(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0022982
(43) 공개일자 2022년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/312 (2017.01) *B01J 20/20* (2018.01)
B01J 20/28 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
H01G 11/26 (2013.01) *H01G 11/32* (2013.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/312 (2021.01)
B01J 20/20 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2020-0104331
(22) 출원일자 2020년08월20일
심사청구일자 2020년08월20일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
최재학
대전광역시 유성구 유성대로783번길 38, 104동 1702호(장대동, 월드컵패밀리타운)
이병민
경기도 안양시 만안구 연현로79번길 105, 105동 903호 (석수동, 석수 엘지 빌리지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

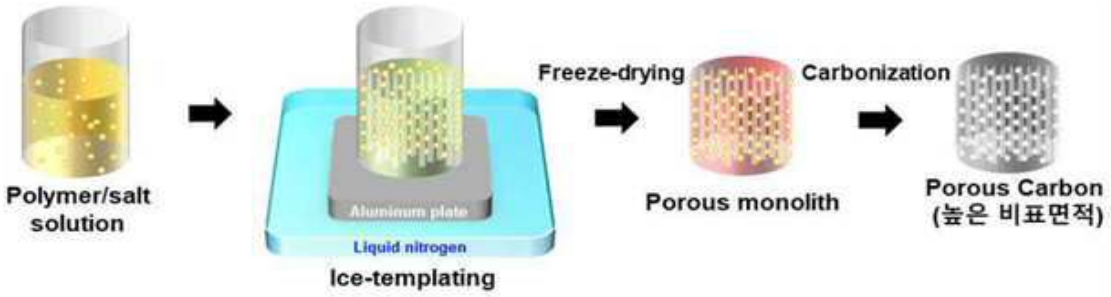
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **고비표면적을 갖는 다공성 탄소 재료 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 다공성 탄소 재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 수용성 고분자 및 염의 혼합물을 이용하여, 활성화 단계를 추가하지 않아도 계층적 구조를 포함하고 기공 물성이 우수하고 고비표면적을 갖는 다공성 탄소 재료에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 20/28057 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
H01G 11/26 (2021.01)
H01G 11/32 (2021.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 4/96 (2013.01)
C01P 2004/34 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)

(72) 발명자
홍성권
세종특별자치시 보듬4로 111, 1903-603(도담동, 도램마을19단지)

김성수
대전광역시 유성구 북유성대로 147, 209-3103

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168308
과제번호	20164010201070
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성사업
연구과제명	미래시장 선점을 위한 LIB 음극 기술리더 양성 고급트랙
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

a)수용성 고분자 및 염을 물에 용해하여 고분자 수용액을 제조하는 단계;

b)상기 고분자 수용액을 냉각 및 건조하여 다공성 모노리스를 제조하는 단계; 및

c)상기 다공성 모노리스를 비활성기체 분위기에서 탄화하여 다공성 탄소 재료를 제조하는 단계;를 포함하는 고비표면적 다공성 탄소 재료 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다공성 모노리스는 계층적 기공 구조를 갖는 것인 다공성 탄소 재료 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 수용성 고분자는 비닐알코올계 중합체, 비닐피롤리돈 중합체, 셀룰로오스계 유도체, 키틴·키토산 유도체, 알킬렌옥사이드계 중합체 및 다당체류에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 다공성 탄소 재료 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 염은 할로겐염, 암모늄염, 탄산염, 황산염, 질산염 및 인산염을 포함하는 다공성 탄소재료 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 고분자 수용액은 수용성 고분자 및 염이 1: 0.001 내지 100 중량비인 다공성 탄소재료 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 고분자 수용액은 수용성 고분자를 0.001 내지 150 중량% 포함하는 것인 다공성 탄소재료 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 냉각은 -200 내지 20℃의 온도에서 1 내지 600 분에서 실시되는 것인 다공성 탄소재료 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 건조는 -200 내지 25℃의 온도에서 1 내지 900 mTorr로 감압하여 0.1 내지 240시간에서 실시되는 것인 다공성 탄소재료 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 c) 단계에서의 탄화조건은 1 내지 20 ℃/min로 승온하여 100 내지 3000℃에서 탄화하는 것인 다공성 탄소

재료 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 c) 단계이후, 활성화 처리를 더 포함하는 것인 다공성 탄소재료 제조방법.

청구항 11

염과 수용성 고분자의 동결건조 및 탄화에 의한 다공성 탄소골격을 가지며, 비표면적이 500 m^2/g 이상이고, 기공 표면적 V는 하기 식 1을 만족하는 것인 다공성 탄소 재료.

[식 1]

$$V = \frac{v_1}{v_1 + v_2} \times 100 \geq 40\%$$

(상기 V_1은 Barrett-Joyner-Halenda (B-J-H)법으로 측정으로 측정한 메조 및 마크로 포어의 부피이며, 상기 V_2는 t-plot method로 측정으로 측정한 마이크로 포어의 부피이다.)

청구항 12

제 11항의 다공성 탄소 재료를 포함하는 전기화학소자.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 전기화학소자는 슈퍼캐패시터, 이차전지, 일차전지 및 연료전지를 포함하는 것인 전기화학소자.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 슈퍼캐패시터는 전류 밀도가 1 A/g일 때, 비축전용량이 100 F/g 이상인 것인 전기화학소자.

