(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0065252
(43) 공개일자 2020년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/20 (2018.01) *B01D 53/72* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
C01B 32/306 (2017.01) *C01B 32/318* (2017.01)
C01B 32/336 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/20 (2018.01)
B01D 53/72 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0151536
(22) 출원일자 2018년11월30일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 엑스포로 488, 503-1101
한정인
충청남도 계룡시 엄사면 번영3길 91 대동아파트 115-1501
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

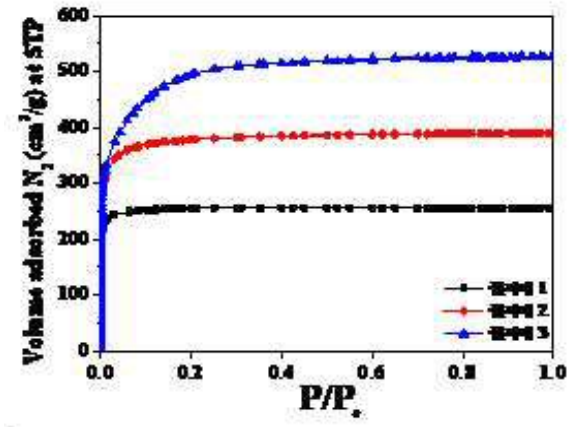
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **등방성 피치를 사용한 비탄화 활성탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 비탄화 활성탄소섬유**

(57) 요 약

본 발명은 등방성 피치를 사용한 비탄화 활성탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 비탄화 활성탄소섬유를 제공한다. 본 발명의 제조방법은 등방성 피치를 방사하여 등방성 피치 섬유를 제조하는 단계; 상기 등방성 피치 섬유를 안정화하는 단계; 및 상기 안정화된 등방성 피치를 활성화하는 단계; 로 이루어지는데, 이러한 제조방법은 통상의 활성탄소섬유의 제조방법과 상이하게 장시간 및 고에너지를 요구하는 탄화 공정을 제외시킴으로써 보다 간이하고 경제적으로 활성탄소섬유를 제조할 수 있다. 또한 본 발명의 제조방법으로 제조된 비탄화 활성탄소섬유는 큰 비표면적 및 우수한 흡착성능을 갖는다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
B01J 20/28023 (2013.01)
B01J 20/28066 (2013.01)
B01J 20/3085 (2013.01)
C01B 32/306 (2017.08)
C01B 32/318 (2017.08)
C01B 32/336 (2017.08)
B01D 2257/708 (2013.01)
C01P 2004/10 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)

(72) 발명자
김민지
대전광역시 유성구 대학로 45, 508호
강다희
대전광역시 유성구 상대남로 26, 908-1204

최예지
대전광역시 유성구 진잠로149번길 30 미메이드아파트 205-1202
송은지
대전광역시 유성구 진잠로150번길 15-11, 3층

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10077357
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 충남대학교 산학협력단
연구사업명 핵심소재원천기술개발사업
연구과제명 새집증후군 원인 가스제거용 초저가 고기능 활성탄소섬유 소재개발
기 여 율 1/1
주관기관 충남대학교
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

등방성 피치를 방사하여 등방성 피치 섬유를 제조하는 단계;

상기 등방성 피치 섬유를 안정화하는 단계; 및

상기 안정화한 등방성 피치 섬유를 수증기 내에서 750 내지 900℃ 온도범위에서 20 내지 50분간 활성화하는 단계; 로 이루어지는 비표면적이 1000㎡/g 이상인 비탄화 활성탄소섬유 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 등방성 피치는 연화점이 200 내지 250℃ 인 것을 특징으로 하는 비탄화 활성탄소섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 방사는, 상기 등방성 피치 연화점보다 80 내지 100℃ 높은 온도에서 방사하는 것을 특징으로 하는 비탄화 활성탄소섬유의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 안정화하는 단계는, 250 내지 300℃의 온도범위에서 2 내지 3시간 안정화 하는 것을 특징으로 하는 비탄화 활성탄소섬유의 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 비탄화 활성탄소섬유.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 등방성 피치를 사용한 비탄화 활성탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 비탄화 활성탄소섬유에 관한 것이다.

