



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0056900
(43) 공개일자 2012년06월04일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/56 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7012927(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2005년03월15일
심사청구일자 없음</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2006-7021269
원출원일자(국제) 2005년03월15일
심사청구일자 2009년11월10일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년05월18일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2005/008666</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2005/090486
국제공개일자 2005년09월29일</p> <p>(30) 우선권주장
60/553,413 2004년03월15일 미국(US)
(뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
캐보트 코포레이션
미합중국 매사추세츠 02210-2019 보스턴, 스위트 1300, 투 씨포트 라인</p> <p>(72) 발명자
햄프덴-스미쓰, 마크, 제이.
미국 87104 뉴멕시코주 알부케르케 맥시밀리언 언더블유 2901
카루소, 제임스
미국 87124 뉴멕시코주 리오 란초 세다르 캐논 코트 엔이 7721
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김영, 주성민</p> |
|--|--|

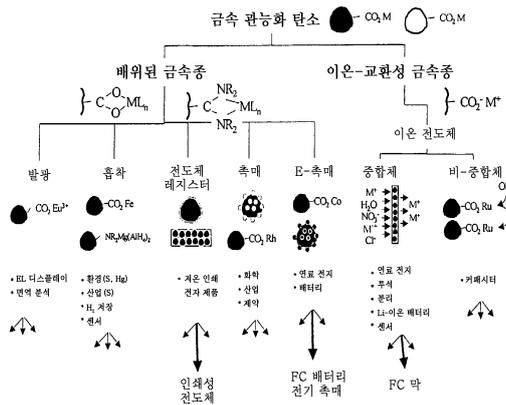
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 개질 탄소 제품 및 이의 응용

(57) 요약

본 발명은 개질 탄소 제품에 부착된 금속기를 포함하는 개질 탄소 제품에 관한 것이다. 개질 탄소 제품은 촉매 작용, 전자 전도, 이온 전도, 흡착제, 열 전달 및 발광과 같은 다양한 응용분야에 특히 유용하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

아타나쑌바, 파올리나

미국 87123 뉴멕시코주 알부퀘르케 티에라 세레나
플레이스 엔이 8309

킬리디스, 아가타겔로스

미국 02148 매사추세츠주 말덴 넘버1103 다투마우
쓰 스트리트 36

(30) 우선권주장

60/553,611 2004년03월15일 미국(US)

60/553,612 2004년03월15일 미국(US)

60/553,672 2004년03월15일 미국(US)

60/555,888 2004년03월24일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

탄소 표면에 공유적으로 부착된 관능기 및 상기 관능기에 부착된 금속기를 포함하는 개질 탄소 제품의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다수의 응용분야에서 개질 탄소 제품의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 더 특히 촉매 작용, 전자 및 이온 전도, 흡착, 열 전달 및 발광(luminescence)과 같은 응용분야에서 개질 탄소 제품 및 금속-관능화 개질 탄소 제품의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소는 이의 고유 특성을 이용하는 다양한 산업 분야에서 사용된다. 탄소의 특성은 양호한 전기 전도성, 높은 표면적, 흑색, 내마모성 및 삽입성(intercalation)을 포함한다. 전기 전도성은 조절될 수 있고, 흑연 물질은 비정질 탄소에 비해 전도성이 더 높다. 이것은 전극 물질로서 탄소를 사용하는 배터리 산업 및 연료 전지 산업에서 다수의 응용을 초래한다. 어느 정도 조절될 수 있는 다공성과 함께 전형적으로 높은 표면적은 촉매 및 전기촉매 지지체와 같은 응용분야에서 탄소가 활용되게 하며, 높은 표면적은 고도로 분산된 지지 촉매 및 흡착제를 생성한다. 전기촉매의 경우에서, 높은 표면적 및 전기 전도성 특성은 조합되어 전도성 촉매 화 기체 확산 전극을 생성한다.

[0003] 탄소는 또한 진한 흑색이어서 물체에 진한 흑색을 부여하는데 상대적으로 소량의 탄소가 사용될 수 있다. 그 결과, 탄소는 중합체를 충전하여 흑색 플라스틱을 제조하는데 사용될 뿐만 아니라 신문 인쇄물 또는 소규모 사무실/가정용 인쇄물과 같은 텍스트 및 이미지를 생성하는 인쇄 잉크에서 사용될 수 있다. 이러한 속성의 연장으로서, 충전체의 포함은 중합체 또는 플라스틱을 강화시켜 개선된 기계적 강도 및 내마모성을 부여하므로 예를 들어 자동차 타이어에서 탄소의 광범위한 사용을 초래한다.

[0004] 추가로, 흑연 다형체 탄소의 층 구조에는 다양한 물질이 삽입될 수 있다. 예는 리튬 이온 배터리의 리튬이다.

[0005] 탄소 물질의 표면은 상기 대부분의 응용분야에서 능동적인 역할을 하지 않는다. 탄소 물질의 표면이 역할 (예를 들어 아연-공기 배터리에서 전기촉매 작용)을 하는 경우, 이것은 탄소 표면의 특정 조성에 국한된 매우 특이적인 역할이다. 실제로, 탄소 물질의 여러 응용분야에서, 탄소의 표면은 다른 매체, 예를 들어 수성, 비-수성 또는 중합체 비히클 중 탄소의 분산 특성을 개선시키기 위해 계면활성제로 코팅된다. 그러나, 많은 응용분야에서, 표면 화학은 벌크 물질의 특성과 무관한 많은 경우에 응용 물질의 기능을 지배한다. 예를 들어, 센서, 흡착제, 촉매 작용, 전원, 디스플레이, 전기투석, 이온 수송 및 분리와 같은 응용분야의 경우 표면에 대한 이온 또는 분자의 가역적 특이 결합을 요하는 응용분야는 흔히 벌크 물질의 조성과 무관하다. 그러므로 표면 상에 다양한 관능화를 초래할 다각적 방법을 갖는다면 매우 유용할 것이다. 관능화가 전개된 표면이 표면의 관능화를 더 증진시키는 특성을 갖는 벌크 물질의 일부라면 훨씬 더 가치가 있을 것이다.

[0006] 탄소 제품의 관능화 방법은 전문이 참고로 본원에 도입된 벨몬트(Belmont) 등의 미국 특허 제5,900,029호에 기재되어 있다. 상기 문헌에 기재된 방법은 벨몬트 방법으로서 본원에 언급하였다. 다양한 유기 관능기는 디아조늄 염 화학을 사용하여 대부분의 유형의 탄소 표면에 화학적으로 결합될 수 있음이 벨몬트 등에 의해 제시되었다. 지금까지, 이러한 "표면 개질 탄소" 또는 "개질 탄소 제품"의 응용은 다른 매체, 예를 들어 잉크, 페이스트, 및 중합체 중 탄소 제품의 분산 특성을 개선하는데 초점을 맞추고 있다.

[0007] 벨몬트 등은 개질된 카본 블랙 제품 및 개질된 카본 블랙 제품의 제조 방법을 개시한다. 개질된 카본 블랙은 디아조늄 염을 환원시키기에 충분한 외부 적용 전류의 부재하에서 1종 이상의 디아조늄 염을 카본 블랙과 반응시켜 형성된다. 개질된 카본 블랙 제품은 플라스틱 조성물, 고무 조성물, 종이 조성물 및 텍스타일 조성물에 활용될 수 있음이 개시되었다.

발명의 내용

- [0008] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 표면 개질 탄소의 금속 관능화가 제공되고, 여기서 관능성 유기기는 탄소 제품의 표면에 결합된 금속종의 존재를 기재로 하는 다양한 관능성을 생성하는 금속종을 결합하는데 사용된다. 한 실시양태에서, 금속은 전기투석, 전기촉매 작용 및 전기 순환식(swing) 흡착과 같은 응용을 위해 벌크 탄소 물질에 결합된다. 다른 실시양태에서, 탄소는 표면에만 존재하거나 또는 물질의 벌크 특성이 탄소의 존재에 의해 덜 영향을 받도록 다른 상과 조합된다.
- [0009] 본 발명의 한 실시양태에 따라서, 개질 탄소 제품이 제공된다. 개질 탄소 제품은 탄소 표면에 공유결합으로 부착된 관능기 및 관능기에 부착된 금속기를 포함한다.
- [0010] 금속기는 이온결합 또는 공유결합으로 관능기에 부착될 수 있다. 도 1은 배위된 금속종 및 이온-교환성 금속 종에 대한 본 발명에 따른 개질 탄소 제품의 다양한 응용을 예시한다. 한 면에 따르면, 개질 탄소 제품은 전기투석에서 사용된다. 다른 면에 따르면, 개질 탄소 제품은 전기 전도체에서 사용된다. 다른 면에 따르면, 개질 탄소 제품은 이온 전도체에서 사용된다. 다른 면에 따르면, 개질 탄소 제품은 먼역분석에 사용된다. 다른 면에 따르면, 개질 탄소 제품은 발광, 예를 들어 전기발광에 사용된다.
- [0011] 다른 면에 따르면, 개질 탄소 제품은 열 전도성 유체에서 사용된다. 다른 면에 따르면, 개질 탄소 제품은 수소 저장을 위해 사용된다. 다른 면에 따르면, 개질 탄소 제품은 촉매 작용을 위해 사용된다. 다른 면에 따르면, 개질 탄소 제품은 커패시터용으로 사용된다. 다른 면에 따르면, 개질 탄소 제품은 센서용으로 사용된다.
- [0012] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 개질 탄소 제품의 제조 방법이 제공된다. 이 방법은 탄소 지지체를 제공하는 단계, 탄소 지지체를 관능기로 개질하는 단계, 및 금속종을 관능기에 부착하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0013] 한 면에 따르면, 탄소 지지체는 카본 블랙을 포함한다. 다른 면에 따르면, 관능기는 이온적으로 하전되고 배위된다. 다른 면에 따르면, 금속종은 관능기에 공유적으로 부착된다.
- [0014] 다른 실시양태에 따르면, 탄소 표면에 공유적으로 부착된 관능기를 포함하는, 수소 저장용으로 사용되는 개질 탄소 제품이 제공된다.
- [0015] 다른 실시양태에 따르면, 탄소 표면에 공유적으로 부착된 관능기를 포함하는, 촉매 작용을 위해 사용되는 개질 탄소 제품이 제공된다.
- [0016] 다른 실시양태에 따르면, 탄소 표면에 공유적으로 부착된 관능기를 포함하는, 커패시터용으로 사용되는 개질 탄소 제품이 제공된다.
- [0017] 다른 실시양태에 따르면, 탄소 표면에 공유적으로 부착된 관능기를 포함하는, 열 전도성 유체용으로 사용되는 개질 탄소 제품이 제공된다.
- [0018] 다른 실시양태에 따르면, 탄소 표면에 공유적으로 부착된 관능기를 포함하는, 발광용으로 사용되는 개질 탄소 제품이 제공된다.
- [0019] 다른 실시양태에 따르면, 탄소 표면에 공유적으로 부착된 관능기를 포함하는, 전기투석용으로 사용되는 개질 탄소 제품이 제공된다.
- [0020] 상기 실시양태 및 다른 실시양태 및 본 발명의 면은 본 발명의 하기 설명으로 명확할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 개질 탄소 제품 및 금속-관능화 개질 탄소 제품의 다양한 응용을 예시한다.
- 도 2는 벨몬트 방법에 의한 카본 블랙의 화학적 표면 관능화를 예시한다.
- 도 3은 본 발명에 따른 상이한 금속-킬레이트화 표면 관능기를 예시한다.
- 도 4는 카본 블랙의 구조를 예시한다.
- 도 5는 은-결합 카본 블랙 및 본 발명에 따라 다양한 마이크로구조의 탄소-은 나노복합체로의 전환을 예시한다.
- 도 6은 본 발명에 따라 은-탄소 나노복합체의 전도성 은-탄소 마크로복합체로의 전환을 예시한다.
- 도 7은 본 발명에 따라 금속-관능화 개질 탄소 제품을 통해 전도체 형성을 위한 개략도를 예시한다.

도 8은 금속-관능화 개질 카본 블랙이 추가 금속 화합물 또는 금속 나노입자와 혼합된, 금속-관능화 개질 탄소 제품을 통한 전도체 형성의 개략도를 예시한다.

도 9는 본 발명의 한 실시양태에 따라 벤젠-술폰산기로 개질된 카본 블랙 표면 상에 분산된 백금의 투과 전자 현미경사진을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 도 1에 예시된 바와 같이, 이온 전도막에서 전자제품에 이르는 범위의 분야에서 개질 탄소 제품의 용도에 관한 것이다. 본원에서 사용된, 개질 탄소 제품은 탄소에 부착된 유기기를 갖는 탄소 물질을 나타낸다. 상기 개질 탄소 제품의 제조 방법은 이의 전문이 참고로 본원에 도입된 벨몬트 등의 미국 특허 제 5,900,029호에 기재되어 있다. 개질 탄소 제품의 제조 방법은 1종 이상의 디아조늄 염을 바람직하게는 디아조늄 염을 환원시키기에 충분한 외부 적용 전류의 부재하에서 탄소 물질과 반응시키는 단계를 포함한다. 다른 방법은 비양자성 반응 매체 중에서 1종 이상의 디아조늄 염을 탄소 제품과 반응시키는 단계를 포함한다. 디아조늄 염은 탄소에 부착될 유기기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 유기기는 지방족 기, 시클릭 유기기 또는 지방족 부위 및 시클릭 부위를 갖는 유기 화합물일 수 있다. 유기기는 치환 또는 비치환될 수 있고 분지형 또는 비분지형일 수 있다.
- [0023] 탄소 물질은 예를 들어 카본 블랙, 활성 탄소, 벌크 탄소, 탄소 플레이크, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 탄소 코팅 물질을 포함하는 유사체와 같은 입자상 탄소, 탄소 복합체 또는 탄소 필름을 비롯한 탄소 함유-재료 또는 탄소 필름 함유 재료의 형태일 수 있다. 또한 탄소 천 또는 카본지도 유용하다. 탄소의 결정성은 유리질 탄소로부터 흑연 탄소까지 다양할 수 있다.
- [0024] 본 발명에 한 실시양태에 따르면, 개질 탄소 제품은 개질 카본 블랙이다. 카본 블랙은 흑연과 동족이고 수용스트롬 분리된 다중 탄소 시트층으로 구성된다. 일차 입자는 약 9 nm 내지 150 nm의 크기를 갖고 표면적은 전형적으로 약 20 m²/g 내지 1500 m²/g이다. 추가로, 탄소 물질은 또한 탄소-기재 물질이 중량 또는 부피로 물질의 일부를 구성하는, 복합체 탄소 물질을 포함할 수 있다. 상기 복합체 물질의 예는 탄소 기재 물질이 표면의 전체 또는 일부에 분포되거나 또는 제2상의 표면이 영향을 받지 않도록 입자로서 혼입될 수 있는, 금속 산화물, 황화물, 탄화물, 질화물 등을 포함하는 물질을 포함한다.
- [0025] 본래 (비개질된) 탄소 표면은 대부분의 유기 반응에 대해 상대적으로 불활성이므로 높은 피복 수준으로 특정 유기기를 부착하는 것은 통상적으로는 어렵다. 벨몬트 등의 방법은 탄소 표면을 상기 유기기로 개질할 수 있는 능력을 유의하게 개선하였다. 유기기는 탄소 표면에 공유적으로 결합되어 고도로 안정적이고 탈착되지 않는다.
- [0026] 일반적으로, 탄소는 X-R-Y 형태의 관능화제를 통해 개질된다.
- [0027] 상기 식 중, X는 탄소 표면과 반응하고;
- [0028] R은 가교기이고;
- [0029] Y는 관능기이다.
- [0030] 도 2는 벨몬트 방법에 따른 탄소 입자의 표면 개질을 예시한다.
- [0031] 따라서, 탄소는 개질되어서 탄소의 표면 에너지, 분산성, 응집체 크기 및 입도, 분산, 점성 및 화학적 반응성이 변할 수 있다. 본 발명에 따라 카본 블랙 표면을 개질하는데 사용될 수 있는 관능성 유기기의 예는 양성자 전도성 기, 예를 들어 술폰산 및 포스포산 또는 하전된 (정전기적) 기, 예를 들어 술포네이트, 카르복실레이트 및 3급 아민 염을 포함한다. 추가로, 중성기, 예를 들어 아민, 지방족 및 시클릭 화합물 뿐만 아니라 중합체 (장애형) 기, 예를 들어 아크릴, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 옥시드 (PEO), 폴리프로필렌 옥시드 (PPO) 및 폴리에틸렌 글리콜 (PEG)이 관능기로 사용될 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면 탄소 표면의 소수성 또는 친수성 특성을 변경하거나 또는 금속 이온 또는 금속 화합물을 화학적으로 결합할 수 있거나 또는 양성자 전도성을 부여하는 관능기가 특히 바람직하다. 상기 관능기의 예가 표 1에 열거된다.

