(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0114591
(43) 공개일자 2017년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/08 (2006.01) *B02C 17/00* (2006.01)
C01B 32/336 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/366 (2017.08)
B02C 17/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0041810
(22) 출원일자 2016년04월05일
심사청구일자 2016년04월05일

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
배신태
경기도 화성시 향남읍 행정중앙1로 39,406동 602호 (향남시범넓은들마을에일린의뜰아파트)
허영정
충청북도 단양군 단양읍 상진18길 5, 가동 202호 (서주빌라)
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1, 503동 2103호 (역삼동, 개나리SK뷰)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **활성탄소 제조방법**

(57) 요 약

활성탄소 제조방법에 관한 것으로, 활성탄소 전구체를 준비하는 단계; 상기 활성탄소 전구체를 열처리하여 탄화하는 탄화 단계; 상기 탄화 단계에서 탄화된 활성탄소 전구체를 분쇄하는 균일화 단계; 상기 균일화된 활성탄소 전구체에 산화제 및 증류수를 투입, 및 열처리하여 상기 활성탄소 전구체를 활성화시키는 활성화 단계; 및 상기 활성화된 활성탄소 전구체, 질소원료, 및 용매를 혼합, 및 반응시켜 상기 활성탄소 전구체 표면에 질소계 작용기를 도입하는 질소계 작용기 도입단계;를 포함하는, 활성탄소 제조방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 32/336 (2017.08)
C01B 32/354 (2017.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

활성탄소 전구체를 준비하는 단계;

상기 활성탄소 전구체를 열처리하여 탄화하는 탄화 단계;

상기 탄화 단계에서 탄화된 활성탄소 전구체를 분쇄하는 균일화 단계;

상기 균일화된 활성탄소 전구체에 산화제 및 증류수를 투입, 및 열처리하여 상기 활성탄소 전구체를 활성화시키는 활성화 단계; 및

상기 활성화된 활성탄소 전구체, 질소원료, 및 용매를 혼합, 및 반응시켜 상기 활성탄소 전구체 표면에 질소계 작용기를 도입하는 질소계 작용기 도입단계;를 포함하는,

활성탄소 제조방법.

청구항 2

제 1항에서,

상기 활성화 단계에서,

상기 산화제는 H_2O_2, HNO_3, O_3, N_2O, H_2SO_4, F_2, Cl_2, 또는 이들의 조합인 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 3

제 1항에서,

상기 활성화 단계에서,

상기 산화제 및 증류수의 총 부피 100부피%에 대하여,

상기 산화제의 부피는 10부피% 이상, 및 50부피% 이하인 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 4

제 1항에서,

상기 활성화 단계는,

700℃ 이상, 및 1000℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 5

제 1항에서,

상기 활성화 단계는,

상기 활성탄소 전구체에, 상기 산화제 및 증류수의 혼합물을 1ml/h 이상, 및 100ml/h 이하의 속도로 주입하면서 수행되는 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 6

제 5항에서,

상기 활성화 단계는,

0bar 초과, 및 5bar 이하의 압력 하에서 수행되는 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 7

제 1항에서,

상기 활성화 단계는,

1시간 이상, 및 5시간 이하의 시간 동안 수행되는 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 8

제 1항에서,

상기 질소계 작용기 도입단계에서,

상기 질소 원료는,

아민(amine)계 화합물, 폴리피롤 (polypyrrole), 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 메타크리레이트 (Poly(vinylidene chloride-co- acrylonitrile-co-methyl methacrylate), 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-비닐- 클로라이드) (Poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride), 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-메틸 아크릴레이트 (Poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate), 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 9

제 1항에서,

상기 질소계 작용기 도입단계는,

60℃ 이상, 및 120℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 10

제 1항에서,

상기 질소계 작용기 도입단계에서,

상기 질소원료의 혼합량은, 상기 활성탄소 전구체의 혼합량 100중량부에 대하여,

0.1중량부 이상, 및 20중량부 이하인 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 11

제 1항에서,

상기 질소계 작용기 도입단계에서,

상기 용매는 히드록시기(-OH)기를 갖는 화합물인 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 12

제 11항에서,

상기 용매는,

에탄올, 에틸렌글리콜, 다이에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 1,2-프로판다이올, 도데칸다이올, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 13

제 12항에서,

상기 활성화된 활성탄소 전구체, 질소원료, 및 용매를 혼합, 및 반응시켜 상기 활성탄소 전구체 표면에 질소계 작용기를 도입하는 질소계 작용기 도입단계;에서,

산이 더 혼합되는 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 14

제 13항에서,

상기 산은,

염산, 황산, 또는 이들의 혼합물인 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 15

제 1항에서,

상기 균일화 단계 이후에,

균일화된 활성탄소 전구체를 100um 이상, 및 250um 이하 크기의 체로 걸러 전구체를 선별하는 선별 단계;를 더 포함하는 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 16

