



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월13일

(11) 등록번호 10-2178734

(24) 등록일자 2020년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01F 9/22 (2006.01) D01D 10/02 (2006.01)

D01D 10/06 (2006.01) D01D 5/00 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

D01F 9/22 (2013.01)

D01D 10/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0036349

(22) 출원일자 2019년03월28일

심사청구일자 2019년03월28일

(65) 공개번호 10-2020-0114480

(43) 공개일자 2020년10월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080094916 A*

KR1020120005403 A*

KR1020130032938 A

JP2013108201 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

서울대학교 산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자

주영창

서울특별시 관악구 관악로 1, 30동 503호

이기백

서울특별시 관악구 관악로 1, 30동 503호

(74) 대리인

이인행, 김한, 김남식

전체 청구항 수 : 총 13 항

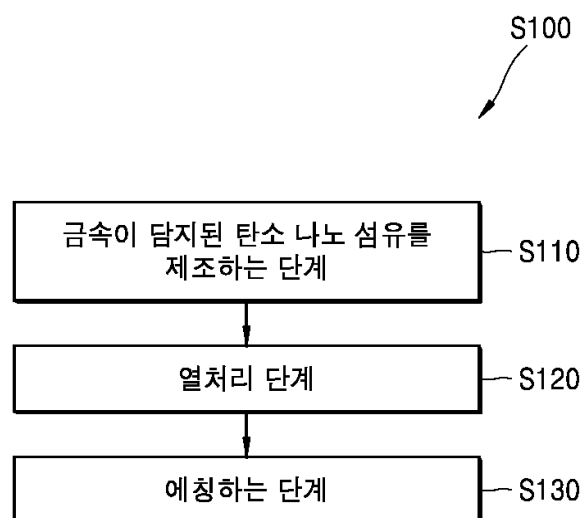
심사관 : 박영민

(54) 발명의 명칭 탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 탄소나노섬유 복합체

(57) 요약

본 발명은 탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 탄소나노섬유 복합체에 관한 것이다. 본 발명의 탄소나노섬유 복합체의 제조방법은 (a) 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 제조하는 단계, (b) 방사용액을 전기방사하여 제1 금속 전구체 및 제2 금속 전구체를 포함하는 탄소나노섬유를 제조하는 단계, (c) 탄소나노섬유를 열처리하는 단계 및 (d) 열처리가 완료된 탄소나노섬유를 에칭하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01D 10/06 (2013.01)

D01D 5/003 (2013.01)

D01F 1/10 (2013.01)

D10B 2101/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711073027
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	나노메탈러지 공정 및 계산 플랫폼 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서울대학교
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 제조하는 단계;

(b) 방사용액을 전기방사하여 제1 금속 전구체 및 제2 금속 전구체를 포함하는 탄소나노섬유를 제조하는 단계;

(c) 탄소나노섬유를 열처리하는 단계; 및

(d) 열처리가 완료된 탄소나노섬유를 에칭하는 단계;

를 포함하며,

(c) 단계에서, 제1 금속 전구체는 산화되어 제1 금속 산화물이 되고, 제2 금속 전구체는 환원되어 제2 금속 나노입자가 되며,

(d) 단계에서, 염산, 질산, 황산, 불산, 인산, 수산화칼슘 및 수산화나트륨 중 선택되는 어느 하나를 에칭액으로 사용하여, 제1 금속 산화물 또는 제2 금속 나노입자를 선택적으로 에칭하고,

제1 금속 산화물이 선택적으로 에칭된 후, 제1 금속 산화물이 위치하던 부분에 나노공극(nanopore)이 형성되거나,

제2 금속 나노입자가 선택적으로 에칭된 후, 제2 금속 나노입자가 위치하던 부분에 나노공극(nanopore)이 형성되는,

탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

제1 금속 전구체는 금속 산화물이 될 때의 표준깁스자유에너지(ΔG°)가 아래 [식 1]과 같거나 작은 금속 중에서 선택되는 하나인,

탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

[식 1]

$$\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -1202 + 0.22T \text{ (T는 절대온도)}$$

청구항 4

제1항에 있어서,

제1 금속 전구체는 리튬(Li), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs) 중 선택되는 어느 하나인,

탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

제1 금속 산화물의 크기는 10nm 내지 120nm 인,

탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

제2 금속 전구체는 금속 산화물이 될 때의 표준깁스자유에너지(ΔG°)가 아래 [식 2] 내지 [식 4] 중 어느 하나의 식과 같거나 큰 금속 중에서 선택되는 하나인,

탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

[식 2]

$$\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -538 + 0.14T \text{ (T는 절대온도)}$$

[식 3]

$$\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -543 + 0.17T \text{ (T는 절대온도)}$$

[식 4]

$$\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -551 + 0.15T \text{ (T는 절대온도)}$$

청구항 8

제1항에 있어서,

제2 금속 전구체는 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu) 및 코발트(Co) 중 선택되는 어느 하나인,

탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

제2 금속 나노입자의 크기는 10nm 내지 120nm 인,

탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

탄소나노섬유 전구체는 Polyacrylonitrile(PAN)인,

탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

(c) 단계 직후, 상온까지 냉각하는 것인,

탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

(c) 단계의 열처리 온도는 700℃ 내지 900℃인,

탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,
온도는 1분당 3℃ 내지 10℃씩 상승하는 것인,
탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제1항에 있어서,
제1 금속 산화물이 선택적으로 에칭 된 후, 나노공극으로 제2 금속 나노입자의 적어도 일부가 노출되거나,
제2 금속 나노입자가 선택적으로 에칭 된 후, 나노공극으로 제1 금속 산화물의 적어도 일부가 노출되는,
탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

제1항에 의한 탄소나노섬유 복합체의 제조방법에 의하여 제조되는,
탄소나노섬유 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 탄소나노섬유 복합체에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 금속 산화물 또는 금속 나노입자를 포함하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 탄소나노섬유 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소나노섬유는 수십~수백nm의 얇은 굵기를 가진 섬유형 구조재료로, 비표면적이 크고, 작은 세공이 존재하여 흡착성이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 따라서 촉매나 이차전지 전극 재료 등으로 각광받고 있다. 또한 나노섬유는 표면적이 넓음과 동시에 길게 연결되어 있어, 전도성 재료의 경우 안정적인 전도통로를 확보할 수 있는 장점이 있다.

