

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C08G 73/10
C08J 9/28

(11) 공개번호 10-2005-0037557
(43) 공개일자 2005년04월22일

(21) 출원번호 10-2005-7001161
(22) 출원일자 2005년01월21일
 번역문 제출일자 2005년01월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/023188
 국제출원출원일자 2003년07월22일

(87) 국제공개번호 WO 2004/009673
 국제공개일자 2004년01월29일

(30) 우선권주장 60/397,894 2002년07월22일 미국(US)

(71) 출원인 아스펜 에어로겔, 인코퍼레이티드
 미합중국 매사추세츠 01532 노스보로 포브스 로드 30
(72) 발명자 웬덜린
 미국 매사추세츠 02178 벨몬트 크레센트 로드 29
 왕징
 미국 매사추세츠 01002 암허스트 와일드우드 레인 23
 베가그레도우안
 미국 매사추세츠 01749 허드슨 리드 로딘 스트리트 6

(74) 대리인 최규팔
 이은선

심사청구 : 없음

(54) 폴리이미드 에어로겔, 탄소 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔, 및 이들의 제조방법

명세서

기술분야

본 발명은 고 표면적, 균일한 기공 크기 및 좁은 기공 크기 분포를 가지는 방향족 폴리이미드 에어로겔, 탄소 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔의 졸-겔 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 하나 이상의 금속이 분산되어 있는 본 발명의 금속 카바이드 에어로겔, 탄소 에어로겔 및 방향족 폴리이미드 에어로겔의 졸-겔 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 생성된 탄소 에어로겔이 고 표면적, 10 내지 30 nm의 평균 기공 크기 및 좁은 기공 크기 분포로 폴리이미드 에어로겔의 상호연결 기공 형태를 보유하도록 본 발명의 폴리이미드 에어로겔로부터 탄소 에어로겔 및 탄소 에어로겔 유도체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

에어로겔은 마이크로크기 및 메소크기 기공의 고 다공성 네트워드로 구성된 고체 물질이다. 에어로겔의 기공은 종종 에어로겔의 밀도가 약 0.05 g/cc일 때 부피가 90%를 초과하는 것을 설명할 수 있다. 에어로겔은 일반적으로 겔(그의 용매를 캡슐화한 고체 네트워크)로부터 용매를 제거하는 초임계 건조 기술에 의해 제조되어, 용매 증발이 없으며 결과적으로 그의 표면에서의 모세관력에 의한 겔의 수축이 발생하지 않을 수 있다. 따라서, 졸-겔 방법을 통한 에어로겔 제조는 다음과 같이 3 단계로 진행된다: 용매에 용질 용해, 졸 형성, 겔 형성, 및 초임계 건조 기술 또는 기공 붕괴없이 겔로부터 용매를 제거하는 다른 방법에 의한 용매 제거.

전형적으로, 매우 낮은 용질 농도에서 폴리이미드 겔을 합성하는 것은 폴리이미드 에어로겔을 제조하는데 있어 첫번째 단계이다. 전구체 폴리(아민산)이 승온에서 용액중에 이미드화되며, 일부 폴리이미드는 반응 용액이 고온으로부터 주변 온도로 쿨링될 때 겔 상태일 것이다. 그러나, 승온에서 용액 이미드화는 수화에 의해 폴리(아민산)을 탈중합하여 겔을 약화시킨다. 이러한 겔은 저밀도 폴리이미드 에어로겔을 제공하는데 충분한 기계적 강도를 가지지 못한다. 10-15%(중량/중량) 이상의 용질 농도에서 일부 폴리(아민산)의 화학적 이미드화는 아마도 분자간 가교결합에 의해 겔을 생산하는 것으로 보고되었다. 이러한 겔은 기계적으로 약하며 고 용질 농도는 저밀도 에어로겔을 제조하는데 적합치 않다.

탄소 에어로겔에 일반적으로 사용되는 유기 전구체는 레소시놀-포름알데하이드(RF), 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 폴리우레탄이다. 탄소 에어로겔의 메소기공이 매우 균일하다고 하더라도, 마이크로기공이 소수 비율로 항상 존재한다. 예를 들어, RF 에어로겔로부터 제조된 탄소 에어로겔은 고 표면적의 메소다공성 물질이다. RF 에어로겔의 열분해동안 약 20 내지 25%의 마이크로기공이 형성된다. 탄소 에어로겔이 촉매 담체로 사용되는 경우, 마이크로기공은 기공내 또는 기공으로부터 액체 성분의 매스 운반에 강력한 장벽이 된다. 그 결과, 마이크로기공내 촉매가 충분히 이용되지 못한다.

전이 금속 촉매, 예를 들어 백금, 니켈, 코발트, 철 및 크롬은 겔화가 발생하기 전에 상응하는 가용성 금속 화합물 전구체를 유기 반응 용액에 용해시킴으로써 탄소 에어로겔로 용이하게 도입될 수 있다. 유기 겔의 형성전 또는 후, 단 용매 제거전에 전이 금속 전구체 화합물을 유기 겔과 공-겔화시키거나, 전구체 금속 화합물을 유기 겔상에 침전시켜, 유기 에어로겔의 열분해후 전이 금속 촉매의 금속 클러스터를 탄소 매트릭스에 균일하게 분포시킨다.

전이 금속 카바이드는 고 융점, 경도 및 내부식성으로 특징화된다. 모노리식(monolithic) 금속 카바이드는 통상적으로 고 압하에 1600 °C를 초과하는 온도에서 금속 카바이드 분말을 가열 압축하거나, 탄소와 금속 산화물 화합물의 분말 혼합물을 가열 압축함으로써 제조된다. 저밀도 모노리식 형태의 카바이드 에어로겔을 제조하는 한 방법은 탄소 및 금속을 분자 또는 콜로이드 수준으로 균일 혼합하고, 혼합물을 금속과 탄소의 반응을 돕는 조건하에서 열분해하여 열분해동안 금속 카바이드를 형성하는 단계를 포함한다.

전이 및 주족 금속 산화물 에어로겔을 합성하는 효율적이면서 값싼 간단한 경로가 Alexander E. Gash 등에 의해 Journal of Non-Crystalline Solids 285 (2001), 22에 보고되었다. 이 접근법에서는, 에폭사이드가 단순 금속 이온 염으로부터 금속 산화물 에어로겔을 합성하기 위한 겔화제로 사용된다. 이 방법을 본 발명에서 변형하여 금속 산화물과 폴리이미드 에어로겔의 상호통과 네트워크를 형성한다.

전기화학 슈퍼캐패시터(super capacitor)와 같은 에너지 저장 장비에서 응용 성능이 개선된 새로운 전극 재료를 개발하고 특정화하는데 상당한 노력을 아끼지 않고 있다. 슈퍼캐패시터는 주로 사용된 전극의 고 표면적 또는 고기능화 표면에 기인하여 종래의 캐패시터보다 20 내지 200 배 큰 캐패시턴스를 나타내는 유일한 장치이다. 이러한 시스템에 의해 나타나는 거대 캐패시턴스는 종종 슈도 캐패시턴스와 더불어 이중층(DL) 캐패시턴스에 의해 야기된다(즉, 전극/전해질 계면 DL을 가로지른 전하 분리로 부터). 이러한 슈도 캐패시턴스는 표면 화학 그룹의 존재 및/또는 표면상의 흡착종 침전에 의해 환원-산화 반응을 동반한다.

탄소 에어로겔은 다양한 전기화학 응용으로 전극에 도입된다. 미국 특허 제 6,332,990호는 각종 전기화학적 에너지 저장 응용에서 전극으로 사용되는, 탄소 에어로겔을 바인더로 포함하는 복합 탄소 박막 시트를 개시하였다. 미국 특허 제 5,358,802호는 인산 도핑된 탄소 에어로겔 및 2차 리튬 이온 배터리에 전해질로서의 그의 용도를 개시하였다. 미국 특허 제 5,601,938호는 가스 확산층이 전이 금속 및 이위에 도핑된 인산을 가지는 탄소 에어로겔을 포함하는 연료 전지 응용용 막 전극 어셈블리를 개시하였다. 미국 특허 제 6,544,648호는 승온 및 압하에 합체되는 새로운 무정형 탄소 물질 및 전기화학 및 구조적 응용에서 그의 용도를 개시하였다.

Kaschmitter에 의한 미국 특허 제 5,260,855호는 레소시놀-포름알데하이드 및 관련 폴리머를 열분해하여 제조된 일련의 탄소 포움 전극을 개시하였다. Kaschmitter는 캐패시터에서 전극으로의 상기 탄소 포움의 용도를 개시하였다.

폴리이미드 에어로겔이 저밀도, 메소기공, 좁은 기공 크기 분포 및 우수한 기계적 강도를 가지도록 방향족 디엔하이드라이드 및 디아민 모노머, 예를 들어 방향족 디아민 또는 적어도 하나의 방향족 디아민 모노머와 적어도 하나의 지방족 디아민 모노머의 혼합물로부터 폴리이미드 에어로겔을 제공하는 것이 바람직하다. 에어로겔로부터 마이크로기공을 실질적으로 또는 완전히 배제하면서 표면적이 약 800 m²/g 또는 보다 바람직하게는 약 1000 m²/g를 초과하는 탄소 에어로겔을 제공하는 것이 또한 바람직하다. 임의로 고분산 전이 금속 클러스터 또는 입자가 함침될 수 있고 고 표면적을 가지는 탄소 에어로겔, 탄소 제로겔(xerogel)-에어로겔 하이브리드, 전이 금속 카바이드 에어로겔 및 전이 금속 카바이드-탄소 하이브리드 에어로겔을 제공하는 것이 또한 바람직하다.

본 발명은 폴리이미드 겔을 합성하고 겔을 초임계 CO₂에 의해 건조시키는 것을 포함하여 폴리이미드 에어로겔을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 불활성 분위기에서 열분해에 의해 본 발명의 폴리이미드 에어로겔로부터 제조된 탄소 에어로겔을 제공한다. 본 발명은 또한 고분산 전이 금속 입자 또는 클러스터가 함침된 탄소 에어로겔 및 제로겔-에어로겔 하이브리드 물질, 전이 금속 카바이드 에어로겔 및 전이 금속 카바이드-탄소 하이브리드 에어로겔을 제공한다. 본 발명은 또한 폴리이미드 전구체 용액을 합성하고, 동일계에서 폴리이미드 겔에 전이 금속 화합물을 도입한 후, 겔을 초임계 CO₂에 의해 건조시키는 것을 포함하여, 졸-겔 방법으로 제조된 전이 금속 화합물/폴리이미드 에어로겔 또는 제로겔-에어로겔 하이브리드를 제공한다. 본 발명의 금속/탄소 에어로겔 복합물, 금속 카바이드 에어로겔 또는 금속 카바이드-탄소 하이브리드 에어로겔은 전형적으로 본 발명에 의해 또한 제공되는 방법에 의해 제조된다.

본 발명은 각각 고분산 전이 금속 입자가 함침될 수 있는 탄소 에어로겔 또는 탄소 제로겔-에어로겔 하이브리드, 및 금속 카바이드 에어로겔을 제조하는 수개의 제조방법을 제공한다. 보다 구체적으로, 본 발명은 졸-겔 공정동안 가용성 금속염을 폴리이미드 전구체 용액에 적소 도입하여 폴리이미드 에어로겔중의 금속 입자 또는 고분산 금속 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 더 구체적으로, 본 발명의 한 공정에는 졸-겔 공정으로 금속 산화물과 폴리이미드 겔의 상호통과 네트워크를 형성하여 금속 산화물/폴리이미드 에어로겔 복합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 마지막으로, 가장 구체적으로, 불활성 분위기에서 금속 산화물/폴리이미드 에어로겔 복합물을 열분해하여 고분산 전이 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔 또는 제로겔-에어로겔 하이브리드, 금속 카바이드 에어로겔 또는 금속 카바이드-탄소 하이브리드 에어로겔을 제공하며, 이는 금속 화합물 및 에어로겔의 조성에 좌우된다.

탄화 에어로겔은 폴리이미드 및 폴리이미드 유도체 에어로겔을 약 500 내지 약 2000 °C, 보다 바람직하게는 약 600 내지 약 1600 °C의 온도에서 불활성 분위기하에 열분해하여 수득된다. 전형적으로, 바람직한 열분해 온도는 약 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 또는 약 1200 °C를 포함한다.

본 발명의 탄소 에어로겔은 전형적으로 탄소와 질소의 혼합물을 포함하며, 에어로겔내 질소 농도는 전구체 폴리이미드 에어로겔을 탄화하는데 사용되는 열분해 온도에 반비례한다. 이론에 결부됨이 없이, 본 출원인은 폴리이미드의 이미드 작용기에 존재하는 질소가 열분해동안 탄소 에어로겔로 도입되는 것으로 판단한다. 즉, 고온에서, 보다 많은 질소가 방출되어 탄소 에어로겔내 질소의 함량을 감소시킨다. 놀랍게도, 출원인은 폴리이미드 에어로겔의 열분해로 제조된 질소 도핑된 탄소 에어로겔이 레소시놀-포름알데하이드 타입의 에어로겔과 같은 탄화수소 또는 옥시겐화 탄화수소 폴리머 에어로겔로부터 제조된 에어로겔에 비해 물리적 및 전기적 성질이 우수하다는 것을 발견하였다.

본 발명은 초저온, 예를 들어 약 3-4K, 약 77K 등으로부터 약 500 °C 이하의 온도 범위의 서비스 온도를 가지는 절연체 물질에 적합한 폴리이미드 에어로겔을 제공한다(여기에서, 온도 범위는 빈번히 폴리이미드 조성, 폴리이미드 에어로겔의 기계적 성질 및 폴리이미드 에어로겔의 유전 상수에 따라 달라진다).

본 발명은 또한 탄소 에어로겔, 바람직하게는 불활성 분위기에서 적어도 최대 약 500 °C, 약 1000 °C 또는 약 1500 °C의 서비스 온도를 가지는 고온 절연체 물질로 사용하기에 적합한, 질소 함량 약 0.01 내지 약 15 중량%의 탄소 에어로겔을 제공한다.

폴리이미드 에어로겔 및 관련 탄소-기초 에어로겔의 졸 겔 방법을 실리카, 지르코니아, 하프니아 또는 알루미늄 졸 겔 방법과 같은 하나 이상의 다른 졸 겔 방법과 함께 이용하여 실리카-폴리이미드, 지르코니아-폴리이미드, 하프니아-폴리이미드 또는 알루미늄-폴리이미드 하이브리드 에어로겔 물질을 제조할 수 있다.

다른 측면으로, 폴리이미드 에어로겔로부터 유도된 메소다공성 탄소 에어로겔은 연료 전지, 재충전 배터리, 고에너지 밀도 캐패시터, 슈퍼캐패시터에서 전극으로 사용하기에 적합하거나, 촉매 또는 촉매 담체로 사용되거나, 용량식 탈이온화 셀에 사용된다.

또 다른 구체예로, 본 발명은 고분산 전이 금속 입자가 함침된 메소다공성 탄소 에어로겔 또는 제로겔-에어로겔 하이브리드를 제공한다. 본 발명의 탄소 에어로겔상의 전이 금속은 담지된 금속 촉매에 의해 촉매화되는 임의의 공정에서 촉매로 사용하기에 적합하다. 비한정적인 예는 알루미늄, 실리카 등과 같은 금속 산화물상에 담지된 전이 금속 촉매, 무정형 탄소상에 담지된 전이 금속 촉매, 제올라이트 및 다른 담체 매질상에 담지된 전이 금속 촉매에 의해 촉매화되는 공정을 포함한다. 본 발명의 탄소 에어로겔상의 전이 금속은 전형적으로 다른 기존의 담지된 전이 금속 촉매와 유도하거나 이를 초과하는 촉매 활성을 나타낸다.

