



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월21일

(11) 등록번호 10-2136367

(24) 등록일자 2020년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 1/09 (2006.01) D01D 10/02 (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01) D01F 9/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류
D01F 1/09 (2013.01)
D01D 10/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0039857

(22) 출원일자 2019년04월04일

심사청구일자 2019년04월04일

(56) 선행기술조사문헌

JP2014531519 A

KR1020120005403 A

KR1020120043562 A

KR1020140127541 A

(73) 특허권자

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자

주영창

서울특별시 강남구 선릉로 120, 15동 505호

김지용

서울특별시 영등포구 당산로12길 15, 303호

(74) 대리인

이인행, 김한, 김남식

전체 청구항 수 : 총 10 항

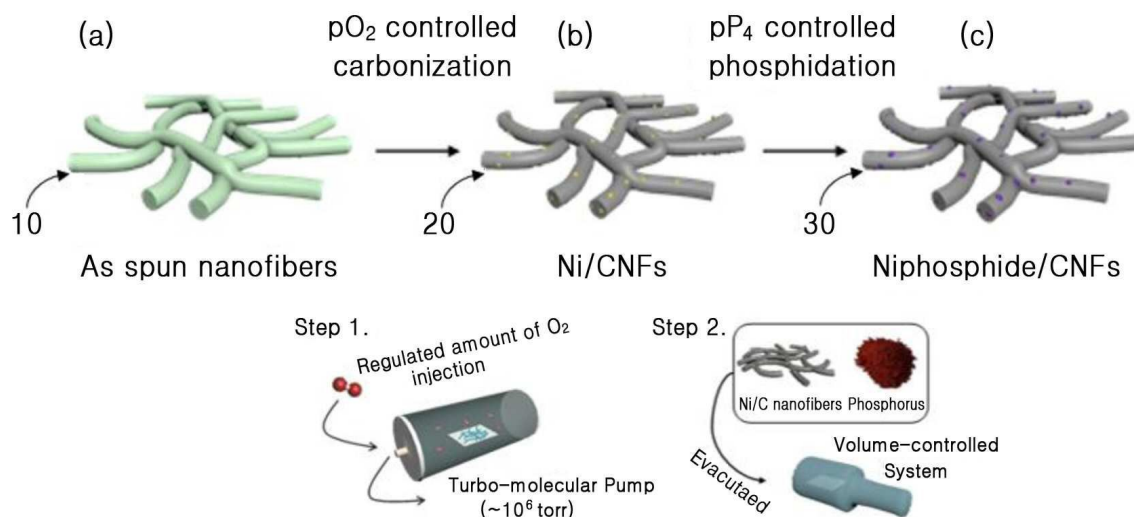
심사관 : 박영민

(54) 발명의 명칭 NiP₂-탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 NiP₂-탄소나노섬유 복합체

(57) 요약

본 발명은 NiP₂-탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 NiP₂-탄소나노섬유 복합체에 관한 것이다. 본 발명의 NiP₂-탄소나노섬유 복합체의 제조방법은 (a) 니켈 전구체와 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 용액을 전기방사하는 단계, (b) 전기방사된 시편을 1차 열처리하여 니켈-탄소나노섬유 복합체를 제조하는 단계 및 (c) 1차 열처리된 니켈-탄소나노섬유 복합체를 2차 열처리하여 NiP₂-탄소나노섬유를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D01D 5/003 (2013.01)

D01F 9/22 (2013.01)

D10B 2101/122 (2013.01)

D10B 2401/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711073027

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리지원

연구과제명 나노메탈러지 공정 및 계산 플랫폼 개발

기 여 율 1/1

주관기관 서울대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 니켈 전구체와 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 용액을 전기방사하는 단계;
 - (b) 전기방사된 시편을 1차 열처리하여 니켈-탄소나노섬유 복합체를 제조하는 단계; 및
 - (c) 1차 열처리된 니켈-탄소나노섬유 복합체를 인 분압을 제어하여 2차 열처리하여 NiP_2 -탄소나노섬유를 제조하는 단계; 를 포함하는
- NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
- (b) 단계는, 아르곤분압 또는 산소분압을 제어하여 탄화 열처리하는 것인,
- NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 3

- 제2항에 있어서,
- (b) 단계는, 진공 분위기에서 아르곤 또는 산소를 일부 주입하여 아르곤분압 또는 산소분압을 제어하는 것인,
- NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 4

- 제2항에 있어서,
- 산소분압은 니켈은 환원되고 탄소는 산화되는 제1 산소분압 내지 제2 산소분압의 범위로서,
- 제1 산소분압보다 낮은 산소분압의 분위기에서 열처리하는 경우, 니켈 및 탄소는 환원되고,
- 제2 산소분압보다 높은 산소분압의 분위기에서 열처리하는 경우, 니켈 및 탄소는 산화되는,
- NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 5

- 제2항에 있어서,
- 아르곤분압은 1torr, 산소분압은 0.5torr 내지 2.0torr인,
- NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 6

- 제1항에 있어서,
- 니켈-탄소나노섬유 복합체의 니켈 나노입자의 크기는 5nm 내지 35nm인,
- NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

(c) 단계는, 진공 분위기에서 인을 일부 주입하여 인 분압을 제어하는 것인,

NiP₂-탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

인 분압은 1atm 내지 5.5atm인,

NiP₂-탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

2차 열처리 온도는 450℃ 내지 550℃인,

NiP₂-탄소나노섬유 복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제6항, 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항의 NiP₂-탄소나노섬유 복합체의 제조방법에 의하여 제조되는,

