



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0111517
(43) 공개일자 2015년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0034753
(22) 출원일자 2014년03월25일
심사청구일자 2014년03월25일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 (신당동)
(72) 발명자
이창섭
대구 달서구 조암남로10길 21, 104동 1001호 (월성동, 월성자이아파트)
남기목
대구 동구 둔산로2길 2-2, 4동 301호 (방촌동, 웨리리타운)
(74) 대리인
김일환

전체 청구항 수 : 총 10 항

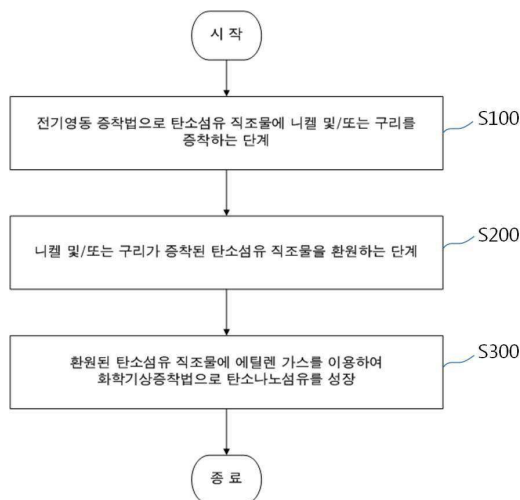
(54) 발명의 명칭 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법 및 그 방법으로 제조된 탄소나노섬유

(57) 요약

본 발명은 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법에 관한 것으로, (a) 양극을 카본전극으로 하고 음극을 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)로 하는 전기영동 증착법으로 상기 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 니켈(Ni) 및 구리(Cu)를 촉매를 증착하는 단계; (b) 상기 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 촉매가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)을 환원시키는 단계; 및 (c) 상기 환원된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 에틸렌 가스를 이용하여 화학기상증착법(CVD)으로 탄소나노섬유를 성장시키는 단계를 포함한다.

이와 같이, 본 발명은 전기영동 증착법을 통해 촉매 금속 증착을 용이하게 제어하고, 탄소나노섬유의 직경 및 형태를 용이하게 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 균일하고 비표면적이 큰 탄소나노섬유를 성장시킬 수 있는 방법 및 그 방법으로 제조된 탄소나노섬유를 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012026209

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 전이금속 촉매를 기반으로 한 탄소나노섬유의 합성 및 전극재료로의 응용

기 여 율 1/1

주관기관 계명대학교 산학협력단

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 양극을 카본전극으로 하고 음극을 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)로 하는 전기영동 증착법으로 상기 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 니켈(Ni) 및 구리(Cu)를 촉매를 증착하는 단계;
- (b) 상기 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 촉매가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)을 환원시키는 단계; 및
- (c) 상기 환원된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 에틸렌 가스를 이용하여 화학기상증착법(CVD)으로 탄소나노섬유를 성장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

니켈-구리 혼합 수용액에서 상기 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 니켈(Ni)을 증착시키는 단계인 것을 특징으로 하는 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

구리를 상기 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 증착시키는 단계; 및

니켈 수용액에서 상기 구리가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 니켈을 증착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

0.025M의 Nickel(II) Acetate tetrahydrate 와 0.001M의 Copper(II) Acetate monohydrate를 혼합한 수용액에 탄소나노섬유 직조물(C-fiber textiles)을 담그고, 전압을 5V, 8V 및 11V로 변화를 주며 5분 동안 증착시키는 것을 특징으로 하는 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 니켈의 증착은,

0.001M의 Copper(II) Acetate monohydrate 수용액에 상기 구리가 증착된 탄소나노섬유 직조물(C-fiber textiles)에서 니켈을 10분간 증착시킨 후, Nickel(II) Acetate tetrahydrate 수용액에 담그어 8V 전압에서 10 내지 20분 증착하는 것을 특징으로 하는 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

상기 탄소나노섬유의 성장은 튜브 퍼니스에서 반응을 진행하고, 유량조절기(MFC)를 이용하여 상기 에틸렌 가스와 함께 수소가스를 흘려주는 것을 특징으로 하는 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

반응기의 튜브 로(furnace tube)에 상기 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 촉매가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles) 투입시키고, 12℃/분 속도로 700℃까지 가열하며 질소(N₂) 기체를 흘려주는 단계; 및

2시간 동안 20%의 수소가 포함된 질소 가스를 상기 반응기에 흘려주는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (c) 단계는,

수평 석영관 반응장치에서 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 성장시키는 단계인 것을 특징으로 하는 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

환원과정 후에 남아있는 수산화기를 제거하기 위해 수소(H₂) 가스를 사용하고,

반응의 안정화를 위해 질소(N₂) 가스를 사용하는 것을 특징으로 하는 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법.

