



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월23일
 (11) 등록번호 10-0769531
 (24) 등록일자 2007년10월17일

(51) Int. Cl.

C01B 31/04(2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7006684
 (22) 출원일자 2002년05월24일
 심사청구일자 2005년09월22일
 번역문제출일자 2002년05월24일
 (65) 공개번호 10-2002-0053883
 공개일자 2002년07월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/CH2000/000514
 국제출원일자 2000년09월22일
 (87) 국제공개번호 WO 2001/38220
 국제공개일자 2001년05월31일

(30) 우선권주장
 2165/99 1999년11월26일 스위스(CH)

(56) 선행기술조사문헌

CA2246953 A

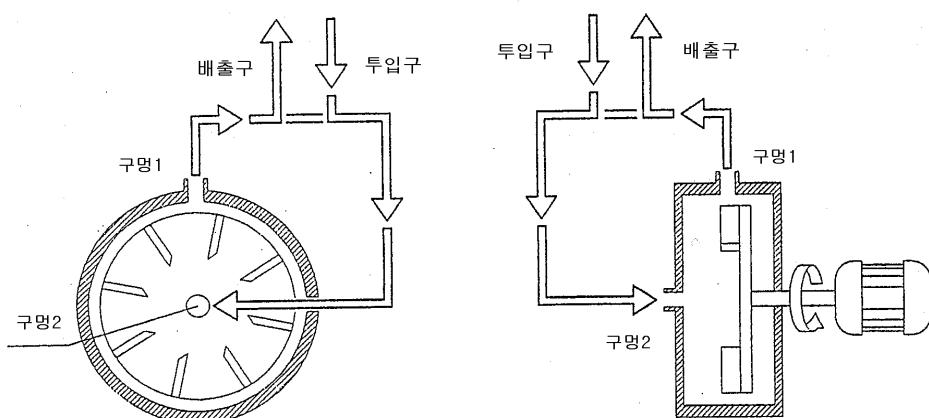
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이종국

(54) 벌크 밀도가 증가된 흑연 분말의 제조 방법**(57) 요 약**

본 발명은 임의의 크기 분포를 갖는 합성 및/또는 천연 흑연 분말, 바람직하게는 고순도 흑연 분말의 스코트 밀도를 증가시키기 위한 방법에 관한 것으로서, 상기 흑연 분말을 자발적 표면 처리하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 분말은 특히 분산물, 증가된 흑연/바인더 비와 전기전도도 및 열전도도를 갖는 코팅물, 금속 기판 상의 기밀성(gas-tight) 및 액밀성(liquid-tight) 코팅물, 그리고 열가소성 또는 듀로플라스틱(duroplastic) 흑연-고분자 복합체의 제조에 사용되거나, 비철 금속 소결재의 제조에 사용된다.

대표도 - 도1

(56) 선 행 기술 조사 문현

JP06100727 A

JP02083205 A

JP08298117 A

JP08213020 A

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그러나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 안티구와바부다, 알제리, 벨리제, 모잠비크

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스

OA OAPI특허 : 부르카나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

특허청구의 범위

청구항 1

입자의 크기 분포의 소판형(platelet-shaped) 흑연 분말들의 스코트 밀도(Scott density)를 증가시키기 위한 방법으로서,

상기 흑연 분말은 합성 및/또는 천연 흑연 소판형 흑연 분말이며, 상기 소판형 흑연 분말은, 개개의 소판형 입자들이 측정된 속도(measured speed)로 서로 충돌하여 불규칙적인 입자 윤곽이 연마되고(abraded) 모서리가 둥글게 되지만(rounded-off) 입자의 소판 형상은 유지되는, 자발적 표면 처리를 거쳐서, 분쇄 효과의 발생 없이 상기 입자들의 표면 구조가 변화하고, 입자의 응집은 발생하지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 따라 제조된 흑연 분말을, 열가소성 또는 열경화성의 흑연/고분자 복합체의 제조를 위해 사용하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 흑연 분말은 1.80 내지 2.27 g/cm³의 자일렌 밀도, 및 c/2값이 0.3354 내지 0.3360 nm이고 L_c값이 40 nm보다 큰(L_c>40nm) 결정구조를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 흑연 분말은 150 μm 이하의 입자크기를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 자발적 표면 처리는, 최초 분말의 스코트 밀도 및/또는 충전 밀도(tamped density)가 적어도 10% 내지 100% 증가할 때까지 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 자발적 표면 처리가 불활성 운반기체 내에서 운반기체의 보조 하에 크기가 100 μm 미만인 흑연 분말 입자를 유동화시키거나 분산시킴에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 자발적 표면 처리가, 회전하는 기계적 도구로, 크기 300 μm 미만의 흑연 분말 입자를 분산시킴에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

고형분 함량을 증가시킨, 액상 매질 내의 분산물 제조를 위해, 제1항에 따라 제조된 흑연 분말을 사용하는 방법.

청구항 9

제1항에 따라 제조된 흑연 분말을 수성 분산물 또는 용매계 분산물 내의 안료로서 사용하는 방법.

