



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0102391
(43) 공개일자 2022년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/312 (2017.01) C01B 32/318 (2017.01)
C01B 32/348 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/312 (2021.01)
C01B 32/318 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2021-0004694
(22) 출원일자 2021년01월13일
심사청구일자 2021년01월13일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
이기봉
서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호(
돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)
윤희선
서울특별시 동대문구 한빛로 73, 101동 601호(용
두동, 용두롯데캐슬리치)
(74) 대리인
송인호, 윤형근, 최관락

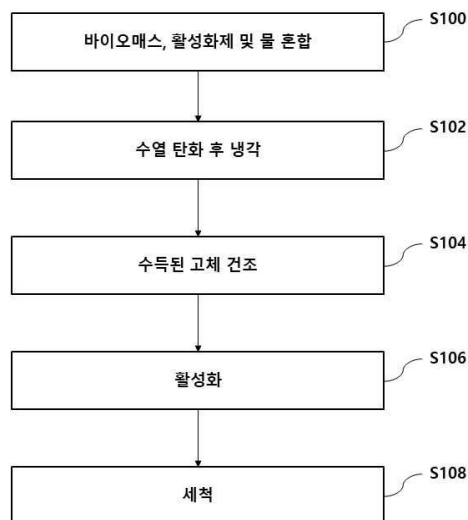
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 수열 탄화를 이용한 기공 크기 조절이 용이한 다공성 탄소 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 수열 탄화를 이용한 기공 크기 조절이 용이한 다공성 탄소 및 이의 제조 방법을 개시한다. 본 발명에 따르면, 바이오매스 전구체, 활성화제 및 물을 혼합하여 혼합물질을 제공하는 단계; 급속 승온 및 급속 냉각 중 하나를 적용하여 미리 설정된 시간 동안 상기 혼합물질을 수열 탄화한 후 냉각하는 단계; 상기 수열 탄화 및 냉각에 의해 고체를 건조하는 단계; 및 상기 고체를 활성화하는 단계를 포함하되, 상기 급속 승온은 반응기를 미리 설정된 온도까지 승온한 후 상기 반응기에 상기 혼합물질을 투입하는 것이며, 상기 급속 냉각은 상기 수열 탄화가 완료된 고체를 냉각수에 투입하는 것인 다공성 탄소 제조 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 32/348 (2017.08)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/14 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105835
과제번호	2018M3D3A1A01055761
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	일산화탄소의 선택적 회수를 위한 금속염이 포함된 다공성 탄소 기반 고성능 흡착제
및 흡착 공정 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

바이오매스 전구체, 활성화제 및 물을 혼합하여 혼합물질을 제공하는 단계;

급속 승온 및 급속 냉각 중 하나를 적용하여 미리 설정된 시간 동안 상기 혼합물질을 수열 탄화한 후 냉각하는 단계;

상기 수열 탄화 및 냉각에 의해 고체를 건조하는 단계; 및

상기 고체를 활성화하는 단계를 포함하되,

상기 급속 승온은 반응기를 미리 설정된 온도까지 승온한 후 상기 반응기에 상기 혼합물질을 투입하는 것이며,

상기 급속 냉각은 상기 수열 탄화가 완료된 고체를 냉각수에 투입하는 것인 다공성 탄소 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 바이오매스 전구체는 셀룰로오스, 리그닌(lignin), 키토산(chitosan), 석탄, 코크 및 플라스틱 중 적어도 하나인 다공성 탄소 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 활성화제는 염화아연, 수산화칼륨 및 탄산칼륨 중 적어도 하나인 다공성 탄소 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 바이오매스 전구체는 물에 0.15 g/L 내지 0.2 g/L 비율로 혼합되는 다공성 탄소 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 바이오매스 전구체와 상기 활성화제는 1:1.5 내지 1:2.5 중량퍼센트로 혼합되는 다공성 탄소 제조 방법.

청구항 6

제1항에 따른 방법으로 제조되는 다공성 탄소.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수열 탄화를 이용한 기공 크기 조절이 용이한 다공성 탄소 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 표적 기공 크기(controlled pore size)를 갖는 바이오매스 기반 다공성 탄소 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다공성 탄소 또는 활성탄은 탄소 성분을 포함한 모든 물질로부터 제조가 가능하여 소재의 접근성이 뛰어나고 생산 비용이 매우 저렴하다는 장점이 있어 다양한 분야에 활발히 적용되고 있다.