청구항 10

제7항의 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 탄소나노섬유.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 탄소나노섬유 성장방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기영동증착방법을 이용하여 니켈-구리 촉매기반의 탄소나노섬유 성장방법 및 그 방법으로 제조된 탄소나노섬유에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 현재의 많은 기업과 과학자들은 탄소에 많은 관심을 가지고 있다. 이는 미래 산업을 선도할 혁신적인 소재로 각광받고 있기 때문이다. 탄소 소재는 무한한 가능성을 가지고 있는데, 이는 한 가지 특성에만 얽매이지 않고 여러 분야에서 고르게 사용될 수 있으며 소재의 융합 및 복합재료로 사용되어 개별 소재의 기능상 단점을 보완할 수 있기 때문이다. 또한 지구 온난화에 따른 환경 이슈와 연계된 에너지 효율화 기술 개발에 있어 탄소는 필수 소재이기 때문이다. 이러한 탄소 소재 중 현재 탄소나노섬유에 대한 관심도는 더욱 높아지고 있는 추세이다.
- [0003] 일반적으로 탄소나노섬유란 탄소성분이 90% 이상인 1 μ m미만의 직경을 갖고 있는 섬유상의 물질을 뜻하며, 성장된 탄소나노섬유는 sp, sp², sp³ 혼성 결합을 하고 있기 때문에 내열성, 화학적 안정성, 높은 전기전도도, 기계적 강도, 높은 비표면적과 함께 유연성, 고강도, 고탄성을 지니고 있어 수소저장물질, 전자파 차폐제, 연료전지, 이차전지의 소재부터 생체재료에 이르기까지 다양한 분야로의 적용이 가능하다.
- [0004] 탄소나노섬유를 합성하는 방법에는 여러가지가 있다. 그 중 전기방사법, 화학기상증착법, 레이저법 등을 가장 많이 사용하고 있으며, 저렴한 가격으로 탄소나노섬유를 성장시킬수 있고 장비의 설치도 용이한 화학기상증착법(CVD)으로 탄소나노섬유를 성장시키는 연구가 많이 이루어지고 있다. 이 화학기상증착법은 고온의 반응로 안에서 탄화수소를 열분해하여 탄소나노섬유를 성장시키는 방법으로 촉매는 전이금속을 사용하게 된다. 그러므로, 이러한 화학기상증착(CVD) 과정을 거치기 위해서는 열분해에 사용될 촉매의 제조가 중요하고 그 금속 촉매의 선택이 매우 신중해야 하는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2012-0023661호(공개일자: 2013년03월13일)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 상술한 과제를 해결하고자 하는 본 발명의 과제는 쉽고 간단하며 비교적 저렴한 비용으로 탄소나노섬유를 제조할 수 있고, 탄소나노섬유의 직경 및 형태를 용이하게 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 균일하고 비표면적이 큰 탄소나노섬유를 성장시킬 수 있는 방법 및 그 방법으로 제조된 탄소나노섬유를 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상술한 과제를 해결하고자 하는 본 발명의 제1 특징은 (a) 양극을 카본전극으로 하고 음극을 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)로 하는 전기영동 증착법으로 상기 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 니켈(Ni) 및 구리(Cu)를 촉매를 증착하는 단계; (b) 상기 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 촉매가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)을 환원시키는 단계; 및 (c) 상기 환원된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 에틸렌 가스를 이용하여 화학기상증착법(CVD)으로 탄소나노섬유를 성장시키는 단계를 포함한다.
- [0008] 여기서, 상기 (a) 단계는, 니켈-구리 혼합 수용액에서 상기 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 니켈(Ni)을 증착시키는 단계인 것이 바람직하고, 상기 (a) 단계는, 구리를 상기 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 증착시키는 단계; 및 니켈 수용액에서 상기 구리가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 니켈을 증착하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0009] 또한, 바람직하게는 0.025M의 Nickel(II) Acetate tetrahydrate 와 0.001M의 Copper(II) Acetate monohydrate 를 혼합한 수용액에 탄소나노섬유 직조물(C-fiber textiles)을 담그고, 전압을 5V, 8V 및 11V로 변화를 주며 5분 동안 증착시키는 것이 것일 수 있고, 상기 니켈의 증착은, 0.001M의 Copper(II) Acetate monohydrate 수용액에 상기 구리가 증착된 탄소나노섬유 직조물(C-fiber textiles)에서 니켈을 10분간 증착시킨 후, Nickel(II) Acetate tetrahydrate 수용액에 담그어 8V 전압에서 10 내지 20분 증착하는 것일 수 있다.
- [0010] 더하여, 상기 (b) 단계는, 상기 탄소나노섬유의 성장은 튜브 퍼니스에서 반응을 진행하고, 유량조절기(MFC)를 이용하여 상기 에틸렌 가스와 함께 수소가스를 흘려주는 것이 바람직하고, 상기 (b) 단계는, 반응기의 튜브 로

(furnace tube)에 상기 상기 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 촉매가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles) 투입시키고, 12℃/분 속도로 700℃까지 가열하며 질소(N₂) 기체를 흘려주는 단계; 및 2시간 동안 20%의 수소가 포함된 질소 가스를 상기 반응기에 흘려주는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0011] 또한, 상기 (c) 단계는, 수평 석영관 반응장치에서 화학기상증착법으로 탄소나노섬유를 성장시키는 단계인 것이 바람직하고, 상기 (c) 단계에서, 환원과정 후에 남아있는 수산화기를 제거하기 위해 수소(H₂) 가스를 사용하고, 반응의 안정화를 위해 질소(N₂) 가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0012] 그리고 본 발명의 제2 특징은 상술한 방법으로 제조된 탄소나노섬유를 특징으로 한다.

발명의 효과

[0013] 이와 같이, 본 발명은 전기영동 증착법을 통해 촉매 금속 증착을 용이하게 제어하고, 탄소나노섬유의 직경 및 형태를 용이하게 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 균일하고 비표면적이 큰 탄소나노섬유를 성장시킬 수 있는 방법을 제공한다.

[0014] 또한, 결정성이 우수한 촉매를 이용하여 sp² 혼성결합의 비가 더 높은 탄소나노섬유 제조할 수 있고, 별도의 산 처리 과정을 거치지 않고도 표면에 산소 작용기가 포함된 탄소나노섬유가 성장시킬 수 있는 방법 및 그 방법을 이용한 탄소나노섬유를 제공한다.

[0015] 또한, 종래의 무전해도금에 비해 선험성화과정이나 복잡한 용액조성이 필요 없으므로 쉽고 간단하며 비교적 저렴한 비용으로 탄소나노섬유를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법의 흐름을 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유 성장방법에서 촉매의 증착에 사용되는 전기영동 증착 장치의 모식도이고,

도 3은 Ni 수용액에서 증착 시간을 5 min으로 하여 전압 (a) 5 V (b) 8 V (c) 11 V에서 증착된 촉매의 SEM 사진이고,

도 4는 Ni-Cu 혼합 용액에서 증착 시간을 5 분으로 하여 전압을 (a) 5 V, (b) 8 V, (c) 11 V로 변화시켜가며 측정한 SEM 사진이고,

도 5는 Cu가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 전압을 8V로 하고 증착 시간을 (a) 10 min (b) 20 min으로 달리하여 Ni을 증착한 기관의 SEM 사진이고,

도 6은 Ni 수용액에서 증착 시간을 5 분으로 하고 전압을 (a) 5 V (b) 8 V (c) 11 V로 증가시켜가며 측정한 EDS 결과이고,

도 7은 Ni-Cu 혼합 용액에서 증착 시간을 5 분으로 하고 전압을 (a) 5 V (b) 8 V (c) 11 V로 증가시켜가며 측정한 EDS 결과이고,

도 8은 Cu가 선 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 전압을 8 V로 하고 증착 시간을 각각 (a) 10 min (b) 20 min로 달리하여 Ni 촉매를 증착한 기관에 대한 EDS 결과이고,

도 9는 Ni만을 촉매로 사용하여 성장시킨 탄소나노섬유에 대한 SEM 사진이고,

도 10은 Ni-Cu 혼합 용액에서 제조된 촉매에서 성장된 탄소나노섬유에 대한 SEM 사진이고,

도 11은 Cu 가 선증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 Ni을 증착시킨 촉매에서 성장한 탄소나노섬유에 대한 SEM 사진이고,

도 12은 세 가지 조건에서 증착시킨 기관에서 성장시킨 탄소나노섬유의 Raman 분석 결과이고,

도 13은 세 가지 다른 증착 조건에서 제조한 기관(substrates) 상에서 성장한 탄소나노섬유의 XRD 분석 결과이고,

도 14는 세 가지 다른 증착 조건에서 제조한 기판(substrates) 상에서 성장한 탄소나노섬유의 XPS 분석 결과이고,

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 통해 설명될 것이다. 그러나 본 발명은 여기에서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 본 실시예들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

도면들에 있어서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니며 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소를 나타낸다.

