

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 2월 2일 (02.02.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/018569 A1

- (51) 국제특허분류:
C25B 11/00 (2006.01) C25B 11/12 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01) C25B 11/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/008476
- (22) 국제출원일: 2015년 8월 13일 (13.08.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0107347 2015년 7월 29일 (29.07.2015) KR
- (71) 출원인: 창원대학교 산학협력단 (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY CO-OPERATION CORPS) [KR/KR]; 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 정연길 (JUNG, Yeon Gil); 51167 경상남도 창원시 의창구 태복산로 27번길 28, 102호, Gyeongsangnam-do (KR). 김은희 (KIM, Eun Hee); 51505 경상남도 창원시 성산구 상남로 37, 1009호, Gyeongsangnam-do (KR). 이재현 (LEE, Je Hyun); 05268 서울시 강동구 고덕로 62길 76, 5동 303호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 박지호 (PARK, Ji Ho); 06142 서울시 강남구 테헤란로 37길 7, 3층, Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

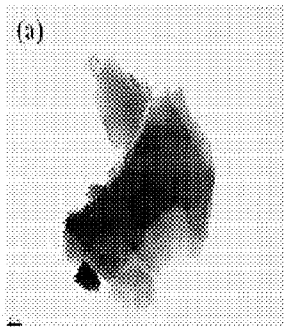
규칙 4.17에 의한 선언서:

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

[다음 쪽 계속]

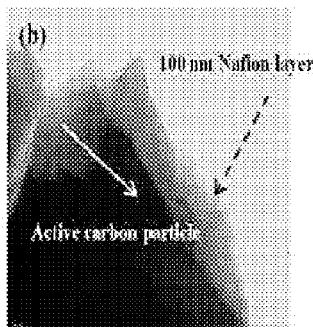
(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POLYMER-COATED FLUIDIZED-BED CARBON ELECTRODE AND FLUIDIZED-BED CARBON ELECTRODE MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법, 그에 따른 유동상 카본 전극



[White solid arrow]

Element	Weight%
CK	94.94
CK	3.54
FK	0.81
Totals	100.00



[Black dashed arrow]

Element	Weight%
CK	88.16
CK	2.81
FK	9.08
Totals	100.00

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a polymer-coated fluidized-bed carbon electrode and a carbon electrode manufactured thereby and, more specifically, to a method for manufacturing a polymer-coated carbon electrode wherein carbon particles are modified by acid treatment and mixing with a water-soluble polymer to prepare polymer-modified carbon particles, and to carbon particles and a carbon electrode manufactured thereby.

(57) 요약서: 본 발명은 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법, 그에 따른 카본 전극에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 카본 입자를 산처리하고 수용성 고분자와 혼합하여 개질시킴으로써 고분자-개질된 카본 입자를 제조하는 고분자 코팅된 카본 전극의 제조방법, 그에 따른 카본 입자 및 카본 전극에 관한 것이다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법, 그에 따른 유동상 카본 전극

기술분야

- [1] 본 발명은 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법, 그에 따른 유동상 카본 전극에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 카본 입자를 산처리하고 수용성 고분자와 혼합하여 개질시킴으로써 고분자-개질된 유동상 카본 전극을 제조하는 고분자 코팅된 카본 전극의 제조방법, 그에 따른 카본 전극에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 현재 해수 담수화에 이용되는 축전식 탈염기술은 전기장을 이용하여 물 속에 염 성분을 제거하는 기술이며, 에너지소비량이 역삼투법의 1/3 수준으로 에너지효율이 높은 이점을 지닌다.
- [4] 구체적으로, 양 전극사이에 1V 내외의 전기장을 가하면 NaCl과 같은 염 이온이 상대 극으로 이동해 전극에 흡착되게 되며, 전극의 흡착이 포화되면 외부 전기장을 바꿔 흡착된 염 이온을 방출함으로써 전극을 재생시키는 과정을 반복하여 담수를 제조한다. 하지만, 이런 고정층 카본 전극은 염의 흡착이 용액과 쉽게 접촉하고 있는 표면 영역에서 주로 이루어지므로 안쪽의 카본은 흡착 과정에 참여하지 못해 효율이 감소하는 단점을 가지고 있다.
- [5] 그러므로, 축전식 탈염에 사용되는 전극을 고정층으로 사용하지 않고 물의 흐름과 함께 흐르는 유동상태로 제공함으로써 전극 고유의 흡착 성능한계를 극복하고 재생공정이 필요하지 않은 유동상 전극이 대두되었다.
- [6] 유동상 전극은 셀 내부의 유로에서 염 이온을 흡착하고 지나가는 물질의 이동을 수반하기 때문에 전극의 포화흡착이 발생하지 않으며, 흡착된 이온을 제거하는 재생공정이 필요하지 않고, 전극을 일정두께를 갖는 층 구조가 아닌 카본 입자이므로 전극의 상대 면적이 고정층에 비해 급격하게 증가하게 되며 전극 물질의 특성을 온전하게 활용하게 된다.
- [7] 따라서, 본 발명에서는 유동상 카본 전극의 효율을 높이하고자 고분자 화합물을 카본 표면에 코팅한 입자를 만들어 전극의 기공구조를 충분히 활용할 수 있고 이온을 선택적으로 흡착, 탈착하여 전극의 탈염효율을 증가시키고자 한다.
- [8] 이에, 본 발명자들은 카본 입자 표면을 고분자로 균일하게 코팅하여 카본 전극의 탈염효율을 높일 수 있는 고분자 코팅된 카본 입자를 제조할 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

[9]

[10] [선행기술문헌]

[11] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허 제0461735호

[12] (특허문헌 2) 대한민국 등록특허 제1045563호

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명의 목적은 카본 전극 입자의 효율 향상을 위해 저비용으로 흡착이온을 제거할 수 있고, 코팅효율이 우수한 고분자 코팅된 카본 전극의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[15] 본 발명의 다른 목적은 상대면적이 증가하여 카본 전극 물질의 특성을 효과적으로 활용할 수 있고, 탈염 흡착 효율을 높일 수 있는 고분자 코팅된 카본 입자 및 카본 전극을 제공하는 데 있다.

