



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0120102
(43) 공개일자 2024년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01D 5/26 (2006.01) D01D 10/02 (2006.01)

D01F 9/16 (2006.01) D02J 13/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D01D 5/26 (2013.01)

D01D 10/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0012481

(22) 출원일자 2023년01월31일

심사청구일자 2023년01월31일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

채한기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

김예은

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

이정은

대전광역시 유성구 엑스포로 325 (주)SK대덕기술원 기숙사 2505호

(74) 대리인

특허법인태백

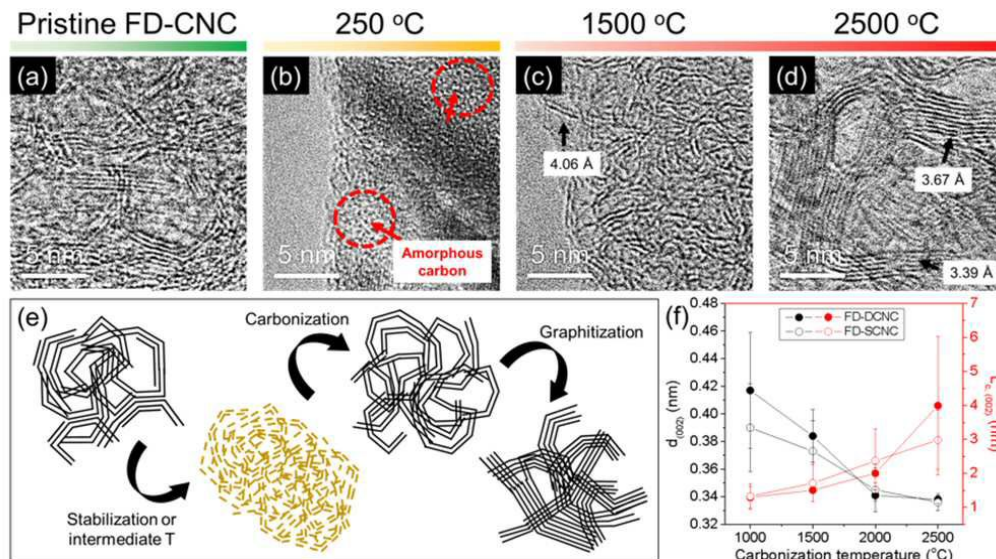
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 높은 비표면적을 가지는 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 스프레이 동결건조를 이용하여 높은 비표면적을 가지는 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs) 기반 미세 탄화체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 분무동결건조(spray freeze drying)를 통해 고분산 상태의 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)을 제조하는 경우, 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)은 응집현상이 적게 나타나고, 나노 및 마이크론 범위의 건조된 분말 형태의 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)을 수득할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs) 시료를 물에 재분산시 분무건조(spray drying)된 시료에 비하여 안정하였으며, 건조 과정에서 가열과 같은 탈수 공정을 거친 분무건조(spray drying)된 시료보다 열적 안정성이 뛰어난 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)을 제조할 수 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

D01F 9/16 (2013.01)

D02J 13/00 (2013.01)

D10B 2101/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711168279
과제번호	2021R1A2C2004404
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	울산과학기술원
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	탄소섬유 기반 고기능성 전기화학 촉매섬유 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국연구재단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

동결 건조된 셀룰로오스 나노 크리스탈을 준비하는 제 1단계; 및

상기 셀룰로오스 나노 크리스탈을 탄화시켜 미세 탄화체를 형성하는 제 2단계;를 포함하는, 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 동결 건조는,

셀룰로오스 나노 크리스탈 파우더를 건조하는 제 1단계;

상기 셀룰로오스 나노 크리스탈 파우더를 물에서 분산하여 수성 분산액을 수득하는 제 2단계;

상기 수성 분산액을 액체질소에 분사하여 동결하는 제 3단계; 및

동결된 액적을 수집 후 동결건조를 진행하는 제 4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 제 1단계의 건조는 동결 건조, 분무 및 가열 건조, 오븐 건조, 핫플레이트 건조, 적외선 가열기 건조, 진공 건조 및 가스히터 건조에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 방법에 의해 수행되는, 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체의 제조방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 제 1단계의 건조는 50 내지 120 °C의 온도 조건으로 수행되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1단계와 제 2단계 사이에 200 내지 300 °C로 1 내지 2시간 동안 열처리하여 안정화시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 2단계에서 탄화 온도는 1000 내지 2000 °C인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 제 2단계에서 탄화 온도는 2000 내지 2500 °C인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체의 제조방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 제 3단계에서 수성 분산액의 분사는 0 내지 100 ml/분의 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체의 제조방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 제 3단계에서 동결은 0 내지 1 bar에서 24 내지 72 시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체의 제조방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항에서 선택되는 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 미세 탄화체는 1 내지 60 nm의 평균 두께 및 3 Å 내지 1 nm의 층간 간격을 가지는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 미세 탄화체의 평균 기공 지름(mean pore diameter)은 4 내지 9 nm인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체.

청구항 13

제 10항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체를 포함하는 이차전지용 음극재.

청구항 14

제 10항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체를 포함하는 연료전지용 촉매 담지체.

청구항 15

제 10항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체를 포함하는 도전체.

청구항 16

제 10항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따른 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체를 포함하는 슈퍼커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초음파 분산 및 스프레이 동결 건조 공정을 이용하여 높은 비표면적을 가지는 셀룰로오스 나노 크리스탈 분산체의 제조 및 이를 기반으로 하는 미세 탄화체 제조에 관한 것이다.

[0002] 상기 미세 탄화체는 균일한 탄소 나노재료 분말 형태를 갖는 바, 연료전지, 이차전지 등의 전극 도전체, 음극재

와 화공산업의 촉매 담지체, 고분자 나노복합재료의 필터, 기체 흡착체 등에 널리 활용될 수 있다.