[0003] 일반적으로 탄소나노섬유는 전기방사를 이용하여 제조할 수 있다. 전기방사는 점탄성을 가진 용액을 대전시켜 전기력을 통해 수백 나노미터의 두께를 가진 섬유를 사출하는 나노섬유제작 방식으로, 전기방사용 용액은 나노섬유 초기 구조를 형성하는 고분자 매트릭스와 금속 전구체 및 용매로 구성되어 있다. 일반적으로 전기방사를 통해 탄소나노섬유 내에 형성되는 금속 입자의 경우, 탄소가 연소됨에 따라 금속 입자끼리 뭉쳐 크기가 성장하게 되는데, 금속입자의 크기가 커질수록 촉매 특성이 저하되는 문제가 있다. 이에 따라 금속 입자를 작은 사이즈로 만들기 위해서는 탄소의 연소자재를 억제할 수 있는 분위기에서 열처리를 진행하고, 이는 금속 입자가 탄소나노섬유 내부에 노출 없이 박힌 구조를 형성하게 된다.

[0004] 하지만 반응성 향상을 위해 탄소나노섬유 내에 있는 금속입자를 노출시킬 필요가 있으며, 이를 위해 탄소나노섬유 자체를 다공성으로 만들 필요가 있다. 기존의 금속입자가 포함되어 있는 다공성 탄소나노섬유 지지체를 만드는 방법으로 탄소를 태우며 다공성의 탄소나노섬유 지지체를 만들었는데, 이에 따라 나노입자의 성장이 동반되었고, 작은 나노입자를 유지하면서 다공성 탄소나노섬유 지지체를 만들기 위해 선택적 에칭을 이용하는 연구가

진행되었다. 하지만 지금까지 진행된 연구의 수도 적으며 다음과 같은 한계점을 가지고 있다.

[0005] 첫째, 금속 산화물 나노입자 촉매를 활물질로 한 연구만 있을 뿐 금속 나노입자 촉매를 활물질로 활용한 연구는 거의 없는 실정이다. 둘째, 나노입자 촉매의 종류도 SnO_x로 굉장히 한정적이며 이외에는 나노입자가 아닌 나노섬유 자체를 서로 다른 금속 산화물로 만들어 한 종류만을 예칭하는 연구만이 진행된 실정이다. 따라서 나노입자 촉매/다공성 탄소나노섬유 지지체를 만드는 일반적인 공정 방법이라고 보기는 어려워 실제 공정으로 적용하기에는 부적합한 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 금속 산화물 또는 금속 나노입자를 담지하고 있는 탄소나노섬유 복합체를 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 금속 산화물 또는 금속 나노입자를 담지하고 있는 탄소나노섬유 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, (a) 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 제조하는 단계, (b) 방사용액을 전기방사하여 제1 금속 전구체 및 제2 금속 전구체를 포함하는 탄소나노섬유를 제조하는 단계, (c) 탄소나노섬유를 열처리하는 단계 및 (d) 열처리가 완료된 탄소나노섬유를 예칭하는 단계를 포함하는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 금속 전구체는 산화되어 제1 금속 산화물이 되는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 금속 전구체는 금속 산화물이 될 때의 표준깁스자유에너지(ΔG° 가 아래 [식 1]과 같거나 작은 금속 중에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0012] [식 1]

[0013] ΔG° (KJ/mol) = -1202 + 0.22T (T는 절대온도)

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 금속은, 리튬(Li), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs) 중 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 금속 산화물의 크기는 10nm 내지 120nm 일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제2 금속 전구체는 환원되어 제2 금속 나노입자가 되는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제2 금속 전구체는 금속 산화물이 될 때의 표준깁스자유에너지(ΔG°)가 아래 [식 2] 내지 [식 4] 중 어느 하나의 식과 같거나 큰 금속 중에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0018] [식 2]

[0019] ΔG° (KJ/mol) = -538 + 0.14T (T는 절대온도)

[0020] [식 3]

[0021] ΔG° (KJ/mol) = -543 + 0.17T (T는 절대온도)

[0022] [식 4]

[0023] ΔG° (KJ/mol) = -551 + 0.15T (T는 절대온도)

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제2 금속은, 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu) 및 코발트(Co) 중 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제2 금속 나노입자의 크기는 10nm 내지 120nm일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 탄소나노섬유 전구체는 Polyacrylonitrile(PAN)일 수 있다.

- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (c) 단계 직후, 상온까지 냉각하는 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (c) 단계의 열처리 온도는 700℃ 내지 900℃일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 온도는 1분당 3℃ 내지 10℃씩 상승하는 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (d) 단계는, 제1 금속 산화물 또는 제2 금속 나노 입자를 선택적으로 에칭하는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 금속 산화물이 선택적으로 에칭된 후, 제1 금속 산화물이 위치하던 부분에 나노공극(nanopore)이 형성되거나, 제2 금속 나노 입자가 선택적으로 에칭된 후, 제2 금속 나노 입자가 위치하던 부분에 나노공극(nanopore)이 형성되는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 금속 산화물이 선택적으로 에칭된 후, 나노공극으로 제2 금속 나노입자의 적어도 일부가 노출되거나, 제2 금속 나노입자가 선택적으로 에칭된 후, 나노공극으로 제1 금속 산화물의 적어도 일부가 노출될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (d) 단계는, 에칭액은 염산, 질산, 황산, 불산, 인산, 수산화칼슘 및 수산화나트륨 중 선택되는 어느 하나를 사용하는 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 일 관점에 따르면, 탄소나노섬유 복합체의 제조방법에 의하여 제조되는 탄소나노섬유 복합체를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속 산화물 또는 금속 나노입자를 담지하고 있는 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.
- [0036] 또한, 본 발명은 금속 산화물 또는 금속 나노입자를 담지하고 있는 탄소나노섬유 복합체를 제공하는 효과가 있다.
- [0037] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 다공성 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 나타내는 순서도이다.
- 도 2는 에칭트의 종류 및 몰수에 따른 금속의 몰수 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실험예에 따른, 열처리 온도에 따른 에칭 전 다공성 탄소나노섬유 복합체의 SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실험예에 따른, 열처리 온도에 따른 다공성 탄소나노섬유 복합체의 XRD 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실험예에 따른, 열처리 온도에 따른 니켈 나노입자의 크기 및 저항을 측정한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실험예에 따른, 합성 조건에 따른 니켈 나노입자의 크기 및 저항을 측정한 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실험예에 따른, 에칭 전후의 원자퍼센트(at%)를 측정한 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실험예에 따른, 에칭 전 탄소나노섬유의 TEM 이미지 및 XRD 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실험예에 따른, 에칭 후 다공성 탄소나노섬유 복합체의 TEM 이미지이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실험예에 따른, 탄소나노섬유의 전기화학적 표면적을 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실험예에 따른, 탄소나노섬유의 전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예들은 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시

