



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0118616
(43) 공개일자 2018년10월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/914 (2017.01) *C22C 1/10* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 32/914 (2017.08)
C22C 1/1036 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7021739
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월07일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년07월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/086357
- (87) 국제공개번호 WO 2017/149886
국제공개일자 2017년09월08일
- (30) 우선권주장
JP-P-2016-041914 2016년03월04일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시키가이샤 토호쿠 테크노 아치
일본 980-0845 미야기켄, 센다이시, 아오바쿠, 아라마키, 야자 아오바 468
티피알 고교 가부시키가이샤
일本国 990-0561 야마가타켄 사가에시 센트럴 인더스트리얼 파크 1
- (72) 발명자
카토 히데미
일本国 9808577 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타 히라 2초메 1번 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 토호쿠 다이가쿠 내
츠다 마사시
일本国 9808577 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타 히라 2초메 1번 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 토호쿠 다이가쿠 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
채종길

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 다공질 탄소 재료의 제조 방법 및 구상의 다공질 탄소 재료

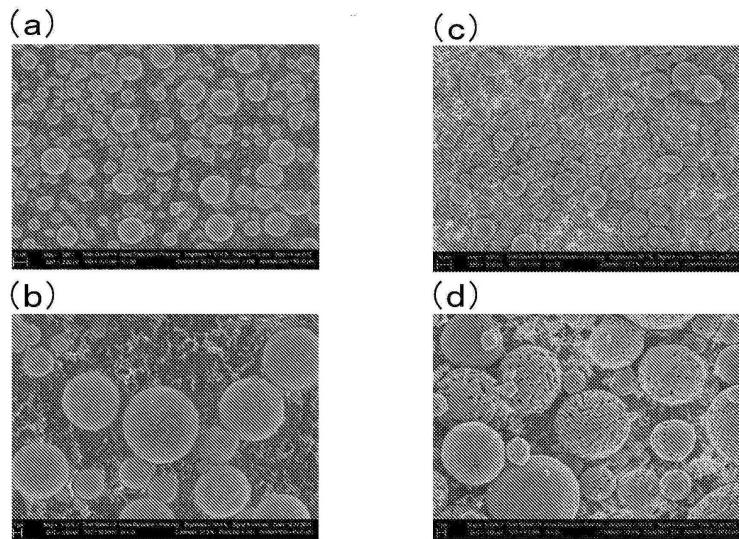
(57) 요약

<과제>

소망의 형상을 가지는 다공질 탄소 재료를 용이하게 제조할 수가 있는 새로운 다공질 탄소 재료의 제조 방법 및 구상의 다공질 탄소 재료를 제공한다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도4



<해결 수단>

탄소를 포함하는 화합물, 합금 또는 비평형 합금으로 이루어지고, 소망의 형상을 가지는 탄소 함유 재료(11)를, 이 탄소 함유 재료(11)의 융점보다 낮은 응고점을 가지고, 탄소 함유 재료(11)로부터 탄소 이외의 다른 주성분이 감소하여 탄소에 이를 때까지의 조성 변동 범위 내에 있어서의 액상선 온도의 최소치보다 낮은 온도로 제어된 금 속욕(12)에 침지함으로써, 탄소 함유 재료(11)의 외형을 유지한 채로, 탄소 이외의 다른 주성분을 선택적으로 금 속욕(12) 내에 용출시켜, 미소 간극을 가지는 다공질 탄소 재료(13)를 얻는다.

(72) 발명자

타카노 유고

일본국 990-0561 야마가타켄 사가에시 센트럴 인더
스트리얼 파크 1, 티피알 가부시키가이샤 내

스즈키 요스케

일본국 990-0561 야마가타켄 사가에시 센트럴 인더
스트리얼 파크 1, 티피알 가부시키가이샤 내

치노 츠토무

일본국 990-0561 야마가타켄 사가에시 센트럴 인더
스트리얼 파크 1, 티피알 가부시키가이샤 내

카마타 코지

일본국 990-0561 야마가타켄 사가에시 센트럴 인더
스트리얼 파크 1, 티피알 가부시키가이샤 내

무로나카 쇼타

일본국 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 나에시로쵸 1
5반1고 브라더코교가부시키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

탄소를 포함하는 화합물, 합금 또는 비평형 합금으로 이루어지고, 소망의 형상을 가지는 탄소 함유 재료를, 이 탄소 함유 재료의 용점보다 낮은 응고점을 가지고, 상기 탄소 함유 재료로부터 상기 탄소 이외의 다른 주성분이 감소하여 상기 탄소에 이를 때까지의 조성 변동 범위 내에 있어서의 액상선 온도의 최소치보다 낮은 온도로 제어된 용융 금속에 접촉시킴으로써, 상기 탄소 함유 재료의 외형을 유지한 채로, 상기 다른 주성분을 선택적으로 상기 용융 금속에 용출시켜, 미소 간극을 가지는 탄소 재료를 얻는 것을 특징으로 하는 다공질 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용융 금속에 접촉시키기 전에, 상기 탄소 함유 재료를 소망의 형상으로 형성해 두는 것을 특징으로 하는 다공질 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

