(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0088610
(43) 공개일자 2011년08월04일

(51) Int. Cl.
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0008179
(22) 출원일자 2010년01월29일
심사청구일자 2010년01월29일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
임동찬
서울 양천구 목6동 목동아파트 613동 1802호
이규환
경남 창원시 반림동 현대아파트 112동 1006호
최강호
부산 서구 남부민2동 653번지 603호
(74) 대리인
유미특허법인

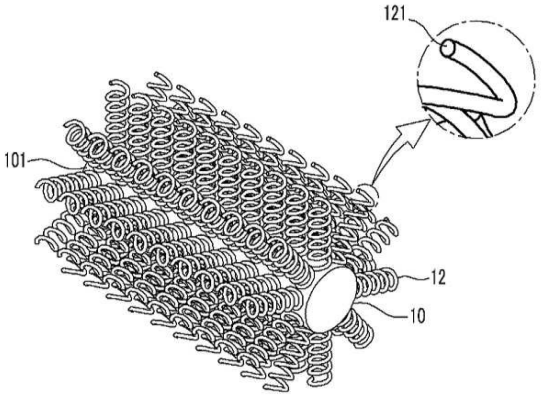
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 탄소 나노 소재를 표면 위에 성장시킨 탄소섬유 나노 구조체 및 그 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 탄소섬유의 표면 위에 탄소 나노 소재를 성장시킨 탄소섬유 나노 구조체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 탄소섬유 나노 구조체는 i) 탄소섬유, 및 ii) 탄소섬유의 표면과 교차하는 방향으로 뻗어서 탄소섬유의 표면 위에 성장한 하나 이상의 탄소 나노 소재를 포함한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 M-2009-01-0015
부처명 지식경제부
연구관리전문기관
연구사업명 지식경제 기술혁신사업(소재원천기술개발사업)
연구과제명 표면구조제어 고부가가치 탄소섬유 기술 개발
기여율
주관기관 한국과학기술연구원
연구기간 2009년07월01일~2019년06월30일

특허청구의 범위

청구항 1

탄소섬유, 및

상기 탄소섬유의 표면과 교차하는 방향으로 뻗어서 상기 탄소섬유의 표면 위에 성장한 하나 이상의 탄소 나노 소재

를 포함하는 탄소섬유 나노 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소 나노 소재는 탄소 나노튜브, 탄소 나노필라멘트, 탄소 나노막대, 탄소 나노와이어, 탄소 나노스프링 및 탄소 나노벽으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 소재인 탄소섬유 나노 구조체.

청구항 3

제2항에 있어서,

팔라듐을 포함하는 백금족, 니켈을 포함하는 천이금속 및 그 합금으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 촉매가 상기 탄소섬유 나노 구조체의 단부 또는 중심부에 형성된 탄소섬유 나노 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유 나노 구조체의 비표면적은 $1m^2/g$ 내지 $3000m^2/g$인 탄소섬유 나노 구조체.

청구항 5

탄소섬유를 제공하는 제1 단계,

상기 탄소섬유를 팔라듐이 함유된 산성 용액에 1회 이상 침지하는 제2 단계,

상기 탄소섬유를 니켈 무전해 도금액에 1초 이상 침지하는 제3 단계, 및

상기 탄소섬유를 가열하여 상기 탄소섬유 표면 위에 탄소 나노 소재를 제공하는 제4 단계

를 포함하는 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제3 단계에서 상기 탄소섬유 표면 위에 니켈 촉매들이 형성되고, 상기 니켈 촉매들의 수는 상기 제2 단계의 침지 회수에 비례하는 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 단계의 침지 시간은 상기 제3 단계에서의 침지 시간의 2배 내지 240배인 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제3 단계의 침지 시간은 1초 내지 60초인 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제2 단계에서의 침지 시간은 5분 내지 240분인 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 제3 단계에서, 상기 탄소섬유의 표면 위에 복수의 결함들이 규칙적으로 생성되는 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 제2 단계의 산성 용액은 0보다 크고 1.0g/L 이하의 $PdCl_2$, 1ml/L 내지 15ml/L의 HCl 용액, 그리고 1ml/L 내지 10ml/L의 HF 용액을 포함하는 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 제4 단계는,

상기 탄소섬유를 가열로에 넣고, 아르곤 가스를 주입하여 300℃ 내지 600℃로 가열하는 단계,

상기 가열로에 수소를 주입하고, 상기 탄소섬유를 가열하여 상기 촉매를 활성화시키는 단계,

상기 가열로에 아르곤 가스를 주입하고, 상기 탄소섬유를 추가 가열하는 단계,

아르곤 가스, 수소, 질소 및 아세틸렌계 탄화수소(acetylene, C_2H_2)를 포함하는 가스 분위기 하에서 상기 탄소섬유의 표면 위에 상기 탄소 나노 소재를 성장시키는 단계, 및

아르곤 가스 분위기하에서 상기 탄소섬유 및 상기 탄소 나노 소재를 포함하는 탄소섬유 나노 구조체를 냉각하는 단계

를 포함하고,

상기 촉매를 활성화시키는 단계에서, 상기 촉매는 팔라듐을 포함하는 백금족, 니켈을 포함하는 천이금속 및 그 합금으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 촉매인 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소섬유 나노 구조체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 좀더 상세하게는, 본 발명은 탄소섬유 위에 다양한 형태의 탄소 나노 소재를 성장시킨 탄소나노 섬유와 탄소나노 소재로 이루어진 탄소나노 구조체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 건축용 구조재 또는 항공용 소재 등으로서 고강도 소재 또는 내열성 소재가 사용되고 있다. 고강도 소재 또는 내열성 소재로는 한가지 종류의 소재를 사용하는 것보다는 특성이 상이한 다양한 소재들을 함유하도록 함으로써 각 소재가 가진 이점을 발휘하도록 하는 것이 바람직하다.

[0003] 최근에는 탄소나노튜브를 고강도 소재 또는 내열성 소재 등으로서 사용하는 연구가 진행되고 있다. 탄소나노튜브는 6개의 탄소들이 육각형으로 상호 연결되어 관모양을 이룬다. 탄소나노튜브의 강도는 철강 강도의 100배 이상이면서, 그 밀도가 낮으므로, 건축용 구조재 또는 항공용 소재의 복합 재료로 사용하기에 적합하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 탄소섬유 위에 탄소 나노 소재를 형성하는 경우, 그 생성 밀도를 용이하게 조절할 수 있는 탄소섬유 나노 구조체를 제공하고자 한다. 또한, 전술한 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 나노 구조체는, i) 탄소섬유, 및 ii) 탄소섬유의 표면과 교차하는 방향으로 뻗어서 탄소섬유의 표면 위에 성장한 하나 이상의 탄소 나노 소재를 포함한다.

[0006] 탄소 나노 소재는 탄소 나노튜브, 탄소 나노필라멘트, 탄소 나노막대, 탄소 나노와이어, 탄소 나노스프링 및 탄소 나노벽으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 소재일 수 있다. 팔라듐을 포함하는 백금족, 니켈을 포함하는 천이금속 및 그 합금으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 촉매가 탄소섬유 나노 구조체의 단부 또는 중심부에 형성될 수 있다. 탄소섬유 나노 구조체의 비표면적은 $1m^2/g$ 내지 $3000m^2/g$일 수 있다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법은, i) 탄소섬유를 제공하는 제1 단계, ii) 탄소섬유를 팔라듐이 함유된 산성 용액에 1회 이상 침지하는 제2 단계, iii) 탄소섬유를 니켈 무전해 도금액에 1초 이상 침지하는 제3 단계, 및 iv) 탄소섬유를 가열하여 탄소섬유 표면 위에 탄소 나노 소재를 제공하는 제4 단계를 포함한다.

[0008] 제3 단계에서 탄소섬유 표면 위에 니켈 촉매들이 형성되고, 니켈 촉매들의 수는 제2 단계의 침지 회수에 비례할 수 있다. 제2 단계의 침지 시간은 제3 단계에서의 침지 시간의 2배 내지 240배일 수 있다. 제3 단계의 침지 시간은 1초 내지 60초일 수 있다. 제2 단계에서의 침지 시간은 5분 내지 240분일 수 있다. 제3 단계에서, 탄소섬유의 표면 위에 복수의 결함들이 규칙적으로 생성될 수 있다.