제 1항에서,

상기 균일화 단계는,

볼밀(Ball mill)을 이용하여 수행되고,

상기 볼밀에 사용되는 볼(ball)의 입경은 1mm 이상, 및 20mm 이하인 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 17

제 16항에서,

상기 균일화 단계에서,

상기 활성탄소 전구체, 및 볼밀(Ball mill)에 사용되는 볼(ball)의 총 부피 100부피%에 대하여,

상기 활성탄소 전구체의 부피는 0.1부피% 이상, 및 40부피% 이하인 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 18

제 16항에서,

상기 균일화 단계에서,

상기 볼밀(Ball mill)처리속도는 100rpm 이상, 및 500rpm 이하인 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 19

제 16항에서,

상기 균일화 단계에서,

상기 볼밀(Ball mill)처리 시간은 30분 이상, 및 5시간 이하인 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 20

제 1항에서,

상기 탄화 단계는,

700℃ 이상, 및 1000℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인,

활성탄소 제조방법.

청구항 21

제 1항에서,

활성탄소 전구체를 준비하는 단계;에서,

상기 활성탄소 전구체는,

녹말, 코코넛피, 귤피, 오렌지피, 커피찌꺼기, 대나무줄기, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

활성탄소 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 활성탄소 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화석연료 고갈 및 온실가스 배출 등의 문제로 최근 친환경차에 대한 관심이 급증하고 있다. 친환경차 중 특히, 전기차의 주행거리가 중요한 문제로 부상하고 있다.

[0003] 전기차는 냉난방에 있어서, 내연기관차량과는 달리 난방을 위한 폐열원(엔진냉각수) 및 냉매 압축을 위한 엔진의 폐동력이 없다. 이에, PTC히터(positive temperature coefficient heater) 및 냉매 압축 동력이 별도로 필요하게 되어, 추가 전력을 소모하게 된다. 이에 따라 주행거리가 30 내지 50% 감소되는 문제가 있다.

[0004] 따라서, 냉온기를 보존하기 위해 외기도입 최소화가 필요하다. 그런데 이 경우 탑승자가 배출하는 이산화탄소에 의해 차량 내부의 이산화탄소 농도가 점차 높아지게 되어(2,000ppm 이상 졸음유발, 5,000ppm 이상 호흡곤란) 주행 시 안전 문제가 발생한다.

[0005] 이에, 차량 내 이산화탄소를 저감하기 위한 연구가 지속되고 있다. 현재 일부 고급 차량에 에어 필터(활성탄)가

적용되고 있다. 그러나 이들은 휘발성 유기 화합물(Volatile organic compounds, VOC) 등의 유해가스 또는 미세먼지를 제거하는 역할을 할 수 있으나, 이산화탄소를 제거할 수 없는 문제가 있다.

[0006] 또한, 종래의 활성탄소 제조 방법은 야자각, 코코넛껍질 등의 다양한 식물성 원료를 프리커서로, 비활성 분위기 하에서 고온 열처리하여 탄화과정을 거친 후, 추가적으로 고온의 화학적 또는 물리적 활성화 과정을 거쳐, 기공이 다량발현 될 수 있게 하는 방식으로 수행되고 있다. 그러나 이러한 방법은, 제조된 활성탄소 표면기공 크기가 미세기공부터 대기공까지 넓은 분포로 기공의 균일성이 떨어지며, 균일한 1nm 이하의 초미세기공의 발현이 어려운 문제가 있다.

[0007] 이에, 이산화탄소의 흡착능을 향상시키기 위한 연구가 시급한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 구현예는, 미세기공의 다량발현, 및 질소계 작용기 도입을 통한, 이산화탄소의 선택적 흡착능이 개선된 활성탄소의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현예는, 활성탄소 전구체를 준비하는 단계; 상기 활성탄소 전구체를 열처리하여 탄화하는 탄화 단계; 상기 탄화 단계에서 탄화된 활성탄소 전구체를 분쇄하는 균일화 단계; 상기 균일화된 활성탄소 전구체에 산화제 및 증류수를 투입, 및 열처리하여 상기 활성탄소 전구체를 활성화시키는 활성화 단계; 및 상기 활성화된 활성탄소 전구체, 질소원료, 및 용매를 혼합, 및 반응시켜 상기 활성탄소 전구체 표면에 질소계 작용기를 도입하는 질소계 작용기 도입단계;를 포함하는, 활성탄소 제조방법을 제공한다.

[0010] 상기 활성화 단계에서, 상기 산화제는 H_2O_2, HNO_3, O_3, N_2O, H_2SO_4, F_2, Cl_2, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0011] 상기 활성화 단계에서, 상기 산화제 및 증류수의 총 부피 100부피%에 대하여, 상기 산화제의 부피는 10부피% 이상, 및 50부피% 이하인 것일 수 있다.

[0012] 상기 활성화 단계는, 700℃ 이상, 및 1000℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0013] 상기 활성화 단계는, 상기 활성탄소 전구체에, 상기 산화제 및 증류수의 혼합물을 1ml/h 이상, 및 100ml/h 이하의 속도로 주입하면서 수행되는 것일 수 있다.

