



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월02일
 (11) 등록번호 10-1446638
 (24) 등록일자 2014년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO1B 31/04 (2014.01) *HO1M 4/133* (2014.01)
HO1L 31/04 (2014.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7026928
 (22) 출원일자(국제) 2010년05월01일
 심사청구일자 2012년12월18일
 (85) 번역문제출일자 2011년11월11일
 (65) 공개번호 10-2012-0025470
 (43) 공개일자 2012년03월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/057725
 (87) 국제공개번호 WO 2010/128650
 국제공개일자 2010년11월11일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2009-112404 2009년05월06일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP06212517 A
 US05045298 A*
 Carbon, vol.26, no.2, 1988, p.169-172
 Carbon, vol.26, no.1, 1988, p.23-32
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 가부시키가이샤 인큐베이션 얼라이언스
 일본 효고켄 고베시 주오쿠 와키하마쵸 1쵸메 2반
 2고 니시야마 하이즈 402
 (72) 발명자
 무라마쓰 가즈오
 일본 효고켄 고베시 다루미쿠 다카마루 2쵸메 4반
 22-102
 도요다 마사히로
 일본 오이타켄 오이타시 다카에쵸우 2쵸메 14-6
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 퇴-이승주

(54) 발명의 명칭 탄소 재료 및 그 제조 방법

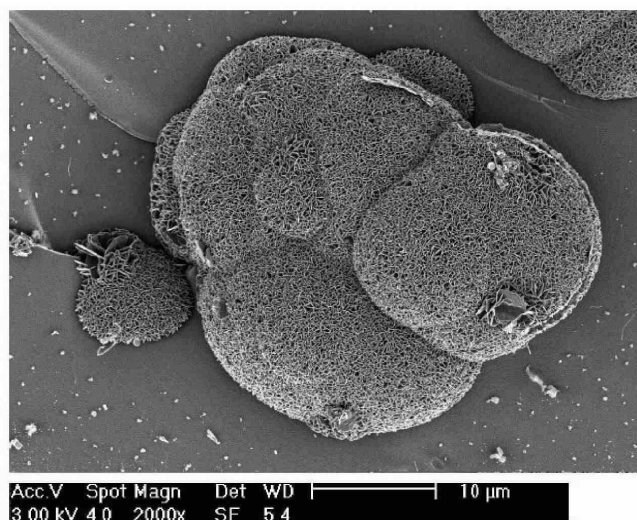
(57) 요약

[과제]

흑연 결정성이 우수하고, 양호한 캐리어 이동도를 가지고 적절한 공간을 가지는 다공질 탄소 재료, 탄소 육각망면의 단부(端部)가 입자 및 구조체의 외표면에 위치하는 다공질 탄소 재료, 그래핀 유사 박편상 흑연을

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



제조한다.

[해결 수단]

재료 중의 폐기공율(閉氣孔率), 잔류 수소량을 적절한 범위로 설정한 탄소 재료를, 열간 정수압 가압 처리함으로써 탄소 재료 중에서 발생하는 수소, 탄화수소에 의한, 폐기공을 핵으로 한 흑연의 기상 성장 반응이 일어나게 하여, 목적으로 하는 다공질 탄소 재료를 염가로 대량으로 제조한다. 얻어진 다공질 탄소 재료에 대하여 물리적인 충격을 인가하거나, 다공질 탄소 재료를 호스트로 하는 흑연 층간 화합물을 생성시키고 이어서 급속 가열함으로써 그래핀 유사 흑연 박편을 제조한다.

특허청구의 범위

청구항 1

외표면이 탄소 육각망면의 단부(端部)로 구성되는, 기상(氣相) 성장 다공질 탄소 재료의 제조 방법으로서, 성형한 고분자 재료를, 소정량의 잔류 수소를 포함하고, 또한 소정의 폐기공율(閉氣孔率)을 가지도록 탄화 소성(燒成)시킨 예비 소성체를 준비하고, 상기 예비 소성체를 가압된 가스 분위기를 사용한 열간 정수압 가압(hot isostatic pressing) 처리하는 것을 포함하여 이루어지고, 상기 폐기공율이 2 %이상이고, 상기 잔류 수소의 양이 0.2 중량% ~ 5 중량%의 범위인, 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 열간 정수압 가압 처리에서의 최고 도달 온도가 1400℃~2200℃인, 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 열간 정수압 가압 처리에서의 최고 도달 압력이 10 MPa~200 MPa인, 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폐기공을 핵으로 하여 기상 성장을 진행시키는, 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 기상 성장 다공질 탄소 재료의, 레이저 라만 분광법 측정에 있어서의 R값(I1360/I1580으로 나타내는 피크의 강도비)이 0.2 미만인, 제조 방법.

청구항 8

제1항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 기상 성장 다공질 탄소 재료를 호스트 재료로 하는 층간 화합물을 준비하고, 상기 층간 화합물을 급속 가열시키는, 박편상(薄片狀) 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 기상 성장 다공질 탄소 재료를 물리적으로 파괴하는, 박편상 탄소 재료의 제조 방법.

청구항 10

외표면이 탄소 육각망면의 단부로 구성되는 기상 성장 다공질 탄소 재료로서, 레이저 라만 분광법 측정에 있어서의 R값(I1360/I1580로 나타내는 피크의 강도비)이 0.2 미만인, 기상 성장 다

공질 탄소 재료.

청구항 11

삭제

청구항 12

제10항에 있어서,

구형, 타원체형, 또는 상기 구형 및 상기 타원체형이 연속적으로 합체한 구조체인, 기상 성장 다공질 탄소 재료.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 전지, 각종 커패시터, 연료 전지 전극 등의 전지 재료나 각종 촉매 재료에 바람직하게 사용할 수 있는 탄소 재료에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 이온 전지 음극이나 전기 이중층 커패시터 음극에는 리튬 이온 등과의 흡장(intercalation) 반응에 적합하기 때문에 각종 흑연 재료가 사용되고 있다. 흡장에 의해 탄소납 육각망면(도 1)의 층 사이에 리튬, 칼륨 등의 알칼리 금속, 황산 이온, 질산 이온 등의 이온이 삽입된 화합물은 흑연 층간 화합물로 불리우고 있다.

[0003] 리튬 이온 전지, 고밀도 커패시터 등에서는 전술한 바와 같은 흑연 층간 화합물의 생성, 층 사이에 삽입되는 인터칼레이트의 흡장, 탈리에 의해 전기 에너지를 얻을 수 있기 때문에 흑연 재료가 전극 재료로서 사용되고 있다.

[0004] 흑연 재료와 인터칼레이트(삽입되는 물질)에 의한 흡장 반응에 있어서는 호스트 재료인 흑연의 흑연화도(결정성)와 반응성에 상관 관계가 있으며, 흑연에 전자를 부여하여 전기적으로 양이온으로서 흡장을 일으키는 도우너형(donor type)에 있어서는 흑연화도가 높은 호스트 재료에서의 반응성이 양호하다. 그리고, 도우너형으로서 흡장을 일으키는 인터칼레이트로서는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘 등의 알칼리 금속, 바륨, 스트론튬 등의 알칼리토류 금속이 있다(하기 비특허 문헌 1).

[0005] 이들 도우너형의 흑연 층간 화합물은 일반적으로는 공기중에서는 불안정하고 산소나 수분과 반응하여 삽입제(intercalant)가 흑연 층간으로부터 배출(디칼레이션)된다. 일반적인 흑연 재료를 사용한 경우에는, 그 결정자 사이즈가 수 마이크로로서 크며, 또한 완전한 단일 결정은 아니기 때문에 일부 삽입제가 흑연층 사이에 머물러, 이른바 잔류 화합물을 형성한다.

[0006] 리튬 이온 전지나 커패시터 등의 전지 반응으로서 흡장을 이용하는 경우에는, 잔류 화합물을 형성하지 않고 고속으로 흡장, 탈리가 가역적으로 생기는 것이 이상적이다. 이와 같은 이상적인 반응으로 전지로서의 높은 충방전 용량을 얻기 위해서는, 호스트 재료로서의 흑연 재료는 높은 흑연화도를 가지고, 그 결정자 사이즈가 미세하며, 반응이 일어나는 면적이 큰 다공질 탄소 재료가 필요하게 된다(하기 특허 문헌 1).