NiP₂-탄소나노섬유 복합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 NiP₂-탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 NiP₂-탄소나노섬유 복합체에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 산소분압 및 인 분압을 제어하여 제조하는 NiP₂-탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 이에 따라 제조된 NiP₂-탄소나노섬유 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 증가하는 에너지 수요와 환경문제로 인해, 개선된 전극 촉매에 대한 재료 등 광범위하게 연구되어왔다. 전극 촉매의 활성 소재로써 귀금속을 대체하기 위하여 산화물, 칼로겐화합물, 질화물, 탄화물, 인화물 등과 같이 전이금속 화합물에 대하여 연구중이다. 하지만, 일반적인 합성 방법으로는 전이금속 화합물의 상 변화를 정밀하게 조정하기 어려워 이에 대한 연구가 계속적으로 필요한 실정이다. 또한, 격렬한 기체의 발생, 극한의 pH 및 부식 조건과 같은 혹독한 상태에서 장기간에 걸쳐 촉매를 사용해야 하므로, 나노입자의 응집 또는 분리 등에 의해 촉매의 성능 저하를 방지하기 위하여 지지체의 역할이 중요하다.

[0003] 이에, 전이금속화합물 촉매 및 이를 담지하는 지지체에 대한 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 나노섬유는 수십~수백 nm의 얇은 굵기를 가진 섬유형 구조재료로, 비표면적이 크고, 작은 세공이 존재하여 흡착성이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 또한, 나노섬유는 표면적이 넓음과 동시에 길게 연결되어 있어, 전도성 재료의 경우 안정적인 전도통로를 확보할 수 있으며, 거미줄 구조로서 기체가 투과하기 쉽다는 장점이 있다. 따라서, 촉매나 이차전지 전극 재료 등으로 각광받는 구조이다. 나노섬유를 제조하기 위하여 전기방사 방법이 사용되며, 전기방사는 점탄성을 가진 용액을 대전시켜 전기력을 통해 수백 나노미터의 두께를 가진 섬유를 사출하는 나노섬유제작 방식이다. 전기방사용 용액은 나노섬유의 초기 구조를 형성하는 고분자 매트릭스와 금속 전구체 및 용매로 구성되어 있다. 전기방사를 통해 제작된 탄소 나노섬유는 고분자 및 금속 전구체로 이루어진 상태

로서 금속 나노입자가 함유된 탄소나노섬유를 얻기 위해서는 탄화 열처리를 필요로 한다. 이때 산소분위기 제어를 통해 탄소의 산화를 제어함으로써 금속나노입자/탄소나노섬유 복합체의 구조를 입자크기, 분포 등의 관점에서 조절할 수 있다.

- [0005] 니켈 인화물은 니켈과 인의 비율에 따라 다양한 상을 가지며 현재까지 보고된 상의 개수는 6개이다. 상은 재료의 전기적, 촉매적, 자성적 특성에 중요한 영향을 미치므로, 물분해 촉매 또는 리튬이온 배터리 등 다양한 전기화학적 응용처에 가장 적합한 상을 찾기 위해 많은 선행연구가 진행된 바 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로, 상이 최적화된 니켈 인화합물 나노입자를 활성점이 극대화된 탄소나노입자에 도입함으로써 우수한 활성도 뿐만 아니라 동시에 전기화학적 신뢰성을 확보할 수 있는 NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조방법 및 NiP_2 -탄소나노섬유 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0007] 또한, NiP_2 -탄소나노섬유 복합체를 포함하는 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER) 전극 촉매를 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) 니켈 전구체와 탄소나노섬유 전구체를 포함하는 용액을 전기방사하는 단계, (b) 전기방사된 시편을 1차 열처리하여 니켈-탄소나노섬유 복합체를 제조하는 단계, 및 (c) 1차 열처리 된 니켈-탄소나노섬유 복합체를 2차 열처리하여 NiP_2 -탄소나노섬유를 제조하는 단계를 포함하는 NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (b) 단계는, 아르곤분압 또는 산소분압을 제어하여 탄화 열처리하는 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (b) 단계는, 진공 분위기에서 아르곤 또는 산소를 일부 주입하여 아르곤분압 또는 산소분압을 제어하는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 산소분압은 니켈은 환원되고 탄소는 산화되는 제1 산소분압 내지 제2 산소분압의 범위로서, 제1 산소분압보다 낮은 산소분압의 분위기에서 열처리하는 경우, 니켈 및 탄소는 환원되고, 제2 산소분압보다 높은 산소분압의 분위기에서 열처리하는 경우, 니켈 및 탄소는 산화될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 아르곤분압은 1torr, 산소분압은 0.5torr 내지 2.0torr일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 니켈-탄소나노섬유 복합체의 니켈나노입자의 크기는 5nm 내지 35nm일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (c) 단계는, 인분압을 제어하여 니켈-탄소나노섬유 복합체를 인화 열처리하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (c) 단계는, 진공 분위기에서 인을 일부 주입하여 인 분압을 제어하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 인분압은 1atm 내지 5.5atm일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 2차 열처리 온도는 450℃ 내지 550℃일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 일 관점에 따르면, NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조방법에 의하여 제조되는, NiP_2 -탄소나노섬유 복합체를 제공한다.

발명의 효과

- [0020] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상이 최적화된 니켈 인화합물 나노입자를 활성점이 극대화된 탄소나노입자에 도입함으로써 우수한 활성도 뿐만 아니라 동시에 전기화학적 신뢰성을 확보할 수 있는

효과가 있다.

[0021] 또한, NiP_2 -탄소나노섬유 복합체를 포함하는 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER) 전극 촉매를 제공하는 효과가 있다.

[0022] 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조과정을 나타낸다.

도 2는 NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 3은 니켈과 탄소의 열역학적 도표를 나타낸다.

도 4는 니켈, 탄소 및 산소간의 상평형도를 나타낸다.