[0014] 상기 활성화 단계는, 0bar 초과, 및 5bar 이하의 압력 하에서 수행되는 것일 수 있다.

[0015] 상기 활성화 단계는, 1시간 이상, 및 5시간 이하의 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0016] 상기 질소계 작용기 도입단계에서, 상기 질소 원료는, 아민계 화합물, 폴리피롤 (polypyrrole), 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 메타크리레이트 (Poly(vinylidene chloride-co- acrylonitrile-co-methyl methacrylate), 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-비닐- 클로라이드) (Poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride), 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-메틸 아크릴레이트 (Poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 질소계 작용기 도입단계는, 60℃ 이상, 및 120℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0018] 상기 질소계 작용기 도입단계에서, 상기 질소원료의 혼합량은, 상기 활성탄소 전구체의 혼합량 100중량부에 대하여, 0.1중량부 이상, 및 200중량부 이하인 것일 수 있다.

[0019] 상기 질소계 작용기 도입단계에서, 상기 용매는 히드록시기(-OH)를 갖는 화합물인 것일 수 있다.

[0020] 상기 용매는, 에탄올, 에틸렌글리콜, 다이에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 1,2-프로판다이올, 도데칸다이올, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 상기 활성화된 활성탄소 전구체, 질소원료, 및 용매를 혼합, 및 반응시켜 상기 활성탄소 전구체 표면에 질소계

작용기를 도입하는 질소계 작용기 도입단계;에서, 산이 더 혼합되는 것일 수 있다.

[0022] 상기 산은, 염산, 황산, 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.

[0023] 상기 균일화 단계 이후에, 균일화된 활성탄소 전구체를 100um 이상, 및 250um 이하 크기의 체로 걸러 전구체를 선별하는 선별 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0024] 상기 균일화 단계는, 볼밀(Ball mill)을 이용하여 수행되고, 상기 볼밀에 사용되는 볼(ball)의 입경은 1mm 이상, 및 20mm 이하인 것일 수 있다.

[0025] 상기 균일화 단계에서, 상기 활성탄소 전구체, 및 볼밀(Ball mill)에 사용되는 볼(ball)의 총 부피 100부피%에 대하여, 상기 활성탄소 전구체의 부피는 0.1부피% 이상, 및 40부피% 이하인 것일 수 있다.

[0026] 상기 균일화 단계에서, 상기 볼밀(Ball mill)처리속도는 100rpm 이상, 및 500rpm 이하인 것일 수 있다.

[0027] 상기 균일화 단계에서, 상기 볼밀(Ball mill)처리 시간은 30분 이상, 및 5시간 이하인 것일 수 있다.

[0028] 상기 탄화 단계는, 700℃ 이상, 및 1000℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0029] 활성탄소 전구체를 준비하는 단계;에서, 상기 활성탄소 전구체는, 녹말, 코코넛피, 귤피, 오렌지피, 커피찌꺼기, 대나무줄기, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 일 구현예는, 미세기공의 다량발현, 및 질소계 작용기 도입을 통한, 이산화탄소의 선택적 흡착능이 개선된 활성탄소의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 활성탄소 제조방법의 개략적인 구성도이다.

도 2는 활성 탄소 표면에 질소계 작용기 도입을 확인한 데이터이다.

도 3은 이산화탄소 흡착능 측정 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0034] 본 명세서 전체에서, 초미세기공(ultramicropore)이란 직경이 1nm 이하인 기공을 의미한다. 또한, 미세기공(micropore)란 직경이 2nm 이하인 기공을 의미한다. 또한, 중형기공(mesopore)란 직경이 2nm 초과, 및 50nm 이하인 기공을 의미한다.

[0036] 전술한 바와 같이, 종래의 활성탄소는 표면기공 크기가 미세기공부터 대기공까지 넓은 분포로 기공의 균일성이 떨어지며, 균일한 초미세기공의 발현이 어려운 문제가 있어 왔다.

[0037] 이에, 본 발명에서는 초미세기공이 다량 발현됨과 동시에, 활성탄소 표면에 염기 활성점을 도입하여 이산화탄소 흡착능이 현저히 향상된 활성탄소를 제조하기 위한 방법을 제공하고자 한다.

[0039] 도 1은 본 발명의 일 구현예의 활성탄소 제조방법의 대략적인 구성도이다. 이하, 도 1을 참조하여, 본 발명의 일 구현예에 따른 활성탄소 제조방법에 자세히 설명한다.