본 명세서에서 "및/또는"이란 표현은 전후에 나열된 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용된다. 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 또한, 명세서에서 사용되는 "포함한다" 또는 "포함하는"으로 언급된 구성요소, 단계, 동작 및 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작, 소자 및 장치의 존재 또는 추가를 의미한다.

이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전기영동 증착법을 이용한 니켈/구리 촉매기반 탄소나노섬유 성장방법의 흐름을 나타낸 도면이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 탄소나노섬유 성장방법은, (a) 양극을 카본전극으로 하고 음극을 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)로 하는 전기영동 증착법으로 상기 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 니켈(Ni) 및/또는 구리(Cu)를 촉매를 증착하는 단계(S100); (b) 상기 니켈(Ni) 및/또는 구리(Cu) 촉매가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)을 환원시키는 단계(S200); 및 (c) 상기 환원된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 에틸렌 가스를 이용하여 화학기상증착법(CVD)으로 탄소나노섬유를 성장시키는 단계(S300)를 포함한다.

이처럼, 본 발명의 실시예는 전기영동증착법에 의해 니켈(Ni)촉매와 니켈-구리(Ni-Cu) 촉매를 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 증착시키고, 또한 조촉매인 구리(Cu)가 선 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 니켈(Ni)을 증착시키는 세 가지 방법으로 기판(substrate)을 제조한 후, 이 기판(substrate)상에 에틸렌(Ethylene) 가스를 탄소원으로 하여 화학기상증착법(CVD)으로 탄소나노섬유를 성장시키는 방법을 제안한다.

시약 및 재료

본 발명의 실시예에서 사용한 시약 및 가스를 [표 1] 및 [표 2]에 나타내었다. 기판으로 사용된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)은 독일의 SGL Carbon group에서 구입하여 사용하였다.

표 1

Reagents	Molecular formula	Specification	Manufacturer
C-fiber textiles	C		SGL Carbon Group, Germany
Nickel(II) Acetate tetrahydrate	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	97%	DUKSAN, Korea
Copper(II) Acetate monohydrate	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98%	DUKSAN, Korea
Nitric acid	HNO_3	65%	DUKSAN, Korea

표 2

Gas	Molecular formula	Specification	Manufacturer
N ₂ gas	N ₂	99%	KOREA Standard gas
H ₂ gas	H ₂	20%	KOREA Standard gas
Ethylene gas	C ₂ H ₂	20%	KOREA Standard gas

촉매의 증착(S100)

본 발명의 실시예에서는 전기영동 증착으로 니켈 및 구리 촉매를 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 증착하였으며, 그 장치도를 도 2에 나타내었다. 전기영동 증착에서는 양극으로 탄소 전극(Carbon electrode)을, 음극으로는 탄소섬유 직조물을 사용하였고, 극간 간격은 85mm로 하였다. 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 수행한 촉매의 증착은 세 가지 조건으로 실험을 진행하였다. 첫 번째는 니켈 수용액에서 탄소섬유 직조물(C-fiber textile) 위에 니켈을 증착시켰으며, 두 번째로 니켈-구리 혼합 수용액에서 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 니켈과 구리를 증착시켰고, 세 번째로 구리를 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 선 증착시킨 후, 니켈 수용액에서 구리가 증착된 탄소섬유 직조(C-fiber textiles)물 위에 니켈을 증착시켰다.

니켈 수용액에서 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 수행한 촉매 증착은 0.025 M의 Nickel(II) Acetate tetrahydrate 수용액에서 5 min동안 증착하였으며, 증착 전압을 5, 8 및 11 V로 변화를 주어 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 증착시켰다. Ni-Cu 혼합 용액에서의 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 수행한 촉매 증착은 0.025M의 Nickel(II) Acetate tetrahydrate와 0.001M의 Copper(II) Acetate monohydrate를 혼합한 수용액에 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)을 담그고 전압을 5, 8 및 11 V로 변화를 주며 5 분(min)동안 증착시켰다. Ni수용액에서 Cu가 선증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에서의 Ni 증착은 0.001M의 Copper(II) Acetate monohydrate 수용액에서 증착 전압 8V 로 10 분간 증착시킨 후, Nickel(II) Acetate tetrahydrate 수용액에 담그어 8V 전압에서 증착 시간을 각각 10 분과 20 분으로 하여 기판(substrate)을 제조하였다.

환원(S200)

탄소섬유 직조물(C-fiber textiles) 표면에 부착된 철 수산화물과 산화물을 원자 상태의 니켈과 구리로 전환하기 위하여, 튜브 로에서 환원을 하였다. 수소 및 질소의 혼합 기체를 환원과정에 사용하였으며, 반응기체의 유량은 MFC(유량조절기)로 조절하였다. 반응온도는 분당 12 °C의 속도로 상승시켰으며 700 °C까지 온도가 상승할 동안은 순수한 질소 기체만을 흘려주었다. 온도가 700 °C에 도달한 후에는 2 시간 동안 20%의 수소가 포함된 질소 가스를 함께 반응기에 함께 흘려주어 환원과정을 수행하였다.

탄소나노섬유의 성장(S300)

본 발명의 실시예에서 탄소나노섬유의 합성은 수평 석영관 반응장치에서 화학기상증착법으로 수행하였다. 반응장치는 금속발열체와 80 mm(직경)x1400 mm(길이)의 수평 석영 반응관으로 제작되었으며, 균일한 온도 분포를 얻기 위하여 3-영역(zone)으로 나누어 구성하였다.

반응 가스들의 유량은 전자식 MFC(Mass Flow Controller)로 조절하였으며, 탄소나노섬유를 성장시키기 위한 탄소원으로는 에틸렌 가스(C₂H₄)를 사용하였고, 환원과정 후에 남아있는 수산화기를 제거하기 위하여 수소 가스를, 반응의 안정화를 위해 질소를 사용하였다. 합성반응 조건은 다음과 같다.

