



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월23일

(11) 등록번호 10-1503687

(24) 등록일자 2015년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/08 (2006.01) *B01J 6/00* (2006.01)
H01M 10/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0050503

(22) 출원일자 2013년05월06일

심사청구일자 2013년05월06일

(65) 공개번호 10-2014-0131664

(43) 공개일자 2014년11월14일

(56) 선행기술조사문헌

KR100348499 B1*

KR1020080085605 A

JP10335188 A

KR1020090085756 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

배재대학교 산학협력단

대전광역시 서구 배재로 155-40 (도마동)

(72) 발명자

김택남

경기도 용인시 기흥구 용구대로 2394번길 27,
113-1601 (마북동 상성래미안 1차)

뉴엔 투안 덩

대전광역시 서구 배재로 155-40 배재대학교

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 5 항

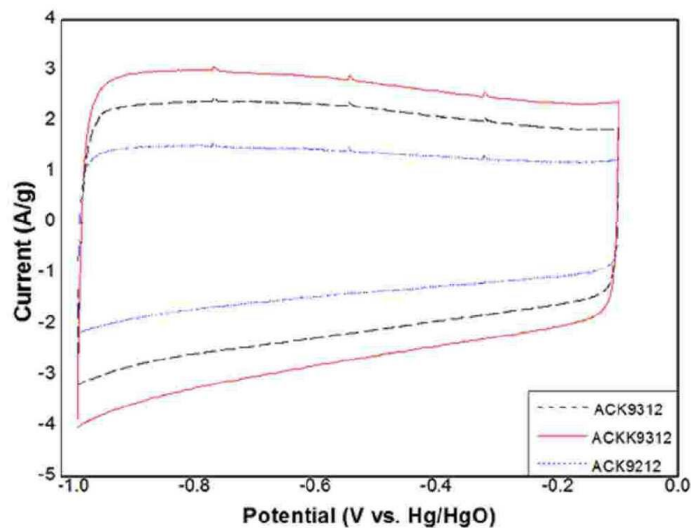
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **활성탄의 제조방법 및 이를 포함하는 축전지**

(57) 요약

본 발명은 농업부산물을 원료로 화학적 활성화 방법을 포함하는 활성탄 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게 본 발명에 따른 활성탄의 제조방법은 a)농업부산물을 분쇄하는 단계; b)분쇄된 농업부산물을 비활성 분위기에서 700 내지 900℃로 1시간 내지 3시간 열처리하여 탄화물을 제조하는 단계; c)KOH 와 상기 탄화물을 60 내지 70℃로 가열 교반하는 단계; d)K₂CO₃를 투입하고 60 내지 70℃로 가열 교반하여 페이스트화 하는 단계; 및 e)페이스트를 건조하고 비활성 분위기에서 700 내지 900℃로 1시간 내지 3시간 열처리하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K21003002146-12B1200-03800

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 한-동남아시아(베트남) 협력기반조성사업

연구과제명 왕겨를 이용한 2차 전지용 활성탄 제조

기여율 1/1

주관기관 배재대학교

연구기간 2010.07.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 농업부산물을 분쇄하는 단계;
 - b) 분쇄된 농업부산물을 비활성 분위기에서 700 내지 900℃로 1시간 내지 3시간 열처리하여 탄화물을 제조하는 단계;
 - c) 상기 탄화물에 KOH를 먼저 혼합하여 60 내지 70℃로 가열 교반하는 단계;
 - d) 상기 KOH와 탄화물을 혼합한 후, 5 내지 20분 후에 K₂CO₃를 후속 투입하되, 상기 c)단계의 탄화물 100중량부 기준으로 K₂CO₃ 10 내지 30중량부로 투입하고 60 내지 70℃로 가열 교반하여 페이스트화 하는 단계; 및
 - e) 페이스트를 건조하고 비활성 분위기에서 700 내지 900℃로 1시간 내지 3시간 열처리하는 단계;
- 를 포함하는 활성탄의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 농업부산물은 쌀겨를 포함하는 활성탄의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 c)단계에서, 상기 KOH : 상기 탄화물의 무게비는 1 내지 3 : 1인 활성탄 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 활성탄을 함유하는 전극.

청구항 6

제 5항에 따른 전극을 포함하는 축전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 활성탄의 제조방법 및 이를 포함하는 축전지에 관한 것으로, 보다 상세하게, 화학적 활성화를 사용하여 전기 화학 특성이 향상된 활성탄의 제조방법 및 이를 포함하는 축전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에 전기적 에너지 저장장치로 저에너지 밀도 특성의 재래식 콘덴서(Condenser)와 저출력 밀도 특성을 갖는 이차전지의 단점을 보완하여 순간적인 고출력 충·방전이 가능한 에너지 전기화학 축전지가 연구되고 있다.