배경 기술

- [0003] 복합재료, 에너지 전극용 도전재, 배터리 음극재, 유해물질 흡착체, 수소저장체, 촉매 담지체 등에 사용되는 나노 탄소재료는 대표적으로 활성 카본블랙, 그래핀, 탄소나노튜브, 탄소나노로드, 그래핀 등이 있다. 그러나, 이러한 탄소나노물질은 대량생산의 어려움과 제조 비용, 낮은 지속 가능성 등의 문제로 인해 많은 한계를 가지고 있다.
- [0004] 이에 바이오매스를 탄화함으로써 제조되는 탄소질재료(Carbonaceous materials)는 대량생산 가능성, 전구체의 높은 지속가능성, 저렴한 제조비용과 탄화공정에 따른 구조 조절 가능성으로 인해 높은 탄소 수율을 갖는 전구체를 기반으로 한 탄소질 재료가 에너지 저장 및 생산 응용 분야에서 주목받고 있다.
- [0005] 탄소 전구체는 공급원의 특성에 따라 소프트 카본(흑연화성 탄소)과 하드카본(비흑연화성 탄소)로 구분되는데, 이들의 구조 차이는 고온 열처리 시 결정질 재배열로 인한 것이다. 낮은 산소 함량을 갖는 피치, 코크스, 고분자 등의 방향족으로부터 유래된 소프트카본은 비교적 잘 정의된 그래핀 층의 배열을 나타내어 고로도 질서화된 흑연 결정구조의 형성이 가능하다.
- [0006] 반면에 바이오매스는 하드카본 전구체로 보고되어왔는데, 본질적으로 무질서한 구조를 가지므로 고온 열처리 후 결정구조를 얻기 어렵다. 그러나 CNF의 비정질 부분을 화학 처리를 통해 제거하여 결정질 부분 위주로 남겨 제조한 CNC의 경우, 바이오매스계열의 전구체임에도 불구하고 높은 결정성으로 인하여 소프트 카본의 특성을 보인다. 이에 본 발명은 CNC의 높은 결정성에 초점을 맞추어 다양한 온도 단계에서 탄화 시 구조 발달 측면에 있어 비정질 셀룰로오스와 고결정성 셀룰로오스의 위상차를 명확하게 구분하기 위해 분무동결건조를 통해 고분산 상태의 CNC를 얻으려 시도하였다. 또한 상이한 압력 및 온도 조건 하에서 상이한 셀룰로오스 상의 탄화 메커니즘을 명시적으로 보고한다. 따라서 본 발명의 목적은 다양한 셀룰로오스 재료의 탄화 메커니즘에 대한 심층적 이해를 유도하고 용도에 따른 탄화 공정을 설계할 수 있는 방법의 제공, 더 나아가 셀룰로오스계 탄소 나노 재료의 새로운 적용에 대한 초석을 제공하는 데에 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2158129호(2020.09.15. 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 진술한 바와 같이 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNC)를 초음파 분산 후 분무 동결건조하는 공정과 비활성분위기에서 열처리를 통한 안정화 및 탄화하여 나노섬유상을 유지하는 미세 탄화체를 제조하는 방법과 관련한 것이다.
- [0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 동결 건조된 셀룰로오스 나노 크리스탈을 준비하는 제 1단계; 및 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈을 탄화시켜 미세 탄화체를 형성하는 제 2단계를 포함하는, 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체를 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 셀룰로오스 미세 탄화체를 포함하는 이차전지용 음극재를 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 셀룰로오스 미세 탄화체를 포함하는 연료전지용 촉매 담지체를 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 셀룰로오스 미세 탄화체를 포함하는 도전체를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 셀룰로오스 미세 탄화체를 포함하는 슈퍼 커패시터를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체의 제조방법은 다양한 온도 단계에서 탄화 시 구조 발달 측면에 있어 비정질 셀룰로오스와 고결정성 셀룰로오스의 위상차를 명확하게 구분하기 위해 분무동결건조(spray freeze drying)를 통해 고분산 상태의 CNCs를 수득하였고, 상기 CNCs는 응집현상이 적게 나타나며, 나노 및 마이크론 범위의 건조된 분말 형태의 CNCs를 수득할 수 있을 뿐만 아니라 상기 CNCs 시료를 물에 재분산시 분무건조(spray drying)된 시료에 비하여 안정하였으며, 건조 과정에서 가열과 같은 탈수 공정을 거친 분무건조(spray drying)된 시료보다 열적 안정성이 뛰어날 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 탄화 온도에 따라 높은 표면적, 기공 크기 조절, 전도성 및 층간 간격 제어와 같은 특성들을 갖는 바, 이차전지용 음극재 또는 슈퍼커패시터로 널리 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1(a)는 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)의 분무건조 공정의 모식도이고, 1(b)는 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)의 분무동결건조 공정의 모식도이다.

도 2는 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)의 A 성분, G 성분 및 T 성분의 탄화 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs) 건조체를 1000 °C, 2500 °C 에서 각각 탄화한 샘플의 모폴로지(morphology)를 나타내는 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs) 건조체의 비표면적 분석(BET) 데이터로, 도 4(a)는 분무건조 셀룰로오스 나노 크리스탈(spray dried CNCs; SD-CNCs), 4(b)는 분무동결 건조 셀룰로오스 나노 크리스탈(spray freeze dried CNCs; SFD-CNCs)를 각각 나타내었다.

도 5는 pristine, 250 °C 안정화, 1000~2500 °C 탄화에 따른 탄소 구조 발달을 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM)을 이용하여 관찰한 데이터이다.

도 6은 탄화 온도에 따라 비정질(A) 성분을 포함하는 SFD-CNCs의 투과 전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 7은 탄화 온도에 따라 터보스트라틱(T) 또는 흑연(G) 성분을 포함하는 SFD-CNCs의 TEM 이미지이다.