[0041] 본 발명의 일 구현예는, 활성탄소 전구체를 준비하는 단계; 상기 활성탄소 전구체를 열처리하여 탄화하는 탄화 단계; 상기 탄화 단계에서 탄화된 활성탄소 전구체를 분쇄하는 균일화 단계; 상기 균일화된 활성탄소 전구체에 산화제 및 증류수를 투입, 및 열처리하여 상기 활성탄소 전구체를 활성화시키는 활성화 단계; 및 상기 활성화된

활성탄소 전구체, 질소원료, 및 용매를 혼합, 및 반응시켜 상기 활성탄소 전구체 표면에 질소계 작용기를 도입하는 질소계 작용기 도입단계;를 포함하는, 활성탄소의 제조방법을 제공한다.

[0042] 활성탄소의 분쇄는 볼밀(Ball mill)을 이용하여 수행될 수 있다. 활성탄소 전구체를 볼밀을 이용하여 분쇄함으로써 입자 크기가 균일하며, 불순물이 제거된 고품질의 활성탄소의 제조가 가능하다. 다만 이에 한정하는 것은 아니고 균일한 분쇄가 가능하면 볼밀 이외의 밀링방식이나 다른 분쇄방법이 채용될 수 있다.

[0043] 또한, 산화제와 증류수를 동시에 이용하여, 활성탄소 전구체를 활성화(산화제-스팀 활성화) 시킴으로써 스팀 분자의 활성도를 높여 탄소표면에 선택적으로 직경 1nm 이하의 초미세기공의 발현을 증대시킬 수 있다. 이에, 활성탄소의 비표면적 및 기공의 균일도가 증가할 수 있다.

[0045] 이하, 제조방법 각 단계 및 제조된 활성탄소에 대해 자세히 설명한다.

[0047] 상기 활성탄소 전구체를 준비하는 단계(S10);에서, 상기 활성탄소 전구체는, 녹말, 코코넛피, 귤피, 오렌지피, 커피찌꺼기, 대나무줄기, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니고, 활성탄소 전구체로 이용 가능한 다양한 식물질 기반의 물질은 모두 사용 가능하다. 이러한 저렴한 식물질 기반의 물질을 전구체로 사용함으로써, 저가 활성탄소의 제조가 가능한 이점이 있다.

[0049] 상기 활성탄소 전구체를 열처리하여 탄화하는 탄화 단계(S20);는 불활성 가스 분위기에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 불활성가스는 질소(N_2), 또는 아르곤(Ar)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0050] 상기 탄화 단계의 열처리 온도는 700℃ 이상, 및 1000℃ 이하일 수 있다. 700℃ 미만에서는 탄화가 완전히 이루어지지 않을 수 있다. 700℃ 이상, 및 1000℃ 이하의 온도에서 충분하게 탄화가 이루어지기 때문에 1000℃ 초과의 온도로 열처리할 필요는 없다. 1000℃를 초과하는 경우, 불필요한 비용이 발생하고, 탄화수율이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

[0052] 상기 탄화 단계에서 탄화된 활성탄소 전구체를 분쇄하는 균일화 단계(S30);는 볼밀(ball mill)을 이용하여 수행할 수 있으며, 상기 볼밀에 사용되는 볼(ball) 및 볼밀 용기의 재질은 서스(SUS), 또는 지르코니아(ZrO_2)를 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0053] 상기 볼밀(Ball mill)에 사용되는 볼(ball)의 입경은 1mm 이상, 및 20mm 이하인 것일 수 있다. 볼(ball)의 크기가 너무 작은 경우, 수율이 급속도로 작아지며, 입자에 불순물의 상대적 함량이 증가하는 문제가 발생할 수 있다. 반면, 크기가 너무 클 경우, 사이즈가 큰 입자가 주로 생성되어, 볼밀의 효과 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0054] 상기 활성탄소 전구체, 및 볼밀(Ball mill)에 사용되는 볼(ball)의 총 부피 100부피%에 대하여, 상기 활성탄소 전구체의 부피는 0.1부피% 이상, 및 40부피% 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 0.1부피%이상, 및 30부피% 이하; 10부피% 이상, 및 30부피% 이하인 것일 수 있다. 볼(ball)의 부피에 비해, 전구체의 부피가 너무 클 경우 볼밀의 효과의 저하 문제가 발생할 수 있다. 반면, 전구체의 부피가 너무 작을 경우 볼밀시 열의 발생의 증가로 인한 수율의 감소 문제가 발생할 수 있다.

[0055] 상기 볼밀(Ball mill)처리속도는 100rpm 이상, 및 500rpm 이하인 것일 수 있다. 볼밀 처리속도가 너무 빠를 경우, 반응용기 안의 과열 문제가 발생할 수 있다. 반면, 볼밀 처리속도가 너무 느릴 경우, 볼밀효과 감소로 인한 효과 미비 문제가 발생할 수 있다.

[0056] 상기 볼밀(Ball mill)처리 시간은 30분 이상, 및 5시간 이하인 것일 수 있다. 볼밀 처리시간이 너무 길 경우, 전체적인 수율감소 및 입자사이즈의 전체적인 감소 문제가 발생할 수 있다. 반면, 볼밀 처리시간이 너무 짧을 경우, 볼밀효과 감소로 인한 문제가 발생할 수 있다.