탄소를 포함하는 금속 용탕을 급랭 응고시킴으로써, 상기 탄소 함유 재료를 구상으로 형성해 두고,

상기 탄소 함유 재료를 상기 용융 금속에 접촉시킴으로써, 미소 간극을 가지는 구상의 탄소 재료를 얻는 것을 특징으로 하는 다공질 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소 함유 재료를 상기 용융 금속으로 이루어지는 금속욕에 침지함으로써, 상기 다른 주성분을 선택적으로 상기 금속욕 내에 용출시켜 상기 탄소 재료를 얻는 것을 특징으로 하는 다공질 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소 함유 재료의 용점보다 낮은 응고점을 가지는 고체 금속을, 미리 상기 탄소 함유 재료에 접촉하도록 배치해 두고, 상기 고체 금속을 가열하여 상기 용융 금속으로 함으로써, 상기 다른 주성분을 선택적으로 상기 용융 금속에 용출시켜 상기 탄소 재료를 얻는 것을 특징으로 하는 다공질 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탄소 재료를 상기 용융 금속으로부터 분리한 후, 산 또는 알칼리 수용액에 의해, 주위 또는 상기 미소 간극의 내부에 부착한, 상기 용융 금속의 성분 및/또는 상기 다른 주성분을 포함하는 부착 혼화체만을 선택적으로 용출하여 제거하는 것을 특징으로 하는 다공질 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용융 금속은 Ag, Bi, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Ir, Pb, Pt, Rh, Sb, Sn, Zn, 또는 이들 중 적어도 하나를 주성분으로 하는 합금인 혼화체로 이루어지고,

상기 다른 주성분은 Al, B, Be, Ca, Ce, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na,

Nb, Nd, Pr, Sc, Se, Si, Sm, Sr, Ta, Ti, V, W, Zr의 어느 하나, 혹은 그 복수를 포함하는 혼화체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공질 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다른 주성분을 선택적으로 상기 용융 금속에 용출시키는 공정은, 불활성 분위기 중 혹은 진공 분위기 중에서 행해지거나, 또는 상기 용융 금속에 플러스를 첨가하여 대기 중에서 행해지는 것을 특징으로 하는 다공질 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 9

구상을 이루고 미소 간극을 가지는 것을 특징으로 하는 구상의 다공질 탄소 재료.

청구항 10

제9항에 있어서,

전기공체적 중 2 내지 200nm 크기의 기공을 80% 이상 포함하고, BET 비표면적이 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것을 특징으로 하는 구상의 다공질 탄소 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 다공질 탄소 재료의 제조 방법 및 구상(球狀)의 다공질 탄소 재료에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

종래, 활성탄 등의 다공질의 탄소 재료는 막대한 비표면적에 의한 높은 반응 효율 등을 이용하여 각종 전지의 전극 등 여러 가지 용도에 이용되고 있다(예를 들면 특허문헌 1 참조). 다만, 사용되는 용도에 따라 다공질의 탄소 재료에 요구되는 물성이나 품질 등이 다르기 때문에, 소망의 물성이나 품질 등을 가지는 다공질의 탄소 재료를 얻는 것이 중요해지고 있다.

[0003]

소망의 물성이나 품질 등을 가지는 다공질의 탄소 재료를 제조하는 방법으로서 예를 들면, 중합성 단량체 또는 그것을 포함하는 조성물을, 단량체 또는 조성물에는 불용인 콜로이드 결정체 중에 함침시킨 배합 조성물을 이용하여 중합체를 얻는 공정과, 불활성 가스 분위기하 $800\sim3000^\circ\text{C}$ 에서 소성하는 공정과, 콜로이드 결정체가 가용인 용매에 침지하여 콜로이드 결정체를 용해 제거하는 공정을 가지고, 빈 구멍이 매크로적으로 결정 구조를 구성하는 3차원적 규칙성을 가지는 배치로 배열한 다공질 탄소 재료를 제조하는 방법(예를 들면 특허문헌 2 참조)이나, 아크릴로니트릴계 단량체와 친수성 비닐 단량체의 공중합체로 이루어지는 폴리아크릴로니트릴 공중합체 등의 폴리머 A와, 이종의 폴리머 B를 유기용매에 혼합하여 에멀션을 형성시킨 후에, 폴리머 A의 빈용매 접촉시킴으로써, 폴리머 A를 석출시키는 방법으로 자(子)입자를 함유한 합성 수지 미립자를 얻고, 그 자입자 함유 합성 수지 미립자를 탄화 소성시킴으로써, 입자경 분포가 좁고, 특정 크기의 다공질 구조를 포함하는 다공질 탄소 재료를 제조하는 방법(예를 들면 특허문헌 3 참조)이 있다.

