



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0114787
(43) 공개일자 2017년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) B01J 19/08 (2015.01)
C02F 1/469 (2006.01) C08L 25/06 (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)
C08L 33/20 (2006.01) C08L 81/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/05 (2017.08)
B01J 19/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0042319

(22) 출원일자 2016년04월06일

심사청구일자 2016년04월06일

기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

최재학

대전광역시 유성구 유성대로783번길 38, 104동
1702호(장대동, 월드컵패밀리타운)

이화수

경상북도 구미시 지산5길 8-31 (지산동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충정

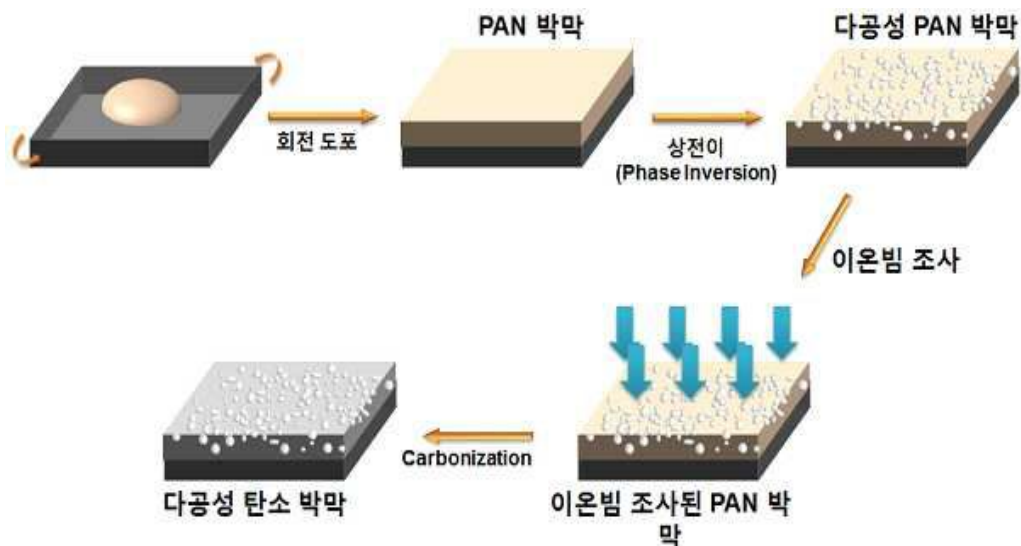
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 따른 다공성 멤브레인 제조 방법은 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액을 기판 상에 도포하여 고분자 박막을 형성하는 단계, 상기 형성된 고분자 박막에 상전이를 수행하여 다공성 고분자 박막을 제조하는 단계, 상기 제조된 다공성 고분자 박막에 방사선을 조사하여 상기 다공성 고분자 박막을 가교시키는 단계 및 상기 가교된 다공성 고분자 박막을 탄화시켜 다공성 탄소 멤브레인을 제조하는 단계를 포함한다. 본 발명에 따르면, 전도성 재료의 합성 공정 없이 값싼 범용 고분자를 이용하여 전도성 다공성 탄소 멤브레인을 형성시킴으로써, 저렴하고 손쉽게 다양한 모양 및 크기의 전도성 탄소 재료들을 제조할 수 있고, 가교를 위한 가교제 등과 같은 첨가물을 필요로 하지 않으며, 공정이 매우 간단하고 깨끗하다는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 19/085 (2013.01)
C02F 1/4691 (2013.01)
C08L 25/06 (2013.01)
C08L 27/16 (2013.01)
C08L 29/04 (2013.01)
C08L 33/20 (2013.01)
C08L 81/06 (2013.01)

(72) 발명자

이장용

대전광역시 서구 관저동로 12, 101동 804호(
 관저동, 효성해링턴플레이스)

정진목

대전광역시 유성구 궁동로68번길 19, 201호 (궁동)

백가영

경기도 수원시 장안구 화산로 263, 103동 101호(율
 전동, 신일아파트)

정찬희

광주광역시 광산구 장덕로95번길 45, 105동 603호
 (장덕동, 수완GS자이아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2015M2A2A6A01043822
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	원자력연구개발사업 방사선기술개발사업
연구과제명	방사선 이용 에너지 소자용 다공성 탄소 멤브레인 제조
기 여 율	1/1
주관기관	충남대학교
연구기간	2015.08.10 ~ 2018.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액을 기관 상에 도포하여 고분자 박막을 형성하는 단계;

상기 형성된 고분자 박막에 상전이를 수행하여 다공성 고분자 박막을 제조하는 단계;