[0057] 상기와 같이 볼밀처리를 통한 균일화 후, 불순물 제거를 위해 산을 통해 전구체를 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 상기 산은 염산, 질산, 또는 황산을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0058] 또한, 추가적으로, 상기 균일화 및 산세척 이후에, 상기 균일화된 활성탄소 전구체를 100um 이상, 및 250um 이하 크기의 체로 걸러 전구체를 선별하는 선별 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다. 이를 통해, 입자크기가 균일하고, 비표면적이 높고, 불순물이 제거된 활성탄소의 제조가 수득이 가능하다. 활성탄소의 입자크기의 균일도는 실제 제품 적용을 위한 활성탄소의 가공시 중요한 문제가 될 수 있다. 예를 들어, 정수기 필터, 차량용 에어컨 필터, 또는 수퍼커패시터 전극 등에 활성탄소를 사용할 때, 바인더와 배합하여 펠렛(pellet)나 알갱이(granular) 형상으로 변형하여 사용한다. 이 때 입자크기가 균일하지 않으면, 성능이 저하되는 문제가 발생될 수 있다. 위와 같이 전구체를 100um 이상, 및 250um 이하 크기의 체로 걸러 전구체를 선별하는 경우, 차량용 에어컨 필터 등에 사용되기에 적합한 균일도를 얻어낼 수 있다.

[0059] 상기 균일화된 활성탄소 전구체에 산화제 및 증류수를 투입, 및 열처리하여 상기 활성탄소 전구체를 활성화시키는 활성화 단계(S40);에서, 상기 산화제는 H_2O_2, HNO_3, O_3, N_2O, H_2SO_4, F_2, Cl_2, 기타 할로겐족 산화제, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다. 보다 바람직하게는 H_2O_2가 좋지만, 이에 한정하는 것은 아니다. 전술한 바와 같이, 활성화 단계에서, 산화제와 증류수를 동시에 이용하여 활성탄소 전구체를 활성화(산화제-스팀 활성화) 시킴으로써, 스팀 분자의 활성도를 높여 탄소표면에 선택적으로 직경 1nm 이하의 초미세기공의 발현을 증대시킬 수 있다. 이에, 활성탄소의 비표면적 및 기공의 균일도가 증가할 수 있다.

[0060] 구체적으로, 종래의 활성탄소는 직경 2nm 수준의 미세기공율이 50 내지 70%이고, 2 내지 50nm 수준의 중형기공이 다량 존재(30 내지 50%)하여, 1nm 이하 수준의 초미세기공 발현이 어려운 문제가 있다. 그러나, 상기와 같이 산화제-스팀 활성화를 통해, 1nm이하 수준의 초미세기공을 다량 발현 시킬 수 있다.

[0061] 보다 구체적으로, 후술하는 실시예에서 뒷받침 되는 바와 같이, 상기와 같은 활성화를 통해 활성탄소 표면에 직경이 1.0nm 이하인 초미세기공이 형성될 수 있다. 보다 구체적으로는 0nm 초과, 및 1.0nm 이하; 0.3 nm 초과, 및 1.0nm 이하; 0.3nm 초과, 0.6nm 이하; 0.6nm 이하; 0nm 초과, 및 0.6nm 이하; 0.75nm 이하; 0.3nm 초과, 및 0.75nm 이하; 또는 0nm 초과, 및 0.75nm 이하; 인 것일 수 있다. 이 때, 활성탄소 표면의 총 기공부피는 0.5cm^3/g 이상, 및 0.7cm^3/g 이하인 것일 수 있는데, 이 중 초미세기공의 기공부피는 0.4cm^3/g 이상, 및 0.5cm^3/g 이하인 것일 수 있다. 또한, 상기 활성 탄소 표면의 기공 총 부피 100부피%에 대하여 상기 초미세기공의 부피는 67부피% 이상, 및 83부피% 이하인 것일 수 있다. 높은 초미세기공의 기공부피율을 통해 비표면적이 크게 향상될 수 있다. 구체적으로, 상기 활성탄소의 BET 비표면적은, 672.7m^2/g 초과인 것일 수 있다. 보다 구체적으로 672.7m^2/g 초과, 및 1185.1 m^2/g 이하인 것일 수 있다.

[0063] 상기 활성화 단계에서, 상기 산화제 및 증류수의 총 부피 100부피%에 대하여, 상기 산화제의 부피는 10부피% 이상, 및 50부피% 이하인 것일 수 있다. 또는, 5부피% 이상, 및 50부피% 이하; 5부피% 이상, 및 40부피% 이하; 5부피% 이상, 및 35부피% 이하; 5부피% 이상, 및 25부피% 이하; 또는 5부피% 이상, 및 15부피% 이하;인 것일 수 있다. 산화제의 비율이 증가됨에 따라 전구체 표면에 산소 관능기의 도입 비율 및 미세기공발달에 의한 비표면적의 증대효과를 나타낸다. 그러나, 산화제의 비율이 너무 높은 경우, 오히려 미세기공의 비율이 줄어들어 비표면적의 감소와 수율의 감소가 발생할 수 있다.