[16]

과제 해결 수단

[17] 상기한 목적을 달성하기 위해 카본 입자를 산 처리하여 개질시키는 단계; 상기 개질된 카본 입자를 고분자 용액과 혼합하여 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 건조하는 단계;를 포함하는 고분자 코팅된 카본 전극의 제조방법을 포함하는 것이 특징이다.

[18] 상기 산 처리하여 개질시키는 단계는, 카본 입자를 강산과 혼합하여 현탁액을 제조하고, 상기 현탁액을 초음파로 혼합하는 것이 바람직하다.

[19] 상기 강산은 황산과 질산 2 내지 4 : 1의 조성비로 혼합되는 것이 바람직하다.

[20] 상기 초음파로 혼합하는 것은 1 내지 3 시간 동안 초음파를 가하면서 혼합하는 것이 바람직하다.

[21] 상기 산 처리하여 개질시키는 단계는, 상기 초음파로 혼합한 현탁액을 필터링하고, 세척한 후, 건조하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[22] 또한, 상기 고분자 용액은 수용성 고분자가 용해된 수용액인 것이 바람직하다.

[23] 상기 수용성 고분자는 나피온(Nafion)일 수 있으나 이에 한정되지 않는다.

[24] 상기 건조하는 것은 80 내지 200°C에서 24 시간 이내로 건조하는 것이 바람직하다.

[25]

[26] 또한, 상기 고분자 코팅된 카본 전극의 제조방법에 따라 제조되어, 카본 입자에 고분자가 코팅된 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 카본 입자를 제공한다.

[27] 상기 코팅된 고분자는 50 내지 200 nm의 두께를 갖는 것이 가능하다.

[28]

[29] 또한, 상기 고분자 코팅된 카본 입자를 포함하는 고분자 코팅된 카본 전극을 제공한다.

[30]

[31] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

[32]

발명의 효과

[33] 본 발명에 따른 고분자 코팅된 카본 입자의 제조 방법에 따르면, 카본 입자를 산처리하고 수용성 고분자와 혼합하여 고분자-개질된 카본 입자를 제조함으로써, 저비용으로 흡착이온을 제거할 수 있고, 이러한 제조방법은 다양한 코팅 공정에 활용할 수 있다.

[34] 또한, 본 발명에 따른 고분자 코팅된 카본 입자 및 카본 전극은 상대면적이 증가하여 카본 전극 물질의 특성을 효과적으로 활용할 수 있고, 탈염 흡착 효율을 높일 수 있다.

[35]

도면의 간단한 설명

[36] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 코팅 카본 입자 제조 공정을 나타내는 순서도이다.

[37] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 표면 처리된 카본 입자의 모식도이다.

[38] 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 코팅 카본 입자 제조 공정 모식도이다.

[39] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 개질 전 후 카본 입자와 개질된 카본 입자에 고분자를 코팅한 카본 입자의 적외선 분광기에 의한 분석결과를 나타낸 것이다((a) 산 처리 되지 않은 카본 입자, (b) 산 처리된 카본 입자, (c) 고분자 코팅된 카본 입자).

[40] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 코팅된 카본 입자의 형상을 나타내는 주사 전자현미경 사진과 원자 분석 결과를 나타낸 것이다.

[41] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 코팅된 카본 입자의 미세구조를 나타내는 투과 전자현미경 사진과 원자 분석 결과를 나타낸 것이다.

[42]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[43] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[44]

[45] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게

다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[46] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[47]

[48] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 카본 입자의 제조방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

[49]

[50] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 코팅 카본 입자 제조과정을 나타내는 순서도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 표면 처리된 카본 입자의 모식도이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 코팅 카본 입자 제조방법의 모식도이다.

[51]

[52] 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 도 1에서 보는 바와 같이, 본 발명의 고분자 코팅된 카본 전극의 제조방법은 카본 입자를 개질시키는 단계(S10); 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 제조하는 단계(S20); 및 상기 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 건조하는 단계(S30);를 포함한다.

[53]

[54] 먼저, 상기 카본 입자를 개질시키는 단계(S10)는, 카본 입자를 산 처리하여 개질시키는 것이다. 카본 입자를 산 용액과 혼합하여 현탁액으로 제조할 수 있다.

[55]

[56] 카본 입자를 산 처리하여 개질시키는 것은 카본 입자의 표면을 산으로 개질시키는 것으로서, 카르복실기의 친수성 관능기를 도입하여 수용액에서 카본의 응집현상을 억제시킬 수 있다.

[57]

본 발명에서 카본은 공업적으로 각종 탄소제품이 만들어지고 있는데 원료로서는 보통 석탄·석유·천연가스·천연흑연 등이 쓰이고 목적에 따라 합성고분자 등도 쓰인다. 카본 입자는 탄소 입자로서, 보다 바람직하게는 균일한 입도로 분말화된 탄소 분말이 사용될 수 있다. 카본 입자로는 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 수퍼-P 또는 케첸블랙 등을 이용할 수 있으며, 특정 카본 입자에 제약을 두지는 않으나, 비표면적이 50 - 2,000 m²/g, 바람직하게는 1,000 - 2,000 m²/g인 카본 입자(예를 들어, 케첸블랙)를 이용할 수 있다. 비결정성 탄소로서는 카본블랙과 활성탄이 가장 많이 만들어진다. 카본블랙은 자동차 타이어를 비롯하여 각종 고무의 충전제로 쓰이고 인쇄 잉크로도 쓰이는데, 주로

