



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0098233
(43) 공개일자 2013년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) C23C 16/24 (2006.01)
B01J 6/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0021152
(22) 출원일자 2013년02월27일
심사청구일자 2013년02월27일
(30) 우선권주장
1020120019951 2012년02월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
문준혁
서울특별시 양천구 신정동 1314번지 양천중앙하이츠 103동 603호
유해민
경기도 부천시 소사구 범박동 현대홈타운아파트 404동 2406호
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

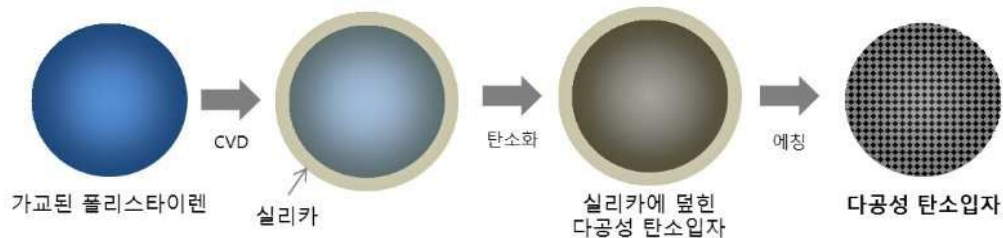
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 다공성 탄소 입자, 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본원은 다공성 탄소 입자 및 상기 다공성 탄소 입자의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 다공성 탄소 입자의 제조 방법은, 방향족 단량체를 중합시켜 중합체 입자를 형성하고; 상기 중합체 입자를 가교시키고; 상기 가교된 중합체 입자의 표면에 실리카를 코팅하고; 및, 상기 실리카에 의하여 코팅된 중합체 입자를 탄화시키는 것을 포함하는, 다공성 탄소 입자의 제조 방법을 포함한다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0030293
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기후변화대응기초원천기술개발사업
연구과제명	3차원 응력분산구조의 다원계 전극소재 제조기술개발
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2011.09.30 ~ 2012.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0003379
부처명	교육과학기술부
연구사업명	일반연구자지원사업
연구과제명	연료전지에 응용가능한 멀티스케일 미세구조의 탄소전극 형성 및 특성연구
주관기관	서강대학교산학협력단
연구기간	2011.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

방향족 단량체를 중합시켜 중합체 입자를 형성하고;
 상기 중합체 입자를 가교시키고;
 상기 가교된 중합체 입자의 표면에 실리카를 코팅하고; 및,
 상기 실리카에 의하여 코팅된 중합체 입자를 탄화시키는 것
 을 포함하는, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 방향족 단량체는, 스타이렌, 벤즈아마이드, 부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌테레프탈레이트, 메틸메타크릴레이트계, 비닐피리딘계 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 중합체 입자의 가교는 프리델크래프트-알킬화 반응 또는 UV에 의하여 가교시키는 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
 상기 프리델크래프트-알킬화 반응은 $AlCl_3$, 또는 $FeCl_3$ 을 포함하는 루이스 산 촉매의 존재 하에서 알킬 할라이드를 이용하여 수행되는 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 실리카를 코팅하는 것은, 화학기상증착법(CVD) 또는 졸-겔법을 사용하는 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
 상기 화학기상증착법(CVD)은, 저온에서 수증기와 사염화실리콘 기체에 반복적으로 상기 가교된 중합체 입자를 노출시켜 실리카를 상기 가교된 중합체 입자에 코팅하여 사용하는 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 실리카로 코팅된 중합체 입자를 탄화시키는 것은, 소결에 의하여 상기 가교된 중합체를 탄화시키는 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 소결은 500℃ 내지 900℃의 온도에서 수행되는 것인, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소 입자는, 상기 코팅되는 실리카의 두께에 따라 상기 다공성 탄소 입자의 내부 기공의 양이 조절되는 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 기공은 50 nm 이하의 크기를 가지는 메조기공 또는 마이크로 기공을 포함하는 것인, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 실리카에 의하여 코팅된 중합체 입자를 탄화시킨 후에, 상기 코팅된 실리카를 제거하는 것을 추가 포함하는, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소 입자는 구형인 것을 포함하는 것인, 다공성 탄소 입자의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되며, 구형인 다공성 탄소 입자.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 다공성 탄소 입자, 및 상기 다공성 탄소 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 다공성 입자 또는 다공성 구조체의 기공(pore)은 그 직경 크기에 따라 마이크로포어(2 nm 미만), 메조포어(2 nm