도 5는 니켈과 인의 열역학적 도표를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일 실험예에 따른, 산소분압에 따른 XRD 그래프를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 일 실험예에 따른, 니켈-탄소나노섬유 복합체의 TEM 및 SEM 이미지를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 실험예에 따른, 산소분압에 따른 니켈 입자의 크기 및 전기화학적 표면적을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실험예에 따른, NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 TEM 및 EDX 결과를 나타낸다.

도 10은 본 발명의 일 실험예에 따른, 인 분압에 따른 니켈-인화물 합성 시 상변화를 나타낸다.

도 11은 본 발명의 일 실험예에 따른, 니켈인화물-탄소나노섬유 복합체의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실험예에 따른, 니켈인화물-탄소나노섬유 복합체의 시간에 따른 신뢰성 테스트 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 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 실시예로 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.

[0025] 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.

[0026] 도 1은 NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조과정을 나타낸 것이며, 도 2는 NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

[0027] 도 1 및 도 2를 참고하면, 본 발명의 NiP_2 -탄소나노섬유 복합체(30) 제조방법(S100)은 니켈이 담지된 탄소나노섬유(10)를 제조하는 단계(S110), 1차 열처리 단계(S120) 및 2차 열처리 단계(S130)를 포함할 수 있다.

[0028] 니켈인화물-탄소나노섬유 복합체를 제조함에 있어서, 탄소는 지지층의 역할을 하고, 니켈 및 인은 활성물질로서의 역할을 하며, 산소는 이들 사이의 구조를 변형시키는 역할을 하게 된다. 이에 따라, 니켈인화물-탄소나노섬유 복합체를 제조하기 위하여 열역학적 에너지를 고려하여 산소분압, 인분압 및 열처리 온도 등을 제어하게 된다. 표 1은 인과 탄소의 산화반응 시 필요한 깃스자유에너지로, 표 1을 참고하면, 인의 산화반응 시 필요한 깃

스자유에너지는 탄소 산화반응 시 필요한 깃스자유에너지보다 낮은 에너지를 필요로 한다.

표 1

[0029]

	ΔG_f°
P_2O_5	-436.77kJ
CO_2	-396kJ
CO	-365.7kJ

[0030]

즉, 탄소의 산화반응보다 인의 산화반응이 일어나기 쉽다는 것을 의미하며, 만약 탄소의 산화반응 중 인이 존재한다면, 산소분압을 제어하여도 탄소의 산화반응이 이루어 지지 않고 인의 산화만 이루어지게 된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 발명에서는 니켈인화물-탄소나노섬유 복합체 내의 구조를 제어하기 위하여 두 단계로 나누어서 열처리를 할 수 있다.

[0031]

니켈이 담지된 탄소나노섬유(10)를 제조하는 단계(S110)는 도 1의 (a)에 해당되는 부분으로 니켈 전구체, 탄소나노섬유 전구체 및 고분자를 포함하는 방사용액을 제조한 뒤 방사용액을 전기방사(electrospinning)하여 제조할 수 있다. 전기방사는 용액을 기반으로 한 나노섬유의 제작방법으로, 방사용액에 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)을 가해 나노섬유를 제조할 수 있다.

[0032]

방사용액은 니켈 전구체, 탄소나노섬유 전구체 및 고분자를 용매에 넣고 충분히 용해하여 제조할 수 있다.

[0033]

예를들어, 니켈 전구체는 니켈 아세트산염, 니켈 질산염, 니켈 염화염, 니켈 알콕시화물 또는 이들의 혼합물 중 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 탄소나노섬유 전구체는 Polyacrylonitrile(PAN)를 사용할 수 있다.

[0034]

또한, 고분자 물질은 탄소성분으로서, 폴리비닐알콜(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PP0) 중 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 용매는 디메틸포름아마이드(DMF), 아세톤, 메트라하이드로푸란, 톨루엔 중 선택되는 어느 하나일 수 있다. 하지만 이에 한정되는 것은 아니며, 공지된 물질을 적용하여 제조할 수 있다.

[0035]

다음으로, 전기방사를 통하여 만들어진 시편은 1차 열처리 단계(S120)를 통하여 니켈-탄소나노섬유 복합체(20)로 제조할 수 있다.

[0036]

1차 열처리 단계(S120)는 도 1의 (b)에 해당하는 것으로, 아르곤분압 또는 산소분압을 제어하여 탄화 열처리하는 것을 의미한다. 1차 열처리 단계(S120)를 통해, 탄소나노섬유 내의 니켈 전구체를 니켈 나노입자로 환원시키고, 고분자 물질을 탄화(carbonization) 시킬 수 있다.

[0037]

상세하게는 진공 분위기에서 아르곤 또는 산소를 일부 주입하여 아르곤분압 또는 산소분압을 제어하여 열처리할 수 있다.

[0038]

이때, 도 3을 참조하여 탄화 열처리에 요구되는 산소분압을 유도할 수 있다. 먼저, 도 3과 같이 니켈 및 탄소의 상대적인 산화 경향을 고려하여 세 개의 영역으로 분할될 수 있다. ①영역에서 니켈과 탄소는 모두 산화되고, ②영역에서는 니켈은 환원되고 탄소는 산화되며, ③영역에서는 니켈 및 탄소가 환원될 수 있다.

[0039]

니켈인화물을 형성하기 위하여 $G_f^\circ (Ni_{12}P_5) = -141kJ$, $G_f^\circ (Ni_2P) = -153kJ$, $G_f^\circ (Ni_5P_4) = -158kJ$, $G_f^\circ (NiP_2) = -171kJ$ 의 에너지가 필요하며, 니켈 옥사이드($G_f^\circ (Ni_2O) = -302kJ$)보다 더 큰 에너지를 가하여야 한다. 따라서, 산화물이 형성되면 해당 산화물을 인화물로 대체하는 것이 어려워진다. 그러므로, 인화물을 합성하기 위해 니켈 산화물이 형성되면 안되며, 이는 ①영역을 배제하는 것을 의미한다. 또한, ③영역에서는 탄소의 산화가 일어나지 않아 탄소의 연소를 통한 구조적 변형이 불가능하다. 따라서, 탄화 열처리 단계의 산소분압 범위는 ②영역 내에서 이루어져야 한다.

