



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0122199  
(43) 공개일자 2020년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 20/30* (2006.01) *B01J 20/20* (2018.01)  
*B01J 20/28* (2006.01) *F02M 25/08* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*B01J 20/3085* (2013.01)  
*B01J 20/20* (2018.01)  
 (21) 출원번호 10-2019-0045163  
 (22) 출원일자 2019년04월17일  
 심사청구일자 2019년04월17일

(71) 출원인  
**한남대학교 산학협력단**  
 대전광역시 유성구 유성대로 1646 (전민동)  
 (72) 발명자  
**김운중**  
 대전광역시 서구 청사로 70 누리아파트 109-903  
 (74) 대리인  
**박노춘**

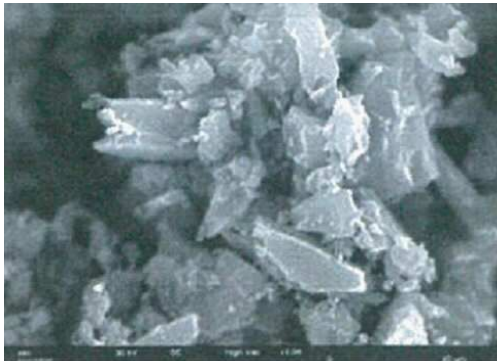
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **캐니스터용 다공성 탄소복합소재 및 그 제조방법**

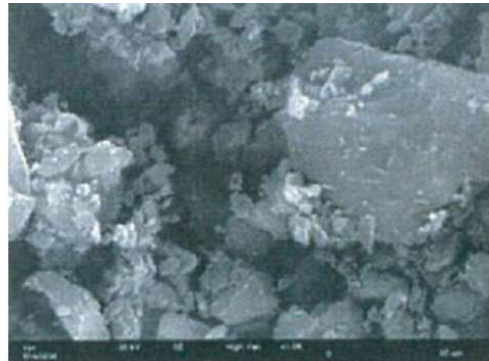
**(57) 요약**

본 발명은 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 (a) 다공성 탄소재료를 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기 및 인산기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 디아조늄염(diazonium salt)으로 처리하여 다공성 탄소재료의 표면을 개질하는 단계; (b) 상기 개질된 다공성 탄소재료를 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합체로 처리하는 단계; (c) 상기 처리된 다공성 탄소재료를 건조하는 단계; 및 (d) 상기 건조된 다공성 탄소재료에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



(a)



(b)

(52) CPC특허분류

*B01J 20/28054* (2013.01)

*B01J 20/3078* (2013.01)

*F02M 25/0854* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 다공성 탄소재료를 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기 및 인산기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 디아조늄염(diazonium salt)으로 처리하여 다공성 탄소재료의 표면을 개질하는 단계;
- (b) 상기 개질된 다공성 탄소재료를 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합체로 처리하는 단계;
- (c) 상기 처리된 다공성 탄소재료를 건조하는 단계; 및
- (d) 상기 건조된 다공성 탄소재료에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는

다공성 탄소재료 100중량부에 대하여 디아조늄염 1~10중량부가 사용되는 것을 특징으로 하는 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 (c) 단계는

처리된 다공성 탄소재료를 30~100℃에서 5~100분 건조하는 것을 특징으로 하는 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 (d) 단계는

건조된 다공성 탄소재료에 자외선을 2~30분 조사하는 것을 특징으로 하는 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 캐니스터용 다공성 탄소재료에 있어서,

상기 다공성 탄소재료는 표면에 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기 및 인산기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 디아조늄염이 그래프트 중합되고,

상기 다공성 탄소재료는 표면에 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합체가 결합되며,

상기 자외선 조사에 의하여 상기 그래프트 중합체는 하이드록실기, 카르복실기, 에스테르기 또는 에테르기를 추

가적으로 포함하고,

상기 자외선 조사에 의하여 다공성 탄소재료의 표면조도, 표면적 및 기공율이 증가하는 것을 특징으로 하는 캐니스터용 다공성 탄소재료.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 (a) 다공성 탄소재료를 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기 및 인산기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 디아조늄염(diazonium salt)으로 처리하여 다공성 탄소재료의 표면을 개질하는 단계; (b) 상기 개질된 다공성 탄소재료를 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합체로 처리하는 단계; (c) 상기 처리된 다공성 탄소재료를 건조하는 단계; 및 (d) 상기 건조된 다공성 탄소재료에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0003] 자동차 캐니스터는 엔진이 정지하고 있을 때 연료탱크와 기화기에서 발생하는 증발가스를 흡수 및 저장하는 부품으로서, 내부에는 주로 활성탄이 가스 흡수물질로 충전되어 사용된다.

