

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
D01F 9/14

(45) 공고일자 2005년04월27일
(11) 등록번호 10-0485603
(24) 등록일자 2005년04월18일

(21) 출원번호 10-2002-0033235
(22) 출원일자 2002년06월14일

(65) 공개번호 10-2003-0095694
(43) 공개일자 2003년12월24일

(73) 특허권자 한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 박수진
대전광역시유성구도룡동383-3우성아파트101-305

이재락
대전광역시유성구도룡동431-6현대아파트101-204

정우영
충청북도청주시흥덕구비하동362효성아파트302-809

(74) 대리인 위정호
장성구

심사관 : 오상균

(54) 나노섬유를 이용한 활성탄소섬유의 제조방법

요약

본 발명은 전기방사기술로 제조된 나노섬유를 이용한 활성탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 전기방사기술(electrospinning)을 이용하여 폴리아크릴로나이트릴, 펄치, 레이온, 셀룰로오스 및 페놀수지와 같은 고분자 전구체 물질로부터 수~수백 나노미터 (nm)의 직경을 갖도록 제조된 나노섬유를 공기 혹은 산소 분위기 하에서 안정화 또는 산화(stabilization or oxidation)시키고, 안정화된 혹은 산화된 나노섬유를 600℃이상의 고온의 불활성 분위기 하에서 탄화시킨 후 고온에서 수증기/이산화탄소 혹은 이산화탄소의 분위기로 활성화시키는 것을 포함하는 본 발명의 방법에 따라 제조되는 활성탄소섬유는 제조공정이 간단할 뿐만 아니라 종래 방법에 의해 제조된 활성탄소섬유에 비해 비표면적이 우수하고, 미세기공이 잘 발달되어 있어 흡착제, 연료전지, 가스 분리/저장, 전지전극 등으로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 사용된 전기방사장치의 개략도이다.

※ 도면 중 주요부분에 대한 부호설명

1: 고전압 발생장치 (High voltage power supply)

2: 수지자동공급장치(Metering pump)

- 3: 수지저장조 (Solution tank)
- 4: 방사구 (Spinneret, 내경: 1 mm)
- 5: 집속회전판 (Rotating screen)
- 6: 높이조절용 잭 (Jack)

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 나노섬유를 이용한 활성탄소 섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 전기방사에 의해 제조된 나노섬유를 일정 조건하에서 안정화(산화), 탄화 및 활성화시켜 흡착제, 연료전지, 가스 분리/저장, 전지전극 등으로 유용하게 사용되는 활성탄소섬유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

일반적으로 활성탄소섬유는 주로 미세기공이 표면에 잘 발달되어 있어 흡착 및 탈착 속도가 빠르고 우수한 비표면적을 가질 뿐만 아니라 섬유상의 형태를 가지고 있어 편포나 부직포 등으로 상품화되어 취급이 용이하고 기공구조가 균일한 장점을 가지고 있다.

종래의 활성탄소섬유는 핏치계, 폴리아크릴로나이트릴계, 페놀수지계, 셀룰로오스계와 같은 고분자 전구체로부터 얻어진 탄소섬유를 산화제 등을 이용하여 활성화시킴으로써 제조하거나 상기의 전구체를 산화 분위기 하에서 장력을 가하면서 일정 온도에서 산화를 통해 안정화시키는 단계로부터 출발하여 활성탄소섬유를 제조하는 것을 특징으로 한다. 보다 구체적으로, 미국특허 제4,285,831호는 탄소섬유의 결정화를 야기하는 연신력을 어느 한계까지 주어 기계적 강도가 향상된 폴리아크릴로나이트릴계 활성탄소섬유를 제조하는 방법을 제시하였으나 이 방법은 섬유내 산소 함량의 변화를 기준으로 하여 연신력의 한계를 결정하기 때문에 보편성이 제한된다. 또한 이 종래 방법은 고온에서 열처리하므로써 섬유의 표면에 반응을 일으킬 관능기가 적어 활성화가 잘 일어나지 않는 결점때문에 비표면적이 낮은 활성탄소섬유가 얻어진다는 단점을 가지고 있다.

일본특허 평4-126826호는 핏치계 재료를 사용하여 750~1100℃에서 활성화시켜 활성탄소섬유를 제조하는 방법을 제안하였고 이의 경우 우수한 비표면적이 얻어졌으나 섬유로서의 강도가 약하여 취급이 용이하지 못하다는 단점을 가지고 있다.