[0009] 제2 단계의 산성 용액은 0보다 크고 1.0g/L 이하의 $PdCl_2$, 1ml/L 내지 15ml/L의 HCl 용액, 그리고 1ml/L 내지 10ml/L의 HF 용액을 포함할 수 있다. 제4 단계는, i) 탄소섬유를 가열로에 넣고, 아르곤 가스를 주입하여 300℃ 내지 600℃로 가열하는 단계, ii) 가열로에 수소를 주입하고, 탄소섬유를 가열하여 촉매를 활성화시키는 단계, iii) 가열로에 아르곤 가스를 주입하고, 탄소섬유를 추가 가열하는 단계, iv) 아르곤 가스, 수소, 질소 및 아세틸렌계 탄화수소(acetylene, C_2H_2)를 포함하는 가스 분위기 하에서 탄소섬유의 표면 위에 탄소 나노 소재를 성장시키는 단계, 및 v) 아르곤 가스 분위기하에서 탄소섬유 및 탄소 나노 소재를 포함하는 탄소섬유 나노 구조체를 냉각하는 단계를 포함할 수 있다. 촉매를 활성화시키는 단계에서, 촉매는 팔라듐을 포함하는 백금족, 니켈을 포함하는 천이금속 및 그 합금으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 촉매일 수 있다.

발명의 효과

[0010] 별도의 표면처리없이 바로 탄소섬유 위에 촉매를 형성한 후 다양한 종류의탄소섬유 나노 구조체를 형성할 수 있다. 따라서 탄소섬유 나노 구조체의 제조 시간 및 제조 비용을 절감할 수 있다. 또한, 높은 비표면적을 가진 다양한 종류의 탄소섬유 나노 구조체를 형성함으로써 전단강도 향상, 내구성 및 전도도 조절 등과 같은 탄소 소재의 임계성능을 향상시키고 다양한 신기능을 부여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 개략적인 도면이다.

도 2는 도 1의 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법의 개략적인 순서도이다.

도 3은 도 2의 단계(S40)를 개략적으로 나타낸 그래프이다.

도 4 내지 도 8은 각각 실험예 1 내지 실험예 5에 따른 탄소섬유 표면의 주사전자현미경 사진들이다.

도 9 내지 도 12는 각각 실험예 6 내지 실험예 9에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 주사전자현미경 사진들이다.

도 13은 비교예 1에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 주사전자현미경 사진이다.

도 14는 비교예 2에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 주사전자현미경 사진이다

도 15는 실험예 9에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 주사전자현미경 사진이다

도 16은 실험예 9 및 비교예 2에 따른 탄소섬유 나노 구조체들의 비표면적들을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예를 설명한다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 이해할 수 있는 바와 같이, 후술하는 실시예는 본 발명을 단지 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 개념과 범위를 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 형태로 변형될 수 있다. 가능한 한 동일하거나 유사한 부분은 도면에서 동일한 인용부호를 사용하여 나타낸다.

[0013] 이하에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 사전에 정의된 용어들은 관련 기술 문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0014] 제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.

[0015] 여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

[0016] 명세서에 기재된 "나노" 라는 용어는 나노 스케일을 의미하며, 마이크로 단위를 포함할 수도 있다. 또한, 명세서에 기재된 "나노 구조체"는 특정 형상을 한정하지 않으며, 나노 스케일의 크기를 가진 모든 객체를 의미한다. 나노 구조체는 다양한 형상을 가질 수 있다.

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소섬유 나노 구조체(100)를 개략적으로 나타낸다. 도 1의 확대원에는 카본 나노 소재(12)의 단부를 확대하여 나타낸다.

[0018] 도 1에는 1개의 탄소섬유 나노 구조체(100)를 도시하였지만, 이는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다. 따라서 복수의 탄소섬유 나노 구조체들(100)을 형성할 수도 있으며, 탄소섬유 나노 구조체의 형상을 다양하게 변형할 수 있다.

[0019] 도 1에 도시한 바와 같이, 탄소섬유 나노 구조체(100)는 탄소섬유(10) 및 탄소 나노 소재(12)를 포함한다. 이외에, 탄소섬유 나노 구조체(100)는 다른 소자들을 더 포함할 수 있다. 가벼우면서 우수한 기계적 강도 및 내열성을 가지는 탄소섬유(10)를 기계적 특성 및 전기적 특성이 우수한 탄소 나노 소재(12)와 결합함으로써 좀더 우수한 성능을 가진 탄소섬유 나노 구조체(100)를 제조할 수 있다. 또한, 기계적인 전단 응력 및 전기적 특성이 약한 탄소섬유(10)를 단독으로 사용하지 않고, 탄소 나노 소재(12)와 복합화하여 사용함으로써 기존에 단독으로 사용시의 단점을 극복할 수 있다.

[0020] 도 1에 도시한 바와 같이, 탄소섬유(10)는 실 형상을 가질 수 있다. 이외에, 탄소섬유(10)로서 탄소를 함유하는 직물, 얀 또는 페이퍼(paper) 등을 사용할 수 있다. 탄소섬유(10)는 꼰 끈, 니트, 매트 또는 펠트 형상 등을 가질 수 있다. 이러한 탄소섬유(10)를 이용하여 탄소섬유 나노 소재(12)를 제조한다. 특히, 탄소섬유(10)에 포함된 탄소로 인하여 탄소섬유(10)의 표면 위에서 탄소섬유 나노 소재(12)를 쉽게 성장시킬 수 있다.

[0021] 도 1에 도시한 바와 같이, 탄소섬유(10)의 표면(101) 위에 형성된 탄소섬유 나노 소재(12)는 필라멘트 형상을 가진다. 즉, 탄소섬유(10)의 표면(101) 위에 성장한 탄소 나노 소재(12)는 탄소 나노튜브, 탄소 나노필라멘트, 탄소 나노막대, 탄소 나노와이어, 탄소 나노스프링 또는 탄소 나노벽 등으로 형성될 수 있다.

[0022] 도 1에 도시한 바와 같이, 탄소섬유 나노 소재(12)는 탄소섬유(10)의 표면(101)과 교차하는 방향으로 뻗는다. 탄소섬유 나노 소재(12)는 탄소섬유 표면(101) 위에서 방사상으로 뻗을 수 있다.

[0023] 도 1의 확대원에 도시한 바와 같이, 탄소섬유 나노 소재(12)의 단부에는 팔라듐을 포함하는 백금족 또는 니켈을 포함하는 천이금속으로 된 촉매(121)가 형성될 수 있다. 여기서, 촉매(121)는 백금족 및 천이금속의 합금으로

형성될 수도 있다. 탄소섬유 나노 소재(12)는 촉매(121)를 통하여 탄소섬유(10) 위에서 성장한다. 도 1에는 도시하지 않았지만, 촉매(121)는 탄소섬유 나노 소재(12)의 중심부에도 형성될 수 있다.

[0024] 탄소섬유 나노 구조체의 비표면적은 $1m^2/g$ 내지 $3000m^2/g$일 수 있다. 탄소섬유 나노 구조체의 비표면적이 너무 낮은 경우, 특성이 우수한 탄소섬유 나노 구조체를 제조할 수 없다. 또한, 표면적이 너무 큰 탄소섬유 나노 구조체를 제조하는 경우, 폴리머와의 복합체 형성시 오히려 젖음성을 악화시킬 수 있다. 따라서 전술한 범위로 탄소섬유 나노 구조체의 비표면적을 조절하는 것이 바람직하다. 이하에서는 도 2를 통하여 도 1의 탄소섬유 나노 구조체의 제조 방법을 상세하게 설명한다.

[0025] 도 2는 도 1의 탄소섬유 나노 구조체(100)의 제조 방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다. 도 2의 탄소섬유 나노 구조체(100)의 제조 방법은 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0026] 도 2에 도시한 바와 같이, 탄소섬유 나노 구조체(100)의 제조 방법은, 탄소섬유(10)를 제공하는 단계(S10), 탄소섬유(10)를 팔라듐이 함유된 산성 용액에 1회 이상 침지하는 단계(S20), 탄소섬유(10)를 니켈 무전해 도금액에 1회 이상 침지하는 단계(S30), 그리고 탄소섬유(10)를 가열하여 탄소섬유(10)의 표면(101) 위에 탄소 나노 소재(12)를 제공하는 단계(S40)를 포함한다. 이외에, 탄소섬유 나노 구조체(100)의 제조 방법은 다른 단계를 더 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에서는 탄소 섬유를 표면 처리하지 않고, 바로 탄소 섬유 위에 고밀도의 탄소 나노 소재들을 균일하게 형성한다. 즉, 산에 의해 탄소섬유를 표면 처리한 다음 촉매를 형성하는 2단계 공정을 거치지 않고, 바로 산성 용액에서 촉매를 형성한다. 그 결과, 탄소섬유 나노 구조체의 제조 공정이 간단하고, 공정 시간을 단축시킬 수 있다. 또한, 촉매를 진공법을 사용하지 않고 도금법을 이용하여 형성하므로, 고밀도의 촉매를 탄소섬유 위에 형성할 수 있다. 이하에서는 도 2의 각 단계들(S10, S20, S30, S40)을 상세하게 설명한다.