- [0003] 이러한 다공성 탄소는 일반적으로 500 ° C 이상의 온도에서 탄소 사슬에 포함되어 있는 휘발성 물질을 제거하는 탄화 과정, 내부 기공의 형성을 더 촉진시키는 활성화 과정으로 이루어진다.
- [0004] 바이오매스는 지구에서 풍부하게 이용할 수 있는 원료로 단순히 목재나 식물 외에도 커피 찌꺼기와 같은 도시 쓰레기도 다공성 탄소의 원료가 될 수 있다.
- [0005] 이미 사용이 되었거나 효용 가치가 없다고 여겨지는 물질을 사용하기 때문에 바이오매스는 친환경적이며 경제적인 원료가 될 수 있다. 그러나 이를 활용하여 다공성 탄소를 제조할 경우 비표면적이나 기공 발달 정도를 조절하기 어렵다는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허공보 10-1565036

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 친환경적으로 최적 기공 크기를 쉽게 조절할 수 있는 다공성 탄소 및 그의 제조 방법을 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 바이오매스 전구체, 활성화제 및 물을 혼합하여 혼합물질을 제공하는 단계; 급속 승온 및 급속 냉각 중 하나를 적용하여 미리 설정된 시간 동안 상기 혼합물질을 수열 탄화한 후 냉각하는 단계; 상기 수열 탄화 및 냉각에 의해 고체를 건조하는 단계; 및 상기 고체를 활성화하는 단계를 포함하되, 상기 급속 승온은 반응기를 미리 설정된 온도까지 승온한 후 상기 반응기에 상기 혼합물질을 투입하는 것이며, 상기 급속 냉각은 상기 수열 탄화가 완료된 고체를 냉각수에 투입하는 것인 다공성 탄소 제조 방법.
- [0009] 상기 바이오매스 전구체는 셀룰로오스, 리그닌(lignin), 키토산(chitosan), 석탄, 코크 및 플라스틱 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0010] 상기 활성화제는 염화아연, 수산화칼륨 및 탄산칼륨 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0011] 상기 바이오매스 전구체는 물에 0.15 g/L 내지 0.2 g/L 비율로 혼합될 수 있다.
- [0012] 상기 바이오매스 전구체와 상기 활성화제는 1:1.5 내지 1:2.5 중량퍼센트로 혼합될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기한 방법으로 제조되는 다공성 탄소가 제공된다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따르면, 수열 탄화 반응의 승온 및 냉각 과정의 변화를 통해 기공 크기를 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 수열 탄화를 이용한 다공성 탄소 제조 방법의 모식도이다.
- 도 2는 수열 탄화 과정의 세분화 방법에 대한 모식도이다.
- 도 3은 물리적 특성 비교를 위해 합성한 다공성 탄소의 질소 흡탈착 등온선을 나타낸 것이다.
- 도 4는 수열 탄화 과정에 따른 다공성 탄소의 기공 분포도를 나타낸 것이다.
- 도 5는 최종 활성화 후, 작용기가 생성이 되었는지를 확인해보기 위해 분석한 IR의 스펙트라를 나타낸 도면이다.

도 6은 염화아연을 수열 탄화 과정에 미리 첨가하고 활성화한 소재와 수열 탄화 과정 후 염화아연을 별도로 첨가한 후 최종적으로 활성화한 소재의 질소 흡탈착 등온선을 나타낸 도면이다.

도 7은 염화아연의 첨가 순서에 따른 다공성 탄소의 기공 분포도를 나타낸 도면이다.

