(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0054726
(43) 공개일자 2015년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/48 (2006.01) *B01J 19/12* (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09C 1/48 (2013.01)
B01J 19/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0054715(분할)
(22) 출원일자 2015년04월17일
심사청구일자 2015년04월17일
(62) 원출원 특허 10-2012-0088654
원출원일자 2012년08월13일
심사청구일자 2014년09월16일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
김선재
서울특별시 서초구 반포대로 275, 108동 1001호 (반포동, 래미안퍼스티지아파트)
윤강섭
경기도 안산시 단원구 적금로2길 28, 6동 101호 (고잔동, 풍림빌라)
김보라
서울특별시 서대문구 북아현로18길 63-4, 102호 (북아현동)
(74) 대리인
특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 3 항

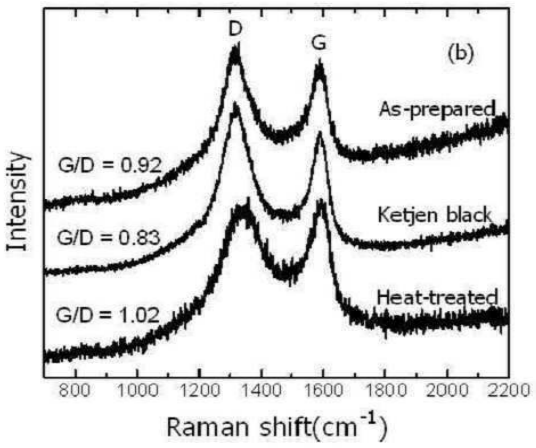
(54) 발명의 명칭 **액상 플라즈마에 의한 카본 블랙의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 카본 블랙**

(57) 요 약

본 발명은 액상 플라즈마에 의한 카본 블랙의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 카본 블랙에 관한 것이다.

본 발명에 의한 액상 플라즈마에 의한 카본 블랙의 제조 방법은 유기 용매 내에 플라즈마 방전을 이용하여 낮은 온도에서 생산 효율을 높일 수 있으며, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 카본 블랙은 결정성과 비표면적이 높아, 이차 전지의 도전재로서 사용될 경우 이차 전지의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
B82B 1/00 (2013.01)
B82B 3/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20110617
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지 기술개발사업 1단계 1차년도
연구과제명 메탈-공기 전지 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국 에너지기술 연구원
연구기간 2011.09.01 ~ 2015.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

라만 스펙트럼의 G 피크 강도와 D 피크 강도의 비 (G 피크 강도/D 피크 강도)가 1.0 이상인 것을 특징으로 하는 카본 블랙

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 카본 블랙은 5 내지 10Å 크기의 기공과 15 내지 20Å 크기의 기공을 포함하는 기공 크기 분포를 보유하는 것을 특징으로 하는 카본 블랙

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 카본 블랙은 입자의 직경이 20 내지 40 nm 인 것을 특징으로 하는 카본 블랙.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 액상 플라즈마에 의한 카본 블랙의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 카본 블랙에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 용매 내부에서 플라즈마를 방전시키는 액상 플라즈마에 의한 카본 블랙의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 카본 블랙에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 일반적으로 사용되는 카본블랙은 크게 고무용, 특수용, 도전성 카본블랙의 3가지로 분류되고 있다.

[0003] 고무용 카본블랙은 타이어와 같은 고무제품을 보강하여 마모 등을 방지하는 데에 사용되며 특수용 카본블랙은 안료, 도료, 잉크 등의 흑색원료로서 사용된다. 도전성 카본블랙은 일반적인 카본물질과 달리 전기전도성이 우수한 카본블랙을 말하는데 이 카본블랙을 비전도성 물질과 혼합하게 되면 비전도성 입자 사이를 점유함으로써 입자간의 전도성을 부여하게 된다. 대표적인 예로 이차전지나 슈퍼 커패시터의 전극재료로 많이 사용되고 있다.

[0004] 이러한 카본블랙들은 주로 천연가스나 석유가스 전구체로부터 불완전 연소나 열분해를 실시함으로써 만들어진다. 현재 가장 도전성이 높은 것으로 알려진 Ketjen black 역시 불완전 연소 방법의 하나인 furnace process를 통해서 만들어진다. Furnace process란 전구체를 고온에서 연소시키는 방법으로 수율이 높아 대량생산에 많이 사용되는 방법이다. 또 다른 방법으로 많이 사용되는 열분해법은 반응기 내부에서 천연가스의 완전연소를 통해 온도를 올린 후 카본블랙 생산을 위한 전구체를 투입하여 C와 H로의 분해를 유도하는 방식이다. 열분해 방법에 의해 제조된 카본블랙은 H_2이 부산물로 생산되기 때문에 단가가 낮아지지만 기본적으로 불완전 연소 방법이나 열분해 방법의 두 가지 방법 모두 고온에서 진행된다는 점에서 문제가 있다. 대한민국 공개특허 10-2077-0025139호 또한 고온, 고속의 열 플라즈마로 열분해 시켜 카본 블랙을 얻는 방법을 개시하고 있다.

