(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0032756
(43) 공개일자 2018년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 13/50 (2006.01) *D21H 13/16* (2006.01)
D21H 17/36 (2006.01) *D21H 21/14* (2006.01)
D21H 25/06 (2006.01) *H01B 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
D21H 13/50 (2013.01)
D21H 13/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0121795
(22) 출원일자 2016년09월23일
심사청구일자 2016년09월23일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 307, 203동 604호 (역삼동, 역삼아이파크아파트)
강우석
인천광역시 남구 주안중로 12, 1403호 (주안동, 한빛캐슬)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

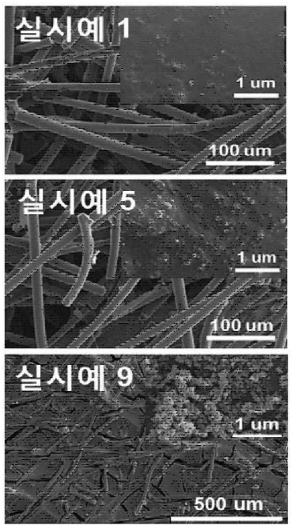
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **피치계 탄소섬유를 이용한 전도성 탄소종이 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 전도성 탄소종이에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 피치계 탄소섬유와 케천블랙으로 제조된 전도성 탄소종이에 관한 것이다. 상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명의 피치계 탄소섬유를 이용한 전도성 탄소종이는 높은 경제성과 우수한 열적, 전기적 특성을 나타내는 효과가 있다. 또한, 종래 고가의 PAN계 탄소종이를 대체할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D21H 17/36 (2013.01)
D21H 21/14 (2013.01)
D21H 25/06 (2013.01)
H01B 1/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415143532
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지핵심기술개발
연구과제명 폭 2m이상 대량생산 가능한 Wet-laid 공정을 이용한 연료전지 GDL용 Pitch계 카본페이퍼 개발
기 여 율 1/1
주관기관 국일제지
연구기간 2015.12.01 ~ 2016.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

(1) 탄소섬유 및 유기고분자 화합물을 혼합하여 탄소섬유 웹을 제조하는 단계;

(2) 열경화성 수지 용액에 케천블랙을 혼합하여 수지용액을 제조하는 단계;

(3) 상기 단계(1)에서 제조한 탄소섬유 웹에 상기 단계(2)에서 제조된 수지용액을 함침하는 단계;

(4) 상기 수지가 함침 된 탄소섬유 웹을 경화시키는 단계; 및

(5) 상기 경화 된 탄소섬유 웹을 탄화시키는 단계;를 포함하는 전도성 탄소종이의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계(1)의 탄소섬유는 피치계 탄소섬유인 것을 특징으로 하는 전도성 탄소종이의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계(1)의 유기고분자 화합물은 폴리비닐알코올(PVA)인 것을 특징으로 하는 전도성 탄소종이의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계(1)의 유기고분자 화합물은 1 내지 20wt%로 혼합하는 것을 특징으로 하는 전도성 탄소종이의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계(2)의 열경화성 수지는 5 내지 500wt%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 전도성 탄소종이의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계(2)의 케천블랙은 2 내지 10 wt%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 전도성 탄소종이의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계(4)는 온도 130 내지 210℃, 압력 0.1MPa에 고온 압착하여 경화시키는 것을 특징으로 하는 전도성 탄

소종이의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계(5)는 온도 600 내지 900℃에서 탄화시키는 것을 특징으로 하는 전도성 탄소종이의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법으로 제조 된 피치계 탄소섬유를 이용한 전도성 탄소종이.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전도성 탄소종이에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 피치계 탄소섬유와 케천블랙으로 제조된 전도성 탄소종이에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 유리 섬유와 같은 광물질 섬유는 일반적으로 대량생산 및 상업적 적용이 용이하고 가격 및 경제성이 우수하여 다양한 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 하지만 광물질 섬유들은 전도성이 없어서 전도성을 필요로 하는 산업분야에는 적용하기 어려운 문제점이 가지고 있다. 이를 해결하기 위한 대체 섬유로써 탄소섬유에 관한 연구가 계속되고 있다.

