



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0043699
(43) 공개일자 2017년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 31/0206 (2013.01)
C01P 2006/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0142728

(22) 출원일자 2015년10월13일
심사청구일자 2015년10월13일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 503-2103

한예지

서울특별시 강서구 양천로17길 26-2 202호 (방화동, 밝은빌라)

(74) 대리인

이은철

전체 청구항 수 : 총 6 항

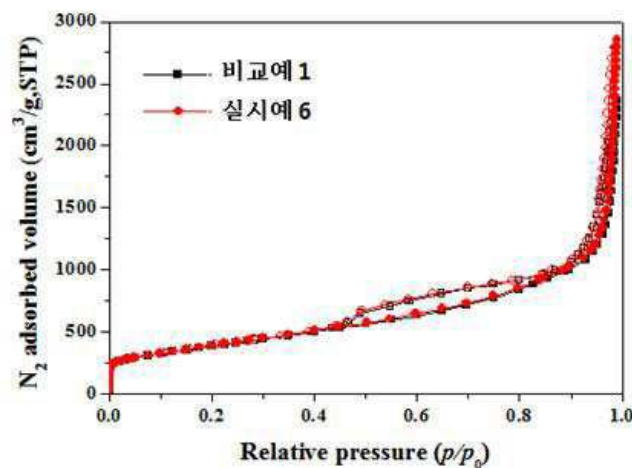
(54) 발명의 명칭 대기공/중형기공이 발현된 탄소나노재료의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다양한 분야에 사용될 수 있는 대기공/중형기공이 발현된 카본블랙의 한 종류인 케천블랙을 이용한 탄소나노재료의 제조방법에 관한 것으로서, (1) 산 용액에 케천블랙(Ketjen Blacks)을 담지하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 케천블랙(Ketjen Blacks)이 담지된 혼합물을 교반하여 산처리하는 단계; 및 (3) 상기 산처리된 혼합물을 세척 후 건조하는 단계를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 케천블랙의 산처리를 통하여 높은 대기공과 중형기공 부피를 가지는 새로운 탄소나노재료를 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01P 2006/16 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 산 용액에 케첸블랙(Ketjen Blacks)을 담지하는 단계;
- (2) 상기 (1)단계에서 케첸블랙(Ketjen Blacks)이 담지된 혼합물을 교반하여 산처리하는 단계; 및
- (3) 상기 산처리된 혼합물을 세척 후 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노재료의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (1)단계에서 상기 산 용액은 20 내지 85%의 인산(H_3PO_4), 20 내지 60%의 질산(HNO_3) 및 20 내지 98%의 황산(H_2SO_4)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노재료의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (1)단계에서 상기 케첸블랙(Ketjen Blacks)은 상기 산 용액 100mL당 0.5 내지 3g인 것을 특징으로 하는 탄소나노재료의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (2)단계는 25 내지 80℃에서 0.5 내지 24시간동안 교반시키는 것을 특징으로 하는 탄소나노재료의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 (3)단계는 상기 산처리된 혼합물을 pH가 중성이 되도록 세척한 후 감압필터로 회수하여 25 내지 100℃에서 건조시키는 것을 특징으로 하는 탄소나노재료의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항의 어느 한 항의 방법에 의하여 제조된 탄소나노재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다양한 분야에 사용될 수 있는 대기공/중형기공이 발현된 카본블랙의 한 종류인 케천블랙을 이용한 탄소나노재료의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 케천블랙에 산 처리함으로써 대기공/중형기공 부피가 증가된 양상을 나타내는 새로운 탄소나노재료의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 탄소재료는 흡착, 슈퍼커패시터, 전지, 복합재료 등 여러 분야에서 사용되고 있다. 탄소재료는 상대적으로 다른 재료들에 비해서 가격이 저렴하며 소수성이고 열적, 화학적으로 안정하다. 그리고 다양한 응용에 따라서 재료 자체의 구조적 특성을 바꿀 수 있는 가능성이라는 장점을 가지고 있다. 그 중 케천블랙은 천연가스나 타르의 불완전 연소 생성물로 95% 이상의 무정형 탄소질로 이루어지는 미립자 형태를 가지고 있다. 탄소재료 중에서도 케천블랙은 활성탄소보다 비표면적이 높고 평균 기공 크기와 대기공/중형기공 부피가 큰 특징을 가지므로 최근 전지재료로 주목 받고 있다. 위의 특징을 더욱 더 드러내기 위해서는 케천블랙의 대기공/중형기공을 늘려야 하는데 탄소재료의 구조적 특성을 바꾸기 위한 방법에는 아래와 같은 여러방법이 있다.