한편, 국내의 경우 핏치계, 폴리아크릴로나이트릴계 등 여러 출발물질을 이용한 활성탄소섬유 제조방법이 제안되었으나 (대한민국 특허 공개 제96-23331호, 제97-11056호, 제99-52869호, 제99-71036호, 제2001-81219호 및 제2000-38842호 참조), 이들 역시 상기와 유사한 단점을 가지고 있으며, 특히 국내외적으로 전기방사기술로 제조된 나노섬유로부터 활성탄소섬유의 제조에 관한 제안은 아직까지 보고된 바가 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 비표면적이 우수하고 기계적 물성이 우수한 활성탄소섬유를 간단하게 제조할 수 있는 방법을 제공하기 위한 것으로, 고분자 전구체 물질로부터 수~수백 나노미터 규모의 직경을 갖는 나노섬유를 전기방사(electrospinning)에 의해 제조한 다음 이를 안정화, 탄화 처리한 후 활성화시킴으로써 그러한 목적을 달성할 수 있음을 알고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명은 전기방사에 의해 나노섬유를 제조하고, 이를 안정화 또는 산화(stabilization or oxidation), 탄화 및 활성화시키는 것을 포함하는, 활성탄소섬유의 제조방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 활성탄소섬유를 제공한다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명의 방법의 특징은 전기방사(electrospinning) 기술로 제조된 나노섬유를 사용하여 비표면적이 우수하면서도 물성이 우수한 활성탄소섬유를 간단하게 제조하는데 있다.

본 발명에서 나노섬유 제조에 사용되는 출발물질로서는 통상 당업계에서 사용되는 고분자 전구체 물질이 모두 가능하며, 특히 폴리아크릴로나이트릴, 핏치, 레이온, 셀룰로오스로 및 페놀수지 등이, 열경화성 및 열가소성 고분자 물질로서 안정화 단계에서 산소가 분자 내에 도입됨에 따라 환상 또는 사다리형의 가교된 열경화성 화합물인 불용, 불용의 내열 섬유로 쉽게 전환될 뿐만 아니라 탄화 및 활성화 단계의 불활성 분위기 및 고온에서 섬유의 분자구조 방향성이 그대로 유지되는 장점을 가지고 있기 때문에, 바람직하게 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 전기방사기술에 의한 나노섬유의 제조는 통상의 방법에 의해 예를 들면 도 1과 같은 전기방사장치를 이용하여 수행할 수 있다.

본 발명에 따라 전기방사기술로 제조된 나노 섬유는 수 내지 수백 나노미터(nm), 바람직하게는 1 내지 500 nm 범위이다.

상기 나노섬유를 안정화 또는 산화시키는 단계는 산소 혹은 공기 분위기 하에 200℃ 내지 350℃ 범위의 온도에서 나노섬유를 처리함으로써 수행하는 것이 바람직하다. 200℃ 이하의 온도에서는 안정화가 불충분하게 이루어지며, 350℃ 이상에서는 산화 분위기 하에서 안정화된 열경화성 화합물인 내열 섬유로 전환과 함께 기화가 수반되어 수율이 떨어지는 단점을 가지고 있다.

상기의 안정화 단계에서, 안정화 시간은 30분 내지 9시간인 것이 바람직하다. 30분 이내에 행하는 안정화는 나노섬유에 충분한 내열성을 부여하지 못하고 9시간을 초과하여 행하는 안정화는 나노섬유의 유연성을 저해하는 단점을 가지고 있다.

이어서, 상기 안정화된 또는 산화된 나노섬유를 탄화시키는 단계는 불활성 분위기 하의 600 내지 1100℃의 고온 범위에서 수행하는 것이 바람직하다. 600℃ 이하의 온도에서는 충분한 탄화가 이루어지지 못하고 1100℃ 이상의 온도에서는 탄소 수율이 떨어지고 에너지 비용이 증가하는 단점을 가지고 있다.

상기의 탄화 단계에서, 탄화 시간은 30분 내지 5시간인 것이 바람직하다. 30분 이내에 행하는 경우 충분한 탄화가 이루어지지 않으며 5시간을 초과하여 행하는 경우 탄소수율을 떨어뜨리는 단점을 가지고 있다.