본 발명은 또한 불활성 분위기하에서 적어도 약 1000 °C 이하 및 2000 °C를 초과하는 고온 절연체 물질 및 전기 화학 장치용 전극 물질로 사용하기에 적합하다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 장점이 이후 도면을 참조로 하여 보다 상세히 설명될 것이다.

도 1은 폴리이미드 에어로겔로부터 유도된 탄소 에어로겔의 기공 크기 분포를 나타내는 플롯이다.

도 2a는 열 어닐링전 샘플 24의 FTIR 스펙트럼이다.

도 2b는 150 °C/1 h, 200 °C/1 h, 250 °C/1h 및 300 °C/30 min에서 어닐링후 샘플 24의 FFTIR 스펙트럼이다.

도 3은 1M H₂SO₄에서 g당 전위(볼트) 대 캐패시턴스(패럿)으로 플롯한 탄소 에어로겔의 CV 커브 그래프이다.

도 4는 1M H₂SO₄에서 g당 전위(볼트) 대 캐패시턴스(패럿)으로 플롯한 Ru 도핑된 탄소 에어로겔의 CV 커브 그래프이다.

도 5는 1M H₂SO₄에서 g당 전위(볼트) 대 캐패시턴스(패럿)으로 플롯한 Mo 도핑된 탄소 에어로겔의 CV 커브 그래프이다.

도 6은 1M H₂SO₄에서 g당 전위(볼트) 대 캐패시턴스(패럿)으로 플롯한 W 도핑된 탄소 에어로겔의 CV 커브 그래프이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 약 400 m²/cc를 초과하는 표면적, 약 5 내지 약 10 nm의 평균 기공 크기 및 좁은 기공 크기 분포를 가지는 폴리이미드 에어로겔의 제조방법을 제공한다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 에어로겔 유도체로부터 탄소 에어로겔, 전이 금속 카바이드 에어로겔 및 전이 금속 카바이드-탄소 하이브리드 에어로겔을 제조하는 방법이 제공된다. 본 발명은 또한 본원에 개시된 에어로겔 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 에어로겔, 탄소 에어로겔, 질소 도핑된 탄소 에어로겔, 전이 금속 카바이드 에어로겔 및 전이 금속 카바이드-탄소 하이브리드 에어로겔을 제공한다.

본 발명은 폴리이미드 에어로겔의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 전형적으로 다음 단계를 포함한다:

폴리(아민산)의 형성을 돕는 조건하에 용매중에서 디아민 모노머 및 방향족 디안하이드라이드 모노머를 접촉시키고;

제 1 용매에서 폴리(아민산)을 탈수제와 접촉시켜 이미드화에 의해 폴리이미드 겔을 형성한 후;

폴리이미드 겔을 초임계 CO₂의 존재하에 건조시켜 폴리이미드 에어로겔을 제공한다.

전형적으로, 중합 및/또는 이미드화 반응 용매는 겔의 건조전에 초임계 이산화탄소로 대체된다. 이산화탄소와 혼합되는 반응 용매의 경우, 반응 용매는 초임계 이산화탄소로 겔로부터 직접 추출된다. 이산화탄소와 혼합되지 않는 반응 용매의 경우, 하나 이상의 예비 용매 교환을 수행하여 반응 용매를 초임계 이산화탄소와 혼합되는 용매로 대체한 후, 초임계 이산화탄소로 교환한다.

바람직하게, 제 1 용매가 초임계 CO₂와 혼합되지 않는 폴리이미드 에어로겔을 제조하는 방법은 제 1 용매를 폴리이미드 에어로겔의 건조전에 초임계 CO₂와 혼합되는 제 2 용매로 대체하는 단계를 추가로 포함한다.

보다 바람직하게, 제 1 용매는 CO₂와 혼합되지 않으며, 제 2 용매는 제 1 용매와 혼합된다. 바람직한 제 1 용매는 아미드, 설펜 및 에테르를 포함한 극성 유기 용매를 포함한다. 특히 바람직한 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아미드(DMAC), N,N-디메틸포름아미드(DMF)를 포함하며, NMP와 테트라하이드로푸란(THF)의 혼합물이 폴리이미드 전구체를 제조하기 위한 폴리이미드의 제조에 적합하다. 전형적으로, 바람직한 제 1 용매는 초임계 CO₂와 혼합되는 용매를 포함한다. 제 2 용매의 비한정적인 예는 메탄올 및 에탄올과 같은 알콜, 톨루엔, 아세톤, 테트라하이드로푸란과 같은 에테르, 및 사이클로헥산 및 메틸사이클로헥산과 같은 지방족 탄화수소를 포함한다.

NMP 등중에서 선택된 제 1 용매를 포함하는 폴리이미드 에어로겔 형성방법의 경우, NMP와 같은 제 1 용매는 초임계 CO₂와 혼합되지 않기 때문에 용매 교환 단계가 필요하다. 폴리이미드 겔에서 제 1 용매는 초임계 CO₂에 의해 건조되기 전에 CO₂와 혼합되는 제 2 유기 용매, 예를 들어 에탄올, 아세톤, 테트라하이드로푸란(THF), 톨루엔, 사이클로헥산 또는 이들 용매의 조합물과 교환된다.

본 발명에 의해 제공된 폴리이미드 에어로겔의 다른 바람직한 제조방법에서, 이 방법은 폴리이미드 에어로겔이 승온에 놓여지는 적어도 하나의 후-경화 단계를 포함한다. 전형적으로, 바람직한 후-경화 단계는 폴리이미드 에어로겔이 약 50 내지 약 450 °C의 온도에서 가열되는 것을 포함한다. 전형적으로, 바람직한 후-경화 단계는 초임계 CO₂ 건조 단계 전 또는 후에 수행될 수 있으며, 후경화 단계는 30 초 에서 약 2 시간이 걸린다. 보다 바람직하게, 후경화 단계는 약 1 내지 약 60 분이 걸린다. 용매 제거전에 수행되는 후경화 단계를 포함하는 방법에서, 전형적으로, 후경화는 20 내지 약 4000 psi의 압력하에 수행된다. 초임계 CO₂ 건조후에 수행되는 후경화 단계를 포함하는 방법에서, 전형적으로, 후경화는 불활성 분위기 또는 진공하에 수행된다.

폴리이미드 에어로겔을 제조하는 바람직한 방법은 방향족 디엔하이드라이드 모노머를 하나 이상의 디아민 모노머(여기에서, 디아민 모노머는 지방족 디아민, 방향족 디아민, 비스(ω -아미노알킬)종결된 폴리실록산 또는 이들의 배합물중에서 선택된다)와 접촉시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 보다 바람직한 방법은 임의로 지방족 디아민, 비스(3-아미노프로필)종결된 폴리실록산, 방향족 트리아민 및 방향족 테트라민중에서 선택된 하나 이상의 추가의 디아민 모노머와 배합된 방향족 디아민을 포함한다.

본 발명의 폴리이미드 에어로겔을 제조하는 방법에 사용하기에 바람직한 방향족 디엔하이드라이드 모노머는 6 내지 약 24 개의 탄소원자 및 융합되거나, 디아릴 결합에 의해 커플링되거나, C₁₋₆ 알킬렌, 산소, 황, 케토, 설폭사이드, 설펜 등중에서 선택된 하나 이상의 연결 그룹에 의해 연결될 수 있는 1 내지 약 4개의 방향족 환을 가지는 방향족 디엔하이드라이드를 포함한다. 본 발명의 방법에 사용하기에 특히 바람직한 방향족 디엔하이드라이드 모노머는 피로멜리트(pyromellitic) 디엔하이드라이드, 3,3',4,4'-비페닐테트라카복실 디엔하이드라이드, 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카복실 디엔하이드라이드, 2,3,6,7-나프틸렌 테트라카복실산 디엔하이드라이드 및 이들의 배합물을 포함한다.

폴리이미드 에어로겔을 제조하는 본 발명의 방법은 동일계 또는 두개의 상이한 화학 변환으로 수행될 수 있는 두단계 중합 공정을 포함한다. 바람직한 구체예로, 디아민 모노머(들)과 방향족 디엔하이드라이드 모노머(들)을 폴리(아민산) 폴리머 중간체의 형성을 돕는 조건하에서 접촉시킨다. 중간체 폴리(아민산) 폴리머와 탈수제를 접촉하여 폴리이미드를 형성한다. 아민산 전구체로부터 이미드 환을 형성하는데 사용하기에 적합한 탈수제가 본 발명의 방법에 사용하기에 적합하다. 전형적으로, 바람직한 탈수제는 화학 탈수제를 포함한다. 바람직한 탈수제는 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 n-부티르산, 무수 벤조산, 무수 트리플루오로아세트산 및 삼염화인으로 구성된 그룹중에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 보다 바람직하게, 탈수제는 추가로 유기 염기를 포함한다.

본 발명의 방법에 의해 하나 이상의 방향족 디엔하이드라이드 모노머 및 하나 이상의 디아민 모노머로부터 제조되는 폴리이미드 에어로겔의 기계적 성질은 폴리이미드를 구성하는 디아민 모노머 및 방향족 디엔하이드라이드 모노머의 조성 및 상대 농도를 변경하여 변형시킬 수 있다. 또한, 폴리(아민산)폴리머의 제조시에 존재하는 디아민 모노머 및 방향족 디엔하이드라이드 모노머의 상대적 농도를 변화시켜 폴리이미드 에어로겔의 화학 구조에 영향을 줄 수 있다. 일례로, 중합 반응 중에 각종 디아민 모노머 또는 각종 방향족 디엔하이드라이드 모노머의 상대적 농도 또는 첨가 순서를 달리하여 폴리(아민산) 및 폴리이미드에 다양한 화학 복잡도를 도입할 수 있다.

폴리이미드 에어로겔의 형성에 사용하기에 적합한 특히 바람직한 탈수제는 알칸산 무수물과 유기 염기의 혼합물을 포함한다. 바람직한 알칸산 무수물은 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 n-부티르산, 무수 벤조산 및 무수 트리플루오로아세트산을 포함한다. 바람직한 유기 염기는 임의로 치환된 모노-, 디- 및 트리알킬아민, 임의로 치환된 피리딘, 임의로 치환된 이소퀴놀린, 임의로 치환된 모르폴린, 임의로 치환된 피페라딘 및 임의로 치환된 피페라진을 포함한다.

특히 바람직한 구체예로, 폴리이미드 에어로겔을 제조하는 방법은 반응 혼합물의 어는점과 비점 사이의 온도에서 수행되는 중간체 폴리(아민산)의 화학적 이미드화를 포함한다. 바람직한 일례로, 화학적 이미드화 단계는 폴리(아민산) 용액에

무수 아세트산(AA)/피리딘(PY) 또는 AA/트리에틸아민을 첨가하여 주변 온도에서 수행된다. AA 대 PY의 몰비는 0.8 내지 1.2이다. 무수 아세트산 대 아민산의 몰비는 약 1-10, 바람직하게는 약 5-10이다. 겔화 시간은 일반적으로 약 1 분에서 수일, 보다 바람직하게는 약 30 분 내지 수시간, 예를 들어 약 2, 3, 4 또는 5 시간이 걸린다.

화학적 이미드화동안, 리지드 폴리이미드 상이 용매로부터 분리되기 때문에 새로이 형성된 리지드 폴리이미드 사슬 세그먼트가 폴리머의 겔화를 야기한다. 이론적인 결부없이, 중간체 폴리(아민산)의 이미드화로 형성된 리지드 폴리이미드 도메인은 용매 시스템으로부터 폴리이미드의 상 분리로 이미드화동안 겔화되는 것으로 나타났다.

화학적 이미드화 방법을 이용하여 제조되는 본 발명의 폴리이미드 겔은 전형적으로 이소이미드 및 잔류 아민산을 이미드로 전환시키기 위해 승온에서 열처리, 예를 들어 후-경화 단계를 필요로 한다. 폴리이미드 용해도는 사슬 구조가 경화됨에 따라 이미드화도에 따라 극적으로 감소한다. 그 결과, 주변 온도에서 화학적 이미드화의 완결은 폴리이미드의 리지드 막대형 구조의 부동성 증가로 방해받는다.

용매 제거전 또는 후의 승온에서 후 경화는 이미드화 공정을 완결한다. 후-경화는 또한 이소이미드 링크를 이미드 링크로 재배열하며, 결정화를 유도하여 겔의 기계적 강도를 증가시키는 것으로 여겨진다. 유도된 결정화는 후-경화 시간, 경화 시간, 가열 속도, 후-경화 환경 및 후-경화동안 적용된 압력에 따라 달라진다.

본 발명의 일례로, 후-경화 단계는 용매 제거전에 수행되고, 후-경화 단계는 오토클레이브, 바람직하게는 압력 오토클레이브에서 수행된다. 질소 또는 아르곤으로 플러싱하기 전에 겔을 오토클레이브에 위치시키고 밀봉한다. 2000 psi 미만의 적당한 압력을 220 °C를 초과하는 온도에서 걸어 겔로부터 용매가 증발하는 것을 감소시키는 것이 바람직하다. 용매 제거 후 후-경화는 아르곤과 같은 불활성 분위기 또는 진공하에 간단히 수행된다. 건조 에어로겔에 대한 후-경화 가열 속도는 용융에 의한 겔 수축을 방지하기에 충분히 느려야 한다. 후-경화는 50 내지 250 °C의 온도에서 일정 시간동안 수행된다. 후-경화에 의한 선형 수축은 통상 15% 미만이다.

각종 후-경화 방법의 효과가 FT-IR 스펙트로스코피를 사용하여 폴리이미드 겔의 열적 어닐링 효과를 모니터링함으로써 조사되고 있다. 한 폴리이미드 에어로겔에 대한 FT-IR 스펙트럼이 도 2에 도시되었다. 폴리이미드의 IR 스펙트럼은 1790 cm^{-1} , 1739 cm^{-1} (C=O) 및 1550 cm^{-1} 에서의 흡수 밴드로 특정화된다. 폴리이소이미드의 IR 스펙트럼은 1807 cm^{-1} (C=O) 및 980 cm^{-1} (C-O)에서의 흡수 밴드로 특정화된다. 폴리(아민산)의 IR 스펙트럼은 1723 cm^{-1} 및 1656 cm^{-1} 에서의 흡수 밴드 및 1540 cm^{-1} 에서 브로드한 밴드를 가진다. 적외선 스펙트럼은 폴리이소이미드 및 폴리(아민산) 중의 농도가 열 어닐링후 감소함을 나타낸다.

바람직한 구체예로, 폴리이미드 에어로겔을 제조하는 방법은 제 1 용매로서 CO₂에 혼화되지 않는 NMP를 사용하고, 제 1 용매가 CO₂와 혼화되는 제 2 용매로 교환되는 용매 교환 단계를 포함하며, 제 2 용매는 에탄올, 아세톤, 톨루엔, THF, 또는 사이클로헥산과 에탄올, 아세톤, 톨루엔 또는 THF중 하나의 혼합물중에서 선택된다.