예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다.

- [0040] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0041] 도 1은 다공성 탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 나타내는 순서도이다.
- [0042] 도 1을 참고하면, 본 발명의 탄소나노섬유 복합체를 제조하는 방법(S100)은 금속이 담지 된 탄소나노섬유를 제조하는 단계(S110), 열처리 단계(S120) 및 에칭하는 단계(S130)를 포함할 수 있다.
- [0043] 탄소나노섬유를 제조하는 단계(S110)에서, 탄소나노섬유는 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 방사용액을 제조한 뒤 전기방사(electrospinning)를 통하여 제조할 수 있다. 전기방사는 용액을 기반으로 한 나노섬유의 제작방법으로, 방사용액에 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)을 가해 나노섬유를 제조할 수 있다.
- [0044] 방사용액은 제1 금속 전구체, 제2 금속 전구체 및 탄소나노섬유 전구체를 용매에 분산하여 제조할 수 있다. 이때, 제1 금속 전구체 및 제2 금속 전구체는 엘링감 도표를 통하여 선택할 수 있다. 예를 들어, 탄소나노섬유를 기준으로 특정 온도에서 열처리 하였을 경우, 한 종류의 금속 전구체는 산화물이 되고, 다른 한 종류의 금속 전구체는 금속이 되는 물질을 선택할 수 있다.
- [0045] 구체적으로, 제1 금속 전구체는 금속 산화물이 될 때의 표준깁스자유에너지(ΔG°)가 하기 [식 1]과 같거나 작은 금속 중에서 선택될 수 있다.
- [0046] [식 1]
- [0047] $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -1202 + 0.22T$ (T는 절대온도)
- [0048] 예를 들어, 제1 금속 전구체는 리튬(Li), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs) 중 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 마그네슘(Mg)이 선택될 수 있다.
- [0049] 일 예로, 금속 산화물이 될 때의 표준깁스자유에너지(ΔG°)는 아래와 같다.
- [0050] (1) $\text{Mg} \rightarrow \text{MgO}$ 의 경우, $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -1280 + 0.22T$,
- [0051] (2) $\text{Ca} \rightarrow \text{CaO}$ 의 경우, $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -1202 + 0.22T$
- [0052] 다음으로, 제2 금속 전구체가 금속 산화물이 될 때의 표준깁스자유에너지(ΔG°)가 하기 [식 2]~[식 4] 중 어느 한 식과 같거나 큰 금속 중에서 선택될 수 있다.
- [0053] [식 2]
- [0054] $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -538 + 0.14T$ (T는 절대온도)
- [0055] [식 3]
- [0056] $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -543 + 0.17T$ (T는 절대온도)
- [0057] [식 4]
- [0058] $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -551 + 0.15T$ (T는 절대온도)
- [0059] 예를 들어, 제2 금속 전구체는 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu) 및 코발트(Co) 중 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 니켈(Ni)이 선택될 수 있다.
- [0060] 일 예로, 금속 산화물이 될 때의 표준깁스자유에너지(ΔG°)는 아래와 같다.
- [0061] (1) $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ 의 경우, $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -337 + 0.14T$
- [0062] (2) $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO}$ 의 경우, $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -305 + 0.17T$