[0004]

또한, 본 발명자들에 의해, 표면 또는 전체에 미소 기공을 가지는 금속 부재를 제조할 수가 있는 이른바 금속 용탕 탈성분법이 개발되어 있다(예를 들면 특허문헌 4 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005]

(특허문헌 0001) 일본국 특허 제4762424호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2012-101355호 공보

(특허문헌 0003) 일본국 특허공개 2011-225430호 공보

(특허문헌 0004) 국제공개 WO2011/092909호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 특허문헌 2 및 3에 기재된 다공질 탄소 재료의 제조 방법에 의하면, 각각의 요구에 따른 물성이나 품질을 가지는 다공질 탄소 재료를 제조할 수가 있지만, 소망의 형상을 가지는 다공질 탄소 재료를 제조하는 것은 아니라고 하는 과제가 있었다. 또, 다공질 탄소 재료를 제조하는 공정이 복잡하다고 하는 과제도 있었다.

[0007] 본 발명은 이러한 과제에 주목하여 이루어진 것으로, 소망의 형상을 가지는 다공질 탄소 재료를 용이하게 제조할 수가 있는 새로운 다공질 탄소 재료의 제조 방법 및 구상의 다공질 탄소 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명에 관한 다공질 탄소 재료의 제조 방법은, 탄소를 포함하는 화합물, 합금 또는 비평형 합금으로 이루어지고, 소망의 형상을 가지는 탄소 함유 재료를, 이 탄소 함유 재료의 용점보다 낮은 응고점을 가지고, 상기 탄소 함유 재료로부터 상기 탄소 이외의 다른 주성분이 감소하여 상기 탄소에 이를 때까지의 조성 변동 범위 내에 있어서의 액상선 온도의 최소치보다 낮은 온도로 제어된 용융 금속에 접촉시킴으로써, 상기 탄소 함유 재료의 외형을 유지한 채로, 상기 다른 주성분을 선택적으로 상기 용융 금속에 용출시켜, 미소 간극을 가지는 탄소 재료를 얻는 것을 특징으로 한다.

[0009] 본 발명에 관한 다공질 탄소 재료의 제조 방법은, 탄소 함유 재료로부터 탄소 이외의 다른 주성분을 선택적으로 용융 금속에 용출시킴으로써, 잔존한 탄소끼리가 결합을 반복하여 나노미터 치수를 가지는 입자를 형성한다. 또한, 이들 입자가 부분적으로 결합하기 때문에, 메소공(직경 2nm~60nm)이나 매크로공(직경 60nm 이상) 등의 미소 간극을 가지는 벌크상의 다공질 탄소 재료를 얻을 수 있다. 이때 탄소 함유 재료의 외형을 유지한 채로, 탄소 이외의 다른 주성분의 용출, 입자의 형성 및 결합이 진행되기 때문에, 탄소 함유 재료의 외형과 동일한 외형을 가지는 다공질 탄소 재료를 얻을 수 있다. 이 때문에 소망의 형상의 탄소 함유 재료를 사용함으로써, 소망의 형상을 가지는 다공질 탄소 재료를 얻을 수 있다.

[0010] 본 발명에 관한 다공질 탄소 재료의 제조 방법은, 이른바 금속 용탕 탈성분법을 이용한 지금까지 없는 완전히 새로운 다공질 탄소 재료의 제조 방법이다. 본 발명에 관한 다공질 탄소 재료의 제조 방법은 용융 금속의 온도 제어만으로, 비교적 용이하고 저비용으로 소망의 형상의 다공질 탄소 재료를 제조할 수가 있다. 또한, 본 발명에 관한 다공질 탄소 재료의 제조 방법은 용융 금속의 온도나, 탄소 함유 재료와 용융 금속의 접촉 시간, 탄소 함유 재료 내의 탄소 성분비를 변화시킴으로써, 제조되는 다공질 탄소 재료의 간극 크기나 간극률을 변화시킬 수가 있다.

[0011] 본 발명에 관한 다공질 탄소 재료의 제조 방법은, 상기 용융 금속에 접촉시키기 전에, 상기 탄소 함유 재료를 소망의 형상으로 형성해 두는 것이 바람직하다. 이 경우 시트상이나 구상 등, 임의의 형상의 다공질 탄소 재료를 용이하게 제조할 수가 있다. 특히, 탄소를 포함하는 금속 용탕을 급랭 응고시킴으로써, 상기 탄소 함유 재료를 구상으로 형성해 두고, 상기 탄소 함유 재료를 상기 용융 금속에 접촉시킴으로써, 미소 간극을 가지는 구상의 탄소 재료를 얻어도 좋다. 이 경우 구상의 다공질 탄소 재료를 용이하게 제조할 수가 있다. 탄소 함유 재료를 구상으로 형성하는 방법으로서 애터마이즈(atomize)법을 이용할 수가 있다.

[0012] 본 발명에 관한 다공질 탄소 재료의 제조 방법은, 탄소 함유 재료의 탄소 이외의 다른 주성분을 용융 금속에 용출 가능하면, 어떠한 방법으로 탄소 함유 재료를 용융 금속에 접촉시켜도 좋다. 예를 들면, 상기 탄소 함유 재료를 상기 용융 금속으로 이루어지는 금속욕에 침지함으로써, 상기 다른 주성분을 선택적으로 상기 금속욕 내에 용출시켜 상기 탄소 재료를 얻어도 좋다. 또, 상기 탄소 함유 재료의 용점보다 낮은 응고점을 가지는 고체 금속을, 미리 상기 탄소 함유 재료에 접촉하도록 배치해 두고, 상기 고체 금속을 가열하여 상기 용융 금속으로 함으로써, 상기 다른 주성분을 선택적으로 상기 용융 금속에 용출시켜, 상기 탄소 재료를 얻어도 좋다.