촉매가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)을 반응로에 투입한 후 질소분위기를 유지하며 10 °C/min로 승온시켰다. 반응온도가 700 °C 에 도달하면 30분간 분위기를 유지한 후 에틸렌 가스와 수소가스를 3시간 동안 통과시켜 주고, 반응이 끝난 후 즉시 에틸렌과 수소가스를 차단하였다. 그 다음 질소가스를 흘려주어 반응로 분위기를 불활성으로 유지하며 10 °C/min로 상온까지 냉각하였다.

[0036] 이처럼 본 발명의 실시예에서 사용되는 화학기상증착법(CVD method) hydrocarbon 가스를 촉매상에서 고온으로 열분해하여 탄소나노섬유를 제조하는 방식으로 비교적 빠른 시간 안에 탄소나노섬유를 제조 할 수 있으며, 생산 단가가 저렴하다는 장점을 가지고 있다.

[0037] **분석 방법**

[0038] 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S-4800)으로 전압과 촉매에 따른 기판(substrates) 표면에서 촉매의 증착 상태 및 탄소나노섬유의 성장을 관찰하였다. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS, Thermo ARL, ARL-3460)로 표면에 증착된 두 가지 촉매의 양과 조성을 분석하였다. BET (Quantachrome, Quadrasorb) 측정을 통해 성장한 탄소나노섬유의 비표면적을 조사하였다. Raman spectroscopy (Horiba Jobin Yvon, LabRAM HR-800) 를 사용하여 G-band와 D-band 의 세기 비 및 탄소나노섬유의 결정성을 분석 하였다. X-선 회절(XRD, PANalytical, X'pert PRO-MPD) 분석을 통해 촉매와 탄소나노섬유의 결정성을 조사하였다. X-선 광전자분광법(XPS, Thermo Fisher Scientific, Multilab-2000) 를 통해 탄소의 결합에너지를 측정하여 결합 양상을 분석하였다.

[0039] **결과 및 분석**

[0040] **촉매의 SEM 사진**

[0041] 전기영동증착법으로 전압을 변화시켜가며 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 Ni, Ni-Cu 및 Ni/Cu 촉매를 증착시켰다. Ni/Cu system을 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles) 상에 도입한 이유는 Cu의 self diffusion coefficient가 $3.05 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 Ni의 self diffusion coefficient 인 $2.88 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 보다 높기 때문에 간단한 열처리로 Cu원자가 외각의 Ni 층으로 확산함으로써 Ni 및 Ni-Cu 촉매 system과는 성장되는 탄소나노섬유의 특성이 다를 것으로 기대하였기 때문이다.

[0042] 도 3은 Ni 수용액에서 증착 시간을 5 min으로 하여 전압 (a) 5 V (b) 8 V (c) 11 V에서 증착된 촉매의 SEM 사진이다. 도 3에 나타난 바와 같이, (a) 5 V에서 수행한 Ni 촉매의 증착에서는 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)상에 미량의 Ni 입자가 증착된 것이 관찰되었으며, (b) 8 V에서는 전압 상승에 따라 Ni 촉매 입자의 증착량이 증가하는 것을 알 수 있었고, (c) 11 V에 이르러서는 과량의 Ni이 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 증착된 것을 확인할 수 있었다.

[0043] 도 4는 Ni-Cu 혼합 용액에서 증착 시간을 5 분으로 하여 전압을 (a) 5 V, (b) 8 V, (c) 11 V로 변화시켜가며 측정한 SEM 사진이다. 도 4에 나타난 바와 같이, 전압이 증가함에 따라 Ni-Cu 입자의 증착량이 증가함을 알 수 있었으며, (c) 11V에 이르러서는 과량의 Ni 촉매가 탄소섬유 직조물(C-fiber textile)에 증착되면서 부분적인 균열이 관찰되었다.

[0044] 도 5는 Cu가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 전압을 8V로 하고 증착 시간을 (a) 10 min (b) 20 min으로 달리하여 Ni을 증착한 기판의 SEM 사진이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 1차로 증착된 Cu 촉매 층 위에 입자 형태로 Ni 촉매가 증착된 것을 확인할 수 있었으며, 증착 시간이 길어짐에 따라 증착된 입자들이 증가하는 것으로 나타났다.

[0045] **촉매의 EDS**

[0046] 증착된 촉매의 함량을 분석하기 위하여 EDS측정을 하였다. 도 6은 Ni 수용액에서 증착 시간을 5 분으로 하고 전압을 (a) 5 V (b) 8 V (c) 11 V로 증가시켜가며 측정한 EDS 결과이다. 도 6에 나타난 바와 같이, 전압이 상승함에 따라 증착된 Ni 함량이 증가하였다.

[0047] 도 7은 Ni-Cu 혼합 용액에서 증착 시간을 5 분으로 하고 전압을 (a) 5 V (b) 8 V (c) 11 V로 증가시켜가며 측정한 EDS 결과이다. 도 7에 나타난 바와 같이, 증착 전압이 증가할수록 Cu의 함량이 감소하고 Ni의 함량이 증가

함을 알 수 있었다.

[0048]

도 8은 Cu가 선 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 전압을 8 V로 하고 증착 시간을 각각 (a) 10 min (b) 20 min로 달리하여 Ni 촉매를 증착한 기관에 대한 EDS 결과이다. 도 8에 나타난 바와 같이, 증착 시간이 증가함에 따라 Ni의 함량이 증가하고 Cu의 함량이 감소함을 알 수 있었다. 위의 세 가지 증착 조건에서 얻은 EDS 결과를 [표 3]에 정리하였다.

표 3

Name	Voltage (V)	Time (min)	C (at%)	O(at%)	Ni(at%)	Cu(at%)
1) Ni	5	5	90.22	8.87	0.91	0
	8		82.78	10.15	7.06	0
	11		57.20	12.82	29.97	0
1) Ni-Cu	5	5	84.61	12.91	1.29	1.19
	8		80.57	14.35	4.79	0.29
	11		49.42	38.39	11.77	0.43
1) Ni/Cu	8	10	54.95	33.30	10.84	0.91
	8	20	57.35	30.27	12.10	0.28

[0049]

[0050]

위의 세 가지 조건에 따라 촉매를 제조하여 탄소나노섬유를 성장 시킨 후 성장상태를 알아 보기 위해 SEM images를 관찰하였다. 도 9는 Ni만을 촉매로 사용하여 성장시킨 탄소나노섬유에 대한 SEM 사진이다. 도 9에 나타난 바와 같이, 증착 전압과는 무관하게 Y-shaped의 탄소나노섬유가 성장되었으며, (b) 8V, 5분에서는 평균직경이 40 nm인 (a)와 (c)에 비해 비교적 균일하고 곧은 모양의 탄소나노섬유가 성장되었다.

