



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0139688
(43) 공개일자 2022년10월17일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>D06M 13/50</i> (2006.01) <i>B01J 31/26</i> (2006.01)
 <i>B01J 35/00</i> (2006.01) <i>C25B 11/056</i> (2021.01)
 <i>D01D 10/02</i> (2006.01) <i>D01D 5/04</i> (2006.01)
 <i>D01D 5/06</i> (2006.01) <i>D01F 9/15</i> (2006.01)
 <i>D01F 9/155</i> (2006.01) <i>D01F 9/16</i> (2006.01)
 <i>D01F 9/22</i> (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 <i>D06M 13/50</i> (2013.01)
 <i>B01J 31/26</i> (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2021-0045953
 (22) 출원일자 2021년04월08일
 심사청구일자 2021년04월08일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 (72) 발명자
 채한기
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 김석진
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김중선, 이형석</p> |
|--|--|

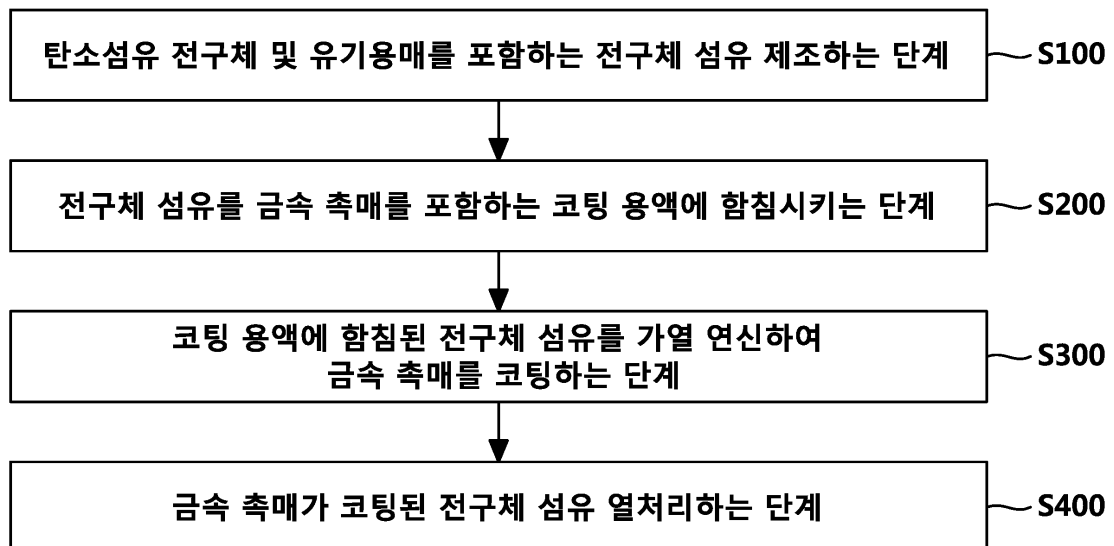
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 전극 제조용 탄소섬유

(57) 요약

본 발명은 탄소섬유 전구체 및 유기용매를 포함하는 전구체 섬유를 제조하는 단계; 상기 전구체 섬유를 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 포함하는 코팅 용액에 함침시키는 단계; 상기 코팅 용액에 함침된 상기 전구체 섬유를 가열 연신하여 상기 금속 촉매를 코팅하는 단계; 및 상기 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계를 포함한다. 본 발명에 의하면, 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 고분자 탄소섬유의 표면 상에 코팅하여 제조함에 따라, 형태학적으로 균일하고 우수한 기계적 물성 및 전기화학적 특성을 나타내는 탄소섬유를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/0033 (2013.01)
C25B 11/056 (2022.01)
D01D 10/02 (2013.01)
D01D 5/04 (2013.01)
D01D 5/06 (2013.01)
D01F 9/15 (2013.01)
D01F 9/155 (2013.01)
D01F 9/16 (2013.01)
D01F 9/22 (2013.01)

(72) 발명자

백중범

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이정은

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이가현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711117885
과제번호	2014R1A3A2069102
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	창의연구지원사업
연구과제명	차원조절 유기구조체 연구단
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711131031
과제번호	2021R1A2C2004404
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	탄소섬유 기반 고기능성 전기화학 촉매섬유 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

탄소섬유 전구체 및 유기용매를 포함하는 전구체 섬유를 제조하는 단계;

상기 전구체 섬유를 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 포함하는 코팅 용액에 함침시키는 단계;

상기 코팅 용액에 함침된 상기 전구체 섬유를 가열 연신하여 상기 금속 촉매를 코팅하는 단계; 및

상기 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계를 포함하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유 전구체는 물질량이 100,000 내지 750,000 g/mole인 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소섬유 전구체는 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 석유계/석탄계 탄화수소 잔류물 피치(Pitch), 셀룰로오스(Cellulose), 폴리아믹 산(Polyamic acid), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole, PBI) 및 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 단독 또는 2종 이상을 복합화한 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 DMF(Dimethylformamide), DMAc(Dimethylacetamide), DMSO(Dimethylsulfoxide), NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone) 및 메탄올(methanol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전구체 섬유를 제조하는 단계는 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 또는 습식 방사(Wet spinning)에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매는 메탈 클로라이드(X_aCl_b), 메탈 아세틸 아세토네이트($X_a(acac)_b$) 및 페리시안 화합물

$(X_aCN_b), X_aCl_b(NH_3)_c$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소 섬유 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 X는 알루미늄, 크로뮴, 철, 아연, 로듐, 금, 은, 인듐, 주석, 텅스텐, 오스뮴, 안티모니, 이리듐, 레늄, 구리, 코발트, 니켈, 루테튬 및 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매는 페난트롤린(phenanthroline), 올레이트(oleate), 디에틸트리아민(diethyl triamine) 및 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과 배위결합되는 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매는 상기 탄소섬유 전구체 100 중량부에 대해 0.1 내지 20 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 금속 촉매를 코팅하는 단계는 50 내지 300 °C의 범위 이내에서 가열 연신되는 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 불활성 기체는 헬륨, 질소, 아르곤, 네온 및 크립톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 기체인 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 200 내지 3000 °C의 범위 이내에서 열처리하여 상기 전구체 섬유를 탄화시키는 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 1200 내지 1800 °C의 범위 이내에서 열처리하여 상기 전구체 섬유를 탄화시키는 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 섬유 1 가닥 당 0.1 내지 10.0 MPa의 장력(Tension)을 가해 열처리하여 상기 전구체 섬유를 탄화시키는 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조되는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 전극 제조용 탄소섬유에 관한 것으로, 구체적으로 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 고분자 탄소섬유의 표면에 코팅하여 형태학적으로 균일하고 우수한 기계적 물성 및 전기화학적 특성을 갖는 탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 전극 제조용 탄소섬유에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기화학 반응은 전기 에너지를 활용하여 화학적 에너지로 변환하는 과정이라 할 수 있다. 물질 간의 전자 이동을 통해 화학반응(산화·환원 반응)이 일어나고, 에너지를 변환하고 저장하는 수단으로 이용되기 시작하면서 친환경 에너지 부흥과 함께 연료전지, 그린수소(수전해 수소) 생산, 이산화탄소 환원 등 탄소 에너지를 줄이려는 시도들이 많이 연구되고 있고, 실제로 상업화도 이루어지고 있다.

[0003] 이러한 배경 하에서, 종래에는 전기화학 반응의 에너지를 낮추기 위하여 금속 촉매를 사용하였고, 해당 금속으로써 백금을 이용하고 있었다. 그러나 백금 촉매는 과전압(이론적인 반응전압보다 추가적으로 가해진 전압 또는 소실 에너지의 발생을 의미함)이 낮고 반응속도가 빠른 고효율성을 가졌으나 귀금속이라 높게 형성된 가격대와 전해질에서의 낮은 내구성으로 점차 용해되어 나오는 한계가 있었다. 또한 높은 분산도에 반하여 시간이 지남에 따라 점차 응집되어 단일 나노 입자의 크기가 커짐에 따라 표면적이 비약적으로 감소해 성능이 크게 떨어지는 문제점도 있다.

[0004] 이러한 문제점을 극복하고자, 본 발명의 발명자들은 금속을 질소를 포함한 고분자에 담지해 질소와 루테튬 나노 입자 사이의 바인딩을 통해 분산도를 유지하고자 하였다. 또한 공정상 고가의 가격대가 형성될 수밖에 없으며 나노 스케일에 해당해 매크로 스케일의 추가적 지지체와의 바인딩을 고려해야하고 고유 내구도가 떨어지는 MOF(Metal-Organic Framework), 페로브스카이트, 그래핀, 탄소나노튜브 등의 나노 스케일 탄소 지지체가 아닌, 미터 스케일의 탄소섬유를 지지체로 활용하여 대량생산이 가능하고 가격 경쟁력을 갖추며 반영구적으로 활용할 수 있는 특수한 기능성 탄소섬유를 제작하여 촉매 전극으로 활용할 수 있는 방법을 개발하고자 하였다.

