



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0118840  
(43) 공개일자 2015년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
D01F 9/12 (2006.01) B01J 20/20 (2006.01)  
C01B 31/20 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)  
D06M 15/277 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0045003  
(22) 출원일자 2014년04월15일  
심사청구일자 2014년04월15일

(71) 출원인  
고려대학교 산학협력단  
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)  
한국과학기술연구원  
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)  
(72) 발명자  
이기봉  
서울특별시 성북구 북악산로 844, 110동 1203호 (돈암동, 브라운스톤 돈암 아파트)  
홍석민  
서울특별시 성북구 안암로9가길 54, 405호 (안암동5가)  
(74) 대리인  
이처영, 장제환

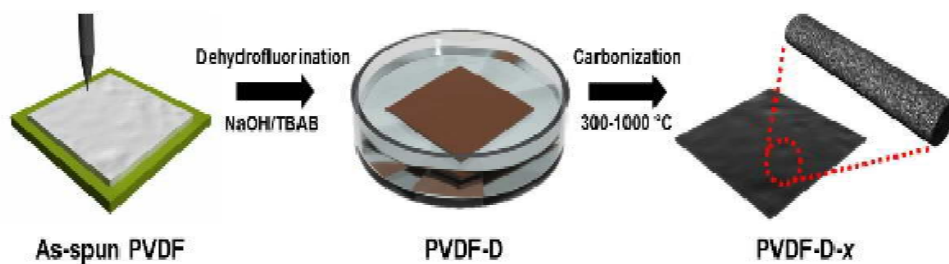
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 흡착용 폴리비닐리덴 플루오라이드 기반 탄소나노섬유 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 할로겐화 고분자를 이용하여 할로겐화 고분자 나노섬유를 제조하는 단계; (b) 상기 할로겐화 고분자 나노섬유를 탈할로겐화 처리하는 단계; 및 (c) 상기 탈할로겐화 처리된 할로겐화 고분자 나노섬유를 탄화시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유 제조방법에 의하여 제조된 다공성 탄소나노섬유는 높은 비표면적과 기공부피, 빠른 흡착/탈착속도 그리고 열적 및 화학적으로 안정하고 재사용이 가능하기 때문에, 유용한 CO<sub>2</sub> 흡착제로 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**김성현**

서울특별시 강남구 영동대로 210, 5동 1008호 (대치동, 쌍용아파트)

**조성무**

서울특별시 종로구 창경궁로 265, 101동 1305호 (명륜2가, 아남아파트)

**정보경**

경기도 수원시 영통구 권선로820번길 16 (매탄동)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다음 단계를 포함하는 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유 제조방법:

- (a) 할로겐화 고분자를 이용하여 할로겐화 고분자 나노섬유를 제조하는 단계;
- (b) 상기 할로겐화 고분자 나노섬유를 탈할로겐화 처리하는 단계; 및
- (c) 상기 탈할로겐화 처리된 할로겐화 고분자 나노섬유를 탄화시키는 단계.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 할로겐화 고분자 나노섬유는 전기방사(electrospinning), 멜트블로운(meltblown) 또는 정전블로운(electrostatic blown)에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (b) 탈할로겐화 처리단계는 상기 할로겐화 고분자 나노섬유를 강알칼리 용액을 사용하여 할로겐화 고분자 나노섬유를 화학적 탈할로겐화 반응시키는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (c) 탄화 단계는 불활성 가스 또는 진공 분위기의 400~1500 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 할로겐화 고분자는 PVDF계 고분자인 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유 제조방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 PVDF계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly(vinylidene fluoride)), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-테트라플루오로에틸렌)(poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-트리플루오로에틸렌)(poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)) 및 퍼플루오로폴리머(perfluoropolymers)로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유 제조방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 의한 방법에 의해 제조되고, 비표면적이  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  이상이며 직경이 1~3000 nm 이고, 기공크기가 0.7 nm 미만인 초미세기공의 부피가  $0.232\text{--}0.378 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노

섭유.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 0 ℃에서의 CO<sub>2</sub> 흡착능이 3 내지 6 mol/kg이고, 30 ℃에서의 CO<sub>2</sub> 흡착능이 1 내지 4 mol/kg인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 이산화탄소 흡착용 폴리비닐리덴 플루오라이드 기반 탄소나노섬유 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 할로겐화 고분자 나노섬유를 탈할로겐화 처리 및 탄화시켜 제조된 CO<sub>2</sub> 포집에 적합한 흡착제로 사용할 수 있는 이산화탄소 흡착용 폴리비닐리덴 플루오라이드 기반 탄소나노섬유 및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 이상기후를 동반한 지구온난화의 심각성이 강조되면서, 대표적 온실가스인 CO<sub>2</sub>의 저감 기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0003] 다양한 CO<sub>2</sub> 회수 기술로는 대표적으로 흡수, 흡착 또는 막분리 등이 있다. 흡수는 추가적인 열에너지 없이 압력을 낮추어 용액에서 분리 가능하다는 장점이 있는 반면에, 공급시 높은 압력이 필요하고 재생단계에서의 부식 위험성이 있다는 문제점이 있다. 막분리는 연속식 운전이 용이하고 에너지 소모가 적은 반면에 압축 과정이 필요하고 시설 및 운전 비용이 크다는 단점이 있다. 흡착은 포집과정에 드는 에너지 소모가 적고 추가적인 오염 부산물이 없이 재사용이 가능하며, 흡착제가 저렴하여 경제적이란 장점을 가지고 있으나, 선택적 분리가 어렵다는 단점이 있다.

[0004] 상용화된 CO<sub>2</sub> 흡착제로 상용화로는 활성탄(activated carbons), 제올라이트(zeolites) 또는 탄소나노섬유(Carbon Nano Fiber, CNF) 등이 있다.