내지 50 nm), 및 매크로포어(50 nm 초과)의 세 가지로 분류될 수 있다. 기공 크기를 제어할 수 있는 다공성 입자는, 촉매, 분리 시스템, 저유전 물질, 수소 저장 물질, 광결정, 전극 등을 포함하여 다양한 분야에서 이용될 수 있어 최근 주목을 받고 있다.

[0003] 상기 다공성 입자 또는 다공성 구조체는 산화금속, 반도체, 금속, 폴리머, 또는 탄소 등 다양한 물질들을 이용하여 제조될 수 있으며, 특히, 다공성 탄소 입자의 경우, 우수한 표면 특성, 이온 전도성, 내부식성, 및 저렴한 제조 비용 등의 장점을 보유하여 다양한 분야에 폭넓게 이용될 수 있다.

[0004] 다만, 상기 다공성 탄소 입자는 그것이 포함하는 기공의 분포, 크기, 연결성, 표면적, 표면 특성 등에 따라서 그 효율에 큰 차이를 보이게 되며, 특히, 기공의 크기는 상기 다공성 탄소 입자의 사용 목적에 따라 제어될 필요가 있다. 예를 들어, 연료전지의 전극 용도인 경우, 기공 크기가 지나치게 작은 다공성 탄소 입자를 이용하게 되면 비표면적의 증가로 촉매물질의 담지량은 증가시킬 수 있지만, 반응가스 등의 전달 및 확산이 어려워지고, 기공 내부로 고분자 전해질이 침입할 수 없어 촉매 이용효율이 저하되며, 이에 따라 궁극적으로 성능이 향상된 연료전지를 제조할 수 없다는 문제가 발생한다.

[0005] 한편, 상기 다공성 탄소 입자를 제조하기 위하여, 종래에는 템플릿의 사용이 제안된 바 있었으며, 상기 템플릿으로는 구형 실리카, 또는 라텍스 폴리머 나노입자의 정렬된 응집체에 기초한 콜로이드 결정성 어레이가 사용되고 있었다. 예를 들어, 대한민국 특허출원 제2003-0087761호는 "균일한 직경을 가진 구형 세공이 3차원적으로 규칙적으로 배열된 다공성 탄소 구조체에 의해 지지된 연료전지용 전극촉매 및 그의 제조 방법"에 대하여 개시하고 있으며, 구체적으로, 템플릿을 이용하여 다공성 탄소 입자를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 또한, 최근에는 제올라이트, 메조 다공성 물질, 및 콜로이드 크리스탈을 이용한 템플릿 복제에 의하여 규칙적으로 정렬된 기공들을 포함하는 다공성 탄소 입자를 합성하는 노력이 있었으나, 이와 같은 종래의 기술들을 이용하는 경우, 제조된 다공성 탄소 입자 내에는 기공이 규칙적으로 정렬되어 분포하지 않았으며, 사용 목적에 따라 상기 기공 크기를 제어할 수 없다는 문제가 있었다. 또한, 상기와 같이 템플릿을 이용하여 다공성 탄소 입자를 제조하는 경우, 공정의 단순화 및 비용의 절감이 어렵다는 단점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 템플릿을 사용하여 다공성 탄소 입자를 제조하는 종래 기술의 문제점들을 해결하기 위하여, 본 발명자들은, 방향족 단량체 입자의 가교 및 실리카 코팅을 통해 탄소 입자 내부의 기공이 형성되어, 기공 크기를 용이하게 제어하면서 다공성 탄소 입자를 제조할 수 있음을 발견하여 본원을 완성하였다.