청구항 15

제 11항의 다공성 탄소 재료를 포함하는 흡착재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 탄소 재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 수용성 고분자 및 염의 혼합물을 이용하여, 활성화 단계를 추가하지 않아도 계층적 구조 및 고비표면적을 갖는 다공성 탄소 재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다공성 소재는 촉매 또는 흡착제의 지지체로 흔히 사용되는 물질로서, 기공의 크기, 상호연결성 등에 따라 이차전지 등의 에너지 저장 장치 뿐만 아니라, 흡수제 및 수처리 시스템 등의 환경 분야에 널리 이용된다.

[0003] 상기 다공성 소재로서 그래핀, 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유와 같은 다공성 탄소 소재는 높은 비표면적을 가질 뿐만 아니라, 열적, 화학적 안정성이 우수하고, 전도성, 경제성 등의 이유로 촉매, 기체의 저장 분리 및 에너지의 저장 등 다양한 산업분야에 널리 활용되고 있다.

[0004] 다공성 탄소 소재는 다공성 고분자 소재를 제조한 후, 이를 안정화시키고 탄화하여 제조될 수 있으며, 구체적으로, 상기 다공성 고분자 재료로서 종래 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐리덴 플로라이

드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine, PEI), 폴리술폰(Polysulfone, PSf) 및 셀룰로오스 유도체 등의 고분자를 유기 용매에 녹인 후, 비용매 상분리법 또는 열유도 상분리법 등의 방법으로 고분자 기공을 형성하고, 탄화 단계 및 활성화 단계를 거쳐 다공성 탄소 소재를 제조한다.

[0005] 상기 다공성 탄소 소재의 경우, 상기 고분자를 용해시키는데 디메틸설폭사이드(Dimethyl Sulfoxide, DMSO), 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF) 또는 n-메틸피롤리돈(N-Methylpyrrolidone, NMP) 등의 유기용매를 사용함으로써 환경오염을 발생시키는 점이 있다.

[0006] 또한, 상기 다공성 탄소 소재는 비표면적을 넓히기 위해 활성화 공정을 추가해야 되는 점의 문제점이 있다. 상기 활성화 방법은 물리적 및 화학적 과정을 통해서 시행되는데, 상기 과정을 통해 시간과 에너지 소모, 잔존 화학물질의 제거를 위한 후처리 공정 등이 추가로 요구되어 대량생산이 어렵고, 환경문제가 발생할 수 있다.

[0007] 이에 따라, 상기 활성화 단계를 포함하지 않고도 비표면적을 높일 수 있는 방법과 유기용매를 사용하지 않고 친환경적인 소재를 사용하는 방법 등이 연구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 제10-2020-0044598호 (2020.04.29)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 활성화 단계를 추가하지 않아도 종래 활성화단계를 포함하는 다른 제조방법에 비하여 더욱 높은 비표면적을 가지는, 계층적 기공 구조의 고비표면적 다공성 탄소 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 보다 구체적으로, 상기 수용성 고분자 및 염을 사용하여 고비표면적 다공성 탄소 재료를 제조함으로써, 용매로 친환경 물질인 물을 사용함과 동시에 활성화 단계가 없어도 고비표면적을 갖는 다공성 탄소 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 수용성 고분자와 염의 혼합물을 냉각, 건조 및 탄화하여 다공성 탄소 재료를 제조함으로써, 기공 구조의 제어가 용이하며, 활성화 단계를 생략함에 따라 대량 생산이 가능한 다공성 탄소 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한, 상기 다공성 탄소 재료는 계층적 구조 및 향상된 비표면적을 가지며 전기화학적 특성이 우수한 다공성 탄소 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은

[0014] a)수용성 고분자 및 염을 물에 용해하여 고분자 수용액을 제조하는 단계;

[0015] b)상기 고분자 수용액을 냉각 및 건조하여 다공성 모노리스를 제조하는 단계; 및

[0016] c)상기 다공성 모노리스를 비활성기체 분위기에서 탄화하여 다공성 탄소 재료를 제조하는 단계;를 포함하는 고비표면적 다공성 탄소 재료 제조방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 다공성 모노리스는 계층적 기공 구조를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 수용성 고분자는 비닐알코올계 중합체, 비닐피롤리돈 중합체, 셀룰로오스계 유도체, 키틴·키토산 유도체, 알킬렌옥사이드계 중합체 및 다당체류에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 염은 할로겐염, 암모늄염, 탄산염, 황산염, 질산염 및 인산염을 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 고분자 수용액은 수용성 고분자 및 염이 1: 0.001 내지 100 중량비일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 고분자 수용액은 수용성 고분자를 0.001 내지 150 중량% 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 냉각은 -200 내지 20℃의 온도에서 1 내지 600 분에서 실시되는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 건조는 -200 내지 25℃의 온도에서 1 내지 900 mTorr로 감압하여 0.1 내지 240 시간에서 실시되는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 c) 단계에서의 탄화조건은 1 내지 20 ℃/min로 승온하여 100 내지 3000℃에서 탄화하는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 c) 단계이후, 활성화 처리를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 양태에 따라, 염과 수용성 고분자의 동결건조 및 탄화에 의한 다공성 탄소골격을 가지며, 비표면적이 500 m^2/g 이상이고, 기공 표면적이 하기 식 1을 만족하는 것인 다공성 탄소 재료를 제공할 수 있다.

