게 작아, 미세기공을 최대한으로 발현하기 어려울 수 있다.

[0045] 상기 탄소 전구체 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물의 중량비가 1:2 내지 1:10, 또는 1:3 내지 1:8, 또는 1:4 내지 1:5일 수 있다. 상기 탄소 전구체 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 혼합함에 따라, 열처리과정에서 기공이 형성되는 동시에 상기 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물이 활성탄소의 표면에 도입될 수 있다. 상기 탄소 전구체 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물의 중량비가 1:10 초과이면, 활성탄소의 미세기공의 발현이 저해될 수 있다. 또한, 상기 탄소 전구체 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물의 중량비가 1:2 미만이면, 활성탄소 표면에 결합한 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물의 함량이 감소함에 따라, 이산화탄소 흡착력이 감소할 수 있다.

[0046] 상기 탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 포함한 반응 혼합물을 형성하는 단계는, 상온에서 상압으로 진행될 수 있다. 상기 상온이란 20℃ 내지 30℃의 대기 중의 온도를 의미하며, 상기 상압이란 대기압을 의미한다. 상기 탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 포함한 반응 혼합물을 형성하는 단계는, 상온에서 상압으로 진행됨에 따라, 상기 반응 혼합물은 열처리되기 전에 충분히 혼합될 수 있고, 전체적인 공정을 단순화시킬 수 있다.

[0047] 상기 탄소 전구체는 왕겨, 코코넛피, 귤피, 오렌지피, 커피찌꺼기, 대나무줄기 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 탄소 전구체는 벼, 코코넛, 귤, 오렌지, 커피, 대나무 등과 같이 식물로부터 얻을 수 있으며, 탄소 성분을 함유하고 있는 것이면 제한 없이 사용할 수 있지만, 바람직하게는 왕겨를 사용할 수 있고, 상기 왕겨는 열처리되지 않은 상태로 사용될 수 있다. 상기 탄소 전구체는 흔히 구할 수 있는 재료이므로, 상기 탄소 전구체를 사용함에 따라, 활성탄소 제조 비용을 절감할 수 있다.

[0048] 상기 알카리염은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼슘 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 알카리염은 수용액이 알칼리계 금속을 포함하는 화합물을 의미하며, 알칼리계 금속의 종류에 따라 발현되는 기공의 크기 및 비표면적이 변할 수 있다.

[0049] 상기 질소계 작용기를 포함한 유기화합물의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 아민 화합물을 포함할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 질소계 작용기를 포함한 유기화합물을 사용함에 따라, 활성탄소 표면에 질소계 작용기를 도입할 수 있고, 상기 질소계 작용기는 이산화탄소 기체의 흡착을 유도하는 친이산화탄소 흡착점으로서 작용하여 상기 활성탄소의 이산화탄소 선택적 흡착력이 향상될 수 있다. 상기 아민 화합물의 구체적인 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 모노에탄올아민(monoethanolamine: MEA), 디에탄올아민(diethanolamine: DEA), 트리에탄올아민(triethanolamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 에틸렌디아민을 사용할 수 있다.

[0050] 상기 탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 혼합한 반응 혼합물은 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 용매의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 증류수, 메탄올, 에탄올 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 증류수와 에탄올을 1:1의 부피비로 혼합한 용매를 사용할 수 있다. 상기 용매의 양 또한 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 20㎖ 내지 100㎖로 사용할 수 있다.

[0051] 상기 탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물을 포함한 유기 화합물을 포함한 반응 혼합물을 형성하는 단계 이전에, 상기 탄소 전구체를 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 탄소 전구체를 분쇄하는 단계를 통해, 입자크기가 균일하며 불순물이 제거된 고품질의 활성탄소를 제조할 수 있다.

[0052] 구체적으로, 상기 탄소 전구체를 분쇄하는 단계에서 상기 탄소 전구체를 분쇄하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 볼밀분쇄처리 방법을 사용할 수 있다. 상기 볼밀분쇄처리 방법의 예를 들면, 직경이 1 ㎜ 내지 20 ㎜인 지르코니아 볼과 상기 탄소 전구체를 10:1 내지 1000:1로 혼합하고, 100 내지 500rpm의 속도로 30분 내지 5시간동안 분쇄하는 방법 등을 들 수 있다.

