



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월02일
(11) 등록번호 10-1436367
(24) 등록일자 2014년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/06 (2006.01) H01F 1/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0037318
(22) 출원일자 2013년04월05일
심사청구일자 2013년04월05일
(56) 선행기술조사문헌
KR101232715 B1*
JP09017675 A*
KR1020090103949 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이철의
서울 종로구 평창11길 28, 을동 201호 (평창동, 아름마을)
조현진
서울 종로구 창신6다길 20, 2층 (창신동)
이규원
서울 성북구 인촌로17가길 64, 111동 703호 (안암동1가, 삼성래미안아파트)
(74) 대리인
송경근

전체 청구항 수 : 총 6 항

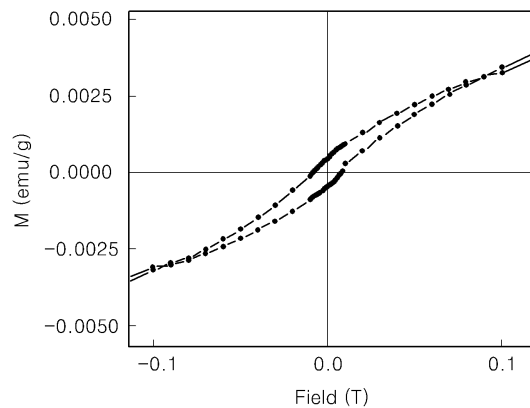
심사관 : 황성범

(54) 발명의 명칭 용매열 방법에 의한 셀룰로오스 자석 및 그 제조 방법

(57) 요약

용매열 방법에 의한 셀룰로오스 자석 및 셀룰로오스 자석의 제조 방법이 개시된다. 셀룰로오스 자석은 셀룰로오스 분말과 용매를 넣은 반응기를 가열 처리하여 용매열(solvothermal) 방법으로 제조된다. 본 발명에 따르면, 용매열 방법을 이용하여 셀룰로오스 자석을 상대적 저온과 저압에서 제조할 수 있으며 용매열 처리 기간에 따라 셀룰로오스 자석의 특징을 조절할 수 있다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

셀룰로오즈 분말과 용매를 넣은 반응기를 가열 처리하여 용매열 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 용매열 방법에 의한 셀룰로오즈 자석.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는 용매열 방법에 의한 셀룰로오즈 자석.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가열 처리는 180℃에서 7 일동안 수행하는 것을 특징으로 하는 용매열 방법에 의한 셀룰로오즈 자석.

청구항 4

반응기에 셀룰로오즈 분말과 용매를 넣는 단계; 및

상기 반응기를 가열 처리하는 단계를 포함하는 용매열 방법에 의한 셀룰로오즈 자석의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는 용매열 방법에 의한 셀룰로오즈 자석의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 가열 처리는 180℃에서 7 일동안 수행하는 것을 특징으로 하는 용매열 방법에 의한 셀룰로오즈 자석의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소 자석 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 셀룰로오즈(cellulose) 자석 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소는 유기 물질이나 생체 물질의 근간을 이루는 가장 기본적인 원소이며 인류 역사 발전과 현대 과학기술 발전에서 중대한 역할을 발휘해오고 있다. 고체탄소의 존재 형태로는 다이아몬드와 흑연(graphite)이 대표적이었으나 풀러렌(fullerene, C60) 발견 이후 탄소나노튜브(carbon nano tube, CNT), 그래핀 등과 같은 탄소 물질에 대한 연구도 활발하다. 기존에는 탄소 물질이 가진 기계적, 전기적 특성을 이용한 연구 위주로 진행이 되어 왔으나 최근에는 자성 및 발광 재료로서의 탄소 물질에 대한 연구도 이슈가 되고 있다.

[0003] 2001년, 고온 고압에서 형성된 풀러렌 고분자의 상온 강자성이 보고된 이후, 풀러렌 자석을 포함한 탄소 자석에 대한 관심이 폭발적으로 증가하면서 새로운 탄소 자석 연구 또한 꾸준히 진행되어 왔다. 기존에는 특수한 고압 장치를 이용해 분말 상태의 글래시 카본(glassy carbon)을 고온(1200 ℃)과 고압(5 GPa)으로 처리한 시료에서 저온(10 K)과 상온(300 K) 강자성이 보고된 바 있다. 하지만 이 기술에서는 특수한 고압 장치를 이용한 상당한 고온과 고압 처리 조건이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 기존에 알려진 고온과 고압 처리 방법을 대체하여 상대적 저온과 저압에서 탄소 자석을 제조할 수 있는 방법 및 그 방법으로 제조한 탄소 자석을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기의 기술적 과제를 달성하기 위한, 본 발명에서는 셀룰로오스 자석 및 그 제조 방법을 제공한다.