도 8은 WAXD(Wide Angle X-ray Diffraction) 분석으로 관찰되는 SFD-CNCs의 결정 구조를 관찰한 그래프이다.

도 9(a) 및 9(c)는 SFD-DCNCs(즉시 탄화된 SFD-CNCs) 및 SFD-SCNCs(안정화 후 탄화된 SFD-CNCs)에 대한 탄화 온도에 따른 라만 강도(raman intensity)를 각각 나타내고, 도 9(b) 및 9(d)는 2D 라만(raman) 데이터로, 붉은 색과 파란색은 각각 $d(I)/d(T)$ 값의 양의 값과 음의 값을 각각 나타내었으며, 도 9(e)는 I_G/I_D 비율, 도 9(f)는 $A_{(A+TPA)}$ (amorphous fraction, %)와 A_G/A_D 비율, 도 9(g)는 I_{TPA}/I_G 와 I_A/I_G , 도 9(h)는 G 밴드의 반치전폭(FWHM)을 나타내고, 도 9의 점선들은 각 구조 매개변수가 극적인 변화를 나타내는 매개온도를 나타내는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0021] 본 발명의 발명자들은 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)의 높은 결정성에 초점을 맞추어 다양한 온도 단계에서 탄화 시 구조 발달 측면에 있어 비정질 셀룰로오스와 고결정성 셀룰로오스의 위상차를 명확하게 구분하기 위해 분무동결건조(spray freeze drying)를 통해 고분산 상태의 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)를 수득하였으며, 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)는 응집현상이 적게 나타나며, 나노 및 마이크론 범위의 건조된 분말 형태의 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)를 수득할 수 있을 뿐만 아니라 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs) 시료를 물에 재분산시 분무건조(spray drying)된 시료에 비하여 안정하였으며, 건조 과정에서 가열과 같은 탈수 공정을 거친 분무건조(spray drying)된 시료보다 열적 안정성이 뛰어난 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0022] 도 1(a)는 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)의 분무건조 공정의 모식도이고, 1(b)는 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)의 분무동결건조 공정의 모식도이다. 도 1(a)를 참조하면, 상기 분무건조 공정의 경우 분무된 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs) 분산액을 열풍(hot drying gas)로 건조하여 제조하는 것이고, 도 1(b)를 참조하면, 상기 분무동결건조 공정의 경우 분무된 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)을 액체질소를 이용하여 동결한 후, 동결건조기를 이용하여 건조하는 방식일 수 있다.
- [0024] 본 발명은 동결 건조된 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)을 준비하는 제 1단계; 및 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)을 탄화시켜 미세 탄화체를 형성하는 제 2단계;를 포함하는, 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs) 기반 미세 탄화체의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 상기 동결 건조는, 셀룰로오스 나노 크리스탈 파우더를 건조하는 제 1단계; 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈 파우더를 물에서 분산하여 수성 분산액을 수득하는 제 2단계; 상기 수성 분산액을 액체질소에 분사하여 동결하는 제 3단계; 및 동결된 액적을 수집 후 동결건조를 진행하는 제 4단계를 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 이때, 상기 제 1단계의 건조는 동결 건조, 분무 및 가열 건조, 오븐 건조, 핫플레이트 건조, 적외선 가열기 건조, 진공 건조 및 가스히터 건조에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 방법에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [0027] 또한, 상기 제 1단계의 건조는 50 내지 120 °C의 온도 조건으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0028] 상기 제 1단계와 제 2단계 사이에 200 내지 300 °C로 1 내지 2시간 동안 열처리하여 안정화시키는 단계를 추가로 포함하는 것일 수 있다.
- [0029] 도 2는 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)의 A 성분, G 성분 및 T 성분의 탄화 메커니즘을 나타낸 모식도이다. 도 2를 참고하면, pristine 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)이 안정화를 거친 후 탄화로 이어질 때 비정질 성분의 경우 저온 탄화시 A 성분을 가지며, 고온 탄화 진행시 부분적인 흑연 결정 구조가 발달하는 반면, 결정질 성분의 경우 저온에서도 높은 탄소 구조의 발달로 T 성분 및 G 성분을 가지며 고온 탄화 진행 시 층간 간격이 좁은 흑연 결정의 분포를 갖는 것일 수 있다. 이에 따라 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)의 열처리 공정을 조절하여 탄화 구조를 맞추화 할 수 있어 용도에 따른 성능을 이끌어 낼 수 있다.
- [0030] 이때, 상기 제 2단계에서 탄화 온도는 1000 내지 2000 °C이거나 2000 내지 2500 °C인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 한편, 상기 제 3단계에서 수성 분산액의 분사는 0 내지 100 ml/분의 속도로 수행되는 것일 수 있다.
- [0032] 상기 제 3단계에서 동결은 0 내지 1 bar에서 24 내지 72 시간동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체를 제공한다.
- [0034] 상기 미세 탄화체는 1 내지 60 nm의 평균 두께 및 3 Å 내지 1 nm의 층간 간격을 갖는 것일 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 미세 탄화체의 평균 기공 지름(mean pore diameter)은 4 내지 9 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 본 발명에 따른 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs) 기반 미세 탄화체는 균일한 탄소 나노재료 분말 형태를 가지므로 연료전지 등의 전극 도전체, 이차전지 음극재, 슈퍼커패시터와 같은 에너지 저장 및 변환 장치의 전극과 유기 반응기의 촉매 지지체 등, 고분자 나노 복합재료로서의 강화/정전기 방전/전자파 차폐 목적 필러, 기체(I₂, CO₂) 흡착체, 수소 저장체 등에 활용될 수 있다.
- [0037] 탄화 온도에 따른 응용처로는, 먼저 높은 표면적 및 기공 크기를 갖는 1000 °C 미만의 미세 탄화체는 높은 표면적 및 발달된 기공 구조를 바탕으로 유기 반응, 에너지 변환용 촉매 지지체 및 기체 흡착, 복합재료용 강화/정전기 방전/ 전자파 차폐 목적 필러에 활용될 수 있다.
- [0038] 셀룰로오스의 탄소질 성분이 재배열되어 탄소링으로 재결합됨으로써 분산된 그래핀 플레이크가 관찰되고 Coalescence, interfusion에 의한 흑연화가 진행되는 2000 °C 미만의 미세 탄화체는 높은 표면적과 전도성을 함께 필요로 하는 이차전지 음극재, 슈퍼커패시터, 연료전지 전극, 각종 도전체 등에 활용될 수 있다. 특히, 고용량 이차전지의 음극재의 경우, 큰 면간 거리(interlayer spacing)와 큰 비표면적을 필수 요건으로 하기 때문에 이에 유용하게 활용될 수 있다.