[0005] 활성탄은 높은 비율의 중기공 및 미세기공들을 보유하고 있어 다양한 분야에서 흡착제로 용이하게 사용되어 왔다. 높은 표면적, 큰 기공부피, 높은 열적 및 화학적 안정도, 소수성, 친환경성, 저렴한 원료 등 여러 장점이 있다. 활성탄에 대한 CO<sub>2</sub> 흡착 연구는 아래 표 1과 같이 활발히 진행되고 있다.

**표 1**

[0006]

흡착제	흡착 온도(K)	흡착 압력 (atm)	CO <sub>2</sub> 흡착능 (mol/kg)	문헌
activated carbon	298 (25 ℃)	1	2.07	Kikkinides et al., Ind. Eng. Chem. Res. 32 (11), 2714-2720(1993)
activated carbon	288 (25 ℃)	1	2.45	Chue et al., Ind. Eng. Chem. Res. 34(2), 591-598 (1995)
activated carbon	298 (25 ℃)	1	3.23	Na et al., Korean J. Chem. Eng. 18(2), 220-227 (2001)
activated carbon	298 (25 ℃)	1	2.61	Siriwardane et al., Energy Fuels 15(2), 279-284 (2008)
activated carbon	298 (25 ℃)	1	2.25	Radosz et al., Ind. Eng. Chem. Res. 47(10), 3783-3794 (2008)
activated carbon-A35/4	293 (20 ℃)	1	2	Heuchel et al., Langmuir 15(25), 8695-8705 (1999)
activated carbon-F30/470	288 (15 ℃)	1	2.86	Berlier et al., J. Chem. Eng. Data 42(3), 533-537 (1997)

activated carbon-RB	303 (30 ℃)	1	1.22	Sircar et al., Ind. Eng. Chem. Res. 34(8), 2881-2888 (1995)
activated carbon Norit RB1	294.2 (21.2 ℃)	1	2.456	Vaar et al., Adsorption 6(4), 311-323 (2000)
anthracite-based activated carbon	303 (30 ℃)	1	1.38	Maroto-Valer et al., Fuel Process. Technol. 86(14-15), 1487-1502 (2005)
activated carbon	298 (25 ℃)	1	2.5	Siriwardane et al., Energy Fuels 15(2), 279-284 (2001)
activated carbon-CN800	298 (25 ℃)	1	1.91	Pevida et al., Appl. Sur. Sci. 254(22), 7165-7172 (2008)
activated carbon-C35N000	309 (36 ℃)	1	1.23	Przepiorski et al., Appl. Sur. Sci. 225(1-4), 235-242 (2004)

[0007]

탄소나노섬유는 활성탄과 다르게 고분자 기반의 원료를 전기방사를 통해서 제작하기 때문에 성형이 가능하다는 수 있는 장점이 있다. 나노섬유를 방사할 때 걸어주는 전압, 고분자 혼합물의 유량, 습도, 온도 등 다양한 변수에 의해서 섬유의 직경 및 크기가 달라지기 때문에 이를 탄화시킨다면 원하는 모양의 형상물로 제작할 수 있다.

[0008]

그리고 제올라이트는 균일한 크기의 미세기공 구조를 가진 결정소재이며, 미세기공 및 결정구조에 따라 CO<sub>2</sub> 흡착능의 차이를 보인다. 활성탄에 비해 저압에서 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 보이지만, 친수성의 성격으로 수분 분위기에서 급격한 흡착능 감소를 보인다. 제올라이트에 대한 CO<sub>2</sub> 흡착 연구는 아래 표 2와 같이 활발히 진행되고 있다.

표 2

[0009]

흡착제	흡착온도 (K)	흡착 압력 (atm)	CO <sub>2</sub> 흡착능 (mol/kg)	문헌
Zeolite 14X	295 (22 ℃)	1	4.61	Harlick et al., Microporous Mesoporous Mater. 76(1-3), 71-79 (2004)
Zeolite 15X	298 (25 ℃)	1	4.66	Caventati et al., J. Chem. Eng. Data 49(4), 1095-1101 (2004)
NaY	295 (22 ℃)	1	4.06	Harlick et al., Microporous Mesoporous Mater. 76(1-3), 71-79 (2004)
NaM	298 (25 ℃)	1	2.95	Choudhary et al., J. Chem. Soc. 91(17), 2935-2944 (1995)
Na-ZSM-5	303 (30 ℃)	1	0.75	Katoh et al., J. Colloid Interface Sci. 226(1), 145-150, (2000)
molecular sieve	298 (25 ℃)	1	3.6	Siriwardane et al., Energy Fuels 15(2), 279-284 (2001)
erionite ZAPS	290 (17 ℃)	1	2.8	Hernandez-Huesca et al., Sep. Purif. Technol. 15(2), 163-173 (1999)
mordenite ZNT	290 (17 ℃)	1	1.8	Hernandez-Huesca et al., Sep. Purif. Technol. 15(2), 163-173 (1999)
clinoptilolite ZN-19	290 (17 ℃)	1	1.7	Hernandez-Huesca et al., Sep. Purif. Technol. 15(2), 163-173 (1999)
HZSM-5-30	295 (22 ℃)	1	1.9	Harlick et al., Microporous Mesoporous Mater. 76(1-3), 71-79 (2004)
HiSiv3000	295 (22 ℃)	1	1.44	Harlick et al., Microporous Mesoporous Mater. 76(1-3), 71-79 (2004)
HY-5	295 (22 ℃)	1	1.13	Harlick et al., Microporous Mesoporous Mater. 76(1-3), 71-79 (2004)