[0003] 전기화학 축전지는 전기 이중층 축전지와 유사축전지의 두 형태로 나누어진다.

[0004] 전기 이중층 축전지는 활성탄과 같이 상대적으로 전기 전도성이 좋으며 이온과 접촉되는 비표면적이 매우 큰 다공성 물질을 양극과 음극의 전극 소재로 사용함으로써 전기 이중층 원리에 따라 축전되는 전하의 양을 극대화한 전기화학 축전지이다.

[0005] 전기 이중층 축전지 기술 개발은 활성탄 전극, 전해액, 분리 막 제조기술등의 분야로 나누어진다. 활성 탄소계

전극은 다른 전극 소재에 비하여 다양한 형태로 소재의 원재료를 구하기 쉬운 관계로 비교적 가격이 저렴한 전극소재라는 장점이 있다. 활성탄 전극에 관한 기술개발은 비표면적, 기공크기 분포, 기공부피, 전기 전도도에 관하여 주로 진행되었고, 전기이중층 축전지의 전극물질인 활성탄의 기공구조와 전기화학특성과 상관관계를 규명하려는 많은 연구가 진행되고 있다. 최근의 연구결과에 따르면 비표면적이 증가하면 정전용량도 증가하다가 어느 정도 비표면적 이상이 되면, 메조기공의 분율의 증가가 정전용량에 크게 영향을 미친다고 보고 되고 있다. 최근에 화학적 약품 활성화 처리를 통한 고용량 소재의 합성이 새롭게 선보이면서 고 비표면적과 메조기공이 발달된 활성탄의 제조기술이 관심의 초점이 되고 있다. 따라서 본 발명은 농업부산물을 원료로 화학적 활성화 방법을 이용하여 비표면적과 기공을 조절하여, 전기적인 능력이 향상된 활성탄 제조공정의 내용을 포함하는 것이다.

[0006] 대한민국 공개특허 제2010-0117954호와 같이, 벗짚을 탄소원으로 하여 화학적 활성화에 의해 제조되는 활성탄 기술은 공개되어 있다. 그러나, 고 비표면적을 가지며 메조기공이 발달된 활성탄의 제조기술은 여전히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2010-0117954

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 농업부산물로부터 화학적 활성조건을 사용하여 고 비표면적과 메조기공이 향상된 다공성구조의 활성탄 제조방법을 제공하고자 한다. 또한, 제조된 활성탄이 포함되어 정전용량이 향상된 축전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명에 따른 활성탄의 제조방법은 a)농업부산물을 분쇄하는 단계;
- [0010] b)분쇄된 농업부산물을 비활성 분위기에서 700 내지 900℃로 1시간 내지 3시간 열처리하여 탄화물을 제조하는 단계;
- [0011] c) KOH와 상기 탄화물을 60 내지 70℃로 가열 교반하는 단계;
- [0012] d) K₂CO₃를 투입하고 60 내지 70℃로 가열 교반하여 페이스트화 하는 단계; 및
- [0013] e)페이스트를 건조하고 비활성 분위기에서 700 내지 900℃로 1시간 내지 3시간 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0014] 본 발명의 일실시예에 따른 활성탄 제조방법에 있어, 상기 농업부산물은 쌀겨를 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 따른 활성탄 제조방법에 있어, 상기 c)단계는 상기 KOH: 상기 탄화물의 무게비는 1 내지 3 : 1 일 수 있다
- [0016] 본 발명의 일실시예에 따른 활성탄 제조방법에 있어, 상기 d) 단계에서, 상기 K₂CO₃는 상기 c)단계의 탄화물 100 중량부를 기준으로 10 내지 30 중량부로 투입 될 수 있다.
- [0017] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 활성탄을 함유하는 전극을 포함한다.
- [0018] 본 발명은 상술한 전극이 구비되는 축전지를 포함한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 활성탄의 제조방법은 폐기되는 농업 부산물을 이용하여 부가가치가 높은 활성탄을 제조함에 따라, 매우 우수한 경제성을 갖는 장점이 있으며, 화학적 활성화를 이용하여 매우 높은 비표면적을 가지면서도 메조기공이 발달된 활성탄을 제조할 수 있는 장점이 있으며, 전극으로 사용되는 경우 매우 우수한 충전 용량을 갖