- [0063] (3) $\text{Co} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ 의 경우, $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -479 + 0.23T$
- [0064] (4) $\text{Co} \rightarrow \text{CoO}$ 의 경우, $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -491 + 0.16T$
- [0065] (5) $\text{Ni} \rightarrow \text{NiO}$ 의 경우, $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -471 + 0.17T$
- [0066] (6) $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$ 의 경우, $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -538 + 0.14T$
- [0067] (7) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우, $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -543 + 0.17T$
- [0068] (8) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 경우, $\Delta G^\circ \text{ (KJ/mol)} = -551 + 0.15T$
- [0069] 탄소나노섬유 전구체는 폴리아크릴니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)을 사용할 수 있다. 하지만 이에 한정되는 것은 아니며, 탄소섬유를 제조할 수 있는 공지된 물질을 적용하여 제조할 수 있다.
- [0070] 열처리 단계(S120)는 제조된 탄소나노섬유를 열처리하는 단계이다. 열처리를 함으로써, 탄소나노섬유 내의 제1 금속 전구체는 산화되어 금속 산화물이 형성되고, 제2 금속 전구체는 환원되어 금속 나노입자가 형성된다.
- [0071] 열처리 온도는 제1 금속 전구체 및 제2 금속 전구체의 선택 기준이 된 엘링감 도표를 이용하여 유추할 수 있으며, 제1 금속 전구체 및 제2 금속 전구체가 동시에 산화 및 환원이 되는 온도에서 열처리를 수행해야 한다. 열처리 온도가 낮을 경우 금속 산화물 및 금속 나노입자가 형성되지 않고 금속 전구체 상태로 남아 있을 수 있다. 또한, 열처리 온도가 높을 경우 금속 산화물 및 금속 나노입자가 형성되나 입자의 사이즈가 커질 수 있으며, 탄소나노섬유가 손상될 수 있다. 따라서, 열처리 온도는 700℃ 내지 900℃인 것이 바람직하다.
- [0072] 열처리 온도는 1분당 3℃ 내지 10℃씩 상승시킬 수 있다. 온도의 상승속도를 분당 3℃ 내지 10℃로 제어함으로써 온도가 상승하는 동안 생성될 수 있는 원하지 않는 부가 반응을 줄일 수 있다.
- [0073] 또한, 열처리 단계(S120) 직 후, 상온까지 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때 상온까지 냉각을 빠르게 처리함으로써 온도가 서서히 떨어지 될 경우 기상반응 등과 같이 원하지 않는 부가 반응을 줄일 수 있다.
- [0074] 상기 열처리 과정을 통하여 제1 금속 전구체가 산화되어 형성된 제1 금속 산화물의 크기는 10nm 내지 120nm일 수 있으며, 제2 금속 전구체가 환원되어 형성된 제2 금속 나노입자의 크기 또한 10nm 내지 120nm 일 수 있다.
- [0075] 마지막으로 에칭하는 단계(S130)는 탄소나노섬유 내에 포함되어 있는 금속 나노입자 또는 금속 산화물을 선택적으로 에칭하는 것으로, 에칭이 완료된 탄소나노섬유 내에 금속 나노입자 또는 금속 산화물 중 하나가 포함되어 있을 수 있다.
- [0076] 제1 금속 산화물을 선택적으로 에칭 할 경우, 제1 금속 산화물이 위치하던 부분에 나노공극(nanopore)이 형성될 수 있으며, 나노공극으로 제2 금속 나노입자의 적어도 일부가 노출될 수 있다. 이때, 제1 금속 산화물이 에칭되어 형성된 나노공극의 크기는 10nm 내지 120nm일 수 있다.
- [0077] 제2 금속 나노 입자를 선택적으로 에칭할 경우, 제2 금속 나노 입자가 위치하던 부분에 나노공극(nanopore)이 형성될 수 있으며, 나노공극으로 제1 금속 산화물의 적어도 일부가 노출될 수 있다. 또한, 제2 금속 나노입자가 에칭되어 형성된 나노공극의 크기는 10nm 내지 120nm 일 수 있다.
- [0078] 나노공극의 형성으로 탄소나노섬유 복합체의 표면적이 증가할 수 있다. 또한, 표면적 증가로 인하여 탄소나노섬유 내의 금속 산화물 또는 금속 나노입자의 노출면적, 접촉면적이 증가하게 된다.
- [0079] 금속 나노입자 또는 금속 산화물을 에칭하기 위하여 에칭액을 사용할 수 있다. 예를 들어 에칭액은 염산, 질산 및 황산 중 선택되는 하나일 수 있다. 하지만 이에 한정되는 것은 아니며, 금속 나노입자를 에칭할 경우 금속 산화물이 에칭되지 않고, 금속 산화물을 에칭할 경우 금속 나노입자가 에칭되지 않는 물질 중 선택하여 사용할 수 있다.
- [0080] 이하에서는, 본 발명의 이해를 돕기 위한 실시예 및 실험예들을 설명한다. 다만, 하기의 실시예 및 실험예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 실시예 및 실험예들이 아래의 실시예 및 실험예들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 실험예 및 비교예
- [0082] 탄소나노섬유 복합체의 제조

[0083] 5g의 N,N-Dimethylformamide (DMF) 두 병을 준비하여 하나에는 0.7855g의 Polyacrylonitrile (PAN) 을 넣고 120℃에서 200rpm, 다른 하나에는 0.336g의 Nickel acetate tetrahydrate (NiAc)와 0.289g의 Magnesium acetate tetrahydrate (MgAc) 을 넣고 상온에서 500rpm으로 교반한다. 5시간 후 두 용액을 섞어 상온에서 800rpm으로 24시간 동안 교반한다. 이후 교반이 완료된 PAN/NiAc/MgAc 용액을 전압 15kV, 분사 속도 0.4ml/h, 바늘과 콜렉터 사이의 거리는 15cm로 알루미늄 호일 위에 용액 약 10ml를 전기방사 한 후, 호일에서 떼어내어 열처리를 진행한다. Ar 분위기에서 열처리 후 바로 냉각시키고, HCl 0.01M 용액에 20min 동안 담가 에칭한다. 그 다음 KOH 0.01M 용액을 첨가하고 증류수로 세척하여 잔여 HCl을 없앤다. 하기 표 1은 실험예를 정리한 것이다.

표 1

[0084]	열처리 온도 (℃)	열처리 시간 (h)	승온속도 (℃/min)	주입가스	냉각	반응 가스
실험예 1	700	4	3	50mTorr O ₂	Oven Closed	Remain
실험예2	800	4	3	50mTorr O ₂	Oven Closed	Remain
실험예 3	900	4	3	50mTorr O ₂	Oven Closed	Remain
실험예 4	900	0	3	50mTorr O ₂	Oven Closed	Remain
실험예 5	900	0	10	50mTorr O ₂	Oven Closed	Remain
실험예 6	900	0	10	50mTorr O ₂	Oven Closed	Pump Out
실험예 7	900	0	10	50mTorr O ₂	Oven Open	Pump Out
실험예 8	900	0	10	10mTorr Ar	Oven Open	Pump Out

[0085] 도 2는 에천트의 종류 및 몰수에 따른 금속의 몰수 변화를 나타낸 그래프이다. 도 2(a)는 염산(HCl)을 에천트로 사용하였을 때의 결과로 염산의 농도가 증가할수록 니켈의 농도는 유지가 되나 산화마그네슘의 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 도 2(b)는 질산(HNO₃)를 에천트로 사용하였을 때의 결과로 질산의 농도가 증가할수록 산화마그네슘의 농도는 유지되나 니켈의 농도는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 도 2를 통하여, 탄소나노섬유 내의 금속 나노입자 및 금속 산화물을 선택적으로 제거할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0086] 도 3은 본 발명의 일 실험예에 따른, 열처리 온도에 따른 에칭 전 다공성 탄소나노섬유 복합체의 SEM 이미지이며, 도 4는 열처리 온도에 따른 다공성 탄소나노섬유 복합체의 XRD 그래프이다.