[0027] [식 1]

$$V = \frac{v_1}{v_1 + v_2} \times 100 \geq 40\%$$

[0028]

[0029] (상기 V_1은 Barrett-Joyner-Halenda (B-J-H)법으로 측정으로 측정한 메조 및 마크로 포어의 부피이며, 상기 V_2는 t-plot method로 측정으로 측정한 마이크로 포어의 부피이다.)

[0030] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 다공성 탄소 재료를 포함하는 전기화학소자를 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 전기화학소자는 슈퍼캐패시터, 이차전지, 일차전지 및 연료전지 등을 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 슈퍼캐패시터는 전류 밀도가 1 A/g일 때, 비축전용량이 100 F/g 이상일 수 있다.

[0033] 본 발명의 다른 양태에 따라, 상기 다공성 탄소 재료를 포함하는 흡착재를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명은 수용성 고분자 및 염을 사용하여 다공성 탄소 재료를 제공함에 따라 친환경적이고 제조비용이 저렴할 뿐 아니라, 탄화 후에 활성화 단계를 추가하지 않아도 고비표면적을 가질 수 있어, 제조 공정이 간단하고 대량 생산이 가능한 장점을 가진다.

[0035] 또한, 본 발명은 상기 다공성 탄소 재료를 제조할 때 염의 함량만 조절하여도 비표면적 및 기공 크기를 제어할 수 있는 장점을 가진다.

[0036] 또한, 본 발명은 다공성 탄소 재료의 내부 기공이 상호 연결된 계층적 구조를 가지고 있어 향상된 비표면적을 가지며 전도성이 우수할 뿐만 아니라 열적, 기계적 특성이 뛰어나고, 나아가 전기화학적 특성, 촉매 또는 흡착 성능 효율을 극대화할 수 있는 효과를 가진다.

[0037] 또한, 본 발명은 이차전지, 연료전지, 슈퍼캐패시터 등과 같은 전극소자 및 축전식 탈염 등의 수처리 시스템 및 염료, 방사성 물질 또는 중금속 물질 흡착제와 같은 다양한 분야에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 다공성 탄화 재료 제조 방법의 흐름도를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 양태에 따라 제조된 비교예 및 실시예의 다공성 탄소 재료의 질소 흡/탈착 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 양태에 따라 제조된 비교예 및 실시예의 다공성 탄소 재료의 기공 크기 분포를 나타내는

그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 양태에 따라 제조된 비교예 및 실시예의 다공성 탄소 재료의 비축전 용량을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0040] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0041] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0042] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0043] 본 발명에서의 용어, “마이크로포어(micropore)”는 내부 기공의 평균직경이 2 nm 미만인 것을, “메조포어(mesopore)”는 내부 기공의 평균직경이 2 nm 내지 50 nm인 것을, “마크로포어(macropore)”는 내부 기공의 평균직경이 50 nm 초과인 것을 의미한다.

[0044] 또한, 본 발명에서의 용어, “포어”와 “기공”은 동일한 의미이다.

[0045] 종래의 탄소 다공성 소재들은 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile), 폴리비닐리덴 플로라이드(Polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine) 및 폴리술폰(Polysulfone) 등과 같이 유기용매에 용해되는 고분자를 사용하였다. 또한, 상기 고분자로 제조된 다공성 탄소 소재는 비표면적이 낮아 비표면적을 향상시키기 위하여 활성화단계를 더 포함하였다.

[0046] 상기 유기용매 사용 및 활성화 단계 이후 정제 과정으로 인하여 환경오염이 발생할 뿐만 아니라, 활성화 단계 추가로 인한 비용 및 시간이 증가하여 대량생산이 어려운 점이 있다.

[0047] 이에 본 발명은 a)수용성 고분자 및 염을 물에 용해하여 고분자 수용액을 제조하는 단계; b)상기 고분자 수용액을 냉각 및 건조하여 다공성 모노리스를 제조하는 단계; 및 c)상기 다공성 모노리스를 비활성기체 분위기에서 탄화하여 다공성 탄소재료를 제조하는 단계;를 포함하는 고비표면적 다공성 탄소 재료 제조방법을 제공함으로써 상기 문제점을 해결하였다.

[0048] 이하, 본 발명에 따른 다공성 탄소 재료의 제조방법을 단계별로 더욱 상세하게 설명한다.

[0049] 본 발명의 a) 단계는 다공성 모노리스를 형성하기 전 수용성 고분자 및 염을 용해시키는 단계이다.

[0050] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 수용성 고분자는 비닐알코올계 중합체, 비닐피롤리돈 중합체, 셀룰로오스계 유도체, 키틴·키토산 유도체, 알킬렌옥사이드계 중합체 및 다당체류 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[0051] 또한, 상기 수용성 고분자의 분자량은 3,000 내지 1,500,000 Da일수 있으며, 바람직하게는 20,000 내지 120,000 Da일수 있으며, 더욱 바람직하게는 30,000 내지 50,000 Da 일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 상기 비닐알코올계 중합체는 구체적으로 예를 들면, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트 및 폴리비닐아세테이트-폴리비닐알코올 공중합체 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이 혼합물일 수 있으나, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않는다.