는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 X선 회절 결과를 나타낸 그래프
- 도 2는 본 발명의 흡착곡선분석결과를 나타낸 그래프
- 도 3은 본 발명의 비표면적의 분석결과를 나타낸 그래프
- 도 4는 본 발명의 비표면적의 분석결과를 나타낸 그래프
- 도 5의 cyclic voltammogram(CV)는 주사속도(scan rate)를 20mV/s 범위에서 측정한 결과를 나타낸 그래프
- 도 6은 제조한 전극의 impedance 특성을 나타낸 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 활성탄 제조방법을 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0022] 본 발명에 따른 활성탄의 제조방법은 a)농업부산물을 분쇄하는 단계;
- [0023] b)분쇄된 농업부산물을 비활성 분위기에서 700 내지 900℃로 1시간 내지 3시간 열처리하여 탄화물을 제조하는 단계;
- [0024] c) KOH와 상기 탄화물을 60 내지 70℃로 가열 교반하는 단계;
- [0025] d)K₂CO₃를 투입하고 60 내지 70℃로 가열 교반하여 페이스트화 하는 단계; 및
- [0026] e)페이스트를 건조하고 비활성 분위기에서 700 내지 900℃로 1시간 내지 3시간 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄 제조방법에 있어, 상기 농업부산물은 농업 생산에서 기본 생산물 이외에 부차적으로 얻는 생산물을 의미할 수 있다. 구체적으로, 농업부산물은 견과껍질, 목재, 석탄, 리그닛, 코코넛 껍질, 쌀겨, 과일씨 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게, 농업 부산물은 쌀겨를 포함할 수 있다. 쌀겨는 국내에서 대량 생산되어 값이 저렴하고, 열처리 후 다량의 탄소를 함유하여 활성탄의 탄소원으로 사용하기 적합하다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄 제조방법에 있어, 농업 부산물을 분쇄하는 단계는 농업 부산물을 분쇄하는 단계를 의미할 수 있다. 상세하게, 농업 부산물은 탄화 열처리 전, 미분화될 수 있는데, 이러한 미분화는 회전하는 원통 내에 강구를 집어넣어 원료를 분쇄하는 볼 밀(ball mill), 회전축에 부착된 다수의 해머에 의해 분쇄하는 해머 밀(hammer mill), 볼과 함께 고속으로 회전하여 분쇄하는 마멸 분쇄기(attrition mill) 및 기류를 이용하는 제트 분쇄기(jet mill)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 방법으로 수행될 수 있다.
- [0029] 바람직하게, 농업 부산물의 분쇄는 마멸 분쇄기에 의해 수행될 수 있는데, 마멸 분쇄기는 대량의 농업부산물을 단시간에 미분화하는데 적합하며, 특히 농업 부산물을 수백 마이크로의 입자크기로 미분화시키는데 적합하다. 비 한정적인 일 예로, 마멸 분쇄기로 분쇄를 수행하는 경우, 농업 부산물을 30분 내지 1시간 동안 600 내지 800rpm의 속도로 분쇄함으로써, 미분화된 농업 부산물을 수득할 수 있다.
- [0030] 농업 부산물은 분쇄에 의해 0.01 내지 0.6mm의 입자크기(평균 입자크기)로 미분화될 수 있다. 0.01 내지 0.6mm의 입자크기로 미분화된 농업 부산물을 탄화열처리(b) 단계 및 화학적 활성화 처리(c) 단계를 함으로써, 활성탄에 열린 구조의 기공이 균질하게 형성되어 활성탄의 비표면적을 향상시킬 수 있다.
- [0031] a) 단계의 분쇄가 수행되기 전, 농업부산물에 잔류하는 이물질을 제거하는 세척 및 건조단계가 더 수행될 수 있음은 물론이며, 이물질 제거 후 농업부산물을 일정 크기로 절단하는 절단 단계가 더 수행될 수 있음은 물론이다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄의 제조방법에 있어, 상기 b)단계의 열처리는 미분화된 농업 부산물을 탄화하는 단계이다.