[0087] 먼저, 도 3을 참고하면, 도 3(a)는 700℃로 온도를 상승 후 4시간 동안 열처리를 한 것으로, 탄소나노섬유 내에 입자가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0088] 하지만, 도 4의 XRD측정 결과를 확인하면, 700℃에서는 니켈 및 탄소나노섬유의 피크는 확인되나, 산화마그네슘의 피크는 확인되지 않았다. 즉, 도 3(a)의 이미지에서 보이는 입자는 니켈 입자인 것을 확인할 수 있다.

[0089] 도 3(b)는 800℃에서 4시간 동안 열처리를 한 것으로, 탄소나노섬유 내에 더 많은 양의 입자가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 도 4의 XRD측정 결과 니켈, 탄소나노섬유 및 산화마그네슘의 피크가 관찰되어 탄소나노섬유 내에 니켈 입자 및 산화마그네슘이 포함되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0090] 도 3(c)는 900℃에서 4시간동안 열처리를 한 것으로 도3(b)와 유사하게 제조된 것을 확인할 수 있다. 도 4의 XRD 결과 또한 니켈, 탄소나노섬유 및 산화마그네슘 피크를 모두 확인할 수 있었다.

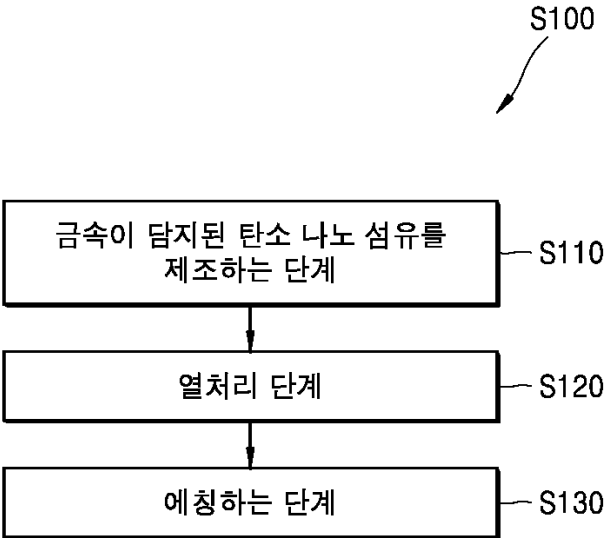
[0091] 도 5는 본 발명의 일 실험예에 따른, 열처리 온도에 따른 니켈 나노입자의 크기 및 저항을 측정한 그래프이다.

[0092] 도 5를 참고하면, 실험예 1인 700℃로 열처리하였을 경우 니켈입자의 크기가 약20nm이며, 저항은 10⁵Ω으로 저항값이 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 실험예 2인 800℃로 열처리하였을 경우 입자의 사이즈는 약 40nm로 700℃로 열처리 하였을 때보다 입자의 사이즈는 커지나 저항이 약 10³Ω 내지 10⁴Ω로 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 실험예 3인 900℃로 열처리하였을 경우 입자의 사이즈는 약120nm로 입자의 사이즈가 매우 커지는 것을 확인할 수 있다. 하지만 실험예 8과 유사하게 저항은 약10²Ω 내지 10³Ω으로 저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

