



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0134194
(43) 공개일자 2023년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/30 (2017.01) C01B 32/306 (2017.01)
C01B 32/312 (2017.01) C01B 32/318 (2017.01)
H01G 11/32 (2013.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/30 (2021.01)
C01B 32/306 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2022-0031184

(22) 출원일자 2022년03월14일

심사청구일자 2022년03월14일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

최재학

대전광역시 유성구 유성대로783번길 38, 104동
1702호 (장대동, 월드컵패밀리타운)

이병민

경기도 안양시 만안구 연현로79번길 105, 105동
903호 (석수 엘지 빌리지)

장형석

대전광역시 유성구 유성대로783번길 38, 105동
602호 (장대동, 월드컵패밀리타운)

(74) 대리인

특허법인 플러스

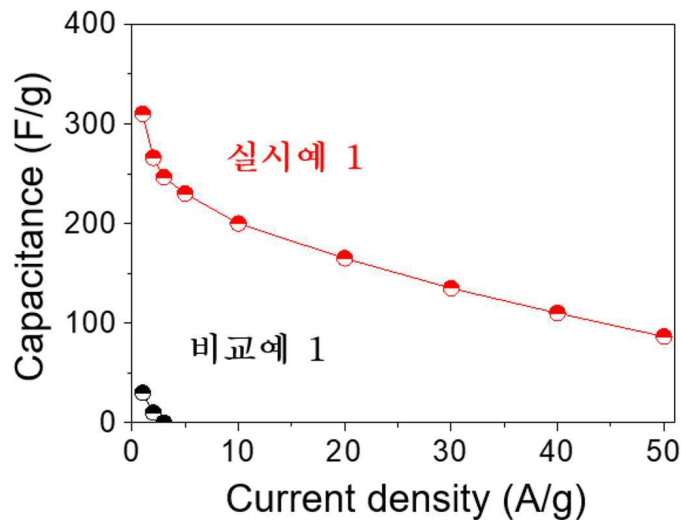
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 계층적 기공구조를 포함하는 활성탄 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 미세기공(Micropore) 및 메조기공(Mesopore)의 계층적 기공구조를 포함하고, 메조기공의 면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이며, 미세기공의 비표면적(A1) 대비 메조기공의 비표면적(A2)의 비(A2/A1)는 0.1 이상인 것을 특징으로 하는 활성탄 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C01B 32/312 (2021.01)

C01B 32/318 (2017.08)

H01G 11/32 (2023.08)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/14 (2013.01)

C01P 2006/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415177262
과제번호	20184010201670
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성사업
연구과제명	미래시장선점을 위한 LIB 음극 기술리더 양성고급트랙
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415177459
과제번호	P0012748
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	이차전지산업 전문인력양성사업
연구과제명	이차전지산업 전문인력양성사업
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

미세기공(Micropore) 및 메조기공(Mesopore)의 계층적 기공구조를 포함하고,

메조기공의 면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이며, 미세기공의 비표면적(A1) 대비 메조기공의 비표면적(A2)의 비(A2/A1)는 0.1 이상인 것을 특징으로 하는 활성탄.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 활성탄의 전체 기공 부피는 $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상인, 활성탄.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 활성탄의 비표면적은 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인, 활성탄.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 활성탄은 목재를 탄화하여 제조된, 활성탄.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 목재는 수용성 염 및 활성화제가 목재에 도포된 것인, 활성탄.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 수용성 염 및 활성화제는 용액 상으로 목재의 기공 내에 분자적으로 침투하여 목재의 기공 표면에 도포된 것인, 활성탄.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 따른 활성탄을 포함하는 흡착제.

청구항 8

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 따른 활성탄을 전극 활물질로 포함하는 슈퍼커패시터.

청구항 9

제 8항에 있어서,

전류밀도가 1 A/g 일 때의 비축전용량이 150 F/g 이상인, 슈퍼커패시터.

청구항 10

목재를 수용성 염 및 활성화제를 포함하는 수용액에 함침시키는 제1단계;

상기 수용액에 함침된 목재를 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 건조시키는 제2단계; 및

상기 건조된 목재를 비활성 기체 분위기 하에서 400 ℃ 내지 1,200 ℃에서 탄화시키는 제3단계;
를 포함하는 활성탄의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,
상기 수용성 염은 알칼리금속 염이고 상기 활성화제는 알칼리금속 수산화물인, 활성탄의 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,
상기 수용액에서 수용성 염의 농도는 0.1 M 내지 3.0 M인, 활성탄의 제조방법.