청구항 10

수성 또는 용매계 매질 내, 제1항에 따른 흑연계 탄소와 고분자 바인더의 혼합물을 함유하는 분산물을, 금속박(metal foil) 및 금속판(metal plate)에의 도포(application), 또는, 금속 기판 상에 흑연/바인더의 비율이 증가되고 전기 전도도 및 열 전도도가 증가된 코팅물의 제조를 위해 사용하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속 기판은 리튬 이온 전지의 음전극(negative electrode)으로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제2항에 있어서,

상기 흑연 분말은 고분자 전해질 연료 전지 기술에서의 양극성판(bipolar plate)으로서 사용하며,

상기 흑연 분말은 선택에 따라 더 압축되어 기밀(gas tight)한, 전기 전도성 흑연판이 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

비철 금속 소결재의 제조를 위해 제1항에 따라 제조된 흑연 분말을 사용하는 방법.

청구항 14

제2항 또는 제8항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법에 따라 생산되는 물품.

청구항 15

삭제

명세서

기술 분야

<1>

본 발명은 벌크 밀도가 증가된 흑연 분말의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 특히 분말형 흑연 물질의 자발적 표면 처리(autogenous surface treatment)에 관한 것으로, 상기 흑연 물질의 벌크 밀도 및 충전 밀도를 현저하게 증가시키고, 개개의 흑연 분말 입자의 물리적-기계적 상호작용의 결과로 다른 중요한 물성들이 유리하게 개질되는 흑연 분말의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2>

흑연 물질, 특히 흑연 함량이 높은 흑연 물질은 이미 알려져 있고, 다양한 방법으로 산업에 이용된다. 고순도의 흑연계 탄소(graphitic carbon)는 자일렌 밀도(단결정 밀도 또는 진밀도(real density)라고도 함)가 1.80 내지 2.27 g/cm³이고, c/2값이 0.3354 내지 0.3360 nm이고 L_c값이 40 nm보다 큰(L_c > 40 nm) 것을 특징으로 하는 결정구조를 가진다. 이들 물질은 천연 자원으로부터 채취되어 농축 및 정제하거나, 또는 고온 공정에서 비정질 탄소 제품으로부터 합성 방법으로 제조된다. 이어지는 분쇄공정을 통해 상기 탄소 물질의 평균 입자 크기가 각각 다른 분말상 물질을 제조할 수 있다. 분말에 대한 입자의 크기는 일반적으로 임의의 입자 크기 분포의 평균 값이다. 특별한 목적으로 사용되는 입자 크기 분포는 사용 의도뿐만 아니라 흑연 물질의 조성 및 관련된 성질에 따라 다르다.

<3>

상기 입자는 항상 소판형(platelet-like) 형태로, 자일렌 밀도 및 L_c값이 높을 수록 입자의 이방성(anisotropy)이 더욱 뚜렷하다. 예를 들어, 레이저 회절 분석으로 측정한 입자의 크기가 100 μm 미만인 입자를 포함하는 이러한 물질들의 스코트(Scott) 밀도(벌크 밀도라고도 함)가 보통 0.25 g/cm³ 미만이고, 상기 물질의 스코트 밀도는 입자 크기가 작을수록 더 낮다. 미분에 의해 입자를 분쇄하면 일반적으로 스코트 밀도가 낮아진다. 이러한 스코트 밀도는 최적화된 입자 크기 분포에 의하여 다소 증가될 수도 있다. 따라서, 예를 들면 입자 크기가 100 μm 미만인 분말의 굵고 미세한 부분들로 이루어진 최적 조성물의 경우, 스코트 밀도가 최대 0.3 g/cm³인 조성물을 얻을 수 있다.

- <4> 충전 밀도(tamped density), 압축률, 및 고분자 수지 및 오일과 같은 액체, 및 유기 용매 및 수계 시스템에 대한 흡수 능력도 흑연 분말의 중요한 성질들이다. 이러한 성질들은 흑연 분말의 조성, 특히 입자 크기 분포와 관련이 있다.
- <5> 놀랍게도, 흑연 분말 입자들이 적정 속도로 충분한 시간 동안 서로 충돌하는 표면 처리를 실행하는 경우, 임의의 입자 크기 분포를 갖는 특정 흑연 분말에 대한 스코트 밀도값이 상당히 증가한다는 것이 밝혀졌다. 이러한 충돌 및 관련 상호 물리-기계적 작용이 흑연 입자의 구조 또는 표면을 변화시켜 스코트 밀도를 상당히 증가시키게 되는 것이다. 또한, 상기 언급한 다른 성질들 역시 상당한 범위로 바뀐다.
- <6> 전자 현미경으로 관찰해 보면, 공정처리 하지 않은 분쇄된 소판형의 흑연 입자는 불규칙한 형태와 뾰족한 모서리를 갖고 있다. 본 발명의 처리에 의하여 상기 흑연 입자의 불규칙한 윤곽은 연마되고, 모서리는 둥글게 된다. 에너지 공급량(energy dose)을 적절히 최적화시키면, 벌크 밀도의 눈에 띄는 저하를 가져오는 다른 기계적 처리에 의해 발생하는 분쇄효과를 감소 또는 최소화시킨다. 입자들의 마모는 분진을 발생시키며, 이는 최소의 분쇄효과와 함께, 입자 크기 및 스코트 밀도(벌크 밀도)에서의 약간의 감소를 초래하지만, 이러한 입자 크기 효과보다는, 본 발명에 따른 처리가 가져오는 스코트 밀도 및 다른 특성에서의 현저하게 큰 총 증가(total increase)가 훨씬 더 크다. 본 발명은 입자 윤곽(particle contours)에서의 관찰된 변화에 의해 적어도 부분적으로 설명될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 상세한 설명

