

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0069432 (43) 공개일자 2014년06월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 20/26 (2006.01) B01J 20/282 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)	
(21) 출원번호 10-2012-0136647	(72) 발명자 박수진 대전 유성구 대덕대로 617, 102동 301호 (도룡동, 로텐하우스아파트)	
(22) 출원일자 2012년11월29일 심사청구일자 2012년11월29일	이슬이 인천 계양구 계산시장길 7-12, A-402 (계산동, 행복아파트)	
	(74) 대리인 이은철	

전체 청구항 수 : 총 7 항

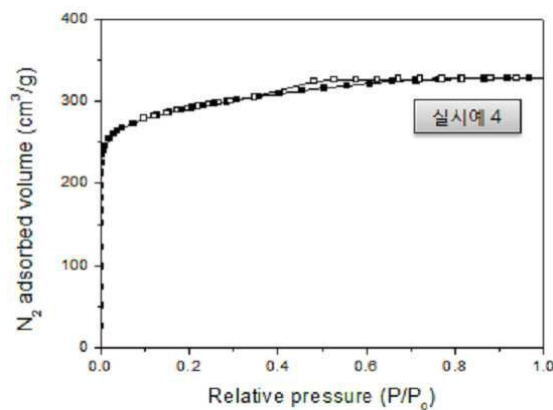
(54) 발명의 명칭 이산화탄소 포집용 미세다공성 흡착제의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 포집용 미세다공성 흡착제의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 질소관능기량 및 미세기공분율이 제어된 고효율 이산화탄소 포집용 질소관능기를 함유한 미세다공성 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 질소관능기를 다량 함유하는 유기화합물과 직접 열분해시 미세기공을 다량 발현하는 탄소전구체를 비율별 복합화 과정을 통해 혼합하여 제조한 균질 기능화된 탄소전구체를 온도 및 시간을 달리하여 직접 고온 열분해함에 따라 질소관능기의 함유량 및 미세기공분율을 제어할 수 있는 고효율 이산화탄소 포집용 질소관능기를 함유한 미세다공성 흡착제의 제조방법을 제공함으로써, 탄소기반의 고 질소관능기량, 고 비표면적, 고 미세기공분율 그리고 우수한 이산화탄소 포집량을 특징으로 하는 고효율 이산화탄소 포집용 미세다공성 흡착제를 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031985

부처명 교육과학기술부

연구사업명 KoreaCCS2020

연구과제명 상온, 상압용 이산화탄소 포집을 위한 탄소기반 흡착소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

(1) 아민(amine)계, 디아민(diamine)계, 트리아민(triamine)계, 멜라민(melamine)계, 폴리아닐린(polyaniline)계 및 폴리피롤(polypyrrole)계를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상의 질소관능기를 함유한 유기화합물과 열분해시 미세기공을 발현하는 탄소전구체로서 폴리비닐리덴(polyvinylidene)계 고분자를 유기용매에 첨가하여 교반하고;

