



등록특허 10-2090778



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월19일
(11) 등록번호 10-2090778
(24) 등록일자 2020년03월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/52 (2006.01) *C04B 35/63* (2006.01)
C04B 35/638 (2006.01) *C04B 38/00* (2006.01)
C04B 111/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C04B 35/521 (2013.01)
C04B 35/6303 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7010262
- (22) 출원일자(국제) 2014년09월19일
심사청구일자 2018년07월20일
- (85) 번역문제출일자 2016년04월19일
- (65) 공개번호 10-2016-0060108
- (43) 공개일자 2016년05월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/070044
- (87) 국제공개번호 WO 2015/040186
국제공개일자 2015년03월26일
- (30) 우선권주장
102013110453.3 2013년09월20일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문현
US20050169829 A1
DE000002946688 A

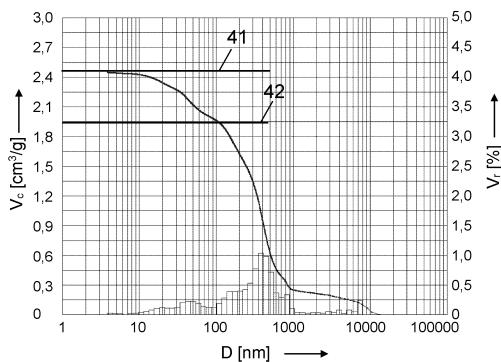
- (73) 특허권자
헤래우스 크바르츠글라스 게엠베하 & 컴파니 케이지
독일, 63450 하나우, 크바르츠슈트라쎄 8
- (72) 발명자
노이만 크리스티안
독일 35410 흥엔 암 그렌츠발 30
오토 마티아스
독일 48155 뷰нст터 도르트문더 슈트라쎄 47
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 **다공성 탄소 제품의 제조 방법****(57) 요약**

공지된 다공성 탄소 제품의 제조 방법에서는, 매크로세공을 포함하는 주형 입자 형태의 주형 재료 및 중합가능한 탄소 전구체 물질이 제공된다. 상기 주형의 매크로세공에 전구체 물질이 용해 또는 용융된 형태로 침투된다. 침투된 전구체 물질의 탄화 후, 주형을 제거하여 다공성 탄소 제품을 형성한다. 본 발명에 따르면, 2 nm 내지 150 nm 범위의 세공 크기를 갖는 메소세공의 분율이 높은 계층적 공극률을 갖는 탄소 구조가 얻어지도록 상기 방법을 변형하기 위하여, 단계 (c)에 따른 침투 후 단계 (d)에 따른 탄화 전에, 상기 전구체 물질이 상기 주형의 매크로세공 내에서 발포 온도에서 처리되며, 이때 전구체 물질이 중축합하에 발포하고 탄화 후 세공의 70% 이상이 10 nm 내지 150 nm 범위의 세공 크기를 갖는 실질적으로 메소세공인 품으로서 매크로세공을 채운다.

대 표 도 - 도4

- (52) CPC특허분류
C04B 35/638 (2013.01)
C04B 38/0022 (2013.01)
C04B 38/009 (2013.01)
C04B 2111/0081 (2013.01)
C04B 2111/00853 (2013.01)
- (72) 발명자
베커 외르크
독일 61194 니다탈 발트슈트라쎄 16
-

피한 사사

독일 63743 아사펜부르크 베토벤슈트라쎄 45

명세서

청구범위

청구항 1

이하의 방법 단계

- (a) 매크로세공을 포함하는 주형(template) 입자 형태의 주형 재료를 제공하는 단계,
- (b) 탄소 전구체 물질을 제공하는 단계,
- (c) Ta 온도에서 주형 입자의 매크로세공에 용융 또는 용해된 형태의 상기 탄소 전구체 물질을 침투시키는 단계,
- (d) Tc 온도에서 상기 탄소 전구체 물질을 탄화하는 단계, 및
- (e) 주형 입자를 제거하여 다공성 탄소 제품을 형성하는 단계

를 포함하는 다공성 탄소 제품의 제조 방법으로서,

방법 단계(c)에 따른 침투(infiltration) 후 및 방법 단계(d)에 따른 탄화 전에, 상기 탄소 전구체 물질이 상기 주형 입자의 매크로세공 내에서 폼(foam) 형성 온도(Tb)에서 처리되며, 이때 탄소 전구체 물질이 중축합하에 발포하고 이로써 탄화 후 세공의 수의 70% 이상이 10 nm 내지 150 nm 범위의 세공 크기를 갖는 다공성 탄소 구조를 형성하는 미세세공 폼(fine-pored foam)으로서 매크로세공을 채우는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 폼 형성 처리 동안 그 처음 질량의 30% 이상이 중축합 반응 전에 가스로서 분리되는 탄소 전구체 물질을 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 폼 형성 처리 동안 그 처음 질량의 50% 이상이 중축합 반응 전에 가스로서 분리되는 탄소 전구체 물질을 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소 전구체 물질로서 탄수화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 5 이상의 구조 비율을 갖는 소판 또는 작은 막대로서 형성되고, 평균 두께가 5 μm 내지 100 μm 범위인 비구형 형태의 주형 입자를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 10 이상의 구조 비율을 갖는 소판 또는 작은 막대로서 형성되고, 평균 두께가 5 μm 내지 100 μm 범위인 비구형 형태의 주형 입자를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 5 이상의 구조 비율을 갖는 소판 또는 작은 막대로서 형성되고, 평균 두께가 50 μm 미만인 비구형 형태의 주형 입자를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소 전구체 물질이 Ta 미만의 용융 온도를 갖는 재료의 전구체 물질 입자의 형태로 제공되고, 상기 전구체 물질 입자가 0.05~1.6 범위의 질량비로 주형 입자와 혼합되는 것을

