



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0000343
(43) 공개일자 2018년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/56 (2006.01) C01B 3/12 (2006.01)
C09D 11/324 (2014.01) C10J 3/54 (2006.01)
H01G 11/24 (2013.01) H01G 11/34 (2013.01)
H01G 9/00 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09C 1/565 (2013.01)
C01B 3/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7036574(분할)
(22) 출원일자(국제) 2009년02월12일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2015-7026430
원출원일자(국제) 2009년02월12일
심사청구일자 2015년10월23일
(85) 번역문제출일자 2017년12월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/000902
(87) 국제공개번호 WO 2009/105172
국제공개일자 2009년08월27일
(30) 우선권주장
61/029,873 2008년02월19일 미국(US)

(71) 출원인
캐보트 코퍼레이션
미합중국 매사추세츠 02210-2019 보스턴, 스위트
1300, 투 씨포트 레인
(72) 발명자
그린, 마틴, 씨.
미국 01719 매사추세츠주 박스보로 스틸 레인 119
테일러, 로스코, 더블유.
미국 01810 매사추세츠주 안도버 체스트너트 스트리트 98
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
장수길, 김영

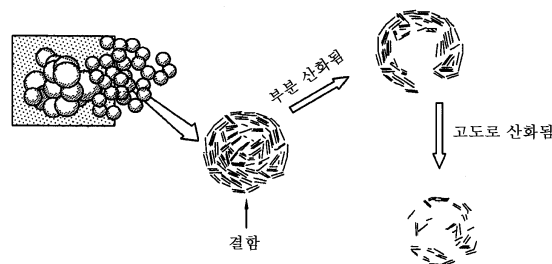
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 메조기공성 탄소 블랙 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 탄소 블랙 출발 물질의 표면적 증가 방법 및 메조기공성 탄소 블랙 생성 방법에 관한 것이다. 이 방법은 제1 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 출발 물질과 산화제를 유동층에서 제1 BET 질소 표면적보다 큰 제2 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 효과적인 조건 하에서 접촉시키는 단계를 포함한다. 또, 본 발명은 이 방법에 의해 생성된 탄소 블랙 생성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 11/324 (2013.01)

C10J 3/54 (2013.01)

H01G 11/24 (2013.01)

H01G 9/0029 (2013.01)

H01M 4/926 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/14 (2013.01)

C01P 2006/42 (2013.01)

(72) 발명자

피저, 지오프레이, 디.

미국 01867 매사추세츠주 리딩 해롤드 애비뉴 19

킬리디스, 아가타겔로스

미국 02148 매사추세츠주 말덴 넘버1103 다트마우스 스트리트 36

소우카, 레이몬드, 엠.

미국 01886 매사추세츠주 웨스트포드 크로커 드라이브 7

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 600 내지 1200 m^2/g 또는 1500 내지 1800 m^2/g 의 BET 질소 표면적 및 (ii) 0.95 내지 1.1의 BET 질소 표면적:STSA 비를 갖는 기공성 탄소 블랙의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 1. 발명의 분야

[0002] 본 발명은 탄소질 물질에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 메조기공성 탄소 블랙 및 메조기공성 탄소 블랙의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 2. 관련 기술에 대한 설명

[0004] 메조기공성 탄소 블랙은 2 nm보다 크지만 탄소 블랙의 평균 일차 입자 크기(D_p)보다 작은 평균 기공 크기를 갖는 탄소 블랙이다. 메조기공성 탄소 블랙은 대표적으로 마이크로기공성 탄소 블랙, 즉 2 nm 미만의 평균 기공 크기를 갖는 탄소 블랙보다 더 높은 표면적을 가진다.

[0005] 탄소 블랙의 기공도는 수 가지 방법으로 달성될 수 있다. 퍼니스(furnace) 블랙의 기공도를 증가시키는 한 가지 흔한 방법은 탄소 블랙 반응기에서의 체류 시간을 증가시키는 것이고, 이것은 테일 가스(tail gas) 추가 시간이 탄소 표면을 공격해서 에칭하는 것을 허용한다. 알칼리토 금속 이온이 테일 가스에 의한 탄소 블랙의 에칭을 촉매하는 것으로 알려져 있기 때문에, 다른 한 방법은 알칼리토 금속 이온을 탄소 블랙 공급원료에 첨가하는 것이다. 이들 두 기술은 제조시 "현장에서", 즉 퍼니스 반응기에서 탄소 블랙을 에칭하여 내부 기공을 갖는 탄소 블랙을 생성하는 것을 포함한다. 탄소 블랙 반응기에서의 체류 시간 연장에 대한 주된 제한은 반응기의 물리적 길이 및 온도이고; 탄소 블랙 반응기는 일반적으로 매우 높은 수준의 기공도를 얻을 정도로 충분히 길지 않다. 추가로, 낮은 반응기 온도(더 큰 일차 입자 제조에 이용될 수 있음)에서, 에칭 속도는 충분히 빠르지 않다. 알칼리토 금속 이온 첨가에 대한 제한은 그것이 탄소 블랙에 불순물을 남긴다는 것이고, 이것은 일부 응용에서 바람직하지 않을 수 있다. 이들 두 현장 에칭 기술의 다른 한 중요한 제한은 지금까지 이들 기술이 메조기공성 탄소 블랙보다는 오히려 마이크로기공성 탄소 블랙의 생성에 유리하다는 것이다. 지금까지, 고도의 메조기공을 갖는 탄소 블랙을 생성하는 데에 전통적인 탄소 블랙 퍼니스 반응기를 이용하는 공지된 방법은 없다.

[0006] 탄소 블랙이 반응의 부산물인 기체화 방법에 의해 제조된 일부 경쟁적 탄소 블랙(예를 들어, 케첸(Ketjen) EC600, 케첸 EC300 또는 프린텍스(Printex XE-2))는 어느 정도의 메조기공이 존재한다. 이들 생성물은 상당한 메조기공을 가지지만, 기체화 방법과 관련된 다른 요인 때문에, 이 방법에 의해 제조될 수 있는 기본 모르폴로지(즉, 일차 입자 직경 및 집합체 직경)가 다소 제한된 것으로 보인다. 이들 생성물은 대표적으로 30 nm 미만의 일차 입자 크기 D_p 를 가진다. 추가로, 기체화 방법으로 생성된 탄소 블랙 입자의 구조는 일반적으로 높고, 이것은 프랙탈(fractal) 탄소 블랙 집합체가 많은 일차 입자를 함유한다는 것을 의미한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 모르폴로지(즉, 일차 입자 및 집합체 크기)를 조심스럽게 조절할 수 있는 능력도 제공하는 메조기공성 탄소 블랙 제조 방법이 필요하다. 추가로, 통상의 기체화 방법에 의해 생성되는 탄소 블랙과는 상이한 기공 및 모르폴로지 특성을 갖는 메조기공성 탄소 블랙이 필요하다.

과제의 해결 수단

발명의 요약

한 실시태양에서, 본 발명은 제1 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 출발 물질과 산화제를 유동층에서 제1 BET 질소 표면적보다 큰, 예를 들어 약 1.5 배 이상, 예를 들어 약 1.5 내지 약 8.0 배 큰 제2 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 효과적인 조건 하에서 접촉시키는 것을 포함하는 탄소 블랙의 표면적 증가 방법에 관한 것이다. 바람직하게는, 이 방법은 탄소 블랙 출발 물질을 유동층에서 산화제를 포함하는 유동화제로 유동화하는 것을 더 포함한다. 유동화제는 임의로 유동층에서의 공탑 속도가 약 0.03 내지 약 0.15 m/s 이다.

임의로, 산화제는 증기를 포함한다. 조건은 약 0.5 시간 내지 약 15 시간의 반응 시간을 임의로 포함한다.

유동화제는 산화제 이외에 질소를 임의로 포함한다. 다양한 다른 임의의 실시태양에서, 유동화제는 증기를 포함하거나, 증기를 주성분으로 하거나, 또는 증기로 이루어진다.

바람직하게는, 탄소 블랙 출발 물질은 바람직한 유동화 특성을 제공하는 펠렛화 탄소 블랙을 포함한다.

이 방법에서, 탄소 블랙 출발 물질에 대한 반응 시간 종료시의 누적 산화제의 질량비는 임의로 약 0.5 내지 약 2.5이다.

조건은 약 700 °C 내지 약 1300 °C, 예를 들어 약 900 °C 내지 약 1100 °C의 유동층 온도를 이용하는 것을 임의로 포함한다.

유동층에서 탄소 블랙 출발 물질에 대한 증기 유량의 비는 임의로 약 0.05 내지 약 0.50 kg 증기/kg 탄소 블랙 출발 물질/시이다.

다른 한 실시태양에서, 본 발명은 제1 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 출발 물질과 산화제를 유동층에서 제1 BET 질소 표면적보다 큰 제2 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 효과적인 조건 하에서 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 생성된 탄소 블랙 생성물에 관한 것이다. 바람직하게는, 탄소 블랙 출발 물질은 유동층에서 산화제를 포함하는 유동화제로 유동화된다.

다른 한 실시태양에서, 본 발명은 제1 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 출발 물질과 산화제를 유동층에서 제1 BET 질소 표면적보다 큰 제2 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 효과적인 조건 하에서 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 생성된 탄소 블랙 생성물, 및 플라스틱을 포함하는 전도성 플라스틱에 관한 것이다. 바람직하게는, 탄소 블랙 출발 물질은 유동층에서 산화제를 포함하는 유동화제로 유동화된다.

다른 한 실시태양에서, 본 발명은 제1 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 출발 물질과 산화제를 유동층에서 제1 BET 질소 표면적보다 큰 제2 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 효과적인 조건 하에서 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 생성된 탄소 블랙 생성물을 액체 비히클에 분산된 상태로 포함하는 잉크 젯 잉크에 관한 것이다. 바람직하게는, 탄소 블랙 출발 물질은 유동층에서 산화제를 포함하는 유동화제로 유동화된다.

다른 한 실시태양에서, 본 발명은 제1 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 출발 물질과 산화제를 유동층에서 제1 BET 질소 표면적보다 큰 제2 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 효과적인 조건 하에서 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 생성된 탄소 블랙 생성물, 및 그 위에 배치된 활성상을 포함하는 연료 전지 촉매에 관한 것이다. 바람직하게는, 탄소 블랙 출발 물질은 유동층에서 산화제를 포함하는 유동화제로 유동화된다.

다른 한 실시태양에서, 본 발명은 제1 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 출발 물질과 산화제를 유동층에서 제1 BET 질소 표면적보다 큰 제2 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 효과적인 조건 하에서 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 생성된 탄소 블랙 생성물을 포함하는 초고용량 커패시터에 관한 것이다. 바람직하게는, 탄소 블랙 출발 물질은 유동층에서 산화제를 포함하는 유동화제로 유동화된다.

다른 한 실시태양에서, 본 발명은 (i) 약 600 내지 약 1200 m²/g 또는 약 1500 내지 약 1800 m²/g(예를 들어, 약 600 내지 약 900 m²/g, 약 900 내지 약 1200 m²/g 또는 약 1500 내지 약 1800 m²/g)의 BET 질소 표면적, 및 (ii) 약 0.95 내지 약 1.1의 BET 질소 표면적:STSA(통계적 두께 표면적) 비를 갖는 기공성 탄소 블랙, 예를 들어 메조기공성 탄소 블랙에 관한 것이다.

[0022] 다른 한 실시태양에서, 본 발명은 약 35 내지 약 80 nm의 평균 일차 입자 크기, 약 600 내지 약 1800 m²/g의 BET 질소 표면적, 및 약 0.95 내지 약 1.1의 BET 질소 표면적:STSA비를 갖는 기공성 탄소 블랙, 예를 들어 메조기공성 탄소 블랙에 관한 것이다.