청구항 13

제 10항에 있어서,
상기 수용액에서 활성화제의 농도는 0.1 M 내지 4.0 M인, 활성탄의 제조방법.

청구항 14

제 10항에 있어서,
상기 제3단계 이후,
상기 활성탄을 산성 용액으로 세척하는 단계를 더 포함하는, 활성탄의 제조방법.

청구항 15

제 10항에 있어서,
상기 목재는 목재 부산물인, 활성탄의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 미세기공(Micropore) 및 메조기공(Mesopore)의 계층적 기공구조를 포함하며, 높은 메조기공 비표면적을 가지는 활성탄 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 슈퍼커패시터(Supercapacitor)는 전기이중층 커패시터(Electric Double Layer Capacitor; EDLC) 또는 울트라커패시터(Ultracapacitor)라고도 일컬어지며, 이는 전극 및 도전체와, 그것에 함침된 전해질 용액의 계면에 각각 부호가 다른 한 쌍의 전하층(전기이중층)이 생성된 것을 이용하는 것으로, 충전/방전 동작의 반복으로 인한 열화가 매우 작아 보수가 필요 없는 소자이다. 이에 따라 슈퍼커패시터는 각종 전기·전자기기의 IC(Integrated Circuit) 백업을 하는 형태로 주로 사용되고 있으며, 최근에는 그 용도가 확대되어 장난감, 태양열 에너지 저장, HEV(Hybrid Electric Vehicle) 전원 등에까지 폭넓게 응용되고 있다.

[0003] 슈퍼커패시터의 성능은 전극 활물질 및 전해질에 의하여 결정되며, 특히 축전용량 등 주요성능은 전극 활물질에 의하여 대부분 결정된다. 이러한 전극 활물질로는 높은 비표면적을 가지는 활성탄이 주로 사용되고 있다.

[0004] 슈퍼커패시터의 응용 분야의 확대에 따라 보다 높은 비축전용량과 에너지밀도가 요구되고 있어 보다 높은 축전용량을 발휘하는 전극 활물질의 개발이 요구되고 있다. 이를 위해 전극 활물질로써 활성탄의 내부 기공 속으로 전해질 이온이 용이하게 이동할 수 있도록 적합한 크기의 기공을 갖는 활성탄소의 개발이 특히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2006-151784

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 비표면적이 넓을 뿐만 아니라, 미세기공 및 메조기공을 포함하는 계층적 기공 구조가 잘 발달된 활성탄 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 일 목적은 미세기공 및 메조기공을 포함하는 계층적 기공 구조가 잘 발달되고 구체적으로 메조기공이 차지하는 비율이 높은 활성탄을 제공함에 따라 전기화학적 특성이 우수한 활성탄을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 일 목적은 목재를 염 및 활성화제를 포함하는 수용액에 함침시킨 후에 탄화 과정을 진행함으로써 탄화 및 활성화 두 단계로 이루어진 종래의 공정을 단일의 공정으로 진행하여 제조 공정이 간단한 활성탄 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0010] 본 발명의 일 실시예는 미세기공(Micropore) 및 메조기공(Mesopore)의 계층적 기공구조를 포함하고, 메조기공의 면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이며, 미세기공의 비표면적(A1) 대비 메조기공의 비표면적(A2)의 비(A2/A1)는 0.1 이상인 것을 특징으로 하는 활성탄을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명의 일 실시예는 상술한 활성탄을 포함하는 흡착제를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명의 일 실시예는 상술한 활성탄을 전극 활물질로 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명의 일 실시예는 목재를 수용성 염 및 활성화제를 포함하는 수용액에 함침시키는 제1단계; 상기 수용액에 함침된 목재를 50°C 내지 100°C 에서 건조시키는 제2단계; 및 상기 건조된 목재를 비활성 기체 분위기 하에서 400°C 내지 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 탄화시키는 제3단계;를 포함하는 활성탄의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄은 비표면적이 넓을 뿐만 아니라, 미세기공 및 메조기공을 포함하는 계층적 기공 구조가 잘 발달되어 있고 메조기공이 차지하는 비율이 높으므로, 전기화학적 특성이 우수하다는 장점이 있다. 이에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄은 이차전지, 연료전지, 슈퍼커패시터 및 태양빛을 흡수하여 증기를 발생시키는 태양광 증기발전 등의 전극재료, 축전식 탈염 등의 수처리 시스템 및 염료, 이산화탄소와 메탄 등 가스 흡착제와 같은 다양한 분야에 활용될 수 있다.