[0003] 탄소섬유 중 PAN계 탄소섬유는 우수한 열안정성 및 전기적 특성을 가지고 있어, 전도성 종이 제조에 사용되고 있다. 하지만 이는 경제성이 현저히 떨어져, 그 적용 범위를 제한받고 있다. 이러한 단점을 보완하고 높은 열안정성 및 전기전도도를 가지는 소재를 개발하여 PAN계 탄소섬유를 대체할 수 있는 기술이 최신 이슈로 대두되고 있는 추세이다.

[0004] 피치계 탄소섬유는 석유계 피치로 제조되는데, 이때 석유계 피치는 높은 탄소비율을 가지며, 방향족화합물의 혼합물인 석유의 잔사유에서 얻어진다. 이러한 이유로 PAN계 탄소섬유와 마찬가지로 우수한 열안정성 및 전기적 특성을 가지고 있으며, PAN계 탄소섬유에 비해 우수한 가격 경제성으로 인해 산업에서의 적용이 용이하다.

[0005] 최근 탄소계 충전제를 첨가하여 전기전도성을 강화한 소재 개발이 활발히 진행 중이며, 카본블랙, 탄소나노튜브, 탄소섬유, 그래핀 등이 사용되고 있다. 카본블랙 중 케천블랙은 우수한 도전율 때문에 전도성 부여를 위한 충전제로써 널리 사용된다.

[0006] 이에, 본 발명자는 상기한 특성을 갖는 피치계 탄소섬유와 케천블랙을 사용하여 습식법을 통해 우수한 전기적 특성을 갖는 전도성 카본종이를 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 종래 PAN계 탄소종이 보다 우수한 전기적 특성을 갖는 전도성 탄소종이 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 전도성 탄소종이의 제조방법을 제공한다. 상기 전도성 탄소종이의 제조방법은 유기고분자 화합물을 혼합하여 탄소섬유 웹을 제조하는 단계, 열경화성 수지 용액에 케천블랙을 혼합하여 수지용액을 제조하는 단계, 탄소섬유 웹에 수지용액을 함침하는 단계, 수지가 함침된 탄소섬유 웹을 경화

시키는 단계 및 경화 된 탄소섬유웹을 탄화시키는 단계를 포함한다.

[0009] 상기 탄소섬유는 피치계 탄소섬유인 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 유기고분자 화합물은 1 내지 20wt%로 혼합되며, 폴리비닐알코올(PVA)일 수 있다. 또한 상기 열경화성 수지는 5 내지 500wt%, 케천블랙은 2 내지 10 wt%로 혼합될 수 있다.

[0011] 상기 경화조건은 온도 130 내지 210℃, 압력 0.1MPa에 고온압착하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 탄화조건은 온도 600 내지 900℃인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0014] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명의 피치계 탄소섬유를 이용한 전도성 탄소종이는 높은 경제성과 우수한 열적, 전기적 특성을 나타내는 효과가 있다. 또한, 종래 고가의 PAN계 탄소종이를 대체할 수 있다.

[0015] 또한 본 발명에 따른 피치계 탄소섬유는 탄소종이 내의 탄소섬유의 이차원적 배향을 이루고 있으며, 두께의 조절이 가능한 효과가 있다.

[0016] 본 발명에 따른 피치계 탄소섬유를 이용한 전도성 탄소종이는 전극제와 같은 높은 전도성을 필요로 하는 산업분야에 활용 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 일 실시예에 따른 전도성 탄소종이의 SEM 분석 결과이다.

도 2는 일 실시예에 따른 전도성 탄소종이의 XRD 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0019] 본 발명의 일 형태에 따른 전도성 탄소종이 제조방법은 (1)유기고분자 화합물을 혼합하여 탄소섬유 웹을 제조하는 단계, (2)열경화성 수지 용액에 케천블랙을 혼합하여 수지용액을 제조하는 단계, (3)제조된 탄소섬유 웹에 수지용액을 함침하는 단계, (4)수지가 함침 된 탄소섬유 웹을 경화시키는 단계 및 (5)경화된 탄소섬유 웹을 탄화시키는 단계를 포함한다.