[0002] 보다 상세하게는, 등방성 피치를 사용하여, 통상의 활성탄소섬유 제조공정에서 장시간 및 고에너지를 요구하는 탄화 공정을 제외시킴으로써, 보다 간이하고 경제적인 공정으로 큰 비표면적 및 우수한 흡착성능을 갖는 비탄화 활성탄소섬유를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 비탄화 활성탄소섬유에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 휘발성유기화합물(Volatile organic compound, VOC)은 인체 및 생태계에 미치는 영향이 커서 특정 대기 유해물질로 분류되고 있으며, 또한 광화학 반응을 통하여 오존 등과 같은 2차 오염물질인 광화학 산화물을 생성시킨다. 이와 같은 휘발성 유기화합물은 발암성이 높다고 알려져 있는 화학물질이 다수 포함되어 있기 때문에 인체에 유독하며 오존층 파괴, 지구온난화, 광화학 스모그, 악취 등의 문제점을 야기한다. 휘발성유기화합물은 배출량이 매년 10% 이상 급증하고 있으며, 저농도에서도 인체에 치명적일 수 있기 때문에 이를 효과적으로 제거할 수 있는 처리 기술의 개발이 요구된다.

[0004] 일반적으로 저농도, 기상 휘발성유기화합물을 제거하기 위해서는 흡착법이 가장 높은 처리 효율을 갖는 것으로 보고되고 있으며, 이때 주로 사용되는 흡착제로는 활성탄, 활성탄소섬유, 실리카겔, 알루미나, 제올라이트 등이

있다. 특히 활성탄소섬유(Activated carbon fiber)는 큰 비표면적을 가지고, 흡착 부분이 섬유 표면으로부터 직접 미세공으로 이어져 흡착과 탈착 속도가 빠르다는 장점이 있다.

[0005] 활성탄소섬유를 제조하는 종래 방법은 대한민국 공개특허 제10-2013-0100588호 등에 기재된 바와 같이, 피치로부터 용융방사를 통해 피치 섬유를 제조하고, 이를 불융화, 탄화하여 탄소섬유를 제조한 후, 활성화를 함으로써 제조하는 것이다. 이러한 종래 방법에 의한 활성탄소섬유의 제조방법은 장시간 및 고에너지를 요구하는 탄화 공정을 거쳐야하는 문제점이 있었다.

[0006] 또 다른 공개특허 10-2002-0051383에 의하면, 활성탄소섬유 제조공정에 활성알루미나를 피치에 분산하는 공정이 더 포함되며, 활성알루미나를 분산한 후 방사함으로 인해 실질적으로 탄화 공정을 거치지 않을 시 탄소수율이 떨어지는 문제점이 있었다.

[0007] 따라서 위와 같은 문제로 보다 간이하고 경제적인 공정으로 큰 비표면적 및 우수한 흡착성능을 가지는 활성탄소섬유를 제조하는 방법이 요구되어 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국특허공개공보 제 10-2013-0100588호

(특허문헌 0002) 한국특허공개공보 제 10-200200051383호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 등방성 피치를 사용한 비탄화 활성탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 비탄화 활성탄소섬유를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 보다 간이하고 경제적인 비탄화 활성탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 비탄화 활성탄소섬유를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 큰 비표면적과 우수한 흡착성능을 갖는 비탄화 활성탄소섬유를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0013] 등방성 피치를 방사하여 등방성 피치 섬유를 제조하는 단계; 상기 등방성 피치 섬유를 안정화하는 단계; 및 상기 안정화된 등방성 피치를 수증기 내에서 750 내지 900℃ 온도범위에서 20 내지 50분간 활성화하는 단계; 로 이루어지는 비표면적이 1000㎡/g 이상인 비탄화 활성탄소섬유 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 일 예에 따르면 상기 등방성 피치는 연화점이 200 내지 250℃ 인 것으로 할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 예에 따르면 상기 방사는 상기 등방성 피치 연화점보다 80 내지 100℃ 높은 온도에서 방사하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 예에 따르면 상기 안정화하는 단계는, 250 내지 300℃의 온도범위에서 2 내지 3시간 안정화 하는 것일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 비탄화 활성탄소섬유를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 의할 경우, 등방성 피치를 사용하여 비탄화 활성탄소섬유를 제조할 수 있다.