[0004] 그러나 활성탄은 입자의 형태가 불균일하여 증발가스의 흡착용량이 낮고, 캐니스터 내부에서 공기와 유증기의 유동이 원활하지 못하여 시동 꺼짐이나 가속페달의 오작동 현상이 나타나게 된다.

[0005] 한편 다공성 탄소재료는 내부에 다수의 기공을 포함하고 있어 휘발성 유기 화합물, 증발가스, 미세먼지, 바이러스 등을 효과적으로 제거할 수 있으며, 촉매, 지지체, 흡착제, 필터, 마스크, 분리막, 센서 등의 분야에 널리 사용되고 있다.

[0006] 상기 다공성 탄소재료는 내부에 포함된 기공의 크기, 분포, 형상 등에 따라 특성이 달라지므로, 내부 기공의 크기, 분포, 형상 등을 조절하기 위한 다양한 연구들이 수행되고 있다.

[0007] 다공성 탄소재료와 관련하여 한국등록특허 제10-1801789호 등은 높은 비표면적을 갖는 다공성 탄소재료의 제조방법을 개시하고 있다.

[0008] 그러나 상기 문헌에 개시된 기술은 다공성 탄소재료의 표면특성이 불량하여 유해가스 제거 특성, 증발가스, 미세먼지 제거 특성, 항균성 등이 열등하므로 고기능성 탄소재료를 필요로 하는 소비자의 요구를 충족시킬 수 없다.

#### 선행기술문헌

##### 특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1801789호

#### 발명의 내용

##### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 다공성 탄소재료의 표면을 개질하여 관능기를 형성하고 표면적과 기공율을 증가시킴으로써, 증발가스의 흡착용량 및 흡탈착속도가 증가하고, 배출되는 배기가스에 포함된 질소산화물의 농도를 낮출 수 있는 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 (a) 다공성 탄소재료를 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기 및 인산기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 디아조늄염(diazonium salt)으로 처리하여 다공성 탄소재료의 표면을 개질하는 단계;
- [0014] (b) 상기 개질된 다공성 탄소재료를 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합체로 처리하는 단계;
- [0015] (c) 상기 처리된 다공성 탄소재료를 건조하는 단계; 및
- [0016] (d) 상기 건조된 다공성 탄소재료에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (a) 단계는 다공성 탄소재료 100중량부에 대하여 디아조늄염 1~10중량부가 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (c) 단계는 처리된 다공성 탄소재료를 30~100℃에서 5~100분 건조하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 (d) 단계는 건조된 다공성 탄소재료에 자외선을 2~30분 조사하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 캐니스터용 다공성 탄소재료를 제공한다.
- [0021] 상기 다공성 탄소재료는 표면에 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기 및 인산기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 디아조늄염이 그래프트 중합되고, 상기 다공성 탄소재료는 표면에 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합체가 결합되며, 상기 자외선 조사에 의하여 상기 그래프트 중합체는 하이드록실기, 카르복실기, 에스테르기 또는 에테르기를 추가적으로 포함하고, 상기 자외선 조사에 의하여 다공성 탄소재료의 표면조도, 표면적 및 기공율이 증가하는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

- [0023] 본 발명은 다공성 탄소재료의 표면을 개질하여 관능기를 형성하고 표면적과 기공율을 증가시킴으로써, 증발가스의 흡착용량 및 흡탈착속도가 증가하고, 배출되는 배기가스에 포함된 질소산화물의 농도를 낮출 수 있는 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0025] 도 1은 본 발명의 표면 개질된 다공성 탄소볼의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.
- 도 2는 디아조늄염의 농도에 따른 다공성 탄소볼의 부탄가스에 대한 흡착특성을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0026] 이하 실시예를 바탕으로 본 발명을 상세히 설명한다. 본 발명에 사용된 용어, 실시예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고 통상의 기술자의 이해를 돕기 위하여 예시된 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 권리범위 등이 이에 한정되어 해석되어서는 안 된다.
- [0027] 본 발명에 사용되는 기술 용어 및 과학 용어는 다른 정의가 없다면 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 나타낸다.
- [0029] 본 발명은 (a) 다공성 탄소재료를 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기 및 인산기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 디아조늄염(diazonium salt)으로 처리하여 다공성 탄소재료의 표면을 개질하는 단계; (b) 상기 개질된 다공성 탄소재료를 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합