- <7> 이하 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- <8> 본 발명은 임의의 입자 크기 분포를 갖는 흑연 분말의 스코트 밀도를 증가시키기 위한 방법에 관한 것으로서, 탄소 분말이 자발적 표면 처리되는 것을 특징으로 한다.
- <9> 상기 자발적 표면 처리 공정은 각각의 분말 입자들을 측정된 속도(measured speed)로 충돌시키는 공정을 포함하며, 상기 공정을 통하여 개개 입자들의 관련된 상호 물리적-기계적 작용의 결과로 그들의 표면 구조는 변화하지만, 개개 입자는 실질적으로 분쇄되지 않은 상태로 남아 있게 된다. 즉, 각 분말 입자들의 실질적인 분쇄효과가 일어나지 않는다. 상기 개개의 입자들의 입자 윤곽 또는 표면 구조상의 변화는 본 발명에 따라 스코트 밀도를 증가시킨다. 상기 자발적 표면 처리가 실행되면, 바람직한 스코트 밀도가 얻어질 때까지 개개의 입자들이 서로 작용한다. 측정된 속도란 개개의 입자들에 충전된 에너지 또는 속도를 상기 입자들이 충격 또는 충돌로 봉괴되지 않도록 조정함으로써, 실제로 분쇄효과를 피하게 되는 것을 의미한다. 이러한 조정은 공정 최적화의 문제로서, 당업자에게 문제가 되는 것은 아니다.
- <10> 본 발명의 자발적 표면 처리에 따라서 임의의 입자 크기 분포를 가진 흑연 분말에 분쇄효과를 최적화하여 얻을 수 있는 스코트 밀도는 최소 10 내지 100% 만큼, 바람직하게는 20 내지 80% 만큼 증가될 수 있다. 이로써, 지금까지 얻지 못한 0.45 g/cm³ 이상의 스코트 밀도를 나타내는 흑연계 물질을 얻을 수 있다.
- <11> 또한, 본 발명에 따라 임의의 입자 크기 분포를 가진 흑연 분말에 분쇄효과를 최적화하여 얻을 수 있는 충전 밀도는 최소 10 내지 100% 만큼, 바람직하게는 20 내지 80% 만큼 증가될 수 있다. 따라서, 지금까지 얻지 못한 최소한 0.90 g/cm³의 충전 밀도를 나타내는 흑연계 물질을 얻을 수 있다.
- <12> 흑연계 물질의 입자 크기가 100 μm 미만인 경우에는, 아래에 서술한 바와 같이, 본 발명의 자발적 표면 처리는 흑연 분말 입자를 불활성 운반 기체 내에서 유동화시키거나 분산시키고, 운반 기체의 보조 하에 가속화하여 실행하는 것이 바람직하다. 이러한 처리의 강도는 탄소 형태, 입자의 질량, 입자의 속도, 및 처리 시마다 사용되는 물질의 양, 즉 기체 내 분산된 유동화 입자의 농도에 의해 결정된다. 이러한 처리의 강도는 사용되는 흑연계 탄소의 유연성(softness), 입자의 질량, 입자의 속도, 및 사용되는 물질의 양에 따라 증가한다. 물질의 입자 크기가 300 μm 미만인 경우에는, 입자의 분산 및 가속은 기계 장치의 회전에 의해, 예를 들어 본 발명에서는 터빈에 의하여 또는 직접 회전 디스크에 의하여 이루어지는 것이 바람직하다.
- <13> 그러나, 상기 처리 강도를 증가시키면 발생하는 분쇄효과 또한 동시에 증가된다. 따라서, 물질의 최대 벌크 밀도를 얻기 위해서, 입자 속도, 입자 질량, 및 물질의 최적화된 파라미터(parameter)로부터 유래된 최대 강도가 존재한다. 작은 입자들의 유착(agglutination)에 의한 응집물(agglomerate)의 생성은, 스코트 밀도에서의 지속된 증가를 가져올 수도 있으나, 관찰되지 않았다. 행해진 어느 실험에서도 처리를 하지 않은 입자들보다 크기가 큰 처리된 입자들은 나타나지 않았다. 처리된 물질들을 전자 주사 현미경으로 분석해 보면 이러한 응집은 관찰되지 않았다.