[0015] 또한, 목재를 염 및 활성화제를 포함하는 수용액에 함침시킨 후에 탄화 과정을 진행함으로써 탄화 및 활성화 두 단계로 이루어진 종래의 공정을 단일의 공정으로 진행하여 제조 공정이 간단한 활성탄 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 활성탄의 흡착 등온선을 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 활성탄을 XRD(X-ray Diffraction)를 통해 분석한 그래프이다.

도 3 및 도 4는 각각 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 활성탄의 포어 크기 분포(pore size distribution, PSD)를 Barrett-Joyner-Halenda(B-J-H)법을 사용하여 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 5 및 도 6은 실시예 1에 따라 제조된 활성탄을 사용하여 제조된 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시형태로

한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다. 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

- [0018] 본 발명에서의 용어, “미세기공(Micropore)”은 내부 기공의 평균 직경이 2 nm 미만인 것을, “메조기공(Mesopore)”은 내부 기공의 평균 직경이 2 nm 내지 50 nm인 것을, “매크로기공(Macropore)”은 내부 기공의 평균 직경이 50 nm 초과인 것을 의미한다.
- [0019] 기존의 활성탄은 톱밥, 목재 및 야자 껍질 등의 식물계 원료나, 피치 등의 광물계 원료를 탄화하여 타르(tar)를 얻은 후, 이를 수증기, CO₂, KOH 등을 이용하여 활성화하는 두 단계의 공정으로 제조되어 시간과 에너지의 소모가 많을 뿐만 아니라, 이러한 공정에 의해 제조된 활성탄은 미세기공이 중간기공 및 거대기공에 비해 많이 생성되어 이를 슈퍼커패시터와 같은 에너지 저장 장치에 적용하기에 부적합하다.
- [0020] 본 발명의 발명자들은 보다 기공 구조가 발달된 활성탄에 대한 연구를 거듭한 결과, 비표면적이 넓을 뿐만 아니라, 미세기공 및 메조기공을 포함하는 계층적 기공 구조가 잘 발달되어 있고 메조기공이 차지하는 비율이 높아서 비축전용량 등의 전기적 특성이 향상된 슈퍼커패시터를 구현하는 데에 적합한 활성탄을 제공할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0021] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0022] 본 발명에 따른 활성탄은,
- [0023] 미세기공(Micropore) 및 메조기공(Mesopore)의 계층적 기공구조를 포함하고,
- [0024] 메조기공의 면적이 100 m²/g 이상, 구체적으로는 200 m²/g 이상, 더욱 구체적으로는 300 m²/g 이상 또는 350 m²/g 이상이며, 미세기공의 비표면적(A1) 대비 메조기공의 비표면적(A2)의 비(A2/A1)는 0.1 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 일 실시예에 따른 활성탄은 미세기공 및 메조기공을 포함하는 계층적 기공 구조가 잘 발달되어 있고 메조기공이 차지하는 비율이 높은 특징을 가짐으로써, 따라 전기화학적 특성이 우수하다. 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄은 이차전지, 연료전지, 슈퍼커패시터 및 태양빛을 흡수하여 증기를 발생시키는 태양광 증기발전 등의 전극재료, 축전식 탈염 등의 수처리 시스템 및 염료, 이산화탄소와 메탄 등 가스 흡착제와 같은 다양한 분야에 활용될 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 미세기공 및 메조기공의 계층적 기공구조는 평균 직경이 2 nm 내지 50 nm인 메조기공 내부에 평균 직경이 2 nm 미만의 미세기공이 형성되어 상호 연결된 계층적 기공구조일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 따른 활성탄은 매크로기공(Macropore)을 더 포함할 수 있으며, 평균 직경이 50 nm 초과인 매크로기공 내부에 메조기공이 형성되고, 상기 메조기공 내부에 미세기공이 형성되어 상호 연결된 계층적 기공구조를 가질 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 따른 활성탄 내 평균 기공 크기는 1 nm 내지 20 nm, 구체적으로는 2 nm 내지 15 nm, 더욱 구체적으로는 2 nm 내지 10 nm 일 수 있다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 상기 메조기공의 면적이 100 m²/g 이상, 구체적으로는 200 m²/g 이상, 더욱 구체적으로는 250 m²/g 이상, 300 m²/g 이상 또는 350 m²/g 이상일 수 있으며, 상한은 이에 제한되지 않으나 예를 들면 1,000 m²/g, 800 m²/g 또는 500 m²/g일 수 있다. 상술한 범위의 메조기공의 면적은 종래의 활성탄이 가지는 메조기공의 면적보다 더 넓으며, 일 실시예에 따른 활성탄은 상술한 범위의 메조기공의 면적을 가짐으로써, 전기화학적 특성이 우수하다는 장점을 가진다.
- [0030] 또 다른 일 실시예에 있어서, 미세기공의 비표면적(A1) 대비 메조기공의 비표면적(A2)의 비(A2/A1)는 0.1 이상, 구체적으로는 0.2 이상, 더욱 구체적으로는 0.25 이상, 0.3 이상 또는 0.32 이상일 수 있으며, 상한은 이에 제한되지 않으나 예를 들면 1.0 또는 0.8 일 수 있다. 일 실시예에 따른 활성탄은 상술한 범위의 A2/A1값을 가짐으로써, 전기화학적 특성이 우수하여 이산화탄소와 메탄 등 가스 흡착제뿐만 아니라 비축전용량 등의 전기적 특