특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소 전구체 물질이 Ta 미만의 용융 온도를 갖는 재료의 전구체 물질 입자의 형태로 제공되고, 상기 전구체 물질 입자가 0.1~0.8 범위의 질량비로 주형 입자와 혼합되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 주형 재료가 SiO_2 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 주형 입자를 제공하는 단계는, 공급원료 재료를 가수분해 또는 열분해에 의해 주형 재료 입자로 전환시키고 이 입자들을 퇴적면에 퇴적시켜 주형 재료로부터 수트체(soot body)를 형성하는 수트 퇴적(depositon) 공정을 포함하고, 상기 수트체는 주형 입자로 분쇄되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은

[0002]

(a) 매크로세공을 포함하는 주형(template) 입자 형태의 주형 재료를 제공하는 단계,

[0003]

(b) 탄소 전구체 물질을 제공하는 단계,

[0004]

(c) Ta 온도에서 상기 주형의 매크로세공에 용융 또는 용해된 형태의 상기 전구체 물질을 침투시키는 단계,

[0005]

(d) Tc 온도에서 상기 전구체 물질을 탄화하는 단계, 및

[0006]

(e) 주형을 제거하여 다공성 탄소 제품을 형성하는 단계

[0007]

를 포함하는 다공성 탄소 제품의 제조 방법에 관한 것이다.

[0008]

다공성 탄소는 예컨대 연료 전지, 수퍼커패시터, 전기 축전지(2차 배터리)용 전극에 사용되고, 액체 및 기체용 흡착제로서, 기체 저장 매체로서, 크로마토그래피 용도 또는 촉매 공정에서의 캐리어 재료로서 및 기계 공학 및 의학 기술에서의 재료로서 사용된다.

배경 기술

[0009]

다공성 카본 폼의 성분들은 오랫동안 공지되어 왔다. 이 폼은 비활성 기체하에서 1000~1500°C의 온도로 유기 출발 물질을 가열함으로써 얻어진다. 예컨대, DE 69934256 T2호는 압력하에 비산화 조건에서 퍼치(pitch)를 가열 및 코우킹함으로써 실질적으로 흑연질의 개공 카본 폼의 제조 방법을 개시한다.

[0010]

카본 폼은 비활성 기체하에서 0.1 g/cm^3 미만의 매우 낮은 밀도 및 4000°C 까지의 높은 온도 저항을 특징으로 한다. 그러나, 일반적인 최소 세공 크기는 약 $5 \mu\text{m}$ 이지만, 많은 용도에서 이 재료로는 얻어질 수 없는 큰 비표면적 및 나노미터 범위의 세공이 필요하다.

[0011]

DE 29 46 688 A1호는 다공성 재료의 일시적인 프리폼(소위 "주형")을 이용하는 다공성 탄소의 제조 방법을 개시한다. 탄소의 전구체 물질은 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 표면적을 갖는 무기 주형 재료로 이루어지는 "주형"의 세공 안에 퇴

적된다. SiO_2 젤, 다공성 유리, 산화알루미늄 또는 다른 다공성 내열성 산화물이 주형용으로 적합한 주형 재료로서 언급된다. 상기 주형 재료는 공극률이 40% 이상이고 평균 세공 크기가 3 nm 내지 2 μm 범위이다.

[0012] 폐놀 및 헥사민 또는 폐놀-포름알데히드 레졸의 혼합물과 같은 중합가능한 유기 재료가 탄소의 전구체 물질로서 권장된다. 이것은 액체로서 또는 기체로서 주형의 세공 안으로 도입되고 중합된다. 중합 및 이어지는 탄화 후 주형의 무기 주형 재료는 예컨대 NaOH 또는 불화수소산에의 용해에 의해 제거된다.

[0013] 이러한 식으로, 실질적으로 이전의 주형 구조를 반영하는 매크로세공을 포함한 세공 구조를 갖는 입자형 또는 플레이크형 탄소 제품이 얻어진다. 이 탄소 구조는 또한 흑연화에 의해 또는 열분해 탄소에 의한 코팅과 같은 후처리에 의해 제거되거나 감소될 수 있는 미크로세공을 함유할 수 있다. 탄소 제품은 촉매 담체로서 또는 기체 크로마토그래피에서 사용하기 적합하다.

[0014] 그러나, 소위 "계층적 세공 구조"가 많은 용도에서 유리한 것으로 판명되었다. 큰 표면은 나노미터 범위의 세공에 의하여 제공될 수 있다. 상기 세공의 접근성을 증대시키기 위하여, 이들은 이상적으로는 연속적인 매크로세공 운반계를 통해 연결된다. 이러한 매크로세공 및 메소세공의 계층적 세공 구조를 갖는 모노리식 탄소 제품은 US 2005/0169829 A1호에 개시되어 있다. 계층적 세공 구조를 제조하기 위하여, 800 nm 내지 10 μm 의 직경을 갖는 실리카 비드 및 중합성 물질의 분산체를 몰드에서 가열하여, 중합에 의해 다공성 실리카 젤을 얻고, 과량의 액체의 제거 후 상기 젤을 건조시키고 완전히 중합함으로써 SiO_2 주형을 제조한다.

[0015] 이후 이렇게 얻어지는 SiO_2 주형의 세공에 탄소의 전구체 물질을 함침시켜, 탄소의 전구체 물질을 탄소로 탄화한 후 HF 또는 NaOH 의 용해에 의해 SiO_2 주형을 제거한다. 이렇게 얻어지는 탄소 제품도 주형의 재료 분포에 대략 상응하는 세공 구조를 나타낸다. 여기서 테트라히드로푸란(THF)에 용해되는 폐놀성 합성 수지가 탄소의 전구체 물질로서 사용된다.

[0016] 침투를 위한 통상의 흑연화가능한 탄소 전구체 물질은 고농도 가용성이 아니며 불용성 성분의 분획을 가진다. 예컨대, THF 중 피치의 용해도는 10 부피% 미만이어서, 용매의 증발 후 원래 충전된 세공 부피의 90% 초과가 채워지지 않고 남아있다. 나머지 탄소 전구체 코팅의 부피는 이후의 탄화에 의해 더 감소된다.