[0005] 따라서, 최근 이차 전지의 수요가 증가함에 따라 수요가 증가하고 있는 카본 블랙을 높은 결정성을 나타내며 대량으로 생산할 수 있는 새로운 제조 방법을 개발해야 할 필요성이 대두되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 『10-2077-0025139호』

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 액상 플라즈마를 활용하여 새로운 카본 블랙의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명은 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 카본 블랙을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여

[0010] 유기 용매와 증류수를 준비하는 단계;

[0011] 액상 플라즈마 발생 반응기에서 상기 유기 용매 100 ml당 증류수 100 내지 600 ml를 혼합, 교반하면서 플라즈마를 발생시켜서 카본 블랙을 제조하는 단계;

[0012] 상기 카본 블랙을 분리하는 단계;

[0013] 상기 카본 블랙에 잔존하는 유기 용매를 제거하는 단계; 및

[0014] 상기 카본 블랙을 열처리하는 단계;를 포함하는 액상 플라즈마에 의한 카본 블랙의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 제조 방법은 액상 플라즈마 프로세스(Liquid phase plasma process(LPP))를 사용하는 것을 특징으로 한다. 액상 플라즈마 프로세스(Liquid phase plasma process(LPP))란 용액, 용매 등의 액상 내부에서 즉, 액상 물질을 매개로 하여 플라즈마 방전을 일으키는 방법으로 금속 나노입자 제조, 수질 오염 제거 등에 사용되어 왔다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 액상 플라즈마 프로세스(Liquid phase plasma process(LPP))는 액상 플라즈마 발생 반응기에서 유기 용매 내에 플라즈마 발생 전극과 접지 전극을 잠기게 한 다음, 이 전극에 플라즈마 발생 전원으로서 고전압을 인가하여 방전시켜 플라즈마를 발생시킴으로써 유기 용매 내의 탄소 원자가 산화, 환원 반응에 의해 카본블랙의 형태로 석출된다.

[0017] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 플라즈마 발생을 위한 플라즈마 전원으로서 상기 유기 용매에 담긴 플라즈마 발생 전극과 접지 전극에 1 내지 30 kHz, 1 내지 5 μs, 660 내지 8250 V 을 인가하는 것을 특징으로 한다. 상기 범위 내에서 펄스폭은 5 μs가 바람직하며, 주파수 및 전압이 높아질수록 플라즈마 강도가 세지고 반응속도가 빨라지게 된다. 본 발명의 제조 방법에 있어서, 플라즈마 전원의 조절 및 방전시간을 조절함으로써 생산량을 조절할 수 있다.

[0018] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 유기 용매와 증류수를 혼합하고 교반함으로써 유기 용매가 잘 분산되도록 하고, 이러한 상태에서 액상 내부에서 플라즈마를 발생시켜서 유기 용매의 반응 효율을 높이는 효과를 나타낸다. 액상 플라즈마 발생기에서 상기 유기 용매 100 ml 당 증류수 100 내지 600 ml 를 혼합, 교반할 수 있고, 바람직하게는 상기 유기 용매 100 ml 당 증류수 300 ml를 혼합, 교반한다. 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 유기 용매는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 바이페닐, 테레프탈, 나프탈렌, 안트라센 등과 같은 일반적인 방향족 탄화수소를 제한없이 사용하는 것이 가능하며, 벤젠을 사용하는 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 이와 같이 제조된 카본 블랙을 필터링 또는 상분리에 의하여 분리하는 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 카본 블랙에 잔존하는 유기 용매를 제거하는 단계에서는 반응물을 교반하면서 증류수, 아세톤, 에탄올을 일정 시간 간격을 두고 순차적으로 첨가하는 것을 특징으로 한다. 시간 간격을 두고 유기 용매에 증류수를 첨가하면 상기 증류수가 유기 용매와 층을 형성하게 되고, 이후 다시 아세톤을 넣으면 상기 아세톤은 유기 용매와 섞이면서 상기 증류수와 층을 이룬다. 그 후, 에탄올을 넣으면 상기 층이 사라지면서 혼합물이 고르게 섞일 수 있다. 상기 단계에서, 카본블랙을 둘러싼 유기 용매를 보다 완전히 세척하여 제거할 수 있다.