[0040]

즉, 산소분압은 니켈은 환원되고 탄소는 산화되는 제1 산소분압 내지 제2 산소분압의 범위로서, 제1 산소분압보다 낮은 산소분압의 분위기에서 니켈이 담지된 탄소나노섬유(10)를 열처리하는 경우, 니켈 및 탄소는 환원되고, 제2 산소분압보다 높은 산소분압의 분위기에서 니켈이 담지된 탄소나노섬유(10)를 열처리하는 경우, 니켈 및 탄소는 산화될 수 있다.

[0041]

또한, 도 4는 니켈, 탄소 및 산소간의 상평형도를 나타내는 것으로, 산소의 양이 증가함에 따라 C 및 CO의 연소

에 의해 CO 및 CO₂가 생성되고 니켈의 산화가 일어나게 된다. 이를 통하여 정확한 산소분압 값을 설정하기 위해, 양, 열처리챔버의 크기 및 주변 가스의 압력을 고려하여 계산할 수 있다. 예를 들어, 700℃에서 탄화 열처리를 할 경우, 아르곤분압은 1torr, 산소분압은 0.5torr 내지 2.0torr일 수 있다.

[0042] 2차 열처리 단계(S130)는 도 1의 (c)에 해당하는 부분으로, 니켈-탄소나노섬유 복합체(20)를 인화 열처리하는 단계이다. 인화 열처리를 함으로써, 탄소나노섬유 내에 니켈과 인이 반응하여 니켈인화물이 형성된다.

[0043] 인화 열처리 단계는 진공분위기에서 인을 일부 주입하여 인분압을 제어할 수 있다.

[0044] 도 5는 니켈과 인의 열역학적 도표를 나타내는 것으로 도 5 및 [식 1]을 통하여 니켈인화물을 형성하는데 있어 인분압을 유추할 수 있다.

[0045] [식 1]

$$p_{P4,eq} = \exp\left(\frac{\Delta G_f^\circ}{RT}\right)$$

[0046]

[0047] (pP4 : 인분압, R : 기체 상수, T : 절대온도, G_f° : 깁스자유에너지)

[0048] 모든 인의 비등점은 280.5℃ 이상의 온도에서 증발되고 인가스의 거동이 이상적이라고 가정하고, 이 조건에서 시스템의 총 압력은 인의 압력과 같다고 가정하여 단순한 이상 기체 방정식으로부터 계산할 수 있다. 예를 들어, NiP₂-탄소나노섬유 복합체(30)를 제조하기 위하여 인분압은 1atm 내지 5.5atm일 수 있으며, 인화 열처리 온도는 450℃ 내지 550℃일 수 있다. 예를 들어, 인화 열처리시 인분압을 정밀하게 제어하기 위하여 인이 포함되는 앰플의 부피를 조절할 수 있다. 또한, 400℃보다 낮은 온도에서 인화 열처리를 진행하면 인화반응이 충분히 일어날 정도의 반응속도가 나타나지 않기 때문에, 본 발명의 실시예에서는 450℃ 내지 550℃로 인화 열처리를 수행하여 충분히 빠른 반응속도가 나타나도록 하였다.

[0049] 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.

[0050] 실험예

[0051] 1. 니켈-탄소나노섬유 복합체의 제조

[0052] 10g의 N,N- dimethylformamide(DMF)에 0.785g의 Polyacrylonitrile(PAN) 과 polyvinylpyrrolidone(PVP)를 용해시킨 후 1.4g의 Ni acetate tetrahydrate를 용해시켰다. 충분히 혼합한 용액을 전기방사하여 니켈 전구체가 포함되어 있는 탄소나노섬유를 제조한다. 이때 전기방사의 조건은 전압은 15 kV, 분사속도는 0.3 ml/h, 바늘과 콜렉터사이의 거리는 15 cm, 온도는 25℃, 습도는 25%이다.

[0053] 이후 산소분압을 제어하여 탄화 열처리를 하기 위하여 알루미늄 포일 위에 전기방사된 시편 60mg을 올려두고, 챔버에 시편을 넣은 후 turbo molecular pump로 10⁻⁶ torr 수준으로 진공처리 한 후 제한된 양만큼의 산소를 주입하였다. 이후 승온속도는 1분당 3℃ 로 700℃에서 5시간 열처리를 진행하였다. 이후 구조가 제어된 니켈-탄소나노섬유 복합체를 제조하였다.

[0054] 2. NiP₂-탄소나노섬유 복합체의 제조

[0055] 앞서 만들어진 니켈-탄소나노섬유 복합체를 진공처리 된 앰플에 제한된 양의 인과 함께 밀봉한 후 500℃에서 5시간동안 열처리하여 NiP₂-탄소나노섬유 복합체를 제조하였다.

[0057] 도 6은 본 발명의 일 실험예에 따른, 산소분압에 따른 XRD그래프를 나타낸다.

[0058] 도 6을 참고하면, 아르곤분압을 1.0torr로 제어하거나, 산소분압을 0.5torr 내지 2.0torr로 제어하여도 탄소나노섬유 내에 니켈입자가 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0059] 도 7은 산소분압에 따른 니켈 입자의 크기 및 전기화학적 표면적을 나타내는 그래프이며, 도 8은 니켈-탄소나노섬유 복합체의 TEM 및 SEM 이미지를 나타낸다.