표 1

[0032]

관능기의 유형 (Y)	예 (RY)
양성자 전도성	(C ₆ H ₄)CO ₂ H 또는 (C ₁₀ H ₆)PO ₃ NaH
소수성, 친수성	(C ₆ H ₄)CF ₃ , (C ₆ H ₄)SO ₃ H
금속 배위	(C ₁₀ H ₆)CO ₂ H 또는 (C ₆ H ₄)NH ₂

[0033]

특정 유기기의 다른 예는 벨몬트 등의 미국 특허 제5,900,029호에 열거되어 있고 다른 예는 도 3에 예시되어 있다.

[0034]

다른 바람직한 관능기는 전자 도너 또는 전자 억셉터를 포함한다. 본 발명에 따른 금속 관능화 기를 위한 특히 바람직한 기는 이온 하전되고 배위된 기, 예를 들어 -SO₃H (-SO₃⁻), -NR₃⁺ (여기서, R은 알킬 또는 아릴기 또는 수소 또는 이의 임의의 조합임), -NR₂ (여기서, R은 알킬 또는 아릴기 또는 수소 또는 이의 임의의 조합임), -PR₂ (여기서, R은 알킬 또는 아릴기 또는 수소 또는 이의 임의의 조합임), -CO₂H (-CO₂⁻), -CONR₂ 및 -PO₃H₂를 포함한다. 또한, 금속종을 더 강하게 결합하기 위해서 다중 관능가를 갖는 킬레이트화 리간드가 바람직하다. 바람직한 킬레이트화 리간드의 예는 폴리아민, 폴리포스핀, 폴리카르복실레이트 및 혼성 관능성을 갖는 리간드, 예를 들어 아미노산, EDTA 및 광학활성 금속 착물을 생성하는 프로키랄(prochiral) 리간드를 포함한다 (도3 참고).

[0035]

본 발명은 촉매 작용, 전자제품, 이온 전도, 흡착제, 열 전달 및 발광을 비롯한 다양한 분야에서 개질 탄소 제품의 용도에 관한 것이다. 상기 분야의 대부분은 금속을 관능화시키는 능력, 즉 분원에서 금속 균으로 포괄적으로 나타낸 금속, 금속 이온 또는 금속-함유종을 배위하거나 또는 결합할 능력을 제공하는 개질 탄소 제품을 활용한다. 본 발명의 문맥에서, 금속 관능화는

[0036]

i) 개질 탄소 제품의 표면에 공유성 금속-함유 분자의 결합;

[0037]

ii) 개질 탄소 제품의 표면에 이온성 금속-함유종의 결합; 또는

[0038]

iii) 순수 금속, 금속 산화물, 금속 할로겐화물, 금속 황화물, 금속 붕화물, 금속 질화물, 금속 탄화물 또는 다른 무기 금속-함유 화합물일 수 있는, 개질 탄소 제품의 표면 상 또는 개질 탄소 제품의 표면으로부터 유래된 금속-함유종의 존재

[0039]

중 어느 한 상황을 나타낸다.

[0040]

본 발명에 따른 개질 탄소 제품은 벨몬트 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0041]

본 발명의 한 실시양태에 따르면, 본 발명에서 유용한 개질 탄소 제품은 분원에서 분무 처리로 포괄적으로 나타낸 분무 처리, 분무 전환 또는 분무 열분해를 사용하여 제조될 수 있다.

[0042]

분무 처리는 일반적으로 탄소와 디아조늄 염 또는 디아조늄 염의 전구물질을 포함하는 액체 전구 물질 현탁액을 제공하는 단계; 전구물질을 아토마이징(atomizing)하여 분산된 액체 전구물질 소적을 형성하는 단계; 및 분산된 액체 전구물질 소적으로부터 액체를 제거하여 개질 카본 블랙 입자를 형성하는 단계를 포함한다.

[0043]

분무 처리 방법은 바람직하게는 (i) 디아조늄 염, 탄소 함유 소적을 건조하는 단계; 및 (ii) 용매의 제거 및 전구물질의 전환이 본질적으로 동시에 일어나도록 한 단계로 디아조늄 염을 가교기 및 탄소 표면에 공유 결합된 관능기로 전환하는 단계를 조합한다. 다른 실시양태에서, 분무 처리 방법은 소적을 건조하고 제 2 단계에서 가교기 및 관능기로의 전환이 일어날 수 있다. 짧은 반응 시간과 조합으로, 이것은 탄소 제품에 결합된 가교기 및 관능기의 특성을 제어할 수 있다. 반응 시간, 온도, 탄소 제품의 유형 및 전구물질의 유형을 변화 시킴으로써, 분무 방법은 개선된 성능을 제공하는 모폴로지 및 구조를 생성할 수 있다.

[0044]

분무 처리 방법에 의하여, 바람직하게는 디아조늄 염 상이 탄소 입자의 표면과 친밀하게 접촉하여 디아조늄 염이 탄소 입자의 표면 상에서 신속하게 반응하는 동안 개질 탄소 입자가 형성된다. 디아조늄 염의 반응은 바람직하게는 매우 짧은 시간에 걸쳐 일어난다. 디아조늄 염은 바람직하게는 약 600초 이하, 더 바람직하게는 약 100초 이하, 및 좀 더 바람직하게는 약 10초 이하 동안 상승된 반응 온도에 노출되어 개질 탄소 제품을 형성한다.

- [0045] 분무 처리 방법은 바람직하게는 구형 응집체 개질 탄소 입자 구조를 동시에 형성할 수 있다. 분무 처리 동안 소적의 형성 및 건조의 결과로 구형 응집체 입자가 형성되며 구조의 특성은 탄소 입자의 특성, 예를 들어 입자 크기, 입자 크기 분포 및 표면적에 의해 영향을 받는다.
- [0046] 개질 탄소 제품의 제조를 위한 분무 처리 방법은 방법을 수행하는데 사용되는 장치의 몇가지 상이한 속성을 기준으로 나뉠 수 있다. 상기 속성은 주 기체 흐름 방향 (수직 또는 수평); 아토마이저(atomizer)의 유형 (수중(submerged) 초음파, 초음파 노즐, 2-유체 노즐, 단일 노즐 가압 유체); 기체 흐름의 유형 (예를 들어, 비혼합 층류, 비혼합 난류, 소적과 고온 기체의 병류, 소적과 기체의 향류 또는 혼합 흐름); 가열 유형 (예를 들어, 고온 벽 시스템, 고온 기체 도입, 고온 기체와 고온 벽, 플라즈마 또는 화염의 조합); 및 분말 수집 시스템 유형 (예를 들어, 싸이클론, 백 하우스, 정전기 또는 칩전)을 포함한다.
- [0047] 예를 들어, 개질 탄소 입자는 콜로이드성 탄소 및 디아조늄 염으로 구성된 수성-기체 전구물질 액체로 출발해서 제조될 수 있다. 전구물질 소적의 처리 온도는 디아조늄 염이 반응하여 탄소는 그대로 유지되지만 표면은 관능화되도록 조절될 수 있다. 액체 전구물질은 또한 양성자성 반응 매체를 포함할 수 있다. 방법의 제 1 단계는 액체가 가열될 때 건조된 고체 및 염 입자를 생성하도록 용매를 증발시키는 것을 포함한다. 입자에 열을 전달하는 다수의 방법이 가능하고, 플라즈마, 화염 및 레이저 반응기 뿐만 아니라 수평 고온-벽 튜브형 반응기, 분무 건조기 및 수직 튜브형 반응기가 사용될 수 있다. 입자가 더 높은 온도 또는 특정 온도에서 더 오랜 시간 동안 영향을 받을 때, 디아조늄 염은 반응한다. 분무 처리 방법으로, 소적/입자가 겪는 온도 및 시간이 조절될 수 있어서 탄소 표면 상에 생성된 가교기 및 관능기의 특성도 조절될 수 있다.
- [0048] 소적을 생성하기 위한 아토마이징 기술은 분말의 생성 속도 뿐만 아니라 최종 개질 탄소 입자의 특성, 예를 들어 응집체 입자 크기 분포 (PSD)의 확산에 유의한 영향을 미친다. 극단적인 경우에, 일부 기술은 적당한 탄소 입자 적재량 또는 고 점성으로도 유체를 아토마이징 할 수 없다. 현탁 입자, 예를 들어 탄소를 함유하는 전구물질 조성물의 아토마이징을 위한 몇가지 방법이 존재한다. 상기 방법은 비제한적으로, 초음파 변환기 (대개 1-3 MHz의 주파수); 초음파 노즐 (대개 10-150 KHz의 주파수); 회전식 아토마이저; 2-유체 노즐; 및 압력 아토마이저를 포함한다.
- [0049] 초음파 변환기는 일반적으로 액체 내에 잠겨있고, 초음파 에너지가 액체의 표면 상에 아토마이징된 소적을 생성한다. 2개의 기본 초음파 변환기 디스크 배열 - 평면 및 점 소스 -이 사용될 수 있다. 에너지는 변환기의 표면 위로 일정한 거리에 있는 점에 초점이 맞춰져 있기 때문에 점 소스 배열을 사용하여 더 깊은 유체 수준이 아토마이징될 수 있다. 잠겨있는 초음파 변환기의 스케일-업(scale-up)은 다수의 초음파 변환기를 배열함으로써 달성될 수 있다. 상기 시스템은 이의 전문이 참고로 본원에 도입된 코다스(Kodas) 등의 미국 특허 제 6,103,393호 및 햄프덴-스미스(Hampden-Smith) 등의 미국 특허 제 6,338,809호에서 예시된다.
- [0050] 노즐 시스템의 스케일-업은 더 큰 용량을 갖는 노즐을 선택하거나 또는 병렬로 사용되는 노즐의 수를 증가시킴으로써 달성될 수 있다. 전형적으로, 노즐에 의해 생성된 소적은 전형적으로 초음파 변환기에 의해 생성된 것 보다 더 크다. 입자 크기는 또한 기체 유속에 의존적이다. 고정된 액체 유속을 위해, 증가된 기류는 평균 소적 크기를 감소시키고 감소된 기류는 평균 소적 크기를 증가시킨다. 액체 또는 기류 속도를 변화시키지 않고 소적 크기를 변화시키는 것은 어렵다. 그러나, 2-유체 노즐은 초음파 변환기 보다 더 큰 시간 당 액체 부피를 처리하는 능력을 갖는다.
- [0051] 초음파 분무 노즐도 고 주파수 에너지를 사용하여 유체를 아토마이징한다. 초음파 분무 노즐은 단일 또는 2-유체 노즐에 비해 노즐을 떠나는 분무물의 저속 및 회합 기체 흐름의 부족과 같은 이점을 갖는다. 노즐은 시스템이 목적하는 제조 용량을 위한 크기가 되도록 다양한 오리피스(orifice) 크기 및 오리피스 직경으로 시판된다. 일반적으로, 더 높은 주파수 노즐이 더 낮은 주파수에서 작동하는 노즐보다 물리적으로 더 작고, 더 작은 소적을 생성하고, 더 낮은 흐름 용량을 갖는다. 초음파 노즐 시스템의 단점은 노즐 크기를 증가시켜서 공정을 스케일 업 하면 평균 입자 크기가 증가된다는 것이다. 특정 입자 크기가 필요하다면, 노즐 당 최대 생성 속도가 설정된다. 목적하는 생성 속도가 노즐의 최대 생성 속도를 초과하면, 목적하는 생성 속도를 달성하기 위해서 추가 노즐 또는 완전한 제조 유닛이 요구될 것이다.
- [0052] 아토마이징 표면의 형상은 분무 패턴의 형상 및 확산을 결정한다. 원추형, 마이크로스프레이 및 편평한 아토마이징 표면 형상이 이용가능하다. 원추형 아토마이징 표면은 가장 큰 아토마이징 용량을 제공하고 큰 분무 인벨로프(envelope)를 갖는다. 편평한 아토마이징 표면은 원추형 만큼 큰 흐름을 제공하지만 분무물의 총 직경을 제한한다. 마이크로스프레이 아토마이징 표면은 좁은 분무 패턴이 필요한 매우 느린 유속을 위한 것이다. 상기 노즐은 소적과 관련하여 최소한의 기체 흐름이 필요한 배열에 바람직하다.

- [0053] 입상 탄소 현탁액은 아토마이징과 관련된 몇가지 문제점을 제시할 수 있다. 예를 들어, 잠겨있는 초음파 아토마이저는 생성 챔버를 통해 현탁액을 재순환하고 현탁액은 시간이 지날수록 농축된다. 또한, 액체의 일부는 현탁된 탄소 입자를 갖지 않고 아토마이징된다. 잠겨있는 초음파 변환기를 사용한 경우 직면하는 다른 문제는 시간이 지날수록 변환기 디스크가 입자로 코팅될 수 있다는 것이다. 또한, 잠겨있는 초음파 변환기 디스크를 사용하면 탄소 현탁액의 생성 속도가 매우 낮다. 이는 부분적으로 현탁된 입자에 의해 흡수 또는 반사된 에너지에 기인한다.
- [0054] 분무 건조의 경우, 에어로졸은 3가지 기본 방법을 사용하여 생성될 수 있다. 상기 방법은 액체를 작은 소적으로 파괴하는데 사용되는 에너지의 유형이 다르다. 회전식 아토마이저 (원심 에너지 활용)는 회전하는 휠 또는 디스크의 회전 액체 소적을 사용한다. 회전식 아토마이저는 20 내지 150 μm 직경 범위의 소적을 향류식으로 제조하는데 유용하다. 압력 노즐 (압력 에너지 활용)은 고압 하에서 오리피스를 통해 유체를 통과시켜 소적을 생성한다. 이것은 병류식 및 혼합-흐름 반응기 배열에 모두 사용될 수 있고 전형적으로 50 내지 300 μm 범위의 소적을 생성한다. 2-유체 노즐과 같은 다중 유체 노즐 (운동 에너지 활용)은 유체 스트림을 비교적 빨리 움직이는 기체 스트림으로 전단하는 동안 비교적 느리게 움직이는 유체를 오리피스를 통과시켜 소적을 생성한다. 압력 노즐을 갖는 다중 유체 노즐은 향류 및 혼합-흐름 분무 건조기 배열 모두에서 사용될 수 있다. 상기 유형의 노즐은 전형적으로 5 내지 200 μm 범위의 소적을 생성할 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 2-유체 노즐은 전형적으로 분무 건조 처리와 함께, 많은 상업적인 응용에서 에어로졸 분무를 생성하는데 사용될 수 있다. 2-유체 노즐에서, 저속 액체 스트림은 고 전단력을 생성하는 고속 기체 스트림을 만나서 액체의 아토마이징을 달성한다. 상기 상호작용의 결과 에어로졸의 소적 크기 특성은 액체 전구물질 및 노즐 기체 스트림의 상대적인 질량 유속에 의존적이다. 소적이 생성 구역을 떠날 때 소적의 속도가 매우 커서 충격에 의해 수용할 수 없는 손실을 초래할 수 있다. 에어로졸은 또한 특정 패턴, 전형적으로는 평평한 팬으로 노즐을 떠날 수 있고, 이것은 시스템의 벽 상에서의 원치않는 손실을 방지하기 위해 반응기의 치수가 충분히 클 것을 요구한다.
- [0056] 그러므로, 개질 탄소 제조를 위해 분무 처리 방법을 위한 다양한 아토마이징 기술이 가능하고 상이한 공급 스트림 및 제품에서 상이한 버전이 가능하다.
- [0057] 아토마이징된 현탁액은 용매를 제거하고 디아조늄 염과 반응하기 위해 가열되어야 한다. 예를 들어, 기체 스트림을 목적하는 온도로 가열하는데 수평 튜브형 고온-벽 반응기가 사용될 수 있다. 에너지는 반응기의 벽에서 고정된 경계 온도를 유지하여 시스템에 전달되며 기체의 최대 온도는 벽 온도이다. 고온 벽 반응기 내의 열 전달은 벌크 기체를 통해 일어난다. 수평 고온 벽 반응기에서 자연적으로 발생하는 부력은 상기 전달을 돕는다. 혼합도 기체 스트림의 방사상 균일화 개선을 돕는다. 기체의 수동적 또는 능동적 혼합도 열 전달 속도를 증가시킬 수 있다. 최대 온도 및 가열 속도는 체류 시간의 작은 변화로 입구 스트림과 무관하게 조절될 수 있다. 입구 스트림의 가열속도는 또한 다중-지대 로(furnace)를 사용하여 조절될 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 수평 고온-벽 반응기의 사용은 약 5 μm 이하의 크기를 갖는 입자를 제조하기에 바람직하다. 약 5 μm 이상에서, 입자의 침전은 유의한 물질 손실을 일으킬 수 있다. 상기 반응기의 단점은 아토마이징을 위해 잠겨있는 초음파기를 사용하는 경우 입자 탄소를 아토마이징하는 능력이 부족하다는 것이다.
- [0059] 별법으로, 소적을 아토마이징하기 위해 수평 고온-벽 반응기에는 2-유체 노즐이 사용될 수 있다. 이는 비교적 높은 수준의 탄소를 함유하는 전구물질 공급 스트림의 경우 바람직하다. 수평 고온-벽 반응기에는 또한 초음파 노즐 아토마이징 기술이 사용될 수 있다. 이것은 입상 탄소를 함유하는 전구물질의 아토마이징을 가능하게 하지만 큰 소적 크기는 반응기 벽 및 다른 표면 상에서 물질의 손실을 일으켜서 분말 제조를 값비싼 방법으로 만든다.
- [0060] 수평 고온-벽 반응기가 본 발명에 따라 유용한 반면, 분무 건조기의 배열로 분무 처리 시스템은 일반적으로 본 발명에 따라 유용한 다량의 개질 탄소 분말을 위한 바람직한 제조 방법이다.
- [0061] 분무 건조는 전구물질을 아토마이징하여 소적을 제조하고 액체를 증발시켜 건조 에어로졸을 생성하여 분말을 생성하고, 분말을 제조하기 위해 1종 이상의 전구물질 (예를 들어, 디아조늄 염)을 열 분해하는 방법이다. 분무 건조기 내의 체류 시간은 용기 부피를 출구 기체 조건을 사용하는 공정 기체 흐름으로 나누어 계산된 공정 기체가 건조 용기에서 소모하는 평균 시간이다. 입자가 처리 및/또는 건조되는 동안, 분무 건조기 내의 피크 이탈(excurion) 온도는 평균 입자 직경을 갖는 입자의 최대 온도이다. 소적은 예열된 캐리어 기체의 공급에 의해 가열된다.