[0021] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 열처리하는 단계에서는 350℃ 내지 500℃, 공기 분위기에서 열처리하는 것을 특징으로 한다. 열처리 온도가 350℃ 이하일 경우 카본 블랙의 표면에 잔존하는 유기 용매가 제거되지 않으며, 500℃ 이상일 경우 결정학적 특성이 나빠진다.

[0022] 본 발명은 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 카본 블랙을 제공한다.

[0023] 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 카본 블랙은 라만 스펙트럼의 G 피크 강도와 D 피크 강도의 비 (G 피크 강도/D 피크 강도)가 1.0 이상인 것, 즉 D 피크의 강도보다 G 피크의 강도가 큰 것을 특징으로 한다.

[0024] 라만 분광 스펙트럼은 물질을 이루고 있는 분자의 진동 모드로부터 분자 구조에 관한 정보를 제공하는 것으로서, 분자의 미세구조의 변화를 매우 민감하게 관찰할 수 있는 방법이다. 즉, 특정 파장의 빛을 시료에 조사하게 되면 라만 산란이라는 비탄성 충돌을 거친 후의 신호를 모을 수 있는데, 이 신호는 분자 구조에 따라 특정한 신호를 방출한다.

[0025] 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 카본 블랙을 라만 스펙트럼에서 G 피크와 D 피크의 강도를 측정한 결과, G 피크 강도와 D 피크 강도의 비 (G 피크 강도/D 피크 강도)는 1.0 이상을 나타낸다. G 피크는 Graphitic 피크로 결정성이 있는 반면, D 피크는 disorder를 나타내는 피크로서 규칙성이 없는 부분을 나타내므로, (G 피크 강도/D 피크 강도)는 비결정성 부분 대비 결정화 부분이 얼마나 존재하는지를 의미한다. 따라서 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 카본 블랙의 G 피크 강도와 D 피크 강도의 비는 1.0 이상으로 매우 높은 결정성을 가지고 있다.

[0026] 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 카본 블랙은 적어도 2개 이상의 봉 분포를 포함하는 다봉 분포의 기공 크기 분포 (즉, 상이한 기공 크기 범위, 각 범위는 상이한 최대 농도의 기공 크기를 가진다)를 가지며, 구체적으로는 5 내지 10 Å 크기의 기공과 15 내지 20 Å 크기의 기공을 포함하는 기공 크기 분포를 보유한다. 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 카본 블랙은 열처리에 의하여 미세 기공은 더욱 그 크기가 작아지고, 메조 기공은 그 크기가 커지는 특징을 나타낸다.

[0027] 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 카본 블랙은 입자의 직경이 20 내지 40 nm 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의한 액상 플라즈마에 의한 카본 블랙의 제조 방법은 유기 용매 내에 플라즈마 방전을 이용하여 낮은 온도에서 생산 효율을 높일 수 있으며, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 카본 블랙은 결정성과 비표면적이 높아, 이차 전지의 도전재로서 사용될 경우 이차 전지의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 카본 블랙 분리 과정의 사진을 나타낸다.

도 2은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 카본 블랙의 SEM 사진을 나타낸다.

도 3는 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 카본 블랙에 대한 TGA 및 DSC 를 측정한 결과를 나타낸다.

도 4은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 카본 블랙의 XRD 측정 결과를 열처리 온도에 따라 나타낸다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 카본 블랙에 대해 라만 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 카본 블랙과 비교예의 카본 블랙에 대해 비표면적을 측정한 결과를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 카본 블랙과 비교예의 카본 블랙에 대해 기공의 분포를 측정한 결과를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 카본 블랙과 비교예의 카본 블랙을 사용한 리튬 이차 전지의 충방전 특성을 측정한 결과를 나타낸다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 카본 블랙의 열처리 전후의 TEM 사진을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이하의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0031] **<실시예 1>**

[0032] 유기용매로서 벤젠 100 ml 당 증류수 300 ml 를 액상 플라즈마 장치에서 혼합하고 교반하면서 플라즈마를 방전시켰다.

[0033] 플라즈마 발생용 전극은 2.6mm 직경의 텅스텐 봉 재료를 이용하였으며 전극간 거리는 두께게이지를 이용하여 0.5 mm로 일정하게 하였다. 플라즈마 발생을 위하여 전원으로서 주파수, 펄스폭, 전압을 각각 15kHz, 5μs, 4950V로 방전을 시켰으며 방전되는 동안 반응기 내의 농도 분포를 균일하게 유지하기 위하여 교반을 실시하였다. 플라즈마 방전이 진행됨에 따라 반응기 내에서 벤젠의 색이 급격하게 검게 변하며 검은색의 카본 블랙 입자들이 합성되었다.