[0005] 한편, 본 발명의 발명자들은 앞서 금속 촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법에 대해 연구한바 있다. 보다 구체적으로, 금속 촉매를 탄소섬유에 담지시키기 위하여 금속 촉매를 고분자 탄소와 먼저 혼합하여 방사용액을 제조한 후 직접 건습식 방사 또는 습식 방사를 통해 섬유 형태로 제조함에 따라 형태학적으로 균일하고 우수한 전기화학적 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 그러나 이러한 탄소섬유는 내부에 금속 파티클이 고르게 퍼져있음에 따라 촉매 반응에 활용할 수 없어, 상대적으로 많은 촉매들이 낭비되는 구조를 지니고 있음을 확인하였다. 이러한 문제를 개선하기 위하여 탄소섬유 표면을 산소 플라즈마 처리를 통해 표면을 에칭(Etching)하는 추가의 공정을 수행할 수 있으나, 공정의 복잡성과 함께 탄소섬유 내부의 분포된 금속 파티클이 섬유 구조의 결함으로 작용하여 사용도중 탄소섬유가 절단되는 문제점이 존재하였다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 발명자들은 금속 촉매가 담지된 탄소섬유를 제조하되, 금속 촉매

가 탄소섬유 외부 표면에만 분포하도록 이를 코팅하고 탄소섬유 내부는 고분자 탄소로 형성하여 기계적 물성까지 증대되는 탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 전극 제조용 탄소섬유에 관한 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2009-0041135호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 고분자 탄소섬유의 표면 상에 코팅하여 형태학적으로 균일하고 우수한 기계적 물성 및 전기화학적 특성을 갖는 탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 전극 제조용 탄소섬유를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법은 탄소섬유 전구체 및 유기용매를 포함하는 전구체 섬유를 제조하는 단계; 상기 전구체 섬유를 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 포함하는 코팅 용액에 함침시키는 단계; 상기 코팅 용액에 함침된 상기 전구체 섬유를 가열 연신하여 상기 금속 촉매를 코팅하는 단계; 및 상기 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계를 포함한다.

[0010] 여기서, 상기 탄소섬유 전구체는 물질량이 100,000 내지 750,000 g/mole일 수 있다.

[0011] 여기서, 상기 탄소섬유 전구체는 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 석유계/석탄계 탄화수소 잔류물 피치(Pitch), 셀룰로오스(Cellulose), 폴리아믹 산(Polyamic acid), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole, PBI) 및 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 단독 또는 2종 이상을 복합화할 수 있다.

[0012] 여기서, 상기 유기용매는 DMF(Dimethylformamide), DMAc(Dimethylacetamide), DMSO(Dimethylsulfoxide), NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone) 및 메탄올(methanol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0013] 여기서, 상기 전구체 섬유를 제조하는 단계는 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 또는 습식 방사(Wet spinning)에 의하여 수행될 수 있다.

[0014] 여기서, 상기 금속 촉매는 메탈 클로라이드(X_aCl_b), 메탈 아세틸 아세토네이트($X_a(acac)_b$) 및 페리시안 화합물(X_aCN_b), $X_aCl_b(NH_3)_c$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0015] 여기서, 상기 X는 알루미늄, 크로뮴, 철, 아연, 로듐, 금, 은, 인듐, 주석, 텅스텐, 오스뮴, 안티모니, 이리듐, 레늄, 구리, 코발트, 니켈, 루테튬 및 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0016] 여기서, 상기 금속 촉매는 페난트롤린(phenanthroline), 올레이트(oleate), 디에틸트리아민(diethyl triamine) 및 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과 배위결합될 수 있다.

[0017] 여기서, 상기 금속 촉매는 상기 탄소섬유 전구체 100 중량부에 대해 0.1 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.

[0018] 여기서, 상기 금속 촉매를 코팅하는 단계는 50 내지 300 °C의 범위 이내에서 가열 연신될 수 있다.

[0019] 여기서, 상기 불활성 기체는 헬륨, 질소, 아르곤, 네온 및 크립톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 기체일 수 있다.

[0020] 여기서, 상기 열처리하는 단계는 200 내지 3000 °C의 범위 이내에서 열처리하여 상기 전구체 섬유를 탄화시킬 수 있다.

[0021] 여기서, 상기 열처리하는 단계는 1200 내지 1800 °C의 범위 이내에서 열처리하여 상기 전구체 섬유를 탄화시킬

수 있다.

[0022] 여기서, 상기 열처리하는 단계는 섬유 1 가닥 당 0.1 내지 10.0 MPa의 장력(Tension)을 가해 열처리하여 상기 전구체 섬유를 탄화시킬 수 있다.

[0023] 한편, 본 발명은 본 발명에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법에 의하여 제조되는 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유를 추가로 개시한다.

발명의 효과

[0024] 상술한 바에 따른 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법은 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 고분자 탄소섬유의 표면 상에 코팅하여 제조함에 따라, 형태학적으로 균일하고 우수한 기계적 물성 및 전기화학적 특성을 나타내는 탄소섬유를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법에 따라 제조된 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유는 적은 에너지로 대면적화가 가능할 뿐만 아니라, 금속 촉매와 탄소섬유가 일원화되어 안정적으로 금속 촉매를 담지함으로써 장기간동안 물 안에서도 안정적인 전기화학적 특성을 나타내므로 수전해 전극으로 활용될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법에 대하여 각 단계별 순서도로 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법의 일련의 공정들을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 건습식 방사 및 습식 방사의 제조 공정을 나타낸 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 탄소섬유의 단면의 구조를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 탄소섬유의 TEM 이미지를 촬영하여 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 탄소섬유의 SEM 이미지를 촬영하여 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 열처리 온도별 X선 회절 분석(X-Ray Diffraction, XRD) 결과를 측정하여 그래프로 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 탄소섬유의 수소발생 반응(Hydrogen evolution reaction, HER) 측정 결과를 그래프로 도시한 것이다.

도 9는 동일한 열처리 온도에서 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 탄소섬유의 mass activity 변환 결과를 그래프로 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조시 장력에 따른 X선 회절 분석(X-Ray Diffraction, XRD) 결과를 측정하여 그래프로 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조시 장력에 따른 탄소섬유의 지름 변화, 열중량분석법(TGA)으로 도출된 남아있는 금속 촉매의 양 및 수소 발생 테스트 결과를 그래프로 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 “포함하다” 또는 “구비하다” 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.

[0028] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다.

- [0030] 본 발명의 발명자들은 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태(리간드로 결합된 금속 전구체 형태)의 금속 촉매가 담지된 탄소섬유를 제조하되, 금속 촉매가 탄소섬유 외부 표면에만 분포하도록 이를 코팅하고 탄소섬유 내부는 고분자 탄소로 형성하여 본 발명을 완성하였고, 이에 따라 제조된 본 발명의 탄소섬유에 대해 금속의 용출 정도, 전기화학적 특성, 전극의 안정성을 확인하였다. 본 발명은 전기화학 반응을 활용하여 기존 전극의 에너지 경제성, 안정성 문제를 극복하기 위한 것으로, 질소를 포함한 유기 전구체 물질(Precursor) 금속을 담지하여 방사함으로써 금속 촉매의 분산도를 높이고 촉매의 응집 현상과 지지체로부터의 이탈을 방지하는 효과를 갖음을 확인하였다.
- [0031] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위하여 연구한 결과, 하기와 같은 발명을 안출하기에 이르렀다. 본 명세서는 탄소섬유 전구체 및 유기용매를 포함하는 전구체 섬유를 제조하는 단계; 상기 전구체 섬유를 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 포함하는 코팅 용액에 함침시키는 단계; 상기 코팅 용액에 함침된 상기 전구체 섬유를 가열 연신하여 상기 금속 촉매를 코팅하는 단계; 및 상기 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계를 포함하는, 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법을 개시한다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법에 대하여 각 단계별 순서도로 도시한 것이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법은 탄소섬유 전구체 및 유기용매를 포함하는 전구체 섬유를 제조하는 단계; 상기 전구체 섬유를 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 포함하는 코팅 용액에 함침시키는 단계; 상기 코팅 용액에 함침된 상기 전구체 섬유를 가열 연신하여 상기 금속 촉매를 코팅하는 단계; 및 상기 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계 순으로 진행되는 것을 확인할 수 있다.
- [0033] 도 2는 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법의 일련의 공정들을 도시한 것이다. 도 2를 참조하면, 탄소섬유 전구체 및 유기용매를 포함하는 전구체 섬유가 필라멘트 형태로 롤러 또는 가이드 롤러를 통해 이동을 하여 금속 촉매를 포함하는 코팅 용액에 함침되고, 코팅 용액에 함침된 전구체 섬유가 롤러 또는 가이드 롤러를 통해 가열 연신되면서 전구체 섬유 외부 표면 상에 금속 촉매가 코팅되고, 이후 최종적으로 롤러 또는 가이드 롤러를 통해 이동을 하여 불활성 기체 분위기 하에서 열처리되는 것을 확인할 수 있다.
- [0034] 본 발명은 탄소섬유 전구체 및 유기용매를 포함하는 전구체 섬유를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 탄소섬유 전구체는 금속 입자와 상호작용을 하고 응집 현상을 방지하기 위해서 질소나 카르복실기(-COO), 케톤(-C=O)과 같은 작용기를 포함하는 고분자를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 본 발명의 탄소섬유 전구체는 물질량이 100,000 내지 750,000 g/mole인 것이 바람직하다. 가령, 탄소섬유 전구체의 물질량이 100,000 g/mole 미만인 경우 탄소섬유를 제조하였을 때 기계적 물성이 상대적으로 저하되는 문제점이 있고, 반대로 탄소섬유 전구체의 물질량이 750,000 g/mole 초과인 경우 방사 용액 내에서 전구체 고분자의 응집 현상으로 인하여 균일한 방사 용액을 제조하기 어려운 문제가 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 탄소섬유 전구체는 탄화 공정 후 탄소 원소의 질량 함유율이 90% 이상을 가질 수 있는 섬유 상의 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 상기 탄소섬유 전구체는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 석유계/석탄계 탄화수소 잔류물 피치(Pitch), 셀룰로오스(Cellulose), 폴리아미산(Polyamic acid), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole, PBI) 및 폴리비닐 알코올(Polyvinyl alcohol, PVA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 단독 또는 2종 이상을 복합화한 유기고분자일 수 있으나, 당업계에서 사용될 수 있는 것이라면 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 본 발명의 유기용매는 DMF(Dimethylformamide), DMac(Dimethylacetamide), DMSO(Dimethylsulfoxide), NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone), 메탄올(methanol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 본 발명의 탄소섬유 전구체 및 유기용매를 포함하는 전구체 섬유를 제조하는 단계는 25 내지 100 °C의 온도 범위 내에서 유기용매에 탄소섬유 전구체를 넣고 녹임으로써 방사 용액을 제조한 다음, 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 또는 습식 방사(Wet spinning)에 의하여 수행될 수 있다. 상기 방사 용액은 방사 용액 총 중량을 기준으로 고형물을 5 내지 40 중량% 포함할 수 있다. 가령, 상기 고형물이 5 중량% 미만인 경우 방사 용액의 섬유형성능에 제한이 있으며, 반대로 40 중량% 초과인 경우 균일한 방사 용액 제조에 한계가 있기에 상기 범위 내로