[0051]

도 10은 Ni-Cu 혼합 용액에서 제조된 촉매에서 성장된 탄소나노섬유에 대한 SEM 사진이다. 도 10에 나타난 바와 같이, (b)와 (c)에서는 탄소나노섬유의 표면이 고르지 못한 hydrocarbon cluster 형태의 탄소나노섬유가 성장하였으나, (a) 5 V에서는 도 9와 비슷한 Y 형태의 탄소나노섬유로 성장하였으며, 평균직경이 300 nm 로 훨씬 큰 탄소나노섬유가 성장하였다. 도 9에서의 탄소나노섬유의 성장은 탄소나노섬유가 자라면서 촉매가 두 개의 구간으로 분리되어 성장해나가는 일종의 branch와 같은 Y 형태 탄소나노섬유라 한다면, 도 10의 (a)에서 성장한 탄소나노섬유는 하나의 촉매에서 다 방향으로 성장한 Y 형태의 탄소나노섬유(CNF)가 관찰되었으며, 이는 성장된 탄소나노섬유의 평균 직경의 차이에서도 볼 수 있듯이 형성된 촉매의 크기와도 관련이 있는 것으로 보인다.

[0052]

도 11은 Cu 가 선증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 Ni을 증착시킨 촉매에서 성장한 탄소나노섬유에 대한 SEM 사진이다. 도 11에 나타난 바와 같이, 증착 시간에 무관하게 Y 형태 타입의 탄소나노섬유는 관찰되지 않았으나, (b) 8 V, 20 분 조건에서는 평균직경이 33nm 로서 상대적으로 적으며 균일한 직경을 가진 꼬인 형태의 탄소나노섬유의 성장이 관찰되었다. 이는 촉매 입자의 증착 양상과 Cu의 도입이 탄소나노섬유의 성장 메커니즘에 영향을 주었기 때문이라 사료 된다.

[0053]

BET

[0054]

본 발명의 실시예에 따라 제조된 탄소나노섬유의 specific surface area를 조사하기 위하여 N₂ sorption 측정을 하였으며 측정 결과를 [표 4]에 나타내었다. BET 측정은 1) Ni 수용액에서는 전압을 8 V, 증착 시간을 5 분으로 하였으며, 2) Ni-Cu 혼합용액에서는 전압을 5 V, 증착 시간을 5 분으로 하였고, 그리고 3) Cu가 선증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles) 위에 Ni을 증착한 경우는 전압을 8 V, 증착 시간을 20 분으로 하여 탄소나노섬

유를 성장시킨 기판(substrate)에 대하여 수행하였다. 아래의 [표 4]에서 나타낸 바와 같이, 3) Ni/Cu의 경우에서 성장시킨 탄소나노섬유의 비표면적이 가장 크게 나타났다. 이는 도 11의 (b) SEM 결과에서 나타낸 바와 같이, 탄소나노섬유의 직경이 가장 균일하고 일정하기 때문이라고 판단된다.

표 4

Name	Voltage (V)	Time (min)	Surface Area (m ² /g)
Ni	8	5	20
Ni-Cu	5	5	44
Ni/Cu	8	20	57

Raman

도 12에 세 가지 조건; (a) Ni용액에서 8 V, 5 min, (b) Ni-Cu 혼합용액에 5 V, 5 분, (c) Cu가 선 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textile) 위에 Ni를 5V에서 20 min 동안 증착시킨 기판에서 성장시킨 탄소나노섬유의 Raman 분석 결과를 나타내었다. 도 12에 나타낸 바와 같이, 1350cm⁻¹부근에서 나타나는 D-band는 disordered graphite에 의한 것이며, 1590 cm⁻¹부근에서 나타나는 G-band는 ordered graphite에 의한 것이다. D-band는 sp³ 혼성결합을 한 탄소나노섬유 외의 불순물이나 graphite의 구조적 결함을 의미하며, G-band 는 sp² 혼성결합을 한 흑연 결정체로 흑연화된 탄소나노섬유를 의미한다.

D-band/G-band의 세기 비의 증가는 D-band의 증가로 탄소나노섬유에 불순물이나 구조적 결함이 높다는 것을 의미하며, 이것은 탄소나노섬유의 결정화도가 낮다는 것을 의미한다. 도 12 (a)의 G-band의 세기가 (b)와 (c)에 비해 낮으며D-band/G-band의 세기 비는 0.94로 (b) 0.80 와 (c) 0.83에 비해 높은 것을 알 수 있다. (b)와 (c)에서의 D-band/G-band 세기 비는 거의 비슷하게 나타났으며, (a)의 D-band/G-band 세기 비 보다 낮은 것을 볼 수 있는데, 이는 (b)와 (c)의 결정화도가 높은 것을 의미하며, (a)보다 흑연화도가 높은 탄소나노섬유가 성장되었다는 것을 의미한다. 이로써 Cu가 결정화도가 높은 탄소나노섬유의 성장에 기여했다는 것을 알 수 있었다.

XRD

도 13에 위의 세 가지 다른 증착 조건에서 제조한 기판(substrates) 상에서 성장한 탄소나노섬유의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 도 13에서 나타난 바와 같이, X-ray 패턴에는 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 증착된 Ni 과 탄소나노섬유의 Carbon 피크만을 확인할 수 있었다. (b) Ni-Cu 혼합 용액에서 증착시킨 촉매의 intensity와 (c) Ni/Cu 시스템에서의 intensity가 (a) Ni 용액에서 증착시킨 촉매의 intensity 보다 더 높게 나타났다. 여기서 co-촉매인 Cu가 도입됨으로써 Ni의 결정성과 촉매효과가 더욱 상승하였으며, 이로 인해 결정성이 상대적으로 높은 탄소나노섬유의 성장이 이루어진 것으로 볼 수 있는데, 이는 Raman spectra에서 나타난 D-band/G-band 비의 결과에서도 확인할 수 있다. (c) Ni/Cu system은 (a), (b)의 경우 보다 향상된 촉매의 결정성을 보이는데, 이는 Cu가 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)위에 먼저 증착되어 안정한 촉매 금속층을 형성했기 때문에 후증착된 Ni이 균일한 bulk phase를 유지할 수 있었기 때문이라 판단된다. (b)와 (c)의 경우, 형성된 촉매 층에서는 결정성의 차이를 보이지만 성장한 탄소나노섬유에서는 상당히 유사한 결정성을 보였다.

