



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월18일

(11) 등록번호 10-2266377

(24) 등록일자 2021년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D01F 9/12 (2006.01) D01F 1/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류
D01F 9/12 (2021.01)
D01F 1/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0041567

(22) 출원일자 2020년04월06일

심사청구일자 2020년04월06일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150119697 A

KR1020100124149 A

KR1020090093203 A

KR1020160150456 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

채한기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

백종범

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 박영민

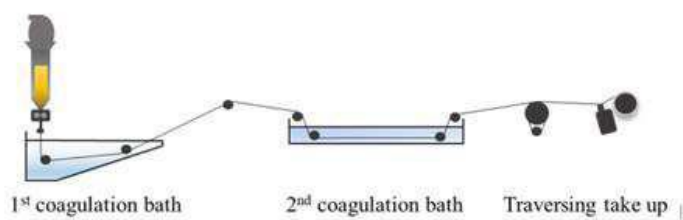
(54) 발명의 명칭 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 수전해 전극 제조용 탄소섬유

(57) 요약

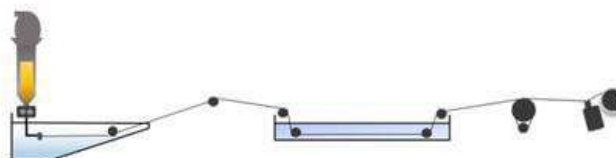
본 발명은 수전해 전극 제조 시 사용되는 금속 촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 수전해 전극 제조용 탄소섬유에 관한 것으로, 금속이온형태 또는 리간드로 결합된 금속 전구체 형태의 금속 촉매를 고분자와 혼합한 방사용액을 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 또는 습식방사(Wet spinning)를 통해 섬유 형태로 제조함에 따라 형태학적으로 균일하고 우수한 전기화학적 특성을 가지며 적은 에너지로 대면적화가 가능한바, 수전해 전극 제조에 널리 적용될 수 있다.

대표도 - 도4

<건습식 방사(Dry-jet wet spinning)>



<습식 방사(Wet spinning)>



(72) 발명자

김석진

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이가현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이정은

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711099164
과제번호	2014R1A3A2069102
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	차원조절 유기구조체 연구단
기 여 율	50/100
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.08.01 ~ 2020.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415164275
과제번호	10070150
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업소재핵심기술개발(R&D)
연구과제명	분자량 70,000g/mol, 유리전이온도 187도 이상을 유지하는 친환경 비결정성 슈퍼엔
지니어링 플라스틱 수지제조 및 소재가공기술개발	
기 여 율	50/100
과제수행기관명	(주)일광폴리머
연구기간	2019.07.01 ~ 2020.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 탄소섬유 전구체; 탄소섬유 전구체를 용해하기 위한 유기용매; 및 금속이온 형태인 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 선택된 1종 이상의 금속촉매 또는 리간드와 결합된 금속촉매를 포함하는 방사 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 방사 용액을 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 또는 습식 방사(Wet spinning)하여 금속촉매가 담지된 전구체 섬유를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 금속촉매가 담지된 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하여 전구체 섬유를 탄화시켜 금속촉매가 담지된 탄소섬유로 제조하는 단계; 를 포함하며,

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

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탄소섬유 전구체는 물질량이 100,000 내지 750,000 g/mole인 것을 특징으로 하는, 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 탄소섬유 전구체는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 석유계/석탄계 탄화수소 잔류물 피치(Pitch), 셀룰로오스(Cellulose), 폴리아믹산(Polyamic acid), 폴리아이미드(polyimide, PI), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole, PBI), 및 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 단독 또는 2종 이상을 복합화한 것을 특징으로 하는, 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 금속촉매는 페난트롤린(phenanthroline), 올레이트(oleate), 디에틸트리아민(diethyl triamine), 및 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상과 배위결하여 첨가하는 것을 특징으로 하는, 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속촉매는 탄소섬유 전구체 100 중량부에 대해 0.1 내지 20 중량부로 사용하는 것을 특징으로 하는, 금속 촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 방사용액의 점도가 50 내지 1,000 Pa · s인 것을 특징으로 하는, 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

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

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 건습식 방사 또는 습식 방사는 응고욕조 내 유기용매와 물이 혼합된 용매를 3:7 내지 1:9의 부피 비율로 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계 이후, 섬유 1 가닥 당 0.1 내지 40 MPa의 장력을 가해 180 내지 350℃ 온도 범위에서 0.5 내지 6 시간 동안 열처리하여 섬유를 안정화하는 (b') 단계를 추가적으로 수행하는 것을 특징으로 하는, 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계는 아르곤 또는 질소 조건 하에서 섬유 1 가닥 당 0.1 내지 40 MPa의 장력(tension)을 가해 300 내지 3000℃ 온도 범위 내에서 열처리하여 탄화시키는 것을 특징으로 하는, 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 또는 제 6 항 내지 12 항 중에서 선택된 어느 한 항의 방법으로 제조된, 수전해 전극 제조용 금속촉매가 담지된 탄소섬유.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 수전해 전극 제조 시 사용되는 금속 촉매가 감지된 탄소섬유의 제조방법 및 이에 의해 제조된 수전해 전극 제조용 탄소섬유에 관한 것으로, 금속이온형태 또는 리간드로 결합된 금속 전구체 형태의 금속 촉매를 고분자와 혼합한 방사용액을 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 또는 습식방사(Wet spinning)를 통해 섬유 형태로 제조함에 따라 형태학적으로 균일하고 우수한 전기화학적 특성을 가지며 적은 에너지로 대면적화가 가능한바, 수전해 전극 제조에 널리 적용될 수 있다.

배경기술

[0003] 수소는 높은 에너지 밀도와 연소 시 대기오염물질을 배출하지 않는 점으로 인하여 친환경 차세대 대체 에너지원으로 주목받고 있다. 하지만 현재 수소생산은 대부분 석유와 천연가스로부터 개질 하는 공정에 의존하고 있어 이산화탄소 등의 부산물로 인한 환경오염문제가 필연적으로 발생하는 문제점이 있다. 비오염성 부산물을 생성하는 수소생산 기술의 필요성이 대두되면서, 물의 전기분해를 이용한 수소에너지 생산기술은 수소, 산소만을 부산물로 하는 친환경적인 생산방법으로 해당 기술에 대한 중요성이 높아지고 있다.

[0004] 그러나 물을 분해하여 수소를 생산하는 공정은 에너지 경제성이 떨어지는 문제가 존재한다. 최근 이를 극복하기 위한 물 분해 수소 생산 촉매 기술에 대해 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다.

[0005] 금속촉매를 이용한 물 분해 수소 생산 기술은 천연가스 개질, 석유로부터의 직접 열분해법과 달리 친환경 에너지 생산을 위한 반응으로 오히려 공해물질을 부산물로 배출하는 모순점을 갖지 않으며, 자원의 매장량에 의존하지 않는다는 장점을 갖는다.