다른 바람직한 구체예로, 폴리이미드 에어로겔을 제조하는 방법은 제 1 용매로서 DMAc(디메틸아세트아미드) 또는 DMF(디메틸포름아미드)를 사용하는 것을 포함하고, 초임계 CO₂가 DMAc 또는 DMF 및 이들의 용액과 혼화되기 때문에 용매 교환 단계는 필요치 않다.

CO₂의 초임계 조건에서의 건조는 먼저 CO₂에 의해 겔의 공극에 존재하는 용매를 교환하고, 제 2 단계에서 오토클레이브를 약 1070 psig를 초과하는 압력 및 31.06 °C인 CO₂의 임계 온도 위로 가열하는 것으로 구성된다. 다른 방법으로, 에어로겔의 건조는 오토클레이브를 CO₂의 임계 온도 위로 가열하여 직접 수행된다. 시스템을 이 조건에서 0.5 시간동안 유지하여 모든 CO₂가 그의 초임계 조건이 되도록 한다. 그후, 오토클레이브의 압력을 대기압으로 서서히 해제한다.

불활성 분위기에서 폴리이미드 에어로겔을 열분해하기에 충분한 승온으로 폴리이미드 에어로겔을 가열하여 열분해 온도 및 에어로겔의 구성에 따라 탄소 에어로겔, 금속 카바이드 에어로겔, 금속 탄소-탄소 하이브리드 에어로겔 또는 금속 산화물-금속 카바이드 에어로겔을 형성한다. 탄화 에어로겔은 폴리이미드 에어로겔의 상호통과 메소다공성 형태를 보유한다.

본 발명은 또한 본 발명의 폴리이미드 에어로겔로부터 탄소 에어로겔을 형성하는 방법을 제공한다. 탄소 에어로겔을 제조하는 본 발명의 바람직한 방법은 다음 단계를 포함한다:

본원에 개시된 폴리이미드 에어로겔 제조방법중 하나에 의해 제조된 본 발명의 폴리이미드 에어로겔을 제공하고;

폴리이미드 에어로겔을 불활성 분위기하에 열분해하여 탄소 에어로겔을 형성한다.

보다 특히, 본 발명의 탄소 에어로겔을 제조하는 방법은 다음 단계를 포함한다:

폴리(아민산)의 형성을 돕는 조건하에 용매중에서 디아민 모노머 및 방향족 디엔하이드라이드 모노머를 접촉시키고;

용매에서 폴리(아민산)을 탈수제와 접촉시켜 이미드화에 의해 폴리이미드 겔을 형성한 후;

폴리이미드 겔을 초임계 CO₂의 존재하에 건조시켜 폴리이미드 에어로겔을 제공하며;

폴리이미드 에어로겔을 불활성 분위기하에 열분해하여 탄소 에어로겔을 형성한다.

바람직하게, 제 1 용매가 초임계 CO₂와 혼화되지 않는 폴리이미드 에어로겔을 제조하는 경우, 이 방법은 추가로 폴리이미드 겔의 건조전에 제 1 용매를 초임계 CO₂와 혼화되는 제 2 용매와 교환하는 단계를 포함한다.

본 발명에 의해 제공되는 탄소 에어로겔의 바람직한 형성방법은 표면적이 약 500 m²/g 초과, 보다 바람직하게 약 600 m²/g, 약 650 m²/g, 약 700 m²/g, 약 750 m²/g, 약 800 m²/g, 약 850 m²/g, 약 900 m²/g, 약 950 m²/g 또는 약 1000 m²/g 초과, 또는 보다 더 바람직하게는 약 1000 m²/g, 1050, 1100, 1150, 1200 또는 1250 m²/g을 초과하는 탄소 에어로겔을 형성하는데 적합하다.

본 발명의 다른 바람직한 탄소 에어로겔은 표면적이 약 500 내지 약 1200 m²/g, 또는 약 600 내지 약 1000 m²/g이다.

본 발명에 의해 제공되는 탄소 에어로겔의 바람직한 형성방법은 또한 메소다공성 기공 크기가 약 1 내지 약 200 nm, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 150 nm, 또는 약 5 내지 약 100 nm인 탄소 에어로겔을 형성하는데 적합하다. 본 발명의 특히 바람직한 방법은 메소다공성 기공 크기가 약 10 내지 약 70 nm, 보다 바람직하게는 약 20 내지 약 50 nm, 또는 약 20 내지 약 40 nm, 또는 바람직하게는 약 20 내지 약 30 nm인 탄소 에어로겔을 형성하는데 적합하다.

본 발명에 의해 제공되는 탄소 에어로겔의 제조방법은 본원에 개시된 방법으로 제조된 폴리이미드 에어로겔의 열분해 단계를 포함한다. 적합한 열분해 온도에 특별한 제한은 없으나, 바람직한 열분해 온도는 폴리이미드 전구체의 열분해를 완결하도록 선택된다. 전형적으로, 바람직한 열분해 단계는 약 500 내지 약 2000 °C, 보다 바람직하게는 약 550 내지 약 1600 °C의 온도에서 수행된다. 탄소 에어로겔을 형성하는데 적합한 특히 바람직한 열분해 온도는 약 600, 약 650, 약 700, 약 750, 약 800, 약 850, 약 900, 약 950, 약 1000, 약 1050, 약 1100, 약 1150, 약 1200, 또는 약 1250 °C의 열분해 온도를 포함한다. 또한, 탄소 에어로겔을 형성하는데 바람직한 열분해 단계는 전형적으로 감압 분위기 또는 불활성 가스 분위기, 예컨대 질소, 헬륨, 네온, 아르곤, 이들의 조합 및 열분해 공정동안 폴리이미드와 반응하지 않는 다른 가스를 포함한다.

탄소 에어로겔을 형성하는 본 발명의 방법은 전형적으로 질소를 추가로 포함하는 탄소 에어로겔, 예를 들어 탄소-질소 에어로겔 또는 질소 도핑된 탄소 에어로겔을 형성한다. 이론적인 결부없이, 탄소 에어로겔에 포함된 질소는 전구체 폴리이미드 열분해중에 도입되는 것으로 여겨진다. 본 발명의 바람직한 탄소 에어로겔은 전형적으로 탄소 에어로겔에 대해 약 0 내지 약 15 중량%의 질소를 포함하며, 본 발명의 보다 바람직한 탄소 에어로겔은 전형적으로 약 1 내지 약 10 중량%의 질소 함량을 가진다. 전형적으로, 바람직한 질소 함유 에어로겔은 질소 함량이 에어로겔에 대해 약 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 5 중량%, 6 중량%, 7 중량%, 8 중량% 또는 약 9 중량%인 것을 포함한다.

본 발명은 또한 하나 이상의 전이 금속이 분산되거나 함침된 에어로겔을 제공한다. 전형적으로, 전이 금속은 에어로겔에 약 0.01 내지 약 50 중량%의 양으로 존재한다. 본 발명은 또한 전이 금속 함침된 에어로겔을 제조하는 다양한 방법을 특징으로 한다.

제 1 접근으로, 금속 이온염이 용액에 잔류하는 폴리이미드 겔, 잔류 용매를 진공하에 부분적으로 증발시켜 금속 이온염을 겔상에 침전시킨다. 후속한 초임계 CO₂ 건조로 나머지 용매를 제거하여 제로겔-에어로겔 하이브리드를 수득한다. 이 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다:

폴리(아민산)의 형성을 돕는 조건하에 용매중에서 디아민 모노머 및 방향족 디엔하이드라이드 모노머를 접촉시키고;

가용성 금속 이온염 및 폴리(아민산)을 용매에 용해시키며;

폴리(아민산)과 가용성 금속 이온염의 용액을 탈수제와 접촉시켜 폴리(아민산)의 이미드화에 의해 폴리이미드 겔을 형성한 후;

폴리이미드 겔을 초임계 CO₂의 존재하에 건조시켜 폴리이미드 에어로겔을 제공하며;

유도된 에어로겔을 불활성 분위기의 보호하에 열분해하여 고분산 전이 금속 입자를 가지는 탄소 에어로겔을 형성한다.

바람직한 구체예로, 본 발명은 제 1 용매가 초임계 CO₂와 혼화되지 않는 탄소 에어로겔의 제조방법을 제공한다. 이 방법은 추가로 폴리이미드 겔의 건조전에 제 1 용매를 초임계 CO₂와 혼화되는 제 2 용매와 교환하는 단계를 포함한다.

다른 접근으로, 용매 시스템을 부분 증발시켜 금속염을 침전시키거나, 금속염을 화학 시약에 의해 유도된 불용성 화합물로 전환시켜 폴리이미드의 겔화동안 용액에 잔류하는 금속염을 폴리이미드상에 침전시킨다. 이 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다:

폴리(아민산)의 형성을 돕는 조건하에 용매중에서 디아민 모노머 및 방향족 디엔하이드라이드 모노머를 접촉시키고;

가용성 금속 이온염 및 폴리(아민산)을 용매에 용해시키며;

폴리(아민산)과 가용성 금속 이온염의 용액을 탈수제와 접촉시켜 폴리(아민산)의 이미드화에 의해 폴리이미드 겔을 형성한 후;

적어도 일부의 가용성 금속염을 젤라틴화 폴리이미드상에 침전시키고;

폴리이미드 겔을 초임계 CO₂의 존재하에 건조시켜 폴리이미드 에어로겔을 제공하며;

유도된 에어로겔을 불활성 분위기의 보호하에 열분해하여 고분산 전이 금속 입자를 가지는 탄소 제로겔-에어로겔을 형성한다.

바람직한 구체예로, 본 발명은 제 1 용매가 초임계 CO₂와 혼화되지 않는 탄소 제로겔-에어로겔 하이브리드의 제조방법을 제공한다. 이 방법은 추가로 폴리이미드 겔의 건조전에 제 1 용매를 초임계 CO₂와 혼화되는 제 2 용매와 교환하는 단계를 포함한다.

다른 바람직한 구체예로, 본 발명은 가용성 금속염의 침전을 바람직하게는 감압하에 용매 증발에 의해 유도하여 금속 침착을 촉진하는, 고분산 전이 금속 입자가 함침된 탄소 제로겔-에어로겔 하이브리드의 제조방법을 제공한다. 또한, 가용성 금속염의 침전은 가용성 금속염을 용매 시스템에서 용해도가 감소된 다른 금속 킴플렉스로 변환시킬 수 있는 하나 이상의 화학 시약과 접촉시켜 유도할 수 있다.

또 다른 접근으로, 폴리이미드를 화학적으로 이미드화시키고 에폭사이드를 첨가하여 금속염을 금속 산화물 겔로 전환시킴으로써 폴리이미드 및 금속 산화물을 동시에 상호통과 네트워크속으로 공-겔화시킨다. 폴리이미드 및 금속 산화물의 상호통과 네트워크는 금속 카바이드 에어로겔, 금속 카바이드-탄소 에어로겔 또는 고분산 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔을 제조하는데 적합하다. 이 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다:

폴리(아민산)의 형성을 돕는 조건하에 용매중에서 디아민 모노머 및 방향족 디엔하이드라이드 모노머를 접촉시키고;

에폭사이드 화합물 대 금속 이온의 몰비가 약 1 대 약 8이 되도록 가용성 금속 이온염, 에폭사이드 화합물 및 폴리(아민산) 용액을 제조하며;

폴리(아민산), 에폭사이드 화합물 및 가용성 금속 이온염 용액을 탈수제와 접촉시켜 폴리(아민산)의 이미드화에 의해 폴리이미드 겔을 형성한 후;

폴리이미드 겔을 초임계 CO₂의 존재하에 건조시켜 폴리이미드 에어로겔을 제공하며;

유도된 에어로겔을 불활성 분위기의 보호하에 열분해하여 고분산 전이 금속 입자를 가지는 에어로겔을 형성한다.

바람직한 구체예로, 본 발명은 제 1 용매가 초임계 CO₂와 혼화되지 않는 금속 카바이드 에어로겔, 금속 카바이드-탄소 에어로겔 또는 고분산 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔의 제조방법을 제공하며, 이 방법은 추가로 폴리이미드 겔의 건조전에 제 1 용매를 초임계 CO₂와 혼화되는 제 2 용매와 교환하는 단계를 포함한다.

고분산 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔 또는 탄소 제로겔-에어로겔 하이브리드를 제조하는 임의의 방법에 사용하기에 적합한 금속에는 특별히 제한이 없으며, 원소 금속, 유기 금속 화합물, 배위 무기 화합물, 금속염 또는 이들의 임의의 배합물을 포함한다. 전형적으로, 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 바람직한 금속은 Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Si, Sn, Pb, Sb, Nb, Bi, Hf, Ba, Al, B, P, As 및 이들의 조합으로 구성된 그룹중에서 선택된 금속을 포함한다. 특히 바람직한 금속염은 코발트, 지르콘, 하프늄, 철, 크롬, 팔라듐, 백금 등의 가용성 금속염을 포함한다. 예시적인 염은 염화코발트, 염화지르콘, 염화하프늄, 염화철, 질산크롬 9수화물 및 하이드로젠 헥사클로로플레티네이트(IV) 하이드레이트를 포함하며, 이들은 단순히 폴리(아민산) 용액에 용해되거나, 폴리(아민산)과 혼합전에 폴리(아민산) 용액과 상용적인 상이한 용매에 용해된다.

금속 카바이드 에어로겔, 금속 카바이드-탄소 에어로겔 또는 고분산 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔을 제조하는 방법에 사용하기에 바람직한 에폭사이드는 특별히 제한이 없으며, 1 내지 3개의 에폭시 그룹 및 2 내지 약 20 개의 탄소원자를 가지는 임의의 에폭사이드를 포함한다. 전형적으로, 바람직한 에폭사이드 화합물은 2 내지 약 12개의 탄소원자를 가지는 1,2-에폭시알칸, 보다 바람직하게는 1,2-에폭시-C₃₋₆ 에폭시알칸, 예를 들어 1,2-에폭시부탄 및 1,2-에폭시프로판을 포함한다. 바람직하게, 금속 카바이드 에어로겔, 금속 카바이드-탄소 에어로겔 또는 고분산 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔을 제조하는 방법에서 에폭사이드 대 금속 이온의 비는 약 1:1 내지 약 1:20, 보다 바람직하게는 약 1:8 또는 약 1:7, 약 1:6, 약 1:5 또는 약 1:4이다.

그밖에 바람직한 에폭사이드 화합물은 폴리(아민산) 용액에 첨가되거나 물, 바람직하게는 탈이온수와의 혼합물로서 예비 젤라틴화 폴리이미드 조성물에 첨가된 것을 포함한다.

금속 카바이드 에어로겔, 금속 카바이드-탄소 에어로겔 또는 고분산 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔을 제조하는 바람직한 방법은 임의로 탈수화 폴리이미드 형성전에 폴리(아민산) 용액에 하나 이상의 겔화 조절제를 첨가하여 겔화 조절제 대 금속 이온의 몰비가 1:1 내지 약 1:20, 보다 바람직하게는 약 1:8 또는 약 1:7, 약 1:6, 약 1:5 또는 약 1:4이 되도록 하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 전형적으로, 바람직한 겔화 조절제는 임의로 치환된 아세트아세토네이트, 예컨대 2,4-펜탄디온 또는 임의로 치환된 알킬 아세트아세테이트, 예컨대 에틸 아세트아세테이트를 포함한다.