상기의 탄화된 나노섬유는 활성화단계를 통해 최종적인 활성탄소섬유로 전환되는데, 이때 활성화는 500 내지 1100℃ 범위의 고온에서 수증기/이산화탄소 또는 이산화탄소 분위기 하에 수행되는 것이 바람직하다. 활성화 온도가 500℃ 이하인 경우에는 나노섬유의 열분해 메카니즘에 의해 완전한 활성화가 이루어지지 못하고, 1100℃ 이상인 경우에는 에너지 비용이 증가할 뿐만 아니라 탄소 수율이 떨어지는 단점을 갖는다.

상기 활성화 단계에서, 활성화 시간은 10분 내지 10시간인 것이 바람직하다. 10분 이하일 경우 활성화가 일어나기 어려우며 10시간을 초과하는 경우에는 물성 증진 효과가 없고 경제성을 고려할 때 바람직하지 못하다.

본 발명의 방법에 따르면, 수~수백 나노미터 (nm)의 직경을 갖도록 제조된 나노섬유로부터 활성탄소섬유가 제조되기 때문에 많은 미세기공이 발달될 뿐만 아니라 우수한 비표면적을 가지게 되어 흡착제, 연료전지, 가스 분리/저장, 전지전극 등 유용하게 사용될 수 있다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예 1

도 1에 도시한 전기방사장치를 이용하여 섬유 직경이 약 35 nm정도로 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노섬유를 출발물질로 사용하였다. 구체적으로, 먼저 폴리아크릴로니트릴 25 g에 100 ml의 *N,N*-dimethylformamide (DMF) 용매를 가한 후 60℃에서 24시간 동안 녹인 다음 용해된 용액을 도 1에서 보여주듯이 자동공급장치(2)를 이용하여 수지저장조(3)로부터 방사구(4)에 공급하였다. 이때 용액에는 양극을 접촉시키고 나노섬유가 모아지는 집속회전판에는 음극을 연결한 후 고전압발생장치(1)를 이용하여 20 kV의 고전압을 공급하여 폴리아크릴로니트릴 나노섬유를 제조하였다.

제조된 35 nm의 섬유 직경을 갖는 폴리아크릴로니트릴 나노섬유를 출발물질로 사용하여, 이를 튜브형 노(furnace)안에 놓은 다음 산소 분위기 하의 상온에서 230℃까지 2 ℃/min의 속도로 승온시킨 후 1시간 동안 안정화시켰으며 안정화 후 수율은 97.8%였다.

이렇게 수득된 안정화된 폴리아크릴로니트릴 나노섬유를 탄화시키기 위하여 질소 분위기로 노안을 충전시킨 후 800℃까지 5 ℃/min의 승온속도로 승온시킨 후 1시간 동안 불활성 분위기를 유지하며 탄화시켰으며 탄화 후 수율은 58.9%였다. 이렇게 수득된 탄화된 폴리아크릴로니트릴 나노섬유를 활성화시키기 위해 질소 분위기를 계속 유지하면서 10 ℃/min의 승온속도로 900℃까지 승온시킨 다음 곧 바로 질소 분위기를 수증기/이산화탄소 분위기로 교체한 후 3시간 동안 활성화시킨 후 다시 불활성 분위기로 전환시킨 다음 상온으로 냉각시켰으며 활성화 후 최종 수율은 46.9%였다.

이렇게 수득된 활성탄소섬유로부터 잔류 유기물 등을 제거하기 위하여, 활성탄소섬유를 0.5N HCl 수용액으로 85℃에서 1시간 동안 세척한 다음 증류수를 이용하여 수 회 세척하고 100℃의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 최종 활성탄소섬유를 제조하였다.

실시예 2 내지 20

출발물질과 안정화 조건, 탄화조건 및 활성화조건을 하기 표 1에 기재된 것과 같이 변경시켜 실시한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 절차에 의해 최종 활성탄소를 제조하였다.

표 1.