(2) 200 내지 1500 °C에서 10 분 내지 5 시간 동안 열분해(pyrolysis)하는; 단계를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 폴리비닐리덴계 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드)[Poly(vinylidene fluoride)], 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)[Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)], 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-아크릴로나이트릴)[Poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)], 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-아크릴로나이트릴-코-메틸 메타크릴레이트)[Poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile-co-methyl methacrylate)], 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-비닐 클로라이드)[Poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride)] 및 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-메틸 아크릴레이트)[Poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate)]를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 유기용매는 *N,N*-디메틸포름아미드(*N,N*-dimethylformamide; DMF), *N,N*-디에틸포름아미드(*N,N*-diethylformamide; DEF), 디메틸 설펡사이드(dimethyl sulphoxide; DMSO), *N*-메틸피롤리돈(*N*-methylpyrrolidone; NMP), 아세톤 및 에탄올을 포함하는 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 질소관능기를 함유한 유기화합물과 폴리비닐리덴계 고분자를 유기용매에 첨가하여 20 내지 40 °C에서 1 내지 24 시간 동안 교반하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 질소관능기를 함유한 유기화합물과 폴리비닐리덴계 고분자를 유기용매에 첨가하여 교반한 다음, 30 내지 200 °C에서 1 내지 24 시간 동안 열처리하여 잔존하는 유기용매를 제거하고 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 이산화탄소 포집용 흡착제는 미세기공의 크기가 0.65 내지 0.7nm인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 이산화탄소 포집용 미세다공성 흡착제의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 질소관능기를 다량 함유하는 유기화합물과 직접 열분해시 미세기공을 다량 발현하는 탄소전구체를 혼합하여 제조된 복합체의 고온 열분해 과정을 통해 질소관능기량 및 미세기공분율이 제어된 고효율 이산화탄소 포집용 질소관능기를 함유한 미세다공성 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] CCS 기술(Carbon dioxide capture and storage technology) 중, 이산화탄소 포집기술은 전체비용의 70 ~ 80 % 를 차지하는 핵심기술로서 연소 후 포집기술(Post-combustion technology), 연소 전 포집기술(Pre-combustion technology) 및 산소 연소기술(Oxy-fuel combustion technology)로 구분된다. 그 중에서도 연소 후 배기가스에 포함된 이산화탄소를 포집하는 기술인 연소 후 포집기술은 기존 발생원에 적용하기 가장 용이한 기술로서 다양한 흡착제를 이용하여 이산화탄소를 흡·탈착하여 이산화탄소를 분리해 내는 방법이다.
- [0003] 현재 획기적인 흡착제의 성능향상과 공정개발 등에 초점을 맞추어 연구가 활발하게 진행 중에 있으나, 대용량의 배기가스 이산화탄소를 회수·분리하는데 있어서 그 비용과 에너지 소모가 커서 경제성을 수반하는 혁신적인 기술의 개발이 절실히 필요한 실정이다.
- [0004] 최근에는 공정의 경제성, 흡착제의 제조원가, 투자규모 등의 지표를 기준으로 하여 이산화탄소 흡착량의 향상 및 안정화를 위해 고체흡착제를 중심으로 한 흡착법이 고비표면적의 금속-유기골격 구조체(Metal-organic framework; MOF), 다공성 실리카, 제올라이트, 할로우 섬유, 알루미늄 및 다양한 탄소재료를 통해 활발하게 연구되고 있다[A.R. Mohamed et al., Renew. Sustain. Energy Rev. 16 (2012) 2599-2609; R. Gupta, et al., Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 1438-1463].
- [0005] 고효율 이산화탄소 포집용 고체흡착제에 있어서, 이산화탄소와 친화성이 높은 관능기를 표면에 도입하여 이산화탄소를 소재 내부로 유도하고 흡착소재의 넓은 비표면적과 기공구조를 통해 이산화탄소를 선택적으로 고정화하는 기술이 중요하다. 이러한 기술은 그 반응이 가역적이며 소재의 구조제어를 통해 높은 포집효율을 유도할 수 있어 많은 관심을 받고 있다.
- [0006] 그러나, 흡착법에서 대표적으로 사용되고 있는 탄소소재는 아직 원천기술의 미확보 및 구조제어 기술의 미진에 따라 현재 상용화는 물론 기초물성 연구도 제대로 이루어지지 않고 있는 실정이다. 관련 선행기술로는 대한민국 공개특허 10-2012-0066118호(친환경적인 이산화탄소 흡착제 및 그 제조방법), 대한민국 등록특허 10-0725266호(이산화탄소 흡착종이, 그를 이용한 이산화탄소 흡착소자 및 그의 제조방법), 대한민국 등록특허 10-0898500호(아민 작용기를 갖는 흡착제 제조방법) 등이 있다.
- [0007] 이에 본 발명자는 탄소재료를 기반으로 하는 혁신적 이산화탄소 포집용 흡착제를 개발하기 위해 질소관능기의 함유량 및 미세기공분율이 제어된 새로운 개념의 이산화탄소 포집용 미세다공성 흡착제의 제조방법을 제공하고 자 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 질소관능기를 다량 함유하는 유기화합물과 직접 열분해시 미세기공을 다량 발현하는 탄소전구체를 혼합하여 제조된 균질 기능화된 탄소전구체를 고온 열분해함으로써, 화력발전소뿐만 아니라 철강 및 시멘트 산업 등의 공장에서 대량으로 방출되는 배기가스 내의 이산화탄소 회수설비에 사용될 수 있는 고효율 이산화탄소 포집용 건식흡착제의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 아민(amine)계, 디아민(diamine)계, 트리아민(triamine)계, 멜라민(melamine)계, 폴리아닐린(polyaniline)계 및 폴리피롤(polypyrrole)계를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상의 질소관능기를 함유한 유기화합물과 열분해시 미세기공을 발현하는 탄소전구체로서 폴리비닐리덴(polyvinylidene)계 고분자를 유기용매에 첨가하여 교반하고; (2) 200 내지 1500 °C에서 10 분 내지 5 시간 동안 열분해(pyrolysis)하는; 단계를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0010] 상기 (1)단계에서 폴리비닐리덴계 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드)[Poly(vinylidene fluoride)], 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)[Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)], 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-아크릴로나이트릴)[Poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)], 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-아크릴로나이트릴-코-메틸 메타크릴레이트)[Poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile-co-methyl methacrylate)], 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-비닐 클로라이드)[Poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride)] 및 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-메틸 아크릴레이트)[Poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate)]를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 (1)단계에서 유기용매는 *N,N*-디메틸포름아미드(*N,N*-dimethylformamide; DMF), *N,N*-디에틸포름아미드(*N,N*-diethylformamide; DEF), 디메틸 설펝사이드(dimethyl sulphoxide; DMSO), *N*-메틸피롤리돈(*N*-methylpyrrolidone; NMP), 아세톤 및 에탄올을 포함하는 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 (1)단계에서 질소관능기를 함유한 유기화합물과 폴리비닐리덴계 고분자를 유기용매에 첨가하여 20 내지 40 °C에서 1 내지 24 시간 동안 교반하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 (1)단계에서 질소관능기를 함유한 유기화합물과 폴리비닐리덴계 고분자를 유기용매에 첨가하여 교반한 다음, 30 내지 200 °C에서 1 내지 24 시간 동안 열처리하여 잔존하는 유기용매를 제거하고 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공한다.