상기 제조된 다공성 고분자 박막에 방사선을 조사하여 상기 다공성 고분자 박막을 가교시키는 단계; 및

상기 가교된 다공성 고분자 박막을 탄화시켜 다공성 탄소 멤브레인을 제조하는 단계를 포함하는 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 고분자는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 및 폴리설햄(polysulfone, PSF)을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 용매는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 및 N-메틸피롤리돈, 톨루엔을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 용액은 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐피롤리돈, 및 디메틸설폰 중에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 상전이는 상기 고분자 박막이 도포된 기관을 비용매에 침지하여 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 비용매는 물, 알코올류, 또는 이들의 혼합용액인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 상전이는 상기 비용매에 침지하기 전에 증기 유도에 의한 상전이를 수행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 기판은 비전도성 기판으로서, 실리콘 기판, 유리 기판, 또는 석영 기판인 것을 특징으로 하는 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 방사선은 이온빔이며, 상기 이온빔의 조사 에너지는 $1 \text{ keV} \sim 1 \text{ MeV}$ 이고, 총이온 조사량은 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{19} \text{ ions/cm}^2$ 로 조절되는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 방사선은 전자빔이며, 상기 전자빔의 조사 에너지는 $1 \text{ keV} \sim 10 \text{ MeV}$ 이고 총 전자빔 조사량은 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{20} \text{ electrons/cm}^2$ 로 조절되는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 범용 고분자 재료에 상전이 및 방사선 조사를 이용하여 다공성 탄소 멤브레인을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 생활용수와 공업용수를 대상으로 하는 물산업은 신흥공업국과 개발도상국 등의 급속한 산업화와 세계적인 기후 이상으로 인한 물 부족 현상을 해결할 수 있는 21세기 핵심 산업군으로 자리매김 하고 있다. 세계 물 산업과 관련된 시장 규모는 2013년 기준 5560억 달러로 추정되며, 2018년에는 6890억 달러의 규모로 급성장 될 유망사업 분야이다.

[0004] 축전식 탈염(capacitive deionization, CDI) 기술은 높은 비표면적을 갖는 전극에 전기화학적 원리를 이용하여 이온을 흡착 및 제거하는 기술로, 비교적 낮은 전위에서 작동하여 에너지 소비가 매우 작고, 전극 재생시 산, 염기 등의 유해한 화학 시약을 사용하지 않아 매우 친환경적인 기술이다. 이러한 CDI 기술은 초순수 제조, 보일러 수 제조, 발전소 냉각수 제조, 지하수 중의 환경오염 물질 제거, 해수 담수화 등 다양한 산업에서 광범위하게 요구되는 기술이다.

[0005] 현재 CDI용 전극 재료로는 활성 탄소가 주로 사용되고 있으며, 탄소 나노섬유, 탄소 에어로겔, 메조포러스 탄소, 탄소 나노튜브, 그래핀, 다공성 탄소 구(carbon sphere) 등의 탄소 재료도 많은 연구가 되고 있다. 그러나 연구되고 있는 탄소 재료들은 제조 공정이 어렵고, 대부분 가격이 매우 비싸고, 흡착 성능이 매우 떨어지는 등의 문제점을 가지고 있다.

[0006] CDI 기술에서 1세대 전극은 다공성 전극을 그대로 사용하는 것으로 탈염 효율이 너무 낮은 단점이 있다. 이를 해결하기 위해서 전극 표면에 이온선택성 이온교환막을 결합한 형태(2세대 전극)가 개발되었으며, 이러한 제품의 형태가 현재 상용화되어 있다. 이러한 전극 형태는 흡착 용량을 높이고 전기 저항을 줄일 수 있으며, 가격도 낮출 수 있는 장점이 있다.

[0007] 현재 주로 사용되고 있는 다공성 활성 탄소의 비표면적은 기공 크기에 큰 영향을 받으며, 활성 탄소 입자의 기공을 수 nm 이하로 제조함으로써 비표면적을 크게 높일 수 있는 것으로 알려져 있다. 하지만 CDI 공정에서 이러한 미세기공은 전기장의 중첩 효과로 전기흡착용량을 증가시키는데 큰 효과가 없는 것으로 보고되고 있다. 즉, 비표면적이 높은 활성 탄소를 사용하여 전극의 축전용량을 증가시키는 데에는 한계가 있다. 따라서 고효율의 전기 흡착용 전극을 개발하기 위해서는 전극의 구성 물질에 대한 연구와 함께 전극의 표면구조를 제어하여 흡착용량을 높일 수 있는 새로운 전극 제조 방법의 개발이 필요하다.

[0008] 종래의 기술로서 하기 특허문헌 1에서는 탄소전구체 및 상기 탄소전구체와 수소 결합하는 양친매성 블록 공중합

체를 반응시켜 나노 기공을 형성하는 단계, 자외선(UV)을 조사하여 상기 나노 기공 구조를 안정화시키고, 블록 공중합체의 유리전이온도(Tg)보다 20 내지 50℃ 높은 온도에서 열경화시키는 단계, 및 열경화된 화합물을 600 내지 800℃에서 탄화시켜 기공의 직경이 균일한 탄소 재료를 얻는 단계를 거쳐, 열경화 및 탄화 시 상기 나노 기공 구조가 유지되는 다공성 탄소 멤브레인 재료의 제조방법을 제공하고 있다.