[0006] 본 발명에 따른 셀룰로오스 자석은, 셀룰로오스 분말과 용매의 혼합 용액을 가열 처리하여 용매열(solvothermal) 방법으로 제조된다.

[0007] 상기의 기술적 과제를 달성하기 위한, 본 발명에 따른 셀룰로오스 자석의 제조 방법은, 셀룰로오스 분말과 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 가열 처리하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따르면, 용매열 방법을 이용하여 셀룰로오스 자석을 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 기존에 탄소 자석을 만드는 것으로 알려진 고온과 고압의 처리 방법을 대체하는 동시에, 비교적 간단하게 저온과 저압에서 셀룰로오스 자석을 제조할 수 있으며 처리 기간에 따라 셀룰로오스 자석의 특징을 조절할 수 있다.

[0009] 본 발명에 따르면, 비교적 간단한 용매열 방법에 의해 강자성의 셀룰로오스를 얻을 수 있다. 따라서, 셀룰로오스 자석의 제조 공정이 단순화되고 원가 절감이 가능해지며 대량 생산에 보다 유리하다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 셀룰로오스의 구조를 보여주는 도면이다.

도 2는 셀룰로오스의 모폴러지(morphology)를 나타내는 SEM 이미지이다.

도 3은 본 발명 실험예에 따른 셀룰로오스 버진(virgin) 시료에서 측정한 저온(5 K에서 측정) 자기 모멘트를 자기장의 함수로 보여주는 도면이다.

도 4는 본 발명 실험예에 따라 7일 동안 에탄올 용매열 처리한 셀룰로오스에서 측정한 저온(5 K) 자기 모멘트를 자기장의 함수로 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 용매열 방법에 의한 셀룰로오스 자석 및 그 제조 방법의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

[0012] 셀룰로오스는 고분자 다당류의 한 종류로서 β -D-글루코오스가 β -글루코시드결합(1-4 글루코시드결합)으로 곧은 사슬 모양으로 결합한 고분자 화합물이다. 순수한 상태의 셀룰로오스는 발광하는 광학적 성질을 띠지만 반자성의(diamagnetic) 자기적 성질을 갖는다. 셀룰로오스는 여러 글루코오스가 결합하여 있고 그 사이 사이에 탄소가 박혀있는 결합 구조이기 때문에 글루코오스나 탄소와의 유사한 특성이 있을 것으로 예상되나 뚜렷한 증거는 없다.

[0013] 도 1은 셀룰로오스의 구조를 보여주는 도면이다. 셀룰로오스는 도 1(a)에 나타난 분자식이 반복되는 것, 즉 $((C_6H_{10}O_5)_n)$ 이며, 도 1(b)에서와 같은 분자 구조를 가진다. 도 1에 도시한 바와 같이, 셀룰로오스는 여러 당류의 복합체로 구성되어 있다. 셀룰로오스는 냄새가 없는 백색 고체이며 물에 녹지 않는다. 알칼리에는 상당히 강하나 산에서는 가수분해되어 글루코오스가 된다.

[0014] 본 발명에 따른 셀룰로오스 자석을 제조하기 위해서는, 먼저 셀룰로오스 분말과 용매를 혼합하여 혼합 용액을 제조한 후, 이 혼합 용액을 가열 처리한다.

[0015] 구체적으로, 셀룰로오스 분말은 상업적으로 판매하는 것을 구입하여 준비할 수 있다. 용매는 셀룰로오스를 분산

시킬 수 있으면서 가열에 의한 열에너지를 셀룰로오스에 효과적으로 전달하는 적절한 것을 선택하도록 한다. 바람직하게, 상기 용매는 에탄올이다.

[0016] 셀룰로오즈 분말과 용매의 혼합비는 적절히 조절될 수 있으며, 용매가 에탄올인 경우 셀룰로오즈 분말 0.5g에 대하여 에탄올 20 ml 비율로 할 수 있다. 이러한 혼합비에서 혼합 용액은 점성을 가진 유동성의 액체이다.

[0017] 셀룰로오즈 분말과 용매를 혼합하여 제조한 혼합 용액은 일반적인 반응기 안에 담겨 가열 처리될 수 있다. 이때 이용되는 반응기는 진공기밀의 테플론 용기와 같은 압력 용기일 수도 있으나 고압 조건이 필요하지 않으므로 압력 용기가 아닌 일반적인 용기여도 된다. 예를 들어, 도가니에 뚜껑을 덮은 간단한 용기를 이용하여도 된다.

[0018] 혼합 용액의 가열은 예를 들어 30 ~ 300 ℃와 같이 비교적 저온으로 할 수 있으며, 용매가 에탄올인 경우 바람직하게 180 ℃로 가열한다. 30 ~ 300 ℃ 온도 조건에서, 압력 용기를 사용하지 않은 경우 반응기 안의 압력은 수 MPa 정도가 되며, 별도의 가압 과정이 필요없고, 상대적으로 저압 조건이 된다.