[0017] 반대로, - 당(sugar)과 같은 - 탄수화물 형태의 탄소 전구체는 용매 중에서 높은 가용성을 나타내지만, 용매의 증발 후 남아있는 당이 탄화 공정에서 그 원래 질량의 75%까지 손실되므로, 이 순간에도 큰 세공 부피가 채워지지 않고 남아 있다. 따라서, 보통 이를 탄소 전구체로는 퇴적된 탄소층의 작은 두께만이 얻어진다. 다공성 탄소 구조의 기술적으로 합리적인 벽 두께를 달성하기 위하여, 이를 침투 및 탄화 공정의 일부는 일반적으로 서로 전후로 실시되어야 한다. 그러나, 이를 다수의 공정은 제조 비용을 증가시키고 예컨대 침투 채널의 점차적인 막힘의 결과로서 불균일을 야기할 수 있다.

[0018] 이 문제를 완화하기 위하여, WO 201211966 A1호는 계층적 세공 구조를 갖는 다공성 주형 재료를 사용하는 다공성 탄소 제조의 변형을 제안한다. 여기서는 다공성 주형 재료 및 전구체 물질 둘다로부터 미리 제조된 분말이 제공되고, 이를 분말이 균질하게 함께 혼합되며, 균질한 분말 혼합물이 전구체 물질의 입자가 용융되는 정도로 가열되고, 전구체 물질 용융물은 주형의 세공 안으로 침투할 수 있다. 여기서는 탄소 전구체 물질을 위한 용매도 생략될 수 있다. 침투되는 주형 재료의 전체 세공 부피에 걸쳐 균일한 분포 및 점유가 달성되므로, 1회의 침투만으로도 세공 부피의 높은 충전도가 이미 달성된다.

[0019] 전구체의 탄화는 주형 입자의 세공의 침투와 동시에 또는 그 이후에 실시된다. 전구체 물질의 동시적 수축은 탄화 동안의 분해 및 증발 과정으로 인한 것이다. 무기 주형 재료는 탄소 전구체 물질을 퇴적하고 탄화하기 위한 기계적으로 및 열적으로 안정한 골격으로서만 작용한다.

[0020] 예컨대 화학적 용해에 의한 제거 후, 얻어지는 탄소 제품은 실질적으로 주형 재료를 포함하지 않는다. 이것은 상이한 크기의 다수의 간섭성 세공 및 공극이 채널 형태로 십자형으로 가로지르는 미세한 요철 표면을 나타낸다.

[0021] 기술 문헌["Nanocasting – A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials" An-Hui Lu, Ferdi Schuth 저, Adv. Mater. 발행 2006 (18), 1793-1805]은 메소세공 SiO_2 에 탄소의 전구체 물질을 침투시키고 탄화시키며 SiO_2 골격을 용해시키는 주형 방법을 개시한다. 이것으로 메소세공 탄소가 얻어진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022] 본 발명의 목적은 2~50 nm 범위의 세공 크기를 갖는 메소세공을 고비율로 포함하는 계층적 다공성의 탄소 구조를 저렴하게 제조할 수 있게 하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0023] 본 발명에 따르면 이 목적은, 상기 언급한 유형의 방법에서 출발하여, 방법 단계(c)에 따른 침투(infiltration) 후 및 방법 단계(d)에 따른 탄화 전에, 상기 전구체 물질이 상기 주형의 매크로세공 내에서 폼(foam) 형성 온도(T_b)에서 처리되며, 이때 전구체 물질이 중축합하에 발포하고 이로써 탄화 후 세공의 70% 이상이 10 nm 내지 150 nm 범위의 세공 크기를 갖는 다공성 폼형 탄소 구조를 형성하는 미세세공 폼(fine-pored foam)으로서 매크로세공을 채우는 것으로 달성된다.

[0024] 공지된 방법들에서와 같이, 수크로스와 같은 탄소 전구체 물질은 비교적 저온(T_a)에서 용융물로서 또는 용해된 형태로 주형과 접촉하므로, 그 세공으로 침투하여 이것을 적어도 부분적으로 채울 수 있다. 탄소 전구체 물질은 침투된 공극의 벽상에 층상 퇴적물을 형성한다.

[0025] 공지된 방법들에서 상기 퇴적물은 이후 탄화에 의해 흑연질 탄소, 흑연상 탄소 또는 터보스트래티 탄소로 전환된다. 탄화는 상기 퇴적물을 비교적 고온(T_c)으로, 일반적으로 400°C 초과로 가열함으로써 이루어진다.

[0026] 반대로, 본 발명에 따른 방법에서, 탄화는 더 저온(T_b)에서 상기 퇴적된 층을 별도로 처리함으로써 진행된다. 이 처리는 가능하다면 탄화 전에 상기 퇴적된 층 재료의 완전하고 균일한 발포를 일으키는 것이므로 일정한 유지 시간을 필요로 한다. 폼 형성으로 인하여 상기 퇴적물의 부피가 증가하므로, 세공이 적어도 부분적으로 이상적으로는 완전히 폼으로 채워진다. 이 효과는 다른 폼 재료 - 예컨대, 건축 분야에서 사용되는 폴리우레탄 폼 -에서도 알려져 있다. 폼 형성은 전구체 물질의 중합에 있어서 T_b에서 기체상 성분, 예컨대 물 또는 이산화탄소를 형성하는 작용기의 분리에 기초한다. 방출되는 기체가 전구체 물질 중에서 기포를 형성할 수 있도록, 온도 T_b에서 전구체 물질은 여전히 가소적으로 변형가능하여야 한다.