[0006] 이러한 배경 하에서, 종래에는 금속 촉매로 백금을 이용하고 있었다. 그러나 백금 촉매는

[0007] 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.

[0008] 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 가격경쟁력을 갖추며 반영구적으로 활용할 수 있는 특수한 기능성 탄소섬유를 제작하여 촉매 전극으로 활용할 수 있는 방법을 개발하고자 하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 1: 한국공개특허 제2009-0041135호(2009.04.28. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이에, 본 발명자들은 구리, 루테튬, 코발트, 니켈, 팔라듐 등의 물 분해 금속촉매를, 특히 물에 대한 용해성이 큰 루테튬 등의 금속촉매를 탄소섬유에 담지시키기 위해, 금속이온형태 또는 리간드로 결합된 금속 전구체 형태로 금속촉매를 고분자와 혼합하여 사용하며, 이렇게 금속촉매 및 고분자가 혼합된 방사용액을 직접 건습식 방사 또는 습식방사를 통해 섬유 형태로 제조함에 따라 형태학적으로 균일하고 우수한 전기화학적 특성을 갖기에 적은 에너지로 대면적화가 가능하다는 것을 알게 되어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 수전해 전극 제조용 금속촉매가 담지된 탄소섬유를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 탄소섬유 전구체; 탄소섬유 전구체를 용해하기 위한 유기용매; 및 금속이온 형태의 금속촉매 또는 리간드와 결합된 금속촉매를 포함하는 방사 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 방사 용액을 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 또는 습식 방사(Wet spinning)하여 금속촉매가 담지된 전구체 섬유를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 금속촉매가 담지된 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하여 전구체 섬유를 탄화시켜 금속촉매가 담지된 탄소섬유로 제조하는 단계를 포함하는, 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 제조된 수전해 전극 제조용 금속촉매가 담지된 탄소섬유를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법은 전구체 섬유 내부의 질소 또는 카르복실기가 금속 나노입자 간의 응집현상을 방지함으로써, 균일한 크기의 금속 나노입자(촉매)가 골고루 분산되어 유기전구체에 담지된 채로 방사된 후 탄화됨으로써 안정적으로 금속 촉매 입자가 안착된 대규모의 금속촉매가 담지된 탄소섬유(탄소 담지체-금속 촉매 복합체)를 용이하게 생산할 수 있다.
- [0018] 또한 촉매활성을 갖는 섬유를 자유자재로 방사하며 유연하고, 성능이 우수한 전극섬유를 제조할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명은 촉매와 탄소섬유가 일원화되어 안정적으로 촉매를 담지함으로써 장기간 물 안에서도 안정적인 전기화학적 특성을 갖는 바, 수전해 전극으로 널리 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 상용되는 탄소섬유로 제조된 천에 루테튬염을 코팅하여 수전해에 응용한 모습으로, 환원된 루테튬이 대부분이 녹아 나와 노란색의 용액을 나타내는바 루테튬 촉매 탈리 현상을 나타낸 것을 확인할 수 있는 사진이다.
- 도 2는 알루미늄 호일을 지지체로 하여 전기방사된 PAN 섬유의 모습을 나타낸 것이다.
- 도 3의 (a)는 전기방사한 PAN 섬유의 열처리 후의 모습을 나타낸 것이고, 도 3의 (b)는 본 발명에 따른 습식방식으로 방사된 섬유의 모습을 나타낸 것이다.
- 도 4는 건습식 방사 또는 습식 방사의 제조 공정을 나타낸 모식도 이다.
- 도 5는 $(C_{18}H_{34}O_2)_3Ru$ 를 PAN과 혼합한 방사용액을 방사하여 제조한 섬유에 대한 수소생산 활성을 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 루테튬이 담지된 금속섬유에 대해 열처리 온도별 XRD 측정한 결과이다.
- 도 7의 (a)는 1000℃에서 열처리한 루테튬이 담지된 탄소섬유의 TEM 측정한 결과이고, 도 7의 (b)는 SEM 측정한 결과이다.
- 도 8은 금속촉매가 담지된 탄소섬유에 대한 수소 발생 여부를 측정한 결과이다.
- 도 9는 염기성 용액에서 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 안정성을 확인한 결과이다. 도 10은 산성 용액에서의 1000℃로 열처리된 루테튬이 담지된 탄소섬유의 수소 발생 여부를 확인한 결과이다.
- 도 11은 루테튬이 담지된 탄소섬유로 만든 천을 사진과 광학현미경으로 관찰한 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 12는 구리가 담지된 탄소섬유의 사진과 SEM 측정한 결과이다.
- 도 13의 (a)는 500℃에서 열처리한 팔라듐이 담지된 탄소섬유의 TEM 측정한 결과이고, 도 13의 (b)는 SEM 측정한 결과이다.
- 도 14는 팔라듐이 담지된 탄소섬유에 대하여 TEM 및 SEM 측정한 결과이다.
- 도 15는 팔라듐이 담지된 탄소섬유에 대해 열처리 별 XRD 측정한 결과이다.
- 도 16은 팔라듐이 담지된 탄소섬유에 대한 XPS 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명을 하나의 구현예로서 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0023] 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.
- [0024] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어 들은 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.
- [0025] 또한, 본 명세서의 "약", "실질적으로" 등은 언급한 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0027] 본 발명의 발명자들은 금속이온형태 또는 리간드로 결합된 금속 전구체 형태로 금속촉매를 고분자와 혼합하여 사용하고, 이렇게 금속촉매 및 고분자가 혼합된 방사용액을 직접 건습식 방사 또는 습식방사를 통해 섬유 형태로 제조하고, 이렇게 제조한 탄소섬유에 대해 금속의 용출 정도, 전기화학적 특성, 전극의 안정성을 확인하였다. 본 발명은 전기화학반응을 활용해 기존 전극의 에너지 경제성, 안정성 문제를 극복하기 위한 것으로, 질소를 포함한 유기전구체 물질(Precursor, 안정화와 탄화 전의 섬유)에 금속을 담지하여 방사함으로써 금속촉매의 분산도를 높이고 촉매의 응집현상과 지지체로부터의 이탈을 방지하는 효과를 갖음을 확인하였다.
- [0028] 따라서, 본 발명은 (a) 탄소섬유 전구체; 탄소섬유 전구체를 용해하기 위한 유기용매; 및 금속이온 형태의 금속촉매 또는 리간드와 결합된 금속촉매를 포함하는 방사 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 방사 용액을 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 또는 습식 방사(Wet spinning)하여 금속촉매가 담지된 전구체 섬유를 제조하는 단계; 및 (c) 상기 금속촉매가 담지된 전구체 섬유를 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하여 전구체 섬유를 탄화시켜 금속촉매가 담지된 탄소섬유로 제조하는 단계를 포함하는, 금속촉매가 담지된 탄소섬유의 제조방법을 제공한다.
- [0030] 먼저, 상기 (a) 단계는 탄소섬유 전구체; 탄소섬유 전구체를 용해하기 위한 유기용매; 및 금속이온 형태의 금속촉매 또는 리간드와 결합된 금속촉매를 혼합하여 방사 용액을 준비하는 단계이다.
- [0031] 종래에는 제조된 탄소섬유 또는 천에 촉매를 코팅하게 되면 촉매와 섬유사이에 물리적인 상호작용만 존재하여도 1에 나타난 바와 같이 촉매의 탈리 현상이 일어나 성능이 점점 떨어지게 되는 문제가 있다. 도 1은 상용되는 탄소섬유로 제조된 천에 루테튬염을 코팅하여 수전해에 응용한 모습으로 환원된 루테튬이 대부분이 녹아 나와 노란색의 용액을 보여주고 있다. 또한 이미 제조된 탄소섬유의 경우, 작업성을 위해 사이징제(sizing agent)가 표면에 있어 촉매와 섬유 사이의 직접적인 접촉이 어려운 문제가 있다. 이에 본 발명에서는 금속촉매를 고분자와 혼합하여 방사 용액을 준비한다.
- [0032] 상기 탄소섬유 전구체는 금속입자와 상호작용을 하고 응집현상을 방지하기 위해선 질소나 카르복실기(-COO), 케톤(-C=O)과 같은 작용기를 포함하는 고분자를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0033] 또한 상기 탄소섬유 전구체는 물질량이 100,000 내지 750,000 g/mole인 것이 바람직하다. 물질량이 100,000 g/mole 미만인 경우 탄소섬유를 제조하였을 때 기계적물성에 한계가 있고, 물질량이 750,000 g/mole 초과인 경우 방사용액 내에서 전구체고분자의 응집현상으로 균일한 방사용액을 제조하기 어려운 문제가 있기에 상기 범위 내의 것을 사용하는 것이 좋다.
- [0034] 상기 탄소섬유 전구체는 탄화공정 후 탄소원소의 질량 함유율이 90% 이상을 가질 수 있는 섬유상의 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 상세하게, 상기 탄소섬유 전구체는 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 석유계/석탄계 탄화수소 잔류물 피치(Pitch), 셀룰로오스(Cellulose), 폴리아믹산(Polyamic acid), 폴리아미드(polyimide, PI), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole, PBI), 및 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 단독 또는 2종 이상을 복합화한 유기고분자일 수 있으나, 당업계에서 사용될