체로 처리하는 단계; (c) 상기 처리된 다공성 탄소재료를 건조하는 단계; 및 (d) 상기 건조된 다공성 탄소재료에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 캐니스터용 다공성 탄소재료의 제조방법에 관한 것이다.

- [0031] 상기 (a) 단계는 다공성 탄소재료를 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기 및 인산기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 디아조늄염(diazonium salt)으로 처리하여 다공성 탄소재료의 표면을 개질하는 단계이다.
- [0032] 상기 표면 개질을 통하여 다공성 탄소재료의 표면에 형성된 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기, 인산기 등의 관능기는 증발가스, 배기가스, 금속, 미세먼지 또는 다양한 화합물과 결합할 수 있으며, 흡착특성, 유해가스 및 미세먼지 제거특성, 항균성 등이 개선될 수 있다.
- [0033] 상기 다공성 탄소재료는 흑연, 그래파이트, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 풀러렌, 카본블랙, 탄소종이, 탄소볼, 탄소입자 등이 사용될 수 있으며, 상기 탄소재료에 첨가제가 혼합된 탄소복합재료도 사용될 수 있다.
- [0034] 상기 다공성 탄소재료의 형상은 구형, 실린더형, 펠렛형 등이 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0035] 디아조늄염의 함량은 다공성 탄소재료 100중량부에 대하여 1~10중량부인 것이 바람직하며, 디아조늄염의 함량이 1중량부 미만인 경우 관능기의 도입이 미미하여 흡착특성이 저하되고, 10중량부를 초과하는 경우 제조된 다공성 탄소재료의 기공율이 오히려 작게 되어 증발가스 및 유해가스를 효과적으로 흡착할 수 없게 된다.
- [0036] 상기 디아조늄염은 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기 및 인산기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 방향족 1차 아민을 염산 및 아질산나트륨과 반응시켜 제조될 수 있다.
- [0037] 상기 디아조늄염은 카르복실기를 갖는 디아조늄염 및 하이드록실기를 갖는 디아조늄염을 동시에 사용하는 것이 좋다.
- [0038] 카르복실기를 갖는 디아조늄염과 하이드록실기를 갖는 디아조늄염의 중량비는 60~80:20~40인 것이 바람직하며, 상기 함량 범위를 만족하는 경우 다공성 탄소재료의 흡착특성이 우수하다.
- [0039] 일례로서, 반응용기에 0.2M HCl 1,000중량부를 넣고 혼합하는 제1단계; 상기 제1단계의 혼합액에 4-아미노벤조산 또는 4-아미노페놀을 10 내지 1,000중량부를 넣고 혼합하는 제2단계; 및 상기 제2단계의 혼합액에 0.02M 아질산나트륨 0.1 내지 500중량부를 넣어주며 혼합하는 제3단계를 통하여 디아조늄염을 제조할 수 있다.
- [0040] 상기 다공성 탄소재료를 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기 및 인산기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 디아조늄염으로 처리하면, 다공성 탄소재료의 표면에 디아조늄염이 연속적으로 결합하여 열안정성이 우수한 그래프트 중합체가 형성될 수 있다.
- [0041] 다공성 탄소재료의 표면에 열안정성이 우수한 그래프트 중합체가 공유 결합되는 경우, 코팅공정, 열처리공정, 필터 제조공정 등 고온의 조건 하에서도 상기 그래프트 중합체가 열적으로 안정하여 분해되지 않으므로, 흡착특성, 유해가스 제거특성, 항균성 등을 장기간 발현할 수 있다.
- [0042] 만일 다공성 탄소재료의 표면에 저분자 화합물이 결합하면, 상기 저분자 화합물은 열에 의해 쉽게 분해되어 탈리되며, 흡착특성, 유해가스 제거특성 등을 발현할 수 없게 된다.
- [0043] 그래프트 중합을 효율적으로 수행하기 위하여 황산칼륨, 질산나트륨 등의 촉매를 사용할 수 있으며, 상기 촉매는 디아조늄염 1몰에 대하여 0.01~0.1몰 사용되는 것이 바람직하다. 촉매의 함량이 0.01몰 미만이면 첨가의 효과가 미미하고, 0.1몰을 초과하면 디아조늄염의 호모 중합체가 다량 생성되어 흡착특성이 저하된다.
- [0044] 그래프트 중합은 50~90℃에서 10분~24시간 수행되는 것이 바람직하며, 중합온도가 50℃ 미만이면 중합이 불완전하게 일어나고, 90℃를 초과하면 다공성 탄소재료의 내구성이 저하된다. 또한 중합시간이 10분 미만이면 중합이 불완전하게 일어나고, 24시간을 초과하면 디아조늄염의 호모 중합체가 다량 생성되어 흡착특성이 저하된다.
- [0046] 본 발명은 상기 (a) 단계 이전에, 다공성 탄소재료의 표면을 광산화 처리할 수 있다.
- [0047] 상기 광산화는 다공성 탄소재료의 표면에 산화물 형태의 관능기를 도입할 수 있는 방법이라면 제한 없이 실시할 수 있다. 바람직하게는 자외선을 조사하는 것이 좋고, 조사량 및 조사시간은 광산화 정도에 따라 조절이 가능하다.
- [0048] 이때 광산화에 의해 다공성 탄소재료의 표면에 도입될 수 있는 관능기로는 하이드록실기, 카르복실기, 에스테르