방사용액을 제조하는 것이 바람직하다.

- [0040] 또한, 상기 방사 용액의 점도가 50 내지 1,000 Pa·s 인 것이 바람직하다. 가령, 점도가 50 Pa·s 미만인 경우 방사 용액의 섬유 형성능에 제한이 있고, 반대로 1,000 Pa·s 초과인 경우 균일하고 안정적인 방사 공정에 한계가 있다.
- [0041] 종래에는 건습식 방사 또는 습식 방사 대신에 전기 방사를 통해 섬유를 제조하는 것이 일반적이었다. 그러나 전기 방사의 경우 나노 크기의 두께로 높은 표면적을 가져 우수한 활성을 보이지만 형태학적(morphology)으로 균일하지 않고, 섬유의 기계적 물성이 좋지 않아 전극의 내구성 및 대면적에 무리가 있다. 또한 높은 양의 순간적인 전기 에너지 소모가 요구되어 생산비용 한계로 아직까지 상용화된 사례가 없다.
- [0042] 그러나 본 발명은 건습식 방사 또는 습식 방사를 통해 섬유를 제조함으로써, 기계적 물성이 우수하고 열처리 후에도 가공하기 용이할 뿐만 아니라, 높은 촉매활성을 갖고 성능이 우수한 탄소섬유를 얻을 수 있다.
- [0043] 도 3은 본 발명의 건습식 방사 및 습식 방사의 제조 공정을 나타낸 모식도이다. 보다 구체적으로, 도 3a는 본 발명의 건습식 방사의 제조 공정을 나타내고, 도 3b는 본 발명의 습식 방사의 제조 공정을 나타내는 모식도이다. 도 3을 참조하면, 건습식 방사 및 습식 방사에서 롤러 또는 가이드 롤러를 통하여 1차, 2차 등의 응고욕조를 통과하는 공정을 수행하는 것을 확인할 수 있다.
- [0044] 1차 응고욕조(1st Coagulation bath)에서는 유기용매와 물이 혼합된 용매를 3:7 내지 1:9의 부피 비율로 사용하고, 온도를 -50 내지 100 °C 범위 이내로 조절하여 수행할 수 있고, 2차 응고욕조(2nd Coagulation bath)에서는 물을 용매로 사용하고 온도를 높게 설정하여 유기용매를 섬유로부터 최대한 씻어내는 것이 바람직하다. 필요에 따라서 욕조의 갯수를 늘려 섬유 내부의 잔류용매를 제거하는 정도로 조절할 수 있다. 건습식 방사 또는 습식 방사는 1차 응고욕조 내에서 -50 내지 100°C 온도 조건에서 분당 1 내지 10 m로 토출하여 섬유 형태로 제조될 수 있으나, 이는 당업자가 필요에 따라 조절할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 탄소섬유 전구체 및 유기용매를 포함하는 전구체 섬유를 제조하는 단계 이후에 열처리를 통해 전구체 섬유를 안정화하는 단계를 추가적으로 수행할 수 있다. 폴리아크릴로나이트릴 또는 폴리아믹산 기반 탄소섬유의 경우, 고리화를 위하여 안정화(Stabilization) 과정을 거치는 것이 바람직하다.
- [0046] 보다 구체적으로, 상기 열처리를 통해 전구체 섬유를 안정화하는 단계는 섬유 1 가닥 당 0.1 내지 40 MPa의 장력(tension)을 가해 180 내지 350 °C 온도 범위 내로 0.5 내지 6 시간 동안 유지하여 섬유를 안정화할 수 있다. 이때 열처리 내부의 공기 분위기는 질소 또는 아르곤과 같은 비활성 기체 또는 공기(air), 이산화탄소 혼합기체(CO₂ mixed gas), 산소-질소 또는 산소-아르곤 혼합 기체가 이용될 수 있다. 다만, 별도로 전구체 섬유의 안정화가 필요없는 경우 상기 열처리를 통해 전구체 섬유를 안정화하는 단계는 생략될 수 있다.
- [0048] 본 발명은 상기 전구체 섬유를 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 포함하는 코팅 용액에 함침시키는 단계를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 함침은 롤러 또는 가이드 롤러를 통하여 전구체 섬유를 코팅 용액에 침투하게 하는 공정을 의미할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 금속 촉매는 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 본 발명의 금속 촉매는 평균 입경이 1 내지 100 nm인 금속 나노 입자일 수 있다. 바람직하게는 본 발명의 금속 촉매는 금속이온 형태로 사용되며, 보다 구체적으로 메탈 클로라이드(X_bCl_b), 메탈 아세틸 아세토네이트($X_a(acac)_b$) 및 페리시안 화합물(X_aCN_b), $X_bCl_b(NH_3)_c$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이때 a, b 및 c는 계수비로써 금속의 종류에 따라서 바뀔 수 있다. 이때 상기 X는 물 속에서 용해도가 우수한 금속으로서, 알루미늄, 크로뮴, 철, 아연, 로듐, 금, 은, 인듐, 주석, 텅스텐, 오스뮴, 안티모니, 이리듐, 레늄, 구리, 코발트, 니켈, 루테튬 및 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종일 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명의 금속 촉매는 페난트롤린(phenanthroline), 올레이트(oleate), 디에틸트리아민(diethyl triamine) 및 에틸렌디아민테트라아세트
- [0052] 산(EDTA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과 배위결합 시켜 첨가할 수도 있다. 이 때 상기 리간드들은 용해도가 큰 금속에 대해 고분자 사슬과 상호작용을 크게 하여 금속 촉매가 물에 녹아 나오지 않도록 한다.