[0019] 본 발명은 통상의 활성탄소섬유를 제조하는 공정에서 장시간 및 고에너지를 요구하는 탄화 공정을 제외함으로써, 보다 간이하고 경제적인 공정으로 비탄화 활성탄소섬유를 제조할 수 있다.

[0020] 본 발명에 의한 비탄화 활성탄소섬유는 큰 비표면적 및 우수한 흡착성능을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1a는 실시예 1 내지 3의 질소 흡착등온선을 나타낸 것이다.

도 1b는 비교예 1 내지 3의 질소 흡착등온선을 나타낸 것이다.

도 2a는 실시예 1 내지 3의 기공 분포를 나타낸 것이다.

도 2b는 비교예 1 내지 3의 기공 분포를 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 톨루엔 흡착 파과곡선 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0023] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0024] 본 발명의 비탄화라는 의미는 별도의 탄화 공정을 거치지 않았음을 의미한다.

[0025] 본 발명은 상술한 기술적 과제의 해결을 위해 등방성 피치를 사용한 비탄화 활성탄소섬유를 제공하는데, 그 제조방법은, 등방성 피치를 방사하여 등방성 피치 섬유를 제조하는 단계; 상기 등방성 피치 섬유를 안정화하는 단계; 및 상기 안정화된 등방성 피치를 수증기 내에서 750 내지 900℃ 온도범위에서 20 내지 50분간 활성화하는 단계; 로 이루어진다. 또한 이에 의해 생성된 비탄화 활성탄소섬유는 비표면적이 1000㎡/g 이상인 것을 특징으로 한다. 이러한 큰 비표면적을 갖는 비탄화 활성탄소섬유는 장기간의 사용에 유리하고, 흡착성능이 뛰어나다.

[0026] 방사는 섬유 전구체를 융액 상태로 하여 방사 노즐에서 사출하여 섬유상으로 하는 것을 의미하며, 안정화는 제조된 섬유가 이후의 온도에서 용융되지 않도록 열안정화(불융화)하는 것을 의미한다. 또한 활성화는 탄소섬유의 미세기공을 발달시킴으로써 흡착성능을 증가시키는 것을 의미한다.

[0027] 피치는 광학적 배열구조에 따라 등방성 피치와 이방성인 피치로 나눌 수 있다. 이방성인 메조페이스 피치를 이용한 탄소 섬유의 경우 고배향성을 갖는 결정질의 탄소구조로 인해 활성화 공정에 따른 기공형성에 취약한 특성을 보임에 반해, 등방성 피치를 사용한 탄소섬유의 경우 난층 구조(Turbostratic structure)로 이루어져 활성화를 통한 미세기공 형성 및 높은 비표면적을 확보할 수 있다. 또한, 피치섬유는 그 자체로 탄소 함유율이 90% 이상이라는 이점을 가지고 있어, 별도의 탄화 공정 없이 활성화 초기 단계에서 이루어지는 탄화만으로도 높은 탄소 함유율을 확보할 수 있다.

[0028] 본 발명은 이러한 등방성 피치를 방사하여 등방성 피치 섬유를 제조하고, 그로부터 장시간 및 고에너지를 요구하는 탄화 공정을 거치지 않고, 안정화 및 활성화를 함으로써 간이하고 경제적인 공정으로 비탄화 활성탄소섬유를 제조할 수 있다. 또한 이렇게 제조된 비탄화 활성탄소섬유는 구조배열의 변화를 가져오는 탄화공정을 제외시킴으로써 활성화시 큰 비표면적 및 우수한 흡착성능을 갖는다.