[0027] 이 중축합 반응은 열적으로 활성화될 수 있는데, 출발 온도는 또한 압력 및 분위기와 같은 주변 파라미터에 의존하고 외부 물질에 의해 촉매적으로 촉진 또는 억제될 수 있다. 반응 자체는 일반적으로 온도 범위내에서 일어난다. 따라서, 구체적인 온도를 처리 온도 T_b로 할당할 수는 없지만, 이 온도는 각각의 중축합 반응이 일어나는 온도 범위 내에 있다.

[0028] 그러나, 일반적으로, T_a < T_b < T_c가 타당하다. 전구체 물질이 별개의 용융 온도 T_a를 나타내는 경우, 상기 온도는 보통 T_b 미만이다. 그러나, T_b에 대한 용융 범위와 중첩될 수 있는 용융 범위가 전구체 물질에 할당되어야 하는 경우가 종종 있다.

[0029] 그래서, 퇴적된 전구체 물질은, 기체가 전구체 물질로부터 방출되고 전구체 물질이 동일한 온도에서 여전히 가소적으로 변형가능한 것을 특징으로 하는 온도 T_b에서 처리된다.

[0030] 발생하는 폼은 실질적으로 약 150 nm 이하의 기포 직경을 갖는 메소세공 범위(기포의 70% 이상)의 기포를 함유한다는 의미에서 미세 기포를 가진다. 탄화에 의해 미세 기포를 갖는 폼으로부터 얻어지는 미세세공 탄소 구조에서, 세공의 70% 이상이 10 nm 내지 150 nm 범위의 세공 크기를 가진다. 여기서 2 nm 미만의 세공 크기를 갖는 가능한 미크로세공은 고려되지 않는다. 세공은 주로 메소세공(정의상, 메소세공은 2 nm 내지 50 nm의 세공 크기를 가짐)의 크기 범위 내에 있으므로, 이하 이 다공성 매스를 "메소세공 카본 폼"이라고도 한다. 이 미세세공 폼형 다공성 구조를 얻기 위하여, 폼 형성 동안 기포 성장 한계가 필요하다. 이 한계는 두가지 측정을 기준으로 한다.

[0031] 한편으로, 기포 성장은 주형 재료의 매크로세공의 크기 및 세공 안으로 도입되는 전구체 물질의 양에 의해 이미 한정된다. 따라서, 매크로세공의 평균 세공 크기는 가능한 한 작고 일반적으로는 약 400 nm 내지 약 1000 nm이다. 다른 한편으로, 전구체 물질 퇴적물의 부피에 걸친 기포 형성은 이상적으로는 균일한 방식으로 일어나며, 이것은 가능한 한 작은 공간 온도 차에 의해 촉진된다. 작은 온도 차이는 Tb 주위의 온도 범위에서의 평탄한 온도 경사 및 유지 시간에 의해 달성된다.

[0032] 이 점에서 폼 형성 온도(T_b)가 100°C 이하, 바람직하게는 50°C 이하의 온도 간격을 포함하고 폼 형성 온도(T_b)에서 처리 시간이 10분 이상, 바람직하게는 30분 이상인 것이 유리한 것으로 판명되었다.