기, 에테르기 등이 있다.

- [0049] 상기 광산화에 의하여 도입된 관능기는 디아조늄염과의 결합력이 우수하므로, 다공성 탄소재료의 표면에 형성되는 디아조늄염의 코팅성 및 결합력을 향상시킬 수 있다.
- [0050] 상기 광산화는 2~30분 동안 자외선을 조사하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5~20분 자외선을 조사하는 것이 좋다. 광산화 시간이 2분 미만인 경우 관능기를 효과적으로 도입할 수 없고, 광산화 시간이 30분을 초과하는 경우 다공성 탄소재료의 표면특성이 저하될 수 있다.
- [0052] 상기 (b) 단계는 개질된 다공성 탄소재료를 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합체로 처리하는 단계로서, 상기 개질된 다공성 탄소재료를 추가적으로 개질할 수 있다.
- [0053] 상기 공중합체는 다공성 탄소재료의 표면에 공유 결합되거나 또는 디아조늄염에 의해 도입된 그래프트 중합체와 결합할 수 있으며, 이를 통해 다공성 탄소재료의 표면에 다수의 카르복실기와 에폭시기를 도입할 수 있다.
- [0054] 다공성 탄소재료의 표면에 열안정성이 우수한 공중합체가 공유 결합되는 경우, 코팅공정, 열처리공정, 필터 제조공정 등 고온의 조건 하에서도 상기 공중합체가 열적으로 안정하여 분해되지 않으므로, 흡착특성, 유해가스 제거특성, 항균성 등을 장기간 발현할 수 있다.
- [0055] 상기 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체는 카르복실기를 포함하는 비닐방향족 단량체; 카르복실기를 포함하는 아크릴레이트계 단량체(아크릴산, 메타크릴산, 카르복실 에틸아크릴레이트, 카르복실 에틸메타크릴레이트, 카르복실 펜틸아크릴레이트, 카르복실 펜틸메타크릴레이트, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산 등); 카르복실기를 포함하는 비닐시아나이드계 단량체; 카르복실기를 포함하는 비닐할로겐계 단량체 등이 사용될 수 있다.
- [0056] 상기 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체는 에폭시기를 포함하는 비닐방향족 단량체(p-글리시딜스티렌 등); 에폭시기를 포함하는 아크릴레이트계 단량체(글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트 글리시딜에테르, 4-히드록시부틸메타크릴레이트 글리시딜에테르, 3,4-에폭시시클로헥실메틸아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타크릴레이트 등); 에폭시기를 포함하는 비닐시아나이드계 단량체; 에폭시기를 포함하는 비닐할로겐계 단량체 등이 사용될 수 있다.
- [0057] 상기 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 중량비는 70~90:10~30인 것이 바람직하다.
- [0058] 상기 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합체의 함량은 다공성 탄소재료 100중량부에 대하여 1~10중량부인 것이 바람직하며, 공중합체의 함량이 1중량부 미만인 경우 관능기의 도입이 미미하여 흡착특성이 저하되고, 10중량부를 초과하는 경우 제조된 다공성 탄소재료의 기공율이 오히려 작게 되어 유증기 및 증발가스를 효과적으로 흡착할 수 없게 된다.
- [0060] 또한 본 발명은 상기 개질된 다공성 탄소재료를 아크릴레이트기 함유 실란 커플링제 및 아크릴산 모노머의 공중합체로 처리하여 추가적인 표면 개질을 수행할 수 있다.
- [0061] 상기 공중합체는 다공성 탄소재료의 표면에 공유 결합되거나 또는 디아조늄염에 의해 도입된 그래프트 중합체와 결합할 수 있으며, 이를 통해 다공성 탄소재료의 표면에 다수의 카르복실기를 추가적으로 도입할 수 있다.
- [0062] 상기 공중합체 내에 포함된 다수의 카르복실기는 유증기, 증발가스, 배기가스, 금속, 미세먼지 또는 다양한 화합물과 결합할 수 있으며, 흡착 특성, 유해가스 제거특성, 항균성 등이 개선될 수 있다.
- [0063] 다공성 탄소재료의 표면에 열안정성이 우수한 공중합체가 공유 결합되는 경우, 코팅공정, 열처리공정, 필터 제조공정 등 고온의 조건 하에서도 상기 공중합체가 열적으로 안정하여 분해되지 않으므로, 흡착특성, 유해가스 제거특성, 항균성 등을 장기간 발현할 수 있다.
- [0064] 상기 아크릴레이트기 함유 실란 커플링제로는 3-메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴록시프로필트리에톡시실란, 메타크릴록시메틸트리에톡시실란, 메타크릴록시메틸트리에톡시실란 등이 있다.
- [0065] 상기 아크릴산 모노머는 아크릴산, 메타크릴산, 카르복실 에틸아크릴레이트, 카르복실 에틸메타크릴레이트, 카르복실 펜틸아크릴레이트, 카르복실 펜틸메타크릴레이트, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 메틸 아크릴산, 에틸