도 8은 리그닌을 전구체로 하여 염화아연과의 혼합비율을 다르게 하여 실험한 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.
- [0017] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 수열 합성은 다른 유기용매를 사용하지 않고 물을 사용 하기 때문에 비교적 환경친화적이며, 탄화 과정에 적용 시 탄소 소재의 표면 개질이 용이하다는 장점이 있다. 그러나 수열 탄화 과정에서 승온 및 냉각 과정에 대한 영향이 보고된 바 없어 아직까지 확실적인 기공 분포를 갖는 다공성 탄소만이 제조되었으며, 이로 인해 다양한 분야에의 적용이 어려운 실정이다.
- [0020] 본 발명에서는 수열 탄화를 이용하여 다공성 탄소의 효율적인 적용을 위해 원하는 기공 크기를 갖도록 하는 제조 방법을 제시한다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 수열 탄화를 이용한 다공성 탄소 제조 방법의 모식도이다.
- [0022] 도 1을 참조하면, 바이오매스 전구체, 활성화제 및 물을 혼합하여 혼합물질을 제공한다(단계 100).
- [0023] 여기서, 바이오매스 전구체는 셀룰로오스, 리그닌(lignin), 키토산(chitosan), 석탄, 코크 및 플라스틱 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0024] 또한, 활성화제는 염화아연, 수산화칼륨 및 탄산칼륨 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0025] 바람직하게, 바이오매스 전구체는 물에 0.15 g/L 내지 0.2 g/L 비율로 혼합될 수 있다. 보다 바람직하게는 0.16 g/L의 비율로 혼합될 수 있다.
- [0026] 다공성 탄소의 비표면적 및 기공 부피를 촉진하기 위해, 바이오매스 전구체와 활성화제는 1:1.5 내지 1:2.5 중량퍼센트로 혼합될 수 있고, 보다 바람직하게는 1:2 비율로 혼합될 수 있다.
- [0027] 단계 100과 같이 제공된 혼합물질에 대해, 급속 승온 및 급속 냉각 중 하나를 적용하여 미리 설정된 시간 동안 상기 혼합물질을 수열 탄화한 후 냉각한다(단계 102).
- [0028] 단계 102에서, 급속 승온은 반응기를 미리 설정된 온도까지 승온한 후 수열 탄화 온도까지 승온된 반응기에 상기 혼합물질을 투입하는 것이다.
- [0029] 여기서, 미리 설정된 온도는 수열 탄화 온도로서, 예를 들어, 230 ° C일 수 있다.
- [0030] 급속 냉각은 수열 탄화가 완료된 고체를 냉각수에 투입하여 냉각하는 것이다.
- [0031] 상기한 급속 승온과 달리 자연 승온은 반응기에 혼합물질을 투입한 후 서서히 수열 탄화 온도까지 올리는 것으로 예를 들어, 60 ° C에서 230 ° C까지 120분의 시간동안 승온시키는 것을 의미할 수 있다.
- [0032] 또한, 자연 냉각은 수열 탄화에 의해 수득된 고체를 냉각수에 투입하지 않고 자연적으로 60 ° C까지 냉각하는 과정으로 정의될 수 있다.
- [0033] 본 실시예에 따르면, 급속 승온 및 급속 냉각 중 하나를 적용하여 수열 탄화 및 냉각 과정을 수행한 이후에, 수득된 고체를 건조하고(단계 104), 건조한 고체를 활성화 온도(예를 들어, 800 ° C)에서 활성화한다(단계 106). 활성화된 고체를 세척하여 다양한 기공이 형성된 다공성 탄소를 제조한다(단계 108).
- [0034] 본 실시예에 따르면, 수열 탄화 공정에서 승온 및 냉각 과정을 세분화하여 수열 탄화 과정 중 혼합물질이 높은 온도에 갑자기 노출되었을 때와 서서히 노출되었을 때, 또 냉각 과정에서 급속 냉각을 진행하는 경우와 자연적으로 온도를 식힐 때 그 차이가 다공성 탄소에 주는 영향을 파악한다.