XPS

세 가지 다른 조건에서 증착된 촉매 위에서 성장된 탄소나노섬유의 화학적 결합 구조, 원소의 조성 및 표면의 기능기를 조사하기 위하여 XPS 분석을 수행하였으며, 이를 도 14에 나타내었다. 세 가지 다른 기판(substrates)위에서 CVD를 통해 성장시킨 탄소나노섬유에 대하여 280 ~ 299 eV범위에서 C1s 의 결합에너지를 측정하였다. 도

14에 나타난 바와 같이, 도 14의 (a)에서 관찰된 284.9 eV와 285.9 eV 봉우리는 탄소의 sp^2 와 sp^3 혼성결합을 나타내고 다른 기능기의 결과는 나타나지 않았다.

반면에 도 14의 (b)에서 관찰된 287.9 eV 및 290.3 eV에서의 peak는 sp^2 와 sp^3 는 물론 C=O와 COO의 결합의 존재를 의미한다. 세기가 감소하긴 하였지만 도 14의 (c)에서도 (b)에서 관찰되었던 C=O와 COO의 봉우리를 확인할 수 있었다. 이 결과들을 [표 4]에 정리하였다.

일반적으로 탄소나노섬유에 산소를 포함한 기능기를 도입하면 반응성이 뛰어나서 유기화합물이나 무기물질을 탄소나노섬유 표면에 부착하기 용이하게 하는데, 이는 탄소나노섬유/유-무기 복합소재 합성과정에서 중요한 항목이며, 별도의 산처리 과정을 거치지 않아도 산소 작용기가 도입되었음을 의미한다.

표 5

Element	Component	Name	Binding energy	Chemical bonding
C	CNFs	C1s Scan A	284.88~284.95	C-C(sp^2)
		C1s Scan B	285.99~286.37	C-C(sp^3)
		C1s Scan C	287.93~288.00	C=O
		C1s Scan D	290.31~290.32	COO

이처럼 본 발명은 세 가지 다른 증착 조건인 Ni 수용액, Ni-Cu 혼합 수용액, Cu가 선 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 Ni 수용액에서 전기영동증착으로 형성된 Ni/Cu/탄소섬유 직조물(C-fiber textiles) 시스템을 기판(substrate)으로 하여 N_2 , H_2 및 C_2H_2 혼합가스를 통과시켜 CVD로 탄소나노섬유를 성장시켰으며, 그 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 전압과 증착 시간이 증가함에 따라 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 증착되는 촉매 양이 증가하였으며, 전압이 상승함에 따라 Ni의 함량이 증가하고 Cu의 함량이 감소하였다.

2. Ni수용액에서 전압 8 V, 5 min 동안 증착시킨 촉매상에서 탄소나노섬유는 평균직경 40nm로 성장하였으며, 다른 전압에서 보다 균일한 가지 형태의 Y-shaped 탄소나노섬유가 성장되었다.

3. Ni-Cu 혼합용액에서 전압 5 V, 5 min 동안 증착시킨 촉매상에서 성장된 탄소나노섬유는 평균직경 300nm로 다방향성 Y 형태로 성장되었다.

4. Cu가 증착된 탄소섬유 직조물(C-fiber textile)에 Ni를 증착시킨 기판에서는 꼬인 형태의 평균 직경 33nm의 가장 균일한 탄소나노섬유가 성장되었으며, BET 결과에서도 비표면적값이 가장 큰 $57 \text{ m}^2/\text{g}$ 를 나타내었다.

5. XRD분석 결과, 촉매 증착 시 Ni 만 증착시킨 경우보다 Cu가 포함된 촉매 시스템에서 보다 결정성이 높은 촉매가 탄소섬유 직조물(C-fiber textiles)에 증착되었다.

6. Raman 분석 결과, Ni-Cu 및 Ni/Cu bimetallic 촉매 s에서 성장된 탄소나노섬유의 D-band/G-band의 세기 비가 Ni 단일 촉매계보다 0.80 및 0.83로 낮았으며, sp^2 혼성결합의 비가 더 높은 탄소나노섬유가 성장되었다.

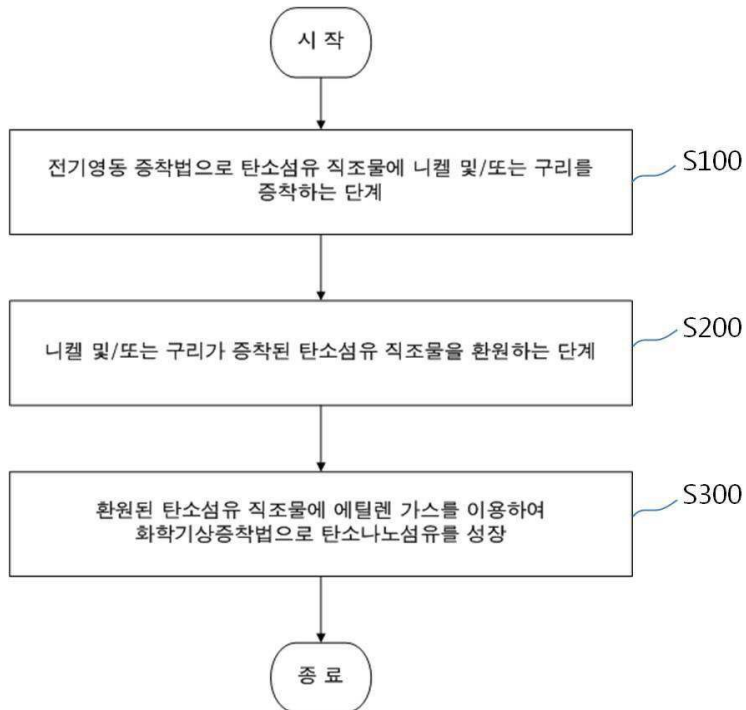
7. XPS 분석 결과, Cu가 포함된 촉매 시스템에서 성장한 탄소나노섬유에서 별도의 산처리 과정을 거치지 않고도 표면에 산소 작용기가 포함된 탄소나노섬유가 성장되었다.