- [0062] 3가지 유형의 분무 건조기 시스템이 본 발명에 따른 개질 탄소 제품을 형성하기 위한 분무 건조에 유용하다. 개방 시스템은 에어로졸 캐리어 기체로서 에어 및 전구 물질로서 수성 공급 용액을 사용하여 분말을 형성하는 일반적인 분무 건조에 유용하다. 폐쇄 시스템은 에어 이외의 에어로졸 캐리어 기체를 사용하여 분말을 형성하는 분무 건조에 유용하다. 폐쇄 시스템은 또한 전구물질로서 비-수성 또는 반-비-수성 용액을 사용하는 경우에 유용하다. 자가-불활성화 시스템을 비롯한, 반-폐쇄 시스템은 불활성 대기 및/또는 잠재적으로 가연성 인 전구물질을 필요로 하는 개질 탄소 분말을 형성하는 분무 건조에 유용하다.
- [0063] 추가로, 2가지 분무 건조기 디자인이 개질 탄소 제품의 제조에 특히 유용하다. 병류식 분무 건조기는 고온 이탈 (예를 들어, 약 350°C 초과)에 민감하고 에어로졸을 생성하기 위해 회전식 아토마이저가 요구되는 개질 탄소 제품을 제조하는데 유용하다. 혼합-흐름 분무 건조기는 비교적 고온 이탈 (예를 들어, 약 350°C 초과)이 요구되거나 또는 난류 혼합력이 요구되는 개질 탄소 분말을 제조하는데 유용하다. 본 발명에 따라, 병류식 분무-건조가 개질 카본 블랙 제품을 제조하기에 바람직하다.
- [0064] 병류식 분무 건조기에서, 고온 기체가 유닛의 상부에 도입되어 소적이 앞서 언급된 임의의 아토마이징 기술로 생성된다. 소적/입자가 병류식 분무 건조기 내에서 노출되는 최대 온도는 출구의 온도이다. 일부 디자인은 더 높은 온도를 허용하지만, 출구 온도는 전형적으로 약 200°C로 제한된다. 추가로, 입자는 시간-온도 곡선의 시작점에서 최저 온도 및 마지막에 최고 온도를 겪기 때문에, 전구물질 표면 확산 및 응집 가능성이 높다.
- [0065] 상기 조건은 다양한 범위의 디아조늄 염 (표면 관능기) 적재량, 예를 들어 탄소 상 약 $5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이하의 표면 관능기의 개질 탄소 입자를 제조하는데 이점이 있다. 병류식 분무 건조기의 경우 반응 온도는 디아조늄 염의 반응을 위해 충분히 높을 수 있다 (예를 들어, 25°C 내지 100°C).
- [0066] 혼합-흐름 분무 건조기는 유닛의 상부에 고온 기체를 도입하고 전구물질 소적은 바닥 근처에서 생성되어 상향으로 안내된다. 소적/입자는 유닛의 상부를 향해 힘을 받고 이어서 기체가 아래로 하강하여 분무 건조기 내의 체류 시간이 증가한다. 입자가 겪는 온도도 병류식 분무 건조기에 비해서 더 높다.
- [0067] 상기 분무 건조기에서 최대 온도는 입구 온도 (예를 들어, 180°C)이고, 출구 온도는 50°C 만큼 낮을 수 있다. 그러므로, 개질 탄소 입자는 비교적 짧은 시간 동안 최대 온도에 도달하고, 이것은 표면 기의 이동 또는 표면 확산을 감소시키는데 이로울 수 있다. 분무 건조기 온도가 최대 온도에 도달한 후 신속하게 감소되기 때문에 고온의 스파이크는 디아조늄 염을 신속하게 전환할 수 있고 이어서 온화한 켄칭이 이루어진다. 그러므로, 스파이크-형 온도 프로파일은 탄소의 표면 상에 고도로 분산된 개질 기를 생성하는데 유리할 수 있다.
- [0068] 개질 탄소 제품을 제조하는데 유용한 체류 시간 범위는 분무 건조기 디자인 유형, 사용된 분위기, 노즐 배열, 공급 액체 입구 온도 및 잔류 수분 함량에 의존적이다. 일반적으로, 개질 탄소 분말을 제조하기 위한 체류 시간은 5초 내지 5분 이하의 범위일 수 있다.
- [0069] 병류식 분무-건조 배열의 경우, 개질 탄소 제품을 제조하기 위해 유용한 입구 온도 범위는 고체 적재량 및 소적 크기, 사용된 분위기 및 건조 및/또는 디아조늄 염의 반응을 수행하기 위해 요구되는 에너지를 비롯한 다수의 요인에 의존적이다. 유용한 입구 온도는 이의 성능을 감소시키는 관능기의 유의한 표면 확산을 촉진하지 않고 건조 및/또는 디아조늄 염의 반응을 성취하도록 충분히 높아야 한다.
- [0070] 일반적으로, 분무 건조기의 출구 온도는 분말의 잔류 수분 함량을 결정한다. 예를 들어, 본 발명의 한 실시양태에 따라 병류식 분무 건조를 위해 유용한 출구 온도는 약 50°C 내지 약 80°C의 범위이다. 본 발명에 따라 유용한 입구 온도는 약 130°C 내지 180°C 범위이다. 탄소 고체 적재량은 약 50 중량% 이하이다.
- [0071] 분무 건조기를 사용하여 개질 탄소 제품을 제조하기에 바람직한 다른 장치는 기체 가열기 및 수집 시스템을 포함한다. 연료 연소, 전기적 가열, 액상 가열 또는 스팀 가열을 비롯한 직접 가열 또는 간접 가열로 기체가 가열될 수 있다. 분무 건조기에서 제조된 개질 탄소 제품을 수집하기에 유용한 다수의 수집 방법이 있다. 상기 방법은 비제한적으로, 사이클론, 백/카트리지 필터, 정전기적 침전기 및 다양한 습식 수집 기술을 사용하는 것을 포함한다.
- [0072] 탄소-기체 제품을 제조하는데 특히 바람직한 분무 방법은 이의 전문이 참고로 본원에 도입된 햄프덴-스미쓰 등의 미국 특허 제6,660,680호에서 개시되었다.
- [0073] 본 발명의 다른 실시양태는 제 1 단계로, 금속-관능화 개질 탄소 제품을 제조하기 위해 상기에 기재된 바와 같은 분무-기초 처리를 사용한다. 여기서, 금속-함유물은 분무-처리 전에 탄소/디아조늄 전구물질 매체에 첨가된다. 관련된 실시양태에서, 개질 탄소 제품은 전구물질이 개질 탄소 제품 (미리 제조됨) 및 금속-함유물

을 함유하는 분무-기초 처리에 의해 금속-관능화된다.

- [0074] 본 발명은 표면 개질 탄소 제품의 금속-관능화를 기초로 한다. 탄소 제품은 다양한 범위의 화학적 및 물리적 특성을 나타내는 공유 결합된 표면 유기 잔기를 함유하도록 이의 표면이 개질될 수 있다. 상기 유기 잔기는 금속-함유종과 반응하여 추가로 관능화되어 금속종이 표면 유기기에 이온결합 또는 공유결합된 금속-관능화 탄소 제품을 형성할 수 있다.
- [0075] 탄소 제품의 표면에 생성된 유기 잔기는 금속종과 상호작용하는데 사용되어 본원에서 금속-관능화 탄소 제품으로 나타낸 제품을 형성할 수 있다. 2 종류의 금속-관능화 탄소가 있다. 제1 유형은 표면 관능기에 비교적 약하게 배워진 금속 이온으로 관능화된 탄소 물질이다. 상기 금속 이온은 전형적으로 비교적 쉽게 교환되고 일반적으로 물질에 이온-교환 관능성을 부여한다. 금속-관능화 탄소의 제2 유형은 더 공유 유형으로 배워져 표면 결합 배위 착물을 생성하는 금속종을 포함한다. 상기 금속은 전형적으로 덜 용이하게 교환가능하고 더 단단한 리간드 환경으로 배워지고 표면 상의 특정 환경, 예를 들어 촉매 작용, 분자-특이적 흡착, 발광 등에서 배워진 금속종을 기재로 하는 관능성을 부여하거나, 또는 배워진 금속 착물은 환원된 금속종, 전형적으로는 지지체 상의 표면에 분산된 금속 나노입자에 대한 전구물질로서 작용할 수 있다. 당업자가 인식하는 바와 같이, 금속종의 공유 결합에 대한 이온결합의 정도는 다양하고 상기 분류는 상기 금속-관능화 물질의 기능 및 응용의 편리한 정리를 의도한다.
- [0076] 본 발명의 한 실시양태에서, 결합될 금속종은 이온 형태로 존재하는 것이 필요하고, 표면 관능기는 전형적으로 쉽게 이온화 가능하다. 상기 기의 예는 술폰산, 예를 들어 $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ 및 $-\text{NH}_3^+$ 를 포함한다. 금속기는 도 3에 도시된 바와 같이 분리 또는 수화된 금속 이온, 예를 들어 Li^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 또는 Mg^{2+} 의 형태일 수 있다. 금속이 더 강한 공유 상태로 결합되어 배위 화합물을 형성하는 경우, 표면 관능기는 전자쌍 도너, 예를 들어 $-\text{NR}_2$, $-\text{CO}_2^-$ 또는 $-\text{SR}$ 을 함유해야 한다. 이 경우, 형성된 금속기는 표면 관능기가 중성 (예를 들어, $-\text{NR}_2$, $-\text{SR}$)이거나 또는 $-\text{CO}_2^-$ 와 같이 하전될 수 있는, 배위 착물이다. 다른 리간드도 중, 예를 들어 질소 도너 (예를 들어, 아민), 인 도너(예를 들어, 포스핀), 황 도너 (예를 들어, 티올), 또는 산소 도너, 예컨대 알콜, 케톤, 알데히드 및 카르복실산의 배위수를 충족하도록 금속 이온의 배위 구에 존재할 수 있다. 추가로, 상기 2가지 경우의 조합이 일어날 수 있고, 여기서 배위 화합물은 또한 음이온 또는 양이온으로 하전된 유기 관능성 잔기를 통해 탄소 표면에 결합될 수 있거나, 또는 이온종은 더 공유 결합될 수 있다.
- [0077] 상기 분류는 상기 금속-관능화 탄소의 관능성 및 결과의 응용분야를 조직하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 의도적으로 이온 결합된 금속기는 가역적 방식으로 결합될 수 있어서, 결합의 강도는 리간드 환경에 의해 조절될 수 있고 결합 역전을 위한 자극은 외부 자극, 예를 들어 pH, 전기 자극, 농도 변화 등에 의해 영향을 받을 수 있다. 이것은 예를 들어 리튬 이온 배터리, 전기 투석, 감지 등과 같이 이온 전도성 및 이온 분리가 중요한 분야를 발생시킨다. 금속기가 개질 탄소에 단단히 결합될 수 있지만, 이의 배위 구 내의 리간드는 가역적으로 결합된, 예를 들어 리간드가 전기화학적 커패시터의 작동의 기초인 수산 이온과 같은 이온종인 다수의 관련 응용분야도 있다.
- [0078] 더 공유적으로 결합된 금속종은 전형적으로 표면 개질 탄소에 강하게 결합된 것이고 금속기의 리간드 환경은 예를 들어 키랄 촉매 작용을 달성하기 위해 고도로 정적이거나 또는 특정 분자 (리간드)의 가역적 흡착을 달성하기 위해 고도로 동적이도록 조절될 수 있다. 상기 금속 관능화 탄소종은 촉매 작용, 분자적 날인 (molecular imprinting), 특이적 기체 흡착 및 가역적 기체 저장에 이르는 다양한 응용에 사용될 수 있고, 여기서 금속종은 표면 상에 그대로 유지된다. 이들은 또한 금속기가 비교적 저온에서 전환에 의해 금속 또는 금속-함유 (예를 들어, 금속 산화물, 질화물, 할로겐화물, 또는 황화물) 물질에 대한 전구물질로서 작용하는 응용분야에서 사용될 수 있다. 상기 금속-관능화 물질은 고도로 분산된 금속 또는 금속-함유 나노입자가 높은 표면적 지지체에 걸쳐 분산되는 것이 요구되거나 또는 금속종의 전환으로부터 유래된 연속 상이 최종 생성물에서 요구되는 응용분야에서 유익하다. 본 발명에 따른 상기 물질의 응용분야는 전자 전도체 뿐만 아니라 불균일 촉매 및 전기촉매를 포함한다.
- [0079] 금속-관능화 탄소 물질은 다수의 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 금속 착물은 표면 개질 탄소 제품을 용해 또는 현탁된 금속-함유 시약과 접촉시켜 수성 또는 비-수성 용매를 비롯한 액체 매체 중에서 표면 개질 탄소의 표면 관능기와 반응할 수 있다. 개질 탄소 제품이 입상 물질인 경우, 개질 카본 블랙의 분산액은 금속-함유 시약과 접촉하는 동안 교반되고 필요한 경우 가열될 수 있고 금속 관능화 생성물이 반응 매체로부터

분리될 수 있다. 유사 반응이 기체상에서 수행될 수도 있고, 여기서 개질 탄소 입자는 정적 또는 동적 유동화 베드에서 유동화되어 기체 금속-함유 시약과 접촉될 수 있다. 개질 탄소 분말 배치에 증기상 시약이 침투하는 배치형 방법으로 동일한 결과가 달성될 수 있다.

[0080] 개질 탄소 생성물이 입상이 아니라 섬유-기재 물질, 예를 들어 제직 또는 부직 탄소 천 또는 카본지인 경우, 이들은 연속으로 액체상 또는 기체상 중 금속-함유 시약과 접촉하여 금속-관능화 생성물을 형성할 수 있다.