- [0053] 본 발명의 금속 촉매는 상기 탄소섬유 전구체 100 중량부에 대해 0.1 내지 20 중량부로 포함될 수 있으나, 이는 공정 조건에 따라 조절될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 상기 전구체 섬유를 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 포함하는 코팅 용액에 함침시키는 단계 이후에 상기 코팅 용액에 함침된 상기 전구체 섬유를 응고시키는 단계를 추가적으로 수행할 수 있다. 여기서, 상기 응고는 롤러 또는 가이드 롤러를 통하여 1차, 2차 등의 응고욕조를 통과하는 공정을 수행하는 것일 수 있다. 이 때 상기 응고욕조는 실온의 메탄올, 에탄올 등과 같은 유기 용매를 포함하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 본 발명은 상기 코팅 용액에 함침된 상기 전구체 섬유를 가열 연신하여 상기 금속 촉매를 코팅하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 가열 연신은 1차, 2차 등의 롤러, 가열 롤러 또는 고온의 스팀을 이용하여 가열과 함께 코팅 용액에 함침된 상기 전구체 섬유를 연신하는 공정을 수행하는 것일 수 있다. 상기 코팅 용액에 함침된 상기 전구체 섬유를 가열 연신하여 상기 금속 촉매를 코팅하는 단계를 수행함으로써, 상기 전구체 섬유의 외부 표면 상에 금속 촉매가 충분히 담지 내지 코팅될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 상기 코팅 용액에 함침된 상기 전구체 섬유를 가열 연신하여 상기 금속 촉매를 코팅하는 단계는 50 내지 300 °C의 범위 이내에서 가열 연신하는 것이 바람직하다. 가령, 50 °C 미만의 온도에서 가열 연신하는 경우, 상기 전구체 섬유 표면 상에 금속 촉매가 충분히 코팅되지 않는 문제가 발생할 수 있으며, 반대로 300 °C 초과 온도에서 가열 연신하는 경우, 금속 촉매가 롤러 또는 가열 롤러에 눌러 붙는 문제가 발생할 수 있다.
- [0057] 본 발명은 상기 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 본 발명의 상기 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계는 상기 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 탄화하여 최종적으로 금속 촉매가 담지 내지 코팅된 탄소섬유를 제조하는 단계이다.
- [0058] 본 발명의 상기 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계에서 탄소 섬유의 탄화가 진행될수록 흑연(graphitic) 구조가 발달하게 되고, 전도성이 증가하는 효과를 얻는다.
- [0059] 본 발명의 불활성 기체는 헬륨, 질소, 아르곤, 네온 및 크립톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 기체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 또한, 본 발명의 불활성 기체는 상기 열처리하는 단계에서 0.5 내지 5 L/min 범위 내로 공급될 수 있다.
- [0061] 또한, 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계는 200 내지 3000 °C의 범위 이내에서 열처리하는 것이 바람직하고, 1200 내지 1800 °C의 범위 이내에서 열처리하는 것이 더욱 바람직하다. 가령, 열처리 하는 온도가 200 °C 미만인 경우 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유의 탄화가 충분히 일어나지 않아 구조적으로 불안정하고 전도성이 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 반대로 열처리 하는 온도가 3000 °C 초과하는 경우 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유의 탄화가 과도하게 진행되어 섬유 자체가 손상되고 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 열처리하는 단계의 열처리 온도가 1200 내지 1800 °C의 범위 이내를 만족하는 경우 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유의 탄화가 충분히 이루어져 우수한 전기전도성을 나타낼 수 있다. 상기 열처리하는 단계는 상기 열처리하는 온도 범위 하에서 금속 촉매의 종류에 따라 적절하게 조절될 수 있다.
- [0062] 또한, 본 발명의 상기 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계는 금속 또는 금속 촉매의 종류에 따라 탄화점이 달라지므로 상기 범위 내에서 100 °C의 간격으로 탄소섬유의 구조 변화를 관찰하면서 진행하는 것이 바람직하다. 이때 관찰 방법에는 X선 회절분석(XRD)으로 섬유의 미세구조를 확인할 수 있으며, 인장 시험을 통하여 기계적 물성을 확인할 수 있다.
- [0063] 또한, 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계는 섬유 1 가닥 당 0.1 내지 10.0 MPa의 장력(Tension)을 가해 열처리하여 상기 전구체 섬유를 탄화시키는 것이 바람직하고, 섬유 1 가닥 당 2.5 내지 7.5 MPa의 장력을 가해 열처리하여 상기 전구체 섬유를 탄화시키는 것이 더욱 바람직하다. 가령, 열처리하는 단계에서 장력이 0.1 MPa 미만인 경우 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유의 탄화가 충분히 일어나지 않아 구조적으로 불안정하고 전도성이 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 반대로 열처리하는 단계에서 장력이 10.0 MPa 초과하는 경우 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유의 탄화가 과도하게 진행되어 섬유 자체가 손상되고 기계적 물성, 루테늄 탈리현상으로 촉매 활성이 줄어드는 문제가 발생할 수 있다.
- [0064] 또한, 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 상기 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하는 단계는 상기

온도 및 장력의 조건 하에서 1 내지 10시간 동안 열처리되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0066] 한편, 본 발명은 본 발명에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법에 의하여 제조되는 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유를 추가로 개시한다.
- [0067] 이러한 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유는 전기화학적 특성이 우수하므로, 전기화학 반응에 필요한 전극 제조에 활용될 수 있다. 상기 전기화학 반응에는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR), 수소발생반응(hydrogen evolution reaction HER), 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER), 질소환원반응(nitrogen reduction reaction, NRR), 수소산화반응(hydrogen oxidation reaction, HOR), 염소발생반응(chlorine evolution reaction, CER), 이산화탄소환원반응(CO₂ reduction reaction, CO₂ RR)등 전해질 내에서 전자교환을 일으킬 수 있는 반응 등이 있다. 본 발명에 따른 탄소섬유로 제조된 수전해 전극은 금속 촉매가 담지 또는 코팅되어 있어 전해질의 pH에 관계없이 전극의 안정성이 우수한 장점이 있다.
- [0068] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명은 탄소섬유 전구체 및 유기용매를 포함하는 전구체 섬유를 제조한 다음, 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 전구체 섬유의 외부 표면 상에 코팅함에 따라 금속의 탈리 또는 용출이 적어 금속 촉매의 안정성을 향상시킬 수 있다. 결과적으로, 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유는 기계적 물성 및 전기화학적 특성이 우수하여 수전해 전극을 포함한 대면적 전기화학 반응 장치에 적극 활용될 수 있으며, 대량 생산이 용이하기에 경제적 측면에서도 상당히 유리한 효과가 있다.
- [0070] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.
- [0072] {실시예 및 평가}
- [0073] 실시예 1. 열처리 온도가 1200 ℃일 때의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유
- [0074] (1) 고분자 섬유의 제조
- [0075] 폴리아크로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN) 21.0 g, DMF 141.6 g을 섞어 고체 농도가 약 12.9 wt%가 되도록 하여 60 ℃에서 50 rpm으로 24시간 교반시켜 주었다. 이 용액을 공전/자전 믹서를 이용하여 1000 rpm에서 분산 5분, 2000 rpm에서 탈포 5분간 진행 후 15분 간 진공 탈포 하여 방사 원액으로 사용하였다. 방사 원액의 용액 방사는 건습식 방사(Dry-jet wet spinning)법을 이용하여 진행하였으며 공수가 5개, 노즐 직경이 250 μm인 노즐을 사용하였다. 7 m/min의 속도로 토출된 용액은 약 10 mm의 기격(공기 층)을 통과하여 1차 응고 욕조에 17 m/min 롤러 1을 거쳐 2차 응고 욕조의 17.5 m/min 롤러 2, 18.5 m/min 롤러 3을 거쳐 21 m/min으로 와인더에서 권취되었다. 이때의 1차 응고 욕조의 온도는 10 ℃, 2차 응고 욕조의 온도는 23 ℃, 두 응고 욕조 내의 비용매로는 메탄올이 활용되었다.
- [0077] (2) 코팅 용액의 제조
- [0078] RuCl₃(0.5 g), 페난트롤린(phenanthroline, 1.32 g)와 용매 DMF(9.44 g)을 섞어 RuCl₃가 배위결합을 형성할 수 있도록 6 시간동안 실온에서 50 rpm으로 교반시킨 용액 1을 폴리아크로니트릴(PAN, 0.5 g), DMF(34.6 g)을 섞어 12 시간동안 60 ℃에서 50 rpm으로 교반 시켜 투명해진 용액 2에 천천히 첨가하여 고체 농도가 약 5 wt%가 되도록 한다. 균일하게 분산될 수 있도록 60 ℃, 50 rpm에서 추가로 6시간동안 교반 시킨다. 이때 고분자 대비 Ru의 비율은 50 wt%이다.
- [0080] (3) 코팅 용액에의 함침 및 금속 촉매의 코팅

- [0081] 언와인더로부터 롤러 1에 의하여 3 m/min의 속도로 풀려나온 필라멘트인 전구체 섬유가 가이드 롤러를 거쳐 실온의 코팅 용액에 함침되었다. 코팅 용액이 균일하게 도포될 수 있도록 3개의 가이드 롤러를 지난 후 실온의 메탄올로 채워진 응고 욕조를 3 m/min 롤러 2, 5 m/min 롤러 3를 거쳐 통과하여 코팅 용액 내 금속 촉매를 포함하는 고분자 복합체가 응고될 수 있도록 하였다. 응고욕을 빠져나온 필라멘트인 전구체 섬유는 롤러 4에 의해 감겨 기계적 물성 증대, 분자사슬 배향 시키기 위하여 8 m/min, 115 °C의 가열롤러 1, 24 m/min, 158 °C의 가열롤러 2를 거쳐 가열 연신 되었다.
- [0083] (4) 탄소섬유 열처리에 의한 탄화
- [0084] 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유는 PAN 구조의 안정화를 위해 공기 분위기(2 L/min) 하에 260 °C 온도에서 5 시간 동안 열처리되었다. 이후 다시, 탄화를 위하여 상기 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 1200 °C로 하여 섬유 1 가닥 당 5.0 MPa의 장력을 가해 2 시간동안 열처리를 진행하여, 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유(이하, '실시에 1'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0086] 실시에 2. 열처리 온도가 1400 °C일 때의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유
- [0087] 탄소섬유 열처리 단계에서 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 1200 °C 대신에 1400 °C로 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 실시에 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유(이하, '실시에 2'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0089] 실시에 3. 열처리 온도가 1600 °C일 때의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유
- [0090] 탄소섬유 열처리 단계에서 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 1200 °C 대신에 1600 °C로 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 실시에 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유(이하, '실시에 3'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0092] 실시에 4. 열처리 온도가 1700 °C일 때의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유
- [0093] 탄소섬유 열처리 단계에서 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 1200 °C 대신에 1700 °C로 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 실시에 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유(이하, '실시에 4'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0095] 실시에 5. 열처리 온도가 1800 °C일 때의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유
- [0096] 탄소섬유 열처리 단계에서 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 1200 °C 대신에 1800 °C로 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 실시에 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유(이하, '실시에 5'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0098] 실시에 6. 열처리 온도가 2000 °C일 때의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유
- [0099] 탄소섬유 열처리 단계에서 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 1200 °C 대신에 2000 °C로 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 실시에 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유(이하, '실시에 6'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.