- [0039] 흑연화가 상당 부분 진행되어 50 nm 내외의 결정 두께를 갖는 고순도 결정질이 나타나고는 탄화 온도 2000 ℃ 이상의 미세 탄화체는 탄소 층의 질서가 향상되고 균일해지며 열처리 온도에 따른 층간 간격을 제어할 수 있기 때문에, 빠른 충방전을 위한 Na^+/K^+ 수송 역학을 위한 적절한 층간 간격을 달성할 수 있다는 장점이 있다. 또한 슈퍼커패시터 측면에서도 주형 탄소의 기공 크기가 1 nm 이하로 작게 형성될 경우, 용해 셀의 뒤틀림에 의해 전하 분리 거리가 짧아짐에 따라 급격한 커패시턴스의 증가를 보이기 때문에 유용하게 활용될 수 있다. 또한 촉매 담지체, 도전체, 복합재용 필러 면에서도 향상된 흑연 구조로 인해 유리한 특성을 갖는다.
- [0040] 따라서, 본 발명은 상기 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체를 포함하는 이차전지용 음극재를 제공한다.
- [0041] 또한, 본 발명은 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체를 포함하는 연료전지용 촉매 담지체를 제공한다.
- [0042] 또한, 본 발명은 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체를 포함하는 도전체를 제공한다.
- [0043] 또한, 본 발명은 셀룰로오스 나노 크리스탈 기반 미세 탄화체를 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.
- [0045] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0046] **실시예. 분무동결건조 셀룰로오스 나노 크리스탈(spray freeze dried CNCs; SFD-CNCs)의 제조**
- [0047] 1-1. 분무동결건조 셀룰로오스 나노 크리스탈(SFD-CNCs)의 준비
- [0048] 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)을 65 ℃의 진공오븐에서 건조하여 CNCs 분말을 수득하였다. 상기 CNCs 분말 600 mg을 DI water 59.4 g에 혼합하여 1일간 배스 소니케이션을 이용하여 분산시킴으로써 1.0 wt 중량부의 CNCs 수성 현탁액을 제조하였다. 상기 CNCs 수성 현탁액을 3 bar의 공기압을 가한 공기 분무 노즐을 사용하여 액체질소로 분사하며, 이때 노즐 직경은 1 mm, 서스펜션 압출 속도는 0 내지 100 ml/min으로 진행하였다. 액체질소에 의해 동결된 분산체를 conical tube에 수득한 후, 동결건조 장비를 이용하여 0 bar에서 72 시간동안 동결건조하였다.
- [0049] 1-2. 분무동결건조 셀룰로오스 나노 크리스탈(SFD-CNCs)의 탄화
- [0050] 동결건조된 CNCs 시료를 탄화하기 위하여 탄화로 내부에 건조된 CNCs 시료를 투입하고 불활성 분위기에서 1000 내지 2500 ℃에서 탄화하여 흑연화 거동을 관찰하고 열처리 공정 조절을 통한 탄화구조를 맞춤화하였다.
- [0051] 구체적으로, SFD-CNCs 100 mg을 맞춤형 흑연 도가니(5x3x2.5 cm)에 넣고, 가스 유량 3 L/min의 불활성 분위기 하에서, 상온에서부터 5 ℃/min의 속도로 승온하여 1000 내지 2500 ℃에 도달하도록 하였다.
- [0052] 이때, SFD-CNCs는 탄화 전처리로서 상온에서부터 5 ℃/min의 속도로 승온하여 250 ℃에서 air 분위기, 유량 3 L/min 하에서 열처리하여 안정화하였다.
- [0053] **비교예. 분무건조 셀룰로오스 나노 크리스탈(spray-dried CNCs; SD-CNCs)의 제조**
- [0054] 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)을 12 시간동안 70 ℃의 진공오븐에서 건조하여 건조 CNCs 분말을 수득하였다. 상기 CNCs 분말 200 mg과 DI water 20 ml를 혼합하여 0.5 내지 3 wt 중량부의 수성 현탁액을 제조하였으며, 30 분간 호모지나이저(균질기)를 이용하여 30000 rpm으로 균질화 후 24 시간 동안 배스 소니케이션을
- [0055] 이용하여 분산시켰다. 상기 CNCs 수성 현탁액은 0.7 mm 직경의 노즐을 이용하여 5 L/min의 N_2 를 가하여 2.5 ml/min의 유량으로 분사되었으며, 배출온도는 120 ℃로 조절하여 고운 백색 분말 형태의 분무건조 셀룰로오스 나노크리스탈을 수득하였다.
- [0057] **실험예 1 : CNCs 건조 방식에 따른 SEM 데이터**
- [0058] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs) 건조체를 1000 ℃, 2500 ℃에서 각각 탄화한 샘플의 모폴로지(morphology)를 나타내는 SEM 사진이다. 도 3(a) 및 3(b)는 분무건조 공정에 따라 제조된 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)을 1000 ℃ 및 2500 ℃에서 각각 탄화한 것이고, 3(c) 및 3(d)는 분무동결건조 공정에 따라 제조된 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)을 1000 ℃ 및 2500 ℃에서 각각 탄화한 것인

다. 도 3을 참조하면, 건조 방식에 따라 형성된 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs)의 모폴로지가 후속 탄화 공정을 통해 제조되는 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs) 미세 탄화체의 분산도 및 섬유상 유지에도 영향을 미칠 수 있다.