- [0010] 또한, 탄소나노섬유(Carbon Nano Fiber, CNF)는 상용화된 CO<sub>2</sub> 흡착제인 활성탄과 같이 탄소계 물질로서 큰 비표면적과 뛰어난 물리적 및 화학적 성질을 보유하고 있기 때문에 우수한 CO<sub>2</sub> 흡착 가능성을 가지고 있다.
- [0011] 전기방사라는 기법을 이용해 일정하고 균일한 크기의 고분자 나노섬유를 성형할 수 있으며, 이 때 섬유 원료로는 폴리아크릴니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리이미드(polyimide), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol), 페놀수지(phenolic resin), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 등과 같은 고분자를 사용한다. 또한, 기체 흡착을 위한 다공성 CNF를 제작하기 위해서는 탄화과정(carbonization) 및 공기, KOH, CO<sub>2</sub>, 스팀(steam), ZnCl<sub>2</sub> 등을 이용한 다양한 고온 활성화 과정의 2단계로 진행된다.
- [0012] L. Y. Meng *et al.* (L. Y. Meng and S. J. Park, Journal of Colloid and Interface Science 352, 498 (2010))은 PAN계 탄소섬유소재에 700~100 °C의 고온에서 KOH으로 화학적 활성화를 하여 다공성의 소재를 제조하였다. 최대 567 m<sup>2</sup>/g의 비표면적과 0.708 cm<sup>3</sup>/g의 기공부피를 가지며, 이때의 최대 흡착능은 1.34 mol/kg을 보여주었다.
- [0013] B.C. Bai *et al.* (B.C. Bai *et al.* Carbon Letters, 12, 236 (2011))에서는 전기방사된 PAN 고분자를 이용하여 탄화, KOH 고온 활성화하고, O<sub>2</sub>/F<sub>2</sub> 가스 처리하여 CNF를 제조하였다. 이 때, CO<sub>2</sub> 흡착능은 3.6 mol/kg(0 °C, 1 atm)을 보여주었다.
- [0014] 이러한 선행연구들은 탄화시킨 탄소나노섬유에 기공들을 생성하기 위해 별도의 고온 활성화를 진행하였다. 이 단계에서는 높은 에너지와 추가적인 과정으로 인한 시간과 노력이 필요하기 때문에 이를 극복하기 위한 다른 방법이 요구된다.
- [0015] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 고온의 불활성 기체 분위기에서 작은 미세기공을 형성한다고 알려져 있는 PVDF 고분자를 응용하여 나노섬유 형태의 PVDF를 준비한 후 고온 탄화과정을 거쳐 CO<sub>2</sub> 포집에 적합한 흡착제의 제조가 가능하다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 목적은 탄소나노섬유의 고온 탄화과정을 거치는 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유 제조방법 및 그로부터 제조된 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유를 제공하는데 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 할로겐화 고분자를 이용하여 할로겐화 고분자 나노섬유를 제조하는 단계; (b) 상기 할로겐화 고분자 나노섬유를 탈할로겐화 처리하는 단계; 및 (c) 상기 탈할로겐화 처리된 할로겐화 고분자 나노섬유를 탄화시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유 제조방법을 제공한다.
- [0018] 그리고 본 발명은 상기 방법에 의해 제조되고, 비표면적이 750 m<sup>2</sup>/g 이상이며 직경이 1~3000 nm이고, 기공크기가 0.7 nm 미만인 초미세기공의 부피가 0.232~0.378 cm<sup>3</sup>/g인 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유를 제공한다.

### 발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따르면 기공을 생성하기 위한 기존의 고온 활성화 과정 없이 간단하게 PVDF 섬유를 탄화시키게 되면 불소가 제거되면서 다공성의 구조가 형성할 수 있으며, 저렴한 고분자를 이용하고 비교적 간단하게 나노 크기의 직경을 가지며 높은 표면적과 기공부피를 가질 뿐만 아니라 빠른 흡착속도와 탈착속도를 가지고 반복적으로 흡

착할 수 있는 우수한 재생 능력 보유한 CO<sub>2</sub> 흡착용 PVDF 기반의 CNF를 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0020]

도 1은 PVDF계 고분자 나노섬유 기반의 CO<sub>2</sub> 고흡착능 다공성 탄소나노섬유(CNF)의 제조 개략도.

도 2는 (a) as-spun PVDF, (b) PVDF-D-400, (c) PVDF-D-1000 및 (d) PVDF-400의 전자주사현미경(SEM) 사진이고, (e) PVDF-D-1000의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도 3은 전압 흡착분석기(Volumetric sorption analyzer)로 분석한 소재별 (a) N<sub>2</sub> 흡착 등온선과 (b) 기공크기분포에 관한 도면이다.

도 4는 에너지 분산형 X-레이 스펙트로스코피(Energy dispersive X-ray spectroscopy)로 분석한 소재별 원소함량에 관한 그래프 및 열중량분석 그래프이다.

도 5는 탄화온도에 따른 소재의 비표면적과 CO<sub>2</sub> 흡착간의 연관성을 도시한 그래프이다.

도 6은 1000 °C에서 탄화한 PVDF-D-1000의 반복적인 재사용 평가실험 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0021]

달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0022]

본 발명자들은 고온의 불활성 기체 분위기에서 작은 미세기공을 형성한다고 알려져 있는 PVDF 고분자를 응용하여 나노섬유 형태의 PVDF를 준비한 후 고온 탄화과정을 거쳐 CO<sub>2</sub> 포집에 적합한 흡착제를 성공적으로 생성할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0023]

본 발명은 일 관점에서 (a) 할로겐화 고분자를 이용하여 할로겐화 고분자 나노섬유를 제조하는 단계; (b) 상기 할로겐화 고분자 나노섬유를 탈할로겐화 처리하는 단계; 및 (c) 상기 탈할로겐화 처리된 할로겐화 고분자 나노섬유를 탄화시키는 단계를 포함하는 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유 제조방법에 관한 것이다.

[0024]

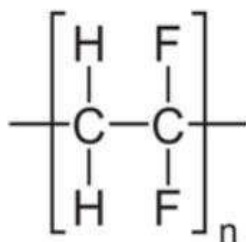
(a) 할로겐화 고분자 나노섬유 제조

[0025]

할로겐화 고분자를 이용하여 할로겐화 고분자 나노섬유를 제조한다.