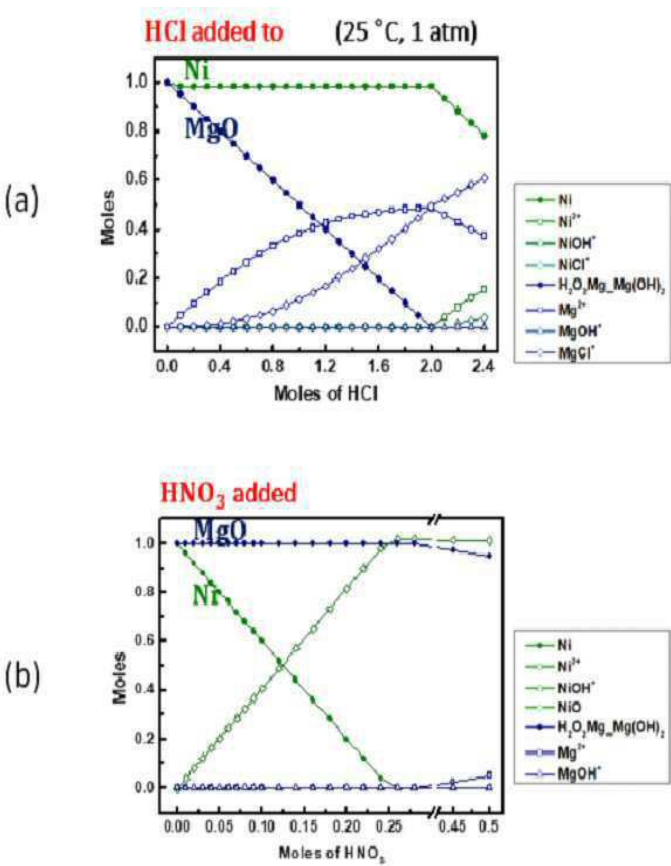
- [0093] 즉, 도 3 및 도4, 도 5를 통하여 700℃의 경우 입자의 크기는 작으나, 산화마그네슘이 생성되지 않고 저항이 높아 열처리 조건으로 적합하지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 도 6은 본 발명의 일 실험예에 따른, 합성 조건에 따른 니켈 나노입자의 크기 및 저항을 측정한 그래프이다.
- [0095] 도 6은 도 5를 통하여 확인한 실험예 3을 기준으로 열처리 온도를 900℃로 고정 후 기타 합성 조건에 따라 니켈 나노입자의 크기 및 저항을 측정한 것이다. 실험예 4는 900℃로 0시간 열처리 한 것으로, 입자의 크기는 약 25nm이며, 저항은 약 $10^2 \Omega$ 내지 $10^3 \Omega$ 로 저항의 차이는 크지 않으나 입자의 크기가 매우 감소한 것을 확인할 수 있다. 실험예 5는 열처리지 10℃/min으로 900℃까지 승온시킨 것으로 입자의 크기는 약 23nm이며, 저항은 실험예 4와 대비하여 낮아진 것을 확인할 수 있다. 실험예 6은 실험예 5와 같은 조건에서 gas out 한 것으로 니켈 입자의 크기가 약 20nm이며 저항은 실험예 4 및 실험예 5와 유사한 것을 확인할 수 있다. 실험예 7의 경우 실험예 5의 조건으로 열처리 후 빠르게 냉각시킨 것으로 입자의 크기는 약 18nm정도이고, 저항은 앞서 살펴본 바와 마찬가지로 약 $10^2 \Omega$ 내지 $10^3 \Omega$ 인 것으로 측정되었다. 마지막으로 실험예 8의 경우 실험예 5와 같은 조건에서 아르곤을 10mTorr주입한 것으로, 입자의 크기는 약 10nm로 측정되었으며, 저항도 낮아지는 것을 확인할 수 있다.
- [0096] 도 7은 본 발명의 일 실험예에 따른, 에칭 전후의 원자퍼센트(at%)를 측정한 그래프이다.
- [0097] 도 7을 참고하면, 에칭전 니켈과 마그네슘의 원자 퍼센트는 약 5at%로 측정되었으며, 에칭 후 니켈의 원자퍼센트는 약4at%로 유지되고 있으나 마그네슘은 약 1at%로 원자퍼센트가 감소한 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 에칭 과정을 통하여 금속을 선택적으로 에칭이 가능하다는 것을 확인할 수 있다.
- [0098] 도 8은 본 발명의 일 실험예에 따른, 에칭 전 탄소나노섬유의 TEM 이미지 및 XRD그래프이다.
- [0099] 도 8(a)는 TEM 이미지로 탄소나노섬유 내에 입자가 생성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 도 8(b),(c)는 탄소나노섬유 내의 물질을 확인한 것으로 XRD 결과를 통해 MgO와 Ni이 포함되어 있음을 확인 할 수 있으며, MgO와 Ni이 탄소나노섬유 내에 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0100] 도 9는 본 발명의 일 실험예에 따른, 에칭 후 다공성 탄소나노섬유 복합체의 TEM 이미지이다.
- [0101] 도 9를 참고하면, 검은색과 흰색으로 구분되는 것을 확인할 수 있다. 검은색으로 관찰되는 부분은 니켈나노입자로 크기는 약 5nm 내지 8nm인 것으로 관찰되었다. 흰색으로 관찰되는 부분은 산화 마그네슘의 에칭 후 남은 나노공극 부분으로 크기는 약 10nm인 것으로 관찰되었다. 이를 통하여 앞서 도 7에서 살펴본 바와 같이 금속을 선택적으로 에칭하여 다공성의 탄소섬유복합체를 형성할 수 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0102] 도 10은 본 발명의 일 실험예에 따른, 탄소나노섬유의 전기화학적 표면적을 나타낸 그래프이며, 도 10은 전류밀도를 나타낸 그래프이다.
- [0103] 도 10을 참고하면, 실험예 1의 전기화학적 표면적은 $5.5\text{mF}/\text{cm}^2$ 으로 측정되었다. 실험예 6의 경우 $9\text{mF}/\text{cm}^2$ 으로 실험예 1의 탄소나노섬유와 대비하여 표면적이 증가한 것을 확인할 수 있다. 마지막으로 실험예 6의 탄소나노섬유를 에칭 후 측정된 전기화학적 표면적은 $21.8\text{mF}/\text{cm}^2$ 으로 에칭 전보다 2.4배이상 표면적이 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0104] 도 11을 참고하면, 실험예 6의 탄소나노섬유를 에칭한 후의 전류밀도는 실험예 1 및 에칭전 실험예 6의 탄소나노섬유와 대비하여 전류밀도가 2.5배 이상 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0105] 도 10 및 도 11을 통하여 에칭을 통하여 다공성의 탄소나노섬유를 제조되며, 이를 통하여 표면적이 증가하였다는 것을 확인할 수 있으며, 표면적 증가로 인해 니켈 나노입자가 접촉되는 부분이 많아 지면서 전류밀도 또한 상승한다는 것을 확인할 수 있다.
- [0106] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