천연가스나 석유의 불완전연소로 만들어진다. 활성탄은 음료수 등의 정수, 식품공업 등에서 탈색 등의 흡착제로서 널리 쓰이는데, 각종 목재, 야자껍데기, 석탄 등에 공기를 차단하고 600 내지 900°C로 가열하여 탄화시킨 다음, 염화아연 등의 금속염화물을 작용시켜서 활성화(賦活)하여 만든다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카본 입자는 입자의 크기 및 형상이 다른 카본 입자를 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 카본 입자는 10 μm 의 균일한 카본 분말일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[58]

[59] 본 발명에서 산 처리는 금속 또는 입자 표면을 강산을 이용하여 처리하는 과정을 말한다. 산 처리는 통상적인 방법에 따라 강산의 산 용액 또는 산 혼합 용액에 침지한 후 교반하거나, 초음파를 가하면서 산 처리할 수 있다. 강산으로는 염산(HCl), 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3) 등을 사용할 수 있다. 상기 강산은 황산과 질산이 2 내지 4 : 1의 조성비로 혼합된 것이 바람직하다. 상기 산 처리 시 산 용액은 카본 입자의 개질을 위한 물질로서 사용한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 산 처리는 황산, 질산, 염산, 또는 인산으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 사용하여 개질시킬 수 있다. 상기 산 처리 시 혼합되는 산 용액의 혼합 조성비 및 혼합 시간은 상기 카본 입자의 종류 및 입자 크기에 따라 달리할 수 있다. 상기 산 처리 시 강산을 단독으로 사용하거나 또는 강산을 일정 조성비로 혼합한 혼합물을 이용할 수 있다. 예를 들어, 강산을 사용할 경우, 황산을 단독으로 사용하거나 질산을 단독으로 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 강산은 황산과 질산이 2 내지 4 : 1의 조성비로 혼합하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 황산과 질산의 혼합 조성비는 3 : 1 일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 후술하는 실시예에 나타난 바와 같이 최적양을 확인하였다.

[60] 본 명세서에서 '개질(modification)' 또는 '표면 개질(surface modification)'은, 산 또는 알칼리 용액에의 침지, UV 처리, 또는 플라즈마 처리와 같은 다양한 표면 처리를 통해서 수행될 수 있다. 이러한 표면 개질 처리는 1차적인 표면 처리를 수행한 후 촉매와 활성화 공정을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 또한, 특정 관능기(기능기, 작용기)와 반응할 수 있는 특정 관능기를 표면에 만들어 주거나, 친수성 또는 소수성을 증가, 오염물질의 제거, 표면의 전기 전도도를 증가시키기 위해 표면을 개질시킬 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 산 용액에 카본 입자를 침지하여 개질시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[61]

[62] 이러한 본 발명에 따른 고분자 코팅된 카본 입자 제조방법은, 카본 입자 표면을 고분자로 균일하게 개질시켜 카본 전극의 탈염효율을 높이고자 카본 입자 표면을 산 처리한 것이다. 상기 카본 입자 표면을 산 처리함으로써, 카본 입자들의 응집력을 감소시키고, 고분자 수용액에서의 코팅 공정을 통하여 높은 코팅 효율을 가지는 고분자 코팅된 카본 입자를 제조할 수 있다.

[63]

[64] 나아가, 상기 카본 입자를 개질시키는 단계(S10)는, 카본 입자를 강산과 혼합하여 현탁액을 제조하고, 상기 현탁액을 초음파로 혼합하는 것이 바람직하다(도 3의 (1) 참조). 상기 현탁액은 초음파를 가하여 혼합함으로써 혼합성을 증대시킬 수 있다. 또한, 상기 산 용액과 카본 입자를 함께 혼합함으로써, 상기 카본 입자 표면에 카르복실기 등의 친수성 관능기가 도입되어 개질시킬 수 있다. 도 3에서 보는 바와 같이, 카본 입자를 산처리(1)함으로써, 카본 입자 표면이 카르복실기로 개질되어 카본 입자 간의 응집이 억제되어 분산력을 높일 수 있는 카본 입자(2)를 제조할 수 있다(도 2 및 도 3의 (2) 참조).

[65] 또한, 상기 초음파로 혼합하는 것은 1 내지 3 시간 동안 초음파를 가하면서 혼합하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 산 용액과 카본 입자가 혼합된 현탁액은 1 내지 60 분 동안 초음파를 가하면서 혼합한다.

[66] 상기 카본 입자를 개질시키는 단계(S10)는, 상기 초음파로 혼합한 현탁액을 필터링하고, 세척한 후, 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 초음파로 혼합한 현탁액을 필터링하고, 증류수로 세척한다. 이 때, 상기 산 처리된 카본 입자 현탁액은 필터링하고 증류수로 세척하는 공정을 거쳐 카본 입자 표면의 산을 중화시킬 수 있다. 상기 증류수로 세척한 현탁액을 건조함으로써, 카르복실기로 개질된 카본 입자를 수득할 수 있다. 다음으로, 상기 초음파로 혼합한 현탁액을 건조하는 것은 80 내지 200°C에서 24 시간 이내로 건조하는 것이 바람직하다.

[67]

[68] 상기 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 제조하는 단계(S20)는, 상기 개질된 카본 입자를 고분자 수용액과 혼합함으로써 상기 카본 입자에 고분자가 코팅된 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 제조하는 단계이다.

[69] 도 3을 참조하면, 상기 카르복실기로 개질된 카본 입자(2)와 고분자 용액(3)을 혼합하여 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 수득할 수 있다. 상기 카르복실기로 개질된 카본 입자(2)와 고분자 용액(3)은 혼합성을 최대화시키기 위해 초음파를 가함으로써 혼합할 수 있다(4).

[70]

[71] 상기 고분자 용액은 수용성 고분자가 용해된 수용액이다. 상기 개질된 카본 입자를 수용성 고분자가 물에 용해된 수용액과 혼합하는 것이다. 즉, 상기 개질된 카본 입자와 수용액 상에서 이온으로 존재하는 관능기를 가진 고분자를 혼합하면, 사슬 간 엉킴 현상이 감소되어 코팅 효율을 증가시키고 균일한 고분자 코팅막을 형성할 수 있다.