[0021] 단계(1)은 피치계 탄소섬유 및 유기고분자 화합물을 혼합하고 초음파 분산 및 고온압착으로 탄소종이 웹을 제조한다. 상기탄소섬유는 피치계 탄소섬유인 것이 바람직하며, 피치의 전구체로 석유계, 석탄계, 메조페이스 피치 또는 이들의 혼합물을 사용하여 제조된 것일 수 있다. 상기 유기고분자 화합물은 아크릴 및 비닐계 수지에서 선택되는 것이 바람직하나, 폴리비닐알코올(PVA)인이 더욱 바람직하다.

[0022] 상기 유기고분자 화합물은 1 내지 20wt%로 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 유기고분자 화합물의 농도는 피치계 탄소섬유 대비 1 내지 20 wt% 중량비인 것이 바람직하다. 유기고분자 화합물의 농도가 피치계 탄소섬유 대비 1 중량비 미만인 경우는 유기고분자의 농도가 너무 낮아 탄소섬유 웹 제조 시 섬유간의 결속력을 저하시키기 때문에 바람직하지 못하고, 유기고분자의 농도가 피치계 탄소섬유 대비 20 중량비를 초과하면 과량의 바인더로 인해 섬유 내에 응집현상이 유도되어 결속력을 저하시키기 때문에 바람직하지 못하다.

[0023] 또한 분산제는 유기고분자 화합물과 함께 첨가될 수 있다. 상기 분산제는 triton X-100, Sodium dodecyl sulfate(SDS), Span 80, Tween 85 및 Tween 60 중에서 선택 될 수 있다.

[0024] 단계(2)는 열 경화성 수지 및 케천블랙을 혼합하여 수지용액을 제조한다. 상기 열 경화성 수지는 페놀수지, 요소수지, 멜라민수지, 에폭시수지 및 불포화폴리에스테르 수지 중 하나 이상인 것을 특징으로 한다. 상기 열경화성 수지는 5 내지 500wt%로 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 열경화성 수지의 농도는 피치계 탄소섬유 대비 5 내지 500 wt% 중량비인 것이 바람직하다. 수지의 농도가 피치계 탄소섬유 대비 5 중량비 미만인 경우는 탄소섬유의 접속력을 감소시키고 접촉저항의 증가를 가져오기 때문에 바람직하지 못하고, 수지의 농도가 피치계 탄소섬유 대비 500 중량비를 초과하면 기계적 물성은 증가시키지만 탄소종이 내에 기공성과 전기전도성을 저하시키

기 때문에 바람직하지 못하다.

[0025] 또한 상기 케천블랙은 2 내지 10 wt%로 혼합되는 것이 바람직하다. 상기 케천블랙의 농도는 피치계 탄소섬유 대비 2 내지 10 wt% 중량비인 것이 바람직하다. 케천블랙의 농도가 피치계 탄소섬유 대비 2 중량비 미만인 경우는 전도성 향상에 대한 효과가 미미하기 때문에 바람직하지 못하고, 케천블랙의 농도가 피치계 탄소섬유 대비 10 중량비를 초과하면 분산성이 저하되고 전도성 탄소 종이 내에 케천블랙 간의 상호 응집이 일어나 불균일한 상을 형성하여 물성을 감소시키기 때문에 바람직하지 못하다.

[0026] 단계(3)은 제조된 탄소섬유 웹에 수지용액을 함침시킨다.