- [0009] 상기의 방법은 특수한 양친매성 블록 공중합체를 필요로 하고, UV 조사시 박막 두께에 제한이 있으며, UV에 의하여 경화되는 재료가 매우 한정적인 단점이 있다. 또한, UV 조사 후 열경화 공정을 진행하여 기공이 막힐 가능성이 있고, 에너지 소모가 많고 시간이 오래 걸리는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1425374호

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) Y. Liu, C. Nie. X. Liu, X. Xu, Z. Sun, L. Pan, RSC Advances, 5, 15205-15225 (2015)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 이에, 상기 문제점을 극복하기 위하여 본 발명자들은 방사선을 이용한 탄소 소재 개발 연구를 진행하던 중 비교적 저렴한 전구체 소재로부터 CDI용 다공성 탄소계 전극 재료를 제조할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.
- [0014] 따라서, 본 발명의 목적은 범용 고분자 재료에 상전이 및 방사선 조사를 이용하여 다공성 전도성 탄소 멤브레인을 보다 저렴하고 손쉽게 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 측면에 따른 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법은, 고분자를 용매에 용해시킨 고분자 용액을 기판 상에 도포하여 고분자 박막을 형성하는 단계; 상기 형성된 고분자 박막에 상전이를 수행하여 다공성 고분자 박막을 제조하는 단계; 상기 제조된 다공성 고분자 박막에 방사선을 조사하여 상기 다공성 고분자 박막을 가교시키는 단계; 및 상기 가교된 다공성 고분자 박막을 탄화시켜 다공성 탄소 멤브레인을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0017] 여기서, 상기 고분자는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 및 폴리설폰(polysulfone, PSF)을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0018] 상기 용매는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 및 N-메틸피롤리돈, 톨루엔을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0019] 상기 고분자 용액은 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐피롤리돈, 및 디메틸설폰 중에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 상전이는 상기 고분자 박막이 도포된 기판을 비용매에 침지하여 수행될 수 있으며, 상기 비용매는 물, 알코올류, 또는 이들의 혼합용액일 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 상전이는 상기 비용매에 침지하기 전에 증기 유도에 의한 상전이를 수행하는 단계를 더 포함할 수

있다.

[0022] 상기 기판은 비전도성 기판으로서, 실리콘 기판, 유리 기판, 또는 석영 기판일 수 있다.

[0023] 상기 방사선은 이온빔이며, 상기 이온빔의 조사 에너지는 1 keV ~ 1 MeV이고, 총이온 조사량은 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{19}$ ions/cm²로 조절될 수 있다.

[0024] 상기 방사선은 전자빔이며, 상기 전자빔의 조사 에너지는 1 keV ~ 10 MeV이고 총 전자빔 조사량은 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{20}$ electrons/cm²로 조절될 수 있다.

발명의 효과

[0026] 이상과 같이, 본 발명에 따른 방사선을 이용한 다공성 탄소 멤브레인 제조 방법은 다공성 전도성 탄소 재료의 합성 공정 없이 값싼 범용 고분자 재료를 이용하여 다공성 전도성 탄소 멤브레인을 저렴하고 손쉽게 제조할 수 있고, 시간 및 에너지 소모가 많은 열안정화 공정이 필요하지 않으며, 가교제 등의 유해한 첨가물을 필요로 하지 않아, 공정이 매우 간단하고 깨끗하다는 장점이 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따르면, 방사선을 이용한 다공성 전도성 탄소 멤브레인 제조 방법에 따라 제조된 탄소 멤브레인은 CDI용 전극뿐만 아니라, 유기발광소자, 트랜지스터, 메모리소자 등과 같은 다양한 전자소자, 뉴런온칩, 바이오센서 등과 같은 바이오전자소자, 태양전지, 이차전지, 연료전지 등 에너지소자 등 다양한 분야들에도 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 상전이 및 방사선을 이용한 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 다공성 탄소 멤브레인을 주사전자현미경으로 촬영한 사진이다.

도 3는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 탄소 멤브레인들에 대하여 푸리에변환 적외선 분광기(FT-IR)를 이용하여 분광 스펙트럼을 측정한 그래프이다.

도 4는 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소 멤브레인들에 대한 라만 분광스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 다공성 탄소 멤브레인들의 전도도를 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0032] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로