[0003] 탄소재료의 구조적 특성을 바꾸기 위해서는 산처리, 물리적/화학적 활성화 방법이 있는데 물리적/화학적 활성화 방법은 보통 미세기공과 작은 중형기공 또는 비표면적을 늘리기 위한 방법으로 사용되며 산처리는 케천블랙의 대기공/중형기공에 변화를 주는 방법이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0913998호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 산처리를 통해 기존 케천블랙보다 대기공과 중형기공 부피가 증가된 새로운 탄소나노재료를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, (1) 산 용액에 케천블랙(Ketjen Blacks)을 담지하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 케천블랙(Ketjen Blacks)이 담지된 혼합물을 교반하여 산처리하는 단계; 및 (3) 상기 산처리된 혼합물을 세척 후 건조하는 단계를 포함하는 탄소나노재료의 제조방법은 제공한다.

[0007] 상기 (1)단계에서 상기 산 용액은 20 내지 85%의 인산(H_3PO_4), 20 내지 60%의 질산(HNO_3) 및 20 내지 98%의 황산(H_2SO_4)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 상기 케천블랙(Ketjen Blacks)은 상기 산 용액 100mL당 0.5 내지 3g인 것일 수 있다.

[0008] 상기 (2)단계는 25 내지 80℃에서 0.5 내지 24시간동안 교반시키는 것일 수 있다.

[0009] 상기 (3)단계는 상기 산처리된 혼합물을 pH가 중성이 되도록 세척한 후 감압필터로 회수하여 25 내지 100℃에서 건조시키는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명의 일 측면의 방법에 의하여 제조된 탄소나노재료를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 케천블랙의 산처리를 통하여 높은 대기공과 중형기공 부피를 가지는 새로운 탄소나노재료를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 탄소나노재료를 제조회에 있어 여러 조건에서 제조하였을 때 대기공/중형기공의 부피를 조절할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 일 형태에 따른 제조방법에서 얻어진 산처리된 통해 제조된 새로운 탄소나노재료의 질소 흡착 등온선이다.
- 도 2는 본 발명의 일 형태에 따른 제조방법에서 얻어진 활성화된 새로운 탄소나노재료의 기공 크기 분포도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0015] 본 발명의 일 형태에 따른 대기공/중기공이 발현된 탄소나노재료의 제조방법은 (1) 산 용액에 케천블랙(Ketjen Blacks)을 담지하는 단계; (2) 상기 (1)단계에서 케천블랙(Ketjen Blacks)이 담지된 혼합물을 교반하여 산처리하는 단계; 및 (3) 상기 산처리된 혼합물을 세척 후 건조하는 단계를 제공한다.
- [0016] 상기 (1) 단계는 케천블랙을 산에 담지하여 기공특성에 변화를 주는 것으로, 상기 (1) 단계에서 케천블랙을 산 용액에 담지하는 단계에서 산의 종류는 20 내지 85%의 인산(H_3PO_4), 20 내지 60%의 질산(HNO_3) 및 20 내지 98%의 황산(H_2SO_4)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 케천블랙의 양은 산 용액 100mL당 0.5 내지 3g일 수 있으며 바람직하게는 산 용액 100mL당 1 내지 2g일 수 있다.
- [0017] 상기 (2) 단계는 상기 (1) 단계에서 얻어진 케천블랙이 담지된 혼합물을 25 내지 80℃에서 교반시킬 수 있으며, 0.5 내지 24시간동안 교반시킬 수 있다. 또한, 교반 속도는 100 내지 500 rpm일 수 있다.
- [0018] 상기 (3) 단계는 상기 (2) 단계에서 얻어진 혼합물을 pH가 6.5 내지 7.5가 되도록 증류수 및/또는 에탄올로 세척한 후에 감압필트로 회수하여 25 내지 100℃에서 24시간동안 건조시킬 수 있다. 상기 건조 온도는 25℃미만에서는 건조가 잘 되지 않고, 100℃ 초과하는 경우에는 시료를 변형시킬 수 있다.
- [0019] 본 발명은 상술한 제조방법에 의해 제조되는 대기공/중형기공이 발현된 탄소나노재료를 제공한다.
- [0020] 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.
- [0021] **실시예 1.**
- [0022] 케천블랙의 대기공/중형기공의 부피를 넓히기 위해 산처리를 진행하였다. 산의 종류는 인산을 사용하며, 산의 농도는 20%인 용액 100mL에 케천블랙 0.5g을 넣은 후 25℃에서 0.5시간동안 100rpm으로 교반한다. 이후 pH가 중성이 되도록 증류수와 에탄올을 세척한 후에 25℃에서 건조시켜 제조하였다.
- [0023] **실시예 2.**
- [0024] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 산의 농도는 40%, 교반속도는 200rpm으로 교반하여 제조하였다.
- [0025] **실시예 3.**
- [0026] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 케천블랙의 양을 1g으로 하며, 건조온도를 50℃으로 하여 제조하였다.
- [0027] **실시예 4.**
- [0028] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 산의 농도는 60%로 하였으며 교반온도는 50℃, 교반시간은 3시간, 교반속도는 300rpm으로 하여 제조하였다.
- [0029] **실시예 5.**
- [0030] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 케천블랙의 양을 2g으로 하며, 건조온도를 80℃로 하여 제조하였다.
- [0031] **실시예 6.**
- [0032] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 산의 농도는 85%로 하였으며 교반온도는 80℃, 교반속도는 400rpm

으로 하여 제조하였다.