수 있는 것이라면 이에 한정하지 않는다.

- [0035] 상기 금속촉매는 평균 입경이 1 nm 내지 100 nm인 금속 나노 입자일 수 있다. 바람직하게는 상기 금속촉매는 금속이온 형태로 사용되며, 구체적으로 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 선택된 1종 이상일 수 있다. 이때 a, b, c는 계수비로서 금속의 종류에 따라서 바뀔 수 있다.
- [0036] 이때 상기 X는 물속에서 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 선택된 1종일 수 있다.
- [0037] 또한 본 발명에서의 금속촉매는 페난트롤린(phenanthroline), 올레이트(oleate), 디에틸트리아민(diethyl triamine), 및 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상과 배위결합 시켜 첨가할 수도 있다. 바람직하게는 페난트롤린이다.
- [0038] 리간드는 용해도가 큰 금속에 대해 고분자 사슬과 상호작용을 크게 하여 금속촉매가 물에 녹아 나오지 않게 한다.
- [0039] 이때 상기 금속촉매는 탄소섬유 전구체 100 중량부에 대해 금속촉매는 0.1 내지 20 중량부를 사용할 수 있으며, 이는 공정 조건에 따라 조절될 수 있다.
- [0040] 아울러, 상기 방사용액은 방사용액 총 중량을 기준으로 고형물은 5 내지 40 중량%를 포함할 수 있다. 고형물이 5 중량% 미만인 경우 방사용액의 섬유형성능에 한계가 있으며, 40 중량% 초과인 경우 균일한 방사용액 제조에 한계가 있기에 상기 범위 내로 방사용액을 제조하는 것이 좋다.
- [0041] 또한, 상기 방사용액의 점도가 50 내지 1,000 Pa·s 인 것이 바람직하다. 점도가 50 Pa·s 미만인 경우 방사용액의 섬유형성능에 한계가 있고, 1,000 Pa·s 초과인 경우 균일하고 안정적인 방사공정에 한계가 있기에 상기 범위 내가 좋다.
- [0042] 상세하게, 상기 유기용매는 DMF (Dimethylformamide), DMAc (Dimethylacetamide), DMSO (Dimethylsulfoxide), NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidone), 메탄올(methanol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0043] 본 발명에서는 유기용매에 유기전구체를 25 내지 100℃의 온도 범위 내에서 먼저 녹이고 고분자인 유기전구체가 모두 용해되어 고른 분산 상태를 보일 때 금속촉매를 투입하고 1 내지 24 시간 교반하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 다음으로, 상기 (b) 단계는 (a) 단계에서 준비한 방사 용액을 건습식 방사 또는 습식 방사를 통해 섬유 형태로 제조하는 단계이다.
- [0045] 종래에는 건습식 방사 또는 습식 방사 대신에 전기 방사를 통해 섬유를 많이 제조하였다. 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.
- [0046] 도 2는 알루미늄 호일을 지지체로 하여 전기방사된 PAN 섬유의 모습이고, 도 3의 (a)는 열처리 후 전기방사된 PAN 섬유의 이미지로서 섬유형태를 더 이상 유지하지 않고 가공이 어려운 모습을 나타낸 것이고, 도 3의 (b)는 본 발명에 따른 습식방식으로 방사된 섬유의 모습을 나타낸 것이다. 도 3의 (b)를 통해 본 발명에 따른 습식방식으로 방사된 섬유는 기계적 물성이 우수하여 열처리 후에도 가공하기 쉬워 천으로 직조하여 유연한 소재에 적용 가능함을 확인할 수 있었다.
- [0047] 이에 본 발명에서는 촉매활성을 갖는 섬유를 방사하며 유연하고, 성능이 우수한 전극섬유를 위해 건습식 방사 또는 습식 방사를 수행한다.
- [0048] 구체적으로, 도 4는 건습식 방사 또는 습식 방사의 제조 공정을 나타낸 모식도 이다. 1차 응고욕조(1st Coagulation bath)에서는 유기용매와 물이 혼합된 용매를 3:7 내지 1:9의 부피 비율로 사용하고 온도를 -50 내지 100℃ 범위 내로 조절하여 수행할 수 있고, 2차 응고욕조(2nd Coagulation bath)에서는 물을 용매로 사용하고 온도를 높게 설정하여 유기용매를 섬유로부터 최대한 씻어낸다. 필요에 따라서 욕조의 갯수를 늘려 섬유 내부의 잔류용매를 제거하는 정도로 조절할 수 있다. 건습식 방사 또는 습식 방사는 1차 응고욕조 내에서 -50 내

지 100℃ 온도 조건에서 분당 1 내지 10 m로 토출하여 섬유 형태로 제조될 수 있으나, 이는 당업자가 필요에 따라 조절할 수 있다.