[0036] **실시예: 셀룰로오스 및 염화아연을 이용한 다공성 탄소 제조**

- [0037] 바이오매스 중 하나인 셀룰로오스를 전구체로 하여 염화아연 및 물과 혼합하여 다공성 탄소를 제조하였다.
- [0038] 셀룰로오스와 염화아연의 혼합비는 1:2로 하였고, 셀룰로오스 0.167 g 당 물 1 L를 섞어 밀폐된 반응기에 넣고 수열 탄화를 진행하였다.
- [0039] 도 2는 수열 탄화 과정의 세분화 방법에 대한 모식도이다.
- [0040] 도 2는 승온 및 냉각 속도를 4가지로 세분화한 것으로서, 이하에서는 명명법을 통해 승온 및 냉각 속도 차이에 따른 다공성 탄소의 제조 방법을 상세하게 설명한다.
- [0041] 우선, 도 2a는 자연 승온 및 자연 냉각을 통한 수열 탄화 과정을 나타낸 것이다.
- [0042] 도 2a를 참조하면, 자연 승온 및 자연 냉각을 통한 수열 탄화 과정에서 셀룰로오스, 염화아연 및 물을 혼합한 물질을 반응기에 넣고 상온에서 수열 탄화 온도인 230 ° C까지 서서히 승온시키고, 230 ° C에 도달 후 4 시간 동안의 수열 탄화 반응이 완료되고 상온으로 서서히 냉각을 시켜주었다.
- [0043] 수열 탄화 후 고체를 회수하여 110 ° C에서 건조하였다.
- [0044] 건조가 완료된 고체를 막자사발로 곁게 갈아준 뒤, 퍼니스에서 이산화탄소 기체를 활성화 기체로 흘려주며 800 ° C에서 2 시간 동안의 열처리를 통해 활성화를 진행하였다.
- [0045] 활성화 후의 소재를 1 M 농도의 염산으로 씻어준 뒤 산성이 중화될 때까지 필터링 과정을 거쳤다.
- [0046] 최종적으로 110 ° C에서 건조 후 다공성 탄소를 제조하였다.
- [0047] 이와 같이 자연 승온과 자연 냉각을 통한 수열 탄화 과정을 거쳐 합성한 다공성 탄소를 ZHTP로 명명하였다.
- [0048] 도 2b는 자연 승온 및 급속 냉각을 통한 수열 탄화 과정을 나타낸 것이다.
- [0049] 도 2b와 같이, 수열 탄화 과정 이후 상온으로 서서히 냉각을 시키지 않고 냉각수를 사용하여 급격하게 온도를 낮추어 다공성 탄소를 합성하였다.
- [0050] 자연 승온 및 급속 냉각을 통해 합성한 다공성 탄소를 ZHTP_c로 명명하였다.
- [0051] 여기서, 수열 탄화 후 수득된 고체의 건조, 활성화 및 필터링은 ZHTP의 제조와 동일하며, 이하에서도 마찬가지로 이다.
- [0052] 도 2c는 급속 승온 및 자연 냉각을 통한 수열 탄화 과정을 나타낸 것이다.
- [0053] 도 2c와 같이, 수열 탄화 온도까지 반응기를 승온시킨 후, 혼합물질을 반응기에 투입하여 수열 탄화 반응을 진행 후 자연 냉각을 거쳐 다공성 탄소를 합성하였다.
- [0054] 이렇게 합성한 다공성 탄소를 ZHTP_h로 명명하였다.
- [0055] 도 2d는 급속 승온 및 급속 냉각을 통한 수열 탄화 과정을 나타낸 것이다.
- [0056] 도 2d와 같이, 수열 탄화 전 승온 과정과 냉각 과정 모두 변화를 주어 급속 승온과 급속 냉각 과정을 통해 다공성 탄소를 제조하였다.
- [0057] 이렇게 합성한 다공성 탄소를 ZHTP_h-c로 명명하였다.
- [0058] 도 3은 물리적 특성 비교를 위해 합성한 다공성 탄소의 질소 흡탈착 등온선을 나타낸 것이다.
- [0059] 질소 흡탈착 등온선에서의 실험 결과를 통해 다공성 탄소의 비표면적과 기공 부피를 계산하였으며 이를 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

[0060]

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	$V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$ (%)
ZHTP	1926	0.932	0.716	0.216	23.2

ZHTP_c	2477	1.335	0.919	0.416	31.3
ZHTP_h	2780	2.067	1.057	1.01	48.9
ZHTP_h-c	682	0.407	0.249	0.158	38.8