[0053] 상기 비닐피롤리돈 중합체는 구체적으로 예를 들면, 폴리비닐피롤리돈, 및 폴리(비닐피롤리돈-co-비닐 아세테이트) 등을 사용할 수 있으나, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않는다.

[0054] 상기 셀룰로오스계 유도체는 구체적으로 예를 들면, 셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이 드록시프로필 메틸셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이 분야에서

통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않는다.

[0055] 상기 키틴·키토산 유도체는 구체적으로 예를 들면, 부분 탈아세틸화 키틴, 하이드록시프로필화 키토산, 카르복시메틸화 키틴, 카르복시메틸화 키토산, 황산화키토산, 황산화 키틴 및 4급화 키토산 등에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않는다.

[0056] 상기 알킬렌옥사이드계 중합체는 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 및 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르 폴리프로필렌옥사이드 등에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않으나,

[0057] 상기 다당체류는 구체적으로 예를 들면, 알지네이트, 전분, 잔탄검, 젤란검, 젤라틴, 히알루론산 및 덱스트란 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않는다.

[0058] 상기 수용성 고분자로서 바람직하게는 셀룰로오스 유도체를 사용할 수 있으며 더욱 바람직하게는 카르복시메틸셀룰로오스를 사용할 수 있다. 상기 카르복시메틸셀룰로오스는 셀룰로오스의 머서화(mercerization) 및 에테르화(etherification)반응에 의하여 용이하게 합성이 가능하며, 가격이 저렴하고 무독성 및 생분해성 효과를 가진다. 카르복시메틸셀룰로오스의 합성 시, 반응 조건에 따라 제조되는 카르복시메틸셀룰로오스의 분자량 및 치환도가 결정된다.

[0059] 상기 카르복시메틸셀룰로오스의 분자량은 30,000 내지 300,000 Da일수 있으며, 바람직하게는 50,000 내지 250,000 Da일수 있으며, 더욱 바람직하게는 70,000 내지 200,000 Da 일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 상기 치환도는 0.3 이상일 때 수용성을 나타내며, 0.6 이상인 경우 물에 완전히 용해되는 특성을 가진다.

[0061] 상기 카르복시메틸셀룰로오스의 치환도는 0.3 내지 1.5인 것일 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 1.3일수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 1.2일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 상기 범위의 카르복시메틸셀룰로오스는 분자 내 탄소 함량이 높고, 이 후 탄화 단계에서 방향족화(aromatization)되며 폴리엔 구조를 가짐으로써 유사 그라파이트 구조를 나타낼 수 있어, 탄소 전구체로서 우수한 효과를 가진다.

[0063] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 고분자 수용액은 수용성 고분자를 0.001 내지 150 중량%를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 0.05 내지 60 중량%를 포함할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 중량%를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 상기 범위를 만족하는 경우 상기 다공성 모노리스를 제조 효율 측면에서 효과적일 뿐만 아니라, 상기 다공성 모노리스의 기공도 및 기공 크기의 조절이 효과적이다.

[0065] 상기 고분자 수용액에 염이 더 포함될 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 염은 할로겐염, 암모늄염, 탄산염, 황산염, 질산염 및 인산염을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 상기 염은 통상적으로 사용되는 염이면 무방하며, 상기 염이 탄화조건에서 전부 기화되는 것이라면 어느 것을 사용해도 무방하나, 바람직하게는 염화나트륨, 탄산나트륨, 질산나트륨을 사용할 수 있다.

[0068] 상기 고분자 수용액에 염을 더 포함함으로써, 상기 다공성 모노리스를 탄화하여 다공성 탄소 재료를 제조 시, 상기 염이 기화되면서 상기 다공성 탄화 재료의 기공을 식각함으로, 별도의 활성화 단계를 포함하지 않고 탄화 공정 만으로도 우수한 비표면적을 가질 수 있다.

[0069] 상기 고분자 수용액은 수용성 고분자와 염이 혼합된 것이며, 수용성 고분자 대비 염의 함량의 증가로 인해, 상기 다공성 모노리스를 탄화 시 비표면적이 더욱 향상될 수 있다.

[0070] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 고분자 수용액은 수용성 고분자 및 염이 1: 0.001 내지 100 중량비 일 수 있으며, 바람직하게는 1: 0.1 내지 50 중량비 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1: 4 내지 10 중량비 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 상기 중량비를 만족함으로써, 상기 다공성 모노리스를 탄화하여 다공성 탄소 재료를 제조 시, 상기 염이 기화되면서 상기 다공성 탄화 재료의 기공을 식각함으로 마이크로, 메조 및 마크로포어가 발달되어 계층적 기공 구

조를 가질 수 있다.

[0072] 또한 상기 염의 함량비를 만족함으로써, 상기 다공성 탄소 재료의 기계적 강도 및 열 내구성이 강해지며, 특히 계층적 구조가 더욱 발달할 수 있다.

[0073] 상기 a) 단계의 고분자 수용액을 제조온도는 크게 제한되지는 않으나, 예를 들어 상온 및 가온하여 준비된 물에 상기 수용성 고분자 및 염을 교반하여 용해시킬 수 있다. 상기 가온온도는 40 내지 90 ℃ 일 수 있으며, 바람직하게는 50 내지 85℃ 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 60 내지 80 ℃ 일 수 있다.