[0007] 또한, 흡장 반응은 탄소 육각망면의 단부로부터 일어나므로, 호스트 재료로서의 흑연 재료에서는 그 외표면에 탄소 육각망면의 단부(端部)가 위치하고 있는 것이 바람직하며, 탄소 육각망면에 대하여 평행한 표면에서는 반응이 일어나지 않는다. 천연적으로 산출되는 천연 흑연, 철의 제조 공정에서 용융된 철을 냉각시킬 때 석출(析出)되는 키시(Kish) 흑연 등 고온 고압 조건 하에서 액상(液相)으로부터 석출되는 흑연 재료는 이방성, 배향성이 크며, 입자 표면에는 탄소 육각망면 그 자체가 지배적으로 존재하고, 탄소 육각망면의 단부가 존재하는 것은 입자의 단부(端部)로 한정된다(도 7).

[0008] 폴리아크릴로니트릴(PAN) 등의 수지나, 석탄, 석유계 피치를 원료로 하는 탄소 섬유는 고분자 재료의 단계에서 섬유상(纖維狀)으로 신장되고 이어지는 열처리에 의해 탄소화, 흑연화된다. 그러므로 탄소 섬유에서는 그 섬유 방향으로 동심원상으로 탄소 육각망면이 평행하게 적층되거나, 또는 방사상(放射狀)으로 탄소 육각망면이 적층된 구조로 되며, 특히 탄소 육각망면이 평행하게 적층된 구조에서는, 탄소 섬유 표면에서는 탄소 육각망면이 지배적인 구조로 된다. 방사상 조직을 가지는 탄소 섬유에 있어서도, 섬유 구조를 유지하기 위한 표피 조직(방사

상의 조직이 표면부에서 누운 것같은 구조가 됨)으로 되고, 탄소 육각망면이 지배적인 구조로 된다.

[0009] 탄화수소, 수소 가스를 원료로 하여 고온에서 금속 등의 촉매를 사용하여 기상(氣相) 성장으로 탄소, 흑연 재료를 제조하는 방법이 있다. 기상 성장법으로 제조되는 탄소 재료로서는 기상 성장 탄소 섬유, 카본 나노 튜브, 카본 나노혼, 플러렌 등이 있지만, 모두 반응의 기점(起點)이 되는 금속 촉매로부터 이방적으로 성장한다. 따라서, 이들 기상 성장법에 있어서도 탄소 육각망면이 재료의 외표면에 지배적으로 존재하는 구조로 된다(하기 특허 문헌 2, 3).

[0010] 등방성의 흑연 재료를 제조하는 방법으로서, 석유 코크스를 골재로 하고 석유, 석탄 피치를 바인더로 하여 혼련하고, 냉간 정수압 가압 장치(CIP; Cold Isostatic Press)를 사용하여 예비 성형, 탄소화, 흑연화시키는 방법이 있다. 이들 등방성 흑연 재료는 재료로서는 등방적이지만, 고밀도로 필러를 충전시키는 공정이 필수적으로 필요하므로 재료의 기공율이 10% 미만이며, 강도를 가지도록 하기 위한 난흑연화성 성분이 많아서 흑연으로서의 결정성이 낮다(하기 특허 문헌 4).

[0011] 특허 공보 2633638호(하기 특허 문헌 5)에 개시되어 있는 고배향성 흑연 결정은, 유리상 탄소 중에 기상 성장 흑연을 성장시키는 것이지만, 부피 밀도(bulk density)가 2.15 상당이 될 때까지 고도로 충전된 고밀도 흑연이다. 이 때문에 흑연 육각망면의 단부가 외표면에 나타나는 비율이 상대적으로 낮고, 부피 밀도와 진밀도(眞密度)의 차이로부터 산출되는 기공율이 수% 정도로 낮아서 반응 효율이 좋지 못하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3850918호
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공고번호 소62-49363
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제2664819호
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공고번호 평7-91107
- (특허문헌 0005) 일본 특허 제2633638호

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) 이나가키 미치오, 무라마쓰 잇세, 유기 분자를 포함하는 삼원계 흑연 층간 화합물, 탄소 No.127(1986)p196

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 종래의 흑연 재료는 기본적으로는 이방성이 높고, 탄소 육각망면의 평면이 지배적인 표면과, 탄소 육각망면의 단부가 지배적인 재료 단부로 구성되며, 열처리 온도를 높여 흑연화도를 높이면 높일수록 이방성이 높아지는 경향이 있다. 리튬 이온 전지, 커패시터 등에서 활용되는 흡장 반응은 탄소 육각망면의 단부에서 일어나고, 또한 흑연 결정으로서의 흑연화도(결정성)가 높을수록 반응 효율이 높지만, 재료의 전체 외표면이 탄소 육각망면의 단부로 구성되는 탄소 재료를 제조하기 곤란하다.

[0015] 또한, 탄소의 원료를 냉간 정수압 가압 장치(CIP)로 예비 성형하는 방법, 유리상 탄소를 열간 정수압 가압(hot isostatic pressing) 처리하고, 재료 내부에 고배향성의 흑연 재료를 제조하는 방법으로는, 고밀도의 재료가 되어, 기공율이 높은 다공성의 재료를 제조하기 곤란하다.

과제의 해결 수단

[0016] 열처리 후에 탄소로 되는 고분자 재료를 소정의 형상으로 성형하고, 소정의 승온(昇溫) 속도로 탄화 소성(燒成)시킴으로써 내부에 적절한 폐기공(閉氣孔)을 가지는 예비 소성체를 제조한다. 탄화 소성의 소성 온도는 이

어지는 공정에서 기상 성장 흑연의 원료가 되는 탄화수소, 수소가 적절하게 발생 가능하도록 설정한다. 탄화소성 후의 수소를 포함하는 탄소 재료는, 적절한 농도의 수소를 함유하고, 또한 이어지는 기상 성장 흑연 생성의 기점이 되는 폐기공을 적절하게 함유하는 것이 필수 조건이 된다.