- [0061] 표 1을 참조하면, 기공 발달을 촉진시키는 활성화 과정은 동일하고, 활성화 과정 이전의 수열 탄화에서 승온 및 냉각 속도만 변경하였음에도 불구하고 기공의 형성 양상에 차이가 나는 것을 확인할 수 있다.
- [0062] 자연 승온 및 자연 냉각을 통해 탄화한 ZHTP는 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 가까운 높은 비표면적을 가지고 있으며 미세 기공 중심의 기공이 발달된 것을 질소 흡탈착 개형을 통해 확인할 수 있다.
- [0063] 자연 승온 및 급속 냉각을 통해 탄화한 ZHTP_c 소재의 경우, 흡탈착 개형은 ZHTP와 유사하나 이보다 더 발달한 비표면적과 기공 부피를 갖고 있다.
- [0064] 급속 승온과 자연 냉각을 통해 탄화한 ZHTP_h 소재는 앞선 두 소재보다 더 증진된 $2780 \text{ m}^2/\text{g}$ 이란 표면적을 갖고 있다.
- [0065] 특히 ZHTP_h는 흡탈착 개형에서 히스테리시스 루프를 가져 다른 소재들에 비해 중기공이 많이 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, $2.067 \text{ cm}^3/\text{g}$ 란 큰 기공 부피를 갖고 있어 활용하는 분야에 따라서 큰 기공 부피가 요구될 경우 위와 같은 합성 방법이 유용할 것으로 파악된다.
- [0066] 기존의 자연 승온과 자연 냉각 과정과 차이를 두어 급속 승온과 급속 냉각 중 하나를 통해 제조된 다공성 탄소는 모두 기존 방법으로 합성한 다공성 탄소(ZHTP)보다 더 증진된 비표면적과 기공 부피를 가진다.
- [0067] 반면, 급속 승온과 급속 냉각을 동시에 진행한 ZHTP_h-c는 오히려 제일 낮은 비표면적을 나타내었다.
- [0068] ZHTP_h-c는 급격한 승온 후 급격한 냉각 과정을 거치기 때문에 반응기 내에서 반응하는 시간이 다른 소재들보다 상대적으로 짧다. 따라서 휘발성 물질이 다른 소재에 비해 많이 남아있어 최종 활성화 후에도 상대적으로 기공이 많이 발달하지 못한 것으로 해석할 수 있다.
- [0069] 표 1에서 다공성 탄소의 전체 기공 부피와 이 중 미세 기공과 중기공의 형성 정도를 확인하였을 때 비표면적의 크기와 무관하게 ZHTP_h, ZHTP_h-c와 같이 수열 탄화 전 온도를 급속히 승온시켰을 경우 상대적으로 중기공이 발달되는 것을 알 수 있다.
- [0070] 도 4는 수열 탄화 과정에 따른 다공성 탄소의 기공 분포도를 나타낸 것이다.
- [0071] 앞서 설명한 바와 같이, 서로 다른 승온 및 냉각 과정을 통해 제조된 다공성 탄소의 물리적 특성이 다르기 때문에 기공 분포도 또한 차이가 나는 것을 확인할 수 있다.
- [0072] 자연 승온과 자연 냉각을 통해 탄화한 다공성 탄소(ZHTP)는 미세 기공 영역 범위인 2 nm 미만에서의 기공이 발달한 것을 확인하였고 특히 0.7 nm 부근에서의 기공이 많이 발달하였다.
- [0073] 그에 비해 자연 승온과 급속 냉각을 통해 탄화한 다공성 탄소(ZHTP_c)는 중기공 영역 범위인 $2\sim 3 \text{ nm}$ 에서의 기공이 발달된 것을 확인하였다.
- [0074] 급속 승온과 자연 냉각을 통해 탄화한 다공성 탄소(ZHTP_h)는 질소 흡탈착 등온선에서 중기공이 많이 형성되었고 이를 기공 분포도에서도 확인할 수 있다.
- [0075] 표 1에서 확인한 48.3% 의 중기공 형성 정도를 고려하였을 때, 중기공 영역에서 다른 소재들에 비해 좀 더 넓은 범위에서 기공이 발달된 것을 볼 수 있다.
- [0076] 급속 승온과 급속 냉각을 통해 탄화한 다공성 탄소(ZHTP_h-c)는 소재 자체의 표면적이 높지 않아 다른 소재들과 비교하였을 때 기공 발달이 안 된 것처럼 보이지만, ZHTP_h와 마찬가지로 $1\sim 2 \text{ nm}$ 영역대에서의 기공 발달이 세분화되는 것을 확인할 수 있다.
- [0077] 도 5는 최종 활성화 후, 작용기가 생성이 되었는지를 확인해보기 위해 분석한 IR의 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- [0078] 일반적인 다공성 탄소 같은 경우는 탄화와 활성화 과정에서 휘발성 물질이 사라지며 탄소만 남게 되기 때문에 작용기를 확인할 수 없다.