- [0033] 바람직하게는, 폼 형성 동안, 중축합 반응 전에 기체로서 그 처음 질량의 30% 이상, 특히 바람직하게는 50% 이상을 분리하는 전구체 물질이 사용된다.
- [0034] 방출되는 기체의 부피가 클수록 탄화 후 전구체 물질의 공극률이 높아진다.
- [0035] 일반적으로, 일정량의 방출가능한 축합물을 갖는 가용성 유기 탄소 성분이 고공극률 탄소의 전구체 물질로서 적합하다. 이것은 예컨대 석유 퍼치와 같이 중축합에 의해 분해될 수 있다면 퍼치를 포함한다.
- [0036] 그러나, 바람직하게는, 탄수화물이 탄소 전구체 물질로서 사용된다.
- [0037] 중합시 반응 생성물로서 생성되고 기포의 형성에 관여하는, 탄수화물, 특히 수크로즈, 프룩토스 또는 글루코스와 같은 당류는 가용성이고 함수량이 높다. 이들은 탄화후 높은 비표면적을 특징으로 하는 비흑연질 탄소 전구체 물질이다.
- [0038] 5 이상, 바람직하게는 10 이상의 구조비를 갖는 작은 막대 또는 소판으로서 형성되고, 5 μm 내지 100 μm 범위, 특히 바람직하게는 50 μm 미만의 평균 두께를 갖는 비구형 형태의 주형 입자가 사용되는 경우 유용한 것으로 판명되었다.
- [0039] "구조비"는 입자의 최대 구조 폭과 그 두께의 비율을 의미한다. 따라서, 5 이상의 구조비는 입자의 최대 구조 폭이 그 두께보다 5배 이상 더 큼을 의미한다. 이러한 입자는 본질적으로 소판 또는 작은 막대의 형상을 가지며, 채워지는 부피의 두께가 바람직하게는 100 μm 미만, 바람직하게는 10 μm 내지 50 μm 로 비교적 작기 때문에 가용성 전구체 물질의 침투가 비교적 빠르게 일어날 수 있는 실질적으로 평행하게 연장되는 2개의 큰 표면을 특징으로 한다.
- [0040] 10 μm 미만의 두께를 갖는 주형 입자는 기계적 강도가 낮고 강한 계층적 세공 구조의 형성을 방해한다. 두께가 100 μm 를 초과하면, 가용성 전구체 물질의 균질한 침투를 보장하는 것이 점점 어렵게 된다.
- [0041] 유리한 절차에서, 전구체 물질은 Ta 미만의 용융 온도를 갖는 재료의 전구체 물질 입자의 형태로 제공되고, 전구체 물질 입자는 0.05 내지 1.6 범위의 질량비, 바람직하게는 0.1 내지 0.8 범위의 질량비로 주형 입자와 혼합된다.
- [0042] 따라서, 전구체 물질 입자 - 바람직하게는 퍼치 형태 - 및 주형 입자가 미리 혼합되고 입자 혼합물이 가열되어, 전구체가 용융하여 용융 상태로 주형의 세공 내로 침투할 수 있다. 전구체 물질과 주형 재료의 혼합비를 통해 세공의 충전도가 설정된다. 0.05의 혼합비에서는, 주형의 내면이 작은 두께의 한 층으로만 피복되어, 탄소의 스폰지형 웹이 얻어진다. 따라서 더 작은 혼합비는 바람직하지 않다. 반대로, 1.6의 혼합비에서는 주형 재료의 처음 세공 부피에 따라 실질적으로 채워진 세공 구조가 얻어진다.
- [0043] 산화물, 질화물, 탄화물 재료로 이루어진 경질 주형이 주형 재료로서 적합하지만, 플라스틱과 같은 다른 물질로 이루어진 주형도 가능하다. 바람직하게는, 주형 재료는 SiO_2 이다.
- [0044] 합성 SiO_2 는 저렴한 출발 물질을 사용하여 수트 퇴적(soot deposition) 공정에 의해 공업적 규모로 비교적 저비용으로 생산할 수 있다. SiO_2 주형은 탄화 동안 고온을 견디며 적어도 1000°C까지 화학적으로 비활성이다. 온도 상한은 SiC를 형성하기 위한 SiO_2 와 탄소의 반응의 개시에 의해 결정된다(약 1000°C). 방법 단계(e)에 따른 합성 SiO_2 의 형성에서 주형의 제거는 화학적 용해에 의해 이루어진다.
- [0045] 주형 입자가 미세할수록 동일한 공정 조건에서 침투가 더 빠르고 더 효율적이고 더 균일하다. 주형 입자는 예컨대 주형 재료의 다공체를 밀링함으로써 또는 주형 재료의 층을 파쇄함으로써, 주형 재료의 분말을 프레스하거나 출겔법 또는 조립법에 의하여 생성된다. 본 발명에 따른 방법에는 좁은, 이상적으로는 단분산 입도 분포가 유리한데, 이것은 예컨대 체거름에 의해 달성된다.
- [0046] 주형 입자의 제공이 공급원료가 가수분해 또는 열분해에 의해 주형 재료 입자로 전환되는 수트 퇴적 공정을 포함하는 경우 및 이들 주형 재료 입자가 퇴적되어 주형 재료로부터 수트체(soot body)를 형성하고 수트 체가 주형 입자로 분쇄되는 경우가 특히 유리한 것으로 판명되었다.
- [0047] 본 발명에 따른 방법의 변형예에서, 주형의 제조는 수트 퇴적 공정을 포함한다. 여기서, 액체 또는 기체 출발 물질은 화학 반응(가수분해 또는 열분해)를 거치고 기체상으로부터 고체 성분으로서 퇴적면에 퇴적된다. 반응 구역은 예컨대 벌너 불꽃 또는 전기 아크(플라즈마)이다. 예컨대, OVD법 또는 VAD법이란 명칭으로 공지된 이러

한 플라즈마 또는 CVD 수트 퇴적법에 의하여, 합성 석영 유리, 산화주석, 산화티탄, 질화티탄, 및 기타 합성 재료가 공업적 규모로 생산된다.

[0048] 주형 재료가 예컨대 용기, 심축, 판 또는 필터일 수 있는 퇴적 영역에서 다공성 "수트"로서 얻어지는 것이 주형 제조를 위한 퇴적된 주형 재료의 적합성에 필수적이다. 이것은 퇴적면의 온도를 퇴적된 주형 재료의 치밀 소결이 방지되도록 낮게 유지함으로써 보장된다. 열로 굳어진 다공성 "수트체"가 중간 생성물로서 얻어진다.

[0049] 수트 퇴적법은 "졸겔 경로"를 이용하는 제조 방법에 비하여 저렴한 방법으로서, 주형을 공업적 규모로 저렴하게 생산할 수 있게 한다.

[0050] 이렇게 얻어지는 수트체에서, 이들이 제조 공정으로 인하여 계층적 세공 구조를 갖는 이방성 질량 분포를 갖는 것이 특히 바람직한 것으로 판명되었다. 그 이유는 반응 구역에서 기체상 퇴적이 나노미터 범위의 입도를 갖는 주형 재료의 1차 입자를 생성하고 이 1차 입자들이 퇴적면으로 가는 과정에서 응집하여 퇴적면 상에 이후 "2차 입자"라고도 불리는 다소 구형의 응집체 또는 집합체의 형태로 얻어지기 때문이다. 1차 입자내 및 2차 입자내에, 즉 1차 입자들 사이에서는, 나노미터 범위의 특히 작은 공극 및 세공, 즉 소위 메소세공이 존재하고, 개개의 2차 입자들 사이에는 더 큰 공극 또는 세공이 형성된다.

[0051] 파쇄 또는 밀링에 의하여 얻어지는 주형 입자는 또한, 다봉성(oligomodal) 세공 크기 분포를 갖는, 주형 재료에 주어진 계층적 구조를 나타낸다.

[0052] 수트 퇴적 공정에서 주형 재료는 또한 추후 조립, 프레스, 슬러리 또는 소결 방법에 의해 주형 입자로 더 가공되는 수트 분말의 형태로 존재할 수 있다. 여기서 과립 또는 플레이크는 중간 생성물로서 언급되어야 한다.

[0053] 수트 퇴적에 의해 생성되는 주형 재료 층은 간단히 파쇄되어, 판형 또는 플레이크형 형태를 갖는 주형 입자가 될 수 있다.

[0054] 비구형 형태를 특징으로 하는 이러한 주형 입자는 본 발명에 따른 방법에 이용하기에 특히 유리하다.