[0034] 플라즈마 방전이 종료된 후 약 2일간 방치한 결과 내부에 존재하는 카본블랙이 용액 상층부로 떠올라 응집시키고, 여과지로 필터링하여 분리하였다. 상기 생성된 카본 블랙을 필터링하여 분리한 후, 미반응 벤젠을 제거하기 위하여 증류수, 아세톤, 에탄올을 1:1:1로 순차적으로 첨가하여 세척하고, 80℃ 에서 24 시간 오븐에서 건조하였다.

[0035] 도 1에 카본 블랙 입자가 합성된 형태, 카본 블랙이 상층부에 떠올라 응집된 형태 및 여과지로 필터링 후 남은 용액의 상태를 나타내었다.

[0036] **<실험예 1> SEM 사진 측정**

[0037] 상기 실시예 1에서 제조된 카본 블랙의 SEM 사진을 도 2에 나타내었다. 도 2에서 입자의 직경이 20 내지 40 nm 크기임을 확인할 수 있다.

[0038] **<실험예 2> TGA 및 DSC 측정**

[0039] 상기 실시예 1에서 제조된 카본 블랙을 공기 분위기, 350 ℃ 내지 500 ℃에서 열처리하고, 각각의 열처리 온도에서의 TGA 및 DSC 를 측정한 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에서 350 ℃부터 중량 감소비율이 점차적으로 증가하고, 450 ℃에서 중량 감소가 급격히 나타나며, 이로부터 카본 블랙의 표면에 남아있던 벤젠이 다량 제거되는 온도가 450 ℃ 이상임을 알 수 있다.

[0040] **<실험예 3> XRD 측정**

[0041] 상기 실시예 1에서 제조된 카본 블랙을 공기 분위기에서 350 ℃ 내지 600 ℃에서 열처리하고, 각각의 열처리 온도에서의 XRD 를 측정한 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서 350 ℃부터 450 ℃까지는 열처리 온도가 증가함에 따라 주 피크인 (002)의 강도가 증가하여 결정성이 증가하지만, 열처리 온도가 450 ℃이상일 경우에는 결정성이 감소하는 것을 알 수 있다.

[0042] **<실험예 4> 라만 스펙트럼 측정**

[0043] 상기 실시예 1에서 제조된 카본 블랙을 열처리하기 전과, 450 ℃에서 열처리한 후, 및 상업적으로 판매되는 케첸 블랙에 대해 라만 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0044] 열처리 전의 G 피크 강도와 D 피크 강도의 비 (G 피크 강도/D 피크 강도)는 0.92 이고, 열처리 후에는 1.02로 증가하여 열처리 후에 결정성이 증가했음을 확인할 수 있다.

[0045] **<실험예 5> 비표면적 및 기공 분포 측정**

[0046] 상기 실시예 1에서 제조된 카본 블랙을 열처리하기 전과, 450 ℃에서 열처리한 후 비표면적 및 기공의 분포를 측정하고 그 결과를 도 6, 도 7에 나타내었다.

[0047] 도 6에서 진공열처리 조건에서는 오히려 입자의 응집 또는 소결에 의해 비표면적이 감소하지만, 공기 중에서 열처리하면 400 ℃ 이상에서 매우 급격한 비표면적의 증가가 있으며, CO_2로의 산화반응이 일어나는 500 ℃ 이상에서는 비표면적의 추가적인 증가는 관찰되지 않았다.

[0048] 도 6의 (b)는 450 ℃ 공기중에서 열처리 시간에 따른 비표면적의 변화를 나타낸다. 도 6의 (b)에서 450 ℃ 공기중에서 열처리 시간이 다르게 하더라도 열처리후 비표면적이 거의 일정한 값을 나타내므로, 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 카본 블랙 표면의 미반응 벤젠을 제거하기 위해서는 450 ℃공기 중에서 20분간 열처리하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

[0049] 기공 분포를 나타내는 도 7의 (a) 에서 열처리에 이전의 카본블랙은 약7Å의 마이크로 기공과 17Å의 메조기공을 갖고 있으나, 열처리 후에는 6Å의 더 미세한 마이크로 기공과 20Å의 더 큰 메조기공으로 발달하는 것을 볼 수 있다. 도 7 의 (b) 에서 흡탈착 곡선 또한 이러한 기공 발달을 적절히 보여주고 있다.