실시예 7.

상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 케천블랙의 양을 2g으로 하며, 교반시간은 6시간, 건조온도를 100℃로 하여 제조하였다.

실시예 8.

상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 교반시간은 24시간, 교반속도는 500rpm으로 하여 제조하였다.

비교예 1.

케천블랙에 어떠한 처리를 하지 않고 그대로 측정하였다.

비교예 2.

상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 산의 종류를 인산에서 농도가 60%인 질산으로 산처리를 하여 제조하였다.

비교예 3.

상기 실시예 6과 동일하게 과정을 실시하되, 산의 종류를 인산에서 농도가 98%인 황산으로 산처리를 하여 제조하였다.

측정예 1. 새로운 탄소나노재료의 기공 특성

BEL-SORP Analyzer (BEL Co., Ltd, Japan)를 통하여 77 K, 1 bar에서 본 발명에서 제조한 탄소나노재료의 기공 특성을 측정하여, 질소 흡착 등온선을 도 1에 도시하였다.

측정예 2. 새로운 탄소나노재료의 기공 크기 분포도

BEL-SORP Analyzer (BEL Co., Ltd, Japan)를 통하여 77 K, 1 bar의 질소 흡착 등온선에서 본 발명에서 제조한 탄소나노재료의 기공 크기 분포도를 측정하여 도 2에 도시하였다.

표 1

본 발명의 일 형태에 따른 대기공/중형기공이 발현된 케천블랙의 제조조건

샘플명	산의 종류	산의 농도 (%)	ket jen black의 양 (g)	교반 온도 (℃)	교반 시간 (h)	교반 속도 (rpm)	건조 온도 (℃)
실시예 1	H ₃ PO ₄	20	0.5	25	0.5	100	25
실시예 2	H ₃ PO ₄	40	0.5	25	0.5	200	25
실시예 3	H ₃ PO ₄	40	1	25	0.5	200	50
실시예 4	H ₃ PO ₄	60	1	50	3	300	50
실시예 5	H ₃ PO ₄	60	2	50	3	300	80
실시예 6	H ₃ PO ₄	85	2	80	3	400	80
실시예 7	H ₃ PO ₄	85	3	80	6	400	100
실시예 8	H ₃ PO ₄	85	3	80	24	500	100
비교예 1	-	-	-	-	-	-	-
비교예 2	HNO ₃	60	2	80	3	400	80
비교예 3	H ₂ SO ₄	98	2	80	3	400	80

표 2

[0049]

본 발명의 일 형태에 따른 대기공/중형기공이 발현된 케천블랙의 대기공/중형기공의 부피

	대기공의 부피 (cm^3/g)	중형기공의 부피 (cm^3/g)
실시예 1	1.054	2.024
실시예 2	1.120	2.035
실시예 3	1.153	2.069
실시예 4	1.340	2.120
실시예 5	1.362	2.241
실시예 6	1.675	2.227
실시예 7	0.724	1.852
실시예 8	0.722	1.780
비교예 1	1.046	2.044
비교예 2	1.223	1.948
비교예 3	1.350	2.017

[0050]

측정결과.

[0051]

도 1을 참조하면, 상대 압력이 0.9 이상인 지점에서 실시예 6이 비교예 1보다 질소 흡착량이 높은 것으로 보아 실시예 6이 대기공 부피가 더 큰 것을 알 수 있다.

[0052]

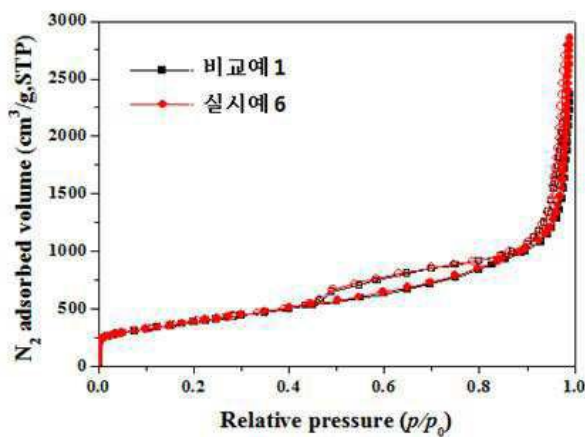
도 2를 참조하면, 그래프의 20~80nm 부근에서 실시예 6이 비교예 1보다 큰 부피를 나타내고 있음을 알 수 있다.

[0054]

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