[0055] 그 이유는 구형 형태를 갖는 입자, 즉 구형 또는 거의 구형 형태를 갖는 입자는 그 부피에 대해 작은 표면을 나타내기 때문이다. 반대로, 비구형 형태를 갖는 입자는 표면 대 부피 비율이 더 커서, 전구체 물질의 침투가 용이해지고 균일해진다.

도면의 간단한 설명

[0056] 이제 실시양태 및 도면을 참조하여 본 발명을 더 상세히 설명한다.

도 1은 SiO₂ 수트체 제조 장치를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 전구체 물질의 용융, 폼 형성 및 탄화를 위한 가열 프로필을 나타낸 것이다.

도 3은 계층적 세공 구조를 갖는 본 발명의 방법에 따라 얻어진 다공성 탄소 제품의 한 실시양태의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 다공성 탄소 제품의 세공 크기 분포의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

계층적 세공 구조를 갖는 주형 재료의 제조

[0058] 도 1에 도시된 장치는 SiO₂ 수트체의 제조하는 데 이용된다. 복수의 직렬 배열된 불꽃 가수분해 베너(2)는 산화 알루미늄의 지지체 관(1)을 따라 배열된다. 불꽃 가수분해 베너(2)는 지지체 관(1)의 종축(4)에 대하여 부동인 두 전환점 사이에서 지지체 관(1)의 종축(4)에 평행하게 전후로 움직이며, 방향 화살표(5 및 6)에 의해 도시된 바와 같이, 지지체 관(1)의 종축(4)에 대하여 수직 방향으로 움직일 수 있는 공통 베너 블록(3) 상에 설치된다. 상기 베너들(2)은 석영 유리로 이루어지고 이들의 상호 거리는 15 cm이다.

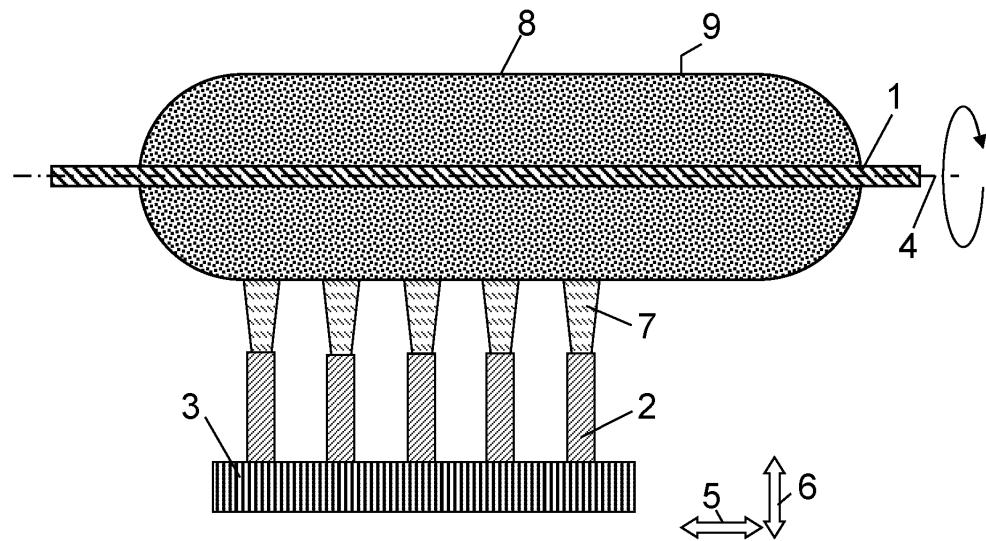
[0059] 불꽃 가수분해 베너(2) 각각에는, 그 주요 전파 방향이 지지체 관(1)의 종축(4)에 수직인 베너 불꽃(7)이 할당된다. 불꽃 가수분해 베너(2)에 의하여, SiO₂ 입자는 그 종축(4)에 대하여 회전하는 지지체 관(1)의 외부 원통 표면에 퇴적되므로, SiO₂ 다공성 블랭크(8)가 400 mm의 외부 직경을 갖고 층층이 형성된다. 개개의 SiO₂ 수트층의 평균 두께는 약 50 μm이다.