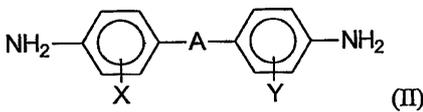
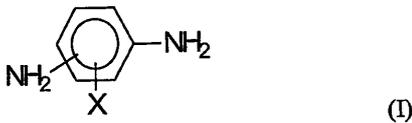
본 발명은 또한 염기 에어로겔 조성물의 기계적 강도를 증가시키기 위하여 임의로 하나 이상의 강화제를 추가로 포함할 수 있는 폴리이미드 에어로겔, 탄소 에어로겔 및 이들의 유도체를 제공한다. 전형적으로, 바람직한 강화제는 특별히 제한이

없으며, 예를 들어 유리섬유, 흑연섬유, 탄소섬유 전구체, 금속 또는 유기 필러 및 입자를 포함한다. 본 발명의 에어로겔에 사용하기에 적합한 바람직한 강화재는 폴리아미드의 겔화 능력에 불리하게 영향을 끼치지 않고 폴리아미드 겔에 도입될 수 있다. 전형적으로, 강화재는 본 발명의 에어로겔 조성물에 0.01 내지 약 20 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 약 10 중량%의 양으로 존재한다.

본 발명의 다른 구체예로, 초임계 CO₂로 건조시키기 전에 폴리아미드 습윤 겔에 또는 이미드화전에 폴리(아민산) 용액에 하나 이상의 강화재가 첨가된 강화 폴리아미드 에어로겔, 탄소 에어로겔, 금속 카바이드 에어로겔, 금속 카바이드-탄소 에어로겔 또는 고분산 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔을 포함하여 강화 에어로겔을 제조하는 방법이 제공된다. 전형적으로, 바람직한 강화재는 강화 섬유, 탄소 나노튜브, 금속 필러 또는 입자, 무기 필러 또는 입자 또는 이들의 조합물을 포함한다. 다른 바람직한 강화재는 폴리머 물질로 구성된 부직 섬유 강화재, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 탄소 전구체 섬유 또는 바이오폴리머 섬유를 포함한다.

본 발명의 방법에 의해 제공되는 폴리아미드 에어로겔, 탄소 에어로겔, 금속 카바이드 에어로겔, 금속 카바이드-탄소 에어로겔 또는 고분산 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔을 제조하는 바람직한 방법은 디아민 모노머가 식 H₂N-X-NH₂(여기에서, X는 임의로 치환될 수 있는 이작용성 헤테로방향족 그룹, 이작용성 방향족 탄화수소 그룹, 아미노-종결된 폴리실록산 또는 이작용성 지방족 탄화수소 그룹을 나타낸다)로 표시되는 방법을 포함한다.

특히 바람직한 방법은 하기 화학식 (I) 및 (II)로 표시되는 방향족 디아민 모노머를 사용하는 것을 포함한다:



상기 식에서,

X 및 Y는 수소, 할로젠, 카복실, 저급 알킬 및 저급 알콕실 그룹중에서 선택된 일작용성 치환체이며,

X 및 Y는 동일하거나 상이할 수 있고,

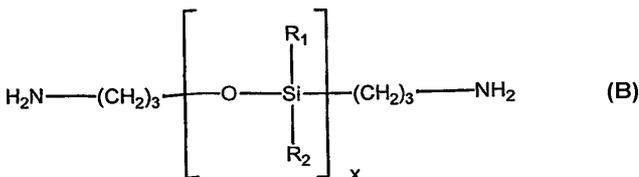
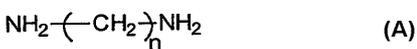
A는 -O-, -S-, -CO-, -S-, -SO₂- 및 -CH₂-중에서 선택된 이가 연결 그룹이거나,

A는 단일결합이며,

여기에서, 알킬 또는 알콕시는 1 내지 4개의 탄소원자를 가진다.

화학식 (I) 또는 (II)의 바람직한 방향족 디아민 모노머는 각 X 및 임의로 Y가 수소, 메틸, 또는 클로로를 나타내는 방향족 디아민 모노머이다. 보다 바람직한 화학식 (I) 또는 (II)의 모노머는 각 X 및 Y가 수소를 나타내는 방향족 디아민 모노머이다.

본 발명의 다른 바람직한 방법은 식 H₂N-X-NH₂로 표시되는 디아민 모노머가 하기 화학식 (A)의 선형 알킬 사슬 단위를 가지는 지방족 디아민; 또는 하기 화학식 (B)의 아미노 종결된 폴리실록산인 것을 포함한다:

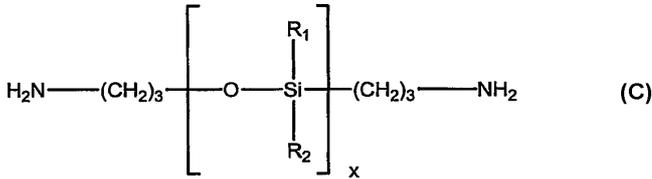


상기 식에서,

n은 1 내지 12의 정수이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 사이클로알킬, 임의로 치환된 사이클로알킬알킬, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 아르알킬 및 임의로 치환된 알콕시로 구성된 그룹중에서 선택된다.

특히 바람직한 아미노 종결된 폴리실록산 모노머는 열적으로 안정한 하기 화학식 (C)의 폴리실록산을 포함한다:

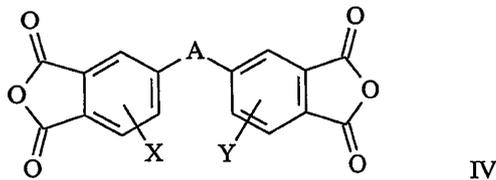
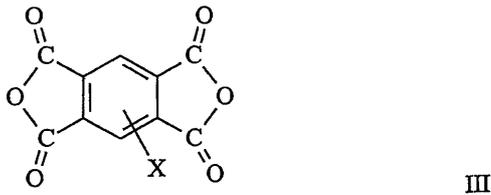


상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 탄소원자수 1 내지 약 12의 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 페닐로 구성된 그룹중에서 선택된다.

본 발명의 방법에 의해 제공되는 폴리이미드 에어로겔, 탄소 에어로겔, 금속 카바이드 에어로겔, 금속 카바이드-탄소 에어로겔 또는 고분산 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔을 제조하는 바람직한 방법은 디엔하이드라이드가 식 C₂O₃-X-C₂O₃(여기에서, X는 임의로 치환될 수 있는 이작용성 알리사이클릭 탄화수소 그룹, 이작용성 방향족 탄화수소 그룹 또는 이작용성 헤테로방향족 그룹을 나타낸다)로 표시되는 방법을 포함한다.

특히 바람직한 방법은 하기 화학식 (III) 또는 (IV)로 표시되는 방향족 디엔하이드라이드 모노머를 사용하는 것을 포함한다:



상기 식에서,

X 및 Y는 수소, 할로젠, 카복실, 저급 알킬 및 저급 알콕실 그룹중에서 선택된 일작용성 치환체이며,

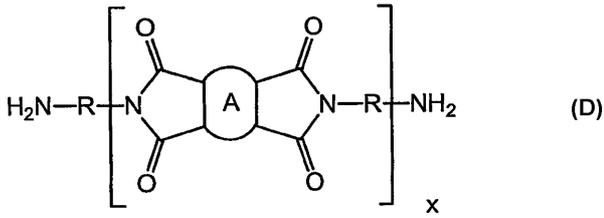
X 및 Y는 동일하거나 상이할 수 있고,

A는 -O-, -S-, -CO-, -S-, -SO₂- 및 -CH₂-중에서 선택된 이가 연결 그룹이거나,

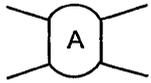
A는 단일결합이다.

본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 제공되는 에어로겔을 제공한다. 보다 특히, 본 발명은 폴리이미드 에어로겔, 탄소 에어로겔, 금속 카바이드 에어로겔, 탄소-금속 카바이드 복합 에어로겔 및 고분산 금속 입자가 함침된 에어로겔을 제공한다. 본 발명의 방법에 의해 제공되는 바람직한 에어로겔은 본원에 개시된 한 방법 또는 공정에 의해 제조된 에어로겔을 포함한다.

본 발명의 바람직한 폴리이미드 에어로겔은 하기 화학식 (D)의 폴리이미드 폴리머를 포함하는 에어로겔을 포함한다:



상기 식에서,

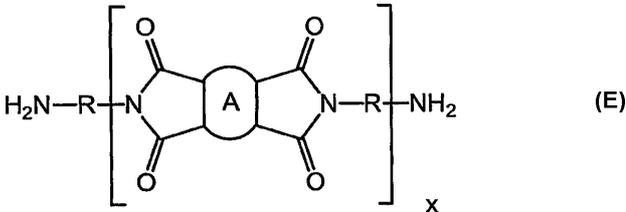


는 임의로 치환된 아릴 그룹, 임의로 치환된 알리사이클릭 그룹, 임의로 치환된 헤테로아릴 그룹 또는 임의로 치환된 헤테로알리사이클릭 그룹을 나타내고,

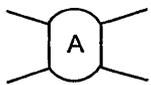
R은 임의로 치환된 이작용성 아릴, 임의로 치환된 이작용성 알킬렌, 임의로 치환된 이작용성 알리사이클릭 탄화수소 그룹, 임의로 치환된 이작용성 헤테로아릴, 비스(3-아미노프로필)종결된 폴리실록산 또는 이들의 조합을 나타내며,

x는 약 2보다 큰 수이다.

본 발명의 바람직한 폴리이미드 에어로겔은 하기 화학식 (E)에 따른 폴리이미드를 포함하는 에어로겔을 포함한다:



상기 식에서,

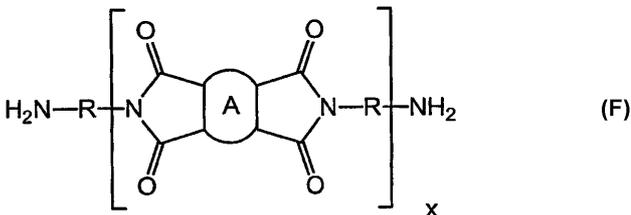


는 임의로 치환된 아릴 그룹을 나타내고,

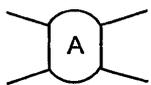
R은 임의로 치환된 이작용성 아릴, 임의로 치환된 이작용성 알킬렌 또는 이들의 조합을 나타내며,

x는 약 2보다 큰 수이다.

본 발명의 바람직한 폴리이미드 에어로겔은 하기 화학식 (F)에 따른 폴리이미드를 포함하는 에어로겔을 포함한다:



상기 식에서,



는 페닐 또는 비페닐을 나타내고,

R은 페닐, 비페닐 또는 C₁₋₁₂ 알킬렌을 나타내며,

x는 약 5보다 큰 수이다.

본 발명의 바람직한 폴리이미드 에어로겔은 약 0.8 g/cc 이하, 또는 0.5 g/cc 이하, 보다 바람직하게는 약 0.4 g/cc, 약 0.3 g/cc, 약 0.2 g/cc 또는 그 미만의 밀도를 갖는다. 본 발명의 특히 바람직한 폴리이미드 에어로겔은 약 0.0 내지 약 0.4 g/cc의 밀도를 갖는다.

본 발명의 바람직한 폴리이미드 에어로겔은 약 1 MPa 이상, 보다 바람직하게는 약 2, 3, 4 또는 5 MPa 또는 그 이상, 또는 약 1 내지 약 10 MPa의 일드 강도를 갖는다.

본 발명에 의해 제공되는 바람직한 폴리이미드 에어로겔은 표면적이 약 400 m²/g 초과, 보다 바람직하게 약 500 m²/g, 약 600 m²/g, 약 700 m²/g, 약 750 m²/g, 약 800 m²/g, 약 850 m²/g, 약 900 m²/g, 약 950 m²/g 또는 약 1000 m²/g 초과, 또는 보다 더 바람직하게는 약 1000 m²/g, 1050, 1100, 1150, 1200 또는 1250 m²/g을 초과한다. 본 발명의 다른 바람직한 폴리이미드 에어로겔은 표면적이 약 500 내지 약 1000 m²/g, 또는 약 500 내지 약 1200 m²/g이다.

본 발명의 바람직한 폴리이미드 에어로겔은 메소다공성 기공 크기가 약 1 내지 약 200 nm, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 150 nm, 또는 약 5 내지 약 100 nm이다. 본 발명의 폴리이미드 에어로겔은 메소다공성 기공 크기가 약 10 내지 약 70 nm 또는 약 20 내지 약 30 nm, 약 40 nm 또는 약 50 nm이다.

본 발명은 본원에 개시된 탄소 에어로겔의 제조방법중 임의의 방법으로 제조된 탄소 에어로겔을 제공한다.

본 발명의 바람직한 탄소 에어로겔은 약 0.5 g/cc 이하, 보다 바람직하게는 약 0.4 g/cc, 약 0.3 g/cc, 약 0.2 g/cc 또는 그 미만의 밀도를 갖는다. 본 발명의 특히 바람직한 탄소 에어로겔은 약 0.01 내지 약 0.4 g/cc의 밀도를 갖는다.

본 발명의 바람직한 탄소 에어로겔은 약 1 MPa 이상, 보다 바람직하게는 약 2, 3, 4 또는 5 MPa 또는 그 이상, 또는 약 1 내지 약 10 MPa의 일드 강도를 갖는다.

본 발명에 의해 제공되는 바람직한 탄소 에어로겔은 표면적이 약 400 m²/g 초과, 보다 바람직하게 약 500 m²/g, 약 600 m²/g, 약 700 m²/g, 약 750 m²/g, 약 800 m²/g, 약 850 m²/g, 약 900 m²/g, 약 950 m²/g 또는 약 1000 m²/g 초과, 또는 보다 더 바람직하게는 약 1000 m²/g, 1050, 1100, 1150, 1200 또는 1250 m²/g을 초과한다. 본 발명의 다른 바람직한 탄소 에어로겔은 표면적이 약 500 내지 약 1000 m²/g, 또는 약 500 내지 약 1200 m²/g이다.

본 발명의 바람직한 탄소 에어로겔은 메소다공성 기공 크기가 약 1 내지 약 200 nm, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 150 nm, 또는 약 5 내지 약 100 nm이다. 본 발명의 탄소 에어로겔은 메소다공성 기공 크기가 약 10 내지 약 70 nm 또는 약 20 내지 약 30 nm, 약 40 nm 또는 약 50 nm이다.

본 발명은 또한 탄소 및 질소를 추가로 포함하는 탄소 에어로겔을 제공한다. 본 발명의 바람직한 탄소 에어로겔은 전형적으로 탄소 에어로겔에 대해 약 0 내지 약 15 중량%의 질소를 포함하며, 본 발명의 보다 바람직한 탄소 에어로겔은 전형적으로 약 1 내지 약 10 중량% 또는 약 2 내지 8 중량%의 질소 함량을 가진다. 전형적으로, 바람직한 질소 함유 에어로겔은 질소 함량이 에어로겔에 대해 약 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 5 중량%, 6 중량%, 7 중량%, 8 중량% 또는 약 9 중량%인 것을 포함한다.

특정 구체예로, 본 발명은 또한 에어로겔 기공을 통해 분산 또는 함침된 금속 나노입자를 가지는 탄소 에어로겔을 제공한다. 본 발명의 바람직한 금속 함침된 탄소 에어로겔은 고분산 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔의 제조방법중 임의의 방법으로 제조된 것을 포함한다. 바람직한 금속 함침된 탄소 에어로겔은 전형적으로 탄소 대 금속 비가 약 1:1 내지 약 1000:1이다.