[0074] 상기 탄소 모노리스를 제조함에 있어서, 유기용매 대신에 물을 사용함으로써 환경오염, 제조비용 증가 및 용매 처리 문제가 발생하지 않는 장점이 있다.

[0075] 구체적으로 상기 수용성 고분자 및 염은 모두 물에 대해 용해성이 높아 탄소 모노리스를 제조하기에 적합하며, 이 후 다공성 모노리스 형성 단계에서 냉각 및 건조하여 물의 제거가 가능하므로 제조 공정이 간단하고, 대량생산이 가능한 장점이 있다.

[0076] 상기 b) 단계에서는 상기 고분자 수용액을 동결 건조함으로써, 다공성 모노리스를 제조할 수 있다.

[0077] 상기 동결 건조 방식은 물질을 동결시키고, 수증기의 부분압을 낮춰 얼음을 직접 증기로 만드는 승화에 의해 다공성 물질을 제조하는 것이다. 구체적으로는 낮은 압력에서 얼음 형태인 수분이 바로 수증기로 직접 승화하면서, 상기 승화된 얼음 결정체들이 공간을 남기기 때문에, 건조된 물질은 다공성 형태를 가지게 된다.

[0078] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 냉각은 -200 내지 20℃의 온도에서 1 내지 600 분 일 수 있으며, 바람직하게는 -200 내지 0℃ 온도에서 3 내지 100 분 일수 있으며, 더욱 바람직하게는 -200 내지 -30℃ 온도에서 5 내지 30 분 일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] 상기 범위에서 냉각을 실시하는 경우, 고분자 수용액 내 물이 순간적으로 동결되면서 헥사고날(Hexagonal) 구조의 얼음 결정이 형성되고, 상기 얼음 결정이 성장하면서 규칙적인 다공성 구조를 형성함으로써 기공의 크기가 균일해지는 장점이 있다.

[0080] 상기 냉각 단계 이후, 건조 공정을 통해서 상기 얼음 결정을 제거한다.

[0081] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 건조는 -200 내지 25℃의 온도에서 1 내지 900 mTorr로 감압하여 0.1 시간 내지 240 시간에서 실시되는 것 일 수 있으며, 바람직하게는 -100 내지 0℃의 온도에서 50 내지 700 mTorr로 감압하여 12 내지 90 시간에서 실시되는 것 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 -90 내지 -20 ℃에서 100 내지 600 mTorr로 감압하여 실시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 상기의 냉각 및 건조를 통해 액체 상태의 물을 기체 상태로 바꿈으로써 기-액 계면을 없애고 표면장력에 의한 다공성 모노리스 골격의 스트레스를 없애주는 역할을 할 수 있다. 구체적으로 승화를 통해서 물을 제거하기 때문에 상기 다공성 모노리스의 다공성 구조가 수축 없이 균일하게 제조될 수 있으며, 이에 따라 형성된 기공이 우수한 안정성을 갖는 효과를 나타낼 수 있다.

[0083] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 다공성 모노리스는 상기 동결 건조 단계를 통하여 계층적 기공 구조를 가질 수 있다.

[0084] 상기 얼음 결정이 승화되는 과정에서, 다공성 모노리스는 마이크로포어(micropore), 메조포어(mesopore) 및 마크로포어(macropore)의 구조를 포함할 수 있으며, 상기 다공으로 인한 계층적 기공 구조를 가질 수 있다.

[0085] 상기 다공성 모노리스는 탄화과정을 통하여 다공성 탄소 재료로 제조될 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 c) 단계에서의 탄화조건은 1 내지 20 ℃/min로 승온하여 100 내지 3000℃에서 탄화하는 것일 수 있으며, 2 내지 15℃/min로 승온하여 700 내지 1500℃에서 탄화하는 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 3 내지 10℃/min으로 승온하여 900 내지 1200℃에서 탄화하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0087] 상기 범위에서 탄화 조건은 다공성 탄소 재료의 물성 저하 없이 균일하게 탄화시킬 수 있어 효과적이다.

[0088] 또한, 상기 탄화조건에서 상기 다공성 모노리스에 포함된 염이 온전히 기화될 수 있으며 이를 통해, 상기 다공성 탄소 재료의 비표면적을 증가시키는 현저한 효과를 가진다. 또한, 상기 염의 기화를 통해 마이크로포어, 메조포어, 마크로포어 등 모든 기공의 부피와 면적이 증가하며, 특히 메조포어 및 마크로포어의 부피와 면적이 크

게 증가되는 현상이 발휘된다.

[0089] 이는, 상기 다공성 탄소 재료가 추가적인 활성화 과정이 없이 단순히 탄화과정만으로도 비표면적이 증가되는 효과 이며, 이를 통해 공정이 단순하고 비용 및 시간이 절감되는 장점을 가진다.

[0090] 종래의 활성화 단계는 마이크로포어의 증가로만 비표면적이 상승하는 효과를 가졌지만, 본 발명은 상기 염의 기화를 통해 상기 다공성 탄소 재료 내의 마이크로포어의 함량뿐만 아니라 메조포어 및 마크로포어의 함량도 함께 높아지는 효과를 가진다.