- [0060] 도 7은 니켈-탄소나노섬유 복합체의 TEM 및 SEM 이미지를 나타내며, 도 8은 산소분압에 따른 니켈 입자의 크기 및 전기화학적 표면적을 나타낸 그래프이다.
- [0061] 도 7 및 도 8을 참고하면, 도 8(a)는 아르곤분압이 1.0torr일때의 TEM 및 SEM 이미지로, 입자의 사이즈가 약 10nm정도인 것을 확인할 수 있다. 도 8(b)는 산소분압 0.5torr로 약 10nm 미만으로 입자의 크기를 갖는 것을 확인할 수 있으며, 도 8(c)는 산소분압 1.0torr로 0.5torr일 때보다는 입자의 크기가 커졌으나 약 12~15nm 정도의 크기를 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 8(d) 및 도 8(e)는 산소분압 1.5torr 및 2.0torr로, 입자의 사이즈가 15nm 이상으로 커지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 산소분압이 증가할수록 입자의 사이즈가 점차 커지는 것을 확인할 수 있다.
- [0062] 이에 대해, 촉매의 활성 부위의 수를 정량적으로 측정하기 위하여, 전기화학적 표면적 분석을 하였으며, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7을 참고하면, 아르곤분압이 1.0torr일 경우 입자의 사이즈가 약 10nm로 작으나, 전기화학적 표면적 결과가 약 $5\text{mF}/\text{cm}^{-2}$ 보다 작은 것을 확인할 수 있다. 아르곤 분위기에서 열처리할 경우, 니켈 입자의 크기는 작으나, 탄소의 산화가 거의 일어나지 않게 된다. 이에 따라, 탄소 매트릭스가 니켈 나노입자를 둘러싸고 있는 구조가 되어, 나노입자의 노출이 적어지고, 노출이 적어짐에 따라 전기화학적 표면적도 감소하게 된다.
- [0063] 또한, 산소분압이 0.5torr 및 1.0torr일 때 전기화학적 표면적이 증가하다가, 산소분압이 1.5torr 이상이 될 경우 전기화학적 표면적이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는, 산소분압이 0.5torr 및 1.0torr일 경우 니켈 입자의 크기가 작고, 탄소가 산화되어 탄소나노섬유 내에 기공이 많아지면서, 니켈 입자의 노출이 증가하고, 이에 따라 전기화학적 표면적이 증가하게 되는 것이다. 하지만, 산소분압이 1.5torr이상일 경우 니켈 입자의 크기가 증가하면서, 기공이 많아져도 니켈 입자의 노출이 감소하여, 전기화학적 표면적이 감소하게 된다.
- [0064] 도 9는 본 발명의 일 실험예에 따른, NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 TEM 및 EDX 결과를 나타낸다.
- [0065] 도 9(a)를 참고하면, 산소분압을 1.0torr로 제어하여 제조한 니켈-탄소나노섬유 복합체에 인분압을 제어하여 제조한 것으로, 탄소나노섬유에 니켈인화물 나노입자가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 9(b)를 참조하면, 니켈 및 인이 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 니켈인화물 탄소나노섬유 복합체 형성 시 니켈-탄소나노섬유 복합체의 구조를 유지하고 있으며, 입자 크기 또는 분포가 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 탄소나노섬유 또한 결합이 잘 이루어졌다는 것을 확인할 수 있다.
- [0066] 도 10은 본 발명의 일 실험예에 따른, 인 분압에 따른 니켈-인화물 합성 시 상변화를 나타낸다.
- [0067] 도 10을 참고하면, 인화 열처리 온도 및 인분압에 따른 니켈 인화물의 상변화를 나타낸 것으로, 500°C 에서 인화 열처리 하였을 경우, 인분압이 0.06atm일 경우 Ni_2P 상의 니켈인화물이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 인분압이 0.03atm 내지 0.10atm일 경우 Ni_2P 상과 NiP_2 상이 혼합되어 생성되는 것을 확인할 수 있으며, 인분압이 1.02atm 내지 5.12atm일 경우 NiP_2 상의 니켈 인화물이 합성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0068] 또한, 예측된 상 전이 압력과 실험적으로 확인된 평형압력의 차이를 통해 니켈 인화합물의 표면에너지를 계산한 결과 500°C 로 인화 열처리 할 경우 $30\text{kJ}/\text{mol}$ 이었으며, 450°C 로 인화 열처리 할 경우 $40\text{kJ}/\text{mol}$, 550°C 로 인화 열처리 할 경우 $50\text{kJ}/\text{mol}$ 로 계산되었다.
- [0069] 도 11은 본 발명의 일 실험예에 따른, 니켈인화물-탄소나노섬유 복합체의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0070] 도 11은 0.5M H_2SO_4 전해질 및 H형 셀에서 선형 스위프 볼타메트리(linear sweep voltammetry, LSV)를 사용하여 촉매 성능을 분석한 것으로, 도 11을 참고하면, 상용화된 Pt 전극 사용시 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에 필요한 과전압은 31mV인 것을 확인할 수 있으며, NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 경우 71mV, Ni_2P -탄소나노섬유 복합체의 경우 108mV로 NiP_2 -탄소나노섬유 복합체를 촉매로 사용하였을 경우 Ni_2P -탄소나노섬유 복합체를 촉매로 사용하였을 경우보다 더 우수한 촉매 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0071] 도 12는 본 발명의 일 실험예에 따른, 니켈인화물-탄소나노섬유 복합체의 시간에 따른 신뢰성 테스트 결과를 나타낸다.
- [0072] 도 12를 참고하면, 촉매의 신뢰성을 정량적으로 측정하기 위한 것으로 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류를 발생시키는 과전압을

시간에 따라 측정하였다. 그 결과 NiP_2 -탄소나노섬유 복합체의 경우 100시간 이상의 우수한 안정성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