[0081] 본 발명의 다른 실시양태에서, 금속-함유 분자 또는 착물 (즉, 금속기)로 관능화된 금속-관능화 생성물은 열적, 화학적, 광화학적 또는 전기 화학적 전환으로 금속-기재 생성물 (예를 들어, 금속, 금속 산화물, 금속 질화물 등)로 전환될 수 있다. 열적 전환을 위한 한 방법은 이의 전문이 참고로 본원에 도입된 햄프덴-스미스 등의 미국 특허 제6,338,809호에 기재된 바와 같이, 금속-분자 관능화 탄소 현탁액을 함유하는 액체를 필요할 경우 다른 시약의 존재하에서 로에 분무하여 금속-분자를 금속-기재 중으로 전환하여 금속 산화물, 붕화물, 질화물 등을 형성하는 것을 포함한다.

[0082] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 개질 탄소 제품은 전자 분야에서 사용된다. 상기 금속-관능화 탄소 제품을 위해 요구되는 관능화는 제품의 전자 전도성이다. 금속-관능화 탄소 제품은 예를 들어 승온 또는 감압 분위기 하에서의 노출과 같은 후-처리 단계의 존재 또는 후-처리 단계의 부재하에서 전도성일 수 있다. 제품은 또한 전형적으로 최소 금속량을 갖는 것을 의미하는 최소 비용으로 최대 전기 전도성을 나타내는 것이 바람직하다. 본 발명의 이 실시양태에서, 전기 전도성은 개질 탄소 표면에 결합된 금속이 고도로 전도성인 0가 금속종으로 전환될 수 있는, 중간체 금속 관능화 탄소를 형성함으로써 성취된다. 이 실시양태에 따른 금속 관능화 탄소는 바람직하게는 각각 금속 은, 구리 또는 니켈로 전환될 수 있는 은(I), 구리(I) 또는 구리(II) 또는 니켈(II)의 착물이다. 탄소와 금속 입자의 혼합물 또는 탄소 입자와 금속 착물의 혼합물을 제조하는 것에 비해 상기 금속 이온을 개질 탄소 제품의 표면에 배위시키는 것의 장점은 최종 0가 금속이 탄소 제품의 표면에 분포되어 0가 금속의 최저 질량 및 부피 분획으로 최상의 전기 전도성을 가능하게 한다는 것이다. 그러나, 상기 금속-관능화 탄소 제품의 금속 함량을 증가시키기 위해서, 추가 금속종을 첨가하는 것도 본 발명의 한 면이다. 금속종은 추가량의 금속 착물, 금속 나노입자, 마이크로-크기 금속 입자 또는 금속 플레이크 형태일 수 있는 0가 금속의 형태일 수 있다.

[0083] 금속-관능화 탄소 제품은 10 내지 75 nm 크기 범위이고 전형적으로 50 내지 400 nm 크기 범위의 응집체로 응집되는 더 작은 실질적으로 구형 입자로 구성된 탄소 입자, 예를 들어 VULCAN XC-72 (매사추세츠주 보스톤에 소재한 캐봇 코퍼레이션(Cabot Corp.)으로부터 입수가 가능한 카본 블랙)를 포함할 수 있다. 상기 입자의 전형적인 예는 도 4에 예시되어 있다.

[0084] 상기 탄소 응집체는 금속 예를 들어 은으로 금속 관능화될 수 있다. 탄소 입자의 표면에 결합된 은 이온의 농도 및 분포는 표면 관능기의 수와 유형을 통해 조절될 수 있다. 배위된 은 화합물은 표면에 인쇄하기 전 또는 후에 은 금속으로 전환될 수 있다. 생성될 수 있는 구조의 일부 예가 도 5 및 6에 제시된다. 더 높은 금속 이온 농도에서는 금속-코팅된 탄소 응집체가 형성되는 반면에, 낮은 금속 이온 농도에서는 고도로 분산된 금속 나노입자가 탄소 응집체의 표면에 형성된다. 다수의 응집체가 접근하는 경우 나노입자가 상대적으로 낮은 온도에서 반응하고 소결하여 전도성 금속 경로를 형성할 수 있기 때문에, 은-코팅된 탄소 응집체로부터 유래된 전도성 층을 형성하려고 시도할 때, 잉크 또는 페이스트 분산액 중에서 안정한 표면 상에 분산된 고농도의 은 나노입자를 형성하는 것이 단지 필요하다. 상기 방법은 표면 부동태화 되지 않을 경우 분산된 금속 나노입자가 잉크 또는 페이스트에서 고도로 이동성이어서 서로 반응하여 더 큰 입자를 형성하고 침전하는 문제를 방지한다. 그러나, 표면 부동태화 기가 제거되어야 하기 때문에 이들이 부동태화 된 것은 이들이 금속 특징부로 전환될 때 상기 물질의 공정 파라미터에 악영향을 미칠 수 있다.

[0085] 본 발명의 추가 실시양태에 따르면, 응집된 탄소 나노입자를 사용함으로써 일차 탄소 응집체가 미리 넥킹(necking)되어 유용하지 않은 금속의 침착을 제한한다. 이것은 전도성 층 생성에 요구되는 금속의 질량을 감소시킨다.

[0086] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 개질 탄소 제품은 도 7 및 8에 제시된 바와 같이, 표면 상에 인쇄 또는 코팅되고 이어서 탄소-충전 금속 특징부로 전환될 수 있도록 잉크 또는 페이스트 중에 분산가능하다. 인쇄 또는 코팅 공정 및 요구되는 전도체 속성에 따라서, 잉크 또는 페이스트는 추가 은 함유 화합물 또는 은 나노입자를 갖거나 또는 갖지 않을 수 있고 금속-관능화 탄소를 구성한 잉크 또는 페이스트는 상이한 점도 특성, 저장 수명 및 조성을 가질 것이다. 유기적으로 관능화된 탄소 입자는 잉크-젯 인쇄를 위해 비교적 고 적재량에서 잉크 중에서 안정하다는 것이 벨몬트 등에 의해 개시되었다. 금속-관능화 탄소, 특히 금속 이온이 1가

인 금속 관능화 탄소는 비교적 높은 적재량에서 잉크 중에서 안정하므로 비제한적으로 리쓰그래피, 플렉소그래피, 제로그래피, 정전기, 그라비아, 분무, 시린지 및 잉크-젯 인쇄를 비롯한 다양한 아날로그 및 디지털 인쇄 기술에 적합한 저 점도 잉크를 생성한다. 잉크-젯 인쇄를 비롯한 디지털 인쇄에 적합한 잉크는 흔히 잉크-젯 프린트 헤드에서 잉크의 건조를 방지하도록 습윤제 같은 다른 종을 함유한다. 오프셋, 리쓰그래피, 그라비아 또는 스크린 인쇄와 같은 다른 코팅 방법의 경우, 블랭킹 층 또는 패턴화 구조를 달성하기 위해서 더 높은 점도 페이스트가 일반적으로 요구되고 인쇄 플레이트의 습윤을 조절하기 위해 흔히 잉크의 친수성이 조절되어야 한다. 상기 잉크 및 페이스트는 또한 레올로지 개질제와 같은 다른 성분을 함유할 수 있다. 상기 잉크 또는 페이스트는 또한 잉크 또는 페이스트의 성질 및 목적하는 인쇄 공정에 따라서 추가량의 금속 착물 또는 금속 입자, 예를 들어 나노입자 또는 플레이크를 함유할 수 있다. 예를 들어, 고 전도성의 탄소 충전은 특징부로 전환될 수 있는 잉크-젯 인쇄용으로 안정한 저 점도 잉크를 제조하기 위해서, 잉크 중 은 관능화 탄소 입자는 탄소 입자 표면의 유기기 또는 현탁액 중 다른 성분 에 의해 안정화된 은 나노입자와 혼합될 수 있다.

[0087] 본 발명의 추가 실시양태에서, 금속-관능화 탄소는 저온에서 0가 금속 상으로 전환될 수 있다. 상기 저온 전환은 종이 및 온도 민감성인 플라스틱 (예를 들어 폴리에스테르 등)과 같은 기재의 인쇄 또는 코팅을 가능하게 한다. 본 발명의 이 실시양태에서, 유기 잔기는 열적, 광화학적 또는 화학적 수단을 통해 저온에서 배위된 금속종의 전환 (환원)을 초래할 수 있도록 선택되어야 한다. 화학적 전환의 한 예로서, 은(I)의 카르복실레이트 유도체는 50°C 내지 150°C와 같은 비교적 저온에서 은 금속으로 열적으로 전환될 수 있다는 것은 잘 알려져 있다. 금속-관능화 탄소 제품은 표면 상에 인쇄되기 전에 은으로의 조기 전환을 방지하기 위해서 주변 조건에서 열적으로 안정하여야 한다. 화학 반응의 다른 유형은 열적으로 유도될 수 있다. 예를 들어, 구리 금속은 구리 금속 및 구리(II)를 형성하는 구리(I) 착물의 불균등화 반응(disproportion)으로부터 형성될 수 있다. 구리(II)는 계로부터 제거될 수 있거나 환원에 의해 구리 금속으로 더 전환될 수 있다.

[0088] 저온에서 금속-관능화 탄소를 금속으로 전환할 수 있는 다른 방법은 적합한 파장의 빛을 조사하는 것이다. 은 화합물의 경우, 은(I) 착물 및 이의 주위 리간드는 발색단(chromophore)을 포함하므로 자외선 조사시 은(I) 화합물은 은 금속으로 환원된다.

[0089] 본 발명에 따른 다른 실시양태에서, 금속화 탄소의 금속종은 환원제, 예를 들어 수소, 금속 수소화물, 알콜, 알데히드, 케톤 등과의 반응에 의해 금속으로 화학적으로 환원될 수 있다.

[0090] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 금속-관능화 탄소종은 탄소 입자의 표면 상의 다른 금속종의 반응을 위한 촉매로서 작용하여 금속 코팅을 형성하도록 설계될 수 있다. 예를 들어, 금속-관능화 탄소 입자는 상기에 기재된 인쇄 방법 중 어느 하나에 의해 패턴으로 표면 상에 침착될 수 있다. 금속 관능화는 금속 함유 종의 소스와 반응하는 촉매로서 작용하여 금속 관능화 탄소의 표면에 걸쳐 코팅을 형성한다. 이것은 용액법, 예를 들어 전기침착, 미달전위(underpotential) 침착 또는 무전해 침착을 비롯한 다수의 침착 방법으로 성취될 수 있거나, 또는 금속-관능화 탄소가 침착 및 층 성장을 위한 핵형성 자리로서 작용하는, 화학 증착과 같은 증기-상 침착 방법으로 성취될 수 있다. 특정 실시양태에서, 금속 관능화는 또한 휘발성 금속-함유 분자가 표면 유기 잔기와 반응하여 초기에 금속 관능화 탄소를 형성하고, 이어서 반응하여 금속을 형성하고 추가 침착을 위한 핵형성 자리로 작용하는, 증기상 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0091] 본 발명의 이 면의 추가 실시양태에서, 산화환원 활성 물질이 혼입되어 산화된 금속종을 최종 환원 금속상으로 환원시킬 수 있다. 예를 들어, 제 1 금속 이온은 관능화 탄소 입자의 표면에 배위될 수 있고 제 2 금속종은 상기 계에 첨가될 수 있다. 제 1 금속종은 예를 들어 열적 또는 광화학적 공정에 의해 금속으로 환원되기 때문에, 상기 환원된 제 1 금속종은 제 2 금속을 위한 환원제로서 작용할 수 있다. 산화된 금속종으로부터 환원된 금속 형태로 제 2 금속을 환원시키면, 제 1 금속은 다시 재-산화되고 추가량의 제 2 금속종을 더 환원한다.

[0092] 본 발명의 추가 실시양태에 따르면, 금속종을 지지하는데 사용된 탄소 입자는 적외선 범위에서 높은 흡수 단면을 가져서 양호한 열 흡수성을 나타낸다. 이것은 더 적은 흡수 단면 (및 이로 인해 덜 뜨거움)을 갖는 중합체 기재와 같은 다른 온도 민감성 물질의 존재 하에서 금속-관능화 탄소의 열적 전환이 요구되는 응용분야에서 중요하다.

[0093] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 표면 개질 탄소 제품은 조성 및 치수가 조절되는 표면 코팅을 위해 탄소 표면에 화학적으로 매칭되는 시약의 순차적 공급을 통해 원자 층 침착 (ALD) 공정에서 사용될 수 있다. 한 예로서, 표면 개질 탄소 제품, 예를 들어 술폰산 또는 카르복실산 말단 표면은 금속 아마이드와 같은 금속 화

합물, 예를 들어 $Ti(NR_2)_4$ 와 반응할 수 있다. 반응 후, 표면의 티타늄 화합물은 예를 들어 암모니아와 반응하고 이어서 열처리하여 TiN을 형성할 수 있다. Ti 시약 및 이어서 암모니아 시약은 후속 싸이클에서 순차적으로 반응하여 침착 두께 및 조성이 분자 수준으로 제어된 층을 침착할 수 있다. 다양한 금속 산화물, 질화물, 황화물 및 탄화물 표면 코팅이 상기 방식으로 구축될 수 있다.

- [0094] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 각 유기 잔기가 상이한 관능성을 갖는, 다중 유기 잔기가 탄소 제품의 표면에 존재할 수 있다. 예를 들어, 한 표면 유기기는 선택된 금속 이온에 결합할 수 있고, 다른 기는 다른 특성, 예를 들어 소수성, 친수성, 환원성 등을 보장하기 위해 존재한다.
- [0095] 본 발명의 추가 실시양태에 따르면, 다-관능성 유기종, 예를 들어 폴리카르복실레이트 또는 폴리술폰산을 사용하는 것은 금속-관능화 탄소 물질의 금속 적재량을 증가시킨다. 예로서, $600m^2/g$ 의 표면적을 갖는 탄소 제품 상에 $4 \mu mol$ 의 표면 관능기는 각 표면 유기기가 하나의 은 이온에 배위될 수 있다면, 약 26 중량% 은과 동일하다. 각 표면 개질기에 대해 3개의 관능기가 존재한다면, 은 중량 적재량은 75 중량%로 증가한다.
- [0096] 본 발명에 따른 개질 탄소 현탁액은 다양한 장치 및 방법을 사용하여 침착되어 패턴화 또는 비패턴화된 층을 형성할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 직접-필기(write) 침착 장치는 장치를 표면과 직접 접촉시키지 않고 오리피스를 통해 표면 쪽으로 조성물을 배출하여 표면에 액체 또는 액체 현탁액을 침착하는 장치이다. 직접-필기 침착 장치는 바람직하게는 x-y 그리드 위에서 제어가능하다. 본 발명에 따른 바람직한 직접-필기 침착 장치는 잉크-젯 장치이다. 직접-필기 침착 장치의 다른 예는 에어로졸 젯 및 자동화 시린지, 예를 들어 뉴욕주 호네오에 폴스에 소재한 옴크래프트(Ohmcraft)에서 획득가능한 MICROPEN을 포함한다.
- [0097] 잉크-젯 장치는 현탁액의 소적을 생성하고 소적을 표면을 향해 안내함으로써 작동한다. 잉크-젯 헤드의 위치는 신중하게 조절되고 개질 탄소 제품의 분리 패턴이 표면에 적용될 수 있도록 고도로 자동화될 수 있다. 잉크-젯 프린터는 젯 당 1000 드롭/초 이상의 속도로 인쇄할 수 있고, 10 cm/초 이상, 예를 들어 약 1000 cm/초 이하의 속도에서 양호한 해상도로 선형 특징부를 인쇄할 수 있다. 잉크-젯 헤드에 의해 생성된 각 드롭은 표면에 전달된 현탁액 약 25 내지 10 피코리터를 포함한다. 상기 이유 및 다른 이유로, 잉크-젯 장치는 표면에 물질을 침착시키기에 매우 바람직한 수단이다.
- [0098] 잉크-젯 장치는 전형적으로 약 $100 \mu m$ 이하, 예를 들어 약 $50 \mu m$ 내지 $75 \mu m$ 의 직경을 갖는 1개 이상의 오리피스를 갖는 잉크-젯 헤드를 포함한다. 소적이 생성되고 오리피스를 통해 인쇄될 표면을 향한다. 잉크-젯 프린터는 다른 방법도 사용되지만, 전형적으로는 압전 구동 시스템을 활용하여 소적을 생성한다. 잉크-젯 장치는 각각 이의 전문이 참고로 본원에 도입된 예를 들어, 고바야시(Kobayashi) 등의 미국 특허 제4,627,875호 및 리커(Liker)의 미국 특허 제5,329,293호에서 상술된다.
- [0099] 또한 산업용 잉크-젯 장치를 사용할 수 있도록 개질 탄소 현탁액의 표면장력 및 점도를 동시에 조절하는 것이 중요하다. 표면장력은 바람직하게는 약 10 내지 50 dynes/cm, 예를 들어 약 20 내지 40 dynes/cm이다. 잉크-젯에서 사용하기 위해서, 개질 탄소 현탁액의 점도는 바람직하게는 약 50 센티포이스(cp) 이하, 예를 들어 약 10 cp 내지 약 40 cp의 범위이다. 자동화 시린지는 고 점도, 예를 들어 약 5000 cp 이하의 점도를 갖는 조성물을 사용할 수 있다.
- [0100] 한 실시양태에 따르면, 개질 탄소 현탁액 중 입자의 고체 적재량은 조성물의 점도 또는 다른 필수 특성에 약 영향을 미치지 않으면서 바람직하게는 가능한 높다. 예를 들어, 개질 탄소 현탁액은 약 20 중량% 이하의 입자 적재량을 가질 수 있고, 한 실시양태에서 입자 적재량은 약 2 중량% 내지 약 8 중량%이다. 상기에서 논의된 바와 같이, 탄소 제품의 표면 개질은 탄소 제품의 분산을 유리하게 증가시키고, 더 높은 수득가능한 고체 적재량을 초래한다.
- [0101] 잉크-젯 장치에서 사용하는 개질 탄소 현탁액은 또한 물 및 알콜을 포함할 수 있다. 입자를 현탁액 상태로 유지하게 위해 계면활성제가 사용될 수도 있다. 개질 탄소 현탁액이 굳어서 잉크-젯 헤드의 오리피스가 막히는 것을 방지하기 위해 습윤제로서 알려진 공-용매가 사용될 수도 있다. 박테리아의 성장을 방지하기 위해 살생제가 첨가될 수도 있다. 잉크-젯에서 사용하는 액체 비히클 조성물의 예는 마르틴(Martin) 등의 미국 특허 제5,853,470호; 사크리판트(Sacripante) 등의 미국 특허 제5,679,724호; 칼슨(Carlson) 등의 미국 특허 제5,725,647호; 위니크(Winnik) 등의 미국 특허 제4,877,45호; 존슨(Johnson) 등의 미국 특허 제5,837,045호; 및 빈(Been) 등의 미국 특허 제5,837,041호에 개시되어 있다. 상기 미국 특허 각각은 이의 전문이 참고로 본원에 도입되어 있다. 상기 첨가제의 선택은 조성물의 목적하는 특성을 기초로 한다. 개질 탄소 입자는 밀 또는 예를 들어 초음파 처리기를 사용하여 액체 비히클과 혼합될 수 있다.