[0013] 본 발명에 관한 다공질 탄소 재료의 제조 방법에서, 상기 탄소 재료를 상기 용융 금속으로부터 분리한 후, 산 또는 알칼리 수용액에 의해, 주위 또는 상기 미소 간극의 내부에 부착한, 상기 용융 금속의 성분 및/또는 상기 다른 주성분을 포함하는 부착 혼화체만을 선택적으로 용출하여 제거하는 것이 바람직하다. 이 경우 탄소를 용출

시키지 않고 부착 혼화체만을 선택적으로 용출할 수 있는 산 또는 알칼리 수용액을 사용함으로써, 탄소를 주성분으로 하고, 부착 혼화체가 제거된 소망의 형상의 다공질 탄소 재료를 얻을 수 있다. 또한, 제거되는 부착 혼화체는 예를 들면, 얻어지는 탄소 재료의 주위에 부착하거나, 미소 간극의 내부에 일부 부착하거나, 미소 간극의 내부에 충전되거나 하고 있다.

[0014] 본 발명에 관한 다공질 탄소 재료의 제조 방법에서, 상기 용융 금속은 Ag, Bi, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Ir, Pb, Pt, Rh, Sb, Sn, Zn, 또는 이들 중 적어도 하나를 주성분으로 하는 합금인 혼화체로 이루어지고, 상기 다른 주성분은 Al, B, Be, Ca, Ce, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Pr, Sc, Se, Si, Sm, Sr, Ta, Ti, V, W, Zr의 어느 하나, 혹은 그 복수를 포함하는 혼화체로 이루어지는 것이 바람직하다. 이 경우 특히 효율적으로 소망의 형상의 다공질 탄소 재료를 얻을 수 있다.

[0015] 본 발명에 관한 다공질 탄소 재료의 제조 방법에서, 상기 다른 주성분을 선택적으로 상기 용융 금속에 용출시키는 공정은, 불활성 분위기 중 혹은 진공 분위기 중에서 행해지거나, 또는 상기 용융 금속에 플럭스(flux)를 첨가하여 대기 중에서 행해지는 것이 바람직하다. 이 경우 용융 금속이 산화하는 것을 방지할 수가 있다.

[0016] 본 발명에 관한 구상의 다공질 탄소 재료는 구상을 이루고 미소 간극을 가지는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 관한 구상의 다공질 탄소 재료는 전(全)기공체적 중 2 내지 200nm 크기의 기공을 80% 이상 포함하고, BET 비표면적이 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 바람직하다. 본 발명에 관한 구상의 다공질 탄소 재료는 특히 본 발명에 관한 다공질 탄소 재료의 제조 방법에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 소망의 형상을 가지는 다공질 탄소 재료를 용이하게 제조할 수가 있는 새로운 다공질 탄소 재료의 제조 방법 및 구상의 다공질 탄소 재료를 제공할 수가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 Mn-C계 상태도이다.

도 2는 본 발명의 실시의 형태의 다공질 탄소 재료의 제조 방법의 (a) 탄소 함유 재료를 금속욕에 침지하는 공정, (b) 다공질 탄소 재료를 세정하는 공정을 나타내는 개략 사시도이다.

도 3은 본 발명의 실시의 형태의 다공질 탄소 재료의 제조 방법의 (a) 부착 혼화체를 제거하는 공정, (d) 다공질 탄소 재료를 회수하는 공정을 나타내는 개략 사시도이다.

도 4는 본 발명의 실시의 형태의 다공질 탄소 재료의 제조 방법의 (a) 탄소 함유 재료를 나타내는 주사형 전자현미경 사진, (b) (a)보다 고배율의 주사형 전자현미경 사진, (c) 얻어진 다공질 탄소 재료를 나타내는 주사형 전자현미경 사진, (d) (c)보다 고배율의 주사형 전자현미경 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시의 형태의 다공질 탄소 재료의 제조 방법에 의해 얻어진 시트상의 다공질 탄소 부재의 (a) 주사형 전자현미경 사진 (b) (a)보다 고배율의 주사형 전자현미경 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시의 형태의 다공질 탄소 재료의 제조 방법에 의해 얻어진 시트상의 다공질 탄소 부재의 라マン 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 실시예를 들면서 본 발명의 실시의 형태에 대해 설명한다.