아크릴산, 부틸 아크릴산, 2-에틸 헥실 아크릴산, 데실아크릴산, 메틸 메타크릴산, 에틸 메타크릴산, 부틸 메타크릴산, 2-에틸 헥실 메타크릴산, 데실메타크릴산 등이 있다.

- [0066] 상기 아크릴레이트기 함유 실란 커플링제 및 아크릴산 모노머의 중량비는 10~30:70~90인 것이 바람직하며, 중량비가 10:90 미만이면 다공성 탄소재료와의 결합력이 저하되고, 30:70을 초과하면 흡착특성이 저하된다.
- [0067] 상기 아크릴레이트기 함유 실란 커플링제 및 아크릴산 모노머의 공중합체는 다공성 탄소재료 100중량부에 대하여 1~10중량부인 것이 바람직하며, 공중합체의 함량이 1중량부 미만인 경우 관능기의 도입이 미미하여 흡착특성이 저하되고, 10중량부를 초과하는 경우 제조된 다공성 탄소재료의 기공율이 오히려 작게 되어 증발가스 및 유해가스를 효과적으로 흡착할 수 없게 된다.
- [0069] 또한 본 발명은 상기 개질된 다공성 탄소재료를 금속 용액으로 처리하여 추가적인 표면 개질을 수행할 수 있다.
- [0070] 상기 다공성 탄소재료의 표면에 형성된 관능기와 금속 용액의 금속이 금속착물을 형성할 수 있다.
- [0071] 즉, 다공성 탄소재료의 표면에 그래프트 중합된 중합체의 관능기 및 공중합체의 카르복실기 및 에폭시기는 금속 용액의 금속과 금속착물을 형성할 수 있다.
- [0072] 카르복실기, 하이드록실기, 에폭시기, 술폰산기, 인산기 등의 관능기는 금속과 안정적인 착물을 형성할 수 있으며, 고온의 조건에서도 상기 금속은 쉽게 탈리되지 않는다.
- [0073] 상기 금속으로서는 금, 은, 구리, 코발트, 니켈, 아연, 백금 등이 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0074] 다공성 탄소재료의 표면에 형성되는 금속은 증발가스, 유해가스, 미세먼지, 바이러스 등과 결합할 수 있어 흡착 특성, 유해가스 제거특성, 항균성 등이 개선될 수 있다.
- [0075] 상기 금속착물을 형성하기 위해 금속 전구체가 사용될 수 있으며, 질산은, 황산은, 은아세틸아세토네이트, 은아세테이트, 은카보네이트, 은클로라이드, 질산구리, 황산구리, 구리아세틸아세토네이트, 구리아세테이트, 구리카보네이트, 구리클로라이드 등이 사용 가능하다.
- [0076] 금속의 함량은 다공성 탄소재료 100중량부에 대하여 0.1~5중량부인 것이 바람직하며, 금속의 함량이 0.1중량부 미만인 경우 첨가의 효과가 미미하고, 5중량부를 초과하는 경우 다공성 탄소재료의 표면에 금속착물을 균일하게 분포시킬 수 없다.
- [0078] 상기 (c) 단계는 상기 개질된 다공성 탄소재료를 건조하는 단계로서, 용매, 미반응 화합물 등을 제거할 수 있다.
- [0079] 상기 개질된 다공성 탄소재료는 진공오븐, 열풍오븐 등의 장치를 사용하여 30~100℃에서 5~100분 건조될 수 있다.
- [0081] 상기 (d) 단계는 상기 건조된 다공성 탄소재료에 자외선을 조사하는 단계로서, 다공성 탄소재료의 표면을 광산화 처리할 수 있다.
- [0082] 상기 광산화는 다공성 탄소재료의 표면에 형성된 그래프트 중합체를 산화물 형태로 기능화 시킬 수 있는 방법이라면 제한 없이 실시할 수 있다. 바람직하게는 자외선을 조사하는 것이 좋고, 조사량 및 조사시간은 광산화 정도에 따라 조절이 가능하다.
- [0083] 이때 다공성 탄소재료의 표면에 형성된 그래프트 중합체는 광산화에 의한 사슬 내 반응 및 사슬 간 반응을 통하여 하이드록실기, 카르복실기, 에스테르기, 에테르기 등의 관능기를 포함할 수 있다.
- [0084] 또한 탄소재료의 표면에도 하이드록실기, 카르복실기, 에스테르기, 에테르기 등의 관능기가 도입될 수 있다.
- [0085] 상기 광산화에 의하여 도입된 관능기는 증발가스, 유해가스, 금속, 미세먼지, 유기 화합물과의 결합력이 우수하므로, 흡착특성 및 유해가스 제거특성을 향상시킬 수 있다. 또한 상기 광산화에 의하여 다공성 탄소재료의 표면에 미세구조가 형성되고 표면조도, 표면적 및 기공율이 증가하여 흡착특성 및 유해가스 제거특성을 향상시킬 수 있다.