[0015] 상기 이산화탄소 포집용 흡착제는 미세기공의 크기가 0.65 내지 0.7nm인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 질소관능기를 다량 함유하는 유기화합물과 직접 열분해시 미세기공을 다량 발현하는 탄소전구체를 비율별 복합화 과정을 통해 혼합하여 제조한 균질 기능화된 탄소전구체를 온도 및 시간을 달리하여 직접 고온 열분해함에 따라 질소관능기의 함유량 및 미세기공분율을 제어할 수 있는 고효율 이산화탄소 포집용 질소관능기를 함유한 미세다공성 흡착제의 제조방법을 제공함으로써, 탄소기반의 고 질소관능기량, 고 비표면적, 고 미세기공분율 그리고 우수한 이산화탄소 포집량을 특징으로 하는 고효율 이산화탄소 포집용 미세다공성 흡착제를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 이산화탄소 포집용 미세다공성 흡착제의 질소 흡착등온선(77 k)을 나타낸 것이다.

도 2는 이산화탄소 포집용 미세다공성 흡착제의 미세기공 분포도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명은 (1) 아민(amine)계, 디아민(diamine)계, 트리아민(triamine)계, 멜라민(melamine)계, 폴리아닐린(polyaniline)계 및 폴리피롤(polypyrrole)계를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상의 질소관능기를 함유한 유기화합물과 열분해시 미세기공을 발현하는 탄소전구체로서 폴리비닐리덴(polyvinylidene)계 고분자를 유기용매에 첨

가하여 교반하고; (2) 200 내지 1500 ℃에서 10 분 내지 5 시간 동안 열분해(pyrolysis)하는; 단계를 포함하는 이산화탄소 포집용 흡착제의 제조방법을 제공한다.