- [0079] 그러나 수열 탄화 과정을 거치게 되면 물과의 반응으로 산소나 수소와의 작용기가 생길 수 있다.
- [0080] 본 실시예에 따른 다공성 탄소에서도 1700 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} 부근에서의 특정 피크가 생겼다는 점을 통해 카보닐기가 형성됐음을 알 수 있다.
- [0081] 그러나 수열 탄화 과정에서의 세분화에 따라서 그 정도가 달라지게 되는데, 중기공이 발달하고 비표면적이 높은 ZHTP_c의 경우 이러한 작용기가 아주 강하게 붙어있는 것을 확인할 수 있다.
- [0082] 그에 비해 ZHTP의 경우 카보닐기가 형성이 되었지만 그 정도가 낮다.
- [0083] 급속 승온을 진행한 ZHTP_h와 ZHTP_h-c의 경우 카보닐기의 형성이 거의 이루어지지 않았음을 알 수 있다.
- [0084] 즉, 바이오매스, 염화아연 그리고 물로 구성된 혼합 원료를 서서히 승온을 시켜 탄화 반응이 원활하게 이루어지게 하고, 급속 냉각을 시켜 수열 탄화 반응을 종료시킬 경우에는 이러한 카보닐기가 뚜렷하게 형성된다. 그러나 급속 승온 과정에서는 반응이 공격적으로 진행이 되어 카보닐기의 형성이 어려운 것으로 이해할 수 있다.
- [0085] 도 6은 염화아연을 수열 탄화 과정에 미리 첨가하고 활성화한 소재와 수열 탄화 과정 후 염화아연을 별도로 첨가한 후 최종적으로 활성화한 소재의 질소 흡탈착 등온선을 나타낸 도면이다.
- [0086] 염화아연을 수열 탄화 과정이 끝난 고체와 혼합한 후 활성화를 진행해준 탄소를 HTZP_h로 명명한다.
- [0087] 염화아연과 수열 탄화 반응이 서로에게 미치는 영향을 확인하기 위하여 수열 탄화 후 별도로 염화아연을 첨가하여 활성화한 다공성 탄소의 질소 흡탈착 등온선을 확인하였다.
- [0088] HTZP_h는 상대적으로 비표면적이 낮고 미세 기공 위주로 발달한다는 것을 알 수 있다.
- [0089] ZHTP_h와 HTZP_h의 두 다공성 탄소의 특징의 차이를 통해 염화아연을 수열 탄화 전에 첨가하였을 경우, 최종 활성화 과정에서 기공 발달이 더 촉진되는 것으로 파악할 수 있다.
- [0090] 특히 이와 같은 합성 방법은 수열 탄화 과정에서 염화아연이란 활성화제가 충분히 혼합이 되기 때문에 추후 함침법과 같은 별도의 활성화제 첨가 방법을 도입하지 않아도 되어 제조 과정의 이점이라고 볼 수 있다.
- [0091] 도 7은 염화아연의 첨가 순서에 따른 다공성 탄소의 기공 분포도를 나타낸 도면이다.
- [0092] 염화아연을 수열 탄화 과정에 미리 첨가하고 활성화한 ZHTP_h는 2 nm 이후에서의 영역에서도 기공이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있지만, 염화아연을 수열 탄화 후 별도로 함침하여 최종 활성화한 소재인 HTZP_h는 중기공 영역에서의 기공 발달 정도를 확인할 수 없다.
- [0093] 그 대신 0.7 nm 부근에서의 미세 기공이 크게 발달된 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 단순히 염화아연의 첨가 순서를 다르게 함으로써 미세 기공 혹은 중기공이 다르게 발달한 소재를 얻을 수 있다.
- [0095] 도 8은 리그닌을 전구체로 하여 염화아연과의 혼합비율을 다르게 하여 실험한 결과를 나타낸 도면이고, 표 2는 염화아연의 혼합비율 및 첨가 순서에 따른 다공성 탄소의 비표면적과 기공 부피를 나타낸 것이다.

표 2

[0096]

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	$V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$ (%)
HTZP[2]_lig4h	1645	0.808	0.613	0.195	24.1
HTZP[3]_lig4h	1429	0.759	0.532	0.227	29.91
ZHTP[2]_lig4h	852	0.358	0.34	0.018	5.03
ZHTP[3]_lig4h	176	0.077	0.071	0.006	8.17

[0097] 도 8 및 표 2를 참조하면, 염화아연의 양을 2배에서 3배로 늘렸을 경우, 수열 탄화 전후의 혼합 순서에 무관하게 표면적이나 기공 부피가 크게 무너지는 것으로 파악된다.