[0028] 먼저, 단계(S10)에서는 탄소섬유를 제공한다. 탄소섬유 나노 구조체를 제공하기 위하여 탄소섬유를 사용한다.

[0029] 다음으로, 단계(S20)에서는 탄소섬유를 팔라듐이 함유된 산성 용액에 1회 이상 침지한다. 따라서 탄소섬유 나노 구조체를 형성하기 위해 탄소섬유의 표면 위에 팔라듐 촉매를 제공할 수 있다. 탄소섬유 위에 다량의 팔라듐 촉매를 형성하기 위해 팔라듐이 함유된 산성 용액에 탄소섬유를 2회 이상 침지할 수도 있다. 탄소섬유를 산성 용액에 침지하여 탄소섬유 표면에 복수의 결함들을 생성시킨다. 복수의 결함들에는 팔라듐 촉매가 달라붙는다. 바람직하게는, 탄소섬유를 산성 용액에 5회 내지 10회 침지할 수 있다. 탄소섬유를 산성 용액에 너무 적게 침지하는 경우, 원하는 양의 팔라듐 촉매를 형성할 수 없다. 또한, 탄소섬유를 산성 용액에 너무 많이 침지하는 경우, 공정 효율상 바람직하지 못하다.

[0030] 전술한 산성 용액은 $PdCl_2$, HCl 용액 및 HF 용액을 포함한다. 여기서, $PdCl_2$는 0보다 크고 1.0g/L 이하의 농도를 가지고, HCl 용액은 1ml/L 내지 15ml/L의 농도를 가지며, HF 용액은 1ml/L 내지 10ml/L의 농도를 가질 수 있다. 산성 용액에서 $PdCl_2$의 양이 너무 적은 경우, 충분한 양의 팔라듐 촉매가 탄소섬유의 표면위에 형성되지 않으므로, 고밀도의 탄소섬유 나노 구조체를 형성하기 어렵다. 또한, $PdCl_2$의 양이 너무 많은 경우, 팔라듐 촉매가 불균일하게 분포되어 탄소섬유의 표면에 탄소 나노 소재가 불균일하게 분포한다.

[0031] 한편, 용액의 산도 및 팔라듐 촉매의 환원력을 결정하는 HCl 용액과 HF 용액의 농도가 낮은 경우, 팔라듐 촉매가 환원되기 어렵고, 탄소섬유의 반응성이 낮아진다. 따라서 팔라듐 촉매가 잘 무전해 도금되지 않는다. 반면에, HCl 용액의 농도와 HF 용액의 농도가 높은 경우, 팔라듐 촉매가 너무 단시간내에 환원되므로 불균일한 분포를 가진 팔라듐 도금층이 형성된다. 그리고 산도가 과도하게 높은 경우, 탄소섬유의 표면 조직에 크랙이 심하게 형성된다.

[0032] 단계(S30)에서는 탄소섬유를 니켈 무전해 도금액에 1회 이상 침지한다. 따라서 탄소섬유를 니켈 무전해 도금액에 2회 이상 침지할 수도 있다. 이 경우, 탄소섬유의 표면 위에 니켈 촉매들이 형성된다. 여기서, 니켈 촉매들의 수는 단계(S20)의 침지 회수에 비례한다. 따라서 단계(S20)에서 탄소섬유를 팔라듐이 함유된 산성 용액에 많이 침지할수록 단계(S30)에서 탄소섬유의 표면 위에 형성되는 니켈 촉매들의 수가 증가한다. 또한, 단계(S30)에서 탄소섬유의 표면 위에 복수의 결함들이 규칙적으로 생성된다. 그 결과, 고밀도의 탄소섬유 나노 구조체들을 탄소섬유의 표면 위에 형성시킬 수 있다.

[0033] 전술한 바와 같이, 단계(S20) 및 단계(S30)는 일정한 관계를 가진다. 단계(S20)를 반복할수록 단계(S30)에서 많은 니켈 촉매들을 탄소섬유의 표면 위에 형성할 수 있다. 한편, 단계(S20) 및 단계(S30)를 계속 반복하여도

탄소섬유를 덮는 탄소 나노 소재들의 수는 크게 증가하지 않는다. 즉, 촉매 형성 단계에서 무전해 도금법을 이용하므로, 니켈 촉매를 직접 탄소섬유의 표면 위에 형성하는 경우, 니켈 입자와 탄소섬유간의 밀착력이 떨어진다. 그 결과, 탄소섬유의 표면 위에 니켈 촉매 입자를 균일하게 분포시킬 수 없다. 니켈 촉매 입자들은 탄소섬유의 표면 위에서 부분적으로만 성장하기 시작하고, 니켈 입자의 크기도 불균일해진다.

[0034] 이와는 달리, 팔라듐 촉매 입자를 사용하는 경우, 팔라듐 촉매 입자와 탄소섬유가 잘 밀착되므로, 탄소섬유의 표면 위에 균일한 분포 및 크기를 가지는 팔라듐 촉매 입자를 형성할 수 있다. 또한, 팔라듐 촉매 입자는 니켈 촉매 입자와 잘 밀착되므로, 니켈 촉매 입자의 양을 쉽게 제어할 수 있다. 한편, 팔라듐 촉매 입자 자체는 탄소섬유 나노 구조체 형성을 위한 촉매로서 기능할 수 있다.

[0035] 전술한 단계(S20)에서의 침지 시간은 단계(S30)에서의 침지 시간의 2배 내지 240배일 수 있다. 단계(S30)에서의 반응이 빨리 일어나므로, 단계(S30)에서의 침지 시간이 너무 길면 좋지 않다. 또한, 단계(S30)에서의 반응이 너무 짧으면 니켈 입자와 탄소섬유간의 밀착력이 떨어진다. 여기서, 단계(S20)에서의 침지 시간은 5분 내지 240분일 수 있고, 단계(S30)에서의 침지 시간은 1초 내지 60초일 수 있다. 전술한 범위로 침지 시간을 적절하게 조절함으로써 탄소섬유의 표면 위에 니켈 촉매들을 원활하게 형성시킬 수 있다.

[0036] 다음으로, 단계(S40)에서는 탄소섬유를 가열하여 탄소섬유 표면 위에 탄소섬유 나노 구조체를 제공한다. 즉, 탄소섬유 위에 형성된 촉매가 활성화되면서 촉매에 의해 탄소섬유 나노 구조체를 탄소섬유 위에 제공한다. 이하에서는 도 3을 참조하여 단계(S40)를 좀더 상세하게 설명한다.

[0037] 도 3은 도 2의 탄소섬유 나노 구조체 제공 단계, 즉 단계(S40)를 개략적으로 나타낸 그래프이다. 도 3의 단계(S40)는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다. 따라서 도 3의 단계(S40)를 다른 형태로도 변형할 수 있다.

[0038] 도 3에 도시한 바와 같이, 단계(S40)는, 탄소섬유를 가열로에 넣고 아르곤 가스를 주입하여 300℃ 내지 600℃로 가열하는 단계(S401), 가열로에 수소를 주입하고, 탄소섬유를 가열하여 촉매를 활성화시키는 단계(S403), 가열로에 아르곤 가스를 주입하고, 탄소섬유를 추가 가열하는 단계(S405), iv) 아르곤 가스, 수소, 질소 및 아세틸렌계 탄화수소(acetylene, C_2H_2)을 포함하는 가스 분위기하에서 탄소섬유의 표면 위에 탄소 나노 소재를 성장시키는 단계(S407), 그리고 v) 아르곤 가스 분위기하에서 탄소섬유 및 탄소 나노 소재를 포함하는 탄소섬유 나노 구조체를 냉각시키는 단계(S409)를 포함한다. 이외에, 단계(S40)는 다른 단계들을 더 포함할 수 있다.