- [0033] 상세하게, b) 단계의 열처리(이하, 탄화 열처리)는 비활성 분위기에서 700 내지 900℃의 온도로 수행될 수 있다.
- [0034] 탄화 열처리의 비활성 분위기는 비활성 기체 분위기를 의미할 수 있으며, 비활성 기체는 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합 가스를 포함할 수 있다. 비활성 분위기는 비활성 기체가 100-1000cc/min으로 흐르는 분위기일 수 있다. 비활성 기체가 100-1000cc/min으로 흐르는 분위기에서 탄화 열처리를 수행함으로써, 열처리가 발생하는 가스상의 생성물을 제거하여 보다 신속하게 농업부산물을 탄화시킬 수 있으며, 산소에 의한 산화를 최소화할 수 있다.
- [0035] 탄화 열처리는 700 내지 900℃의 온도에서 이루어질 수 있는데, 700℃ 미만에서는 열처리가 적절히 이루어지지 않아 물리적 특성의 증가가 높지 않으며, 900℃를 초과하는 온도에서는 농업부산물이 산화되어 최종수율이 감소할 수 있으며, 고온 열처리에 따른 생산 비용의 과도한 증가 발생할 수 있다. 탄화 열처리가 수행되는 시간은 농업부산물의 충분한 탄화가 발생하는 시간이면 무방하다. 비 한정적인 일 예로, 탄화 열처리는 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄의 제조방법에 있어, 탄화된 농업부산물(이하, 탄화물)은 화학적 활성화 처리될 수 있다.
- [0037] 상세하게, 화학적 활성화 처리 단계는 KOH와 탄화물을 혼합한 후, K₂CO₃를 투입하여 가열 교반하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따라, KOH를 이용하여 화학적 활성화 단계를 수행함으로써, 후속되는 e) 단계의 열적 활성화시, 탄화물의 표면이 아닌 탄화물 내부로 깊게 파인 열린 기공 채널이 형성될 수 있으며, KOH와 함께 K₂CO₃를 투입하여 화학적 활성화시킴에 따라, 후속되는 e) 단계의 열적 활성화시, 다량의 메조기공을 형성할 수 있다.
- [0039] 즉, KOH만을 이용하는 경우, 후속되는 e) 단계의 열적 활성화시, 채널 길이가 긴 열린 기공 채널이 탄화물에 다량 형성될 수 있어 탄화물의 비표면적을 증가시킬 수 있다. 이때, K₂CO₃가 투입되지 않는 경우 마이크로 포어들이 대량 형성될 수 있으나, 놀랍게도 KOH와 함께 K₂CO₃를 이용하여 화학적 활성화시킴에 따라, 후속되는 e) 단계의 열적 활성화시, 채널 길이가 긴 열린 기공 채널의 대량 형성에 의해 높은 비표면적을 가짐과 동시에, 마이크로 포어가 아닌 메조 기공이 형성되어, 고 비표면적을 가지면서도 메조기공이 발달된 활성탄이 제조될 수 있다.
- [0040] 상세하게, 화학적 활성화 단계는 c) KOH와 탄화물을 60 내지 70℃로 가열 교반하는 단계; 및 d) K₂CO₃를 투입하고 60 내지 70℃로 가열 교반하여 페이스트화 하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0041] 화학적 활성화시, 가온된 KOH에 탄화물을 투입하여 혼합 교반함으로써, 탄화물 표면에서 균질하고 대량의 화학적 활성화가 발생할 수 있으며, KOH와 탄화물을 먼저 혼합한 후, K₂CO₃를 후속 투입함으로써 K₂O의 잔류실리카 성분 용해와 CO₂ 성분의 탄화물 기공화를 통하여 탄화물을 메조 기공화 함으로써, 고 비표면적을 가지면서도 메조 기공이 발달된 활성탄을 제조할 수 있다.
- [0042] K₂CO₃가 투입되는 시점은 가온된 KOH에 의해 탄화물의 표면 영역에 다량의 균질한 화학적 활성화가 안정적으로 발생하는 시점일 수 있는데, 구체적인 일 예로, KOH와 탄화물이 혼합된 후 5분 내지 20분이 흐른 시점에서 K₂CO₃가 투입될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄의 제조방법에 있어, c)단계에서, 화학적 활성화가 진행되는 과정에서 탄화물에 대해 지속적이고 안정적인 활성화를 제공하며 탄화물의 전 표면에 고른 화학적 활성화가 발생할 수 있도록, 오랜 혼합과정을 거친다. 이때 KOH : 탄화물의 무게비는 1 내지 3 : 1로 수행될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성탄의 제조방법에 있어, d) 단계에서 K₂CO₃는 상기 c)단계의 탄화물 100 중량부를 기준으로 10 내지 30 중량부로 투입될 수 있다. 탄화물 100 중량부를 기준으로 10 중량부 미만의 K₂CO₃가 투입되는 경우, K₂CO₃에 의한 메조 기공화 및 잔류 실리카의 용해가 원활히 발생하지 않을 위험이 있으며, 30 중량부를 초과하여 투입되는 경우, 과도한 K₂CO₃의 CO₂ 가스에 의해, KOH에 의한 화학적 활성화가 저해되어 탄화물 내부 깊숙이 열린 기공 채널이 파괴되거나, 더 커진 기공을 형성하여 비표면적을 감소시킬 위험이 있다. 따라서

탄화물 100 중량부를 기준으로 K_2CO_3 가 10 내지 30중량부에서 가장 좋은 결과를 얻었다.