[0023] 다른 한 실시태양에서, 본 발명은 약 600 내지 약 1800 m²/g의 BET 질소 표면적 및 약 1 내지 약 7, 예를 들어 약 1 내지 약 5, 또는 약 1 내지 약 3의 D_{agg}/D_p 비를 갖는 기공성 탄소 블랙, 예를 들어 메조기공성 탄소 블랙에 관한 것이다. D_p는 임의로 약 35 내지 약 80 nm 또는 약 5 내지 약 15 nm이다. 기공성 탄소 블랙은 임의로 약 900 내지 약 1400 m²/g의 BET 질소 표면적 및 약 1 내지 약 5, 예를 들어 약 1 내지 약 3의 D_{agg}/D_p 비를 가진다. 기공성 탄소 블랙은 임의로 약 0.95 내지 약 1.1의 BET 질소 표면적:STSA 비를 가진다.

[0024] 다른 한 실시태양에서, 본 발명은 질소 탈착에 의해 측정되는 2 내지 5 nm 크기 기공의 총 부피가 약 1.2 내지 약 2.0 cm³/g인 기공성 탄소 블랙에 관한 것이다.

[0025] 다른 한 실시태양에서, 본 발명은 질소 탈착에 의해 측정되는 2 내지 100 nm 크기 기공의 총 부피가 약 3.0 내지 약 5.0 cm³/g인 기공성 탄소 블랙에 관한 것이다.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 유동층 반응기에서 탄소 블랙 출발 물질을 산화제로 산화시켜 탄소 블랙의 표면적을 증가시키고 바람직하게는 메조기공성 탄소 블랙 생성물을 생성함으로써 탄소 블랙의 표면적을 증가시키는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0027] 본 발명은 하기 비제한적 도면을 보면 더 잘 이해될 것이다.

도 1은 증기 에칭을 통해 격자 결함 제거에 의해 탄소 표면적이 어떻게 증가하는지를 도시하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 한 양상에 따르는, 유동화제가 증기 및/또는 질소를 포함하는 유동층 반응 시스템의 흐름도이다.

도 3a - 3c는 증기 에칭된 탄소 블랙의 XRD 프로파일을 에칭 시간의 함수로 도시한 도면이다.

도 4는 증기 에칭이 진행할 때 일어나는 탄소 마이크로구조의 비제한적인 가능한 변화를 도시하는 도면이다.

도 5a 및 6b는 증기 에칭하기 전(도 5a) 및 실시예 4에 따라서 950 °C에서 360 분 동안 증기 에칭한 후(도 5b)의 탄소 블랙(불칸 XC72)의 기공 크기 분포를 도시하는 도면이다.

도 6은 실시예 2 - 6에 따라 에칭된 탄소 블랙의 BET 질소 표면적 변화를 누적 증기/탄소(kg/kg)의 함수로 도시한 그래프이다.

도 7은 실시예 C1 및 실시예 1 - 5에 대해서 미분 기공 부피를 기공 크기의 함수로 도시한 그래프이다.

도 8은 실시예 1, 4 및 6에 대해서 BET 질소 표면적/STSA 표면적의 변화를 BET 질소 표면적의 함수로 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 발명의 상세한 설명

[0029] 도입

[0030] 한 양상에서, 본 발명은 유동층 반응기에서 탄소 블랙 출발 물질을 산화제로 산화시켜 탄소 블랙의 표면적을 증가시키고 바람직하게는 메조기공성 탄소 블랙 생성물을 생성함으로써 탄소 블랙의 표면적을 증가시키는 방법에 관한 것이다. 예를 들어, 한 실시태양에서, 본 발명은 제1 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 출발 물질과 산화제, 예를 들어 증기를 유동층에서 제1 BET 질소 표면적보다 큰 제2 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 효과적인 조건 하에서 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 한 바람직한 실시태양에서, 이 방법은 탄소 블랙 출발 물질을 유동층에서 산화제 및 임의로, 희석제, 예를 들어 질소를 포함하는 유동화제로 유동화하는 단계를 더 포함한다. 또, 본 발명은 이 방법에 의해 제조되는 다양한 탄소 블랙 생성물에 관한 것이다. 본원에서 사용되는 "BET 질소 표면적"은 ASTM D6556-04에 의해 결정되는 표면적을 의미하고,

ASTM D6556-04는 전체를 본원에 참고로 인용한다.

탄소 블랙 출발 물질

상기한 바와 같이, 한 양상에서, 본 발명은 탄소 블랙 출발 물질의 표면적을 증가시키는 것에 관한 것이다. 탄소 블랙 출발 물질의 물리화학적 성질은 폭넓게 다양할 수 있지만, 바람직하게는, 탄소 블랙은 유동층 반응기에서의 유동화에 적당하도록 하는 형태이다. 탄소 블랙 출발 물질의 모르폴로지, 크기, 물리적 형태, 및 질량은 예를 들어 이용되는 특정 유동화 조건, 예를 들어 유동화제의 공압 속도, 유동화 플레이트의 디자인 등에 의존할 것이다.

한 바람직한 실시태양에서, 탄소 블랙 출발 물질은 펠렛화 탄소 블랙을 포함한다. 펠렛화 탄소 블랙이 본 발명의 방법에 바람직한 유동화 특성을 나타낸다는 것을 발견하였다. 펠렛화되지 않은 탄소 블랙 물질을 펠렛화하여 펠렛화 탄소 블랙 출발 물질을 생성하는 데는 다양한 통상의 탄소 블랙 펠렛화 기술 중 어느 것이라도 이용할 수 있다. 예를 들어, 펠렛은 습식 펠렛화에 의해 생성될 수 있고, 습식 펠렛화에서는 미세한 탄소 블랙 분말을 물과 함께 핀(pin) 혼합기에 공급한 후 고전단 하에 혼합한다. 또, 펠렛 경도 또는 내구성을 개선하기 위해 물에 중합체 또는 작은 분자 결합제를 첨가할 수도 있다. 다른 한 펠렛화 방법은 건식 펠렛화이고, 건식 펠렛화에서는 미세한 탄소 블랙 분말을 큰 회전 드럼에 공급하여 여기서 재순환되는(또는 시드) 펠렛과 혼합하고, 드럼의 회전 작용으로 인해 미세한 분말이 펠렛과 혼합해서 혼입된다.

일부 전형적인 실시태양에서, 탄소 블랙 출발 물질, 예를 들어 펠렛화 탄소 블랙 출발 물질은 약 25 μm 초과, 예를 들어 약 50 μm 초과, 약 100 μm 초과, 약 200 μm 초과, 약 500 μm 초과, 또는 약 1 mm 초과,의 평균 펠렛 크기를 가진다. 범위로 표현하면, 탄소 블랙 출발 물질, 예를 들어 펠렛화 탄소 블랙 출발 물질은 임의로 약 10 μm 내지 약 5 mm, 예를 들어 약 100 μm 내지 약 5 mm, 또는 약 200 μm 내지 약 2 mm의 평균 펠렛 크기를 가진다. 탄소 블랙 출발 물질은 임의로 0 중량% 내지 3 중량%가 2 mm 초과, 15 중량% 내지 80 중량%가 1 mm 내지 2 mm, 15 중량% 내지 80 중량%가 500 μm 내지 1 mm, 1 중량% 내지 15 중량%가 250 μm 내지 500 μm , 0 중량% 내지 10 중량%가 125 μm 내지 250 μm , 0 중량% 내지 5 중량%가 125 μm 미만인 펠렛 크기 분포를 가진다. 이와 관련해서, 펠렛 크기 분포 및 평균 펠렛 크기는 탄소 블랙 펠렛을 메쉬 크기를 감소시키면서 쌓은 일련의 진동하는 체를 통해 통과시킨 후 각 체 위에 수집된 질량을 ASTM D1511-00에 따라서 측정함으로써 결정되고, ASTM D1511-00은 전체를 본원에 참고로 인용한다.

바람직하게는, 탄소 블랙 출발 물질은 본원에서 #120 메쉬 체를 통과하는 탄소 블랙 입자의 분획으로 정의되는, 예를 들어 약 125 μm 미만의 펠렛 크기를 갖는 탄소 블랙 미세물이 실질적으로 없고, 탄소 블랙 미세물은 불량한 유동화 특성을 나타내는 경향이 있다. 다양한 입자의 실시태양에서, 탄소 블랙 출발 물질은 약 15 중량%미만의 탄소 블랙 미세물, 예를 들어 약 10 중량%미만, 약 5 중량%미만, 또는 약 2 중량%미만의 탄소 블랙 미세물을 포함한다.

탄소 블랙 출발 물질의 제1 BET 질소 표면적(또는 N₂SA라고도 불림)도 마찬가지로 폭넓게 다양할 수 있다. 다양한 임의의 실시태양에서, 제1 BET 질소 표면적은 약 1000 m²/g 미만, 예를 들어 약 500 m²/g 미만, 약 300 m²/g 미만 또는 약 100 m²/g 미만이다.

탄소 블랙 출발 물질의 ASTM D3849-04에 의해 결정되는 평균 일차 입자 크기(D_p)(또는 ASTM 입자 크기라고도 불림)는 임의로 약 100 nm 미만, 예를 들어 약 75 nm 미만, 약 50 nm 미만, 약 30 nm 미만, 약 20 nm 미만, 또는 약 10 nm 미만이고, ASTM D3849-04는 전체를 본원에 참고로 인용한다. 범위로 표현하면, 탄소 블랙 출발 물질의 평균 일차 입자 크기는 임의로 약 5 nm 내지 약 100 nm, 예를 들어 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm 또는 약 10 nm 내지 약 20 nm이다.

탄소 블랙 집합체는 접촉점에서 융합되어 전단에 의해 쉽게 분리될 수 없는 일차 탄소 블랙 입자들의 구조로 정의된다. 탄소 블랙 출발 물질의 평균 집합체 크기(D_{agg})는 ASTM D3849-04에 기술된 영상화 기술을 이용해서 TEM 영상 분석으로부터 끝낸 후 특히 다음 수학적식에 근거하여 구체적으로 결정할 수 있고, ASTM D3849-04는 전체를 본위에 참고로 인용한다.

$$D_{agg} = (D_{max}D_{min})^{0.5}$$

여기서, $D_{\max}$ 는 TEM 분석으로부터의 입자의 산술적 수 평균 최대 직경이고, $D_{\min}$ 는 TEM 분석으로부터의 입자의 산술적 수 평균 최소 직경이다. 일부 전형적인 실시태양에서, 탄소 블랙 출발 물질은 약 500 nm 미만, 예를 들어

약 400 nm 미만, 약 300 nm 미만, 약 200 nm 미만, 또는 약 100 nm 미만의 평균 집합체 크기를 가진다. 범위로 표현하면, 탄소 블랙 출발 물질의 평균 집합체 입자 크기는 임의로 약 30 nm 내지 약 500 nm, 예를 들어 약 50 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 300 nm이다.

[0041] 탄소 블랙 출발 물질의 구조는 평균 집합체 크기 대 평균 일차 입자 크기(D_{agg}/D_p)의 비로 특성화할 수 있다. 탄소 블랙 출발 물질의 D_{agg}/D_p 비는 임의로 약 1 내지 약 12, 예를 들어 약 2 내지 약 10 또는 약 4 내지 약 10의 범위이고, 숫자가 클수록 큰 구조를 가리킨다. 범위의 하한으로 표현하면, 탄소 블랙 출발 물질의 D_{agg}/D_p 비는 임의로 약 4 초과, 예를 들어 약 7 초과 또는 약 11 초과이다.

[0042] 탄소 블랙 출발 물질의 벌크 밀도는 탄소 블랙 출발 물질의 유동화 특성에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 일부 전형적인 실시태양에서, 탄소 블랙 출발 물질, 예를 들어 펠렛화 탄소 블랙 출발 물질의 벌크 밀도는 임의로 약 150 내지 약 500 kg/m³, 예를 들어 약 200 내지 약 450 kg/m³, 또는 약 250 내지 약 450 kg/m³이다.