실험예 2 : CNCs 건조 방식에 따른 BET 데이터

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNCs) 건조체의 BET 데이터로, 도 4(a)는 SD-CNCs, 4(b)는 SFD-CNCs를 각각 나타내었다. 또한 하기 표 1은 탄화 전 Pristine CNCs, 1000 °C 및 2500 °C 탄화 시 표면적(surface area), total pore volume, 평균 기공 지름(mean pore diameter)을 나타내었다.

표 1

	SD-CNCs			SFD-CNCs		
	Surface area(m ² /g)	Total pore volume(cm ³ /g)	Mean pore diameter(nm)	Surface area(m ² /g)	Total pore volume(cm ³ /g)	Mean pore diameter(nm)
Pristine	0.7	0.0018	10.4	235.5	0.4967	8.4
D1000	9.0	0.0078	3.4	324.6	0.3871	4.8
D2500	1.5	0.0043	11.5	175.6	0.3479	7.9

상기 표 1을 참조하면, SD-CNCs의 경우 탄화를 진행함에 따라 표면적(surface area)은 꾸준히 증가하였으나, total pore volume은 1000 °C까지 증가하였다가 2500 °C에서 다시 감소하는 경향을 보였으며, 평균 기공 지름(mean pore diameter)의 경우 1000 °C 탄화시 pristine CNC에 비하여 감소하였다가 다시 2500 °C에서 pristine CNC에 비하여 증가하는 경향을 보였다.

반면, 높은 분산도와 섬유상을 유지하는 SFD-CNCs의 경우 탄화를 진행함에 따라 표면적(surface area)은 1000 °C까지 증가하였다 2500 °C 탄화시 pristine CNC에 비해서도 감소하는 경향을 보였으며, total pore volume의 경우 탄화를 진행함에 따라 꾸준히 감소하는 경향을 보였다. 또한 평균 기공 지름(mean pore diameter)의 경우 1000 °C 탄화시 가장 낮은 지름을 가지며, 2500 °C까지 승온하여 탄화 진행 시 다시 지름이 증가하는 경향을 보였다.

실험예 3 : SFD-CNCs 열처리 과정에 따른 TEM 데이터

도 5는 pristine, 250 °C 안정화, 1000~2500 °C 탄화에 따른 탄소 구조 발달을 HR-TEM을 이용하여 관찰한 데이터이다. 셀룰로오스는 열처리시 다양한 화학반응을 거치는 것으로 알려져 있는데, 초기에 탈수 및 탈중합과 같은 분해 반응은 100~300 °C의 온도 범위에서 일어나며, 이어서 800 °C 이하에서 사다리 구조가 형성될 수 있다. 이후, 1000~2500 °C 온도에서 탄화가 진행됨에 따라 비정질 부분과 결정질 부분에서 다른 개형의 탄화 메커니즘이 진행되며, 도 5는 그 중 주요한 부분을 차지하는 결정질 부분의 탄화온도 승온에 따른 흑연구조의 발달을 나타내었다.

도 6은 탄화 온도에 따라 비정질(A) 성분을 포함하는 SFD-CNCs의 TEM 이미지이다. 도 6을 참조하면, 비정질(A) 부위는 1000~1500 °C 내외에서 비정질(A) 성분의 탄소로 전환되었고, 2500 °C의 고온 열처리시 흑연화가 부분적으로 진행되어 결정질 부위가 부분적으로 나타날 수 있다. 이는 선행연구에서 CNF(Cellulose Nano Fiber)의 구조는 열처리 초기에 분해되기 때문에 흑연 구조 발달이 제한적이기 때문에 하드카본의 전구체로 간주되었는데, 이러한 특성이 CNCs 시료의 비정질 상에서도 관찰된 사례일 수 있다.

한편, 도 7은 탄화 온도에 따라 터보스트라틱(T) 또는 흑연(G) 성분을 포함하는 SFD-CNCs의 TEM 이미지이다. 고 결정성 CNCs상의 경우 1000~1500 °C 부근의 낮은 탄화 온도에서도 터보스트라틱(T) 또는 흑연(G) 성분으로서 높은 수준의 그래핀화를 나타내며 2500 °C의 고온 열처리시 전반적으로 조밀한 흑연 구조를 나타냄을 관찰할 수 있다. 상기 고결정성 CNCs상은 화학적 분해 후에도 결정질서를 유지하여 탄화의 다른 경로를 따르는 것이 분명하여, 높은 열적 안정성으로 인해 구조적 이완이 제한됨을 알 수 있다.

도 6 및 7을 동시에 참조하면, 비정질(A) 구조로부터 유래하는 A성분은 하드 카본(hard carbon)을 나타내며, 2~4 nm의 짧은 범위 적층 순서로 무작위로 배향된 것일 수 있다. 터보스트라틱(T) 구조로부터 유래하는 T성분은 상기 A성분과 흑연(G) 구조로부터 유래하는 G성분의 중간 구조이고, 결정 두께는 수십 나노미터 정도이며, 층간

간격은 0.34~0.35 nm일 수 있다. G성분은 T성분에 비해 층간 간격이 좁은 흑연 결정 성분으로, 일반적인 하드 카본에서는 관찰하기 어려울 수 있다.