- [0045] KOH와 탄화물이 혼합된 혼합체 및 혼합체에 K_2CO_3 가 투입된 용액의 온도는 서로 독립적으로 60 내지 70℃일 수 있다. 이러한 가온 조건에 의해 KOH 및 K_2CO_3 에 의한 균질한 화학적 활성화가 보다 촉진될 수 있다. 즉, 온도가 60℃ 미만인 경우 온도에 의한 화학적 활성화 촉진 정도가 미미할 수 있으며, 온도가 70℃를 초과하는 경우 부분적으로 과도하게 불균일한 화학적 활성화와 K_2CO_3 의 K_2O 와 CO_2 로의 분해가 촉진 되어 탄화물의 활성화에 기여하지 못한다. 즉 후속되는 열적 활성화시, 마이크로 또는 메조 기공들이 형성이 안 될 위험이 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성화탄의 제조방법에 있어, c) 단계에서 탄화물을 가온된 KOH와 혼합 교반한 후, d)단계에서 c) 단계의 혼합물에 K_2CO_3 를 첨가하고 교반하여 페이스트화 시킬 수 있다. 즉, 탄화물은 KOH와 먼저 혼합되고, 그리고 K_2CO_3 와 나중에 혼합된다. 이때 일정 온도로 가온된 상태를 유지하며 지속적으로 교반되어 페이스트화 시킨다. 페이스트화는 탄화물, KOH 및 K_2CO_3 의 혼합물이 가온된 상태로 교반이 지속됨에 따라 고체상의 KOH 및 K_2CO_3 가 액상이 되며, 점성이 증가하고, 탄화물내부로 침투하는 상태를 의미할 수 있으며, 구체적으로 혼합물에 있는 KOH가 온도가 상승함에 따라서 고체에서 액상으로 변하고 이것이 탄화물의 깊은 곳 까지 침투하여 들어가게 되고, 이를 통하여 탄화물속에 있는 실리카 성분과 반응 할 수 있는 확률이 높아진다. 이때 나중에 첨가된 K_2CO_3 는 가온상태에서 이미 침투된 KOH의 루트를 따라서 들어가게 되고, 그것이 열처리과정에서 K_2O 와 CO_2 로 변하면서 잔류 실리카 성분을 녹여내고, CO_2 가 기공을 만드는데 노력하여 현저하게 향상 된 표면적을 갖는 활성화탄을 얻게 된다.
- [0047] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 탄화물, KOH 및 K_2CO_3 의 혼합물이 페이스트화 될 때까지 교반을 수행하며 지속적으로 화학적 활성화가 수행되어, 화학적 활성화에 의한 비표면적 증가를 극대화할 수 있다. 이때, 교반은 고상 입자와 액상의 매질간 혼합물에 대해 행해지는 통상적인 교반 방법을 이용하여 수행될 수 있으며, 혼합물의 스케일을 고려하여 적절한 교반 방법이 수행될 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 마그네틱 바에 의한 교반, 스크류의 회전에 의한 교반등을 들 수 있다. 교반 속도 또한 혼합물의 스케일을 고려하여 적절하게 설정 가능하며, 비 한정적인 일 예로 스크류회전의 경우 50 rpm의 속도로 교반될 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 활성화탄 제조방법에 있어, e)단계는 페이스트를 건조하고, 건조된 산물을 비활성 분위기에서 700 내지 900℃로 1시간 내지 3시간 열처리하는 열적 활성화 단계일 수 있다.
- [0049] 페이스트의 건조는 d) 단계의 교반을 중지하고 60 내지 70℃의 온도로 24 시간 내지 30 시간 실시하며, 페이스트의 액상 성분인 KOH 와 K_2CO_3 를 탄화물에 완벽하게 침투 시킬 수 있도록 수행한다.
- [0050] 열적 활성화 단계는 화학적 활성화에 의해 탄화물 내 존재하는 실리카 성분 및 일부의 유기물을 알칼리와 반응 시켜서, 물에 잘 녹도록 활성화 시키는 단계이다. 이러한 열적 작업을 통하여 열린 마이크로, 또는 메조 기공을 만들 수 있고, 매우 높은 비표면적을 얻을 수 있다
- [0051] 비활성 분위기는 비활성 기체 분위기를 의미할 수 있으며, 비활성 기체는 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합 가스를 포함할 수 있다. 열적 활성화는 비활성 기체가 100-1000cc/min으로 흐르는 분위기에서 수행될 수 있는데, 비활성 기체가 100-1000cc/min으로 흐르는 분위기에서 열적 활성화를 수행함으로써, 열적 활성화시 발생하는 가스상의 생성물을 제거하여 보다 신속하게 열린 기공 채널을 형성할 수 있으며, 산소에 의한 산화반응을 최소화할 수 있다.
- [0052] 열적 활성화는 700 내지 900℃의 온도에서 이루어질 수 있는데, 700℃ 미만에서는 탄화물에서 실리카와 알칼리가 화학적으로 원활히 반응하지 않아서 제거되지 않을 위험이 있으며, 900℃를 초과하는 온도에서는 비활성 기체 속의 산소 또는 다른 유기물 가스와 반응이 촉진되어, 최종수율이 감소할 수 있으며, 고온 열처리에 따른 생산 비용의 과도한 증가 발생할 수 있다.
- [0053] 열적 활성화가 수행되는 시간은 탄화물내의 실리카 성분과 첨가된 알칼리 성분이 완벽하게 반응하여 열린 기공 채널들이 형성될 수 있는 시간이다. 구체적으로, 열적 활성화는 1 내지 4시간 동안, 보다 구체적으로 1 내지 3시간 수행될 수 있다. 열적 활성화 시간에 제시된 범위보다 짧으면 미세 기공채널이 충분히 형성되지 못해 비표면적이 감소할 수 있으며, 제시된 범위보다 긴 경우 비표면적의 향상은 미미하며 산화될 위험이 증가할 수 있다.

- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상술한 농업 부산물의 분쇄, 탄화열처리, 화학적 활성화 및 열적 활성화에 의해, 고 비표면적을 가지면서도 메조 기공이 현저하게 발달된 비정질의 활성탄의 제조가 가능하다.
- [0055] 활성탄은 질소 흡착량을 BET식(1938년 Brunauer, Emmett, Teller에 의해 정립되어진 다분자 층 흡착식)에 의거하여 BET-표면적, 기공의 부피, 기공의 평균크기를 측정한 것이다. p/p_0 의 (질소 분압) 값이 0- 1인 구간에서 시작점과 끝점을 잡아 BET도면을 해석한 것이다. 또한, 다공성 구조를 확인하기 위해서 KS M 1802규격에 따라 티오 황산 나트륨 용액으로 적정하여 요오드 용액의 색이 변화될 때를 종점으로 하여 시료 1g당 흡착된 요오드 mg수를 구하는 요오드 흡착법이 수행되었다.
- [0056] 이하, 실 제조예를 기반으로 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명이 이러한 제조예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0057] [실시예1] ACKK 9312의 제조
- [0058] 쌀겨를 초음파 세정기에 넣고 증류수로 여러 번 세척 후 60℃에서 24시간 건조시켜준다. 건조 후 700rpm 속도로 30분 동안 분쇄하여 425 μ m이하의 쌀겨를 얻는다. 분쇄된 상기 왕겨를 질소 가스가 300-400 cc/min의 유량으로 흐르는 분위기의 700℃에서 2시간 동안 탄화시켜 탄화물을 제조하였다. (A) KOH과 탄화물을 2 : 1의 무게비로 60-70℃에서 5분간 혼합한다. 혼합 후, 동일 온도에서 탄화물 100중량부를 기준으로 10 중량부로 (B)K₂CO₃를 투입 후 혼합된 탄화물을 60-70℃에서 10 분간 동안 페이스트화를 진행한다. 이렇게 만든 페이스트를 알카리 액체가 탄화물에 완벽하게 침투 할 수 있도록 60℃에서 24시간 건조시켜준다. 건조 후 질소가스가 400cc/min의 유량으로 흐르는 분위기에서 900℃에서 (C)3시간 동안 열처리 하여 활성탄을 제조하였다.
- [0059] [비교예1]ACN 9312의 제조
- [0060] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, (A)의 화학 약품을 NaOH로 하고, (B)의 투입여부에 차이점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0061] [비교예2] ACNN 9312의 제조
- [0062] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, (A)의 화학 약품을 NaOH 로 달리하고, (B)의 투입에 Na₂CO₃를 사용한 차이점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0063] [비교예3] ACK9112의 제조
- [0064] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, (C)의 반응시간을 1시간으로 달리하고, (B)의 투입여부에 차이점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0065] [비교예4] ACK9212의 제조
- [0066] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, (C)의 반응시간을 2시간으로 달리하고, (B)의 투입여부에 차이점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0067] [비교예5] ACK9312의 제조
- [0068] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, (C)의 반응시간을 3시간으로 달리하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0069] 하기의 표는 본 발명의 활성탄 제조방법으로 제조된 활성탄의 물성을 나타내었다.

[0070] [표 1] 활성탄의 물리적 특성

	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	실시예1
Samples	ACN9312	ACNN9312	ACK9112	ACK9212	ACK9312	ACKK9312
화학적약품 (A)	NaOH	NaOH	KOH	KOH	KOH	KOH
투입여부 (B)	X	Na ₂ CO ₃	X	X	X	K ₂ CO ₃
반응시간 (C)	3h	3h	1h	2h	3h	3h
BET(m ² /g)	1269.7307	1232.8278	1475.7702	1667.2325	1793.0094	1982.2503
Iodine number (mg/g)	1221.4125	1198.5000	1241.5142	1284.8625	1296.1928	1332.4500
micropor e area (m ² /g)	489.1409	422.8011	540.5819	709.3630	747.7136	579.5124
micropor e volume (cm ³ /g)	0.260975	0.231563	0.294138	0.383441	0.406235	0.319240
Average Diameter (nm)	2.8682	3.4301	2.6604	2.6517	2.5616	2.5922

[0071]

[0072]