[0026]

상기 할로겐화 고분자는 PVDF계 고분자일 수 있으며, 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly(vinylidene fluoride)), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene)), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-테트라플루오로에틸렌)(poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-트리플루오로에틸렌)(poly(vinylidene fluoride-co-trifluoro ethylene)) 및 퍼플루오로폴리머(perfluoropolymers)로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있으며, 바람직하게는 하기와 같은 화학식의 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly(vinylidene fluoride))를 사용한다.



[0027]

- [0028] PVDF는 높은 불소 함량을 가지고 있는 고분자로서 우수한 기계적 및 화학적 성질을 가지고 있다. PVDF 나노섬유는 끈게 뻗어 있고, 350 내지 475 nm의 직경을 가질 수 있다.
- [0029] 상기 (a) 단계에서 할로겐화 고분자 나노섬유는 전기방사(electrospinning) 방법 이외에 전통적인 멜트블로운(meltblown) 방사법 또는 전기방사와 멜트블로운 방식이 혼합된 정전블로운(electrostatic blown) 방법에 의해 제조될 수 있는데, 바람직하게는 전기방사 방법을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] (b) 할로겐화 고분자 나노섬유의 탈할로겐화 처리
- [0031] (a) 단계에서 얻은 할로겐화 고분자 나노섬유를 탈할로겐화 처리한다.
- [0032] (b) 탈할로겐화 처리단계는 상기 할로겐화 고분자 나노섬유를 강알칼리 용액을 사용하여 할로겐화 고분자 나노섬유를 화학적 탈할로겐화 반응시킬 수 있다.
- [0033] 탈할로겐화 반응은 수산화나트륨이나 수산화 칼륨 등이 용해된 강알칼리 수용액을 사용하거나, 나노섬유 내부까지 균일하게 탈할로겐화 반응이 진행되기 위하여는 나노섬유를 팽윤시킬 수 있는 강알칼리성 유기용매를 사용하는 것이 가능하다. 예를 들어, 강알칼리성 유기용매는 유기용매에 쉽게 용해될 수 있는 테트라부틸암모늄 브로마이드(tetrabutylammonium bromide, TBAB)를 포함하는 강염기가 적정 농도로 용해된 것이다. 강알칼리에 의한 탈할로겐화 반응은 제조된 나노섬유의 구조 및 다공성에 매우 중요한 역할을 한다.
- [0034] (c) 탈할로겐화 처리된 할로겐화 고분자 나노섬유의 탄화
- [0035] (b) 단계에서 탈할로겐화 처리된 할로겐화 고분자 나노섬유를 탄화시킨다.
- [0036] 상기 (c) 탄화 단계는 불활성 가스 또는 진공 분위기의 400~1500 °C, 바람직하게는 400~1000 °C의 온도 구간에서 탄화시켜 미세기공을 갖는 다공성 나노섬유를 제조할 수 있다. 400 °C 미만일 경우에는 완전한 탄화가 일어나지 못한 문제점이 있고, 1500 °C 초과일 경우에는 높은 열에너지가 요구되며, 초고온으로 인한 온도 조절을 위한 시설 및 장비를 설치하는 비용이 추가되는 문제점이 있다.
- [0037] 한편, 한국등록특허 10-0702156호에서는 흑연화 금속촉매를 포함한 할로겐화 고분자를 이용하여 고분자 초극세 섬유를 제조, 불용화 처리를 한 후에 초극세 섬유를 탄화시킨 초극세 다공성 흑연성 탄소섬유가 개시되어 있으나, 이는 비표면적이 상당히 작기 때문에 이산화탄소 흡착제로 부적합하다.
- [0038] 본 발명은 다른 관점에서 상기 방법에 의해 제조되고, 비표면적이 750 m<sup>2</sup>/g 이상이며 직경이 1~3000 nm이고, 기공크기가 0.7 nm 미만인 초미세기공의 부피가 0.232~0.378 cm<sup>3</sup>/g인 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유에 관한 것이다. 본 발명에 의하면 고온 활성화 단계 없이도 탄화과정에서 높은 표면적 및 기공부피를 가진다.
- [0039] 특히 본 발명에 의한 이산화탄소 흡착용 다공성 탄소나노섬유는 0°C에서의 CO<sub>2</sub> 흡착능이 3 내지 6 mol/kg, 바람직하게는 3.01 내지 5.10 mol/kg이고, 30 °C에서의 CO<sub>2</sub> 흡착능이 1 내지 4 mol/kg, 바람직하게는 1.72 내지 3.07 mol/kg일 수 있다.
- [0040] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0041] [실시예]
- [0042] 전기방사 기법을 이용해서 성형한 PVDF 나노섬유를 각기 다른 온도에서 탄화를 진행시켜 소재의 특성 변화와 CO<sub>2</sub> 흡착의 영향을 살펴보고자 함.