[0019] 가열 온도가 30 ℃보다 낮으면 자성을 띄게 하도록 셀룰로오즈의 분자 구조가 변화되는 시간이 길어져 대량 생산에 문제점이 있고, 온도가 300 ℃보다 높으면 시간은 짧아지나 압력 용기 등이 필요하기 때문에 이 또한 대량 생산에 바람직하지 못하다. 가열 처리는 1일 이상 수행될 수 있다. 반응 시간이 너무 짧으면 충분한 자성을 얻기 힘들고 너무 길면 공정의 효율상 불리하다. 필요에 따라 혼합 용액을 교반할 수도 있는데 반응 과정 중 일부 구간(반응 초기)에서만 선택적으로 교반할 수도 있다.

[0020] <실험예>

[0021] 상업적으로 판매하는 셀룰로오즈 분말을 구입한 다음, 셀룰로오즈 분말 0.5g에 에탄올 20 ml를 섞어 직경 7 cm, 두께 3 cm의 셀에 넣어, 180 ℃의 온도에서 시간을 달리하여 용매열 처리를 하였다. 용매로서 에탄올을 사용하는 경우와 비교하기 위하여 증류수를 사용한 예도 실시하였다. 사용한 셀룰로오즈 분말은 시그마 알드리치사의 α-셀룰로오즈(상품명 : C8002, 밀도 : 0.600 g/cm³)이다.

[0022] 도 2는 셀룰로오즈의 모폴러지(morphology)를 나타내는 SEM 이미지이다. 셀룰로오즈 분말들은 동그란 알갱이 모양을 띠고 있어 섬유와 같은 이방성 구조를 갖지 않으므로, 섬유와는 다른 거동을 보이는 물질이다.

[0023] 표 1은 셀룰로오즈 분말에 섞은 용매의 종류, 양과 가해준 온도, 용매열 처리 시간을 나타낸 표이다.

표 1

	Virgin	1 Day	3 Days	5 Days	7 Days
셀룰로오즈 0.5g + Ethanol 20ml + 180℃	●	●	●	●	●
셀룰로오즈 0.5g + D.I Water 20ml + 180℃	●	●	●	●	●

[0024]

[0025] 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시를 위한 실험은 체크된 영역의 특성을 갖는 기간동안 용매열 처리를 수행하였다. 즉, 셀룰로오즈 분말 0.5g에 에탄올 20 ml를 섞은 버진(virgin) 시료를 1일, 3일, 5일, 7일로 처리 기간을 변화시키면서 용매열 처리를 수행하였다. 또한 용매로서 에탄올을 사용하는 경우와 비교하기 위하여 증류수를 사용한 경우, 즉, 셀룰로오즈 분말 0.5g에 증류수 20 ml를 섞은 버진 시료를 1일, 3일, 5일, 7일로 처리 기간을 변화시키면서 용매열 처리를 수행하였다.

[0026] 1일 처리한 것은 버진 시료보다는 농도가 짙은 액체 상태로 얻어졌으며, 2일 처리한 것 이후부터는 분말 상태로 얻어졌다.

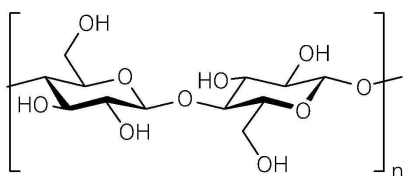
[0027] 도 3은 본 발명 실험예에 따른 셀룰로오즈 버진 시료에서 측정한 저온(5 K에서 측정) 자기 모멘트를 자기장의

함수로 보여주는 도면이다. 아무런 처리를 하지 않은 버진 상태에서는 셀룰로오즈가 자성을 띠지 않는다.