화학적 약품의 활성조건과 반응시간을 달리하여 활성화 실험을 하였다. 도 3에서 보여 지는 것처럼 반응시간이 증가할수록 ACK9112 < ACK9212 < ACK9312 의 순으로 비표면적의 크기가 향상됨을 확인 할 수 있었다. 따라서 반응시간을 최적의 3시간으로 한정하고 화학적 활성 조건을 달리하여 실험을 진행하였다. 도 4에서 보여 지는 것처럼 ACNN9312 < ACN9312 < ACK 9312 < ACKK9312 의 순으로 비표면적의 크기가 향상됨을 확인 할 수 있었다. 따라서, 화학적 활성약품의 종류로 NaOH 보다는 KOH가 현저히 비표면적을 증가시키는 효과를 확인 할 수 있었고, KOH에 K₂CO₃를 첨가함으로써 단독으로 KOH수용액이 쓰인 것보다 비표면적을 더 증가시키는 것을 확인 할 수 있었다.

[0073]

또한, 요오드 흡착법에 의해 실시예 ACKK9312가 향상된 다공성 구조를 가지고 있음을 확인 할 수 있었다.

[0074]

상기한 바와 같이 본 발명은 KOH수용액에 K₂CO₃를 첨가하여 활성화한 방법으로 활성탄을 제조하는 것이 바람직함을 확인 할 수 있었다.

[0075]

[실험예1] 제조된 활성탄을 이용한 전기화학적 특성 실험

[0076]

전극물질인 활성탄(0.083g), 도전체(0.01g) 및 바인더(0.5ml)을 24시간 동안 균일하게 혼합하여 슬러리를 만들었다. 제조된 슬러리를 집전체로 사용된 2x2cm² 크기와 350μm 두께의 니켈에 코팅하였다. 코팅된 전극은 12시간 동안 120℃에서 오븐 건조시킨 후 일정한 두께(280μm)를 갖도록 압착한다.

[0077]

상기 압착된 전극을 working electrode 로 기준전극은 Hg/HgO로 counter elctrode는 Maxorb msc-30을 사용한 3원 전극 체계로 전기화학적인 특성을 확인하였다.

[0078]

working electrode로 상기 비교예와 실시예에서 제조된 ACK 9212, ACK9312, ACKK9312을 사용하여 실험을 진행하였다.

[0079]

도 5에서 보여 지는 바와 같이 CV의 곡선의 면적이 ACK9212 < ACK9312 < ACKK9312의 순으로 큰 면적을 가지고 있음을 확인 할 수 있었다. 곡선의 면적이 넓을수록 향상된 정전용량을 갖는다는 것은 일반적인 사실이다. 따라서, 도 5의 CV곡선과 하기의 식을 이용하여 정전용량을 확인 할 수 있었다. 비표면적과 메조기공의 수가 향상되었던 ACKK9312는 179F/g의 정전용량을 갖음을 확인 할 수 있었다. ACK9312(145F/g)의 정전용량에 비해 현저히 향상된 정전용량을 갖음을 확인 할 수 있었다.

[0080]

하기의 식에 따라 정전용량(Cm)을 확인 할 수 있었다.

[0081]

$$C_m = \frac{C}{m} \quad [식 1]$$

[0082] m은 working 전극에 사용된 활성탄의 무게를 의미하고, C는 정전용량을 의미한다.

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad [\text{식 2}]$$

[0083]

[0084] Q는 전하량을 의미하여 ΔV 는 전압차를 의미한다.

[0085]

도 6의 임피던스 곡선의 그래프는 10^{-2} 내지 10^5 Hz의 주파수로 분석되었으며, 곡선의 기울기를 통해서 용량성거동 (capacitive behavior)과 전하이동도를 확인 할 수 있었다. ACKK9312가 ACK9312에 비해 그래프의 기울기가 현저히 증가함을 확인 할 수 있었다. 임피던스 곡선의 그래프는 기울기가 증가 할수록 용량성거동과 전하이동도가 증가하는 것이 일반적인 사실이다. 도 6에서 보여 지는 것처럼, ACK9312의 기울기는 약 40° 인 것에 비해 ACKK9312는 약 61° 로 현저히 큰 기울기를 가짐을 확인 할 수 있었다.