[0050] **<실험예 6> 충방전 특성의 측정**

[0051] 상기 실시예 1에서 제조된 카본 블랙, 비교예로서 Super P+Ketjen black 을 각각 이용하고 상대전극으로 리튬전극을 사용하여 리튬 이차 전지를 제조하였으며, 1.0-3.0V 범위에서의 충방전 특성을 측정하고 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0052] 비교예로서 Super P+Ketjen black 을 사용한 경우 충전용량이 약 110mAh/g이고 이의 방전은 33mAh/g으로 비가역량이 73% 인데 비해, 상기 실시예 1에서 제조된 카본 블랙을 포함하는 이차전지의 경우 충전용량이 387mAh/g 이고 방전은 155mAh/g으로 비가역량은 60% 로 측정되었다. 이는 본 발명의 일 실시예에서 합성된 카본블랙은 결정성이 상대적으로 높아서 현재 대표적으로 사용되고 있는 카본블랙보다 높은 충방전량 및 적은 비가역량을 나타내기 때문이다.

[0053] **<실험예 7> TEM 사진 측정**

[0054] 상기 실시예 1에서 제조된 카본 블랙의 열처리 전후 TEM 사진을 측정하고 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9에서 열처리에 의하여 long range order 가 생겼다는 것, 즉, 결정성이 증가했다는 것을 확인할 수 있다.