[0064] 상기 활성화 단계는, 700℃ 이상, 및 1000℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 700℃ 미만에서는 활성화 효과가 좋지 않으며, 1000℃ 이상에서는 급격한 수율저하가 발생할 수 있다.

[0065] 활성화 단계는, 상기 활성탄소 전구체를 퍼니스(furnace)에 투입 후, 산화제 및 증류수의 혼합물을 주입하면서 수행될 수 있다. 이 때, 상기 활성탄소 전구체가 투입된 퍼니스에, 상기 산화제 및 증류수의 혼합물을 1ml/h 이상, 및 100ml/h 이하의 속도로 주입하면서 퍼니스 내 압력을 0bar 초과, 및 5bar 이하로 조절할 수 있다. 보다 바람직하게는 2bar 이상, 및 5bar 이하인 것일 수 있다. 퍼니스 내 압력이 너무 낮은 경우 활성화 효과가 줄어들 수 있다. 반면, 퍼니스 내 압력이 너무 높은 경우, 미세기공의 붕괴와 중형 기공 이상의 발달이 두드러짐으로 인하여 비표면적이 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 압력이 높아짐에 따라 탄화수율이 급격히 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

[0066] 상기 활성화 단계는, 1시간 이상, 및 5시간 이하의 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 활성화 시간이 너무 긴 경우, 수율의 문제와 소재 전체적인 기공구조의 무너짐한 문제가 발생할 수 있다. 반면, 너무 짧은 경우, 활성화효과 미비한 문제가 발생할 수 있다.

[0068] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 활성탄소의 제조방법은, 상기 활성화된 활성탄소 전구체, 질소원료, 및 용매를 혼합, 및 반응시켜 상기 활성탄소 전구체 표면에 질소계 작용기를 도입하는 질소계 작용기 도입단계;를 더 포함하는 것일 수 있다. 전술한 산화제-스팀 활성화 단계에서, 산화제에 의한 표면산성점(Acidic site, δ+)의 도입으로 인해 이산화탄소 흡착능력이 감소할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 표면에 이산화탄소 흡착에 유리한 질소계 작용기를 도입하여 표면의 염기도를 증가시켜, 이산화탄소 흡착능력을 향상시킬 수 있다.

[0069] 상기 질소계 작용기 도입단계에서, 상기 질소원료는, 질소계 작용기를 포함한 유기화합물일 수 있다. 보다 구체적으로는 아민 화합물을 포함할 수 있다. 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), 폴리에틸렌디아민(poly ethylenediamine) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 폴리에틸렌디아민을 사용할 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니고, 유기계 작용기 도입이 가능한 모든 물질을 채용 가능하다. 구체적으로, 폴리피롤 (polypyrrole), 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 메타크리레이트 (Poly(vinylidene chloride-co- acrylonitrile-co-methyl methacrylate), 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-비닐-클로라이드) (Poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride), 폴리(비닐리덴 클로라이드-코-메틸 아크릴레이트 (Poly(vinylidene chloride-co-methyl acrylate), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0070] 상기 질소계 작용기 도입단계는, 60℃ 이상, 및 120℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 범위에서 질소계 작용기 도입 효율이 극대화될 수 있다. 보다 구체적으로는 80℃ 이상, 및 100℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0071] 상기 질소계 작용기 도입단계에서, 상기 질소원료의 혼합량은, 상기 활성탄소 전구체의 혼합량 100중량부에 대하여, 0.1중량부 이상, 및 200중량부 이하인 것일 수 있다. 질소원료의 양이 많아질수록 이산화탄소 흡착점이 증가하는 반면, 미세기공의 발현을 저해하는 문제가 발생할 수 있다. 이에, 질소원료의 함량은 상기 범위가 바람직하다. 보다 구체적으로는, 0.1중량부 이상, 및 150중량부 이하; 0.1중량부 이상, 및 100중량부 이하; 20중량부 이상, 및 2000중량부 이하; 20중량부 이상, 및 150중량부 이하; 50중량부 이상, 및 150중량부 이하;인 것일 수 있다.

[0073] 상기 질소계 작용기 도입 단계에서, 상기 용매는 히드록시기(-OH)를 가진 화합물을 사용할 수 있다. 예시적으로, 에탄올, 또는 폴리올 용매인 것일 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니다. 보다 구체적으로는, 하이드록시기(-OH)를 갖는 pH 7 이상의 용매를 사용할 수 있다. 이를 통해, 용질간의 분산성을 향상시켜 금속입자의 크기를 용이하게 제어할 수 있다. 상기 하이드록시기(-OH)를 갖는 pH 7 이상의 용매의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 에탄올, 에틸렌글리콜, 다이에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 1,2-프로판다이올, 도데칸다이올 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0074] 또한, 상기 용매에 산이 추가적으로 배합될 수 있다. 상기 산은 예시적으로 염산, 황산, 또는 이들의 조합인 것일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 산은 질소계 작용기 도입을 위한 산성 활성점을 도입하는 역할을 한다.