- [0102] 본 발명에 따른 개질 탄소 현탁액은 또한 에어로졸 젯 침착에 의해 침착될 수 있다. 에어로졸 젯 침착은 약 200 μm 이하, 예를 들어 100 μm 이하, 75 μm 이하 및 50 μm 이하의 특징부 폭을 갖는 개질 탄소 특징부의 형성을 가능하게 할 수 있다. 에어로졸 젯 침착에서, 개질 탄소 현탁액은 소적으로 에어로졸화되고 소적은 유동 채널을 통한 유동 기체로 기재에 수송된다. 유동 채널은 전형적으로 선형이고 비교적 짧다. 에어로졸 젯 침착에서 사용하기 위해서, 현탁액의 점도는 바람직하게는 약 20 cp 이하이다.
- [0103] 에어로졸은 다수의 아토마이징 기술을 사용하여 생성될 수 있다. 예는 초음파 아토마이징, 2-유체 분무 헤드, 압력 아토마이징 노즐 등을 포함한다. 초음파 아토마이징은 저 점도 및 저 표면장력을 갖는 조성물에 바람직하다. 2-유체 및 압력 아토마이징은 고 점도 현탁액에 바람직하다.
- [0104] 에어로졸 소적의 크기는 아토마이징 기술에 따라 다양할 수 있다. 한 실시양태에서, 평균 소적 크기는 약 10 μm 이하이고 약 5 μm 이하가 더 바람직하다. 큰 소적은 임의로 예를 들어 임팩터를 사용하여 에어로졸로부터 제거될 수 있다.
- [0105] 저 에어로졸 농도는 대량 부피의 유동 기체를 요구하므로 미세한 특징부의 침착에 유해할 수 있다. 에어로졸의 농도는 예를 들어 가상 임팩터를 사용하여 임의로 증가될 수 있다. 에어로졸의 농도는 약 10^6 소적/ cm^3 초과, 예를 들어 약 10^7 소적/ cm^3 초과일 수 있다. 에어로졸의 농도는 모니터링될 수 있고 일정 기간에 걸쳐 목적하는 미스트 농도, 예를 들어 10% 이내로 미스트 농도를 유지하기 위해 상기 정보가 사용될 수 있다.
- [0106] 에어로졸 젯 침착을 사용하여 유체를 침착하는 장치 및 방법의 예는 밀러(Miller) 등의 미국 특허 제 6,251,488호, 슈미트(Schmitt) 등의 미국 특허 제 5,725,672호 및 호크버그(Hochberg) 등의 미국 특허 제 4,019,188호를 포함한다. 상기 미국 특허 각각은 이의 전문이 참고로 본원에 도입되어 있다.
- [0107] 본 발명의 개질 탄소 제품 현탁액 및 금속 관능화 개질 탄소 제품 현탁액은 또한 음각, 롤 프린터, 분무, 침지 코팅, 스핀 코팅 및 유체의 분리 유닛, 연속 젯 또는 연속 시트를 표면으로 안내하는 다양한 다른 기술에 의해 침착될 수 있다. 다른 인쇄 방법은 리쏘그래피 및 그라비아 인쇄를 포함한다.
- [0108] 예를 들어, 그라비아 인쇄에는 약 5000 센티포이즈 이하의 점도를 갖는 개질 탄소 현탁액이 사용될 수 있다. 그라비아 방법은 약 1 μm 내지 약 25 μm 의 평균 두께를 갖는 특징부를 침착할 수 있고 예를 들어 분 당 약 700 미터 이하의 고속으로 상기 특징부를 침착할 수 있다. 그라비아 공정은 또한 표면 상에 패턴의 직접 형성을 가능하게 한다.
- [0109] 리쏘그래피 인쇄 방법도 활용될 수 있다. 리쏘그래피 공정에서, 잉크 인쇄 플레이트는 고무 블랭킷에 접촉하여 패턴을 전사하고, 고무 블랭킷은 인쇄될 표면에 접촉하여 패턴을 전사한다. 플레이트 실린더는 먼저 수용액을 플레이트의 친수성 비-이미지 영역으로 전사하는 완충 롤러와 접촉한다. 이어서 완충 플레이트는 잉크 롤러와 접촉하여 친유성 이미지 영역에서만 잉크를 수용한다.
- [0110] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 탄소 제품에 공유적으로 부착된 관능기는 이들이 금속 이온과 상호작용하여 금속 이온에 가역적으로 결합하도록 선택된다. 결합된 타겟 이온은 바람직하게는 양성자 (H^+), 알칼리 금속 및 알칼리 토금속, 전이 원소, 및 주기율표의 13, 14 및 15족 원소로부터 선택될 수 있다. 금속 이온 결합의 가역적 특성은 상기 이온의 수송 및/또는 저장 또는 막을 통한 상기 이온의 분리를 가능하게 한다. 예를 들어, 리튬 이온 배터리의 경우, 전극 사이에서 리튬 이온 (Li^+)을 선택적이고 가역적으로 수송하는 분리막을 사용하는 것이 바람직하다. 복합체 리튬 이온 수송 분리막은 중합체 매트릭스 중에 내장된 리튬 이온 관능화 탄소 물질 (예를 들어, 탄소 입자, 섬유 또는 천)을 포함하여 분리막을 형성할 수 있다. 추가로, 리튬 이온 배터리에 관련한 한 문제는 충전 사이클 동안 리튬의 가역적 흡수이다. 배터리의 충전 동안, 캐소드로부터 리튬이 제거되어 흑연 애노드 내에 삽입된다. 그러나, 흑연 애노드로의 리튬의 가역적 흡수 용량은 전형적으로 시간이 지날수록 저하된다. 본 발명에 따르면, 가역적으로 리튬 이온을 결합하는 관능기에 의한 애노드 중 흑연의 관능화는 애노드에서 리튬의 증가된 용량을 위한 메커니즘을 제공할 수 있다.
- [0111] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 개질 탄소 제품은 전기 투석 및 다른 막 응용분야에서 사용된다. 전기 투석은 전위차의 영향 하에서 이온 투과성 막을 통한 이온의 수송에 의존하는 이온 분리 방법이다. 이것은 물의 탈염 및 탈이온화, 염소, 산 및 염기의 제조, 및 이온-교환 막을 통한 선택적 이온 수송이 관련된 화학적 합성을 비롯한 다양한 분야에서 응용된다 (예를 들어, 문헌 [Grebenyuk et al., Russ. J. Electrochem., 38, pp. 806-809 (2002)] 참고). 유장의 탈이온화와 같이 이온 불순물로부터 폐수의 정제 및 전기도금 폐수의 정제에 전기투석의 응용에 관한 추가 정보는 문헌 [Bodzek, "Water Management, Purification &

Conservation in Arid Climates", Lancaster, pp. 121-183]에서 발견될 수 있다.

- [0112] 상기 방법은 용액 중 이온종이 반대 전극을 향해 이동하는 점에서 전기투석과 유사하다. 시스템에 하나 이상의 이온-선택성 막의 첨가는 다른 채널에서 이온의 분리를 가능하게 하고 상기 방법의 성공적인 실시에 관련이다.
- [0113] 상기 방법은 주로 막 특성에 관련된 다양한 단점을 갖는다. 전기투석 막을 위한 일부 요건은 문헌 ["Perry's Chemical Engineering Handbook", pp. 22-42 내지 22-48]에 열거되어 있다. 막은 물리적 및 기계적 안정성을 가져야 하고, 용액의 이온 농도 변화에 대해 불활성이어야 하고, 열적 스트레스를 견뎌야 한다. 추가로 이들은 극단의 pH에서 안정해야 하고, pH 0 내지 pH 14의 모든 pH 범위를 견딜 수 있어야 한다. 막은 전기장 내에서 작동하기 때문에 낮은 전기 저항을 가져야 한다.
- [0114] 전기 투석 시스템에 활용되는 이온-교환 막은 일반적으로 중합체 물질로 제조된다. 상기 막의 중요한 성능 파라미터는 중합체의 특성, 예를 들어 가교 밀도 및 이온 용량을 변화시켜 조절될 수 있다. 그러나, 제조업자는 막의 한 특성의 개선이 동일하게 중요한 다른 특성을 저하시키는 상황에 부딪힌다. 예를 들어, 막의 전하 밀도를 증가시키면 이의 선택성을 증가시키고 이의 전기 저항을 감소시키지만 팽윤(swelling) 증가 및 기계적 안정성 감소를 초래한다. 결과로서, 전기 투석 막 제조자들은 차선의 막 조성물로 절충해야한다.
- [0115] 탄소질 또는 다른 전기 전도성 물질을 이온-교환 막 중에 혼입시키는 것은 전기 저항의 절충 없이 막의 기계적 안정성을 증가시키는 방식으로 과거에 탐구되었다. 예를 들어, 호드그돈(Hodgdon) 등의 미국 특허 제 4,505,797호는 감소된 전기 저항을 갖는 부직 탄소 섬유로 강화된 이온 교환 막을 기재한다. 골드스타인(Goldstein)의 미국 특허 제4,216,073호는 부착물을 예방하는 활성 탄소를 포함하는 막 형태의 이온 교환 수지의 용도를 기재한다. 바하르(Bahar) 등의 미국 재공고 특허 번호 Re 37,701은 막에 색상, 전기 및/또는 열 전도성, 촉매 효과 또는 특정 반응물 수송 특성을 주는, 이온 교환 물질과 카본 블랙, 흑연, 니켈, 실리카 및 백금 블랙을 비롯한 다양한 범위의 유기 및 무기 화합물로부터 선택된 미세 분할 분말의 혼합물로 이루어진 복합체 막을 기재한다.
- [0116] 본 발명에 따라서, 개질 탄소 제품은 전기 투석 막 또는 다른 복합체 막 중에 다양한 범위의 적재량으로 혼입될 수 있다. 상기 물질의 혼입은 적어도 하기 방식으로 막의 성능을 유의하게 증가시킬 수 있다:
- [0117] 1. 베이스 탄소 입자가 본래 전기 및 열 전도성이기 때문에 막의 베이스 전기 및 열 전도성을 증가시킨다.
- [0118] 2. 탄소질의 단단한 구조, 예를 들어 카본 블랙 입자, 탄소 섬유, 탄소 천 및 흑연 플레이크의 혼입에 의해 막의 기계적 안정성을 증가시킨다. 막의 중합체 구성성과 상용성을 증가시키는 관능기가 탄소질 입자에 부착되어 막 복합체 중 입자의 분산을 더 양호하게 할 수 있다.
- [0119] 3. pH 안정성 표면 개질 탄소질 화합물을 포함시켜 공격적 산성 또는 염기성 화학적 환경에 대한 막의 화학적 안정성을 증가시킨다.
- [0120] 4. 팽윤성 중합체 이온 교환기를 단단한 개질 탄소 제품, 예를 들어 입자에 부착된 1개 이상의 이온기를 갖는 탄소 입자로 치환하여 막의 팽윤을 감소시킨다. 양이온 및 음이온 교환 전기투석 막에 적용될 수 있는 신축성 화학을 갖도록 표면에 부착된 1개 이상의 음이온기, 예를 들어 벤젠술폰산, 벤젠산 등 또는 양이온기 (페닐 피리디늄, 페닐에틸아민 등)를 갖는 표면 개질 탄소질 입자가 제조될 수 있다.
- [0121] 5. 선택적인 흡착 또는 수송을 촉진하는 관능기를 갖는 개질 탄소 제품을 혼입하여 막의 선택성을 증가시킨다. 표면기의 선택은 막을 통해 수송되는 이온의 이동성에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 막을 통한 1가 양이온의 수송을 선택적으로 허용하면서, 다가 금속 양이온의 이동성을 고정시키거나 또는 감소시키는 데 킬레이트화 특성을 갖는 산성기가 사용될 수 있다. 또한, 이온의 벌크로부터 분리되는 것이 필요할 수 있는 다른 이온성 성분을 선택적으로 고정시킬 수 있어서 농축 산 및 염기를 초래하도록 기가 표면에 부착될 수 있다.
- [0122] 6. 목적하는 촉매 활성을 갖는 금속을 포함한 표면 개질제로 개질된 탄소 제품을 혼입하여 막의 촉매 활성을 증가시킨다.
- [0123] 7. 막 조성물의 제형화에 융통성을 허용한다. 최근의 막은 화학적 선택성 관능성의 대부분이 막의 주요 성분인 중합체 내에 구축된다. 막에 개질 탄소 제품의 활용은 중합체로부터 막의 관능성을 결합해제하여 과거에는 성취될 수 없었던 기능의 상이한 조합을 가능하게 한다.
- [0124] 막 성능을 개선시키기 위한 공지된 방법 중 어느 것도 본 발명에 따라 개질된 탄소 제품을 혼입하여 성취될

수 있는 성능 증가를 도출할 수 없다.