도면

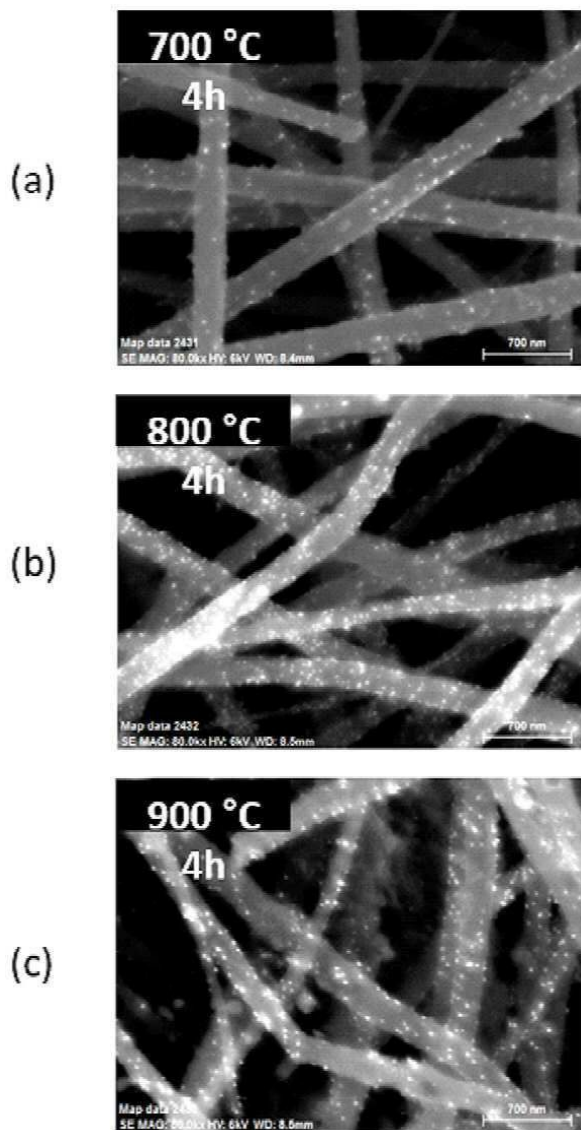
도면1



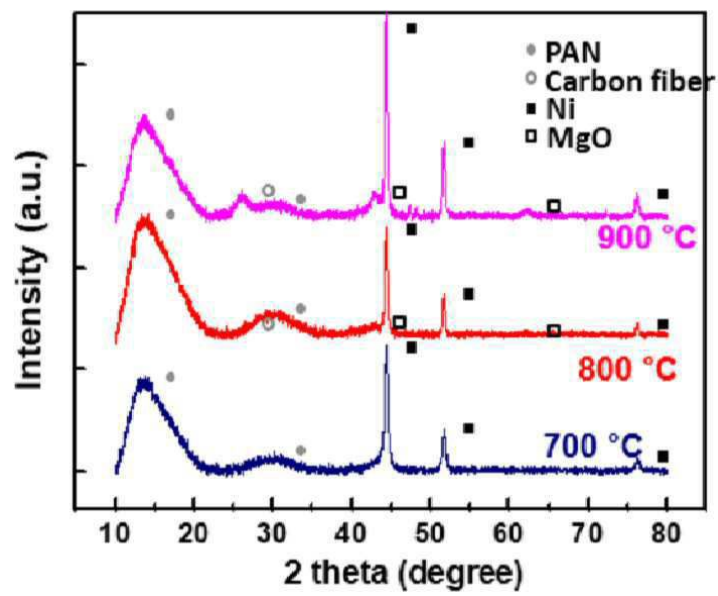
도면2



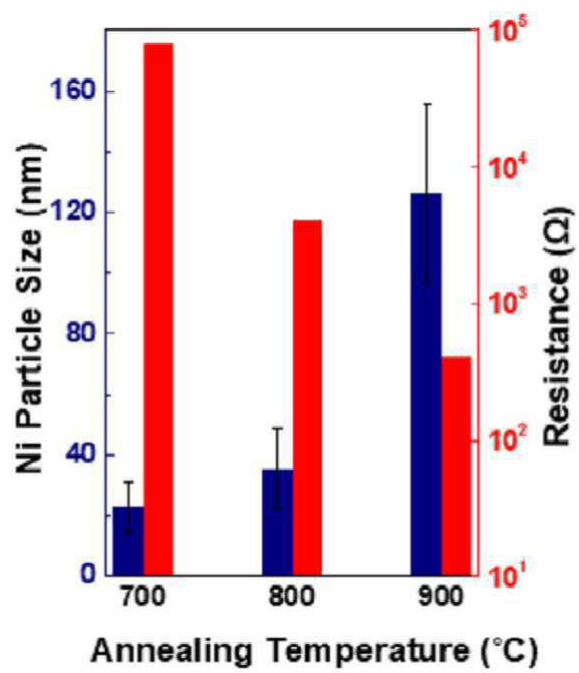
도면3



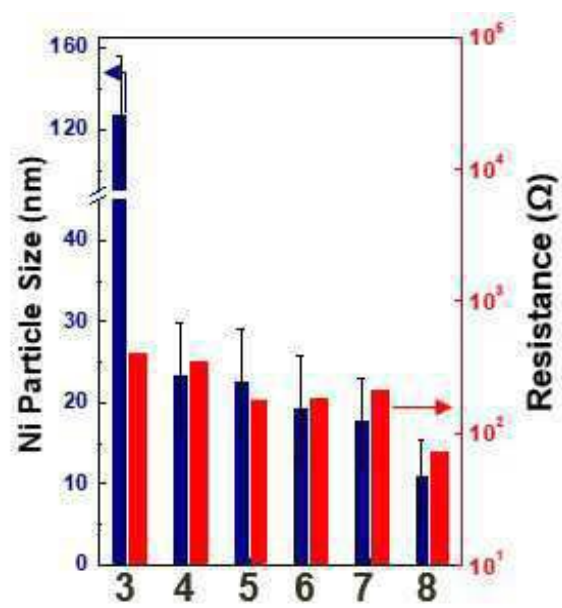
도면4



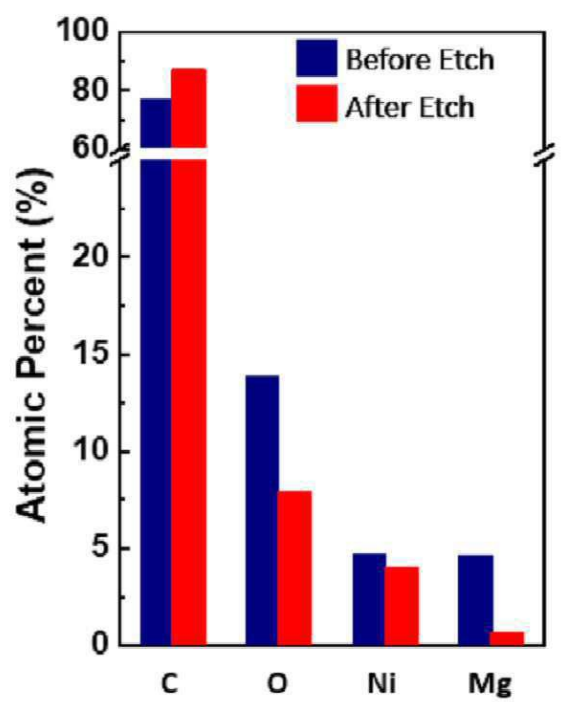