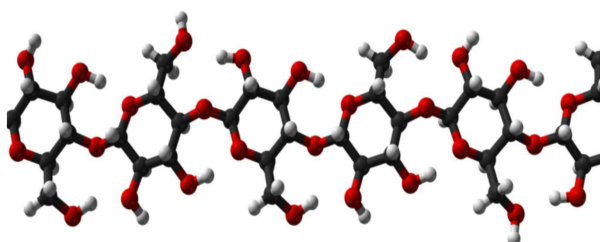
- [0028] 그리고, 표 1에서와 같이 처리 기간을 달리하여 시료를 얻은 후 실험을 하였을 때 7 일짜리 에탄올 용매열 처리 시료를 저온(5 K)에서 측정하였을 때 가장 큰 자성을 다음과 같이 관찰할 수 있었다. 다른 조건의 실험예에서는 자성이 관찰되지 않았다.
- [0029] 도 4는 본 발명 실험예에 따라 7일 동안 에탄올 용매열 처리한 셀룰로오즈에서 측정한 저온(5 K) 자기 모멘트를 자기장의 함수로 보여주는 도면이다.
- [0030] 도 4를 참조하면, 용매열 방법 후에는 자기장이 증가하면서 자기 모멘트가 급격히 포화되는 것을 볼 수 있으며, 이는 셀룰로오즈 분자가 강자성을 띤다는 증거이다. 즉 용매열 방법에 의해 셀룰로오즈 자석이 형성된 것이다. 본 발명에 따른 셀룰로오즈 자석은 Hc가 100G 정도가 되며 Ms는 0.0005emu/g 정도가 되는 것으로 측정되었다. 또한 수 개월이 지난 후에 자성 측정을 하였어도 그대로 자성이 유지되는 결과로부터 경시변화가 적다는 것을 알 수 있었다.
- [0031] 본 발명에서는 용매열 방법을 통해, 고온과 고압 조건 필요없이 180 ℃ 정도의 가열 조건으로 셀룰로오즈 자석을 제조할 수 있다. 용매열 방법, 즉 용매를 통해 가열에 의한 열에너지를 셀룰로오즈에 효과적으로 전달하는 경우에는 셀룰로오즈를 전체적으로 흑연화할 필요없이 sp³와 같이 자성을 띠는 구조로 만들어 셀룰로오즈 자석을 제조할 수 있다는 것이 큰 발견이다.
- [0032] 이와 같이 용매열 방법을 이용한 셀룰로오즈 제조 방법은 기존의 고온, 고압 조건을 획기적으로 변경한 것으로, 압력 용기나 압력 장치와 같은 고가의 장비가 필요하지 않고 셀룰로오즈 자석을 저렴하게 대량 생산하기에 적합한 방법이다.
- [0033] 기존 다른 자성 재료에 비하여 탄소를 이용한 자석은 더욱 안정적이고 기능화와 산업화를 실현하는 데 용이하며 경량이며 독성이 없고 개발하기가 간단하고 저렴하다. 따라서, 본 발명과 같은 탄소 자석은 녹색 및 환경 친화 산업, 바이오 의학 등 분야에서 새로운 발전 가능성을 제공해 줄 것으로 전망된다. 특히 셀룰로오즈는 자연계에서 석탄에 이어 다량으로 존재하는 유기 화합물이며, 공업적으로 중요한 자원이다. 셀룰로오즈는 기존 탄소 재료인 CNT 등보다도 훨씬 저렴하므로 자석 제조시 가격 경쟁력이 있다.
- [0034] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특성의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면

도면1

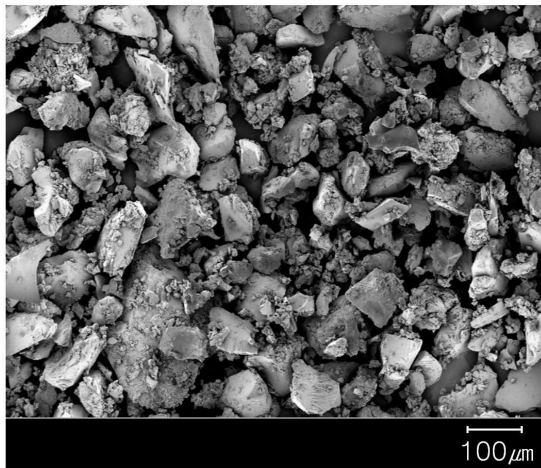


(a)

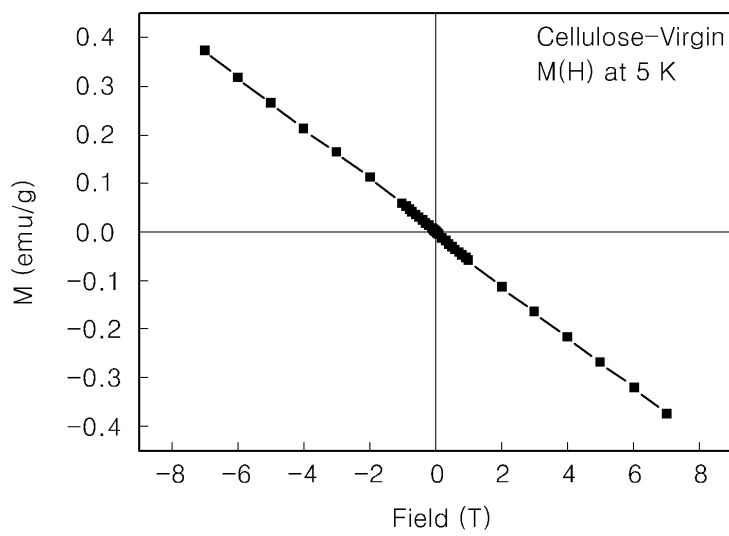


(b)

도면2



도면3



도면4