- [0125] 개질 탄소 제품의 응용분야는 또한 다른 분리를 위한 막으로 확장될 수 있다. 막 분리는 일반적으로 이의 전하, 크기, 화학적 반응성, 용해도, 및 막을 통한 확산성을 기초로 분리될 필요가 있는 성분 에 대한 막의 분리능에 의존한다. 개질 탄소 제품은 초여과, 투석여과, 역삼투, 미세여과 및 특수 설계 막 물질을 요구하는 다른 분리 공정에 활용되는 막의 특성을 증가시킬 수 있다. 개질 탄소 제품은 분리 성능에 열쇠가 되는 막의 특성을 증가시킬 수 있고 접촉하는 액체에 의한 막의 습윤성과 같은 다른 특성도 증가시킬 수 있고, 투과성과 같은 다른 특성을 증가시킨다.
- [0126] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 개질 탄소 제품은 열 전달용으로 사용될 수 있다. 초이(Choi) 등 (문헌 [J. Nanoparticle Research, 5, pp. 167-171 (2003)] 및 이의 참고문헌 참조)은 냉각제 중에 분산된 전도성 나노입자가 심지어는 매우 낮은 농도에서조차 시스템의 유의한 열 전도성 증가 (20% 초과)를 제공할 수 있음을 제시하였다. 초이 등이 초점을 맞춘 대부분의 나노입자는 높은 열 전도성을 갖지만 안정적인 분산액 중에 현탁하기에 비교적 어려운 금속 (구리 또는 은 등)을 포함한다. 비교적 큰 부피 분획에서 분산액의 안정성은 복합 냉각제의 효과적인 성능을 위해 중요하다. 추가로, 금속 나노입자는 열 전달 표면에 접촉되지 않아야 한다. 일부 금속 나노입자 분산액 (예를 들어, 은 나노입자)은 금속 또는 유리 표면 상에 침착 또는 코팅되는 경향이 있어서, 열 전달 향상 물질로서 이의 활용성이 감소된다.
- [0127] 초이 등은 미국 특허 제6,221,275호에서 나노결정 입자의 첨가로 열 전달 유체의 열 전도성이 증가됨을 개시하였다. 위더스(Withers) 등은 미국 특허 공개 2002/0100578에서 sp^2 - 및 sp^3 -유형 결합을 하는 탄소로부터 선택된 탄소에 초점을 맞춘, 유체의 열 특성을 증가시키기 위한 탄소 나노물질의 용도를 기재한다. 본시그노어(Bonsignore) 등은 미국 특허 제6,432,320에서 열 전달 매체 및 다양한 코팅제로 코팅된 분말 첨가제 (금속 - 또는 탄소- 기재 및 이의 조합물)를 포함한 열 전달 조성물을 개시한다. 미국 특허 및 미국 공개공보 각각은 이의 전문이 참고로 본원에 도입되어 있다.
- [0128] 카본 블랙 입자 또는 표면 개질될 수 있는 표면을 갖는 다른 열 전도성 지지체 (예를 들어, 훈증(fumed) 알루미늄이나 또는 실리카, 콜로이드성 알루미늄이나 또는 실리카 등) 상에 지지된 금속 나노입자는 초이 등의 특허 (2003)에서 기재된 바와 같이, 맥스웰(Maxwell)에 의해 유래된 복합체 이론으로부터 기대된 것 보다 유의하게 더 양호한 열 전도성을 갖는다는 것이 발견되었다. 본 발명에 따라서, 개질 탄소 입자는 당업계에 공지된 열 전달 유체 중 나노입자에 비해서, 탄소 지지체의 적절한 표면 개질에 의해 다양한 냉각제 중에 유리하게 분산될 수 있다. 예를 들어, 카본 블랙 상에 침착된 Pt 함유 입자는 복합체 입자의 탄소 표면 상에 벤젠술폰기의 부착에 의해 에틸렌 글리콜/물 혼합물 중에 분산될 수 있다. 결과적으로, 상기 물질은 증가된 열 전도성에 추가로 증가된 레올로지 특성을 제공할 수 있다. 열 전달 유체의 점도는 당업계에 잘 알려진 바와 같이, 대류 분야에서 이의 열 전달 성능에 동일하게 중요하다 (예를 들어, 문헌 [Holman, "Heat Transfer", 8th edition, McGraw-Hill (1997)] 참조).
- [0129] 열 전달 용으로 비지지된 금속 나노입자 현탁액에 비해 지지된 금속 나노입자의 일부 장점은 하기의 것을 포함한다:
- [0130] 1. 금속 입자가 지지체 상에 고정되어 덩어리가 없다. 도 9에 침착된 Pt를 갖는 카본 블랙 응집체의 투과 전자 현미경 (TEM) 사진이 예시된다. 도 9에서 Pt 나노입자는 카본 블랙 응집체의 것보다 유의하게 더 작은 치수를 갖고 카본 블랙 응집체의 표면 상에 균일하게 분산되어서 이들은 덩어리가 될 수 없다는 것이 명백하다.
- [0131] 2. 금속 입자 형성 조건 및 지지체 상의 금속의 양은 금속 입자의 크기 및 분포를 조절하여 결과적으로 분산액의 열 특성을 최적화하도록 조절될 수 있다. 도 9에 제시된 Pt 나노입자는 C 상에 20 중량%의 Pt가 적재된 예이다. 지지체 상의 총 금속 적재량은 목적하는 성능에 따라 증가되거나 또는 감소될 수 있다.
- [0132] 3. 입자는 표면 개질 지지체에 의해 지지되기 때문에 분산액과 접촉된 표면에 입자가 코팅 또는 침착되지 않는다. 상기 특성은 응용 범위를 확대시켜 금속 나노입자 분산액의 적용성을 증가시킬 것이다.
- [0133] 4. 분산액의 안정화가 금속 나노입자의 것보다 더 신축성인 지지체의 표면 개질을 통해 수행되기 때문에 입자는 더 안정적일 것이다. 도 9에 제시된 입자는 벤젠술폰기로 후속으로 표면이 개질된 카본 블랙 상에 지지된다. 상기 기는 열 전달 유체의 전형인 물/에틸렌 글리콜 혼합물 중 상기 입자의 분산액을 안정화시키는 것을 돕는다. 일반적으로, 안정화된 분산액은 불안정한 분산액 보다 더 양호한 레올로지 특성 (예를 들어, 점도 등)을 갖는다. 안정화된 분산액은 열 전달 유체의 열 전달 특성에 긍정적인 영향을 미친다.

- [0134] 상기 물질의 증가된 성능은 또한 증가된 열 전도성이 중요한 다른 분야, 예를 들어 마이크로 전자제품의 열 분산을 위한 열 계면 물질로 사용되는 열 페이스트의 특성의 증가가 중요한 분야로 확대될 수 있다. 카본 블랙 기재 분산액은 상기 분야에서 증가된 성능을 갖는 것이 보고되었다 (문헌 [Leong et al., Carbon, 41, pp. 2459-2469, (2003)]). 열원과 열 싱크(sink) 사이의 계면에 사용되는 물질은 낮은 접촉 저항을 가져야 하고, 이들이 연결된 표면의 표면 토폰그래피에 부합하여야 하고, 또한 양호한 열 특성을 가져야 한다. 본 발명의 물질은 아래에 배치된 탄소질 물질의 열 전도성을 이의 표면 상에 잘-분산된 금속성 나노입자와 관련된 증가된 열 특성 및 우수한 분산 및 탄소질 표면의 표면 개질로부터 발생한 매트릭스와 상용성과 조합할 수 있다.
- [0135] 개질 탄소 제품 및 금속-관능화 개질 탄소 제품은 또한 촉매 활성을 나타내고 고정된 금속 착물로부터 금속 착물로부터 유래된 지지 금속 나노입자에 이르는 다수의 상이한 형태로 촉매 지지체로 작용할 수 있다. 고정된 촉매 금속종으로 사용되는 금속 관능화 탄소의 경우에, 유기 관능화를 통해 탄소 표면에 결합되는 금속종은 효과적인 균질 촉매이다. 상기 지지 금속 화합물은 전형적으로 균질 촉매에 전형적으로 사용되는 유기금속성, 금속-유기 착물 또는 배위 화합물이다.
- [0136] 촉매 지지체로서 탄소를 사용하는 것의 장점은 라도빅(Radovic) 등의 문헌에 열거된 물질의 다양한 응용에서 보고된 바와 같이 다수에 의해 탐구되고 있다. 특별하게, 탄소-기재 촉매는 석유 정제 분야에서 용도를 발견한다. 다른 응용 분야는 최근 기술의 촉매가 γ -알루미나 상에 지지된 Mo, Co, Co-Mo 또는 Ni-Mo를 포함하는, 수소화-탈황(hydro-desulfurization) 및/또는 수소화-탈질소(hydro-denitrogenation) 분야이다. 알루미나를 탄소로 대체하거나 또는 코팅하는 것이 촉매 성능을 증가시킬 수 있음이 보고되어 있다. 다수의 분야는 또한 라도빅 등의 문헌 및 이의 참고문헌에 기재되어 있다. 예를 들어, Pd/C (즉, 탄소 상 팔라듐), Pt/C, Fe/C, Ni/C, Ru/C, Pt-Ru/C가 수소화 반응에 사용되며, 탄소 상에 지지된 다양한 알칼리 금속 촉진 금속 조합물이 니트로방향족의 암모니아 생성물로의 환원과 같은 다양한 반응에 사용된다. 산화 반응, 특히 알코올의 알데히드, 케톤, 또는 카르복실산으로의 액체상 산화에서, 단독으로, 혼합물/합금으로 또는 탄소 상에 지지된 선택된 원소 (예를 들어 비스무트)의 첨가로 강화된 촉매 전이 금속, 예를 들어 Pt, Pd, Ru, Ir은 증가된 활성도 및 선택도를 보인다. SO_x, NO_x 및 다른 산 기체 오염물의 제거/감소를 위한 환경 분야의 응용을 비롯한 다양한 응용이 있다.
- [0137] 본 발명의 개질 탄소 제품은 기존의 방법을 사용하여 제조된 촉매에 비해 증가된 특성을 갖기 때문에 촉매 지지체에 이상적인 매체이다. 지지된 촉매의 성능은 지지체의 다양한 특성에 의존적이다.
- [0138] 지지체의 물리적 특성은 그것이 응용분야에서 얼마나 유용한 지를 결정한다. 입자는 공정에서 쉽게 취급되고 활용될 수 있도록 특정 크기를 가져야 한다. 이들은 사용중 미립자 생성 및 촉매 손실을 초래하는 분해가 일어나지 않도록 강성일 필요가 있다. 이의 기공 구조는 활성 촉매 자리로 및 활성 촉매 자리로부터 시약 및 생성물의 확산에 적합해야 한다.
- [0139] 지지체의 표면 특성은 지지체의 표면 상에 촉매의 분산에 영향을 미치기 때문에 촉매의 활성을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 표면 화학도 영향을 미쳐서 촉매 입자로 및 촉매 입자로부터 시약 및 생성물의 전달을 증가시키거나 또한 방해할 수 있다.
- [0140] 본 발명의 물질은 촉매 특성의 설계를 모든 수준으로 허용한다. 구체적으로는, 상기 탄소질 물질은 임의의 특정 응용을 위해 설계될 수 있는 신중히 조절된 입자 크기 및 입자 크기 분포, 마이크로구조 및 기공 크기 분포, 강성, 및 가요성 표면 화학을 특징으로 한다.
- [0141] 본 발명의 물질은 100 nm 미만 (카본 블랙 응집체 또는 단일-벽 탄소 나노튜브의 크기) 내지 수 마이크로론 또는 수백 마이크로론 (탄소 함유의 직경 또는 분무 처리 탄화-수지 결합 카본 블랙 입자의 크기) 의 크기 범위를 가질 수 있으므로 독특하다. 더 큰 입자는
- [0142] 1. 성분 카본 블랙의 모폴로지
- [0143] 2. 카본 블랙 응집체를 결합하는데 사용되는 결합제의 농도 및 유형
- [0144] 3. 결합제를 경화 및/또는 탄화하기 위한 조건; 및
- [0145] 4. 용해, 산 또는 염기 처리, 또는 당업계에 공지된 다른 기술에 의한 입자 형성 후 입자로부터 제거될 수 있는, 목적하는 모폴로지를 갖는 역 템플레이팅 물질의 혼입
- [0146] 에 의해 결정될 수 있는 설계된 다공성을 가질 수 있다.

[0147] 본 발명의 물질은 또한 분자 수준으로 촉매 입자의 설계를 조절하도록 설계된 표면 화학을 가질 수 있다. 상기 능력은 이의 제조 공정에서부터 이의 최종 성능까지의 촉매의 몇 가지 면을 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 촉매 금속의 침착 전에 금속에 대해 높은 친화력을 갖는 관능기를 부착하여 표면을 설계하는 것은 금속 입자의 더 균일한 분포를 가능하게 할 수 있다. 출발 카본 블랙 입자를 전구물질 용액 중에 완전히 분산시킬 수 있는 기 (예를 들어, 이온기 또는 친수성 중합체 기)로 표면을 개질하는 것은 입자의 전체 표면을 습윤시키고 접근할 수 있기 때문에 금속 입자 침착의 균일성을 증가시킬 수 있다. 표면을 커스텀(custom)기로 개질하는 것은 또한 의도되는 분야에 따라 금속 침착 후에 일어날 수 있다. 이것은 탄소-지지 촉매의 존재로 이득을 취할 수 있는 막, 단일체 또는 다른 디바이스 상에 촉매 코팅의 적용과 같은 공정을 용이하게 할 수 있다.

[0148] 최근 기술은 거의 배타적으로 탄소 표면 상에 존재하거나 또는 탄소 표면 화학에 영향을 미치는 유일한 수단으로서 다양한 산화 기술에 의해 혼입될 수 있는 산소함유기에 초점을 맞추고 있다 (예를 들어 문헌 [Radovic et al., "Chemistry and Physics of Carbon : A Series of Advances, Vol. 25", Marcel Dekker, (1997), pp. 243-358, 및 이의 모든 참고문헌 참고). 본 발명은 넓은 범위의 유기 및 무기 기로 탄소 표면 상에 가능한 관능성의 범위를 확장한다. 무기 산화물 상에 코팅된 탄소를 표면 개질할 수 있다는 것은 알루미늄 또는 실리카와 같은 물질의 독특한 표면 화학과 표면의 탄소 부위 상에 증가된 금속 분산의 조합을 가능하게 한다.

[0149] 본 발명의 물질의 몇 가지 신규 능력을 하기에 기재하였다.

[0150] 1. 반응 매체 중에서 분산성이 되도록 표면 개질된 카본 블랙 응집체 상에 지지된 금속-함유 촉매는 좀 더 양호한 접촉 및 전달을 가능하게 하고 더 높은 활성을 수득한다. 서브마이크론 크기의 입자 때문에 상기 계는 유사-균질계로 작용하여, 증가된 성능을 나타낼 것으로 기대된다.

[0151] 2. 표면 개질은 완전히 새로운 촉매 물질의 제조를 가능하게 한다. 촉매 작용의 경향은 반응 매트릭스로부터 쉽게 제거될 수 있고 생성물 정제 및 값비싼 금속 손실 및 회수와 관련된 비용을 감소시켜서 생산성을 향상시키는 것을 돕는 고정된 균질 촉매로 이동하고 있다 (예를 들어 문헌 [S. Buckley, "Innovations in Catalysis" in Manufacturing Chemist, 1/19/2002] 참고). 본 발명의 탄소질 물질은 균질 촉매를 혼입하기 위해 함유하거나 또는 추가로 반응될 수 있는 기로 표면 개질될 수 있다. 상기 촉매의 예는 a) 유기 합성에서 스즈키(Suzuki) 또는 헤크(Heck) 반응에 사용되는 탄소 지지 Pd-P(Ph)₃ 함유 촉매, b) 수소화 반응에 사용되는 탄소 지지 Rh-P(Ph)₃ 함유 촉매, c) 탄소 지지 Pt-착물 함유 히드로실레이션 촉매를 포함한다. 균질 촉매로 작용할 수 있는 사실상 임의의 유기금속 착물은 본 발명의 방법을 사용하여 탄소질 지지체에 지지될 수 있다. 개선된 탄소 지지 균질 촉매는 본래의 균질 촉매의 성능과 일치하는 것이 예상된다. 당업계에 공지된 다른 지지 균질 촉매는 균질 촉매를 고정하기 위해 중합체 지지체를 활용한다. 균질 촉매는 불활성 중합체 섬유에 공유결합되어 활성 자리로 및 활성 자리로부터 확산을 허용하도록 팽윤한다. 이것이 상기 물질이 균질 촉매에 필적하는 활성을 갖는다고 알려진 이유지만, 반응 시간은 더 길다. 카본질 입자의 모폴로지 면에서 탄소 지지체의 강성 및 가요성은 구별되는 장점을 제공한다. 분산액과 조합된 서브-마이크론 카본 블랙 응집체 상에 균질 지지 촉매를 생성하는 능력은 활성 자리와 시약의 용이한 접촉을 허용한다.

[0152] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 균질 촉매는 개질 탄소 제품 (입자 및 섬유-기재 물질 포함)의 표면에 강하게 결합되므로 반응 매체로부터 촉매종의 분리가 매우 효과적으로 달성될 수 있다. 이러한 분리는 반응 생성물이 잔류 촉매종의 존재에 의해 오염될 수 있고, 또한 종종 값비싼 귀금속 기재 촉매 시약의 손실을 초래하는 많은 경우에 문제가 된다.