- [0043] 실시예 1~6: PVDF 기반 CNF의 제조
- [0044] 70 °C에서 아세톤과 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAc) 혼합용매에 PVDF를 용해시켜 얻은 혼합물을 전기방사 기법을 이용하여 평균 섬유직경 450 nm의 PVDF 나노섬유를 제조하였다(이 PVDF 나노섬유를 as-spun PVDF라 칭한다.)
- [0045] as-spun PVDF를 NaOH와 테트라부틸암모늄 브로마이드(tetrabutylammonium bromide, TBAB) 용액에 담가 약간의 화학적 탈불소화 반응을 섬유 표면에 진행시켰다(탈불소화된 PVDF 나노섬유: PVDF-D라 칭한다.)
- [0046] 아르곤 분위기의 300~1000 °C 온도범위에서 탄화를 하여 탄소나노섬유(CNF)를 제조하였다(PVDF 기반의 CNF: PVDF-D-x, 기호 x는 탄화온도).
- [0047] 비교예 1
- [0048] 실시예 1에서의 PVDF 나노섬유를 화학적 탈불소화 반응을 생략하고 불활성 기체인 아르곤 분위기의 400 °C에서 탄화시켜 탄소나노섬유를 제조하였다(PVDF-400라 칭한다.)
- [0049] [시험예]
- [0050] \* SEM(scanning electron microscopy)
- [0051] 전기방사된 PVDF 나노섬유(as-spun PVDF)와 400 °C 및 1000 °C에서 탄화된 탄소나노섬유(PVDF-D-400(실시예 2); PVDF-D-1000(실시예 6)) 및 비교예 1의 형상을 SEM으로 확인하였고 도 2에 나타내었다.
- [0052] 형성된 PVDF 나노섬유(as-spun PVDF)는 곧게 뻗어있고 약 450 nm 크기의 직경을 가지고 있지만, 400 °C 및 1000 °C에서 고온 탄화를 진행시키면 약간의 수축이 일어나, 나노섬유 모양을 유지한 것을 확인할 수 있었다. 탈불소화 반응을 생략하고 바로 탄화시킨 PVDF-400(비교예 1)은 나노섬유 구조가 무너지고 큰 덩어리 형태를 가졌다. PVDF의 결정구조는 고온에서 녹아 구조가 무너지지만, 약간의 화학적 탈불소화 반응(dehydrofluorization)에 의해 무정형으로 전환된 PVDF의 일부분은 섬유 모양을 유지하는 효과를 제공한다.
- [0053] 또한, 실시예 6의 PVDF-D-1000의 투과전자현미경(transmittance electron microscopy, TEM)의 사진(도 2(e))을 통해서 벌레 모양의(worm-like) 미세기공들이 형성된 것을 확인하였다.
- [0054] \* 소재 특성 및 CO<sub>2</sub> 흡착능 파악을 위해 다음과 같이 전압흡착 분석기(volumetric sorption analyzer), 에너지 분산형 X-레이 스펙트로스코피(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS), 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)을 이용하여 분석하였다.
- [0055] 도 3에 도시된 바와 같이, N<sub>2</sub> 흡착등온선(adsorption isotherm) 분석을 통해, 탄화온도가 300 °C인 PVDF-D-300(실시예 1)은 N<sub>2</sub> 흡착이 낮지만 PVDF-D-400(실시예 2)는 흡착능이 급격하게 증가하였고, 탄화온도가 증가함에 따라 N<sub>2</sub> 흡착능이 점차 증가됨을 확인 할 수 있었다.
- [0056] 또한 이러한 N<sub>2</sub> 흡착 거동들은 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry, 국제 순수응용화학 연합)에서 지정한 Type I에 해당하고 이는 미세기공 구조를 가진 소재에서 나타나는 것으로 알려져 있다. 그리고 기공크기분포에서 볼 수 있듯이 PVDF 기반의 CNF들은 많은 분포의 미세기공 가지고 있으며, 특히 500 °C 이상의 온도에서 탄화시킨 소재들은 모두 0.5 nm의 기공 크기를 가지고 있었다. 이러한 0.7 nm 미만의 미세기공 크기는 CO<sub>2</sub> 흡착에 매우 유리한 것으로 알려져 있다.
- [0057] 탄화온도에 따른 소재들의 비표면적(S<sub>BET</sub>), 총 기공부피(V<sub>T</sub>), 미세기공부피(V<sub>M</sub>) 및 초미세기공부피(V<sub>M</sub>)를 표 3에 나타내었다.

표 3

실시예	Texture Properties			
	$S_{BET}^*$ ( $m^2/g$ )	$V_T^*$ ( $cm^3/g$ )	$V_M^*$ ( $cm^3/g$ )	$V_N^*$ ( $cm^3/g$ )
실시예 1(PVDF-D-300)	4	0.009	0.002	-
실시예 2(PVDF-D-400)	783	0.491	0.293	0.232
실시예 3(PVDF-D-500)	884	0.545	0.332	0.288
실시예 4(PVDF-D-600)	1017	0.544	0.385	0.340
실시예 5(PVDF-D-800)	1015	0.603	0.372	0.354
실시예 6(PVDF-D-1000)	1065	0.607	0.410	0.378
비교예 1(PVDF-400)	748	0.405	0.277	0.211

[0058]

[0059]

\* 주 -  $S_{BET}$ : 소재별 비표면적

[0060]

$V_T$ : 총 기공부피

[0061]

$V_M$ : 미세기공부피

[0062]

$V_N$ : 초미세기공부피

[0063]

상기 표 3에 나타내었듯이, PVDF-D-300(실시예 1)은 아주 낮은 비표면적과 기공부피를 갖지만 PVDF-D-400(실시예 2)에서부터 크게 증가하고, 탄화온도가 증가함에 따라 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 기공부피의 증가는 특히 0.7 nm 미만의 초미세기공부피의 증가로 인한 것으로 볼 수 있다. 그리고 화학적 탈불소화 반응이 생략된 비교예 1의 PVDF-400은 실시예 2의 PVDF-D-400에 비해 낮은 표면적과 기공부피를 가지는데, 이는 섬유모양의 구조가 무너졌기 때문인 것으로 보인다.

[0064]

에너지 디스퍼시브 X-레이 스펙트로스코피(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)에 의한 분석 결과인 도 4를 보면, PVDF 나노섬유는 약 56.0 wt% 가량의 불소와 나머지 탄소로 이루어져 있지만, 화학적 탈불소화 반응에 의해서 불소 함량이 48.7 wt%로 약간 감소하였다. 그리고 탄화온도가 높아짐에 따라 소재들의 불소 함량이 점차 감소하고, 결국에는 1000 °C에서 제작한 실시예 6의 PVDF-D-1000은 불소 함량은 모두 증발하고 탄소만 남게 된다. 이를 통해서 탄화가 높은 온도에서 진행됨에 따라 불소가 제거되고 그로 인해 초미세기공 구조가 형성되어 큰 비표면적을 가지는 것을 알 수 있다. TGA로 온도에 따른 PVDF-D의 질량 변화를 분석한 결과 질량 감소가 439 °C에서 급격하게 일어나고 점차 질량이 감소하는 것을 알 수 있다. CO<sub>2</sub> 흡착온도에 따른 소재별 흡착능을 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