도면5



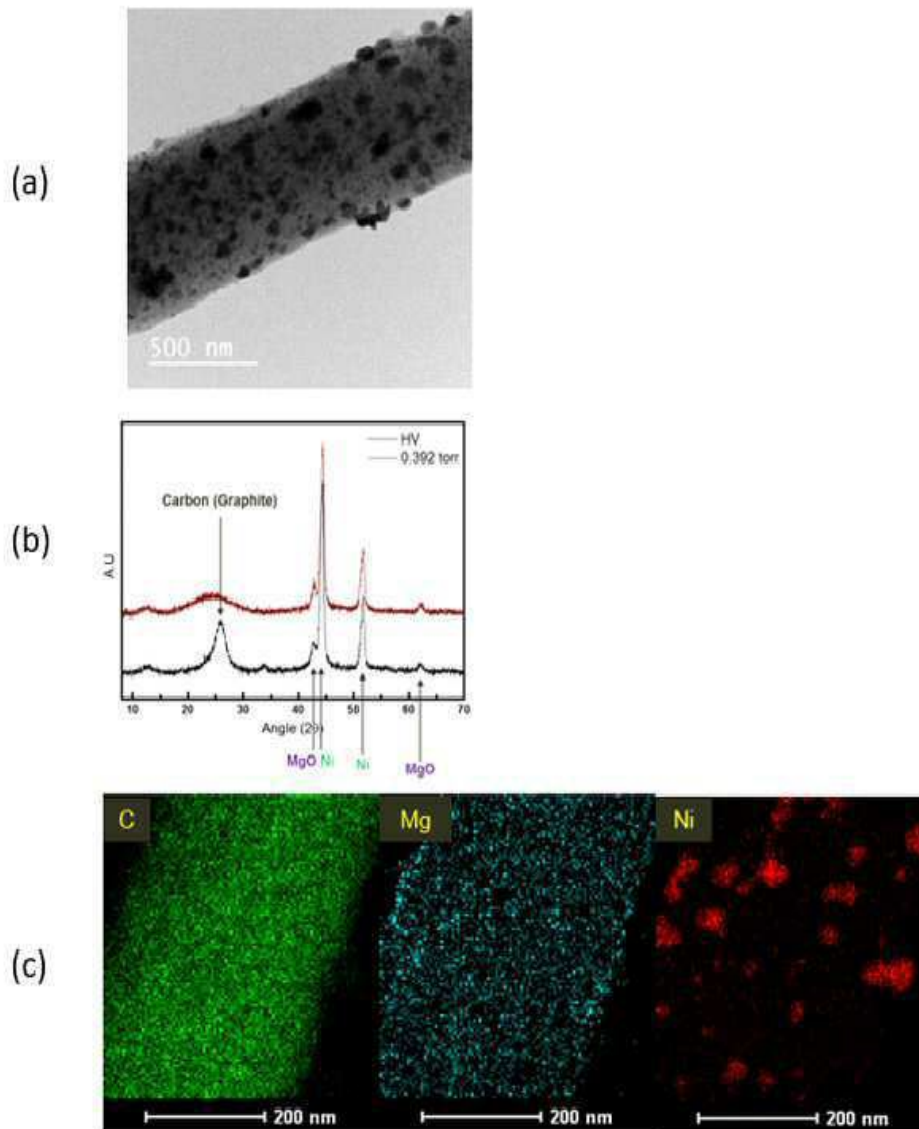
도면6



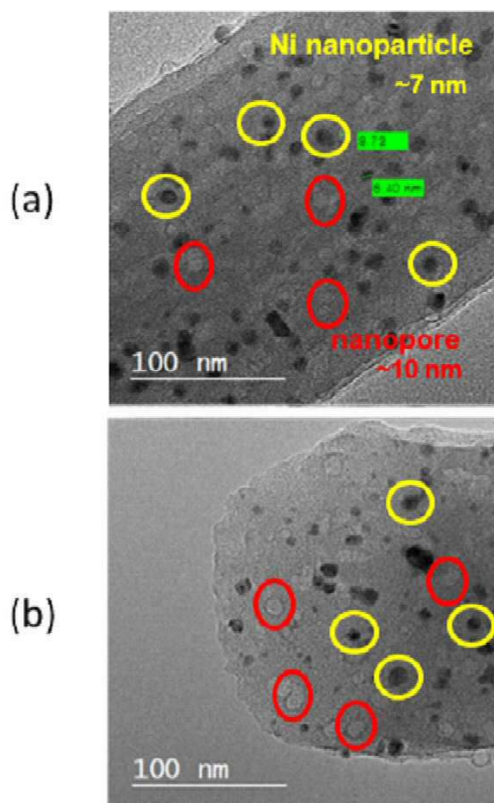
도면7



도면8

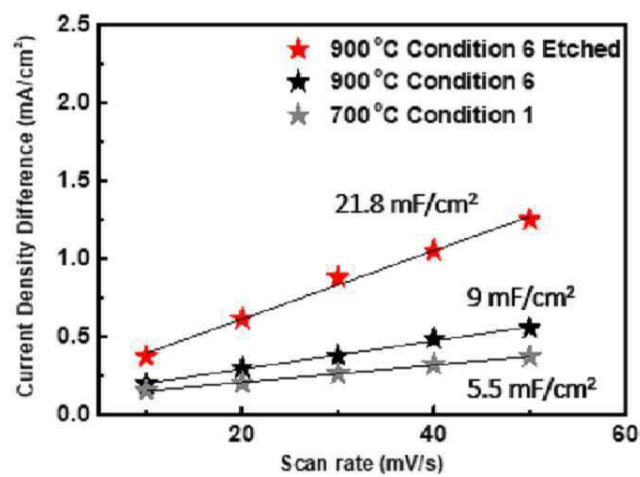


도면9



도면10

Electrochemical Surface Area Analysis



도면11