[0153] 본 발명의 다른 실시양태는 화학적 분리 분야에서 금속-관능화 개질 탄소 제품을 포함한 개질 탄소 제품의 용도에 관한 것이다. 여기서, 목적하는 것은 분자 (금속 또는 비-금속 함유)를 결합하여 상이한 조건, 예를 들어 증가 또는 감소된 pH, 즉 의사-가역조건 하에서 분자를 용리하는 표면 잔기이다. 이 모든 공정은 일련의 분자가 통상적으로 서로 분리되는 크로마토그래피부터 면역분석 (이의 전문이 참고로 본원에 도입된 Kang) 등의 미국 특허 6,506,612, 5,559,041 및 5,529,901에 기재된 바와 같음)에 이르는 다수의 분야, 전형적으로 단일 분자종이 선택적으로 결합되는 감지 분야, 정량적 분리 (예를 들어, 분리되는 물질의 회수 및 분리하는 물질의 정량적 회수를 비롯한 한 분자 또는 이온의 정량적 분리)에 유용하다. 여기서, 더 흔한 양성자 감지에서부터 생물학적 유해 물질의 감지에 이르는 다양한 감지 분야가 있다.

[0154] 일부 경우에, 화학종을 선택적으로 결합하지만 제거하지는 않는 것이 유리하다. 상기 경우에서, 개질 탄소 제품은 흡착제로 작용하고 또한 스크리빙(scrubbing) 물질로 작용한다. 이의 예는 우수한 σ 도너이고 이로 인해 전이 금속에 친화력을 갖는 티올 (메르캅탄)과 같은 황 관능화 잔기에 의해 폐 스트림으로부터의 수은

(Hg)을 선택적으로 제거하는 것이다. 많은 경우에, 수은은 기체 스트림 중에 저 농도 (예를 들어, 100 ppm (중량) 미만)로 존재하고 표면상에 고 농도, 바람직하게는 $2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 초과, 더 바람직하게는 $4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 초과 의 티올을 갖는 높은 표면적 개질 탄소 제품을 함유하는 베드를 통해 기체를 통과시켜서 수은을 제거한다.

[0155] 본 발명의 이 실시양태는 저 농도에서 조차 잠재적으로 환경에 위험하거나 독성이 있는 다양한 범위의 금속 및 기체로 확장될 수 있다. 선택적으로, 비가역적으로 제거될 수 있는 종의 다른 예는 카드뮴, 납 등과 같은 중금속 뿐만 아니라 H_2S , HCN , NO_x , SO_x 를 포함한다.

[0156] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 유기 황 유도체 함유 연료는 다른 화학적 형태로 부분적으로 전환될 수 있고 (예를 들어 H_2 로 부분적으로 전환하는 개질 반응), 공정에서, 유기 황 종은 H_2S 로 전환된다. H_2S 는 H_2S 의 존재로 인하여 독이 되는(poisoned) 다른 단계 (예를 들어, 시프트(shift) 반응) 이전에 적합하게 관능화된 개질 탄소 표면 상에 흡착시켜 후속 단계에서 제거된다.

[0157] 본 발명의 다른 실시양태에서, 특정 유기 분자는 적합하게 개질된 탄소 물질을 사용하여 기체 유체로부터 제거될 수 있다. 예는 황-친화성 MCB-고정 금속종, 예를 들어 Mo 또는 Fe 종에 배위시켜 티오펜 및 다른 황-기재 유기물질을 제거하는 것을 포함한다. 상기 유기물질은 디젤 및 JP-8 (군용 연료) 및 천연 가스와 같은 다른 연료를 비롯한 높은 황 함량 연료와 같은 액체로부터 제거될 수 있다. 상기 연료는 전형적으로 높은 유기 황 함량 (예를 들어 500 ppm)을 갖고 H_2S 의 형성을 일으키는 연료의 추가 처리 전에 제거될 필요가 있다. 형성된 H_2S 는 연료가 수소로 개질될 경우 후속 화학 처리 단계에서 독이 되거나 또는 연료가 다른 목적 (예를 들어 연소)을 위해 사용되면 환경에 독이 된다.

[0158] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 탄소 제품의 표면을 유도체화하여 개질 탄소 제품 표면 상의 형상 특이적 흡착을 통해서 다른 분자의 존재하에서 한 분자를 차등적으로 흡착하는 것이 가능하다. 예는 입체 장애형 황 화합물 또는 아민 대 비-입체 장애형 화합물의 흡착이다. 입체 장애형 황 화합물의 예는 티오펜의 비-장애형 유도체 또는 3- (또는 4-) 메틸 (또는 i-프로필 또는 tert 부틸) 티오펜에 비교되는 2 메틸 (또는 i-프로필 또는 tert-부틸) 티오펜이다. 일반적으로, 유사한 관능성을 갖지만 상이한 입체 요건을 갖는 유기 분자를 구별하는 것이 가능하다. 이것은 입체적으로 붐비는 배위 구 및 특정 수 (바람직하게는 1개)의 불안정한 리간드를 포함하는 리간드 환경에서 금속을 갖는 개질 탄소 제품의 표면에 금속 센터를 결합시켜 성취된다. 2개의 분자가 분리되는 경우에, 덜 입체 장애형 종은 더 장애형 종에 비해 더 강하게 금속 자리에 결합된다 (또는 더 입체 장애형 종은 전혀 결합될 수 없다). 장애형 리간드의 선택적 결합의 순서 (예를 들어, 니켈 센터에 결합된 PH_3 대 니켈 센터에 결합된 $\text{P}(\text{Ph})_3$)는 톨만의 콘 앵글(Tolman's Cone Angle) (문헌 [Tolman, C.A. Chem. Rev. 77, 313, 1977])의 개념을 기초로 예상될 수 있다.

[0159] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 개질 탄소는 이의 수소 저장 용량을 증가시키도록 유도체화되고 추가로 온도 및 수소 흡착/탈착 키네틱의 평형에 영향을 미치도록 설계될 수 있다.

[0160] 특정 흡착 물질은 가역적으로 수소 (H_2)를 저장할 수 있다. 수소 저장 물질은 일반적으로 이의 조성 및 수소 저장 메커니즘이 화학흡착인지 아니면 물리흡착인지에 따라서 3가지 상이한 부류로 구분될 수 있다. 각 부류의 물질은 수소 흡착 및 탈착 조건 (온도, 압력, 용량, 가역성)에 있어서 작동 범위 및 가능한 응용분야를 결정하는 독특한 특성을 갖는다.

[0161] 수소 저장 물질의 한 부류는 흔히 혼성 금속 수소화물로 칭하는 혼성 금속을 포함하는 금속 합금 또는 금속간 화합물이다. 전형적인 혼성 금속 조성물은 AB , AB_2 , AB_3 , AB_5 및 A_2B 를 포함하고 여기서, A는 Mg, Ti 및 Zr 뿐만 아니라 란타늄족 원소 (예를 들어, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Th, Yb 및 Lu)로부터 선택될 수 있고, B는 전이 원소 (예를 들어, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Ru, Pd, Ag, Cd, La, Ce 등)로부터 선택될 수 있다. 참고로 본원에 도입된 문헌 [Zuttel, Materials Today, September 2003, pp. 24-33] 참고하십시오. 상기 물질의 바람직한 예는 LaNi_5 , Mg_2Ni , Mg_2Fe , TiFe , 및 ZrMn_2 (문헌 [Argonne National Laboratories Report "Basic Reserch needs for the Hydrogen Economy", 2003] 참고)를 포함한다. 예를 들어 LaNi_5 는 실험식 $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.5}$ 를 갖는 종을 형성하고 니켈/금속-수소화물 배터리에서 선택되는 물질이다. 다른 예는 참고로 본원에 도입된, 문헌 [G. Sandrock, Journal of Alloys and Compounds, 293-295 (1999) 877-888]에서 주어진다. 상기 물질은 현재 가장 신뢰성 있는 가역적 수소 흡수를 하며 현재 니켈-금속 수소화물 배터리에서 사용된다. 이들은 또한 수소 저장용으로 가장 널리 사용되는 물질

이지만, 이의 중량측정법 수소 흡수 용량은 1 내지 3 중량%로 상대적으로 낮기 때문에 최적은 아니다. 추가로, 상기 물질은 제 1 흡착/탈착 사이클 후에 타서 공기에 노출될 경우 자연발화성인 분말을 형성한다.

[0162] 수소 저장 물질의 다른 부류는 화학적 수소화물로서 칭한다. 화학적 수소화물은 화학량론적 화학 화합물, 전형적으로는 분자 또는 올리고머이지만, 이것은 화학량론적으로 가역적 화학적으로 수소와 반응하거나 수소를 방출할 수 있다. 비교적 높은 중량측정법 수소 저장 용량을 갖기 위해서, 상기 물질은 일반적으로 NaBH_4 , AlH_3 , LiAlH_4 , $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 를 비롯하여, 가벼운 원소, 예를 들어 Mg, B, Al, Li, Na의 수소화물 또는 이의 착물을 포함한다. 상기 물질은 9 중량% 이하의 수소 저장 용량을 가질 수 있다. 예를 들어, NaAlH_4 는 가역적으로 반응하여 $3/1 \text{ NaAlH}_4 + 2/3 \text{ Al} + \text{H}_2$ 를 형성하고 이것은 추가로 가역적으로 반응하여 $\text{NaH} + \text{Al} + 3/2 \text{ H}_2$ 를 형성할 수 있다. 상기 반응의 경우 이론적 수소 저장 용량은 약 5.6 중량%이다. 다른 유망한 물질은 LiBH_4 이며 이것은 주텔(Zuttel)에 의해 기재된 바와 같이, 현재까지 공지된 것 중에서 가장 높은 중량측정법 수소 밀도를 갖는다.

[0163] 상기 화학적 수소화물의 동일한 부류에서, 금속 합금 및 금속간 화합물로 분류된 경계에, 수소 손실시 공지된 합금상을 형성하는 일부 특정 금속 수소화물 조성물이 있다. 상기 화합물의 예는 2H_2 및 Mg_2Ni 합금을 형성하는 Mg_2NiH_4 이다. 다른 예는 Mg_2FeH_6 이며, 이것은 5.5 중량%의 수소 저장성을 갖는다.

[0164] 일반적으로 도핑제 또는 촉매의 첨가는 대부분의 화학적 수소화물의 저장 용량, 키네틱, 및 재생성을 증가시킬 수 있다고 판단된다. 예를 들어, 복잡한 금속 수소화물의 경우에서, 보그다노비치(Bogdanovic) 및 산드록(Sandrock) (문헌 [MRS Bulletin, September 2002, pp. 712-716])에 기재된 소듐 알라네이트(NaAlH_4)에 Ti 촉매를 첨가하는 것은 주변 온도로부터 너무 멀리 떨어져 있지 않은 조건인 150°C 에서 4 중량% 초과 가역적 용량을 생성한다. 단순한 금속 수소화물의 경우, 바르크호르디안(Barkhordian) 등 (문헌 [Scripta Materialia, 49, (2003), pp. 213-217])은 Mg 중에 Nb_2O_5 및 다른 금속 산화물을 혼입하여 MgH_2 의 흡착 및 탈착 키네틱에 유의한 효과를 줄 수 있음을 제시하였다.

[0165] 수소를 화학적으로 저장하는 다른 물질, 예컨대 5 중량% 보다 더 높은 저장 용량을 갖고 가역적으로 수소를 흡착하고 탈착하는 것으로 제시된 알칼리 금속 질화물 및 이미드 및 특히 첸(Chen) 등 (문헌 [Nature, 420, (2002), pp. 302-303])에 의해 보고된 Li_3N 과 같은 리튬-기재 화합물이 보고되었다.

[0166] 수소 저장 물질의 제 3 유형은 전형적으로 높은 미세다공성 나노구조화 물질인 수소를 물리적으로 흡착하는 물질이다. 상기 물질은 참고로 본원에 도입된, 니즈캄프(Nijkamp) 등 (문헌 [Applied Physics A, 72, (2001), pp. 619-623])에 의해 기재되었다. 상기 물질은 일반적으로 활성 탄소, 제올라이트 등과 같은 높은 기공 부피를 갖는 무기 탄소 또는 실리카 또는 알루미늄 기재 물질이다. 그러나, 로시(Rosi) 등 (문헌 [Science, 300, (2003), pp. 1127-1129])에 의해 보고된 바와 같이, 설계된 나노구조를 갖는 유기/금속유기 물질의 예가 보고되었다.

[0167] 가장 유망한 상기 물질은 탄소 입자, 탄소 나노튜브 또는 풀러렌을 포함하고 수소 흡수를 증가시키는 다른 헤테로 원자를 함유할 수도 있다. 상기 탄소-기재 물질은 또한 수소 저장 용량 및 키네틱을 증가시키는 표면 관능기를 가질 수 있다. 높은 표면적 활성 탄소는 약한 물리흡착 상호작용성으로 인해서 저온에서만 분자 수소를 물리흡착 한다고 오랫동안 알려져 있다. 다른 극단에서, 탄화수소, 예를 들어 $\text{C}_{60}\text{H}_{48}$ 을 형성하는 풀러렌 형태에서 수소와 탄소의 화학 반응 (화학흡착)은 수소의 탈착을 위해 매우 높은 온도를 요구하는 공유결합된 수소의 형성을 일으킨다. 상기 이분법적인 문제를 해결하기 위해서, 다수의 해결책이 탐구되었다. "탄소 수소화물"의 화학적 안정성의 감소는 실온 근처에 더 가까운 흡착/탈착 키네틱을 초래한다고 생각될 수 있다. 단일 벽 탄소 나노튜브는 수소 분자의 모세관 응축에 필요한 치수를 가지므로 대안의 방법을 제공할 수 있다. 마지막으로, 탄소 입자의 구조 중에 금속 입자를 혼입하는 것은 다른 메커니즘을 제공하여 좀더 상업적으로 적절한 조건에 가까운 반응 조건을 초래할 수 있다. 최근의 예는 이의 전문가 참고로 본원에 도입된, 쿠퍼(Cooper) 등의 미국 특허 출원 공개 번호 2002/0096048에 기재되어 있다.

[0168] 가역적 수소 저장 물질은 탄소 입자와 혼합되거나 또는 탄소 입자의 표면에 분산된 금속, 예를 들어 Pt, 또는 금속 합금을 포함한다. 탄소 입자는 또한 유기 관능기로 표면이 개질되어 다수의 상이한 방식으로 이의 흡착 용량을 증가시킬 수 있다. 표면 개질이 작용하는 한 메커니즘은 분자 금속-함유 착물과 같은 촉매 활성 물질 또는 금속과 같은 나노미터-크기 촉매 활성 입자를 선택적으로 결합하는 능력이다. 금속 입자를 포함하는 개

질 탄소 블랙은 각각 이의 전문이 참고로 본원에 도입된, 미국 특허 제6,399,202호, 미국 특허 제6,280,871호, 미국 특허 제6,630,268호, 미국 특허 제6,522,522호, 미국 특허 출원 공개 제2003/0017379호 및 미국 특허 출원 공개 제2003/0022055호에 기재되어 있다. 표면 관능기는 또한 예를 들어 소수성 또는 친수성인 탄소 표면 특성 뿐만 아니라 탄소 입자의 패킹 특성을 변화시켜 수소와 같은 흡착될 기체종의 흡수에 영향을 미친다. 전형적인 표면 관능기는 카르복실산, 술폰산, 아민 등을 포함한다. 탄소 입자의 표면을 개질할 수 있는 방법은 이의 전문이 참고로 본원에 도입된, 미국 특허 제5,851,280호, 제6,494,946호, 제6,042,643호, 제5,900,029호 제5,554,739호 및 제5,672,198호에서 벨몬트 등에 의해 기재된 바와 같이, 목적하는 유기 관능기의 디아조늄 염과 반응시키는 것이다.

[0169] 수소 저장성을 나타내는 다른 유형의 물질도 있다. 이는 아연 아세테이트 등과 같은 다수의 카르복실레이트 화합물을 포함한다.

[0170] 수소 저장 물질이 실제적인 상업 분야에서 가치를 갖게 하기 위해서 성공적으로 해결되어야 하는 수소 저장 물질의 설계에 대한 몇 가지 양태가 존재한다. 일부는 샌드록(Sandrock) 등의 문헌 [Journal of Alloys and Compounds, 330-332, (2002), pp. 696-701]에 의해 약속되었다. 이들은 적당하게 가역적인 수소 저장 용량을 가져야 한다. 자동차 분야를 위한 US DOE 타겟은 현재 6.5 중량% 수소이다. 수소 저장 물질은 또한 바람직하게는 실온 및 대기압에 가까운 온도 및 압력 조건 하에서 다수의 수소 흡수 사이클에 걸쳐 재현성 있는 용량을 나타내야 한다. 물질은 또한 양호한 저온 키네틱 및 평형 평탄 압력을 가져야 한다. 이들은 높은 발열성 충전 단계하에서 잘 작동해야 하며 가역적이어야 하고 양호한 열 조절로 시스템 중에 도입되어야 한다. 추가로, 대부분의 흡착제와 같이, 수소를 화학적으로 저장하는 물질은 흡착 단계 동안 팽창하고 취성이 된다. 이상적으로는, 물질은 가역적 수소 흡수 동안 그대로 유지되어야 하고 심각한 작동 및 안전 문제를 가질 수 있는 발산(decrepitation)을 피해야 한다.