[0007] 이에, 본원은, 템플릿을 사용하지 않고 메조기공 또는 마이크로 기공을 갖는 다공성 탄소 입자의 제조 방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 다공성 탄소 입자를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 방향족 단량체를 중합시켜 중합체 입자를 형성하고; 상기 중합체 입자를 가교시키고; 상기 가교된 중합체 입자의 표면에 실리카를 코팅하고; 및, 상기 실리카에 의하여 코팅된 중합체 입자를 탄화시키는 것을 포함하는, 다공성 탄소 입자의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면의 제조 방법에 따라 제조되며, 구형인 다공성 탄소 입자를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본원에 의하여, 종래의 메조기공을 가진 탄소 입자의 경우 템플릿을 사용하여 탄소 전구체를 이에 주입해 다공성 탄소 입자를 제조하지만, 본 발명의 경우 템플릿을 사용하지 않고 메조기공 또는 마이크로 기공을 가진 다공성 탄소 입자를 제조할 수 있다. 상기와 같이 제조함으로써, 다공성 탄소 입자를 용이하고 경제적인 공정에 의하여 단시간에 제조할 수 있다.

[0012] 또한, 본원에 따라 제조된 다공성 탄소 입자 내부 기공은 코팅하는 무기물(실리카)의 두께에 의하여 기공의 조

절이 가능하며, 다수의 기공들을 포함하고 있어 넓은 비표면적을 제공할 수 있으며, 상기 다공성 탄소 입자의 제조 목적에 따라 기공을 제어할 수 있다.

[0013] 상기 본원에 따른 다공성 탄소 입자는, 예를 들어, 촉매, 광촉매, 전극, 광전극, 센서, 광센서, 광전소자, 나노소자 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은, 본원의 일 비교예에 따른 종래의 가교된 폴리스타이렌 입자를 탄화시켜 구형의 다공성 탄소 입자를 제조하는 방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 가교된 폴리스타이렌 입자 외부에 화학기상증착법을 사용하여 실리카를 코팅해 탄화시켜 제조되는 다공성 탄소 입자의 제조 과정의 모식도이다.

도 3은, 본원의 일 비교예(a)와 실시예(b 내지 d)에 따라 제조된 다공성 탄소 입자의 SEM 사진이다:

a : 실리카를 코팅하지 않고 제조한 탄소 입자

b : 실리카를 10 nm 코팅한 후 제조한 탄소 입자

c : 실리카를 20 nm 코팅한 후 제조한 탄소 입자

d : 실리카를 30 nm 코팅한 후 제조한 탄소 입자.

도 4는, 본원의 일 비교예(a, a')와 실시예(b 내지 d 또는 b' 내지 d')에 따라 제조된 다공성 구형 탄소 입자의 TEM 사진이다:

a, a' : 실리카를 코팅하지 않고 제조한 탄소 입자

b, b' : 실리카를 10 nm 코팅한 후 제조한 탄소 입자

c, c' : 실리카를 20 nm 코팅한 후 제조한 탄소 입자

d, d' : 실리카를 30 nm 코팅한 후 제조한 탄소 입자.

도 5는, 본원의 일 비교예와 실시예에 따라 제조된 다공성 구형 탄소 입자의 (a) 질소 흡착 등온선과 (b) 기공 분포도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0016] 그러나, 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고, 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0017] 명세서 전체에서, 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.

[0018] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

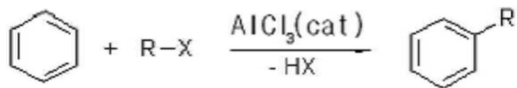
[0020] 본원의 제 1 측면은, 방향족 단량체를 중합시켜 중합체 입자를 형성하고; 상기 중합체 입자를 가교시키고; 상기 가교된 중합체 입자의 표면에 실리카를 코팅하고; 및, 상기 실리카에 의하여 코팅된 중합체 입자를 탄화시키는 것을 포함하는, 다공성 탄소 입자의 제조 방법을 제공한다.