- [0017] 상기 탄소 재료를 열처리함으로써 재료로부터 메탄 등의 탄화수소 가스, 수소 가스를 발생시키고, 또한 이들 발생 가스가 재료 주위에 고농도로 존재하도록 등방적인 가스압에 의한 고압 가압을 행한다. 열간 정수압 가압 처리로 고온 고압으로 유지함으로써, 수소 원자가 여기(勵起)되고 메탄 등의 C_nH_m계 가스에 의한 CVD 반응이 진행되어 전술한 폐기공을 핵으로 하여 기상 성장의 흑연이 석출된다.
- [0018] 전술한 제조 방법에 있어서 탄화 소성 후의 잔류 수소량, 폐기공율을 적절한 범위로 설정하고, 탄화 소성 후의 열간 정수압 가압 처리 시의 최고 도달 온도를 1400 °C 이상, 가압 압력을 10 MPa 이상으로 설정함으로써, 결정성이 높고, 탄소 육각망면이 방사상으로 성장하여, 다공질의 탄소 재료를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 도 2 및 도 3에는 상기 방법으로 제조한 탄소 재료의 전자 현미경 사진을 도면 대응 사진으로서 나타낸다. 그리고, 도 3은 도 2의 확대 사진이다. 도면으로부터 알 수 있는 바와 같이 외표면에 탄소 육각망면의 단부가 위치한 다공질의 탄소 재료를 얻을 수 있다. 이 전자 현미경 사진으로부터 산출한 탄소 육각망면의 적층 방향의 두께는 0.01 마이크로미터 내지 0.2 마이크로미터의 범위였다.
- [0020] 도 4에는 도 2 및 도 3에 나타낸 탄소 재료의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 도면으로부터 알 수 있는 바와 같이 탄소의 SP² 혼성 궤도에 기인하는 1580 cm⁻¹의 강한 피크를 나타내고, 결정성이 높은 흑연 구조를 가지고 있다. 레이저 라만 분광법 측정에 있어서의 스펙트럼으로 탄소 육각망면의 적층 구조를 나타낸 1580 cm⁻¹ 부근의 피크와 난층(亂層) 구조를 나타낸 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 강도비ID/IG(I1360/I1580)로 표시되는 R값은 0.085로 극히 낮은 값을 나타내어, 흑연 결정성이 극히 우수한 구조이다.
- [0021] 다공질인 기상 성장 흑연의 기공율을 더욱 높이기 위해서는, 상기 방법으로 제조된 탄소 재료를 호스트 재료로 하는 흑연 층간 화합물을 합성하고, 이어서 급속 가열을 행함으로써 탄소 육각망면 사이를 파괴시키는 것이 효과적이다. 구체적으로는, 알칼리 금속, 알칼리토류 금속 등과의 도우너형 이원계, 황산, 질산 등의 억셉터형(acceptor type) 이원계, 알칼리 금속·테트라하이드로푸란, 알칼리토류 금속·테트라하이드로푸란 등의 유기 삼원계, 알칼리 금속·에테르류, 알칼리 금속·도류·에테르류 등의 다원계 등의 각종 흑연 층간 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0022] 상기 흑연 층간 화합물을 600 °C 이상의 온도로 유지된 전기로(電氣爐) 등에 투입하여 급속히 가열함으로써 반데르발스 힘(van der Waals force)으로 약하게 결합되어 있는 흑연 육각망면에 의한 층 사이를 파괴하여, 기공율이 높은 기상 성장 흑연을 제조한다. 급열(急熱) 온도를 900 °C 정도로 높여서 더욱 급속한 가열을 행하면 다공질 구조가 파괴되어, 두께 0.001~0.01 마이크로미터의 그래핀 유사 흑연 박편을 얻을 수 있다.
- [0023] 또는, 얻어진 다공질인 기상 성장 흑연 구조에, 액체 질소 온도에서의 충격 인가, 용매중의 초음파 등의 물리적인 충격을 가하는 것에 의해서도, 다공질 구조가 파괴되어, 두께 0.01~0.1 마이크로미터 정도의 그래핀 유사 흑연 박편을 얻을 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 종래의 흑연 재료는 이방성이 크며, 흑연 육각망면의 단부가 외표면에 위치하는 비율이 낮은 재료였지만, 흑연 육각망면의 단부가 외표면에서 차지하는 비율이 극히 높고, 다공질인 탄소 재료를 제조할 수 있게 되었다. 이로써, 흡장 반응 등에 최적인 전극 재료, 촉매 재료용의 탄소 재료를 다량으로 염가로 제조할 수 있다.
- [0025] 흑연 육각망면의 단부가 외표면에 위치한 다공체의 탄소 재료를 호스트 재료로 하여 흑연 층간 화합물을 급속 가열하는 등에 의해, 기공율이 크며 흑연 결정성이 양호한, 기상 성장 흑연을 제조할 수 있게 되어, 높은 전자 이동도를 가지는 흑연 육각망면의 특성을 활용한 전자 디바이스 등으로의 탄소 재료의 실용화가 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 탄소의 흑연 결정을 설명하는 모식도이다.
- 도 2는 생성된 기상 성장 흑연의 전자 현미경 사진을 나타낸 도면 대응 사진이다(실시예 4).
- 도 3은 도 2의 확대 사진이며 탄소 육각망면의 단부가 입자의 외표면에 위치하고 다공질인 재료인 것을 나타낸 도면 대응 사진이다(실시예 4).

도 4는 생성된 기상 성장 흑연의 라만 스펙트럼도이며, 결정성이 양호한 흑연 재료인 것을 나타낸다(실시예 4).

도 5는 다공질 흑연 구조를 파괴하여 얻어진 그래핀 유사 구조의 흑연 박편의 전자 현미경 사진을 나타낸 도면 대응 사진이다(실시예 15).

도 6은 다공질이 아니라, 치밀한 형태인 흑연 표면의 주사형 전자 현미경(SEM) 사진이다(실시예 16).

도 7은 다공질이 아니라, 치밀한 형태인 흑연 표면의 고배율 SEM 사진이다(실시예 16).

도 8은 종래의 탄소 재료, 흑연 재료와 본 발명의 탄소 재료의 구조를 비교한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 열처리 후에 높은 수율로 탄소화되는 고분자 재료를 소정의 형상으로 성형한다. 상기 고분자 재료로서, 구체적으로는 석유계 피치, 석탄계 피치, 아스팔트, PVC 피치, 테트라벤조페나진 피치, 나프탈렌 피치, 안트라센 피치, 석유계 메소페이즈 피치, 폴리아크릴로니트릴, 레이온, 페놀계 수지, 퓨란계 수지, 셀룰로오스계 수지 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0028] 또한, 천연 유기 고분자에서는, 전분, 셀룰로오스, 단백질, 콜라겐, 알긴산, 대머(dammer), 코바(kovar), 로진, 구타페르카(gutta-percha), 천연 고무 등을, 합성 고분자에서는, 셀룰로오스계 수지, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 니트레이트, 셀룰로오스 아세테이트부티레이트, 카제인 플라스틱, 대두 단백 플라스틱 등을, 합성 고분자에서는, 열경화성 수지인 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 에폭시 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 다관능기 에폭시 수지, 지환상(脂環狀) 에폭시 수지, 알키드 수지, 우레탄 수지 등, 및 열가소성 수지인 염화 비닐 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 등, 합성고무인 폴리이소프렌, 부타디엔 등, 합성 섬유인 나일론, 비닐론, 아크릴 섬유, 레이온 등, 그 외에 폴리아세트산 비닐, ABS 수지, AS 수지, 아크릴 수지, 폴리아세탈, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 변성 폴리페닐렌에테르(PPE), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리알릴레이트, 폴리설폰, 폴리페닐렌설피드, 폴리에테르에테르케톤, 불소 수지, 폴리아미드이미드, 폴리에테르에테르케톤, 실리콘 수지 등을 사용할 수 있다.
- [0029] 성형의 방법이나 형상에 대하여 특별히 한정되지 않으며, 상기 고분자 재료가 일정한 형태를 유지할 수 있다면 어느 방법이나 형상도, 본 발명에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 고분자 재료는, 핫 프레스 등에 의해 원하는 형상(예를 들면, 원반형)으로 만들 수 있다.
- [0030] 성형 후의 고분자 재료를 질소 가스 등의 불활성 가스 분위기 중에서, 소정의 승온 속도로 탄화 소성시킨다. 탄화 소성 시에 재료 내부에 수 마이크로~수십 마이크로미터의 폐기공이 다수 발생하도록, 그 승온 속도를 설정한다. 구체적으로는, 실온 내지 500 ℃까지의 온도역을 시간당 3 ℃ 이상의 승온 속도로, 500 ℃ 이상의 온도역을 시간당 5 ℃ 이상의 승온 속도로 탄화 소성시킴으로써, 재료 내부에 수 마이크로 내지 수십 마이크로미터의 폐기공을 생하게 하면서 탄화시킨다.
- [0031] 진비중과 겉보기 비중의 차이로부터 산출되는 겉보기 기공율(apparent porosity)(폐기공율)은 2 % 이상일 필요가 있다. 폐기공율이 2 % 미만인 경우에는 기상 성장 흑연이 생성하는 핵으로 되는 폐기공이 상대적으로 적고, 반응 가스인 수소, 탄화수소가 재료의 외부로 확산되어, 산일(散逸)하여 흑연의 기상 성장이 저해된다. 바람직한 폐기공율로서는, 약 2% ~ 약 15%, 더욱 바람직하게는 약 2.5% ~ 약 15%, 가장 바람직하게는 약 2.5% ~ 10%이다.
- [0032] 고분자 재료의 탄화 소성 시에는 300 ℃ 정도의 온도역에서는 주로 수분이 발생하고, 400 ℃ 이상의 온도역에서는 물, 일산화탄소, 메탄, 수소, 암모니아 등이 발생함으로써, 탄소 이외의 원소가 탈리하여 탄소화가 진행된다. 이어지는 열간 정수압 가압 처리에 있어서 다공질의 기상 성장 흑연을 성장시키기 위해서는, 수소가 적절하게 잔류되는 상태에서 탄화 소성을 종료시킬 필요가 있다. 구체적으로는, 잔류되는 수소량이 0.2~5 중량%로 되도록 탄화 소성 온도를 설정하는 것이 바람직하다. 탄화 소성의 온도로서는, 통상, 약 400℃ ~ 약 1100℃의 범위이다.
- [0033] 기상 성장 흑연이 생성되기 위해서는, 상기 폐기공율과 잔류 수소량의 범위를 동시에 만족시킬 필요가 있으며, 폐기공율이 2% 이상이라도, 잔류 수소량이 적은 경우에는 흑연의 기상 성장은 일어나지 않는다.
- [0034] 적절한 폐기공율과 잔류 수소량으로 조정된 탄화 소성 후의 재료를 열간 정수압 가압 장치에 장전하고, 불활성 가스를 사용하여 등방적인 가압 가열 처리를 행한다. 다공질의 기상 성장 흑연을 얻기 위해서는, 약 1400 ℃

이상의 온도, 10 MPa 이상의 압력으로 가압 가열 처리를 행하는 것이 바람직하다. 온도가 약 1400 °C보다 낮은 경우에는, 수소의 여기에 의한 수소 캐리어의 생성, 탄화수소 캐리어의 생성이 불충분하기 때문에 기상 성장이 일어나지 않는 것으로 여겨진다. 압력이 10 MPa보다 낮은 경우에는, 수소 가스, 탄화수소 가스의 확산, 산일이 가속화되므로, 흑연의 기상 성장에 필요한 반응 가스의 농도, 압력에 도달하지 않는 것으로 여겨진다.