[0049] 상기 (b) 단계 이후, 열처리를 통해 섬유 안정화하는 (b') 단계를 추가적으로 수행할 수 있다. 폴리아크릴로나이트릴 또는 폴리아믹산 기반 탄소섬유의 경우, 고리화를 위하여 안정화(Stabilization) 과정을 거쳐야 한다.

[0050] 구체적으로, 상기 (b') 단계는 섬유 1 가닥 당 0.1 내지 40 MPa의 장력(tension)을 가해 180 내지 350℃ 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 혼합기체가 이용될 수 있다. 안정화가 필요 없는 유기전구체의 경우 상기 (b') 단계는 생략할 수 있다.

[0051] 상기 (c) 단계는 불활성화 기체인 아르곤 또는 질소 조건 하에서 열처리하여 섬유를 탄화하여 최종적으로 금속 촉매가 담지된 탄소섬유를 제조하는 단계이다. 상기 불활성화 기체는 0.5 내지 5 L/min 범위 내로 공급될 수 있다. 구체적으로, 상기 (c) 단계는 섬유 1 가닥 당 0.1 내지 40 MPa의 장력(tension)을 가해 300 내지 3000℃ 온도 범위 내에서 열처리하여 섬유를 탄화시킬 수 있으며, 이는 열처리 온도는 금속의 종류에 따라서 조절될 수 있다. 탄화가 진행될수록 흑연(graphitic) 구조가 발달하게 되고, 전도성이 증가하는 효과를 얻는다. 금속의 종류에 따라 탄화점이 달라지므로 상기 범위 내에서 100 °C 간격으로 구조변화를 관찰하면서 진행하는 것이 바람직하다. 이때 관찰방법에는 X선 회절분석(XRD)으로 미세구조를 확인할 수 있으며, 인장시험을 통하여 기계적 물성 확인 방법을 이용할 수 있다.

[0052] 또한 본 발명은 상기 방법으로 제조된, 수전해 전극 제조용 금속촉매가 담지된 탄소섬유를 제공할 수 있다.

[0053] 이러한 금속촉매가 담지된 탄소섬유는 전기화학적 특성이 우수하며, 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 reductionreaction, CO₂ RR)등 전해질 내에서 전자교환을 일으킬 수 있는 반응 등이 있다.

[0054] 본 발명에 따른 탄소섬유로 제조된 수전해 전극은 금속촉매가 잘 담지되어 있어 전해질의 pH에 관계없이 전극의 안정성이 우수하다.

[0056] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명은 금속이온형태 또는 리간드로 결합된 금속 전구체 형태로 금속촉매를 고분자와 혼합하여 사용하고, 이렇게 금속촉매 및 고분자가 혼합된 방사용액을 건습식 방사 또는 습식방사를 통해 섬유 형태로 제조함에 따라 금속의 탈리 또는 용출이 적어 금속촉매의 안정성을 향상시켜 전기화학적 특징이 우수하여 수전해 전극을 포함한 대면적 전기화학 반응 장치에 적극 활용될 수 있으며, 대량 생산이 용이하기에 경제적인 측면에서도 상당히 유리하다.

[0058] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0060] 비교예 1 : 상용되는 탄소섬유 천에 루테튬을 코팅한 전극 제조

[0061] 탄소섬유로 제조된 종이 형태(carbon paper), 천(fabric) 형태, 그리고 카본 펠트(carbon felt)가 시판되고 있으며, 본 발명에서는 기공이 많은 카본펠트를 이용하여 수소생산 촉매가 가능한 전극(비교예 1)을 제조하였다.

[0062] 구체적으로, 먼저 루테튬 흡착이 잘 될 수 있도록 천 형태의 카본 펠트(Carbon felt) 표면에 루테튬을 코팅시키기 전에 60% 농도의 질산 용액에 24 시간 동안 환류시켜 표면에 카르복실기가 형성되도록 하였다. 그 뒤, 메탄올에 코팅용액 전체 중량에 대해 염화루테튬(RuCl₃) 10 wt%를 첨가하여 코팅 용액을 제조하였다. 다음으로 제조한 코팅 용액을 산 처리된 카본펠트 표면에 드로핑(dropping)하여 0.8 mg/cm²의 양을 코팅해주었다. 공기 중에 메탄올을 말린 뒤, 질소 분위기에서 850℃로 열처리하고 루테튬을 환원되어 나노파티클이 생성된 전극을 제조하였다.

[0064] 실시예 1 : PAN, RuCl₃, 및 페난트롤린을 이용한 전극 제조(용해도가 큰 금속 촉매를 사용한 경우)

[0065] 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 RuCl₃

와 페난트롤린(phenanthroline)가 배위결합을 형성할 수 있도록 일부 DMF 용매에 먼저 섞어주고 PAN에 첨가해주었다. RuCl_3 와 페난트롤린의 교반 시간은 실온에서 4 시간, PAN과 섞어준 후에는 60℃에서 6 시간 교반시켜 균일하게 분산되도록 하였다(a 단계). 습식방사법을 이용하여 방사하였고, 이때의 제1 응고욕조의 온도는 10℃, 비율은 DMF : 물 = 3 : 7로 배합하였으며, 제2 응고욕조는 20℃의 정제수(DI Water)로 설정하여 섬유로부터 유기용매가 충분히 제거될 수 있도록 하였다. 방사용액의 선속도는 2 m/min이었으며 방사된 섬유의 권취속도는 6 m/min로 진행되었다(b 단계). 진공오븐에 건조된 실은 공기분위기(2 L/min)에서 260℃ 온도에서 5 시간 동안 열처리 하여 안정화를 진행시켜 구조의 고리화를 진행하였다(b' 단계). 안정화가 완료된 루테늄 섬유는 850℃, 900℃, 1000℃, 1100℃, 1200℃, 1300℃, 1400℃, 1500℃에서 각각 2 시간 동안 2 MPa의 장력을 가하여 탄화를 진행시켰다(c 단계). 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.