[0091] 상기 메조포어 및 마크로포어의 함량이 높아지는 효과로 인해 슈퍼커패시터로 활용 시 고용량화 및 고효율 등 우수한 전기화학적 특성을 구현할 수 있어 더욱 효과적이다.

[0092] 물론, 본 발명의 다른 양태에 따라, 상기 c) 단계이후, 활성화 처리를 더 포함하여 비표면적을 더욱 향상시킬 수도 있으며, 상기 비표면적을 증가시키는 추가적인 방법은 제한되는 것은 아니다.

[0093] 본 발명의 일 양태에 따라, 염과 수용성 고분자의 동결건조 및 탄화에 의한 다공성 탄소골격을 가지며, 비표면적이 500 m^2/g 이상이고, 기공 표면적 V는 하기 식 1을 만족하는 것인 다공성 탄소 재료를 제공할 수 있다.

[0094] [식 1]

$$V = \frac{v_1}{v_1 + v_2} \times 100 \geq 40\%$$

[0095]

[0096] (상기 V_1은 Barrett-Joyner-Halenda (B-J-H)법으로 측정한 메조 및 마크로 포어의 부피이며, 상기 V_2는 t-plot method로 측정한 마이크로 포어의 부피이다.)

[0097] 상기 V 값은 40% 이상을 만족할 수 있으며, 바람직하게는 50 내지 90%를 만족할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 60 내지 80%를 만족할 수 있다.

[0098] 상기 다공성 탄소 재료에 메조 및 마크로 포어 함량비가 증가함에 따라, 슈퍼캐패시터의 재료로 사용 시 비축전용량이 증가하는 효과를 가질 수 있다.

[0099] 상기 비표면적은 바람직하게는 1200 내지 3500 m^2/g 일수 있으며, 더욱 바람직하게는 1500 내지 3000 m^2/g일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0100] 또한, 상기 Barrett-Joyner-Halenda (B-J-H)법으로 측정한 메조 및 마크로 기공 표면적 값은 200 내지 1,000 m^2/g 일수 있으며, 바람직하게는 300 내지 900 m^2/g일수 있으며, 더욱 바람직하게는 500 내지 800 m^2/g일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0101] 또한, 상기 t-plot method로 측정한 마이크로 기공 표면적 값은 1,000 내지 2,000 m^2/g 일수 있으며, 바람직하게는 1,100 내지 1,800 m^2/g일수 있으며, 더욱 바람직하게는 1,200 내지 1,600 m^2/g일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0102] 또한, 상기 Barrett-Joyner-Halenda (B-J-H)법으로 측정한 메조 및 마크로 기공 부피 값은 0.1 내지 5 cm^3/g 일수 있으며, 바람직하게 0.4 내지 3 cm^3/g일수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 2 cm^3/g일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0103] 또한, 상기 t-plot method로 측정한 마이크로 기공 부피 값은 0.1 내지 2 cm^3/g 일 수 있으며, 바람직하게 0.4 내지 1 cm^3/g일수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 0.7 cm^3/g일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0104] 상기 범위의 비표면적, 상기 식 1의 값을 만족하는 계층적 구조의 다공성 탄소 재료는 전기적 이중층, 이온 수송 경로 및 이온 완충 기능의 상승효과가 우수하여 에너지 소자에 적용되는 것은 물론, 에너지, 환경, 전기전자 등 다양한 산업 분야에 활용가치가 높은 장점을 가진다.

[0105] 상기 계층적 구조는 평균직경이 50 nm 초과인 마크로포어(macropore) 내부에 평균직경이 2 nm 내지 50 nm인 메

조포어(mesopore)가 형성되고, 상기 메조포어 내부에 평균직경이 2 nm 미만의 마이크로포어(micrompore)가 형성되어 상호 연결된 구조를 의미하며, 상기 다공성 탄소 재료 내부에 상기와 같은 평균직경을 갖는 기공이 계층적 구조를 이루며 형성됨에 따라, 이차전지 및 커패시터 등의 탄소 전극 재료로서 활용이 가능하며, 이온의 흡/탈착, 수송 및 확산 등에 용이한 장점을 가진다.

[0106] 특히, 상기 다공성 탄소 재료는 전기화학소자로 사용하기에 적합할 수 있다.

[0107] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 전기화학소자는 슈퍼캐패시터, 이차전지, 일차전지 및 연료전지 등을 포함할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 리튬 일차 전지, 리튬 이차 전지, 리튬-설퍼 전지, 리튬-공기 전지, 나트륨 전지, 알루미늄 전지, 마그네슘 전지, 칼슘 전지, 아연 전지, 아연-공기 전지, 나트륨-공기 전지, 알루미늄-공기 전지, 마그네슘-공기 전지, 칼슘-공기 전지, 슈퍼 캐패시터, 염료감응 태양전지, 연료전지, 납 축전지, 니켈 카드뮴전지, 니켈 수소 축전지 및 알칼리전지 등으로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 전기화학 소자를 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0108] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 다공성 탄소 재료를 포함한 슈퍼캐패시터는 전류 밀도가 1 A일 때, 비축전용량이 100 F/g 이상일수 있으며, 바람직하게는 250 내지 500 F/g일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 300 내지 450 F/g 일수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0109] 상기 범위의 슈퍼커패시터는 현저히 우수한 에너지 저장 및 출력 성능을 나타낼 수 있다. 구체적으로는 상기 다공성 탄소 재료가 비표면적이 매우 넓으면서, 메조포어 및 마크로포어의 함량이 높아 에너지 저장 능력이 우수하다.