- [0020] 상기 (1)단계에서 질소관능기를 함유한 유기화합물과 열분해시 미세기공을 발현하는 탄소전구체를 유기용매에 첨가하여 교반함으로써 균질 기능화된 탄소전구체 용액을 제조하는 과정을 통해 이산화탄소에 친-흡착점으로 작용하는 질소관능기의 함유량을 정밀하게 제어할 수 있으며, 상기 유기화합물과 탄소전구체의 혼합비는 0.1 내지 9.9 : 0.1 내지 9.9(g/g), 바람직하게는 0.5 내지 1 : 5(g/g)인 것이 최적의 효과를 나타낸다.
- [0021] 질소관능기를 함유한 유기화합물은 이산화탄소 흡착제 표면에 이산화탄소 기체의 흡착을 유도하는 친-이산화탄소 흡착점으로 작용될 수 있다. 그러나, 질소관능기를 함유한 유기화합물의 양이 많이질 경우 이산화탄소 기체의 흡착을 유도하는 친-이산화탄소 흡착점은 증가할 수 있지만 미세기공의 발현을 저해하는 단점이 있어 결과적으로는 이산화탄소 흡착량이 감소하게 된다. 따라서 상기와 같은 혼합비율이 바람직하다.
- [0022] 상기 (1)단계에서 질소관능기를 함유한 유기화합물로는 트리에탄올아민, 에틸렌디아민, 에틸렌디아민사아세트산, 디메틸포름아미드, N-Methyl-2-pyrrolidone, 다이메틸폼아마이드 등이 있다.
- [0023] 상기 (1)단계에서 폴리비닐리덴계 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드)[Poly(vinylidene fluoride)], 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)[Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)], 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-아크릴로나이트릴)[Poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)], 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-아크릴로나이트릴-코-메틸 메타크릴레이트)[Poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile-co-methyl methacrylate)], 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-비닐 클로라이드)[Poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride)] 및 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-메틸 아크릴레이트)[Poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate)]를 포함하는 군에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 (1)단계에서 유기용매는 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide; DMF), N,N-디에틸포름아미드(N,N-diethylformamide; DEF), 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulphoxide; DMSO), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone; NMP), 아세톤 및 에탄올을 포함하는 군에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다. 이때, 제조상의 경제성과 편의성을 위해 아세톤을 사용하는 것이 좋다.
- [0025] 상기 (1)단계에서 질소관능기를 함유한 유기화합물과 폴리비닐리덴계 고분자를 유기용매에 첨가하고 20 내지 40 ℃에서 1 내지 24 시간, 바람직하게는 5 내지 12 시간 동안 교반하여 콜로이드겔화 하는 것이 최적의 효과를 나타낸다. 교반하는 시간이 너무 짧으면 질소관능기를 함유한 유기화합물과 폴리비닐리덴계 고분자의 균일한 슬러리의 제조가 충분하지 않기 때문이다.
- [0026] 상기 (1)단계에서 질소관능기를 함유한 유기화합물과 폴리비닐리덴계 고분자를 유기용매에 첨가하여 교반한 다음, 30 내지 200 ℃, 바람직하게는 50 내지 100 ℃에서 1 내지 24 시간, 바람직하게는 6 내지 12 시간 동안 열처리하여 잔존하는 유기용매를 제거하고 건조시키는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 (2)단계에서 열분해하는 과정은 1 내지 5 ℃/min으로 승온하여 200 내지 1500 ℃, 바람직하게는 400 내지 1000 ℃에서 10 분 내지 5 시간, 바람직하게는 1 내지 3 시간 동안 유지하는 것이 최적의 효과를 나타낸다.
- [0028] 유기계 화합물을 이용하여 탄소소재를 합성하는 경우 800 내지 900 ℃에서 열처리하는 것이 일반적이는데, 본 발명의 경우 900 ℃에서 가장 우수한 효과를 나타냄과 동시에 타 기술과 비하여 상대적으로 낮은 온도인 400 내지 600 ℃에서도 미세기공이 다량 발현된 탄소기반 흡착제를 제공하고 있어 비용절감의 효과가 있다.
- [0029] 상기 (2)단계에서 가열로에서 원포트(ONE-POT) 방식으로 직접 고온 열분해하는 과정을 통해 미세기공이 다량 발현됨에 따라 추가적으로 화학적 또는 물리적인 활성화 과정을 거치지 않고 간단하고 쉽게 제조할 수 있으며, 열분해 과정에서 온도 및 시간을 조절하여 흡착제의 미세기공분율을 제어할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 포집용 흡착제를 제공한다.
- [0031] 상기 이산화탄소 포집용 흡착제는 미세기공의 크기가 0.65 내지 0.7nm인 것을 특징으로 하며, 이산화탄소에 친-흡착점으로 작용하는 질소관능기의 함유량 및 높은 이산화탄소 흡착량을 위해 필수적인 미세기공분율이 제어된 미세다공성 탄소기반 흡착제인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 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 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