실시예	CO <sub>2</sub> Adsorption Capacity (mol/kg)		
	0 °C	30 °C	50 °C
실시예 1 (PVDF-D-300)	0.29	0.03	-
실시예 2 (PVDF-D-400)	3.01	1.72	0.93
실시예 3 (PVDF-D-500)	3.95	2.43	1.50
실시예 4 (PVDF-D-600)	4.77	2.92	1.80
실시예 5 (PVDF-D-800)	4.88	3.03	1.92
실시예 6 (PVDF-D-1000)	5.10	3.07	1.87
비교예 1 (PVDF-400)	2.59	1.37	0.66

[0065]

[0066]

탄화된 흡착제들의 CO<sub>2</sub> 흡착능을 상압의 조건에서 0, 30, 50 °C별로 측정하였다(도 5 참조). 비교예 1의 PVDF-D-300은 CO<sub>2</sub> 흡착능이 거의 없지만, 400 °C에서 급격하게 CO<sub>2</sub> 흡착능이 증가하고, 탄화온도 증가에 따라 CO<sub>2</sub> 흡착능이 서서히 증가하였다. 탄화온도가 높을수록 우수한 CO<sub>2</sub> 흡착능을 가졌다. 표 4에서 보는 바와 같이 PVDF-D-1000은 5.10 mol/kg(0 °C) 및 3.07 mol/kg(30 °C)의 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 보여주었다.

[0067]

PVDF-400(비교예 1)과 비교하였을 때, PVDF-D-400(실시예 2)이 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 보이는 이유는 화학적 탈불소화 반응이 섬유 모양의 구조를 유지시키는데 영향을 미쳤고, 결국에 높은 비표면적과 기공부피를 갖기 때문이다.

[0068]

탄화온도에 따른 비표면적과 CO<sub>2</sub> 흡착능은 매우 밀접한 관계에 있다. 초미세기공의 발달로 인해 증가한 비표면적은 CO<sub>2</sub> 분자들이 흡착할 수 있는 위치들을 제공함으로써 CO<sub>2</sub> 흡착능이 증가하게 된다.

[0069]

실시예 6의 PVDF-D-1000을 반복적으로 상온(30 °C) 및 상압조건에서 CO<sub>2</sub> 흡착을 40분간 진행하고 N<sub>2</sub> 분위기에서 90분 동안 탈착하였을 때, 매우 안정적으로 처음과 비슷한 흡착성능을 보였다. 또한, 도 6을 보면, 기체를 바꿀 때 매우 빠른 흡착 혹은 탈착 속도를 가지는 것을 알 수 있다.

[0070]

\* CO<sub>2</sub> 흡착제의 상용성

[0071]

\* CO<sub>2</sub> 흡착제의 상용성은 다음과 같이 평가될 수 있으며, 본 발명에서의 PVDF 기반 탄소나노섬유 (PVDF-CNF)의 가능성을 비교하였다.

[0072]

CO<sub>2</sub> 흡착제의 상용성은 Arunkumar et al.(Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents: A Review, Ind. Eng. Chem. Res. (2012))에 의하여 실시하였다.

[0073]

(1) CO<sub>2</sub> 흡착능

[0074]

높은 흡착능은 흡착제의 사용량과 흡착공정 단의 크기를 줄일 수 있음. 그리고 CO<sub>2</sub> 흡착제가 현재 널리 사용되고 있는 흡수제인 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA)과의 경쟁력을 갖기 위해서 최소 3-4 mol/kg의 흡착능이 필요하다. PVDF-CNF는 최대 3.07 mol/kg의 흡착능을 가지고 있기에 상용성을 가진다고 할 수 있다.

[0075]

(2) 흡착선택도

[0076]

배출되는 배기가스는 약 ~15%의 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>로 구성되어 있으며, 선택적으로 CO<sub>2</sub> 기체를 흡착할 수 있는 흡착제가 필요하다. 본 발명에서는 PVDF-CNF의 반복적인 흡착/탈착실험에서 CO<sub>2</sub>의 흘려보낼 때 높은 흡착능을 보이며, 곧 이어 N<sub>2</sub>를 흘려주었을 때 급격하게 탈착이 일어나는 것으로 보아 PVDF-CNF는 N<sub>2</sub>에 비해 CO<sub>2</sub>에 대한 높은 선택적

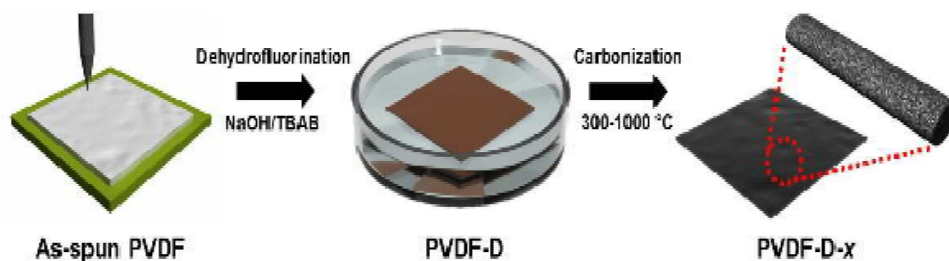
흡착능력을 가지고 있음을 보여준다.