[0053] 또한, 상기 탄소 전구체를 분쇄하는 단계 이후에, 상기 분쇄된 탄소 전구체에 산성 용액을 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 분쇄된 탄소 전구체에 산성 용액을 처리하는 단계에서, 상기 산성 용액의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 1% 내지 10% 농도의 불산 용액 또는 0.1M 내지 2M 농도의 염산 용액 등을 사용할 수 있다. 상기 분쇄된 탄소 전구체에 산성 용액을 처리함에 따라, 상기 분쇄된 탄소 전구체가 세척되어 불순물이 제거된 고품질의 활성탄소를 제조할 수 있다.

[0054] 상기 탄소 전구체를 분쇄하는 단계 및 상기 분쇄된 탄소 전구체에 산성 용액을 처리하는 단계는 상온의 온도에서 상압으로 진행될 수 있다. 이에 따라, 전체적인 공정을 단순화시킬 수 있다.

[0055] 한편, 상기 활성탄소의 제조방법은 상기 반응 혼합물을 질소 기체 존재 하에 800℃ 내지 1000℃의 온도로 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 활성탄소의 제조방법은 상기 반응 혼합물을 질소 기체 존재 하에 800℃ 내지 1000℃의 온도로 열처리하는 단계를 포함함에 따라, 상기 탄소 전구체, 알카리염 및 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물의 혼합물을 동시에 열처리함으로써, 상기 알카리염의 기화 및 상기 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물 도입이 동시에 진행될 수 있고, 이에 따라, 단일공정으로 충분한 양의 질소계 작용기를 포함한 유기 화합물이 도입된 고미세기공 함유 활성탄소를 제조할 수 있다.

[0056] 상기 반응 혼합물을 질소 기체 존재 하에 800℃ 내지 1000℃의 온도로 열처리하는 단계에서, 상기 질소 기체(N_2)를 사용함에 따라, 열처리가 이루어지는 튜브퍼니스의 튜브관 내의 분위기를 불활성으로 조성하고, 산소기체를 제거하여 탄소전구체로부터 산화가 일어나 이산화탄소로 기화되는 것을 막을 수 있다.

[0057] 상기 질소 기체의 압력은 0.5기압 내지 1.5기압, 또는 0.8기압 내지 1.2기압 일 수 있고, 상기 질소 기체를 주입하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 100 cc/min 내지 1000 cc/min의 속도로 튜브관으로 주입 및 배출하는 방법을 사용할 수 있다. 이를 통해, 합성과정에서 생기는 여분의 기화된 물질들도 함께 배출될 수 있다.

[0058] 또한, 상기 혼합물을 800℃ 내지 1000℃, 또는 850℃ 내지 950℃, 또는 880℃ 내지 920℃의 온도로 열처리하는 단계에서, 상기 혼합물의 열처리 온도가 800℃ 미만이면, 상기 알칼리염이 완전히 기화되기 어렵고, 상기 혼합물의 열처리 온도가 1000℃ 초과이면, 최종 활성탄소의 수득율이 크게 감소할 수 있다. 상기 혼합물을 800℃ 내지 1000℃의 온도로 열처리하는 시간이 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 30분 내지 100분, 또는 60분 내지 95분간 열처리할 수 있다.

[0059] 또한, 상기 반응 혼합물을 질소 기체 존재 하에 800℃ 내지 1000℃의 온도로 열처리하는 단계 이전에, 상기 반응 혼합물을 0.5 ℃/min 내지 10 ℃/min, 또는 1.5 ℃/min 내지 3 ℃/min 의 속도로 승온하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 승온속도가 0.5 ℃/min 미만이면, 에너지소모가 매우 클 수 있고, 상기 승온속도가 10 ℃/min 초과이면, 활성탄소의 수득율이 감소할 수 있다.

[0060] 또한, 상기 활성탄소의 제조방법은 필요에 따라 세척 또는 건조 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 세척 또는 건조의 방법의 예는 크게 한정되지 않으며, 관련 기술분야에서 공지된 다양한 방법을 제한없이 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0061] 본 발명에 따르면, 입자크기가 균일하며 미세기공을 다량 함유하여 높은 비표면적을 갖고, 이산화탄소 흡착량이 증대된 활성탄소, 저가의 원료를 이용하여 미세기공의 크기 균일도 및 이산화탄소의 선택적 흡착력이 향상된 활성탄소를 간단한 공정을 통해 높은 수득율로 제조할 수 있는 활성탄소의 제조방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 실시예1 및 비교예1에서 제조된 활성탄소의 SEM이미지를 나타낸 것이다.