이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서

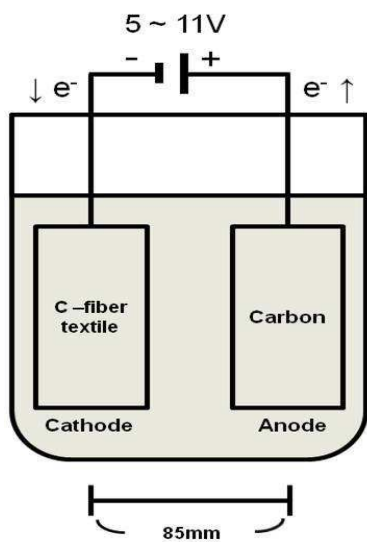
통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

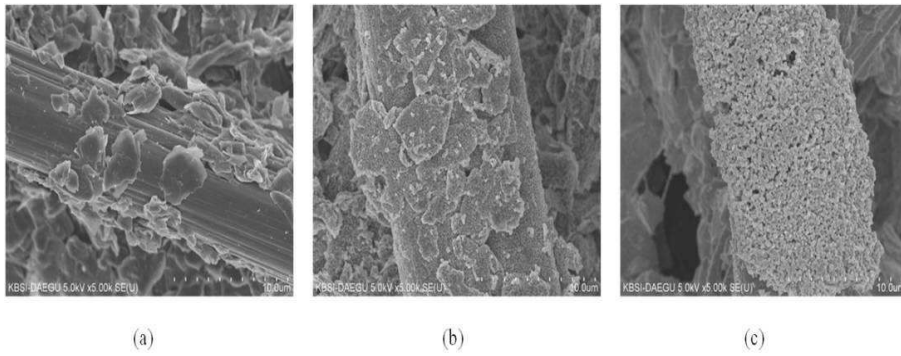
도면1



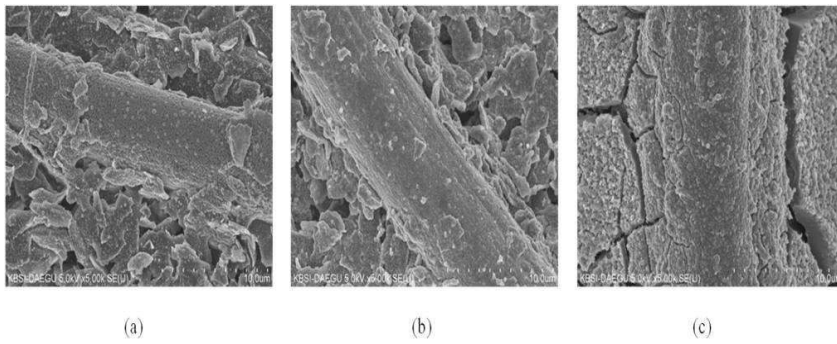
도면2



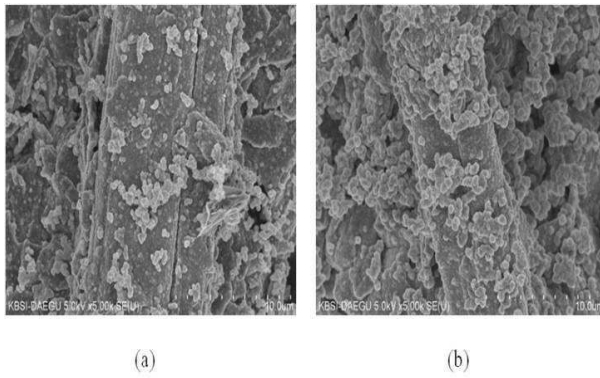
도면3



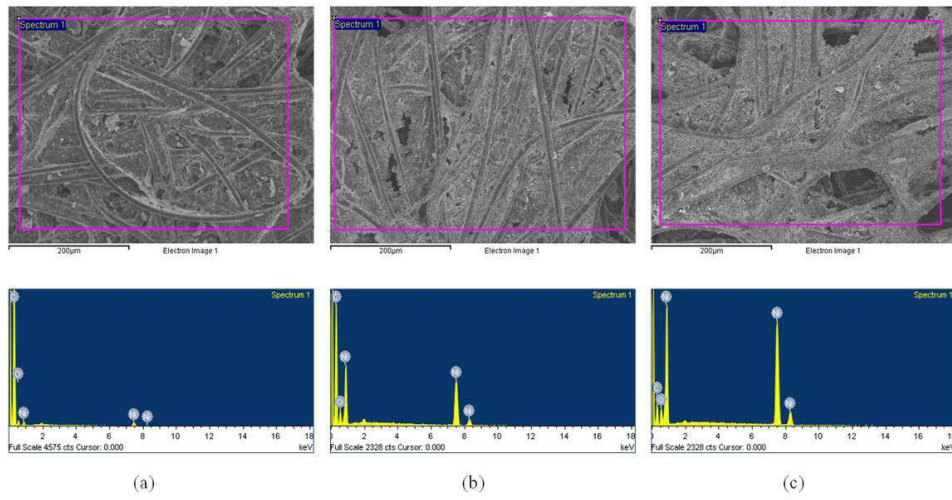
도면4