[0035] 본 발명에 있어서, 열간 정수압 가압(HIP) 처리 시의 최고 도달 온도의 바람직한 범위는, 약 1400°C ~ 약 2200°C의 범위이며, 더욱 바람직하게는 약 1500°C ~ 약 2100°C의 범위이다. 또한, HIP 처리 시의 최고 도달 압력 으로서는, 약 10 MPa 이상이며, 바람직하게는 약 50 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 약 100 MPa 이상, 가장 바람직하게는 약 180 MPa 이상이다. 한편, 상기 최고 도달 압력의 상한값은 특별히 제한되지 않지만, HIP 장치를 사용하는 경우에는, 통상, 장치의 성능에 따라 저절로 상한값이 정해진다. 이러한 상한값은 당업자에게는 자명한 것이며, 통상은 약 200 MPa, 특히 고성능 장치의 경우에는, 약 300 MPa이다. 바람직한 압력의 범위는 전술한 바와 같이 적절하게 선택될 수 있다.

[0036] 등방적인 가압 가열 처리에서는 처리하는 재료의 사전 탄화 소성 온도까지, 50 MPa 이상의 압력으로 유지하고 이어서 소정의 최고 도달 온도까지 가열하는 압력 선행의 처리 패턴으로 처리를 행하면 보다 효율적으로 기상 성장 흑연을 제조할 수 있다. 그리고, HIP 처리 시의 최고 도달 압력이 50 MPa보다 낮은 경우에는, 처리하는 재료(고분자 재료)의 사전 탄화 소성 온도까지, 상기 최고 도달 압력으로 유지하고, 이어서 소정의 최고 도달 온도까지 가열하면 된다. 본 발명의 탄소 재료는, 다공질이므로 유용하며, 특히, 전체 기공율이 40% 이상인 것이 바람직하고, 60% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 70% 이상인 것이 가장 바람직하다. 또한, 본 발명의 탄소 재료는 흑연 결정성이 높아서 유용하며, 특히, 레이저 라만 분광법 측정에 의해 얻어지는 상기 R값 [ID/IG(I1360/I1580)]이, 0.2 미만인 것이 바람직하다.

[0037] 본 명세서에 있어서, 수소량은, 불활성 가스 용해열 전도법에 의해 측정된 것이다. 여기서, 불활성 가스 용해열 전도법이란, 시료를 고주파 가열에 의해 가열시켜, 발생한 수소 가스를 불활성 가스에 의해 반송(搬送)하고, 열전도도 검출기에 의해 정량(定量)하는 것이다. 그리고, 측정 장치에는 호리바 제작소의 EMGA621를 사용하였다.

[0038] 폐기공율(겉보기 기공율)은, (진밀도-겉보기 밀도)÷진밀도×100(%)로 계산되어 시료 중에 존재하는 폐기공의 시료 체적에 대한 비율을 나타내기 위한 지표이다.

[0039] 전체 기공율은, (진밀도-부피 밀도)÷진밀도×100(%)로 계산되어 상기 시료 중에 포함되는 모든 기공, 즉 시료 내부의 닫힌 공간인 폐기공 및 시료 표면의 요철부의 공간인 개기공(開氣孔)의 양쪽의, 시료 체적에 대한 비율을 나타내기 위한 지표이다.

[0040] 여기에, 진밀도는, 시료에 포함되는 공극(개기공이나 폐기공을 포함함)에 의한 영향을 최소화하기 위하여, 이것을 미세 분말로 분쇄한 상태에서 측정된 밀도(단위 체적당의 질량)이며, 본 발명의 실시예에서는, 74 μm의 체를 통과한 분말 시료를 사용하여, 액상 치환 피크노미터(pycnometer)법에 의해 측정된 체적을, 시료의 중량으로 나눈셈하여 구하였다. 미세 분말화는 원래의 시료 중에 포함되어 있던 기포 등의 폐기공을 제거하기 위한 조작이다. 액상 치환 피크노미터법이란, 분말 시료를, 부탄올 등의 분산매와 함께 측정 셀 중에 넣고, 시료 중의 공극에 액체를 침입시키기 위하여 탈기(degassing)를 행하여, 이들 공극이 제거된 체적을 구하는 방법이다. 본 발명의 실시예에서는, SEISHIN ENTERPRISE사 제품인 밀도계 AUTO TRUE DENSER MAT-500을 사용하여, 전술한 체적을 측정하였다. 본 명세서에서는, 이와 같이 하여 구한 체적으로, 시료 중량을 나눈셈한 값을 진밀도로 하였다.

[0041] 겉보기 밀도는, 시료에 포함되는 폐기공의 체적은 제외하지 않고 개기공의 체적을 제외하여 얻어지는 체적에서, 시료 중량을 나눈셈한 값이다. 이러한 체적은, 분쇄하지 않은 상태의 시료를 사용한 점 이외는, 상기 진밀도의 측정과 마찬가지로 하여, 액상 치환 피크노미터법에 의해 측정하였다.

[0042] 부피 밀도란, 시료의 외형으로부터 산출한 체적에서, 시료 중량을 나눈셈한 값이다. 부피 밀도는, 시료의 외형으로부터 산출한 체적을 사용하므로, 거기에는 시료 자체의 체적 외에, 폐기공뿐만 아니라 개기공(일반적으로는 세공)의 체적도 포함된다. 한편, 겉보기 밀도를 산출할 때 사용하는 체적은, 폐기공은 포함하지만 개기공은 제거된 체적이므로, 통상적으로는, 겉보기 밀도 쪽이 부피 밀도보다 높은 수치가 된다.

[0043] 그리고, 부피 밀도는 부피 비중과 동일한 의미이며, 진밀도는 진비중과, 겉보기 밀도는 겉보기 비중과 각각 동일한 의미이다.

[0044] 레이저 라만 분광법 측정에 있어서의 R값이란, 전술한 측정 결과에 있어서, 탄소 육각망면의 적층 구조를 나타

낸 1580 cm⁻¹ 부근의 피크의 강도(IG 또는 I1580으로 나타냄)에 대한, 난층 구조를 나타낸 1360 cm⁻¹ 부근의 피크의 강도(ID 또는 I1360으로 나타냄)의 비, 즉 ID/IG(I1360/I1580)로 표시되는 값을 말한다.

[0045] [실시예 1]

[0046] 페놀포름알데히드 수지를 외경 100 mm, 두께 5 mm의 형상으로 핫 프레스에 의해 성형했다. 성형 후의 수지 성형체를 질소 가스 분위기 중에서 950 °C의 온도까지 탄화 소성시켰다. 탄화 소성 후의 시료를 110 °C에서 2시간 가열하고, 불활성 가스 용해열 전도법에 의해 잔류 수소량을 측정할 때, 0.8 중량%의 수소가 잔류하고 있었다. 또한, 액상 치환법에 의해 측정할 때, 시료 분쇄 후에 액상 치환법으로 측정할 때 진비중으로부터 산출한 겔보기 기공율(폐기공율)은 7 %였다. 그리고, 상기 탄화 소성은, 실온으로부터 200 °C까지의 온도역은 20 °C/시간의 승온 속도로, 200°C~500°C의 온도역은 5°C/시간의 승온 속도로, 500°C~700°C의 온도역은 8 °C/시간의 승온 속도로, 700°C~최고 도달 온도의 온도역은 10 °C/시간의 승온 속도로, 실시하였다.

[0047] [실시예 2]

[0048] 실시예 1에서 제조한 시료를 열간 정수압 가압 장치에 충전하고, 아르곤 가스를 사용하여, 최고 도달 온도 1200 °C, 최고 도달 압력 150 MPa의 등방적인 가압 가열 처리를 행했다. 처리 후의 재료를 파단(破斷)하여 단면 관찰을 행했지만 기상 성장 흑연은 생성되지 않았다.