[0076] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0078] **실시예**

[0080] 비교예 1

[0082] 식물기반 활성탄소 전구체(녹말)를 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2)분위기 하에서 2℃/min의 승온속도로 800℃까지 승온시켜 90분간 유지하여 탄화한 후, 실온까지 냉각시켰다. 이후, 상기와 같이 제조된 샘플을 1 M 염산용액과 증류수를 이용하여 1-2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조하였다.

[0083] 상기 탄화된 활성탄소 전구체를 볼밀을 이용하여 분쇄한 뒤, 1 M의 염산용액에 차례로 세척하고, 진공오븐에 건조하여 활성탄소를 수득하였다. 볼밀 분쇄시, 직경 5mm 및 10mm의 지르코니아 볼을 혼합하여 이용(5mm : 10mm = 30부피% : 70부피%)하였고, 360 rpm으로, 1 시간 동안 분쇄를 수행하였다. 또한, 상기 활성탄소 전구체, 및 볼밀(Ball mill)에 사용되는 볼(ball)의 총 부피 100부피%에 대하여, 상기 활성탄소 전구체의 부피는 30 부피%로 하였다.

[0085] 비교예 2

[0087] 식물기반 활성탄소 전구체(녹말)를 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2)분위기 하에서 2℃/min의 승온속도로 800℃까지 승온시켜 90분간 유지하여 탄화한 후, 실온까지 냉각시켰다. 이후, 상기와 같이 제조된 샘플을 1 M 염산용액과 증류수를 이용하여 1-2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조하였다.

[0088] 상기 탄화된 활성탄소 전구체를 볼밀을 이용하여 분쇄한 뒤, 1 M의 염산용액에 차례로 세척하고, 진공오븐에 건조하였다. 볼밀 분쇄시, 직경 5mm 및 10mm의 지르코니아 볼을 혼합하여 이용(5mm : 10mm = 30부피% : 70부피%)하였고, 360 rpm으로, 1 시간 동안 분쇄를 수행하였다. 또한, 상기 활성탄소 전구체, 및 볼밀(Ball mill)에 사용되는 볼(ball)의 총 부피 100부피%에 대하여, 상기 활성탄소 전구체의 부피는 30 부피%로 하였다.

[0089] 이후, 탄화된 녹말을 알루미나 보트에 골고루 펴 튜브형 퍼니스에 위치시켰다.

[0090] 이후, 질소(N_2)분위기 하에서 2 ℃/min의 승온속도로 800℃까지 승온시킨 뒤 질소(N_2) 기체의 공급을 중단하고, 증류수를 6 ml/h 의 속도로 주입하며 퍼니스 안의 압력을 2 bar로 1시간 유지하며 활성화시켰다.

[0091] 이후, 1 M 염산용액과 증류수를 이용하여 1-2회 세척하여 120℃에서 12 시간 이상 완전 건조하여 활성탄소를 수득하였다.

[0093] 실시예 1

[0095] 식물기반 활성탄소 전구체(녹말)를 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2)분위기 하에서 2℃/min의 승온속도로 800℃까지 승온시켜 90분간 유지하여 탄화한 후, 실온까지 냉각시켰다. 이후, 상기와 같이 제조된 샘플을 1 M 염산용액과 증류수를 이용하여 1-2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조하였다.

[0096] 상기 탄화된 활성탄소 전구체를 볼밀을 이용하여 분쇄한 뒤, 1 M의 염산용액에 차례로 세척하고, 진공오븐에 건조하였다. 볼밀 분쇄시, 직경 5mm 및 10mm의 지르코니아 볼을 혼합하여 이용(5mm : 10mm = 30부피% : 70부피%)하였고, 360 rpm으로, 1 시간 동안 분쇄를 수행하였다. 또한, 상기 활성탄소 전구체, 및 볼밀(Ball mill)에 사용되는 볼(ball)의 총 부피 100부피%에 대하여, 상기 활성탄소 전구체의 부피는 30부피%로 하였다.

[0097] 이후, 분쇄된 전구체를 150um 체(sieve)로 걸러 선별하였다. 이후, 탄화된 녹말을 알루미나 보트에 골고루 펴 튜브형 퍼니스에 위치시켰다.

[0098] 이후, 질소(N_2)분위기 하에서 2 ℃/min의 승온속도로 800℃까지 승온시킨 뒤 질소(N_2) 기체의 공급을 중단하고, 과산화수소(산화제)와 증류수를 일정부피비 (10:90, 산화제 : 증류수) 로 혼합한 물질을 6 ml/h 의 속도로 주입하며 퍼니스 안의 압력을 2 bar로 1시간 유지하며 활성화시켰다.