[0039] 먼저, 단계(S401)에서는 촉매가 형성된 탄소섬유를 가열로에 넣고 추가 가열한다. 예를 들면, 가열로는 전기 가열로를 사용할 수 있고, 아르곤 가스는 MFC(mass flow controller, 가스 흐름 조절기)를 이용하여 가열로 내부에 주입할 수 있다. 탄소섬유는 아르곤 가스 분위기하에서 300℃ 내지 600℃로 가열된다. 바람직하게는 탄소섬유는 500℃까지 가열될 수 있다. 탄소섬유의 가열 온도가 너무 낮은 경우, 탄소섬유 나노 구조체 형성에 필요한 촉매를 활성화시키기 위한 온도를 충분히 확보할 수 없다. 또한, 탄소섬유의 가열 온도가 너무 높은 경우, 섬유가 열화된다.

[0040] 다음으로, 단계(S403)에서는 가열로에 수소를 주입하고, 섬유를 가열하여 촉매를 활성화시킨다. 그 결과, 촉매 활성에 의해 탄소 나노 소재가 성장할 수 있는 온도 및 촉매 활성 조건을 확보할 수 있다. 또한, 단계(S403)에서는 탄소섬유 표면에 형성된 불순물들을 제거할 수 있다. 여기서, 촉매는 팔라듐을 포함하는 백금족, 니켈을 포함하는 천이금속 또는 그 합금으로 이루어질 수 있다.

[0041] 단계(S405)에서는 가열로에 아르곤 가스를 주입하고 탄소섬유를 추가 가열한다. 따라서 단계(S405)에서의 탄소섬유의 가열 온도는 단계(S401)에서의 탄소섬유의 가열 온도보다 상승한다. 바람직하게는, 탄소섬유의 가열 온도는 약 550℃일 수 있다.

[0042] 그리고 단계(S407)에서는 가열로에 아르곤 가스, 수소, 질소 및 아세틸렌계 탄화수소(acetylene, C_2H_2)을 포함하는 가스 분위기를 형성한다. 그 결과, 탄소섬유의 표면 위에 탄소 나노 소재가 성장된 탄소섬유 나노 구조체를 제조할 수 있다. 여기서, 가스의 유량 및 그 주입 시간을 조절함으로써 탄소섬유 나노 구조체의 특성을 조절할 수 있다.

[0043] 마지막으로, 단계(S409)에서는 아르곤 가스 분위기하에서 탄소섬유 및 탄소 나노 소재를 포함하는 탄소섬유 나노 구조체를 냉각시킨다. 탄소섬유는 상온까지 냉각될 수 있다. 그 결과, 탄소섬유의 표면 위에 탄소 나노 소재가 형성된 탄소섬유 나노 구조체를 제조할 수 있다.

[0044] 이하에서는 실험예를 통하여 본 발명을 좀더 상세하게 설명한다. 이러한 실험예는 단지 본 발명을 예시하기 위

한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0045] **실험예 1**

[0046] 탄소섬유를 준비하였다. 탄소섬유를 0.1g/L의 $PdCl_2$, 35%의 HCl 3ml/L 및 50%의 HF 용액 5ml/L를 포함하는 산성 용액에 5회 침지하였다. 여기서, 1회는 60초를 의미한다. 다음으로, 탄소섬유를 95℃의 우예무라(Uyemura) 니켈 무전해 도금액에 5초 동안 침지하였다. 다음으로, 침지한 탄소섬유를 건조하였다. 나머지 실험 과정은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 이해할 수 있으므로, 그 상세한 설명을 생략한다.

[0047] **실험예 2**

[0048] 탄소섬유를 준비하였다. 탄소섬유를 0.1g/L의 $PdCl_2$, 35%의 HCl 3ml/L 및 50%의 HF 용액 5ml/L를 포함하는 산성 용액에 10회 침지하였다. 다음으로, 탄소섬유를 95℃의 우예무라(Uyemura) 니켈 무전해 도금액에 5초 동안 침지하였다. 다음으로, 침지한 탄소섬유를 건조하였다. 나머지 실험 과정은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 이해할 수 있으므로, 그 상세한 설명을 생략한다.

[0049] **실험예 3**

[0050] 탄소섬유를 준비하였다. 탄소섬유를 0.1g/L의 $PdCl_2$, 35%의 HCl 3ml/L 및 50%의 HF 용액 5ml/L를 포함하는 산성 용액에 5회 침지하였다. 다음으로, 탄소섬유를 95℃의 우예무라(Uyemura) 니켈 무전해 도금액에 10초 동안 침지하였다. 다음으로, 침지한 탄소섬유를 건조하였다. 나머지 실험 과정은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 이해할 수 있으므로, 그 상세한 설명을 생략한다.

[0051] **실험예 4**

[0052] 탄소섬유를 준비하였다. 탄소섬유를 0.1g/L의 $PdCl_2$, 35%의 HCl 3ml/L 및 50%의 HF 용액 5ml/L를 포함하는 산성 용액에 10회 침지하였다. 다음으로, 탄소섬유를 95℃의 우예무라(Uyemura) 니켈 무전해 도금액에 20초 동안 침지하였다. 다음으로, 침지한 탄소섬유를 건조하였다. 나머지 실험 과정은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 이해할 수 있으므로, 그 상세한 설명을 생략한다.

[0053] **실험예 5**

[0054] 탄소섬유를 준비하였다. 탄소섬유를 0.1g/L의 $PdCl_2$, 35%의 HCl 3ml/L 및 50%의 HF 용액 5ml/L를 포함하는 산성 용액에 3회 침지하였다. 다음으로, 탄소섬유를 95℃의 우예무라(Uyemura) 니켈 무전해 도금액에 60초 동안 침지하였다. 다음으로, 침지한 탄소섬유를 건조하였다. 나머지 실험 과정은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 이해할 수 있으므로, 그 상세한 설명을 생략한다.

[0055] **실험예 6**

[0056] 실험예 1에 따라 제조한 탄소섬유를 전기 열처리로에 넣었다. 전기 열처리로에 아르곤 가스를 주입한 후, 아르곤 가스 분위기하에서 탄소섬유를 500℃까지 가열하였다. 다음으로, 전기 열처리로에 수소 가스를 주입하고, 1시간 동안 탄소섬유를 열처리하여 탄소섬유 표면에 형성된 불순물들을 제거하였다. 전술한 열처리를 통하여 탄소섬유에 형성된 촉매를 활성화하였다. 그리고 전기 열처리로에 아르곤 가스를 다시 주입하고, 탄소섬유를 550℃까지 가열하였다. 전기 열처리로에 아르곤 가스, 수소, 질소 및 아세틸렌계 탄화수소(acetylene, C_2H_2)을 포함하는 가스를 주입하였다. 그리고 전기 열처리로에 아르곤 가스를 주입하고 생성된 탄소섬유 나노 구조체를 상온까지 냉각시켰다.

[0057] **실험예 7**

[0058] 실험예 2에 따라 제조한 탄소섬유를 전기 열처리로에 넣었다. 나머지 과정은 실험예 6과 동일하였다.

[0059] **실험예 8**

[0060] 실험예 3에 따라 제조한 탄소섬유를 전기 열처리로에 넣었다. 나머지 과정은 실험예 6과 동일하였다.

[0061] **실험예 9**

[0062] 실험예 4에 따라 제조한 탄소섬유를 전기 열처리로에 넣었다. 나머지 과정은 실험예 6과 동일하였다.

[0063] **비교예 1**

[0064] 탄소섬유를 준비하였다. 탄소섬유를 0.1g/L의 $PdCl_2$, 35%의 HCl 3ml/L 및 50%의 HF 용액 5ml/L를 포함하는 산성 용액에 4시간 동안 침지하였다. 탄소섬유를 우예무라(Uyemura) 니켈 무전해 도금액에는 침지하지 않았다.

[0065] **비교예 2**

[0066] 탄소섬유를 준비하였다. 탄소섬유를 산성 용액에 침지하지 않고, 바로 95℃의 우예무라(Uyemura) 니켈 무전해 도금액에 1분 동안 침지하였다.

[0067] **실험 결과**

[0068] **실험예 1의 조직 사진**

[0069] 도 4는 실험예 1에 따른 탄소섬유 표면의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[0070] 도 4에 도시한 바와 같이, 탄소섬유 표면에 복수의 팔라듐 촉매들 및 니켈 촉매들이 형성되었다. 단일의 탄소섬유 표면처리 및 무전해 촉매 형성 과정을 통하여 복수의 팔라듐 촉매들 및 니켈 촉매들이 밀하게 형성되었다.