도 2는 실시예1 및 비교예1에서 제조된 활성탄소의 입자 크기 분포도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0064] **<실시예 : 활성탄소의 제조>**

[0065] **실시예1**

[0066] 상온 및 상압에서, 직경이 5㎜인 지르코니아 볼과 직경이 10㎜인 지르코니아 볼을 3:7의 부피비로 혼합한 지르코니아 볼 혼합물에 대하여 왕겨를 100:1의 부피비로 혼합하고 300rpm의 속도로 1시간동안 분쇄하였다.

[0067] 상기 분쇄된 왕겨를 5% 불산 및 1 M의 염산용액에서 차례로 세척하고, 진공오븐에 건조하였다. 상온 및 상압에서, 상기 건조된 왕겨 1 g및 수산화칼륨(KOH) 2 g을 에탄올과 증류수의 부피비가 1:1인 에탄올수용액 50 ㎖에 넣고 혼합한 다음, 질소 함유 화합물로서 에틸렌디아민(Ethylene diamine, EDA) 4.495g(5㎖)을 천천히 적하하면서 교반한 후, 60℃의 진공오븐에서 열처리하였다.

[0068] 이후, 상기 왕겨, 수산화칼륨 및 에틸렌디아민의 혼합물을 튜브형 전기가열로(Furnace)에 넣고, 질소기체(N_2) 분위기 하에서 2 ℃/min의 승온 속도로 900℃까지 승온시켜 90분간 유지한 후, 상온까지 냉각시켜, 활성탄소를 제조하였다. 상기 활성탄소는1 M 염산용액과 증류수를 이용하여 세척하고, 120℃에서 12 시간 이상 완전 건조시켰다.

[0069] **<비교예: 활성탄소의 제조>**

[0070] **비교예1**

[0071] 분쇄되지 않은 왕겨를 사용하고, 상기 수산화칼륨 및 에틸렌디아민을 사용하지 않은 점을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 활성탄소를 제조하였다.

[0072] **비교예2**

[0073] 상기 수산화칼륨 및 에틸렌디아민을 사용하지 않은 점을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 활성탄소를 제조하였다.

[0074] **비교예3**

[0075] 상기 에틸렌디아민을 사용하지 않은 점을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 활성탄소를 제조하였다.

[0076] **<실험예 : 실시예 및 비교예에서 얻어진 활성탄소의 물성 측정>**

[0077] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 활성탄소의 물성을 하기 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 하기 표1및 표2에 나타내었다.

[0078] **1. 비표면적(m^2/g)**

[0079] 상기 실시예1 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 활성탄소를 200℃에서 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하가 될 때까지 12시간 동안 탈기시켰다. 이후, 상기 활성탄소 0.1 g을 77K온도의 액체 질소 분위기 하에 넣고, BEL-HP(BEL Co.사)장치를 이용하여 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하였다. 그리고, 질소기체의 상대압(부분압력/포화 증기압)이 0.1내지 0.3인 범위의 흡착량에 대해서 Brunauer-Emmett-Teller식을 이용하여 파라미터 변환 후, 직선의 기울기를 이용하여, 비표면적을 측정하고, 이를 하기 표1에 나타내었다.

[0080] **2. 미세 기공율(%)**

[0081] 상기 실시예1 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 활성탄소 0.1 g을 77K온도의 액체 질소 분위기 하에 넣고, BEL-HP(BEL Co.사)장치를 이용하여 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하였다. 상대압(부분압력/포화 증기

압)이 0.99 일 때의 흡착량을 통해 전체 기공부피를 구하였고, Dubinin-Radushkevitch (D-R) 식을 이용하여 미세기공부피를 구하였다. 상기 미세기공은 전체기공 중 직경이 0.5 ㎚ 내지 0.8 ㎚인 기공을 의미하며, 상기 전체기공부피와 미세기공부피를 이용하여, 미세기공율을 측정하고, 이를 하기 표1에 나타내었다.