[0049] [실시예 3]

[0050] 실시예 1에서 제조한 시료를 열간 정수압 가압 장치에 충전하고, 아르곤 가스를 사용하여, 최고 도달 온도 1500 °C, 최고 도달 압력 150 MPa의 등방적인 가압 가열 처리를 행했다. 처리 후의 재료를 파단하여 단면 관찰을 행한 바, 기상 성장 흑연이 약간 생성되었다. 기상 성장 흑연의 수율(기상 성장 흑연이 재료 중에 차지하는 용적 비율)은 3 %였다.

[0051] [실시예 4]

[0052] 실시예 1에서 제조한 시료를 열간 정수압 가압 장치에 충전하고, 아르곤 가스를 사용하여, 최고 도달 온도 2000 °C, 최고 도달 압력 150 MPa의 등방적인 가압 가열 처리를 행했다. 처리 후의 재료를 파단한 바, 재료 내부에 다량의 기상 성장 흑연이 생성되었다. 기상 성장 흑연의 수율(기상 성장 흑연이 재료 중에 차지하는 용적 비율)은 70 %였다. 또한, 얻어진 기상 성장 흑연의, 부피 밀도는 0.3, 진밀도는 2.1, 부피 밀도와 진밀도의 차이로부터 산출되는 전체 기공율은 86 %였다.

[0053] [실시예 5]

[0054] 페놀포름알데히드 수지를 외경 100 mm, 두께 5 mm의 형상으로 핫 프레스에 의해 성형했다. 성형 후의 수지 성형체를 질소 가스 분위기 중에서 1100 °C의 온도까지 탄화 소성시켰다. 탄화 소성 후의 시료를 110 °C에서 2시간 가열하여, 불활성 가스 용해열 전도법에 의해 잔류 수소량을 측정할 때, 0.2 중량%의 수소가 잔류하고 있었다. 또한, 액상 치환법에 의해 측정할 때, 시료 분쇄 후에 액상 치환법으로 측정할 때 진비중으로부터 산출한 겔보기 기공율(폐기공율)은 4 %였다. 그리고, 상기 탄화 소성은, 실온으로부터 200°C까지의 온도역은 20 °C/시간의 승온 속도로, 200°C~500°C의 온도역은 5 °C/시간의 승온 속도로, 500°C~700°C의 온도역은 8 °C/시간의 승온 속도로, 700°C~최고 도달 온도의 온도역은 10 °C/시간의 승온 속도로, 실시하였다.

[0055] [실시예 6]

[0056] 실시예 5에서 제조한 시료를 열간 정수압 가압 장치에 충전하고, 아르곤 가스를 사용하여, 최고 도달 온도 2000 °C, 최고 도달 압력 190 MPa의 등방적인 가압 가열 처리를 행했다. 처리 후의 재료를 파단한 바, 재료 내부에 기상 성장 흑연이 생성되었다. 기상 성장 흑연의 수율(기상 성장 흑연이 재료 중에 차지하는 용적 비율)은 50 %였다. 또한, 얻어진 기상 성장 흑연의, 부피 밀도는 0.7, 진밀도는 2.1, 부피 밀도와 진밀도의 차이로부터 산출되는 전체 기공율은 67 %였다.

[0057] [실시예 7]

[0058] 페놀포름알데히드 수지를 외경 100 mm, 두께 5 mm의 형상으로 핫 프레스에 의해 성형했다. 성형 후의 수지 성형체를 질소 가스 분위기 중에서 1200 °C의 온도까지 탄화 소성시켰다. 탄화 소성 후의 시료를 110 °C에서 2시간 가열하여, 불활성 가스 용해열 전도법에 의해 잔류 수소량을 측정할 때, 0.05 중량%의 수소가 잔류하고 있었다. 또한, 액상 치환법에 의해 측정할 때, 시료 분쇄 후에 액상 치환법으로 측정할 때 진비중으로부터 산출한 겔보기 기공율(폐기공율)은 2 %였다. 그리고, 상기 탄화 소성은, 실온으로부터 200°C까지의 온도역은

20 ℃/시간의 승온 속도로, 200℃~500℃의 온도역은 5 ℃/시간의 승온 속도로, 500℃~700℃의 온도역은 8 ℃/시간의 승온 속도로, 700℃~최고 도달 온도의 온도역은 10 ℃/시간의 승온 속도로, 실시하였다.

- [0059] [실시예 8]
- [0060] 실시예 7에서 제조한 시료를 열간 정수압 가압 장치에 충전하고, 아르곤 가스를 사용하여, 최고 도달 온도 2000 ℃, 최고 도달 압력 190 MPa의 등방적인 가압 가열 처리를 행했다. 처리 후의 재료를 파단한 바, 재료 내부에는 기상 성장 흑연이 생성되지 않았다.
- [0061] [실시예 9]
- [0062] 페놀포름알데히드 수지를 외경 100 mm, 두께 5 mm의 형상으로 핫 프레스에 의해 성형했다. 성형 후의 수지 성형체를 질소 가스 분위기 중에서 450 ℃의 온도까지 탄화 소성시켰다. 탄화 소성 후의 시료를 110 ℃에서 2시간 가열하여, 불활성 가스 용해열 전도법에 의해 잔류 수소량을 측정하 바, 5 중량%의 수소가 잔류하고 있었다. 또한, 액상 치환법에 의해 측정하 겠보기 밀도, 시료 분쇄 후에 액상 치환법으로 측정하 진비중으로부터 산출하 겠보기 기공율(폐기공율)은 3 %였다. 그리고, 상기 탄화 소성은, 실온으로부터 200℃까지의 온도역은 20℃/시간의 승온 속도로, 200℃~최고 도달 온도의 온도역은 5℃/시간의 승온 속도로, 실시하였다.
- [0063] [실시예 10]
- [0064] 실시예 9에서 제조하 시료를 열간 정수압 가압 장치에 충전하 고, 아르곤 가스를 사용하여, 최고 도달 온도 2000 ℃, 최고 도달 압력 190 MPa의 등방적인 가압 가열 처리를 행했다. 처리 후의 재료는 산산조각이 나서 파열되었고, 재료 주위에 다량의 기상 성장 흑연이 생성되었다. 기상 성장 흑연의 수율(기상 성장 흑연이 재료 중에 차지하는 용적 비율)은 60 %였다.
- [0065] [실시예 11]
- [0066] 실시예 1 및 실시예 5에서 제조하 시료를, 각각 열간 정수압 가압 장치에 충전하 고, 아르곤 가스를 사용하여, 최고 도달 온도 2000 ℃, 최고 도달 압력 10 MPa의 등방적인 가압 가열 처리를 행했다. 처리 후의 재료를 파단하 여 단면 관찰을 행하 바, 기상 성장 흑연이 약간 생성되었다. 기상 성장 흑연의 수율(기상 성장 흑연이 재료 중에 차지하는 용적 비율)은, 어느 경우에도 10 %였다.
- [0067] [실시예 12]
- [0068] [0043]
- [0069] 실시예 1 및 실시예 5에서 제조하 시료를, 각각 열간 정수압 가압 장치에 충전하 고, 아르곤 가스를 사용하여, 최고 도달 온도 2000 ℃, 최고 도달 압력 1 MPa의 등방적인 가압 가열 처리를 행했다. 처리 후의 재료를 파단하 여 단면 관찰을 행하 바, 어느 경우에도 기상 성장 흑연은 생성되지 않았다.
- [0070] [실시예 13]
- [0071] 실시예 4에서 제조하 시료를 황산, 질산 혼합수 용액에 침지(浸漬)하 여 제1 스테이지의 흑연-황산 층간 화합물을 제조하였다. 얻어진 흑연 층간 화합물을 물로 씻은 후, 600 ℃로 가열하 가열 도가니에 투입하 여 급속 가열을 행했다. 급속 가열에 의해 시료는 약 2배의 용적으로 팽창하였고, 부피 밀도 0.15의 흑연 재료가 얻어졌다.
- [0072] [실시예 14]
- [0073] 실시예 4에서 제조하 시료를 황산, 질산 혼합수 용액에 침지하 여 제1 스테이지의 흑연-황산 층간 화합물을 제조하였다. 얻어진 층간 화합물을 수세(水洗) 후, 900 ℃로 가열하 가열 도가니에 투입하 여 급속 가열을 행했다. 급속 가열에 의해 흑연 층간 화합물은 파쇄되었고, 두께 0.001~0.01 미크론의 그래핀 유사 흑연 박편이 얻어졌다.
- [0074] [실시예 15]
- [0075] 실시예 4에서 제조하 시료를 액체 질소로 냉각시킨 후, 금속제의 해머로 분쇄했다. 분쇄에 의해 다공질 구조가 파괴되었고, 두께 0.01~0.1 미크론의 그래핀 유사 흑연 박편이 얻어졌다.
- [0076] [실시예 16]
- [0077] 실시예 1에서 제조하 시료를 열간 정수압 가압 장치에 충전하 고, 아르곤 가스를 사용하여, 최고 도달 온도 2500 ℃, 최고 도달 압력 150 MPa의 등방적인 가압 가열 처리를 행했다. 처리 후의 재료를 파단하 바, 재료 내부에