[0067] 실시예 2 : PAA 및 CuCl_2 를 이용한 전극 제조(용해도가 낮은 금속 촉매를 사용한 경우)

PAA 24 g, CuCl_2 5.08 g, DMAc 용매 134.75 g을 섞어 고체 농도가 약 17.75 wt%가 되도록 하였다. 이때 PAN 100 중량부에 대해 구리는 10 중량부를 사용하였다. 용액은 25℃에서 8 시간 교반시켜 균일하게 분산되도록 하였다(a 단계). 건습식 방사법을 이용하여 방사하였고, 이때의 응고욕조의 온도는 38℃, 비율은 DMAc : 물 = 1 : 9로 배합하였다. 방사용액의 선속도는 6.4 m/min이었으며 권취속도는 25 m/min로 진행되었다(b 단계). 진공오븐에 건조된 실은 질소분위기(2 L/min)에서 350℃에서 1 시간 동안 열처리 하여 이미드화를 진행시켜 폴리이미드(polyimide) 구조체가 되도록 하였다(b' 단계). 안정화가 완료된 구리섬유는 각각 600℃, 700℃, 800℃에서 2 시간 동안 0.2 MPa의 장력을 가하여 탄화를 진행시켰다(c 단계). 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.

[0070] 실시예 3 : PAN 및 PdCl_2 를 이용한 전극 제조(용해도가 낮은 금속 촉매를 사용한 경우)

PAN 10 g, PdCl_2 0.6 g, DMF 용매 70 g을 섞어 고체 농도가 약 13.15 wt%가 되도록 하였다. 이때 PAN 100 중량부에 대해 팔라듐은 2.5 중량부를 사용하였다. 용액은 30℃에서 24 시간 교반시켜 균일하게 분산되도록 하였다(a 단계). 습식방사법을 이용하여 방사하였고, 이때의 응고욕조의 온도는 20℃, 비율은 DMF : 물 = 3 : 7로 배합하였다. 방사용액의 선속도는 8 m/min이었으며 권취속도는 25.6 m/min로 진행되었다(b 단계). 진공오븐에 건조된 실은 공기 분위기(2 L/min)에서 260℃에서 5 시간 동안 열처리 하여 안정화를 진행시켜 구조의 고리화를 진행하였다(b' 단계). 안정화가 완료된 팔라듐 섬유는 400℃, 500℃, 600℃, 700℃에서 각각 2 시간 동안 1 MPa의 장력을 가하여 탄화를 진행시켰다(c 단계). 탄화가 진행된 탄소섬유는 특별한 처리 없이 전극으로 제조하였다.

[0073] 실험예 1 : 구조 분석

상기 제조된 전극의 구조를 평가하기 위해 아래와 같은 장비를 활용하였다.

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, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, 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.

[0077] 실험예 2 : 전기화학적 반응 측정

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 KCl용액에 담긴 Ag/AgCl 전극을 이용하였다. 촉매 전극 부분은 두 가지 방법을 이용하였고, 한가지는 섬유 그대로 구리 테이프에 접촉시켜 측정하는 방법, 가루 상태로 분산액을 만들어 유리상 탄소전극(glassy carbon, GC)에 필름형태로 금속 촉매 기준 4 μg 씩 올려 측정하는 방법을 활용하였다. 분산액의 농도는 5 g/L이며 용매는 에탄올 1 mL당 Nafion(5 %) 20 μL 가 포함된 혼합액을 사용하였다. 만약 가루로 잘 만들어지지 않거나 분산이 잘 되지 않을 경우, O_2 플라즈마 처리(200 W, 5 min)를 하여 분산성을 높여 측정한다. 신뢰도 있는 평가를 위

해 수소발생반응의 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 비교적도를 위해 백금이 20% 탄소에 담지 된 상용 촉매(Pt/C, Sigma Aldrich사)를 활용하여 데이터 신뢰도를 높였다.

[0080] 실험예 3 : 금속촉매의 용해도 실험(용출 정도 확인)

[0081] 금속촉매의 용해도에 따른 용출 여부를 확인하기 위해, 금속촉매가 물에 용해되어 녹아 나오는지 확인하였다. 구체적으로, PAN 중량대비 금속이온의 중량비율이 5wt%인 혼합용액(DMF/PAN/metal= 80/ 19.05/ 0.95)을 물에 주사하고, 용출정도를 육안으로 관찰하여, 녹아 나오는 경우 ◎, 녹아 나오지 않는 경우 △, 분산 문제가 발생하는 경우 X로 표기하였다.

표 1

[0082]

1	금속종류	Li	Mg	Ca	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ru	Rh
	용출정도	X	X	X	△	△	△	△	△	△	△	◎	◎
2	금속종류	Pd	Ag	In	Sn	Sb	W	Re	Os	Ir	Au	Pb	Ce
	용출정도	△	△	△	△	△	△	△	◎	◎	△	X	△

[0084] 실험예 4 : 리간드를 이용한 섬유 내 촉매 안정성 증가 및 전기화학적 안정성 확인

[0085] 본 발명의 발명자는 녹아 나오는 금속의 종류에 대하여 금속의 용해도에 따른 용출을 낮추기 위해 크기가 큰 리간드를 붙여 최대한 고분자 사슬과 상호작용을 크게 하여 물에 녹아 나오지 않도록 하였고, 이를 실험적으로 확인하였다.

[0086] 구체적으로, 물에 대한 용해성이 큰 루테튬을 금속촉매로 선택하고, 리간드는 크기가 작은 것에서부터 큰 순서로 루테튬 : 리간드를 1 : 3 몰수비로 섞어주며 각각 루테튬아세틸아세토네이트(C₅H₇O₂)₃Ru, 루테튬페난트롤린(C₁₂H₈N₂)₃Ru, 루테튬올레산(C₁₈H₃₄O₂)₃Ru을 제조하였다. 각각의 화합물을 PAN 및 DMAc 용매에 첨가하여 방사용액을 제조하고, 방사용액의 선속도는 2 m/min이었으며 권취속도는 6 m/min로 진행하여 섬유를 제조하였다. 금속촉매가 담지된 탄소섬유 내에 금속을 열중량분석(TGA)로 확인하여 용출되는 소실 양을 계산하여 하기 표 2에 나타냈다.

표 2

[0087]

착이온 종류	(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ Ru	(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₃ Ru	(C ₁₈ H ₃₄ O ₂) ₃ Ru
방사 후 소실된 금속량	95±2%	40±1.5%	0.2±0.01%

[0088] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 리간드의 탄소길이가 길어질수록 용출되는 양은 줄어듦을 확인할 수 있었다.

[0089] 도 5는 (C₁₈H₃₄O₂)₃Ru를 PAN과 혼합한 방사용액을 방사하여 제조한 섬유에 대해 수소생산 활성을 측정하여 나타낸 그래프로서, 활성이 -0.25 V에서 약하게 관찰되었다. 리간드의 탄소 사슬이 길어 열처리 후 일부 표면을 덮어 활성이 비교적 낮은 것으로 예상된다.

[0090] 이에 본 발명에서는 적절한 탄소길이를 가지는 리간드를 택하는 것이 바람직할 것으로 보이며, 본 발명에서는 이와 같은 이유로 페난트롤린을 리간드로 선택하였다.