성이 향상된 슈퍼커패시터를 구현하는 데에 적합하다는 장점이 있다.

- [0031] 일 실시예에 있어서, 상기 활성탄의 전체 기공 부피는 $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있으며, 구체적으로는 $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로는 $0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상, 보다 더 구체적으로는 $0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있고, 상기 전체 기공 부피의 상한은 이에 제한되지 않으나 예를 들면 $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 또는 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0032] 일 실시예에 있어서, 상기 활성탄의 비표면적은 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있으며, 구체적으로는 $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로는 $1,200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 보다 더 구체적으로는 $1,400 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있고, 상기 비표면적의 상한은 이에 제한되지 않으나 예를 들면 $3,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 $2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0033] 일 실시예에 있어서, 상기 활성탄은 목재를 탄화하여 제조된 것일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 목재는 구체적으로 목재 부산물일 수 있으며, 이의 비제한적인 예는 폐목재, 장작, 목재칩, 톱밥 등일 수 있다.
- [0034] 일 실시예에 있어서, 상기 목재는 수용성 염 및 활성화제가 목재에 도포된 것일 수 있으며, 상기 수용성 염 및 활성화제는 용액 상으로 목재의 기공 내에 분자적으로 침투하여 목재의 기공 표면에 도포된 것일 수 있다.
- [0035] 상기 수용성 염 및 활성화제가 목재의 기공 표면에 도포됨으로써, 상기 활성탄은 종래에 비해 비표면적이 넓을 뿐만 아니라, 메조기공이 높은 비율로 포함되어 있어 현저한 이온 전도성을 가지는 등의 전기적 특성이 향상될 수 있다.
- [0036] 일 실시예에 있어서, 상기 수용성 염은 바람직하게는 알칼리금속 염일 수 있으며, 상기 수용성 염은 리튬 아세테이트, 리튬 카보네이트, 리튬 바이카보네이트, 리튬 클로라이드, 소듐 옥살레이트, 소듐 하이드로젠 프탈레이트, 소듐 아세테이트, 소듐 카보네이트, 소듐 바이카보네이트, 소듐 클로라이드, 포타슘 옥살레이트, 포타슘 하이드로젠 프탈레이트, 포타슘 아세테이트, 포타슘 카보네이트, 포타슘 바이카보네이트, 및 포타슘 클로라이드로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으며, 바람직하게 소듐 클로라이드 및 포타슘 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.
- [0037] 일 실시예에 있어서, 상기 활성화제는 알칼리금속 수산화물일 수 있으며, 구체적으로는 NaOH 또는 KOH일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 수용성 염은 소듐 클로라이드(NaCl) 및 포타슘 클로라이드(KCl)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합이고, 상기 활성화제는 NaOH 및 KOH으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합인 것이 높은 비율의 메조기공을 가지면서 미세기공 및 메조기공을 포함하는 계층적 기공 구조를 가진 활성탄을 얻을 수 있다는 측면에서 선호된다.
- [0039] 본 발명은 상술한 바와 같은 활성탄을 포함하는 흡착제를 제공하며, 상기 흡착제는 이산화탄소, 메탄 등의 가스를 흡착하는 용도일 수 있다. 본 발명에 따른 흡착제는 높은 비표면적을 가지며, 메조기공이 높은 비율로 포함되어 있어 기체에 대한 확산저항이 매우 낮아 목적하는 가스를 빠르게 흡착하고 탈착할 수 있으며, 높은 용량의 가스를 흡착할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명은 상술한 바와 같은 활성탄을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄은 비표면적이 넓을 뿐만 아니라, 미세기공 및 메조기공을 포함하는 계층적 기공 구조가 잘 발달되어 있고 메조기공이 차지하는 비율이 높으므로, 비축전용량 등의 전기적 특성이 향상된 슈퍼커패시터를 구현하는 데에 적합하다.
- [0041] 일 실시예에 있어서, 상기 슈퍼커패시터는 전류밀도가 1 A/g 일 때의 비축전용량이 150 F/g 이상일 수 있으며, 구체적으로는 200 F/g 또는 250 F/g 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로는 270 F/g 이상이며, 보다 더 구체적으로는 300 F/g 이상일 수 있으며, 상한은 이에 제한되는 것은 아니나 예를 들어 700 F/g 또는 500 F/g 일 수 있다.
- [0042] 상기 범위의 비축전용량을 만족하는 슈퍼커패시터는 현저히 우수한 에너지 저장 및 출력 성능을 나타낼 수 있으며, 이는 상기 활성탄이 상술한 기공 특성을 가짐으로써 높은 전류 밀도에서도 빠른 이온 확산이 가능하게 하여 우수한 성능을 부여할 수 있는 것이다. 또한, 상기 활성탄을 포함하는 슈퍼커패시터는 이온 전도성이 탁월하며, 고효율, 우수한 이온 저장성 및 높은 에너지 밀도를 유지하는 등의 탁월한 전기화학적 특성을 구현할 수 있다.