[0021] 도 1은 종래의 가교된 폴리스타이렌 입자를 탄화시켜 구형의 탄소 입자를 제조하는 방법을 나타낸 모식도이고, 도 2는 본원의 일 실시예에 따른 가교된 폴리스타이렌 입자 외부에 화학기상증착법을 사용하여 실리카를 코팅해 탄화 과정 시 일어나는 입자의 붕괴 수축을 방지할 수 있도록 제조되는 다공성 탄소 입자의 제조 과정의 모식도이다.

[0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 단량체는, 스타이렌, 벤즈아마이드, 부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌테레프탈레이트, 메틸메타크릴레이트계, 비닐피리딘계 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 중합체 입자의 가교는 본 분야에 공지된 가교방법이라면 제한 없이 사용할 수 있으나, 예를 들어, 프리델크래프트-알킬화 반응 또는 UV에 의하여 가교시키는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 프리델크래프트-알킬화 반응은 $AlCl_3$, 또는 $FeCl_3$ 을 포함하는 루이스 산 촉매의 존재 하에서 알킬 할라이드를 이용하여 수행되는 것일 수 있으나, 특별히 제한되지 않을 수 있으며, 상기 루이스 산 및 상기 알킬 할라이드 그리고 상기 프리델크래프트-알킬화 반응의 조건 등은 당업계에 공지된 것들 중 당업자가 적의 선택하여 사용할 수 있다.

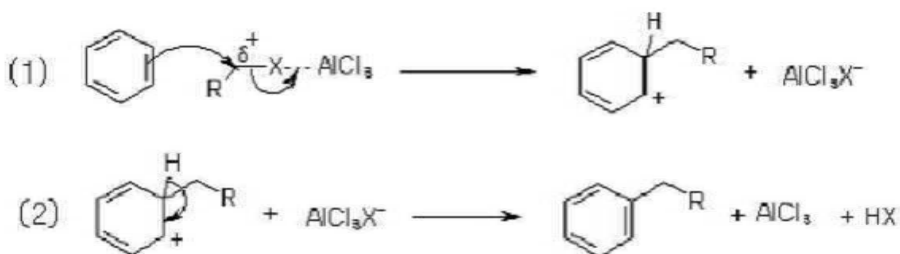
[0024] 상기 프리델크래프트-알킬화 (Friedel-Crafts alkylation) 반응은 루이스 산 촉매 하에서 친전자성 방향족 치환 반응을 통하여 알킬화된 생성물을 수득할 수 있는 반응이다. 예를 들어, 벤젠 고리와 같은 방향족 고리를 포함하는 방향족 화합물을 알킬 할라이드(alkyl halide)와 루이스 산(Lewis acid)의 존재 하에서 반응시켜서 상기 방향족 고리에 알킬화(alkylation)가 일어나도록 하는 반응을 의미하는 것으로서, 상기 반응을 통하여 벤젠 고리와 같은 방향족 고리에 새로운 탄소-탄소 결합이 형성되게 된다. 예를 들어, 상기 프리델크래프트-알킬화 반응은, 하기 화학 반응식으로서 나타낼 수 있다:



[0025]

[0026] 상기 화학 반응식에서 $AlCl_3$ 는 루이스 산으로서 사용된 것이며, 상기 루이스 산으로서 $AlCl_3$ 또는 $FeCl_3$ 등의 다양한 루이스 산을 사용할 수 있다. 또한, 상기 화학 반응식에서 RX 는 알킬 할라이드를 의미하는 것으로서, 상기 알킬 할라이드로서 일반적으로 CH_3Cl , $(CH_3)_2HCCl$, 또는 $(CH_3)_3CCl$ 등 당업계에 공지된 다양한 알킬 할라이드를 사용할 수 있다.