- [0060] 불꽃 가수분해 버너(2)에는 각각 버너 가스로서 산소 및 수소가 공급되고 SiO_2 입자의 형성을 위한 공급원료로서 SiCl_4 가 공급된다. 여기서 버너 블록(3)은 두 버너 거리의 진폭(즉 30 cm)으로 왕복 운동한다. 퇴적 과정 동안 약 1200°C의 평균 온도가 블랭크 표면(9)에 설정된다.
- [0061] 퇴적 공정 완료 후, 3 m의 길이, 400 mm의 외부 직경 및 50 mm의 내부 직경을 갖는 다공성 SiO_2 수트의 관(수트관)이 얹어진다. 수트체 빌드업 공정 중의 온도는 비교적 낮게 유지되어, SiO_2 재료는 (2.21 g/cm^3 의 석영 유리 밀도를 기준으로) 22%의 낮은 평균 상대 밀도를 가진다.
- [0062] 낮은 밀도로 인하여 다공성 수트 재료는 용이하게 파쇄될 수 있다. 수트체의 층상 빌드업을 고려하면, 서로 적층 배치되는 층들은 기계력이 높은 경우 제거되기 쉬워, 분쇄 동안 20 μm 내지 50 μm 범위의 두께를 갖는 판형 또는 플레이크형 수트 입자가 얹어진다. 이들 수트 입자는 추가의 생산 공정에서 주형 재료 입자로서 사용된다.
- [0063] 제조 공정으로 인하여 수트 입자는 계층적 세공 구조를 갖는 이방성 질량 분포를 보인다. 이것은, 기체상 퇴적 동안 나노미터 범위의 입도를 갖는 SiO_2 1차 입자가 반응 구역에 형성되고, 이 1차 입자가 퇴적면으로 가는 과정에서 응집되고 퇴적면 상에 다소 구형의 응집체 또는 집합체의 형태로 얹어지기 때문이다. 이들 "2차 입자"는 상이한 수의 1차 입자들로 이루어지므로 일반적으로 넓은 입도 분포를 나타낸다. 2차 입자 내에 - 1차 입자 사이에 - 나노미터 범위의 특히 작은 공극 및 세공, 즉 소위 메소세공이 존재하고, 반면에 약 400 nm 내지 1,000 nm의 전형적인 안치수(clear width)를 갖는 매크로세공은 개개의 2차 입자 사이에 형성된다.
- [0064] 폼 형성이 가능한 탄소 전구체 물질 및 주형 재료의 입자들로 이루어지는 건조 혼합물의 제조
- [0065] 사탕수수를 분쇄하고 체로 거름으로서 실질적으로 5 μm 내지 20 μm 의 입도를 갖는 구형 입자로 이루어지는 미분 사탕수수 분말 분획을 얻는다. 사탕수수 및 수트 입자를 25:75의 중량비로 서로 균질하게 혼합한다.
- [0066] 입자 혼합물의 융합 및 침투
- [0067] 입자 혼합물을 약 160°C(온도 Ta에 상응)의 온도로 가열한다. 여기서 사탕수수는 점성이고 분해하기 시작한다. 동시에 점성의 사탕수수 용융물이 작은 SiO_2 수트 입자를 감싸고 세공 안으로 침투한다. 사탕수수 및 수트 입자의 질량비는, 사탕수수 용융물이 세공을 채워 유의적인 자유 세공 부피가 남아있지 않고 거의 완전히 소모되도록 선택된다. 약 30분의 침투 시간 후, 세공의 침투가 실질적으로 완료된다. 이제 수트 입자의 세공은 용융 사탕수수 층으로 실질적으로 채워져 있다.
- [0068] 폼 형성 공정
- [0069] 이어서, 온도를 약 205°C(온도 Tb에 상응)로 서서히 올리고 약 60분 동안 유지한다. 이 온도에서, 사탕수수를 탈수 조건하에서 빠르게 중축합 반응시키고 물을 분리한다. 탄소로 완전히 전환될 때까지 남은 사탕수수 용융물은 여전히 크게 가소적으로 변형가능하다. 그 결과, 중축합 반응에서 방출되는 증발된 물이 기포의 형성을 유도할 수 있고, 이것은 그 자체로 사탕수수의 폼 형성으로서 나타난다.
- [0070] 제어되지 않는 상태에서 이 기포 형성은 주형 입자의 매크로공극률(macroporosity) 내에서 큰 기포를 갖는 불균질한 기포 형성을 유도할 수 있으나, 이것은 본 발명에 바람직하지 않다. 큰 기포는 개시된 Tb 온도에서의 사탕수수의 온건한 처리에 의하여 방지되는데, 제1 핵 기포가 비교적 작은 기포 성장을 겪고 그 성장이 주형 재료의 세공 크기에 의하여 제한됨으로써 동시에 많은 개소에서 형성되기 때문이다. 이 경계 조건에서 기포 형성이 일어나고 실질적으로 약 10 nm 내지 150 nm(기포의 70% 이상)의 크기를 가짐으로써 비교적 큰 기포 부피로 인하여 적어도 부분적으로, 이상적으로는 완전히 거품으로 주형 재료의 매크로세공을 채운다.
- [0071] 탄화
- [0072] 거품 형성 과정의 완료 후 처리 온도를 약 650°C(온도 Tc에 상응)로 올리고 이전에 발포된 사탕수수를 질소 분위기에서 다공성 터보스트래틱 카본으로 탄화시킨다. 늦어도 이 방법 단계에서, 이전에 긴혀 있던 기체가 빠져나가기 때문에 폼형 메소세공 기포 구조가 개공된다.
- [0073] 완전한 탄화 후 (그 세공 내부에서) 다공성인 카본 폼의 층에 의해 외측 및 내측에서 피복된 다공성 SiO_2 수트 입자의 복합체 매스가 얹어진다. 카본 폼의 공극률은 주로 10 nm 내지 150 nm 범위의 세공 크기를 갖는 세공에 의해 형성된다(세공의 70% 이상).