이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0035] 본 발명은 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 범용 고분자 재료에 상전이 및 방사선 조사를 이용하여 다공성 탄소 멤브레인을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0036] 이하, 본 발명에 따른 다공성 탄소 멤브레인의 제조방법을 구현에 및 실시예와 도면을 참조하여 각 단계별로 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 탄소 멤브레인의 제조 방법은 고분자 용액을 기판 위에 도포하여 고분자 박막을 형성하는 단계; 상기 도포된 고분자 박막을 비용매 용액에 담가 상전이를 수행하여 다공성 고분자 박막을 제조하는 단계; 상기 제조된 다공성 고분자 박막에 방사선을 조사하여 상기 고분자 박막을 가교시키는 단계; 및 상기 제조된 가교된 다공성 고분자 박막을 탄화시켜 다공성 탄소 멤브레인을 제조 단계;를 포함할 수 있다 (도 1 참조).
- [0040] 먼저, 본 발명에 일 실시예에 따르면, 기판 상에 고분자 박막을 형성하기 위하여 기판 상에 고분자 용액을 기판 위에 회전 도포한다.
- [0041] 이때, 사용되는 고분자는 일반적으로 입수 용이한 범용 고분자로서, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐리덴플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 및 폴리설향(polysulfone, PSF)을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있고, 이러한 고분자를 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0042] 상기 고분자 용액 제조시 고분자 용액의 농도는 0.1 ~ 20 중량%로 하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 고분자 용액 제조에 사용되는 용매는 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설향사이드(DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), 톨루엔(Toluene) 등을 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 고분자 용액 제조시 0.1 중량 % 미만의 농도로 고분자 용액을 제조할 경우 박막이 잘 형성되지 않는 문제가 발생할 수 있으며, 20 중량% 초과 농도로 제조할 경우 용액 제조가 매우 힘들거나, 불투명한 박막이 형성되는 문제가 발생할 수 있으며, 또한 두꺼운 막이 형성되어 전자빔이나 이온빔 등의 방사선이 통과하지 못하는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0044] 한편, 상기 고분자 용액은 제조되는 탄소 멤브레인의 표면 또는 내부에 형성되는 기공의 형태와 크기를 조절하기 위하여 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 첨가제는 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 및 디메틸설향(DMSO2), 메틸셀로솔브(methyl cellosolve), 글리세롤, 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 글리콜, 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 글리콜 반복 단위를 포함한 폴리알킬렌 글리콜, LiCl, LiClO4, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤(Acetone), 인산, 프로피온산, 아세트산, 실리카(SiO₂), 피리딘 및 폴리비닐피리딘으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 탄소 멤브레인의 구체적인 물성이나 용도와 생성되는 기공의 크기와 분포 등을 고려하여 적절한 함량으로 사용할 수 있으며, 예를 들어 상기 고분자 수지 조성물 중 0.1 내지 90중량%로 포함될 수 있다.
- [0046] 상기 기판은 비전도성 기판으로서, 바람직하게는 실리콘 기판, 유리 기판, 또는 석영 기판을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 그 다음, 상기 기판 상에 도포된 고분자 박막에 상전이를 수행하여 기공 구조를 갖는 다공성 고분자 박막을 제조하게 된다.
- [0049] 상전이는 고분자 박막이 도포된 상기 기재를 비용매에 침지하여 수행된다. 비용매에 의한 상전이는 상기 고분자의 온도 또는 비용매 (nonsolvent)등을 적절히 사용하여 고분자와 용매와의 상분리를 일으켜 기공을 형성하는 방법으로서 상분리 조건에 따라 제조된 다공성 박막의 특성이 결정된다.
- [0050] 비용매에 의한 상전이는 상기 기재 상에 도포된 고분자 박막을 비용매에 침지시켜서 내부 기공을 형성하여 다공

성 고분자 박막을 제조하는 단계이다. 이때 사용될 수 있는 비용매로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 물, 글라이콜류, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0051] 한편, 상기 비용매에 의한 상전이 이전에 증기 유도에 의한 상전이를 수행하여 고분자 박막 표면에 소정을 기공을 형성할 수 있다. 상기 기재 상에 도포된 고분자 수지 조성물을 상대 습도 10% 내지 100%의 공기에 노출하는 증기 유도 상전이 단계에서는, 상기 기재 상에 도포된 고분자 수지 조성물을 습한 공기에 노출시킴으로서 수지 조성물 표면에 소정의 기공을 형성시킬 수 있다. 상기 증기 유도 상전이 단계는 상대 습도 10% 내지 100%, 바람직하게는 50% 내지 100%에서 이루어질 수 있다. 또한, 상기 증기 유도 상전이 단계는 0 내지 300℃의 온도에서 1초 내지 10분 동안 진행될 수 있고, 0 내지 50℃의 온도에서 5분 이내의 시간 동안 진행될 수 있다.

[0052] 상기 비용매에 의한 상전이는, 상기 증기 유도 상전이에 의한 결과물을 0 내지 90℃의 온도를 갖는 비용매에 10분 내지 24시간 동안 침전시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0054] 다음으로는, 상기 상전이 수행된 다공성 고분자 박막에 방사선을 조사하여 가교시키는 단계를 수행한다. 구체적으로, 상기 제조된 다공성 고분자 박막을 이온빔, 전자빔, 감마선 등의 방사선을 조사하여 고분자 박막이 가교될 수 있도록 하며, 이에 따라 상전이에 의해 형성된 다공성 구조가 안정화된다.

[0055] 상기 방사선 조사는 고분자의 열적 변형 및 분해를 방지하기 위하여 상온에서 수행되는 것이 바람직하며, 진공, 질소 등 불활성 분위기하에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0056] 상기 방사선은 이온빔, 전자빔, 감마선, 중성자빔, X-선 또는 자외선이 사용될 수 있다.