[0110] 또한, 상기 다공성 탄소 재료가 상호 연결된 계층적 기공구조를 가짐으로써 높은 전류 밀도에서도 빠른 이온 확산이 가능하게 하여 출력 성능이 우수해지는 현저한 효과를 가질 수 있다.

[0111] 또한, 상기의 다공성 탄소 재료를 채택하는 슈퍼캐패시터는 이온 전도성이 탁월하며, 고효율, 우수한 이온 저장성 및 높은 에너지 밀도를 유지하는 등의 탁월한 전기화학적 특성을 구현할 수 있다.

[0112] 본 발명의 다른 양태로, 상기 다공성 탄소 재료는 고비표면적을 가지고 있어 흡착효과 또한 우수하여, 전기화학소자 외에도 흡착제, 필터, 탈염, 화학물질 제거제 등에서 사용될 수 있으며 특히, 다공성 탄소 재료를 포함하는 흡착제에 사용할 수 있다.

[0113] 상기 계층적 구조, 고비표면적 및 메조포어 및 마크로포어의 함량이 증가한 다공성 탄소 재료를 흡습재로 사용함으로써, 흡착효과가 매우 우수하여 촉매 또는 방사성 및 중금속 물질 등의 흡착제로 사용할 수 있다.

[0115] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0117] [실시예 1]

[0118] 카르복시메틸셀룰로오스(분자량:90,000 Da, 치환도:0.7, 시그마 알드리치) 2.0g과 염화나트륨(NaCl, 삼전화학) 2g을 70℃ 증류수 50ml에 투입하고 300 분간 교반하여 고분자 수용액을 제조하였다. 이후, 액체질소를 사용하여 상기 수용액을 -40℃ 로 10분간 냉각 시킨 후 동결건조기를 사용하여 -80℃에서 500 mTorr까지 감압하여 72시간 동안 유지하여 동결 건조하여 다공성 모노리스를 제조하였다.

[0119] 상기 다공성 모노리스를 질소분위기에서 5℃ /min로 승온하여 1000 ℃에서 1시간동안 탄화하여 다공성 탄소 재료를 제조하였다.

[0120] [실시예 2]

[0121] 실시예 1에서 염화나트륨을 4g 투입한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0122] [실시예 3]

[0123] 실시예 1에서 염화나트륨을 8g 투입한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0124] [실시예 4]

[0125] 실시예 1에서 염화나트륨을 16g 투입한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0126] [비교예 5]

[0127] 실시예 1에서 염화나트륨을 투입하지 않은 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0128] [물성 측정]

[0129] (1) 흡착 특성

[0130] 실시예 및 비교예에서 제조된 다공성 탄소 재료에 대하여, 423K에서 20 μ Torr까지 12 시간 동안 탈 가스 시킨 후 77K에서 Nano POROSITY-XQ 흡착 분석기(미래에스아이)를 이용하여 질소(N_2) 흡착-탈착 시험을 하였다. 이때 흡착된 질소기체 분자의 부피와 Brunauer-Emmett-Teller(BET)식을 이용하여 비표면적(S_{BET})을 측정하여 표 1에 기재하였다.

[0131] 메조 및 마크로 기공의 부피와 면적을 Barrett-Joyner-Halenda (B-J-H)법으로 측정하고 마이크로 기공 부피와 면적을 t-plot method로 측정하여 표 1에 기재하였다.

[0132] 메조 및 마크로 기공의 부피와 마이크로 기공 부피를 상기 식 1에 대입하여 V값을 계산하고 이를 표 1에 기재하였다.

표 1

[0133]

	S_{BET} (m^2/g)	기공 평균 크기 (nm)	메조 및 마크로 기공 면적 (m^2/g)	마이크로 기공 면적 (m^2/g)	메조 및 마크로 기공 부피 (cm^3/g)	마이크로 기공 부피 (cm^3/g)	V(%)
실시예 1	1245	4.3	220	1105	0.41	0.44	48
실시예 2	1375	4.2	335	1145	0.54	0.46	54
실시예 3	1695	4.6	510	1280	0.91	0.51	64
실시예 4	1935	5.4	750	1315	1.54	0.53	74
비교예 1	730	3.3	160	625	0.16	0.25	39

[0134] (2)전기화학적 특성

[0135] 제조된 다공성 탄소 재료와 카본블랙 및 PVDF를 8:1:1의 비율로 N,N-디메틸포름아미드 용매에 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 니켈 폼에 코팅한 후 오븐에서 70℃에서 12시간 동안 건조하여 working electrode를 제조하였다.

[0136] Pt 전극과 Hg/HgO 전극을 각각 counter electrode 및 reference electrode로 사용하였다. 이때 전해질은 KOH 수용액(6.0 M)을 사용하였으며, IVIUM Nstat electrochemical station (원아텍(주))를 이용하여 Galvanostatic charge/discharge test를 1 A/g의 current density에서 전기화학적 특성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0137]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
비축전용량(F/g)	250	300	320	350	200

[0139] 하기 도 2의 질소의 흡착/탈착 곡선을 보면, 염을 포함한 실시예 1 내지 4의 경우 염을 포함하지 않은 비교예 1보다 메조포어, 마크로포어, 마이크로포어가 잘 발달된 계층적 구조와 비표면적이 커지는 것을 확인할 수 있다.