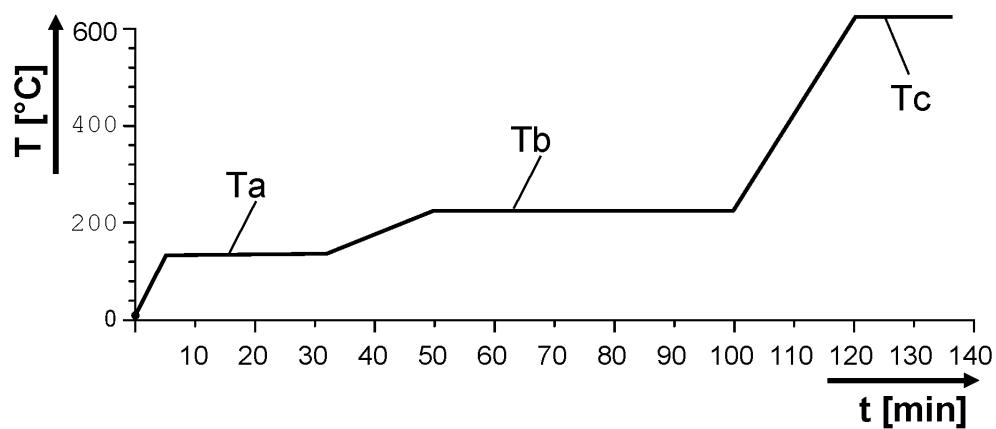
- [0074] 도 2의 모식도는 상기 설명한 열처리 단계의 가열 프로파일(시간 t (분)에 대해 플롯한 온도 $T(^{\circ}\text{C})$)을 나타낸다. 용융된 사탕수수 상을 품 형성 온도(T_b)로 가열하는 과정이 전체적으로 느린 것이 주형 재료의 매크로세공에 의해 주어진 부피 내에서 균일하고 균질한 품 형성을 하기에 특히 중요하다.
- [0075] 주형 재료의 제거
- [0076] 이후 복합체 매스를 불화수소산 조에 도입함으로써 SiO_2 수트 재료를 제거한다. SiO_2 입자를 에칭한 후 재료를 세정, 건조 및 분쇄하며, 상기 재료는 실질적으로 원래의 SiO_2 수트 입자의 음영 상인 구조를 갖는 다공성 탄소 플레이크로 분해된다. SiO_2 가 이미 차지하고 있는 네트워크형 부피는 실질적으로 메소세공의 카본 품 주위에 추가의 채널형 매크로세공 공간을 형성한다. 따라서, 얻어지는 카본 생성물은 상호연결된 세공 채널(매크로세공)이 미세세공 매스(주로 메소세공)을 통해 연장된 계층적 세공 구조를 특징으로 한다.
- [0077] 도 3에 따른 SEM 이미지는 얻어지는 상이한 크기의 다수의 간접성 세공 및 공극을 갖는 탄소 구조를 나타낸다. 미세 세공들이 십자형으로 교차하는 스폰지형 매스(31)에서, 세공의 거의 100%가 10 nm 내지 150 nm 범위의 세공 크기를 가진다. 이 스폰지형 또는 품형 매스(31)는 비교적 큰 공극들(32)에 의해 둘러싸이며 상기 공극들이 채널 형태로 십자형으로 교차한다. BET법에 따른 탄소 구조의 내부 비표면적의 측정으로 약 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 측정값이 얻어진다.
- [0078] "(BET)비표면적"은 Brunauer, Emmet 및 Teller(BET)의 방법에 따라 DIN 66132에 기초하고 측정되는 표면에서의 기체 흡수에 기초하여 측정된다.
- [0079] 도 4의 모식도는 탄소 제품의 세공 크기 분포를 나타낸 것이다. 좌측 세로 좌표에는, 누적 세공 부피(V_c)가 [cm^3/g]로 플롯되고, 우측 세로 좌표에는 상대 세공 부피(V_r)[%]가 세공 직경(D)[nm]에 대하여 플롯된다. 메소세공 범위에서 세공 크기 분포의 제1 최대값이 약 50 nm이고 100 nm 이하의 세공 크기를 갖는 세공(라인 42)이 약 20%의 총 세공 부피(약 $2.45 \text{ cm}^3/\text{g}$)중 비율을 나타내는 약 $0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$ (라인 41과 42 사이의 누적 세공 부피의 차)에 달함을 알 수 있다. 이 세공 부피는 주로 "메소세공 카본 품"으로 인한 것이다. 세공 크기 분포의 제2 최대값은 매크로세공 범위에서 약 400 nm이며, 이것은 실질적으로 주형 재료의 제거로 인하여 노출된 공극으로 인한 것이다.
- [0080] 세공 부피는 재료 내에서 공극이 차지하는 자유 부피를 가리킨다. 세공 부피는 포로시미터에 의해 측정되며, 대응하는 표면 장력에 대하여 비습윤 액체(수은)를 외압의 작용하에 다공성 재료의 공극 안으로 압박한다. 이를 위해 필요한 힘은 세공 크기에 반비례하므로, 전체 세공 부피 외에도, 샘플의 세공 크기 분포를 결정할 수 있다. 수은 세공측정은 2 nm 초과의 세공 크기(메소세공 및 매크로세공)만을 검출하지만, 2 nm 미만의 세공 크기를 갖는 "미크로세공"은 검출하지 않는다.
- [0081] 이렇게 얻어지는 카본 생성물은 비교적 선 세공으로 이루어지고 취약하다. 이것은 예컨대 배터리 및 2차 배터리에서 전기화학 전지용 전극 재료로서 사용하기에 매우 적합하다. 전기화학 과정에 관여하지 않는 주형 재료는 제거되므로, 전지의 중량에 영향을 주지 않는다. 기계적 안정성 증가가 요구되는 용도에서는, 주형 재료를 부분적으로 또는 완전히 유지할 수 있다.

도면

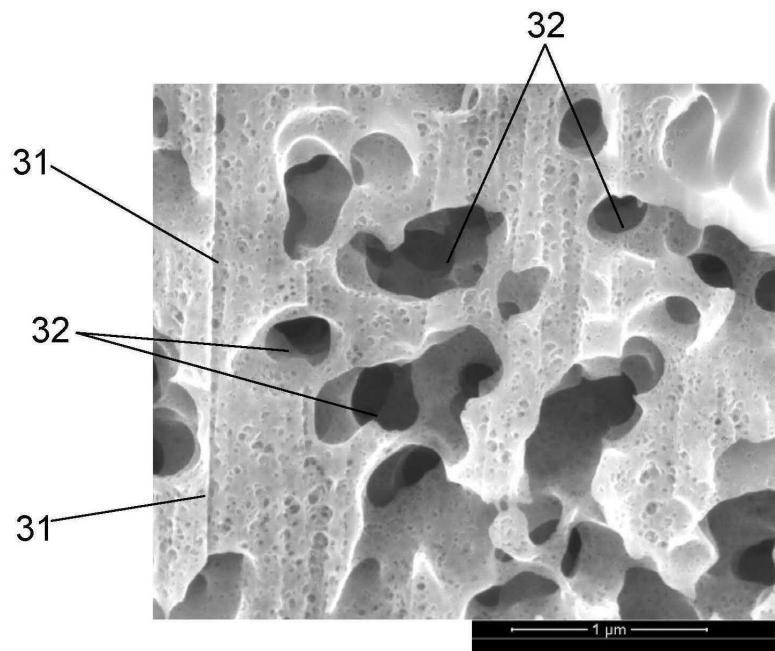
도면1



도면2



도면3



도면4