[72] 상기 수용성 고분자는 크게 천연 고분자, 반 합성 고분자, 합성 고분자로 대별할 수 있는데 물에 용해되거나 팽윤 또는 작은 입자로 분산될 수 있는 수지 또는 고분자 물질을 나타낸다. 수용성 고분자는 도료, 접착제, 세제, 식품, 화장품,

의약품의 첨가 재료인데 제지공업, 섬유공업, 석유발굴 등 광범위한 부분에 쓰이고 있으며 이들은 수용성 고분자의 분산, 흡수, 접착, 응집, 증점 등과 같은 다양한 특성을 이용한 약제이다. 수용성 고분자는 작용기, 분자량, 전하밀도, 고분자의 가지도, 용액 속의 이온성 물질 농도 등에 의해서 영향을 받게 된다. 수용성 고분자 내에 포함된 작용기는 크게 비이온성, 양이온성, 음이온성으로 나누어지고 이 작용기가 수용해성을 부여한다. 비이온성 작용기를 친수성이 높은 순서로 열거하면 $-OH > -CONH_2 > COC > COO$ 와 같다. 양이온성 작용기에 주로 아민을 사용한다. 음이온성 작용기에 주로 카르복실기가 이용된다. 중화시키지 않은 상태에서는 카르복실기 상호간의 수소 결합에 의해서 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 등으로 중화하여 용해도를 높여준다. 친수성 고분자는 관능기가 극성인데 대표적으로 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리바이닐알콜(PVA), 폴리바이닐아세테이트(PVAc) 등이 있고 이 폴리머의 관능기가 극성이기에 극성 용매인 물에 녹는다.

[73] 그 중에서도, 상기 수용성 고분자는 카본 입자 표면의 코팅 효율을 증대시키기 위해, 수용액에 가용성인 친수성 고분자를 선택하는 것이 바람직하다. 상기 고분자는 수용성 고분자를 사용하며, 고분자의 농도는 고분자의 용해도에 따라 달리할 수 있다. 상기 고분자의 구조는 분자 구조 내에 이온화되는 관능기를 가질 수도 있다. 그러한 점에서, 상기 수용성 고분자는 나피온(Nafion)이 가능하다.

[74]

[75] 상기 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 건조하는 단계(S30)는, 상기 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 필터링하고, 상기 필터링된 카본 입자를 건조시키는 것을 포함한다.

[76] 도 3을 참조하면, 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 수득한 후, 필터링, 세척, 건조 공정(5)을 거쳐 고분자-개질된 카본 입자인 코어셸 입자를 수득할 수 있다.

[77] 구체적으로, 산 처리하여 표면 개질된 카본 입자를 고분자 수용액과 혼합하여 제조된 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 필터링할 수 있다. 그리고 나서, 상기 필터링된 카본 입자를 건조하는 것은 80 내지 200°C의 온도에서 24 시간 건조시키는 것이 가능하다. 상기 필터링된 카본 입자를 건조하는 것은 80 내지 150°C의 온도에서 24 시간 건조시키는 것이 더 바람직하다.

[78]

[79] 한편, 본 발명은 상기한 제조방법에 따라 제조되어, 카본입자에 고분자가 코팅된 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 카본 입자이다.

[80] 그 중에서도, 상기 코팅된 고분자는 50 내지 200 nm의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 상기 코팅된 고분자가 50 nm 이하이면 지나치게 얇은 코팅막으로 인해 카본 입자 내로 이온들이 들어올 수 있기 때문이다. 또한, 상기 코팅된 고분자는 전극의 상대면적을 증가시키고 전극의 기공구조를 충분히 활용하기에

50 내지 200 nm의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에 따른 코팅된 고분자는 50 내지 100 nm, 50 내지 150 nm, 100 내지 200 nm, 또는 150 nm 내지 200 nm의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[81] 또한, 본 발명에 따른 고분자 코팅된 카본 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 카본 전극을 제공할 수 있다.

[82] 그 중에서도, 본 발명에 따른 고분자 코팅된 카본 입자는 유동상(fluidized bed) 카본 전극에서 기공 구조를 충분히 활용할 수 있고 이온을 선택적으로 흡착, 탈착하여 전극의 탈염효율을 증가시킬 수 있다. 본 발명에 따른 유동상(fluidized bed) 카본 입자는 카본 입자 표면에 균일하고 연속적인 코팅막이 형성되어 코팅 효율을 증대시킨 카본 입자를 포함하는 카본 전극을 제조할 수 있다. 일반적으로 카본 입자들은 수용액에서 입자 간의 반데르발스 결합으로 인해 서로 응집됨으로써 각각의 독립적인 카본 입자에 코팅하기에 어려움을 갖는다. 그러나, 본 발명에 따른 제조방법에 따르면, 카본 입자를 산 표면 처리하여 수용액에서의 분산력을 증대시키고 수용성 고분자로 코팅함으로써 균일한 코팅막을 제조하고 효율을 높일 수 있다.

[83] '유동상(fluidized bed) 전극'은 전극에 형성된 미세 유로 구조 내에 슬러리상 전극물질(Electrode Materials) 및 전해질(Electrolyte)이 동시에 연속적으로 유동하면서 전기에너지를 저장하는 전극을 말한다. 유동상 전극은 셀 내부의 유로에서 염 이온을 흡착하고 지나가는 물질의 이동을 수반하기 때문에 전극의 포화흡착이 발생하지 않으며, 흡착된 이온을 제거하는 재생공정이 필요하지 않고, 전극을 일정두께를 갖는 층 구조가 아닌 카본 입자이므로 전극의 상대 면적이 고정층에 비해 급격하게 증가하게 되며 전극 물질의 특성을 효율적으로 활용하게 된다.