- [0043] 일 실시예에 있어서, 상기 활성탄은 상술한 기공 특성을 만족하는 한 제한되지 않으나, 후술하는 제조방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0045] 일 실시예에 따른 활성탄의 제조방법은,
- [0046] 목재를 수용성 염 및 활성화제를 포함하는 수용액에 함침시키는 제1단계;
- [0047] 상기 수용액에 함침된 목재를 50 °C 내지 100 °C에서 건조시키는 제2단계; 및
- [0048] 상기 건조된 목재를 비활성 기체 분위기 하에서 400 °C 내지 1,200 °C에서 탄화시키는 제3단계; 를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 제조방법에 의하여 제조되는 활성탄은, 미세기공(Micropore) 및 메조기공(Mesopore)의 계층적 기공구조를 포함하고, 메조기공의 면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상 또는 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이며, 미세기공의 비표면적(A1) 대비 메조기공의 비표면적(A2)의 비(A2/A1)는 0.1 이상 또는 0.2 이상인 특징을 가지므로, 전기화학적 특성이 우수하여 이차전지, 연료전지, 슈퍼커패시터 및 태양빛을 흡수하여 증기를 발생시키는 태양광 증기발전 등의 전극재료, 축전식 탈염 등의 수처리 시스템 및 염료, 이산화탄소와 메탄 등 가스 흡착제와 같은 다양한 분야에 활용될 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 활성탄의 제조방법은 목재를 염 및 활성화제를 포함하는 수용액에 함침시킨 후에 탄화 과정을 진행함으로써 탄화 및 활성화 두 단계로 이루어진 종래의 공정을 단일의 공정으로 진행하여 제조 공정이 간단한 활성탄 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0051] 상기 제1단계는 목재를 수용성 염 및 활성화제를 포함하는 수용액에 함침시키는 단계로서, 상기 수용성 염은 알칼리금속 염이고 상기 활성화제는 알칼리금속 수산화물일 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 수용성 염은 소듐 클로라이드(NaCl) 및 포타슘 클로라이드(KCl)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합이고, 상기 활성화제는 NaOH 및 KOH으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.
- [0052] 일 실시예에 있어서, 상기 수용액에서 수용성 염의 농도는 0.1 M 내지 3.0 M 또는 0.5 M 내지 2.0 M일 수 있다.
- [0053] 일 실시예에 있어서, 상기 수용액에서 활성화제의 농도는 0.1 M 내지 4.0 M, 0.5 M 내지 3.0 M 또는 1.0 M 내지 3.0 M일 수 있다.
- [0054] 일 실시예에 있어서, 상기 수용성 염 및 활성화제의 몰비가 1 : 0.5 내지 5일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1 : 0.7 내지 3일 수 있다.
- [0055] 일 실시예에 있어서, 상기 수용성 염 및 활성화제의 중량비가 1 : 0.1 내지 5일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1 : 0.5 내지 2일 수 있으며, 이의 비제한적인 일 예는 1: 0.5, 1: 1 또는 1: 2일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 제2단계는 상기 수용액에 함침된 목재를 50 °C 내지 100 °C에서 건조시키는 단계로서, 구체적으로는 70 °C 내지 90 °C에서 건조시킬 수 있으며, 상기 건조 시간은 이에 반드시 제한되는 것은 아니나, 10시간 내지 15시간, 구체적으로는 12시간 내지 15시간일 수 있다.
- [0057] 상기 제3단계는 상기 건조된 목재를 비활성 기체 분위기 하에서 400 °C 내지 1,200 °C에서 탄화시키는 단계로서, 구체적으로는 500 °C 내지 1,200 °C, 700 °C 내지 1,200 °C 또는 800 °C 내지 1,000 °C에서 탄화시킬 수 있으며, 상기 비활성 기체는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 크립톤 중에서 선택된 적어도 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 질소일 수 있다. 또한, 상기 탄화 시간은 이에 반드시 제한되는 것은 아니나, 10분 내지 5시간 또는 10분 내지 2시간일 수 있다.
- [0058] 일 실시예에 있어서, 상기 제3단계 이후, 상기 활성탄을 산성 용액으로 세척하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 산성 용액의 비제한적인 일 예는 염산, 황산 또는 질산일 수 있다.
- [0059] 일 실시예에 있어서, 상기 목재는 목재 부산물일 수 있으며, 이의 비제한적인 예는 폐목재, 장작, 목재칩, 톱밥 등일 수 있다.
- [0061] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예 및 실험예