[0071] **실험예 2의 조직 사진**

[0072] 도 5는 실험예 2에 따른 탄소섬유 표면의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[0073] 도 5에 도시한 바와 같이, 탄소섬유 표면에 복수의 팔라듐 촉매들 및 니켈 촉매들이 형성되었다. 이 경우, 탄소섬유 표면에 형성된 니켈 촉매들의 수는 실험예 1에서 탄소섬유 표면에 형성된 니켈 촉매들의 수의 약 2배이었다. 따라서 탄소섬유의 산성액 침지 회수가 증가할수록 탄소섬유 표면에 형성되는 니켈 촉매들의 수가 증가함을 확인할 수 있었다.

[0074] **실험예 3의 조직 사진**

[0075] 도 6은 실험예 3에 따른 탄소섬유 표면의 주사전자현미경 사진을 나타낸다. 도 6의 좌측 사각형에는 섬유 표면을 확대하여 나타낸다.

[0076] 도 6에 도시한 바와 같이, 탄소섬유 표면에 복수의 팔라듐 촉매들 및 니켈 촉매들이 형성되었다. 이 경우, 탄소섬유 표면에 형성된 니켈 촉매들의 수는 실험예 1에서 탄소섬유 표면에 형성된 니켈 촉매들의 수의 약 10배 이상이었다. 따라서 탄소섬유의 니켈 무전해 도금액 침지 회수가 증가할수록 탄소섬유 표면에 형성되는 니켈 촉매들의 수가 증가하였다. 탄소섬유의 표면에 형성된 촉매의 양은 산성용액 침지 회수보다 니켈 무전해 도금액의 침지 회수에 더 민감하게 반응하는 것을 알 수 있었다.

[0077] **실험예 4의 조직 사진**

[0078] 도 7은 실험예 4에 따른 탄소섬유 표면의 주사전자현미경 사진을 나타낸다. 도 7의 좌측 사각형에는 섬유 표면을 확대하여 나타낸다.

[0079] 도 7에 도시한 바와 같이, 탄소섬유 표면에 복수의 팔라듐 촉매들 및 니켈 촉매들이 형성되었다. 이 경우, 탄소섬유 표면에 형성된 니켈 촉매들의 수는 실험예 3에서 탄소섬유 표면에 형성된 니켈 촉매들의 수의 약 2배 이상이었다. 따라서 탄소섬유의 산성액 도금 회수 및 니켈 무전해 도금액 침지 회수가 증가할수록 탄소섬유 표면에 형성되는 니켈 촉매들의 수가 증가함을 확인할 수 있었다.

[0080] **실험예 5의 조직 사진**

[0081] 도 8은 실험예 5에 따른 탄소섬유 표면의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[0082] 도 8에 도시한 바와 같이, 실험예 1 내지 실험예 4와 비교하여, 팔라듐 촉매의 양에 비해 니켈 촉매의 양이 극단적으로 많아졌다. 그 결과, 탄소 나노스프링 형태의 탄소 나노 소재보다 탄소 나노 필라멘트 형태의 탄소 나노 소재가 주로 형성되었다.

[0083] 도 8의 좌측 사각형에는 확대된 탄소 나노필라멘트의 투과전자현미경 사진을 나타낸다. 흑색으로 표시한 촉매는 탄소 나노 필라멘트의 단부에는 존재하였다.

[0084] **실험예 6의 조직 사진**

[0085] 도 9는 실험예 6에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[0086] 도 4 및 도 9에 도시한 바와 같이, 탄소섬유 표면에 밀하게 형성된 복수의 팔라듐 촉매들 및 니켈 촉매를 이용하여 탄소섬유 나노 구조체를 형성하였다. 그 결과, 탄소 나노튜브, 탄소 나노필라멘트 또는 탄소 나노막대 등의 다양한 형태의 탄소 나노 소재가 형성되었다.

[0087] **실험예 7의 조직 사진**

[0088] 도 10은 실험예 7에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[0089] 도 5 및 도 10에 도시한 바와 같이, 탄소섬유 표면에 복수의 팔라듐 촉매들 및 니켈 촉매들 중 팔라듐 촉매의 양이 증가함에 따라 탄소 나노 막대 형태의 탄소 나노 소재가 주로 형성되었다.

[0090] **실험예 8의 조직 사진**

[0091] 도 11은 실험예 8에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[0092] 도 6 및 도 11에 도시한 바와 같이, 실험예 1에 비해 니켈 촉매의 양이 많아지면서 트위스트된 탄소 나노 필라멘트 형태의 탄소 나노 소재가 주로 형성되었다.

[0093] **실험예 9의 조직 사진**

[0094] 도 12는 실험예 9에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[0095] 도 7 및 도 12에 도시한 바와 같이, 실험예 2에 비해 니켈 촉매의 양이 많아지면서 탄소 나노 스프링 형태의 탄소 나노 소재가 주로 형성됨을 확인할 수 있었다. 도 12의 우측 사각형에는 확대된 탄소 나노 스프링의 투과전자현미경 사진을 나타낸다.

[0096] **비교예 1의 조직 사진**

[0097] 도 13은 비교예 1에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[0098] 도 13에 도시한 바와 같이, 탄소섬유의 표면 위에 팔라듐 촉매들이 두껍게 형성되었다. 또한, 다중벽 탄소 나노 튜브 형태의 탄소 나노 소재들이 형성되었다.

[0099] 도 13의 우측 사각형에는 다중벽 탄소 나노 튜브의 확대 투과전자현미경 사진을 나타낸다. 흑색으로 표시한 촉매는 다중벽 탄소 나노 튜브의 중심부에 존재하였다.

[0100] **비교예 2의 조직 사진**

[0101] 도 14는 비교예 2에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 주사전자현미경 사진을 나타내고, 도 15는 실험예 9에 따른 탄소섬유 나노 구조체의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

[0102] 도 14에 도시한 바와 같이, 탄소섬유의 표면에는 복수의 탄소 나노 소재들이 형성되었다. 그러나 비교예 2의 탄소 나노 소재들의 형성 밀도는 도 15에 도시한 실험예 9의 탄소 나노 소재들의 형성 밀도에 비해 훨씬 작았다. 또한, 탄소섬유 위에 니켈 촉매들이 잘 형성되지 않았다.

[0103] **실험예 9 및 비교예 2의 탄소섬유 나노 구조체의 비표면적(Brunauer Emmett Te ller, BET) 비교**

[0104] 도 16은 실험예 9 및 비교예 2에 따른 탄소섬유 나노 구조체들의 비표면적들을 상호 비교하여 나타낸 그래프이다.

[0105] 도 16에 도시한 바와 같이, 실험예 9에 따른 탄소섬유 나노 구조체들의 비표면적은 8.6m^2/g인데 비하여, 비교예 2에 따른 탄소섬유 나노 구조체들의 비표면적은 1.4m^2/g이었다. 따라서 실험예 9에 따라 제조한 탄소섬유 나노 구조체는 비교예 2에 따라 제조한 탄소섬유 나노 구조체에 비해 약 7배 정도의 큰 비표면적을 가졌다.

[0106] 본 발명을 앞서 기재한 바에 따라 설명하였지만, 다음에 기재하는 특허청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 한, 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 본 발명이 속하는 기술 분야에서 종사하는 자들은 쉽게 이해할 것이다.