[84]

[85] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[86]

[87] 실시예 : 고분자 코팅된 카본 입자의 제조

[88]

[89] 카본 입자 분말로 활성탄 입자를 사용하였다. 약 10 μm 의 활성탄 입자를 황산과 질산의 혼합 용액에 첨가하여 현탁(suspension)액을 제조하였다. 상기 현탁액을 초음파로 3 시간 동안 혼합하여 혼합성을 증대시켰다. 상기 산 처리된 카본 입자를 80°C에서 24 시간 동안 건조하여 개질된 카본 입자를 제조하였다(도 2 및 도 3).

[90] 그리고 나서, 수용성 고분자인 나피온(Nafion)을 물에 용해시킨 수용액에 상기 개질된 카본 입자를 혼합하였다. 그 다음, 상기 고분자 수용액에 개질된 카본

입자를 혼합한 혼합 용액을 필터링시키고 80°C에서 24 시간 동안 건조하여 고분자 개질된(코팅된) 활성탄 입자를 제조하였다(도 1 내지 도 3 참조).

[91]

[92] 표 1

[표1]

실시예의 고분자 코팅 카본 입자 제조를 위한 출발 물질

카본 입자	산 용액 (vol%)	수용성 고분자
활성탄	황산/질산 = 3/1	나피온 (Nafion)

[93]

[94] 시험예 1: 제조된 카본 입자들의 적외선 분광기 (IR) 결과

[95]

[96] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 개질 전 후 카본 입자와 개질된 카본 입자에 고분자를 코팅한 카본 입자의 적외선 분광기에 의한 분석결과((a) 산 처리되지 않은 카본 입자, (b) 산 처리된 카본 입자, (c) 고분자 코팅된 카본 입자)이다. 도 4에서 보는 바와 같이, 산 처리되지 않은 비개질 카본 입자에서는 2,800 내지 3,000 cm^{-1} 의 C-H 신축 운동 피크(stretching vibration peak)만이 확인되었다. 반면에, 산 처리 후, 3,500 cm^{-1} 의 O-H 신축 피크(stretching peak)와 카르복실기(carboxylic acid group)에 의한 1,600 cm^{-1} 에서의 C=O 신축 피크(stretching peak)가 나타났다. 또한, 고분자 코팅된 카본 입자에서는 카본 입자 표면에 코팅된 임. 고분자에 의해 1,200 및 1,050 cm^{-1} 에서 강한 C-F 피크가 확인되었다.

[97]

[98] 시험예 2: 고분자 코팅된 카본 입자의 형상 및 원소 분석

[99]

[100] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 개질된 카본 입자와 코팅된 카본 입자의 형상을 나타내는 주사 전자현미경 사진과 원자 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 5에서 보는 바와 같이, 개질된 카본 입자의 크기는 개질되지 않은 카본 입자에 비해 현저히 감소하였다. 이는 산에 의해 카본 표면에 형성된 친수성의 관능기 사이의 척력으로 인해 카본 입자의 응집이 감소하였기 때문이다. 고분자 코팅 후, 카본 입자의 표면은 코팅막 형성으로 인해 매우 부드러워졌으며 카본 표면에 존재했던 기공도 관찰되지 않았다. 또한, 도 5에서 보는 바와 같이, 카본 입자 표면에 균일한 고분자 막이 코팅되었음을 알 수 있다. 원소 분석 결과에서 개질된 카본은 카본 입자와 생성된 카르복실기로부터 C와 O의 원소가 확인되었지만(도 5(b)), 개질되지 않은 카본에서는 C 만이 확인되었다(도 5(a)). 또한, 고분자 코팅된 코어셀 입자에서는 개질된 카본에 의한 C와 O 및 임. 코팅막에 의한 F가 각각 확인되었다(도 5(c)).

[101] 도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 코팅된 카본 입자의 미세구조를

나타내는 투과 전자현미경 사진과 원소 분석 결과이다. 도 6의 (b)에서, 실선 화살표와 점선 화살표는 각각 다각형의 카본 입자와 카본 입자 표면에 연속적인 코팅막으로 형성된 고분자를 나타낸 것이다. 특히 박막형태로 이루어진 코팅막은 카본 입자의 주위에서만 관측되었다. 상기와 같은 결과는 고분자가 수용액 상에서 카본 입자 표면에 균일하게 잘 코팅되었다는 것을 의미한다. 또한, 고분자의 코팅 두께는 약 100 nm로 형성되었다.

[102] 따라서, 본 발명에 의한 제조방법에 따르면, 고정층 카본 전극에서 염의 흡착이 용액과 쉽게 접촉하고 있는 표면 영역에서 주로 이루어지므로 안쪽의 카본은 흡착 과정에 참여하지 못해 효율이 감소하는 단점을 극복할 수 있다. 또한, 수용액 상에서 고분자와 활성탄으로 제조된 카본 입자는 해수담수화 기술의 유동상 전극으로 응용할 수 있다.

[103]

[104] 상기에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예에 관련하여 도시하고 설명하였지만, 이하의 특허청구범위에 의해 마련되는 본 발명의 기술적 특징이나 분야를 이탈하지 않는 한도 내에서 본 발명이 다양하게 개조 및 변화될 수 있다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백한 것이다.

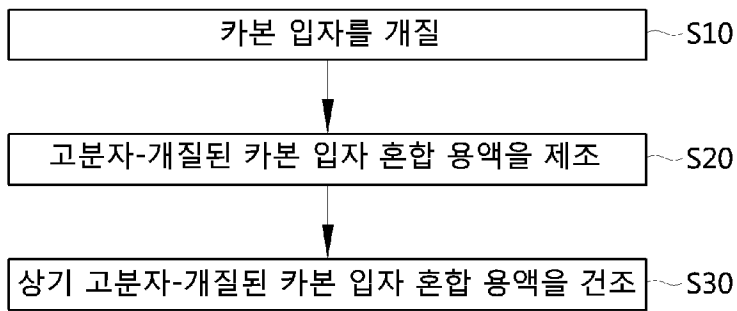
[105]