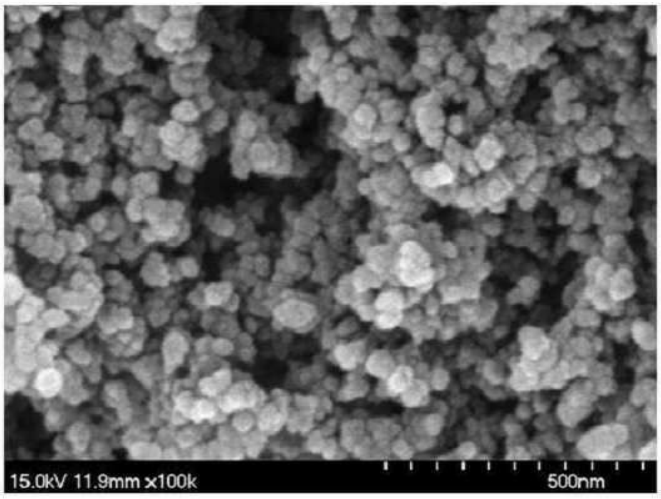
도면

도면1

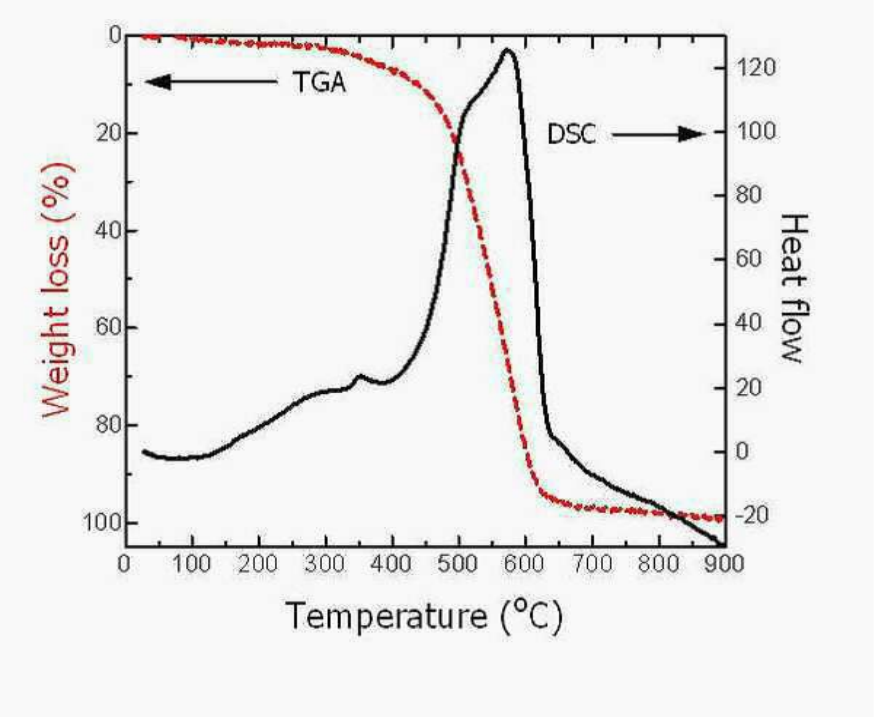


< 원심분리 상등액 > < 상층부에 응집된 카본블랙 > < 카본블랙 여과 후의 액체 >

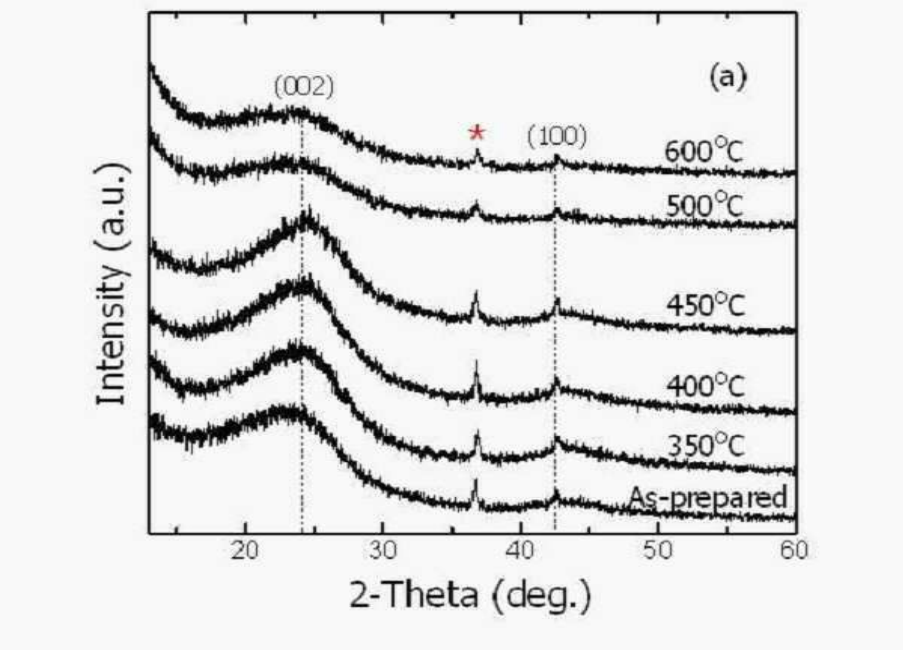
도면2



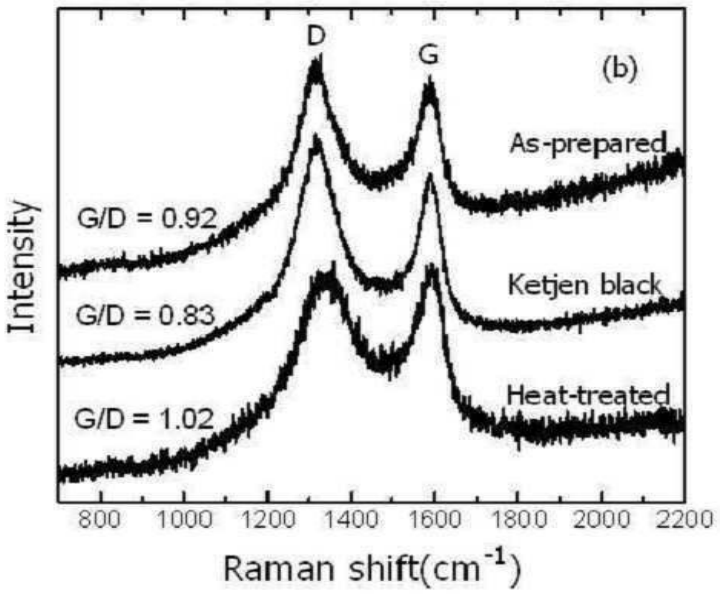
도면3


TGA
DSC
Weight loss (%)
Heat flow
Temperature (°C)
0
20
40
60
80
100
120
-20
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900