- [0086] 상기 광산화는 2~30분 동안 자외선을 조사하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5~20분 자외선을 조사하는 것이 좋다. 광산화 시간이 2분 미만인 경우 관능기를 효과적으로 도입할 수 없고, 광산화 시간이 30분을 초과하는 경우 다공성 탄소재료의 표면특성이 저하될 수 있다.
- [0088] 또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 캐니스터용 다공성 탄소재료에 관한 것이다.
- [0089] 상기 다공성 탄소재료는 표면에 카르복실기, 하이드록실기, 술폰산기 및 인산기에서 선택되는 하나 이상의 관능기를 갖는 디아조늄염이 그래프트 중합되고, 상기 다공성 탄소재료는 표면에 카르복실기를 포함하는 불포화 단량체 및 에폭시기를 포함하는 불포화 단량체의 공중합체가 결합될 수 있다.
- [0090] 또한 상기 자외선 조사에 의하여 상기 그래프트 중합체는 하이드록실기, 카르복실기, 에스테르기 또는 에테르기를 추가적으로 포함하고, 상기 자외선 조사에 의하여 다공성 탄소재료의 표면조도, 표면적 및 기공율이 증가할 수 있다.
- [0091] 상기 다공성 탄소재료에 존재하는 기공의 직경은 1~100nm이며, 2~50nm인 것이 바람직하다.
- [0092] 상기 다공성 탄소재료는 유증기, 증발가스, 유해가스 제거 특성, 미세먼지 제거 특성 및 흡착특성이 우수하여 캐니스터용 흡착물질, 촉매, 지지체, 흡착제, 필터, 마스크, 분리막, 센서 등의 분야에 장기간 안정적으로 사용될 수 있다.
- [0094] 이하 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 실시를 위하여 예시된 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0096] (실시예 1)
- [0097] 아이스 베스에 설치된 2L 반응용기에 0.2M HCl 1L를 넣고 300rpm으로 교반하였다.
- [0098] 여기에 4-아미노벤조산 27.428g를 가한 후, 0.02M NaNO<sub>2</sub> 250mL를 20mL/min의 속도로 연동펌프(peristaltic pump)를 이용해 첨가하였다.
- [0099] 상기 혼합액을 300rpm으로 2시간 교반하여 카르복실기를 갖는 디아조늄염을 수득하였다.
- [0100] 핫플레이트 상에 70℃로 유지되는 항온수조를 준비하고, 상기 항온수조에 500mL 플라스크를 담근 후, 이 플라스크에 상기에서 수득한 카르복실기를 갖는 디아조늄염 100mL를 첨가하였다.
- [0101] 상기 플라스크에 구형의 다공성 탄소볼을 첨가하여 함침 시킨 후, 카르복실기를 갖는 디아조늄염 1몰에 대하여 0.03몰의 황산칼륨을 가한 다음 500rpm으로 1시간 교반하여 그래프트 중합을 수행하였다. 이때 디아조늄염의 함량은 탄소볼 100중량부에 대하여 5중량부를 사용하였다.
- [0102] 디아조늄염으로 개질된 탄소볼을 아크릴산 및 글리시딜아크릴레이트의 공중합체(아크릴산 및 글리시딜아크릴레이트의 중량비는 80:20)로 처리하였다. 이때 공중합체의 함량은 탄소볼 100중량부에 대하여 5중량부를 사용하였다.
- [0103] 상기 공중합체로 처리된 탄소볼을 진공오븐을 사용하여 70℃에서 30분 동안 건조하였다.
- [0104] 상기 건조된 탄소볼의 표면에 자외선(파장: 184.9 및 253.7, intensity: 28mW/cm<sup>2</sup>)을 10분 동안 조사하여 광산화 처리를 수행함으로써 흡착특성이 우수한 다공성 탄소볼을 제조하였다. 이때 자외선 조사는 UV-ozone cleaner(UVO cleaner AH-1700, AHTECH LTS Co. Ltd.)를 사용하여 상온 및 상압에서 수행되었다.