본 발명의 바람직한 금속 함침된 탄소 에어로겔은 탄소 에어로겔에 침착 또는 함침될 수 있는 임의의 금속을 포함할 수 있다. 적합한 금속은 Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Si, Sn, Pb, Sb, Bi, Hf, Ba, Al, B, P, As 및 이들의 조합으로 구성된 그룹중에서 선택된 금속을 포함한다.

본 발명은 또한 본원에 개시된 하이브리드-탄소-금속 카바이드 에어로겔의 제조방법중 한 방법에 의해 제조된 금속 카바이드 에어로겔 도메인 및 탄소 에어로겔 도메인을 포함하는 하이브리드 에어로겔을 제공한다. 바람직한 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔은 탄소 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔의 상호통과 도메인을 포함한다.

본 발명의 특징의 바람직한 구체예로, 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔은 전기 전도체 또는 반도체일 수 있다.

본 발명은 또한 본원에 개시된 금속 카바이드 에어로겔의 제조방법중 한 방법에 의해 제조된 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔을 특징으로 한다. 바람직한 금속 카바이드 에어로겔은 전형적으로 본 발명의 금속 함침된 폴리이미드 에어로겔을 열분해하여 제조된다. 특징의 경우, 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔은 또한 본원에서 복합 에어로겔 또는 복합 탄소-금속 카바이드 에어로겔로도 언급된다.

본 발명의 바람직한 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔은 약 1.0 g/cc 이하, 또는 0.8 g/cc 이하, 보다 바람직하게는 약 1.0 내지 약 0.1 g/cc 또는 약 0.8 내지 약 0.2 g/cc의 밀도를 갖는다.

본 발명의 바람직한 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔은 약 1 MPa 이상, 보다 바람직하게는 약 2, 3, 4 또는 5 MPa 또는 그 이상, 또는 약 1 내지 약 10 MPa의 일드 강도를 갖는다.

본 발명에 의해 제공되는 바람직한 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔은 표면적이 약 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과, 보다 바람직하게 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $400 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $500 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $600 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $700 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $800 \text{ m}^2/\text{g}$, 약 $950 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 약 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과한다. 보다 더 바람직하게, 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔은 표면적이 약 100 내지 약 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 약 200 내지 약 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.

본 발명의 바람직한 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔은 메소다공성 기공 크기가 약 1 내지 약 200 nm, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 150 nm, 또는 약 5 내지 약 100 nm이다. 본 발명의 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔은 메소다공성 기공 크기가 약 10 내지 약 70 nm 또는 약 20 내지 약 30 nm, 약 40 nm 또는 약 50 nm이다.

특정의 바람직한 탄소 에어로겔, 금속 카바이드 에어로겔 및 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔은 전극과 액체 전해질 사이의 계면에 에너지를 저장하는 전기화학적 이중층 캐패시터 및 관련 전기화학적 스토리지 장치에서 전극 재료로 사용하기에 적합하다. 본 발명의 탄소 에어로겔 및 금속-탄소 에어로겔 재료는 카본 블랙 분말 및 다른 미립자 전기화학적 전해질의 입자-입자 접촉 저항을 제거하는 모노리식 구조라는 장점이 있다.

놀랍게도, 출원인은 하나 이상의 전이 금속으로 도핑된 본 발명의 탄소 에어로겔, 예를 들어 탄소-금속 에어로겔이 레소시놀-포르말데하이드(RF) 에어로겔 전구체로부터 제조된 탄소 에어로겔 또는 폴리이미드 에어로겔 전구체로부터 제조되는 본 발명의 탄소 에어로겔을 포함하여 금속으로 도핑되지 않은 탄소 에어로겔에 비해 상당히 높은 고 에너지 밀도 및 분말 밀도를 제공함을 발견하였다.

이론적인 결부없이, 금속-탄소 에어로겔로 구성된 전극을 포함하는 전기화학적 캐패시터에서 발견되는 향상된 성능, 예를 들어 캐패시턴스 증가는 부분적으로 탄소 에어로겔에 의해 나타나는 이중층 캐패시턴스와 전이 금속에 의해 나타나는 슈도캐패시턴스의 조합으로 야기되는 것으로 나타났다. 다른 가능한 이론으로, 하나 이상의 금속의 도입으로 야기되는 탄소 에어로겔 구조 변경이 전극으로 본 발명의 금속-탄소 에어로겔을 포함하는 전기화학적 이중층 캐패시터의 성능을 개선시킬 수 있다. 출원인은 탄소 에어로겔에 금속의 도입, 예를 들어 금속-탄소 에어로겔을 사용하는 것이 캐패시터 성능을 두 배로 할 수 있는 것에 주목하였다. 예를 들어, W, Mo 및 Ru 중 하나를 포함하는 금속 탄소 에어로겔은 탄소 에어로겔에 기초한 캐패시터에 비해 캐패시터의 캐패시턴스를 대략 두 배로 증가시킨다.

본 발명은 또한 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔을 통해 분포되거나, 탄소 에어로겔 도메인 또는 금속 카바이드 에어로겔 도메인에 존재할 수 있는 질소를 추가로 포함하는 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔을 제공한다. 전형적으로, 본 발명의 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔은 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔에 대해 약 0.01 내지 약 15 중량%의 질소를 포함하며, 본 발명의 보다 바람직한 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔 전형적으로 약 1 내지 약 10 중량% 또는 약 2 내지 약 8 중량%의 질소 함량을 가진다. 전형적으로, 바람직한 질소 함유 에어로겔은 질소 함량이 에어로겔에 대해 약 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 5 중량%, 6 중량%, 7 중량%, 8 중량% 또는 약 9 중량%인 것을 포함한다.

특정 구체예로, 본 발명은 또한 에어로겔 기공을 통해 분산 또는 함침된 금속 나노입자를 가지는 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔을 제공한다. 본 발명의 바람직한 금속 함침된 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔은 고분산 금속 입자가 함침된 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔의 제조방법중 임의의 방법으로 제조된 것을 포함한다. 바람직한 금속 함침된 탄소 에어로겔은 전형적으로 탄소 대 금속 비가 약 1:1 내지 약 1000:1이다.

본 발명의 바람직한 금속 함침된 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔 및 금속 카바이드 에어로겔은 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔에 침착 또는 함침될 수 있는 제 2의 금속을 포함할 수 있다. 적합한 제 2 금속은 Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Si, Sn, Pb, Sb, Nb, Bi, Hf, Ba, Al, B, P, As 및 이들의 조합으로 구성된 그룹중에서 선택된 금속을 포함한다. 전형적으로, 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔 또는 금속 카바이드 에어로겔에 함침되거나 분산된 제 2 금속 입자는 금속 카바이드 도메인에 존재하는 금속과 동일하거나 상이할 수 있다.

본원에 언급된 모든 문헌은 참고로 인용된다.

실시예

실시예 1: 폴리(아민산) 제조

1,2,4,5-벤젠카복실 디엔하이드라이드(0.018 mole, 3.928 g) 및 4,4'-옥시디아닐린(0.018 mole, 3.604 g)을 약 10% 고체 농도로 68 g의 NMP 용액에 용해시켰다. 폴리(아민산) 반응은 아르곤 보호하에 지속적으로 교반하면서 주변 온도에서 밤새 수행되었다.

실시예 2: 폴리이미드 에어로겔 제조

실시예 1로부터의 폴리(아민산) 용액 5.0 g을 20 g의 NMP로 희석하여 0.02 g/cc의 농도로 습윤 겔을 제조하였다. 무수 아세트산(AA)(디엔하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 0.78 g 및 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1) 0.60 g을 반응 시스템에 가하였다. 폴리에스테르 파이버 블랭킷을 강화용으로 겔에 놓았다. 겔화하기에 3 내지 4 시간이 채 걸리지 않았다. 겔을 우선 90 °C에서 2 시간 및 이어서 190 °C에서 800 psi의 압력하에 1/2 시간동안 후-경화시켰다. 겔중 원래 용매를 에탄올로 2 내지 3회 교환한 후, 초임계 CO₂ 건조시켰다. 샘플의 열 전도도는 15.3 mW/m*K이었다.

실시예 3: 폴리이미드 에어로겔 제조

실시에 1로부터의 폴리(아민산) 용액 12.5 g을 12.5 g의 NMP로 희석하여 0.05 g/cc의 농도로 습윤 겔을 제조하였다. 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 1.96 g 및 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1) 1.52 g을 반응 시스템에 가하였다. 샘플이 겔로 되는데는 1 시간이 채 걸리지 않았다. 겔을 210 °C에서 800 psi의 압력 오토클레이브에서 2 내지 3 시간동안 후-경화시켰다. 겔중 원래 용매를 에탄올로 2 내지 3회 교환한 후, 초임계 CO₂ 건조시켰다.

실시에 4-6: 탄소 에어로겔 제조

다양한 밀도의 폴리이미드 에어로겔을 제조하였다.

실시에 1로부터의 폴리(아민산)을 상이한 양의 NMP 용매로 희석하여 표 1에 수록된 목적하는 용질 농도로 만들었다. 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 및 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1)을 반응 시스템에 가하였다. 겔중 원래 용매를 에탄올로 2 내지 4회 교환한 후, 초임계 CO₂ 건조시켰다. 마지막으로, 폴리이미드 에어로겔을 아르곤 흐름하에 승온에서 2 내지 3 시간동안 열분해하였다. 탄소 에어로겔의 표면적, 기공 크기 및 기공 크기 분포를 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 법으로 분석하였다. 결과를 하기 표 1에 요약하여 나타내었다.

표 1

샘플번호	1	2	3
겔 밀도 (g/cc)	0.10	0.02	0.03
열분해온도	600°C	1050°C	600°C
평균 기공크기 (nm)	19.5	28.2	40
비표면적 (m ² /g)	1159	1063	1328

실시에 7: 코폴리(아민산)-폴리디메틸실록산 용액 제조

1,2,4,5-벤젠카복실 디언하이드라이드 4.00 g(0.01833 mole), 4,4'-옥시디아닐린 3.615 g(0.01805 mole) 및 비스(3-아미노프로필)중결된 폴리(디메틸실록산) 0.850 g(아민가 0.6-0.8 meq/g, 약 3 × 10⁻⁴ mole 및 고체 함량 10%)을 THF 2.54 g 및 NMP 용액 71.34 g의 공용매에 약 10.3%의 고체 농도로 용해시켰다. 반응은 아르곤 보호하에 지속적으로 교반하면서 주변 온도에서 밤새 수행되었다.

실시에 8: 폴리(이미드실록산)에어로겔 제조

실시에 5로부터의 코폴리(아민산)폴리디메틸실록산 용액 12.14 g을 12.86 g의 NMP로 희석하여 0.05 g/cc의 농도로 습윤 겔을 제조하였다. 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 1.96 g 및 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1) 1.52 g을 반응 시스템에 가하였다. 샘플이 겔화하는데 2 내지 3 시간이 걸렸다. 겔을 190 °C에서 주변 압력하에 30 분동안 후-경화시켰다. 겔중 원래 용매를 에탄올로 7 내지 8회 교환한 후, 초임계 CO₂ 건조시켰다. 건조된 에어로겔을 아르곤 보호하에 250 °C에서 30 분동안 후-경화시켰다.

실시에 9: 코발트/탄소 에어로겔(코발트 10 중량%) 제조

실시에 1로부터의 폴리(아민산) 용액 5.0 g을 20 g의 NMP로 용질 농도 0.02 g/cc로 희석하였다. 폴리(아민산) 용액에 염화코발트 6수화물 0.22 g을 가하였다. 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 0.78 g 및 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1) 0.60 g을 반응 시스템에 가하였다. 겔화하는데 3 내지 4 시간이 채 걸리지 않았다. 겔의 용매 약 60%를 40 °C에서 진공하에 증류시켰다. 겔에 있는 나머지 용매를 에탄올로 3 내지 5회 교환한 후, 초임계 CO₂ 건조시켰다. 코발트/폴리이미드 에어로겔을 아르곤 흐름하에 900 °C에서 3 시간동안 후-경화시켰다.

실시에 10: 산화코발트/탄소 에어로겔(코발트 10 중량%) 제조

실시에 1로부터의 폴리(아민산) 용액 5.0 g을 20 g의 NMP로 용질 농도 0.02 g/cc로 희석하였다. 폴리(아민산) 용액에 염화코발트 6수화물 0.18 g 및 1,2-에폭시부탄(코발트에 대한 몰비: 8:1) 0.44 g을 가한 후, 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 0.78 g 및 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1) 0.60 g을 가하여 겔화를 유도하였다. 겔화하는데 3 내지 4 시간이 채 걸리지 않았다. 겔의 용매를 에탄올로 3 내지 5회 교환한 후, 초임계 CO₂ 건조시켰다. 산화코발트/폴리이미드 에어로겔을 아르곤 흐름하에 900 °C에서 3 시간동안 후-경화시켰다.

실시예 11: 백금/탄소 에어로겔(백금 10 중량%) 제조

실시예 1로부터의 폴리(아민산) 용액 45.0 g을 5.0 g의 NMP로 용질 농도 0.09 g/cc로 희석하였다. 하이드로젠 헥사클로로플레티네이트(IV) 하이드레이트($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$)(2.59×10^{-3} mole, 백금의 고체 함량 10%) 1.06 g을 테트라하이드로푸란(THF) 3.0 g에 용해시켜 폴리(아민산) 용액에 가하였다. 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 7.0 g 및 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1) 5.45 g을 시스템에 가하였다. 샘플이 겔화하는데 30 분이 채 걸리지 않았다. 겔화후, 트리에틸아민 3.0 g을 겔에 가하여 용액의 pH를 9 이상으로 증가시키고, 포름알데하이드(37% 수용액)(6.35×10^{-3} mole) 0.515 g을 가하여 금속 상태의 백금을 감소시켰다. 겔중의 원래 용매를 에탄올로 3 내지 5회 교환한 후, 초임계 CO_2 건조시켰다. 마지막으로, 백금/폴리이미드 에어로겔을 아르곤 흐름하에 700 °C에서 3 시간동안 후-경화시켰다.

실시예 12: 지르콘 카바이드 에어로겔(Zr:C = 1:3) 제조

실시예 1로부터의 폴리(아민산) 용액 6.25 g을 18.75 g의 NMP로 용질 농도 0.025 g/cc로 희석하였다. 폴리(아민산) 용액에 1,2-에폭시부탄(염화지르콘에 대한 몰비: 3.5:1) 2.91 g을 가하였다. 염화지르콘 2.68 g을 4.60 g의 2,4-펜탄디온(염화지르콘에 대한 몰비: 4:1)으로 희석하여 폴리(아민산) 용액 혼합물에 가하였다. 그후, 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 0.98 g을 용액에 가하여 겔화를 유도하였다. 샘플이 겔화하는데 1 시간이 채 걸리지 않았다. 겔의 원래 용매를 에탄올로 2회 교환한 후, 초임계 CO_2 건조시켰다. 열분해전 지르콘/폴리이미드 에어로겔의 원소 분석은 지르콘 대 탄소의 중량비가 3.53임을 나타내었다. 에어로겔을 아르곤 보호하에 1600 °C에서 3 시간동안 후-경화시켰다.