[0027] 상기 프리델크래프트-알킬화 반응의 메커니즘은 하기 화학 반응식으로 설명될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:



[0028]

[0029] 구체적으로, 상기 프리델크래프트-알킬화 반응은, 우선, 상기 화학 반응식 (1)에 의하여 나타낸 바와 같이, 알킬 할라이드와 $AlCl_3$ 과 같은 루이스 산이 반응하여 루이스 산-염기 착물이 형성되며, 상기 루이스 산-염기 착물은 상기 알킬 할라이드에서 유래된 알킬기의 양이온을 포함하고, 이어서, 상기 알킬 양이온 (즉, 카르보늄 양이온)이 풍부한 전자를 가지고 있는 방향족 고리를 공격하여 상기 방향족 고리에 상기 알킬기가 결합된 양이온이 형성된다. 이어서, 상기 화학 반응식 (2)에 의하여 나타낸 바와 같이, 상기 방향족 고리에 알킬기가 결합된 양이온으로부터 수소 원자가 제거됨으로써 친전자성 방향족 치환 반응이 완성되어 결과적으로 상기 방향족 고리의

수소 원자가 상기 알킬기에 의하여 치환됨으로써 새로운 탄소-탄소 결합을 형성하게 된다.

[0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리카를 코팅하는 것은, 화학기상증착법(CVD) 또는 졸-겔법을 사용하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 화학기상증착법(CVD)은, 예를 들어, 저온화학기상증착법(CVD)일 수 있으며, 저온에서 수증기와 사염화실리콘 기체에 반복적으로 상기 가교된 중합체 입자를 노출시켜 실리카를 상기 가교된 중합체 입자에 코팅하여 사용하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리카로 코팅된 중합체 입자를 탄화시키는 것은, 소결에 의하여 상기 가교된 중합체를 탄화시키는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소결은 약 500℃ 내지 약 900℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 소결의 온도는 사용하는 상기 중합체들 종류에 따라 상기 가교된 중합체 입자를 탄화시키기에 충분한 온도 범위에서 당업자가 적의 선택할 수 있으며, 예를 들어, 약 500℃ 내지 약 900℃, 약 500℃ 내지 약 800℃, 약 500℃ 내지 약 700℃, 약 500℃ 내지 약 600℃, 약 600℃ 내지 약 900℃, 약 700℃ 내지 약 900℃, 약 800℃ 내지 약 900℃, 약 600℃ 내지 약 800℃, 또는 약 700℃ 내지 약 800℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 예를 들어, 소결에 의하여 상기 가교된 폴리스타이렌 중합체 부분을 탄화시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 소결의 온도는 사용하는 질소를 주입하며 약 700℃가 될 때까지 균일하게 가열하며, 그 후에는 약 2 시간 동안 약 700℃를 유지한 후 상온까지 냉각시킴으로써, 폴리스타이렌(PS)을 탄화시키고 사용하나, 상기 가교된 충분한 온도 범위에서 당업자가 선택할 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 탄소 입자는 상기 코팅되는 실리카의 두께에 따라 상기 다공성 탄소 입자의 내부 기공의 양이 조절되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 기공은 약 50 nm 이하의 크기를 가지는 메조기공 또는 마이크로 기공을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 기공은 약 50 nm 이하, 약 45 nm 이하, 약 40 nm 이하, 약 35 nm 이하, 약 30 nm 이하, 약 25 nm 이하, 약 20 nm 이하, 약 15 nm 이하, 약 10 nm 이하, 약 5 nm 이하, 또는 약 3 nm 이하의 크기를 가지는 메조기공 또는 마이크로 기공을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리카에 의하여 코팅된 중합체 입자를 탄화시킨 후에, 상기 코팅된 실리카를 제거하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 탄소 입자는 구형인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 코팅된 실리카를 제거하기 위하여, 약 10 wt% 불화수소(hydrogen fluoride) 용액에 하루 동안 침지하여 에칭시키고, 이후에 증류수를 사용해 여러 번 세척하고, 건조할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면의 제조 방법에 따라 제조되며, 구형인 다공성 탄소 입자를 제공한다.