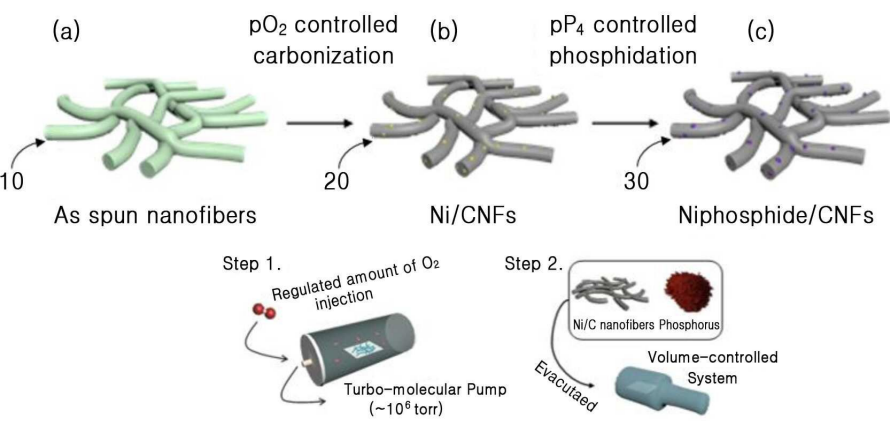
본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

부호의 설명

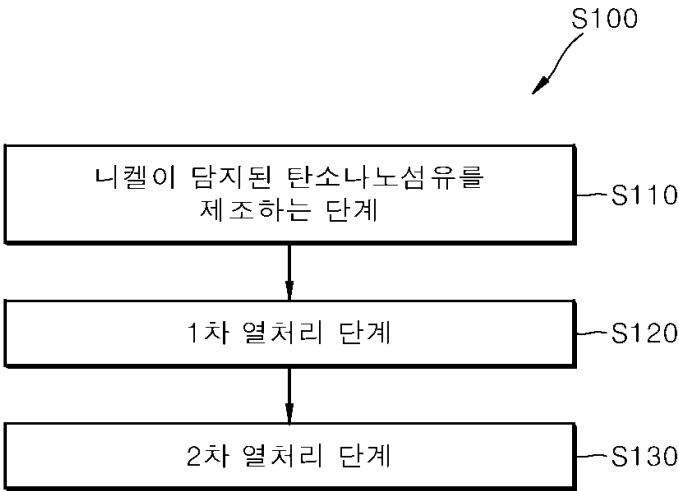
- 10: 니켈이 담지된 탄소나노섬유
- 20: 니켈-탄소나노섬유 복합체
- 30: NiP_2 -탄소나노섬유 복합체