출발물질의 종류	안정화 단계			탄화 단계			활성화 단계			
	온도	승온	시간	온도	승온	시간	온도	승온	시간	활성화

		(°C)	속도 (°C/min)	(h)	(°C)	속도 (°C/min)	(h)	(°C)	속도 (°C/min)	(h)	기체	
실시예	2	폴리아크릴로니트릴	260	10	3	600	5	2	500	40	4	CO ₂
	3		290	20	6	900	20	3	700	80	6	CO ₂ /H ₂ O
	4		320	30	9	1100	45	4	1100	120	8	CO ₂
	5		핏치	200	5	1	650	1	0.5	600	1	0.1
	6	250		15	2	850	30	1	700	20	1	CO ₂
	7	300		35	3	950	40	2	800	40	3	CO ₂ /H ₂ O
	8	350		50	4	1050	50	3	900	60	5	CO ₂
	9	레이온	210	1	5	700	5	2	550	5	1	CO ₂ /H ₂ O
	10		240	15	6	800	15	3	750	25	2	CO ₂
	11		270	30	7	900	25	4	950	50	3	CO ₂ /H ₂ O
	12		300	45	8	1000	45	5	1050	70	4	CO ₂
	13	셀룰로오스	250	5	2	750	10	0.5	650	5	3	CO ₂ /H ₂ O
	14		290	15	5	950	20	2	850	10	7	CO ₂
	15		310	35	7	1050	30	3	950	15	9	CO ₂ /H ₂ O
	16		340	50	9	1100	40	4	1100	20	5	CO ₂
	17	페놀수지	220	3	0.5	600	20	2	500	30	0.5	CO ₂ /H ₂ O
	18		260	17	4	700	30	3	600	60	3	CO ₂
	19		300	32	6	800	40	4	700	90	7	CO ₂ /H ₂ O
	20		350	47	9	900	50	5	800	120	10	CO ₂

비교실시예

비교예로서, 안정화된 폴리아크릴로니트릴 섬유를 불활성 분위기 하에서 5 °C/min의 승온속도로 승온시킨 다음 800°C에서 3시간 동안 탄화시켰다. 이렇게 수득된 탄화 폴리아크릴로니트릴 섬유는 같은 온도의 이산화탄소 분위기 하에서 1시간 동안 활성화를 시켜 최종적으로 활성탄소섬유를 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 20 및 비교실시예와 같이 제조된 활성탄소섬유의 비표면적, 총 기공부피 및 탄소 수율을 각각 다음과 같이 측정하였으며, 그 결과를 각 측정값의 평균치로서 표 2에 나타내었다.

표 2.

	BET 비표면적 (m ² /g)	세공부피 (cc/g)	탄소 수율 (%)
실시예 1	680	0.27	46.5
실시예 2	1125	0.44	42.2
실시예 3	1599	0.98	39.9
실시예 4	2012	1.74	38.3
실시예 5	580	0.22	45.3
실시예 6	730	0.30	42.9
실시예 7	1066	0.41	41.7
실시예 8	1477	0.75	39.1
실시예 9	672	0.29	40.0
실시예 10	784	0.33	38.9
실시예 11	874	0.37	37.2
실시예 12	937	0.41	36.7
실시예 13	980	0.37	42.3
실시예 14	1712	0.84	35.4
실시예 15	1986	1.43	37.8
실시예 16	1540	0.68	38.9
실시예 17	480	0.15	52.9
실시예 18	1162	0.41	40.3
실시예 19	2250	1.21	31.1
실시예 20	3015	1.98	27.8
비교실시예	480	0.18	40.2

상기 표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 20에서 제조된 활성탄소섬유는, 나노섬유가 아닌 일반 섬유로 제조된 비교 실시예 1의 활성탄소섬유에 비해 우수한 기공특성(비표면적 및 세공부피)을 가지고 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따라, 전기방사기술로 제조된 나노섬유로부터 활성탄소섬유를 제조하는 경우, 기존의 제조공정 흐름도를 유지하면서도 나노섬유가 갖는 무게당 표면적의 증가에 기인하여 활성탄소섬유 제조공정의 변수에 따라 나노섬유에 우수한 기공특성을 부여할 수 있다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전기방사에 의해 나노섬유를 제조하고, 이를 안정화(stabilization or oxidation), 탄화 및 활성화시키는 것을 포함하며, 상기 안정화 및 탄화 단계에서의 승온속도가 10 내지 50 °C/분의 범위인 것을 특징으로 하는, 활성탄소섬유의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

나노섬유가 1 내지 500 nm의 직경을 갖는 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

나노섬유 제조용 출발물질이 폴리아크릴로니트릴, 레이온, 핏치, 셀룰로오스 및 페놀수지계 중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

나노섬유의 안정화가, 산소 혹은 공기 분위기 하에 200 내지 350°C 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

나노섬유의 탄화가, 불활성 분위기 하에 600 내지 1100°C 범위의 온도에서 수행되어 탄소섬유를 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

나노섬유의 활성화가, 이산화탄소 혹은 이산화탄소/수증기 분위기 하에 500 내지 1100°C 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 활성 탄소 섬유.

도면

도면1