실시예 13: 하프늄 카바이드 에어로겔(Hf:C = 1:6) 제조

실시예 1로부터의 폴리(아민산) 용액 6.25 g을 18.75 g의 NMP로 용질 농도 0.025 g/cc로 희석하였다. 폴리(아민산) 용액에 1,2-에폭시부탄(염화하프늄에 대한 몰비: 3.5:1) 1.45 g을 가하였다. 염화하프늄 1.84 g을 2.30 g의 2,4-펜탄디온(염화하프늄에 대한 몰비: 4:1)으로 희석하여 폴리(아민산)/염화하프늄 용액 혼합물에 가하였다. 그후, 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 0.98 g을 용액에 가하여 겔화를 유도하였다. 샘플이 겔화하는데 1 시간이 채 걸리지 않았다. 에어로겔을 아르곤 보호하에 1600 °C에서 3 시간동안 후-경화시켰다.

실시예 14: 탄소 에어로겔 전극 제조

실시예 1로부터의 폴리(아민산) 용액 12.5 g을 12.5 g의 DMAc로 희석하여 0.05 g/cc의 농도로 습윤 겔을 제조하였다. 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 1.96 g 및 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1) 0.60 g을 반응 시스템에 가하였다. 샘플이 겔화하는데 1 시간이 채 걸리지 않았다. 겔내 용매를 초임계 CO_2 건조방법으로 제거하였다. 유도된 에어로겔 샘플을 450 °C에서 30 분동안 후-경화시켰다. 폴리이미드 에어로겔의 밀도는 0.16 g/cc이었다. BET 표면적은 831 m^2/g 이었다.

실시예 15: Ru/탄소 에어로겔(Ru: 3 중량%) 제조

실시예 1로부터의 폴리(아민산) 용액 16.2 g을 13.8 g의 디메틸아세트아미드(DMAc)로 용질 농도 0.05 g/cc로 희석하였다. 염화루테늄($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 0.12 g을 소량의 DMAc로 희석하여 폴리(아민산) 용액에 가하였다. 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 2.35 g, 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1) 1.36 g 및 1,2-에폭시부탄(염화루테늄에 대한 몰비: 8:1) 0.23 g을 반응 시스템에 가하였다. 샘플이 겔화하는데 1 시간이 채 걸리지 않았다. 겔내 용매를 초임계 CO_2 건조방법으로 제거하였다. Ru/폴리이미드 겔을 아르곤 분위기의 보호하에 450 °C에서 20 분동안 어닐링하였다. Ru/폴리이미드 겔을 1.5 mm 두께의 슬라이스로 절단하고, 슬라이스를 0.5 mm 두께의 디스크로 압축하여 밀도를 증가시켰다. 아르곤 기류 보호하에 800 °C에서 3 시간동안 열분해하여 Ru/탄소 에어로겔 전극을 수득하였다. 탄소 에어로겔 디스크의 밀도는 0.5-0.55 g/cm^3 이었다.

실시예 16: Mo/탄소 에어로겔(Mo: 1 중량%) 제조

실시예 1로부터의 폴리(아민산) 용액 16.2 g을 13.8 g의 디메틸아세트아미드(DMAc)로 용질 농도 0.05 g/cc로 희석하였다. 염화몰리브덴(MoCl_5) 0.043 g을 소량의 DMAc로 희석하여 폴리(아민산) 용액에 가하였다. 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 2.35 g, 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1) 1.36 g 및 1,2-에폭시부탄(염화몰리브덴에 대한 몰비: 8:1) 0.091 g을 반응 시스템에 가하였다. 샘플이 겔화하는데 1 시간이 채 걸리지 않았다. 겔내 용매를 초임계 CO_2 건조방법으로 제거하였다. Mo/폴리이미드 겔을 아르곤 분위기의 보호하에 450 °C에서 20 분동안 어닐링하였다. Mo/폴리이미드 겔을 1.5 mm 두께의 슬라이스로 절단하고, 슬라이스를 0.5 mm 두께의 디스크로 압축하여 밀도를 증가시켰다. 아르곤 기류 보호하에 800 °C에서 3 시간동안 열분해하여 Mo/탄소 에어로겔 전극을 수득하였다. 탄소 에어로겔 디스크의 밀도는 0.5-0.55 g/cm^3 이었다.

실시예 17: W/탄소 에어로겔(W: 3 중량%) 제조

실시예 1로부터의 폴리(아민산) 용액 16.2 g을 13.8 g의 디메틸아세트아미드(DMAc)로 용질 농도 0.05 g/cc로 희석하였다. 염화텅스텐(WCl_6) 0.10 g을 소량의 DMAc로 희석하여 폴리(아민산) 용액에 가하였다. 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 2.35 g, 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1) 1.36 g 및 1,2-에폭시부탄(염화텅스텐에 대한 몰비: 8:1) 0.145 g을 반응 시스템에 가하였다. 샘플이 겔화하는데 1 시간이 채 걸리지 않았다. 겔내 용매를 초임

계 CO₂ 건조방법으로 제거하였다. W/폴리이미드 겔을 아르곤 분위기의 보호하에 450 °C에서 20 분동안 어닐링하였다. W/폴리이미드 겔을 1.5 mm 두께의 슬라이스로 절단하고, 슬라이스를 0.5 mm 두께의 디스크로 압축하여 밀도를 증가시켰다. 아르곤 기류 보호하에 800 °C에서 3 시간동안 열분해하여 W/탄소 에어로겔 전극을 수득하였다. 탄소 에어로겔 디스크의 밀도는 0.5-0.55 g/cm³이었다.

실시예 18: Co/탄소 에어로겔(Co: 1 중량%) 제조

실시에 1로부터의 폴리(아민산) 용액 16.2 g을 13.8 g의 디메틸아세트아미드(DMAC)로 용질 농도 0.05 g/cc로 희석하였다. 염화코발트(CoCl₂) 0.0765 g을 소량의 DMAC로 희석하여 폴리(아민산) 용액에 가하였다. 무수 아세트산(AA)(디언하이드라이드에 대한 몰비: 5:1) 2.35 g, 피리딘(PY)(무수 아세트산에 대한 몰비: 1:1) 1.36 g 및 1,2-에폭시부탄(염화코발트에 대한 몰비: 8:1) 0.15 g을 반응 시스템에 가하였다. 샘플이 겔화하는데 1 시간이 채 걸리지 않았다. 겔내 용매를 초임계 CO₂ 건조방법으로 제거하였다. Co/폴리이미드 겔을 아르곤 분위기의 보호하에 450 °C에서 20 분동안 어닐링하였다. 아르곤 기류 보호하에 800 °C에서 3 시간동안 열분해하여 최종 Co/탄소 에어로겔 생성물을 수득하였다.

본 발명의 바람직한 구체예가 특정 용어를 사용하여 기술되었지만, 이러한 설명은 단지 설명만을 위한 것이며, 이후 청구 범위의 범위 또는 정신에서 벗어남이 없이 변형 및 수정될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리(아민산)의 형성을 돕는 조건하에 용매중에서 디아민 모노머 및 방향족 디언하이드라이드 모노머를 접촉시키고;

제 1 용매에서 폴리(아민산)을 탈수제와 접촉시켜 이미드화에 의해 폴리이미드 겔을 형성한 후;

폴리이미드 겔을 초임계 CO₂의 존재하에 건조시켜 폴리이미드 에어로겔을 제공하는 단계를 특징으로 하여, 폴리이미드 에어로겔을 제조하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 제 1 용매가 초임계 CO₂와 혼합되지 않으며, 제 1 용매를 폴리이미드 에어로겔의 건조전에 초임계 CO₂와 혼합되는 제 2 용매로 교환시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 초임계 CO₂ 건조전 또는 후에 폴리이미드 에어로겔을 약 50 내지 약 450 °C의 온도에서 후-경화시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 3 항중 어느 한항에 있어서, 디아민 모노머가 지방족 디아민, 방향족 디아민, 비스(ω -아미노알킬)중결된 폴리실록산 또는 이들의 배합물인 방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 4 항중 어느 한항에 있어서, 디아민 모노머가 두개 이상의 아민 그룹을 가지는 방향족 모노머를 포함하는 방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 방향족 디아민 모노머가 디아민 모노머를 포함하며 하나 이상의 방향족 트리아민 모노머 또는 방향족 테트라민 모노머를 추가로 포함할 수 있는 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 6 항중 어느 한항에 있어서, 방향족 디언하이드라이드가 피로멜리트(pyromellitic) 디언하이드라이드, 3,3'4,4'-비페닐테트라카복실 디언하이드라이드, 3,3'4,4'-벤조페논 테트라카복실 디언하이드라이드 및 2,3,6,7-나프틸렌 테트라카복실산 디언하이드라이드중에서 선택되는 방법.

청구항 8.

제 1 항 내지 7 항중 어느 한항에 있어서, 탈수제가 화학 탈수제인 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 탈수제가 알칸산 무수물과 임의로 치환된 피리딘 및 임의로 치환된 트리알킬 아민중에서 선택된 유기 염기의 혼합물인 방법.

청구항 10.

제 1 항 내지 9 항중 어느 한항에 있어서, 폴리이미드 에어로겔 생성물이 500 m²/g을 초과하는 표면적, 약 5 내지 약 100 nm의 메소다공성 기공 크기 및 좁은 기공 크기 분포를 가지는 방법.

청구항 11.

제 1 항 내지 10 항중 어느 한항에 있어서, 폴리이미드 에어로겔 생성물이 1000 m²/g을 초과하는 표면적, 약 5 내지 약 100 nm의 메소다공성 기공 크기 및 좁은 기공 크기 분포를 가지는 방법.

청구항 12.

폴리이미드 에어로겔을 제공하고;

폴리이미드 에어로겔을 불활성 분위기하에 열분해하여 탄소 에어로겔을 형성하는 단계를 특징으로 하여, 탄소 에어로겔을 제조하는 방법.

청구항 13.

폴리(아민산)의 형성을 돕는 조건하에 용매중에서 디아민 모노머 및 방향족 디언하이드라이드 모노머를 접촉시키고;

용매에서 폴리(아민산)을 탈수제와 접촉시켜 이미드화에 의해 폴리이미드를 형성한 후;

폴리이미드 겔을 초임계 CO₂의 존재하에 건조시켜 폴리이미드 에어로겔을 제공하며;

폴리이미드 에어로겔을 불활성 분위기하에 열분해하여 탄소 에어로겔을 형성하는 단계를 특징으로 하여, 탄소 에어로겔을 제조하는 방법.

청구항 14.

제 12 항 또는 13 항에 있어서, 제 1 용매가 초임계 CO₂와 혼화되지 않으며, 제 1 용매를 폴리이미드 에어로겔의 건조전에 초임계 CO₂와 혼화되는 제 2 용매로 교환시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 15.

제 12 항 또는 13 항에 있어서, 초임계 CO₂ 건조전 또는 후에 폴리이미드 에어로겔을 약 50 내지 약 450 °C의 온도에서 후-경화시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 16.

제 13 항 내지 15 항중 어느 한항에 있어서, 디아민 모노머가 지방족 디아민, 방향족 디아민, 비스(ω -아미노알킬)종결된 폴리실록산 또는 이들의 배합물인 방법.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 방향족 디아민 모노머가 방향족 디아민 모노머를 포함하며 하나 이상의 방향족 트리아민 모노머 또는 방향족 테트라민 모노머를 추가로 포함할 수 있는 방법.

청구항 18.

제 13 항 내지 17 항중 어느 한항에 있어서, 방향족 디엔하이드라이드가 임의로 치환된 피로멜리트 디엔하이드라이드, 임의로 치환된 3,3',4,4'-비페닐테트라카복실 디엔하이드라이드, 임의로 치환된 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카복실 디엔하이드라이드 및 임의로 치환된 2,3,6,7-나프틸렌 테트라카복실산 디엔하이드라이드중에서 선택되는 방법.

청구항 19.

제 13 항 또는 14 한항에 있어서, 탈수제가 화학 탈수제인 방법.

청구항 20.

제 19 항에 있어서, 탈수제가 알칸산 무수물과 임의로 치환된 피리딘 및 임의로 치환된 트리알킬 아민중에서 선택된 유기 염기의 혼합물인 방법.

청구항 21.

제 13 항 내지 20 항중 어느 한항에 있어서, 탄소 에어로겔 생성물이 400 m²/g을 초과하는 표면적, 약 5 내지 약 100 nm의 메소다공성 기공 크기 및 좁은 기공 크기 분포를 가지는 방법.

청구항 22.

제 13 항 내지 21 항중 어느 한항에 있어서, 탄소 에어로겔 생성물이 약 500 내지 약 1200 m²/g의 표면적, 약 5 내지 약 100 nm의 메소다공성 기공 크기 및 좁은 기공 크기 분포를 가지는 방법.

청구항 23.

제 13 항 내지 22 항중 어느 한항에 있어서, 탄소 에어로겔이 약 0.01 내지 약 15 중량%의 질소를 추가로 포함하는 방법.

청구항 24.

제 13 항 내지 23 항중 어느 한항에 있어서, 탄소 에어로겔의 조성물이 700 °C의 열분해 온도에서 약 9 중량% 이하의 질소 또는 900 °C의 열분해 온도에서 약 6.5 중량% 이하의 질소를 포함하는 방법.

청구항 25.

폴리(아민산)의 형성을 돕는 조건하에 용매중에서 디아민 모노머 및 방향족 디엔하이드라이드 모노머를 접촉시키고;

가용성 금속 이온염 및 폴리(아민산)을 용매에 용해시키며;

폴리(아민산)과 가용성 금속 이온염의 용액을 탈수제와 접촉시켜 폴리(아민산)의 이미드화에 의해 폴리이미드 겔을 형성한 후;

폴리이미드 겔을 초임계 CO₂의 존재하에 건조시켜 폴리이미드 에어로겔을 제공하며;

유도된 에어로겔을 불활성 분위기의 보호하에 열분해하여 고분산 전이 금속 입자를 가지는 탄소 에어로겔을 형성하는 단계를 특징으로 하여, 분산된 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔을 제조하는 방법.

청구항 26.

폴리(아민산)의 형성을 돕는 조건하에 용매중에서 디아민 모노머 및 방향족 디엔하이드라이드 모노머를 접촉시키고;

가용성 금속 이온염 및 폴리(아민산)을 용매에 용해시키며;

폴리(아민산)과 가용성 금속 이온염의 용액을 탈수제와 접촉시켜 폴리(아민산)의 이미드화에 의해 폴리이미드 겔을 형성한 후;

적어도 일부의 가용성 금속염을 폴리이미드 겔상에 침전시키고;

폴리이미드 겔을 초임계 CO₂의 존재하에 건조시켜 폴리이미드 에어로겔을 제공하며;

유도된 에어로겔을 불활성 분위기의 보호하에 열분해하여 고분산 전이 금속 입자를 가지는 탄소 제로겔-에어로겔을 형성하는 단계를 특징으로 하여, 고분산 금속 입자가 함침된 탄소 제로겔-에어로겔 하이브리드를 제조하는 방법.

청구항 27.

폴리(아민산)의 형성을 돕는 조건하에 용매중에서 디아민 모노머 및 방향족 디엔하이드라이드 모노머를 접촉시키고;

에폭사이드 화합물 대 금속 이온의 몰비가 약 1 대 약 8이 되도록 가용성 금속 이온염, 에폭사이드 화합물 및 폴리(아민산) 용액을 제조하며;

폴리(아민산), 에폭사이드 화합물 및 가용성 금속 이온염 용액을 탈수제와 접촉시켜 폴리(아민산)의 이미드화에 의해 폴리이미드 겔을 형성한 후;

폴리이미드 겔을 초임계 CO₂의 존재하에 건조시켜 폴리이미드 에어로겔을 제공하며;

유도된 에어로겔을 불활성 분위기의 보호하에 열분해하여 고분산 전이 금속 입자를 가지는 에어로겔을 형성하는 단계를 특징으로 하여, 금속 카바이드 에어로겔, 금속 카바이드-탄소 에어로겔 또는 고분산 금속 입자가 함침된 탄소 에어로겔을 제조하는 방법.