는, 흑연이 다량으로 생성되었지만, 다공질이 아니었으며, 또한 그 표면에 흑연 결정 에지(edge)의 배향은 관찰되지 않았다. 기상 성장 흑연의 수율(기상 성장 흑연이 재료 중에 차지하는 용적 비율)은 80 %였다. 또한, 얻어진 기상 성장 흑연의, 부피 밀도는 1.90, 진밀도는 1.96, 부피 밀도와 진밀도의 차이로부터 산출되는 전체 기공율은 3 %였다. 얻어진 흑연의 표면의 SEM 사진을 도 6, 도 7에 나타낸다.

[0078] 종래의 탄소 재료, 흑연 재료와 본 발명의 다공질 탄소 재료의 일례를, 그 탄소 육각망면의 구조로 비교하여 도 8에 나타낸다. 천연 흑연, 고배향성 흑연, HOPG, 키시 흑연 등은 흑연 결정성이 높으므로 이방성이 큰 구조가 되고, 도면에 나타낸 바와 같이 입자, 구조체의 단부에만 탄소 육각망면의 단부가 집중하고, 표면에서는 탄소 육각망면의 표면이 지배적이다. 이는, 일반적으로 흑연화(결정화)가 가압 방향을 따라서 진행되어 탄소 육각망면의 적층이 생기는 것에 기인한 것이다.

[0079] 또한, 종래의 탄소 섬유, 흑연 섬유, 카본 나노 튜브 등도 이방성이 큰 구조가 되어, 도 8에 나타낸 바와 같이 섬유의 양 단부에만 탄소 육각망면의 단부가 위치하는 경우가 많다. 등방성 흑연이나 일반 인조 흑연의 경우에는, 도 8에 나타낸 바와 같이 모든 방향에 있어서 탄소 육각망면의 표면과 단부가 혼재한다.

[0080] 본 발명에서 얻어지는 다공질인 기상 성장 흑연으로 이루어지는 탄소 재료는 도 8에 나타낸 바와 같이 종래의 탄소 재료, 흑연 재료와는 상이한 신규한 구조를 가지는 탄소 재료이다. 이 다공질 흑연 구조를 호스트 재료로 하는 흑연 층간 화합물을 생성하고, 이어서 급속 가열하거나, 또는 다공질 흑연 구조를 파괴함으로써 도 5에 나타낸 바와 같이 극히 얇은 그래핀 유사 구조의 흑연 박편을 얻을 수 있다. 본 발명의 실시예 1~12 및 16에 있어서의 처리 조건 및 생성물의 상황을 표 1에 정리하였다.

[표 1]

원료의 탄화 소성 조건				HP 처리 조건				생성된 탄화 재료의 상황				
실시예	온도 (°C)	잔류수소량 중량%	폐기공율 (%)	탄화소성 원료	온도 (°C)	압력 (MPa)	흑연생성 유무	용적비율 (%)	부피밀도	진밀도	전체기공율 (%)	형태
1	950	0.8	7	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	950	0.8	7	실시예1	1200	150	없음	-	-	-	-	
3	950	0.8	7	실시예1	1500	150	있음	3	-	-	-	
4	950	0.8	7	실시예1	2000	150	있음	70	0.3	2.1	86	다공질
5	1100	0.2	4	-	-	-	-	-	-	-	-	
6	1100	0.2	4	실시예5	2000	190	있음	50	0.7	2.1	67	다공질
7	1200	0.05	2	-	-	-	-	-	-	-	-	
8	1200	0.05	2	실시예7	2000	190	없음	-	-	-	-	
9	450	5	3	-	-	-	-	-	-	-	-	
10	450	5	3	실시예9	2000	190	있음	60	-	-	-	다공질
11	950	0.8	7	실시예1	2000	10	있음	10	-	-	-	다공질
	1100	0.2	4	실시예5	2000	10	있음	10	-	-	-	다공질
12	950	0.8	7	실시예1	2000	1	없음	-	-	-	-	
	1100	0.2	4	실시예5	2000	1	없음	-	-	-	-	
16	950	0.8	7	실시예1	2500	150	있음	80	1.9	1.96	3	치밀

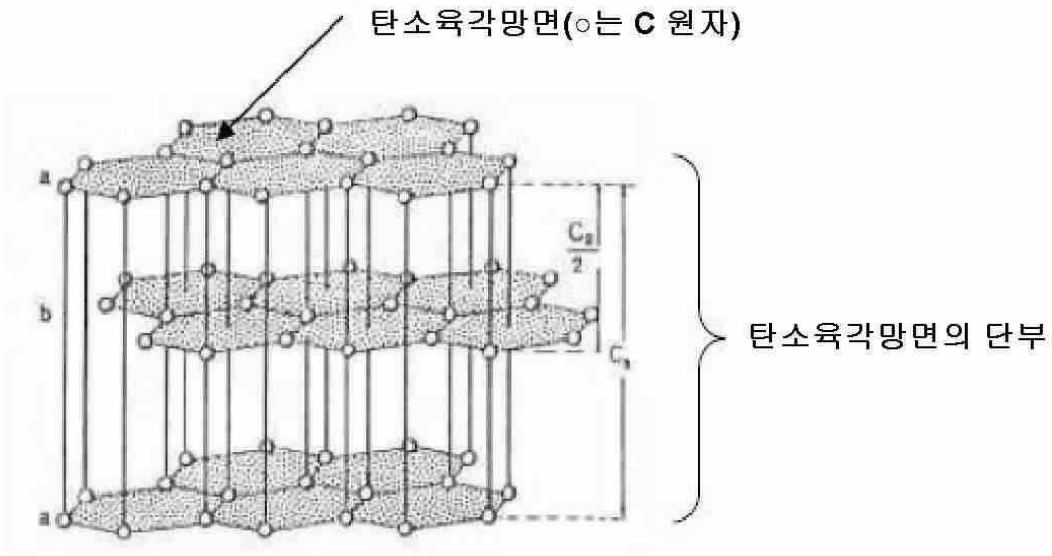
주) 원료로서는, 모두 페놀포름알데히드 수지를 외경 100 mm, 두께 5 mm의 형상으로 핫 프레스 성형한 것을 사용하였다.

[0083] [산업상 이용가능성]

[0084] 본 발명에 의한 탄소 재료는 흑연 결정성이 우수하며, 탄소 육각망면의 단부가 외표면에 위치한 다공질의 재료이며, 흑연과의 흡장 반응을 이용한 리튬 이온 전지, 커패시터 등의 전극 재료, 연료 전지의 백금 담지 전극, 각종 1차 전지, 2차 전지의 전극 등에 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면 상기 신규한 재료를 염가로 대량으로 제조할 수 있다. 또한, 얻어진 다공질 탄소 재료를 팽창화, 파괴 처리함으로써 그래핀 유사 흑연 박편을 제조할 수 있게 되어, 탄소 육각망면의 높은 캐리어 이동도를 활용한 전자 디바이스(고전기 전도성, 고열 전도성 필름이나, 이것을 사용한 터치 패널, 평판 디스플레이 전용 전극, 태양 전지용 전극 시트 등) 등으로의 응용을 실현할 수 있다.