[0082] **3. 수득율(%)**

[0083] 상기 120℃에서 12시간동안 건조된 왕겨의 질량과 상기 실시예1 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 활성탄소의 질량을 25℃에서 TP-214(Denver Analytical Balance사)로 각각 측정하여, 질량의 변화값을 통해 수득율을 측정하고, 이를 하기 표1에 나타내었다.

[0084] **4. 입자 크기 분포**

[0085] 상기 실시예1 및 비교예1에서 얻어진 활성탄소 0.01 g을 증류수 100 ㎖에 넣어 5분간 초음파 분산시킨 용액에 레이저 광을 조사하여, 발생하는 표면전류 값을 Microtrac(Microtrac사)장치를 이용하여 측정하고, 파라미터 변환하여 입자 크기 분포를 측정하고, 이를 하기 도 2에 나타내었다.

[0086] **5. 질소 함량(중량%)**

[0087] 상기 실시예1 및 비교예에서 얻어진 활성탄소에 대하여, Al Kα 방사선을 이용하여 X선 광전자 분광법(XPS)을 통해, 질소 함량을 측정하고, 이를 하기 표2에 나타내었다.

[0088] **6. 이산화탄소 평균 흡착량(㎎/g)**

[0089] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 활성탄소를 200℃에서 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하가 될 때까지 6시간 동안 탈기시켰다. 이후, 상기 활성탄소 0.1 g을 25 ℃, 1 기압에서, BEL-HP(BEL Co.사)장치를 이용하여 이산화탄소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하였다. 이를 5 회 반복 실시하여 평균 이산화탄소 흡착량을 측정하고, 이를 하기 표2에 나타내었다.

표 1

[0090] 실시예1 및 비교예1 내지 3에서 제조한 활성탄소의 물성측정결과

구분	비표면적 (m^2/g)	전체기공부피 (㎤/g)	미세기공부피 (㎤/g)	미세기공율 (%)	수득률 (%)
실시예1	3,420	2.105	1.598	76.0	38.7
비교예1	16	0.031	0	0	-
비교예2	56	0.075	0.010	13.3	-
비교예3	2,950	1.910	1.177	61.6	29.3

[0091] 상기 표1에 기재된 바와 같이, 실시예1에서 제조한 활성탄소는 76%의 높은 미세기공율을 통해, 비표면적이 3,420 m^2/g로 높게 나타난 반면, 분쇄하지 않은 왕겨만을 이용하여 제조한 비교예1의 활성탄소는 미세기공이 전혀 생성되지 않았고, 분쇄된 왕겨만을 이용하여 제조한 비교예2의 활성탄소는 미세기공율이 13.3%로 매우 작게 나타났고, 비표면적이 56 m^2/g로 낮게 나타났다. 또한, 분쇄된 왕겨에 수산화칼륨을 처리하여 제조한 비교예 3의 활성탄소는 61.6%의 미세기공율을 나타냈다.

[0092] 이와 같이, 수산화칼륨을 처리하지 않은 상기 비교예1 및 2의 활성탄소의 미세기공율이 감소하는 것을 통해, 왕겨에 수산화칼륨을 처리하는 공정으로 활성탄소내 미세기공 형성이 증대됨을 확인할 수 있다.

[0093] 또한, 에틸렌디아민을 처리하지 않은 상기 비교예3과 실시예1을 비교하면, 에틸렌디아민을 첨가하여, 미세기공

율이 증가하고, 비표면적 또한 증가하는 것을 확인할 수 있다.

표 2

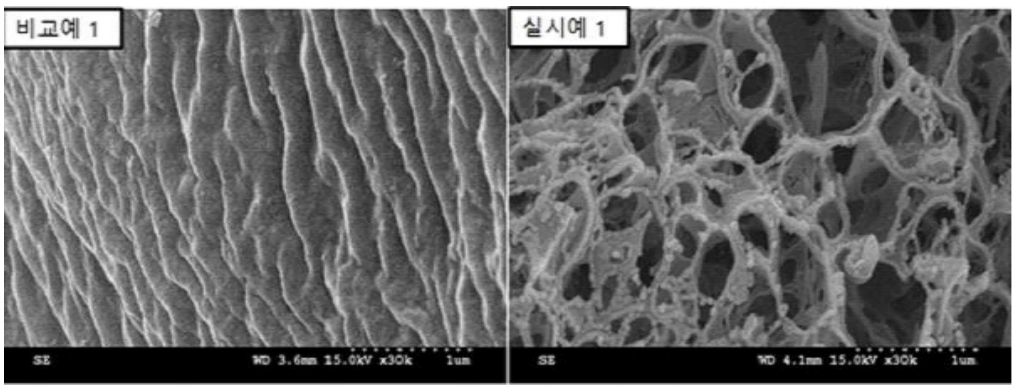
[0094] 실시예 및 비교예의 활성탄소의 물성측정결과

구분	질소 함량(중량%)	이산화탄소 평균 흡착량(㎎/g)
실시예1	4.78	24.7
비교예1	0	2
비교예2	0.12	10
비교예3	2.57	19.8