- [0106] 도 1은 실시예 1에 따른 표면 개질된 다공성 탄소볼의 주사전자현미경(SEM) 이미지로서(도 1(a)), 다공성 탄소볼의 표면에 미세구조가 형성되고 표면조도, 표면적 및 기공율이 증가함을 알 수 있다.
- [0107] 반면, 표면 개질을 수행하지 않은 다공성 탄소볼의 표면은 상대적으로 매끄럽고 표면적 및 기공율이 낮음을 알 수 있다(도 1(b)).

- [0109] 도 2는 디아조늄염의 농도에 따른 다공성 탄소볼의 부탄가스에 대한 흡착특성을 나타내고 있다.
- [0110] 디아조늄염의 농도가 증가함에 따라 부탄가스의 흡착시간 및 흡착량이 증가함을 알 수 있다.
- [0112] (실시예 2)
- [0113] 탄소볼 100중량부에 대하여 디아조늄염 0.5중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소볼을 제조하였다.
- [0115] (실시예 3)
- [0116] 탄소볼 100중량부에 대하여 디아조늄염 12중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소볼을 제조하였다.
- [0118] (실시예 4)
- [0119] 탄소볼 100중량부에 대하여 아크릴산 및 글리시딜아크릴레이트의 공중합체 0.5중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소볼을 제조하였다.
- [0121] (실시예 5)
- [0122] 탄소볼 100중량부에 대하여 아크릴산 및 글리시딜아크릴레이트의 공중합체 12중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소볼을 제조하였다.
- [0124] (실시예 6)
- [0125] 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란 20중량% 및 메타크릴산 80중량%를 공중합하여 공중합체를 제조하였다.
- [0126] 다공성 탄소볼을 디아조늄염으로 표면처리하고, 아크릴산 및 글리시딜아크릴레이트의 공중합체로 표면처리한 후, 상기 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란 및 메타크릴산의 공중합체로 처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소볼을 제조하였다. 이때 탄소볼 100중량부 대비 5중량부의 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란 및 메타크릴산의 공중합체를 사용하였다.
- [0128] (비교예 1)
- [0129] 디아조늄염을 처리하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소볼을 제조하였다.
- [0131] (비교예 2)
- [0132] 아크릴산 및 글리시딜아크릴레이트의 공중합체를 처리하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소볼을 제조하였다.
- [0134] (비교예 3)
- [0135] 자외선을 조사하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 탄소볼을 제조하였다.
- [0137] 상기 실시예 및 비교예로부터 제조된 다공성 탄소볼의 기공율, 흡착시간 및 흡착용량을 측정하여 그 결과를 아