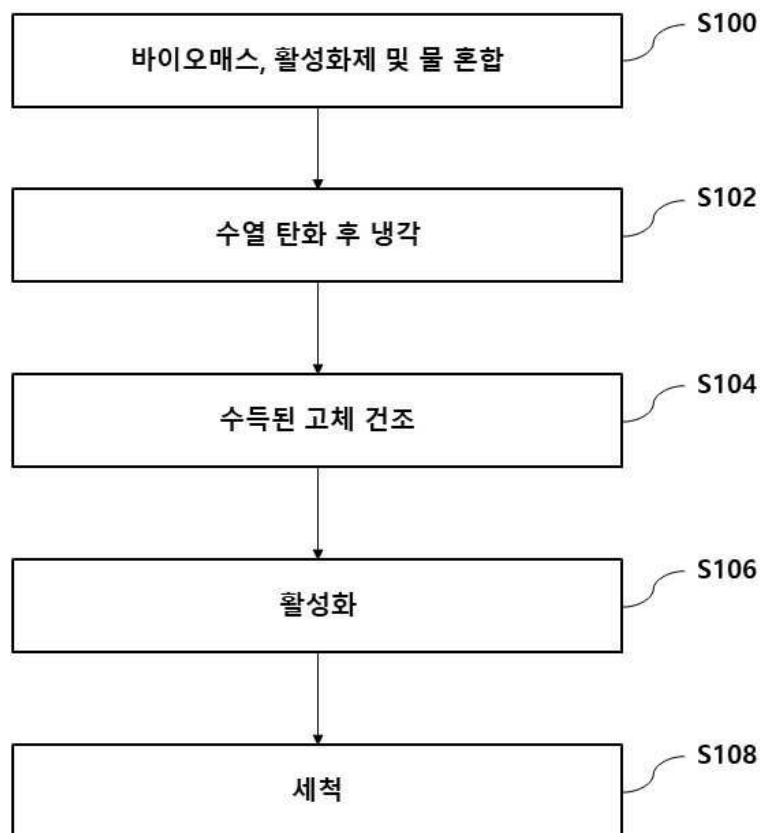
[0098] 이러한 현상은 염화아연의 과도한 첨가로 인하여 최종 활성화 과정에서 기공 발달이 과하게 촉진되어 기공이 무너지는 것으로 판단되며, 바이오매스 전구체와 활성화제의 혼합비율은 1:2인 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

[0099]

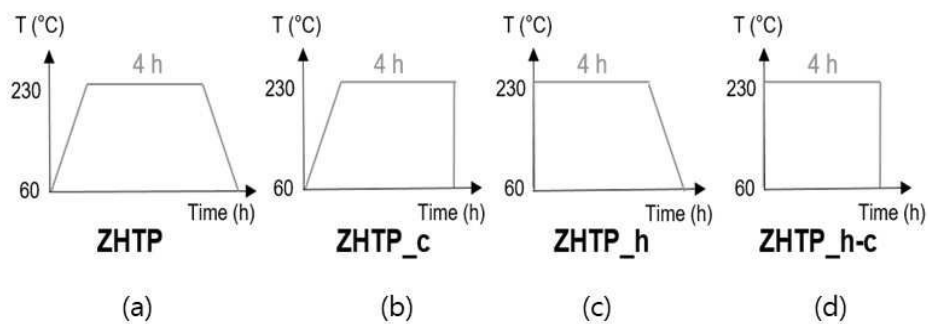
상기한 본 발명의 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 발명에 대한 통상의 지식을 가지는 당업자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 하기의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