는 본 발명의 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] <실시예 1>

[0063] 증류수 200 ml에 NaCl 12 g 및 NaOH 24 g을 투입한 후 혼합하여 염/활성화제(NaCl/NaOH) 수용액을 제조하였다.

[0064] 상기 제조한 염/활성화제(NaCl/NaOH) 수용액에 목재 부산물 6 g을 12시간 동안 함침한 후 세척하지 않고 그대로 80 °C의 오븐에서 12시간 동안 건조한 다음 분당 5 °C의 승온속도로 800 °C에 도달한 후 1시간 동안 질소 분위기의 관형 탄화로에서 탄화하여 탄화물을 제조하였다. 이후, 제조된 탄화물을 1 M의 HCl과 증류수로 세척하여 활성탄을 제조하였다.

[0066] <실시예 2>

[0067] 실시예 1에서 NaCl 및 NaOH을 18 g씩 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 활성탄을 제조하였다.

[0069] <실시예 3>

[0070] 실시예 1에서 NaCl 및 NaOH을 각각 24 g 및 12 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 활성탄을 제조하였다.

[0072] <실시예 4>

[0073] 실시예 1에서 NaCl 및 NaOH 대신 KCl 및 KOH를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 활성탄을 제조하였다.

[0075] <비교예 1>

[0076] 염/활성화제(NaCl/NaOH) 수용액에 목재 부산물을 함침하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 활성탄을 제조하였다.

[0078] <비교예 2>

[0079] 실시예 1에서 염/활성화제(NaCl/NaOH) 수용액 대신에 NaCl 수용액(NaCl 36 g 및 증류수 200 ml)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 활성탄을 제조하였다.

[0081] <비교예 3>

[0082] 실시예 1에서 염/활성화제(NaCl/NaOH) 수용액 대신에 NaOH 수용액(NaOH 36 g 및 증류수 200 ml)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 활성탄을 제조하였다.

[0084] <실험예 1> 활성탄의 기공 특성 평가

[0085] 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 제조된 활성탄에 대하여, 423 K에서 20 μ Torr까지 12 시간 동안 탈 가스 시킨 후 77 K에서 Nano POROSITY-XQ 흡착 분석기(미래에스아이)를 이용하여 질소(N₂) 흡착-탈착 시험을 하였다. 이때 흡착된 질소기체 분자의 부피와 Brunauer-Emmett-Teller(BET)식을 이용하여 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 제조된 활성탄의 비표면적과 기공 특성을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1 및 도 1 내지 도 4에 나타내었다.