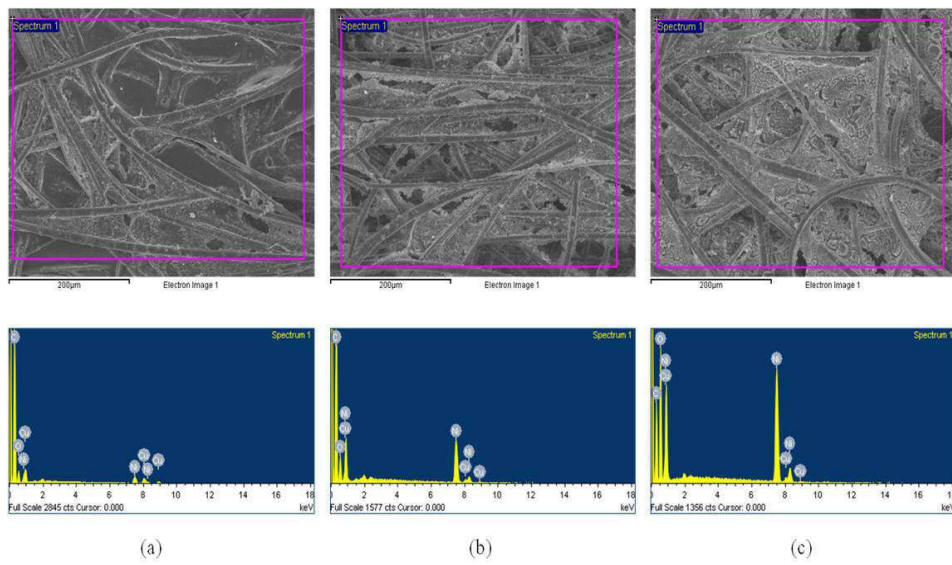
도면5



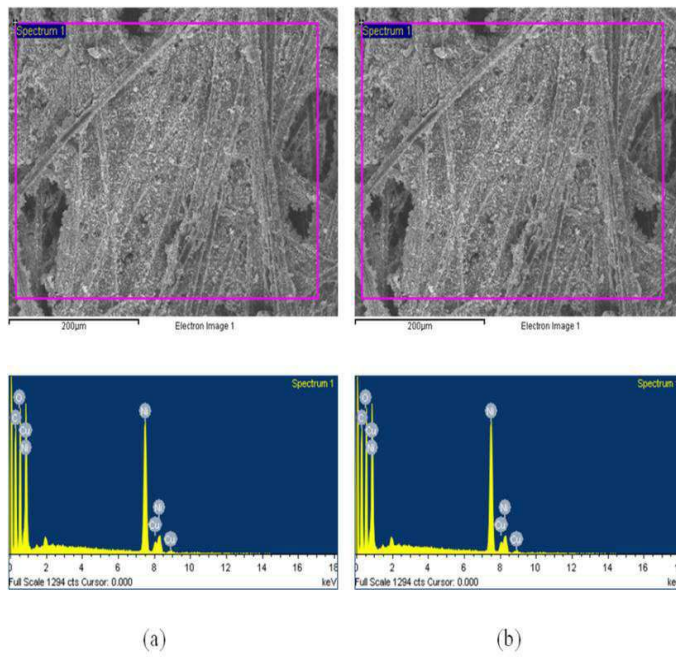
도면6



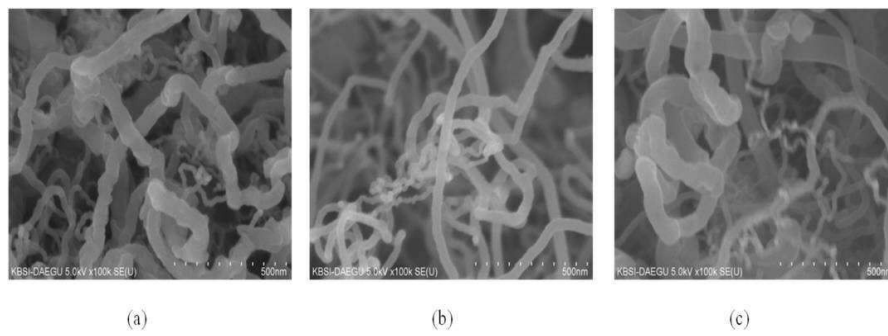
도면7



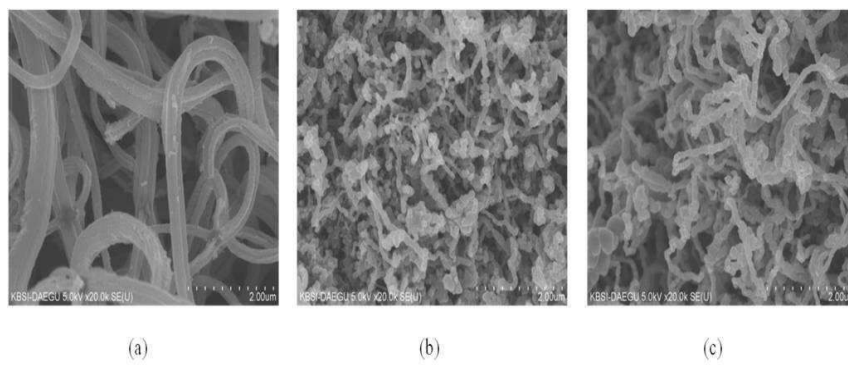
도면8



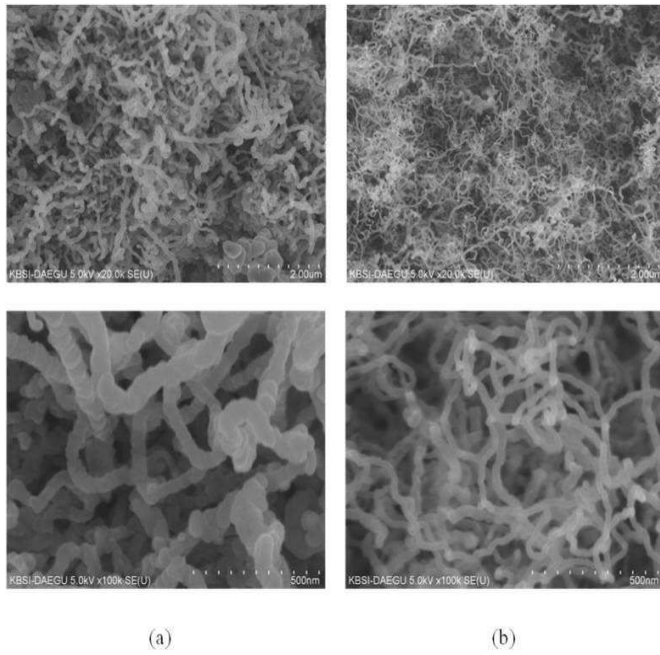
도면9



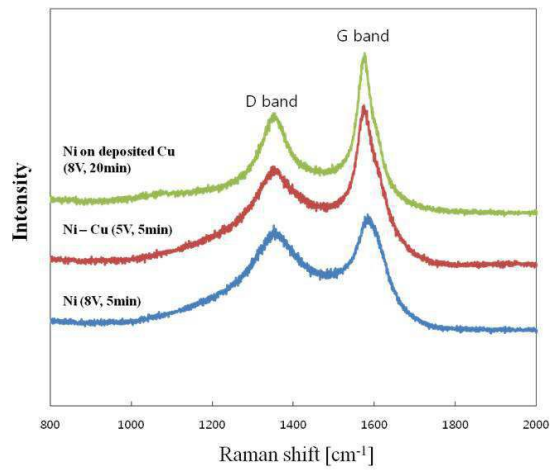
도면10



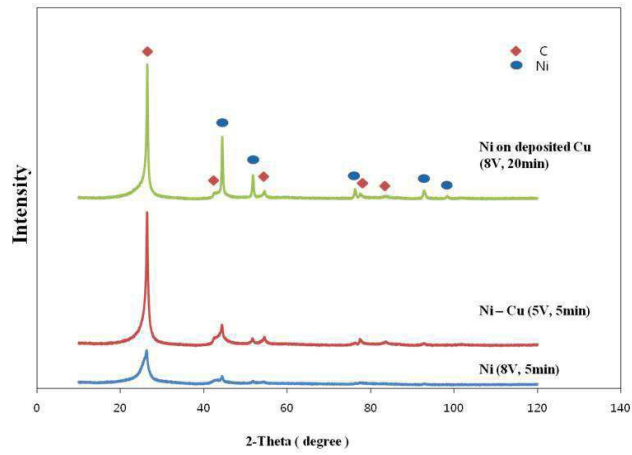
도면11



도면12



도면13



도면14