[0043] 고도로 예칭된 탄소 블랙의 메조기공 대 마이크로기공의 정도는 BET 질소 표면적 대 통계적 두께 표면적(STSA)의 비로 특성화할 수 있다. BET 질소 표면적은 일반적으로 외부 표면적 및 메조기공 및 마이크로기공에 기인하는 표면적을 포함하는 탄소 블랙의 총 표면적을 반영하고, 한편 STSA 표면적은 일반적으로 외부 표면적 및 메조기공에 기인하는 탄소 블랙의 표면적(즉, 마이크로기공에 기인하는 표면적은 제외함)만을 반영한다. 본원에서 사용되는 "STSA 표면적"이라는 용어는 ASTM D6556-04에 따라서 결정되는 표면적을 의미하고, ASTM D6556-04는 전체를 본원에 참고로 인용한다. 일반적으로, BET 질소 표면적 및 STSA 표면적이 유사할수록(즉, 그 비가 1에 가까울수록), 탄소 블랙은 마이크로기공이 적다. 일부 전형적인 실시태양에서, 탄소 블랙 출발 물질은 BET 질소 표면적/STSA 비가 0.9 초과, 예를 들어 약 1.1 초과, 약 1.3 초과, 또는 약 1.5 초과이다. 본 발명의 산화 공정 동안, 마이크로기공(및 따라서 BET 질소 표면적/STSA 비)이 처음에는 증가할 수 있지만, 아래에서 도 1 및 도 8과 관련해서 기술하는 바와 같이 마이크로기공 구조가 산화되어 탄소 블랙 입자의 "속을 파내기" 때문에 궁극적으로는 감소할 것이다. 마이크로기공 구조의 산화 동안, BET 질소 표면적/STSA 비는 이상적으로는 1에 가까워진다.

[0044] 본 발명의 방법에 의해 생성되는 탄소 블랙 생성물의 일차 입자 및 집합체 크기는 적당한 모르폴로지를 갖는 탄소 블랙 출발 물질을 선택함으로써 조절할 수 있다. 퍼니스(furnace) 탄소 블랙이 넓은 범위의 일차 입자 및 집합체 크기로 입수가능하다. 이들 탄소 블랙 출발 물질은 임의로 예칭되지 않을 수 있거나, 또는 현장에서(즉, 탄소 블랙 반응기 내에서) 어느 정도 예칭될 수 있다. 다른 탄소 블랙, 예를 들어 열 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 채널 블랙 또는 가스 퍼니스 블랙이 탄소 블랙 출발 물질로 이용될 수 있다.

[0045] 일부 비제한적 특정 예에서, 탄소 블랙 출발 물질은 불칸(Vulcan) XC72(결합제가 있거나 또는 없음), 블랙 펄스(Black Pearls) 700, 블랙 펄스 800, 불칸 XC605, 리갈(Regal) 350, 리갈 250, 블랙 펄스 570, 및 불칸 XC68로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 탄소 블랙을 포함한다.

[0046] 유동화제

[0047] 이 방법은 바람직하게는 탄소 블랙 출발 물질을 유동층에서 산화제 및 임의로 희석제, 예를 들어 질소를 포함하는 유동화제로 유동화하는 단계를 포함한다.

[0048] 산화제의 조성은 예를 들어 이용되는 탄소 블랙 출발 물질의 조성 및 요망되는 반응 조건에 의존해서 폭넓게 다양할 수 있다. 일부 비제한적 실시태양에서, 산화제는 O₂, O₃, 산소 함유 산, 물(예: 증기), NO_x, SO₃ 또는 CO₂ 중 하나 이상을 포함한다. 일부 특히 바람직한 실시태양에서, 산화제는 증기를 포함하거나, 증기로 이루어지거나 또는 증기를 주성분으로 한다. 바람직하게는, 유동화제는 50 중량%이상의 증기, 75 중량%이상의 증기, 90 중량%이상의 증기 또는 100%의 증기를 포함한다. 유동화제가 별도의 비산화성 유동화 성분을 갖지 않고 산화제를 주성분으로 하는 경우, 추가의 이점은 탄소 블랙 생성물을 정제하거나 또는 산화 단계 후 탄소 블랙 생성물로부터 유동화 성분을 분리하는 것이 필요하지 않다는 것이다.

[0049] 임의로, 유동화제는 희석제, 즉 주로 탄소 블랙 출발 물질의 산화 이외의 다른 이유 때문에 유동화제에 포함되는 물질을 더 포함한다. 예를 들어, 희석제는 불활성 기체, 예를 들어 질소 또는 아르곤을 포함할 수 있다. 따라서, 유동화제는 임의로 불활성 기체, 예를 들어 질소 또는 아르곤을 더 포함한다. 작동 개시할 때, 유동화제는 희석제를 포함할 수 있고 산화제를 거의 또는 전혀 포함하지 않을 수 있다. 희석제를 함유하지만 산화제를 거의 또는 전혀 함유하지 않는 유동화제를 이용함으로써, 반응이 열역학적으로 유리하도록 유동층 반응기의 온도 프로파일을 조정하는 동안(즉, 층이 가열될 때)에 탄소 블랙 출발 물질을 희석제로 유동화할 수 있다. 일

단 요망되는 온도 프로파일이 달성되면, 요망되는 산화제:희석제 비를 제공하도록 유동화제의 산화제 함량을 증가시킬 수 있고, 반응이 진행된다. 반응기 가동 정지를 위해 유사한 절차가 이용될 수 있다.

[0050] 바람직하게는, 본 발명의 방법의 산화 속도(예를 들어, 예칭 속도)는 탄소 블랙 출발 물질과 산화제를 유동층에서 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 효과적인 조건 하에서 접촉시키는 단계 동안에 유동화제 중의 산화제(예: 증기) 대 희석제(예: 질소)의 비를 조절함으로써 조심스럽게 조절할 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 따라서 생성된 탄소 블랙 생성물의 제2 BET 질소 표면적은 유동화제 중의 산화제(예: 증기) 대 희석제(예: 질소)의 비를 조절함으로써 조심스럽게 조절할 수 있다.

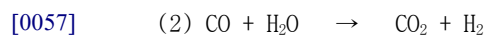
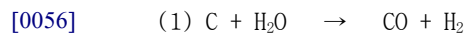
[0051] 산화 조건

[0052] 이제, 탄소 블랙이 유동층 반응기에서 효과적으로 산화되어 그의 표면적을 증가시킬 수 있음을 발견하였다. 유동층 반응기는 다른 반응기 유형에 비해 산화제와 탄소 블랙 출발 물질의 접촉을 개선한다는 이점을 제공하고, 이것은 결국 탄소 블랙 생성물 생성시 탄소 블랙 출발 물질의 더 빠른 반응 시간 및 더 균질한 예칭을 초래한다. 한 바람직한 실시태양에서, 산화는 증기 예칭 공정을 포함한다. 본원에서 사용되는 "증기 예칭"이라는 용어는 탄소 블랙 출발 물질을 증기로 산화하는 것을 포함한다.

[0053] 유동층 반응기는 대표적으로 유동화제 도입 대역 또는 플레넘, 및 유동화제 도입 대역 위에 배치되는 반응 대역(예칭 대역) 또는 층을 포함한다. 작동시, 탄소 블랙 출발 물질이 예칭 대역에서 유동화되어 유동층을 생성한다. 두 대역은 바람직하게는 예칭 대역으로부터 유동화제 도입 대역으로의 탄소 블랙 출발 물질의 흐름을 실질적으로 없애면서 유동화제가 유동화제 도입 대역으로부터 예칭 대역(유동층)으로 흐를 수 있도록 하는 다수의 개구를 포함하는 베이스 그레이트, 스크린, 플레이트, 또는 유사한 분리 구조에 의해 분리된다.

[0054] 이론에 의해 업데이트는 않지만, 본 발명의 방법은 탄소 블랙 출발 물질로부터 예를 들어 활성 부위, 예를 들어 결함, 무정형 탄소, 단층 평면 등을 제거함으로써 표면적을 증가시키는 것이라고 믿어진다. 이 방법은 도 1에 도시되어 있고, 도 1은 결함을 제거하여 고도로 산화된 고표면적 탄소 블랙 생성물을 생성하는 것을 보여준다. 도 1에서, 입자 입자(탄소 블랙 출발 물질)는 동심성 미소결정 모드를 갖는 것으로 묘사되고, 이것은 입자 표면에 대해 일반적으로 평행하게 배향되는 층화된 평면을 갖는 더 크고 더 완전한 미소결정을 포함하는 "셸"로 나타내어진다. 입자의 중심 영역 또는 "코어"는 주로 작고 불완전한 미소결정, 단층 평면, 및 아마도, 층화된 평면에 혼입되지 않은 비조직화된 탄소를 포함한다. 추가로, 탄소 표면에는 결함, 관능기 등 같은 몇몇 활성 부위(더 높은 에너지를 가짐)가 있다. 본 발명의 방법 동안에, 산화제 분자(예를 들어, 물 분자)가 먼저 탄소 표면의 활성 부위를 공격하여 표면으로부터 탄소 원자를 제거해서 기체상 CO 또는 CO₂ 및 수소를 생성하고(하기 반응식 1 - 2 참조), 그 결과, 더 많은 탄소 원자가 노출된다. 입자의 코어에 있는 탄소 원자는 표면에 있는 탄소 원자보다 더 높은 에너지를 갖는 경향이 있기 때문에, 산화(예: 예칭) 속도는 표면에서보다 입자의 코어에서 더 빠른 경향이 있다.

[0055] 더 구체적으로, 증기 예칭의 경우, 이론에 의해 업데이트는 않지만, 증기 개질과 유사한 반응 메카니즘으로 탄소 블랙 출발 물질이 탄소 블랙 생성물로 전환된다. 증기 예칭의 생성물은 CO 및 수소 및/또는 CO₂ 및 수소를 포함한다. CO 및 CO₂의 상대적 함량은 증기 대 탄소의 비 및 온도에 의존한다. 예를 들어, 증기 대 탄소 비가 높으면 CO₂ 및 수소 생성에 유리하다. 관련된 증기 예칭 반응은 다음과 같다:



[0058] 산화 단계로서 증기 예칭이 이용되는 경우, 증기 예칭은 바람직하게는 탄소 블랙 출발 물질을 유동층 반응기에서 증기를 포함하는 유동화제로 유동화하는 것을 포함한다. 위에서 지시한 바와 같이, 유동화제는 하나 이상의 추가 성분, 예를 들어 불활성 기체, 예를 들어 질소 또는 아르곤을 포함할 수 있다. 유동층 반응기에 공급되는 증기 대 희석제의 비를 조절함으로써, 바람직하게는 탄소 블랙 출발 물질의 증기 예칭 정도를 조심스럽게 조절할 수 있다. 탄소 블랙의 증기 예칭 정도는 또한 증기 유량 대 탄소 비에 의해 조절할 수 있고, 증기 유량 대 탄소 비가 높을수록 더 많은 예칭에 유리하다.

[0059] 제1 BET 질소 표면적보다 큰 제2 BET 질소 표면적을 갖는 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 효과적인 유동층 반응기에서 이용되는 조건은 인자, 예를 들어 탄소 블랙 출발 물질의 물리적 성질 및 특히, 탄소 블랙 출발 물질의 유동화 가능성에 의존해서 달라질 수 있다. 유동층 반응기의 요망되는 조건에 영향을 미치는 추가 인자는

유동화 플레이트 디자인 뿐만 아니라 이용되는 유동층 반응기의 디자인을 포함한다.