표 1

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
비표면적(m^2/g)	1406.51	4.04	1100.7	914.36
총기공부피(cm^3/g)	0.97	0.05	0.34	0.6
메조기공부피(cm^3/g)	0.43	0.05	0.13	0.37
미세기공부피(cm^3/g)	0.54	0	0.21	0.23
메조기공면적(A2) (m^2/g)	353.60	36.32	180.87	317.83
미세기공면적(A1) (m^2/g)	1089.45	1.60	903.68	694.48
$\text{A2}/\text{A1}$	0.325	22.7	0.2	0.457
BJH 기공 크기(nm)	3.874	3.494	3.287	3.683

<실험예 2> 전기화학적 특성 평가

실시예 1에 따라 제조된 활성탄, carbon black 및 PTFE(Polytetrafluoro ethylene)를 8:1:1의 비율로 DMF 용매에 혼합하여 슬러리를 제조한 후, Nickel 폼에 코팅한 후 오븐에서 70 °C에서 12시간 동안 건조하여 working electrode를 제조하였다. Pt 전극과 Hg/HgO 전극을 각각 counter electrode 및 reference electrode로 사용하였다. 이때 전해질은 KOH 수용액(6.0 M)을 사용하였으며, ZIVE MP2A electrochemical workstation(원아텍(주))를 이용하여 Galvanostatic charge/discharge test를 1 A/g 내지 50 A/g의 current density에서 전기화학적 특성을 평가하였으며, 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 제조된 활성탄을 사용하여 동일한 방법으로 전기화학적 특성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 2, 도 5 및 도 6에 나타내었다.

표 2

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
비축전용량(F/g)	310	30	243	287

도 4 및 표 2에서 알 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄을 슈퍼커패시터 소재로 활용 시 우수한 비축전용량을 나타내며, 상기 활성탄이 높은 비표면적 및 계층적 구조를 가짐으로써 우수한 전기화학적 특성을 구현할 수 있는 것임을 확인할 수 있었다.

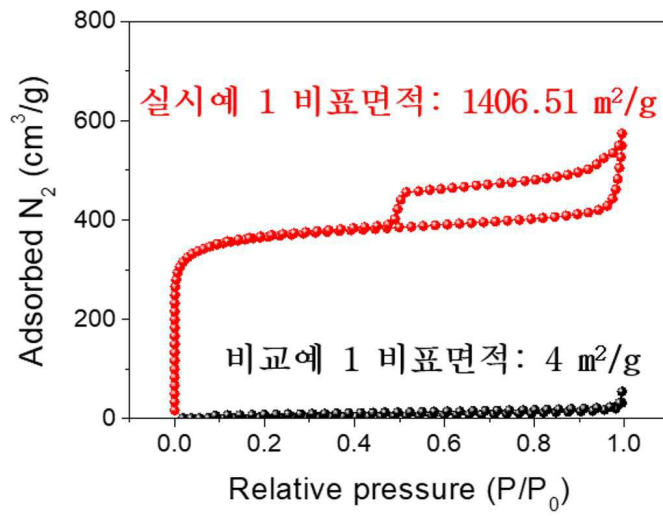
실시예 1에서 제조된 활성탄을 슈퍼커패시터 전극의 활물질로 사용한 결과 310 F/g(@1 A/g)의 높은 비축전용량을 가지고 10 A/g에서 65%, 50 A/g에서 30%의 우수한 율속을 가지는 것을 확인하였다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄은 슈퍼커패시터와 리튬 이차전지 등 에너지저장소자의 전극 활물질에 사용하기에 적합함을 확인할 수 있으며, 이외에도 이산화탄소와 메탄 등 가스 흡착 및 분리 등의 다양한 에너지와 환경 분야에서 활용이 가능하다.