- [0077] (3) 흡착/탈착 속도
- [0078] 높은 흡착능과 더불어 상용성의 중요한 요소인 빠른 흡착/탈착 속도는 흡착분리 공정시간을 단축시킬 수 있어 효율적으로 많은 양의 CO<sub>2</sub>를 단시간에 분리할 수 있음. 본 발명의 PVDF-CNF는 연속적인 흡착/탈착 실험에서 매우 빠른 속도로 흡착 및 탈착하는 것을 확인하였다.
- [0079] (4) 열적 및 화학적 안정도
- [0080] 높은 온도에서도 소재의 구조가 유지되어야 하며, 산성 및 알칼리 분위기에서 부식성이 없어야 한다. 탄소계 흡착제(예, 활성탄)는 높은 표면적뿐만 아니라 매우 안정적으로 열과 화학적인 반응에 강한 내구성을 지니고 있다고 알려져 있다. 그렇기 때문에 활성탄과 같이 높은 온도에서 제작된 PVDF-CNF는 우수한 열적 및 화학적 안정도를 가지고 있다고 판단할 수 있다.
- [0081] (5) 재사용 가능성
- [0082] 반복적으로 흡착 했을 때 흡착제의 성능이 꾸준히 유지되어야 하며, 흡착에 필요한 열에너지(isosteric heat of adsorption) 또한 낮아야 쉽게 탈착이 진행된다. 대개 물리적인 탈착조건에서는 25 내지 50 kJ/mol이 요구되며, 화학적인 탈착은 60 내지 90 kJ/mol이 요구된다. 본 발명의 PVDF-CNF는 물리적 흡착을 기반으로 하고 있으며, 약 28 내지 35 kJ/mol의 열에너지가 CO<sub>2</sub> 탈착에 요구되기 때문에, 탈착에 매우 유리한 이점을 가지고 있어 반복적인 재사용이 용이하다. 그리고 여러 번의 재사용 후에도, 높은 흡착능을 유지함을 확인하였다.
- [0083] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.
- [0084] 탄화된 흡착제들의 CO<sub>2</sub> 흡착능을 상압의 조건에서 0, 30, 50 ℃별로 측정하였다(도 5 참조). 비교예 1의 PVDF-D-300은 CO<sub>2</sub> 흡착능이 거의 없지만, 400 ℃에서 급격하게 CO<sub>2</sub> 흡착능이 증가하고, 탄화온도 증가에 따라 CO<sub>2</sub> 흡착능이 서서히 증가하였다. 탄화온도가 높을수록 우수한 CO<sub>2</sub> 흡착능을 가졌다. 표 4에서 보는 바와 같이 PVDF-D-1000은 5.10 mol/kg(0 ℃) 및 3.07 mol/kg(30 ℃)의 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 보여주었다.
- [0085] PVDF-400(비교예 1)과 비교하였을 때, PVDF-D-400(실시예 2)이 높은 CO<sub>2</sub> 흡착능을 보이는 이유는 화학적 탈불소화 반응이 섬유 모양의 구조를 유지시키는데 영향을 미쳤고, 결국에 높은 비표면적과 기공부피를 갖기 때문이다.
- [0086] 탄화온도에 따른 비표면적과 CO<sub>2</sub> 흡착능은 매우 밀접한 관계에 있다. 초미세기공의 발달로 인해 증가한 비표면적은 CO<sub>2</sub> 분자들이 흡착할 수 있는 위치들을 제공함으로써 CO<sub>2</sub> 흡착능이 증가하게 된다.
- [0087] 실시예 6의 PVDF-D-1000을 반복적으로 상온(30 ℃) 및 상압조건에서 CO<sub>2</sub> 흡착을 40분간 진행하고 N<sub>2</sub> 분위기에서 90분 동안 탈착하였을 때, 매우 안정적으로 처음과 비슷한 흡착성능을 보였다. 또한, 도 6을 보면, 기체를 바꿔 줄 때 매우 빠른 흡착 혹은 탈착 속도를 가지는 것을 알 수 있다.
- [0088] \* CO<sub>2</sub> 흡착제의 상용성
- [0089] \* CO<sub>2</sub> 흡착제의 상용성은 다음과 같이 평가될 수 있으며, 본 발명에서의 PVDF 기반 탄소나노섬유 (PVDF-CNF)의 가능성을 비교하였다.
- [0090] CO<sub>2</sub> 흡착제의 상용성은 Arunkumar et al.(Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents: A Review, Ind. Eng. Chem. Res. (2012))에 의하여 실시하였다.