- [0101] 실시예 7. 열처리 온도가 2200 °C일 때의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유
- [0102] 탄소섬유 열처리 단계에서 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 1200 °C 대신에 2200 °C로 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유(이하, '실시예 7'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0104] 실시예 8. 열처리 온도가 2500 °C일 때의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유
- [0105] 탄소섬유 열처리 단계에서 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 1200 °C 대신에 2500 °C로 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유(이하, '실시예 8'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0107] 실시예 9. 열처리시 장력이 2.5 MPa, 열처리 온도가 1200 °C 일 때의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유
- [0108] 탄소섬유 열처리 단계에서 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 섬유 1 가닥 당 5.0 MPa의 장력 대신에, 2.5 MPa의 장력을 가하여 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유(이하, '실시예 9'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0110] 비교예 1. 탄소섬유 전구체 및 금속 촉매를 포함하는 혼합 용액을 방사하여 제조되고, 열처리 온도가 1000 °C 일 때의 금속 촉매가 포함된 탄소섬유
- [0111] PAN 25 g, RuCl₃ 2.566 g, 페난트롤린 6.689 g, DMF용매 137.08 g을 섞어 고체 농도가 약 20 wt%가 되도록 하였다. 이때 PAN 100 중량부에 대해 루테튬은 5 중량부를 사용하였다. 이때, PAN과 루테튬을 섞어 주기 전에 RuCl₃와 페난트롤린이 배위결합을 형성할 수 있도록 일부 DMF 용매에 먼저 섞어주고 PAN에 첨가해 주었다. RuCl₃와 페난트롤린의 교반 시간은 실온에서 4 시간, PAN과 섞어준 후에는 60°C에서 6 시간 교반시켜 균일하게 분산 되도록 하였다. 습식방사법을 이용하여 방사하였고, 이때의 제1 응고욕조의 온도는 10°C, 비율은 DMF : 물 = 3 : 7로 배합하였으며, 제2 응고욕조는 20 °C의 정제수(DI Water)로 설정하여 섬유로부터 유기용매가 충분히 제거될 수 있도록 하였다. 방사 용액의 선속도는 2 m/min 이었으며 방사된 섬유의 권취속도는 6 m/min로 진행되었다. 진공오븐에 건조된 실온 공기분위기(2 L/min)에서 260 °C 온도에서 5 시간 동안 열처리하여 안정화를 진행시켜 구조의 고리화를 진행하였다. 안정화가 완료된 루테튬 섬유는 질소 기체 분위기 하에서 1000 °C에서 2 시간 동안 5.0 MPa의 장력을 가하여 탄화를 진행하여 금속 촉매가 내외부에 균일하게 분포된 탄소섬유(이하, '비교예 1'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0113] 비교예 2. 탄소섬유 전구체 및 금속 촉매를 포함하는 혼합 용액을 방사하여 제조되고, 열처리 온도가 1100 °C 일 때의 금속 촉매가 포함된 탄소섬유
- [0114] 탄소섬유 열처리 단계에서 루테튬 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 1000 °C 대신에 1100 °C로 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하여 금속 촉매가 내외부에 균일하게 분포된 탄소섬유(이하, '비교예 2'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0116] 비교예 3. 탄소섬유 전구체 및 금속 촉매를 포함하는 혼합 용액을 방사하여 제조되고, 열처리 온도가 1200 °C 일 때의 금속 촉매가 포함된 탄소섬유

- [0117] 탄소섬유 열처리 단계에서 루테튬 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 1000 °C 대신에 1200 °C로 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하여 금속 촉매가 내외부에 균일하게 분포된 탄소섬유(이하, '비교예 3'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0119] 비교예 4. 탄소섬유 전구체 및 금속 촉매를 포함하는 혼합 용액을 방사하여 제조되고, 열처리 온도가 1300 °C 일 때의 금속 촉매가 포함된 탄소섬유
- [0120] 탄소섬유 열처리 단계에서 루테튬 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 1000 °C 대신에 1300 °C로 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하여 금속 촉매가 내외부에 균일하게 분포된 탄소섬유(이하, '비교예 4'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0122] 비교예 5. 열처리시 섬유 1 가닥 당 장력이 10.0 MPa 일 때의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유
- [0123] 탄소섬유 열처리 단계에서 금속 촉매가 코팅된 전구체 섬유를 질소 기체 분위기 하에서 섬유 1 가닥 당 5.0 MPa의 장력 대신에, 10.0 MPa의 장력을 가하여 열처리를 진행한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유(이하, '비교예 5'이라 한다)를 얻을 수 있었다. 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.
- [0125] 평가 1. 열처리 온도에 따른 탄소섬유의 구조 분석
- [0126] 상기 제조된 전극에서 탄소섬유의 구조를 평가하기 위해 아래와 같은 장비를 활용하였다. 이하는 상술한 실시예와 비교예의 탄소섬유의 구조 분석을 통하여 그 특성을 비교 및 평가한 것이다.
- [0127] 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA)로 섬유의 열적 안정성 및 포함된 금속 함유량을 확인하였다. 분석장비는 미국의 TA Instrument사의 Q200 모델을 사용하였으며, 10 °C/min의 속도로 분석을 진행하였다. X-선 광전자 분광기(Thermo Fisher K alpha, UK)를 사용하여 X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 분석, X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 연구는 고전력 X-선 회절기(High power X-Ray Diffractometer D/MAZX 2500V/PC, Cu-K α 방사, 35kV, 20mA, λ =1.5418 Å, Rigaku, Japan)를 사용하여 수행되었다. 고해상도 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM)은 JEM-2100F(JEOL, 일본)을 사용하여 200 KeV의 전압 운전 하에서 수행하였고, 샘플은 정량화된 다공성 탄소 TEM grid에 분산액을 드랍 캐스팅(drop casting)하고 건조함으로써 준비되었다.
- [0129] 도 4는 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 탄소섬유의 단면의 구조를 도시한 것이다. 보다 구체적으로, 도 4a는 실시예 1 내지 9의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 단면의 구조를 나타낸 것이고, 도 4b는 비교예 1 내지 4의 금속 촉매가 포함된 탄소섬유의 단면의 구조를 나타낸 것이다. 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 경우 원형의 고분자 탄소섬유를 중심으로 하여 탄소섬유의 외부 표면 상에 균일한 두께로 금속 촉매가 코팅된 것을 확인할 수 있는 반면에, 비교예에 해당하는 금속 촉매가 포함된 탄소섬유의 경우 탄소 고분자와 금속 촉매가 혼합된 방사용액을 방사하여 섬유 형태로 제조함에 따라 원형의 고분자 탄소섬유의 내외부에 균일하게 금속 촉매가 포함된 것을 확인할 수 있다. 이러한 비교예에 해당하는 금속 촉매가 포함된 탄소섬유의 경우 섬유 내부에 균일하게 분포하는 금속 파티클들은 촉매 반응에 활용될 수 없어 상대적으로 많은 촉매들이 낭비되는 구조를 갖게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 별도로 섬유 표면을 산소 플라즈마 처리를 통해 에칭(etching)하는 추가적인 공정이 요구된다. 또한, 비교예에 해당하는 금속 촉매가 포함된 탄소섬유의 경우 섬유 내부에 분포된 금속 파티클들이 섬유 구조의 결함으로 작용하여 전극으로 사용하는 도중 섬유가 끊어지는 문제도 발생할 수 있다.
- [0130] 도 5는 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 탄소섬유의 TEM 이미지를 촬영하여 도시한 것이다. 보다 구체적으로, 도 5a는 특정 온도에서 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 TEM 이미지를 촬영하여 도시한 것이고, 도 5b는 특정 온도에서 본 발명의 일 비교예에 따른 금속 촉매가 포함된 탄소섬유의 TEM

이미지를 촬영하여 도시한 것이다. 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 경우 실제로 고분자 탄소섬유를 중심으로 하여 탄소섬유의 외부 표면 상에 균일한 두께로 금속 촉매인 루테튬이 코팅된 것을 확인할 수 있는 반면에, 본 발명의 일 비교예에 따른 금속 촉매가 포함된 탄소섬유의 경우 고분자 탄소섬유의 내외부에 균일하게 금속 촉매가 포함된 것을 확인할 수 있다.