[0091] 다음으로, 도 6은 루테튬이 담지된 금속섬유에 대해 XRD를 측정한 결과로서, 열처리별 루테튬의 구조 변화를 나타낸 것으로 1000℃부터 루테튬이 응집되어 나노 파티클을 형성하여 1200℃부터는 루테튬 파티클의 크기가 커지는 구조를 보여줌을 확인할 수 있었다.

[0092] 또한, 하기 표 3은 루테튬가 담지된 금속섬유에 대한 TGA 분석한 결과로서 열처리 구간별 남아있는 루테튬 양을 측정하여 나타냈다. 표 3의 결과, 1000℃를 넘어가면서 루테튬 함량이 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 장력을 가하면서 열처리 중 응집되는 루테튬 입자가 섬유 바깥으로 빠져나가기 때문에 발생하는 것으로 예측된다.

표 3

[0093]

방사 후	260℃	850℃	1000℃	1200℃	1500℃
2.87 wt%	4.15 wt%	6.95 wt%	8.73 wt%	8.54 wt%	7.39 wt%

[0094]

도 7은 1000℃에서 열처리한 루테튬이 담지된 탄소섬유의 TEM(a) 및 SEM(b)을 측정하여 나타낸 것으로, TEM 측정 결과부터 루테튬 나노 파티클이 균일한 크기로 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0095]

아울러, 도 8은 20 mA cm^{-2} 에서 탄소섬유에 대한 수소 발생을 측정한 결과를 나타낸 그래프로서, 백금, 1000℃, 1100℃, 1200℃ 온도 별로 열처리된 루테튬 섬유는 각각 32 mV, 72 mV, 64 mV, 75 mV 과전압을 나타냈다. 이러한 결과를 통해 본원발명에 따른 루테튬이 담지된 탄소섬유는 종래의 백금촉매와 성능이 대체 가능할 정도로 유사하며 루테튬이 코팅된 천 형태의 카본 펠트(비교예 1)와 대비하여 수소 발생이 안정적으로 진행됨을 확인할 수 있었다. 여기서 과전압이란, 이론적인 반응전압(0 V vs. RHE)보다 추가적으로 가해진 전압 또는 소실 에너지의 발생을 의미한다.

[0096]

또한, 도 9는 염기성 용액인 1.0 M KOH 전해질을 이용하고, 유리탄소전극(glassy carbon electrode) 위에서 루테튬이 담지된 탄소섬유 샘플과 백금촉매가 코팅된 샘플의 안정성을 테스트한 결과로서(실선: 첫 번째 사이클, 점선: 500 번 반응 후 사이클), 본 발명에 따른 루테튬이 담지된 탄소섬유의 경우 촉매 활성이 다소 증가하였고, 백금 촉매가 코팅된 glassy 탄소 전극의 경우 활성이 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 본원발명에 따른 루테튬이 담지된 탄소섬유는 종래의 백금 촉매와 대비하여 전극의 안정성 면에서도 우수함을 확인할 수 있었다.

[0097]

또한, 도 10은 산성 용액인 0.5 M H₂SO₄에서 1000℃로 열처리된 루테튬이 담지된 탄소섬유 샘플과 백금촉매가 코팅된 유리상 탄소(glassy carbon) 샘플의 수소 발생 여부를 확인한 결과이다. 백금촉매가 코팅된 유리상 탄소(glassy carbon) 전극은 측정결과 10 mA cm^{-2} 에서 과전압 166 mV를 나타냈다. 한편, 본 발명에서 제조된 1000℃로 열처리된 루테튬이 담지된 탄소섬유는 10 mA cm^{-2} 에서 과전압 0.2 V 이하를 나타냈다.

[0098]

이러한 결과를 통해 전해질의 pH에 관계없이 잘 적용됨을 확인할 수 있었다.

[0099]

또한, 도 11은 루테튬 촉매가 코팅된 카본 펠트에 대한 사진과 광학현미경으로 관찰한 이미지를 나타낸 것이다. 도 11을 통해, 탄소섬유가 천 형태로 직조된 경우 육안상 섬유상을 잘 유지하고 있는 것을 확인할 수 있었으나, 본 발명에 따른 습식방사를 통해 금속촉매가 담지된 탄소섬유는 종래의 전기방사에 비해 물성이 우수함을 육안으로 확인할 수 있었다.

[0101]

실험예 5 : 금속이온형태의 금속촉매를 이용한 섬유 촉매 내 안정성 확인

[0102]

도 12는 실시예 3에서 제조한 구리가 담지된 탄소섬유의 이미지와 SEM 측정한 결과이며, 도 13은 구리섬유의 전기화학특성을 평가한 것으로 800℃에서 활성을 보이기 시작함을 확인할 수 있었다.

[0103]

도 14는 실시예 4에서 제조한 팔라듐이 담지된 탄소섬유에 대해 TEM 및 SEM 측정한 결과로서, 도 14를 통해 팔라듐 나노 파티클이 탄소섬유 내에 균일하게 분포 되어 있음을 확인할 수 있었다.

표 4

[0104]

방사 후	260℃	400℃	500℃
2.81 wt%	6.47 wt%	5.33 wt%	4.71 wt%

[0105]

상기 표 4는 팔라듐이 담지된 탄소섬유에 대한 TGA 분석한 결과로서, 팔라듐이 담지된 탄소섬유의 방사 후 남은 팔라듐 양은 온도가 증가함에 따라 줄어드는 경향을 보였다.

[0106]

아울러, 도 15는 팔라듐이 담지된 탄소섬유의 열처리별 XRD 측정한 결과로서, 700℃를 넘어서면서 팔라듐 파티클의 결정성이 약해지는 것을 확인할 수 있었다. 도 16은 팔라듐이 담지된 탄소섬유의 XPS 측정한 결과로서 탄소섬유 내에는 Pd²⁺와 Pd⁰가 섞여 존재함을 확인할 수 있었다.

[0107]

상기 결과를 종합하여 볼 때, 물에 잘 녹지 않은 팔라듐의 경우 리간드를 사용하지 않고도 200℃ 내지 500℃ 온

도 범위에서 열처리하는 경우 가장 우수한 금속촉매가 담지된 탄소섬유를 획득할 수 있음을 확인할 수 있다. 참고로, 500℃ 초과로 열처리하는 경우 팔라듐 금속촉매 끼리 뭉침에 따라 표면적이 감소하고 성능이 저하되는바 상기 온도 범위에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0109] **실험예 6 : 제조된 탄소 천에 루테튬을 코팅한 전극의 안정성 확인**

[0110] 비교예 1에서 제조한 루테튬이 코팅된 탄소 천에 대해 실험예 3에 따른 전기화학적 측정 방법을 이용하여 전극의 안정성을 측정하였다. 구체적으로 탄소 천을 양극(환원전극)에 연결하고 약 2 V의 전압을 가하였다. 도 1에 나타난 바와 같이 전해질에 루테튬이 녹아 나오는 모습을 보이며 점점 활성이 떨어짐이 확인되었다.