[0171] 흑연, 탄소 블랙 및 나노튜브를 비롯한 탄소 물질은 가역적으로 H₂를 흡착함이 잘 알려져 있다. 또한, 탄소 에 의한 H₂ 흡착의 용량 및 가역성은 금속과 같은 다양한 다른 물질을 탄소 표면에 분산시켜서 개선될 수 있음이 증명되어 있다. 수소 저장 물질의 성능을 개선하기 위한 탄소의 표면 개질의 가치는 다수의 상이한 방식으로 증명될 수 있다. 표면은 관능기로 개질되어 가역적이고 화학양론적으로 방출되고 수소와 반응하는 것으로 알려진 수소-풍부 분자를 결합한다. 상기 부류의 화합물의 예는 비제한적으로 H₃BNH₃, LiBH₄, (CH₃)₄NBH₄, Al(BH₄)₃, Mg(BH₄)₂, LiH, AlH₃, MgH₂, NaAlH₄, Mg₂FeH₆, BaReH₉, LaNi₅H₆ 및 Mg₂NiH₄를 비롯한 보란 및 알란의 도너 부가물 (예를 들어, 아민 부가물) 및 이의 염이다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 표면 관능기는 가역적으로 산화환원 반응하여 금속 수소화물 착물을 형성하는 것으로 알려진 금속-함유 분자로 구성될 수 있다. 상기 부류에는 L₂PtH₂, (L₂)₂Fe(H₂)₂, IrL₂H(H₂)₂ (여기서 L은 전자쌍 부여 리간드임)를 비롯한 다양한 금속 이-수소 착물이 있다. 탄소 물질의 표면 상에 상기 종의 존재는 탄소-기체 물질에 수소의 가역적 흡착의 온도 및 압력을 조절할 수 있게 한다.

[0172] 본 발명의 추가 실시양태에서, 표면 개질은 탄소 입자 표면에 고도로 분산된 (nm-크기) 금속 또는 금속-기체 종 (예를 들어 질화물, 탄화물)의 형성을 위한 전구물질로 작용하는 IA족, IIA족 및 IIIA족 금속과 같은 금속 종 및 이의 혼합물을 결합하는데 사용될 수 있다. 생성된 물질은 착물 수소화물과 같이, 가역적 수소 저장 물질을 형성할 수 있다. 고도로 분산된 금속은 또한 TiFe, ZrV₂, LiNi₅ 및 CaNi₅와 같은 AB, AB₂, AB₃ 및 AB₃ 구조를 갖는 금속간 화합물을 형성할 수 있다. 상기 실시양태에서 고도로 분산된 상은 촉매로 작용해서 수소 분자를 분열시켜 탄소의 표면 상에 흡착시키고(흡착시키거나) 물질의 총 수소 흡착 용량을 증가시킬 수 있다. 최상의 수소 저장 물질은 전형적으로 단지 2 중량% 수소 미만의 가역적 H₂ 저장 용량을 갖기 때문에, 작은 개선이 큰 효과를 줄 수 있다. 상기 물질은 화학물질로서 수소의 저장 및 수송을 위한 대안의 기술을 제공할 뿐만 아니라 연료 전지용 및 금속 수소화물-기체 배터리를 위한 수소를 저장하는데 사용될 수 있다. 쿠퍼 등의 미국 특허 출원, 2002 009 604 8 A1은 이의 전문이 참고로 본원에 도입되어 있다.

[0173] 흡착제 분야에서 사용하는 개질 탄소 제품은 각각 이의 전문이 참고로 본원에 도입된, WO 09747382A1, 및 미국 특허 출원 공개 제2004/028901호, 제2002/117446호, 제2003/042205호 및 제2002/0056686호에서 개시되었다.

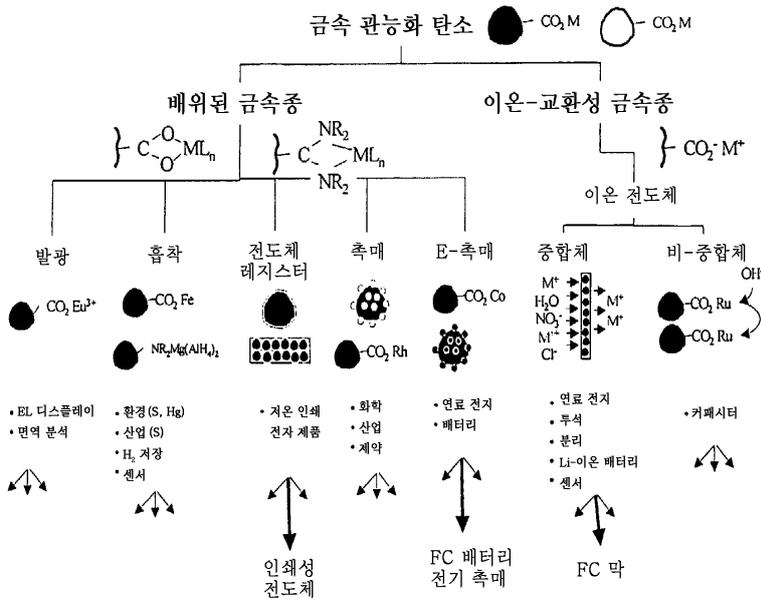
[0174] 개질 탄소 제품은 또한 디스플레이와 같은 전자 장치에 존재하는 휘발성 종에 대한 흡착제 또는 "게터(getter)"로 사용될 수 있다. 상기 분야에서, 디스플레이 내 활성 성분과 휘발성 종의 반응으로 야기된 장치 성능의 감소를 방지하기 위해 존재할 수 있는 휘발성 종을 비가역적으로 결합하는 높은 표면적 물질이 바람직

하다. 또한, 개질 카본 블랙과 같은 개질 탄소 제품은 평면 디스플레이에서 흑색 매트릭스를 구축하는데 사용될 수 있는 흑색 안료일 수도 있고 개질 탄소 물질은 현재 흑색 매트릭스 및 원치않는 물질에 대한 게터로서 이중 기능을 나타낼 수 있다.

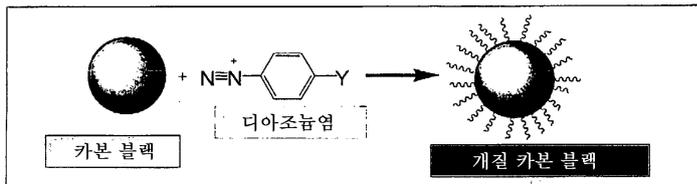
- [0175] 본 발명의 추가 실시양태에서, 개질 탄소 물질은 개질 탄소 표면에 배위된 중을 탈착하는데 사용될 수도 있다. 이것은 시간에 따라 느린 방출의 형태이거나 또는 압력, pH, 기계적 활성화 또는 온도 변화를 통해 유도될 수 있다. 전형적인 예에서, 특정 방향성을 갖는 배위 분자가 시계줄 또는 개질 탄소 제품 (예를 들어 섬유 또는 천)이 포함된 천 물질로부터 방출될 수 있다.
- [0176] 본 발명의 추가 실시양태에서, 항미생물성 및/또는 항박테리아성 종이 개질 탄소 제품의 표면에 결합될 수 있다. 상기 관능화 물질의 예는 개질 탄소 제품 표면 상의 은 나노입자 분산액이다. 은은 은 금속 및 은 착물의 형태로 항박테리아 활성을 부여한다고 잘 알려져 있다. 높은 표면적 관능화 탄소의 표면 상의 은종 분산액은 사용 순간에 항 박테리아 활성을 전달하는 효과적인 방식이다. 상기 물질의 응용의 예는 상처에 도포될 수 있는 크림 또는 스프레이 또는 감염을 예방하기 위해 피부 개구부에 적용되는 수술용 랩 또는 반창고의 부분으로서 존재한다.
- [0177] 본 발명에 따라서, 개질 탄소 물질은 발광 물질을 결합하는 리간드로 작용하는 유기기로 표면 관능화될 수 있고 상기 방법은 과거에 탄소 나노튜브 상의 발광 분석의 경우에 설명되었다 (이의 전문이 참고로 본원에 도입된 마세이(Massey) 등의 미국 특허 제5,866,434호 참고). 특히, 상기 물질은 Eu, Tb, Er 등의 희토류 분자와 같이 발광하는 것으로 알려진 분자 중의 군 및 비제한적으로 트리스-8-히드록시퀴놀린 알루미늄 (Alq_3), N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민 (TPD), 및 폴리(파라-페닐렌비닐렌) (PPV)를 비롯한, 유기 발광 다이오드 분야에서 전형적으로 사용되는 발광 유기물질 및 중합체로부터 선택될 수 있다.
- [0178] 본 발명의 상기 면의 바람직한 실시양태에서, 나노튜브 또는 탄소 섬유와 같은 고도로 이방성인 탄소 입자는 절연 매트릭스 중에 캡슐화되는 분자성 전기발광 분자로 유도체화될 수 있다. 상기 개질 탄소 물질을 포함하는 매트릭스가 전기장에 놓일 때, 이방성 탄소 입자의 끝에서 생성된 높은 장에서 전기발광이 일어난다. 상기 현상은 문헌 [Shionoya, S., Yen, W. Eds, The Handbook of Phosphores, CRC Press, 1998]에 기재되어 있는 분말 전기발광의 메커니즘과 유사하다. 유전체 매트릭스는 무기 기재 (예를 들어, 유전체 금속 산화물) 또는 유기 중합체 또는 둘의 조합일 수 있다.
- [0179] 본 발명은 또한 적외선 (IR) 발광 인광체에 적용될 수 있다. 적외선 이상의 파장에서 방사선을 흡수하지만 IR 영역에서 발광하는 발광 센터가 개질 탄소 제품에 부착될 수 있다. 예를 들어, 상기 제품은 IR 발광 인광체가 아군 또는 장비를 식별하는데 사용될 수 있는 군용 분야에서 유용하다.
- [0180] 본 발명의 다양한 실시양태가 상술되었지만, 상기 실시양태의 변형 및 개조는 당업자에게 자명하다. 그러나, 상기 변형 및 개조는 본 발명의 사상 및 범위 내에 있음을 이해해야 한다.

도면

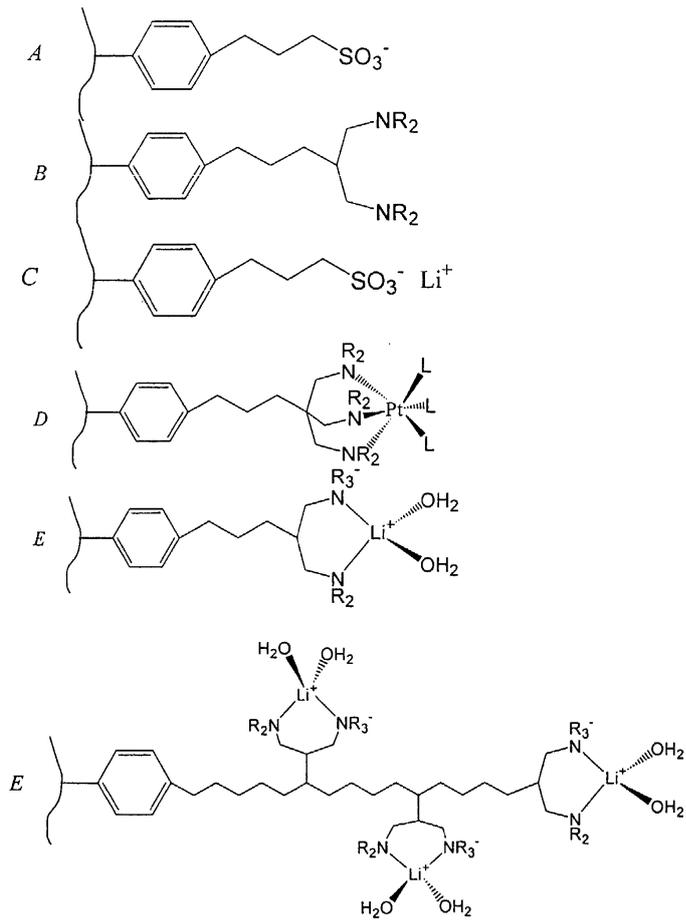
도면1



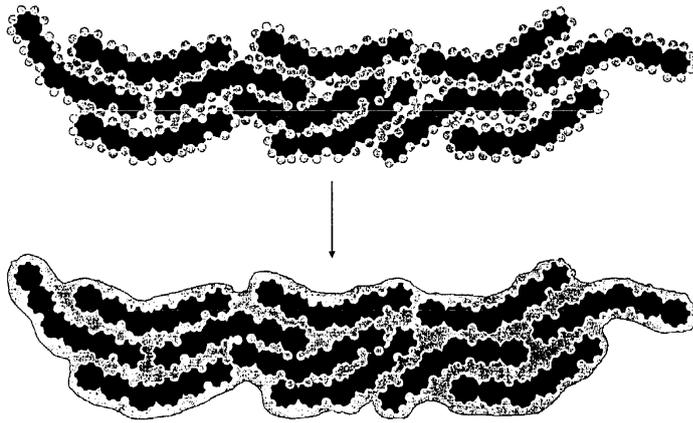
도면2



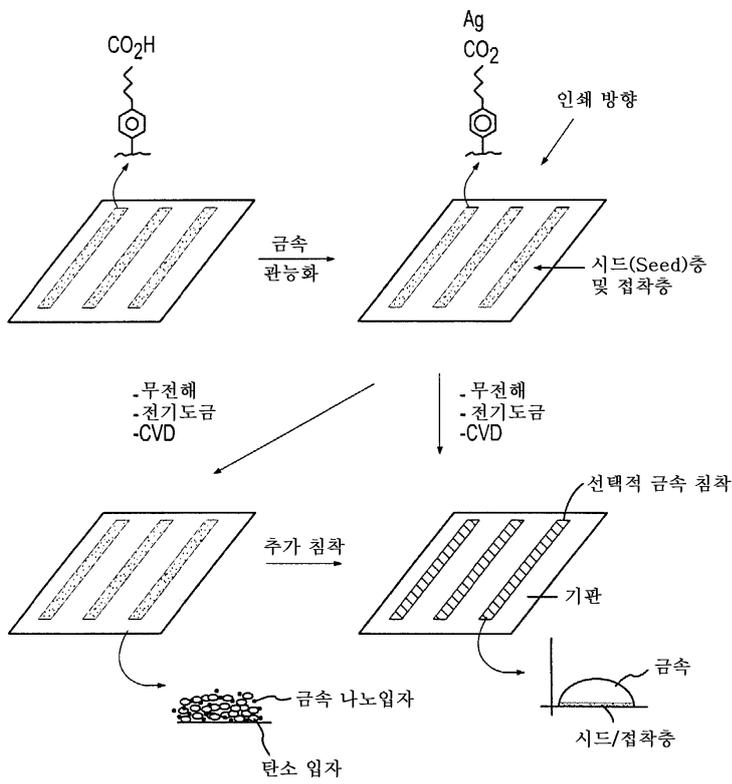
도면3



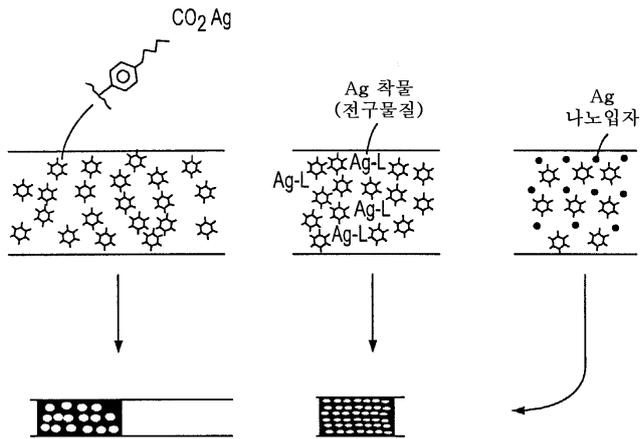
도면6



도면7



도면8



도면9