래의 표 1에 나타내었다.

[0138] 다공성 탄소볼의 기공율은 BET 분석에 의거하여 측정하였다.

[0139] 다공성 탄소볼의 흡착시간 및 흡착용량은 가스크로마토그래피를 이용하여, 다공성 탄소볼을 테스트 튜브 안에 투입하고, 이 상태에서 부탄가스를 테스트 튜브 안으로 주입하여 상기 다공성 탄소볼을 통과한 부탄가스의 시간에 따른 농도변화를 측정하였다.

표 1

[0142]

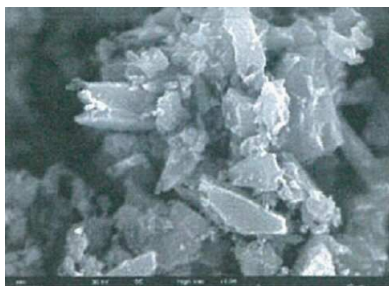
구분	실시에						비교예		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
기공부피 (cc/g)	0.636	0.580	0.595	0.611	0.605	0.740	0.296	0.301	0.315
흡착시간 (분)	1,180	990	985	970	980	1,300	640	530	615
흡착용량 (mg/g)	1,424	1,287	1,305	1,250	1,295	1,518	1,049	1,087	1,055

[0145] 상기 표 1의 결과로부터, 실시예 1 내지 6의 다공성 탄소볼은 기공율 및 흡착특성이 우수함을 알 수 있다. 특히 실시예 1 및 6은 상기 특성이 가장 우수하다.

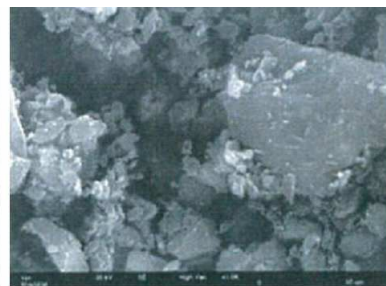
[0146] 반면 비교예 1 내지 3의 다공성 탄소볼은 상기 특성이 실시예에 비하여 열등함을 알 수 있다.

도면

도면1

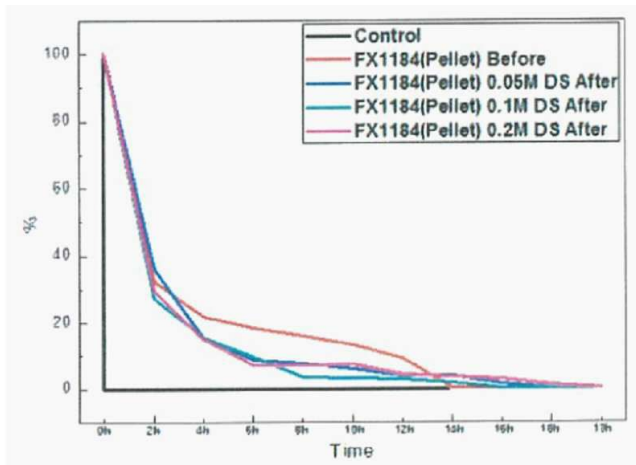


(a)



(b)

도면2



분석 SMPL 세부 항목

분류	Name	흡착 시간
SMPL No. 2	Fx1184(Pellet)	14h
	Fx1184(Pellet) 0.05M DS After	16h 40min
	Fx1184(Pellet) 0.1M DS After	16h 10min
	Fx1184(Pellet) 0.2M DS After	19h