- <14> 본 발명에 따른 처리는 스코트 밀도를 증가시킬 뿐만 아니라 흑연 분말의 압축성을 증가시키고, 이들의 고분자 바인더 물질, 오일, 유기 용매, 및 수계 시스템과 같은 액체에 대한 흡수 능력을 증진시킨다. 반면에, 흑연계 탄소 물질의 결정화도는 기계적인 표면 처리에 의하여 영향받지 않는다. 미처리된 입자들과 비교해 볼 때, 표면처리된 입자들의 구조적인 파라미터 및 자일렌 밀도 또한 변화하지 않은 상태로 남아 있다.
- <15> 또한, 본 발명에 따른 공정은 임의의 입자 크기 분포의 흑연 분말에 대하여 최적 조건의 분쇄효과를 통해 얻을 수 있는 압축 밀도를 최소 0.5 내지 10% 만큼, 바람직하게는 1 내지 8% 만큼 증가시킨다. 본 발명에 따라 처리한 분말을 2.5 to/cm^3 의 압력 하에 압축하여 주형을 제작하는데 사용하는 경우에는 미처리 물질에 비하여 압축밀도를 훨씬 더 증가시킬 수 있다.
- <16> 뿐만 아니라, 본 발명의 표면 처리된 분말은, 약 10 내지 50% 및 특히 평균 약 20 내지 45% 범위의, 감소된 오일 흡수 능력(oil absorption capacity) 및 바인더 흡수(binder uptake)를 나타내며, 50%의 이상의 값도 수득 가능하다. 이러한 효과는 본 발명의 처리가 입자의 공극율(공극 구조)에 영향을 주지 않기 때문에 나타나는 것이며, 질소 흡착성 및 자일렌 밀도가 거의 변화하지 않는다는 사실이 이를 증명할 수 있다.
- <17> 또한, 흡수 능력이 두드러지게 감소하므로, 액상 매체에서 본 발명에 따라 처리한 흑연 분산물의 점도가 현저하게 낮아지고, 이에 따라 고형분의 함량이 증가된 분산물이 본 발명의 표면처리된 흑연 분말과 함께 제조될 수 있다. 액상 탄소 분산액의 고형분 함량은 본 발명의 표면 처리된 흑연 분말을 사용하여 5% 이상에서 30% 이상까지 증가할 수 있다.
- <18> 본 발명에 따른 용도에 적합한 흑연 분말은 특히 입자 내 흑연함량이 높은 것, 특히 이른바 고순도 흑연이며, 보다 바람직하게는 자일렌 밀도가 1.80 내지 2.27 g/cm^3 이고, $c/2$ 값이 0.3354 내지 0.3360 nm, L_c 값이 40 nm보다 큰 것을 특징으로 하는 결정 구조를 갖는 흑연이다. 상기 분말은 천연자원으로부터 또는 비정질 탄소 제품으로부터 합성된 것으로부터 얻을 수 있으며, 임의의 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 분말상 흑연 물질은 평균 입자 크기가 $150 \mu\text{m}$ 이하인 것으로서, 바람직하게는 1 내지 $50 \mu\text{m}$ 이며, 특히 고순도 분말 흑연인 것이 좋다. 이러한 흑연은 이미 공지되어 있다.
- <19> 본 발명의 공정은 처리하고자 하는 흑연 분말 입자들을 기체 내에 분산 또는 유동화하는 방식으로 실행되는 것이 바람직하다. 이는 입자들이 유동화된 상태에서 서로 충돌하여 표면 형태(surface contours) 및 표면 구조를 변화시키는 방법, 즉 유동상(fluidized bed)에서 실행하는 것과 같이 기존에 알려진 유동화 기술이라면 어느 것이든 실행될 수 있다. 그러나, 본 발명의 처리 공정을 실행하기 위해서는, 이처럼 유동화된 입자들에 더 높은 속도를 부여하여 유동화된 입자들을 더 높은 에너지로 가속화하는 것이 바람직하다. 또한, 바람직하게는 기체 분위기 상에서 상기 유동화된 입자들의 농도를 연속적으로 높이고 다시 낮추는 것이 좋다. 회전중 입자들 간의 결과적 충돌 및 이들 사이의 마찰은 입자의 표면을 마모시키고, 입자로 전달되는 에너지는, 상기 충돌 및 마찰이 사실상 입자들의 붕괴(disintegration)를 초래하지 않도록 조정된다.
- <20> 본 발명의 공정은 최적 효과를 창출하기 위하여 예를 들어 도 1에 예시한 장치를 이용하여 실행될 수 있다. 상기 장치는 특히 가장자리에 동일 높이로 장착된(flush-mounted) 방사상 충격 판이 달린 원통형 디스크를 포함하며, 상기 디스크는 터빈(터빈효과와 관련이 있는 터빈) 외부에 대해 막힌 원통형 처리실로 외장된 것이다. 상기 실린더 처리실의 치수는 상기 디스크를 둘러싸고, 처리실 내부의 벽과 회전 디스크 사이에 약간의 공간을 형성할 수 있도록 되어 있다. 상기 디스크는 처리실의 벽을 통과하는 축에 의하여 처리실 외부에 위치한 모터에 연결되고, 상기 모터에 의하여 회전상태로 있을 수 있다. 상기 원통형 처리실에는 방사상 구멍(aperture)이 위치한다. 추가의 구멍이 상기 디스크 및 디스크 축에 수직방향인 처리실의 실린더 재킷(jacket)에 형성되어 있다. 상기한 두 구멍은 처리실 외부에 위치한튜브에 의해 연결된다. 이에 따라, 처리실 외부에서 작동하고 처리실 벽에 부착된 튜브는 그 중심에 처리실의 주변을 연결시킨다. 유동화된 입자를 포함하는 기체(유체)는 회전 디스크에 의하여 원심형으로 가속화되어 상기 외부 튜브를 통하여 회전하고, 원심력에 의해 상기 처리실 둘레에서 튜브를 통하여 빠져나가고, 튜브의 다른 쪽 끝을 통하여 처리실 중앙으로 되돌아 유입되고 여기서 다시 가속화된다. 상기 물질의 입자들은 회전 디스크의 충격 판에 의하여 가속화되고, 고속 회전자(rotor)에 의하여 발생된 원심력에 의하여 가장자리 방향으로 밀려간다. 이 같은 방법으로 기체 내로 분산되고 가속화된 흑연 입자들은 실린더 재킷의 내부를 따라 기계 내에서 순환한다. 순환 튜브 입구에 도달한 입자들이 튜브로 들어가서 기계 중앙부에 위치한 처리실로 되돌아간다. 이 결과, 주변의 기상 매체(gaseous medium)에서 연속적으로 상기 입자 농도의 증감이 이루어진다. 상기 처리된 입자들의 분획률은 연속적으로 부착된 튜브로 공급되거나 상기 튜브로부터 배출되지만, 상기 방법은 또한 회분식 공정으로 실행될 수도 있다.