[0070] **실험예 4 : WAXD 분석을 통한 SFD-CNCs의 결정 구조 관찰**

[0071] 도 8은 WAXD 분석으로 관찰하는 SFD-CNCs의 결정 구조를 관찰한 그래프이다. 대표적인 WAXD를 통해 분석하는 탄소 피크는 (002)피크는 26° 부근, (10)피크는 41° 부근이고, WAXD를 통해 관찰한 피크는 2000 °C까지는 상당히 작으며, 2500 °C에서는 T성분(26.0°) 및 G성분(26.5°)에 해당하는 두 개의 날카로운 피크가 관찰되었다. 이는 그래파이트 구조의 발달과 2000 °C 이상의 응집 및 인터퓨전에 의한 결정두께가 증가하는 TEM 결과와 일치하는 것일 수 있다.

[0072] 따라서, SFD-2500의 WAXD 스펙트럼만이 명확하게 구별 가능한 (002)피크를 보여주며, 이는 도 8(c) 및 8(d)과 같이 A, T 및 G성분의 3개의 피크로 나누어 분석될 수 있다. 이때, 안정화 여부는 T성분의 비중을 결정하는데 크게 관여할 수 있으며, 안정화를 진행할 경우 T성분과 G성분의 편차가 감소함을 알 수 있다.

[0073] **실험예 5 : 라만 분광법(Raman spectroscopy) 분석을 통한 SFD-CNCs의 결정 구조 관찰**

[0074] 라만(Raman) 분석에서 탄소 분석시 주로 고려하는 밴드는 D, G, D' , 2D 밴드인데, 각각 약 1350 cm⁻¹, 1580 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹, 2700 cm⁻¹에서 관찰되며, 그밖에 A밴드가 1500 cm⁻¹에서 관찰될 수 있다. 도 9(a) 및 9(c)는 SFD-DCNCs 및 SFD-SCNCs에 대한 탄화 온도에 따른 라만 강도(raman intensity)를 각각 나타내고, 도 9(b) 및 9(d)는 2D raman 데이터로, 붉은색과 파란색은 각각 d(I)/d(T) 값의 양의 값과 음의 값을 각각 나타내었다. 또한, 도 9(e)는 I_G/I_D 비율, 도 9(f)는 A_(A+TPA)(amorphous fraction, %)와 A_G/A_D 비율, 도 9(g)는 I_{TPA}/I_G와 I_A/I_G, 도 9(h)는 G 밴드의 FWHM을 나타내며, 도 9의 점선들은 각 구조 매개변수가 극적인 변화를 나타내는 매개온도를 나타내는 것일 수 있다.

[0075] 도 9을 참조하면, SFD-CNCs의 탄화 과정에 따른 라만 분광법 분석에서는 D 밴드와 G 밴드 뿐만 아니라 A 밴드와 1200 cm⁻¹의 transpolyacetylene(TPA) 밴드부터 현저한 변화가 발견됨으로써 흑연과 비흑연에서 동시에 구조적 변화를 보임을 확인할 수 있다. 안정화 후 탄화된 샘플의 경우 안정화를 거치지 않은 샘플에 비하여 승온에 따른 비교적 균일한 Raman shift 변동 경향성을 보였으나, 이는 SFD-CNCs의 높은 표면에 기초한 빠른 열 확산과 균일한 구조변화로 인해 산화적 안정화의 영향은 무시할 수 있는 수준일 수 있다.

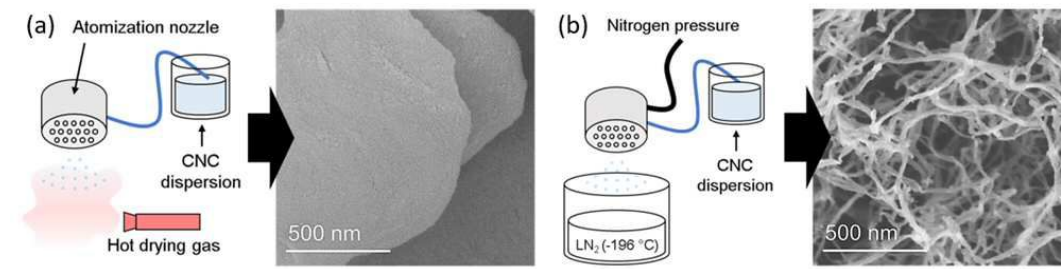
[0076] 한편, 탄화온도에 따른 I_G/I_D 비율을 살펴보면, 1500 °C까지는 변동이 거의 나타나지 않았으며, 이후 급격한 감소는 흑연화 현상으로 인해 무질서한 작은 결정체가 형성되면서 G 밴드에 비하여 D 밴드 증가율이 강해진 데 따른 것일 수 있다. I_{TPA}/I_G 및 I_A/I_G의 경우 1800 °C까지 지속적으로 감소했는데, 이는 결정 성장 중에 무질서한 탄소 구조를 생성하기 위해 열 또는 공급 원료로 저분자량의 탄소가 제거되었기 때문일 수 있다. 또한, 1800 °C 이상에서는 I_{TPA}/I_G 및 I_A/I_G이 거의 차이를 보이지 않는데, 이는 매우 발달된 흑연 구조를 나타낼 수 있다.