- [0033] **실시예 1.**
- [0034] Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 1 g을 아세톤 30 mL에 투입하여 자력교반기를 이용하여 1 시간 이상 교반하여 콜로이드 상태의 용액을 제조하였다. 이후, 상기 콜로이드 용액에 주사기를 이용하여 Ethylene diamine(EDA) 0.12 g을 천천히 투입하고, 12 시간 이상 자력교반 하였다. 상기 제조된 EDA/PVDF 콜로이드 용액을 80 ℃에서 24 시간 이상 열처리하여 아세톤이 완전히 건조 및 제거된 흰색 고상의 균질성이 향상된 EDA/PVDF 복합체를 얻었다. 상기 얻어진 EDA/PVDF 복합체를 튜브형 퍼니스에 넣고 N₂ 분위기 하에서 2 ℃/min의 승온 속도로 900 ℃까지 승온시켜 90 분간 유지한 후, 실온까지 냉각시켰다.
- [0035] 상기와 같이 제조된 흡착제는 증류수에서 1 ~ 2 회 세척하여 120 ℃에서 12 시간 이상 완전 건조시켰다.
- [0036] **실시예 2.**
- [0037] 상기 실시예 1.과 같은 방법으로 흡착제를 제조하되, Ethylene diamine(EDA)을 0.14 g 투입하고 900 ℃에서 120 분간 유지시켰다.
- [0038] **실시예 3.**
- [0039] 상기 실시예 1.과 같은 방법으로 흡착제를 제조하되, Ethylene diamine(EDA)을 0.2 g 투입하고 700 ℃에서 120 분간 유지시켰다.
- [0040] **실시예 4.**
- [0041] 상기 실시예 1.과 같은 방법으로 흡착제를 제조하되, Ethylene diamine(EDA)을 0.2 g 투입하고 900 ℃에서 90 분간 유지시켰다.
- [0042] **실시예 5.**
- [0043] 상기 실시예 1.과 같은 방법으로 흡착제를 제조하되, Ethylene diamine(EDA) 대신 Melamine을 0.2 g 투입하고 800 ℃에서 90 분간 유지시켰다.
- [0044] **실시예 6.**
- [0045] 상기 실시예 1.과 같은 방법으로 흡착제를 제조하되, Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 대신 Poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile)(PVCIAN) 1g을 투입하고, Ethylene diamine(EDA) 대신 polyaniline을 0.2 g 투입하여 900 ℃에서 90 분간 유지시켰다.
- [0046] **비교예 1.**
- [0047] Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 1 g을 아세톤 30 mL에 투입하여 자력교반기를 이용하여 1 시간 이상 교반하여 콜로이드 상태의 용액을 제조하였다. 이후, 상기 제조된 콜로이드 용액을 80 ℃에서 24 시간 이상 열처리하여 아세톤이 완전히 건조 및 제거된 흰색 고상의 균질성이 향상된 PVDF 복합체를 얻었다. 상기 얻어진 PVDF 복합체를 튜브형 퍼니스에 넣고 N₂ 분위기 하에서 2 ℃/min의 승온 속도로 1300 ℃까지 승온시켜 5 분간 유지한 후, 실온까지 냉각시켰다.

[0048] 상기와 같이 제조된 흡착제는 증류수에서 1 ~ 2 회 세척하여 120 °C에서 12 시간 이상 완전 건조시켰다.