[0057] 이온빔을 조사하는 경우, 주입 가스로는 수소, 헬륨, 아르곤, 네온 또는 제논 등의 가스들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 전류밀도는 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하로 조절하는 것이 바람직하다. 이온빔 조사 에너지는 1 keV ~ 1 MeV로 주입될 수 있고, 총이온 조사량은 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{19} \text{ ions}/\text{cm}^2$ 로 조절되는 것이 바람직하다. 상기 총이온 조사량이 $1 \times 10^{10} \text{ ions}/\text{cm}^2$ 미만인 경우, 고분자가 충분히 가교되지 않아 탄화시 탄화수율이 매우 낮은 문제점이 있고, $1 \times 10^{19} \text{ ions}/\text{cm}^2$ 를 초과하여 조사하는 경우에는 고분자의 열적 변형 또는 분해가 발생하는 문제점이 있다.

[0058] 전자빔을 조사하는 경우, 전자빔의 에너지는 1 keV ~ 10 MeV이고 총 전자빔의 조사량은 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{20} \text{ electrons}/\text{cm}^2$ 로 조절되는 것이 바람직하다. 총 전자빔의 조사량이 $1 \times 10^{14} \text{ electrons}/\text{cm}^2$ 미만인 경우, 고분자가 충분히 가교되지 않아 탄화수율이 낮은 문제점이 있고, $1 \times 10^{20} \text{ electrons}/\text{cm}^2$ 를 초과하여 조사하는 경우에는 고분자의 열적 변형 또는 분해가 발생하는 문제점이 있다.

[0059] 감마선을 조사하는 경우, 총 감마선의 조사량은 50 ~ 10,000 kGy로 조절되는 것이 바람직하다. 총 감마선 조사량이 50 kGy미만인 경우, 고분자가 충분히 가교되지 않아 탄화수율이 낮은 문제점이 있고, 10,000 kGy를 초과하여 조사하는 경우에는 고분자의 열적 변형 또는 분해가 발생하는 문제점이 있다.

[0061] 마지막으로, 상기 가교된 다공성 고분자 박막을 탄화하여 다공성 탄소 멤브레인으로 제조하는 단계로서, 이 단계에서는 탄화반응을 통해 탄소계 재료들에서 나타나는 방향족 육각형 C=C 결합을 생성시킴으로서 다공성 탄소 멤브레인에 전도성을 부여하게 된다.

[0062] 구체적으로, 상기 가교된 다공성 고분자 박막을 800 ℃ ~ 1400 ℃의 비활성 분위기가 유지되는 가열로에서 탄화하여 다공성 탄소 멤브레인을 형성할 수 있다. 800 ℃ 보다 낮게 가열로가 유지되는 경우 탄화반응이 효과적으로 진행되지 않아 전기적 특성이 감소하는 문제가 발생할 수 있으며, 1400 ℃ 보다 높게 유지되는 경우 더 이상의 전기적 특성의 향상을 보이지 않는다. 상기 탄화반응에서 다공성 고분자 박막 1시간 ~ 3시간 동안 가열됨으로써 완전히 탄화시킬 수 있다. 또한, 추가적으로 탄화반응을 보다 효율적으로 하기 위해, 200 ℃ ~ 400 ℃의 온도구간에서 1시간 ~ 3시간 동안 열안정화 단계를 진행할 수 있다. 상기의 탄화반응 동안에는, 비활성 분위기를 유지하기 위하여 비활성 기체로서 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 또는 제논을 사용할 수 있으며, 전기적 특성의 향상을 위하여 2 ~ 5%의 수소를 포함하여 사용할 수 있다.

- [0064] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0066] [실시예 1] 이온빔을 이용한 폴리아크릴로니트릴로부터 다공성 탄소 멤브레인 제조
- [0067] 5 g의 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 95 g의 DMF에 용해하여 5wt%의 PAN 용액을 제조하였다. 상기에서 제조한 폴리아크릴로니트릴 용액을 기관 위에 회전 도포하여 폴리아크릴로니트릴 박막을 형성하였다.
- [0068] 상기 제조된 폴리아크릴로니트릴 박막을 비용매인 증류수에 24시간 동안 침지하여 상전이 현상을 발생시켜 기공 구조를 갖는 다공성 폴리아크릴로니트릴 박막을 제조하였다. 제조된 다공성 폴리아크릴로니트릴 박막을 증류수로 세척한 후 진공오븐에서 건조하였다.
- [0069] 그 다음, 상기 건조된 다공성 폴리아크릴로니트릴 박막에 수소(H⁺) 이온빔을 1×10^{15} ions/cm², 5×10^{15} ions/cm², 1×10^{16} ions/cm² 및 2×10^{16} ions/cm²의 조사량으로 조사하여 다공성 고분자 박막의 가교반응을 수행하였다. 이때, 이온빔 조사에 사용된 이온빔 장치는 최대 300 keV의 이온빔 에너지를 공급할 수 있는 장치를 사용하였다.
- [0070] 다음으로는, 상기 이온빔 조사된 다공성 폴리아크릴로니트릴 박막을 튜브형 가열로에 넣고, 질소 분위기를 유지하면서 1000 °C에서 1시간 동안 탄화반응을 수행하였다. 상기 탄화반응의 결과로서 다공성 탄소 멤브레인을 얻었다.
- [0072] [실시예 2] 이온빔을 이용한 폴리설폰으로부터 다공성 탄소 멤브레인의 제조
- [0073] 상기 실시예 1에서 폴리아크릴로니트릴 대신 폴리설폰을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법에 의해 다공성 탄소 멤브레인을 제조하였다.
- [0075] [실시예 3] 전자빔을 이용한 폴리아크릴로니트릴로부터 다공성 탄소 멤브레인의 제조
- [0076] 상기 실시예 1의 이온빔 대신 500 kGy의 조사량으로 전자빔 조사한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법에 의해 다공성 탄소 멤브레인을 제조하였다.
- [0078] [비교예 1] 열안정화 방법을 이용한 다공성 탄소 멤브레인의 제조
- [0079] 폴리아크릴로니트릴을 DMF에 용해하여 5 중량%인 폴리아크릴로니트릴 용액을 제조하였다. 상기에서 제조한 폴리아크릴로니트릴 용액을 실리콘 기관 위에 회전 도포하여 폴리아크릴로니트릴 박막을 형성하였다.
- [0080] 상기 형성된 폴리아크릴로니트릴 박막을 비용매인 증류수에 24시간 동안 침지하여 상전이 현상을 발생시켜 기공 구조를 갖는 다공성 고분자 박막을 제조하였다. 제조된 다공성 고분자 박막을 증류수로 세척한 후 진공오븐에서 건조하였다.
- [0081] 그 다음, 상기 건조된 다공성 폴리아크릴로니트릴 박막을 공기 중에서 250 ~ 300 °C에서 4시간 열처리하여 안정화시킨 다공성 폴리아크릴로니트릴 박막을 제조하였다.
- [0082] 다음으로는, 상기 안정화된 다공성 폴리아크릴로니트릴 박막을 튜브형 가열로에 넣고, 질소분위기를 유지하면서 1000 °C에서 1시간 동안 탄화반응을 수행하였다. 상기 탄화반응의 결과로서 다공성 탄소 멤브레인을 얻었다.
- [0084] 상기 실시예 및 비교예의 조건을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