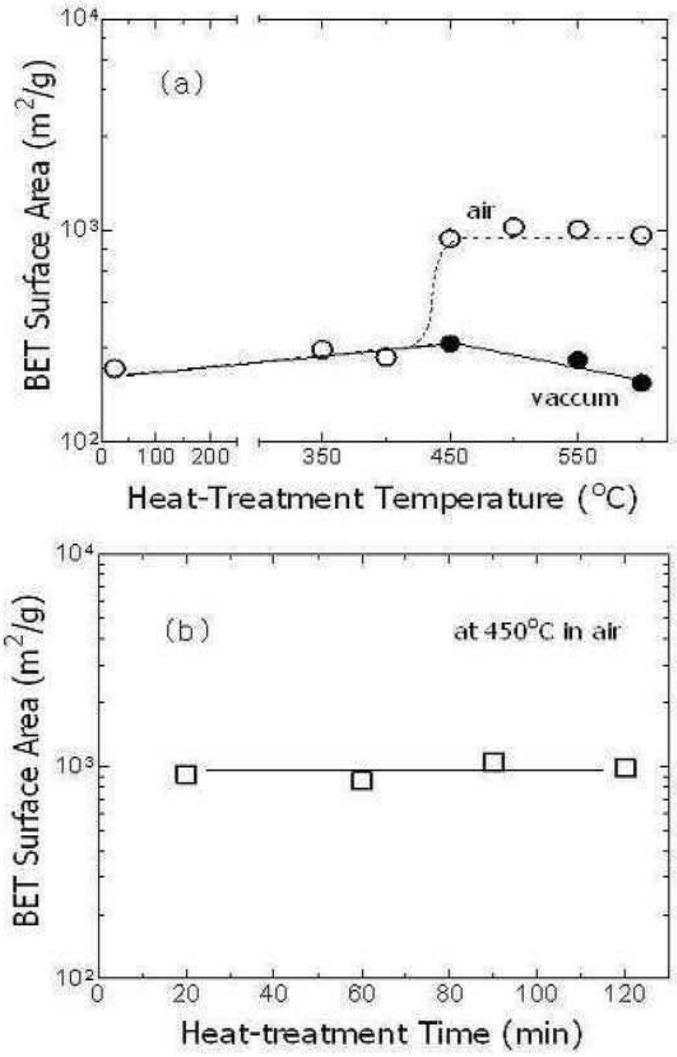
도면4


(002)
(100)
(a)
600°C
500°C
450°C
400°C
350°C
As-prepared
Intensity (a.u.)
2-Theta (deg.)
20
30
40
50
60

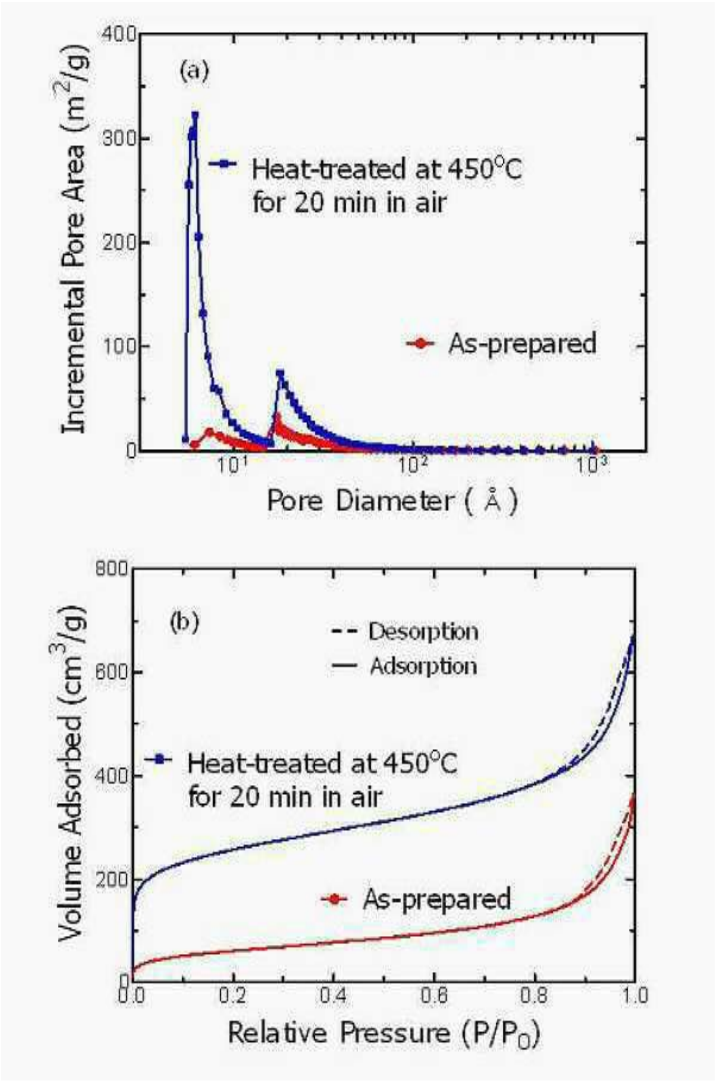
도면5


D
G
(b)
As-prepared
Ketjen black
Heat-treated
G/D = 0.92
G/D = 0.83
G/D = 1.02
Intensity
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2200
Raman shift(cm-1)