도면

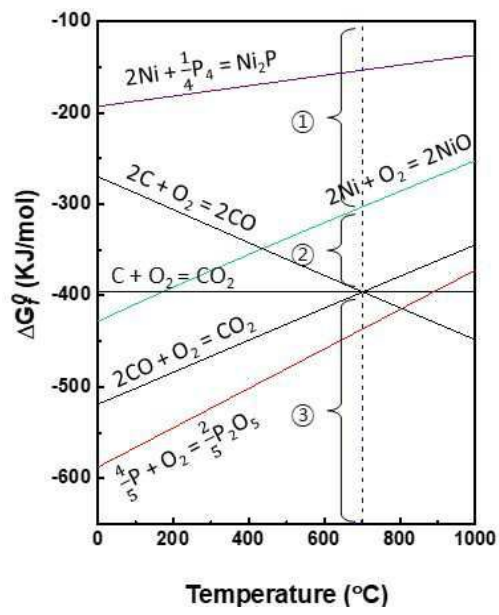
도면1



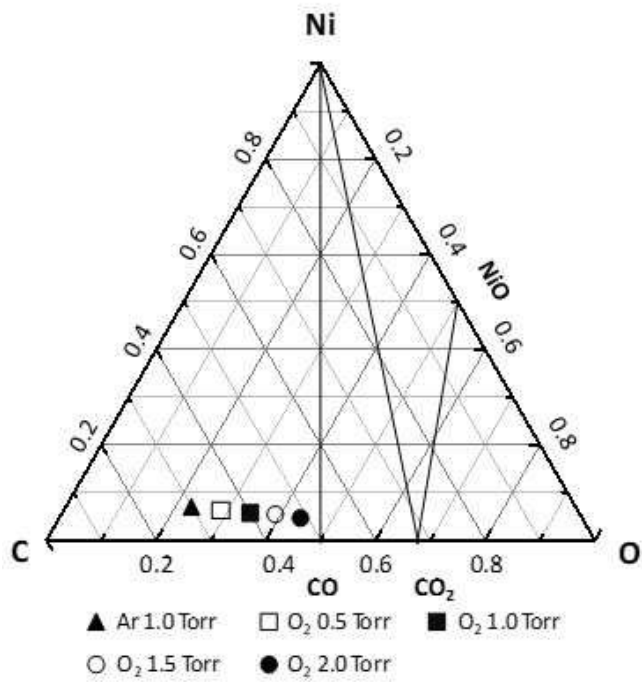
도면2



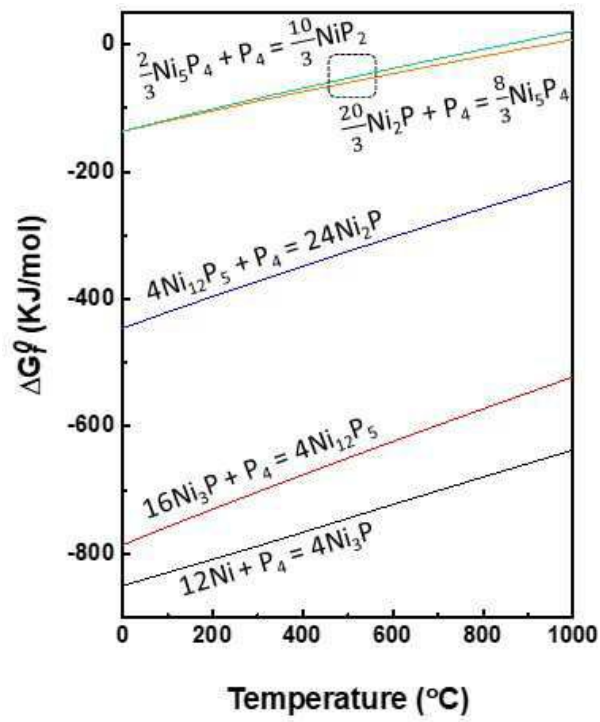
도면3



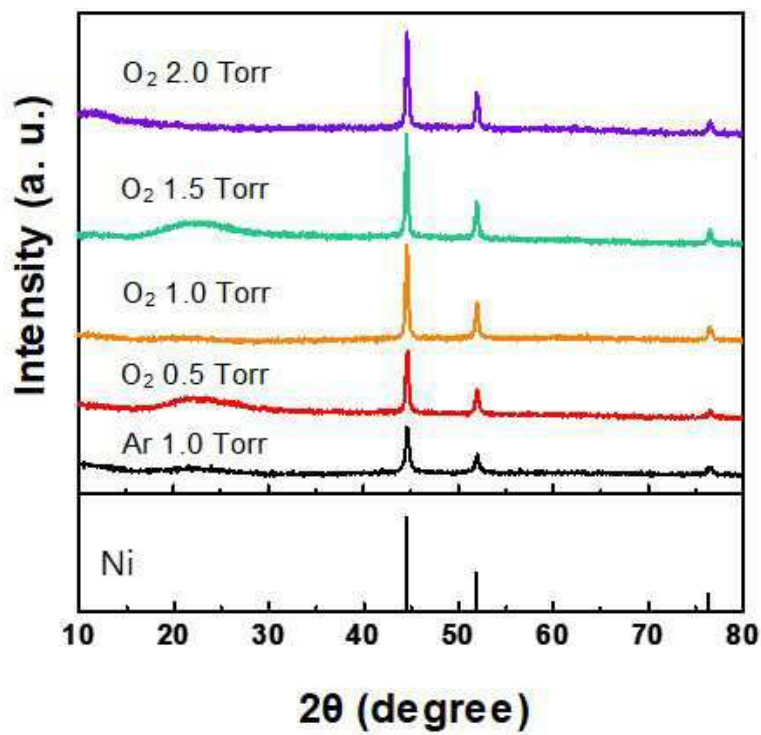
도면4



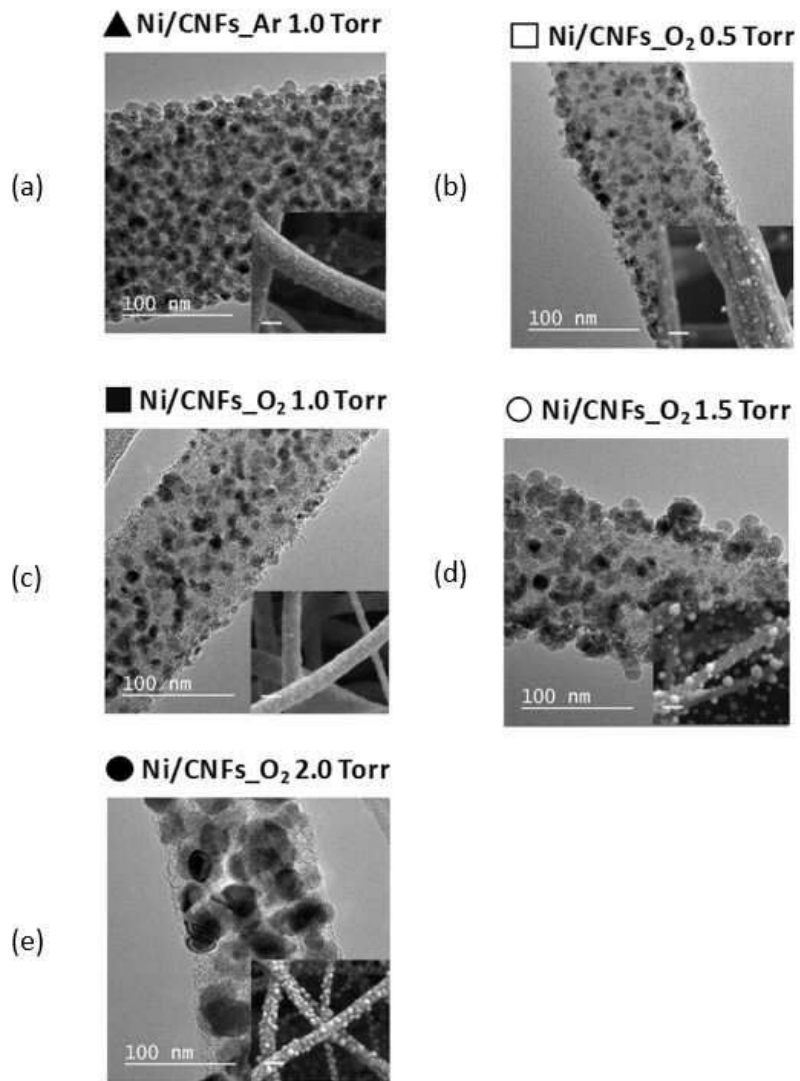