- <21> 본 발명에 따라 처리된 흑연 분말은 수계 또는 용매계 분산물에서 안료로서 유리하게 사용될 수 있어서, 미처리한 흑연 분말을 사용하는 경우에 비하여 고형분 함량을 수득할 수 있다. 본 발명에 따라 처리한 물질의 분산액 점도는 동량의 고형분을 갖는 분말에 비하여 두드러지게 낮다. 또한, 본 발명에 따른 분산액이 기판에 도포되고, 건조되는 경우, 액상분 함량이 매우 낮기 때문에 공극률이 현저히 낮은 코팅물을 수득할 수 있다. 고형분 함량이 높게 나타나는 것은 기판 위에 코팅된 건조 탄소를 안정화시키기 위하여, 바인더/탄소비를 더욱 감소시켜야 할 필요가 있다는 것을 의미한다. 고분자 바인더의 함량이 낮은 경우에는 이 같은 탄소층의 전기전도도 및 열전도도가 크게 증가된다.
- <22> 본 발명에 따라 처리된 합성 및/또는 천연 흑연 탄소의 혼합물, 및 수계 또는 용매계 매체 내 고분자 바인더를 포함하는 분산물은 금속박에 적용할 수도 있고, 건조시킴으로써 흑연/바인더의 비가 증가되고 그에 따라 전기전도도 및 열전도도가 증가된 안정한 코팅물(두께가 10 내지 5000 μm 인)을 형성할 수 있다. 상기와 같이 건조시킨 필름의 공극률은 일반적으로 50% 미만이고, 종래 흑연으로 형성한 필름의 공극률보다도 훨씬 낮다. 그러므로, 이러한 분산물은 금속 기판 상의 기밀(gas-tight) 및 액밀(liquid-tight) 코팅에 사용될 수 있으며, 금속박 및 금속판 상에 전기전도성 부식 방지 필름으로서 사용될 수 있다.
- <23> 본 발명에 따라 처리된 흑연에 의하여 형성된 건조 코팅물은 금속박으로부터 박리되는 것을 흑연 필름이 없이 캘린더에 의해 압축될 수 있다. 미처리한 흑연에서는 금속박으로부터의 박리가 자주 관찰된다. 사용한 흑연 분말 조직 또는 입자 구조를 변화시키지 않고, 본 발명에 따라 처리된 흑연 분말로부터 제조된 흑연 필름을 캘린더링하여 공극률이 30% 미만인 코팅물을 얻을 수 있다. 금속박 상에 30% 미만의 공극률을 특징으로 하고 더 낮은 바인더/탄소 비로 안정화된 이러한 필름 코팅물은 550 Ah/1 이상의 충전 밀도를 갖는 리튬 이온 전지 전극으로 이용될 수 있다. 이러한 전극들의 전류 전달 용량은 종래 흑연 분말로 만든 전극에 비하여 월등하게 높다. 따라서, 이러한 전극을 전력 밀도가 높은 리튬 이온 전지용으로 매우 유리하게 이용할 수 있다.
- <24> 상대적으로 낮은 고분자 바인더 흡수용량과 함께 본 발명에 따라 처리한 합성 흑연 또는 천연 흑연의 고충전 밀도는 전기전도도가 높은 기밀 흑연판으로 압축시킬 수 있는 흑연/고분자 복합체의 제조상 유리하다. 그러한 흑연판은 고분자 전해질 연료전지 기술에서의 양극성판(bipolar plate)으로서 유리하게 사용된다.
- <25> 본 발명에 따라 처리한 합성 또는 천연 흑연, 또는 흑연계 탄소와 고분자의 혼합물은 고비율의 탄소 충전체 및 공정 점도가 낮은 열가소성 또는 열경화성 복합체를 형성할 수 있다. 본 발명에 따라 처리한 흑연을 포함하는 열가소성 고분자/흑연 복합 물질은 미처리 흑연계 탄소를 포함하는 복합물에 비하여 등방성, 기계적, 열적, 및 전기적 성질에 관하여 더 높은(따라서 향상된) 값을 가진다.
- <26> 본 발명에 따라 처리한 합성 흑연 탄소 또는 천연 흑연 탄소로 제조되거나 그러한 탄소를 함유하는 금속 비철 소결물은 개선된 등방성, 기계적 특성, 마찰 특성을 가진다.