[0041] 상기 본원에 따른 다공성 탄소 입자는 다양한 용도의 촉매 또는 촉매 지지체, 전극, 소자, 센서 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

[0042] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] [실시예]

[0044] 1. 다공성 탄소 입자의 제조

- [0045] 폴리스타이렌(PS) 입자로부터 다공성 탄소 입자를 제조하였으며, 각 단계를 구체적으로 하기에 설명한다.
- [0046] <스타이렌을 중합시켜 중합체를 형성하는 단계>
- [0047] 먼저, 상기 폴리스타이렌(PS)을 중합체를 형성하였다.
- [0048] 스타이렌 단량체 2.1 mol과 증류수 5 mol을 플라스크에 첨가하여 온도를 상승시키며 질소를 주입시켜 주었다. 온도를 상승시킨 후 과황산칼륨(Potassium Persulfate) 수용액 0.04 M을 플라스크에 첨가하였다. 상기 과황산칼륨은, 상기 스타이렌의 에멀전 중합 반응을 위하여 중합을 개시하는 개시제로서 사용되었다. 상기 과황산칼륨 수용액을 첨가하고, 상기 플라스크에 디비닐벤젠 (Divinylbenzene) 0.007 mol을 첨가하여 중합 반응시키고, 이후 상기 수득된 중합체(PS) 입자를 분리하여 수득하였다. 상기 디비닐벤젠은 폴리스타이렌 사이의 결합을 형성하기 위한 링커(linker)로서 사용되었다.
- [0049]
- [0050] <중합체 입자를 가교시키는 단계>
- [0051] 다음으로, 프리델크래프트-알킬화 반응을 이용하여 중합체 입자의 결합을 증가시켜 가교시켰다. 프리델크래프트-알킬화 반응을 일으키기 위하여, 알킬 할라이드로서 클로로포름 0.25 mol에 루이스 산으로서 염화알루미늄(AlCl_3) 0.01 mol을 첨가한 용액을 준비하였다. 이후, 상기 클로로포름과 염화알루미늄을 포함하는 용액에 중합된 중합체(PS)를 첨가하고 반응시켜 폴리스타이렌(PS)을 프리델크래프트-알킬화 반응시켜 가교시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 상기 용액을 원심분리기로 정제하였고, 에탄올을 이용하여 세척하였다. 이후, 상기 수득된 중합체(PS) 입자를 에탄올에 분산시키고, 오븐에서 건조시킴으로써 가교된 중합체(PS) 입자를 수득하였다.
- [0052] <실리카를 상기 중합체 입자 표면에 코팅하는 단계>
- [0053] 상기 가교된 중합체 입자는 저온 화학기상증착법 (chemical vapor deposition : CVD)을 사용하여 저온에서 수증기와 사염화실리콘 (Silicon tetrachloride) 기체에 상기 가교된 중합체 입자를 5 분씩 반복적으로 노출시켜 실리카를 상기 가교된 중합체 입자에 코팅하였다.
- [0054] <실리카에 의하여 코팅된 입자를 소결로에 넣어 탄화시키는 단계>
- [0055] 상기 실리카가 코팅된 입자를 소결로에 넣은 뒤, 질소를 주입하며 700℃가 될 때까지 균일하게 가열하였으며, 그리고 나서 2 시간 동안 700℃를 유지한 후 상온까지 냉각시킴으로써, 상기 실리카가 코팅된 입자에서 폴리스타이렌(PS)을 탄화시키고 동시에 입자의 부피 수축을 억제하여 구형의 다공성 탄소 입자를 수득하였다.
- [0056] 상기 탄화 과정이 끝난 입자에서, 코팅된 실리카를 제거하기 위해 10 wt% 불화수소(hydrogen fluoride) 용액에 하루 동안 담가두었다. 이후에 증류수를 사용해 여러 번 세척하고, 건조하였다.
- [0057] [비교예]
- [0058] 실리카에 의하여 코팅하는 공정을 제외하고 실시예와 동일하게 제조하였다.
- [0059] [실험예 1] 다공성 탄소 입자의 구조 분석
- [0060] 실리카를 코팅하지 않고 제조한 탄소 입자와 실리카를 10 nm 코팅한 후 제조한 탄소 입자, 실리카를 20 nm 코팅한 후 제조한 탄소 입자, 및 실리카를 30 nm 코팅한 후 제조한 탄소 입자의 SEM 사진 및/또는 TEM 사진을 도 3 및 도 4에 나타내었다.
- [0061] [실험예 2] 다공성 탄소 입자의 질소 흡착 등온선과 기공 분포도 분석
- [0062] 비교예와 본 실시예에 따라 제조된 다공성 탄소 입자의 질소 흡착 등온선 (도 5a)과 기공 분포도 (도 5b)를 분석하여 실리카 코팅의 두께가 증가할수록 입자의 탄화 과정에서의 부피 수축 감소하며, 기공의 증가로 인해 질

소 흡탈착량이 증가함을 확인하였다. 상기 탄소 입자 내부의 기공은 50 nm 미만의 메조기공의 크기 또는 수 nm 수준의 마이크로 기공으로 넓게 분포한다는 것을 나타내었다.