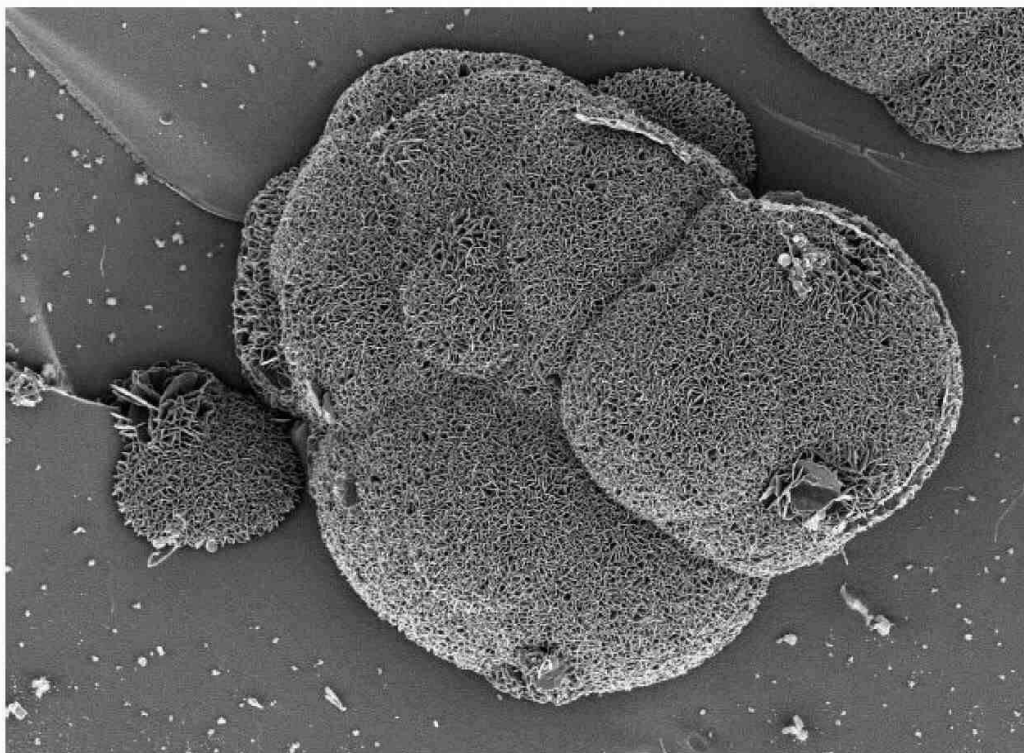
도면

도면1



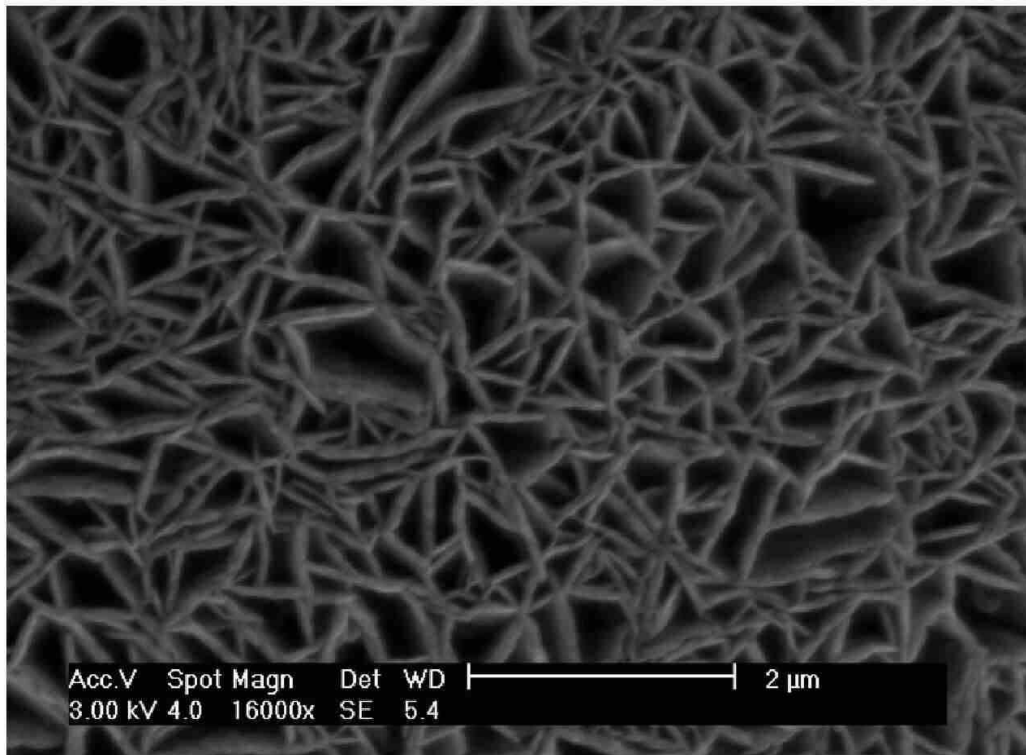
탄소의 결정 구조(육방정 흑연)