[표 1] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 제조한 흡착제의 제조조건

샘플명	질소함유 유기화합물 종류 및 투입량(g)	미세기공유도 탄소전구체 종류 및 투입량(g)	열처리온도 (°C)	열처리시간 (min)
실시예 1	EDA 0.12 g	PVDF 1.0 g	900	90
실시예 2	EDA 0.14 g	PVDF 1.0 g	900	120
실시예 3	EDA 0.2 g	PVDF 1.0 g	700	120
실시예 4	EDA 0.2	PVDF 1.0 g	900	90
실시예 5	Melamine 0.2 g	PVDF 1.0 g	800	90
실시예 6	Polyaniline 0.2 g	PVCIAN 1.0 g	900	90
비교예 1	-	PVDF 1.0 g	1300	5

[0049]

[0050] 측정예 1. 기공구조 특성

[0051] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 제조한 흡착제의 77 K 액체 질소 분위기 하에서 시료 약 0.1 g을 채취하여 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하였다. 시료의 전처리는 200 °C에서 시료 내 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하로 될 때까지 약 12 시간 동안 탈기시키고, 질소 등온흡착시험 후에는 P/P₀ (P: 부분압력; P₀: 포화 증기압)가 약 0.05에서 0.25까지 범위의 흡착량에 대해서 BET 파라미터 변환 후, 직선의 기울기를 이용하여 BET 비표면적을 구하였다. 또한 전체 기공부피는 P/P₀가 0.99인 점에서 흡착된 양을 기초로 하여 구하였다.

[0052] 측정예 2. 표면 특성

[0053] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 제조한 흡착제의 표면 관능기의 종류 및 표면의 결합에너지를 분석하기 위해 X-선 광전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS Thermo Scientific, Germany)을 이용하여 분석하였다. XPS 측정에 사용된 광원은 AlK α를 사용하였으며, chamber 내의 압력은 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ torr로 조절하였다.

[표 2] 기공구조 특성 및 표면 특성

샘플명	비표면적 (m ² /g)	미세기공부피 (cm ³ /g)	등전자 흡착열 (kJ/mol)	질소함량 (wt.%)
실시예 1	1240	0.495	17.4	0.5
실시예 2	1150	0.479	18.6	1.2
실시예 3	805	0.352	18.0	5.1
실시예 4	1070	0.439	28.5	5.6
실시예 5	950	0.420	26.2	4.7
실시예 6	780	0.347	22.5	2.1
비교예 1	1350	0.552	16.0	0

[0054]

[0055] 측정예 3. 이산화탄소 포집량 측정

[0056] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 제조한 흡착제의 이산화탄소 포집량 측정을 위해, 각 시료를 200 °C에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지하면서 6 시간 동안 탈기시킨 후, BEL-HP(BEL Japan)를 이용하여 25 °C, 1

기압 조건에서 이산화탄소 흡착량을 측정하였다. 1 회 평균 시료량은 0.1 g으로 하였으며, 5 회 반복 실시하여 평균값을 얻었다.

[표 3] 이산화탄소 포집량 측정

	이산화탄소 포집량 (mg/g) (@ 25℃/1 bar)
실시예 1	190
실시예 2	270
실시예 3	325
실시예 4	372
실시예 5	285
실시예 6	190
비교예 1	147

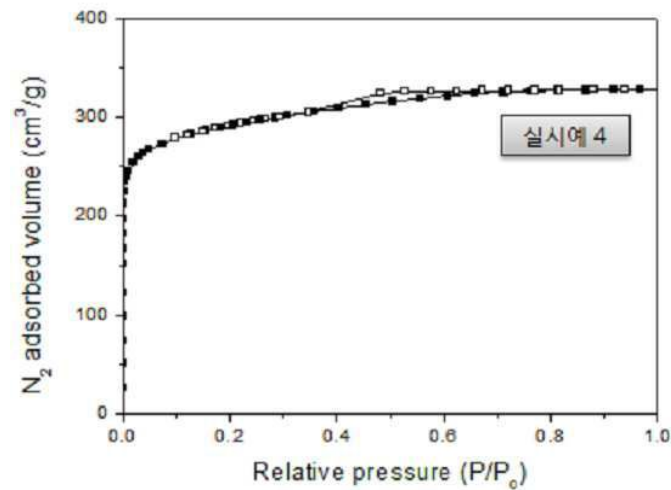
[0057]

[0058]

이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 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