[0085]

구분	사용한 중합체 종류	사용한 방사선 조사 에너지 (keV)	사용한 방사선 종류	방사선 조사량
실시예1	폴리아크릴로니트릴	150	수소(H^+) 이온빔	2×10^{15} ions/cm ² ~ 5×10^{15} ions/cm ²
실시예2	폴리설펜	150	수소(H^+) 이온빔	2×10^{15} ions/cm ² ~ 5×10^{15} ions/cm ²
실시예3	폴리아크릴로니트릴	30	전자빔	1×10^{16} electrons/cm ² ~ 1×10^{18} electrons/cm ²
비교예1	폴리아크릴로니트릴	-	-	-

[0087] [시험예 1] 공정 진행에 따른 폴리아크릴로니트릴의 형태학 분석

[0088] 상기 실시예 1에서 5×10^{15} ions/cm²의 수소 이온빔을 조사하여 형성한 다공성 탄소 멤브레인을 주사전자현미경으로 분석하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0089] 도 2는 본 발명의 실시예 1에서 PAN으로부터 제조된 다공성 탄소 멤브레인 및 비교예 1에서 제조된 탄소 멤브레인에 대하여 주사전자현미경(제조사: JEOL, 모델명: JSM-6390)으로 촬영한 사진들이다.

[0090] 구체적으로, 도 2의 (a)는 상전이 후 다공성 PAN 박막, (b)는 수소 이온이 조사된 다공성 PAN 박막, (c)는 수소 이온 조사된 다공성 PAN 박막의 탄화 후 주사전자현미경 사진(3000배)이다. 각 사진 안의 확대 사진은 15000배 확대하여 촬영한 사진이다.

[0091] 도 2의 (a)로부터 상전이에 의하여 다공성 PAN 박막이 잘 형성되었음을 확인할 수 있었고, (b)로부터 수소 이온이 조사된 후에 다공성 PAN 박막이 큰 구조적 변화없이 잘 유지되고 있음을 확인하였다. 최종 (c)로부터 탄화 후에 다공성 탄소 멤브레인이 잘 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0092] 도 2의 (d)로부터 상전이된 다공성 PAN 박막이 열안정화 과정동안 기공이 막혀버림을 확인할 수 있으며, 최종 탄화 후에 이러한 기공이 거의 없어 표면에 기공 형태만 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0093] 상기의 결과를 바탕으로 이온빔 조사에 의해 PAN의 가교 반응이 효과적으로 진행되어 탄화 후에 다공성 탄소 멤브레인이 잘 형성되었음을 알 수 있었으며, 기존 열안정화 방법보다 효과적으로 다공성 박막을 형성할 수 있음을 확인하였다.