[0020] 본 발명의 실시의 형태의 다공질 탄소 재료의 제조 방법에서는 우선, 탄소 함유 재료로서, 탄소와 탄소 이외의 다른 주성분을 포함하는 화합물, 합금 또는 비평형 합금으로 이루어지는 전구체를 소망의 형상으로 제작한다. 예를 들면, 도 1에 나타내는 Mn-C계 상태도를 참고로 하여, 탄소 이외의 다른 성분을 Mn으로 한 Mn-C계의 전구 합금을 제작한다. 또한, Mn이나 그 합금의 용융체는 일반적으로 산화하기 쉽기 때문에, 용제(溶製)시에는 아르곤 등의 불활성 분위기 중에서 행하는 것이 바람직하다.

[0021] 다음에, 도 2 (a)에 나타내듯이, 제작된 전구체의 탄소 함유 재료(11)를, 그 탄소 함유 재료(11)의 용점보다 낮은 응고점을 가지는 금속욕(12)의 내부에 소정의 시간 침지한다. 이때 금속욕(12)은, 탄소 함유 재료(11)로부터 탄소 이외의 다른 주성분이 감소하여 탄소에 이를 때까지의 조성 변동 범위 내에 있어서의 액상선 온도의 최소치보다 낮은 온도로 제어한다. 예를 들면, 탄소 함유 재료(11)로서 Mn-C계의 전구 합금을 사용한 경우에는, 도

1에 나타내는 상태도로부터, 금속욕(12)을, Mn이 감소하여 C에 이를 때까지의 조성 변동 범위 내에 있어서의 액상선 온도의 최소치 1231°C보다 낮은 온도로 제어한다. 또한, 이 경우 600°C 이하에서는 반응이 일어나기 어렵기 때문에, 금속욕(12)을 600°C 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0022] 금속욕(12)에 침지하는 시간은 금속욕(12)이나 전구체의 탄소 함유 재료(11)의 성분에 따라 여러 가지이지만, 예를 들면, 금속욕(12)으로서 Bi 용탕이나 Ag 용탕을 이용하고, 탄소 함유 재료(11)로서 Mn-C계 전구체를 침지한 경우에는 약 5~10분 정도이다. 또, 예를 들면, 금속욕(12)으로서 Bi 용탕을 이용하고, 탄소 함유 재료(11)로서 Mn-C계 전구체를 침지한 경우에는, 밀도차에 의해 분말상의 Mn-C계 전구체가 용탕 표면으로 떠오르기 때문에, 침지하고 있는 동안은 봉 등으로 전구체와 용탕을 교반하는 것이 바람직하다. 또, Bi나 그 합금의 용융체는 일반적으로 산화하기 쉽기 때문에, 금속욕(12)으로서 이것을 이용한 탈성분 행정은 아르곤 등의 불활성 분위기 중이나 진공 분위기 중에서 행하는 것이 바람직하다.

[0023] 금속욕(12)에 침지함으로써, 탄소 함유 재료(11)로부터 탄소 이외의 다른 주성분(예를 들면 Mn)을 선택적으로 금속욕(12)의 내부에 용출시킬 수가 있다. 이에 의해 금속욕(12)의 내부에 잔존한 탄소끼리가 결합을 반복하여 나노미터 치수를 가지는 입자를 형성한다. 또한, 이들 입자가 부분적으로 결합하기 때문에, 메소공(직경 2nm~60nm)이나 매크로공(직경 60nm 이상) 등의 미소 간극을 가지는 벌크상의 다공질 탄소 재료(13)를 얻을 수 있다. 이때 탄소 함유 재료(11)의 외형을 유지한 채로, 탄소 이외의 다른 주성분의 용출, 입자의 형성 및 결합이 진행되기 때문에, 탄소 함유 재료(11)의 외형과 동일한 외형을 가지는 다공질 탄소 재료(13)를 얻을 수 있다. 이 때문에 소망의 형상의 탄소 함유 재료(11)를 사용함으로써, 소망의 형상을 가지는 다공질 탄소 재료(13)를 얻을 수 있다.

[0024] 또한, 용탕의 표면 부근에는 미반응의 전구체(14)가 남아 있을 가능성이 있기 때문에, 금속욕(12)으로부터 꺼낸 벌크상의 다공질 탄소 재료(13)의 표면에 그 미반응의 전구체(14)가 부착해 버린다. 그래서, 도 2 (b)에 나타내듯이, 다공질 탄소 재료(13)의 표면에 부착한 미반응의 전구체(14)를 초음파 세정기 등을 이용하여 세정하여 제거한다.

[0025] 다공질 탄소 재료(13)의 주위나 미소 간극의 내부에는 금속욕(12)의 성분이나 탄소 이외의 다른 주성분(예를 들면 Mn)으로 이루어지는 부착 혼화체가 부착하고 있다. 이 때문에, 도 3 (a)에 나타내듯이, 그 부착 혼화체만을 선택적으로 용출하여 제거하기 위해, 얻어진 다공질 탄소 재료(13)를 산 또는 알칼리 수용액(15)에 넣는다. 도 3 (a)에 나타내는 일례에서는 다공질 탄소 재료(13)를 넣는 수용액(15)은 질산 수용액이다. 우선, 다공질 탄소 재료(13)를 비커 등에 넣고, 그 안에, 잠길 정도의 중류수를 넣고, 그 후 질산을 조금씩 넣는다. 질산과 부착 혼화체가 반응하여 부착 혼화체가 용출된 후, 도 3 (b)에 나타내듯이, 여과 등을 행하여 고체 부분의 다공질 탄소 재료(13)를 회수하고 수세·건조를 행한다. 이렇게 하여, 탄소를 주성분으로 하고, 부착 혼화체가 제거된 소망의 형상을 가지는 다공질 탄소 재료(13)를 얻을 수 있다.