[0078] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

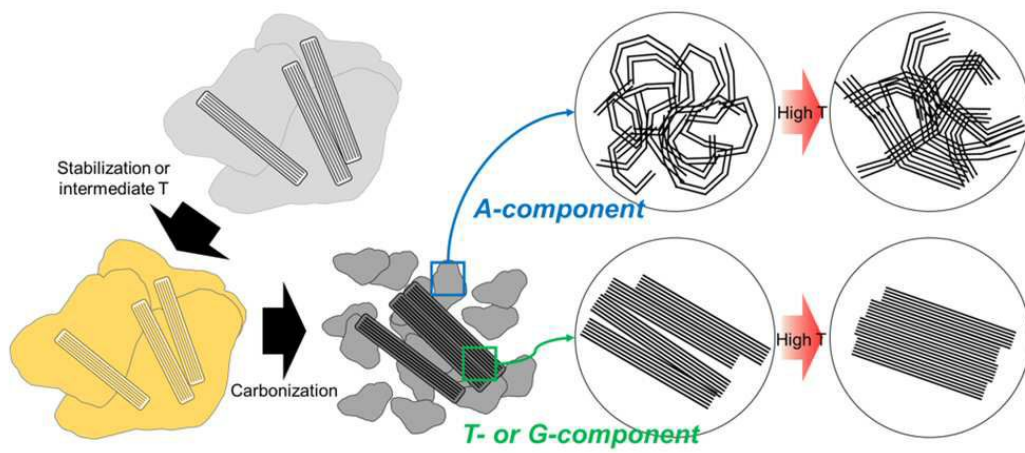
[0079] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