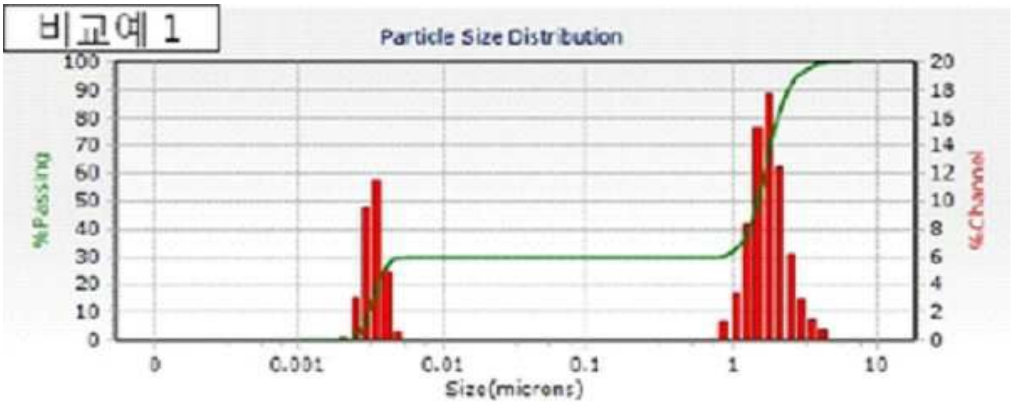
[0095] 상기 표2에 기재된 바와 같이, 상기 실시예1의 활성탄소는 질소를 4.78중량%로 함유하여, 비교예1 내지 3에 비해 높은 함량을 나타냈다. 이에 따라, 상기 실시예1의 활성탄소의 이산화탄소 평균 흡착량은 24.7㎎/g로, 비교예 1 내지 3에 비해 높게 측정되었다. 상기 실시예의 활성탄소는 친이산화탄소 흡착점으로 작용할 수 있는 질소 함량이 증대되어, 이산화탄소에 대한 흡착능력이 향상되었음을 확인할 수 있다.

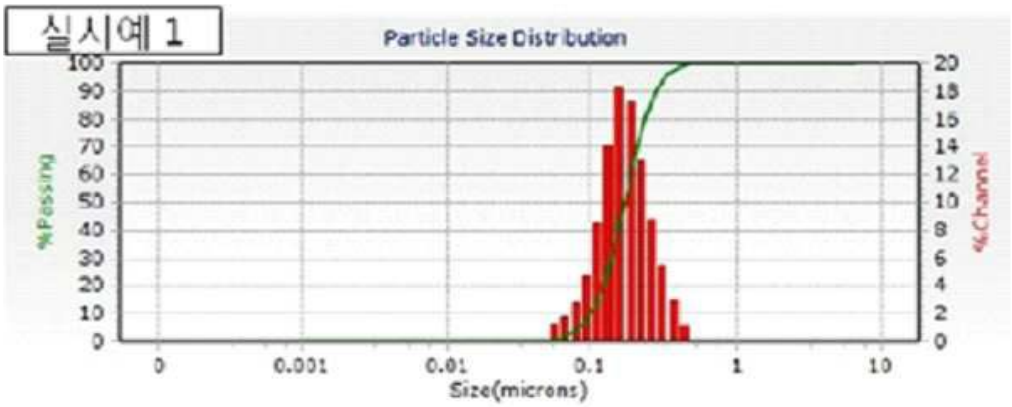
도면

도면1



도면2


비교예 1
Particle Size Distribution
%Passing
%Channel
Size(microns)
0
0.001
0.01
0.1
1
10


실시예 1
Particle Size Distribution
%Passing
%Channel
Size(microns)
0
0.001
0.01
0.1
1
10