도면5



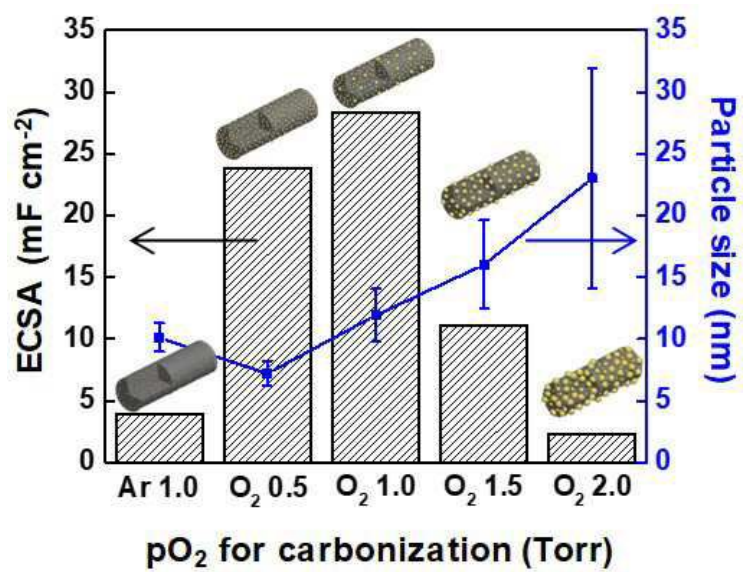
도면6



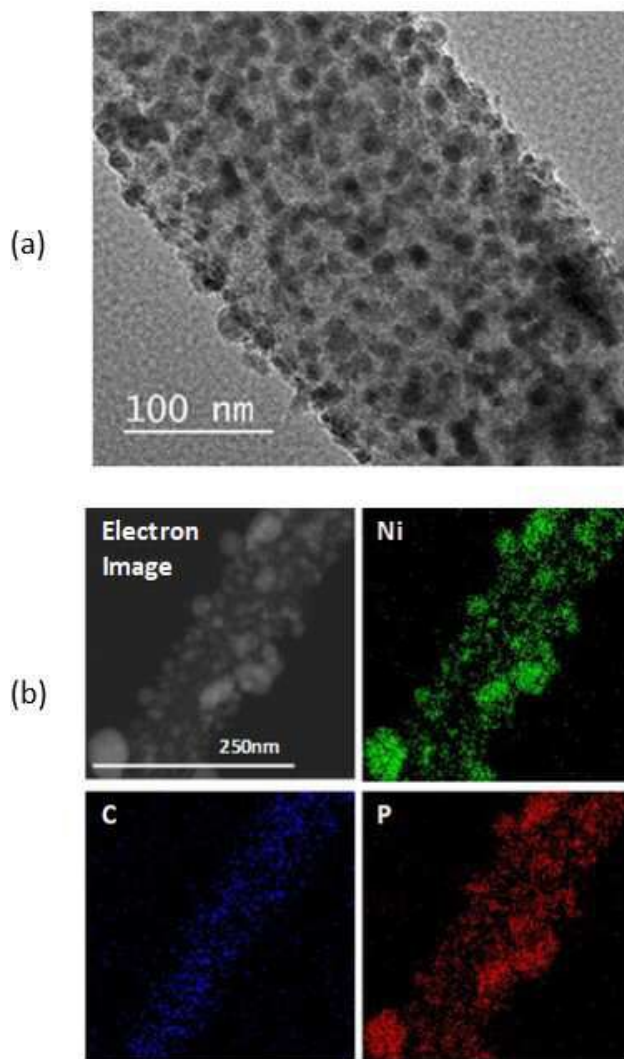
도면7



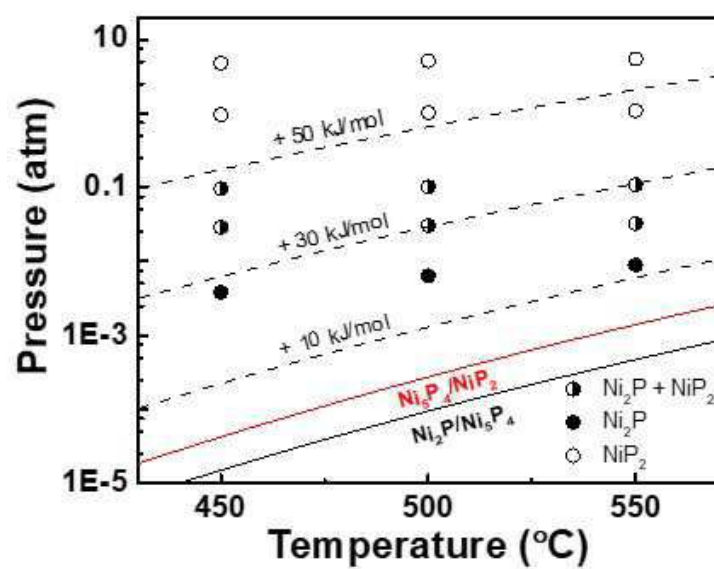
도면8



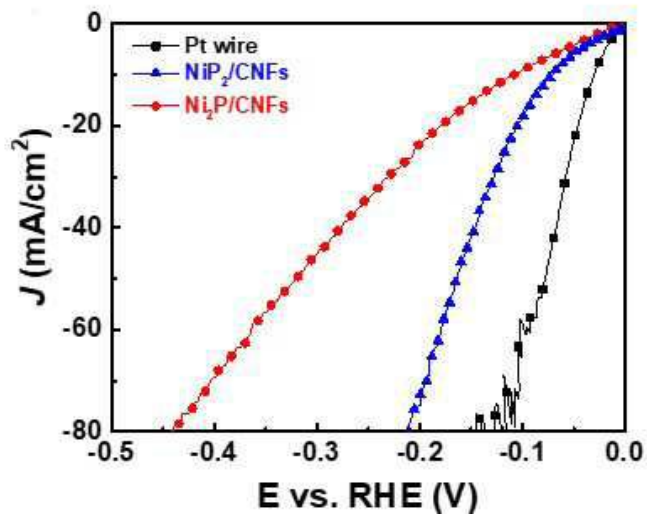
도면9



도면10



도면11



도면12