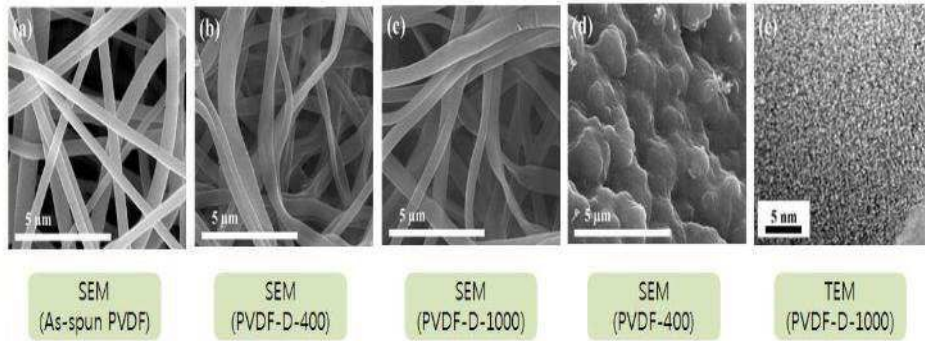
- [0091] (1) CO<sub>2</sub> 흡착능
- [0092] 높은 흡착능은 흡착제의 사용량과 흡착공정 단의 크기를 줄일 수 있음. 그리고 CO<sub>2</sub> 흡착제가 현재 널리 사용되고 있는 흡수제인 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA)과의 경쟁력을 갖기 위해서 최소 3-4 mol/kg의 흡착능이 필요하다. PVDF-CNF는 최대 3.07 mol/kg의 흡착능을 가지고 있기에 상용성을 가진다고 할 수 있다.
- [0093] (2) 흡착선택도
- [0094] 배출되는 배기가스는 약 ~15%의 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>로 구성되어 있으며, 선택적으로 CO<sub>2</sub> 기체를 흡착할 수 있는 흡착제가 필요하다. 본 발명에서는 PVDF-CNF의 반복적인 흡착/탈착실험에서 CO<sub>2</sub>의 흡착능력에 비해 N<sub>2</sub>를 흡착할 때 급격하게 탈착이 일어나는 것으로 보아 PVDF-CNF는 N<sub>2</sub>에 비해 CO<sub>2</sub>에 대한 높은 선택적 흡착능력을 가지고 있음을 보여준다.
- [0095] (3) 흡착/탈착 속도
- [0096] 높은 흡착능과 더불어 상용성의 중요한 요소인 빠른 흡착/탈착 속도는 흡착분리 공정시간을 단축시킬 수 있어 효율적으로 많은 양의 CO<sub>2</sub>를 단시간에 분리할 수 있음. 본 발명의 PVDF-CNF는 연속적인 흡착/탈착 실험에서 매우 빠른 속도로 흡착 및 탈착하는 것을 확인하였다.
- [0097] (4) 열적 및 화학적 안정도
- [0098] 높은 온도에서도 소재의 구조가 유지되어야 하며, 산성 및 알칼리 분위기에서 부식성이 없어야 한다. 탄소계 흡착제(예, 활성탄)는 높은 표면적뿐만 아니라 매우 안정적으로 열과 화학적인 반응에 강한 내구성을 지니고 있다고 알려져 있다. 그렇기 때문에 활성탄과 같이 높은 온도에서 제작된 PVDF-CNF는 우수한 열적 및 화학적 안정도를 가지고 있다고 판단할 수 있다.
- [0099] (5) 재사용 가능성
- [0100] 반복적으로 흡착 했을 때 흡착제의 성능이 꾸준히 유지되어야 하며, 흡착에 필요한 열에너지(isosteric heat of adsorption) 또한 낮아야 쉽게 탈착이 진행된다. 대개 물리적인 탈착조건에서는 25 내지 50 kJ/mol이 요구되며, 화학적인 탈착은 60 내지 90 kJ/mol이 요구된다. 본 발명의 PVDF-CNF는 물리적 흡착을 기반으로 하고 있으며, 약 28 내지 35 kJ/mol의 열에너지가 CO<sub>2</sub> 탈착에 요구되기 때문에, 탈착에 매우 유리한 이점을 가지고 있어 반복적인 재사용이 용이하다. 그리고 여러 번의 재사용 후에도, 높은 흡착능을 유지함을 확인하였다.
- [0101] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

**도면**

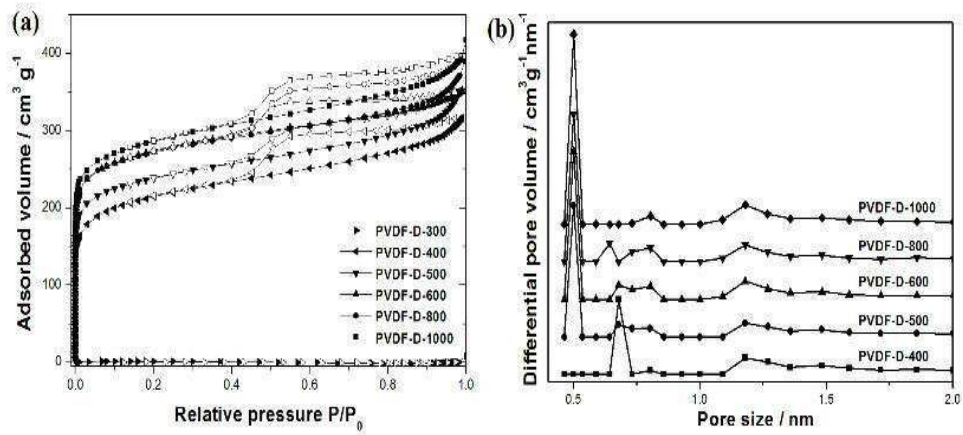
**도면1**



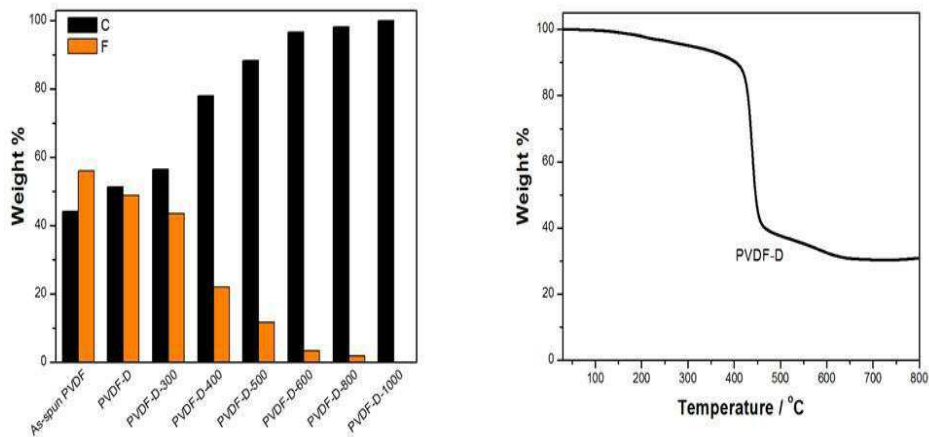
도면2



도면3

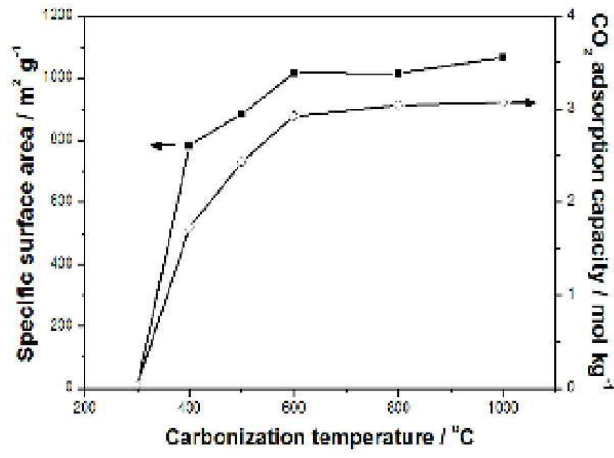


도면4





도면5



도면6