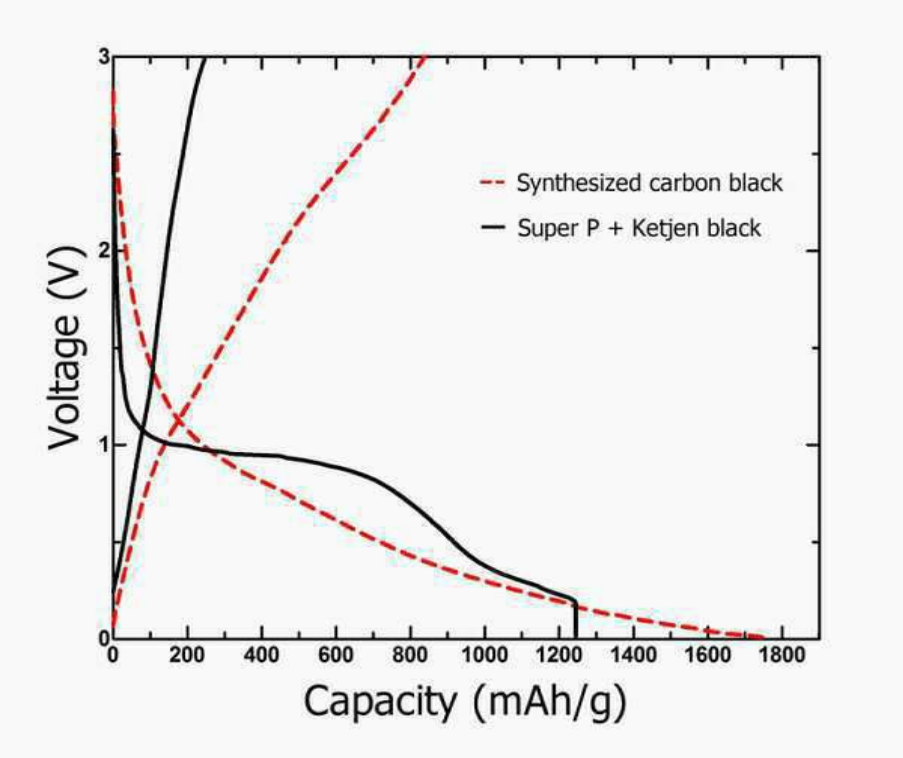
도면6


(a)
BET Surface Area (m^2/g)
10^4
10^3
10^2
air
vaccum
0
100
200
350
450
550
Heat-Treatment Temperature (°C)
(b)
at 450°C in air
BET Surface Area (m^2/g)
10^4
10^3
10^2
0
20
40
60
80
100
120
Heat-treatment Time (min)

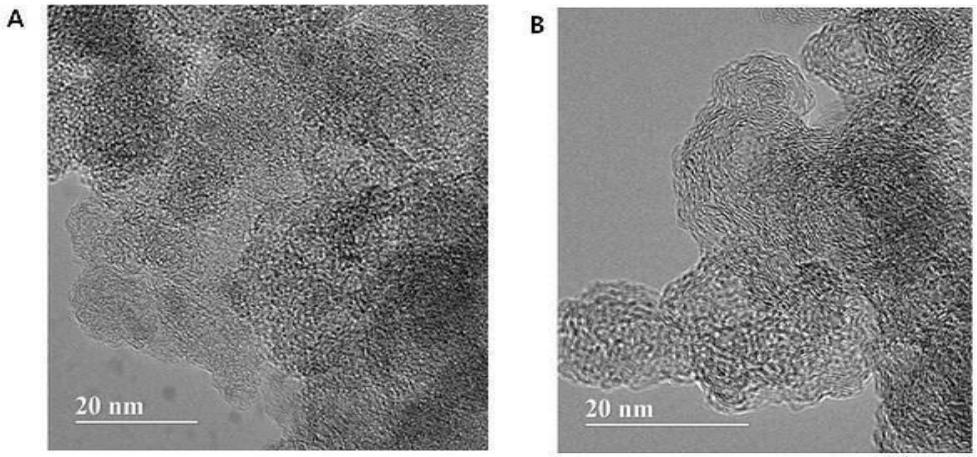
도면7


(a)
Heat-treated at 450°C
for 20 min in air
As-prepared
Incremental Pore Area (m²/g)
Pore Diameter (Å)
(b)
-- Desorption
— Adsorption
Heat-treated at 450°C
for 20 min in air
As-prepared
Volume Adsorbed (cm³/g)
Relative Pressure (P/P₀)

도면8


Synthesized carbon black
Super P + Ketjen black
Voltage (V)
Capacity (mAh/g)
0
1
2
3
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800

도면9


A
20 nm
B
20 nm