[0112] 따라서, 본 발명에 따른 금속촉매가 담지된 탄소섬유를 제조하는 방법은 금속이온형태 또는 리간드로 결합된 금속 전구체 형태의 금속 촉매를 고분자와 혼합한 방사용액을 건습식 방사(Dry-jet wet spinning) 또는 습식방사(Wet spinning)를 통해 섬유 형태로 제조함에 따라 형태학적으로 균일하고 우수한 전기화학적 특성을 가지며 적은 에너지로 대면적화가 가능한바, 수전해 전극 제조에 널리 적용될 수 있다.

[0114] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0115] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

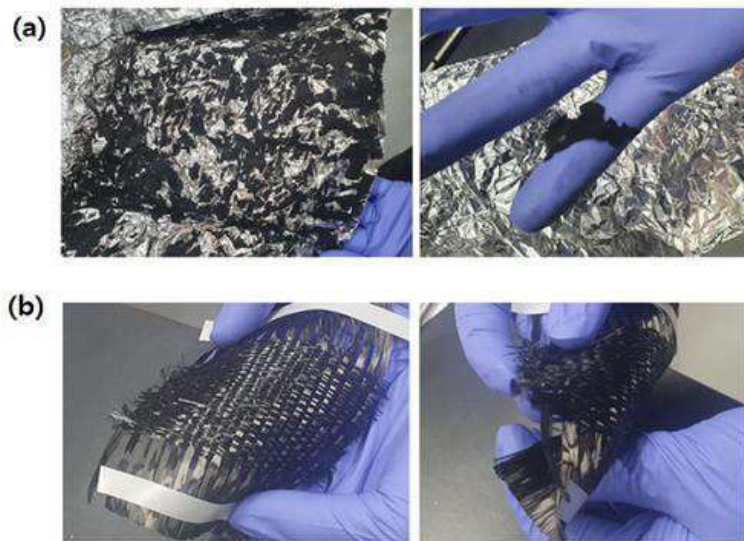
도면1



도면2

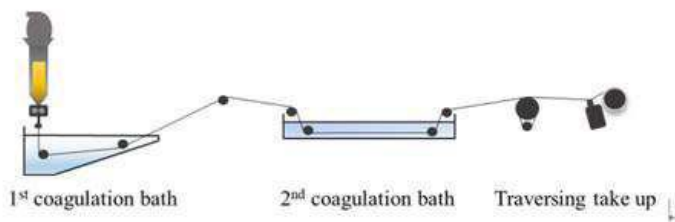


도면3

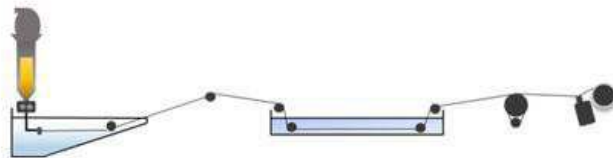


도면4

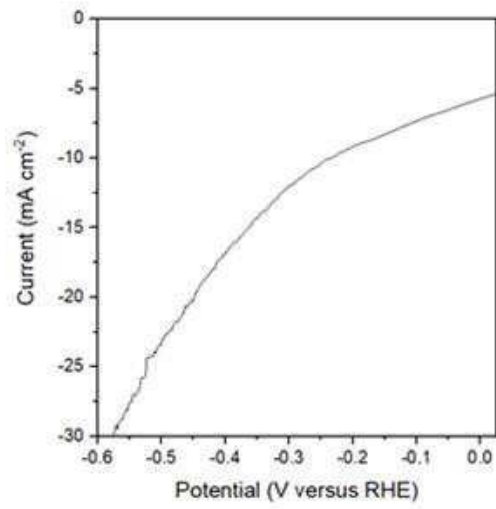
<건습식 방사(Dry-jet wet spinning)>