청구항 28.

제 25 항 내지 27 항중 어느 한항에 있어서, 제 1 용매가 초임계 CO₂와 혼화되지 않으며, 제 1 용매를 폴리이미드 에어로겔의 건조전에 초임계 CO₂와 혼화되는 제 2 용매로 교환시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 29.

제 25 항 내지 27 항중 어느 한항에 있어서, 금속이 Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Si, Sn, Pb, Sb, Bi, Hf, Ba, Al, B, P, As 및 이들의 조합으로 구성된 그룹중에서 선택되는 방법.

청구항 30.

제 27 항에 있어서, 에폭사이드가 2 내지 약 20 개의 탄소원자를 가지는 1,2-에폭시알칸인 방법.

청구항 31.

제 27 항 또는 30 항에 있어서, 에폭사이드가 1,2-에폭시부탄 및 1,2-에폭시프로판으로 구성된 그룹중에서 선택되는 방법.

청구항 32.

제 27 항, 30 항 및 31 항중 어느 한항에 있어서, 에폭사이드 화합물이 탈이온수와의 혼합물로서 폴리이미드 겔화후 반응에 첨가되는 방법.

청구항 33.

제 27 항, 30 항 내지 32 항중 어느 한항에 있어서, 에폭사이드 대 금속 이온의 비가 약 1 대 약 8의 범위인 방법.

청구항 34.

제 27 항, 30 항 내지 33 항중 어느 한항에 있어서, 탈이온수 대 에폭사이드의 비가 약 1 대 약 4인 방법.

청구항 35.

제 28 항에 있어서, 겔화 조절제 대 금속 이온의 몰비가 약 1 대 약 8이 되도록 폴리(아민산) 용액에 겔화 조절제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 36.

제 35 항에 있어서, 겔화 조절제 대 금속 이온의 몰비가 약 1 대 약 4인 방법.

청구항 37.

제 35 항 또는 36 항에 있어서, 겔화 조절제가 임의로 치환된 아세토아세토네이트 또는 임의로 치환된 알킬 아세토아세테이트인 방법.

청구항 38.

제 35 항 내지 37 항중 어느 한항에 있어서, 겔화 조절제가 2,4-펜탄디온 및 에틸 아세토아세테이트로 구성된 그룹중에서 선택되는 방법.

청구항 39.

제 1 항 내지 38 항중 어느 한항에 있어서, 강화제가 초임계 CO₂로 건조시키기 전에 폴리이미드 습윤 겔에 첨가되는 방법.

청구항 40.

제 1 항 내지 39 항중 어느 한항에 있어서, 강화제가 강화 패드, 유기 또는 무기 섬유 탄소 나노튜브, 금속 필터 또는 입자 및 무기 필터 또는 입자중에서 선택되는 방법.

청구항 41.

제 1 항 내지 40 항중 어느 한항에 있어서, 섬유 강화 패드가 폴리머 유기 섬유, 유리 섬유, 세라믹 섬유, 탄소 전구체 섬유 및 바이오폴리머 섬유로 구성된 부직 또는 직조 섬유 강화재중에서 선택되는 방법.

청구항 42.

제 1 항 내지 41 항중 어느 한항에 있어서, 실질적으로 완전한 이미드화를 유도하기 위하여 승온에서 후-경화하는 단계를 추가로 포함하고, 후 경화 단계는

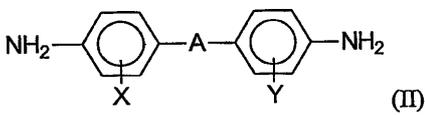
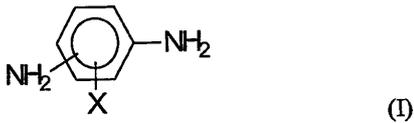
- (a) 용매 제거 단계전에 약 20 내지 약 4000 psi의 압력하에 수행되거나,
- (b) 용매 제거 단계후에 불활성 분위기하 또는 진공중에 약 50 내지 약 450 °C의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 43.

제 1 항 내지 42 항중 어느 한항에 있어서, 디아민 모노머가 식 H₂N-X-NH₂로 표시되며, 여기에서 X는 임의로 치환될 수 있는 이작용성 헤테로방향족 그룹, 이작용성 방향족 탄화수소 그룹, 아미노-중결된 폴리실록산 또는 이작용성 지방족 탄화수소 그룹을 나타내는 방법.

청구항 44.

제 43 항에 있어서, 방향족 디아민이 화학식 (I) 또는 (II)로 표시되는 방법:



상기 식에서,

X 및 Y는 수소, 할로젠, 카복실, 저급 알킬 및 저급 알콕실 그룹중에서 선택된 일작용성 치환체이며,

X 및 Y는 동일하거나 상이할 수 있고,

A는 -O-, -S-, -CO-, -S-, -SO₂- 및 -CH₂-중에서 선택된 이가 연결 그룹이거나,

A는 단일결합이며,

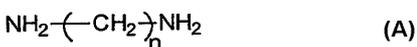
여기에서, 알킬 또는 알콕시는 1 내지 4개의 탄소원자를 가진다.

청구항 45.

제 43 항 또는 44 항에 있어서, 방향족 디아민이 1,4-페닐렌디아민 또는 4,4'-디아미노비페닐인 방법.

청구항 46.

제 43 항에 있어서, 디아민 모노머가 화학식 (A)의 선형 알킬 사슬 단위를 포함하는 방법:

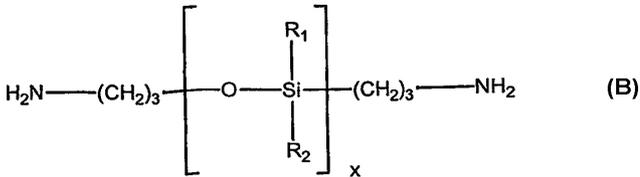


상기 식에서,

n은 1 내지 12의 정수이다.

청구항 47.

제 43 항에 있어서, 디아민 모노머가 화학식 (B)의 아미노 종결된 폴리실록산인 방법:

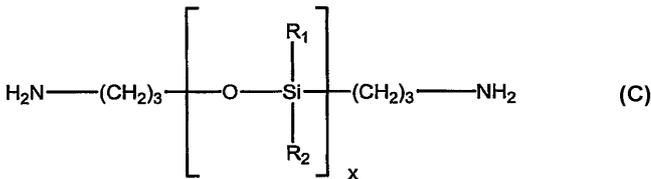


상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 사이클로알킬, 임의로 치환된 사이클로알킬알킬, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 아르알킬 및 임의로 치환된 알콕시로 구성된 그룹중에서 선택된다.

청구항 48.

제 47 항에 있어서, 아미노 종결된 폴리실록산이 하기 화학식 (C)의 열적으로 안정한 폴리실록산인 방법:

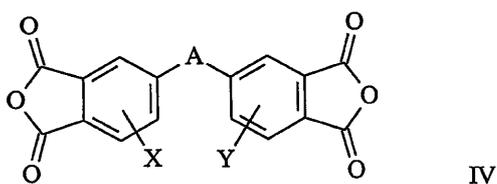
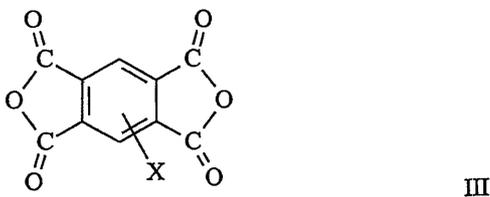


상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 탄소원자수 1 내지 약 12의 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 페닐로 구성된 그룹중에서 선택된다.

청구항 49.

제 1 항 내지 48 항중 어느 한항에 있어서, 방향족 디엔하이드라이드가 화학식 (III) 또는 (IV)로 표시되는 모노머인 방법:



상기 식에서,

X 및 Y는 수소, 할로젠, 카복실, 알킬 및 알콕시 그룹중에서 선택된 일작용성 치환체이며,

X 및 Y는 동일하거나 상이할 수 있고,

A는 -O-, -S-, -CO-, -S-, -SO₂- 및 -CH₂-중에서 선택된 이가 연결 그룹이거나,

A는 단일결합이다.

청구항 50.

제 49 항에 있어서, 방향족 디엔하이드라이드가 임의로 치환된 피로멜리트 디엔하이드라이드, 임의로 치환된 3,3'4,4'-비페닐테트라카복실 디엔하이드라이드, 임의로 치환된 3,3'4,4'-벤조페논 테트라카복실 디엔하이드라이드 및 임의로 치환된 2,3,6,7-나프틸렌 테트라카복실산 디엔하이드라이드로 구성된 그룹중에서 선택되는 방법.

청구항 51.

제 1 항 내지 50 항중 어느 한항에 있어서, 탈수체가 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 n-부티르산, 무수 벤조산, 무수 트리플루오로아세트산 및 삼염화인으로 구성된 그룹중에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 방법.

청구항 52.

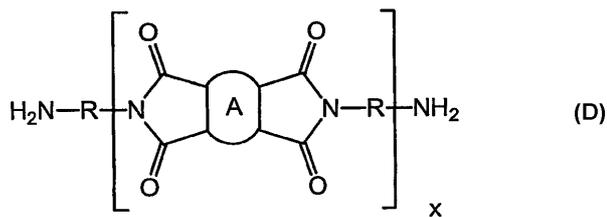
제 43 항에 있어서, 유기 염기가 임의로 치환된 모노-, 디- 및 트리알킬아민, 임의로 치환된 피리딘, 임의로 치환된 이소퀴놀린, 임의로 치환된 모르폴린, 임의로 치환된 피페라딘 및 임의로 치환된 피페라진중에서 선택되는 방법.

청구항 53.

적어도 하나의 폴리이미드 폴리머를 포함하는 폴리이미드 에어로겔.

청구항 54.

제 53 항에 있어서, 적어도 하나의 폴리이미드 폴리머가 하기 화학식 (D)의 폴리이미드인 방법:



상기 식에서,



는 임의로 치환된 아릴 그룹, 임의로 치환된 알리사이클릭 그룹, 임의로 치환된 헤테로아릴 그룹 또는 임의로 치환된 헤테로알리사이클릭 그룹을 나타내고,

R은 임의로 치환된 이작용성 아릴, 임의로 치환된 이작용성 알킬렌, 임의로 치환된 이작용성 알리사이클릭 탄화수소 그룹, 임의로 치환된 이작용성 헤테로아릴 또는 이들의 조합을 나타내며,

x는 약 2보다 큰 수이다.

청구항 55.

제 1 항의 방법에 의해 제조된 폴리이미드 에어로겔.

청구항 56.

제 53 항 내지 55 항중 어느 한항에 있어서, 밀도가 0.3 g/cc 이하인 폴리이미드 에어로겔.

청구항 57.

제 53 항 내지 56 항중 어느 한항에 있어서, 밀도가 0.01 내지 0.2 g/cc인 폴리이미드 에어로겔.

청구항 58.

제 53 항 내지 57 항중 어느 한항에 있어서, 일드 강도가 약 1 MPa 이하인 폴리이미드 에어로겔.

청구항 59.

제 53 항 내지 58 항중 어느 한항에 있어서, 표면적이 약 400 m²/g 보다 큰 폴리이미드 에어로겔.

청구항 60.

제 53 항 내지 59 항중 어느 한항에 있어서, 표면적이 약 500 내지 약 1200 m²/g인 폴리이미드 에어로겔.

청구항 61.

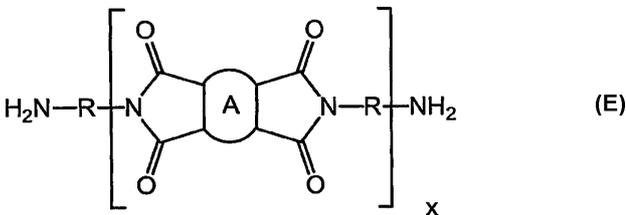
제 53 항 내지 60 항중 어느 한항에 있어서, 평균 기공 크기가 약 1 내지 약 100 nm인 폴리이미드 에어로겔.

청구항 62.

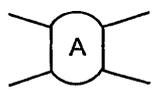
제 53 항 내지 61 항중 어느 한항에 있어서, 평균 기공 크기가 약 10 내지 약 40 nm인 폴리이미드 에어로겔.

청구항 63.

제 53 항 내지 62 항중 어느 한항에 있어서, 화학식 (E)에 따른 폴리이미드 에어로겔:



상기 식에서,



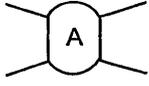
는 임의로 치환된 아릴 그룹, 임의로 치환된 알리사이클릭 그룹, 임의로 치환된 헤테로아릴 그룹 또는 임의로 치환된 헤테로알리사이클릭 그룹을 나타내고,

R은 임의로 치환된 이작용성 아릴, 임의로 치환된 이작용성 알킬렌 또는 이들의 조합을 나타내며,

x는 약 2보다 큰 수이다.

청구항 64.

제 63 항에 있어서,



가 페닐 또는 비페닐을 나타내고,

R이 페닐, 비페닐 또는 C₁₋₁₂ 알킬렌을 나타내며,

x가 약 5보다 큰 수를 나타내는 폴리이미드 에어로겔.

청구항 65.

제 12 항 내지 24 항중 어느 한항의 방법에 의해 제조된 탄소 에어로겔.

청구항 66.

폴리이미드 에어로겔을 불활성 분위기하에 약 500 내지 약 1600 °C의 온도에서 열분해하여 제조된 탄소 에어로겔.

청구항 67.

탄소 및 질소를 포함하며, 질소가 적어도 0.01 중량%인 탄소 에어로겔.

청구항 68.

제 67 항에 있어서, 전기전도성인 탄소 에어로겔.

청구항 69.

제 67 항 또는 68 항에 있어서, 무정형 탄소, 미정질 탄소 또는 이들의 조합물을 포함하며 일드 강도가 적어도 1 MPa인 탄소 에어로겔.

청구항 70.

제 67 항 내지 69 항중 어느 한항에 있어서, 약 0.1 내지 약 15 중량%의 질소를 포함하는 탄소 에어로겔.

청구항 71.

제 67 항 내지 70 항중 어느 한항에 있어서, 약 2 내지 약 8 중량%의 질소를 포함하는 탄소 에어로겔.

청구항 72.

제 67 항 내지 71 항중 어느 한항에 있어서, 밀도가 약 1.0 g/cc 이하인 탄소 에어로겔.

청구항 73.

제 67 항 내지 72 항중 어느 한항에 있어서, 밀도가 약 0.01 내지 0.8 g/cc인 탄소 에어로겔.

청구항 74.

제 67 항 내지 73 항중 어느 한항에 있어서, 평균 기공 크기가 약 5 내지 약 50 nm인 탄소 에어로겔.

청구항 75.

제 67 항 내지 74 항중 어느 한항에 있어서, 표면적이 약 400 m²/g 이상인 탄소 에어로겔.

청구항 76.

제 67 항 내지 75 항중 어느 한항에 있어서, 표면적이 약 600 내지 약 1200 m²/g인 탄소 에어로겔.

청구항 77.