- [0060] 유동층 반응기에서 산화 속도 및 산화 정도를 조절함에 있어서 다른 한 중요한 매개변수는 유동층의 온도이다. 일반적으로, 층 온도가 높을수록 산화 속도가 빠를 것이다. 증기 예칭 공정은 바람직하게는 반응의 높은 흡열 성질($\Delta H_{300K} = 31.4 \text{ kcal/mol}$) 때문에 약 700 °C 초과 온도에서 일어난다. 일부 비제한적 실시태양에서, 층 온도는 약 700 °C 초과, 예를 들어 약 900 °C 초과 또는 약 1000 °C 초과이다. 범위로 표현하면, 층 온도는 임의로 약 700 °C 내지 약 1400 °C, 예를 들어 약 700 °C 내지 약 1300 °C, 예를 들어 약 900 °C 내지 약 1100 °C 또는 약 1000 °C 내지 약 1100 °C이다. 본원에서 사용되는 "층 온도"라는 용어는 유동층에서 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 효과적인 조건 하에서 탄소 블랙 출발 물질과 산화제, 예를 들어 증기를 접촉시키는 단계 동안의 층의 평균 온도를 의미한다.
- [0061] 유동화제가 유동층에 도입되는 공탑 속도는 산화제와 탄소 블랙 출발 물질의 접촉 정도 조절에 있어서 다른 한 중요 인자이다. 이상적으로, 공탑 속도는 유동층에 함유된 탄소 블랙이 유동화된 방식으로 거동하게 할 정도로 충분히 높지만 탄소 블랙 펠렛 또는 입자를 연행함으로써 유동층 반응기로부터 그것을 운반할 정도로 높지는 않다. 일부 비제한적 실시태양에서, 유동화제는 유동층에서의 공탑 속도가 약 0.03 내지 약 0.15 m/s, 예를 들어 약 0.05 내지 약 0.13 m/s 또는 약 0.05 내지 약 0.10 m/s이다.
- [0062] 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 요망되는 탄소 블랙 출발 물질의 산화 정도는 일반적으로 탄소 블랙 출발 물질에 대한 반응 시간 종료시의 누적 산화제의 질량비에 비례한다. 일부 전형적인 비제한적 실시태양에서, 탄소 블랙 출발 물질에 대한 반응 시간 종료시의 누적 산화제의 질량비는 약 0.5 내지 약 3, 예를 들어 약 0.5 내지 약 2.5, 약 0.5 내지 약 2, 또는 약 1 내지 약 2이다. 유사한 매개변수는 유동층에서 탄소 블랙 출발 물질에 대한 증기 유량의 비이고, 이것은 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.50 kg 증기/kg 탄소 블랙 출발 물질/시, 예를 들어 약 0.1 내지 약 0.4 kg 증기/kg 탄소 블랙 출발 물질/시, 또는 약 0.2 내지 약 0.3 kg 증기/kg 탄소 블랙 출발 물질/시이다.
- [0063] 탄소 블랙 출발 물질로부터 탄소 블랙 생성물을 생성하는 데 이용되는 반응 시간은 예를 들어 탄소 블랙 출발 물질과 탄소 블랙 생성물의 요망되는 표면적 및 기공도 차, 유동층 반응기의 온도, 유동화제의 공탑 가스 속도, 유동화제의 산화제 함량, 탄소 블랙 출발 물질의 질량 부하, 및 유동층 반응 방법 분야의 숙련자의 지식 내에 있는 다른 매개변수에 의존해서 달라질 것이다. 일부 비제한적 실시태양에서, 조건은 약 0.5 내지 약 24 시간, 예를 들어 0.5 내지 약 15 시간, 약 2 내지 약 12 시간, 또는 약 3 내지 약 9 시간의 반응 시간을 포함한다.
- [0064] 요망되는 탄소 블랙 출발 물질의 산화 정도 뿐만 아니라 반응 시간은 특히 탄소 블랙 생성물의 제2 BET 질소 표면적과 탄소 블랙 출발 물질의 제1 BET 질소 표면적의 요망되는 차에 의존할 것이다. 일부 전형적인 비제한적 실시태양에서, 조건, 예를 들어 반응 시간, 층 온도, 유동화제의 산화제 함량 등 중 하나 이상은 제2 BET 질소 표면적이 제1 BET 질소 표면적보다 약 1.2 배 이상, 약 1.5 배 이상, 약 2.0 배 이상, 약 4.0 배 이상, 또는 약 8.0 배 이상 더 크다. 범위로 표현하면, 조건은 임의로 제2 BET 질소 표면적이 제1 BET 질소 표면적보다 약 1.5 배 내지 약 8.0 배, 예를 들어 약 3.0 배 내지 약 8.0 배, 또는 약 5.0 배 내지 약 8.0 배 더 크도록 조절된다. 임의로, 제2 BET 질소 표면적과 제1 BET 질소 표면적의 차는 약 100 m²/g 초과, 예를 들어 약 200 m²/g 초과, 약 300 m²/g 초과, 약 400 m²/g 초과, 약 500 m²/g 초과, 약 800 m²/g 초과, 약 1000 m²/g 초과, 또는 심지어는 약 1200 m²/g 초과이다.
- [0065] 산화(예: 증기 예칭) 공정은 임의로 승압에서 수행된다. 산화 공정에서 예를 들어 유동층 반응기 내에서 이용되는 산화제(예: 증기)의 분압은 넓은 범위에 걸쳐서 다양할 수 있다. 대표적으로, 이 공정에 이용되는 분압은 약 0.1 내지 약 1 기압, 예를 들어 약 0.2 내지 약 0.8 기압, 또는 약 0.3 내지 약 0.7 기압의 범위이다.
- [0066] 임의로, 본 발명의 방법은 촉매 존재 하에서 수행된다. 촉매가 이용되는 경우, 촉매는 예를 들어 금속 산화물(예를 들어, NiO, CuO, Fe₂O₃), 금속 질산염(예를 들어, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂), 또는 금속 수산화물(예를 들어, Fe(OH)₃, NaOH, KOH 및 Ca(OH)₂), 또는 알칼리 금속염(유기 음이온 또는 무기 음이온을 가짐), 예를 들어 아세트산칼슘, 포름산칼슘, 염화칼슘, 아세트산바륨, 포름산바륨 또는 염화바륨을 임의로 포함한다. 촉매가 이용되는 경우, 탄소에 대한 촉매의 중량비는 임의로 약 0.0001 내지 약 0.5, 예를 들어 약 0.001 내지 약 0.1, 또는 약 0.005 내지 약 0.05이다.
- [0067] 증기 예칭 공정 동안, 유동층에 함유되는 탄소 블랙의 샘플을 얻어서 분석하여 요망되는 표면적 증가가 달성되었는지를 결정할 수 있다. 한 바람직한 실시태양에서, 유동층과 유체 소통하는(예를 들어, 도관을 통해서) 사이클론 같은 분리 장치는 그 안에 함유된 탄소 블랙을 주기적으로 샘플링한다. 주어진 샘플의 예칭 수준은

ASTM D2414-06a에 기술된 것과 유사하지만 기계보다는 오히려 수동(즉, 손) 혼합 방법을 이용하는 방식으로 cc/100 g 탄소 블랙으로 표현되는 오일 흡수(즉, DBP 또는 디부틸프탈레이트 흡수) 값을 수동으로 측정함으로써 평가할 수 있다. 예를 들어, 약 400 내지 약 750 cc/100g의 목표 수동 오일 흡수 값이 바람직할 수 있다(이 목표 값은 약 800 내지 약 1500 ml/g의 불칸 XC72 탄소 블랙의 BET 표면적에 상응함). 요망되는 표면적 증가가 달성된 후, 얻은 탄소 블랙 생성물은 대표적으로 유동화제의 흐름을 중단하고, 층이 순수 질소 또는 다른 불활성 기체의 흐름 하에서 냉각하도록 두고, 이어서 탄소 함유 물질을 예를 들어 유동화제 도입 대역을 통해 및 유동화제 도입 대역과 소통하는 생성물 유출구를 통해 제거함으로써 증기 에칭 장치로부터 제거한다.

[0068] 도 2는 본 발명의 한 실시태양에 따르는 전형적인 증기 에칭 시스템 (200)의 흐름도를 제공한다. 증기 에칭 시스템 (200)은 베이스 스크린 또는 그레이트 (225)에 의해 서로 분리된 유동화제 도입 대역 또는 플레넘 (210) 및 에칭 대역 (211)을 포함하는 유동층 반응기 (208)를 포함한다. 정상 작동시, 에칭 대역 (211)은 탄소 블랙 및 임의로 촉매를 포함하는 유동층 (212)를 포함한다. 에칭 대역 (211)은 바람직하게는 하나 이상의 가열기에 의해 가열되어 요망되는 온도 프로파일을 제공한다.

[0069] 나타낸 바와 같이, 유동화제는 증기 및/또는 실질적으로 불활성인 유동화제(예: N₂)를 포함한다. 증기는 증기 발생기 (201)(펌프 (202)에 의해 촉진됨)에 의해 제공되고, 실질적으로 불활성인 유동화제는 실질적으로 불활성인 유동화제 공급원 (203)에 의해 제공된다. 실질적으로 불활성인 유동화제 및 증기(요망되는 비를 제공하도록 밸브로 조절됨)는 각각 도관 (204) 및 (205)를 통해서 흘러서 기체 예비가열기 (206)에 도입되기 전에 합쳐지고, 기체 예비가열기는 바람직하게는 증기 에칭 공정을 촉진하기 위해 유동층 반응기 (208)에 도입되기 전에 유동화제의 온도를 증가시킨다.

[0070] 기체 예비가열기 (206)에서 예비가열된 후, 유동화제는 도관 (207)을 통해서 유동화제 도입 대역 또는 플레넘 (210)으로 흘러간다. 유동화제 도입 대역 또는 플레넘 (210)에 도입되는 유동화제의 정압으로 인해, 유동화제는 스크린 또는 그레이트 (225)의 개구를 통과하여 에칭 대역 (211)에 들어간다. 유동화제가 에칭 대역 (211)에 들어갈 때, 그것은 유동층 (212)에서 탄소 블랙 및 임의의 촉매를 유동화한다. 추가로, 유동화제가 에칭 대역 (211)에 들어갈 때, 과량의 증기, 기체상 부산물 및 약간의 연행된 미세물이 증기 에칭 장치 (208)의 상부로부터 도관 (215)를 통해 제거되고, 기체상 부산물로부터 탄소 블랙 미세물을 분리하기 위해 하나 이상의 분리 장치, 예를 들어 사이클론, 백 하우스(bag house), 필터 등을 포함할 수 있는 분리 시스템 (216)으로 흐른다.

[0071] 나타낸 바와 같이, 샘플링 장치 (214)는 도관 (213)을 통해 유동층 (212)와 유체 소통하고, 요망되는 증기 에칭 정도가 달성되었는지를 결정하기 위해 그 안에 함유된 탄소 블랙을 주기적으로 샘플링한다. 요망되는 표면적 증가가 달성된 후, 얻어진 증기 에칭된 탄소 블랙, 즉 탄소 블랙 생성물은 유동화제의 흐름을 중단하고, 순수 질소 또는 다른 불활성 기체 흐름 하에서 층이 냉각하도록 두고, 이어서 유동화제 도입 대역 (210)을 통해서 및 유동화제 도입 대역 (210)과 소통하는 생성물 유출구 (224)를 통해서 탄소 블랙 생성물을 제거함으로써 증기 에칭 장치로부터 제거한다.

[0072] 도 3a - 3c는 증기 에칭된 탄소의 XRD 패턴을 에칭 시간의 함수로서 나타낸다. 나타낸 바와 같이, 탄소 유형과 상관없이, 일반적으로 (002) XRD 피크는 증기 에칭에 민감하다. 이 민감성은 증기 에칭이 진행됨에 따라 (002) 피크의 피크 강도가 상당히 감소하는 것에 의해 반영된다. 대조적으로, (10) 피크의 강도는 증기 에칭 공정에 의해 최소한으로 영향받는다. (002) 피크는 탄소의 3 차원 규칙을 반영하고, 한편 (10) 피크는 층화된 평면과 더 관련 있다. 이론에 의해 얽매이지는 않지만, 이러한 결과는 에칭 동안 긴 범위의 격자 배향의 규칙이 파괴된다는 것을 암시하거나 또는 도 4에 도시된 바와 같이, 에칭이 진행함에 따라 층화된 평면의 배향 혼란이 더 발생한다는 것을 암시한다.