[0131] 도 6은 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 탄소섬유의 SEM 이미지를 촬영하여 도시한 것이다. 보다 구체적으로, 도 6a는 1400 °C에서 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 SEM 이미지를 촬영하여 도시한 것이고, 도 6b는 1400 °C에서 본 발명의 일 비교예에 따른 금속 촉매가 포함된 탄소섬유의 SEM 이미지를 촬영하여 도시한 것이다. 도 6을 참조하면, 본 발명의 일 비교예에 따른 금속 촉매가 포함된 탄소섬유의 경우 1400 °C에서 금속 촉매인 루테튬 파티클의 응집이 일어나 탄소섬유의 내부 구조를 망가뜨려 탄소섬유가 끊어지는 문제가 발생하는 반면에, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 경우 금속 촉매인 루테튬 파티클이 탄소섬유 외부 표면 상에 분포되어 있기 때문에, 1400 °C에서도 탄소섬유 내부에서 루테튬 파티클의 응집 및 탄소섬유의 균열이 없이 안정적으로 섬유 구조를 유지하는 것을 확인할 수 있다.

[0133] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 열처리 온도별 X선 회절 분석(X-Ray Diffraction, XRD) 결과를 측정하여 그래프로 도시한 것이다. 도 7을 참조하면, 열처리 온도가 증가함에 따라 26도 부근에서 그래피틱(graphitic) 구조가 날카롭게 치솟으며 발달하는 것을 관찰할 수 있으며, 열처리 온도가 1400 내지 1800 °C의 범위일 때 루테튬 결정이 발달하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 열처리 온도가 2000 °C일 때 루테튬 결정이 다시 무너지기 시작하는데 이는 루테튬의 녹는점이 약 2300 °C 임에 따라 녹는점에 가까워져 결정성이 무너지는 것으로 예상될 수 있다.

[0135] 평가 2. 열처리 온도에 따른 전기화학적 반응 측정 및 분석

[0136] 전기화학적 반응 측정은 포텐셜스텝(potentiostat, 1470E, Solartron, UK)가 연결된 컴퓨터로 표준 삼전극 셀에서 수행되었다. 상대전극(counter electrode)으로는 탄소봉이 사용하였고, 조합전극(reference electrode)로는 포화 KCl 용액에 담긴 Ag/AgCl 전극을 이용하였다. 촉매 전극 부분은 두 가지 방법을 이용하였고, 한 가지는 섬유 그대로 구리 테이프에 접촉시켜 측정하는 방법, 가루 상태로 분산액을 만들어 유리상 탄소전극(glassy carbon, GC)에 필름형태로 금속 촉매 기준 4 µg씩 올려 측정하는 방법을 활용하였다. 분산액의 농도는 5 g/L이며 용매는 에탄올 1 mL 당 Nafion(5 %) 20 µL가 포함된 혼합액을 사용하였다. 만약 본 발명의 일 비교예에 따른 탄소섬유가 가루로 잘 만들어지지 않거나 분산이 잘 되지 않을 경우, O2 플라즈마 처리(200 W, 5 min)를 하여 분산성을 높여 측정한다. 신뢰도 있는 평가를 위해 수소발생 반응의 경우, 전해질에 질소를 30분간 주입 후 평가를 진행하였고, 다양한 범위(pH 0.3 내지 14)의 성능 평가를 위해 0.5 M H2SO4와 1.0 M의 KOH 전해질을 사용하였다. 또한 성능의 비교척도를 위해 백금이 20% 탄소에 담지된 상용 촉매(Pt/C, Sigma Aldrich사)를 활용하여 데이터 신뢰도를 높였다.

[0137] 하기 표 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 열처리 온도에 따른 금속 촉매 변화량 및 전기전도도 변화를 측정하여 나타낸 것이다. 여기서 열처리 온도 구간별 남아있는 금속 촉매인 루테튬(Ru)의 양은 열중량분석법(TGA)을 통해 조사하였다.

표 1

구분	-	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
열처리 온도(°C)	260	1200	1400	1600	1700	1800	2000	2200	2500
Ru양(wt. %)	1.64	3.75	4.96	5.21	5.00	4.12	3.07	2.88	2.72
전기전도도(S/cm)	-	132.81	147.86	170.99	186.62	192.33	231.22	239.77	257.07

[0139] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 경우 열처리 온도가 증가할수록 루테튬(Ru)의 양은 점진적으로 증가하는 양상을 보이다가 1700 °C 부근에서 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 열처리를 하는 동안 탄소섬유 외부 표면 상에서 루테튬 파티클들이 점차 성장하고 줄어드는 섬유의 지름에 의하여 탈리가 일어났기 때문이다. 따라서, 위의 실험 결과로부터 1700 °C일 때 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 금속 촉매인 루테튬이 최대로 많이 노출되었다고 유추할 수 있다. 한편, 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 전기전도도는 열처리 온도가 증가할수록 계속적으로 증가하는 양상을 보이는데, 이는 섬유 내부의 탄소

의 결정 구조가 발달하여 전자 전달이 용이해지기 때문이다. 일반적으로 탄소섬유를 전극으로 활용하는 경우 전기전도도가 150 내지 200 S/cm인 경우가 바람직한 것으로 알려져 있다.

[0140] 도 8은 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 탄소섬유의 수소발생 반응(Hydrogen evolution reaction, HER) 측정 결과를 그래프로 도시한 것이다. 보다 구체적으로, 도 8a는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 20 mA cm⁻²에서 수소 발생을 측정한 결과를 그래프로 나타낸 것이고, 도 8b는 본 발명의 일 비교예에 따른 금속 촉매가 포함된 탄소섬유의 20 mA cm⁻²에서 수소 발생을 측정한 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 도 8을 참조하면, 본 발명의 일 비교예에 따른 금속 촉매가 포함된 탄소섬유의 경우 열처리 온도별로 55 내지 70 mV의 과전압을 나타내는 반면에, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 경우 열처리 온도별로 70 내지 90 mV의 과전압을 나타내는 것을 확인할 수 있다(열처리 온도가 1700 °C일 때 가장 낮은 89 mV 과전압을 나타냄). 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 경우 수소 발생이 안정적으로 진행되고, 우수한 성능을 보이는 것을 알 수 있다.

[0142] 도 9는 동일한 열처리 온도에서 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 탄소섬유의 mass activity 변환 결과를 그래프로 도시한 것이다. 여기서, mass activity란 촉매 질량을 기준으로 계산된 전류 곡선으로 촉매 사용량 당 전기화학 성능을 비교할 수 있는 지표이다. 도 9를 참조하면, 열처리 온도가 1200 °C일 때 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유는 본 발명의 일 비교예에 따른 금속 촉매가 포함된 탄소섬유에 비하여 섬유 외부 표면 상에 루테튬 파티클들이 집중적으로 분포됨에 따라 불필요한 금속 촉매의 사용을 줄일 수 있고, 상대적으로 적은 양으로 우수한 전기화학적 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0144] 평가 3. 열처리 단계에서 장력에 따른 탄소섬유의 성능 측정 및 분석

[0145] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조시 장력에 따른 X선 회절 분석(X-Ray Diffraction, XRD) 결과를 측정하여 그래프로 도시한 것이다. 도 10을 참조하면, 본 발명의 탄소섬유 제조방법에서 열처리 단계시 가해주는 장력의 크기가 커질수록 루테튬 금속과 섬유 구조의 발달 속도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 본 발명의 탄소섬유의 제조방법에서 열처리시 가해주는 장력이 섬유 1가닥 당 2.5 MPa(실시예 9)일 때 루테튬 결정이 발달하기 시작하여, 열처리시 가해주는 장력이 섬유 1가닥 당 5.0 MPa(실시예 1)일 때 루테튬 결정이 급격히 발달하는 것을 확인할 수 있다.

[0146] 한편, 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조시 장력에 따른 탄소섬유의 지름 변화, 열중량분석법(TGA)으로 도출된 남아있는 금속 촉매의 양 및 수소 발생 테스트 결과를 그래프로 도시한 것이다. 보다 구체적으로, 도 11a는 실시예 1, 9 및 비교예 5의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조시 장력에 따른 탄소섬유의 지름 변화, 열중량분석법(TGA)으로 도출된 남아있는 금속 촉매의 양을 그래프로 도시한 것이고, 도 11b는 실시예 1, 9 및 비교예 5의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조시 장력에 따른 수소 발생 결과를 그래프로 도시한 것이다.

[0147] 도 11a를 참조하면, 본 발명의 탄소섬유 제조방법에서 열처리 단계시 가해주는 장력이 2.5 MPa(실시예 9)일 때 본 발명의 탄소섬유의 직경은 약 10.0 μm 이고, 남아있는 루테튬의 양은 ~7 % 정도이며, 열처리 단계시 가해주는 장력이 5.0 MPa(실시예 1)일 때 본 발명의 탄소섬유의 직경은 약 9.9 μm 이고, 남아있는 루테튬의 양은 ~4 % 인 반면에, 열처리 단계시 가해주는 장력이 10.0 MPa(비교예 5)인 경우 탄소섬유의 직경은 약 8.7 μm 이고, 남아있는 루테튬의 양은 ~2 % 로써 지름 감소로 인한 표면에 분포한 루테튬의 소실이 커지는 것을 확인할 수 있다.