실시예 1

[0027] 가스 애터마이즈법을 이용하여 전구체의 탄소 함유 재료(11)를 제조하였다. 우선, 가스 애터마이즈 장치(주식회사마카베기연제)의 코일 내에, MnC 합금(Mn : C=85 : 15 원자%) 60g을 충전한 석영관을 삽입하였다. 가스 애터마이즈 장치의 내부를 약 5×10^{-2} Pa로 감압한 후, Ar과 H₂의 혼합 가스를 유입시켜 내부 압력을 약 111kPa까지 높이고, 1400°C로 가열하여 MnC 합금을 용해하였다. 용해 후 석영관의 노즐로부터 용출한 용융 금속에, Ar 가스를 고압(9.5MPa)으로 분무함으로써, 분말상으로 분쇄함과 아울러 급랭 응고시켜 구상의 MnC 합금을 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 구상의 MnC 합금의 현미경 사진을 도 4 (a), (b)에 나타낸다. 도 4 (a), (b)에 나타내듯이, 얻어진 MnC 합금은 구상이고, 그 입경은 100μm 이하인 것이 확인되었다.

[0028] 다음에, 얻어진 구상의 MnC 합금을 탄소 함유 재료(11)로서 이용하여 구상의 다공질 탄소 재료(13)를 제조하였다. 금속욕(12)으로서 800°C의 Bi 용탕을 이용하였다. 우선, 순도 99.99%의 Bi(와코순약공업주식회사제) 150g을 흑연제 도가니에 충전하고, 그 흑연제 도가니를 고주파 용해로(다이아진공주식회사제 「VMF-I-I 0.5 특형」)의 내부의 코일에 삽입하였다. 고주파 용해로의 내부를 약 5×10^{-3} Pa로 감압한 후, 아르곤 가스를 유입시켜 노내 압력을 약 80kPa까지 높이고, 가열을 행하였다.

[0029] 800°C까지 가열하여 Bi를 용해한 후, 탄소 함유 재료(11)인 입경 20~40μm 이하의 구상의 MnC 3g을 금속욕(12)의 Bi 용융체에 투입하였다. 금속욕(12)의 내부에 10분간 유지한 후 방랭하였다. 냉각 후의 Mn/C/Bi 복합체를 질산 수용액(15)에 투입하여 부착 혼화체 등의 C 이외의 원소를 용해시켰다. 그 후 여과, 순수 세정을 행하여 C를 주

성분으로 하는 다공질 탄소 부재(13)를 얻었다.

[0030] 이렇게 하여 얻어진 다공질 탄소 부재(13)의 현미경 사진을 도 4 (c), (d)에 나타낸다. 도 4 (c), (d)에 나타내듯이, 구상이고 다공질인 탄소 부재(13)가 얻어져 있는 것이 확인되었다. 또, 얻어진 다공질 탄소 부재(13)는 전기공체적 중 2 내지 200nm 크기의 기공이 91%이고, BET 비표면적이 $128\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

실시예 2

[0032] 시트상의 다공질 탄소 부재(13)를 제조하였다. 첫 번째의 제조 방법으로서 우선, Si 기판 상에 전구체의 탄소 함유 재료(11)의 MnC 박막($\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 의 박막)을 스퍼터(sputter) 성막하고, Si 기판마다 1100°C 의 Bi 금속욕(12)에 10분간 침지하여 시트상의 다공질 탄소 부재(13)를 얻었다. 또한, 주위나 미소 간극 중에 잔존하는 Mn 성분 및 Bi 성분을 제거하기 위해, 그 다공질 탄소 부재(13)를 질산 수용액(15) 중에 3시간 침지한 후 세정 및 건조를 행하였다. 이렇게 하여 얻어진 시트상의 다공질 탄소 부재(13)의 주사형 전자현미경 사진을 도 5에, 라만 스펙트럼을 도 6에 나타낸다.

[0033] 또, 두 번째의 제조 방법으로서, Si 기판 상에 Bi를 성막하고, 또 그 위에 전구체의 탄소 함유 재료(11)의 MnC 박막($\text{Mn}_{85}\text{C}_{15}$ 의 박막)을 스퍼터 성막하였다. 이것을 1100°C 까지 승온하여 Bi와 전구체의 탈성분 반응을 촉진시키면서 10분간 유지하였다. 이때 Bi가 용융하여 금속욕(12)으로 되고, 탄소 함유 재료(11)로부터 Mn을 선택적으로 금속욕(12) 내에 용출시켜 탄소 부재(13)를 얻을 수 있다. 이 탈성분 공정 후 Si 기판마다 냉각하고, 주위나 미소 간극 중에 잔존하는 Mn 성분 및 Bi 성분을 제거하기 위해, 그 탄소 부재(13)를 질산 수용액(15) 중에 3시간 침지한 후 세정 및 건조를 행하였다.