부호의 설명

[0107] 10. 탄소섬유

12. 탄소 나노 소재

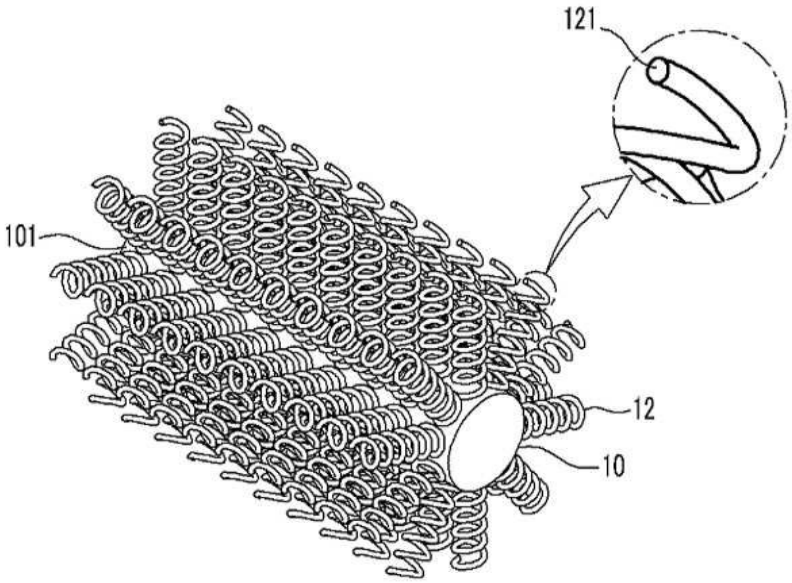
100. 탄소섬유 나노 구조체

101. 표면

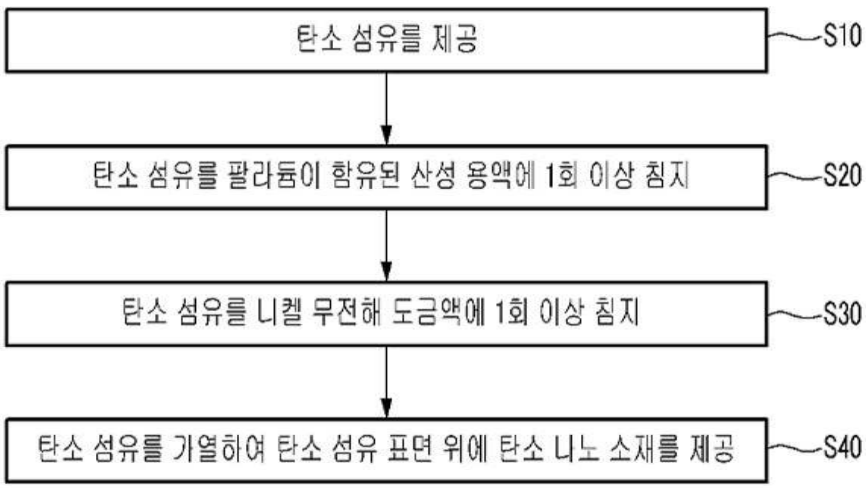
121. 촉매

도면

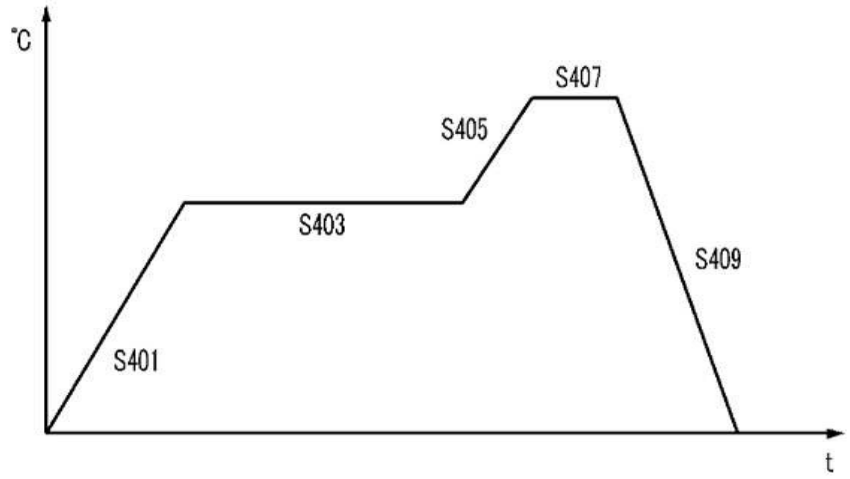
도면1



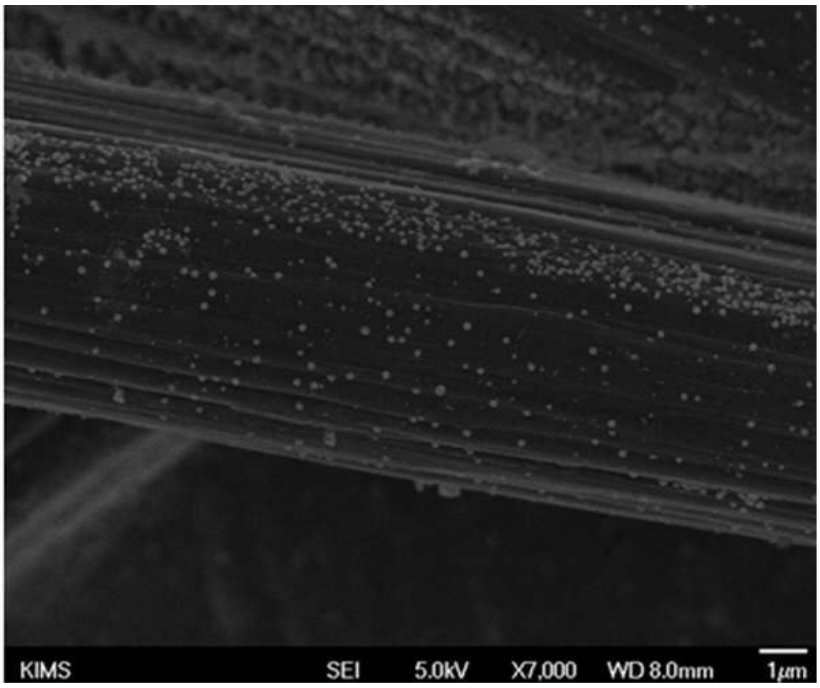
도면2



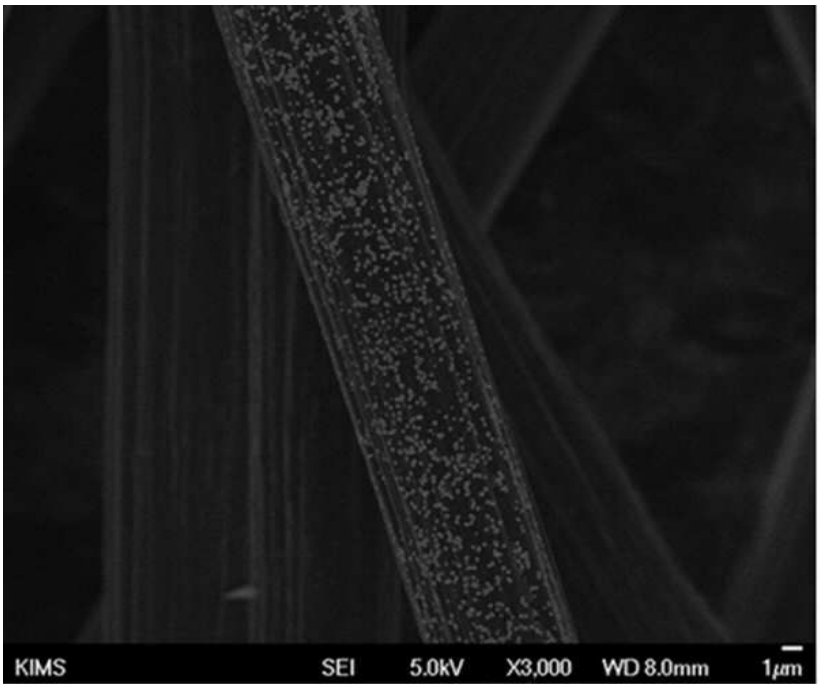
도면3



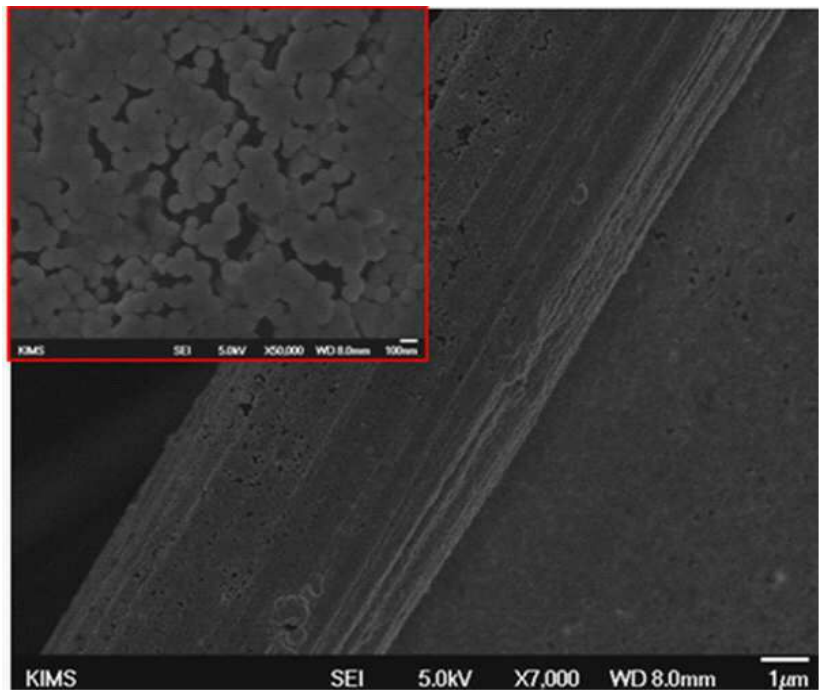