[0095] [시험예 2] 이온빔이 조사된 PAN 박막의 탄화 전, 후의 화학 구조 분석

[0096] 실시예 1에서 5×10^{15} ions/cm²의 이온빔을 조사하여 형성한 다공성 탄소 멤브레인의 화학 구조를 분석하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR, 제조사: Varian, 모델명: 640-IR)로 스펙트럼을 측정하였고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

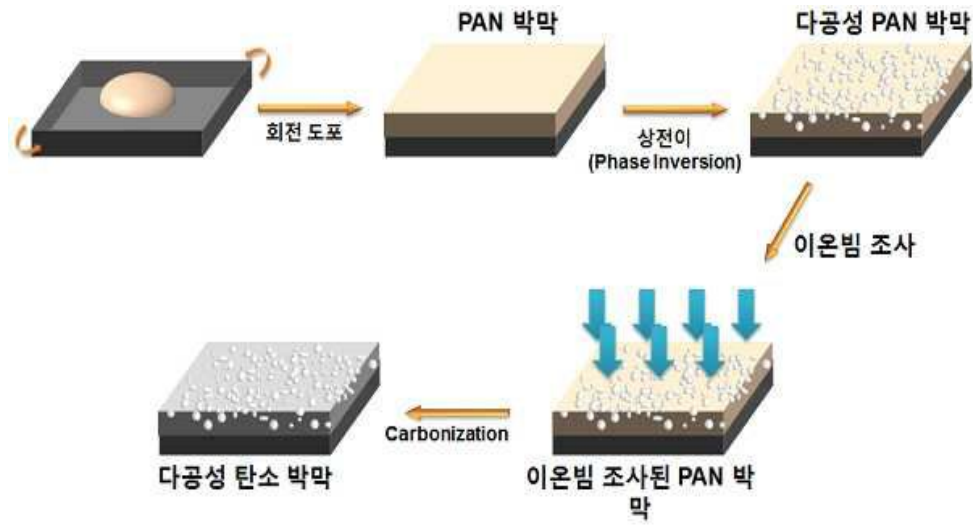
[0098] 도 3는 본 발명에 따라 제조된 다공성 탄소 멤브레인에 대하여 푸리에변환 적외선 분광기를 이용하여 분광 스펙트럼을 측정한 그래프이다. 구체적으로, 도 3의 (a)는 순수한 PAN의 적외선 분광 스펙트럼이고 (b)는 이온빔

조사된 PAN 박막이며 (c)는 탄화 후 박막의 적외선 분광 스펙트럼이다.

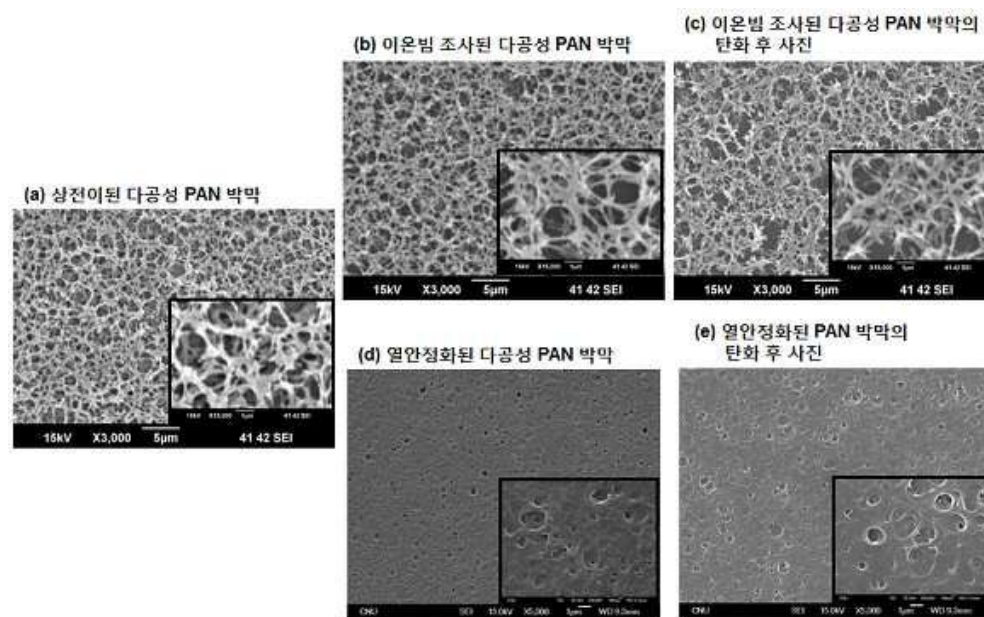
- [0099] 도 3의 (a)와 (b)에 나타난 바와 같이 5×10^{15} ions/cm²의 이온빔을 조사한 PAN 박막의 경우 순수한 PAN과 비교했을 때, 가교구조의 형성으로 인한 C=O 피크들의 부분이 넓어짐을 제외하고는 거의 동일한 피크 특성을 보였다.
- [0100] 반면, 도 3의 (c)의 탄화 후의 적외선 분광 스펙트럼에서는, 탄소나노튜브, 흑연, 그래핀 등과 같은 탄소계 재료들에서 나타나는 방향족 육각형 C=C 결합 특성 피크가 새롭게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0101] 상기의 결과를 바탕으로 이온빔 조사에 의하여 PAN의 가교 구조가 효과적으로 형성되었음을 확인할 수 있었고, 탄화 반응을 통해서 방향족 육각형 탄소구조가 잘 형성되었음을 증명할 수 있었다.
- [0103] [시험예 3] 이온빔 조사에 의해 형성된 다공성 탄소 멤브레인의 방향족 육각형 탄소구조의 분석
- [0104] 상기 실시예 1에서 형성된 다공성 탄소 멤브레인의 방향족 육각형 탄소구조의 형성 여부를 확인하기 위해서 라만분광기(제조사: Horiba jobin-Yvon, 모델명: LabRam HR)를 이용하여 구조 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0105] 도 4의 (a)는 실시예 1에서 이온빔 조사를 이용하여 제조된 다공성 탄소 멤브레인과 열안정화 방법에 의해 제조된 탄소 멤브레인의 라만 분광스펙트럼이다.
- [0106] 도 4의 (a)에 나타난 바와 같이, 제조된 탄소 멤브레인의 분광스펙트럼은 모두 1580 cm⁻¹와 1350 cm⁻¹에서 피크를 가지고 있음을 확인하였다. 상기의 두 피크는 방향족 육각형 구조를 갖는 흑연계 재료들에서 존재하는 피크로 알려져 있다. 구체적으로 1580 cm⁻¹에서의 피크(G-peak)는 전도성을 나타내는 탄소구조가 형성되었음을 의미하고, 1350 cm⁻¹에서의 피크(D-peak)는 탄소화 과정에서 완벽한 결정구조가 아닌 무정형의 탄소구조가 형성되었음을 의미한다.
- [0107] 상기의 결과를 통해서 다공성 탄소 멤브레인에 방향족 육각형 탄소구조가 잘 형성되었음을 확인하였다.
- [0108] 도 4의 (b)는 (a)에서 D-와 G-peak의 크기의 비(I_D/I_G)를 나타낸 그래프이다. 도 4의 (b)에 나타난 바와 같이, (I_D/I_G) 값이 이온빔 조사를 하여 제조된 탄소박막의 (I_D/I_G) 값이 더 작음을 확인하였으며, 이러한 결과로부터 이온빔 조사 방법이 열안정화 방법보다 우수함을 확인할 수 있었다.
- [0110] [시험예 4] 이온빔 조사에 의해 형성된 다공성 탄소 멤브레인의 전도도 측정
- [0111] 실시예 1에서 형성된 다공성 탄소 멤브레인의 전도도를 저항측정기(제조사: Advanced Instrument Technology, 모델명: SR-1000N)를 이용하여 측정하였고 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0112] 도 5는 실시예 1과 비교예 1에서 형성된 다공성 탄소 멤브레인들의 전도도를 비교한 그래프이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 비교예 1에서 열안정화 방법에 의하여 제조된 탄소 멤브레인의 전도도는 320 S/cm를 나타낸 반면, 실시예 1에 따라 형성된 다공성 탄소 멤브레인들은 보다 높은 전도성을 보였으며, 이온빔 따라 최대 430 S/cm를 나타내었다.
- [0113] 상기의 결과를 바탕으로 본 발명에 따른 다공성 탄소 멤브레인의 전도성이 향상됨을 확인하였다.
- [0115] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