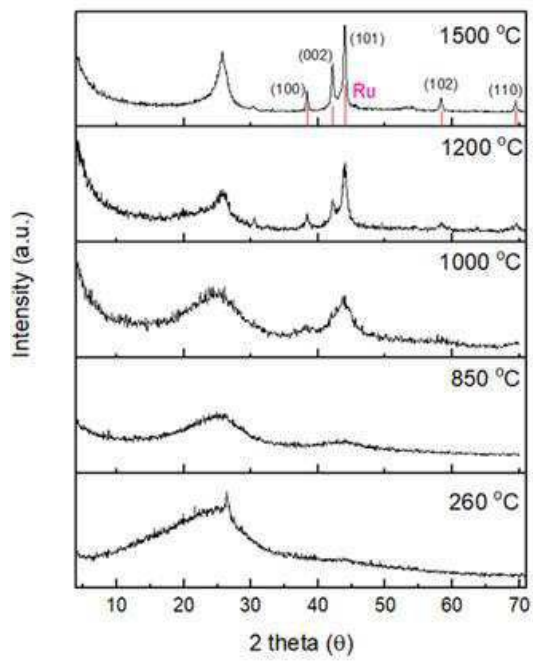
<습식 방사(Wet spinning)>



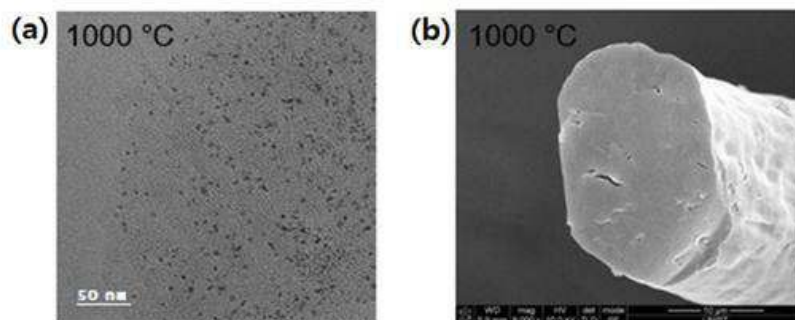
도면5



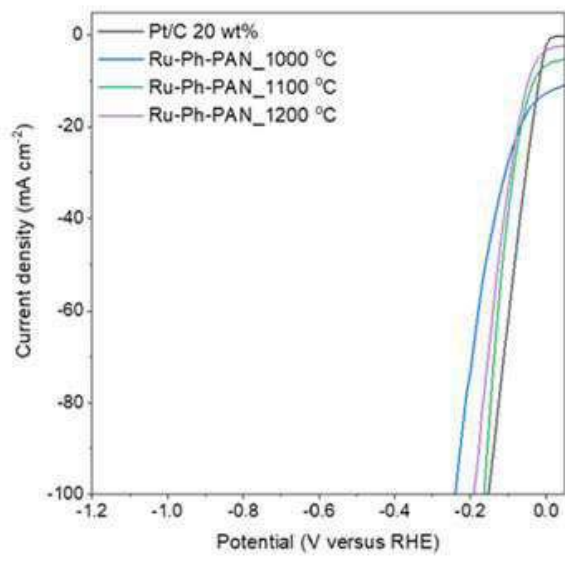
도면6



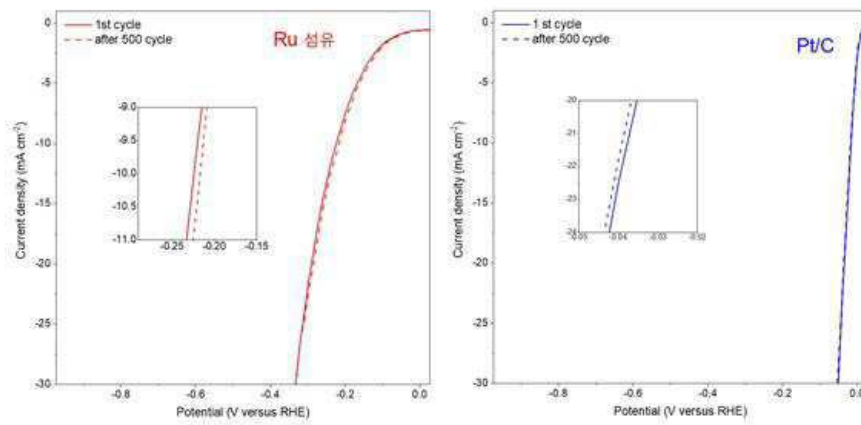
도면7



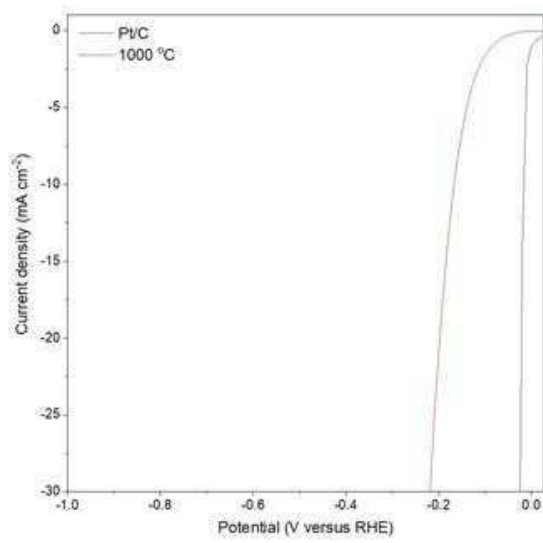
도면8



도면9



도면10



도면11

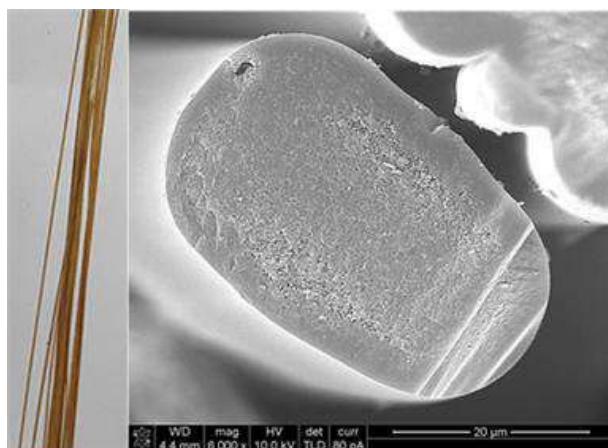


천으로 직조된 이미지

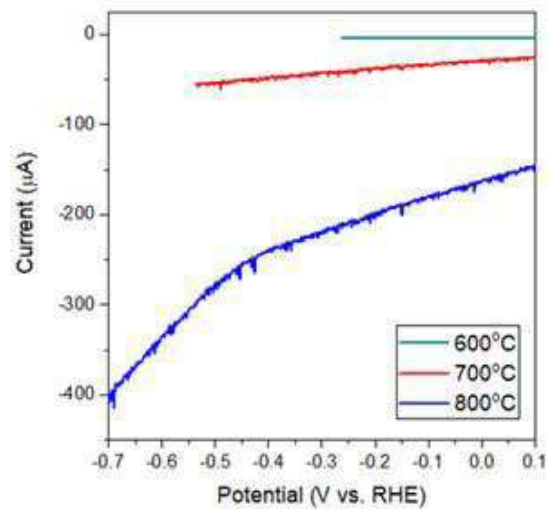


광학현미경으로 본 이미지

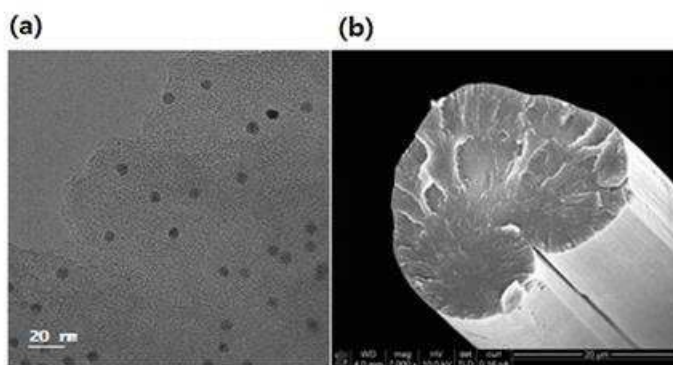
도면12



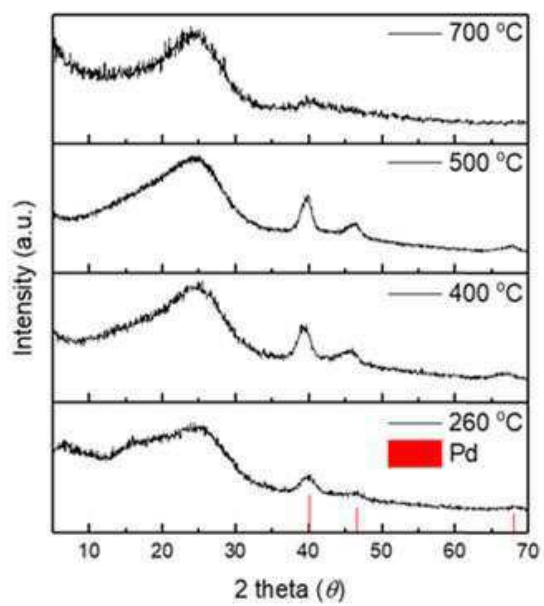
도면13



도면14



도면15



도면16

Element	C1s	N1s	O1s	Pd3d
At. %	64.31	21.73	13.27	0.70