[0148] 또한, 도 11b를 참조하면, 본 발명의 탄소섬유 제조방법에서 열처리 단계시 가해주는 장력이 5.0 MPa(실시예 1)일 때 금속 촉매의 활성이 가장 높는데, 이는 상기 장력 조건에서 루테튬 결정이 강하게 형성되고 표면으로 노출되는 양이 많기 때문인 것으로 볼 수 있다. 반면에, 열처리 단계시 가해주는 장력이 2.5 MPa(실시예 9)일 때는 상대적으로 루테튬 결정이 약하게 형성되기 때문에 금속 촉매의 활성이 상대적으로 낮으며, 열처리 단계시 가해주는 장력이 10.0 MPa(비교예 5)일 때는 많은 양의 루테튬이 소실되어 금속 촉매의 활성이 낮아지는 것으로 볼 수 있다.

[0149] 도 10 및 11의 결과를 종합해 볼 때, 탄소섬유 제조방법에서 열처리 단계시 가해주는 장력의 크기가 커질수록 섬유 구조의 발달 속도가 증가하는 것과 동시에, 금속 촉매의 소실 양도 증가하기 때문에 최적의 촉매 활성 조

건을 선정하기 위하여 열처리 온도 뿐만 아니라, 가해주는 장력의 크기도 고려해야 하는 것을 알 수 있다.

[0150] 또한, 상기의 실험 결과로부터 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법에서, 상기 열처리하는 단계는 섬유 1 가닥 당 0.1 내지 10.0 MPa의 장력(Tension)을 가해 열처리하여 상기 전구체 섬유를 탄화 시키는 것이 바람직하고, 섬유 1 가닥 당 2.5 내지 7.5 MPa의 장력을 가해 열처리하여 상기 전구체 섬유를 탄화 시키는 것이 보다 바람직한 것을 알 수 있다.

[0152] 상술한 바에 따른 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법은 금속 이온 형태 또는 금속 이온에 리간드가 결합된 형태의 금속 촉매를 고분자 탄소섬유의 표면 상에 코팅하여 제조함에 따라, 형태학적으로 균일하고 우수한 기계적 물성 및 전기화학적 특성을 나타내는 탄소섬유를 제조할 수 있는 효과가 있다.

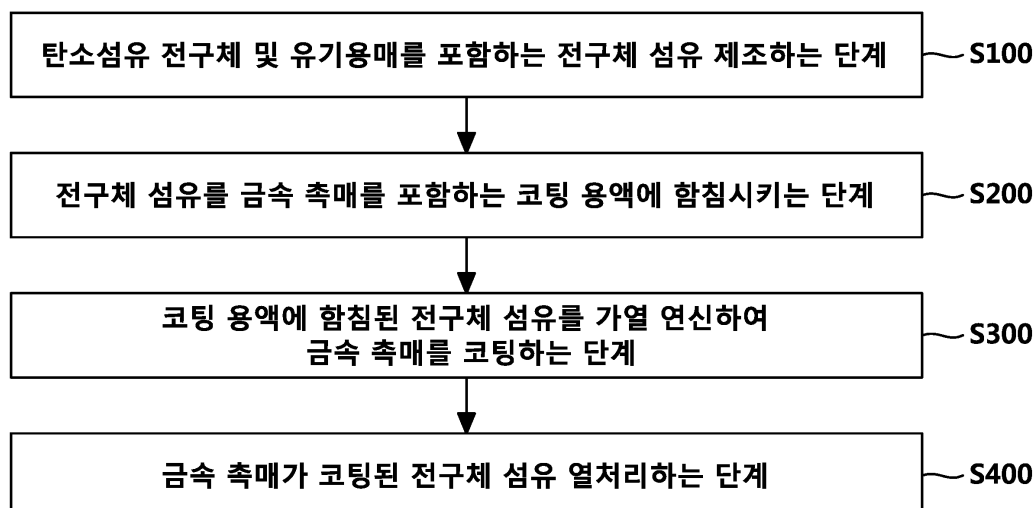
[0153] 또한, 본 발명의 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유의 제조방법에 따라 제조된 금속 촉매가 코팅된 탄소섬유는 적은 에너지로 대면적화가 가능할 뿐만 아니라, 금속 촉매와 탄소섬유가 일원화되어 안정적으로 금속 촉매를 담지함으로써 장기간동안 물 안에서도 안정적인 전기화학적 특성을 나타내므로 수전해 전극으로 활용될 수 있는 효과가 있다.

[0154] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

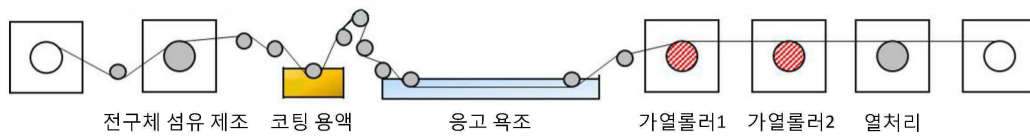
[0155] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1

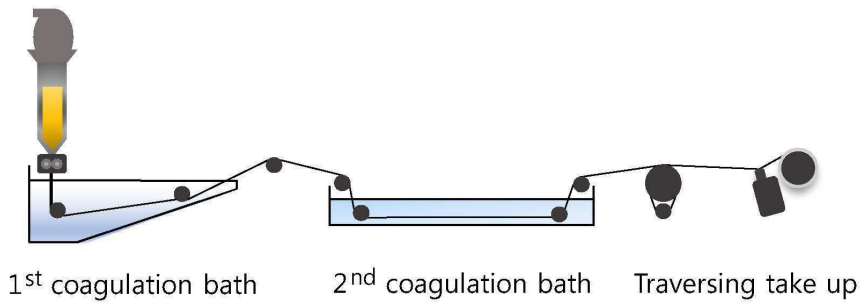


도면2

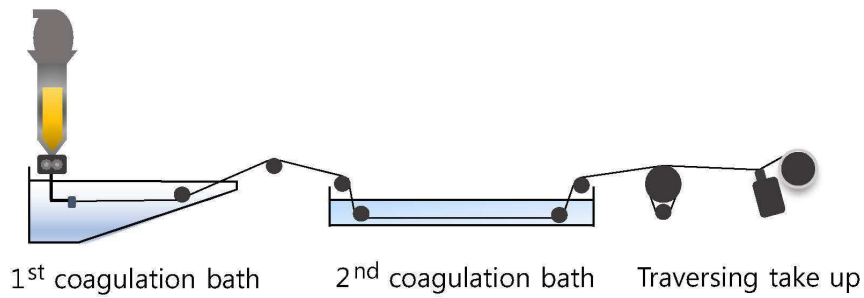


도면3

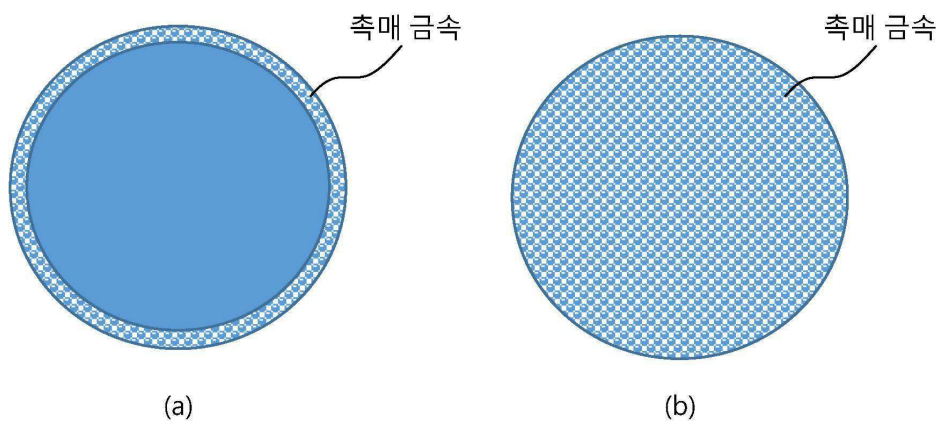
건습식 방사(Dry-jet wet spinning)



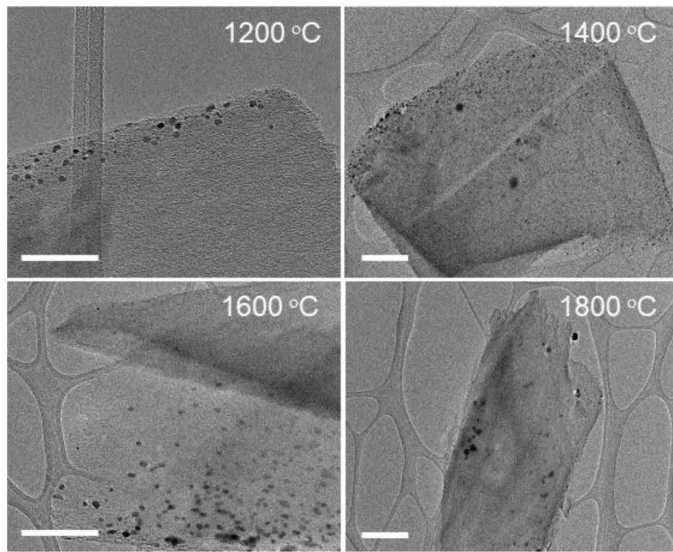
습식 방사(wet spinning)