[0034] 또한, 전구체의 MnC 박막은 Bi 박막의 위에 배치되어 있지만, Bi가 용융했을 때에 MnC 박막이 그 용융 금속에 접촉하는 배치이면, 어떠한 배치라도 좋고, 예를 들면, Si 기판과 Bi 박막 사이에 배치되어 있어도, Bi 박막으로 끼우도록 배치되어 있어도 좋다. 또, 이를 두 가지 제조 방법에서는 이 시트상의 다공질 탄소 부재(13)의 두께는 전구체의 MnC 박막의 두께나 스퍼터의 MnC 성막 시간으로 제어 가능하고, 크기는 Si 기판의 크기나 전구체의 MnC 박막의 크기로 제어 가능하다.

[0035] 이와 같이, 본 발명의 실시의 형태의 다공질 탄소 재료의 제조 방법에 의하면, 용융 금속의 온도 제어만으로, 비교적 용이하고 저비용으로 소망의 형상의 다공질 탄소 재료(13)를 제조할 수가 있다.

[0036] 또한, 본 발명의 실시의 형태의 다공질 탄소 부재의 제조 방법에서, 금속욕(12)은 Bi에 한정하지 않고, Ag, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Ir, Pb, Pt, Rh, Sb, Sn 또는 Zn이어도, 이를 중 적어도 하나를 주성분으로 하는 합금인 혼화체로 이루어져 있어도 좋다. 또, 전구체의 탄소 함유 재료(11)의 탄소 이외의 다른 주성분은 Mn에 한정하지 않고, Al, B, Be, Ca, Ce, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mo, Na, Nb, Nd, Pr, Sc, Se, Si, Sm, Sr, Ta, Ti, V, W, Zr의 어느 하나, 혹은 그 복수를 포함하는 혼화체로 이루어져 있어도 좋다.

[0037] 예를 들면, 대표적인 탄소 함유 재료(카바이드)(11)에 대해 탈성분 공정에 적합한 금속욕(용탕)(12)을 검토하면, 표 1과 같이 된다고 생각된다. 표 1은 각각의 2차원 상태도에 기초하여 검토한 것이다.

표 1

성분(%)	증발(°C)	활성
B ₄ C	3500	Cu
Al ₄ C ₃	2100	Cu, Zn, Ag, Sn, Pb, Bi
SiC	2730	Cu, Ag,
CaC ₂	2300	Cu, Zn, Ag, Pb, Bi
TiC	3170	Cu, Zn, Ag, Sn, Pb, Bi
Fe ₃ C 준안전상	1250	Sn

[0038]

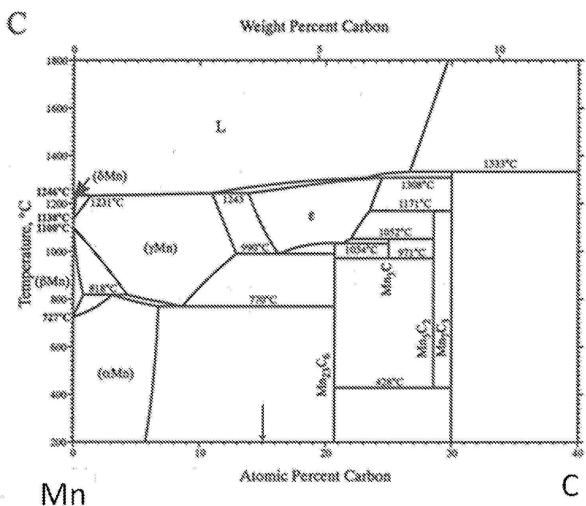
부호의 설명

[0039]

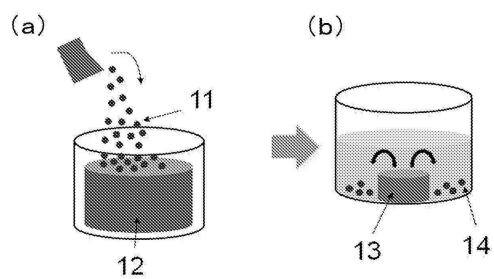
- 11 탄소 함유 재료
- 12 금속욕
- 13 (다공질) 탄소 부재
- 14 미반응의 전구체
- 15 수용액