도면

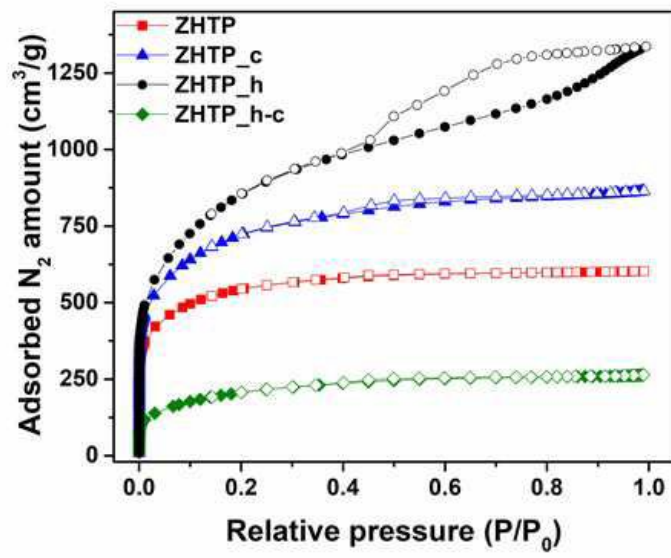
도면1



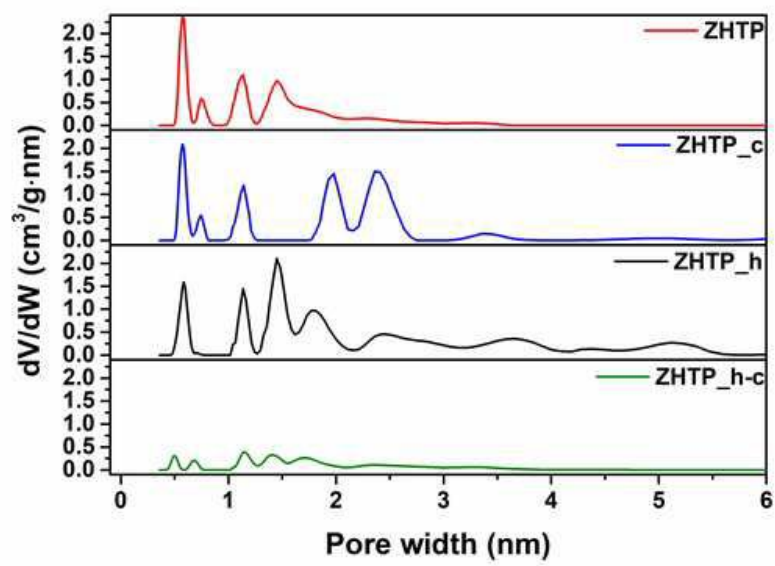
도면2



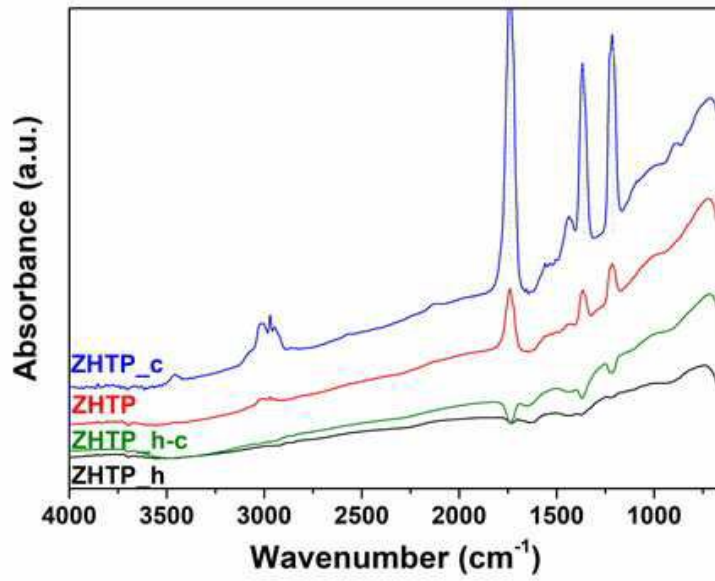
도면3



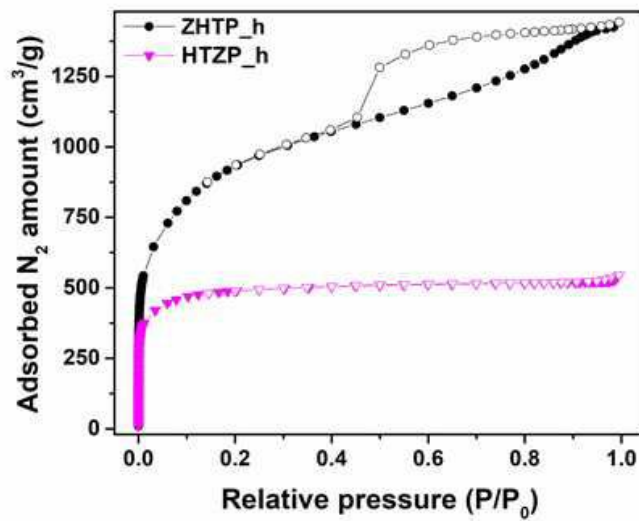
도면4



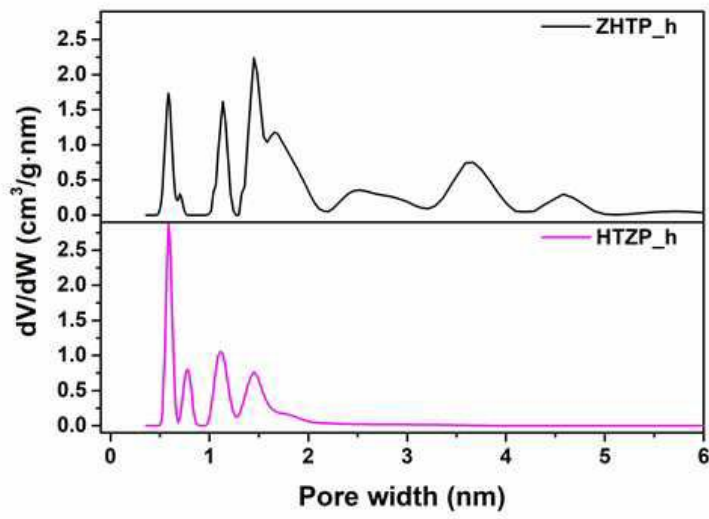
도면5



도면6



도면7



도면8