[0027] 단계(4)는 온도 130 내지 210℃, 압력 0.1MPa에 고온 압착하여 경화시키는 것이 바람직하다. 상기 경화 시의 온도와 압력은 130 내지 210 ℃, 0.1MPa인 것이 바람직하다. 경화 온도가 130℃ 이하인 경우는 낮은 온도 때문에 완전한 경화를 유도하지 못하기 때문에 바람직하지 못하고, 경화 온도가 210℃ 이상이면 물성 저하를 초례하기 때문에 바람직하지 못하다. 또한 압력이 0.1MPa 이하일 경우 수지가 섬유내부에 과량 잔존되어 물성 저하를 초례하고, 0.1MPa 이상일 경우는 탄소섬유를 잡아주는 수지가 빠져나가 섬유 사이 결착 저하를 유도하여 바람직하지 못하다.

[0028] 단계(5)는 상기 경화된 탄소섬유 웹을 온도 600 내지 900℃에서 탄화시키는 것이 바람직하다. 상기 탄화온도는 600 내지 900℃인 것이 바람직하다. 600℃ 이하인 경우는 탄화효과가 없으며, 900℃이상일 경우에는 구조 파괴를 초례하여 기계적 물성 저하를 유도하기 때문에 바람직하지 못하다.

[0029] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0031] **실시예 1.**

[0032] 증류수 100 중량부에 대하여 분산제와 PVA 1 wt.%를 첨가하여 혼합수용액을 제조하고 단섬유로 절단한 피치계 탄소섬유를 넣어 2 min 동안 균일하게 초음파 분산한다. 분산된 탄소섬유를 각형 틀에 초지하고, 핫프레스를 이용하여 80 ℃의 온도에서 0 MPa의 압력으로 2시간 동안 고온압착하여 탄소종이 웹을 제조한다. 유기 용매에 탄소섬유 100 중량부에 대하여 페놀수지 5 wt.%와 케천블랙 2 wt.%를 첨가하여 초음파 분산하여 케천블랙 필러가 균일하게 분산된 수지혼합용액을 제조한다. 위에서 제조된 수지혼합용액에 탄소섬유 웹을 함침하고 건조 없이 핫프레스를 이용하여 0 MPa의 압력에서 170 ℃에서 2시간 동안 고온압착하여 경화시킨다. 최종적으로 500 ℃에서 탄화하여 전도성 탄소종이를 제조하였다.

[0034] **실시예 2.**

[0035] 상기 실시 예 1과 동일하게 과정을 실시하되, PVA 5 wt.%를 첨가하여 혼합수용액을 제조하고, 탄소섬유 초음파 분산시간을 4 min, 1 MPa의 압력에서 탄소섬유 웹 제조하며, 케천블랙의 양은 4 wt.%로 하고, 2 h동안 건조한 후 1 MPa의 압력에서 경화한다. 최종적으로 600 ℃에서 탄화하여 전도성 탄소종이를 제조하였다.

[0037] **실시예 3.**

[0038] 상기 실시 예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 페놀수지 25 wt.% 사용하고, 4 h동안 건조하여 최종적으로 700 ℃에서 탄화하여 전도성 탄소종이를 제조하였다.

[0040] **실시예 4.**

[0041] 상기 실시 예 3과 동일하게 과정을 실시하되, PVA 10 wt.%를 첨가하여 혼합수용액을 제조하고, 탄소섬유 초음파 분산시간을 6 min, 130 ℃의 온도에서 3 MPa의 압력으로 고온압착하여 탄소섬유 웹 제조하며, 케천블랙의 양은 6 wt.%로 하고, 3 MPa의 압력에서 경화하여 전도성 탄소종이를 제조하였다.

[0043] **실시예 5.**

[0044] 상기 실시 예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 페놀수지의 양을 50 wt.% 사용하고, 6 h동안 건조한다. 최종적으로 800 ℃에서 탄화하여 전도성 탄소종이를 제조하였다.

[0046] **실시예 6.**

[0047] 상기 실시 예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 탄소섬유 초음파 분산시간을 8 min, 180 ℃의 온도에서 6 MPa의 압력으로 고온압착하여 탄소섬유 웹 제조하며, 페놀수지 100 wt.%와 케천블랙 8 wt.%로 수지혼합용액을 제조하고, 6 MPa의 압력에서 경화하여 전도성 탄소종이를 제조하였다.