도면4



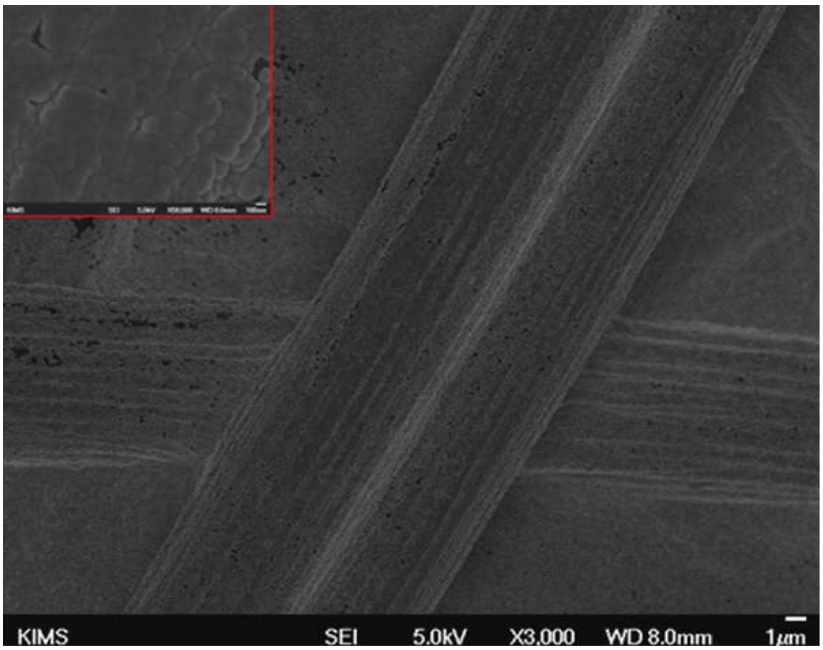
도면5


KIMS
SEI
5.0kV
X3,000
WD 8.0mm
1μm

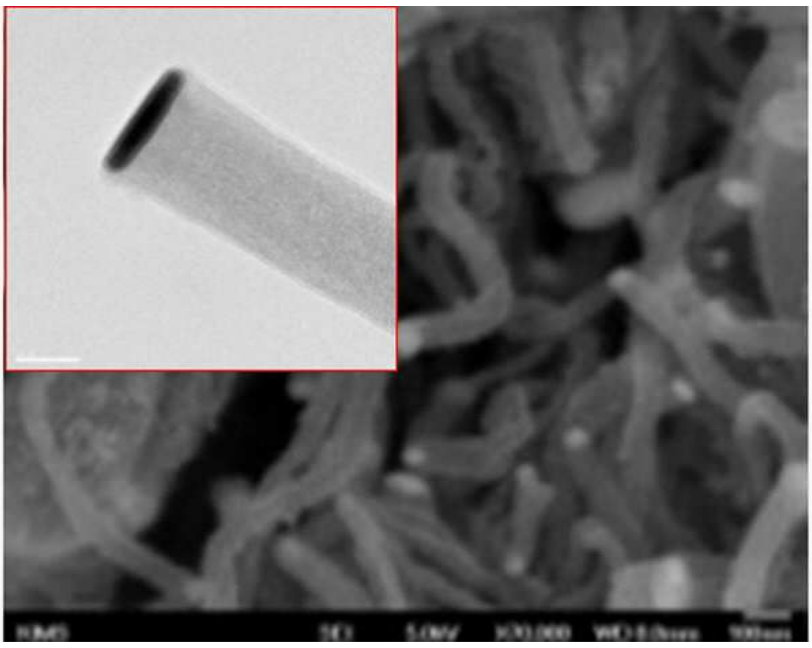
도면6


KIMS
SEI
5.0kV
X7,000
WD 8.0mm
1μm

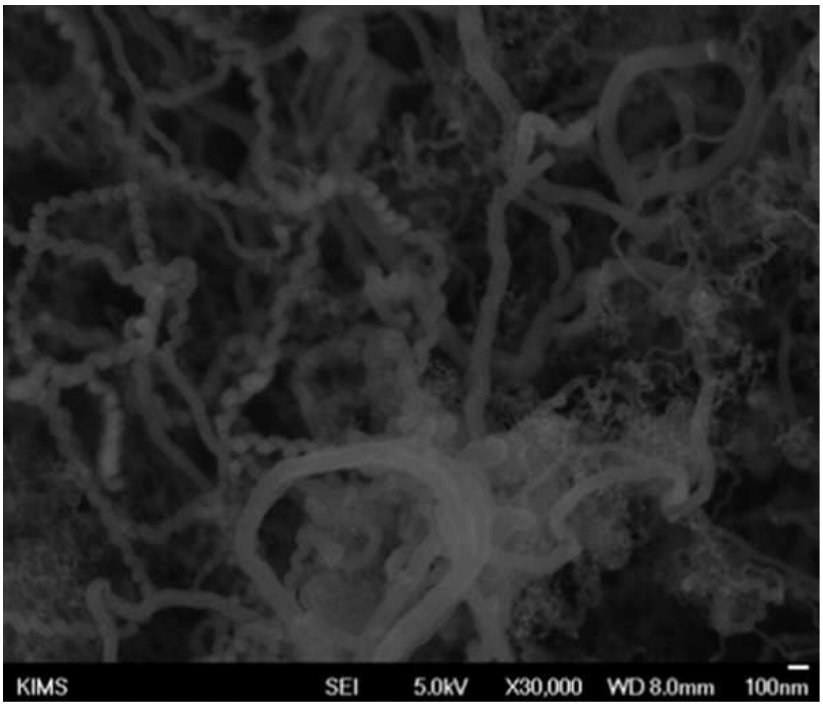
도면7



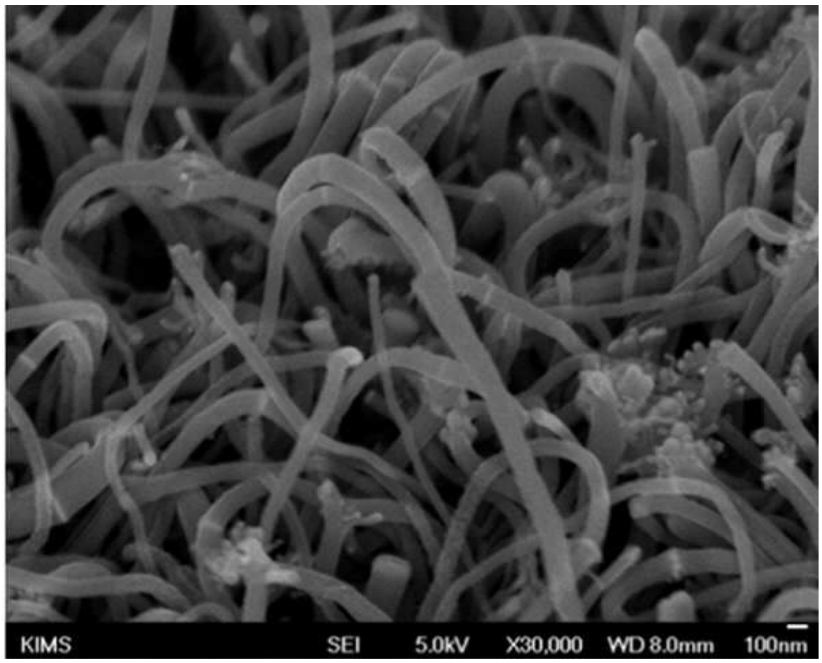
도면8



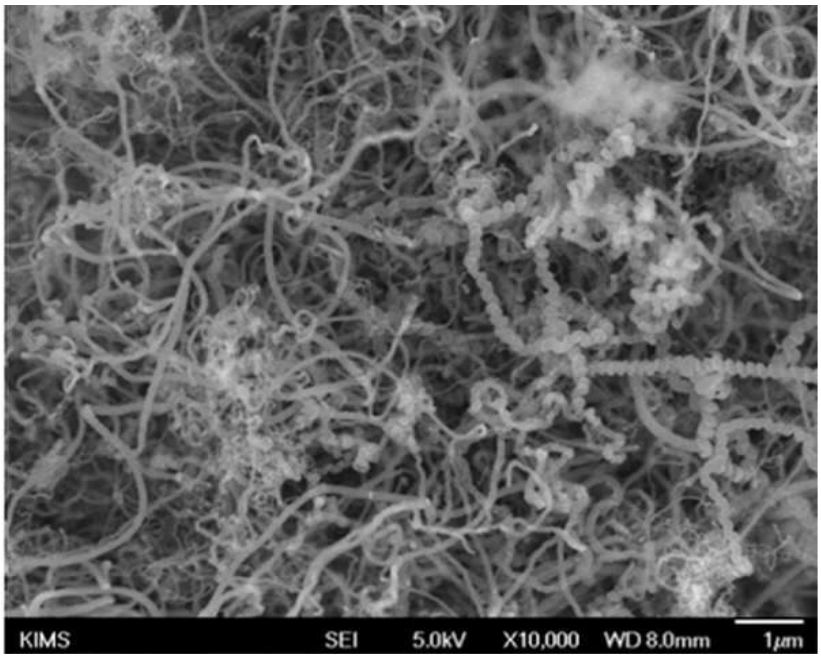
도면9


KIMS SEI 5.0kV X30,000 WD 8.0mm 100nm