실시예

- <28> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시 예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <29> 실시예 1 내지 5는 본 발명의 자발적 표면 처리 전후의 다양한 흑연의 물성을 나타낸다. 상기 실험들은 상술한 장치에서 실행하였다. 사용된 회전 디스크는 둘레가 0.75 m 이고, 회전속도가 4800 rpm이었다.
- <30> 실시예 1 내지 5는 하기 표 1의 실험 조건에 따라 실행하였다.

표 1

<31>	실시예	흑연 형태	사용한 양(g)	처리시간(분)	회전 디스크의 속도 (rpm)
	1	TIMREX ^(R) KS-흑연	150	5	4800
	2	TIMREX ^(R) SLX-흑연	150	5	4200
	3	TIMREX ^(R) SLM-흑연	150	5	4800

4	TIMREX ^(R) SFG-흑연	200	5	4800
5	TIMREX ^(R) NP-흑연	200	7	4800
6	TIMREX ^(R) KS 5-75 TT	200	5	4800

<32> TIMREX^(R) KS-흑연= TIMCAL AG사 제조 TIMREX^(R) KS 5-25

<33> TIMREX^(R) SLG-흑연= TIMCAL AG사 제조 TIMREX^(R) SLX 50

<34> TIMREX^(R) SLM-흑연= TIMCAL AG사 제조 TIMREX^(R) SLM 44

<35> TIMREX^(R) SFG-흑연= TIMCAL AG사 제조 TIMREX^(R) SFG 44

<36> TIMREX^(R) NP-흑연= TIMCAL AG사 제조 TIMREX^(R) NP-44

<37> 실시예 1 내지 5는 본 발명에 따른 자발적 표면 처리한 분말의 스코트 밀도(밸크 밀도) 및 충전 밀도의 현저한 증가를 나타낸다. 상기 자발적 표면 처리된 분말은 응집물을 나타내지 않았다. 입자 크기 분포상의 결과적인 변화는 분쇄효과가 작음을 암시해 주는 것이다. 그러나, d값이 약간 저하된 것은 특히 입자들이 마모되면서 생성된 분진 때문이다. 상기 자발적 표면 처리된 입자들의 기공구조는 표면처리에 영향을 받지 않는다. 표면 처리 및 입자 크기 분포의 미세한 감소에 의해 생성된 분진은 L_c값 및 자일렌 밀도를 약간 저하시키는 주된 요인이라 추정된다. 압축된 자발적 표면 처리 물질의 탄성 복원율이 급격하게 떨어진다. 2.5 to/cm³의 압력 하에서 표면처리된 물질로부터 생성된 물당의 압축 밀도는 급격하게 증가한다. BET 수치가 다소 증가되지만, 본 발명에 따라 처리된 입자들의 오일 흡수 및 바인더 흡수는 두드러지게 감소된다. 액상 매체 내 표면처리된 탄소 입자들의 분산은 미처리 탄소 입자들의 분산보다도 훨씬 낮은 점도를 나타낸다. 상기 액상 탄소 분산물의 고형분 함량은 본 발명에 따른 탄소 입자들을 사용하여 5 % 이상까지 증가될 수 있다. 본 발명에 따라 처리된 탄소의 전기 저항은 증가한다. 본 발명의 분말 처리에 따라 처리된 각각의 입자 표면 형태 변화는 주사전자 현미경(SEM: Scanning Electron Micrographs)으로 명확하게 알 수 있다.

<38> 실험부

<39> MALVERN 마스터사이저를 사용하여 레이저 회절 분석으로 각 물질들의 입자 크기 분포를 검정하였다. 구조적인 파라미터들은 CuK_(α)1에 근거하여 X선 회절 실험으로 측정하였다. c 방향(c/2)에서의 결정학적 셀 상수가 (002) 또는 (004)면 회절 반사의 상대 방향으로부터 결정되었다. 결정학적 c 방향 입자에서 단결정 영역의 최대 높이 L_c와 이상적으로 적층된 흑연면의 값이 Scherrer 및 Jones의 모델에 따라 (002) 또는 (004) 회절 반사로부터 얻어졌다(P. Scherrer, Goettinger Nachrichten 2(1918) p.98; F.W. Jones, Proc. Roy. Soc. (London) 166A(1938) p.16). 상기 자일렌 밀도는 독일 표준 협회의 DIN 51 901에 따라 측정되었다. 각 시료들의 스코트 밀도는 ASTM B 329에 기초하여 측정하였다. 또한, 각 시료들의 충전 밀도는 AKK-19에 따라서 측정하였다. 상기 비표면적은 Brunauer, Emmett, 및 Teller의 방법으로 Micromeritics ASAP 2010을 사용하여 측정하였다. 탄성 복원률을 측정하기 위하여, 각 물질들에 0.5 to/cm³의 압력을 가하였다. 상기 복원률은 적용된 압력 하에서 또는 압력을 가하지 않은 상태에서의 물당의 높이로 측정하였다. 전기 저항은 2.5 to/cm³의 압력 하에서 제조된 물당을 사용하여 DIN 51 911에 따라 측정하였다. 이 물당의 가압 밀도도 주어진다. 오일 흡수는 초기 무게가 0.5 g인 물질 및 오일 1.5 g을 가지고 DIN ISO 787에 기초하여 측정하였다. 상기 혼합물은 시그마 6-10 원심분리기에서 1500 rpm으로 90분 동안 원심분리하였다.