이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 본 발명이 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

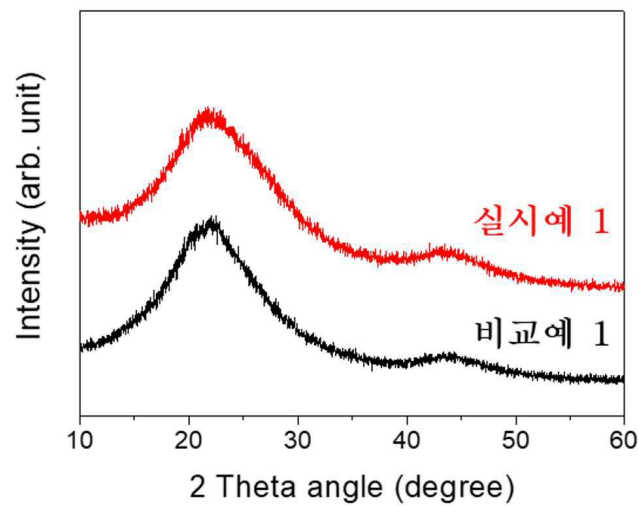
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

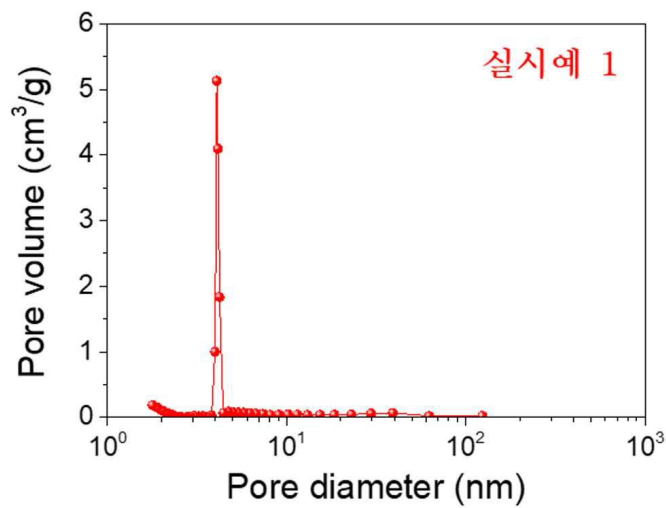
도면1



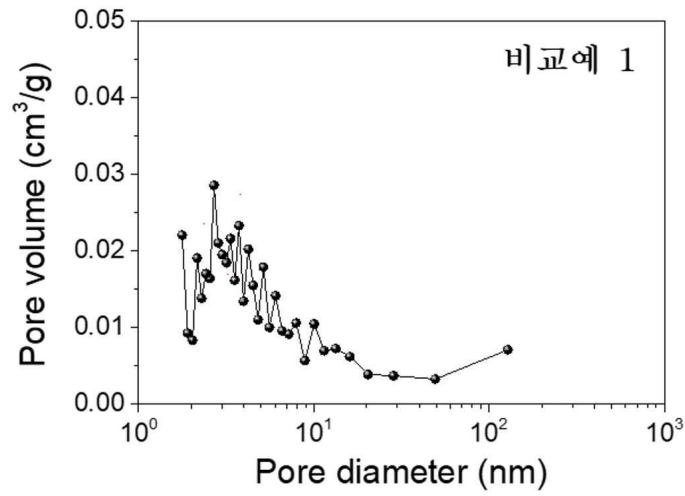
도면2



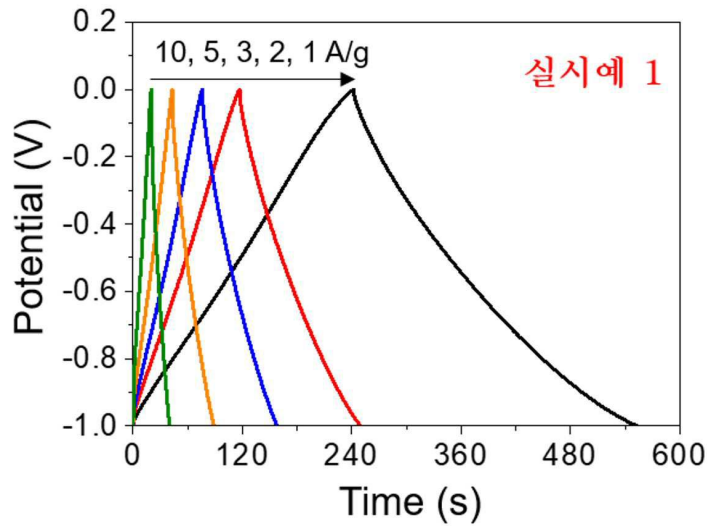
도면3



도면4



도면5



도면6