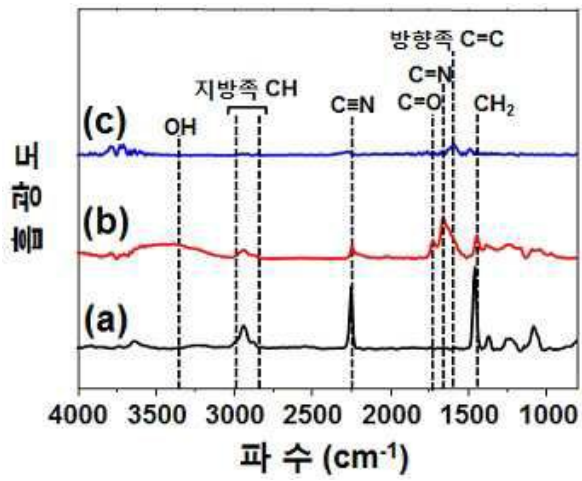
도면1



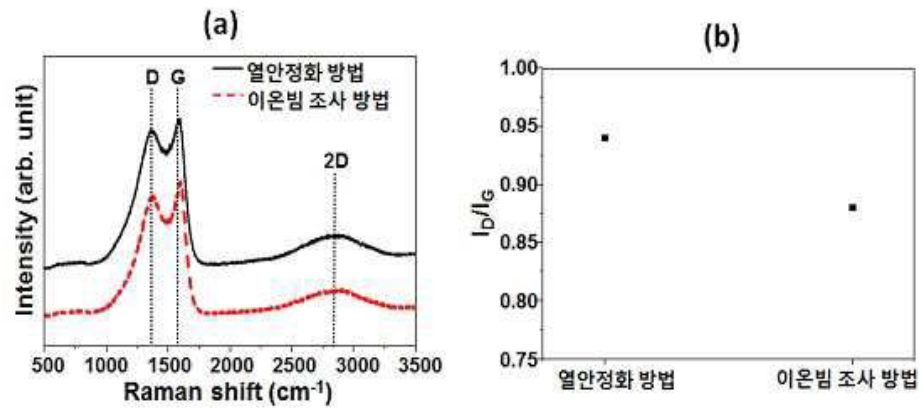
도면2



도면3



도면4



도면5