<40>

실시예 1

<41>

미처리한 TIMREX ^(R) KS 합성 흑연	처리 후의 TIMREX ^(R) KS 합성 흑연
입자 크기 $d_{10}=7.0 \mu\text{m}$	입자 크기 $d_{10}=5.9 \mu\text{m}$
$d_{50}=15.2 \mu\text{m}$	$d_{50}=13.5 \mu\text{m}$
$d_{90}=30.2 \mu\text{m}$	$d_{90}=27.4 \mu\text{m}$
$L_c(002)/L_c(004)$ 120 nm/68 nm	$L_c(002)/L_c(004)$ 101 nm/64 nm
$c/2(002)/c/2(004)$ 0.3355 nm/0.3355 nm	$c/2(002)/c/2(004)$ 0.3355 nm/0.3355 nm
자일렌 밀도 2.254 g/cm ³	자일렌 밀도 2.248 g/cm ³
스코트 밀도 0.23 g/cm ³	스코트 밀도 0.30 g/cm ³
충전 밀도 0.539 g/cm ³	충전 밀도 0.674 g/cm ³
BET 비표면적 8.6 m ² /g	BET 비표면적 9.3 m ² /g
탄성 복원률 17%	탄성 복원률 12.3%
전기저항 1.911 mΩ · cm	전기저항 2.085 mΩ · cm
오일 흡수율 113.5% ± 1.3%	오일 흡수율 64.3% ± 0.2%
압축 밀도(2.5 to/cm ³) 1.863 g/cm ³	압축 밀도(2.5 to/cm ³) 1.957 g/cm ³

<42>

실시예 2

<43>

미처리한 TIMREX ^(R) SLX 합성 흑연	처리 후의 TIMREX ^(R) SLX 합성 흑연
입자 크기 $d_{10}=11.6 \mu\text{m}$	입자 크기 $d_{10}=7.4 \mu\text{m}$
$d_{50}=27.3 \mu\text{m}$	$d_{50}=20.4 \mu\text{m}$
$d_{90}=52.5 \mu\text{m}$	$d_{90}=40.8 \mu\text{m}$
$L_c(002)/L_c(004)$ $>500 \text{ nm}/232 \text{ nm}$	$L_c(002)/L_c(004)$ $368 \text{ nm}/158 \text{ nm}$
$c/2(002)/c/2/(004)$ $0.3354 \text{ nm}/0.3354 \text{ nm}$	$c/2(002)/c/2/(004)$ $0.3354 \text{ nm}/0.3354 \text{ nm}$
자일렌 밀도 2.261 g/cm^3	자일렌 밀도 2.258 g/cm^3
스코트 밀도 0.30 g/cm^3	스코트 밀도 0.38 g/cm^3
충전 밀도 0.641 g/cm^3	충전 밀도 0.778 g/cm^3
BET 비표면적 $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$	BET 비표면적 $5.9 \text{ m}^2/\text{g}$
탄성 복원률 7.7%	탄성 복원률 4.6%
전기저항 $0.986 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$	전기저항 $1.166 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$
오일 흡수율 $94.7\% \pm 11.9\%$	오일 흡수율 $73.3\% \pm 1.9\%$
압축 밀도($2.5 \text{ t}/\text{cm}^3$) 2.036 g/cm^3	압축 밀도($2.5 \text{ t}/\text{cm}^3$) 2.051 g/cm^3

<44>

실시예 3

<45>

미처리한 TIMREX ^(R) SLM 합성 흑연	처리 후의 TIMREX ^(R) SLM 합성 흑연
입자 크기 $d_{10}=7.3 \mu\text{m}$	입자 크기 $d_{10}=4.3 \mu\text{m}$
$d_{50}=23.2 \mu\text{m}$	$d_{50}=13.9 \mu\text{m}$
$d_{90}=49.4 \mu\text{m}$	$d_{90}=35.0 \mu\text{m}$
$L_c(002)/L_c(004)$ 241 nm/139 nm	$L_c(002)/L_c(004)$ 196 nm/116 nm
c/2(002)/c/2/(004) 0.3354 nm/0.3354 nm	c/2(002)/c/2/(004) 0.3354 nm/0.3354 nm
자일렌 밀도 2.254 g/cm ³	자일렌 밀도 2.252 g/cm ³
스코트 밀도 0.19 g/cm ³	스코트 밀도 0.34 g/cm ³
충전 밀도 0.408 g/cm ³	충전 밀도 0.738 g/cm ³
BET 비표면적 4.9 m ² /g	BET 비표면적 7.7 m ² /g
탄성 복원률 14.0%	탄성 복원률 8.6%
전기저항 1.278 mΩ · cm	전기저항 1.741 mΩ · cm
오일 흡수율 109.5% ± 2.7%	오일 흡수율 75.0% ± 5.3%
압축 밀도(2.5 to/cm ³) 1.930 g/cm ³	압축 밀도(2.5 to/cm ³) 2.036 g/cm ³