제 67 항 내지 76 항중 어느 한항에 있어서, 에어로겔의 기공에 분산된 금속 나노입자를 추가로 포함하는 탄소 에어로겔.

청구항 78.

제 77 항에 있어서, 탄소 대 금속의 비가 약 1:1 내지 약 1000:1인 탄소 에어로겔.

청구항 79.

제 77 항 또는 78 항에 있어서, 금속이 Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Si, Sn, Pb, Sb, Nb, Bi, Hf, Ba, Al, B, P, As 및 이들의 조합으로 구성된 그룹중에서 선택되는 탄소 에어로겔.

청구항 80.

탄소 및 적어도 하나의 금속을 포함하며 제 25 항 내지 27 항중 어느 한항의 방법에 의해 제조된 복합 탄소 에어로겔.

청구항 81.

질소 도핑된 탄소 에어로겔 도메인, 금속 카바이드 도메인 또는 이들의 조합을 포함하는 복합 금속-탄소 에어로겔.

청구항 82.

제 80 항 또는 81 항에 있어서, 탄소 에어로겔과 금속 카바이드 에어로겔의 상호통과 네트워크를 포함하는 복합 금속-탄소 에어로겔.

청구항 83.

제 80 항 내지 82 항중 어느 한항에 있어서, 0.1 내지 약 15%의 질소를 추가로 포함하는 복합 금속-탄소 에어로겔.

청구항 84.

제 80 항 내지 83 항중 어느 한항에 있어서, 일드 강도가 적어도 1 MPa인 복합 금속-탄소 에어로겔.

청구항 85.

제 80 항 내지 84 항중 어느 한항에 있어서, 평균 기공 크기가 약 5 내지 약 50 nm인 복합 금속-탄소 에어로겔.

청구항 86.

제 80 항 내지 85 항중 어느 한항에 있어서, 표면적이 약 100 내지 약 1000 m²/g인 복합 금속-탄소 에어로겔.

청구항 87.

제 80 항 내지 86 항중 어느 한항에 있어서, 표면적이 약 200 내지 약 600 m²/g인 복합 금속-탄소 에어로겔.

청구항 88.

제 80 항 내지 87 항중 어느 한항에 있어서, 복합 에어로겔의 금속 카바이드 성분의 금속과 동일하거나 상이할 수 있는 제 2 금속의 나노입자가 에어로겔의 기공을 통해 분산되어 있는 복합 금속-탄소 에어로겔.

청구항 89.

제 88 항에 있어서, 제 2 금속이 Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Si, Sn, Pb, Sb, Nb, Bi, Hf, Ba, Al, B, P, As 및 이들의 조합으로 구성된 그룹중에서 선택되는 복합 금속-탄소 에어로겔.

청구항 90.

제 80 항에 있어서, 전기전도성인 복합 금속-탄소 에어로겔.

청구항 91.

제 81 항 내지 89 항중 어느 한항에 있어서, 전기전도성인 복합 금속-탄소 에어로겔.

청구항 92.

제 27 항의 방법에 의해 제조된 금속 카바이드 에어로겔.

청구항 93.

제 92 항에 있어서, 0.1 내지 약 15%의 질소를 추가로 포함하는 금속 카바이드 에어로겔.

청구항 94.

제 92 항 또는 93 항에 있어서, 전기전도성인 금속 카바이드 에어로겔.

청구항 95.

제 92 항 내지 94 항중 어느 한항에 있어서, 일드 강도가 적어도 1 MPa인 금속 카바이드 에어로겔.

청구항 96.

제 92 항 내지 95 항중 어느 한항에 있어서, 평균 기공 크기가 약 5 내지 약 50 nm인 금속 카바이드 에어로겔.

청구항 97.

제 92 항 내지 96 항중 어느 한항에 있어서, 표면적이 약 200 m²/g 이상인 금속 카바이드 에어로겔.

청구항 98.

제 92 항 내지 97 항중 어느 한항에 있어서, 표면적이 약 200 내지 약 1000 m²/g인 금속 카바이드 에어로겔.

청구항 99.

제 92 항 내지 98 항중 어느 한항에 있어서, 복합 에어로겔의 금속 카바이드 성분의 금속과 동일하거나 상이할 수 있는 제 2 금속의 나노입자가 에어로겔의 기공을 통해 분산되어 있는 금속 카바이드 에어로겔.

청구항 100.

제 99 항에 있어서, 제 2 금속이 Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Si, Sn, Pb, Sb, Nb, Bi, Hf, Ba, Al, B, P, As 및 이들의 조합으로 구성된 그룹중에서 선택되는 복합 금속 카바이드 에어로겔.

청구항 101.

제 26 항의 방법에 의해 제조된 제로겔/에어로겔 하이브리드.

청구항 102.

각각 에어로겔의 기공에 분산된 금속 입자를 가질 수 있는 폴리이미드 에어로겔, 탄소 및 질소를 포함하는 탄소 에어로겔, 금속 카바이드 에어로겔 및 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔중에서 선택된 적어도 하나의 에어로겔을 포함하는 제품.

청구항 103.

제 102 항에 있어서, 에어로겔이 제 53 항 내지 101 항중 어느 한항에 의해 제공된 에어로겔중에서 선택되는 제품.

청구항 104.

각각 에어로겔의 기공에 분산된 금속 입자를 가질 수 있는 탄소 및 질소를 포함하는 탄소 에어로겔, 금속 카바이드 에어로겔 및 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔중에서 선택된 적어도 하나의 에어로겔로 구성된 전극.

청구항 105.

제 104 항에 있어서, 에어로겔이 제 65 항 내지 101 항중 어느 한항에 의해 제공된 에어로겔중에서 선택되는 전극.

청구항 106.

각각 에어로겔의 기공에 분산된 금속 입자를 가질 수 있는 탄소 및 질소를 포함하는 탄소 에어로겔, 금속 카바이드 에어로겔 및 하이브리드 탄소-금속 카바이드 에어로겔중에서 선택된 적어도 하나의 에어로겔로 구성된 하나 이상의 전극을 포함하는 전기화학 셀.

청구항 107.

제 106 항에 있어서, 에어로겔이 제 65 항 내지 101 항중 어느 한항에 의해 제공된 에어로겔중에서 선택되는 전기화학 셀.

청구항 108.

제 106 항에 있어서, 배터리, 캐패시터, 슈퍼캐패시터, 연료 전지 및 용량식 탈이온화 셀중에서 선택되는 전기화학 셀.

청구항 109.

탄소, 금속 카바이드, 금속 입자가 분산되어 있는 복합 탄소-금속 카바이드 에어로겔 또는 금속 카바이드 에어로겔을 포함하는 담지된 금속 촉매.

요약

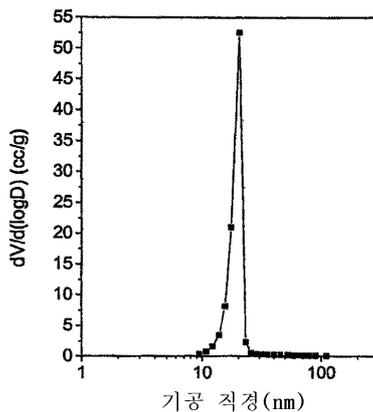
방향족 디엔하이드라이드 및 방향족 디아민 또는 배합된 방향족 및 지방족 디아민으로 구성된 폴리이미드 에어로겔의 제조방법이 개시된다. 리지드 방향족 디아민 및 방향족 디엔하이드라이드로 구성된 폴리이미드 에어로겔로부터 유도된 탄소 에어로겔의 제조방법이 또한 개시된다. 마지막으로, 리지드 방향족 디아민 및 방향족 디엔하이드라이드로 구성된 폴리이미드 에어로겔로부터 유도되는 금속 카바이드 에어로겔 및 고분산 전이 금속 클러스터가 함침된 탄소 에어로겔 또는 제로겔-에어로겔 하이브리드가 개시된다. 폴리이미드 에어로겔 및 폴리이미드 에어로겔 유도체는 단일 분산된 기공 크기 분포 및 평균 기공 크기가 10 내지 30 nm인 상호연결 메소기공으로 구성된다. 겔 밀도는 0.008 g/cc로 낮을 수 있고, 이용가능한 표면적은 1300 m²/g으로 높을 수 있다.

대표도

도 1

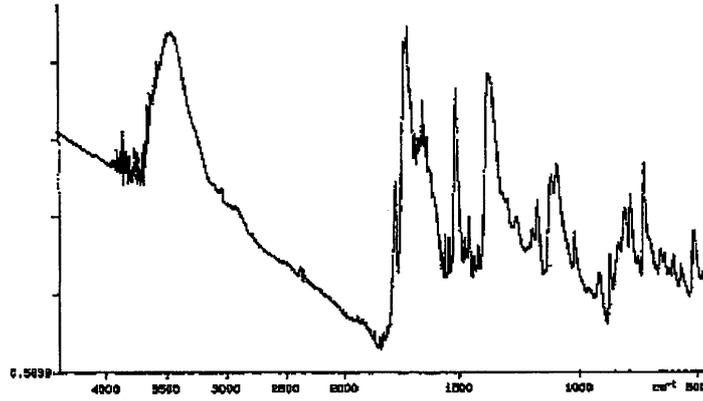
도면

도면1



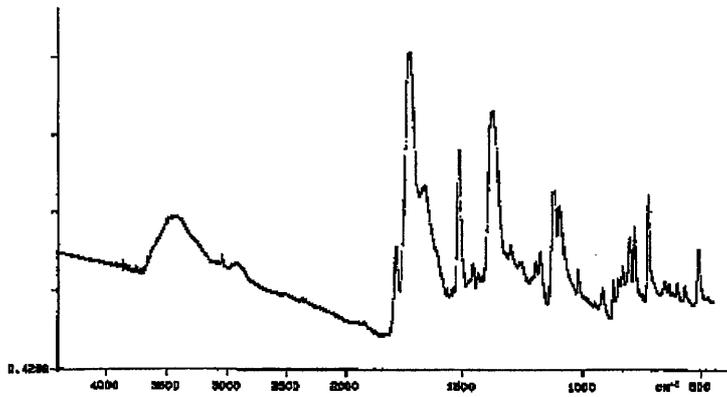
ASP-9
1159 m²/g
5.65 cc/g
19.5 nm

도면2a



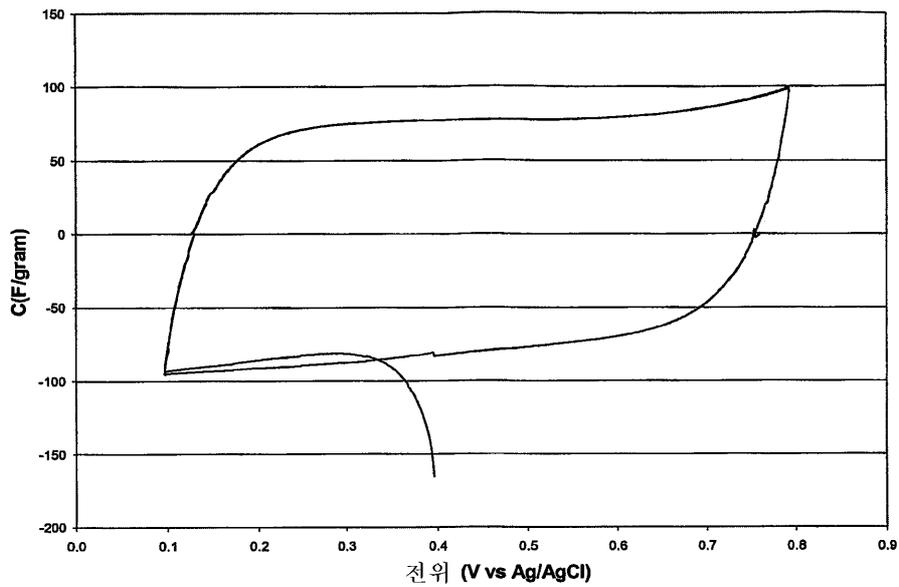
99/06/12 13:24
X: 64 scans, 4.0cm⁻¹

도면2b

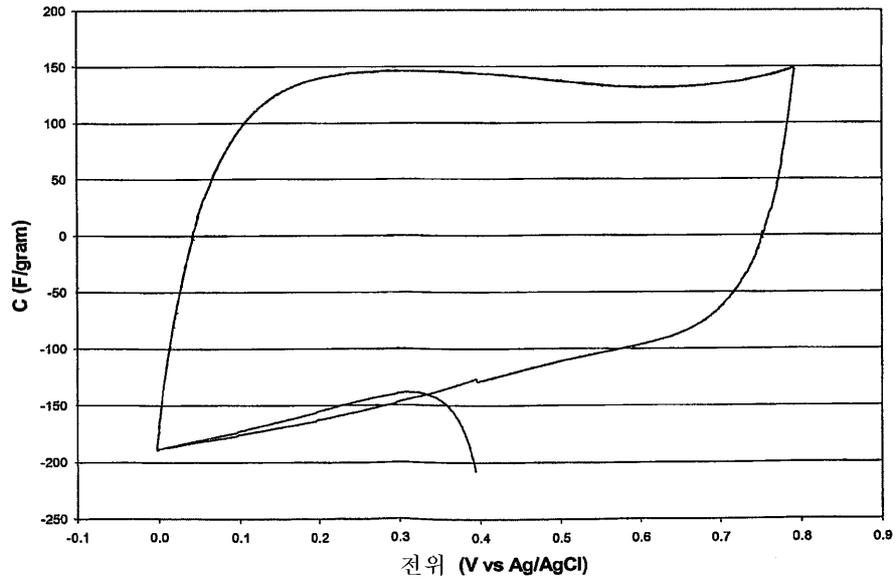


99/06/12 14:00
X: 64 scans, 4.0cm⁻¹

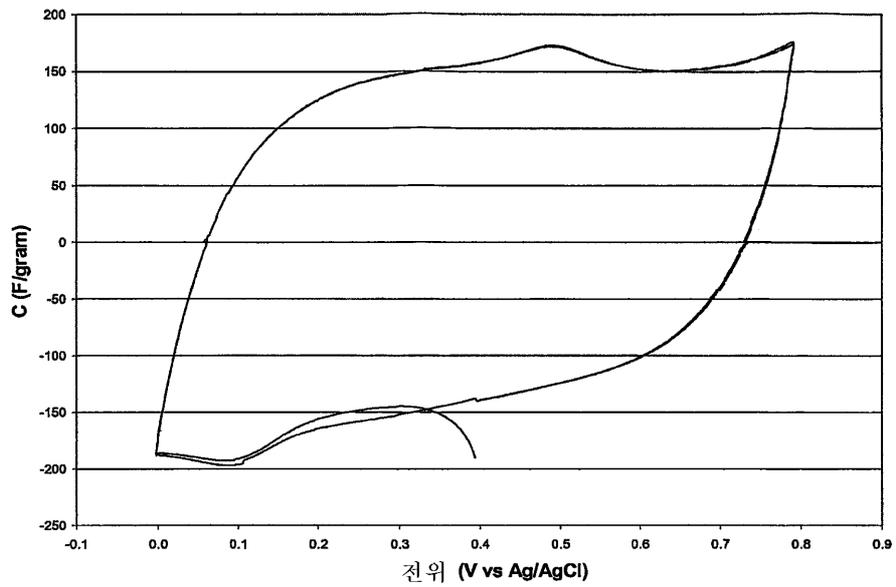
도면3



도면4



도면5



도면6