청구범위

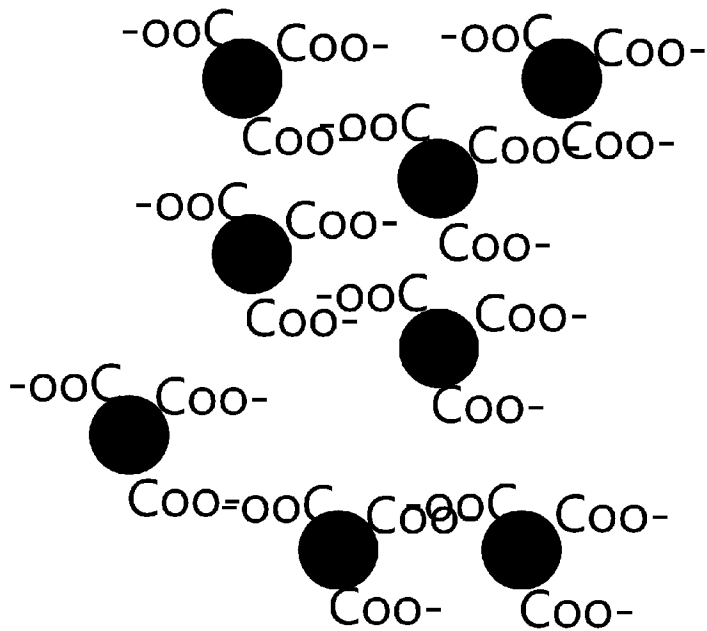
- [청구항 1] 카본 입자를 산 처리하여 개질시키는 단계;
상기 개질된 카본 입자를 고분자 용액과 혼합하여 고분자-개질된 카본 입자혼합 용액을 제조하는 단계; 및
상기 고분자-개질된 카본 입자 혼합 용액을 건조하는 단계;
를 포함하는 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 산 처리하여 개질시키는 단계는, 카본 입자를 강산과 혼합하여 현탁액을 제조하고, 상기 현탁액을 초음파로 혼합하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 강산은 황산과 질산이 2 내지 4 : 1의 조성비로 혼합된 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법.
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서,
상기 초음파로 혼합하는 것은 1 내지 3 시간 동안 초음파를 가하면서 혼합하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법.
- [청구항 5] 제 2 항에 있어서,
상기 산 처리하여 개질시키는 단계는, 상기 초음파로 혼합한 현탁액을 필터링하고, 세척한 후, 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 고분자 용액은 수용성 고분자가 용해된 수용액인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 수용성 고분자는 나피온(Nafion)인 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 건조하는 것은 80 내지 200°C에서 24 시간 이내로 건조하는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 유동상 카본 전극의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 의한 제조방법에 따라 제조되어, 카본 입자에 고분자가 코팅된 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 유동상 카본 전극.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,
상기 코팅된 고분자는 50 내지 200 nm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자 코팅된 유동상 카본 전극.
- [청구항 11] 제 9 항에 따른 고분자 코팅된 카본 입자를 포함하는 것을 특징으로

하늘고분자 코팅된 유동상 카본 전극.

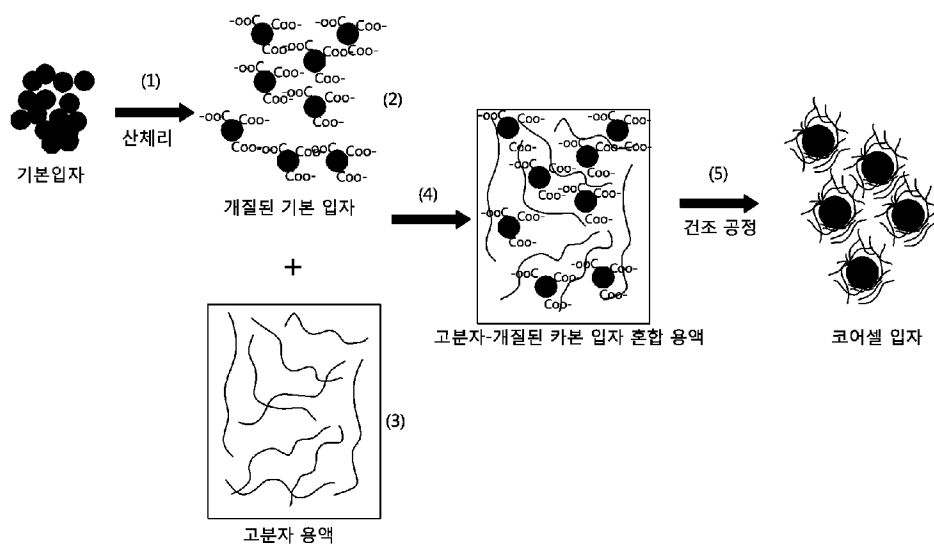
[도1]



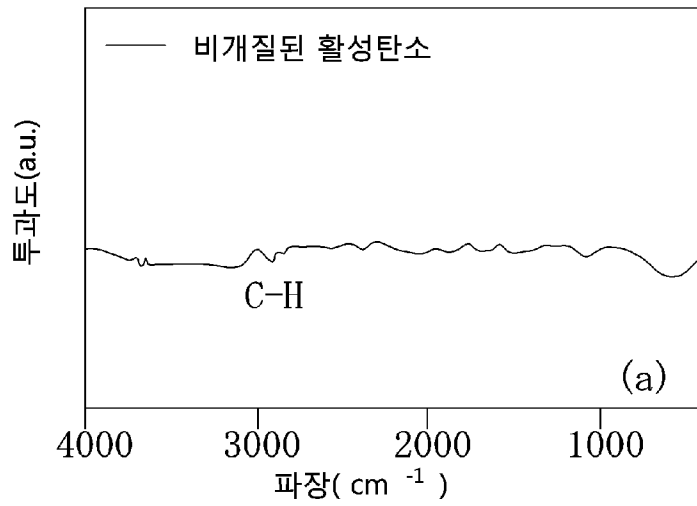
[도2]