[0063] 상기 실험 데이터들, 즉, 도 3, 도 4 및 도 5를 참조하면, 상기 비교예와 같이, 일반적으로, 가교된 폴리스타이렌 입자를 탄화시켜 구형의 탄소 입자를 제조 하는 방법으로 제조된 가교된 폴리스타이렌 입자의 경우, 본래 입자의 크기가 450 nm의 크기를 지니지만, 이를 탄화시킬 경우 탄소 입자는 약 300 nm로 66%의 부피 수축이 일어난다. 그러나, 상기 실리카로 코팅하지 않은 다공성 탄소 입자에 비하여, 본 실시예와 같이, 실리카로 코팅하여 제조된 다공성 탄소 입자를 제조하는 경우 가교된 폴리스타이렌 입자 외부에 화학기상증착법을 사용하여 실리카를 코팅함으로써 탄화 과정 시 일어나는 입자의 부피 수축을 방지하며, 최대 10% 이내의 부피 수축만이 일어날 수 있다. 따라서, 입자의 부피 수축 감소로 인해 입자 내부에는 기공이 형성되며, 이는 코팅되는 실리카의 두께에 따라 그 양이 조절된다.

[0064] 이에, 본원에 의하여 템플릿을 사용하지 않고 메조기공을 가진 다공성 탄소 입자를 제조할 수 있으며, 탄소 입자 내부 기공은 코팅하는 무기물(실리카)의 두께로 조절할 수 있다.

[0065] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0066] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