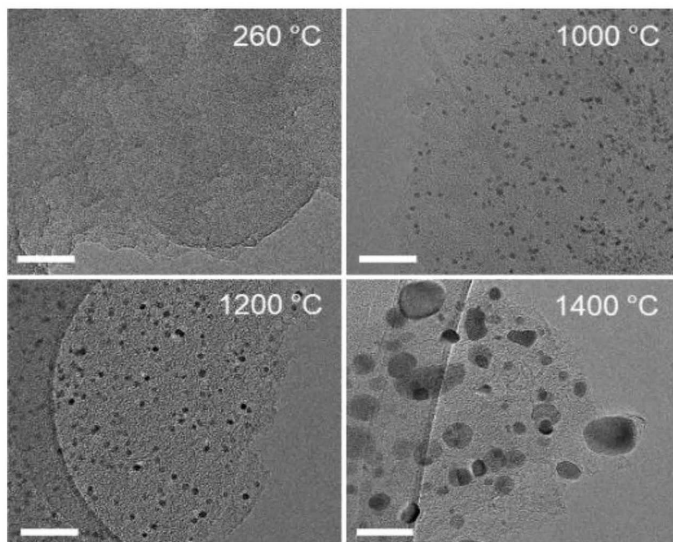
도면4



도면5

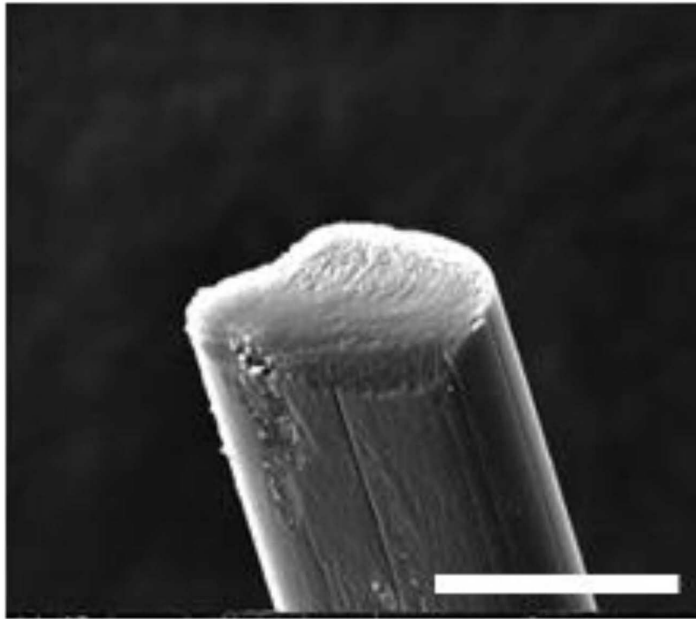


(a)

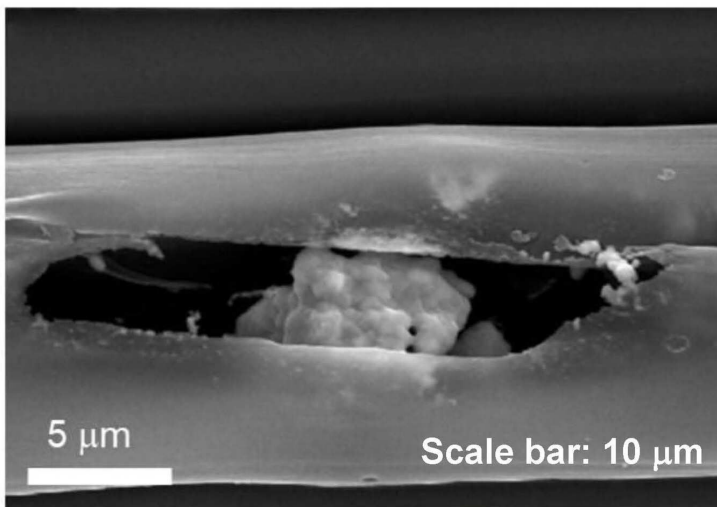


(b)

도면6

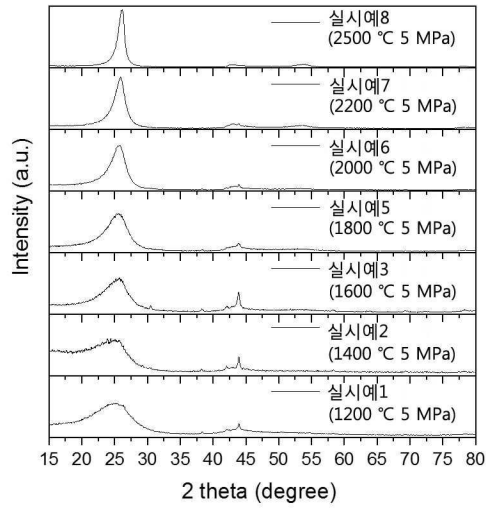


(a)

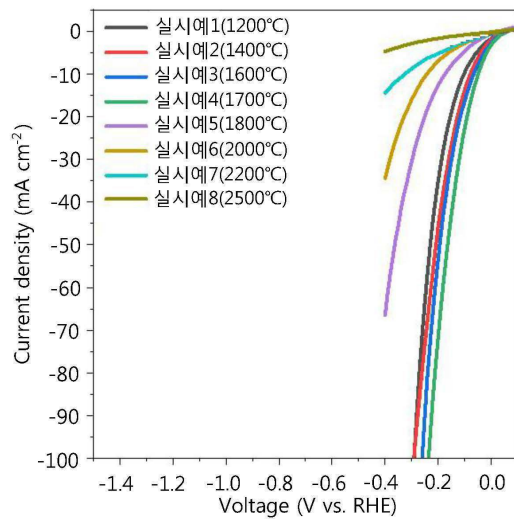


(b)

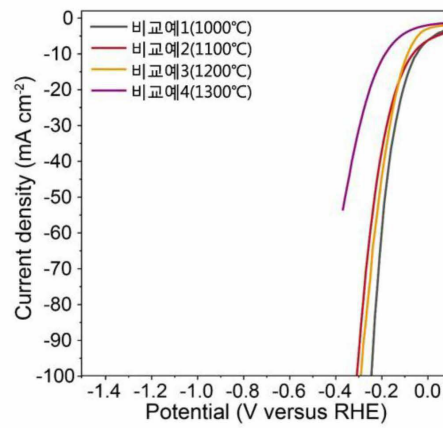
도면7



도면8

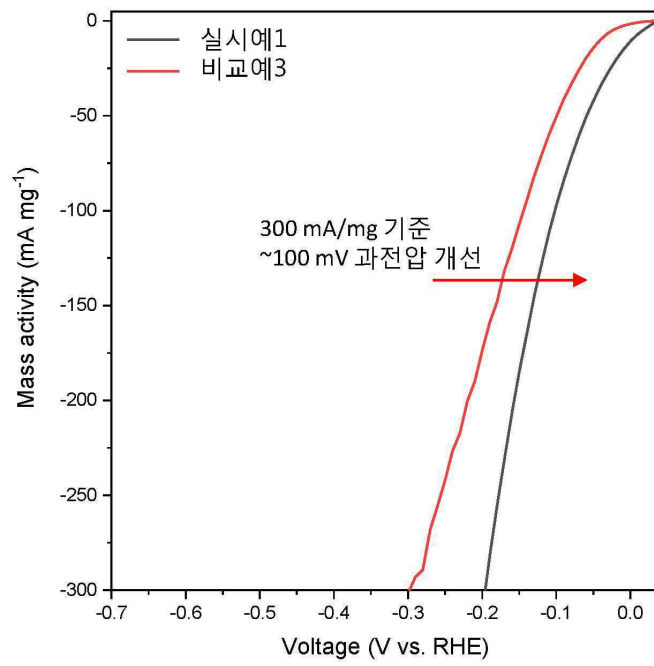


(a)

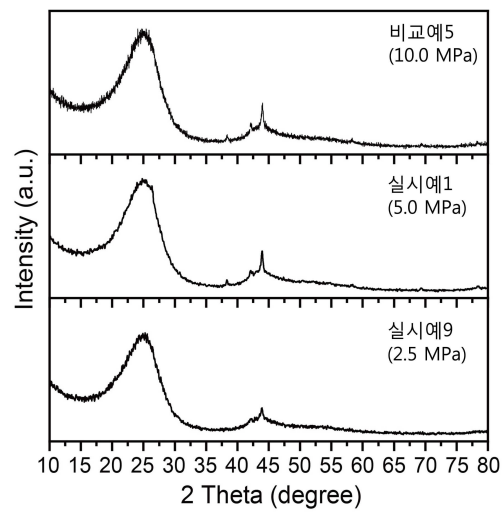


(b)

도면9



도면10



도면11