[0073] 도 5a 및 5b는 증기 에칭되기 전(도 5a) 및 하기 실시예 4에 따라서 950 °C에서 360 분 동안 증기 에칭된 후(도 5b)의 탄소 블랙 (불칸 XC 72)의 기공 크기 분포를 나타낸다. 나타낸 바와 같이, 모체(증기 에칭되지 않은) 탄소 블랙의 최대 기공 크기는 약 10 내지 약 100 nm 정도이다. 일차 입자가 14 nm 정도이기 때문에, 이러한 기공은 주로 집합체간 기공(예를 들어, 집합체 사이에 생성된 기공)이다. 증기 에칭 동안에, 입자로부터 탄소 원자 제거에 의해 마이크로기공 및 메조기공이 생성된다. 증기 에칭에 의해 생성된 기공의 대부분은 약 3 내지 약 5 nm 정도의 평균 기공 크기를 가지지만, 50 nm 초과 기공의 분획도 또한 관찰된다. 이 결과는 Hg 기공률 측정기로 확인된다.

[0074] 탄소 블랙 생성물

[0075] 다양한 추가의 실시태양에서, 본 발명은 탄소 블랙 생성물, 바람직하게는 상기 방법 중 어느 것으로든 생성된

탄소 블랙 생성물에 관한 것이다. 탄소 블랙 생성물의 다양한 성질은 예를 들어 요망되는 응용, 산화 조건, 및 이용되는 탄소 블랙 출발 물질의 물리적 성질에 의존해서 달라질 것이다.

[0076] 탄소 블랙 생성물의 평균 펠렛 크기는 주로 탄소 블랙 출발 물질의 펠렛 크기에 의존할 것이다. 예를 들어, 다양한 전형적 실시태양에서, 탄소 블랙 생성물, 예를 들어 펠렛화 탄소 블랙 생성물은 약 10 μm 초과, 예를 들어 약 50 μm 초과, 약 100 μm 초과, 약 200 μm 초과, 약 500 μm 초과, 또는 약 1 mm 초과와 평균 펠렛 크기를 가진다. 범위로 표현하면, 탄소 블랙 생성물, 예를 들어 펠렛화 탄소 블랙 생성물은 약 10 μm 내지 약 5 mm, 예를 들어 약 100 μm 내지 약 5 mm, 또는 약 200 μm 내지 약 2 mm의 평균 펠렛 크기를 가진다.

[0077] 탄소 블랙 출발 물질이 바람직하게는 탄소 블랙 미세물이 실질적으로 없기 때문에, 마찬가지로, 탄소 블랙 생성 물도 바람직하게는 탄소 블랙 미세물이 실질적으로 없다. 또, 탄소 블랙 미세물은 유동층 반응기에 의해 쉽게 보유되지 않는다. 그 결과, 탄소 블랙 생성물은 대표적으로 탄소 블랙 출발 물질보다 더 낮은 탄소 블랙 미세물 분획을 가질 것이다. 다양한 임의의 실시태양에서, 탄소 블랙 생성물은 약 5 중량%미만의 탄소 블랙 미세물, 예를 들어 약 3 중량%미만 또는 약 1 중량%미만의 탄소 블랙 미세물을 포함한다.

[0078] 탄소 블랙 생성물의 제2 BET 질소 표면적(N_2SA)은 주로 이용되는 산화 조건 및 탄소 블랙 생성물의 요망되는 용에 기초해서 달라질 것이다. 다양한 임의의 실시태양에서, 제2 BET 질소 표면적은 약 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 예를 들어 약 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 약 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 약 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 또는 약 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 초과이다. 범위로 표현하면, 제2 BET 질소 표면적은 임의로 약 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $1800\text{ m}^2/\text{g}$, 예를 들어 약 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $900\text{ m}^2/\text{g}$, 약 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $1200\text{ m}^2/\text{g}$, 약 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $1500\text{ m}^2/\text{g}$, 또는 약 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 이다.

[0079] 탄소 블랙 생성물의 평균 일차 입자 크기(D_p)는 탄소 블랙 출발 물질의 평균 일차 입자 크기보다 약간 더 클 수 있지만, 탄소 블랙 생성물 및 탄소 블랙 출발 물질의 평균 일차 입자 크기는 일반적으로 서로 상응하여야 한다. 일부 전형적인 실시태양에서, 탄소 블랙 생성물의 평균 일차 입자 크기는 탄소 블랙 출발 물질의 평균 일차 입자 크기보다 약 0.5 nm 이상, 예를 들어 약 1 nm 이상, 약 2 nm 이상, 약 3 nm 이상 또는 약 4 nm 이상 더 크다. 임의로, 탄소 블랙 생성물은 약 100 nm 미만, 예를 들어 약 75 nm 미만, 약 50 nm 미만, 약 30 nm 미만, 약 20 nm 미만, 또는 약 10 nm 미만의 평균 일차 입자 크기를 가진다. 범위로 표현하면, 탄소 블랙 생성물의 평균 일차 입자 크기는 임의로 약 7 nm 내지 약 100 nm, 예를 들어 약 5 nm 내지 약 15 nm, 약 35 nm 내지 약 80 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 20 nm이다.

[0080] 마찬가지로, 탄소 블랙 생성물의 평균 집합체 크기(D_{agg})는 탄소 블랙 출발 물질의 평균 집합체 크기보다 약간 더 클 수 있지만, 탄소 블랙 생성물 및 탄소 블랙 출발 물질의 평균 집합체 크기는 일반적으로 서로 상응하여야 한다. 일부 전형적인 실시태양에서, 탄소 블랙 생성물의 평균 집합체 크기는 탄소 블랙 출발 물질의 평균 집합체 크기보다 약 10 nm 이상, 예를 들어 약 20 nm 이상, 약 30 nm 이상, 약 40 nm 이상 또는 약 50 nm 이상 더 크다. 임의로, 탄소 블랙 생성물은 약 500 nm 미만, 예를 들어 약 400 nm 미만, 약 300 nm 미만, 약 200 nm 미만, 또는 약 100 nm 미만의 평균 집합체 크기를 가진다. 범위로 표현하면, 탄소 블랙 생성물의 평균 집합체 크기는 임의로 약 30 nm 내지 약 500 nm, 예를 들어 약 50 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 300 nm이다.

[0081] 탄소 블랙 생성물은 바람직하게는 D_{agg}/D_p 비로 특성화되는 바와 같이 탄소 블랙 출발 물질과 유사한 구조를 가진다. 일부 전형적 실시태양에서, 탄소 블랙 생성물은 약 10 미만, 예를 들어 약 7 미만, 약 4 미만, 또는 약 2 미만의 D_{agg}/D_p 비를 가진다. 범위로 표현하면, D_{agg}/D_p 는 임의로 약 1 내지 약 7, 예를 들어 약 1 내지 약 5, 약 1 내지 약 3, 또는 약 1 내지 약 2이다.

[0082] 상기한 바와 같이, 본 발명의 산화 공정 동안, 마이크로기공(및 따라서 BET 질소 표면적/STSA 비)이 처음에는 증가하지만, 궁극적으로는 감소할 것이다. 따라서, 본 발명의 방법이 진행될 때, BET 질소 표면적/STSA 비가 궁극적으로는 감소하고 1에 가까울 것이다. 일부 바람직한 실시태양에서, 탄소 블랙 생성물은 BET 질소 표면적/STSA 비가 약 1.5 미만, 예를 들어 약 1.4 미만, 약 1.3 미만, 약 1.2 미만, 약 1.1 미만 또는 약 1.05 미만이다. 범위로 표현하면, 탄소 블랙 생성물은 임의로 BET 질소 표면적/STSA 비가 약 0.95 내지 약 1.5, 예를 들어 약 0.95 내지 약 1.4, 약 0.95 내지 약 1.3, 약 0.95 내지 약 1.2, 약 0.95 내지 약 1.1, 또는 약 0.95 내지 약 1.05이다.

- [0083] 본 발명의 방법에 따르면 마이크로기공이 바람직하게는 감소하지만, 이상적으로, 본 발명의 탄소 블랙 생성물은 실질적 정도의 메조기공을 가진다. 일부 전형적 실시태양에서, 탄소 블랙 생성물은 BJH 질소 탈착으로 측정되는 약 2 내지 약 5 nm 크기 기공의 총 부피가 약 0.3 내지 약 2 cm^3/g , 예를 들어 약 0.5 내지 약 1.5 cm^3/g , 약 1.2 내지 약 2.0 cm^3/g 또는 약 1 내지 약 1.5 cm^3/g 이다. 다른 한 실시태양에서, 탄소 블랙 생성물은 BJH 질소 탈착으로 측정되는 약 2 내지 약 100 nm 크기 기공의 총 부피가 약 1.0 내지 약 5.0 cm^3/g , 예를 들어 약 2.0 내지 약 4.0 cm^3/g , 약 3.0 내지 약 5.0 cm^3/g 또는 약 2.5 내지 약 4.0 cm^3/g 이다. 기공 크기 분포 및 기공 부피를 측정하는 BJH 질소 탈착 방법은 ASTM 4222-03 및 ASTM 4641-94에 기술되어 있고, 본원에 기술된 기공 크기 측정에 이용되고, ASTM 4222-03 및 ASTM 4641-94는 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0084] 일부 특히 바람직한 실시태양에서, 본 발명은 통상의 기체화 탄소 블랙 제조 방법을 통해서는 달성할 수 없는 물리적 특성의 일부 조합을 포함하는 탄소 블랙(바람직하게는, 본 발명의 방법에 따라서 생성됨)에 관한 것이다.
- [0085] 예를 들어, 한 실시태양에서, 본 발명은 약 600 내지 약 900 m^2/g (예를 들어, 약 600 내지 약 800 m^2/g , 또는 약 700 내지 약 800 m^2/g)의 BET 질소 표면적 및 약 0.95 내지 약 1.1(예를 들어, 약 0.95 내지 약 1.05)의 BET 질소 표면적:STSA 비를 갖는 기공성 탄소 블랙에 관한 것이다.
- [0086] 다른 한 실시태양에서, 본 발명은 약 900 내지 약 1200 m^2/g (예를 들어, 약 900 내지 약 1100 m^2/g , 또는 약 1000 내지 약 1100 m^2/g)의 BET 질소 표면적 및 약 0.95 내지 약 1.1(예를 들어, 약 0.95 내지 약 1.05)의 BET 질소 표면적:STSA 비를 갖는 기공성 탄소 블랙에 관한 것이다.
- [0087] 다른 한 실시태양에서, 본 발명은 약 1500 내지 약 1800 m^2/g (예를 들어, 약 1500 내지 약 1700 m^2/g , 또는 약 1600 내지 약 1700 m^2/g)의 BET 질소 표면적 및 약 0.95 내지 약 1.1(예를 들어, 약 0.95 내지 약 1.05)의 BET 질소 표면적:STSA 비를 갖는 기공성 탄소 블랙에 관한 것이다.
- [0088] 다른 한 실시태양에서, 본 발명은 약 35 내지 약 80 nm의 평균 일차 입자 크기, 약 600 내지 약 1800 m^2/g (예를 들어, 약 800 내지 약 1500 m^2/g , 또는 약 800 내지 약 1300 m^2/g)의 BET 질소 표면적 및 약 0.95 내지 약 1.1(예를 들어, 약 0.95 내지 약 1.05)의 BET 질소 표면적:STSA 비를 갖는 기공성 탄소 블랙에 관한 것이다.
- [0089] 다른 한 실시태양에서, 본 발명은 약 600 내지 약 1800 m^2/g (예를 들어, 약 800 내지 약 1500 m^2/g , 또는 약 800 내지 약 1300 m^2/g)의 BET 질소 표면적 및 약 1 내지 약 7, 예를 들어 약 1 내지 약 5, 약 1 내지 약 3, 또는 약 1 내지 약 2의 D_{agg}/D_p 비를 갖는 기공성 탄소 블랙에 관한 것이다.
- [0090] 다른 한 실시태양에서, 본 발명은 약 900 내지 약 1400 m^2/g (예를 들어, 약 900 내지 약 1200 m^2/g , 또는 약 1000 내지 약 1200 m^2/g)의 BET 질소 표면적 및 약 1 내지 약 5(예를 들어, 약 1 내지 약 3, 또는 약 1 내지 약 2)의 D_{agg}/D_p 비를 갖는 기공성 탄소 블랙에 관한 것이다.
- [0091] 탄소 블랙 생성물의 응용
- [0092] 본 발명의 탄소 블랙 생성물은 많은 응용에 이용될 수 있다. 예를 들어, 탄소 블랙 생성물은 전도성 플라스틱, 잉크젯 잉크, 촉매 지지체(예: 연료 전지 촉매), 연료 전지 전극 및 초고용량 커패시터 생성에 이용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 탄소 블랙 생성물로부터 생성되는 전도성 플라스틱, 잉크젯 잉크, 촉매 지지체(예: 연료 전지 전극용), 및 고용량 커패시터에 관한 것이다. 물론, 이러한 응용은 비제한적 예이고, 다른 응용도 가능하다.
- [0093] 제1 응용으로서, 탄소 블랙 생성물은 전도성 플라스틱 생성에 이용된다. 탄소 블랙은 고도의 전기 전도성을 가지고, 따라서 스며들기 망상 구조의 탄소 블랙을 달성하는 데 충분한 수준으로 (정상적으로 비전도성) 플라스틱에 첨가되고, 이렇게 함으로써 플라스틱 부품 또는 필름이 전기 전도성이 된다. 일반적으로, 탄소 블랙의 낮은 질량 부하로 전기 스며들기를 달성하는 것은 그것이 플라스틱에 다른 이점, 예를 들어 점도, 파열 인성, 접착성, 밀도 또는 다른 성질을 부여할 수 있다는 점에서 유리할 수 있다. 기공 크기에는 특별히 초점을 두지 않고 높은 OAN 탄소의 기공도를 증가시키는 것이 목적인 전도성 응용(낮은 질량 부하로 스며들기를 달성하는 것을 의도함)에 높은 기공도를 갖는 탄소가 이용된다. 예를 들어, EP 0175327 B1은 전도성 탄소 블랙의 (기공성) 표면적을 증가시키기 위해 퍼니스 반응기에 종을 주입하는 것을 기술하고, 이 문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다. EP 1453898 B1은 고도로 에칭된(고표면적) 탄소 블랙의 용도 및 전도성 폴리올레핀에서의 그의 이점을 기술하고, 이 문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다. 미국 특허 5,171,774는 저항의 정온도계수를 개선하기 위해 결정성 중합체 조성물에 고도로 에칭된 탄소 블랙을 이용하는 것을 기술하고, 이 문헌은 전체를 본원에 참