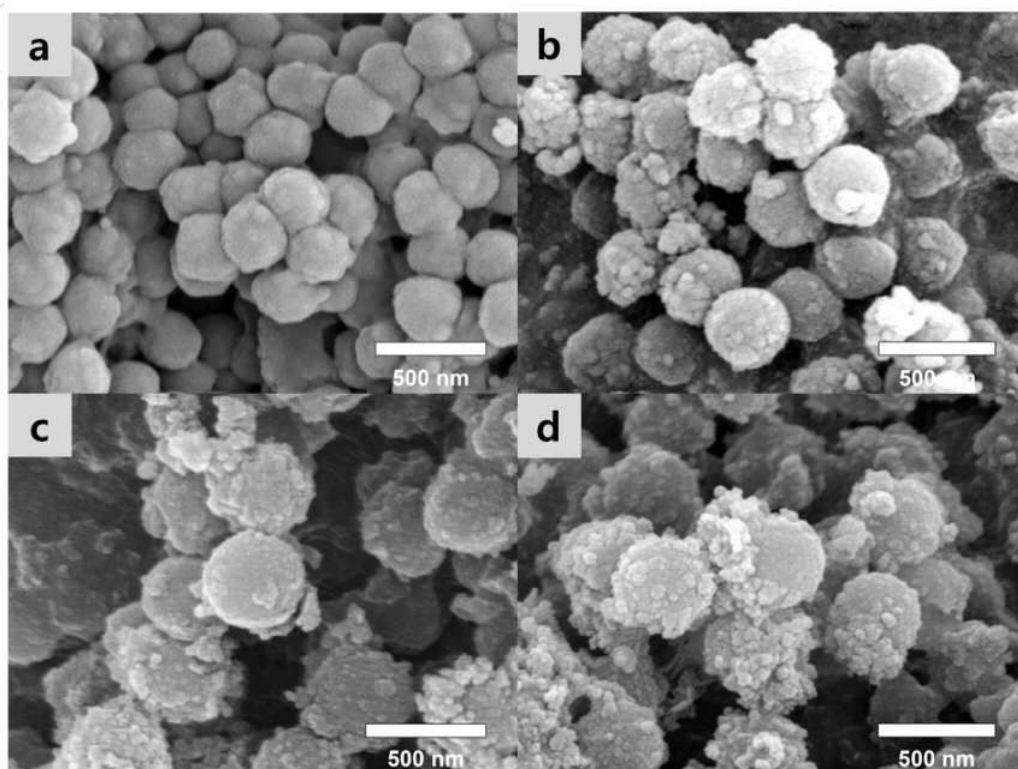
도면1



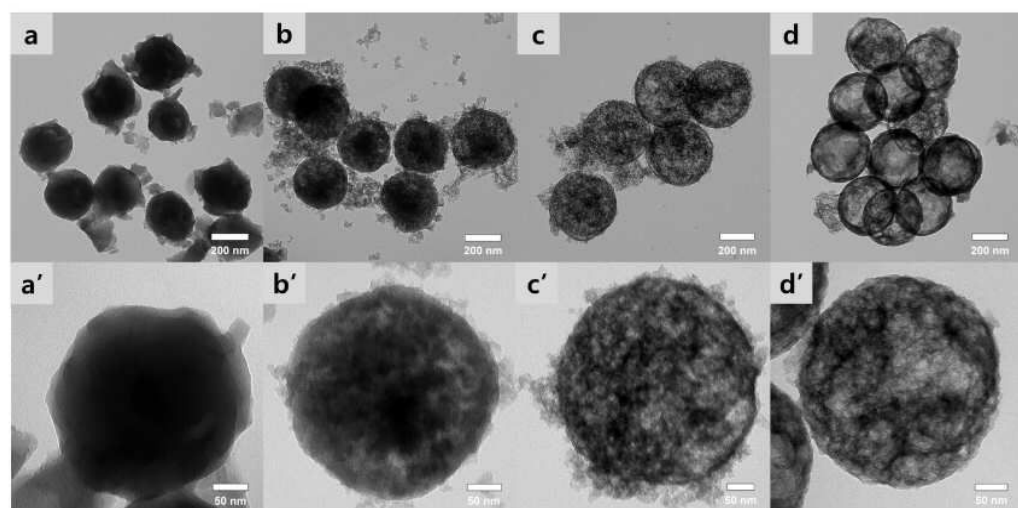
도면2



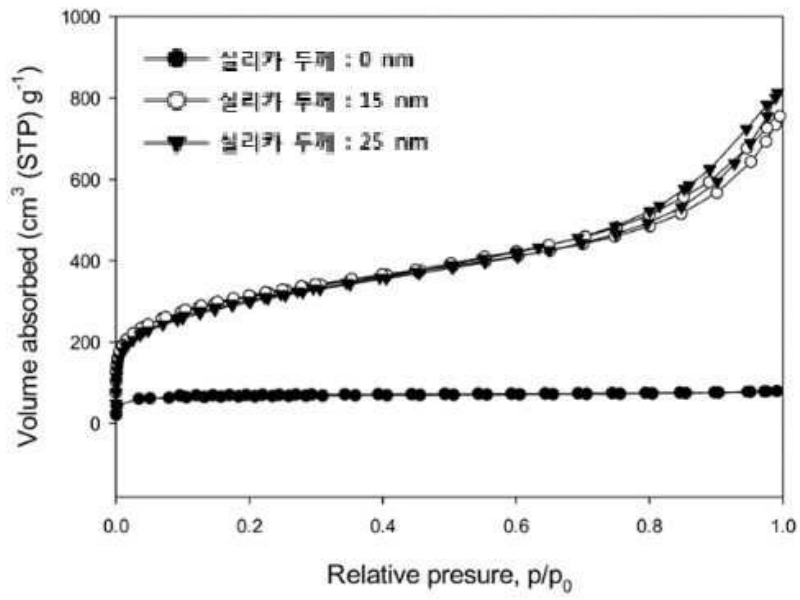
도면3



도면4



도면5a



도면5b