도면

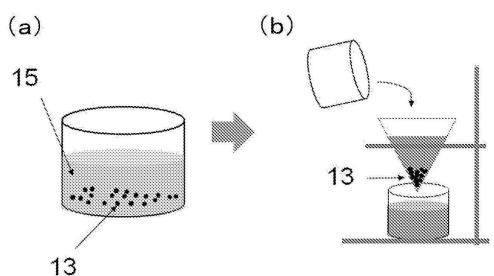
도면1



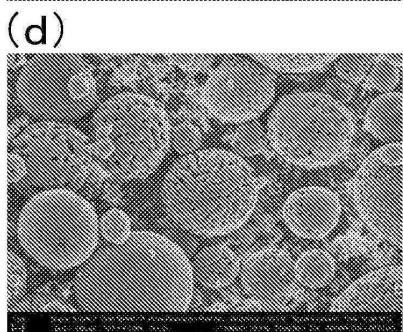
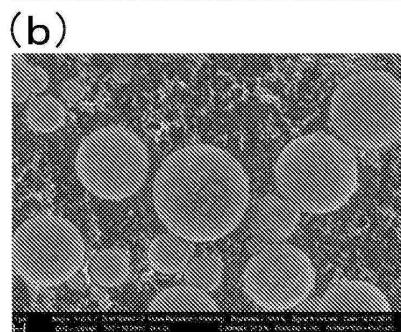
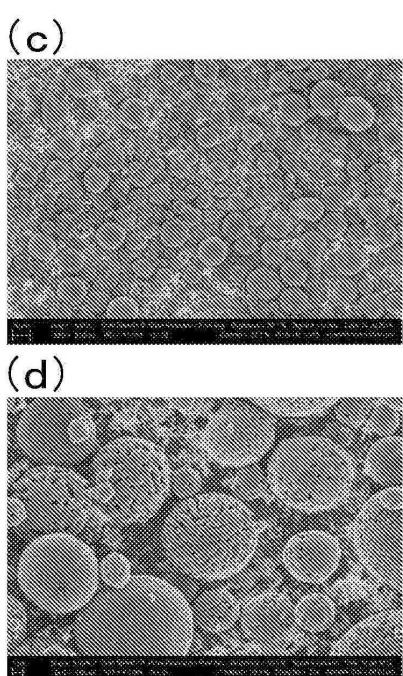
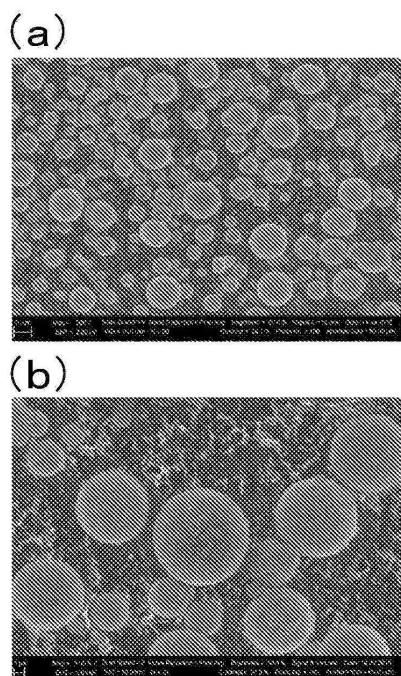
도면2



도면3

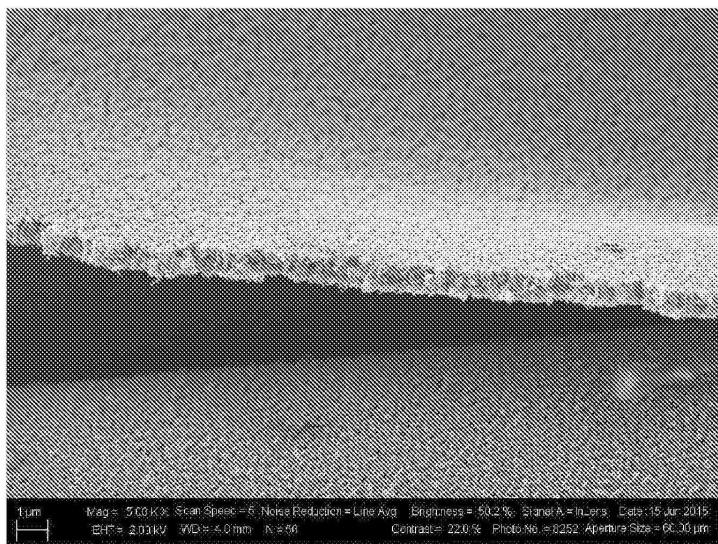


도면4

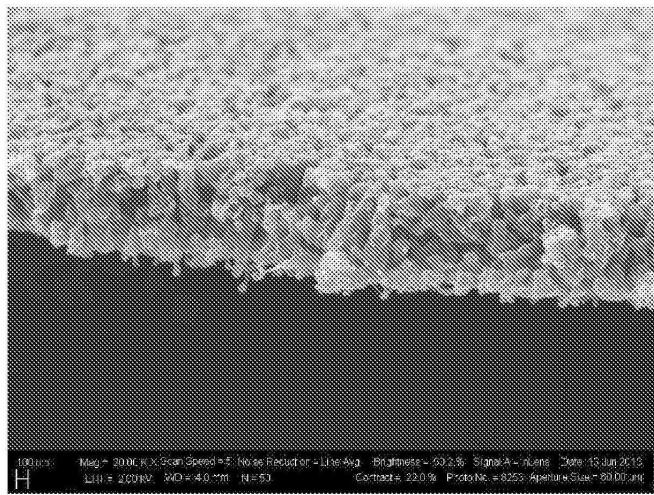


도면5

(a)



(b)



도면6