고로 인용한다.

- [0094] 다른 한 실시태양에서, 탄소 블랙 생성물은 잉크젯 잉크에 혼입된다. 이 양상에서, 잉크는 바람직하게는 액체 비히클(예: 분산제) 및 탄소 블랙 생성물을 포함하고, 그것은 잉크젯 인쇄에 적합하도록 하는 표면 장력 및 점도 특성을 가진다. 고표면적 및 상대적으로 낮은 밀도 때문에, 본 발명의 탄소 블랙 생성물은 놀랍고 예상 밖으로 높은 정도의 안정성을 갖는 잉크젯 잉크 생성에 특히 적합하다. 낮은 밀도는 적은 정착력을 초래하고, 한편 보존된 전체 모르폴로지는 유사한 항력 및 동일한(또는 아마도 개선된) 광학 밀도를 유지한다. 따라서, 본 발명에 따르는 산화된, 예를 들어 증기 에칭된 탄소 블랙 생성물은 광학 밀도와 분산 안정성 사이에 개선된 균형을 허용한다.
- [0095] 다른 한 실시태양에서, 본 발명은 본 발명의 상기 방법 중 어느 방법에 따라서든 생성된 탄소 블랙 생성물을 포함하고, 활성상의 지지체상으로 작용하는 탄소 블랙 생성물 위에 배치된 활성상을 더 포함하는 촉매 입자에 관한 것이다.
- [0096] 탄소 블랙 지지체상 및 그 위에 배치된 활성상을 포함하는 촉매 입자 생성 방법은 많이 알려져 있다. 한 바람직한 실시태양에서, 촉매 입자는 분무 전환 반응기에서 생성된다. 이 실시태양에서는, 탄소 지지체 입자, 즉 상기 메조기공성 탄소 블랙 생성물 중 어느 하나, 활성상 전구체 및 액체 비히클을 포함하는 액체 혼합물을 생성한다. 액체 비히클을 기화하여 활성상 전구체를 탄소 지지체 입자 위에 배치되는 활성상으로 전환하는 데 효과적인 조건 하에서 승온에서 액체 혼합물을 분무한다. 임의로, 활성상은 백금, 루테튬, 백금 및 루테튬, 또는 백금 합금을 포함한다. 이러한 방법은 예를 들어 2006년 1월 10일자로 출원된 미국 특허 출원 11/328,147에 기술되고, 이 문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0097] 특히 바람직한 실시태양에서, 본 발명은 (a) 제1 금속 전구체, 액체 비히클, 및 상기 탄소 블랙 생성물 중 어느 하나(예를 들어, 메조기공성 탄소 블랙)를 포함하는 기재 전구체를 포함하는 전구체 매질을 제공하는 단계; (b) 전구체 매질을 분무 전환, 예를 들어 건조하여 액체 비히클의 적어도 일부를 기화하여 중간체 입자를 생성하는 단계; 및 임의로, c) 중간체 입자를 탄소 블랙 생성물 위에 배치되는 활성상(바람직하게는, 활성상 나노입자, 예를 들어 약 25 nm 미만, 예를 들어 약 10 nm 미만, 약 8 nm 미만, 약 5 nm 미만 또는 약 3 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 입자를 포함함)을 포함하는 촉매 입자를 생성하는 데 효과적인 온도(예: 약 250 °C 내지 약 750 °C)로 열 처리 하는 단계를 포함하는 촉매 입자 생성 방법에 관한 것이다. 일부 금속 전구체, 예를 들어 일부 백금 전구체의 경우에는, 활성상이 분무 전환 단계에서 충분히 생성될 수 있어서, 후속 가열 단계(상기 단계(c))가 불필요하다. 예를 들어 기공성, 예를 들어 메조기공성 탄소 위에 합금 활성상을 생성하는 것이 요망되는 경우, 전구체 매질은 하나 이상의 추가의 금속 전구체를 포함할 수 있다. 물론, 다른 실시태양에서는, 탄소 블랙 생성물 위에 촉매 입자를 생성하기 위해 잘 알려진 습식 침전 방법이 이용될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 5,068,161을 참조하고, 이 문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0098] 활성상은 폭넓게 다양할 수 있다. 한 바람직한 실시태양에서, 활성상은 백금 또는 어떠한 다른 귀금속도 포함하는데, 그 이유는 이들 물질이 가장 활성이 높고 연료 전지의 부식 환경을 가장 잘 견딜 수 있기 때문이다. 다른 한 실시태양에서, 활성상은 하나 이상의 합금, 예를 들어 귀금속의 합금을 포함한다. 일부 전형적인 촉매 합금은 예를 들어 미국 특허 4,186,110(Pt-Ti, Pt-Al, Pt-Al-Si, Pt-Sr-Ti, Pt-Ce), 미국 특허 4,316,944(Pt-Cr) 및 미국 특허 4,202,934(Pt-V)에 기재되어 있고, 이들 문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0099] 추가로, 일부 실시태양에서, 본 발명은 상기 촉매 입자를 포함하는 전극, 특히 연료 전지, 예를 들어 직접 메탄올 연료 전지(DMFC) 또는 수소 연료 전지의 전극, 뿐만 아니라 이러한 전극의 생성 방법에 관한 것이다. 메조기공성 탄소 블랙 입자는 그것이 입자의 전체 표면적을 가로질러서 일어나는 질량 전달을 허용함으로써 백금 또는 백금 합금 촉매 입자의 침착 및 효율적 연료 전지 작동을 위한 이온 및 종의 전달을 가능하게 한다는 점에서 연료 전지 응용에 매우 바람직하다. (예를 들어, 탄소 기재 입자 위에 배치된 Pt/Ru 합금 촉매 입자를 기재하는 2007년 6월 1일자로 출원된 미국 특허 출원 11/756,997을 참조하고, 이 문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다.) 한 바람직한 실시태양에서는, 상기 촉매 입자가 잉크로 제제화되고, 이것을 탄소 천 또는 탄소 종이 위에 배치하거나 또는 막(예를 들어, 중합체 전해질 막(PEM), 예를 들어 나피온(Nafion) 막) 위에 직접 배치하여 전극을 생성한다. 침착 단계는 분무 침착에 의해 달성될 수 있다. 별법으로, 본 발명에 따르는 촉매 입자의 침착은 예를 들어 스프레이, 연속 또는 드롭-온-디맨드(drop-on-demand) 잉크젯, 액적 침착, 분무, 플렉소그래픽 인쇄, 리소그래픽 인쇄, 그라비아 인쇄, 다른 오프 인쇄 및 기타 등등에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 직접 쓰기 인쇄 방법, 예를 들어 잉크젯 인쇄를 이용하여 PEM 위에 촉매 함유 잉크를 인쇄하는 방법을 기재하는 2003년 4월 16일자로 출원된 미국 특허 공개 2004/0038808을 참조하고, 이 문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다.

다.