[0140] 또한 하기 도 3의 그래프와 같이, 염의 함량이 증가할수록 메조포어, 마크로포어, 마이크로포어의 부피가 많이 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0141] 상기 기공의 크기 및 계층적 구조는 염이 승화하면서 기공을 식각함으로 발생되는 현저한 효과이다.

[0142] 상기 표 2 및 하기 도 4에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 다공성 탄소 재료를 슈퍼커패시터 소재로 활용 시 우수한 비축전용량을 나타내며, 이는 상기 다공성 탄소 재료가 계층적 구조 및 높은 비표면적을 가짐으로써 우

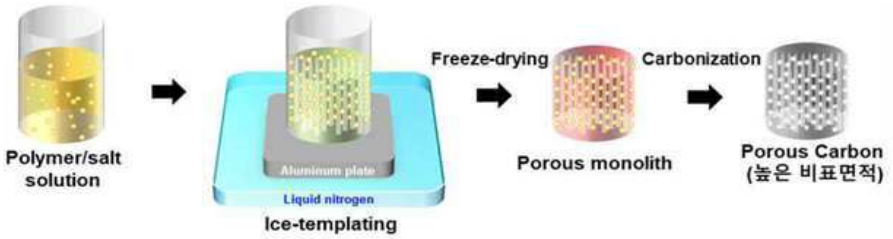
수한 전기화학적 특성을 구현할 수 있는 것과 염의 함량에 따라 비표면적과 기공물성 등을 제어가 가능하므로 사용 목적에 따라 다양한 분야에 적용이 가능함을 확인할 수 있었다.

[0144] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

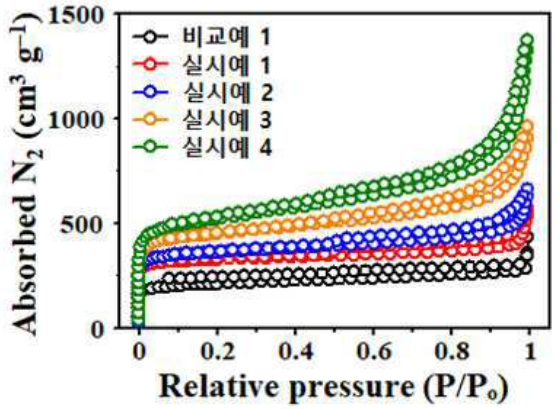
[0145] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

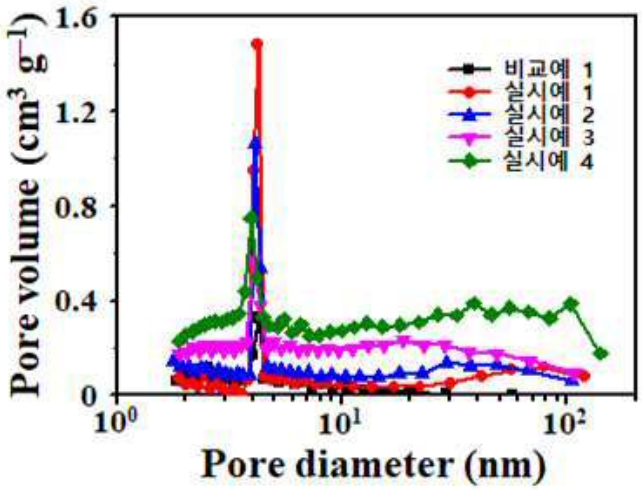
도면1



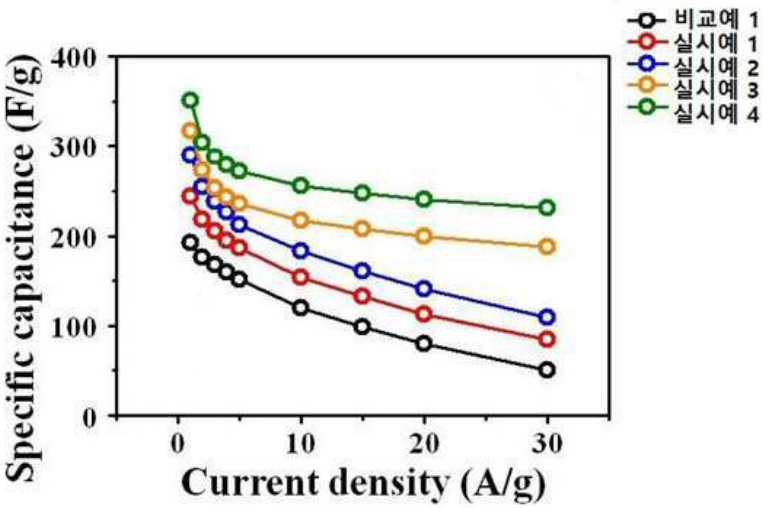
도면2



도면3


Pore volume (cm³ g⁻¹)
1.6
1.2
0.8
0.4
0
10⁰
10¹
10²
Pore diameter (nm)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4

도면4


Specific capacitance (F/g)
400
300
200
100
0
0
10
20
30
Current density (A/g)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4