[0049] **실시예 7.**

[0050] 상기 실시 예 6과 동일하게 과정을 실시하되, PVA 15 wt.%를 첨가하여 혼합수용액을 제조하고, 페놀수지의 양은 200 wt.%로 하며, 12 h동안 건조하여 전도성 탄소종이를 제조하였다.

[0052] **실시예 8.**

[0053] 상기 실시 예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 탄소섬유 초음파 분산시간을 10 min, 10 MPa의 압력에서 탄소섬유 웹 제조하며, 페놀수지의 양 400 wt.%와 케천블랙 10 wt.%로 수지혼합용액을 제조하고, 10 MPa의 압력에서 경화한다. 최종적으로 900 ℃에서 탄화하여 전도성 탄소종이를 제조하였다.

[0055] **실시예 9.**

[0056] 상기 실시 예 8과 동일하게 과정을 실시하되, PVA 20 wt.%를 첨가하여 혼합수용액을 제조하고, 200 ℃의 온도로 탄소섬유 웹 제조하며, 페놀수지의 양은 500 wt.%로 하고, 24 h 건조하여 전도성 탄소종이를 제조하였다.

[0058] **비교예 1.**

[0059] 실시예에 사용되는 피치계 탄소섬유.

[0061] **비교예 2.**

[0062] 상기 실시 예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 케천블랙 첨가 없이 전도성 탄소종이를 제조하였다.

표 1

[0063] 전도성 카본종이의 제조 조건

	유기 고분자 (wt.%)	탄소 섬유 분산 (min)	탄소 섬유 웹 온도 (℃)	탄소 섬유 웹 압력 (MPa)	수지 (wt.%)	케천 블랙 (wt.%)	열풍 건조 (h)	경화 압력 (MPa)	탄화 온도 (℃)
실시예 1	1	2	80	0	5	2	0	0	500
실시예 2	5	4	80	1	5	4	2	1	600
실시예 3	5	4	80	1	25	4	4	1	700
실시예 4	10	6	130	3	25	6	4	3	700
실시예 5	10	6	130	3	50	6	6	3	800
실시예 6	10	8	180	6	100	8	6	6	800
실시예 7	15	8	180	6	200	8	12	6	800
실시예 8	15	10	180	10	400	10	12	10	900
실시예 9	20	10	200	10	500	10	24	10	900
비교예 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-

비교예 2	10	6	-	130	-	50	6	3	800

[0066] **측정예 1. 전기전도도 측정**

[0067] Four-probe point method with resistivity tester (MCP-T610, Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.)을 통해 본 발명에서 제조한 전도성 탄소종이의 전기전도도를 측정하였다.

[0068] 전기전도도 측정 결과는 표 2에 도시하였다.

표 2

[0069] 전도성 탄소종이의 전기전도도 측정 결과

	전기전도도 (S/cm)
실시예 1	6.572×10^{0}
실시예 2	7.047×10^{0}
실시예 3	7.934×10^{0}
실시예 4	8.552×10^{0}
실시예 5	2.641×10^{1}
실시예 6	2.595×10^{1}
실시예 7	2.538×10^{1}
실시예 8	2.312×10^{1}
실시예 9	1.972×10^{1}
비교예 1	1.247×10^{-1}
비교예 2	5.491×10^{0}

[0072] **측정예 2. 주사전자현미경(SEM)**

[0073] FE-Scannig Electron Microscopy (S-4300SE, Hitach Co.)을 통해 본 발명에서 제조한 전도성 탄소종이의 형태를 관찰하였다.

[0074] 상기 실시예 및 비교예의 주사전자현미경 사진은 도 1에 도시하였다. 상기 결과에 따르면, 실시예1의 경우 케천블랙의 낮은 함량이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 실시예9의 경우 과량의 수지와 케천블랙 함량으로 인해 낮은 기공성과 케천블랙 간의 응집현상이 발생한 것을 확인할 수 있다. 반면, 실시예5의 경우 기공성 확보되었고 탄소종이 내에 케천블랙이 고르고 분산되어, 높은 전기전도성을 유도할 수 있다.