- [0100] 촉매 입자를 포함하는 잉크로부터 분무 침착 방법으로 전극 및 막/전극 어셈블리를 생성하는 방법은 제류 중인 2006년 9월 22일자로 출원된 미국 특허 출원 11/534,561 (대리인 명세서 번호 2006A019) 및 2007년 2월 27일자로 출원된 미국 특허 출원 11/679,758 (대리인 명세서 번호 2007A001)에 충분히 게재되어 있고, 이들 문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다.
- [0101] 다른 한 실시태양에서, 탄소 블랙 생성물은 초고용량 커패시터라고도 알려진 전기 이중층 커패시터의 전극 생성에 이용된다. 초고용량 커패시터는 특정 기공 크기를 갖는 고표면적 탄소(예: 블랙 펄스(Black Pearls)(BP) 2000)를 이용한다. 본 발명의 이 양상에서, 탄소 블랙 생성물은 고표면적 및 비정형 모르폴로지를 가지고(예를 들어, 낮은 개시 OAN 또는 D_{agg}/D_p , 예를 들어 리갈(Regal) 250, 리갈 350 등), 이것은 초고용량 커패시터 성능을 향상시킨다. 전극에서 탄소 블랙의 최종 벌크 충전 밀도가 통상의 탄소 블랙에 비해 더 높아서 신규 물질이 더 높은 체적 정전용량을 제공하기 때문에 모르폴로지 차이는 초고용량 커패시터 성능을 향상시킨다. 산업계는 현재 탄소 블랙의 대안으로서 또는 탄소 블랙 이외에 추가로 에어로겔 또는 활성탄을 이용하는데, 그 이유는 주로 이러한 물질을 충전할 때 달성될 수 있는 단위 부피당 표면적이 더 높기 때문이다. 예를 들어, 본원에 전체를 참고로 인용하는 미국 특허 7,160,615는 전도도 향상제로서 활성탄 및 탄소 블랙을 혼입하는 전기 이중층 커패시터의 전극을 생성하는 제조 방법을 기술한다. 본원에 전체를 참고로 인용하는 미국 특허 5,260,855는 더 높은 비정전용량을 갖는 전기 이중층 커패시터의 전극 생성을 위해 탄소 발포체 또는 에어로겔을 이용하는 것을 기술한다. 본 발명은 탄소 블랙만을 사용하여 동등하거나 또는 보다 나은 성능을 달성할 수 있을 것이다.
- [0102] 이러한 신규 탄소질 물질의 표면 개질은 정전용량을 향상시키는 추가의 방법을 제공할 수 있다. 이것은 예를 들어 디아조늄, 산화, 열 처리, 또는 기공성 탄소 블랙 입자에 관능기를 부착하는 다른 기술을 이용해서 달성될 수 있다. 표면 개질 방법은 미국 특허 5,554,739, 5,707,432, 5,837,045, 5,851,280, 5,885,335, 5,895,522, 5,900,029, 5,922,118 및 6,042,643, 및 PCT 공개 WO 99/23174에 기술된 방법을 포함하고, 이들 문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다. 이러한 방법은 예를 들어 중합체 및/또는 계면활성제를 이용하는 분산제 유형 방법에 비해 안료 또는 탄소질 물질에 거의 더 안정된 부착을 제공한다. 산화와 관련하여, 탄소질 물질은 또한 이온기 및/또는 이온화가능 기를 표면에 도입하기 위해 산화제에 의해 산화될 수 있다. 이러한 방법으로 제조된 탄소질 물질은 표면에 더 높은 정도의 산소 함유 기를 갖는 것으로 발견되었다. 산화제는 산소 기체, 오존, NO_2 (NO_2 및 공기의 혼합물 포함), 과산화물, 예를 들어 과산화수소, 과황산나트륨, 과황산칼륨 또는 과황산암모늄을 포함하는 과황산염, 하이포할라이트, 예를 들어 소듐 하이포클로라이트, 할라이트, 할레이트, 또는 퍼할레이트(예를 들어, 소듐 클로라이트, 소듐 클로레이트, 또는 소듐 퍼클로레이트), 산화성 산, 예를 들어 질산, 및 전이금속 함유 산화제, 예를 들어 과망간산염, 사산화오스mium, 산화크롬 또는 세륨 질산암모늄을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 또, 산화제 혼합물, 특히 기체상 산화제, 예를 들어 산소 및 오존의 혼합물도 이용될 수 있다. 추가로, 탄소질 물질 표면에 이온기 또는 이온화가능 기를 도입하는 다른 표면 개질 방법, 예를 들어 염소화 및 술폰화 반응을 이용해서 제조된 탄소질 물질도 또한 이용될 수 있다.
- [0103] 어떠한 이론에도 얽매이지 않고 싶지는 않지만, 친수성 관능기가 표면 개질 방법 중 한 방법에 의해 부착되면, 기공에서 고체 입자와 액체 전해질 사이의 이중층 계면에서 전하 분리가 증가할 수 있고, 이렇게 함으로써 에너지 저장 용량을 증가시킨다. 추가로, 친수성 기의 부착은 기공의 습윤을 개선할 수 있고, 이는 전해질이 기공 구조를 충분히 습윤화하여 기공성 탄소 블랙 전체에 걸쳐서 전도성 경로를 생성하는 것을 돕는다. 시간이 지남에 따라 정전용량의 열화를 일으킬 수 있는 특정 관능기를 제거하기 위해 열 처리가 이용될 수 있다.
- [0104] <실시예>
- [0105] 본 발명은 다음 비제한적 예를 보면 더 잘 이해될 것이다.
- [0106] 6 개의 탄소 블랙 출발 물질(4 개의 상이한 시판 탄소 블랙으로부터 선택됨)을 도 2에 관해서 위에서 논의한 것과 실질적으로 유사한 파일럿 규모 유동층 반응 시스템에서 증기 예칭하였다. 각 탄소 블랙 출발 물질의 이상적 유동화 속도는 벤치 스케일(bench scale) 유동화 장치에서 실온에서 공기로 평가하였다. 각 탄소 블랙 출발 물질의 초기 충전량을 하부 플레이트 위에 놓이도록 유동층에 담지하였다. 이어서, 층을 밀봉하고, 질소 흐름이 탄소 블랙을 통과해서 하부 플레이트를 통해 들어가고 하부 플레이트 및 이어서 탄소 블랙을 통과한 후 마지막으로 유동층 반응기의 상부를 통해 나갔다. 전기 가열기를 작동시켜 층 온도를 하기 표 1에 나타난 반응 실행 온도로 올렸다. 이어서, 질소 흐름을 중단시키고, 이상적 유동화 속도와 거의 동일한 공압 속도로 산화제 스트림(6 개의 실시예 모두에서 순수 증기임)을 작동 개시하여 반응 실행을 개시하였다. 침지 파이프를 이용해서

층으로부터 정기적으로 샘플을 빼내어 측정해서 탄소 블랙 에칭의 진행을 추적하였다. 표 1에 나타난 반응 실행 시간이 종료될 때, 전기 가열기와 더불어 산화제 흐름을 바꾸고, 다시 질소를 유동층으로 통과시켰고, 그러는 동안, 유동층이 실온으로 냉각되었다. 이어서, 최종 층 생성물을 유동층 반응기 하부로부터 수집하였다. 모든 반응 실행에서, 일부 탄소 블랙은 미세물 수집 시스템으로 손실되었고; 이것이 반응기의 상부를 떠나는 유동화 기체에 연행되는 물질이다.

표 1

유동층 작동 매개변수

실시에 번호	1	2	3	4	5	6*
탄소 블랙 출발 물질	불칸 XC72 (w/결합제)	블랙 펄스 700	블랙 펄스 800	불칸 XC 72 (w/결합제)	불칸 XC605	불칸 XC72
초기 D_p ASTM (nm)	14.0	12.7	12.1	14.0	36.4	14.0
초기 D_{agg} (nm)	125	84.7	59.4	125	278	125
초기 D_{agg}/D_p	8.9	6.7	4.9	8.9	7.6	8.9
초기 벌크 밀도 (kg/m^3)	272	304	432	272	272	184
측정된 유동화 속도 (m/s)	0.102	0.056	0.056	0.102	0.102	0.102
유동화 기체	증기	증기	증기	증기	증기	증기
초기 CB 충전량 (kg)	21.8	12.0	16.8	21.8	21.8	21.8
층 온도 ($^{\circ}C$)	950	950	950	950	950	1025
증기 층 속도 (m/s)	0.102	0.056	0.056	0.102	0.102	0.098*
증기 유량 (kg/시)	6.51	3.58	3.58	6.51	6.51	5.92*
증기:탄소 (kg/kg/시)	0.30	0.30	0.21	0.30	0.30	0.27*
반응 시간 (시)	4.1	4.5	6.0	6.0	6.0	7.4

*실시에 6은 불량한 유동화를 제공하는 하부 플레이트로 수행하였고, 결국은 느린 반응 속도를 초래함

[0107]

[0108]

표 1에 기술된 작동 매개변수를 이용해서 하기 표 2에 나타난 물질 성질을 갖는 증기 에칭된 탄소 블랙 생성물을 제조하였다. 평균 일차 입자 직경 및 평균 집합체 직경(TEM으로 측정함)이 에칭 공정 동안 거의 동일하게 유지되거나 또는 약간 증가한다는 것을 알 수 있다.

표 2

탄소 블랙 생성물 성질

실시에 번호	1	2	3	4	5	6*
D_p ASTM (nm)	18.3	분석하지 않음	10.7	17.3	분석하지 않음	14.5
D_{agg} (nm)	139	분석하지 않음	59.9	165	분석하지 않음	143
D_{agg}/D_p	7.6	분석하지 않음	5.6	9.5	분석하지 않음	9.9
N_2SA (m^2/g)	885	1643	1627	1484	1010	897
STSA (m^2/g)	820	1679	1601	1428	998	851
$N_2SA/STSA$	1.08	0.98	1.02	1.04	1.01	1.05
기공 부피 $2 < D < 100$ nm (cm^3/g)	1.42	3.81	2.84	3.13	1.56	분석하지 않음
기공 부피 $2 < D < 5$ nm (cm^3/g)	0.64	1.03	1.15	1.37	0.86	분석하지 않음

[0109]

[0110] 표 3은 유동층에서 기체상 산화 에칭 이외의 다른 방법으로 제조된 비교용 탄소 블랙을 나타낸다.

표 3

비교용 메조기공성 탄소 블랙

실시예 번호	C1	C2	C3
상품명	케첸 EC600	프린텍스 XE-2	블랙펠스 2000
D_p ASTM (nm)	12.8	24.0	9.7
D_{agg} (nm)	129	173	87.4
D_{agg}/D_p	10.1	7.2	9.0
N2SA (m ² /g)	1443	953	1553
STSA (m ² /g)	1407	802	663
N2SA/STSA	1.03	1.19	2.34
기공 부피 2<D<100 nm (cm ³ /g)	2.89	미공지	미공지
기공 부피 2<D<5 nm (cm ³ /g)	1.01	미공지	미공지

[0111]

[0112] 표 1에서 상기한 바와 같이, 에칭 속도를 조절하기 위해 증기:탄소 비(kg 증기/(kg 탄소/시)의 단위를 가짐)를 조정할 수 있다. 유동화 속도가 탄소 블랙의 물질 성질에 의해 다소 정해진다고 하면, 실제로, 증기 대 탄소 비는 산화 기체 중의 증기 대 불활성 기체(대표적으로, 질소)의 비를 변화시킴으로써 또는 층에 공급되는 초기 탄소 블랙 충전량을 변화시킴으로써 조정될 수 있다. 대강 접근하면, 일정한 증기 대 탄소 비에서는 상대적인 표면적 증가에 의해 측정되는 에칭 반응이 상이한 탄소 블랙에 대해 대략 유사한 속도로 진행한다는 것을 발견하였다. 이것은 도 6의 플롯에 의해 도시된다. 실제로, 유동층 반응기는 요망되는 에칭 반응 속도를 달성하도록 층 온도 및 증기:탄소 비를 선택하고, 표면적 또는 다른 검사로 측정되는 요망되는 에칭 수준을 달성하도록 일정한 시간 동안 반응기를 운전함으로써 조절된다. 실시예 6에서처럼 층에서의 유동화가 불량하면(예를 들어, 임계 유동화 속도 미만으로 실행함으로써 또는 기체를 잘 분포시키지 못하는 불량한 유동화 플레이트를 이용함으로써), 에칭 속도가 상당히 감소한다(도 6 참조)는 것을 관찰하였다. 이것은 효율적인 기체-고체 접촉으로 유동층 반응기에서 산화 에칭을 수행하는 것이 중요하다는 것의 추가 증거이다.

[0113] 실시예는 유동층 반응기에서 증기 및 증기/질소 혼합물로 탄소 블랙 출발 물질을 에칭하는 것이 상당한 정도의 메조기공을 갖는 탄소 블랙 생성물을 생성할 수 있다는 것을 예시한다. 도 7은 질소 탈착 등온선에 의해 측정되는, 이 방법에 의해 제조된 탄소 블랙 생성물(실시예 1 - 5)의 기공 크기 분포를 나타낸다. 도 7에 제시된 모든 탄소 블랙 생성물이 800 - 1700 m²/g의 질소 표면적을 가진다. 에칭 시간 및 유동층 조건은 상기 실시예에 따라서 변화시켰다. 모든 증기 에칭 실시예에서, 기공 크기 분포에서 직경 3 내지 5 nm에서 특성 피크가 있는 것으로 나타났고, 이것은 또한 도 7에서 실시예 C1으로 나타난 기체화 방법에 의해 제조된 물질(예: 케첸 EC 600)과 유사하다. 증기 에칭된 탄소 블랙 BP700 및 BP800(실시예 2 및 3)은 각각 대략 10 nm 및 30 nm에서 상당한 두 번째 피크를 나타내고, 이것은 아마도 집합체 사이의 기공 때문일 것이다. 실시예는 D_{agg}/D_p 로 특성화되는 더 작은 집합체 크기 및 더 낮은 구조를 갖는 고도의 메조기공을 갖는 이제까지 알려지지 않은 탄소 블랙을 생성하는 신규 방법을 제시한다. 또, 실시예들 중 몇몇(예를 들어, 실시예 2, 3 및 4)에서 달성된 메조기공의 수준(2 - 5 nm 기공의 부피로 특성화됨)은 케첸 EC600(실시예 C1)보다 더 높다.