도면2

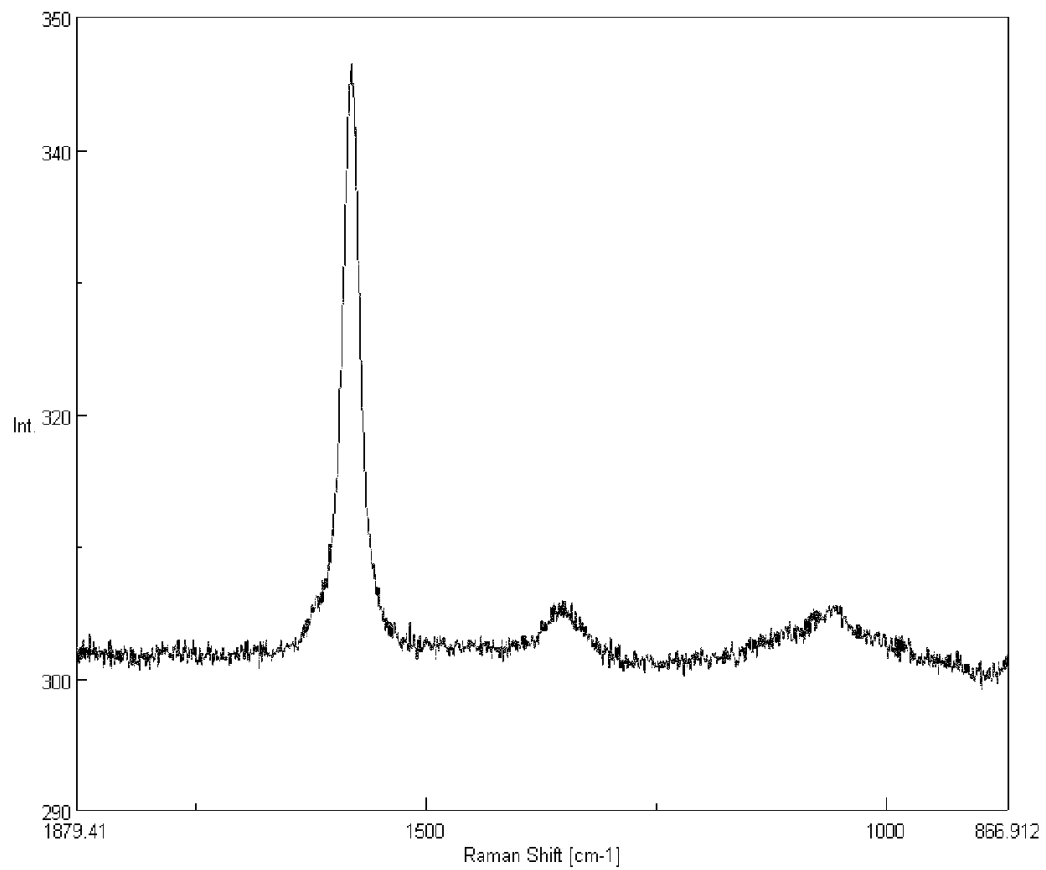


Acc.V Spot Magn Det WD |-----| 10 μm
3.00 kV 4.0 2000x SE 5.4

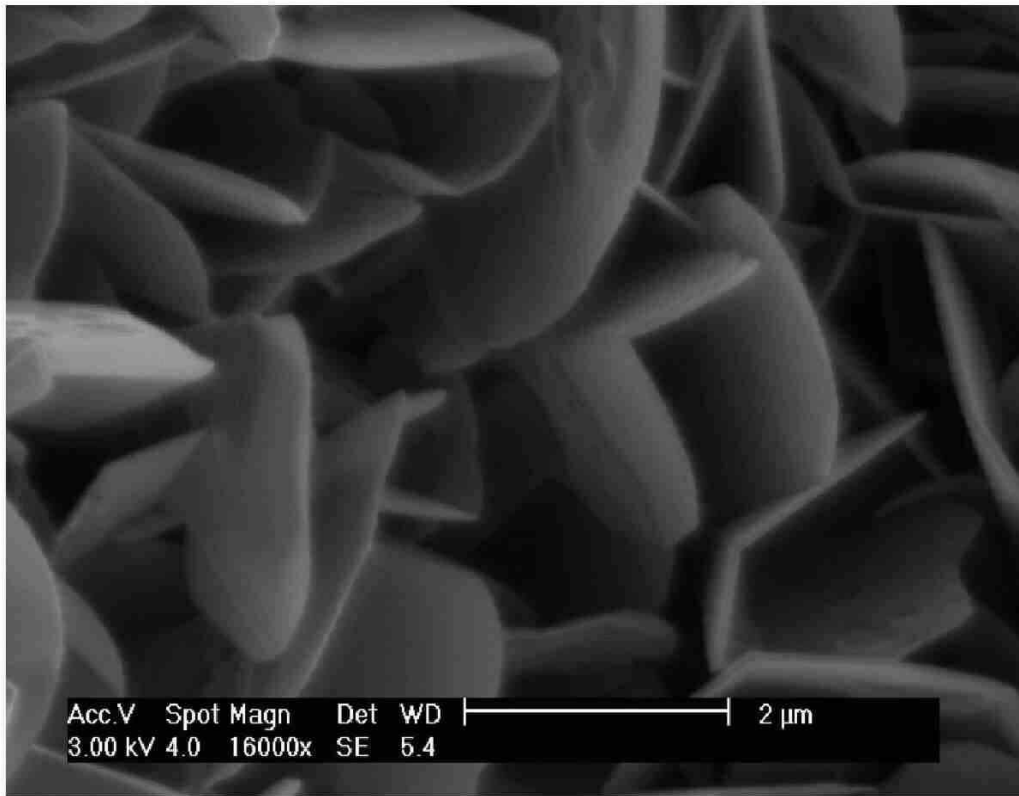
도면3



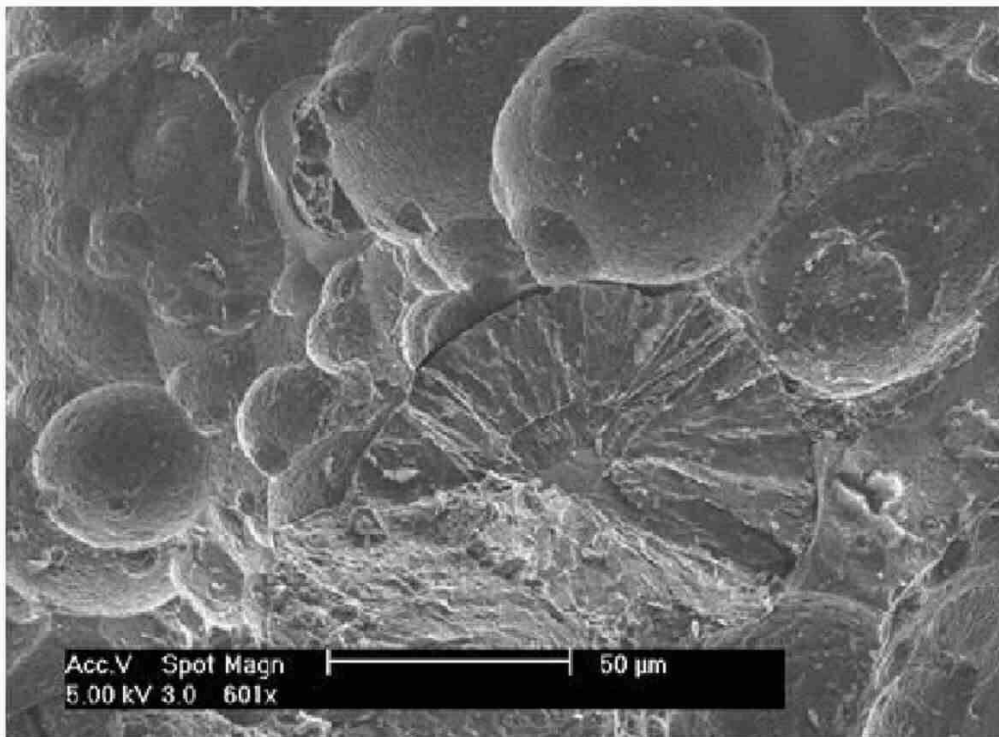
도면4



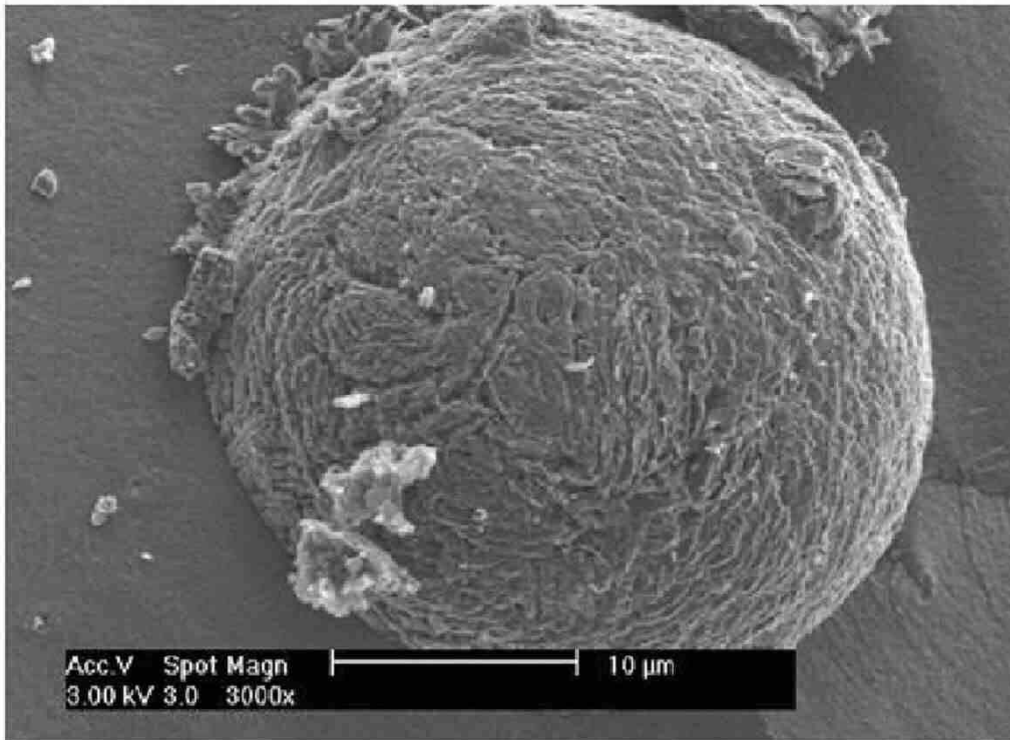
도면5



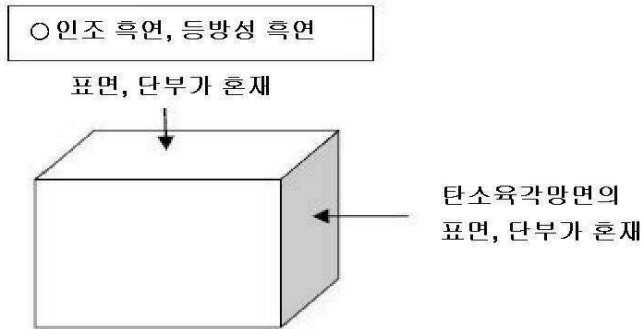
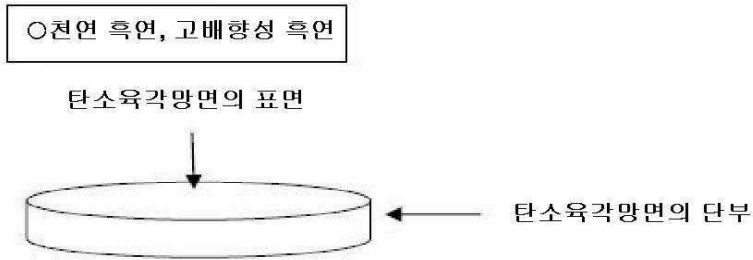
도면6



도면7



도면8



○본 발명 전체 표면에 탄소육각망면의 단부가 있음