[0076] **측정예 3. X-선 회절분석기(XRD)**

[0077] X-ray diffraction analysis (D2 PHASER, Bruker)을 통해 본 발명에서 제조한 전도성 탄소종이의 결정성을 관찰하였다. X선 회절분석 결과는 도 2에 도시하였다.

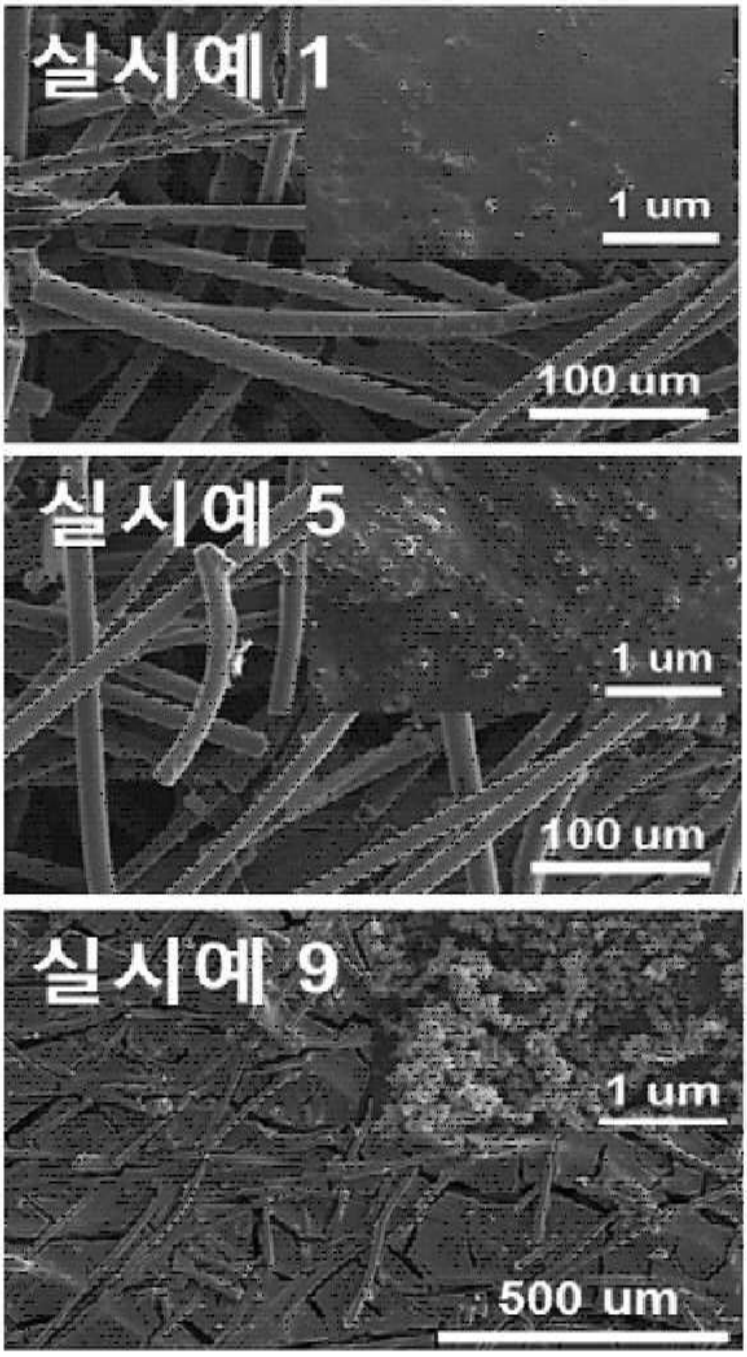
[0078] 상기 X-선 회절분석결과는 도 2에 도시하였다. 상기와 같은 결과에 따르면, 실시예5는 800℃에서 탄화시 X선 회절분석에서 가장 높은 결정성을 보이며, 높은 결정성 구조는 우수한 전기전도도와 소수성을 유도한다는 것을 알

수 있다.

[0080] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