[0029] 상기 등방성 피치는 연화점이 200 내지 250℃인 것을 사용할 수 있다. 다만 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 상기 방사는, 용융방사를 통하여 수행할 수 있으며, 원활한 방사 및 단사를 방지하기 위하여 상기 등방성 피치의 연화점보다 80 내지 100℃ 높은 온도에서 수행하는 것이 바람직하나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 상기 안정화하는 단계는, 통상적인 피치 섬유의 안정화 방법으로 수행할 수 있으나, 방사된 등방성 피치 섬유가 연화되거나 변형되는 것을 방지하기 위해 250 내지 300℃의 온도범위에서 2 내지 3시간 안정화하는 것이 바람직하다. 다만 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 이하 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정 되는 것은 아니다.

[0033] 하기 실시예의 물성 측정은 하기한 방법으로 실시하였다.

[0034] 활성탄소섬유의 액체질소 온도(77K)에서 상대압력(P/P_0)의 변화에 따라 활성탄소섬유의 표면 및 기공 내에 물리적으로 흡착되는 질소가스(N_2)의 양을 측정함으로써 활성탄소섬유의 비표면적 및 기공분포를 측정하였다. 흡착실험은 Micromeritics의 ASAP 2020을 이용하여 수행하였다. 시료는 약 0.2g을 사용하였고, 250℃에서 5시간 전처리하여 분석 하였다.

[0035] 휘발성화합물의 흡착량은 톨루엔 흡착 실험을 수행하였으며, 흡착제의 입출구에서 흡착 가스의 농도 변화인 파과곡선으로부터 흡착량을 구하였다. 활성탄소섬유를 직경 13mm, 길이 200mm 석영관에 0.01 g 충진하고, 100ppm의 톨루엔이 함유되어있는 질소 가스를 300cc/min으로 흘려준 뒤 톨루엔 흡착량을 가스크로마토그래피 (GC analysis apparatus, Aglient, HP 6890, FID)를 이용하여 흡착량을 계산하였다. 본 발명에서는 실온조건에서 실험하였다.

[0036] 제조된 활성탄소섬유의 흡착등온선은 도 1a 및 도 1b, 기공 분포는 도 2a 및 2b에 기재하였으며, 톨루엔 흡착 파과곡선은 도 3에 기재 하였다.

[0037] 제조된 활성탄소섬유의 물성을 평가한 결과는 표 1에 나타내었다.

실 시 예 1

[0038] 연화점이 250℃인 등방성 피치를 사용하여 용융 방사를 통해 등방성 피치 섬유를 제조하였다. 0.3mm의 구멍을 가진 노즐로 등방성 피치를 용융방사 하였으며, 이때 방사 조건은 330 내지 350℃, N_2가스 유량은 2 내지 5bar/min으로 하여 용융 방사 하였다.

[0039] 제조된 등방성 피치 섬유를 1℃/min의 승온 속도로 280℃, 공기 분위기 하에서 2시간 유지시켜 안정화 하였다.

[0040] 안정화된 등방성 피치 섬유를 탄화 공정을 별도로 거치지 않고, 스팀을 이용하여 5℃/min의 승온 속도로 800℃에서 20분간 활성화를 실시하여 비탄화 활성탄소섬유를 제조하였다.

실 시 예 2

[0041] 상기 활성화 과정에서 활성화 온도를 850℃로 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 비탄화 활성탄소섬유를 제조하였다.

실 시 예 3

[0042] 상기 활성화 과정에서 활성화 온도를 850℃로 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 비탄화 활성탄소섬유를 제조하였다.

[0043] <비교예 1>

[0044] 상기 실시예 1에서, 안정화 과정 후 탄화 공정을 추가로 실시하였다. 이때 탄화는 승온 속도 5℃/min, 1000℃, 질소 분위기 하에서 1시간 유지하였다. 이후 활성화 과정은 실시예 1과 동일하게 수행하여 활성탄소섬유를 제조하였다.