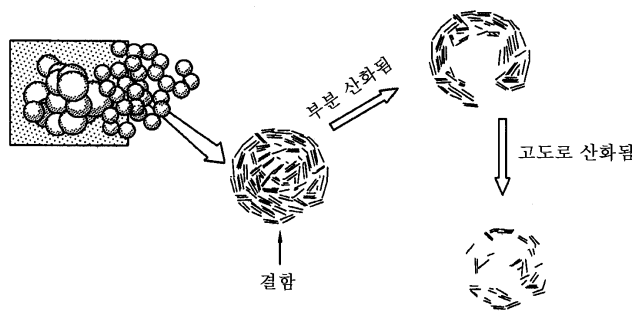
[0114] 도 7에 포함된 증기 에칭된 탄소 블랙과 달리, 에칭이 퍼니스 반응기에서 현장에서 행해진 고도로 에칭된 탄소 블랙, 예를 들어 블랙 펄스 2000(실시예 C3)은 기공이 주로 마이크로기공(BET 질소 표면적/STSA 비가 1.5 - 2.5 임)이기 때문에 2 - 5 nm 범위에서 큰 피크를 나타내지 못한다. 대조적으로, 본 발명에 따라서 제조된 고도의 메조기공을 갖는 탄소 블랙 생성물은 2 - 5 nm 범위에서 피크를 가지고, 대표적으로 BET 질소 표면적/STSA 비가 약 1이다. 유동층에서 증기 에칭 동안 일어나는 BET 질소 표면적/STSA 비의 변화를 추적함으로써, 메조기공성 탄소 블랙 생성물이 생성되는 것을 보장하도록 반응 시간을 조절할 수 있다. 이것은 도 8에 나타내었고, 도 8은 본 발명의 산화 공정 동안 불칸 XC72의 기공 구조가 어떻게 변하는지를 도시한다. 처음에, 불칸 XC72는 BET 질소 표면적/STSA 비가 약 1.5이고 BET 질소 표면적이 약 225 m²/g이기 때문에 마이크로기공을 포함한다. 이

물질이 유동층 반응기에서 에칭될 때, BET 질소 표면적이 연속 증가한다. 그러나, BET 질소 표면적/STSA 비는 처음에는 추가의 마이크로기공이 생성되기 때문에 증가하지만, 이후에는 감소하기 시작하고, 기공이 더 커져서 마이크로기공 구조가 파괴되기 때문에 1에 가까워진다. 이것은 도 8의 샘플 A 및 B가 3 - 5 nm 기공 크기 범위에서 피크를 가지지 않는 반면, 도 8의 실시예 1, 4 및 6이 입자내 메조기공과 연관된 기공 크기 분포에서 3 - 5 nm 피크를 나타낸다는 사실에 의해 입증된다. 따라서, 적당한 총 표면적, 기공 부피 및 기공 크기는 층에서의 온도, 증기:탄소 비 및 시간을 조절함으로써 조절될 수 있다.

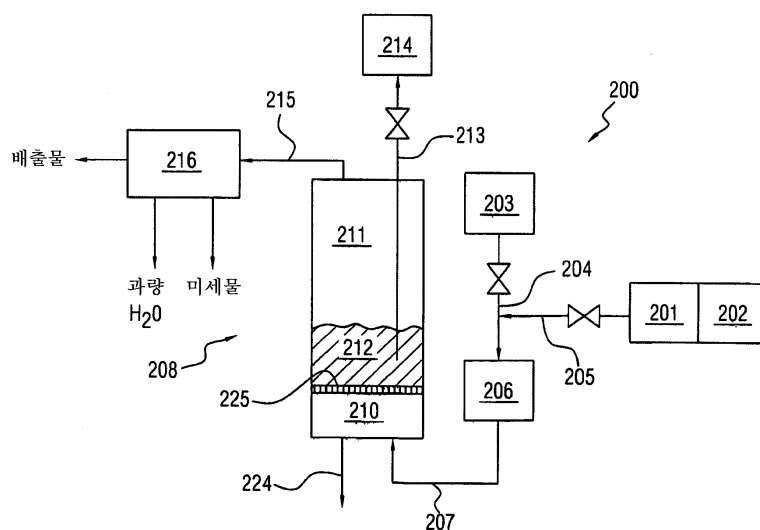
[0115] 상기 실시예들은 단지 설명하기 위한 목적에서 제공된 것이고, 결코 본 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다는 점을 주목한다. 본 발명은 다양한 전형적인 실시태양과 관련해서 기술하였지만, 사용된 용어는 제한하기 위한 용어라기보다는 오히려 설명 및 예시하기 위한 용어라는 점을 이해한다. 본 발명의 양상에서 본 발명의 범위 및 정신에서 벗어남이 없이 현재 언급되고 보정된 대로의 첨부된 특허 청구 범위의 영역 내에서 변화를 가할 수 있다. 본원에서는 특정 수단, 물질 및 실시태양과 관련해서 본 발명을 기술하였지만, 본 발명이 본원에 기재된 특정 사항에 제한되는 것을 의도하지 않는다. 대신, 본 발명은 첨부된 특허 청구 범위의 범위 내에 속하는 모든 기능적으로 동등한 구조, 방법 및 용도에까지 미친다.

도면

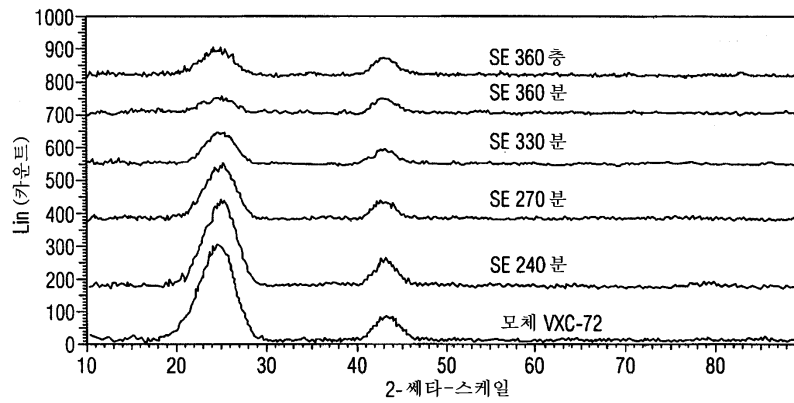
도면1



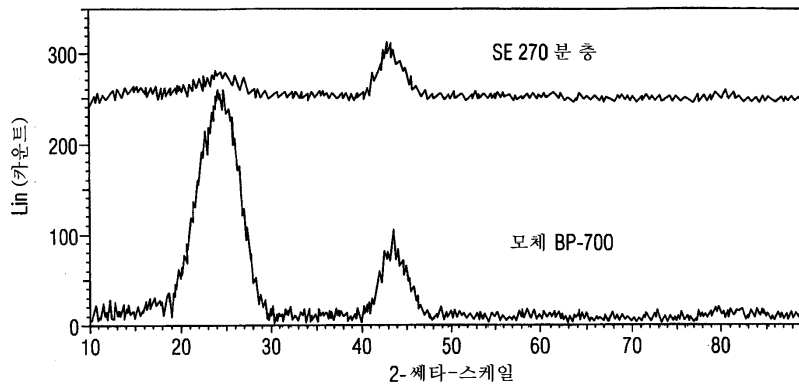
도면2



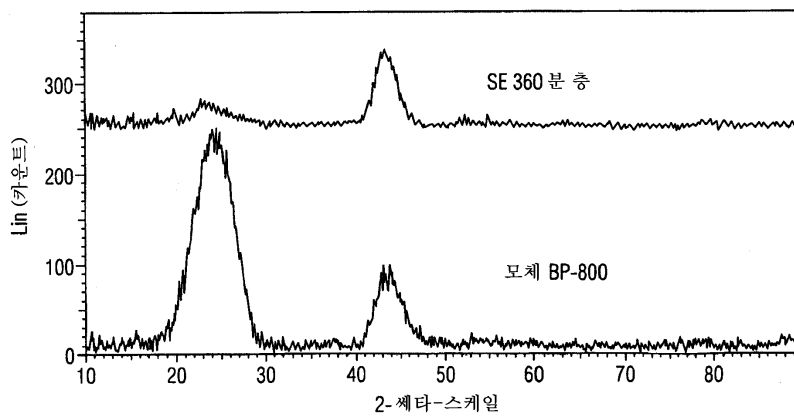
도면3a



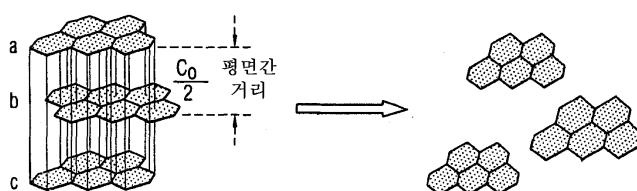
도면3b



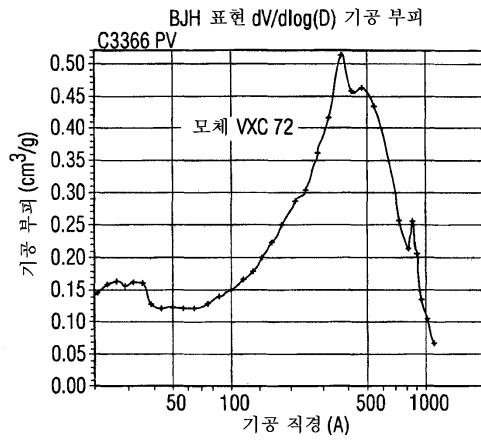
도면3c



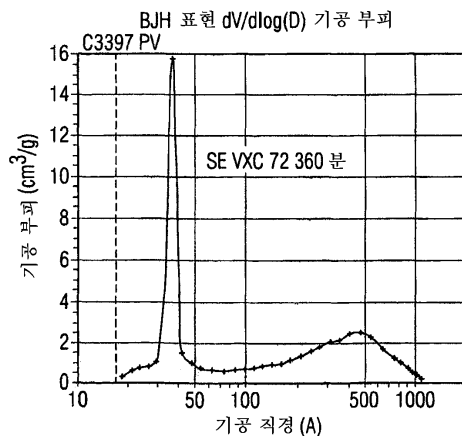
도면4



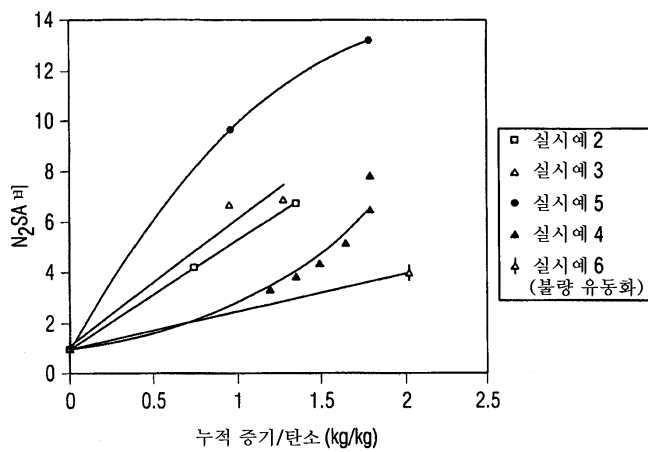
도면5a



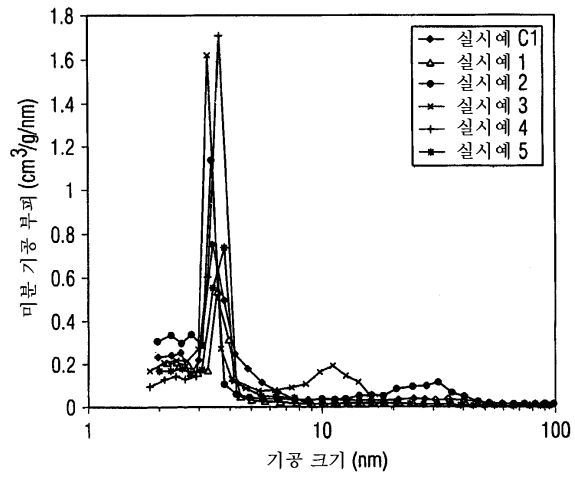
도면5b



도면6



도면7



도면8