<46>

실시예 4

<47>

미처리한 TIMREX ^(R) SFG 합성 흑연	처리 후의 TIMREX ^(R) SFG 합성 흑연
입자 크기 $d_{10}=7.5 \mu\text{m}$	입자 크기 $d_{10}=4.4 \mu\text{m}$
$d_{50}=24.1 \mu\text{m}$	$d_{50}=15.0 \mu\text{m}$
$d_{90}=49.2 \mu\text{m}$	$d_{90}=35.5 \mu\text{m}$
$L_c(002)/L_c(004)$ 320 nm/138 nm	$L_c(002)/L_c(004)$ 283 nm/199 nm
c/2(002)/c/2/(004) 0.3354 nm/0.3354 nm	c/2(002)/c/2/(004) 0.3354 nm/0.3354 nm
자일렌 밀도 2.262 g/cm ³	자일렌 밀도 2.258 g/cm ³
스코트 밀도 0.20 g/cm ³	스코트 밀도 0.36 g/cm ³
충전 밀도 0.420 g/cm ³	충전 밀도 0.766 g/cm ³
BET 비표면적 5.9 m ² /g	BET 비표면적 7.4 m ² /g
탄성 복원률 9.2%	탄성 복원률 5.6%
전기저항 0.925 mΩ · cm	전기저항 0.986 mΩ · cm
오일 흡수율 110.2% ± 6.4%	오일 흡수율 81.8% ± 6.9%
압축 밀도(2.5 to/cm ³) 2.005 g/cm ³	압축 밀도(2.5 to/cm ³) 2.036 g/cm ³

<48>

실시예 5

<49>

미처리한 TIMREX ^(R) NP 정제 천연 흑연	처리 후의 TIMREX ^(R) NP 정제 천연 흑연
입자 크기 $d_{10}=6.6 \mu\text{m}$	입자 크기 $d_{10}=3.7 \mu\text{m}$
$d_{50}=23.0 \mu\text{m}$	$d_{50}=13.8 \mu\text{m}$
$d_{90}=49.5 \mu\text{m}$	$d_{90}=36.9 \mu\text{m}$
$L_c(002)/L_c(004)$ 364 nm/166 nm	$L_c(002)/L_c(004)$ 255 nm/103 nm
$c/2(002)/c/2(004)$ 0.3354 nm/0.3354 nm	$c/2(002)/c/2(004)$ 0.3354 nm/0.3354 nm
자일렌 밀도 2.263 g/cm ³	자일렌 밀도 2.258 g/cm ³
스코트 밀도 0.24 g/cm ³	스코트 밀도 0.42 g/cm ³
충전 밀도 0.495 g/cm ³	충전 밀도 0.862 g/cm ³
BET 비표면적 5.0 m ² /g	BET 비표면적 7.9 m ² /g
탄성 복원률 4.9%	탄성 복원률 3.8%
전기저항 0.910 mΩ · cm	전기저항 1.359 mΩ · cm
오일 흡수율 107.2% ± 3.6%	오일 흡수율 58.9% ± 0.6%
압축 밀도(2.5 to/cm ³) 2.066 g/cm ³	압축 밀도(2.5 to/cm ³) 2.064 g/cm ³

<50>

실시예 6

<51>

미처리한 TIMREX ^(R) KS 정제 천연 흑연	처리 후의 TIMREX ^(R) KS 정제 천연 흑연
입자 크기 $d_{10}=8.3 \mu\text{m}$	입자 크기 $d_{10}=3.1 \mu\text{m}$
$d_{50}=38.4 \mu\text{m}$	$d_{50}=38.4 \mu\text{m}$
$d_{90}=68.4 \mu\text{m}$	$d_{90}=68.4 \mu\text{m}$
$L_c(002)/L_c(004)$ 142 nm/62 nm	$L_c(002)/L_c(004)$ 105 nm/52 nm
c/2(002)/c/2/(004) 0.3355 nm/0.3355 nm	c/2(002)/c/2/(004) 0.3356 nm/0.3356 nm
자일렌 밀도 2.227 g/cm ³	자일렌 밀도 2.225 g/cm ³
스코트 밀도 0.44 g/cm ³	스코트 밀도 0.46 g/cm ³
충전 밀도 0.84 g/cm ³	충전 밀도 0.902 g/cm ³
BET 비표면적 4.1 m ² /g	BET 비표면적 8.0 m ² /g
탄성 복원률 25%	탄성 복원률 14.68%
전기저항 2.109 mΩ · cm	전기저항 2.311 mΩ · cm
오일 흡수율 97.2% ± 1.6%	오일 흡수율 54.7% ± 0.8%
압축 밀도(2.5 to/cm ³) 1.912 g/cm ³	압축 밀도(2.5 to/cm ³) 1.972 g/cm ³

도면의 간단한 설명

<27>

도 1은 본 발명의 자발적 표면 처리 공정시 사용되는 장치도.

도면

도면1