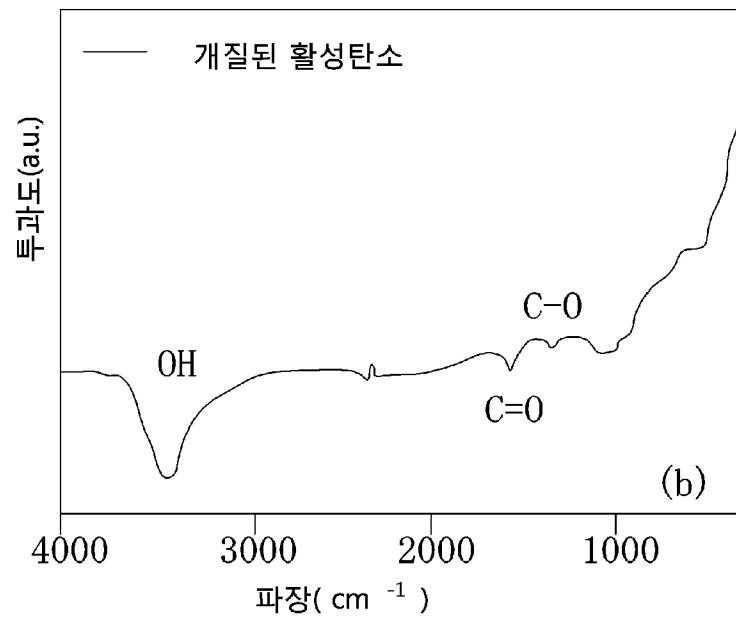
[도3]



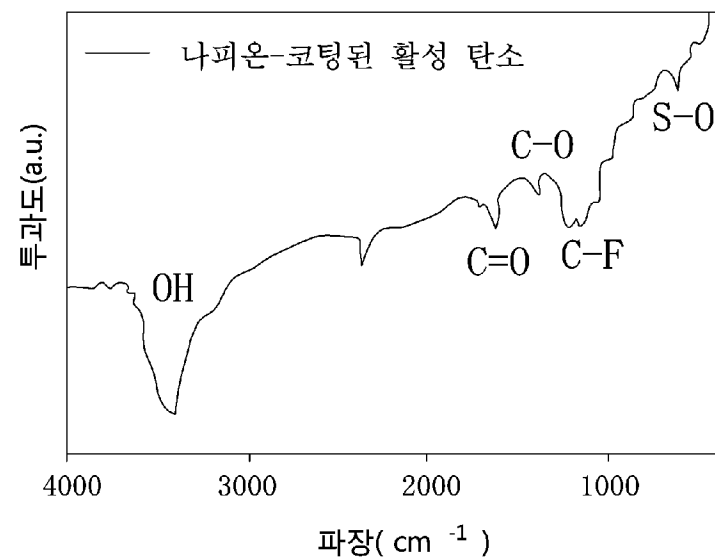
[도4a]



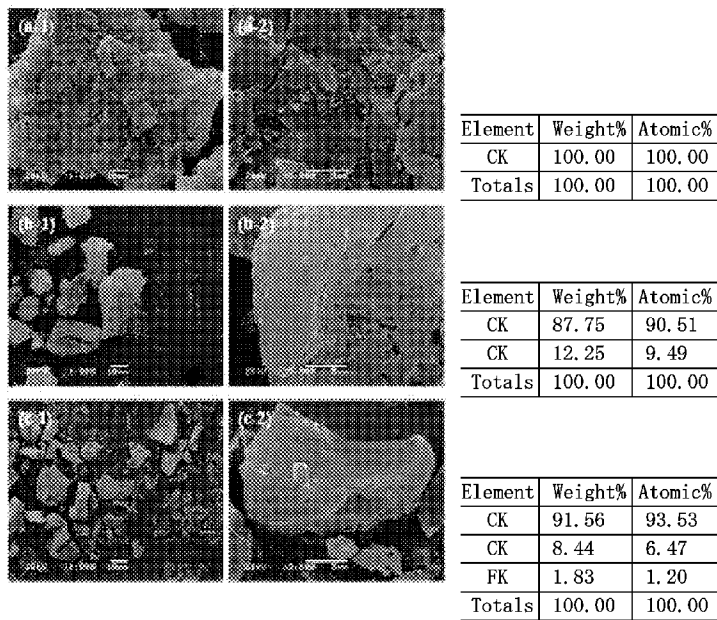
[도4b]



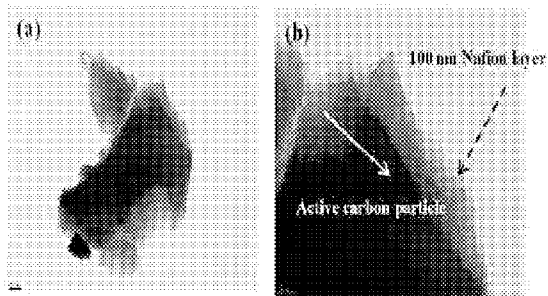
[도4c]



[도5]



[도6]



[White solid arrow]

Element	Weight%
CK	94.94
CK	3.54
FK	0.81
Totals	100.00

[Black dashed arrow]