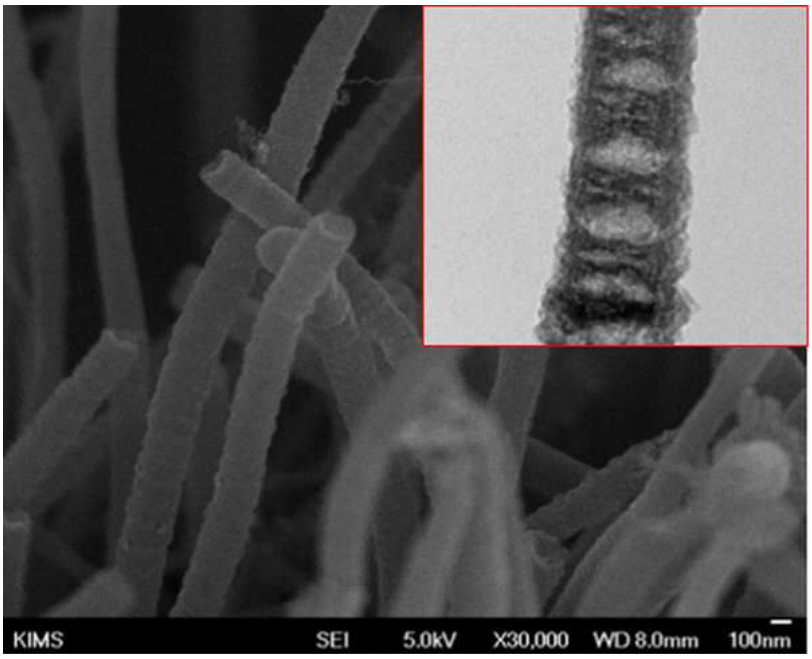
도면10


KIMS SEI 5.0kV X30,000 WD 8.0mm 100nm

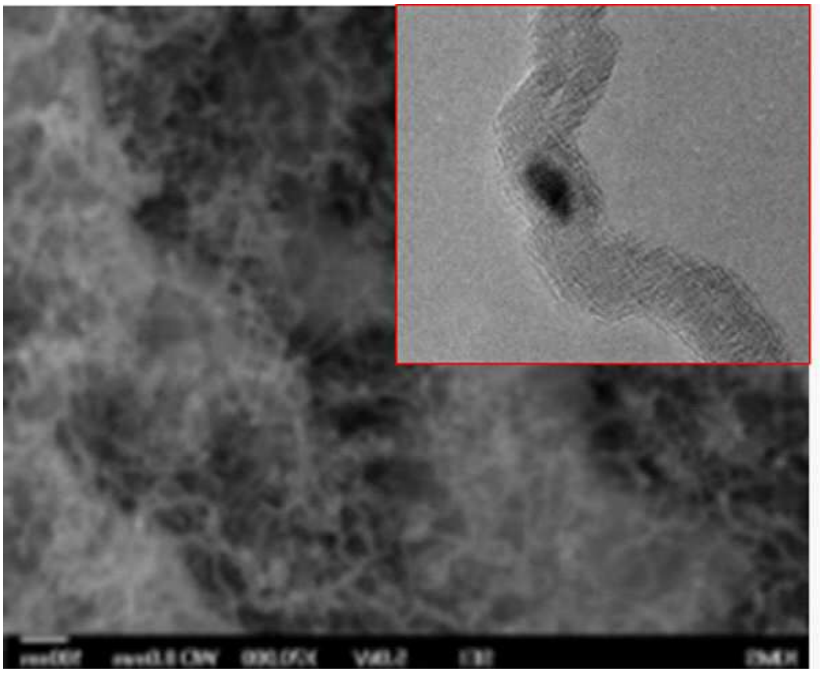
도면11


KIMS
SEI
5.0kV
X10,000
WD 8.0mm
1μm

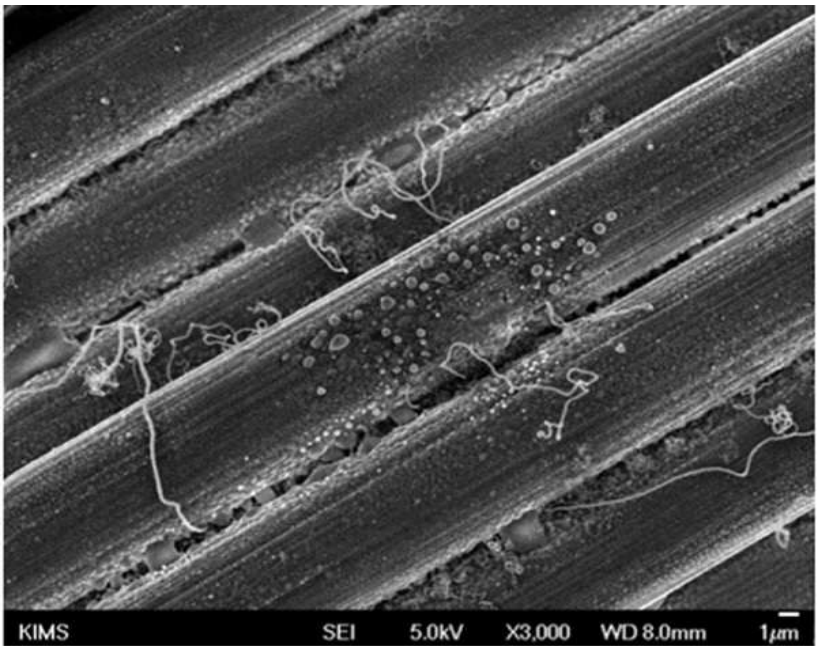
도면12


KIMS
SEI
5.0kV
X30,000
WD 8.0mm
100nm

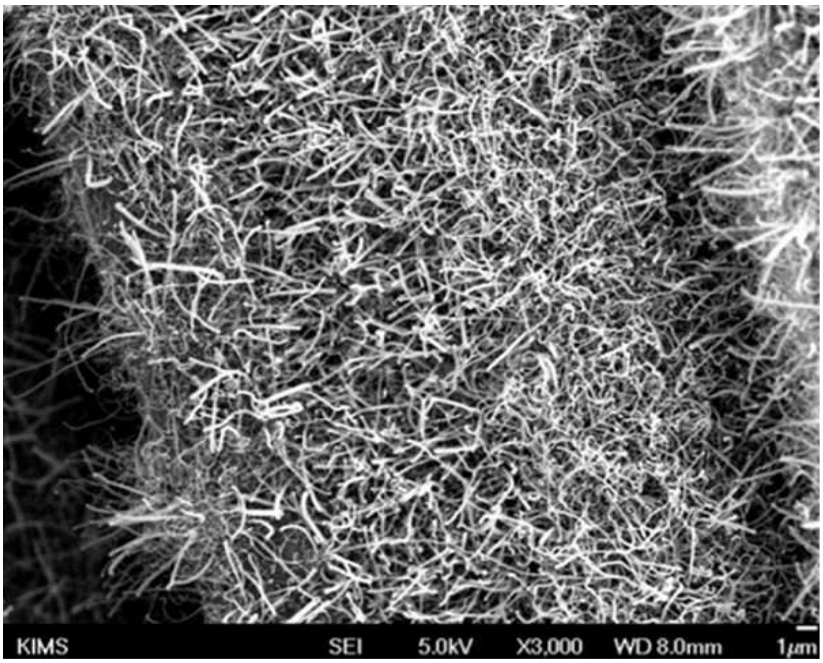
도면13



도면14



도면15



도면16