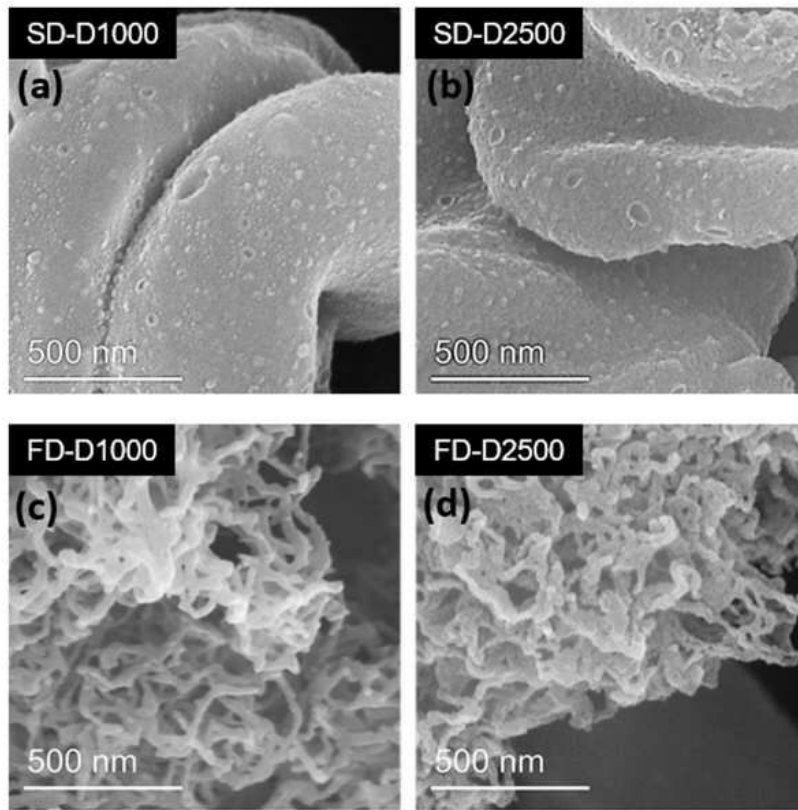
도면1



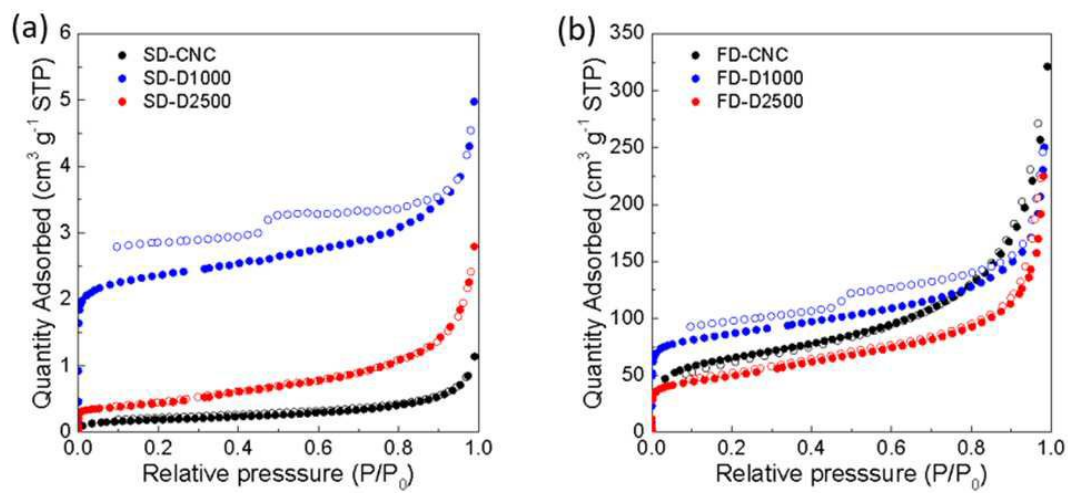
도면2



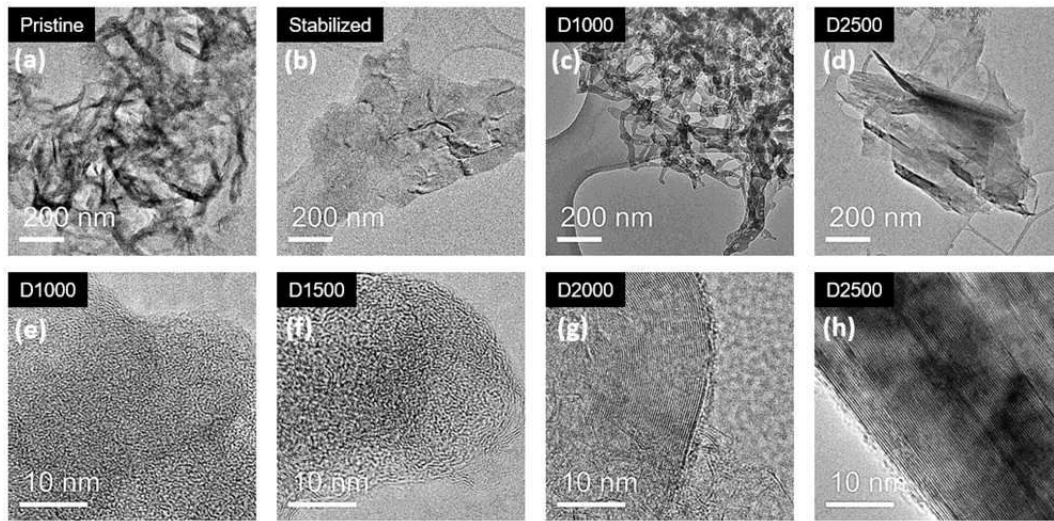
도면3



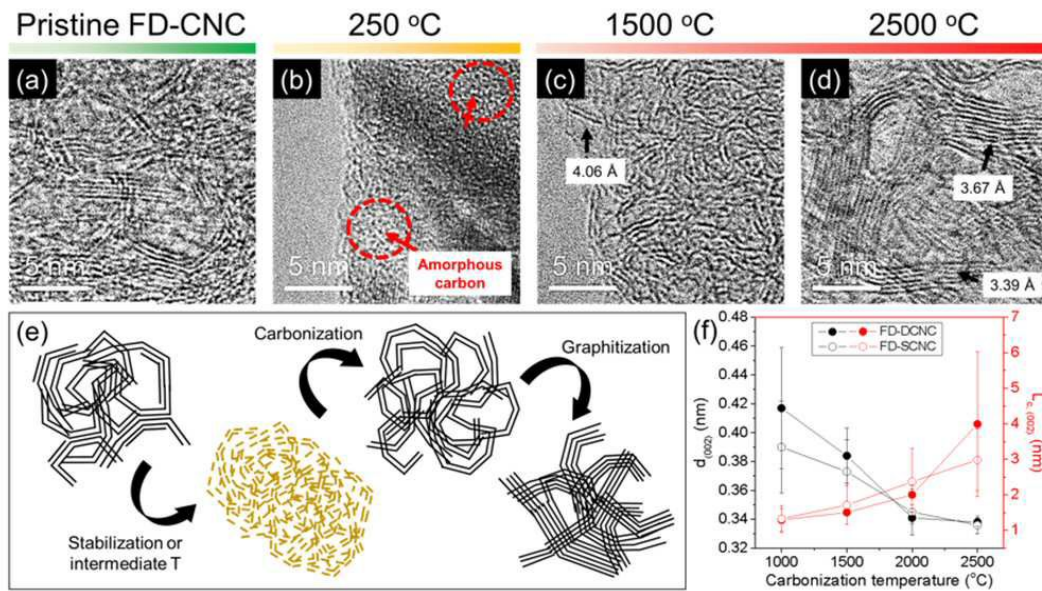
도면4



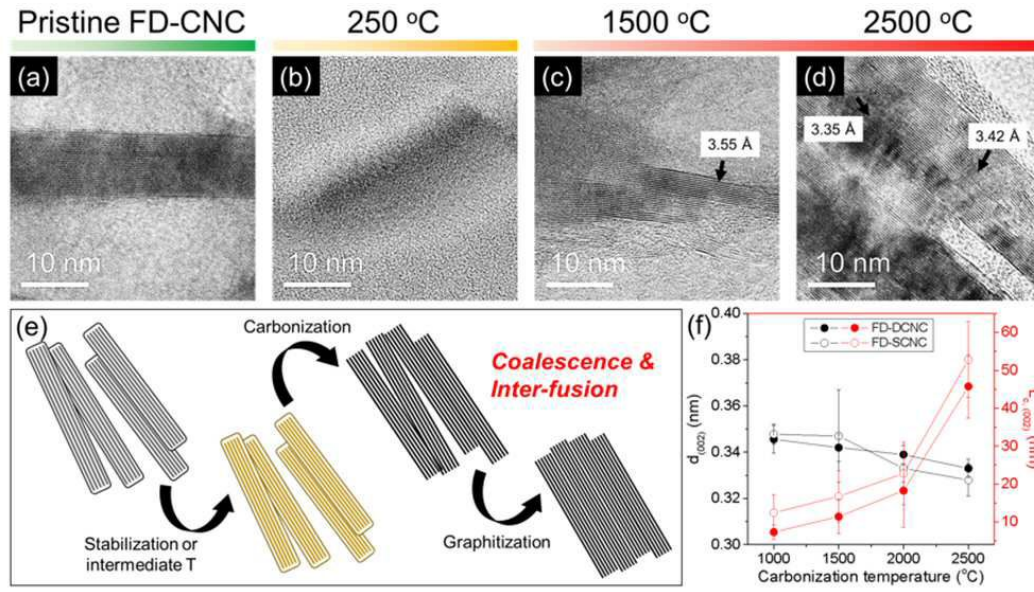
도면5



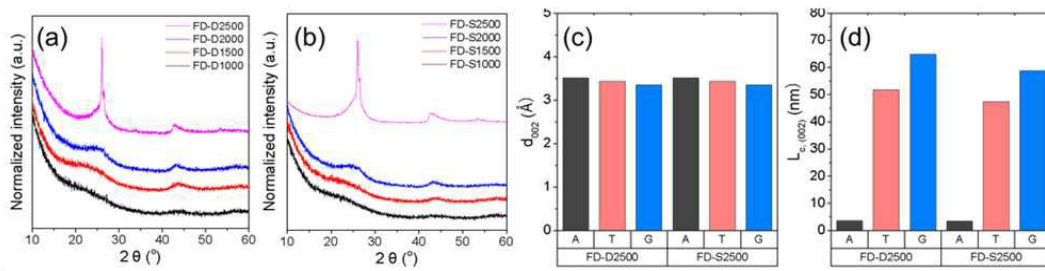
도면6



도면7



도면8



도면9