Element	Weight%
CK	88.16
CK	2.81
FK	9.08
Totals	100.00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/008476**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C25B 11/00(2006.01)i, C25B 11/04(2006.01)i, C25B 11/12(2006.01)i, C25B 11/14(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B 11/00; C25B 11/04; H01M 4/06; C02F 1/469; H01M 4/02; B01J 31/06; C25B 11/12; C25B 11/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: fluidized bed electrode(fluidized bed electrode), desalinization, desalination, carbon electrode, polymer, surface modification, acid treatment, ultrasonic wave, nafion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM, Eun - Hee et al., "Fabrication of Core-shell Particles for a Fluidized Bed Electrode in Seawater Desalination", Surface & Coatings Technology, 21 November 2014, vol. 260, pages 424-428 See abstract; 2 section; and figures 1, 2 * The document is not considered in the written opinion of the present international searching authority since the document is a document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant .	1-11
A	CUI, Hao et al., "Electrochemical Removal of Fluoride from Water by PAOA-modified Carbon Felt Electrodes in a Continuous Flow Reactor", Water Research, 02 May 2012, vol. 46, pp. 3943-3950 See abstract; and 2.2 section, 3.1 section.	1-11
A	KR 10-2013-0134959 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 10 December 2013 See abstract; paragraphs [0055]-[0073]; claim 1; and figures 1-5.	1-11
A	CN 103601273 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.) 26 February 2014 See abstract; claim 1.	1-11
A	US 2008-0233466 A1 (YUASA, Makoto et al.) 25 September 2008 See abstract; and paragraphs [0085]-[0117].	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 NOVEMBER 2015 (27.11.2015)

Date of mailing of the international search report

30 NOVEMBER 2015 (30.11.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/008476

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2004-0051155 A (HANKOOK JUNGSOO INDUSTRIES CO., LTD.) 18 June 2004 See abstract; and the claims.	1-11
A	ABJAMEH, Reza et al., "The Study of Synthesis and Functionalized Single-walled Carbon Nanotubes with Amide Group", International Nano Letters, 19 June 2014, vol. 4, page 97 (6 inner page) See abstract; and figure 1.	1-11
A	GOH, P. S. et al., "Carbon Nanotubes for Desalination: Performance Evaluation and Current Hurdles", Desalination, 28 August 2012, vol. 308, pages 2-14 See abstract; and 4.3 section.	1-11
A	MISHRA, Ashish Kumar et al., "Removal of Metals from Aqueous Solution and Sea Water by Functionalized Graphite Nanoplatelets based Electrodes", Journal of Hazardous Materials, 17 September 2010, vol. 185, pages 322-328 See abstract; and 2.1 section, 2.2. section.	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/008476

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0134959 A	10/12/2013	NONE	
CN 103601273 A	26/02/2014	CN 103601273 B	14/01/2015
US 2008-0233466 A1	25/09/2008	CA 2596688 A1	10/08/2006
		CA 2596688 C	03/01/2012
		CN 100548489 C	14/10/2009
		CN 101111315 A	23/01/2008
		CN 101111315 C	23/01/2008
		EP 1854539 A1	14/11/2007
		EP 1854539 B1	10/06/2015
		JP 4591504 B2	01/12/2010
		US 8114803 B2	14/02/2012
		WO 2006-083029 A1	10/08/2006
KR 10-2004-0051155 A	18/06/2004	KR 10-0461735 B1	17/12/2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C25B 11/00(2006.01)i, C25B 11/04(2006.01)i, C25B 11/12(2006.01)i, C25B 11/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C25B 11/00; C25B 11/04; H01M 4/06; C02F 1/469; H01M 4/02; B01J 31/06; C25B 11/12; C25B 11/14

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유동상 전극 (fluidized bed electrode), 탈염, 담수화, 카본 전극, 고분자, 표면 개질, 산처리, 초음파, 나피온

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KIM, EUN-HEE et al., "Fabrication of core-shell particles for a fluidized bed electrode in seawater desalination," Surface & Coatings Technology, 2014.11.21, 제260권, 페이지 424-428 요약; 2 섹션; 및 도 1, 2 참조. * 출원인에 의하여 신규성 상실 예외 주장된 문헌이므로 본 국제조사기관의 견해에서는 고려하지 않았습니다.	1-11
A	CUI, HAO et al., "Electrochemical removal of fluoride from water by PAOA-modified carbon felt electrodes in a continuous flow reactor," Water Research, 2012.05.02, vol. 46, pp.3943-3950 요약; 및 2.2 섹션, 3.1 섹션 참조.	1-11
A	KR 10-2013-0134959 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2013.12.10 요약; 단락 [0055]-[0073]; 청구항 1; 및 도면 1-5 참조.	1-11
A	CN 103601273 A (TSINGHUA UNIVERSITY 등) 2014.02.26 요약; 청구항 1 참조.	1-11
A	US 2008-0233466 A1 (YUASA, MAKOTO 등) 2008.09.25 요약; 및 단락 [0085]-[0117] 참조.	1-11

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 11월 27일 (27.11.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 11월 30일 (30.11.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2004-0051155 A (한국정수공업 주식회사) 2004.06.18 요약; 및 청구항 참조.	1-11
A	ABJAMEH, REZA et al., "The study of synthesis and functionalized single-walled carbon nanotubes with amide group," International Nano Letters, 2014.06.19, 제4권, 페이지 97(6 내부페이지) 요약; 및 도 1 참조.	1-11
A	GOH, P. S. et al., "Carbon nanotubes for desalination: Performance evaluation and current hurdles," Desalination, 2012.08.28, 제308권, 페이지 2-14 요약; 및 4.3 섹션 참조.	1-11
A	MISHRA, ASHISH KUMAR et al., "Removal of metals from aqueous solution and sea water by functionalized graphite nanoplatelets based electrodes," Journal of Hazardous Materials, 2010.09.17, 제185권, 페이지 322-328 요약; 및 2.1 섹션, 2.2. 섹션 참조.	1-11

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0134959 A	2013/12/10	없음	
CN 103601273 A	2014/02/26	CN 103601273 B	2015/01/14
US 2008-0233466 A1	2008/09/25	CA 2596688 A1	2006/08/10
		CA 2596688 C	2012/01/03
		CN 100548489 C	2009/10/14
		CN 101111315 A	2008/01/23
		CN 101111315 C	2008/01/23
		EP 1854539 A1	2007/11/14
		EP 1854539 B1	2015/06/10
		JP 4591504 B2	2010/12/01
		US 8114803 B2	2012/02/14
		WO 2006-083029 A1	2006/08/10
KR 10-2004-0051155 A	2004/06/18	KR 10-0461735 B1	2004/12/17