[0086]

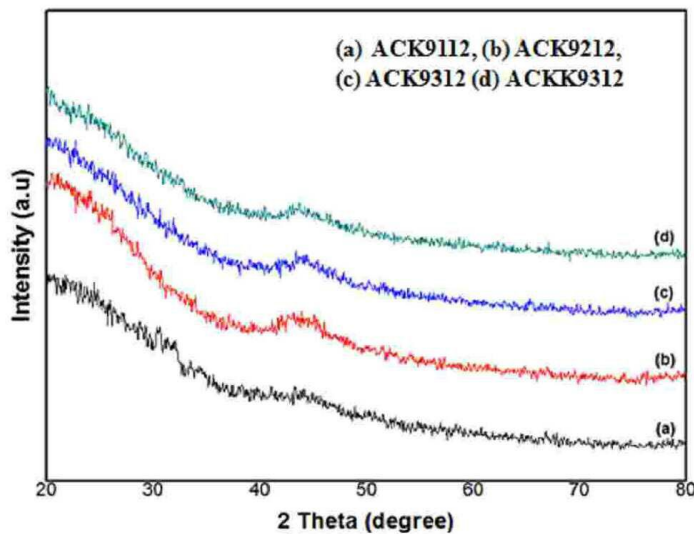
이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0087]

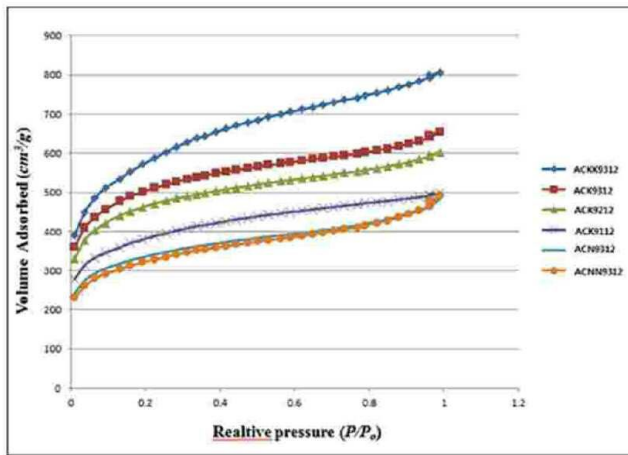
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

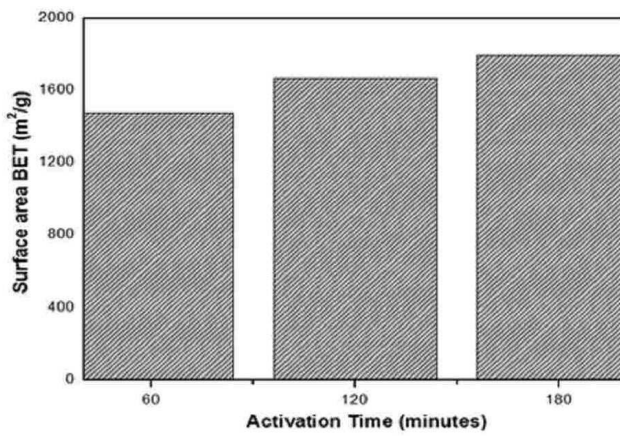
도면1



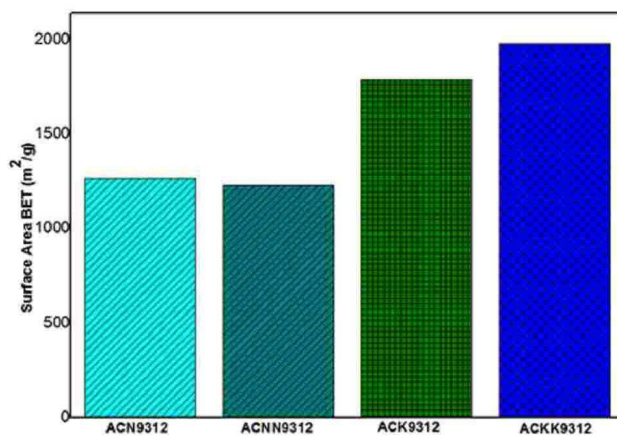
도면2



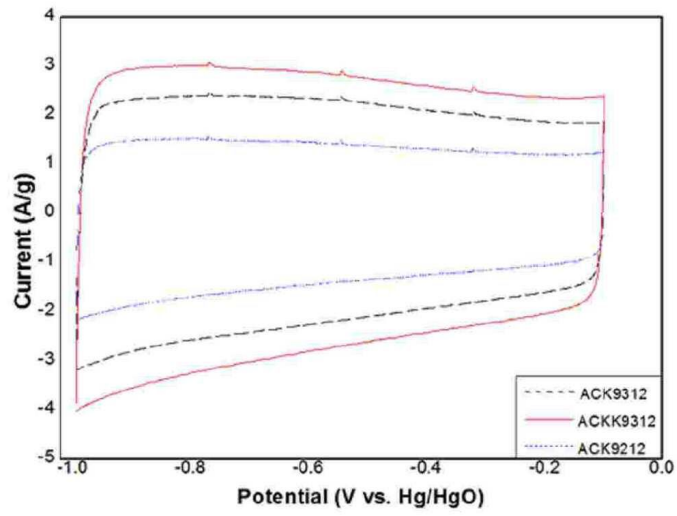
도면3



도면4



도면5



도면6