[0045] <비교예 2>

[0046] 상기 비교예 1에서 탄화 공정을 거친 섬유를 850℃의 온도로 활성화를 실시한 것을 제외하고 동일하게 수행하여 활성탄소섬유를 제조하였다.

[0047] <비교예 3>

[0048] 상기 비교예 1에서 탄화 공정을 거친 섬유를 900℃의 온도로 활성화를 실시한 것을 제외하고 동일하게 수행하여 활성탄소섬유를 제조하였다.

표 1

[0050]

	비표면적 (m^2/g)	총 기공 부피 (cc/g)
실시예 1	1039	0.39
비교예 1	722	0.28

실시예 2	1464	0.60
비교예 2	1058	0.43
실시예 3	1813	0.82
비교예 3	1458	0.62

[0051] 활성탄소섬유 비표면적의 비교

[0052] 표 1의 결과로부터 알 수 있듯이, 같은 조건 하 탄화 공정의 유무의 차이만 있는 경우, 탄화 공정을 제외한 실시예에 의하여 제조된 비탄화 활성탄소섬유가 탄화 공정을 거친 비교예에 의하여 제조된 활성탄소섬유보다 비표면적이 크다는 것을 확인할 수 있다.

[0053] 활성탄소섬유 기공 부피의 비교

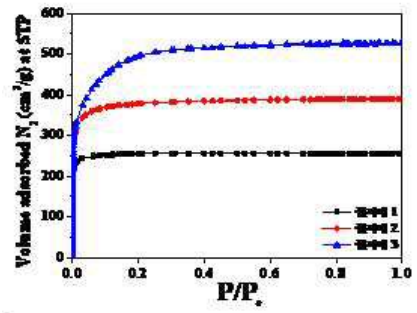
[0054] 표 1 및 도 2a, 도 2b로 부터 알 수 있듯이, 같은 조건 하 탄화 공정의 유무의 차이만 있는 경우, 탄화 공정을 제외한 실시예에 의하여 제조된 비탄화 활성탄소섬유가 탄화 공정을 거친 비교예에 의하여 제조된 활성탄소섬유보다 기공 부피가 크다는 것을 확인할 수 있다.

[0055] 활성탄소섬유의 톨루엔 흡착성능 비교

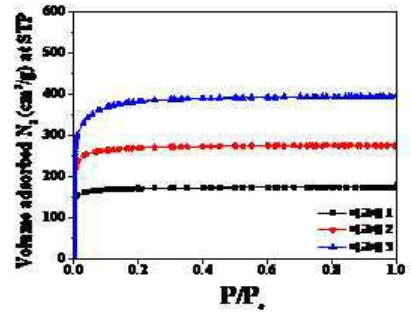
[0056] 도 3에서 알 수 있듯이, 같은 조건 하 탄화 공정의 유무의 차이만 있는 경우, 탄화 공정을 제외한 실시예에 의하여 제조된 비탄화 활성탄소섬유가 탄화 공정을 거친 비교예에 의하여 제조된 활성탄소섬유보다 파과 및 포화 시간이 길어져 흡착 성능이 향상되었음을 확인할 수 있다.

도면

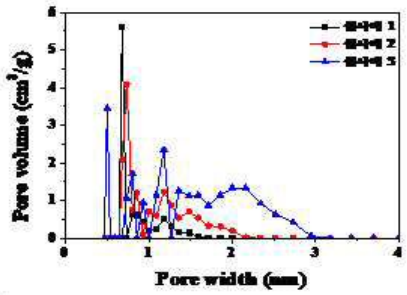
도면1a



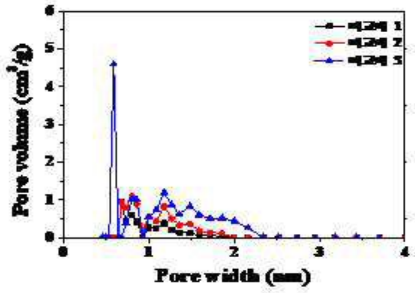
도면1b



도면2a



도면2b



도면3