[0099] 이후, 건조된 활성탄소를 1 M 염산용액과 증류수를 이용하여 1-2회 세척하여 120℃에서 12 시간 이상 완전 건조

하였다.

[0100] 상기 건조된 활성탄 10g을 폴리에틸렌디아민 1.5g이 용해된 질산/황산/에탄올 배합용액에 넣고 120℃에서 6시간 동안 교반 하였다. 이후, 상온까지 냉각하여, 에탄올에 5회 세척/건조하였다.

[0102] **실험예**

[0104] 실험예 1

[0106] 일본 BELSORP사 BELSORP MAX 장비를 사용하여 77K/ 질소흡착실험 진행하였다. 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[0107] 표 1의 데이터들의 도출과정은 다음과 같다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 식을 사용하여 비표면적을 도출하였다. 총 기공부피의 경우 상대압(Relative pressure) 0.990까지의 흡착곡선을 이용하여 구하였으며, 또한 Dubinin-Radushkevich (D-R) 식을 사용하여 미세기공부피를 도출하였으며, 중형기공부피의 경우 총기공부피에서 미세기공부피를 제외한 부피로 계산하였다.

[0108] 표 1에서 알 수 있듯이, 증류수만으로 스팀활성화를 수행한 비교예 2에 비하여, 산화제 및 증류수를 동시에 사용한 산화제-스팀 활성화를 수행한 실시예 1의 활성탄소의 경우 미세기공(micropore)이 발달이 향상되었다.

표 1

[0110]

구분	BET 비표면적 ($m^2 g^{-1}$)	총 기공부피 ($cm^3 g^{-1}$)	미세기공 (micropore) 기공부피 ($cm^3 g^{-1}$)	중형기공 (mesopore) 기공부피 ($cm^3 g^{-1}$)	미세기공 (micropore) 기공부피율 (%)
비교예 1	-	-	-	-	-
비교예 2	672.7	0.2763	0.2545	0.0218	92.0
실시예 1	869.3	0.3654	0.3435	0.0219	94.6

[0112] 실험예 2

[0114] Thermo 사의 XPS 장비를 통하여 활성탄소 표면관능기분석을 진행하였다. 그 결과는 도 2에 나타내었다. 도 2에서 알 수 있듯이 비교예 1 및 2에서는 볼수없던 N의 peak 형성을 보아 질소관능기 도입을 통하여 소재표면의 질소관능기가 도입됨을 확인 할 수 있었다.

[0116] 실험예 3

[0118] 일본 BELSORP사 BELSORP MAX 장비를 사용하여 298K/ 이산화탄소 흡착실험 진행하였다. 그 결과는 도 3에 나타내었다. 상온상태를 유지하기 위하여 에틸렌글리콜/물을 3:7로 배합한 용액을 항온조에 넣고 298 K를 유지하였다.

[0119] 도 3에서 알 수 있듯이, 비교예 1의 경우 이산화탄소 흡착효과가 거의 없었다. 또한, 스팀활성화만을 수행한 비교예 2에 비하여, 산화제-스팀활성화를 수행하고, 질소계 작용기를 표면에 도입한 실시예 1의 이산화탄소 흡착효과가 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0121] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하

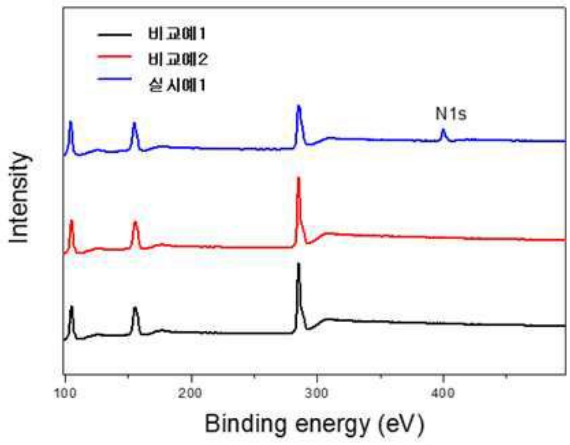
는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

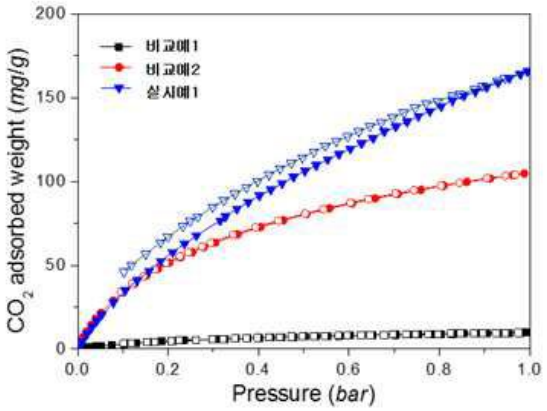
도면1



도면2



도면3


200
150
100
50
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
CO2 adsorbed weight (mg/g)
Pressure (bar)
비교예1
비교예2
실시예1